

# 連続高速圧縮成形法による絵画用無鉛絵具に関する研究 (低融機能性フリットカラーの研究(Ⅳ))

矢野 秀 樹<sup>1\*</sup>森 秀 次<sup>2\*</sup>中 川 晴 雄<sup>3\*</sup>

## 〔要 旨〕

この研究では、絵画無鉛絵具用に新規に開発した低融機能性フリット（特許NO.4022511）や新規絵具製造システムである圧縮成形溶融法（特許NO.4099486）を用いて、製造速度の向上を目指して連続高速圧縮成形法を採用し、新たにロータリ式圧縮成型機を導入して絵画用の無鉛絵具を試作し、その生産性及び絵具の描画性、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に対する耐久性を検討した。その結果、①特許のフリットと市販の顔料を用いることによってロータリ式圧縮成形法により溶融塊用成形体が作成できること、またその成形条件が確認できた。②成形体の作成スピード（1時間あたりの処理量）は、単発成型機と比べて桁違いに多くの成形が可能となった。③溶融塊については、6種類の顔料の内、5種類作成できた。作成不可能であった顔料は、単発成型機で可能であったことから、成形の問題ではなく顔料合成における顔料自体の問題と思われる。④溶融塊の粉碎分級は、現用絵具並みに10階色可能であることが確認できた。⑤10階色の絵具全てが通常の日本画の画法で描画試料の作成が可能であった。⑥連続高速圧縮成形法により試作した無鉛絵具描画試料の環境汚染混合ガス処理結果としては、98%の描画試料の測色試験可能な試料が得られ、49種類の測色試験結果として $\Delta L$ が0.8、 $\Delta a$ が0.5、 $\Delta b$ が0.8、 $\Delta W$ が0.8との結果が得られ、殆ど変色しないことが確認できた。

## 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<sup>2) 3)</sup>。

この研究では、これまでの研究（センター技報NO.35-2007）で開発した無鉛絵画絵具用低融機能性フリット（特許NO.4022511）<sup>1)</sup>や新規絵画用無鉛絵具製造システムである圧縮成形溶融法（特許NO.4099486）<sup>1)</sup>を用いて、今回は特に絵具製造速度の向上を目指して、新たに連続高速圧縮成形法としてロータリ式圧縮成型機を導入し、無鉛絵具用成形体を高速に試作して無鉛絵具を作成し、同描画試料を硫化水素ガス、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

1 \* 基盤技術課 主任研究員

2 \* 酒井硝子株式会社

3 \* ナカガワ胡粉絵具株式会社

処理し、試作絵具等の反応特性を検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 無鉛フリット顔料混合物の成形方法

本研究では無鉛フリット顔料混合物をロータリ式圧縮成型機を用いた連続高速圧縮成形法によりプレス（圧縮）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、6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25wt%となるように調整した。次いでこの混合物に7%の水を添加して圧縮成形を行った。この圧縮成形に用いた装置は、菅原精機(株)製の400-1P-8Hロータリー圧縮成型機である。比較のため単発圧縮を行ったが、単発法の機種は、RIKENSEIKI MP-5である。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840℃、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

評価用絵具試料は、まず、上記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。次いで、一つの溶融塊から10階調の呈色を示す絵具を得るように分級した（無鉛50色、有鉛30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、試作絵具が和紙全面を完全に被覆するように作成した。今回の実験では、それをアクリル

板上に添付して混合ガス試験に供した。

## 2.3 分析機器

### 2.3.1 粉末X線回折分析

試料の構成化合物などを粉末X線回折分析で確認した。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°、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。

### 2.3.2 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形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ー）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。

表1 絵画用無鉛硝子粉末（フリット）の組成（mass%）

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZnO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F	SUM
mass%	61.8	3.8	15.0	1.9	3.8	0.3	0.7	9.7	1.2	2.0	100.0

### 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 $\mu$ 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、加速電圧15kV、試料電流10<sup>-8</sup>~10<sup>-9</sup>A、プローブ径フリー~5 $\mu$ 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℃、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。

## 3. 実験結果

### 3.1 フリットと顔料及び配合

#### 3.1.1 フリットについて

今回使用した硝子粉末（フリット）は表1に示す組成のもので、無鉛であり、フッ素（F）を

2 mass%含有している。

#### 3.1.2 フリットの熔融条件及び製造方法

表1の組成のフリット（特許範囲）は、表2に示す原料を用いて熔融し無鉛硝子を作成した後、ボールミルで粉碎して作成した。フリットの熱特性を、表3及び図1（熱膨張測定データ）に示す。絵画用無鉛絵具用のフリットには、フッ素を含有しており、大量熔融の場合、フッ素が多いと熔融条件によって乳濁化が発生する場合がある。この問題解決のためフッ素の含有量を表1に示す量に規定して表2に示す原料、配合を用いて熔融を行った。硝子粉（フリット）原料については、各原料を正確に秤量し、混合ミキサーで充分攪拌して均一化してから、粉末をムライト坩堝に挿入して1350℃で熔融して硝子化した。その後、この硝子熔融物を水に投下して粉碎し、その水砕物を充分乾燥して、絵具用のフリットとした。

表2 使用したフリット原料

原料	mass%
石粉綿	54.4
長石	9.1
無水硼砂	20.6
亜鉛華	3.6
氷晶石	3.5
炭酸リチウム	2.7
炭酸マグネシウム	0.6
石灰	2.4
硝石	3.0
合計	100.0

表3 絵画用無鉛絵具用母硝子の熱特性

熱膨張率	7.8 $\times$ 10 <sup>-6</sup> ( /K)
転移温度	440℃
軟化温度	555.5℃

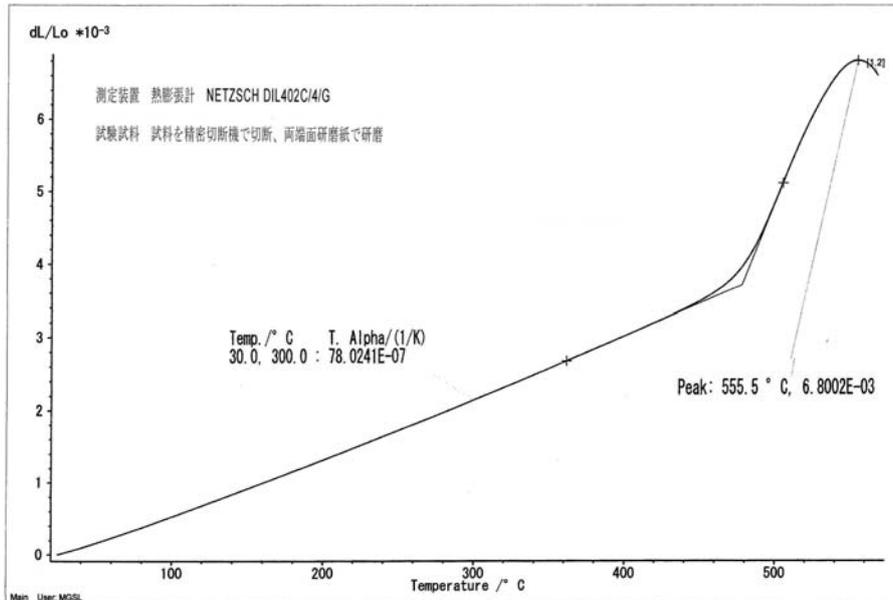


図1 絵画用無鉛絵具用母硝子の熱膨張測定結果

### 3.1.3 顔料について

表4に示す6種類の呈色を示す顔料を用いた。

表4 絵具用顔料

NO.	顔料 (固有名)	呈色
1	岩黄	黄色
2	岩桃	桃色
3	岩紫	紫色
4	群青	紺
5	緑青	緑
6	裏葉緑青	薄緑

顔料(フリット混合物)の粉末X線回折分析結果を図2、同定結果を表5に示す。なお、フリットはアモルファスであるので、図2の各試料の回折線は顔料を構成する化合物を示す。

次に蛍光X線分析により顔料(フリット混合物)の構成元素を求めたが、その結果を表6に示す。フリットが無鉛であることからPbO(表6右端から2列目)の含有は殆ど無い。

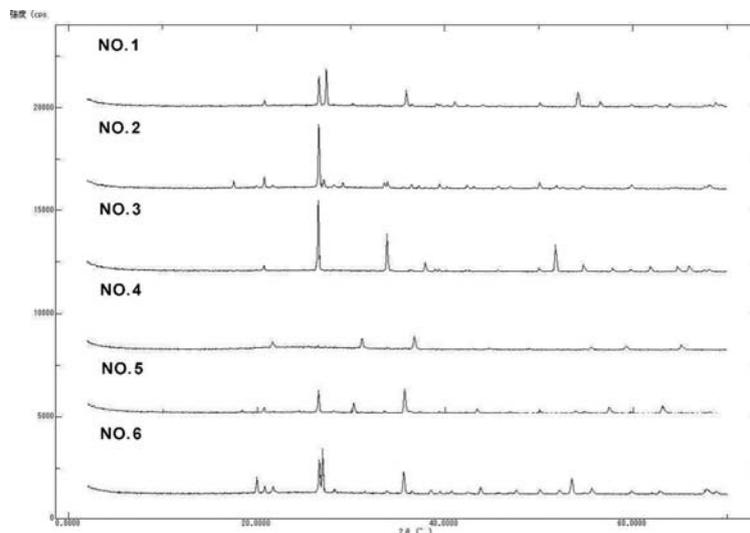


図2 使用した試料の粉末X線回折分析結果

表5 顔料（フリット混合物）の構成化合物（同定結果）

NO.	絵具	検出化合物
1	岩黄6	石英 酸化チタン (TiO <sub>2</sub> ) 酸化アンチモン
2	岩桃6	石英 Malayaite (CaSnSiO <sub>5</sub> )
3	岩紫6	石英 Cassiterite (SnO <sub>2</sub> )
4	群青6	クリストバライト Gahnite (ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
5	緑青6	石英 コバルトクロマイト (CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 亜鉛クロマイト ジルコニア (ZrO <sub>2</sub> ) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	裏葉緑青6	石英 ジルコン (ZrSiO <sub>2</sub> ) アルミニウムジルコニウム (Al <sub>3</sub> Zr <sub>5</sub> )

表6 蛍光X線分析から求めた顔料（フリット混合物）の組成（mass%）

試料・成分	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	F	NiO	ZnO	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	PdO	HfO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	PbO	sum	
岩黄	40.2	20.3	2.9	0.1	13.4	1.8	0.2	6.7	2.0	0.0	0.0	1.8	2.2	3.8						0.1	4.3							0.1	100.0
岩桃	53.4		2.8	0.1	16.7	4.6	0.2	6.5	1.5	0.0		1.1	4.1										8.6			0.1	0.4		100.0
岩紫	41.4		2.8	0.1	6.4	1.7	0.2	6.5	1.4		0.0	0.7	3.8									34.2	0.6	0.2					100.0
群青	43.3		16.0	0.1	9.2	2.1	0.1	5.2	1.8	0.0	0.0	0.0	0.1	15.0	7.0									0.0		0.0			100.0
緑青	38.9		3.4	0.1	10.7	1.6	0.2	5.7	1.4	0.0		0.8	0.9	9.5	4.2										23.3			0.1	100.0
裏葉緑青	44.1		2.4	0.1	9.8	2.1	0.2	5.2	1.8			0.8	4.0		0.3	0.6	0.2	0.8						27.6				0.1	100.0

### 3.1.4 フリットと顔料配分の配合

顔料の含有量が各々25mass%となるように調製配合し、ボールミルでフリットと良く混合してから、成形に供した。

操作当たり200g、連続高速圧縮成形のロータリー圧縮成型機では、15kgの原料をセットして実施した。成形後、各成形体を、各々約840℃で20分間焼成して熔融塊を作成し、これを粉砕、分級して絵具粉末とした。

## 3.2 絵画用無鉛絵具の試作

### 3.2.1 連続高速圧縮成形について

今回、連続高速圧縮成形のためにJSTの資金で導入したロータリー圧縮成型機の機種は、菅原精機(株)製の400-1P-8Hである。図3、図4に装置の写真、概要（概略図）を示す。また、今回の試験のために45φの金型（ダイス）等を新たに作成して設置した（金型は8連中50%装填）。

今回の圧縮成形試験では、従来の単発圧縮法（RIKENSEIKI MP-5）との比較についても検討した。圧縮成形試験では硝子粉（無鉛フリット）に顔料を各々混合し、装置の能力、形状、操作性、最終製品等を検討した。圧縮成形原料の混合比率は両者とも硝子粉（無鉛フリット）：顔料＝3：1（顔料濃度25%）であり、また、成形体の固結のために7%の水を添加した。

圧縮成形操作では、単発圧縮成型機の場合、1

装置の操作性としては、単発圧縮成形では、都度、原料量を計測して金型に挿入する必要があり、多量の製造には相当な労力が必要であった。しかしロータリー圧縮成型機の場合、原料の連続自動供給が可能であり、1時間あたりの処理量は、単発成型機と比べて相当多くの成形が可能となり、生産性は著しく向上した。ロータリー圧縮成型機の場合、今回の試験では、1時間あたり成形量は平均で約24kg（金型装填率50%）であったが、単発圧縮成型機では、約2kg程度であった。

今回用いたロータリー式成型圧縮機の機構の概略は図4（1）のとおりである。装置には水平に回転するターンテーブルの外周に8個の臼（ダイス）が等間隔に設置（今回は4個設置）され、ターンテーブルが回転する間に充填・圧縮・排出の一連の操作が連続的に行われる。圧縮機は、図4（1）のように数個のダイスと上・下パンチを円盤上に

配置し、この円盤を回転させ、円盤上下にある円周上のカムにより上下パンチを作動させて試料を連続圧縮成形する。

各工程の概要は以下及び図4(2)のとおりである。

(1) 充填：ホッパーに投入された粉末はフィーダー内へ供給される。フィーダーの下部をダイスが通過することにより臼(ダイス)内に粉末が充填される。

(2) 圧縮：圧縮上ロール・圧縮下ロールに金型を通過させる事により粉末を圧縮する。この上の下ロール間の間隙を調整する事により加圧力が調整出来る。また重量調整軌道を上下方向に調整する事でキャビティ内の粉末重量が調整できる。

(3) 排出：加圧成形後、上杵(上パンチ)を上方へ回避させ下カムに沿わせて、下杵(下パンチ)の端面をターンテーブル面まで上昇させる。スクレーパーにより成形品を掻き出し、ターンテーブル外へ排出する。

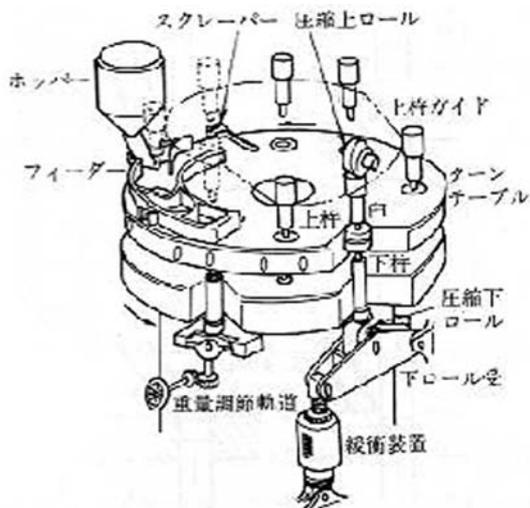


(1) ロータリー圧縮成型機本体全景

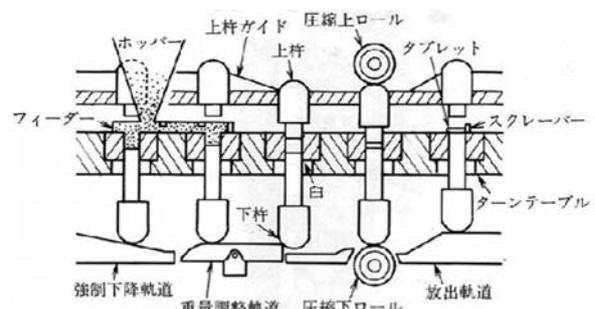


(2) 成形試料

図3 ロータリー圧縮成型機(菅原精機株式会社製400-1P-8H)



(1) 成形機構の概略図



(2) 一連の成形動作展開図

図4 ロータリー圧縮成型機の概要

なお、現状の有鉛絵具の製造では原料混合後、圧縮成形することなく粉末のまま坩堝に1～3kgを投入して40～60分焼成して溶融した後、坩堝中に棒を挿入して掻き回し手動で溶融塊(大形球状)を坩堝から引き上げ自然冷却させ、それを粉碎、分級して絵具化している。しかしこの坩堝溶融法の場合、無鉛絵具では上記と同様の方法では溶融塊の粘性が高く、溶融塊の坩堝からの引き上げが不可能となる。そのため、無鉛絵具用に圧縮成溶融法を新規に開発した。

種々検討したが無鉛絵具の場合では、成形品を焼成板上に並べて焼成して溶融塊を作成する方法が極めて効果的であった。なお、現状の坩堝溶融法については、溶融の都度、坩堝を交換する必要性が発生するなど不経済であり、また、溶解に人力が必要となることから、鉛の飛散する危険性のある過酷作業を強いられ、更に作業者の熟練度等の個人差によって色斑(むら)の発生する可能性も高い。

なお、当研究の環境汚染混合ガス試験に用いた

現用有鉛絵具は坩堝溶融法で作成したものである。

### 3.2.2 成形体及び溶融塊

ロータリー成型機で作成した岩黄絵具の成形体、溶融塊及び使用した焼成炉を図5に示す。

成形体の形状は円柱状であり、ロータリー圧縮成型機金型の形状から45φ×25～35mmであった。

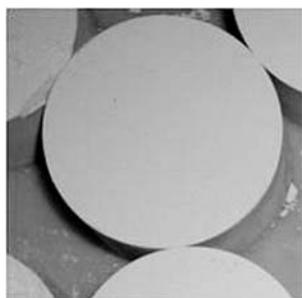
溶融塊の作成については、上記の成形体を最高温度840℃まで急速加熱し、20分間保持熟成した後、自然放冷とした。溶融塊の形状は肉厚の円盤状で、サイズ等の詳細を表7-1、7-2、図6-1、6-2に示す。ロータリー圧縮成形試料(溶融塊)の形状は単発圧縮試料より縮小している。なお、岩紫絵具については、ロータリー圧縮成形の場合溶融塊が形成不可能となりその原因を調査しているが、岩紫絵具溶融塊試料(図6-2の上段右端)のように単発圧縮では容易に作成できることから、圧縮法自体の問題ではなく、むしろ入手した原料(顔料組成等)の変動による問題の可能性が大きい。なお、岩紫絵具溶融塊の作成については今後検討

表7-1 無鉛絵具溶融塊の形状(ロータリー圧縮)

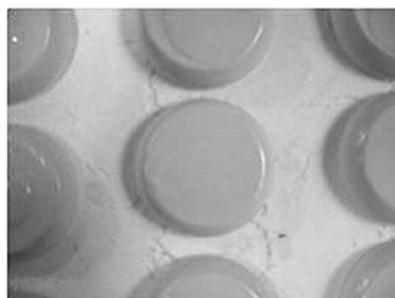
NO.	試料	サイズ(cm)	形状
1	岩黄	5.0	円盤
2	岩桃	5.5	円盤
3	岩紫	—	—
4	群青	6.4	円盤
5	緑青	5.0	円盤
6	裏葉緑青	6.0	円盤

表7-2 無鉛絵具溶融塊の形状(単発圧縮)

NO.	試料	サイズ(cm)	形状
1	岩黄	7.9	円盤
2	岩桃	9.8	円盤
3	岩紫	10.0	円盤
4	群青	9.8	円盤
5	緑青	7.4	円盤
6	裏葉緑青	10.4	円盤



成形体



溶融塊



焼成炉(株ロペット製)

図5 ロータリー圧縮成型機を用いた岩黄無鉛絵具試料

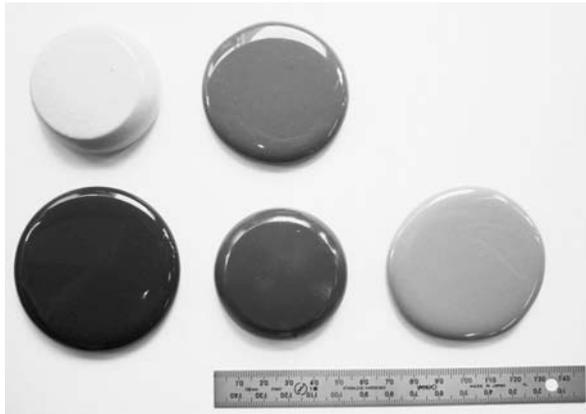


図6-1 無鉛絵具溶融塊（ロータリー圧縮成形）



図6-2 無鉛絵具溶融塊（単発圧縮成形）

が必要と思われる。

### 3.3 試作絵画用無鉛絵具

#### 3.3.1 混合ガス評価用絵具試料

完成したロータリー圧縮成形溶融塊をボールミルで粉砕して水篩して10階調に分級し、50個の無鉛絵具試料が得られた。図7、表8に群青絵具試

料の粒度分布を示す。絵具の粒度は番号（枝番）が進むほど分級により段階的に細粒となっていることが分かる。これを用いて、伝統的日本画の手法（膠使用）により2cm角の和紙上に描画し、それらをアクリル板に貼付して耐ガス評価用試料とした。連続高速圧縮成形法により作成した無鉛絵具描画試料の外観を図8示す。これを前述の混合

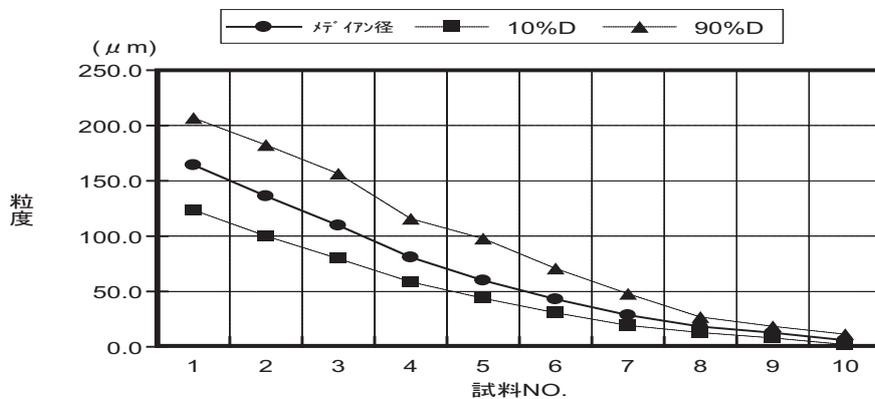
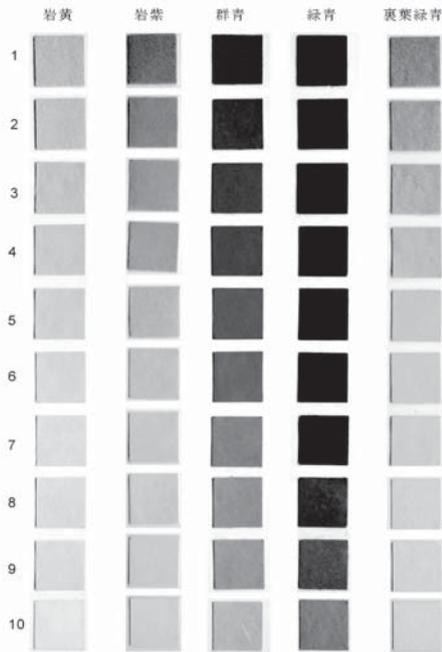


図7 無鉛絵具（群青）の粒度（ $\mu\text{m}$ ）

表8 連続高速圧縮成形法無鉛絵具（群青）の粒度（ $\mu\text{m}$ ）

NO	絵具	メディアン径	10%D	90%D
1	群青1	164.3	123.6	206.8
3	群青3	109.8	79.7	156.5
4	群青4	80.9	58.6	115.8
5	群青5	60.0	43.8	97.8
6	群青6	43.1	30.8	70.8
7	群青7	28.7	19.3	47.9
8	群青8	18.3	12.9	26.9
9	群青9	12.7	8.0	18.5
10	群青10	5.9	2.0	11.3

(測定機器：島津 SALD-2000J)



左から  
岩黄、岩桃、群青、緑青、裏葉緑青  
上から1～10階色

図8 連続高速圧縮成形法無鉛絵具を用いた描画試料（混合ガス未処理）の外観

ガス試験に供した。

### 3.3.2 試作絵具の色調について

連続高速圧縮成形溶融法で作成した描画試料における混合ガス未処理試料（50色）の測色結果を表9、図9に示す。表9中Lは明度、a、bは色度、Wはハンター白度を示す。表のL値からも分かるが各絵具とも段階的に増加しており、またa、b値においても所定の色を発色している。連続高速圧縮成形絵具の場合、各絵具とも溶融塊の粉碎分級により10階色の色分けが可能であった。図9には各色で最も荒い粒度の絵具（描画）試料に関する光波長に対する反射率データを示すが、絵具によりそれぞれ特有の反射率を示しており、色差が明確に認識できる。

### 3.3.3 連続高速圧縮成形試作絵具の微細性状

絵具の発色において、絵具粒子における無鉛硝子マトリックス中の顔料の分散は、均一色調を実現する上で重要である。連続高速圧縮成形法で作

成した絵具（粒子）をEPMAで検討した。

連続高速圧縮成形法で作成した最微細絵具粒子（群青白）のEPMA面分析結果を図10に示す。

絵具粒子（最微細粒径絵具）における群青顔料の分散は、図10の顔料に含まれるCoの分析画面（中央下）を見れば明らかであるが、Coは絵具粒子全体に分散しており、周囲の硝子とも良く馴染んでいることが認められる。また顔料の硝子への分解溶け込みによる顔料消色も無く、おそらく顔料と硝子とは反応してないように思われる。

## 3.4 試作絵画用無鉛絵具の環境汚染ガス耐久性

### 3.4.1 試作絵具の耐環境汚染ガス性について

試作絵具の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、

表9 連続圧縮成形法で作成した描画試料（混合ガス未処理）の測色結果

No.	絵具	配合値未処理 (A)				
		L	a	b	#(Lab)	
1	岩黄	1	75.0	-11.8	40.4	51.5
2		2	74.3	-11.3	39.3	51.7
3		3	74.6	-11.5	40.0	51.3
4		4	75.9	-12.0	40.4	51.5
5		5	80.9	-13.2	42.6	51.5
6		6	82.2	-13.4	41.9	52.5
7		7	83.3	-13.4	41.6	53.2
8		8	83.9	-13.5	40.9	54.0
9		9	84.8	-13.6	39.6	55.5
10		10	88.6	-10.7	28.7	67.3
11	岩桃	1	53.3	23.3	5.3	47.5
12		2	55.5	22.6	5.2	49.8
13		3	59.0	20.9	4.7	53.7
14		4	60.2	19.7	5.2	55.3
15		5	65.2	18.1	4.2	60.6
16		6	67.9	16.4	3.6	63.7
17		7	71.2	13.9	2.8	67.9
18		8	74.7	13.0	2.7	71.4
19		9	75.5	9.7	1.6	73.6
20		10	81.8	7.7	1.4	80.2
21	群青	1	19.9	16.8	-40.7	8.6
22		2	21.2	17.4	-43.6	8.3
23		3	23.2	16.5	-43.6	10.1
24		4	23.3	18.4	-47.7	7.8
25		5	27.0	16.9	-46.5	11.8
26		6	30.2	16.9	-47.4	13.9
27		7	36.3	13.0	-42.1	22.5
28		8	44.1	10.1	-36.1	32.7
29		9	43.6	10.6	-37.7	31.4
30		10	56.7	6.9	-28.2	47.8
31	緑青	1	23.6	-10.5	-2.6	22.9
32		2	25.1	-10.3	-2.6	24.4
33		3	24.6	-11.3	-2.6	23.7
34		4	26.0	-11.8	-2.7	25.0
35		5	27.5	-13.0	-2.7	26.3
36		6	29.0	-14.0	-2.9	27.6
37		7	31.5	-14.7	-3.0	29.9
38		8	35.1	-15.8	-3.3	33.1
39		9	38.0	-16.4	-3.4	35.8
40		10	44.3	-17.3	-3.9	41.6
41	裏葉緑青	1	48.0	-21.2	7.0	43.4
42		2	50.6	-21.0	7.2	45.8
43		3	52.7	-21.1	7.5	47.7
44		4	55.0	-20.5	7.6	50.0
45		5	59.9	-19.7	7.4	54.7
46		6	62.0	-19.1	7.4	56.8
47		7	65.8	-18.2	7.5	60.5
48		8	69.8	-16.3	6.4	65.1
49		9	74.0	-14.2	5.1	69.9
50		10	78.4	-10.9	3.5	75.5

(L:明度, a, b:色度, A:白度)

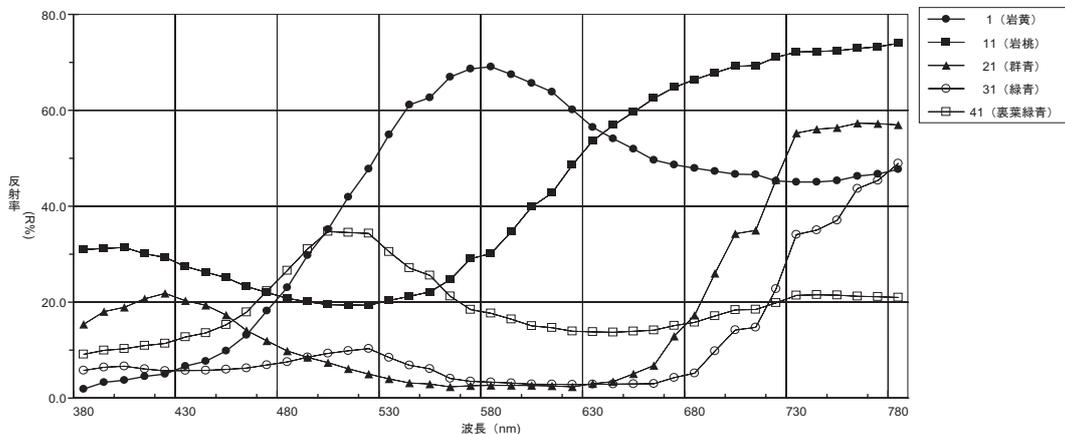


図9 無鉛絵具描画試料の反射率（未処理）

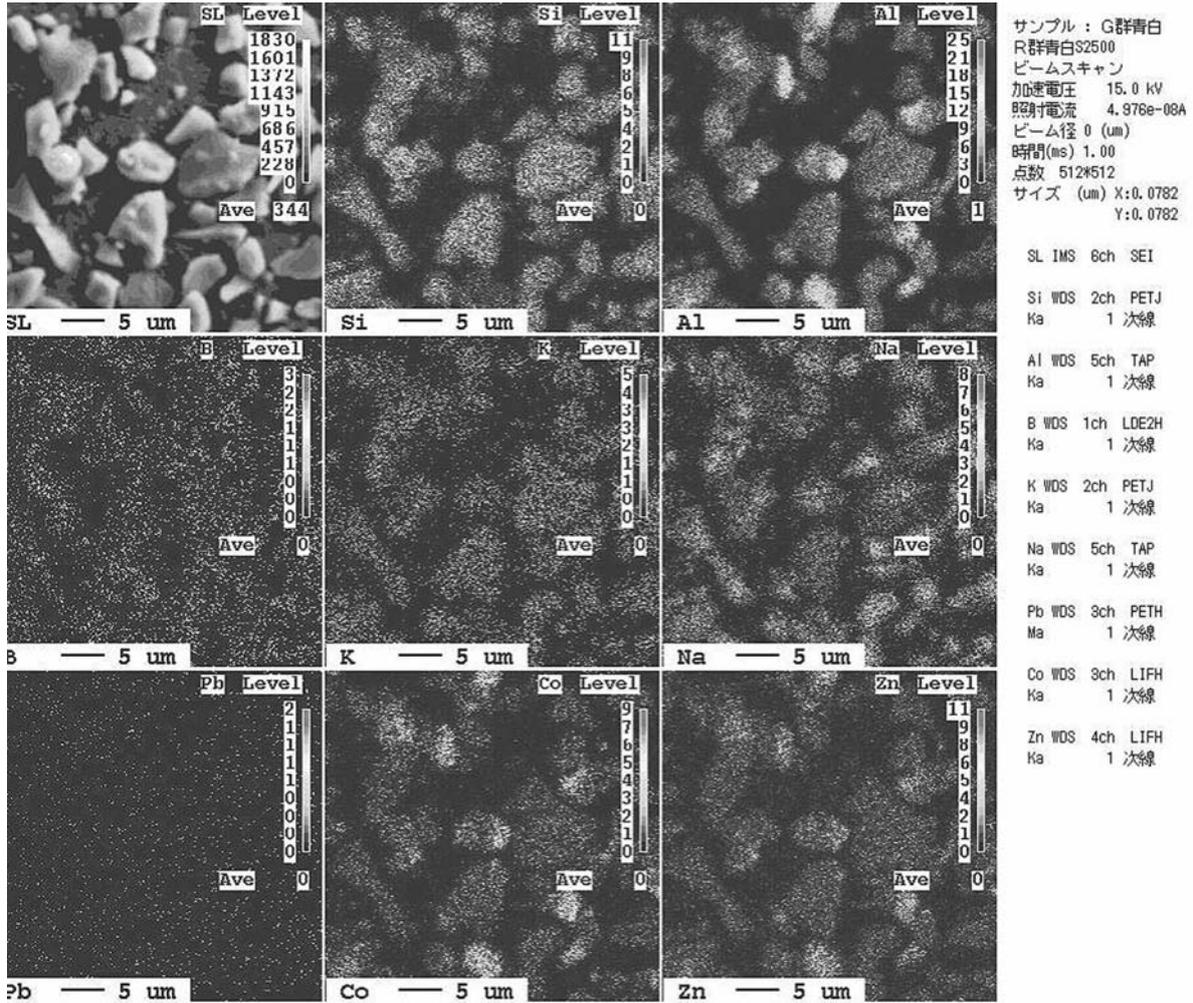


図10 最微細絵具粒子のEPMA面分析結果

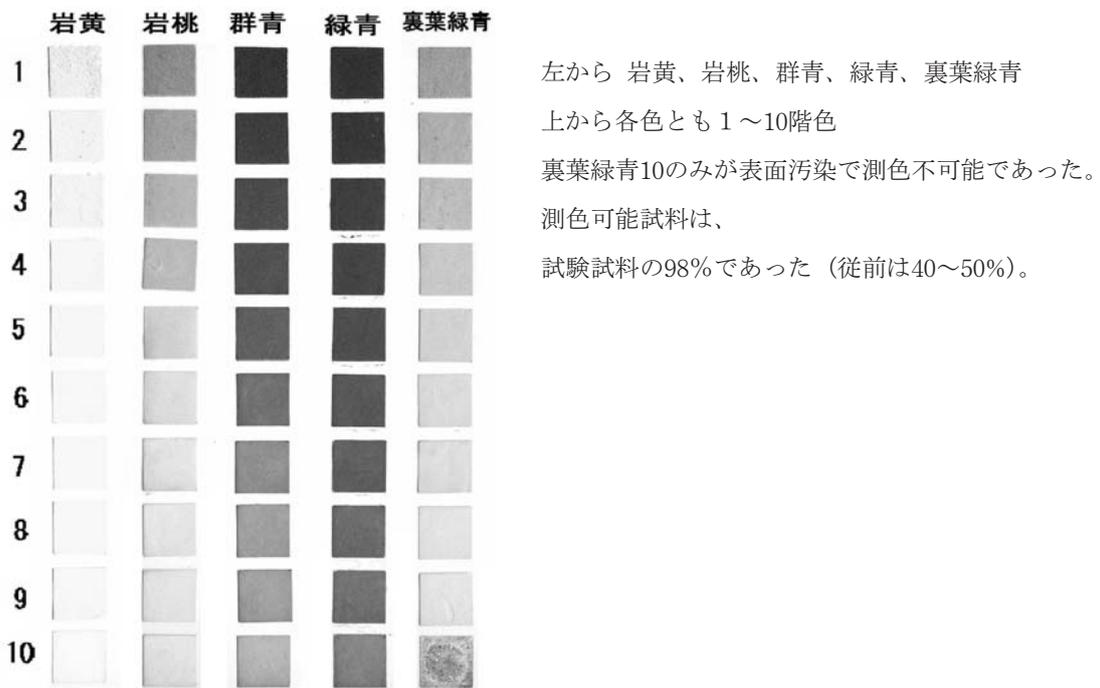


図11 連続高速圧縮成形法無鉛絵具を用いた描画試料 (混合ガス処理後) の外観

二酸化窒素ガス濃度10ppmであり、試験温度30℃、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.であつた。

た。

図8に示す描画試料（50種類の絵具）の混合ガス試験後の試料外観を図11に、混合ガス処理試験

表10 ロータリー圧縮成形法で作成した描画試料（混合ガス処理後）の測色結果

NO.	絵具	混合ガス処理後 (B)				備考 (外観)	
		L	a	b	W(Lab)		
1	岩黄	1	74.8	-11.4	40.4	51.0	変化無し 以下同
2		2	75.6	-11.4	39.9	51.9	
3		3	75.0	-11.2	39.8	51.7	
4		4	77.7	-12.2	41.5	51.4	
5		5	80.2	-12.7	42.3	51.6	
6		6	81.3	-13.1	41.4	52.7	
7		7	82.0	-13.0	40.3	54.0	
8		8	83.3	-13.2	40.1	54.6	
9		9	85.0	-13.3	39.0	56.2	
10		10	88.2	-9.5	26.5	69.5	
11	岩桃	1	51.4	22.4	5.9	46.2	変化無し 以下同
12		2	54.6	22.0	5.5	49.2	
13		3	58.2	20.7	5.7	53.0	
14		4	58.6	19.8	5.8	53.8	
15		5	64.3	18.2	5.1	59.6	
16		6	67.8	16.2	4.2	63.7	
17		7	69.7	13.4	3.7	66.6	
18		8	74.3	12.0	3.7	71.4	
19		9	77.4	9.6	4.0	75.1	
20		10	80.4	6.4	6.7	78.3	
21	群青	1	20.0	17.5	-41.9	8.0	変化無し 以下同
22		2	21.2	16.5	-42.1	9.1	
23		3	23.4	16.4	-43.2	10.5	
24		4	23.9	18.2	-48.3	8.1	
25		5	27.1	17.0	-47.1	11.6	
26		6	31.0	15.0	-44.9	16.3	
27		7	36.9	12.2	-41.1	23.7	
28		8	43.2	9.5	-35.5	32.3	
29		9	44.1	10.1	-36.1	32.7	
30		10	54.2	6.2	-28.7	45.6	
31	緑青	1	22.9	-10.9	-2.9	22.1	変化無し 以下同
32		2	22.9	-11.2	-2.8	22.1	
33		3	24.2	-11.7	-2.9	23.2	
34		4	25.0	-12.4	-2.9	23.9	
35		5	27.2	-13.4	-3.0	25.9	
36		6	29.9	-14.1	-3.2	28.5	
37		7	31.6	-15.1	-3.2	29.9	
38		8	35.3	-15.9	-3.4	33.3	
39		9	39.3	-16.4	-3.5	37.0	
40		10	44.7	-17.6	-4.3	41.8	
41	葉葉 緑青	1	47.9	-21.8	7.2	43.1	変化無し 以下同
42		2	49.9	-21.3	7.3	45.1	
43		3	51.8	-21.1	7.3	46.9	
44		4	54.2	-20.5	7.3	49.3	
45		5	58.7	-19.2	7.7	53.8	
46		6	61.8	-18.7	7.4	56.8	
47		7	65.4	-14.0	5.9	62.2	
48		8	69.0	-15.6	6.6	64.7	
49		9	73.7	-13.7	5.4	69.8	
50		10	54.9	-2.4	5.9	54.4	

(L:明度,a,b:色度W:白度)

表11 ロータリー圧縮成形法で作成した無鉛絵具描画試料の混合ガスによる変色(A-B,絶対値)

NO.	絵具	色差 (A-B,絶対値)				
		ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)	
1	岩黄	1	1.2	0.4	0.0	0.5
2		2	1.3	0.1	0.7	0.1
3		3	0.4	0.3	0.2	0.5
4		4	1.8	0.2	1.1	0.1
5		5	0.7	0.5	0.3	0.1
6		6	0.9	0.4	0.5	0.2
7		7	1.3	0.4	1.3	0.7
8		8	0.6	0.3	0.8	0.6
9		9	0.2	0.3	0.6	0.7
10		10	0.4	1.1	2.2	2.2
11	岩桃	1	1.9	0.9	0.5	1.4
12		2	0.9	0.6	0.4	0.6
13		3	0.8	0.2	1.0	0.7
14		4	1.5	0.2	0.6	1.5
15		5	0.9	0.1	0.9	0.9
16		6	0.1	0.2	0.7	0.1
17		7	1.5	0.5	0.9	1.3
18		8	0.4	1.0	0.9	0.0
19		9	1.9	0.1	2.4	1.5
20		10	1.4	1.4	5.3	1.9
21	群青	1	0.1	0.7	1.2	0.6
22		2	0.0	0.9	1.4	0.8
23		3	0.2	0.1	0.4	0.4
24		4	0.6	0.2	0.5	0.3
25		5	0.2	0.1	0.6	0.2
26		6	0.8	1.8	2.5	2.4
27		7	0.6	0.8	1.0	1.2
28		8	1.0	0.6	0.6	0.4
29		9	0.5	0.5	1.6	1.4
30		10	2.5	0.7	0.4	2.2
31	緑青	1	0.7	0.5	0.3	0.8
32		2	2.2	0.9	0.2	2.3
33		3	0.4	0.4	0.2	0.5
34		4	1.0	0.6	0.2	1.1
35		5	0.3	0.3	0.2	0.3
36		6	0.9	0.1	0.3	0.9
37		7	0.1	0.4	0.2	0.0
38		8	0.2	0.1	0.1	0.2
39		9	1.3	0.0	0.1	1.2
40		10	0.4	0.3	0.4	0.3
41	葉葉 緑青	1	0.1	0.5	0.2	0.3
42		2	0.7	0.2	0.1	0.7
43		3	0.9	0.0	0.1	0.8
44		4	0.8	0.0	0.3	0.7
45		5	1.2	0.5	0.3	0.9
46		6	0.2	0.4	0.0	0.0
47		7	0.3	4.2	1.5	1.7
48		8	0.8	0.7	0.2	0.4
49		9	0.3	0.6	0.3	0.1
50		×	10	4.7	8.4	2.4
	平均値		0.8	0.5	0.8	0.8
	最大		2.5	4.2	5.3	2.4
	最小		0.0	0.0	0.0	0.0
	σ		0.6	0.6	0.9	0.7

×:評価から除く(ΔL:明度差,Δa,b:色度差,ΔW:白度差)

結果を表10に示す。今回の混合ガス試験においては、これまでの試験内容とは異なり、同時に処理した他試料に比べ汚染水の付着や膠劣化に伴う絵具の剥がれも少なく、50種類の絵具の内49種類の描画試料について測色試験が可能な試料が得られた。混合ガス試験した49種類の描画試料の測色結果を用いて、未処理試料の測色結果から求めた両者の色差（絶対値）を表11に示す。この表の下方及び表12に示した49種類の描画試料の色差の平均

値は、 $\Delta L$ が0.8、 $\Delta a$ が0.5、 $\Delta b$ が0.8、 $\Delta W$ が0.8であり、何れの数値とも肉眼で判別できる色差である（ $\Delta L, \Delta a, \Delta b, \Delta W > 1.0$ ）を下回っていた。また、肉眼的にもNO.50を除いてその差異が殆ど認識できない内容であった。

このことは、今回の試験絵具（連続高速圧縮成形法無鉛絵具）が良好な耐ガス性を有することを示すもので、得られた絵具は環境汚染ガスの暴露に対して十分実用に耐えるとの結論が得られた。

表12 連続高速圧縮成形法無鉛絵具描画試料（49種類）の色差（絶対値）

項目	色差（A-B，絶対値）			
	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta W$ (Lab)
平均値	0.8	0.5	0.8	0.8
最大	2.5	4.2	5.3	2.4
最小	0.0	0.0	0.0	0.0
$\sigma$	0.6	0.6	0.9	0.7

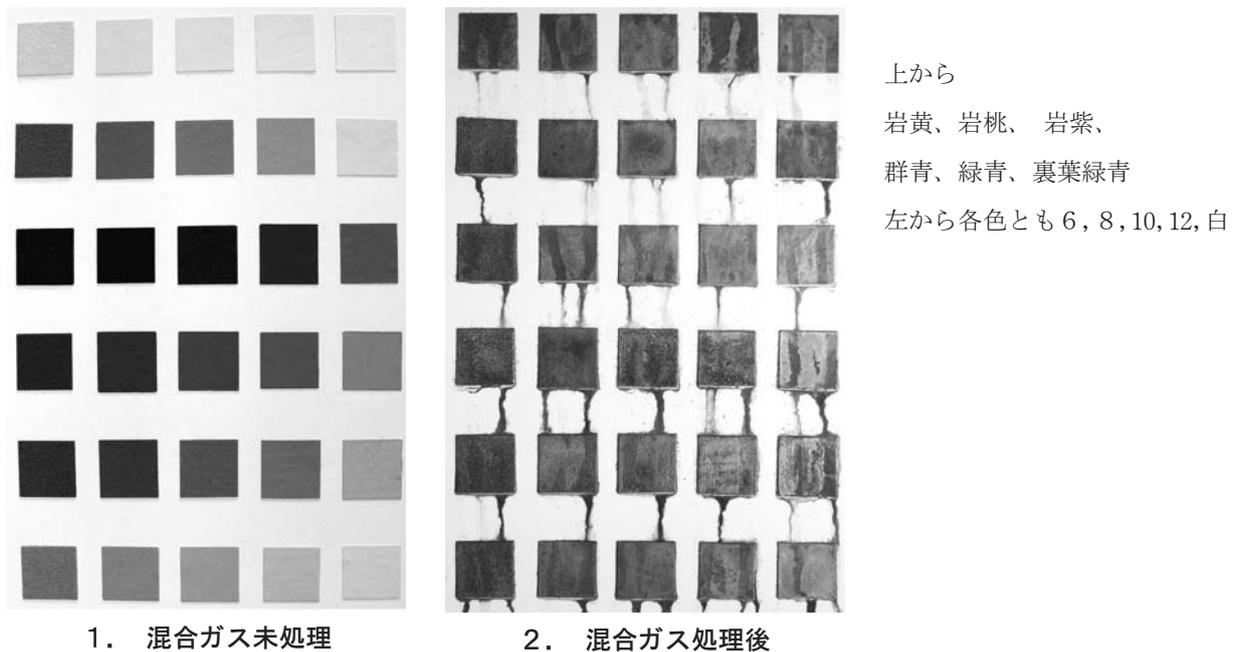


図12 混合ガスによる現用有鉛絵具描画試料の変化

表13 現用絵具描画試料（30種類）の色差（絶対値）

項目	色差（A-B，絶対値）			
	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta W$ (Lab)
平均値	18.0	15.4	18.0	13.4
最大	43.5	29.0	51.6	38.6
最小	0.2	1.1	0.0	1.0
$\sigma$	14.0	8.2	18.5	9.9

なお、これと同時に混合ガス処理した現用有鉛絵具（30種類）の外観を図12、色差の平均値を表13に示すが、その全てにおいて、媒溶材の硝子構造は崩壊し、顔料も分解して消色してその機能を失い、膠も変質してその機能を失い、絵具としての機能は完全に消失して流動し、黒灰色に大きく変色することが確認できた。

#### 4 結論

製造速度の向上を目指して、連続高速圧縮成形法を採用し、新たにロータリ式圧縮成型機を導入して絵画用の無鉛絵具を試作し、その生産性、絵具の描画性及び硫化水素ガス、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に対する耐久性を検討した。その結果、

1) 特許の無鉛フリットと市販の顔料を用いることによって連続高速圧縮成形法により溶融塊用成形体が高速に作成できること、またその成形条件等が確認できた。

2) ロータリ式圧縮成形の成形体の作成スピード（1時間あたりの処理量）は、単発成形と比べて桁違いに多く、20倍以上の成形が可能である。

3) 溶融塊については、6種類の顔料の内、5種類作成できた。作成不可能であった顔料は、単発成形で可能であったことから、成形上の問題ではなく顔料合成における顔料自体の問題と思われる。

4) 溶融塊の粉碎分級は、現用絵具並みに10階色可能であることが確認できた。

5) また、10階色の絵具全てが通常の日本画の画法で描画試料の作成が可能であった。

6) 連続高速圧縮成形法により試作した無鉛絵具

描画試料の環境汚染混合ガス処理結果としては、98%の描画試料について測色試験可能な試料が得られ、49種類の測色試験結果として殆ど変色しないことが確認できた。なお、同時に混合ガス処理した現用絵具描画試料では、その全てが大きく変色した。

以上のことからロータリ式圧縮成型機を用いた連続高速圧縮成形法により、環境汚染ガス対応の無鉛絵具が高速に製造できることが確認でき、絵画用無鉛絵具実用化のめどを得た。

本研究の一部には、JST（独）科学技術振興機構）平成20年度第一期「地域ニーズ即応型」採択研究の資金で実施した内容を含みます。

#### （謝辞）

当センター及びJSTの関係者諸氏のご協力に感謝します。

#### （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：（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 P.164（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 P.2（2002.9.22）