

文化財における微細構造研究の進展

北田 正 弘^{*,**}

1. はじめに

文化財は民族の大切な財産であり、わが国では現在の新潟県を中心に発掘されている約5000年前の火焰土器などが美術価値のある最初の遺物であろう。絵画を例にとると、本格的な絵は高松塚古墳の壁画(約1300年前)からで、それ以降、世界に誇る美術品や建築物などが生み出されている。文化財に対する社会的要求は時代とともに変わっているが、現在のわが国の場合、民族の歴史的な知的財産の保存、文化財の知的情報の活用、歴史的観光資源として地域の再生と発展に利用する、などである。また、文化財の保存・修復はものづくりではないが、ものを長生きさせる技術である。

文化財には無形と有形のものがあり、無形文化財では映像および音声記録、コンピューターによるデジタル化などで科学技術が寄与できる。材料科学的研究が直接寄与できるのは有形文化財で、物質・材料が主体をなすものである。たとえば、木簡や鉄器類は発掘されたままではすぐに腐食し、財産価値が低下する。このような文化財を原形のまま末永く残す技術が必要とされ、ここに材料科学の果す役割がある。筆者が研究している高松塚古墳壁画の劣化と損傷に関する研究はその一例⁽¹⁾⁽²⁾で、物理・化学的な状態の変化を最小限にするのに必要な保存環境と修復技術を開発することにある。

文化財に関する材料科学的研究の目的を大別すると、(1)文化財を構成する物質あるいは材料の成分を知る、(2)材料の組織・構造および技法などを明らかにして文化財の保存と修復に必要な基礎データを得る、(3)その材料が何故使われたかという材料文化および科学史的意味の解明、である。これらには産地と時代の同定なども含まれている。適切な保存や修

復をするためには種々の技術が要求されるが、材料の微細構造を把握することは基本的な課題である。文化財の微細構造を調べる場合に問題となるのは、材質と加工履歴などの多くが不明なことで、手探りの研究となる。また、文化財の多くは破壊できないので試料の採取が難しく、得られるデータが断片的であるため系統的なデータの蓄積が困難である。

修復などのニーズの多くは文化財が損傷あるいは劣化してから生ずることが多いが、劣化する前に基礎的データを蓄積し、将来のニーズを先取りする研究も必要である。たとえば、古墳などの発掘前には、どのようなものが発見されたらどのように保存するか予測と対策、70-80年で変質が顕著になる油絵などの劣化防止と修復技術などである。

ここで主題とする文化財の微細構造に関する研究は世界的にみて極めて少なく、本稿では筆者らの研究⁽³⁾を中心に最近の観察・分析で得られた進展のいくつかを述べる。

2. 走査電子顕微鏡観察

観察法・分析装置・解析法はすでに材料科学で十分な実績があり、それを文化財分野で有効に利用することである。走査電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM)とそれに附属する分析機器の進歩は文化財の観察にも大きな利点をもたらした。数十年前は高真空下の観察だったが、低真空と低電圧技術などが進み、絶縁物の多い文化財には大きな力となっている。たとえば、顔料、やきもの、繊維、刀の中にある非金属介在物などは絶縁体であるため、高真空ではチャージアップの影響で像が乱れて微細構造の観察が難しく、炭素膜や金属膜で被覆する必要があった。現在は被覆なしでチャージアップの少ない良好な像が得られる。エネルギー分散

* 奈良文化財研究所; 客員研究員(〒630-8577 奈良市佐紀町247-1)

** 東京藝術大学; 名誉教授

Progress of Microstructure Research for Cultural Properties; Kitada Masahiro(*Center of Archaeological Operation, Nara National Research Institute for Cultural Properties, Nara. **Professor Emeritus, Tokyo University of the Arts, Tokyo)

Keywords: Takamatsuzuka, mold, Japanese sword, nonmetallic inclusion, bronze, Imari ware, oil paint, pigment

2016年7月7日受理[doi:10.2320/materia.56.121]

X線分光法(Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDSあるいはEDX)では局所的な成分の解析が可能となり、また、元素分布像(元素マップ)も従来に比較して分解能が高くなり、微細で複雑な組織の観察と解析が容易になった。EDSによる微小領域の分析は複雑な構造をもつ文化財に非常に有効である。特に、金属文化財には製錬時に混入した介在物が多数存在する。このため、化学分析、放射化分析、X線分析では介在物を含めた分析になり、地の金属領域の純度を知ることが難しい。EDSでは、地と介在物領域を分けて分析できるので、それぞれの評価ができる。最近では、数nmの分解能でEDSが可能になっており、将来、さらに分析感度が高くなれば、素材の産地同定なども含めて精度が向上するであろう。ただし、試料の状態はさまざまなので、観察・分析に適した試料の調製技術の開発も必要で、これが結果を左右する場合もある。

文化財の表面に生えた黴(かび)などの像では、金属薄膜で被覆しなくても低電圧・低真空条件で明瞭に得られるようになった。高松塚古墳壁画では黴の発生による絵の劣化が顕著であった。図1は高松塚古墳壁画の漆喰部に生じた黒黴のSEM像である。明るい領域は地の漆喰(主成分はCaCO₃)で、その上の糸状の暗い像が黴である。太さが数μmの菌糸が漆喰の粒界に添って成長し、微細な菌糸の集団もみられる。この細長い菌糸が特徴の黴は好湿性(相対湿度95%以上で生育)の黴であるCladsporiumと推定されるが、このほかに形態の異なる黴なども観察される。黴の除去は薬品による化学処理が中心であるが、その副作用、たとえば、アルコールは濃度が低くなると黴の餌になる、などの問題があり、将来、物理的な手法の開発も必要と思われる。高松塚古墳の微細構造観察については筆者らの研究があり、文献⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾を参照されたい。これらの観察には試料の破壊が必要なので国宝指定外の試料を用い、倫理的検討を経て進めているが、将来は非破壊である程度の微細構造までを観察する技術の開発が望まれる。

3. 電子線後方散乱回折による結晶の同定

最近発展している電子線後方散乱回折(Electron backscattering diffraction pattern: EBSP または EBSD)は文化財の結晶性組織の解析に有効である。日本刀は刃先を焼入れるので棟に向かってパーライト組織になっているが、マルテンサイトおよび微細なパーライト組織の粒径や内部構造を把握できるようになった。図2は鎌倉時代後期に作られた日本刀(包永銘)の断面におけるEBSP像の例で、(a)の刃先の組織では、マルテンサイト領域の旧オーステナイトの粒径、ブロック、混在する微細なパーライト組織の粒子(矢印)などが観察され、(b)では焼入れされた刃の直上の微細パーライト組織の粒子の大きさが明瞭にわかる⁽⁹⁾。筆者が観察した日本刀の刃鉄(はがね)部に使われている炭素鋼の結晶粒径の小さいものは15μm以下、最も小さいものは1-2μmで、手造りの技術の高さが伺われる。

日本刀に含まれる非金属介在物は比較的少量(現代鋼に比較すると著しく多量)であるため、X線回折で結晶構造を求めるのは難しい。もちろん、透過電子顕微鏡(Transmission electron microscope: TEM)による電子線回折はできるが、電子後方散乱回折像では、参照する鉱物等の回折データがあれば、EBSPによって像として解析ができる。図3は日本刀の鋼中にみられる非金属介在物の分析例で、(a)はイルメナイト(FeTiO₃)、(b)はファヤライト(Fe₂SiO₄)のEBSP像である。イルメナイト粒子の一部は樹枝状晶となっている。非金属介在物は多成分であるため融点が低く、鍛錬する高温では液体になっているものが多い。ファヤライトはイルメナイトの間に晶出しているもので、イルメナイトが初晶である。また、(c)は(a)と(b)を重ね合わせた像で、暗い地はアモルファスのガラスである⁽⁹⁾。

同じ方法で、紀元前の鉄遺物の中にFe₂O₃粒子が存在することが明らかになり、原料として粉末の赤鉄鉱(Fe₂O₃)が使われたことが推定されている⁽¹⁰⁾。

4. 3次元SEM像

イオンエッチングとエネルギー分散X線分光法を繰り返して3次元像を得る方法は既に材料研究に利用されているが、金属中の非金属介在物などの立体的分布を得るのに有効である。たとえば、たたら鉄で作った日本刀の中の非金属介在物粒子の成分は同一ではない。また、加工された場合にはひとつの介在物が破壊されて分離することもある。図4に加工された日本刀の鋼中の非金属介在物の3次元分布の測定例を示す⁽¹¹⁾。0°の像は刀の長さ方向に垂直な断面の非金属介在物の分布と成分元素を示している。断面から30°および60°傾けた非金属介在物の形状から明らかなように、介在物は鍛造によって扁平になっている。左の非金属介在物はTiに富み、中央の非金属介在物はSiに富み、右の介在物ではCaに富んでいる。また、それぞれの非金属介在物は分離しており、加工による変形の過程も観察できる。これに上述のEBSP法を併用すれば、さらに情報量が増える。

5. 透過電子顕微鏡観察

(1) 金属文化財の例

青銅時代から鉄器時代への変遷において、銅に続き鉄がどのように還元されたかは謎が多い。紀元前16世紀頃と推定されるルリスタン(古代ペルシャの一地方で、現在のイラン南西部の山岳地帯)から出土した銅剣は永久磁石を近づけると僅かに感応し、磁化測定によれば強磁性体を含む。TEMで調べると、図5で示すように数10nmの微粒子が存在し、これを解析した結果、Fe粒子であった⁽¹²⁾。Fe粒子は銅が製錬されたとき、鉱石(たとえば黄銅鉱: CuFeS₂)に含まれているFeも微量だが還元されたことを示す。青銅時代から鉄の時代に移るとき、どのような製錬技術の変化があったかは解明されていないが、銅の中にFe粒子が見出される



図1 高松塚古墳壁画の漆喰上に生じた黴の走査電子顕微鏡像(北田正弘).

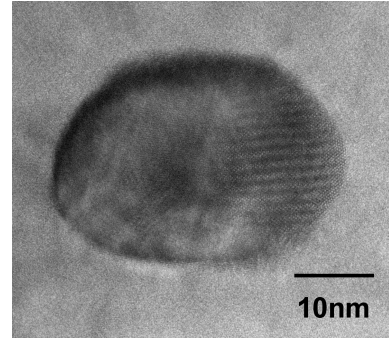


図5 古代ペルシャの銅剣中に観察された鉄微粒子の透過電子顕微鏡像⁽¹³⁾.

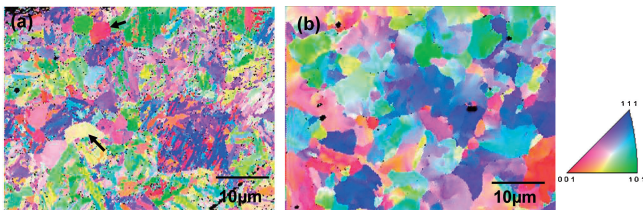


図2 日本刀(包永銘)組織の電子線後方散乱回折像, (a)刃先から0.25 mm位置のマルテンサイトで矢印は微細なパーライト領域, (b)は刃先から5 mm位置のパーライト領域の結晶粒組織⁽¹⁰⁾.

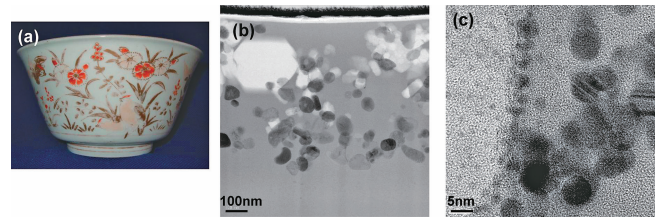


図6 伊万里焼(a)の赤顔料(b)と金彩部(c)の透過電子顕微鏡像⁽¹⁹⁾.

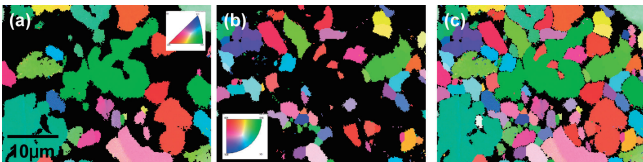


図3 日本刀にみられる非金属介在物の電子線後方散乱回折像, (a) FeTiO_3 像, (b) Fe_2SiO_4 像, (c) (a) と (b) を重ねた像⁽¹⁰⁾.

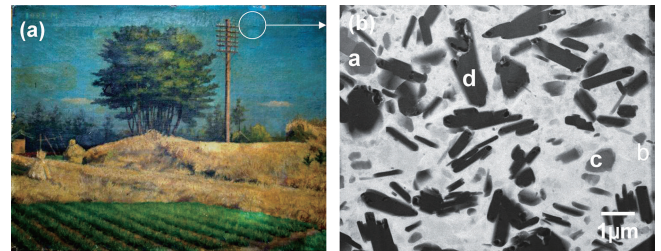


図7 1921年に描かれた油絵(a)と空の青色部の透過電子顕微鏡像(b). aは MgCoSnO_4 , bは CoAl_2O_4 , cは鉛白, dはZnO(北田正弘).

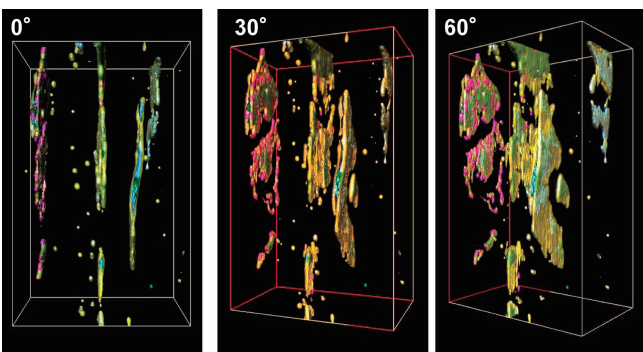


図4 加工された日本刀の鋼中の非金属介在物のSi(黄), Al(緑), Ca(青)およびTi(赤)の立体的分布と観察角度依存性⁽¹¹⁾.

日本刀中の非金属介在物のSEM観察について述べたが、日本刀⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾、槍⁽³⁾、古代刀⁽³⁾、西洋刀⁽³⁾、東南アジア刀⁽³⁾、火縄銃⁽¹⁶⁾などのSEMおよびTEMによる微細構造も筆者らによって研究されている。

(2) 陶磁器の例

陶磁器の釉薬は高温で陶磁器表面部に焼き付けるが、先ず、素焼きの上に顔料で絵を描き、その後、顔料の上に透明な釉薬(うわぐすり)をかける場合と、釉薬上に絵を描く場合がある。顔料は金属酸化物であるが、雰囲気(酸化あるいは還元)によって異なる酸化物あるいは化学量論組成の異なる化合物になることが多く、これによって色も変化する。顔料の状態については不明な点が多かったが、TEMでの観察により、微細構造が明らかにされつつある。観察には試料の破壊による薄膜化が必要であるが、イオンエッチングおよびフォーカスド・イオンビーム法の進歩で観察が容易になった。塗布した顔料が溶解したのち再析出する場合、ガラス地から

ことは、銅の製錬技術が発展して鉄の精錬が可能になった証拠の一つではないかと推定される。青銅器についても筆者らの微細構造研究がある⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

ナノスケールのアモルファス微粒子が析出する⁽¹⁷⁾などの新現象が見つかっている。図6(a)は元禄金襴手などと呼ばれる江戸時代中期の伊万里焼(筆者蔵)で、赤および桃色(花部)の顔料と金彩(葉部)が施されている。(b)は金彩部のTEM像で、上端の暗い線状部分が塗られたAuで、下部の100 nm以下の暗い粒子はFe₂O₃、大きめの白い粒子はアルミノ珪酸塩などである⁽¹⁸⁾。Fe₂O₃粒子は柿右衛門様式および古九谷様式の磁器に使われている赤顔料と同様な大きさである⁽¹⁹⁾。(c)は金彩部近くの釉薬中のAu粒子のTEM像で、左の領域に2-3 nmのAu粒子、右の領域には10 nm前後のAu粒子が存在する。塗布されたAu粉の一部はガラス釉薬中に溶解し、再析出して微細な粒子となっている。

(3) 有機物中の化合物の例

布類の染色に金属化合物の色を利用する染色では、橙黄色のクロム酸鉛(PbCrO₄)が代表例で、19世紀の唐棧(とうざん)と呼ばれる綿織物で使われていた⁽²⁰⁾。カーキ色の染色でもFeを含む化合物が使われていた。また、木版本(鼓銅図礫)の版画⁽²¹⁾および浮世絵⁽²²⁾の顔料についても筆者らの研究がある。

世界的にみて、絵画は修復の必要な文化財の多くを占めるが、絵具に含まれる顔料は時代によって変わり、微細構造は明かにされていない。図7は筆者の油絵の研究の一例で、(a)は1921年に描かれた油画(筆者蔵)、(b)は(a)の空の青色部のTEM像である。EDSと電子線回折により、青色顔料としてCoAl₂O₄とMgCoSnO₄微粒子が検出され、青色を薄めるために、白色の鉛白{2PbCO₃・Pb(OH)₂}と亜鉛白(ZnO)が混合されている。鉛白は毒性を示すため、現在は酸化チタン(TiO₂)に替わっている。油絵具についても筆者らの研究があり⁽²³⁾⁽²⁴⁾、有機物質を含む複合材料の微細構造についても明かにされつつある。

このほかの文化財の物質・材料の微細構造についても筆者の著書⁽¹⁰⁾で紹介しているので、興味のある方は参照されたい。また、保存環境については文化財の状態と熱力学的な解析および保存の方法論も必要である⁽²⁵⁾。

6. あとがき

文化財の微細構造の研究はまだ緒についたばかりで、世界的に研究例は非常に少ないが、微細構造が明らかにされることで、文化財の保存法の開発、元の素材に近い材料を使った

修復などが可能となる。文化財の保全と修復のために、この分野の今後の発展が望まれる。微細構造研究ではないが、このほかにSPring-8、中性子施設などを使った研究なども進められている。

終わりに、微細構造の観察にご協力戴いた方々に感謝する。

文 献

- (1) 高松塚古墳壁画原因調査委員会：高松塚古墳壁画原因調査報告書，文化庁(2010.3.24)，14-21.
- (2) 永井順國，北田正弘，三輪嘉六，関義清：月刊文化財 第563号(2010)，4-11.
- (3) KITADA, Masahiro: Bulletin of the Faculty of Fine Arts, Tokyo University of the Arts (2013), 37-50.
- (4) 北田正弘，高妻洋成，建石徹：日本金属学会誌，79(2015)，64-70.
- (5) 北田正弘，高妻洋成，建石徹：日本金属学会誌，79(2015)，71-75.
- (6) 北田正弘，高妻洋成，建石徹：日本金属学会誌，79(2015)，404-412.
- (7) 北田正弘，高妻洋成，建石徹：日本金属学会誌，79(2016)，326-333.
- (8) 北田正弘，奥山誠義，柳田明進：奈良県立橿原考古学研究所紀要，第38冊，(2015)，13-18，奈良県立橿原考古学研究所彙報・青陵，No.146(2016)，4-8.
- (9) 北田正弘：日本刀の材料科学，雄山閣，印刷中.
- (10) M. Kitada: Beauty of Arts -from Material Science-, Uchida-roukakuho, (2013), 133.
- (11) H. Matsushima, M. Kitada, N. Mori and G. Brunetti: Proceedings of 18th International Microscopy Congress, Prague (2014), ID-7-P-2317.
- (12) M. Kitada: Beauty of Arts -from Material Science-, Uchida-roukakuho, (2013), 104-106.
- (13) 崔禎恩，北田正弘：日本金属学会誌，74(2010)，365-369.
- (14) 桐野文良，北田正弘：日本金属学会誌，79(2015)，57-63.
- (15) 北田正弘：室町期日本刀の微細構造，内田老鶴圃，(2008)，53.
- (16) 田中真奈子，北田正弘：日本金属学会誌，74(2010)，250-257.
- (17) 北田正弘，張大石：日本金属学会誌，72(2008)，483-490.
- (18) M. Kitada: Beauty of Arts -from Material Science-, Uchida-roukakuho, (2013), 134-135.
- (19) M. Kitada: Beauty of Arts -from Material Science-, Uchida-roukakuho, (2013), 70-73.
- (20) 北田正弘：日本金属学会誌，72(2008)，863-867.
- (21) 杉岡奈穂子，北田正弘：日本金属学会誌，71(2007)，921-926.
- (22) 貴田啓子，北田正弘：日本金属学会誌，74(2010)，158-164.
- (23) 北田正弘，伊坂紀子，西嶋雅彦：東京藝術大学美術学部紀要，52(2014)，17-32.
- (24) 北田正弘，伊坂紀子：東京藝術大学美術学部紀要，53(2015)，39-55.
- (25) 北田正弘：美術品の劣化と保存に関する包括的理論と方法論の確立，文化庁・高松塚古墳壁画劣化調査委員会(第3回)資料2(2008)。