高化学的耐久性上絵具の混色及び超耐酸化について

主任研究員 矢野 秀樹

4

この釉薬研究では、陶磁器業界で緊急課題となっている京焼・清水焼用陶磁器上絵材料の耐酸強化に関する高品位化を取り上げ、その一環として、 京都府中小企業技術センターが開発した高化学的耐久性上絵具(特許 NO. 3088074-2000.7)を用いて、混色化することによって形成する多数 の新規色彩の上(和)絵具や同絵具を用いた陶磁器上絵試料の酸処理による耐酸特性の改善、強化法(超耐酸化)等について検討しました。

◇実験方法

①上(和)絵具試料

使用した上絵具は、表1に示す酸化鉛(PbO)を56.4mass%含有す る無顔料の透明和絵具と同一組成に金属酸化物を添加着色した有色和 絵具(いずれも酒井硝子(株)製造)であり、有色和絵具として現在完成 している8色のうちの3色(1%の酸化コバルトを添加した紺色絵具 (CO1)、0.5%の酸化クロムを添加した黄色絵具(CRO5)、3%の酸 化銅を添加した緑色絵具(CU3))を遊星式ボールミルによって、平均 粒径を約 10μ mに粒度調整して用いました。

表 1 無顔料透明和絵具基本組成 (mass%)

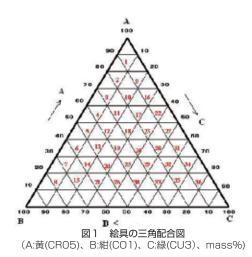
成分	PbO	SiO2	Al ₂ O ₃	В2Оз	Li ₂ O	ZrO2	合計
含有量	56.4	34.2	2.1	3.1	1.6	2.7	100.0

②三色混合上(和)絵具試料の配合

絵具は、図1に示す黄色、紺色および緑色絵具を頂点とする三角配 合図を用いて配合しました。配合量の調整後、各試作絵具試料を乳鉢 で良く混合してから、評価用試料の作成のために磁器基板への上絵付 け処理を行い、焼成温度800℃で焼付けしました。

表2 上絵具試料の配合内容

試料	三角図位置	配合量(mass%)			試料	三角	配合量(mass%)		
NO.		A黄 (CR05)	B紺 (CO1)	C緑 (CU3)	NO.	角図位置	A黄 (CR5)	B紺 (CO1)	C緑 (CU3)
1	1	80	10	10	12	21	10	60	30
2	3	60	30	10	13	22	50	10	40
3	5	40	50	10	14	24	30	30	40
4	7	20	70	10	15	26	10	50	40
5	9	70	10	20	16	27	40	10	50
6	11	50	30	20	17	29	20	30	50
7	13	30	50	20	18	31	30	10	60
8	15	10	70	20	19	33	10	30	60
9	16	60	10	30	20	34	20	10	70
10	18	40	30	30	21	35	10	20	70
11	20	20	50	30	22	36	10	10	80



京都府中小企業技術センター 基盤技術課 材料·機能評価担当

試料 NO. (*) 21 16 11 6 22 17 12 7 2 8 3 18 13 9 19 14 15 5 20 10 (写真試料の配置) (*)表2に対応

三色混合絵具上絵試料の焼成外観 (800℃焼付、下地:1号石灰釉磁器板)

◇実験結果

(三色混合絵具上絵試料の鉛溶出量等の試験結果について)

今回の研究で作成した三色混合絵具上絵試料は各試料とも高鉛上絵 具特有の新規の呈色と良好な艶を示し、貫入等の欠陥もなく何れも外 観良好でありました(写真1)。表3は、黄、紺及び緑色三色混合上絵具 を用いた上絵試料の4%酢酸処理試験結果を示したものです。センター の開発した高化学的耐久性上絵具のうち、透明、単色絵具を用いた上 絵試料の4%酢酸処理試験については、これまでの研究から各種上絵 試料の鉛溶出量の傾向や特徴について種々の知見が得られており、極 めて良好な耐酸特性(超耐酸)を示すことが確認されています。今回の 三色混合絵具上絵試料の実験条件は、これまでの試料とは少し異なり ますが、結果はこれまでのものと同様、22件の三色混合絵具上絵試料 は何れも外観良好で、鉛溶出量の平均値も第1回酢酸処理で1.05(μ g/cm²)、第2回酢酸処理で0.18(μg/cm²)と第2回酢酸処理で大幅 な溶出鉛の低下が確認できました。特に、第2回酢酸処理の0.18(μ g/cm²)の鉛溶出量は、米国カリフォルニア州の鉛溶出規制値である $0.565(\mu g/cm^2)$ の約3分の1でありました。また、第2回酢酸処理 において、その標準偏差 σ も第1回酢酸処理の0.18の約1/3に低下し $CO.05(\mu g/cm^2)$ と、酢酸処理における鉛溶出量変動が小さくなり、 上絵試料の耐酸特性が大幅に安定化することがわかりました。

表3 三色混合絵具上絵試料(22件)の鉛溶出量試験結果(μg/cm²)

項目(22件)	第1回処理	第2回処理
平均	1.05	0.18
最大	1.46	0.27
最小	0.84	0.07
σ	0.18	0.05

(注)本文の超耐酸上絵試料とは 米国カリフォルニア州の鉛 溶出規制值0.565(µg/ cm²)より耐酸性が良い高含 鉛上絵試料を言います。

◇結論

当研究において試作した三角配合図を用いた任意の単色高化学的耐 久性上絵具の三色混合における上絵具試料は、その全てにおいて、従 来の単色絵具と同様の焼成(熱処理)により外観良好の新規色彩の上絵 を容易に形成すること、また、その耐酸特性は、常温における4%酢 酸の24時間処理によって大幅に改善され、鉛溶出量の大幅な低下や耐 酸特性安定化の効果が認められました。特に鉛溶出量については、そ の全てがPbOを56.4mass%含有する高含鉛絵具でありながら、米国 カリフォルニア州規制値0.565 µg/cm²の約3分の1の超耐酸上絵が 容易に実現することが確認できました。

> TEL:075-315-8633 FAX:075-315-9497 E-mail:kiban@mtc.pref.kyoto.lg.jp

【お問い合せ先】