

めのうの着色に関する研究 (第2報)

望月 陽介・佐野 照雄・宮川 和博

Research on Coloring of Agate (2nd Report)

Yosuke MOCHIZUKI, Teruo SANNO and Kazuhiro MIYAGAWA

要 約

これまで、経験的に行われてきためのうの着色について、平成20年度¹⁾は定量的データの収集と色見本の作製を行い、同時にめのうの物性調査、着色実験を行った。平成21年度では継続して物性調査と着色実験を行うとともに、新色の開発を試みた。物性調査として、光の透過率によって分類しためのうの電子顕微鏡観察と温度上昇による熱量・重量変化を測定した。その結果、光の透過率の低いめのうは、光の透過率の高いめのうに比べ、大きな空洞が多数存在していることが確認された。熱量・重量変化では、水晶は熱量、重量ともに温度上昇に伴い、増加傾向であるのに対し、めのうは400℃から熱量、重量ともに大きく減少した。また、光の透過率が10%のめのうは、30%のめのうに比べ、重量の減少率が大きいことが明らかになった。着色実験では、着色液に浸漬する際に超音波振動を与えて着色を行った。その結果、超音波振動を与えることで、深さ方向の浸透度は変化が無かったが、着色されている領域においては、多くの着色液が浸透していることが確認された。新色の開発では、2種類の液の混合により有色沈殿を生じる試薬により、着色を行った。着色された色はL*a*b*法で数値化し、着色条件とともにデータベース化した。

1. 緒 言

めのうや水晶の加工は昔から盛んに行われ、それに伴いめのうの着色も古くから行われており、これらは山梨県を代表する宝飾業界の伝統産業の一つとなっている。

めのうは希少性が低く、原石の状態では色彩が鮮やかでないものが殆どであるため、それらは一般的に着色されたものが利用されてきた。めのうは水晶と同様の二酸化ケイ素を主成分としているが、水晶は単結晶であるのに対し、めのうは潜晶質（微細な結晶の集合体）であるため、結晶間等に空洞が存在し、そこに着色液を浸透させることで着色が行われる。めのうの着色には顔料による着色と染料による着色がある。現在では様々な色の着色が可能になっているが、その多くは染料による着色であり、容易に退色してしまう。顔料による着色は退色されにくいですが、限られた色しか着色に利用されていない。

県内でも顔料による着色が行われてきたが、その大部分が経験的に行われており、過去に行われた研究²⁻⁶⁾も定量的なデータが乏しいものが多い。また、現在の着色法は、着色に時間がかかるなどの課題も存在する。

平成20年度では、従来から使用されている着色液での着色法について定量的データを収集し、色見本を作製した。また、着色に必要なめのうの物性調査と時間短縮を目的とした着色方法の検討も行った。

平成21年度では、継続して物性調査と着色方法を検討するとともに、従来使用されていない着色液を用い

て、新色の着色を試みた。

2. 実験方法

2-1 試料作製

めのうは、マダガスカル産を使用し、10mm×10mm×5mmに切断した試料を用いた。これらは紫外可視分光光度計（日本分光㈱製、V-570）を用い、光の透過率（透明度）で分類した。

2-2 めのうの着色方法

めのうの着色は以下の手順で行った。

第一着色液に浸漬。取り出して水洗。第二着色液に浸漬。取り出して水洗。電気炉で焼成。

着色液、浸漬時の着色環境、浸漬時間、焼成温度はその都度記載する。

2-3 めのうの物性調査

2-3-1 電子顕微鏡による表面観察

100倍に希釈したフッ化水素にめのうを浸漬し、表面を僅かに溶解した。その後、試料表面に金を蒸着し、電子顕微鏡（日本電子㈱製、A-8900RL）を用いて観察した。

2-3-2 熱量・重量変化

光の透過率で分類しためのうを一辺が2mmの立方体

に切断し、温度上昇による熱量・重量変化を測定した。また、水晶についても同条件で測定し、比較対象とした。測定には、熱機械分析装置（TA instruments社製、SDT2960、Simultaneous DSC-TGA）を使用した。昇温速度は5℃/minで行った。

2-3-3 加熱による白色化

灰色のめのうを200℃～500℃で加熱し、目視および分光光度計により、外観の変化と光の透過率を測定した。

灰色のめのうを硝酸鉄および塩化クロム-アンモニアで着色するためののを400℃で加熱し、変化を観察した。

2-4 着色実験（超音波）

めのうを着色液に浸漬する際に、超音波振動を与えためのうと与えないめのうについて、着色液の浸透度を比較した。なお、めのうは光の透過率が20%以下のものを使用した。

着色は第一着色液に1 mol/l硝酸コバルト溶液、第二着色液に1 mol/lアンモニアを用いた。浸漬時間は24時間、焼成温度は250℃、2時間とした。

浸透度の比較にはレーザアブレーション誘導結合プラズマ質量分析（LA-ICP-MS）（New Wave, UP-213（Laser）, Agilent Technologies, 7500cx（ICP-MS））を用いた。着色するためののを切断し、表面から内部方向にレーザを走査し、コバルトが検出された範囲および量を比較した。レーザは照射径30μm、周波数20Hz、強度8 J/cm²、走査速度30 μm/secとした。

2-5 新色の開発

着色後の着色液の溶出を防ぐため、着色液には2種類の試薬を混合することで有色沈殿を生じる試薬を使用し、めのうの着色を試みた。着色されためのうは、紫外可視分光光度計を用いて、色を数値化し、画像とともにデータベース化した。

色はL*a*b*系⁷⁾を用いて数値化した。L*値は明度を示し、値が高ければ明るい色調（白）に、低ければ暗い色調（黒）となる。a*b*値は彩度を示し、a*値が正（+）で赤、負（-）で緑、b*値が正で黄、負で青となり、それぞれの値が大きいほど鮮やかな色となる。

3. 結 果

3-1 光の透過率の測定

透明（光の透過率63%）、半透明（光の透過率30%）、白色不透明（光の透過率10%）なめのうについて、光の透過率を測定した結果を図1に示す。透過率については、可視光領域中間の550nmでの値で判断した。

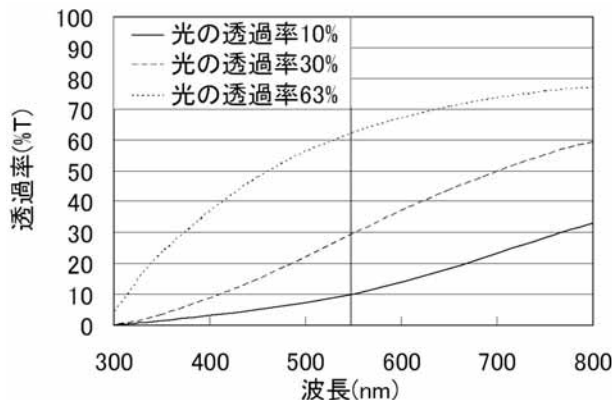


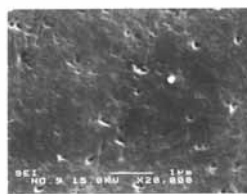
図1 透過率測定

3-2 めのうの物性調査

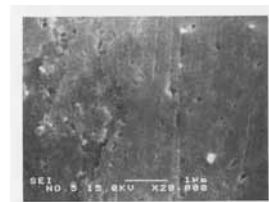
3-2-1 電子顕微鏡による表面観察

フッ酸を用いて表面処理を行った光の透過率が20%と40%のめのうについて、電子顕微鏡で表面観察を行い、その結果を図2に示す。

光の透過率が20%のめのうは、光の透過率が40%のめのうに比べ、大きな空洞が多数存在することが確認された。このことから、光の透過率（透明度）はめのう内部に存在する空洞の大きさや数に起因していると思われる。



a) 光の透過率20%



b) 光の透過率40%

図2 電子顕微鏡による表面観察

3-2-2 熱量・重量変化

光の透過率が10%、30%のめのうと水晶について、温度上昇による熱量・重量変化を測定した。700℃まで加熱した結果を図3に示す。

水晶は温度上昇に伴い、熱量、重量ともにほぼ増加傾向にあった。水晶は573℃で結晶構造がα-石英からβ-石英に変化することが知られており、この状態変化が573℃の吸熱反応である。

一方、めのうは熱量変化で400℃付近を境に大きく減少し、吸熱反応が生じていた。また、重量変化では、全体を通して減少傾向にあり、400℃付近から大きく減少することが確認された。これは、400℃付近からめのう内部の空洞に存在する水分等の蒸発によるものと考えられる。

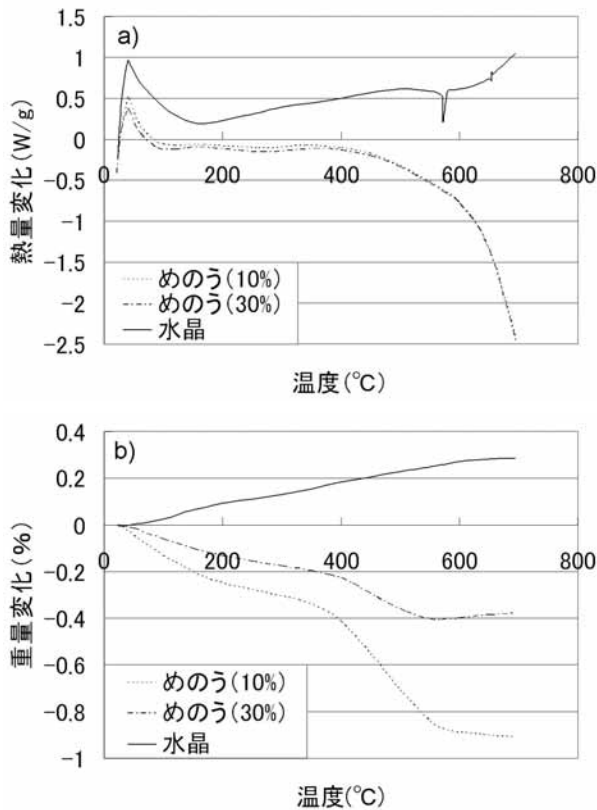


図3 温度上昇に伴う a) 熱量変化, b) 重量変化

3-2-3 加熱による白色化

灰色のめのうを200°C~500°Cで加熱後、観察した結果を図4に、分光光度計による測定結果を図5に示す。

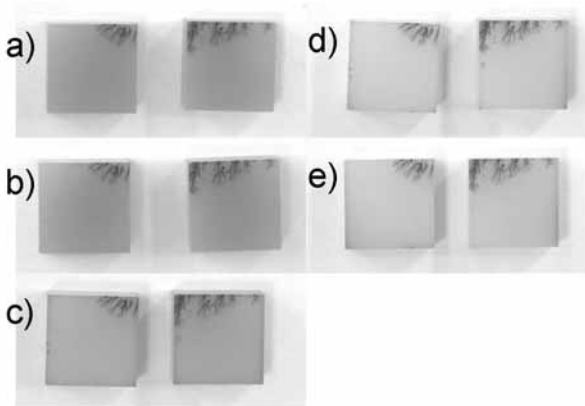


図4 灰色めのうの加熱後の写真
a) 加熱前 b) 200°C c) 300°C d) 400°C e) 500°C

灰色のめのうは加熱により白く変色し、温度が上昇するにつれ、より白色化した。分光光度計の結果からも400°Cまでは反射率が上がり白く変色していることが確認できた。また、500°Cになると380nm以上の可視光領域の反射率は400°Cのものと同様であり、380nm以下の紫外領域の反射率のみ高くなることが判明した。

灰色のめのうは、硝酸鉄および塩化クロム-アンモニアを用いて着色すると、元の灰色が残り、全体的に暗い

色であった。そこで、この着色めのうに対して、400°Cで加熱を行った。その結果、全体に白味が増し、明るい色となった。

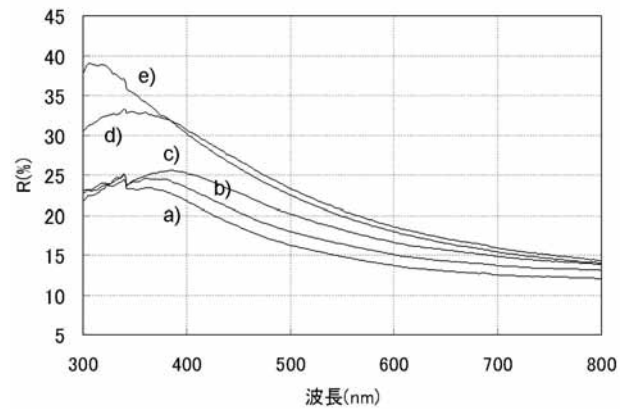


図5 灰色めのうの加熱後のスペクトル
a) 加熱前 b) 200°C c) 300°C d) 400°C e) 500°C

3-3 着色実験 (超音波)

着色液に浸漬する際に、超音波振動を与えためのうと与えなかったものについて、着色液の浸透度を比較した。浸透度の結果を図6に示す。両方のめのうともに1.5mmまでコバルトが検出された。しかし、最大のカウント値は、超音波振動を与えなかっためのうが150程度であったのに対して、超音波振動を与えためのうでは200程度であった。このことから、めのうを着色液に浸漬する際に超音波振動を与えることで、より密に着色液を浸透させられることを確認した。

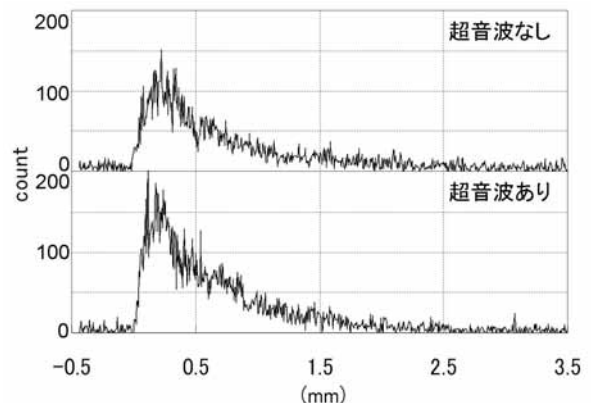


図6 超音波による着色液の浸透度の変化

3-4 新色

従来、めのうの着色に使用されていない試薬により、新色の着色を試みた。着色後の溶出を防ぐため、2種類の試薬を混合することで有色沈殿を生じるものを選択し、めのうに着色した。その結果を表1に示す。

着色は、室温・大気圧下で14日間浸漬したものである。

表1 着色結果

第一着色液	濃度 mol/l	第二着色液	濃度 mol/l	焼成 温度	L*	a*	b*	色調
硝酸コバルト	1	炭酸ナトリウム	1	250℃	50.58	1.02	-21.23	勿忘草色
硫酸コバルト	0.2	硫化ナトリウム	1	250℃	31.83	-0.21	-3.61	濃藍
硝酸コバルト	4	リン酸水素二ナトリウム	1	250℃	30.3	0.26	-3.9	黒紫
硫酸コバルト	1	ニトロソナフトール	0.1	/	44.56	12.83	14.32	赤茶
ヘキサニトロコバルト酸ナトリウム	0.5	塩化カリウム	1		250℃	47.18	-0.89	-8.13
硝酸銅	1	炭酸ナトリウム	1	250℃	56.45	-2.83	-13.54	水色
硫酸銅	0.2	硫化ナトリウム	1	250℃	51.15	-0.08	-8.93	錆鼠
硝酸銅	4	アンモニア	1	250℃	39.99	-3.09	-11.51	空色
硫酸銅	1	ヨウ化カリウム	1	250℃	44.91	-0.25	3.66	橙色
ヘキサシアノ鉄酸カリウム	0.1	硫酸鉄	1	150℃	34.95	-1.89	-12.39	藍色
ヘキサシアノ鉄酸カリウム	0.5	硫酸鉄	0.5	150℃	32.2	2.14	-15.74	紺青
硫酸鉄	0.1	硫化ナトリウム	1	250℃	38.42	-3.54	-6.74	鉄色
塩化クロム	0.5	炭酸ナトリウム	0.5	250℃	65.75	-5.55	-7.99	緑白
塩化クロム	0.4	硫化ナトリウム	1	250℃	72.4	-3.98	-5.19	柳鼠
塩化ストロンチウム	1	クロム酸カリウム	0.5	150℃	48.7	-2.83	9.58	黄色
クロム酸カリウム	0.5			400℃	47.02	-1.49	14.46	黄色
無水クロム酸	4			150℃	34.87	3.09	4.78	茶色
クロム酸カリウム	1	硫酸コバルト	1	250℃	33.1	-0.47	-1.22	黒
硫酸ニッケル	2	硫化ナトリウム	1	250℃	38.5	-0.1	-4.85	黒
硫酸ニッケル	1	ジメチルグリオキシム +水酸化ナトリウム	0.5+0.5	150℃	40.21	19.28	-1.75	ピンク
硫酸マンガン	0.5	水酸化ナトリウム	0.5	250℃	55.59	-0.46	22.06	黄土色
硫酸マンガン	0.2	硫化ナトリウム	1	250℃	78.61	-3.16	5.97	白茶
硫酸チタン	原液	炭酸ナトリウム	1	250℃	84.61	-1.54	-3.30	白
硫酸チタン	原液	硫化ナトリウム	1	250℃	83.38	-1.77	-3.05	白
硫酸アルミニウム	2	アルミノン	0.1	150℃	46.47	2.00	-3.70	薄紅
水酸化ナトリウム	2			250℃	94.04	-0.18	1.67	白
炭酸ナトリウム	2			250℃	81.10	-1.28	-3.86	白
硫酸コバルト +硫酸銅	0.25+0.25	炭酸ナトリウム	0.5	250℃	60.04	-2.19	-17.85	薄縹
硫酸コバルト +硫酸アルミニウム	0.4+0.1	炭酸ナトリウム	0.5	250℃	61.85	-1.26	-20.20	勿忘草色
塩化コバルト +塩化すず	0.25+0.25	炭酸ナトリウム	0.5	250℃	63.26	-0.30	-23.59	淡藤色
塩化ストロンチウム +塩化銅	1+0.5	クロム酸カリウム +アンモニア	0.5+0.5	250℃	45.92	-3.87	4.62	黄緑
塩化ストロンチウム +塩化銅	1+0.5	クロム酸カリウム +ヨウ化カリウム	0.5+0.5	250℃	46.70	-1.35	7.99	黄緑
塩化クロム +塩化すず	2+0.5	アンモニア	1	250℃	64.30	-1.84	-3.76	花緑青

4. 考 察

平成20年度の着色実験では、液浸漬時の温度が上昇すると着色液の浸透度が高くなること、一旦加熱処理をして冷却したものは、着色液の浸透度が低くなること、光の透過率の低いめのうは、光の透過率の高いめのうよりも、着色液の浸透度が高くなることが分かった。また、光の透過率の違いにより、熱による膨張・収縮の割合も変化することが判明した。

光の透過率の低いめのうは、着色液の浸透度が高いことから、空洞の一つ一つが大きく、その数も多く、空洞同士が繋がっている可能性が高い。そのため、加熱時には、空洞内のガスや水分等が抜け、膨張率が低くなり、冷却時にはその減少分がそのままの状態に残り、全体の収縮率が大きくなったと推測された。

一方、光の透過率の高いめのうは、着色液の浸透度が低いことから、空洞が小さいか、或いは少なく、空洞の多くが密閉されている可能性が高い。そのため、加熱時にはガスや水分等が抜けずに膨張し、全体的に膨張率が大きく、冷却時の収縮率が小さくなったと推測された。

平成21年度の物性調査では実際にめのう表面を観察することにより、光の透過率が低いめのうは光の透過率の高いめのうよりも、大きな空洞が多数存在することが確認され、熱量・重量変化から温度上昇による水分等の蒸発が確認された。これらは、平成20年度に推測した光の透過率とめのう内部の空洞との関係および加熱によるめのう内部の空洞の挙動を裏付ける結果となった。

また、超音波振動を与えることにより液の浸透度が高くなることが判明した。これは超音波のキャピテーション効果により、表面近傍の空洞のガス等が抜け、着色液が浸透しやすくなったためと考えられる。H20年度の結果と統合すると、着色液に浸漬する際に、温度を上げ、超音波振動を与えることで、着色液の浸透度を最も高くすることができると考えられる。

5. 結 言

平成20～平成21年度の結果から、光の透過率、めのう内部の空洞、加熱による熱量・重量変化、膨張・収縮の関係を把握することができた。

- (1) 光の透過率は空洞の数や大きさに関係し、光の透過率の低いめのうは、空洞が多く、繋がっていて、着色液が浸透しやすい。一方、光の透過率の高いめのうは、空洞が少なく、密閉度が高くて、着色液が浸透しにくい。
- (2) 加熱すると、めのう内部の空洞が膨張し、空洞内部のガスや水分等が抜け、着色液が浸透しやすく、その後、冷却すると空洞が元より収縮し、液が浸透しにくくなる。

- (3) 空洞が多く、光の透過率の低いめのうは、温度上昇で空洞内部のガスや水分等が抜けるため、重量の減少率が大きく、膨張率が小さい。そのため、冷却後の収縮率が大きい。

めのうを着色液に浸漬する際に、温度を上げ、超音波振動を与えることで、短時間で密に内部まで着色液を浸透させることができた。

着色に多く用いられているコバルト、銅、鉄、クロムを中心に、色見本を作製することができた。また、従来使用されていない試薬を用いることで、新色を着色することができた。

参考文献

- 1) 望月 陽介, 佐野 照雄, 宮川 和博: 山梨県工業技術センター研究報告, No.23, p.91-97 (2009)
- 2) 窪田 忠実: 昭和46年度山梨県立研磨工業指導所研究報告書, p.2-5 (1971)
- 3) 窪田 忠実: 昭和47年度山梨県立研磨工業指導所研究報告書, p.83-86 (1972)
- 4) 窪田 忠実: 昭和48年度山梨県立研磨工業指導所研究報告書, p.6-13 (1973)
- 5) 窪田 忠実: 昭和54年度山梨県立研磨工業指導所所報, p.17-20 (1979)
- 6) 窪田 忠実: 昭和55年度山梨県立研磨工業指導所所報, p.17-20 (1980)
- 7) 日本色彩学会: 新編色彩ハンドブック第2版, p.123-128 (1998)