

令和元年6月11日現在

機関番号：82670

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K01188

研究課題名(和文)陶磁器の上絵層に残存する有機物からみた上絵付け技法の解明

研究課題名(英文) Elucidation of the overglazing technique by analyzed organic material contained in overglaze color layer of 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・開発本部開発第二部表面・化学技術グループ・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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：焼成後の陶磁器上絵層に残存する有機物を手掛かりとし、上絵付け技法を解明する試みとして研究を遂行した。

飛行時間型二次イオン質量分析および赤外放射光を利用した赤外分光分析を主として用い、焼成後の上絵層の分析を行った。その結果、上絵具に含まれる無機成分の化学結合状態等の存在形態へ、絵付けに用いた膠やふのりといった糊の種類が関与することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

陶磁器の上絵付に上絵具と共に用いられる糊等の有機物については、考古資料が乏しく、技術伝承の経緯等について不明な事象が多く、本研究はこれらの解明の一助となるものである。また本研究の成果は、現在用いられている材料の枯渇に伴う代替材料を探索する上で、重要な知見となる。

陶磁器製作に用いた有機物がどういった作用を発現しているか等、本研究により得られる詳細な知見は、今後の製作技法の発展や技術伝承へも貢献していくものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, carried out as an attempt to elucidate the overglazing technique by using the organic materials contained in overglaze color layer of ceramics after calcination.

Analysis of the overglaze color layer after calcination was performed mainly using time-of-flight secondary ion mass spectrometry and synchrotron radiation infrared spectroscopy. As a result, it became clear that the type of glue such as NIKAWA and FUNORI used for painting is involved in the form of existence of the chemical state of the inorganic component.

研究分野：表面科学

キーワード：陶磁器 有機物 製作技法 TOF-SIMS 赤外放射光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

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。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、これらの成分からも陶磁器の製作に関わる極めて重要な知見が得られる。絵付けに使われた膠等の有機物は、一般に焼成時に焼失すると見られている。しかし著者らは、胎土と釉薬または釉薬と釉薬の層間に絵付けを行うことから、還元下に存在することになり一部残存する可能性があるかと推定し、挑戦的萌芽研究「陶磁器の絵付けに利用された有機物の高感度分析」(2013 - 2015 年度)により、残存有機物残の分析を試みた。

上絵層の残存有機物を分析するためには、必要最低条件として、有機物の分析が可能、層間に存在する数 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を満たす必要がある。これらの要求を満たす唯一ともいえる分析法として、一般的に普及し始めた表面分析法の一つの飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)を利用した。その結果、上絵のモデル試料において上絵付けの焼成後も有機物が残存していることを明らかにした(図1、樋口、二宮、「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、2014)。また上絵具成分が有機物の分解等の熱化学的な挙動を変化させることも明らかにした(樋口、二宮、「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、2015、pp208-209)。この現象は、上絵層における有機物は、無機物である絵具成分との何らかの効果により残存しているとも推定される。

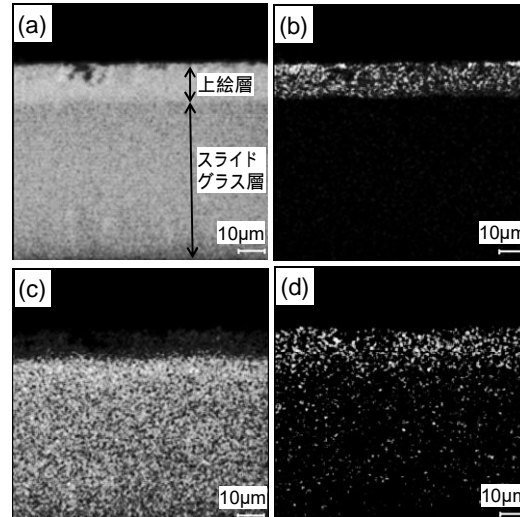


図1 上絵層の正イオン TOF-SIMS イメージ (a)トータルイオン、(b)Fe、(c)Si、(d)有機物、焼成条件：昇温速度 10 /min、800 にて5分間保持

2. 研究の目的

本研究では、陶磁器の上絵層における残存有機物に注目し、実際の考古資料における残存有機物の状況から、絵付けに用いられた有機物の同定をはじめ、温度や時間といった焼成条件の推定、また発色等に対してどういった残存有機物が効果を発現するかの解明を目指した。文化財科学において、これまでに蓄積された陶磁器に関する多くの研究成果に、本研究の遂行による、これまで議論の対象となってきた陶磁器中の有機物という視点も加えることによって、陶磁器の上絵付けに関する技術革新の過程を、新たな方向から明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

これまでに、膠を混合した上絵具を用いてガラス板上に絵付けしたモデルを作製し、その断面に対して飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)による分析を行った結果、焼成後の上絵層に有機物が残存することが明らかとなり、本手法の有用性が示されている(図1)。本研究では、TOF-SIMSによる上絵に関する分析に加え、上絵付け焼成中における膠の経時変化を捉えることを目的とし、赤外放射光を利用した赤外分光光度計(synchrotron radiation FT-IR)によるその場観察をあわせて行った。

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、分析を進めた。粒膠(吉祥製)およびふのり(伊勢久製)にイオン交換水を加え、湯煎・攪拌し、それぞれ約10%(m/m)および約2%(m/m)の溶液とした。酸化鉄とPbガラスフリットを含有する上絵具1gに調製された溶液1mlを加え、混合した後、基板へ刷毛を用いて塗布し、上絵付けのモデル試料とした。

FT-IR分析は、モデル試料について、SPring-8(BL43IR)の赤外顕微鏡(Bruker製Hyperion2000)を使用し、空気気流中、室温から600まで加熱しながら、透過法により分析した。

TOF-SIMS分析は、モデル試料を大気雰囲気において電気炉により800にて焼成し、所定の大きさに切断・紫外線オゾン洗浄後、TOF-SIMS(アルバックファイ製、TRIFT)により分析した。分析条件は、一次イオンGa⁺、中和銃を使用、測定質量数範囲1-5000とした。

4. 研究成果
4-1 上絵層
FT-IR 分析

得られたスペクトルを図2(日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集)に示した。未焼成の場合、膠を用いたモデル試料(以下、膠試料)においては3300や1700-1200 cm^{-1} 付近にタンパク質由来、ふのりを用いたモデル試料(以下、ふのり試料)においては3200や2900 cm^{-1} 付近に多糖類由来の吸収が確認された。これらに注目すると、膠試料の場合、未焼成から240までの温度範囲において、強度の大きな変化は見られず、焼成が300まで達すると、顕著なたんぱく質由来の吸収は消失した。一方、ふのり試料の場合、200において、多糖類由来の吸収が消失した。

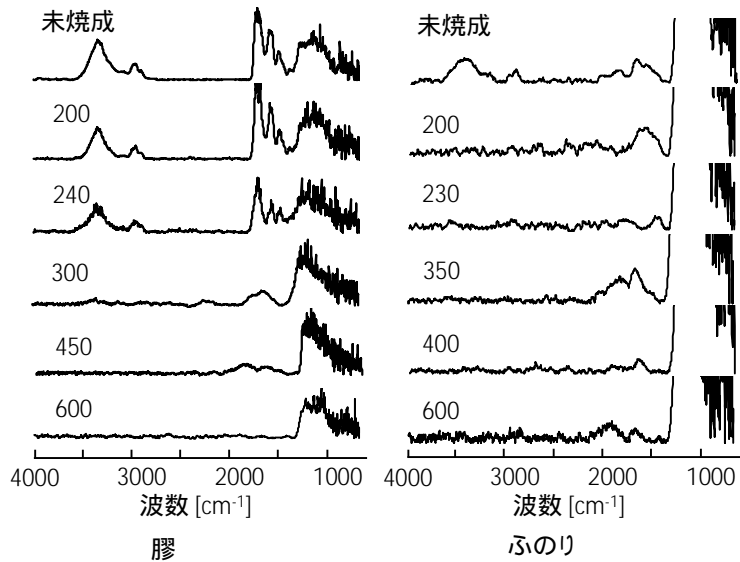


図2 上絵層モデルの焼成に伴う赤外分光スペクトルの変化(昇温速度:100 / 時間、温度表記は分析時の試料温度)

TOF-SIMS 分析

膠試料とふのり試料の間の差スペクトル算出し、比較的強度が強い質量数300迄の正イオンスペクトルを図3(日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集)に示した。算出の際には、トータルカウントによる規格化を行った。スペクトル中、上向きピークはふのり試料、下向きピークは膠試料から相対的に強く検出されたフラグメントイオンを示す。ふのり試料の場合、膠試料の場合と比較し、有機物由来のフラグメントイオンが強く検出され、多くの有機物が残存しているといえる。また、Pbに注目すると、膠試料の場合、Pb原子のイオンが強く検出され、ふのり試料の場合、Pb化合物由来のフラグメントイオンが強く検出された。この現象から、両試料間において、例えば結晶系や化学結合状態等、Pbの存在形態が異なることが示唆される。

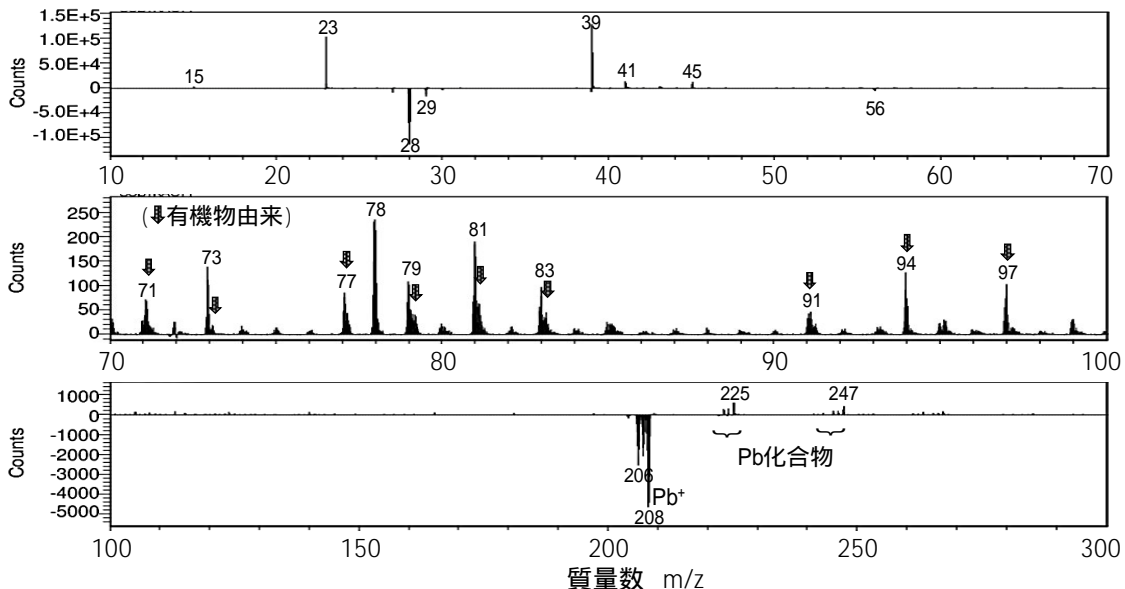


図3 上絵層のTOF-SIMS正イオン差スペクトル

以上から、ふのり試料は、膠試料と比較して低温において成分が変化する、さらに糊の成分が焼成による絵具成分の化学反応に関与すると示唆された。

4 - 2 釉薬層

上絵層との界面付近のガラス基板側の領域における差スペクトルを算出し、比較的強度が高い質量数 220 迄の正イオンスペクトルを図 4 (日本文化財科学会第 36 回大会研究発表要旨集) に示した。算出の際には、トータルカウントによる規格化を行った。スペクトル中、上向きピークは膠を用いた試料(以下、膠試料)、下向きピークはふのりを用いた試料(以下、ふのり試料)から相対的に強く検出されたフラグメントイオンを示す。

膠試料およびふのり試料共に、同一なガラス基板へ上絵付けを行ったものの、差スペクトルに顕著な差異が確認された。膠試料の場合、ふのり試料と比較して、Pb 等の上絵具の成分がガラス基板からも検出されていることから、両者のガラス成分が混合しているといえる。この現象は、糊から発生した腐食を誘発する物質とガラス成分が反応し、ガラス構造が崩壊、両者のガラス成分が混じり合ったためと推定される。



図 4 上絵層との界面近傍におけるガラス基板の TOF-SIMS 正イオン差スペクトル

4 - 3 まとめ

本研究では、陶磁器上絵層における残存有機物に注目し、残存物の同定、温度や時間といった焼成条件や発色等といった製作技法に対する残存有機物の効果の解明を目指した。そのため、含有成分が既知な上絵モデル試料を作製し、現象の解明を試みた。

上絵具を、膠およびふのりを用いて上絵付けを行い、焼成に伴う成分変化を TOF-SIMS および赤外放射光を用いた FT-IR により分析した。その結果、ふのりを用いて絵付けした上絵層は、膠を用いた場合と比較し、焼成後において有機物が優位に残存することが明らかとなった。また上絵付け焼成時における化学反応は、混合した糊の成分により異なることが示された。

また、上絵付けに用いた糊の成分により、焼成後の上絵層と釉薬層との界面付近の無機成分に差異が現れることが明らかとなった。

これらから、上絵付けに用いられた糊を判別できる可能性を有する手法が見出されたといえる。また糊の成分は、上絵付け領域の無機成分に差異をもたらすことから、発色等にも関与するとも考えられる。今後、多様な上絵具を用いた事象の分析を試みられ、焼成による化学反応や発色等との関係が解明されることを期待する。

謝辞 本研究は SPring-8 利用課題 2016B1795 および 2017B1758 として行われた。

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計 4 件)

樋口智寛、水本和美、新免歳靖、二宮修治、陶磁器の上絵層における有機物分析の試み - 飛行時間型二次イオン質量分析による上絵層と釉薬層との界面の成分に関する検討 - 、日本文化財科学会第 36 回大会、2019

水本和美、新免歳靖、二宮修治、樋口智寛、陶磁器の上絵付に使用された糊材を分析する方法とその展望、東洋陶磁学会 2019 年度研究会、2019

樋口智寛、セラミックス製品における残存有機物分析、先端デバイス開発に関するコンソーシアム (第 1 回講演会、2018

樋口智寛、水本和美、新免歳靖、高橋佳久、伊藤鈴音、二宮修治、陶磁器の上絵層における有機物分析の試み - 飛行時間型二次イオン質量分析および赤外放射光分析による焼成に伴う膠およびふのり成分の変化に関する検討 - 、日本文化財科学会第 35 回大会、2018

樋口智寛、二宮修治、新免歳靖、水本和美、陶磁器の上絵層における有機物分析の試み - 赤外放射光分析による焼成に伴う膠成分の変化に関する検討 - 、日本文化財科学会第 34 回大会、2017

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：二宮 修治
ローマ字氏名：(NINOMIYA, Shuji)
所属研究機関名：東京学芸大学・・研究員
部局名：教育学部
職名：名誉教授
研究者番号(8桁)：30107718

研究分担者氏名：新免 歳靖
ローマ字氏名：(SHINMEN, Toshiyasu)
所属研究機関名：東京学芸大学
部局名：教育学部
職名：講師
研究者番号(8桁)：40759156

研究分担者氏名：樋口 和美(水本 和美)
ローマ字氏名：(HIGUCHI, Kazumi (MIZUMOTO, Kazumi))
所属研究機関名：東京藝術大学
部局名：大学院美術研究科
職名：講師
研究者番号(8桁)：80610295

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。