



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

矢野秀樹¹⁾、中川晴雄²⁾

¹⁾Hideki Yano,²⁾Haruo Nakagawa

¹⁾京都府中小企業技術センター、²⁾ナカガワ胡粉絵具株式会社

¹⁾Kyoto Prefectural technology center for small and medium enterprises ²⁾Nakagawa Gofun Enogu Co., Ltd.

1. 測定実施日

2014年5月28日 10時 -14時 (1シフト), BL5S1(蛍光X線分析、蛍光 XAFS)

2014年5月28日 14時 -18時 (1シフト), BL5S2(粉末X線回折)

2014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、蛍光 XAFS)

2. 概要

絵画用無鉛絵具の開発を進める上で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に関するもので、特に今回は、既開発の絵画用無鉛絵具や顔料に関するシンクロトロン光データを収集し検討した。この中で、絵画用無鉛絵具(製品)およびその顔料について、特に製品絵具に含有された微量鉛の組成量を明確にし、その後、構成化合物、結晶構造および化学状態を検討した。

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)は約 10 年間の共同研究により、平成 22 年度に世界で初めて絵画(日本画)用の無鉛岩絵具 6 系統色(60 色)の製品化に成功した¹⁾。この絵画用無鉛絵具は、新開発のフッ素含有の硼珪酸系低融点無鉛フリット²⁾と金属酸化物顔料から合成され、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²⁾される。J S T 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であり、件名の課題(目的)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である。

4. 実験内容

4.1 実験試料

シンクロトロン光測定実験に供した絵画用無鉛絵具顔料、同製品等各試料の内訳を表 1 に示す。測定試料は、無鉛絵具顔料 16 種類(NO. 1-16)、無鉛絵具製品 10 種類(NO. 17-26、最小粒径の 10 番絵具を使用)、製品と配合原料は同一で

あるが製造法が異なる比較試料 8 種類 (NO. 27-34 : 高速昇温熔融試料) の計 34 試料である。なお、NO. 35, 36 は、XAFS 測定に使用した試料で、NO. 23 及び NO. 24 (両方製品絵具試料) と同一のものである。他に有鉛黄緑青 (製品) を蛍光 X 線の鉛 (Pb) 元素の特定 X 線スペクトルの位置検定 (討) 用試料として用いた。今回の測定実験に供した無鉛絵具製品を用いた描画試料 (日本画の手法による) の発色外観を図 1 に示す。

4.2 シンクロトロン光 X 線分析測定実験

4.2.1 X 線回折測定実験試料の作成

測定試料の絵画用無鉛絵具粉末試料 (34 件) を良く分散して分取し、hilgenberg 製ガラスキャピラリー管 (L80×外径 0.3mm) に充填して詰め、約 20mm の長さに切断し、その切断部から試料 (粉体) が落下しないように切断部を固形糊で固定し、測定用保持具上にセットし、測定に供した。試料照射のシンクロトロン光のエネルギーは 12.4keV (波長 1Å)、ビームサイズは 0.3×0.5mm、回折測定にはデバイシェラーカメラを用い、検出器としてはイメージングプレートを使用した。なお、データの解析には、MDI-JADE Ver. 6 を使用した。

表 1 シンクロトロン光実験測定試料 (平成 26 年度)

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



図 1 絵具試料の発色 (製品、描画)

4.2.2 X線回折測定実験に供した絵具の試料量

絵具試料が充填された 21mm の外径 0.3mm(厚 0.01mm)のキャピラリー管 (ガラス製) 中の試料重量は実測すると 4.000mg である。シンクロトロン光が試料に照射される幅は 0.28mm であるため、測定に供する試料量は $4.000\text{mg} \times (0.28/21) = 0.053\text{mg} = 53 \mu\text{g}$ となる。(リガク Rint Ultima IIIにおける通常測定試料量の約 5 千分の 1)

4.3 蛍光 X線及び XAFS 分析測定条件

シンクロトロン光蛍光 X線分析における励起光としてのシンクロトロン光のエネルギーは 8keV とし、測定ビームサイズは 0.5mm x 3.0mm、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の測定条件である。34 件の蛍光 X線分析を行った。なお、2 件の試料については、Co に着目し XAFS (X線吸収微細構造分光)測定を行った。

5. 結果および考察

5.1 シンクロトロン光 X線回折分析結果

シンクロトロン光 X線回折分析により得られた表 1 の顔料及び絵具試料の X線回折像 (図 2 に製品試料) を JADE Ver. 6 で解析し、同定して得られた各試料の構成化合物 (成分) を表 2、3 に示す。

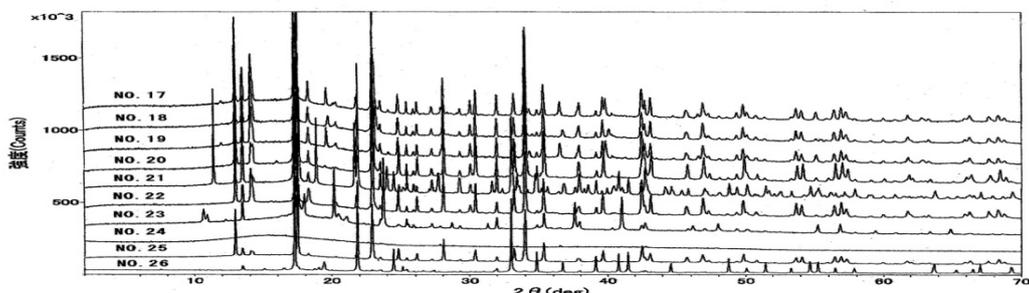


図 2 無鉛絵具製品試料の X線回折パターン (NO.17-26 製品)

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	Cr ₂ O ₃	石英	SiO ₂	Cristobalite	SiO ₂	Cobalt Chromium Oxide	CoCr ₂ O ₄	Praseodymium Oxide	Pr ₂ O ₃
2	松葉緑青①	Eskolaite	Cr ₂ O ₃	Chromium Oxide	Cr ₂ O ₃						
3	松葉緑青②	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Baddeleyite	ZrO ₂				
4	緑青	Eskolaite	Cr ₂ O ₃	Cochromite, syn	CoCr ₂ O ₄						
5	松葉、黄口、緑青共通	Zircon	ZrSiO ₄	Praseodymium Oxide	Pr ₂ O ₃	Hafnium Oxide	HfO ₂				
6	珊瑚①	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Greenockite, sys	CdS	Baddeleyite	ZrO ₂	Zirconium Oxide	ZrO ₂
7	珊瑚②	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Greenockite, sys	CdS	Baddeleyite	ZrO ₂	Zirconium Oxide	ZrO ₂
8	藤袴①、珊瑚③共通	Cassiterite	SnO ₂	石英	SiO ₂	Malayaite	CaSnO(SiO ₄)	Cristobalite	SiO ₂		
9	藤袴②	Cassiterite	SnO ₂	石英	SiO ₂	Malayaite	CaSnO(SiO ₄)	Cristobalite	SiO ₂	Chromium Oxalate	Cr ₂ CrO ₄
10	珊瑚④	Zircon	ZrSiO ₄								
11	カナリア黄	Zircon	ZrSiO ₄	Baddeleyite	ZrO ₂	Praseodymium Oxide	Pr ₂ O ₃				
12	群青①	石英	SiO ₂	Gahnite	ZnAl ₂ O ₄	Zinc Cobalt Oxide	ZnCo ₂ O ₄	Cobalt Oxide	Co ₃ O ₄	7水	Al ₂ O ₃
13	群青②	石英	SiO ₂	Gahnite	ZnAl ₂ O ₄	Zinc Cobalt Oxide	ZnCo ₂ O ₄	Cobalt Oxide	Co ₃ O ₄		
14	呉須	Cobalt Oxide	Co ₃ O ₄								
15	トルコ青	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Cristobalite	SiO ₂				
16	紫	石英	SiO ₂	Cassiterite	SnO ₂						

表3 製品絵具試料の成分(解析結果)

NO.	試料(絵具)	成分											
		Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Cristobalite	SiO ₂	Cochromite, syn	CoCr ₂ O ₄	Cobalt Oxide	CoO	Praseodymium Oxide	PrO _{1.83}
17	黄口緑青	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Cristobalite	SiO ₂	Cochromite, syn	CoCr ₂ O ₄	Cobalt Oxide	CoO	Praseodymium Oxide	PrO _{1.83}
18	松葉緑青	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Cristobalite	SiO ₂	Cobalt Oxide	CoO	Cobalt Chromium Oxide	Co ₂ CrO ₄		
19	緑青	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Cristobalite	SiO ₂	Cobalt Chromium Oxide	Co ₂ CrO ₄	Cobalt Oxide	CoO	Praseodymium Oxide	PrO _{1.83}
20	珊瑚	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Cristobalite	SiO ₂	Malayaite	CaSnOSiO ₄				
21	藤袴	石英	SiO ₂	Cassiterite	SnO ₂	Malayaite	CaSnOSiO ₄						
22	カナリア黄	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Cristobalite	SiO ₂	Zircon	ZrSiO ₄	Baddeleyite, syn	ZrO ₂		
23	群青	石英	SiO ₂	Cobalt Oxide	Co ₃ O ₄	Zinc Cobalt Oxide	ZnCo ₂ O ₄	Bismuth Oxide	Bi ₂ O ₃	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃		
24	呉須	glass		Corundum Oxide	Al ₂ O ₃								
25	トルコ青	Zircon	ZrSiO ₄	石英	SiO ₂	Cristobalite	SiO ₂						
26	紫	Cassiterite	SnO ₂	石英	SiO ₂	酸化スズ	SnO						

表3の製品絵具試料の成分一覧表から分かるように、藤袴、群青、ゴス、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していた。緑色系統の黄口緑青、松葉緑青、緑青については、クロム及びコバルト化合物、酸化プラセオジムの発色化合物が確認できた。また、藤袴、紫の発色化合物には、スズ化合物が認められた。紺色系統の群青については発色化合物の亜鉛コバルト化合物が認められた。呉須については多量のガラス相が確認できたが発色化合物は確認できなかった。

5.2 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³⁾

絵画用無鉛絵具を構成する絵具粒子の構造としては、顔料粒子の周囲に無鉛硝子層が取り巻く構成となっている。従って、無鉛硝子層にその透明性を妨害する結晶化石英が析出すると、顔料の発色が阻害されることとなる。

本件絵具試料の無鉛硝子層中の結晶化石英については、通常使用される製品無鉛絵具の加熱昇温温度(2°C/min)の約10倍の20°C/min以上で絵具原料を高速昇温、熔融した場合、結晶化石英の生成が抑制されることが、通常の粉末X線回折測定で確認されている。表1のNO.27-34の高速昇温熔融試料は、同表のNO.16-26の製品絵具試料と全く同一の原料を用い、20°C

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	カナリア黄	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

*ベースライン強度は除く

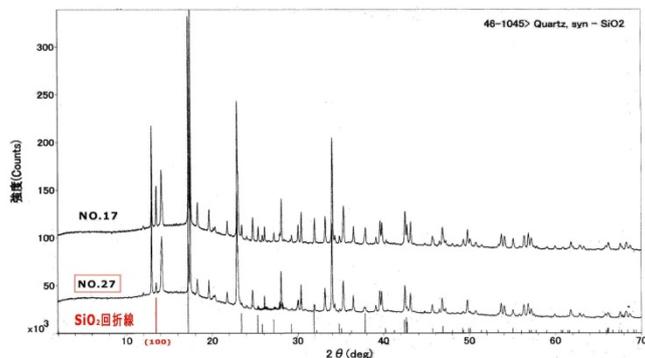


図3 シンクロトロン光X線回折における石英回折線(100)の強度比較(黄口緑青)

/min の高速昇温で製作した絵具試料である。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 程度の試料量) においても、表 4、図 3 (黄口緑青) に示すように、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しており、高速昇温溶融により石英量が製品絵具の 16.8% から 53.1% 抑制されることが確認できた。

5.3 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

今回のシンクロトロン光蛍光 X 線分析データから抽出した鉛を含有する絵具試料を整理して表 5 に示す。表 5 に示す鉛の定量値 (mass%) の算出については、同表の下段、表 6 に示すリガク蛍光 X 線分析装置 Primus II で実測した有鉛絵具製品 (黄緑青) の鉛 (L α) の定量分析データを用いた。なお、今回の測定実験の結果として、表 5 から分かるように、実験に供した実験試料 34 件の内、原料 2 種類、製品 3 種類、比較試料 3 種類で鉛が検出された。なお、今回シンクロトロン光測定実験の目的とした「製品絵具の鉛濃度 (含有量)」については、何れも PbO 換算で 0.01 及び 0.00 (mass%) であり、ごく微量であった。

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③共通	0.11	
21	藤袴10番	0.01	製品
24	呉須10番	0.01	
26	紫10番	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		PbO (mass%) *Meas.	測定装置
有鉛黄緑青		59.49	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			

5.4 群青 (試料 NO. 23) 及びゴス絵具 (試料 NO. 24) 中の Co 元素の XAFS-XANES 測定について

図 6 に群青 (試料 NO. 23) 及びゴス絵具 (試料 NO. 24) 中の Co 元素の XAFS 測定結果を示す。図 4 から分かるように Co-K β の立ち上がりエネルギー (7.65keV) がほぼ一致していることから NO. 23 (群青) と NO. 24 (呉須) に含有された Co について、価数は同一と推定され、また、NO. 23 (群青) については、NO. 24 (呉須、ガラス: 図 3-NO. 24 参照) のピーク値やピーク周辺の振動状況

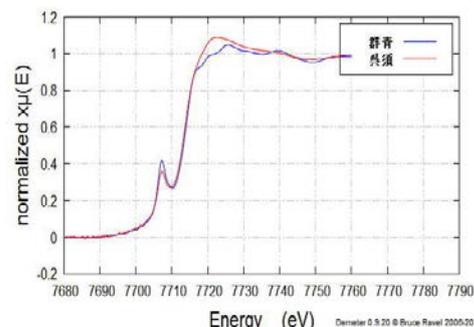


図 4 群青 (NO. 23) と呉須 (NO. 24) 中の Co 元素の XANES 測定結果

が異なるので、NO. 23（群青）はコバルト化合物を形成していると推定できる。

6. 今後の課題

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ロン光データを収集し、顔料や製品の組成や鉛含有の有無等を求めて各種の特性評価を行った。シンクロトロン光粉末X線回折分析から、最小粒径の無鉛絵具試料を用い約 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。次いで通常の低速昇温焼成法で製作した無鉛絵具製品と高速昇温熔融無鉛絵具に含有する石英量を比較することにより、絵具のガラス相中に生成する結晶化石英量が高速昇温熔融では、大幅に抑制されることが確認できた。また、鉛が確認できた3種類の製品絵具が含有する「鉛」については、何れも PbO 換算で 0.01 及び 0.00 (mass%) とごく微量であることが分かった。また、群青（試料 NO. 23）及びゴス絵具（試料 NO. 24）中の Co 元素のシンクロトロン光蛍光 XAFS 測定では、両者での価数は同一であり、NO. 23（群青）にはコバルト化合物が形成していることが確認できた。

以上のようにシンクロトロン光分析は、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。今後の課題として、新たに製品化される絵画用無鉛絵具等のシンクロトロン光分析がある。

7. 参考文献

- 1) 矢野秀樹：粉体技術 vol. 3, No. 8, p57-64 (2011)
- 2) 矢野秀樹（京都府）・中川晴雄（カガリ胡粉絵具）他 2 名：特許 NO. 4022511, 特許 NO. 4099486
- 3) 矢野秀樹、大田陸夫他：産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・材料部会セラミックス分科会 第 48 回セラミックス技術担当者会議発表要旨集 p21-23 (2013)

(謝辞)

あいちシンクロトロン光センターの 2014 年度前期成果公開無償利用事業を実施するにあたり、事業の紹介、応募手続き、実験日の予約決定、実験試料の作成、シンクロトロン光測定実験、実験データの解析、報告書の作成等々、終始、懇切丁寧に対応して頂きましたあいちシンクロトロン光センターコーディネータ東博純氏に深謝します。