SiO₂-B₂O₃-Na₂O-K₂O-Li₂O-CaO-TiO₂-ZrO₂-F-P₂O₅ 系低融チタン釉薬の結晶化及び珪瑯乳白度に及ぼすフリット組成の影響

池田正樹・木村邦夫・大薮 一*・西野 敦

松下電器産業(株)生活システム研究センター, 570 大阪府守口市八雲中町 3-1

*松下電器産業(株)電化研究所, 561 大阪府豊中市日出町 2-2-8

Effect of Frit Composition on the Crystallization and Relative Opacity of Low Temperature Melting TiO₂-Opacified Porcelain Enamels in the SiO₂-B₂O₃-Na₂O-K₂O-Li₂O-CaO-TiO₂-ZrO₂-F-P₂O₅ System

Masaki IKEDA, Kunio KIMURA, Hajime OHYABU* and Atushi NISHINO

Living Systems Research Center, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 3-1, Yagumonakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570

*Home Appliance Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 2-2-8, Hinode-cho, Toyonaka-shi, Osaka 561

[Received June 12, 1992; Accepted August 21, 1992]

The effect of Na₂O, K₂O, Li₂O, F and B₂O₃ contents on the crystallization and relative opacity of low temperature melting TiO₂-opacified porcelain enamels was investigated by means of DTA, XRD, SEM observations and a Hunter color difference meter. An increase in Na₂O, K₂O and Li₂O content in frit raised the temperature of crystallization peak of DTA, while the increase in B₂O₃ and F content lowered the temperature of the peak. The opacity of the enamel fired at 690°C showed a maximum value with the change in the Na₂O, K₂O, Li₂O, F and B₂O₃ contents. The developed TiO₂-opacified porcelain enamel frit was capable of firing at temperatures lower than 690°C, which is 110°C lower than commercial frits.

Key-words: Low temperature enamel, TiO₂-opacified enamel frit, Crystallization, Opacity

1. 緒 言

市販のチタン乳白フリットを800°~850°Cで焼成すると、フリット中に溶解していたTiO₂は微細な結晶粒として析出し、その微粒子により光が乱反射し乳白色を呈する。この乳白度を支配する因子は結晶の量、大きさ、分散状態であり、基礎ガラスの組成、TiO₂の量、珪瑯焼成温度によって影響を受ける^{1)~3)}。

一方、市販の鋼板用珪瑯フリットの焼成温度が、800°~850°Cであるのに対し、鉄のA1変態点(723°C)以下で珪瑯を焼成すると、鉄の焼成歪が小さく、焼成エネルギー量も90%以下と少なく、また爪飛びなどの珪瑯欠陥が少ないなど低融珪瑯のメリットが報告されている⁴⁾。無鉛透明釉の低融珪瑯化の場合、フリットにアルカリ成分、B₂O₃成分、F成分などの易融成分を添加する例が多く、それに関する報告^{5)~7)}は多いが、チタン再結晶型低融乳白珪瑯に関しての報告は少ない。BlairらはNa₂O-P₂O₅-Al₂O₃-TiO₂のリン酸系組成において675°~725°Cで⁸⁾、中道らはSiO₂-B₂O₃-Na₂O-K₂O-Li₂O-CaO-TiO₂-Fのホウケイ酸系組成において、720°~750°Cで焼成可能であると

報告している⁹⁾。

本研究では、SiO₂-B₂O₃-Na₂O-K₂O-Li₂O-CaO-TiO₂-ZrO₂-F-P₂O₅系チタン釉薬の結晶化温度及び乳白度に及ぼすフリット組成、特にアルカリ成分、F成分、B₂O₃成分の影響について検討し、市販のチタン乳白フリットの特性と比較した。その結果、700°C以下で焼成可能な低融チタン釉薬組成を見いだしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 フリットの合成

ケイ砂、ホウ砂、ホウ酸、炭酸ソーダ、炭酸リチウム、硝酸カリ、ケイフッ化カリ、酸化チタン、ジルコニア、リン酸カルシウムを出発物質として、表1に示す組成(調合組成)になるように原料調合(500gバッチ)し、十分混合した後、容量が500ccのアルミナるつぼで、1200°Cの電気炉中で45分間熔融した。その後、熔融物を水中急冷して試料用フリットとした。更にフリットを乾燥し、らいかい機で30分間粉碎した。表1のAシリーズ試料はNa₂O成分を、Bシリーズ試料はK₂O成分を、Cシリーズ試料はLi₂O成分を、Dシリーズ試料はF成分を、Eシリーズ試料はB₂O₃成分を変化させたフリットである。

2.2 フリットの熱特性の評価

熱特性評価は、粒度が44~75μmのフリット粉末約20mgをPtセルに入れ、α-アルミナを基準物質として、示差熱分析装置(リガク電機製、TAS-200)を用いて行った。10°C/分の昇温速度でのDTA曲線データから、ガラス転移点(T_g)及び結晶化温度(T_x)を求めた。

2.3 析出結晶の同定、析出結晶粒子の観察

100メッシュアンダーのフリット粉末を450°~850°Cで7分間焼成し、試料表面に析出した結晶相をX線回折装置(リガク電機製、Ru-200B)で同定した。

更に、走査型電子顕微鏡(SEM; 日立製作所製、S-800)で析出結晶粒子の観察を行った。

2.4 珪瑯試料の作製

珪瑯用基材としては、サイズが90×50×0.8mmの極低

Table 1. Composition of porcelain enamel frits studied in the present paper.

Samples		Compositions (mol%)										Ratio of SiO ₂ /B ₂ O ₃	Note
Series	Notation	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	F	CaO	P ₂ O ₅		
A	A1	33.1	14.6	6.7	6.4	1.9	8.8	3.4	23.4	1.0	0.8	2.3	Effect of Na ₂ O
	A2	32.8	14.5	7.2	6.3	1.9	8.8	3.4	23.5	1.0	0.8	2.3	
	A3	32.7	14.4	7.5	6.3	1.9	8.8	3.4	23.3	1.0	0.8	2.3	
	A4	32.5	14.3	7.7	6.3	1.9	8.7	3.4	23.3	1.0	0.8	2.3	
B	B1	33.0	14.6	7.2	5.7	1.9	8.8	3.4	23.6	1.0	0.8	2.3	Effect of K ₂ O
	A2	32.8	14.5	7.2	6.3	1.9	8.7	3.4	23.5	1.0	0.8	2.3	
	B2	32.6	14.4	7.1	6.9	1.9	8.7	3.4	23.3	1.0	0.8	2.3	
	B3	32.3	14.3	7.2	7.4	1.9	8.7	3.4	23.1	1.0	0.8	2.3	
C	C1	33.4	14.7	7.4	6.4	0	8.9	3.4	24.0	1.0	0.8	2.3	Effect of Li ₂ O
	C2	33.1	14.6	7.3	6.3	1.0	8.8	3.4	23.6	1.0	0.8	2.3	
	A2	32.8	14.5	7.2	6.3	1.9	8.7	3.4	23.5	1.0	0.8	2.3	
	C3	32.5	14.3	7.2	6.3	2.9	8.7	3.4	23.0	1.0	0.8	2.3	
	C4	32.1	14.2	7.1	6.2	3.7	8.6	3.4	23.0	1.0	0.8	2.3	
	C5	31.6	13.9	6.9	6.0	5.4	8.4	3.3	22.6	1.0	0.8	2.3	
D	D1	34.7	15.3	7.7	6.6	2.0	9.3	3.6	19.0	1.0	0.8	2.3	Effect of F
	A2	32.8	14.5	7.2	6.3	1.9	8.7	3.4	23.5	1.0	0.8	2.3	
	D2	31.0	13.7	6.8	6.0	1.8	8.2	3.2	27.4	1.0	0.8	2.3	
	D3	29.4	13.0	6.5	5.8	1.7	7.8	3.0	31.1	0.9	0.8	2.3	
E	E1	25.1	21.6	7.3	6.4	1.9	8.8	3.4	23.7	1.0	0.8	1.2	Effect of B ₂ O ₃
	E2	29.8	17.2	7.2	6.4	1.9	8.8	3.4	23.5	1.0	0.8	1.7	
	A2	32.8	14.5	7.2	6.3	1.9	8.7	3.4	23.5	1.0	0.8	2.3	
	E3	35.6	11.4	7.2	6.3	1.9	8.8	3.4	23.6	1.0	0.8	3.1	
	E4	36.9	10.6	7.2	6.3	1.9	8.8	3.4	23.3	1.0	0.8	3.5	

炭素鋼板（日本鋼管製，NKPD）を用いた．前処理として，鋼板表面を脱脂した後，70℃，5 %の硫酸液中に5分間浸漬して表面をエッチングし，更に60℃，8 %の硫酸ニッケル液中に7分間浸漬する置換メッキによって鋼板表面にニッケル層を形成した．次に前処理鋼板表面に塗布する珪瑯用スラリーを作製した．合成したフリット及び市販のチタン乳白フリット（日本フェロー製，1553C）とも，100メッシュアンダーのガラス粉末100 gに対して，蛙目粘土（日本フェロー製，9号粘土）4 g，亜硝酸ナトリウム0.1 g，水36 ccの割合で調合し，ボールミルで1時間混合して，スラリーとした．これを圧搾空気圧3 kg/cm²で，鋼板表面にスプレーガンで約100 μmの厚さで両面に塗布した．乾燥後，合成したフリットは600°～800℃で，市販のチタン乳白フリットは700°～830℃に加熱した電気炉中で7分間焼成し，珪瑯試料とした．

2.5 珪瑯乳白性の評価

珪瑯の乳白度 W は，酸化マグネシウム標準白色板を基準として，ハンター型色差計（日本電色工業製，101D）で，試料の L ， a ， b 値を求め(1)式によって算出した¹⁰⁾．

$$W = 100 - \text{SQRT}\{(100 - L)^2 + (a^2 + b^2)\} \quad (1)$$

3. 結果及び考察

3.1 フリットの熱特性と析出結晶の種類

図1に表1のNa₂O成分量を変化させたAシリーズのDTA曲線を示す．図には比較のために市販のチタン乳白フリットの結果も示した．両者とも，ガラス転移点と推定される吸熱ピークの変曲点及び結晶析出によると推定される発熱ピークが観察された．

Aシリーズの吸熱ピークの変曲点はNa₂O成分の増加につれ低温側にシフトした．発熱ピークは，Na₂O量が6.7 mol%で，明瞭には観察されなかった．しかし，Na₂O量が7.2 mol%以上では明瞭な発熱ピークが観察され，Na₂O成分の増加につれ，高温側にそのピークはシフトした．いずれの場合も，市販のチタン乳白フリットより，吸熱ピーク

Fig. 1. DTA curve at a heating rate of 10℃/min for the A-series frits in Table 1. The result for commercial TiO₂ opacified enamel frit is also shown for comparison.

クの変曲点及び発熱ピークは低温側に位置した．

図2にA2フリットのX線回折パターンを示す．図には比較のために市販のチタン乳白フリットの結果も示した．

A2フリットでは焼成温度が550℃でアナターゼ型TiO₂結晶のピークがわずかに観察され，650℃でその結晶は成長し，急峻なピークとなった．更に，750℃以上では，結晶はアナターゼ型TiO₂結晶からルチル型TiO₂結晶に変態することが判明した．

一方，市販のチタン乳白フリットでは，アナターゼ型TiO₂結晶のピークは焼成温度650℃で，ルチル型TiO₂結

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of frits fired at various temperatures.

(a) A1-frit, (b) commercial TiO₂ opacified enamel frit.

晶への変態は850℃で観察された。

DTA で観察された発熱ピークは TiO₂ 結晶の析出に伴うものと推定される。

3.2 TiO₂ 結晶析出温度に及ぼすフリット組成の影響

図3に表1のA2フリットをベースフリットとして、SiO₂/B₂O₃の比を一定にして、Na₂O, K₂O, Li₂O, Fの易融成分を変化させたときのA, B, C, D シリーズのフリット組成及びSiO₂+B₂O₃を一定にして、B₂O₃の易融成分を変化させたときのEシリーズのフリット組成と T_g 及び T_x との関係を示す。

ガラス転移点 T_g はNa₂O, K₂O, Li₂O, F, B₂O₃成分の増加につれて直線的に減少した。

Na₂O, K₂O, Li₂O, F 及び B₂O₃ 成分は一般的に融剤として働き、ガラスの粘性を下げる効果がある⁶⁾。それらの添加により、ガラス転移温度が低下したと推定される。

結晶化ピーク温度 T_x は、F, B₂O₃成分の増加に伴い、

Fig. 3. Effect of Na₂O, K₂O, Li₂O, F and B₂O₃ contents in frits on glass transition temperature T_g and crystallization temperature T_x .

直線的に減少した。すなわち、F, B₂O₃成分の添加は結晶析出を促進させることを示している。一方、Na₂Oが6.7 mol%のA1フリット、Li₂Oが0 mol%及び1.0 mol%のC1, C2フリットでは、結晶化ピーク温度の変化が観察されなかったが、そのほかのフリットでのアルカリ成分と T_x の関係は、F, B₂O₃成分との関係とは逆で、直線的に増加した。なお、そのときの結晶化ピーク温度の変化に及ぼす成分依存性はLi₂O<K₂O<Na₂Oの順に大きくなった。すなわち、Na₂O, K₂O, Li₂O成分の添加は結晶化を遅くし、特にNa₂O, K₂O成分はわずかな量の添加でも、結晶化が高温側にシフトすることを示している。

T_x の上昇は液相温度が上昇するとき、ガラスの粘性が増大するとき、安定な結合により結晶析出速度が遅れるときが考えられる。

井本らはF成分量を変化させたチタン乳白珪瑯フリットの示差熱分析で観察される結晶化ピークの位置は、フリット中のTiO₂の過飽和度とフリットの粘度に関係するとしている¹¹⁾。図3の T_x に及ぼすF, B₂O₃成分の影響では、成分添加によるフリットの粘性低下で、結晶化ピークは低温側にシフトするものと考えられる。

吉丸らはTiO₂-M₂O (M:アルカリ)系ガラスのTi⁴⁺の酸素配位は4配位, 6配位の2種類の異なる配位数をとり、アルカリ成分量の増加によって、4配位の割合が多くなるとしている¹²⁾。図3のアルカリ成分の影響では、成分添加でフリット中のTiO₂は結合性の強い酸素4配位4面体となり、結晶化析出が遅れ、そのピークは高温側にシフトするものと考えられる。

TiO₂結晶析出の低温化に対して、F, B₂O₃成分の添加は効果を示すが、アルカリ成分の添加は逆効果であることが判明した。

しかしながら、いずれの組成の結晶化ピークも、市販チタン乳白フリットのピークより、20°~120℃低い値を示し、表1の組成は市販フリットより低融化の可能性を示している。

3.3 乳白度に及ぼすフリット組成の影響

図4に表1のA, B, C, D 及びEシリーズのフリット組成と690℃で焼成したときの珪瑯乳白度との関係を示す。

Fig. 4. Effect of Na₂O, K₂O, Li₂O, F and B₂O₃ contents in frits on relative opacity of the enamels.

乳白度の数値が大きいほど、乳白性が強いことを示す。

それぞれの成分変化に対し、乳白度は極大値を示している。特にアルカリ成分はその最適値が非常に狭い範囲にあった。極大値を示すときの、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、F 及び B_2O_3 成分量は、それぞれ7.2 mol%、6.3 mol%、1.9 mol%、23.5 mol%及び11.4 mol%であった。そのときの乳白度の極大値は約90を示し、市販のチタン乳白フリットのメーカー指定温度である800°C¹³⁾で焼成したときの値とほぼ同じであった。

結晶化温度の成分依存性は直線的な変化を示すのに対し、乳白度の成分依存性は二次関数変化を示し、両者には相関性が見られなかった。

3.4 低融珐瑯の乳白度に及ぼす因子

一般乳白珐瑯の乳白性は焼成温度、ガラス組成などに影響されることが知られている。低融珐瑯の乳白性に影響を及ぼす可能性のある結晶化ピーク温度、珐瑯焼成温度の因子について検討を行った。

図5に Li_2O が、1.9 mol% のときのA, B, D 及び E シリーズのフリットの結晶化ピーク温度と690°Cで焼成したときの珐瑯乳白度の関係を示す。乳白度は、結晶化ピーク温度の変化に対して二次関数的に変化し、550°Cの結晶化ピークを持つ組成が極大値を示した。

図6に、図5において乳白度が90と極大値を示したE2フリットのA試料、及び乳白度が82を示したD3フリットのB試料の析出結晶粒子のSEM観察を行った結果を示す。A試料では、粒径0.1~0.3 μm の TiO_2 結晶粒子が均一に分散されているのに対し、B試料では析出結晶粒子が凝集体となっているのが観察された。

Eppler, Beals らは一般乳白珐瑯の乳白性を支配する因子について検討し、それらの因子は TiO_2 の粒径及び粒径分布に依存し、粒径が0.1~0.3 μm で最大の乳白性を示すことを理論的、実験的に証明している^{14),15)}。

図5, 図6の結果はEppler らの結果と良く一致し、低融チタン珐瑯においても、乳白性は TiO_2 の析出状態に大きく影響されることが判明した。結晶化ピーク温度は珐瑯組

成を反映するもので、図5で極大値を示す結晶化ピーク温度のガラス組成では、析出 TiO_2 粒子の粒径及び粒径分布が最適値を示すものと推定される。

図7にA2フリット及び市販のチタン乳白フリットの焼成温度と珐瑯乳白度の関係を示す。A2フリットは焼成温度690°Cにおいて極大値を示している。一方、市販のチタン乳白フリットは約800°Cにおいて極大値を示し、類似の変化をしている。

Engel らは、一般のチタン乳白フリットは焼成条件によって、 TiO_2 析出結晶粒子の粒径及び粒径分布が異なり、乳白性が変化すると報告している¹⁶⁾。A2フリットの焼成温度と乳白度の関係も TiO_2 結晶の析出状態が関与してい

Sample	Opacity	SEM photo.
A	90
B	82

Fig. 6. Scanning electron micrographs of specimens. A : E2 frit, B : D3 frit.

Fig. 5. Effect of crystallization temperature T_x of frits on relative opacity of the enamels shown in Table 1.
○ : A series, ■ : B series,
● : D series, △ : E series.

Fig. 7. Effect of firing temperature of the enamels on relative opacity.
○ : low temperature TiO_2 opacified enamel,
● : commercial TiO_2 opacified enamel.

るものと推定される。

本検討の珪瑯乳白度に対する結晶化温度の影響、焼成温度の影響とも同じ挙動で変化し、それぞれ最適温度を有した。それぞれの最適温度は550°C, 690°Cであった。この結果から、低融珪瑯フリットの最適焼成温度と市販のチタン乳白フリットの最適温度との差は110°Cで、珪瑯の大幅な低融化が達成できたことを示している。

4. 結 言

SiO₂-B₂O₃-Na₂O-K₂O-Li₂O-CaO-TiO₂-ZrO₂-F-P₂O₅ 系チタン釉薬の結晶化温度及び乳白度に及ぼすアルカリ成分、F成分、B₂O₃成分の影響について検討し、更に市販のチタン乳白フリットのDTA曲線、X線回折パターン、乳白特性と比較し、以下の結果を得た。

(1) F成分、B₂O₃成分の添加は結晶化温度を低下させるが、アルカリ成分の添加は上昇させる。

(2) アルカリ成分、F成分、B₂O₃成分の変化は珪瑯乳白度に極大値をもたらす。

(3) 珪瑯乳白性に対して、結晶化ピーク温度、珪瑯焼成温度はそれぞれ極大値を有して変化する。その最適温度はそれぞれ、550°C, 690°Cであった。

(4) 700°C以下で焼成可能な低融チタン釉薬の最適な組成を見だし、市販のチタン乳白フリットを用いた珪瑯に対して、110°Cの低融化が達成された。

謝 辞 本研究をまとめるうえで、多大な御助言、御指導を頂いた大阪府立大学工学部応用化学科・南 努教授に感謝致します。

文 献

- 1) A. L. Friedberg, F. A. Petersen and A. I. Andrews, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 261-77 (1949).
- 2) S. S. Cole, *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 181-88 (1952).
- 3) A. L. Friedberg, R. B. Fischer and F. A. Petersen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 246-53 (1948).
- 4) G. Monfredini, *Vitreous Enamellers*, **27**, 78-83 (1976).
- 5) 中道 弘, 実務表面技術, **4**, 160-65 (1975).
- 6) 素木洋一, “釉とその顔料”, 技報堂出版 (1977) pp. 50-82.
- 7) A. Nishino and M. Ikeda, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 683-85 (1983).
- 8) L. R. Blair and M. D. Beels, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 110-15 (1951).
- 9) 中道 弘, 桜井 泰, 川北喜久治, 門田正胤, 大工試季報, **19**, 57-63 (1968).
- 10) 山内二郎, 金沢寿吉, “色彩科学ハンドブック”, 東京大学出版会 (1980) p. 293.
- 11) 井本文夫, 平尾一成, 窯協, **63**, 198-202 (1955).
- 12) 吉丸克彦, 植田安昭, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉, 窯協, **92**, 481-86 (1984).
- 13) 日本フェロー, “フェローほうろうハンドブック” (1976) p. 16.
- 14) R. A. Eppler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48**, 549-54 (1969).
- 15) M. D. Beals, L. R. Blair, R. W. Foraker and W. R. Lasko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 291-97 (1951).
- 16) W. H. Engel, R. A. Eppler and D. W. Parsons, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**, 175-79 (1970).