

## 2) コロイド技術による新規発色材の開発

白石 敦則・納富 悟・勝木 宏昭

ナノメートルサイズの酸化物の超微粒子は新しい発色材（顔料、カラー印刷用インク）として期待されている。本研究では、様々な金属酸化物等の微粒子を作製し、今までにない発色の顔料開発を目的とした。

本年度は、セラミックスに銀のナノサイズ微粒子を分散させた黄色着色材を開発し、これを用いた透明性がある黄色無鉛上絵具の開発を行った。

### 1. はじめに

陶磁器の上絵加飾に用いられてきた黄色絵具は、鉛ガラスに少量の酸化鉄を添加した、きび色と言う透明性がある黄色が有名で、肥前地区の伝統的な上絵文様に多く利用されてきた。



図1 きび色（鉛上絵）

一方、鉛含有上絵具は、消費者の安全指向や環境問題等によって、徐々に無鉛化（無鉛上絵具への変更）の動きがある。

しかしながら、鉛を使わない上絵具の場合、従来のきび色に相当する黄色発色させるのは、非常に難しい。特に透明性があり、絵具の厚みによって、色の濃さを調節できる黄色上絵具の開発は、望まれている。

また現在、ガラス製品の着色等に用いられる無機材料系の黄色の顔料は、

- ① カドミウムを用いたカドミ黄
- ② 鉛を用いたクロム酸鉛黄
- ③ ジルコンにプラセオジウムを添加させ発色さ

せたジルコン・プラセオ黄

- ④ ジルコンにバナジウムを加えて発色させたジルコンバナジウム黄

等があるが、

①②は有害性の問題、③は顔料の微細化やコストの問題、④は発色強度の問題がある。

一方、銀はガラスの黄色着色材として昔から知られており、ステンドグラスや各種ガラス製品用の着色材として用いられてきた。また、銀は有害性などのリスクが非常に低い、安全な着色材である。

このような銀の黄色発色は銀粒子が数十nm以下の大きさの場合に起こる、自由電子のプラズモン吸収による発色によるものである。

しかしながら、従来の銀を用いた黄色ガラスでは、数ミリ以上の厚みを持たないと発色強度が弱く、陶磁器上絵のような100μm以下の薄いガラスでは非常に弱い発色しか得られない。さらに、発色強度の向上のために、ガラス中の銀濃度を上げて発色強度は向上せず、さらに銀濃度を上げると次第に灰色に変色してしまう。これは銀の濃度を上げた場合、ガラス中で銀粒子が数十nm以下のサイズでの均一な分散が難しいためであると考えられる。

本研究では、低コストかつ安易な方法で、ナノサイズの銀微粒子を用いて、黄色で発色が強い、陶磁器上絵具、ガラス等を得ることができる着色材の開発を検討した。

### 2. 実験方法

セラミックスの母材に銀の添加量を変化させ、数

種類の黄色着色材を作製した。

着色材はX線回折、FE-SEM、TEM によって構造等を評価した。

これら着色材を用い、添加量を変化させ、市販の無鉛フリットに混合し上絵具を作製した。

作製した各種上絵具を転写にして、陶板に焼き付け、色彩評価用の試料を作製した。

絵具層の厚さ測定は、試料を切断して、ビデオマイクロスコープを用いて測定した。

色彩測定は、日本電色工業製 SZ-Σ80II を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 黄色発色材

黄色着色材は、セラミックス母材に対する銀の含有量を約3～70wt%の範囲で変化させ作製した。

作製した黄色着色材は TEM 観察,FE-SEM 観察, X線回折測定によって、数～数十 nm の粒子サイズの銀微粒子が母材のセラミックスに分散されていることを確認した。

図2は、セラミックス母材に対し、銀の割合が約4、6、8、21、62wt%の黄色着色材の写真である。



図2 黄色着色材 左から銀含有量4% (試料 No.21)、同6% (No.46)、同8% (No.19)、同21%(No.28)、同62%(No.22)

銀含有量が4wt%の試料は薄黄色で、6、8wt%の試料では黄色が徐々に濃くなり、21wt%の試料は濃黄色になっている。しかし、62wt%の試料は灰黄色と変化している。

これから、この黄色着色材は銀の含有量が約2

0%位までは、銀含有量が増すに従って、色彩が濃くなっていることが解る。

これ以上の銀含有量で、試料が灰黄色になっているのは、銀の含有量が増える事によって、銀粒子の一部のサイズが大きくなり、黄色から灰色になったためだと考えられる。

(銀は一般的に粒子サイズが小から大に変わることで、黄色→紫色→黒灰色と変化する)

#### 3.2 黄色上絵具

開発した銀含有量が異なる黄色着色材を市販の無鉛フリットに1および2wt%添加し、黄色上絵具を作製した。

これを用いて、磁器製陶板(珪灰石釉)上に手描きで上絵付けし、800℃で焼成した試料の写真を図3に示す。



図3 黄色着色材を用いた上絵 (銀含有量8%着色材2%添加)

また、色彩測定のために、作製した黄色上絵具を数種類の厚みの転写にして、磁器製陶板(珪灰石釉)上に800℃で焼き付けた。

図4は、上段左から銀含有量が約4、6、8wt%、下段左から21、35、62wt%の試料を用い、無鉛フリットに1wt%添加して作製した上絵試料で、図5は同じく無鉛フリットに2wt%添加した試料ある。

また、各試料の左部、中央部、右部は絵具の厚みをそれぞれ、約40、50、100μmと変化させている。

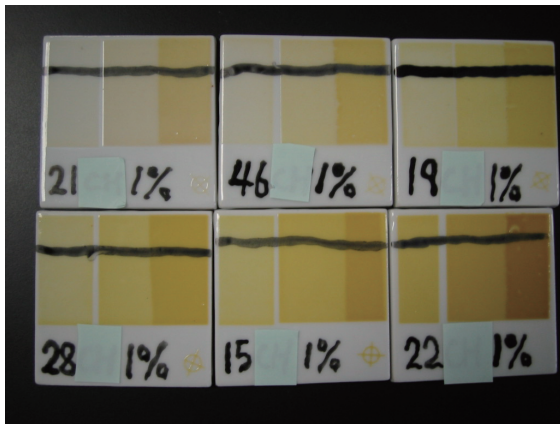


図4 黄色着色材1%添加上絵試料 上段左から銀含有量4%、6%、8%、下段左から21%、35%、62%

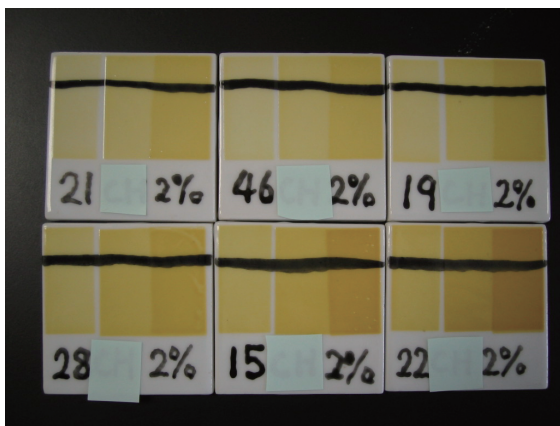


図5 黄色着色材2%添加上絵試料 上段左から銀含有量4%、6%、8%、下段左から21%、35%、62%

さらに、この試料陶板にはあらかじめ黒色の線を入れており、絵具の透明性が解るようになっている。

これから、作製した上絵は透明性があり、絵具層の厚みが増すことで色が濃くなっていることが解る。

また、黄色顔料の銀の含有量が多い試料ほど色が濃くなっている様子が分かる。

一方、黄色顔料のフリットへの添加量は、銀含有量が6wt%以下の試料では、1wt%添加と2wt%添加の発色の違いが生じたが、銀含有量が8wt%以上の試料では発色に大きな違いが生じなかった。さらに、黄色顔料を3wt%添加した試験も行ったが、同様に、銀の含有量が低い試料では、発色に違いが生じたものの、銀含有量が多い試料では、発色の大きな違いはなかった。

表1はこれら試料を色彩測定した結果である。

表1 色彩測定結果

試料No.	黄色着色材の銀含有量 (%)	上絵具に対する銀含有量 (%)	上絵層厚さ	L*	a*	b*
21	4	0.08	a	84.99	-9.24	18.58
			b	83.72	-11.26	28.03
			c	80.44	-11.40	40.41
46	6	0.12	a	84.65	-10.19	22.23
			b	83.62	-11.59	30.45
			c	79.68	-10.71	42.93
19	8	0.16	a	84.97	-10.70	23.83
			b	83.02	-12.16	33.09
			c	78.71	-10.48	45.04
28	21	0.42	a	83.54	-11.50	30.13
			b	81.56	-11.75	37.83
			c	77.26	-8.61	46.31
15	35	0.70	a	82.50	-12.15	35.62
			b	79.86	-11.28	41.75
			c	74.04	-5.81	47.29
22	62	1.24	a	81.54	-11.34	37.76
			b	79.28	-9.97	42.60
			c	72.68	-3.89	45.69

※上絵層の厚さは、それぞれ

a ; 約40 $\mu$ m、 b ; 約50 $\mu$ m、 c ; 約100 $\mu$ m

これらの結果から、開発した上絵は、層の厚みを変化させることで、発色を調整することができ、絵具層の厚みが100 $\mu$ m程度あれば、添加する黄色着色材の銀含有量が少なくても（上絵具に対する銀含有量が0.2wt%程度でも）、上絵の発色強度が十分に得られる事が解った。

#### 4. まとめ

セラミックスの母材に、ナノサイズの銀微粒子を分散させて、黄色着色材を開発した。

この黄色着色材は銀の含有量が約20%位までは、銀含有量が増すに従って、色彩が濃くなる。

これ以上の銀含有量では、試料が灰黄色に変色した。

開発した黄色発色材を市販の無鉛フリットに添加し、黄色上絵具を作製し、陶板に焼き付け上絵試料を作製した。

作製した上絵は透明性があり、絵具層の厚みを増すことで色が濃くなる事が出来る。

また、黄色顔料の銀の含有量が多い試料ほど色が濃くなっていた。