

低融機能性セラミックス材料の開発 —低融機能性フリットを用いた新規新岩絵具製造法の検討—

矢野 秀樹^{*1}

中川 晴雄^{*2}

森 秀次^{*3}

山本 徳治^{*4}

[要 旨]

本研究では、耐ガス（硫化水素）用の低融無鉛機能性フリット（特許出願中）を用いて、従前の研究で明らかとなった現用の有鉛絵具との特性の違いを克服するフリットと絵具混合物の溶融塊（新岩）に関する新規製造法（プレス成型溶融法）について研究した。そして、このプレス成型を用いた新規の溶融法が日本画用の新岩絵具製造に適応できるのか否かや、その量産化条件などについて詳細に検討した。その結果、新製造法（プレス成型溶融法）が、従来の有鉛絵具と溶融特性の大きく異なる低融無鉛機能性フリット顔料混合物の溶融塊（新岩）製造に有効であることを確認した。

1 はじめに

陶磁器、絵画等の工芸美術界では、戦後、その優秀な描画特性等の関係から陶磁器用フリット絵具のような高鉛ガラスフリットをベースとした高含鉛絵具が大量に使用され、その普及が極めて広範囲に及んでいる。しかし近年、大気汚染物質である亜硫酸ガスや窒素酸化物などの影響で酸性雨（霧、雪、日本の酸性雨のpHは4～5で欧米並み）などが降り、環境が汚染され、これら絵具に含まれる成分が反応して変質し、貴重な作品を無にするような事象が発生する可能性があり、その正確な原因解明や対策が急務となっている¹⁾²⁾。この研究では、前回の研究で開発した耐ガス（硫化水素）用の低融機能性フリット（特許出願済み）³⁾⁴⁾を用いて、同研究で明らかとなった現用の有鉛絵具と

の溶融特性の違い³⁾を克服するために、低融機能性フリットと絵具混合物の溶融塊（新岩）に関する新規製造法（プレス成型溶融法）を考案した。そして、この新規溶融法が、低融無鉛機能性フリットを用いた絵画用の新岩絵具製造に有効であるか否かやその量産化条件などについて検討したので報告する。

2 実験方法

2. 1 顔料試料及びプレス成型溶融法

本研究では、新開発フリットと表1に示す8種類の市販顔料を振動ミルを用いて7時間混合して、顔料配合量が20mass%、25mass%、35mass%となるようにフリット・顔料混合物試料を作成した。次いで、この試料に水を添加して混和し、プレス成型に供した。水分量については、適正量を求めるため変動させた。このプレス成型で用いたプレス機は、最大加圧40tの油圧式一軸プレス機であり、適正加圧値を求めるため成型圧を変動させた。このプレス成型に用いた金型としては、その適正条件

* 1 基盤技術室 専門員

* 2 ナカガワ胡粉絵具株式会社

* 3 酒井硝子株式会社

* 4 京都府中小企業特別技術指導員

を決めるため内径40φ×40mm金型と量産試験用の80φ×80mm金型の大小二種類のサイズの金型を用いた。フリット・顔料熔融塊（新岩）の作成には、アドバンテック東洋KS-1500加熱炉を用いた。なお、加熱温度・時間は従来絵具の製造条件である780℃・20分に統一した。通常では絵具作成のために、このフリット・顔料熔融塊を粉碎分級するわけであるが、今回は、フリット・顔料熔融塊の適正生成条件を求めるのが目的であったので、一部を除いて、フリット・顔料熔融塊を粉碎して絵具化せず、主にフリット・顔料熔融塊の性状、呈色等を評価対象とした。絵具化試料の評価については、今後検討する。

表 1 使用した顔料

NO.	顔料	呈色
1	NO.1	赤色
2	NO.32	青色
3	NO.3	黄色
4	NO.23	緑色
5	NO.33	青色
6	NO.37	青色
7	NO.42	紫色
8	NO.40	茶色

2. 2 粉末X線回折分析

顔料の構成化合物を粉末X線回折分析で確認した。粉末X線回折分析（理学製ガイガフレックスRADⅢA使用）の測定条件は、Cuのターゲットを用い管電圧40kV、電流40mA、Niフィルタ、ステップ幅0.05度、検出器SCで、回折角度は、2度から70度の範囲である。

2. 3 蛍光X線分析

フリット・顔料の構成元素、組成については、蛍光X線分析法（理学製全自動蛍光X線分析装置3370型）で測定した。測定方法としては、アルミリングを用いた加圧成型法等を用い、BからUまで

の定性分析を行った。測定条件は、Rh管球（50kV、50mA）で、分光結晶としては、重元素分析にはLiF、軽元素分析にはPET、RX40、RX50、RX70、Geを用いた。特にNa、Mgの検出にはTAPを使用した。

2. 4 粒度分析

フリット・顔料混合物の粒度分布を測定した。測定では、試料の適量をビーカ（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）に供した。粒度分布測定においては、超音波等を用い測定毎に試料濃度を常に一定に保つように配慮した。

2. 5 測色試験

成型試料や熔融塊の測色には、測色試験装置（日本電色（株）SQ-2000）を用いた。この測色では、装置所定の標準板を用い反射法により行った。また、試料毎にそれぞれ3回測定し、その平均値を求めて各試料の評価データとした。

3 実験結果と考察

3. 1 低融機能性フリットの試作と顔料及び顔料・フリット混合試料

3. 1. 1 試作フリット

本研究では、表2に示す組成により低融機能性フリットを試作した。大型金型を用いた量産試験についても表2の組成と同様のフリットを別途約50kg試作して実験に供した。試作したフリットの性状、外観は共に良好であった。

3. 1. 2 顔料

本研究に用いた表1に示す8種類の顔料とフリット混合物試料の粉末X線回折分析結果を表3

表2 フリットの組成(mass%)

NO.	フリット/成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	CaO	ZnO	MgO	F	Sum
1	NGFシリーズ	63.3	3.4	15.4	7.9	0.6	1.2	2.0	3.9	0.3	2.0	100.0

に示す。使用した顔料は、紺色系統が3種類、赤色、黄色、緑色、紫色、茶色系統が各1種類の8色である。特に表1のNO.2の青色顔料については、プレス条件検討のための小型金型試験に供した。また、量産用金型試験では表1掲載の全顔料試料を用いた。

3. 1. 3 フリット・顔料混合物

フリット・顔料混合物試料の粉末X線回折分析結果を図1に、蛍光X線分析から求めた化学組成を表4に示す。図1の粉末X線回折スペクトルから表3の顔料(化合物)が同定された。また表4の化学組成からもわかるように混合物試料の発色

表3 試料の粉末X線回折分析結果

NO.	顔料	主な検出化合物	
1	NO.1	ジルコン	ZrO ₂ SiO ₂
2	NO.32	酸化コバルト	Co ₃ O ₄
3	NO.3	酸化チタン	TiO ₂
4	NO.23	コバルトニッケル酸化物	CoO ₃ NiO
5	NO.33	酸化コバルト	Co ₃ O ₄
6	NO.37	コバルトクロム酸化物	CoOCr ₂ O ₃
7	NO.42	酸化スズ	SnO ₂
8	NO.40	亜鉛鉄酸化物	(Zn _{0.54} Fe _{0.46})Fe ₂ O ₄

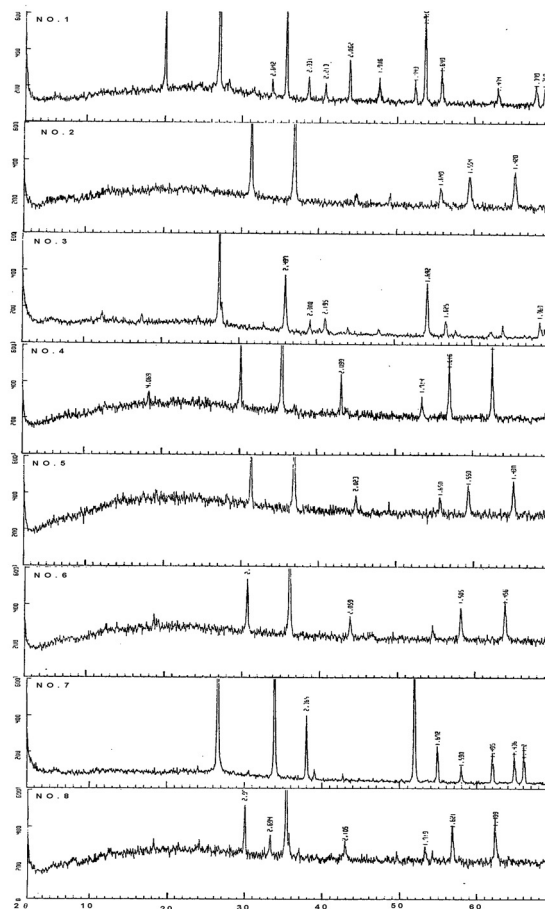


図1 試料の粉末X線回折分析結果

元素は、無色のフリット及び無色混合物元素を除くと、各試料の呈色状況からNO. 1がCd,Se、NO. 2がCo、NO. 3がSb,Ni、NO. 4がCo,Ni、NO. 5がCo,Ni、NO. 6がCo,Cr、NO.7がCr,Sn、NO. 8がFeであると思われる。

表5にフリット・顔料混合物の粒度分布分析結果を示す。試料のメデียน径は1.1～7.0 μm 、最小粒径は0.1～0.2 μm 、最大粒径は18.7～114.5 μm であり、特にメデียน径は、NO. 1が最も大きく、NO. 8が最も小さい。

試料の粒度分布は、試料のプレス成型、成型試料の溶融の状態に影響を与えられ考えられるが、今回の試料の粒度分布状況では、写真6に示すよ

うに試料の成型状態や溶融状態ともに大きな影響は認められなかった。

3.2 小型金型を用いたプレス成型溶融試験結果

3.2.1 プレス成型溶融試験

プレスの適正成型条件を求めるため写真1の小型金型(内径40 ϕ ×40mm金型)を用い、表1のNO.2の紺色顔料とフリットとの混合物についてプレス成型溶融試験を行った。プレス成型試料の外観を写真2に、780 $^{\circ}\text{C}$ で溶融作成した溶融塊(新岩)試料の外観を写真3に示す。また、表6に小型金型を用いたプレス成型溶融試験条件及び結果を示

表4 試料の化学組成 (mass%)

NO.	サンプル	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
1	NO. 1	52.4		2.4	tr.	2.1	0.2	9.3	2.5	
2	NO.32	48.2		16.1	tr.	1.5		11.6	1.9	
3	NO. 3	45.8	25.8	2.3	tr.	1.5	0.2	9.9	2.7	
4	NO.23	44.9	11.7	2.3		1.3	0.2	9.9	1.6	
5	NO.33	36.8		16.4		1.5	0.2	9.3	1.8	0.1
6	NO.37	44.4		7.8	tr.	1.4	0.2	8.5	1.7	
7	NO.42	47.2		1.8		1.4	0.2	9.1	1.7	
8	NO.40	45.8		2.2	23.5			11.0	1.8	

NO.	サンプル	SO ₃	ZrO ₂	ZnO	PbO	CdO	SeO ₂	Co ₂ O ₃	NiO	Sb ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O	Cr ₂ O ₃	SnO ₂
1	NO. 1	0.1	23.9	4.8	1.1	0.7	0.5							
2	NO.32			13.9				6.7	tr.					
3	NO. 3		tr.	5.0					2.4	4.4	tr.			
4	NO.23			9.6				8.2	10.0			0.1		
5	NO.33			5.3				16.8	0.2					
6	NO.37	tr.		5.2				14.7					16.0	
7	NO.42		0.7	4.5									0.1	33.3
8	NO.40			13.8										

表5 混合物試料の粒度 (μm)

NO.	顔料	メデียน径	モード径	粒 径	
				最小	最大
1	NO. 1	7.0	6.2	0.2	93.7
2	NO.32	4.0	4.1	0.2	62.6
3	NO. 3	3.3	2.8	0.1	76.6
4	NO.23	3.9	3.4	0.2	76.6
5	NO.33	4.4	4.1	0.2	114.5
6	NO.37	1.5	1.5	0.1	62.6
7	NO.42	6.9	4.1	0.2	114.5
8	NO.40	1.1	1.0	0.1	18.7

す。

表6に示すように、NO.1~4では、顔料配合量、

成型圧、加圧時間をそれぞれ20mass%、1.0t/cm²、120secに固定し、成型水分量を7~1部に変動させ

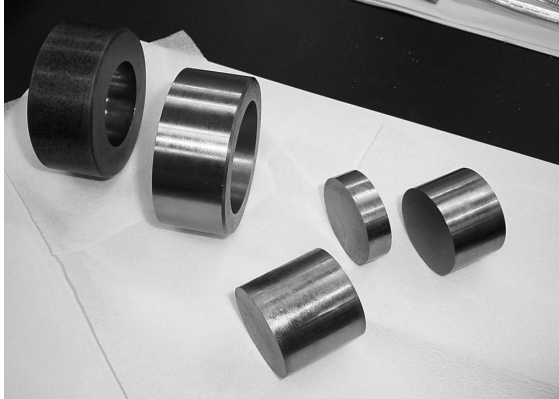


写真1

小型プレス金型（ステンレス製）
金型の形状(mm) 内径 40φ×40mm



写真2 プレス成型試料



写真3 熔融塊試料

表6 小型金型を用いたプレス成型熔融試験条件及び結果

NO.	試料		成型		外観		測色		
	顔料配合量 (mass%)	水分(部)	成型圧 (t/cm ²)	時間 (sec)	成型性	熔融 状態	L	a	b
1	20	7	1.0	120	良好	良好	17.8	9.9	-21.4
2	20	5	1.0	120	良好	良好	13.6	11.8	-32.2
3	20	3	1.0	120	良好(やや弱い)	良好	13.9	10.9	-30.0
4	20	1	1.0	120	良好(弱い)	良好	16.3	11.0	-29.3
5	20	5	2.0	120	良好	良好	24.3	12.9	-31.8
6	20	5	0.5	120	良好	良好	25.7	12.8	-31.7
7	25	7	1.0	120	良好	良好	26.6	13.7	-35.7
8	25	5	1.0	120	良好	良好	26.5	13.7	-36.0
9	25	3	1.0	120	良好(やや弱い)	良好	26.2	13.7	-36.5
10	25	1	1.0	120	良好(弱い)	良好	25.8	13.6	-36.0
11	30	5	0.5	120	良好	良好	26.4	12.7	-36.1
12	30	5	0.25	120	良好	良好	26.9	12.4	-35.0
13	30	5	0.125	120	良好	良好	26.6	13.6	-31.7
14	35	5	0.5	120	良好	良好	26.7	12.5	-36.8
15	35	5	0.25	120	良好	良好	27.4	12.5	-36.8
16	35	5	0.125	120	良好	良好	26.8	12.7	-37.5

て成型試料の状態を検討した。その結果、水分量5部以上では、良好に成型できることが確認できた。NO.5, 6では、顔料配合量、成型水分量、加圧時間を20mass%, 5部, 120secに固定し、成型圧を0.5, 2t/cm²に変動させて成型試料充填に及ぼす加圧効果を検討した。その結果、0.5t/cm²の加圧でも成型充填状態は良好であった。NO.7~10では、顔料配合量を25mass%に増し、成型水分量を7~1部に変動し、成型圧を1.0t/cm²に固定して成型試料の充填成型状態を検討した。その結果、顔料配合量20mass%と同様に水分量が5部以上で良好に充填成型できることが確認できた。

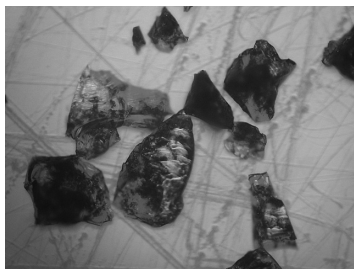
N0.11~13では、顔料配合量を30mass%、N0.14~16では、顔料配合量を35mass%とし、成型水分量を5部, 加圧時間を120secに固定し、成型圧を0.5, 0.25, 0.125t/cm²と変動させて充填成型状態を検討した。その結果、成型圧0.125t/cm²でも良好に充填成型できることが確認できた。各プレス成型試料については、成型後、780°Cで溶融した。表6に示すように、溶融状態は良好であり、いずれも良好な溶融塊（新岩）を形成した。また、表6には焼成試料の測色結果を示すが、顔料配合量20mass%の一部を除き、ほぼ安定した呈色結果となった。以上の結果、次の内容が確認できた。すなわち、プレス成型溶融法により坩堝溶融法と同様の溶融塊（新岩）が作成できる。また、プレス

成型溶融法では、顔料の配合量が35mass%まで可能となる（従来は20mass%以下）。添加水分は成型に影響し、5部以上の添加が必要となる。3部でも成型可能だがその場合は、保形性が低下する。成型時間は120秒に固定したが、装置によっては短縮できると思われる。プレス成型試料を通常の温度・時間で加熱すると全て良好に溶融し、その融融状態にほとんど差が無い。また、溶融塊は、その底辺の一部に付着する融着防止用のアルミナ粉末によって変色する。そこで、そのアルミナ粉末を除去すると、溶融塊は元の呈色となる。また、試料の充填成型圧は、比較的低压の0.125t/cm²でも成型可能であり、手動のハンドプレスの使用による成型も考えられる。

3. 2. 2 溶融塊粉碎物

プレス成型溶融法で作成した溶融塊を粉碎して顕微鏡観察を行った。顔料混合量の異なる試料の観察写真を写真4に示す。写真4から、顔料配合量の増加によって媒溶材（ガラス相）に分散する顔料の占める割合が増加していることがわかる。顕微写真のうえでは、顔料配合量が25mass%の状態でも媒溶材（ガラス相）には空隙が確認でき、更なる顔料配合の余地があることがわかる。

顔料配合量 15mass%



顔料配合量 20mass%



顔料配合量 25mass%

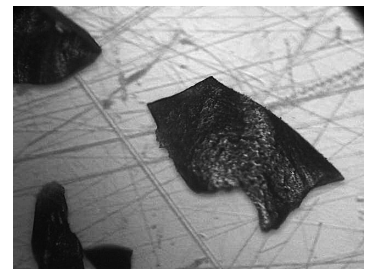


写真4 反射式光学顕微鏡写真(400×)による試料の外観

3. 3 大型金型を用いたプレス成型溶融試験

小型のプレス成型溶融試験においてある程度のプレス試験条件が把握できたことを受けて、量産可能な大型の金型（内径80φ×80mm）を新規に試作してプレス成型溶融試験を行った。試験したフリット・顔料配合試料は8種類であり、成型圧を0.25t/cm²、成型時間を90secに固定した。成型試料の形状は円盤であり、成型条件、溶融温度等をまとめて表7に示す。また、大型プレス成型試験の状況を写真5に、プレス成型試料と溶融塊（新岩）試料を写真6に示す。

表8に、大型金型プレス成型溶融塊試料の呈色及び外観を示す。写真6及び表8からわかるように、試料の成型・溶融外観はいずれも良好であり、また呈色についても目的とする内容を満足するものであった。

4 まとめ

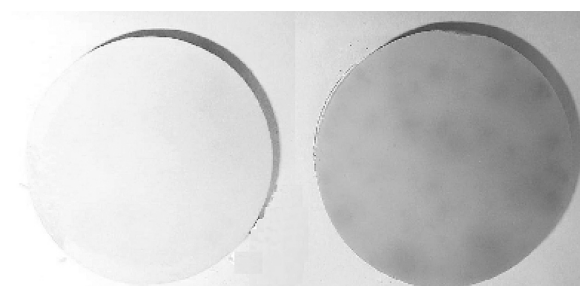
本研究では、これまでの研究で開発した耐ガスの低融無鉛機能性フリットを用いて、同研究で明らかとなった現用の有鉛絵具と溶融特性の違いを克服するためにフリットと絵具混合物の溶融塊

表7 プレス成型条件及び溶融温度（顔料配合量25mass%）

NO.	顔料	水分（部）	成型圧（t/cm ² ）	成型時間(sec)	形状(サイズmm)	溶融温度（℃）
1	NO.1	5	0.25	90	円盤(80φ×24)	780
2	NO.32	5	0.25	90		
3	NO.3	5	0.25	90	円盤(80φ×20)	
4	NO.23	5	0.25	90		
5	NO.33	5	0.25	90		
6	NO.37	5	0.25	90		
7	NO.42	5	0.25	90		
8	NO.40	5	0.25	90		



写真5 大型プレス成型試験の状況



(1) プレス成型試料



(2) 溶融塊（新岩）試料

写真6 プレス成型と溶融塊（新岩）試料

表8 大型金型プレス成型溶融塊試料の呈色及び外観

NO.	顔料	溶融塊の呈色				外観 (成型・溶融)
		L	a	b	W	
1	NO.1	40.1	39.6	19.8	25.5	良好
2	NO.32	16.6	20.4	-51.9	-0.3	良好
3	NO.3	80.6	-11.5	40.8	53.4	良好
4	NO.23	33.2	-13.5	5.9	31.6	良好
5	NO.33	16.2	0.6	-4.2	16.1	良好
6	NO.37	22.4	-6.4	-24.4	18.4	良好
7	NO.42	40.2	23.5	-13.4	34.4	良好
8	NO.40	32.1	16.0	14.2	28.9	良好

(新岩)に関する新規製造法(プレス成型溶融法)を考案して、この新規溶融法が新岩絵具製造に適応できるのか否かやその量産化条件などについて検討した。その結果、新規に考案したプレス成型溶融法が、従来の有鉛絵具の溶融特性と大きく異なる低融無鉛機能性フリット・顔料混合物の溶融塊(新岩)作成に有効に作用することが確認できた。

ただ、今回の試験は、金型試作時期の関係で一部の試料(8件)の量産用溶融塊(新岩)作成段階までの試験である。従って、溶融塊(新岩)を粉碎分級して多階色に絵具化したり、また、各種絵具の呈色特性や耐ガス等の諸特性の評価については今後の課題である。

(謝辞・付記)

本研究の遂行に当たり、当センターの手塚技術支援課長、市村主研、若松特別技術指導員をはじめ、種々お世話となった関係者の方々にお礼申し上げます。

(参考文献)

1) 矢野・森・山本・中川：(社)日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム(秋田大学)講演予稿集, P.2,2002.9.22
 2) 矢野(秀)・森・山本・中川・浅井・矢野(博)：京都府中小企業総合センター技報

NO.26,P.31-37,1998、NO.27,P.44-49,1999、NO.28,P.56-66,2000
 3) 矢野・森・中川・山本(発明者)、特願2003-378056 低融点ガラス組成物
 4) 矢野：産業技術推進連携会議窯業部会近畿地域部会第5回窯業研究会(奈良県工技センター),2001.2.8
 5) 菅井裕子：元興寺文化財研究所「創立三〇周年記念誌」,P.157-160,1997年12月4日
 6) 高島・斉藤：窯業協会誌 83[2],P.81-86,1975
 7) (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5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章一第4章(平成6年10月)
 (3) 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「環境対応セラミックス製品の開発」第IV章(平成7年10月)