

新規光彩材料の開発

白石 敦則、釘島 裕洋
佐賀県窯業技術センター

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、これまでこのよう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、このような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。その結果、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った「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。

Development of new brilliant overglaze

SHIRAISHI Atsunori, KUGISHIMA Masahiro
Saga Ceramics Research Laboratory

There are many industrial products that are metallically painted and have a brilliancy finish. On the other hand, in ceramic products, there was no decoration equivalent to such metallically painted. The purpose of this study is to develop new brilliancy overglaze with such metallically painted. As a result, by developing a new frit, we succeeded in developing an overglaze (Metallic Style Glass; MSG) with such metallically painted that had not been seen in ceramics before.

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)に光彩顔料を添加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、メタリック塗装のようなキラキラとした質感を得ることができない。



図1 光彩顔料



図2 光彩塗装(拡大)

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、光彩顔料が熔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。そのため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った。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無鉛上絵フリットを用いると、光彩顔料がガラスに熔け光彩特性が失われてしまうため、本研究では一般的な無鉛上絵フリットよりガラスの媒熔力(顔料を溶かす能力)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的とした。

2. 実験方法

2.1 フリットの開発および光彩上絵試料の作製

フリットの開発においては、今後の市販化を見据え、既存の上絵フリットに使用されている原料のみを用いることとしその中で、一般的な無鉛上絵フリットよりも、ガラスの媒熔力を大幅に低下させ、かつ融点や熱膨張係数が従来の上絵フリットと変わらないようなガラス組成となる配合の検討を行った。まず各条件の割合で配合し、十分に混合されたフリット原料を耐火するつぼに入れ、電気炉で

1300℃・2時間加熱して、熔融、急冷してガラスとした。そしてこのガラスをポットミルおよび自動乳鉢で粉碎することで、上絵用のフリット粉末とし、これに市販の光彩顔料を0.3~10mass%添加し、光彩上絵具を作製した。

この光彩上絵具に水を加えて、石灰釉磁器陶板表面に筆で塗布し、乾燥後約800℃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℃で焼成して光彩上絵試料を作製した。

2.2 光彩顔料及び光彩上絵試料の組織観察

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 Smart Lab)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tron光研究センターの BL15 を用い評価を行った。

2.3 光彩上絵試料の光彩特性評価

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(G_s60°)を測定した。また、光彩特性の評価は変角度分光分析装置(日本電色工業(株)製のGC5000)を用いて行った。

なお、この変角度分光分析装置は塗料メーカーなどで塗装の光彩性を評価するために使用されているものである^{1,2)}。その原理はメタリック調の光彩特性を有する試料が入射光の角度や受光角の角度(見る角度)によって、反射光の強さが変化することを利用した測定法であり、入射光角度を一定にして受光角を変化させ XYZ 表色系の視感反射率 Y や $L^*a^*b^*$ 表色系の L^* 値を測定し、その変化を

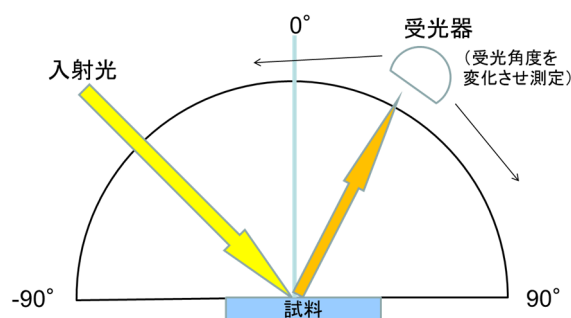


図3 変角度分光測定イメージ図。

見るものである(図3)。一般的にメタリック感がない試料は入射光に対して、反射光は、正反射が多いのに対し、メタリック感が高い試料は高反射性の板状粒子が様々な方向に向いているため、入射光に対して、様々な角度で反射し、正反射成分が拡散される。そこで本研究では入射光角度を45°とした時の反射光の拡散状態を比較検討した。

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、高温でのガラス化の状態に影響を与えるアルカリ金属、アルカリ土類金属その他の種類および添加量を検討した結果、従来の無鉛フリット組成より、

- 1.アルカリ金属→Li, Na の添加量を減らし、Kを増やす。
- 2.アルカリ土類金属→Ba の添加量を減らし、Caを増やす。
- 3.SiO₂およびB₂O₃の割合を増やす。

という方向で良好な特性を得ることができ、さらに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った「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(図4)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℃)。
 - ・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4 開発した光彩上絵

3.2 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1μm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⁴⁾。図6は開発した光彩上絵表面のSEM像で上絵ガラス中に光彩顔料らしきものが分散されていることがわかる。図7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。

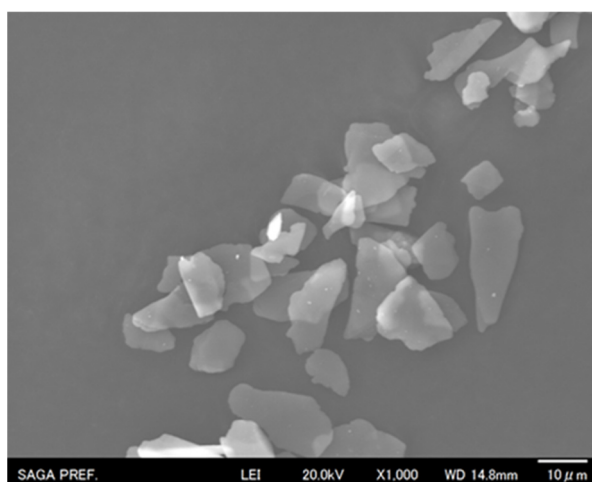


図5 光彩顔料のSEM像(1000倍)。

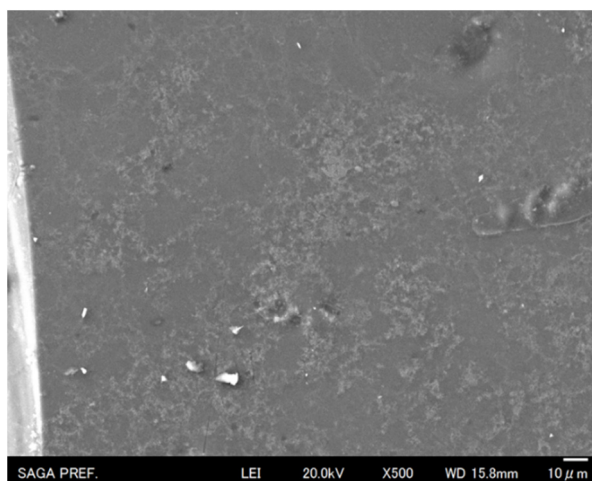


図6 光彩上絵表面のSEM像(500倍)。

図8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。

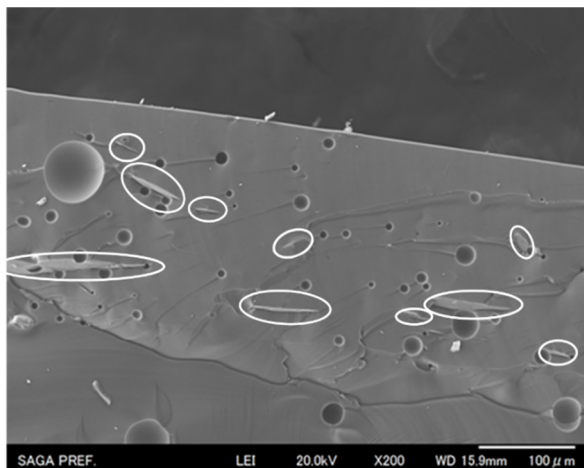


図7 光彩上絵断面のSEM像(200倍)
(○で囲われた部分が光彩顔料と思われる)。

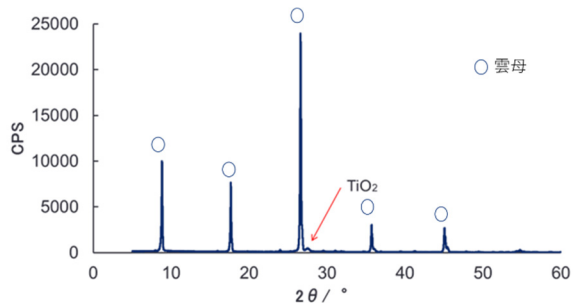


図8 光彩顔料のX線回折結果

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8 keV(Cu管球)で、一般的な強度であれば、X線の進入深さは浅く、ごく表面部だけ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tron光の高エネルギーX線(15 keV)を用いたX線回折を行う事で、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9にシンクロtron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雲母のピークが確認され、上絵中に光彩顔料の存在が確認できた。

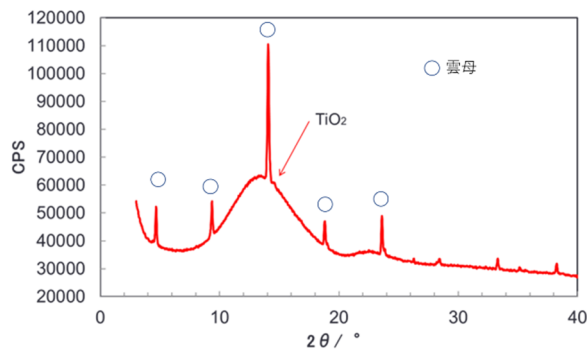


図9 光彩上絵表面のX線回折結果
(シンクロtron光 15 keV 2次元検出器使用)

3.3 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。このチタニア層の膜厚の違いによって光の吸収波長が変化することで、光彩顔料の発色が異なる、いわゆる「構造色」としての特徴を持っている(図10)⁴⁾。この特徴を生かし光彩上絵を作製した結果、図11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(図12)。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。

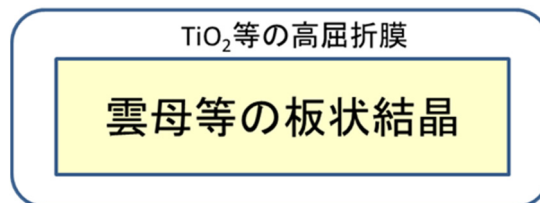
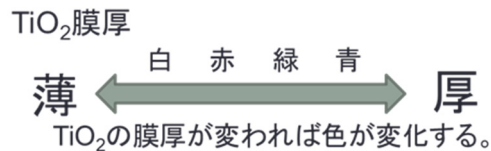


図10 光彩顔料モデル。



図11 光彩顔料のチタニア膜厚の違いによる光彩上絵発色変化.

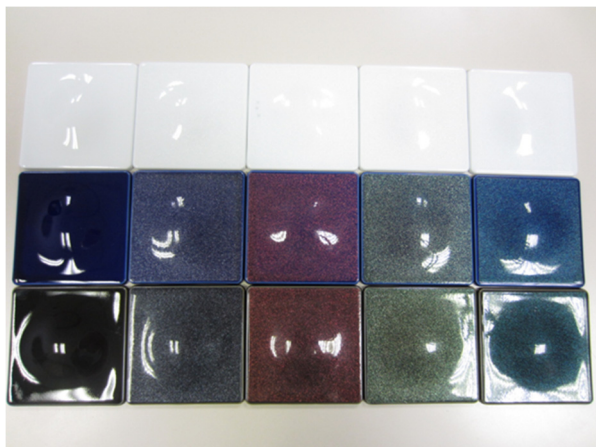


図12 下地色変化による光彩上絵発色の影響.
 光彩顔料 左から、上絵なし、白色、赤色、緑色、青色.
 下地 上段;白釉、中段;瑠璃釉、下段;黒釉.

3.4 光学特性評価

従来の上絵試料と開発した光彩上絵の変角度分光測定結果を図13に示す。尚、正反射のピークが高いため縦軸は対数表示となっている。光彩がない従来の上絵試料は、受光角が -20° から 35° (正反射による $40\sim 50^{\circ}$ のピークの前)までは、 0° 付近が反射率の値が最大値になり、これ以降 35° まで若干反射率が減少しているのに対し、開発した光彩上絵の試料は、受光角の増加に伴い 35° まで反射率の値が増加している。これは上絵(ガラス)に含まれている反射率が高い板状の光彩顔料が上絵(ガラス)の中に様々な角度で配置されており、正反射成分が拡散されているからである。

図14に図13の受光角 -20 から 35° までの拡大図を示す。これから、明確に受光角 0° より受光角 35° の反射率Y値が増加している事がわかる。またこの他、今回開発した様々な種類の光彩上絵を測定した結果、受光角 0° より受光角 35° の反射率Y値が増加しており、光学測定でも光彩による乱反射が確認できた(図15)。

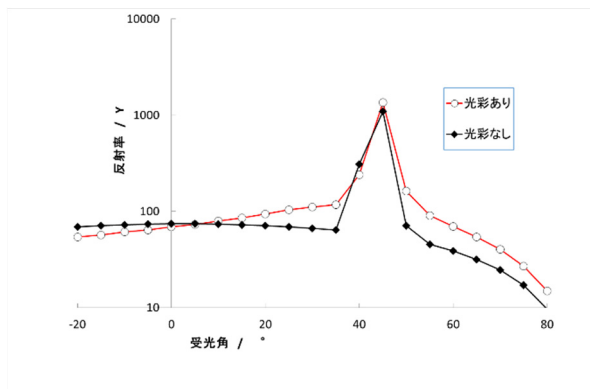


図13 変角度分光測定結果

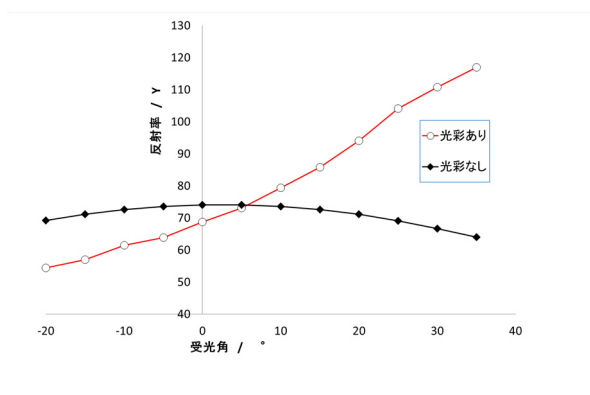


図14 変角度分光測定結果($-20\sim 35^{\circ}$ 拡大).

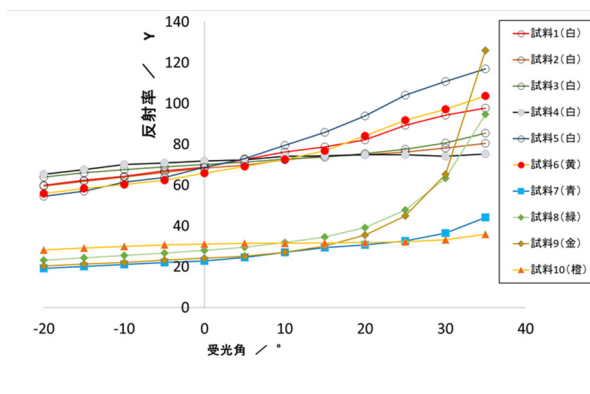


図15 変角度分光測定結果(光彩上絵開発品).

4. まとめ

陶磁器では今まで表現できなかった「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。

開発品の特徴としては次のとおりである。

- ・光彩顔料が上絵(ガラス)中でキラキラとラメ状に光り且つ、

表面光沢がある「メタリック」調の陶磁器上絵が表現できる。

- ・光彩の程度の調整が可能で、また様々な色に着色できる。
- ・4%酢酸溶液に 24 時間浸漬後も表面光沢の変化はなく、十分な耐酸性を有している。
- ・手描きは勿論、転写などの従来の上絵加飾法が可能で、上絵の焼成温度も従来(800 °C程度)と同様である。

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なかった新規顧客(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) 馬場護郎, 色材, 63(9)541-549, 1990 111, 123-126 (2009).
- 2) 増田豊, 塗料の研究, No.150, Oct. (2008).
- 3) 特許 第 6635610 号
- 4) F.MAIRE, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 78(12), 68-571(2005).