

衛生陶器釉薬の表面分析

岩澤 順一、青島 利裕、伊藤 正昭、安藤 正美、森山 康司

東陶機器 (株) 基礎研究所

〒253-8577 神奈川県茅ヶ崎市本村 2-8-1

(2001年5月8日受付; 2001年5月15日掲載決定)

近年、我国においては清潔指向の高まりや家事労働の負荷軽減のニーズが高まってきている。そこで、筆者らは衛生陶器の汚れの付着原因を調査し、それらの知見を基に Self-Cleaning 効果を持った衛生陶器釉薬を開発した。この釉薬は、乳濁剤の珪酸ジルコニウム (ジルコン: $ZrSiO_4$) を含まず、従来の釉薬上にさらにフリット化した釉薬材料を施釉したものであり、2層構造を形成する。本報では、本釉薬が示す Self-Cleaning 効果と釉薬の表面平滑性、接触角および表面電位の関係について検討を行った。

Surface Analysis of Glaze on Sanitary Ware

Junichi IWASAWA, Toshihiro AOSHIMA, Masaaki ITO,

Masami ANDO, and Yasushi MORIYAMA

The Fundamental Research Laboratory, TOTO Ltd.

2-8-1, Honson, Chigasaki, Kanagawa 253-8577, JAPAN

E-mail: junichi.iwasawa@toto.co.jp

(Received May 8, 2001; Accepted May 15, 2001)

In order to prevent from waste-adhesion on sanitary ware, the novel glaze which has the self-cleaning effect was developed. The glaze was modified with addition of flit glass and double layer glazing. The modified glaze was observed as a smooth surface which is level with nanometer without particles of quartz and zircon by scanning electron and atomic force microscopy. The relationships between the self-cleaning effect and some properties of the modified glaze were investigated.

1. はじめに

ガラス基材である釉薬は他の材料と比較して汚れがつきにくく落としやすい特徴があることから、衛生陶器、洗面器、タイル、ホーロー浴槽などの水廻りの住宅設備に多く用いられている。しかし、これらの釉薬表面といえども長期間使用していくうちに徐々に汚れが付きやすくなり、光沢が低下してくる傾向にある。そこで、近年の清潔指向の高まりや家事労働の負荷軽減のニーズから、筆者らは Self-Cleaning (易洗浄性) 効果を長期的に維持する衛生陶器釉薬を開発した。本報では、新規釉薬の Self-Cleaning 効果と釉薬の表面平滑性、接触角、表面電位の関係につき、各種表面分析手法により評価した結果を報告する。

2. 実験方法

釉薬表面の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM : 日立製作所、S-800) と原子間力顕微鏡 (AFM : Digital Instruments, Dimension 3000) を用いた。光沢度と水の接触角は光沢度計 (日本電飾工業、VGS-1D) と接触角計 (協和界面科学、CA-X150) をそれぞれ用いて測定した。釉薬の表面電位はゼータ電位計 (大塚電子、ELS-6000)

を用いて測定した。この際、測定試料が固体表面であるため専用の平板試料用セルとポリスチレンラテックス粒子 (大塚電子) を用いた。また、実験に用いた試験片 (140×55 mm) と大便器は社内において通常の焼成工程により作製した。

一方、汚れの除去試験は以下の手順で行った。擬似汚れとして、オレイン酸 (和光純薬工業) : 青色着色剤 (中央合成化学、Ink-Blue 12) : 水を重量として 100 : 0.5 : 102.5 の割合で混合したものをを用いた。この擬似汚れを刷毛で試験片の表面に塗布し、600 ml の水で洗い流した。擬似汚れの除去率は、洗い流されずに残った擬似汚れの面積から求めた。また、アルカリ処理による劣化促進試験は、試験片を 5% 水酸化ナトリウム水溶液に所定の時間浸漬させた後、十分量の水で洗浄して評価した。

3. 結果と考察

3.1 新規釉薬の Self-Cleaning 効果

新規に開発した釉薬 (以下、SC 釉薬) の Self-Cleaning 効果を Fig.1 に示した。この大便器は、左半分に通常の釉薬、右半分に SC 釉薬を施釉して常法により焼成したものである。

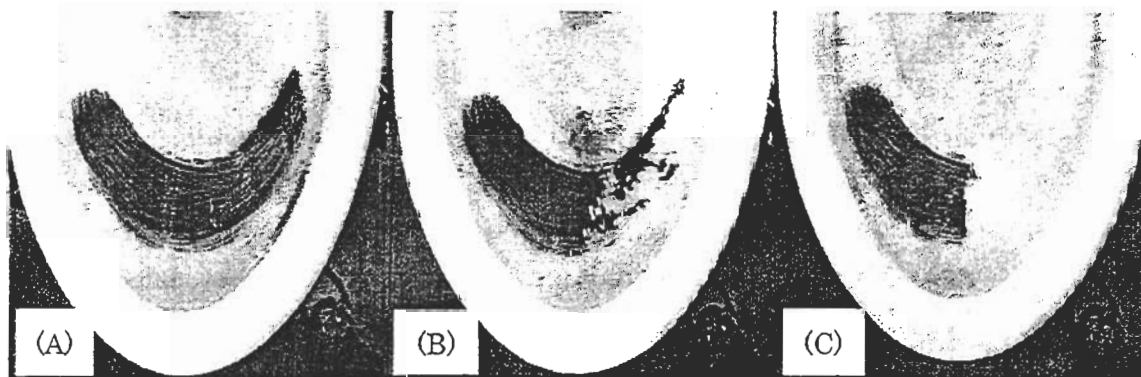


Fig. 1 Demonstration of the self-cleaning effect.

The left half of a toilet is common glazing, and the right half is modified SC-glazing.

The model waste was colored oleic acid.

(A) Initial; (B) in the middle of a washing; (C) after a washing.

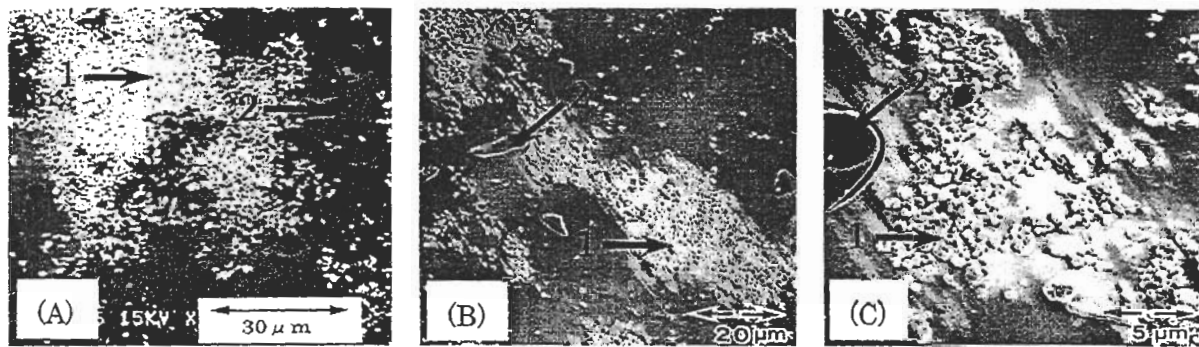


Fig. 2 SEM photomicrographs of common glaze surfaces. The arrow 1 indicates $ZrSiO_4$ and the arrow 2 indicates a non-melting quartz. (A) Initial, (B) and (C) after using for seven years.

Fig. 1 の(A)に示すように便器の表面に擬似汚れを塗布した後、通常の水洗浄(B)を行った。その結果、SC 釉薬上の擬似汚れは完全に洗い流されたが、通常の釉薬上にはほとんどの擬似汚れが付着したままであった(C)。この際、擬似汚れが内部から剥がされるように脱落していく状況が観察された(B)。この事から、SC 釉薬の Self-Cleaning 効果は、釉薬表面と汚れとの界面に水が潜り込むことによって発揮されるものと推測した。

3.2 表面平滑性の影響

Fig.2 (A)に通常釉薬の衛生陶器初期表面の SEM 像を示した。新品の陶器であっても表面には乳濁剤であるジルコン (矢印 1) が凝集しており、凝集物は表面全体の 1/3~1/2 を占めていた。さらに、釉薬原料中の珪砂に起因する未溶解の石英 (矢印 2) も点在していた。このように、肉眼では均一で平滑に見える衛生陶器釉薬の初期表面といえども、微視的には不均一な状態であることが分かった。一方、実際に 7 年間使用した衛生陶器の釉薬表面の SEM 像を Fig. 2 (B)、(C)に示した。ここでは、粒径の小さなジルコンが脱落して粒径の大きなジルコンだけが残り、全体として凸部を形成していた。また、未溶解の石英の周辺が選択的に溶解したことによると思われる深い凹部が認められた。これらの結果から、釉薬表面は使用するにつれて浸食と脱落が進み、表面の凹

凸がさらに大きくなっていくことが判明した。長期間の使用で光沢が低下し汚れが付きやすくなる傾向は、このような表面状態の劣化に起因する

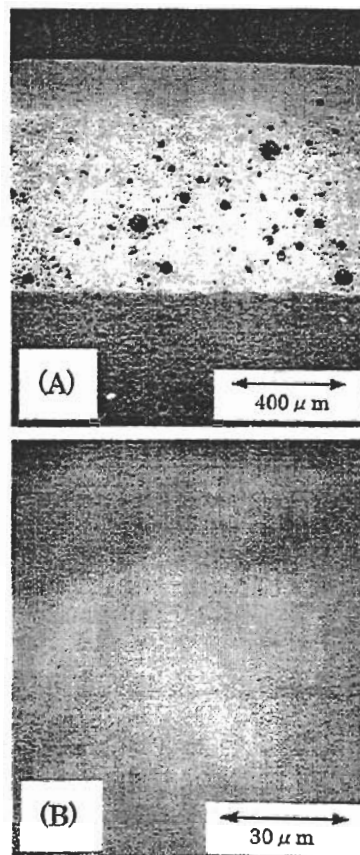


Fig. 3 SEM photomicrographs of modified SC-glaze (A) cross-section, (B) surface.

ものと考えられる。すなわち、衛生陶器表面の防汚性を向上させるためには、初期はもちろん長期

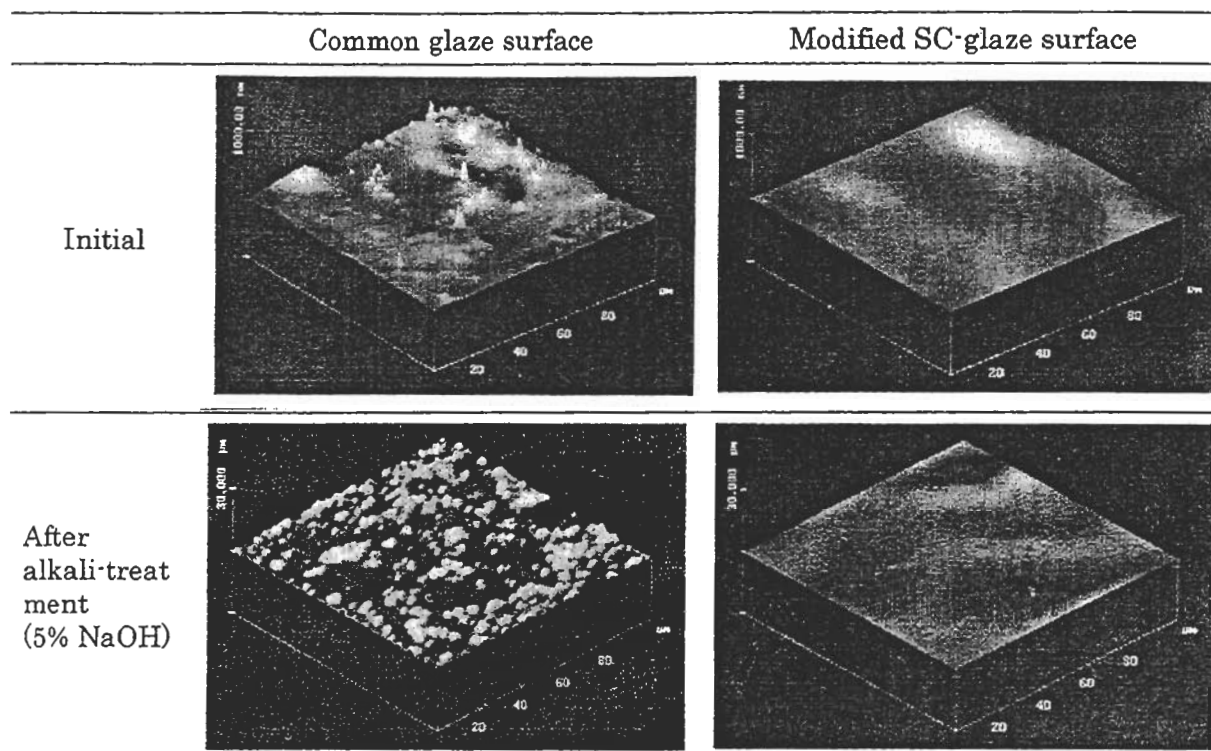


Fig. 4 AFM images of glaze surfaces.

The alkali-treatment condition corresponded to using for five years.

的にも釉薬表面の平滑性を安定して維持することが最も重要であると考えられた。

このような長期間の使用による凹凸の形成を抑制するために、通常の釉薬層の上にさらに乳濁剤を含まない透明な釉薬層を形成させた2層構造を考案した。さらに、原料中の石英が残存しないように原料をあらかじめフリット化し完全なガラス質にしてから用いる方法を採用した。改良した釉薬の断面および表面のSEM像をFig. 3に示した。通常の釉薬層の上に約200 μ mの透明な釉薬層(A)を積層することにより、表面(B)はガラス質だけで覆われて、未溶解の石英は全く観察されなかった。

さらに、この釉薬表面の耐久性を調査するためにアルカリ処理による劣化促進試験を行った。ここでは、約5年間の実使用に相当するようにアルカリ浸漬時間を制御した。Fig. 4では、アルカリ処理前後における通常釉薬およびSC釉薬表面のAFM像を示した。アルカリ処理後、通常の釉薬

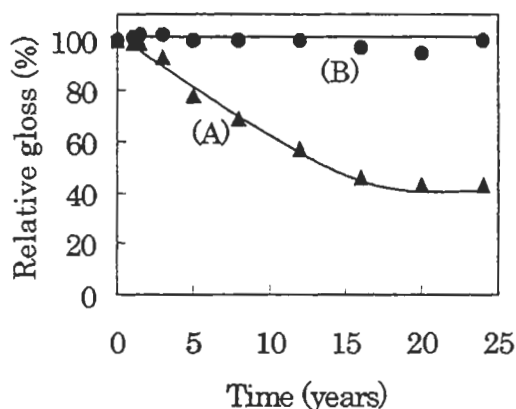


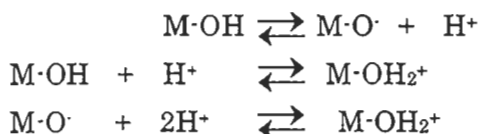
Fig. 5 Relationship between using time and relative gloss, (A) common glaze, (B) modified SC-glaze.

表面はFig. 2 (B)、(C)と同様に浸食されて大きな凹凸が形成されていたが、SC釉薬表面は初期の平滑性を完全に維持していた。また、実使用年数と釉薬表面の光沢維持率について調べた結果をFig.5に示した。実使用年数(推定)は、アルカリ処理時間と釉薬表面の浸食状態から実験的に求めたものである。通常の釉薬表面は使用するに

つれて次第に光沢が低下するが、SC 釉薬表面は初期の光沢を長期的に維持できることが分かった。

3.3 接触角の影響

衛生陶器の汚物付着あるいは浴槽の湯垢付着の原因は、人の大便や汗に含まれる脂肪酸などの油性成分の影響が大きいと言われている。この油性汚れを落としやすくするためには、水の接触角が油の接触角よりも低い表面状態にすることが



望ましい。しかしながら、釉薬表面の油に対する接触角は通常釉薬組成 (Table 1) を変えてもほとんど変化しない。そこで、通常釉薬表面における水の接触角(30~40°)をより低くする方策を検討した。釉薬中の各成分と接触角の関係を検討した結果、Fig. 6 に示したように MgO 濃度が水の接触角に大きく影響を及ぼすことが判明した。すなわち、MgO 濃度が高くなるにしたがい、水の接触角が低下する傾向が認められた。また、試験片を用いて擬似汚れの除去試験を行ったところ、MgO 濃度が高くなるにしたがって擬似汚れ

Table 1 Components of common glaze

Materials	Weight ratio (%)
SiO ₂	55-80
Al ₂ O ₃	5-13
Fe ₂ O ₃	0.1-0.4
MgO	0.8-3.0
CaO	8-17
ZnO	3-8
K ₂ O	1-4
Na ₂ O	0.5-2.5
ZrO ₂	0.1-15
Colors	1-20

の除去率も高くなることが分かった (Fig. 7)。こ

れらの結果から、MgO 濃度を高めることにより水の接触角が低下し、水が擬似汚れの下に潜り込むために汚れが落ちやすくなったものと考えら

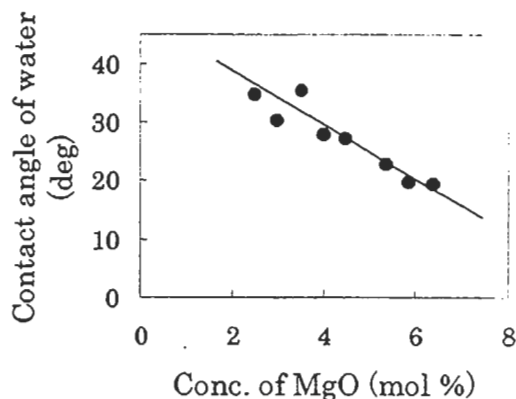


Fig.6 Relationship between concentration of MgO and contact

れた。

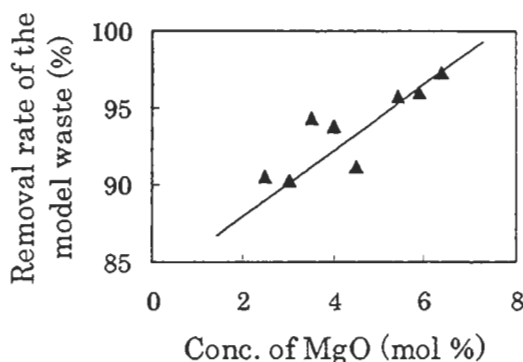


Fig.7 Relationship between concentration of MgO and removal rate of the model waste.

3.4 表面電位の影響

無機物、金属、プラスチックなどの粒子からなる固体汚れや微生物の多くは、水中では表面が負に帯電していると考えられている[1][2]。一方、一般に酸化物表面は水和反応により水酸化物が形成される。この水酸化物上でプロトンの吸着・脱離が起こり、次式の平衡が成り立つものと考えられる。ここで、M・O⁻とM・OH₂⁺の量はpHに依存し、その量の大小によって酸化物が正や負に帯

電する[3]。したがって、酸化物表面は pH 依存性を示すが、中性領域では負に帯電している場合が多い。さらに、この表面電位を電氣的に中和するために液中の対イオンが表面近傍に集まり、電気二重層が形成されると考えられる。なお、表面電位の値は測定が不可能なため、代替として電気二重層内のすべり面電位であるゼータ電位が用いられる。

釉薬中の各成分と釉薬表面のゼータ電位の関係を検討した結果、アルカリ金属の含有量がゼータ電位に大きく影響することが分かった。アルカリ成分の中では $Na^+ > K^+ > Li^+$ の順にゼータ電位を下げる効果が大きかった。そこで、SC 釉薬は通常釉薬よりも Na^+ の多い組成とした。通常釉薬および SC 釉薬のゼータ電位と pH の関係を Fig. 8 に示した。通常釉薬のゼータ電位は pH の上昇と共に負に大きくなるが、SC 釉薬のゼータ電位は広い pH 領域においてほぼ一定の負のゼータ電位を示すことが分かった。このため、SC 釉薬表面近傍の負に帯電している汚れは、静電的な反発力により付着しにくくなり、落ちやすくなるものと考えられた。

4. 結論

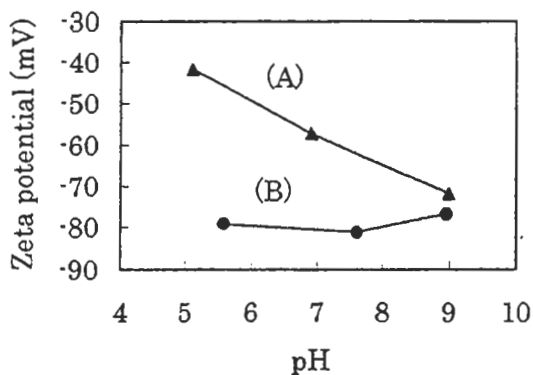


Fig. 8 Relationship between pH and zeta potential of (A) common glaze, (B) modified SC-glaze.

従来の釉薬の組成、施釉方法を改変し、

Self-Cleaning 効果を示す新規釉薬を開発した。この釉薬は、通常のものと比較すると極めて良好な平滑性を有しており、かつこの平滑性は長期間の持続性をも示した。釉薬表面の平滑性は、全般的な汚れのつきにくさ、落としやすさに効果があるため重要な特性であると考えられた。また、組成中の MgO 濃度を高めて水の接触角を低くすると、油性の汚れに対して強力な洗浄効果を示すことが明らかとなった。さらに、釉薬中のアルカリ成分を制御して静電的な反発力を利用すると、水中の汚れが付着しにくくなることも明らかとなった。

参考文献

- [1]平塚豊、洗浄設計、winter、p63 (1992).
- [2] C. Klrekerler, H. Ziehr and J. Klein, Appl. Microbiol. Biotechnol., 35, 484 (1991).
- [3]北原文雄、渡辺晶、界面電気現象、p19 共立出版(1992).

査読者：井上雅彦氏 (摂南大学)

本論文は表面分析技術を用いて衛生陶器釉薬表面における易洗浄性の経年劣化原因を探り、その知見を基にして新たに開発した新規釉薬の評価結果についてまとめたもので、表面分析技術の実用材料への応用例として大変興味深く、JSA に掲載すべき論文であると思います。

質問・コメント

- 1) 「原料をあらかじめフリット化し、…」の部分ですが、完全なガラス質とするために具体的にどのような加工をされたのでしょうか。もし差し支えなければご教示下さい。

原料をあらかじめ $1500^{\circ}C$ で加熱・溶解した後、急冷し完全なガラス質のフリットにしてから用いる方法を採用しました。

2) 水に対する接触角の低下に関して MgO が大きく影響する理由についてはどのようにお考えでしょうか。また、MgO はイオン結合物質で、他の同様な性質を持つ成分も多少なりとも影響するように思えるのですが、本論文の表現では MgO のみが影響するような印象を受けます。このあたりについてもご教示下さい。

水に対する接触角の低下に関して、MgO 以外の釉薬成分についても検討しましたが、効果が認められませんでした。MgO のみが水の接触角の低下に大きく影響する理由については、現在のところよく分からず検討しております。

3) Fig. 8 に関連して、Table 1 の成分表は特にとちらのものとも示されていませんが、従来の釉薬と新規のものとの共通とみなしてよいですか。もしそうだとすると Fig. 8 の特性の違いは両者の表面平滑性の違いが影響しているということになると思いますが、論文の流れからして新釉薬ではゼータ電位を下げる効果のある成分の比率を大きくされているように思います。このあたりが不明瞭のように思われます。

Table 1 は通常の釉薬組成です。Table 1 の Legend を書き改めました。ご指摘の通り、SC 釉薬は通常釉薬よりも Na⁺が多い組成となっています。本文に追記しました。

査読者：城 昌利氏（独立行政法人産業技術総合研究所）

質問・コメント

1) Fig. 2 の説明によく分からないところがあります。Fig. 2 で B のどこを凸部と言っているのかよく分かりません。また、B と C の凹部は写真のスケールの違いを考えると同じぐらいに見えます。図中の矢頭、矢印の使い分け

が分かりにくい。

ご指摘の通り、図中の矢頭、矢印の使い分けが分かりにくいいため、矢印 1 と矢印 2 に改めました。矢印 1 は凸部を形成しているジルコンを指し、矢印 2 は未溶解の石英を指しています。未溶解の石英の周辺が選択的に溶解し凹部を形成しています。また、Fig. 2 (C)は(B)の拡大写真であり、矢印 2 の示す未溶解の石英は同一のものです。

2) 加速試験で水酸化ナトリウムを用いるのはなぜですか。衛生陶器ならばアンモニアが入っていたほうがよいのではないのでしょうか。

Fig. 2 (B)、(C)に示したように、実際に使用した衛生陶器の釉薬表面は浸食が進み、凹凸が形成されます。この表面の劣化状態は、水酸化ナトリウムを用いた劣化促進試験により再現できることを確認しております。釉薬表面の浸食は、通常のガラスがアルカリにより浸食されることと同様の状態であると推測されます。

3) MgO の量が多いときには水の接触角が小さくなったとありますが、それ以外の組成の変化は効果がなかったということでしょうか。また、通常釉薬の場合にこの角度がどれくらいかの記述があると分かりやすい。表面電位、平滑性の議論はもっとも接触角の小さい組成のもので行われたと考えてよいですか。

水に対する接触角の低下に関して MgO 以外の釉薬成分についても検討しましたが、効果が認められませんでした。

通常の釉薬表面における水の接触角は 30 ~40° です。本文に追記しました。

釉薬表面の平滑性、接触角、表面電位の影響はそれぞれにおいて評価を行っています。このため、表面電位、平滑性の議論はもっとも接

触角の小さい組成のものでは行っておりません。

- 4) 結論で3つの効果、平滑性、親水性、電気2重層は同程度に重要なのでしょうか。それとも、そのうちのどれかが主に効いていると考えられるのでしょうか。

釉薬表面の平滑性は、全般的な汚れのつきにくさ、落としやすさに効果があるため、最も重要な特性であると考えられます。本文に追記しました。

貴重なご指摘有り難うございました。