

## 5) 高品質無鉛鉄赤上絵具の開発

吉田秀治、白石敦則

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した高品質のナノサイズ紅柄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 未添加の水熱合成ナノサイズ紅柄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いフリット組成を変化させた高品質無鉛鉄赤上絵具を試作した。それらの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。さらに、耐酸性や洗浄抵抗性などの化学耐久性も評価を行った。その結果、試作した無鉛鉄赤上絵具の中で2種の無鉛鉄赤上絵具が光学的性質、耐酸性および洗浄抵抗性において優れていることがわかった。また、760～860℃の範囲で安定した発色性(色差)を示すことが分かった。

### 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 Al添加紅柄の水熱合成

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加紅柄の水熱合成は、原料として硝酸鉄九水和物 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O) と硝酸アルミニウム九水和物 (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O) を用い、0.05mol/L 硝酸鉄九水和物水溶液に硝酸アルミニウム九水和物を 5～20 mol% 添加して調製したものをテフロン製密閉耐圧容器中で恒温機によって 100℃、72 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)<sup>1)</sup> 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 および 2:8 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 780～900℃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  $60^\circ$  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、 $20^\circ\text{C}$  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)ニイタカ社製リキッド PA、リンス剤を(株)ニイタカ社製ニューリンス P とし、 $70^\circ\text{C}$  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

Al 未添加水熱合成紅柄および Al 5~20 mol% 添加水熱合成紅柄の X 線回折パターンを図 1~図 5 に示した。これらの図より、Al 未添加の水熱合成紅柄は、主成分の Hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) と副生成物の Goethite( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) が少量生成していることがわかった。一方、Al を添加した試料は、5~15mol% までは Hematite のみ存在していたが、Al 20mol% 添加した水熱合成紅柄は、主成分の Hematite と副生成物の Goethite が少量生成していることがわかった。これは、添加した Al イオンが Hematite の水熱合成速度を遅くし、72 時間の合成時間では若干不足したために Goethite が少量生成したと考えられる。

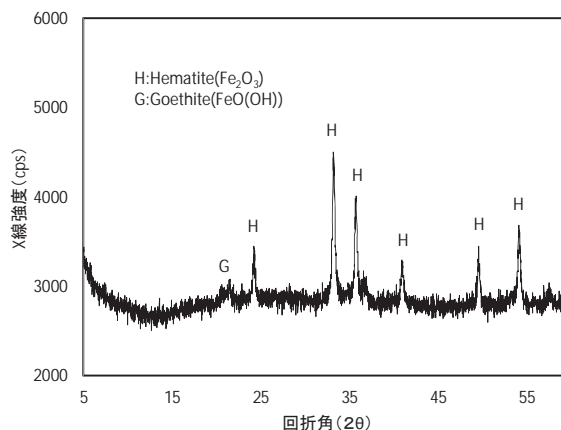


図 1 Al 未添加水熱合成紅柄の X 線回折パターン。

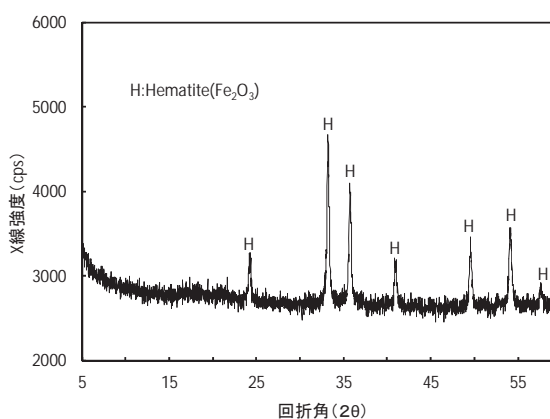


図 2 Al 5mol% 添加水熱合成紅柄の X 線回折パターン。

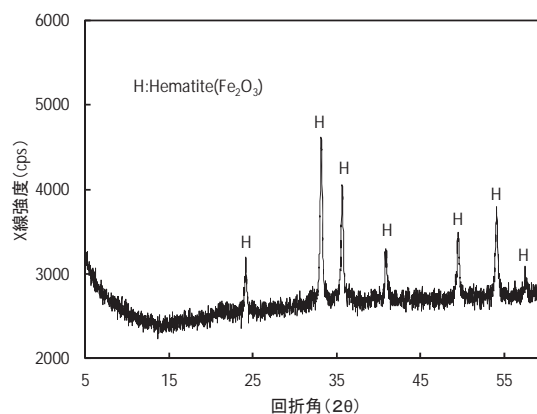


図 3 Al 10mol% 添加水熱合成紅柄の X 線回折パターン。

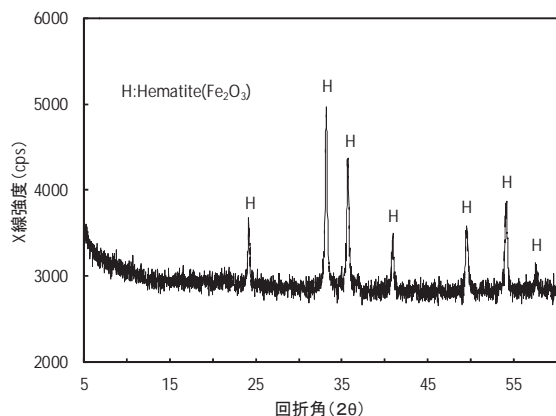


図4 Al 15mol%添加水熱合成紅柄の X 線回折パターン.

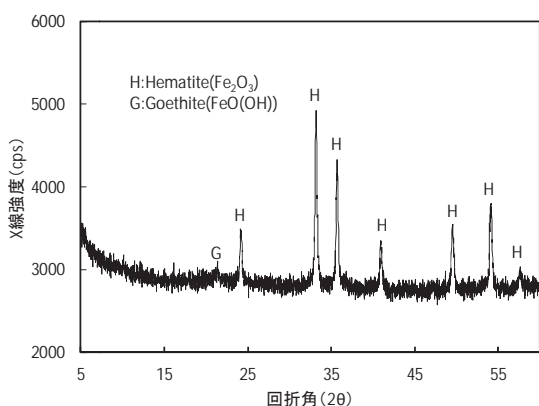


図5 Al 20mol%添加水熱合成紅柄の X 線回折パターン.

### 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 6 から図 10 に示した。これらの図より、Al 未添加の紅柄は、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。一方、Al を 5~15mol% 添加した紅柄は、20~30nm の角張った均一な粒子形であった。また、Al を 20mol% 添加した紅柄は、20~30nm の均一な粒子形の粒子と丸みをおびた粒子が混在していた。これらのことから、Al を添加した紅柄は 72 時間の合成時間において、15mol% 添加までは未添加の紅柄の粒子径より小さく均一な粒子が得られることが分かった。しかし、Al 添加量が 20mol% 以上になると Goethite と考えられる丸みをおびた粒子が生成することが分かった。これは、添加した Al が多量であるため水熱合成速度が遅くなり 72 時間の合成時間では、Hematite の合成が完了しなかったためと考えられる。

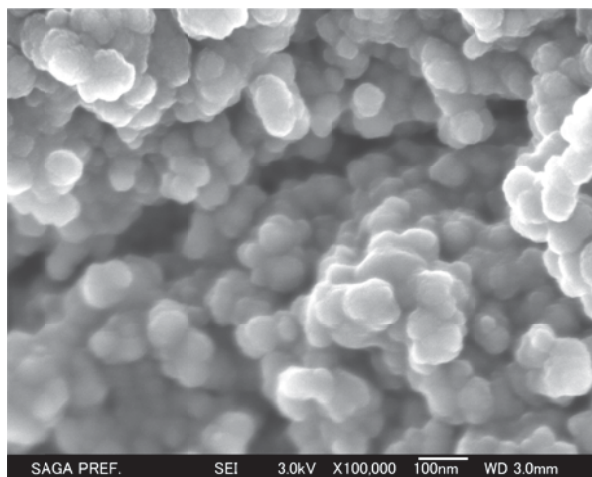


図6 Al 未添加水熱合成紅柄粒子の SEM 写真

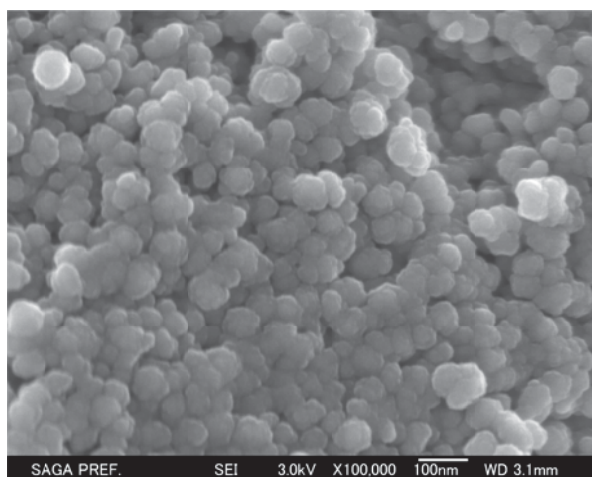


図7 Al 5mol%添加水熱合成紅柄粒子の SEM 写真

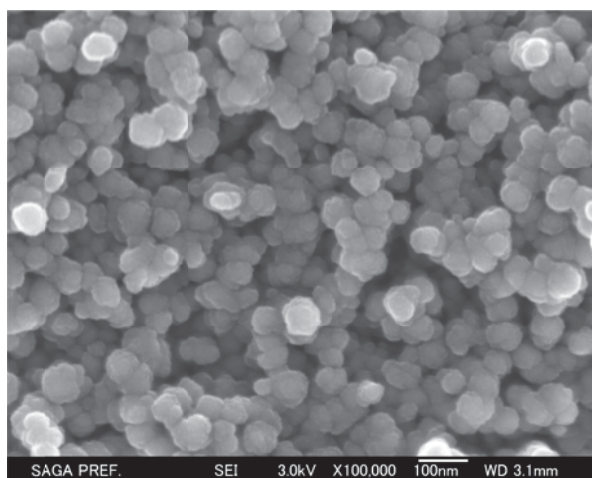


図8 Al 10mol%添加水熱合成紅柄粒子の SEM 写真

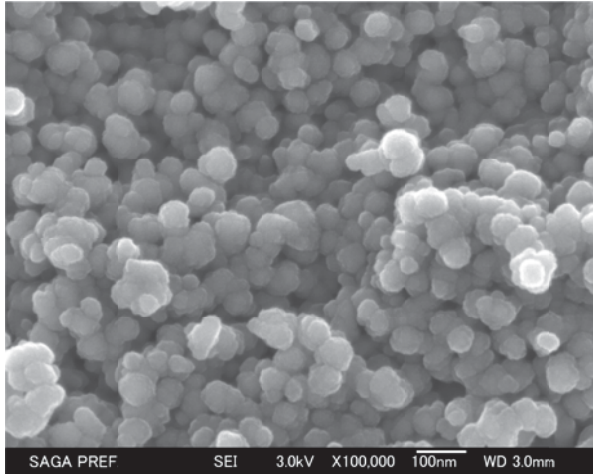


図9 Al 15mol%添加水熱合成紅柄粒子の SEM 写真

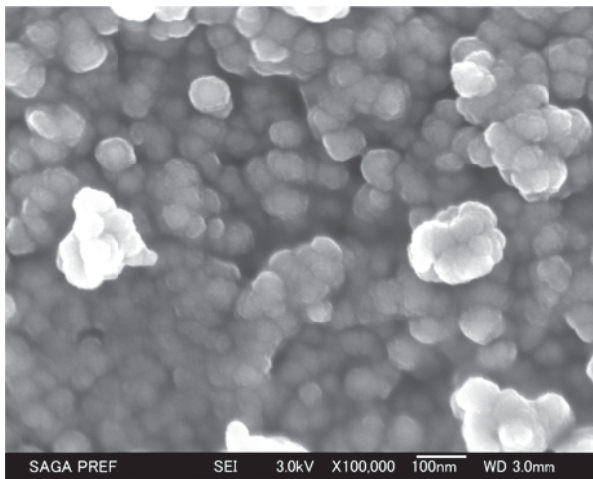


図10 Al 20mol%添加水熱合成紅柄粒子の SEM 写真

### 3.3 無鉛鉄赤上絵具の洗浄抵抗性

Al未添加水熱合成紅柄およびAl 5～20mol%添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の洗浄抵抗性の結果を表1～表6に示した。この表の中で、光沢度消失回数、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、紅柄合成濃度 0.05mol/L、Al未添加の水熱合成紅柄にNo.264フリット:F-50フリットを2:8に配合して調製した鉄赤上絵具および紅柄合成濃度 0.05mol/L、Al 20mol%添加の水熱合成紅柄にNo.264フリット:F-50フリットを1:9に配合して調製した鉄赤上絵具は焼成温度 780～900℃の範囲で 1000回洗浄後の光沢度が60以上を示し、優れた洗浄抵抗性を示すことがわ

かった。一方、その他の試料鉄赤上絵具は焼成温度 780～900℃の温度範囲で1000回洗浄後の光沢度が60以上を示すものはなかった。

表1 Al未添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の洗浄抵抗性

試料紅柄	焼成温度(°C)	光沢消失回数	洗浄後光沢度
0.05M Al未添加 (1:9)	780°C	1000	59.1
	800°C	900	19.4
	820°C	900	42.6
	840°C	○	84.5
	860°C	○	88.9
	880°C	○	90.4
	900°C	○	91.2

M: mol/L (フリット比1:9)

表2 Al未添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の洗浄抵抗性

試料紅柄	焼成温度(°C)	光沢消失回数	洗浄後光沢度
0.05M Al未添加 (2:8)	780°C	○	100.3
	800°C	○	84.0
	820°C	○	88.4
	840°C	○	91.0
	860°C	○	91.1
	880°C	○	90.8
	900°C	○	91.2

M: mol/L (フリット比2:8)

表3 Al 5mol%添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の洗浄抵抗性

試料紅柄	焼成温度(°C)	光沢消失回数	洗浄後光沢度
0.05M Al 5M% (1:9)	780°C	○	82.7
	800°C	900	44.4
	820°C	900	56.1
	840°C	○	82.7
	860°C	○	88.2
	880°C	○	93.0
	900°C	○	89.5

M: mol/L (フリット比1:9)

表4 Al 10mol%添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の洗浄抵抗性

試料紅柄	焼成温度(°C)	光沢消失回数	洗浄後光沢度
0.05M Al 10M% (1:9)	780°C	1000	52.0
	800°C	600	58.5
	820°C	800	47.0
	840°C	○	87.2
	860°C	○	90.3
	880°C	○	86.4
	900°C	○	87.7

M: mol/L (フリット比1:9)

表5 Al 15mol%添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の洗浄抵抗性

試料紅柄	焼成温度(°C)	光沢消失回数	洗浄後光沢度
0.05M Al 15M% (1:9)	780°C	○	75.6
	800°C	900	30.9
	820°C	900	31.0
	840°C	○	82.7
	860°C	○	88.2
	880°C	○	89.0
	900°C	○	90.6

M: mol/L (フリット比1:9)

表 6 Al 20mol%添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の洗浄抵抗性

試料紅柄	焼成温度(°C)	光沢消失回数	洗浄後光沢度
0.05M Al 20M% (1:9)	780°C	○	91.2
	800°C	○	83.5
	820°C	○	81.7
	840°C	○	86.6
	860°C	○	84.2
	880°C	○	89.5
	900°C	○	90.0

M:mol/L (フリット比1:9)

### 3.4 無鉛鉄赤上絵具の光学的性質

洗浄抵抗性に優れていた紅柄合成濃度 0.05mol/L、Al 未添加の水熱合成紅柄に No.264 フリット:F-50 フリットを 2:8 に配合して調製した鉄赤上絵具および紅柄合成濃度 0.05mol/L、Al 20mol%添加の水熱合成紅柄に No.264 フリット:F-50 フリットを 1:9 に配合して調製した鉄赤上絵具の色差(a\*,b\*)と明度(L\*)をそれぞれ図 11 から図 14 に示した。これらの図から、それぞれ両方の鉄赤上絵具の色は、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。また、焼成温度が 780~860°C の範囲で比較的安定した発色が得られ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わずかずつ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。

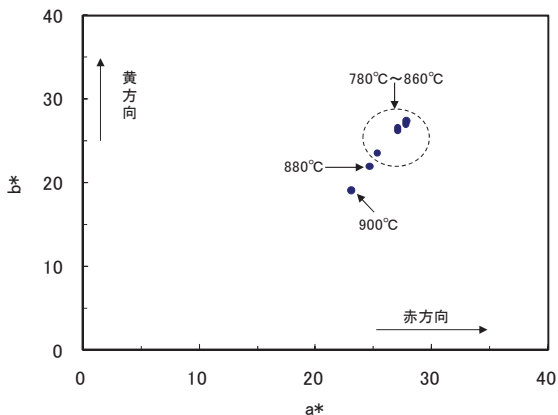


図 11 Al 未添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の色差 (フリット比 2:8)

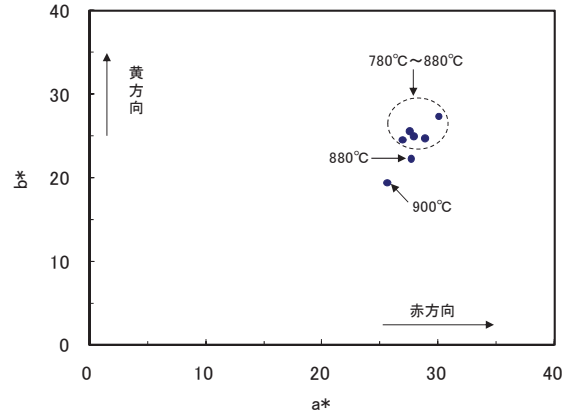


図 12 Al 20mol%添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の色差 (フリット比 1:9)

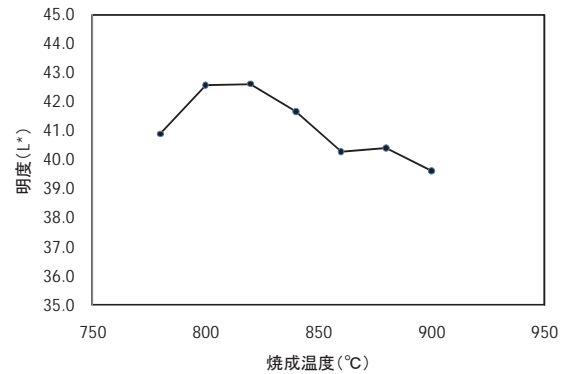


図 13 Al 未添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の明度 (フリット比 2:8)

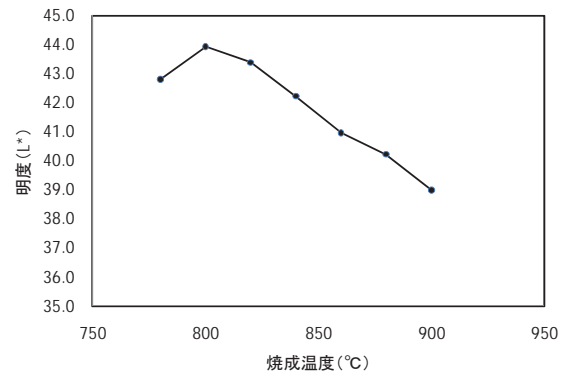


図 14 Al 20mol%添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の明度 (フリット比 1:9)

### 3.5 無鉛鉄赤上絵具の耐酸性

洗浄抵抗性に優れていた紅柄合成濃度 0.05mol/L、Al 未添加の水熱合成紅柄に No.264 フリット:F-50 フリットを 2:8 に配合して調製した鉄赤上絵具および紅柄合成濃度 0.05mol/L、Al 20mol%添加の水熱合成紅柄に No.264 フ

リット:F-50 フリットを 1:9 に配合して調製した鉄赤上絵具の 780～820℃で焼成したものについて耐酸試験前と耐酸試験後における光沢度を図 15 および図 16 に示した。これらの図から、両方の試料上絵具は共に焼成温度 780～820℃で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。

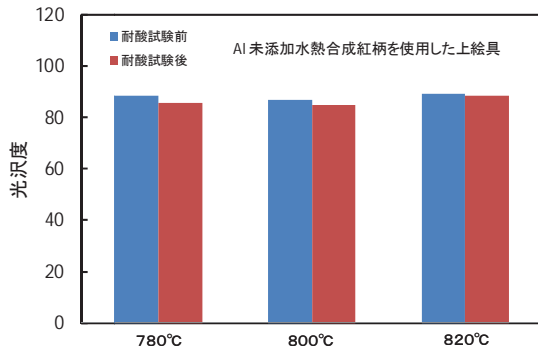


図 15 AI 未添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の耐酸試験前後の光沢度変化。

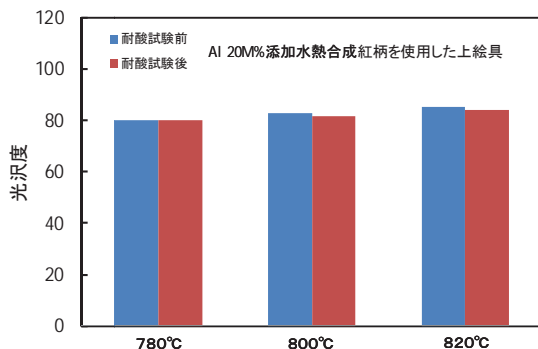


図 16 AI 20mol% 添加水熱合成紅柄を使用した上絵具の耐酸試験前後の光沢度変化。

### 3.6 無鉛上絵具および無鉛鉄赤上絵具を使用した試作

今回開発した水熱合成紅柄を使用の無鉛鉄赤上絵具を使用した試作品を図 17～19 に示した。試作に用いた素地は天草撰上陶土を 1300℃、還元雰囲気 で焼成した七寸皿、七寸鉢および尺皿を用いた。上絵加飾は 3 名の有田焼伝統工芸士(上絵付け)に委託し、それぞれ違った絵柄を手描きで行った。上絵焼成は、有田焼伝統工芸士(上絵付け)がそれぞれ通常使用されている上絵焼成炉、通常の焼成条件(焼成温度:780～800℃)で行った。それ

ぞれの試作品は全て鉄赤上絵具の美しい発色を呈していた。また、有田焼伝統工芸士の全てから「濃み」のしやすさや「線描き」のしやすさなどの使用性が非常に良いという感想を得ることができた。さらに、同じ作品を 3 度窯に入れても鉄赤の色が薄れることがなく、非常に耐熱性に優れた上絵具であるという感想も得られた。



図 17 リす・ぶどう絵(尺皿):試作品 1.



図 18 菊絵(七寸鉢):試作品 2.



図 19 牡丹絵(七寸皿):試作品 3.

#### 4. まとめ

紅柄合成濃度0.05mol/L、Al未添加の水熱合成紅柄に No.264 フリット:F-50 フリットを 2:8 に配合して調製した鉄赤上絵具および紅柄合成濃度 0.05mol/L、Al 20mol%添加の水熱合成紅柄に No.264 フリット:F-50 フリットを 1:9 に配合して調製した無鉛鉄赤上絵具は、耐酸性および洗浄抵抗性などの化学抵抗性に優れ、わずかに黄色を帯びた美しい鉄赤発色を示すことが明らかとなった。

さらに、これらの無鉛鉄赤上絵具は、780～860℃まで比較的安定した発色を示し、熱安定性に優れていることも明らかとなった。

一方、有田焼伝統工芸士(上絵付け)に赤絵付けを依頼し試作品を製作した。その際、有田焼伝統工芸士から今回開発した無鉛鉄赤上絵具の「濃み」や「線描き」についての使用性は非常に良いという感想を得ることができた。

#### 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