

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：82670

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25560139

研究課題名(和文)陶磁器の絵付けに利用された有機物の高感度分析

研究課題名(英文)High sensitive analysis of organic materials used for overglaze enamels in ceramics

研究代表者

樋口 智寛 (HIGUCHI, TOMOHIRO)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部地域技術支援部城東支所・副主任研究員

研究者番号：50463063

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：陶磁器の製作技法の解明手法の一つとして、成分分析が行われている。陶磁器の製作には、種々の工程において膠等の有機物も用いられているものの、一般的に有機物は焼成時に焼失すると見られている。

本研究では、高い検出感度を有する飛行時間型二次イオン質量分析計(Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: TOF-SIMS)により、焼成後の陶磁器上絵層における有機物の分析を試みた。その結果、焼成後の陶磁器上絵層から有機物が検出されたことから、焼成後にも有機物が残存することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Analysis of materials included in ceramics is carried out for purpose of elucidation of production technique. In various kinds of processes to produce ceramics, organic materials such as the glue are used. However, it is considered that organic materials were destroyed in after calcination.

In this study, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) was used to analyze organic materials in overglaze color layers of ceramics in after calcination. As a result, organic materials were detected in overglaze color layers, and it was revealed that organic materials remained in after calcination.

研究分野：表面科学

キーワード：陶磁器 材質分析 有機物 TOF-SIMS 文化財科学

1. 研究開始当初の背景

陶磁器の産地、製作の年代、技法や当時の流通等の解明に対する手法の一つとして、地域毎に特異的な傾向が現れる胎土や釉薬を構成する成分に関する分析が広く行われている(新免歳靖、岡野智彦、二宮修治、「初期および中期ラスタ彩陶器の胎土分析による生産地推定」、総研大文化科学研究、6、99(2010))。

陶磁器の製作には、膠やろう等の有機物も用いられており、これらの成分も重要な情報を与えるはずである。例えば膠に関しては、原料や製造法により含有成分が全く異なることから、成分分析により、使用された膠の種類等を判明させることができる(安孫子義弘編、「にかわとゼラチン - 産業史と科学技術」、日本にかわ・ゼラチン工業組合、1987)。これらの有機物の分析が可能となれば、陶磁器の製作に関わる極めて重要な知見が得られる。

2. 研究の目的

本研究では、陶磁器の絵付けに使用する絵具やろう等の成分、特にこれまで分析対象として着眼されてこなかった有機物に注目した。

膠等の有機物は、一般に焼成時に焼失すると見られているが、上絵付け部分については、上絵付け絵具と釉薬との層間が還元下となるため一部残存しているとも推定される。残存の有無の分析も含めて、これら进行分析するためには、必要最低条件として、有機物の分析が可能、数 μm 程度の薄い対象物を測定可能な空間分解能、極微量なものも検出可能な感度といった分析手法への要求が発生する。

本研究では、これら問題に対して近年発展した表面分析手法の応用を試み、陶磁器における分析法確立を目的とする。本研究の遂行は、文化財科学において、これまで議論の対象となつて来なかった陶磁器中の有機物という、全く新しい研究の展開へつなげようというものである。

3. 研究の方法

本研究では、分析手法への要求を満たす唯一ともいえる分析法となっている飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)を採用し、分析法確立を試みた。

TOF-SIMSは、表面における濃度 ppm オーダーの微量成分の分析を可能とする感度を有している。そのため、分析試料表面の汚染を適切に除去し、成分に関する有益な情報を取得可能にするための試料前処理が必要となる。本研究では、今後の研究進展を踏まえ、非破壊での洗浄が可能である乾式洗浄法の一つの紫外線オゾン洗浄を採用した。

本研究では、焼成後の陶磁器上絵層における有機物残存の可能性を見きわめることが必要となる。そのため、用いた上絵付け材料が既知なモデル上絵試料を作製し、分析を

めた。

上絵付けには、現在市販されている上絵具および粒膠を用いた。膠をイオン交換水へ24時間浸漬した後、60℃にて湯煎および攪拌し、膠溶液を作製した。膠濃度は約10%(m/m)とした。上絵具1gに膠溶液1mlを加え、混合した後、刷毛によりスライドガラスへ塗布した。室内において乾燥後、電気炉により大気雰囲気において800℃にて焼成した。焼成品を所定の大きさに切断し、その断面を紫外線オゾンにより洗浄後、TOF-SIMSにより分析を行った。

4. 研究成果

(1) 上絵層の TOF-SIMS 分析

図1に測定された正の二次イオンにより作成したTOF-SIMSイメージを示した。TOF-SIMSイメージの濃淡は、白く明るく表示された領域に該当の二次イオンが強く検出されたことを示している。(a)のイメージは、検出された全ての正の二次イオンを積算して作成したものであり、上下2層の異なるコントラストの領域が確認された。それぞれの領域におけるTOF-SIMSスペクトルを比較したところ、上層には質量数56(Fe^+)等の上絵具由来、また下層にはスライドガラスの主成分由来の質量数28(Si^+)等のフラグメントイオンが強く検出された。これらをもとに、対象のフラグメントイオンのTOF-SIMSイメージを作成し、(b)および(c)にそれぞれ示した。これらから、上層は上絵具の層、下層はスライドガラスの層であることが明確に示された。またTOF-SIMSスペクトルから、質量数15(CH_3^+)、27(C_2H_3^+)、29(C_2H_5^+)、41(C_3H_5^+)、43(C_3H_7^+)等の有機物由来と見られるフラグメントイオンも多数確認されたものの、強度が低く、単一のフラグメントイオンでは明瞭なイメージを得ることができなかった。その

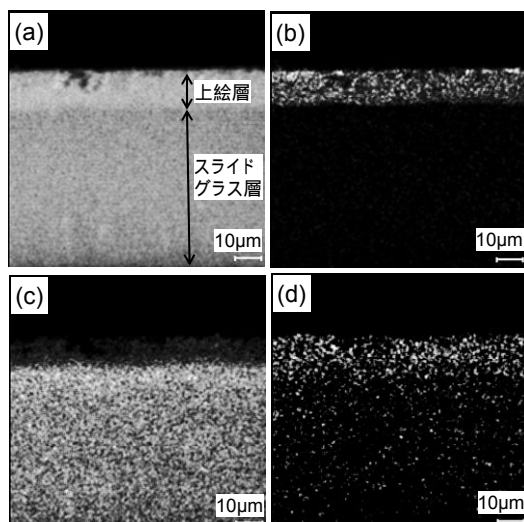


図1 上絵層の正イオン TOF-SIMS イメージ (a)トータルイオン、(b)Fe、(c)Si、(d)有機物、焼成条件：昇温速度 10℃/min、800℃にて5分間保持

ため、有機物由来の主要なフラグメントイオンを積算してイメージを作成し、(d)に示した。このイメージから、上絵層に有機物が優位に存在していることが確認された。このことから、上絵付けの焼成後にも、有機物全てが焼失または炭化されることなく、一部は残存していることが明らかとなった。しかし、今回絵付けに用いた膠のタンパク質特有の含窒素化合物については、有機物自体の強度が低いこともあり、TOF-SIMS スペクトルからも明確に存在を特定できなかった。また、同一試料において有機物が検出されない上絵層の領域が存在したことや、焼成条件により残留する有機物に差異が現れた。これらから、焼成時の熱伝導や上絵層の厚さ等、陶磁器の各種製作条件による差異が、残存有機物の量や成分にも現れると推定される。

(2) 焼成に伴う膠成分の変化

焼成後の残存有機物成分の同定に向けた試みとして、熱重量測定・示差熱分析 (TG-DTA) や赤外分光分析 (IR) を用いて焼成の各段階での膠の変化に関する分析を行った。

試料は、TOF-SIMS 分析と同一の上絵具および粒膠を用いた。上絵具および粒膠の単体はそのまま、混合試料については、粒膠をイオン交換水へ 24 時間浸漬した後、60℃にて湯煎および攪拌して約 10 % (m/m) 粒膠溶液とし、上絵具 1 g に粒膠溶液 1 ml を加え、混合・乾燥させた後、分析を行った。熱重量測定・示差熱分析は、空気気流中、10℃/min にて昇温を行った。質量変化が確認された各領域から試料を採取し、赤外分光分析 1 回反

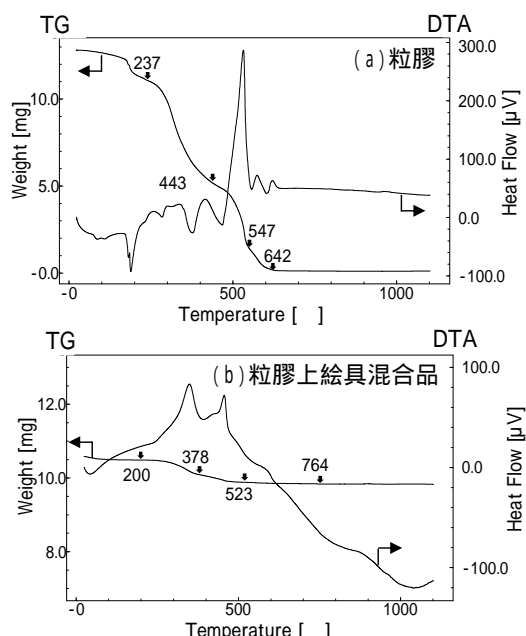


図2 粒膠および粒膠と上絵具との混合品のTG-DTA 曲線

(a)粒膠、(b)粒膠上絵具混合品、雰囲気：空気気流、昇温速度：10℃/min、図中記載の温度は IR 測定試料を採取した箇所

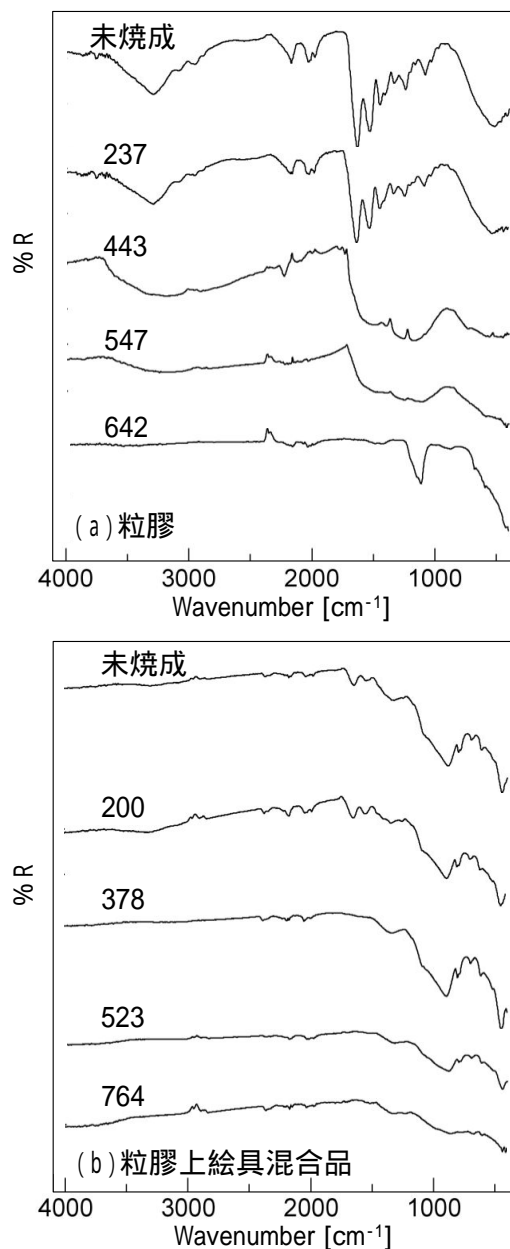


図3 焼成による粒膠および粒膠と上絵具との混合品の IR スペクトルの変化

(a)粒膠、(b)粒膠上絵具混合品

射 ATR 法により成分比較を行った。

図2に粒膠単体および粒膠と上絵具との混合試料のTG-DTA 曲線を示した。粒膠では、200、300 および 500℃付近に重量減少、また 500℃付近には顕著な発熱が見られた。一方、混合試料では、300 および 400℃付近に重量減少、350 および 450℃付近に発熱が見られたが、粒膠単体における 500℃付近の顕著な発熱は検出されなかった。焼成の各段階における試料の変化を確認するため、重量減少が確認された各温度域から試料を採取し、それぞれ赤外分光分析を行い、図3に得られたスペクトルを示した。粒膠および混合試料共に、未焼成および 200℃付近での焼成品において、3300 や 1650-1200 cm^{-1} 付近に主成分であるタンパク質由来の吸収が見られたものの、焼成温度の上昇に伴い、タンパク質の

分解が進み、最終的には消滅した。この傾向は、試料の色変化とも一致していた。粒膠の場合、タンパク質が残存する温度域まで比較的未焼成品と近い色調を保ち、その後、黒変し、最終的に白色の灰分が残存した。この傾向から、500 付近の発熱は、炭化した試料の燃焼によると見られる。混合試料においては、絵具成分が膠のタンパク質や炭化物の分解などを変化させ、膠単体とは異なる熱化学的な性質を示したと見られ、これらは焼成後の有機物残存にも寄与しているとも推定される。

(3) 膠の塗布膜最表面を構成する化学成分

本研究では、焼成後の陶磁器上絵層における残存有機物の分析を試みた。その過程において、単体の膠の TOF-SIMS 分析を行った。

膠は古代から主に糊剤として美術品を初めとする文化財や、経年劣化による材質の剥離発生箇所等の修復にも用いられている。膠の劣化に関しては、膠と空気が直接接触する最表面の化学成分、また接着力に関しては、膠と材質が直接接触する界面に存在する化学成分が大きな要因の一つとして関わっていると推定される。そこで、文化財保存修復の一助となるべく、本研究における膠に関する成果をあわせて報告する。

試料として、現在市販されている粒膠を用いた。膠をイオン交換水へ 24 時間浸漬した後、60 にて湯煎および攪拌し、刷毛によりスライドガラスへ塗布した。膠濃度は約 10 % (m/m) とした。塗布膜は、室内において 24 時間放置した後、TOF-SIMS 分析を行った。また、Ga⁺ を連続照射して試料をスパッタすることにより、塗布膜の深さ方向の成分分析も行った。

図 4 に得られた TOF-SIMS スペクトルの内、特徴的な差異が確認された正の二次イオンの質量数 1-100 までの領域について示した。なお図中の Ga⁺ を付した質量数 69 は、照射した一次イオンの Ga⁺ 由来である。(a) に示した Ga⁺ の連続照射を行っていない試料最表面のスペクトルから、 を付した質量数 31 (CH₃O⁺)、45 (C₂H₅O⁺)、57 (C₃H₅O⁺)、59 (C₃H₇O⁺) 等の油脂等から発生する含酸素有機物のフラグメントイオン、また を付した質量数 15 (CH₃⁺)、27 (C₂H₃⁺)、29 (C₂H₅⁺)、41 (C₃H₅⁺)、43 (C₃H₇⁺) 等の炭化水素のフラグメントイオンが確認された。(b)、(c) および (d) には、Ga⁺ を 30 秒、90 秒および 690 秒連続照射によるスパッタ後において測定されたスペクトルをそれぞれ示した。Ga⁺ の連続照射により、最表面において確認された含酸素および炭化水素系のフラグメントイオン強度が著しく低下した。一方、 を付した質量数 23 (Na⁺)、24 (Mg⁺)、40 (Ca⁺) 等の塩類由来と推定されるフラグメントイオンの強度が増大した。また負の二次イオンの質量数 26 (CN⁻) 等も Ga⁺ によるスパッタ後、強度が増大した。

TOF-SIMS 測定とあわせて、IR および蛍光

X 線分析により、試料を構成する主成分クラス分析を行った。その結果、試料とした粒膠は、タンパク質、Mg や Ca 等の塩を含有しており、膠の製法を考慮すると、主成分はタンパク質の塩と推定される。TOF-SIMS 測定においては、赤外分光分析より主成分として示されたタンパク質由来の特徴的な含窒素フラグメントイオンがほぼ確認されず、Ga⁺ の連続照射後に CN⁻ が増大した。

TOF-SIMS における Ga⁺ 照射では、タンパク質と比較し、炭化水素系化合物がイオン化されやすいと考えられ、塗布膜表面の炭化水素系化合物が優先的に取り除かれたとも推定される。しかしこの場合、塩もタンパク質よりイオン化率が高いため炭化水素系化合物と同時に減少すると推定されるものの、長時間の Ga⁺ 照射と共に塩の強度は増大した。これらの結果から、膠の塗布膜最表面には、炭化水素系化合物が偏析しており、これらがスパッタにより取り除かれ、下層の塩となったタンパク質がフラグメントイオン化されて検出されたといえる。

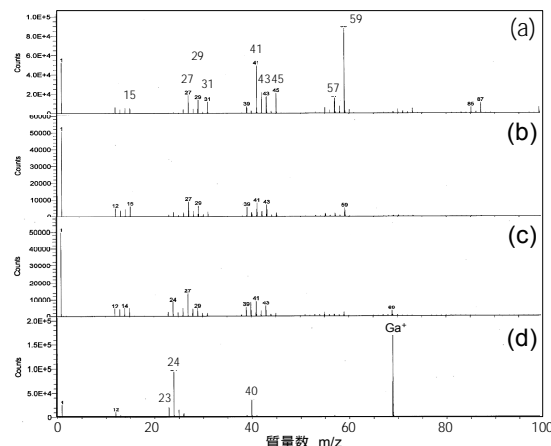


図 4 粒膠の正イオン TOF-SIMS スペクトル (a) 試料最表面、(b) Ga⁺ によるスパッタ 30 秒後、(c) 同 90 秒後、(d) 同 690 秒後

本研究により、陶磁器の焼成後における有機物分析法を確立し、また上絵層に有機物が残存することを明らかにした。今後、残存する有機物が発現する効果等について研究が進展し、陶磁器製作における有機物の科学的な役割が解明されることを期待する。

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)

[学会発表] (計 5 件)

樋口 智寛、セラミックス製品における残存有機物分析、地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター T I R I クロスミーティング 2016 要旨集、108(2016)

樋口 智寛、二宮 修治、陶磁器の上絵層における有機物分析の試み - 焼成に伴う膠成分の変化を中心に -、日本文化財科学会第

32 回大会 研究発表要旨集、
pp208-209(2015)

樋口 智寛、二宮 修治、文化財科学のための TOF-SIMS 分析の試み - 糊として用いられる膠について、表面分析研究会 2014 年度実用表面分析講演会 要旨集、p5(2014) (ポスター賞受賞)

樋口 智寛、二宮 修治、陶磁器の上絵層における有機物分析の試み - 焼成後における有機物材料残存の可能性について -、日本文化財科学会第 31 回大会 研究発表要旨集、pp258-259(2014)

樋口 智寛、二宮 修治、膠の塗布膜最表面を構成する化学成分 - 飛行時間型二次イオン質量分析による試み -、文化財保存修復学会第 36 回大会 研究発表要旨集、pp200-201(2014)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 智寛 (HIGUCHI, Tomohiro)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部地域技術支援部
城東支所・副主任研究員

研究者番号：50463063

(2) 研究分担者

二宮 修治 (NINOMIYA, Shuji)

東京学芸大学・教育学部・研究員

研究者番号：30107718

新免 歳靖 (SHINMEN, Toshiyasu)

東京学芸大学・教育学部・講師

研究者番号：40759156

(平成 27 年度より)

樋口 和美(水本 和美)(HIGUCHI, Kazumi
(MIZUMOTO, Kazumi))

東京藝術大学・大学院美術研究科・講師

研究者番号：80610295

(平成 27 年度より)