低融機能性絵画用無鉛絵具の製品化研究
（低融機能性フリットカラーの研究（Ⅵ））

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

［要　　旨］

この研究では、これまでの研究で量産化技術の確立に成功した絵画用無鉛絵具（製品（京上岩絵具）、６色系統60件）とビスマス系無鉛硝子を用いた比較用の試作絵具試料（２色系統20件）について、その加飾（描画）特性、環境汚染ガスに対する耐久性等について検討した。

その結果、研究無鉛絵具（製品、試作）の加飾性状としては、各絵具(描画）とも良好に発色した。また両絵具とも、絵具の粒度を分級することによって、10階色の色分けが可能であり、伝統的日本画作製の手法によって、通常の日本画の描画が可能である。絵具描画試料に関する環境汚染混合ガス処理における耐久性、外観の変化については、絵画用無鉛絵具（製品）描画試料について、その試料全体（60種類）の色差変動（絶対値）は、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して良好な耐久性を示すことが認められた。一方、比較用に検討したビスマス系硝子試作絵具描画試料の場合、環境汚染混合ガスに対する耐久性が不良であることが分かった。

研究対象の無鉛絵具試料について、その変質変色原因を検討したところ、ビスマス系硝子試作絵具（群青）の場合、混合ガス中のＳ（イオウ）が、膠（にかわ）層内部に位置する群青絵具粒子を構成し、鉛と元素番号が隣接し化学的特性の類似したビスマスと反応して、硫化ビスマス等を形成して変色するものと推定できた。

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[1~3]。絵画用絵具の無鉛化、製品化については、関連特許取得後[4]、平成20年度にJST（(独)科学技術振興機構）の地域ニーズ即応型研究事業でロータリ圧縮成型機を用いた連続高速圧縮成形法（Ｒ法）による無鉛絵具製造技術を確立し、次いで平成21年度のものづくり中小企業製品開発等支援事業おいては、Ｒ法による無鉛絵具の製品化に関する量産技術改善研究を行った。平成22年度は、これまでの研究[1,5,6]により量産化技術が確立できた絵画用無鉛絵具（研究中絵具の一部）について、その製品化に成功した。この研究では、今回製品化された絵画用無鉛絵具試料（製品（京上岩絵具）、６色系統60件）と比較用に試作したビスマス系無鉛硝子を用いた絵具試料（２色系統20件）について、それらの加飾特性、環境汚染ガス

＊１　基盤技術課　副主査（再任用）
＊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）

に対する耐久性等について検討した。

2　実験方法

2．1　研究試料（フリット及び絵具）

2．1．1　無鉛フリット

当研究で用いた絵具試料（６色系統60件）の媒溶剤には、酒井硝子㈱が作成した無鉛硝子粉末（特許フリット）を使用した。また鉛系硝子と化学的特性が比較的類似したビスマス系無鉛硝子粉末（無鉛フリット）を新たに試作して20種類の絵具を作成し、発色・加飾性状等を比較検討した。

2．1．2　研究試料（混合ガス未処理試料）

当研究では、表１に示す８種類の呈色を示す研究絵具試料を用いた。表１のNO.１～６はこれまでの研究成果により製品化された試料であり、NO.７，８はビスマス系無鉛硝子フリットを用いた比較用の試作絵具試料である。

2．1．3　混合ガス耐久性試験評価用試料

研究試料の製作には圧縮成形法を用いた。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、成型機としてはロータリー圧縮成型機を用い、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。次いで絵具の母体となる無鉛フリット・顔料溶融塊（新岩）を作成したが、この溶融工程では、前記の成形体を、焼成炉を用いて最高加熱温度約800～850℃で約20分間焼成して後、自然放冷して作成した。次いで、完成した溶融塊をボールミル等で粉砕して水簸し、10階調に絵具粒度を分級した。当研究では上記で完成した絵具粉末試料を用いて、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７①に示す。

2．2　機器分析

当研究では、次に示す機器分析装置等を用いた。測定機器及び測定条件を示す。

2．2．1　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。

表１　研究絵具試料

NO.	試料	絵具	呈色	備考
1	A	ｶﾅﾘｱ'黄	黄	製品絵具（60 試料）（特許無鉛硝子ﾌﾘｯﾄ）
2	B	ﾄﾙｺﾌﾞﾙｰ	空色	
3	C	呉須	黒	
4	D	黄口緑青	緑	
5	E	松葉緑青	緑	
6	F	緑青	緑	
7	G	群青１（ﾋﾞｽﾏｽ）	紺	試作絵具（20 試料）（ﾋﾞｽﾏｽ系無鉛硝子ﾌﾘｯﾄ）
8	H	群青２（ﾋﾞｽﾏｽ）	紺	

２．２．２　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。

２．２．３　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。レーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所SALD-2000J）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。

２．２．４　測色試験

描画試料の測色は、混合ガス試験用に作成した各絵具の描画試料を用い、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。

２．２．５　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

・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

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５×10^{-8}A、プローブ径　最小（μm）であり、測定では顕微観察､面分析を行った｡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。

２．２．６　混合ガス耐久性試験

製品及び試作無鉛絵具描画試料に対する環境汚染混合ガス処理試験については、ガス処理試験では、処理ガスとして環境汚染ガスである硫化水素ガス、亜硫酸ガス、二酸化窒素ガスの３種類の混合ガスを用いて行った。混合ガス処理試験に用いたガス処理装置は、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、外観を図１に示す。ガス処理条件として、処理に用いた混合ガスの内訳は、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の濃度であり、試料の処理は、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（時間）は、４日間（96h）であった。

３．実験結果

３．１　研究試料

無鉛硝子粉末（フリット）は、表２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（XRD）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２）。また、試作絵具（２色系統20件）については、試作ビスマス系無鉛硝子フリットを用いた。

以上の研究試料（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３、その同定結果を表３に示す。なお、絵具の媒溶剤に用いたそれぞれの無鉛フリットはアモルファスであるので、図３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）からの回折線を示している。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４に示す。当研究では、絵具の媒溶剤に用いたフリットが無鉛であることから酸化鉛PbO

表２　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

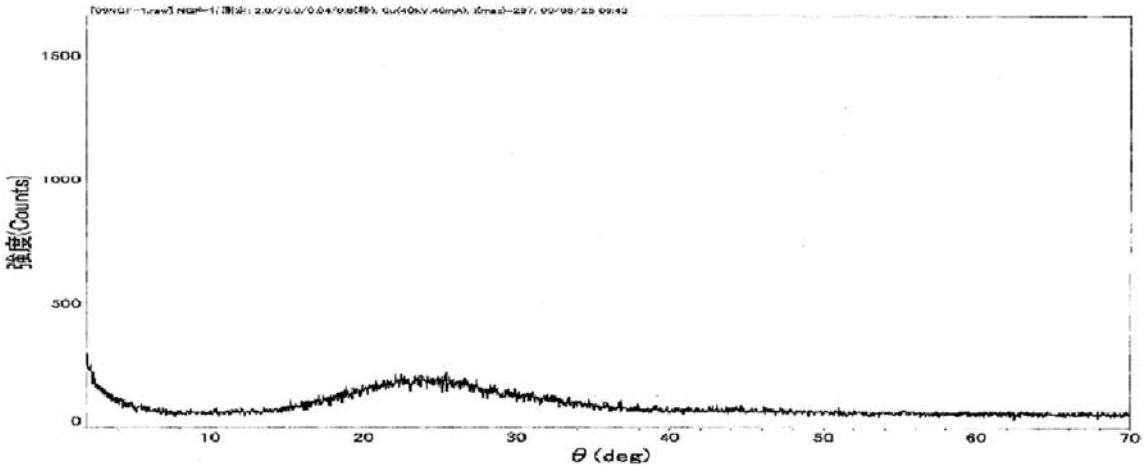


図２　研究で使用した無鉛フリットのＸＲＤ分析結果

（表４の右端から５列目）の含有は、微量検出された比較用の試作絵具試料のNO.８を除いて、製品絵具試料やNO.７では分析装置の検出限界内となっており、試料中に酸化鉛PbO存在は確認できなかった。

また、試作絵具試料（群青）のNO.７及びNO.８はBi_2O_3を約20数％含有するビスマス珪酸系硝子の絵具であり、XRDの分析結果からすると、NO.7は顔料のコバルトがビスマス系ガラス中に溶けてイオン化して群青色に発色し、NO.８は絵具中に分散するスピネル顔料により群青色に発色することが分かる。

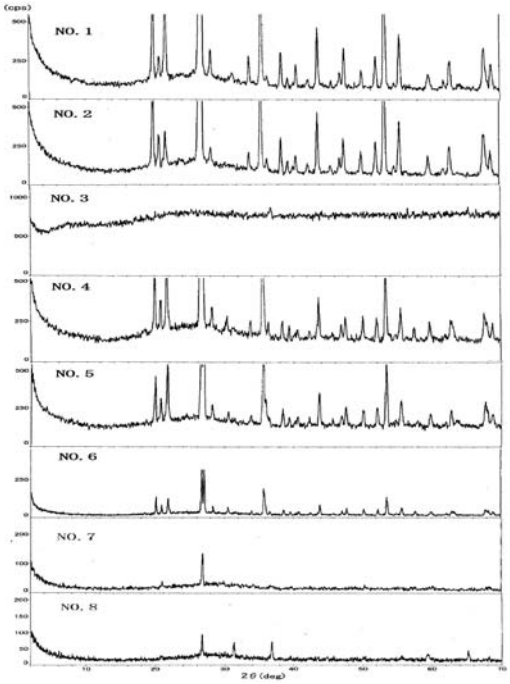


図３　研究試料の粉末Ｘ線回折（XRD）分析結果

表３　試料の粉末Ｘ線回折（XRD）分析結果

NO.	試料	構成化合物
1	A	石英　ｼﾞﾙｺﾝ　ｸﾘｽﾄﾊﾞﾗｲﾄ　ｶﾞﾗｽ
2	B	石英　ｼﾞﾙｺﾝ　ｸﾘｽﾄﾊﾞﾗｲﾄ　ｶﾞﾗｽ
3	C	ｶﾞﾗｽ
4	D	石英　ｼﾞﾙｺﾝ　ｸﾘｽﾄﾊﾞﾗｲﾄ　ｺﾊﾞﾙﾄｸﾛﾑ酸化物（$CoCr_2O_4$）　ｶﾞﾗｽ
5	E	石英　ｼﾞﾙｺﾝ　ｸﾘｽﾄﾊﾞﾗｲﾄ　ｺﾊﾞﾙﾄｸﾛﾑ酸化物（$CoCr_2O_4$）　ｶﾞﾗｽ
6	F	石英　ｼﾞﾙｺﾝ　ｸﾘｽﾄﾊﾞﾗｲﾄ　ｺﾊﾞﾙﾄｸﾛﾑ酸化物（$CoCr_2O_4$）　ｶﾞﾗｽ
7	G	石英　ｶﾞﾗｽ
8	H	石英　ｽﾋﾟﾈﾙ（$CoAl_2O_3$）　ｶﾞﾗｽ

表４　研究絵具試料の組成（mass%）

NO.	試料	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	ZnO	Na_2O	K_2O	ZrO_2	Cr_2O_3	Co_2O_3	Pr_6O_{11}	Fe_2O_3	SO_3	F	N	Cl	V_2O_5	HfO_2	PbO	Nb_2O_5	Bi_2O_3	sum	備考
1	A	57.7		3.0	0.2	2.4	4.7	7.5	1.9	15.5			1.5	0.1	0.0	1.5	3.9	0.1						100.0	ｶﾅﾘｱ黄
2	B	53.4	11.2	2.9	0.2	2.2	4.2	6.9	1.7	14.9				0.1	0.0	1.2		0.0	0.7	0.4				100.0	ﾄﾙｺﾌﾞﾙｰ
3	C	51.7	8.3	9.2	0.2	2.2	4.8	7.7	1.6	0.0	0.0	13.8		0.1	0.1	0.2		0.0						100.0	呉須
4	D	51.3	12.4	3.0	0.2	2.0	5.0	7.2	1.6	7.6	2.9	0.7	1.0	0.1	0.0	1.2	3.4	0.0		0.3	**0.0**			100.0	黄口緑青
5	E	53.7	10.2	3.5	0.2	2.2	4.8	7.3	1.7	10.2	2.2	1.4	1.0	0.1	0.0	1.2		0.1		0.3				100.0	松葉緑青
6	F	57.3	18.3	3.6	0.2	1.8	2.7	7.5	1.7	2.4	2.6	0.9	0.7	0.1	0.1			0.0		0.0	0.0			100.0	緑青
7	G	47.3	0.0	1.4		0.1	7.0	0.8	12.6			6.6		0.1	0.0								24.1	100.0	群青1（ﾋﾞｽﾏｽ）
8	H	42.3	0.0	8.1	0.1	0.1	2.8	3.3	14.7			7.6		0.1	0.1			0.1			0.1		20.9	100.0	群青2（ﾋﾞｽﾏｽ）

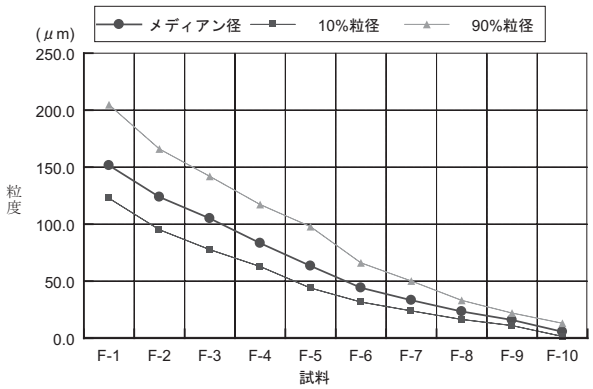


図４　無鉛絵具（緑青）の粒度分布

表５　無鉛絵具（緑青）の粒度分布の測定結果（μm）

No.	絵具番号	ﾒﾃﾞｨｱﾝ径	ﾓｰﾄﾞ径	10%粒径	90%粒径
1	F-1	151.6	154.9	122.8	204.8
2	F-2	123.9	126.6	95.2	166.0
3	F-3	105.1	103.6	77.7	142.0
4	F-4	83.4	84.7	62.9	117.3
5	F-5	63.4	69.3	44.0	97.8
6	F-6	44.3	46.3	31.8	66.1
7	F-7	33.4	31.0	24.0	50.2
8	F-8	23.5	25.3	16.5	33.2
9	F-9	16.0	16.9	11.1	22.1
10	F-10	5.7	7.6	1.6	13.2

３．２　研究無鉛絵具描画試料の色調（加飾性状）

研究無鉛絵具の加飾性状としては、図７①に示すように各絵具(描画) 試料ともいずれも肉眼的に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（80色）の測色試験結果を表６に示す。表６の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、各絵具とも試料の枝番が進むほど明度が段階的に増加して白色化しており、また色度a，b値においても表１の呈色の色彩を発色している。

３．３　研究無鉛絵具の粒度及び微細性状

①研究無鉛絵具の粒度

研究に用いた絵画用無鉛絵具試料から、緑青絵具（NO.６）の粉末試料を選定し、レーザ回折式粒度分布測定装置でその粒度を測定した。試料の粒度分布測定結果を図４，表５に示す。図４，表５から分かるように絵具の粒度（メデイアン、モード径）は、番号（NO.６の枝番）が進むほど減少するように制御されている。また表６に示すように絵具の微細化が進むほど絵具の明度（Ｌ）は上昇するがこの傾向は他の研究絵具試料も同様である。

②研究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り、前記の研究絵具（NO.６　F-10）をEPMAで検討した。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したが、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、他に着色元素であるCr,Co,Prが認められた。

また、絵具粒子における群青顔料の分散は、図５に示す二次電子像（左端最上段）と顔料に含まれる各発色元素であるCr,Co,Prの面分析画面（２～３段目）を見れば明らかであるが、この３種類の着色元素は絵具粒子中に分散していて、所定の緑青色を発色しており、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。また、この試料の場合、顔料の硝子への分解溶け込み（イオン化）による顔料の消色やフリット組成の変動も殆ど無く、おそらく顔料は硝子に殆ど溶融してないように思われる。研究の緑青絵具では、発色元素であるCr,Co,Prの微妙な配合比率によって、黄口、松葉、緑青の３種類の色彩が発色する内容となっている。

また、緑青絵具（NO.6 F-9）粒子の形状は、図６の二次電子像から分かるように、多くが角、塊、

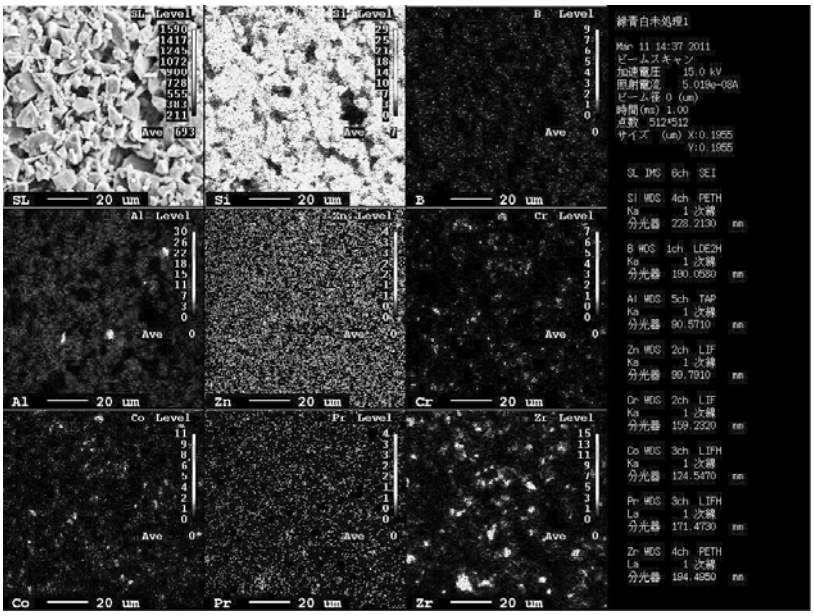
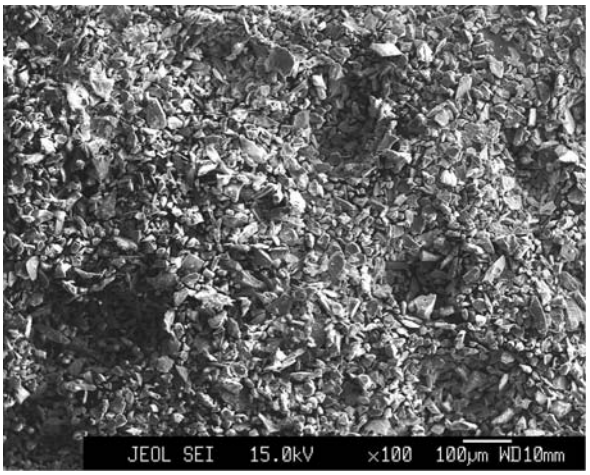


図５　無鉛絵具（緑青F-10描画）のEMPA面分析結果



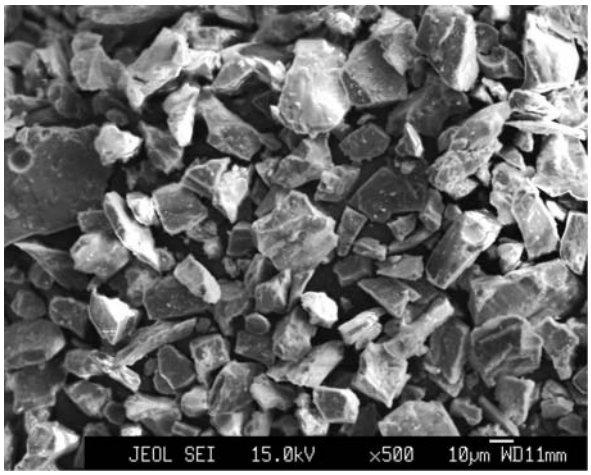


図６　緑青絵具（F-9）粉末の二次電子像

平板など無定形のもので構成され、また、絵具粒子にはフラットな癖（へき）面が所々に認められる。この絵具粒子の粒径について、粒子の多くは、数～数十μmの範囲にある。

３．４．１　研究絵具の環境汚染ガス耐久性について

本研究における無鉛絵具描画試料に関する混合ガス未処理、処理後の外観を図７に、また、混合ガス処理による色差変動を表６に、表６から作成した色差変動グラフを図８－１,２　に示す。

表６、図８－１から分かるように、今回試験した絵画用無鉛絵具（製品）描画試料全体（60種類）の色差変動（絶対値）は、ΔLが 0.5、Δaが 0.5、Δbが0.6、ΔW(Lab)が0.6であり、総体的には肉眼識別可能範囲外にあり、図７からも明らかなように肉眼的には混合ガス処理で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。

一方、ビスマス系硝子を用いた試作絵具描画試料の場合、描画試料全体（20種類）の色差変動（絶対値）は、ΔLが2.9、Δaが 13.5、Δbが35.4、

ΔW(Lab)が13.9と相当大きく現れ、また、図７から明らかなように肉眼的に明らかな変色が認識できる。特に、試作絵具描画試料の場合、図８－２に示すように両者とも色度が大きく変動し黒色に変色する傾向にある、このことから、今回試験したビスマス系硝子試作絵具（描画）試料については、環境汚染混合ガスに対する耐久性が良好でないことが分かる。

３．４．２　研究絵具試料の色差変動の要因について

混合ガス処理において変色が見られない絵画用無鉛絵具（製品）試料の内、緑青絵具（NO.６ F-10）の混合ガス処理前後におけるXRDデータを図９に、混合ガス処理において大きく変色したビスマス系硝子試作絵具試料の群青絵具（NO.７ G-10，NO.８ H-10）の混合ガス処理前後のXRD比較データを図10,図11に示す。図９から分かるように混合ガス処理において変色が認められない緑青絵具（NO.６　F10）の場合、XRDの比較データからは表４のNO.６以外に化合物は同定できず、また両者の回折パターンも良く一致し、混合ガス処理前後で試料に顕著な変化が認められなかった。

一方、混合ガス処理において大きく変色した群青絵具（NO.７ G-10，NO.８ H-10）の場合、図10,図11に示すように、回折像には顕著な変化が認められ、特に混合ガス処理後、２θが20～25°の位置にブロードな回折ピークが大きく現れおり、その範囲が、黒色のビスマス化合物（Bi_2S_3,Bi_2O_3,Bi）やイオウの回折ピークと合致していることから、おそらく群青絵具のビスマス硝子構造が崩壊して、ガラス中のビスマスと混合ガス中のイオウ成分と反応して黒色で微細なビスマス化合物（Bi_2S_3）やその中間化合物が多量に形成したものと推定される。

図12に、群青絵具（NO.８ H-10）の混合ガス処理前後におけるEPMA面分析結果を示すが、分析画面中央のＳの面分析結果を混合ガス処理前後で比較した場合、混合ガス処理後、絵具粒子におけるＳの濃度は、未処理試料（絵具粒子表面の膠中

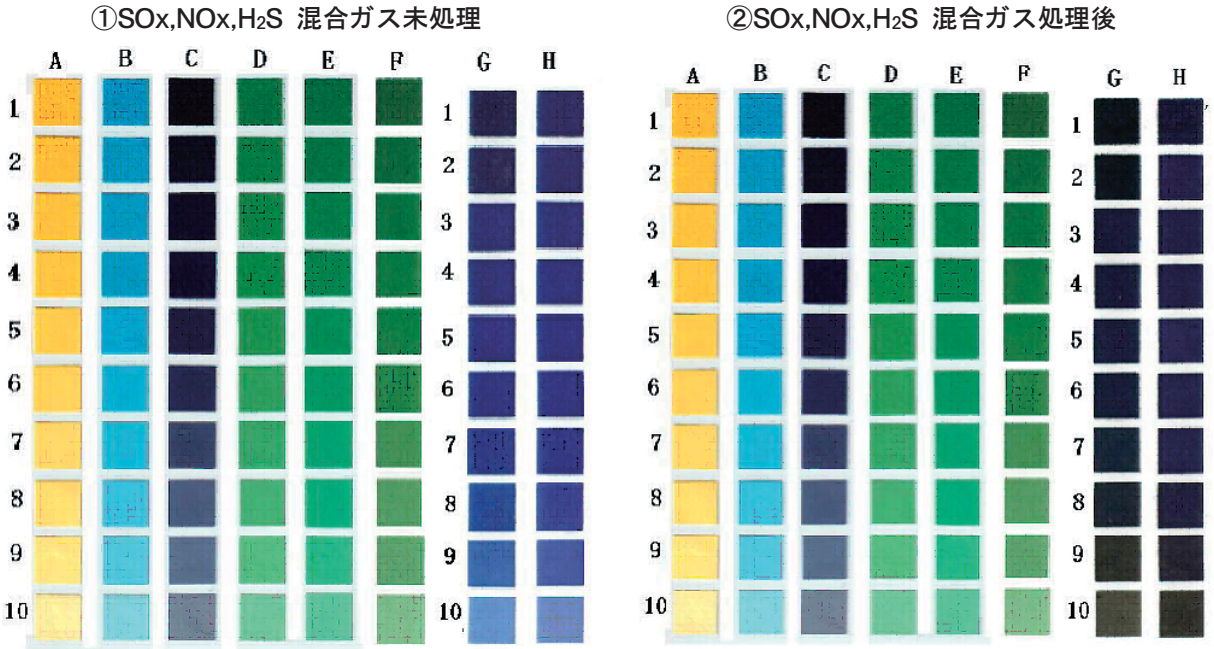


図７　混合ガス処理前後の研究無鉛絵具描画試料の外観

表６　絵具（製品）試料の混合ガス処理色差変動

		未処理(A)				処理後(B)				色差(A-B)				色差(絶対値)			
NO.	試料	L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
1	A-1	80.3	-5.2	48.8	47.1	80.1	-5.1	48.5	47.3	0.2	-0.1	0.3	-0.2	0.2	0.1	0.3	0.2
2	-2	80.9	-5.6	47.7	48.3	80.1	-4.8	47.7	48.1	0.8	-0.8	0.0	0.2	0.8	0.8	0.0	0.2
3	-3	81.2	-5.9	47.6	48.5	80.4	-6.2	47.4	48.3	0.8	0.3	0.2	0.1	0.8	0.3	0.2	0.1
4	-4	82.0	-6.6	48.0	48.3	82.1	-6.4	47.4	48.9	-0.0	-0.2	0.6	-0.6	0.0	0.2	0.6	0.6
5	-5	83.3	-7.3	46.9	49.6	82.6	-7.8	46.4	49.9	0.7	0.5	0.6	-0.2	0.7	0.5	0.6	0.2
6	-6	84.2	-7.9	44.6	52.0	84.4	-8.4	44.8	51.8	-0.3	0.4	-0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.2
7	-7	85.6	-9.0	43.1	53.7	85.6	-9.3	43.2	53.6	0.0	0.2	-0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.1
8	-8	87.1	-9.1	40.4	56.6	86.5	-8.7	41.6	55.4	0.5	-0.4	-1.2	1.2	0.5	0.4	1.2	1.2
9	-9	88.8	-9.1	37.8	59.5	88.0	-8.9	38.8	58.4	0.8	-0.2	-1.0	1.1	0.8	0.2	1.0	1.1
10	-10	89.9	-9.0	28.6	68.4	89.3	-9.0	29.9	67.0	0.6	-0.0	-1.3	1.4	0.6	0.0	1.3	1.4
11	B-1	45.7	-4.7	-38.7	33.2	45.4	-4.8	-38.6	32.9	0.4	0.1	-0.0	0.3	0.4	0.1	0.0	0.3
12	-2	48.2	-5.3	-37.1	36.0	47.5	-5.7	-36.9	35.6	0.7	0.4	-0.3	0.5	0.7	0.4	0.3	0.5
13	-3	49.6	-6.0	-36.7	37.4	49.2	-6.4	-35.8	37.5	0.5	0.4	-0.9	-0.1	0.5	0.4	0.9	0.1
14	-4	49.2	-5.8	-36.8	37.0	48.7	-6.2	-36.3	36.9	0.4	0.3	-0.4	0.1	0.4	0.3	0.4	0.1
15	-5	52.8	-6.4	-35.4	40.7	52.8	-6.9	-34.3	41.2	0.0	0.4	-1.1	-0.6	0.0	0.4	1.1	0.6
16	-6	56.4	-7.1	-31.8	45.6	56.0	-7.8	-31.4	45.4	0.4	0.7	-0.4	0.2	0.4	0.7	0.4	0.2
17	-7	59.9	-7.6	-29.1	49.9	59.4	-8.3	-28.3	49.8	0.5	0.7	-0.7	0.1	0.5	0.7	0.7	0.1
18	-8	63.9	-7.5	-25.8	55.0	63.3	-7.9	-25.5	54.6	0.6	0.4	-0.2	0.4	0.6	0.4	0.2	0.4
19	-9	67.5	-7.6	-21.7	60.2	66.6	-8.0	-21.5	59.5	0.9	0.5	-0.2	0.7	0.9	0.5	0.2	0.7
20	-10	74.2	-7.4	-12.2	70.5	73.7	-7.9	-12.9	69.7	0.5	0.5	0.7	0.8	0.5	0.5	0.7	0.8
21	C-1	19.2	4.8	-10.9	18.3	18.2	5.0	-11.4	17.3	1.0	-0.3	0.5	1.0	1.0	0.3	0.5	1.0
22	-2	20.1	5.9	-13.8	18.7	19.5	6.1	-13.8	18.1	0.6	-0.2	0.1	0.7	0.6	0.2	0.1	0.7
23	-3	20.5	6.7	-15.7	18.7	19.8	6.7	-15.7	18.0	0.7	0.0	-0.0	0.7	0.7	0.0	0.0	0.7
24	-4	20.3	8.0	-19.1	17.6	20.1	7.4	-17.9	17.8	0.2	0.6	-1.1	-0.1	0.2	0.6	1.1	0.1
25	-5	23.5	8.8	-21.9	19.9	23.4	8.1	-20.6	20.3	0.0	0.7	-1.3	-0.4	0.0	0.7	1.3	0.4
26	-6	26.3	8.8	-23.2	22.3	26.0	8.2	-22.3	22.3	0.4	0.6	-0.9	0.0	0.4	0.6	0.9	0.0
27	-7	31.2	7.7	-22.1	27.4	31.3	7.0	-20.7	27.9	-0.1	0.7	-1.4	-0.6	0.1	0.7	1.4	0.6
28	-8	37.0	6.9	-21.4	33.1	37.8	5.9	-19.8	34.5	-0.8	1.0	-1.6	-1.4	0.8	1.0	1.6	1.4
29	-9	42.7	5.6	-19.0	39.1	43.4	4.9	-17.7	40.9	-0.7	0.7	-1.3	-1.7	0.7	0.7	1.3	1.7
30	-10	53.6	2.4	-11.6	52.2	52.0	1.5	-9.8	51.0	1.6	0.9	-1.8	1.1	1.6	0.9	1.8	1.1
31	D-1	36.0	-21.4	7.4	32.1	35.3	-21.4	7.1	31.5	0.7	0.0	0.3	0.6	0.7	0.0	0.3	0.6
32	-2	38.2	-22.1	7.9	33.9	37.7	-22.7	8.1	33.2	0.6	0.6	-0.2	0.7	0.6	0.6	0.2	0.7
33	-3	38.9	-22.9	8.3	34.3	39.2	-23.3	8.1	34.4	-0.3	0.5	0.2	-0.1	0.3	0.5	0.2	0.1
34	-4	40.9	-23.5	8.2	35.9	40.6	-23.6	8.6	35.5	0.3	0.1	-0.5	0.4	0.3	0.1	0.5	0.4
35	-5	44.6	-23.6	9.2	39.1	44.2	-23.7	9.0	38.7	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4
36	-6	48.7	-23.5	9.2	42.9	47.7	-24.3	9.6	41.5	1.0	0.8	-0.4	1.3	1.0	0.8	0.4	1.3
37	-7	52.2	-23.5	9.6	45.8	51.0	-23.6	9.7	44.8	1.1	0.1	-0.1	1.1	1.1	0.1	0.1	1.1
38	-8	55.6	-23.1	9.2	49.1	55.4	-23.7	10.0	48.5	0.2	0.6	-0.7	0.6	0.2	0.6	0.7	0.6
39	-9	59.7	-22.1	9.7	53.0	59.1	-23.3	10.8	51.7	0.5	1.3	-1.1	1.3	0.5	1.3	1.1	1.3
40	-10	66.7	-18.7	7.4	61.1	66.1	-19.9	8.7	59.8	0.5	1.2	-1.3	1.3	0.5	1.2	1.3	1.3
41	E-1	32.1	-19.7	1.7	29.3	32.4	-19.9	2.3	29.5	-0.3	0.2	-0.6	-0.2	0.3	0.2	0.6	0.2
42	-2	34.8	-20.8	2.0	31.5	34.0	-21.1	1.7	30.7	0.8	0.3	0.3	0.9	0.8	0.3	0.3	0.9
43	-3	36.5	-21.4	2.2	33.0	35.8	-21.6	1.8	32.3	0.7	0.1	0.4	0.7	0.7	0.1	0.4	0.7
44	-4	37.7	-22.8	2.5	33.6	37.2	-23.3	2.3	33.0	0.6	0.4	0.3	0.7	0.6	0.4	0.3	0.7
45	-5	40.5	-23.0	2.3	36.2	39.7	-23.3	2.1	35.3	0.9	0.3	0.2	0.9	0.9	0.3	0.2	0.9
46	-6	42.9	-23.6	2.7	38.1	42.3	-24.5	3.0	37.2	0.6	0.9	-0.3	0.9	0.6	0.9	0.3	0.9
47	-7	47.8	-23.4	2.7	42.8	47.0	-24.4	3.1	41.6	0.8	1.0	-0.4	1.2	0.8	1.0	0.4	1.2
48	-8	49.8	-24.7	1.5	45.6	49.3	-24.0	2.8	43.9	0.5	-0.8	-1.3	1.7	0.5	0.8	1.3	1.7
49	-9	54.7	-22.1	2.8	49.5	54.7	-23.6	3.8	48.8	0.0	1.5	-1.0	0.8	0.0	1.5	1.0	0.8
50	-10	63.0	-19.7	2.1	58.0	62.8	-20.2	2.5	57.6	0.1	0.4	-0.4	0.3	0.1	0.4	0.4	0.3
51	F-1	31.7	-19.2	4.5	28.9	32.0	-19.1	3.9	29.2	-0.3	-0.1	0.6	-0.3	0.3	0.1	0.6	0.3
52	-2	34.8	-20.4	4.6	31.5	34.5	-20.7	4.6	31.2	0.3	0.3	-0.0	0.3	0.3	0.3	0.0	0.3
53	-3	36.3	-23.0	5.0	32.1	37.0	-21.3	4.9	33.3	-0.7	-1.7	0.1	-1.2	0.7	1.7	0.1	1.2
54	-4	39.0	-22.3	3.2	34.9	37.9	-21.7	5.3	34.0	1.1	-0.6	-2.1	0.9	1.1	0.6	2.1	0.9
55	-5	39.5	-22.3	5.4	35.3	39.0	-22.1	5.5	34.9	0.5	-0.2	-0.1	0.4	0.5	0.2	0.1	0.4
56	-6	41.1	-22.0	5.4	36.9	40.7	-22.7	5.5	36.3	0.4	0.7	-0.1	0.6	0.4	0.7	0.1	0.6
57	-7	44.0	-22.3	5.3	39.5	44.6	-22.9	5.8	39.8	-0.6	0.6	-0.5	-0.3	0.6	0.6	0.5	0.3
58	-8	47.9	-22.6	6.6	42.8	47.2	-23.1	6.9	42.0	0.7	0.5	-0.3	0.8	0.7	0.5	0.3	0.8
59	-9	49.4	-22.6	6.3	44.3	49.7	-22.7	6.3	44.4	-0.3	0.1	0.0	-0.1	0.3	0.1	0.0	0.1
60	-10	58.2	-20.1	4.7	53.4	57.6	-20.2	5.1	52.8	0.6	0.1	-0.4	0.6	0.6	0.1	0.4	0.6
													平均値	0.5	0.5	0.6	0.6
													最大値	1.6	1.7	2.1	1.7
													最小値	0.0	0.0	0.0	0.0

ビスマス系絵具試料の混合ガス処理色差変動

NO.	試料	未処理(A)				処理後(B)				差(A-B)				差(絶対値)			
		L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
1	G-1	16.2	16.9	-36.8	7.0	16.6	6.5	-15.1	15.0	-0.3	10.4	-21.7	-8.0	0.3	10.4	21.7	8.0
2	-2	16.4	20.4	-44.2	3.3	16.6	7.3	-17.4	14.5	-0.2	13.2	-26.8	-11.3	0.2	13.2	26.8	11.3
3	-3	17.9	23.0	-52.2	0.0	15.8	10.4	-25.8	11.3	2.1	12.7	-26.4	-11.3	2.1	12.7	26.4	11.3
4	-4	18.8	23.3	-54.1	-0.3	17.9	8.0	-21.9	14.6	0.9	15.3	-32.2	-15.0	0.9	15.3	32.2	15.0
5	-5	20.5	22.5	-54.5	1.1	17.8	8.4	-24.1	13.9	2.8	14.1	-30.4	-12.8	2.8	14.1	30.4	12.8
6	-6	21.9	21.4	-53.8	2.7	20.4	5.6	-19.6	17.9	1.4	15.8	-34.2	-15.1	1.4	15.8	34.2	15.1
7	-7	24.1	22.4	-59.6	0.9	21.5	4.2	-16.6	19.6	2.7	18.2	-43.1	-18.7	2.7	18.2	43.1	18.7
8	-8	25.8	20.0	-55.0	5.5	20.7	4.0	-15.1	19.2	5.1	16.0	-39.9	-13.7	5.1	16.0	39.9	13.7
9	-9	31.1	18.3	-55.3	9.8	26.3	0.9	-6.8	25.9	4.8	17.4	-48.4	-16.1	4.8	17.4	48.4	16.1
10	-10	44.4	10.6	-43.2	28.8	36.0	0.1	1.7	36.0	8.5	10.5	-44.8	-7.1	8.5	10.5	44.8	7.1
11	H-1	17.3	17.0	-43.4	5.1	18.0	7.0	-19.4	15.5	-0.7	10.0	-24.0	-10.4	0.7	10.0	24.0	10.4
12	-2	17.8	19.4	-47.9	2.9	16.9	10.0	-27.7	11.9	0.9	9.4	-20.2	-8.9	0.9	9.4	20.2	8.9
13	-3	19.2	17.1	-42.0	7.4	17.7	10.2	-28.1	12.4	1.6	6.9	-13.9	-5.0	1.6	6.9	13.9	5.0
14	-4	19.6	20.5	-56.5	-0.3	19.5	7.3	-23.7	15.8	0.1	13.2	-32.8	-16.1	0.1	13.2	32.8	16.1
15	-5	20.5	24.8	-62.7	-4.2	19.8	8.2	-27.2	14.9	0.7	16.5	-35.5	-19.1	0.7	16.5	35.5	19.1
16	-6	20.9	21.8	-66.4	-5.5	20.9	6.1	-24.6	16.9	0.0	15.6	-41.7	-22.5	0.0	15.6	41.7	22.5
17	-7	24.3	20.2	-63.5	-0.8	22.3	4.9	-22.5	19.0	2.0	15.3	-41.0	-19.8	2.0	15.3	41.0	19.8
18	-8	26.3	18.1	-63.7	1.0	23.7	2.7	-16.7	21.8	2.7	15.4	-46.9	-20.8	2.7	15.4	46.9	20.8
19	-9	29.5	16.3	-63.2	3.9	24.1	1.5	-12.7	23.1	5.3	14.8	-50.5	-19.2	5.3	14.8	50.5	19.2
20	-10	44.8	9.9	-53.1	22.8	30.1	1.4	-0.2	30.1	14.7	8.5	-52.9	-7.3	14.7	8.5	52.9	7.3
													平均値	2.9	13.5	35.4	13.9
													最大値	14.7	18.2	52.9	22.5
													最小値	0.0	6.9	13.9	5.0

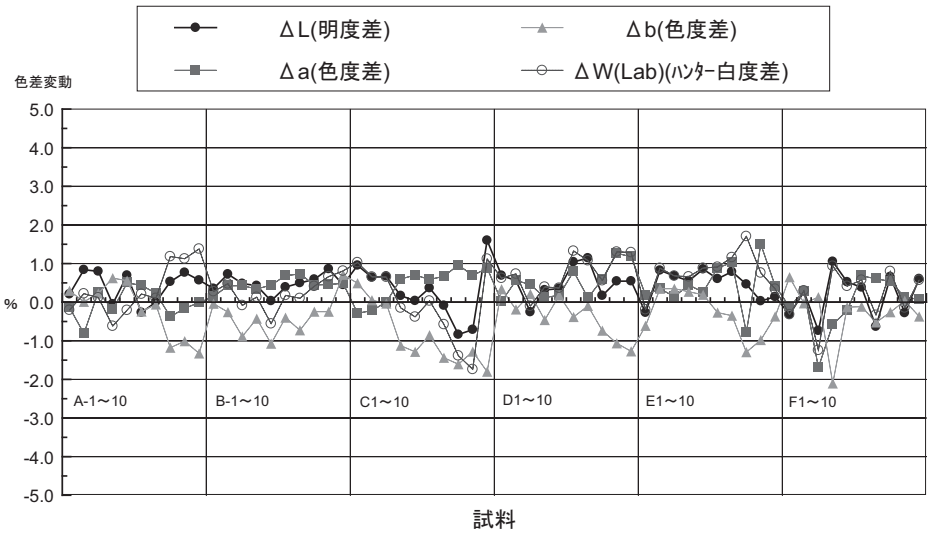


図８－１　描画試料の混合ガス処理色差変動（製品絵具）

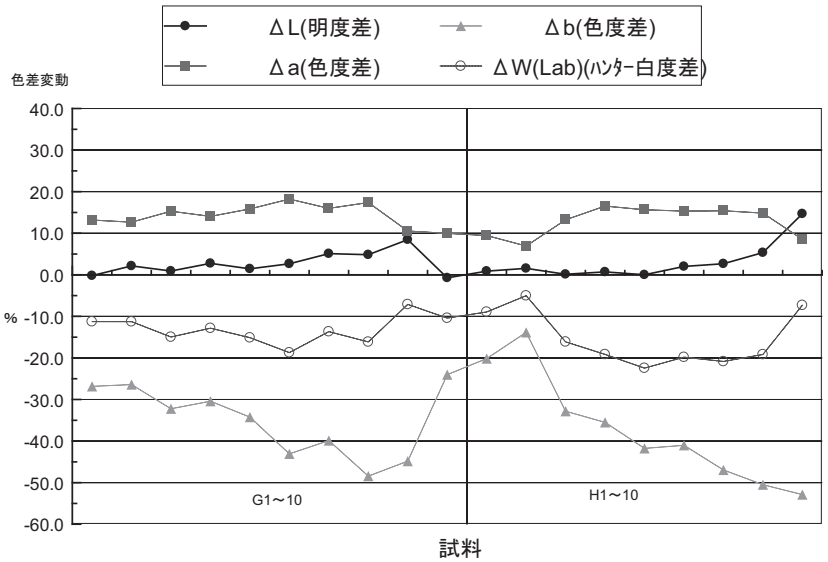


図８－２　描画試料の混合ガス処理色差変動（ビスマス系試作絵具）

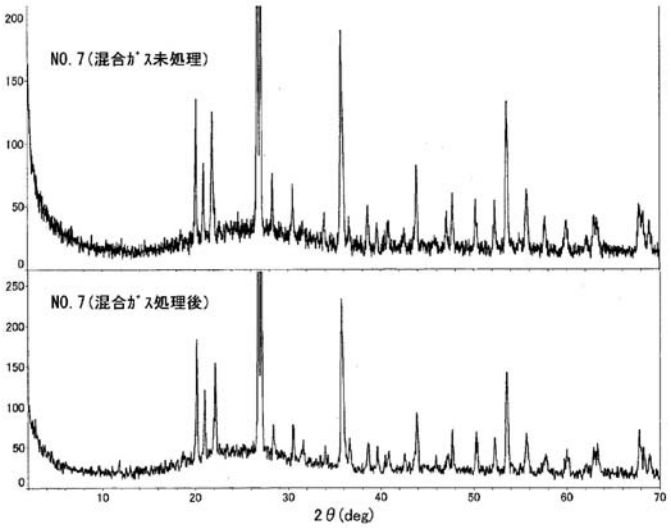


図９　緑青絵具（NO.6）の混合ガス処理における粉末Ｘ線回折（XRD）パターンの変化

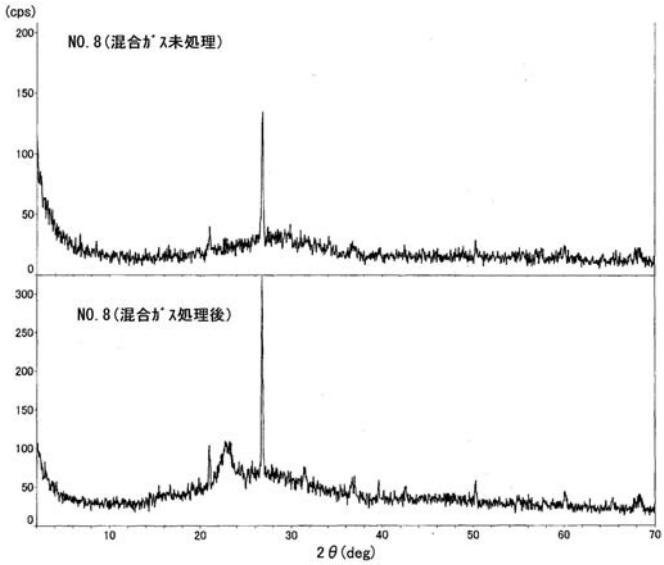


図10　緑青絵具（NO.７）の混合ガス処理における粉末Ｘ線回折（XRD）パターンの変化

表７　群青（H）の粉末Ｘ線回折（XRD）分析結果

NO.	試料	構成化合物
1	NO.7 G 未処理	石英　ｶﾞﾗｽ
2	NO.7 G 処理後	石英　ﾋﾞｽﾏｽ化合物(Bi_2S_3,Bi_2O_3,Bi)　硫黄 ｶﾞﾗｽ

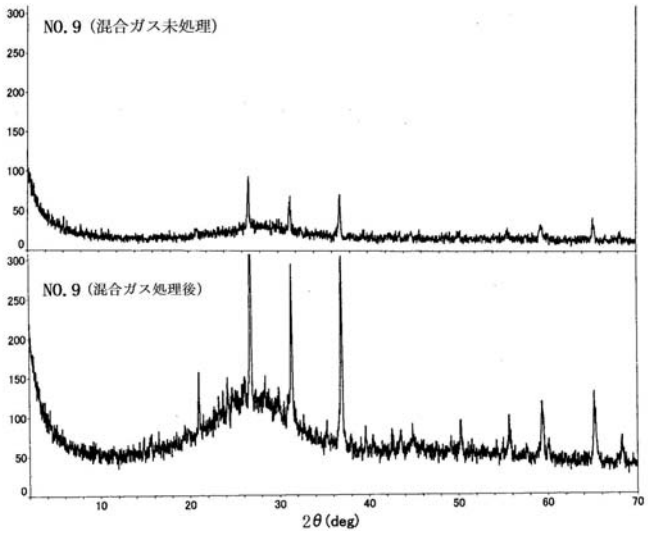


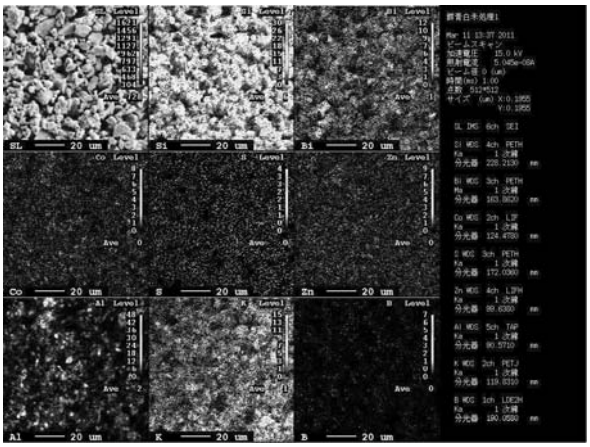
図11　群青絵具（NO.８）の混合ガス処理における粉末Ｘ線回折（XRD）パターンの変化

表８　群青（H）の粉末Ｘ線回折（XRD）分析結果

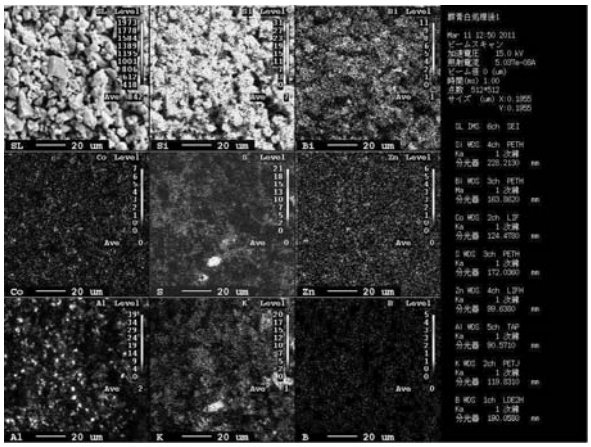
NO.	試料	構成化合物
1	NO.8 H 未処理	石英　ｽﾋﾟﾈﾙ($CoAl_2O_3$)　ｶﾞﾗｽ
2	NO.8 H 処理後	石英　ｽﾋﾟﾈﾙ($CoAl_2O_3$)　硫化ﾋﾞｽﾏｽ(Bi_2S_3,BiS_2,Bi_2O_3)　硫黄 ｶﾞﾗｽ

には極微量のＳが存在）と比較して、Ｓの輝度が相当大きく現れたことから、混合ガス処理において大きく増加しており、混合ガス中のＳの膠層への吸着以外に群青絵具粒子（成分）と直接反応（吸着）していることが推定できる。

表９に上記絵具試料（NO.６,７,８）の混合ガス



（１）混合ガス処理前



（２）混合ガス処理後

図12　群青（NO.８ H描画）の混合ガス処理前後のEPMA面分析結果

表９　混合ガス処理前後の研究絵具試料のSO_3組成（mass%）

NO.	試料		SO3	組成差	組成比
1	NO.6 F	未処理	0.1	2.2	1.0
2		処理後	2.3		
3	NO.7 G	未処理	0.0	7.0	3.2
4		処理後	7.0		
5	NO.8 H	未処理	0.1	8.4	3.8
6		処理後	8.5		

処理前後試料中のSO_3成分の組成変動をXRFで測定し整理して示したが、混合ガス処理において変色が見られない緑青絵具（NO.６ F）と比較して、混合ガス処理において変色の強く認められる群青絵具試料（NO.７ G，NO.８ H）の場合、組成比で３倍以上のSO_3成分を含有していた。

緑青絵具（NO.６ F）の場合、混合ガス処理による変色は殆ど無く、混合ガス中のＳは絵具粒子を取り巻く膠層に若干存在、吸着すると推定できるが、群青絵具試料（NO.７ G，NO.８ H）の場合では、Ｓの含有量は相当多く認められ、おそらく混合ガス中のＳは、混合ガス処理で変色が著しい有鉛絵具の場合の鉛と同様に、膠層内部に位置する群青絵具粒子を構成し、鉛と元素番号が隣接し化学的特性の類似したビスマスと著しく反応して変色するものと推定される。

４　まとめ

この研究では、これまでの研究で量産化技術の確立に成功した絵画用無鉛絵具（製品（京上岩絵具)、６色系統60件）とビスマス系無鉛硝子を用いた比較用の試作絵具試料（２色系統20件）について、その加飾（描画）特性、環境汚染ガスに対する耐久性等について検討しところ、次の結果となった。

①研究無鉛絵具（製品、試作）の加飾性状としては、各絵具(描画）ともいずれも肉眼的には良好に発色した。また両絵具とも、絵具の粒度を分級することによって、10階色の色分けが可能であり、伝統的日本画作製の手法によって、通常の日本画の描画が可能である。

②絵具描画試料に関する環境汚染混合ガス処理における外観の変化については、絵画用無鉛絵具（製品）描画試料について、その試料全体（60種

類）の色差変動（絶対値）は、ΔLが 0.5、Δaが 0.5、Δbが0.6、ΔW（Lab）が0.6であり、以上の各値は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して良好な耐久性を示すことが認められた。

③比較用に検討したビスマス系硝子試作絵具描画試料の場合、試料全体（20種類）の色差変動（絶対値）は、ΔLが2.9、Δaが 13.5、Δbが35.4、ΔW（Lab）が13.9と各値は相当大きくなり、肉眼的に明らかな変色（黒化）が認められ、環境汚染混合ガスに対する耐久性が不良であることが分かった。

④研究無鉛絵具（製品、試作）試料について変質変色原因を検討したところ、ビスマス系硝子試作絵具（群青）の場合、混合ガス中のＳが、膠層内部に位置する群青絵具粒子を構成し、鉛と元素番号が隣接し化学的特性の類似したビスマスと反応して、硫化ビスマス等を形成して変色するものと推定できた。

環境汚染ガスによる変質や廃棄物の環境汚染等の問題を解消する新規絵画用無鉛絵具（製品）については、現在、適応可能な量産化技術を研究中であり、新規絵画用絵具の色数については、現在流通の絵画用有鉛絵具の色数を目標に努力している。

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

２）JST平成20年度第一期「地域ニーズ即応型」採択研究報告（2009.4）

３）矢野秀樹他、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)

4)(発明者)矢野秀樹（京都府）・森秀次（酒井硝子）・山本徳治（特技）・中川晴雄（ナカガワ胡粉絵具）：特許NO.4022511 「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」

５）矢野秀樹・森秀次・山本徳治・中川晴雄:（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）

６）矢野秀樹・森秀次・山本徳治・中川晴雄:（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）