

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：84604

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24680082

研究課題名(和文) 19世紀の東西文化交流でもたらされた染色・絵画材料のナノ構造解明

研究課題名(英文) Nanostructures of the Materials used in Dyestuffs and Paintings Imported in Japan in 19th Century

研究代表者

杉岡 奈穂子 (SUGIOKA, Nahoko)

独立行政法人国立文化財機構奈良文化財研究所・埋蔵文化財センター・アソシエイトフェロー

研究者番号：00609167

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,100,000円

研究成果の概要(和文)：19世紀には、様々な美術工芸品がヨーロッパから東南アジアを経由してわが国にもたらされた。この時期は、天然染料から人工染料に替わる大きな技術革新の時期であるが、用いられている材料のナノ構造に関する研究はほとんど行われていない。天然繊維、カーキ染め布、更紗布、油絵、日本画などの絵画材料を用いて、微細構造を明らかにした。このような材料科学的研究は、文化財保存に極めて重要な基礎データとなり、得られた手法は文化財の保存技術の開発にも応用できる。

研究成果の概要(英文)：The valuable arts and crafts had been brought into Japan in the 19th century from Europe via Southeast Asian countries. It is said that natural dyes were replaced with the artificial dyes, developed in Europe and brought over to the Southeast Asian countries. However, the scientific details of the dyes have not yet been clarified because of the limited number of investigations. The microstructures and nanostructures of natural fibers, khaki fabrics, printed cotton called sarasa, oil paintings, Japanese paintings, materials used for arts and crafts were clarified. These scientific investigations of various materials are very important basic data on preservation of cultural heritage. The resulting method can be applied to the development of techniques for cultural properties preserved.

研究分野：文化財科学

キーワード：透過型電子顕微鏡 更紗 染料 天然繊維 絵画材料 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

文化財は我々人類の歴史的な知の蓄積であり、その成り立ちと変遷を知ることが極めて重要である。現在に遺された文化財は数多くあるが、その中でも染織文化財は我々の身を飾るものとして極めて重要なものである。染色に関しては紋様等の美術史研究が主で、染織文化財に用いられた物質・材料に関する研究は一部を除きほとんど進んでいない。

2. 研究の目的

本研究では、19世紀の東西の文化交流の発展を広く明らかにすることを目的とする。具体的には、同時代の染織品および絵画に用いられた材料を研究対象として広げ、透過電子顕微鏡等の先端的分析法で物質情報を蓄積する。東西文化交流の新たな発展の方向を定め、東南アジア、中国などとの文化交流の研究に寄与する物質・材料の高度な材料科学的研究に発展することを目的とする。

3. 研究の方法

試料には、各種天然繊維、カーキ染め布、更紗布、油画、日本画、絵画材料等を試料として用い、光学測定、エネルギー分散型X線分光装置(EDS)と透過電顕による元素マッピングナノ領域分析、極微小部X線回折装置による構造解析、有機物の透過型電子顕微鏡(TEM)による観察などを行なった。

4. 研究成果

(1) 更紗布

ヨーロッパ更紗布の青色系の繊維内部では、図1に示すように非常に微細な多角形状粒子が観察された。これらは、鎖状に連なって存在しており、コントラスト差がみられることから、組成が異なる化合物が考えられる。EDSで分析すると、C、Oのほか

Fe, Sn, S, K, Ca, Baなどの元素が検出された。また、FT-IRおよびXRDの結果から、プルシアンブルーと一致した。繊維内部のマッピング像からは、FeとSnの存在領域の分布は異なっており、それぞれ異なる化合物として染色に寄与していると推測される。また、TEMによって観察した繊維内部の析出物の多くは図2に示すような結晶であったが、アモルファスも観察された。青色染色剤には、当時浮世絵にも用いられていた新合

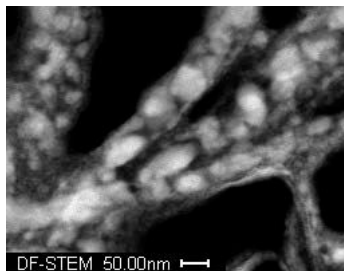


図1 更紗布青色系のSTEM像

成顔料のプルシアンブルーが用いられていることが明らかとなった。

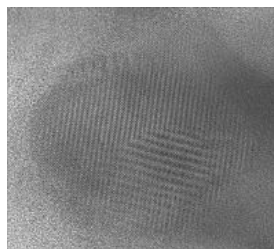


図2 繊維中の析出物

成顔料のプルシアンブルーが用いられていることが明らかとなった。

(2) 天然繊維

ナノ構造の解明には透過型電子顕微鏡(TEM)が必要であるが、本研究では特に、走査型プローブ顕微鏡(SPM)および原子間力顕微鏡(AFM)を用いた新手法を取り入れることにより、絶縁体である天然繊維断面の最表面のナノ形状およびヤング率測定から力学的特性を調べ、染料の分布状態および微細構造を可視化させることを試みた。

各種天然繊維(木綿、麻、絹、羊毛など)を用いて繊維内部の微細構造観察を行なった。その中で、特徴的な繊維内部構造を示す像が得られた羊毛のSEM像を図3に示す。デコレーション法を用いた反射電子像では、羊毛の内部構造の違いがわずかにコントラスト差として観察され、EDSにより含まれるS元素の濃度差などの情報も得られたが、微細構造までは不明であった。AFMを利用した一定触圧での変形量マッピング像を図4に示す。機械物性の計測が可能なAFM装置を用いて観察すると、SEM像に比べて羊毛繊維内部のオルソ・パラ構造をより明確に識別でき、繊維の内部構造を可視化できた。これらの結果は、広く染織文化財の劣化の指標となり得る可能性を示す成果である。

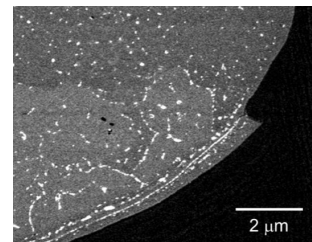


図3 羊毛の繊維断面像

図4に示すように、羊毛の内部構造の違いがわずかにコントラスト差として観察され、EDSにより含まれるS元素の濃度差などの情報も得られたが、微細構造までは不明であった。AFMを利用した一定触圧での変形量マッピング像を図4に示す。機械物性の計測が可能なAFM装置を用いて観察すると、SEM像に比べて羊毛繊維内部のオルソ・パラ構造をより明確に識別でき、繊維の内部構造を可視化できた。これらの結果は、広く染織文化財の劣化の指標となり得る可能性を示す成果である。

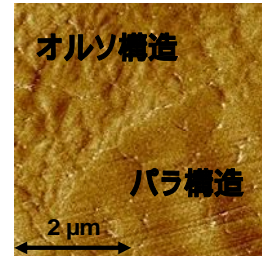


図4 羊毛のAFM像

(3) 顔料

日本画などの技法として用いられる、焼緑青および焼群青は、加熱によって色の変化が生じるが、金属化合物の変化の様子を捉えるために、変色過程で生じる微細構造の変化を観察した。焼緑青の断面を観察すると、加熱によって、顔料の内部構造が変化していく様子が観察された。図5に示すように、顔料内部では、微細な構造の変化が生じており、O元素などの量も変化していくことが明らかになった。

本研究から得られた結果から、有機物で構成されている染色、絵画材料への観察手法の確立により、油や膠を媒材とする油絵、漆絵などの絵画材料への応用も可能となりつつある。

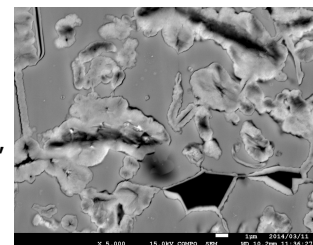


図5 焼緑青の微細構造

(4)鋼原料と鉍石

鉄鋼文化財は現代の鉄鋼につながる貴重な遺産である。中でも、槍は日本刀と同様な鉄鋼材料を使って作られたとみられるが、日本刀とは鋼の組み合わせ、加工、熱処理などの技術が異なるものと考えられる。そこで、原料として使用した鉍石を推定し、使用した鋼原料の質および由来を明らかにするために、観察および分析を行なった。

用いた試料は、木製の長い柄の先端部分に、刃を付けた金属製の穂が取り付けられたもので、江戸時代に造られた槍の穂先である。製作者は信濃守貴道とある。槍の全長は 31 cm、穂先は約 11 cm、幅は 20.5 mm、鎬の高さは 9.2 mm である。このマクロ組織、介在物の構造と構成元素などを分析した。

図 6 に示すように、断面は菱形をしており、内部には暗く見える比較的大きな

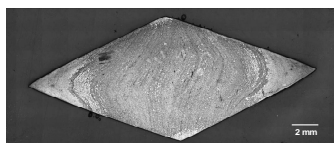


図 6 槍の断面組織

非金属介在物が見受けられる。両端の刃の部分には、焼き入れ組織も観察される。上下の鎬(しのぎ)の部分にも、一部焼き入れされた組織が見られるが、これは鎬の強度を増すためのものであると思われる。また、上下の鎬を結ぶ、曲がりくねった縞状の組織が観察され、縞状組織には、比較明るく見える相と、暗く見える相が交互に並んでおり、刃先近くまで及んでいる。これは炭素濃度の異なる鋼を重ねて繰り返し鍛錬したものと考えられる。

中央部および刃先部にみられる非金属介在物の代表的な分布を調べた。中央部では、組織の流れに沿って介在物が分布しており、その形状も長細くなっているものが多く見られる。一方で、刃先部分では、鍛造による高加工によって、細くなった円形状の非金属介在物が一様に分布している。大きな介在物も観察されたが、これを分析したところ、

アルミナ・シリカ系ガラスと、その中にTiO₂系の粒子が存在しているものがあった。Ti が検出されたことから、タタラ製鉄により作られた鋼材を原料としていられる。また、図 7 および図 8 で示すように、Ti に付随してわずかに検出される Zr が、介在物中で ZrO₂ および FeTiO₃として存

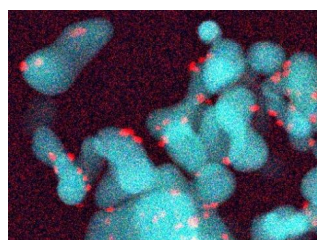


図 7 非金属介在物中の析出

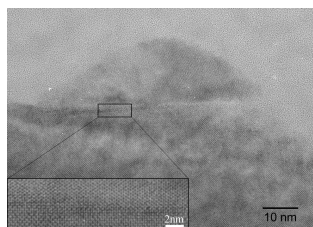


図 8 析出物の TEM 像

在していることを明らかにした。これらのことから、原料の産地同定および製作技法の解明を行なえる可能性がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

(1) Nahoko Sugioka, Masahiro Kitada, Masahiko Nishijima: Metallurgical Microstructure of the Japanese Spear Blade Manufactured in the 17th Century, the 18th International Microscopy Congress (IMC2014) Proceedings PS1.3 0364, Plague, Czech Republic (2014)

(2) 杉岡 奈穂子, 北田 正弘, 西嶋雅彦: 室町時代末期から江戸時代に製作された槍刀身の金属組織, 日本金属学会誌, Vol.77, 185-191 (2013)

(3) 杉岡 奈穂子, 北田 正弘: 江戸末期に海外より技術移入されたクロムイエロー染色法を用いて染めた絹の微細構造, 日本金属学会誌, Vol.76, 223-228 (2012)

(4) Nahoko Sugioka, Masahiro Kitada: SEM and TEM analyses of blue dyestuff of printed cotton fabrics called chintz imported into Japan from Europe in the 18th to 19th century, The 15th European Microscopy Congress (EMC2012) PS1.3 0364, United Kingdom (2012)

(5) Nahoko Sugioka, Masahiro Kitada: SEM and TEM analyses of chrome yellow and chrome orange dyestuffs used for imported and domestic cotton fabrics (Touzán) in Japan in nineteenth century, Historical technology -materials and conservation SEM and microanalysis-, by Archetype Publications Ltd. In association with the British Museum, ISBN: 978-1-904982-65-4, London 2012 pp. 123-131.

(6) 杉岡奈穂子: 現代ものづくり考「染織文化財のナノ構造 -江戸後期から明治初期の唐棧とヨーロッパ更紗」, 未来材料 vol. 12 No. 12, 5-8 (2012)

[学会発表](計 5 件)

(1) Nahoko Sugioka, Masahiro Kitada, Masahiko Nishijima: Metallurgical Microstructure of the Japanese Spear Blade Manufactured in the 17th Century, the 18th International Microscopy Congress (IMC2014), Plague, Czech Republic, 7th-12th Sep. 2014.

(2) 杉岡 奈穂子, 北田 正弘: 19 世紀にもたらされたクロムイエロー染色技法を用いて染めた天然繊維の断面観察, 文化財保存修復学会第 35 回大会, 2013 年 7 月 20-21 日, 仙台(東北大学)

(3) 杉岡 奈穂子, 北田 正弘: 江戸時代に造られた槍穂先の金属組織, 日本金属学会 2012 年春季(第 150 回)大会, 2012 年 3 月 28 日, 横浜国立大学

(4) Nahoko Sugioka, Masahiro Kitada: SEM and TEM analyses of blue dyestuff of printed cotton fabrics called chintz imported into Japan from Europe in the 18th to 19th century, the 15th European Microscopy Congress (EMC2012), Manchester Central, United Kingdom, 16th - 21st Sep. 2012

(5) 杉岡 奈穂子, 北田 正弘: 江戸末期の唐棧に用いられた新技術を用いて染色した羊毛の断面観察, 文化財保存修復学会第 34 回大会, 2012 年 6 月, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉岡 奈穂子 (SUGIOKA, Nahoko)
独立行政法人国立文化財機構 奈良文化財研究所・埋蔵文化財センター・アソシエイトフェロー
研究者番号: 00609167

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: