

令和 3 年 6 月 30 日現在

機関番号：83101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K01100

研究課題名（和文）LIBSを用いた文化財の材質研究

研究課題名（英文）Material research of cultural properties using LIBS

研究代表者

西田 泰民（NISHIDA, YASUTAMI）

新潟県立歴史博物館・その他部局等・研究員

研究者番号：80172667

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：これまで日本において考古資料について応用例が少なかったレーザー誘起ブレイクダウン分光法（LIBS）による元素分析を行った。対象としたのはガラス、陶磁器類であり、その迅速性や軽元素の感度など、広く利用されている蛍光X線分析に対する利点を確認した。前処理が不要である一方で、表面状態やマトリックスの違いによる測定への影響も認められ、定量化にはなお課題がある。なお、当研究の目標の一つであった江戸期の出土ガラスにおけるホウケイ酸ガラスの確認は、今回対象とした江戸・京都・長崎の資料では成就しなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで出土した遺物の材料やどこで作られたのかを探るために、様々な元素レベルの分析法が開発されてきた。遺物研究では実物をなるべく痛めることなく、迅速に正確なデータが得られることが重要であり、本研究では最近機器開発が進められてきたレーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いた。これまでの方法では測定が困難であった軽元素の測定や10秒程度で測定ができる迅速性を確認することができ、今後も応用が進められるべきと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has not so much been applied to Japanese archaeological finds. The researcher attempted analyses of archaeological pottery and glass objects using the technique. Its merits such as the speed of analysis and the sensitivity of light elements were confirmed. On the other hand, the surface conditions or matrix of the objects cause some problems with quantification. To our regret, finding of borosilicate glass from excavated glass objects was not accomplished.

研究分野：文化財科学

キーワード：材質分析 LIBS 文化財

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

古文化財の素材を特定したり、産地を推定する方法としては、顕微鏡レベルから元素レベルに至る、さまざまな原理による方法がこれまで開発されてきた。例えば放射化分析法は測定可能な元素が多く、元素の量も測定できる定量分析として有力な分析法ではあるが、分析試料を小片に切断する必要があり、半減期に合わせて1ヶ月後まで数回測定をせねばならず、さらに放射化後の試料は放射性物質として厳重な管理が必要になるので、文化財を対象とするには制約が大きい。現在稼働している研究用原子炉も極めて限られている。同じく ICP 発光分光分析法は同時に他元素を高精度に測定できる方法であるが、やはり破壊を伴うので文化財研究にふさわしい方法とはいえない。そのため破壊をとまわず、痕跡も残さない分析法として蛍光 X 線分析法が利用されてきた。ただし、軽元素の中には検出や定量ができない、もしくは困難な場合があり、真空の環境が必要な場合もある。そうした中で最近、注目されているのがレーザー誘起ブレークダウン分光法(LIBS)であり、特にハンドヘルドの装置が開発されたことで、文化財に容易に応用が可能な状況が生まれている。その利点としては、測定試料を事前に処理する必要がないこと、10 秒以下の極めて短時間で多元素測定が行える、空気中で測定が可能である、測定範囲を 0.05mm 角ほどに絞ることができる、蛍光 X 線分析では不可能な軽元素の測定が可能であることなどが挙げられる。ポータブル装置の場合は破片ではなく完形であっても測定ができる。しかし、こうした利点があるにもかかわらず、未だ実際の文化財への応用例は日本国内ではほとんどなかった。

2. 研究の目的

本研究では、この LIBS を用いて、軽元素を主成分とすることが多い土製品・ガラス製品を対象に元素分析を行い、原材料・産地の特定に結びつく成果を得て、LIBS を文化財分析に有効な新たな元素分析法として位置づけることを目的とした。

土器の元素分析についてはすでに 70 年代から今日まで多くの研究例が蓄積されている。特に実績を挙げてきた蛍光 X 線分析では5分から 10 分程度の測定時間であるので短時間とは言えるが、精度を高めるためには測定対象元素に応じてエネルギーを変えて測定を繰り返す必要がある。その点で、LIBS は一回で多元素が秒単位で測定できるため、格段のスピードで分析が可能である。その簡便さから同一個体での複数箇所の測定も容易であり、測定部位による測定値のばらつきを確認して、その個体の平均的組成値を得ることができる。またこれまで考えられなかったような大量のサンプルを対象とすることができるため、住居出土土器全てを分析することも可能である。

また、本研究で対象とするガラスはケイ素を主として軽元素を主成分とすることが多いが、ナトリウムより原子番号の若い元素の分析は蛍光 X 線では難しいか不可能であるので、破壊を伴う分析を除けば、これまで十分な組成分析が出来ていたわけではなく、分類も不十分な状況である。江戸時代中期に生産が活発になった国産ガラスの中には、鉛ガラス・アルカリガラスに加えてホウ素を原料に用いたガラスがあったことが文献から知られているが、ホウ素はこれまで破壊分析でしか検出・定量出来なかったため、伝世品や出土品は鉛ガラスとアルカリガラスという分類しかできていなかった。従来の方法は破壊を伴うため伝世品を分析することはできず、現存するガラスの中でホウケイ酸ガラスであることを特定できた例は申請者が伝世品について LIBS によって同定報告した例と京都市内出土品の 1 例以外これまでない。海外文献には、ホウケイ酸ガラスは 19 世紀後半に初めてヨーロッパで登場したかのように記しているものがあり、日本のこの種のガラスがそれより先行していることは全くと言ってよいほど知られていない。この知られざる近世ガラスの実態も当研究によって明らかにされ、科学史上も重要な知見を得られるものと考えており、本研究の独自性といえる。また、分析結果から、その成分比にもとづいて復元品を製作可能であることを示すことができれば、分析の妥当性を担保することになる。微妙な温度管理や配合比の調整が必要なホウケイ酸ガラスの復元を試みることにした。

3. 研究の方法

SciAps 社製ポータブルタイプの LIBS 装置 (LIBZ500) を用いて、国内近世遺跡出土のガラス製品、新潟県立歴史博物館所蔵の縄文土器、近世近代陶磁器を測定対象とし元素分析を行った。可能なものについては蛍光 X 線分析のデータと比較した。また分析値の妥当性を確認するため、分析値に基づいた配合比によるホウケイ酸ガラスの試作を行った。この分析では極めて微量ながら試料の一部をプラズマ化するため、出力エネルギーによっては肉眼で認識できる傷跡が残る可能性があり、特に透明度の高いガラス製品などを分析対象とする場合は事前に入念なテストが必要である。

4. 研究成果

1) LIBS の定性分析における利点は、先述のように感度、測定時間の短さ、事前試料調整が不要であることであり、今回の測定においてもその利点を生かして、短期間に多くの分析結果を

対象資料の検討

江戸期製造と思われる、ガラス櫛の分析をもとに当時のガラス切子の技法や加工技術・文献資料調査を参考にしつつ、現代の素材、技術で再現することから導かれる知見を見出すことを目的とする。分析結果から得た組成値を現在入手可能な原料から検証、調合し、ガラス用坩堝を用い実際に高温電気炉にて熔融を行なう。組成構造から判断する熔融プログラムを用いながら、高温での熔融攪拌状態（気泡・透明度）の確認を行い、最適なガラス状態を探りながらゆっくりと徐冷を行ったのち、固体化状態になったガラス塊を粉碎し、高温電気炉にて再加熱により最適な徐冷状態を検証、検体の加工基材となるガラス板の制作を行う。本研究で実際に分析を行なった検体の原寸データを導いた後、3Dプリンターにより出力されたプロトタイプを参考に、当時の加工手順や加工道具の検証を実際に行うことのプロセスも含め検証を行った。

① 装飾部のデザイン

円中心から放射状に大きく分割する深い切子部分は、内径 313mm と外径 350mm の間に、櫛の装飾部分を一致させ基準地とし始まる、円の中心から円周上に向かう線分から約 63 度傾けた部分から分割の始まりとし、32 度のピッチで中心軸から回転する。データ図面上では正確な幾何学模様を生み出していくが、検体では当時の加工技術の未成熟さや職人の技術の未練であるかは、はっきりと言及できないが、検体のデザインが少しづつずれるのをうまく帳尻をつけながら納めていることが見て取れる。

② 歯の切り込み部

20 の切り込みを削る方法として、江戸時期での技術を考えると棒ヤスリで 1 つ 1 つ削ることが通説である。細かく測定していくと、歯の根元の部分に円運動によるけずり跡に見えることから、薄い円盤状のヤスリを回転させ、慎重に削りを繰り返しているようにも見える、薄い円盤状を使用しての発想は当時の加工法からは考えにくい、製作者の発想で試行錯誤していたとも考えられる。現時点では、時代背景から推測すると棒ヤスリ使用を基本として考え、江戸の末期もしくは明治以降のものではないかとの推測ができる。

③ 検体裏面

裏面の処理方法として、おもて面同様の研磨仕上げ加工が考えられるが、原料の不純物、熔融での熱量不足などの原因で、攪拌不十分に見える脈理現象が確認できる。触ると若干の起伏があり、平面加工時のものと明らかに違いがわかる。これは推測であるが、加工の手間を省略するため、金属製型の中に溶解したガラスを流し入れたのであると確認できる。

その後、3D ソフトにより 3D データー化を行い、Formlabs 社製 製光造形機 Form2 を使用により、透明樹脂タイプ of の材料を使用し、よりガラス素材に近いプロトタイプを完成させた。実際の検体は破損部分や割れが多く、再現作業時のサンプルとして扱うことが容易ではないが、このプロトタイプを制作することにより複数人の作業も可能となる。なお、デジタルデータを使用することにより検体破損前の状態を出力再現することとした。

素材

再現するガラス櫛の分析結果を現在使用されているガラス組成と比較考量すると、ホウ酸・カリウムが多く含まれ、鉛とナトリウムが少ないことが確認できる。この 4 つ以外の組成値は現代使用されている、ソーダー石灰ガラス組成と近似値であり、当時、より良い品質を求め思考錯誤しながら調合したことがうかがえる。

復元製作実験

以上 4 つの原料に着目し、組成値を鑑みてガラス溶解の実証実験を行なった。現在、手に入る原料を工業用ミキサーにより攪拌したものを（バッチ）坩堝に投入し、実験用溶解炉にて 1200 度まで昇温を行う。通常のソーダー石灰ガラス溶解のプログラムを使用し、何度かの原料を投入しながら、3 時間保持した後、ガラス化し熔融したことを確認したのち、ゆっくりと徐冷を行なったが泡が多く攪拌しきれず無く熔融時間が少ない結果となった。その後、再度、熔融を行い 1200 度 6 時間保持し、検体のガラスに近い状態まで行い確認を行った。3 度目の熔融実験で、投入量を増やし溶解したのち鉄枠に流し込み、櫛のベースとなるガラスブロックを制作した。先述したようにソーダガラス組成値に近いこと、ガラス工芸用のプログラムを使用した徐冷を行い、櫛のベースとなるガラスブロック制作を行なった。今回の実証実験でガラス自体の割れなどの現象は見られず、非常に良好な櫛のベースとなるブロックを得ることができたが、残された坩堝の中に今回の検体で見られる、白い節が残っていることが確認できる。先述したような鉛による誘因結果であるのか、カリが多いことから、坩堝からの侵食からのものなのか、今後の調査が必要である。

当時の製作工法でガラス櫛を再現することは、非常に時間と手間がかかり現代において困難であるが、本来、機械式やデジタルの技術に取って代わるべき環境が、ガラス切子の技術では、伝統的な職人などによる工人からの伝承により、手からモーター駆動に差し代わった程度であることが言える。そのことを勘案しながら現代の加工機材を使用し、再現することとした。まずは、検体再現の基となるガラスブロックを、切断機により櫛の寸法に合わせ、時間をかけつつ慎重に切断する。切断面を観察すると湿式方式によるガラス切断では通常起こりえない割れが生じた。この現象は、切断に起こる振動や切断面からの細かい割れが大きくなったことが原因であるため、この検体組成の脆弱性が露見したと言える。そのまま、割れた部分を避けながら材料取りを行なった。次に、大きな円形状の鉄板を回転させながら、砂（#60）と水を混ぜ合わせた水砂を鉄板上に垂らし、平面部分など櫛の外形部分を削り進め、研磨を行い検体との形を摺り合わせる。

この時点で磨き粉による表面部のツヤ出しを行い、透明になった状態で割れなど無いかガラスの状態の確認を行った。この時点で割れが生じていないことを確認する。これまでの工程を行なったものを、スペアーも含めて2つ制作し、検体とプロトタイプとのサイズを照らし合わせながら型紙を制作する。(検体の装飾部と歯の部分大きく二分するアーチ状境界部分の加工作業では、切子用カッティングマシンにダイヤモンドホイール(100φ90° #500)を取り付け、回転させながら削り角度を直角にアーチ状になるよう歯元面を削る。次に歯元から歯先にかけて歯の厚みがテーパー状になるようダイヤモンドホイール(150φ110° #100)を使用し、検体形状に合わせ、切子装飾と歯部を除く、全体形状確認を行った上で、糸面の処理、およびおもて面の艶だし作業を行い、寸法誤差の確認を行い修正した。次の段階として、この検体デザインの中で重要な箇所である切子装飾部分に入った。製作する過程で幾何学模様のズレをうまく収めている部分に関しては、現代のデータによる計測値に沿って行い進めることとした。プロトタイプングした試作品からトレーシングペーパーで写し取った模様を、実際の再現されるガラスに転写しながらマジックペンにて加工途中で消えないよう下書き処理を行う。円中心から放射状に大きく分割する深い切子部分をダイヤモンドホイール(100φ #100)で粗く削り、再度下書きを行い、(100φ120° #500)の細かいダイヤモンドホイールに、斜め格子状のデザインに仕上げる。うら面からおもて面を削る作業は非常に難しく困難であり、熟練の作業工程であり検体製作者も非常に苦勞し帳尻をつけた部分であることがわかる。格子状に切子に分けられた部分に細かい切子模様を施す工程では、前工程同様のトレース作業を行いダイヤモンドホイール(80φ130° #500)を使用し、線状の細かいスリットを切り分けられた場所に1グリットずつ施し、仕上げ装飾部分の完成とした。(次に櫛の頭部山形は(100φ120° #500)のダイヤモンドホイールにて加工を行ない、歯先端の形状を(100φ90° #500)のダイヤモンドホイールにて仕上げる。最後の工程である歯の部分のスリット部の加工に入る。電着技術により刃先にダイヤモンドが付着した薄い円盤状の歯を小型ハンドリユーターに装着し、当てながら削り取る方法で行うこととした。当時の棒ヤスリにて、神経を使いながら1本1本溝を切っていく作業は、現代においても同様な作業である。こうして全て歯の溝を削ったのちフェルトに仕上げ材のセリウム粉を使い完成するはずであったが、途中過程で歯の部分4箇所を根元から破損してしまう事態が起きた。早急にガラス用紫外線硬化による接着作業を行なった上で最終仕上げ処理を継続し再現の完成となった。

まとめ

ガラス櫛再現による本研究では、最後の工程で歯を破断する結果となったが、これにより検体も同様にガラス組成自体が割れやすく、脆弱状態だったことが確認できる。検体製作は1883年頃以降から見られる鉛ガラスからソーダー石灰ガラスへと移行していく過渡期もしくは、各地に伝わる江戸末期から明治初期の時代に製作されたものだと推測できるであろう。製作者は割れやすく加工しにくいガラスを試行錯誤し良品状態にする目的で、ホウ酸やカリを添加し調査しながら、ガラス櫛に起こりうる、割れやヒビの確率の高いものを強く、永続的に使えるものを目指していたものだと考える。当時は膨大な燃料(木炭)を使っても1200から1300度までの到達も難しく、温度管理も安定しない中で原料を攪拌し均一なガラスを求めなければならない状況であることや、棒ヤスリなどで櫛歯の溝が狭い側面まで研磨しきれず、粗い研磨状態も割れる大きな原因であるだろう。本研究を通して、先人のものづくりに対する姿勢や気迫を各工程で感じる研究でもあった。今後、こうした知見を踏まえ、次の展開としてまずは、今回分析できなかった徐冷点・歪み点・屈服点、膨張係数等を調べ、正確な溶解や徐冷プログラムを割り出し、再度再現を行う事で、検体により近いものを制作し、さらに文献の知識を深めることにより、そこから見えてくる、鎖国状況下でまだまだ解明されていないことが多い江戸期でのガラス史に、実際に人間の手で作り再現することで、ガラス櫛にはこだわらず、新しい発見や可能性を研究対象として、アプローチしていきたいと考える。

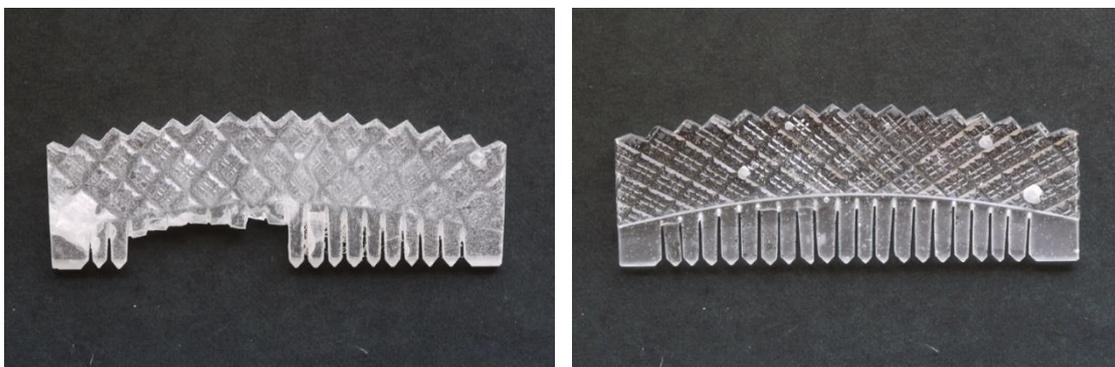


図2：原資料と復元品

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西田泰民
2. 発表標題 Borosilicate glass in 19th century Japan
3. 学会等名 Post-Medieval Archaeology Congress 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中村 和宏 (Nakamura Kazuhiro) (20566468)	長岡造形大学・造形学部・准教授 (23103)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------