

放射光利用による新しい陶磁器開発の取組み

勝木 宏昭

佐賀県窯業技術センター

佐賀県陶磁器の基本製造プロセス（陶土調整、不純物除去、成形、焼成、絵具・釉薬調整、加飾技法など）は約 400 年前に確立され、多くの技術が現在でも活用されている。しかしながら、1991 年以降、中国や東南アジアで低価格、高品質陶磁器の多量生産が急速に始まり、日本国内はじめヨーロッパ陶磁器産地では陶磁器生産が激減している。当センターでは消費者ニーズや環境を配慮して競争力がある高機能性陶磁器の開発を行い、佐賀県窯業の活性化を支援している。これまでに、ナノ技術、超薄膜技術、コロイド技術を活用して、(1)汚れ防止用の撥水性磁器、(2)抗菌性食器、(3)高温安定性赤絵具、(4)新規発色性顔料などを研究・開発し、一部は既に商品化されている。しかしながら、高機能化現象の解明や新素材開発のためには既存の分析機器では評価に限界がある場合もあり、放射光を活用した研究成果が期待される。本講演では、当センターにおける高機能性陶磁器開発と放射光利用のこれらの取組みについて紹介する。

2008.9.8

SAGA-LS講演会

「放射光利用による新しい陶磁器開発の取組み」

佐賀県窯業技術センター

勝木宏昭

- 陶磁器分野における放射光利用状況
- 佐賀県陶磁器産業(有田焼・伊万里焼)の現状
- SAGA - LS利用による酸化鉄(α -Fe₂O₃)顔料の評価
- 薄膜技術による機能性磁器開発の取組み

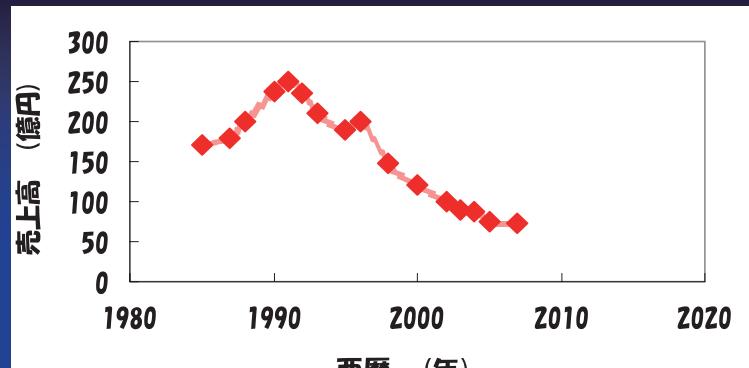
1

陶磁器分野における放射光利用例

- (1) 「粒子線励起X線分析法(PIXE)の現状と将来」
(柿右衛門磁器、マイセン磁器の分析)、 宇田応之、応用物理、61(7), p.672(1992)
- (2) 「文化財の新しい非破壊高感度分析法」 (古九谷焼と有田焼の分析)
中井ら、日本文化財科学会、2000年 7月
- (3) 「Study of the elemental distribution in ancient Chinese porcelain using synchrotron radiation X-ray fluorescence」, Y.Y.Huang et.al., X-ray for Archaeology (2005), p.209
- (4) 「抗菌釉薬中のAgの電子状態」
井須 (INAX)、Spring 8 利用報告書(2006)
- (5) 「辰砂釉中の銅ナノ粒子の結晶状態—シンクロトロン放射光によるEXAFS解析—」
武内ら、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008年9月(予定)

2

佐賀県陶磁器産業(有田焼・伊万里焼)の現状



主要企業(370社)の年間売上高の推移

低迷の原因

- (1) 生活スタイルの変化、(2) 食生活の多様化(コンビニ食品、ファーストフード・・・)、(3) 海外から低価格陶磁器の輸入、(4) 旅館、飲食店での安価な食器への切替、(5) デパートでの焼物売り場面積の縮小.....

消費者に魅力
がある陶磁器

3



「喜んで買っていただける陶磁器製品の開発」

- (1)高機能性、(2)環境配慮、(3)台所家電製品対応、
(4)使いやすさ、(4)インテリア・エクステリア用、(5)文具...

4

蓄光顔料(を用いた有田焼



停電時の誘導標識・マーカー

タイル状表示板

フリットに蓄光顔料を添加して磁器タイルの上に焼付け
(約800°C)

蓄光特性改良への希土類元素の効果?



放射光による研究

5

高機能性陶磁器の開発 (佐賀県窯業技術センター)

ナノ技術、超薄膜技術、コロイド技術等の利用



- (1) Ag添加抗菌性磁器
- (2) TiO₂光触媒をコートした磁器
- (3) 新規発色性顔料 (赤、黄…)
- (4) 汚れ防止用の撥水性磁器

一部の成果は商品化中



- (1) 高機能化メカニズムの解明
- (2) 微量成分の共存効果等



各種分析機器
SAGA Light Source

6

SAGA – LS利用による酸化鉄(α -Fe₂O₃)顔料の評価

代表的な有田焼

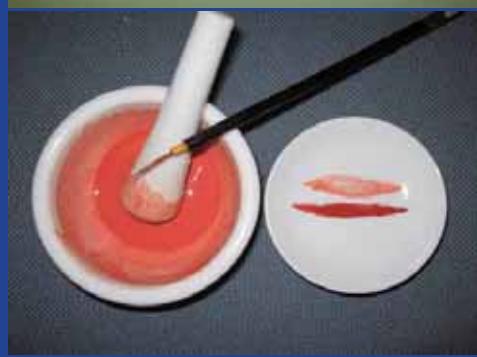


基本製造プロセス 1616～1646年に確立

(中国からの技術導入、その後の初代柿右衛門等による改良など)

7

色絵用の上絵具(盛り絵具)の製造方法



焼成温度: 800°C – 1 hr

焼成雰囲気: 酸化

絵具層の厚さ:

薄い場合 0.5 – 5 μ m

厚い場合 10 – 50 μ m

8

色絵(赤絵)皿の絵具の発色



赤	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (15- 25%)	粒子 + イオン発色
黄	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ (1 – 2%)	イオン発色
青	CoO (1 - 5%)	イオン発色
緑	CuO (1 – 10%)	イオン発色
紫	MnO_2 (1 - 5%)	イオン発色

新しい色へのニーズ拡大



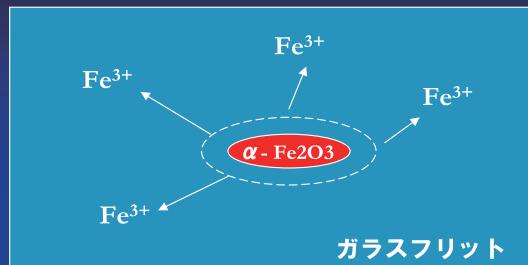
赤色 柿赤、トマト赤、ワイン赤、鶏冠・・

9

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 顔料の場合

(1) 黄色発色

1~2wt%



ほとんどは Fe^{3+} としてガラス中に溶解 (?)

(2) 赤色発色

15~20wt%



ほとんどは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子としてガラス中に存在

10

赤絵具の発色のポイント

① Fe₂O₃粉末合成方法

(1) 原料の種類 (FeCl₃, Fe(NO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃)

(2) 原料の焼成温度 (600 – 900°C)

② 粒子のサイズ、形態、分散性

③ ガラスフリット成分、組成 (混合方法、混合時間)

④ 陶磁器素地の白さ(釉薬の種類、濁し手)、絵具層の厚さ

⑤ 絵具の焼き付け条件(雰囲気、温度、時間)

⑥ 溶けたガラスフリット中でのFe₂O₃の状態(イオン、粒子) ?

⑦ Fe₂O₃と微量不純物成分(Al³⁺)の共存状態 ?

(微構造変化 : Fe—Oの結合状態、配位数、格子定数……)

11

α-Fe₂O₃の赤色に及ぼすAl³⁺イオンの添加効果

Al³⁺は α-Fe₂O₃に固溶して赤色の安定化剤として有効 (?)

(1) FeCl₃ にAl³⁺を共存させた α-Fe₂O₃の合成

(2) 合成した粉体の評価

■TEM観察(形態、粒子サイズ)

■XRD (結晶相)

(3) 合成した粉体の焼成 (800°C)

■色彩測定

■FE-SEM観察

■XRD (結晶相、Al³⁺の固溶による α-Fe₂O₃の格子定数の変化)

(4) 放射光測定

■Al³⁺の固溶による α-Fe₂O₃の局所構造の変化

12

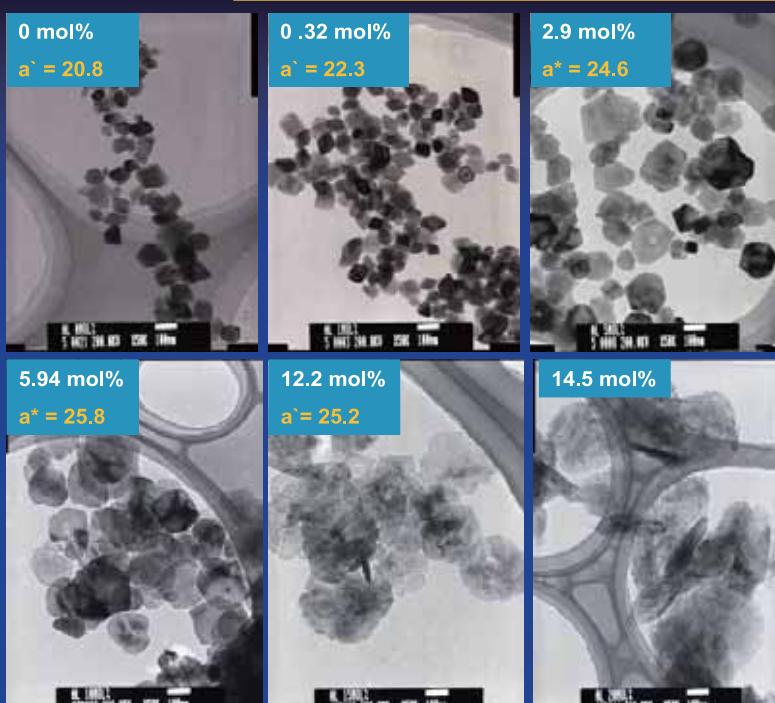
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と共存するAl³⁺の定量

Al ³⁺ の仕込 (合成組成 mol%)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と存在するAl ³⁺ (mol% 蛍光X線分析)
0	0
1	0.3
5	2.9
10	5.9
15	12.2
20	14.5

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と共存するAl³⁺とは：
粒子表面、粒界、格子に置換固溶したAl³⁺を含む

13

Al³⁺を添加して合成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の形態



Al³⁺が共存した粒子

↓
粒子サイズは増加

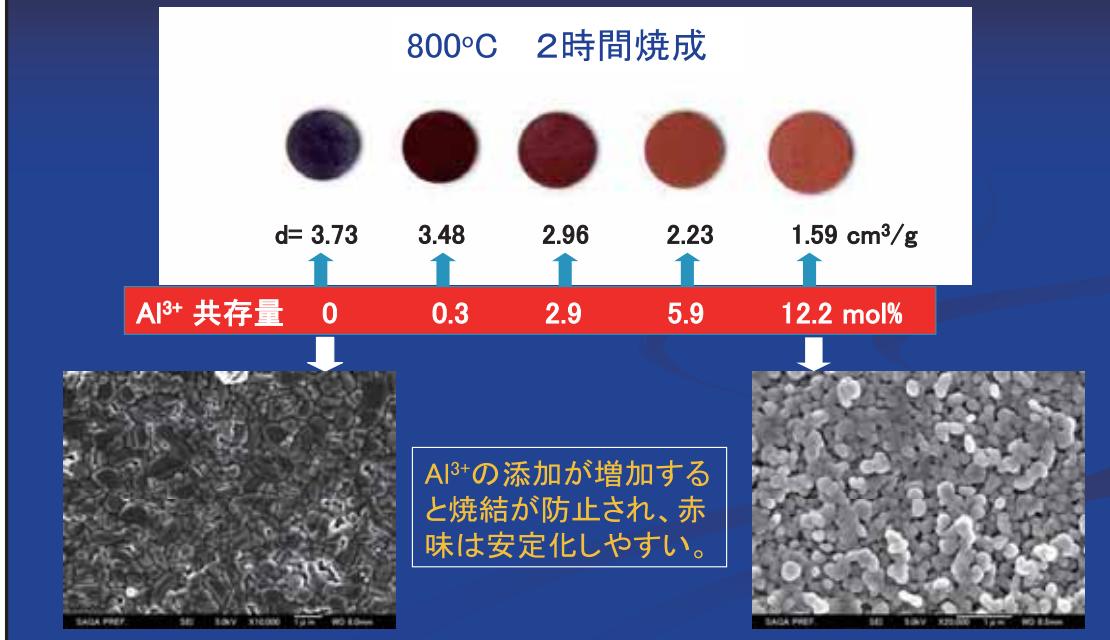
↓
XRD測定

↓
全て $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 型

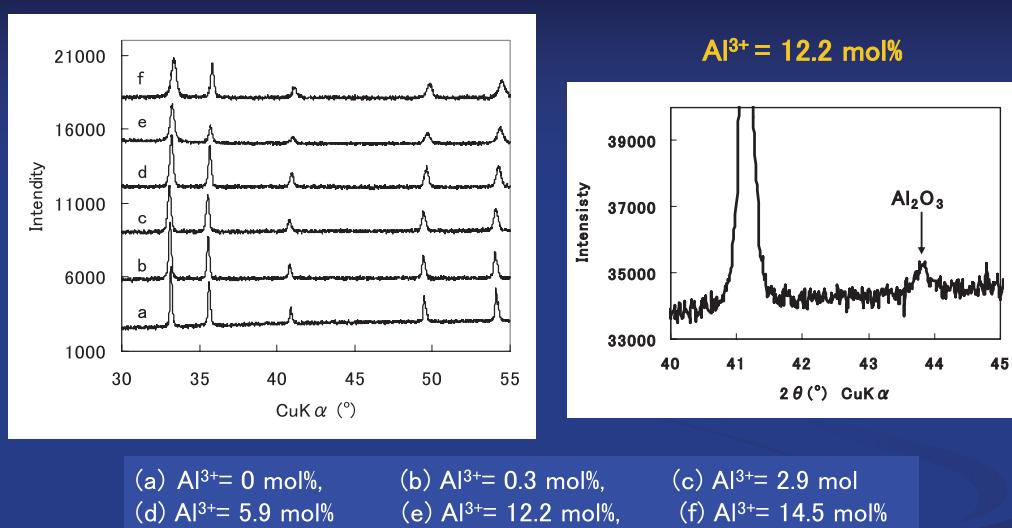
↓
Al³⁺が増加すると
赤みは幾分増加

14

Al³⁺を添加した α -Fe₂O₃粉末をペレット状に成形一焼成した試料の色彩と微構造変化（直径10mm）



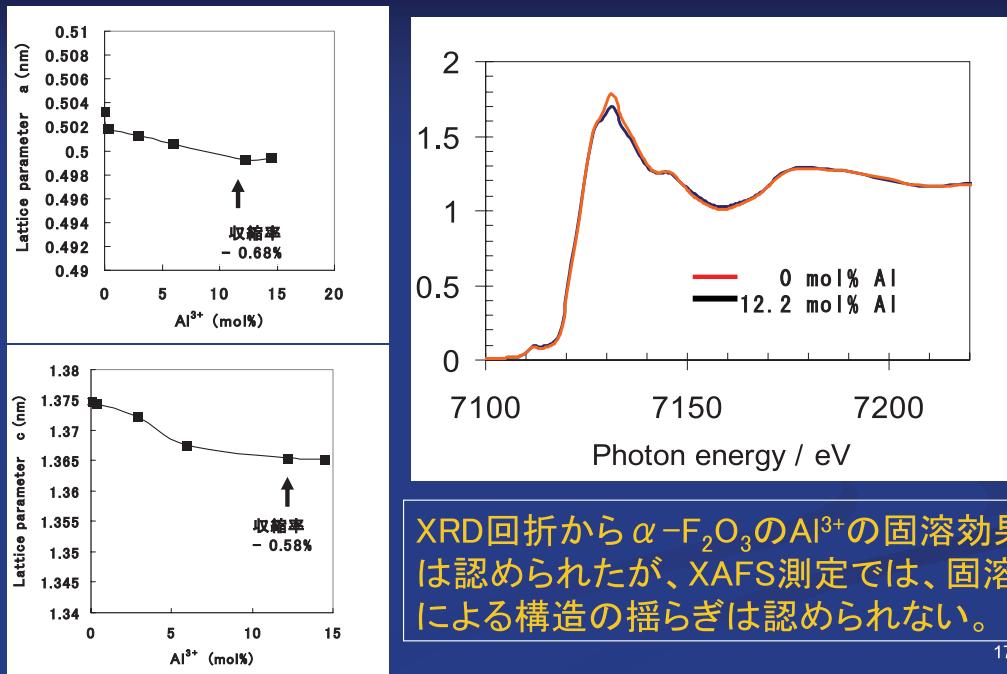
Al³⁺が共存した α -Fe₂O₃の800°C加熱処理による構造変化



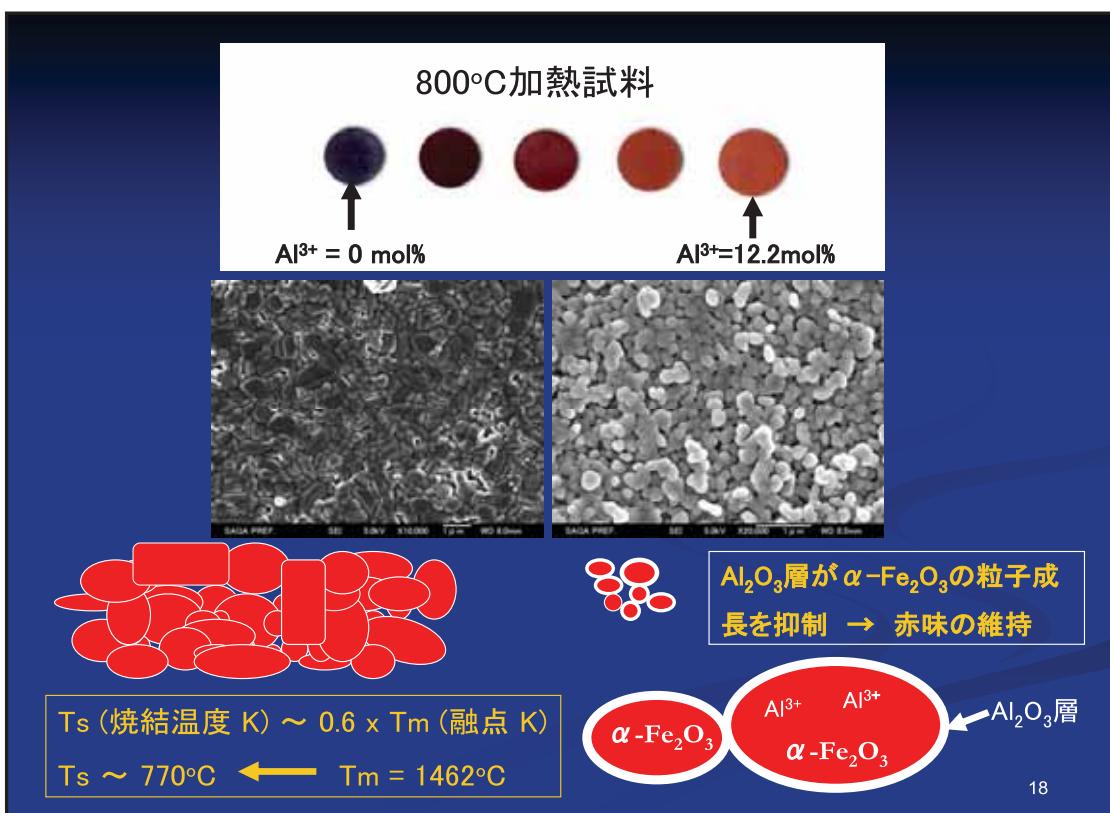
結果 (1) Al³⁺の添加とともに α -Fe₂O₃の各ピークは高角度ヘシフト → Al³⁺の固溶化

(2) Al³⁺の添加とともに α -Fe₂O₃の各ピークはブロード化 → 小結晶粒子化

Al³⁺の共存による α -Fe₂O₃の格子定数の変化と透過法による FeK吸収端のXAFS測定 (800°C 2時間焼成)



17



$\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の赤味に及ぼすAl³⁺の添加効果

- (1) $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ にAl³⁺を固溶させるにより、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粒成長が抑制され、赤みが安定すると報告されている(浅岡ら、粉体および粉末冶金、50(12), p.1062(2003))。
- (2) 本研究でもAl³⁺の固溶は確認できたが、FeK吸収端のXAFS測定では固溶による顕著な化学的構造の揺らぎ(配位数や結合状態)は認められなかった。
- (3) $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の表面に存在するAl₂O₃が $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒成長を阻害し、赤みを安定化させているものと推察した。
- (4) $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の内部や外部に存在するAl(Al₂O₃)をXPS等で再評価する必要がある。

19

薄膜技術による機能性磁器開発の取組み

多量の陶磁器を毎日利用するホテル、旅館、レストラン、給食施設(学校、病院、社員食堂など)で、汚れが簡単に落ちる磁器製品へのニーズが高い。



処理なし



撥水膜コート処理あり

20

撥水性磁器

磁器の表面についた食材等の汚れを短時間に除去できる
磁器の開発（洗浄時間の短縮、洗剤、排水の低減）

(1) 0.05, 0.15 mol/L - $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 500°C

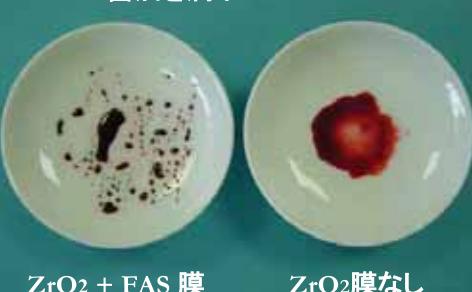
(2) FAS : Perfluoroalkylsilan 200°C
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



21

撥水処理した磁器の撥水効果の持続性

300回 繰り返し洗浄後、
醤油を滴下

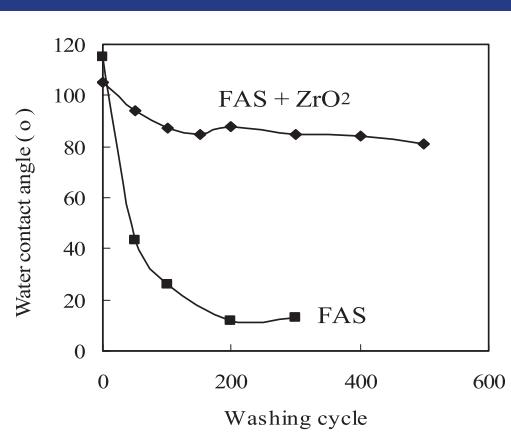


ZrO₂ + FAS 膜 ZrO₂膜なし



持続性(耐久性)に及ぼすZrO₂膜の
共存効果

- (1) 洗浄温度: 78°C, 洗剤液 pH= 11,
(2) 洗浄時間 90 sec / cycle



22

中間層としてのZrO₂の効果？

SiO₂、Al₂O₃薄膜を中間層として存在させ、その表面にFASを成膜しても繰り返し洗浄による耐久性の効果はない(膜の密着性が低い)

膜界面での化学結合状態の把握？



SAGA – LSでの評価
・ XPS
・ ウィグラー

23

シンクロトロン光の陶磁器産業への活用の期待

■ 磁器用の新しい顔料の開発

(1)多種類の色 (色の好みの多様化)

(2)機能性顔料 (蓄光、蛍光性)

■ 新しい着色ガラスの開発 (建材用)

■ ハイブリッド化した機能性陶磁器の開発

■ 陶磁器用各種原料の評価

24

謝 辞

(1) 佐賀県農林水産商工本部 新産業課

(2) 九州シンクロトロン光研究センター

(平井副所長、岡島グループ長、隅谷研究員、石地研究員の皆様)

(3) 九州陶磁文化会館

(4) 九州大学超高压電子顕微鏡室