

環境対応機能性フリットの研究 ()

「低融耐硫化水素フリット絵具の開発について」

矢野 秀樹^{*1}
森 秀次^{*2}
中川 晴雄^{*3}
山本 徳治^{*4}

[要 旨]

この研究では、これまで扱った亜硫酸ガスや二酸化窒素のような主要な環境（大気）汚染ガスとは異なるが、火山地帯や温泉地等で問題となり、生体的・局地的で極めて中毒性が高く強還元性の汚染ガスとして知られている硫化水素ガスと無機質絵具の反応性や耐硫化水素絵具について検討した。

実験方法としては、低融に組成調整したフリットを試作して絵具とし描画試料を作成し実用絵具試料を含めて、硫化水素ガス反応装置などにより耐硫化水素ガス特性を検討した。ガス試験条件は高湿度（99%以上）高濃度（8 vol%, 50ppm）の硫化水素ガス雰囲気であり、試作絵具描画試料などの硫化水素ガスによる呈色変化を検討したところ次のような結果となった。

試作フリットの基本組成は、フッ素を含有した珪酸成分を約60～63mass%、酸化硼素成分を約11～15mass%含む硼珪酸系のガラス組成である。当研究での絵具の試作は、ピーカスケールであるが、試作フリット85部と顔料15部を良く混合して、所定のムライト質坩堝に入れ、780℃に加熱して熔融体を作成し、粉碎器により所定の粒度に粉碎分級して通常の描画用絵具とすることができる。試作フリット絵具39種類の描画試料の硫化水素ガスによる呈色変化は、肉眼で描画試料の変色が認識できる変動値（L（明度差） a, b（色度差）≧1.00以上）以下の試料が殆どであり、このことから試作絵具には耐硫化水素ガス特性がある。一方、比較対照として行ったランダムに抽出した28種類の現用絵具については、全試料とも硫化水素ガス処理で著しく変質し耐硫化水素ガス特性が殆ど無いことが認められた。試作絵具（無鉛）と現用（有鉛）絵具の呈色の差異を、フリットの母ガラスの分光光度測定により求めたが、その結果、両者の透過率曲線の相違から、紫色系統の顔料の発色に差異が生じる可能性があるが、その他の可視域では、大差がないことが判明し、特に緑色顔料では、試作フリットでほぼ現用の絵具の呈色に近い色を発揮できることなどがわかった。

1 はじめに

陶磁器、絵画等の工芸美術界では、戦後、その優秀な描画特性等の関係から陶磁器用フリット絵

具のような高鉛ガラスフリット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極めて広範囲に及んでいる。しかし近年、大気汚染物質である亜硫酸ガスや窒素酸化物などの影響で酸性雨（霧、雪、日本の酸性雨のpHは4～5で欧米並み）などが降り環境が汚染され、これら絵具に含まれる成分が反応して変質し、貴重な作品を無にするような事象が発生する可能性があり、その正確な

*1 技術支援課 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

原因解明や対策が急務となっている。この研究では、亜硫酸ガスや二酸化窒素ガスのような主要な環境（大気）汚染ガスとはやや異なるが、火山地帯や温泉地等で問題となり、生体的・局地的で極めて中毒性が高く、強還元性の汚染ガスとして知られている硫化水素ガスを対象とし、硫化水素ガス反応装置を用いて、試作フリットで作成した絵具（環境対応機能性フリット絵具）や同描画試料などについて、それらの耐硫化水素ガス特性などを求め、低融の耐硫化水素ガスフリット絵具（絵画用）を開発することを主な目的とした。

2 実験方法

2.1 硫化水素ガス処理及び各種機器分析について

2.1.1 硫化水素ガス処理装置

表1に実験の概要を示す。絵具試料の硫化水素ガス処理については、昨年使用した硫化水素ガス処理装置の反応器内に試料を設置しガス処理した。硫化水素ガス処理条件は、硫化水素ガス源として和光純薬工業の固形硫化水素を25g使用した。この試験で硫化水素ガスは、固形硫化水素を加熱して硫化水素ガスを発生させ、反応器内の空気を硫化水素ガスで置換した後、処理を開始し時

表1 実験の概要

環境対応機能性フリットの選定・試作
絵画用絵具の作成（日本画メーカー所定の製法 39種類） （フリット顔料を各々数%添加）
描画試料の作製（日本画の手法：膠、和紙等使用）
硫化水素ガス処理 絵具試料：昨年度の装置使用 処理条件 固形硫化水素（和光純薬）25g 使用 湿度 99%以上 処理温度 25 処理時間 15分 描画試料：山崎精機研究所 G - 180使用
測色試験、X線分析等
データの解析、評価

間を測定した。なお、このガス試験における反応容器内の硫化水素濃度は約 8 vol%（人の硫化水素許容濃度：0.001%）であり、処理温度は25℃、湿度は99%以上である。また描画試料についても耐硫化水素ガス試験を行ったが、このガス試験については、（株）山崎精機研究所のガス反応試験機（GH-180）を用い、硫化水素ガス濃度50ppm、処理時間72時間、処理温度30℃、湿度98%の条件で行った。

2.1.2 粉末X線回折分析

試作フリットの硝子化を粉末X線回折分析で確認したが、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度の範囲である。

2.1.3 蛍光X線分析

試作フリット、絵具・顔料の構成元素、組成については、蛍光X線分析法（理学製全自動蛍光X線分析装置3370型）で定性測定を行い確認した。

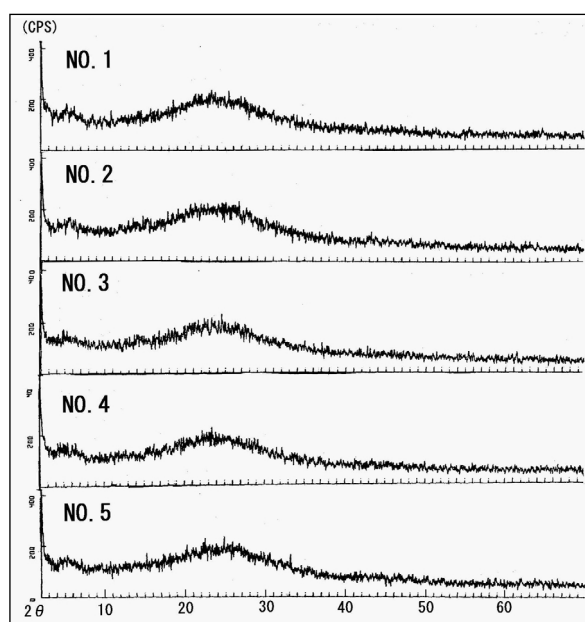


図1 試作フリットの粉末X線回折分析結果

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 までの定性・定量分析で、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 , RX 40 , RX 50 , RX 70、Ge を用いた。特に Na , Mg の検出には TAP を使用した。

2.1.4 粒度分析

試作フリット等の粒度を求めたが、粒度測定では、試料の適当量をビーカ (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 S A L D - 2000A) により測定した。測定においては、測定毎に測定試料 (フリット粒子) の濃度を均一に保つように配慮した。

2.1.5 測色試験

試作フリット・顔料・絵具及び同描画試料の測色は、測色試験装置 (日本電色 (株) SQ-2000) により測定した。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った。また試料毎にそれぞれ 3 回測定し、その平均値を求めて評価データとした。

3 実験結果と考察

3.1 試作フリットについて

3.1.1 試作フリット

この研究では絵画絵具用として既報告のフッ素

含有無鉛フリット組成を参考に表 2 に示す組成のフリットを試作した。試作フリットの基本組成は、珪酸成分が約 60 ~ 63%、酸化硼素成分が約 11 ~ 15% 含む硼珪酸系のガラス組成であり、他にアルカリ成分として酸化ナトリウムを約 10 ~ 11%、酸化カリウムを 0.7 ~ 3.6%、酸化リチウムを約 1.2%、アルカリ土類成分として酸化亜鉛を 2 ~ 4%、酸化カルシウムを約 2%、酸化マグネシウムを 0.3%、他にフッ素成分を約 1 ~ 3% 含有するものである。

試作フリットの原料として、石英粉、長石、無水硼砂、硼酸、亜鉛華、クレオライト、蛍石、珪弗化ソーダ、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、消石灰、硝酸ソーダ、炭酸カリウム、水酸化アルミニウムなどを用いた。

なお、この研究では、絵具用顔料との適合性、融解状況の関係からフッ素の含有量を変えるなどして 5 種類のフリットを試作したが、結果として絵具用顔料との適合性や融解状況は、NO. 2 のフリットが最適となり、そこで NO. 2 フリットを用いて絵具を試作して描画試料を作成し、耐硫化水素ガス特性を評価検討した。なお試作フリットについては、蛍光 X 線分析で上表の含有元素組成を確認し、また粉末 X 線回折分析で結晶の存在を求めたが、試作フリットの X 線回折像は図 1 にしめすように全てハローパターンを示し、アモルファス物質で構成 (ガラス化) していることが確認できた。

表 2 試作無鉛フリットの調合組成 (mass%)

NO.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	CaO	ZnO	MgO	F
1	62.9	3.4	15.2	0.7	9.9	1.2	1.9	3.9	0.3	1.0
2	62.9	3.4	15.0	0.7	9.8	1.2	1.9	3.8	0.3	2.0
3	61.3	3.6	14.9	0.7	9.9	1.2	1.9	3.8	0.3	2.5
4	60.8	3.8	14.8	0.7	9.9	1.1	1.9	3.7	0.3	3.0
5	62.2	5.6	11.3	3.6	11.4	-	2.0	2.4	0.3	1.3

3.1.2 試作フリットの熱特性

試作フリットの熱特性を表3、図2に示す。絵具作成（特に熔融）時に重要となる軟化温度の変化は、当フリットの場合、Fの含有量により変化し、試料NO.2（F 2.0wt%）が最小値を示すことがわかる。すなわちNO.2が試作フリットの中で最も低融する可能性があることが推定できる。また熱膨張率については、試料NO.2（F 2.0wt%）を最小値とする下に凸のカーブを示すが、絵画用絵具の場合は、この熱膨張率の変動はさほど重要な因子ではない。また参考までに、Appenの熱膨張因子を用いた理論熱膨張率データを表3に示すが、実測値と比較的一致している。

表3 試作フリットの熱特性

NO.	特性温度()		熱膨張率($\times 10^{-6}$)		F含有量 (mass%)
	転移	軟化	実測	計算値 (Appen's data使用)*	
1	488	612	7.28	7.33	1.0
2	400	587	7.15	7.12	2.0
3	349	592	7.44	7.11	2.5
4	442	602	7.76	6.92	3.0
5	558	645	8.70	8.18	1.3

* Fの因子は不明のため計算から除外した。

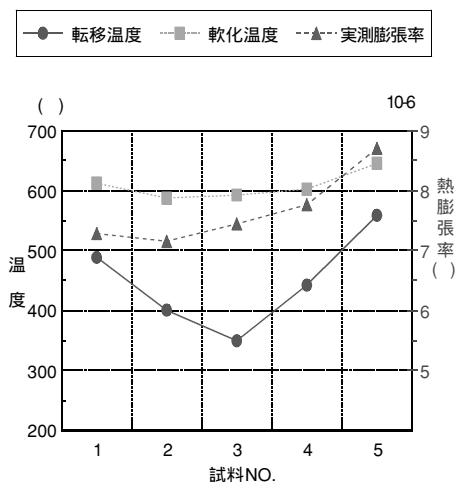


図2 試料フリットの熱特性

表4 試作フリットの粒度 (μm)

NO.	メディアン径	モード径	% 粒 経		
			0	50	100
1	35.08	56.64	0.23	35.08	309.40
2	19.56	30.98	0.30	19.56	204.76
3	38.32	69.26	0.34	38.32	310.57
4	44.38	69.26	0.34	44.38	312.16
5	26.87	46.32	0.41	26.88	207.39

3.1.3 試作フリットの粒度

レーザ回折式粒度分布測定装置で測定した試作フリットの粒度を表4に示す。試作フリット5試料のメディアン径の平均値は、32.84 μm 、その最大値は44.38 μm 、最小値は19.58 μm である。また絵具の試作に使用したフリットNO.2の粒度は、メディアン径19.56 μm 、モード径30.98 μm であり、粒経0.30 ~ 204.76 μm の範囲の粒子から構成されている。フリットの粒度は、絵画用絵具の場合、顔料との熔融時に関係するのみであり、絵具製造時には精密な粒度調整がおこなわれるので、絵具の呈色には直接関係しない。

3.2 試作絵具について

3.2.1 試験用絵具の試作

絵具の試作では、試作フリット85部と表5の呈色を示す顔料15部を良く混合して、所定（試験用）のムライト製坩堝に入れ、780 $^{\circ}\text{C}$ に加熱してから約20分保持して熔融した。その後、試料の熔融状態を確認してから、坩堝から試料を取り出し急冷した。次いで、室温になった試料を粉碎器で所定の粒度に粉碎分級して描画用の絵具試料とした。図3に試作絵具（新岩）の製造プロセス（略図）をしめす。

表5 試作絵具用顔料の呈色及び発色元素とフリット混合物の溶融状態

NO.	呈色	主要成分	溶融状態	NO.	呈色	主要成分	溶融状態
1	レッド	Zr Si Se Cd	○	21	グリーン	Si Cr	○
2	イエロー	Zr Si Pr		22	グリーン	Ti Co Ni Zn	
3	イエロー	Ti Sb Ni	○	23	グリーン	Co Cr Al	×
4	イエロー	Sb Zn Cu Cr Si		24	グリーン	Co Cr Zn	○
5	イエロー	Ti Sb Cr	○	25	チョコレート	Zn Fe Cr	○
6	イエロー	Zr Zn Fe Pr Si		26	ブラウン	Zn Al Fe Cr	
7	コーラルピンク	Zr Si Fe	○	27	ピーコック	Co Cr Al	
8	ピンク	Sn Ca si Cr	○	28	ピーコック	Cr Co	○
9	ピンク	Sn Cr Ca Si	○	29	ピーコック	Cr Co	○
10	ブラック	Fe Cr Co		30	ブルー	Co Al Zn	
11	ブラック	Co Fe Cr Ni		31	ブルー	Al Co	
12	ブラック	Co Fe Cr Mn		32	ロイヤルブルー	Zr Si V	
13	ブラック	Cu Fe Mn		33	タ-コイズ	Zr Si V	
14	ブラック	Co Fe Mn		34	ブルー	Co Al	×
15	グレイ	Sn Sb	○	35	ブラウン	Zn Al Fe Cr	○
16	グレイ	Zr Ni Co Si	○	36	ブラウン	Fe Zn	○
17	グリーン	Zr Si Pr V		37	ブラウン	Fe Zn	○
18	グリーン	Zr Si Pr V		38	ブラウン	Fe Cr Zn	○
19	グリーン	Zr Si Pr V		39	バイオレット	Sn Cr	○
20	グリーン	Zr Si Pr V		(注) 溶融状態 : 良 : 普通 × : 不良			

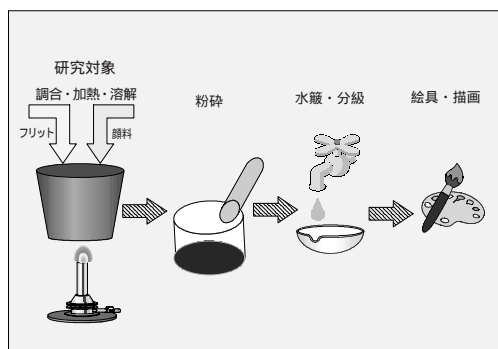


図3 試作絵具（新岩）製造プロセスの略図

3.2.2 耐硫化水素ガス評価用試料

前述の試作絵具を用いて耐硫化水素ガス評価用試料を作成した。試料のサイズは、縦20mm×横20mmの大きさであり、膠（にかわ）を用いた通常の日本画描画の手法により試作絵具を和紙上全面に被覆（描画）し、それを大型の亚克力板上に添付してガス試験に供した。

3.3 絵具・描画試料の耐硫化水素ガス特性について

3.3.1 試作フリット絵具描画試料の耐硫化水素ガス特性

試作フリット絵具描画試料の呈色変化を表6、図4、写真1に示す。表6、図4から試作絵具描画試料39種類の硫化水素ガスによる呈色変動（絶対値）の平均は、それぞれ L（明度差）が0.40、a（色度差）が0.31、b（色度差）が0.50、W（ハンター白度差）が0.42であり、肉眼で描画試料の変色が認識できる色度の変動値（L, a, b=1.00以上）と比較すると、研究対象の試作フリット絵具描画試料の変動はいずれも小さく、このことから当試作絵具は硫化水素ガスによって殆ど変色しない、すなわ耐硫化水素ガス特性があることがわかる。しかし一部の絵具については、顔料（Co系）との関係などで若干の変色が認められた。

表6 試作フリット絵具描画試料の呈色変化

NO.	H ₂ S未処理				H ₂ S処理後				色差(H ₂ S処理後 - H ₂ S未処理)			
	L	a	b	W	L	a	b	W	L	a	b	W
1	51.97	35.76	19.99	36.87	51.61	34.14	19.39	37.68	-0.36	-1.62	-0.60	0.81
2	81.27	-9.23	42.90	52.29	78.46	-9.89	41.09	52.57	-2.81	-0.65	-1.81	0.28
3	78.91	-10.46	40.58	53.08	78.39	-10.45	40.09	53.28	-0.51	0.01	-0.49	0.19
4	51.38	12.14	27.72	42.73	51.17	12.15	27.66	42.58	-0.21	0.02	-0.06	-0.15
5	51.93	16.35	28.91	41.58	52.27	16.31	28.98	41.83	0.34	-0.04	0.07	0.25
6	81.83	-10.59	42.03	53.00	80.53	-9.86	41.28	53.30	-1.30	0.74	-0.75	0.30
7	34.46	15.22	9.56	32.04	34.28	15.00	9.56	31.91	-0.19	-0.22	-0.01	-0.13
8	62.47	20.88	4.55	56.82	61.77	19.44	3.82	56.94	-0.71	-1.44	-0.73	0.12
9	41.17	25.14	5.53	35.79	41.17	24.17	5.33	36.18	0.00	-0.98	-0.20	0.40
10	18.97	0.30	-0.21	18.97	18.03	0.25	-0.22	18.03	-0.94	-0.06	-0.01	-0.94
11	17.64	-0.12	0.10	17.64	17.66	-0.05	-0.08	17.66	0.03	0.07	-0.18	0.03
12	16.67	0.23	-0.02	16.67	16.60	0.11	0.13	16.60	-0.07	-0.12	0.14	-0.07
13	17.36	0.09	0.15	17.36	17.36	0.09	0.05	17.36	0.00	-0.00	-0.09	0.00
14	16.88	0.09	-0.18	16.88	17.17	-0.00	0.01	17.17	0.29	-0.09	0.19	0.29
15	41.78	-0.96	-8.93	41.09	41.21	-0.98	-8.82	40.54	-0.58	-0.02	0.11	-0.55
16	58.00	-4.19	5.51	57.44	58.81	-3.99	6.00	58.18	0.81	0.19	0.49	0.75
17	68.52	-17.90	28.43	53.96	68.20	-18.01	28.71	53.53	-0.32	-0.11	0.28	-0.44
18	58.48	-19.07	9.08	53.42	58.35	-18.93	9.23	53.33	-0.13	0.14	0.15	-0.09
19	66.06	-19.64	20.39	55.80	66.19	-19.58	20.50	55.88	0.13	0.06	0.11	0.08
20	62.32	-20.47	23.43	51.14	61.83	-20.61	23.52	50.66	-0.49	-0.14	0.09	-0.48
21	28.84	-9.92	8.48	27.65	29.45	-9.83	8.45	28.27	0.61	0.09	-0.03	0.62
22	27.32	-14.77	7.45	25.46	27.05	-14.71	7.49	25.20	-0.28	0.06	0.03	-0.26
23	49.83	-20.72	11.44	44.53	49.74	-20.95	11.42	44.36	-0.10	-0.23	-0.02	-0.17
24	26.89	-11.72	-1.04	25.95	26.60	-11.72	-0.92	25.67	-0.29	-0.00	0.13	-0.28
25	25.09	11.79	7.27	23.82	25.49	11.48	7.24	24.26	0.40	-0.30	-0.03	0.44
26	54.18	17.16	26.93	44.15	53.89	17.03	26.72	44.06	-0.29	-0.14	-0.21	-0.10
27	25.64	-0.49	-30.04	19.80	25.96	-0.59	-28.92	20.51	0.32	-0.10	1.12	0.72
28	23.97	-9.07	-5.38	23.24	24.00	-9.16	-5.03	23.29	0.03	-0.09	0.36	0.05
29	26.93	-11.65	-0.36	26.01	26.82	-11.45	-0.34	25.93	-0.11	0.19	0.02	-0.08
30	28.80	23.31	-72.94	-4.57	28.52	21.62	-68.82	-1.55	-0.28	-1.70	4.13	3.02
31	20.89	7.02	-27.86	15.84	22.41	5.99	-25.14	18.21	1.51	-1.03	2.72	2.38
32	49.25	-6.64	-30.97	40.18	49.09	-6.88	-29.91	40.56	-0.16	-0.24	1.06	0.38
33	51.68	-8.14	-27.67	43.73	51.42	-8.39	-26.05	44.24	-0.26	-0.25	1.61	0.51
34	25.97	-7.30	-19.10	23.20	25.84	-7.57	-19.20	23.02	-0.13	-0.27	-0.10	-0.17
35	40.47	18.27	18.72	34.98	40.50	18.11	18.85	35.01	0.03	-0.16	0.13	0.03
36	31.14	16.65	14.14	27.76	31.53	16.60	14.36	28.09	0.38	-0.05	0.22	0.33
37	27.69	16.40	11.31	25.00	27.70	16.40	11.24	25.01	0.01	0.00	-0.07	0.02
38	20.13	5.32	3.79	19.86	20.37	5.27	3.85	20.10	0.24	-0.05	0.06	0.24
39	55.75	19.05	-8.24	51.13	55.77	18.44	-7.50	51.50	0.01	-0.61	0.74	0.37

(注) L : 明度 a b : 色度 W : ハンター白度

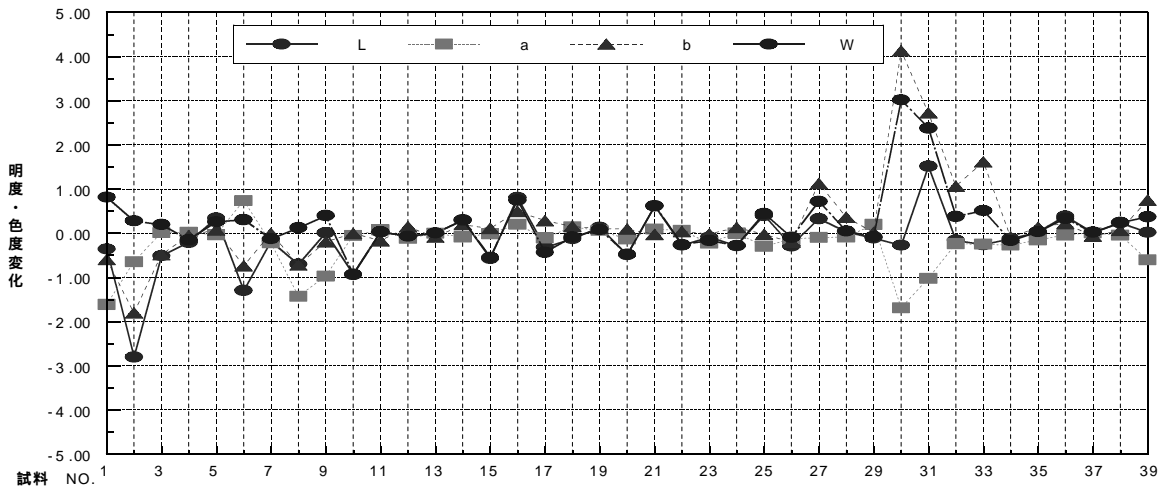


図4 硫化水素ガスによる試作絵具描画試料の呈色変化

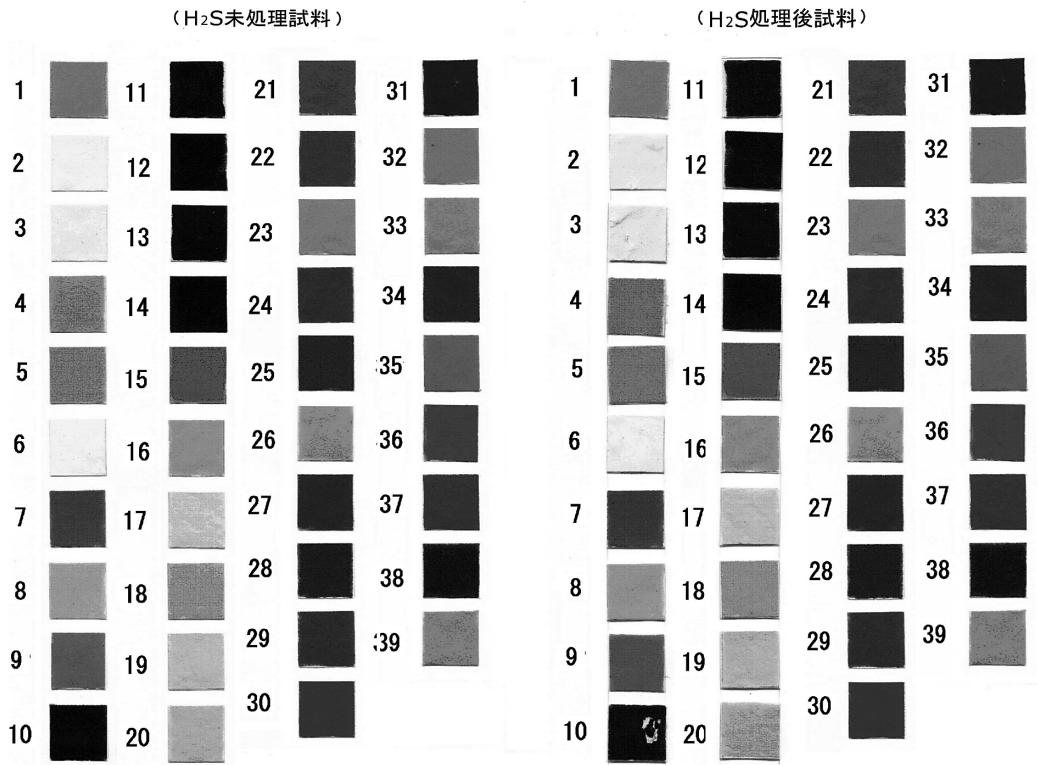


写真1 硫化水素ガスによる試作絵具描画試料の呈色変化

3.3.2 試作フリット及び有鉛フリットの耐硫化水素ガス特性

今回試作した5種類のフリット及び3種類の有鉛フリットについて行った硫化水素ガス処理結果を表7に示す。今回用いたNO.2フリットのW(ハンター白度)の変動(絶対値)は0.60であり、

試作フリットでは、NO.5フリットの0.53に次いで小さい値をしめした。また表7の色差(絶対値)から、試作(5種類)及び有鉛(3種類)フリットのW(絶対値)の平均値、最大値、最小値を比較したところ、試作フリットでは、各々1.10、1.74、0.53、有鉛フリットは、各々62.42、65.09、

表7 試作及び有鉛フリットの呈色変化

NO	H ₂ S未処理				H ₂ S処理後				色差(H ₂ S処理後 - H ₂ S未処理)				備考
	L	a	b	W	L	a	b	W	L	a	b	W	
1	89.39	0.25	3.52	88.82	88.30	0.32	4.29	87.53	-1.09	0.07	0.77	-1.29	試作フリット
2	90.79	0.13	2.16	90.54	90.47	-0.23	3.21	89.94	-0.32	-0.36	1.05	-0.60	
3	89.31	0.15	3.83	88.64	88.57	-0.05	5.51	87.31	-0.75	-0.20	1.68	-1.34	
4	90.29	0.14	3.32	89.74	89.00	-0.01	4.80	88.00	-1.29	-0.15	1.49	-1.74	
5	89.95	0.17	3.23	89.44	90.56	0.07	3.39	89.97	0.61	-0.10	0.16	0.53	
6	89.93	-0.09	3.17	89.44	25.73	1.96	2.29	25.67	-64.20	2.05	-0.88	-63.77	有鉛フリット
7	90.02	-0.65	5.05	88.80	23.74	0.91	2.11	23.71	-66.28	1.57	-2.94	-65.09	
8	88.56	-0.04	4.47	87.72	29.88	4.11	7.86	29.32	-58.68	4.14	3.39	-58.40	

(注) L : 明度 a b : 色度 W : ハンター白度

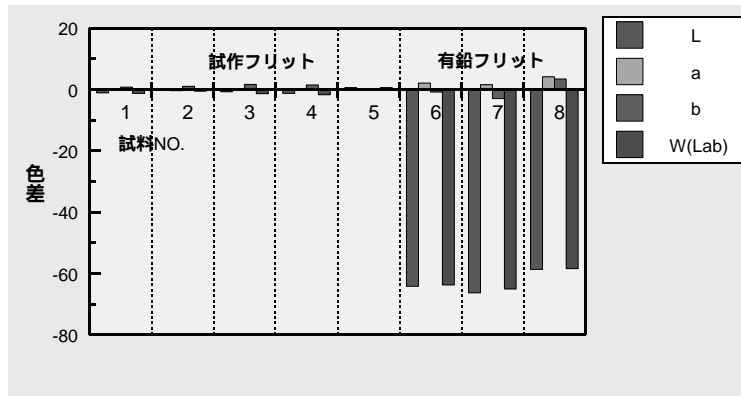


図5 試作及び有鉛フリットの呈色変化

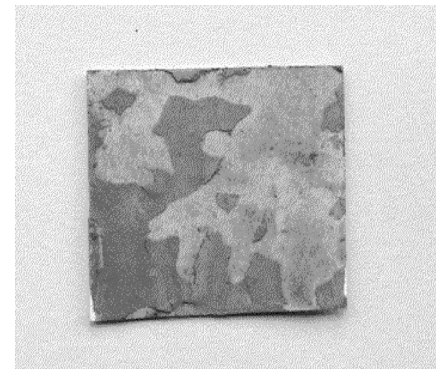


写真2 有鉛フリット (NO.6) の H₂Sガス処理後の外観

58.40であり、試作フリットの呈色変動が、有鉛フリットに比べて著しく減少していることが認められた。図5のグラフに両者の相違を、写真2に有鉛フリットNO.6のガス処理後の外観をしめすが、有鉛フリットは著しく変質し絵具の媒溶材としての機能が損なわれていることがわかる。

表8 試作絵具用顔料の呈色変化(顔料39試料絶対値)

項目	色差(H ₂ S処理後 - H ₂ S未処理)			
	L	a	b	W
平均	0.86	0.94	0.68	0.52
最大	8.69	15.24	5.31	3.95
最小	0.01	0.01	0.02	0.00

3.3.3 試作絵具に用いた顔料の耐硫化水素ガス特性

試作絵具に用いた39種類の顔料(表6)について硫化水素ガス処理を行った。その集計結果(絶対値)を表8に示す。ガス処理における色差変動の平均値は、Lが0.86、aが0.94、bが0.68、Wが0.52であり、いずれの平均値も肉眼で変色が認識できる変動値(L, a, b=1.00以上)以下の結果であった。

3.3.4 現用絵具(有鉛)描画試料の耐硫化水素ガス特性

試作絵具の比較としてランダムに抽出した28種類の現用絵具描画試料について、硫化水素ガス処理を行った。試験結果を表9、図6、写真3にしめす。ガス処理における28種類の試料の色差(絶対値)の平均値は、Lが11.19、aが11.51、bが15.43、Wが8.83であり、最大値は、それぞれLが46.98、aが41.57、bが61.22、W

表9 現用絵具描画試料による呈色変化

NO.	H ₂ S未処理				H ₂ S処理後				色差(H ₂ S処理後 - H ₂ S未処理)			
	L	a	b	W	L	a	b	W	L	a	b	W
1	38.47	43.42	22.31	21.45	28.70	1.85	0.26	28.68	-9.76	-41.57	-22.06	7.23
2	82.52	-9.59	43.14	52.48	35.54	0.39	0.50	35.54	-46.98	9.98	-42.64	-16.94
3	71.15	-6.05	40.06	50.27	31.57	0.77	3.11	31.49	-39.59	6.82	-36.95	-18.78
4	41.87	7.86	20.72	37.79	32.08	0.79	1.54	32.06	-9.79	-7.07	-19.18	-5.73
5	51.16	14.30	26.37	42.68	37.91	0.26	-0.27	37.91	-13.24	-14.04	-26.63	-4.77
6	34.61	28.70	6.76	28.27	31.71	1.31	1.21	31.68	-2.90	-27.40	-5.55	3.42
7	23.96	17.96	4.95	21.71	30.70	4.68	2.18	30.51	6.74	-13.28	-2.77	8.80
8	18.41	0.06	0.29	18.41	26.01	0.13	-3.37	25.93	7.59	0.07	-3.67	7.52
9	15.18	0.08	0.29	15.18	23.29	0.16	-0.99	23.28	8.11	0.08	-1.28	8.10
10	41.43	0.18	-7.77	40.92	31.59	1.50	-0.59	31.57	-9.84	1.32	7.18	-9.35
11	30.38	-1.71	3.10	30.29	33.09	2.86	6.07	32.75	2.71	4.57	2.97	2.47
12	60.66	-16.15	30.62	47.59	37.22	-0.08	0.03	37.22	-23.43	16.07	-30.60	-10.37
13	48.08	-25.09	11.05	41.29	34.25	2.03	5.73	33.97	-13.83	27.12	-5.32	-7.32
14	52.74	-19.50	24.37	43.36	35.56	0.03	0.14	35.56	-17.17	19.53	-24.23	-7.80
15	27.01	-9.34	7.62	26.02	31.52	-0.86	-0.21	31.51	4.51	8.48	-7.83	5.49
16	19.88	-3.89	-0.76	19.78	30.22	-0.30	0.05	30.22	10.33	3.59	0.82	10.43
17	20.70	7.69	3.54	20.25	36.21	0.94	0.01	36.20	15.51	-6.75	-3.53	15.95
18	40.82	24.15	21.86	32.45	30.86	1.09	-0.29	30.85	-9.96	-23.06	-22.15	-1.60
19	25.91	-1.97	-27.61	20.91	30.12	-0.26	-2.48	30.08	4.22	1.71	25.13	9.17
20	21.80	-4.17	2.27	21.66	25.94	0.59	1.04	25.93	4.14	4.76	-1.23	4.28
21	19.25	28.81	-61.93	-5.76	27.30	0.07	-0.72	27.30	8.05	-28.74	61.22	33.06
22	20.35	9.89	-26.13	15.60	28.64	0.01	-4.60	28.49	8.28	-9.88	21.53	12.89
23	48.92	-4.56	-26.87	42.10	35.90	0.53	-1.11	35.88	-13.02	5.09	25.76	-6.22
24	23.00	-6.37	-10.88	21.97	29.29	-0.97	-4.29	29.15	6.29	5.40	6.59	7.18
25	30.76	15.42	12.58	27.96	31.59	1.10	1.51	31.57	0.83	-14.32	-11.07	3.61
26	20.01	2.20	2.88	19.92	29.57	1.28	-0.63	29.56	9.57	-0.92	-3.51	9.63
27	27.02	10.78	-6.49	25.95	30.36	1.23	0.09	30.34	3.33	-9.55	6.58	4.40
28	23.18	13.19	6.88	21.75	26.67	2.17	2.66	26.59	3.49	-11.02	-4.22	4.84

(注) L : 明度 a b : 色度 W : ハンター白度

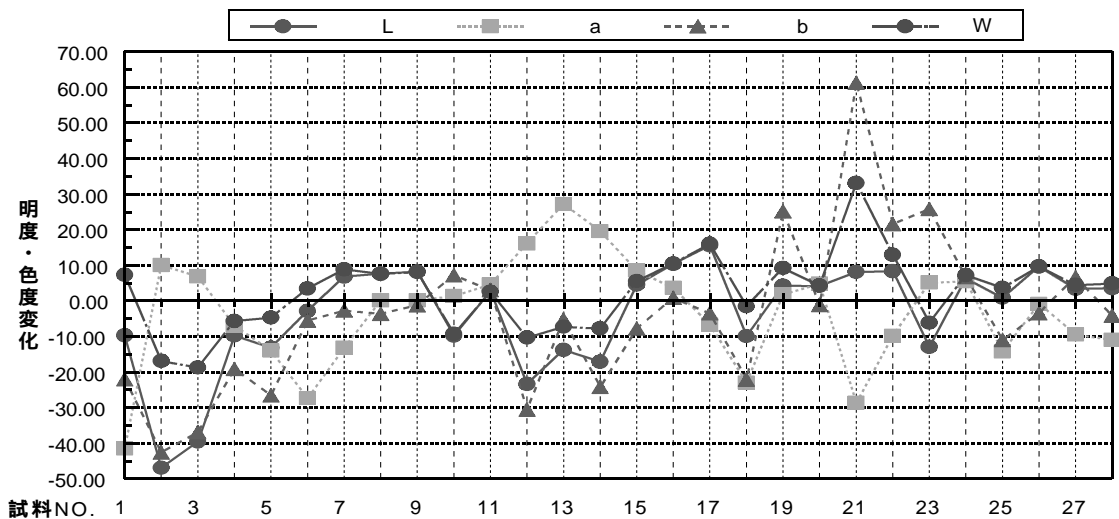
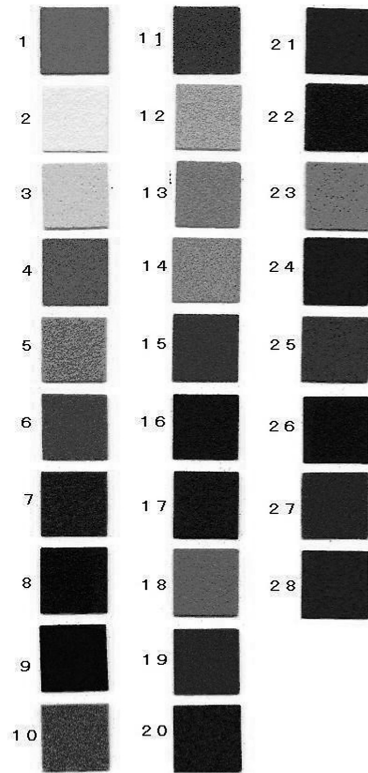
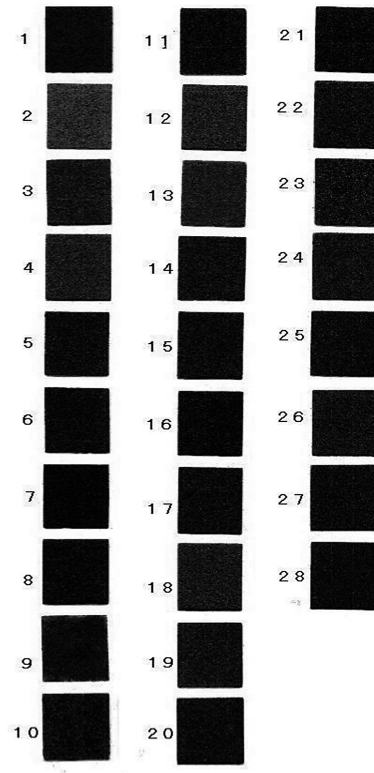


図6 現用絵具(有鉛)描画試料の呈色変化

(H₂S未処理試料)



(H₂S処理後試料)



(注) 数字：試料番号

写真3 現用絵具(有鉛)描画試料の呈色変化

が33.06と試作絵具に比して著しく大きな値を示し、全試料とも肉眼で容易にその変化(変色:黒色化)が確認できた。写真3にその外観をしめす。

3.4 試作絵具(無鉛)と現用有鉛絵具の呈色について

3.4.1 フリットの母ガラスによる分光特性の相違

表2のNO.2及び約55%のPbOを含むフリットの母ガラス(厚さ約5mm)について、日立分光光度計228型により波長190~900(nm)の範囲の透過率曲線を求めた。図7に測定結果を示す。

透過率曲線の相違として、透過率0位置が、NO.2では、312.2(nm)、有鉛硝子では348.8(nm)と低波長域でのガラス透過率について、

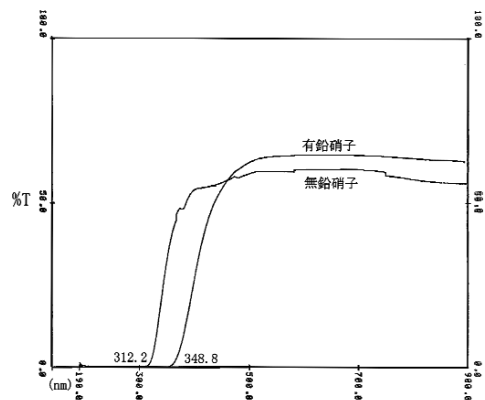


図7 試料硝子の透過率

NO.2が有鉛硝子に比べて低くなっている。この範囲は可視光線の紫色光の位置にあり、また絵具では、一般に顔料粒子の周囲をフリットによるガラス層が被覆する形態となるため、紫色系統の顔料の発色に差異が生じる可能性がある。

しかしその他の可視域での透過率曲線には大差がないので、この範囲での顔料の発色は大きく変

表10 試作（無鉛）及び緑色絵具（有鉛）の測色試験結果

NO.	NO.1フリット（顔料25%）				有鉛フリット（顔料20%）				色差（NO.1 - 有鉛）			
	L	a	b	W	L	a	b	W	L	a	b	W
1	75.46	-13.26	19.28	66.09	76.45	-15.02	20.57	65.31	-0.99	1.76	-1.29	0.78
2	70.07	-18.43	22.19	58.43	71.49	-18.04	22.90	59.22	-1.42	-0.39	-0.71	-0.79
3	64.72	-21.54	24.67	51.86	63.74	-20.45	24.08	51.91	0.98	-1.09	0.59	-0.05
4	51.82	-21.63	21.61	42.94	51.08	-21.3	22.44	42.12	0.74	-0.33	-0.83	0.82

（注）L：明度 a b：色度 W：ハンター白度

動しないものと思われる。そこで紫色位置から離れた緑色を呈するPr、Vを含む緑色顔料を用いて両者の差異を検討した。

3.4.2 緑色顔料を用いた試作及び市販絵具の呈色

市販の緑色顔料を試作フリット(表2のNO.1)に対して25%、有鉛フリットには20%添加して、それらを溶融し4段階に粒度調整して表10にしめす各々4階調の緑色絵具を作成した。そしてこれらの絵具を用いて描画試料を作成し呈色を検討した。この描画試料の外観を写真4(1)、4(2)に示す。そして各描画試料について測色試験を行いその呈色を比較した。表11、図8に描画試料(各4件)の測色結果を示す。

表10に示す両者の色差を比較すると、NO.1の a,b、NO.2の L、NO.3の aを除いていずれもが肉眼で変色が認識できる変動値（L、a、

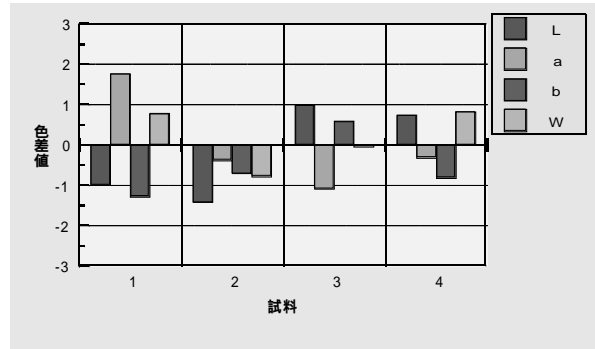


図8 試作（表2のNO.1フリット）及び有鉛絵具描画試料の呈色比較

b=1.00以上)以下であり呈色に殆ど差がない結果となった。すなわち顔料の添加量に差があるものの、同一の緑色顔料を用いた場合、今回の試作フリット（無鉛）で十分有鉛絵具並みの呈色を發揮できることがわかった。

4. 結論

この研究では、既研究の硫化水素ガス反応装置を用い、試作フリットを用いて作成した絵具（環境対応機能性フリット絵具）の描画試料などにつ

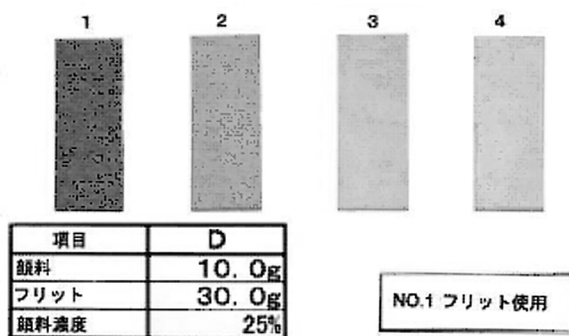


写真4(1) 試作（表2のNO.1フリット）絵具描画試料

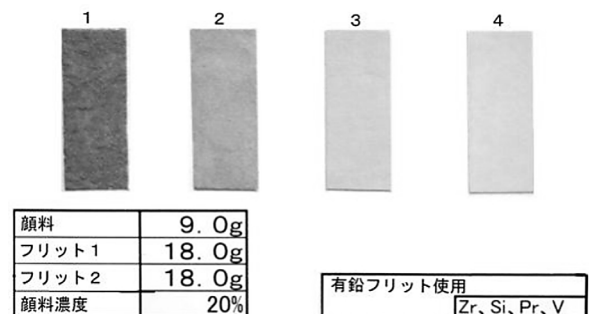


写真4(2) 有鉛絵具描画試料

いて、耐硫化水素ガス特性などを検討し、耐硫化水素ガス絵画用絵具を開発することなどを主な目的とした。

その結果次の結論となった。

試作フリットの基本組成は、珪酸成分を約60～63mass%、酸化硼素を約11～15mass%含むフッ素を含有した硼珪酸系のガラス組成である。

絵具の試作は、ピーカスケールであるが、試作フリット85部と顔料15部を良く混合して、所定のセラミックス製坩堝(小型)に入れ、780 に加熱して熔融体を作成し、粉砕器により所定の粒度に粉砕分級して通常の描画用の絵具とすることができる。

試作フリット絵具39種類の描画試料の硫化水素ガスによる呈色変化は、肉眼で描画試料の変色が認識できる色度の変動値(L, a, b=1.00以上)以下の試料が殆どであり、このことから試作絵具には耐硫化水素ガス特性がある。

一方、比較のため行ったランダムに抽出した28種類の現用絵具については、全試料とも硫化水素ガス処理で試作絵具に比して著しく変質(黒色化)し耐硫化水素ガス特性が殆ど無いことが認められた。

試作絵具(無鉛)と有鉛絵具の呈色の差異を、フリットの母ガラスの分光光度測定により求めた結果、両者の透過率曲線の相違に大差が無いことが判明し、特に今回の緑色顔料では、当研究の試作無鉛フリットでほぼ有鉛絵具の呈色に匹敵する呈色を発揮できることがわかった。

(謝辞・付記)

当研究の遂行に当たり、若松特別技術指導員をはじめ、種々お世話となった関係者の方々にお礼申し上げます。

(参考文献)

- 1) 矢野・森・山本・中川：(社)日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム(秋田大学)講演予稿集 P.2 (2002.9.22)
- 2) 矢野：産業技術推進連携会議窯業部会近畿地域部会第5回窯業研究会(奈良工技センター)(2001.2.8)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 高島・斉藤：窯業協会誌 83 [2] P.81-86 (1975)
- 6) (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、名古屋市工業研究所、三重県窯業試験場：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)
- 7) 産業中毒便覧：医歯薬出版株式会社 p102-104