

量産アルミニウム (Al) 置換ベンガラを用いた無鉛赤絵技術

製品化支援技術グループ 窯業チーム 稲田 博文, 岡崎 友紀, 高石 大吾, 田口 肇, 橋田 章三
製品化支援技術グループ 横山 直範
岡山大学 橋本 英樹, 中西 真, 藤井 達生
岡山大学・JST CREST 高田 潤
倉敷芸術科学大学 草野 圭弘
寺田薬泉工業株式会社 寺田 康恒

要 旨

窯業系チームが有する陶磁器関連技術及びファインセラミックス製造技術を用いて、伝統色を再現する高彩色赤色ベンガラ顔料を用いた無鉛上絵技術・技法の開発を実施した。研究の結果、良好な発色を得られる技術・技法を開発したので、業界への技術普及を行っている。そこで本報告では、開発した黄赤発色可能な手法について詳細に紹介すると同時に、注意点に関してもいくつかご紹介する。

1. はじめに

江戸時代の「仁清」や「潁川」に代表される京都の伝統的な色絵陶磁器に使用されている鮮やかな赤絵は、「備中吹屋ベンガラ」によってのみ鮮やかな発色が可能であったとされる。しかし、この吹屋ベンガラは公害問題から昭和46年(1971年)に製造中止となった。そのため、陶磁器業界では、この伝統的な赤色を求める声が高く、吹屋ベンガラの再現が長年にわたり切望されていた。

岡山大学高田潤教授らは、この高彩度の色合いをもつ吹屋ベンガラの主成分である α - Fe_2O_3 (鉱物名:ヘマタイト, 赤鉄鉱) 中の Fe の一部が Al に置換していることを明らかにした。Al が一部置換されることで、熱処理による粒成長が抑制され、鮮やかな黄赤色を保つことも明らかにした。この解析結果をもとに研究を進め、吹屋ベンガラよりもより鮮やかな、新しい Al 置換ベンガラが錯体重合法により創成された^{1), 2)}。

その後、伝統色を再現する高彩色赤色ベンガラ顔料の量産プロセスの開発と、現代のニーズに沿った鉛を含まないフリットを用いた無鉛上絵技術・技法の開発を目標とした産学公の共同研究を岡山大学及び寺田薬泉工業と共同で進めた。

平成21年地域ニーズ即応型研究「伝統色を再現する高彩色赤色ベンガラ顔料の実用化製法の開発」等の補助を受け、量産化開発に成功した。この新たに開発された量産 Al 置換ベンガラと、当研究所で開発した無鉛フリットとの適合性、発色の評価を行い、高彩度をもつ陶磁器

用赤絵具を作製し、製品化を行った³⁾。

一方、業界への普及を進めていく中で、作業者によって発色が大きく異なることが分かった。そこで、Al 置換ベンガラの本来の特性である黄赤発色可能な上絵技術・技法の研究に取り組んだ。その結果、比較的簡単な手順で安定的に黄赤発色可能な手法を開発した。開発した手法について、平成25年度「産技研釉薬」技術移転・実用開発事業にて技術普及を行った⁴⁾。

そこで本報告では、開発した黄赤発色可能な手法について詳細に紹介すると同時に、注意点に関してもいくつかご紹介する。

2. 自動乳鉢を用いた事前分散処理による赤絵具の作製方法

ベンガラ粒子の分散が重要なことは、業界では経験的に当然のこととして知られていた。しかし、その技法については、各窯元の秘伝となっている部分もあり、不明な点が多々ある。

寺田薬泉工業製量産 Al 置換ベンガラは、乾燥粉末状態ではその色味が茶色である。同粉末の分散性は比較的高いため、簡単な手法で分散させることができる。たとえば、エタノール中で超音波による分散処理を行うと、分散が進むにつれて溶液の色味が茶色系からオレンジ系に変化するが、脱溶媒すると再凝集して茶色系に変化する。この様に、乾燥粉末と液中で分散している場合と色味が大きく異なるという一般的なベンガラとは異なる特徴がある。その特徴を踏まえて、乳鉢などすでに現場に

ある簡単な器具を用いて、ベンガラ粉末の高分散を達成する手法を目指し検討を進めた結果、以下の事前分散処理を施すことで、黄赤発色可能であることが明らかとなった。以下の通り紹介する。

調合手順は下記の通り

2.1. 無鉛フリットの作製

下記原料を乳鉢等で十分に乾式混合（自動乳鉢で1時間程度）し、フリット混合粉末を作製する。以下、京無鉛台ぐすり NB と呼ぶ。

京無鉛台ぐすり（京都イワサキ製）：100 g

粉末シニカゲル：2 g

ベントナイト：2 g

粉末シリカゲルとして、東ソー・シリカ製ニップシル（Nipsil LP）を用いた。ベントナイトは筆の書き味向上の目的もかねて加えており、必須ではない。

2.2. 無鉛フリットとベンガラの事前分散処理による赤絵具の作製

上絵付けでは、目的により添加物が加えられる。検討の結果、陶磁器関連ではよく使用されるお茶の煮出し液（濃いお茶）が、量産 Al 置換ベンガラの分散剤として効果的であることが分かった。

調合例は、下記の通り。

量産アルミ置換ベンガラ：0.2 g~0.4 g

京無鉛台ぐすり NB：4 g

お茶の煮出し液：2.5 mL

上記原料を自動乳鉢にて混合・分散処理を行う。自動乳鉢混合時の時間経過の写真を図1に示す。

混合操作をしばらく続けると、溶液の発色がオレンジ系に変化する。その後、摩擦熱や自然乾燥により溶媒である水が揮発し、分散液の固形分濃度が高くなる（図1右上）。更に混合を続けると、流動性がさらに低下し、乳棒の軌跡が残るようになる（図1左下）。この段階から更に混合を続けることが、ベンガラの再凝集を防止するために重要だと考えている。図右下になるまでに要する時間は、1時間程度である。

2.3. 絵付け・焼成

事前分散処理により得られた乾燥赤絵具粉末に、お茶の煮出し液を加えて10分程度混合することで、絵付け用スラリー（ペースト）が得られる。絵付け後、よく乾燥して焼成炉にて焼成を行う。京無鉛台ぐすりの焼成条件として、780℃まで5時間で昇温し、10分保持する条件を推奨している。

3. 事前分散処理による赤絵の発色

図2に焼成後の赤絵テストピースの分光反射率測定結果を示す。図中、「分散処理無」の反射スペクトルは、図1の調合で混合開始し、10分程度経過後、絵付けに適した粘度で作製したテストピースである。分散処理の回数が増加するにつれてスペクトルの相対的な強度が高くなると同時に、黄色から橙（オレンジ）色に相当する570 nm から620 nm の反射の強度が大きくなっている。その結果、発色が茶色系からオレンジ色系に変化した。

$L^*a^*b^*$ 表色系での値は、分散処理無が $L^*=35.4$,

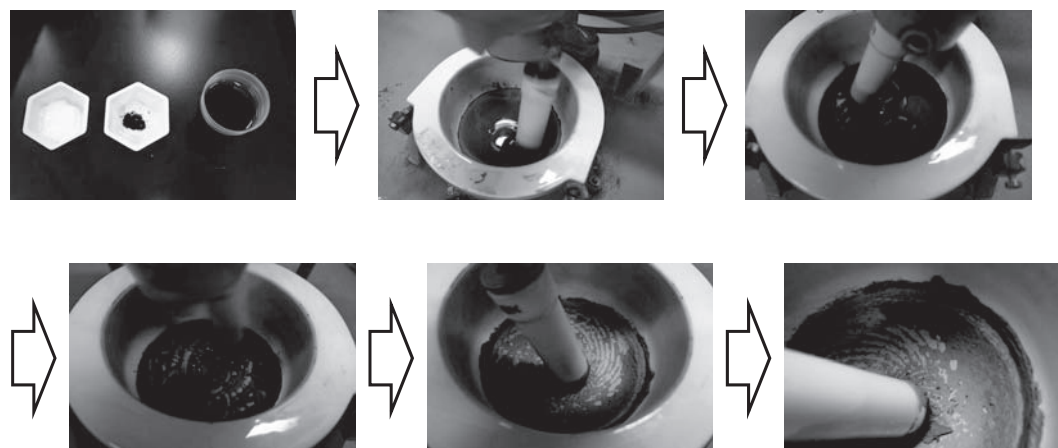


図1 自動乳鉢混合・分散処理による時間経過

$a^*=33.1$, $b^*=40.2$ であった。2回事前分散処理をしたそれは、 $L^*=44.3$, $a^*=37.5$, $b^*=51.2$ であった。

図3に作製したテストピースの外見写真を示す。モノクロで分かりづらいが、左側が2回分散処理品である。本テストピースは、京無鉛台ぐすりNB 4gに対して、量産アルミ置換ベンガラを0.2gで加えた赤絵具で実験を行った。

図3中の右下の写真は業界では「ちぢれ」と呼ばれている。無鉛フリットでこのような不良が起きやすいことが知られている。特に、和絵具のように上絵を厚盛りする場合に、このような不良が生じやすい。珪瑯の分野では、防止のちぢれ手法としてシリカゲル粉末（ニップシル）の添加が有効であるとの情報から、京無鉛台ぐすりにニップシルを加えた結果、ちぢれ発生確率を小さくすることができた。なお、ちぢれの原因として、無鉛フリットが水に溶解し、アルカリイオン等が溶出することが原因であるとの説がある。赤絵具調整では、水溶液中で長時間の混合・分散をすることから、ちぢれがより生じやすい条件にあるため、注意が必要である。

なお、本実験では、分光反射率測定のため通常の赤絵よりも厚盛りしている。そのため、よりちぢれ現象が生

じやすくなっている。薄く絵付けすれば、ちぢれの頻度は激減する。

4. 量産 Al 置換ベンガラの無鉛フリットの種類による発色の差異について

ベンガラは、その粒子サイズによって色が変化することが知られている。黄赤色発色するためには、粒子サイズが100 nm程度であることが望ましい。そのため、開発品も100 nm以下の粒子サイズに制御されている。ベンガラは、無鉛フリット中に粒子状態として存在することで発色する顔料である。一方、焼成時にベンガラの一部は、ガラスと反応して分解し、鉄イオンとしてガラス中に溶解する。当研究所で開発し、京都イワサキから販売している透明無鉛フリットに京無鉛楽フリットがある。同フリットは、焼成時にベンガラを分解させる程度が京無鉛楽フリットよりも強いため、ベンガラ添加量5%程度で調合した場合、赤絵の発色が得られない。20%程度の添加が必要である。しかし、発色は悪く茶色系である。組成の異なる別フリットでも同様の現象を確認しており、フリットの種類を変える場合は注意が必要である。なお、その原因については、いくつか興味深い実験結果を得ている。結果がまとまった段階で、別の機会に報告する。

5. おわりに

伝統色を再現する高彩色赤色ベンガラ顔料を用いた無鉛上絵技術・技法の開発を目的に研究を進めた結果、良好な発色を得られる技術・技法を開発した。しかし、ちぢれの不良の問題など、改善すべき点が多々ある。また、フリットの違いによって発色が異なる現象を説明可能にする科学的知見も不足している。

今後も研究を継続し、伝統色を再現する赤絵技術だけでなく、環境にも優しくかつ作業にも使い勝手の良い無鉛赤絵技術・技法の開発を目指して研究を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 浅岡裕史, 草野圭弘, 中西真, 藤井達生, 高田潤: 粉体および粉末冶金, **50**, 1062-1067 (2003)
- 2) 高田潤: セラミックス, **46**, 842-846 (2011)
- 3) 横山直範, 橋田章三, 稲田博文, 田口肇, 寺田康恒, 高田潤, 八木美恵, 岡崎友紀: 京都市産業技術研究所研究報告, No2, p54 (2012)

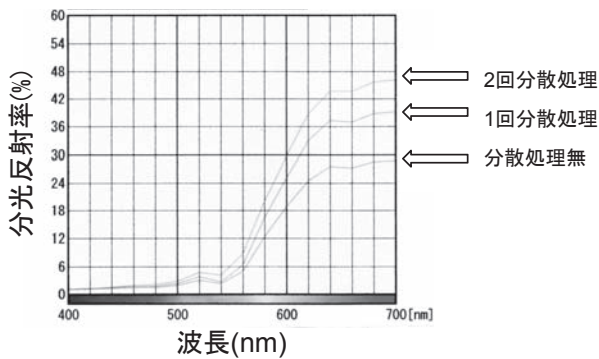


図2 事前分散処理による分光反射率の変化

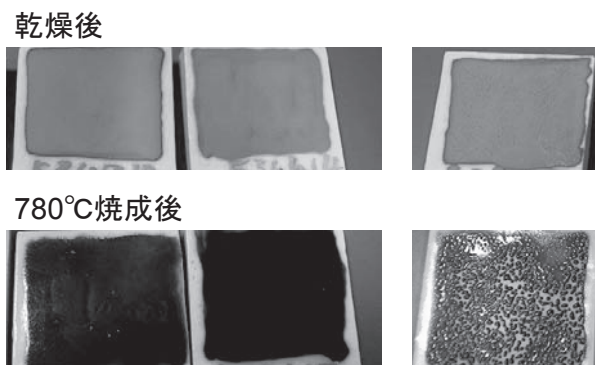


図3 各種条件で作製した赤絵テストピース

- 4) 平成 25 年度「産技研和薬」技術移転・実用開発事業 第 2 回例会資料 平成 25 年 9 月 27 日