

高化学的耐久性上絵具の混色及び超耐酸化について

矢野 秀 樹*

【要 旨】

当研究では、陶磁器業界で緊急課題となっている陶磁器上絵材料の耐酸強化の一環として、平成6年度に当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、それらを混色化することによって多数の新規色彩の上絵具試料を試作し、その耐酸特性及び強化法等について検討した。その結果、次の諸点が明らかとなった。高化学的耐久性上絵具の内、0.5%の酸化クロムを添加した黄色絵具（CR05）、1%の酸化コバルトを添加した紺色絵具（CO1）、3%の酸化銅を添加した緑色絵具（CU3）の3色の絵具を混合して試作した新規上絵具では、従来の単色絵具と同様の焼成（熱処理）によりその全てにおいて外観良好の新規色彩の上絵が容易に形成する。また、試作絵具の耐酸性特性は4%酢酸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鉛溶出量変動の低下すなわち耐酸性安定化の効果が認められた。特に鉛溶出量については、その全てがPbOを56.4mass%含有する高鉛上絵具でありながら、米国カリフォルニア州規制値（ $0.565 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）の約3分の1となる超耐酸上絵が容易に実現することが確認できた。特に本報ではこの超耐酸化の要因についても検討した。

1 まえがき

平成21年8月から陶磁器飲食器（浅型容器）の食品衛生法において鉛溶出規制値は $8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ に強化される。業界からの要望もあり、ここでは、陶磁器上絵材料の耐酸強化の一環として、平成6年度に当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）^{1) 3)}を用いて、絵具を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、耐酸強化法等について検討した。

具（いずれも酒井硝子(株)製造）である。有色和絵具としては現在8色完成しているが、今回の研究では、その内の3色、0.5%の酸化クロムを添加した黄色絵具（CR05）、1%の酸化コバルトを添加した紺色絵具（CO1）、3%の酸化銅を添加した緑色絵具（CU3）を用いた。これらの絵具は、いずれも遊星式ボールミルによって平均粒径を約 $10 \mu\text{m}$ に粒度調整して用いた。

表1 無顔料透明和絵具基本組成（mass%）

成分	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	ZrO ₂	合計
含有量	56.4	34.2	2.1	3.1	1.6	2.7	100.0

2 実験方法

2.1 上（和）絵具試料

当研究で使用した上絵具は、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

2.2 上（和）絵具試料のX線回折分析

使用した3種類の有色絵具各試料のガラス化を確認するため、粉末X線回折分析を行った。図1にX線回折分析結果を示す。図1からわかるように3試料とも回折線はなく、ハローパターンを示し完全にガラス（和絵具）化していることが確認できる。

* 基盤技術課 主任研究員

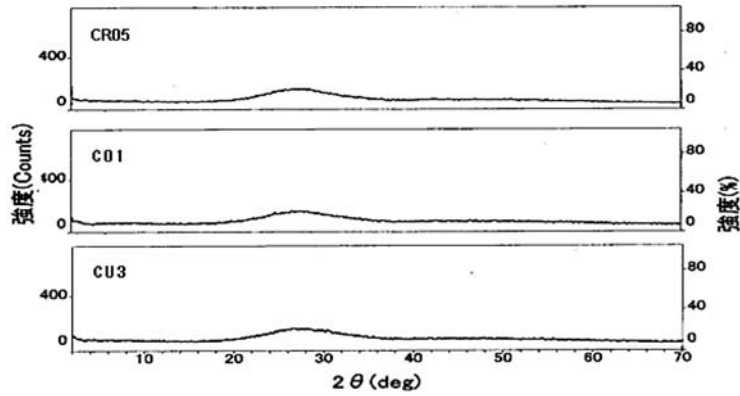


図1 研究に用いた上(和)絵具試料のX線回折分析結果

2.3 3色混合上(和)絵具試料の配合

絵具の混合は、図2に示す黄色(CR05)、紺色(CO1)及び緑色(CU3)絵具を頂点とする三角配合図を用いて行った。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った。今回作成した22種類の試作絵具の配合内容を表2に示す。

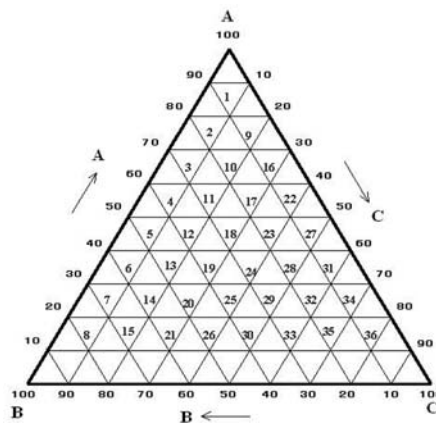


図2 絵具の三角配合図 (A:黄(CR05)、B:紺(CO1)、C:緑(CU3)、mass%)

表2 上絵具試料の配合

絵具NO.	三角図位置	配合量 (mass%)			絵具NO.	三角図位置	配合量 (mass%)		
		A黄(CR05)	B紺(CO1)	C緑(CU3)			A黄(CR05)	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

図2には、試作絵具の試料NO.と三角配合図における位置を示す。

2. 4 評価試料の作成方法

2. 4. 1 評価用上絵試料の作成

上述の各試作絵具に、適量のふのり水溶液を添加して、適度の粘性を有したペーストとし、これを絵筆によって一号石灰釉薬を焼付け被覆した磁器基板上に12(cm²)の面積となるように正確に塗布し、赤外線乾燥装置で十分乾燥した後、焼成した。

各種絵具試料の焼付けは、電気炉(アドバンテック東洋(株)KS-1500)を用いて、単色絵具と同様の焼成スケジュールである昇温冷却温度速度約4℃/分、焼成温度800℃で保持時間10分の焼成スケジュールで行い、炉中が常温となるまで冷却してから取り出し、評価用の上絵試料とした。

2. 4. 2 酸処理の方法と耐酸性(溶出鉛定量)

試験方法

酸処理には、4%酢酸水溶液を用いたが、4%酢酸水溶液は、和光純薬工業(株)精密分析用の酢酸と純水を用いて調整した。酸処理においては、その内の50mlを耐酸ポリ容器に分取して用いた。また酸処理、鉛定量試験では前述の上絵試料を酸処理溶液中に完全に浸漬し、ポリ栓により酢酸水溶液の蒸発を防止した上で、室温で目的とする時間処理した。

24時間(第1回処理)試料については、処理液中から試料を引き上げ、水で十分洗浄した後外観を観察した後保存し、次の24時間(第2回処理)の酸処理に備えた。また耐酸ポリ容器中の残溶液については、24時間処理における上絵試料からの溶出鉛定量用の試料とした。

溶出鉛の定量にはICP分光分析装置(日本ジャーレルアッシュICPA-55)を用いた。測定は、同分析装置のシングル分析モードにより、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秒等の条件で測定し、各試料の溶出鉛量を求めた。

2. 4. 3 耐酸性の評価等について

試料の耐酸性の評価については、試料の酸処理前後の外観、溶出鉛量、呈色によって総合的に評価した。上絵試料の呈色測色については日本電色製SQ-2000色差計を用いた。また、上絵焼付け試料の構成元素、組成、形状評価については、電子線マイクロアナライザー(日本電子製EPMA JXA-8200)を用いて分析・検討した。このEPMA測定では試料台に研磨加工等した上絵試料を導電性両面テープで設置し、その上に白金パラジウムをコーティングしてEPMA分析用試料とした。

3 実験結果と考察

3. 1 単色絵具上絵試料の鉛溶出量等の試験結果について

表3-1, 2に今回使用した高化学的耐久性絵具(単色)を用いた上絵試料の鉛溶出試験結果を示す。表3-1から分かるように、肉眼上酸処理による外観の変動も無く良好であり、また、単色絵具上絵試料からの鉛溶出量は4%酢酸処理によって、1回目処理測定の溶出鉛の平均値は1.80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、2回目処理測定では0.20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と大幅に低下することが確認できた。また、表4-1、2に酸処理における色差を示すが、肉眼では識別不可能な数値であった。以上の試験結果は、従前の研究結果²⁾とほぼ同様の傾向であり、鉛溶出量の大幅な低下、耐酸安定性の向上が確認できた。

3. 2 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の外観を写真1に示す。各試料とも高鉛上絵具特有

表3-1 単色絵具上絵試料の1回、2回酢酸処理における鉛溶出試験結果
(4%酢酸処理 24時間(1回)、全48時間(2回))

NO.	組成 (mass%)			外観 (2回)		鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
	CR05	CO1	CU3	処理前	処理後	1回	2回
1	100			良	良	3.14	0.28
2		100		良	良	1.40	0.22
3			100	良	良	0.88	0.09

表3-2 単色絵具上絵試料(3件)の鉛溶出量試験結果 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

処理	1回	2回
平均	1.80	0.20
最大	3.14	0.28
最小	0.88	0.09
σ	1.18	0.10

表4-1 単色絵具上絵試料の4%酢酸1、2回酢酸処理における測色試験結果
(4%酢酸処理 24時間(1回)、全48時間(2回))

NO.	組成 (mass%)			酸処理 (1回)				酸処理 (2回)				色差 (絶対値)			
	CR05	CO1	CU3	L	a	b	W	L	a	b	W	ΔL	Δa	Δb	ΔW
1	100			48.8	-22.0	-3.8	44.1	48.6	-22.2	-3.9	43.9	0.2	0.2	0.1	0.2
2		100		51.3	-23.2	21.4	42.0	51.6	-23.5	21.7	41.9	0.3	0.3	0.3	0.1
3			100	31.8	12.2	-32.4	23.5	32.0	2.3	-31.8	23.9	0.2	0.1	0.6	0.4

表4-2 単色絵具上絵試料(3試料)の4%酢酸1、2回酢酸処理における色差(平均値、色差の絶対値使用)

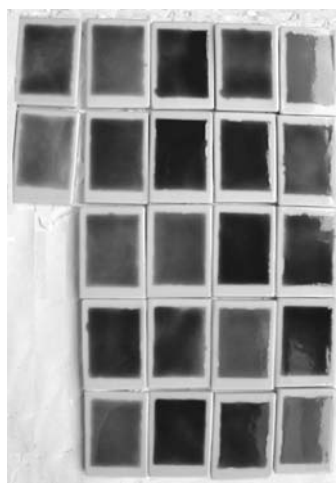
処理差	ΔL	Δa	Δb	ΔW
平均	0.2	0.2	0.3	0.2
最大	0.3	0.3	0.6	0.4
最小	0.2	0.1	0.1	0.1

の新規の呈色と艶を示し、貫入等の欠陥もなく何れも外観良好であった。

表5-1, 2に、今回の研究における、黄、紺及び緑色三色混合上絵具を用いた上絵試料の4%酸処理試験結果を、表6-1, 6-2、図3にその呈色測定(色差)結果を示す。

なお、これまでの研究で、センターの開発した高化学的耐久性上絵具の内、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、各種上絵試料からの鉛溶出量

の傾向や特徴について種々の知見が得られており、また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る。



試料 NO. (*)
21 16 11 6 1
22 17 12 7 2
18 13 8 3
19 14 9 4
20 15 10 5

(写真試料の配置)
(*) 表2に対応

写真1 三色混合絵具上絵試料の焼成外観
(800°C焼付、下地:1号石灰釉磁器板)

今回は、3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るが、結果はこれまでのものと同様で、表5-1、5-2からわかるように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 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、第2回酢酸処理で0.18 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)と第2回酢酸処理で大幅に溶出鉛が低下した。特に、第2回酢酸処理の0.18 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)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 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)の約3分の1に相当した。また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に低下して0.05となり、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った。

また、表6-1、6-2、図3に示すように、上絵試料の第1、第2回酢酸処理における色差(22種類の平均値の絶対値)は、 ΔL が0.6、 Δa が0.6、 Δb が0.7、 ΔW が0.5(何れも平均値)であり、その殆どが肉眼で判別不可能な変色レベルにあった。

以上の結果、単色の高化学的耐久性絵具を3種類を混合して作成した混合絵具を用いて上絵を作成した場合、種々の新規色彩・艶・外観を呈する上絵が容易に実現すること、そして、安定して良

表5-1 三色混合絵具上絵試料の1回、2回酢酸処理における鉛溶出量試験結果(4%酢酸処理 24時間(1回)、全48時間(2回))

NO.	絵具NO.	外観(2回)		鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
		処理前	処理後	1回	2回
1	1	良	良	1.46	0.22
2	2	良	良	1.33	0.23
3	3	良	良	1.16	0.21
4	4	良	良	0.92	0.15
5	5	良	良	1.05	0.16
6	6	良	良	1.01	0.20
7	7	良	良	1.08	0.17
8	8	良	良	0.99	0.17
9	9	良	良	1.07	0.15
10	10	良	良	0.89	0.13
11	11	良	良	0.93	0.18
12	12	良	良	1.05	0.17
13	13	良	良	1.33	0.27
14	14	良	良	1.40	0.21
15	15	良	良	0.84	0.14
16	16	良	良	1.05	0.20
17	17	良	良	0.89	0.21
18	18	良	良	1.00	0.24
19	19	良	良	0.91	0.13
20	20	良	良	0.93	0.13
21	21	良	良	0.91	0.07
22	22	良	良	0.85	0.11

表5-2 三色混合絵具上絵試料(22件)の1回、2回酢酸処理における鉛溶出量試験結果

処理(22件)	1回	2回
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値 0.565($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)より耐酸性が良い高含鉛上絵試料を言います。

表6-1 三色混合絵具上絵試料の4%酢酸1、2回処理における測色試験結果
(4%酢酸処理 24時間(1回)、全48時間(2回))

NO.	絵具 NO.	1回				2回				1,2回処理の色差(絶対値)			
		L	a	b	W(Lab)	L	a	b	W(Lab)	ΔL	Δa	Δb	$\Delta W(Lab)$
1	1	41.6	-17.9	-7.8	38.4	40.4	-17.6	-7.6	37.4	1.2	0.3	0.2	1.0
2	2	30.6	-7.6	-17.2	28.1	31.3	-7.7	-17.5	28.6	0.7	0.1	0.3	0.5
3	3	16.5	0.8	-21.2	13.8	17.3	1.1	-20.9	14.7	0.8	0.3	0.3	0.9
4	4	16.7	1.5	-20.7	14.2	16.9	2.1	-20.9	14.3	0.2	0.6	0.2	0.1
5	5	34.7	-22.4	5.3	30.7	34.2	-22.9	5.6	30.1	0.5	0.5	0.3	0.6
6	6	18.9	-11.4	0.2	18.1	20.0	-11.7	0.4	19.2	1.1	0.3	0.2	1.1
7	7	16.2	-7.4	-2.5	15.8	16.8	-7.8	-2.0	16.4	0.6	0.4	0.5	0.6
8	8	15.1	-4.5	-4.4	14.8	15.3	-5.2	-4.1	15.1	0.2	0.7	0.3	0.3
9	9	32.8	-23.2	12.8	27.7	33.9	-24.1	13.6	28.3	1.1	0.9	0.8	0.6
10	10	22.4	-13.6	6.5	20.9	23.3	-14.6	7.8	21.6	0.9	1.0	1.3	0.7
11	11	15.0	-6.5	2.2	14.7	15.2	-8.6	3.6	14.7	0.2	2.1	1.4	0.0
12	12	14.5	-7.4	2.4	14.2	14.7	-7.5	2.8	14.3	0.2	0.1	0.4	0.1
13	13	31.3	-21.8	15.8	26.2	31.2	-22.4	16.4	25.8	0.1	0.6	0.6	0.4
14	14	22.7	-12.5	8.3	21.2	22.0	-13.5	9.7	20.2	0.7	1.0	1.4	1.0
15	15	22.2	-11.3	8.0	21.0	23.1	-10.7	7.2	22.0	0.9	0.6	0.8	1.0
16	16	36.0	-21.3	20.1	29.6	36.8	-22.1	20.9	29.8	0.8	0.8	0.8	0.2
17	17	24.2	-11.9	12.6	22.2	23.4	-12.2	13.0	21.3	0.8	0.3	0.4	0.9
18	18	37.7	-19.5	22.1	31.0	38.3	-20.2	22.5	31.3	0.6	0.7	0.4	0.3
19	19	36.0	-16.9	21.8	30.2	36.3	-17.5	22.7	30.2	0.3	0.6	0.9	0.0
20	20	34.9	-14.6	20.1	30.3	35.1	-13.5	18.4	31.2	0.2	1.1	1.7	0.9
21	21	37.6	-14.6	23.0	31.9	38.0	-15.2	24.1	31.8	0.4	0.6	1.1	0.1
22	22	24.4	-13.7	12.6	22.1	25.1	-14.5	13.6	22.5	0.7	0.8	1.0	0.4

表6-2 三色混合絵具上絵試料(22試料)の
4%酢酸1回、2回処理における色差(平均値、色差の絶対値使用)

色差	ΔL	Δa	Δb	$\Delta W(Lab)$
平均値	0.6	0.7	0.7	0.5
最大値	1.2	2.1	1.7	1.1
最小値	0.1	0.1	0.2	0.0

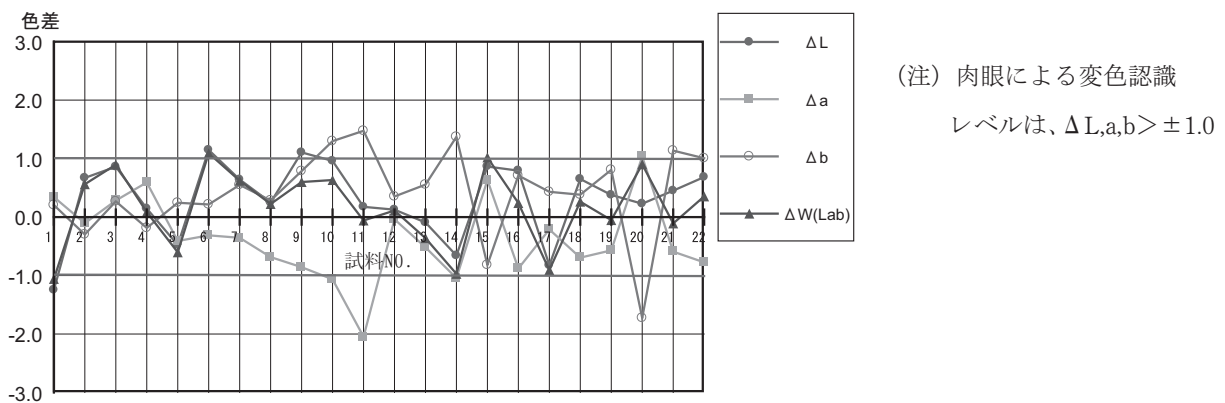


図3 三色混合絵具上絵試料の酸処理間色差

好な耐酸性特性を示す試料を得ることがわかった。他の配合形式による新規色彩絵具の色彩(呈色)なお、現在、単色高化学的耐久性上絵具を用いて、や耐酸特性についても検討中である。

3.3 耐酸強化(超耐酸)上絵試料のESCAによる表面測定結果について

高化学的耐久性絵具(無色)の未処理試料と4%酢酸24時間酸処理済試料について、絵具に含有される全ての元素についてAr+エッチングによる深さ方向のESCA測定を行った。

図4にPbに関する測定結果を示す。なお、Pb以外の元素では、光電子(結合エネルギー)スペクトル形状に明確な相違は認められなかった。

図4の左に示す未処理試料のPb光電子スペクトルでは、深さによらず酸化物(共有)結合鉛と金属結合鉛(Pb 4f5/2, 4f7/2)両方のスペクトルが現れた。

一方、図4の右に示す酸処理試料の結果では、Ar+エッチング30分までの表層部には、酸化物結合鉛のスペクトルのみが現れたが、Ar+エッチングが40分を越す深部になると金属鉛のスペクトル

が現れ始め、さらに深くなるほどその強度は増加していき、未処理試料のスペクトル形状に近づいていく結果となった。

3.4 酢酸処理による耐酸強化(超耐酸化)の要因について

陶磁器の構造は、図5のEPMA面分析結果(試料は表2の絵具NO.3)、図6の模式図に示すように最下層に素地がありその上に高火度の無鉛釉薬(一号石灰釉薬、転位温度約810°C)が施釉されている。混色絵具の上絵はこの高火度の無鉛釉薬層上に焼き付けられ、下地の無鉛釉薬層とタイトに融着している。図5からすると両者には一部気泡が見られるもののその外観や融着状況は良好で、特にこれら両者の主要構成成分のPb、Ca元素に着目すると、これら両元素の分布は両層の境界近くのみ限定され、それぞれの深部には殆ど拡散していないことがわかる。なお、両層の主要構成成分の相互拡散が大きいと、特に当研究のような構成の試料の場合、上絵を構成するガラス組成が変動して、その耐酸特性を示す組成構成が崩れ、その耐酸性が発揮できなくなる場合が多い。

今回研究の上絵は有鉛(高有鉛)であり、上絵のガラス層は低融点の珪酸鉛ガラスマトリックスを主体として形成されている。特に、この上絵ガラス層の中の鉛成分に着目し、前述のESCAの結果を考慮すると、酢酸未処理状態の上絵ガラス層中には、図6に示すようにガラス網目構造を形成する酸化物結合(共有結合)性鉛と還元された金属結合性の鉛が不安定量共在しているものと考えられる。そしてこれを4%酢酸に浸漬して24時間酸処理した場合、図6の右に示すように未処理試料の上絵表層に分布している金属結合性の鉛(還元鉛)の殆どが酸により溶出するものと考えられる。その結果、上絵の極表層部では、耐酸性に優

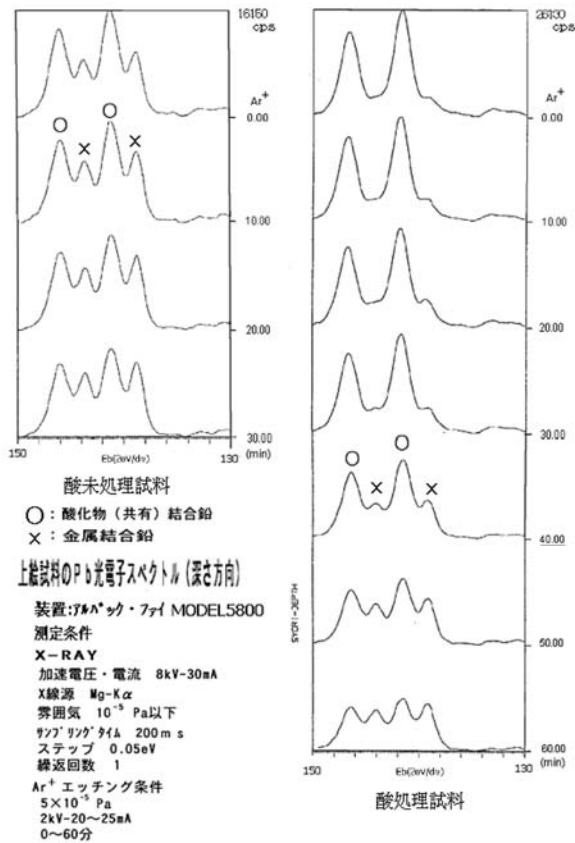
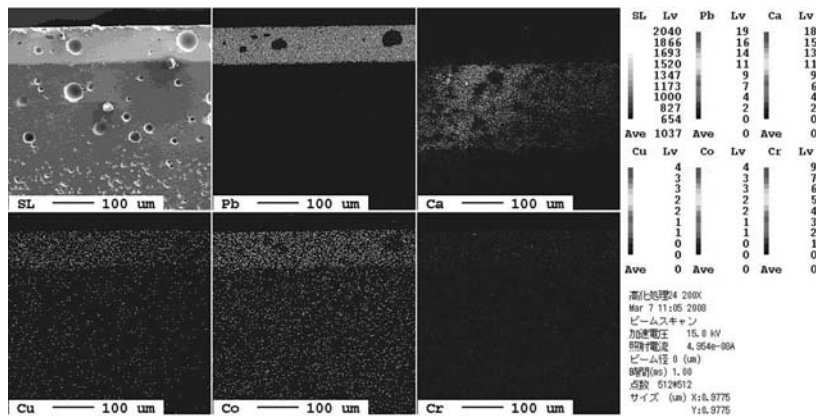


図4 試料のESCA測定結果(Pb光電子スペクトル)



(左図試料の拡大写真)

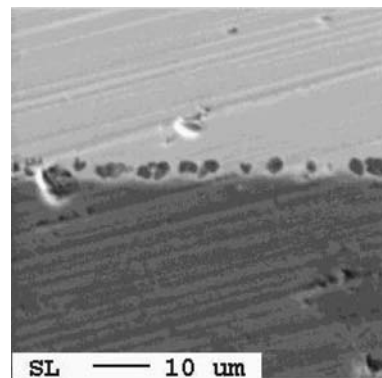


図5 上絵, 1号石灰釉境界部 (良好に融着している)

図5 酢酸24時間処理試料のEPMA面分析結果

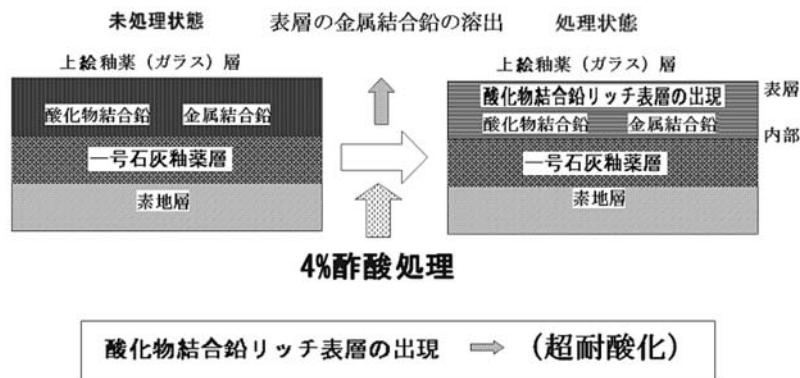


図6 酸処理による耐酸強化 (超耐酸化) の要因

れた酸化物結合鉛の密度が相対的に増加し、その効果により安定的に耐酸性が向上した状態すなわち超耐酸化の状態が形成するものと思われる。

4 結論

当研究では、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の一環として、平成6年度に当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、それらを混色化することによって形成する多数の新規色彩上 (和) 絵具試料作成し、新規上絵 (和絵具) 試料の酸処理による耐酸特性の改善、強化法等について検討した。その結果、次の諸点が明らかとなった。

(1) 当研究において、三角配合図を用いて試作し

た三色混合絵具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。

(2) 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る。

(3) 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 $0.565 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 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た。

以上のことから平成6年度に当センターが開発した高化学的耐久性上絵具には新規色彩の超耐酸上絵を無数に形成する可能性がある。

(謝辞)

当研究を遂行するに当たり絵具調整、機器分析等でお世話となった酒井硝子(株)取締役部長森秀次氏、当センター基盤技術課の松本課長・古山主研はじめ諸氏に謝意を表します。

(参考資料)

1) 特許NO.3088074 「陶磁器用上絵具の製造方

法」 矢野・松本・森・浅井 (発明者) (2000.7.14)

2) 矢野、松本、浅井 etc. 京都府中小企業総合センター技報 NO.25 P18-24(1997.6)

3) 平成6年度中小企業庁技術開発費補助事業普及講習会用テキスト「環境セラミックス製品の開発」(平成7年10月)