

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、これまでの研究で開発した絵画無鉛絵具用低融機能性フリット（特許NO.4022511-2007.10.5）やプレス成形溶融法（特許登録中 査定-2008.2.26）を用い、製造方法の異なるひらかな、カタカナ2系統、各27種類計54種類の顔料を用いて目的とする絵画用無鉛絵具を各3階色計162種類試作して、顔料等を機器分析するとともに、通常の日本画の手法によって描画試料を作成し、硫化水素ガス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°Cで96hr.処理して呈色などの特性変化を検討した。

今回の場合、162種類試作絵具の内、混合ガス処理によってひらかな試料、カタカナ試料各々36種類が、測色可能な試料状態であった。混合ガス処理試料と未処理試料の色差（36試料平均の絶対値）は、ひらかな試料では、 ΔL （明度差）が1.1、 Δa （色度差）が1.0、 Δb （色度差）が1.1、 ΔW （ハンター白度差）が1.0であり、カタカナ試料では、 ΔL （明度差）は1.2、 Δa （色度差）が0.5、 Δb （色度差）が0.8、 ΔW （ハンター白度差）が1.3であった。この数値は、前報（センター技報NO.35-2007）の結果と同様に、肉眼で描画試料の変色が認識できる色度の変動値（ $\Delta L, \Delta a, \Delta b > 1.0$ ）と比較した場合、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殆ど変色しないという結果であり、試作絵具は、充分実用に耐えることが確認できた。また、EPMA分析からは、混合ガス処理により、他の元素に対する相対量としてはわずかではあるが、S（イオウ）が絵具構成粒子に微量付着していることが確認できた。しかし、絵具粒子に関するEPMA面分析の結果からは、絵具粒子とSの明確な反応変質は確認できず、従って、混合ガス中のSは、絵具粒子表面に付着するものの、現用絵具粒子のように絵具そのものと反応しないことが推定できた。

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場合もあり、その対策が急務となっている^{1)～8)}。この研究では、前回の研究（センター技報NO.35-2007）で開発した絵画無鉛絵

* 1 基盤技術室 専門員（課長補佐相当）

* 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

具⁹⁾ 用低融機能性フリット (特許NO.4022511)¹⁾ やプレス成形溶融法 (特許登録中)¹⁾ を用いて、昨年について顔料の異なる絵画用の無鉛絵具を試作して、それらを硫化水素ガス、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、試作絵具等の反応特性を検討¹⁰⁾ したので報告する。

2 実験方法

2.1 試作絵具

本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、新開発フリットと製造(合成)方法の異なる表1に示すひらかな、カタカナ2系統各27種類、合計54種類の顔料を振動ミルにより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数%の水を添加してプレス成形を行った。このプレス成形に用いたプレス機は、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の金型に充填して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、加熱炉を用いたが、その加熱温度、保持時間は800℃、20分である。

2.2 混合ガス評価用試料

2.2.1 評価用絵具試料

評価用絵具試料の作成では、上記の54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。ま

た分級では、一つの溶融塊から荒(添字-1)、中(添字-2)、細(添字-3)と粒度(目視)を変え3階調の呈色を示す絵具を得るようにした(全162色)。

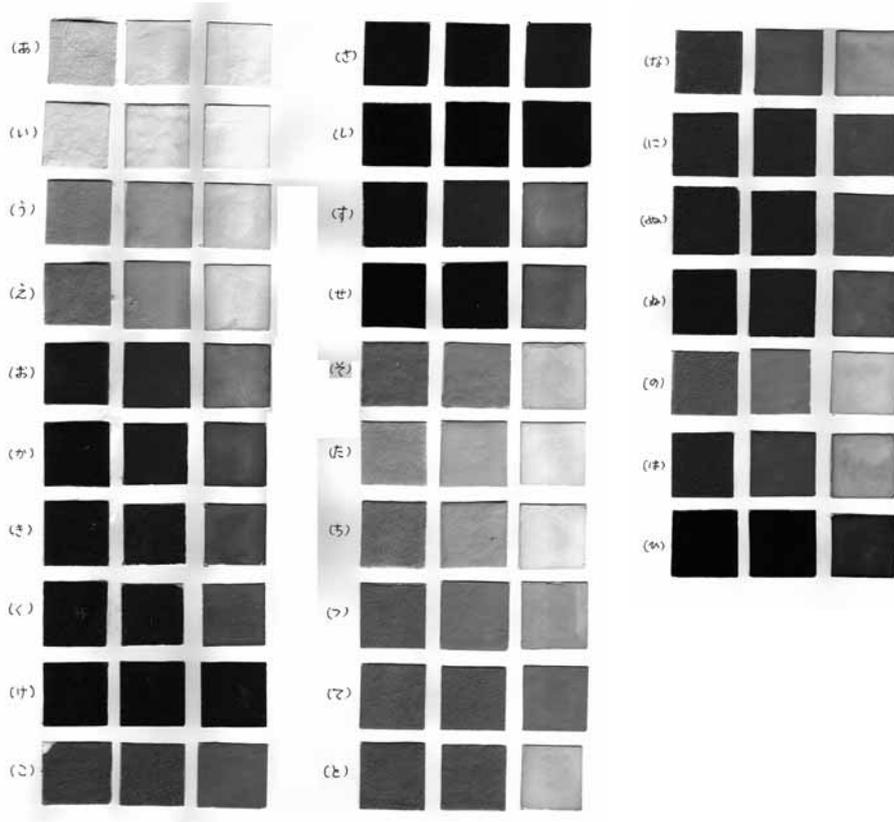
2.2.2 耐ガス評価用描画試料

上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)、和紙を用いた通常の日本画描画の手法により作成した。描画では、ボール紙上に貼付した和紙全面を試作絵具が完全に被覆するように作成した。今回の実験では、試料が添付されたボール紙を描画試料に沿って切断し、それをアクリル板上に添付して混合ガス試験に供した。写真1、2にガス処理用絵具描画試料の外観を示す。

表1 試作絵具顔料及び呈色(2系統)

No.	試料(ひらかな)	呈色(系統)	No.	試料(カタナ)	呈色(系統)
1	あ	黄	1	ア	黄
2	い	黄	2	イ	黄
3	う	緑	3	ウ	濃黄
4	え	緑	4	エ	濃黄
5	お	緑	5	オ	黄緑
6	か	緑	6	カ	濃緑
7	き	緑	7	キ	青緑
8	く	緑	8	ク	濃緑
9	け	紺	9	ケ	青緑
10	こ	青	10	コ	青
11	さ	紺	11	サ	青
12	し	濃紺	12	シ	紺
13	す	紺	13	ス	紺
14	せ	紺	14	セ	紺
15	そ	紫	15	ソ	紺
16	た	桃	16	タ	薄青
17	ち	桃	17	チ	紫
18	つ	茶	18	ツ	茶
19	て	茶	19	テ	茶
20	と	茶	20	ト	茶
21	な	茶	21	ナ	紫
22	に	茶	22	ニ	茶
23	ぬ	茶	23	ヌ	茶
24	ね	茶	24	ネ	灰
25	の	灰	25	ノ	灰
26	は	灰	26	ハ	黒
27	ひ	黒	27	ヒ	黒

ひらかな試料



カタカナ試料

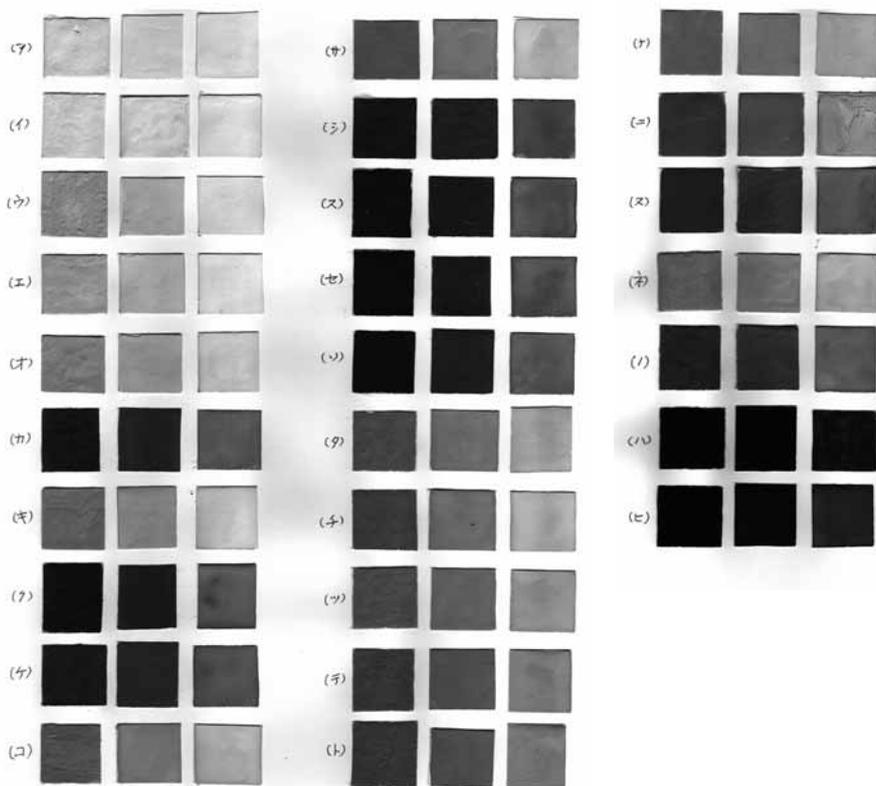


写真1 混合ガス未処理の試作絵具描画試料外観

2. 3 機器分析

2.3.1 粉末X線回折分析

試料の構成化合物などは粉末X線回折分析で同定した。粉末X線回折装置(株)リガク 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 $2/3^\circ$ 、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 $4.000^\circ/\text{min}$ 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。

2.3.2 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線装置(理学電機工業 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により測定用試料を作成し、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。また検出器には重元素にSCを、軽元素にPC(プロポーショナルカウンタ)を用いた。

2.3.3 測色試験

絵具及び描画試料などの測色は、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。

2.3.4 電子線マイクロアナライザー(EPMA)分析

絵具試料を構成する $10\mu\text{m}$ 程度の微細粒子の構成元素、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分析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、その上に白金パラジウムをコーティングして分析用試料を作成した。EPMAの測定条件は、低倍率2000倍、高倍率1万倍、加速電圧15kV、試料電流 $10^{-8}\sim 10^{-9}\text{A}$ 、プローブ径フリー~ $5\mu\text{m}$ であり、測定では顕微観察、点分析、面分析などを行った。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。

2.3.5 混合ガス試験

今回、試作絵具描画試料については、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式フロー形ガス腐食試験装置(GH-180形)であり、ガス処理条件として、混合ガス濃度は硫化水素ガス濃度5ppm、亜硫酸ガス濃度10ppm、二酸化窒素ガス濃度10ppmであり、試験温度 30°C 、湿度99%RH、雰囲気送気流量1000 l/hr.、雰囲気換気回数5 times/hr.、処理日数4日間、96hr.であった。他に、膠等の影響を知るため、膠の付着がない一部の絵具試料(粉末)を描画試料と同時に混合ガス処理した。なお、この試料についてはEPMA分析を行った。

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

研究に用いた絵具の媒溶材となる無鉛フリットの組成を表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、これを微粉砕

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%	62.3	3.4	14.8	0.7	9.7	1.2	1.9	3.7	0.3	2.0

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試作絵具

混合ガス処理に用いた絵具は、前述の試作絵具のとおり作成した顔料の混合比率約20mass%の絵具54種類である。

絵具の呈色は、ひらかな試料の場合、黄色が2種類、緑色が6種類、紺色が5種類、青色が1種

類、紫色が1種類、茶色が7種類、灰色が2種類、黒色が1種類、桃色が2種類の27種類である。カタカナ試料は、黄色が4種類、緑色が5種類、紺色が4種類、青色が3種類、紫色が2種類、茶色が5種類、灰色が2種類、黒色が2種類の27種類である。

表3、4に粉末X線回折分析から求めた上記試作絵具54種類の絵具構成化合物を示す。また、表5、7には、試作絵具の組成を示す。

表3 試作絵具試料（ひらかな）の粉末X線回折分析による検出化合物

No.	試料	検出化合物
1	あ	石英 酸化チタン
2	い	ジルコン 石英 クリストバライト
3	う	ジルコン 石英 クリストバライト
4	え	ジルコン 石英 クリストバライト
5	お	ジルコン 石英 クリストバライト
6	か	コバルトクロマイト 石英 コランダム
7	き	石英 コバルトチタニウム
8	く	亜鉛クロマイト 石英
9	け	亜鉛クロマイト 石英
10	こ	ジルコン 石英 クリストバライト
11	さ	コバルト酸化物 クリストバライト
12	し	コバルト酸化物 スピネル アルミニウム亜鉛酸化物
13	す	クリストバライト スピネル
14	せ	石英
15	そ	石英 酸化スズ
16	た	石英 硼化珪酸
17	ち	石英 マラヤイト クリストバライト
18	つ	酸化チタン 石英 クリストバライト
19	て	酸化チタン 石英 クリストバライト
20	と	鉄アルミニウム酸化物 石英 クリストバライト
21	な	石英 鉄2アルミニウム酸化物
22	に	フランクリナイト
23	ぬ	亜鉛アルミニウム鉄 クロマイト クリストバライト
24	ね	マグネタイト 石英
25	の	ジルコン 石英 クリストバライト
26	は	石英 酸化スズ
27	ひ	珪酸鉄 石英

表4 試作絵具試料（カタカナ）の粉末X線回折分析による検出化合物

No.	試料	検出化合物
1	ア	ジルコン 石英 クリストバライト
2	イ	ジルコン 石英 クリストバライト
3	ウ	ジルコン 石英 クリストバライト 酸化チタン
4	エ	石英 クリストバライト 酸化スズ
5	オ	ジルコン 石英 クリストバライト
6	カ	石英 酸化クロム
7	キ	石英 ジルコン
8	ク	石英 酸化クロム
9	ケ	クロム酸亜鉛 石英
10	コ	石英 ジルコン
11	サ	石英 ジルコン
12	シ	鉄2アルミニウム酸化物 コバルト酸化物 石英
13	ス	ゲーナイト スピネル クリストバライト
14	セ	石英 クリストバライト
15	ソ	石英 珪酸コバルト
16	タ	酸化スズ 石英 クリストバライト
17	チ	石英 マラヤイト
18	ツ	石英 クリストバライト
19	テ	石英 亜鉛アルミニウム鉄 クリストバライト
20	ト	石英 ジルコン
21	ナ	石英 ジルコン
22	ニ	石英 マラヤイト クリストバライト
23	ヌ	亜鉛クロム4酸化物 石英 クリストバライト
24	ネ	ジルコン 石英 クリストバライト
25	ノ	酸化スズ 石英 ジルコン クリストバライト
26	ハ	マグネタイト 石英 クリストバライト
27	ヒ	石英 ドーナタイト マグネシウムフェライト

表5、7から分かるように試作絵具は、ひらかな、カタカナ試料とも基本的にはSiO₂、Al₂O₃、CaO、Na₂O、K₂O、ZnOからなり、それにTiO₂、ZrO₂、B₂O₃、F及び表6、8に示す発色元素酸化物などを含有している。表1の各試料におけるそれぞれの呈色は表6、8に示す発色元素によるものである。

以上、今回混合ガス処理に用いた試作絵具試料は合計54種類であるが、これらの絵具に対して、本研究では、粒度分級して、荒、中、細の3種類を作成し階色分けした。従って各絵具の階色を考慮すると今回研究に用いた試作絵具の総計は162種類である。

3. 2 試作絵具描画試料の混合ガスによる呈色変化

試作絵具の呈色を表9、11に示す。また、混合ガス未処理の試作絵具描画試料の外観と呈色を写真1、表9、11に、混合ガス処理後の試料の外観と呈色の变化を写真2、表10、12に示す。今回の場合、混合ガス処理によってひらかな試料、カタカナ試料とも各々36種類が測色可能な試料状態であり、他の試料では、前報で考察した二酸化窒素ガス(硝酸)等による膠の劣化によると思われる絵具粒子の飛散と剥がれや複数の飛散絵具が混入したと思われる高湿度処理槽内の汚染水分による汚染によって、正常な測色が不可能な状態であった。

表5 絵具試料(ひらかな)の組成(mass%)

No.	試料	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Ma ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	ZnO	ZrO ₂	CO ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	SnO ₂	NiO	PbO	Pr ₆ O ₁₁	Mb ₂ O ₃	CuO	MnO	V ₂ O ₅	PdO	As ₂ O ₃	MoO ₃	CL	SO ₃	HfO ₂	Y ₂ O ₃	SUM		
1	あ	54.0	21.0	4.3	0.5		2.3	0.2	5.7	2.2	0.1		3.8	0.0			3.2		2.2	0.4		0.1	0.0						0.0	0.0			100.0		
2	い	62.1		3.4	0.1		2.2	0.3	7.0	1.9	0.0		3.9	16.7						0.1	1.2			0.2				0.7					100.0		
3	う	60.8	0.3	3.2	0.2		2.2	0.2	5.0	1.8	0.0		4.3	20.8					0.0	0.3	0.8				0.2						0.0		100.0		
4	え	61.6		3.4	0.2		2.1	0.3	5.3	2.0			4.2	20.3						0.2	0.3	0.3										0.0		100.0	
5	お	51.6	5.1	3.6	0.1	14.4	2.1	0.3	5.1	1.4	0.1	1.6	5.9		3.7				4.9	0.2		0.0	0.1									0.0		100.0	
6	か	58.7		6.8	0.2		3.4	0.3	5.8	1.6	0.0	1.6	4.0	0.0	4.5	12.7			0.1	0.1										0.0	0.0			100.0	
7	き	52.6	14.4	4.6	0.1	9.3	1.7	0.3	5.8	1.5	0.0	1.2	5.5	0.0	2.3					0.3										0.0	0.0			100.0	
8	く	51.7		6.4	0.1	13.6	1.4	0.3	7.2	1.4	0.0	1.0	2.3	0.1	4.8	3.2			0.0	0.4												0.0		100.0	
9	け	47.7		7.2	0.1	10.7	1.4	0.3	5.5	1.5			3.3	0.0	10.6	11.3				0.1					0.1							0.0		100.0	
10	こ	63.6		3.7	0.1		2.1	0.3	5.8	1.9	0.0	1.6	4.2	16.1	0.0	0.1				0.1					0.3					0.0	0.0			100.0	
11	さ	50.3		16.2	0.1	10.2	1.5	0.2	6.7	1.4	0.0	1.2	3.0	0.1	5.3	3.2				0.1	0.4											0.0		100.0	
12	し	53.5		17.9	0.1		1.9	0.2	7.0	1.7	0.1	0.8	3.6	0.1	12.8				0.1	0.1										0.0	0.1			100.0	
13	す	47.6		17.2	0.1	12.1	1.8	0.2	3.8	1.6	0.0		10.1		5.3				0.1	0.1										0.0	0.0			100.0	
14	せ	60.1		3.0	0.1	11.7	1.9	0.3	2.6	1.5	0.0	0.9	10.0	0.0	7.4	0.0				0.1	0.2					0.1					0.0	0.0			100.0
15	そ	55.2		3.8	0.1		2.1	0.3	5.8	1.7		1.7	3.8	0.6			0.1		24.6								0.1								100.0
16	た	62.5		3.4	0.1	13.0	4.6	0.2	5.3	1.5	0.0		3.5				0.1		5.2					0.1	0.2				0.3					100.0	
17	ち	72.0		3.6	0.1		5.3	0.3	6.1	1.9	0.0		4.0				0.1		6.1								0.1	0.3		0.0				100.0	
18	つ	51.2	18.7	3.3	0.1	7.5	1.9	0.3	5.7	1.6		1.9	3.5	0.0		1.9	2.3			0.1		0.1										0.0		100.0	
19	て	54.9	19.3	3.8	0.1		2.0	0.3	7.3	1.8	0.1	1.4	3.8	0.0		2.1	2.7			0.1		0.1	0.2									0.0		100.0	
20	と	51.5	0.1	7.6	2.5	13.4	1.7	0.3	0.0	1.6	0.0	1.6	17.9	0.2		1.5				0.1				0.1								0.0		100.0	
21	な	60.0		7.3	2.7		2.0	0.3	0.0	1.8	0.1	1.2	19.6	0.0		4.0				0.2				0.8								0.0		100.0	
22	に	44.2		3.2	22.8	10.6	1.7	0.2	2.5	1.5	0.0		12.9	0.0	0.0	0.1								0.1						0.0	0.1			100.0	
23	ぬ	47.1		3.1	18.5		1.5	0.2	1.7	1.6			14.2			11.9				0.1				0.1								0.1			100.0
24	ね	50.3		3.2	5.5	10.6	1.8	0.3	0.0	1.5	0.0		20.5	0.0			6.0			0.1				0.0										100.0	
25	の	63.6		3.9	0.1		2.2	0.3	5.5	1.7	0.0		4.0	13.8	1.0	0.1				3.0	0.2									0.0	0.0	0.5	0.0	100.0	
26	は	56.2		3.5	0.2	14.2	1.7	0.2	5.4	1.4	0.0	2.0	3.1	0.0	0.1			0.3	11.5				0.2									0.0			100.0
27	ひ	47.1	0.5	8.3	6.0	13.2	1.7	0.4	5.2	1.4	0.0		3.2		10.1	2.5				0.1	0.1					0.1	0.1				0.0	0.0			100.0

表6 絵具試料(ひらかな)の発色元素酸化物

No.	試料	発色元素酸化物
1	あ	Fe ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃ NiO
2	い	Pr ₆ O ₁₁ MoO ₃
3	う	Pr ₆ O ₁₁ V ₂ O ₅
4	え	Pr ₆ O ₁₁ Nb ₂ O ₅
5	お	Co ₂ O ₃ NiO CuO
6	か	Co ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
7	き	Co ₂ O ₃ CuO
8	く	Co ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
9	け	Co ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ CuO
10	こ	V ₂ O ₅
11	さ	Co ₂ O ₃
12	し	Co ₂ O ₃
13	す	Co ₂ O ₃
14	せ	Co ₂ O ₃
15	そ	SnO ₂
16	た	SnO ₂ MoO ₃
17	ち	SnO ₂ MoO ₃
18	つ	Cr ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃
19	て	Cr ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃
20	と	Fe ₂ O ₃ ZnO Cr ₂ O ₃
21	な	Fe ₂ O ₃ ZnO Cr ₂ O ₃
22	に	Fe ₂ O ₃ ZnO
23	ぬ	Fe ₂ O ₃ ZnO Cr ₂ O ₃
24	ね	Fe ₂ O ₃ ZnO Cr ₂ O ₃
25	の	ZnO NiO
26	は	Sb ₂ O ₃ SnO ₂
27	ひ	Fe ₂ O ₃ Co ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃

測色不可能な試料を除いた測色可能なひらかな試料についての測色結果を表10に示す。測色可能な36種類のひらかな試料の場合、混合ガスによる呈色変動(色差絶対値)の平均は、それぞれΔL(明度差)が1.1、Δa(色度差)が1.0、Δb(色度差)が1.1、ΔW(ハンター白度差)が1.0であった。この数値は、前報の結果と同様に、肉眼で描画試料の変色が認識できる色度の変動値(ΔL, Δa, Δb > 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殆ど変色しないことがわかる。

次に混合ガス処理によって測色不可能な試料を除いたカタカナ試料の測色結果を表12に示す。カタカナ試料の場合、測色可能な試料は36種類であった。カタカナ試料の場合、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)は1.2、Δa(色度差)が0.5、Δb(色度差)が0.8、ΔW(ハンター白度差)が1.3であり、ひらか

表7 試作絵具試料（カタカナ）の組成（mass%）

No.	試料	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	ZnO	ZrO ₂	CO ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SnO ₂	NiO	PbO	Pr ₂ O ₁₁	BaO	M	CdO	SeO	Ta ₂ O ₅	V ₂ O ₅	PdO	MoO ₃	SO ₃	HfO ₂	Y ₂ O ₃	SUM
1	ア	60.5		3.2	0.2		2.3	0.3	5.9	1.9		1.6	4.0	18.9							1.3								0.1			100.0
2	イ	58.3		2.9	0.2		2.3	0.2	5.4	2.0	0.0		4.2	22.4							1.4									0.7		100.0
3	ウ	52.3	1.7	3.1	0.5		2.3	0.3	5.5	2.0			4.0	26.6												1.8			0.0		0.0	100.0
4	エ	49.0	0.8	3.0	0.1	11.7	1.7	0.3	6.6	1.4		1.8	2.8	0.0			20.3									0.4						100.0
5	オ	60.0		3.1	0.2		2.3	0.3	5.9	2.0	0.0		4.0	21.0		0.1					0.8					0.2			0.1			100.0
6	カ	46.2		7.6	0.1	14.8	2.3	0.2	6.0	1.3	0.0	1.7	3.0			16.4						0.3				0.1			0.0			100.0
7	キ	64.0		3.1	0.1		2.2	0.3	5.7	2.0			4.0	17.5							0.4					0.4			0.0	0.3	0.0	100.0
8	ク	46.6		4.6	0.1	15.8	1.6	0.4	5.3	1.3		1.3	6.4	0.0	1.7	14.6			0.0						0.2		0.1					100.0
9	ケ	49.1		3.3	0.2	12.1	2.0	0.3	5.4	1.6	0.0	1.6	6.6	0.0	3.5	13.8			0.6										0.0			100.0
10	コ	64.2		3.3	0.1		2.2	0.2	5.5	2.0	0.0	1.4	3.8	16.6												0.4						100.0
11	サ	50.8		2.7	0.1	19.2	1.7	0.2	6.6	1.5			2.9	13.7												0.5			0.1			100.0
12	シ	46.9		8.3	0.2	10.6	1.7	0.2	5.2	1.4		1.9	6.1	0.0	7.0	10.5													0.0			100.0
13	ス	48.2		16.0	0.1	10.6	1.8	0.2	4.3	1.5		1.3	9.1	0.0	6.9														0.0			100.0
14	セ	68.4		3.8	0.2		2.2	0.3		2.1	0.9	14.0	0.1	7.9					0.1										0.0			100.0
15	ソ	50.1		2.8	0.1	13.4	1.5	0.2	6.7	1.3		1.2	2.8	0.0	14.5	0.1		0.0				5.3							0.1			100.0
16	タ	47.6		3.0	0.1	15.5	1.6	0.3	7.7	1.4		1.5	2.7	0.0	1.1	0.2	17.3												0.0			100.0
17	チ	68.5		6.5	0.2		4.1	0.3	6.1	2.1			4.0	3.5	0.9	0.1	3.7							0.1	0.0				0.0			100.0
18	ツ	51.0		7.9	3.5	13.9	1.9	0.3		1.5	0.0	1.5	14.7	0.1		3.8		0.0											0.0			100.0
19	テ	53.3		6.4	3.5	13.8	1.7	0.2	4.1	1.5		1.2	11.2	0.0		3.0													0.0			100.0
20	ト	57.8		3.2	6.4		2.1	0.3	7.6	1.8			2.0	3.7	14.9		0.1													0.3	0.0	100.0
21	ナ	57.8		3.3	3.3		2.1	0.3	5.8	1.8		2.0	3.8	19.8		0.1																100.0
22	ニ	61.7		3.2	0.2		7.6	0.3	5.8	3.0			4.2	0.0		0.6	13.3												0.0			100.0
23	ヌ	51.5		4.2	4.7	12.5	2.1	0.2	3.7	1.6		1.6	13.2	0.0		4.6		0.0														100.0
24	ネ	57.3		3.2	0.2		2.1	0.2	5.7	1.7	0.0	1.9	3.7	19.4	0.9										0.1						0.1	100.0
25	ノ	43.3		2.8	2.1	11.8	1.7	0.2	5.0	1.3	0.0	1.7	3.2	7.8	1.7	0.1	13.7	3.6														100.0
26	ハ	46.6		3.1	12.2	9.6	1.7	0.2	7.8	1.4	0.0	1.1	3.0	0.0	6.6	4.6		2.0											0.0			100.0
27	ヒ	49.8		3.1	7.5	12.3	1.7	0.3	6.4	1.4	0.0	1.1	3.1	0.0	7.2	3.0		3.0											0.0			100.0

表8 絵具試料（カタカナ）の発色元素酸化物

No.	試料	発色元素酸化物
1	ア	Pr ₂ O ₁₁
2	イ	Pr ₂ O ₁₁
3	ウ	Fe ₂ O ₃ V ₂ O ₅
4	エ	SnO ₂ V ₂ O ₅
5	オ	Pr ₂ O ₁₁ V ₂ O ₅
6	カ	Cr ₂ O ₃
7	キ	Pr ₂ O ₃ V ₂ O ₅
8	ク	Co ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ V ₂ O ₅
9	ケ	Co ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
10	コ	V ₂ O ₅
11	サ	V ₂ O ₅
12	シ	Co ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
13	ス	Co ₂ O ₃
14	セ	Co ₂ O ₃
15	ソ	Co ₂ O ₃
16	タ	Co ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ SnO ₂
17	チ	Co ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ SnO ₂
18	ツ	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
19	テ	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
20	ト	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
21	ナ	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
22	ニ	Cr ₂ O ₃ SnO ₂
23	ヌ	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
24	ネ	Co ₂ O ₃ NiO
25	ノ	Fe ₂ O ₃ Co ₂ O ₃ SnO ₂ NiO
26	ハ	Fe ₂ O ₃ Co ₂ O ₃ NiO
27	ヒ	Fe ₂ O ₃ Co ₂ O ₃ NiO

な試料と同様の傾向であった。

しかし、今回用いた両試作絵具試料の混合ガスによる呈色変動は、前回報告の現用絵具の呈色変化（それぞれΔL（明度差）19.1、Δa（色度差）12.2、Δb（色度差）23.1、ΔW（ハンター白度差）15.0）と比較すると、両者とも極めて小さく、その意味からすると絵具の結合材である膠などを適当に選択することによって、両試作絵具とも充分実用に耐えることが確認できた。

3. 3 混合ガス処理前後における絵具粒子のEPMA分析

混合ガス処理において試料外観が良好であった試料「か」と外観不良であった試料「ソ」について、両者の相違を検討するため、描画試料と同時に混合ガス処理した膠の付着がない絵具（粉末）について、それを構成する個々の絵具粒子に関してEPMA分析を行った。

EPMA分析の内容は、各試料についての任意位置

表9 試作絵具試料(ひらかな) 描画未処理試料の呈色及び混合ガス処理後の外観

No.	試料	未処理				外観 (処理後)	No.	試料	未処理				外観 (処理後)
		L	a	b	W(Lab)				L	a	b	W(Lab)	
1	あ-1	79.8	-10.7	42.2	52.0	汚染	42	せ-3	44.6	9.1	-27.1	37.7	ハガレ
2	あ-2	82.4	-11.7	42.6	52.4	汚染	43	そ-1	45.2	23.2	-9.7	39.7	
3	あ-3	85.0	-11.4	36.5	58.9	汚染	44	そ-2	52.1	21.1	-8.8	47.0	汚染
4	い-1	80.1	-4.7	46.3	49.4	汚染	45	そ-3	68.9	13.8	-5.5	65.6	汚染
5	い-2	82.6	-5.9	46.2	50.2	汚染	46	た-1	57.9	25.5	7.4	50.3	汚染
6	い-3	86.7	-7.4	31.0	65.5	汚染	47	た-2	64.9	19.7	5.1	59.4	
7	う-1	59.1	-22.4	23.8	47.7		48	た-3	77.7	6.7	2.4	76.7	汚染
8	う-2	65.5	-21.2	24.4	52.7		49	ち-1	48.8	30.4	8.0	39.9	汚染
9	う-3	76.1	-15.5	20.7	64.8		50	ち-2	60.0	22.2	4.7	54.1	
10	え-1	52.5	-21.9	8.7	47.0		51	ち-3	80.2	10.1	2.5	77.6	汚染
11	え-2	61.7	-18.9	7.8	56.6	汚染	52	つ-1	48.3	16.8	27.2	39.2	
12	え-3	73.4	-13.4	5.7	69.7	汚染	53	つ-2	54.3	17.5	30.8	42.2	
13	お-1	30.2	-13.5	6.9	28.6		54	つ-3	65.6	11.4	34.3	50.1	汚染
14	お-2	35.9	-17.3	9.6	32.9	汚染	55	て-1	48.2	13.6	25.9	40.6	
15	お-3	55.8	-18.9	12.4	50.4		56	て-2	49.5	13.7	26.0	41.6	ハガレ
16	か-1	23.7	-9.1	-3.3	23.1		57	て-3	53.8	15.0	29.5	43.2	
17	か-2	28.4	-12.0	-3.8	27.3		58	と-1	40.8	20.6	19.8	34.3	汚染
18	か-3	40.9	-15.5	-4.6	38.8		59	と-2	41.7	23.4	22.0	33.4	汚染
19	き-1	25.2	-10.2	-3.1	24.4		60	と-3	68.6	8.3	22.8	60.3	汚染
20	き-2	28.1	-12.3	-3.2	27.0		61	な-1	34.0	17.7	15.1	30.0	汚染
21	き-3	43.6	-16.5	-3.7	41.1	汚染	62	な-2	42.7	17.2	20.2	36.9	汚染
22	く-1	23.9	-7.8	-10.0	22.9		63	な-3	60.5	9.4	20.8	54.4	汚染
23	く-2	26.8	-9.9	-10.8	25.4		64	に-1	29.2	14.4	13.2	26.6	
24	く-3	40.1	-15.1	-14.3	36.6	汚染	65	に-2	29.7	13.9	13.0	27.2	汚染
25	け-1	22.5	-3.9	-13.5	21.2		66	に-3	37.9	17.7	17.5	33.1	
26	け-2	26.6	-3.3	-11.6	25.7	汚染	67	ぬ-1	26.3	11.5	8.9	24.9	
27	け-3	23.9	-5.3	-16.8	21.9		68	ぬ-2	25.5	12.2	9.8	23.9	
28	こ-1	40.4	-4.0	-34.5	31.0		69	ぬ-3	34.5	15.2	14.0	31.3	
29	こ-2	42.0	-5.3	-35.1	32.1	汚染	70	ね-1	20.6	9.7	5.8	19.8	汚染
30	こ-3	46.7	-5.7	-32.0	37.6	汚染	71	ね-2	25.5	12.4	8.0	24.1	ハガレ
31	さ-1	23.5	0.2	-21.7	20.5	ハガレ	72	ね-3	40.9	14.0	12.2	38.1	汚染
32	さ-2	21.8	0.0	-22.2	18.7		73	の-1	48.5	-2.3	-0.5	48.5	汚染
33	さ-3	27.7	-0.6	-24.1	23.8		74	の-2	56.8	-2.1	0.0	56.8	
34	し-1	19.9	2.0	-8.2	19.5	ハガレ	75	の-3	71.8	-1.6	2.0	71.7	汚染
35	し-2	20.7	1.7	-7.0	20.4	ハガレ	76	は-1	33.4	-0.8	-10.3	32.6	
36	し-3	25.4	2.5	-10.6	24.6	ハガレ	77	は-2	42.6	-1.0	-9.5	41.9	
37	す-1	21.9	17.7	-44.2	8.6		78	は-3	68.1	-1.5	-2.2	68.0	汚染
38	す-2	28.5	14.4	-43.8	15.0	汚染	79	ひ-1	17.3	-0.2	0.0	17.4	汚染
39	す-3	47.4	8.3	-36.0	35.7	汚染	80	ひ-2	17.8	-0.4	0.0	17.8	
40	せ-1	20.4	11.2	-21.7	16.8	汚染	81	ひ-3	28.4	-0.9	1.2	28.4	
41	せ-2	23.8	15.5	-34.1	15.1	汚染							

に分布する絵具粒子の点分析と面分析である。それぞれの分析結果を表13、図1に示す。なお、前回研究の混合ガス試験におけるEPMA分析では、絵具組成以外に絵具粒子の周辺を取り巻く膠層中に多量のS(イオウ)が確認しているが、個々の絵具粒子本体については試験方法等の関係でSの存在を確認していなかった。

表13に示す任意の絵具粒子に関する点分析の結果からは、試料「か」については、混合ガス未処

理では、SO₃換算0.3mass%であるが、ガス処理後では、SO₃換算1.2mass%と4倍増加していた。同様に試料「ソ」については、混合ガス未処理試料では、SO₃換算0.3mass%であるが、ガス処理後では、SO₃換算0.6mass%と2倍増加していた。従って混合ガス処理により、他の含有元素に関する相対量としてはわずかではあるが、S(イオウ)が絵具粒子に付着することが確認できた。しかし、図1に示す任意の絵具粒子に関するEPMA面分析

表10 外観異常試料を除いた(ひらかな)絵具描画混合ガス処理試料の呈色と処理前後の色差(絶対値)

No.	試料	未処理				処理後				色差絶対値(未処理-処理後)				
		L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)	
7	う-1	59.1	-22.4	23.8	47.7	57.0	-20.6	23.3	46.9	2.1	1.8	0.5	0.8	
8	う-2	65.5	-21.2	24.4	52.7	64.2	-19.7	23.5	52.9	1.3	1.5	0.9	0.1	
9	う-3	76.1	-15.5	20.7	64.8	75.3	-10.5	18.4	67.5	0.8	5.0	2.3	2.7	
10	え-1	52.5	-21.9	8.7	47.0	48.8	-19.5	8.0	44.6	3.7	2.4	0.7	2.4	
13	お-1	30.2	-13.5	6.9	28.6	31.9	-13.6	7.4	30.1	1.7	0.1	0.5	1.6	
15	お-3	55.8	-18.9	12.4	50.4	56.6	-14.8	13.6	52.2	0.8	4.1	1.2	1.7	
16	か-1	23.7	-9.1	-3.3	23.1	22.8	-9.1	-3.1	22.2	0.9	0.0	0.2	0.9	
17	か-2	28.4	-12.0	-3.8	27.3	27.4	-12.1	-3.8	26.3	1.0	0.1	0.0	1.1	
18	か-3	40.9	-15.5	-4.6	38.8	40.1	-12.5	-1.0	38.8	0.8	3.0	3.6	0.0	
19	き-1	25.2	-10.2	-3.1	24.4	24.4	-10.3	-3.1	23.7	0.8	0.1	0.0	0.8	
20	き-2	28.1	-12.3	-3.2	27.0	27.0	-12.1	-3.3	25.9	1.1	0.2	0.1	1.1	
22	く-1	23.9	-7.8	-10.0	22.9	22.5	-8.2	-9.9	21.4	1.4	0.4	0.1	1.4	
23	く-2	26.8	-9.9	-10.8	25.4	25.6	-9.8	-10.9	24.2	1.2	0.1	0.1	1.2	
25	け-1	22.5	-3.9	-13.5	21.2	20.8	-4.6	-14.8	19.3	1.7	0.7	1.3	2.0	
27	け-3	23.9	-5.3	-16.8	21.9	23.8	-5.8	-16.3	21.8	0.1	0.5	0.5	0.1	
28	こ-1	40.4	-4.0	-34.5	31.0	39.3	-4.5	-30.9	31.8	1.1	0.5	3.6	0.8	
32	こ-2	42.0	-5.3	-35.1	32.1	40.5	-5.2	-30.9	32.8	1.5	0.1	4.2	0.7	
33	こ-3	27.7	-0.6	-24.1	23.8	27.2	-1.5	-25.7	22.8	0.5	0.9	1.6	1.1	
37	す-1	21.9	17.7	-44.2	8.6	21.3	17.3	-43.7	8.3	0.6	0.4	0.5	0.2	
43	そ-1	45.2	23.2	-9.7	39.7	43.5	23.0	-8.9	38.3	1.8	0.2	0.8	1.4	
47	そ-2	52.1	21.1	-8.8	47.0	49.4	16.8	-5.1	46.4	2.7	4.3	3.8	0.5	
50	ち-2	60.0	22.2	4.7	54.1	58.5	19.3	6.3	53.8	1.5	2.9	1.6	0.2	
52	つ-1	48.3	16.8	27.2	39.2	47.5	16.6	26.2	39.0	0.8	0.2	1.0	0.2	
53	つ-2	54.3	17.5	30.8	42.2	53.5	15.9	29.0	43.0	0.8	1.6	1.8	0.8	
55	て-1	48.2	13.6	25.9	40.6	46.7	13.6	25.5	39.3	1.5	0.0	0.4	1.2	
57	て-3	53.8	15.0	29.5	43.2	53.9	14.8	28.7	43.8	0.1	0.2	0.8	0.5	
64	に-1	29.2	14.4	13.2	26.6	28.0	14.2	13.2	25.5	1.2	0.2	0.0	1.2	
66	に-3	37.9	17.7	17.5	33.1	39.5	16.6	16.8	35.0	1.6	1.1	0.7	1.9	
67	ぬ-1	26.3	11.5	8.9	24.9	25.9	10.9	9.8	24.5	0.4	0.6	0.9	0.4	
68	ぬ-2	25.5	12.2	9.8	23.9	25.0	11.1	9.5	23.6	0.5	1.1	0.3	0.3	
69	ぬ-3	34.5	15.2	14.0	31.3	34.5	15.2	14.2	31.3	0.0	0.0	0.2	0.0	
74	の-2	56.8	-2.1	0.0	56.8	55.0	-2.2	1.6	54.9	1.8	0.1	1.6	1.9	
76	は-1	33.4	-0.8	-10.3	32.6	32.7	-0.9	-8.3	32.2	0.7	0.1	2.0	0.5	
77	は-2	42.6	-1.0	-9.5	41.9	41.7	-1.2	-8.3	41.1	1.0	0.2	1.2	0.8	
80	は-2	17.8	-0.4	0.0	17.8	16.8	-0.2	-0.2	16.8	1.0	0.2	0.2	1.1	
81	ひ-3	28.4	-0.9	1.2	28.4	29.0	-0.8	1.3	29.0	0.6	0.1	0.1	0.5	
										平均	1.1	1.0	1.1	1.0
										最大	3.7	5.0	4.2	2.7
										最小	0.0	0.0	0.0	0.0

の結果からは、試料「か」及び「ソ」ともSの明確な付着は確認できなかった。また高倍率の分析(図1⑤)でも、二次電子像における絵具粒子表面はスムーズで、Sと絵具粒子成分が反応したとする形跡は全く認められなかった。前研究の粉末X線回折法においても、混合ガス反応前後のSと絵具粒子の反応について検討したが、その際にもSと絵具粒子とが結合したと考えられる新たな化合物は認められなかった。今回のEPMA面分析の結果についても同様の結果となった。従って、今回の

試作絵具の場合、混合ガス中のSは、絵具粒子表面に若干付着するものの、現用絵具のように絵具粒子そのものと反応しないことが推定できた。また更に、混合ガス処理後の描画試料で外観不良であった試料「ソ」のEPMA分析結果において、Sと絵具粒子の反応が認められないことから、Sと絵具粒子の反応については、混合ガス処理後の描画絵具試料のハガレ等の外観の異常から、Sと絵具粒子が反応したと類推できないことが分かった。

表11 試作絵具試料（カタカナ）描画未処理試料の呈色及び混合ガス処理後の外観

No.	試料	未処理				外観 (処理後)	No.	試料	未処理				外観 (処理後)
		L	a	b	W(Lab)				L	a	b	W(Lab)	
1	ア-1	78.6	-6.9	45.9	48.9	ハガレ	42	セ-3	42.8	10.0	-34.5	32.4	汚染
2	ア-2	81.6	-9.5	42.9	52.4	汚染	43	ソ-1	21.7	8.4	-15.7	19.7	ハガレ
3	ア-3	81.0	-9.7	29.8	63.3	汚染	44	ソ-2	28.1	10.7	-21.0	24.3	ハガレ
4	イ-1	78.3	-4.8	46.4	48.5	汚染	45	ソ-3	47.0	7.0	-16.7	44.0	汚染
5	イ-2	78.8	-6.2	44.8	50.0		46	タ-1	44.4	7.3	-25.7	38.3	
6	イ-3	80.6	-9.1	33.3	60.4		47	タ-2	53.8	4.5	-20.1	49.4	
7	ウ-1	62.7	-3.9	24.9	55.0	ハガレ	48	タ-3	63.3	2.2	-13.6	60.8	ハガレ
8	ウ-2	72.7	-4.0	25.9	62.1		49	チ-1	37.5	8.3	-8.1	36.5	
9	ウ-3	76.9	-4.0	16.1	71.6		50	チ-2	51.7	7.6	-7.1	50.6	
10	エ-1	65.2	-2.3	32.1	52.6	ハガレ	51	チ-3	67.6	4.4	-3.2	67.2	斑点
11	エ-2	72.9	-4.0	31.8	58.0		52	ツ-1	42.5	20.9	22.7	34.7	
12	エ-3	77.7	-5.3	29.0	63.1	斑点	53	ツ-2	48.8	18.7	25.4	39.9	
13	オ-1	58.9	-20.8	25.0	47.6	汚染	54	ツ-3	60.1	11.0	24.5	51.9	斑点
14	オ-2	67.1	-19.5	25.6	54.0		55	テ-1	33.6	17.7	16.2	29.4	ハガレ
15	オ-3	75.0	-13.6	19.4	65.6	汚染	56	テ-2	40.7	18.0	19.9	35.0	
16	カ-1	24.3	-6.9	5.4	23.8		57	テ-3	57.8	12.2	22.1	50.8	汚染
17	カ-2	27.9	-8.9	7.3	27.0		58	ト-1	35.0	23.6	14.5	29.4	ハガレ
18	カ-3	42.4	-11.5	10.6	40.4	汚染	59	ト-2	40.5	23.6	15.4	34.2	
19	キ-1	53.0	-20.4	5.2	48.5	ハガレ	60	ト-3	61.4	15.3	12.5	56.6	ハガレ
20	キ-2	62.8	-17.2	4.5	58.8		61	ナ-1	45.9	22.8	15.5	39.3	ハガレ
21	キ-3	77.8	-9.7	3.3	75.5		62	ナ-2	53.2	19.8	14.5	47.1	
22	ク-1	22.9	-8.2	-1.4	22.5		63	ナ-3	64.8	16.0	13.2	59.1	
23	ク-2	26.9	-10.5	-1.5	26.2		64	ニ-1	29.8	19.2	6.2	27.0	ハガレ
24	ク-3	42.0	-13.7	-2.2	40.4	汚染	65	ニ-2	35.6	20.2	6.8	32.2	汚染
25	ケ-1	26.7	-12.6	-7.3	25.4		66	ニ-3	52.7	17.1	6.9	49.3	ハガレ
26	ケ-2	31.6	-15.6	-8.3	29.3		67	ヌ-1	25.5	13.2	9.3	23.8	ハガレ
27	ケ-3	42.2	-18.0	-9.9	38.7	汚染	68	ヌ-2	31.5	13.9	10.5	29.4	汚染
28	コ-1	47.1	-5.5	-31.8	38.1		69	ヌ-3	42.9	15.6	15.9	38.7	汚染
29	コ-2	56.7	-6.9	-23.4	50.3	斑点	70	ネ-1	52.1	-1.3	2.9	52.1	斑点
30	コ-3	65.8	-6.7	-16.8	61.3	ハガレ	71	ネ-2	58.6	-1.0	3.6	58.5	汚染
31	サ-1	44.1	-5.1	-31.2	35.8	汚染	72	ネ-3	69.8	-0.5	3.0	69.7	
32	サ-2	53.7	-6.8	-27.6	45.7	汚染	73	ノ-1	30.3	0.4	0.3	30.4	
33	サ-3	68.4	-6.7	-17.5	63.3	斑点	74	ノ-2	36.4	0.5	1.0	36.4	
34	シ-1	23.3	-4.8	-17.0	21.3		75	ノ-3	50.6	0.7	2.2	50.6	
35	シ-2	27.3	-6.7	-20.0	24.3		76	ハ-1	16.2	0.0	0.0	16.2	
36	シ-3	37.4	-9.5	-23.9	32.4	ハガレ	77	ハ-2	18.2	0.1	0.1	18.2	
37	ス-1	20.7	9.7	-30.5	14.5		78	ハ-3	22.4	0.4	0.5	22.4	汚染
38	ス-2	23.4	10.9	-38.2	13.7	汚染	79	ヒ-1	16.9	0.4	0.3	17.0	
39	ス-3	40.0	6.4	-36.7	29.4	汚染	80	ヒ-2	17.7	0.7	0.8	17.8	
40	セ-1	17.7	19.1	-39.7	6.6	ハガレ	81	ヒ-3	27.6	1.6	2.3	27.6	汚染
41	セ-2	25.5	18.4	-45.9	10.6	汚染							

4 まとめ

本研究では、目的とする絵画用無鉛絵具を各3階色計162種類試作して、描画試料を作成し、それを硫化水素ガス、亜硫酸ガス、二酸化窒素ガスの混合ガス雰囲気下処理して呈色などの特性変化を検討した。

今回の試料の場合、混合ガス処理によってひらかな試料、カタカナ試料とも36種類が、測色可能な試料状態であった。しかし、他の試料では、前

報で考察した二酸化窒素ガス（硝酸）によると思われる絵具結合材である膠の劣化による絵具粒子の飛散と剥がれ、飛散絵具が混入したと思われる高湿度処理槽内の着色汚染水分による試料汚染によって、正常な測色が不可能な状態となった試料が認められた。

測色可能な36種類のひらかな、カタカナ試作試料の場合、前報の結果と同様に、呈色の変動は一部の大きく変色する絵具を除くと、他の絵具は混

表12 外観異常試料を除いた(カタカナ)絵具描画混合ガス処理試料の呈色と処理前後の色差(絶対値)

No.	試料	未処理				処理後				色差絶対値(未処理-処理後)				
		L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)	
5	イ-2	78.8	-6.2	44.8	50.0	78.2	-6.6	43.1	51.3	0.6	0.4	1.7	1.3	
6	イ-3	80.6	-9.1	33.3	60.4	81.4	-8.1	30.3	63.6	0.8	1.0	3.0	3.2	
8	ウ-2	72.7	-4.0	25.9	62.1	71.7	-4.3	24.5	62.3	1.0	0.3	1.4	0.1	
9	ウ-3	76.9	-4.0	16.1	71.6	77.7	-3.8	16.7	71.9	0.8	0.2	0.6	0.3	
11	エ-2	72.9	-4.0	31.8	58.0	74.5	-4.2	31.6	59.2	1.6	0.2	0.2	1.1	
14	オ-2	67.1	-19.5	25.6	54.0	68.3	-18.9	25.6	55.0	1.2	0.6	0.0	1.1	
16	カ-1	24.3	-6.9	5.4	23.8	23.8	-6.8	6.0	23.3	0.5	0.1	0.6	0.6	
17	カ-2	27.9	-8.9	7.3	27.0	28.0	-9.1	7.5	27.0	0.1	0.2	0.2	0.0	
20	キ-2	62.8	-17.2	4.5	58.8	63.9	-16.5	4.8	60.0	1.1	0.7	0.3	1.2	
21	キ-3	77.8	-9.7	3.3	75.5	78.2	-8.5	3.5	76.3	0.4	1.2	0.2	0.8	
22	ク-1	22.9	-8.2	-1.4	22.5	22.7	-8.5	-1.4	22.3	0.2	0.3	0.0	0.2	
23	ク-2	26.9	-10.5	-1.5	26.2	29.5	-11.0	-1.6	28.7	2.6	0.5	0.1	2.5	
25	ケ-1	26.7	-12.6	-7.3	25.4	25.7	-11.9	-6.8	24.4	1.0	0.7	0.5	0.9	
26	ケ-2	31.6	-15.6	-8.3	29.3	32.4	-14.0	-7.4	30.6	0.8	1.6	0.9	1.3	
28	コ-1	47.1	-5.5	-31.8	38.1	45.0	-5.9	-30.4	36.9	2.1	0.4	1.4	1.2	
34	シ-1	23.3	-4.8	-17.0	21.3	22.0	-5.0	-16.3	20.2	1.3	0.2	0.7	1.1	
35	シ-2	27.3	-6.7	-20.0	24.3	26.7	-7.0	-19.8	23.8	0.6	0.3	0.2	0.5	
37	ス-1	20.7	9.7	-30.5	14.5	22.5	8.3	-29.3	16.7	1.8	1.4	1.3	2.2	
46	タ-1	44.4	7.3	-25.7	38.3	46.4	6.4	-23.4	41.2	2.0	0.9	2.3	2.9	
47	タ-2	53.8	4.5	-20.1	49.4	59.2	3.5	-16.5	55.9	5.4	1.0	3.7	6.5	
49	チ-1	37.5	8.3	-8.1	36.5	37.9	7.9	-6.5	37.0	0.4	0.4	1.6	0.6	
50	チ-2	51.7	7.6	-7.1	50.6	52.9	6.7	-4.5	52.2	1.2	0.9	2.7	1.6	
52	ツ-1	42.5	20.9	22.7	34.7	40.3	19.8	21.3	33.5	2.3	1.1	1.4	1.2	
53	ツ-2	48.8	18.7	25.4	39.9	50.9	18.0	25.5	41.8	2.1	0.7	0.1	1.9	
56	テ-2	40.7	18.0	19.9	35.0	41.1	17.7	19.6	35.4	0.4	0.3	0.3	0.5	
59	ト-2	40.5	23.6	15.4	34.2	40.1	23.4	15.5	33.8	0.4	0.2	0.1	0.4	
62	ナ-2	53.2	19.8	14.5	47.1	52.6	20.1	15.1	46.3	0.6	0.3	0.6	0.8	
63	ナ-3	64.8	16.0	13.2	59.1	64.6	15.0	13.4	59.3	0.2	1.0	0.2	0.2	
72	ネ-3	69.8	-0.5	3.0	69.7	71.8	-0.5	4.6	71.4	2.0	0.0	1.6	1.8	
73	ノ-1	30.3	0.4	0.3	30.4	29.1	0.4	0.7	29.1	1.2	0.0	0.4	1.3	
74	ノ-2	36.4	0.5	1.0	36.4	35.1	0.5	1.4	35.1	1.3	0.0	0.4	1.3	
75	ノ-3	50.6	0.7	2.2	50.6	50.9	0.7	2.8	50.9	0.3	0.0	0.6	0.3	
76	ハ-1	16.2	0.0	0.0	16.2	15.2	0.1	0.1	15.2	1.0	0.1	0.1	1.0	
77	ハ-2	18.2	0.1	0.1	18.2	17.0	0.2	0.1	17.0	1.2	0.1	0.0	1.2	
79	ヒ-1	16.9	0.4	0.3	17.0	15.6	0.3	0.5	15.6	1.3	0.1	0.2	1.4	
80	ヒ-2	17.7	0.7	0.8	17.8	19.3	0.8	1.1	19.3	1.6	0.1	0.3	1.5	
										平均	1.2	0.5	0.8	1.3
										最大	5.4	1.6	3.7	6.5
										最小	0.1	0.0	0.0	0.0

表13 混合ガス処理前後の試作絵具試料のEPMA点分析結果

①未処理試料「か」の点分析

成分	mass(%)
B ₂ O ₃	19.8
Na ₂ O	2.0
MgO	0.4
AL ₂ O ₃	8.0
SiO ₂	48.1
SO ₃	0.3
K ₂ O	1.2
CaO	2.0
Cr ₂ O ₃	10.0
CoO	4.1
NiO	0.9
ZnO	3.1
Total	100.0

②処理後試料「か」の点分析

成分	mass(%)
B ₂ O ₃	19.8
Na ₂ O	8.6
MgO	0.7
AL ₂ O ₃	6.5
SiO ₂	48.4
SO ₃	1.2
K ₂ O	1.7
CaO	2.8
Cr ₂ O ₃	4.7
CoO	2.1
ZnO	3.6
Total	100.0

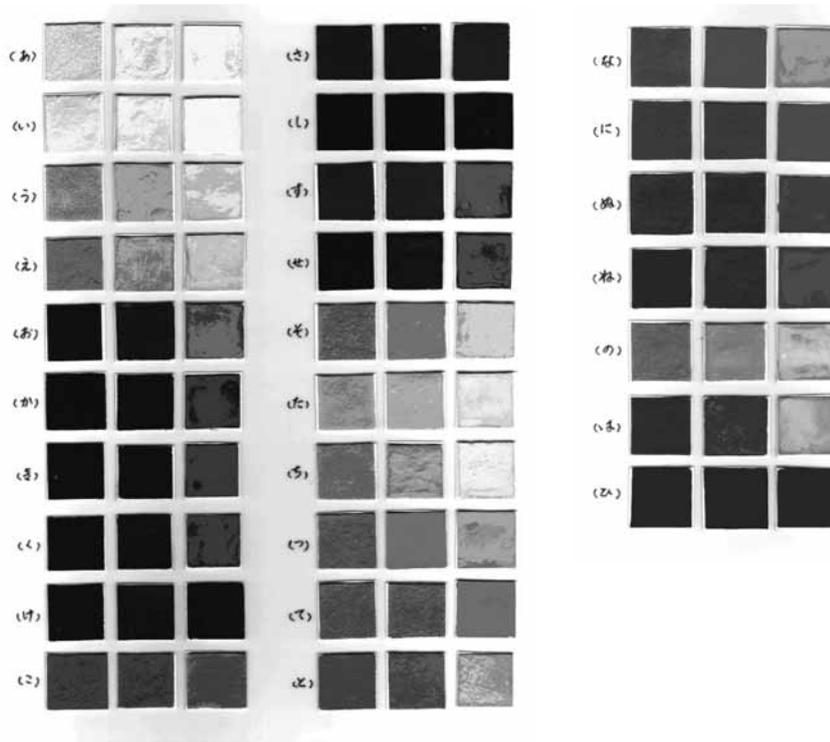
③未処理試料「ソ」の点分析

成分	mass(%)
B ₂ O ₃	16.2
Na ₂ O	2.3
AL ₂ O ₃	2.5
SiO ₂	56.9
SO ₃	0.3
K ₂ O	1.2
CaO	1.8
ZnO	4.1
SnO ₂	14.6
Total	100.0

④処理後試料「ソ」の点分析

成分	mass(%)
B ₂ O ₃	12.4
Na ₂ O	2.0
AL ₂ O ₃	2.2
SiO ₂	51.7
SO ₃	0.6
K ₂ O	1.1
CaO	1.8
ZnO	2.8
SnO ₂	25.5
Total	100.0

ひらかな試料



カタカナ試料

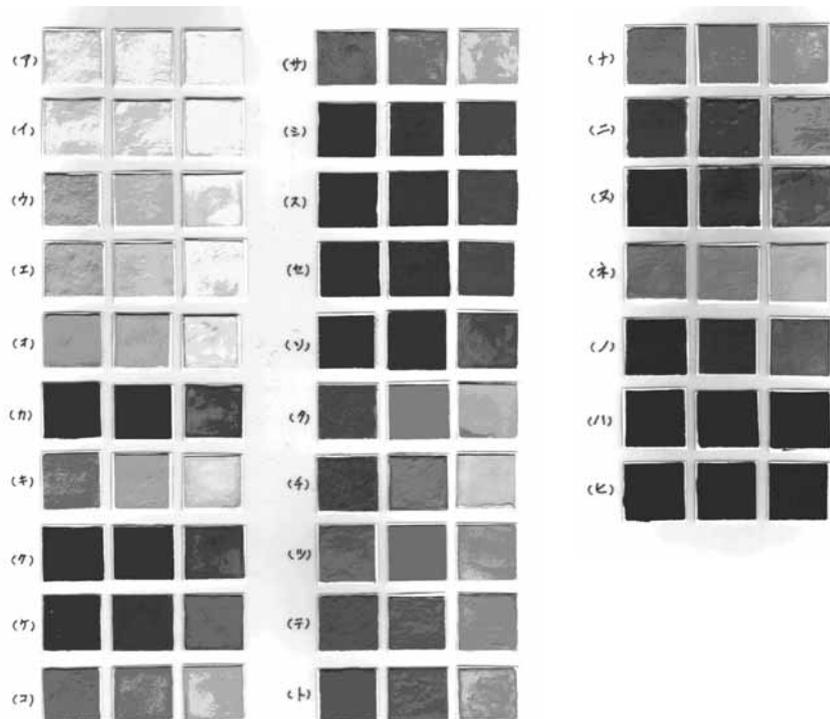


写真2 混合ガス処理後の試作絵具描画試料外観

(混合ガス処理条件)

試験装置：定流式フロー式ガス腐食試験装置 GH-180型

試験条件：試験ガス・濃度 H₂S 5 ppm NO₂ 10ppm SO₂ 10ppm

試験温度・湿度：30.0℃、99%RH

試験日数時間：4日間(96時間)

合ガス処理によって殆ど変色しないことがわかり、今回の試作絵具は、充分実用に耐えることが確認できた。また今回用いた両試作絵具試料の混合ガスによる呈色変動は、前回報告の現用絵具の呈色変化と比較すると、両者とも極めて小さく、その意味からすると絵具粒子の結合材である膠を適当に選択することなどによって、試作絵具は、充分実用に耐えることが確認できた。

試作絵具（粉末）のEPMA分析からは、混合ガス処理により、他の元素に対する相対量としてはわずかではあるが、S（イオウ）が絵具粒子に微量付着していることが確認できた。しかし、絵具粒子に関するEPMA面分析の結果からは、絵具粒子とSの明確な反応変質は確認できず、従って、混合ガス中のSは、絵具粒子表面に付着するものの、現用絵具粒子のように絵具そのものと反応しないことが推定できた。

今後、今回問題のあった絵具粒子の結合材である膠の種類や台紙等について検討し、改善した内容で試作絵具描画試料を作成し混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比較検討する必要がある。

（謝辞・付記）

本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（元京都府中小企業特別技術指導員）、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「無鉛絵具用低融点フリットおよび無鉛絵具」、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：(株)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 P.164（2005.9.29）
- 3) 矢野・森・山本・中川：(株)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）
- 4) 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）
- 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 P.31-37（1998）、NO.27 P.44-49（1999）、NO.28 P.56-66（2000）
- 6) 菅井：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）
- 7) 高島・斉藤：窯業協会誌 83[2]P.81-86（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 p102-104
- 10) 貞木、龍谷大学学外実習生報告（2004.9）、山本、同（2005.9）他