

1) 高品質無鉛鉄赤上絵具の開発

吉田秀治、白石敦則

高品質のナノサイズ紅柄(Fe_2O_3)を水熱合成法により合成し、低融点の無鉛フリットに配合して高品質無鉛鉄赤上絵具を試作した。試作した無鉛鉄赤上絵具について色差や光沢度などの光学的性質を測定し評価を行った。また、耐酸性などの化学耐久性も測定し評価を行った。その結果、試作無鉛鉄赤上絵具は、光学的性質と耐酸性に優れていることが明らかとなった。しかし、洗浄抵抗性において、840 以上の比較的高温で焼成した試料上絵具は非常に優れているものの、通常の上絵焼成温度(780 から 820)で焼成したものは、若干洗浄抵抗性が低いということがわかった。

1.はじめに

平成 20 年 7 月の食品衛生法改正に伴い陶磁器製食器から溶出する鉛の量が極めて厳しく規制され、無鉛上絵具の需要が急激に拡大している。しかし、美しい上絵の赤色は高級有鉛鉄赤上絵具では可能であるが、現状の無鉛鉄赤上絵具では熱安定性や発色性において一層の高品位化が渴望されている。

本研究は、鉄赤上絵具の熱安定性や発色性に大きく影響する紅柄を水熱合成法により粒子径をナノオーダーサイズにすることで発色性や無鉛ガラス中における紅柄粒子の熱安定性の改善を試みた。さらに、その合成した紅柄(以後、水熱合成紅柄)を使用して熱安定性および発色性などの性質が高級有鉛鉄赤上絵具に匹敵する高品質無鉛鉄赤上絵具の開発を目的として行った。

2.実験方法

2.1 紅柄の水熱合成

紅柄の水熱合成は、原料として硝酸鉄九水和物($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)を用い、原料水溶液濃度を 0.025M、0.05Mおよび 0.1Mに調製してテフロン製密閉耐圧容器中で恒温機によって 100 、24 時間保持の条件で行った。合成した紅柄の懸濁液は、1 日静置して上澄みを除去した後、アンモニア水によりPH10 に調整した。アルカリ性に調整した懸濁液は、蒸留水でPH7 となるように水洗を繰り返し、静置して上澄みを除去した後、100 で乾燥器により乾燥して試料紅柄とした。

2.2 水熱合成紅柄の結晶相の同定

結晶相の同定は、PANalytical 社製 X 線回折装置により

粉末 X 線回折法で行った。

2.3 水熱合成紅柄の粒子形状観察

水熱合成紅柄の粒子形状の観察は、(株)日本電子社製の FE-SEM により行った。

2.4 無鉛鉄赤上絵具の調製

無鉛鉄赤上絵具は、(有)エクセル社製鉄赤上絵具用無鉛フリット(No.264)¹⁾と高耐酸性低融点透明フリット(F-50)を重量比でNo.264:F-50 = 1:9 に配合し、その混合フリットの重量に対して(外割)水熱合成紅柄を 20mass% 添加して調製した。

2.5 物性測定用無鉛鉄赤上絵具の試料作製

試料は、天草陶土で作製した素焼きに珪灰石釉を施釉して 1300 で還元焼成した陶板に、2.4 で調製した無鉛鉄赤上絵具をニカワ溶きしたものを約 5×4(cm)の広さに筆で全面に手描き塗布し、所定の温度で電気炉により焼成して作製した。焼成は、昇温速度 100 /時間および均熱時間30分の条件で均熱温度を 780 から 900 の範囲で行った。

2.6 無鉛鉄赤上絵具の評価

2.6.1 無鉛鉄赤上絵具の光学的性質

無鉛鉄赤上絵具の光学的性質は、色差および光沢度の測定を行い評価した。色差は、日本電色工業(株)社製同時測光方式分光式色差計によって L^* , a^* , b^* を測定して評価を行った。また、光沢度は、日本電色工業(株)社製光沢度計により測定角 60° で測定して評価を行った。

2.6.2 無鉛鉄赤上絵具の耐酸性

無鉛鉄赤上絵具の耐酸性は、20 の恒温暗室で 4% 酢酸溶液に 24 時間浸漬し、浸漬前後の光沢度変化で評

価を行った。

2.6.3 無鉛鉄赤上絵具の洗浄抵抗性

無鉛鉄赤上絵具の洗浄抵抗性は、ホシザキ電機(株)社製業務用自動食器洗浄機により洗浄剤を(株)ニイタカ社製キッド PA、リンス剤を(株)ニイタカ社製ニューリンス P とし、70 の洗浄温度で1サイクル75秒の条件で洗浄し100回洗浄毎に光沢度を測定してその光沢度変化で評価を行った。

3.結果と考察

3.1 水熱合成紅柄の結晶相

水熱合成紅柄のX線回折パターンを図1から図3に示した。これらの図より、水熱合成紅柄は、主成分としてHematite(Fe_2O_3)が存在しているが、合成に用いた溶液濃度が濃くなるに伴い副生成物としてgoethite($FeO(OH)$)が生成してくることがわかった。また、それと同時にX線回折パターンのバックグラウンドが上昇していることから、非晶質の鉄化合物も生成してくると推察される。

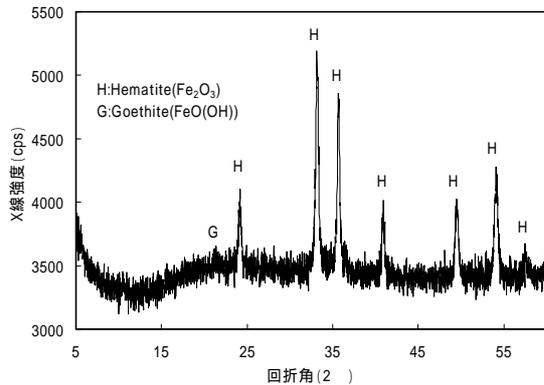


図1 溶液濃度0.025M水熱合成紅柄のX線回折パターン

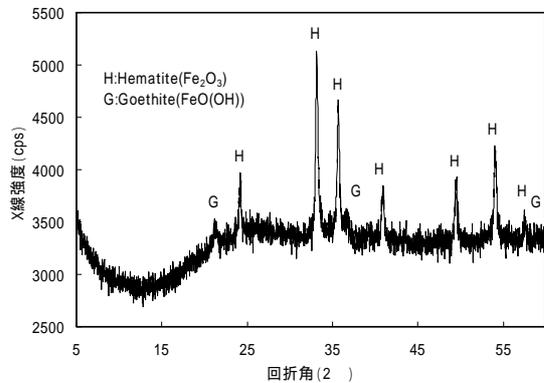


図2 溶液濃度0.05M水熱合成紅柄のX線回折パターン

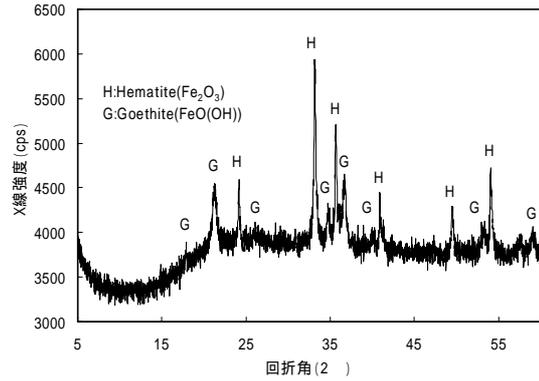


図3 溶液濃度0.1M水熱合成紅柄のX線回折パターン

3.2 水熱合成紅柄の粒子形状

水熱合成紅柄の粒子形状を観察したSEM写真を図4から図6に示した。これらの図より、合成溶液濃度0.025Mの紅柄は、平均的な粒子径が約30nmで一定の角張った粒子形状をしていた。合成溶液濃度0.05Mの紅柄は、平均的な粒子径が約50nmで角張った粒子と丸みをおびた粒子が混在していた。合成溶液濃度0.1Mの紅柄は、平均的な粒子径が約80nmで丸みをおびた形状の粒子が多く観察された。これらのことから、紅柄の合成濃度が濃くなるに伴い紅柄の粒子径は大きくなり、粒子の形状は丸みを帯びた粒子が増加すると考えられる。この丸みをおびた粒子は、X線回折の結果から、goethiteもしくは非晶質鉄化合物であると推察される。

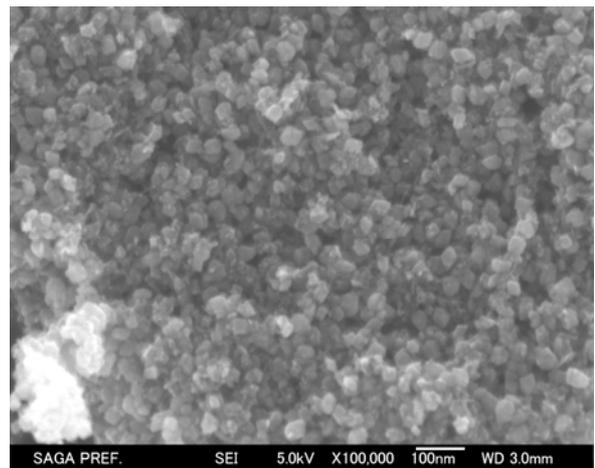


図4 溶液濃度0.025M水熱合成紅柄粒子のSEM写真

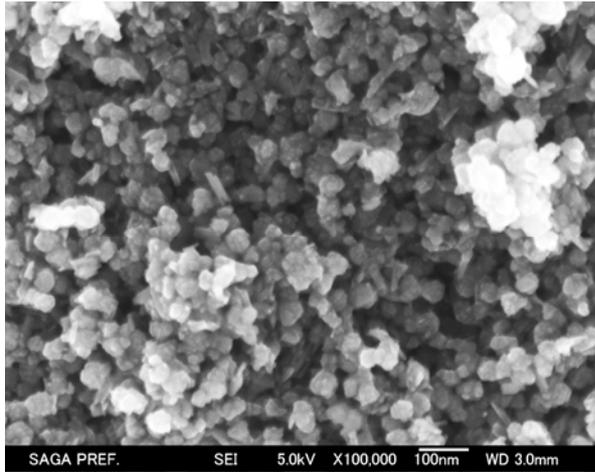


図5 溶液濃度0.05M水熱合成紅柄粒子のSEM写真

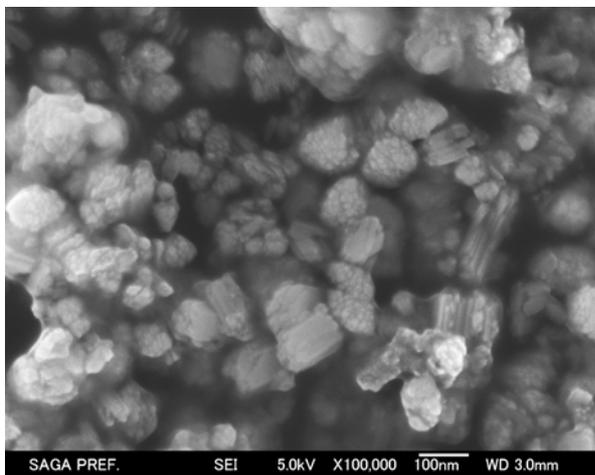


図6 溶液濃度0.1M水熱合成紅柄粒子のSEM写真

3.3 無鉛鉄赤上絵具の光学的性質

合成溶液濃度0.025M、0.05M および0.1Mの紅柄を用いた試料上絵具の色差(a^* , b^*)と明度(L^*)を示した図をそれぞれ図7から図12に示した。これらの図から、0.025M、0.05M および0.1Mの水熱合成紅柄を用いた鉄赤上絵具の色は、全て若干黄みを帯びた赤色を呈することが明らかとなった。一方、明度は、焼成温度が高くなるに伴い低下することが明らかとなった。明度の低下は、焼成温度が高くなるに伴い紅柄粒子の結晶が成長し紅柄の発色が黒色化したためであると推察される。特に、0.025Mと0.1M紅柄の上絵具における明度低下は、0.05M紅柄の上絵具における明度低下より大きいことが明らかとなった。これは、0.025Mの紅柄は、粒子径が小さく粒子の活

性が高いため粒成長しやすいと考えられる。また、0.1Mの紅柄は、粒子径が大きいため少しの粒成長でも紅柄の黒色化が生じるためと考えられる。0.05Mの紅柄は、適度な粒子径のため黒色化が生じにくいと推察される。

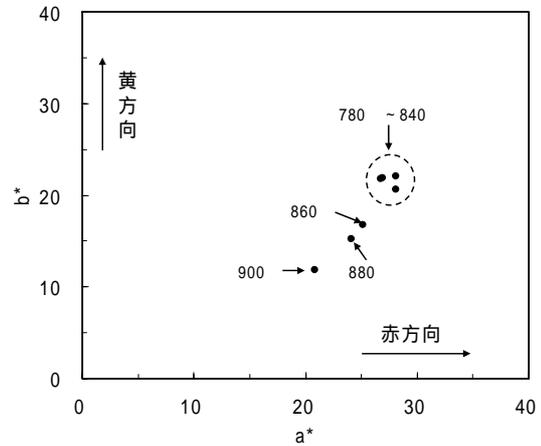


図7 0.025M水熱合成紅柄を用いた試料上絵具の色差

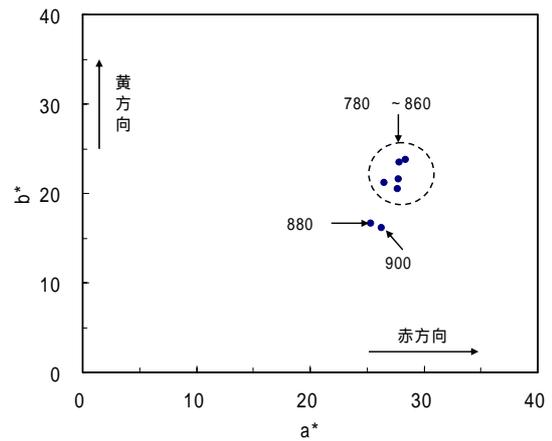


図8 0.05M水熱合成紅柄を用いた試料上絵具の色差

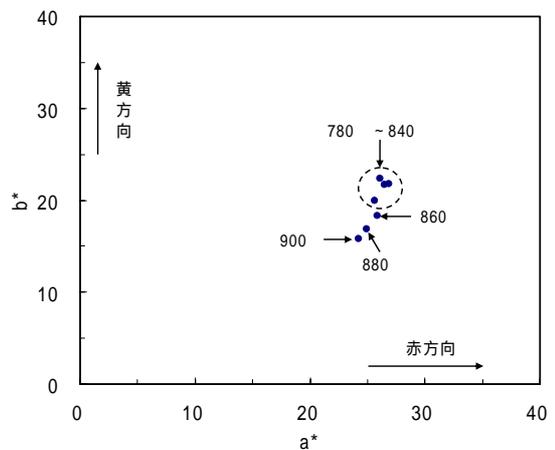


図9 0.1M水熱合成紅柄を用いた試料上絵具の色差

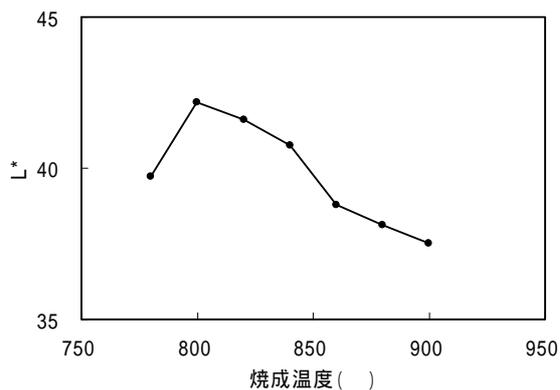


図10 0.025M水熱合成紅柄を用いた試料上絵具の明度

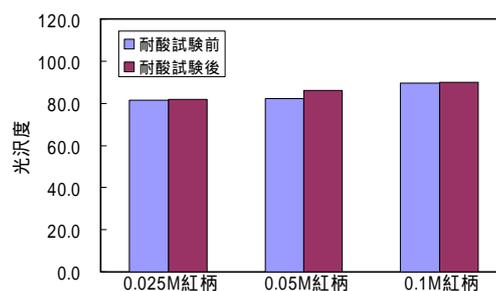


図13 800 焼成した試料上絵具の耐酸試験前後の光沢度変化

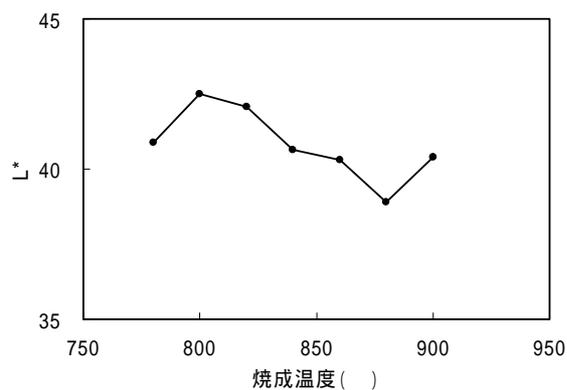


図11 0.05M水熱合成紅柄を用いた試料上絵具の明度

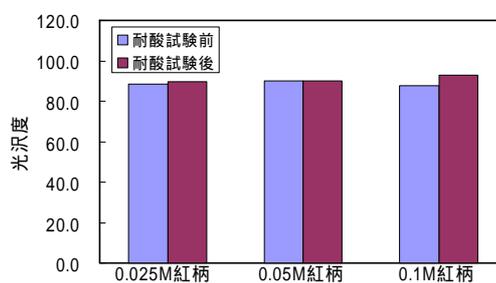


図14 820 焼成した試料上絵具の耐酸試験前後の光沢度変化

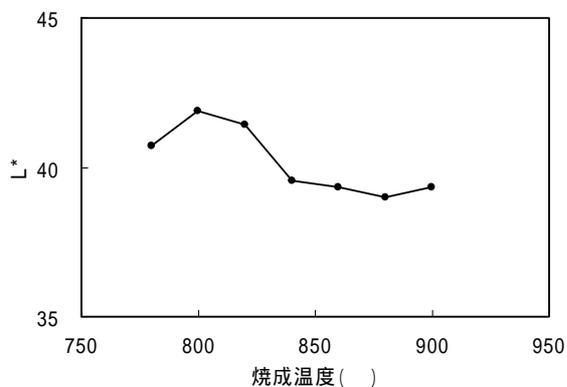


図12 0.1M水熱合成紅柄を用いた試料上絵具の明度

3.4 無鉛鉄赤上絵具の耐酸性

一般的な上絵具の焼成温度である800と820で焼成した試料上絵具の耐酸試験前と耐酸試験後における光沢度を図13および図14に示した。これらの図から、全ての試料上絵具は、耐酸試験の前後で光沢度に大きな減少は認められなかった。このことから、これらの試料上絵具は、酸に対する抵抗性に優れていることが明らかとなった。

3.5 無鉛鉄赤上絵具の洗浄抵抗性

合成溶液濃度0.025M、0.05Mおよび0.1Mの紅柄を用いた試料上絵具の洗浄抵抗性の結果を表1から表3に示した。この表の中で、光沢度消失回数は、光沢度が目視で光沢度が大きく失われたと感じる60未満になった洗浄回数を示している。また、光沢度消失回数がの表示は、1000回洗浄後も光沢度が60以上あったことを示している。これらの表から、840以上の温度で焼成した合成溶液濃度0.025M、0.05Mおよび0.1Mの紅柄を用いた試料上絵具は、1000回洗浄後も光沢度60以上を維持し優れた洗浄抵抗性を有していることが明らかとなった。しかし、一般的な上絵具焼成温度である800と820で焼成した試料上絵具は、1000回洗浄前に光沢度が60を下回り600回~900回の洗浄にしか耐えないことが明らかとなった。これらの結果から、これらの試料上絵具は、1000回以上の洗浄に耐えるためには、840以上の比較的高温の上絵具焼成が必要であると考えられる。

表1 0.025M 紅柄を用いた試料上絵具の洗浄抵抗性

試料紅柄	焼成温度()	光沢消失回数	洗浄後光沢度
0.025M	780		98.8
	800	600	42.9
	820	900	31.6
	840		87.3
	860		87.9
	880		92.0
	900		72.0

- ・ :1000回洗浄後も光沢度が60以上であった試料
- ・光沢消失回数:光沢度が60未満になった洗浄回数
- ・洗浄後光沢度:光沢消失回数時の光沢度

表2 0.05M 紅柄を用いた試料上絵具の洗浄抵抗性

試料紅柄	焼成温度()	光沢消失回数	洗浄後光沢度
0.05M	780	1000	59.1
	800	900	19.4
	820	900	42.6
	840		84.5
	860		88.9
	880		90.4
	900		91.2

- ・ :1000回洗浄後も光沢度が60以上であった試料
- ・光沢消失回数:光沢度が60未満になった洗浄回数
- ・洗浄後光沢度:光沢消失回数時の光沢度

表3 0.1M 紅柄を用いた試料上絵具の洗浄抵抗性

試料紅柄	焼成温度()	光沢消失回数	洗浄後光沢度
0.1M	780	1000	58.7
	800	800	54.9
	820	900	47.6
	840		67.1
	860		91.1
	880		89.9
	900		91.4

- ・ :1000回洗浄後も光沢度が60以上であった試料
- ・光沢消失回数:光沢度が60未満になった洗浄回数
- ・洗浄後光沢度:光沢消失回数時の光沢度

4.まとめ

水熱合成で得られた紅柄は、数 10nm の微細な粒子径であった。これらの紅柄を用い無鉛フリットに配合して調製した無鉛鉄赤上絵具は、若干の黄みを帯びた赤色の発色を呈し、現在使用されている高品質の有鉛上絵具の発色と類似していた。また、その発色は、0.05M 紅柄の試料上絵具では 780 から 860 の焼成温度で持続し、焼成温度幅が 80 という広い焼成温度を有していた。一方、化学耐久性は、酸に対して優れた耐久性を示した。しか

し、洗浄時の洗剤による熱アルカリ耐久性については、1000 回洗浄に耐えるには、比較的高温である 840 以上の焼成が必要であった。

今後は、発色性、広い焼成温度幅および酸に対する優れた抵抗性など優れた性質を維持しながら、洗浄時の洗剤による熱アルカリ耐久性を改善するために、紅柄の水熱合成条件や上絵具の調製時に用いる無鉛フリットの組成を検討していく予定である。

参考文献

- 1) 「陶磁器用無鉛上絵具およびその製造方法」,特許公開 2007-31227