

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絵具（特許出願済）やプレス成形溶融法（特許出願済）により、14種類の顔料を用いて絵画用の耐ガス用の無鉛絵具を各3階色計42種類試作して、現用絵具36種類を含めて、描画試料を作成し、それらを硫化水素5ppm、亜硫酸ガス10ppm、二酸化窒素ガス10ppmの3種類の混合ガス雰囲気下で96hr処理して呈色などの特性変化を検討した。その結果、現用絵具描画試料では、ガス処理によって硫化鉛（黒色）、硫酸鉛（白色）などが形成し、そのすべてが大きく変色して使用不能となった。しかし、今回検討した試作絵具42種類の描画試料については、混合ガスによる呈色変動（絶対値）の平均は、 ΔL （明度差）が1.0、 Δa （色度差）が1.2、 Δb （色度差）が1.4、 ΔW （ハンター白度差）が1.2であり、その一部を除いて、そのほとんどが肉眼で描画試料の変色が認識できる色度の変動値（ $\Delta L, \Delta a, \Delta b=1.0$ 以上）内にあることがわかった。また、混合ガス処理した絵具（描画）試料についての変質（色）のメカニズムを粉末X線回折分析やEPMAにより結晶構造的、微視的に検討した。

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）などが発生して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。^{1)~4)} この研究では、前回の研究で開発した耐硫化水素ガス低融機能性フリット絵具（特許出願済）やプレス成形溶融法（特許出願済）を用いて、絵画用の無鉛絵具を試作して、従来の有鉛絵具とともに、それらを硫化水素、亜硫酸ガス、二酸化窒素ガスの3種類の環境汚染ガスを含む混合ガスで処理し、それらの反応特性などを検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 試作絵具の作成について

当研究では、前報等で得た日本画絵具粉末の適正製作要件を参考に、無鉛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無鉛

* 1 基盤技術室

* 2 酒井硝子株式会社

* 3 ナカガワ胡粉絵具株式会社

* 4 京都府中小企業特別技術指導員

フリット顔料混合物成形体を作成した。この無鉛フリット顔料混合物の作成では、新開発フリット(特許出願中)と表1に示す14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%となるように調整した。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。このプレス成型で用いたプレス機は、最大加圧40tの油圧式一軸プレス機であり、前述の混合物を量産試験用に作成した70φ×15mmの金型に充てて0.25t/cm²で加圧した。また、その後のフリット顔料溶融塊の作成では、加熱炉(アドバンテック東洋KS-1500)を用いたが、その加熱温度、保持時間は800℃、20分である。

表1 試作絵具の呈色

NO.	絵具	呈色
1	KN1	桃色
2	KN2	黄色
3	KN3	茶色
4	KN4	茶色
5	KN5	黒色
6	KN6	緑色
7	KN7	緑色
8	KN8	緑色
9	KN9	茶色
10	KN10	紺色
11	KN11	紺色
12	KN12	紺色
13	KN13	茶色
14	KN14	桃色

2.2 粉末X線回折分析

フリット顔料混合試料の成分などを粉末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-Ultima III)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)であり、走査スピード4.000°/minで、2°から70°の角度を走査して測定した。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などの構成元素、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)で分析した。測定ではアルミリングを用いた加圧成型法(バインダー無)により測定用試料を作成した。そしてFからUまでのSQX(Scan Quant X)定性・定量分析を行った。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

フリット及び顔料混合物の作成では試料の粒度分布を求めたが、この粒度測定では、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

絵具及び描画試料などの測色では、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。この測色では、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 電子線マイクロアナライザー(EPMA)分析

絵具を構成する微細粒子試料の構成元素、組成、形状については、電子線マイクロアナライザー(日本電子製EPMA JXA-8200)で分析した。EPMA測定では導電性両面テープに試料となる絵具粒子を均一に付着させ、その上にカーボンを蒸着して分析用試料を作成した。EPMAの測定条件は、加速電圧15kV、試料電流 10^{-8} ~ 10^{-9} A、プローブ径フリー~50 μ mであり、測定では点分析、面分析法などを行った。また測定データについては、装置所定の解析ソフトにより解析した。

2. 7 混合ガス試験

今回、試作絵具で描画した試料については、硫化水素ガス、亜硫酸ガス、二酸化窒素ガスの3種類の混合ガス処理試験を行った。処理装置は、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、ガス処理条件は、硫化水素ガス濃度5ppm、亜硫酸ガス濃度10ppm、二酸化窒素濃度10ppmの混合ガスであり、試験温度は30.0 $^{\circ}$ C、湿度は99%RH、雰囲気送気流量は1000 l/h r、雰囲気換気回数は5times/hrであり、また、処理日数は4日間、96hrである。

3 実験結果と考察

3. 1 フリットと絵具

3. 1. 1 無鉛フリットについて

研究に用いた絵具の媒溶材となる無鉛フリットの組成(特許出願中)を表2に示す。この母ガラスは、フッ素を含む硼珪酸系の無鉛ガラスであり、

これを微粉碎してフリットとした。今回、このフリットを約500kg試作して実験に供した。

3. 1. 2 混合ガス処理に用いた絵具について

混合ガス処理に用いた絵具は、前述の無鉛絵具作成法で作成した顔料の混合比率が約20mass%の試作絵具14種類と、比較用の現用絵具12種類の計26種類の絵具である。使用した絵具の呈色は、桃色2種類、黄色1種類、黒色1種類、茶色4種類、紺色3種類、緑色3種類である。なお、現用絵具については試作絵具の呈色と一致する絵具12種類を選択して用いた。試作絵具14種類及び現用絵具12種類の粉末X線回折分析結果を図1、2、解析した絵具を構成する化合物を表3、4に示す。また、表5、6には、試作絵具及び現用絵具の組成を示す。表5から分かるように試作絵具は、いずれもF及びBを含有している。分析されたFの含有量は、0.08~1.90mass%であり、NO.9が最も多く、NO.13の含有が最も少ない。また、Bの含有量は、11.33~20.23の範囲にあり、添加した顔料によって変動している。試料におけるBの含有量は、NO.4の含有量が最も多い。また、NO.1、NO.11、NO.13には、顔料に伴うと思われるPbOが微量検出された。

以上の今回混合ガス処理に用いた絵具は合計26種類である。なお、この26種類の絵具に対して、粒度として、荒、中、細の3種類作成し階色分けした。従って各絵具の階色を考慮すると総計78種類の絵具を検討したこととなる。

表2 フリットの組成(mass%)

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

3. 2 混合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、まず、上記の26種類の熔融塊を粉砕器で所定の粒度で粉砕分級して描画用の絵具試料とした。この場合、一つの熔融塊から荒、中、細となる3階調の呈色を示す絵具を得るように分級した(全78色)。参考までに図3に試作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混合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1、2に硫化水素ガス未処理描画試料を示す。

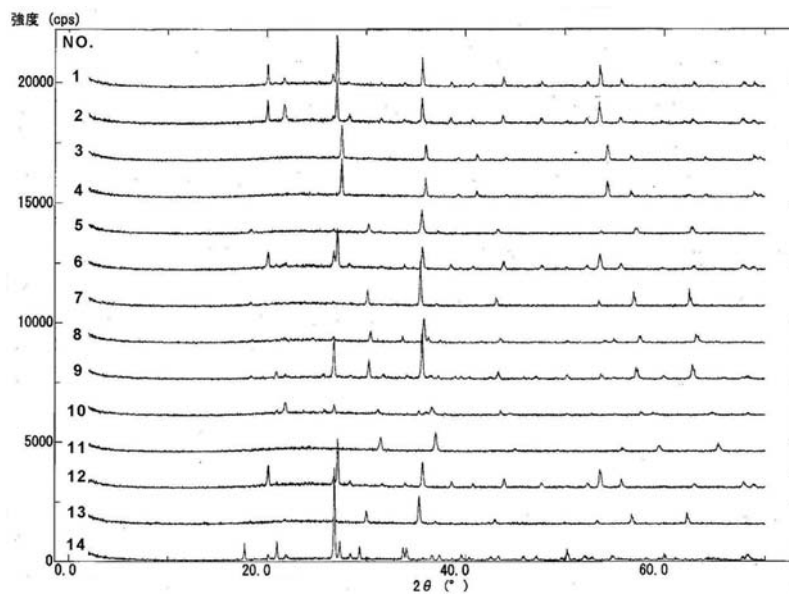


図1 試作絵具の粉末X線回折分析結果

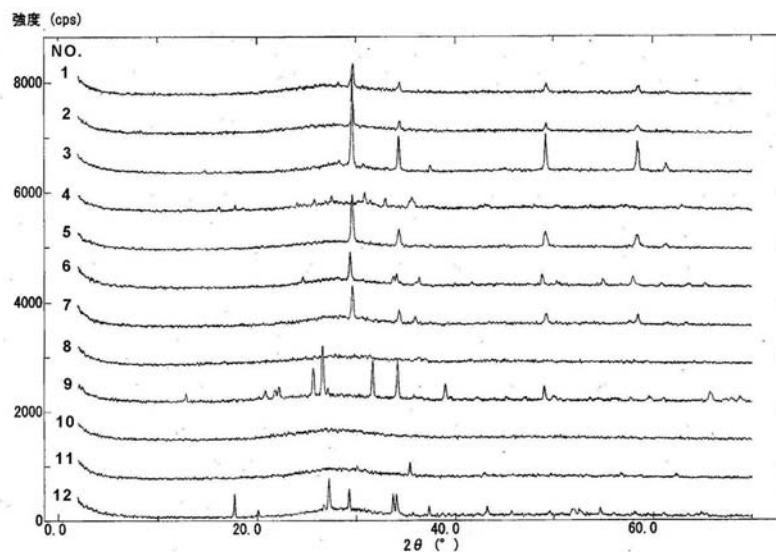


図2 現用(有鉛)絵具の粉末X線回折分析結果

表3 試作絵具の構成化合物

NO.	絵具	構成化合物
1	KN1	ジルコン、石英、ガラス相
2	KN2	ジルコン、クリストバライト、ジルコニウム、ガラス相
3	KN3	ルチル、ガラス相
4	KN4	ルチル、ガラス相
5	KN5	コバルト鉄酸化物、ガラス相
6	KN6	ジルコン、クリストバライト、ガラス相
7	KN7	チタン酸亜鉛、ガラス相
8	KN8	亜鉛クロマイト、石英、酸化クロム、ガラス相
9	KN9	亜鉛クロマイト、クロム酸カリウム、石英、ガラス相
10	KN10	アルミン酸コバルト、ゲーナイト、珪酸ナトリウム亜鉛、酸化ケイ素、ガラス相
11	KN11	アルミン酸コバルト、ゲーナイト、ガラス相
12	KN12	ジルコン、石英、ガラス相
13	KN13	フランクリナイト、カルシウム鉄酸化物、ガラス相
14	KN14	石英、マラヤイト、ガラス相

表4 現用絵具（有鉛）の構成化合物

NO.	絵具	構成化合物
1	SN2	ガラス相
2	SN3	ガラス相
3	SN4	鉛鉄アンチモン酸化物、ガラス相
4	SN5	メラノテカイト（鉛鉄マンガン珪酸）、ガラス相
5	SN6	鉛クロムアンチモン酸化物、ガラス相
6	SN7	酸化鉛、酸化クロム、ガラス相
7	SN8	ガラス相
8	SN10	ガラス相
9	SN11	鉛酸化物、ガラス相
10	SN12	ガラス相
11	SN13	ガラス相
12	SN14	マラヤイト（カルシウム錫珪酸）、ガラス相

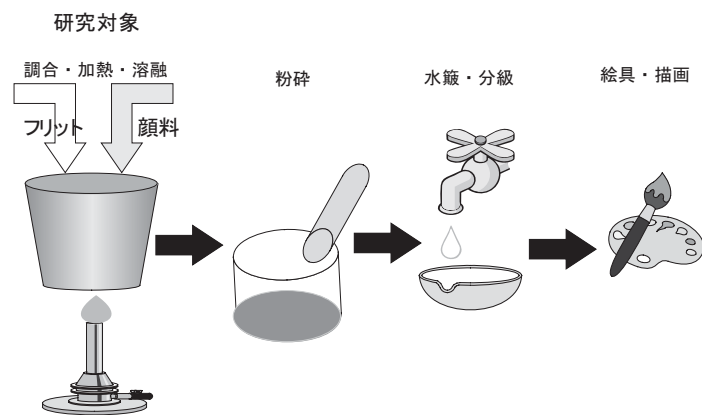


図3 絵具(新岩)製造プロセスの略図

表5 試作絵具試料の組成 (mass%)

NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
絵具	KN1	KN2	KN3	KN4	KN5	KN6	KN7	KN8	KN9	KN10	KN11	KN1	KN1	KN14
SiO ₂	56.7	62.0	51.9	50.5	51.8	55.9	51.2	53.5	47.5	56.1	55.0	56.	53.0	59.4
TiO ₂			12.9	11.1			5.8							
Al ₂ O ₃	4.0	4.2	3.8	3.7	4.1	3.6	3.9	3.9	3.1	10.8	11.2	4.2	4.3	2.8
B ₂ O ₃	19.2	11.3	16.0	20.2	14.8	19.6	12.3	11.5	16.1	10.9	11.7	15.	13.0	16.5
K ₂ O	1.8	1.9	1.6	1.5	1.4	1.5	1.4	1.6	1.4	1.7	1.7	1.8	1.7	1.6
P ₂ O ₅		0.0	0.0	0.0		0.0		0.0	0.0	0.0			0.0	
ZrO ₂	4.7	6.7				6.0						8.6		0.0
HfO ₂	0.1											0.2		
SeO ₂	0.1													
Pr ₆ O ₁₁		0.6				0.5								
Cr ₂ O ₃			1.1	1.1				12.8	6.2	2.3		0.1	0.1	
Sb ₂ O ₃			0.3	0.2										
As ₂ O ₃				0.0		0.0						0.0		
Co ₂ O ₃					6.1		4.6	2.0		4.7	4.2			
MnO					4.6									
NiO							5.8			0.1	0.0			
V ₂ O ₅							0.5					0.3		
CuO										0.1				
SnO ₂														3.1
MoO ₃														0.2
PbO	0.5										0.1		0.1	
SO ₃	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
Cl					0.0	0.1	0.0	0.0		0.1		0.1		
F	1.0	0.6	0.1	0.5	0.2	0.9	0.0	1.0	1.9	0.3	0.4	0.4	0.1	2.3
SUM	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100	100	100.0

表6 現用絵具 (有鉛) の組成 (mass%)

NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
絵具	SN2	SN3	SN4	SN5	SN6	SN7	SN8	SN10	SN11	SN12	SN13	SN14
SiO ₂	21.7	11.6	20.6	16.6	26.1	12.5	21.4	9.4	38.1	29.0	19.2	15.6
TiO ₂				0.9								
Al ₂ O ₃	2.4	0.5	2.6	0.8	2.8	1.2	2.2	7.1	2.8	3.9	1.8	0.4
B ₂ O ₃	50.3	40.4	19.9	6.5	13.8	15.9	12.9	27.1	15.6	24.5	24.4	9.1
Fe ₂ O ₃	0.0	2.1	2.9	2.2		0.1	0.1		0.1	0.1	4.7	
ZnO	1.2	2.3	5.2	0.4	3.7	4.9	5.0	8.3	16.3	3.3	5.1	
CaO	0.2	0.1	0.3	0.2	0.7	0.6	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	6.2
MgO		0.2			0.1	0.3	0.1		0.1	0.1		0.0
Na ₂ O	2.8		0.8	0.2	2.3		1.3			3.0	0.5	1.3
K ₂ O	0.8	0.6	1.0	0.3	1.8	0.1	1.0	0.1	0.1	1.7	1.0	0.2
P ₂ O ₅		0.0					0.0			0.0	0.0	
ZrO ₂				0.9								
HfO ₂									1.3			
Cr ₂ O ₃				10.5	0.5	10.0	3.4	1.6		0.2		0.2
Sb ₂ O ₃	0.5	3.4	1.6		2.8	1.3	2.0					
Co ₂ O ₃				2.8	0.1	0.2	0.9	1.8	6.6	0.3		
MnO				1.8								
CuO				4.8								
SnO ₂						1.3					0.5	15.1
PbO	20.2	38.7	45.0	50.9	45.2	50.9	49.6	44.5	18.8	33.7	42.6	51.9
SO ₃					0.0	0.0		0.1	0.1	0.0		
Cl									0.2			
SrO	0.0					0.8						
Bi ₂ O ₃				0.3								
SUM	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

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 試験絵具描画試料の混合ガスによる呈色変化

前述の山崎精機研究所のガス反応装置 (GH-180 形)、混合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 7、図 4、写真 1 に示す。表 7 から求めた試作絵具描画試料 42 種類の混合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 1.0、 Δa (色度差) が 1.2、 Δb (色度差) が 1.4、 ΔW (ハンター白度差) が 1.2 である。また、表 8、図 5、写真 2 に示す現用絵具描画試料の呈色変動 (絶対値) の平均は、それぞれ ΔL (明度差) が 19.1、 Δa (色度差) が 12.2、 Δb (色度差) が 23.1、 ΔW (ハンター白度差) が 15.0 であり、この両者を比較すると、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、また肉眼で描画試料の変色が認識できる色度の変動値 ($\Delta L, \Delta a, \Delta b=1.0$ 以上) と比較した場合、研究対象の試作絵具描画試料の変動は変動値のリミット内のものが多く、一部の大きく変色する絵具を除くと他の絵具は混合ガス処理によってほとんど変色しないことがわかる。これは、試作絵具に硫化水素ガス、亜硫酸ガス、二酸化窒素ガスに対する耐ガス特性があることを示すものである。しかし今回の変動値は過去に行った硫化水素ガス試験のみの変動値よりも大きい。その原因として考えられるのは、これまでの研究から、硫化水素ガス、亜硫酸ガスは、絵具粒子本体に作用し、また二酸化窒素ガスは、絵具本体及び膠、和紙に作用することが分かっているが、今回の混合ガス試験体である試作絵具においては、その描画試料に用いられた絵具粒子を接合し、その表面を覆う膠に対して二酸化窒素や亜硫酸ガスによる作用の影響があったものと考えられる。この点が硫化水素

ガス単独と、混合ガス反応との相違であると思われる。その他、一部の絵具試料については、絵具等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、測定値が若干の変化したことが認められる。一方、試作絵具に比べ、現用絵具描画試料はいずれも著しく変色し、今回のような混合ガス雰囲気下ではすべて使用不可能となるものといえる。

3. 3. 2 試験絵具描画試料の混合ガスによる絵具変質の粉末 X 線回折分析による検討

混合ガス処理した試作絵具描画試料の粉末 X 線回折分析結果を図 6 に、表 7 と図 4 において色差変動の特に大きい試作絵具 KN9、11、12 についてのガス処理前後の粉末 X 線回折分析の比較 (重ね合わせ) 結果を図 7 に示す。図 7 からわかるように混合ガス処理前後の粉末 X 線回折分析結果 (回折ピーク) はよく一致し、両者に大きな相違は認められない。このことから混合ガスの作用は、試作絵具については、粉末 X 線回折分析で差異が認識されるレベル以下のものであることがわかる。

混合ガス処理した現用絵具描画試料の粉末 X 線回折分析結果を図 8 に、解析結果を表 9 に示す。表 9 からわかるように、混合ガス処理によって表 4 に示す各種の絵具構成化合物は分解して消失し、変わって黒色の硫化鉛、白色の亜硫酸鉛、酸化鉛などが生成している。このことは絵具の呈色変化の原因をなし、従来の硫化水素ガス反応研究におけるガス反応とは全く異なった変色メカニズムとなっていることがわかる。また写真 2 からわかるように混合ガスの反応によって、一部の現用絵具試料では大きく流動した形跡も認められ、絵具粒子を固定する膠が変質してその機能が無くなっていることが推定できる。

表 7 試作絵具描画試料の呈色変化

NO.	絵具	粒度	混合ガス未処理 (A)				混合ガス処理済(B)				色差 (B-A)			
			L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	Δ L	Δ a	Δ b	Δ W(Lab)
1	KN1	粗	47.3	39.3	20.2	31.2	45.9	35.8	19.2	32.4	-1.4	-3.5	-1.0	1.1
2		中	53.7	31.8	19.6	40.5	52.6	28.6	19.1	41.4	-1.1	-3.2	-0.5	0.9
3		細	69.3	15.8	12.8	63.2	68.2	14.3	12.7	62.9	-1.1	-1.5	-0.2	-0.3
4	KN2	粗	79.0	-9.7	44.0	50.3	76.3	-7.8	43.1	50.2	-2.8	1.8	-0.9	-0.1
5		中	80.3	-11.4	41.0	53.1	80.0	-9.7	42.4	52.1	-0.3	1.7	1.4	-1.0
6		細	84.6	-9.6	30.9	64.2	83.8	-8.6	30.1	64.8	-0.8	1.0	-0.8	0.6
7	KN3	粗	49.8	11.6	26.7	42.0	48.7	11.5	26.4	41.1	-1.2	-0.1	-0.3	-0.9
8		中	52.0	12.1	28.5	42.8	51.9	12.3	28.7	42.6	-0.1	0.2	0.2	-0.2
9		細	62.0	8.7	31.1	50.2	61.5	8.9	30.8	49.9	-0.5	0.2	-0.2	-0.3
10	KN4	粗	51.4	15.6	28.1	41.7	50.9	15.9	28.2	41.2	-0.5	0.3	0.0	-0.5
11		中	53.8	16.3	30.3	42.4	52.9	16.2	29.9	41.9	-0.9	-0.2	-0.4	-0.5
12		細	65.0	10.5	33.4	50.5	63.8	11.6	33.5	49.4	-1.2	1.1	0.1	-1.1
13	KN5	粗	16.4	0.1	0.2	16.4	15.0	0.3	-0.2	15.0	-1.3	0.1	-0.4	-1.3
14		中	16.7	0.1	0.3	16.7	15.7	0.1	-0.2	15.7	-0.9	0.0	-0.5	-0.9
15		細	22.9	0.2	0.3	22.9	25.3	0.2	-0.1	25.3	2.5	0.0	-0.3	2.5
16	KN6	粗	56.2	-21.4	22.6	46.3	55.5	-21.5	22.8	45.5	-0.7	0.0	0.3	-0.7
17		中	61.5	-20.6	22.9	50.7	60.8	-20.3	23.1	50.2	-0.8	0.3	0.2	-0.6
18		細	74.6	-13.8	17.2	66.3	74.3	-14.2	18.7	65.2	-0.2	-0.4	1.4	-1.1
19	KN7	粗	25.1	-13.5	6.5	23.6	24.9	-14.1	6.9	23.3	-0.2	-0.6	0.4	-0.3
20		中	27.2	-15.0	7.3	25.3	27.0	-15.5	7.7	25.0	-0.2	-0.5	0.4	-0.3
21		細	38.9	-18.6	9.7	35.4	39.3	-19.4	10.4	35.4	0.4	-0.8	0.6	0.0
22	KN8	粗	24.2	-10.5	-1.1	23.5	24.1	-11.0	-1.2	23.3	-0.1	-0.5	-0.1	-0.1
23		中	26.1	-11.7	-1.3	25.2	26.0	-12.2	-1.3	25.0	-0.1	-0.5	0.1	-0.2
24		細	40.6	-14.1	-1.9	38.9	40.9	-15.2	-1.7	39.0	0.4	-1.0	0.2	0.1
25	KN9	粗	29.0	3.0	4.6	28.8	29.7	6.3	2.7	29.4	0.8	3.4	-1.9	0.7
26		中	35.6	4.5	8.7	34.9	43.2	7.5	4.0	42.6	7.6	3.0	-4.6	7.7
27		細	51.4	5.0	11.0	49.9	51.2	9.3	6.4	49.9	-0.2	4.3	-4.6	0.0
28	KN10	粗	22.0	1.3	-26.7	17.6	22.3	0.4	-24.8	18.4	0.3	-0.9	1.9	0.8
29		中	24.9	0.7	-31.5	18.5	25.2	-0.1	-31.2	19.0	0.4	-0.8	0.2	0.4
30		細	39.6	-2.3	-32.5	31.4	41.8	-3.1	-31.5	33.8	2.2	-0.8	1.0	2.4
31	KN11	粗	24.5	26.0	-70.4	-6.5	23.4	23.4	-66.1	-3.8	-1.0	-2.6	4.3	2.6
32		中	28.0	24.7	-73.3	-5.7	27.5	19.8	-64.8	0.7	-0.5	-4.8	8.5	6.4
33		細	47.1	10.5	-47.9	27.9	43.8	9.6	-47.3	25.9	-3.3	-1.0	0.5	-2.0
34	KN12	粗	41.6	-4.4	-36.9	30.8	41.4	-6.1	-31.3	33.3	-0.3	-1.7	5.6	2.4
35		中	48.0	-6.2	-31.5	39.0	48.3	-7.7	-27.9	40.8	0.3	-1.5	3.6	1.8
36		細	68.3	-5.3	-15.6	64.3	68.9	-5.5	-8.2	67.3	0.5	-0.2	7.4	3.0
37	KN13	粗	29.2	15.3	13.1	26.4	29.8	15.8	13.9	26.7	0.6	0.5	0.7	0.3
38		中	31.8	16.7	14.8	28.2	31.6	17.6	15.3	27.7	-0.2	0.9	0.5	-0.5
39		細	42.9	17.5	19.3	37.3	44.8	17.6	20.2	38.7	1.9	0.1	1.0	1.4
40	KN14	粗	52.8	26.3	5.5	45.7	51.1	22.6	5.3	45.9	-1.7	-3.7	-0.2	0.2
41		中	64.4	18.6	3.3	59.7	65.7	18.4	4.2	60.8	1.3	-0.2	0.9	1.2
42		細	75.4	9.9	1.0	73.5	76.5	9.5	1.6	74.6	1.2	-0.3	0.6	1.2

表 7 (1) 試作絵具の色差 (絶対値) の平均値

項目	Δ L	Δ a	Δ b	Δ W(Lab)
平均	1.0	1.2	1.4	1.2
最大	7.6	4.8	8.5	7.7
最小	0.1	0.0	0.0	0.0

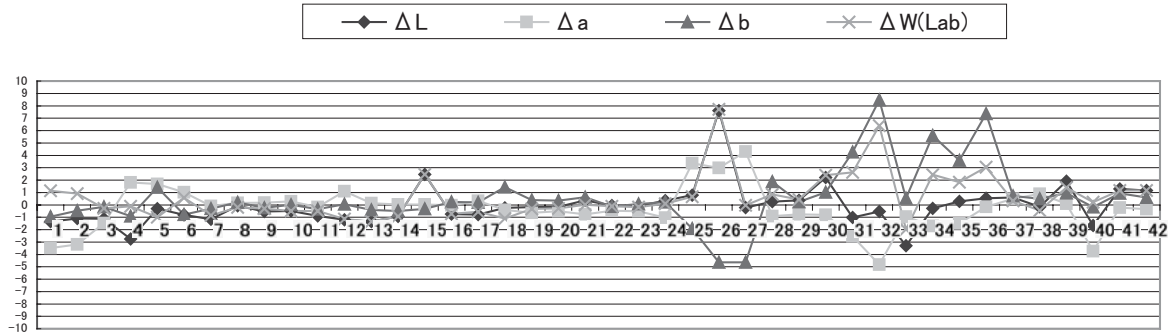


図4 混合ガスによる試作絵具の変色（色差）

表8 現用絵具描画試料の呈色変化

NO.	絵具	粒度	未処理(A)				処理後(B)				色差 (B-A)			
			L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
1	SN2	粗	80.4	-10.8	41.5	52.9	44.3	1.1	-2.6	44.2	-36.1	11.9	-44.1	-8.7
2		中	84.9	-11.8	36.1	59.1	42.3	0.5	-1.2	42.3	-42.6	12.3	-37.3	-16.9
3		細	90.9	-7.1	17.6	79.0	39.1	0.9	-2.1	39.1	-51.7	8.0	-19.6	-39.9
4	SN3	粗	50.8	12.0	26.6	42.8	42.2	0.8	-1.8	42.2	-8.6	-11.2	-28.4	-0.6
5		中	57.5	11.7	30.8	46.2	42.6	1.0	-2.6	42.5	-14.9	-10.8	-33.4	-3.7
6		細	75.0	1.6	34.6	57.2	45.9	0.9	-2.5	45.9	-29.0	-0.7	-37.1	-11.4
7	SN4	粗	56.2	12.0	30.6	45.2	43.3	0.9	-2.3	43.3	-12.9	-11.1	-32.9	-2.0
8		中	64.7	9.9	32.1	51.2	42.3	0.9	-1.2	42.3	-22.4	-9.0	-33.3	-9.0
9		細	79.3	2.5	26.0	66.7	42.7	0.5	-1.7	42.7	-36.6	-2.0	-27.7	-24.0
10	SN5	粗	16.4	0.1	0.1	16.4	47.3	0.9	-1.8	47.3	30.9	0.8	-1.9	30.9
11		中	19.5	-0.1	0.2	19.5	40.4	0.8	-1.9	40.4	20.9	0.8	-2.1	20.9
12		細	25.3	-0.3	-0.8	25.3	36.8	0.8	-2.1	36.7	11.4	1.2	-1.4	11.4
13	SN6	粗	53.9	-19.6	24.7	44.2	33.6	0.1	-0.1	33.6	-20.4	19.8	-24.7	-10.6
14		中	64.0	-19.2	27.5	50.8	45.7	-0.2	1.1	45.7	-18.3	19.0	-26.4	-5.1
15		細	78.6	-16.0	24.3	63.9	45.3	0.8	-2.9	45.2	-33.3	16.8	-27.2	-18.7
16	SN7	粗	27.0	-10.4	7.9	25.9	39.7	-0.1	-1.3	39.7	12.7	10.3	-9.2	13.9
17		中	31.4	-12.0	9.7	29.7	42.5	-0.2	-1.0	42.5	11.1	11.9	-10.6	12.8
18		細	50.6	-15.6	14.4	46.3	43.7	0.6	-2.5	43.7	-6.9	16.2	-16.9	-2.6
19	SN8	粗	32.1	-18.2	4.4	29.5	33.8	-0.2	-1.3	33.7	1.7	18.1	-5.7	4.2
20		中	41.2	-22.1	6.1	36.9	46.9	-1.8	0.1	46.9	5.7	20.3	-6.0	10.0
21		細	62.4	-20.2	5.0	57.1	44.2	0.8	-2.9	44.1	-18.3	21.0	-7.9	-13.0
22	SN10	粗	24.9	-2.4	-25.6	20.6	41.9	1.0	-3.0	41.8	17.0	3.4	22.6	21.2
23		中	33.4	-4.7	-32.6	25.7	41.3	0.4	-2.6	41.3	8.0	5.1	30.0	15.6
24		細	60.1	-6.8	-26.1	51.8	38.0	0.8	-3.1	37.9	-22.1	7.6	23.1	-13.9
25	SN11	粗	19.0	26.5	-55.5	-1.7	42.0	1.0	-2.4	41.9	23.0	-25.5	53.1	43.7
26		中	28.3	29.6	-78.0	-10.0	40.7	0.8	-2.3	40.7	12.5	-28.8	75.7	50.7
27		細	50.7	11.9	-46.6	31.1	39.1	0.7	-1.8	39.0	-11.7	-11.2	44.8	7.9
28	SN12	粗	47.4	-5.2	-28.6	39.9	39.0	0.8	-2.1	39.0	-8.4	6.0	26.6	-0.9
29		中	62.5	-4.3	-23.1	55.8	31.9	0.8	0.7	31.9	-30.6	5.2	23.9	-23.9
30		細	71.1	-3.7	-14.6	67.4	42.7	0.5	-0.4	42.7	-28.3	4.2	14.2	-24.6
31	SN13	粗	30.9	16.5	13.8	27.6	41.3	0.9	-1.3	41.3	10.4	-15.6	-15.1	13.6
32		中	38.1	19.6	18.7	32.4	35.7	0.7	-0.6	35.7	-2.4	-18.9	-19.2	3.2
33		細	62.4	13.0	24.5	53.3	42.8	0.9	-3.2	42.7	-19.6	-12.1	-27.7	-10.6
34	SN14	粗	32.7	28.0	6.8	26.8	36.8	0.7	-1.2	36.8	4.1	-27.2	-8.0	10.0
35		中	51.2	25.7	5.6	44.6	40.8	0.6	-2.3	40.8	-10.4	-25.1	-7.9	-3.8
36		細	75.5	13.0	1.8	72.2	44.4	1.1	-2.7	44.3	-31.1	-11.9	-4.6	-27.9

表8(1) 現用絵具の色差（絶対値の平均値（現用絵具））

項目	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
平均	19.1	12.2	23.1	15.0
最大	51.7	28.8	75.7	50.7
最小	1.7	0.7	1.4	0.6

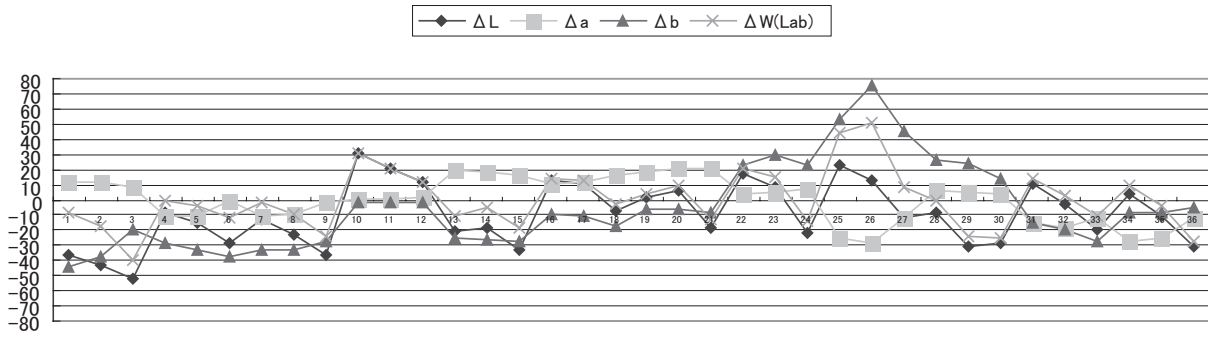


図5 混合ガスによる現用絵具の変色

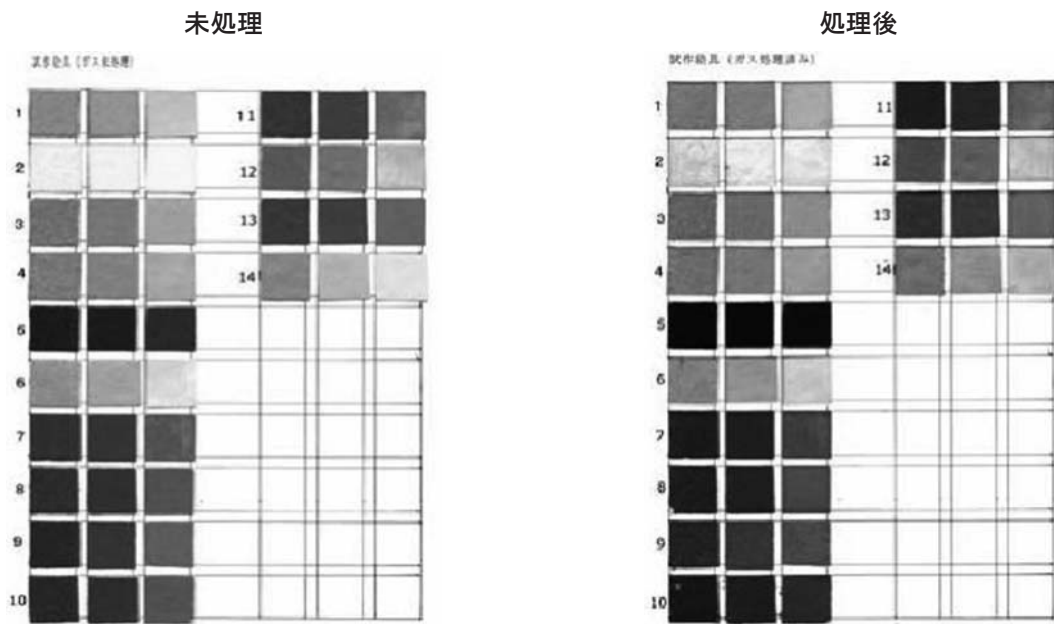


写真1 混合ガス処理前後の試作絵具描画試料の変化

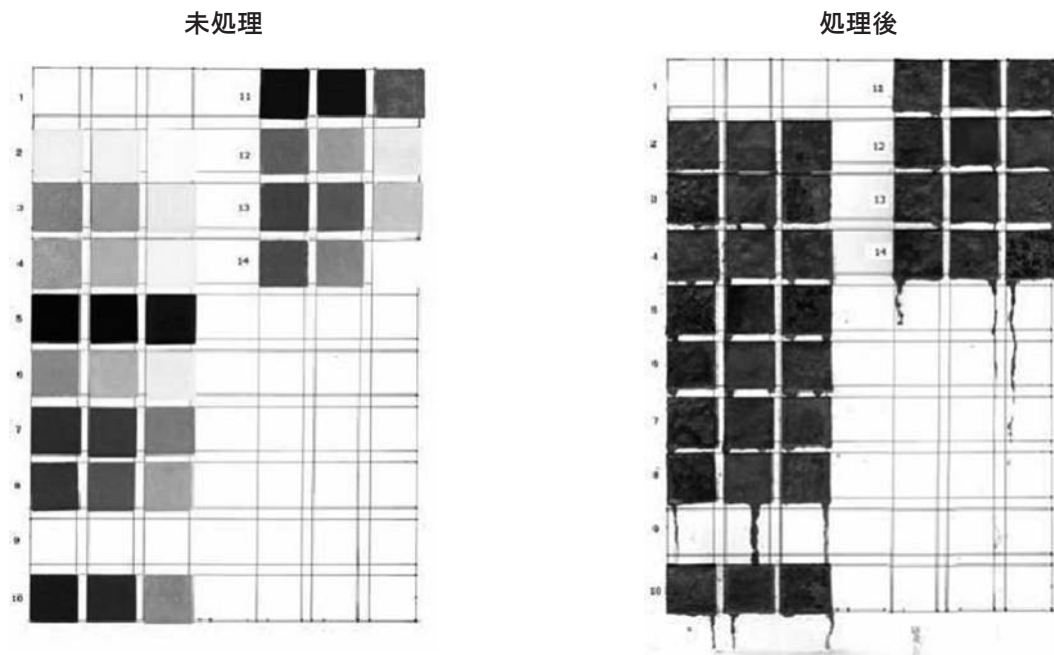


写真2 混合ガス処理前後の現用絵具描画試料の変化

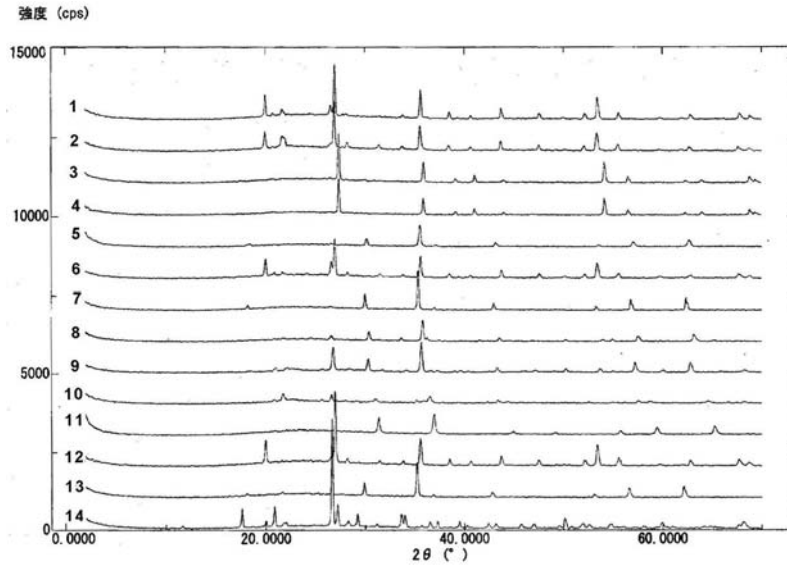


図6 混合ガス処理後の試作絵具試料の粉末X線回折分析結果

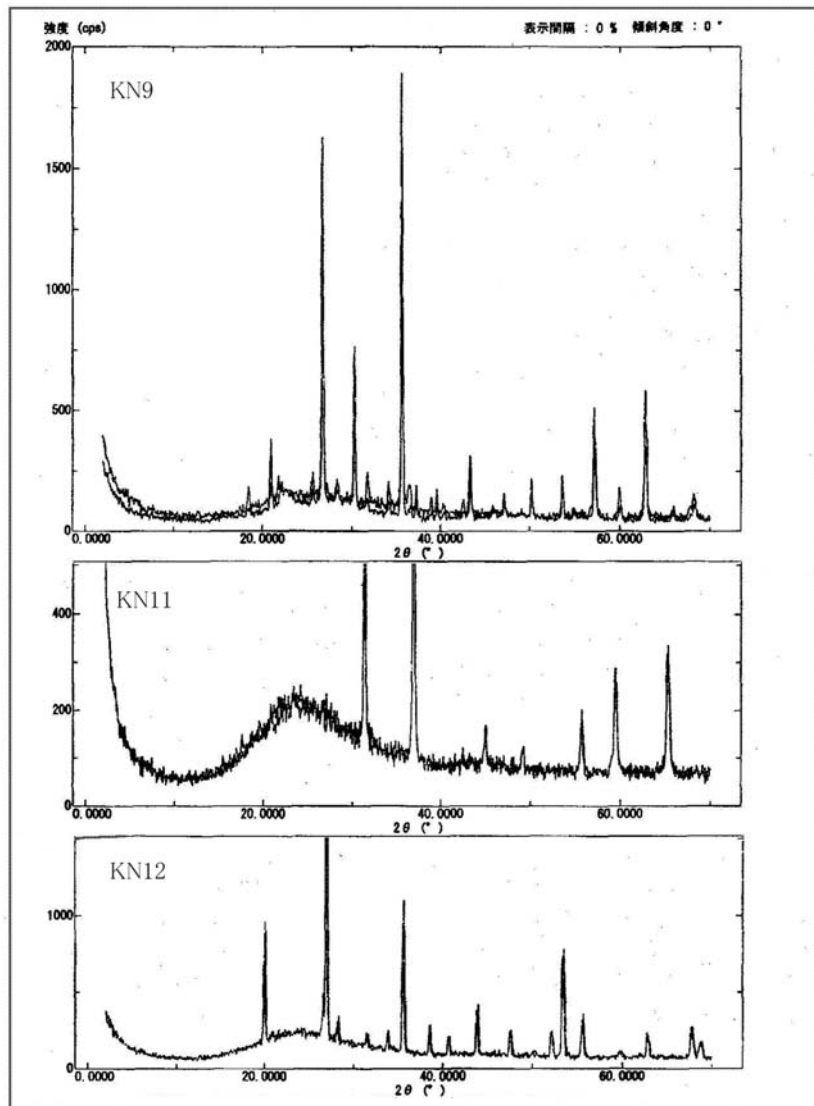


図7 混合ガス処理(前後)の試作絵具(KN9,11,12)試料の粉末X線回折分析結果(重ね合わせ図)

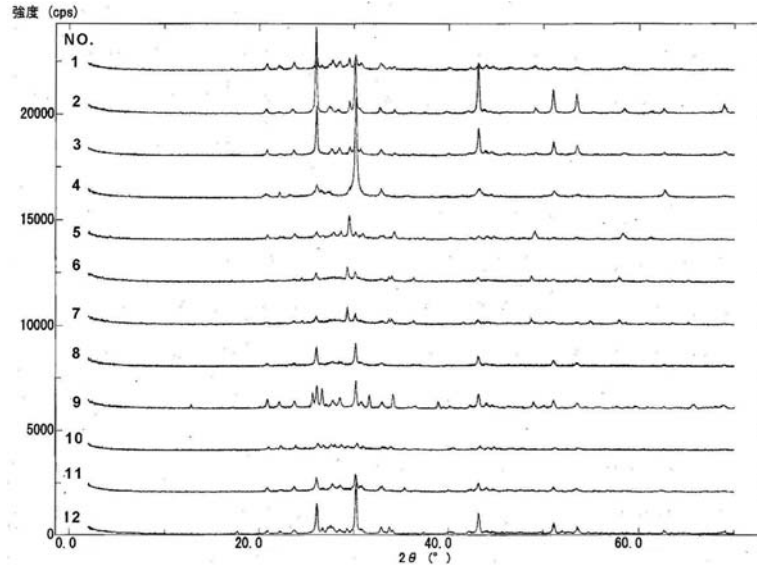


図8 混合ガス処理後の現用絵具試料の粉末X線回折分析結果

表9 混合ガス処理後の試料（現用、有鉛）の構成化合物

NO.	絵具	構成化合物
1	SN2	硫化鉛、亜硫酸鉛、アモルファス相
2	SN3	硫化鉛、硫酸鉛(Ⅱ)、アモルファス相
3	SN4	硫化鉛、亜硫酸鉛、アモルファス相
4	SN5	硫化鉛、硫酸鉛(Ⅱ)、アモルファス相
5	SN6	硫化鉛、亜硫酸鉛、アモルファス相
6	SN7	酸化鉛、硫化鉛、亜硫酸鉛、アモルファス相
7	SN8	酸化鉛、硫化鉛、アモルファス相
8	SN10	硫化鉛、硫酸鉛(Ⅱ)、アモルファス相
9	SN11	硫化鉛、亜硫酸鉛、酸化鉛、アモルファス相
10	SN12	硫化鉛、硫酸鉛、亜硫酸鉛、酸化鉛、アモルファス相
11	SN13	硫化鉛、硫酸鉛、亜硫酸鉛、酸化鉛、アモルファス相
12	SN14	硫化鉛、硫酸鉛、酸化鉛、アモルファス相

3. 3. 3 試験絵具描画試料の混合ガスによる
絵具変質のEPMAによる検討

混合ガスによる絵具粒子の変質を検討するため

EPMA面分析を行った。図9に試作絵具(絵具KN9中)、

図10に現用絵具(絵具SN13中)の分析結果を示す。これらの試料のEPMA面分析では二次電子

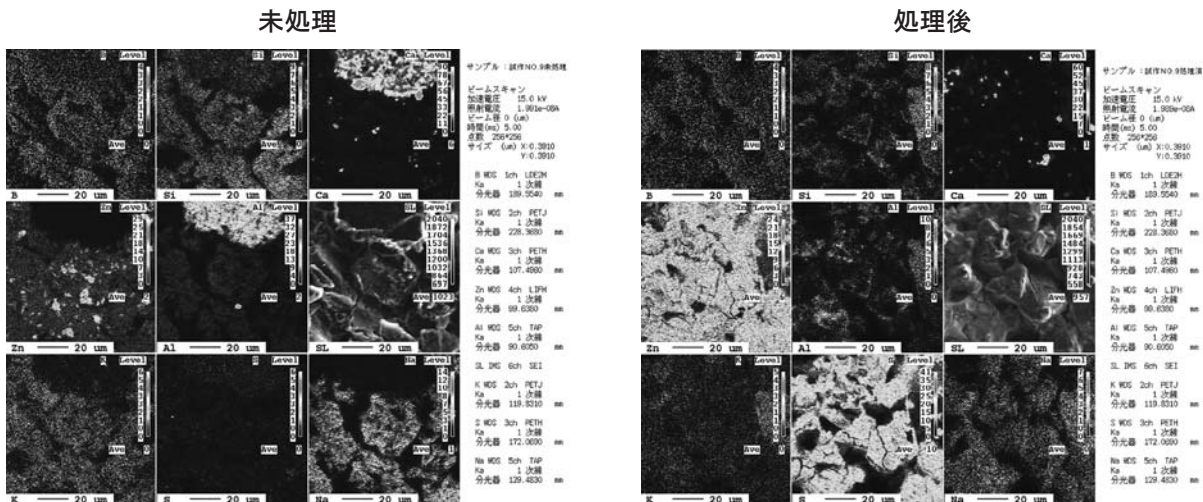


図9 混合ガス処理試料（試作絵具KN9中）のEPMA面分析結果

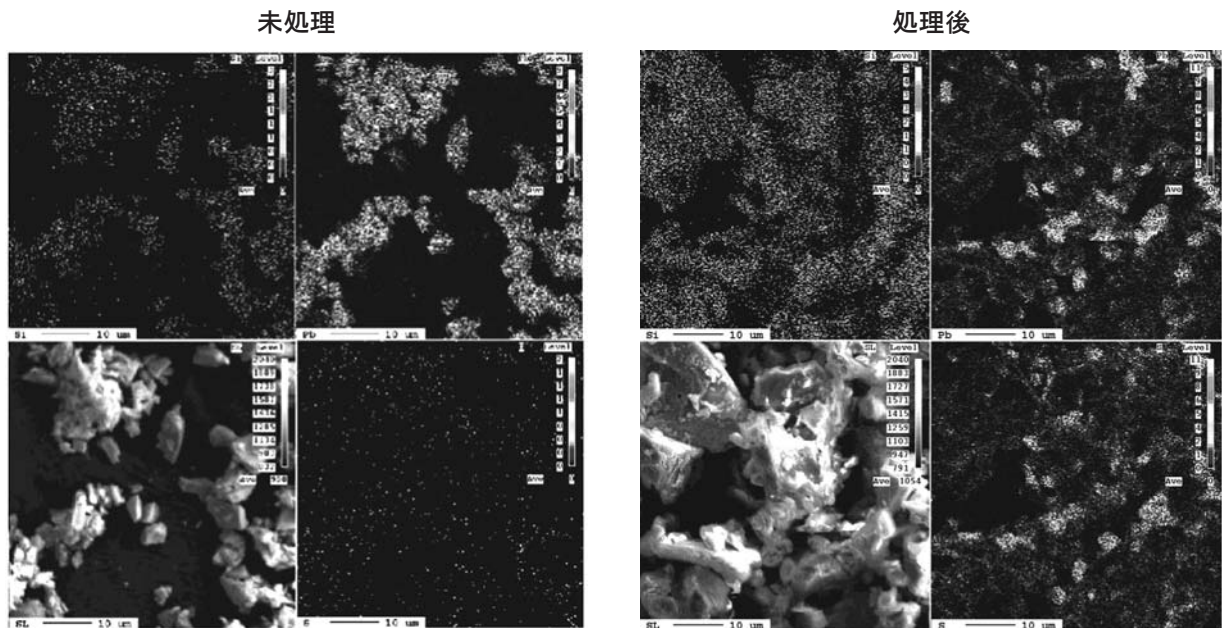


図10 混合ガス処理試料（現用絵具SN13）のEPMA面分析結果

分析条件

測定装置：日本電子EPMA JXA8200

印加電圧：15.0kV プループ径：フリー 分析方法：WDS面分析

照射電流：5e-08A

分光結晶・画像：PETJ,TAP,LiFH,etc.・SEI

像を撮影し、分析元素としては点分析における検出元素（一部）と混合ガスに含まれるイオウ元素に関して行った。

図9からわかるように試作絵具の分析結果では、混合ガス処理後試料全面にイオウ（下段中央）が検出された。粉末X線回折分析結果からは、混合ガス処理の絵具本体でイオウ反応物は全く認められないことから、EPMAの面分析で検出されたイオウは、おそらく絵具粒子表面を覆う膠層に吸着した混合ガス中のイオウ化合物ではないかと思われる。従って膠層は変質（変色）しているものと推定される。

また、図10に示すように現用絵具についても試作絵具と同様にイオウ（下段右）が絵具粒子全面に分布している状態が認められた。これは、元の絵具粒子本体が混合ガス処理で変質して形成した硫化鉛、硫酸鉛などによるものと思われる。なお、

二次電子像からは、一部の絵具粒子に、粒子表面形状が崩壊して流動しているような形跡も認められ、混合ガスによって絵具粒子は著しく変質したことがうかがえる。

4 まとめ

この研究では、前回の研究で開発した耐硫化水素ガス低融機能性フリット絵具（特許出願済）やプレス成形熔融法（特許出願済）により、14種類の顔料を用いて目的とする絵画用の耐ガス用の無鉛絵具を各3階色計42種類試作して、現用絵具36種類を含めて、描画試料を作成し、硫化水素5ppm、亜硫酸ガス10ppm、二酸化窒素ガス10ppmの3種類の混合ガス雰囲気下、30.0℃で96hr処理して呈色などの特性変化を検討した。その結果、現用絵具描画試料では、ガス処理によって硫化鉛（黒色）、硫酸鉛（白色）などが形成、そのすべてが大きく変

色し使用不能となった。しかし、試作絵具描画試料42種類については、混合ガスによる呈色変動(絶対値)の平均は、 ΔL (明度差)が1.0、 Δa (色度差)が1.2、 Δb (色度差)が1.4、 ΔW (ハンター白度差)が1.2であり、一部を除いて、そのほとんどが肉眼で描画試料の変色が認識できる色度の変動値($\Delta L, \Delta a, \Delta b=1.0$ 以上)内にあることがわかった。

また、混合ガス処理した試作絵具描画試料の粉末X線回折分析の結果、特に色差変動の特に大きい絵具について、混合ガス処理前後の粉末X線回折分析を重ね合わせて比較検討したが、分析結果(回折ピーク)は混合ガス処理前後で実によく一致し、大きな相違は認められないことがわかった。すなわち、混合ガスの作用は、試作絵具については、粉末X線回折分析で差異が認められるレベル以下のものであることが確認できた。しかし現用絵具描画試料の場合、絵具は混合ガスと極めてよく反応し、硝子構造が崩壊して、黒色の硫化鉛や白色の亜硫酸鉛、酸化鉛などが多量に生成することがわかった。特に今回のような混合ガス雰囲気では複数の反応が同時進行し、それが呈色変化の原因をなし、従来の単独ガス反応とは全く異なった変色メカニズムとなっていることが認められた。

また、混合ガスによる絵具変質のEPMAによる微視的検討から、呈色変動の少ない、試作絵具描画試料についてもその絵具粒子表面に混合ガス中のイオウ成分が吸着していることが認められた。おそらく絵具粒子表面を覆う膠層に吸着したものと考えられる。

なお、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単独のガスではなく、今回検討したような複数の環境汚染ガスが作用するので、今後、多くある他の顔料を含む試作絵具についても複合ガス雰囲気下におけるガスと絵具との反応

特性、反応メカニズムなどについても検討する必要がある。

(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(元京都府特別技術指導員)、研究資料の作成に協力していただいた龍谷大学実習生、機器分析等でお世話となった基盤技術室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「絵画用無鉛絵具」、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18回秋季シンポジウム(大阪府立大学)講演予稿集、164頁(2005.9.29)
- 3) 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、2頁(2002.9.22)
- 4) 矢野:産業技術連携推進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)
- 5) 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、31-37頁(1998)、No.27、44-49頁(1999)、No.28、56-66頁(2000)
- 6) 菅井裕子:元興寺文化財研究所「創立三〇周年記念誌」、157-160頁(1997年12月4日)
- 7) 高島・齊藤:窯業協会誌、83[2]、81-86頁(1975)
- 8) (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）

9) 産業中毒便覧：医歯薬出版株式会社、102-104頁

10) 貞木：龍谷大学学外実習生報告（2004.9）、山本：同(2005.9)