

3. 共同研究

1) コーティングによるセラミックスの表面改質

桑田和文

当センターは、陶磁器製品の付加価値付与による産業振興を目的に、コーティングによるセラミックスの表面改質について取り組んできている。これまで、陶磁器表面に撥水の性質を付与するための技術としては、フッ素樹脂等の撥水剤と陶磁器表面の密着性を向上させる技術^{1), 4)} やセラミックス膜のみで陶磁器に撥水性を付与する技術²⁾等を報告している。しかしながらこれらの現象を引き起こす表面の分析については行われていない。また、この現象を実際の陶磁器製品に実用化するには再現性の向上のためコーティング膜の作成条件の検討が不可欠である。

そこで、16年度は、陶磁器の付加価値を高める技術としてコーティングによるセラミックスの表面改質を行う際、必要となる表面の分析について検討を行った。また、フッ素樹脂等の撥水剤を用いない通常陶磁器製品に含有している元素のみの組成の撥水の性質をもったコーティング膜の作成条件等についても検討を行った。

1 はじめに

当センターは、陶磁器製品の付加価値付与による産業振興のためコーティングによるセラミックスの表面改質について取り組んできた。^{1), 2)} これまで陶磁器表面に撥水の性質を付与するための技術としては、フッ素樹脂等の撥水剤と陶磁器表面の密着性を向上させる技術¹⁾を報告した。さらに、製造コストの減少、食器などに用いた際の水滴の挙動向上、近年のライフスタイルの変化で新しく登場した電化製品に対応するための耐熱性向上などの改善を目的にそのような撥水剤を用いることなく陶磁器製品に本来含有している元素のみの組成のセラミックス膜のみで陶磁器に撥水性を付与する技術²⁾等を報告している。

最近、撥水による技術は技術移転も進み、“後引きしないしょうゆ差等の注器”など佐賀県内の企業により続々と商品化されつつある。このような付加価値を向上させた製品は今後ますます中国製の低価格製品や他の産地の製品との差別化および機能重視の消費者の満足度を上げるために貢献する技術として必要となってくるであろうと思われる。

しかしながら今までこれらの技術の撥水等の現象を引き起こす表面の分析について行われていない。陶磁器へ撥水等の付加価値を高めるコーティ

ングには、ジルコニウム、アルミニウム等の元素やフッ素系等撥水剤が原料として用いられる。そこで、本年度は、陶磁器表面上に施されたそれらの分析が直接可能かどうか検討を行った。また、フッ素樹脂等の撥水剤を用いないコーティング膜の作成条件等についても検討を行った。

2 実験方法

2.1 測定試料の作成

成膜に用いた基板試料には、佐賀県内で製造されている一般的な天草陶土を用いた磁器組成のものを使用した。この実験で用いた基板上の釉薬にも一般的な珪灰石釉を用いた。

撥水膜コーティングについては、原料溶液を上述のタイル(10×10mm)上に均一に塗布、乾燥後、各温度で焼成して撥水膜の成膜を行なった。なお、作成した試料は、次の表のとおりである。

表1 実験に用いた膜

No.	コーティング等の種類等	
技術	コーティング表面含有元素	陶磁器に付与する主な効果
1 ²⁾	アルミニウム	撥水性向上
2 ³⁾	ジルコニウム	耐メタルマーク付着性向上
3 ⁴⁾	フッ素	撥水性向上
4	陶磁器釉表面	(未処理)

2.2 表面分析

エックス線光電子分光装置(島津製作所/KRATOS製 AXIS-HS型)によって前述の試料表面の測定を行なった。実験条件は表2のとおりである。

表2 実験条件

条件名	値等
Scan type	regular
Anode	MgK α
X線源の電圧	15kV
Neutralizer	使用
イオン銃	Ar ⁺

2.3 コーティング膜の作成条件

フッ素樹脂等の撥水剤を用いないコーティング膜(表1の技術No.1)について塗布方法、塗布量と焼成後の性状の検討を行った。予備実験によりディッピング法による塗布と比較してスプレー法が再現性が優れていることが分かっていたので塗布条件の検討にはスプレー法を用いた。平成14年に報告した接触角が極大値を持つ組成のゾル²⁾を調製しスプレーにて珪灰石釉タイル上に塗布を行った。乾燥後、焼成してゾル塗布量の異なるサンプルを作成した。評価は各乾燥後の重量(g/m²)での焼成後のサンプルの塗布均一性および撥水性を目視により評価することで行った。

2.4 コーティング膜の耐久性

2.1の項と同様の組成のタイル(60mm×60mm)の表面にディッピング法で塗布し920℃で焼成したものを、業務用食器洗浄機にて業務用食器洗浄機用洗剤とリンス剤を実際の使用と同様に使用して、500回の洗浄試験を実施しその後目視により撥水性を評価した。

3 結果と考察

陶磁器の表面改質において撥水などの性質を考える際その表面に存在する元素をとらえることは非常に重要なことである。通常用いられる機器分

析法である蛍光エックス線法は、比較的容易な方法であるが下地である釉薬の情報に打ち消されてしまい薄膜の情報を得るのは困難である。特に陶磁器に含まれている元素についてはその判定は困難である。一方、エックス線光電子分光法(X-ray Photo-emission Spectroscopy=XPS)は高真空下におかれた試料表面にX線を照射し光電効果により最表面から放出される光電子の運動エネルギーを測定する分析法であり、光電子の脱出深さが数nmであることからコーティング膜の最表面を構成する元素の情報のみを得ることができる。このような理由によりエックス線光電子分光法による定性分析を運動エネルギーの位置から最表面に存在する元素を特定することを試みた。

図1は、アルミナを主成分とした撥水膜表面の測定結果である。1136および1181eVにAlのものとみられるピークがみられた。

図2は、ジルコニア膜表面の測定結果である。922および1072eVにZrのものとみられるピークがみられた。

図3は、ジルコニア膜上にフッ素系樹脂をコーティングした表面の測定結果である。566、626および654eVにFのものとみられるピークがみられた。

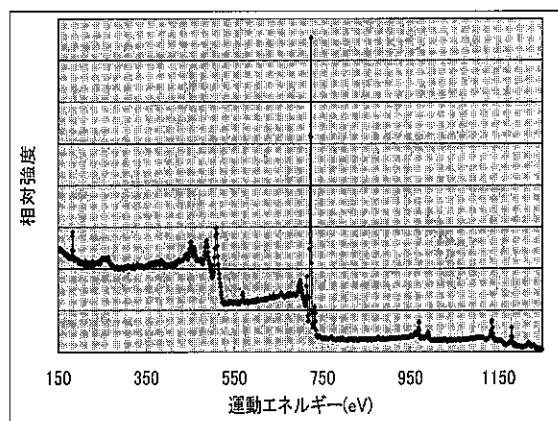


図1 アルミナを主成分とした撥水膜表面(技術1)

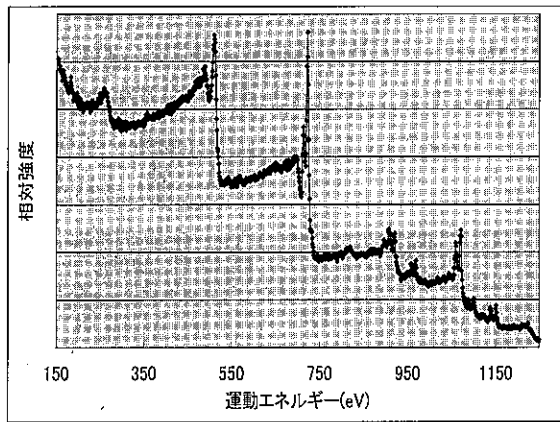


図2 オキシ塩化ジルコニウムを用いて作成した膜表面 (技術2)

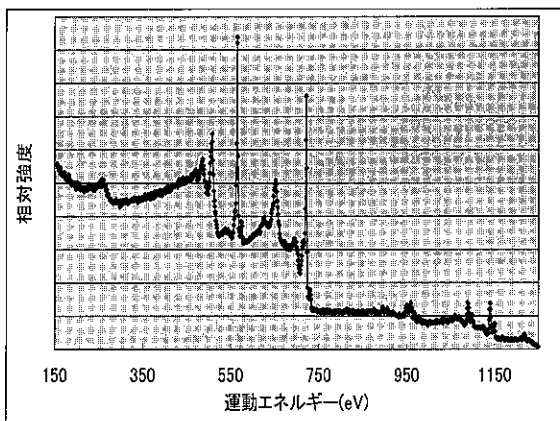


図3 オキシ塩化ジルコニウムを用いて作成した膜上にフッ素系樹脂をコーティングした表面 (技術3)

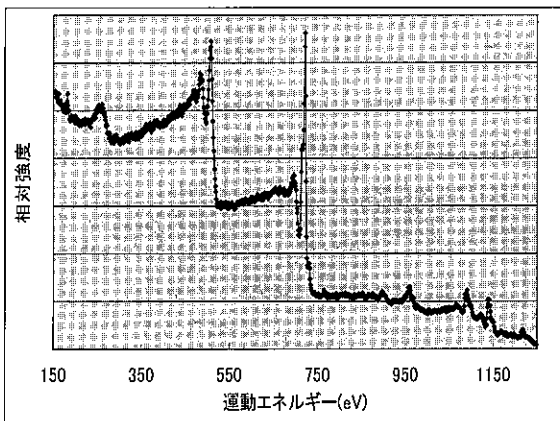


図4 未処理の陶磁器表面

図4は、未処理の陶磁器釉表面の測定結果である。183eVにNa、900eVにCa、961eVにK、1091および1142eVにSiのものとみられるピークがみられた。陶磁器磁器表面には、通常釉薬に含まれるナトリウム、カリウム、カルシウム、ケイ素がみられ、

他の3つのコーティングを施したものはその主成分元素が観測できた。このエックス線光電子分光法を用いると目視や蛍光エックス線分析では判別が不可能なものが可能になるということが分かる。

3.3 コーティング膜の作成条件

スプレーで吹きつけ乾燥、焼成したときの塗布量は650℃焼成時、乾燥後の塗布量を1.0~2.0 g/m²になるようコントロールした時が膜の均一性が良好であった。また1.3~1.5g/m²の時が撥水性が良好であった。

3.4 コーティング膜の耐久性

920℃焼成品の場合業務用食器洗浄機による500回の洗浄後も撥水性は消失することはなかった。

4 まとめ

当センターは、陶磁器製品の付加価値付与による産業振興のため、コーティングによるセラミックスの表面改質について取り組んできた。陶磁器へ撥水等の付加価値を高めるコーティングには、ジルコニウム、アルミニウム等の元素やフッ素系等撥水剤が原料として用いられる。エックス線光電子分光法 (XPS) を用いるといずれを用いたコーティングにおいてもその最表面の元素分析が可能であることが確認できた。また、撥水剤を用いないセラミックスコーティング撥水膜は、塗布量によって膜の均一性および撥水性に差があることが分かった。さらに食器洗浄機による500回の耐久性ももちあわせていることが確認できた。

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 p82-84
- 2) 桑田和文、平成14年度佐賀県窯業技術センター業務報告書 p104-106
- 3) 白石敦則、平成11年度佐賀県窯業技術センター業務報告書 p122-124
- 4) 白石敦則、平成9年度佐賀県窯業技術センター業務報告書 p141-143