

無鉛和絵具の耐アルカリ性向上に関する研究

木村裕之* 高橋宏*

先に行った食器洗浄機に対する和絵具の耐久性に関する研究において、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経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ダメージを受けやすいという結果を得ている。

本研究では、無鉛和絵具の耐久性向上を目的に、主材料として使用する無鉛フリット組成への Al_2O_3 、 ZrO_2 成分の添加効果について検討した。その結果、無鉛フリット組成に Al_2O_3 6.0%と ZrO_2 3.5%以上を添加することで、黄、紫、金赤絵具では、食器洗浄機の洗浄回数2000回に相当する試験後においても光沢度を維持することができた。

キーワード: 無鉛和絵具, 九谷焼, 食器洗浄機, 耐アルカリ性

Study of the Improvement in Alkali Resistance of Lead-free Clear Color

Hiroyuki KIMURA and Hiroshi TAKAHASHI

In the previous study of the durability of clear colors that are washed in dishwashers, we conducted a durability (alkali-resistance) test for the lead-free clear color and acid-resistant (leaded) clear color used in Kutani ware. We obtained the result that the lead-free clear color was affected by washing (alkali detergent) more than the acid resistant clear color, and confirmed that the durability of unleaded clear color needed to be improved.

In this study, with the goal of improving lead-free clear color's durability, we examined the effectiveness of adding an Al_2O_3 , ZrO_2 component to lead-free frit (the main material of the clear color). As a result, with the addition of 6.0% Al_2O_3 and 3.5% or more ZrO_2 to the lead-free frit, we were able to improve the durability of lead-free clear color, and the gloss was retained even after exposure to conditions equivalent to 2,000 dishwasher cycles.

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

1. 緒 言

九谷焼は、色鮮やかな上絵の装飾が特徴のやきものである。九谷焼の上絵に使用されている絵具は、和絵具と呼ばれ独特の表面光沢と高い透明感を有しており、洋食器や国内他産地のやきものとの大きな違いといえる。和絵具は「フリット(ガラス粉末) + 着色剤 + 添加剤」からなり、陶磁器の釉薬表面に絵付けされる。それを、800℃前後の温度で焼成することで釉薬表面に溶着し、着色ガラスとして発色する材料である。

近年、食器洗浄機が一般家庭でも普及するようになったことから、これら機器に対応した製品が求められるようになってきた。石川県工業試験場では、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経歴に相当する耐久性試験を行った。各和絵具の性質比較を表1に示す。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ダメージを受

表1 九谷焼で使用する和絵具の性質比較

	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

*九谷焼技術センター

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、低温型がより影響を受けやすかった。一般に、ガラスは安定な物質と考えられているが、アルカリ熱水に対して影響を受けやすいという性質がある²⁾。無鉛和絵具はその成分中に鉛を含んでいないため、耐酸和絵具に比べ多くのアルカリ金属成分(Na_2O , K_2O)を含有させることで、九谷焼の上絵具の特徴である表面光沢や透明感を生み出している。そのため、無鉛和絵具が食器洗浄機に対して影響を受けやすいのは、アルカリ金属成分を多く含むことに起因していると考えられる。今後、食品衛生法の鉛溶出規制への対応から、耐酸和絵具の代替として無鉛和絵具の使用増加が見込まれ、無鉛和絵具の耐久性の向上が九谷焼業界から要望されている。本研究では、無鉛和絵具の耐久性(耐食器洗浄機：耐アルカリ性)の向上のため、無鉛和絵具の主材料である無鉛フリット組成について検討を行った。

2. 試験内容

2. 1 無鉛フリットの検討

無鉛和絵具は、鉛を含まないフリットを用いて作られている。一般にガラスの耐アルカリ性を向上させる成分として、 ZrO_2 , Al_2O_3 が知られている^{1,3)}。表2に低温型無鉛和絵具に使用している3種類の無鉛フリット(A,B,C)の組成を示す。本試験では、これを基礎フリットとして、 Al_2O_3 2.0, 4.0, 6.0%, ZrO_2 1.0, 2.0, 3.0, 4.0%を添加したフリットを作製し、その添加効果について検討した。無鉛フリットの性質としては、 $A > B > C$ の順でアルカリ金属及びアルカリ土類金属成分の含有量が多く、低温で熔融する。試験(絵付け)試料の試作工程を図1に示す。ここでは、試作フリットを使用して青(緑)絵具を調合し、試験試料を作製した。上絵焼成は、4時間30分で 830°C まで昇温し、 830°C で10分間保持して行った(ノリタケチップSP-1 熔融径:27.2~27.6mm, 換算温度:862~867 $^\circ\text{C}$)。

2. 2 試作フリットを用いた和絵具の耐久性試験

業務用食器洗浄機に使用する洗剤(JWS-10DHG) 0.3%溶液(約pH 13)を 75°C に加熱し、試験試料(青絵具)を60時間浸漬させて耐久性試験を行った。なお、60時間の浸漬は、洗浄回数1200回に相当する¹⁾。

図2に試作絵具の耐久性試験及びその評価方法のフ

表2 基礎フリットの化学組成 (mas%)

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	アルカリ金属 酸化物	アルカリ土類金 属酸化物等
A	60.0	14.5	6.0	11.0	8.5
B	57.5	23.0	6.5	9.0	4.0
C	60.5	20.5	7.0	8.5	3.5

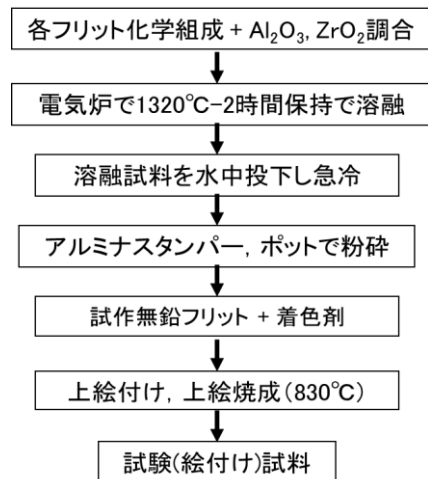


図1 試験試料の試作工程

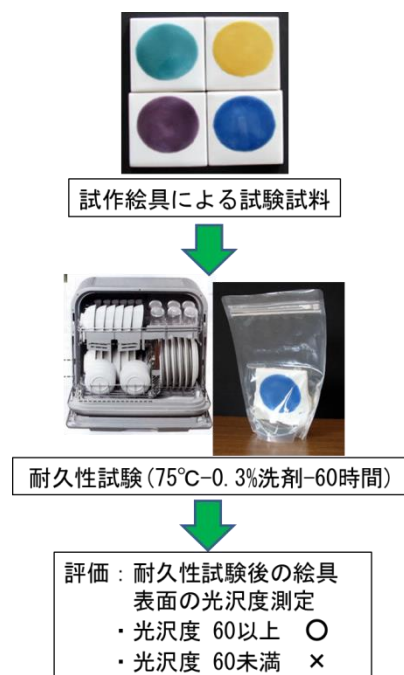


図2 試作絵具の耐久性試験及び評価

ローを示す。耐久性の評価では、光沢度計(BYK Gardner社製)を使用して試験後の試料表面の光沢度(測定角 60°)を測定した。1試料につき4箇所を測定し、2

試料の平均値を各試料の光沢度とした。一般的に、光沢度が60を下回ると目視でも光沢が失われたことが明確に認識できるようになる^{1, xc4)}。このため、光沢度が60を下回った試料については表面光沢が失われたものと評価した。

3. 試験結果及び考察

3.1 無鉛フリットの検討

Al₂O₃, ZrO₂を添加した試作フリットを用いた青の和絵具を60時間浸漬した試験結果(光沢度)を表3に示す。比較として無添加のA, B, Cフリットを用いた場合の結果も示す。無添加の基礎フリットでは、アルカリ金属成分の含有量と比例して、耐久性はA>B>Cの順で低下した。Al₂O₃, ZrO₂を添加した試料では耐久性向上の傾向はみられるが、B及びCフリットの系においては表面光沢度60を超える結果を得られなかった(×及び網掛けで表示)。これに対して、Aフリットの系では60を超える良好なフリット組成範囲を得ることができた。Aに比べB, Cの系において耐久性が悪い結果となったのは、BとCではAl₂O₃とZrO₂を添加することで溶解しにくくなり(融点が高くなり)、830℃の焼成においては十分にガラス化しないためと考えられる。無添加よりも光沢度が低くなったAl₂O₃ 4.0%以上, ZrO₂ 3.0%以上を添加したBとCのフリットでは白濁がみられた。

更に、Aフリットの系について、Al₂O₃ 3.0~7.0%, ZrO₂ 1.5~4.0%の範囲で試作フリットを作製して試験を行った結果を表4に示す。試作フリットとの比較のため、Aフリット及び現在販売している無鉛青絵具(低温型)の結果も合わせて示す。

その結果、Al₂O₃ 6.0%, ZrO₂ 2.0%の時に最も高い光沢度を示した。また、Al₂O₃ 4.0~6.0%, ZrO₂ 1.5~3.0%で光沢度60を超える耐久性の良好な組成範囲が得られることがわかった。

3.2 耐アルカリ性を改善した無鉛フリットを使用した無鉛和絵具の検討

前節での結果から、Aフリット組成に対してAl₂O₃ 6.0%, ZrO₂ 1.0~4.0%を添加した無鉛フリットを使用して青(緑), 黄, 紺青, 紫, 金赤和絵具を調査した。図1に示した試作工程に従い、各色の絵付け試料を作製した。耐久性試験での条件は2.2節と同じとなるよう、浸漬時間は60時間, 100時間とした。なお、100時間の浸漬は、洗浄回数2000回に相当する¹⁾。

表3 試作フリットの浸漬試験結果(60時間)

	A	B	C
無添加	12 ×	35 ×	40 ×
+ Al ₂ O ₃ 2.0+ ZrO ₂ 1.0	44 ×	44 ×	54 ×
+ Al ₂ O ₃ 2.0+ ZrO ₂ 2.0	52 ×	50 ×	55 ×
+ Al ₂ O ₃ 2.0+ ZrO ₂ 3.0	61 ○	46 ×	49 ×
+ Al ₂ O ₃ 2.0+ ZrO ₂ 4.0	58 ×	32 ×	47 ×
+ Al ₂ O ₃ 4.0+ ZrO ₂ 1.0	55 ×	43 ×	52 ×
+ Al ₂ O ₃ 4.0+ ZrO ₂ 2.0	61 ○	46 ×	53 ×
+ Al ₂ O ₃ 4.0+ ZrO ₂ 3.0	63 ○	35 ×	51 ×
+ Al ₂ O ₃ 4.0+ ZrO ₂ 4.0	57 ×	21 ×	23 ×
+ Al ₂ O ₃ 6.0+ ZrO ₂ 1.0	64 ○	35 ×	48 ×
+ Al ₂ O ₃ 6.0+ ZrO ₂ 2.0	65 ○	26 ×	40 ×
+ Al ₂ O ₃ 6.0+ ZrO ₂ 3.0	60 ○	24 ×	29 ×
+ Al ₂ O ₃ 6.0+ ZrO ₂ 4.0	30 ×	18 ×	19 ×

表4 Aフリット系の浸漬試験結果(60時間)

	ZrO ₂ 1.5	ZrO ₂ 2.0	ZrO ₂ 2.5	ZrO ₂ 3.0	ZrO ₂ 3.5	ZrO ₂ 4.0
Al ₂ O ₃ 3.0	53 ×	55 ×	60 ○	54 ×	49 ×	
Al ₂ O ₃ 4.0	52 ×	61 ○	62 ○	60 ○	56 ×	42 ×
Al ₂ O ₃ 5.0	62 ○	64 ○	63 ○	61 ○	58 ×	42 ×
Al ₂ O ₃ 6.0	63 ○	66 ○	63 ○	60 ○	41 ×	31 ×
Al ₂ O ₃ 7.0	57 ×	62 ○	60 ○	45 ×	30 ×	
Aフリット(青)	10 ×					
無鉛青絵具	39 ×					

表5 試作和絵具の浸漬試験結果(60時間)

	青	黄	紺青	紫	金赤
現無鉛絵具	38 ×	12 ×	37 ×	36 ×	13 ×
ZrO ₂ 1.0	65 ○	63 ○	64 ○	65 ○	66 ○
ZrO ₂ 1.5	66 ○	68 ○	63 ○	66 ○	68 ○
ZrO ₂ 2.0	65 ○	67 ○	64 ○	68 ○	69 ○
ZrO ₂ 2.5	61 ○	70 ○	63 ○	73 ○	72 ○
ZrO ₂ 3.0	58 ×	72 ○	64 ○	74 ○	75 ○
ZrO ₂ 3.5	40 ×	75 ○	65 ○	77 ○	77 ○
ZrO ₂ 4.0	30 ×	79 ○	66 ○	79 ○	80 ○

A系の試作フリットを用いた各色和絵具の60時間後の耐久性試験結果を表5に示す。なお比較のため、現在販売している低温型無鉛和絵具の結果も示す。試作

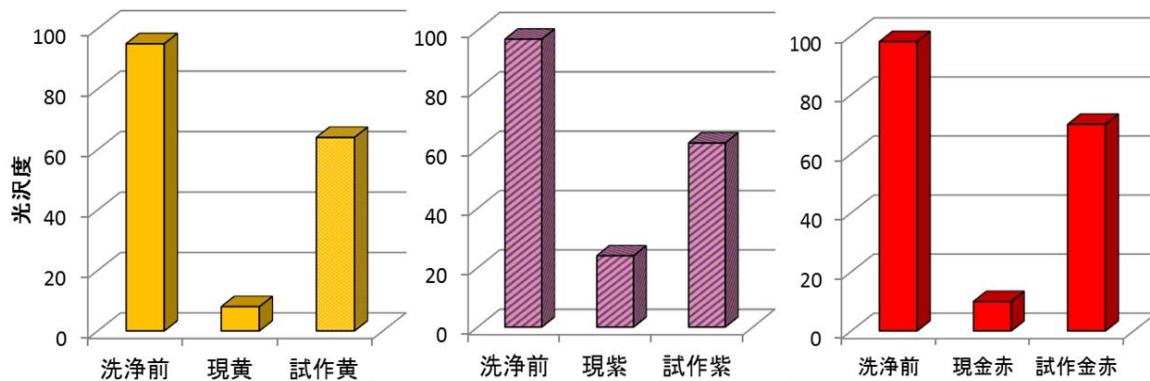


図3 試作黄，紫，金赤和絵具の浸漬試験結果(100時間)

した5色，何れにおいても光沢度60を超える良好な耐久性が得られた。青和絵具以外では， ZrO_2 1.0～4.0% 全ての範囲で光沢度60を超え，青和絵具では1.0～2.0%の ZrO_2 の添加量が少ない範囲で光沢度が65を超える結果が得られた。また，黄，紫，金赤和絵具では ZrO_2 の添加量が3.0%以上の範囲で光沢度70を超える結果が得られた。このように，耐久性が良好な組成範囲は，色により違うことがわかった。

しかし，100時間後の耐久性試験結果では，青及び紺青絵具では光沢度60を下回る結果となった。しかし，黄，紫，金赤和絵具については，図3に示すように， ZrO_2 の添加量が3.5%以上の範囲において光沢度60を超える耐久性の良好な結果が得られた。何れの絵具においても，洗浄前は95前後の光沢度を示していた。

色別に見てみると，現状の無鉛黄和絵具が光沢度8であるのに対し，試作黄和絵具では65であった。また，紫和絵具では22に対して，試作紫和絵具では63，金赤絵具では10に対して，試作赤和絵具では70の光沢度を保持することができた。

色の違いによる耐久性は，低い方から順に青(56)，紺青(59)，紫(63)，黄(65)，金赤(70)となった。この耐久性の低い順序は，フリットに加えた着色剤の添加量が多い順に一致していた。着色剤は和絵具毎に成分や加える量が異なり，着色剤の添加量が増えると焼成時のガラス化を阻害する傾向が強くなるためと推測される。また，浸漬時間60時間(洗浄1200回相当)の場合と同様に，色により耐久性の良好な組成範囲が違うという結果になった。

4. 結 言

無鉛和絵具の食器洗浄機に対する耐久性の向上のため

め，絵具の主材料として使用する無鉛フリットについて耐アルカリ性の検討を行った。得られた主な結果は，次の通りである。

- (1) Al_2O_3 6.0%と ZrO_2 1.0～4.0%添加した試作フリットを用いた色和絵具を60時間浸漬(食器洗浄機の洗浄1200回に相当)しても，5色の何れにおいても光沢度60を超える良好な耐久性が得られた。
- (2) 青及び紺青和絵具では，100時間浸漬(食器洗浄機の洗浄2000回に相当)後に光沢度60を維持することができなかった。 Al_2O_3 6.0%と ZrO_2 3.5%以上加えた無鉛フリットの黄，紫，金赤和絵具は，アルカリ洗剤溶液中に100時間浸漬後においても光沢度60以上を保持することができた。
- (3) 耐久性が良好となる組成範囲は和絵具の色によって異なり，着色剤の添加量が多い和絵具ほど耐久性が低くなる結果となった。

今後は，本研究で得られた結果を活用して色により異なる耐久性の最適なフリット組成範囲の統一化を検討し，耐久性を改善した無鉛和絵具の実用化に向けた研究に取り組んでいく。

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) 作花濟夫他. ガラスハンドブック. 朝倉書房, 1981, p.765-770.
- 3) 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.99-111.
- 4) 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.