

All Questions about Intaglio  
Answered Scientifically!

科学で検証!

# 銅版画制作の 疑問

パイロット版



湊 七雄  
大矢 雅章  
西村 文宏

変色した  
銅板は制作に  
どのような影響を  
与えますか?

21 の疑問から、自分の  
「知ってるつもり」を再確認。

銅版画制作に使う材料の特徴をはじめ、身体や環境に与える具体的な危険性について、科学的根拠に基づき正しく理解できます。  
科学リテラシーを高めることで、安全かつ再現性のある制作が可能となります。

All Questions about Intaglio  
Answered Scientifically!

科学で検証!

# 銅版画制作の 疑問

パイロット版

湊 七雄  
大矢 雅章  
西村 文宏



# はじめに Preface

ここに『科学で検証! 銅版画制作の疑問』(パイロット版)をお届けします。

はたして私たち銅版画制作者・指導者は、制作に用いる画材や道具の有害性・危険性を十分に理解しているのだろうか。化学物質(有機溶剤や腐蝕液)の使用や環境保全をめぐる諸問題の解決を未来へ先送りしてよいのだろうか。こうした問題・危機意識が本書を執筆する出発点となっています。環境との共生が重要視される現代において、銅版画を含む美術作品の創作環境改善は避けて通れない課題であり、その必要性・緊急性はより高まっています。

銅版画制作において、科学的な知識は制作上の土台となる部分です。しかし、銅版画制作における科学的根拠の理解に不安をもつ人が多いのも事実です。ノトキシック銅版画技法研究に取り組む湊、伝統的銅版画を軸に研究に取り組む大矢、化学を専門とする西村の3人の対話から本書執筆の計画が持ち上がりました。銅版画制作に求められる科学知識の修得を新しい切り口で実現しようとする試みです。

本書では、Q&A方式で、銅版画制作に用いる材料の特徴のほか、身体や環境に与える具体的な危険性についても科学的な根拠を正確かつ平易に示そうと試みました。銅版画制作者らの化学リテラシーを高めることで、安全かつ再現性を確保した制作が可能となります。技法研究における個人レベルでの成長の礎を築くことで、中長期的には銅版画芸術の質向上につながればと期待しています。

2023年3月

湊 七雄

大矢 雅章

西村 文宏

# 目次 Table of Contents

はじめに	02
本書の特色	04

<b>Chapter 1</b>	<b>銅板</b> ..... 05
Q1	銅版画に使える銅の種類はどのようなものがありますか? ..... 06
Q2	銅板の厚さと大きさはどのように選択したらよいでしょうか? ..... 07
Q3	変色した銅板をそのまま使ったら制作に影響がありますか? ..... 08
Column	緑青は猛毒? 銅って安全? ..... 09

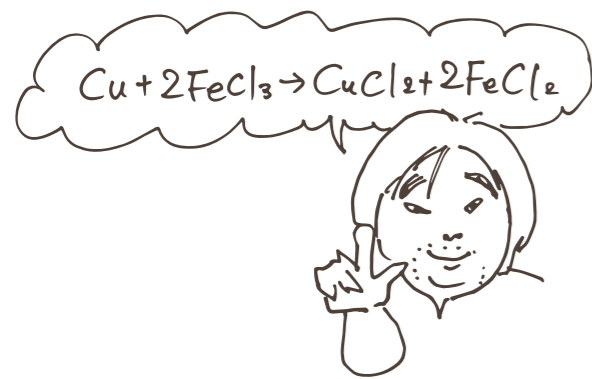
<b>Chapter 2</b>	<b>研磨資材</b> ..... 11
Q4	製版に使用する研磨資材にはどのようなものがありますか? ..... 12-13
Q5	作業のはじめに研磨資材で版を磨くのはなぜですか? ..... 14
Q6	版についた傷をきれいに取り除く方法を教えてください。 ..... 15
Column	じん肺って何? 粉塵の怖いお話 ..... 16

<b>Chapter 3</b>	<b>腐蝕液</b> ..... 17
Q7	なぜ塩化第二鉄を使うのですか? ..... 18
Q8	塩化第二鉄液と銅の腐蝕反応は、どのようにコントロールできますか? ..... 19
Q9	塩化第二鉄液中にたまる赤黒い塊は何ですか? ..... 20
Q10	澱が出ない腐蝕液はありますか? ..... 21
Q11	銅以外の金属板も同じバットで腐蝕できますか? ..... 22-23
Column	銅が溶ける、とは? ..... 24
Q12	塩化第二鉄以外にも銅版画に使用できる腐蝕液はありますか? ..... 25
Q13	腐蝕液の濃度管理と腐蝕のコントロールについて教えてください。 ..... 26-27
Q14	腐蝕した後に醤油をかけますが、その理由を教えてください。 ..... 28
Q15	腐蝕液中和剤(重曹)の役割は? ..... 29
Q16	自宅でも腐蝕液を処理できますか? ..... 29
Column	覚えておこう! パターン別、酸性溶液事故が起こったら ..... 30

<b>Chapter 4</b>	<b>溶剤</b> ..... 31
Q17	多種多様な溶剤をどのように使い分ければよいですか? ..... 32-33
Q18	作業のはじめに版を洗うとよいとされるのはなぜでしょうか? ..... 34-35
Q19	液体グラウンドの希釈に適した溶剤を教えてください。 ..... 35
Q20	リグロインの臭いが気になります。代わりになる溶剤はありますか? ..... 36-37
Column	エコ、グリーン、天然…、油断禁物! ..... 38
Q21	換気扇のない自宅アトリエでも使える溶剤があれば教えてください。 ..... 38-39

参考文献 著者プロフィール	40
---------------	----





## 本書の特色 *Features*

### 特色1

銅版画制作における科学的なノウハウを  
21の項目別に**Q&A形式**でわかりやすく解説しました。

### 特色2

**Question**は版画を学ぶ学生からの**質問**、  
**Answer**は銅版画指導者(教員)の**回答**、  
**Verification**は科学者の**検証**という構成になっています。

### 特色3

**腐蝕プロセス**などを分かりやすい**化学式**と**イラスト**で表しています。  
※化学式は簡素にするために省略部分があり、プロセスについては予測となります。

### 特色4

**コラム**では、より安全な制作環境を整えるために役立つ  
**科学的知識**をとりあげています。



## 銅板

銅版画を制作するとき、当たり前のように使う銅板。しかし、素材である銅板のことを詳しく知る制作者は実は少ないのではないのでしょうか。銅とは、私たちの生活のさまざまな場所で使用される最も身近な金属の一つですが、その加工範囲は広く、銅版画用に販売されている銅板はその一部分に過ぎません。ここでは、版材としての銅板の種類やその化学変化について解説します。

Chapter 1



# Question 1 銅版画に使える銅板の種類にはどのようなものがありますか？

## Answer

銅素材は使用用途別にさまざまな種類が作られています。銅版画で使用する銅板は主に電気銅(タフピッチ銅)と呼ばれるものです。性質として、粘りがあり軟らかいことから、直接法、間接法のどちらの技法にも向いています。電気銅の他に黄銅(真鍮)が使用されることもあります。電気銅に比べ硬度が高いことが特徴です。購入直後の銅板には、方向によって硬さの違いがあるため、直接法に使用した場合、刃が引かかって彫りにくいときがあります。しかし、銅板を平らな場所に何年か置いておくと、軟らかく、硬さが均一な、直接法にふさわしい銅板になることが知られています。

入手が比較的容易な主な銅材

電気銅(タフピッチ銅):0.02%程度の酸化銅(II)を含む  
無酸素銅(純銅):銅99.96%以上  
青銅(ブロンズ):銅80~90%、錫20~10%  
黄銅(真鍮、 brass):銅60~70%、亜鉛40~30%  
リン青銅(リン銅):銅91.8%、錫8%、リン0.2%  
洋白:銅65%、ニッケル18%、亜鉛17%  
ベリリウム銅:銅97.9%、ベリリウム1.9%、ニッケル0.2%



黄銅(銅-亜鉛合金) 青銅(銅-錫合金) 白銅(銅-ニッケル合金)

## Verification

慣用的に、銅が主成分の合金をまとめて銅材と呼びます。しかし、科学的には銅のみからできている金属を銅材、銅以外が混ざったものは銅合金として分けて考えます。銅版画の材料としてよく使用される電気銅には、硬さも複数の種類があるため、同じ板を選ぶには、硬さの指定も必要です。市販の規格品の銅板であれば、規格を指定すれば、組成と硬さが同じものを入手できます。ただし、メーカーによって、表面の粗さや防錆方法は異なる場合があります。

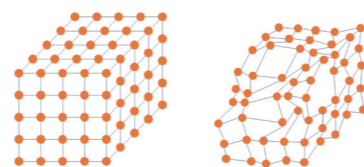
銅板は、大きな塊を圧延ローラーによって延ばして作られます。このとき、圧延により加工硬化と呼ばれる現象が起こります。ローラーの方向によって、銅板にも硬さの方向が生まれます。硬化した銅板は、十分長い期間置いておくことで、結晶構造が緩やかに平準化し、方向による硬さの差がなくなります。保存の際には、銅板に偏った力が加わらないように平らな場所に平置きするとよいでしょう。

### マクロな変化のイメージ

力が加わると、加工硬化という現象により硬くなります。これは、時間と温度によって徐々に緩和し、いずれ元の軟らかい状態に戻ります。また、圧延した場合は引き延ばした方向に結晶が伸びるので、銅板の向きによって引っ掛かりや硬さが変わってしまいます。

### ミクロな変化のイメージ

●が銅の原子を、-が結合を表しています。力が加わると、原子の結合が切れたり、結晶がゆがみます。十分な温度・時間をかけると、ゆがんだ構造が回復・再結晶してきます。



# Question 2 銅板の厚さと大きさはどのように選択したらよいでしょうか？

## Answer

銅板には、油絵のキャンパスのような号数などの規格がありません。定尺と呼ばれるサイズで製造されていますので、版画材料店で既製品として販売されているサイズを購入するのでない場合は、作りたい作品に応じたサイズを定尺から指定して使用するとよいでしょう。一般的に、0.3~1.2mmの厚みの銅板が使用されています。使用するプレス機の種類や、技法、表現方法に合った厚みを選択する必要があります。

定尺サイズ

●1200×367mm  
厚さ0.6mm 重さ2.34Kg  
厚さ0.8mm 重さ3.12Kg  
厚さ1.0mm 重さ3.90Kg  
厚さ1.2mm 重さ4.68Kg  
●2000×1000mm  
厚さ1.0mm 重さ17.78Kg

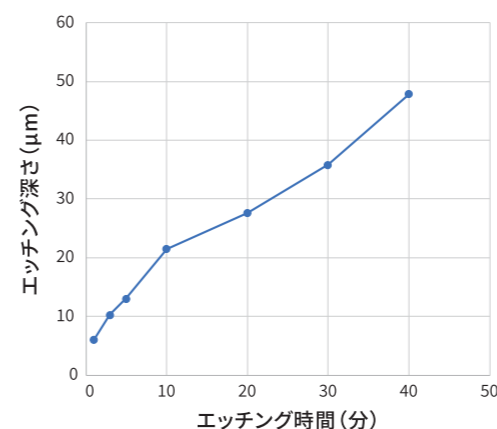
無酸素銅(C1020)、タフピッチ銅(C1100)、りん脱酸銅(C1220)の機械的性質

	質 別				
	0	1/4H	1/2H	H	EH
引張強さ(N/mm <sup>2</sup> )	195~255	215~275	245~315	275~345	315Min.
伸び(%)	35	25	15		
ピッカース硬さ(HV)	(60Max.)	(55~75)	(75~90)	(90~105)	(100Min.)

## Verification

銅の密度は8.96g/cm<sup>3</sup>で、同じサイズの厚紙\*1のおよそ9倍の重さになります。また、銅板はサイズ以外に硬さや厚みにも種類があります。一般的に銅版画に使用されている銅板の硬度は、硬度1/4Hと呼ばれているものです。技法により硬度のある1/2Hを使用することで版の耐久性を上げることができるので、興味があれば使い比べてみてよいでしょう。厚みについてですが、0.8~1.2mmが一般的のことですが、エッチングの腐蝕は、液温25度、40分間の腐蝕時間で腐蝕の深さは0.05mm(50μm)程度のため、単純なラインエッチングでの制作には厚み0.5mmの銅板でも十分といえます。しかし、一般的に板が厚くなるに従い、プレス機の圧に対する耐久性が上がりますので、エディション数が多い場合は厚みのある版を使用する方がよいと思います。しかし、版自体の重量も重くなることから、安全に作業できる範囲で選ぶ必要があります。

\*1 紙の密度は質にもよりますが、0.5~1.0g/cm<sup>3</sup>です。



縦型エッチング槽、液温25℃、  
底面からの距離13cmの場所の  
エッチング深さと時間の関係(10μm=0.01mm)

## 3 Question 変色した銅板をそのまま使ったら 制作に影響がありますか？

### Answer

変色の原因は主に二つ。銅板の表面に生成された酸化膜、もしくは酸化防止のための油膜です。酸化膜とは銅の表面に薄い皮膜ができていてと考えると分かりやすいでしょう。これらは制作に影響を及ぼします。具体的には、松脂、グランドの密着性の悪化や腐蝕の深さのむらの原因となります。そのため、作業の始めに酸化膜や油膜を落とす作業が必要となります。食酢と食塩を混ぜた液を使う方法が知られています。

### Verification

新品の銅板には油(防錆剤)が塗られていたり、薄く酸化膜ができています。銅には空气中ですぐに酸化してしまう性質がありますが、特に〈空気〉(酸素)と〈水〉(湿度も含む)と〈塩〉(汗や食品などの汚れ)の三つの要素がそろったとき、錆の発生を伴う酸化反応は室温程度でも速く進みます。さらに〈他種金属との接触〉や〈高い温度〉の要素が加わると、より速まります。これらの条件の一つでも減らすことで、酸化反応の進行を遅らせることができます。そのため、一般的に流通している銅板は、水や塩(汚れ)、酸素(空気)と銅が直接触れないようにするために油(防錆剤)が塗られたり、フィルムが貼られたり、防錆紙\*1で包まれたりしています。ほとんどの市販の銅板に、防錆剤としての油が塗布されていると考えてよいので、銅の表面を出すためには、防錆剤の除去が必要となります。また、防錆剤を塗布する前に発生した酸化膜も残っているため、その除去も必要です。

銅版画の伝統的な技法で使用されている食酢(酢酸)\*2と食塩(塩化ナトリウム)を混ぜた除去液を化学的に考察すると、銅錯体\*3の生成を促していることが考えられます。酸化銅は酢酸で溶けることが知られており、また、塩素を含む銅錯体も知られていますので、これらを混ぜた液を作ることで、効率よく銅を溶かしていると考えられます。また、飽和濃度以上の食塩を入れている場合は、飽和した食塩を研磨材として利用していると考えられますので、食塩の種類によっては版に傷がつくことがあります。また、この液は使用後に十分水洗いし塩分を洗い流さなければ、塩が原因で再び酸化してしまうことが考えられます。食酢に代わる入手しやすい酸性溶液としてはクエン酸があります。クエン酸は十分な酸性度があり、また粉末のため保存しやすく、匂いがほぼないことも利点として挙げられることから、選択肢の一つとして有効です。

\*1 防錆紙とは、揮発した防錆成分が金属表面にコーティング層を作ることで、錆の発生を防ぐもの。

\*2 食酢には調味料を含む物や穀物酢など種類が多数あるが、基本的にホワイトビネガー以外は酢酸成分以外が入っているため、種類ごとに少しずつ差異があると考えられる。

\*3 錯体とは、イオン(普通は金属イオン)を中心として、その周りにいくつかの他の原子、イオン、などが、方向性をもって立体的に配位し、一つの原子集団をつくったもの。

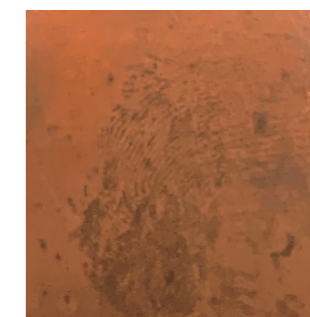
銅板上の汚れの断面図



綺麗な状態の銅板



酸化した銅板



指紋で腐蝕した銅板

## Column

### ろくしょう 緑青は猛毒？銅って安全？



緑青(塩基性炭酸銅を主とした混合物)とは銅や銅合金に出る青緑色の錆のこと。過去に、強い毒性があると、図鑑や教科書等で紹介されたことから、1970年頃までは猛毒であると信じられていました。しかし、1970~1980年代を通じて行われた調査研究の結果、緑青は猛毒ではなく、他の金属の錆と安全性に大差ないことが証明されました。

緑青に毒性があると信じられた理由には、日本の銅鉱石にはヒ素が多く含まれていたため、精錬技術が未熟だった時代には、緑青にも猛毒のヒ素化合物が含まれていた背景があります。このヒ素化合物入りの緑青が緑青=猛毒と考えられた原因の一つと推測されています。他にも、ヒ素を含む緑色顔料のバリ・グリーン(和名:花緑青、化合物名:アセト亜ヒ酸銅)と勘違いしていたという説や、緑色の食品着色料による事故説、など諸説あります。

確かに緑青は猛毒ではありませんが、銅が溶け出した水は、人や水生生物にはやはり毒性があるので、取扱いには十分な注意が必要です。特に緑青は身近な酸性水溶液で簡単に溶け、銅イオンを含む水溶液になります。例えば体重60kgを基準とすると、吐き気などの急性症状は硫酸銅換算でおおよそ50~300mg(耳かき1、2杯程度)の摂取で起こってしまいます。



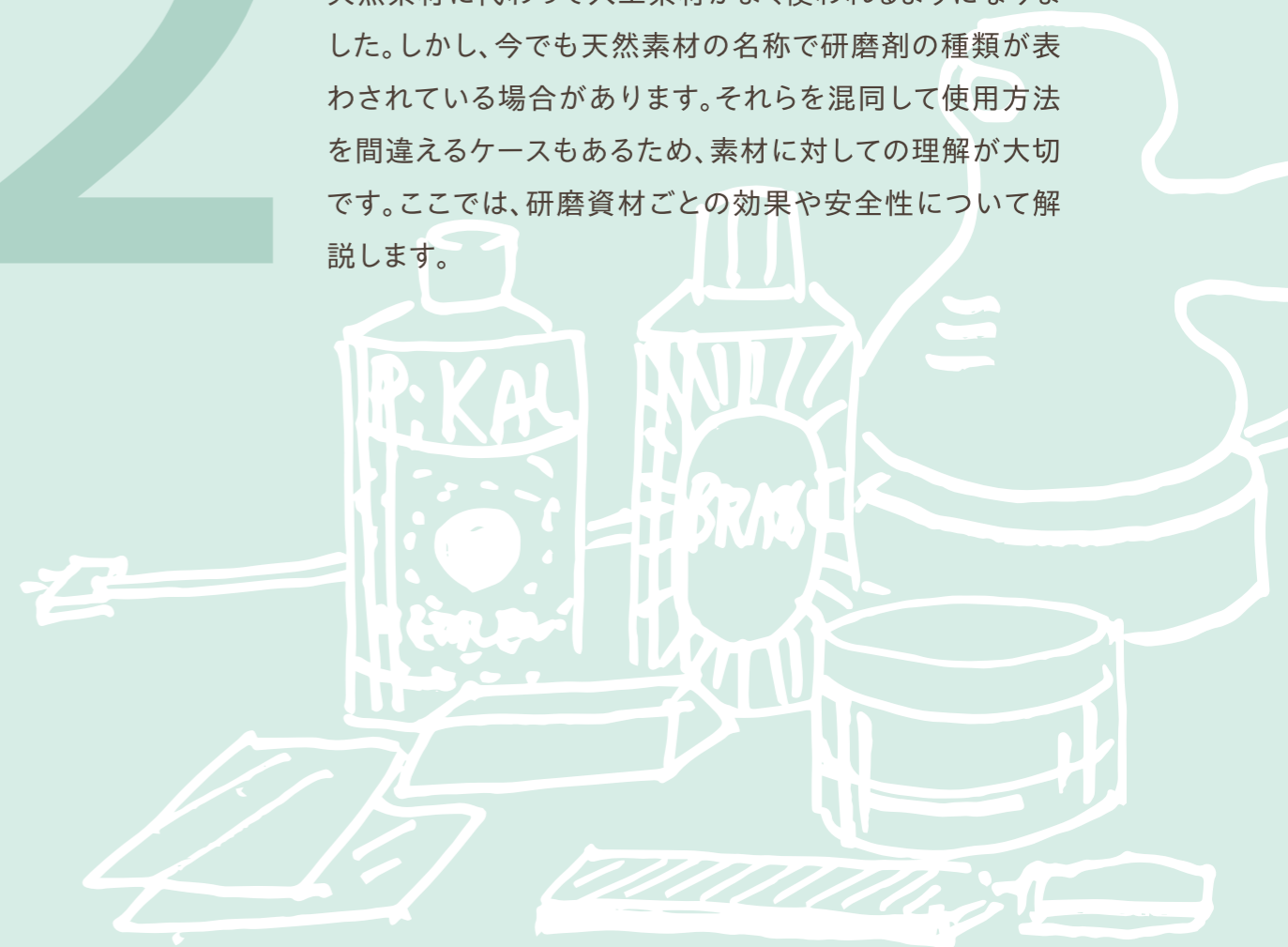
酸化した銅に生成する緑青



# Chapter 2

## 研磨資材

製版に使用する研磨資材は多種多様あり、銅版画の技法に合わせて選ぶ必要があります。原材料として、現代では天然素材に代わって人工素材がよく使われるようになりました。しかし、今でも天然素材の名称で研磨剤の種類が表わされている場合があります。それらを混同して使用方法を間違えるケースもあるため、素材に対する理解が大切です。ここでは、研磨資材ごとの効果や安全性について解説します。



## Question 4 製版に使用する研磨資材にはどのようなものがありますか？

### Answer

固形、液状、半練り、ペーパーなどのさまざまな研磨資材が製版に使用できます。朴炭、スチールウールは粗く、購入したばかりの板についている大きな傷や防錆処理を取り除くために使います。番数\*1の小さなものが粗く、大きなものが細かいので、小さなものから、大きなものという順で研磨をしていきます。耐水ペーパー、エメリーペーパーの2000番以上は、朴炭やスチールウールなどの使用でできた傷を滑らかにするために使われます。青棒、ピカール液などの半練り、液状の研磨剤は、最後の仕上げとなる鏡面仕上げに主に使われています。



銅版画に使用される一般的な研磨資材

### Verification

固形の研磨材のやすりや砥石は「粗目」や「中目」、「細目」、「油目」(極細目)で区分され、粗目>中目>細目>油目の順に細くなります。液状や半練りの研磨剤はパフやウエスとともに使います。機械を使う場合には、飛び散りにくい半練りタイプが適しています。より細かい研磨には、液状タイプが使い勝手がよいでしょう。

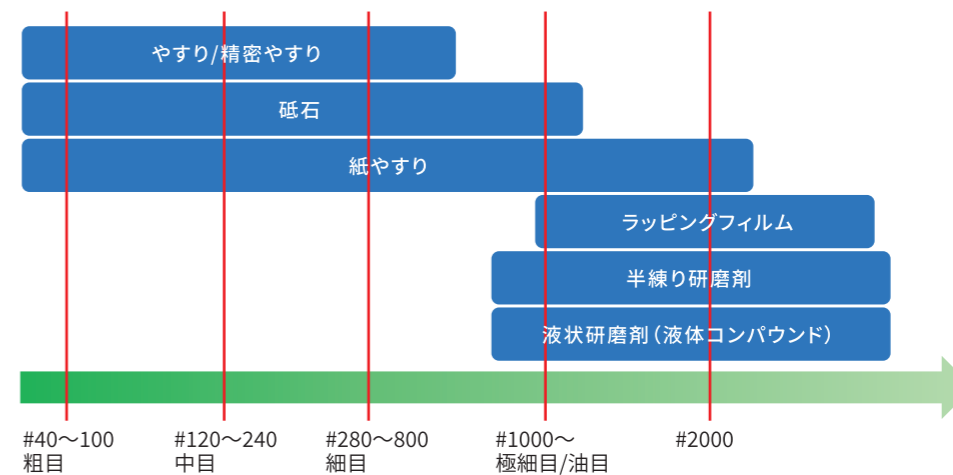
銅版画制作の世界では、ペーパー類を、耐水ペーパーやエメリーペーパーなどのような名称で呼んでいます。しかし、それらは工業的な観点からは同じものと見なされます。ペーパー類を工業的に区別する場合、基準となるのは、研磨剤の組成と細かさ、紙・研磨剤を貼り付ける糊、紙部分の材料の種類です。

よく使われる研磨剤の素材には、アルミナ(コランダム、エメリー、酸化アルミ)、炭化ケイ素(カーボラダム)、ダイヤモンド、ケイ酸塩があります。

\*1 工業的には番数のことを番手と呼ぶ。

下の表では、研磨資材を荒いもの(左)から細かいもの(右)に並べてあります。

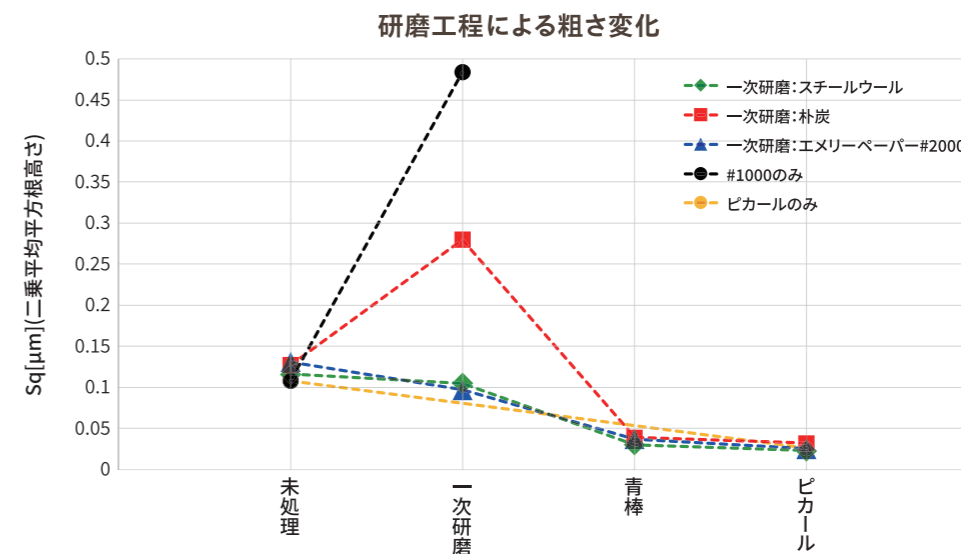
実際には、やすりや砥石は番手ではなく目で分類があり、液状研磨剤は粒子径(粒度)で細かさを表わしますが、この表ではあくまでも、紙やすりを基準に並べているため、前後する点がある点に注意してください。



さらに、研磨資材で市販の銅板を磨いたとき、表面の粗さがどのように変わるかを下の表にまとめました。

傷の深さの変化は、共焦点レーザー顕微鏡を使用して計測しました。一次研磨では、スチールウール、朴炭、エメリーペーパー(1000番、2000番)を使用しました。

計測の結果、1000番、朴炭その他の順に傷が浅くなることができました。二次研磨として青棒を使用すると、一次で研磨された面は全て同程度の荒さに落ち着き、三次研磨としてピカールで研磨とすると全て同様の数値となりました。また、一次研磨、二次研磨を行わず、未処理の板を直接ピカールで磨いた場合も面の粗さは同じでした。この結果から、防錆剤や酸化膜が除去されている状態の市販の銅板の場合、直接ピカールで磨くだけでも十分平滑な面が得られることがわかりました。





## 5 Question 作業のはじめに研磨資材で版を磨くのはなぜですか？

### Answer

銅板に塗られた防錆剤や酸化膜を取り除くため。そして、板についた傷を取り除くため、という二つの理由があります。銅板は錆びやすいので、市販のもの多くには防錆処理が施されています。さらに、製造後に時間が経った銅板の表面には、酸化膜が張ってしまします。したがって、番数の小さいスチールウールで版面を磨き、防錆剤や酸化膜を取り除いてから作業を始めます。食塩と食酢により酸洗いで酸化膜を除去する方法もありますが、液体では板が製造された際にできるロール跡や傷は取れません。研磨材によって表面を一層剥いてしまうことで、傷汚れを取り除く物理的な研磨が必要となります。この作業に、スチールウール以外にも朴炭やエメリーペーパー、耐水ペーパーなどを使用する制作者もいます。



### スチールウール

スチールウールは、炭素量の少ない鋼<sup>はがね</sup>をごく細い繊維状に加工した弾力性に富んだ研磨材です。一般に鋼製のものを指しますが、他にもステンレスや銅、黄銅製など、さまざまな用途にあわせた材料・形状で製造されています。スチールウールには鋼製のものだけでも8種類程度の異なるグレードがあります。銅板を磨く際の注意点としては、必ず十分に乾燥した状態で使用すること。水を使用して研磨すると、スチールウールが錆びて赤錆びを出し、銅板の上に残ってしまいます。また、細い金属線から成るスチールウールは指に刺さりやすいため、安全のためには手袋をしたほうがよいでしょう。



### ほおずみ 朴炭

研磨材として使われる炭は炭<sup>とくすみ</sup>炭と呼ばれます。朴炭はその一つで、朴の木から作られた木目の細かい炭です。主に漆や金属の研磨に向いています。研磨するときは、木口(年輪に対して垂直な面)を版面に当て、水または万能油で濡らして行います。自然木が原料であるため、木口には硬い部分もあることから、不用意に使用すると版面に深い傷を作ってしまうため注意が必要です。

### Verification

大きな傷や凹凸を取る際によく使われる固形研磨材の特徴は、直接磨くことができること、さらに、紙やすりと異なり研磨材に荷重をかけて磨きやすい点が挙げられます。固形の研磨材をそのまま使う場合は、液状や半練りの研磨剤の場合よりも粉塵が舞いやすくなります。よって、安全のために防塵マスクなどの保護具を使用し、十分に気をつけて作業する必要があります。銅板を磨くと出る銅の粉塵にも毒性があるため、一度に多量摂取すると急性の銅中毒になります。耳かき2〜3杯程度の量で発症する危険性があるので注意が必要です。スチールウールの原料の鋼(鉄)にも銅と同様に鉄中毒の危険性がありますので、粉塵は吸わないようにしてください。

水や油を使った一般的な研ぎ方をする場合は、これらの潤滑剤が乾かないように注意すれば、粉塵が舞う危険性は少なくなります。ただし、乾けばやはり粉塵が舞いますので、防塵マスクは必須です。また、研磨で出た金属粉は空気中では酸化されやすく、酸化時には発熱し、炭の粉と油が混ざった場合は自然発火の危険性があります。廃棄する場合、専用の金属製の密閉できるゴミ箱(ペール缶など)にまとめ、燃えやすいものから離しておく安全です。

## 6 Question 版についた傷をきれいに 取り除く方法を教えてください。

### Answer

傷の深さによって、使用すべき研磨材の種類、番数は異なってきます。スクレーパーやバニッシャーなどの道具で取り除く方法もありますが、ここでは研磨材を用いた方法を紹介しします。大きな傷は研磨力の高い朴炭やスチールウール、場合によっては2000番のエメリーペーパーや耐水ペーパーで研磨し、さらに青棒、ピカールへと研磨材を変えていくことで傷は消えていくでしょう。微細な傷の場合は、まず青棒で研磨してからピカールで磨くことで除去できます。作業ごとに使用するバフを変えること、版についた研磨材を洗浄することが大切です。青棒とピカールを比較した場合、より粒子が小さいピカールが仕上げには向いています。ピカールだけで磨く制作者も多いですが、目に見える大きさの傷は取りにくいので、異なる種類の研磨材を組み合わせる工夫が必要です。

### あおぼう 青棒

青棒とは、油脂材料に酸化クロムが練りこまれたスティックタイプの研磨材です。酸化クロム(III)(化学式Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とは、酸や塩基、有機溶媒に対して溶解しない安定した物質であり、石英より高い硬度があります。銅板の研磨には、万能油、灯油などで溶かし、バフに付けて使用します。メーカーにより異なりますが、青棒はおおよそ3000番相当の仕上がりとなります。酸化クロム(III)自体は、人体への直接的な毒性は知られていません。しかし、有機溶剤で溶かした場合は換気には注意してください。



### ピカール液

日本磨料工業株式会社が製造販売する乳化性液状金属磨きです。成分として、アルミナ系鉱物に脂肪酸や灯油が配合されています。おおよそ4000番相当の仕上がりとなりますが、ピカール液が使用できる材料には向き不向きがあるため、注意が必要です。

灯油が含まれているため、皮膚刺激等の毒性があります。液体を通さない手袋\*1を着用し、換気にも注意してください。



\*1 液体を通さない手袋の素材には塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレンがある。しかし、これらはいずれも徐々に灯油を吸ってしまうため、長時間の使用には適さない。連続して作業を行う場合、耐油性の高いニトリルゴム製もしくは耐薬品性の高いフッ素ゴム製の手袋を使ったほうがよい(ゴム手袋でも天然ゴムや前述以外のゴム製の手袋は溶けるなどの問題がおこるため使用不可)。特に、保護手袋としてはJIS T8116に規定があるので、基準を満たした保護手袋を使うと安心である。

### Verification

仕上げ研磨でよく使われる半練り、液状の研磨剤は、バフやウエスなどと併せて使います。薬品としての危険性は、含まれる油脂に関連しています。潤滑剤としての灯油をはじめとする有機溶媒に加え、酸性度の調整のためにカルボン酸などを含むことが多いため、素手で扱った場合には手荒れ原因になることも考えられます。さらに、有機溶媒を締め切った部屋で長時間の使用した場合、炭化水素中毒の危険性もあります。有機溶媒の蒸気は可燃性のため、電化製品のスイッチや静電気をきっかけとした爆発の恐れもあります。

安全用具として手袋を使用する場合、軍手のように染み込むものではなく、かえって悪影響となる場合がありますので、液体が染み込まない防水の手袋\*1を選ぶことが大切です。

これらの潤滑剤が含まれた研磨剤では細かい研磨粉は舞いにくいですが、機械を使った研磨では、勢いよくバフが回転することで研磨剤やバフの一部が舞いますので、やはりマスクは着けた方が安全です。

## Column

## じん肺って何？ 粉塵の怖いお話



金属や研磨材などの粉塵(細かな埃)は銅版面制作中にも発生します。それらを吸入すると、比較的粒子の大きなものは鼻孔や気管支に付着して「たん」となって体外に排出されます。しかし、非常に細かい粉塵は、肺の奥深くの肺胞にまで入り込んで、体外に出せなくなってしまうのです。排出できなかった粉塵が肺にたまり続けると、肺は硬くなって呼吸が困難になります。これがじん肺です。じん肺法では「粉塵を吸入することによって肺に生じた線維増殖性変化を主体とする疾病」と定められています\*1。じん肺の原因となる粉塵の成分としては、炭素(炭)やケイ酸化合物、酸化鉄などがよく知られています。よく発生する作業としては、電動工具を使った石や金属の研磨および切断があります。

\*1 独立行政法人労働者健康安全機構労災疾病等医学研究普及サイト じん肺ホームページ参照

## 研磨剤使用時には以下のことに注意してください。

研磨粉や金属粉を吸引しないよう、防塵マスクを着けて作業を行ってください(一般的なマスクではダメです)。できれば安全保護ゴーグルも着用するとより安全です。手袋については、作業内容に合ったものを選ばないとかえって危険なこともありますので、JIS T8116の規定を参照してください。また、後片付けのときも粉塵が舞いやすいので、防塵マスクは終わるまで外さないようにしましょう。作業の後は、着ていた服にも粉塵が付いているので気を付けてください。安全のため、なるべく風通しのよい場所で作業を行ってください。



マスクなし



不織布マスク



ウレタンマスク



安全保護ゴーグル



簡易防塵マスク



防塵マスク

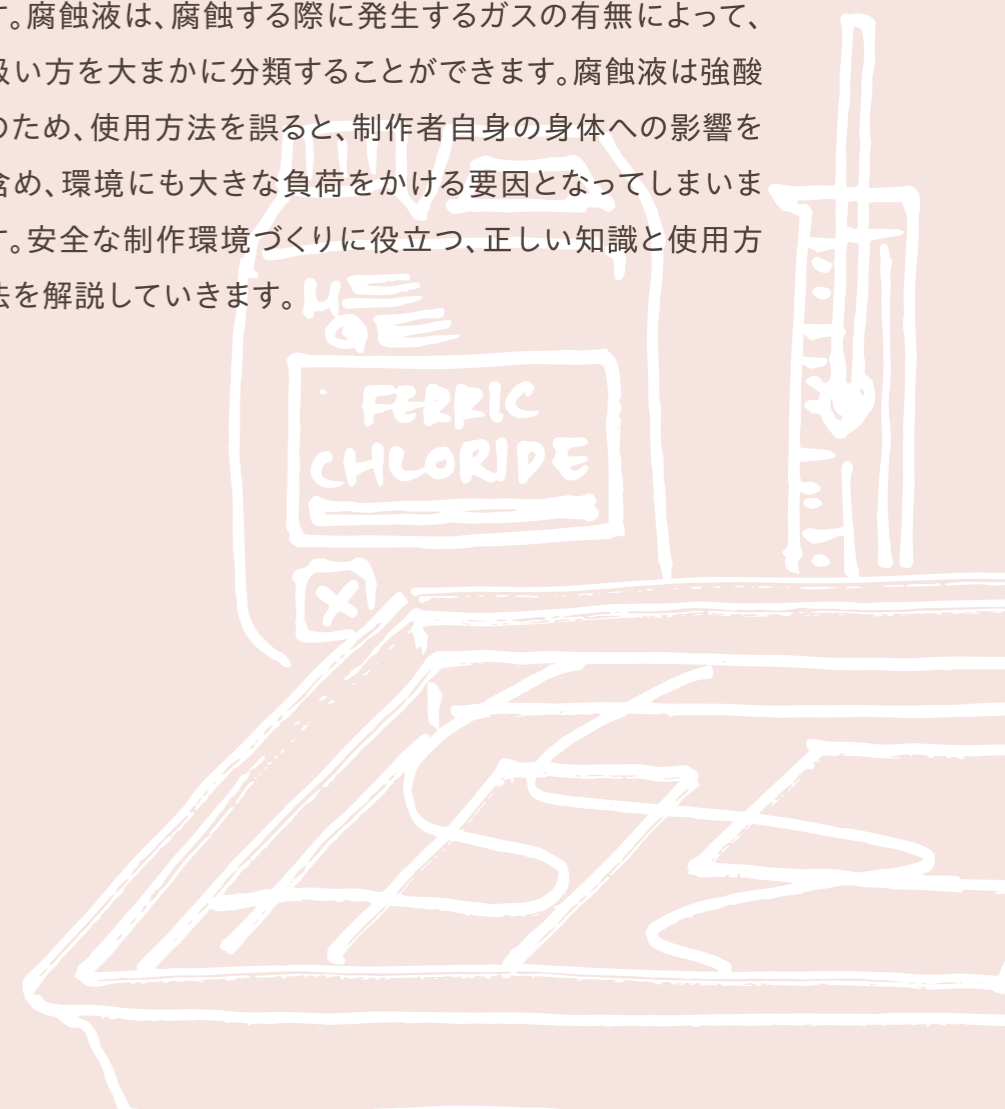


防毒マスク

## 3 Chapter

## 腐蝕液

銅の腐蝕液として、主に塩化第二鉄液、硝酸が使用されます。腐蝕液は、腐蝕する際に発生するガスの有無によって、扱い方を大まかに分類することができます。腐蝕液は強酸のため、使用方法を誤ると、制作者自身の身体への影響を含め、環境にも大きな負荷をかける要因となってしまいます。安全な制作環境づくりに役立つ、正しい知識と使用方法を解説していきます。



## Question 7 なぜ塩化第二鉄を使うのですか？

### Answer

塩化第二鉄液がよく使われる理由として、銅との反応で有毒ガスが発生しないこと、コントロールしやすく線がきれいにできることが挙げられます。現在、日本国内では最も主流な腐蝕液として使用されています。

### Verification

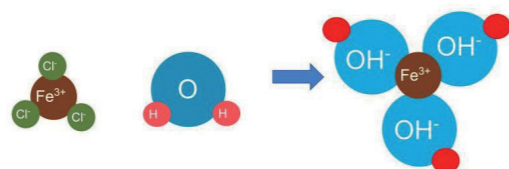
腐蝕時にガスが発生した場合、ガスのある部分とない部分で板が腐蝕液に触れる時間が異なることから、斑状に腐蝕されてしまいます。しかし、塩化第二鉄液はガスの発生がないため、<sup>まだら</sup>斑ができにくい性質があります。とはいえ、実際には塩化第二鉄液を用いた場合でも、銅板の酸化膜との反応で水素ガスがわずかに発生します。また、液の部分的な濃度変化のため、静置しただけでは斑状に腐蝕される可能性があります。そのため、腐蝕中は濃度を一定にし、水素ガスを逃がすために液中で板を揺らすなどの工夫が必要となります。他には、腐蝕槽の中に流れを作ることも有効な対策です。

塩化第二鉄液とは、塩化鉄(III) (Iron(III) Chloride, Ferric Chloride Solution) 化学式 $\text{FeCl}_3$ を水に溶かした塩化鉄(III)水溶液です。塩化第二鉄液は常温で強酸性の液体で、色は濃い茶褐色です。保存性や溶解性の向上、液の安定化のために塩酸や硫酸塩、リン酸塩が添加されています。銅との反応では有毒なガスは発生しないものの、液の分解により発生する塩化水素ガスは室内の金属部分を腐蝕します。室内では十分な換気を行い、作業時以外は腐蝕液を遮光性かつ耐腐蝕性の容器に密封し、直射日光の当たらない涼しい場所で保管する必要があります。薬品専用の保冷庫で保管すると自然劣化防止に効果的です。\*1

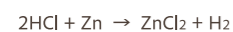
### 塩化第二鉄の自然分解\*2



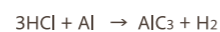
塩化第二鉄 + 水 → 水酸化鉄(III) + 塩化水素



銅以外の金属と塩化第二鉄水溶液の反応で主に発生するのは水素ガスです。毒性はありませんが、可燃性ガスのため爆発の恐れがあります。特に、水素ガスはわずかな火花でも着火・爆発するため、細心の注意が必要です。ガスが出る際に、腐蝕液が霧状に飛散するため、塩化第二鉄液の使用にはガス発生の有無にかかわらず、十分な換気を心がけ、腐蝕されにくい材料(例えばポリ塩化ビニル製)で作られた作業スペースで行うことが望ましいと考えられます。



塩化水素 + 亜鉛 → 塩化亜鉛 + 水素



塩化水素 + アルミニウム → 塩化アルミニウム + 水素 \*3



\*1 保冷庫として冷蔵庫を使う場合は必ず食品とは分けて保管し、食品用の褐色瓶などの容器は絶対に使用しないこと。食品用容器に入れたことによる誤飲の事故は多数報告されており、場合によっては人命が失われるリスクもある。

\*2 実際には水酸化鉄(III)という化合物はないが、分かりやすく表記するために、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とした。実際には $\beta\text{-FeOOH}$ (酸化水酸化鉄)になると考えられる。

\*3 塩化アルミニウムは不安定な物質のため、水中では存在できず、実際には水酸化アルミニウムと塩化水素となる。簡便に表記するため、ここでは塩化アルミニウムとした。

## Question 8 塩化第二鉄液と銅の腐蝕反応は、どのようにコントロールできますか？

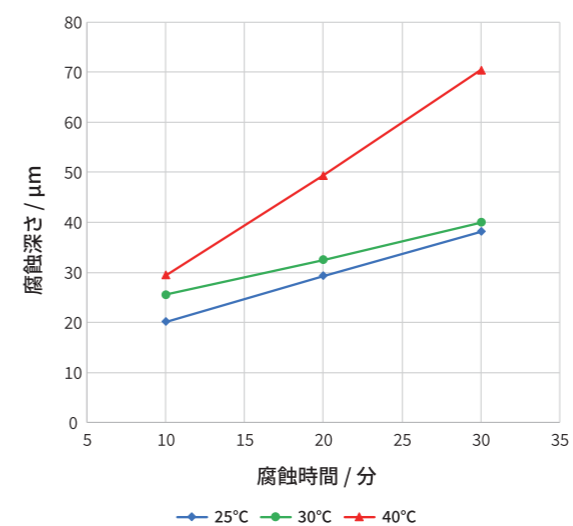
### Answer

液温と時間を管理することで腐蝕反応をコントロールすることができます。厳密なコントロールを要する場合は、新液を使用するといでしょう。方法として、液温計で温度を測り、腐蝕時間や液の使用量を記録し、データを積み重ねることで同じような腐蝕のコンディションを保つことができるようになっていきます。

### Verification

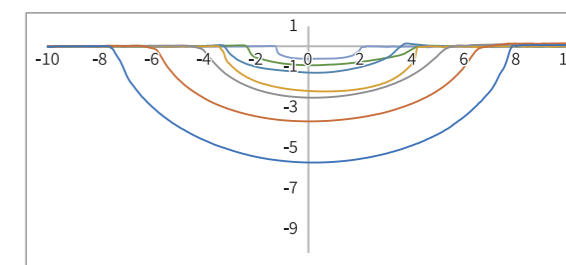
腐蝕反応(腐蝕深さと線幅)は、腐蝕液の濃度が一定であれば、液温と腐蝕時間でコントロールが可能です。基本的に、濃度・液温・時間という三つの条件を揃えられれば、いつでもどこでも誰でも毎回同じ化学反応を作り出すことができます。多めの腐蝕液を使い、常に攪拌させることで、銅板に触れている腐蝕液の濃度を一定にすれば、よりコントロールされた腐蝕反応を得ることができます。下に示したのは、腐蝕液濃度が一定の場合の温度と時間と腐蝕の深さについて調べたグラフです。温度が高くなると、その反応が早くなっていることがわかります。反応速度論に基づくと、化学反応の速さ(エッチングのスピード)は温度と密接に関係しており、その関係は指数関数的であるためです。よって、少しの温度の違いが大きな反応速度の違いとなって現れます。腐蝕液の濃度が同じであれば、温度を一定にすることで、同じような腐蝕の結果を得ることができます。

温度ごとの腐蝕深さ



同じ濃度・時間であっても、温度が上がると腐蝕が深くなるのが分かる。40ボーメの新品液を使用。

時間ごとの腐蝕溝の変化



腐蝕による変化は深さ方向だけでなく、線幅の方向にも進む。40ボーメの新品液を使用。単位は $\mu\text{m}$ 。

## Question 9

## 塩化第二鉄液中にたまる赤黒い塊は何ですか？

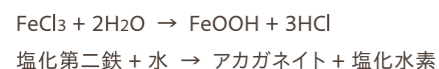
## Answer

腐蝕液を使い始めると、バットの底にヘドロのようなものができてきます。赤黒い塊になるこの物質は、溶けた銅のカスが沈殿して固まったものではないかと考えられます。

## Verification

塩化第二鉄液を入れた槽にできる、赤黒い石のような塊は塩化第二鉄が変化してできたもので、アカガネイトと呼ばれる鉱物に近い酸化水酸化鉄( $\beta$ -FeOOH)の一種です。このアカガネイトは、腐蝕液の分解によってできるため、新しい腐蝕液を日の当たる温かい場所に放置したとすると短時間の内に生成されます。また、この塊は腐蝕液が原料のため、多量の沈殿物ができた腐蝕液は濃度が大きく低下しており、腐蝕能力が落ちていきます。このような性質があるため、腐蝕液は遮光性のある瓶に入れ、涼しい場所での保管が推奨されています。

アカガネイトの生成は以下のように進みます。



アカガネイトなどさまざまな物質を含む沈殿物

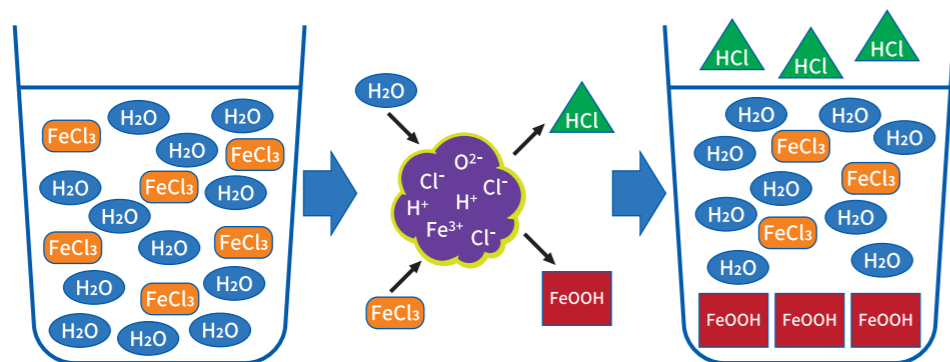


液中の塩化水素濃度が高いと、この反応の進行が抑制されるため、安定化剤として塩酸が加えられています。一方、塩化水素は揮発しやすいため、換気の良い大気中に置いた場合は濃度が低下し、その結果として上記の反応が促進され、沈殿が生じやすくなります。

赤黒い沈殿物は、厳密には単純なアカガネイトだけでなく、 $\beta$ -FeOOHで表されるアカガネイトに近い酸化水酸化鉄を主成分とし、剥脱したグラウンドのかけらや析出した銅を含むと考えられます。

$\beta$ -FeOOHは塩酸やクエン酸などで溶かすことができます。クエン酸を使う場合、約50℃に温めると溶かしやすいです。溶かすときにはガスやミストが発生しますので、やはり換気の良い場所で行うことを推奨します。廃棄処理も腐蝕液と同様の手順が必要です。詳しくはQ15の腐蝕液の正しい処理方法の三つの手順を参照してください。

## 塩化鉄(III)の自然分解による劣化のイメージ



新品の腐蝕液

劣化の反応のイメージ

自然劣化後

## Question 10 おり 澱が出ない腐蝕液はありますか？

## Answer

塩化第二鉄液に添加剤を加えることで、澱が出にくい性質をもった腐蝕液に改良することができます。その一例としてエジンバラエッチ(The Edinburgh Etch)が挙げられます。これは塩化第二鉄液にクエン酸を加えた腐蝕液で、腐蝕スピードが速く澱が発生しにくいとされています。化学者を両親にもつドイツの銅版画研究者フリードハート・キーケベンによって発明・命名されました。安全性が高く、多くの版画家が利用する塩化第二鉄液ですが、その腐蝕速度の遅さを欠点と指摘する銅版画家は一定数います。塩化第二鉄液で金属板を腐蝕すると、腐蝕された線や面の溝に澱が蓄積し、腐蝕速度を遅らせる一因となるため、キーケベンはこの澱を溶解できそうなさまざまな物質を試し、最終的に食品添加物であるクエン酸にたどり着きました。温水に溶かしたクエン酸を塩化第二鉄液と混ぜて自作できます。

## 銅の腐蝕液として基本的な配合

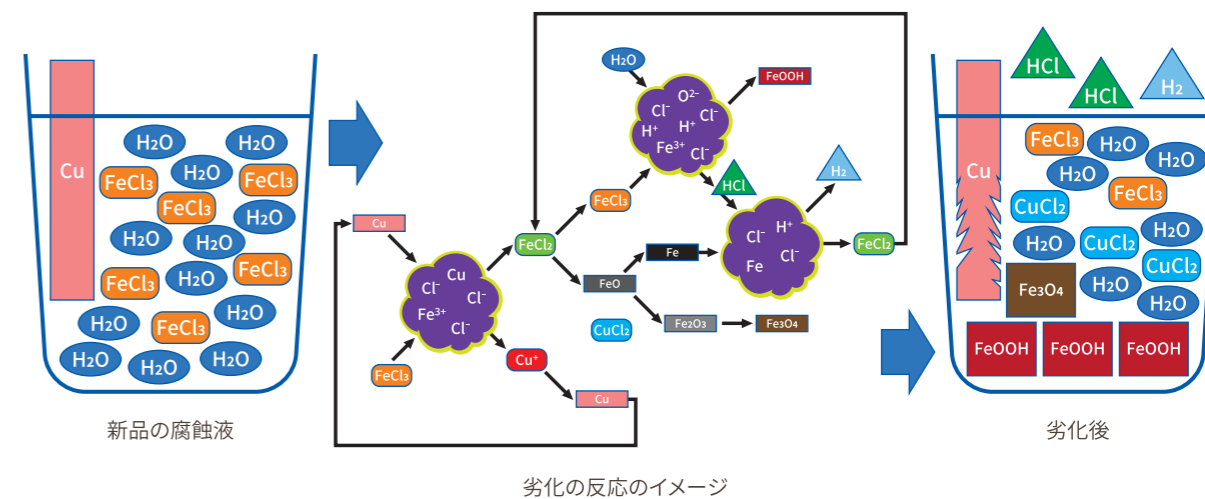
塩化第二鉄溶液(40%ボーム)8L、水3L、クエン酸粉末 500g

## Verification

水に溶けた銅は、溶かした酸性溶液の種類によって溶けやすさが変わります。これらのうち、銅とクエン酸が反応するとより水に溶けやすい、銅-クエン酸錯体を形成することが知られています。この錯体が作られることで、澱として現れていた銅が析出しにくくなったと考えられます。鉄の場合も鉄-クエン酸錯体があり、同様に溶解性が高いため、総合的に澱が発生しづらいと考えられます。

化学反応の速さは、反応前後の化学物質の濃度のバランスによって決まります。エジンバラエッチを例にとると、クエン酸のない液では銅と塩化第二鉄の反応で塩化銅と第一塩化鉄ができる反応が進み、これらのバランスが一定に達すると反応速度が緩やかになります。しかし、ここにクエン酸があることで、銅と塩化第二鉄からの生成物である塩化銅や第一塩化鉄がクエン酸と錯体を作ることで、これらの濃度が下がります。すると、バランスを一定にする力が働くため、銅と塩化第二鉄の反応が進みやすくなり、結果として腐蝕スピードが早くなると考えられます。

## 塩化鉄(III)の銅の腐蝕による劣化



新品の腐蝕液

劣化の反応のイメージ

劣化後

# Question 1 銅以外の金属板も同じバットで腐蝕できますか？

## Answer

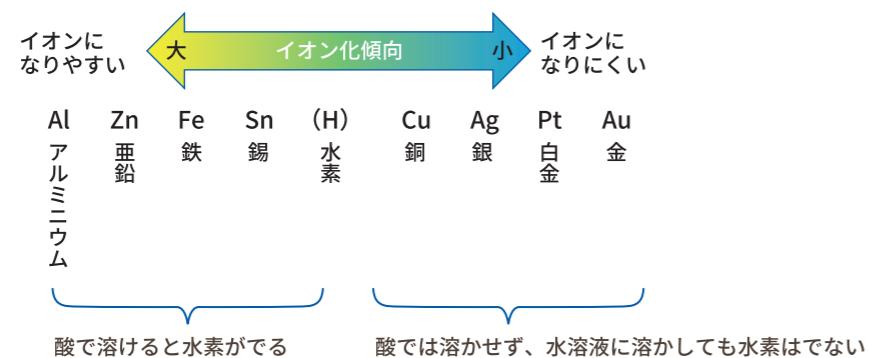
一つの液に違う種類の金属を入れてはいけません。理由は二つあります。一つ目は、どちらかの金属がめっきされてしまうためです。一度でも銅板を腐蝕した液では、その後、亜鉛板やアルミニウム板など異なる金属の腐蝕はできません。例えば硝酸液の場合、金属の組み合わせにもよりますが、先に溶かした金属がめっきされる場合があります。二つ目は、激しい反応が起こるためです。よって、腐蝕液は基本的に一種類の金属のみで使う方がよいでしょう。

## Verification

### 検証①めっき反応

金属のイオン化傾向(標準電極電位)で考えると、亜鉛やアルミニウムなどの酸に溶けやすい金属を、酸に溶けにくい金属である銅が溶けた水溶液に入れると、亜鉛やアルミニウムの表面に銅がめっきされます。これは置換めっきと呼ばれ、電気を流さなくても起こるめっき方法の一種です。以上の理由により、同じ腐蝕液で異なる金属の腐蝕を行うと、組み合わせによっては置換めっきがおこり、結果として腐蝕が進行しません。

このイオン化傾向\*1は濃度や温度が変わると入れ替わる場合があります。なぜなら、イオン化傾向とは一定の条件下での比較データであるため、より一般的な状態について解析するなら標準電極電位を使い計算する必要があるからです。



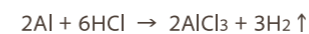
イオン化傾向を見ると、銅は水素イオンよりも酸化力が高いことがわかります。よって、銅は酸性度の高い水溶液では溶かすことはできず、銅を溶かすためには銅よりも酸化力の強い物質\*2が必要になります。そのため、一般的な酸性溶液では銅板を溶かすことはできません。

**注意** 一般的に、美術の分野で使われている銅と呼ばれる金属には黄銅や青銅が含まれます。これらには、銅以外の素材(亜鉛や錫)が含まれることから、同じ腐蝕槽で作業を行うと、例えば、黄銅板の場合には版に銅がめっきされる可能性が高く、黄銅板の腐蝕による製版は高い確率で失敗します。

### 検証② 激しい反応

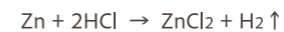
銅以外の金属と塩化第二鉄液との反応は以下のようになります。

#### ・アルミニウムの場合



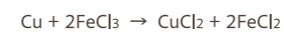
アルミニウム + 塩酸 → 塩化アルミニウム + 水素↑

#### ・亜鉛の場合



亜鉛 + 塩酸 → 塩化亜鉛 + 水素↑

#### 〈参考〉銅の場合



銅 + 塩化鉄(III) → 塩化銅 + 塩化鉄(II)

Q7で説明したように、塩化第二鉄は強酸性の液体で塩酸を含みます。亜鉛やアルミニウムの場合は塩化第二鉄よりも先に水素イオンと反応するため、多量の水素ガスを発生させながら反応が進行します。そのため、同時に多量の実が発生するため、特に注意が必要です。この腐蝕液のミストを吸い込むと、炎症や作業部屋の金属部分が腐蝕する原因となりえます。したがって、防毒マスクだけでなく目を保護するゴーグルも必要になります。もし、亜鉛やアルミニウムを腐蝕させたい場合、塩化第二鉄を使わなくても温めたクエン酸水溶液で十分に溶かせます。

\*1 イオン化傾向は温度と活量(≒濃度)が同じと仮定した上でそれぞれの試料の標準電極電位を算出比較し、順に並べたもの。そのため、実際の反応ではイオン化傾向通りに進まない場合が多々ある。

\*2 銅よりも酸化力強い物質には、硝酸(硝酸イオン)や塩化第二鉄(3価の鉄イオン)などがある。例えば、銅と3価の鉄イオンが反応してもガスは発生しない。第二塩化鉄水溶液を使った銅の腐蝕で出るガスは水素ガスが考えられる。一方、硝酸液と銅の反応では、硝酸の濃度にもよるが、一酸化窒素または二酸化窒素(濃硝酸との反応の場合にのみ褐色の刺激性の高いガス)が発生する。

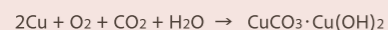
## Column

## 銅が溶ける、とは？

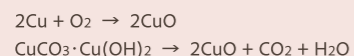


銅は貴金属であるため、酸性度が高いだけの溶液では溶かせません。これは、銅の標準電極電位が水素イオンのそれより高いためです。銅を溶かすためには、銅の酸化と、酸化した銅の溶解の二段階の反応を経る必要があります。前に述べた通り、銅の水溶液への溶解では、水素ガスの発生はありません(ただし、腐蝕液の安定化に含まれる添加剤や銅板に発生した酸化膜のため、少量の水素ガスが発生する可能性はあります)。

第一段階の銅の酸化は、空気中では以下のように進み、塩基性炭酸銅(通称・緑青)が生成されます。



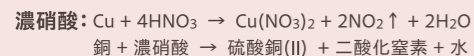
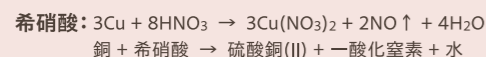
熱が加わる場合は速やかに反応が進み、次のように銅と酸素の反応や塩基性炭酸銅の分解により黒色の酸化銅(II)ができます。



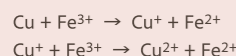
さらに、これらの他にも皮脂や汗、ほこり、湿気、水しぶきなど日常にある汚れにより、酸化銅や緑青の生成が促されます。

一方、水溶液中で酸化を進行させるには、酸化力の強い酸が必要です。そのため、よく知られた〈塩酸〉〈硫酸〉〈硝酸〉のなかでは、硝酸でしか溶けません(室温程度で比較)。

また、硝酸の濃度によっては、次のように異なる反応が進行します。



特に、濃硝酸との反応では強い発熱反応に加え、毒性の高い二酸化窒素を生ずるため、十分な換気設備が必要です。塩化鉄(III)水溶液中では銅よりも酸化力の高い3価の鉄イオンにより銅が酸化されます。



さらに、銅は過酸化水素水で酸化することが可能です。しかし、その反応には水素イオンが必要であるため、酸性溶液と合わせて使うと反応が進みやすくなります。例えば、クエン酸水溶液に過酸化水素水を混ぜることで銅を溶かすことが可能です。

第二段階の酸化された銅\*1は様々な水溶液で溶かすことが可能です。例えば塩化第二鉄液であれば、含まれる塩酸によって銅が塩化銅として溶解し、硝酸であれば硝酸銅となって溶けます。この酸化された銅の状態は銅板の酸化膜のようなものなので、酢酸やクエン酸などの酸性の水溶液の他にも、アンモニア水などアルカリ性の水溶液でも溶かすことができます。卑金属(主に銅、銀、金、白金以外の金属)の場合は水素イオンで酸化させることができるため、どんな酸性溶液でも溶かすことができます。

\*1 〈酸化した銅〉とは銅の状態のことを表わしており、特定の物質を意味しない。よって、Q9で説明したアカガネイトとも異なる。

# Question 12 塩化第二鉄以外にも銅版画に使用できる腐蝕液はありますか？

## Answer

例えば硝酸液がありますが、使用には危険性が伴います。伝統的には国内外で長きにわたり広く使用されてきました。しかし、取扱いの難しい劇物であり、国内では個人の入手が厳しく管理されていることから、現在ではあまり使用されません。一方で、表現の面においては、腐蝕の際に出るガスにより、にじみにも似た味わいのある線が得られることから、愛用する作家もいます。

## Verification

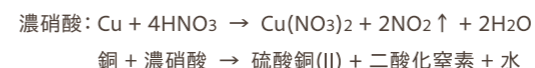
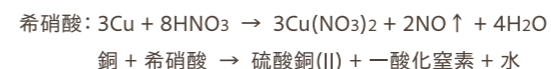
## 硝酸(濃硝酸と水を混合させ20ボーム程度に調製した水溶液)

硝酸は、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)もしくは五酸化二窒素(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を水に溶かすことで得られる酸です。ガスを溶かした酸であるため、揮発酸とも呼ばれます。一般によく知られた塩酸・硫酸・硝酸の中では室温での酸化力が最も強く、貴金属の銅も酸化し溶解します。10wt%~70wt%に調整された液が販売されていますが、劇物に指定されており、爆薬の原料になり得ることから厳格な保管・管理が求められるため、一般には流通しておらず、実験試薬を扱う薬局等で購入する必要があります。揮発酸であることから、密閉した容器で保管しないと酸の成分も含め蒸発してしまいます。さらに、揮発した蒸気も強い酸化性を持ち、周辺の金属を腐蝕するので注意が必要です。光によっても分解が進むので、遮光性の容器に保管してください。その他の注意点として、塩素を含むものと混合すると、塩化ニトロシルと呼ばれる非常に酸化力の高い化合物を生成し、金をも溶かしてしまうため、塩素を含む化合物との混合は避けます。

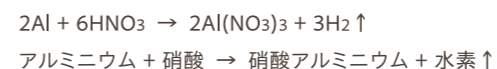
硝酸を希釈する場合、必ず水に酸を入れて薄めます。順序を間違え、硝酸に水を入れると水が瞬時に沸騰し、硝酸を含む飛沫が飛び散る危険性があります。また、水に硝酸を入れ薄める場合も、その発熱には十分な注意が必要です。

一酸化窒素は空気中では酸素と反応し、速やかに二酸化窒素に変化します。さらに、二酸化窒素は水に溶けると硝酸となるため、十分な換気が求められます。ここで発生するガスは、窒素酸化物とも呼ばれる大気汚染物質の一種です。特に、光化学スモッグの原因物質で、四日市ぜんそくの原因となった硫酸化物と同様に、水と反応すると強酸性の水溶液となるため、長期間にわたり吸っていると喘息などの呼吸器系の疾患を発症する危険があります。一方で、毒性がない水素ガスが出る反応の場合でも、爆発の危険性があるため、やはり換気が必要です。換気扇を使う場合、防爆設計のものでなければ、スイッチを入れた際の火花で爆発を起こす危険があります。

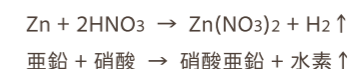
### ・銅の場合



### ・アルミの場合



### ・亜鉛の場合



# Question 13 腐蝕液の濃度管理と腐蝕のコントロールについて教えてください。

## Answer

腐蝕をコントロールするには液の濃度を適切にコントロールすることが重要です。塩化第二鉄液で腐蝕を行う場合、おおむね38～45ボーメ程度の液を使用します。液の濃度管理にはボーメ計を使用しボーメ度で計測することが多いですが、ボーメ度は密度計の一種であるため、新しい液の調整には向いていますが、繰り返し使用した腐蝕液の濃度を適切に管理することは原理上できません。したがって、再度液を使用する場合、どのくらい腐蝕を行ってきたかを記録することで、液を管理する必要があると考えられます。

## Verification

塩化第二鉄溶液を例に説明すると、濃度とは、基本的に溶媒(水)に対して、溶質(塩化第二鉄)がどれだけ混ざっているかを体積や質量(重さ)、物質量の組合せで割合を示したものです。これに対してボーメ度は比重(4°Cの純水は1g/cm<sup>3</sup>で、この密度を1としたときの相対密度)を表しています。これは下図のように同じ容量の水に比べどれだけ重いかを調べているだけになります。また、一般にボーメ度と呼ぶ場合は重ボーメを指します。このボーメ度には比重1.00～2.00の範囲を0～72の度数で表す重ボーメと比重0.70～1.00の範囲を10～72の度数で表す軽ボーメがありますが、以下では重ボーメを単にボーメと呼ぶことにします。密度を調べるボーメ度で、濃度を測るためには、次の二つの条件を満たす必要があります。

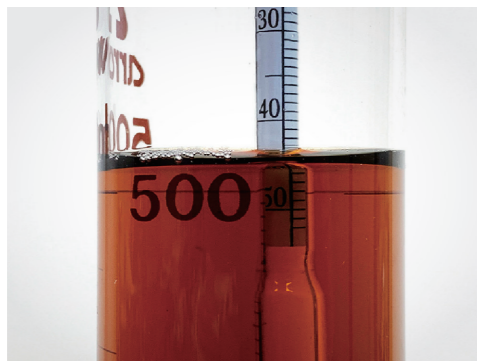
- ① 溶質と溶媒が明らかであり、溶質と溶媒がそれぞれ1種類である。
- ② 溶液の密度と濃度の変換表がある。

これらの条件を満たしているときのみ、ボーメ度を濃度に換算することができます。

実際の腐蝕液の調整では、使い古した腐蝕液に塩化鉄IIIを加える場合もボーメ度計を使っているケースもあるようです。しかし、この場合の腐蝕液には銅が溶けており、①の条件を満たしていないため、ボーメ度計で濃度を正確に調整することはできません。

銅が溶けることの他にも、次の場合にボーメ度は変化します。

- ① 塩化鉄III水溶液の経時変化によりアカガネイトの沈殿ができた場合:低下
- ② 塩化鉄III水溶液の経時変化により水が蒸発:上昇
- ③ 銅が溶け、鉄が析出する:上昇



ボーメ度計

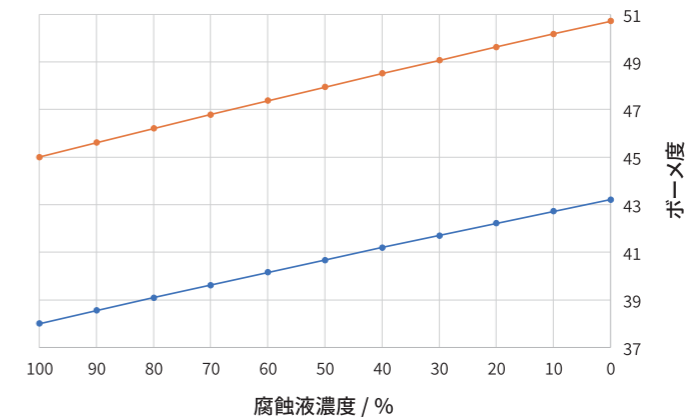
日時	瓶のサイズ	腐蝕回数	腐蝕時間合計	ボーメ度	腐蝕液の状態				
					液温	新しい	中	古い	薄めた液
		1回目							
		2回目							
		3回目							
		4回目							
		5回目							
		6回目							
		7回目							
		8回目							
		9回目							
		10回目							
		11回目							
		12回目							
		13回目							
		14回目							

腐蝕液・塩化第二鉄腐蝕過程進行表の例

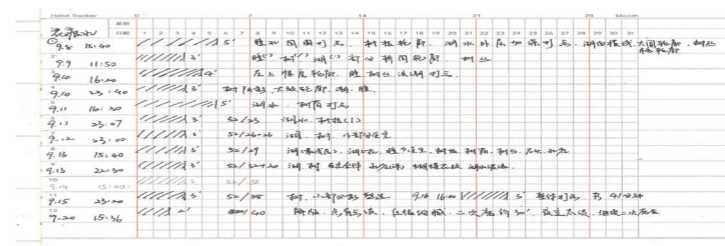
このようにボーメ度は様々な変化によって変わってきます。

下に、ボーメ度45および38の塩化鉄IIIの腐蝕液が、劣化せずに理論上これ以上溶けなくなるまで銅を溶かした場合のボーメ度の変化のグラフを示します。左端が新品の状態、右へ行くほど銅が溶けています。これは、銅と塩化第二鉄の反応で、銅の溶解に伴い鉄が析出する反応だった場合を想定しています。液が劣化せず、理論上の上限まで使えた場合、45ボーメが51ボーメに変わります。

ボーメ度計以外で、塩化第二鉄液の濃度を計測するものとして、屈折率から液の濃度を調べる機器が株式会社アタゴから発売されています。ただし、腐蝕に使う濃度よりも薄い範囲でしか測定できないため、一定量の水で薄めたものを測り、そこから逆算することになります。



異なるボーメ度の腐蝕液が銅を溶けなくなるまで溶かした場合のボーメ度の変化グラフ



テストプリントの記録(左)とエッチング作品(右)。ノートに腐蝕時間を記録しつつ、テストプリントを繰り返すことによって制作した。

参考資料制作者: ユ ショウショウ (多摩美術大学絵画学科版画専攻4年生)

## Question 14 腐蝕した後に醤油をかけますが、その理由を教えてください。

### Answer

腐蝕液による銅板の腐蝕が一時的に止まるからです。醤油に含まれる成分が作用して、腐蝕液が中和されるという説明がされてきたこともあります。しかし、中和によって腐蝕の進行が停止しているわけではありません。

### Verification

醤油には、糖分やアミノ酸、アルコールなど様々な有機物が含まれています。これらは、銅よりも塩化第二鉄と反応しやすい性質があります。塩化第二鉄が、銅よりも先に糖分やアミノ酸と反応し消費されることで銅の酸化が止まり、腐蝕の進行を止めていると考えられます。醤油には明確な塩基性の物質がないため、酸を中和するわけではありません。よって、醤油を使った一次洗浄は、中和ではなく、酸化の停止のために行っていると考えられます。亜鉛板やアルミニウム板の場合は腐蝕液の酸性度によって溶けているため、銅の場合とは異なり、腐蝕液の濃度を薄めることによる効果が見込まれます。廃液には製版に使用した金属を含むため、腐蝕液と同様に処理を行ってください。

## Question 15 腐蝕液中和剤(重曹)の役割は？

### Answer

塩化第二鉄液をはじめとした腐蝕液は酸性の液体なので、版面から完全に除去するには中和させる必要があります。Q14で説明した醤油は、一時的に腐蝕の進行を停止する働きがありますが、重曹は酸とアルカリの反応により、完全に酸性分を中和させて腐蝕の進行を止めることができます。この反応により発生する気体は主に二酸化炭素ですが、同時に発生するミストには塩化第二鉄液が含まれるため、吸い込まないように注意してください。

### Verification

一次洗浄液として重曹水を使用する場合、25°Cの水を100ml張ったバットの中に、9.4gの重曹を入れた液を作製します。銅板1枚当たり、20mlの腐蝕液が付いていると仮定すると、この液で15枚は処理をすることができます。

この方法での中和反応は $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow 3\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 \uparrow + \text{Fe}(\text{OH})_3^*1$ で進みます。よって、腐蝕槽から取り出した版に付いた腐蝕液をウエスで拭き取ってから一次洗い液に入れると、ガスやミストの発生を抑制できるため、安全に作業が行えます。

また、重曹の場合、醤油と異なり、炭酸ガスの発生により中和反応が可視化される利点があります。ただし、重曹が消費された洗浄液では炭酸ガスが発生しなくなるため、ガスが発生しない=中和が完了ではない点に注意してください。一次洗浄液に少量の酸性溶液(腐蝕液や酢酸、クエン酸)を加え、泡が出なければ変えどき、のように液の管理にも使えます。さらに、中和工程が可視化されることから、過剰な薬品の利用を抑制することも期待できます。この中和反応では、条件によっては塩化第二鉄が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ になる反応が進み、黒色沈殿ができる場合があります。この反応では、銅は一次洗浄液に溶け込んだままであるため、絶対に下水に流さず\*2、腐蝕液の処理と同様の方法での処理を推奨します。

\*1 実際には水酸化鉄(III)という化合物は知られておらず、酸化水酸化鉄( $\beta\text{-FeOOH}$ )などの化合物であると考えられている。ここでは、中和の過程を簡易的に示すため、水酸化鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とした。

\*2 銅を含む廃液は、人や動物にとって毒性が高く、特に水生生物にとっては極めて強い毒性があるため、安易に環境に放出しないようにする必要があります。

## Question 16 自宅でも腐蝕液を処理できますか？

### Answer

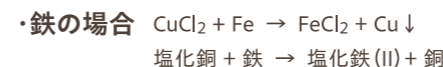
正しい処理方法を理解することで、処理できるようになります。腐蝕液は酸性であり、かつ高い酸化力があることから、順序を間違えずに行う必要があります。腐蝕液は鉄イオンの他、銅板の腐蝕後は多量の銅イオンを含むため毒性が高いことから、そのまま下水に流すことは厳禁です。

### Verification

腐蝕液(第二塩化鉄)の正しい処理方法について、三つの段階に分けて説明します。危険なので、各手順は省略しないでください。

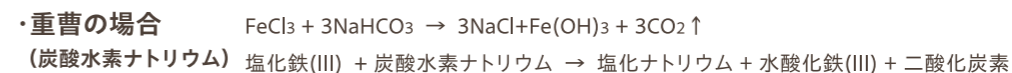
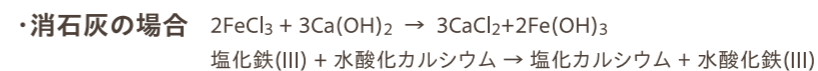
#### 手順① 銅イオンの分離・沈殿

腐蝕液を小分けにし、少量ずつ鉄粉かスチールウールを加えます。一度に大量に入れると急激に反応し、非常に危険です。処理したい液を入れた容器を、水を張った大きな容器に入れ、冷やしながらか作業を進めるのが安全でしょう。この、金属を加える工程は、イオン化傾向を利用したもので、貴金属以外の金属であれば鉄でなくても構いません。鉄の場合、銅が析出し鉄が溶け、水溶液中の銅を除去できます。



#### 手順② 腐蝕液の中和

銅を取り出した腐蝕液は強酸性で、鉄イオンを多量に含む水溶液です。この段階で、アルカリ性の物質を使い、液の中和を行います。十分な量の消石灰を入れた後、中和が完了したかを確認するため、少量の重曹を加えてガス発生がないことを目視確認します。もし、ガスが出る場合、消石灰をさらに加えます。液が飛散する危険があるので、重曹は中和完了確認にのみ使用してください。



#### 手順③ 腐蝕液の固化

銅の除去、液の中和が終わったら、セメントを加え固化させます。ここまで処理した腐蝕液は、「燃えないゴミ」の回収に出すことができます(セメントの廃棄については市区町村の環境課に問い合わせ、指示に従いましょう)。

作業の際には、ゴーグル、マスク、手袋、作業着を着用し、換気のよい場所で行いましょう。

**注意** 上記の手順は、家庭で趣味の範囲で行う場合です。銅版画制作を事業として行う個人、工房、学校等事業所としての場合は処理業者への依頼が必要です。廃棄物処理法の第3条(排出事業者責任)違反で処罰対象となります。



## Column

## 覚えておこう！ パターン別、酸性溶液事故が起こったら



## ①机や床にかかった場合

人体以外の吸水性がない物の場合、重曹粉末を液が見えなくなる程度振りかけ、水分が吸われるまでしばらく待ちます。重曹が固まったら、ウエスやキッチンペーパーなどで拭き取り、最後はよく水拭きしておきます。めがねなど、洗えるものは水洗いでよいのですが、飽和重曹水でいったん中和した後水洗いすればより安心です。

## ②衣服に付いた場合

衣服のように吸水性がある物の場合は、飽和重曹水を泡が出なくなるまでかけてからよく水洗いします。初めから水洗いしてしまうと、酸性溶液が付いていない部分にも薄まった液が広がる危険性があります。必ず中和してから水洗いしましょう。

①②ともに、その廃液は適切に処理してください。

## ③皮膚や髪の毛に付いた場合

皮膚についた場合、すぐに流水で水洗いを15分以上行い、腫れやただれなどの違和感があれば皮膚科で診察を受けます。極少量の暴露で自覚症状がないようであれば、重曹水で洗った後、しっかりと水洗いを行います。

## ④目に入った場合

水を張った清潔な洗面器で目を洗います。このとき洗面器には水を絶えず流し入れておきます。目を開くことが困難な場合、無理に開けず、まずは目の周りから洗い始めます。その後、目を開けられるようであればゆっくりと開け、痛みが引くまで15分以上洗います。洗眼後は速やかに眼科を受診しましょう。特に、塩化鉄(III)水溶液のような酸化性の高い薬品では、目の組織が変性する恐れがあります。

## ⑤飲み込んでしまった場合

液が口に入っただけの場合、すぐに口をすすぎ、さらに重曹水でも口をすすいだ後、口腔内科等で診察を受けます。飲み込んでしまった場合は直ちに119番通報し、指示を受けます。無理に吐こうとしたり、吐き出させたりすると、食道や気管支をさらに痛める恐れがありますので、絶対にしてはいけません。



## 注意

・③④⑤の場合は緊急性が高いため、まずは人優先で処置を行ってください。そして、応急処置が済んだあとはできるだけ医療機関の診察を受けてください。薬品による事故の場合、その場では症状が現れなくても、数時間後に症状が出る場合がありますので注意してください。

・緊急時の反応で判断に迷ったときは、後から症状が出ることもありますので、緊急ダイヤル「#7119」を利用してください(実施されていないエリアもあります)。緊急性があるかを医師が判断します。

## Chapter

## 4

## 溶剤

溶剤は、主に水などの無機溶剤とリグロインなどの有機溶剤に大別することができます。伝統的な銅版画制作では、人体への危険性を伴う有機溶剤がよく使用されてきたことから、その扱い方に関する適切な知識を身につけることが求められてきました。近年、環境や人体に配慮した溶剤の開発が世界的に進み、溶剤の選択肢は確実に広がっています。ここでは、各種溶剤を制作手順に沿って解説していきます。



# Question 17 多種多様な溶剤をどのように使い分ければよいですか？

## Answer

油性グラウンドや油性インクを使用する伝統的な銅版画技法では、灯油、リグロイン、ホワイトガソリン、テレピン、シンナーなどの有機溶剤が使用されます。いずれも揮発性であり、人体にとっては有毒な物質です。近年は人体および環境への負荷を低減した溶剤の開発が世界的に進み、植物由来の溶剤や水性クリーナーなどを制作に用いる工房や作家が増えています。



銅版画に使用されるさまざまな溶剤

## Verification

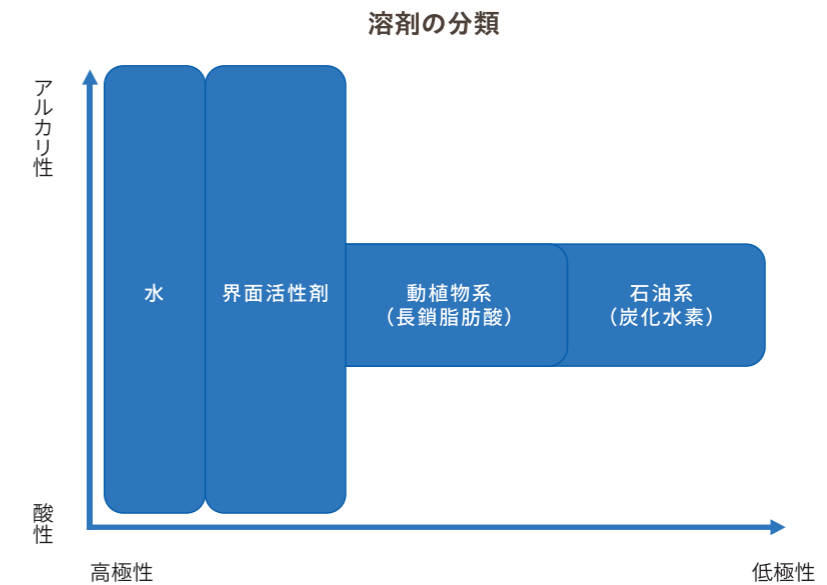
溶剤とは、他の物質を溶かす性質をもつ液体を指し、水などの無機溶剤とリグロインなどの有機溶剤に大別できます\*1。一般に希釈・脱脂・溶解・剥離・拭取などの用途によって使い分けられます。それぞれの用途に適切な成分のものを選ぶことで効率よく作業を完了できます。

伝統的な銅版画技法で選ばれることの多い有機溶剤は、炭素と水素を主とした化合物で、種類によっては他に酸素や窒素、硫黄などを含む室温常圧で液状の物質です。入手可能な有機溶剤はほぼ全て可燃性で、引火性も高いです。さらに、その蒸気は空気より重いいため、閉め切った部屋では床付近に溜まります。揮発した有機溶剤には特有の臭気があり、吸いすぎた場合、炭化水素中毒や最悪命に関わる事故につながります。実際に、換気の悪い場所で有機溶剤を使用したための酸欠による死亡事故例も報告されています。

無機溶剤のうち、室温常圧で液体のものは水と二酸化炭素ぐらいです。二酸化炭素は毒性が高いため、一般的な利用に適しません。水を溶剤としてとらえた場合、塩のように水にしか溶けない物質も数多くある、極性の高い溶媒だといえます。近年は、環境や人体への影響が少ない溶剤の開発が世界的に進み、作業環境の空気中に含まれる有機溶剤の量を減らせるようになってきました。しかし、環境負荷の少ない溶剤であっても、使い方を間違えれば従来の溶剤以上に悪影響をもたらす場合もあるため、新しい薬剤を使う場合には、従来品と異なる点を理解してから使うことが重要です。

溶剤は、水と有機溶媒に大別されます。さらに、水を純度とpHの尺度で分類し、有機溶媒は極性で分類して考えると、何の溶媒がどのような汚れを落とすときに最適かが分かりやすくなります。汚れに関しては、塩、酸化物、油污、高分子汚れ(固化したインク汚れなど)の4つに分けて考えると分かりやすいでしょう。

\*1 シリコンオイルのように、主鎖は無機物で側鎖が有機物からできたものもある。



### 版画に用いられる主な溶剤の種類

#### 水溶液系列

- ・水
- ・界面活性剤系列
- ・家庭用食器用洗剤界面活性剤
- ・マジックリン
- ・石鹼水

#### 酸性溶液系列

- ・クエン酸水溶液
- ・酢(ホワイトビネガー)
- ・酢(穀物酢)

#### アルカリ酸溶液系列

- ・炭酸ナトリウム溶液
- ・炭酸水素ナトリウム(重曹)溶液

#### その他

- ・バイオ洗剤

#### 有機溶剤系列(石油由来)

- ・リグロイン
- ・ホワイトガソリン
- ・ベンジン
- ・灯油
- ・ペイントストリッパー
- ・ベビーオイル(ミネラルオイル)
- ・プリントクリーナー
- ・ミネラルスピット
- ・Toclean

#### 有機溶剤系列(植物由来)

- ・サラダ油
- ・オレンジオイルクリーナー(リモネン)
- ・Ecosolv
- ・変性アルコール(エタノール+メタノール等)

# Question 18 作業のはじめに版を洗うとよいとされるのはなぜでしょうか？

## Answer

作品の質を高めるために必要な作業です。新品の銅板には①防錆皮膜、②酸化膜、③油膜などが付着しており、これらを落とすために版を洗う作業が必要となります。①通常、防錆皮膜は研磨工程ですでに取り除かれています。研磨が不要な綺麗な銅板の場合はリグロインで落とします。②酸化膜は、酸化膜除去液(酢1L、塩60g)に銅板を短時間浸し、銅が本来の明るいピンク色に戻るのを確認した上で水洗いし、水分を確実に拭き取ります。欧米ではグラントを塗布する前の③油膜の除去(脱脂)は、美しいエッチングの線を得るために最も重要な工程の一つとされています。変性アルコールなどで油脂分を拭き取るほかに、炭酸マグネシウム(ホワイトニングチョーク)を水、酢、レモン汁など弱酸性の物質やアンモニア(アルカリ性)水溶液でペースト状にし、表面をこする方法や、醤油をスポンジに含ませて力を入れてこすり、脱脂する方法も紹介されています。

アクリル系グラントなど水溶性のグラントや、BIGグラント(チューブに入った硬化インク系グラント)を使用する際は、腐蝕中に剥がれたりするトラブルを防ぐために、特に脱脂を確実に行う必要性があります。欧米の多くの工房では、一般的な洗浄剤および銅板の脱脂剤として、食器用洗剤を加えた水を霧吹きスプレーなどに入れて使用しています。

## リグロイン (ベンジン/石油エーテル/ガソリン/ホワイトガソリン/ナフサ/ミネラルスピリット)

リグロイン類はさまざまな名称で呼ばれています。揮発性や溶解性などが細かく異なるので、入手の際には確認が必須です。ここでは、日本のJIS規格に沿って解説します。これら石油を原料とする溶剤は、石油を精製・化学処理したもので、揮発性が高く、引火性、可燃性があり、場合によっては爆発の危険性がある有機溶媒です。人体への影響としては、長時間揮発したガスを吸うことで炭化水素中毒になり、高濃度になると窒息の危険性があります。リグロイン等はまず、石油溶剤(試薬)と工業ガソリンに大別され、リグロイン、石油エーテル、石油ベンジンは石油溶剤試薬に含まれます。一方、ベンジンやミネラルスピリットは工業ガソリンに含まれ、1号がベンジン、4号がミネラルスピリットです。これらは化学的には炭化水素とよばれ、分子中に含まれる炭素原子の数炭素が多いほど揮発しにくくなります。また、分子の形が輪状である場合、油性の材料に対する溶解性が上がるとともに、毒性も高くなります。JIS規格に基づく石油溶剤試薬は、炭素数が少ない方から順に石油エーテル、石油ベンジン、リグロインと呼ばれます。また、工業ガソリン1号のベンジンはホワイトガソリンとも呼ばれ、機械部品の洗浄によく使われることから、工業ガソリンの中でも毒性が低くなる工夫が施されています。4号のミネラルスピリットは主に塗装用で、比較的芳香族の多い組成となっているため、より揮発ガスに注意が必要です。

## 変性アルコール(エチルアルコール、メチルアルコール)

変性アルコールは、エタノールにメタノールやイソプロパノールなどを加えた有機溶剤です。毒性の強いメタノールなどを含むため、誤飲に注意してください。

## Verification

本来グラント材は銅の表面との密着性が高くなるように工夫された薬剤と考えられます。一方、洗浄を行っていない銅板では、酸化膜や防錆剤、ほこり、手の汚れなどが付着しています。基本的にはこれらが銅板とグラントの間に入るために、グラントが銅板に密着することを阻害します。油が引かれた鉄製フライパンに食材がくっつかなくなる現象とほぼ同じです。

では、なぜ油性のグラントを使う伝統技法の場合でも脱脂が必要なのでしょう。これについてはいくつか理由が考察できます。まずグラントとの関係で考えると、汚れとして銅板についている油成分が、グラントの溶剤成分と混ざり合わない場合です。有機溶剤には極性という指標があり、異なる場合は溶けにくいことが知られています。また、油成分が溶けて混ざった場合にグラントの密着性が下がることが考えられます。次に、銅板表面から考えると、複数の仕上げ方法があり、化学的には大きく違う性質を持つ資材を用いて、グラントの種類と制作者の希望に合わせた銅板の表面を作っていると考えられます。銅板とグラントの密着を表面科学で考えると、密着には銅板表面の凹凸具合と官能基によるところがあるためです。炭酸マグネシウムや力を含めたスポンジにより適切な凹凸を作っていると思えます。また、薬剤については表面の官能基をどう仕上げるかに関わっていると考えられます。

# Question 19 液体グラントの希釈に適した溶剤を教えてください。

## Answer

市販されている油性ハードグラント(液体)をそのまま使うと濃すぎるため、別容器に適量のハードグラントを取り、溶剤で希釈します。希釈材として使用できるのは、テレピンや工業用のホワイトガソリン、リグロインなどです。希釈する溶剤により乾燥スピードが変化するので、グラントの塗布方法により使用する溶剤を変えます。テレピンは乾燥スピードが遅いので、刷毛塗りに適しており、ホワイトガソリンやリグロインは乾燥スピードが早いので流し引きに適しています。ノントキシック技法用のアクリル系グラントなど、水溶性のものは希釈材として水を使用しますが、市販されているものは、すでに濃度調整されており希釈不要な場合が多いです。油性硬化インク系グラント(BIGなど)はロール引きが基本となるため希釈は不要です。

## ホワイトガソリン

版画工房ではグラントや黒ニス、インクの希釈・洗浄溶剤として広く使用されています。JIS規格に則ると、工業ガソリン1号に分類され、ベンジンとも呼ばれます。詳しくはQ18を参照してください。

## Verification

伝統的技法で希釈に使われる有機溶媒は、乾燥しやすいものほど換気に要注意です。その理由は、ガスの濃度が短時間で高くなってしまふからです。空気と比べ重く、床付近にたまりやすい性質あるため、換気の悪い作業場で炭化水素中毒を発症し倒れた場合、より濃度の高いガスを吸い、命にかかわる可能性があります。また、空気と混ざると非常に爆発しやすく、静電気の火花も厳禁です。

ノントキシック技法にある水性グラントと油(有機溶媒)を混ぜた場合、溶剤が極性の高いもの(エタノールや植物油)であれば混ぜてしまいます。しかし、乾燥の際にはこれらが異物となり、密着性が落ちるなどの影響が出ると考えられます。一方、溶剤が極性の低いもの(ヘキサンやトルエン)の場合は混ざり合わず、ドレッシングのように分離します。

## Question 21 換気扇のない自宅アトリエでも使える溶剤があれば教えてください。

### Answer

有機溶剤は適切に取り扱うことで安全に使用できますが、換気設備がない環境では危険性が伴います。そこで近年は、石油由来の溶剤に代えて植物油クリーナー（VCA）やオレンジクリーナーと併せて水性クリーナーがよく使われるようになりました。

私たちの日常生活のあらゆる場面で使用される水性クリーナーは、水を溶媒とした界面活性剤などから構成されており、その成分によって、「アルカリ性」「中性」「酸性」に分けられます。それぞれの特性を理解することで、換気扇がなくても安全な制作が可能になります。

また、銅版や道具類に溶剤を直接スプレーしてすぐ拭き取るだけでなく、スプレー後にラップなどで蒸らしたり、蓋付き容器に入れた洗浄液につけ置きするなど、自宅制作においては、溶剤の使用量そのものを減らす工夫も必要となります。

### Verification

水で汚れを落とす際に、液性\*1は落としたい汚れと密接にかかわるために重要です。まず、酸化物や水垢のような無機物系の汚れを落とす際には、酸性溶液が効果を発揮します。酸性溶液は金属や酸化物を水に溶ける形にできる溶液であるためです。詳しくはQ18を参照してください。次に、油脂などの有機物系の汚れを落とす際にはアルカリ性の溶液が効果を発揮します。アルカリ性溶液は油脂やタンパク質を分解する能力が高いためです。最後に中性溶液ですが、こちらは基本的には反応性が低いです。しかし、水には塩がよく溶けますので、金属板から塩を除去するための仕上げ洗いなどには純度の高い水が適しています。

水性であれば換気設備がなくても使えたとありましたが、厳密には正しくありません。水性とはあくまで溶液のベースが水だけで、さまざまな薬剤が溶かされて洗浄液が作られています。したがって、混合した薬剤が何かによって判断する必要があります。

## Column

### エコ、グリーン、天然…、油断禁物！



現在、石油由来の溶剤は世界中で厳しく規制されているため、より安全とされる植物由来の溶剤の需要が高まっています。また、気候変動問題や環境意識の高まりに対応するため、あらゆる業界の企業が環境対応型製品の開発と販売促進に力を入れています。これらの動きに比例して、世界中の規制機関による監視の目も厳しくなりつつあります。欧州の消費者保護関係機関の調査によると、「環境に優しい」と銘打った広告の42%に虚偽または誇大表示があり、取り締まりの対象となっているといわれます。これらの製品には「エコフレンドリー」や「サステナブル」など、キャッチーかつ曖昧な用語が含まれており、消費者がその根拠や正確さを判断するために十分な情報が提供されていないことが報告されています。

実は、「植物由来」「バイオ」「グリーン」「無臭」というキーワードには注意が必要です。安全なイメージをもつかもかもしれませんが、そのイメージは「薬品」を判断するときには非常に危険です。なぜなら、植物由来・人工合成にかかわらず、出来上がった物質が同じであれば化学的には違いがないためです。植物由来が安全に思える根拠の一つとして、人類が長い歴史の中で何十年、何百年とずっと使ってきた原料であることが挙げられるかもしれませんが、仮に植物由来であっても、全く新しい使い方をする場合、適切な試験を経た物でなければ安全かどうかは分かりません。

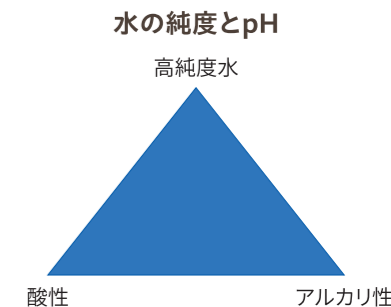
「小麦加水分解物含有石鹼による小麦アレルギー事故」は大きな被害をもたらしました。また、毒物として有名なシアン化カリウムも、生物由来のフグ毒や細菌毒と比べると、致死量は雲泥の差があります。さらに、鎮痛剤として知られるアセチルサリチル酸（バファリンAなどの解熱鎮痛剤の薬効成分）は、柳から発見されたサリチル酸に由来していますが、胃痛や胃潰瘍の副作用があることが分かりました。これを改善するために、アセチルサリチル酸が開発された経緯があります。このように、物質は植物・石油・人工・天然などの由来に関わらず「薬品としてどうか」に注目していくことが重要です。

### 界面活性剤

化学的に分類すると、陰イオン（アニオン：せっけん、合成洗剤など）、陽イオン（カチオン：リンス、逆性せっけんなど）、両性（双性：医療用消毒剤など）、非イオン（ノニオン：乳化剤など）の4種類があります。また法令上、陰イオン界面活性剤は、せっけんや合成洗剤に分類されます。よって一般にせっけんと呼ばれるものの中には化学的にはせっけんでないものも多く含まれます。界面活性剤の分子は、親水基と親油基からできています。つまり、水とも油ともよくなじむ構造をもつため、そのままでは混ざり合わない水と油が混ざり、油污れを落とすことができる性質があります。法令上、せっけんと合成洗剤は分かれています。化学的に見た場合には「せっけん」と呼ばれる物質も自然界から採取できるわけではなく、油脂と強アルカリ性の水酸化ナトリウムや水酸化カリウムとの鹼化反応による合成物です。

### 水

溶剤として使う場合には、まず純度（硬度）\*1。そして、何か溶け込んでいる場合はpHとその溶質により性質が大きく変わります。水道水を例にすると、次亜塩素酸カルシウムやマグネシウムなども含まれます。日本の水道水は地域差がありますが、軟水～やや軟水となっています。硬度が高いと界面活性剤の効果が低下し、乾燥させるときに水垢（スケール）が残ったりします。水のみでは一般に汚れを落とす能力は高くありませんが、さまざまな物を混ぜることで汚れを落とすことができる媒体です。また、水温を高くすると、冷え固まった油を溶かし拭き取りやすくなります。



### 食器用洗剤

動植物由来の油脂に対する高い洗浄力があります。食器用洗剤には手洗い用と食洗器用があり、一番の違いは使用する温度域や肌への刺激性です。手洗い用は冷水～温水で使うことやスポンジ等でこすることを想定しているため、肌への刺激性は低くなっています。一方、食洗器用は温水～熱湯でこすらず洗い落とすことを想定しているので、洗浄力が高く肌への刺激が強くなっています。また、近年の食器用洗剤には水切れがよいものや抗菌性のあるものなど、多様な機能が付加されたものがありますが、水洗いの後にはそれらの機能を発揮する薬剤が表面に残ると考えてください。

欧米をはじめとする多くの版画工房では、一般的な洗浄剤および銅板の脱脂剤として、家庭用食器用洗剤と水の混合物をスプレーなどに入れて使用しています。食器用洗剤の多くは濃縮されているため、通常は5～10%の溶液で十分な洗浄力をもった洗浄剤を作ることができます。

### 油污れ用洗剤（台所用、コンロ用など）

固着した油脂の場合、通常の洗剤の作用は働きにくくなります。このような場合にはまず高いアルカリ性の油污れ用洗剤で油の分解（鹼化）を促しながら洗浄します。ただし、手袋とゴーグルが必要です。

油性グランドや油性インクの汚れにはアルカリ性の油污れ洗剤や合成界面活性剤を配合した中性洗剤が活躍します。マジックリン（花王）、ウルトラハードクリーナー油污れ用（リンレイ）などといった商品名で流通しています。

\*1 水に含まれるカルシウムやマグネシウムの量を表す基準として硬度がある。また、化学的に純度を表す場合には電気抵抗率で表す。

# 参考文献 *Bibliography*

- ・アトキンス, P.; デ・ポーラ, J. アトキンス物理化学(上). 中野元裕, 上田貴洋, 奥村光隆, 北河康隆訳.
- ・伊藤俊治. 鉄(II)の不均化反応による金属鉄の生成. 日本化学会誌(化学と工業化学). 1973(9), p. 1674-1680.
- ・伊藤俊治. 塩化鉄(2)の不均化反応による金属鉄の生成機構. 日本化学会誌(化学と工業化学). 1974(7), p.1213-1219.
- ・大澤直. よくわかる最新「銅」の基本と仕組み. 株式会社秀和システム. 2010
- ・垣生真一, 吉弘芳郎. 日本印刷学会論文集. 1971, 12(3), p. 61-74
- ・中林忠良. 中林忠良の腐蝕銅版画. 河出書房新社. 1995
- ・馬場宣良. 防蝕技術. 1969, 18(8), p. 367-376
- ・細川邦典, 末松影明. 金属表面技術. 1964, 15(10), p. 404-408
- ・湊七雄, マルニックス・エヴェラールト. PRINTAMAKING WORKSHOP ARTIST'S GUIDE ノントキシック銅版画への誘い. 国立大学法人福井大学教育地域科学部. 2016
- ・吉村泰治. 銅のはなし. 技報堂出版. 2019
- ・吉村泰治. 今日からモノ知りシリーズトコトンやさしい金属材料の本. 日刊工業新聞. 2019
- ・渡辺達正. 銅版画. 創元社. 1988
- ・一般社団法人日本伸銅協会編. 現場で生かす金属材料シリーズ銅・銅合金. 丸善出版. 2012
- ・一般社団法人日本美術家連盟「美術家の健康と安全」編纂実行委員会. 美術家の健康と安全2017年度版. 一般社団法人日本美術家連盟. 2017
- ・世界保健機関 国際化学物質安全計画 国立医薬品食品衛生研究所 化学物質情報部(2001). 国際化学物質簡潔評価文書 Concise International Chemical Assessment Document No.5 Limonene (1998). 2001
- ・Jui-Chin Chen, Wen-Ta Tsai. Materials Chemistry and Physics. 2004, 87 (2-3), p. 387-393.
- ・N. Habbache, N. Alane, S. Djerad, L. Tifouti. Chemical Engineering Journal. 2009, 152 (2-3), p. 503-508
- ・K. Howard. The Contemporary Printmaker: Intaglio-Type & Acrylic Resist Etching. Write-Cross Press. 2003
- ・M. Rossol. The Artist's Complete Health and Safety Guide. Allworth Press. 2001
- ・Yongguang Wang, Yongwu Zhao. Applied Surface Science. 2007, 254 (5), p. 1517-1523.
- ・L.H. Wartelle, W.E. Marshall. Advances in Environmental Research. 2000, 4 (1), p. 1-7
- ・Jing Li, Yuhong Liu, Yan Pan, Xinchun Lu. Applied Surface Science. 2014, 293, p. 287-292.
- ・公益社団法人石油学会HP <https://www.sekiyu-gakkai.or.jp/>
- ・厚生労働省(最終改定H29.2) 薬事・食品衛生審議会 薬事分科会 毒物劇物部会 毒物劇物調査会における審議資料独立行政法人 労働者健康安全機構 労災疾病等医学研究普及サイト じん肺HP <https://www.research.johas.go.jp/jinpai2018/index.html>
- ・Sunhayato HP <https://www.sunhayato.co.jp/>
- ・白銅HPデジタルカタログ(参照20220902)  
<https://www.hakudo.co.jp/e-catalog-japan/e-stock2022/book/html5.html#page=149>
- ・nontoxicprint HP <https://www.nontoxicprint.com/>
- ・JIS T8116
- ・JIS R6251 - 研磨布
- ・JIS R6252 - 研磨紙
- ・JIS R6253 - 耐水研磨紙
- ・ISO 3366 - Coated abrasives

# 著者プロフィール *Profile*

## 湊七雄

ノントキシック版画技法について研究し、創作・教育活動を行っている。より安全な制作環境の実現を目指し、国際的な普及システムの構築と指導法の研究開発に注力している。また近年は、植物油ベースの新たな版画材料の研究開発も手がけている。

-----  
福井大学教育学部 教授  
<https://www.shichiominato.com/>

## 大矢 雅章

伝統的な銅版画制作を専門とし、制作を通して技法・材料研究を行っている。近年では、現代のデジタル工作技術を活かしたメゾチントの原版目立て補助具の開発など、持続的な制作環境の確立に力を入れている。

-----  
多摩美術大学美術学部絵画学科  
版画専攻 准教授  
<https://www.masaakiohya.com/>

## 西村 文宏

無機材料化学・表面科学を専門とし、ガラスセラミックの合成や材料の表面改質、めっき技術について研究を行っている。また、福井大学産学官連携本部の保有する複数の分析機器の管理および企業や大学の研究者に向けた分析機器の操作指導、機器分析の相談も行っている。

-----  
福井大学 産学官連携本部 助教

## 科学で検証! 銅版画制作の疑問 (パイロット版)

発行日 2023年3月31日  
著者 湊 七雄  
大矢 雅章  
西村 文宏  
発行 福井大学教育学部湊研究室  
〒910-8507 福井県福井市文京3-9-1  
Tel. 0776-27-8700

イラストレーション 湊 七雄  
西村 文宏  
デザイン/DTP 株式会社 fuプロダクション  
編集 辺見 海

本研究はJSPS科研費19K00247の助成を受けたものです。

## All Questions about Intaglio Answered Scientifically!

Shichio MINATO  
Masaaki OHYA  
Fumihiro NISHIMURA

Published by Minato Lab., School of Education, University of Fukui  
3-9-1 Bunkyo, Fukui, 910-8507, Japan  
Tel. +81(0)776.27.8700

Illustrated by Shichio MINATO  
Fumihiro Nishimura

Designed by fu Production  
Edited by Kai HEMMI

This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number 19K00247.

