

東京藝術大学大学院 美術研究科 文化財保存学専攻

第11回 保存科学研究室 研究発表会内容梗概

2011年(平成23年)10月20日(木)

於：東京藝術大学 美術学部 第一講義室

プログラム

【研究発表】

- 13:00~13:10 開会の挨拶および研究室紹介 教授 稲葉政満
- 13:10~13:30 「平等院南門再塗装のための新塗料の付着性試験」 教授 稲葉政満
- 13:30~13:50 「紫外線照射による膠の付着性評価」 修士2年 橋本麻里
- 13:50~14:10 「チューブ法による緑青焼けの再現」 修士2年 藤原志帆
- 14:10~14:30 「経年劣化紙資料の加速劣化試験 - 懸垂法により求めた常温での劣化速度 -」
博士1年 李 壘
- 14:30~14:45 休憩
- 14:45~15:45 招待講演「文化財に用いられた金属材料の科学史(仮題)」
京都国立博物館学芸部副部長 村上 隆
- 15:45~16:00 休憩
- 16:00~16:20 「江戸時代貨幣『豆板銀』の表面層の解析に基づく色彩の再現」
博士1年 田口智子
- 16:20~16:40 「江戸時代に製作された骨牌札籠に用いられた鋼板の金属組織」
博士2年 釘屋奈都子
- 16:40~17:00 「沸き花と鋼の鍛接原理」 教授 永田和宏
- 17:00~17:20 「油彩画の重色技法における色彩効果の光学的検討」 修士2年 鈴木恵梨子
- 17:20~17:50 「A new way in Conservation Science and practical conservation」(English)
外国人招聘教授 Andras Morgos
- 17:50~17:55 閉会の挨拶 教授 永田和宏

【懇親会】

- 18:00~19:00 懇親会 大浦食堂 (中央棟正面、大学美術館1F)

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

平等院南門再塗装のための新塗料の付着性試験

東京藝術大学大学院 ○稲葉政満、桐野文良、橋本麻里(院)、鈴木伸哉

平等院南門は30年ほど前にペイントによる塗装が行われた。この度南門の再塗装を行うこととなった。塗膜は橙色の下層と暗赤色の上層からなっている。今回の再塗装にあたって、表面を掻き取った場合と、掻き取らなかった場合の新塗料の下地との付着性試験を平等院より依頼された。

旧塗料層は3槽からなり、層Ⅰは鉛丹、層Ⅱおよび層Ⅲでは鉛丹に炭酸カルシウムなどが混合されていた。

暗赤色の最表面のペイント層は他の塗料層よりも塗料層の表面エネルギーが低く、木材や伝統的な塗料層材料との濡れに差が見られる。

付着性試験は定性的測定であるクロスカット法に加えて定量的測定が可能なプルオフ法により行った。現在脆くなっている旧塗料層Ⅰは上層のペイント層が掻き取られておれば新塗料層を施工した際に強化されるので、この層を残しても旧塗料層を完全に買掻き取った場合に近い新塗料層の付着力が得られる。一方、最も付着力が高いのは旧塗料層を完全に掻き取った場合であり、施工上も後者の方法が適していると考えられる。

紫外線照射による膠の付着性評価

東京藝術大学大学院 ○橋本麻里(院)、稲葉政満

膠は動物性蛋白質が主成分の展色材・接着剤である。現在、国内で生産される膠は原料及び製法を少しずつ変化させ、重合度の異なるものや添加物を加えたものなど、多くの種類が入手できるようになった。日本画制作に際しては耐久性の面も考慮し、膠を選択してほしいと考えている。今回はその耐光性について検証を試みた。ヒノキ材に6種類の膠試料を用いて黄土を塗布したものを試料とした。紫外線照射により促進劣化させた試料の付着性試験をプルオフ法とクロスハッチ法を用いて行った。その結果、粘度の低い膠は付着性が低下する傾向を示したが、粘度の高い膠では測定データのバラツキが大きく、一定の傾向は現在のところ認められていない。高粘度の膠では塗布面に多くの泡が生じてしまったこともその原因と考えられる。試料とは別に、膠のみを紫外線照射した場合には、粘度の低い膠はゲル化温度が上昇したのに対し、粘度の高い膠はゲル化温度の変化はみられなかった。

チューブ法による緑青焼けの再現

東京藝術大学大学院 ○藤原志帆(院)、稲葉政満

【研究背景】日本画において、緑青などの銅系顔料を用いた部分では和紙の劣化の進行が激しく、この現象を緑青焼けという。製作・修復現場において、炭酸カルシウムを主成分とした胡粉とともに緑青を使用した箇所では、そうでない箇所に比べて劣化の程度が小さいという報告がある。そこで胡粉を日本画の下地に用いたときの緑青焼け抑制効果を確認することを目的にして実験を行った。

【実験】日本画の技法に従って試料を作成し、強制劣化試験法のひとつであるチューブ法によって緑青焼けおよび胡粉による緑青焼け抑制効果の再現と、分析のため耐折試験、引裂き試験、重合度、pHの測定を行った。

【結果】チューブ法で緑青焼けを再現することができた。また、今回の実験では緑青の下地として用いたときの胡粉の劣化抑制効果は小さかったが、胡粉の塗布量を増すことで緑青焼け抑制効果の増大が認められた。

経年劣化紙資料の加速劣化試験

- 懸垂法により求めた常温での劣化速度 -

東京藝術大学大学院 ○李 壘(院)、稲葉政満

【緒言】保存性の低い紙資料をより良い状態で長期間保存し、劣化を阻止するための対策を立てるためには、その劣化挙動を解明した上で種々の紙の経年劣化速度を推定する必要があるが、経年劣化により評価するには長期間を要し、困難である。そこで、紙の経年劣化をシミュレートする精度の高い紙の寿命予測方法の開発が求められている。そのために、懸垂法とチューブ法のどちらが紙の経年劣化をシミュレートする加速劣化方法であるかを明らかにすることを目的とした。

【方法】今回は、経年劣化した紙資料(1878年～1923年)を懸垂法により数段階の温度条件で湿熱劣化させ、紙の諸物性についてアレニウス・プロットが成立するかを検討し、劣化反応の活性化エネルギーと常温での劣化速度定数を算出し、初期物性値を推定した結果について報告する。

【結果】実験に用いた経年劣化紙資料は本加速劣化条件では、引裂強さと破裂強さの劣化速度は設定した温度範囲(60℃～90℃)内で直線関係を示し、アレニウス式に従っていた。湿熱劣化前の比引裂強さが高い紙ほど、劣化反応の活性化エネルギーが高く、常温での劣化進行が遅い傾向を示した。また、推定した紙の初期物性値は当初は集束することを予想していたが、試料全体として一定ではなく、比引裂強さの場合のみ、類似する値の2つのグループに分けることができた。

【招待講演】

文化財に用いられた金属材料の科学史

京都国立博物館学芸部副部長 村上 隆

江戸時代貨幣『豆板銀』の表面層の解析に基づく色彩の再現

東京藝術大学大学院 ○田口智子(院)、桐野文良

【緒言】 豆板銀は江戸時代に流通した銀貨の一つである。経年劣化した Ag-Cu 合金の Ag 濃度と表面層の関連についての研究はほとんど見られない。本研究の目的は、豆板銀の表面層の解析を行い、色揚げ処理を再現することにより、金属文化財の保存や修復に必要な基礎データを得ることである。

【方法】 試料は江戸時代に製造された、Ag 濃度の異なる 12 種類の豆板銀である。試料表面の形態観察は SEM、分光反射率は分光光度計、組成分析は EDS および XRF、結晶構造は XRD を用いて行った。表面層の断面微細構造を TEM により観察し、電子線回折により微小領域の結晶構造を解析した。また、Ag 濃度を変化させた Ag-Cu 合金を用いて、表面研磨後に市販の梅酢により色揚げ処理を再現した。

【結果】 Ag 濃度の低い安政豆板銀の表面は銀色を示し、分光反射スペクトルに Cu の特徴は見られない。試料表面の一部を研磨すると銀色から銅色に変化し、表面近傍に Ag 富化層が存在する。TEM 観察から、安政豆板銀の地金上には、Ag 富化層と Cu₂O の腐食層の二層が存在する。以上より、豆板銀表面には色揚げ処理が施された可能性を示唆する結果を得た。また、文献（造幣局編纂『貨幣の生ひ立ち』朝日新聞社(1940)）に準じて、Ag-Cu 合金に色揚げ処理を試みると、試料表面の色彩が銀色に変化し、Ag 富化層が形成され、豆板銀と類似のスペクトルが得られる。

江戸時代に製作された骨牌札鎧に用いられた鋼板の金属組織

東京藝術大学大学院 ○釘屋奈都子(院)、北田正弘、桐野文良

【緒言】 わが国において鎧は古来から存在しているが、材料や製作方法についてはほとんど研究されていない。そこで前報では、鎧のうち草摺に用いられた骨牌札鋼板の代表的な箇所に関して、金属組織や非金属介在物を観察した結果を報告した。本研究では、分析箇所を増やすことにより、草摺試料に用いられた鋼板の特徴を明らかにすることを目的とする。

【方法】 江戸時代に製作されたとされる草摺(北田蔵)の骨牌札鋼板を研究対象とし、断面試料を作製した。光学顕微鏡と SEM による観察を行い、硬度を測定した。非金属介在物については EDS を用いて分析をした。

【結果】 骨牌札断面の金属組織は鋼板により異なる。炭素濃度 0.1mass%以下の低炭素鋼で表面に強加工が施されたもの、炭素濃度や結晶粒径の異なる 2 層からなるもの、異なる炭素濃度により 2 層以上の複数層を形成しているものなどが観察され、炭素濃度により単層と複数の層からなるものに大別された。複数の組成と組織の鋼の層が観察されることから、骨牌札鋼板には様々な材質の鋼が用いられている。また、鋼板中に観察される非金属介在物は、内部の組成が異なる 2 種が観察された。EDX 分析により、非金属介在物からは Fe の他に、Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V 及び Mn が検出されたが、2 種の非金属介在物では組成に違いが見られ、これらの非金属介在物が骨牌札鋼板中に混在している。また、いずれの非金属介在物からも Ti が検出され、本試料は原料に砂鉄を用いている可能性がある。

沸き花と鋼の鍛接原理

東京藝術大学大学院 永田和宏

油彩画の重色技法における色彩効果の光学的検討

東京藝術大学大学院 ○鈴木恵梨子(院)、桐野文良

【緒言】 油彩画の彩色技法の 1 つである重色は、乾燥した絵具層の上に絵具層を順次塗り重ね、深みや透明感をもたらすなど多彩な表現を可能にする技法である。その色彩効果について、定量的な分析や光学的検討は十分に為されていない。本研究の目的は、重色について自然科学的手法を用いて分析し、基礎的データを積み重ねることである。

【実験方法】 スライドガラスの上に下地層としてチタニウムホワイト、その上層に絵具層①としてコバルトブルー、最上層に絵具層②としてパーマネントイエローを塗布し、3 層構造の試料を作製した。これらの試料について断面観察および分光反射率測定を行い、絵具層の厚さによる影響、油絵具に混合した媒剤の種類や混合比による影響、重色と混色の比較について検討した。

【結果】 (1)油絵具に媒剤を混合せず重色した場合、絵具層②の厚さによって分光反射率曲線は段階的に変化することが確認できる。絵具層②の厚さが約 7~15 μm の場合に最も緑色を呈する。(2)重色による色変化は、油絵具に混合した媒剤の種類や混合比などの要因よりも絵具層の厚さによる影響が大きい。(3)重色と混色では、分光反射率曲線の形状が異なることから光学的特性の違いが認められる。

A new way in Conservation Science and practical conservation (English)

Tokyo University of the arts Professor Andras Morgos

Calcium hydroxide (lime) is one of mankind's oldest and most frequently used art and building materials.

This study is focussing on the efficiency of non-aqueous $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for the consolidation and fixing of porous cultural heritage materials such as mortar-plasters, wall paintings, etc. Further it focusses on the deacidification of Japanese paper (kozo, gampi) vs acidic paper (chemical pulp) with nanolime.

Nanoparticles are ultra-small particles, close in size to the atomic and molecular scale. They are generally defined in science as particles around 100 nanometers or smaller. In Conservation Science this definition is not so strict. In this study nanolimes are defined as calcium hydroxide particles having a size ca. **below 300 nm**.

Decreasing the particle size is accompanied by the increase of their surface area. Due to the large surface area the reactivity increases and this results in better physico-chemical properties (comparing to the bulk materials) such as strength, stability of dispersions and higher active material content of their colloids, and reactivity.

The first publication about the use of nanomaterials in conservation was written by Italian researchers in 2001. M. Ambrosi et al. They used nanolime for fixing flaking frescoes.

The poor solubility of commercially available (normal) lime in water is very limited (1.7 g/l calcium hydroxide at 20 °C), and this fact has prevented the efficient use of limewater (which is a real physical lime-solution having incredible small Ca^{2+} and OH^- ions). Due to this limited small solubility and concentration, sometimes consecutive treatments up to forty in number are required to have an effective consolidation and fixing when using limewater. The more concentrated normal lime-paste (commercial slaked lime) in water (even in a diluted form) is a suspension having huge micron-sized particles, which cause limited penetration of the particles into the porous conserved material and fast sedimentation of the large particles under the treatment (system is not stable). Due to the fast settlement and limited penetration the large particles will accumulate on the treated surface, which results in a so called „whitening“ (a white glaze) on the surface of the heritage object (e.g. wall painting).

On the contrary the ultrasmall calcium hydroxide nanoparticles (below 200-300 nm) can give kinetically stable and more concentrated dispersions (colloid sols) especially in nonaqueous media (concentrations used generally in conservation 5-25 g/l) and as a consequence no „whitening“ of the treated surface will happen, and the penetration will be acceptable.

Recently the conservation research focusses to the synthesis and the testing of the efficiency of ultra-small nano-sized particles for conservation materials.

In conservation-restoration treatments the size of the constituting units (molecules, particles, aggregations) of conservation materials (chemicals, products) should be compatible with the size and the size-distribution of the pores of the heritage material under conservation. This can be called the (pore) size compatibility in treatments.

Cultural heritage materials are porous materials. There is a considerable variability in pore sizes. Pores vary from a few angstrom (Å) to several millimeters. Generally pores with radii less than 10 angstrom (1 nm) are not considered permeable. Pores of greater dimensions are defined as cavities (several millimeters) rather than pores, and do not contribute to capillary action. Conservation science classifies pores as micropores (smaller than 2.5 µm in diameter) and macropores (larger than 2.5 µm in diameter)(Borelli 1999).

Using ultrasmall nanomaterials the (pore) size compatibility can be easily satisfied in conservation treatment. Such nanomaterials can provide a lot of advantages in conservation.

The synthesis of nanolime is not a simple task due to their tendency to agglomerate into larger particles or bulk structures, and specific pathways should be envisaged to synthesise nanolimes.

The synthesis of larger 600-700 nm lime particles is easy, while in the range of 100-200 nm is very difficult.

In this study the calcium hydroxide nanoparticles were synthesised by the precipitation reaction of calcium chloride and sodium hydroxide solutions in water.

The influence of reaction parameters and environment was studied, such as reaction temperature, speed of addition of the reactants, mixing speed, etc.

Physico-chemical characterization of synthesised particles concerning size and size distribution and crystallite size were completed by TEM, SEM, XRD, and laser scattering particle size analyzer.

Non-aqueous deacidification of Japanese paper types kozo and gampi, acidic wood pulp paper (all papers in two variations without and with sizing (dosa)) treated with 10 g/l nanolime was investigated by the help of accelerated moist heat-aging in darkness at 80 °C, 60% RH, for 8 weeks. Tensile strength, tear strength, folding-endurance, colour and pH were measured for the evaluation.

東京藝術大学大学院美術研究科
文化財保存学専攻

第 11 回保存科学研究室
研究発表会内容梗概

発行：2011年10月20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/page011.html>