

赤絵具の耐久性向上に関する研究

木村裕之* 佐々木直哉* 高橋宏**

食器洗浄機に対する耐久性試験の規格(JIS S 2403)が制定された。この耐久性試験を行うと、酸化鉄を使用した赤絵具で劣化が起きやすいことが分かっている。本研究では、赤絵具の耐久性向上について検討を行った。市販されている赤絵具とフリットに耐久性試験を行い、劣化の少ない赤絵具と耐久性の良いフリットを選定した。選定した赤絵具とフリットを混合することで、従来使用している赤絵具に比べ、耐久性を向上させることができた。

キーワード：赤絵具，耐久性試験，混合

Research on Improving the Durability of Red Paint

Hiroyuki KIMURA, Naoya SASAKI and Hiroshi TAKAHASHI

A durability test standard for dishwashers (JIS S 2403) has been established. When this durability test was performed, it was found that red paint using iron oxide deteriorates. In this study, we investigated how to improve the durability of red paint. We conducted a durability test on commercially available red paints and frits, and selected a red paint with minimal deterioration and a frit with good durability. We attempted to improve the durability of the selected red paint by mixing it with the frit. As a result, we were able to improve its durability when compared to the red paint used in Kutani ware.

Keywords : red paint, durability test, mixture

1. 緒 言

上絵を施した陶磁器製食器を食器洗浄機で洗浄を行っていくと上絵の劣化が起きる。このため、2020年12月に食器洗浄機の洗浄に対する劣化状況を判定するための試験方法としてJIS規格(JIS S 2403)¹⁾が制定された。現状、このJIS規格の対象はボ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、JIS規格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、酸化鉄(弁柄)を使用した赤絵具で劣化が起きやすいことが明らかとなっている^{2),3)}。

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。九谷五彩で使用される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2019～2020年度にJIS試験による洗浄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、赤絵具について、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図った。

2. 実験方法

2. 1 耐久性の評価方法

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の洗剤が、業務用では強アルカリ性洗剤が使用される。このため、JIS規格ではそれぞれの洗剤を想定した試験液が制定されて

表1 JIS規格の試験条件¹⁾

	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%

*九谷焼技術センター **化学食品部

いる。JIS S 2403の試験条件を表1に示す。

JIS試験の実施は、以下の(1)~(3)により行った。

- (1) 耐熱・耐薬品の袋に所定の試験液を充填する。
- (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、所定時間反応させる。

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、変退色グレースケールは試料表面の僅かな変化を評価するには向いていない。そこで、本研究では光沢度計(BYK・Gardner社)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。試験後の光沢度および試験前後の光沢度差より、耐久性について表2に示す3水準で評価を行った。

表2 耐久性の評価

変化なし ○	試験後の光沢度が70以上、且つ、試験前後の差が20位内
明かな変化 ×	試験後の光沢度が60未満
僅かな変化 △	○と×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。九谷焼で使用する赤絵具は着色剤として酸化鉄(弁柄)が用いられている。

県内外で市販・使用されている赤絵具(無鉛7種類、耐酸(鉛含有)6種類)とフリット(無鉛7種類、耐酸6種類)を5×6 cmにベタ塗りして光沢度の測定用試料(ベタ塗試料)を作製した。測定用試料は、820℃、840℃、860℃の3水準の温度で焼成して耐久性評価を行った。

2.3 赤絵具とフリットの混合による耐久性向上

耐久性評価の結果、劣化の少なかった赤絵具と耐久性の良かったフリットの混合により新たな絵具を調合し、耐久性向上の効果を調べた。

さらに、良い結果を示した赤絵具調合については、100 g規模での試作を行い、再度耐久性評価を行った。試料は、九谷焼作家に依頼し、ベタ塗試料と絵柄試料を製作した(工業試験場職員もベタ塗試料を作製)。ベタ塗試料は光沢度測定用であり、絵柄試料は実際の筆使い(濃淡などの表現)で絵付けをした場合の耐久性の確認である。

3. 結果と考察

3.1 赤絵具、フリットの耐久性評価と選定

表3に赤絵具の耐久性評価結果を示す。無鉛絵具の1、2と耐酸絵具のK、Jは九谷焼業界で使用されている赤絵具である。表中の項目(後)の数値は耐久性試験後の光沢度を示している。なお、無鉛絵具の試験前は90前後、耐酸絵具の試験前は100前後の光沢度を示す。

無鉛、耐酸絵具共に×や△が多く劣化しやすいことが確認できる。無鉛絵具では業務用より家庭用で、耐酸絵具では家庭用より業務用で劣化(光沢度の低下)が進んでいる。業務用の試験液はpH13、家庭用の試験液はpH11であり、また、業務用の反応時間は16時間、家庭用の反応時間は32時間である。無鉛絵具では、業務用および家庭用の16時間反応時において、同程度の光沢度の低下が見られ、家庭用において再度16時間反応することで、さらなる光沢度の低下が起きた。無鉛絵具ではpHが11を超える範囲では、pHの差よりも反応時間による影響が現れやすいものと考えられる。

耐酸絵具では、業務用および家庭用の16時間反応時において、家庭用よりも業務用で大きく光沢度の低下が見られ、家庭用において再度16時間反応してもそれ程大きな光沢度の低下は起きず、業務用の光沢度の低下の方が大きい。耐酸絵具では反応時間よりもpHの差の影響が現れやすいものと考えられる。無鉛絵具ではS-22、耐酸絵具ではKを劣化の少ない赤絵具として選定した。

表4にフリットの耐久性評価の結果を示す。無鉛フリットの試験前は95前後、耐酸絵具の試験前は115前後の光沢度を示す。フリットでは耐久性の良し悪しが明確に分かれる。これはフリットの化学成分(組成)の影響による。耐久性の良い無鉛フリットでは酸化アルミニウム(Al_2O_3)や酸化ジルコニウム(ZrO_2)を多く含む。耐久性の良い耐酸フリットでは酸化ナトリウム(Na_2O)と酸化カリウム(K_2O)が少なく、 Al_2O_3 と酸化亜鉛(ZnO)を多く含む。 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO はガラス骨格を強固にし、化学的耐久性を強める効果があるためと考えられる⁴⁾⁵⁾。無鉛フリットではS-22、耐酸フリットではS-4、S-680を耐久性の良いフリットとして選定した。

3.2 無鉛赤絵具の耐久性向上

前節の結果より、劣化の少なかった無鉛赤絵具(S-22)と耐久性の良い無鉛フリット(I-102)を混合させた絵具を調合することとし、その混合比率を80:20~60:40

表3 赤絵具の耐久性評価

		無鉛絵具							耐酸絵具						
		1	2	I-301	M-118	S-22	S-101	S-301	K	J	M-80	M-81	S-24	S-522	
業務用	820℃	後	44	62	65	59	68	66	68	68	62	54	41	52	50
		評価	×	△	△	×	△	△	△	△	△	×	×	×	×
	840℃	後	34	56	65	60	70	65	66	60	54	58	41	32	37
		評価	×	×	△	△	△	△	△	△	×	×	×	×	×
	860℃	後	34	50	61	54	73	62	65	65	56	52	42	29	31
		評価	×	×	△	×	○	△	△	△	×	×	×	×	×
家庭用	820℃	後	29	39	46	49	55	40	41	69	67	51	49	53	63
		評価	×	×	×	×	×	×	×	△	△	×	×	×	△
	840℃	後	22	45	48	49	54	43	41	71	66	69	56	44	54
		評価	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△	×	×	×
	860℃	後	22	40	49	48	60	62	62	74	68	63	63	52	58
		評価	×	×	×	×	△	△	△	△	△	△	△	×	×

表4 フリットの耐久性評価

		無鉛フリット							耐酸フリット						
		H	U	N-926	I-102	S-32	S-102	S-104	H	U	I-100	S-4	S-32	S-680	
業務用	820℃	後	7	15	82	93	50	78	88	95	84	86	103	95	114
		評価	×	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	840℃	後	12	26	84	91	42	80	89	101	84	101	105	87	114
		評価	×	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	860℃	後	16	52	86	92	15	87	90	100	92	103	100	81	115
		評価	×	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
家庭用	820℃	後	17	13	83	91	72	81	85	102	82	81	106	69	113
		評価	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	840℃	後	20	22	87	91	59	70	88	102	89	102	100	96	117
		評価	×	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	860℃	後	34	43	89	94	36	90	91	102	93	93	111	99	116
		評価	×	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○

で変化させた。また、無鉛和絵具の溶融助剤として使用している酸化銀(AgO)の添加効果(フリットのガラス化を促進することによる耐久性の向上)についても調べた。

赤絵具単体(S-22)に比べ赤絵具にフリットを混合することにより光沢度が5~10高くなった。また、赤絵具とフリットを混合した系にAgOを0.5, 1.0 %添加した場合、光沢度が5~7高くなった。S-22とI-102の混合比率が75:25~70:30で、且つ、AgOを0.5~1.0 %添加した調合で試験後の光沢度が高くなる結果となった。

良い結果を示した調合範囲のうち、調合絵具A(絵具S-22:フリットI-102 =75:25+ AgO 1.0 %)と調合絵具B(絵具S-22:フリットI-102 =70:30+ AgO 1.0 %)の2つの赤絵

具を試作し、耐久性評価を行った。なお、調合絵具(A, B)の比較対象として業界で従来から使用されている無鉛赤絵具(1号, 2号)も耐久性評価を行った。

従来無鉛赤絵具(1号, 2号)と調合無鉛赤絵具(A, B)の耐久性評価(ベタ塗試料)を表5に示す。無鉛絵具の試験前は90前後の光沢度を示す。従来赤絵具に比べ調合赤絵具で試験後の光沢度が高く(劣化が少なく)なる結果となった。また、焼成温度を高くすると光沢度が高くなった。

図1に従来絵具(1号)と調合絵具(A, B)の絵柄試料の耐久性試験前後の写真を示す。焼成温度を高くすることにより退色が少なくなった。3種類の絵具共に退色が確認され、絵具の違いによる耐久性の明確な違いは

表5 無鉛赤絵具の耐久性評価(ベタ塗試料)

			従来絵具				調合絵具			
			1号		2号		A		B	
			工試	作家	工試	作家	工試	作家	工試	作家
業務用	840°C	後	29	36	45	52	70	68	74	66
		評価	×	×	×	×	○	△	○	△
業務用	860°C	後	53	30	62	59	77	71	78	68
		評価	×	×	×	×	○	○	○	△
業務用	840°C	後	21	21	34	38	65	55	63	57
		評価	×	×	×	×	△	×	△	×
業務用	860°C	後	21	23	36	43	71	64	69	61
		評価	×	×	×	×	○	△	△	△

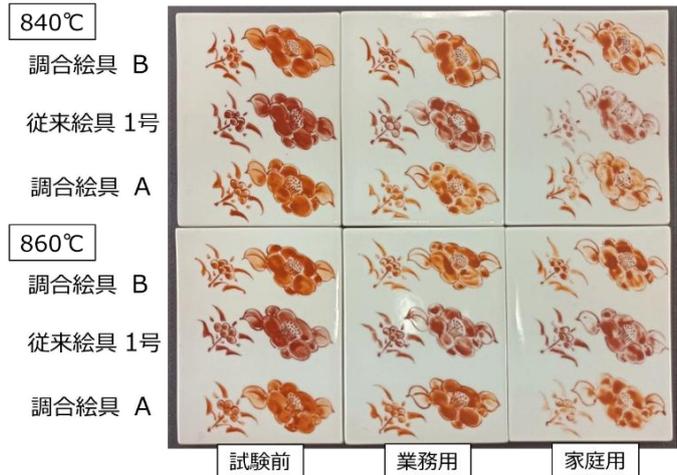


図1 無鉛赤絵具の耐久性試験結果(絵柄試料)

表6 耐酸赤絵具の耐久性評価(ベタ塗試料)

			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	820°C	後	62	58	45	49	74	68	71	67
		評価	△	×	×	×	△	△	△	△
業務用	840°C	後	60	58	49	54	73	71	70	71
		評価	△	×	×	×	△	△	△	△
家庭用	820°C	後	62	68	44	55	75	83	68	76
		評価	△	△	×	×	△	○	△	△
家庭用	840°C	後	67	71	53	65	78	84	70	74
		評価	△	△	×	△	△	○	△	△

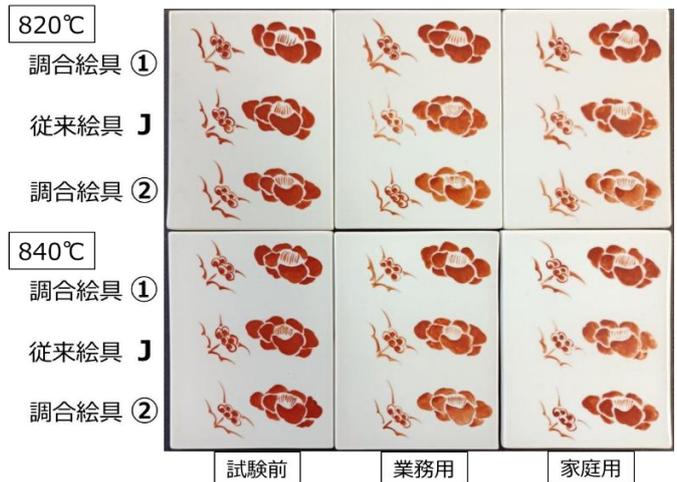


図2 耐酸赤絵具の耐久性試験結果(絵柄試料)

確認できなかった。絵柄試料ではベタ塗試料に比べ薄く絵付けされており、この違いにより、絵具間の耐久性の差が現れなかったと考える。

3. 3 耐酸赤絵具の耐久性向上

前節と同様に、耐酸赤絵具では劣化の少なかった耐酸赤絵具(K)と耐久性の良かった耐酸フリット(S4, S680)を混合した絵具を調合した。それらの混合比率を90:10~60:40に変化させて調合し、絵付け・焼成して耐久性評価を行った。

赤絵具単体に比べ赤絵具にフリットを混合することにより光沢度が10~15高くなった。耐酸フリット(S4)と(S680)では(S680)の方が光沢度は高く、赤絵具(K)と

耐酸フリット(S680)の混合比率が85:15~75:25の調合で試験後の光沢度が高くなる結果となった。

良い結果を示した調合のうち、調合絵具①(絵具K:フリットS680=75:25)と調合絵具②(絵具K:フリットS4=80:20)の2つの赤絵具を試作し、耐久性評価を行った。なお、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絵具(K, J)も耐久性評価を行った。従来耐酸絵具(K, J)と調合耐酸絵具①、②の耐久性評価(ベタ塗試料)を表6に示す。耐酸絵具の試験前は100前後の光沢度を示す。従来赤絵具に比べ調合赤絵具で試験後の光沢度が高く(劣化が少なく)なる結果となった。

図2に従来絵具(J)と調合絵具①、②の絵柄試料の耐

久紙試験前後の写真を示す。従来絵具(J)と調合絵具②では退色が確認されたが、調合絵具①では退色が確認されなかった。従来絵具に比べ調合絵具では耐久性が向上することを確認した。

4. 結 言

食器洗浄機を想定した耐久性試験に対する赤絵具の耐久性向上について検討し、以下の結果を得た。

- (1)市販されている赤絵具とフリットに耐久性評価を行い、劣化の少ない赤絵具を無鉛1種類(S-22)、耐酸1種類(K)、耐久性の良いフリットを無鉛1種類(I-102)、耐酸2種類(S4, S680)を混合用絵具材料として選定した。
- (2)無鉛赤絵具について、赤絵具(S-22)とフリット(I-102)を混合し、AgOを添加した赤絵具を調合し、耐久性試験を行った結果、従来絵具に比べ調合絵具では光沢度が高くなった。また、絵柄試料では、絵具の違いによる耐久性の明確な違いは確認できなかった。
- (3)耐酸赤絵具について、赤絵具(K)とフリット(S680)を混合した赤絵具を調合し、耐久性試験を行った結果、従来絵具に比べ調合絵具では光沢度が高くなった。

また、絵柄試料においても耐久性が向上する結果を得た。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、ご協力頂いた(株)鎗木、西谷仙春堂、九谷焼技術研修所 宮下敬子氏に感謝します。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 木村裕之, 佐々木直哉, 高橋宏. 食器洗浄機に対する和絵具の耐久性評価に関する研究. 石川県工業試験場研究報告. 2020, no. 70, p. 42-45.
- 3) 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.
- 4) 作花濟夫. ガラスハンドブック. 朝倉書店, 1991, p. 758-769.
- 5) 山根正之. はじめてガラスを作る人のために. 内田老鶴圃, 1993, p. 99-110.