陶磁器上絵具のシリカコーティングによる鉛溶出の抑制

堀内達郎・杉山豊彦・水野敬介*・尾崎利彦・鈴木憲司・渡村信治・森 聡明

名古屋工業技術研究所, 462 名古屋市北区平手町 1-1

*(有)カネ水水野絵具製造所, 507 多治見市上野町 1-60

Suppression of Lead Leaching from Overglaze Decoration of Porcelain Tableware by the Sol-Gel Silica-Coating

Tatsuro HORIUCHI, Toyohiko SUGIYAMA, Keisuke MIZUNO*, Toshihiko OSAKI, Kenzi SUZUKI, Shinji TOMURA and Toshiaki MORI

National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

*Kanemizu Mizuno Color Works Co., Ltd., 1-60, Ueno-cho, Tajimi-shi 507

In order to suppress the lead leaching from porcelain tableware, silica-coating on overglaze decoration by the sol-gel process was tried. The silica thin films were dense and it was suggested that the micropores larger than 0.36 nm (kinetic diameter of N_2 molecule) did not exist. Only in the case a sol aged for a long time, micropore (pore diameter: 0.7 nm) formation was observed. By the coating of the silica thin films which had no pores accessible for N_2 molecule, lead leaching was suppressed to large extent. In the case of silica thin film with micropores of 0.7 nm in diameter, the amount of lead leached was almost the same as that of the specimen without coating. This tendency was due to the easiness of the diffusion of Pb^{2+} hydrated ion through the coating films depending on the relative size of Pb^{2+} hydrated ion (0.46 nm) and the pore diameter.

[Received June 6, 1996; Accepted September 19, 1996]

Key-words: Overglaze color, Suppression of lead leaching, Silica-coating, Sol-gel process, Spin-coating, Micropore, N_2 adsorption

1. 緒 言

鉛を含んだ上絵具・釉薬を使用した陶磁器から酸性水溶液により溶出する鉛は健康に害を及ぼす恐れがあるため、従来より規制の対象となっているが、近年、米国において鉛溶出量の規制値が更に厳しいものとなった。この規制を受けて各地の陶磁器産地では、鉛溶出に関して種々の対策が講じられるようになった。

主な対策としては、水蒸気雰囲気において焼成を行うと鉛溶出量が大幅に減少するため¹⁾、水蒸気吹き込み焼成法が普及した。現在では、無鉛上絵具・無鉛釉薬の開発が進展してきている。

著者らは鉛溶出抑制への水蒸気雰囲気焼成の効果について検討し²⁾、水蒸気雰囲気において鉛等の元素の蒸発が促進されることを見いだした。その結果、表面からの鉛の散逸によってシリカに富んだ表面層が形成され、これが保護膜となって鉛溶出が抑制されるものと考えた。

本研究では、鉛を使用した上絵具の上にゾルゲル法により耐酸性のシリカ薄膜の製膜を行い、鉛溶出を抑制することを試みた。ゾルゲル薄膜の化学的保護膜としての応用に関してシリコニアを含んだ膜で耐アルカリ性を向上させた報告があるが^{3),4)}、その数はあまり多くない。また、ゾルゲル法による酸化物薄膜は多孔質であるが、このような多孔質膜を保護膜として用いた場合には、細孔中をある程度溶液が流通するものと予想され、緻密な膜と同様の効果を得るためには、膜の微構造を制御する必要があると考えられる。

本研究は、前述のような考えに基づいて、ゾルの合成条件ならびに薄膜の形成条件が膜の細孔構造に与える影響を検討し、鉛溶出量との関係を明らかにすることを目的として行った。

2. 実 験

2.1 上絵具及びテストピース

タルク釉を施釉した直径 6 cm の円形の磁器テストピースを

用意した。このテストピース上に上絵具を直径 5 cm の転写シールに加工したものを張り付けた。上絵具には紺色の上絵具（カネ水水野絵具製造所製、K-8800）を使用した。これは鉛フリットを使用した製品である。この転写シールを張り付けたテストピースを電気炉中 750°C で 30 min、空気雰囲気中焼成した。

2.2 シリカゾルの合成

アルコキシシランの酸加水分解によってシリカゾルを得た。原料にはテトラエトキシシラン（以後 TEOS と略す、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、関東化学製、有機合成用試薬）を用いた。ゾルの合成手順は次のとおりである。

TEOS を 20.8 g (0.1 mol) ビーカーに取り、特級エタノール 10 ml で希釈した。TEOS とエタノールの混合物をスターラーでかくはんしながら 1N 硝酸 8 ml (H_2O : 0.44 mol) を添加し、TEOS を加水分解した。硝酸を添加してから約 15 min かくはんを続けた後、加水分解したゾルをポリエチレン容器に移して密栓し、60°C に保った恒温槽中に静置して 2~4h の所定時間熟成した。

2.3 シリカコーティング

シリカコーティングはスピンコーティングにより行った。2.2 節で用意したシリカゾルを無希釈であるいは 10~30 ml のエタノールで希釈したものをバスツールピペットに約 1 ml とり、回転基板に固定したテストピース上に流下してスピンコートした。ゾルのシリカ含有量は 16 mass%（無希釈）、14 mass%（10 ml）、12 mass%（20 ml）、10 mass%（30 ml）である。基板の回転速度は 1500, 2250, 3000 回転/min の三段階に変化させた。ゾルを流下後、5 min 回転を継続し、室温で 15 min、110°C で 15 min 乾燥した。乾燥後、300~750°C で 30 min 焼成し、コーティング膜をテストピース上に焼き付けた。

2.4 コーティング膜の厚さ

テストピースと同様の条件でスライドガラス上にコーティングした膜の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM；日立製作所製、

S-2300) を用いて観察し、膜厚を求めた。

2.5 鉛溶出量の測定

日本工業規格による方法⁵⁾で鉛溶出量を測定した。2.3節のようにして得たシリカコーティングしたテストピースを4%酢酸100 mlに浸し、23°Cで遮光して24h放置し、鉛を溶出させた。溶出後、テストピースを取り出し、溶液中の鉛濃度をゼーマン原子吸光度計（日立製作所製）で定量した。鉛溶出量は上絵具の面積で除して、上絵具加飾部分の単位面積当たりの溶出量として示した。

2.6 コーティング膜の表面積・細孔分布

スピンコーティングに使用した同じゾルから得た薄膜状ゲルの表面積ならびに細孔分布を測定した。ゾルをプラスチックフィルム上にごく薄く展開し、室温でエタノールを蒸発させてゾルを数分で乾燥させ薄膜状ゲルとした。このゲルを150°Cで15 min 乾燥した後に、テストピース焼成条件と同じ条件で熱処理した。熱処理後のゲルを用いてガス吸着量測定装置（日本ベル製、Belsorp 36）で液体窒素温度における窒素吸着量を測定した。吸着データからLangmuir法⁶⁾で比表面積を計算した。また、 t -plot⁷⁾で細孔径、細孔容積を求めた。窒素をほとんど吸着しない試料については、窒素相対圧0.3におけるBET一点法で表面積を求めた。

3. 結果

3.1 ゾルのシリカ含有量・基板回転速度と膜の品質

ゾルゲル法によるシリカコーティングでは1回のコーティング操作で形成される膜が厚すぎると基板に密着せず、はく離してしまう。そこでまず、透明な膜がはく離せずに形成される条件を検討した。

図1にスピンコーティングしたシリカ膜の膜厚とゾルのシリカ含有量ならびに基板の回転速度との関係を示す。この図に示すシリカコーティング膜は60°Cで2h熟成したゾルを用いてスピンコートした後、500°Cで1h焼成して得た。ゾルの合成条件や焼成温度を変えると膜厚も多少変化することが予想されるが、ここでは膜を作製する条件を把握することが目的であるので、それ以上の詳細な検討は行わなかった。

この図より基板の回転数が高いほど、また、ゾルのシリカ濃度が低いほど形成される膜の厚さは薄くなる傾向が認められる。目視観察によるはく離の有無を図の右側に併せて示した。膜厚が約0.4 μm 程度以下であるとはく離せずに膜が形成された。

Fig. 1. Relation between the thickness of silica thin film and the silica content of the sol used for coating. Stage rotation rate: ● 1500 rpm, ■ 2250 rpm and ▲ 3000 rpm.

3000回転/minでは透明膜を形成するのが容易である。しかし、溶出抑制のための保護膜としては厚いほうが望ましく、この回転数では膜厚が0.2 μm 程度とかなり薄くなる。1500回転/minでは透明膜を形成しうるゾルのシリカ濃度は10 mass%以下と低いために希釈に用いる溶媒の量が増える。よって、以降の実験では透明膜が形成され、膜厚が比較的厚い回転数(2250回転/min)に固定し、シリカ濃度12 mass%と10 mass%のゾルを用いた。

3.2 ゾル調製条件・コーティング膜熱処理条件と鉛溶出量の関係

図2に鉛溶出量のゾル調製条件と熱処理温度による変化を示す。シリカコーティングを行っていない試料からは約4.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の鉛が溶出する。

シリカ含有量が12 mass%の場合(図2(a))、熟成時間が0hと2hの場合の鉛溶出量は、熱処理温度に変わらなく0.4~1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で無コーティングの場合の1/10~1/5程度であった。これに対して熟成時間が4hで熱処理温度が300~500°Cと低い場合には、無コーティングとほぼ同量の鉛が溶出した。熱処理温度を750°Cまで上げると、溶出量は0hあるいは2h熟成ゾルと同様の0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度まで減少した。

シリカ含有量が10 mass%のゾルを用いた場合(図2(b))、0hあるいは2h熟成したゾルでコーティングした試料からの鉛溶出量は12 mass%の場合と同様で、無コーティング試料の1/10程度であった。熟成時間が4hの場合は、12 mass%の場合

Fig. 2. Amount of lead leached from silica-coated specimens. (a) Silica content of the sol was 12 mass%, Aging period: ● 0h, ■ 2h and ▲ 4h. (b) Silica content of the sol was 10 mass%, Aging period: ● 0h, ■ 2h and ▲ 4h.

よりも低く $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度であった。溶出量は、熱処理温度の上昇により減少して $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度となった。

3.3 ゲル膜の窒素吸着等温線・細孔分布

図3にゲル膜の比表面積の熱処理温度による変化を示す。シリカ含有量12 mass%の場合(図3(a))、熱成時間が短いものではゲルの比表面積は加熱温度にかかわらず $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で

Fig. 3. Change in the specific surface area of thin film of silica gel with the heat treatment temperature. (a) Silica content of the sol was 12 mass%, Aging period: 0h, 2h and 4h. (b) Silica content of the sol was 10 mass%, Aging period: 0h, 2h and 4h.

Fig. 4. Langmuir-plot of N_2 adsorption data. Aging period was 4h and heat treatment temperature was 300°C . ● Silica content 12 mass%, ■ Silica content 16 mass%.

あった。熱成時間が4hで加熱温度が 300°C の場合にはLangmuir型の吸着等温線が観察された。Langmuir-plotから比表面積は $35 \text{ m}^2/\text{g}$ と求められた(図4)。このデータの t -plotを行ったところ細孔径は 0.7 nm 程度、ミクロ孔細孔容積は 0.01 ml/g であった。加熱温度を 500°C 以上に上げると焼結により膜が緻密化するものと考えられ比表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下に減少した。

シリカ含有量10 mass%の場合(図3(b))も比表面積の温度変化は12 mass%の場合と類似しているが、4h熱成ゾルから得たゲルでも表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である点が異なる。

4. 考 察

4.1 膜の細孔構造

ゾルゲル法によって得られるシリカセロゲルは通常多孔質である。TEOSが酸性条件下で加水分解されて生じる粒子は、不規則形状のフラクタルなケイ酸ネットワークであるとされている。このような粒子が時間とともに成長し、粒子が絡まりあって三次元構造を形成しゲル化する⁸⁾。このようなゲルを乾燥させて得られるキセロゲルは概ね 1 nm から 3 nm 程度の細孔径を有し、比表面積は数百 m^2/g ある⁹⁾。

本実験では窒素吸着測定のためのゲル膜はゾルの溶媒の自然蒸発によって得ている。スピンコートした場合には遠心力が働くので細孔構造が多少異なることも考えられる。しかし、微細な細孔を有するゲル構造が主に溶媒の毛細管力によって凝集し収縮するとすれば、スピンコートでも自然乾燥させた場合でも、膜を堆積した時点での細孔構造に大きな違いはないと考えられる。

まず、シリカ含有量が12 mass%のゾルから得た膜について検討する。加熱温度 300°C についてみると、熱成時間が0hと2hの場合には窒素はほとんど吸着しない。観察された表面積は粒子の外表面積であると考えられる。 300°C 程度の熱処理でゲルが完全に緻密化しているとは考えにくい。窒素が吸着しないのは形成された細孔が窒素の動力学的分子径(0.36 nm)よりも狭い超ミクロ孔であるためと推測される。ゲル化以前に溶媒を蒸発させると三次元構造が未発達であるため、測定しうる大きさの細孔が形成されないと考えられる。また、表面弾性波によるコーティング膜の窒素吸着等温線測定結果においても、熱成していないシリカゾルを用いてコーティングした薄膜には窒素がほとんど吸着せず、測定される表面積は膜の外表面積に一致することが示されており¹⁰⁾、本実験の結果と整合性がある。

熱成時間を4hまで延長すると $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の比表面積を示すようになる。気孔率は細孔容積から0.02と計算され、かなり緻密な膜である。細孔径は 0.74 nm で、窒素分子径よりもやや大きい程度の微細なものであるが、熱成により三次元構造がある程度形成されることによって、測定可能な大きさまで細孔径が大きくなったと推測される。本実験条件でゲル化が起こるのは 60°C に保持して5h程度経過した時点であるので、4hの時点でゲル化は起こらないものの三次元構造がある程度形成されている可能性はある。 500°C で加熱することで、この細孔は焼結して消滅し比表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下となる。

シリカ含有量が10 mass%の場合、加熱温度が 300°C の試料と比較すると、熱成時間が0hと2hの場合には窒素をほとんど吸着せず、シリカ含有量12 mass%と同様の結果となった。熱成時間を4hとしても、ゲルは窒素をほとんど吸着せず12 mass%の場合と異なっていた。4h熱成した同じゾルでも、希釈の度合いが大きいと生成したゲルの細孔径が小さくなる。こ

れは、熱成により形成されたシリカ粒子の絡まりあった三次元構造が希釈により破壊されるためと推測される。

比較のため、シリカ含有量が16 mass% (エタノールで希釈していない) で4h熱成したゾルを薄膜状ゲルとしたものの窒素吸着量を測定したところ、Langmuir型の吸着等温線を示し(図4)、比表面積は28 m²/gであった。t-plotによる細孔径は0.74 nm、細孔容積は0.01 ml/gとシリカ含有量12 mass%ゾルと同様に測定しうる大きさの細孔を有することから、熱成により三次元構造が形成される途中の状態であると考えられる。このような熱成後のゾルに一定量以上のエタノールを加えて希釈するとシリカ粒子の絡まりあった三次元構造が破壊されると考えられる。

4.2 細孔構造と鉛溶出量の関係

鉛の溶出量とシリカゲル膜の細孔径の大きさの間には関連性が認められる。表面積が1 m²/g以下で窒素がほとんど吸着しない超ミクロ孔を有する膜では鉛溶出量は0.5 µg/cm²程度であったが、細孔径が0.7 nmの膜(シリカ12 mass%で4h熱成し300°Cで熱処理したもの)では、4 µg/cm²の鉛が溶出した。

シリカ含有量12 mass%で4h熱成し500°Cで熱処理した膜でも同程度の鉛が溶出するが、膜の比表面積は500°Cでは1 m²/g以下になっている。窒素吸着に用いたゲルは基板上にコーティングされていないため、基板上にコーティングされた場合よりも焼結しやすい状態にあるかもしれない。基板上での緻密化の状態を直接測定する必要がある。500°Cで熱処理した試料の細孔径については検討の余地があるが、300°Cにおける鉛溶出量と膜の細孔径が大きいという傾向は、膜を通したイオンの拡散しやすさと細孔径の間に関連性があることを示唆する。

水溶液中では金属イオンには水分子が配位し水和イオンとして存在する。溶液中を移動する際にも水和イオンの形で移動する。水素イオンは水分子と結合してオキソニウムイオン(H₃O⁺)として存在しその水和数は2.5¹¹⁾、Pb²⁺の水和数は5.7であるとされている¹²⁾。Pb²⁺水和イオンの半径(Stokes半径)は0.23 nmと計算されている¹³⁾。この水和イオンは、窒素分子の入らない超ミクロ孔には侵入し得ない大きさであるが、直径0.7 nmの細孔には侵入することが可能である。一方、水素イオンは、水中ではオキソニウムイオンとして移動するのではなく、水素イオンが隣り合っている水分子の間を次々に移動する¹⁴⁾。超ミクロ孔中でも同様に表面水酸基の間を移

動して容易に拡散するものと考えられる。

超ミクロ孔を有すると考えられる鉛溶出抑制効果の大きいコーティング層の場合、水素イオンはコーティング層を拡散して上絵具面まで到達するが、ガラス構造からはずれたPb²⁺イオンが水和イオンとして拡散するとすれば、超ミクロ孔中の拡散が障害となるために水溶液中に溶出する量が減少したと推測される。

謝 辞 本研究は中小企業庁国立機関技術開発研究事業「陶磁器中鉛の溶出抑制のための新プロセッシング技術に関する研究」の一部として行われたものであり、関係者各位に感謝します。

文 献

- 1) W. Roberts and W. H. Holman, *Ceram. Ind.*, **91**, 10-12 (1982).
- 2) 堀内達郎, 杉山豊彦, 水野 薫, 尾崎利彦, 渡村信治, 森 聡明, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1188-92 (1995).
- 3) D. Ganguli and D. Kundu, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 503-04 (1984).
- 4) N. Tohge, A. Matsuda and T. Minami, *Chem. Express*, **2**, 185-94 (1987).
- 5) JIS S2400 (1991).
- 6) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- 7) J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. Van den Heuvel and Th. J. Osinga, *J. Colloid. Interfa. Sci.*, **21**, 405-14 (1966).
- 8) K. D. Keefer, "Science of Ceramic Chemical Processing", Ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons (1986) pp. 131-39.
- 9) S. Wallace and L. L. Hench, "Science of Ceramic Chemical Processing", Ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons (1986) pp. 149-55.
- 10) G. C. Frye, A. J. Ricco, S. J. Martin and C. J. Brinker, "Better Ceramics Through Chemistry III", Ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, Mater. Res. Soc., Pittsburgh (1989) pp. 349-54.
- 11) B. F. J. Vogin, P. S. Knapp, W. L. Flint, A. Anton, G. Highberger and E. R. Malinowski, *J. Chem. Phys.*, **54**, 178-81 (1971).
- 12) T. J. Swift and W. G. Sayer, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3567-74 (1966).
- 13) 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信, "溶液反応の化学", 学会出版センター (1977) p. 33.
- 14) 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信, "溶液反応の化学", 学会出版センター (1977) p. 27.