

耐久性を改善した無鉛和絵具の開発

木村 裕之* 高橋 宏*

以前の研究で、九谷焼で使用する無鉛和絵具と耐酸和絵具(鉛含有)に対して食器洗浄機での履歴に相当する耐久性(耐アルカリ性)試験を行い、耐酸和絵具と比較して無鉛和絵具の方が影響を受けやすいという結果を得た。先に行った「無鉛和絵具の耐アルカリ性向上に関する研究」において、無鉛フリット組成に Al_2O_3 と ZrO_2 を添加することで、無鉛和絵具の耐久性が改善された。本研究では、耐久性を改善した無鉛和絵具の量産化に向け無鉛フリット成分の配合試験を行い、6色で使用可能な量産用の無鉛フリット組成を決定した。次に、フリットメーカーで製造した無鉛フリットを使用した無鉛和絵具の試作及び使用試験を行い、食器洗浄機での2000回洗浄後も、6色の絵具ともに表面光沢(耐久性)が維持することを確認した。

キーワード: 九谷焼, 食器洗浄機, 無鉛和絵具, 耐アルカリ性

Development of a Lead-free Clear Color that Improves Durability

Hiroyuki KIMURA and Hiroshi TAKAHASHI

We conducted a durability (alkali-resistance) test for the lead-free clear color and acid-resistant (leaded) clear color used in Kutani ware. Our results showed that lead-free clear color was affected by washing in a dishwasher more than the acid-resistant clear color, and confirmed that the durability of unleaded clear color needed to be improved. These results correspond to the findings of our previous study on the improvement in alkali resistance of lead-free clear color; we found that durability is improved by adding Al_2O_3 and ZrO_2 components to lead-free frit. In this study, we considered the goal of mass-production of the lead-free clear color with improved durability. First, we conducted a combination test using lead-free frit components, and decided on a lead-free frit composition for mass production which can be used six colors. Next, an experimental production and use test of lead-free clear color containing lead-free frit produced by a frit manufacturer confirmed all six colors maintained their surface gloss after 2000 dishwasher cycles.

Keywords : Kutani ware, dishwasher, lead-free clear color, alkali-resistance

1. 緒 言

九谷焼は、色鮮やかな上絵具を使用した装飾が特徴の焼物である。九谷焼に使用される上絵具は、和絵具と呼ばれ高い透明感と独特の表面光沢を持つ。和絵具は、800℃前後で溶融する着色ガラスである。

近年、消費者や業界から安全性(食品衛生法への対応)と耐久性(耐食器洗浄機)を兼ね備えた材料(上絵具)への要望が高い。食器の安全性については、無鉛和絵具の開発及び業界への技術移転を行ってきた。また、

耐久性については、食器洗浄機に対する和絵具の耐久性に関する研究¹⁾において、九谷焼で食器用として使用されている耐酸和絵具(鉛含有和絵具)と無鉛和絵具について食器洗浄機での洗浄履歴に相当する耐久性

試験を行った。各和絵具の物性比較表を表1に示す。

表1 九谷焼で使用する和絵具の物性比較

	耐酸和絵具	無鉛和絵具(高温)	無鉛和絵具(低温)
安 全 性 規制値への対応	○	◎	◎
製造者の利便性 上絵焼成温度	○ 790～830℃	△ 850～880℃	○ 790～830℃
食器洗浄機の耐久性 耐アルカリ性	○	△	×
試験場開発品			

無鉛和絵具には850～880℃で使用する高温型と790～830℃で使用する低温型(当场開発品)の2種類がある。食器洗浄機に対する耐久性では、耐酸和絵具と比較して無鉛和絵具の方が影響を受けやすかった。また、無鉛和絵具の高温型と低温型の比較では、低温型がより

*九谷焼技術センター

影響を受けやすかった。

この結果を受け、平成24～25年度の無鉛和絵具の耐アルカリ性向上に関する研究²⁾において、無鉛絵具の主材料である無鉛フリットの化学組成に Al_2O_3 及び ZrO_2 成分を添加することで耐アルカリ性が改善する結果を得た。しかし、色毎(6色：無色も含む)で耐久性の良好な組成範囲が異なる結果となった。

本研究では絵具の実用化に向けて、各色で統一的使用可能な無鉛フリット組成の検討、無鉛和絵具の試作試験及び使用試験を行った。

2. 試験方法

2. 1 無鉛フリット組成の検討

先の「耐アルカリ性向上に関する研究」では、基礎フリット組成に対して、 Al_2O_3 5.0～6.0%、 ZrO_2 2.0～3.0%を添加すると耐久性が良好であった。ここでは、この耐久性が良好であった組成範囲に対してアルカリ金属類(Li_2O , Na_2O , K_2O)の割合を変えた無鉛フリットを試作し、その耐久性を検討した。

試作フリットを使用して、耐久性の良好な組成範囲が異なる2色である青(緑)及び黄の絵具を選んで調合し、絵付け及び上絵焼成を行い耐久性試験用の試料とした。無鉛フリットの試作工程を図1に示す。

図2に試料の作製、耐久性試験及びその評価方法の流れを示す。絵付けは、試作絵具にのり剤と水を加えて筆で絵付けを行った。絵付試料の焼成は、4時間30分で830℃まで昇温し、830℃で20分間保持して行った(ノリタケチップ SP-1 溶融径: 28.2～29.0mm, 換算温度: 874～884℃)。

耐久性試験は、絵付試料を業務用食器洗浄機に使用する洗剤(ホシザキ電気(株)・JWS-10DHG) 0.3%溶液(約pH 13)に浸漬させ75℃に加温し、60時間及び100時間、業務用洗剤液と浸漬反応させる浸漬法により行った。なお、60時間の浸漬は洗浄回数約1200回に、100時間の浸漬は洗浄回数約2000回に相当する¹⁾。

耐久性の評価は、デジタル光沢度計(BYKGardner)を使用して耐久性試験後の試料(絵具)表面の光沢度(測定角20°及び60°)を測定することで劣化状況を確認した。1試料につき4箇所を測定し、試料の平均値を各試料の光沢度とした。一般的に、測定角60°において光沢度が60を下回ると目視でも光沢が失われることが確認できる¹⁾⁻³⁾ため、測定角60°で光沢度が60を下回った試料について表面光沢が変化した(失われた)と評

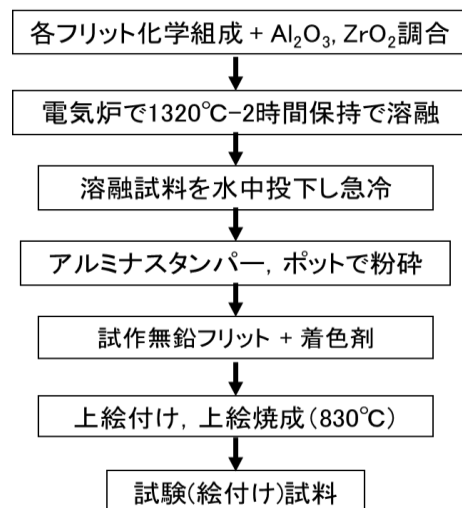


図1 試験試料の試作工程



図2 試作絵具の耐久性試験及び評価法

価した。また、測定角20°でも光沢度が30を下回った試料について表面光沢が変化した(失われた)と評価した。

2. 2 無鉛和絵具の試作試験

2.1の結果を受けて、耐久性の良好な組成の無鉛フリットをフリットメーカーにおいて10kg規模で製造した。

この無鉛フリットを使用して青、紺青、黄、紫、金赤、白釉(無色)の6色の無鉛和絵具を調合した。無鉛和絵具の調合はアルミナポットを使用して、無鉛フリット1kgに各絵具の着色剤と水750mLを加えて、4時間ポットミル粉碎・混合を行った。粉碎後、水切りを行い、50℃で2日間乾燥を行った。

試作した無鉛和絵具を2.1と同様に絵付け及び830℃で20分間保持により上絵焼成を行い耐久性試験用の試料とした。耐久性試験及びその評価については2.1と同じ方法で行った。

2. 3 無鉛和絵具の使用試験

2.2の耐久性試験の結果を受けて、試作した無鉛和絵具を九谷焼作家に使用してもらい、20点の作品を作製した。作製した20点の作品のうち、現行無鉛和絵具と試作した無鉛和絵具を使用した作品 6点ずつ業務用食器洗浄機で2000回洗浄を行い、劣化の状況を確認した。業務用食器洗浄機は、図3のホシザキ電気(株) JWE-400TU A3を使用した。洗浄温度は70～80℃、洗剤はJWS-10DHG 0.20%を使用した。



図3 業務用食器洗浄機 (JWE-400TU A3)

表2 耐久性(浸漬)試験の結果 (60°)

青	ZrO ₂ 2.0%	ZrO ₂ 2.5%	ZrO ₂ 3.0%
Al ₂ O ₃ 5.0%	65 ○	60 ○	54 ×
Al ₂ O ₃ 5.5%	65 ○	60 ○	55 ×
Al ₂ O ₃ 6.0%	64 ○	58 ×	54 ×
現行 青	35 ×		

黄	ZrO ₂ 2.0%	ZrO ₂ 2.5%	ZrO ₂ 3.0%
Al ₂ O ₃ 5.0%	64 ○	58 ×	53 ×
Al ₂ O ₃ 5.5%	67 ○	66 ○	59 ×
Al ₂ O ₃ 6.0%	64 ○	70 ○	78 ○
現行 黄	5 ×		

3. 試験結果及び考察

3. 1 無鉛フリットの検討

2000回洗浄相当の耐久性(浸漬)試験結果を表2に示す(光沢度60未満×及び網掛けで表示)。ここでは、反射角60°の光沢度を示した。比較として、販売している無鉛和絵具(低温型:現行と表示)の試験結果も示す。

試作フリットで作製した青と黄絵具共に、現行絵具と比較して高い光沢度であった。青絵具ではZrO₂を2.0%添加したフリット組成で耐久性が良好であった。黄絵具ではAl₂O₃ 6.0%以上、ZrO₂ 2.5%以上の組成で良好であった。試験結果から、青と黄絵具の両方において耐久性が良好であったAl₂O₃ 5.5%及びZrO₂ 2.0%を添加した組成を量産に向けた無鉛フリット組成として決定した。

3. 2 無鉛和絵具の試作試験

60時間、80時間(1600回洗浄相当)、100時間浸漬させた耐久性試験の結果を表3に示す。ここでは、測定角20°と60°の光沢度を測定して耐久性の評価を行った(20°では光沢度30未満を網掛け表示)。比較として、販売している無鉛和絵具(低温型:現行と表示)の試験結果も示す。

表3 試作絵具の耐久性(浸漬)試験の結果

		1200回洗浄		1600回洗浄		2000回洗浄	
		20°	60°	20°	60°	20°	60°
青	現行	11	48	6	38	4	31
	改善	43	69	35	65	28	60
紺青	現行	20	59	12	49	8	40
	改善	56	77	46	72	40	69
黄	現行	2	12	1	9	1	3
	改善	73	87	65	87	60	82
紫	現行	17	53	10	41	5	29
	改善	65	83	54	80	50	77
金赤	現行	2	16	1	11	1	7
	改善	69	86	54	83	50	80
白釉	現行	4	22	2	15	1	10
	改善	72	88	67	87	61	85



図4 試作品及び展示会

試作した6色の絵具においても現行の絵具に比べて高い光沢度を維持し、測定角 60° では2000回洗浄試験後も光沢度60以上を維持する耐久性を持つ絵具であることが確認できた。特に、黄、金赤、白釉の3色では現行絵具では2000回洗浄後では一桁台の光沢度(擦りガラス状態)となったが、試作絵具では80を超える光沢度を維持した。

3. 3 無鉛和絵具の使用試験

業務用食器洗浄機で2000回洗浄した作品について、目視により劣化状況を確認した。劣化状況は、3.2の浸漬試験と同様に現行の無鉛絵具(黄と金赤絵具)では表面が擦りガラス状に劣化していたが、開発した無鉛和絵具では十分に表面光沢が維持していることを確認した。

作製した作品及び業務用食器洗浄機による試験結果について、県内外の展示会(産地大見本市: 石川県能美市, ドームやきものワールド: 名古屋市など)において発表・展示(図4)を行った。

4. 結 言

耐久性を改善した無鉛和絵具の実用化に向けて、各色で統一的に使用可能な無鉛フリット組成の検討、無鉛和絵具の試作試験及び使用試験を行い、以下の結果を得た。

- (1)試作した青と黄絵具の耐久性試験の結果が良好であった組成(Al_2O_3 5.5%, ZrO_2 2.0%添加)を量産用の無鉛フリットの組成とした。
- (2)フリットメーカーで無鉛フリットを製造し、6色の無鉛和絵具を調合した。絵具の耐久性試験を行い、6色共に2000回洗浄後も光沢度60以上(測定角 60°)を維持した。
- (3)試作した無鉛和絵具を九谷焼作家に使用してもらい、作品を作製した。作製した作品を業務用食器洗浄機で2000回洗浄を行った結果、開発した無鉛和絵具では表面光沢が維持された。

本研究で得られた成果については、業界へ技術移転し、開発した絵具の製造・販売へ向けて支援を行う。

謝 辞

本研究の開発絵具を使用した作品の作製に関し、ご協力を頂いた石川県九谷陶磁器商工業協同組合連合会の皆様に感謝します。

参考文献

- 1) 木村裕之, 高橋宏. 食器洗浄機に対する和絵具の耐久性に関する研究. 石川県工業試験場研究報告. 2012, no. 61, p. 49-52.
- 2) 木村裕之, 高橋宏. 無鉛和絵具の耐アルカリ性向上に関する研究. 石川県工業試験場研究報告. 2014, no. 63, p. 49-52.
- 3) 吉田秀治, 白石敦則. 高品質無鉛鉄赤上絵具の開発. 佐賀県窯業技術センター平成22年度研究報告. p. 16-22.