

新規上絵着色材の開発(I)

白石 敦則
佐賀県窯業技術センター

新規環境調和型緑色顔料を用い、陶磁器用新規上絵の開発を行った。この緑色顔料は非常に鮮やかな緑色を呈しており、また顔料の粉碎性が良好で且つ耐熱性が高かった。市販の無鉛上絵用フリットにこの緑色顔料試料を添加して、上絵具を作製し、陶磁器用無鉛緑色上絵試料を作製した。作製した新規緑色上絵は従来の伝統的な有田焼の緑色とは明らかに異なる非常に鮮やかな緑色を呈し、従来にない全く新しい発色の陶磁器用無鉛緑上絵となった。

Development of new color overglaze

Atsunori Shiraishi
Saga Ceramics Research Laboratory

Novel green colors of the overglaze decorations were developed by using environment-friendly new green pigments and lead-free frits. The pigments were easy to be pulverized to fine powder and hard to be melted in the frit at the temperature of preparing the overglaze. The colors of the overglaze decoration fired at 800°C on porcelain panels were brilliant green and were quite different from the conventional green colors using lead-free frits

1. はじめに

有田焼の大きな特徴の一つに色鮮やかな上絵加飾がある。有田焼の伝統的な上絵の色には緑、紺、黄、紫、赤(赤茶)の基本5色と黒、金、銀などがある。これに加え昭和時代には、青、ピンク、黄緑等の様々な色の顔料を用いた上絵が使用され、有田焼上絵の表現方法は向上してきた。しかしながら、陶磁器加飾に使用可能な新規発色の無機顔料は近年、あまり開発が行われておらず上絵の種類や彩度の向上は進んでいない。

一方で他分野の工業製品には、ここ最近様々な色が用いられており、新たなデザインと合わさってより魅力的な製品が多く市場に出てきている。また、色の種類を揃えることで製品の魅力を向上させる戦略をとっている製品もある。有田焼製品の新規顧客の獲得手段の一つとして、この様な色を用いた戦略が考えられ、今までにない鮮やかな色を用いた新しいデザインの陶磁器製品開発が有効であると思われる。そこで本研究では、新しい発色の上絵開発を目的とした。

当センターは平成 19 年度から、大阪大学今中研究室の協力で行った新規黄色上絵の陶磁器用着色材の開発などを行ってきた¹⁾。同研究室では、新しい環境調和型無機顔

料の開発を進めており、最近、非常に鮮やかな発色を呈す緑色顔料の開発に成功した²⁾。今回はこの環境調和型新規緑色顔料を用いて今までにない鮮やかな緑発色の無鉛上絵の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 顔料評価

今回開発に用いた緑色顔料(図1)は、大阪大学今中研究室から提供された Y_2BaCuO_5 と $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ の2種で、表1に示した $L^*a^*b^*$ 値から解るように非常に鮮やかな緑発色を呈していた。



図1 緑色顔料試料
左側 Y_2BaCuO_5 右側 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$

この顔料の粉碎時の特性試験は自動乳鉢を用い粉碎時間を変化させることによって行った。粉碎前後の粒径変化、結晶性の評価は、走査型電子顕微鏡 JSM-6700FSS(日本電子工業)および X 線回折装置 X'pertPRO(PANalytical)を用いて行った。

表1 新規緑色顔料の L*a*b*値

試料	L*	a*	b*
Y_2BaCuO_5	52.8	-45.7	22.5
$(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$	50.9	-47.4	23.4

2.2 上絵試料作製

上記顔料を媒溶力が異なる数種類の市販の上絵用無鉛フリットに 5wt%の割合で添加し、乳鉢で乾式混合して試験用上絵具を作製した。また、顔料添加量の変化が上絵発色に及ぼす影響の試験では、前記と同様な方法で顔料の添加量を 3~7wt%に変化させ試験用上絵具を作製した。

これら試験用上絵具に水と市販の凝集剤(ダミ液)を適量加え、天草撰上陶土及び石灰釉を用いて作製した約 4.5cm 角の施釉磁器陶板上にこの上絵具を筆で塗布した。これを十分に乾燥後、電気炉で 800°C-30 分間焼成(昇温 100°C/hr)し、上絵評価用試料陶板を作製した。作製した陶板は分光式色差計 SQ-2000(日本電色工業)を用いて L*a*b*値を測定した。

2.3 耐酸性評価

上絵の耐酸試験試料は、直径約 8cm の盃(容量 30ml)に約 4cm 角に上記上絵具を塗布し、乾燥後、電気炉で 800°C-30 分間焼成(昇温 100°C/hr)して作製した。この試料に 4%酢酸水溶液を満たし 23°Cで 24 時間放置後、この酢酸水溶液に含まれる上絵から溶出した顔料成分である銅とイットリウム濃度を ICP 発光分光分析装置を用いて測定して新規緑上絵の耐酸性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 新規緑顔料

図 2 に大阪大学から提供された $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 緑

色顔料試料の SEM 写真を示す。提供された緑色顔料試料は図 2(50 倍)の SEM 写真に示す様に 100 μ m以上の大きさに凝集した塊があり、このままでは上絵具には利用できない。しかしながら図 2(2000 倍)の SEM 写真を見てわかるように、この試料の一次粒子は非常に小さく、これが粉碎され均一に上絵ガラス相に分散されれば盛り上絵(和絵具)の重要な要素である透明性が期待できる。そこで、顔料の粉碎(解砕)試験を行った。

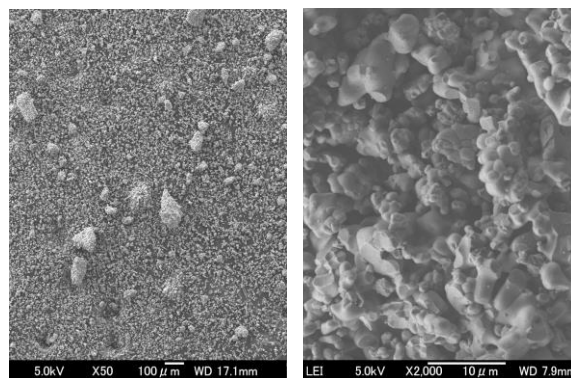


図 2 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 緑顔料試料の SEM 像
(左側 50 倍、右側 2000 倍)

図 3 は上記試料を乳鉢で 2 分程度粉碎した緑顔料試料の SEM 写真である。これからこの緑顔料試料は僅かな粉碎時間で容易に粉碎(解砕)され 10 μ m以下のサイズになり、上絵の透明性がある程度期待できる粒子サイズの条件になることがわかった。また、 Y_2BaCuO_5 の緑色顔料試料も同様な結果であった。

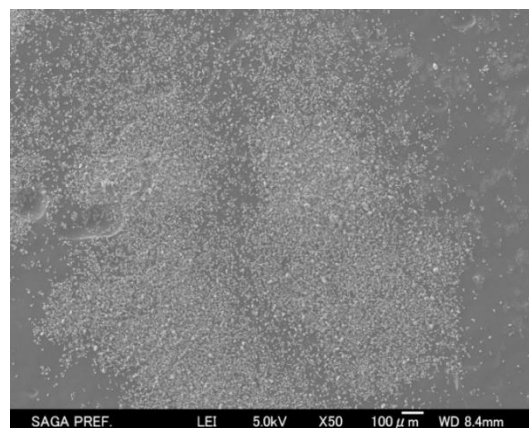


図 3 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 緑顔料試料を約 2 分間乳鉢粉碎後の SEM 像

さらに、上絵の透明性向上につながると思われる微粒化を目的として、この緑色顔料試料の粉碎試験を行った。その結果、この緑色顔料試料は自動乳鉢で 30 分間粉碎することで大半が 3 μ m 以下のサイズになり、非常に小さく粉碎された。しかし一般的な無機顔料と同じく、粉碎を進めることでこの緑色顔料試料特徴である鮮やかな発色が弱く(薄く)なってしまった(図 4)。但し、粉碎前と 30 分間粉碎後の緑色顔料試料の X 線回折試験結果(図 5)では、結晶構造の大きな変化は認められず、この緑色顔料試料は粉碎による分解等の化学組成の変化が無いことがわかった。



図 4 粉碎が緑色顔料試料の発色に及ぼす影響

以上の結果から、この緑色顔料試料は粉碎性に優れ、上絵顔料として利用しやすい一方、他の多くの無機顔料と同様に過剰に粉碎しない方が鮮やかな発色につながる事がわかった。

そこで以後の上絵評価試験では無鉛フリットと混合する前の緑色顔料試料の予備粉碎は自動乳鉢で2分程度とした。

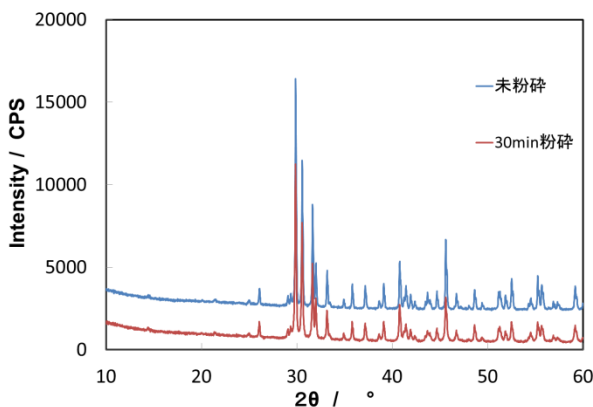


図 5 緑色顔料試料の粉碎による影響

また、この緑色顔料試料を一般的な上絵焼成温度であ

る 800°C で 30 分間加熱試験を行ったが、発色変化はほとんどなかった。さらに温度を上げた加熱試験を行ったが 1000°C で 30 分間加熱しても顔料の発色変化は起きなかった。しかしながら、1100°C 30 分間加熱試験で緑色顔料試料の発色が暗く変色した。この加熱試験の結果からこの緑色顔料試料は上絵具や 1000°C 焼成までの低融点釉(例えば交趾釉等)への利用の可能性があるとわかった。

3.2 上絵発色試験結果

陶磁器着色に用いる一般的な顔料はスピネル系やアルミナ系等のガラスに溶けにくい構造を有している。一方この緑色顔料試料はこれらの顔料と異なる化学組成であり、また先に述べたようにこの顔料の一次粒子は非常に小さい。このため 800°C での上絵(ガラス)にこの顔料が熔融、分解する可能性がある。そこで有田地区で市販されている複数の無鉛フリットを用いてこの緑色顔料試料を用いた予備的な発色試験を行った。

媒溶力が高い無鉛フリットを使用した場合、上絵が白濁し、この緑色顔料試料の特徴である鮮やかな発色は得られなかったが、媒溶力が比較的 low、Na、K 等のアルカリ金属が比較的多く含まれるフリットを用いることで良好な発色が得られたため、今回の試験にはこのアルカリ金属が比較的多く含まれる市販の無鉛フリットを用いて試験を行った。

図 6 に $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ と Y_2BaCuO_5 の緑色顔料試料を無鉛フリットにそれぞれ 5wt% 添加して作製した上絵試料の写真を示す。また、表 2 に各上絵試料の色差測定結果(L*a*b*値)を示す。



図 6 新規緑上絵の発色試験結果

左 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 添加品 右 Y_2BaCuO_5 添加品

表2 緑上絵試料の色差測定結果

試料名	L*	a*	b*
Y ₂ BaCuO ₅ 5%添加品	60.1	-47.0	18.5
(Y _{0.9} Lu _{0.1}) ₂ BaCuO ₅ 5%添加品	58.8	-45.2	17.3

作製した緑上絵は従来の有田焼上絵の伝統的な緑色(例えばもよぎ等)とは明らかに異なる非常に鮮やかな緑色を呈した。また、この上絵は透明性もあり、従来の無鉛上絵にない全く新しい発色の陶磁器用無鉛緑上絵となった。Y₂BaCuO₅と(Y_{0.9}Lu_{0.1})₂BaCuO₅の違いによる上絵発色は(Y_{0.9}Lu_{0.1})₂BaCuO₅を用いた試料の方がわずかに鮮やかな印象であったが、その差は大きくはなかった。

さらに、顔料添加量の変化による上絵発色変化を調べた結果を図7及び表3に示す。



図7 顔料添加量に変化による上絵発色試験結果
左から添加量 3%, 4%, 5%, 6%, 7%

表3 顔料添加量の変化による上絵発色の影響

添加量(wt%)	L*	a*	b*
3	66.7	-46.8	20.9
4	59.7	-53.3	23.7
5	56.6	-56.1	22.4
6	54.3	-57.0	23.6
7	52.4	-56.0	22.7

この顔料添加量試験には顔料の製造コスト的に有利なY₂BaCuO₅の緑色顔料試料を用いて行った。また、上絵層の厚さが上絵発色に大きく影響を及ぼすために、この試験の試料を作製する際に上絵の厚みができるだけ同じになるようにした。尚、同じY₂BaCuO₅ 5%添加品である表2と表3の試料の色差結果の違いはこの上絵層の厚みの違いが大きな原因である。

図8は表3の色差結果をグラフ化したものである。L*値

は明るさを表す指標で、この値が大きくなるほど、上絵が明るい事を表す。また、緑色の指標であるa*値が小さくなる(-の値が大きくなる)ほど緑色が強いことを表している。

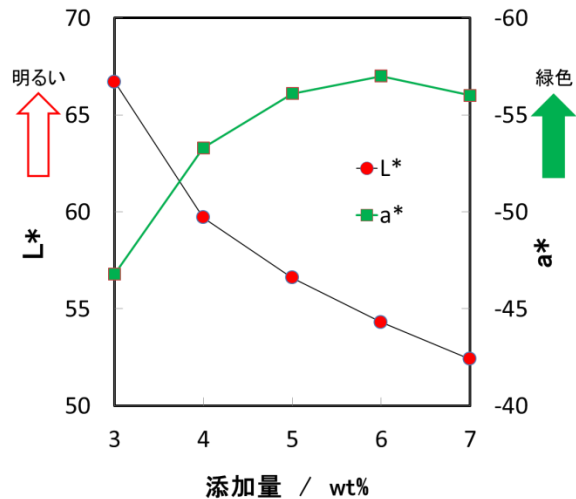


図8 顔料添加量変化におけるL*, a*値の影響

図8の結果から、緑色顔料試料の添加量6wt%品がa*値が最少になった。また、L*値は添加量が増すに従い小さくなり、暗くなった。目視による上絵の透明性の確認ではやはり緑顔料試料の添加量が増すことで悪くなる傾向があった。

これらの結果から、この緑色顔料試料の添加量を変化させることで、色合いや透明性を調整することができることがわかった。

3.3 上絵の耐酸試験結果

食品衛生法では、陶磁器製品に含まれる有害な鉛やカドミウムが食酢や果実酸によって溶出する事による人体への悪影響を防ぐために、食酢とはほぼ同じ濃度の4%酢酸水溶液を用いた鉛、カドミウム溶出試験で規制を行っている。

今回開発した新規緑上絵はフリット、顔料とも鉛、カドミウムは含まれていない。しかしこの食品衛生法の溶出試験方法は上絵の耐酸性の指標になるために、今回はこの新規緑上絵の耐酸性をこの溶出試験方法で4%酢酸水溶液中に溶出した顔料成分である銅とイットリウム濃度を測定することにより耐酸性を評価した。

(Y_{0.9}Lu_{0.1})₂BaCuO₅ 緑色顔料試料 5wt%添加品の上絵試

料の溶出試験結果は、銅が2.2ppm、イットリウムが3.5ppmと比較的多めの溶出であった。溶出試験後の上絵表面の光沢は試験前と比べ大きく劣化していなかったが上絵にはクラックが多く発生していた。このクラックが原因となり銅やイットリウムの顔料成分が溶出したと考えられる。

また、この緑顔料試料を用いて作製した溶出試験前の上絵試料や発色試験用の上絵試料の大半に同様のクラックが発生していた(図9)。この原因は試験に用いた無鉛フリットが比較的大きな熱膨張係数を有していた上に顔料の一部が上絵に溶出し、顔料成分であるBaが熱膨張係数をさらに大きくしたためと考えられる。実際にこの緑色顔料試料を用いて作製した上絵試料の熱膨張係数を測定した結果 $7.29 \times 10^{-6}/K$ とかなり大きな値となっていた。しかしながら市販の無鉛フリットそのままではこの新規緑上絵の鮮やかな緑発色を維持しつつ、熱膨張係数を下げ、上絵に発生したクラックの抑制は難しい。この問題を解決するためには熱膨張係数を下げる等のフリットの改良が必要である。



図9 上絵試料に発生したクラックの例

今後はフリットの改良を含めこの新規緑上絵の完成を目指していく予定である。

4. まとめ

大阪大学今中研究室が開発した環境調和型緑色顔料を用い、陶磁器用新規上絵開発を行った。緑色顔料試料の化学組成は、 Y_2BaCuO_5 と $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ で共に非常に鮮やかな緑色を呈しており、顔料の粉碎性が良好で且つ1000°C程度の耐熱性が確認された。

市販の無鉛上絵用フリットにこの緑色顔料試料を添加して、上絵具を作製し、新規緑上絵試料を作製した。

この新規緑上絵は従来の伝統的な有田焼の緑色とは明らかに異なる非常に鮮やかな緑色を呈した。また、この緑上絵は透明性もあり、従来の無鉛上絵にない全く新しい発色の陶磁器用無鉛緑上絵となった。また、この緑顔料試料の添加量を変化させることで、上絵の色合いや透明性を調整することができることがわかった。

この新規緑色上絵の耐酸性を確認するために4%酢酸水溶液を用いた溶出試験を行った。その結果、緑色顔料の組成である銅2.2ppmとイットリウム3.5ppmの溶出を確認した。この溶出の大きな原因は上絵に発生したクラックであり、上絵ガラス中に顔料成分のBaが溶け上絵の熱膨張係数が $7.29 \times 10^{-6}/K$ と大きくなったためであると考えられる。したがって今後は上絵の熱膨張係数を $6.5 \times 10^{-6}/K$ 程度まで下げるようなフリットの改良を行い、この新規緑上絵の完成を目指していく予定である。

謝辞

本研究を行うに当たり、大阪大学 今中 信人教授、鳥取大学 増井 敏行教授、大阪大学 温都 蘇博士、他今中研究室の方々に緑顔料試料の提供や様々な研究指導を頂きました。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Masui, A. Shiraiishi, S. Furukawa, Wendosu, N. Nunotani and N. Imanaka, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 85[1], 9-13 (2012).
- 2) T. Masui, N. Takeuchi, H. Nakado, N. Imanaka, Dyes and Pigments., 113, 336-340 (2015).