

新規光彩上絵の開発

白石敦則

佐賀県窯業技術センター（佐賀大学肥前セラミックス研究センター客員研究員）

1. はじめに

車、スマートフォン、家電品等など身の回りの製品には、「メタリック」と呼ばれる光彩加飾の塗装が多く使われており、製品によってはメタリック塗装が主流で、高級なイメージが定着しているものもある。このため多くの消費者は様々な製品において、メタリック調の塗装(加飾)が施されている製品を選択的に好む傾向がある。

「メタリック」調と呼ばれる塗装の原料は、基材となる樹脂に雲母などの光彩顔料(図1)を添加、分散して作製したもので、この光彩顔料が樹脂中でキラキラとラメ状に輝き、独特の光彩感と塗料樹脂による表面の光沢性によって、いわゆるメタリック塗装の質感を出



図1 光彩顔料（市販品）



図2 光彩塗装（拡大）

している（図2）。

光彩顔料はもともと塗料などの用途に開発されたもので、高温のガラス中では溶けてしまい光彩特性が失われてしまう。このため、一般的な陶磁器上絵用のフリット(ガラス)に光彩顔料を配合してメタリック調の上絵作製を試みても、焼成時に光彩顔料が溶けてしまい、メタリック塗装と同様なキラキラとした質感を得ることができない。

陶磁器上絵加飾においても、メタリック塗装と同じ雲母系光彩顔料を用いた雲母金上絵、雲母銀上絵、パール彩などの加飾方法は従来から存在し、雲母の反射による光彩特性を有しているが、光彩顔料が溶けない程度までガラスの量を極力減らして作製されているため、表面光沢に必要なガラスの量が不足してマット状になり、表面光沢のない全く異なった質感となってしまう。現在市販されている一般的な上絵用のフリットでは、光彩顔料のもつ本来の光彩特性と、上絵表面の光沢性を兼ね備えたメタリック調の上絵を実現することは困難である。

また、光彩特性を持つ陶磁器加飾法としては、他にもラスター彩(薄膜によって虹色に見える)、結晶釉(亜鉛結晶釉等)、金、銀、プラチナ上絵、釉裏金彩、釉裏プラチナ彩など様々な種類があるが、塗装製品における「メタリック」調の質感とは全く異なるものである。

以上のように、これまで陶磁器には、いわゆるメタリック調の塗装の質感に相当する光彩加飾は無かつた。メタリック調の光彩上絵が実現できれば、陶磁器製品において加飾の幅が広がり、新規顧客のニーズにマッチした新しいデザインの創出も期待される。

そこで本研究では、様々な製品の加飾で一般的な「メタリック」調の質感を有する全く新しい陶磁器用光彩上絵の開発を目指した。前述のとおり、市販されている一般的な上絵フリットを用いると、光彩顔料がガラスに溶け光彩特性が失われてしまうため、本研究

では一般的なフリットよりガラスの媒熔力(顔料を熔かす能力)を大幅に低下させた新しいフリットを開発することで、上絵ガラス中でも光彩特性が維持できるような新規光彩上絵を作製することを目標とした。

2. 実験方法

フリットの原料は所定量の割合で配合し、十分に混合した後に市販の耐火るつぼに入れ、電気炉で1300°C・2時間加熱し、熔融させガラスを作製した。これをポットミルおよび自動乳鉢で粉碎し上絵用のフリットとした。このフリットに市販の光彩顔料を添加し、光彩上絵具を作製した。

この光彩上絵具を水で溶いて、石灰釉磁器陶板表面に筆で塗布し、乾燥後約800°Cで焼成して光彩上絵試料を作製した。同様に、この光彩上絵具を用い転写紙を作製し、これを石灰釉磁器陶板表面に張り付け、乾燥後約800°Cで焼成して光彩上絵試料を作製した。

光彩上絵試料は、光沢度計(日本電色工業(株) 製VG2000)により表面の光沢度(Gs60°)を測定した。

光彩顔料および光彩上絵試料はFE-SEM(日本電子(株) 製JSM-6700F)によって表面及び断面の組織観察を行った。なお光彩顔料はX線回折装置(リガク製SmartLab)で分析を行い、上絵ガラス中の光彩顔料の分析については九州シンクロトロン光研究センターのBL15を用い評価を行った。

3. 結果と考察

3-1 光彩上絵の開発

ガラスの媒熔力を低下させるため、原料配合の検討を重ねることにより、陶磁器では今まで表現できなかつた「メタリック」調の質感を持つ光彩上絵(Metallic Style Glass :MSG)の開発に成功した^{[1][2]}(図3)。開発品は

- ・表面光沢(Gs60° 値)が75~90と一般的な盛和絵具と同等な光沢があり、且つ光彩性がある。(従来の上絵にない質感)
- ・焼成温度も従来の無鉛上絵と同じ(約800°C)。
- ・光彩顔料の粒径によって光彩感の変化をつけられる。
- ・4%酢酸溶液に24時間浸漬後も表面光沢変化なし。

の特徴を有している。



図3 開発した光彩上絵

3-2 光彩特性に及ぼすチタニア膜と下地色の影響

市販の光彩顔料は基材の板状粒子表面に酸化チタンの薄膜がコーティングされており、この膜によって高い反射特性が得られているが、このチタニア層の膜厚の違いによって光の吸収波長が異なっていることで、光彩顔料の発色が異なる、いわゆる「干渉色」としての特徴を持っている^[3]。この特徴を生かし光彩上絵を作製した結果、図4に示すとおり様々な発色の光彩上絵を作製することができた。但し、チタニア膜厚の変化による光彩顔料自体の発色は弱く、上絵の下地が白色(全反射)であれば上絵の発色は目立たないため、強い発色を得るためにには、下地色が黒色等の濃色系の必要がある。また、前述のとおり光彩顔料はチタニア膜厚の変化で光の吸収特性が変わるために、これを用いた光彩上絵は下地の色で発色が大きく異なる。この特性を活かし、様々な発色の光彩上絵を表現できることがわかった。



図4 彩顔料のチタニア膜厚の違いによる光彩上絵発色変化

3-3 光彩上絵ガラス中の光彩顔料の状態確認

光彩顔料のSEM像を図5に示す。光彩顔料の厚みは1 μm以下の非常に薄い雲母の板状結晶であり、この表面に反射率が高いチタニア膜等が形成されている。図6は光彩上絵断面のSEM像で上絵層の所々に板状粒子らしきものが分散されている事が確認できる。これ

が光彩顔料と考えられる。

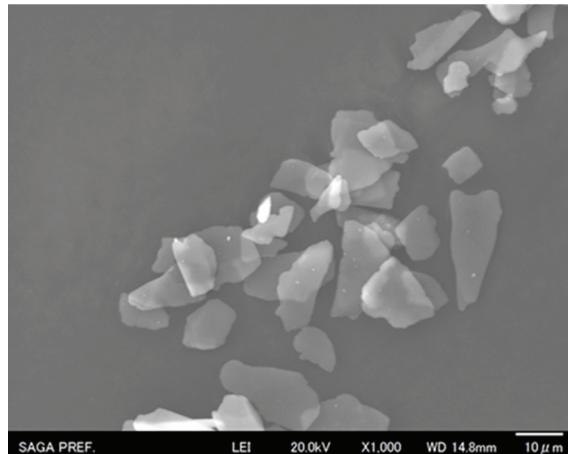


図5 光彩顔料のSEM像(1000倍)

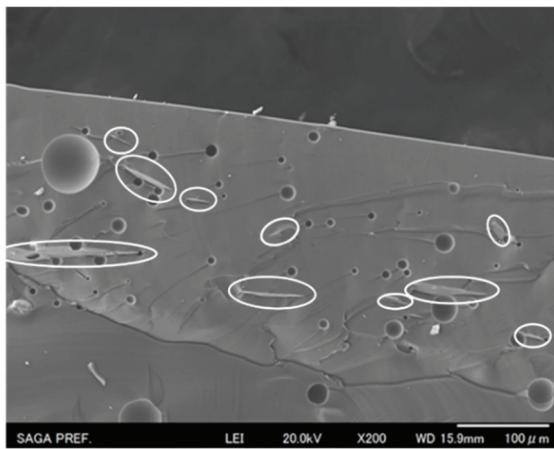


図6 光彩上絵断面のSEM像(200倍)
(○で囲われた部分が光彩顔料と思われる)

図7は光彩顔料のX線回折結果である。これから光彩顔料の基材である雲母が確認され、またわずかではあるが表面に形成されたチタニアのピークも確認できた。

陶板上の上絵を破壊せず表面を(株)リガク製X線回折装置Smartlabで測定したところ、長時間測定を行うことで上絵ガラス中の光彩顔料のピークが現れた。しかしその強度は非常に弱く、種々の条件で作製した光彩上絵中の光彩顔料の量の比較や状態比較ができるものではなかった。また、使用したX線回折装置は8keV(Cu管球)で、一般的な強度であれば、X線の進入深さは浅く、ごく表面部のみのデータしか得られていない可能性がある。そこでX線が数～数十μm深さまで侵入するシンクロトロン光の高エネルギーX線(15keV)を用いX線回折を行うことで、ガラス中の光彩顔料が測定でき、これら問題を解決できると考えた。

図8にシンクロトロン光の高エネルギーX線を用いたX線回折結果を示す。これから汎用X線回折装置結果より明確な結果が得られ、上絵中に光彩顔料の存在が確認できた。

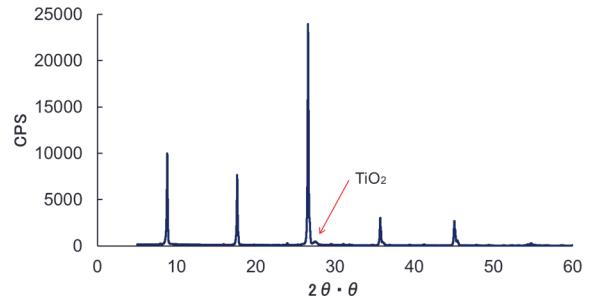


図7 光彩顔料のX線回折結果

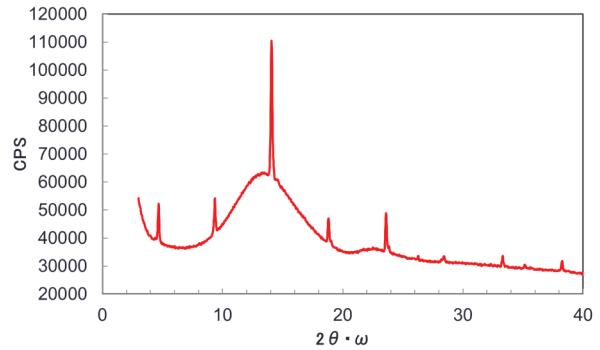


図8 光彩上絵表面のX線回折結果
(シンクロトロン光 15 keV 2次元検出器使用)

4. まとめ

陶磁器では今まで表現できなかつた「メタリック」調の質感を持つ上絵(Metallic Style Glass:MSG)の開発に成功した。

これによって、有田焼をはじめとする県内陶磁器製品の加飾の多様性や新しい陶磁器デザインの創出が期待でき、今まで佐賀県の陶磁器製品に興味を持ってもらえたかった新規顧客(若者や海外市場等)へアピールできると考えられる。

参考文献

- [1] 白石,佐賀県窯業技術センター令和元年度研究報告書, 31-36 (2020).
- [2] 特許 第6635610号
- [3] J.Jpn.Soc.Couleur Mater, 78(12), 568-571 (2005).