

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：32674

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26370176

研究課題名(和文) 豊かな芸術表現のための粒金技術を可視化する、芸術と工学の学際的研究

研究課題名(英文) Visualize granulation technology for rich art expression. Interdisciplinary study of art and engineering

研究代表者

成井 美穂 (narui, miho)

文化学園大学・造形学部・助教

研究者番号：70459957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)： 芸術学的視点と材料学的視点で研究を進め、文献調査では粒金接合部についての検討と古代粒金の接合法を調べた。MIHO MUSEUMでは粒金作品の金帯や金の帯鉤の金粒接合部をデジタル顕微鏡で実地調査をおこなった。韓国では出土品の金製耳飾を非破壊機器を用いて分析調査をおこなった。それらの結果から粒金接合は銅化合物を使用していることが多く、銅化合物で接合実験をおこなった結果、電気炉、木炭雰囲気中で、炭酸銅が銅に還元し接合することを明らかにした。接合部をボールシェアテストやX線CTで評価し、共晶反応で良好な接合が出来ていることが実証できた。

研究成果の概要(英文)： I conduct research from the perspectives of arts and material science. In the literature survey, I reviewed studies on the granulation process and the ancient bonding techniques. In the analytical examination of actual granulated items, I used gold belts and a gold belt buckle at Miho Museum to examine the joints where the granules come in contact with the base using a digital microscope. In South Korea, a gold earring from an excavation site was examined using a nondestructive testing (NDT) method. Through these examinations, it was found out that copper compounds were used to attach the granules to the base. Also, in a replication experiment using an electric furnace filled with charcoal, copper carbonate was reduced to copper, which acts as an adhesive agent. The bonding strength was evaluated by ball shear tests and X-ray CT, and it was demonstrated that good bonding has been achieved due to eutectic reaction.

研究分野：金属工芸

キーワード：粒金細工 ジュエリー 復元 文化財 金 銀 拡散接合 ろう材

1. 研究開始当初の背景

紀元前の装身具を紹介する多くの展覧会やテレビ番組で粒金が施されている金製品やジュエリーは注目を集めている。中でも、粒金作品は繊細・優美な造形表現が特徴で、宝石のブリリアントカットの様に光を反射し美しく輝き人気がある。

「粒金」とは、英語の「granulation」の訳で、金板上に微細な金粒粒径(0.3~1.4mm)を、大量に連続し、立体的に配置する装飾技法である。エトルリア時代の粒金作品群は素晴らしい造形美で有名だが、粒金の接合技術はローマ建国に伴い途絶えてしまい、古代の粒金接合法は謎である。現代では、熟練したジュエリー作家のみが、其々独自に考案した接合法で粒金作品の制作を行っているが容易ではない。そのため、伝承されなかった古代粒金技法の解明が要望されている。

2. 研究の目的

古代粒金技法の、接合法と(ろう材、接合条件等)の解明が要望されているため、下記の項目で研究を進める。

(1) 古代粒金作品について

文献調査、博物館での実地調査、現存する古代粒金作品の分析調査を行う。

(2) 古代粒金接合法の再現

科学的な検討がなされていない粒金技法の接合過程を明らかにし、最適なろう材(組成)、加熱雰囲気などを選定して粒金技法を普遍化する。

3. 研究の方法

粒金技法を解明するため、芸術学的視点をもつ金工作家と、材料学的視点をもつ金属と接合の専門家が連携して研究を進める。

(1) 古代の粒金技法解明のために以下の調査を行った。

① 文献調査では、美術全集や美術展の図録などの文献に見られる粒金作品の接合部の検討を行った。

② 国内の博物館 MIHO MUSEUM にて、金製発掘装飾品の実地調査を行った。金帯や金の帯鉤の粒金接合部をデジタル顕微鏡を用いて金粒のサイズや配列、接合部の状況などを調査した。

③ 古代の粒金接合に使われたろう材の組成を明らかにするため、粒金接合部の分析調査を行った。粒金接合部は微小領域で組成分析が困難なため、粒金破断部の分析調査することにした。国内では遺物と分析機器を併せ持ち、調査できる施設は見つからなかった。そのため、文献調査から古代粒金作品が多く現存している韓国での調査を考え検討し、遺物と分析機器を併せ持つ大邱の慶北大学校での調査を行った。慶北大学校の博物館の数多いコレクションの

中でも粒金破断部を有する作品は一つのみで、その金製耳飾を調査した。分析はSEM(Su8220, 日立)-EDS(X-Maxn, 堀場)で日本から金や金合金の標準試料を持ち込んで計測した後、金製耳飾をパーツごとに分析し、粒金破断部については加速電圧を変えて連続した点分析を行った。また、復元制作も視野に入れ、プラスチックノギスや電子天秤を用いて寸法・質量測定を行った。

(2) 古代粒金技法の再現性のある施工方法の確立のために、銀を用いて以下の実験を行い、検討した。

銀合金を用いて、①使用した銀合金の加熱雰囲気との反応、②銀粒の作成方法、③銅化合物の還元と銀との反応、④粒金接合部の特性、⑤明らかにした技法で耳飾の復元等について検討。

① 使用した銀合金の加熱雰囲気との反応については、99Ag-1Cu合金を、各種の雰囲気(木炭、黒鉛、大気)中で加熱して、雰囲気が材質へ及ぼす影響について検討を行った。

密閉した空間で炭素を燃焼させると、空間の酸素が限られているため炭素が不完全燃焼を起こし、還元性のあるCOガスが発生する。このガスの影響を調べるため、坩堝の中に木炭を入れ、その上に中蓋を置き試料を載せ、坩堝に蓋をして密閉し、木炭雰囲気中とした。同様の方法で木炭の代わりに黒鉛粉末を入れて黒鉛雰囲気中とし、坩堝で密閉しないものを大気中とした。あらかじめ加熱しておいた電気炉の中に入れて加熱し接合実験を、設定温度と加熱時間を変えて行った。

② 銀粒の作成方法では、各種の銀粒の作成方法について検討した。さらに最適な作成方法を確立して、各種銀合金(純銀, 98Ag-2Cu, 95Ag-5Cu)を用いて、銀粒の形状に及ぼす銀合金の組成を検討した。

③ 銅化合物の還元と銀との反応では、古代の粒金技法を検討した結果、粒金技法に用いる接合ペーストを試作して、銀粒を塗布してその反応過程を検討。接合ペーストと銀との反応過程を、DTA分析、X線回折等から検討した。

接合ペーストは、粒金接合に適した銅化合物を選定するため3種類を用い、Cu₂O, CuO, Cu₂CO₃(OH)₂の、ろうペーストを作成・接合し、ろう材のDTA分析やX線回折を行った。

④ 粒金接合部の性質を評価するため、実際に接合部を作成、その機械的評価、破面観察等を行った。

接合ペーストは、トラガカントゴム 1:炭酸銅粉末 4:ボラックス水 10:蒸留水 30の重量比率で混合したものを用いた。

試料の作成法は、銀粒をろう材にくぐらせ銀板上に配置し24時間乾燥後、加熱し接合させた。

機械的評価では、ボンディングテスタ (PTR-1101, RHESCA 社) のボールシェアテストで接合強度を測定した。

破面観察法は、外観目視観察、走査型顕微鏡 FE-SEM (S-4200, 日立ハイテク) を用いた。

⑤ 明らかにした技法で、調査した新羅時代の金製耳飾を銀材料で復元制作し、制作の手順やパーツの制作方法について検討を行った。

4. 研究成果

古代粒金技法を、芸術学的視点と材料学的視点から検討し、下記の成果がえられた。

(1) 古代の粒金技法の文献、分析調査。

① 文献調査では、粒金作品で最も古いものは「三日月形耳飾り」である。これは金製、高さ 29 mm, 幅 16 mm, 重さ 10.5 g, BC 2550~2400 年である。アナトリア (現在のトルコ) トロイの遺跡でシュリーマンにより発掘され、アテネ国立考古学博物館に所蔵されている。三日月状の表面に粒径 0.3~0.6 mm の粒金が曲面に並んで接合されている。作品写真の粒金部を拡大して観察すると、ろう材が溶融して母材の濡れが発生して、ろうの表面張力で母材との隙間を埋め、フィレット (母材間の隙間のろう材の流れ) が形成されていることが確認できた。当時トロイには高い金の接合技術があったと考えられる。

また、500 年ほど後には、ウル (現代名ディルバット) で発掘された「ペンダント付首飾り」に粒金技法が確認できる。この作品では、ペンダントトップ部分は金粒 (粒径 0.95 mm) を円状に 3 列配列し、その内側に 9 個のバラの模様を微細な金粒で表現している。この作品には、大きな塑性変形を伴い金粒が脱落した箇所もみられた。金粒と金板 (母材)、金粒同士間にも良好なフィレットが確認できた。

金を接合する際に使われていた「鉍物」はギリシャ語でクリソコラ (化学組成: $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 日本名: 珪孔雀石) と呼ばれていた。これはギリシャの哲学者「テオプラトス」が、金を接合するろう材という意味の鉍物名を「クリソコラ」と紀元前 315 年に記述したとされている。これはこの時代に金の接合技術があったことを物語っている。

古代ローマの博物学者が記載したとされる「プリニウスの博物誌」には、「金ろう材の組成は、キプロス銅、緑青、子供の尿、ソーダ、ほう砂の混合物を、キプロス銅製の乳鉢の中で銅製の棒で砕いて、これを金のろう付に使用する。」と金細工師の金鑑に記載されている。記載にあるキプロス銅は鉍物の、珪孔雀石・クリソコラ $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-n}\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2)$ と考えられる。現在のろう付けでは、フラックスとして塩類、ホウ砂が使用されることから、

フラックスの基本成分は大差ないことが明らかになった。

② MIHO MUSEUM で、金帯や金の帯鉤の粒金接合部をデジタル顕微鏡を用い調査した。金帯はメソポタミヤまたはイラン西部で紀元前 8 世紀~6 世紀に制作され、帯の端に金粒を三角形に配置した模様が形成されていた。金粒の直径は、やや不揃い (0.35~0.49 mm) で金粒の脱落箇所もあったが、ろう接の破断した形跡は見られなかった。金粒間に残留物がみられフラックスの可能性も予想された。

金製の帯鉤 (中国、紀元前 3 世紀後) には大小 8 匹の龍が作り出され、粒金技法で龍の背骨や口元の稜線が見事に表現されている。この作品の金粒間のフィレットはとても美しく、金粒が三次元に接合されている。

多くの資料を調査した結果、紀元前に微細な金粒を接合する高い技術が存在したことが明らかになった。

③ 古代粒金作品の使用ろう材を特定するため、新羅時代の金製耳飾 (韓国、紀元前 5 世紀、慶北大学校博物館蔵) の粒金破断部を SEM-EDS で調査した。図 1 は、粒金接合部の破断箇所の SEM 像を示す。この破断箇所を横切り、測定加速電圧 20 kV での測定結果を図 2 に示す。母材は銀を約 20% 含有する合金であった。破断箇所では、銀が検出された。測定電圧 15, 20, 30 kV と変化させて分析表面層深さを増大させると、破断箇所での銀の含有が明確で、銅の存在は確認できなかった。分析した新羅時代の金製耳飾の接合には、銀含有量の高いろう材の使用が考えられた。

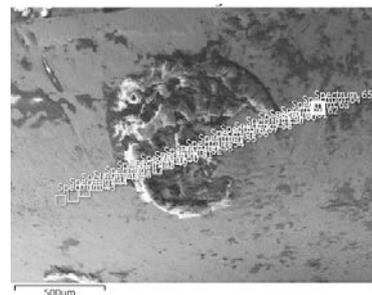


図 1 金製耳飾の粒金破断部の SEM 像

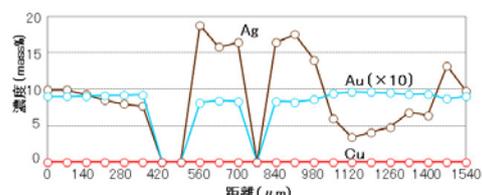


図 2 金製耳飾の破断部の組成分析

粒金作品の分析調査から、古代の接合法として、(1) 水銀を用いたアマルガム法、(2) 銀ろう接合法、(3) 銅ろう接合法がある。銅ろうを使用では接合の色の均一性が高いことから、古代の粒金接合法は、銅ろう

接合法である。銅化合物と、フラックスとしてのホウ砂、及び有機物(粘着性と還元性の目的)を混合したペーストを作成する。この混合ペーストを貴金属粒の表面に塗布後、木炭雰囲気中で加熱して粒金接合が行われたと推測される。

(2) 古代粒金技法の再現

施工方法の再現のために、銀を用いて以下の実験を行った。

① 使用した銀合金の雰囲気との反応

99Ag-1Cu 銀合金を、各種の雰囲気(木炭、黒鉛、大気)中で加熱して、雰囲気の影響を検討した。その結果、粒金の接合には、還元雰囲気が重要であることが明らかになった。

銀粒と銀板の電気炉接合実験では、木炭中でのみ接合可能で、接合強度も高かった。しかし、850°Cで3時間以上の長時間加熱では接合強度が低かった。

このことから、99Ag-1Cu 銀合金を、各種雰囲気中で、加熱した際の、材料への影響について検討を行った。通常の施工条件で、材料自身問題はないが、850°C、160分の木炭中で長時間加熱すると、材料自体が膨張する。一方、黒鉛、大気中加熱では、体積膨張は見られない。図3に示す。

木炭中で体積膨張した材料は、脆化が著しく、曲げ加工を施すことができないことが明らかになった。

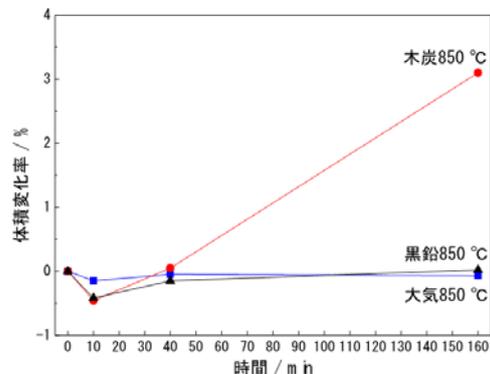


図3 加熱雰囲気による銀の体積変化率

② 金粒、銀粒の作成方法

様々な方法を試したが、線材を一定長さに切断し、C型形状に丸めカーボンブロック上に電動工具作成した半球状の窪み内へ並べ、ガスバーナーでこれらの破片をゆっくりと加熱し、断片が熔融・球状化することを確認して加熱を停止する。この表面張力を利用した粒の作成方法が真球性が高く、仕上がりの鏡面性、光沢に優れていた。

また、純度の高い銀の方が真球性の高い粒が作成できることも明らかになった。

③ 銅化合物の還元と銀との反応

古代の粒金技法を検討した結果、粒金技法に用いる接合ペースト(トラガカントゴム1:炭酸銅粉末4:ボラックス水10:蒸留水

30の重量比率で混合したもの)を試作した。銀粒に塗布して、各種反応温度で、その反応過程を、DTA分析、X線回折から検討した。

その結果、加熱温度の上昇とともに、炭酸銅が還元されて、共晶温度780°Cを超えると、反応することが確認できた。図4に示す。

図4中aでは、銀粒にペーストを塗布してX線回折を行った。まず、ペーストのみの実験では、加熱する前の塗布したまま、乾燥した常温では、Cu₂CO₃(OH)₂を検出。

図4中bでは、823K(550°C)で加熱後の、分析ではCu₂CO₃(OH)₂がCuOへ変化した。

図4中cでは、次に、銀粒にペーストを塗布して実験し、973K(700°C)加熱材では、Cu₂CO₃(OH)₂から還元されたCuOと銀粒のAgが検出された。

図4中dでは、1073K(800°C)加熱材では、銅と銀が反応したCu-Ag合金を検出した。これから、還元された銅と、銀が共晶温度(780°C)で反応して、液相が発生しろう付けされたと考えられる。

また、Cu₂CO₃(OH)₂の結晶構造を調べ、乳鉢で2時間粉碎したCu₂CO₃(OH)₂を用いて作成した接合ペーストと銀粒との反応をDTA分析で検討した結果、還元された銅と粒の銀と反応温度が、粉碎していないCu₂CO₃(OH)₂の場合と比較して、わずかに低下した。これは、粉碎でCu₂CO₃(OH)₂が微細化した効果と考えられる。

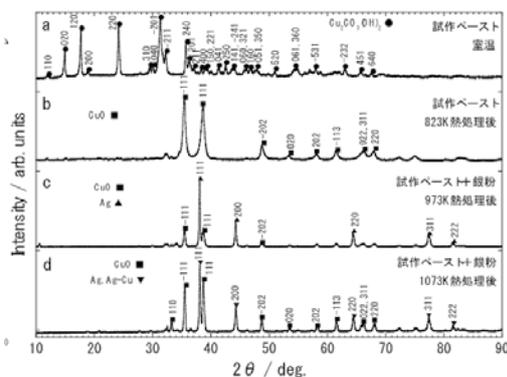


図4 銅化合物のX線回折

得られた結果から、Cu₂CO₃(OH)₂を含む混合物の接合ペースト(ろう材)は加熱により、金属銅に還元される事が明らかとなった。図5に示すように、還元された銅と銀粒の共晶反応が進み液体化し、接合点が接合されたことが明らかになった。



図5 粒金技法での還元・接合過程

④ 粒金接合部の性質

実際、接合部を作成し、その機械的評価、破面観察等を行う。

都市ガスバーナーを用いて銀粒と銀板、金粒と金板を炭酸銅ペースト(トラガカントゴム 1:炭酸銅粉末 4:ボラックス水 10:蒸留水 30の重量比率で混合したもの)をろう材とした接合を行った。その接合部をX線透過写真で観察し評価した結果、接合は良好であった。

ボールシェアテストによる強度調査でも、金粒と金板を接合した試料は、金粒と金板を三分ろう(77%Ag-23%Cu)で接合した場合と同等の54Nであることがわかった。また、炭酸銅ペーストの量によって強度が異なり、ペースト量が少ないと接合部は小さく美観は良好であるが強度は11Nで弱かった。銀粒と銀板の接合は、金の接合ほどの強度が得られないことが確認できた。

電気炉を用いた接合実験では、粒金の再現性ある施工法の確立を目指し、粒金の接合過程を明らかにするため接合実験を行った。銀粒と銀板、金粒を、炭酸銅ペースト(トラガカントゴム 1:炭酸銅粉末 4:ボラックス水 10:蒸留水 30の重量比率で混合したもの)をろう材として接合実験を行った。その結果、木炭雰囲気中で10min、850℃で接合した試料の接合強度が強かった。

⑤ 本技法を用いた復元

古代粒金作品の調査をもとに、**図6**に示す新羅時代の金製耳飾を、銀を用いて復元制作し、復元品の重量と出土品の重量を比重換算した結果、差異はなく、採寸などの確かさを確認した。



図6 金製耳飾復元品

(a) 出土品, (b) 復元品

(3) まとめ

古代の博物学者が記した文献の手法と、現代の手法とを検討し、差異が無いことを明らかにした。日本、韓国で粒金作品を非破壊調査し、高精細な外観観察写真を撮影し、金粒接合部を観察した。

粒金破断面を持つ金製品の組成分析では、金粒、金板より接合部に銀含有量が高いことを確認した。

文献調査、実地調査より、古代粒金技法の再現実験を行った。銅化合物を用いた接合では $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ をろう材として用いたものの接合強度が強かった。電気炉、木炭中での銀

粒と銀板の接合では、接合部に塗布した銅化合物($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)と炭素の混合物が、加熱途中で金属銅(Cu)へ還元され、還元された銅が銀粒と共晶反応して、接合点が形成される事が明らかになった。

接合温度は、ろう材から還元されたCuとAgが共晶温度(780℃)で反応し、Agの融点以下で接合されると導きだした。

(4) 今後の問題点

問題点としては、粒金接合より粒銀接合の接合強度が劣ることがあきらかになり、都市ガスバーナーによる接合より電気炉接合の強度が弱いことがわかった。これは、銀の熱膨張に関連があると考え、木炭雰囲気中850℃で加熱時間を変えた銀板の断面を顕微鏡で観察した。その結果、木炭中で長時間加熱すると粒界が大きくなり銀が膨張し、脆化することが明らかになり、粒界が大きいと接合しても容易に粒界破壊を起こし接合強度が低下したと考えた。

今後、水素脆化によるものか、木炭中の硫黄脆化によるものか検討する必要がある。

今回の銀で行った粒金接合過程の知見を活かして、今後は金で接合過程の検討を行う。

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1件)

① 大橋修、成井美穂、相原健作、原田一敏、穂坂雅喜、稲垣肇、津田修、古代のマイクロ接合、日本金属学会誌まてりあ、第55巻、第10号、468-474、2016、査読有

[学会発表] (計4件)

① 大橋修、成井美穂、相原健作、古代の接合・粒金の調査と復元—銅化合物ナノ粒子によるろう付け—、日本銅学会、第56回講演大会、55-56、2016. 10. 29、東海大学(東京都港区)

② 大橋修、成井美穂、相原健作、新羅時代の金製耳飾の接合部の金属学的解析と復元、溶接学会秋季講演、282-283、2016. 9. 14-16、HOTEL 天坊(群馬県渋川市)

③ 成井美穂、相原健作、大橋修、穂坂雅喜、藤井和夫、韓国で出土した新羅時代の金製耳飾の金属学的調査と復元制作に向けて、日本金属学会、春期講演大会、370、2016. 3. 24、東京理科大学(東京都葛飾区)

④ 大橋修、成井美穂、相原健作、原田一敏、穂坂雅喜、稲垣肇、津屋修、古代のマイクロ接合、日本金属学会、春期講演大会、206、2015. 3. 19、東京大学(東京都目黒区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

成井美穂 (NARUI, MIHO)

文化学園大学・造形学部・助教

研究者番号：70459957

(2) 研究分担者

石黒孝 (ISHIGURO, TAKASHI)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：10183162

(4) 研究協力者

大橋修 (OHASHI, OSAMU)