

無鉛不透明盛絵具の開発

九谷焼技術センター 木村裕之 若林数夫

1. 目的

九谷焼に限らず陶磁器の上絵具には、800前後での溶融とガラスの透明感を生み出すためにフリット(ガラスの粉碎物)の成分として酸化鉛が使用されている。しかし、1999年には国際標準化機構(ISO)の鉛溶出規制値が改正され、期日については未定であるが食品衛生法における「飲食器からの鉛溶出規格基準」の改訂も見込まれている(表1参照)。このため工業試験場では、九谷焼で基本色として使用されている青(緑)、黄、紺青、紫、赤の五色については、これまでに無鉛和絵具の研究等で無鉛化を行ってきた。更に、金を着色剤として使用した透明感を持つ赤絵具の開発

表1 飲食器からの溶出鉛規格基準

		食品衛生法(現行)	改正見込値(ISO値)
深さ 25mm未満		17.0 µg/cm ² 以下	8.0 µg/cm ² 以下
深さ 25mm以上	1.1%未満	5.0mg/ℓ以下	2.0mg/ℓ以下
	1.1%以上	25mg/ℓ以下	1.0mg/ℓ以下
碗 マグカップ		5.0mg/ℓ以下	0.5mg/ℓ以下
貯蔵容器	30%以上	25 mg/ℓ以下	0.5 mg/ℓ以下
調理用器具			0.5mg/ℓ以下
$\mu\text{g}/\text{cm}^2 = C \times V / S$ C: 溶出鉛濃度 V: 溶液量 S: 投影面積			

も行った。しかし、九谷焼製品には基本色の五色以外にも白盛絵具(白色の不透明な絵具)等が使用されている。九谷焼上絵製品の完全な無鉛化を行うためには、無鉛白盛絵具の開発を行う必要がある。そこで、本稿では、他の無鉛和絵具と同時に使用可能な無鉛白盛絵具の開発を行った。また、業界の要望から無鉛黒盛絵具についても開発を行った。

2. 内容

2.1 着色元素の化学分析

業界で一般的に使用されている鉛を含有した白盛絵具について、着色元素を調べるため化学分析を行った。化学分析は、粉末プレス法により試料を作製し、蛍光X線分析装置を使用して測定した。また、黒盛については一般的には販売している絵具ではないため、ここでは黒色顔料の化学分析を行った。

2.2 無鉛フリットへの着色試験

2.2.1 無鉛白盛絵具の試作試験

無鉛フリットに白色となるであろう着色元素をそれぞれ添加し、着色(発色)の状態、貫入の状態、耐酸性について検討を行った。無鉛フリットに着色元素として、Al₂O₃、ZnO、タルク、MgO、TiO₂、SnO₂、ZrO₂、ZrSiO₄を外割で10mass%添加し、アルミナポットミルで粉碎・混合した。各添加試料0.75gを磁器素地に33mm×33mmの面積に均一になるように塗布し、絵付け試料とした。各試料を電気炉で850℃まで270分で昇温し、15分間保持し評価試料とした。

着色状態は、評価試料を目視により判断した。貫入の状態は、評価試料を更に850℃で2度焼成を行い(合計3度の焼成を行い)、目視により貫入の有無を確認し、更にガムテープにより剥離傾向の確認を行った。耐酸性については、評価試料を4%酢酸溶液中に24時間浸し、酢酸溶液中に溶出したアルカリ成分(NaとK)を測定した。

2.2.2 無鉛黒盛絵具の試作試験

無鉛フリットに $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-NiO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CoO-NiO}$ の黒色顔料を外割で10mass%添加し、2.2.1と同様の手順で試料調整を行い着色の状態、貫入の状態、耐酸性について検討を行った。

3. 結果

3.1 着色元素の化学分析

8種類の白盛絵具を化学分析した結果、5種類の絵具で SnO_2 が、4種類の絵具で ZrO_2 が白色の着色色素として使用されていた。 SnO_2 と ZrO_2 の両方を含んでいる絵具が2種類あった。

4種類の黒色顔料を化学分析した結果、2種類の顔料で $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-NiO}$ が、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ 及び $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CoO-NiO}$ が使用されていた。

3.2 無鉛フリットへの着色試験

3.2.1 無鉛白盛絵具の試作試験

表2に無鉛フリットへの各着色元素の試験結果を示す。貫入状態及び耐酸性評価の指標として、無添加の透明な無鉛フリットのみの結果も示す。着色の状態では、 Al_2O_3 、 ZnO 、タルクではほとんど色が着かず透明であった。 TiO_2 では黄色味を帯びたクリーム色になった。 MgO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZrSiO_4 で白濁したが、 MgO では絵具表面が平滑な状態ではなく、目的の絵具としては使えない状態であった。着色しなかった Al_2O_3 、 ZnO 、タルクで貫入が見られた。剥落については、どの試料においてもその傾向は見られなかった。耐酸性については、溶出したNaとKの合計量を溶出量として表に示した。 Al_2O_3 、 ZnO 、タルク、 MgO では大幅に溶出量が増加する結果になった。 TiO_2 、 SnO_2 では大きな変化は見られず、 ZrO_2 、 ZrSiO_4 で溶出量が減少する結果になった。

表2 白盛絵具の着色試験結果

着色元素	着色状態	貫入状態	溶出量(mg/l)
Al_2O_3	無着色	有	3.65
ZnO	無着色	有	6.52
タルク	無着色	有	7.24
MgO	白濁	無	4.06
TiO_2	黄白濁	無	0.47
SnO_2	白濁	無	0.48
ZrO_2	白濁	無	0.37
ZrSiO_4	白濁	無	0.34
無添加		有	0.49

SnO_2 及び ZrSiO_4 について更に添加量を変えて評価を行ったところ、 ZrSiO_4 を20mass%程度添加したもので発色状態、貫入の状態、耐酸性の良好な無鉛白盛絵具を得ることができた。

3.2.2 無鉛黒盛絵具の試作試験

着色の状態では、何れの系統の顔料でも10mass%の添加量で十分な濃さを得ることができた。貫入については、無添加と何れの試料においても同程度のものが見られた。剥落については、どの試料においてもその傾向は見られなかった。耐酸性については、大きな変化は見られなかった。更に添加量の検討を行い、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CoO-NiO}$ を6mass%添加することで良好な無鉛黒盛絵具を得ることができた。

以上の試験結果を受けて、上絵協同組合で2kg規模での量産試験等を行い、当組合から良好な加飾評価を得て技術移転を完了した。現在、製造・販売を行える段階にきている。