

東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻

# 保存科学研究室年報

## 第 9 号

### 2009 年(平成 21 年)度

#### 第 9 回 保存科学研究室発表会を開催 (10 月 16 日)

第 9 回の保存科学研究室発表会を 10 月 16 日に開催した。来演として、神奈川県立近代美術館の伊藤由美専門研究員に「美術館における保存修復 - 神奈川県立近代美術館の事例」について講演していただいた。当研究室から 7 名が発表した。内容は、たたら製鉄技術、鎧に用いられた鉄鋼材料、鉄砲に用いられた鉄鋼材料に形成した錆層の分析、伝統技法の錆つけ法により形成した着色層の構造、浮世絵顔料のフェロシアン化鉄の劣化、浮世絵版画に用いられた材料と光劣化などである。

発表会には文化財関連の研究者や修復技術者を始め、他分野の科学技術研究者の方から一般の方々まで約 80 名の参加をいただき、終始活発な議論が行われた。発表会終了後の懇親会では互いの交流を深めた。

現在、第 10 回の発表会に向けて準備を進めておりますので、多くの方々の参加をお待ちしています。



講演される伊藤由美専門研究員

#### 小高敬寛教育研究助手が第 31 回奨励賞((社)日本オリエント学会)を受賞



当研究室の小高敬寛教育研究助手は(社)日本オリエント学会から第 31 回奨励賞を受賞した。この賞は中近東地域の考古学に関する新進気鋭の将来有望な若手研究者に贈られるもので、シリアなどの発掘調査研究に関する実績が認められた。授賞式が 2009 年 10 月 10 日同志社大学において行われた。

#### 博士後期課程を修了



藤澤明氏は 3 月 25 日付けで博士後期課程を修了し、博士(文化財)の学位が授与された。学位論文名は『化学試薬により鉄地表面に生成した化合物とその色彩に関する研究』である。今後の活躍が期待される。

#### 保存科学研究室に着任して

教授 永田和宏

東京工業大学で鉄冶金学を研究し、昨年 10 月に東京藝術大学文化財保存学専攻の保存科学分野に移りました。工学も美術も”Art”で自然科学と人の感性が重要な要素です。前者は自然科学に後者は感性に軸足があるといえます。工学では物理学や化学、数学を基礎にものづくりの方法を学び、美術では伝統的な精神や創作のための基礎技術を学びます。模写や模作は基礎教育の成果といえます。工学も美術もその上に独創的な仕事を成し遂げます。わが国古来の伝統技術「たたら製鉄」は主要な製鉄方法で、製品の玉鋼は日本刀の材料です。製鉄、作刀、和釘、金物等の作製の技術伝承は口伝で、和鉄を扱う技術の基礎は解明されていません。1000 年昔の中国宋の汝窯青瓷「雨下天晴」は鉄イオンの発色でその製法は途絶えています。和鉄の鍛錬と铸造、青瓷の発色の基礎技術を解明するとともに伝統的な考え方を研究したいと考えています。

#### 入試日程のお知らせ

大学院美術研究科 文化財保存学専攻(保存科学研究分野)

願書受付(郵送のみ)

修士課程：2010 年 8 月 17 日～20 日(済)

修士課程(外国人留学生入試)：2010 年 12 月 2 日～7 日

博士課程：2010 年 12 月 2 日～7 日

入試日程

修士課程：2010 年 9 月 17 日～19 日

修士課程(外国人留学生入試)：2011 年 2 月 10 日～11 日

博士課程：2011 年 2 月 10 日

詳細は学生募集要項参照、或いは教務係へ  
教務係 TEL：050 - 5525 - 2122

#### 第 10 回保存科学研究室発表会 (予告)

平成 22 年 11 月 18 日(木)  
13:00～17:00

東京藝術大学 美術学部第一講義室  
(昨年と会場が異なっています)

詳細はホームページをご覧ください。

<http://www.geidai.ac.jp/labs/hozon/page011.html>



## ご講義を賜った先生方(2009 年(平成 21 年)度非常勤講師)

保存科学は幅広い学問領域である特徴を有することから、最先端で研究しておられる多方面の先生にお願いして講義していただいた。今年度の講師の先生とご講義いただいた内容を以下に紹介いたします。

- 青木 睦 (国文学研究資料館)
- 伊藤由美 (神奈川県立近代美術館)
- 神庭信幸 (東京国立博物館)
- 北上 修 (東北大学大学院)
- 坂本雅美 (紙修復家)
- 沢田正昭 (国士舘大学イラク研究所)
- 鈴木 稔 (帝京大学 山梨文化財研究所)
- 二宮修治 (東京学芸大学大学院)
- 松田泰典 (前東北芸術工科大学)
- 矢野史子 (セリート)

- 「国文学研究資料館における紙資料の保存の実際」
- 「神奈川県立近代美術館の保存の取り組み」
- 「東博における臨床保存の試み」
- 「最先端材料研究の面白さと厳しさ-磁気記録用材料を通して-」
- 「紙の劣化と処置にかかわる諸問題」
- 「世界遺産の保存と活用」
- 「文化財測定学」
- 「文化財測定学」
- 「染織品の保存-染料、色、光」
- 「表面科学の最先端」

(敬称略 五十音順)

## 集中講義の風景

集中講義では実物資料を交えた講義から、実演・実習などを交えて行っていただき、なかなか得にくい経験をさせていただいている。講義いただいた先生方にこそより御礼申し上げます。



坂本雅美 先生

紙の修理に関する講義と実演を行っていただいた。特に、これまでの経験を踏まえてのものであり、大変貴重な体験を行うことができた。



青木 睦 先生

立川に移転した国文学研究資料館を同館の青木先生にご案内いただいた。同館での省エネルギー、収納庫内での中性紙箱の利用などの実践的な取り組みを紹介いただいた。



鈴木 稔 先生

保存科学研究室での講義の他、山梨文化財研究所での研修を行っていただいた。木製、金属製埋蔵文化財の保存処理や透過 X 線による撮影などの実践を通じて、実際の文化財に触れ、その処置を学ぶ貴重な機会を頂いた。

## 国際交流協定の締結

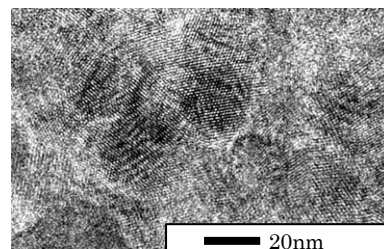
韓国伝統文化学校との芸術国際交流協定の調印を行った。今後、2 大学は、①教員及び研究員の共同研究と相互訪問、②学生交流、③学生及び教員の作品共同展示、④学術情報と資料の交換、などを通じて、教育及び研究協力と学術交流を推進する。(2009 年 6 月 23 日)



## 国際活動

## 国際交流

中国科技大学 文化資産研究中心(台北市) センター長の Alex Ya-Ning Yen 准教授ら一行がに保存科学研究室を訪問された。Yen 先生は当方の Morgos 招聘教授と旧知であり、学生同士の研究紹介を行ない交流を深めた。(2009 年 7 月 3 日)



20nm  
亜酸化銅の格子像



## 研究室の構成(2010年(平成22年)08月現在)

### 教員

稲葉 政満	教授	文化財測定学
アンドラス・モルゴス	招聘教授	文化財測定学
永田 和宏	教授	美術工芸材料学
桐野 文良	教授	美術工芸材料学
高林 弘実	非常勤講師	文化財測定学
蔵品 真理	教育研究助手	材料学
瀬田 愛子	教育研究助手	材料学
坪倉 早智子	教育研究助手	測定学
鈴木 伸哉*	教育研究助手	考古科学

\* : 発掘調査団

### 学生と研究テーマ

田中 真奈子	D 3	古式銃の材料科学
貴田 啓子	D 3	浮世絵版画の材料と劣化
杉岡 奈穂子	D 3	染色品に用いられた材料
崔 禎恩	D 3	高麗青銅器の材料科学
釘屋 奈都子	D 1	鎧に用いられた金属
田口 智子	M 2	Ag合金の材料化学
謝 謹誠	M 2	竹紙の保存性
李 壇	M 2	紙の促進劣化と自然劣化
鈴木 恵梨子	M 1	油絵の技法
橋本 麻里	M 1	膠の保存性
藤原 志帆	M 1	和紙の顔料焼け
水口 友紀	M 1	水害にあった和紙の凍結乾燥

## 2009年(平成21年)度外部資金導入状況

- 文部科学省科学研究費補助金
  - 金属文化財の腐食機構解析に基づく新防食法の開発
  - 和紙から機能紙への技術革新
  - 室町から江戸時代に渡来した染色文化財の材料科学的研究
  - 浮世絵版画におけるプルシャンブルーの劣化が和紙に及ぼす影響
  - Nanotechnology in the conservation
- 受託研究等
  - ベンガラ系塗装材の耐光性試験(平等院)
- 研究者海外派遣基金助成金(日本学術振興会)
  - 浮世絵版画におけるプルシャンブルーの劣化が和紙に及ぼす影響

## 2009年(平成21年)度大学院修了者

博士：藤澤 明：化学試薬により鉄地表面に生成した化合物とその色彩に関する研究  
 修士：釘屋奈都子：江戸時代の鎧に使用された鋼の金属組織学的研究  
 甲斐由香里：墨のにじみに及ぼす水の硬度の影響  
 實井香那子：緑青付けによって銅板上に生成した着色層の色彩に関する保存科学的研究

## 2009年(平成21年)度の主な学外発表

### 《学術論文》

- ・崔 禎恩、北田正弘：高麗時代に制作された青銅鏡の微細構造、日本金属学会誌、**73**, pp. 381-386 (2009).
- ・杉岡奈穂子、北田 正弘：江戸時代後期の渡来唐棧布に用いられた橙色金属化合物染料の微細構造と木綿繊維内部の分布、日本金属学会誌、**73**, pp. 462-517 (2009).
- ・田中真奈子、北田正弘：江戸時代に製造された火縄銃の金属組織、日本金属学会誌、**73**, pp. 778-856 (2009).
- ・杉岡奈穂子、北田正弘：江戸時代後期の渡来唐棧布に用いられた橙色金属化合物染料  $PbCrO_5$  の微細構造、日本金属学会誌、**73**, pp. 857-865 (2009).
- ・崔 禎恩、北田正弘：高麗青銅貨：海東通寶(ヘドントンボ)の金属組織と不純物の微細構造、日本金属学会誌、**74**, pp. 30-35 (2010).
- ・貴田啓子、北田正弘：日本金属学会誌、**74**, pp. 158-164 (2009).
- ・稲葉政満、加藤雅人：ライデン国立博物館所蔵 シーボルトコレクションの紙質調査  
東京芸術大学美術学部紀要、46, pp. 33 - 122 (2009).

### 《学会発表》

東アジア文化遺産保存学会 第一次年会(東亜文化遺産保存技術国際検討会)(北京 2009)

Andras Morgos, Masamitsu Inaba: The use of nanosized materials

-A recent favouring possibility in the conservation of porous cultural heritage

### 新入生の紹介

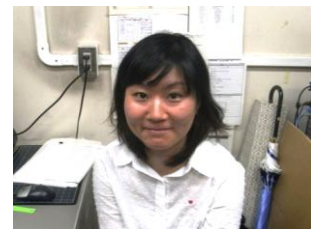


#### 入学記念：教員と新入生

(後列左から、桐野、秋山、稲葉、蔵品、永田、鈴木、モルゴス(教員)、  
前列左から、藤原、水口、橋本、鈴木、釘屋(学生))

### 新任教員

○鈴木伸哉(教育研究助手) ○坪倉早智子(教育研究助手)



### 退任教員(任期満了)

○小高敬寛(教育研究助手) ○秋山純子(教育研究助手)



第 31 回文化財保存修復学会研究発表大会(倉敷, 2009, 文化財保存修復学会)

貴田啓子、稲葉政満：浮世絵顔料フェロシアン化鉄による和紙の化学変化

桐野文良、北田正弘：文政一朱金の表面近傍の層構造

古田嶋智子、桐野文良：江戸後期浮世絵版画における紅花とベンガラによる褪色挙動

藤澤明、北田正弘、桐野文良：伝統技法で形成した鉄の着色層の構造

崔 禎恩、北田正弘：朝鮮半島における高麗青銅品の微細構造

權 吉善、桐野文良：油彩画における亜鉛華地塗り層と鉛石鹸を含む

彩色層との接着性の評価

杉岡奈穂子、北田正弘：渡来唐棧(江戸後期)に用いられた黄色鉋物

染料の結晶構造と繊維内微細構造

田中真奈子、北田正弘：江戸時代後期に製造された洋式銃(管打銃)の

金属組織と非金属介在物

マテリアルライフ学会第 20 回研究発表会(京都, 2009, マテリアルライフ学会)

中村麻里、稲葉政満：竹紙の保存性-日本産紙と中国産紙の比較-

マテリアルライフ学会第 13 回冬季研究発表会(横浜, 2009, マテリアルライフ学会)

貴田啓子、稲葉政満：フェロシアン化鉄塗布和紙の湿熱劣化処理による物性変化

第 145 回日本金属学会-秋季大会-(京都, 2009, 日本金属学会)

杉岡奈穂子、北田正弘：江戸後期の渡来唐棧布に用いられた鉋物染料  $Pb_2CrO_5$  の木綿繊維内分布

崔 禎恩、北田正弘：高麗鏡金属組織に及ぼす融解と冷却速度の影響

田中真奈子、北田正弘：江戸時代に製造された火縄銃の腐食生成物と電気化学的挙動

第 146 回日本金属学会-春季大会-(筑波, 2010, 日本金属学会)

杉岡奈穂子、北田正弘：江戸後期の渡来唐棧と和唐棧に用いられた鉋物染料  $Pb_2CrO_5$  の

析出物と繊維構造

桐野文良、北田正弘、古田嶋智子：江戸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

崔 禎恩、北田正弘：高麗遊児書像紋鏡の微細組織および不純物の観察

實井香那子、桐野文良：緑青付けにより銅板上に生成した着色層の色彩と

その化学的安定性

釘屋奈都子、北田正弘、桐野文良：江戸時代の鎧に使用された骨牌札の金属組織

田中真奈子、北田正弘：幕末に製造された管打銃の表面層の観察と分析

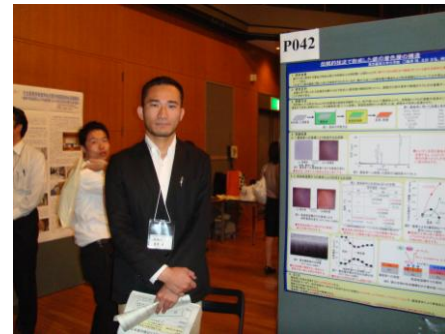
北田正弘、田中真奈子：江戸時代に造られた火縄銃の内部微細組織

第 59 回日本木材学会大会(松本, 2009, 日本木材学会)

佐藤円香、稲葉政満、江前 敏晴、磯貝 明：水によるクリーニング工程が文化材料紙の紙質に与える影響

文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「日本の技術革新-経験蓄積と知識基盤化-」第 5 回フォーラム(東京, 2009)

稲葉政満、加藤雅人：機能紙への技術革新



第 31 回文化財保存修復学会研究発表大会風景(ポスター発表 於:倉敷芸文館)



第 146 回日本金属学会春季大会講演を終えて - 北田名誉教授を囲んで(於:筑波大)

《講 演》

稲葉政満 「和紙の保存性」 高知県紙産業技術センター研究会 (2009. 2).

稲葉政満 「木材」 第四回文化財(美術工芸品)修理技術者講習会(文化庁) (2009. 10).

稲葉政満 「多角的視点からの Challenge-あすか今昔物語-」

異分野の架け橋としての保存科学(招待講演)(九州大学, 奈良女子大学) (2009. 10).

稲葉政満 「和紙の保存性」

第 33 回文化財の保存及び修復に関する国際研究集会(日本絵画の修復-先端と伝統-) (2009. 11).

稲葉政満 「西欧の和紙コレクション」 第 17 回和紙文化講演会(海を越えた和紙の魅力)、(2009. 11).

稲葉政満 「紙資料の保存環境と保存対策」 第 14 回ビジネスアーキビスト研修講座 (2009. 11).

稲葉政満 「紙と布」 文化財保存修復専門家養成実践セミナー(NPO 文化財保存支援機構)、(東京, 2009. 8)

桐野文良 「金属材料学の基礎」 文化財保存修復専門家養成実践セミナー (NPO 文化財保存支援機構)、(東京, 2009. 8)

《言 事》

稲葉政満：非接触で彫刻の立体画像を取り込む方法-平等院及び浄瑠璃寺阿弥陀如来像を中心に

3D デジタルデータによる定朝様式の比較研究-、科学研究費補助金報告書、21-24 (2009).

稲葉政満：さまざまな藩札-偽造防止の工夫、にちぎん、17、24-27 (2009).

桐野文良：【紹介】自然科学の眼で見た文化財-先達の智慧に学ぶ-、クレーン、48(2)、pp. 37-40 (2010).

《社会貢献(表彰)》

桐野文良(他 10)：第 4 回日立技術士会賞「技術士育成支援のための図書出版等に関する特別会員グループ活動」(2009. 4).

【編集後記】

1 年の活動を振り返ると様々なことが走馬灯のように蘇ってくる。後ろばかり振り返っていたのでは研究は進まないが、たまには振り返る心の余裕も持たたい。そこから、新たな発見があるかもしれない。2010 年度もスタートしたが、この一年が「どうなるか」ではなく、「どうするか」の気持ちで常に積極的に臨みたい。(F. K)

東京藝術大学大学院美術研究科  
文化財保存学専攻

保存科学教室年報  
第 9 号

発行：2010 年 08 月 01 日 発行責任者：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 保存科学研究分野

〒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>



**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1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	「塗り鍍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	貫井香那子
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
17:00~18:00	懇親会	美術学部 第3会議室	

**《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(かるたさね)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3×4cm、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なっ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 ○田中真奈子(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サイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )である。pH=8.45およびpH5.45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 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 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℃-70%rhの恒温恒湿槽中に保持すると $\alpha$ -FeOOHおよび $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成する。この工程を繰り返すと、主生成物は $\alpha$ -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で、加熱前および250℃までは $\alpha$ -FeOOH、350℃では $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、450℃では $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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、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℃から200℃まで変化させた。これらの試料を80℃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BaSO<sub>4</sub>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(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℃、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。