

環境対応機能性フリット絵具描画試料の耐窒素酸化物ガス特性について

矢野 秀 樹*¹
森 秀 次*²
中川 晴 雄*³
山本 徳 治*⁴

【要 旨】

今回は、平成9～11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、高化学的耐久性フリット組成を基本組成とする日本画用絵具描画試料（環境対応機能性フリット絵具）に対する環境汚染物質の一つである窒素酸化物の反応特性について研究した。

なお、耐窒素酸化物特性の評価では、試作絵具とその原料顔料を用い、日本画の所定の手法により描画試料を作成し、各描画試料のガス処理前後における呈色変化を求めて検討した。

研究に用いた窒素酸化物試験では電子部品等の評価に用いるガス反応試験器を用い、窒素酸化物として高純度の二酸化窒素ガスを用いた。

そのガス処理条件は、二酸化窒素ガス濃度10（ppm）、処理温度30℃、湿度98%、処理時間96時間である。これは、絵画を大気中の二酸化窒素ガス（平均濃度0.017ppm）に12時間/日暴露した場合の約13年間に相当する。

顔料及び試作絵具描画試料に対する二酸化窒素ガス処理試験の結果、

二酸化窒素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変動の大きさは小さく、色度（a,b）については色度（a）は変化しないが、色度（b）については黄色方向に変動する。

各描画試料に二酸化窒素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。しかし色度（b）についての変動（Δb）は大きく現れた。

二酸化窒素ガスに対する高化学的耐久性フリット自体の呈色変化は軽微であるが、描画試料に用いられた和紙、膠等の有機物の呈色変動に影響があり、大きな色度（b）変動を与える。

今研究では描画試料を主な対照とした関係上、絵具自体の呈色変化に対する台紙および膠等の変化を考慮した結果ではなく、今後、それらの影響を考慮できる内容で二酸化窒素ガスの描画試料への影響を検討する必要がある。

1 はじめに

* 環境対応機能性フリットに関する研究（ ）

* 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 ナカガワ胡粉絵具株式会社社長

* 4 京都府特別技術指導員

平成9～11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) 4) 5)}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、亜硫酸ガスとともに環境汚染物質の一つである二酸化窒素ガス特性に対する耐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

窒素酸化物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の作成方法

は、通常の日本画の描画手法に準じて、日本画用の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×10cm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、窒素酸化物ガス試験では、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。また紫

表1 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 SK Ca	

表2 顔料の組成 (mass%)

NO.	顔料名	重元素															軽元素												
		ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	Fe ₂ O ₃	PbO	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						1.7	1.4			35.8	0.6			0.6	0.7		0.9			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									0.2
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

表3 絵具の試作に用いた高化学的耐久性フリット組成

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

系統の顔料は、いずれもSnとCrである。紺色系統顔料では、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。

(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、通常の日本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 フリットと金属酸化物（顔料）を合わす混合過程、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である。

なお、試作絵具の粒度は、上記の、の過程によって「荒」、「並」、「細」の3種類の粒度に調整して作成したが、当研究における窒素酸化物ガス試験では「並」サイズ粒度の絵具を用いた描画試験を対象とした。

2.2 評価用試料の作成方法

顔料及び試作絵具の描画試験を適当なサイズ（顔料：40×25mm、試作絵具：20×30mm）に切断し、それをアクリル板上に両面テープで固着して窒素酸化物ガス試験用試料とした。

2.3 実験装置

2.3.1 窒素酸化物ガス処理装置と設定条件

この研究では、窒素酸化物ガス処理のために、山崎式定流量型IEC規格準拠耐ガス試験器（GH-

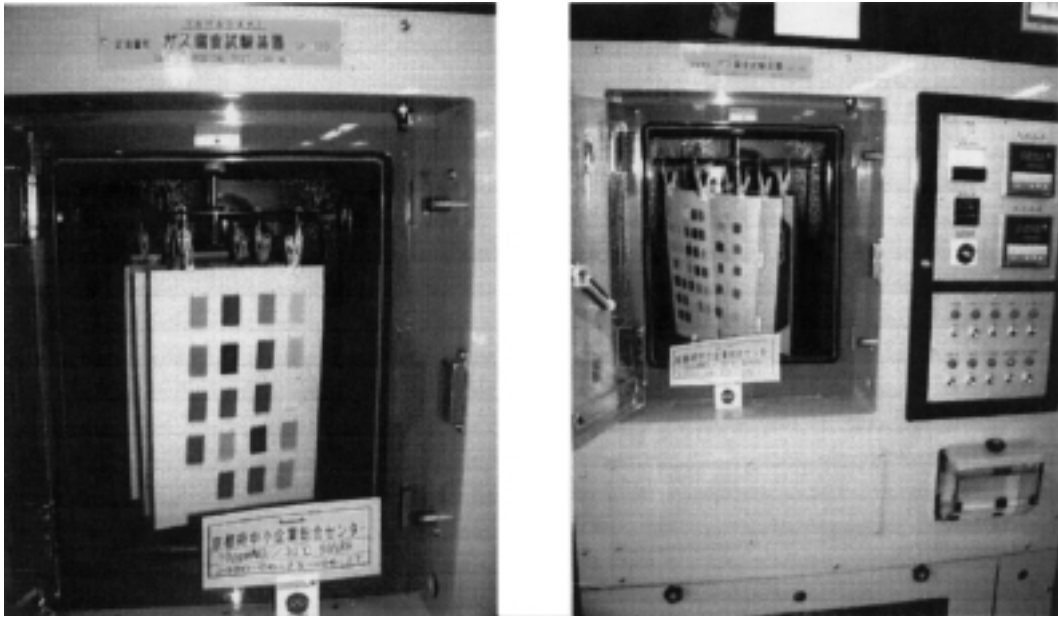


写真1 二酸化窒素ガス処理試験の状況

装置：(株)山崎精機研究所ガス腐食試験装置GH-180

180) ³⁾を用いた。この窒素酸化物ガス処理試験における窒素酸化物ガス処理の条件としては、高純度の二酸化窒素ガス(NO_2)を用い NO_2 濃度を10(ppm)とし、反応温度30()、湿度98(%)、処理時間を96(時間)とした。当研究での窒素酸化物ガスの濃度は、窒素酸化物ガス処理における明確な反応を確認するため、大気中の窒素酸化物ガス濃度(平成10年の全国一般観測点平均約0.017ppm)と比較して極めて高濃度の過酷な設定(0.017ppmの窒素酸化物ガスへの12時間/日の暴露で約13年間分)とした。

二酸化窒素ガス処理の状況を写真1に示す。

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-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, 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、顔料の発色元素などを求めた。

3 実験結果と考察

上記設定条件の窒素酸化物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 窒素酸化物ガス処理による描画試料の呈色変化について

3.1.1 窒素酸化物ガス処理による試作絵具用顔料描画試料の呈色変化について

窒素酸化物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) ラフを図1～3に示す。なお、ハンター白度(W)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)の窒素酸化物ガス処理に伴う変動グ

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

表4 二酸化窒素ガス処理における顔料描画試料呈色の変化

ガス処理		未処理				処理後				呈色
NO.	顔料名	L	a	b	W	L	a	b	W	
1	Y-1	83.05	-9.26	44.03	51.92	83.80	-8.62	45.47	50.97	黄
2	Y-2	82.53	-6.94	46.51	49.83	81.96	-6.84	47.65	48.59	
3	Y-3	87.23	-14.41	39.20	56.33	87.21	-14.25	39.66	55.96	
4	O-1	65.35	8.85	34.43	50.36	63.45	9.68	33.86	49.24	橙
5	O-2	64.63	7.68	34.66	49.89	63.66	9.14	34.32	49.19	
6	O-3	61.08	9.71	26.86	51.72	58.01	11.49	27.49	48.51	
7	BR-1	44.93	12.72	19.45	40.23	42.76	13.59	19.34	38.07	茶
8	BR-2	43.61	13.67	12.38	40.67	39.82	14.12	11.99	37.03	
9	BR-3	32.75	9.16	8.10	31.65	29.85	9.59	8.16	28.73	
10	BR-4	44.93	17.82	23.05	37.70	41.47	17.90	20.73	35.38	
11	BR-5	40.73	18.48	18.38	35.25	37.30	18.66	16.40	32.56	
12	BR-6	28.95	10.20	7.84	27.79	27.54	9.55	7.44	26.54	
13	BR-7	51.80	29.22	18.24	40.76	50.30	30.35	18.68	38.84	
14	V-1	64.70	19.54	6.53	59.13	61.39	21.71	8.24	54.94	紫
15	V-2	49.57	23.50	7.79	43.82	48.16	24.06	8.94	42.15	
16	V-3	54.92	20.90	-10.65	49.18	52.50	21.46	-11.09	46.71	
17	B-1	41.34	31.07	-68.47	4.64	38.53	32.56	-67.29	3.22	紺
18	B-2	35.87	28.29	-59.95	7.77	35.02	30.93	-62.48	4.70	
19	B-3	33.28	25.14	-58.62	7.70	31.75	25.63	-56.15	7.98	

表5 二酸化窒素ガス処理における顔料描画試料呈色の変化

試料		ガス処理による変動 (処理後-未処理)				呈色
NO.	顔料名	ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	Y-1	0.75	0.64	1.44	-0.95	黄
2	Y-2	-0.57	0.10	1.14	-1.24	
3	Y-3	-0.02	0.16	0.46	-0.37	
4	O-1	-1.90	0.83	-0.57	-1.11	橙
5	O-2	-0.97	1.46	-0.34	-0.70	
6	O-3	-3.07	1.78	0.63	-3.21	
7	BR-1	-2.17	0.87	-0.11	-2.16	茶
8	BR-2	-3.79	0.45	-0.39	-3.64	
9	BR-3	-2.90	0.43	0.06	-2.92	
10	BR-4	-3.46	0.08	-2.32	-2.32	
11	BR-5	-3.43	0.18	-1.98	-2.69	
12	BR-6	-1.41	-0.65	-0.40	-1.26	
13	BR-7	-1.50	1.13	0.44	-1.91	
14	V-1	-3.31	2.17	1.71	-4.18	紫
15	V-2	-1.41	0.56	1.15	-1.67	
16	V-3	-2.42	0.56	-0.44	-2.47	
17	B-1	-2.81	1.49	1.18	-1.42	紺
18	B-2	-0.85	2.64	-2.53	-3.07	
19	B-3	-1.53	0.49	2.47	0.28	
平均値		-1.94	0.81	0.08	-1.95	
標準偏差		1.23	0.78	1.31	1.14	
最大		0.75	2.64	2.47	0.28	
最小		-3.79	-0.65	-2.53	-4.18	

表6 二酸化窒素ガス処理における顔料描画試料呈色の変化

NO.	呈色	値	ガス処理による変動 (処理後-未処理)			
			ΔL	Δa	Δb	ΔW
1	黄	平均値	0.05	0.30	1.01	-0.85
		偏差	1.37	1.38	3.23	2.02
2	橙	平均値	-1.98	1.36	-0.09	-1.67
		偏差	1.37	1.43	3.32	2.08
3	茶	平均値	-2.67	0.36	-0.67	-2.41
		偏差	1.39	1.42	3.39	2.13
4	紫	平均値	-2.38	1.10	0.81	-2.77
		偏差	1.29	1.52	3.39	2.27
5	紺	平均値	-1.73	1.54	0.37	-1.40
		偏差	1.24	1.50	3.47	2.29
平均値			-1.74	0.93	0.29	-1.82
標準偏差			1.06	0.57	0.68	0.77
最大			0.05	1.54	1.01	-0.85
最小			-2.67	0.30	-0.67	-2.77

表4、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、窒素酸化物ガス処理によって僅かに低下する傾向にあ

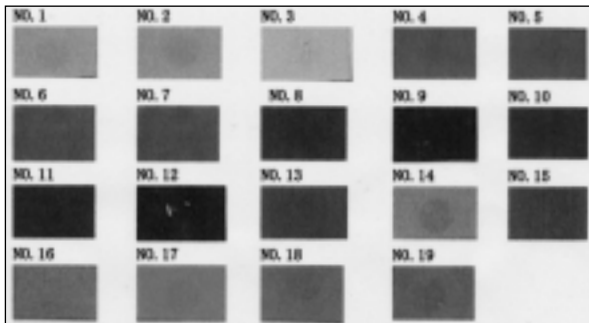


写真2 二酸化窒素ガス処理後の顔料描画試料呈色

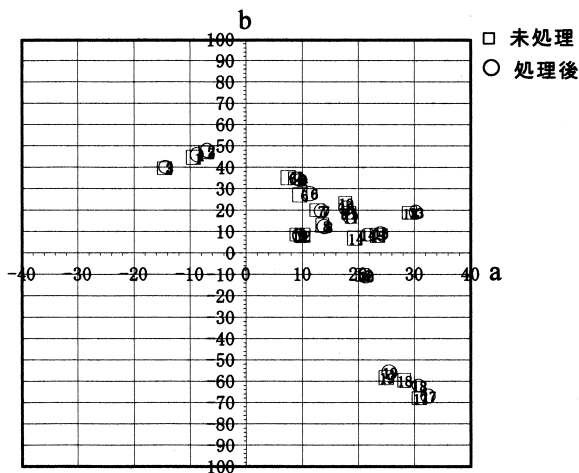


図1 二酸化窒素ガス処理における顔料描画試料呈色(a,b)の変化

る。すなわち暗くなることが分かる。またこの変化の大きさは、それぞれ明度の変動(L)が平均-1.94であり、またハンター白度の変動(W)が平均-1.95であって、それぞれ(-)方向すなわち暗くなる方向に僅かに変化している。写真2に窒素酸化物ガス試験試料(顔料描画、処理後)の外観を示す。写真2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。図2に明度(L)、図3にハン

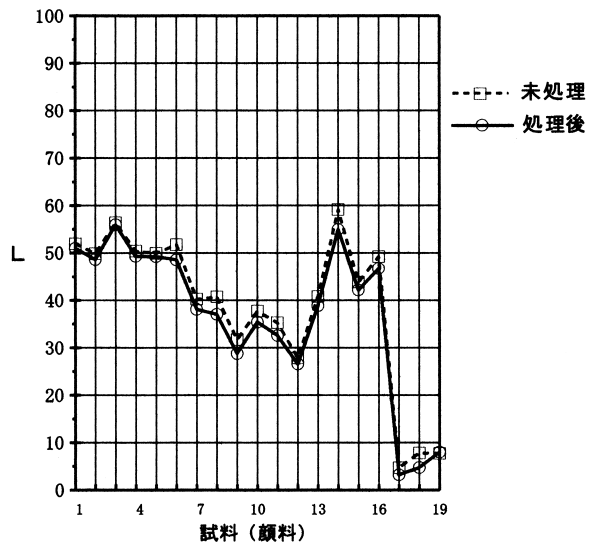


図2 二酸化窒素ガス処理における顔料描画試料呈色(L)の変化

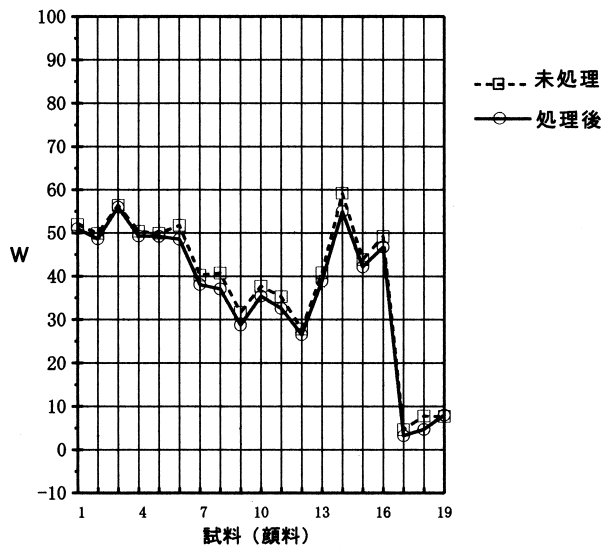


図3 二酸化窒素ガス処理における顔料描画試料呈色（白度：W）の変化

ター白度（W）の変化を図示する。また、この窒素酸化物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a、b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、窒素酸化物ガス処理前後での変動は微小である。すなわち色度変動の大きさは、色度（a赤（+）～緑（-））は平均 - 0.08と

小さいが、色度（b黄（+）～青（-））についても、- 0.08と小さく窒素酸化物ガス処理によって変動しないことがわかる。

以上から窒素酸化物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変動の大きさは小さく、また色度（a,b）についても殆ど変動しないという結果となった。

次に表2のデータを用いて、顔料の色系統別に整理して窒素酸化物ガス処理による呈色の変化を求めたが、それを表6に示す。表6から、全色の明度変動（L）の平均値（- 1.74）を基準に各色の変動を見ると、明度の変動は「茶」と「紫」色系統絵具において大きく、次いで「橙」色系統絵具となる。また「黄色」系統絵具については、殆ど変動しない。なお色度（a,b）の変動は微小である。

3.1.2 窒素酸化物ガス処理による試作絵具描画試料の呈色変化について

窒素酸化物ガス処理における試作絵具（環境対

表7 二酸化窒素ガス処理における試料絵具描画試料呈色の変化

ガス処理		未処理				処理後				呈色
NO.	顔料名	L	a	b	W	L	a	b	W	
1	Y-1	82.02	-7.20	24.88	68.47	81.16	-7.62	29.95	63.81	黄
2	Y-2	80.46	-6.49	23.53	68.73	79.73	-7.00	28.75	64.13	
3	Y-3	80.96	-7.32	24.98	67.75	80.31	-7.64	23.22	68.61	
4	O-1	71.05	3.84	32.66	56.19	70.55	3.29	33.32	55.41	橙
5	O-2	65.37	8.21	33.88	50.86	66.56	8.18	34.54	51.23	
6	O-3	72.77	2.41	25.86	62.37	72.76	1.79	29.13	60.08	
7	BR-1	70.14	3.81	19.48	64.14	70.00	2.68	23.72	61.66	茶
8	BR-2	63.30	10.68	15.49	58.76	63.13	9.34	19.40	57.30	
9	BR-3	45.98	12.25	12.15	43.29	45.53	11.87	14.23	42.46	
10	BR-4	47.74	17.47	17.90	42.06	47.04	18.07	18.62	41.03	
11	BR-5	44.60	18.84	15.02	39.59	43.50	19.47	15.77	38.19	
12	BR-6	32.41	7.91	7.00	31.59	30.64	8.35	7.76	29.71	
13	BR-7	69.02	13.21	16.64	62.43	68.22	12.01	21.41	59.84	
14	V-1	76.77	4.49	7.48	75.19	76.30	2.12	14.24	72.27	紫
15	V-2	66.91	13.67	9.57	62.94	66.60	12.52	13.36	61.91	
16	V-3	71.47	8.42	1.60	70.21	70.86	6.15	8.61	69.00	
17	B-1	45.83	17.38	-40.54	30.14	43.68	14.39	-30.51	34.35	紺
18	B-2	44.95	10.85	-24.17	38.91	43.88	8.00	-14.68	41.44	
19	B-3	48.80	3.89	-23.30	43.61	45.84	1.07	-15.26	43.72	

表8 二酸化窒素ガス処理における試料絵具描画試料呈色の変化

試料		ガス処理による変動 (処理後-未処理)				呈色
NO.	顔料名	ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	Y-1	-0.86	-0.42	5.07	-4.66	黄
2	Y-2	-0.73	-0.51	5.22	-4.60	
3	Y-3	-0.65	-0.32	-1.76	0.86	
4	O-1	-0.50	-0.55	0.66	-0.78	橙
5	O-2	1.19	-0.03	0.66	0.37	
6	O-3	-0.01	-0.62	3.27	-2.29	
7	BR-1	-0.14	-1.13	4.24	-2.48	茶
8	BR-2	-0.17	-1.34	3.91	-1.45	
9	BR-3	-0.45	-0.38	2.08	-0.83	
10	BR-4	-0.70	0.60	0.72	-1.04	
11	BR-5	-1.10	0.63	0.75	-1.39	
12	BR-6	-1.77	0.44	0.76	-1.88	
13	BR-7	-0.80	-1.20	4.77	-2.59	
14	V-1	-0.47	-2.37	6.76	-2.92	紫
15	V-2	-0.31	-1.15	3.79	-1.03	
16	V-3	-0.61	-2.27	7.01	-1.21	
17	B-1	-2.15	-2.99	10.03	4.21	紺
18	B-2	-1.07	-2.85	9.49	2.54	
19	B-3	-2.96	-2.82	8.04	0.11	
平均値		-0.75	-1.01	3.97	-1.11	
標準偏差		0.85	1.13	3.20	2.10	
最大		1.19	0.63	10.03	4.21	
最小		-2.96	-2.99	-1.76	-4.66	

表9 二酸化窒素ガス処理における試料絵具描画試料呈色の変化

NO.	呈色	値	ガス処理による変動 (処理後-未処理)			
			ΔL	Δa	Δb	ΔW
1	黄	平均値	-0.75	-0.42	2.84	-2.80
		偏差	1.04	1.24	3.39	2.41
2	橙	平均値	0.23	-0.40	1.53	-0.90
		偏差	1.11	1.31	3.38	2.25
3	茶	平均値	-0.73	-0.34	2.46	-1.67
		偏差	1.09	1.39	3.43	2.39
4	紫	平均値	-0.46	-1.93	5.85	-1.72
		偏差	1.35	1.45	3.57	2.82
5	紺	平均値	-2.06	-2.89	9.19	2.28
		偏差	1.57	1.68	4.16	2.96
平均値			-0.75	-1.20	4.37	-0.96
標準偏差			0.83	1.16	3.14	1.93
最大			0.23	-0.34	9.19	2.28
最小			-2.06	-2.89	1.53	-2.80

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、図4~6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、窒素酸化物ガス処理によって顔料試料と同様に低下する傾向にある。すなわち暗くなる事が分かる。この変化の大きさは、それぞれ明度の変動(L)が平均-0.75であり、またハンター白度の変動

(W)が平均-1.11であって、それぞれ(-)

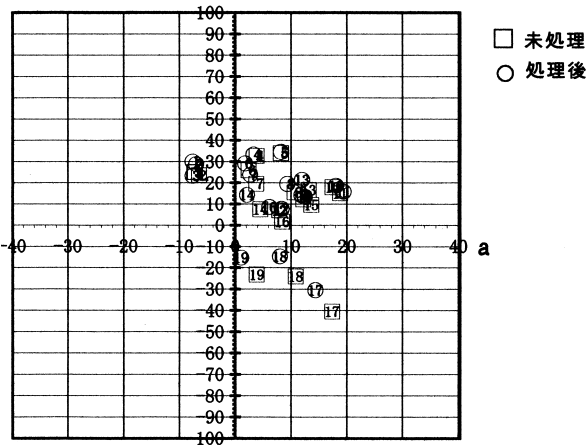


図4 二酸化窒素ガス処理における顔料
描画試料呈色 (a,b) の変化

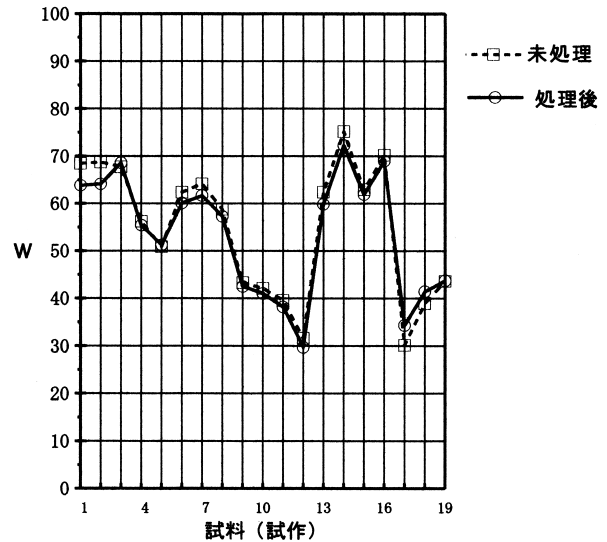


図6 二酸化窒素ガス処理における顔料
描画試料呈色 (W) の変化

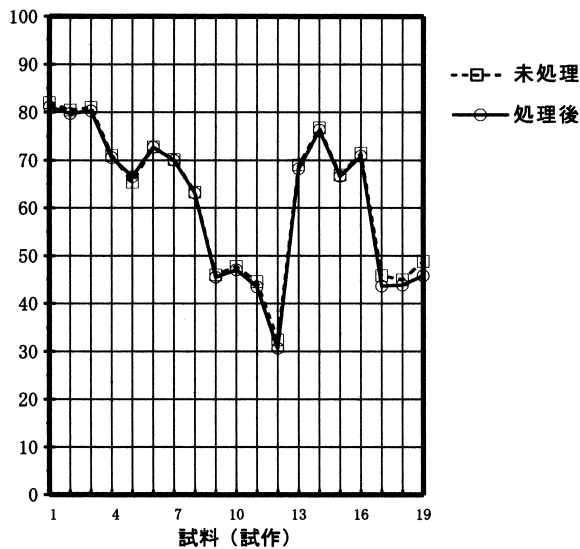


図5 二酸化窒素ガス処理における顔料
描画試料呈色 (L) の変化

方向すなわち暗くなる方向に僅かに変化していることが分かる。写真3に窒素酸化物ガス試験試料(試作絵具描画、処理後)の外観を示す。写真3及び処理試料の肉眼観察からは、未処理試料と比べて呈色変化が認められる。図5に明度(L)、図6にハンター白度(W)の変化を図示する。また、この窒素酸化物ガス処理による顔料描画試料の色度(a,b)の変化を表7及び図4に示すが、表7の a、 bの諸値及び図4の各ポイントの

重なりから分かるように、窒素酸化物ガス処理前後での変動が認められる。すなわち色度変動の大きさは、色度(a 赤(+) ~ 緑(-))は平均 - 1.01と小さいが、色度(b 黄(+) ~ 青(-))については、特に紫、紺色絵具の変動が大きく、平均で3.97の値となっていて、窒素酸化物ガス処理によって呈色変動することがわかる。

以上から窒素酸化物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変動の大きさは小さく、色度(a,b)については色度(a)は変化しないが、色度(b)については黄色方向に変動するという結果となった。

次に表8のデータを用いて、顔料の色系統別に整理して窒素酸化物ガス処理による呈色の変化を求めたが、それを表9に示す。表9から、全色の明度変動(L)の平均値(-0.75)を基準に各色の変動を見ると、明度の変動は「紺」色系統絵具が大きい。また色度(a)については、「紺」色系統絵具が大きく、次いで、「紫」色系統絵具となっている。色度(b)についても同様で、「紺」

色系統絵具の変動が最も大きく、次いで、「紫」色系統絵具となっており、それらは、「黄、茶、橙」色系統絵具の変動に比して相当大きな値を示している。

3.1.3 窒素酸化物ガスによる顔料及び試作絵具描画試料の変化の比較

窒素酸化物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：L, a, b）の絶対値から各諸値の未処理データ（表1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（L%, a%, b%）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（L%）については、顔料描画試料の変動が大きく（平均2.58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。しかし、図7（b）（c）の色度の変動（a%, b%）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 a 1/2.86, b 1/8.46倍）する結果となった。

以上のことから、各描画試料に窒素酸化物ガスが作用した場合、その明度の変動（L%）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。なお二酸化窒素ガス処理では、台紙および膠等の有機物の呈色変動に大きな影響がありこのことについて次に示す。

3.2 描画試料台紙の変化の影響について

二酸化窒素ガス処理によって描画試料の台紙は、表12（a）（b）に示すように色度（b）が大

表10 二酸化窒素ガス処理における試料絵具描画試料呈色の変化（元データサイズ考慮計算%）

試料 NO.	顔料名	ガス処理による補正変動 (%)				呈色
		ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	Y-1	0.90	6.91	3.27	1.84	黄
2	Y-2	0.69	1.44	2.45	2.49	
3	Y-3	0.02	1.11	1.17	0.65	
4	O-1	2.91	9.38	1.66	2.21	橙
5	O-2	1.50	19.01	0.98	1.40	
6	O-3	5.03	18.33	2.35	6.21	
7	BR-1	4.83	6.84	0.57	5.36	茶
8	BR-2	8.69	3.29	3.15	8.94	
9	BR-3	8.85	4.69	0.74	9.22	
10	BR-4	7.70	0.45	10.07	6.15	
11	BR-5	8.42	0.97	10.77	7.64	
12	BR-6	4.87	6.37	5.10	4.53	
13	BR-7	2.90	3.87	2.41	4.70	
14	V-1	5.12	11.11	26.19	7.07	紫
15	V-2	2.84	2.38	14.76	3.80	
16	V-3	4.41	2.68	4.13	5.03	
17	B-1	6.80	4.80	1.72	30.56	紺
18	B-2	2.37	9.33	4.22	39.53	
19	B-3	4.60	1.95	4.21	3.67	
平均値		4.39	6.05	5.26	7.95	
標準偏差		2.69	5.27	6.16	9.70	
最大		8.85	19.01	26.19	39.53	
最小		0.02	0.45	0.57	0.65	

表11 二酸化窒素ガス処理における試料絵具描画試料呈色の変化（元データサイズ考慮計算％）

試料		ガス処理による補正変動（％）				呈色
NO.	顔料名	ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	Y-1	1.05	5.83	20.38	6.81	黄
2	Y-2	0.91	7.86	22.18	6.69	
3	Y-3	0.80	4.37	7.05	1.27	
4	O-1	0.70	14.32	2.02	1.39	橙
5	O-2	1.82	0.37	1.95	0.73	
6	O-3	0.01	25.73	12.65	3.68	
7	BR-1	0.20	29.66	21.77	3.87	茶
8	BR-2	0.27	12.55	25.24	2.48	
9	BR-3	0.98	3.10	17.12	1.91	
10	BR-4	1.47	3.43	4.02	2.47	
11	BR-5	2.47	3.34	4.99	3.52	
12	BR-6	5.46	5.56	10.86	5.95	
13	BR-7	1.16	9.08	28.67	4.15	
14	V-1	0.61	52.78	90.37	3.88	紫
15	V-2	0.46	8.41	39.60	1.64	
16	V-3	0.85	26.96	438.12	1.73	
17	B-1	4.69	17.20	24.74	13.96	紺
18	B-2	2.38	26.27	39.26	6.52	
19	B-3	6.07	72.49	34.51	0.25	
平均値		1.70	17.33	44.50	3.84	
標準偏差		1.74	18.18	94.85	3.10	
最大		6.07	72.49	438.12	13.96	
最小		0.01	0.37	1.95	0.25	

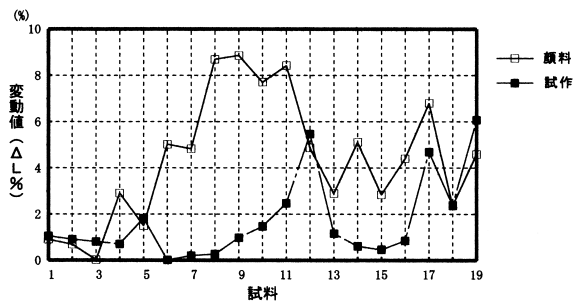


図7 (a) 二酸化窒素ガス処理における
描画試料呈色の変化

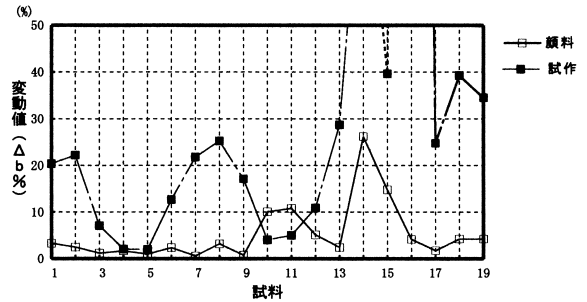


図7 (c) 二酸化窒素ガス処理における
描画試料呈色の変化

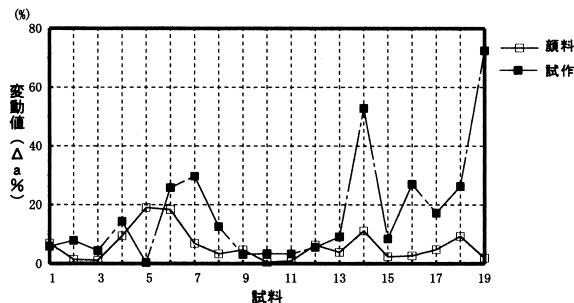


図7 (b) 二酸化窒素ガス処理における
描画試料呈色の変化

大きく増加して黄変している。この台紙の呈色の変化は、肉眼で容易に確認できる。色度からみると二酸化窒素ガス処理による台紙表面の色度（b）の変動は6.05であったが、裏面では、16.28と大きく増加し著しい変色を示した。

台紙の変色による色差値への影響については、描画試料の絵具の厚みに影響し、絵具の厚みが薄いと試料によっては、台紙変色の影響をもろに受けることになる。今回の試料の場合、顔料描画試

表12(a) 二酸化窒素ガス処理における台紙(表裏)呈色の変化

ガス処理		未処理				処理後			
NO.	材料	L	a	b	W	L	a	b	W
1	紙表	86.63	0.36	1.53	86.54	85.36	-0.78	7.58	83.50
2	紙裏	63.86	-0.23	4.70	63.55	60.82	1.21	20.98	55.54

表12(b) 二酸化窒素水素ガス処理における台紙(表裏)呈色の変化

試料		ガス処理による変動				呈色
NO.	材料	ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	紙表	-1.27	-1.14	6.05	-3.04	白→黄
2	紙裏	-3.04	1.44	16.28	-8.01	白→黄

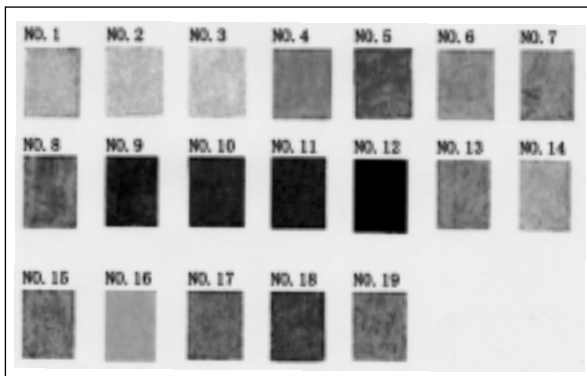


写真3 二酸化窒素ガス処理後の
試作絵具描画試料呈色

料では、絵具の塗り厚みが充分でありその影響は殆ど考えられないが、試作絵具試料では、写真3に示すように一部に塗り厚みの薄い試料もあり台紙変色への影響が考えられる。

3.3 試作絵具に用いた高化学的耐久性フリット及び膠の変化について

試作絵具に用いたフリット(高化学的耐久性)を1%CMC水溶液で練って描画した試料と、通常の膠液(天然)で練り描画した試料の二酸化窒

表13(a) 二酸化窒素ガス処理におけるフリット呈色の変化

NO.	試料	試料の呈色				備考
		L	a	b	W	
1	高化学的耐久性フリットのみ(比較用)	93.67	-0.57	0.25	92.86	NO ₂ ガスでの変化僅差
2	フリット(1%CMC水溶液付与描画)	93.96	-1.11	1.71	93.63	NO ₂ ガス未処理の場合、
3	フリット(膠液付与描画)	93.99	-3.50	21.01	77.87	NO.1との差は僅差

表13(b) 二酸化窒素ガス処理におけるフリット呈色の変化

NO.	試料	ガス処理による変動(NO.1との差)			
		ΔL	Δa	Δb	ΔW
2	フリット(1%CMC水溶液付与描画)	0.29	-0.54	-1.54	0.76
3	フリット(膠液付与描画)	0.32	-3.50	17.76	-14.99

素ガス処理による呈色の変化を表13(a)(b)に示す。表13から分かるように1%CMC水溶液で描画した試料においては呈色変化は殆ど認められないが、膠液練り描画した試料では、色度は大きく変動した。すなわち本来白色を示すフリット描画試料は、茶黄色となり著しく変色した。このことは、二酸化窒素ガス処理試験では(試作)絵具本体の変質は殆ど無いが、描画試料の絵具粒子を被覆する膠層が大きく影響を受け変質して変色することを意味している。研究の描画試料の呈色については、描画毎に絵具の単位量に付与する膠液の液量や濃度にある程度の差が生じることを考えると、二酸化窒素ガス処理による描画試料の呈色変化にも少なからずの影響を与えて色差変動を生じ、当然、測定結果にもその影響が反映すると思われる。但し、今研究では描画試料を対照として膠層の無い絵具試料自体の呈色変化を対照としなかったため、それらを考慮した結果を求めている。今後、それらを考慮できる内容で検討し二酸化窒素ガスの影響を求める必要がある。

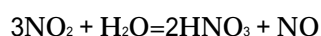
3.4 二酸化窒素ガス等の窒素酸化物について

窒素と酸素との化合物には、表14に示す5種類の化合物が知られている。

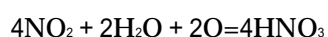
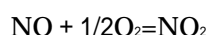
二酸化窒素NO₂は、褐色であり、特異な悪臭の

あるきわめて有毒な気体で、冷却で次式により二分子会合して、無色液状の四酸化窒素(Nitrogen Tetroxide) N₂O₄となる。この反応は可逆的であり、発熱反応(N₂O₄を気体とすればQ=14.7kcal)である。

二酸化窒素は水に溶けて、硝酸を生じ、同時に酸化窒素NOを発生する。



このとき空気が存在すると、この酸化窒素NOは直ちに酸化されて、二酸化窒素となり、結局、全部が硝酸となる。



当研究の場合、水蒸気圧が極めて高く、二酸化窒素ガスは容易に硝酸になるものと思われ、そしてこの硝酸が、試料に反応を及ぼす。硝酸は、無機物特に対して酸化作用を示すが、有機物に対しては、酸化作用のほかに、ニトロ化(Nitration)の作用があるが、この作用は硝酸の濃度が高いほど強い。

4 まとめ

当研究は、既開発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

表14 窒素と酸素との化合物

名称	分子式	化合物中における窒素の原子価	安定度
亜酸化窒素	N ₂ O	I	N ₂ とO ₂ とに分解する。酸化性がある。
酸化窒素	NO	II	酸化してNO ₂ となりやすい。
三酸化窒素	N ₂ O ₃	III	不安定であって、容易にNOとNO ₂ に分解する。
二酸化窒素	2NO ₂ =N ₂ O ₄	IV	最も安定である。
五酸化窒素	N ₂ O ₅	V	きわめて不安定であり容易に分解してNO ₂ とO ₂ とになる。

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、高濃度窒素酸化物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。本研究のガス処理条件（ほぼ同一粒径、窒素酸化物ガス濃度10ppm、処理温度30℃、湿度98%の処理条件で、96時間処理（0.017ppmの窒素酸化物ガスへの12時間/日の暴露で約13年間に相当）で検討した結果では、

窒素酸化物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変動の大きさは小さく、色度（a,b）については色度（a）は変化しないが、色度（b）については黄色方向に変動する。

各描画試料に窒素酸化物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かなり小さく、すなわち安定傾向にある。

なお二酸化窒素ガス処理は、台紙および膠等の有機物の呈色変動に大きな影響があり、特に色度変化に影響する。なお、本研究では描画試料を対照とし、絵具自体の呈色変化のみを対照した関係上、台紙および膠等の変化を考慮した結果ではなく、今後、それらの影響を考慮できる内容で二酸化窒素ガスの描画試料への影響を検討する必要がある。

（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、市村主研をはじめ、種々お世話となった関係者の方々にお礼申し上げます。特に窒素酸化物ガス試験につきましては、

（株）山崎精機研究所の方々、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.26 P.31-37（1998）、NO.27 P.44-49（1999）、NO.28 P.56-66（2000）
- 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1章（平成7年10月）
- 6) 工技連窯業連合部会近畿地方部会第4回窯業研究会（福井県工技センター窯業指導所）（2001.2.1）