

—新製品・新技術共同開発事業—

ながさき無鉛洋絵具の開発

陶磁器科 吉田英樹・山口英次
長崎県陶磁器上絵付協同組合

要約

転写紙作製に用いる無鉛洋絵具の商品化を目的に、780℃以下で焼成でき、光沢や発色が良好な無鉛洋絵具5色(緑・黄緑・黄・青・赤)の開発を行った。その結果、5色すべてについて最適配合割合を見いだすことができた。さらに実際に転写紙を作製して上絵焼成したところ、剥離等が発生することなく、光沢及び発色ともに良好な結果が得られた。

キーワード：上絵付、無鉛洋絵具、焼成温度、光沢、発色、転写紙

1. はじめに

食品衛生法改正による溶出基準の厳格化に対応するために平成24年に当センターと長崎県陶磁器上絵付協同組合が共同で開発、商品化した「ながさき無鉛和絵具」は、780℃で焼成できることが大きな特長である。このことにより従来の有鉛絵具を使用したときと同様に製品を直接重ねた状態で焼成する、いわゆる重ね焼きができ、窯詰めの効率向上に寄与している。

一方、洋絵具は、和絵具のように厚く盛り上げなくても薄い絵具層で濃く発色させる必要があり、和絵具の発色材の含有量は約10wt%以下であるのに対し、洋絵具の発色材は約20～30wt%含まれている。また、発色材には高火度の顔料を用いていることから、素地に焼き付くために出来るだけ低温度で溶けるフリットが約70～80wt%含まれている。現在、業界が使用している市販の無鉛洋絵具は、800℃を超える温度で焼きつける仕様のため、重ね焼きできないことが課題となっている。

そこで本研究では、転写紙作製に用いる無鉛洋絵具の商品化を目的に、和絵具と同様に780℃以下で焼成でき、光沢や発色が良好な無鉛洋絵具5色(緑・

黄緑・黄・青・赤)の開発を行った。

2. 実験方法

洋絵具は透明ガラス粉末からなる基礎フリットと高火度顔料からなる発色材で構成されている。

本研究では、基礎フリットとして表1に示す特性の異なる2種類のフリットを用いた。

発色材は、赤については上絵付組合で作製した鉄赤顔料を用い、それ以外の4色については市販の無機顔料を使用した。

発色材は、緑、黄緑、青についてはフリットAに対して内割で10～20wt%、赤は10～25wt%、黄は15～35wt%の割合で添加し、遊星ボールミルにて2hrまたは3hr粉砕・混合を行った。粉砕物の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置(CILAS製HR850B)にて測定した。

表1 基礎フリットの特性

	転移点 (℃)	屈伏点 (℃)	熱膨張係数 (室温～400℃)
フリットA	533	605	7.0×10^{-6}
フリットB	500	561	11×10^{-6}

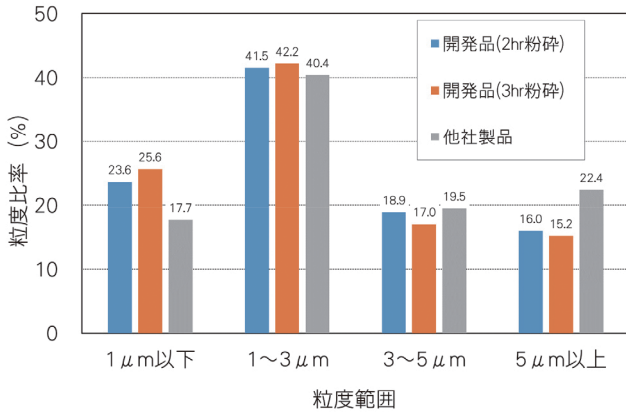


図1 粒度分布測定結果

光沢及び発色評価用の試料は、粉碎物に水を添加して絵具を調整し、絵付用の付立筆を用いて石灰釉を施した磁器製試験板に手描きした後、これを電気炉にて780℃で30min焼成したものを用い、その評価は目視にて行った。

熱膨張測定用の試料は、ルツボ中に絵具20gを投入し、780℃で1hr焼成後炉冷した熔融固化体から直径5mm、長さ20mmの円柱状試料を切り出したものを用いた。熱膨張の測定は、熱膨張測定装置(リガク製TMA8310)を用いて、10℃/minで昇温し軟化点通過後の収縮開始を感知した時点で昇温を自動終了する設定にて実施した。

3. 結果および考察

3.1 無鉛洋絵具の基礎性状

図1に粉碎時間2hr及び3hrの開発品と他社製品の粒度分布測定結果を示す。開発品は、他社製品に比べ、5μm以上の粒度比率が低く、1μm以下の粒度比率が高いことがわかった。付立筆による絵付試験の結果、運筆性はいずれも良好であった。

表1 緑及び黄緑、青の配合割合と焼成結果

フリットA (wt%)	発色材 (wt%)	焼成結果	
		光沢	発色
90	10	良好	薄い
85	15	良好	良好
80	20	不足	良好

表2 黄の配合割合と焼成結果

フリットA (wt%)	発色材 (wt%)	焼成結果	
		光沢	発色
85	15	良好	薄い
80	20	良好	薄い
75	25	良好	薄い
70	30	良好	良好
65	35	不足	良好

表3 赤の配合割合と焼成結果

フリットA (wt%)	発色材 (wt%)	焼成結果	
		光沢	発色
90	10	良好	薄い
85	15	良好	薄い
80	20	良好	良好
75	25	不足	良好

表1~3にフリットAと各色発色材の配合割合と焼成後の結果を示す。緑及び黄緑、青については、発色材含有割合が15wt%、黄については30wt%、赤については20wt%でそれぞれ光沢及び発色が良好であった。

表4 長崎県陶磁器上絵付協同組合加盟事業者による実証試験結果

事業所	緑			黄緑			黄			青			赤		
	運筆	光沢	発色	運筆	光沢	発色	運筆	光沢	発色	運筆	光沢	発色	運筆	光沢	発色
A	○	△	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
B	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
C	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
D	△	△	○	○	△	△	△	○	○	○	○	△	○	△	△
E	○	△	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△

3.2 無鉛洋絵具の実用試験

以上の結果に基づいて調製した絵具を、長崎県陶磁器上絵付協同組合(以下、上絵付組合)に加盟する5事業所に配布し、実用試験を実施した。その結果を表4に示す。運筆性はいずれの色も一部△はあるがほぼ良好との判断であった。一方、焼成結果については、黄及び青はいずれの事業所においてもほぼ良好な結果が得られたが、緑及び黄緑、赤は、事業者で異なる結果となった。各事業所における焼成温度を調査した結果、750～800℃と幅広いことが明らかとなり、焼成温度が低い事業所で焼成した試料の光沢が不足していることがわかった。

次に緑及び黄緑、赤について、光沢向上を目的とした試験を実施した。試験方法は、フリットAと発色材に加え、フリットAよりも低融点であるフリットBも用い、前記と同様の方法で試料の作製及び評価を行った。なお、緑及び黄緑については、想定よりも低い焼成温度での光沢・発色及び密着状態も評価するため、焼成温度の条件に750℃も加えた。

表5に緑及び黄緑のフリット及び発色材の配合割合と焼成後の結果を示す。フリットA及びBと発色材の配合割合がそれぞれ55、30、15wt%のとき、光沢・発色ともに良好で、さらに密着状態で示すように材料の熱膨張差に由来する剥離なども認められなかった。表6に示す赤については、同様に60、20、20wt%の配合割合において光沢、発色、密着状態ともに良好であった。

上記の結果に基づいて調製した絵具を上絵付組合の事業所に配布し、改めて実用試験を実施した結果、運筆性、光沢、発色ともに良好と認められた。

3.3 転写紙による評価

最適配合割合に調製した絵具を転写紙メーカーに提供して作製した転写紙を用いて、上絵付試験を

表5 緑及び黄緑の配合割合と焼成結果

フリット A	フリット B	発色材 (wt%)	光沢・発色		密着状態	
			750℃	780℃	750℃	780℃
85	0	15	×	△	○	○
80	5	15	×	△	○	○
75	10	15	△	○	○	○
70	15	15	△	○	○	○
65	20	15	○	○	○	○
60	25	15	○	○	○	○
55	30	15	◎	◎	○	○
50	35	15	◎	◎	×	×

表6 赤の配合割合と焼成結果

フリット A	フリット B	発色材 (wt%)	光沢・発色		密着状態	
			780℃	780℃	780℃	780℃
80	0	20	△		○	
70	10	20	△		○	
60	20	20	○		○	
50	30	20	○		×	

表7 各色の最適配合割合

	単位: wt%		
	フリットA	フリットB	発色材
緑	55	30	15
黄緑	55	30	15
黄	70	0	30
青	85	0	15
赤	60	20	20

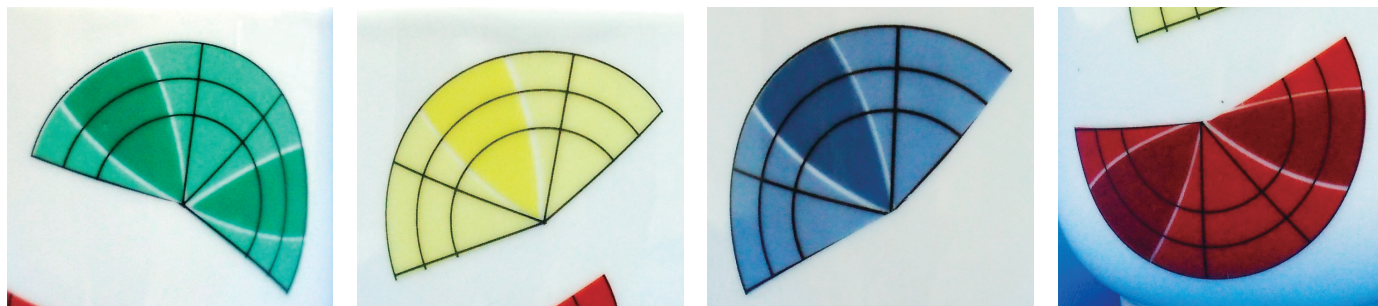


図2 転写紙の焼成試験結果

行った。転写紙を貼りつけて 780℃焼成した試験体の写真を図 2 に示す。剥離等の問題は認められず、光沢及び発色も良好であることが確認できた。

4. まとめ

転写紙作製に用いる無鉛洋絵具の商品化を目的に、780℃以下で焼成でき、光沢や発色が良好な無鉛洋絵具 5 色(緑・黄緑・黄・青・赤)の開発を行った。

その結果、5 色すべてについて最適配合割合を見出すことができた。さらに実際に転写紙を作製して上絵焼成したところ、剥離等が発生することなく、

光沢及び発色ともに良好な結果が得られた。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、絵具の調合や運筆性の評価については、当センターの元職員である福永昭夫氏、諸隈彰一郎氏にご指導をいただいた。実用試験については、長崎県陶磁器上絵付協同組合の豊田泰光氏、浦川隆幸氏、林田孝男氏、濱田信幸氏、故中石勇二氏に多大なご支援をいただいた。ここに、深く感謝の意を表する。