

低融機能性セラミックス材料の研究

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、前回の研究で開発した耐硫化水素ガス用の低融機能性フリット（特許出願済）やプレス成形溶融法（特許出願済）により、8種類の顔料を用いて目的とする絵画用の耐硫化水素ガス用の無鉛絵具を56種類作成して、その絵具溶融塊の生成状況や試作絵具の耐硫化水素ガス特性などを検討した。その結果、新製造法での絵具製造技術でキーポイントとなる絵具溶融塊（新岩）が、顔料の種類によりその形状に差があるものの容易に作成できること、また現行絵具製造技術のように絵具溶融塊を粉碎分級して多階色に絵具化できることが分かった。更に描画試料の呈色や耐硫化水素ガス等の諸特性を検討した結果、試料は耐硫化水素ガス特性を発揮し、殆どの変色は肉眼で識別できない程度であり、高濃度の硫化水素ガス雰囲気下で充分実用に耐えるものであることが確認できた。

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が原因で酸性雨（霧、雪、日本の酸性雨のpHは4～5で欧米並み）などが発生し生活環境が汚染され、絵具に含まれる一部の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、その対策が急務となっている。

この研究では、前回の研究で開発した硫化水素耐ガス用の低融機能性フリット（特許出願済）やプレス成形溶融法（特許出願済）を用いて、目的とする絵画用の耐硫化水素ガス用の無鉛絵具を作成して、その溶融塊、耐硫化水素ガス特性などを検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 フリット顔料混合物溶融試料の作成について

当研究では前報で得た日本画絵具の適正製作要件等を参考にフリット顔料混合物をプレス成形して絵具粉末製作の出発物となる溶融塊を作成した。フリット顔料混合物の作成では、新開発フリットと表1に示す8種類の顔料を振動ミルを用いて7時間混合して、顔料比率が20wt%となるようにフリット顔料混合物を作成した。次いでこの混合物に約5%の水を添加してプレス成形を行った。プ

* 低融機能性セラミックス材料の研究

* 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

表 1 顔料試料

NO.	顔料NO.	呈色(系統)
1	NO.2	黄色
2	NO.4	茶色
3	NO.5	茶色
4	NO.7	褐色
5	NO.8	紫色
6	NO.9	紫色
7	NO.15	青色
8	NO.17	緑色

レス成型で用いたプレス機は、最大加圧40 t の油圧式一軸プレス機であり、0.25t/cm²で加圧した。プレス成形に用いた金型は、量産試験用に作成した70φ×15mmの金型である。またフリット顔料溶解塊の作成には、加熱炉（アドバンテック東洋KS-1500）を用いた。この加熱温度、保持時間は800℃、20分である。

2. 2 粉末X線回折分析

フリット顔料混合試料の成分を粉末X線回折分析で確認した。粉末X線回折分析（(株)リガク製Rint-UltimaIII）の測定条件は、Cuのターゲットを用い管電圧40kV、電流40mA、標準水平ゴニオメータ、発散スリット：2/3°、モノクロ受光スリット：0.8mm、発散制限スリット：10mm、固定モノクロメータ、検出器SC（シンチレーションカウンタ）で、走査スピード4.000°/minで、20：2°から70°の角度を走査した。化合物同定等の解析は装置付設の解析ソフト（Jade Ver.6）により行った。

2. 3 蛍光X線分析

フリット顔料混合試料の構成元素、組成については、蛍光X線分析（理学電機工業製蛍光X線分析装置 ZSX Primus II）で測定した。測定はアルミリングを用いてバインダーを用いず加圧成型法

により測定用試料を作成し、FからUまでのSQX（Scan Quant X）分析を行った。測定条件は、Rh管球（4kW）を用い、管電圧30～50kV、電流60～100mAで、分光結晶として重元素分析にはLiF1、軽元素分析にはPET、RX25、RX75、Geを用いた。また検出器として重元素にはSCを、軽元素にはPCを用いた。なお、走査速度は10.0～30.0deg/minである。

2. 4 粒度分析

フリット顔料混合物試料の粒度を求めたが、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SALD-2000A）により測定した。なお、各測定毎に試料のフリット粒子の濃度を均一に保つように配慮した。

2. 5 測色試験

溶解塊試料の測色は、測色試験装置（日本電色(株)SQ-2000）により標準板を用いた反射法で測定した。この測色においては、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。

2. 6 硫化水素ガス試験

試作絵具で描画した試料について、硫化水素ガス処理試験を行った。使用装置は、山崎精機研究所製定流書フロー形ガス腐食試験装置（GH-180形）であり、硫化水素ガス処理条件としては、硫化水素ガス処理濃度は50ppm、試験温度は30.0℃、湿度は98%RH、雰囲気送気流量は1000l/hr、雰囲気換気回数は5 times/hr、試験日数は4日間、96hrである。

表2 フリットの組成(mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	CaO	ZnO	MgO	F
62.9	3.4	15.0	0.7	9.8	1.2	1.9	3.8	0.3	2.0

3 実験結果と考察

3.1 フリットと顔料

3.1.1 フリットについて

研究に用いたフリットの組成（特許出願中）を表2に示す。この母ガラスは、フッ素を含む無鉛ガラス組成で、これを微粉碎してフリットとした。このフリットを約50kg作成して実験に供した。

3.1.2 顔料について

研究に用いた顔料の粉末X線回折分析結果を表3に示す。使用した顔料は、茶色、紫色系統が各2種類、黄色、緑色、褐色、青色系統が各1種類の8色である。なお顔料の混合比率は通常絵具程度の約20mass%である。

3.1.3 フリット顔料混合物について

フリット顔料混合物の粉末X線回折分析結果を図1に、蛍光X線分析から求めた化学組成を表4に示す。図1の粉末X線回折スペクトルから表3の化合物が同定された。また表5には、混合物試料の表4の化学組成から求めた発色元素を示す。

表6にフリット顔料混合物の粒度分布測定結果を示す。試料のメデイアン径は2.0~18.1μm、最小粒径は0.1~0.2μm、最大粒径は62.6~468.1μmであり、特にメデイアン径はNO.8が最も大きく、NO.5が最も小さかった。

試料の粒度分布は、試料のプレス成形、成形試料の溶融に影響を与えると考えられるが、今回の試料の粒度分布では、試料の成形状態や溶融状態ともに明確な影響は認められなかった。

3.1.4 フリット顔料混合物の成形及び溶融塊試料について

フリット顔料混合物の成形及び溶融塊試料の作成と外観性状について検討するため、試作金型（内径70φ×50mm）を用い、8種類のフリット顔料混合物について成形溶融試験を行った。プレス成形試料の外観を写真1に、800℃で焼成した成形フリット顔料混合物の溶融塊試料の外観を写真2に示す。また表7にフリット顔料混合物溶融塊試料の呈色等の性状を示す。



図1 試料の粉末X線回折分析結果

表3 同定化合物

NO.	主な同定化合物
1	ジルコン (ZrSiO ₄) 石英
2	酸化チタン (TiO ₂) 石英
3	酸化チタン (TiO ₂) 石英
4	ジルコン 石英
5	マラヤイト (CaSnSiO ₅) 石英
6	マラヤイト (CaSnSiO ₅) 石英
7	酸化スズ (SnO ₂) 石英
8	ジルコン 石英

表4 試料の化学組成 (mass%)

NO.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SnO ₂	ZnO	Sb ₂ O ₃	ZrO ₂	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	Ag ₂ O	Nb ₂ O ₅	Pr ₆ O ₁₁
1	61.2	3.8		0.1	2.7	0.4	11.5	1.7			3.2		13.9			0.5	0.1		0.9
2	46.8	3.1	23.7	0.1	2.2	0.3	10.6	1.4			3.9	5.3			2.5			0.1	
3	47.4	3.4	22.9	0.1	2.2	0.3	10.6	1.5	0.1		3.8	5.3			2.3			0.1	
4	57.4	3.7		4.2	2.7	0.4	10.4	1.7			3.7		15.8						
5	65.3	3.7			4.9	0.4	11.5	1.7		8.4	3.6				0.1	0.4			
6	59.8	3.7		0.1	6.0	0.4	11.1	2.0		13.4	3.2				0.1	0.2			
7	61.6	3.8			2.1	0.4	11.5	1.5		15.4	3.2	0.4		0.1					
8	49.5	3.5		0.1	1.9	0.2	6.1	1.4			4.4			9.4	18.5				

表5 発色元素

NO.	発色元素
1	Zn Zr Mo Ag Pr
2	Zn Sb Cr Nb
3	Zn Sb Cr Nb
4	Zn Zr
5	Sn Zn Cr Mo
6	Sn Zn Cr Mo
7	Sn Zn Sb Co
8	Zn Co Cr

表6 フリット顔料混合物の粒度測定結果 (μm)

NO.	メディアン径	モード径	最小値	最大値
1	7.5	5.1	0.2	114.5
2	3.6	3.4	0.1	76.6
3	2.0	2.3	0.1	62.6
4	7.9	6.2	0.2	140.0
5	18.1	37.9	0.2	468.1
6	8.7	7.6	0.2	171.2
7	7.3	5.1	0.2	114.5
8	9.2	37.9	0.2	171.2

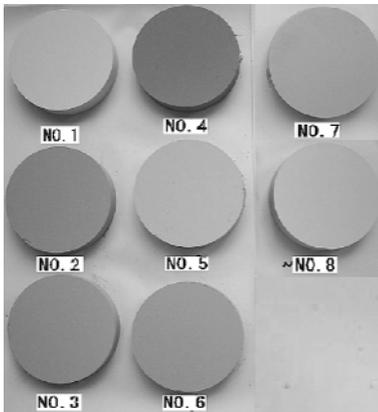


写真1 プレス成形試料の外観

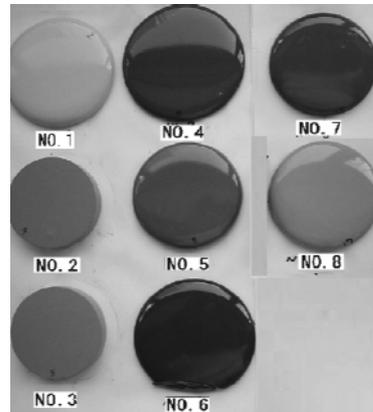


写真2 フリット顔料混合溶融塊の外観

表7 溶融塊の呈色及び溶融状態

NO.	L	a	b	W(Lab)	呈色	溶融状態
1	79.62	-1.54	48.93	46.97	黄色	◎
2	56.63	15.25	30.21	44.99	茶色	○
3	56.15	13.10	30.56	44.97	茶色	○
4	33.57	24.25	15.71	27.56	褐色	◎
5	44.85	27.22	5.21	38.28	紫色	◎
6	25.12	23.19	6.20	21.37	紫色	◎
7	25.30	-0.20	-15.06	23.80	青色	◎
8	50.82	-22.65	22.93	41.20	緑色	◎

成形体を加熱溶融した場合、フリットが溶融してガラス化し幾分収縮して固化するものと、成形体サイズ径と同等かより拡大して艶のあるガラス状の外観を示すものができる。今回の試料について溶融状態は、NO.2、3が前者であり、他は後者であった。なお、溶融塊の呈色は、元の成形体の呈色に比して全て変化した。この溶融塊は、その後の絵具製造過程のスタート物質となる重要なものである。

3. 2 試作絵具と耐硫化水素ガス評価用描画試料の作成について

3. 2. 1 試作絵具の作成

絵具の試作では、上記の8種類の溶融塊を粉砕器で所定の粒度に粉砕分級して描画用の絵具試料とした。今回は、一つの溶融塊から7階調の呈色を示す絵具を得るように分級した(全56色)。参考までに図2に現行絵具の製造プロセス(略図)を示す。

3. 2. 2 耐硫化水素ガス評価用描画試料の作成

前述の試作絵具を用いて耐硫化水素ガス評価用描画試料を作成した。描画試料のサイズは、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)して作成し、それを大型の

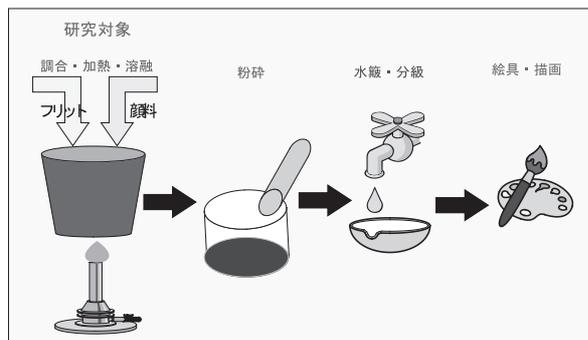


図2 現行絵具(新岩)製造プロセスの略図

アクリル板上に添付して硫化水素ガス試験に供した。写真3に硫化水素ガス未処理描画試料を示す。

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

前述の山崎精機研究所の反応装置、硫化水素ガス処理条件を用いて求めた試作絵具描画試料の呈色変化を表8、写真4に示す。表8から試作絵具

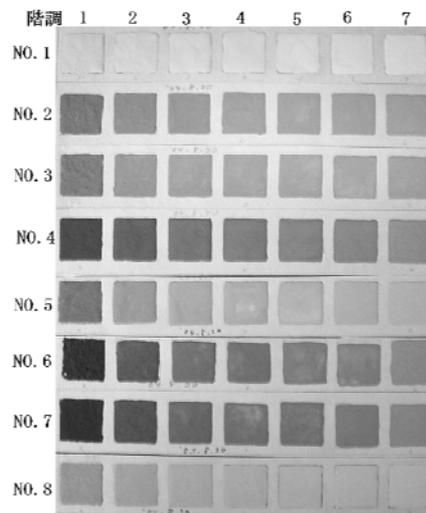


写真3 7階調に分級した絵具を用いた試作絵具描画試料(H₂Sガス未処理)

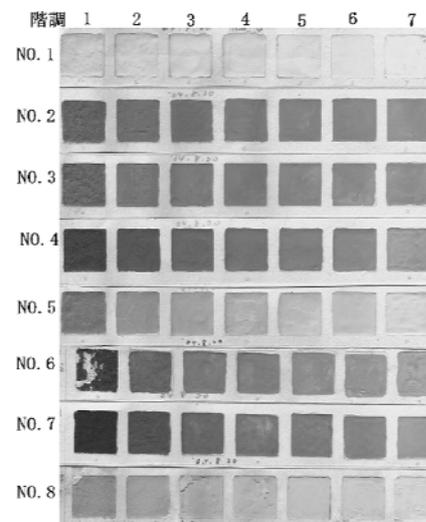


写真4 硫化水素ガス処理後の試作絵具描画試料の外観

表8 硫化水素処理による描画試料の変色(処理-未処理)：絶対値

NO.	階調	ΔL	Δa	Δb	ΔW (Lab)	NO.	階調	ΔL	Δa	Δb	ΔW (Lab)
1	1	0.25	1.76	0.02	0.09	5	1	0.19	0.79	0.99	0.32
	2	0.52	0.86	0.26	0.15		2	0.51	0.71	0.85	0.20
	3	1.68	0.55	0.18	0.73		3	0.50	0.74	1.10	0.22
	4	1.76	1.26	1.22	0.58		4	1.66	0.59	1.83	1.44
	5	1.72	0.44	0.74	1.27		5	0.76	2.58	1.67	1.56
	6	1.19	1.14	1.12	0.78		6	0.45	0.83	1.51	0.21
	7	0.83	0.45	0.55	0.22		7	1.21	0.99	2.09	0.92
2	1	0.00	0.03	0.17	0.08	6	1	0.55	0.32	0.06	0.42
	2	0.28	0.29	0.45	0.07		2	2.67	1.12	0.29	2.91
	3	0.33	0.28	0.15	0.42		3	0.05	0.03	0.23	0.06
	4	0.41	0.55	0.27	0.60		4	2.11	1.15	0.28	2.41
	5	0.82	0.56	0.12	0.82		5	2.57	1.93	0.34	3.13
	6	0.14	0.13	0.14	0.16		6	0.03	0.13	0.41	0.01
	7	0.11	0.30	0.28	0.32		7	0.24	0.44	0.39	0.06
3	1	0.33	0.28	0.38	0.52	7	1	0.24	0.02	0.10	0.22
	2	0.76	0.12	0.07	0.60		2	1.48	0.15	0.68	1.57
	3	0.49	0.03	0.55	0.06		3	0.56	0.15	0.61	0.65
	4	2.12	1.11	0.53	1.57		4	2.62	0.18	0.33	2.54
	5	1.69	1.26	0.01	1.57		5	0.49	0.23	0.60	0.40
	6	1.24	1.18	0.14	1.27		6	0.39	0.14	0.80	0.51
	7	0.35	0.46	0.20	0.48		7	0.16	0.18	1.45	0.37
4	1	0.20	0.55	0.18	0.03	8	1	0.42	0.81	0.53	0.30
	2	0.41	0.10	0.04	0.32		2	0.04	0.84	0.59	0.68
	3	0.09	0.36	0.20	0.11		3	0.07	1.07	0.88	0.96
	4	0.78	0.04	0.07	0.73		4	0.17	1.03	0.80	0.84
	5	0.06	0.49	0.12	0.27		5	0.15	1.35	1.48	1.64
	6	0.19	0.47	0.12	0.04		6	0.69	1.49	2.18	2.52
	7	0.16	0.78	0.18	0.20		7	2.46	2.65	2.78	4.45
(硫化水素ガス処理条件)						平均値		0.76	0.69	0.61	0.81
試験装置:山崎精機研究所GH-180形						標準偏差		0.77	0.59	0.62	0.92
硫化水素ガス濃度:50ppm						最大		2.67	2.65	2.78	4.45
試験温度、湿度:30.0°C、98%RH						最小		0.00	0.02	0.01	0.01
試験日数(時間):4日間(96hr)											

描画試料8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 ΔL (明度差)が0.76、 Δa (色度差)が0.69、 Δb (色度差)が0.61、 ΔW (ハンター白度差)が0.81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(ΔL 、 Δa 、 $\Delta b=1.00$ 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処理によって殆ど変色しないことがわかる。このことは、試作絵具に耐硫化水素ガス特性があることを示すものである。しかし一部の絵具については、絵具の変質とは別の要因、すなわち高湿度下の長時間の

硫化水素ガス処理時における一部の描画試料の剥がれ、破損等の原因で表面が一部汚染され、測定値上若干の変色が認められた。

4. まとめ

この研究では、前回の研究で開発した耐ガス用の低融機能性フリット(特許出願済)やプレス成形溶融法(特許出願済)を用いて、この新製法が新岩絵具製造に適応できるのか否かについて検討した。

その結果、新製造法で絵具製造のキーポイントとなる量産用の絵具溶融塊(新岩)が顔料により

溶融塊の形状に差があるものの容易に作成できること、またその絵具溶融塊を粉碎分級して多階色に絵具化できることが分かった。そしてその呈色や耐硫化水素ガス等の諸特性を検討した結果、色度差の平均値では肉眼で識別できない程度の変動であり、耐硫化水素ガス特性を発揮し、高濃度の硫化水素ガス雰囲気下で充分実用に耐えるものが製造出来ることが確認できた。

ただ現実の絵画絵具の実用状況では絵画絵具に作用するガスは硫化水素ガス単独ではなく、他の環境汚染ガスと複合して作用するので、今後、そのような複合ガス雰囲気下におけるガスと絵具との反応特性などについても検討したい。併せて他の多くの顔料での絵具溶融塊の性状及び絵具化した場合の耐ガス試験結果の確認、溶融塊を濃色化した場合の絵具の状態などについても検討する予定にある。

(謝辞・付記)

当研究の遂行に当たり、有益な御討論を頂いた京都工芸繊維大学名誉教授(故)若松盈先生(特別技術指導員)、研究試料の作成に協力していただいた龍谷大学貞木実習生、種々お世話となった技術支援課及び当センターの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(発明者)：特願2003-378056「低融点ガラス組成物」、特願2005-063373「無鉛絵具の製造方法および無鉛絵具用溶融塊の製造方法」
- 2) 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)
- 3) 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)

- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 高島・斉藤：窯業協会誌 83[2]P.81-86(1975)
- 7) (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)
- 8) 産業中毒便覧：医歯薬出版株式会社 p102-104
- 9) 貞木、龍谷大学学外実習生報告(2004.9)