

本研究では、昨年まで陶磁器製品の加飾として用いられる貫入内の汚れ防止¹⁾、陶磁器の食器洗浄器への適応性の向上²⁾、メタルマーク付着防止コーティング膜作成時のコストの削減³⁾等について報告してきた。しかしながら、そのコーティング膜の表面状態とメタルマーク付着状態については不明であった。そこで、本年度は、コーティング膜およびメタルマークが付着した表面状態を原子間力顕微鏡で観察し、それらの表面状態を明らかにした。

1. はじめに

私達の日常生活を向上させる新機能の探索が現在いろいろな分野で数多くの素材について行われている。セラミックスの分野においても例外ではなくセラミックス表面の高機能化がクローズアップされつつある。

陶磁器製品は、他の素材を用いた製品に比べ、汚れが付きにくく落としやすいというたいへん優れた特徴を有しているので食器等に長い間広く利用されてきたという歴史を持っている。しかしながら、日本人の洋食化等のライフスタイルの変化により陶磁器にも従来なかったメタルマーク付着等の問題が発生するようになってきた。

陶磁器製品に使用されている釉薬は、その透明性、防汚性等のため従来から我々の生活に広く、利用され親しまれてきた。その釉薬本来の機能をセラミックスコーティングにより現代のライフスタイルによりマッチするようさらに向上させ、新しい機能の要求に対応できるようにすることを目的に研究を進めている。

2. 実験方法

2.1 コーティング膜等の表面状態

原子間力顕微鏡(日本電子製 AFM JSPM-4210)により膜の表面形状を観察した。その測定条件は次の表 1 の通りである。いずれの写真も一辺は 500nm となっており倍率は同じである。

なお、測定に用いた陶磁器サンプルは、天草陶土を素地に使用して成形したタイルに珪灰石釉を施釉し 1300℃還元雰囲気焼成された

ものを使用した。この実験で用いた珪灰石釉は、表 2 に示す佐賀県内で製造されている標準的な磁器組成のものである。

表 1 AFM測定条件

項目	測定条件
測定モード	AC Mode
測定雰囲気	大気中観察
イメージサイズ	500nm×500nm*

*nm は、長さの単位で 100 万分の 1mm を表す

表 2 実験に用いた珪灰石釉の組成

ゼーゲル式
0.15Na ₂ O・0.50Al ₂ O ₃ ・5.20SiO ₂ 0.15K ₂ O 0.70CaO
使用原料
益田長石、対州長石、カオリン、珪灰石、天草陶石、石灰石、珪石等

メタルマーク付着防止コーティングについては、0.1mol/dm³ オキシ塩化ジルコニウム八水和物溶液を上記のタイルに均一に塗布、乾燥後、所定の温度で焼成して成膜を行なった。

メタルマークについては、一般に市場で使用されているカトラリーを想定するため家庭用ティースプーン等と同等の材質 SUS410(鉄にクロムが 13%含有、JIS がアメリカ合衆国の規格に合わせ組成を厳密に規定している)の組成を持つ実験用薬さじを用いて上述の磁器タイルの乾燥釉面に一水平方向に強く擦りつけ

る事で生じさせた。

以上の条件で、コーティング膜およびメタルマークの付着した珪灰石釉面を観察した。

2.2 原子間力顕微鏡による表面粗さ測定

前項の表面状態の観察の時と同様の条件でコーティング膜、コーティングしていない珪灰石釉面の表面粗さの測定を行なった。なお、表面粗さを評価するファクターには様々なものがあるが1つの傷等が測定値に及ぼす影響が非常に小さくなり安定した結果が得られる算術平均粗さ Ra を採用した。

3. 結果と考察

3.1 コーティング膜等の表面状態

図1は、コーティングを施していない珪灰石釉面の AFM 写真である。500nm 四方に 5nm 程度盛り上がった部分が数カ所見受けられる。他は円錐状の細かな起伏となっているのが分かる。

図2～図4は、 0.1mol dm^{-3} オキシ塩化ジルコニウム八水和物溶液を用いて成膜したコーティング膜表面の AFM 写真である。焼成温度はそれぞれ、 300°C 、 500°C 、 650°C である。

300°C で焼成したものは、コーティング前のものと比較すると盛り上がった部分が大きくなり先端部は丸みを帯び増加していることが

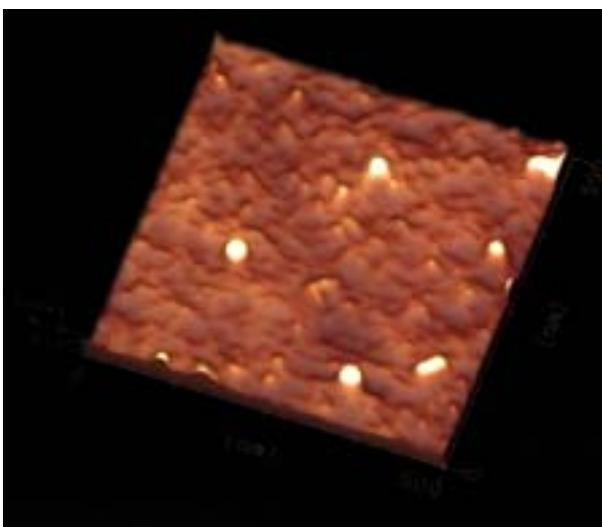


図1 珪灰石釉面の AFM 写真

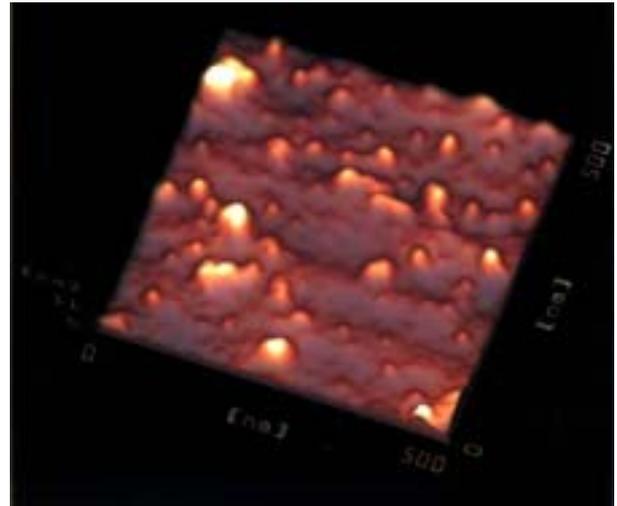


図2 コーティング膜面の AFM 写真(300°C 焼成)

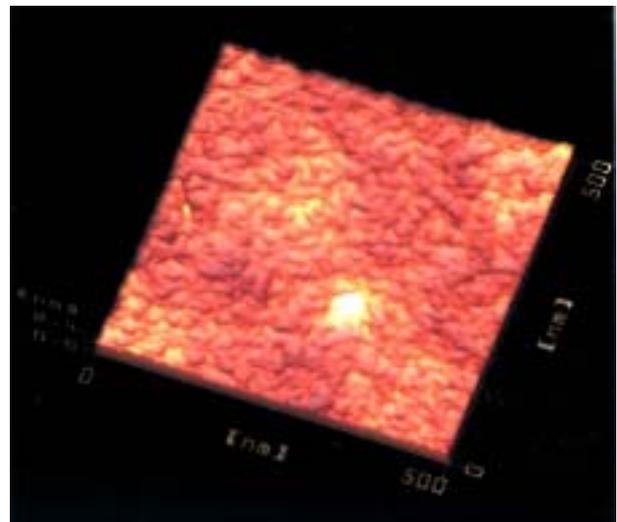


図3 コーティング膜面の AFM 写真(500°C 焼成)

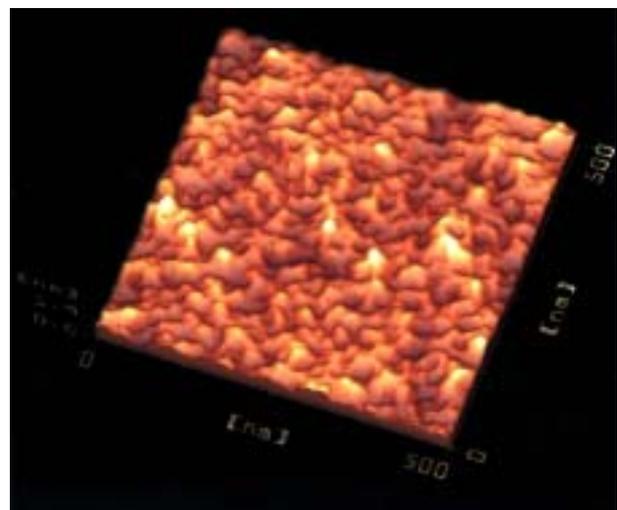


図4 コーティング膜面の AFM 写真(650°C 焼成)

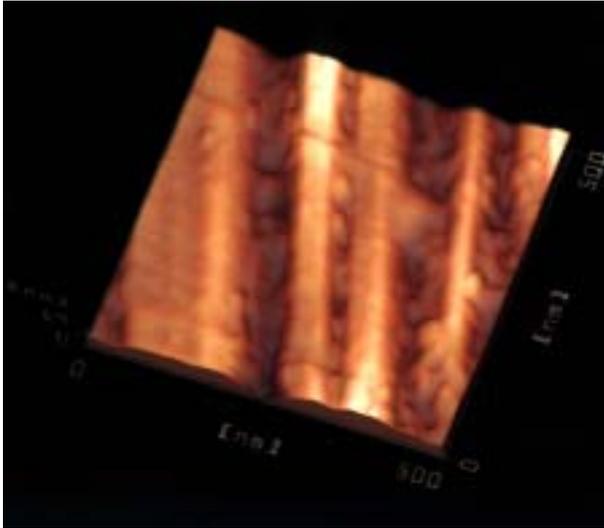


図5 メタルマーク付着面のAFM写真

分かる。500℃で焼成すると表面は、かなり細かい無数の均一の盛り上がった部分が生成してきている。650℃になるとその盛り上がった部分が大きくなって表面が粗くなっているのが観察される。表面の起伏を処理温度で均一に制御することによりコーティング膜に加わる摩擦力を軽減することが考えられる。

図5は、珪灰石釉にメタルマークが付着した表面のAFM写真である。珪灰石釉上に約20nmの起伏を生じながらメタルマークが付着しているのが分かる。

3.2 原子間力顕微鏡による表面粗さ測定

表3は、原子間力顕微鏡を用いて測定したそれぞれの表面の算術平均粗さ Ra である。300℃焼成のコーティング面は、未処理のものに比較すると3倍程度粗くなっている。500℃のものは、1/2程度に小さくなっており、650℃で処理した場合は、それより若干粗くなる傾向が見受けられた。

メタルマーク付着試験では300℃処理でも十分防止効果が見受けられるので表面粗さだけでなく、表面の耐傷性、形状、均一性等も寄与しているものと推察される。耐傷性については明らかにコーティング処理をすると向上することから300℃処理については、この寄与の方が大きいと考えると考えられる。

表3 表面の算術平均粗さ Ra

測定試料	表面粗さ Ra (nm)
珪灰石釉面 (未処理)	0.262
コーティング面 (300℃焼成)	1.19
コーティング面 (500℃焼成)	0.142
コーティング面 (650℃焼成)	0.182
メタルマーク付着面	2.45

4. まとめ

本研究では、昨年まで陶磁器製品の加飾として用いられる貫入内の汚れ防止¹⁾、陶磁器の食器洗浄器への適応性の向上²⁾等について報告した。本年度は、コーティング膜およびメタルマークが付着した超微視的表面状態を原子間力顕微鏡で観察しその表面状態を明らかにした。

メタルマークの付着には表面粗さだけでなく、表面の耐傷性、形状、均一性等が関係していることが分かった。

今後も、生活様式の変化によってでてくる新しい機能の要求に応えるようさらなる研究を進めていく予定である。

5. 謝辞

本研究で陶磁器表面の釉薬およびセラミックスコーティング膜表面の観察等の測定については日本電子株式会社応用研究所にご協力をいただきました。記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 桑田和文、平成12年度佐賀県窯業技術センター業務報告書 p82-83
- 2) 桑田和文、平成12年度佐賀県窯業技術センター業務報告書 p83
- 3) 桑田和文、平成12年度佐賀県窯業技術センター業務報告書 p83-84