ほうろうに関する界面物理化学的研究 (第3報)

—ほうろう界面に及ぼすコバルトの作用—

白崎雅裕・清水紀夫・小塚達矢・姜 兆華*

千葉工業大学工業化学科, 275-0016 習志野市津田沼 2-17-1

*哈爾濱工業大学応用化学部, 150001 中国哈爾濱市南岗区西大直街 169

Interface Physical Chemistry of Enamel (Part 3)

—Action of Cobalt at Enamel Reaction—

Masahiro SHIRASAKI, Tadao SHIMIZU, Tatsuya KOZUKA and Zhaohua JIANG*

Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, 2-17-1, Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-0016

*Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, 169 Xidazhijie Nangngqu Harbin 150001, China

The effect of cobalt on enamel reaction was studied using Co-vitreous enamel. Observation and analysis of Co-vitreous enamel interface were performed with scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectrometer and X-ray diffractometer. The following results were obtained. (1) The sunken parts of Co-vitreous enamel interface were formed by erosion of the base iron. Cobalt and iron deposited on the base iron and formed convex parts. Further, the convex parts grew by firing from the initial interface towards the glass (enamel layer) side. (2) Interface layer of Co-vitreous enamel was consisted of two layers. The first interface layer was very thin and consisted of CoFe_2O_4 or FeFe_2O_4 . The second interface layer was the iron solid solution containing cobalt. The thickness of Co-vitreous enamel reaction layer was thicker than the rough parts. (3) The Co-vitreous enamel reaction was a galvanic cell reaction between base iron and cobalt ion in glass. Cobalt circulate by reaction as deposition, oxidation and dissolution.

[Received June 16, 1998; Accepted January 20, 1999]

Key-words: Interface physical chemistry, Enamel, Cobalt, Galvanic cell

1. 緒 言

ほうろうは金属にガラスを薄く被覆した材料として、紀元前に出現した歴史のある被覆材料である。現在では台所用品、建築材料、装飾品、化学装置など多方面に使用されている。その製造方法は、鋼板にうわぐすりを薄く施釉後、 800°C 以上で焼成し密着させる。密着の良いほうろうを得るために、Petzold¹⁾は、下ぐすり中に酸化コバルト、酸化ニッケルなどの密着成分を含み、これらの密着成分が鋼板に作用するためには、焼成過程において鋼板があらかじめ酸化されることが必要で、非酸化雰囲気では作用しないことを指摘している。また密着成分を含むほうろうの界面には、密着生成物と呼ばれる金属結晶が生成することが知られている。しかし密着生成物と密着性の関係について古くから論議されているが明らかではない。

現在の代表的な密着機構に関する諸説をまとめると、(1) Dietzel^{2,3)}は、焼成過程でコバルトが電気化学的腐食作用によって界面に凹凸を形成させる。この凹凸により密着するとする機械的密着説。(2) R. M. King⁴⁾や Healy と Andrews⁵⁾は、ほうろう層(ガラス層)中に樹枝状の金属結晶(dendrite)が成長し密着する樹枝状結晶密着説。(3) B. W. King⁶⁾らは、ガラスの酸素イオンと鋼板から溶けだした鉄イオンのバランスが保たれる状態で密着する。また、Pask⁷⁾は、うわぐすりとの界面の間に酸化鉄の中間層が存在し、この酸化鉄中間層により密着する化学結合説などがある。

これまで著者は、密着剤であるCoOとNiOを個別に熔融添加したフリットを用いて、第1報⁸⁾では、鋼板表面に生成する酸化鉄層の状態を熱力学的に考察した。そしてこの酸化鉄がうわぐすり中にイオン化して溶解することにより、密着剤であるコバルトイオン及びニッケルイオンが、鋼板表面で金属として還元され、その作用がコバルトとニッケルでは異なることを明らかにした。また第2報⁹⁾では、この作用の違いにより焼成

過程での泡の発生機構が異なり、そのときに発生するガスが酸素であることを明らかにした。そこで本報では、密着剤としてのコバルトイオンが反応によって作る界面の状態について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 鋼板及びフリット

実験に用いたほうろう用鋼板¹⁰⁾は、厚みが1.5 mmで縦横100 mmであった。フリットは密着剤としてのCoOを1 mol%添加したCo-fritを用いた。ほうろう用鋼板の化学分析値とフリットの組成を表1及び表2に示す。

フリットの製造は、原料を調合し十分混合した後、 1150°C で90 min 熔融した。この熔融ガラスを冷水中に投入し、得られたフリットを 80°C で十分乾燥した。その後ボールミルで粉砕し、 $150\ \mu\text{m}$ のふるいを通して使用した。

2.2 ほうろうの作製

ほうろう用鋼板の前処理は、表面に若干存在するさびを細かい目のサンドペーパー(#1000)で除去した。

スリップはフリット粉末100 gに5%PVA30 mlとエチルアルコール約40 mlを混合して調整した¹¹⁾。このスリップをスプレーガンを用いて鋼板表面に施釉、風冷乾燥後、 800°C で5、10、20 min 焼成した。このときの施釉量は約 $0.050\sim 0.075\ \text{g}/\text{cm}^2$ であった。

ほうろうの密着強度は、第1報⁸⁾で報告した同様の方法で、縦横 $5\times 50\ \text{mm}$ の鋼板2枚で、ほうろう(ガラス)層を挟み込んだ試験片を引っ張り試験機で測定した。

2.3 界面の観察及び分析

界面の観察は、2.2節の要領で作製した試験片を樹脂に包埋、切断、鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡(SEM; 日本電子製T220A型)を用いて行った。一方、切断した試験片を約 6.0

Table 1. Chemical Composition of Steel Sheet

Elements	C	S	Cu	Ti	Al	P	O	Fe
mass%	0.004	0.012	0.030	0.001	0.005	0.015	0.0098	residue

Table 2. Chemical Composition of the Ground Coat Frit

Oxide	Co-frit mol%
SiO ₂	63.0
Al ₂ O ₃	0.1
B ₂ O ₃	9.4
Na ₂ O	17.5
Li ₂ O	7.0
CaO	1.2
F	0.8
CoO	1.0
Total	100.0

mol/lの水酸化ナトリウム水溶液に浸け、ガラス層が溶けるまで煮沸し、その後水洗、乾燥して得られた試料の界面部のSEM観察と、光電子分光装置(XPS; 日本電子製90SX型)による表面及び深さ方向の分析試料とした。このときの励起X線には単色化したMg K α 線(1253.6 eV)を使用し、分析面のエッチングにはArガスを使用した。また粉末X線回折法(XRD; 理学電機製, RINT1500)で界面に生成した密着生成物の同定を行った。この密着生成物は、ガラスを飛散しないようにはく離させ、ガラス中に密着生成物が一部存在する状態で採取した。前記したと同様の方法で、煮沸水酸化ナトリウム水溶液中でガラスを溶解し、残渣物として密着生成物のみを得た。得られた密着生成物を純水でろ液が中性になるまで洗浄し、乾燥後XRD用の試料とした。

3. 結果及び考察

3.1 ほうろうの強度と凹凸の大きさ

Co-fritを用いたほうろう(以下Coほうろうと記す)の試験片を800°Cで焼成し、その焼成時間に対する密着強度の関係を図1に示す。その結果10 min焼成した試験片の密着強度が最も大きいことが分かった。

次に密着強度と密着生成物の凸部の関係を調べるために、各温度で焼成した試験片のガラスを除去した界面と、断面の同倍率によるSEM観察結果を図2に示す。5 min焼成した試験片の密着生成物の平均的な部分の観察より、幅が約1.2 μm 、高さが約1.0 μm で、粒子密度は約14.5個/ μm^2 であった。10 min焼成した試験片は、幅が約1.3 μm 、高さが約3.5 μm で、粒子密度は約18.5個/ μm^2 であった。20 min焼成した試験片は、幅が約0.9 μm 、高さが約1.7 μm で、粒子密度は約10.0個/ μm^2 であった。これらの密着生成物の観察結果と密着強度の結果を比較すると、密着強度の最も高い10 min焼成した場合の密着生成物の凹凸部の高さが最も大きく、密度が最も高いことが分かった。このことから凹凸部の高さや密度がほうろうの密着強度に関係していると考えられる。また密着生成物の形状

Fig. 1. Relationship between adhesive strength and firing time of Co-vitreous enamel at 800°C.

は、焼成時間に関係なく凸部は基本的に柱状をしており、幅方向の成長より高さの方向の成長が大きかった。更に10 min焼成した断面には、凸部の一部がほうろう層側に島状に観察でき、表面には横長の柱状粒子が観察できる。しかし20 min焼成した断面では消失し、断面では凹凸がなめらかになり、密着強度も低下したことからほうろう層中に溶解して消失したと考えられる。したがって、この島状に観察される粒子は鋼板に水平方向にアーチ状にできた粒子と考えられ、このような粒子はほうろう層中に溶解しやすいと推定できる。また柱状粒子は高さ方向(鋼板に垂直)に生成するとき安定と考えられる。

3.2 密着生成物の成長方向

密着生成物の状態を全体的に観察するために、低倍率のSEM観察結果を図3に示す。その結果素地の鉄結晶の粒界が観察でき、密着生成物の凸部が鉄粒子の表面に生成していることが分かった。また鉄粒子によって凸部の生成方向に規則性が存在することも分かった。ここで図中の斜線を付けた粒子が規則性を持ち、その斜線方向が規則性の方向を示す。特に10 min焼成した試験片の凸部は、ほとんどの鉄粒子に規則的配列が認められたが、5及び20 min焼成した試験片では、凸部が存在する鉄粒子と存在しない鉄粒子があり、凸部が存在する鉄粒子では凸部の配列に規則性があった。すなわち鉄粒子間に凸部の密度差が観察できた。このように素地鉄粒子間に凸部の成長方向と凸部の密度に差が生じる理由は、素地鉄粒子の結晶面の配向に起因すると考えられ、鉄粒子の結晶面により凸部の生成速度が異なるためと推定できる。

更に密着生成物の生成位置を確認するために、前処理を施した鋼板表面の一部に金箔を貼り付け、焼成前の界面位置をマーキングし、800°C、10 minでほうろうを作製した。この試験片の金箔を含む部分で切断し、その断面を反射電子の組成像でSEM観察した結果を図4に示す。写真中央の上方に白く輝いている部分が金で、反応前の界面位置と考えられる。凹部は、金の位置より深く鋼板側に形成している。凸部の一部は金の位置よりガラス層側に成長していることが確認できた。このことより凹部は鉄素地のガラス層側へ溶解による浸食反応によりで

Fig. 2. Identical magnification SEM micrographs of Co-vitreous enamel interface and cross section that were fired at 800°C for (a) 5 min, (b) 10 min and (c) 20 min. Interface micrographs are observed at the rough parts that were formed on iron grains.

き、凸部はガラス層側からの析出反応によりできていると推定できる。

以上のことから、Co ほうろうの界面は、二次元的な界面ではなく、ある厚みを有する界面層であると考えられる。そして緒言で述べたように R. M. King⁴⁾ や Healy と Andrews⁵⁾ の報告するような、樹枝状の金属結晶（樹枝状結晶）が成長することではなく、むしろその形状から柱状の金属結晶であることが分かった。

3.3 密着生成物の XPS 分析

3.2節で述べた界面層を確認する目的で、800°C、10 min 焼成の試験片を作製し、ガラス層を除去した界面から鋼板の深さ方向への XPS による測定結果を図 5 に示す。その結果、界面にはガラスの主成分である Si2p のスペクトルが確認できなかったことから、ガラス層は完全に除去されていると考えられる。

密着生成物の表面には O1s のスペクトルだけが確認できた。

この酸素層は非常に薄く、Co2p と Fe2p のスペクトルが確認できなかったことより、ガラス層を除去した後、酸素が吸着したと考えられ、実際の界面層は、この吸着酸素の下層からと考えられる。

界面層は 2 層から構成されていると考えられる。その第 1 層は、Co2p、Fe2p 及び O1s の三つのスペクトルが確認できた非常に薄い層である。この層はコバルト及び鉄の酸化物もしくは複合酸化物であることが予想できる。

第 2 層は、Co2p 及び Fe2p の二つのスペクトルが確認できた厚い層である。この層は表面から約 0.051~6.5 µm の位置にあり、鉄にコバルトが拡散してできた層であると考えられる。更に下の層は Fe2p のスペクトルしか確認できなかったため素地の鉄と考えられる。

以上の結果よりコバルトは、3.1節で示した凹凸の平均深さ約 3.5 µm より 1.8 倍深い約 6.5 µm まで拡散している。更に界

Fig. 3. SEM micrographs of Co-vitreous enamel interface that were fired at 800°C for (a) 5 min, (b) 10 min and (c) 20 min. Iron grains of hatched parts are arranged of the rough parts.

面層の表面は、コバルト及び鉄の酸化物、もしくは複合酸化物と考えられる。この結果を基に、Dietzel²⁾の提案したほうろうの界面モデルを図6に示し、比較考察すると、Dietzelの提案した密着生成物の凸部に、金属コバルトが単独で析出する界面モデルは否定される。しかしコバルトが電気化学的腐食作用によって、界面に凹凸形状を形成するという機構については著者らと同じである。

3.4 密着生成物のXRD

3.3節でCoほうろうが作る界面層は、(1)コバルト及び鉄の酸化物、もしくは複合酸化物と、(2)鉄にコバルトが拡散した2層で構成されている可能性を指摘した。そこで800°C、10 min 焼成した試験片のガラス層から凹凸部を採取して、XRDによる同定を行った結果を図7に示す。得られた凹凸部は、光沢のない灰白色の微粉であった。そして全体的に結晶性が悪いが、 αFe 、及び CoFe_2O_4 又は FeFe_2O_4 であることが確認でき

た。このうち CoFe_2O_4 又は FeFe_2O_4 は3.3節で述べた界面層の第1層を構成し、 αFe は第2層を構成すると考えられる。この αFe のピークは第1ピークで、低角度側に若干シフトしていたことから、 αFe にはコバルトが固溶していると考えられる。

コバルトはガラス層中から鉄表面へ析出し、鉄中へ拡散することで、界面層を形成し、その後再度ガラス層中へ一部溶解することが可能で、連続作用をおこなっていると考えられる。よってコバルトはガラス層と素地鉄の間を循環すると考えられる。この考察は図4に示したように、凸部が成長し、しかも金箔の表面でも成長が観察できた事実と一致している。

3.5 コバルトの作用と界面層モデル

以上、実験結果と第1報及び第2報で検討した結果を併せて、コバルトの作用及び、界面層の生成過程を以下のように整理した。

Fig. 4. Backscattered electron image (compo) of Co-vitreous enamel cross section with gold mark.

鋼板表面に施釉されたうわぐすりは、初期の焼成過程において、素焼き状態にあるとき、酸素が鋼板まで到達できるため、表面には鉄酸化物^{6)~8)}が形成される。その後うわぐすりが溶融して鋼板表面を覆い空気を遮断する。このとき鉄酸化物層は、うわぐすりの濡れを促進^{9),12)}し、溶融したうわぐすりが隙間や割れのない状態で、表面を完全に覆うことを可能にすると考えられる。そのため界面には空気が完全に遮断され、酸素の供給が絶たれた状態となる。鉄酸化物はガラス層にイオンとして溶解を開始する。鉄酸化物が溶解することにより酸素が発生し泡となる⁹⁾。このとき、鉄イオンが溶解することにより、うわぐすり中のコバルトイオンは酸素親和性の関係で金属に還元され鋼板表面に析出する⁸⁾。鉄イオンとして溶解することによ

Fig. 6. Mechanism of galvanic corrosion in Co-vitreous enamel as proposed by Dietzel.²⁾

り、鉄素地部分に凹部を形成し局部電池を作り出す^{2),3)}。更に凹部は鉄イオンの溶解により成長する。鉄イオンの溶解により余剰となった電子により、うわぐすり中のコバルトイオンと鉄イオンが還元され、金属として凸部に析出する。同時に酸化鉄が溶解した際に発生した酸素により析出した金属が一部酸化され、凸部を成長させると考えられる。またこのとき析出した金属コバルトは、鉄に固溶しやすいため鉄素地の深さ方向へ拡散する。そしてXPS測定結果と断面のSEM観察結果を併せて考察すると、凹凸の高さに大きな違いがないことから、凸部のコバルト濃度が凹部の濃度より高いと判断できる。その結果、濃淡による電池ができ凸部の溶解が促進され、凹凸部の平坦化がおこると考えられる。このことが20 min 焼成で再び凹凸が小さくなる理由と考えられる。

以上の結果をもとに、コバルトが作り出す界面層の凹凸形状のモデルと作用をまとめたのが図8である。この図はDietzelの提案したモデルとは異なる。Coほうろうの界面層の形成反応は、(1)鉄のイオン化とうわぐすり中への溶解を推進力とし

Fig. 5. Co2p, Fe2p, Si2p and O1s photoelectron spectra of Co-vitreous enamel interface fired at 800°C for 10 min.

Fig. 7. XRD profile of Co-vitreous enamel interface products fired at 800°C for 10 min.

Fig. 8. Schematic presentation of galvanic corrosion in Co-vitreous enamel as theorized.

てコバルトと鉄の溶解、析出、再酸化反応による局部電池反応と、(2)凸部と凹部のコバルト濃度差による溶解、析出、再酸化反応による局部電池反応の二つの凹凸形成に対して作用の相反する反応が存在し、反応初期では(1)の反応が支配的であると考えられる。このときコバルトは、還元による析出、再酸化、溶解の循環反応を鉄も含めて可能とし、この反応により大きな凹凸界面層を短時間で形成し、鉄とガラスを密着させると考えられる。またこれらの反応は素地鉄表面の結晶配向面の影響を受け、凸部の生成速度や配向方向に差異ができると考えられる。

4. 結 論

密着剤としてCoOを1 mol%含有したほうろうを作製し、コバルトの作用したほうろう界面のSEM観察、XPS分析、密着生成物の同定をXRDにて行い、過去の研究結果と比較検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) コバルトの作る界面の凹部は鋼板の浸食でできる。凸部はコバルトと鉄の析出反応ででき、元の界面よりほうろう層側に成長することができる。また凸部の形状は柱状をしており、成長の方向は高さ方向である。

(2) コバルトの作る界面層は2層から構成され、表面の第1層はCoFe₂O₄又はFeFe₂O₄の非常に薄い複合酸化物層、第

2層は α FeにCoが固溶した層である。また、複合酸化物層とCo固溶層は凹凸の大きさと一致しない。

(3) コバルトの作る界面の形成反応は、鉄のイオン化とうわぐすり中への溶解を推進力として溶解、析出、再酸化反応による局部電池反応と、凸部と凹部のコバルト濃度差による溶解、析出、再酸化反応による局部電池反応の二つの凹凸形成に対して作用の相反する反応である。

文 献

- 1) A. Petzold, "Email," VEB Verlag Thchnik Berlin (1955) pp. 150-52.
- 2) A. H. Dietzel, *Emailwaren-Ind.*, 11, 161-66 (1934).
- 3) A. H. Dietzel, *Ceram. Abstr.*, 13, 250 (1934).
- 4) R. M. King, *J. Am. Ceram. Soc.*, 16, 232-38 (1933).
- 5) J. H. Healy and A. I. Andrews, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 207-14 (1951).
- 6) B. W. King, H. P. Tripp and W. H. Duckworth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 504-25 (1959).
- 7) J. A. Pask, *Proceedings PEI Tech. Forum*, Vol. 33 (1971) pp. 1-16.
- 8) T. Shimizu, Z. Jiang, M. Shirasaki, T. Kozuka and T. Kawashima, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 144-49 (1998) [in Japanese].
- 9) M. Shirasaki, T. Shimizu and Z. Jiang, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 570-75 (1998) [in Japanese].
- 10) 沢井郁太郎, 森谷太郎, 田代 仁, "ガラス・ホウロウ", 日刊工業新聞社 (1959) pp. 103-05.
- 11) ケ・イ・ジュラヴリョフ, "耐熱無機皮膜の化学と処理技術", 日・ソ通信社 (1975) pp. 129-34.
- 12) C. E. Hoge, J. J. Brennan and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 51-54 (1973).