

# 低融機能性フリット絵画用無鉛絵具製造法の改善研究 —高速昇温溶融法によるトルコ青無鉛岩絵具の特性について—

矢野 秀樹\*<sup>1</sup>

森 秀次\*<sup>2</sup>

中川 晴雄\*<sup>3</sup>

大田 陸夫\*<sup>4</sup>

## [要 旨]

今回の研究では、既製品のトルコ青岩絵具に用いるトルコ青顔料と6種類の組成の異なる低融点無鉛フリットを用い昇温速度を従来の10倍以上アップした20°C/minの高速昇温、溶融温度を通常の800°Cから100°C低下した700°Cまでの範囲でトルコ青岩絵具溶融塊を作成し、それを岩絵具化して描画試料を作成し、トルコ青岩絵具の各種特性について検討した。以上の結果、高速昇温溶融法で作成したトルコ青無鉛岩絵具では、今回のフリット組成変動範囲ではその発色に殆ど影響が無いこと、溶融温度800°C~700°Cの溶融塊の溶融状態は温度が高い程良くなり、熔けの優れない溶融温度700°Cの溶融塊においても充分融結し、粉碎分級による岩絵具化が可能な状態であった。また何れの高速昇温溶融法トルコ青岩絵具の加飾状況も良好であり、環境汚染混合ガス処理試験においても、何れも良好な耐ガス特性を示した。この高速昇温溶融法により無鉛岩絵具製造時間の短縮等の大幅な省エネ効果が期待できる。

## 1 はじめに

日本画絵画用絵具においては、現用岩絵具が有鉛であることから環境汚染ガスによる変質、廃棄物の環境汚染等の問題があり、無鉛化が急務となっている<sup>1~3)</sup>。昨年度は、これまでの研究により量産化技術が確立できた絵画用無鉛岩絵具(研究中絵具の一部)について、6色系統色60件の製品化に成功した。通常、無鉛岩絵具は、低融点機能性無鉛フリット及び顔料の混合物を加熱して絵具の母体となる溶融塊を作成し、それを粉碎分級して

製造されるが、この研究では、対象を製品化絵具の内トルコ青顔料の無鉛岩絵具に特定し、その溶融塊について、主要原料の低融点機能性フリット組成を変え、加熱速度を通常の10倍に高速化した場合に形成する溶融温度800~700°Cの溶融塊及び粉碎分級後の無鉛岩絵具及び描画試料の性状、特性について検討した。

## 2 目的

低融点機能性無鉛ガラス及び顔料から作成される絵画用無鉛岩絵具の母体となる溶融塊は、使用する低融点機能性無鉛フリットの熱特性や溶融炉の関係から、通常、昇温速度約2°C/min、溶融温度800°Cで作成しており、

\*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 京都府特別技術指導員

冷却工程を含めると約 10 時間以上必要となる。今回の研究では、トルコ青顔料と 6 種類の組成の異なる低融点無鉛フリットを用い昇温速度を 10 倍アップした 20 °C/min、熔融温度を通常の 800 °C から 100 °C 降下した 700 °C までの範囲で熔融塊を作成し、それを絵具化して描画試料を作成した場合の、絵画用無鉛岩絵具の各種特性について検討した。今回の高速昇温熔融法では、無鉛岩絵具の製造において、大幅な製造時間の短縮や省エネ等の効果が期待できる。

### 3 実験方法

#### 3.1 研究試料（フリット及び絵具）

当研究では、次に示す無鉛フリットと顔料を用いた。

##### 3.1.1 無鉛フリット

当研究で用いた絵具試料の媒溶剤には、酒井硝子（株）が作成した表 1 に示す組成の無鉛硝子フリット（粉末）を使用した。使用したフリットは何れも無鉛であり、A と B、D と E は組成は同一であるが、珪石 (SiO<sub>2</sub>) 原料産地に違いがある。組成的には、SiO<sub>2</sub> 成分の含有量は A が最多で F が最小であり約 4mass% の差がある。C はそれらの間にある。無鉛フリットの粉末 X 線回折分析結果を図 1 に示すが、何れの無鉛フリットにも X 線回折ピークは認められず、全てガラス化していた。なお、表 1 の無鉛フリット作成における熔融

表 1 低融点機能性無鉛フリット組成 (mass%)

フリット	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	ZnO	MgO	F	SUM
A	61.8	3.8	14.9	9.7	0.7	1.2	1.9	3.8	0.3	2.0	100.0
B	61.8	3.8	15.0	9.8	0.6	1.2	1.9	3.8	0.3	2.0	100.0
C	60.5	3.9	15.5	10.1	0.6	1.2	2.0	3.9	0.3	2.0	100.0
D	59.2	4.0	16.0	10.4	0.7	1.2	2.0	4.1	0.3	2.0	100.0
E	59.2	4.0	16.0	10.5	0.6	1.2	2.0	4.1	0.3	2.0	100.0
F	57.9	4.2	16.6	10.8	0.6	1.3	2.1	4.2	0.3	2.0	100.0

温度、粉碎方法は何れも同一である。

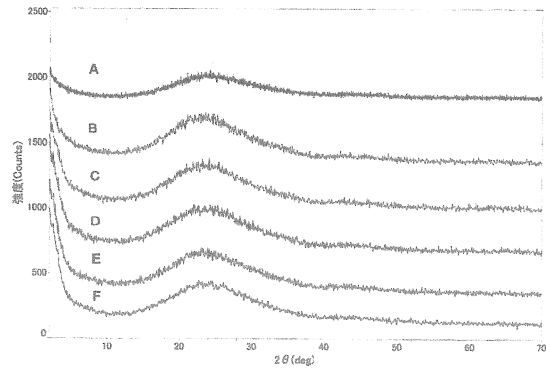


図1 無鉛フリット(A~F)の粉末X線回折分析結果

#### 3.1.2 顔料

当研究では、トルコ青無鉛岩絵具の顔料には市販のトルコ青顔料を用いた。トルコ青顔料の粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。トルコ青顔料には、主成分としてジルコンが同定され、他に石英が微量存在している。なお、顔料は V を含有していた。

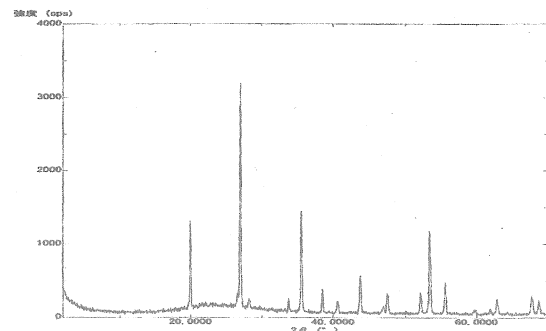


図2 トルコ青顔料の粉末X線回折分析結果

図 3 にトルコ青顔料の SEM 像を示すが、顔

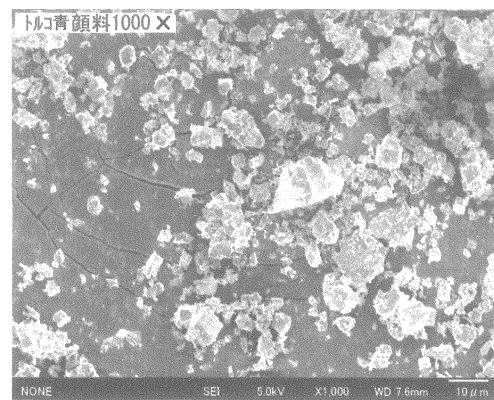


図3 トルコ青顔料の走査型電子顕微鏡(日本電子JSM-6701F)観察結果

料は 1 ~ 20 μ m の粒子から構成され、一

部には平滑な結晶面で特異な晶癖を示す粒子（単結晶状）も存在する。

### 3. 1. 3 トルコ青無鉛岩絵具試料の作成

無鉛フリット 75mass%とトルコ青顔料 25 mass%をミルで良く混合し、その混合粉末を 80 φ の金型を用い圧縮装置で成形し、それを高速昇温(20 °C/min : 通常の 10 倍)で、所定温度(800,750,700 °C)に加熱し、所定温度で 10 分保持したのち、炉の電源を切断し、炉を約 60 分程度自然冷却して熔融塊を作成した。この熔融塊には、冷め割れ等の損傷は見られなかった。次いで、熔融塊をミルで粉碎分級し、8 段階に粒度分けして試験用トルコ青無鉛岩絵具（粉末）を作成した。

### 3. 1. 4 混合ガス処理試験評価試料

当研究では上記で完成したトルコ青無鉛岩絵具粉末試料を用いて、専門家が伝統的の日本画の手法（膠使用）により 2 cm 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。

## 3. 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。

### 3. 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 (株式会社 Rint-Ultima III) である。測定条件は、Cu のターゲットを用い管電圧 40 kV、電流 40 mA、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 0.8 mm、発散制限スリット 10 mm、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° の角度を走査した。化合物同等の解析は装置付設の解析ソフト (Jade Ver. 6) を使用した。

### 3. 2. 2 蛍光 X 線 (XRF) 分析

無鉛フリット、顔料、岩絵具試料などの構成元素、組成の確認については、蛍光 X 線装置理学電機工業 ZSX Primus II を用いた。測定は、B から U までの SQX (Scan Quant X) 定性分析を行った。測定条件は、Rh 管球 (4 kW) を用い、管電圧 30~50 kV、電流 60~100 mA で、分光結晶として重元素分析には LiF 1、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 (プロポーションカウンター) を用いた。

### 3. 2. 3 測色試験

混合ガス試験用に作成した各岩絵具描画試料及び混合ガス処理後の試料の測色については、測色試験装置日本電色(株) SQ-2000 を用いた。測色は標準板を用いた反射法で測定し、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。

### 3. 2. 4 電子線マイクロアナライザー (EPMA) 分析

熔融塊における顔料粒子の分布状況の観察には電子線マイクロアナライザー (日本電子製 EPMA JXA-8200) を用いた。測定では、熔融塊を測定可能な状態に切断し導電性両面テープを用いて試料台に固定し、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。測定条件は、加速電圧 15



kV、試料電流  $5 \times 10^{-8}$ A、プローブ径 最小 ( $0 \mu\text{m}$ )である。また測定データについては、装置所定の解析ソフトで解析した。

### 3. 2. 5 環境汚染混合ガス処理試験

無鉛岩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、処理ガスとして主要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た。混合ガス処理試験に用いたガス処理装置は、電子部品評価に使用される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、その外観を図4に示す。ガス処理に用いた混合ガスの濃度は、硫化水素ガス濃度5 ppm、亜硫酸ガス濃度10 ppm、二酸化窒素ガス濃度10 ppmの濃度であり、試料処理条件は、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 time s/hr.、処理日数(時間)は、4日間(96 h)である。



・試験内容 3種混合耐ガス試験【H2S+NO2+S02】  
 ・試験装置(株)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 H2S-5ppm, NO2-10ppm, S02-10ppm  
 試験温度・湿度 30.0℃・99%RH 試験日数・時間 4日間【96h】  
 図4 環境汚染混合ガス試験装置

## 4 実験結果と考察

### 4. 1 トルコ青無鉛岩絵具溶融塊の性状

溶融温度 800℃～700℃の溶融塊の外観を図5-1～3に示すが、無鉛フリットの溶

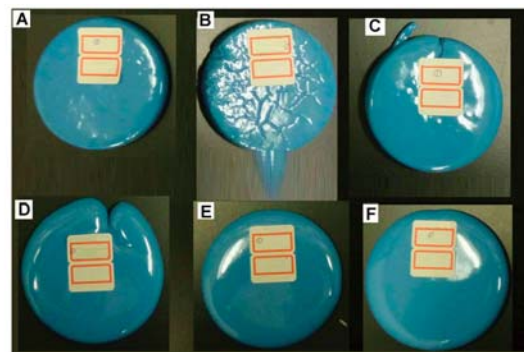


図5-1 溶融温度800℃の溶融塊

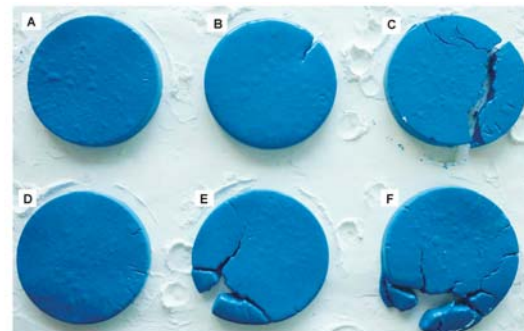


図5-2 溶融温度750℃の溶融塊

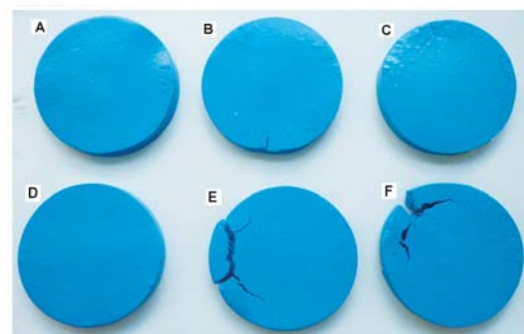


図5-3 溶融温度700℃の溶融塊

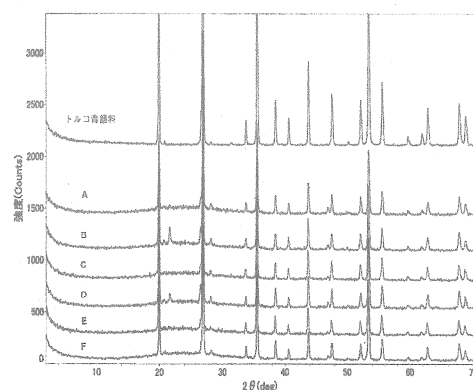


図6 トルコ青顔料と700℃溶融塊の粉末X線回折分析結果比較



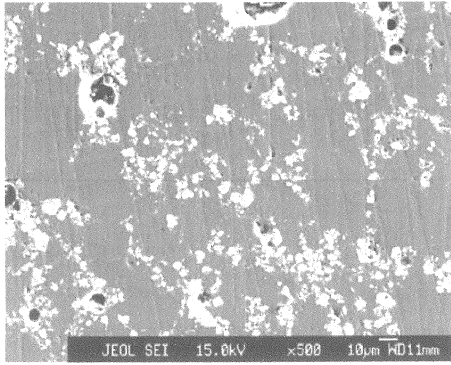


図7 700°C溶融塊の二次電子像 (EPMA JXA8200)

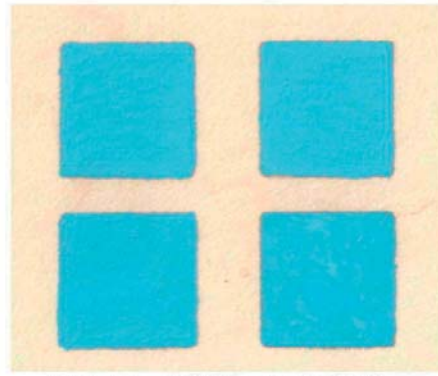


図9 トルコ青顔料のみの描画試料

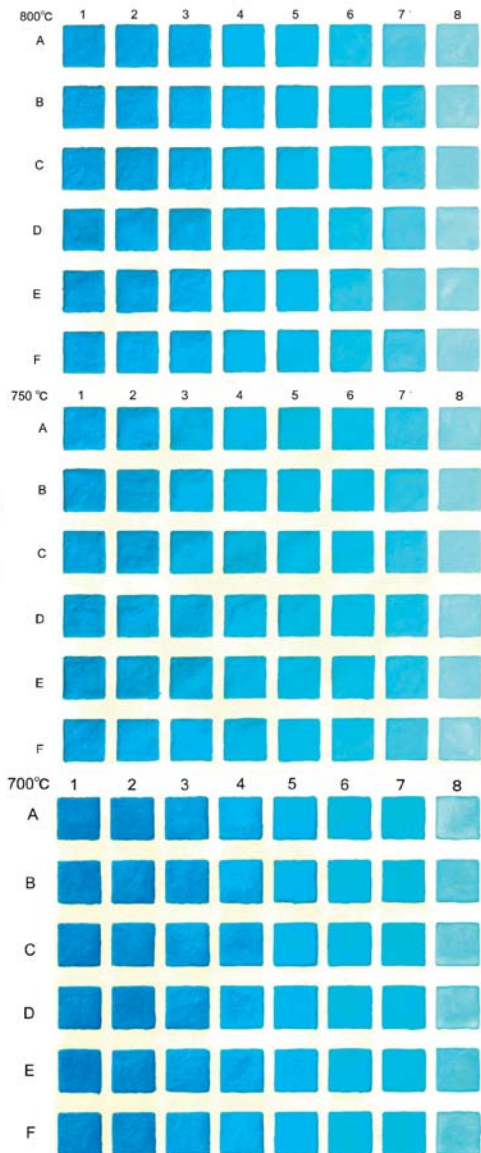


図8 トルコ青無鉛岩絵具描画試料の外観

表2 トルコ青岩絵具描画試料の測色試験結果 (ガス未処理)

NO.	フラット	800°C				750°C				700°C			
		L	a	b	W	L	a	b	W	L	a	b	W
1	A-1	45.7	-6.3	-32.9	36.1	46.6	-6.4	-33.4	36.7	49.7	-6.7	-31.6	40.3
2	-2	46.5	-6.2	-31.8	37.5	47.0	-6.5	-32.8	37.3	50.1	-6.7	-33.6	39.5
3	-3	48.1	-6.7	-30.6	39.4	48.3	-7.0	-31.6	39.0	50.2	-6.6	-33.8	39.5
4	-4	50.8	-7.1	-30.1	41.8	50.5	-7.4	-30.7	41.3	51.4	-7.4	-31.2	41.8
5	-5	54.4	-6.4	-28.8	45.7	52.1	-7.6	-30.2	42.9	53.3	-7.5	-31.3	43.3
6	-6	57.8	-7.5	-25.3	50.2	54.8	-7.9	-28.9	45.8	57.4	-8.0	-27.2	48.8
7	-7	61.1	-7.5	-23.7	53.9	60.2	-8.5	-25.0	52.3	62.7	-8.5	-24.8	54.4
8	-8	69.0	-6.3	-15.5	64.8	66.3	-7.8	-18.6	60.7	69.6	-7.5	-17.3	64.2
9	B-1	45.5	-6.2	-32.2	36.4	47.5	-6.3	-32.8	37.8	47.7	-7.0	-34.4	37.0
10	-2	46.7	-6.4	-33.0	37.0	48.2	-6.6	-33.5	38.0	49.6	-7.2	-34.8	38.4
11	-3	49.5	-6.8	-31.1	40.3	49.6	-7.1	-31.2	40.3	51.9	-7.6	-33.6	40.8
12	-4	50.4	-7.1	-31.3	40.9	50.4	-7.3	-29.1	42.1	53.4	-7.8	-33.1	42.3
13	-5	52.5	-7.5	-29.3	43.6	51.8	-7.6	-30.3	42.6	55.5	-8.3	-31.4	44.9
14	-6	57.0	-7.7	-27.4	48.4	55.8	-7.9	-29.7	46.2	59.2	-8.4	-29.2	49.1
15	-7	58.8	-7.8	-25.8	50.8	59.4	-8.2	-27.4	50.3	62.1	-8.6	-25.0	53.8
16	-8	71.6	-6.4	-15.5	67.0	67.8	-7.8	-19.5	61.6	68.7	-7.7	-19.0	62.6
17	C-1	45.6	-5.9	-32.8	36.2	47.4	-6.6	-32.6	37.8	48.3	-7.0	-34.3	37.5
18	-2	46.2	-6.6	-31.8	37.2	47.7	-6.3	-33.9	37.4	48.9	-7.1	-33.8	38.3
19	-3	48.0	-6.7	-31.9	38.7	49.7	-6.8	-32.6	39.7	50.3	-7.3	-33.2	39.8
20	-4	50.5	-7.3	-29.9	41.7	50.2	-7.2	-31.6	40.5	50.7	-7.9	-30.9	41.2
21	-5	54.8	-7.5	-28.5	46.0	53.9	-7.5	-30.8	44.1	53.7	-8.1	-31.6	43.4
22	-6	58.3	-7.5	-25.7	50.4	58.2	-7.8	-29.4	48.3	54.6	-8.4	-26.1	47.0
23	-7	62.0	-7.5	-23.1	54.9	60.9	-8.2	-26.3	52.2	61.4	-8.5	-27.4	51.9
24	-8	71.7	-6.3	-15.3	67.2	65.9	-8.4	-21.1	59.1	68.1	-7.8	-19.1	62.0
25	D-1	45.4	-6.2	-31.8	36.5	46.9	-6.5	-34.0	36.6	47.8	-7.2	-32.1	38.2
26	-2	47.5	-6.4	-33.0	37.7	47.7	-6.7	-33.6	37.5	49.8	-7.2	-33.1	39.5
27	-3	48.9	-6.9	-30.7	40.0	48.4	-6.8	-33.3	38.2	50.3	-7.5	-32.2	40.3
28	-4	50.3	-7.1	-29.8	41.6	51.0	-7.3	-32.8	40.5	51.2	-7.7	-31.1	41.6
29	-5	55.3	-7.5	-27.9	46.7	54.6	-7.6	-32.0	43.9	54.6	-8.0	-29.1	45.5
30	-6	60.6	-6.6	-21.2	54.8	55.6	-7.3	-31.9	44.9	57.6	-8.2	-27.8	48.7
31	-7	61.6	-7.1	-21.1	55.6	61.7	-8.2	-24.9	53.5	62.4	-8.3	-25.5	53.8
32	-8	72.1	-6.3	-15.3	67.6	66.4	-8.5	-20.7	59.7	70.5	-6.5	-13.1	67.1
33	E-1	46.2	-5.8	-31.8	37.2	45.5	-6.3	-32.6	36.2	49.0	-6.9	-34.4	38.1
34	-2	46.7	-6.1	-30.6	38.3	47.0	-6.5	-32.2	37.7	49.6	-7.3	-33.0	39.3
35	-3	48.9	-6.6	-31.9	39.4	48.1	-6.8	-32.3	38.5	50.5	-7.4	-33.4	39.9
36	-4	52.1	-7.1	-30.2	42.9	50.2	-7.3	-31.3	40.8	52.2	-7.8	-32.0	42.0
37	-5	56.5	-6.5	-23.5	50.1	52.6	-7.7	-29.3	43.8	55.7	-8.4	-31.0	45.3
38	-6	60.0	-7.6	-25.2	52.1	55.2	-8.1	-27.5	46.8	59.5	-8.1	-29.7	49.1
39	-7	63.7	-7.3	-22.1	56.8	60.6	-8.2	-25.8	52.2	63.0	-8.4	-26.4	53.8
40	-8	71.6	-5.1	-10.8	69.1	68.5	-7.5	-19.2	62.3	69.6	-8.1	-19.8	62.8
41	F-1	47.1	-5.9	-33.7	37.0	46.8	-6.6	-32.6	37.3	47.9	-6.9	-34.2	37.3
42	-2	47.9	-6.3	-34.0	37.4	47.3	-6.6	-32.1	38.0	48.9	-7.3	-32.8	38.9
43	-3	48.9	-6.8	-32.0	39.3	48.6	-6.9	-30.9	39.6	49.5	-7.8	-31.3	40.1
44	-4	51.6	-7.0	-29.6	42.8	50.4	-7.5	-29.1	42.0	51.0	-7.7	-30.7	41.7
45	-5	53.0	-7.0	-25.8	45.9	51.9	-7.7	-28.2	43.7	54.1	-8.1	-29.8	44.7
46	-6	59.0	-7.5	-26.0	50.9	56.0	-7.9	-26.5	48.1	56.9	-8.3	-27.4	48.2
47	-7	61.7	-6.7	-23.5	54.5	61.5	-8.0	-23.7	54.1	62.8	-8.4	-25.4	54.1
48	-8	72.2	-6.1	-15.0	67.8	67.3	-7.6	-18.4	61.8	68.2	-8.0	-19.4	61.9

表3-1 800℃と750℃溶融絵具描画試料の色差

フリット750	ΔL	Δa	Δb	ΔW
A	0.9	0.6	2.2	2.0
B	-1.7	0.4	-0.3	-1.6
C	0.4	0.4	2.4	1.7
D	1.2	0.6	4.0	3.2
E	2.2	0.8	3.0	3.5
F	1.4	0.8	1.4	2.0
平均	0.7	0.6	2.1	1.8

表3-2 800℃と700℃溶融絵具描画試料の色差

フリット	ΔL	Δa	Δb	ΔW
A	-1.4	0.6	2.1	0.0
B	-2.0	0.9	2.1	-0.4
C	0.2	0.8	2.2	1.4
D	-0.3	0.8	1.6	0.7
E	-0.4	1.3	4.2	2.0
F	0.3	1.3	2.5	1.7
平均	-0.6	1.0	2.5	0.9

表4 Aフリットを基準とした各フリット絵具の色差(8試料の平均値差)

NO.	フリット	800℃溶融				750℃溶融				700℃溶融				試料数
		ΔL	Δa	Δb	ΔW	ΔL	Δa	Δb	ΔW	ΔL	Δa	Δb	ΔW	
1	A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8
2	B	0.2	0.2	1.2	0.8	-0.4	0.3	0.4	-0.1	0.3	0.5	0.9	0.7	8
3	C	-0.5	0.2	0.6	-0.1	0.5	0.1	-0.2	0.3	0.1	0.4	1.3	0.9	8
4	D	-1.0	0.0	-0.4	-1.1	0.3	0.0	0.2	0.3	0.3	0.2	1.3	1.0	8
5	E	-1.5	-0.2	-0.9	-1.8	0.2	0.1	0.1	0.3	0.5	0.2	1.3	1.1	8
6	F	-1.0	-0.2	-0.4	-1.0	-0.8	0.0	0.6	-0.3	0.4	0.3	1.4	1.1	8

表5 混合ガス処理におけるトルコ青顔料(単独)描画試料の色差

NO.	試料	混合ガス未処理(A)				混合ガス処理後(B)				色差(A)-(B)			
		L	a	b	W	L	a	b	W	ΔL	Δa	Δb	ΔW
1	トルコ青顔料	56.7	-10.5	-24.8	49.0	56.3	-10.5	-23.9	49.1				
2		56.7	-10.5	-24.7	49.0	56.0	-10.3	-24.2	48.8				
3		57.8	-10.3	-24.8	50.0	56.0	-10.4	-24.2	48.7				
4		57.8	-10.3	-24.9	49.9	55.8	-10.4	-24.6	48.3				
4個平均値		57.2	-10.4	-24.8	49.5	56.0	-10.4	-24.2	48.7	1.2	0.0	-0.6	0.8

融状態は温度が高い程良くなっている。しかし熔けの優れない溶融温度 700℃の溶融塊についても、フリットと顔料が充分熔結した強固な溶融塊となっており、粉碎分級による岩絵具化が可能な状態であった。図6にトルコ青顔料と700℃溶融塊粉末の粉末X線回折分析(XRD)結果比較を示すが、溶融塊を最上段のトルコ青顔料の回折線と比較すると、SiO<sub>2</sub>が微量認められたBとDを除き、概ねトルコブルー顔料と同一の回折結果であった。また700℃の溶融塊には、SiO<sub>2</sub>等の不純物の介在の殆ど介在しない試料も認められ、顔料の色彩を良く反映する良好な絵具用の溶融塊が形成した。図7に溶融塊の溶融塊のEPMAの二次電子像を示すが、顔料(白色部分)は良く分散しており、周辺のマトリック

ス(無鉛硝子)とも良く融着していることがわかる。

#### 4.2 トルコ青無鉛岩絵具描画試料について(顔料色の濃色化と溶融温度)

高速昇温溶融法により800,750,700℃の各溶融温度で作成したトルコ青無鉛岩絵具溶融塊を元に粒度調整して制作したトルコ青無鉛岩絵具描画試料を図8に、測色試験結果を表2に示す。なお、表中、Lは明度、abは色度、Wはハンター白度を示す。図8の描画試料については、各温度で溶融した溶融塊の粉碎分級により作成した各絵具粉末に、膠を用いた日本画の手法により和紙上に描画し制作したものでありガス試験評価試料に用いた。なお、



図8の描画試料は、岩絵具の粒度により左から右へ8階色に配置されている。絵具の加飾状況は図8のとおりどれも良好である。

次に図8の描画試料を図9のトルコ青顔料のみの描画試料と比較した場合、図9に示すトルコ青顔料描画試料の外観を図8の左端絵具描画試料と比較すれば明瞭であるが、何れの岩絵具試料ともトルコ青顔料のみの描画試料と比べ相当濃色化していることがわかる。

すなわち表2、表5の描画試料の測色結果からすると、トルコ青顔料の明度L 57.2から表2の岩絵具描画試料-1の明度L 45.4～49.7、同W(ハター白度)は、49.5から同W 36.1～40.3と大幅に低下しており、肉眼的にもトルコ青顔料に比較して岩絵具呈色の濃色化が知覚できる。

次に、800℃(常用温度)溶融岩絵具描画試料を基準にした750℃溶融描画試料との色差を表3-1に示す。表3-1の数字は、何れもフリットA～Fに対応する各8色の描画試料の平均値を示している。また、表3-1の下段は、フリットA～F全体の平均値である。この全体の平均値により750℃と800℃溶融描画試料の値を比較すると、750℃と800℃溶融岩絵具描画試料との色差は $\Delta b$ が2.1、 $\Delta W$ が1.8とやや高くなっており、従って、800℃と750℃溶融岩絵具の発色は良く類似しているとは言えない。

次に800℃溶融岩絵具描画試料を基準にした700℃溶融描画試料との色差を表3-2に示す。表3-2の下段は、フリットA～F全体の平均値である。この全体の平均値について、700℃と800℃溶融描画試料の値を比較すると、概ね類似するが $\Delta b$ が異なる。なお、700℃と750℃溶融描画試料の平均

を比較した場合、700℃が750℃より800℃溶融岩絵具描画試料に類似している。以上から、750℃、700℃溶融岩絵具は800℃溶融岩絵具とは、少し異なった発色を示している。この750℃、700℃溶融岩絵具における色度bの変動原因は、図5 1-3の溶融塊の外観からもわかるが、外観には大きな相違が認められ、溶融塊の溶融状態の差、すなわち溶融塊を構成するガラス相と顔料の接合状態の微妙な相違が、各絵具の発色に影響を与えているものと思われる。

なお、トルコ青無鉛岩絵具の最適の溶融温度であるが、製品として要求されるトルコ青絵具の色彩の詳細が不明であることから、現状では判断できないが、750℃700℃の溶融温度で作成したの絵具も、その描画の状態、発色等から新色として通用する可能性は考えられる。

#### 4. 3 トルコ青無鉛岩絵具における低融機能性無鉛フリット組成の影響

無鉛フリットの組成差と溶融温度の異なるトルコ青無鉛岩絵具試料について、Aフリット(常用組成)を用いたトルコ青無鉛岩絵具測色データを基準に、溶融温度や組成等の異なる各フリットを用いた絵具との色差(8試料の平均値差)を整理して表4に示す。表4からわかるように、800℃溶融試料ではEフリット絵具のL,W、700℃溶融試料ではC～Fフリット絵具の色度bの色差が1.0よりやや大きくなったものを除くと、他は、肉眼では判別不可能、すなわち殆どAフリット絵具の色彩と変わらない発色となる。従って、今回のように高速昇温溶融法で作成したトルコ青無鉛岩絵具では、表1に示す程度の



フリット組成の変動では、その発色に殆ど影響が無いことが分かる。

#### 4. 4 高速焼成溶融法トルコ青岩絵具描画試料の混合ガス処理結果

##### 4. 4. 1 描画試料の外観の変化

環境汚染混合ガス処理後のトルコ青顔料単独、トルコ青岩絵具描画試料の変化は、図10、表5、図11、表6のとおりである。

トルコ青顔料試料は、図10、表5に示すように環境汚染混合ガス前後の外観の変化及び色差変動 ( $\Delta L, \Delta a, \Delta b, \Delta W$  それぞれ 1.2, 0.0, -0.6, 0.8) は小さく、比較的良好な耐久性を示す。

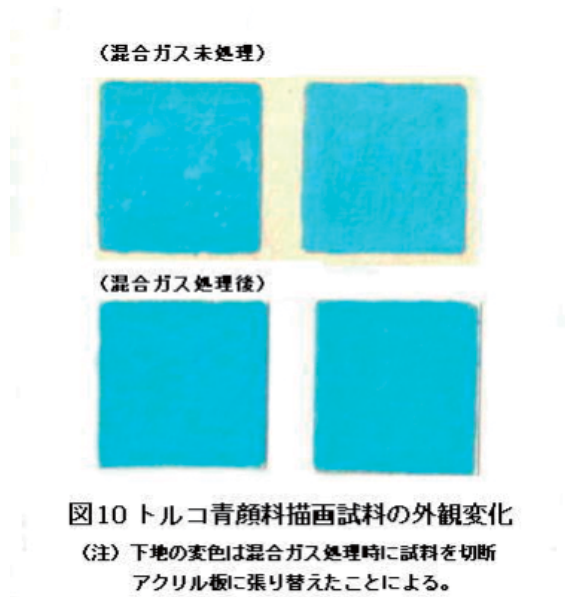


図10 トルコ青顔料描画試料の外観変化

(注) 下地の変色は混合ガス処理時に試料を切断、アクリル板に張り替えたことによる。

図11のトルコ青岩絵具描画試料の混合ガス処理後の試料外観においても、顔料と同様に大きな変化は確認できず、有鉛岩絵具に見られる黒色化のような呈色の大きな変動は全く認められない。また、トルコ青岩絵具描画試料については、図11の描画試料の右端試料(-8の試料)の一部を除き、混合ガス処理槽中の汚染水分の影響による変化は認められ

なかった。

#### 4. 4. 2 トルコ青無鉛岩絵具試料の混合ガス処理試験結果

A-Fのフリットを基準に分類した描画試料の混合ガス処理試験後の測色結果を表6に

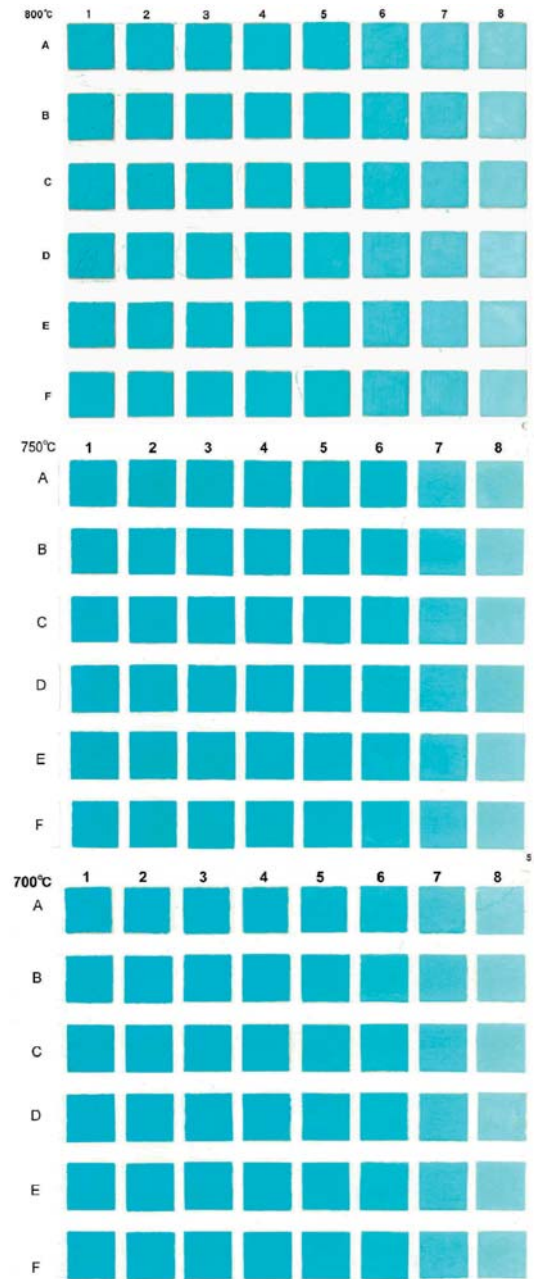


図11 トルコ青岩絵具描画試料の混合ガス処理後の外観

(注) 下地の変色は混合ガス処理時に試料を切断、アクリル板に張り替えたことによる。

示す。また、表7に表2の混合ガス未処理





量産化技術の確立できた6系統色(60色)の絵画用無鉛岩絵具(京上岩絵具、昨年5月に国の地域産業資源に認定)の特性について報告したが、その後、新規に京上岩絵具藤袴、同珊瑚の2系統色(20件)の量産化技

表8 試料の蛍光X線分析結果(構成元素)

試料	構成元素											
藤袴	Si	B	Na	Ca	Sn	Zn	Al	K	Mg	Cr		
珊瑚	Si	B	Zr	Na	Zn	Al	Ca	K	Sn	Cd	Mg	S

\* 0.1mass%以上の成分

表9 試料の粉末X線回折分析結果

試料	化合物
藤袴	石英、Cassiterite (SnO <sub>2</sub> ), Malayaite (CaSn <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> )
珊瑚	石英、ジルコン(ZrSiO <sub>4</sub> )、他

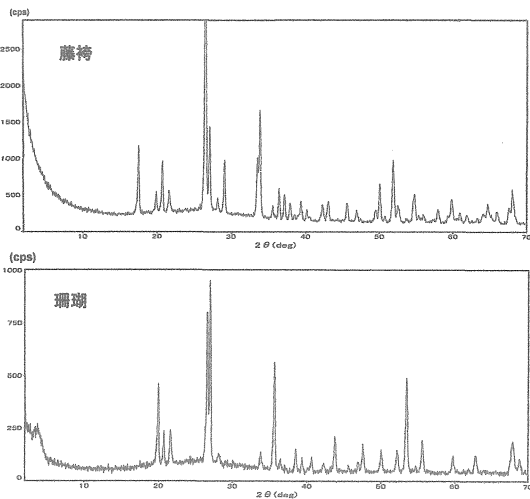


図12 試料の粉末X線回折分析結果

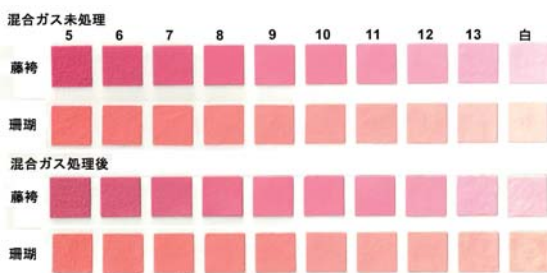


図13 新製品絵画用無鉛絵具の環境汚染混合ガス処理前後の外観

術が確立できたので、今回、両無鉛岩絵具試料の特性(特に耐環境汚染ガス)について検討した。

絵具を構成する元素を表8に示すが、蛍光X線分析では何れも鉛元素は検出できず、

両者とも無鉛絵具であることが確認できた。

また、粉末X線回折分析で絵具を構成する

表10 新規無鉛岩絵具(京上藤袴、同珊瑚)の環境汚染混合ガス処理前後の測色試験結果

NO.	絵具	未処理				処理後			
		L	a	b	W	L	a	b	W
1	藤袴-5	43.2	27.1	1.8	37.0	42.3	27.4	0.5	36.1
2	-6	44.0	29.4	-1.4	36.7	43.9	28.6	0.4	37.1
3	-7	47.1	28.3	1.6	40.0	47.4	27.8	1.2	40.5
4	-8	50.2	25.9	-0.5	43.9	51.4	25.6	0.6	45.0
5	-9	55.2	26.3	-1.3	48.0	54.9	25.4	0.6	48.2
6	-10	56.9	25.2	0.6	50.0	57.3	24.5	0.6	50.8
7	-11	62.6	22.1	3.6	56.4	61.9	22.0	3.1	55.9
8	-12	68.7	19.6	-0.1	63.1	68.9	20.3	1.0	62.9
9	-13	71.6	17.1	-0.6	66.8	71.3	17.7	-0.5	66.3
10	白	77.7	12.0	1.0	74.7	78.2	12.3	0.2	75.0
11	珊瑚-1	60.4	30.8	22.0	45.2	60.9	28.4	21.9	47.0
12	-6	61.1	31.4	21.8	45.5	59.9	30.6	20.1	45.7
13	-7	62.8	27.8	22.4	48.4	62.1	28.2	20.4	48.6
14	-8	63.8	28.9	21.4	49.0	64.1	28.7	19.8	49.9
15	-9	64.5	27.1	22.8	49.9	64.4	26.8	21.4	50.5
16	-10	66.6	25.3	21.1	53.1	66.2	26.1	20.0	53.0
17	-11	70.0	23.4	17.2	58.3	70.3	22.4	17.8	58.8
18	-12	72.5	20.1	16.5	62.2	72.3	19.9	16.7	62.0
19	-13	73.6	16.9	16.1	64.8	74.1	16.1	15.4	65.9
20	白(汚)	88.4	7.3	22.0	74.1	79.9	9.0	18.2	71.5

表11 新無鉛岩絵具の色差各値(ガス処理後)

絵具	項目	ΔL	Δa	Δb	ΔW
藤袴	平均値	0.5	0.5	0.9	0.5
	最大	1.2	0.9	1.9	1.2
	最小	0.0	0.2	0.0	0.2
珊瑚	平均値	0.5	0.6	1.0	0.6
	最大	1.2	2.4	2.1	1.7
	最小	0.1	0.1	0.1	0.1

(注)珊瑚(白)は汚染のため除く。

化合物を同定したが、粉末X線回折分析結果は図12、表9の結果となった。次に、前述のトルコ青岩絵具と同一の混合ガス処理条件で環境汚染混合ガス試験を行った。

混合ガス試験前後(混合ガス未処理、同処理後)の試料の外観を図13に、測色試験結果を表10に示す。表10から求めた色差各値を表11に示す。図13の試料の外観や表11からわかるように、両絵具とも色差の平均値が1.0以下(ガス処理中における汚染試料は除く)となっており、肉眼では変色が確認できない範囲の結果となっていて、環境汚染ガスに対して良好な耐久性を示すことが確認できた。

## 5 まとめ



今回の研究では、既製品のトルコ青岩絵具に用いるトルコ青顔料と6種類の組成の異なる低融点無鉛フリットを用い昇温速度を従来の10倍アップした20℃/min、溶融温度を通常の800℃から100℃低下した700℃までの範囲でトルコ青岩絵具溶融塊を作成し、それを岩絵具化して描画試料を製作し、絵画用無鉛岩絵具の各種特性について検討し、次の結果となった。なお、トルコ青顔料無鉛岩絵具は、昨年度製品化している。

①溶融温度800℃～700℃の溶融塊の溶融状態は温度が高い程良くなっている。しかし熔けの優れない溶融温度700℃の溶融塊についても、充分融結し粉碎分級による絵具化が可能な状態であった。

②特に700℃溶融塊については、SiO<sub>2</sub>が微量認められた一部の試料を除き、概ねトルコブルー顔料と同一の回折線であり、SiO<sub>2</sub>等の不純物が殆ど介在しない溶融塊が形成し、顔料の色彩を良く反映する良好な溶融塊が得られた。

③日本画の手法により描画された高速溶融法溶融塊を粉碎分級した無鉛岩絵具描画試料の加飾状況は何れも良好であった。また、トルコ青顔料のみの描画試料と比較した場合、何れの岩絵具もトルコ青顔料のみの描画試料と比べ相当濃色化する。

④高速昇温溶融法で作成したトルコ青無鉛岩絵具を構成する無鉛フリットの組成及び溶融温度差について、今回のようなフリット組成の変動(SiO<sub>2</sub>で約4mass%差等)、溶融温度差(100℃)では、その描画(発色)に大きな影響を与えないことが確認できた。

⑤高速昇温溶融法トルコ青無鉛岩絵具試料の混合ガス処理試験結果については、変色レ

ベルがいずれの溶融温度でも小さく肉眼識別範囲外となっており、良好な耐ガス特性を示すことが確認できた。従って、高速昇温溶融法により作成したトルコ青岩絵具の耐環境汚染ガス特性については、800～700℃の幅広い溶融温度で良好となることが分かった。

この研究では、良好な色彩のトルコ青無鉛岩絵具用溶融塊が高速昇温溶融法により従来に比して極めて短時間、低温度、広範囲の低融点ガラス組成及び加熱温度で製造できることが確認できた。ただ、溶融塊の急速冷却については、溶融塊の冷め割れ等の破損を防止するために溶融塊内部応力の均衡を保つ必要がある。また、今回の高速昇温溶融法はトルコ青顔料と溶融塊の状態や発色の異なる他の顔料についてもその適用の可能性が考えられるが、現在、その詳細は不明であり、今後、更に検討する必要がある。

#### (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. 39-2011 P. 6-18, NO. 37-2009 P. 1-14 etc.
- 2) 矢野秀樹、中川晴雄、森秀次  
JST平成20年度第一期「地域ニーズ即応型」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(カガリ胡粉絵具):  
特許NO. 4022511 「絵画用無鉛絵具」、  
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 (200  
2.9.22)

**(謝辞・付記)**

当研究を遂行するにあたり岩絵具描画試料  
作成等で尽力されたカガリ胡粉絵具(株)広森  
守氏、中川博之氏、酒井硝子(株)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、産業 21 の西里修氏  
はじめ関係者諸氏、JST 及び中小企業団体  
中央会、中小企業整備機構関西支部、近畿経  
産局、龍谷大学の実習生の諸氏に感謝します。