

環境対応機能性フリット絵具描画試料の耐亜硫酸ガス特性について

矢野 秀樹^{*1}

森 秀次^{*2}

山本 徳治^{*3}

中川 晴雄^{*4}

【要 旨】

今回は、平成9～10年の高化学的耐久性陶磁器絵具等の亜硫酸ガスによる反応特性に関する研究成果をもとに、高鉛の高化学的耐久性フリット組成を基本組成とする日本画絵具(環境対応機能性フリット絵具)を研究試作した。なお、耐亜硫酸ガス特性の評価については、試作絵具とその原料顔料を用いて日本画の所定の手法により描画試料を作成し、各描画試料の亜硫酸ガス処理前後における呈色変化を測色法により求めて検討した。

研究に用いた亜硫酸ガス処理の試験条件は、亜硫酸ガス濃度20 (ppm)、処理温度30、湿度98%、処理時間144時間で、大気中の亜硫酸ガス濃度0.015ppmの24時間/日の暴露で約22年間分に相当するものである。

その結果、①試作絵具描画試料の明度(L)、ハンター白度(W)は、顔料の場合とは逆にやや上昇する傾向、すなわち明るくなること、②試料の色度は殆ど変動しないこと、③色種によって変動が異なり、各色の変動の大きさ(絶対値)は、「紺」、「紫」、「茶」、「黄」、「橙」色系統順に小さくなること、④明度の変動(ΔL)については、環境対応機能性フリットで覆われた試作絵具の方が、顔料そのものを用いて描画した試料よりも小さく安定傾向にあること、⑤また、試作絵具(描画)の呈色の変動は小さく、肉眼では殆ど見分けがつかないレベルのものであることなどが分かり、以上のことから、陶磁器用に開発した高化学的耐久性フリット(組成)が、日本画用の耐候性の優れた環境対応機能性フリット絵具の製造に有効に活用出来ることなどが結論できた。

1 はじめに

平成9～10年度の高化学的耐久性陶磁器絵具等の亜硫酸ガスに対する反応特性に関する研究⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾

*環境対応機能性フリットに関する研究(Ⅱ)

1 * 材料技術課専門員

2 * 酒井硝子株式会社部長(兼研究室長)

3 * 京都府中小企業特別技術指導員

4 * ナカガワ胡粉絵具株式会社社長

において、陶磁器絵具用に開発した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との知見を得たので、本研究では、高鉛の高化学的耐久性フリット組成を基本とした日本画絵具(環境対応機能性フリット絵具)を試作し、これを用いて日本画の所定の手法によって描画した試料を作成し、原料の顔料とともにその耐亜硫酸ガス特性を検討した。なお、一般に、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）であるが、この研究で対象としたのは、後者の人工の着色硝子塊（新岩）を用いて製造される日本画用の絵具及びその顔料である。

2 実験方法

2.1 試料

亜硫酸ガス試験に用いた試料は、19種類の顔料及び同顔料と高化学的耐久性フリットを使用して試作した同数の環境対応機能性日本画試作絵具で描画した試料であり、表1に使用顔料の構成元素を示す。本研究における描画試料は、通常の日本画の描画手法に準じて、日本画用和紙上に作成したものである。描画試料の寸法は、顔料の場合は、各々4 cm × 10 cmであり、試作絵具では、各々2 cm × 5 cmである。それらは、一枚の大型の和紙上に作成し、亜硫酸ガス試験では、その一部を切り出して試験用試料とした。

(a) 顔料について

研究では、黄色系統顔料を3種類、橙色系統顔料を3種類、茶色系統顔料を7種類、紫色系統顔料を3種類、紺色系統顔料を3種類用いた。これらは何れも市販の顔料で、各顔料の構成元素と主な発色元素を表1に、組成を表2に示す。

表1、2から分かるように、黄色系統顔料の、主な発色元素は、NO.1と2がPr、NO.3がSb、Ni、Vである。橙色系統顔料では、NO.4がSb、Cr、V、NO.5がSb、Cr、NO.6がFe、Crである。茶色系統顔料では、NO.7、9、10、12がFeとCr、NO.8、11がFe、NO.13がCdとSeである。紫系統顔料は、いずれもSnとCrである。また紺色系統の顔料では、いずれもCoである。これら顔料の呈色（発色）の相違は表2の組成に示すように、それぞれの発色成分の組み合わせ及び成分量などによるものである。

表1 試作絵具顔料の構成元素と主な発色元素 (): 主な発色元素

元 素		重 元 素	軽 元 素	呈色 (系統)
NO.	顔料名			
1	Y - 1	Zr Y Hf Fe (Pr)	Al Si S	黄色
2	Y - 2	Zr Nb Hf (Pr)	Al Si S Ca	
3	Y - 3	(Sb Ni V) Ti	P Al S K Ca	
4	O - 1	(Sb Cr V) Ti	Al P S K Ca	橙色
5	O - 2	(Sb Cr) Ti	Al Si P S K Ca	
6	O - 3	Zn (Fe Cr)	Na Al Si S K Ca	
7	BR - 1	Zn (Fe Cr)	Na Al Si S K Ca	茶色
8	BR - 2	Zr Hf (Fe)	Na Mg Al Si S K Ca	
9	BR - 3	Zn (Fe Cr)	Na Al Si P SK Ca	
10	BR - 4	Zn (Fe Cr)	Na Al Si S K Ca	
11	BR - 5	Zn (Fe)	Na Al Si S K Ca	
12	BR - 6	Zn (Fe Cr)	Na Al Si S K Ca	
13	BR - 7	Zr Pb Hf (Cd Se)	Al Si S K Ca	
14	V - 1	(Sn Cr)	Na Mg Al Si S K Ca	紫色
15	V - 2	(Sn Cr) Pb	Na Mg Al S K Ca	
16	V - 3	(Sn Cr)	Al Si S K	
17	B - 1	(Co) Ni Fe Zn	Na Al Si P S K Ca	青色
18	B - 2	(Co) Ni Fe Zn	Na Al Si S K Ca	
19	B - 3	(Co) Cu Ni Fe Mn	Al Si P S K Ca	

表2 試作絵具顔料の組成 (mass%)

元 素	重 元 素																軽 元 素													
	NO.	顔料名	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	Fe ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZnO	V ₂ O ₅	PbO	SnO ₂	CoO	Nb ₂ O ₅	NiO	Sb ₂ O ₃	CdO	SeO ₂	CuO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	
1	Y-1	47.0	0.2	2.0	0.1	2.8														48.0	0.2									0.1
2	Y-2	56.0		1.1		3.9							0.2							39.0	0.2					0.1		0.1		0.2
3	Y-3								0.6					6.0	13.0						0.4	77.0						2.3	0.2	0.2
4	O-1							5.0	0.7							17.0				0.3	0.6	74.0				0.4		1.2	0.2	0.9
5	O-2							7.1								17.0				0.2	0.4	73.0				0.5		1.4	0.1	1.0
6	O-3					9.1		5.1	49.0											8.8	15.0					0.1	13.0	0.2		0.2
7	BR-1					9.5		15.0	48.0											1.9	14.0					0.0	11.0	0.2		
8	BR-2	54.0		1.0	11.0															32.0	0.5		0.2			0.1	0.8	0.5		0.3
9	BR-3					13.3		15.3	33.8											28.1	0.6					0.1	8.4		0.1	0.2
10	BR-4					62.2		0.3	27.9											0.6	1.0					0.4	5.6	1.0		1.0
11	BR-5					67.6			22.0											0.9	1.6					0.6	4.9	1.4		1.0
12	BR-6					38.4		32.6	19.8											0.6	2.5					0.4	4.1	0.9		0.7
13	BR-7	55.3		0.9							2.6									35.8	0.6					0.6		0.7		0.6
14	V-1							0.2				28.0								62.6	0.3		0.2			7.4	0.6	0.3		0.3
15	V-2							0.7			3.9	44.7								38.4	0.1					11.2	0.5	0.2		0.1
16	V-3							0.4				98.6								0.5	0.3							0.1		0.2
17	B-1					0.2			28.0				22.0	0.2						0.6	42.1					0.2	5.4		0.1	0.6
18	B-2					0.1			14.0				16.9	0.2						63.9	0.7					0.1	3.3	0.3		0.4
19	B-3					0.4			1.1				55.8	0.3						0.1	1.1	39.5			0.2	0.2		0.5	0.2	0.7

(b) 試作環境対応機能性絵具について

研究で用いた試作絵具は、上述の顔料を用い、表3に示す基本組成の高化学的耐久性フリットに約5%添加することにより作成した。これら試作絵具の作成方法は、通常の日画絵具の製造方法に準じ、次に示す新岩絵具の一般的製造過程（プロセス）を用いた。すなわち①フリットと金属酸化物（顔料）を合わす混合過程、②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、③新岩を粗、中、微砕する粉碎過程、④粉碎過程で混入した磨耗鉄粉を除去する除鉄過程、⑤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、⑥水簸分級した絵具粒子を水洗する水洗過程、⑦水洗した絵具粒子を乾燥室で乾燥する乾燥過程である。

なお、試作絵具の粒度は、上記の③、⑤の過程

表3 絵具の試作に用いた高化学的耐久性フリット基本組成

フリット成分	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	ZrO ₂	SUM
含有量 (mass%)	56.4	34.2	2.1	3.1	1.6	2.6	100.0

によって「荒」、「並」、「細」の3種類の粒度に調整して作成したが、当研究における亜硫酸ガス試験では「並」サイズ粒度の絵具を用いた描画試料を対象とした。

2.2 評価用試料の作成方法

顔料及び試作絵具の描画試料を適当なサイズ（顔料：40×25mm、試作絵具：30×30mm）に切断し、それをアクリル板上に両面テープで固着して亜硫酸ガス試験用試料とした。

2.3 実験装置

2.3.1 亜硫酸ガス処理装置と設定条件

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)³⁾を用いた。この亜硫酸ガス処理試験では、高純度の0.999%の亜硫酸ガスを希釈して用いた。また亜硫酸ガス処理の条件は、SO₂濃度を20 (ppm) に設定し、反応温度30 () 湿度98 (%)、処理

時間を144（時間）とした。当研究での亜硫酸ガスの濃度は、亜硫酸ガス処理における明確な反応を確認するため、大気中の亜硫酸ガス濃度（都市部平均約0.01~0.02ppm）と比較して極めて高濃度の過酷な設定（0.015ppmの亜硫酸ガスへの24時間/日の暴露で約22年間、平均1時間/日の暴露では、528年間分に相当）とした。

2.3.2 評価方法

(1) 測色試験

試料の測色は、測色試験装置（日本電色(株)Z-Σ80）を用いた。この測色においては、装置所定の標準板を用いた反射法により行い、試料毎にそれぞれ3回測定してその平均値を求めて評価データとした。

(2) 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 50

mA）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、顔料の発色元素などを求めた。

3 実験結果と考察

上記設定条件の亜硫酸ガス処理に伴う顔料及び環境対応機能性フリットを用いた試作新岩絵具描画試料の色彩の変化について記す。

3.1 亜硫酸ガス処理による絵具試作用顔料描画試料の呈色変化について

亜硫酸ガス処理前後における試作絵具に用いた顔料描画試料の呈色の変化を表4に示す。この表4をもとに作成した明度（L）及び色度（a,b）及びこれらの諸値から計算によって求めたハンター白度（W）の亜硫酸ガス処理に伴う変動グラフを図1~3に示す。なお、ハンター白度（W）は次式で求めた。

表4 亜硫酸ガス処理における顔料描画試料呈色の変化

NO.	ガス処理 顔料名	ガス未処理				ガス処理後			
		L	a	b	W	L	a	b	W
1	Y・1	86.43	-8.85	46.91	50.37	85.03	-8.07	48.08	49.00
2	Y・2	83.52	-7.19	48.32	48.44	82.17	-6.84	48.44	47.93
3	Y・3	88.15	-14.18	39.42	56.46	90.50	-14.42	40.09	56.35
4	O・1	66.54	8.86	35.06	50.73	64.08	9.69	34.07	49.55
5	O・2	66.70	8.13	35.56	50.61	64.13	8.75	34.44	49.51
6	O・3	61.00	10.07	26.75	51.65	57.22	12.02	28.43	47.25
7	BR・1	45.64	12.85	18.88	41.04	41.91	13.75	19.81	37.10
8	BR・2	44.11	13.83	12.37	41.11	41.19	13.64	11.87	38.47
9	BR・3	32.68	10.03	7.35	31.54	26.48	9.54	6.80	25.55
10	BR・4	45.65	18.29	23.26	38.12	42.03	17.54	20.43	36.08
11	BR・5	40.97	19.23	18.45	35.23	37.11	17.89	15.65	32.77
12	BR・6	28.89	10.76	7.25	27.72	27.39	9.25	6.98	26.47
13	BR・7	52.95	29.90	18.32	41.32	51.38	28.38	17.76	40.97
14	V・1	65.18	20.20	5.80	59.33	63.80	20.72	5.85	57.88
15	V・2	49.19	24.03	7.57	43.29	48.10	23.92	7.28	42.39
16	V・3	55.12	21.68	-12.06	48.72	53.28	21.37	-10.91	47.48
17	B・1	42.07	33.77	-75.57	-1.03	40.60	33.72	-75.53	-1.83
18	B・2	36.96	30.51	-63.78	5.28	35.05	31.04	-63.22	4.19
19	B・3	32.95	26.58	-60.62	5.78	30.89	26.37	-58.73	5.55

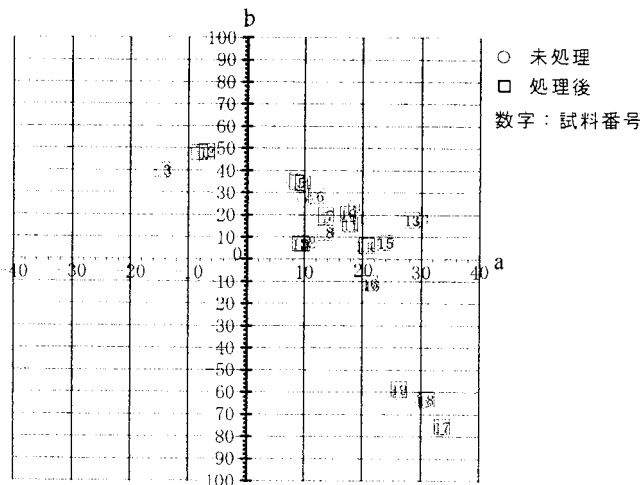


図1 亜硫酸ガスによる顔料描画試料の変化(色度 a,b)

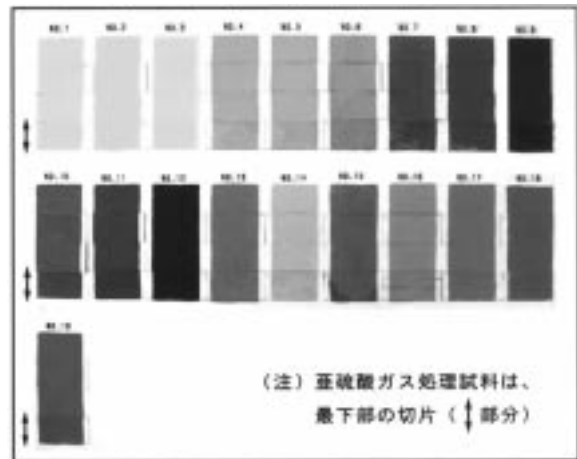


写真1 亜硫酸ガス処理における顔料描画試料呈色の変化

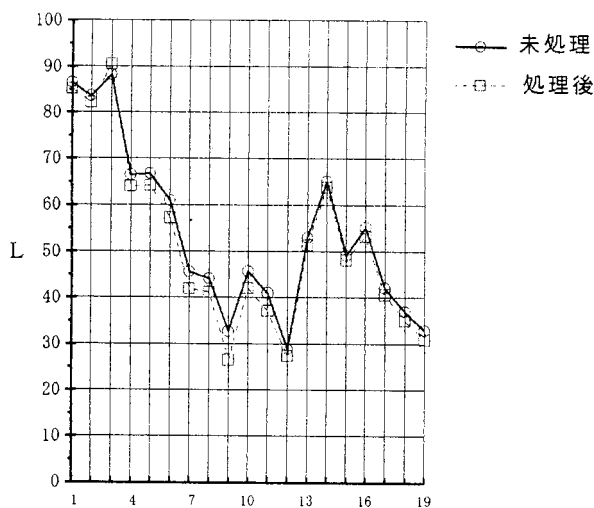


図2 亜硫酸ガスによる顔料描画試料の変化(明度 L)

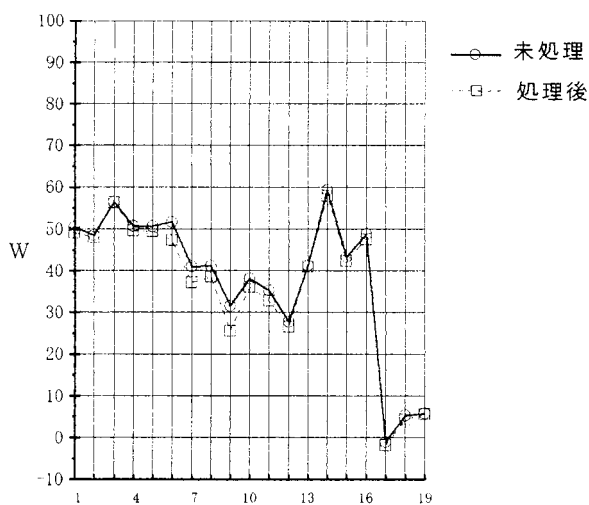


図3 亜硫酸ガスによる顔料描画試料の変化(白度 W)

$$W = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

表4、表5、図1～3から分かるように、顔料

描画試料の明度(L)及びハンター白度(W)は、亜硫酸ガス処理によって低下する傾向にある。すなわち暗くなること分かる。またこの変化の大きさは、それぞれ明度の変動(ΔL)が平均-2.23であり、またハンター白度の変動(ΔW)が平均-1.74であって、それぞれ(-)方向すなわち暗くなる方向に変化していることが分かる。写真1に亜硫酸ガス試験試料(顔料描画)の外観を示す。写真及び処理試料の肉眼観察からは、未処理試料と比して明確な呈色変化は、殆ど認められない。

また、この亜硫酸ガス処理による顔料描画試料の色度(a, b)の変化を表5及び図1に示すが、表5の Δa , Δb の諸値及び図1の各ポイントの重なりから分かるように、亜硫酸ガス処理前後での変動は微少である。すなわち色度変動の大きさは、色度(Δa 赤(+)-緑(-))が平均-0.01であり、色度(Δb 黄(+)-青(-))が、平均-0.09と極めて小さい値となっていて、亜硫酸ガス処理によって殆ど変化しないことがわかる。また、図2に明度(L)、図3に白度(W)の変化を図示する。以上から亜硫酸ガス処理による顔料描画試料の呈色変化の全体的傾向として、明度(L)は幾分暗くなる傾向にあるが、色度(a, b)については殆ど傾向変化しないという結果となった。

表5 亜硫酸ガス処理における顔料描画試料の呈色変化

試料		ガス処理による変動 (処理後・未処理)				呈色 (系統)
NO.	顔料名	ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	Y・1	-1.40	0.78	1.17	-1.37	黄色
2	Y・2	-1.35	0.35	0.12	-0.51	
3	Y・3	2.35	-0.24	0.67	-0.11	
4	O・1	-2.46	0.83	-0.99	-1.18	橙色
5	O・2	-2.57	0.62	-1.12	-1.10	
6	O・3	-3.78	1.95	1.68	-4.40	
7	BR・1	-3.73	0.90	0.93	-3.93	茶色
8	BR・2	-2.92	-0.19	-0.50	-2.64	
9	BR・3	-6.20	-0.49	-0.55	-5.99	
10	BR・4	-3.62	-0.75	-2.83	-2.04	
11	BR・5	-3.86	-1.34	-2.80	-2.47	
12	BR・6	-1.50	-1.51	-0.27	-1.24	
13	BR・7	-1.57	-1.52	-0.56	-0.35	
14	V・1	-1.38	0.52	0.05	-1.45	紫色
15	V・2	-1.09	-0.11	-0.29	-0.90	
16	V・3	-1.84	-0.31	1.15	-1.24	
17	B・1	-1.47	-0.05	0.04	-0.80	紺色
18	B・2	-1.91	0.53	0.56	-1.08	
19	B・3	-2.06	-0.21	1.89	-0.23	
平均値		-2.23	-0.01	-0.09	-1.74	
標準偏差		1.65	0.87	1.25	1.51	
最大		2.35	1.95	1.89	-0.11	
最小		-6.20	-1.52	-2.83	-5.99	

表6 亜硫酸ガス処理における顔料描画試料の呈色変化

試料 NO.	呈色 (系統)	項目	ガス処理による変動 (処理・未処理)				顔料名
			ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	黄色	平均値	-0.13	0.30	0.65	-0.66	Y・1~
		標準偏差	1.76	0.42	0.43	0.53	Y・3
2	橙色	平均値	-2.94	1.13	-0.14	-2.23	O・1~
		標準偏差	0.60	0.58	1.29	1.54	O・3
3	茶色	平均値	-3.34	-0.70	-0.94	-2.67	BR・1~
		標準偏差	-3.01	-0.75	-1.07	-2.31	BR・7
4	紫色	平均値	-1.44	0.03	0.30	-1.20	V・1~
		標準偏差	0.31	0.35	0.61	0.23	V・3
5	紺色	平均値	-1.81	0.09	0.83	-0.70	B・1~
		標準偏差	0.25	0.32	0.78	0.35	B・3
全体(平均)		平均値	-1.93	0.17	0.14	-1.49	
		標準偏差	1.78	0.53	0.89	1.43	
		最大	-0.13	1.13	0.83	-0.66	
		最小	-3.34	-0.70	-0.94	-2.67	

次に表1のデータを用いて、顔料の色系統別に整理して亜硫酸ガス処理による呈色の变化を求めたが、それを表6に示す。表6から、全色の明度変動(ΔL)の平均値(-1.93)を基準に各色の変動を見ると、明度の変動は「茶」と「橙」色系統絵具において大きく、「黄」「紫」「紺」色系統

表7 亜硫酸ガス処理における試作絵具描画試料呈色の变化

NO.	顔料名	ガス処理				ガス未処理				ガス処理後			
		L	a	b	W	L	a	b	W	L	a	b	W
1	Y・1	82.61	-7.52	25.98	67.85	83.58	-7.31	24.57	69.56				
2	Y・2	81.74	-6.40	23.40	69.64	82.97	-6.43	22.89	70.75				
3	Y・3	81.13	-6.25	22.51	69.97	82.63	-6.75	22.33	70.92				
4	O・1	71.95	2.94	30.39	58.54	73.26	2.82	30.42	59.40				
5	O・2	66.06	8.54	34.19	51.07	66.92	8.27	33.85	51.95				
6	O・3	73.08	3.04	26.76	61.92	74.15	3.39	25.69	63.40				
7	BR・1	71.64	4.15	19.70	65.22	72.54	4.13	19.50	66.07				
8	BR・2	63.43	10.49	15.20	59.03	65.15	10.03	14.49	60.95				
9	BR・3	45.88	12.92	12.08	43.06	48.63	11.46	10.76	46.28				
10	BR・4	47.97	17.21	18.03	42.31	49.57	16.69	17.49	44.07				
11	BR・5	45.88	17.29	14.70	41.31	46.96	17.41	14.38	42.35				
12	BR・6	28.51	8.26	5.97	27.79	29.93	7.60	4.86	29.35				
13	BR・7	69.07	13.24	16.77	62.41	71.33	12.32	14.97	65.39				
14	V・1	77.29	5.30	7.32	75.56	78.92	5.10	6.98	77.22				
15	V・2	67.23	13.92	9.50	63.15	69.39	13.20	8.88	65.50				
16	V・3	72.97	7.59	2.31	71.83	74.75	7.35	1.78	73.64				
17	B・1	44.16	20.36	-48.37	23.37	45.63	20.02	-48.42	24.49				
18	B・2	45.75	13.68	-30.12	36.46	49.26	12.14	-27.30	41.12				
19	B・3	37.46	15.71	-35.68	26.30	38.79	15.24	-35.63	27.55				

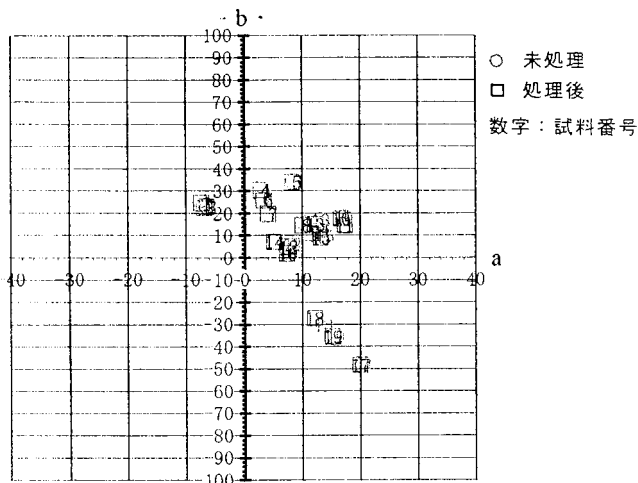


図4 亜硫酸ガスによる試作絵具描画試料の変化(色度 a,b)

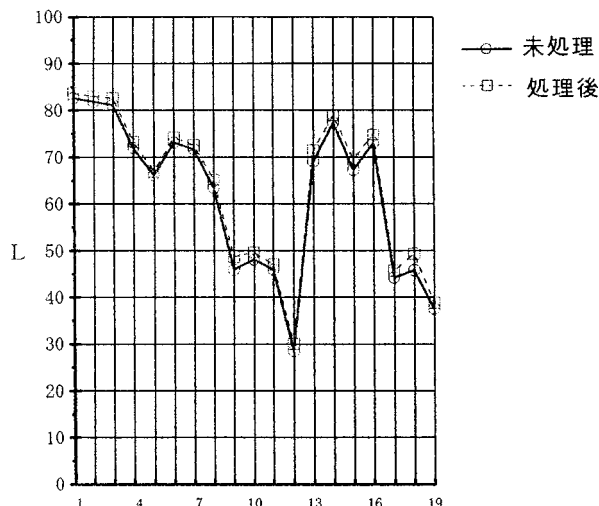


図6 亜硫酸ガスによる顔料描画試料の変化(白度W)

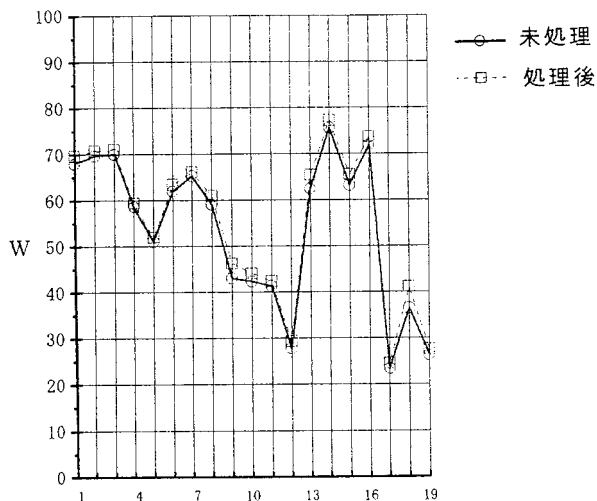


図5 亜硫酸ガスによる試作絵具描画試料の変化(明度L)

絵具では小さく、また変動の大きさ(各値の絶対値)は「茶」、「橙」、「紺」、「紫」、「黄」色系統順に減少することが分かる。

3.2 亜硫酸ガス処理による試作絵具描画試料の呈色変化について

亜硫酸ガス処理における試作絵具(環境対応機能性絵具)描画試料の呈色変化を表7に示す。この表7をもとに作成した明度(L)及び色度(a,b)及びこれらの諸値から計算によって求めたハンター白度(W)の変動グラフを図4~6に示す。表7、表8、図4~6から分かるように、亜硫酸ガス処理によって、試作絵具描画試料の明度(L)

表8 亜硫酸ガス処理における試作絵具描画試料の呈色変化

試料		ガス処理による変動 (処理後・未処理)				呈色 (系統)
NO.	顔料名	ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	Y・1	0.97	0.21	-1.41	1.71	黄色
2	Y・2	1.23	-0.03	-0.51	1.12	
3	Y・3	1.50	-0.50	-0.18	0.95	
4	O・1	1.31	-0.12	0.03	0.86	橙色
5	O・2	0.86	-0.27	-0.34	0.88	
6	O・3	1.07	0.35	-1.07	1.48	
7	BR・1	0.90	-0.02	-0.20	0.85	茶色
8	BR・2	1.72	-0.46	-0.71	1.92	
9	BR・3	2.75	-1.46	-1.32	3.22	
10	BR・4	1.60	-0.52	-0.54	1.77	
11	BR・5	1.08	0.12	-0.32	1.04	
12	BR・6	1.42	-0.66	-1.11	1.56	
13	BR・7	2.26	-0.92	-1.80	2.98	
14	V・1	1.63	-0.20	-0.34	1.66	紫色
15	V・2	2.16	-0.72	-0.62	2.35	
16	V・3	1.78	-0.24	-0.53	1.81	
17	B・1	1.47	-0.34	-0.05	1.12	紺色
18	B・2	3.51	-1.54	2.82	4.66	
19	B・3	1.33	-0.47	0.05	1.25	
平均値		1.61	-0.41	-0.43	1.75	
標準偏差		0.65	0.49	0.92	0.95	
最大		3.51	0.35	2.82	4.66	
最小		0.86	-1.54	-1.80	0.85	

ハンター白度(W)は、顔料の場合とは逆に上昇する傾向、すなわち明るくなる傾向にあることが分かる。またこの変動の大きさは、明度(ΔL)が平均1.61であり、またハンター白度(ΔW)は

平均1.75となっており、何れも明るくなる方向に変化している。表8、図4に亜硫酸ガス処理前後試における作絵具描画試料の色度(a,b)の変化を示すが、試作絵具描画試料の色度(a,b)は、図4における諸値のポイントの重なりから明らかのように、その差は極めて小さい。この色度(a,b)の変化の大きさは、表8から、色度の変動値(Δa赤(+)-緑(-))が平均-0.41であり、色度の変動値(Δb黄(+)-青(-))が平均-0.43と何れもかなり小さい値となっている。すなわち亜硫酸ガス処理によって、試料の色度については殆ど変化しないことが分かる。すなわち、亜硫酸ガス処理による試作絵具描画試料の呈色変動の全体的傾向としては、明度(L)は、幾分明るくなる傾向にあるが、色度(a,b)については殆ど変動しないという結果となった。写真2に耐亜硫酸ガス試験試料(試作絵具描画)の外観を示す。肉眼的には、顔料描画試料と同様に未処理試料と比して明確な変色は、殆ど認められない。

次に表1のデータを用いて顔料の色別に整理した試作絵具描画試料における亜硫酸ガス処理による

表9 亜硫酸ガス処理における試作絵具描画試料の呈色変化

試料NO.	呈色(系統)	項目	ガス処理による変動(処理後・未処理)				顔料名
			ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	黄色	平均値	1.23	-0.11	-0.70	1.26	Y・1~
		標準偏差	0.22	0.29	0.52	0.33	Y・3
2	橙色	平均値	1.08	-0.01	-0.46	1.07	O・1~
		標準偏差	0.18	0.26	0.46	0.29	O・3
3	茶色	平均値	1.68	-0.56	-0.86	1.91	BR・1
		標準偏差	1.78	-0.59	-0.88	2.02	BR・7
3	紫色	平均値	1.86	-0.39	-0.50	1.94	V・1~
		標準偏差	0.22	0.24	0.12	0.30	V・3
4	紺色	平均値	2.10	-0.78	0.94	2.34	B・1~
		標準偏差	1.00	0.54	1.33	1.64	B・3
全体(平均)		平均値	1.59	-0.37	-0.32	1.70	
		標準偏差	0.70	0.43	1.70	0.85	
		最大	2.10	-0.01	0.94	2.34	
		最小	1.08	-0.78	-0.86	1.07	

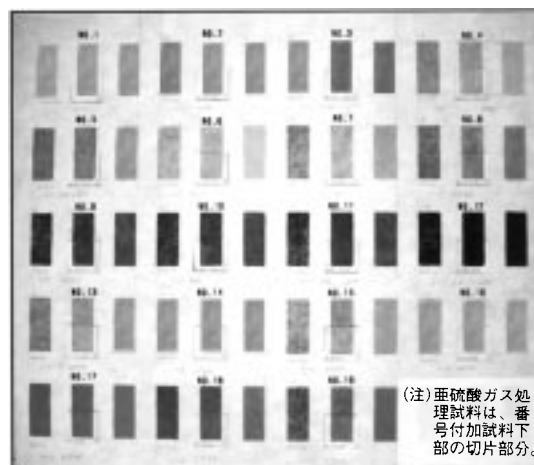


写真2 亜硫酸ガス処理における試作絵具描画試料呈色の変化

る色別の変動値を表9に示す。表9から、全色の明度変動(ΔL)の平均値(1.59)を基準に各色別の諸値を見ると、明度の変動は「紺」と「紫」色系統の試作絵具が大きく、「黄」「橙」色系統の試作絵具の変動は小さいこと、また各色の変動の大きさ(絶対値)については「紺」「紫」「茶」「黄」「橙」色系統順に小さくなる事が分かる。

3.3 亜硫酸ガスに対する顔料及び試作絵具描画試料の耐ガス特性の相違について

亜硫酸ガス処理に伴う顔料及び試作絵具描画試料の呈色変化の相違を検討するため、表5、8の顔料と試作絵具描画試料の諸値(変動値:ΔL, Δa, Δb)の絶対値から各諸値の未処理データ(表4、7の絶対値:L, a, b)の各値に対する比率(%)を求め、それらの諸値について検討した。その結果(ΔL%, Δa%, Δb%)を表10,11に、同重ねグラフを図7(a), (b), (c)に示す。

表10, 11、図7(a)から、両者の明度の変動(ΔL%)については、顔料描画試料の変動が大きく(平均1.83倍)、一部の顔料描画試料を除いて、試作絵具描画試料の方が顔料描画試料に比して安定する傾向にあることが分かる。また、図7(b)の色度

表10 亜硫酸ガス処理における顔料描画試料の呈色変化（未処理値に対する変動割合％）

試料		ガス処理による補正変動(%)		
NO.	顔料名	ΔL	Δa	Δb
1	Y・1	1.62	8.81	2.49
2	Y・2	1.62	4.87	0.25
3	Y・3	2.67	1.69	1.70
4	O・1	3.70	9.37	2.82
5	O・2	3.85	7.63	3.15
6	O・3	6.20	19.36	6.28
7	BR・1	8.17	7.00	4.93
8	BR・2	6.62	1.37	4.04
9	BR・3	18.97	4.89	7.48
10	BR・4	7.93	4.10	12.17
11	BR・5	9.42	6.97	15.18
12	BR・6	5.19	14.03	3.72
13	BR・7	2.97	5.08	3.06
14	V・1	2.12	2.57	0.86
15	V・2	2.22	0.46	3.83
16	V・3	3.34	1.43	9.54
17	B・1	3.49	0.15	0.05
18	B・2	5.17	1.74	0.88
19	B・3	6.25	0.79	3.12
平均値		5.34	5.39	4.50
標準偏差		3.93	4.86	3.95
最大		18.97	19.36	15.18
最小		1.62	0.15	0.05

表11 亜硫酸ガス処理における試作絵具描画試料の呈色変化

試料		ガス処理による補正変動(%)		
NO.	顔料名	ΔL	Δa	Δb
1	Y・1	1.17	2.79	5.43
2	Y・2	1.50	0.47	2.18
3	Y・3	1.85	8.00	0.80
4	O・1	1.82	4.08	0.10
5	O・2	1.30	3.16	0.99
6	O・3	1.46	11.51	4.00
7	BR・1	1.26	0.48	1.02
8	BR・2	2.71	4.39	4.67
9	BR・3	5.99	11.30	10.93
10	BR・4	3.34	3.02	3.00
11	BR・5	2.35	0.69	2.18
12	BR・6	4.98	7.99	18.59
13	BR・7	3.27	6.95	10.73
14	V・1	2.11	3.77	4.64
15	V・2	3.21	5.17	6.53
16	V・3	2.44	3.16	22.94
17	B・1	3.33	1.67	0.10
18	B・2	7.67	11.26	9.36
19	B・3	3.55	2.99	0.14
平均値		2.91	4.89	5.70
標準偏差		1.68	3.52	6.20
最大		7.67	11.51	22.94
最小		1.17	0.47	0.10

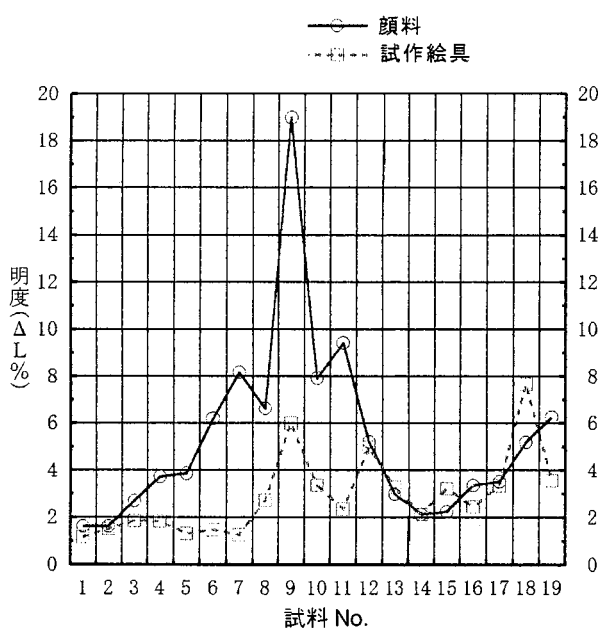


図7(a) 未処理値に対する変動(ΔL%)

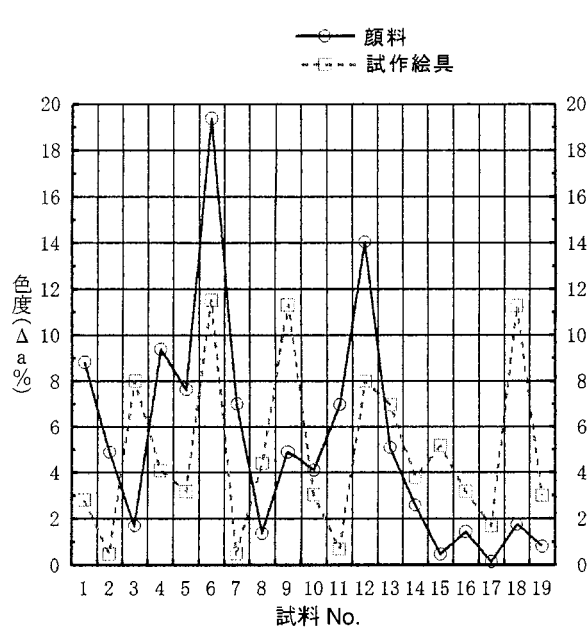


図7(b) 未処理値に対する変動(Δa%)

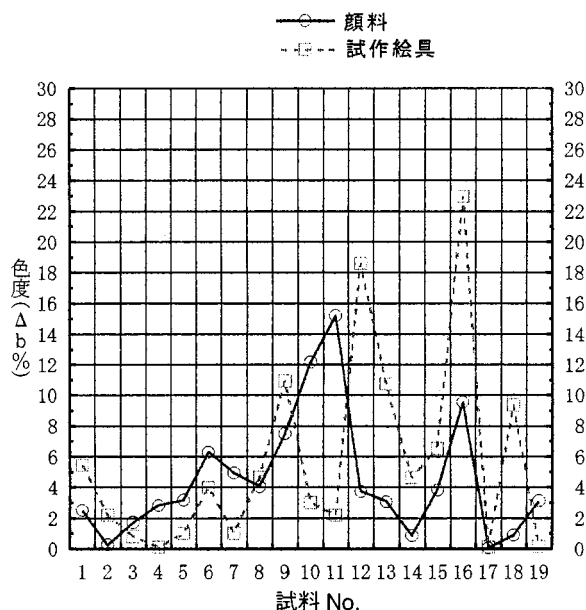


図7(c) 未処理値に対する変動(Δb%)

の変動(Δa%)についても同様で、試作絵具描画試料が安定(平均比率で1.10倍)する傾向を示した。しかし、図7(c)の色度の変動(Δb%)については逆に、試作絵具の変動が顔料に比して相対的に大きく、顔料描画試料の方が安定(平均比率で1.26倍)する結果となった。

以上のことから、各描画試料に亜硫酸ガスが作用した場合、その明度の変動(ΔL%)に対しては、環境対応機能性フリットで覆われた試作絵具で描画した試料が、顔料そのもので描画した試料よりもかなり小さく、すなわち安定傾向にあることが認められた。

4 まとめ

当研究は、高鉛の高化学的耐久性フリット組成を基に、環境対応機能性日本画絵具製造に適用可能なフリット及び絵具(組成)、その顔料について研究するものである。基本的には、陶磁器用の高化学的耐久性フリットに市販の顔料を約5%程度添加し、企業所定の方法で新岩塊(顔料混合硝子塊)を作成して粉碎し、階色(粒径)の異なる

多数の日本画用絵具を試作して描画し、それを高湿度、高濃度亜硫酸ガス雰囲気中で処理して、その呈色の変化などを顔料描画試料と比較評価するものであるが、本研究のガス処理条件(ほぼ同一粒径、亜硫酸ガス濃度20ppm、処理温度30℃、湿度98%の処理条件で、144時間処理(0.015ppmの亜硫酸ガスへの24時間/日の暴露で約22年間に相当))で検討した結果では、

- ①試作絵具描画試料の明度(L)、ハンター白度(W)は、顔料の場合とは逆に上昇する傾向、すなわち明るくなること、
- ②試料の色度は、殆ど変化しないこと、
- ③色種によって変動が異なり、各色の変動の大きさ(絶対値)は、「紺」、「紫」、「茶」、「黄」、「橙」色系統順に小さくなること、
- ④明度の変動(ΔL)については、環境対応機能性フリットで覆われた試作絵具の方が、顔料そのものを用いて描画した試料よりも小さく安定傾向にあること、
- ⑤また、試作絵具(描画)の呈色変動は小さく、肉眼では殆ど見分けがつかないレベルのものであることなどがわかり、陶磁器用に開発した高化学的耐久性フリット(組成)が、日本画用の耐候性に優れた環境対応機能性フリット絵具の製造に有効に活用出来ることなどが結論できた。なお、他の顔料や試作絵具(描画)試料と亜硫酸ガス以外の他の大気汚染ガス種、例えば窒素酸化物、硫化水素等との反応特性は今だ不明で、今後の検討課題である。

(謝辞・付記)

本研究の遂行に当たり、当センターの矢野技術部長、手塚材料技術課長、堀井主研をはじめ、種々お世話となった関係者の方々にお礼申し上げます。特に亜硫酸ガス試験につきましては、機械電子課安達技師、顔料の蛍光X線分析につきましては応用技術課大橋専門員の協力を得ましたことを付

記します。

(参考文献)

- 1) 矢野(秀)・森・山本・中川・浅井・矢野(博): 京都府中小企業総合センター技報 NO 26P 31-37(1998)、NO 27P 44-49(1999)
- 2) 菅井裕子: 元興寺文化財研究所「創立三〇周年記念誌」P.157-160(1997年12月4日)
- 3) (株)山崎精機研究所ガス腐食試験装置 G・100カ
タログ
- 4) 高島・斉藤: 窯業協会誌83[2]P.81-86
(1975)
- 5) (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5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)
- (3) 中小企業庁、近畿通産局、京都府中小企業総
合センター: 平成6年度技術開発研究費補助
事業成果普及講習会テキスト「環境対応セラ
ミックス製品の開発」第IV章(平成7年10月)