

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 8 日現在

機関番号：84604

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360295

研究課題名（和文）文化財および美術工芸材料のナノ構造・物性の解明

研究課題名（英文）Nanostructures and physical properties of cultural heritage, and art & craft materials

研究代表者

北田正弘（KITADA MASAHIRO）

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・客員研究員

研究者番号：70293032

研究成果の概要（和文）：日本刀、青銅、火縄銃、陶磁器、鉱物染料、貨幣、古墳材料などのナノ構造と物性について研究した。日本刀ではマルテンサイトおよび非金属介在物の微細構造、柿右衛門焼の赤および金顔料、江戸後期に伝来したプロシアン・ブルー染色布、古代ギリシャ銅貨幣中の鉄ナノ粒子、高松塚古墳漆喰の劣化機構等を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Nanostructures and physical properties of Japanese swords, porcelain, mineral dye and old mound materials are investigated. The fine structures of martensite and nonmetallic inclusion, bronze coin, matchlock gun, Prussian-blue of fabric, the red and gold enamels of *Kakiemon* porcelain, iron nanoparticles in old Greek coins, degradation mechanism of mortar of *Takamatsuzuka* mound and others are clarified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2012年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	10,700,000	3,210,000	13,910,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：鉄ナノ粒子、日本刀、陶磁器、古墳、染料、ナノ構造、物理・化学機能

1. 研究開始当初の背景

文化財および美術工芸品は民族あるいは国家の知的水準を表すもので、これらを世界に認識してもらうことと、その保存・修復に関する基礎技術を開発することは文化国家として極めて重要なことである。しかし、文化財等を構成する材料についてのナノ寸法の詳細な研究は申請者の研究を除き、世界的に未着手の分野であった。

2. 研究の目的

文化財および美術工芸材料のナノ構造が

如何なるものか、そして、真正な保存修復・修復技術に必要なナノ構造は如何なるものを明らかにしてゆくことが本研究の目的であり、ナノ構造観察のための技術開発も目的とする。また、この分野で世界を知的にリードしてゆくことも大きな目的である。

3. 研究の方法

研究に用いた日本刀等の試料は研究代表者の所有するものであり、高松塚古墳関係試料は文化庁のものである。これらの試料は様々な形態をしており、試料の採取には、そ

れぞれに適した方法を用いた。構造の観察には、マクロからナノ構造までの観察と分析を行い、X線回折、光学顕微鏡、走査型顕微鏡、透過電子顕微鏡などを用いた。

4. 研究成果

(1) 日本刀の微細構造

日本刀の微細構造に関しては、南北朝から室町時代の試料について電子顕微鏡等で観察した。南北朝時代に造られた備前長船勝光刀の断面マクロ像を図1に示す。刃のマルテンサイト、その上から中央部の中炭素鋼、鎊から棟にかけての極低炭素鋼および表面近傍の中炭素鋼からなる複合鋼である。マルテンサイト部、中炭素鋼および極低炭素鋼のマイクロビッカース硬さは、それぞれ約750、200-400および100-120であった。この値は日本刀の中では高い部類に入る。

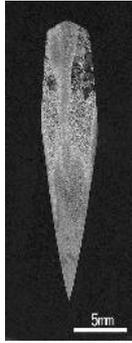


図1 断面像

マルテンサイトは図2のTEM像に示すようなラスマルテンサイトであるが、一部には微細な双晶が観察された。これは炭素量が比較的高い為とみられる。

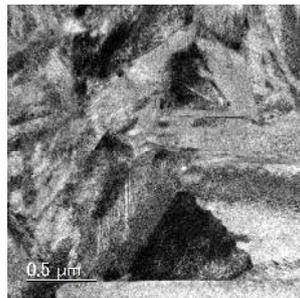


図2 マルテンサイト像

非金属介在物を除けば、鋼中の不純物は極めて少なく、EDSで検出できないレベルである。介在物の代表的なTEM像を図3示す。マトリックスはSi、Ca、Kなどからなるガラス構造で、析出

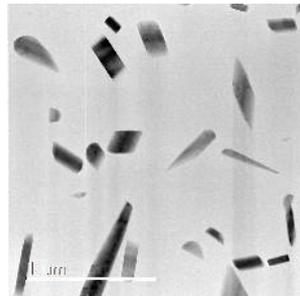


図3 非金属介在物像

粒子はFe-Ti-O系酸化物である。介在物は原料鉱物に由来するもので、国産の砂鉄が使われている証拠である。

日本刀中で観察される一般的な非金属介在物は加熱鍛刀時に融解しており、焼き入れ時の冷却によって凝固する。このため、多くはデンドライト状に結晶成長し、地はガラスとなる。初晶としてFeO、次晶としてFe₂SiO₄、ガラス中の析出したナノサイズのFeO、Fe₂SiO₄、TiO₂などからなる。Tiに付随してFe、Zr等が含まれていることもあり、原料の産地同定、技術解明に使える可能性がある。

(2) 元禄錦手磁器の顔料

柿右衛門焼きのひとつで、元禄時代前後に盛んになった金彩を施したものである。図4に試料を示す。赤釉は図5で示すように暗く見えるFe₂O₃のナノ結晶からなり、その寸法は5-100nmである。粒子は機械的に砕いたときに生ずる壁開面はなく、円形あるいは楕円形である。天然素材を選別したか、あるいはナノ粉末を製造したものと推定される。明るく見えるのはSi系酸化物である。金彩部では、図6で示すように、1-5nmのAu粒子が存在し、これらは凝集して大きな結晶となる。この寸法のAuは赤色を呈する。金彩が赤めの金色である。



図4 錦手磁器

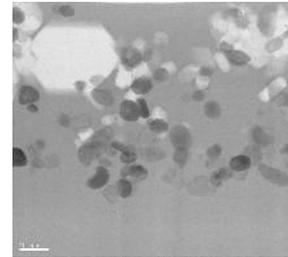


図5 赤釉薬のTEM像

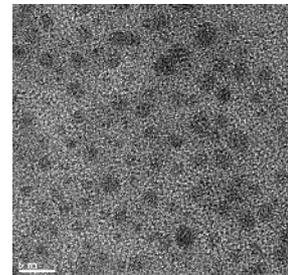


図6 釉薬中のAu粒子

るのは、Auナノ粒子のためである。Auの凝集過程では、Au原子がガラス中を拡散し、ボイドが生ずる特異な現象が観察された。桃色の部分では、Fe₂O₃とAuナノ粒子が存在するが、その密度が低いので、桃色となっている。



(3) 鉱物染料

江戸時代後期に欧州から輸入した更紗布の中には鉱物染めがあり、図7江戸期輸入更紗幕末から明治期に技術が導入された。図7はプロシアン・ブルー染料で染められた輸入更紗である。この試料から採取した染料は図8で示すように、10-30nmのナノ粒子が繊維方向に並

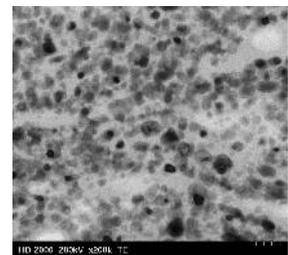


図8 染料ナノ粒子

んでおり、粒子は結着材によって綿糸に固定されている。微粒子であることによって、布の風合いを損ねることなく、美しい色に染められている。

(3) 磁性を示す古代ギリシャ銅貨幣

青銅時代から鉄時代へと人類の文明は進んだが、この技術革新が連続的なものか、あ

るいは不連続なものか、人類の文明にとって非常に重要なことである。これを探るひとつの方法として、古代の銅および青銅品の中の磁性を示すものについて、微細構造を観察した。図9はギリシャ時代(前2-3世紀)銅コインである。その磁化曲線を図10に示す。縦軸は磁化(emu/g)、横軸は磁界(kOe)である。磁化は強磁性物質よるもので、これをTEMで調べた。その結果、図11で示すように、銅中に50-100nmのFeの微粒子が分散していることを明らかにした。CuとFeは非固溶系であり、還元され、液体中に溶け込んだFeが析出したものである。用いた鉱石はCu-Fe-S系と推定され、極めて少量であるが、銅の精錬時にFeの一部が還元されている。これは、青銅時代と鉄時代が製錬技術のうえで連続的であることを示す貴重な発見である。



図9 ギリシャコイン

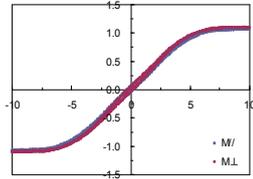


図10 磁化曲線

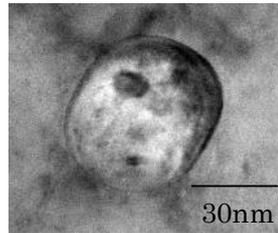


図11 Cu中のFe粒子

(4) 高松塚古墳の漆喰の劣化

高松塚古墳は約1300年前に築造されたが、美しい壁画が残されていた。しかし、基盤の漆喰は多孔質状になっていた。その原因を探る為、漆喰の状態をX線CT、SEMで調べた。図12は漆喰破面のSEM像で、多くのトンネル状の孔が観察される。これらの孔のために漆喰は脆く劣化している。トンネルの断面を観察すると、図13で示すように漆喰の成分と同じCaCO₃の単結晶が数多く成長している。これらは、漆喰中にしみ込んだ酸性雨水などの水分が漆喰を溶かし、乾燥期に結晶成長したものである。これは、鍾乳洞における鍾乳石などの生成と同様な現象である。長年の湿潤期と乾燥期の繰り返しで、溶解・析出によりトンネルの生成が進んだものと考えられる。

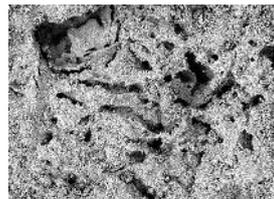


図12 漆喰の破面



図13 CaCO₃結晶の生成

以上、主な成果について述べたが、日本刀、青銅、磁器、染色、絵の具等で多くの結果を得た。これらを含む成果を海外に発信するために、英文の単行本(図書) Beauty of Arts -from Material Science- を出版した。

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18件)

- (1) 崔 禎恩, 北田 正弘: 高麗遊児書像鏡の金属組織と不純物, 日本金属学会誌, 査読有 vol.74, 365-369 (2010).
- (2) 杉岡奈穂子, 北田正弘: 江戸末期に技術移入されたPbCrO₄黄色染色法を用いて染めた羊毛の微細構造, 日本金属学会誌, 査読有 vol.74, 751-757 (2010).
- (3) 田中真奈子, 北田 正弘: 江戸時代に製造された火縄銃の非金属介在物の組成と構造, 日本金属学会誌, 査読有 vol.74, 250-257 (2010).
- (4) 田中真奈子, 北田 正弘, 西嶋雅彦: 江戸時代後期に製造された管打銃の金属組織と非金属介在物, 日本金属学会誌, 査読有 vol.74, 250-257 (2010).
- (5) 崔 禎恩, 北田 正弘: 高麗青銅貨:海東通宝(ヘドントンボ)の金属組織と不純物の構造, 日本金属学会誌, 査読有 vol.74, 30-35 (2010).
- (6) 貴田啓子, 北田 正弘: 江戸時代の浮世絵版面に用いられたフェロシアン化鉄顔料の劣化, 日本金属学会誌, 査読有 vol.74, 158-164 (2010).
- (7) 星恵里子, 稲葉政満, 北田正弘, 銅イオンに起因する和紙の劣化に対するキレート材の効果, 文化財保存修復学会誌, 査読有, 55, 67-75 (2010).
- (8) 崔 禎恩, 北田 正弘: 高麗青銅貨(海東通宝(ヘドントンボ)の表面腐食層の微細構造, 日本金属学会誌, 査読有 vol.75, 438-444 (2011).
- (9) Nahoko Sugioka, Masahiro Kitada: Microstructure of Woolen Fiber Dyed by PbCrO₄ Yellow Dyeing Technique Imported into Japan in the middle of the 19th Century, Microscopy and Microanalysis. 査読有 17 (Suppl. 2), 1802-1803 (2011).
- (10) 青貝の話, 北田正弘, 骨董縁起帳, 査読無 光芸出版 19, 3-9 (2011).
- (11) パッチワークの話, 北田正弘, 骨董縁起帳, 査読無 光芸出版 20, 3-11 (2011).
- (12) Kitada Masahiro, Microstructure of Sword fabricated in Europe in 17-18th Century, Bulletin of Tokyo University of the Arts, 査読有 50, 1-15, (2012).
- (13) 田中真奈子, 北田正弘, 江戸元禄時代に

国友鉄砲鍛冶により製造された火縄銃の金属組織, 日本金属学会誌, 査読有, vol.76, 489-495, (2012).

(14) Masahiro Kitada, Beauty of the Arts, from Materials Science, Uchida-Roukakuho, 1-203, (2013), pp191.

(15) Nahoko Sugioka and Masahiro Kitada, SEM and TEM analysis of chrome yellow and chrome orange dyestuffs. SEM and microanalysis in the study of historical technology, 査読有, Arqetype publication, 122-130, (2012).

(16) 北田正弘, 高松塚古墳壁画の材料調査, 文化庁古墳壁画の保存活用に関する検討会, 資料 9-3, 査読有, 1-5, (2012).

(17) 田中真奈子, 北田正弘, 江戸時代の火縄銃および管打銃の装飾金属と銃床に使用された材料の分析, 東京芸術大学美術学部論叢, 査読有 No.8, 17-29 (2012).

(18) 北田正弘, 鉄の科学文化史, 鉄の事典・第1章, 朝倉書店, 1-71, (2012), in press.

[学会発表] (計 26 件)

(1) 北田正弘, 長井拓郎, 北見喜三, 藤代興里, 日本刀の研磨に使われる砥石の組成と内部構造, 日本金属学会, 2010.3.26, 千葉工大.

(2) 江戸時代に造られた火縄銃の内部微細組織, 北田正弘, 田中真奈子, 高橋平七郎, 大久保賢二, 日本金属学会大会, 2010.3.26, 千葉工大.

(3) 杉岡奈穂子, 北田正弘, 江戸後期の とらいとうざん 渡来唐棧と わとうざん 和唐棧に用いられた鉍物染料・ Pb_2CrO_5 の析出物と繊維構造, 日本金属学会大会, 2010.3.26, 千葉工大.

(4) 杉岡奈穂子, 北田正弘, 渡来唐棧布(江戸後期)に用いられた橙色鉍物染料の木綿繊維内分布, 文化財保存修復学会 32 回大会, 2012.6.12. 長良川国際会議場.

(5) 田中真奈子, 北田正弘, 幕末に製造された洋式銃(管打銃)の表面処理層と腐食層, 文化財保存修復学会 32 回大会, 2012.6.12. 長良川国際会議場.

(6) 崔禎恩, 北田正弘, 高麗時代の青銅貨・海東通宝(ヘドントンボ)の微細構造と表面腐食, 文化財保存修復学会 32 回大会, 2012.6.12. 長良川国際会議場.

(7) Nahoko Sugioka and Masahiro Kitada, Microstructures of Chrom-Yellow Dyestuff Used for Cotton Fabric in mid-19th Century, 1st International Congress Chemistry for Cultural Heritage (Chem CH), 2010.6.30, Ravenna, Italy.

(8) Nahoko Sugioka and Masahiro Kitada, SEM and TEM Analysis of Chrom-Yellow Dyestuffs Used for Imported and Domestic Fabrics "Touzan" in Japan in 19th Century,

SEM and Microanalysis in the Study of historical technology materials and conservation, (SEM 2010) British Museum, London, 2010.9.9.(UK)

(9) Choi Jung Eun and Masahiro Kitada, Microstructure and Impurities of Bronze Mirrors fabricated in the Koryo Period (10th to 14th Century), (SEM 2010) British Museum, London, 2010.9.9.

(10) 北田正弘, 美術・工芸分野における電子顕微鏡観察, 日本顕微鏡学会シンポジウム(招待講演) 平成 23 年 9 月 9 日東京首都大学

(11) 北田正弘, 16-18 世紀の西洋刀剣の微細構造 日本金属学会大会, 2011 年 3 月 28 日横浜国立大学.

(12) 田中真奈子, 北田正弘, 江戸・元禄時代に国友鉄砲鍛冶により製造された火縄銃の非金属介在物, 日本金属学会大会, 2011 年 3 月 28 日横浜国立大学.

(13) Manako Tanaka and Masahiro Kitada, Metallurgical microstructure of Japanese matchlock gun fabricated by the Kunitomo manufacturer in the Edo period, 鉄鋼協会国際セッション, 2011 年 9 月 22 日大阪大学.

(14) 田中真奈子, 北田正弘, 元禄時代に国友鉄砲鍛冶により製造された火縄銃の金属組織と非金属介在物, 文化財保存修復学会第 33 回大会, 2011 年 6 月 5 日奈良県新公会堂

(15) 田中真奈子, 北田正弘, 元禄時代に国友鉄砲鍛冶により製造された火縄銃の金属組織学的研究, 日本銃砲史学会 2011 年 12 月 10 日, 早稲田大学.

(16) 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, 金属学会, 年 3 月 28 日横浜国立大学

(17) 釘屋奈都子, 北田正弘, 桐野文良, 江戸時代に作られた鎧籠手鋼板の金属組織と非金属介在物, 文化財保存修復学会第 33 回大会, 2011 年 6 月 5 日奈良県新公会堂

(18) 釘屋奈都子, 北田正弘, 桐野文良, 江戸時代に作られた鎧籠手鋼板の金属組織と非金属介在物, 鉄鋼協会国際セッション, 2011 年 9 月 22 日大阪大学.

(19) Nahoko Sugioka, Masahiro Kitada Microstructure of Woolen Fiber Dyed by $PbCrO_4$ Yellow Dyeing Technique Imported into Japan in the middle of the 19th Century, Microscopy & Microanalysis, 2011(招待講演) 2011 年 8 月 7 日 Nashville, Tennessee (USA).

(20) 杉岡 奈穂子, 北田 正弘, 江戸後期の渡来唐棧と和唐棧に用いられた橙色鉍物染料の木綿繊維内分布, 文化財保存修復学会第 33 回大会, 2011 年 6 月 5 日奈良県新公会堂.

(21) 崔 禎恩, 北田 正弘, 高麗遊児書像紋鏡の金属組織および不純物の微細構造観察, 文

化財保存修復学会第33回大会,2011年6月5日奈良県新公会堂.

(22)星 恵理子, 北田 正弘, 和紙の緑青焼けに対するキレート剤使用の考察, 文化財保存修復学会第33回大会,2011年6月5日奈良県新公会堂.

(23) 釘屋奈津子, 北田正弘, 桐野文良, 永田和宏, 草摺に用いられた鋼板の作成方法, 日本鉄鋼協会 165回大会,2013.3.28 東京理科大学.

(24) Nahoko Sugioka and Masahiro Kitada, SEM & TEM analysis of blue dyestuff of printed cotton fabrics called chintz imported into Japan from Europe in 18th to 19th century. The 15th European Microscopy Congress(EMC2012), 2012.9.21, Manchester Central, UK.

(25)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 34 回大会, 2012.6.23, 東京女子大.

(26) Manako Tanaka and Masahiro Kitada, Composition and Microstructure of Nonmetallic Inclusions in Japanese Matchlock Gun fabricated in the Edo Period, 日本鉄鋼協会 164 回大会国際セッション, 2012.8.17, 愛媛大学.

[図書] (計1件)

(1)Kitada Masahiro: Beauty of Arts -from Material Science-, Uchidarokakuho, Tokyo (2013.3.15) pp.191.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北田 正弘 (KITADA MASAHIRO)

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・客員研究員

研究者番号 : 70293932

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :