

環境対応機能性フリットに関する研究*1

矢野 秀 樹*2

矢野 博*3

森 秀 次*4

山本 徳 治*5

中川 晴 雄*6

【要 旨】

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。

この研究では、高鉛の高化学的耐久性フリット組成を基本に、日本画絵具製造に適応可能な環境対応機能性フリット及び絵具(組成)について研究した。そして、試作した高化学的耐久性フリットに市販の緑色顔料(酸化クロム主体)を13.3%混合した新岩塊(顔料混合硝子塊)から日本画絵具を試作して評価した結果、次の知見が得られた。

高化学的耐久性フリットは、通常の日本画絵具の焼成方法で容易に日本画絵具用の新岩塊となる。現用の製造方法で、粒度の異なる6色以上の色調の日本画用絵具が製造可能である。市販絵具を含む絵具粒子の表面積(すなわち酸との反応面積)がほぼ類似した絵具について、その耐酸性(粉末特性)を比較した結果、鉛溶出量が市販絵具の約1/25となり、耐酸性が著しく強化された。試作絵具の比重は4.148と、日本画描画特性に大きく関与する絵具比重(約3.5以上)を充分満足する。

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絵具に共通に考えられることである。昨年度の高化学的耐久性絵具の亜硫酸ガスによる反応特性に関する研究結果として、陶磁器絵具用の高化学的耐久性フリット(組成)が、耐ガス(亜硫酸ガス)に極めて有効であることが判明している²⁾⁻⁴⁾。そこで、この研究では、高鉛の高化学的耐久性フリット組成を基本として、日本画絵具製造に適応可能な環

*1 環境対応機能性フリットに関する研究

*2 材料技術課 専門員

*3 技術部 部長

*4 酒井硝子株式会社 研究室長

*5 京都府特別技術指導員

*6 中川胡粉絵具株式会社 社長



図1 日本画（新岩）絵具の製造過程

境対応機能性フリット絵具について研究した。なお日本画絵具に具備すべき必須要件として、その使用方法の関係で比重が約3.5以上と大きく、また発色等の特性が従来の絵具と大差ないことなどである。

2 実験方法

2.1 日本画絵具と研究試料

2.1.1 日本画絵具の製造過程

日本画絵具の製造に使用される原料は、大別すると天然の着色岩石と人工の着色硝子塊（通称新岩）である。この研究で対象としたのは、人工の着色硝子塊（新岩）に使用される硝子フリットである。なお新岩絵具の一般的製造過程（プロセス）は、図1のようにフリットと金属酸化物（顔料）を合わず混合過程、電気坩堝中で800～1000に加熱して硝子-顔料混合焼塊（新岩）を作る焼成過程、新岩を粗、中、微砕する粉碎過程、粉碎過程で混入した磨耗鉄粉を除去する除鉄過程、沈降の原理を応用して10段階の粒度に分別する水簸分級過程、水簸分級した絵具粒子を水洗す

る水洗過程、水洗した絵具粒子を乾燥室で乾燥する乾燥過程、乾燥した絵具を、粒度測定器、色差計、肉眼で検査する品質検査から構成されている。

2.1.2 研究試料

当研究で用いた基本フリットは、表1に示す高化学的耐久性フリット組成であり、同組成のフリットに市販の緑色顔料（酸化クロム主体）を13.3%混合して、2.1.1の製造方法により6階色の新岩絵具を試作して用いた。

当研究では、耐酸特性の比較のために市販の2種類の緑青色の絵具を用いた。その化学組成（硼酸除く）を表2に示す。

絵具の酸化鉛（PbO）含有量は、緑青1が23.0%、緑青2が18.0%であり、鉛含有量は表1と比較するとかなり低い。発色酸化物は、緑青1が酸化クロム（Cr₂O₃）と酸化アンチモン（Sb₂O₃）であり、緑青2が酸化クロム（Cr₂O₃）、五酸化バナジウム（V₂O₅）、酸化コバルト（CoO）である。

2.2 試作絵具の各種機器分析

2.2.1 鉛の溶出量の測定

(a) 試作絵具粉末の鉛溶出量

試作絵具粉末の鉛溶出量の測定には、財団法人

表1 高化学的耐久性フリット組成（mass%）

| 成分 | PbO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Li ₂ O | ZrO ₂ | 合計 |
|-----|------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|------|
| 含有量 | 54.5 | 33.0 | 2.0 | 3.0 | 1.5 | 2.6 | 96.6 |

表2 市販絵具組成（mass%）

| NO. | 絵具 / 成分 | SiO ₂ | PbO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Sb ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Cr ₂ O ₃ | ZnO | CaO | CoO | V ₂ O ₅ |
|-----|---------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-------------------------------|
| 1 | 市販緑青1 | 61.0 | 23.0 | 8.6 | 0.1 | 2.0 | 1.6 | 2.0 | 0.6 | 1.5 | 0.3 | - | - |
| 2 | 市販緑青2 | 68.0 | 18.0 | 5.5 | 0.1 | - | 1.8 | 2.3 | 1.2 | 2.1 | 0.3 | 0.3 | 0.1 |

日本陶磁器検査協会の方法を準用した。この方法では、105 で恒量となるまで乾燥した試料0.5gを600mlビーカに移し、500mlの4%酢酸溶液を入れてよく攪拌した後、室温で24時間放置する。24時間後、ビーカの上澄み溶液の一部を濾過し、濾液の一部を分取して原子吸光法により溶出した鉛を定量し次式により溶出鉛量(%)を算出する。

$$W = (M \times V \times 10^{-4}) / G$$

W 鉛溶出量(%)

G 試料の重量(g)

M 試験溶液中の鉛の含有量(g)

V 試験溶液の量(ml)

当研究の溶出鉛の定量は、ICP発光分析装置(日本ジャ-レルアッシュICPA-55)により行った。測定条件は、同分析装置のシングル分析モードで、Pbの一次スペクトル線(波長220.353nm)を用い、電圧850V、吸い上げ時間20秒等である。測定は、各試料につき各々2回(W1, W2)行いその平均値(W)で評価した。

(b) 試作フリット鉛溶出量の一般的評価法

一号石灰釉薬を被覆した磁器基板上に、試作絵具約1.0グラムを12(cm²)の面積となるように設置し、十分乾燥した後、電気炉を用いて焼成温度800 で10分間焼付け、炉中で常温となるまで冷却し、外観評価及び溶出鉛定量用試料とした。なお鉛の溶出試験法については、陶磁器安全管理委員会の検査方法に準拠して行った。

使用した4mass%酢酸水溶液は、和光純薬工業(株)製の精密分析用の酢酸と純水により調整し、溶出鉛の定量には、ICP発光分析装置(日本ジャ-レルアッシュICPA-55)を用いた。

2.2.2 蛍光X線分析

試作フリットや絵具の組成等については、蛍光

X線分析法(理学製全自動蛍光X線分析装置3370型)により決定した。測定は、アルミリングを用いた加圧成型法によるBからUまでの分析で、測定条件は、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、RX70を用いた。特にNa、MgにはTAPを使用した。

2.2.3 粒度分析

試作フリットから測定用試料を適当量ビーカ(200ml)に分取し、蒸留水を添加して超音波により十分分散したうえで、レーザ回折式粒度分布測定装置(島津製作所SALD-2000A)により測定した。測定においては、測定毎の試料粒子濃度を均一に保つように付設の攪拌器、超音波発振器を用いた。

2.2.4 測色試験

試作絵具粉末の呈色を日本電色(株)Z-80測色色差計により測定した。この測定は、反射法により行い、測定回数は3回で、その平均値を評価用データとした。

2.2.5 熱膨張測定

熱膨張測定試料は、各試作フリット試料時にガラス板を作成し、ダイヤモンドカッターにより測定可能な試料形状に切り出し、その両端表面を充分研磨洗浄したものをを用い、赤外線イメージ炉熱膨張計(真空理工DL-7000)により測定した。

3 実験結果

3.1 試作岩絵具

3.1.1 新岩絵具塊

表1の高化学的耐久性フリットに市販の緑色顔料(酸化クロム主体)を13.3%混合して、1.1の製

造方法により新岩塊（顔料混合硝子塊）を試作した。その外観を図2に示す。

3.1.2 新岩絵具（粉末）

新岩塊を2.1.1の製造方法により6色の日本画用新岩絵具を試作した。その外観を図3に示す。

3.1.3 試料絵具の呈色

試料（粉末）の呈色を表3に示す。NO.1～6までは、基本的には緑色であるが、試料の場合番号の増加に伴ってその呈色は淡くなる。なお呈色は、NO.1～6のいずれもが実用可能である。NO.7とNO.8は、市販絵具であり、共に緑青系統の呈色であるが、NO.7は、黄色が、NO.8は、青色が強い。

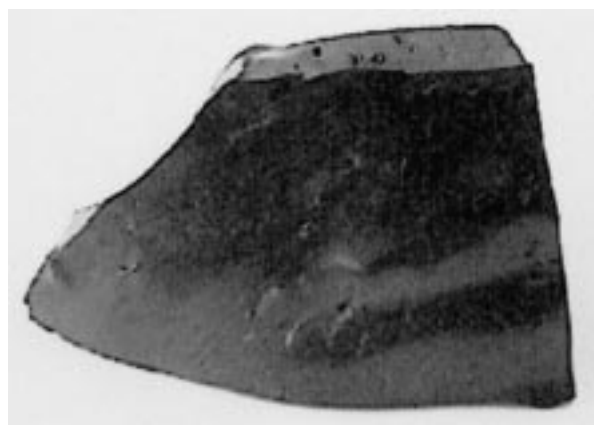


図2 試作新岩（緑色）の外観

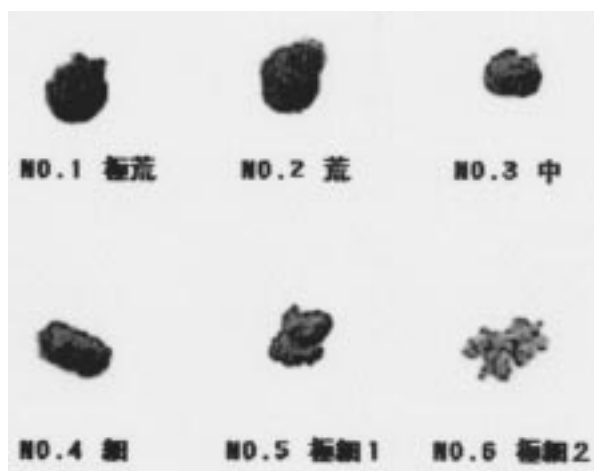


図3 試作絵具の外観

3.1.4 試料絵具の粒度

試料の粒度を表4に示す。試作絵具（新岩塊粉末）の平均粒径（メディアン径）は、NO.1の絵具が84.69 μm と最大で、NO.6が14.99 μm と最小である。NO.2～5の絵具は、番号順に平均粒径が減少している。この粒径の減少が、前項の呈色の差異をもたらしている。NO.6(14.99 μm)、7(15.27 μm)、8(15.16 μm)の平均粒径は、ほぼ類似しているが、このことは、絵具粒子の表面積（すなわち酸溶液との反応面積）がほぼ類似していることを示している。このように反応面積が類似した場合、その絵具粉末の鉛溶出反応の比較が容易となる。

3.1.5 試料絵具の耐酸性

2.2.1(a)の方法により求めた絵具試料の鉛溶出量を、表5、図4に示す。NO.1～6の高化学的耐久性フリットを使用した試作絵具では、鉛溶出量は、0.16%～1.4%の範囲にあり、市販試料の34.6%、35.62%と比較した場合、かなり低い値を示すことがわかる。市販絵具と粒度（表面反応面積）の類似したNO.6とNO.7、NO.8の比較では、NO.6は、NO.7,NO.8の約1/25となっている。なお

表3 試料絵具の明度(L)、色度(a、b)

| | | 色 度 | | | 肉眼 | |
|-----|------------------|-----|-------|---------|--------|--------------------|
| NO. | 試 料 | L | a | b | | |
| 1 | 試 作 絵 具 | 極荒 | 32.34 | - 8.36 | 3.35 | 濃い ↑ ↓ 淡い |
| 2 | | 荒 | 34.14 | - 8.90 | 3.98 | |
| 3 | | 中 | 35.66 | - 10.77 | 5.30 | |
| 4 | | 細 | 38.40 | - 11.38 | 5.77 | |
| 5 | | 極細1 | 41.02 | - 11.35 | 5.78 | |
| 6 | | 極細2 | 49.21 | - 13.47 | 8.38 | |
| 7 | 市 販 絵 具 | 緑青1 | 64.48 | - 14.83 | 21.13 | 黄緑青 |
| 8 | | 緑青2 | 54.59 | - 12.17 | - 3.14 | 緑青 |

表4 試作絵具の粒度

| NO. | 試料 | 粒度 (μm) | メディアン径 (μm) | モード径 (μm) | 任意%粒子径(μm) | |
|-----|------|------------|----------------|--------------|------------|--------|
| | | | | | 25 | 75 |
| 1 | 試作絵具 | 極荒 | 92.75 | 84.69 | 75.24 | 124.03 |
| 2 | | 荒 | 80.48 | 69.26 | 63.47 | 111.22 |
| 3 | | 中 | 47.24 | 46.32 | 37.25 | 70.29 |
| 4 | | 細 | 33.14 | 30.98 | 27.73 | 40.16 |
| 5 | | 極細1 | 27.41 | 25.33 | 22.87 | 33.29 |
| 6 | | 極細2 | 14.99 | 16.94 | 10.22 | 19.83 |
| 7 | 市販絵具 | 緑青1 | 15.27 | 13.85 | 12.37 | 20.27 |
| 8 | | 緑青2 | 15.16 | 13.85 | 11.66 | 33.82 |

市販絵具では、NO.1 ~ 6 の試作絵具の鉛含有量 54.5mass% と比べ、NO.7 が、25.0mass%、NO.8 が、18.0mass% と 1/2 以下となっており、各絵具試料の鉛含有量を考慮すると耐酸性は更に向上することが推定できる。また、試作絵具の比重は表5に示すように4.148であり、日本画用絵具の描画性に密接に関係する絵具の比重についての条件(3.5以上)を充分満足する。

3.2 その他の環境対応試作フリットの組成、耐酸性及び熱特性について

当研究では、表1の組成以外に、表6に示す4種類のフリットを試作し、特性を評価した。なお、耐酸性の評価については、2.2.1(b)の方法によった。これらの試作フリットの組成、耐酸性及び熱特性を表7~8に示すが、熔融温度等で一部有用な組成もあったが、いずれのフリットも、当研究使用の緑顔料では、表1の試作フリットの特性に及ばず、そのため当研究では、その活用を中断した。試作フリットの概要を参考までに示す。

4 結論

この研究では、高鉛の高化学的耐久性フリット

表5 試作絵具(粉末)の鉛溶出試験結果

(4%酢酸24時間処理)

| No. | 試料 | W1(%) | W2(%) | W(%) | 平均粒径(μm) | 比重(参考) | |
|-----|------|-------|--------|--------|----------|--------|---|
| 1 | 試作絵具 | 極荒 | 0.152 | 0.160 | 0.16 | 92.75 | |
| 2 | | 荒 | 0.276 | 0.285 | 0.28 | 80.48 | |
| 3 | | 中 | 0.387 | 0.410 | 0.40 | 47.24 | |
| 4 | | 細 | 0.327 | 0.346 | 0.34 | 33.14 | |
| 5 | | 極細1 | 0.648 | 0.627 | 0.64 | 27.41 | |
| 6 | | 極細2 | 1.363 | 1.428 | 1.40 | 14.99 | |
| 7 | 市販絵具 | 緑青1 | 31.895 | 37.310 | 34.60 | 15.27 | - |
| 8 | | 緑青2 | 35.210 | 36.020 | 35.62 | 15.16 | - |

(注) Wは、W1及びW2の平均値

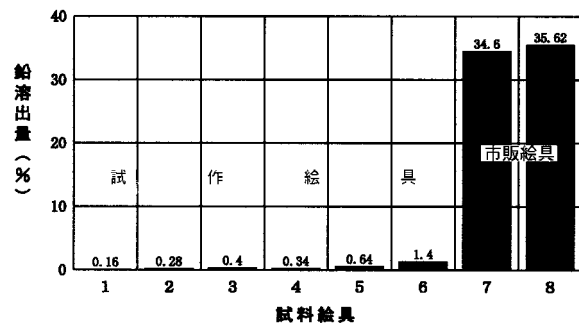


図4 試料絵具の鉛溶出量

組成を基本に、日本画絵具製造に適用可能な環境対応機能性フリット及び絵具(組成)について研究した。そして、試作の高鉛高化学的耐久性フリットに市販の緑色顔料(酸化クロム主体)を13.3%混合した新岩塊(顔料混合硝子塊)から日本画絵具を試作して評価した結果、次の知見が得られた。

高化学的耐久性フリットは、日本用絵具作成に用いる新岩塊となる。現用の製造方法で、粒度の異なる6色以上の色調の異なる日本画用絵具の製造が可能である。市販絵具を含む絵具粒子の表面積(すなわち溶液との反応面積)がほぼ類似した絵具について、その耐酸性(粉末特性)を比較した結果、鉛溶出量が市販絵具の約1/25とな

表6 試作フリット組成 (mass%)

| NO. | フリット / 成分 | SiO ₂ | PbO | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | ZrO ₂ | Li ₂ O | Na ₂ O | K ₂ O |
|-----|-----------|------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 1 | 改良1 | 30.2 | 59.1 | 1.8 | 1.8 | 2.4 | - | 3.8 | - |
| 2 | 改良2 | 29.7 | 58.0 | 1.8 | 1.8 | 2.3 | - | 5.6 | - |
| 3 | 改良3 | 29.6 | 57.9 | 1.8 | 1.8 | 2.3 | - | - | 5.7 |
| 4 | 改良4 | 30.2 | 59.0 | 1.8 | 2.7 | 2.4 | 0.9 | - | 2.9 |

表7 試作フリットの特徴と耐酸性 (耐酸性評価は、2.2.1 (b) による)

| NO. | フリット | 外 観 | | 鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | 組成の特徴 |
|-----|------|------|------|---------------------------------------|---|
| | | 焼成直後 | 酸処理後 | | |
| 1 | 改良1 | 貫入 | 変化無し | 11.81 | Na ₂ O 添加 |
| 2 | 改良2 | 貫入 | 変化無し | 196.46 | Na ₂ O 増量 |
| 3 | 改良3 | 貫入 | 変化無し | 32.49 | K ₂ O 添加 |
| 4 | 改良4 | 貫入白化 | 変化無し | 20.58 | Li ₂ O 減、K ₂ O 添加 |

酸処理 4 wt% 酢酸 24 時間 (22℃、暗室) 12cm² 磁器基板使用

表8 試作フリットの熱特性

| NO. | フリット | 熱 特 性 | | |
|-----|------|-------------|-------------|------------------------------|
| | | 転移温度 () | 軟化温度 () | 熱膨張率 ($\times 10^{-6}$) |
| 1 | 改良1 | 325 | 498 | 7.65 |
| 2 | 改良2 | 340 | 464 | 10.75 |
| 3 | 改良3 | 335 | 505 | 8.09 |
| 4 | 改良4 | 355 | 470 | 7.09 |

り、耐酸性が著しく強化される。試作絵具の比重は4.148と、日本画描画特性に大きく関与する絵具比重(約3.5以上)を充分満足する。他に4種類の高鉛フリットを試作し、その各種特性を求めたが、これらについては、いずれも上記の試作フリットの特性に及ばなかった。

なお、今回試作した高鉛高化学的耐久性フリット緑色絵具の環境汚染ガス耐ガス特性や緑色以外の絵具については、その適合するフリット組成及び顔料についてさらに研究する必要がある。

(参考文献)

- 菅井裕子：元興寺文化財研究所「創立三〇周年記念誌」p157 - 160 (1997年12月4日)
- 矢野秀樹等：京都府中小企業総合センター技報 NO.26, P.31-37 (1998) etc.
- 高島広夫・斉藤肇：窯業協会誌 83 [2] 81-86 (1975)
- (1) 中小企業庁、中部通産局、九谷焼試験場：平成3年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト第3章上絵具の高品位化に関する研究 (平成4年10月)
(2) 中小企業庁、中部通産局、多治見陶磁器意匠研究所：平成3年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト「陶磁器鉛害防止技術に関する研究」第1章 - 第4章 (平成6年10月)