

フリット釉の成分溶出標識

安井克幸 荒木次夫 松原秀樹*¹ 久野 徹*²

Indicator of Chemical Resistance on Fritted Glaze.

Katsuyuki YASUI, Tsugio ARAKI, Hideki MATSUBARA and Toru KUNO

無鉛フリット釉の化学的耐久性を把握するため、フリットを主体とした構成で、釉焼成温度を 1000℃に設定した釉薬を調製し、(1+24)酢酸溶液による成分溶出を測定した結果、950~1050℃で焼成した試験体からの構成成分の溶出は微量で、焼成温度との関係を把握することができなかった。

フリット釉構成成分の溶出から化学的安定性を判断できないため、検出感度及び精度の良い標識を添加し、その溶出量から評価する方法を試みた。標識元素は Ce、Eu、Mn を選択し、釉薬に Ce_2O_3 、 Eu_2O_3 、 MnO を 0.05~0.5% 添加した結果、 MnO 及び Ce_2O_3 は釉面にピンホールを発生したが、 Eu_2O_3 は影響を与えなかった。Eu を標識とした釉薬からの溶出は添加量に伴い増加する傾向を示し、 Eu_2O_3 が成分溶出標識として有効であった。この結果を応用した 950~1050℃ 焼成の標識釉からの Eu 溶出測定では、焼成温度の上昇に伴い直線的に増加する傾向がみられ、無鉛フリット釉面の変化が認められない温度範囲においても、釉焼成温度の上昇は化学的耐久性を低下させることが判明した。

1. 緒 言

陶磁器釉薬は焼成温度から高火度釉 (1200℃以上) と低火度釉 (1200℃以下) に分けられる。低火度釉は、鉛化合物もしくは多くのアルカリ成分やホウ酸分が必要となり、焼成時に揮発性の高い原料や水溶性の原料を用いるため、これらの原料を珪石、長石等と混合し、ガラス状に溶融したフリットを用いる。

鉛成分を含有するフリットを主体に構成する低火度釉は外観、化学的耐久性に優れていることから、現在ほとんどのポーンチャイナ、軟質磁器、白雲陶器製品等に施されるが、製造条件や使用環境により鉛溶出が問題となることがあり、無鉛化が課題となっている。釉薬の無鉛化は使用するフリットを鉛以外の成分により構成すれば可能となるが、化学的耐久性が著しく低下するため、フリット組成の把握、組織の微構造及び化学状態の解析、釉薬特性の評価などが特に重要である。しかし、これらは未だ手段等が十分確立されてないため、分析方法等について検討するとともに、釉薬への標識添加による化学的耐久性の評価方法について研究した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

研究対象無鉛フリットとして、12種類 (F1~F12) の市販フリットを組成等から選定した。フリットの主な構成元素 (>1 mass%) を表 1 に示す。

素地は市販の磷酸カルシウム系素地 (BO-35) を使用した。素地のオーダー分析値、粒度分布及び焼成性状を表 2~4 に示す。

表 1 無鉛フリットの構成元素

フリットの種類	構成元素
F 1	Si、B、Na、Zn、Al、K
F 2	Si、Ba、B、Ca、Al
F 3	Si、Al、Li
F 4	Si、B、Al、K、Na
F 5	Si、K、Ca、Al
F 6	Si、Ca、Al、B
F 7	Si、B、Na、Ca、Al、Mg、K、Pb
F 8	Si、Ca、Al、Li
F 9	Si、B、Ca、Al、Na
F 10	Si、B、Al、Ca、K、Na、Li
F 11	Si、B、Ca、Al、Na
F 12	Si、Ba、B、Ca、Al、K、Zn、Zr、Na

フリット釉は 無鉛フリット、サラワク珪砂及びニュージーランドカオリンで調製した。フリット以外の原料の化学分析値を表 5、6 に示す。

2.2 測定方法

フリット釉からの成分溶出は試験体を 100ml 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。溶出液中の Zn イオン濃度は偏光ゼーマン原子吸光度計 (日立製作所製 Z-8200 型) でフレイム法により、Na イオン濃度は炎光法で測定した。標識の Eu イオン濃度等は高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 (ファイソンス インストルメンツ社製 PlasmaQuard 型) で測定した。

* 1 現工業技術センター

* 2 現常滑窯業技術センター

表2 素地のオーダー分析値

(単位: mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O
35.	18.	0.15	28.	0.44	16.	0.50	1.5

表3 素地の粒度分布

粒 径 (μm)	5>	10>	15>	20>	25>
累積百分率 (%)	71	85	95	97	100

表4 素地の焼成性状

焼成温度 (°C)	1000	1100	1150	1200	1250
焼成収縮率 (%)	3.7	3.6	3.5	4.9	13.6
かさ密度 (g/cm ³)	1.74	1.75	1.68	1.76	2.37

表5 サラワク珪砂の化学分析値

(単位: mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Ig.loss
99.78	0.03	0.02	tr.	tr.	0.07	0.07	-

表6 ニュージーランドカオリンの化学分析値

(単位: mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Ig.loss
49.47	35.78	0.25	0.07	0.10	0.09	tr.	14.24

3. 実験結果と考察

3.1 フリット釉の調製

フリット釉の調製はフリットを主体とし、成分溶出が顕著に現れるよう釉焼成温度を1000°Cに設定して、釉組成 RO・0.20~0.23 Al₂O₃・3.25 SiO₂・0.1~0.5 B₂O₃で、使用原料のオーダー分析値から調合計算を行った。^{11, 23, 24)}

評価対象フリットのうち、調合が可能であったのはF1及びF12であった。各々のフリットを所定の割合で調合し、1100°Cで焼成した吸水性のある状態の素地に施釉した。

設定温度の1000°Cで釉焼成したところ、F1は透明釉となったが、F12は溶融不良の状態となった。F12の組成はZrO₂成分を3.45%含有することから、光沢面となる温度が設定温度より高くなったものと考えられる。

3.2 フリット釉からの成分溶出

フリット釉からの成分溶出はアルカリ分が最も溶出し易いと考えられ、950~1050°Cで焼成した試験体の(1+24)酢酸溶液によるNa溶出量を測定した。結果を表7に示す。

Na溶出は、ブランク値が0.85ppmあり、これを下回る値があること、焼成温度による溶出量変化に規則性がないこと、溶出試験時、素地の膨張のため貫入が発生したなどの理由から焼成温度による影響は掌握できなかった。

表7 フリット釉からのNa溶出

焼成温度 (°C)	950	1000	1050	1100
溶出量 (ppm)	0.94	1.37	0.76	1.29

表8 フリット釉及び標識釉からのZn溶出

標識の種類	-	Ce ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	MnO
溶出量 (ppm)	0.36	0.24	0.21	0.44

次に、アルカリはブランク値が溶出量に対し高いため、亜鉛について、溶出量を測定した。950~1050°Cの温度範囲における溶出量は0.2~0.4ppmで、温度の上昇に伴い増加する傾向を示したが、検出限界に近い値のため、これを確定するまでには至らなかった。

3.3 フリット釉への標識添加

フリット釉構成成分の溶出から化学的安定性を判断できないため、フリット釉へ標識を添加し、その溶出量から評価する方法を試みた。標識は、微量でも感知できるよう、検出精度の良いものが必要であり、Ce₂O₃、Eu₂O₃、MnOを添加物として選定した。フリット釉に3種類を0.05~0.5%添加し、1000°Cで焼成したところ、釉中に泡を発生し、平滑な光沢面が得られなかった。泡の発生は添加量が増加するほど顕著であった。焼成温度を900°Cに下げたところ、添加量0.1%以下の試料で泡の発生が認められなくなり、添加物が焼成温度に影響を与えることが明らかになった。影響を与える添加物を特定するため、各々単味で0.1%添加し、1000°Cで焼成したところ、MnO及びCe₂O₃は釉面にピンホールを発生したが、Eu₂O₃添加にはこれらの現象が認められなかった。

フリット釉にCe₂O₃、Eu₂O₃、MnOを0.1%標識添加

表9 標識釉 (Eu_2O_3 添加) からのZn溶出

添加量 (%)	0.05	0.1	0.2	0.5
950°C焼成溶出量 (ppm)	0.10	0.10	0.09	0.12
1000°C焼成溶出量 (ppm)	0.14	0.21	0.15	0.15
1050°C焼成溶出量 (ppm)	0.19	0.13	0.16	0.18

した場合のZn溶出結果を表8に示す。1000°C焼成したフリット釉からのZn溶出は約0.3ppmあったが、標識にMnOを用いた場合は0.4ppmと基礎釉より溶出量が増加し、逆に Ce_2O_3 及び Eu_2O_3 添加では0.2ppmと減少した。

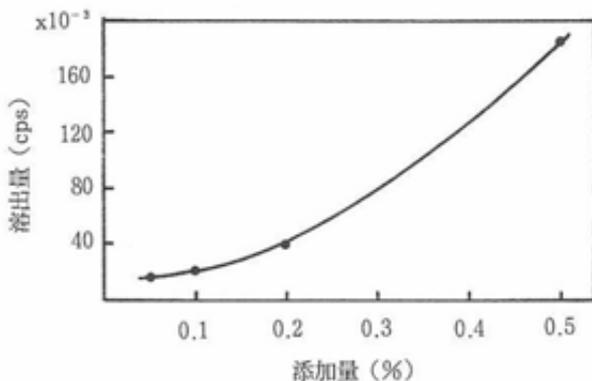
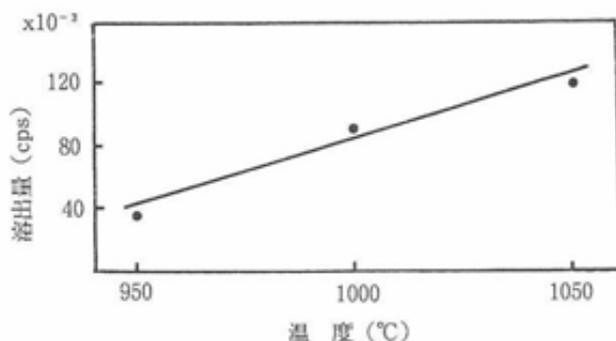
これらの試料においても溶出試験時、素地の膨張による貫入が発生した。表面の状態を観察すると、貫入の多いものほど溶出量が大きくなる見方もでき、焼成温度による溶出変化はとらえられなかった。

950~1050°Cで焼成した標識釉 (Eu_2O_3 添加 0.05~0.5%) からのZn溶出を表9に示す。

焼成温度が上がるとZn溶出は若干増加する傾向を見ているが、全体的に基礎釉より溶出量が少なかった。950°C以外の焼成温度で釉面に溶出試験時、貫入が生じ、焼成温度と溶出量との関連性は見いだせなかったが、釉組成に影響を与えないという見方もでき、Euが標識として適当であると考えられる。

貫入の発生しなかった950°C焼成標識釉 (Eu_2O_3 添加) からのEu溶出を図1、0.2%添加標識釉 (Eu_2O_3 添加) の焼成温度による溶出変化を図2に示す。

Eu溶出は添加量とともに増加する傾向を示した。この結果は Eu_2O_3 が良好な標識となりうることを示している。

図1 標識釉 (Eu_2O_3 添加) のEu溶出変化 (A)図2 標識釉 (Eu_2O_3 添加) のEu溶出変化 (B)

また、0.2%添加標識釉 (Eu_2O_3 添加) の焼成温度による溶出変化は950~1050°Cの温度範囲で直線的に増加する傾向を示した。この傾向は釉焼成温度の上昇によりフリット釉の化学的耐久性が低下することを示していると考えられる。

4. 結 論

無鉛フリット釉の化学的耐久性を把握するため、フリットを主体とした構成で、釉焼成温度を1000°Cに設定した釉薬を調製し、(1+24)酢酸溶液による成分溶出の測定を行い、次の結果を得た。

(1) 950~1050°Cで焼成したフリット釉からのNa溶出は、焼成温度による溶出量変化に規則性が認められなかった。

Zn等、他の構成成分の溶出量は検出限界に近い値であり、焼成温度との相関性等は認められなかった。

(2) フリット釉構成成分の溶出から化学的安定性を判断できないため、フリット釉に検出感度及び精度の良い標識の添加を試みた。標識元素はCe、Eu、Mnを選択し、フリット釉に Ce_2O_3 、 Eu_2O_3 、MnOを0.05~0.5%添加した結果、MnO及び Ce_2O_3 は釉面にピンホールを発生したが、 Eu_2O_3 は影響を与えず、標識として適していると考えられる。

(3) 標識釉 (Eu_2O_3 添加) からのEu溶出は添加量に伴い増加傾向を示し、 Eu_2O_3 が成分溶出標識として有効であった。

(4) 950~1050°Cで焼成した標識釉 (Eu_2O_3 添加) からのEu溶出は、焼成温度の上昇に伴い直線的に増加する傾向を示し、無鉛フリット釉の釉面の変化が見られない温度範囲においても、釉焼成温度の上昇は化学的耐久性を低下させることが判明した。

謝 辞

本研究は平成6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の共同研究「高品質陶磁器釉薬の開発」の一環として行われましたので、謝意を表します。

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) 國枝勝利, 庄山昌志, 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, 1-24(1994)