

光彩上絵の高度化研究

白石 敦則、中溝 祐志
佐賀県窯業技術センター

光彩上絵の技術を基に、(1)光彩上絵の光彩感の多様化・多色化 (2)銀色光彩上絵の開発 (3)光彩ほうろう上釉加飾材の開発を行った。(1)顔料の粒径を変化させることで光彩感を制御することができ、光彩顔料の種類や他原料との組み合わせによって多色化が可能であった。(2)銀色光彩上絵は、黒色顔料と光彩顔料の添加により光沢がある上絵を得ることができた。(3)光彩ほうろうフリットを開発することで、陶磁器用上絵と同等な光彩ほうろう用加飾材を開発することができた。

Research to improve the Metallic style Glass

SHIRAISHI Atsunori, NAKAMIZO Yushi
Saga Ceramics Research Laboratory

Based on the technique of Metallic style overglaze, (1) diverse and multicolored of the Metallic style overglaze, (2) silver Metallic style overglaze, and (3) Metallic style enamel upper glaze decoration material were developed. (1) The brilliance could be controlled by changing the particle size of the pigment. It was possible to increase the number of colors depending on the type of brilliant pigment and the combination with other color pigments. (2) As for the silver Metallic style overglaze, a glossy top painting could be obtained by adding a black pigment and brilliant pigment.

(3) By developing the enamel frit, it was possible to develop Metallic style enamel upper glaze decoration material that is equivalent to the Metallic style overglaze.

1. はじめに

当センターでは、これまでに、陶磁器製品では今まで表現できなかった塗装製品のいわゆる「メタリック」調の様な光彩性を持つ全く新しい光彩上絵(Metallic Style Glass ;MSG)について報告¹⁾している(図1)。これは、雲母基材の表面が酸化チタン等でコーティングされた市販の光彩顔料を熔融することなく上絵層に分散可能とする光彩上絵用の新しいガラス開発によって可能になった技術であり、2019年に特許を取得している²⁾。

また、その後の研究では、光彩上絵断面のSEM像において上絵ガラス中に光彩顔料が分散されている様子を捉えることができている(図2)、この光彩上絵の一部を拡大した元素マップ像(EDS)においては、光彩顔料基材の成分であるAl、Mg、Kの表面に薄いTiの膜があることを確認している(図3)。これは光彩顔料及びその表面にコーティングされた酸化チタン膜が焼成後も上絵ガラス中で熔けることなく分散できていることを裏付けるものであった。

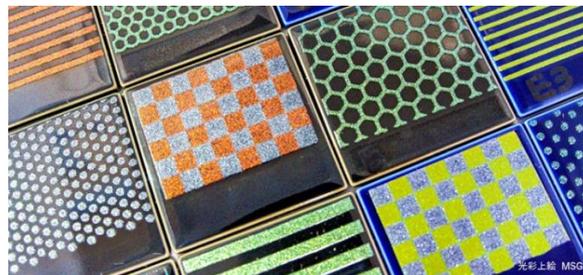


図1 開発した光彩上絵

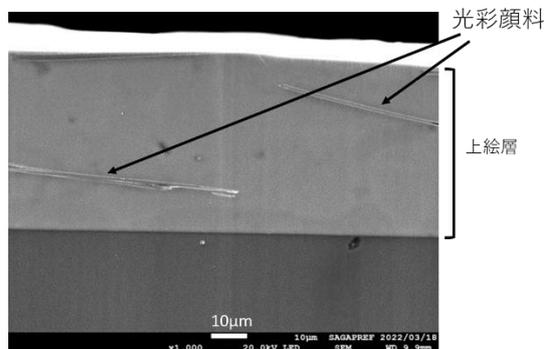


図2 光彩上絵断面のSEM像

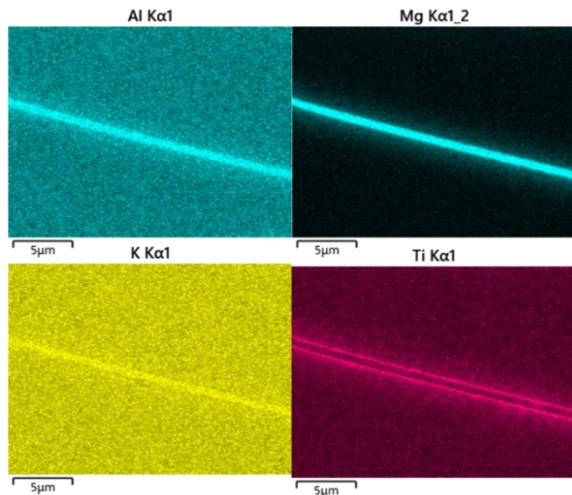


図3 光彩上絵断面の元素マップ像

この新しい上絵に対する県内陶磁器業界の関心は大きく、これまでに多くの県内企業と特許実施許諾契約を結び、技術移転を進めており、一部は既に商品化され市場に流通している。

一方、商品化が進む中で、業界からは光彩上絵に関する新たな要望が出されている。具体的には、「開発光彩上絵はキラキラしすぎているので、光彩感を抑えてほしい」という光彩感の変化に関するものや、「様々な表現が可能になるように光彩上絵の色合いを増やしてほしい」という光彩絵具の多色化に関する要望であり、更なる課題となっている。

また、表面状態がマットで汚れやすい従来の雲母銀上絵に代わる、表面光沢がある銀色の光彩上絵開発に関する要望も高い。しかしながら、これまでの光彩上絵技術では、市販の銀色光彩顔料を用いて銀色光彩上絵を作製しても茶色に変色し銀色光彩上絵にはならないため、異なるアプローチが必要である。

さらに、この光彩上絵技術は、陶磁器以外のガラス製品へ応用できると考えられ、特に陶磁器上絵と焼成温度や熱膨張係数等の特性が近い、ほうろうの上釉への応用が期待できる。ほうろう(珪瑯、ホーロー)製品にはシステムキッチン、システムバス、看板、調理器具(鍋、ポット、コップ等)様々な製品があり、陶磁器同様色鮮やかな加飾(上釉)が施されているものも多い。また、ほうろう製品にも、従来の陶磁器製品同様にこれまでメタリック調の光彩加飾は無く、ほうろう用の光彩材料が開発できれば、より広

い用途での利用が期待できる。

そこで、本研究では①光彩上絵の光彩感の多様化・多色化 ②銀色光彩上絵の開発 ③本技術を応用した光彩ほうろう上釉加飾材の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 光彩上絵の光彩感の多様化・多色化

2.1.1 光彩上絵の光彩感の多様化

図4に光彩顔料のモデルを示す。光彩顔料は、雲母などの板状結晶表面に数十nmのTiO₂膜が形成された板状の顔料で、厚みは1μm程度であり、様々な粒径(X)の光彩顔料が市販化されている。従来の光彩上絵では、粒径が180~500μmの光彩顔料を使用し、光彩感(キラキラ感)を強調した質感を表現していたが、今回はこれより粒径が小さい5μm~180μmの白色光彩顔料(5種)を用いた。

なお、フリットは前回の報告¹⁾で開発した光彩上絵用フリットを用い、テスト用の陶板は石灰釉を施釉した磁器を用いた。まず、フリットに白色光彩顔料を0.25~5.0mass%添加して光彩上絵具を作製し、これに水を適量添加し液状にしたものを陶板表面に筆で塗布した。塗布された陶板は乾燥後に800℃で焼成(昇温速度:100℃/hr、10min保持)し、これを光彩上絵のテストピースとした。また加飾方法の違いとして同じ光彩上絵具を用いた転写紙を作製し、これを陶板に転写印刷したものについても同様に乾燥、焼成して光彩上絵のテストピースとした。

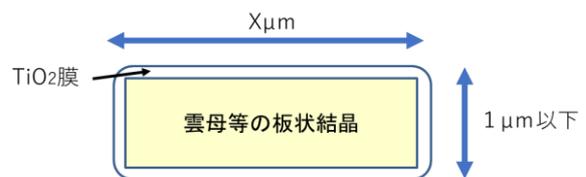


図4 光彩顔料のモデル。

2.1.2 光彩上絵の多色化

前項と同じフリットに、様々な色合いの市販光彩顔料を0.25~5.0mass%添加して光彩上絵具を作製した。また、一部試料においては、光彩上絵用フリットにCoOやCr₂O₃等の酸化金属や市販の各種顔料を加え、これに粒径や呈色が異なる市販の光彩顔料を0.25~5.0mass%添加し、光彩上絵具を作製した。なお、テストピースの作製

手順は前項と同じとしたが、多色化を目的として一部陶板には色釉陶板または様々な色の市販上絵陶板を用いた。

2.2 銀色光彩上絵の開発

フリットは前回の報告¹⁾で開発した光彩上絵用フリットを用いた。これに市販の黒色顔料を 0.1~1.0mass%添加し、更に粒径が異なる市販の光彩顔料(白色)を 1.0~3.0mass%添加して銀色光彩上絵具を作製した。テストピースの作製は前項(2.1.1)の方法と同じく、筆による塗布と転写印刷で行い、焼成後の銀色感の評価は、目視による官能評価で行った。

2.3 光彩ほうろう上釉の開発

ほうろうの断面構造は、図5の構造モデルに示すように陶磁器の断面構造と似通っており、陶磁器の上絵がほうろう上釉に相当する。ほうろう上釉は熱膨張係数が $6\sim 8 \times 10^{-6}/K$ で陶磁器上絵と近いが、焼成温度が陶磁器上絵よりやや低く、焼成時間も短いため、ほうろうの製造条件に合わせるためには陶磁器上絵より融点を低くする必要がある。今回は、一般的なほうろう上釉の焼成温度である $760\sim 800^{\circ}C$ に対応できるようにするため、光彩ほうろう上釉用フリットの焼成温度 $760^{\circ}C$ を目標に調合を試みた。前報¹⁾で開発した光彩上絵用フリットをベースとし、添加するアルカリ成分などの量や種類を変化させ原料を調合し、十分に混合して耐火のつぼに入れ、電気炉で $1300^{\circ}C$ に加熱して熔融後、急冷してガラスとした。このガラスをポットミルおよび自動乳鉢で粉碎することで光彩ほうろう上釉用フリットとした。これに粒径や呈色が異なる市販の光彩顔料を 0.25~5.0mass%添加し、光彩ほうろう上釉加飾材を作製した。

これら各種の光彩ほうろう上釉加飾材に水を適量添加し、これを市販のほうろう板の下釉表面または上釉表面に筆で塗布した。塗布されたほうろう板は乾燥後に $760^{\circ}C$ で焼成(昇温速度: $200^{\circ}C/h$ 、10min 保持)し、これを光彩ほうろう上釉のテストピースとした。また、光彩ほうろう上釉加飾材を用いた転写紙を前項と同様に作製し、これを市販のほうろう板の下釉表面または上釉表面、または様々な色のほうろうの上釉上に転写印刷し、乾燥後、同じく $760^{\circ}C$ で焼成して光彩ほうろう上釉のテストピースとした。



ほうろうの構造モデル(断面) 陶磁器の構造モデル(断面)

図5 ほうろうと陶磁器の構造モデル(断面)。

3. 結果と考察

3.1 光彩上絵の光彩感の多様化・多色化

3.1.1 光彩上絵の光彩感の多様化

粒径が $5\mu m\sim 180\mu m$ の白色光彩顔料(5種)のうち、 $5\sim 25\mu m$ の光彩顔料を用いた場合は、顔料粒子のキラキラ感あまり目立たず、パール状の質感となった。ただし、パール状の質感は示していることから、光彩顔料は上絵ガラス中で熔融せずに残っているものと推察される。また粒径が $40\mu m$ 以上の光彩顔料を用いて光彩上絵を作製した場合は、光彩顔料粒子のキラキラ感を有したまま、その強さを抑えることができていた。図6に光彩顔料の粒径を変化させたテストピースの代表的な4種類の外観を示す。粒径 $180\mu m$ の光彩顔料を用いたサンプルではキラキラした光彩感が非常に強いが、顔料の粒径が小さくなるほど光彩感が抑えられていることがわかる。一方、 $25\mu m$ 以下の光彩顔料を用いたサンプルでは顔料粒子のキラキラ感が目立たずパール状の質感となっていることがわかる。

このように、使用する光彩顔料の粒径を変化させることで、光彩上絵の光彩感の強さや質感を自由に変化させることができることがわかった。

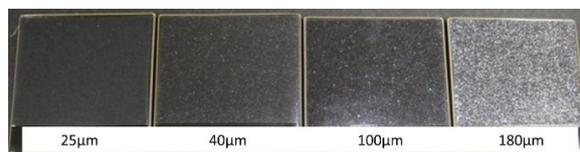


図6 光彩顔料粒径の光彩特性への影響。

3.1.2 光彩上絵の多色化

前報¹⁾では白色、赤色、緑色、青色の4種の光彩顔料を用い、下地の色によって様々な発色の光彩上絵を表現できることを報告した。しかしながら、市販の光彩顔料はこの

4 種以外にも様々な発色を呈するものがあり、これらを用いることで、光彩上絵の更なる多色化が期待できる。

今回は、それ以外の色合いを示す市販の様々な光彩顔料を用い、光彩上絵の多色化の検討を行った。

その結果、赤色系6種、緑色系1種、青色系4種、金色系4種、オレンジ色系1種の計16種の光彩顔料が、いわゆる「メタリック調」の光彩特性をもつ光彩上絵の着色に用いることができることがわかった。図7に、これら16種類の光彩顔料で作製した光彩上絵を、黒色釉陶板上にそれぞれ施したテストピースを示す。光彩顔料の種類によって、それぞれ特徴ある光彩感や呈色を示すことが観察された。



図7 新たに開発した着色系の光彩上絵(黒色陶板上)。

また、光彩上絵用フリットに CoO や Cr_2O_3 等の酸化金属やプラセオジム黄などの市販の各種顔料を添加して着色し、これに光彩顔料を添加して、光彩上絵の着色を試みた。この場合、上絵ガラス(色ガラス)の色が濃いと光彩感が損なわれてしまうので、発色が薄めの色の方が光彩感をより生じ、特徴ある有色光彩上絵になることがわかった(図8)。

さらに、市販の様々な色の上絵(層)の上に光彩上絵層を形成する(焼成する)ことによって、さらに多くの光彩上絵のカラーバリエーションを作り出すことができることを確認した(図9)。

以上のように、光彩上絵自体の多色化の他に、これら

光彩上絵+色ガラスや光彩上絵+下地色(色上絵)によって、数多くの色合いの光彩上絵を作製できることが確認できた。



図8 酸化金属などの着色剤を用いた光彩上絵



図9 各色上絵上に形成した光彩上絵

3.2 銀色光彩上絵の開発

市販の銀雲母上絵は上絵フリットに黒色顔料を少量添加し、白色の雲母添加量などを調整して作製されている。光彩上絵においても同様な方法で銀色光彩上絵を作製できると考え、まず、白色光彩上絵具(粒径 $180\mu\text{m}$ 、 $2.0\text{mass}\%$ 添加試料)に黒色顔料を添加する試験を行った。図10に黒色顔料を0~ $1.0\text{mass}\%$ 添加した時の銀色光彩感の変化を示す。目視による官能試験において、 $0.2\text{mass}\%$ 黒色顔料添加試料が最も銀色に近いことが確認できた。したがって、以後は、 $0.2\text{mass}\%$ 黒色顔料添加試料を標準とし、試験を行うこととした。

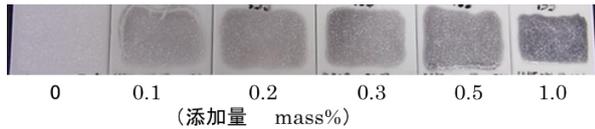


図10 銀色光彩感に及ぼす黒色顔料添加量の影響

次に、光彩顔料の各粒径違いによる銀色光彩感の試験を行った。図11にその結果を示す。粒径が25 μ m以下の光彩顔料を用いた場合は、光彩感が小さいためか、銀色より灰色の印象が大きかった。また100 μ m以上の比較的大きな粒径の光彩顔料を用いた場合は、光彩顔料が上絵ガラス中でキラキラと光を反射し、より銀色感を示した。また、光彩顔料の添加量の検討を行った結果、2mass%添加の試料が光彩感は良好であった。

これらの結果から、光彩上絵用フリットに黒色顔料0.2mass%添加し、粒径が約180 μ m及び約100 μ m光彩材を2.0mass%添加し、銀色光彩上絵試料を作製した。その結果を図12に示す。

開発した銀色光彩上絵は、従来の銀雲母上絵とは全く異なった質感であり、キラキラと光る表面光沢を有する上絵であり、今までにない銀色上絵加飾材を得ることができた。

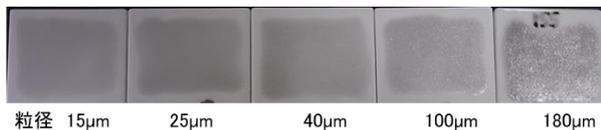


図11 銀色光彩感に及ぼす光彩顔料粒径の影響

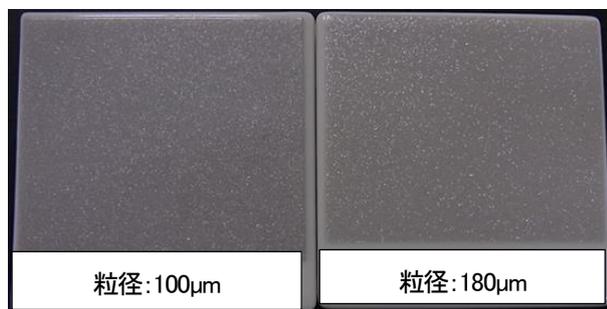


図12 開発した銀色光彩上絵

3.3 光彩ほうろう上釉の開発

陶磁器上絵より焼成温度がやや低く、焼成時間も短いほうろう上釉に適合させるため、陶磁器用光彩上絵フリットの

組成を基に、添加するアルカリ成分などの量や種類を変化させ760 $^{\circ}$ Cで焼成可能なフリットの調整を試みた。その結果、アルカリ金属であるLi成分を添加し、融点調整のためBa成分を減らし、さらに熱膨張の調整のためSiO₂添加量の再検討などを行うことによって、従来より40 $^{\circ}$ C低い焼成温度に対応可能なほうろう光彩上釉用フリットを作製することができた。これに光彩顔料を添加することで、ほうろう光彩上釉用加飾材を開発した。このほうろう光彩上釉用加飾材を用いることで、陶磁器光彩上絵と同様に光彩顔料がキラキラとラメ状に光り、且つ、表面光沢があるほうろう製品が作製できた。その試作品を図13に示す。また、このほうろう光彩上釉用加飾材は、陶磁器用光彩上絵同様、光彩顔料の粒径や色合いの種類を変えることで、光彩の強さの調整や、様々な色への着色が可能であることがわかった。

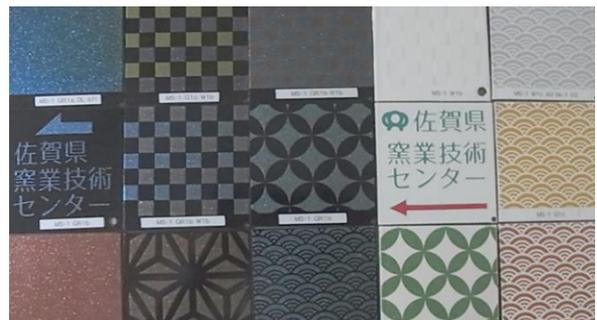


図13 ほうろう下釉上及び上釉上へ用いた光彩ほうろう上釉加飾材試料

4. まとめ

「メタリック」調の光彩性を持つ光彩上絵(Metallic Style Glass ;MSG)の技術を基に、①光彩上絵の光彩感の多様化・多色化 ②銀色光彩上絵の開発 ③光彩ほうろう上釉加飾材の開発を行った。

その結果、①光彩上絵の光彩感の多様化・多色化においては、40 μ m以上の粒径の光彩顔料を用いて光彩上絵を作製した場合は、光彩感を有したまま光彩感を抑えることができ、光彩顔料の粒径を変化させることで、光彩上絵の光彩感の強度変化を自由に変えることができた。また、16種の光彩顔料が光彩上絵に用いることができることがわかり、それぞれ特徴ある光彩感や呈色を示した。また、光彩上絵自体の多色化の他に、これら光彩上絵+色ガラスや光彩上絵+下地色(色上絵)によって、数多くの色合

いの光彩上絵を作製できることが確認できた。

②銀色光彩上絵の開発においては光彩上絵用フリットに黒色顔料を添加し、粒径が大きめの光彩材を添加することで、銀色光彩上絵試料を作製した。黒色顔料の添加量が0.2mass%、光彩顔料の粒径を100～180 μm とすることで、表面光沢があり、従来の銀雲母上絵とは全く異なった質感の、今までにない銀色上絵になった。

③光彩ほうろう上釉加飾材の開発においては、光彩上絵技術を基に焼成温度を約40 $^{\circ}\text{C}$ 低下させたフリットを新たに開発することで、ほうろう用の光彩上釉用加飾材を開発できた。このほうろう光彩上釉用加飾材を用いることで、陶磁器光彩上絵と同様に光彩顔料がキラキラとラメ状に光り且つ、表面光沢があるほうろう製品の作製が可能になった。

参考文献

- 1) 白石敦則, 佐賀県窯業技術センター令和元年度研究報告書・支援事業報告書, 31-36 (2019).
- 2) 特許第6635610号 (2019).