

無鉛和絵具の改良研究

— 耐アルカリ性と耐剥離性の両立 —

九谷焼技術センター ○木村裕之 佐々木直哉

1. 背景と目的

九谷焼は、色鮮やかな上絵具を使用した装飾が特徴のやきものである。九谷焼に使用されている上絵具は、和絵具と呼ばれキラキラとした独特の表面光沢と高い透明感とを持っており、800℃前後の熱を加えることで熔融する着色ガラスである。

九谷焼に限らず上絵を施した陶磁器を食器洗浄機で洗浄し続けると、上絵の劣化（退色）が起きることが知られている。このため、食器洗浄機を想定した耐久性試験方法（JIS 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。この試験を九谷焼の和絵具に適用すると、鉛を含む耐酸和絵具では大きな変化はなかったが、無鉛和絵具では九谷焼の特徴である絵具表面の光沢が消失した（図1 a）。これを受けて、令和元～2年度の研究において無鉛和絵具の耐アルカリ性の強化に取り組んだ結果、上絵具の主材料であるフリット（ガラスの粉碎物）を変えることで光沢を維持できたが、3度焼を行うと上絵が剥離する結果となった（図1 b）。本研究では、耐アルカリ性と耐剥離性が両立する無鉛和絵具の開発を行った。

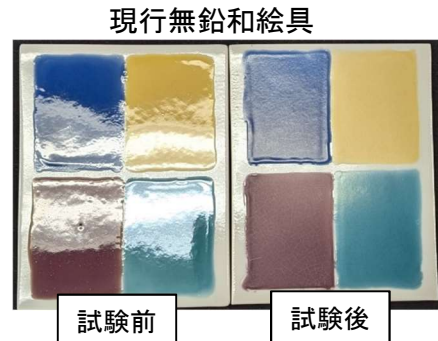


図1 a 耐アルカリ性試験

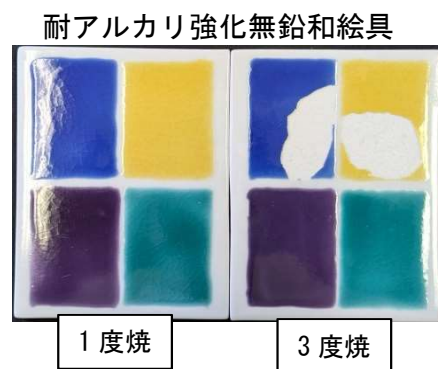


図1 b 剥離試験

2. 内容

2.1 絵具の評価方法

本研究では、絵付け試料を以下に示す耐アルカリ性試験と剥離試験を行い、試作絵具の評価を行った。

○耐アルカリ性試験

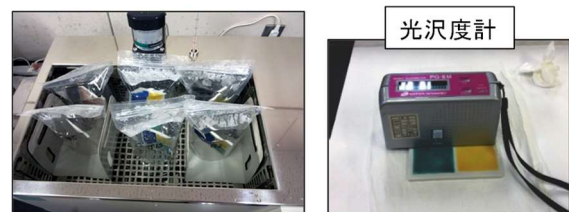
食器洗浄機は、業務用と家庭用に分類することができる。家庭用は弱アルカリ性（pH9～10）洗剤が、業務用では強アルカリ性（pH13 程度）洗剤が使用される。本研究では、業務用食洗機のJIS試験規格（表1）で試験を行った。試験後の絵具の評価は、光沢度計（BYK Gardner社製）を使用して絵付け試料の表面光沢度（測定角 60°）を測定した。測定した光沢度から以下のように2つに分類した。

光沢度 75 以上：光沢維持（表中赤）

光沢度 74 以下：光沢消失（表中白）

表1 JIS規格の試験条件

	家庭用	業務用
試験温度	75℃	75℃
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%



化学的耐久性試験
(JIS S2403)

絵具表面の光沢度測定

図2 耐アルカリ性試験

○剥離試験

絵付け試料を 5 度焼成し，上絵剥離の有無及び貫入（絵具中のひび）を赤インクで着色して目視により以下の 3 つに評価した（図 3）。

剥離が発生 : ×
貫入、絵具の裏着色 : △
貫入のみ着色 : ○

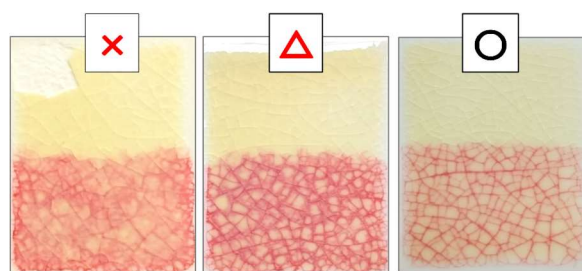


図 3 剥離試験

表 2 無鉛フリットの評価

フリット	耐アルカリ性試験		剥離試験	分類
	800℃	820℃		
A	2	2	○	耐アルカリ
B	3	3	○	×
C	84	91	△	耐アルカリ
D	93	94	△	○
E	88	95	×	耐剥離
F	73	76	○	△
G	72	74	○	耐剥離
H	72	70	○	○

2.2 無鉛フリットの混合調合

市販されている無鉛フリット 8 種類を絵付け・焼成して評価を行った。焼成温度は 800℃及び 820℃とした。

無鉛フリットの試験結果を表 2 に示す。耐アルカリ性試験の数値は試験後の試料表面の光沢度である。耐アルカリ性，耐剥離性のいずれかは良いが，両方を満たすフリットはなかった。この結果から，フリット D, E, F, G の 4 つを使用して 10 種類の混合フリットを調合した。

2.3 和絵具の着色試験

10 種類の混合フリットについて試験・評価を行い，そのうち良好な 1 つの調合を選定し，青，黄，紺青，紫絵具の 4 色を作製した。

4 色の絵具を 4 水準の温度（800℃，820℃，840℃，860℃）で焼成し，耐アルカリ性試験を行った。表 3 に耐アルカリ性試験の結果を示す。比較として現行絵具の結果も示す。820℃焼成で試験後の光沢度が 75 以上となる結果となった。

また，同絵具を 5 度焼成して，剥離の状態を確認した（図 4）。4 色ともに上絵剥離は発生しなかった。また，貫入の状態は，貫入のみの着色となった。

表 3 耐アルカリ性試験

焼成温度	現行絵具				改良絵具			
	青	黄	紺	紫	青	黄	紺	紫
800℃-5分	29	9	23	6	70	67	63	65
820℃-5分	38	9	32	7	77	81	75	76
840℃-5分	48	12	49	9	82	84	80	84
860℃-10分	55	25	64	19	84	86	82	85

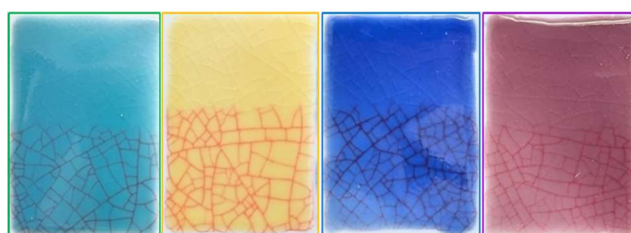


図 4 剥離試験

3. 結果今後の展望

耐アルカリ性と耐剥離性を併せ持つ無鉛和絵具の検討を行った。4 種類の無鉛フリットで調合し，820℃以上の焼成を行うことで，耐アルカリ試験後の光沢度が 75 以上，かつ，5 度焼成しても剥離しない無鉛和絵具を得ることができた。今後は，業界内の絵具業者への技術の普及に取り組む。