食器に用いる無鉛釉薬の開発*

徳 永 恭 之**・一伊達 稔**

Development of leadless glaze for Bonechina

Yasuyuki TOKUNAGA, Minoru ICHIDATE

This paper reviews the development of leadless glaze for bonechina. Boron-alkali glaze, where no new element is used to mimic lead but the remaining oxides are re-apportioned, were considered the best solution.

1. 緒 言

食器は、人間の生活の豊かさを象徴する基本的要素の一つとして、古来より、最高の美しさと機能を兼ね備え、かつ人の感性に迫る何かを持つ物を創作すべく、営々と努力が積み重ねられてきている。

なかでも、磁器系の強度の高い食器については、古くは中国の景徳鎮に代表され、我が国では、有田、九谷焼が有名である。これらは、一般磁器であり、その素地材質は、鉱物的には、ムライト―石英系である。一方、近世になって英国で開発され、王室御用達の最高級洋食器として珍重されてきたボーンチャイナは、その材質が、リン酸カルシウム―アノサイト系である。

両者とも、表面の美しさと彩色の豊かさで広く知られており、これらの美しさと機能性を発現しているのが、素地に適合して表面を覆う釉薬であるガラス層である。

しかるに、先に述べたように、素地材質は多様であり、それに見合った釉薬が開発され、さらに磁器の製造工程も種々であり、Fig. 1 は、一般的な工程を示す。

一般磁器には、水に溶けない原料を配合した生釉（な

まゆう）と呼ばれる釉薬が使われ、硬質陶器・ボーンチャイナには、予めガラス化したフリットと呼ばれる原料を配合したフリット釉が使われる。通常、生釉は無鉛であり、フリット釉は有鉛である。また、絵付に使われる絵具には有鉛フラックスが使われている。

釉薬や絵具に使われている鉛は酸化鉛であり、釉薬の特性をコントロールする手段として極めて有効に用いられ、

- ①ガラスの融点を下げ、滑らかな表面と美しい光沢を出す。
- ②耐薬品性（洗剤、酸、アルカリ）を高める。
- ③顔料の発色を良くする。
- ④焼成温度を下げる。

等の効果を有する。

ところが、鉛は重金属であるので、人体に有害であることは良く知られているため、食器からの溶出量は一定の規制値があり、この範囲内で生産がなされている。しかし、米国で鉛毒の提訴がなされ、大幅に規制値が厳しくなると、輸出品には基本的に無鉛製品が要求されることとなった。

本報告は、上記の状況に対処するため、鉛のみならず、

一般磁器	成形－素焼（800～900℃）	施釉	本焼（酸化、還元）（1300～1450℃）	絵付－絵窯（700～900℃）
硬質陶器	成形－締焼（酸化）（1150～1250℃）	施釉	釉焼（酸化）（1050～1150℃）	
ボーンチャイ	成形－締焼（酸化）（1150～1250℃）	施釉	釉焼（酸化）（1050～1150℃）	絵付－絵窯

Fig. 1 Manufacturing process of china

* 平成 8 年 6 月 13 日本会第 96 回例会において発表
平成 8 年 4 月 5 日受理

** 鳴海製陶株式会社 技術部

ビスマス、バリウムも添加しない無鉛釉薬を開発し、実用化したものである。

2. 食器に用いられる釉薬

フリット釉の有鉛のものは、Table 1 のような組成のものが多い。

本検討においては、特に、PbO を全量削除出来る組成の開発を目指した。

3. 陶磁器からの鉛溶出基準値

先に述べたように、陶磁器からの鉛の溶出は、鉛が有害であることから、日本では食品衛生法で規制されている。

しかるに、米国で、ある婦人が陶磁器製ビッチャーにオレンジジュースを入れて使用していて鉛毒に侵されたとの損害賠償提訴がなされたこともあり、米国食品医薬品局 (FDA) で鉛溶出基準値の見直しが1989年から開始

Table 1 Composition of lead glaze

SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	B ₂ O ₃	備考
62～65	6～10	3～8	5～8	mol%

され、現在では、Table 2 のようである。

特にカリフォルニア州では基準が厳しく、カリフォルニア州ウエイル検事総長代理は、プロポジション65に基づき、鉛に関する警告文を掲示することを要する陶磁器食器の鉛溶出基準を決定し、CSC（陶磁器安全対策協議会）並びに EDF（環境防衛基金）の60日予告書で提訴の対象として予定されている業者（内外10社）に通告した。1993年1月15日和解の結果、6月から製品に「基準値以上の鉛を含む」と警告するステッカーを貼ることを義務づけられ、10社合計で訴訟費用など二百数十万ドルの支払が命じられた。

プロポジション65をクリアするためには、無鉛釉、

Table 2 Summary of FDA's lead release legislation, ppm

	～1980年	1980年	1991年2月	1992年4月
浅型容器	7ppm 以下	<7.0	<5.0	<3.0
深型容器大		<2.5	<1.5	<1.0
〃 小		<5.0	<2.5	<2.0
ビッチャー		—	—	<0.5
カップ、マグ		—	—	<0.5

カリフォルニア州プロポジション65(1986年)	EEC	日本（食品衛生法）
浅型容器	0.226ppm	0.8mg/dm ²
深型容器大	0.100	1.7mg/dm ²
深型容器小		2.5mg/l
調理容器		5.0mg/l
		—

Table 3 Example formulation of leadless glaze and frit

	Roberts ¹⁾	Hammel ²⁾	Eppler ³⁾	コーニク ⁴⁾	クックソン
	1976年	1981年	1984年	1993年	1991年
	釉薬	フリット	フリット	フリット	釉薬
SiO ₂	63.5	53.83	57.23	59.6	43.6
Al ₂ O ₃	7.5	6.29	7.51	6.0	10.6
ZrO ₂	—	—	0.52	—	—
CaO	7.0	7.29	10.97	—	5.9
MgO	—	—	0.46	—	—
BaO	—	19.94	2.87	—	—
SrO	—	—	3.57	—	—
ZnO	—	—	8.67	8.7	—
Li ₂ O	2.0	—	—	1.7	0.3
Na ₂ O	4.0	3.83	1.87	5.0	5.3
K ₂ O	—	0.15	2.77	7.7	1.0
B ₂ O ₃	17.0	8.08	3.56	11.3	8.7
Bi ₂ O ₃	—	—	—	—	23.4
MoO ₃	—	0.58	—	—	—

フリットは、ベントナイト2%または粘土8%を加えて釉薬にする。

Fig. 2 Results of chemical durability

無鉛絵具の使用以外に方法がなく、食器メーカー、絵具メーカーが一斉に無鉛釉・無鉛絵具の開発に取り組むこととなった。

4. 無鉛釉の開発状況

4-1 外国の例

文献や特許にみられる無鉛釉・無鉛フリットの組成を紹介する (Table 3)¹⁻⁴⁾。

鉛に代わる重金属として、ビスマス、バリウム、亜鉛などを使用した例が多い。

4-2 国内の例

国内では、水蒸気吹込みによる絵付け焼成で、鉛溶出量が低下するというので、この研究が盛んに行われているが、プロポジション65への対応は無理の様である⁵⁾。

Fig. 3 Surface defects of fired plate of leadless glaze ($R_2O=1$)

陶産地の4試験研究機関（三重県窯業試験場、岐阜県陶磁器試験場、多治見市陶磁器意匠研究所、石川県九谷試験場）は、平成5年度中小企業庁技術開発研究費補助事業として鉛溶出対策の開発研究を開始している⁶⁾。

5. Liを主体とした無鉛釉の開発

当社は、Pbの代りになる可能性があるBi, Baもいずれ規制の対象になる可能性が大きいと考え、Li主体で開発を実施した。当社の有鉛釉は他社の物と比べてもともとPbの量が少ないことから重金属の力を借りなくても遜色の無い製品ができると考えた。

Fig. 4 Relation between R_2O/RO and surface defects of fired plate

Table 4 Influence of firing atmosphere

	雰囲気	
	有鉛	無鉛
Pb 溶出量	0.06ppm	<0.03ppm

食器用の釉薬に要求される特性は以下の項目がある。

- ・素地よりも低い熱膨張係数であること
- ・ブクヤピンホールといった気泡が原因の欠点がないこと
- ・耐薬品性が、基準を満たすこと
- ・熔融時の粘性が適当であること
- ・作業性がよいこと

これらの項目を満たす無鉛釉薬を開発することを目的とした。

6-1 耐薬品性の基準を満たす組成の検討

無鉛釉にした場合、耐薬品性の基準を満たす組成がどのようになるか調査した。釉薬は、フリットに粘土と水を加えて粉碎し泥漿とした。粘度を調整後スプレー掛けで施釉した。焼成は生産の窯で行った。耐薬品性は社内基準の試験を行い判定した。その結果を Fig. 2 に示す。この結果から、 $\text{SiO}_2=62 \text{ mol}\%$ 以上であれば耐薬品性は問題ないことが判明した。

6-2 焼成外観の良い配合の検討

配合した釉薬の R_2O 成分の比をとり、三角図にプロットした (Fig. 3)。この図から、 $\text{Li}_2\text{O}=0.2\sim0.5$, $\text{K}_2\text{O}=0.2\sim0.5$, $\text{Na}_2\text{O}=0.2\sim0.5$ の領域の焼成結果がよいことが分かった。さらに良好な範囲を調べるために焼成結果の良否を $\text{R}_2\text{O}/\text{RO}$ と熱膨張係数の関係で示した (Fig. 4)。この結果、 $\text{R}_2\text{O}/\text{RO}=2\sim3.5$ の範囲に焼成結果の良好な配合が多いことが分かった。この中で一番良いものを生産ラインで試験した。

6-3 生産ライン試験

少量試験で結果の良かった配合をトロンメル配合し、粒度、粘度、水分を変えて、グレーシングマシンで施釉試験を行い、高歩留まりを得られる条件を調査した。その結果を Fig. 5 に示す。

粒度 (10.55μ) $62\sim68\%$, 比重 $1.53\sim1.56$, 粘度 $5.0\sim5.5 \text{ P}$ で調整して施釉すれば良品率が現行有鉛釉と比べて変わらないことが分かる。

6-4 Pb 溶出試験

無鉛釉の焼成において、釉焼成の雰囲気の影響を調べた。その結果を Table 4 に示す。

Table 4 のように、無鉛釉雰囲気での焼成では、Pb は検出されず、有鉛釉雰囲気では、微量ではあるが PbO が検出された。この結果から、雰囲気の制御が重要であることが判明した。

Fig. 5 Relation between glaze slurry consistency and surface defects of fired plate

7. 結 言

食器に用いる無鉛釉薬について検討し、以下の結果が得られた。

- ① $\text{mol}\%$ で表示して、 SiO_2 , $61\sim66$, Al_2O_3 $8\sim10$, CaO $0.1\sim3$, MgO $0.1\sim2$, Li_2O $2\sim5$, K_2O $1\sim4$, Na_2O $2\sim6$, B_2O_3 $10\sim15$, $\text{R}_2\text{O}/\text{RO}=2\sim3.5$ の組成範囲で外観に欠点のない無鉛釉を完成した。
- ② 釉泥漿の条件は、粒度 (10.55μ) $62\sim68\%$, 比重 $1.53\sim1.56$, 粘度 $5.0\sim5.5 \text{ P}$ で調整すると歩留まりが良好である。
- ③ 釉焼き雰囲気も無鉛にしないと Pb が付着して溶出することが判明した。

現在、当社においては、研究により開発した無鉛釉薬を用いて、無鉛ボンチャイナの生産を実施している。

参 考 文 献

- 1) W. Roberts, "Lead free glaze and decoration-based on silica, alumina and boric oxide" UK Patent No. 1452484, Oct. 13, 1976
- 2) R. O. Hommel, "Leadless glaze composition made with alkaline earth molybdenate" US Patent No. 4316963, Feb. 23, 1982
- 3) E. F. O'Connor, "Recent Development in Leadless Glaze" Ceram. Eng. Sic. Proc., 5(11-12) 923-932 (1984)
- 4) J. M. Nigrin, "Lead-free and cadmium-free frit" US Patent No. 4282035 Aug. 4, 1981
- 5) 近藤, 平成5年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト「洋絵具低鉛化技術の開発」(平成6年) 多治見市陶磁器意匠研究所
- 6) 国技, 平成6年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト「耐酸, 耐アルカリ質陶磁器釉薬の開発」(平成7年) 三重県窯業試験場