

# 低融機能性フリット絵画用無鉛絵具製造技術の改善研究(Ⅱ) -高速昇温熔融法による圧縮成形絵画用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】

当研究は、平成23年度にトルコ青無鉛岩絵具で開発した高速昇温(20°C/min)熔融法の適用が他の製品無鉛岩絵具でも可能か否か確認することにある。研究では、平成23年度と同様に、無鉛フリット(特許組成)を使用してフリット顔料圧縮成型体を作成し、高速昇温熔融法により熔融温度800, 750, 700°Cで熔融塊を作成して8種類に粉碎分級し、計144種類の無鉛岩絵具粉末を作成して評価した。その結果、発色を阻害する絵具(熔融塊)中の結晶性石英が大幅に減少すること、何れの熔融温度でも良好な熔融塊、絵具粉末が得られ、良好に発色することが分かった。また、熔融温度による差異が少なく、最低熔融温度700°C絵具も良好に発色した。更に、何れの試作絵具も良好な耐環境汚染ガス特性を有することが分かった。他に新規に通常法(1~2°C/min低速昇温)で量産化が確立できた京上紫絵具について評価したところ、良好な発色、耐環境汚染ガス特性が確認できた。

## 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>1~5)</sup>。昨年度は、製品化絵具の内トルコ青顔料の無鉛岩絵具<sup>1)</sup>に特定し、その圧縮成形熔融塊について、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熔融温度800~700°Cの熔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良好な

結果を得た。当研究の主目的は、平成23年度研究した高速昇温熔融法の適用が他の製品無鉛岩絵具でも可能か否か確認することにある。研究では他に、最近、新たに通常法で量産化が確立でき製品化された「京上紫」無鉛絵具の特性についても評価検討した。

## 2 実験方法

今回の研究では、研究試料として既開発の無鉛岩絵具の中から絵具の熔融温度等を参考に6種類の無鉛岩絵具(顔料)を選定した。研究では、無鉛フリット(特許組成)<sup>4)</sup>を使用してフリット顔料成型体を作成し、高速昇温熔融法により800, 750, 700°Cの3種類の温度で熔融塊を作成し、それらを8種類に粉碎分級して、計144種類の無鉛岩絵具粉末を作成した。次にそれらを用

\* 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  
(京都工芸繊維大学名誉教授)

いて、専門家に依頼して描画試料を作成して検討し、各試作絵具の特性を評価した。

## 2. 1 研究用試料

研究対象の無鉛岩絵具試料においては、1~2℃/minの低速昇温、焼成温度約800℃で溶融して製造される表1に示す6種類（系統色）の通常製法無鉛岩絵具製品と同等の原料を用いた。

表1 研究試料

NO.	絵具名	発色
1	黄口緑青	緑
2	松葉緑青	緑
3	緑青	緑
4	珊瑚	桃
5	藤袴	紫
6	カナリア黄	黄色

発色は、緑色、桃色、紫及び黄色系統である。製品絵具の粉末X線回折（XRD）分析結果を図1、表2に示す。図1、表2から分かるよ

うに、藤袴を除く岩絵具は何れも、ジルコン（ZrO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>）、石英、クリストバライト、ガラス相から構成されており、特に石英の含有量が多くなっている。一方、藤袴岩絵具は石英、酸化スズ（SnO<sub>2</sub>）、マラヤイテ（CaO<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>）、ガラス相から構成されており、他の岩絵具とは構成が異なっている。

### 2. 1. 1 顔料

表3には、今回用いた顔料の粒度分布及び配合量を示す。顔料のゲージ径については、1.5~14.2μmの範囲にあり、NO.6のカナリア黄が最大であり、NO.4の珊瑚が最小である。また、顔料の配合量は、NO.1~3が20%、珊瑚が24%、藤袴が30%、カナリア黄が25%で、何れも他は無鉛フリット（特許組成）である。

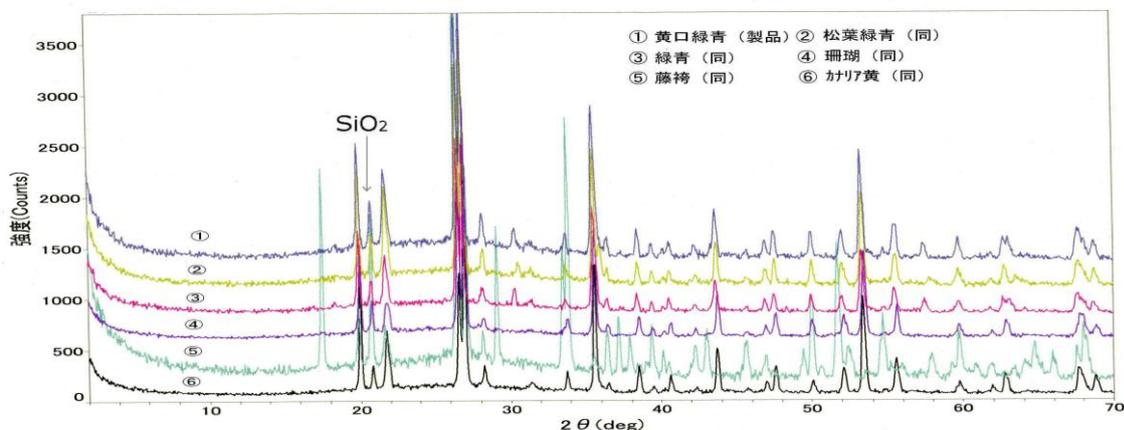


図1 研究関連製品絵具のXRD分析結果

表2 研究試料の構成化合物

No.	試料名	化合物名			
		ジルコン	石英	クリストバライト	ガラス
1	黄口緑青	ジルコン	石英	クリストバライト	ガラス
2	松葉緑青	ジルコン	石英	クリストバライト	ガラス
3	緑青	ジルコン	石英	クリストバライト	ガラス
4	珊瑚	ジルコン	石英	クリストバライト	ガラス
5	藤袴	石英	マラヤイテ	酸化スズ	ガラス
6	カナリア黄	ジルコン	石英	クリストバライト	ガラス

表3 顔料の粒度分布及び配合量

NO.	顔料	メディアン径	モード径	%粒径 ( $\mu\text{m}$ )					配合量 (mass%)
		( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	100%	75%	50%	25%	0%	
1	黄口緑青	10.3	9.3	113	16.2	10.3	6.3	0.03	20
2	松葉緑青	9.3	9.3	91.3	14.9	9.3	5.5	0.03	20
3	緑青	6.4	7.6	51.2	11.3	6.4	3.5	0.03	20
4	珊瑚	1.5	0.4	41.7	4.3	1.5	0.6	0.03	24
5	藤袴	5.9	6.2	162.8	10.6	5.9	3.1	0.03	30
6	カナリア黄	14.2	16.9	243.5	24.5	14.2	7.9	0.03	25

表4 成形用試料の組成 (mass%)

NO.	試料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	PbO	others	sum
1	黄口緑青	62.8	3.7	2.3	0.4	11.4	1.8	0.0	9.2	4.2	2.3	1.1	0.6	0.0	0.0	0.2	100.0
2	松葉緑青	57.1	5.4	2.4	0.4	8.1	1.9	0.1	13.0	4.4	2.6	1.3	1.2	0.0	0.0	2.1	100.0
3	緑青	62.5	3.4	2.3	0.3	11.5	1.8	0.0	9.4	4.2	2.5	1.0	0.8	0.0	0.0	0.2	100.0
4	珊瑚	63.0	3.5	0.1	2.4	0.4	11.6	1.6	12.9	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	100.0
5	藤袴	54.0	2.2	9.6	0.2	0.2	2.3	0.0	0.0	8.2	0.2	0.0	0.0	22.5	0.0	0.6	100.0
6	カナリア黄	59.7	3.2	2.2	0.4	11.7	1.6	0.2	15.7	3.3	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	0.8	100.0

## 2. 1. 2 成形用試料

研究に用いた成形用試料(粉末)の蛍光X線分析法により求めた化学組成を表4に示す。試料は、SiO<sub>2</sub>を主成分とし、Na<sub>2</sub>O及びZrO<sub>2</sub>成分を多く含んでいる。各試料ともPbOは装置の検出限界外のため検出されず何れも無鉛であることが確認できた。なお、NO.1~NO.3の緑系統絵具には、発色成分としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が認められた。また、当研究では成形法として圧縮法を用い、成形用粉末を一軸圧縮成形装置で圧縮し、直径8cm、厚さ10mmの円盤を作成した。

## 2. 1. 3 焼成(熔融)方法

アドバンテック東洋製の超高速昇温電気炉KS-1500を用い、昇温速度20°C/minの高速で、最高温度800°C、750°C、700°C、保持時間10分で熔融して各試料の熔融塊を作成した。冷却は、電気炉の電源を切り自然放冷とした。なお、熔融塊には冷却により発生する内部応力による破損は認められなかった。溶

融塊の絵具化については、熔融塊を粉碎し、水篩により8段階に分級した。

## 2. 1. 4 評価用試料

前段の8段階に分級した絵具試料(144種類)を用いて日本画の技法により、日本画の専門家が、膠(にかわ)を用いて和紙上に描画した。描画のサイズは、2cm角である。環境汚染混合ガス試験用試料については、和紙上の描画試料を切だし、両面テープでアクリル板上に貼付して作成した。

## 2. 1. 5 環境汚染混合ガス試験

環境汚染混合ガス処理試験に用いた装置は、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、その外観を図2に示す。

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。ガス処理用の混合ガスの濃度は、硫



図2 環境汚染混合ガス処理試験状況（山崎精機研究所）

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、処理条件は、雰囲気温度30℃、湿度95%RH、送気流量1000 l/hr.、換気回数5 times/hr.、処理日数(時間)は、4日間(96 hr.)である。

## 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線回折装置は (株)リガク 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° の角度を測定した。化合物同定解析は装置付設の解析ソフト (Jade Ver. 6) を使用した。

### 2. 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、組成を理学 ZSX Primus II 蛍光X線装置で測定した。測定法は、BからUまでのSQX (Scan Quant X) 定性分析である。測定条件としては、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LiF1、軽元素分析にはPET、RX25、RX75、Geを用いた。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) を用いた。

### 2. 2. 3 測色試験

各岩絵具の描画試料及び同環境汚染混合ガス処理後試料の測色については、日本電色(株)SQ-2000測色試験装置を用いた。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。

### 2. 2. 4 電子線マイクロアナライザー (EPMA) 分析

絵具粒子や顔料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、絵具粒子は母試料からの分取試料を、溶融塊については測定可能な状態に切断した試料を、導電性両面テープを用いて試料台に設置し、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とした。測定条件は、加速電圧が15 kV、試料電流は $5 \times 10^{-8} \text{A} \sim 10^{-10} \text{A}$ である。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 実験結果

### 3. 1 溶融塊の性状

溶融温度800℃~700℃の溶融塊の外観を図3に示すが、溶融状態は温度が高い程良くなっている。しかし溶けの優れない溶融温度700℃の溶融塊についても、無鉛フリットと顔料が充分溶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であった。

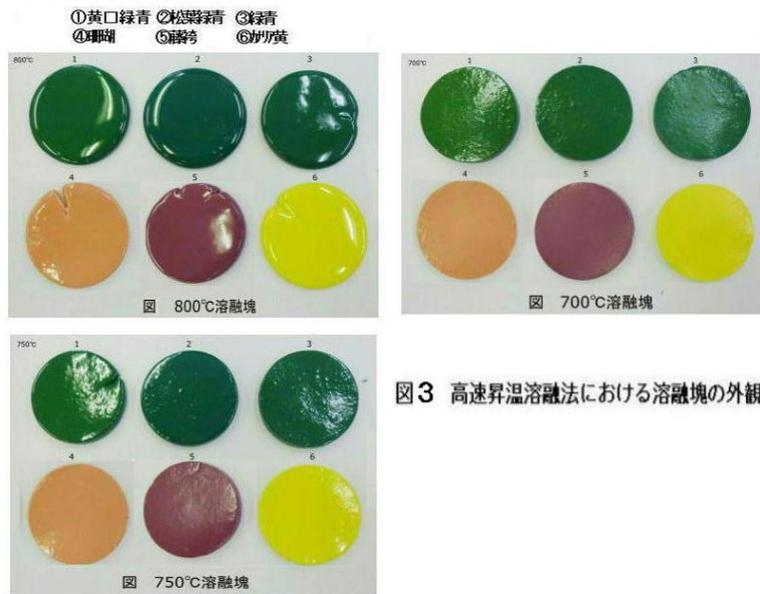


図3 高速昇温溶融法における溶融塊の外観

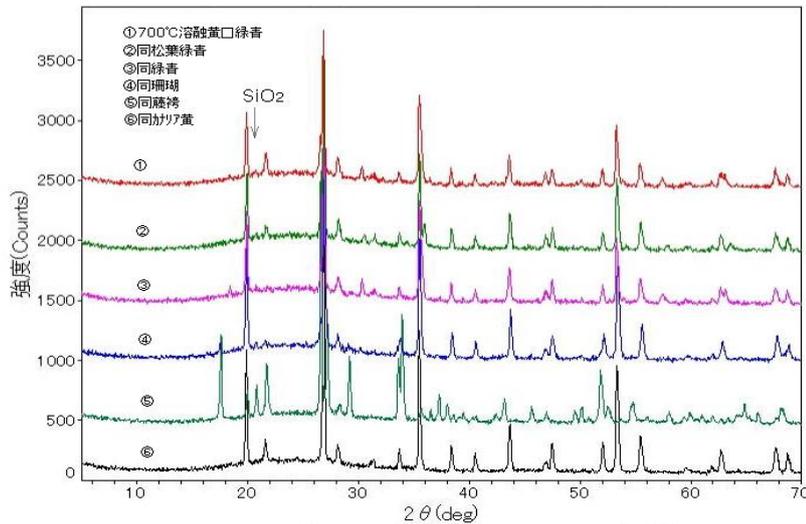


図4 700°C溶融絵具試料のXRD分析結果

図4に各試料の700°C溶融のXRD分析結果を示すが、この溶融温度では顔料に石英(SiO<sub>2</sub>)を含有する⑤の藤袴を除いて、石英(2θ:20.8°など)は殆ど認められない。

図5にカナリア黄絵具の製品及び各溶融温度におけるXRD分析結果を示すが、溶融温度800°Cの通常法で作成した製品①と比較すると、高速昇温法で作成したカナリア黄絵具の場合、溶融温度によらず絵具中の石英(2θ:20.8°など)の生成は大きく減少する傾向にある。

また、図6に松葉緑青絵具の製品及び各溶融

温度におけるXRD分析結果を示すが、溶融温度800°Cの通常法で作成した図中の製品①と比較すると、高速昇温法で作成した松葉緑青絵具の場合、溶融温度が低下する程、絵具中の石英(2θ:20.8°など)の形成は大きく減少する傾向にある。すなわち高速昇温溶融法の場合、700°C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するものと思われる。図7に700°C溶融松葉緑青絵具溶融塊の二次電子像(EPMA)を示すが、

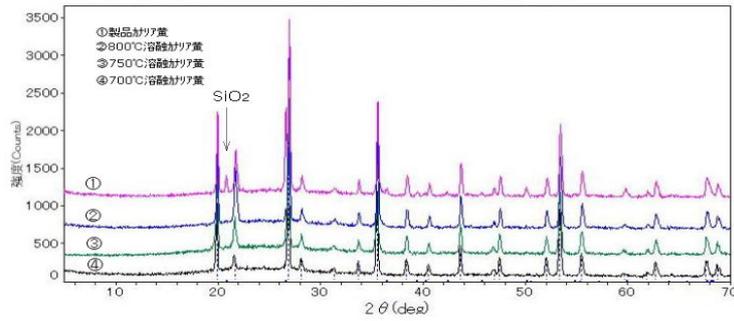


図5 カリア黄絵具試料のXRD分析結果

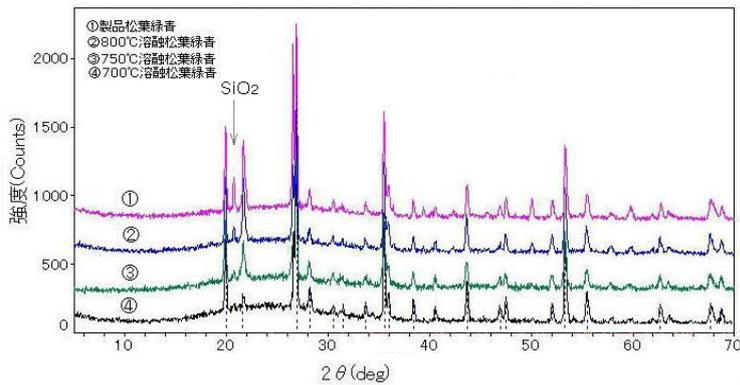


図6 松葉緑青絵具試料のXRD分析結果

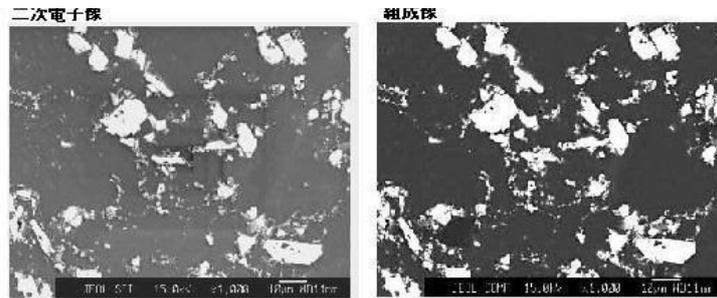


図7 高速昇温熔融法による松葉緑青無鉛絵具試料700°C溶融塊の組織

顔料（図中白色部分）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。また、組成像からも、石英結晶粒子が存在した場合に表れるドット状の石英像は認められない。

### 3. 2 高速昇温溶融無鉛岩絵具の絵具粒子の性状

図8に各絵具の5番サイズの二次電子像をしめす。左の広視野から、絵具粒子は概ね数十ミクロンの大きさであり、画面から分かるように、不定形の粒子から構成されている。一部に大きなサイズの粒子が見られるが、比

較的整ったサイズの粒子から構成されている。

図8の右画面は拡大像であり、各粒子表面の詳細が把握できる。粒子形状の傾向として、一部の粒子表面に気孔が見受けられるが数は少なく、付着の微細粒子も少なく、概して結晶の晶癖のような、比較的なめらかな表面の粒子である。図8に各絵具の5番サイズの二次電子像をしめす。左の広視野から、絵具粒子は概ね数十ミクロンの大きさであり、画面から分かるように、不定形の粒子から構成されている。

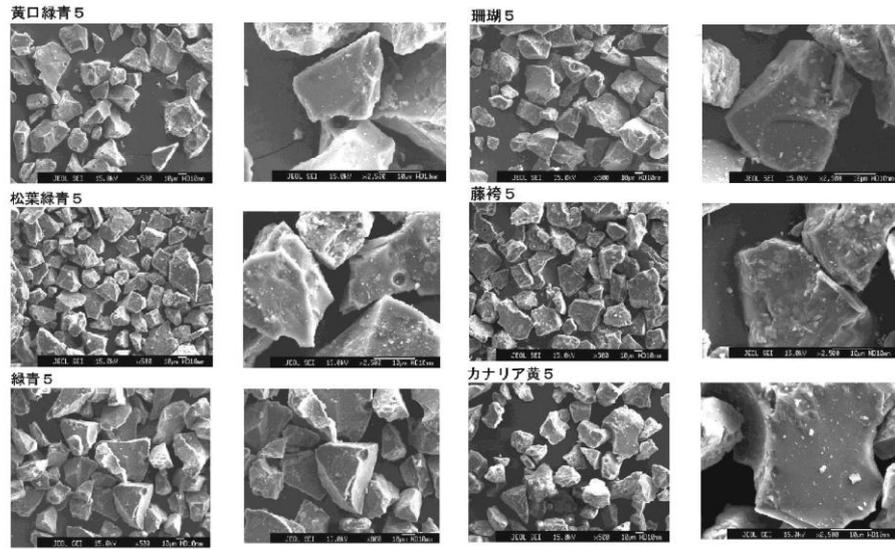


図8 各絵具試料(5番)の二次電子像

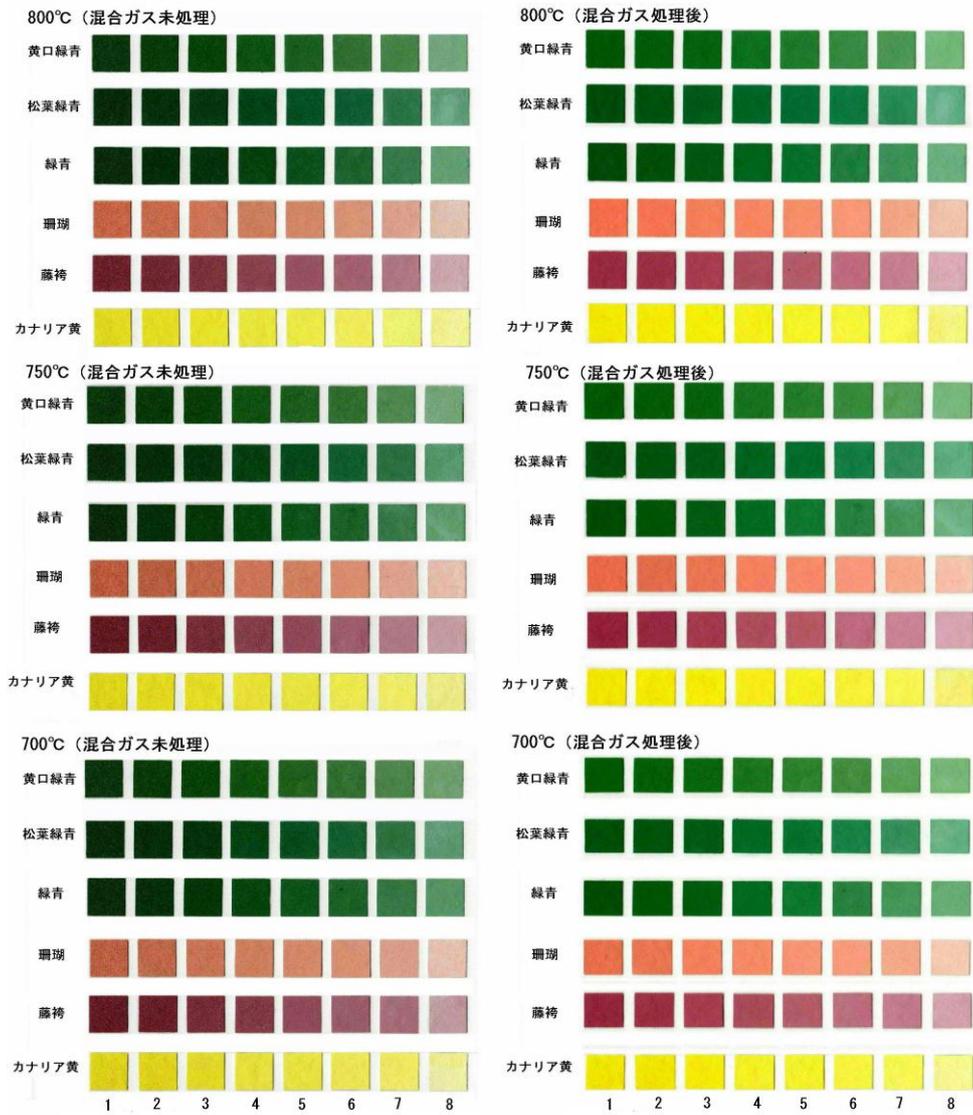


図9 試作絵具描画試料(混合ガス未処理)

図10 試作絵具描画試料(混合ガス処理後)

表5 環境汚染混合ガス未処理試料の測色結果

NO.	溶融温度 試料	800°C				750°C				700°C			
		L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)
1	黄口緑青	-1 34.4	-21.6	8.7	30.4	36.3	-20.9	8.9	32.4	35.8	-21.0	9.5	31.8
2		-2 35.3	-21.9	9.0	31.1	36.5	-21.5	9.6	32.3	37.3	-21.0	9.3	33.2
3		-3 36.8	-21.6	8.0	32.7	37.2	-21.8	10.0	32.8	37.9	-21.9	10.4	33.3
4		-4 42.2	-21.9	9.1	37.6	41.8	-21.6	9.4	37.2	42.7	-21.6	10.7	37.8
5		-5 45.3	-22.1	9.4	40.3	44.5	-21.8	10.0	39.5	46.3	-21.3	10.1	41.4
6		-6 49.8	-21.6	9.5	44.5	48.4	-21.7	10.7	43.0	50.0	-21.6	10.9	44.4
7		-7 54.1	-21.0	9.5	48.6	55.8	-20.0	9.9	50.5	55.4	-20.0	9.8	50.1
8		-8 62.3	-18.4	7.9	57.3	63.4	-18.0	8.2	58.4	62.5	-18.3	9.3	57.2
9	松葉緑青	-1 32.3	-20.9	3.2	29.1	32.3	-22.0	4.0	28.7	32.3	-21.4	3.0	29.0
10		-2 34.2	-21.3	3.1	30.8	33.8	-21.4	3.9	30.4	34.0	-21.6	4.6	30.4
11		-3 35.8	-21.5	3.0	32.2	36.2	-21.9	3.4	32.4	36.0	-22.0	4.5	32.2
12		-4 38.5	-22.2	3.3	34.5	37.5	-22.3	4.0	33.5	39.3	-22.5	4.8	35.1
13		-5 41.2	-22.4	3.3	37.0	39.3	-23.0	4.9	34.9	41.5	-22.3	4.0	37.3
14		-6 43.9	-22.3	3.2	39.5	44.3	-22.3	4.7	39.9	45.1	-22.6	5.3	40.4
15		-7 49.1	-22.0	3.7	44.5	49.7	-21.8	4.6	45.0	48.7	-22.3	5.5	43.8
16		-8 60.9	-18.5	1.9	56.7	59.5	-19.3	3.7	58.6	59.0	-19.3	4.2	54.5
17	緑青	-1 33.9	-20.0	5.1	30.7	32.2	-21.5	5.9	28.6	34.3	-20.2	7.1	30.9
18		-2 34.3	-21.2	5.8	30.7	34.2	-21.3	6.1	30.6	35.1	-20.9	6.3	31.5
19		-3 35.0	-21.3	6.1	31.3	36.2	-21.2	6.0	32.5	36.9	-20.9	6.1	33.2
20		-4 38.8	-21.2	5.5	35.0	38.6	-22.3	7.2	34.2	40.2	-21.6	6.8	36.1
21		-5 40.8	-21.4	6.2	36.8	42.2	-22.6	7.8	37.5	43.1	-21.9	7.4	38.6
22		-6 44.4	-21.3	5.5	40.2	44.5	-21.9	7.5	39.9	46.8	-21.6	7.5	42.1
23		-7 51.0	-20.9	6.0	46.4	51.6	-21.1	6.9	46.8	52.0	-21.2	7.2	47.0
24		-8 60.4	-18.8	5.5	55.8	60.3	-18.9	5.5	55.7	59.7	-20.3	7.4	54.3
25	珊瑚	-1 59.7	30.3	21.1	45.4	60.2	26.9	20.1	48.0	58.8	28.3	19.2	46.5
26		-2 62.9	28.6	20.5	48.9	61.3	24.4	21.7	49.4	62.0	25.1	19.0	50.7
27		-3 64.2	26.2	20.1	51.3	62.1	25.7	19.6	50.2	63.8	26.1	18.1	51.8
28		-4 65.4	25.2	19.5	52.9	64.8	25.1	19.9	52.4	64.8	25.1	19.9	52.4
29		-5 65.5	24.5	18.3	53.9	65.0	25.9	19.2	52.4	68.6	22.6	17.6	57.5
30		-6 69.5	20.8	17.5	59.1	68.6	21.7	18.2	57.7	70.1	21.0	17.3	59.5
31		-7 71.6	16.8	15.6	63.6	73.5	18.5	15.7	64.1	71.9	18.7	16.0	62.7
32		-8 74.9	10.4	10.3	71.0	76.3	11.7	12.1	70.9	77.0	11.2	11.7	71.9
33	藤袴	-1 42.7	27.4	0.7	36.5	41.4	28.2	0.7	35.0	41.6	28.4	-0.5	35.1
34		-2 43.9	26.6	0.6	37.9	43.5	26.4	1.0	37.6	43.2	27.3	0.6	37.0
35		-3 44.9	28.3	0.3	38.0	45.6	26.9	0.8	39.4	45.8	27.4	1.1	39.3
36		-4 47.6	27.2	0.4	41.0	49.1	25.9	0.1	42.9	47.3	27.0	1.2	40.7
37		-5 50.7	26.2	-0.5	44.2	50.4	25.7	1.5	44.1	51.1	26.4	-0.5	44.4
38		-6 57.1	22.6	-0.1	51.5	57.6	22.5	0.2	52.0	57.4	22.0	0.1	52.1
39		-7 60.9	20.7	-0.2	55.8	62.4	20.0	-0.3	57.4	61.2	20.5	-0.0	56.1
40		-8 70.6	13.5	-0.6	67.7	69.7	14.9	-0.4	66.2	69.9	13.7	-0.1	67.0
41	加リア黄	-1 78.4	-5.4	46.8	48.2	77.3	-5.7	46.8	47.7	77.0	-5.2	46.5	47.9
42		-2 78.4	-6.3	46.6	48.3	77.3	-6.4	44.8	49.4	77.4	-4.5	45.1	49.4
43		-3 80.2	-6.5	46.6	49.0	78.4	-6.6	46.3	48.5	79.7	-7.6	46.4	48.8
44		-4 80.2	-7.6	45.4	49.9	79.1	-6.9	44.4	50.4	80.4	-7.8	43.6	51.6
45		-5 80.8	-7.9	44.7	50.7	81.3	-8.5	44.6	50.9	81.1	-8.7	44.0	51.3
46		-6 81.9	-8.5	41.9	53.6	81.7	-6.5	43.2	52.6	81.3	-8.5	41.4	53.8
47		-7 83.4	-9.0	39.5	56.3	83.2	-9.2	39.0	56.6	81.5	-9.1	36.8	57.8
48		-8 83.1	-9.1	29.7	64.6	81.8	-9.4	31.9	62.1	84.1	-6.9	22.1	71.9

表7 環境汚染混合ガス処理後試料の測色結果

NO.	溶融温度 試料	800°C				750°C				700°C			
		L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)
1	黄口緑青	-1 34.3	-21.3	8.5	30.4	35.5	-19.6	9.5	31.9	35.4	-21.7	9.3	31.2
2		-2 36.3	-21.6	8.3	32.3	36.4	-22.4	9.8	31.8	37.3	-21.6	10.0	32.9
3		-3 37.1	-21.9	8.1	32.9	38.5	-21.7	9.5	34.1	37.6	-21.7	9.9	33.2
4		-4 41.8	-21.7	8.9	37.3	42.6	-21.7	10.1	37.8	42.5	-22.3	11.1	37.4
5		-5 44.5	-21.8	9.3	39.6	44.5	-22.0	10.3	39.4	45.6	-22.0	10.3	40.4
6		-6 48.6	-21.6	9.7	43.4	48.0	-21.3	9.7	43.0	50.0	-21.7	10.9	44.4
7		-7 52.6	-20.1	9.1	47.7	54.2	-20.9	10.8	48.5	54.5	-21.0	10.6	48.8
8		-8 62.0	-18.7	7.9	56.9	61.8	-18.6	8.4	56.7	62.4	-18.5	8.7	57.2
9	松葉緑青	-1 31.8	-20.8	2.5	28.7	31.6	-21.7	4.2	28.1	31.9	-21.9	5.2	28.3
10		-2 34.0	-19.6	1.3	31.2	33.6	-21.6	4.1	30.1	33.5	-21.7	5.5	29.8
11		-3 34.6	-22.0	2.9	30.9	36.6	-21.5	4.8	32.9	35.2	-22.9	4.7	31.1
12		-4 37.6	-20.8	4.0	34.1	37.3	-22.4	4.3	33.9	39.4	-22.8	5.0	35.0
13		-5 40.6	-23.0	4.6	36.2	39.4	-22.8	4.9	35.1	41.0	-23.0	5.5	36.4
14		-6 43.0	-24.3	5.6	37.8	42.6	-22.4	4.9	38.2	45.2	-23.0	5.3	40.3
15		-7 48.4	-22.4	4.0	43.6	49.1	-22.2	5.1	44.3	49.0	-22.4	5.7	44.0
16		-8 60.0	-17.9	2.3	56.1	57.6	-20.2	3.2	53.0	59.3	-19.9	4.5	54.5
17	緑青	-1 32.8	-19.1	3.4	30.1	33.6	-20.9	5.6	29.5	33.3	-20.8	7.6	29.7
18		-2 33.4	-21.3	5.7	29.9	33.7	-21.6	6.7	29.9	33.9	-21.6	7.1	30.1
19		-3 35.4	-21.9	6.0	31.5	36.1	-21.4	6.5	32.3	36.0	-21.4	6.4	32.2
20		-4 39.5	-21.2	6.0	35.6	39.4	-22.5	7.4	35.0	39.6	-22.0	7.2	35.3
21		-5 40.5	-22.4	6.5	36.1	42.2	-22.3	7.5	37.6	42.5	-22.8	8.1	37.6
22		-6 45.4	-22.0	6.8	40.7	44.4	-21.5	6.5	40.1	46.4	-20.8	8.6	41.8
23		-7 49.8	-21.5	7.1	45.0	51.4	-20.9	6.7	46.7	51.4	-21.5	7.6	46.3
24		-8 59.3	-19.1	5.9	54.7	60.3	-20.2	4.1	55.2	58.8	-20.2	7.5	53.5
25	珊瑚	-1 61.4	28.3	21.1	47.7	60.0	27.2	21.7	47.0	59.3	27.7	20.2	46.7
26		-2 62.9	28.0	20.6	49.1	61.9	22.1	20.9	51.3	62.2	24.2	18.8	51.3
27		-3 64.0	27.3	21.1	50.2	62.1	27.2	20.6	49.0	63.5	26.1	19.5	51.1
28		-4 65.7	25.3	20.2	52.9	64.6	25.1	19.7	52.3	64.9	24.5	20.4	52.6
29		-5 65.0	24.1	18.5	53.7	65.8	24.6	19.5	53.6	68.2	21.7	18.4	57.4
30		-6 68.8	20.7	18.2	58.4	68.4	22.0	18.6	57.3	69.6	20.4	18.3	59.0
31		-7 70.7	17.9	16.8	61.8	72.1	18.0	16.4	62.9	71.4	18.1	16.8	62.2
32		-8 75.4	10.5	11.5	70.9	76.8	10.7	12.9	71.4	76.7	10.7	10.7	72.2
33	藤袴	-1 43.5	27.5	1.0	37.1	40.8	27.1	1.5	34.8	42.6	26.9	1.2	36.6
34		-2 42.6	28.3	0.8	36.0	42.1	28.2	0.7	35.6	44.1	26.7	1.3	38.0
35		-3 46.5	26.9	1.2	40.1	46.0	26.2	1.8	39.9	45.5	26.9	1.3	39.2
36		-4 47.2	27.1	1.4	40.7	49.2	25.9	1.1	42.9	47.1	26.7	1.4	40.7
37		-5 50.6	25.5	0.6	44.4	49.9	27.1	-0.4	43.0	50.1	25.8	1.3	43.8
38		-6 56.5	22.8	1.1	50.9	55.7	22.4	1.2	50.3	56.9	21.9	0.7	51.7
39		-7 60.0	20.8	0.5	55.0	61.2	20.2	0.4	56.2	59.6	20.7	0.1	54.6
40		-8 69.6	13.7	0.1	66.7	68.2	15.4	-0.2	64.7	68.5	13.5	1.5	65.7
41	加リア黄	-1 77.6	-8.2	46.7	47.5	77.6	-4.9	47.1	47.6	76.5	-5.1	46.1	48.0
42		-2 78.3	-6.0	46.3	48.6	77.3	-7.2	45.9	48.3	76.7	-5.3	44.7	49.3
43		-3 78.6	-6.2	45.9	48.9	79.1	-6.7	45.8	49.2	79.0	-6.3	45.3	49.7
44		-4 80.8	-6.0	43.0	52.5	78.6	-6.5	44.2	50.4	79.7	-7.3	42.8	52.0
45		-5 80.2	-7.3	43.3	51.9	80.7	-7.8	44.1	51.3	80.9	-8.0	43.1	52.2
46		-6 82.0	-8.2	42.1	53.4	81.3	-8.3	41.8	53.5	80.9	-8.6	40.3	54.6
47		-7 83.2	-10.4	37.1	58.0	82.5	-8.8	39.5	55.9	82.1	-8.9	37.6	57.4
48		-8 81.7	-8.6	29.9	63.9	79.9	-9.6	33.4	59.9</				

### 3. 3 高速昇温溶融無鉛岩絵具試料（環境汚染混合ガス未処理）の外観

高速昇温溶融法を用いた各溶融温度における無鉛岩絵具描画試料を図9に、各描画試料の測色試験結果を表5に示す。図9から分かるように全ての各溶融温度の無鉛岩絵具描画試料は良好に発色している。

また、通常法の溶融温度の800℃溶融試料と他の溶融温度における描画試料（各8種類）との色差平均値は表6のとおりである。750℃溶融試料では殆ど、700℃溶融試料においては、 $\Delta L$ 、 $\Delta b$ の一部を除いて、色度差は1.0以下で有り、結果的には溶融温度間の試料発色において、肉眼的、測色試験からも大きな差異が認められないという結果であった。以上のことから通常法の溶融温度800℃よりも100℃低下させた700℃の溶融試料には、溶融塊の外観に大きな差異があるものの、発色においては、溶融温度800℃絵具と殆ど差が無いとの結果であった。

### 3. 4 高速昇温溶融法無鉛岩絵具の環境汚染混合ガス処理について

環境汚染混合ガス処理した描画試料の外観を図10に、測色試験結果を表7に示す。図10から分かるように、混合ガス未処理試料と比較した場合、発色に差異が殆ど認められない結果であった。表5の混合ガス未処理試料及び表7の混合ガス処理後の測色試験結果から求めた両者の色差（各絵具8件の平均値差（絶対値差））を表8に示す。表8から分かるように、色差は何れの試料とも、1.0以下の値であり、肉眼識別範囲外となっている。

以上のことから、高速昇温溶融法で作成した圧縮成形無鉛岩絵具の発色は、絵具種、溶融温度によらず環境汚染混合ガス処理による影響は殆ど受けず、何れも良好な環境汚染混

合ガス耐久性を示すことが確認できた。

### 3. 5 絵画用無鉛岩絵具（京上紫絵具）の特性

本研究では、新たに通常溶融法で量産化が確立できて、製品化された京上紫無鉛絵具（10件）の特性について検討した。

#### 3. 5. 1 京上紫絵具の組成及び成分

表9 京上紫の組成 (mass%)

試料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sum
京上紫	34.3	0.5	0.5	0.3	63.8	0.7	100.0

表10 京上紫の成分

試料	成分
京上紫	Cassiterite (SnO <sub>2</sub> ), SiO <sub>2</sub>

XRFによる分析結果は表9のとおりである。京上紫は、SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>を主成分とし、他にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を含含有している。特にSnO<sub>2</sub>の含有量は多く63.8mass%に達している。

XRDによる分析結果は図11, 表10のとおりである。京上紫には、Cassiterite (SnO<sub>2</sub>)及びSiO<sub>2</sub> (石英) が同定できた。酸化スズCassiterite (SnO<sub>2</sub>)が発色成分と思われる。

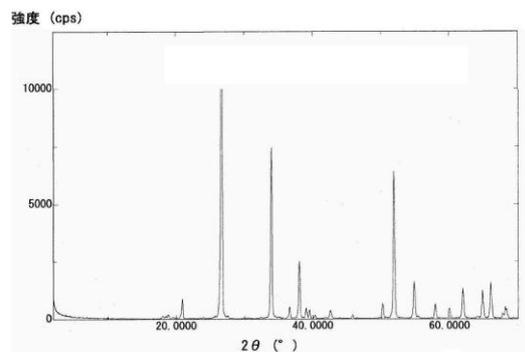


図11 京上紫絵具のXRD分析結果

#### 3. 5. 2 京上紫絵具描画試料の環境汚染混合ガス処理における耐ガス特性

環境汚染混合ガス処理に供した描画試料を図12の上段（未処理）に示す。今回、混合ガス処理試験条件は2. 1. 5と同一である。混合ガス処理前後の試料の呈色変化を表11に示すが、図12の下段（処理後）及び表11の色差結果からわかるように、試料の明度(L)、

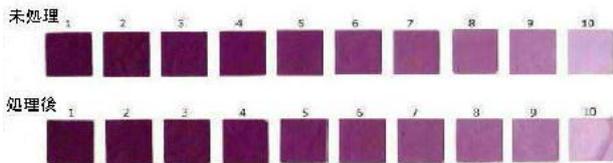


図12 環境汚染混合ガス処理前後の京上紫絵具描画試料

\*処理後試料10は、ガス処理中の飛沫水で一部が汚染されている。

色度(a, b)、ハンター白度(W)の色差平均はいずれも1.0以下の値となっており、肉眼での変色識別は不可能との結果で、絵具試料には、良好なガス耐久性が確認できた。

#### 4 まとめ

研究では、平成23年度トルコ青無鉛岩絵具で研究した高速昇温溶融法を用いて、既開発の無鉛岩絵具の中から絵具の溶融温度等を参考に6種類の無鉛岩絵具(原料)を選定し、144種類の無鉛岩絵具を試作し、それらの特性などを研究した。研究の結果、144種類の試作絵具は何れも無鉛であること、何れの溶融温度でも良好な溶融塊、絵具粉末が得られること、溶融後、溶融体中に形成する石英(結晶)量は少なく、溶融温度が低いほど減少することが確認できた。また、描画試料の発色比較においては、何れの溶融温度でも良好に発色し、最低温度の700℃溶融絵具も充分活用可能となることが分かった。環境汚染混合ガス処理については、高速昇温溶融絵具では、その全てにおいて未処理試料比較した場合、殆ど変色せず良好な耐ガス特性を有することが確認できた。

また、最近、通常法で新規に量産化された「京上紫絵具」について各種特性を検討したところ、良好な発色、耐環境汚染ガス特性が確認できた。

#### (参考文献)

1) 矢野秀樹他、京都府中小企業技術センター

表11 環境汚染混合ガス処理前後の新開発京上紫の色差

NO.	試料	未処理				ガス処理後				色差(絶対値)			
		L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
1	京上紫-1	29.4	22.7	-13.9	24.6	28.9	22.6	-13.5	24.2	0.5	0.1	0.4	0.4
2	同上 -2	30.3	23.2	-14.3	25.1	29.9	23.3	-13.9	24.9	0.3	0.1	0.3	0.3
3	同上 -3	32.0	24.1	-14.7	26.3	31.5	23.7	-14.1	26.1	0.5	0.4	0.6	0.2
4	同上 -4	32.6	24.6	-15.1	26.7	32.0	24.5	-14.7	26.3	0.6	0.1	0.5	0.4
5	同上 -5	36.1	24.9	-15.3	29.8	36.0	24.7	-14.9	29.8	0.2	0.3	0.4	0.0
6	同上 -6	39.6	25.0	-15.5	32.8	39.0	24.7	-14.9	32.5	0.6	0.3	0.5	0.3
7	同上 -7	43.9	24.2	-15.0	37.1	43.8	23.8	-14.5	37.3	0.1	0.4	0.5	0.2
8	同上 -8	48.0	23.1	-14.4	41.3	48.5	22.2	-13.4	42.4	0.6	0.9	1.0	1.1
9	同上 -9	53.5	20.8	-13.1	47.5	52.7	21.1	-13.1	47.2	0.8	0.4	0.0	0.3
10	同上 -10	66.6	16.4	-10.7	61.3	66.8	15.4	-10.1	62.0	0.1	1.0	0.6	0.7

技報 N0.40-2012 P.18-29, N0.39-2011 P.6-18, N0.37-2009 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N0.4022511 「絵画用無鉛絵具」、

特許N0.4099486 「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:

日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム予稿集 P. 164 (2005.9.29)

#### (付記・謝辞)

本研究を遂行するにあたり、研究に用いた試作無鉛絵具及び評価用描画試料の作成等についてはナカガワ胡粉絵具(株)広森守氏が担当され、また中川博之氏の協力を得ました。

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田課長、北垣主任研究員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、京都工芸繊維大学大学院竹内信行先生はじめ関係者諸氏、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。