

東京藝術大学大学院 美術研究科 文化財保存学専攻

## 第9回 保存科学研究室 研究発表会内容梗概

2009年(平成21年)10月16日(金)

於：東京藝術大学 美術学部 第一会議室

### プログラム

#### 【研究発表】

- 13:30~13:40 開会の挨拶および研究室紹介 教授 稲葉政満
- 13:40~14:10 「たたら製鉄の技術」 教授 永田和宏
- 14:10~14:25 「江戸時代の鎧に使われた鋼の金属組織観察」 修士2年 釘屋奈都子
- 14:25~14:40 「江戸時代に製造された火縄銃(鋼)の腐食生成物」  
博士2年 田中真奈子
- 14:40~14:55 「塗り鑄法により生成する化合物に及ぼす鉄地金の影響」  
博士3年 藤澤 明
- 14:55~15:10 「銅板上に緑青付けによって生成した着色層の色彩の経時変化」  
修士2年 實井香那子
- 15:10~15:25 休憩
- 15:25~16:15 招待講演「美術館における保存修復 - 神奈川県立近代美術館の事例」  
神奈川県立近代美術館 専門研究員 伊藤由美
- 16:15~16:30 「浮世絵顔料フェロシアン化鉄の劣化と和紙中への鉄イオンの拡散」  
博士2年 貴田啓子
- 16:30~16:45 「江戸時代後期に製作された浮世絵版画に用いられた材料」  
准教授 桐野文良
- 16:45~16:50 閉会の挨拶 教授 永田和宏

#### 【懇親会】

- 17:00~18:00 懇親会 美術学部 第二会議室(中央棟1F 第一会議室前)

東京藝術大学大学院美術研究科  
文化財保存学専攻 保存科学研究室

# 講演の概要

## たたら製鉄の技術

東京藝術大学大学院 永田和宏

### 江戸時代の鎧に使われた鋼の金属組織観察

東京藝術大学大学院 北田正弘 ○釘屋奈都子(修士2年)

【緒言】 鋼製の鎧は古くから見られているが、その金属組織についてはほとんど研究されていない。本研究では、江戸時代に作られたとされる鎧試料に用いて、金属組織、非金属介在物の組成等を観察した。  
【実験方法】 試料は鎧の一部で骨牌札(かるたざね)と呼ばれる鋼板を鎖でつなげて作られている。鋼板の大きさは約3 x 4cm、厚さは約1mmである。鎖には2種あり、これらは鋼板の穴に通した楕円形の鋼線および楕円形の鋼線を繋ぐ円形の鋼線で、表面には黒漆が塗られている。これらの断面組織を光学顕微鏡およびSEMで観察し、非金属介在物の組成をEDXで分析した。機械的性質はビッカース硬度で評価した。

【結果】 (1)鋼板の断面組織からは、炭素量の異なる層からなる縞状組織が観察された。鋼板断面の $\alpha$ 鉄の結晶粒径にはばらつきがあり、炭素量も場所により異なる。非金属介在物は板面に平行に伸ばされた状態で存在し、破壊されて観察されたものもあることから表面から加工をうけたことが考えられる。(2)鎖用鋼線は低炭素鋼(軟鋼)であるが、金属組織は長手方向に伸ばされた加工組織になっており、硬度が高くなっていることから、冷間加工による加工硬化をおこしている可能性がある。加工の影響を受けて非金属介在物は細かく破壊されて観察された。鋼線の先端の金属組織からは先端は押し切られて作られたことが考えられ、文献の内容とも一致する。(3)鋼板、鋼線の非金属介在物からはFe、Si、Al、Ca、K、Na、MgおよびMnなどとともにTiが検出された。Tiは砂鉄に由来するものと考えられる。

### 江戸時代に製造された火縄銃(鋼)の腐食生成物

東京藝術大学大学院 ○田中眞奈子(博士2年)、北田正弘

【緒言】 前報では江戸時代に製造された火縄銃の金属組織と非金属介在物分布等の特徴について報告し、銃身の製造方法について考察した。本報では、同試料の銃身表面を覆っている腐食生成物の組成と構造、電気化学特性について報告する。

【実験方法】 江戸時代に製造された火縄銃(銃身長101.5cm、口径13mm、北田蔵)の銃身中央部から試料を切り取り、腐食生成物の表面と垂直断面を分析した。光学顕微鏡およびSEMによる腐食生成物の観察、EDSによる組成分析、WDSによる元素の分布状態の確認、XRDによる結晶構造の同定を行うとともに、電流-電位曲線の測定による銃身に使用された地金の電気化学特性の検討を行った。

【結果】 火縄銃銃身の腐食生成物の大部分は褐色の凹凸のある錆であるが、部分的に平坦で光沢のある褐色の錆や、赤褐色や明るい橙色の円形の錆がみられる。赤褐色の円形の錆は2~8 $\mu$ mの球状結晶部分と長さが約5 $\mu$ mの針状結晶からなる。明るい橙色の円形の錆は長さ10 $\mu$ mほどの針状結晶からなる。EDSにより検出された腐食生成物に含まれる主な元素はFe、Si、Al、Mg、Na、K、Ca、ClおよびSである。このうちSiとAlの一部とClおよびSは外的(環境)要因によるものと推定される。針状結晶からは他の部分よりも高濃度のClが検出された。XRDの結果、銃身中央部の腐食生成物は、アカガナイト( $\beta$ -FeOOH)、レピドクロサイト( $\gamma$ -FeOOH)、ゲーサイト( $\alpha$ -FeOOH)などのオキシ水酸化鉄およびマグネタイト( $Fe_3O_4$ )である。pH=8.45およびpH=5.45での鏡面研磨した銃身試料の電気化学挙動は高純度鉄に近いことから、耐食性の良い材料が用いられていることが明らかになった。

### 塗り鍍法により生成する化合物に及ぼす鉄地金の影響

東京藝術大学大学院 ○藤澤明(博士3年)、北田正弘、桐野文良

【緒言】 金属工芸における表面処理法の1つである塗り鍍法は、装飾のために鉄の表面に鍍層を形成させる方法である。鉄製文化財の保存修復や金工品の製作に応用するためには、鍍層の生成過程や構造を解明することが重要である。本研究の目的は、塗り鍍法により生成する化合物に及ぼす鉄地金の影響を明らかにすることである。

【実験方法】 地金には高純度鉄(99.99mass%)および炭素鋼としてS25C(炭素濃度0.25mass%)、S50C(炭素濃度0.50mass%)、SK3(炭素濃度1.00mass%)を使用した。塗り鍍液は $FeCl_3$ 、 $CuSO_4$ 、 $C_2H_5ONO$ 、 $HNO_3$ 、 $C_2H_5OH$ の混合水溶液である。試料の作製工程は技法書および現在行われている方法を参考に、良好な再現性が得られるように行った。表面層は光学顕微鏡およびSEMにて観察した。結晶構造はX線回折法で、色彩は分光光度計で測定した。

【結果】 高純度鉄地金において工程ごとに生成する化合物を調べた結果、塗り鍍液に浸漬した試料の表面には還元析出反応によりCuが析出し、これを30°C-70%rhの恒温恒湿槽中に保持すると $\alpha$ -FeOOHおよび $Fe_3O_4$ が生成する。この工程を繰り返すと、主生成物は $\square$ -FeOOHになる。続いて行われるNaOH水溶液中での浸漬処理では、化合物に変化はみられない。一方、炭素鋼地金においては、表面層の形成過程で生成する化合物は異なり、 $\alpha$ -FeOOHの他に $\alpha$ -FeOOHが生成する。しかし、NaOH水溶液中での浸漬処理により主生成物は $\alpha$ -FeOOHになり、最終的に生成する化合物は高純度鉄地金と同様である。菜種油を滴下し加熱する油焼き処理を行うと、加熱温度に依存して色彩が大きく変化する。地金の種類によらず加熱前は高いa\*およびb\*値を示し橙色であるが、加熱温度の上昇とともにa\*およびb\*値が減少し黒褐色になる。これは、加熱温度により生成される化合物が異なるため、加熱前および250°Cまでは $\alpha$ -FeOOH、350°Cでは $\alpha$ - $Fe_2O_3$ 、450°Cでは $Fe_3O_4$ が生成する。

## 銅板上に緑青付けによって生成した着色層の色彩の経時変化

東京藝術大学大学院 ○實井香那子(修士2年), 桐野文良

【緒言】 銅の錆びである緑青は色彩の美しさなどから好まれている。金属工芸の分野には、薬品を用いて人工的に銅製品に着色を行う緑青付けという技法がある。本研究の目的は、この技法によって生成する化合物と、着色層の色彩の経時変化を調べ、緑青付けを用いた作品の制作や保存に貢献することである。

【実験方法】 2cm角の純銅板を400番の耐水ペーパーで一定方向に研磨し、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ から成る下地処理液に浸漬し、 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COOH})_4$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ から成る着色液を塗布したものを試料とした。着色時の銅板の温度は $30^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ まで変化させた。これらの試料を $80^\circ\text{C}$  90%RHの環境に保持して、色の経時変化とそれに伴う結晶性化合物の変化を調べた。表面状態の観察には、光学顕微鏡とSEM、色の測定には $\text{BaSO}_4$ 標準の分光光度計、組成分析にはEDS、結晶性化合物の同定にはX線回折を用いた。

【結果】 着色時の銅板の温度に関わらず、緑青付けによって着色した試料表面には、青味のかかった淡い緑色の着色層が生形成する。着色層からは、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{CuCl}$ などが検出される。作製した試料に加速試験を行うと、着色温度に関わらず、変色が生じる。X線回折のスペクトルについても加速試験前後で違いが見られ、加速試験後には、 $\text{CuCl}$ の回折強度は減少し、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ の回折強度が増大する。一方、着色後に水洗した試料に加速試験を行うと、変色が少なく、 $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ の回折強度の増加はほとんど見られない。

## 【招待講演】 美術館における保存修復—神奈川県立近代美術館の事例

神奈川県立近代美術館 専門研究員 伊藤由美

美術館における保存関連業務は多岐にわたり作業量も膨大である。それらを長期にわたり遂行し続けるには、館の職員全体が保存業務に対し理解を深め、同時に実行可能な保存修復計画をシステム化させることが重要である。多様な保存業務の関わりを明解にするため「保存環境管理」「修復」「研究」を柱として、各作業の位置づけを図っている。

## 浮世絵顔料フェロシアン化鉄の劣化と和紙中への鉄イオンの拡散

東京藝術大学大学院 ○貴田啓子(博士2年) 稲葉政満 北田正弘

フェロシアン化鉄は江戸時代後期にヨーロッパから輸入された青色顔料で、プルシアンブルーと呼ばれ浮世絵版画にも使用されてきた。一方、紙に及ぼす金属イオンの影響は非常に大きく「インク焼け」「緑青焼け」などの現象が報告されているがその機構の詳細はいまだ明らかでない。本研究では浮世絵のフェロシアン化鉄( $\text{NaFe}(\text{III})[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$ )より解離した鉄( $\text{Fe}$ )イオンが浮世絵の支持体である和紙に及ぼす影響を検討した。ろ紙(Whatman No. 1)及び和紙にフェロシアン化鉄を塗布、または $\text{Fe}$ イオンを含む溶液( $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 溶液)を含浸させた試料を作製し、湿熱劣化処理( $80^\circ\text{C}$ 、65%rh、0~12週)した。フェロシアン化鉄より解離した鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )を確認するため $\text{Fe}^{2+}$ 検出紙を用いて紙中の $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Fe}^{3+}$ の検出、定量を試みた結果、紙中の溶出 $\text{Fe}^{2+}$ が125ppm以下で定量できた。和紙に顔料フェロシアン化鉄を塗布した未劣化処理試料においては、溶出 $\text{Fe}^{2+}$ が3.9ppm、 $\text{Fe}^{3+}$ は0.4ppmであった。これらは湿熱劣化処理時間の増大と共に増加し、劣化処理時間12週では $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Fe}^{3+}$ がそれぞれ未劣化処理試料の約6倍および約10倍になった。フェロシアン化鉄の分解により $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Fe}^{3+}$ の両者、あるいは一方が解離し、和紙中での酸化または還元反応により、それぞれイオンとして存在する。

## 江戸時代後期に製作された浮世絵版画に用いられた材料と光劣化

東京藝術大学大学院 桐野文良、北田正弘、古田嶋智子

【緒言】 単色刷りに始まる浮世絵版画は江戸時代後期になると多色摺りが行われるようになり多彩な表現が可能になった。現存する浮世絵の一部は変褪色により製作当初の色彩が失われている作品もある。本研究の目的は、江戸時代後期に製作された浮世絵版画に用いられた彩色材料を調べ、その中の赤系の材料について耐光性を調べることである。

【実験方法】 本研究で用いた試料は三代歌川豊国作で、文久2年作と伝えられている役者絵である。用いられた彩色顔料をEDXおよびX線回折、FT-IR、分光光度計、蛍光分光分析計などを併用して調べた。また、彩色層の構造を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡により観察した。また、量子収率を蛍光分光分析測定により求め、紫外線フェードメータによる加速試験の結果と比較した。

【結果】 試料全体が暗くなっているが保存状態は比較的良好である。試料に用いられている彩色材料は濃赤色がベンガラと紅花、薄赤色が紅花、黄色が有機染料、青色がプルシアンブルー、緑色がプルシアンブルーと石黄、白色は無彩色である。これらの顔料の中で薄赤色は経時劣化により紅花固有の540nmの吸収が弱まり、蛍光分光測定から蛍光波長が移動している。これに対し、濃赤色部の紅花の劣化は少ない。TEM観察から濃赤色部分は50~200nm直径のヘマタイトの円形粒子と紅花と思われる平坦な板状の部分とが島状に分散している。円形粒子は電子回折からヘマタイトである。量子収率を測定したところ、濃赤色部が0.57%、薄赤色部が0.86%と収率が高いことから、薄赤色部の方が光化学反応が生じやすいことを示している。紫外線フェードメータによる試験結果はこの結果を支持している。以上の検討から、薄赤色部には濃赤色より光劣化が生じ褪色していることがわかる。

東京藝術大学大学院美術研究科  
文化財保存学専攻

**第9回保存科学研究室  
研究発表会内容梗概**

発行：2009年10月16日 発行人：稲葉政満  
発行所：東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻  
保存科学研究室

〒110-8714 東京都台東区上野公園 12-8  
TEL：050-5525-2285 FAX：03-5685-7780

HP：[http://www.geidai.ac.jp/labs/hozon/Laboratory/Conservation% 20science.html](http://www.geidai.ac.jp/labs/hozon/Laboratory/Conservation%20science.html)