

令和 3 年 8 月 18 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K00239

研究課題名(和文) 有田磁器への新加飾法の提案 - 発光性結晶釉の開発 -

研究課題名(英文) Proposal for new decorating method to Arita porcelain &#8211; Development of luminescent crystalline glaze-

研究代表者

渡 孝則 (WATARI, Takanori)

佐賀大学・その他部局等・理事

研究者番号：10136541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：陶磁器の表面を覆うガラス内部に蛍光性のウイレマイト結晶またはディオプサイド結晶を生成させる新規装飾法を開発した。素地上に点在させた酸化亜鉛粒子を中心に針状または円状の結晶が成長することを見出し、これを磁器装飾に応用できると考えられる。結晶の大きさは保持時間に比例し、結晶サイズも制御できた。酸化雰囲気下では、ウイレマイト結晶の場合、マンガン添加により緑色発光し、最適添加量は2-4mol%であった。ディオプサイド結晶では酸化ユウロピウム添加により赤色発光を示した。還元雰囲気では、ディオプサイド結晶は酸化ユウロピウム添加により青色発光を示し、結晶装飾に利用できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

- (1)陶磁器の装飾法として釉ガラス中に発光性結晶を生成する方法を開発した。特に、シード材による生成位置の制御、加熱時間による大きさの制御、加熱温度による形状の制御を可能としたことは装飾の観点から優れたものと考えられる。
- (2)陶磁器の利用が落ち込む中で、提案のものは“発光”を装飾に加えたことで若者の関心と呼び、需要の拡大につながると思われる。

研究成果の概要(英文)：Photoluminescence willemite and diopside crystals were grown in the glaze covered on the porcelain. Special technique, which zinc oxide powder on the porcelain body work as the seed for the crystal growth, was found in this research, and can control the design of the glaze. The crystal size can be controlled the holding time. Under oxidation atmosphere, the willemite crystal with manganese oxide showed a green luminescence and, the diopside crystal with europium oxide showed red color. Under reduction atmosphere, the diopside crystal with europium oxide showed blue color.

研究分野：セラミック工学

キーワード：結晶釉 ウイレマイト ディオプサイド 蛍光 装飾

1. 研究開始当初の背景

(1)陶磁器の価値は、主にその形状や色および装飾で決まる。各種装飾法が考案されているが、その一つとして結晶釉がある。これはガラス釉薬中に結晶を析出させ、その形、形態や分散性などを装飾に利用するものである。

(2)セラミックス結晶に遷移金属または希土類金属を固溶させると、紫外線照射により発光したり、照射後でも発光（蓄光）したりするものがある。結晶釉で生成させる結晶の主なものはウィレマイト結晶やディオプサイド結晶であり、これらも発光や蓄光を示すことが知られている。

2. 研究の目的

(1)本研究は、陶磁器の表面を覆うガラス内部に蛍光または蓄光性の結晶を生成させる新規装飾法を開発するものである。特に、結晶の生成位置、大きさ、形、発光特性を制御する条件を見出し、焼物への応用を検討する。一般にガラスは金属酸化物の高温加熱・熔融により製造されるが、冷却時に熔融温度より少し低い温度で保持すると結晶が成長する。この結晶は自然に発生した微粒子を核とし成長する。そこで事前に核を仕込むことにより発生場所が制御できる。しかし自然核も同時発生し、これを防ぐことが課題である。また、ガラス原料に遷移金属または希土類金属の酸化物を添加しておくことで結晶に取り込まれ、発光性または蓄光性を示す。本研究の目的は、結晶核の種類、保持温度および時間、発光元素の種類と添加量、ガラスの種類、を要因とし上記の課題を解決し、新規装飾法を確立することである。

3. 研究の方法

3-1. 陶磁器素地の作成：原料には、天草撰中陶土（硬度7～8）、益田長石、石灰石、酸化亜鉛 ZnO（99.0%）、高純度アルミナ Al₂O₃（99.99%）、二酸化マンガン MnO（II）（99.0%）を用いた。素地は、一般的な素焼きによって作成した。天草撰中陶土を石膏型に押し込み、成形体を得た。50℃で24時間静置した後、大気圧下 520℃で2時間30分熱処理した後、920℃で1時間熱処理することで素地を得た。

3-2. 亜鉛結晶釉薬の調製：亜鉛結晶釉薬の化学組成は、Al₂O₃ 0.19 mol, SiO₂ 1.24 mol, KNaO 0.20 mol, CaO 0.20 mol, ZnO 0.60 mol とし、乾式ボールミルで粉碎混合することにより亜鉛結晶釉薬を得た。また、MnO を添加した亜鉛結晶釉薬は、Al₂O₃ 0.19 mol, SiO₂ 1.24 mol, KNaO 0.20 mol, CaO 0.20 mol, ZnO (0.60-x) mol, MnO x mol (x=0～0.012) とし、同様な方法で調製した。

3-3. 結晶核の調製：結晶核として ZnO を用いた。ZnO 5.0 g と蒸留水 1.0 g を乳鉢と乳棒を用いて混合したペースト 0.01 g を竹串により、素地の中心に塗布した。

3-4. 結晶成長：ZnO ペーストを塗布した素地に施釉した。これを 1200℃～1300℃まで昇温して、1時間保持することで釉薬を均一に溶かし、その後、所定の結晶成長温度 1050℃～1150℃まで降温して一定の保持時間 0.5 時間～2.0 時間で保持後、室温まで炉冷した。

4. 研究成果

【ウィレマイト（ α -Zn₂SiO₄）結晶】

4-1. 結晶核ペーストを用いた結晶析出

結晶成長温度を 1150℃、その保持温度を 2 時間として、釉薬を溶かす温度が析出する結晶の形態に及ぼす影響について調べた。ZnO 結晶核ペーストを用いた結晶析出方法で、釉薬を溶かす温度を 1250℃にすることで最も位置選択的な結晶を制御できることが分かった。

4-2. 結晶成長温度が結晶形態に及ぼす影響

釉薬を溶かす温度を 1250℃とし、種々の結晶成長保持温度で 2 時間処理して得られた試料のデジタルカメラ写真を示す。1050℃から 1150℃では、保持温度が高くなるにつれて、結晶径は 1.01 cm～1.60 cm へと大きくなった。これは温度が高くなるにつれて、釉薬の粘度が低下し、結晶構成成分が釉中を拡散して結晶が成長しやすくなったためであると考えられる。しかし、1200℃まで温度が高くなると、結晶径は小さくなった。これは、釉薬の融点が 1200℃～1300℃であるため、結晶の析出が困難になったためと考えられる。また、結晶の形態は、温度が高くなるにつれて円状から針状結晶の集合体へと変化した。この温度による形態の違いは結晶核の生成する数に起因すると考えている。

低温では過冷却度が大きいいため、結晶核の形成が起こりやすく、多くの核から針状結晶が密集して成長したために、円状形態に見えたと考えられる。一方、高温では過冷却度が小さいため、結晶核の生成数は少なくなり、そこから結晶が成長したために針状の結晶が明瞭に見えたと考えられる。

4-3. 結晶成長時間が結晶径に及ぼす影響

Fig. 1 に、釉薬を溶かす温度を 1250°C とし、各結晶成長保持温度で得られた試料の結晶半径の経時変化を示す。いずれの結晶成長保持温度においても、結晶成長保持時間が長くなるにつれて、

結晶径は大きくなった。これは、結晶構成成分が釉中を拡散できる時間が長くなり、結晶に付着して成長しやすくなったためだと考えられる。また、保持温度が 1150°C と 1100°C では、保持時間ごとに同様の結晶半径だったことに対し、1050°C では、明らかに結晶径は小さくなった。このことも先述した考察で説明でき、温度が高くなるにつれて、釉薬の粘度が低下し、結晶構成成分が釉中を拡散して結晶が成長しやすくなったためであると考えられる。

4-4. 釉中での α -Zn₂SiO₄ 結晶の合成と蛍光特性

陶磁器への装飾を考慮して、針状結晶が放射状に成長する合成条件をベースとした試料への Mn²⁺ ドープを検討した。具体的には、1250°C で 1 時間保持することで釉薬を溶かし、その後、1150°C の結晶成長保持温度で 2 時間保持して結晶を成長させた。

Fig. 2 に MnO 添加量を 0.3 mol% から 20 mol% まで変化させて得られた試料の紫外光照射前後の試料のデジタルカメラ写真を示す。MnO の添加量が増加するにつれて、円状の結晶は小さくなり、また、円を構成する針状の結晶が細くなったことが分かった。これは、釉中の Mn²⁺ の濃度が高くなり、Zn₂SiO₄ 結晶の成長の阻害をしたためであると考えられる。また、MnO の添加量が 6.0 mol% を以上では、試料が紫色に着色した。これは XRD 測定の結果、ガラス層の中に Mn²⁺ が取り込まれていると考えられる。したがって、0.3 mol% ~ 3.0 mol% の MnO 添加量が陶磁器装飾に適していると考えられる。

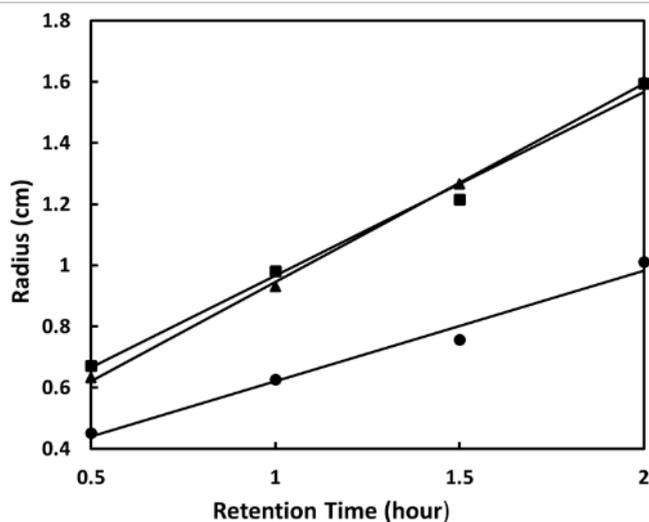


Fig. 1 各保持温度における保持時間と結晶径の関係
 ■1150°C, ▲1100°C, ●1050°C

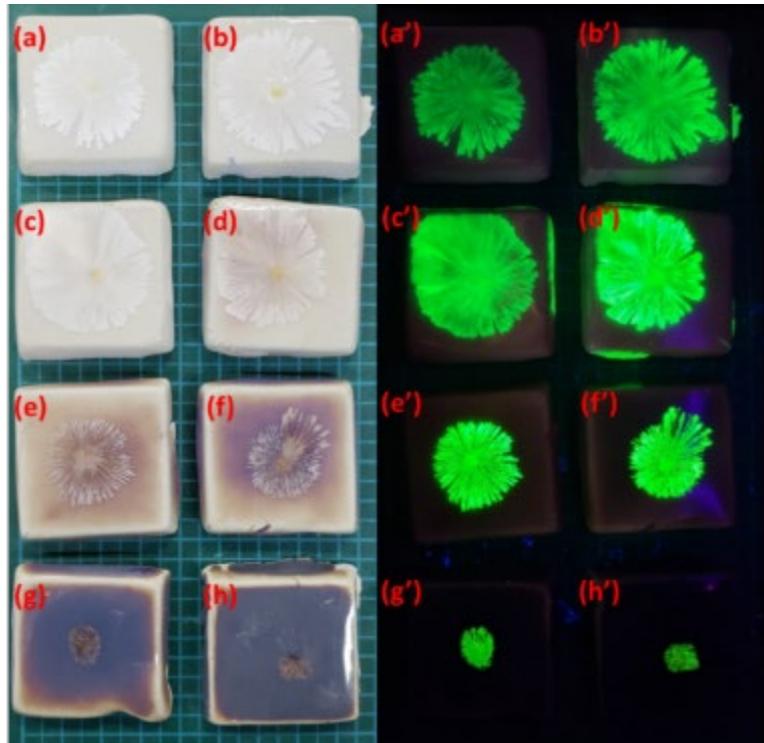


Fig. 2 0.3 mol% ~ 20 mol% MnO 添加量による結晶への影響 (a)0.3 mol% (b)0.6 mol% (c)1.0 mol% (d)3.0 mol% (e)6.0 mol% (f)10 mol% (g)15 mol% (20 mol%), (')は紫外光(254 nm)照射時

4-5. 釉中 α - Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} 結晶の蛍光特性

Fig. 3 に MnO 添加量と釉中の α - Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} 結晶の発光強度の関係を示す。 MnO の添加量が増加するにつれて、発光スペクトルの極大波長が長波長側にシフトした。これは、結晶中の Mn^{2+} イオン同士の相互作用によるためと考えられる。Fig. 7 に示されるように、紫外光の照射により、 MnO を 0.3~20 mol% 添加した試料の α - Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} 結晶は 520~530 nm 付近に極大波長をもつ緑色発光が観察され、これは既報の粒子で得られる結果と同様であった。 MnO を 3 mol% 添加すると、発光強度は最大となり、それ以上に MnO 添加量を増やすと発光強度は減少した。これは濃度消光を起こしたためであると考えられる。

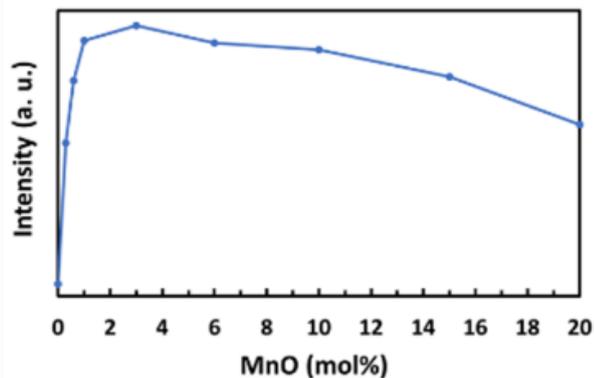


Fig. 3 MnO 添加量の効果 (発光強度)

【ディオプサイド ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) 結晶】

4-6 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ モル比が釉中 Diopside 結晶の成長に与える影響

すべての試料において白色結晶が析出した。また、 SiO_2 の割合が増加するにつれて、自然結晶が多く析出した。これは釉薬のアルカリ成分の割合が減少し、釉薬の粘度が高くなったため、釉中の気泡が釉から抜けきれなかったと考えられる。また、気泡部分では表面積が大きくなるため、界面エネルギーが大きくなり、自由エネルギーが低下することが、気泡が結晶核として機能したと考えられる。

4-7 酸化焼成: 金属酸化物を添加したシード剤による結晶への影響 (Eu_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , NiO)

酸化雰囲気下において、シード剤 MgO に金属酸化物 (Eu_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , NiO) を添加し、紫外光下で蛍光が生じる蛍光 Diopside 結晶釉を製造することを目的とした。すべての試料においてディオプサイド結晶が釉中で析出したが、 Eu_2O_3 を添加した試料のみに、発光が確認された。結晶核に混合した Eu は結晶成長とともに拡散されず、中心部のみに赤色の発光が確認された。

また、粉末 Eu_2O_3 に紫外光を照射したときに、同様な赤色発光が確認された。これは Eu^{3+} が内殻の 4f 軌道に不対電子をもち、4f 軌道は 5s, 5p 軌道に囲われているため、結晶場、配子場の影響を受けないことが原因であり、実験で得られた試料の赤色発光は、 Eu^{3+} イオンの 5s, 5p 軌道の内側で生じる 4f-4f 遷移による発光であると考えられる。また Eu^{3+} は、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ に少量ドープするという報告があるため、この発光は少量結晶にドープした Eu^{3+} と Eu_2O_3 粒子による発光であると考えられる。シード剤 MgO に Eu_2O_3 を 1 mol% 添加した試料の発光スペクトルでは 615nm 付近に最大ピークを示した。これは $5D_0 \rightarrow 7F_0$ 遷移のときに、放出するときのエネルギーの波長に一致している。

4-8 酸化焼成

原料に Eu_2O_3 を 1 mol% 添加した試料の写真を Fig. 4 に示す。試料全体で赤色の発光が確認された。これは原料に Eu_2O_3 を添加したことにより、より発光イオンを拡散することができたと考えられる。しかし、結晶がないガラス部分においても、同様な赤色発光が確認されたことより、 Eu^{3+} は結晶に固溶できなかったと考えられる。また、これらの発光も 4-2 の Eu^{3+} イオンの 5s, 5p 軌道の内側で生じる 4f-4f 遷移による発光であると考えられる。

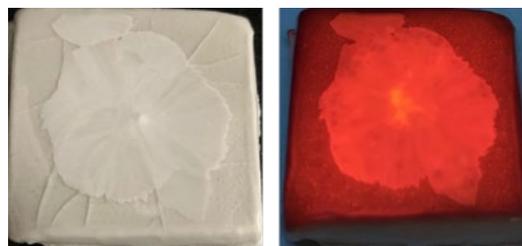


Fig. 4 [釉/ Eu / 1 mol%] に紫外光 (254nm) を照射した写真

4-9 還元焼成

Fig. 5 に還元雰囲気下で焼成した Eu_2O_3 1 mol% 添加結晶を示す。Diopside 結晶が釉中で析

出し、紫外光照射下で結晶全体に青色の発光を示した。これは Ca^{2+} には O^{2-} が 6 配位しており、八面体構造を形成している。Eu イオンは還元雰囲気下で Eu^{2+} として存在し、イオン半径は 0.12 nm である。結晶全体での発光は、 Eu^{2+} が近いイオン半径と同じ電荷をもつ Ca^{2+} (0.10 nm) を置換したことにより、 Eu^{2+} が結晶全体に拡散されたと考えられる。また、青色の発光は、 Eu^{2+} が

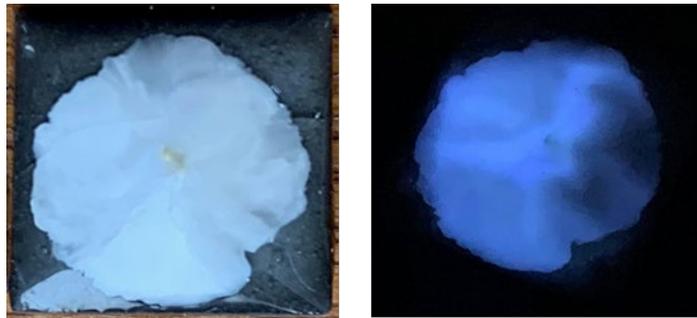


Fig. 5 Eu/1mol%添加試料の紫外線発光

Ca^{2+} を置換したことにより、 $4f65d^* \rightarrow 8S7/2$ 遷移が生じたためだと考えられる。
 Eu_2O_3 添加量 (0.5, 1.0 mol%) の試料では 440nm 付近に最大ピークを示した。これは $4f65d^* \rightarrow 8S7/2$ 遷移によって放出するエネルギーの波長に一致している。また、 Eu_2O_3 添加量 (5.0, 10.0, 15.0 mol%) の試料では、470nm 付近に最大ピークを示した。この長波長側のピークシフトは、結晶中に過剰量の Eu^{2+} が存在することで、配位子 O^{2-} を引き合い、結晶構造にずれが生じたことにより、結晶場安定化エネルギーが低下したことが原因であると考えられる。

Fig. 6 に Eu_2O_3 添加量の発光強度の変化を示す。シード剤 MgO に Eu_2O_3 を添加すると、急激に発光強度が増加し、 Eu_2O_3 添加量 1 mol% で最も高い発光強度を示した。その後 Eu_2O_3 を添加し続ける、発光強度は次第に低下した。これは、 Eu_2O_3 添加量が増加するにつれて、 Eu^{2+} 同士の相互作用により、発光強度が減少する濃度消光が原因であると考えられる。

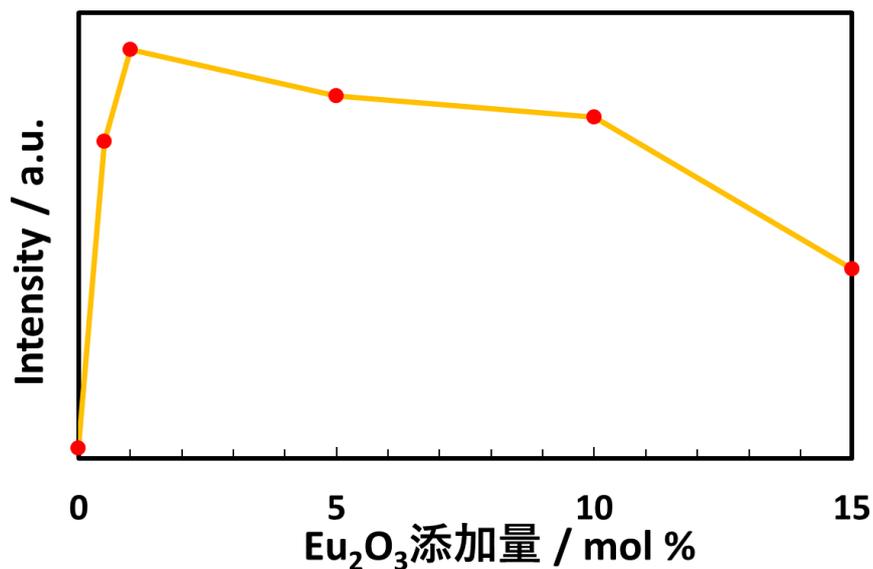


Fig. 6 Eu_2O_3 添加量の効果 (発光強度)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 梅野 翔太
2. 発表標題 結晶核ペーストを用いた $\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 結晶の釉中での成長挙動と蛍光特性
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 2020 年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅野翔太、稲田隼也、矢田光徳、渡 孝則
2. 発表標題 亜鉛釉における Zn_2SiO_4 結晶の成長
3. 学会等名 日本セラミックス協会 九州支部 秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------