

SiO₂-ZrO₂系ガラスマイクロカプセル化顔料を用いた色釉の調製と特性評価

安井克幸 丹羽智子 田中正洋

Preparation of Colored Glaze used SiO₂-ZrO₂ Glass Microcapsuled Porcelain Pigments and its Property

Katsuyuki YASUI, Tomoko NIWA and Masahiro TANAKA

従来の色釉における発色変化と化学的耐久性の低下という課題の解決方法として開発したSiO₂-ZrO₂系ガラスマイクロカプセル化顔料は、加水分解反応条件の設定により粒子径及び形状等が変化するが、顔料粒径、アルコキッド溶液の攪拌時間、水蒸気処理時間等を最適化することにより、平均粒径20 μmの球体を得られた。このマイクロカプセル化顔料を使用した色釉は顔料の分解に起因する発色変化や退色等を防止することができる。釉成分の溶出も顔料のマイクロカプセル化により抑制でき、色釉の化学的耐久性が向上するが、カプセル化の効果が期待できるのは1100℃までと考えられる。さらに、マイクロカプセル化顔料を用いた色釉では任意の割合で混合することにより、容易に混色させることができ、その発色はコンピュータ画像処理した混色と同様のものが得られた。

1. 緒言

瀬戸地域の食器やノベルティ製品等に使用される色釉は、釉中に顔料を閉じ込める形になるため、顔料成分である重金属等の溶出防止に効果があると考えられる。しかし、釉薬を無鉛化した場合には、化学的耐久性が損なわれ成分溶出が著しく増加したり、目的の発色が得られないといった問題を生ずる。この原因を組織の微構造及び化学状態の解析により究明するとともに、平成5年度の顔料安定化技術¹⁾及び6年度のフリット基礎釉²⁾の研究結果で得たSiO₂-ZrO₂系ガラスマイクロカプセル化顔料¹⁾を用いて化学的耐久性の高い色釉を調製し、混色手法によって豊富な色彩を得る方法を検討し、発色状態及び成分溶出等について把握した。

2 実験方法

顔料として、釉組成、焼成スケジュール及び焼成雰囲気等により発色が微妙に変化する海碧顔料と、発色が海碧色と補色関係にあるプラセオ黄顔料を選定した。発色及び成分溶出の評価対象試料は、基礎釉(F1及びF10)²⁾に市販顔料若しくはこれをSiO₂-ZrO₂系ガラスでマイクロカプセル化したものを添加する方法で調製した色釉を、1250℃で締焼きした磷酸カルシウム系素地に施釉し、所定の温度で焼成する方法で作製した。評価対象試料を表1に示す。

色釉の発色評価はデジタル測色色差計(日本電色工業製、CP6-1001DP)のL、a、b値測定及び自記分光光度計(日立製作所製、U-3200形)での可視域(350~650nm)拡散反射スペクトル測定により行った。

色釉の成分溶出は試験体を(1+24)酢酸溶液100mlに24

時間浸した後、その溶液を採取し、ナトリウムイオンとカリウムイオン濃度は偏光ゼーマン原子吸光光度計(日立製作所製、Z-8200型)によるフレイム法で、他の溶出イオン

表1 評価対象試料

試料名	試料の内容
F10CCo	基礎釉F10-カプセル化Co顔料
F10CPr	基礎釉F10-カプセル化Pr顔料
F10C14	基礎釉F10-カプセル化Co-Pr(1:4)混色
F10CC11	基礎釉F10-カプセル化Co-Pr(1:1)混色
F10NCCo	基礎釉F10-非カプセル化Co顔料
F10NCPr	基礎釉F10-非カプセル化Pr顔料
F10NC14	基礎釉F10-非カプセル化Co-Pr(1:4)混色
F10NC11	基礎釉F10-非カプセル化Co-Pr(1:1)混色
F1CCo	基礎釉F1-カプセル化Co顔料
F1CPr	基礎釉F1-カプセル化Pr顔料
F1C14	基礎釉F1-カプセル化Co-Pr(1:4)混色
F1CC11	基礎釉F1-カプセル化Co-Pr(1:1)混色
F1NCCo	基礎釉F1-非カプセル化Co顔料
F1NCPr	基礎釉F1-非カプセル化Pr顔料
F1NC14	基礎釉F1-非カプセル化Co-Pr(1:4)混色
F1NC11	基礎釉F1-非カプセル化Co-Pr(1:1)混色
F1NCCo0	基礎釉F1-非カプセル化Co0%顔料
F1NCCo05	基礎釉F1-非カプセル化Co0.5%顔料
F1NCCo1	基礎釉F1-非カプセル化Co1.0%顔料
F1NCCo2	基礎釉F1-非カプセル化Co2.0%顔料
F1NCCo5	基礎釉F1-非カプセル化Co5.0%顔料
F1CCo5	基礎釉F1-カプセル化Co5.0%顔料
F1CPr5	基礎釉F1-カプセル化Pr5.0%顔料

は高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ファイソソズインストルメンツ社製、Plasma Guard型）で測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 顔料のマイクロカプセル化処理

マイクロカプセル化の最適処理条件を求めため、顔料を用いずにマイクロカプセルを調製し、アルコキッド溶液の攪拌時間、水蒸気処理時間、焼成条件等を検討した。

まず、攪拌時間を考慮せず反応を進行させ、生成したマイクロカプセルを顕微鏡観察した結果、形状は球状になっていたが少し黄味がかかり、これを水蒸気処理をすると白色部分と黄色部分に分かれた。しかし、乾燥すると全体が黄色に変化し、750℃で焼成すると黒い球体になった。これは、マイクロカプセル（ゲル体）の赤外線分光スペクトルにアルコキッドのピークが認められることなどから、未反応のアルコキッドによるものと考えられるため、攪拌時間を水蒸気処理で黄色変化がなくなる30分以上とした。

次に、得られた白い球体状のゲルを示差熱分析により加熱時の熱変化を調べた結果、70.2℃付近で水が蒸発しておこる吸熱反応を、326.5℃付近では未反応のアルコキッドが分解し、CO₂とH₂Oになったのではないかと考えられる強い発熱反応を示した。また、899.2℃付近にも小さな発熱反応があったが、これはジルコニウムの結晶化によるものと考えられる。焼成条件は吸熱及び発熱反応温度におけるマイクロカプセルの状態を観察し、昇温速度2.5℃/min、400℃で1時間保持、さらに850℃で5時間保持とした。

水蒸気処理の時間を変えた白色カプセルのゲル体を焼成し、生成物の色変化を調べたところ、水蒸気処理をしなかった場合は黒色の球体ができ、処理時間が長くなるほど白色になった。赤外線分光スペクトルでは水蒸気処理2時間でアルコキッドの吸収ピークはみられなくなったが、7時間の処理を行っても完全な白色にはならず灰色の部分が残った。

基本的処理条件を設定した後、顔料のマイクロカプセル化処理について操作方法を含め、さらに検討を加えた。各々の顔料の平均粒径は、海碧で4 μm、プラセオ黄で10 μmであったが、これを使用してカプセル化処理すると、マイクロカプセル化海碧顔料は20~40 μm、マイクロカプセル化プラセオ黄顔料は10~30 μmとなった。大きな粒径となった海碧顔料について、エタノールを用いて細かい機で粉砕した後（平均粒径3.5 μm）、カプセル化処理すると、平均粒径20 μmの球体を得られたが、2度目以降は粉砕しない海碧顔料を使用した時より大きな粒径となった。粉砕顔料と未粉砕顔料を観察すると、粉砕直後は未粉砕顔料に比べさらさらした感じだったが日が経つにつれて凝集した固まりようになっていき、マイクロカプセル化顔料を作製するときに顔料を溶液に添加したときのなじみ方がよくなかった。これは、顔料が二次凝集などして大きな固まりとなり、それが作製時に分散されことなくカプセル化されたためと考えられる。そこで、これを防ぐために、顔料添加30分後に超音波をかけて分散させて作製すると粒

径は20 μmとなった。分散時間としては10分と30分を検討したが差はなかった。

3.2 発色試験

海碧顔料0.5~5.0%を釉薬に加え、1000~1150℃焼成における発色状態を観察した。海碧顔料は0.5%添加で薄い青色を呈したが、斑のある発色であった。添加量が増えると、斑は少なくなり、5.0%添加で一様の濃紺色となった。発色が顔料の淡青色から濃紺に変化した原因は、珪酸塩中でコバルトが濃紺色に発色することから、顔料が分解し、コバルトが釉中に拡散したためと考えられる。

プラセオ黄顔料及びこれをマイクロカプセル化した顔料の発色状態は、基礎釉に5.0%添加し、1100℃焼成したもので比較した。黄色呈色は同様に得られたが、発色度合いは、マイクロカプセル化顔料の方が若干高かった。プラセオ黄顔料で発色した試料を観察すると、細かい顔料粒子が少なく、大きな粒子の角が丸くなっていることなどから、顔料の一部消失に起因するものと考えられる。

色釉の混色は、所定の割合で混合した顔料を5.0%加える方法で行った。海碧顔料とプラセオ黄顔料との割合は発色度合いを予め試験し、1:1と1:4とした。

顔料で混色した試料のL、a、b値を図1に、マイクロカプセル化顔料で混色した試料のL、a、b値を図2に示す。

発色はコンピュータ画像処理による濃紺色と黄色の混色（混色割合1:1）と比較することにより評価した。画像処理によるL、a、b値を図3に示す。

F10C14の発色は混色割合1:1でコンピュータ画像処理した結果と同様であり、F10C11の発色も青色から黄色側に

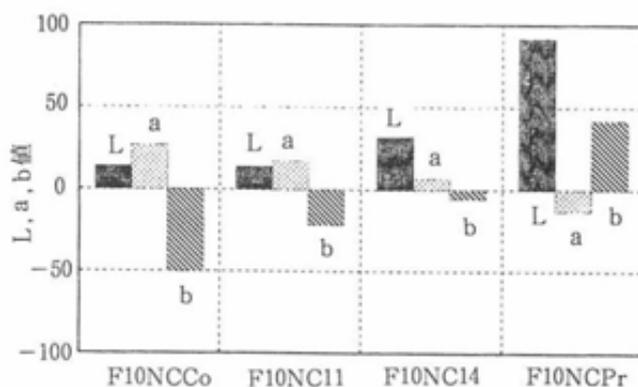


図1 顔料による混色

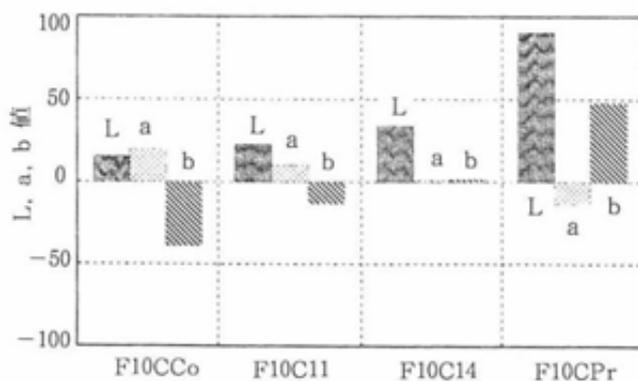


図2 マイクロカプセル化顔料による混色

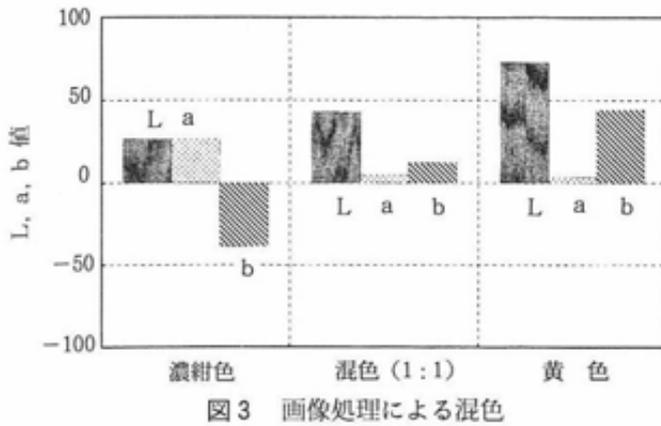


図3 画像処理による混色

移行することから、マイクロカプセル化顔料の使用によりコンピュータで画像処理した色彩が得られることが分かった。一方、非カプセル化のF10NC11及びF10NC14では、このような混色状態は全く見られなかった。

F10CCoの可視域拡散反射スペクトルでは、青紫色を示す領域である390-400nmに極大を有するピークが観察され、F10NCCoでは紫青色を示す領域である400-410nmに極大を有するピークが観察された。F10CPrでは黄色を示す領域である460nmで10%以上の反射が観察され、540nm以上で一定値を示した。F10NCPrでは同様に540nm以上で一定値を示すピークが観察されたが、10%以上の反射を示す波長域が380nmから観察され、F10CPrに比較してブロードであった。

F10C14については、緑青から黄緑を示す領域である540-550nm域及び500nm域に2つのピークが観察され、F10NC14についても、同様に540-550nm域及び500nm域に2つのピークが観察された。F10C11については、540-550nm域及び青紫色を示す領域である400-450nm域に2つのピークが観察され、F10NC11についても、同様の540-550nm域および400-420nm域に2つのピークが観察されたが、F10C11に比較して400-420nm域のピークがF10NCCoに類似したピークの形状を示した。しかし、全体として可視域拡散反射スペクトルでは試料による明確な違いは見られなかった。

3. 3 色釉からの成分溶出

非カプセル化のF10NCCoにおいて、顔料添加1.0%までは焼成温度1050℃で溶出量が最大になる変化をしたが、2.0%以上になると焼成温度が上昇するとともに減少する傾向

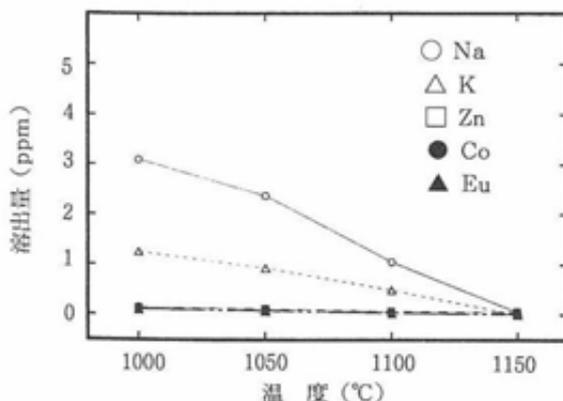


図4 F10NCCo5の成分溶出変化

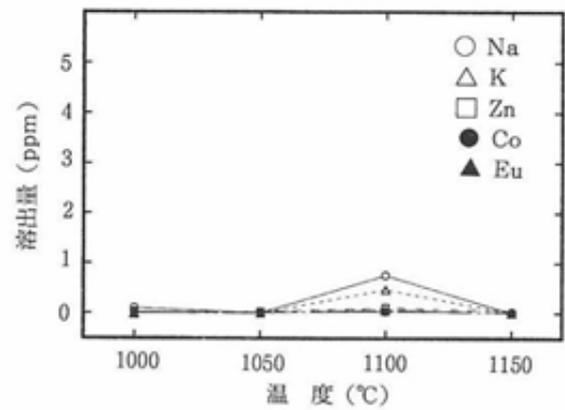


図5 F10CCo5の成分溶出変化

を示し、5%添加の1150℃焼成で溶出量が最小となった。図4にF10NCCo5の焼成温度による成分溶出量変化、図5にF10CCo5の焼成温度による成分溶出量変化を示す。

溶出変化は構成成分全体で見られ、各成分の溶出傾向は同様であった。マイクロカプセル化顔料を用いたF10CCo5の溶出は極めて少なくなり、焼成温度による影響もなく、

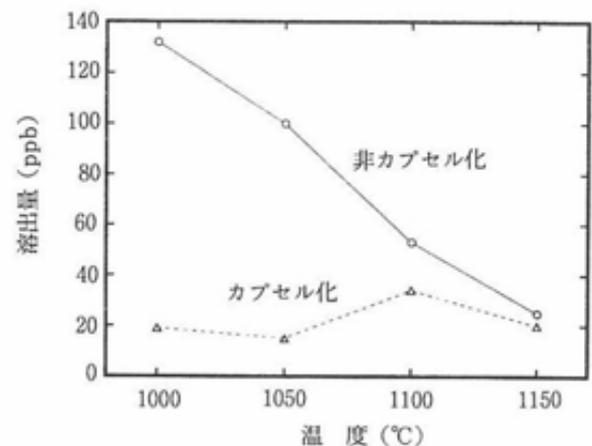


図6 F10NCCo5及びF10CCo5のコバルト溶出変化

カプセル化の溶出防止に対する大きな効果が認められた。

また、図6に示すF10NCCo5及びF10CCo5の焼成温度によるコバルト溶出量変化から、釉組成にも影響されるが、マイクロカプセルの効果期待できるのは1100℃までと考

表2 色釉(1100℃焼成)における成分溶出 単位:ppm

試料名	Na	K	Zn	Co	Eu
F10NCCo	0.19	0.07	0.01	0.01	0.00
F10NCPr	0.20	0.06	0.01	0.00	0.00
F10NC11	0.21	0.07	0.01	0.00	0.00
F10NC14	0.19	0.05	0.00	0.00	0.00
F10CCo	0.18	0.06	0.01	0.00	0.00
F10CPr	0.24	0.10	0.00	0.00	0.00
F10C11	0.17	0.04	0.00	0.00	0.00
F10C14	0.20	0.05	0.00	0.00	0.00
F10	0.25	0.09	0.00	0.01	0.00

えられる。

1100℃で釉焼成した試料からの成分溶出を表2に示す。

非カプセル化顔料及びマイクロカプセル化顔料とも溶出量は極めて少なく、混合による影響は認められなかった。

4 結 論

従来の色釉における発色変化と化学的耐久性低下の原因を明らかにし、その解決方法としてSiO₂-ZrO₂系ガラスマイクロカプセル化顔料を使用した色釉を調製し、発色変化の抑制効果等を検討することにより次の結果を得た。

(1) マイクロカプセル化処理は加水分解反応条件の設定が重要であり、顔料粒径、アルコキシド溶液の攪拌時間、水蒸気処理時間等を最適化することにより、平均粒径20 μmの球体を得ることができた。

(2) 従来の海碧顔料の淡青色から濃紺色への発色変化は、顔料が分解し、釉中にコバルトが拡散したためであり、プラセオ黄顔料でみられた退色は細かい顔料粒子の消失が原因である。これらは顔料をマイクロカプセル化することにより防止でき、色釉の発色を安定化することが可能である。

(3) 色釉からの成分溶出も顔料のマイクロカプセル化により抑制でき、色釉の化学的耐久性を向上することができた。

ただし、カプセル化の効果が期待できるのは1100℃までと考えられる。

(4) ガラスマイクロカプセル化顔料を用いた色釉では異なる顔料を任意の割合で容易に混色させることができ、発色はコンピュータ画像処理した混色と同じものが得られた。

付 記

本研究は平成7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」の一環として実施したものである。

文 献

- 1) 安井克幸, 荒木次夫, 松原秀樹, 久野徹, 瀬戸窯業技術センター報告, 23, 1-5 (1994)
- 2) 安井克幸, 荒木次夫, 松原秀樹, 久野徹, 瀬戸窯業技術センター報告, 24, 7-9 (1995)
- 3) 松原秀樹, 安井克幸, 柳澤雅明, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, 183 (1995)