

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：32674

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K02381

研究課題名(和文)古代のマイクロ接合の再現方法の創出、芸術と工学の学際的研究

研究課題名(英文)Creating reproduction technique of ancient micro-interconnection:
Interdisciplinary research of art and technology

研究代表者

成井 美穂 (NARUI, Miho)

文化学園大学・造形学部・准教授

研究者番号：70459957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：金や金合金の微細粒を基板上に接合させる粒金技法のメカニズムの解明と接合部を粒や基板の色彩と同一化する接合法を、金属材料学視点と芸術学視点で検討を進めた。接合に用いる粒や基板の金合金の組成と、ろう材の銅化合物に着目し、接合条件の加熱雰囲気、加熱温度と時間を変えて接合実験を行い、接合条件と色彩について評価を行った。

その結果、電気炉中で炭酸銅を使用したろう材を用いて加熱すると、炭酸銅が銅に還元し良好な接合ができることが、接合部のボールシェアテストやX線CTの評価で実証できた。粒金接合部と基板と粒の色彩の同一化については、分光色差計と目視観察で調査し、金合金の方が純金よりも色彩が類似した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

古代のマイクロ接合法である金や銀の微細粒を基板上に接合させる粒金技法は、途絶えてしまい現代に伝承されていない。芸術学的視点をもつ金工作家と、材料学的視点をもつマイクロ接合の専門家が連携して研究を進め、その謎とされる古代粒金技法のメカニズムを解明し、普遍化するため研究を実施した。その研究成果を、大学教育の中で活用していくことが重要である。今まで出来なかった粒金技法を現代ジュエリーの制作に生かす指針を示すことができた。

また、国内の美術館と連動して、収蔵粒金作品を非破壊分析調査して組成を明らかにしたり、制作工程を推定したりしたことにより、社会的意義があったと考える。

研究成果の概要(英文)：We investigated mechanisms of an ancient bonding technology of granulation and its techniques to equalize colors of bond parts and granules/metal surfaces from the viewpoints of material science and art. Toward this aim, bonding experimental studies were conducted through different heating atmospheres, temperatures, and time, considering gold alloy compositions of the granules and surfaces as well as copper compounds included in brazing materials in order to evaluate bonding conditions and generated colors.

As a result, ball shear testing and X-ray CT of the bond parts revealed that the use of brazing materials including copper carbonate has achieved a successful granulation in an electric furnace, reducing copper carbonate to form copper. Examinations of colors of the bond parts and granules/surfaces with a spectrophotometer and the naked eye further demonstrated that gold alloys rather than pure gold generated reduced color unevenness among the bond parts and granules/surfaces.

研究分野：金属工芸

キーワード：粒金細工 金 金合金 接合 ジュエリー ろう材 復元 文化財

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

金属の丸い粒（金、金合金）を連続して基板上に接合する技法は、粒金と呼ばれる。基板と金粒の接合部は、ろう材が溶融して金粒部と基板への濡れ（ろう材が基材に馴染んで広がること）が発生して、ろうの表面張力で基材の隙間を埋め、フィレット（粒と母材間の隙間でのろう材の流れ）が形成されている。

申請時でも現在（COVID-19 流行前）も、黄金の装身具をテーマとした展覧会が開催されている。中でも粒金技法による作品は、その繊細で優美な造形美から注目を集めている。しかし、粒金作品は制作当時の形を残したまま現存するのにも関わらず、展覧会の図録に「古代粒金は謎にまつまれる」と説明されており、技法は不明である。ジュエリーの技法書では、各国のジュエリー作家が経験的な観点から、その技法を紹介した記述はある。

そこで、謎とされる微細な粒を立体的に配置・接合する古代粒金技法の解明と施工法の確立を目指した。

2015～2017では、主に銀や銀合金の粒銀接合について実験を重ね、本研究では金や金合金の粒金接合について実験した。とくに、「接合部の色彩が基板や粒と同一化していて美しい」という美観に着目した。

2. 研究の目的

これまでの粒金研究から、ろう付部の色彩を、粒や基板と同一化する粒金技法の開発、ろう付部の接合強さを安定化するためのろう付条件の開発が課題となっている。そこで、本研究では、金作家とマイクロ接合の研究者が連携して研究を進めた。

(1) 文化財の粒金作品についての調査

文献調査、博物館での外観観察、最新の組成分析機器を持ち込んだ非破壊調査の実施

(2) 再現実験

粒金技法の接合過程を明らかにし、最適なろう材（組成）、接合温度、加熱雰囲気などを選定して粒金技法を普遍化し、それと共に接合部の色彩を基板や粒と色彩と同一化させ、美観の良い粒金接合を目指す。

3. 研究の方法

粒金技法のメカニズムを解明し普遍化するため、芸術学的視点をもつ金作家と、材料学的視点をもつマイクロ接合の専門家が連携して研究を進めた。

(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を入手して、粒金作品の接合部の形状や色彩の検討を行った。

② MIHO MUSEUM や平山郁夫シルクロード美術館にて、出土粒金作品の現地調査を行った。金製帯鉤や金製耳飾りの粒金接合部を、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。

古代粒金作品の使用ろう材にクリソコラ（珪孔雀石）が用いられていたことが文献調査から明らかになっている。クリソコラにはCuが含まれているため、粒金接合部に銅の検出の有無が重要であると考え、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。国内では出土粒金作品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ため、美術館に最新の分析機器を持ち込んで、金製帯鉤や金製耳飾りの粒金接合部をSEM-EDS分析とXRF分析の二つの方法で組成分析を行い、ろう材の組成を検討した。

(2) 古代粒金技法の再現性ある施工方法の確立のために、金や金合金を用いて以下の実験を行い、検討した。金や金合金を用いて①～④を検討した。①使用した金合金の加熱雰囲気との反応、②金粒の作成方法、③銅化合物の還元と金との反応、④粒金接合部の特性。

① 使用した金合金の加熱雰囲気との反応については、Au-Ag合金を、各種雰囲気（大気、窒素）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。密閉した電気炉内で窒素雰囲気にすることにより無酸素状態を作り出し接合への影響を調べた。あらかじめ大気雰囲気で加熱し、設定温度を変えて実験を行ったものと比較した。比較方法は、目視観察、EPMAによる組織観察、ボールシェア試験によって評価した。

② 金粒の作成方法では、金、各種金合金（純金、Au-Ag、Au-Ag-Cu）の金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、金合金の組成が金粒の形状（真球形）に及ぼす影響について検討した。

③ 銅化合物の還元と金、金合金との反応では、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、金板と金合金板に接合ペーストを塗布してその反応過程を検討した。特に、接合ペーストと金合金K20(835Au-165Ag)、K16(667Au-333Ag)中のAg濃度と関係に着目した。接合ペーストは、粒金接合に適した銅化合物を選定した。

④ 粒金接合部の性質を評価するため、接合試料を作成し、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、金粒をろう材にくぐらせ金板に載せ24時間乾燥後、加熱し接合させた。良好な接合であるか確認するためX線透過像の撮影を行った。

機械的評価では、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、走査型顕微鏡を用いた。

(3) 粒金接合後の色彩の評価を行った。

- ① 粒金接合部と基板の色彩の同一化では、金合金には酸化膜が付着するので、なるべく酸化を防ぐ加熱雰囲気と温度の検討と、接合部の色彩の差異が目立たない金種の選定をした。評価は、ろう付部の色彩の目視観察と分光測色計で色彩を数値化し評価した。また、太陽光と同様の光源 D65 条件下で目視観察を行う。
- ② 明らかにした粒金接合技法を用いて、ジュエリーや工芸作品の制作を行った。

4. 研究成果

(1) 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、下記の成果が得られた。

① 文献調査では、各国が所有する粒金作品の分布図を制作した。

出土粒金作品で最も古いものは「三日月形耳飾り」である。これは金製で、高さ 29 mm、幅 16mm、重さ 10.5g、BC 2550~2400 年に制作された。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。このアナトリア地域を起点として粒金技法は同心円状に世界各地に伝播したことが推測できた。図 1 に示す。



図 1. 出土粒金作品分布図

② 平山郁夫シルクロード美術館でパキスタンガンダーラ出土の 1~3 世紀に制作された耳飾りを調査した。この作品は「帆の縦縁ペンダント形式」でギリシャ起源の耳飾り形式で西方文化の影響が顕著で地中海や西アジア・中央アジアでギリシャ人金銀細工師により制作された可能性を評論家が示唆している作品で、美術館収蔵作品の中で最も粒金発祥の地であるアナトリアに近い場所で出土していることからこの作品を選定した。

高精細写真観察した後、蛍光 X 線分析装置 (JSX-1000S Element Eye) と EDS 付き走査電子顕微鏡 (JCM-6000 PLUS) の二つの手法を用いて組成分析を行った

高精細写真観察では、耳飾りのデザイン部分により金粒の大きさが 0.85~1.41 mm まで大中小の三種類を使い分けて配置してあり、紀元前に微細な金粒を立体的に配置し接合する高い技術と、高い美意識が存在したことが明らかになった。

組成分析の蛍光 X 線分析では、粒金部の分析、作品全体の分析、母材から粒金接合部へ点分析を行った。その結果、接合部とその付近に銅を多く検出し、接合部から離れると銅が低下することから、銅化合物を用いた接合であることを明らかにした。

MIHO MUSEUM で以前から調査を進める金の帯鉤についても非破壊分析調査を行った。この帯鉤（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。この帯鉤も、蛍光 X 線分析装置 (JSX-1000S Element Eye) と EDS 付き走査電子顕微鏡 (JCM-6000 PLUS) の二つの手法を用いて組成分析を行った。その結果、銅は検出されなかったが、この作品は、作品の構造上、制作過程で何度も接が繰り返し行われており、その加熱により銅が拡散した可能性もあると考え、現在も検討中である。

(2) 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、下記の成果が得られた。

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

① 使用した金合金の雰囲気と、その反応では、金合金を木炭上に置きガスバーナーの還元炎で加熱した場合と、電気炉内での雰囲気（窒素、大気）中で加熱した場合の、雰囲気の材質へ与える影響を検討した。その結果、粒金の接合には、還元雰囲気や窒素雰囲気が有効であることがわかった。

電気炉接合実験では、接合温度を 700, 750, 800, 850, 950, 1000, 1060℃ と変化させ昇温時間 10min で保持時間 20min でろう接を行った。その結果、電気炉接合では 950℃ 以上の温度雰囲気が望ましいことが明らかになった。

② 金粒の作成方法

様々な方法を試したが、線材を一定の長さに切断し、C 型形状に丸めカーボンブロック上に電動工具により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徐々に停止する。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、純度の高い金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 銅化合物の還元と金 (Au)、金合金 (Au-Ag) 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。金粒

に塗布して、各種反応温度で、その反応過程を検討した。

電気炉(大気雰囲気)中に、基板(K24)にろう材を塗布し乾燥させたものを入れ、加熱温度700, 750, 800, 850, 950°Cで昇温時間10min 保持時間10min で加熱後、光学顕微鏡で表面観察を行った。その結果、850°C以下ではろう材が残存し、950°Cではろう材と基板が反応し、ろう材塗布部と基板の色が一致し、塗布した外周部に未反応部分も出現した。その結果、950°Cでの接合温度が望ましいことが明らかになった。EPMA 観察画像では、マッピング画像より、基板と粒接合部分にCuの分布を確認し、Au-Cu合金相を確認し、基板にCuの拡散が拡散したことを明らかにした。

金銀合金(K20, K16)では、ろう材のCuが基板表面に拡散する温度を状態図から計算し、K20で900°C、K16で830°Cを選定し実験を行い、Cuの拡散を確認し良好な接合が得られた。

このフラックスを使用し接合した試料のX線透過像での観察評価では、接合部に美しいフィレットを確認し、良好な接合が明らかになった。図2に示す(A)は加熱前で、(B)は加熱後。

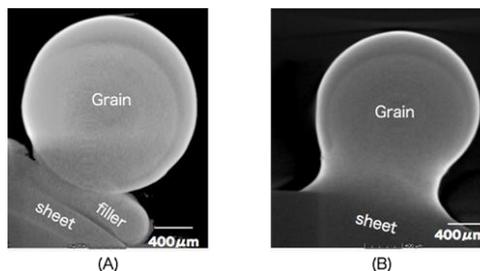


図2. 接合部のX線透過像

④ 粒金接合部の評価

接合試料を作成し、その接合部の機械的評価、破面観察等を行う。都市ガスバーナーを用いて金粒と金板を接合ペースト(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)をろう材とした接合を行った。ガスバーナー接合のK24(1000Au)試料のボールシェアテストによる接合強度調査では、金粒と金板を五分ろう(77%Ag-23%Cu)で接合した場合と同等以上の117.4Nであることがわかった。

また、電気炉接合ではK24(1000Au)の接合強度が120Nとなり、K20(835Au-165Ag)は270.8N、K16(667Au-333Ag)は、それ以上となりAg含有量の増加に伴い接合強度は向上する結果となった。接合部に塗布した銅化合物(Cu₂CO₃(OH)₂)と、加熱途中で金属銅(Cu)へ還元され、還元されたCuが金合金中のAuやAgと共晶反応して三元合金となり、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Au-Agが共晶温度で反応し、K20で900°C、K16で830°Cで接合すると考えられる。また、Au-Ag-Cuの基板では、接合時の加熱によりCuが表面に拡散し酸化すると予測される。

(3) 粒金接合後の色彩の評価

① 粒金接合部と基板の色彩の同一化では、作成した接合試料の接合部と基板の色彩の差異を目視観察と分光測色計で評価した。

その結果、粒と基板をK24(1000Au)、K20(835Au-165Ag)、K16(667Au-333Ag)とし、銅化合物を用いてろう付した。接合部の色彩を分光測色計で評価し、金合金組成と基板、粒、ろう接部の色彩の関係を明らかにするため、分光色差計(浅枝設計事務所製)で測定し、基板と粒と接合部の色の数値化を行った。しかし、金合金は光沢があり反射してしまうことや、球が立体的なために波長と反射率からなる分光反射率が正しく計測できなかった。

そのため、目視観察ではLED人口太陽照明灯を使い太陽光に近いD65の下で、接合試料と金合金の色見本との比較検討を行った。

K24(1000Au)の接合部は基板よりも赤み帯びた光沢があり、K20(835Au-165Ag)やK16(667Au-333Ag)では、接合部と基板の色彩が近似色であることが確認できた。

(4) まとめ

文献調査を進めることにより、古代粒金接合の再現実験を加速させた。ジュエリーとして美しく耐久性がある古代マイクロ接合の接合方法は、古代の博物学者プリニウスが記した文献の手法で接合できることが今回の実験で明らかになった。接合実験では良好な接合ができ、最適な接合温度も選定できた。また、接合温度が1000°C未満だとろう材の残渣がのこり、1000°Cを超すと残渣が残らず粒金接合部と基板は同様の色彩となったことから、ろう材の拡散が確認できた。また、純金よりも金合金の方が、接合部と基板の色彩が近似色で美観良く接合できることが明らかになった。

実地調査では、また、粒金接合発祥の地域に近い場所から出土した粒金作品の非破壊調査を実施し、高精細な外観観察写真を撮影し、金粒接合部を詳細に観察したことで、金粒をデザインに合わせて使い分ける高度な美意識にも気づいた。また、それらの出土粒金作品の組成分析では、金粒、金板より接合部に銅や銀含有量が高いことを確認した。

(5) 今後の問題点

問題点としては、粒金接合過程で電気炉加熱雰囲気より都市ガスバーナーによる加熱雰囲気で接合した試料の接合強度が劣ることがあきらかになり、電気炉による接合の強度が強いことがわかった。ジュエリーの制作では、都市ガスバーナーによる粒金接合が主なので、カーボンブロックを活用し、簡易的な木炭雰囲気を作っての加熱方法を検討していきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 成井美穂. 前田たつひこ. 大塚裕一. 相原健作. 野村朋子. 小野寺浩. 木村隆. 大橋修
2. 発表標題 平山郁夫シルクロード美術館所蔵 粒金作品の科学的分析
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	荘司 郁夫 (SHOHJI Ikuo) (00323329)	群馬大学・大学院理工学府・教授 (12301)	
研究協力者	大橋 修 (OHASHI Osamu)	WELLBOND	