

# 食器洗浄機に対する和絵具の耐久性評価に関する研究

木村裕之\* 佐々木直哉\* 高橋宏\*\*

上絵を施した陶磁器食器を食器洗浄機で洗浄すると上絵の劣化が起きる。このため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。本研究では、九谷焼で使用する和絵具のJIS試験に対する耐久性について試験・評価した。耐久性試験の結果から、無鉛和絵具に比べ耐酸和絵具の耐久性が優れており、いずれの耐酸和絵具でも840℃以上の焼成温度で良好な耐久性が得られた。一方、無鉛和絵具においては860℃以上の焼成温度で耐久性が向上する傾向がみられた。また、ZrO<sub>2</sub>成分の多い無鉛フリットを使用した無鉛絵具の耐久性試験では、840℃の焼成温度で良好な耐久性が得られた。

キーワード: 食器洗浄機, 耐久性試験, 和絵具

## Durability Evaluation of Overglaze Clear Colors in Dishwashers

Hiroyuki KIMURA, Naoya SASAKI and Hiroshi TAKAHASHI

When ceramic tableware with overglaze colors are washed in a dishwasher, the overglaze colors deteriorate. Therefore, a durability test standard for dishwashers (JIS S 2403) has been established. In this study, we tested and evaluated the durability of overglaze clear colors used in Kutani ware using the JIS tests. The results of the durability test showed that the durability of acid-resistant overglaze clear colors was superior to that of lead-free overglaze clear colors. Good durability was achieved by firing temperatures higher than 840°C with the acid-resistant overglaze clear colors. As the firing temperature was raised, the durability improved even with lead-free overglaze clear colors. In the durability test of lead-free overglaze clear colors using lead-free frit with high ZrO<sub>2</sub> content, good durability was obtained at a firing temperature of 840°C.

Keywords: dishwasher, durability test, overglaze clear colors

## 1. 緒 言

九谷焼は石川県を代表する伝統産業の一つで、高い透明感と独特の色調を持つ「九谷五彩」と呼ばれる色鮮やかな上絵具による装飾が特長の陶磁器として知られている。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℃前後で熔融する着色ガラスである。

他産地の陶磁器においても上絵具による装飾製品は多く見られる。しかし、九谷焼に限らず上絵を施した陶磁器食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<sup>1)2)</sup>。

これまで国内では食器洗浄機を想定した食器の耐久性評価の規格はなかったが、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。このJIS規格の対象はタイトルにあるようにボーンチャイナ製食器である。九谷焼はボーンチャイナではなく磁器であるが、本規格の試験方法は磁器に対しても耐久性を評価するための指標に成り得るものと考えられる。

そこで、本研究では、九谷焼で使用している上絵具のJIS試験に対する耐久性について試験・評価を行った。

## 2. 試験内容

### 2. 1 JIS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。家庭用と業務用で最も大きく異なる点は、使用する洗剤の違いにある。家庭用は主に弱アルカリ性(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。このため、JIS規格の試験においてもそれぞれの洗剤を想定した2種類の試験液の条

\*九谷焼技術センター \*\* 化学食品部

件が制定されている。JIS規格の試験条件を表1に示す。

JIS試験の実施は、図1に示すように、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℃に加熱した恒温水槽に入れて、所定時間反応させる。の順

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%



① 耐熱袋に試験液を入れる



② 試料を試験液に浸漬



③ 恒温水槽で所定時間反応

図1 JIS試験の実施方法

で試験を行った。

## 2. 2 JIS規格による和絵具の耐久性評価

耐久性試験に使用する絵付け試料には、九谷焼で食器に使用されている耐酸和絵具(鉛含有和絵具:A, Bの2種類), 無鉛和絵具(A, Bの2種類), 及び以前に当該試験場の研究において無鉛和絵具Bの耐久性を向上させた改良版無鉛和絵具<sup>3)</sup>(改良①)も使用した。九谷五彩のうち和絵具である青, 黄, 紺青, 紫の4色の絵具の絵付け試料を作製した。

絵付け試料は、各絵具にのり剤と水を加えて筆で同一の面積に均一な厚みになるように絵付けを行った。絵付け試料の焼成温度は、820℃(耐酸和絵具の焼成温度), 840℃, 860℃(無鉛和絵具の焼成温度), 880℃の4段階とした。

耐久性試験は、JIS規格に規定されている業務用と家庭用の試験を実施した。試験後の色の変化の評価については、JIS規格では変退色グレースケールを使用した等級評価を行うことになっている。しかし、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、試料の僅かな変化を数値で得るため、以前の研究<sup>3)</sup>で用いた光沢度計(BYK Gardner社製)を用いて試験前後の絵付け試料の表面光沢度(測定角60°)を測定した。試験後の光沢度及び試験前後の光沢度差により、耐久性について以下の3段階で変化の評価を行った。

- ・変化なし (○): 試験後の光沢度が75以上, かつ, 試験前後の差が15以内
- ・明らかな変化(×): 試験後の光沢度が65未満, かつ, 試験前後の差が20以上 又は, 試験後の光沢度が60未満
- ・僅かな変化 (△): ○と×の間

## 2. 3 無鉛フリットの違いによる耐久性評価

無鉛絵具について耐久性を向上させるために、絵具の母材である無鉛フリットについて検討を行った。市販の無鉛フリットで耐アルカリ性の高いものを選定して絵具(改良②)を試作した。表2に改良①と改良②に使用した無鉛フリットの化学組成を示す。この無鉛フリットで試作した絵具で絵付けを行い、820℃, 840℃で焼成した試験試料を用い、耐久性試験と評価を行った。

表2 無鉛フリットの化学組成

(mass%)

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>
改良①	57.5	11.5	6.0	4.5	2.2	3.0	2.0
改良②	53.0	7.0	10.0	0.5	-	1.5	4.5

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 JIS規格による和絵具の耐久性評価

各温度の耐久性試験の結果を表3に示す。いずれの焼成温度においても、無鉛和絵具に比べ耐酸和絵具の方が良好な耐久性を示す結果となった。耐酸和絵具では、800℃前後でのガラス化のために鉛を使用している。一方、無鉛和絵具はその成分中に鉛を含まないが、850℃前後で熔融し、且つ、透明感を生み出すためにアルカリ金属成分(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oなど)を多く含有している。アルカリ金属成分はガラスの融点を低下させるが、耐久性も低下させる<sup>4)5)</sup>。このことが、無鉛和絵具と耐

酸和絵具の耐久性の差を生み出すと考えられる。また、絵具の種類により無鉛和絵具の中で耐久性に差が現れた。無鉛和絵具Bに比べA及び改良①で耐久性が良い結果となった。無鉛和絵具Bは耐酸和絵具に近い温度で熔融させるために他の無鉛和絵具に比べアルカリ金属成分を多く含有する。このために、劣化が起きやすいと考えられる。

試験条件である業務用と家庭用の耐久性の差は、820℃や840℃の無鉛和絵具において現れており、業務用の条件の方が劣化が大きくなる結果となった。このことは、試験液のpHの違いによるものと考えられ、業務用の試験液はpH13前後であり、家庭用はpH11前後である。アルカリ性が増すことによりガラスの骨格を形成するシリカ結合が切られやすくなり、より劣化が引き起こされる<sup>4)5)</sup>と考えられる。

また、色により耐久性の差が現れているが、これは色毎で使用する着色金属が異なるためである。着色金

表3 耐久性試験の結果

		耐酸和絵具								無鉛和絵具												
		A				B				A				B				改良①				
		青	黄	紺	紫	青	黄	紺	紫	青	黄	紺	紫	青	黄	紺	紫	青	黄	紺	紫	
820℃	業務用	後	105	88	99	103	83	108	109	96	71	42	53	70	42	16	44	37	42	80	66	75
		差	6	9	6	5	27	4	7	13	25	54	38	18	63	73	47	54	60	11	25	16
	評価	○	○	○	○	△	○	○	○	△	×	×	△	×	×	×	×	×	○	△	△	
	家庭用	後	109	93	100	100	90	110	99	98	81	68	77	73	39	25	40	33	48	74	59	72
差		9	10	5	3	24	3	8	12	13	24	13	10	64	61	48	49	52	9	27	12	
評価	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×	○	△	×	×	×	×	×	○	×	○		
840℃	業務用	後	110	96	105	106	98	109	116	103	78	60	67	77	55	26	56	56	63	85	74	80
		差	4	4	0	-1	12	7	4	4	18	35	23	15	58	62	36	34	41	7	16	9
	評価	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	△	○	×	×	×	×	×	○	△	○	
	家庭用	後	103	93	95	101	95	108	109	100	88	78	82	77	58	54	49	46	65	82	84	84
差		8	4	6	2	14	5	5	8	8	12	8	8	41	37	43	45	34	8	9	7	
評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×	×	×	△	○	○	○		
860℃	業務用	後	105	98	103	106	106	116	110	82	65	78	76	67	44	71	68	72	84	77	80	
		差	5	6	5	8	10	3	4	6	13	24	17	14	38	44	22	20	25	8	13	10
	評価	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	△	○	×	×	×	×	△	○	○	○	
	家庭用	後	108	97	100	101	96	105	105	95	90	85	84	87	56	42	64	61	72	82	80	82
差		5	6	8	2	12	3	4	6	5	7	6	3	48	50	30	30	27	7	8	6	
評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	△	○	○	○		
880℃	業務用	後	108	98	104	101	108	117	118	112	92	74	87	92	66	48	74	70	79	85	88	88
		差	10	7	4	7	11	1	0	5	10	23	10	8	35	40	20	22	22	10	5	4
	評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×	×	×	△	○	○	○	
	家庭用	後	109	100	105	101	110	114	117	108	95	90	89	91	57	52	66	66	77	85	86	88
差		2	2	0	2	10	1	3	8	2	2	2	0	42	36	26	26	27	9	6	7	
評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	△	○	○	○		

属が溶け込み形成された着色ガラスに金属それぞれの性質(例えば、CuOはガラス中のシリカ結合を弱くする、ZrO<sub>2</sub>ではシリカ結合を強くする等)が反映されるため耐久性の違いが生じると<sup>4)5)</sup>考えられる。

一方、各絵具の焼成温度を高くしていくと耐久性が向上する傾向を示した。耐酸和絵具では820℃では一部の色で△であるが、840℃を超えると全ての色で○となった。同様に無鉛和絵具においても焼成温度を高くすることにより、B以外では耐久性が向上する結果となった。無鉛和絵具Aと改良①においては、×が減り○が多くなる。しかし、全て○にはならなかった。焼成温度を高くすることにより耐久性が向上するのは、ガラスの骨格を形成するシリカ結合が温度の上昇とともに強固となるため<sup>4)5)</sup>と考えられる。

### 3. 2 無鉛フリットの違いによる耐久性評価

無鉛和絵具改良①と改良②の耐久性試験の結果を表4に示す。820、840℃のいずれも、改良①に比べ改良②の方が良好な耐久性を示す結果となった。また、焼成温度を高くすることにより、840℃では改良②の全ての色で○となった。この絵具の耐久性の向上は、フ

リット組成中にZrO<sub>2</sub>成分が多く含まれることによる<sup>4)5)</sup>ものと考えられる。このように、従来の無鉛和絵具では耐久性を得るために860℃以上の焼成温度が必要であったが、改良②の無鉛フリットを使用することにより840℃焼成で良好な耐久性を得ることができた。

## 4. 結 言

九谷焼の和絵具のJIS試験に対する耐久性について試験・評価し、以下の知見を得た。

- (1) JIS試験は、耐薬品・耐熱の袋に試料を浸漬させ、恒温水槽(75℃)を使用して実施できることを確認した。
- (2) JIS規格による和絵具への耐久性試験の結果から、無鉛和絵具に比べ耐酸和絵具の耐久性が優れていた。耐酸絵具では840℃以上の焼成温度で良好な耐久性が得られた。一方、無鉛和絵具は焼成温度の上昇に伴い耐久性が向上する傾向を示した。
- (3) 無鉛和絵具にZrO<sub>2</sub>成分の多い無鉛フリットを使用することにより耐久性の改善が図られ、840℃の焼成温度で良好な耐久性が得られた。

本研究で得られた知見は、JIS試験に対する商品開発などの業界支援に活用していく。

表4 無鉛フリットの違いによる耐久性試験の結果

		無鉛和絵具								
		改良①				改良②				
		青	黄	紺	紫	青	黄	紺	紫	
820℃	業務用	後	45	78	64	75	81	82	80	80
		差	56	12	23	15	15	8	10	9
		評価	×	○	×	△	△	○	○	○
	家庭用	後	46	76	58	73	83	78	82	81
		差	57	12	30	16	14	13	7	7
		評価	×	○	×	△	○	○	○	○
840℃	業務用	後	61	80	69	80	87	83	80	83
		差	40	9	18	11	11	10	14	7
		評価	×	○	△	○	○	○	○	○
	家庭用	後	57	79	64	79	86	83	85	84
		差	47	8	22	11	12	9	5	7
		評価	×	○	×	○	○	○	○	○

## 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) 木村裕之, 高橋宏. 耐久性を改善した無鉛和絵具の開発. 石川県工業試験場研究報告. 2016, no. 65, p. 9-14.
- 4) 作花済夫. 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.