

## 10) 機能性薄膜の製膜と評価技術に関する研究

### 10-2 各種釉薬の焼成温度による接触角の変化 第2報

桑田 和文

本研究は陶磁器の表面を汚れにくく洗浄が容易にする陶磁器製造技術の開発を目的に行なっている。本年度は新しく開発したコーティングの技術<sup>1)</sup>の応用として直接的な釉薬表面の改質で撥水の性質をもった表面に変えることができるかどうかの可能性を探るため基礎的データの収集を行なった。この結果、各種釉薬の焼成温度の違いによる撥水の程度が把握できた。このことにより表面の組成以外に必要な表面状態に関する重要な知見・指針が得られ今後のより低コスト・高耐久性等の性質を持つ陶磁器への撥水性付与技術の開発への可能性が見出せた。

#### 1. はじめに

近年の環境問題に対応する社会の関心の高まりに対応する技術は各分野において多様化の傾向がある。工業製品には、製造され、使われ、廃棄されるそれぞれの工程において地球環境にやさしい技術が次々と導入されてきている。その中には洗浄が容易であるという機能性に着目した製品では、今までの衛生陶器の分野に有機ガラスを素材として取り入れた“陶器でない”製品も参入してきており既存の陶磁器のシェアを奪おうという動きも既に出てきている。

陶磁器分野も例外ではなく、環境問題に取り組むべきだという社会的要請や他素材の進出に迅速に対応するため、これまで当センターでは、陶磁器の製造工程においてはCO<sub>2</sub>削減を目的とする技術として低温焼成用陶土の開発<sup>2)</sup>、廃棄の際のリサイクル工程においてはエコ陶土の開発<sup>3)</sup>等を行なってきた。

陶磁器が一般消費者に使用されている間に環境負荷低減に貢献することを目的にした技術が本研究の“陶磁器の表面を汚れにくく洗浄を容易にする技術”である。高度化する消費者ニーズに陶磁器製品が対応するため開発したこのような技術は県と特許許諾を結んだ県内企業により異業種企業も参入し商用化が積極的に進められつつある<sup>4)</sup>。

本年度は既存の釉薬の本来の焼成温度を変えることにより焼成後のさまざまな表面状態を得、その表面の接触角を変化させる可能性を探る目的で研究を行なった。(書式：標準；10P)

#### 2. 実験方法

釉薬は、佐賀県内で使用されている代表的なものの中からその含有成分に着目して次ページの表1～表5の5種を試験対象として選定した。表中の化学組成(wt%)の値は、各々の釉薬を乾燥したのから定法によりホウ酸リチウムを主成分としたガラスビードを作成し蛍光X線分析装置(理学電機製ZSX-100e型)による半定量分析を行い強熱減量分を差し引き全体が100%になるよう換算したものである。表中のゼーゲル式はこの化学組成の値から算出したものである。バリウム釉は、通常透明釉としては使用されることがないため、着色のためCoが0.05%添加してあるバリウム釉Bを採用した。他の釉薬については着色剤無添加のものを採用した。

素焼きは、天草撰中陶土を用いてタイル状(48×48×6mm)に成形したものを920で焼成したものをを用いた。

施釉は各々の釉薬についてディッピング法によりタイルの片面にのみ行なった。

本焼成は、電気炉による酸化焼成で行った。各々の釉薬のさまざまな表面状態を再現するため釉薬の焼成温度は普通適用される1300を中心に低めの1200、1240、1260、1280、高めの1320、1340、1360、1400の合計9種類とした。

焼成後、中性洗剤で洗浄後さらに蒸留水による洗浄を行った。そのあと常温で十分に乾燥を行ない経時変化による測定値のばらつきの影響を少なくする

表1 珪灰石釉Wの組成

珪 灰 石 釉 W	ゼーゲル式
	0.68CaO・0.48Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・4.86SiO <sub>2</sub> 0.04MgO 0.14Na <sub>2</sub> O 0.14K <sub>2</sub> O * SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =10.1 透明釉
	化学組成 (wt%)
	SiO <sub>2</sub> 72.27 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12.24 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.20
	TiO <sub>2</sub> 0.04 CaO 9.43 MgO 0.37
	Na <sub>2</sub> O 2.19 K <sub>2</sub> O 3.26

表2 合成柞灰Iの組成

合 成 柞 灰 釉 I	ゼーゲル式
	0.66CaO・0.40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・3.45 SiO <sub>2</sub> 0.14MgO 0.02P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.11Na <sub>2</sub> O 0.09K <sub>2</sub> O * SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =8.6 透明釉
	化学組成 (wt%)
	SiO <sub>2</sub> 66.86 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13.14 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.26
	TiO <sub>2</sub> 0.07 CaO 11.86 MgO 1.76
	Na <sub>2</sub> O 2.30 K <sub>2</sub> O 2.88 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.87

表3 タルク釉Tの組成

タ ル ク 釉 T	ゼーゲル式
	0.56CaO・0.72 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・6.34 SiO <sub>2</sub> 0.16ZnO 0.09Na <sub>2</sub> O 0.19K <sub>2</sub> O * SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =8.8
	化学組成 (wt%)
	SiO <sub>2</sub> 74.09 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 14.22 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.25
	TiO <sub>2</sub> 0.03 CaO 0.14 MgO 4.37
	Na <sub>2</sub> O 1.05 K <sub>2</sub> O 3.39 ZnO 2.46

表4 バリウム釉Bの組成

バ リ ウ ム 釉 B	ゼーゲル式
	0.04CaO・0.48Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・4.03SiO <sub>2</sub> 0.18Na <sub>2</sub> O 0.04K <sub>2</sub> O 0.01SrO 0.73BaO * SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =8.4 Co0.05%青の着色あり
	化学組成 (wt%)
	SiO <sub>2</sub> 57.37 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11.68 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.24
	TiO <sub>2</sub> 0.08 CaO 0.57 MgO 0.00
	Na <sub>2</sub> O 2.70 K <sub>2</sub> O 0.92 SrO 0.32
	BaO 26.12

表5 長石釉Fの組成

長 石 釉 F	ゼーゲル式
	0.43CaO・0.66Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・3.94SiO <sub>2</sub> 0.17Na <sub>2</sub> O 0.40K <sub>2</sub> O * SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =6.0 気泡が多く下地のゴスがぼやけて見える
	化学組成 (wt%)
	SiO <sub>2</sub> 62.81 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 17.87 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.16
	TiO <sub>2</sub> 0.00 CaO 6.30 MgO 0.07
	Na <sub>2</sub> O 2.77 K <sub>2</sub> O 10.02

ため1週間以上経過したものについて固液界面解析装置(協和界面科学製、DropMaster500型)により接触角の測定を行なった。測定条件は平成17年度分佐賀県窯業技術センター研究報告書<sup>5)</sup>のとおりであるが、室温は23℃、湿度は40%であった。水滴の量は2μl、測定点は全範囲を網羅するよう1サンプルあたり10点とした。次の項に示す接触角の値は、それら10点の相加平均の値である。焼成後の表面の様子はデジタルHDマイクロスコープ(キーエンス製VH-7000型)により観察を行なった。

### 3. 結果と考察

各々の釉薬の接触角の焼成温度による変化を次の図1に示す。

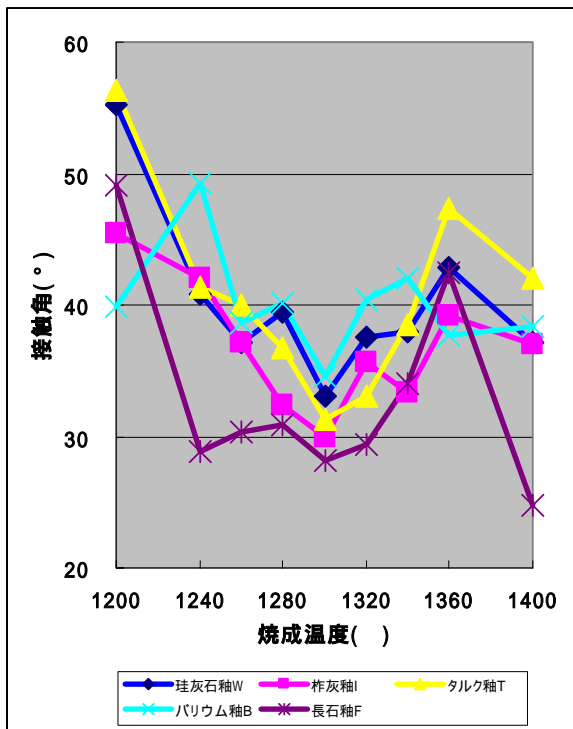


図1 接触角の焼成温度による変化 (8P)

採用したいずれの釉薬も 1300 付近に接触角の極小値を持っていることが分かった。焼成温度が高い側にはいずれも極大値 Hmax が存在し、その点を過ぎると、接触角は減少する傾向があることが分かった。長石釉 F の焼成後の表面のデジタルHD マイクロスコープ画像の例を次の図2～図5に示す。図中の下方の青い線は撥水性と焼き締まりの程度を見るためにつけた水性青インクの線である。また、図右下の黄色い線の長さは0.1mmである。

長石釉 F を例にとってみると、図2の1200 においては、ガラス化しておらず焼け残った粒子が観察できた。釉薬は焼き締まっていないため青色の水溶性インクは、完全に釉薬に染み込んでいる状態であった。数時間後、水による洗浄を行ってもインクは落とすことができなかった。図1のグラフでは接触角が50° 近くある。これは、ガラス化しておらず焼きしまっていないために存在する細孔に存在する空気のためと考えられる。長時間水に浸すと染み込

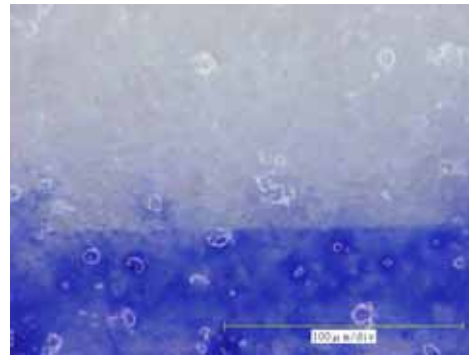


図2 長石釉 F 焼成温度 1200 の釉表面

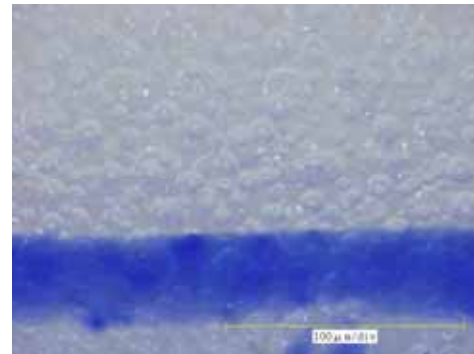


図3 長石釉 F 焼成温度 1300 の釉表面

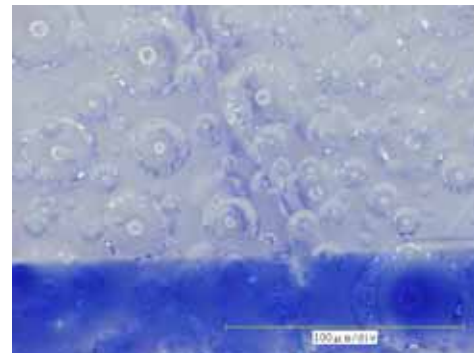


図4 長石釉 F 焼成温度 1360 の釉表面

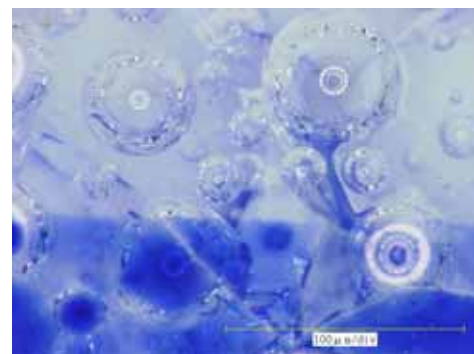


図5 長石釉 F 焼成温度 1400 の釉表面

でしまうので撥水の性質により汚れを落としやすくすることを目的とする用途には使用できない表面状態であるといえる。

1240 以上の焼成温度では釉薬の表面がガラス化し光沢を有していた。貫入部分を除き、指でインクを多少強くこすると落とすことができ、また、数時間後の水による洗浄試験においても簡単にインクを落とすことができる状態であった。

図3の1300 焼成においては釉薬の表面に焼成時に生じた0.01mmオーダーの大きさの無数の気泡の跡が隙間なくクレーター状に残っているのが観察された。他の釉薬グループにおいても同様な状態のクレーター状の気泡の跡が観察された。いずれの釉薬のグループも図1から読み取れるように1300 で接触角が最小値となっている。したがって、このような表面形状の時には、組成に関係なく接触角が小さくなるということが示唆される。この巨視的な観察において、お互いに接触した0.01mmの気泡跡は濡れやすい表面形状ということが出来る。したがって、撥水の性質により、汚れを落としやすくすることを目的とする用途には使用できない表面形状であるといえる。

焼成温度の上昇とともに1360 では気泡が最大で0.03mm程度に大きくなり、気泡の形態も1300 に比べ、隣の気泡と接触していない状態となっている。この焼成温度では、著しい気泡の大きさの増大が見られた。また、図1よりこの温度で接触角は極大値をとることが分かった。

さらに高温の1400 では無数の貫入が発生し、気泡が最大で0.06mmと大きくなっている。これらの無数の貫入に青色の水溶性インクが染み込むため水による洗浄で落とすことはできなかった。この表面形状は撥水の性質により、汚れを落としやすくすることを目的とする用途には使用できない。

本実験における焼成温度の範囲では、洗浄性に問題がなく水溶性の汚れの落ちやすさの指標の接触角が最大になるのは1360 の表面形状であることが分かった。

#### 4. まとめ

これらの結果より、組成が同じでも焼成温度を変えることで表面状態を変化させ接触角の値を10～25°の範囲で変化させることが可能であることが分かった。しかしながら、実際には焼成温度を現在の1300 から変化させることは製品強度・発色の面で望ましくない。本実験の結果は、接触角を大きくするために単に現在の焼成温度を上げればよいということを示しているのではない。

現時点では新しく開発したコーティングの技術<sup>9)</sup>を施して撥水の性質を付与されたものとそうでないものの差異を電子顕微鏡にて見つけるには至っていない。また、釉薬の組成が同じでも撥水の性質の付与が可能なものと不可能なものがあるがその原因も分かってはいない。今回の実験の結果は、巨視的な視点から見た際のこれらの原因の解決に有用な情報を与えている。

現在、非常に限られた条件で上絵なしの本焼成品にコーティング処理したものを1300 RFで再焼成することで陶磁器の表面に撥水の性質を与えることができることを確認している段階である。今後、今回得られたデータより得られた知見を生かし表面状態をコントロールすることで撥水性の再現性の向上さらには1工程手前の施釉直後に処理を施し1度の焼成で可能になることを目指し研究を進めていく予定である。

#### 参考文献

- 1) 桑田 和文,佐賀県窯業技術センター平成14年度業務報告書,104-106(2003)
- 2) 寺崎 信,佐賀県窯業技術センター平成12年度業務報告書,47-51(2001)
- 3) 志波 雄三,佐賀県窯業技術センター平成14年度業務報告書,77-81(2003)
- 4) 株式会社創研,(財)佐賀県地域産業支援センター可能性試験報告書(平成17年度)9-17(2005)
- 5) 桑田 和文,佐賀県窯業技術センター平成18年度研究報告書,38-41(2007)[前報]

