

研究論文

シンクロトロン光を用いた釉薬の外観変化の調査

村井崇章^{*1}、野本豊和^{*2}、杉山信之^{*2}、山田圭^{*3}、長田貢一^{*3}、朝野陽子^{*3}

Investigation of Acid Reaction on the Glaze by Synchrotron Radiation

Takaaki MURAI^{*1}, Toyokazu NOMOTO^{*2}, Nobuyuki SUGIYAMA^{*2},
Kei YAMADA^{*3}, Koichi OSADA^{*3} and Yoko ASANO^{*3}Research Support Department^{*1*2} Seto Ceramic Research Institute^{*3}

酸によって釉薬が変色する要因を特定するため、 SiO_2 、 Al_2O_3 成分のガラス組成を変えた釉薬試料を作製、耐酸試験による変化を評価した。その結果、変色の要因は釉薬の非晶質成分からの元素の溶出と推定された。また、シンクロトロン光を用いた XAFS 測定により釉薬中の銅の化学状態が変色の程度に応じて変化することが確認できた。

1. はじめに

陶磁器は、ガラス化した釉薬に表面を覆われた製品で、汚れにくく、化学的安定性が高いという特徴がある。そのため、酸や油にさらされる食器や、外気、日射、雨に暴露されるタイルなど様々な用途で使用されている。釉薬のガラス構造は、シリカ(SiO_2)やアルミナ(Al_2O_3)がランダムなネットワーク構造(非晶質構造)を構成したものである。この構造に元素を添加することによって発色や光沢、透明度などの特徴を与えられることから、焼き物の「味」として用いられている。しかし、一部の製品において、酸にさらした際に色が変わるなどの外観変化がみられることが課題となっている。釉薬の多くは非晶質の状態になっており、その表面の化学状態を分析する方法が多くないことから、現状では対策についての明確な指針がない。そこで、本研究では、外観変化の要因を特定するために、ガラス成分の組成を変えた釉薬を作製、耐酸試験を実施し、分析・評価を行った。

2. 実験方法

2.1 釉薬のテストピースの作製

瀬戸窯業試験場の色見本を参考に、釉薬成分の調整を行った。今回の実験では、どのような組成において外観変化が起きるかを確認するため、 SiO_2 、 Al_2O_3 の比率を変えた試料(①~⑩)を作製した(図 1)。調整した釉薬の組成については、表 1 にゼーゲル式を基にしたガラス組成を、表 2 にガラス組成に添加する化合物の添加量を記載した。このように調整した釉薬を 25mm 角のセラミックスのテストピースにかけ、1280℃で焼成した。

2.2 XAFS 測定用標準試料の作製

比較試料として、Cu-zeolite(ゼオライト($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)の Na 成分を Cu で置換後、焼成しガラス化させた後、粉碎した試料)を作製した。CuO、 Cu_2O 、Cu-zeolite の粉末は、窒化ホウ素(BN)で希釈、ペレット化したものを XAFS 測定に用いた。

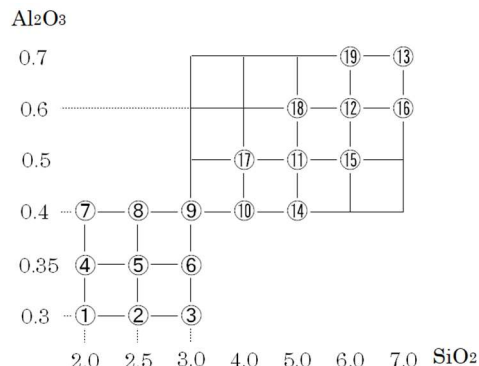
図 1 SiO_2 、 Al_2O_3 の比率を変えた釉薬試料

表 1 ゼーゲル式を基にしたガラス組成 (mol)

塩基性酸化物 KNaO	CaO	中性酸化物 Al_2O_3	酸性酸化物 SiO_2
0.15	0.85	0.3-0.7	2.0-7.0

表 2 ゼーゲル式を基にしたガラス組成 (g)

銅ヘゲ Cu_2O	酸化鉄 Fe_2O_3	ジルコン ZrSiO_4	酸化亜鉛 ZnO
5	0.5	3	10

2.3 酸との接触試験

25mm 角の板状試料の半分の面積に対して 4%酢酸を紙に含浸させた状態で、24 時間保持、その後、洗浄し

^{*1} 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室(現あいちシンクロトロン光センター) ^{*2} 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 ^{*3} 産業技術センター 瀬戸窯業試験場

た後の外観変化を確認した。

2.4 酸による溶出試験

φ25mm の陶磁器の器に調整した釉薬をかけ、1280℃で焼成して供試体とした。これらに4%酢酸を入れ24時間保持して抽出溶液を得た。釉薬からの溶出元素の定量は高周波誘導結合プラズマ発光分析(ICP)で行った。

2.5 色差計による評価

外観変化については、分光色差計(日本電色社製 NF-555)を用いて酸処理前後の色差を評価した。酸との接触試験後の板状試料について、酸と接触させた領域と未処理の領域それぞれについての色差を評価した。色差は、 $L^*a^*b^*$ 空間を用いて表現した。

2.6 X 線回折測定(XRD)

結晶相は、X 線回折装置(リガク社製 SmartLab)を用いて評価した。入射 X 線は、Cu 線源で、入射角 4° とし、 $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ の範囲で測定した。ピークパターンから結晶性ピークと非晶質ピークを計算し、その比率から結晶化度を求めた。

2.7 シンクロトロン光を用いた XAFS 測定

XAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センターの硬 X 線 XAFS ビームライン(BL5S1、BL11S2)で実施した。標準試料はイオンチャンバを用いた透過法で測定した。釉薬試料は部分蛍光収量法(PFY)を用い、入射 X 線に対して試料を 45° 配置にした状態で測定した。蛍光 X 線の検出には、7 素子シリコンドリフト検出器(SDD)を用いた。XAFS スペクトルとしては、Cu K-edge 測定を行い、試料に Zn を含むことから吸収端(9.0keV)を挟んで 8.7keV から 9.5keV の領域を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 酸との接触試験の評価

図2に酸との接触試験を行った釉薬試料の写真を示す。 SiO_2 、 Al_2O_3 の比率を変えた試料(①~⑯)それぞれについて、

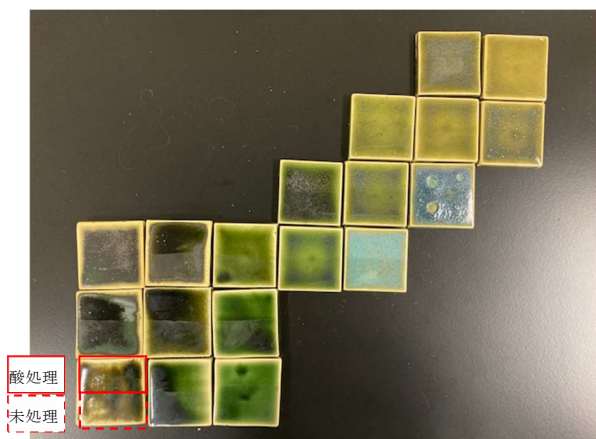


図2 酸との接触試験後の釉薬試料

て、上半分が酸と接触させた領域、下半分が未処理の領域である。⑦と⑮については、一部表面が荒れた状態となった。これは、この組成の釉薬の融点が高く、1280℃の焼成温度では融解が十分ではなかったためと考えられる。それ以外の試料については、全てガラス状態になっていることが確認できた。また、酸との接触による変化について、左下の SiO_2 、 Al_2O_3 の比率が少ない組成の試料においては、表面の層が除かれたような外観となったのに対して、右上の SiO_2 、 Al_2O_3 の比率が大きい組成の試料では外観変化が確認しづらい傾向がみられた。

表3 溶出元素の ICP 分析結果
測定結果(半定量値) (mg/L)

元素	Na	K	Ca	Al	Si
⑤	2.4	4.9	71	42	90

元素	Cu	Fe	Zn	Zr
⑤	99	4.6	75	3.2

3.2 色差による外観変化の評価

酸による外観変化を定量的に評価するため、酸との接触試験を行った領域と未処理の領域の色差の測定を行った。図3に各試料における酸との接触による色差の変化量(ΔE^*ab)を示す。図2で確認できたように、左下の SiO_2 、 Al_2O_3 の比率が少ない組成では変化量が大きく、右上の SiO_2 、 Al_2O_3 の比率が大きい組成では小さくなっており、外観変化の傾向と対応した結果となった。このことから、色差により外観変化を定量的に評価できることが確認できた。

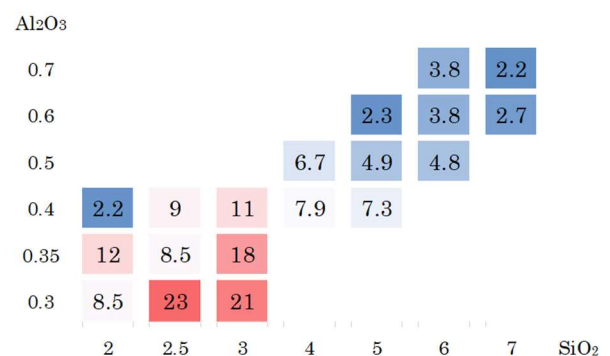


図3 酸との接触試験後の色差の変化量

3.3 酸による溶出元素の評価

釉薬の外観変化では、表面の層の除去や脱色などを示していることから、酸によって釉薬成分が溶出している可能性が考えられる。そこで、酸による溶出試験を行い、溶出溶液を ICP で分析した。代表として⑤の結果を示す(表3)。 SiO_2 、 Al_2O_3 の組成の異なる試料においても

同様の傾向を示し、特に Cu、Si、Zn、Ca、Al は、いずれの試料においても多くの溶出が確認された。

⑤から多く溶出した Si、Al はネットワーク構造を構成する元素であり、Ca は融点を下げる機能を、Cu、Zn は融点を下げる機能に加えて発色などの外観に関する機能を持つことから、これらの元素が関与することで変色しやすいガラス構造を持った組成になっている可能性が示唆された。

3.4 結晶相の評価

図 4 に XRD 測定の解析結果をまとめた。この図では、各試料で検出された結晶相が記載されている。同時に XRD 測定結果から結晶化度を算出し、50%を閾値として色分けを行った。

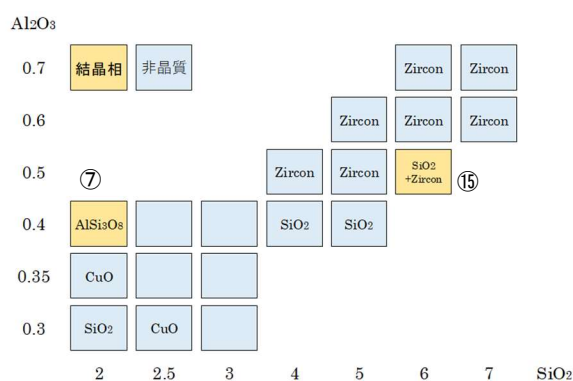


図 4 釉薬試料の XRD 測定結果

結晶相が主である試料(⑦と⑮)では、長石や石英、ジルコンといった原料由来の結晶相が検出されていることから、今回の焼成温度では融解しきれない組成であったことが推定される。また、これらの試料では荒れた外観をもつことも、結晶成分が融け残った結果を支持する内容と考えられる(図 2)。

それ以外の試料では、非晶質が主成分であり、高融点材料のジルコンなどが一部結晶として検出されているものの、ほとんどの組成がほぼ融解しガラス状態になったことが確認できた。

これらを色差の結果と合わせて比較すると、結晶相が主である試料(⑦と⑮)において特異的に色差の変化量が大きい傾向はみられなかった。加えて、結晶相として多く検出されているジルコンなどの材料についても、表 3 の結果からほとんど元素として溶出していないことが確認できた。以上の結果から、外観変化と結晶性成分との相関はなく、変化の要因は非晶質成分に由来するものと推定される。

3.5 XAFS 測定による釉薬中の銅の化学状態の評価

外観変化が、非晶質成分からの溶出によって起きる可能性が示唆されたため、非晶質成分の化学状態の分析を

行った。非晶質成分の状態分析方法として、シンクロトロン光を用いた XAFS 測定を選択した。本報告では、釉薬において呈色の役割を持ち、かつ溶出量の多い銅に注目して分析を行った。試料は、組成の異なる 4 点(①、⑨、⑬、⑰)を選択し、組成の違いによる化学状態の比較を行った(図 5)。その結果、各試料の銅の化学状態は、主成分はいずれも類似の物質であるが、8983eV 付近のピークに対応する成分が違いとして確認できた。ただし、この違いが確認できたのは、⑬のみで、それ以外の試料(①、⑨、⑰)ではほとんど違いがみられなかった。

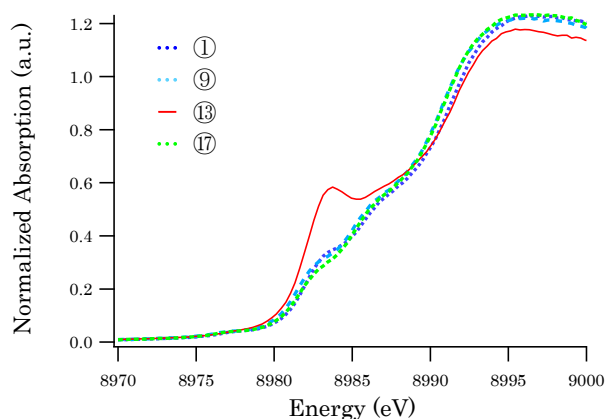


図 5 組成の異なる試料での Cu の状態比

この成分の同定のため、標準試料との比較を行った(図 6)。これらの結果から、釉薬成分の銅の価数は 2 価が主成分であることがわかった。また、8983eV の成分については、1 価と 2 価の間の化学状態で、他の標準試料と合致するものがなかった。そこで、作製した Cu-zeolite(アルミノケイ酸銅ガラス)と比較すると、ピーク位置が近く、組成も類似していることから近い化学状態であることが確認できた。

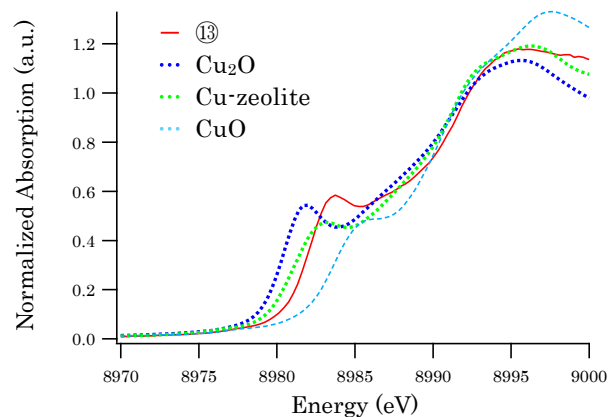


図 6 標準試料と釉薬試料との比較

以上の結果から、XAFS 測定により非晶質成分内の銅の状態を評価した結果、単なる酸化された銅だけではなく、 Al_2O_3 、 SiO_2 のネットワーク構造内に取り込まれた銅の状態が示唆された。しかし、XAFS 測定による銅の状態変化は⑬のみで生じており、銅の化学状態から組成による色差の傾向を説明するには十分ではなかった。

4. 結び

今回の実験の結果は以下のとおりである。

- (1) 釉薬の外観変化の要因を調査するため、ガラス組成を変えた釉薬を調整し、酸との接触試験を行った。
- (2) 酸との接触試験前後の試料について、色差を用いて外観変化を評価した結果、 Al_2O_3 、 SiO_2 の組成が大きな試料ほど、色差の抑制傾向がみられた。

- (3) 酸との接触試験で溶出した主な元素は、ほぼすべての組成において Cu、Si、Zn、Ca、Al であった。
- (4) 非晶質成分内の銅の状態を、シンクロトロン光を用いた XAFS 測定により評価した結果、色差がより抑制された系では、アルミノケイ酸銅に近い組成の増加がみられた。
- (5) 銅の化学状態と組成の変化との相関は確認できていないため、上述のアルミノケイ酸銅に近い成分の差異と外観変化の抑制傾向との直接的な相関は確認できなかった。

以上の結果から、今回の釉薬試料から酸による外観変化の抑制傾向を確認できたため、今後は銅以外の元素についても状態分析などを行うことで、要因の特定について検討を進めていく。