

陶磁器釉薬用市販フリットの化学組成に基づいた耐水性の予測

山本 佳嗣*, 國枝 勝利***, 林 茂雄**, 伊藤 隆**

An Estimation of Water Resistance Based on Chemical Composition of Commercial Frit used for Ceramics Glazes

Yoshitsugu YAMAMOTO, Katsutoshi KUNIEDA, Shigeo HAYASHI and Takashi ITO

To estimate the water resistance of commercial frits used for ceramics glazes, an index was devised based on the chemical composition of these frits. The index refers to a relationship suggested by Parmelee et al., and the water resistance of the frits can be estimated from the contents of Na_2O , B_2O_3 , CaO and SiO_2 .

Key words: Frit, Ceramics Glaze, Drainage, Water Pollution

1. 緒言

現業の四日市地場陶磁器産業において、主力製品に用いられる中火度釉薬の原料として、ホウ素を多く含有するフリット（低融点ガラス）の使用が不可欠となっている。近年、環境への負荷といった観点から、釉薬製造時の排水へのホウ素の溶出が問題視され、その対策が急務となっている。そこで、これらフリットの耐水性（溶出特性）を調査し、釉薬製造の際、排水中に溶出するであろう元素の濃度を推定するための指標を得ることができれば、環境に配慮した新規釉薬組成の設計・開発に対し非常に有益であると考えられる。

本研究では、現業の釉薬製造手順に倣ってフリットに処理を加え、その際に生じる排水中に溶出する元素の濃度を測定し、フリットの化学組成と溶出元素濃度との相関関係を調査することにより、フリット組成から溶出元素濃度を推定するための指標を導出することを試みた。

2. 実験方法

2. 1 試料溶液作製

試料フリットには、トマテック社製、日本フリット社製、カサイ工業社製の市販フリットを用いた。これら各試料フリットを 200.0 g 秤量し、蒸留水 150 mL、アルミナボール（直径 約 10 mm）300 g とともに樹脂製容器（容量 500 mL）に入れ、20 h ミリングを行った後、1 h 程度静置して重粒子をある程度沈降させ、上澄み溶液・スラリー混合物約 50 mL を収集した。その後、3000 rpm、20 min（清澄化できなかった試料については 60 min）の遠心分離操作により溶液を清澄化させ、シリンジを用いて上澄み溶液を吸出し、試料溶液とした（図 1）。

このようにして得られた試料溶液を 10 倍に希釈した上で 0.1 N HNO_3 溶液とし、誘導結合高周波プラズマ分光測定（ICP）及び原子吸光測定に用いた。

2. 2 ICP・原子吸光測定

0.1, 1, 10, 100 ppm の各元素標準溶液を作製し、ICP（Li, Na, K については、原子吸光法）により試料溶液中の各元素について測定を行い、溶出元素濃度を得た。

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室応用技術グループ

*** (株)三重ティーエルオー

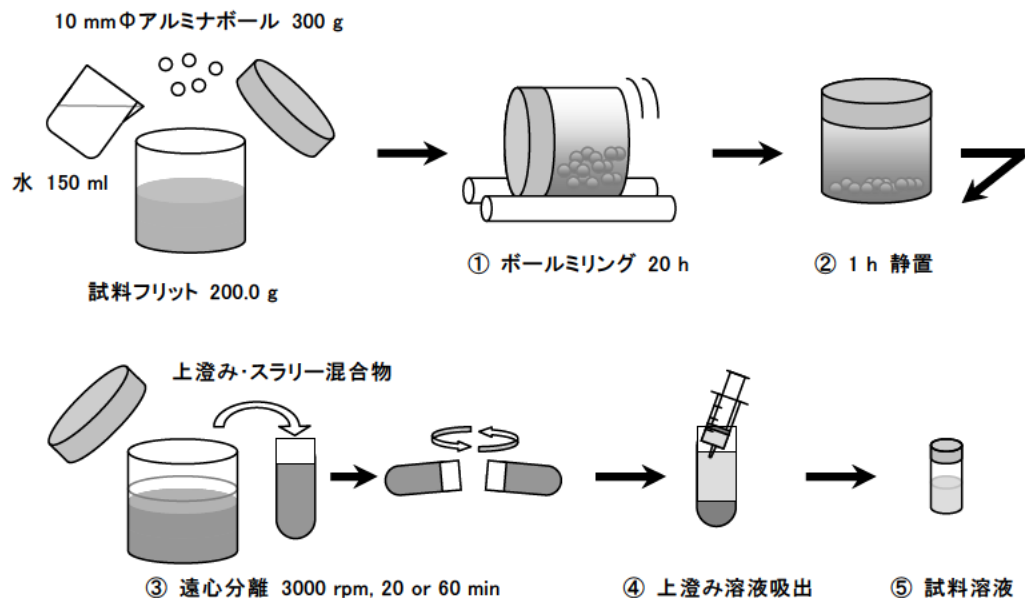


図1 試料溶液作製手順

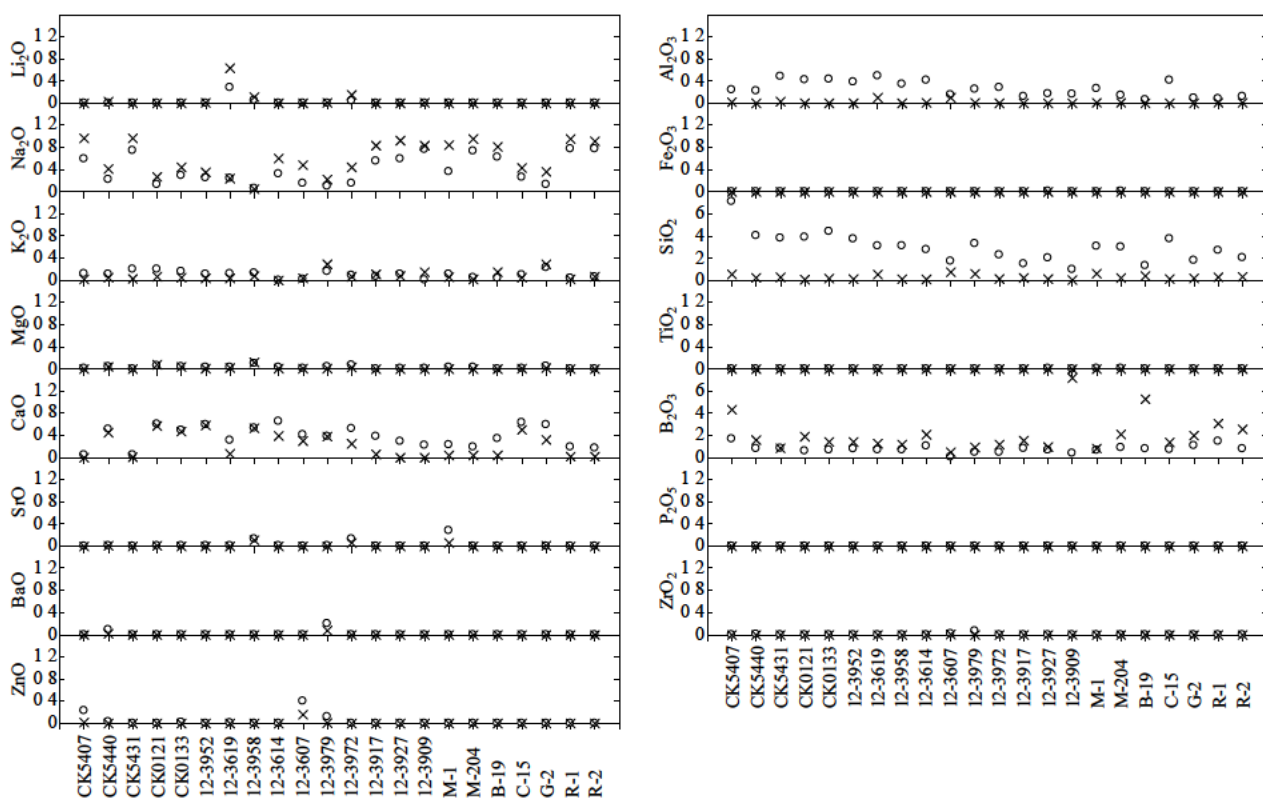


図2 フリットと溶出成分の元素別モル組成比 (○：フリット組成, ×：溶出成分)

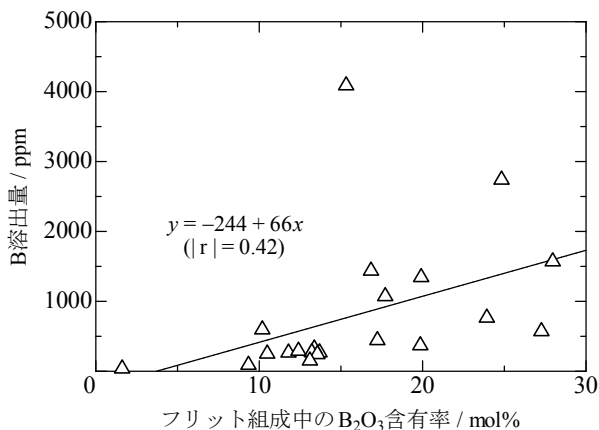


図3 フリット組成中の B₂O₃ 含有率と B 溶出量との相関

3. 結果と考察

3.1 フリットの溶出特性

フリット組成と各元素の溶出量との相関を把握するため、フリット組成をゼーゲル式（化学組成式）で表したときの各成分組成（○）と、溶出物を酸化物と見なし、これをゼーゲル式で表したときの組成（×）とを元素別にプロットした（図2）。また、ホウ素のみに着目し、実際の溶出ホウ素（B）濃度（ppm）をフリット中のホウ素（B₂O₃）含有率に対してプロットしたものを図3に示す。

図2において、組成中のホウ素含有量は少ないにもかかわらず溶出量が非常に高いものがあり（CK5407やB-19）、ホウ素含有量の多寡とホウ素溶出量とは必ずしも一致しない。また、図3においても、他のプロットから大きく逸脱した点が幾つか見られ、ホウ素含有率とホウ素溶出量の間には良好な線形関係は見られない（最小二乗フィッティングによる相関係数0.42）。

一般に、ガラスの構造は、骨格を形成するSiO₂を多く含むものは強く、アルカリ及びアルカリ土類酸化物を多く含むものは弱いとされるが、本研究に用いたフリットは、必ずしもこの傾向には従わない（CK5407等）。この原因としては、他に多くの成分を含んでいることや、Al₂O₃やB₂O₃等のガラスの相分離を引き起こしうる成分が比較的多く含まれていること等が挙げられ、このため、フリット組成からその耐水性を見積もるには、多数の成分の影響について考慮する必要があると考えられる。

3.2 フリット組成と耐水性との関係式の導出

3.2.1 全成分を用いた回帰分析によるアプローチ

フリット中の全成分がホウ素溶出量に影響を与えると仮定し、全ての成分の含有率(mol%)を独立変数に定め、ホウ素溶出濃度を従属変数として、次式に基づき回帰分析を行った。

$$B = \sum(n \times F) + C \dots \dots \dots (1)$$

式(1)において、Bはホウ素溶出量、nは係数、Fはフリット中の各成分含有率、Cは切片である。

この式を用いて、本研究に用いたフリット全22種のうち、半数の11種をランダムに選択して回帰分析による係数算出に用い、得られた数式を残り11種に適用してホウ素溶出量を計算することで、回帰分析によるホウ素溶出量算出法の妥当性を検討した。すなわち、本手法が妥当であれば、ホウ素溶出量の実測値と計算値は、フリット22種すべてにわたり似通った値となるはずである。

しかしながら結果としては、係数算出に用いた11種に関しては、計算値は実測値とほとんど同じ値を示したが、残り11種については計算値と実測値の間に大きな隔たりが生じた。このことから、この方法を用いたホウ素溶出量算出法は、適用範囲が狭く、一般化が困難であると思われる。

3.2.2 フリットの耐水性に対する各成分の寄与を考慮したアプローチ

次に、片岡と河内リによって報告された、フリット組成とフリットの耐水性を関連付ける関係式を、本研究に適用することを試みた。

彼らは、フリット組成中の主要成分のうち、SiO₂、Al₂O₃及びZnOを耐水性向上に寄与する成分と考え、一方でアルカリ及びアルカリ土類酸化物を、耐水性を低下させる成分として捉え、これらのモル含有率の総和をそれぞれ分子、分母に置き、さらにこれらの含量含有率を掛けることで、フリットの耐水性を表す指標とした。その上で、フリットの耐水性と指標との間に線形関係が見られること、すなわち、フリットの耐水性は次式によって見積もることができる可能性を見出した。

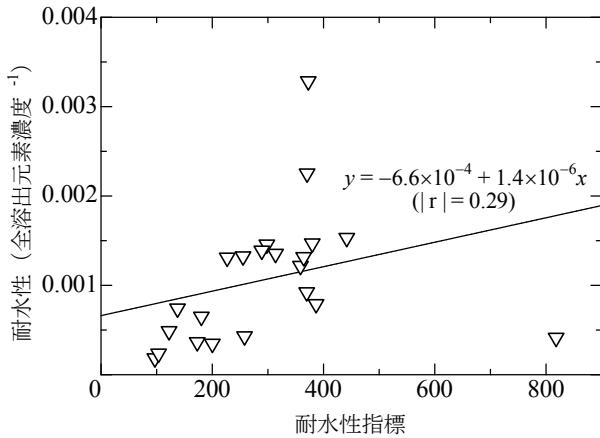


図4 耐水性指標¹⁾と実際の耐水性との相関

$$\text{耐水性} = C \times \frac{{}^n\text{SiO}_2 + {}^n\text{Al}_2\text{O}_3 + {}^n\text{ZnO}}{{}^n\text{R}_2\text{O} + {}^n\text{RO}} \quad \dots(2)$$

$$\times ({}^n\text{SiO}_2 + {}^n\text{Al}_2\text{O}_3 + {}^n\text{ZnO} + {}^n\text{R}_2\text{O} + {}^n\text{RO})$$

式(2)において、 C は定数、 ${}^n\text{X}$ はフリット中の成分 X のモル含有率、 R_2O 及び RO はそれぞれアルカリ及びアルカリ土類酸化物を表している。

ここで、本研究で得られた全溶出元素濃度の逆数をフリットの耐水性を表す数値として捉え、これを式(2)に適用することを試み、全溶出元素濃度の逆数を耐水性指標に対しプロットした。その結果を図4に示す。

プロット結果は非常に乱雑であり、特に、耐水性指標が800以上と、他に抜きん出て高いにもかかわらず、耐水性が比較的低いといった特異点(CK5407に相当)があり、明確な相関関係は見られない(最小二乗フィッティングによる相関係数0.29)。また、特異点を除いてフィッティングを行ったとしても、相関係数は0.68であり、耐水性指標と実際の耐水性(全溶出元素濃度の逆数)の間に良好な線形関係があるとは言い難い。

これは、片岡らの研究で用いられたフリットは、本研究で用いたフリットに比べ組成範囲が狭い領域に限定されており、やや似通った組成のものが用いられていること、成分数及び計算に用いたフリットの種類も少ないこと、 Al_2O_3 等の相分離を引き起こしうる成分が比較的小さいこと等に起因するものと思われる。このため、式(2)を本研究に適用するには、新たな項を追加することや、各成

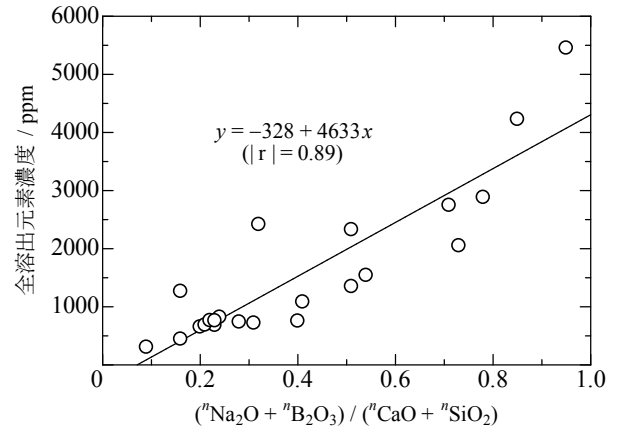


図5 Na_2O , B_2O_3 , CaO , SiO_2 のモル含有率比と全溶出元素濃度との相関

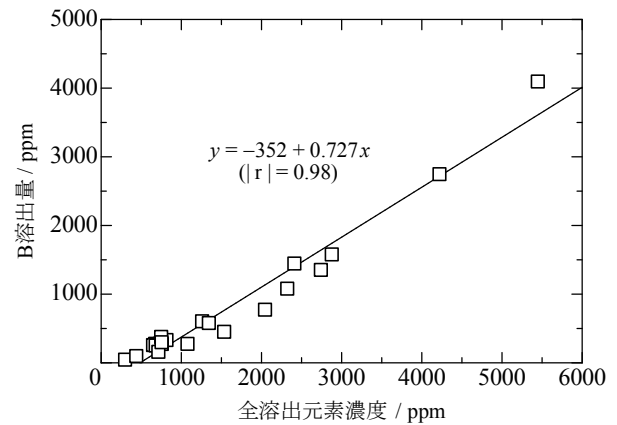


図6 全溶出元素濃度とB溶出量との相関

分に対する係数をより詳細に設定する等、大幅な式の修正が必要になると考えられ、その手順は煩雑であり、困難である。

3. 2. 3 経験則に基づいたアプローチ

次に、Parmeleeら²⁾によって経験的に導出された関係式を、本研究に適用することを試みた。

彼らは、溶出によるフリットの全重量損失(mass%)とフリット組成中の Na_2O , B_2O_3 , CaO , SiO_2 のモル含有率比との間に、次式で表される線形関係がおおよそ成り立つことを見出した。

$$\text{全重量損失(mass\%)} = A + B \left(\frac{{}^n\text{Na}_2\text{O} + {}^n\text{B}_2\text{O}_3}{{}^n\text{CaO} + {}^n\text{SiO}_2} \right) \quad \dots(3)$$

式(3)において、 A 、 B は定数、 nX は成分 X のモル含有率である。

図2において、 Na_2O 、 B_2O_3 は、フリット中の含有率(○)に比して溶出量(×)が高くなっていることから、溶出を促進する成分であるといえ、逆に CaO 、 SiO_2 はフリット中の含有率に比して溶出量が低く、溶出を抑制する成分であると考えることができる。また、他の成分については、(Al_2O_3 を除き)フリット中の含有率と溶出量との間に明確な差異はなく、よってフリットの溶出にほとんど影響しない成分であると考えられる。式(3)では、フリット組成中の Na_2O 、 B_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 のみが式中に用いられ、フリットの溶出を促進する Na_2O 、 B_2O_3 が分子に、抑制する CaO 、 SiO_2 が分母に置かれることで成分モル含有率比の項が構成されており、この比と溶出によるフリットの全重量損失とが関連付けられている。このことから、式(3)は本研究におけるフリットの溶出特性と矛盾することなくフリット組成と重量損失の関係を表すことができると思われ、本研究に適用することは妥当であると考えられる。

ここで、式(3)中の全重量損失の項を全溶出元素濃度(ppm)に置き換え、 Na_2O 、 B_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 のモル含有率比に対して全溶出元素濃度をプロットした(図5)。これらの間には、次式で表される良好な線形関係が認められた(最小二乗フィッティングによる相関係数0.89)。

$$\begin{aligned} \text{全溶出元素濃度(ppm)} &= -328 + 4633 \\ &\times \left(\frac{{}^n\text{Na}_2\text{O} + {}^n\text{B}_2\text{O}_3}{{}^n\text{CaO} + {}^n\text{SiO}_2} \right) \\ &\dots\dots(4) \end{aligned}$$

式(4)により、フリット組成中の Na_2O 、 B_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 のモル含有率比から、全溶出元素濃度(ppm)のおおよその値を見積もることができる。なお、図2から、 CaO 、 SiO_2 に加え、 Al_2O_3 も溶出を抑制する成分であると考えられるが、モル含有率比の項の分母に ${}^n\text{Al}_2\text{O}_3$ を加えた場合でも相関関係にほとんど変化は見られなかった。

次に、全溶出元素濃度とホウ素溶出量との相関を把握するため、これらを図6にプロットした。これらの間には、次式であらわされる良好な線形関係があることが確認された(最小二乗フィッティングによる相関係数0.98)。

$$\begin{aligned} \text{ホウ素溶出量(ppm)} &= -352 + 0.727 \\ &\times \text{全溶出元素濃度(ppm)} \\ &\dots\dots(5) \end{aligned}$$

式(4)、(5)を用いることにより、フリットの化学組成を用いて、ホウ素溶出量を予測することができる。これにより、釉薬を製造する際、その組成を設計する段階で、排水中に溶出するであろうホウ素量を推定することができることになる。

4. 結言

本研究では、現業の四日市地場陶磁器産業において、釉薬製造の際に用いられる市販フリットに関し、その化学組成から耐水性を予測し、釉薬製造時、排水中に溶出するであろう元素の濃度を推定するための指標を導出することを試みた。その結果、Parmeleeらによって提案された関係式をもとに、フリット中の Na_2O 、 B_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 のモル含有率比を用いて溶出元素濃度を推定する計算式を導き出した。

本計算式は、釉薬の製造条件(原料粉碎条件等)により変化する等、実際の釉製造現場で用いるには留意が必要であるが、組成を設計する段階で溶出元素濃度の目安を得られることとなり、有用な指標になりうると考えられる。

参考文献

- 1)片岡長正ほか:“無鉛低融フリットの耐久性とその計算”大阪工業技術試験所季報, 32(1), 42-48(1981)
- 2)Parmelee et al.:“Ceramics Glazes 3rd edition”. Cahn Books. 327-360(1973)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)