

令和元年6月5日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05932

研究課題名(和文) フレスコ画技法から学ぶ焼かない透明釉薬の開発とその形成機構の解明

研究課題名(英文) Development of transparent glaze without sintering and elucidation of its formation mechanism on the basis of fresco technique

研究代表者

橋本 忍 (Hashimoto, Shinobu)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10242900

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：炭酸カルシウム粉末を加熱加圧法(250℃、250 MPa)で炭酸カルシウム固化体生地を作製し、その後鉱物顔料でその表面に彩色した。その顔料は炭酸カルシウムと顔料を混ぜたものを用いた。再度熱加圧処理を施して顔料粒子を生地に固定化した後その試料を、水を含ませた超臨界二酸化炭素処理を行った。この一連のプロセスにより、数十年から百年かけて形成されるフレスコ画を短時間で再現することに成功した。最終的には焼かない陶磁器への発展が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水酸化カルシウム粉末を出発原料として用い、我々の開発した300℃までの熱と300MPaまでの圧力を同時に印加するウォームプレス法で炭酸カルシウム固化生地を作製し、その表面に鉱物顔料で彩色を施した。再度のウォームプレス処理、引き続き含水超臨界二酸化炭素処理で炭酸カルシウムが顔料を被覆したフレスコ画の短時間再生に成功した。この方法を応用すれば彩色を施した焼かない陶磁器の作製も期待される。

研究成果の概要(英文)：Pure calcium carbonate powder was simultaneously pressed uniaxially at 250 MPa and heated to 250℃ to prepare a solid calcium carbide body, and then the surface of the hardened body was colored with a mineral pigment. Beforehand, the pigment mixed with calcium carbonate powder. After heat and pressure treatment was performed again to fix the pigment particles on the calcium carbonate hardened body, the sample subjected to supercritical carbon dioxide treatment containing water. This series of processes has succeeded in reproducing the frescoes which usually formed for over several decades to a hundred years in a short time. Resultant products are expected to be used as pottery fabricated without burning.

研究分野：高温構造材料 耐火物 セメント 建築材料

キーワード：フレスコ画 顔料 炭酸カルシウム 焼かない陶磁器 超臨界二酸化炭素

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

フレスコ画とは、油絵が一般的に普及する以前、中世ヨーロッパのキリスト教の宗教画として発展した。それは、天然の炭酸カルシウムを焼成し、それを水中に投入して水酸化カルシウムとしそのペーストを壁などに塗り込み、乾く前に天然顔料（鉱物を原料とする岩絵の具）で彩色を施すと、水酸化カルシウムが空気中の炭酸ガスと長期に反応して元の炭酸カルシウムに戻る反応が起こる。この時、炭酸カルシウムが数ミクロンから百ミクロン程度の膜を形成し[1]、彩色顔料を封じ込めたような微細構造となり、彩色画は長期的に安定な状態となる。しかしながら自然に安定な炭酸化カルシウム膜が形成されるには数十年から百年はかかると言われている。ところで、年代としては遡るラスコーの壁画や日本の高松塚古墳内壁画なども、天然鉱物を由来とする絵具で描いた彩色画が炭酸カルシウムで覆われて現代まで残っている例であるが、これらもフレスコ画の一種とみることができる。

日常生活で一般に使われている陶磁器のシリカ釉薬は、陶器の上に彩色された模様を主として透明釉薬で覆い、器としての機能、すなわち焼き物自体への液体の浸潤を防ぐだけでなく、光沢を発生し美的な価値を高める働きをしている。しかしながら陶磁器の製作は、粘土を主とする生地を高温で焼成するため、大量の熱エネルギーを消費する。当該研究者は、ウォームプレス法とよばれる 200-300℃の温度と 200-300MPa の加圧を同時に加えることで純粋な水酸化カルシウムの固化にはじめて成功した[2]。これを生地に用い（素焼き陶器と同等とみることができる）、その表面に彩色を施し、その後炭酸化処理を施して、彩色を被覆固定化できればフレスコ画の短時間再現が可能と考えた。この炭酸化処理の加速化には「超臨界二酸化炭素」を用いる。超臨界二酸化炭素を用いた処理は、現在の産業界においては有機物の分解、分離、抽出、乾燥や洗浄工程にも取り入れられているなど一般的な工程といえる。

以上のような短時間でフレスコ画の再現が可能となれば、それを焼かない不焼成釉薬を施した陶磁器へ適用することが可能と考えた。生地を水酸化カルシウム、あるいはこれも固化に成功した炭酸カルシウム[3]とし、その表面に彩色を施し、その後超臨界二酸化炭素の処理を施すことで彩色顔料を炭酸カルシウムで覆った構造の形成を考えた。日常雑器として焼かない陶磁器の開発はセラミックス産業で最も大きな問題である省エネルギー化に寄与し、日常雑器としてのセラミックスの在り方にも一石を投じるものと期待している。

2. 研究の目的

フレスコ画は、漆喰(主に水酸化カルシウム)の素地の上に、岩絵の具などで描いた装飾画の表面を、自然の営みにより炭酸化膜で覆って長期安定化させる画法である。この**表面の炭酸化膜**は透明で、焼かずに形成された**天然透明釉薬**ともいえる。現在まで、この透明釉薬は人工的に短時間で再現されておらず、形成のメカニズムの詳細も分かっていない。これに対し、素地の水酸化カルシウムの緻密高機械強度化に成功した当該研究チームは、その表面に炭酸化膜を形成できれば、従来の焼成タイルと同等な焼かない装飾タイルを、短時間で作り上げることができると考えた。そこで本申請では、**焼かない【新やきもの】の創成を目指し、焼かない透明釉薬(炭酸化膜)の短時間形成法の確立と、その形成機構の学術的な解明**を目的とした研究に取り組むことを目的とした。

3. 研究の方法

一般のフレスコ画の場合、水酸化カルシウムペーストを壁などに塗り込んで生地とするが本研究の場合、出発水酸化カルシウム粉末をウォームプレスすることで固化体生地を作製した。当該研究者が開発したこのウォームプレス法を用いれば緻密な水酸化カルシウム固化体の作製が可能だが、顔料粒子を生地に定着させるために、ウォームプレス条件を 250℃-40MPa—5 分間のマイルド条件とすることで水酸化カルシウム固化体の相対密度を 65~70%とした。さらに出発固化体生地としては炭酸カルシウム固化体を用いてもフレスコ画は再現できると判断し、フレスコ画の再現実験の必要に応じて固化体生地の成分を選択した。

ベンガラ (Fe₂O₃) を顔料として用い、事前に作製した固化体生地にその顔料を水で溶いて彩色した。ただし、100%顔料を水で溶いて塗布しただけでは顔料が生地に定着しにくいいため、着色後水酸化カルシウム粉末を顔料の上からできるだけ均質に振りかける方法か、生地と同化学成分、すなわち水酸化カルシウム粉末または炭酸カルシウム粉末と顔料を適量混合したものを水で溶いて彩色する方法を採用した。塗布した彩色顔料を生地により固定化させるために本実験では、固化体生地を作製したウォームプレス装置を用いて、着色試料固化体試料を同条件で 60 分間保持した。

最終的に炭酸カルシウム皮膜を形成して着色顔料を固定化させるために、本研究プロジェクトの備品として購入した「超臨界二酸化炭素発生装置」を用いた。この装置を用いると固化体生地表面に炭酸カルシウム皮膜が加速的に形成されることが期待される。装置の高圧容器中の温度は 50℃とし、二酸化炭素の圧力を 9.0~10MPa に保持して二酸化炭素の超臨界環境とした。着色した固化体生地試料をその超臨界二酸化炭素雰囲気中で必要時間保持した。

顔料の発色における目視による観察のほか、可視光による透過率測定、X 線を用いた水酸化カルシウムの炭酸カルシウム転化率の評価、断面の微細観察、元素分析による顔料の状態を見極めた。

4. 研究成果

(1) まず初めに、このプロジェクトの要である超臨界二酸化炭素環境が、水酸化カルシウムの炭酸カルシウム化に与える影響について調査した。図1は相対密度65%の水酸化カルシウム固化体表面に対する、超臨界二酸化炭素環境下に保持した場合の経過時間当たりの炭酸カルシウム転化率の変化を示した。空気中の二酸化炭素400ppmに保持した場合、60分間の保持後全く炭酸カルシウムの生成は認められなかったが、超臨界二酸化炭素中に試料を保持した場合には、炭酸カルシウムへの転嫁率は92%に達した。次はその炭酸カルシウム化が試料の深度に与える影響について調べた結果を図2に示した。結果より、試料の内部(深度)1mm程度までは表面と同じく炭酸カルシウム化が進行していることが判明した。

以上の結果と、歴史的なプレスコ画の炭酸カルシウムの厚みを調べた結果数ミクロンから百ミクロン程度[1]であったことから、本実験における超臨界二酸化炭素の処理時間は60分程度で十分であると考えた。

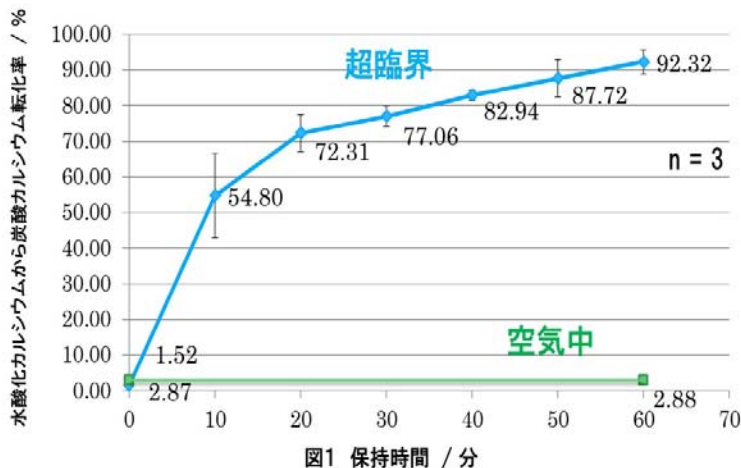


図1 保持時間 / 分

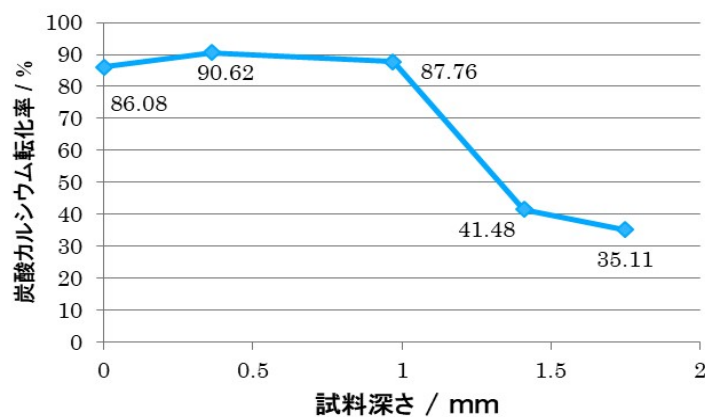


図2 試料深さの炭酸化率

(2) ウォームプレス法で作製した水酸化カルシウム固化体生地に、水で溶いただけの100%顔料で彩色した後に水酸化カルシウム粉末を彩色表面に均質に振りかけた試料を、再度同条件のウォームプレス処理を60分間行った試料、さらにその試料を超臨界二酸化炭素処理した試料の光学写真を図3に示す。超臨界二酸化炭素処理前後で顔料を覆う白い被覆膜の状態に大きな変化はなかった。XRD分析によりこの被覆相は96%炭酸カルシウムに転化していることが判明した。しかしこの被覆相は厚くて白っぽく、地に彩色した顔料色は透過して明瞭に判別できなかった。顔料で描いた彩色部への水酸化カルシウム粉末を均一に振りかける手法はプレスコ画の再現としては適当ではないと分かった。

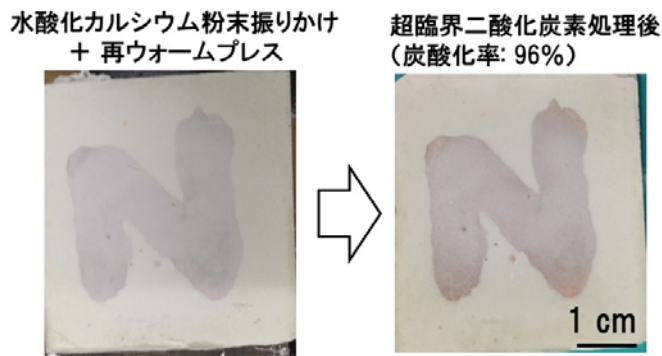


図3 超臨界二酸化炭素処理前後の光学写真

(3) 次に、水酸化カルシウム固化体生地に彩色する場合に、事前に彩色顔料に直接水酸化カルシウム粉末を混ぜ込み、得られた混合顔料を水で溶いて彩色し、さらにウォームプレス処理でその顔料の固定化を試みた。ベンガラ顔料：水酸化カルシウム粉末=1：100(重量%)で混合した塗料を水に溶いて彩色し、その後ウォームプレス、さらに超臨界二酸化炭素処理を施した試料の外観を図4に示した。前項(2)の彩色表面を水酸化カルシウム粉末で覆う方法に比べ、発色度合いにおいて良好となった。しかしながら、白っぽく色味がぼけた発色となったため更なる調整が必要とみられた。そこでこのベンガラと水酸化カルシウム粉末の混合量を種々変えた顔料を調製し、原色顔料と比較した発色度合いと、超臨界二酸化炭素処理後の摩耗試験、すなわち顔料が生地に固定されているかどうかの見極めの実験を行った。

ベンガラに水酸化カルシウム粉末を1：5(重量%)の割合まで水酸化カルシウムを減らして添加した場合(図5参照)、目視的にはほとんど原色の発色と同等とみられた。しかし超臨界二酸化

化炭素処理後の摩耗試験では、図5にみられるように若干顔料が剥離を起こすことがわかった。すなわち顔料が生地に十分に固定されていない。結論として、顔料の種類にもよるが、水酸化カルシウム粉末を彩色する顔料に必要最小限添加すれば、超臨界二酸化炭素処理後、摩耗試験に十分耐えうる生地に固定化したプレスコ画を再現できる可能性のあることが分かった。

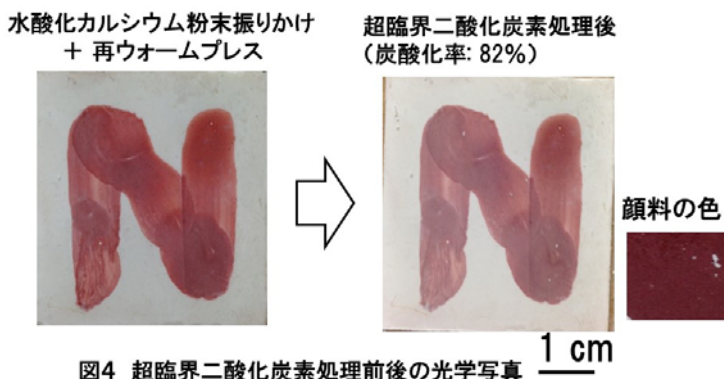
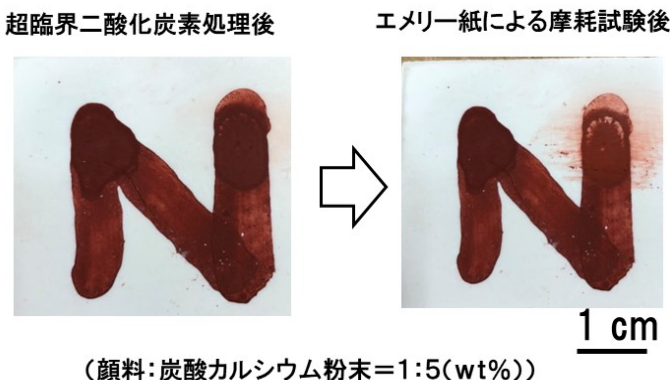


図4 超臨界二酸化炭素処理前後の光学写真

(4) これまでの方法で得られた再現プレスコ画において、最終的には水酸化カルシウムが炭酸カルシウムへ変化した組織が顔料の固定化に寄与しているとみられるものの、緻密な炭酸カルシウム皮膜の形成、さらにその皮膜の美的光沢感までは確認できなかった。すなわち透明釉薬が短時間で形成されたとはいえ難かった。

そこで、出発原料において炭酸カルシウム粉末を用い、その固化体生地を作製した表面上に顔料で着色し、再度ウォームプレス処理して炭酸化カルシウムで顔料を固定化した状態で、超臨界二酸化炭素で処理することを考えた。まず基礎的にウォームプレス法によって固化した出発炭酸化カルシウム固化体生地を、直接超臨界二酸化炭素処理した試料、および固化体生地試料を純水に数秒浸漬してから引き揚げ、それを乾燥させずに超臨界二酸化炭素処理した試料の微細組織を観察した結果を図6に示す。超臨界二酸化炭素処理前の炭酸カルシウム粒子径は1 μ m以下の粒子も多く観察されたが、超臨界処理を行うと、炭酸カルシウム粒子径が3-5 μ mに大きくなることが判明した。さらに含水処理を行い、その後超臨界二酸化炭素処理を行った場合には、炭酸カルシウムの粒径が5 μ mを超える粒子も観察されるようになった。この結果は、炭酸カルシウム粉末粒子は、超臨界二酸化炭素中への溶解 - 析出機構により粒子が成長していると考えられる。さらに、水が介在する場合の超臨界二酸化炭素処理は、一般に鍾乳石が成長する次なる化学反応が促進するために、5 μ mを超える粒子に成長したと考えられる。



(顔料:炭酸カルシウム粉末=1:5(wt%))

図5 超臨界二酸化炭素処理後試料のエメリー紙による摩耗試験前後の光学写真

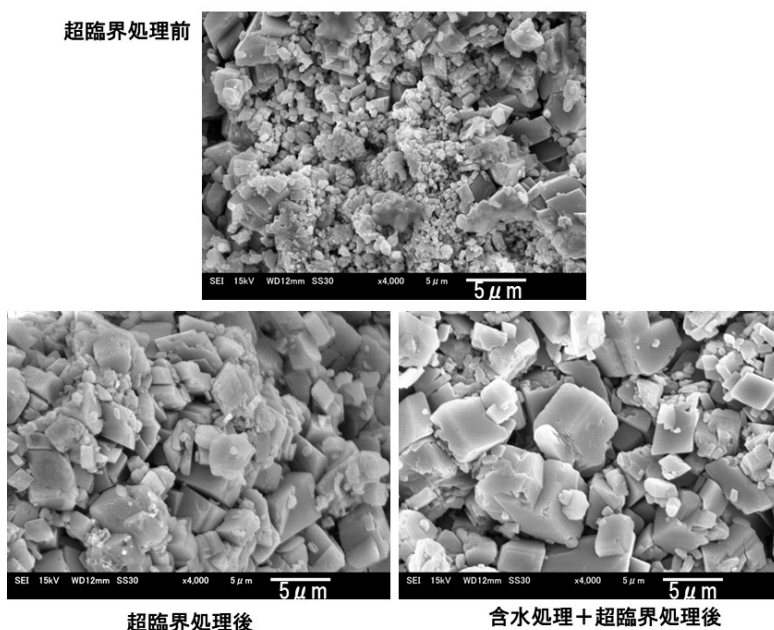
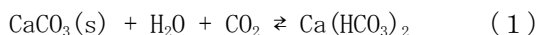


図6 構成炭酸カルシウム粒子の微細組織観察写真



以上の様に、炭酸カルシウム固化体生地に水を共存させ、超臨界二酸化炭素処理を行った場合には、(1)式の反応が促進し、炭酸カルシウム粒子の成長を促すことが判明した。これより、ウォームプレスによる適当な密度の炭酸カルシウム固化体生地を作製し、顔料彩色後に施す超臨界二酸化炭素処理条件を最適化すれば、顔料を炭酸カルシウムで覆った、当初目的とした透

明釉薬を作製できる可能性があると言える。これまでのところ、フレスコ画作製のための最適な条件までは見極められていないが、この炭酸カルシウム粉末から作製したフレスコ画においては、水酸化カルシウム固化体からでは達成できなかった顔料部表面において、図7に示されたように光沢反射を確認することができた。

炭酸カルシウム出発原料をウォームプレスして作製した固化体生地に顔料(顔料:炭酸カルシウム=1:10 wt%で混合)で彩色し、再度のウォームプレス後に水に浸して超臨界二酸化炭素処理した場合の顔料の状態を、元素分析装置で分析した結果を図8に示した。顔料の成分であるベンガラ、すなわち酸化鉄の鉄成分が厚さ $64\mu\text{m}$ で表面に分布していることが分かった。この厚みは歴史的なフレスコ画の顔料の厚みの中間的な層の厚みを呈しており、また、その彩色層中にはカルシウム成分も均一に分散して検出されてことから、ベンガラの赤色顔料が炭酸カルシウムに封じ込められた理想構造であるとみられた。

以上の結果から現在までのところの、フレスコ画の短時間再現と光沢のある炭酸カルシウム釉薬の形成において最適な処理方法としては、水酸化カルシウム粉末より炭酸カルシウム粉末を用い、炭酸カルシウム固化体生地に炭酸カルシウム粉末と混合した顔料を水でといて彩色し、

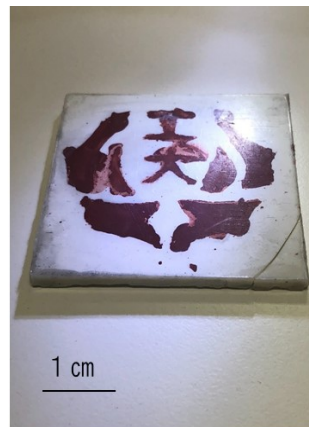


図7 自作フレスコ画の蛍光照明による表面光沢

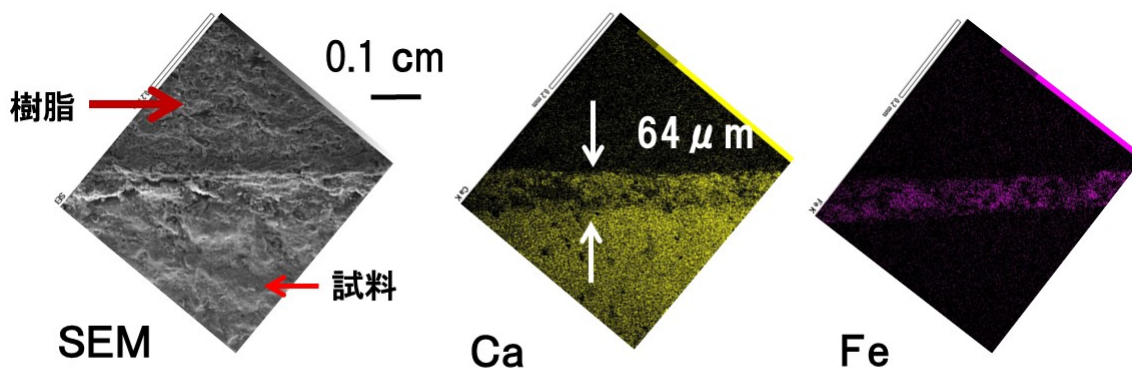


図8 顔料部の元素分析結果

再度ウォームプレス処理してその顔料を炭酸カルシウムで内包したような構造とした後、試料を水に浸して含水させ、それを超臨界二酸化炭素処理することで、表面の比較的透明で光沢のある炭酸カルシウム層を形成させるというものである。この一連の操作における炭酸カルシウムの挙動の模式図を図9に示した。さらなる処理条件を最適化すれば、焼かない陶磁器を作製するこれまでにない方法論を確立できたと自負する。

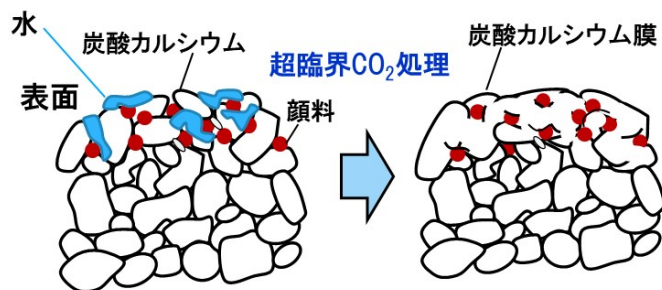


図9 炭酸カルシウム固化体生地を用いた顔料の固体化機構

参考文献

- [1] M. Horgnies et. al., *Archaeometry*, 57 [2] 344-361 (2015).
- [2] S. Hashimoto et al., *Constr. Build. Mater.*, 110, 65-69 (2016).
- [3] S. Hashimoto et al., *Constr. Build. Mater.*, 135, 405-410 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 3 件）

- (1) 日本セラミックス協会 2019 年 3 月 26 日（火）年会 工学院大学（新宿キャンパス）超臨界二酸化炭素を用いたフレスコ画の短時間再現 永田陽平、橋本 忍、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二
- (2) 日本セラミックス協会 2018 年 9 月 5 日（水）第 31 回秋季シンポジウム 名古屋工業大学 フレスコ画の短時間再現 永田陽平、橋本 忍、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二
- (3) 日本セラミックス協会 2018 年 3 月 15 日（木）年会 東北大学（川内北キャンパス）フレスコ画の短時間再現 永田陽平、橋本 忍、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://hashimotolab.web.nitech.ac.jp/research.htm>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名： なし

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※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。