



ポーンチャイナ用結晶釉薬の発色・発現機構の解明 とその安定化に向けた応用技術の開発

西部 徹¹，日比野 友宏¹，山田 圭²，朝野 陽子²
1 鳴海製陶株式会社，2 瀬戸窯業試験場

キーワード：ポーンチャイナ，亜鉛結晶釉，釉焼成温度，遷移金属酸化物

1. 測定実施日

2021年 9月 15日 BL5S1 硬 X線 XAFS (2シフト)
2021年 10月 19日 BL8S1 薄膜 X線回折 (2シフト)
2022年 1月 27日 BL5S1 硬 X線 XAFS (2シフト)

2. 概要

ポーンチャイナで発現する亜鉛結晶釉の開発に成功した。しかしポーンチャイナの釉焼成温度は一般的な陶磁器に比べ約 150°Cも低いので、析出した結晶相が一般的な陶磁器の結晶相と同一か確認が必要であった。そこで非加工で微小部分の検出が可能なシンクロトロン光センターの BL8S1 の X 線回折装置を利用し、結晶相を同定した。またポーンチャイナで発現する亜鉛結晶釉に視覚効果を期待し、数種類の遷移金属酸化物を添加した釉薬を検討した。発色は想定内であったが、遷移金属酸化物の種類により結晶の析出度合に差が見られた。そこで遷移金属酸化物の種類毎の試験片で析出結晶の酸化亜鉛の XAFS を測定し、遷移金属酸化物が影響を与えているか調査した。また、XAFS 測定済みの試験片の上面部分を約 100 μm の深さまで研磨し、同様に XAFS 測定し、釉表面と結晶内部での違いを調査した。

3. 背景と研究目的

ポーンチャイナはその透光性と特殊な製造工程による寸法精度の高さから高付加価値製品として取り扱われてきた歴史がある。加えて昨今は色釉薬や窯変釉薬などの製品需要が高まっており、チッピング強度や透光性、端揃え等を価値基準にするポーンチャイナにも更なる付加価値が要求されている。

そこで弊社は一般的な磁器で著名な亜鉛結晶釉をポーンチャイナで発現させることに着目した。しかし、一般的な磁器が素焼き(900°C)→本焼き(1300°C)という工程であるのに対し、ポーンチャイナでは締焼(1250°C)→釉焼(1150°C)であることから、一般的な磁器に使用される結晶釉薬はポーンチャイナの釉薬としては使用できない。そこで弊社は 2021 年度瀬戸窯業試験場との共同研究を開始し、釉薬組成と焼成条件を工夫することで、一般的な磁器よりも約 150°C低い釉焼成温度のポーンチャイナ釉薬で発現する亜鉛結晶釉の開発に成功した。

今回ポーンチャイナで発現した結晶相が、一般的な陶磁器の亜鉛結晶釉の主結晶相であるウィレマイト結晶が析出しているのか、確認が必要であった。しかし自社所有の X 線回折では釉中に分散した微小な結晶をその場で測定することは難しい。そこで微小部分での検出が可能なシンクロトロン光センターの BL8S1 の X 線回折装置を利用して測定を試みた。

またポーンチャイナの亜鉛結晶釉薬に、視覚効果を期待し遷移金属元素を添加した結晶釉を開発した。すると結晶の析出度合いが遷移金属酸化物の種類によって違う現象もみられた。そこで析出結晶が遷移金属元素に影響されているかを調査するために BL5S1 硬 X線 XAFS により、結晶中の亜鉛の酸化数の変化を調査した。また結晶表面と内部での違いを見るため、試験片を 100 μm 研磨し、同様に BL5S1 硬 X線 XAFS による測定で比較した。

4. 実験内容

・亜鉛結晶釉試験片の作製

亜鉛結晶を発現させる基礎釉薬は同一とし、基礎釉薬100wt%に対して顔料若しくは遷移金属酸化物を所定量添加し、所定時間ミルで混合し均一分散させたものを本試験の釉薬とした。

使用した顔料又は遷移金属酸化物は 0.5wt% Co_2SiO_4 、0.5wt% CuO 、0.5wt% Fe_2O_3 、0.5wt% MnO_2 、1.0wt% NiO の5種類、添加しないものを標準STとした。

小皿形状のボンチャイナ素地を用意し、調合した釉薬を所定量注入し、1150°C釉薬焼成温度で焼成した(Fig.1)。焼成後の試験片は測定時の設置を容易にするために表面を上面にし、四角形状に切断し、測定試験片とした。



Fig.1 Co_2SiO_4 添加亜鉛結晶釉

・亜鉛結晶釉の結晶相同定

BL8S1 X線回折装置を用い、入射X線エネルギー14.37eV(ビームサイズ0.2mm x 0.5mm)で結晶釉試験片表面より、加工なしの状態での結晶の微小部分を測定した。

比較のため社内にて標準STの粉末XRDを測定した。

・亜鉛結晶相への遷移金属酸化物の影響の調査

BL5S1 硬X線XAFSを用い、入射X線(ビームサイズ0.5mm x 0.5mm)に対し結晶釉試験片表面を45°傾けて配置し、蛍光収量法で結晶釉試験片表面より、加工なしの状態での結晶の微小部分を測定し、亜鉛の酸化数の変化を調査した。

・亜鉛結晶の表層部分と内部部分での遷移金属酸化物の影響の調査

結晶上に釉薬成分が残留している場合の測定への影響を考慮し、ガラス層を除去し、結晶の内部から測定することを検討した。結晶釉試験片を表層から約100 μm 研磨し、加工なし品の測定部位と同一部位をBL5S1 硬X線XAFSにより、入射X線(ビームサイズ0.5mm x 0.5mm)に対し結晶釉試験片表面を45°傾けて配置し、蛍光収量法で亜鉛の酸化数の変化を調査し、比較した。

5. 結果および考察

・亜鉛結晶釉の結晶相同定結果
 Co_2SiO_4 添加結晶釉薬と標準 ST の試験片表面から加工なしで測定した。亜鉛結晶釉に見られるウィレマイト結晶相の存在を確認したが、不明なピークも多数存在した(Fig.2)。

このウィレマイト結晶相の存在により 1150°C という低温で亜鉛結晶釉ポーレンチェーンにウィレマイト結晶を発現できたことを確認した。

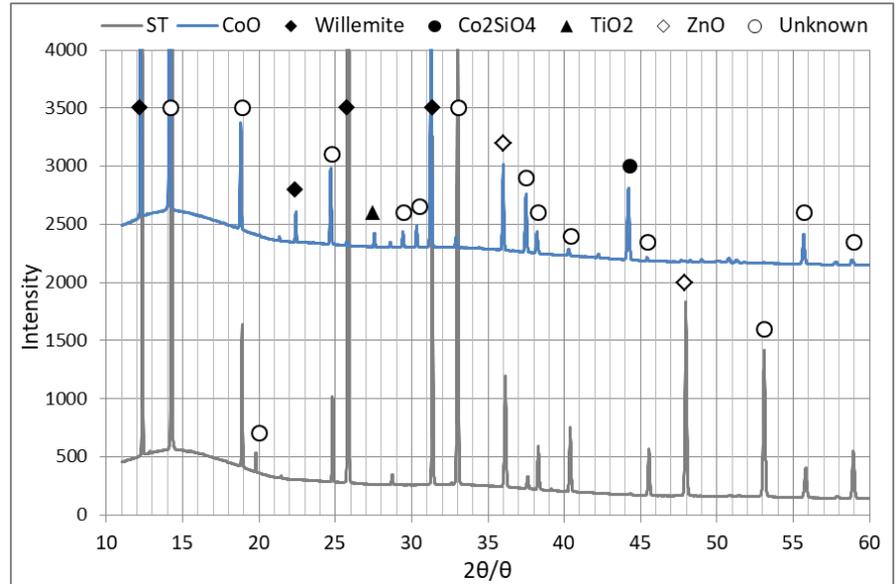


Fig.2 Co_2SiO_4 添加(上)と標準 ST の亜鉛結晶釉(下)の結晶相

ここで多数確認された不明ピークは何かを調査するために、標準 ST から釉薬部分を取り出し、粉末化し社内にて粉末 XRD を測定した (Fig.3)。

その結果、粉末 XRD では同定されたすべてのピークがウィレマイト結晶とすべて合致し、不明ピークは存在しない結果となった。

これは加工なしで表面から同定した場合と粉末での同定は異なるピーク結果が出るのがわかり、結晶釉を加工なしだけでの同定は判定に注意が必要と考える。

なお、不明ピークがなぜ発生したかは現時点で不明である。

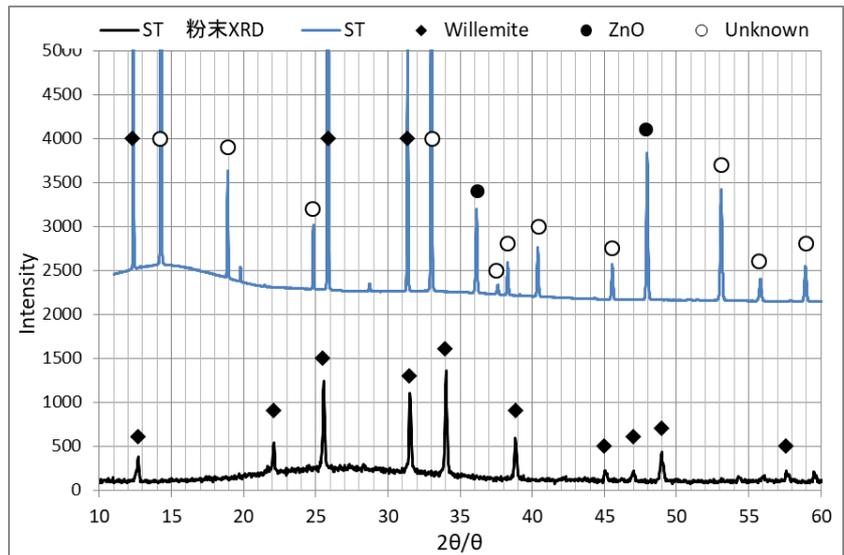


Fig.3 加工なし(上)と粉末化した標準 ST 結晶釉(下)の結晶相比較

・亜鉛結晶相への遷移金属酸化物の影響の測定結果

次に各種遷移金属酸化物を添加した亜鉛結晶釉の試験片表面から加工なしで、酸化亜鉛の XAFS 測定したところ、酸化亜鉛の価数に変化は見られなかった(Fig.4)。

遷移金属酸化物は亜鉛結晶へ直接的な影響を及ぼしていない結果となり、実際の試験片でみられる析出した結晶の大きさや量との違いは別にあることが考えられる。

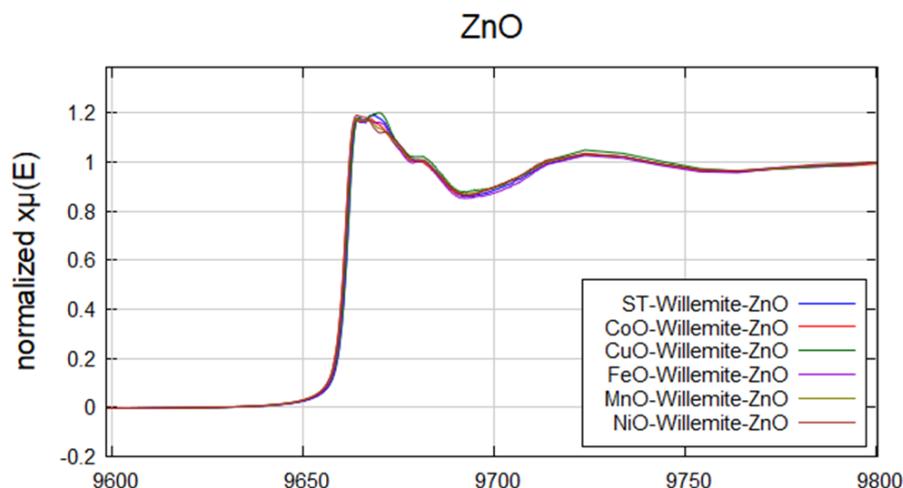


Fig.4 遷移金属酸化物を添加した亜鉛結晶釉の XAFS 結果

・亜鉛結晶の表層部分と内部部分での遷移金属酸化物の影響の測定結果

Co₂SiO₄ 添加亜鉛結晶釉の試験片を表層から 100 μm 研磨し、加工なし品の測定部位と同一部位を測定し、比較したところ、こちらも酸化亜鉛の価数に変化は見られなかった(Fig.5)。

表層と 100 μm 研磨部位で大きな変化が見られなかったことから結晶上のガラス層の残留如何に関わらず、亜鉛結晶釉は加工なしで XAFS 測定可能なことがわかった。

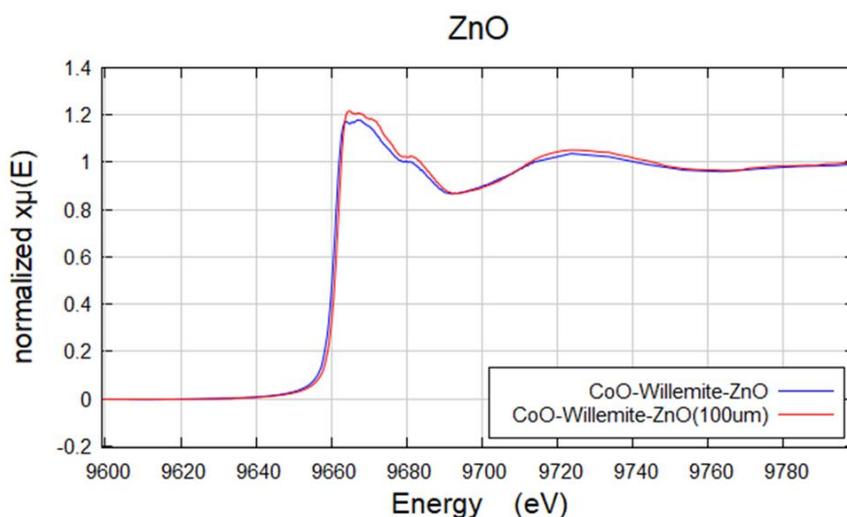


Fig.5 Co₂SiO₄ 添加亜鉛結晶の表層と内部の XAFS 結果

6. 今後の課題

ボーンチャイナで発現する亜鉛結晶釉への遷移金属酸化物の影響をさらに詳しく調査するために、今後、試験片の基礎釉薬は固定し、遷移金属酸化物の配合比を変化させ、更に焼成温度を変化させた試験片を作製し XAFS 測定することを検討する。また結晶の同定には、釉薬の結晶部分をできるだけ抽出し、粉末 XRD で測定することが望ましい。亜鉛結晶釉への遷移金属酸化物の効果をさらに詳しく調査し、結晶形状や大きさの制御を目指したい。