

古代の金のマイクロ接合・粒金

大橋 修* 成井美穂** 相原健作***₁₎ 原田一敏***₂₎
 穂坂雅喜**** 稲垣 肇****₁₎ 津屋 修****₂₎

1. はじめに

最近、美術館で紀元前の金製装飾品の展示会がよく開催される。「ツタンカーメン展～黄金の秘宝と少年王の真実～」(2012. 8. 14～2012. 12. 9, 上野の森美術館), 「黄金伝説展, ～古代地中海の秘宝～」(2015. 10. 16～2016. 1. 11, 国立西洋美術館), 「黄金のアフガニスタン～守りぬかれたシルクロードの秘宝～」(2016. 4. 12～2016. 6. 19, 東京国立博物館)等が行われてきた。金の装飾品は, 金の板を鍛金で成形して一部接合して組み立てられている。

展示会では, その中に粒金技法を駆使した金の装飾品を見ることができる。「粒金」とは, 英語の「granulation」の訳で, 金板上に微細な金粒を大量に, 連続・立体的に配置する装飾技法である。粒金技法の特色は, 粒が微細であるため, 自由な絵画的な表現に加えて, 積み重ねることによって立体的な表現が可能である。その結果, 粒の規則性, 粒のシルエットの美しさを保ちながら, 集合体としての造形美からも芸術性が高い。この接合技法の伝承は途絶え, 今日でも謎とされ, 粒金技法での接合法は, 現在十分明らかになっていない。

長年, 金属の接合研究に携わったことから, 粒金での接合法に興味を持ち, 金工展を度々見学してきた。金工展で発売される図録の写真の性能が良いことから, 図録の写真を数倍に拡大すると接合部を観察でき, 古代の巧の「接合の技」を垣間見ることができる。また, 接合部の欠陥からは, 古代の接合法を推測もできる。これまで, 金粒を接合する技法を解明する目的で, 古代の粒金作品を金属学観点から観察してきた⁽¹⁾。

本稿では, ①美術全集や美術展図録等の文献に見られる粒金作品の接合部の検討, ②粒金作品(MIHO MUSEUM 所蔵)の実地調査, ③文献に見る金粒の接合技法, ④金粒の接合の実際から, 古代の金粒の接合法について解説する。また, 古代の接合技術は, 現代でも真似のできない「ろう接のハイテク技法」であることも述べる。

2. 文献に見られる粒金作品の接合

粒金作品の写真の転載には, 所蔵美術館へ個々に許可を取る必要がある。本手続きに不慣れなため, 本論文では該当写真をデッサンで示す。詳しくは, 明記した出典で確認された。

粒金作品で最も古いものは, 図1に示した「三日月型耳飾り」である⁽²⁾。(A)は全体図, (B)は(A)内の枠の拡大図である。この作品は金製, 高さ29 mm, 幅16 mm, 重さ10.5 g, BC2550～2400年である。アナトリア(現在のトルコ)トロイの遺跡で, シュリーマンによって発掘された⁽²⁾。National Archaeological Museum of Athens(アテネ国立考古学博物館)の所蔵である。三日月形状の表面に金粒(粒径0.3～0.6 mm)が曲線状に, 端部には大きな金粒が接合されている。これら三日月形状の部材が3列並んで接合されている。金粒部を拡大して観察すると, ろう材が熔融して母材への濡れが発生して, ろうの表面張力で母材の隙間を埋め, フィレット(母材間の隙間でろう材の流れ)が形成されていることが分かる。当時トロイには高い宝飾技術があり, これを支える技術集団の存在が伺える。

「微細の金粒を接合する粒金技法」は, 当時メソポタミヤ

* WELLBOND; 代表(東京理科大学; 客員教授)(〒300-2436 つくばみらい市絹の台6-5-3)

** 文化学園大学; 金工研究室; 助教

*** 東京藝術大学: 1)社会連携センター; 研究員 2)大学美術館; 教授

**** 山梨県立宝石美術専門学校; 准教授

***** MIHO MUSEUM; 1)総務部長・主任研究員 2)学芸員

Ancient Micro Bonding of Gold; Granulation; Osamu Ohashi*, Miho Narui**, Kensaku Aihara***, Kazutoshi Harada***, Masaki Hosaka****, Hajime Inagaki***** and Osamu Tsuya; *WELLBOND (Tokyo University of Science) Tsukubamirai. **Bunka Gakuen University, Tokyo. ***Tokyo University of the Arts, Tokyo. ****Yamanashi Prefectural Institute of Gemology and Jewelry Art, Koufu. *****MIHO MUSEUM, Koka.

Keywords: *micro bonding, granulation, gold, ancient*

2016年7月15日受理[doi:10.2320/materia.55.468]

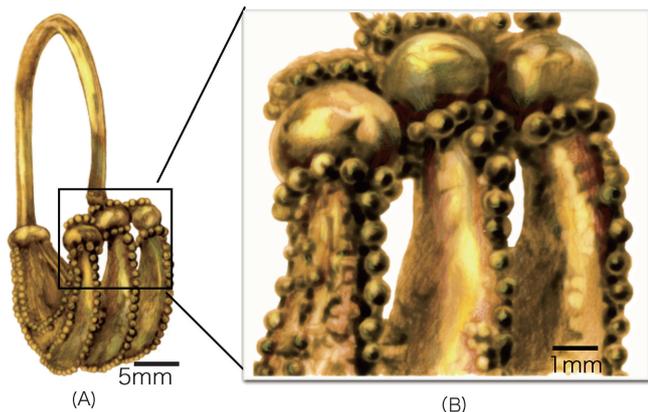


図1 (A) : 三日月型イヤリングの全体図⁽²⁾, (B) : 図(A)の杵の拡大図. BC2550~2400年, トロイ(トルコ), 金製, 高さ29 mm, 質量10.5 g, National Archaeological Museum (Atens)所蔵.



図2 (A) : ペンダント付き首飾り全体図⁽³⁾(全長; 430 mm), (B) : ペンダント部(直径; 36 mm). 紀元前19~18th, ディルバット, Ur近郊, イラク The Metropolitan Museum of Art 所蔵.

にはなかったが⁽²⁾, 500年ほど時代が下った, ウル(現代名ディルバット)で発掘された「ペンダント付き首飾り」⁽³⁾に粒金技法を見ることができる. 図2の(A)は全体図, (B)はペンダント部である. 首飾りは金製で全長430 mmある. ペンダントは直径36 mm, 周囲には同心円上に3列で微細な金粒が整然と配列装飾されている. その内側には, 9個のバラの花模様が金粒を積層して表現されている. The Metropolitan Museum of Art(アメリカ, NY)所蔵で, 紀元前19~18世紀の作品である⁽³⁾.

このペンダント上部の拡大図を図3に示す. 拡大図では外周部に金粒が同心円状に3列に配列している. 拡大した写真から外側, 中央, 内側にある金粒の個数と直径を測定した.

図4には, 外側, 中央, 内側に配列された金粒について, 横軸に金粒の直径, 縦軸にその個数を示す. 金粒の直径は配列した場所には関係なく, ほぼ0.95 mmで粒径が揃っている. また, 金粒が脱落した箇所がある. この間隙は, 金粒2個分に相当する. また, 脱落した金粒の箇所には, 大きな塑性変形を伴った痕跡も見られる. また, 金粒と基材間, 金粒同士間でもフィレットが観察される.

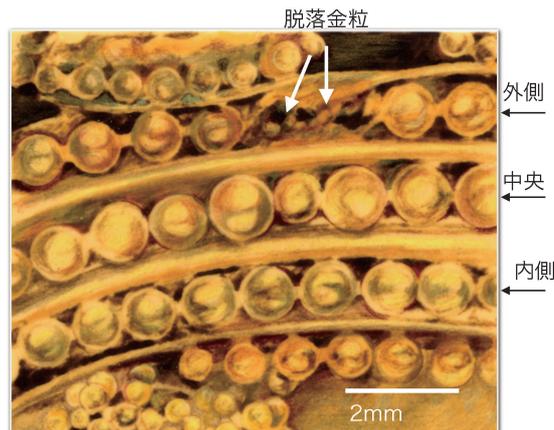


図3 ペンダント(図2-B)杵部の拡大図.

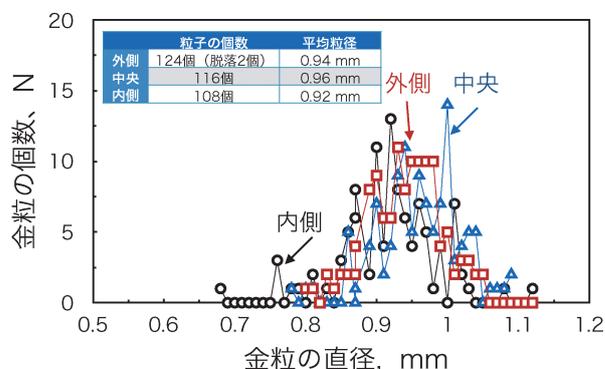


図4 ペンダント部を飾る金粒の粒度分布.

以上のように, 直径1 mm以下の金粒のサイズと位置を制御して, これら金粒の接合箇所ではフィレットが観察され, 加工技術の高さが伺える.

3. MIHO MUSEUMでの粒金作品の接合部の実際

国内で粒金作品を所蔵する美術館の一つとして, MIHO MUSEUMがある. MIHO MUSEUMでの作品を, デジタル顕微鏡で観察した結果を紹介する.

図5に, 金帯-1を示す. (A)は全体写真, (B)は金帯端部の粒金装飾部, (C)は粒金部の拡大写真である. 金製で, サイズは横571 mm, 縦39 mm, 質量は134.5 g. 国(地域)は, メソポタミヤまたはイラン西部で, 紀元前8世紀~紀元前6世紀の作⁽⁴⁾である.

金の細線を編んだ端部には分厚い金の板が配置されている. その表面には粒金細工で三角形を一行に配置している. 粒金加工での金粒の直径は揃っていない(0.36~0.49 mm)で, 金粒の脱落箇所もある. 脱落箇所には, ろう接の破断箇所の痕跡は見られず, 金粒間にはろう接時のフラックス残留の可能性も予想された.

図6も金帯-2で, (A)は全体写真, (B)は金帯端部の粒金装飾部, (C)は粒金部の拡大写真である. 金製で, サイズは



図5 (A)：金帯-1の全体図⁽⁴⁾，(B)：金帯端部の粒金装飾部，(C)：粒金部の拡大写真．金製，紀元前8世紀～紀元前6世紀，サイズは横571 mm，縦39 mm，質量は134.5 g．国(地域)はメソポタミアまたはイラン西部，MIHO MUSEUM 所蔵．

横515 mm，縦95 mm，質量は278.5 gである．国(地域)は，メソポタミアまたはイラン西部で，紀元前8世紀～紀元前6世紀の作⁽⁴⁾である．

金の細線を編んだ端部には，三角形の粒金を2列に並べた細工が施されている．この金帯では金粒の直径が揃っていることから，金粒を配列した三角形の図柄も美しい．三角形部の金粒を拡大した図6-(C)中の数字は，金粒の直径を示す．直径が0.6～0.63 mmで揃っていることが分かる．金粒間にろう接時のフィレットが確認できる箇所には白矢印，空隙部には黒矢印を記した．金粒の接触箇所の1/3が未接合部，2/3が接合部で，その接合部にはフィレット形成が見られる．この金帯のろう接接合技術は，前者の金帯よりも高い．

図7は，帯鈎⁽⁵⁾で，(A)は全体写真，(B)は(A)内の杵の拡大図で龍の頭部，(C)は(B)内の杵の拡大写真で顎である．金製で一部トルコ石も用いて装飾され，地域は中国で，時代・年代は漢時代，紀元前3世紀～紀元3世紀⁽⁴⁾の作である．

打ち出しで立体的に成形した金の座金に粒金と金線で，一頭の大龍と7頭の小龙を作り出している．親龍のまわりに子龍がまといつく様子が表現され，大きい粒金で龍の背骨の

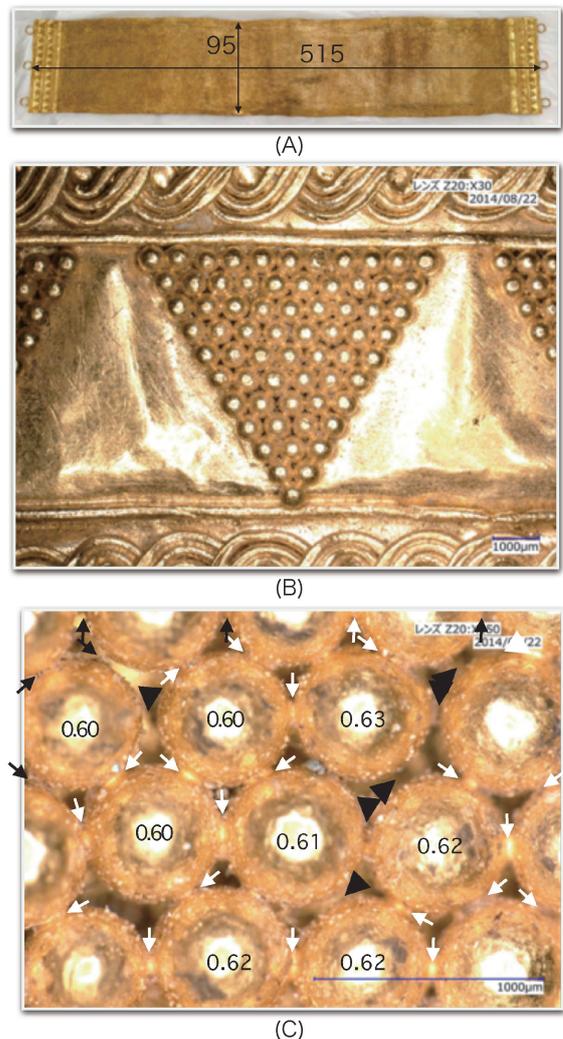


図6 (A)：金帯-2の全体図⁽⁴⁾，(B)：金帯端部の粒金装飾部，(C)：粒金部の拡大写真．金製，紀元前8世紀～紀元前6世紀，サイズは横515 mm，縦95 mm，質量は278.5 g，国(地域)は，メソポタミアまたはイラン西部，MIHO MUSEUM 所蔵．

稜線を表現している．親龍の頭部を拡大した(B)には，大小の金粒と金線を使用しているのが分かる．口の箇所を拡大した(C)では，唇を表現した金粒が見事に接合され，フィレットも美しい．

今まで記述した作品の他，代表的な粒金作品について，時代，金粒のサイズ，接合部の状況等を観察した結果を，表1に示す．紀元前に非常に小さな金粒を立体的に配置する粒金技術が発達していた事が分かる．

4. 文献にみる金粒の接合法

紀元前4000年頃に，孔雀石 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ は加熱で金属銅になることが発見され，鉱石から金属が精錬される最初の事例となる．この発見は金属鉱石の探査を促進し，精錬，鑄造などの冶金術を発展させた⁽⁸⁾．

表1 古代の粒金作品の粒径，接合部の状況.

装身具	場所	時代	粒径 線径	接合部の状況	文献
三日月型イヤリング	トロイ	BC 2550~2400	粒径：0.3~0.6 mm	○金粒径の制御 ○ろう付け部	(2)
ペンダント付首飾り	メソポタミア	BC 19~18th	粒径：0.4~1.1 mm	○金粒径の制御 ○ろう付け部 ○ろう付け破断部の痕跡	(3)
蜂のペダント	ギリシャ	BC 19~18th	飾り部の粒径：0.7 mm, 目部の粒径：0.4 mm	○金粒径の制御 ○ろう付け部 ○ろう付け破断部の痕跡	(5)
黄金の短剣	エジプト	BC 1350	粒径：0.6 mm	○金粒径の制御 ○待ち手の全周のろう付け	(6)
耳飾り	エトルリア	BC 6th	粒径：0.1~0.5 mm	○各種径の金の配列 ○ろう付け	(5)(7)
金帯-1	西アジア	BC 8~6th	粒径：0.3~0.5 mm	○金粒のサイズ不揃い ○ろう付け不完全	(4)
金帯-2	西アジア	BC 8~6th	粒径：0.6 mm	○金粒径の制御 ○ろう付け	(4)
たいこう 帯鉤	中国	BC 3th~AC 3th	粒径，目：1.4 mm, 顎：0.8 mm, その他：0.4~0.6 mm, 金線：0.2~0.3 mm	○ろう付け ○フィレットが美しく，技術力高い.	(4)

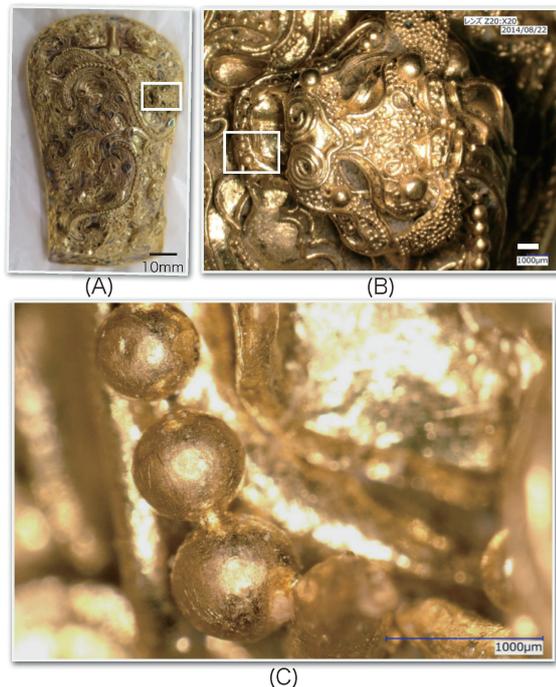


図7 (A)：帯鉤の全体図⁽⁴⁾，(B)：親龍の頭部，(C)：唇部。中国，漢時代，紀元前3世紀~紀元後3世紀，材質：金，トルコ石，長さ9.5 cm，幅5.9 cm，厚2.3 cm，国(地域)：中国，MIHO MUSYUM 所蔵。



(A)



(B)

図8 古代の金細工工房(A)：BC2300年頃(メレルウカーの墓壁画⁽⁹⁾)，(B)：BC1450年頃(レクミラ墓壁画⁽⁹⁾)。

エジプトの壁画，メレルウカーのmastaba墳の第3室東壁の浮彫り(古王国，第6王朝，紀元前2300年頃)には，金細工工房の場面が描かれている⁽⁹⁾。その中の一部図8(A)には，火吹き筒を口にくわえた6人の男たちが，向かい合っ

て座りながら火を吹き，鉱物を熔融している様子を示す。この壁画では，この他天秤を用いて計量する様子やその計量結果を筆記する様子，溶解した金属を鋳型に流す様子，叩いて加工している様子も描かれている。

時代が下ったエジプトのレクミラの墓壁画(新王国, 第18王朝, 紀元前1450年頃)では, 鋳物職人の作業の様子が描かれている⁽⁹⁾. この中に描かれている足踏み「ふいご」を図8(B)に示す. 足踏みの「ふいご」を巧みに使用して火力を上げ, 青色で表された炉から勢いよく炎が上がっている. 炉のそばには, 火を起こすための木炭が山積みになされ, それらを入れた壺も描かれている. 足踏みの「ふいご」は, 手にとった引き綱で袋に空気を入れ, 両足で交互に踏み, 「ふいご」の口に取り付けられた菅を通して, 炉心に空気を送る仕組みになっており, 図がよくその仕組みを表している. 火吹き筒から足踏み「ふいご」へ変わると炉心温度も上昇して, 大型の装飾品の加工も可能になったと考えられる.

これらの壁画は, 天秤を用いた計量技術, 「ふいご」を用いた金属の鋳造・加工技術など, 紀元前の金属を精錬・加工する技術の高さを示している.

金を接合する際に使用されていた「鋳物」が, ギリシャ語でクリソコラ(化学組成: $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-n}\text{H}_2\text{O}$, 日本名: 珪孔雀石)と呼ばれていた. ギリシャの哲学者「テオプラストス」が, 金を接合するろう材という意味の鋳物名「クリソコラ」を, 紀元前315年に最初に記述したとされる⁽⁸⁾.

金を接合するという意味を持つ鋳物名の存在は, 金の接合技術の存在を物語っている.

ほぼ同時期の古代ローマの博物学者「プリニウス」(22~79年)が編纂した百科全書, 「プリニウスの博物誌」の中の章「金細工師の金鑑」⁽¹⁰⁾で, 次のような記載がある.

「金のろう材の組成は, キプロス銅, 緑青, 子供の尿, ソーダ, ほう砂の混合物を, キプロス製の乳鉢の中で銅製の棒で砕いて, これを金のろう付けに使用する」キプロス銅は,

珪孔雀石・クリソコラ($\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-n}\text{H}_2\text{O}$), 孔雀石($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)と考えられる. 現在のろう付けでは, フラックスとして, 塩類, ほう砂が使用されることから, フラックスの基本組成は大差がない.

金粒を接合する技術の伝承が途絶え⁽¹¹⁾, 最近では宝飾作家等がその技法⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾を公開している. 表2に, 古代と現代の粒金技法を示す. 粒金技法については, 宝飾作家が独自に行っている. しかし, 古代の粒金作品の接合技法については, いまだ十分明らかになってはいない. これは粒金作品を所蔵する博物館が分析装置を所有していないことが多いことから, 粒金の接合部のろう材, フラックス等の分析が十分に行われていないことにもよる.

紀元前には, 「ふいご」を使用した金属加工技術が高度に発達していた. ろう材としての銅化合物と, フラックスとしてのほう砂や粘着性の有機物とを混合したペーストを作成する. この混合ペーストを貴金属粒の表面に塗布後, 木炭中で加熱して粒金接合が行われたと推察される.

5. 金粒の接合法の実際

ろう付けの技法は, 紀元前から使用されていた⁽¹⁶⁾. 粒金技法の接合機構については, 明確にはなっていない.

そこで, 筆者らは Cu_2O あるいは CuO を木炭と混合して, TGAによる熱分析を窒素雰囲気中で行った. その結果, 600~700°Cで質量変化が発生し, この温度以上に加熱した木炭20%以上含有する試料では, X線回折で金属銅に還元されていることを確認した. また, CuO とほう砂を用いて銀粒子を接合した場合, 780°Cの共晶温度近傍⁽¹⁶⁾で反応を確

表2 古代と現代の粒金技法.

文献・作家	年代	粒金組成	ペースト ろう		加熱装置	文献
			ろ う	フラックス等		
テオプラストス	BC 371~287		珪孔雀石	$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-n}\text{H}_2\text{O}$		(8)
プリニウス博物誌	22~79	金	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	尿, ソーダ, 礬砂	木炭中	(10)
Rosenberg/ Treskow	現代	金 900/1000	粒を作成した時 形成されるカーバイト	炭水化合物, 唾液(澱粉分解酵素, ブチアリン), サルビアの絞り汁(澱 粉糖化酵素, アミラーゼ)	還元炎トーチ 還元雰囲気炉	(12)
Miller	現代	金 750/1000	CuO	トラガカントゴム, 礬砂	木炭の上で 還元炎トーチ	(12)
Littledale	現代	金 750/1000	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	トラガカントゴム	還元炎トーチ 890°Cで加熱	(12)
Wilm/Roethel	現代	金 750/1000, 585/1000	CuCl , CuCl_2 , CuO , Cu_2O	礬砂	還元炎トーチ	(12)
高木 紀子 三木 稔	現代	金 K20, K18	CuO , CuO_2 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$	アラビア糊, 焼礬砂	—	(13)
Harold O'connor	現代	金	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	トラガカントゴム 硬ろう付け用フラックス	—	(14)
Carles Cordina	現代	金	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	トラガカントゴム 硬ろう付け用フラックス	—	(15)

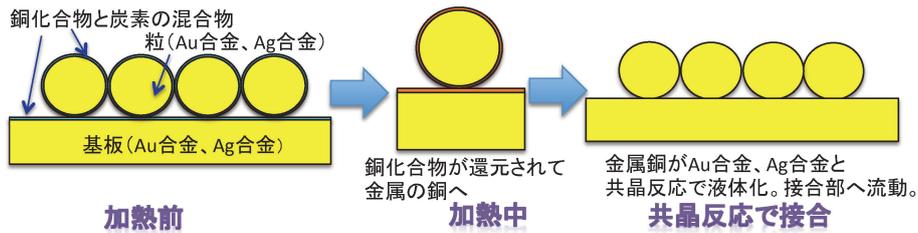


図9 粒金接合技法での接合機構。

認した。

図9に粒金での接合機構を示す。銅化合物と有機物・炭素などの混合物ペーストを、貴金属の粒表面上に塗布して乾燥。このペースト乾燥過程で、金の粒子を有機物で基板に固定する。混合ペーストを乾燥後、木炭中(ガスバーナー)等の還元雰囲気中で加熱すると、銅化合物が還元されて金属銅へ変化し、共晶温度889°C⁽¹⁷⁾で液相が発生し、この液相が接触部へ流動し、この共晶温度で金粒(純金の融点1063°C)が接合できると考えられる。

次に、金及び銀を用いて、粒金技法を試みた結果を述べる。まず、貴金属の粒作成について述べる。線材を一定長さに切断できる工具を自作して、直径0.8mmの線材を長さ7mmに切断した。次に、切断した切片をC型形状に丸め、引き続きカーボンブロック上に電動工具で作成した半球状の窪み内へ、1個ずつ並べた。ガスバーナーでこれら切片をゆっくりと加熱し、切片が熔融・球状化することを確認して、加熱を停止して貴金属の粒を作成した。

純銀、Ag-2Cu、Ag-5Cu合金について、作成した個々の粒の最大直径と最小直径を測定した。その結果を、図10に示す。純銀では作成した60個、Ag-2Cuでは56個、Ag-5Cuでは53個の粒について測定した結果を示す。最初に作成した粒は純銀であるが、最大径と最小径との差が少なく、最も真球性が高い。純銀では「表面に酸化物が形成されない」ためである。

現在、貴金属の線材はダイスを通しての線引きで製作され、断面が一定の円形状であり切断切片の質量の変動がほとんど見られない。例えば、図6、7での帯部での金線材を拡大して観察すると、線材の形状は一様ではない。古代では、薄い金板を「そば」を切るように切断後、それを成形して線材を作成していることから⁽¹⁸⁾、一様な線材直径を作成することが困難で、直径が一定な粒を作成することが困難と推察された。

図11に、実際銅化合物ペーストを用いて、銀粒、金粒のろう付けを行った結果を示す。(A)は貴金属細線を試作切断治具での切断の様子。(B)には金粒に銅化合物ペーストを塗布の様子。銅化合物を塗布した金粒を基板上に置き乾燥後、(C)はガスバーナーで加熱してペーストの熔融を確認後冷却。(D)には銀板上に銀粒を、(E)には金板上に金粒を接合した結果を示す。これら接合後の試料をボンディングテスタ(レスカ; PTR-1101)で測定した結果、基板が変形するほ

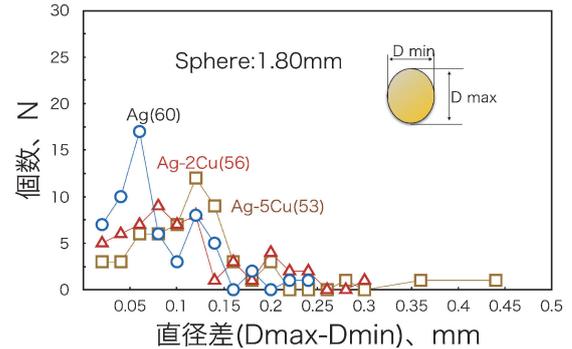


図10 各種銀合金の線材切片を熔融凝固して作成した粒の真球性。

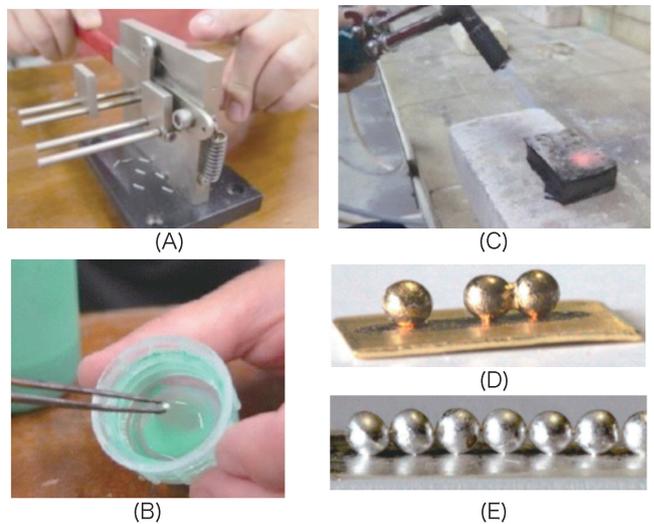


図11 (A): 線材の切断, (B): 粒上に接合ペーストの塗布, (C): ガスバーナーで加熱してペーストの熔融を確認して冷却, (D): 接合した金粒, (E): 接合した銀粒。

ど、接合部の強さが高かった。

最近、酸化粒子を用いて、ろう接合の低温化を目指す研究が多い。酸化銀粒子を加熱すると、還元されて銀ナノ粒子が形成され、低い温度で銀ナノ粒子の焼結が促進され、従来よりも低い温度で接合でき、半導体デバイス等の接合に利用できる⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。また、Cu₂O₂ 酸化物を、還元ガス雰囲気中で加熱すると、345°Cで還元できる。また銅化合物を挟ん

