

# 陶磁器顔料の発色及び化学的耐久性の向上

安井克幸 荒木次夫 松原秀樹 久野 徹

Stability of Coloring and Chemical resistance of Overglaze color.

By

Katsuyuki YASUI, Tsugio ARAKI, Hideki MATSUBARA and Toru KUNO

上絵具の発色材として用いられる顔料について、フリット共存下における発色及び成分溶出を試験するとともに、フリットとの反応を抑制する顔料コーティングを検討した。

上絵具に有鉛フリットを使用した場合と無鉛フリットを使用した場合の顔料の発色は主として明度に大きな差異を生じる。この原因は顔料の消失等に起因するものである。

上絵具に使用した有鉛フリットからの鉛溶出量は、酸化鉄が共存すると増大し、焼成温度が上昇すると減少傾向を示した。酸化クロム共存下では焼成温度725℃以上で溶出が殆ど認められない状態になった。一方、無鉛フリットを使用した場合の、フリットからのナトリウム溶出は、酸化鉄が共存すると、溶出量が増し、酸化クロム共存下では逆に溶出量が少なくなった。無鉛フリットに代表的な顔料を加えた場合にも、鉄及びクロムを含有するものについて同様の傾向が見られ、一連の測定結果から、溶出は顔料とフリットの組み合わせが大きく影響し、機構は顔料の種類等により異なる。

顔料とフリットとの反応が発色や成分溶出に影響するため、これを抑制する方法として、ジルコニウムテトラプロポキシドとテトロエチルシリケートを使用し、W/Oエマルジョン化することにより顔料へのコーティング層を形成した。これを熱処理したコーティング顔料はジルコン組成の透明ガラスに覆われた球状体で、無鉛フリット中でも顔料自体の発色を呈した。

## 1. 緒 言

現代の陶磁器製品は鮮やかに彩られ、豊かな生活環境に欠くことのできないものとなっている。国内で生産される製品は国際的評価も高く、米国、ヨーロッパを始め世界各地に輸出されている。平成4年4月から米国において、これらの陶磁器製品から溶出する鉛について、厳しい基準値が適用されることになった。基準値の引き下げは米国以外の国々でも検討されており、近い将来各国でこのような基準が規定される動きにあることから、無鉛化技術の開発が積極的に行われている。

しかし、発色の安定性や成分溶出に影響する因子を明らかにする評価手段が十分確立されておらず、顔料等の微構造特性から評価する定量的な基準も不明確であることなどから多くの課題が残されている<sup>1) 2) 3)</sup>。本研究では陶磁器顔料の発色機構と安定化条件を解明し、発色に優れ、化学的耐久性の高い顔料について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用原料及び試験体

評価対象顔料として、色彩及び結晶構造等から表1に示す20種類の代表的な市販顔料(イワサキ製、B1~B20)、酸化鉄及び酸化クロムを選択した<sup>4) 5)</sup>。この顔料を用いた上絵具調製に使用したフリットは次の2種類である。

フリットA…PbO-SiO<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系

フリットB…Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系

上記顔料及びフリットを用いて絵具を調製し、白磁板及

びアルミナ板に転写紙による上絵付を行い、発色及び溶出試験用試験体を作製した。ただし、顔料とフリットの割合は光沢のある絵具面になり、顔料が最も多く含有されることを求め、フリットAで1:4、フリットBでは1:10とした。

顔料コーティングはアルコキシド法により行い、出発原料としてジルコニウムテトラプロポキシド(アルドリッチ製、70wt%プロパノール溶液:以下Zr(OPr)<sub>4</sub>と略す)とテトリエチルシリケート(米山薬品工業製:以下Si(OEt)<sub>4</sub>と略す)を使用し、その他の薬品も市販の試薬を用いた。Zr(OPr)<sub>4</sub>は、Si(OEt)<sub>4</sub>に比べ加水分解速度が速いため、均一なゲルを得るために、Zr(OPr)<sub>4</sub>の加水分解速度調節剤として、2,4-ペンタンジオン(アセチルアセトン:ACA C)とジエチレングリコール(DEG)を使用した。コーティング工程における水等のヘキサンへの分散には非イオン性の界面活性剤を用い、HLBは4.6に調製した。

### 2.2 測定方法

共存フリット、焼成条件等の影響による顔料の発色変化を把握するため、発色試験用紙試験体を日本電色工業製デジタル測色色差計CP6-1001DPで三刺激値X、Y、Z、及びL、a、b値を測定した。

溶出試験用試験体は200mlの(1+24)酢酸溶液中に24hr放置後、取り出し、成分溶出液を調製した。溶出液は日立製作所製偏光ゼーマン原子吸光度計Z-8200で液中の金属イオン濃度をフレーム法により測定した。ただし、Pb濃度0.5ppm、Fe濃度0.05ppm、Cr濃度0.2ppm以下の溶液は

表1 評価対象顔料

結晶構造	顔料名	顔料No.
コランダム型	クロム緑	B 6
ルチル型	クロムチタン黄	B 11
	バナジウムスズ黄	B 14
	アンチモンズグレー	B 20
ジルコニア型	バナジウムジルコニウム黄	B 13
スピネル型	海碧、絹青	B 7、B 8
	緑青、ピーコック	B 3、B 4
	赤茶	B 15
	栗茶	B 16
	黒	B 1、B 2
	スフェーン型	クロムスズピンク
ガーネット型	ビクトリアグリーン	B 5
ジルコン型	バナジウム青	B 9
	プラセオジウム黄	B 12
	ジルコンピンク	B 19
カンラン石型	濃紺	B 10

グラファイト炉法で、Na濃度は蛍光法により測定した。

顔料周囲に形成したコーティング層の組成分析はエネルギー分散型X線分析装置（以下EDXと略す）で行った。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 発色試験

白磁板にフリットAを700～775℃の温度で焼き付けた場合の色調変化及びフリットAに酸化鉄（以下絵付AC1と略す）又は酸化クロム（以下絵付AC2と略す）を調合した場合のL値変化を図1に示す。

絵付AC1、AC2の700～775℃の温度域でのL値変化は殆どみられず、酸化鉄及び酸化クロムの焼成温度による発色変化は認められなかった。

アルミナ板にフリットBを700～775℃の温度で焼き付けた場合の色調変化及びフリットBに酸化鉄（以下絵付BC1と略す）及び酸化クロム（以下絵付BC2と略す）を調合した場合のL値変化を図2に示す。

絵付BC1の700～775℃の温度域でのL値は大きく変化した。

変化がフリットBだけのときのL値に近づくことから、この発色変化はフリットBとの反応による酸化鉄の消失に

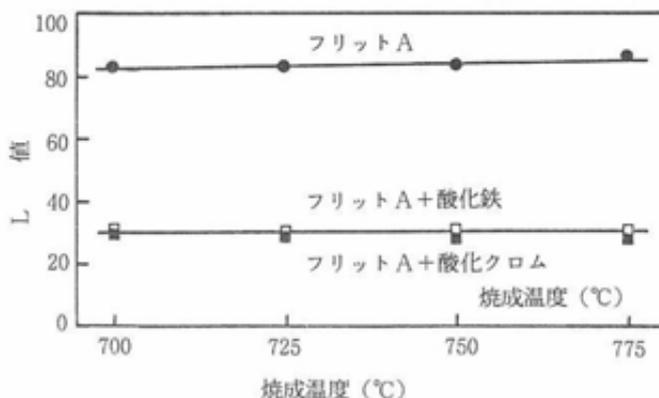


図1 焼成温度によるL値変化（有鉛）

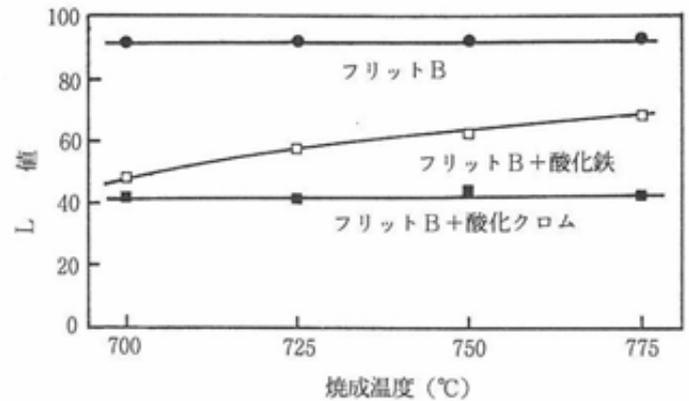


図2 焼成温度によるL値変化（無鉛）

起因するものと考えられる。絵付BC2ではこのような変化は認められなかった。

市販顔料B1～B20をフリットAに調合したもの（以下絵付AB1～AB20と略す）、フリットBに調合したもの（以下絵付BB1～BB20という。）の焼成温度725℃における発色を表2及び表3に示す。

表2及び表3のL、a、b値から色差 $\Delta E$ を求めると、NB S単位15.4～38.4という大きな値を示す。この主因は明度変化によるが、含有する顔料の量、素地の色調等も異なるので、これを除いて計算し比較すると、市販顔料B5、B7、B8、B9、B10、B12、B14の値が大きかった。

#### 3.2 溶出試験

磁器釉上にフリットAを700～775℃で焼き付けた場合の鉛溶出量変化並びに絵付AC1及びAC2の鉛溶出量変化を図3に示す。

フリットAからの鉛溶出量は700～775℃の温度範囲では焼成温度の上昇とともに若干増加する傾向が認められた。フリットAに酸化鉄又は酸化クロムが共存すると傾向は全く異なり、酸化鉄の場合、溶出量が共存しないときに比べて増大し、焼成温度が上昇すると減少する傾向を示した。

酸化クロムでは焼成温度725℃以上で溶出が殆どない状態になった。酸化鉄を調合したとき溶出量が多くなるのは、発色試験結果で酸化鉄が消失することから、鉄がガラス相中に移行し、その結果、鉛が遊離し易くなるためと考えられる。

絵付AC1からの鉄溶出及び絵付AC2からのクロム溶出を表4に示す。絵付AC1からの鉄溶出及び絵付AC2からのクロム溶出は鉛溶出と同様の傾向を示した。

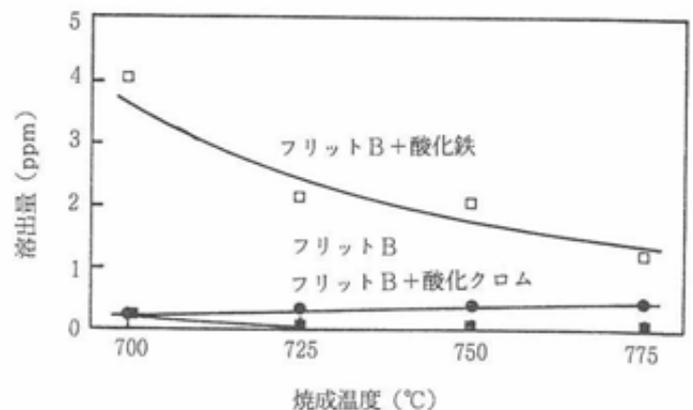


図3 有鉛フリットからの鉛溶出量

表2 絵付A B 1～A B 20の発色 (725℃)

	X	Y	Z	L	a	b
絵付A B 1	2.9	2.8	3.8	16.7	1.4	-1.7
絵付A B 2	4.4	4.4	5.6	21.0	1.0	-1.1
絵付A B 3	9.7	11.5	16.6	34.0	-8.3	-5.2
絵付A B 4	9.7	10.5	22.6	32.4	-2.8	-18.6
絵付A B 5	45.9	51.1	38.0	71.4	-10.3	18.4
絵付A B 6	11.1	12.4	7.8	35.3	-5.6	11.6
絵付A B 7	15.6	11.9	51.8	34.5	20.5	-64.9
絵付A B 8	21.1	18.6	56.3	43.1	12.0	-47.2
絵付A B 9	43.4	47.0	72.7	68.6	-6.9	-14.8
絵付A B 10	28.6	27.6	31.9	52.5	5.2	0.7
絵付A B 11	33.9	35.0	16.5	59.2	-1.4	24.9
絵付A B 12	64.2	70.3	45.7	83.8	-10.1	26.4
絵付A B 13	51.0	52.7	30.3	72.5	-1.5	26.0
絵付A B 14	59.7	64.1	40.8	80.1	-7.0	25.8
絵付A B 15	33.5	30.1	14.9	54.9	12.9	22.2
絵付A B 16	9.4	7.4	5.8	27.3	13.9	6.4
絵付A B 17	58.9	56.4	64.5	75.1	8.4	1.7
絵付A B 18	40.9	36.6	37.4	60.5	14.8	5.7
絵付A B 19	35.2	32.0	27.6	56.5	12.2	10.6
絵付A B 20	24.0	24.7	35.1	49.7	-1.0	-6.9

表3 絵付B B 1～B B 20の発色 (725℃)

	X	Y	Z	L	a	b
絵付B B 1	16.3	16.4	19.1	40.5	0.9	0.4
絵付B B 2	26.3	26.4	29.9	51.4	1.3	1.5
絵付B B 3	33.7	37.8	57.6	61.5	-9.7	-12.4
絵付B B 4	32.3	34.2	67.7	58.5	-3.6	-27.7
絵付B B 5	77.9	81.9	83.1	90.5	-4.6	8.8
絵付B B 6	32.0	35.3	27.2	59.4	-7.8	14.3
絵付B B 7	40.0	36.7	87.8	60.6	11.5	-43.4
絵付B B 8	47.9	46.1	90.3	67.9	7.0	-31.3
絵付B B 9	76.4	79.4	99.0	89.1	-2.8	-3.5
絵付B B 10	44.7	43.6	68.0	66.0	5.2	-14.8
絵付B B 11	70.2	72.6	55.1	85.2	-2.1	21.3
絵付B B 12	83.9	87.9	78.2	93.8	-4.4	16.1
絵付B B 13	78.4	81.0	67.0	90.0	-2.0	18.9
絵付B B 14	83.6	87.1	79.9	93.3	-3.3	14.6
絵付B B 15	63.5	61.5	46.1	78.4	7.2	20.0
絵付B B 16	46.2	43.1	41.6	65.6	10.9	8.3
絵付B B 17	81.9	81.0	91.4	90.0	4.8	2.7
絵付B B 18	71.4	68.5	74.2	82.7	9.2	4.7
絵付B B 19	65.5	62.9	61.3	79.3	8.6	9.6
絵付B B 20	61.0	62.7	78.5	79.2	-1.2	-3.2

フリットB、絵付BC1及びBC2からのナトリウム溶出を  
図4に示す。酸化鉄が存在すると、ナトリウム溶出量は存  
在しないときに比べ増加したが、焼成温度の上昇とともに  
さらに増大する傾向を示した。絵付BC2における傾向は絵  
付BC1と同じであったが、溶出量は絵付BC1に比べ少なかっ

た。

絵付BC1からの鉄溶出は絵付AC1より多く、焼成温度に  
よる変化はナトリウムの溶出の性と同様の傾向を示した。

絵付BC2からのクロム溶出は絵付AC2の場合と異なり、  
溶出量が極端に増加した。これはフリット中のアルカリと

表4 絵付AC1及びAC2の焼成温度による鉄、クロム溶出量変化  
単位: ppb

鉄溶出量		クロム溶出量	
絵付AC1-700	70	絵付AC2-700	66
725	44	725	6
750	48	750	2
775	31	775	2

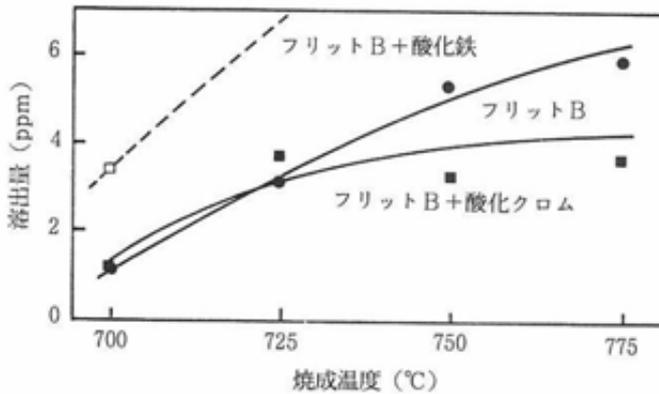


図4 無鉛フリットからのナトリウム溶出量

酸化クロムが反応し、クロム酸アルカリが試験体表面に生成したためと考えられる。

焼成温度725°Cにおける絵付AB1~AB20からの鉛溶出量は絵付AB1、AB7、AB9、AB13、AB15、AB19で高い値を示した。

アルカリ溶出量が多かったのは絵付BB1、BB2、BB5、BB7、BB9、BB13、BB15、BB16、BB19、で、これらの試験体が絵具が剥離した。鉄溶出量の多いものは絵付AB2、BB1、BB2、BB13、BB15、BB16、クロム溶出量の多いものは絵付BB2、BB3、BB6であった。

アルカリ溶出量と顔料成分溶出量の多いものが非常に良い一致をみることから、ガラス相に顔料成分が移行し、化学的耐久性を低下させると考えられる。

### 3.3 顔料コーティング

発色試験結果から分かるように、ある種の顔料は、無鉛フラックスを用いた場合に变色や消色を起こす。こうしたフラックスと顔料の反応を押えて、発色を安定化させるために、顔料の周囲をSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系ガラスで被覆することを検討した。

SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系ガラスは、通常の溶融法では製造することは困難であるが、ゾルゲル法では、溶融法では作り得ない組成のガラスを製造可能で、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 2成分系についてもいくつか報告がなされている<sup>7)8)</sup>。このゾルゲル法を利用することによってSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系ガラスで顔料をコーティングすることが可能と考えられる。しかしながら、単一のアルコキシドによるコーティング<sup>9)10)11)</sup>は試みられているのに対し、複数のアルコキシドによるコーティングを行なった例はあまり知られていない。そこで本研究では、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系ガラスで顔料をコーティングするために、2つのアルコキシドの加水分解条件、コーティング方法を最適化する検討を行った。

加水分解に使用する水はアルコキシドの4倍(モル比)とした。加水分解は、まずSi(OEt)<sub>4</sub>と等モルの水を加え、

表5 コーティング反応液の組成

Zr(OPr) <sub>4</sub>	5 x 10 <sup>-3</sup> mol
ACAC	2.5 x 10 <sup>-3</sup> mol
DEG	2.5 x 10 <sup>-3</sup> mol
Si(OEt) <sub>4</sub>	5 x 10 <sup>-3</sup> mol
MeOH	3 ml
H <sub>2</sub> O	40 x 10 <sup>-3</sup> mol
HCl	0.04 ml
n-Hexane	350 ml
Span85	0.8 g
Tween20	0.2 g
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2 g

部分的に分解を行った。これは、均一なゲルを得ると同時に、ヘキサンへの溶解を防ぐためである。

ヘキサン中には水と顔料あるいは水を分散しておき、後から添加したアルコキシド溶液がそれらと反応することでコーティング層を形成させた。

表5に反応液の組成を、図5に工程図を示す。加水分解の条件は、等モルの水で部分加水分解を行ったSi(OEt)<sub>4</sub>を、Zr(OPr)<sub>4</sub>に加え、ついでこのZr(OPr)<sub>4</sub>の1つアルコキシ基を加水分解するのに相当する水を加える。残りの水(モル比でアルコキシドの3倍)は、ヘキサン中に予め乳化しておく。

コーティング工程は部分加水分解したアルコキシド溶液を、水(または顔料と水)を分散したヘキサンに添加する。

10~15分攪拌した後、コーティングした顔料をろ過し、未分解のアルコキシ基を取り除くため、100°C水蒸気約30分さらし、750~800°Cで3時間加熱処理を行った。

水と顔料を分散する方法(以下A法)、水のみを分散する方法(以下B法)とも顔料をコーティングすることができた。しかし、A法ではコーティング層の外側に付着する顔料も見受けられた。一方、B法では、ほぼすべての顔料がコーティング層の内側に入っていた。写真1にB法で製造したコーティング顔料の加熱処理後のSEM写真を示す。

また、加熱処理後のコーティング顔料は断面から、加熱後も球状を保った多孔体になっていることが解った。

顔料を加えずに同様の手法で製造した粒子の組成分析結果から、加熱後も出発組成が保たれていることがわかり、この粒子の粉末X線回折(XRD)はピークを示さず、コー

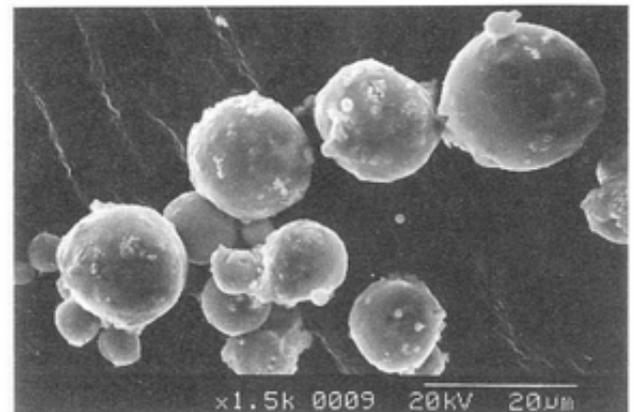


写真1 コーティング顔料(熱処理後)

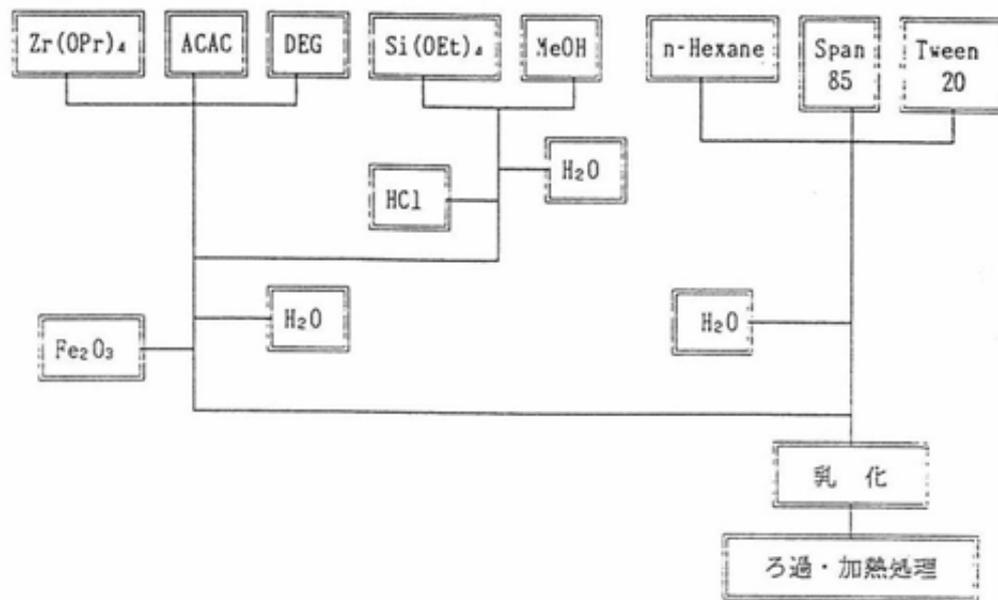


図5 顔料コーティング工程図

ティングされた酸化鉄が元来の赤茶色を保っていることから、目的組成の透明なガラスになっていると考えられる。

コーティングを行った酸化鉄とフリットBを混合し、アルミナ基板上に焼付け発色試験を行った結果、酸化鉄とフリットBの組合せが、著しく消色するのに対し、赤茶色の発色が認められた。

#### 4. 結 論

上絵具の発色材として用いられている顔料について、フリット共存下における発色及び反応に起因する成分溶出を試験するとともに、顔料コーティングによる反応抑制を検討し、次の結果を得た。

(1)フリット、焼成温度等の影響による顔料の発色変化を調べ、有鉛フリットを使用した場合と無鉛フリットを使用した場合では主として明度に大きな差異を生じることが明らかになり、この原因について究明した結果、顔料の消失等に起因するものであることが判明した。

(2)有鉛フリットからの鉛溶出は700~775℃の温度範囲では0.24から0.42ppmに増加した。有鉛フリットに酸化鉄又は酸化クロムが共存すると傾向は全く異なり、酸化鉄の場合、溶出量が増大し、焼成温度が上昇すると溶出量が減少する傾向を示した。酸化クロムでは焼成温度725℃以上で鉛溶出が殆どない状態になった。無鉛フリットからのナトリウム溶出は700~775℃の温度範囲で1.21から5.94ppmに増加した。酸化鉄又は酸化クロムが共存すると、酸化鉄では調合しないときに比べ、溶出量が増し、酸化クロムでは溶出量が少なくなった。無鉛フリットに顔料を調合した場合にも、鉄及びクロムを含有するものに同様の傾向が見られ、一連の測定結果から溶出は顔料とフリットの組み合わせが大きく影響し、機構は個々に異なることが明らかになった。

(3)発色試験及び溶出試験結果から焼成中に起きる顔料とフリットとの反応が変色、消色及び成分溶出の原因となることが分かり、反応を抑制する方法として顔料へのコーティ

ングを検討した結果、コーティング体の出発原料としてジルコニウムテトラプロポキシドとテトラエチルシリケートを使用し、W/Oエマルジョン化することにより顔料へのコーティング層を形成した。これを熱処理したコーティング顔料はジルコン組成の透明ガラスに覆われた球状体で、無鉛フリット中でも顔料自体の発色を呈した。

#### 付 記

この研究は平成5年度先端技術共同研究推進事業として、財団法人ファインセラミックスセンターと共同で実施したものである。

#### 文 献

- 1) 安井克幸、杉浦一俊、小島謙二、瀬戸窯業技術センター報告、9、1-6 (1980)
- 2) 杉浦一俊、名和正博、小島謙二、瀬戸窯業技術センター報告、10、1-7 (1981)
- 3) 水野修、山田義和、小島謙二、瀬戸窯業技術センター報告、11、15-21 (1982)
- 4) 加藤悦三、窯業協会陶磁器部会主催講演会資料 (1975)
- 5) 大塚淳、セラミックス、18、377-384 (1983)
- 6) 本荘義郎、窯業技術講演会資料 (1992)
- 7) 野上正行、長坂克巳、窯業協会誌、99、195-200、(1985)
- 8) 神谷寛一、横尾俊信、田中勝久、伊藤弘則、窯業協会誌、95、1157-1163、(1987)
- 9) 吉松英之、尾坂明義、川崎仁士、日本セラミックス協会論文誌、99、594-599 (1991)
- 10) 東保男、野上勝憲、大島信男、日本セラミックス協会論文誌、100、646-651 (1992)
- 11) 堀内達郎、杉山豊彦、森聡明、第54回名工試研究発表会予稿集、26-28 (1993)