

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(Ⅲ) -高速昇温溶融法による絵画用無鉛岩絵具の特性について-

矢野 秀 樹*¹
森 秀 次*²
中川 晴 雄*³
大田 陸 夫*⁴

[要 旨]

平成25年度の研究は、研究室レベルでの実験サイズを拡大し、共同研究企業に国補で新規導入された焼成炉（高速昇温型量産用実機）を活用して絵画用無鉛絵具を試作し、高速昇温焼成法の有効性や絵具の発色、耐久性等の特性変動の研究を行い、関連データを収集して昨年度までの試験炉の研究データと比較し、高速昇温焼成法における実機の有効性を評価した。結果として、試作絵具は何れも無鉛であることを確認し、溶融温度により溶融状態は異なるが、何れの溶融温度でも良好な溶融塊、絵具が得られること、溶融状態は高温溶融ほど良く溶けた外観となること、また、通常法の焼成では常時溶融ガラス相中に形成する結晶石英は、実機における高速溶融では相当減少することが確認できた。環境汚染混合ガス処理について、実機の高速度昇温溶融絵具は、未処理試料と比較した場合、汚染水の付着した試料を除き、殆ど変色せず良好な耐ガス特性を示すことが確認できた。従来の試験炉と実機試作絵具との発色比較については、全ての実機試作絵具のL（明度）に増加する傾向が見られた。

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、人体に対する安全性等の問題があり、無鉛化が急務となっている^{1~6)}。

平成25年度の研究は、研究室レベルでの実験サイズを拡大し、共同研究企

業に新規導入された焼成炉（高速昇温型量産用実機）を活用して絵画用無鉛絵具を試作し、高速昇温焼成法の有効性や絵具の発色、耐久性等の特性変動の研究を行い、関連データを収集して昨年度までの試験炉の研究データと比較し、高速昇温焼成法における実機の有効性を評価した。

2 実験方法

今回の研究では、平成23及び24年度に研究した7系統色について、無鉛フリット（特許組成⁴⁾）を使用してフリット顔料成型体を作成し、量産用の実機を

-
- *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
（京都工芸繊維大名誉教授）

用いて3種類の溶融温度（800, 750, 700℃）で溶融塊を21件作成し、これを粉碎して、8段階に分級し、168件の無鉛絵具試料を試作した。次いでこの絵具を用いて日本画の専門家により、評価用の描画試料を作成した。

研究では以上の各試作絵具について組成等のX線的特性や発色状況を機器分析により測定評価し、次いで（株）山崎精機研究所に依頼して、描画試料の環境汚染混合ガスによる耐久性試験を行い評価検討した。

2. 1 研究用試料

研究対象の無鉛岩絵具の試作におい

表 1 研究絵具試料

NO.	絵具試料	発色(系統)	顔料配合量(%)
1	黄口緑青	緑	20
2	松葉緑青	緑	20
3	緑青	緑	20
4	珊瑚	桃	24
5	藤袴	紫	30
6	カナリア黄	黄色	25
7	トルコ青	空色	25

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7系統色の通常製法無鉛岩絵具製品と同等の無鉛フリット及び顔料を用いた。発色は、緑色、桃色、紫、黄及び空色系統である。また、顔料の配合量は表1のとおりである。

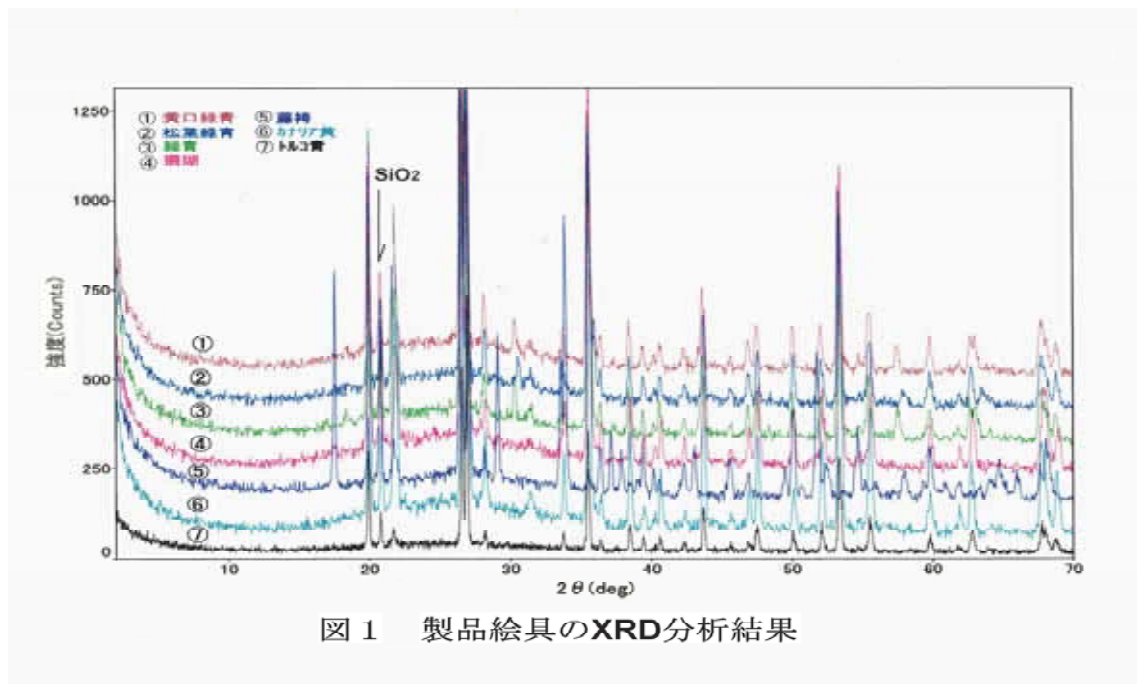


図 1 製品絵具のXRD分析結果

表 2 絵具試料の構成化合物

No.	絵具	化合物名				
		1	黄口緑青	ジルコン	石英	クリスタライト
2	松葉緑青	ジルコン	石英	クリスタライト	ガラス相	
3	緑青	ジルコン	石英	クリスタライト	ガラス相	
4	珊瑚	ジルコン	石英	クリスタライト	ガラス相	
5	藤袴	石英	酸化スズ	クリスタライト	マラヤイテ	ガラス相
6	カナリア黄	ジルコン	石英	クリスタライト	ガラス相	
7	トルコ青	ジルコン	石英	クリスタライト	ガラス相	

表3 絵具試料の成分 (mass%)

No.	試料名/成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂	F	Cr ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Co ₂ O ₃	SnO ₂	CdO	SeO ₂	SO ₃	V ₂ O ₅	PbO	その他	SUM
1	黄口緑青	62.8	3.7	2.3	4.2	11.4	1.8	-	9.2	-	2.3	1.1	0.6	-	-	-	0.0	-	0.1	0.6	100.0
2	松葉緑青	57.1	5.4	2.4	4.5	8.1	1.9	-	13.0	1.7	2.6	1.3	1.2	-	-	-	0.1	-	-	0.8	100.0
3	緑青	62.5	3.4	2.3	4.2	11.5	1.8	0.0	9.4	-	2.5	1.0	0.8	-	-	-	0.0	-	-	0.5	100.0
4	珊瑚	63.0	0.0	3.5	2.4	3.3	11.6	1.6	0.0	12.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.3	0.0	0.1	-	0.4	100.0
5	藤袴	60.0	3.4	2.3	3.3	12.4	1.7	0.0	15.4	-	-	0.9	-	-	-	-	0.2	-	-	0.4	100.0
6	カナリア黄	59.7	3.3	2.2	3.3	11.7	1.6	-	15.7	-	-	1.1	-	-	-	-	0.2	-	-	1.2	100.0
7	トルコ青	49.4	2.2	3.4	6.1	1.5	2.4	0.4	33.5	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	0.4	100.0

この製品絵具のXRD分析結果を図1、解析結果を表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(ZrO₂SiO₂)、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(図1の矢印)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(SnO₂)、マラヤイテ(CaO₂SnO₂SiO₂)、ガラス相等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

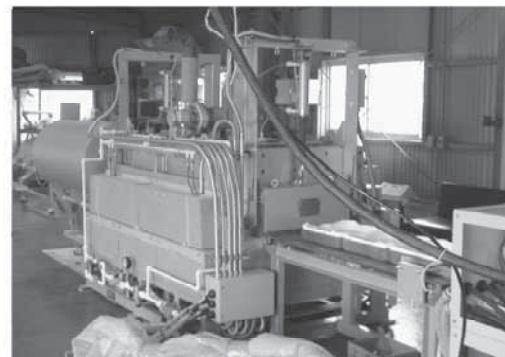
今回の研究で用いた顔料は、平成23,24年度の研究で使用した顔料及び配合量(表1)と同様である。

2. 1. 2 成形用試料

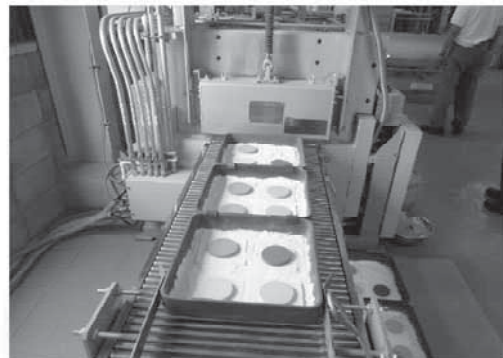
研究に用いた絵具試料(粉末)の蛍光X線分析法により求めた化学組成を表3に示す。試料は、SiO₂を主成分とし、Na₂O及びZrO₂成分を多く含んでいる。各試料ともPbOは、黄口緑青の0.1 mass%を除き、装置の検出限界外のため検出されず何れも無鉛であることが確認できた。また、当研究では成形法として圧縮法を用い、成形用粉末を一軸圧縮成形装置で圧縮し、直径8cm、厚さ10mmの円盤を作成した。

2. 1. 3 焼成(溶融)方法

溶融塊の製作に使用した図2の高速昇温電気炉は、これまでの研究室の試験炉と異なり、経産省の地域資源活用



実機の外観



試料(圧縮成形)投入



試料排出

図2 高速昇温電気炉(実機)

事業関連補助金で、ナカガワ胡粉絵具株式会社に設置された(株)テック社製の高速昇温連続電気炉である。この電気炉は、SiCヒータを用いた42kW出力の炉で、試料を炉中に自動搬送し、通常加熱温度800℃(常温以上の設定が可能)で、最高温度1000℃までの焼成、溶融が可能である。今回の研究における試料(成形試料)の投入は、試料をトレイと共に800℃に設定した炉中に直接投入した。その際、今回の実験における炉に対する負荷としては炉内温度は一時的に約100℃程度低下するが、数分後(約8~10分程度)には設定溶融温度の800℃に回復する。従って、試料の昇温速度は、これまでの研究で用いた20℃/minを充分満足し、その数倍に達するものと推定される。その後、試料を800℃で約10分間保持して溶融し、その後、炉外に自動排出し、付設の冷却器中で徐冷した。なお、溶融塊の絵具化については、得られた溶融塊を粉碎し、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(168件)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。なお、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りだし、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

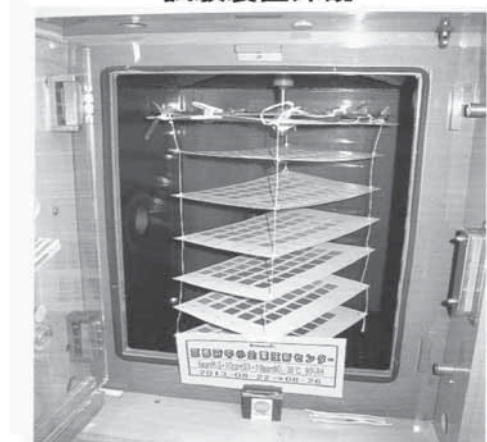
環境汚染混合ガス処理試験に用いた装置は、山崎精機研究所製定流式フロー形ガス腐食試験装置(GH-180形)であ

り、その試験状況を図3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、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。



試験装置外観



試験試料(ガス反応槽中)

図3 環境汚染混合ガス試験の状況

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

絵具等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線回折分析装置は (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 $2/3^\circ$ 、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 $4.000^\circ / \text{min}$ で、 $2\theta : 2^\circ$ から 70° の角度を測定した。また、化合物同定解析に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

絵具、顔料試料などの構成元素、組成を理学 ZSX Primus II 蛍光X線分析装置で測定した。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ー) を用いた。

2. 2. 3 測色試験

試作絵具を用いた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用のデータとした。

2. 2. 4 電子線マイクロアナライザー (EPMA) 分析

絵具を構成する粒子の微細性状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、絵具粒子の母試料からの分取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。面分析等のデータについては、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 $800^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の溶融塊の外観を図4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°C 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、粉砕分級による岩絵具化が可能であった。

図5に各溶融温度における絵具粉末のXRD分析結果を示すが、顔料に石英 (SiO_2) を含有する⑤の藤袴を除いて、絵具の発色を阻害するとされる結晶化石英 ($2\theta : 20.8^\circ$ など、矢印) は減少傾向にあり、また、図1の製品試料と比較した場合、いずれの溶融温度試料においても絵具中の結晶化石英は大きく減少しており、 SiO_2 等の不純物



図4 溶融塊の外観

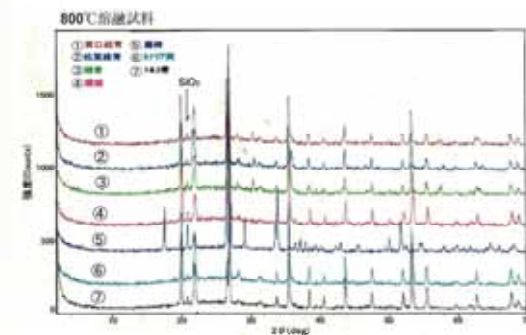
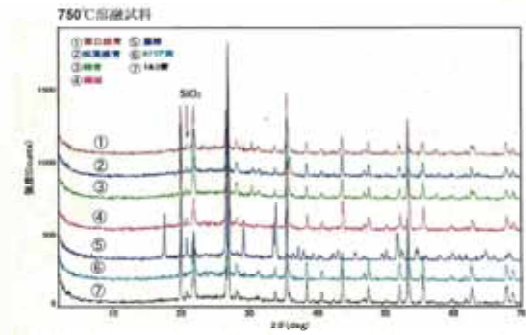
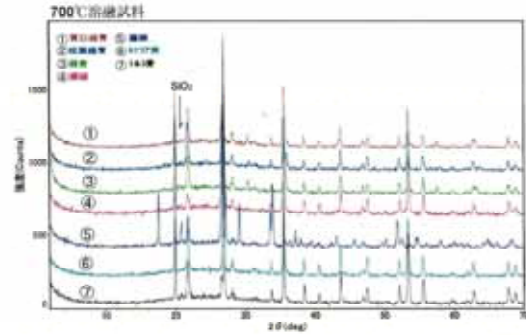


図5 各溶融温度絵具試料のXRD分析結果

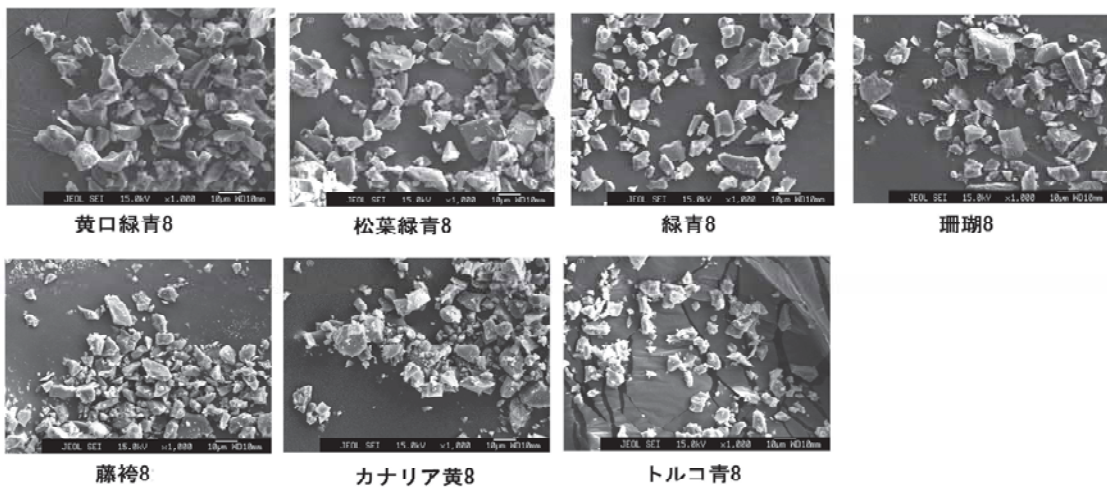


図6 試作絵具粒子の二次電子像

の介在の殆ど介在しない、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ている。なお、結晶化石英の生成に関する溶融温度差については、低温度溶融試料の方が、高温度溶融試料に比べて生成量が小さくなる傾向にある。

3. 2 試作無鉛絵具粒子の性状

図6に800℃溶融絵具の各8番サイズの二次電子像を示す。一部に大きなサイズの粒子が見られるが、絵具粒子は概ね10 μm以下の大きさで、不定形の粒子から構成されている。また各試料は、絵具の最小粒子径の絵具であることから、微細な粒子も見受けられるが、殆どがガス孔の少ない比較的表面的性状の整った粒子から構成されている。

3. 3 試作無鉛絵具描画試料（環境汚染混合ガス未処理）

高速昇温溶融法（実機）を用いた各溶融温度における試作無鉛絵具描画試料の外観を図7に各描画試料の測色試験結果を表4に示す。図7(a)、表4から分かるように全ての各溶融温度において、試作無鉛絵具描画試料は良好に発色している。また、実機における800℃溶融試料と他の溶融温度における描画試料（各8試料）の色差平均値は表5のとおりである。その色差において、800℃溶融試料と750℃及び700℃溶融試料との色差は多くが±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、藤袴を除き、大きな差異が認められないという結果であった。

以上のことから実機においても溶融

温度800℃と700℃溶融試料との間には溶融塊の外観に大きな差異があるものの、絵具発色においては、大きな差が無いとの結果であった。

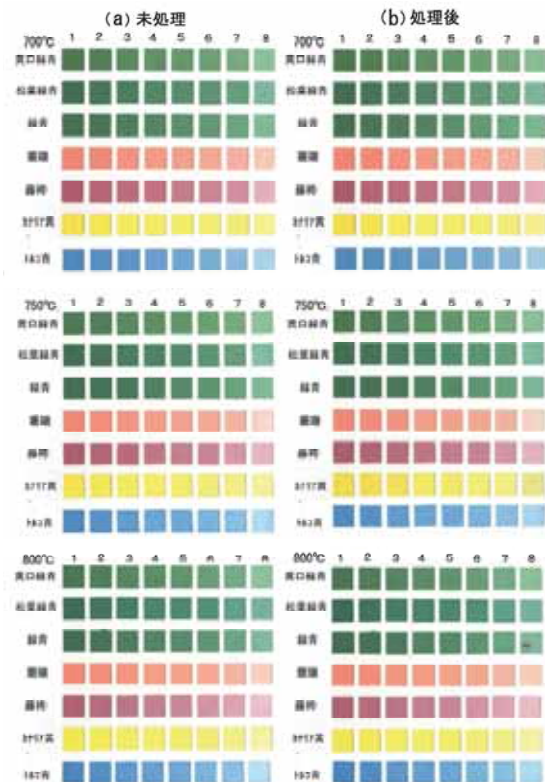


図7 環境汚染混合ガス処理前後の描画試料の外観

3. 4 試作無鉛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7(b)に、測色試験結果を表4, 6に示す。

実機で試作した絵具の場合、750℃溶融試料のカリア黄、700℃及び800℃溶融試料のトルコ青で汚染水の付着による若干の色差変動が見られた他は、各試料の色差変動は、 ΔL , Δa , Δb , ΔW は1.0以下であり、肉眼で認識できない程度の変色であった。従って、当研究（実機）の試作絵具については、環境汚染混合ガスの影響は殆ど受けず、何れも良好な耐久性を示すことが認められた。

表6 環境汚染混合ガス処理前後の試料の色差
(8試料の平均(絶対値))

NO.	700℃ 熔融試料	色差(絶対値)			
		ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
1	黄口緑青	0.3	0.2	0.2	0.4
2	松葉緑青	0.6	0.7	0.6	0.8
3	緑青	0.5	0.5	0.5	0.6
4	珊瑚	0.3	0.3	0.4	0.4
5	藤袴	0.5	0.5	0.5	0.5
6	カリヤ黄	0.8	0.4	0.4	0.3
7	トルコ青	0.5	0.3	1.2	0.4

NO.	750℃ 熔融試料	色差(絶対値)			
		ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
1	黄口緑青	0.4	0.6	0.5	0.4
2	松葉緑青	0.5	0.6	0.7	0.5
3	緑青	0.5	0.4	0.4	0.6
4	珊瑚	0.5	0.7	0.6	0.3
5	藤袴	0.4	0.5	0.7	0.4
6	カリヤ黄	2.1	0.7	2.4	1.3
7	トルコ青	0.6	0.4	0.9	0.3

NO.	800℃ 熔融試料	色差(絶対値)			
		ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
1	黄口緑青	1.0	0.2	0.5	0.8
2	松葉緑青	0.7	0.3	0.7	0.7
3	緑青	0.5	0.6	0.4	0.6
4	珊瑚	0.3	0.7	0.4	0.5
5	藤袴	0.6	0.5	0.2	0.5
6	カリヤ黄	0.6	0.6	0.8	0.7
7	トルコ青	0.3	0.7	1.6	0.6

表7 試験機と実機の色差(実機一試験炉、ガス未処理試料、8試料の平均値)

NO.	焼成 熔融温度 試料	試験機と実機の色差(実機一試験炉)											
		700℃				750℃				800℃			
		ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)	ΔL	Δa	Δb	ΔW(Lab)
1	黄口緑青	1.6	-1.8	-0.7	1.0	1.7	-1.9	-0.9	1.1	3.0	-1.7	-1.1	2.3
2	松葉緑青	1.5	-0.4	-1.2	1.3	1.2	-0.4	-1.4	1.1	1.9	-0.6	-1.8	1.6
3	緑青	1.1	-1.4	-1.0	0.7	1.3	-0.8	-1.2	1.0	1.6	-1.1	-1.5	1.3
4	珊瑚	1.3	2.5	1.6	-1.1	2.8	2.5	0.8	0.3	2.6	2.2	2.0	-0.1
5	藤袴	2.2	1.3	1.1	1.3	2.2	1.5	0.5	1.3	5.2	-0.6	0.4	4.9
6	カリヤ黄	3.8	-0.1	5.3	-3.4	4.3	-0.1	2.1	-0.3	4.1	-0.2	2.4	-0.8
7	トルコ青	1.5	0.4	2.1	2.5	5.5	0.6	1.1	5.2	4.0	0.3	-1.6	2.5
	平均値	1.9	0.1	1.0	0.3	2.7	0.2	0.2	1.4	3.2	-0.2	-0.2	1.7

3.5 実機と従来の試験炉試作絵具試料との発色比較について

表7に実機と昨年度の試験炉試作絵具¹⁾との発色比較結果を示す。表7から分かるように全ての試作絵具において実機絵具試料のL(明度)は増加する傾向がある。すなわち実機の絵具は明

るくなっている。絵具の明度が増加することは、実用的には良好である。藤袴の800℃、カリヤ黄の全温度、トルコ青の800,750℃において、L(明度)の変動が特に大きい。また、熔融温度の呈色に対する影響について、L(明度)は高温ほど上昇傾向にあるものの、a,b

(色度)については温度間で大差が見られない。なお、上記の変動の要因としては、熔融塊作成時の昇温速度の差と思われるが、更なる検討が必要である。

4 まとめ

研究結果として、試作絵具は何れも無鉛であることを確認し、熔融温度により熔融状態は異なるが、何れの熔融温度でも良好な熔融塊、絵具が得られること、熔融状態は高温熔融ほど良く溶けた外観となること、また、通常法の焼成(製品絵具)で常時熔融ガラス相中に形成する結晶石英は、実機における高速熔融でも相当減少することが確認できた。描画試料の発色比較においては、何れの熔融温度でも良好に発色し、最低温熔融温度700℃の絵具も充分活用可能となることが分かった。

環境汚染ガス処理については、実機の高速昇温熔融絵具においても、未処理試料比較した場合、汚染水の付着した試料を除き、殆ど変色せず良好な耐ガス特性を示すことが確認できた。

従来の試験炉と実機試作絵具との発色比較については、全ての試作絵具において実機絵具試料のL(明度)は増加する傾向が見られた。変動の要因としては、熔融塊の熔融速度の差と思われるが、更なる検討が必要である。

(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、中川博之氏の協力を得ました。

また、当研究を遂行するについてご支援のあった当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、近畿経産局、龍谷大学の実習生の諸氏に感謝します。

(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. 41-2013 P. 12-21, NO. 40-2012 P. 18-29, 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(ナカガワ胡粉絵具)：
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熔融塊の製造方法」
- 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)
- 6) 日本経済新聞記事「世界の鉛中毒死等WHO報告」(2013.10.19)