食器洗浄機による退色の改善へ -赤絵具の耐久性向上に関する研究-

九谷焼技術センター ○木村裕之 佐々木直哉 髙橋宏

1. 目 的

令和2年12月にJIS 規格(S 2403:ボーンチャイナ製食器の洗浄に対する化学的耐久性試験方法)が制定された。現状、このJIS 規格の対象はボーンチャイナ製食器であり、九谷焼を含む磁器や陶器製食器は対象外となっている。しかしながら、S 2403の食器洗浄機を想定した耐久性試験を磁器で試みた結果、弁柄を使用した赤絵具で劣化が起きやすいことがわかっている(図1)。

九谷焼は、色鮮やかな上絵具による装飾が特徴であり、使用される上絵具は九谷五彩と呼ばれている。五彩の5色のうち青(緑)、黄、紺青、紫の4色は、高い透明感と独特の表面光沢を持つ絵具(和絵具)が使用されている。一方、赤は透明感を持たない絵具(洋絵具)が使用される。和絵具については令和元~2年度にJIS試験に対する化学的耐久性について試験・評価を行い、無鉛和絵具の耐久性の向上を図った。そこで、本研究では、赤絵具の耐久性向上について検討を行った。

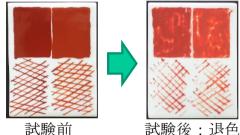


図1 耐久性評価(S 2403)に

よる赤絵具の劣化(退色)

2. 内容

2.1 耐久性試験について

食器洗浄機は、業務用と家庭用に2つに分類することができる。家庭用は弱アルカリ性(pH9~10)の洗剤が、業務用では強アルカリ性(pH13 程度)洗剤が使用される。このため、JIS 規格ではそれぞれの洗剤を想定した試験液を使用する。IIS 規

格の試験条件を表 1 に示す。JIS 試験の実施方法は図 2 に示す(1) ~(3)の順により行った。(1)耐 熱・耐薬品の袋に所定の試験液を 入れる。(2)試験液の袋に試料を 浸漬させる。(3)試料を浸漬させ た袋ごと 75℃に加温した恒温水 槽に入れて,所定時間反応させて 試験を行う。

表 1 JIS 規格の試験条件

	家庭用	業務用			
試験温度	75°C	75°C			
試験時間	16時間×2回	16時間			
試験液	炭酸ナトリウム 0.28wt% クエン酸ナトリウム 0.12wt%	水酸化ナトリウム 0.06wt% ニトリロ三酢酸三ナトリウム 0.06wt%			



図2 試験の実施方法

試験後の絵具劣化の評価は、JIS 規格ではグレースケールによる目視判定を行うが、本研究においては光沢度計(BYK Gardner 社製)を使用して試験前後の絵具表面の光沢度(測定角 60°)の変化を測定した。試験後の光沢度及び試験前後の光沢度差より、耐久性について以下の三段階で評価を行った。

・変化なし (O): 試験後の光沢度が70以上,差が20位内

・明らかな変化 (×): 試験後の光沢度が 60 未満

・僅かな変化 (Δ): \bigcirc と \times の間

2.2 赤絵具. フリットの耐久性評価

陶磁器用上絵具はフリットと呼ばれるガラス粉末に着色剤を混合して作られている。本研究では、市販されている赤絵具の中で劣化が少ないものと耐久性の良いフリットを混合することで、赤絵具の耐久性向上を検討した。

県内外で使用されている赤絵具(無鉛 9 種類, 耐酸(鉛含有)6 種類)とフリット(無鉛 8 種類, 耐酸 8 種類)を 5×6 cmにベタ塗りして測定用試料を作製した。測定用試料は,820℃,840℃,860℃の 3 段階の温度で焼成して耐久性評価を行った。その結果,劣化の少なかった赤絵具を無鉛 1 種類, 耐酸 1 種類(K)選定した。また,フリットについて,耐久性の良かったものを無鉛 1 種類,耐酸 2 種類(S4, S680)選定した。

2.3 赤絵具とフリットの混合による耐久性向上(耐酸絵具について)

耐酸赤絵具 K と耐酸フリット S4, S680 の混合比率を 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30, 65:35, 60:40 の 7 段階に変化させて調合した。耐久性評価の結果,絵具 K:S680 が $85:15\sim75:25$ で耐久性の良い調合を得た。

良い結果を示した調合うち、調合絵具①(絵具 K: 7 リット S680=75:2) と調合絵具②(絵具 K: 7 リット S4=80:20) の 2 つの赤絵具を試作した。試作した絵具を九谷焼作家に依頼して測定用(ベタ塗り) 試料と絵柄試料を製作し、耐久性評価を行った。調合絵具①、②の比較対象として業界で従来から使用されている耐酸赤絵具 K, J も耐久性評価を行った。表 2 に測定用試料の耐久性評価の結果(表中の工試は工業試験場絵付け試料)、図 3 に絵柄試料の耐久性評価の結果を示す。表 2 において、従来絵具 K, J よりも 調合絵具①、②で光沢度が高くなった(耐久性が向上した)。図 3 において、M, 調合絵具①では退色が多いが、調合絵具②では退色は少なく耐久性が向上していることが確認できた。

	従 李 絵 且	調合絵具
衣 2	耐久性評価の結!	未(ヘタ 空試料)

			従来絵具			調合絵具				
		K		J		1		2		
			工試	作家	工試	作家	工試	作家	工試	作家
業務用	()	差	50	44	67	63	37	32	43	35
	೨ [,] 008	後	57	60	31	41	71	72	64	69
		評 価	×	Δ	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ
	O	差	39	46	55	52	27	38	30	40
	ဝိ	後	62	58	45	49	74	68	71	67
	820°C	評価	Δ	×	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ
	O	差	42	44	51	47	29	32	31	34
	ဝိ	後	60	58	49	54	73	71	70	71
	840°C	評 価	Δ	×	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ
	\sim	差	38	40	64	61	26	24	31	25
	စိ	後	63	64	34	42	76	81	69	77
	೨ _. 008	評 価	Δ	Δ	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ
æ	0	差	42	37	50	46	27	19	34	31
家庭用	820°C	後	62	68	44	55	75	83	68	76
		評 価	Δ	Δ	×	×	Δ	0	Δ	Δ
	840°C	差	37	30	45	36	22	18	30	32
		後	67	71	53	65	78	84	70	74
		評 価	Δ	Δ	×	Δ	Δ	0	Δ	Δ

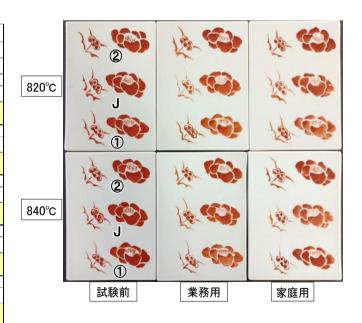


図3 耐久性評価の結果(絵柄試料)

3. 結果

食器洗浄機を想定した耐久性評価を行うと劣化が起きやすい赤絵具について耐久性向上を検討した。耐酸赤絵具と耐酸フリットを混合することにより、九谷焼で従来使用している赤絵具と比べ耐久性を向上させることができた。セミナーでは無鉛赤絵具の結果についても報告する。