

# 無鉛セラミックカラーの研究

矢野 秀樹<sup>\*1</sup>

森 秀次<sup>\*2</sup>

山本 徳治<sup>\*3</sup>

## 【要 旨】

この研究では、コストパフォーマンスや化学的耐久性に優れ飲料容器に実用されているフッ素を5.4%含有した硼珪酸系の乳白硝子組成を元に数種類の低融無鉛フリットを試作して、低融セラミックカラーへの応用について検討した。その結果以下のことが判明した。下地釉を一号石灰釉とした磁器基板では、上部釉層中のフッ素と一号石灰釉層中のカルシウムが反応して、釉層中にフッ化カルシウムの微結晶（核含む）が形成して釉層自体が変質し剥離等の欠陥が生じる。この欠陥の防止については、今後の検討課題である。しかし、着色剤を混入して試作した有色カラーでは、850 焼付けで外観、化学的耐久性とも良好な結果となった。なお焼付け温度については、釉組成によってさらに低下させることが可能である。陶石素地焼結体に直接焼付ける「こうち」法では、800 の焼付け温度で各無鉛試作フリットとも十分に溶け、陶石素地焼結体表面を良好に被覆する。なお素地との熱膨張率の関係で貫入が発生することがあるが、それについては、今後、フリット組成、素地の焼成温度、種類を含めて検討し、熱膨張率を適正とする必要がある。 で作成した試料について、耐酸、耐アルカリ試験を行ったが、全て良好な結果となった。今回試作した無鉛フリット試料について、各フリットの熱的、化学的等各種の陶磁器工学的特性が把握できた。熱膨張率が完全にマッチした良好な性状の上絵を得る素地と無鉛セラミックカラーの組み合わせ、特殊加飾材、発光材等各種機能材料の付加による機能化等については今後の検討課題である。以上のことから、硼珪酸乳白硝子を基礎組成とする無鉛フリットについては、現状までの欠点を更に改善することによって、低融の無鉛セラミックカラーとしての実用化が図れると思われる。

## 1. まえがき

地球環境問題、公害問題等が重視されつつある時流の中、陶磁器容器からの鉛溶出について、平成4年の米国カリフォルニア州法「飲料水及び有害物質の安全性に係る法律（プロポジション65）」

で制定された鉛溶出規制値は、深型容器：0.226PPM以下、浅型容器：0.100PPM以下であり、日本の現行食品衛生法の鉛規制値の約1/30以下と言う内容で、食用のある種々の海草類に含まれる程度の過酷なものであった<sup>1-3)</sup>。その後、世界各国で、無鉛釉薬等の鉛害対策研究が積極的に押し進められ<sup>3)</sup>現在に至っている。

国内の公設研究機関で最近開発された無鉛釉薬の概要を資料1に示す。該当機関として、岐阜県陶磁器試験場、佐賀県工業技術センター、京都市

\* セラミックス材料の高機能化に関する研究

\* 1 材料技術課専門員

\* 2 酒井硝子(株)部長（兼研究室長）

\* 3 京都府特別技術指導員

工業試験場がある。この内、佐賀県の成果は、特許となっている。

組成的には、いずれも硼珪酸系のガラスをベースに、酸化ビスマス、酸化ランタン、酸化亜鉛、酸化バリウムなどを添加して、上絵具としての特性を得ている。熱膨張率は、各地のベース素地に設定しており、概ね  $5 \sim 7 \times 10^{-6}$  である。また焼成温度は、700～850 の範囲であり、低火度の釉薬である。

また、(社)発明協会で、無鉛釉薬の特許検索を実施したところ、数件の国外メーカーの特許情報を得た。当研究に関連する無鉛釉薬の主な概要を資料2に示す。これらは、何れも硼珪酸系のガラスをベースとしている。熱膨張率は、特開平5-170480の釉薬を除いて大きく、最大  $85 \times 10^{-7}$  に達する組成も存在する。また焼成温度は、600～950 の範囲にあり、京焼・清水焼の焼成温度を含むものの偏っている<sup>4-5)</sup>。

この研究では、コストパフォーマンスや化学的耐久性に優れた飲料容器に実用されているフッ素を5.4%含有した硼珪酸系の乳白硝子組成を元に数種類の低融無鉛フリットを試作して、低融の無鉛セラミックカラーへの応用について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1.1 試作無鉛フリットの組成

試作した無鉛フリット組成を表1に示す。試作フリットの基本組成は、化学的耐久性に優れた飲料容器に実用されている市販の乳白硝子組成で、フッ素を5.4%含有した硼珪酸系の硝子である。この硝子の硼酸含有量は低い。試作フリットNO.1では、粘性調整のために極微量の酸化鉛(0.7%)を含有するが、他の試作フリットは完全無鉛組成である。またNO.1と2では、フッ化カルシウムの微結晶によって乳白色を呈するが、その他の試作フリットは透明である。

### 2.1.2 試作無鉛フリットの原料について

上記の試作無鉛フリットの原料としては、SiO<sub>2</sub>はフラタリー珪砂、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は水酸化アルミニウム、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は無水硼砂、CaOは水酸化カルシウム、ZnOは亜鉛華、MgOは炭酸マグネシウム、BaOは炭酸バリウム、Na<sub>2</sub>Oは炭酸ナトリウムあるいは、硝酸ナトリウム、K<sub>2</sub>Oは炭酸カリウム、Li<sub>2</sub>Oは炭酸リチウム、ZrO<sub>2</sub>はジルコン、Fはフレオライト、SrOは炭酸ストロンチウムである。各試

表1 試作無鉛のフリットの化学組成 (mass%)

NO.	フリット/成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZnO	BaO	SrO	PbO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F	Sum
1	F(乳白)	66.9	5.3	5.8	2.2	0.2	2.1	0.0	0.0	0.7	11.1	0.3	0.0	5.4	100.0
2	F0	67.5	5.4	5.8	2.3	0.2	2.1	0.0	0.0	0.0	11.2	0.2	0.0	5.3	100.0
3	F1	66.5	3.2	6.5	3.8	0.3	2.0	1.1	0.0	0.0	12.8	0.6	0.5	2.7	100.0
4	F2	65.0	4.2	6.7	3.9	0.3	2.0	1.1	0.0	0.0	13.3	0.2	0.5	2.8	100.0
5	F3	60.8	4.5	11.6	3.7	0.5	2.2	0.0	0.0	0.0	11.7	1.2	1.1	2.7	100.0
6	F4	60.7	4.5	13.2	3.8	0.5	2.2	0.0	0.0	0.0	10.3	1.2	0.9	2.7	100.0
7	F5	62.5	4.6	13.5	2.3	0.5	2.3	0.0	0.0	0.0	9.1	1.2	1.6	2.6	100.0
8	F6	59.4	5.1	17.0	2.3	0.6	3.7	0.0	0.0	0.0	6.0	0.7	2.7	2.7	100.2
9	F7	66.7	4.7	13.1	0.0	0.6	3.8	0.0	3.7	0.0	6.1	0.0	2.1	2.7	100.0
10	F8	64.9	4.7	13.4	1.9	0.6	3.9	0.0	1.9	0.0	4.1	0.0	1.8	2.8	100.0
11	F9	60.9	3.3	14.8	1.9	0.6	3.7	0.0	1.8	0.0	8.5	0.7	1.8	2.0	100.0
12	F10	61.3	3.3	14.9	0.0	0.0	5.7	0.0	1.8	0.0	8.5	0.7	1.8	1.0	99.0
13	F11	59.9	3.2	14.5	4.2	0.6	5.5	0.0	1.8	0.0	7.6	0.7	2.0	0.0	100.0

作フリットは、これらの原料を所定量調合してパッチを作成し、約1350 で溶融した後、水中で急冷してガラス化し、それを粉砕して作成した。

## 2.2 試作セラミックカラー（絵具）の各種機器分析

### 2.2.1 試作フリットの化学的耐久性の測定

#### (a) 試作フリットの耐酸性評価法

研究では、素地を上石、下地釉薬を一号石灰釉薬とした磁器基板及び陶石素地焼結体直上に、溶融試作フリットの被覆面積が12 (cm<sup>2</sup>) となるように、炭化珪素発熱体の電気炉（アドバンテック東洋KS - 1500）を用いて、焼成温度800、850で所定時間焼付け処理した試料を作成し、その外観及び耐酸性を評価した。

鉛溶出試験法については、陶磁器安全管理委員会の検査方法にほぼ準拠して行った。酸処理試験に用いた4 mass%酢酸水溶液は、和光純薬工業（株）製の精密分析用の酢酸と純水を用いて調整した。また酸処理試験には、その内の50mlを耐酸ポリ容器に分取して用いた。鉛溶出試験では、鉛溶出用の試験体を酸処理溶液中に完全に浸漬し、ポリ栓により完全密封し蒸発を防止した上で、温度22 の暗室中で24時間±10分間処理し、その後、酸処理済試験体を引き上げ、耐酸ポリ容器中の残溶液を、試料からの鉛溶出定量用試料として用いた。溶出鉛の定量は、ICP分光分析装置（日本ジャ・レルアッシュICPA - 55）により測定した。この測定条件は、同分析装置のシングル分析モードで、Pbの一次スペクトル線波長220.353nmを用い、電圧850V、吸い上げ時間20秒等である。

#### (b) 試作フリットの耐アルカリ性評価法（ASTM C 556準拠）

素地に試作フリットを焼付けた試料を用い、そ

れを0.5%に調整した無水炭酸ソーダ（特級、和光純薬工業（株））水溶液中に挿入し、3時間煮沸試験を行って得た試料の外観（フリット焼付け部分）を、光沢の変化、絵具の剥落等の「目立つ損傷（セラミックス工学ハンドブック）」を基準として、目視判定した。

### 2.2.2 蛍光X線分析

試作フリットや顔料等の組成や構成元素については、蛍光X線分析法（理学製全自動蛍光X線分析装置3370型）により測定した。測定は、アルミリングを用いた加圧成型法によるBからUまでの分析で、測定条件は、Rh管球（50KV、50mA）を用い分光結晶として重元素分析にはLiF、軽元素分析にはPET、RX40、RX50、RX70を用いた。特にNa、Mgの検出にはTAPを使用した。

### 2.2.3 粒度分析

試作フリットを適量ビーカ（200ml）に分取し、蒸留水を添加して超音波により十分分散したうえでレーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所SALD - 2000A）により測定した。粒度測定においては、測定毎のフリットの濃度を均一に保つように配慮した。

### 2.2.4 熱膨張測定

熱膨張測定用試料としては、各試作フリット毎にガラスからダイヤモンドカッターにより測定可能な試料形状に切り出し、その両端表面を充分研磨洗浄したものを用い、赤外線イメ - ジ炉付属の熱膨張計（真空理工熱膨張計DL - 7000）により、試料の熱特性を測定した。

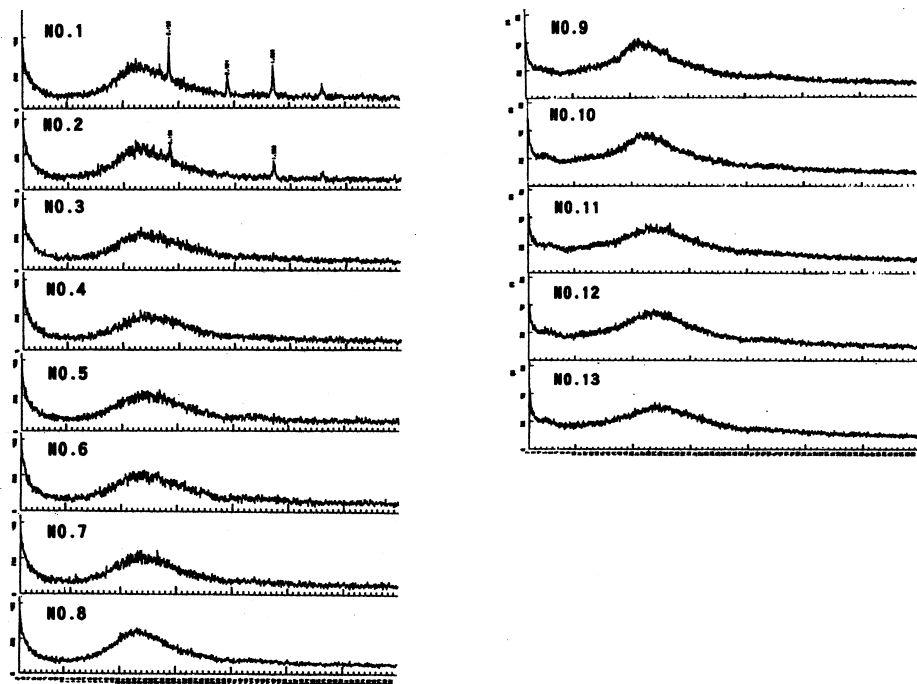


図1 試作無鉛フリットの粉末X線回折分析結果

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 試作無鉛フリットについて

##### 3.1.1 粉末X線回折分析

試作フリットの粉末X線回折分析結果を図1に示す。NO.1、2の試料には、ガラス相の他、フッ化カルシウム（JCPDS35-816）の回折線が認められ、成長したフッ化カルシウム結晶が硝子相中に存在していることが推定できた。このフッ化カルシウムの存在が、母硝子乳白の原因となっている。

NO.3～13の試料については、何れのフリットとも明瞭な回折線は認められず、NO.1、2のフッ化カルシウム存在せず、硝子相のみで構成されているものと思われる。このことは、母ガラスが無色透明であることから推定できる。

##### 3.1.2 試作無鉛フリットの粒度

試作フリットの粒度を表2に示す。13種類の試作フリットの平均粒径（メディアン径）は28.6μ

表2 試作無鉛フリットの粒度

NO.	フリット	メディアン径 (μm)	モード径 (μm)	任意%粒子径 (μm)	
				10%	90%
1	F(乳白フリット)	19.5	31.0	2.8	63.5
2	F0	32.8	56.6	4.5	91.0
3	F1	35.2	56.6	5.5	96.1
4	F2	40.2	69.3	6.3	109.0
5	F3	27.3	46.3	3.6	75.7
6	F4	23.6	37.9	3.9	60.6
7	F5	32.8	84.7	4.6	113.5
8	F6	23.7	46.3	3.2	66.7
9	F7	23.6	37.9	2.7	76.0
10	F8	21.5	31.0	2.7	72.2
11	F9	22.9	37.9	3.2	67.5
12	F10	34.3	56.6	4.0	95.3
13	F11	33.9	56.6	5.1	98.9

m、平均モード径は49.9μm、10%粒子径は4.0μm、90%粒子径は83.57μmである。通常の上絵具フリット絵具の平均粒径は、約5～10μmであるので、これと比較すると、試作フリットは大きい平均粒径となっている。

##### 3.1.3 試作無鉛フリットの熱特性

試作フリット（母硝子）の転移温度、軟化温度、熱膨張率を表3に示す。試作フリットの転移温度

表3 試作無鉛フリットの熱特性

NO.	フリット	熱特性		
		転移温度 (°C)	軟化温度 (°C)	熱膨張率 ( $\times 10^{-6}$ )
1	F(乳白フリット)	493	670	6.61
2	F0	400	625	7.48
3	F1	376	586	7.98
4	F2	376	614	8.50
5	F3	376	573	8.14
6	F4	494	610	8.29
7	F5	480	593	8.06
8	F6	422	568	8.07
9	F7	413	710	5.32
10	F8	390	616	5.49
11	F9	380	577	7.49
12	F10	455	556	6.44
13	F11	530	622	7.21

は、376～530 の範囲にあり、NO.11が、530 と最も高く、NO.3～5が、376 と最も低い。軟化（屈伏）温度は、556～710 の範囲にあり、NO.9が、710 と最も高く、NO.12が、556 と最も低い。熱膨張率は、NO.9、NO.10やフッ化カルシウムの微結晶の存在するNO.1、2が、比較的小さいが、他の試作フリットでは、8.00を越す試料もあり、下地の一号石灰釉薬、素地焼結体の熱膨張率との関係で剥離、貫入等の欠陥が発生する可能性が高く、従って、被覆用基材を含めて

総合的に熱膨張率の影響を調整する必要がある。

### 3.2 試作無鉛セラミックカラーの焼付け 外観と化学的耐久性

#### 3.2.1 試作無鉛フリットについて

(1) 一号石灰釉被覆磁器板への試作無鉛フリットの焼付け状況

素地を上石、下地釉薬を一号石灰釉薬とした通常の磁器基板及び低鉄分の陶石素地焼結体に、焼成温度800、850 で各試作フリットを、所定時間焼付けて作成した試料について検討した。その結果を表4に示す。

NO.1が溶不良、NO.2が貫入を示し、NO.3～8では、貫入の他剥離し、被覆不能という結果となった。

この原因を求めるため、剥離部分の粉末X線回折分析と破断面の顕微鏡観察を行った。その結果を図2、写真1に示す。剥離部分の粉末X線回折分析では、硝子相とムライト、石英（微量）の回折線が確認できた。ムライトは、素地に由来するものなので、剥離部分は、主にガラス相から構成

表4 試作無鉛フリットの焼付け外観と化学的耐久性

800 焼成、1号石灰釉薬（下釉）被覆磁器及び陶石素地ベース使用

NO.	フリット	焼付け外観		処理後外観(陶石ベース)		備考
		1号石灰釉薬ベース	陶石ベース素地等へ直接	4%酢酸 24時間処理	0.5%炭酸ソーダ 3時間処理	
1	F(乳白フリット)	溶不良	溶けやや不良、白濁	変化無し	変化無し	乳白
2	F0	貫入	良好、やや白濁			
3	F1	貫入・剥離	良好、貫入	変化無し	変化無し	透明
4	F2	貫入・剥離	良好、貫入			
5	F3	貫入・剥離	良好、貫入			
6	F4	貫入・剥離	良好、貫入			
7	F5	貫入・剥離	良好、貫入			
8	F6	貫入・剥離	良好、艶低下			
9	F7	貫入・剥離	失透(素地NO.1使用)	—	—	透明
10	F8	貫入・剥離	失透(素地NO.1使用)			
11	F9	貫入・剥離	良好(素地NO.1使用)			
12	F10	貫入・剥離	良好(素地NO.1使用)			
13	F11	剥離	—	処理不可		

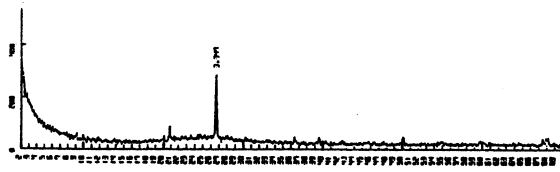


図2 剥離部分の粉末X線回折分析結果

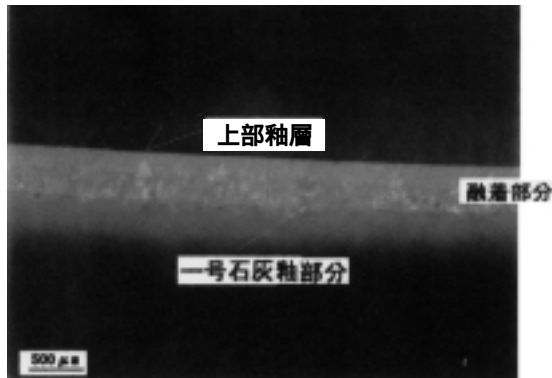


写真1 剥離断面の顕微鏡写真

されていることが推定できる。

また写真1の剥離部分の破断面を観察すると、上部釉層（試作フリット、層厚約250 μm）と下地の一号石灰釉が、良く融着しており、その界面は、不鮮明となっている。また両釉層の組織内部には、多数の微結晶状の斑点が認められる。この微結晶は、上絵のフリット硝子組成に含まれるフッ素成分が釉層の溶融に伴って拡散し、一号石灰釉層の硝子相中のカルシウム（CaOで11.6mass%含有）イオンと結合した結果形成したフッ化カルシウムの微結晶と思われる。従って、剥離の原因としては、熱膨張率不適合以外に上記のような一号石灰釉層中のフッ化カルシウム結晶形成による釉薬の変質に由来することが考えられる。そこで、石灰釉被覆の無い、陶石素地セラミック焼結体について焼付けを検討した。なお、このような素地焼結体に直接のフリットを焼き付ける技法を「こうち」技法と称している。

## (2) 陶石ベース素地等セラミック焼結体への試作無鉛フリットの焼付け状況

表4に陶石（酸化鉄0.2%以下）ベース素地焼結体への無鉛フリットの焼付け状況を示す。焼付け外観は、NO.1で、溶けがやや不良となった他は、概して良好である。またNO.1、2では、白濁したが、他は透明であった。なお陶石ベース素地焼結体への焼付けでは、前述のような釉層の剥離は全く認められなかった。NO.3～7では貫入、NO.8では艶の低下、NO.9、10では失透が認められた。また今回は、焼付け試料の一部について耐酸、耐アルカリ試験が可能であったので、2.2.1（試料の化学的耐久性の測定）の方法によって試料を処理し、その外観を観察した。耐酸、耐アルカリ試験の結果を表4に示すが、NO.1～8の各試料とも焼成時の外観は、全く変化無く、また光沢の変化、釉の剥落等「目立った損傷」の異常も認められなかった。従って、当試作無鉛フリットは、陶石ベース素地に直接被覆することによって、良好な外観と化学的耐久性を示すことが分かる。

## 3.2.2 通常の磁器基板への無鉛セラミックカラーの加飾

NO.1の乳白硝子組成に、0.5mass%のCuO（塩基性炭酸銅で添加）と0.5mass%のCoOを添加混合したカラー（G1）と1mass%のCoOを添加混合したカラー（G2）を試作して、一号石灰釉被覆磁器板（通常の試験体）に800、850 で焼付けて、上絵を作成したところ、表5、写真2の結果となった。すなわち、800 で焼付けた試料では、NO.1やNO.2、3の一部に溶け不良が認められたが、呈色については、概ね良好（期待した呈色）であった。また、850 で焼付けた試料では、フリットの溶けは更に良好となった。また

表5 試作無鉛カラー焼付け（上絵）外観と耐酸性（一号石灰釉被覆磁器板使用）

NO.	焼付け温度 (°C)	フリット	外観		鉛溶出量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
			焼成直後	酸処理後	
1	800	G1 (Cu+Co)	溶やや不良	変化無し	trace
2		G2 (Co)	溶やや不良		
3	850	G1 (Cu+Co)	良好	変化無し	trace
4		G2 (Co)	良好		

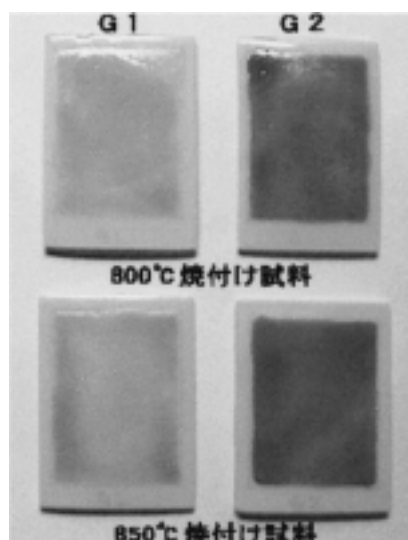


写真2 試作無鉛カラー焼付け試料

4%酢酸処理試験でも、酸処理前後で外観の変化は無く、鉛溶出量もトレースレベルの良好な結果となった。

### 3.2.3 新素地への試作無鉛セラミックカラーの加飾

加飾用の素地の作成には、無鉛フリットの他、表6に示す組成の陶石（韓国産寶貝陶石）と可塑性原料（英国カオリン）を用いた。この寶貝陶石は、鉄分の含有が極めて少ない特上級の陶石である。

(1) NO.3無鉛フリットを素地及び無鉛セラミックカラーに用いた場合の加飾

NO.3フリットと寶貝陶石を表7の組成で調査して、鑄込み及び石膏板上流し成形し、1250で焼成してNO.1～NO.3の素地を作成した。素地の状態は、NO.1はガラスを含有する艶があり緻密で、微細な模様も保持される。NO.2は、ガラスに富むが保形性は、やや良くないが使用は可能である。NO.3については、焼成で歪みが出て形

表6 加飾用ベース素地用原料の化学組成 (mass%)

NO.	試料	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sum	備考
1	寶貝陶石	81.9	0.1	13.8	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	3.7	0.0	100.0	非可塑性
2	英国カオリン	57.7	0.1	38.4	0.8	0.1	0.1	0.5	0.1	2.1	0.1	100.0	可塑性

表7 施釉用素地の調合と性状 (mass%)

NO. (素地)	フリット	ベース材料	混水量 (素地100に対する外割)	焼成外観
	NO.3	寶貝陶石		
1	10	90	40	良好
2	20	80	40	硝子に富む
3	30	70	40	形状不定

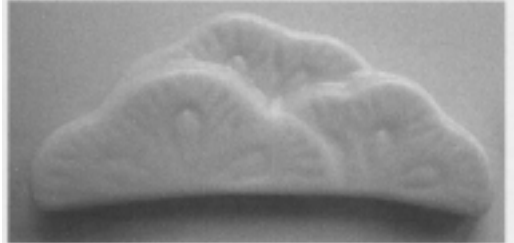
表8 無鉛カラーの調合と焼付け外観

NO.	顔料(mass%)		外観	発色	備考
	種類	添加量			
1	緑青	3	良好	良好	NO.1素地使用
2	淡黄	3	良好	良好	
3	紺青	4	良好	良好	
4	九谷赤	6	不良	ムラ	

(焼成温度) 800℃ 10分



NO.1(フリット10, 陶石90) ベース素地試料



NO.2(フリット20, 陶石80) ベース素地試料

写真3 加飾用ベース素地焼成外観  
(焼成温度1250 )

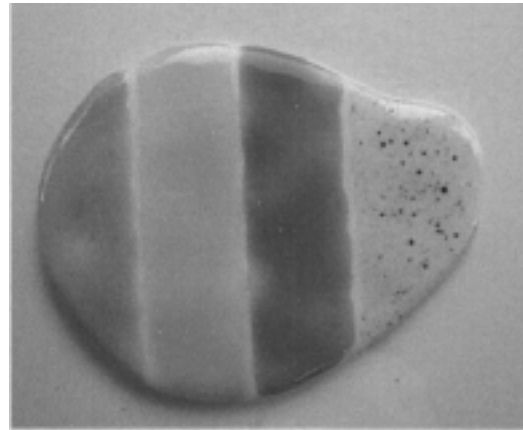


写真4 無鉛カラー加飾(焼付け)試料の外観  
(NO.1素地使用、800 焼成)

状が不定となり使用不可能である。写真3にNO.1 NO.2 無地の焼成外観を示す。

次に、NO.7フリットをベースとして、表8に示す顔料を添加混合して無鉛カラーを作成し、NO.1素地試料に直接塗布し、800 で焼き付けその外観を観察した。その結果、NO.4の九谷赤試料を除いて、何れの試料にも貫入がなく、発色

も概ね良好な加飾を示した。写真4に無鉛セラミックカラーによる加飾外観を示す。

(2) NO.11無鉛フリットを素地及び無鉛セラミックカラーに用いた場合の加飾

NO.11フリットについて表9に示す組成で、陶石と英国カオリンを添加して素地を作成して鑄込み成形し、1180 で焼成して、加飾用ベース試料を3種類作成した。これらの焼成外観は何れも良好である。次いでNO.11フリットをベースに表10

表9 施釉用素地の調合と焼成外観 (mass%)

NO. (素地)	フリット	ベース材料		混水量 (素地100に対する外割%)	焼成外観
	NO.11	寶貝陶石	英国カオリン		
1	10	70	20	48	良好
2	15	55	30	48	良好
3	20	50	30	47	良好

(注) 寶貝陶石については別途キャラクターゼーションを実施  
焼成温度 1180℃ 60分



表10 NO.11フリットをベースとして調整した無鉛カラー焼付け試料の外観及び呈色

NO.	顔料(添加量mass%) / 素地	NO. 1	NO. 2	NO. 3	呈色
1	淡黄(5)	良好	貫入	貫入・失透	黄色
2	トルコブルー(5)	良好	貫入	貫入・失透	空色
3	紺青(5)	-	貫入	貫入	紺色
4	酸化クロム(5)	良好	貫入	貫入・失透	濃緑色
5	グリーンピア(5)	良好	-	-	黄緑色

焼成温度 800℃10分

表11 NO.11フリットをベースとして調整した無鉛カラー焼付け外観及び呈色

NO.	顔料(添加量mass%) / 素地	NO. 2	NO. 3	呈色
1	淡黄(5)	貫入	貫入	黄色
2	トルコブルー(5)	貫入	貫入	空色
3	酸化クロム(5)	良好	良好	濃緑色

焼成温度 800℃10分

加飾方法 一号石灰釉薬(1200℃焼成)上に通常法

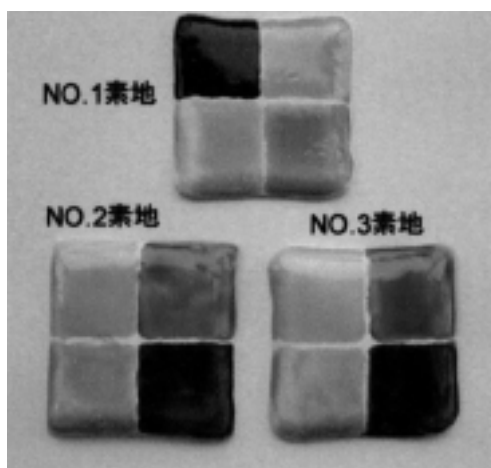


写真5 NO.11無鉛フリットをベースとして調整した無鉛カラー焼付け試料の外観

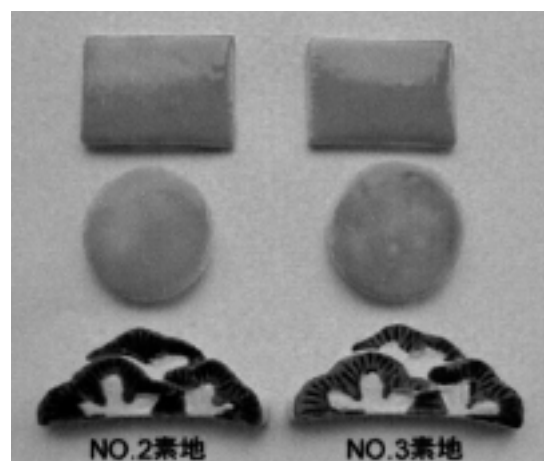


写真6 NO.11無鉛フリットをベースとして調整した無鉛カラー焼付け試料の外観（下地：一号石灰釉薬）

に示す顔料を添加して無鉛カラーを作成して、上述の加飾用素地に800℃で焼き付け、外観を観察した。その結果を表10に示す。顔料の発色は何れも概ね良好（期待した呈色）であった。外観については、剥離もなく絵具の被覆状態は良好であるが、NO.2素地では、微弱な貫入が発生した。またNO.3素地については、貫入の他、一部失透が認められた。すなわちNO.11フリットを用いた場合には、NO.1組成の素地の他は概して良好な加飾は得られなかった。以上の無鉛セラミックカラ

ーによる加飾（焼付け）試料を写真5に示す。

次に、上述のNO.2、NO.3素地焼成体に1200℃で一号石灰釉薬を施釉し、それに無鉛カラー焼付け加飾した試料の観察結果を表11に示す。呈色については何れも良好（期待した呈色）であった。外観については、剥離もなく絵具の被覆状態は良好であるが、酸化クロム絵具試料の他は、貫入が発生した。写真6に加飾（焼付け）試料を示す。

なお、貫入のない熱膨張率が完全にマッチした良好な加飾を得る素地及び無鉛カラーの組み合わせ、また特殊加飾材、発光材等の各種の特殊機能材料の付加による機能化等については今後の課題である。

#### 4 結 論

化学的耐久性に優れ飲料容器に実用されている、コストパフォーマンスの優れたフッ素を5.4%含有した硼珪酸乳白硝子フリットを基礎組成として13種類の無鉛フリットを試作してセラミックスカラーへの適用について検討した。なお乳白ガラスには、溶けを制御する目的で0.7masaa%の酸化鉛を含有しているが、他の試作フリットは、完全無鉛組成である。研究では、素地を上石、下地釉薬を一号石灰釉とした磁器基板及び陶石素地焼結体上に、試作フリットを焼成温度800、850で、所定時間焼付けた試料について検討した。その結果以下のことが判明した。

下地釉薬を一号石灰釉とした磁器基板では、上部釉層中のフッ素と一号石灰釉層中のカルシウムが反応して、釉層中にフッ化カルシウムの微結晶（核含む）が形成して釉層自体が変質し剥離等の欠陥が生じる結果となった。この欠陥の防止については、今後の課題である。しかし、着色剤を混入して試作したカラーでは、850 焼付けで良好な結果となった。なおこの焼付け温度については、組成的にさらに低下させることが可能である。

陶石素地焼結体に直接カラーを焼付ける「こうち」焼成法では、800 の焼付け温度で各無鉛試作フリットとも十分に溶けて、陶石素地焼結体表面を良好に被覆した。なお素地との熱膨張率の関係で貫入等の欠陥が発生することもあるがそれについては、今後、フリット組成、素地の焼成温

度、種類を含めて検討し、熱膨張率を適正とする必要がある。

で作成した試料について、耐酸、耐アルカリ試験を行ったが、全て良好な結果となった。

今回試作した無鉛フリット試料の熱的、化学的等各種の陶磁器工学的特性が把握できた。

熱膨張率が完全にマッチした良好な性状の被覆を得る素地と無鉛セラミックカラーの組み合わせ、その他特殊加飾材、発光材等各種機能材料の付加による機能化等については今後の課題である。

以上のことから、硼珪酸乳白硝子を基礎組成とする無鉛フリットは、現状までの欠点を更に改善することによって、セラミックカラーとして、実用化が可能と思われる。

#### (参考文献)

- 1) 高島広夫・斉藤肇：窯業協会誌 83 [2] 81-86 (1975)
- 2) セラミックスジャーナル：第1740号（平成3年7月25日）第1759号（平成4年2月5日）
- 3) (1)中小企業庁、中部通産局、九谷焼試験場：平成3年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト第3章上絵具の高品位化に関する研究（平成4年10月）  
(2)中小企業庁、中部通産局、多治見陶磁器意匠研究所：平成3年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト「陶磁器鉛害防止技術に関する研究」第1章 - 第4章（平成6年10月）
- 4) 中小企業庁、近畿通産局、京都府中小企業総合センター：平成6年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト 第4章 高化学的耐久性フリットグレーズに関する研究（平成7年10月）etc.

- 5) 矢野秀樹：京都府中小企業総合センター技報  
NO.20, p.27-35 (1992) etc.
- 6) 山本徳治：平成7年度工芸加工技術研究会第  
4回資料「陶磁器上絵具の新しい着色」  
(1995.8.30)

**(謝辞・付記)**

本研究の遂行に当たり、当センターの浅井(前)技術部長、矢野技術部長、手塚材料技術課長、堀井(前)主研、市村主研はじめ、種々お世話となった関係者の方々にお礼申し上げます。特に陶石素地につきましては、特別技術指導員若松盈先生(京都工織大名誉教授)、(株)井上春峰社長井上幸治氏の御指導等を得、また顔料の蛍光X線分析につきましては応用技術課大橋専門員の協力を得ましたことを付記します。

**資料1 (公設試研究例)**

**公設試の無鉛釉薬 (低火度)**

: 熱膨張率

研究機関	主な成分及び特性						
岐阜県陶磁器試験場	一般	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO CaO
	特殊	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>			
	特性	5.01 ~ 5.93 × 10 <sup>-6</sup>			焼成温度800		
佐賀県工業技術センター	一般	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O CaO
	特殊	BaO	ZnO	SrO	ZrO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	特性	5.0 ~ 7.0 × 10 <sup>-6</sup> (50-350) 焼成温度700 ~ 900					
京都市工業試験場	一般	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
	特殊	ZnO					
	一般	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
	特殊	ZnO	BaO				
特性	5.6 × 10 <sup>-6</sup>			焼成温度750 ~ 800			

いずれも硼珪酸系の低融硝子組成を基本とする組成となっている。

## 資料 2 (外国企業特許例)

釉薬組成物及び施釉方法 (特開平5-147973)

英 クックソン・グループ・ピーエルシー

組成 (0008) - 米国特許

SiO <sub>2</sub>	35-47%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5-9%	BaO	24-42%	TiO <sub>2</sub>	1.5-4%	ZrO <sub>2</sub>	6-10%
Li <sub>2</sub> O	1-5%	SrO	0-8%	MgO	0-5%	CaO	0-5%	ZnO	1-10%
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8%	SrO, MgO, SrO, CaO, ZnO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0-10%				

(特性)  $65 - 5 \times 10^{-7}$  / 焼成温度 700 - 950

ガラスフリット組成物 (特開平6-48766)

米 コーニング インコーポレイテッド

組成 (請求項 1 のフリット)

SiO <sub>2</sub>	51-59%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9-12%	CaO	0-7%	SrO	0-12%	BaO	0-9%
ZnO	0-10%	Li <sub>2</sub> O	0-2%	Na <sub>2</sub> O	3.5-7%	K <sub>2</sub> O	6-8.5%	Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	10-15%
CaO + SrO + BaO + ZnO		8-18%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5-7%					

$$1.0 < (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}) < 1.4$$

(特性)  $70 - 85 \times 10^{-7}$  / 軟化点 650 - 740

鉛およびカドミウム不含有うわ薬用透明ガラスフリット組成物 (特開平5-170480)

米 コーニング インコーポレイテッド

組成 (請求項 5)

SiO <sub>2</sub>	43-56%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-18%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-8.75%	CaO	0-3%	ZnO	0-5%
BaO	3-9.5%	Li <sub>2</sub> O	2.5-4.5%	Na <sub>2</sub> O	0.75-3.5%	TiO <sub>2</sub>	0-5.5%	ZrO <sub>2</sub>	6.75-10.5%
SnO <sub>2</sub>	1.5-4%	F	2.75-4.25%	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-3%	K <sub>2</sub> O	0-2%	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5%
SrO	0-3%	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0-6.5%				

(特性)  $57 - 62 \times 10^{-7}$  / 軟化点 600 - 625