

新規赤絵用無鉛フリット試作品の開発と技術支援

窯業系チーム 稲田 博文, 岡崎 友紀, 田口 肇,
橋田 章三, 荒川 裕也, 鈴木 芳直,
高石 大吾

要 旨

赤絵は上絵の一種であり、ヘマタイト粒子がガラス層中に均一に分散される事で光沢のある赤色を示す。赤絵の技術は現在でも陶磁器への主要な加飾技法として日本のみならず世界中の窯元で用いられているため、優れた着色特性を有する赤絵用ヘマタイトの開発が各地の窯元から望まれている。著者らは、江戸時代から陶工たちに愛用されてきた吹屋ベンガラをモデルとして新規ヘマタイトの開発を行い、水溶液プロセスでAl固溶ヘマタイトを量産化することに成功した。その後、得られた成果を元に、過去に製品化した無鉛フリット(京無鉛台ぐすり)を用いて、伝統色を再現する高彩色赤絵が得られる赤絵具作製技術を開発した。一方、京無鉛台ぐすりは、使い勝手の点から改善の要求がなされているフリットである。そこで、赤絵用に適した新規の無鉛フリットを開発したので、これまでの技術支援の取り組みについて概説すると同時に、開発フリットの特長について述べる。また、今後の技術支援・製品化支援について概説する。

1. 緒 言

江戸時代の「仁清」や「颯川」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」によってのみ鮮明な発色が可能であったとされる。しかし、吹屋ベンガラは、京都に限らず有田及び九谷などの全国の窯元で長年に渡り愛用されていたが、公害防止条例の施行と共に1970年に姿を消した。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強くなり、吹屋ベンガラの再現が長年にわたり切望されていた。近年の報告にて^{1,2)}、現存する吹屋ベンガラを詳細に分析し、ヘマタイトの結晶格子中に僅かに固溶したアルミニウムが発色に重要な役割を果たしていることが明らかにされた。さらに、吹屋ベンガラに着想を得て新しいヘマタイト/アルミナナノ複合体の開発がされ、高彩度の赤色を示し高い耐熱性を有することから赤絵磁器用顔料として期待されている。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産技研、岡山大学及び寺田薬泉工業において進めた。科学技術振興機構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」等の研究開発事業の実施により、Al固溶ヘマタイト(以後T-hematiteとする)の量産化開発に成功した³⁾。

日本の伝統的な赤絵は⁴⁾、次のプロセスにより作製される。低融点ガラスフリット粉末(フリット)にベンガラを5~20wt%配合して得られた赤絵具に、溶媒を加えて混合後、陶磁器に絵筆を用いて絵付けし乾燥させ、空气中700~900℃で焼成することで赤絵が得られる。こうして得られた赤絵はガラスマトリックス中にヘマタイト粒子が分散した系であると理解されている。しかしながら、赤絵に関する科学的な研究は少なく、無鉛赤絵の色調を支配する因子は十分に理解されていない。そこで、ヘマタイト赤色顔料、フリット、赤絵具の作製方法及び赤絵の色調メカニズムに関する本質を解明することを目指して包括的研究を行い、共同研究を実施した。

一方で、公設試験研究機関の研究員である我々は、物性等の発現メカニズムの解明に加えて、技術課題を解決する新製品・技術の創出支援も主な業務であると言える。窯業系チームはこれまでに、京焼・清水焼用の無鉛フリットの開発を行い2種類の透明フリットを製品化している。最近、包括的研究から得られた成果を活用し、複合化した京無鉛台ぐすりを含有する赤絵具を用いることで、高彩度な赤絵の作製が可能になることを明らかとした。しかし、初期に製品化した京無鉛台ぐすりは、化学的耐久性が不十分なため、ちぢれと言われる不具合が生じやすい。その結果、窯元から使い勝手についての改良要求が出ているフリットであ

る。現在は、化学的耐久性を向上させた改良無鉛フリット（京無鉛楽フリット）を製品化している。しかし、京無鉛楽フリットとベンガラを混合して得られた赤絵具では、色鮮やかな赤絵を得ることができなかつた。そこで我々は、無鉛赤絵に求められる無鉛フリットの特性について研究を行い、高彩度な赤絵磁器を得るためには、ヘマタイトを溶解させない、有色結晶が生成しない、さらにはヘマタイトの粒成長を促進させない無鉛フリットを開発することが望ましいと考察した。その後、共同研究によって得られた基礎的な最新の研究成果と⁵⁻⁷⁾、これまでに蓄積した窯業系チームが有する伝統的な技術・技法を活用し、使い勝手と美しい色調を両立させる赤絵用の新規無鉛フリットの開発を進めた。その結果、赤絵に適した無鉛フリット試作品の開発に成功した⁸⁾。以上、これまでの技術支援に関する経緯について概説した。以下の報告では、試作フリットの特徴を実験結果と合わせて紹介するとともに、今後の製品化支援についても述べる。

2. 実験方法

2.1 既存無鉛フリットおよび有鉛フリットを用いた赤絵試片の作製

赤絵具用フリットに、無鉛フリットとして京無鉛台ぐすり (D-frit) および京無鉛楽フリット (R-frit) を用いた。有鉛フリットに耐酸有鉛フリット (L-frit) を用いた。ベンガラには市販品 (MC-55) を用い、比較用に T-hematite を用いた。赤絵具を、事前複合化処理により得た。作製方法の概要は以下の通り。ベンガラ、お茶、フリットをそれぞれ 0.4g、2.5g 及び 4g 秤量し、自動乳鉢を用いて 1 時間混合・複合化処理を行った。自動乳鉢操作をしばらく続けると、溶液の色調がベンガラの分散に伴い変化する。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。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。その後さらに混合操作を続けることで、乾燥体を得られる。乾燥体になるまで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。温度、湿度等の環境の変化によって時間は変動するが、通常 1 時間程度の時間で乾燥体 (事前複合化処理赤絵具) が得られる。なお、D-frit は、ちぢれ防止のため、シリカゲルを数% 含んでいる。R-frit は、剥離防止のためにカオリンを 10% 含んでいる。

得られた各種フリットの事前複合化処理赤絵具とお茶を混合し、絵付け後 780℃ で 10 分間焼成することで赤絵試片を得た。

2.2 試作フリットを用いた赤絵試片の作製および微細構造評価

無鉛フリットには、比較用に組成の異なる試作フリットを用いた。ベンガラには製品化した T-hematite (寺田薬泉工業 (株)) を用いた。T-hematite の微細構造評価に透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。事前複合化処理により各種試作フリットを含む赤絵具を作製した。得られた各種事前複合化処理赤絵具とお茶を混合し、絵付け後、780℃ で 10 分間焼成することで赤絵試片を得た。赤絵試片の微細構造を X 線回折 (XRD) により評価した。

3. 結果および考察

3.1 既存フリットから作製した赤絵試片の色調

得られた各種赤絵試片の外観写真を図 1 (注 図はすべて P108) に示す。写真は左上より、D-frit 赤絵試片、R-frit 赤絵試片、L-frit 赤絵試片である。D-frit 赤絵試片は、L-frit のそれと同様、鮮やかな赤黄色を示した。一方、R-frit 赤絵試片の色調は黄土色であり、赤絵としての色調を示さなかつた。左下の 2 枚の写真は、D-frit 赤絵試片であり、ちぢれの不具合が生じた試片である。左側の試片がベンガラに MC-55 を、右側の試片が T-hematite を用いた赤絵試片である。以上の結果、事前複合化処理により作製した D-frit を含む赤絵具を用いることで、有鉛フリットを用いた場合と同程度の色調を有する赤絵を得ることが可能であると明らかとなったが、ちぢれの不具合が生じる場合があるとわかつた。なお、本実験においては、通常の赤絵層が 10 μm 程度の膜厚に対して、100 μm 以上の厚膜になっているため、ちぢれが生じる確率が高くなっている。厚膜絵付けを行ったのは、下地の影響が赤絵試片の色調に及ぼすのを防ぐためである。通常の膜厚で赤絵を作製した場合、ちぢれ防止剤であるシリカゲルを加えることで、ちぢれの不具合は高い確率で防止することができる。(例：図 1 左下の写真右側の 3 本線の中央および下部)

R-frit 赤絵試片が黄土色の色調を示したのは、焼成中にベンガラがフリットと反応し、ベンガラが全て分解したと同時に、黄土色の色調を示す亜鉛フェライト

結晶の生成によると明らかになっている。ベンガラは添加量を20%と増やすことで、ベンガラが残存し赤色の色調を示す赤絵試片が得られる。しかし、亜鉛フェライトとベンガラとの混色になるため、くすんだ赤色になる。亜鉛フェライトの生成は、D-frit赤絵試片にも生成しているが、生成量が少量なため色調に大きな影響を与えていない。しかしながら、有色結晶の生成は、赤絵の焼成条件によっても変化するため、赤絵の色調制御の観点から望ましくないと考えられ、有色結晶の生成しない無鉛フリットを用いた赤絵の作製が理想であると言える。

3.2 T-hematiteの微細構造と色調との関係

図2 a, 2 bにT-hematiteのTEM像、図2 c～eにSTEM像とEDSによる元素マッピング像を示す。TEM像から、T-hematiteは直径10nm以下の一次粒子(図2 b)が集合して30～70nmの球状の二次粒子(図2 a)を形づくった微細構造となっており、二次粒子同士は密に集合して大きな凝集塊を形成していることが明らかになった。STEM(図2 c)と、対応するFe K α (図2 d)とAl K α (図2 e)の分布像が全て一致したことから、合成時に仕込んだAlは試料中に均一に分布し、偏在していないことがわかった。

T-hematiteを全国の陶磁器製造会社にサンプルとして提供したところ、その評価は二分した。利用者に好まれる赤黄色を示す赤絵が得られる事例もあったが、褐色もしくは黄土色の赤絵が得られ、赤絵用ヘマタイトとして不適切であると評価されることもあった。現在使用されている赤絵用ヘマタイトが焼成により製造されることに対し、T-hematiteは焼成工程のない水溶液プロセスで合成されているため、粒子径分布や分散性などの粒子物性が従来材料と異なり、このような結果になったと推察した。赤絵具はベンガラとフリットの複合粉末であり、各産地および各陶磁器製造会社によっては、独自のフリットが使用される。したがって、T-hematiteの製品化を進めるためには、T-hematiteの粒子物性が色調に与える影響について詳細な解析をすると同時に、高彩色な赤色を呈する赤絵具作製技術を開発する必要がある。そこで大学と共同研究を行い、以下の知見を得た。

T-hematite乾燥粉末が褐色を示すのは、透過光が得られないほど大きな凝集塊が形成され空隙率が低くなりヘマタイトの体積分率が高くなったためであっ

た。T-hematiteスラリーを超音波で処理することで凝集塊が解砕され、褐色から鮮やかな赤黄色に変化した。赤黄色スラリーをそのまま乾燥させると、再凝集により粉末は元の褐色に戻るが、高分散したヘマタイト粒子にシリカを被膜することで、ヘマタイト粒子の凝集が抑制され、鮮やかな赤黄色を有する乾燥粉末が得られた。

フリットの粒子径が小さくなるにつれて赤絵試片の L^* , a^* , b^* 値が高くなり、明るく鮮やかな色調を示した。顕微鏡観察の結果、鮮やかな赤絵試片ほど、ヘマタイト粒子がフリット中で凝集することなく高分散していた。以上の結果から、T-hematiteは気体中(乾燥粉末)、液体中および固体中(フリット)において、ヘマタイト粒子が凝集して存在すると褐色になり、高分散していると赤黄色になることが分かった。T-hematiteの凝集・分散状態による色調の変化は、一般的な市販ベンガラと比較して極端であり、この色調の変化が、取り扱いの難しさの原因になっていたと推察された。本研究の結果、高彩色な赤絵を得るために、サブミクロンサイズのフリットを用いて赤絵具を作製することが一つの解決策になると明らかになった。また、事前複合化処理による赤絵具化も有効であると明らかになっている。以上の結果、T-hematiteの色調メカニズムが明らかになったことで、使用方法について適切な提案が可能になり、用途拡大に貢献すると考えられる。

3.3 開発した新規無鉛フリットから作製した赤絵試片の色調およびXRD評価

窯元は通常、赤絵加飾をするためにベンガラ粉末を購入するのではなく、ベンガラとフリットの複合粉末である赤絵具を購入する。そこで、赤絵具開発のために、新規赤絵用フリットの開発を目指し研究をさらに進めた結果、赤絵用に適した特性を有するフリットの開発に成功した。以下、成果事例として、いくつかの試作フリットを用いて作製した赤絵試片の外観写真とXRD結果について述べる。5種類の試作フリットから作製した赤絵試片の外観写真を図3に示す。試作フリット1から作製した赤絵試片は下地が見えていた。それ以外の試片は、鮮やかな赤黄色の色調を示した。各種赤絵試片のXRD測定結果を図4に示す。比較用に、京無鉛楽フリットを用いた。京無鉛楽フリットを含む赤絵試片は、有色結晶である亜鉛フェライトの結

晶が同定された。試作フリット1から作製した赤絵試片は、亜鉛フェライトや、焼成前に存在するベンガラ
の結晶構造であるヘマタイトが検出されなかった。それ以外の試作フリットから作製した赤絵試片では、亜鉛
フェライトは検出されず、ヘマタイトが検出された。フリットの種類によってヘマタイトに帰属される
ピークの高さが異なっていることから、組成によってベンガラの分解の程度が変化することが分かった。有
色結晶が存在しないだけでなく、ベンガラの分解を抑制する無鉛フリットの設計が可能になった。

4. まとめ及び今後の技術支援

吹屋ベンガラの代替に関する研究から、伝統色を再現する高彩色無鉛赤絵作製の技術支援を行うと同時に、
新たな無鉛フリットの開発について述べた。現在、新規赤絵用無鉛フリットの量産に関する研究を進めて
いる。量産スケールでのフリットの安定性に関する技術課題に加えて、将来的に製品化に際し販売体制の検
討が必要である。関係各位の協力のもと早期の製品化を目指す。平成29年度は、量産スケールでのフリット
作製を行い、地元業界へのサンプル提供を進めることで、現場のニーズを把握し製品化に向けた課題の抽出
を行う予定である。

謝 辞

本研究は、岡山大学、京都美術工芸大学および工学院大学との共同研究の成果であります。Al固溶ヘマ
タイト (T-hematite) は、寺田薬泉工業株式会社に提供いただきました。伝統的な陶磁器製造技術・技法に
関して、京都市産業技術研究所窯業系チームOBで作家の横山直範様にご教授いただきました。ヘマタイト
のTEM観察は、工学院大学橋本英樹先生によるものです。関係各位に心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) H. Asaoka et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50, 1062-1067 (2003).
- 2) H. Hashimoto et al., ACS Appl Mater Interfaces, 6, 20282-20289 (2014).
- 3) 稲田博文, 岡崎友紀, 他, セラミックス, 49, 789-793 (2014).
- 4) T. Takada, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 4, 169-186 (1958).

- 5) H. Hashimoto et al., ACS Appl Mater Interfaces, 8, 10918-10928 (2016).
- 6) H. Hashimoto et al., ACS Omega, 1, 9-13 (2016).
- 7) H. Inada et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 125, S1-S7 (2017).
- 8) 特許出願中

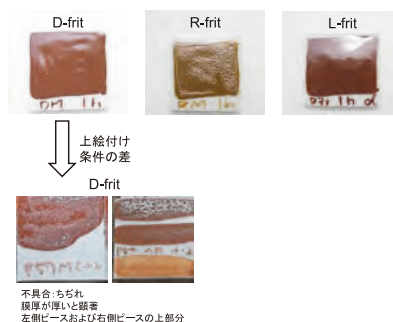


図1 各種赤絵試片

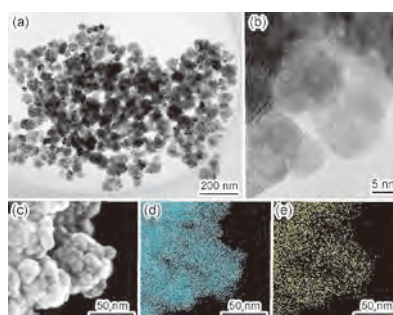


図2 T-hematiteのTEM像
(a, b) TEM像。(c) STEM像 (SE検出器)。
(d, e) EDSマッピング。d: Fe K α , e: Al K α 。



図3 各種試作フリットとT-hematiteから作製した赤絵試片の外観写真

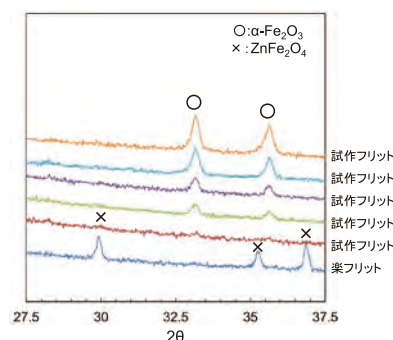


図4 各種試作フリットとT-hematiteから作製した赤絵試片のXRD結果