

# めのうの着色に関する研究

望月 陽介・佐野 照雄・宮川 和博

## Research on Coloring of Agate

Yosuke MOCHIZUKI, Teruo SANŌ 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、定量的データの収集を目的とし、めのうの物性調査、着色実験、色見本の作製を行った。物性調査として、光の透過率によって分類しためのうの熱膨張率を測定した。その結果、光の透過率が低くなるにつれ、熱膨張率が小さく、亀裂の入る温度が高くなることが明らかになった。また、200℃以上に加熱すると、冷却後に元の大きさよりも小さくなり、その割合は光の透過率の低いめのうで大きいことが明らかになった。着色実験では、光の透過率が低いめのうは、光の透過率が高いめのうに比べて内部まで着色液が浸透した。一度400℃まで加熱しためのうは、加熱前のめのうに比べて着色液が浸透しなかった。着色環境を検討したところ、圧力を上げた場合、着色液の深さ方向への浸透度に変化がないが、液が浸透している領域においては、より多くの液が浸透した。また、温度を上げた場合、内部まで着色液が浸透し、液が浸透している領域においても、より多くの液が浸透した。さらに、高温高圧環境においては、温度だけ上げたときよりも内部に液がより多くの浸透した。色見本の作製では、着色液の種類、着色液の濃度、焼成温度を変化させ、着色を行い、着色された色について  $L^*a^*b^*$ 法で数値化し、画像データとともにまとめた。

### 1. 緒 言

めのうや水晶の加工は昔から盛んに行われ、山梨県宝飾業界の伝統産業の一つとなっている。そのため、めのうの着色も古くから行われている。

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ほとんどであるため、それらは一般的に着色が行われている。めのうは水晶と同じ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って、容易に退色してしまう。顔料による着色は退色しにくい、限られた色しか着色されていない。

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<sup>1-5)</sup>も定量的なデータが乏しいものであった。また、現在の着色法は、着色に時間がかかるなど、いくつかの課題が存在する。

そこで、本研究では顔料による着色を対象とし、着色液の種類や着色液の濃度、焼成温度などを変化させて着色を行い、それにより着色した色について定量的データを

収集し、色見本を作製することを目的とした。また、着色に必要なと思われるめのうの物性調査と着色方法の検討も行った。

### 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。それらは紫外可視分光光度計（日本分光（株）、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（熱膨張率）

光の透過率で分類しためのうを5mm×10mm×5mm に切断し、10mm 方向への熱膨張率を測定した。また、水晶も同形状に切断、熱膨張率を測定し、比較対象とした。測定には、熱機械分析装置（TA instrument, TMA 2940

Thermomechanical) を使用した。昇温速度は  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、冷却速度は  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で行った。

加熱は 2 通り、連続的加熱では一度に設定温度まで加熱し、段階的加熱では  $45^{\circ}\text{C}\rightarrow 100^{\circ}\text{C}\rightarrow 45^{\circ}\text{C}\rightarrow 200^{\circ}\text{C}\rightarrow 45^{\circ}\text{C}\rightarrow \dots$  と加熱と冷却を交互に行いながら設定温度まで加熱を行った。

#### 2-4 着色実験

光の透過率の違い、熱処理の有無、着色環境の違いによる着色液の浸透度の違いを比較した。

浸透度の比較には LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer) (New Wave, UP-213 (Laser), Agilent Technologies, 7500cx (ICP-MS)) を用いた。着色しためのを切断し、表面から内部方向にレーザーを走査し、コバルトが検出された範囲を比較した。レーザーは照射径  $30\mu\text{m}$ 、周波数 10Hz、強度  $8\text{J}/\text{cm}^2$ 、走査速度  $50\mu\text{m}/\text{sec}$  とした。

##### 2-4-1 光の透過率

目視で差異のある、白色透明な光の透過率 50% のめのと白色不透明な光の透過率 10% のめのを着色し、着色液の浸透度を比較した。

着色は第一着色液に  $1\text{mol}/\text{l}$  硝酸コバルト溶液、第二着色液に  $1\text{mol}/\text{l}$  アンモニアを用いた。着色液への浸漬は密閉容器内で行い、これを  $150^{\circ}\text{C}$  に加熱することで、高温高压環境とした。浸漬時間は 24 時間、焼成温度は  $250^{\circ}\text{C}$  とした。

##### 2-4-2 熱処理

加熱前のめのと  $400^{\circ}\text{C}$  で加熱後、冷却しためのものについて、着色液の浸透度を比較した。めのは光の透過率が 20% 以下のものを使用した。

着色は第一着色液に  $1\text{mol}/\text{l}$  硝酸コバルト溶液、第二着色液に  $1\text{mol}/\text{l}$  アンモニアを用いた。着色は大気・室温環境で行い、浸漬期間は 7 日間、焼成温度は  $250^{\circ}\text{C}$  とした。

##### 2-4-3 着色環境

めのを着色液に浸漬するときの圧力と温度を変化させ、着色液の浸透度を比較した。めのは光の透過率が 20% 以下のものを使用した。

圧力変化には密閉装置とコンプレッサーを用い、温度変化には水浴を用いた。また、密閉容器を電気炉で加熱することで、高温高压環境とした。

着色は第一着色液に  $1\text{mol}/\text{l}$  硝酸コバルト溶液、第二着色液に  $1\text{mol}/\text{l}$  アンモニアを用い、浸漬時間は 24 時間、焼成温度は  $250^{\circ}\text{C}$  とした。

#### 2-5 色見本の作製

着色液の種類、着色液の濃度、焼成温度を変化させ、めのを着色を試みた。着色されためのは、紫外可視分光光度計を用いて、色を数値化し、写真とともにまとめ、色見本とした。

色の数値化には、 $L^*a^*b^*$ 系を用いた<sup>6)</sup>。 $L^*$ 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、半透明、白色不透明なめのもの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、差が明確である可視光領域中間の  $550\text{nm}$  での値とした。

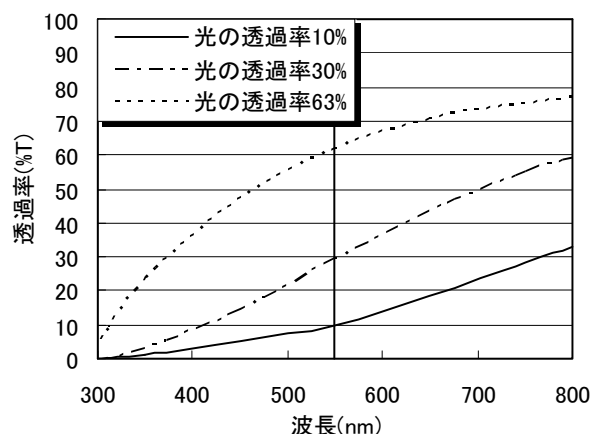


図 1 透過率測定

#### 3-2 めの物の物性調査(熱膨張率)

光の透過率が 10%、30%、63% のめのと水晶について熱膨張率を測定した。 $700^{\circ}\text{C}$  まで連続的に加熱したときの結果を図 2 に示す。水晶は  $573^{\circ}\text{C}$  で結晶構造が  $\alpha$ -石英から  $\beta$ -石英に変化し、膨張しなくなることが知られている。測定後、目視により水晶に変化は見られなかったが、全てのめのは図 3 のように破損していた。光の透過率が 10% のめのは水晶よりも低い膨張率で膨張した後、 $603^{\circ}\text{C}$  で急激に膨張率が上昇した。これは、 $603^{\circ}\text{C}$  まではめのも全体が膨張し、この温度で亀裂が生じ、破損したと思われる。その後は、めのは膨張と共に亀裂が広がったと考えられる。光の透過率が 30% のめのは水晶と同程度の膨張率で膨張した後、 $465^{\circ}\text{C}$  で亀裂が生じた。光の透過率が 63% のめのは水晶よりも高い膨張率で膨張した後、 $420^{\circ}\text{C}$  で亀裂が生じた。光の透過率が高くなるにつれ、熱膨張率は大きくなり、亀裂の生じる温度が低くなっている。

次に、光の透過率が 10%、50% のめのと水晶について

て、段階的に 700℃まで加熱を行った。光の透過率 50%のめのは 469℃で亀裂が生じたものの、光の透過率 10%のめのは亀裂が生じなかった。各温度で加熱後に冷却したときの膨張率の結果を図 4 に示す。水晶は 100℃まで加熱した場合、冷却後に元のサイズより大きくなり、200℃以上の加熱では冷却後のサイズにほとんど変化がなかった。一方、めのは 100℃まで加熱した場合、冷却後に元のサイズより大きくなったが、200℃以上の加熱では、温度が上がるにつれ、冷却後のサイズが小さくなった。また、光の透過率が 10%のめのは 50%のめの方に比べ、冷却時の縮小の割合が大きかった。さらに、光の透過率が 10%のめのは 600℃まで加熱した場合と 500℃まで加熱した場合との冷却後のサイズには変化がなかった。

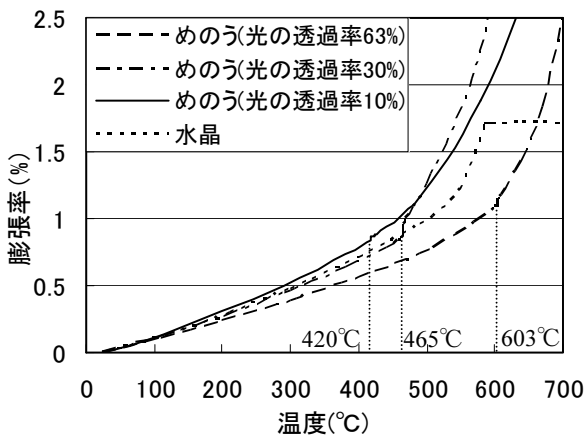


図 2 めのうと水晶の熱膨張率 (記載温度は各透過率での破損温度)

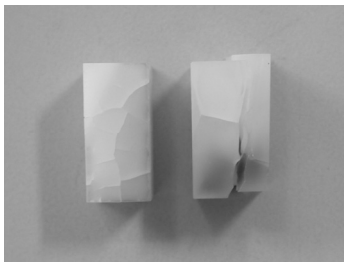


図 3 加熱後のめのは

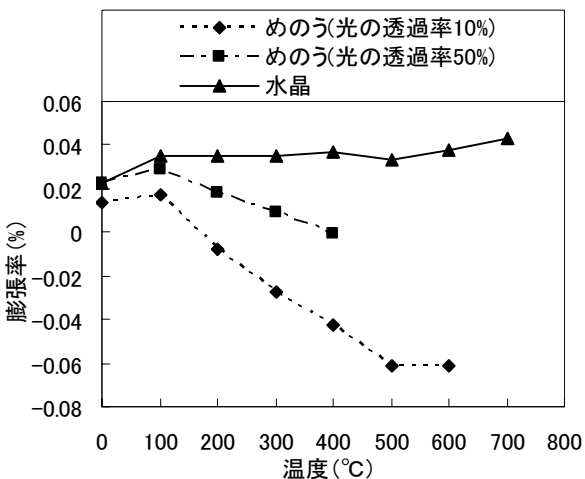


図 4 各温度で加熱後、冷却時のめのはの膨張率

### 3-3 着色実験

#### 3-3-1 光の透過率

光の透過率が 10%と 50%のめのはの着色を行い、着色液の浸透度を比較した。浸透度の結果を図 5 に示す。光の透過率が 10%のめのは 2mm 以上までコバルトが検出されたが、光の透過率が 50%のめのは 0.5mm までしかコバルトが検出されなかった。このことから、透過率の低いめのはの方が、内部まで着色液が浸透することが確認された。

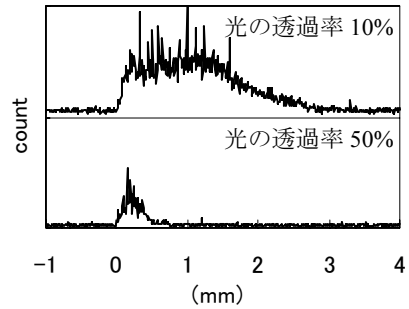


図 5 光の透過率による着色液の浸透度の変化

#### 3-3-2 熱処理

400℃加熱の前後におけるめのはの着色液の浸透度を比較した。浸透度の結果を図 6 に示す。加熱前は 2mm 以上までコバルトが検出されたが、加熱後は 0.5mm 程度までしかコバルトが検出されなかった。このことから、加熱後のめのは、加熱前に比べて着色液が内部まで浸透しないことが確認された。

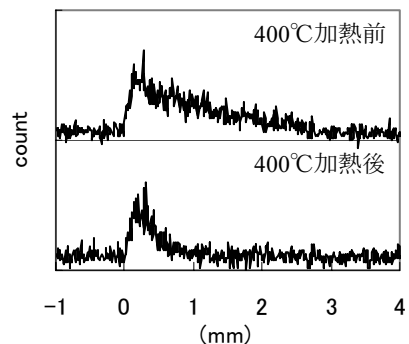


図 6 熱処理による着色液の浸透度の変化

#### 3-3-3 着色環境

大気圧、5 気圧、8 気圧の圧力条件で着色を行った。それぞれの条件での浸透度の結果を図 7-a に示す。どの条件も表面から 1mm 程度までしかコバルトが検出されなかったが、局所的に多く検出されていた。このことから、着色時に圧力を加えても、深さ方向への浸透度にはあまり影響しないが、浸透する領域において、

より多くの液が浸透することが確認された。

室温、40℃、60℃、80℃の温度条件で着色を行った。それぞれの条件での浸透度の結果を図 7-b に示す。室温、40℃、60℃では表面から 1mm 程度までコバルトが検出されたが、80℃では表面から 2mm 程度までコバルトが検出された。また、温度が上がるにつれ、局部的にコバルトが検出される点が多くなった。これらのことから、着色時に加熱することで、着色液の浸透を早めることが可能であり、浸透する領域においては、より多くの液が浸透することが確認された。

密閉容器で 80℃と 150℃まで加熱して着色を行った。それぞれの条件での浸透度の結果を図 7-c に示す。どちらも表面から 2mm 程度までコバルトが検出された。ま

た、かなり内部においても局部的にコバルトが多く検出された。これらことから、高温高圧環境でも着色液の浸透を早めることが可能であることが確認された。また、加熱だけの場合よりも、内部においてより多くの液が浸透することが確認された。

### 3-4 色見本の作製

現在、着色に多く用いられているコバルト、銅、鉄、クロムを主な第一着色液に用い、色見本を作製した。代表的なものを表 1 に示す。参考までに目視での色調を記載する。

着色は室温・大気圧下で 14 日間浸漬したものと、150℃の密閉容器内で 24 時間浸漬したものである。

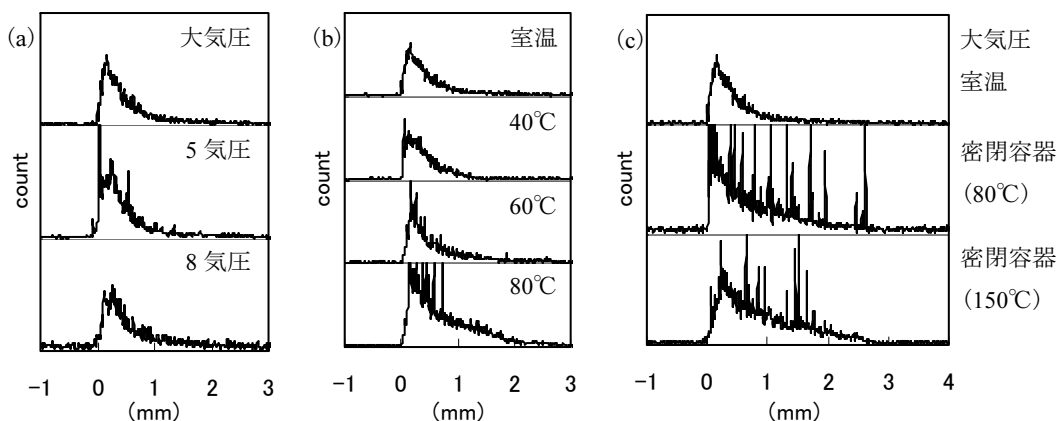


図 7 着色環境による着色液の浸透度の変化  
(a) 圧力変化, (b) 温度変化, (c) 高温高圧環境

表 1 色見本 (代表例)

第一着色液	濃度 mol/l	第二着色液	濃度 mol/l	焼成温度 °C	L*	a*	b*	色調	
硝酸コバルト	4	アンモニア	1	250	着色不良				
					2	34.88	5.52	-18.35	群青
					1	36.25	8.30	-23.68	群青
	0.5		0.5		39.06	5.11	-19.50	群青	
			塩化コバルト		40.25	7.27	-24.87	群青	
			酢酸コバルト		41.81	5.73	-23.45	群青	
硫酸コバルト	41.00	3.72	-17.58	群青					
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	
		水酸化ナトリウム			50.90	-1.99	-19.42	勿忘草色	
		硫酸アンモニウム			着色せず				
硫酸コバルト	2	リン酸水素二ナトリウム	44.17		1.27	-13.56	勿忘草色		
	0.2	硫化ナトリウム	31.83		-0.21	-3.61	濃藍		

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	
硝酸銅	4	アンモニア	1	250	39.99	-3.09	-11.51	空色	
	1				48.24	-0.74	-16.05	空色	
	0.5				0.5	51.41	-0.99	-17.56	空色
塩化銅			47.54			0.27	-13.06	空色	
硫酸銅			49.47			-0.09	-12.81	空色	
硝酸銅	1		炭酸ナトリウム		1	56.45	-2.83	-13.54	水色
水酸化ナトリウム		49.07		-0.63		-7.87	水色		
硫酸アンモニウム		着色せず							
硫酸銅	2	リン酸水素二ナトリウム	0.2	50.72	3.23	-18.97	緑青色		
	0.2	硫化ナトリウム		51.15	-0.08	-8.93	錆鼠		
硝酸鉄	2	_____	_____	250	35.51	8.45	5.07	弁柄色	
	2			150	39.07	2.69	4.73	褐色	
	1			250	41.93	3.79	5.05	弁柄色	
	0.5				着色せず				
塩化鉄	2			42.66	0.72	4.62	青朽葉		
	1			着色せず					
硫酸鉄	1			着色せず					
乳酸鉄	0.5			着色せず					
塩化鉄	2			硝酸ナトリウム	1	34.33	8.76	4.63	弁柄色
	1					40.24	6.03	7.10	弁柄色
	0.5	0.5	40.28		4.09	5.13	弁柄色		
アンモニア			着色せず						
硫酸鉄	2	硝酸ナトリウム	1	42.41	3.90	-0.38	山吹茶		
	1	硫化ナトリウム		38.42	-3.54	-6.74	鉄色		
ヘキサシアノ 鉄酸カリウム	0.5	硫酸鉄	0.5	150	32.20	2.14	-15.74	紺青	
	0.1		1	150	34.95	-1.89	-12.39	藍色	
二クロム酸 ナトリウム	2	_____	_____	250	43.93	-8.42	16.99	黄色	
クロム酸 カリウム	2			250	55.56	-19.59	15.22	緑色	
				150	59.09	-7.48	25.13	黄色	
無水クロム酸	4			250	30.78	1.05	-1.11	焦茶	
				150	34.87	3.09	4.78	茶色	
塩化クロム	4			250	36.19	-3.39	-1.64	深緑	
二クロム酸 ナトリウム	2	アンモニア	1	250	41.26	-10.09	-4.97	若葉色	
		炭酸ナトリウム			49.55	-7.15	-1.34	萌黄	
クロム酸 カリウム	2	アンモニア			58.22	-14.68	1.43	若葉色	
		炭酸ナトリウム			63.94	-8.34	0.50	萌黄	
無水クロム酸	4	アンモニア			41.57	-5.32	-3.21	松葉色	
		炭酸ナトリウム			47.85	-7.78	7.07	萌黄	
塩化クロム	4	アンモニア			39.86	-4.95	-2.56	深緑	
		炭酸ナトリウム			39.85	-3.67	-0.94	白緑	
		硫化ナトリウム			39.15	-5.41	-2.43	柳鼠	

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		
水酸化ナトリウム	4	—————	—	250	95.09	-0.25	0.91	白		
	2				94.04	-0.18	1.67	白		
	1				87.00	-0.75	-1.25	白		
炭酸ナトリウム	2				81.10	-1.28	-3.86	白		
	1				69.49	-2.05	-8.69	白		
硫酸マンガン	0.5				アンモニア	0.5	着色せず			
					水酸化ナトリウム		53.05	0.08	22.42	菜種油色
硫酸ニッケル	0.5	硫化ナトリウム	1	着色せず						
		リン酸水素二ナトリウム		71.01	-1.39	-1.84	白			
硫酸チタン	0.1	アンモニア	1	着色せず						
		炭酸ナトリウム		38.50	-0.10	-4.85	墨			
硝酸コバルト + 硝酸銅	0.25 +	アンモニア	1	着色せず						
	0.25	炭酸ナトリウム		54.93	-1.50	-10.72	白			
塩化コバルト + 塩化せず	0.25 +	アンモニア	1	着色せず						
	0.25	炭酸ナトリウム		84.61	-1.54	-3.30	白			
塩化クロム + 塩化せず	2.0 +	アンモニア	1	着色せず						
	0.5			83.38	-1.77	-3.05	白			
硝酸コバルト + 硝酸銅	0.25 +	アンモニア	1	着色せず						
	0.25	炭酸ナトリウム		60.15	-1.32	-12.53	白			
塩化コバルト + 塩化せず	0.25 +	アンモニア	1	着色せず						
	0.25	炭酸ナトリウム		48.88	1.83	-21.99	薄群青			
塩化クロム + 塩化せず	2.0 +	アンモニア	1	着色せず						
	0.5			60.04	-2.19	-17.85	薄縹			
塩化コバルト + 塩化せず	0.25 +	アンモニア	1	着色せず						
	0.25	炭酸ナトリウム		52.14	2.30	-17.75	藤色			
塩化クロム + 塩化せず	2.0 +	アンモニア	1	着色せず						
	0.5			63.26	-0.30	-23.59	淡藤色			
塩化コバルト + 塩化せず	0.25 +	アンモニア	1	着色せず						
	0.25	炭酸ナトリウム		64.30	-1.84	-3.76	花緑青			

#### 4. 考 察

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。しかし、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が判明した。このことから、加熱時には空洞が膨張し、大きくなり、冷却後には始めの空洞より小さくなっていることが推測される。また、めの中の光の透過率の違いは空洞の数や大きさに関係し、その違いによって、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考えられる。

一方、光の透過率の高いめのは、着色液の浸透度が低いことから、空洞が少なく、小さいか、空洞の多くが密閉されている可能性が高い。そのため、加熱時にはガス等が抜けずに膨張し、全体の膨張率が高く、冷却時の収縮率が小さくなったと考えられる。

#### 5. 結 言

熱膨張率の測定と着色実験から、光の透過率、めの中の空洞、熱による膨張・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、めの中の空洞が膨張し、着色液が浸透しやすく、その後、冷却すると、空洞が元より縮小し、液が浸透しにくくなる。
- 3) 空洞の多く、光の透過率の低いめのは、温度上昇で空洞内部のガス等が抜けるため、膨張率が小さく、冷却後の収縮率が大きい。

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、色見本を作成することができた。

#### 参考文献

- 1) 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)

- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 日本色彩学会：新編色彩ハンドブック第 2 版, p.123-128 (1998)