

—高化学的耐久性絵具の亜硫酸ガスによる反応特性について—*

矢野 秀 樹^{1*}

浅井 利 彦^{2*}

森 秀 次^{3*}

山本 徳 治^{4*}

(要 旨)

大気汚染物質の一つである亜硫酸ガスを取り上げ、高濃度の亜硫酸ガスの絵具に及ぼす影響を、当センターが開発した高化学的耐久性絵具を比較対照試料として検討した。

研究では、電子部品用のガス反応装置を用い、極めて過酷な亜硫酸ガス処理条件(SO_2 濃度20ppm、反応時間120時間、反応温度30℃、湿度98%)で絵具試料を処理した。その結果、次のことが分かった。

従来、高湿度下の亜硫酸ガス反応によって、絵具ガラス中の鉛が、硫化され黒色の硫化鉛が形成し、絵具が黒ずむとされていた現象は確認できず、4試料中2試料の呈色は、殆ど変色せず、他の1試料の白度も増加した。ガス反応生成物は、高化学的耐久性絵具を除く全ての試料で確認できたが、いずれも非晶質が、結晶化して分解し、絵具の基本ガラス構造が破壊し、その結果、硫酸鉛、亜硫酸鉛などが生成していることが分かった。絵具の基本ガラスが崩壊する過程としては、まず鉛ガラスブロック表面の多数のコロイド状の鉛(金属結合鉛)が亜硫酸ガスの酸化水和化合物である硫酸と反応して、硫酸鉛を形成する。その後、基本ガラスの骨格を形成する共有結合部分の鉛が反応を開始し、その結果、鉛ガラス全体が崩壊に至るものと思われる。

1. 緒 言

陶芸、絵画等の工芸美術界では、戦後、陶磁器用フリット絵具のような高鉛ガラスをベースとした高含鉛絵具が大量に使用されその普及が広範囲に及んでいる。しかし最近、大気汚染物質である亜硫酸ガスや窒素酸化物の影響で、これら絵具に含まれる鉛成分が反応して変質し、色褪せ、崩壊、

黒変など貴重な作品を全く台無しにするような事件が頻発しつつあると言われ、世間の注目を浴び、その原因解明・対策が急務となっている¹⁾。

このような絵具の変質は、当然、その原料基盤を同じくする鉛ガラスを主体した最近の陶磁器用絵具にも考えられるので、ここでは大気汚染物質の一つである亜硫酸ガスを取り上げ、高濃度の亜硫酸ガスが絵具に及ぼす影響を、当センターが開発した高化学的耐久性絵具(フリット)を比較対照試料として検討した。

* 陶磁器上絵材料の高品位化に関する研究()

1 * 材料技術課専門員

2 * 技術部長

3 * 酒井硝子(株)研究室長

4 * 京都府特別技術指導員

2. 実験方法

2.1 試料

亜硫酸ガス反応に用いた試料は、表1に示す高化学的耐久性絵具、有鉛白玉、ジルコン白色絵具、緑絵具の4種類であり、NO.4を除きガス反応による着色が明瞭となる白色の試料を選択した。

表1 絵具試料

NO	試料	呈色
1	高化学的耐久性絵具	白色
2	有鉛白玉	白色
3	ジルコン白色絵具	白色
4	緑絵具	緑色

成分は、表2に示す内容であり、顔料としてNO.3には、ジルコンが、NO.4には、クロム・コバルト化合物が含まれている。蛍光X線定量分析で求めた各試料の鉛含有量は、NO.4の63.6mass%が最も多く、NO.1の54.5mass%、NO.2が52.6mass%とほぼ同程度の含有量である。NO.2は、低鉛耐酸といわれるフリット絵具で鉛含有量は30.9mass%になっている。またSiO₂については、NO.2が45.3mass%と最も含有量が多く、Al₂O₃についても、NO.2が6.7mass%と最も多い。

2.2 評価試料の作成方法

適当なサイズに切断した角板のアクリル板上に、絵画用の市販膠液を薄く曳き、その上方に、蒸留

水を適量添加して粘性を持たした絵具スラリーを1~2mmの層厚になるように絵画用筆で均一に引き延ばし、赤外線乾燥機で充分乾燥して板上に固着して試料に供した。従って、亜硫酸ガス雰囲気には、膠の密度が低い面が対向することとなり、膠の絵具粒子被覆の影響すなわち膠中の微量イオウの影響が、出来るだけ少なくなるように配慮した。

2.3 実験装置

2.3.1 電子部品対応亜硫酸ガス反応装置

(1) 装置の概要²⁾

この研究では、亜硫酸ガス処理のために、山崎式定流量型IEC規格準拠耐ガス試験器(G-100)を用いた。この装置のシステムを図1に、試料設置状況を写真1に示す。研究では、0.999%の亜硫酸ガスを用いた。

(2) 処理条件

本研究では、亜硫酸ガス処理による最終生成物を得るため、亜硫酸ガス濃度を下記に示すような、大気中の亜硫酸ガス濃度(都市部約0.01~0.02ppm)と比較して極めて高濃度の過酷な設定を用いた。

亜硫酸ガス処理条件は、SO₂濃度20ppm、反応時間120時間、反応温度30℃、湿度98%である。

なお亜硫酸ガス濃度、温度・湿度設定の精度は、

表2 化学組成 (mass%)

NO	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	その他
1	54.5	33.0	2.0	-	-	-	-	1.5	ZrO ₂ B ₂ O ₃
2	30.9	45.3	6.7	0.1	7.8	7.0	1.8	-	ZnO ZrO ₃ 低鉛耐酸
3	52.6	25.0	0.9	0.1	0.1	7.3	0.2	-	ZrO ₂
4	63.6	22.6	2.3	0.6	0.7	4.0	0.2	-	ZnO Cr ₂ O ₃ CoO SrO

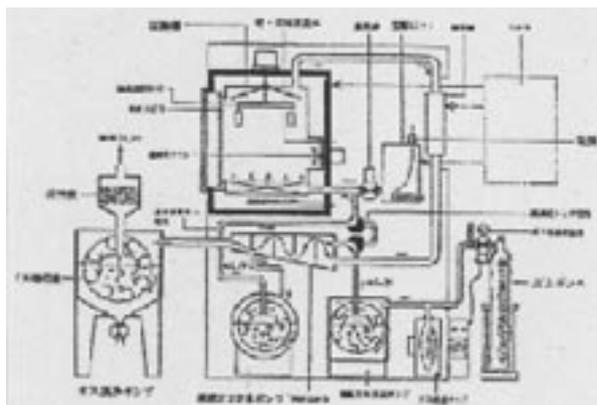


図1 耐ガス試験装置原理図



写真1 試験槽内部

国際規格 IEC-2-24 に準拠している。

2.3.2 評価装置

(1) 測色試験

試料の測色は、日本電色(株)Z-80を用いた。この測色においては、装置所定の標準板を用い、反射法により行い、試料毎にそれぞれ3回測定しその平均を求めた。

(2) 粉末X線回折分析

粉末X線回折分析(理学製ガイガフレックスRAD A使用)の測定条件は、Cuのターゲットを用い、管電圧40KV、電流40mA、Niフィルタ、ステップ幅0.05度、検出器SCであり、回折角度は、2度から70度の範囲を走査した。

(3) 蛍光X線分析

蛍光X線分析法(理学製全自動蛍光X線分析装置3370型)による測定には、Rh管球(50KV, 50mA)を用い、分光結晶として重元素分析にはLiF、軽元

素分析にはPET、RX40、RX50、RX80などを用いた。またNa、Mgの検出にはTAPを使用した。

(4) 光電子分光分析(ESCA)

鉛ガラス試料表面の鉛の結合エネルギースペクトルを、島津製作所ESCA-750で測定した。

測定は、加速電圧・電流8kV - 30mA、X線源Mg-K、雰囲気 10^{-5} Pa、サンプリング200ms、ステップ0.05eV、Ar⁺エッチング条件 5×10^{-5} Pa、加速電圧・電流8kV - 30mAの条件で行った。

3. 実験結果と考察

(1) 測色試験

亜硫酸ガス未処理、処理試料の測色試験結果を表3、4に示す。ハンター白度Wは、高化学的耐久性絵具の場合、亜硫酸ガス処理によって93.76から93.74とその差は0.02ポイントと殆ど変化せず、白玉も88.88から88.39と殆ど変化しなかった。また緑絵具では、37.32から41.40と4.08ポイント増

表3 未処理試料の明度(L)、色度(a,b)、ハンター白度(w)(3回測定平均値)

NO.	L	a	b	W
1	94.26	- 0.61	2.36	93.76
2	89.40	- 0.32	3.12	88.88
3	94.73	- 0.36	2.20	94.23
4	39.68	- 10.36	13.52	37.32

表4 処理試料の明度(L)、色度(a,b)、ハンター白度(w)(3回測定平均値)

NO.	L	a	b	W
1	95.35	- 0.62	4.14	93.74
2	89.48	- 0.32	4.90	88.39
3	87.70	1.32	12.78	82.21
4	43.50	- 9.56	12.29	41.40

加し明るくなった。しかし、ジルコン白絵具の場合は、94.23 から 82.21 と約 12.02 ポイント低下し、暗薄黄色に変色した。

亜硫酸ガス処理による、絵具の変色傾向としては、暗薄黄色に変色したジルコン白絵具を除いて、殆ど変色が無いが、逆に明るくなるということがわかった。

従来、亜硫酸ガスの鉛絵具に対する効果として、亜硫酸ガスと絵具中の鉛ガラスの鉛が反応して、最終的に黒色の硫化鉛 (PbS) が形成し、その結果、絵具が黒く変色する (暗くなる) という理屈が展開されていた¹⁾。しかし、今回の実験結果は、緑絵具を除きその逆の結果となった。すなわち、絵具を白くする物質が、絵具中に形成するのではないかと思われる結果が現れた。そこで、亜硫酸ガス処理によって生成する絵具中の物質について粉末 X 線回折分析法により検討した。

(2) 粉末 X 線回折分析

各試料の亜硫酸ガス処理前後の粉末 X 線回折分析結果を図 2 に示す。

高化学的耐久性絵具については、処理前後試料とも回折像には、非晶質を示す大きなハローが明確に認められた。ガス未処理試料との相違としては、処理後試料では、前述ハローの基本的形状に大きな変化はないが、未処理試料と比較して不明瞭で小さい回折線が認められ、絵具中に少量のガス反応物が生成することが推定された。しかしその量は、同定不可能の範囲の極少量であり、絵具の基礎ガラスには重大な影響をもたらさない程度ものと思われる。

有鉛白玉の場合、ガス反応後、高化学的耐久性絵具に比して、結晶化を示す回折線が、大きく明瞭となるとともに、逆に非晶質を示すハローが不明瞭となった。このことは、白玉を構成する鉛ガ

ラスの変質、結晶化、すなわちガス反応生成物の増加を意味する。このガス生成物については、回折線の数少なく同定は出来ないが、黒色の硫化鉛というより白色あるいは無色の硫酸鉛、亜硫酸鉛の可能性が高い。

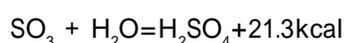
ジルコン白色絵具の場合、ガス処理前の試料には、非晶質と顔料であるジルコンの回折線が認められる。しかしこの絵具の場合では、ガス処理後、非晶質のハローは、殆ど認められなくなり、代わって新たに形成された結晶化物質を示す多数の回折線が現れた。

この回折線は、複数の化合物から構成され、またそれらの回折線が重複している場合があるので、その同定は極めて困難であるが、解析の結果、顔料のジルコンの他、鉛ガラスの亜硫酸ガス反応生成物である白色の硫酸鉛、亜硫酸鉛、黒色の硫化鉛 (極少量) や分解生成物である石英、酸化鉛 (黄色) やそれらの中間生成物から構成されていると思われる。すなわちこのジルコン白絵具の場合、亜硫酸ガスにより本来の基礎鉛ガラスの殆どは変質して結晶化、分解し、暗く薄黄変した。

緑絵具の場合、ガス処理前の試料には、非晶質と顔料であるクロム酸鉛等の回折線が認められる。ガス処理後は、ジルコン白絵具と同様に非晶質は結晶化、分解して、鉛ガラスの構成物である石英や鉛と亜硫酸ガス反応生成物である硫酸鉛、亜硫酸鉛などに移行するものと思われる。

(3) 亜硫酸ガスに対する絵具の反応について

一般に二酸化硫黄は、酸化して三酸化硫黄となろうとする傾向が著しく、強い還元作用を示す。また三酸化硫黄は、水と反応すると次式のように硫酸を生じる。



三酸化硫黄と水との間の化合物 (三酸化硫黄水

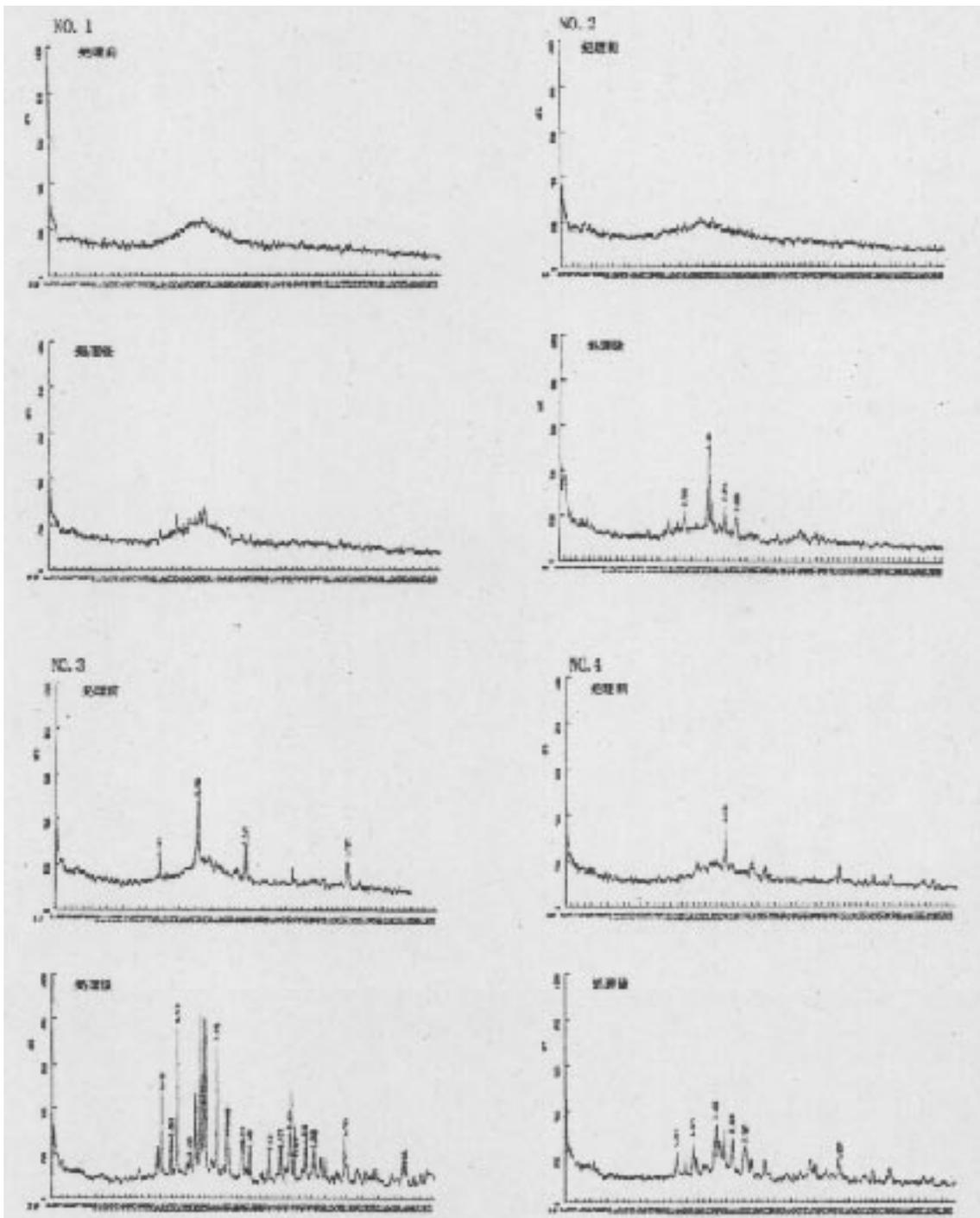


図2 亜硫酸ガス処理前後の粉末X線回折結果

和物)は、硫酸だけでなく、5種類の水和物が存在している。また鉛の硫酸に対する鉛の反応性は、希硫酸に対しては小さいが、濃硫酸に対しては大きい。すなわち希硫酸及び相当濃い硫酸に対しては、鉛はその表面を犯されるのみであるが、十分に濃厚な硫酸には、相当良く溶解し、その傾向は、特に温度の高いほど著しい。

図3の光電子分光分析(ESCA)からすると、高化学的耐久性フリット(NO.1)の表面には、多数のコロイド状の鉛(金属結合)が分布している。これがまず亜硫酸ガスが酸化水和して形成した硫酸と反応して、硫酸鉛を形成する。その後、基本ガラスの骨格を形成する共有結合部分の鉛が反応を開始し、その結果、鉛ガラスの一部が変質に至

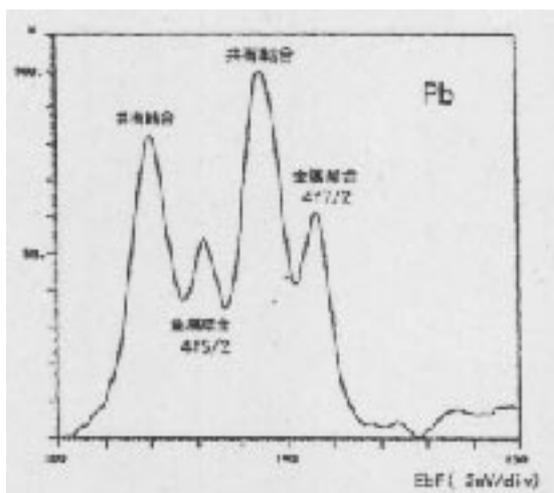


図3 No. 1の光電子分光分析結果

るものと思われる。このような反応は、特に微粒子のみで構成される、本研究試料のような表面積の極めて大きな絵具では、その速度は格段に増大するものと思われる。またこの反応速度は、ガラス組織の耐化学性（耐酸性）に大きく依存するものと思われる。

亜硫酸ガス処理試料の粉末X線回折分析の結果、処理試料中には、ほぼ確実な線で白色の硫酸鉛の存在が窺われるので、本研究で用いた鉛絵具も、上述のようなメカニズムで反応したものと思われる。しかし、この点については、さらに検討する必要がある。

4. 結 言

極めて過酷な亜硫酸ガス処理条件（SO₂濃度20ppm、反応時間120時間、反応温度30℃、湿度98%）で絵具試料を処理した結果、次のことが分かった。

従来、高湿度下の亜硫酸ガス反応によって、絵具ガラス中の鉛が硫化され黒色の硫化鉛が形成し、絵具が黒ずむとされていた現象は確認できず、4試料中2試料の白度は増加した。

ガス反応生成物は、高化学的耐久性絵具を除

く全ての試料で確認できたが、いずれも非晶質が、結晶化して分解し、絵具の基本ガラス構造自体が破壊し、その結果、白色の硫酸鉛、亜硫酸鉛などが生成していることが分かった。

絵具の基本ガラスが崩壊する過程としては、鉛ガラスブロックの表面に分布する多数のコロイド状の鉛（金属結合）が、まず亜硫酸ガスが酸化水和して形成した濃硫酸と反応して、硫酸鉛を形成する。その後、基本ガラスの骨格を形成する共有結合部分の鉛が反応を開始し、その結果、鉛ガラスの崩壊に至るものと思われる。

以上の結果、耐亜硫酸ガスガラスとしては、高化学的耐久性フリットが、絵具の媒溶剤として、特に有効であることが分かった。

耐ガス試験として、本研究では、高濃度の亜硫酸ガスのみを取り上げたが、絵具のガス反応の全容を把握するには、ガスの種類（混合ガス含む）、ガス濃度、湿度、温度、処理時間を変動パラメータとして、個々の絵具について、幅広く更に検討する必要がある。

（謝辞）

本研究の遂行に当たり、ナカガワ胡粉（株）常務中川晴雄氏を始め、当センター材料技術課矢野課長並びに関係者の方々にお礼申し上げます。特に耐ガス反応試験につきましては、機械電子課北川技師、光電子分光分析におきましては、材料技術課北垣技師の協力を得ましたことを付記します。

（参考文献）

- 1) 元興寺文化財研究所「創立三〇周年記念誌」
菅井p157 - 160（1997年12月4日）
- 2) (株)山崎精機研究所 ガス腐食試験装置G-100カタログ