

光彩上絵の開発（シンクロトロン光を用いた上絵ガラス中の顔料の評価）

白石敦則

佐賀県窯業技術センター 研究企画課（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

メタリック調と呼ばれる光彩塗装は、身の回りのさまざまな製品に使用されているが、陶磁器製品においては、これまでこの様なメタリック調光彩塗装に相当する加飾はなかった。そこで本研究では、メタリック調の質感を持つ陶磁器用光彩上絵の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 上絵フリット(ガラス)の開発および光彩上絵試料の作製

混合したフリット原料を耐火るつぼに入れ、電気炉で 1300°C-2 時間加熱して、熔融、急冷してガラスとし、このガラスを粉碎することで、上絵用のフリット粉末とした。これに市販の光彩顔料を添加し、光彩上絵具を作製した。この光彩上絵具を用い、石灰釉磁器陶板表面に塗布し、乾燥後約 800°Cで焼成して光彩上絵試料を作製した。

2.2 光彩上絵ガラス中の光彩顔料の状態確認

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

従来の上絵フリット(ガラス)より媒熔力を低下させた新しいフリットを開発することで、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。(図 1)

3.2 光彩上絵ガラス中の光彩顔料の状態確認

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線回折を行う事で、ガラス中の光彩顔料が測定できると考えた。図 2 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。これから上絵中に光彩顔料の存在が確認できた。



図 1 開発した光彩上絵

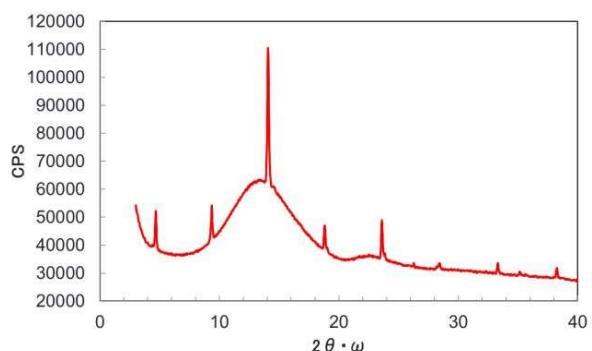


図 2 光彩上絵表面の X 線回折結果
(シンクロトロン光 15keV 2次元検出器使用)

新規光彩上絵の開発

シンクロトロン光を用いた上絵ガラス中の顔料の評価

メタリック系の光彩加飾

車、スマートフォン、家電品、……身の回りの製品はメタリックと呼ばれる光彩加飾の製品が増えている。製品によってはメタリックカラーが主流。



メタリック系加飾製品例



これもメタリック塗装に！

R2.10.21 九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会

メタリック系の光彩加飾



市販の光彩顔料



塗面の拡大写真

樹脂中に光を反射させる光彩顔料が分散されている。

陶磁器の光彩系加飾



結晶釉



ラスター彩



金彩



釉裏金彩

陶磁器加飾には光彩を利用した様々な加飾法があるが、これらはいわゆる塗装のメタリック調加飾とは異なっている。

陶磁器の光彩系加飾

雲母系光彩顔料を用いた陶磁器加飾例

雲母金上絵

雲母銀上絵



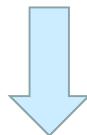
メタリック塗装と同様に雲母(マイカ)系光彩顔料を用いた雲母金・銀上絵は、雲母の反射による光彩があるが、表面の光沢がなく(マット)、塗面の光沢が強いメタリック塗装とは質感が異なる。

なぜ、メタリック塗装と同様の表現ができないのか

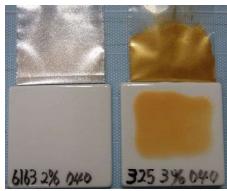
陶磁器のメタリック系加飾がない原因

上絵(ガラス)に光彩顔料を分散させればメタリック調上絵になるが……

市販の光彩顔料はガラスに熔けやすい。



市販の光彩顔料は主な用途が塗料であるため耐熱性(耐アルカリ)が考慮されていない。



雲母系光彩顔料に対する上絵フリット(ガラス)の添加割合を極力減らし、光彩顔料がガラスに熔けにくくしている。

→ガラスで表面を覆われておらず光沢がない

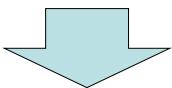
この様な原因から

陶磁器には、いわゆるメタリック塗装に相当する光彩加飾はなかった。

目的

「メタリック」調の今までにない
光彩上絵を開発する

手段



光彩顔料が上絵(ガラス)中に熔けずに残る

媒熔力が低いフリット(ガラス)の開発

結果

陶磁器製品では今まで表現できなかった、「塗装製品のいわゆる「メタリック」調の光彩性を持つ、全く新しい光彩上絵を開発した。



特許取得

(発明の名称) 上絵加飾材料、陶磁器製品、陶磁器製品の製造方法
(特許番号) 特許第6635610号

この新しい上絵に対する県内陶磁器業界の関心は大きく、すでに県内企業15社と特許実施許諾契約を結び、技術移転を進めており、既に一部商品化済み。

商品化例

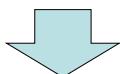


光彩上絵技術のガラス製品等への応用



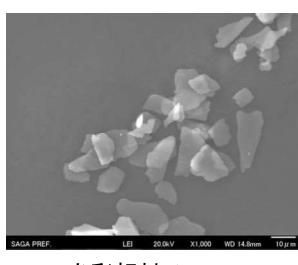
光彩ほうろう試作品

本当に光彩顔料がガラスに熔けていない?
光彩顔料表面のTiO₂膜は残っている?



ガラス中の光彩顔料の状態を明らかにする。

光彩顔料



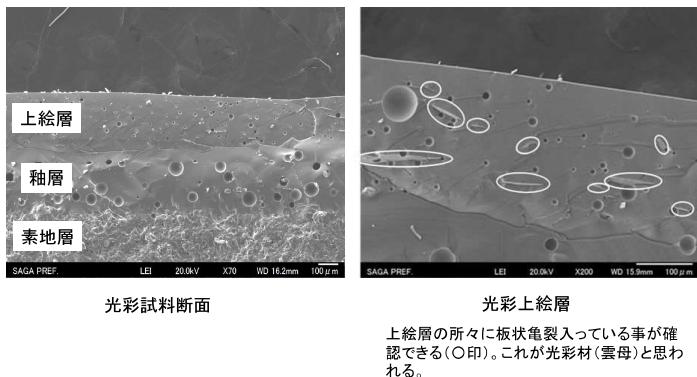
TiO₂膜厚: 数十nm

TiO₂等の高屈折膜
雲母等の板状結晶

厚みは1μm以下

光彩顔料のモデル

光彩上絵のSEM像(断面)



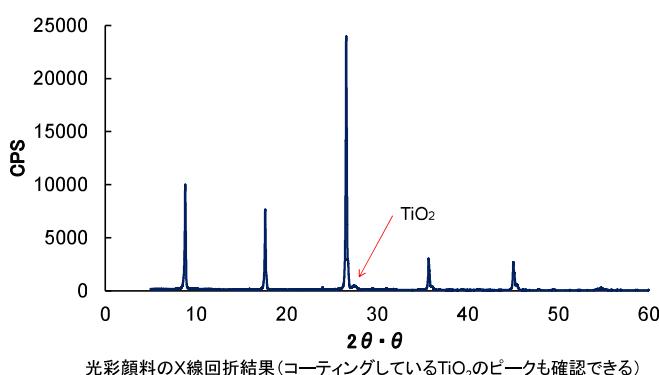
EDS分析

上絵ガラス中の元素分析(分布)を行うことで上絵ガラス中の光彩顔料の分散状態を確認。



しかし、光彩顔料と上絵フリットの構成元素は同じものが多く、光彩顔料のみに入っている元素はTiのみ。TiのKaとフリットに多く含まれているBaのLaの特性X線エネルギーは非常に近く、僅かな含有量のTiの分布を当センターのEDSで見るのは困難。

X線回折



X線回折

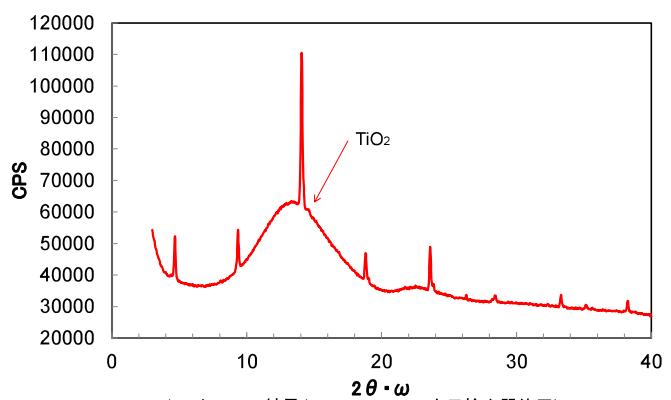


光彩上絵試料(非破壊)のX線回折測定を試みた。
一般的なX線回折装置で試みたが、ガラス中の光彩顔料の明確なピークは確認できなかった。

また、仮にピークが現れたとしても、8keV(Cu管球)で一般的な強度であれば試料表面部のみのデータではないか?

→知りたいのはガラス中の光彩顔料の状態。

シンクロトロン光の高エネルギーX線を用いることでこれら問題を解決できる! ? →X線が数十 μm 、ガラスに侵入できる! ?

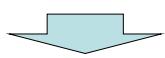


・汎用X線回折装置結果より明確な結果が得られた。
(上絵中に光彩顔料の存在が確認できた。)

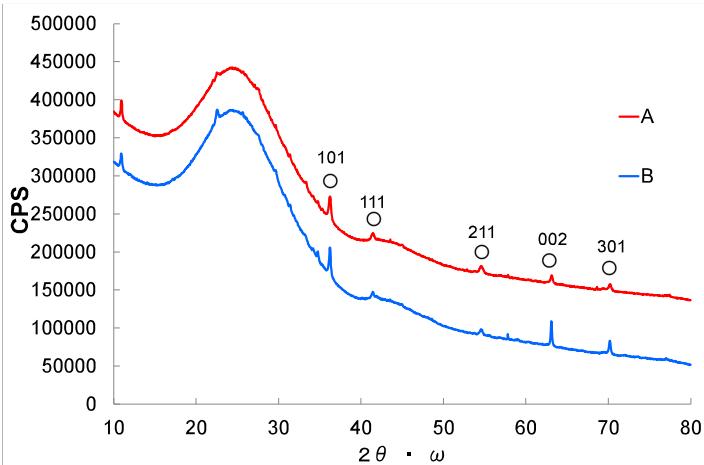
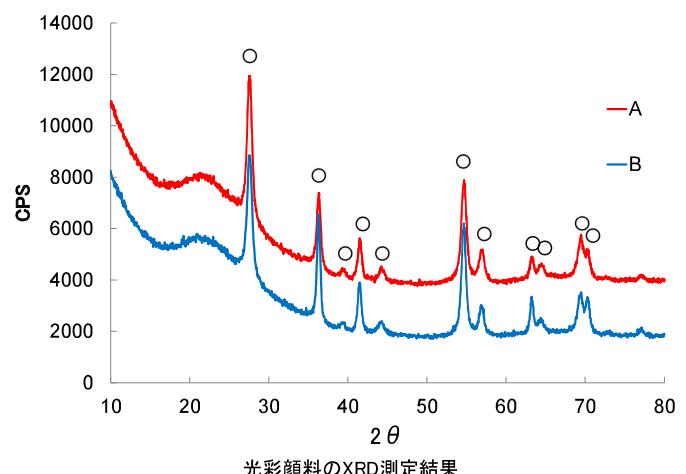
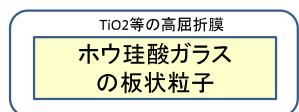
上絵ガラス中の光彩顔料(雲母ベース)はきれいに配向しており、OOX面のピークしか出でていない。

TiO₂膜の状態

TiO₂膜のX線回折結果が得られれば、より光彩顔料の状態確認ができる。
→熔けていないという証明になるのではないか。



ベースの板状物質が非晶質のホウ珪酸ガラスの光彩顔料を用いて測定。
このため、XRDではコーティング層のTiO₂のピークだけになり、よりコーティング層の
状態を明確に確認出来ると考えた。



まとめ

シンクロトロンのXRDを用いてガラス中の光彩顔料の評価を
試みた。

シンクロトロン光のXRD測定によって、上絵ガラス中の光彩顔料
の母材およびTiO₂膜のピークが確認できた。
→光彩顔料は上絵ガラス中に熔けずに存在！

ガラス中の光彩顔料が試料面に対し配向しているため、試料にコ
ーティングされているTiO₂の限られた面のピークしか出でていない。
→TiO₂膜はガラス中でも顔料板状物質にコートされてる模様。