

絵画用無鉛絵具の発色に及ぼす 顔料の特性評価

Characterization study of new leadfree colors(and the pigment) for
Japanese traditional painting on synchrotron light measurement

京都府中小企業技術センター 矢野秀樹(発表)
ナカガワ胡粉絵具株式会社 中川晴雄

(内容)

1. 測定実施日
2. 概要
3. 背景と研究目的
4. 実験方法
 - 4.1 実験試料
 - 4.2 シンクロトロン光X線回折測定実験
 - 4.2.1 X線回折測定実験試料の作成
 - 4.2.2 X線回折測定実験に供した絵具の試料量
 - 4.2.3 X線回折測定実験データ及び解析
 - 4.3 シンクロトロン光蛍光X線分析実験
 - 4.3.1 蛍光X線分析測定試料
 - 4.3.2 蛍光X線分析及びXAFS (X線吸収微細構造)測定
5. 結果および考察
 - 5.1.1 シンクロトロン光X線回折分析結果
 - 5.1.2 シンクロトロン光X線回折による各絵具試料に含まれる結晶化石英について
 - 5.2 シンクロトロン光蛍光X線分析による絵具試料中の「鉛(濃度)」について
 - 5.3.1 群青及びゴス絵具中の発色元素のXAFS測定について
 - 5.3.2 緑青絵具中の発色元素 (Co, Cr, Pr) のXAFS測定結果 について
6. まとめ

1. 測定実施日

- 2013年5月28日 10時 -14時 (1シフト), BL5S1(蛍光X線分析、XAFS)
- 2013年5月28日 14時 -18時 (1シフト), BL5S2(粉末X線回折)
- 2013年5月30日 10時 -18時 (2シフト), BL5S2(粉末X線回折)
- 2014年9月2日 10時 -18時 (2シフト), BL5S1(蛍光X線分析、XAFS)

* 産業利用コーディネータ 東 博純氏

2. 概要

- ・ 絵画用無鉛絵具の開発上、必須となる絵具、顔料の発色に関する科学的データの収集が目的。
- ・ 既開発絵画用無鉛絵具や顔料に関するシンクロトン光データを収集する。
- ・ 特に製品絵具に含有された微量鉛の組成量を明確にし、電子状態(価数)および構成化合物、結晶構造等を検討。

3. 背景と研究目的

- ・ 京都府中小企業技術センター、ナカガワ胡粉絵具(株)、酒井硝子(株) の約10年間の共同研究により、平成22年度に絵画(日本画)用無鉛岩絵具6系統色(60色)の製品化に成功。現在、11系統色(110色)に拡大。
- ・ 絵画用無鉛絵具は、新開発のフッ素含有の硼珪酸系低融点無鉛フリットと金属酸化物顔料から合成(特許取得)。
- ・ 科学的管理が可能で、坩堝を用いない独自の溶融法で製造(特許取得)。
- ・ JSTの地域ニーズ即応型研究事業等を経て、現在、経産省の地域産業資源活用事業に認定され更なる新色を開発中。
- ・ 件の課題は、開発を進める上で必須となる絵具及び顔料の特性に関する科学的データの収集に関するもの。

4. 実験方法

表1 シンクロトン光実験測定試料

NO.	試料	作成	シカ測定	備考(系統色等)
1	黄口緑青	4/28	5/28, 5/30	粉末
2	松葉緑青①	4/28		
3	松葉緑青②	4/28		
4	緑青	4/28		
5	松葉、黄口、緑青共通	4/28		
6	珊瑚①	4/28		
7	珊瑚②	4/28		
8	藤袴①、珊瑚③共通	4/28		
9	藤袴②	4/28		
10	珊瑚④	4/28		
11	カナリア黄	4/28		
12	群青①	4/28		
13	群青②	4/30		
14	呉須	4/30		
15	トルコ青	4/30		
16	紫	4/30		
17	黄口緑青	4/30	5/28, 5/30	緑、粉末
18	松葉緑	4/30		緑、粉末
19	緑青	4/30		緑、粉末
20	珊瑚	4/30		桃、粉末
21	藤袴	4/30		紫、粉末
22	カナリア黄	4/30		黄、粉末
23	群青	4/30		紺、粉末
24	呉須	5/2		紺、粉末
25	トルコ青	5/2		青、粉末
26	紫	5/28		紫、粉末
27	A黄口緑青	5/28	5/28, 5/30	粉末
28	B松葉緑青	5/28		
29	C緑青	5/28		
30	D珊瑚	5/28		
31	E藤袴	5/28		
32	Fカナリア黄	5/28		
33	Gトルコ青	5/28		
34	H紫	5/28		
35	検討 NO23群青(Co)	5/2	5/28, 5/30	XAFS-XANES
36	検討 NO24呉須(Co)	5/2		

4.1 実験試料

- ・表1に示す。
- ・シンクロトン光測定実験に供した絵画用無鉛絵具顔料、同製品等の測定試料は、顔料16種類(NO.1-16)、製品10種類(NO.17-26)。何れも粉末(製品は10番)。
- ・他に、製品と配合原料は同一で製造法が異なる比較試料8種類(NO.27-34: **高速昇温溶融試料**)。計34件。
- ・NO.35,36は、XAFS測定用試料で、NO.23及びNO.24(製品絵具試料)と同一。
- ・他に、蛍光X線のPb元素の特定X線スペクトルの位置検定(討) 試料に**有鉛黄緑青(製品)**を利用。
- ・日付は、試料作成及び測定実験日。
- ・図1に今回の測定実験に供した無鉛絵具(製品)描画試料(日本画手法)の発色外観。

	黄口緑青
	松葉緑青
	緑青
	珊瑚
	藤袴
	かり黄
	群青
	緑青
	トコ青
	紫



写真 無鉛絵具製品

図1 絵具試料の発色(製品、描画)

4.2 シンクロトン光X線回折測定実験

4.2.1 X線回折測定実験試料の作成

- ・測定試料は、絵画用無鉛絵具粉末試料を良く分散して分取。
hilgenberg製ガラスキャピラリー管(L80×外径0.3mm (厚0.01mm))に充填。
- ・約21mmに切断、切断部を固形糊で固定、測定用保持具にセット。
- ・測定条件は、試料照射のシンクロトン光のエネルギー12.4keV(波長1Å)。ビームサイズは0.3×0.5mm。回折測定にデバイシェラーカメラ、検出器に イメージングプレートを使用。

4.2.2 X線回折測定実験に供した絵具の試料量

- ・キャピラリー管(ガラス製)中の試料の実測重量は、4.000mg。
- ・シンクロトン光のビーム径0.28mmで、試料量は $4.000\text{mg} \times (0.28/21) = 0.053\text{mg} = 53\mu\text{g}$ 。
- ・通常の粉末X線回折測定(リガク Rint Ultima III)では、ガラス試料板(図2-3)を利用。
約250mgの試料を充填し測定。試料量差は、シンクロ光/Rint重量比0.02%(約5千分の1)。
- ・極めて微量の絵具等の試料を測定。

4.2.3 X線回折測定実験データ及び解析

テキストデータは加工し、MDI-JADE Ver.6を使用して解析。

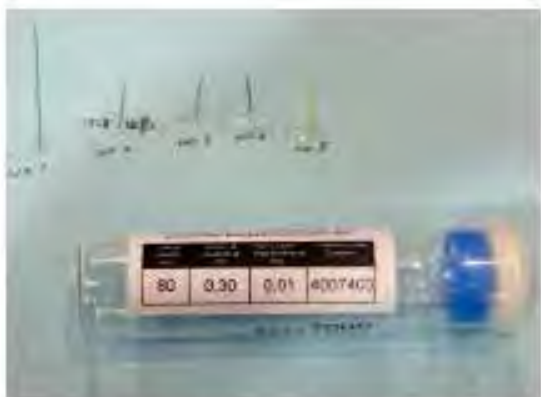


図2-1 キャピラリー管



図2-2 測定保持具



図2-3 ガラス試料板

4.3 シンクロトン光蛍光X線分析実験

4.3.1 蛍光X線分析測定試料

- ・表11に示すNO.1-34、NO.37の35種類、表10の、XANES14件の試料について、シンクロトン光蛍光X線分析用の測定試料を作成。
- ・作成方法は、**70×50×0.08mmのポリ袋(ユニパックA-8)**に**10gr**を詰め込む。ポリ袋が汚染されないように更に大きいサイズ(100×70×0.04mm)のポリ袋に入れ持参。
- ・測定台へのセットは、セットの直前に試料を均一に押し広げ(試料層厚は2mm以上)、内部のポリ袋を取り出す。
- ・試料台のクリップに袋を固定して測定。

4.3.2 蛍光X線及びXAFS分析測定条件

シンクロトン光蛍光X線分析における

- ・励起光のシンクロトン光のエネルギーは**8keV**。
- ・測定ビームサイズは**0.5mm×3.0mm**。 ・照射角度**45度**。
- ・ミラーは通常配置。 ・検出器はSSD(キャンベラ製Ge検出器)。
- ・測定雰囲気大気(室温)。アタッチメント類無し。
- ・**34件**の試料を蛍光X線分析。
- ・他の2+14件は、**Co等**のXAFS-XANES(X線吸収端近傍測定)。



写真 蛍光分析試料設置状況

5. 実験結果

5.1.1 シンクロトロン光X線回折分析結果

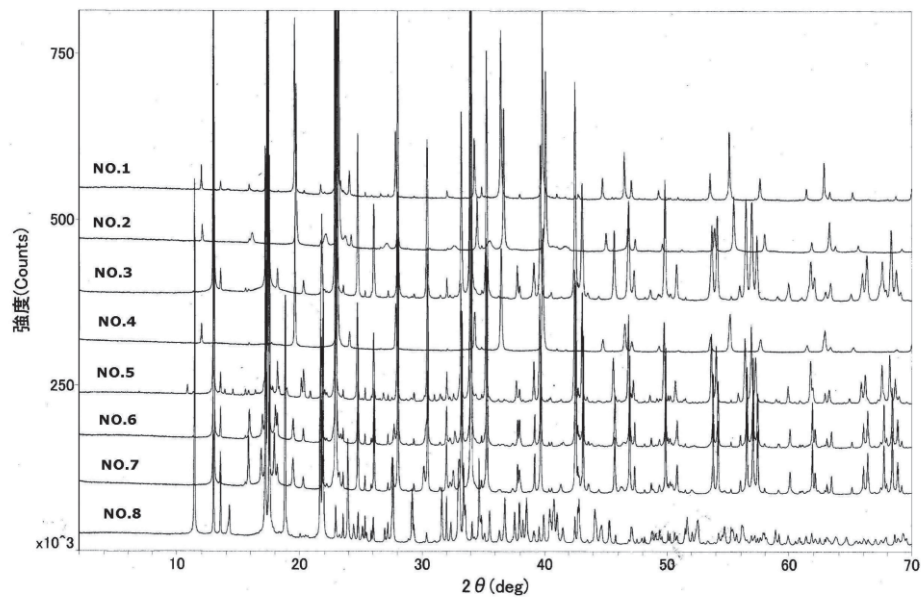


図3 試料のX線回折パターン (NO.1-8)

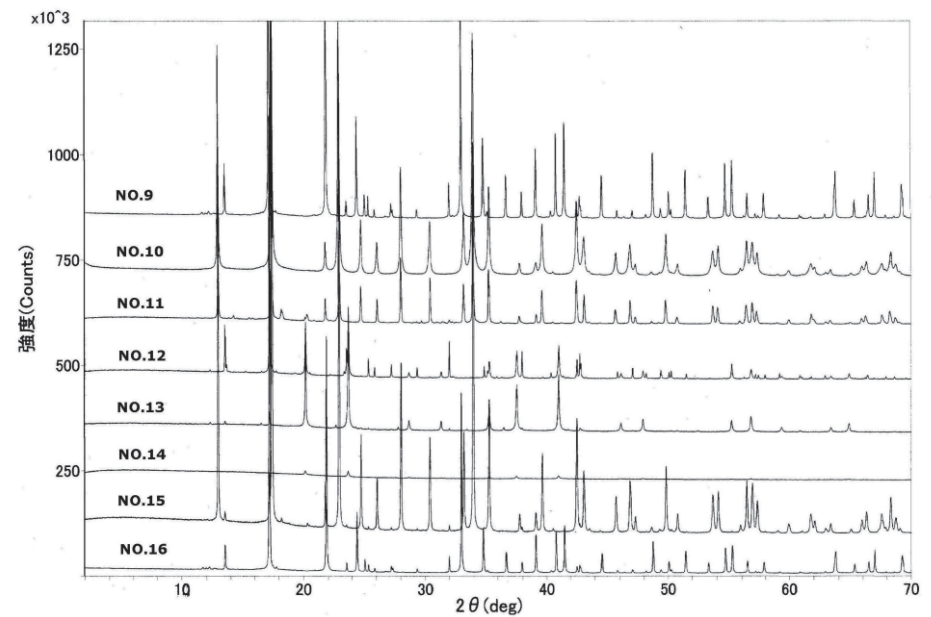


図3 試料のX線回折パターン (NO.9-16)

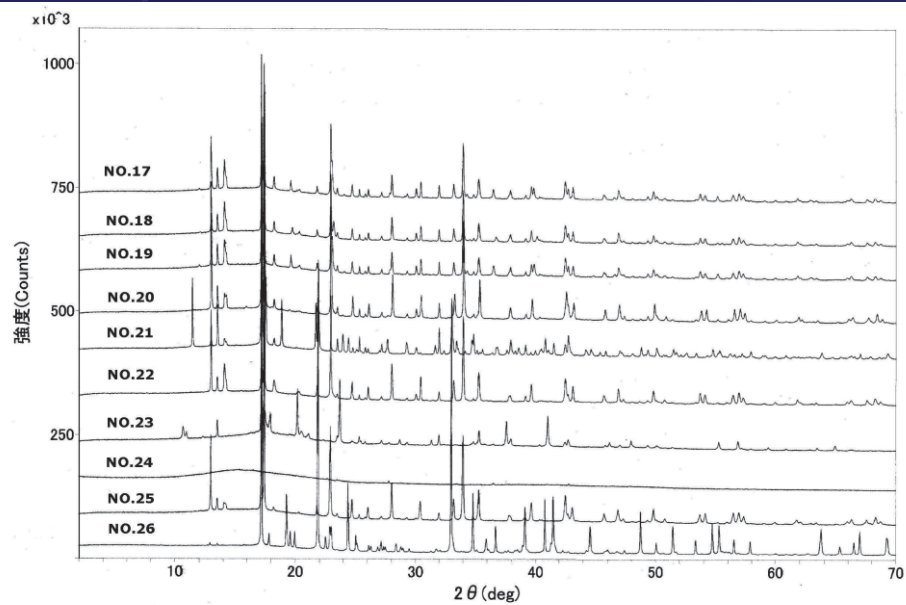


図3 試料のX線回折パターン (NO.17-26)

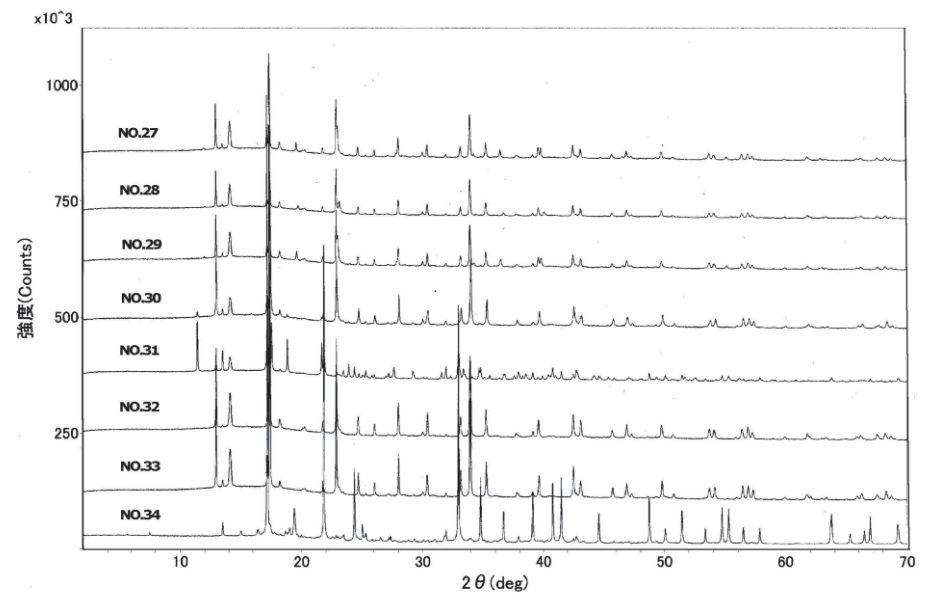


図3 試料のX線回折パターン (NO.27-34)

図3 試料のX線回折パターン(全)

解析例(表1のNO.4緑青,MDI-JADE Ver.6)

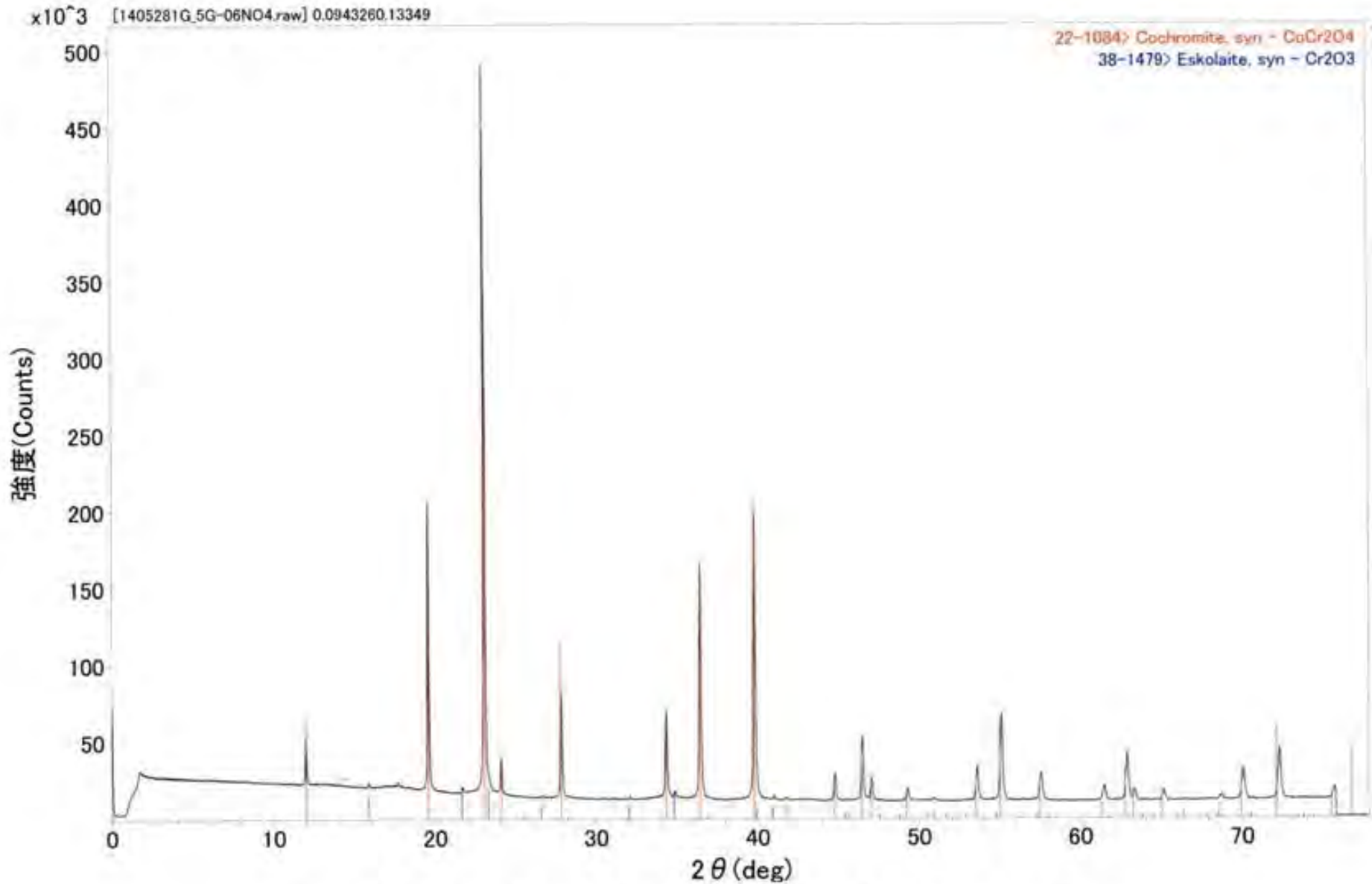


図4 緑青(顔料)のX線回折分析解析結果

表2 顔料試料の成分(解析結果)

NO.	試料(顔料)	成分									
1	黄口緑青	Eskolaite	Cr2O3	石英	SiO2	Cristobalite	SiO2	Cobalt Chromium Oxide	CoCr2O4	Praseodymium Oxide	Pr2O3
2	松葉緑青①	Eskolaite	Cr2O3	Chromium Oxide	CrO2						
3	松葉緑青②	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Baddeleyite	ZrO2				
4	緑青	Eskolaite	Cr2O3	Cochromite, syn	CoCr2O4						
5	松葉, 黄口, 緑青共通	Zircon	ZrSiO4	Praseodymium Oxide	PrO1.83	Hafnium Oxide	HfO2				
6	珊瑚①	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Greenockite, sys	CdS	Baddeleyite	ZrO2	Zirconium Oxide	ZrO2
7	珊瑚②	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Greenockite, sys	CdS	Baddeleyite	ZrO2	Zirconium Oxide	ZrO2
8	藤袴①, 珊瑚③共通	Cassiterite	SnO2	石英	SiO2	Malayaite	CaSnO(SiO4)	Cristobalite	SiO2		
9	藤袴②	Cassiterite	SnO2	石英	SiO2	Malayaite	CaSnO(SiO4)	Cristobalite	SiO2	Chromium Oxalate	C2CrO4
10	珊瑚④	Zircon	ZrSiO4								
11	カナリア黄	Zircon	ZrSiO4	Baddeleyite	ZrO2	Praseodymium Oxide	Pr2O3				
12	群青①	石英	SiO2	Gahnite	ZnAl2O4	Zinc Cobalt Oxide	ZnCo2O4	Cobalt Oxide	Co3O4	アルミナ	Al2O3
13	群青②	石英	SiO2	Gahnite	ZnAl2O4	Zinc Cobalt Oxide	ZnCo2O4	Cobalt Oxide	Co3O4		
14	呉須	Cobalt Oxide	Co3O4								
15	トルコ青	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Cristobalite	SiO2				
16	紫	石英	SiO2	Cassiterite	SnO2						

緑色系統の黄口緑青、松葉緑青、緑青の発色化合物は、クロム、コバルト、プラセオジウムを含む化合物(顔料)。配合比率によって色差。珊瑚は硫化カドミウム及びスズ化合物、藤袴は硫化カドミウム及びスズ化合物の他にクロム化合物。カナリア黄は酸化プラセオジウム、紺色絵具の群青、呉須は、酸化コバルトの他各種のコバルト化合物、トルコ青はジルコン、紫は酸化スズを発色化合物(顔料)を含有。

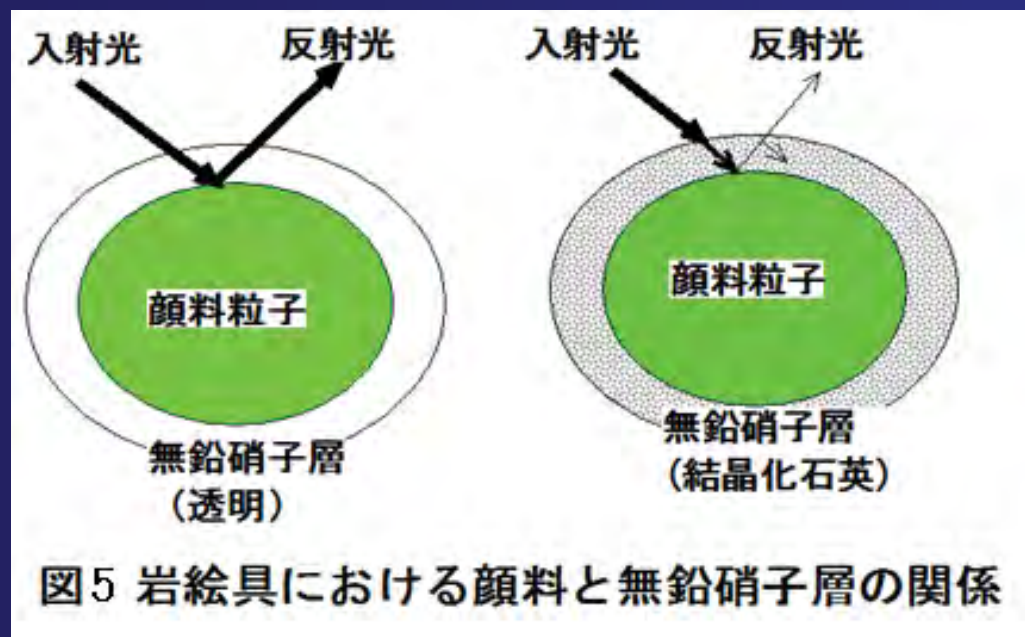
表3 製品絵具試料の成分(解析結果)

NO.	試料(絵具)	成分											
17	黄口緑青	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Cristobalite	SiO2	Cochromite, syn	CoCr2O4	Cobalt Oxide	CoO	Praseodymium Oxide	PrO1.83
18	松葉緑青	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Cristobalite	SiO2	Cobalt Oxide	CoO	Cobalt Chromium Oxide	Co2CrO4		
19	緑青	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Cristobalite	SiO2	Cobalt Chromium Oxide	Co2CrO4	Cobalt Oxide	CoO	Praseodymium Oxide	PrO1.83
20	珊瑚	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Cristobalite	SiO2	Malayaite	CaSnOSiO4				
21	藤袴	石英	SiO2	Cassiterite	SnO2	Malayaite	CaSnOSiO4						
22	カナリア黄	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Cristobalite	SiO2	Zircon	ZrSiO4	Baddeleyite, syn	ZrO2		
23	群青	石英	SiO2	Cobalt Oxide	Co3O4	Zinc Cobalt Oxide	ZnCo2O4	Bismuth Oxide	Bi2O3	Aluminum Oxide	Al2O3		
24	呉須	glass		Corundum Oxide	Al2O3								
25	トルコ青	Zircon	ZrSiO4	石英	SiO2	Cristobalite	SiO2						
26	紫	Cassiterite	SnO2	石英	SiO2	酸化スズ	SnO						

藤袴、群青、呉須、紫を除き他の6種類の絵具は、ジルコン、石英、クリストバライトを共通して含有。
 緑色系統の黄口緑青、松葉緑青、緑青は、クロム及びコバルト化合物、酸化プラセオジウムの発色化合物を確認。
 藤袴、紫に、スズ化合物。紺色系統の群青にコバルト化合物を確認。
 呉須は多量のガラス相から構成

5.1.2 シンクロトン光X線回折による各絵具試料に含まれる結晶化石英について

- ・ 絵画用無鉛絵具を構成する絵具粒子の構造は、顔料粒子の周囲に無鉛硝子層が取り巻く構成(図5)。
- ・ 無鉛硝子層に透明性を妨害する結晶化石英が析出すると、顔料の発色を阻害。
- ・ 無鉛硝子層中の結晶化石英は、通常加熱昇温温度(2°C/min)の約10倍、20°C/min以上で硝子を高速昇温、溶融した場合、結晶化石英の生成を抑制。(通常粉末X線回折測定で確認)。
- ・ 表1のNO.27-34は、同表のNO.16-26の製品絵具試料と全く同一の原料配合で、高速昇温溶融法で製作した絵具。



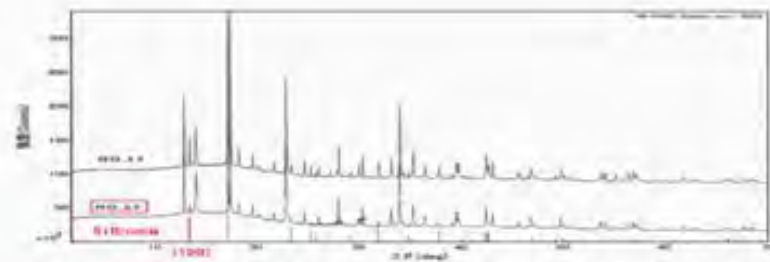


図4 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(貴口録青)

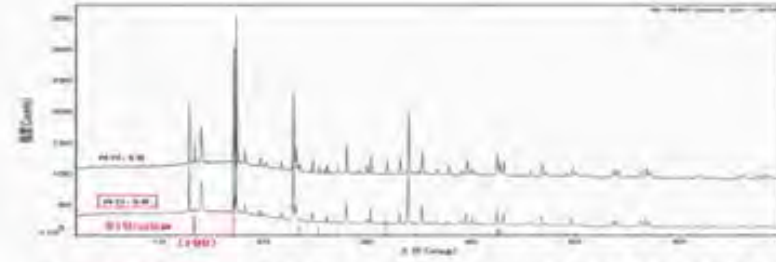


図4 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(松葉録青)

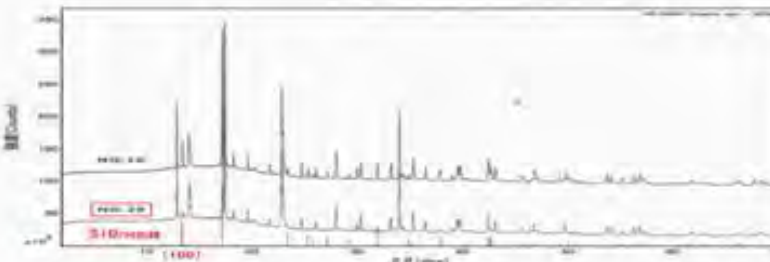


図4 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(録青)

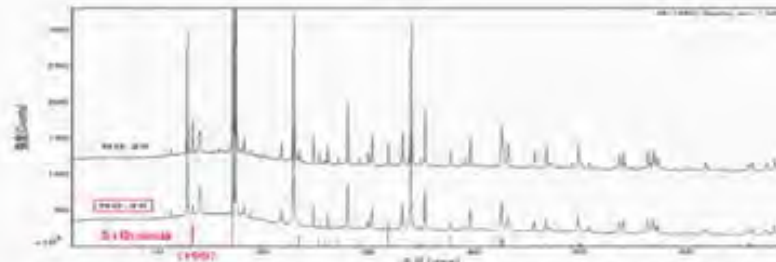


図4 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(備前)

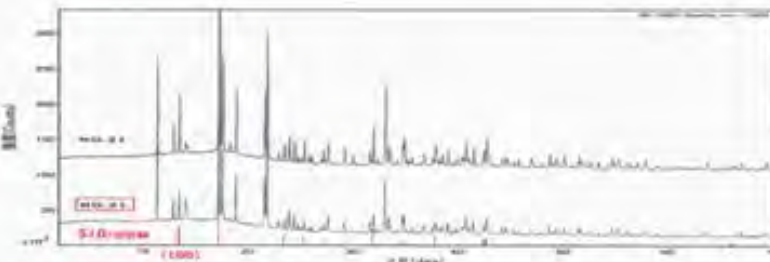


図4 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(備前)

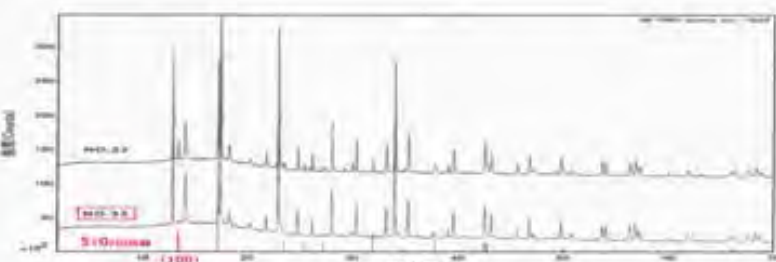


図4 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(カナリア青)

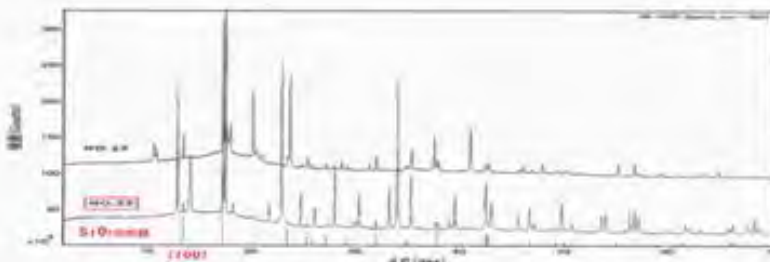


図4 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(トルコ青)

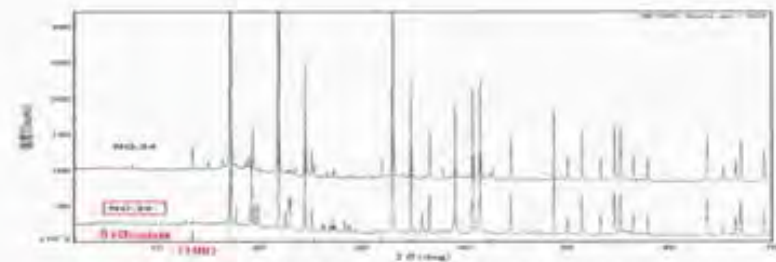


図4 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(備)

図6の上段の回折像は製品絵具、中段は高速昇温溶融絵具試料(赤椀)。下段の縦棒は、石英(低温型)の回折線。(赤字は石英(100)面の回折線)。

図6 各試料の石英回折線(100)の強度比較

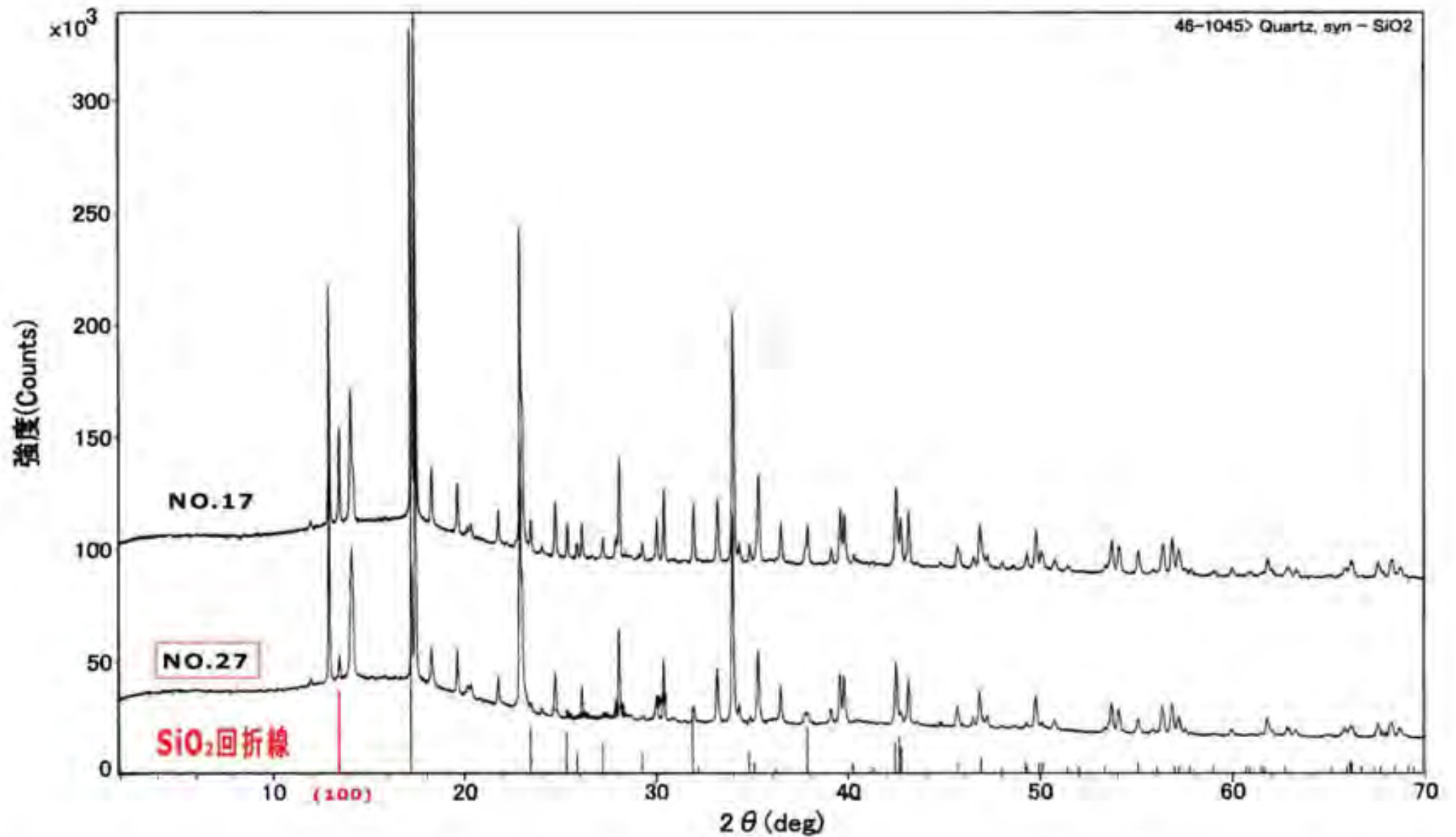


図7 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(黄口緑青)

表4 シンクロトロン光X線回折石英(100)線強度(cps)比較

NO.	試料(絵具)	製品	高速	高速昇温法/製品(%)
1	黄口緑青	45,389	15,041	33.1
2	松葉緑青	38,952	8,754	22.5
3	緑青	46,853	13,092	27.9
4	珊瑚	50,691	18,619	36.7
5	藤袴	84,072	44,672	53.1
6	カリ黄	31,813	8,237	25.9
7	トルコ青	34,020	19,328	56.8
8	紫	29,231	4,919	16.8

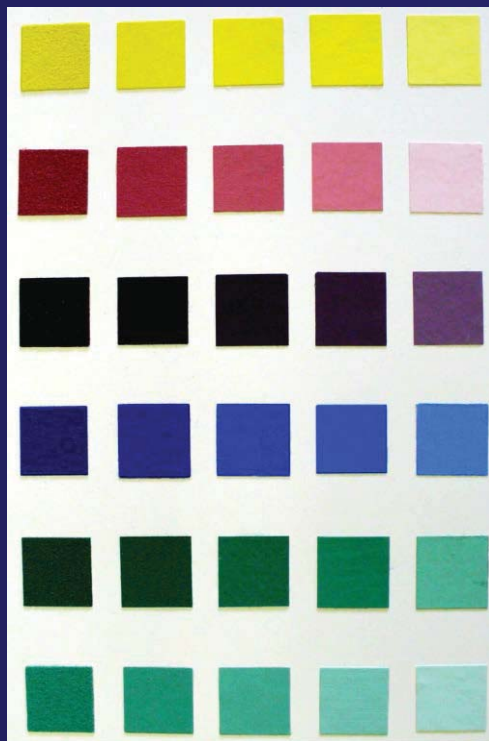
*ゲースライン強度は除く

実験結果として、

- ・シンクロトロン光X線回折(微小部、約53 μ gの試料量)において、図6, 7のように、石英の(100)回折線を比較した場合、
- ・いずれの絵具とも、石英の生成が大きく減少。
- ・絵具の種類によるが、高速昇温溶融により石英量が製品絵具の16.8%から53.1%に抑制されることを確認。

5.2 シンクロトロン光蛍光X線分析による 絵具試料中の「鉛(濃度)」について

A: 混合ガス未処理



B: 混合ガス処理後



「変色原因は硫化鉛
PbS等の生成」

「ガス処理条件」

混合ガス: 硫化水素ガス濃度 5ppm、

亜硫酸ガス濃度 10ppm、

二酸化窒素濃度 10ppm

温度: 30.0℃、湿度: 99%RH、

処理日数: 4日間, 96hr

図8 環境汚染混合ガスによる有鉛絵具描画試料の変化

鉛を含有する絵具試料 (製品分)のシンクロトロン 光蛍光X線分析データ

図: スペクトル
表: 位置、強度
|: Pb-La

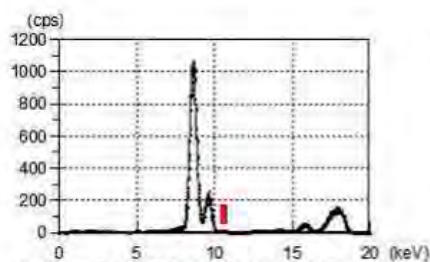


図5 NO.21の蛍光X線データ

表 NO.21の蛍光X線スペクトルピーク

NO.	ピーク番号	位置 (keV)	高さ (cps)	Pb	PbO(mass%)*Calc.
21	1	8.63	1,097.4	-	-
	2	9.58	232.8	-	-
	1_2	10.56	6.8	Lα	0.01
	1_3	12.65	5.1	Lβ	-
	2_3	14.13	9.0	-	-
	1_4	15.80	43.5	-	-
	2_4	17.84	150.8	-	-

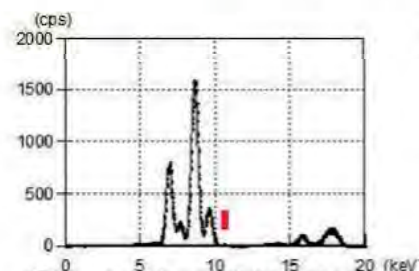


図5 NO.24の蛍光X線データ

表 NO.24の蛍光X線スペクトルピーク

NO.	ピーク番号	位置 (keV)	高さ (cps)	Pb	PbO(mass%)*Calc.
24	1	8.93	801.5	-	-
	2	7.65	191.1	-	-
	3	8.63	1,613.1	-	-
	4	9.58	340.2	-	-
	1_3	10.61	5.9	Lα	0.01
	1_4	12.58	7.7	Lβ	-
	2_4	13.33	8.3	-	-
	3_4	14.11	15.8	-	-
	1_2	15.77	89.4	-	-
	2_2	17.73	147.4	-	-

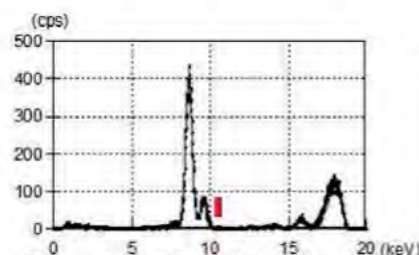


図5 NO.26の蛍光X線データ

表 NO.26 の蛍光X線スペクトルピーク

NO.	ピーク番号	位置 (keV)	高さ (cps)	Pb	PbO(mass%)*Calc.
26	1	8.63	395.7	-	-
	2	9.59	86.1	-	-
	1_3	10.51	2.8	Lα	0.00
	1_4	12.58	3.2	Lβ	-
	3_4	13.95	3.6	-	-
	2_4	14.12	9.1	-	-
	1_2	15.83	18.8	-	-
	2_2	17.87	127.1	-	-

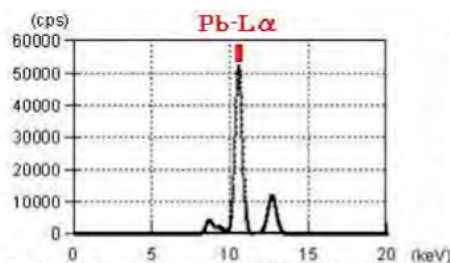


図5 有鉛黄緑青の蛍光X線データ

表 有鉛黄緑青の蛍光X線スペクトルピーク

サンプル	ピーク番号	位置 (keV)	高さ (cps)	Pb	PbO(mass%)*Meas.
有鉛 黄緑 青	1	8.61	4,534.8	-	-
	4	9.29	1,977.0	-	-
	2	10.54	54,963.3	Lα	59.49
	3	12.63	12,389.9	Lβ	-
	1_2	20.83	58.6	-	-
	2_2	21.89	210.7	-	-
	4_2	22.97	28.0	-	-
	3_2	24.08	100.2	-	-

図9 製品絵具の蛍光X線データ

表5 シンクロトロン光測定での鉛(特性X線)検出試料

NO.(表1)	試料	PbO(mass%)*Calc.	備考(試料)
1	黄口緑青	0.18	原料
8	藤袴①珊瑚②共通	0.11	
21	藤袴	0.01	製品
24	呉須	0.01	
26	紫	0.00	
31	E藤袴	0.01	比較
32	Fカナリア黄	0.21	
34	H紫	0.01	
実測試料 有鉛黄緑青		PbO(mass%)*Meas. 59.49	測定装置 リガク Primus II

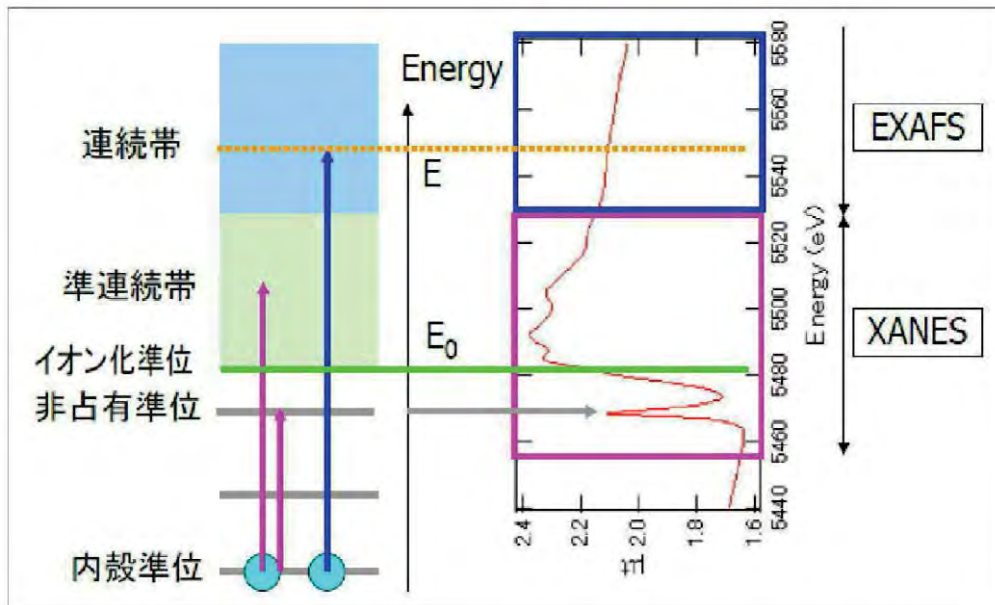
表6 表5の定量値算出で用いた有鉛絵具試料の組成(mass%) リガクPrimus IIで実測

試料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Cr ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	PbO	Sb ₂ O ₃	B ₂ O ₃	sum
有鉛黄緑青	16.7	2.2	0.2	1.4	1.0	4.2	1.3	0.3	59.5	6.1	7.3	100.0
分析線									Pb-LA			
検出限界									0.094			

- ・表5の鉛の定量値(mass%)の算出は、表5の下段、表6のリガク蛍光X線分析装置 Primus IIで測定の有鉛絵具製品(黄緑青)の鉛(La)の定量分析データを利用。
- ・「実験の結果」は、
実験試料34件の内、原料2種類、製品3種類、比較試料3種類で鉛を検出。
- ・特に今回シンクロトロン光実験の目的とした「製品絵具の鉛濃度(含有量)」は、
何れもPbO換算で0.01及び0.00(mass%)とごく微量であった。

5.3.1 群青及び呉須絵具中の発色元素の XAFS-XANES測定について

(注) 本来は試料濃度を調整して透過XAFSで測定すべきであるが、今回の測定絵具試料は試薬と異なり、対象元素に濃度差があり厳密な調整が不可能のため蛍光法を用いた。また顔料(試薬)では、比較的相対濃度の高いサンプルを測定しており、両者を比較する場合、厳密には、吸収等の影響を考慮する必要がある。



XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure (ザ・ネッジ・エッジ・ストラクチャー)

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure (イクザ・ファイン・ストラクチャー)

XANES: 電子状態(価数)、対称性 (~50eV) * コルレル構造

EXAFS: 局所構造(配位数、結合距離) (50 ~ 1000eV)

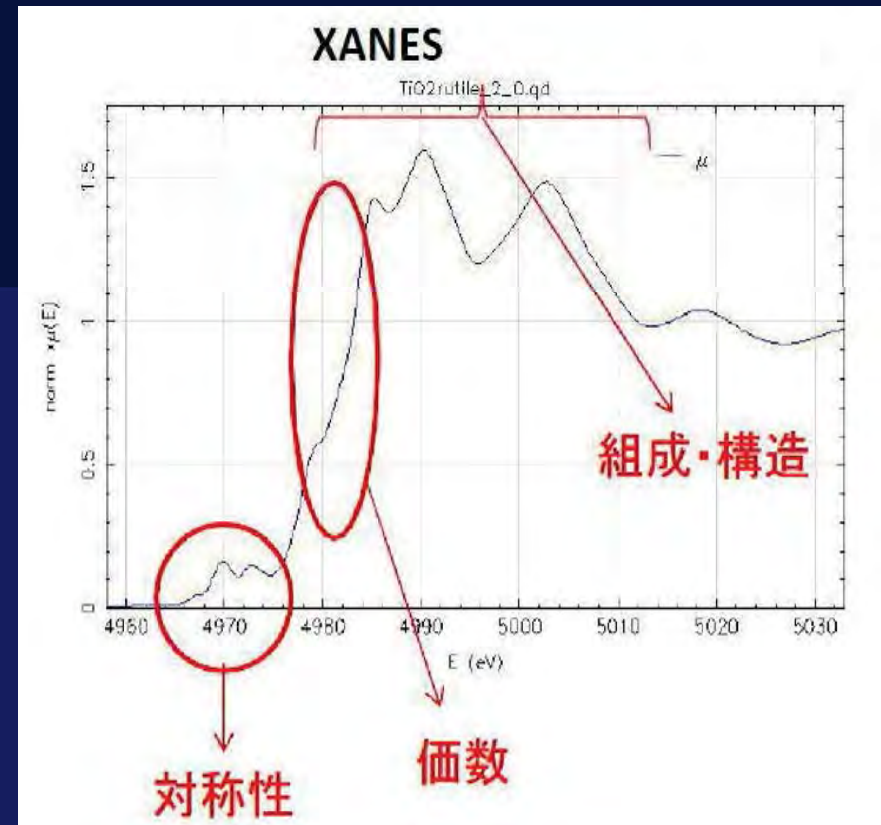


図10 XAFS(X線吸収微細構造)の基本

参考 SPring-8ヘルスケア研究会資料等

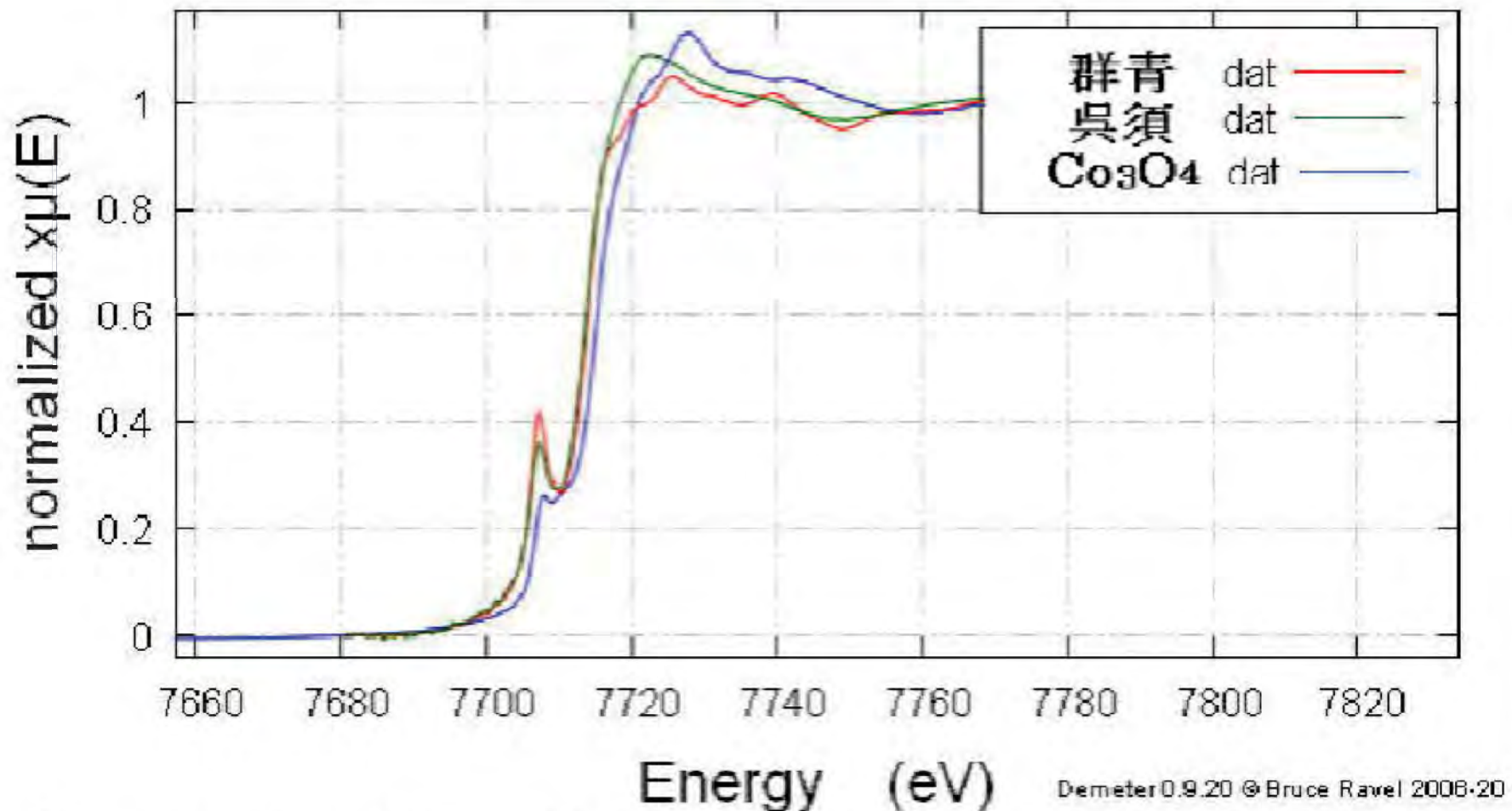


図11 群青・呉須、試薬Co₃O₄中のCoのXANES測定結果

- ・図11から分かるように群青 (NO.23) と呉須 (NO.24) のCo-K β の立ち上がりの形状は殆ど一致し、価数は同一と推定。
- ・群青の価数は、試薬 **Co₃O₄(Co(2+)O·Co(3+)₂O₃)** の価数と類似。
- ・構造として、群青は、ガラス構造の呉須のピーク周辺と振動状況が異なり、試薬Co₃O₄に近いコバルト化合物を形成していると推定。

5.3.2 緑青絵具中の発色元素(Co,Cr,Pr)の XAFS-XANES測定結果について

表7 製品絵具試料（緑青）の組成（mass%）*測定：パイクPrimus II

絵具/成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ZnO	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	TiO ₂	Pr ₆ O ₁₁	sum
緑青(製品)	38.9	2.0	0.2	3.6	0.1	0.0	2.7	0.4	0.0	10.1	31.4	6.1	2.2	0.3	2.0	100.0

表8 シンクロトロン光XAFS測定試料

NO.	試料	対象元素	概要	成分(XRDの同定結果)	シンクロ測定	備考
1	緑青絵具	Co	製品	同一の無鉛絵具	9/2	粉末
2	緑青絵具	Cr	製品		9/2	
3	酸化プラセオジウム	Pr	試薬、標準	Pr ₆ O ₁₁	9/2	
4	原料緑青用共通	Pr	顔料、黄		9/2	
5	緑青絵具	Pr	製品		9/2	
6	原料緑青	Cr	顔料、緑		9/2	
7	酸化クロム(Cr ₂ O ₃)	Cr(+3)	試薬、標準	Cr ₂ O ₃	9/2	
8	酸化コバルト灰色	Co	試薬、標準	Co ₃ O ₄	9/2	
9	酸化コバルト黒色	Co	試薬、標準	Co ₃ O ₄	9/2	
10	赤絵具(ベンガラ)	Fe	岡大試作	Fe ₂ O ₃ (Hematite)	9/2	
11	赤絵具(ベンガラ)	Fe	錦	Fe ₂ O ₃ (Hematite)	9/2	
12	赤絵具	Fe	京都府FE5	glass	9/2	
13	原料緑青	Co	顔料、緑	NO.6と同一	9/2	
14	クロム化合物(K ₂ Cr ₂ O ₇)	Cr(+6)	試薬、標準	K ₂ Cr ₂ O ₇	9/2	

(注) 成分の含有量は試料により異なっている。

- ・無鉛絵具「緑青」の発色元素であるCr,Co,Pr(表)に着目してXAFSを測定。
- ・比較のため素性の明確な試薬級試料(標準試料)のXAFSを測定。
- ・他に赤色絵具顔料の発色元素であるFe元素のXAFSを測定。

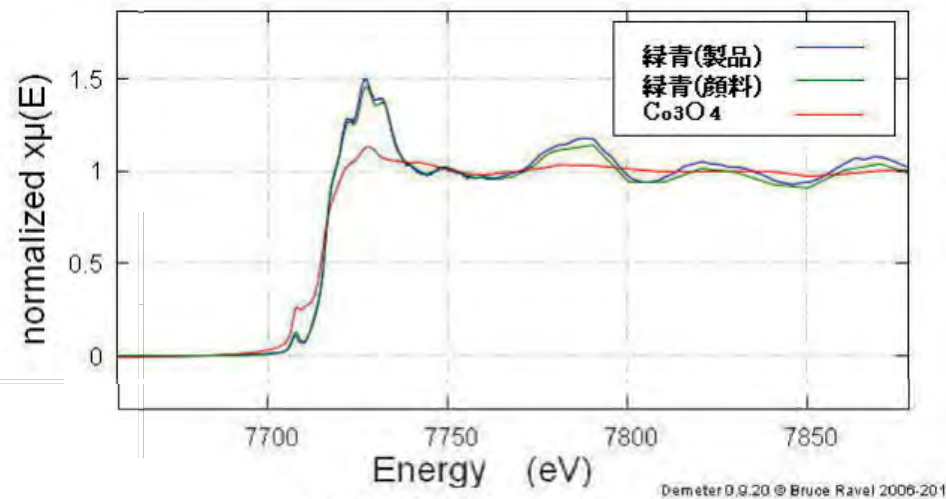


図12 緑青中のCo

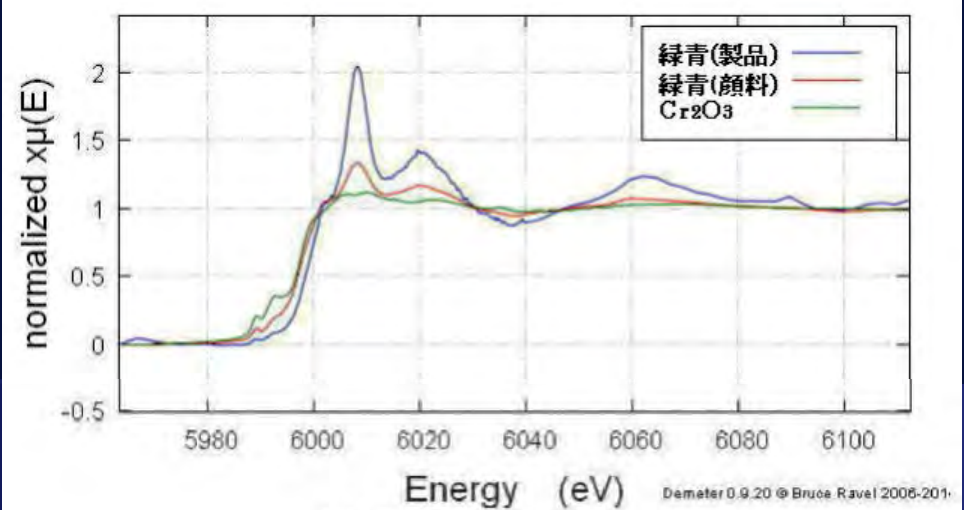


図13 緑青中のCr

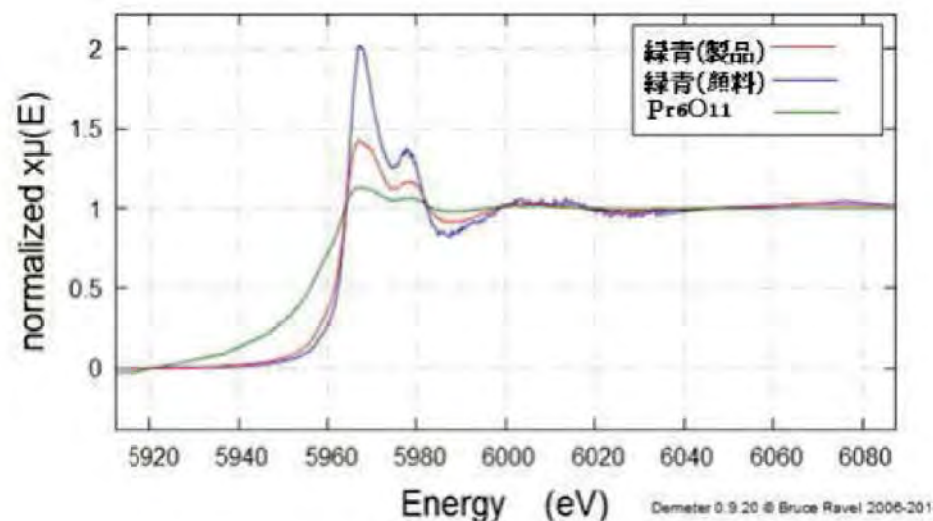


図14 緑青中のPr

図12-14 絵具試料と原料中の発色元素(Co,Cr,Pr)のXAFS-XANES測定結果

- ・図12～図14のように、製品絵具と原料中の各発色元素の価数、結合形式変動は殆ど無い。
- ・原料(顔料)は加熱により変質せず製品中に存在する。
- ・緑青中のCoの価数は、 Co_3O_4 の2.7価ではなく、XRDの CoCr_2O_4 のCoの2価であると推定。
- ・Crの価数は Cr_2O_3 と類似しており3価と推定。
- ・緑青中のPrの価数は、 Pr_6O_{11} の3.7価とは異なり、XRDの $\text{PrO}_{1.83}$ の1.83価であると推定。

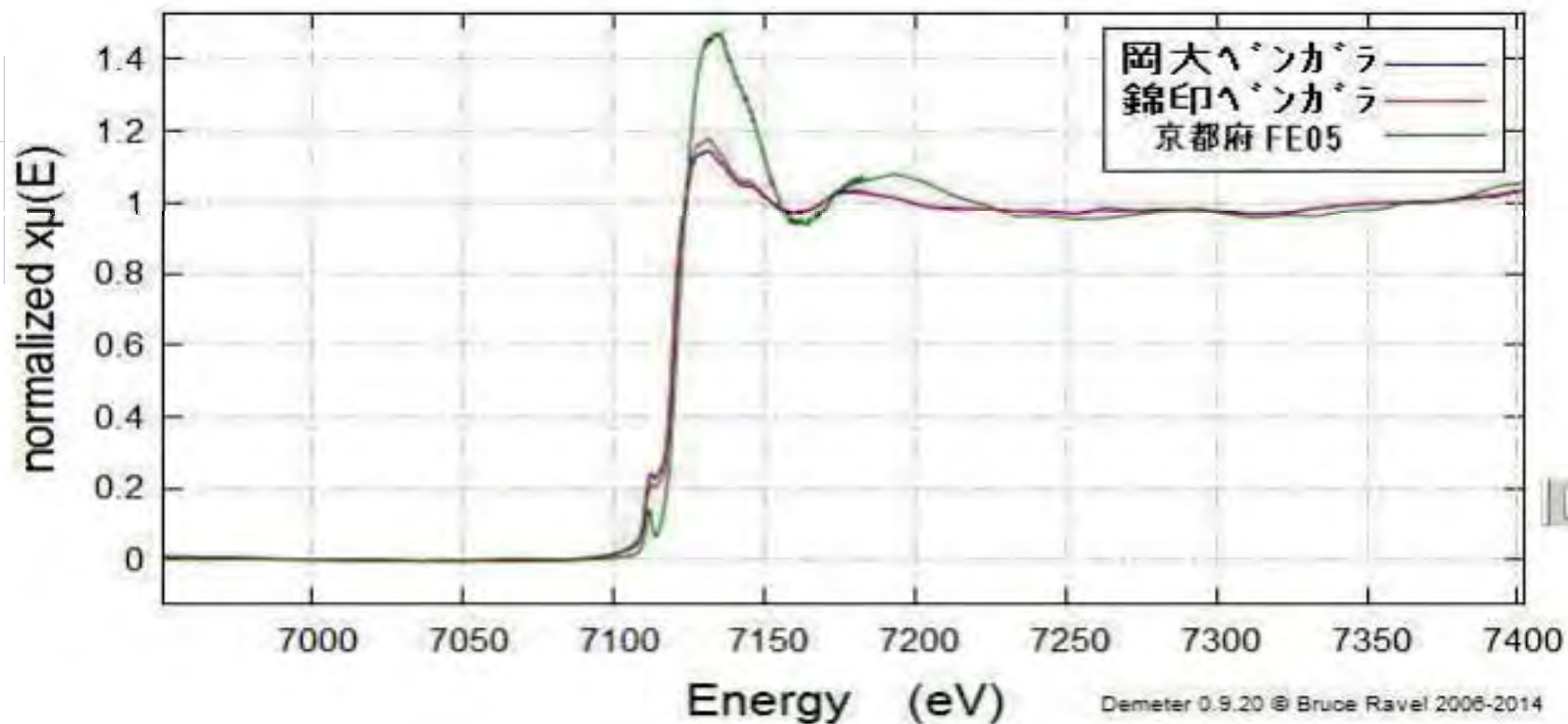


図15 赤絵具中のFe

- ・岡大試作と錦赤絵具は同一形状の立ち上がりで、ヘマタイト(Fe_2O_3)中のFe元素の価数(3価)、構造は同一である
- ・ガラスにFeをイオンとして溶解し作成した当センターの赤絵具中のFeは、前者と価数は同一であるが、その後の波の形状が大きく異なり、構造に差異がある。

まとめ

6. まとめ

今回は、既に上市した絵画用無鉛絵具製品や顔料に関してシンクロトン光データを収集し、各種の特性評価を行った。

○シンクロトン光粉末X線回折分析から、約50 μ g程度の微量試料の顔料及び製品絵具に含まれる発色化合物が詳細に特定できた。

○絵具のガラス相中に生成する結晶化石英量は、高速昇温溶融が低速溶融製品絵具の16.8%から53.1%と大幅に抑制されることが確認できた。

○絵具中の「鉛」は、実験試料34件の内、原料2種類、製品3種類、比較試料3種類で検出された。特に製品絵具の鉛の濃度(含有量)については、何れもPbO換算で0.01及び0.00(mass%)とごく微量であった。

○蛍光XAFS測定(XANES)では、群青及びゴス絵具、緑青中の発色元素について検討し、これまでに得られなかった有効情報が得られた。

以上のようにシンクロトン光分析は、絵画用無鉛絵具、顔料の特性評価に有効に活用できことが確認できた。従って今後、新たに製品化される絵画用無鉛絵具等についての特性評価や研究開発に有効に活用できる。

謝辞

平成26年度前期成果公開無償利用事業において
あいちSRセンターを利用させて頂くにあたり、

ビームライン 朝倉博行先生、森本浩行先生
産業利用コーディネータ 東博純氏

始め、あいちSRセンターの皆様には、多大なるご協
力を賜りました。

あいちSRセンターの皆様に深謝申し上げます。