連続高速圧縮成形法（Ｒ法）絵画用無鉛絵具の特性について（Ⅱ）（低融機能性フリットカラーの研究（Ⅴ））

矢　野　秀　樹＊1
森　　秀　次＊2
中　川　晴　雄＊3
大　田　陸　夫＊4

［要　　旨］

日本画用絵画絵具においては、環境汚染ガスによる変質等の問題で無鉛化が急務となっている。今回、ロータリ圧縮成型機を用いた連続高速圧縮成形法（Ｒ法）（特許NO.4099486関連）によって、20種類の無機顔料を用い各10階調、計200個（種類）の絵画用無鉛絵具を作成した。当研究ではその内の100種類の成分、組成、加飾特性等の試験及び描画試料に関する耐環境汚染ガス（硫化水素ガス、亜硫酸ガス、二酸化窒素ガスの３種類）試験等を行い、得られた描画用無鉛絵具に関する各種の特性などを研究評価した。以上の結果、①今回試作したＲ法絵画用無鉛絵具は現用絵具のように10階色に分級でき、またその全てが伝統的日本画の手法（膠使用）により日本画描画試料が作成でき、各絵具試料とも良好に発色した。②Ｒ法試作絵画用無鉛絵具の環境汚染ガス耐久性については、環境汚染ガス処理前後の色差変動を比較検討したところ、評価した描画試料全体（100種類）の色差変動（絶対値）は、ΔLが 0.8、Δaが 0.6、Δbが0.9、ΔW(Lab)が0.7であり、総体的には変色の肉眼識別可能範囲外にあり、殆ど変色せず、環境汚染ガスに対する耐久性が確認できた。なお今後、一部の色差変動が大きい絵具試料については個々に色差変動の要因を詳細に分析して特定し、その対応措置を含め更に研究する必要がある。

１　はじめに

日本画絵画用絵具においては、環境汚染ガスによる変質、廃棄物の環境汚染等の問題で無鉛化が急務となっている。著者等は絵画用絵具の無鉛化製造技術について研究[1~4]し、ロータリ圧縮成型機を用いた連続高速圧縮成形法（Consecutive high speed rotary molding method：Ｒ法）による絵画用無鉛絵具の新規製造方法（京都府保有特許NO.4099486関連）を平成20年度のJST地域ニーズ即応型研究事業で確立した[5),7)]。この方法では、従来の坩堝溶融法と比較して極めて大量の溶融塊用のフリット・顔料成形体が製造できる特徴がある。しかし、それに伴って、成型体に用いる大量のフリット・顔料混合粉体の高速混合及び大量の成形物の高精度溶融方法の早期確立、新規に試作した多数の無鉛絵具についての特性評価及び一般及び専門家ユーザの評価把握等が新規絵具上市のうえで極めて重要となる。そこで今回、ナカガワ胡粉絵具株式会社に新規導入された焼成炉（ロペット社製NCK-25LT RTP-25P）等を用いて試作した絵画用無鉛絵具に関する特性評価について研究を行った[6)]。なお、この研究では、試作無鉛絵具の粒度評

＊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
＊４　京都府中小企業特別技術指導員
（京都工芸繊維大学　名誉教授）

価に関して、同社が併せて導入した粒度分析装置（ベックマン・コールター Multisizer３）と技術センター既設のレーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所SALD-2000A）の同一絵画用無鉛絵具試料における粒度分析結果についても比較検討した。

２　実験方法

２．１　機器分析

当研究では、次に示す機器分析装置等を用いた。測定機器及び測定・試験条件を示す。

２．１．１　粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）分析

試料の構成化合物などを粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）分析で確認した。粉末Ｘ線回折装置（㈱リガク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。

２．１．２　蛍光Ｘ線（ＸＲＦ）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ZSXPrimusⅡ）で分析した。絵具粉末の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。

２．１．３　熱特性測定

無鉛フリットの母硝子の熱特性測定のために熱膨張測定装置（アルパック理工DL-9000仕様）を用いた。

熱特性測定の測定試料については、母硝子から適当な長さに切断して両面を鏡面状態に研磨した。試料の初期長は15.50mmである。測定条件としては、測定雰囲気を空気、昇温速度５℃/minで、軟化温度を幾分超える温度位置まで熱膨張量を測定した。熱膨張の測定データについては、装置の付設ソフトを用いて、熱膨張率、転移温度、軟化温度を求めた。

２．１．４　粒度分析

絵画用無鉛絵具試料の粒度を粒度分析装置で求めた。基本的には、技術センターのレーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所SALD-2000A）を用いた。レーザ回折式粒度分布測定における粒度測定では、試料の適当量をビーカ（200ml）に分取し蒸留水を添加し、測定前に振とう、超音波により試料を十分分散したうえでに装置にセットして測定した。測定においては、測定中に気泡が混入しないように注意して、超音波、攪拌、ポンプ流液等で試料の分散を確実とし、測定における試料濃度をほぼ均一に保つように配慮した。ナカガワ胡粉絵具株式会社に新規に設置されたベックマン・コールター Multisizer３については、新設、設置場所のこともありナカガワ胡粉絵具株式会社が測定を実施した。なお、この装置の場合、試料の分散は攪拌のみであり、粒度差の大きい試料等の場合、測定媒液中の試料分散について注意が重要となる。

２．１．５　測色試験

描画試料の測色は、測色試験装置（日本電色㈱

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。

２．１．６　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10μm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^{-8}～10^{-9}A、プローブ径　フリー～５μm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。

２．１．７　混合ガス試験

試作絵具用無鉛描画試料の環境汚染耐ガス特性は、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である。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、混合ガスは、硫化水素ガス（H_2S）濃度５ppm、亜硫酸ガス（SO_2）濃度10ppm、二酸化窒素ガス（NO_2）濃度10ppmの濃度であり、試験温度30℃、湿度90%RH、雰囲気送気流量1000l/hr.、雰囲気換気回数５times/hr.、処理日数４日間，96hr.であった。図１に混合ガス処理装置を示す。

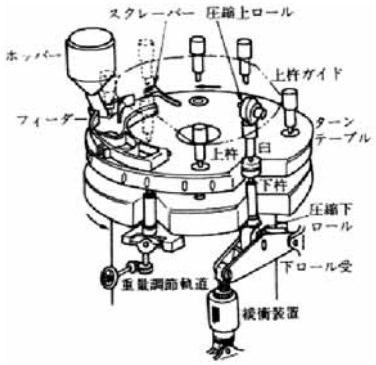
２．１．８　連続高速圧縮成形

連続高速圧縮成形（Ｒ法）用の装置としては、ロータリ圧縮成型機（菅原精機㈱製の400-1P-8H）5）を用いた。図２（１）に装置の外観、図２（２）に圧縮部の概要（概略図）を示す。今回、連続高速圧縮成形圧縮器としては45φの金型（ダイス）を用い、金型を圧縮部の８連中任意の4箇所に装填した。圧縮成形原料の混合比率は、無鉛フリット：顔料＝３：１（顔料濃度25%）であり、また、成

・試験内容　３種混合耐ガス試験【H_2S＋NO_2＋SO_2】
・試験装置　㈱山崎精機研究所　定流量フロー形ガス腐食試験装置ＧＨ-180形
・試験条件
　試験ガス・濃度　H_2S＝５ppm，NO_2＝10ppm，SO_2＝10ppm
　試験温度・湿度　30.0℃・90%RH　試験日数・時間　４日間【96ｈ】

図１　環境汚染混合ガス試験装置

(1) ロータリー圧縮成型機



(2) 圧縮機構の概略図

図２　ロータリー圧縮成型機（菅原精機㈱製400-IP-8H）

形体の固結のために７％の水を添加した。以上の条件で上記ロータリー圧縮成型機を用いることによって、無鉛フリット及び顔料粉体の連続高速圧縮成形を行った。

２．２　研究試料（無鉛フリット、無鉛絵具（顔料）及び環境汚染混合ガス処理評価用試料）

２．２．１　無鉛フリット

当研究では、酒井硝子㈱が作成した無鉛硝子粉末（フリット）を使用した。無鉛硝子粉末（フリット）は、表１に示す組成のもので、無鉛の硼珪酸硝子であり、フッ素（Ｆ）を２mass%含有している。同フリットについては、粉末Ｘ線回折分析によりアモルファス（ガラス状態）であることを確認した（図３）。また、当研究で用いた無鉛硝子粉末の母硝子の熱特性を、図４、表２に示す。

２．２．２　無鉛絵具試料

当研究では、表３に示す20種類の呈色を示す研

表１　絵画用無鉛硝子粉（フリット）の組成（mass%）

成分	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	ZnO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	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

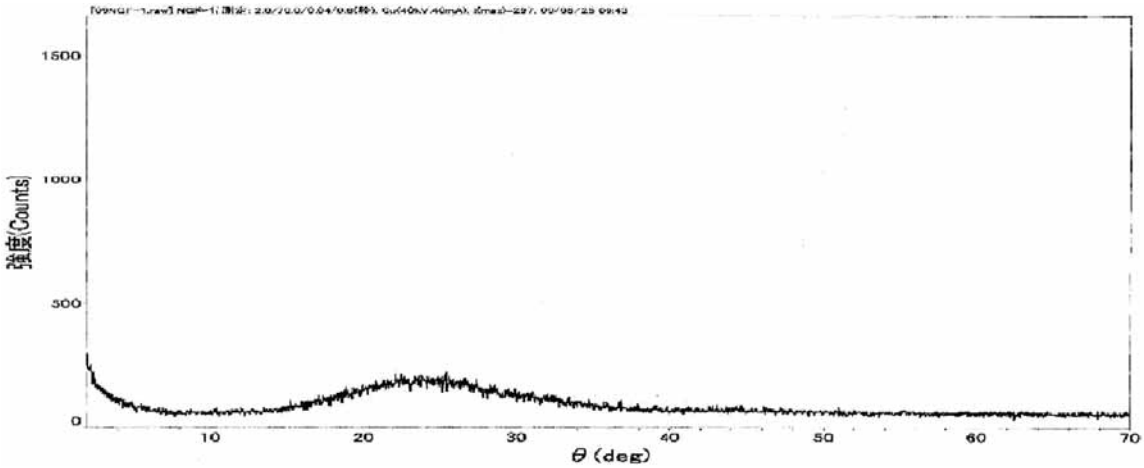


図３　研究で使用した無鉛フリットのＸＲＤ分析結果

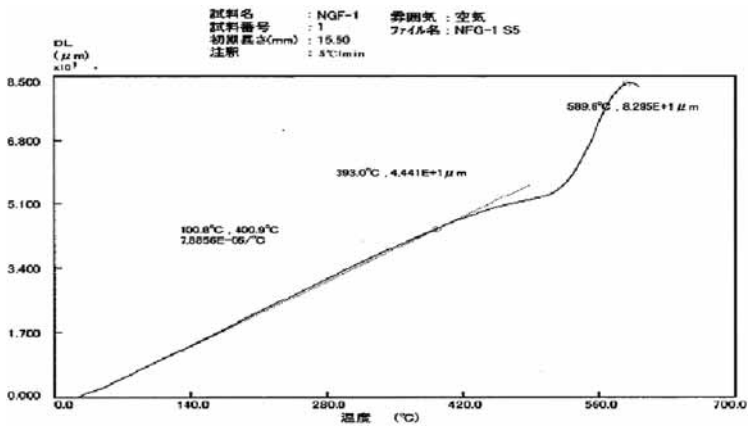


図４　無鉛フリット母硝子（NGF-1）の熱特性

表２　無鉛フリット母硝子の熱特性

項目	熱特性（℃）
転移温度	393.0
軟化温度	589.6
熱膨張率	7.9×10^{-6}

表３　絵画用無鉛絵具研究試料（Ａ～Ｔ絵具試料各５階色、計100色）

NO.	絵具試料	呈色	備考(品番)
1	A	黄色	YW50
2	B	黄色	NP-40
3	C	濃黄	NM-600
4	D	ｲｴﾛｰ	YW-520
5	E	赤茶	NM3
6	F	ﾊｰﾍﾞｽﾄ	NM-67
7	G	ﾋﾟﾝｸ	4522
8	H	桃	NSP-71
9	I	ﾏﾛﾝ	NM-9
10	J	ﾊﾞｲﾚｯﾄ	4583
11	K	ﾗｲﾗｯｸ	No1
12	L	ｺﾊﾞﾙﾄﾌﾞﾙｰ	NM-923
13	M	ﾌﾞﾙｰ (群青)	4576
14	N	ﾄﾙｺ青	NM-6000
15	O	ﾋﾟｰｺｯｸ	3734
16	P	ｸﾞﾘｰﾝ	MD-300
17	Q	濃ｸﾞﾘｰﾝ	3637
18	R	ｼｽｷﾝｸﾞﾘｰﾝ	NM41
19	S	淡ｸﾞﾘｰﾝ	3640
20	T	ｸﾞﾘｰﾝ	3688

究試料を用いた。研究試料（顔料・無鉛フリット混合物）試料の粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）分析結果を図５、その同定結果を表４に示す。なお、無鉛フリットは概ねアモルファスであるので、図５の回折線は各試料に含まれる顔料を構成する化合物（金属酸化物等）を示す。次に蛍光Ｘ線（ＸＲＦ）分析により研究試料の構成元素（組成）を求めたが、その結果を表５に示す。当研究では、フッ素含有無鉛フリットを用いていることから、各試料にはフッ素Ｆ（表５の左端から12列目）が確認され、またフリットが無鉛であることから酸化鉛PbO（表５の右端から５列目）の含有は、顔料に由来すると思われる極微量検出された試料Ｉ及びＫを除いて他の試料は蛍光Ｘ線分析装置の検出限界以下となっており、試料中に酸化鉛PbO存在は確認できなかった。

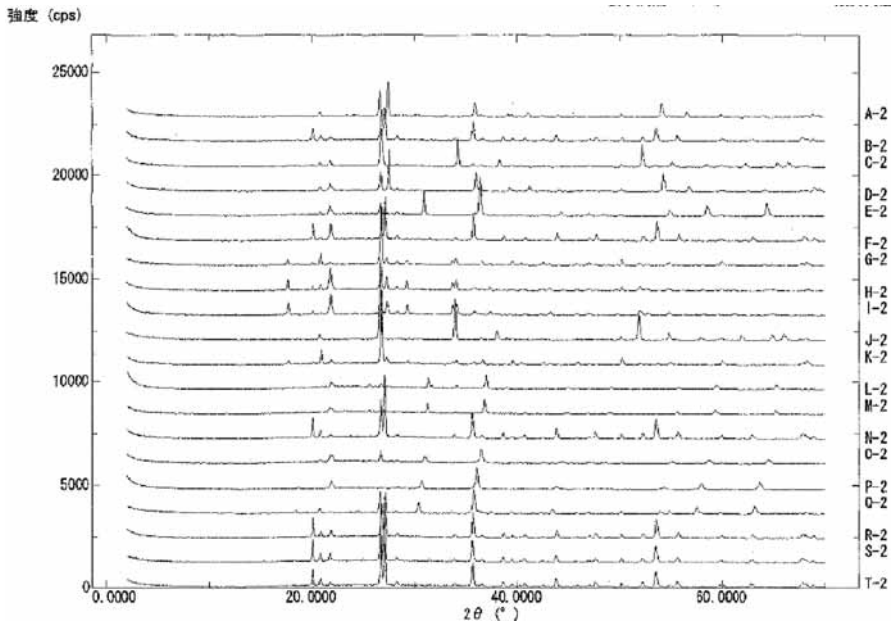


図５　絵画用無鉛絵具研究試料（混合ガス未処理）の粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）分析データ

表４　絵画用無鉛絵具研究試料構成化合物

NO.	試料	検出化合物
1	A	ルチル、石英、酸化ｱﾝﾁﾓﾝ（Sb_2O_3）
2	B	ジルコン、石英、酸化プラセオジム（Pr_6O_{11}）
3	C	石英、酸化スズ（SnO_2）、クリストバライト
4	D	ルチル、石英、クリストバライト
5	E	クリストバライト、スピネル（$MgAl_2O_4$）、石英
6	F	ジルコン、クリストバライト、ルチル、石英
7	G	石英、マラヤイト（$CaSnSiO_4$）、コーデイエライト
8	H	石英、マラヤイト（$CaSnSiO_4$）、クリストバライト
9	I	マラヤイト（$CaSnSiO_4$）、クリストバライト、酸化スズ
10	J	酸化スズ、石英
11	K	石英、マラヤイト（$CaSnSiO_4$）、クリストバライト
12	L	ガーナイト、スピネル（$CoAl_2O_4$）、クリストバライト、Willemite、石英
13	M	ガーナイト、スピネル（$CoAl_2O_4$）
14	N	ジルコン、石英、クリストバライト
15	O	スピネル、珪酸コバルト、石英、クリストバライト
16	P	亜鉛クロマイト、クリストバライト
17	Q	亜鉛クロマイト、石英、コバルトクロマイト、酸化クロム
18	R	ジルコン、石英、クリストバライト
19	S	ジルコン、石英、酸化ジルコニウム、クリストバライト
20	T	ジルコン、石英、酸化ジルコニウム、クリストバライト

表５　未処理試料の化学組成（mass%）

NO.	試料/成分	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	F	SO_3	NiO	ZnO	Sb_2O_3	ZrO_2	Nb_2O_5	Pr_6O_{11}	HfO_2	V_2O_5	SnO_2	Pr_6O_{11}	Cr_2O_3	Cl	As_2O_3	MoO_3	PbO	Co_2O_3	SeO_2	Y_2O_3	合計
1	A-1	45.4	22.7	2.9	7.0	0.1	2.0	0.4	8.4	2.1	0.1	1.0	0.2	2.5	4.4	0.9																100.0
2	B-1	53.4		2.8	9.4	0.1	2.3	0.3	9.1	1.7		1.5			4.4		12.2	0.1	2.3	0.5												100.0
3	C-1	45.2	1.0	2.9	17.6	0.1	1.5	0.2	9.4	1.3	0.0	0.9	0.0		3.6		2.3				0.6	12.9	0.3									100.0
4	D-1	43.5	20.8	2.7	12.4	0.1	1.7	0.4	8.6	1.4		1.5	0.1		3.7	1.0								2.3								100.0
5	E-1	44.4		8.4	12.3	3.8	1.6	0.3	8.4	1.3	0.0	0.6	0.0		14.8									3.9	0.0							100.0
6	F-1	47.3		2.6	14.8	3.4	1.8	0.4	8.5	1.7		1.5			3.8		14.0								0.1	0.0						100.0
7	G-1	61.9		3.0	10.9	0.1	5.3	0.3	8.7	1.6	0.0	1.2	0.1		4.3							2.5					0.2					100.0
8	H-1	59.7		3.2	9.8	0.1	5.3	0.3	9.1	1.7		2.1	0.1		4.0		0.0					4.3				0.1						100.0
9	I-1	54.5		3.0	13.9	0.1	6.6	0.4	9.2	1.6		1.3	0.1		3.7		0.0					5.1		0.3				0.2				100.0
10	J-1	54.8		3.2	10.3	0.1	2.0	0.4	9.6	1.7	0.0	1.3	0.1		4.0		0.5					12.0		0.2	0.0							100.0
11	K-1	57.4		3.6	16.9	0.1	2.6	0.2	8.4	1.4		1.0	0.0		4.0		1.9					1.4			0.0			0.1	0.8	0.0		100.0
12	L-1	45.7		14.5	8.3	0.1	1.8	0.3	7.9	1.5		0.0	0.1	0.1	11.6		0.0												8.1			100.0
13	M-1	43.4		15.4	10.1	0.1	1.9	0.3	6.7	1.4	0.1	0.4	0.2	0.1	13.2														6.9			100.0
14	N-1	51.4		2.8	10.4	0.1	2.0	0.3	8.6	1.7	0.0	2.2			3.9		15.8				0.8					0.0					0.0	100.0
15	O-1	43.9		14.3	15.1	0.1	1.7	0.3	7.9	1.4		1.2	0.0	0.1	3.9									3.6	0.1				6.4			100.0
16	P-1	41.0		5.8	10.9	0.2	1.6	0.4	8.3	1.3		0.5	0.1		3.7									17.1	0.0				9.2			100.0
17	Q-1	43.9		3.5	4.7	0.1	2.0	0.4	6.7	1.4		0.1	0.3	0.0	9.7									23.1	0.1				4.0			100.0
18	R-1	46.4		2.7	20.1	0.1	1.8	0.2	8.3	1.4		2.6			3.4		11.8		0.4		0.6				0.1	0.0					0.0	100.0
19	S-1	52.1		2.5	4.0	0.2	2.7	0.4	5.5	2.1		0.9	0.5		5.7		21.6			0.5	0.4		0.8		0.1						0.1	100.0
20	T-1	44.9		2.4	22.0	0.1	1.7	0.3	7.5	1.3		1.2			3.4		14.2		0.8		0.2					0.0					0.0	100.0

（備考）空欄は測定装置の検出限界以下

２．２．３　環境汚染混合ガス処理評価用試料

試料の成形後、各成形体を、新規に導入した焼成炉（ロペット社製NCK-25LT RTP-25P)等を用いて各々約800～850℃の最高加熱温度で約20分間焼成して自然放冷し溶融塊を作成した。冷却後、完成したＲ法溶融塊をボールミル等で粉砕して水篩し、現用市販絵具のとおりに10階調に絵具粒度を分級した。

今回は、20種類の顔料から200種類の絵画用無鉛絵具試料が得られ、当研究ではその内の半数(100種類）の無鉛絵具試料を混合ガス試験に供した。上記で完成した無鉛絵具試料を用いて、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。今回試験に供した無鉛絵具描画試料の外観を図６に示す。当研究では、環境汚染混合ガス評価用試料を２部作成し、その１部を前述の混合ガス試験に供した。

３　実験結果

３．１　Ｒ法絵画用無鉛絵具描画試料の色調（加飾性状）

試作無鉛絵具の加飾性状としては、図６からわかるように肉眼的には各描画試料とも絵具は良好に発色している。

描画試料における混合ガス未処理試料（100色）の測色試験結果を表６に示す。表中Lは明度、a，bは色度、Wはハンター白度を示す。表６の各試料の明度L値からも分かるが各絵具とも粒度の減少に伴って明度が段階的に増加しており、また色度a，b値においても所定の色を発色している。なお、今回の研究では上述のように、現用の有鉛絵具のように、各試料とも溶融塊の粉砕分級により10階色の無鉛絵具の作成（色分け）が可能であった。図７(1)(2)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、それぞれの絵具特有の反射率を示しており、各絵具の色差が明確に識別できる。

３．２　Ｒ法試作絵画用無鉛絵具の粒度と測定法

今回作成した無鉛群青絵具試料（NO.13)のレーザ回折式粒度分布測定装置で測定した粒度分布を図８，表７に示す。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。当研究ではナカガワ胡粉絵具株式会社が平成21年度ものづくり中小企業製品開発等支

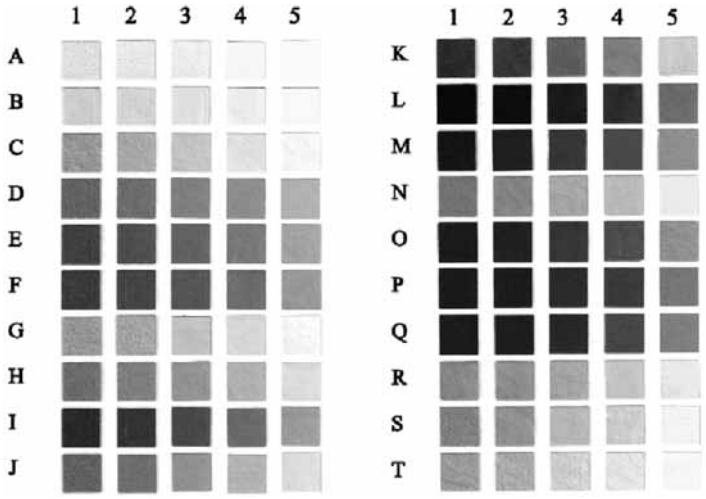


図６　研究試料（100色）の外観

表６　試作無鉛絵具描画試料（100色）の混合ガス試験による変色(1)

NO.	試料	細目	混合ガス未処理色度(A)				混合ガス処理後色度(B)				(A)(B) の色度差			
			L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
1	A	A-1	78.1	-11.1	41.6	51.7	78.5	-11.3	41.9	51.6	-0.4	0.2	-0.3	0.1
2		A-2	79.5	-11.6	42.2	51.7	78.8	-11.3	41.3	52.3	0.7	-0.3	0.9	-0.6
3		A-3	80.5	-12.9	42.2	51.7	81.6	-13.0	43.0	51.4	-1.1	0.1	-0.8	0.3
4		A-4	83.1	-12.5	40.3	54.5	82.2	-12.0	39.5	55.0	0.9	-0.5	0.8	-0.5
5		A-5	88.3	-12.2	34.3	61.7	89.3	-12.5	34.5	61.8	-1.0	0.3	-0.2	-0.1
6	B	B-1	75.0	-3.0	45.4	48.1	75.7	-2.7	45.9	48.0	-0.7	-0.3	-0.5	0.1
7		B-2	76.0	-5.1	44.2	49.4	76.6	-4.7	44.9	49.1	-0.6	-0.4	-0.7	0.3
8		B-3	79.1	-6.3	43.9	50.9	79.7	-5.7	45.2	50.1	-0.6	-0.6	-1.3	0.8
9		B-4	81.4	-7.7	40.7	54.6	81.7	-7.2	42.4	53.3	-0.3	-0.5	-1.7	1.3
10		B-5	84.7	-8.5	32.2	63.3	84.3	-8.5	35.1	60.6	0.4	0.0	-2.9	2.7
11	C	C-1	60.4	3.2	32.0	49.0	59.9	3.3	32.2	48.4	0.5	-0.1	-0.2	0.6
12		C-2	65.1	1.7	33.6	51.5	65.5	1.8	33.8	51.6	-0.4	-0.1	-0.2	-0.1
13		C-3	70.2	-0.8	32.6	55.8	71.1	-0.3	33.7	55.6	-0.9	-0.5	-1.1	0.2
14		C-4	76.8	-3.3	28.4	63.1	75.9	-2.6	30.4	61.2	0.9	-0.7	-2.0	1.9
15		C-5	82.6	-4.3	24.2	69.8	82.0	-4.5	23.4	70.1	0.6	0.2	0.8	-0.3
16	D	D-1	48.1	16.7	26.8	39.2	48.8	17.2	27.6	39.4	-0.7	-0.5	-0.8	-0.2
17		D-2	50.4	17.6	28.4	40.2	51.2	17.9	28.9	40.5	-0.8	-0.3	-0.5	-0.3
18		D-3	55.0	17.9	30.9	42.6	55.4	18.1	31.3	42.6	-0.4	-0.2	-0.4	0.0
19		D-4	57.9	16.9	32.0	44.5	58.3	17.4	32.6	44.3	-0.4	-0.5	-0.6	0.2
20		D-5	68.8	10.5	34.2	52.6	68.3	11.3	34.4	51.8	0.5	-0.8	-0.2	0.8
21	E	E-1	36.0	19.3	18.8	30.6	36.3	19.3	19.1	30.7	-0.3	0.0	-0.3	-0.1
22		E-2	39.9	19.2	21.1	33.5	40.6	19.6	21.4	33.9	-0.7	-0.4	-0.3	-0.4
23		E-3	44.3	18.7	22.9	36.9	44.2	19.3	23.0	36.6	0.1	-0.6	-0.1	0.3
24		E-4	50.6	17.0	24.5	42.3	50.3	17.7	24.9	41.7	0.3	-0.7	-0.4	0.6
25		E-5	62.5	11.9	24.9	53.5	62.4	13.0	26.2	52.4	0.1	-1.1	-1.3	1.1
26	F	F-1	33.6	24.7	14.7	27.6	33.8	24.8	14.6	27.8	-0.2	-0.1	0.1	-0.2
27		F-2	37.4	25.6	16.0	30.5	38.0	25.8	16.2	30.9	-0.6	-0.2	-0.2	-0.4
28		F-3	41.9	25.6	16.8	34.3	42.1	26.1	17.3	34.1	-0.2	-0.5	-0.5	0.2
29		F-4	48.4	23.4	16.6	41.0	48.5	24.2	17.1	40.6	-0.1	-0.8	-0.5	0.4
30		F-5	60.0	19.1	14.9	53.2	59.2	20.4	16.1	51.6	0.8	-1.3	-1.2	1.6
31	G	G-1	57.9	23.9	5.5	51.3	56.3	20.3	6.9	51.3	1.6	3.6	-1.4	0.0
32		G-2	61.3	21.6	5.2	55.3	59.5	18.9	6.1	54.9	1.8	2.7	-0.9	0.4
33		G-3	68.7	17.4	3.5	64.1	66.3	15.6	5.2	62.5	2.4	1.8	-1.7	1.6
34		G-4	74.1	14.0	2.8	70.4	70.5	10.2	4.6	68.5	3.6	3.8	-1.8	1.9
35		G-5	81.0	8.0	1.5	79.3	75.0	4.3	5.8	74.0	6.0	3.7	-4.3	5.3
36	H	H-1	46.7	27.7	5.0	39.7	47.0	27.6	5.2	40.0	-0.3	0.1	-0.2	-0.3
37		H-2	52.2	26.4	4.9	45.2	52.3	26.3	5.5	45.3	-0.1	0.1	-0.6	-0.1
38		H-3	57.5	23.8	4.1	51.1	56.7	23.5	5.3	50.4	0.8	0.3	-1.2	0.7
39		H-4	64.5	19.8	3.3	59.2	63.3	20.9	5.1	57.5	1.2	-1.1	-1.8	1.7
40		H-5	75.5	11.2	1.5	73.1	74.3	12.7	3.2	71.2	1.2	-1.5	-1.7	1.9
41	I	I-1	27.6	18.7	5.2	25.0	28.6	18.9	5.5	25.9	-1.0	-0.2	-0.3	-0.9
42		I-2	31.8	20.3	6.0	28.6	31.6	20.0	6.0	28.5	0.2	0.3	0.0	0.1
43		I-3	38.3	20.9	6.2	34.6	37.5	20.8	6.6	33.8	0.8	0.1	-0.4	0.8
44		I-4	47.1	20.1	6.0	43.0	46.3	20.0	6.3	42.3	0.8	0.1	-0.3	0.7
45		I-5	54.8	16.4	4.5	51.7	55.7	18.4	5.5	51.7	-0.9	-2.0	-1.0	0.0
46	J	J-1	43.9	22.8	-10.5	38.6	44.7	22.5	-9.8	39.4	-0.8	0.3	-0.7	-0.8
47		J-2	47.2	24.0	-10.5	41.1	47.5	23.4	-9.6	41.7	-0.3	0.6	-0.9	-0.6
48		J-3	56.3	21.0	-10.0	50.5	55.4	20.2	-8.8	50.2	0.9	0.8	-1.2	0.3
49		J-4	64.0	17.8	-8.5	58.9	62.5	18.1	-6.7	57.8	1.5	-0.3	-1.8	1.1
50		J-5	73.1	12.9	-5.8	69.6	73.9	12.1	-3.8	71.0	-0.8	0.8	-2.0	-1.4

表６　試作無鉛絵具描画試料（100色）の混合ガス試験による変色(2)

NO.	試料	細目	混合ガス未処理色度(A)				混合ガス処理後色度(B)				(A)(B)色度差			
			L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
51	K	K-1	32.8	9.9	-9.0	31.5	33.6	9.8	-8.4	32.3	-0.8	0.1	-0.6	-0.8
52		K-2	35.7	10.0	-9.3	34.3	35.3	10.0	-8.4	34.0	0.4	0.0	-0.9	0.3
53		K-3	46.1	9.1	-8.7	44.6	45.9	9.3	-8.0	44.5	0.2	-0.2	-0.7	0.1
54		K-4	53.1	8.3	-7.8	51.8	52.8	8.7	-7.3	51.5	0.3	-0.4	-0.5	0.3
55		K-5	68.9	5.4	-5.6	68.0	68.7	6.0	-3.4	67.9	0.2	-0.6	-2.2	0.1
56	L	L-1	18.4	10.2	-25.8	13.8	19.1	10.9	-29.9	13.1	-0.7	-0.7	4.1	0.7
57		L-2	20.8	12.4	-33.9	12.9	21.8	11.4	-34.4	13.8	-1.0	1.0	0.5	-0.9
58		L-3	24.6	12.9	-38.5	14.4	26.1	11.5	-38.0	16.1	-1.5	1.4	-0.5	-1.7
59		L-4	31.1	12.0	-39.7	19.6	33.2	10.1	-37.9	22.6	-2.1	1.9	-1.8	-3.0
60		L-5	47.9	7.4	-32.4	38.2	47.9	6.5	-29.8	39.6	0.0	0.9	-2.6	-1.4
61	M	M-1	24.1	16.5	-41.8	11.8	23.7	16.3	-42.1	11.3	0.4	0.2	0.3	0.5
62		M-2	25.6	17.9	-47.8	9.8	25.5	17.5	-47.5	10.0	0.1	0.4	-0.3	-0.2
63		M-3	33.1	13.8	-45.5	17.9	32.2	12.7	-42.9	18.8	0.9	1.1	-2.6	-0.9
64		M-4	36.7	12.6	-44.1	21.8	36.0	12.1	-43.7	21.5	0.7	0.5	-0.4	0.3
65		M-5	53.2	7.3	-33.5	42.0	52.7	6.6	-32.8	42.1	0.5	0.7	-0.7	-0.1
66	N	N-1	46.9	-5.8	-36.8	35.1	47.4	-6.3	-36.0	35.9	-0.5	0.5	-0.8	-0.8
67		N-2	51.6	-7.1	-33.0	41.0	51.4	-7.6	-32.2	41.2	0.2	0.5	-0.8	-0.2
68		N-3	59.0	-7.5	-29.6	48.9	59.3	-8.0	-28.5	49.7	-0.3	0.5	-1.1	-0.8
69		N-4	63.4	-7.4	-26.4	54.3	63.4	-8.1	-25.2	54.8	0.0	0.7	-1.2	-0.5
70		N-5	76.5	-6.4	-14.6	71.6	75.6	-7.5	-12.8	71.4	0.9	1.1	-1.8	0.2
71	O	O-1	23.1	0.2	-25.0	19.1	23.4	-0.2	-25.0	19.4	-0.3	0.4	0.0	-0.3
72		O-2	24.5	-0.1	-27.0	19.8	25.1	-0.4	-26.5	20.5	-0.6	0.3	-0.5	-0.7
73		O-3	29.6	-1.3	-30.9	23.1	28.9	-1.3	-30.1	22.8	0.7	0.0	-0.8	0.3
74		O-4	35.2	-2.5	-32.5	27.4	34.9	-2.7	-31.6	27.6	0.3	0.2	-0.9	-0.2
75		O-5	53.3	-5.2	-29.2	44.7	50.1	-5.3	-28.2	42.4	3.2	0.1	-1.0	2.3
76	P	P-1	23.8	-7.9	-9.8	22.7	24.2	-8.1	-9.6	23.2	-0.4	0.2	-0.2	-0.5
77		P-2	23.9	-8.4	-10.6	22.7	24.3	-8.6	-10.7	23.0	-0.4	0.2	0.1	-0.3
78		P-3	27.7	-10.0	-10.9	26.2	27.2	-10.3	-11.2	25.6	0.5	0.3	0.3	0.6
79		P-4	31.9	-11.8	-12.4	29.8	31.1	-11.9	-12.4	29.0	0.8	0.1	0.0	0.8
80		P-5	45.9	-15.3	-14.0	42.0	45.2	-15.2	-13.5	41.5	0.7	-0.1	-0.5	0.5
81	Q	Q-1	25.7	-10.0	-3.4	25.0	25.8	-10.0	-3.4	25.0	-0.1	0.0	0.0	0.0
82		Q-2	25.7	-10.7	-3.3	24.8	25.9	-10.7	-3.2	25.0	-0.2	0.0	-0.1	-0.2
83		Q-3	28.7	-12.4	-3.5	27.5	28.5	-12.5	-3.6	27.4	0.2	0.1	0.1	0.1
84		Q-4	36.0	-15.0	-3.9	34.1	35.2	-15.1	-3.8	33.3	0.8	0.1	-0.1	0.8
85		Q-5	49.6	-16.6	-3.9	46.7	47.7	-14.9	-1.5	45.7	1.9	-1.7	-2.4	1.0
86	R	R-1	51.7	-21.3	1.1	47.2	52.1	-21.4	1.3	47.6	-0.4	0.1	-0.2	-0.4
87		R-2	53.3	-21.0	1.1	48.8	53.7	-21.3	1.2	49.0	-0.4	0.3	-0.1	-0.2
88		R-3	58.7	-20.1	1.2	54.1	57.8	-20.0	1.8	53.2	0.9	-0.1	-0.6	0.9
89		R-4	66.2	-17.3	1.2	62.0	65.7	-17.7	1.8	61.3	0.5	0.4	-0.6	0.7
90		R-5	74.5	-12.3	1.2	71.6	73.6	-13.1	3.1	70.4	0.9	0.8	-1.9	1.2
91	S	S-1	51.1	-20.8	7.4	46.3	51.2	-21.0	7.8	46.3	-0.1	0.2	-0.4	0.0
92		S-2	55.5	-20.3	7.7	50.5	54.9	-19.6	7.8	50.2	0.6	-0.7	-0.1	0.3
93		S-3	62.4	-18.4	7.7	57.5	61.5	-17.1	7.8	57.1	0.9	-1.3	-0.1	0.4
94		S-4	68.9	-16.8	7.3	63.9	68.6	-17.5	8.4	63.1	0.3	0.7	-1.1	0.8
95		S-5	78.9	-11.2	5.0	75.6	77.7	-12.3	6.8	73.6	1.2	1.1	-1.8	2.0
96	T	T-1	55.8	-21.7	22.9	45.7	58.3	-22.4	23.9	47.0	-2.5	0.7	-1.0	-1.3
97		T-2	61.0	-21.3	23.4	49.8	61.5	-21.4	23.8	49.9	-0.5	0.1	-0.4	-0.1
98		T-3	69.0	-19.4	22.7	56.9	69.1	-19.9	23.6	56.3	-0.1	0.5	-0.9	0.6
99		T-4	72.4	-17.0	20.1	61.9	73.1	-17.8	21.5	61.2	-0.7	0.8	-1.4	0.7
100		T-5	81.6	-12.9	16.2	72.2	81.0	-13.7	18.6	70.1	0.6	0.8	-2.4	2.1

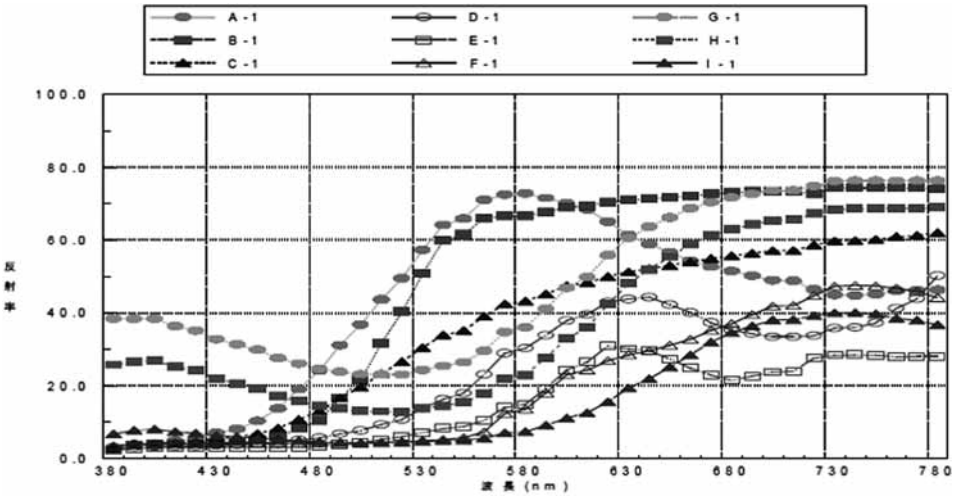


図７(1)　混合ガス未処理試作絵画用無鉛絵具試料の反射率（A-1）

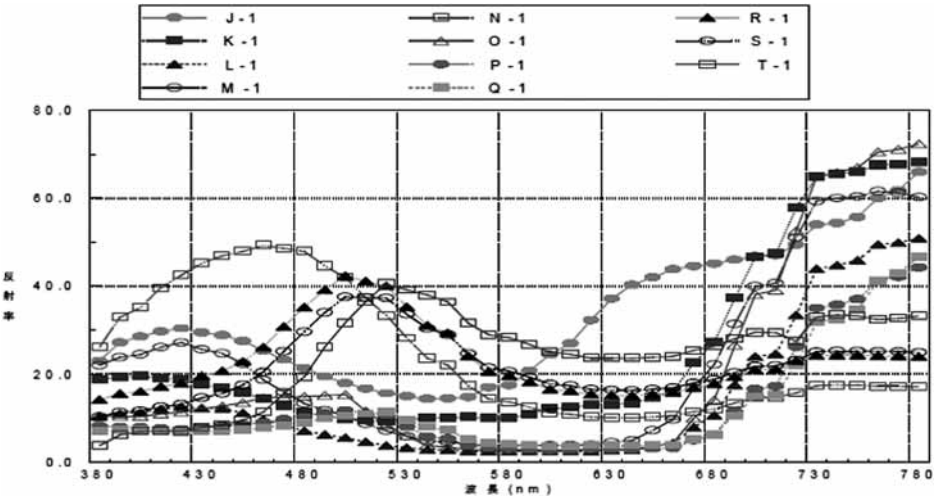


図７(2)　混合ガス未処理試作絵画用無鉛絵具試料の反射率（J-T）

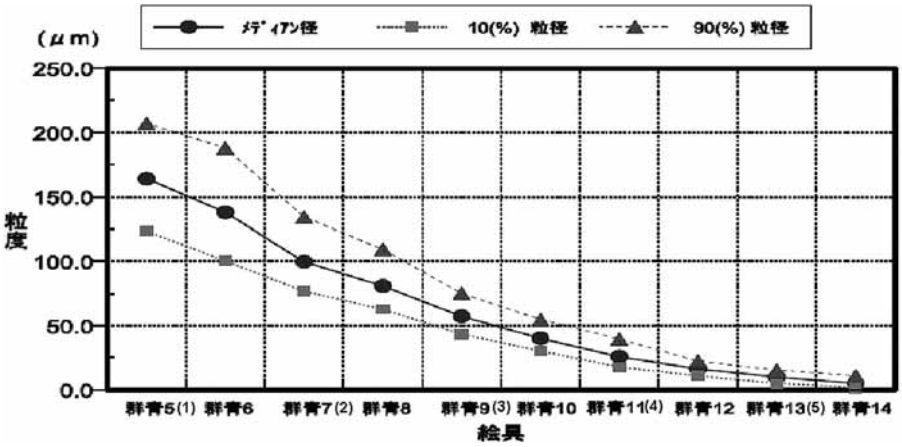


図８　試作無鉛絵具（群青）粒度

（ ）：描画試料の番号に対応

表７　試作無鉛絵具試料（群青）の粒度（μm）

試料	ﾒﾃﾞｨｱﾝ径（μm）	モード径（μm）	任意%粒子径 10.000	90.000
群青5(1)	163.9	154.8	123.4	207.0
群青6	137.9	154.8	100.4	188.0
群青7(2)	99.8	103.6	76.7	134.3
群青8	80.8	69.3	62.7	109.4
群青9(3)	57.2	56.6	43.4	75.1
群青10	40.1	37.9	30.1	54.7
群青11(4)	25.8	25.3	17.7	39.5
群青12	16.2	16.9	10.8	22.4
群青13(5)	9.9	9.3	5.0	15.3
群青14	5.0	6.2	1.6	11.0

援補助金で旧機種更新ため導入設置したベックマン・コールター Multisizer３（写真１）と技術センターに既設のレーザ回折式粒度分布測定装置（島津SALD-2000J）の粒度測定結果を比較するため、同一試料を用いて各機器での測定を試みた。試料は、上記のＲ法で作成した絵画用無鉛絵具（群青）であり、同一試料を分取して各測定装置で測定した。

両装置により求めた平均粒子径を図９、表８に示す。測定データの傾向としては、殆どの粒径範囲でコールター Multisizer３の測定結果が、島津SALD-2000Jの測定値を上回っていた。また、粒径

装置全体

測定部
溶媒の入った容器中に試料を
導入して攪拌測定する

写真１　ナカガワ胡粉絵具株式会社設置のベックマン・コールター Multisizer３

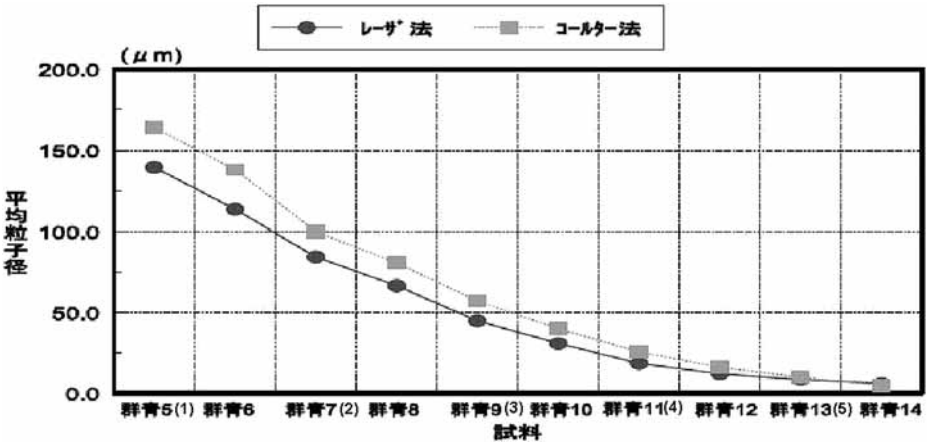


図９　絵画用無鉛（群青）絵具粒度比較

表８　測定法による絵具試料の平均粒度（μｍ）

試料	ﾚｰｻﾞ法(L)	ｺｰﾙﾀｰ法(C)	差(L-C)
群青5(1)	139.4	163.9	-24.5
群青6	113.5	137.9	-24.4
群青7(2)	84.4	99.8	-15.4
群青8	66.6	80.8	-14.2
群青9(3)	44.9	57.2	-12.2
群青10	31.0	40.1	-9.1
群青11(4)	18.6	25.8	-7.2
群青12	12.1	16.2	-4.2
群青13(5)	8.5	9.9	-1.4
群青14(白)	6.0	5.0	1.1
平均値			-11.2

の大きい位置でのコールター Multisizer３の測定値は、粒径の小さい位置での測定値と比較してより大きくなる傾向を示した。しかし、逆に粒径が最小である群青14では、レーザ回折式粒度分布測定装置(島津SALD-2000J)がコールター Multisizer３の測定値を上回り、両者の測定粒径に殆ど差がないとの結果となった。

また、どちらの平均粒径測定値も、全体的に見た場合、図９に示すように絵具試料の粒度の段階的差異により、なめらかな粒度曲線を描くことが分かった。

結論として、現在の所、２種類の測定値の内、どちらの測定値が真値なのか不明であるが、両測定法とも、絵具粒度については各試料とも特有の粒度分布を持つことから、それぞれの機器の測定条件、特に粒度差の大きい粒子が混在する粗い粒子範囲においては、絵具試料の分散が測定精度上の重要な因子となるものと思われる。

なお、両装置の測定値の特性については、今後、標準試料等で更に検討する必要がある。

３．３　Ｒ法試作絵画用無鉛絵具の微細性状

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。今回のＲ法で作成した無鉛絵具（粒子）をEPMAで検討した。Ｒ法で作成した無鉛絵具粒子(NO.13．表８の群青10,14(白))のEPMA点及び面分析結果を図10(１)、(２)、(３)に示す。

EPMA点分析結果からは、絵具粒子一個に含有される成分組成が判明するが、その分析結果からは、ガラス網目構成成分であるケイ素、ホウ素等が検出され、他にフッ素、着色元素であるCoが認められた。

また、絵具粒子における群青顔料の分散は、二次電子像（左端最上段）と顔料に含まれるCoの面分析画面（２段目中央）を見れば明らかであるが、着色元素であるCoは絵具粒子全体に分散しており、また周囲の硝子とも良く馴染んでいることが認められる。測定試料の場合、顔料の硝子への分解溶け込み（イオン化）による顔料消色も殆ど無く、おそらく顔料は硝子に溶融してないように思われる。

３．４　Ｒ法試作絵画用無鉛絵具の環境汚染ガス耐久性

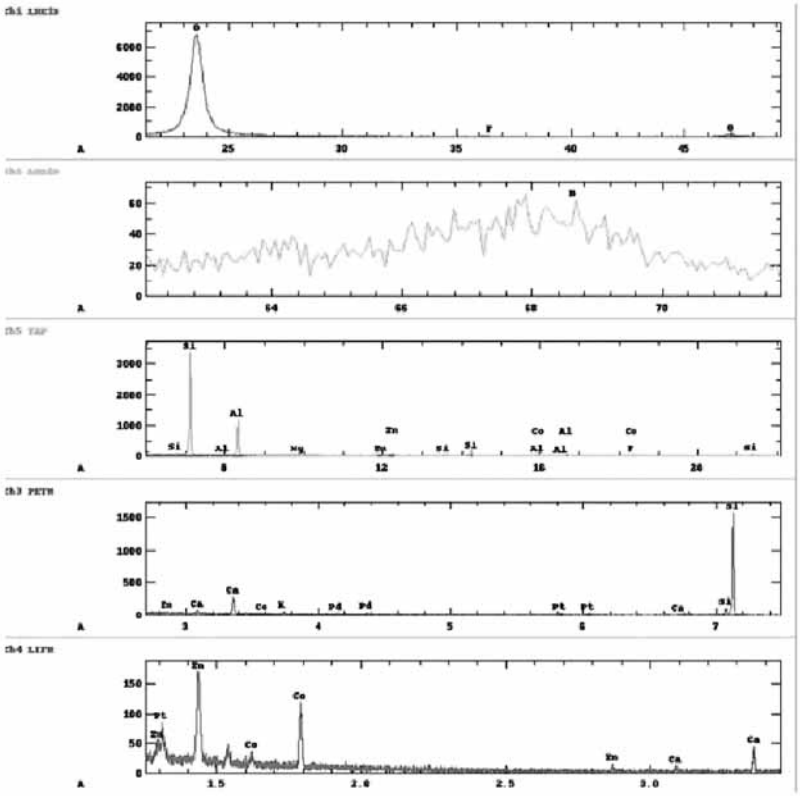
３．４．１　試作絵具の耐環境汚染ガス耐久性について

試作絵具の描画試料については、上述のよう硫化水素ガス、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、試験温度30℃、湿度90%RH、雰囲気送気流量1000 l/hr.、雰囲気換気回数５times/hr.、処理日数４日間，96hr.である。無鉛絵具描画試料（100種類の絵具）の混合ガス試験後の試料外観を図11に、混合ガス処理測色試験結果を表６に示す。

今回試作した無鉛絵具描画試料に関する混合ガ

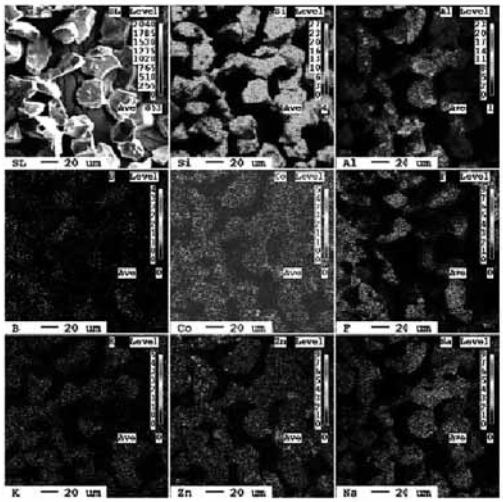
●点分析結果（図10 (1)）

群青10



● 面分析結果

群青10（図10 (2)）



群青 14 白(図10(3))

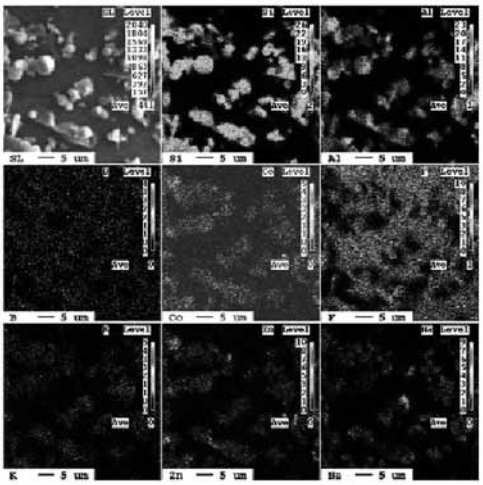


図10　R法無鉛絵具（群青）のＥＰＭＡ分析データ

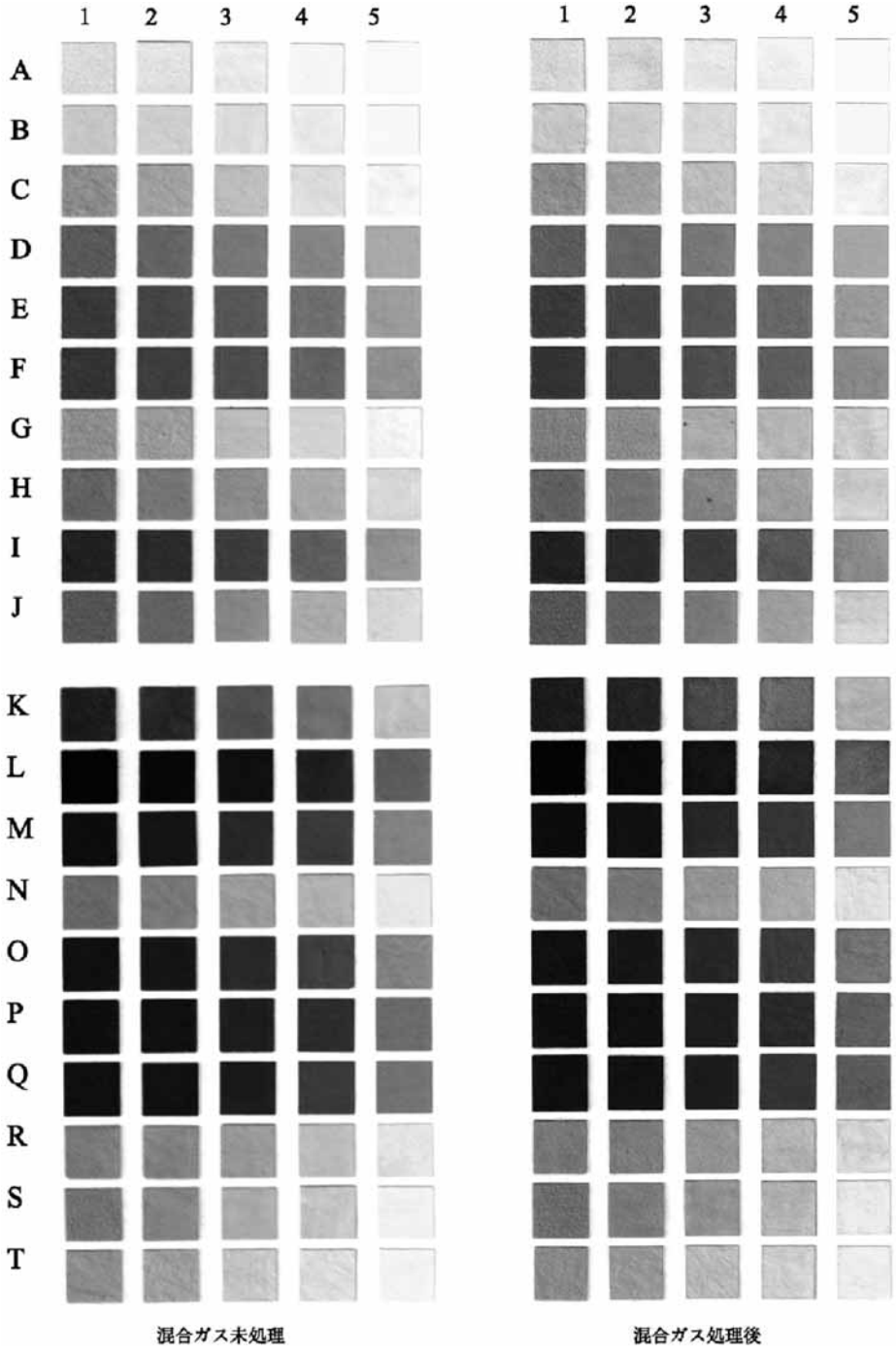


図11　無鉛絵具描画試料（100色）の外観

ス未処理、処理後の色差変動グラフを図12(1)(2)に示す。表から分かるように、今回試験した絵画用無鉛絵具描画試料全体（100種類）の色差変動（絶対値）は、ΔLが 0.8、Δaが 0.6、Δbが0.9、ΔW(Lab)が0.7であり、総体的には肉眼識別可能範囲外にあり、肉眼的には殆ど変色が認識されず、環境汚染混合ガスに対する耐久性は良好であることが認められる。

３．４．２　Ｒ法試作絵具の色差変動

さて、試作絵具試料の一部には図12(1)(2)の色差変動グラフから分かるように、混合ガスによる色差変動の大きい試料が認められる。色差変動の大きい試料としては、Ｂ、Ｇ、Ｌ、Ｏが挙げられるが、その中でも特にＧの変動が大きい。この原因については、無鉛フリットや顔料を含む製造法（Ｒ法）や絵具粒子自体の特性によるものか、或いは混合ガス処理中の汚染飛散水の付着によるものか、今後原因の特定やその対応処置を検討する必要があると思われる。

図13に混合ガス処理後の研究試料のＸＲＤデータを、図14に試料Aの混合ガス処理前後のＸＲＤ比較データを示す。図14の試料AのＸＲＤ比較データから新化合物は同定できず、混合ガス処理前後で試料には顕著なＸＲＤ変化が認められなかった。次に、今回の混合ガス試験において色差変動の特に大きいＢ、Ｇ、Ｌ、Ｏの各描画試料についても図15で混合ガス処理前後における各ＸＲＤデータを比較したが、図15から分かるように、いずれの試料とも前出の試料Aと同様に、新化合物は同定できず、混合ガス処理前後で回折像に顕著な変化が確認できなかった。従って、混合ガスと今回の無鉛絵具試料は、殆ど反応していないものと推定できる。

また、表９の混合ガス処理後試作無鉛絵具の化学組成における硫黄酸化物（SO_3）の含有量を表５の混合ガス未処理試料組成と比較した場合、色差変動が大きいＬ、Ｍ，Ｏ試料等で若干の硫黄酸化物（SO_3）の増加が認められるが、それらについても他成分に対する相対含有量がいずれも少なく、おそらく混合ガス中の硫黄は描画時に使用された表層の膠等に吸着付着する程度であり、従来の有鉛絵具のように絵具と直接反応するまでには至っていないことが認められる。

４　まとめ

当研究では、ロータリ圧縮成型機を用いた連続高速圧縮成形法（Ｒ法）（特許NO.4099486関連）により20種類の顔料を用いて各10階調、計200個（種類）の絵画用無鉛絵具試料が得られたが、その内、半数(100種類）の無鉛絵具試料を抽出し、成分、組成等の特性試験、加飾特性及び描画試料の環境汚染ガス（硫化水素ガス、亜硫酸ガス、二酸化窒素ガスの３種類）に対する耐ガス特性試験等を研究評価した。

以上の結果、

①今回試作したＲ法絵画用無鉛絵具は現用絵具のように10階色に分級でき、またその全ての試作無鉛絵具試料において伝統的日本画の手法（膠使用）により日本画描画試料が作成でき、各絵具試料とも良好に発色した。

②絵具の発色に関係する構成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についての知見を得るため、無鉛絵具（群青14）をEPMA点及び面分析したが、その結果、着色元素である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た。また顔料の硝子への分解溶け込み（イオン化）による顔料消色も殆ど無く、顔料は硝子に溶融分解してない。

③試作絵具の粒度を、新規導入のベックマン・コー

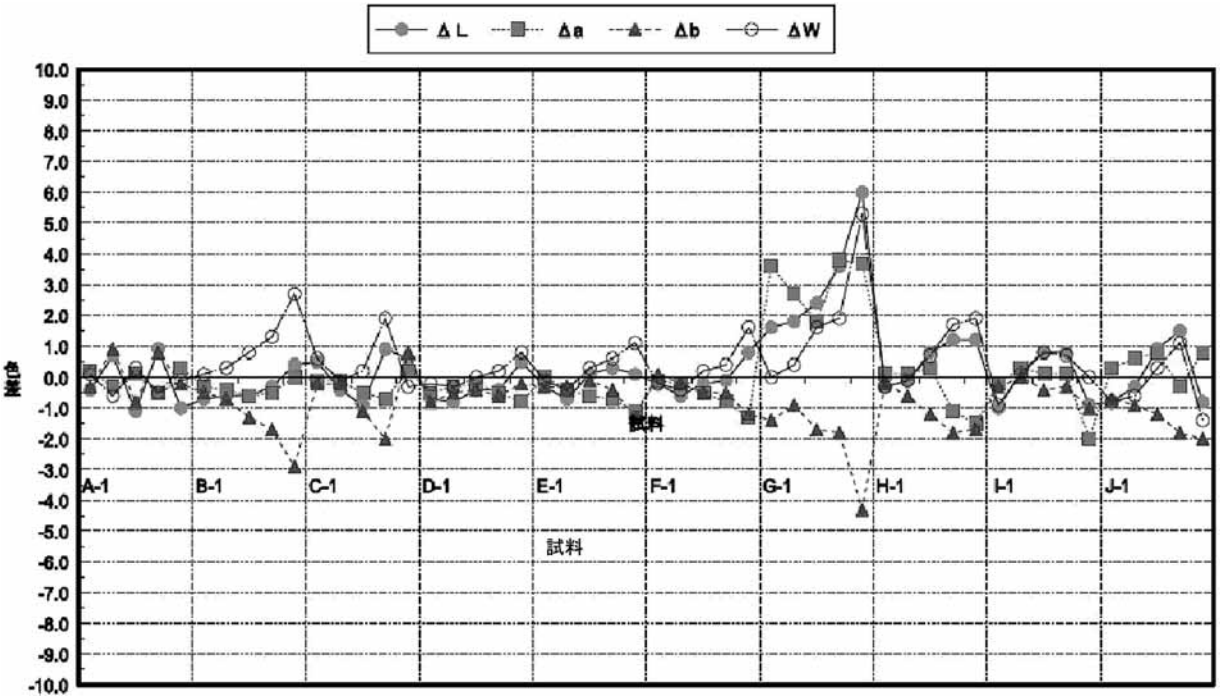


図12（1） 混合ガス処理変色グラフ（Ａ～Ｊ）

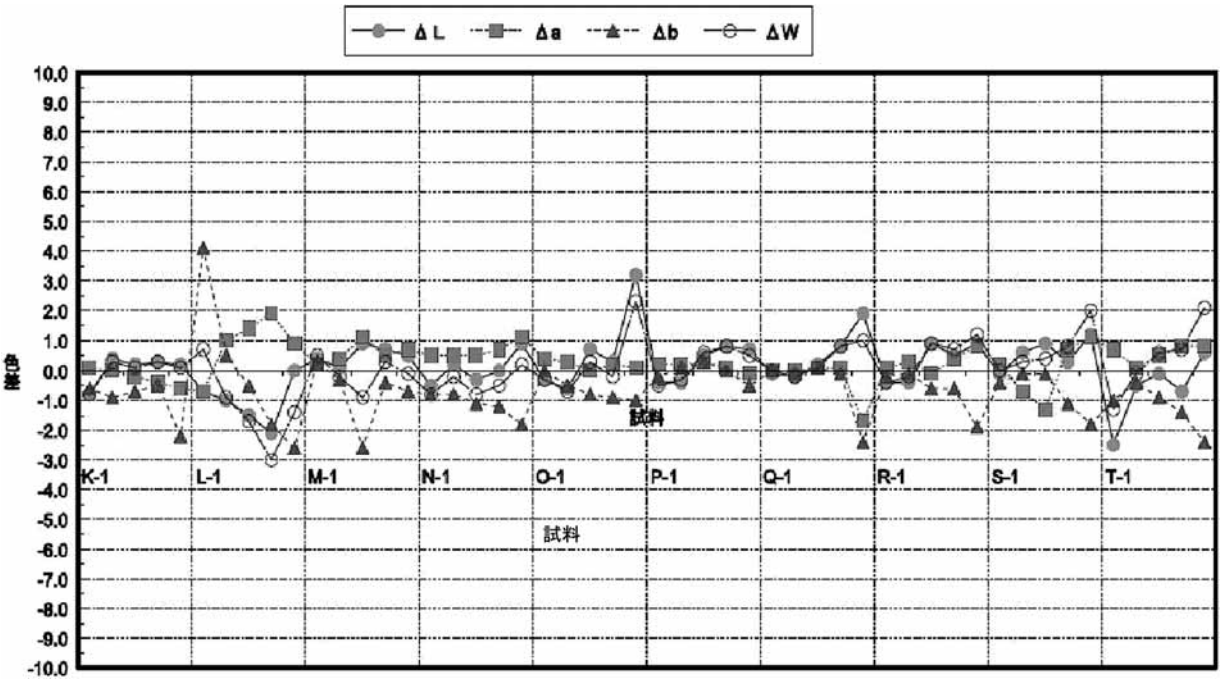


図12（2） 混合ガス処理変色グラフ（Ｋ～Ｔ）

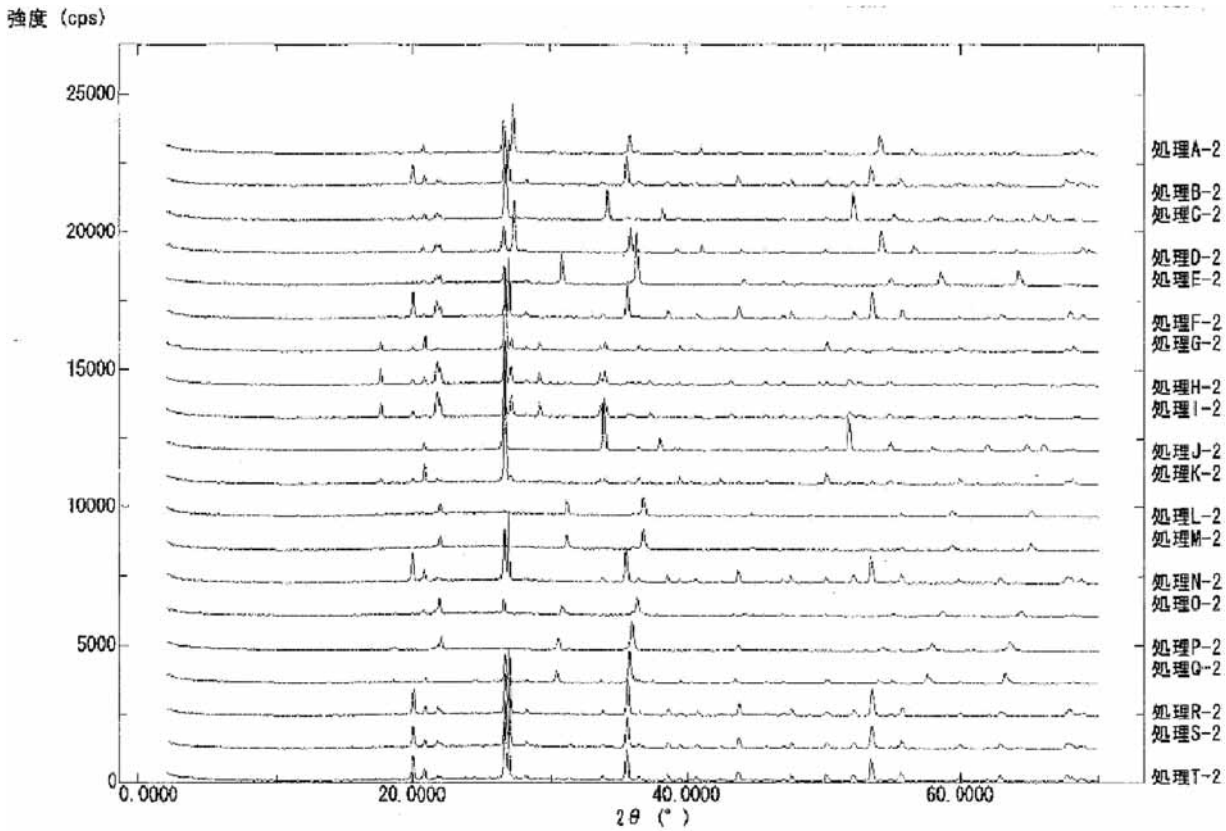


図13　絵画用無鉛絵具研究試料（混合ガス処理後）のＸＲＤ分析データ

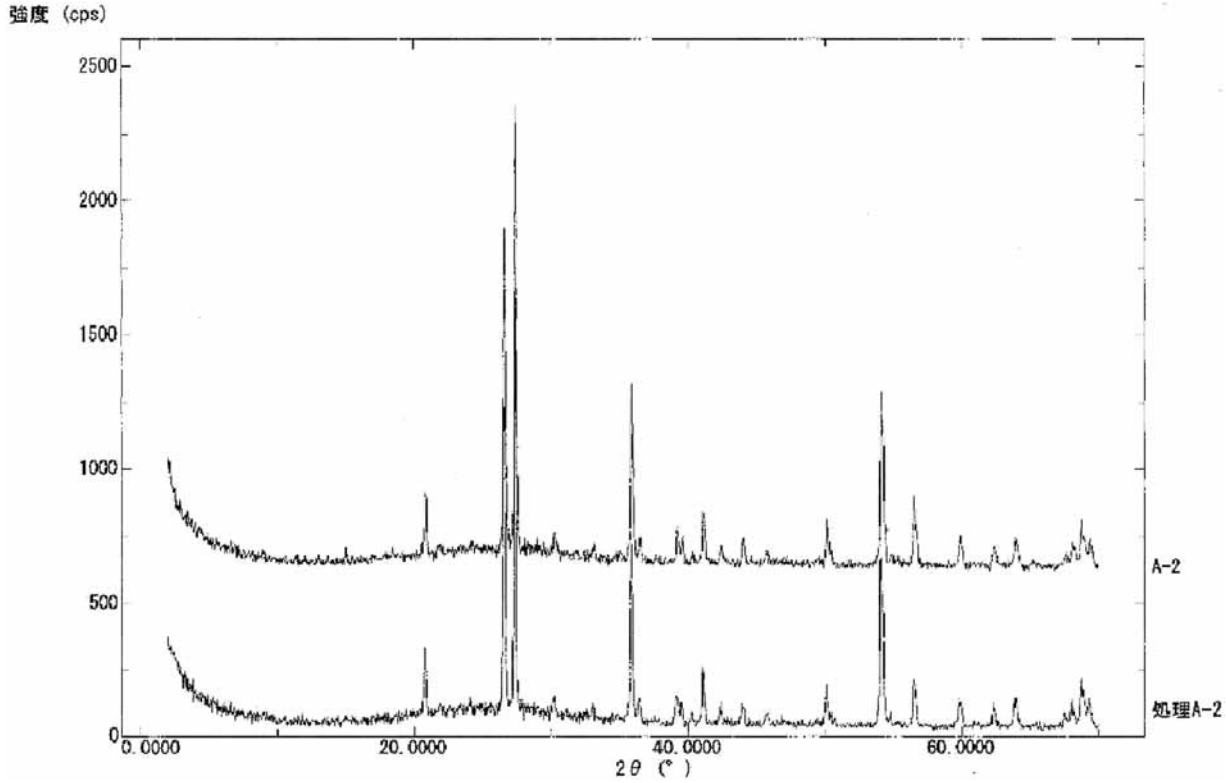
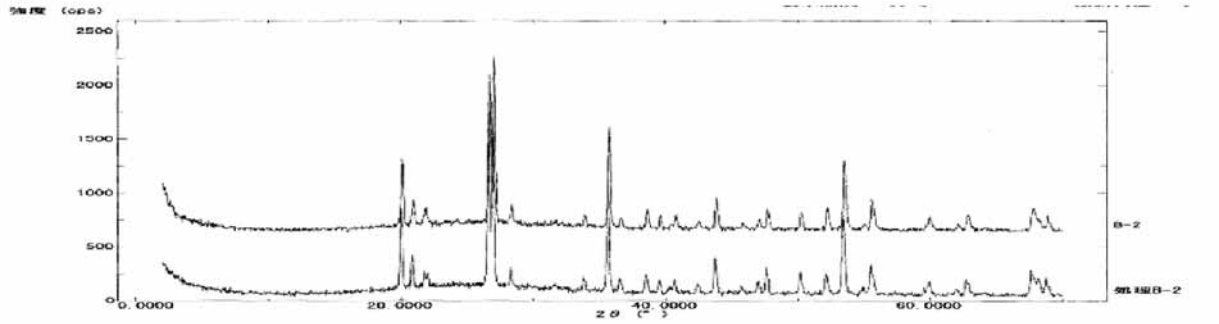
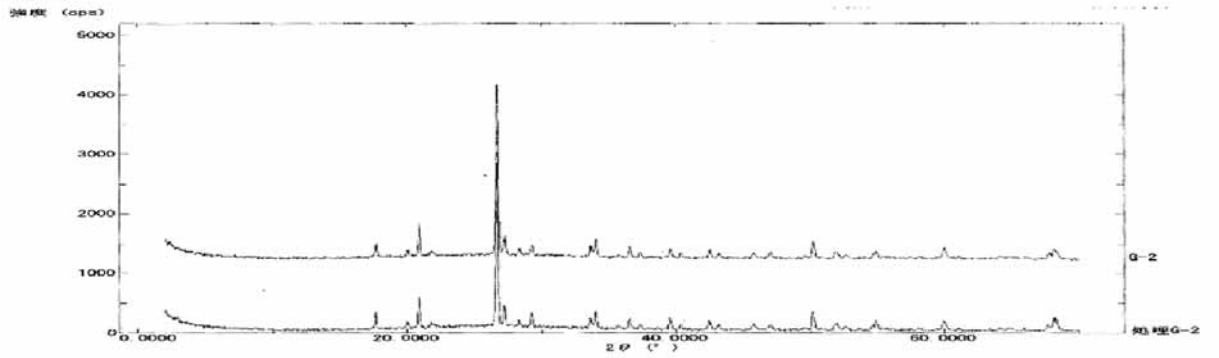


図14　試作絵画用無鉛絵具（混合ガス処理前後）のＸＲＤ分析データの比較（Ａ試料の拡大）

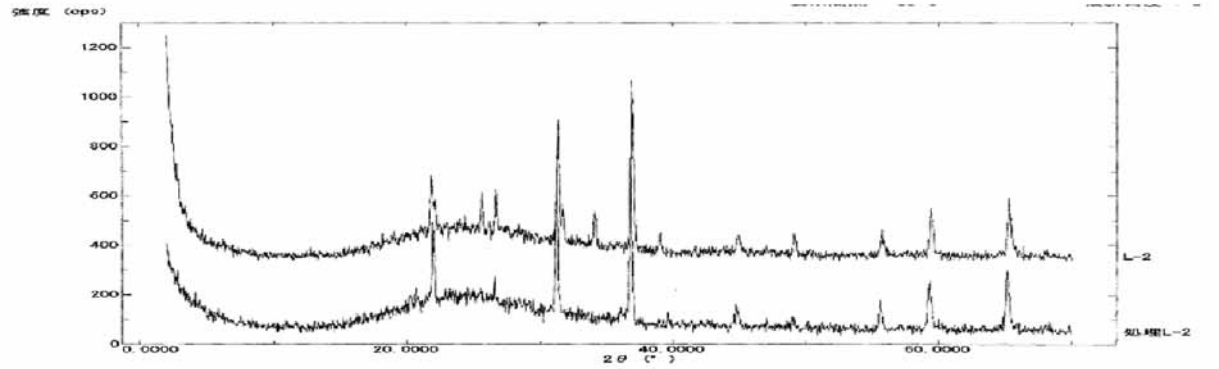
試料B



試料G



試料L



試料O

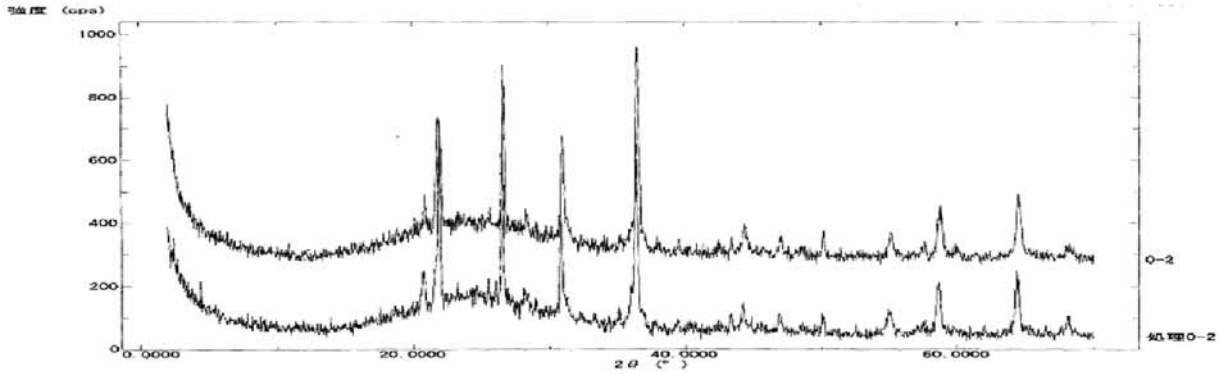


図15　色差変動の大きい試料のＸＲＤ分析データ比較

表９　混合ガス処理後試料の化学組成（mass%）

試料/成分	SiO2	TiO2	Al2O3	B2O3	Fe2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	P2O5	F	SO3	NiO	ZnO	Sb2O3	ZrO2	Nb2O5	Pr6O11	HfO2	V2O5	SnO2	Pr6O11	Cr2O3	Cl	As2O3	MoO3	PbO	CoO2O3	SeO2	Y2O3	PdO	合計
A-1	42.3	19.9	2.9	16.2	0.1	1.6	0.3	6.3	1.8	0.1	0.9	0.9	2.1	3.8	0.9		0.0							0.0								100.0
B-1	52.0		2.8	11.7	0.1	2.1	0.3	7.6	1.6	0.0	1.7	0.6		4.2		11.8	0.1				0.9	2.5		0.1								100.0
C-1	50.7	1.0	3.4	6.4	0.1	1.8	0.3	8.2	1.4		0.6	0.4		4.4		2.9		0.4		0.4	17.5			0.1								100.0
D-1	47.9	24.8	3.0	2.3		1.9	0.3	7.3	1.6	0.0	1.5	0.8		4.2	1.1	0.0	0.0				0.7		2.7									100.0
E-1	48.8		9.2	2.6	4.3	1.8	0.3	8.0	1.5		1.6	0.5		16.6							0.6		4.4									100.0
F-1	50.1		2.8	9.4	3.6	1.8	0.5	7.9	1.6	0.0	2.6	0.4		3.9		14.5					0.7			0.1	0.0							100.0
G-1	62.6		3.0	8.8	0.1	5.3	0.3	8.1	1.7	0.0	1.7	0.4		4.5		0.0					3.4					0.2					0.1	100.0
H-1	58.4		3.2	11.9	0.1	5.2	0.3	7.5	1.6		1.4	0.5		4.2		0.0					5.6		0.1	0.0	0.1							100.0
I-1	59.9		3.2	5.3	0.1	7.4	0.3	8.7	1.7		0.9	0.7		4.3		0.0					6.9		0.4				0.2					100.0
J-1	57.4		3.4	6.1	0.1	2.1	0.3	8.2	1.7		1.9	0.6		4.2		0.5					13.3		0.2									100.0
K-1	65.3		4.1	5.1	0.1	3.1	0.2	7.6	1.7		1.2	0.8		4.9		2.4					2.3						0.2	0.9				100.0
L-1	45.1		12.6	14.7	0.1	1.5	0.2	6.0	1.3		0.0	1.7	0.1	9.2		0.0					0.4							7.0				100.0
M-1	45.5		16.2	4.1	0.1	1.8	0.2	7.0	1.5	0.1	0.0	1.1	0.1	14.4							0.8							7.2				100.0
N-1	50.3		2.7	10.2	0.2	1.9	0.2	7.2	1.7		0.9	0.4		4.0		18.7				0.8	0.7				0.0					0.0		100.0
O-1	48.3		15.0	8.9	0.1	1.8	0.2	8.0	1.6		0.0	1.2	0.1	3.5							0.5		4.1					6.7				100.0
P-1	41.5		5.6	10.0	0.6	1.5	0.2	7.3	1.2		0.0	0.9	0.0	3.9							0.6		17.4	0.0				9.3				100.0
Q-1	41.5		5.6	10.0	0.6	1.5	0.2	7.3	1.2		0.0	0.9	0.0	3.9							0.6		17.4	0.0				9.3				100.0
R-1	55.0		2.9	6.0	0.1	2.2	0.2	7.8	1.7	0.1	2.0	0.3		4.3		15.2				0.7	0.7	0.6		0.1	0.0							100.0
S-1	48.5		2.5	18.2	0.1	1.8	0.2	6.4	1.5		0.8	0.6		3.8		14.2				0.4	0.8			0.0	0.0						0.1	100.0
T-1	50.1		2.7	10.1	0.2	2.0	0.1	6.7	1.6		1.0	0.3		4.2		19.2		1.0			0.7			0.1	0.0					0.0		100.0

ルターMultisizer３と技術センターに既設のレーザ回折式粒度分布測定装置（島津SALD-2000J）で比較評価したが、平均粒径の測定データの傾向としては、殆どの粒径範囲でコールターMultisizer３の測定結果が、島津SALD-2000Jの測定値を上回った。この両者の測定値の差異については、粒度分布を持つ絵具試料の媒溶液への分散及びその方法が測定精度上の重要な因子となるものと思われる。また、両粒度データとも絵具試料の粒度の段階的差異によりなめらかな粒度曲線を描くことが分かった。

④Ｒ法試作絵画用無鉛絵具の環境汚染ガス耐久性については、混合ガス未処理、処理後の色差変動を比較検討したところ、今回作成した絵画用無鉛絵具描画試料全体（100種類）の色差変動（絶対値）は、ΔLが 0.8、Δaが 0.6、Δbが0.9、ΔW(Lab)が0.7であり、総体的には変色の肉眼識別可能範囲外にあり、殆ど変色せず、研究絵具試料の環境汚染混合ガスに対する耐久性が確認できた。

⑤環境汚染混合ガス試験における色差変動グラフから判定した色差変動が大きい各描画試料について、混合ガス処理前後における各ＸＲＤデータを比較したが、いずれの試料とも回折ピークに明確な変化が認められず、混合ガス中の成分と無鉛絵具とは殆ど反応していないと推定される。

また、試作無鉛絵具（混合ガス処理後）の化学組成における各試料の硫黄酸化物(SO_3)の含有量を混合ガス未処理試料組成と比較した結果、色差変動が大きい試料でも他成分に対する硫黄酸化物(SO_3)の相対含有（増加）量は少なく、有鉛絵具のように絵具と直接反応するまでには至っていないことが推定できる。

なお、今回の研究では試作無鉛絵具試料の一部に色差変動が大きい絵具試料が認められたことから、それらについては個々に色差変動の要因を詳細に検討して特定し、その対応措置を含め更に研究する必要がある。また、一部の絵画用無鉛絵具については、絵画専門家のモニター調査などで、描画試料の外観上、絵具の光沢度（艶、輝き）が弱い、パステル状となる等の意見もあり、絵具の光沢度（艶、輝き）等の問題については、問題となった顔料に対応する新たなる透明性の高い高光沢無鉛低融点硝子（フリット）の開発、適正な溶融処理方法などで対応する必要がある。

（謝辞・付記）

当研究を遂行するにあたり絵具試料作成等で尽力されたナカガワ胡粉絵具㈱中川博之氏、広森守氏、酒井硝子㈱後藤貴司氏に感謝します。同時に、当研究を遂行するについてご支援のあった当セン

ター基盤技術課松本課長はじめ企画連携課古山主任研究員、センターの関係者諸氏、JST及び中小企業団体中央会京都の関係者諸氏に感謝します。

（参考文献）

１）矢野他、京都府中小企業技術センター技報 NO.37-2009 P.1-14 etc.

２）矢野他、日本セラミックス協会関西支部学術講演会講演予稿集 P.8 (2009.7)

３）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）

４）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）

５）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」事業研究報告（2009.4）

６）中小企業団体中央会（経産省）第一期ものづくり中小企業製品開発等支援事業・受託研究報告（2010.3）

７）（発明者）矢野（京都府）･森（酒井硝子）･山本（特技）・中川（ナカガワ胡粉絵具）：
特許NO.4022511 「無鉛絵具用無鉛絵具」、
特許NO.4099486 「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」