

## サーモクロミック釉薬の開発 (第 1 報)

### —各種陶磁器用顔料のサーモクロミック特性について—

庄山昌志\*, 新島聖治\*, 伊藤 隆\*

#### Development of Thermochromic Glazes (Part 1) — Thermochromic properties of Ceramic Pigments —

Masashi SHOYAMA, Seiji NIIJIMA and Takashi ITOH

Thermochromic properties of commercially available ceramic pigments were investigated for the development of porcelain glaze. As a result, Pr-doped ZrSiO<sub>4</sub> pigments showed relatively high thermochromic properties among temperature range from 25 °C to 300 °C.

Key words: Thermochromic, Ceramic pigments, CIE-L\*a\*b\*

### 1. はじめに

三重県の陶磁器業界では、土鍋を中心とした耐熱陶器が多く製造されているが、最近では、中国など、海外から輸入される安価な製品が増加し、厳しい競争にさらされている。このような状況の中で、海外製品との差別化を図るため、耐熱陶器の高機能化・高性能化・高付加価値化が求められており、これまでも高効率赤外線放射釉薬やIH対応製品の開発などが行われている。しかし、依然として厳しい状況であり、新しい機能を有する耐熱陶器の開発は、陶磁器産地として重要な課題である。

耐熱陶器は加熱して用いるのがその特徴であり、使用中にかなり温度の高くなる部分が存在し、温度変化も生じる。このような耐熱陶器の表面温度を色の変化で目視的に知ることができれば、新しい機能として、様々な展開が可能になると考えられる。

陶磁器における高付加価値の一つに、温度による釉薬の色調変化(サーモクロミック)があげられる<sup>1)</sup>。これまでに、サーモクロミック現象を応

用したプラスチック製のシールは販売されているが、使用温度は100 °C以下である。また、セラミックスにおいては、酸化バナジウムや酸化テルルを利用した材料も報告されているものの、毒性や変色温度域などの問題から実用化には至っていない<sup>2-7)</sup>。

そこで、本研究では、毒性の低い無機物による100 °C以上の高温にも耐えられるとともに、高温での温度による色の変化が生じるようなサーモクロミック釉薬を開発し、耐熱陶器への応用を図ることを目的とする。その第一段階として、各種陶磁器用顔料のサーモクロミック特性を調べたので報告する。

### 2. 実験方法

陶磁器用顔料として市販されている日陶顔料工業(株)製無機顔料の中から、色、構成結晶による分類に従い、代表的なものを選択した。実験に用いた陶磁器用顔料を表1に示す。

これらの顔料を直径40 mm、高さ5 mmのアルミニウムリングに充填し、100 MPaの圧力でプレス成形して試験体とした。この試験体を60×50

\* 窯業研究室

表 1 実験に用いた陶磁器用顔料

色	品番	品名	組成	構成結晶
黒	M-800	黒	Cr-Fe-Co-Ni	スピネル
グレー	B-83	グレー	Sn-Sb	SnO <sub>2</sub> {Sb}
黄	M-600	濃黄	Sn-V	SnO <sub>2</sub> {V}
	Z-300	黄	Zr-V	ZrO <sub>2</sub> {V}
	M-120	黄	Ti-Sb-Cr	TiO <sub>2</sub> {Sb,Cr}
	P-40	黄	Zr-Si-Pr	ZrSiO <sub>4</sub> {Pr}
茶	M-3	赤茶	Fe-Cr-Zn	スピネル
緑	SP-135	ヒワ	Ca-Si-Cr	Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	M-128	ピーコック	Cr-Co-Al-Zn	スピネル
青	M-923	コバルトブルー	Co-Zn-Al	スピネル
	M-470	コバルトブルー	Co-Zn-Si	(Co,Zn) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	M-6000	トルコ青	Zr-Si-V	ZrSiO <sub>4</sub> {V}
	No.10	コバルトブルー	Co-Si	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
ピンク～赤	SP-71	桃	Sn-Cr	SnO <sub>2</sub> {Cr}
	F-35	ピンク	Al-Cr-Zn	スピネル
	M-66	サーモンピンク	Zr-Si-Fe	ZrSiO <sub>4</sub> {Fe}
	D-3000	陶試紅	Al-Mn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> {Mn}

注) 組成はすべて酸化物である。構成結晶の { } 内は固溶している元素を示す。

×30 mm のムライト製耐火物に乗せ、所定温度の空気循環式オーブンで1時間加熱した後、試験体に乗せたムライト製耐火物を取り出し、ミノルタ(株)製 CR-300 色彩色差計を用いて、C 光による色彩 (CIE-L\*, a\*, b\*) を測定した。

なお、測定時は測定ヘッドを保護するため、試験体との間に直径 20 mm の穴を有する厚さ約 1 mm の断熱シートを挿入した。加熱温度は 25, 100, 200 及び 300 °C とした。

### 3. 実験結果と考察

温度による色彩変化の測定結果を図1に a\* を横軸、b\* を縦軸にして示す。a\* は赤、-a\* は緑、b\* は黄、そして -b\* は青方向を示している。原点 (a\* : 0, b\* : 0) は無彩色である。

これから、M-800 (黒)、B-83 (グレー)、SP-135 (ヒワ)、M-923 (コバルトブルー)、M-470 (コバルトブルー) 及び M-6000 (トルコ青) は温度による色彩の変化はほとんどないことがわかる。一方、M-600 (濃黄) 及び P-40 (黄) は、温度の上昇に伴い b\* は変化しないが、a\* が増加しており、赤色が増す方向へ変化している。Z-300 (黄)、

M-120 (黄) 及び M-3 (赤茶) は、温度の上昇に伴い a\* はあまり変化しないが、b\* が減少してお

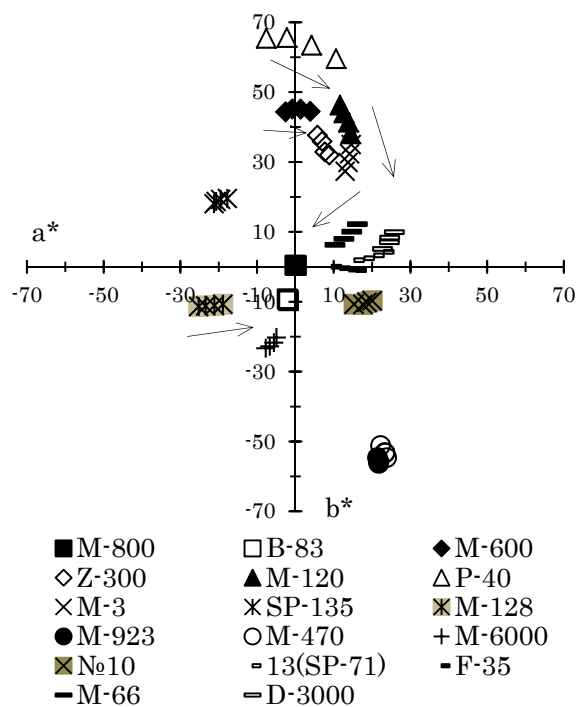


図 1 温度による色彩変化の測定結果 (a\*, b\* 値)

り、少しグレー色になる方向へ変化している。№10 (コバルトブルー)、SP-71 (桃)、F-35 (ピンク)、M-66 (サーモンピンク) 及び D-3000 (陶試紅) は温度の上昇に伴い  $a^*$ 、 $b^*$  が原点方向へ変化しており、グレー色に近くなる。M-128 (ピーコック) は温度の上昇に伴い  $a^*$  はあまり変化しないが、 $-b^*$  が小さくなり、少しグレー色に近くなる。以上より、今回評価した試料中では、P-40 (黄) が  $\Delta a^*=18.2$  と最大の色彩変化を示すことが明らかとなった。

また、図 2 に温度による色彩変化のうち、 $L^*$  の測定温度に対する変化を示す。 $L^*$  値は色の明度を表しており、0 は黒 100 は白を意味している。ほとんどの顔料は、 $L^*$  値は温度に対してほとんど変化をしなかったが、P-40 (黄) については、 $\Delta L^*=8.8$  と今回の試料の中では最大となり、上記の  $a^*$  と同様の結果となった。これは、試料の加熱により、P-40 の顔料に含まれる Pr 原子周囲の酸素の配位数が変化したことがその要因の一つとして考えられるが、その評価手法については現在検討中である。

以上のように、市販顔料においてもサーモクロミックな性質を示すものもあり、黄色やピンク色系などの顔料でその傾向があることがわかった。特に、希土類のプラセオジウムを含有する P-40 (黄) が最も強いサーモクロミック特性を示した。

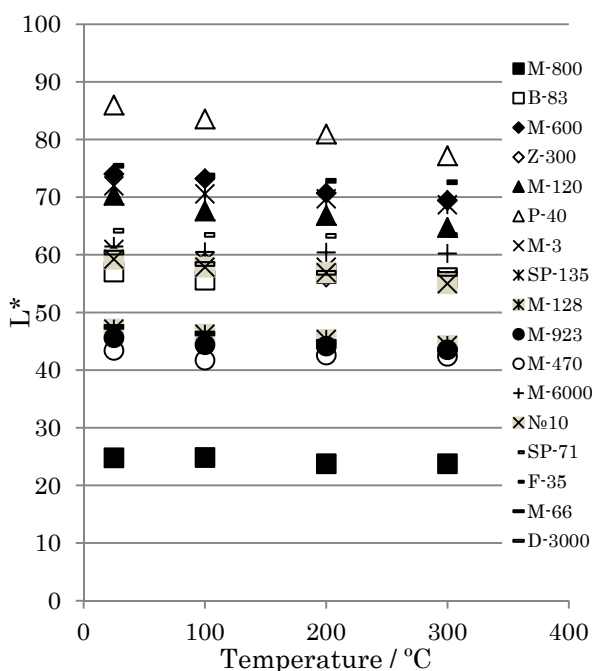


図 2 温度による色彩変化の測定結果 ( $L^*$  値)

しかし、その色彩変化は目視のためには不十分であり、実用化のためにはさらなる研究が必要である。

#### 4. まとめ

市販の各種陶磁器用顔料について、サーモクロミック特性を調べた結果、温度の上昇に伴い、黄色系の顔料は赤色やグレー色に、ピンク色系の顔料はグレー色に近くなる傾向があり、希土類のプラセオジウムを含む P-40 (黄) が最も顕著に色彩の変化が生じることがわかった。従って、これらの希土類系の顔料がサーモクロミック特性を有する釉薬の発色材料として有力であることを明らかにした。

#### 参考文献

- 1) 大塚淳：“陶磁器用顔料” .セラミックス, 30, p.602-609 (1995)
- 2) S.Inoue et. al., Thermochromic property of tellurite glasses containing transition metal oxides, J. Non-Cryst. Solids, 189, p.36-42 (1995)
- 3) 井上悟, 組成から見たガラスの分類と特殊ガラスの世界, セラミックス, 48, p.918-922 (2013)
- 4) 独立行政法人産業技術総合研究所, サーモクロミック微粒子, その分散液, その製造方法, ならびに調光性塗料, 調光性フィルムおよび調光性インク, 特許第 5476581 号
- 5) G.Beydaghyan et. al., High contrast thermochromics switching in vanadium dioxide ( $VO_2$ ) thin films deposited on indium tin oxide substrates, Thin Solid Films, 522, P.204-207 (2012)
- 6) A.Chanakul et. al., Controlling the reversible thermochromism of polydiacetylene / zinc oxide nanocomposites by varying alkyl chain length, J. Colloid and Interface Sci., 389, p.106-114 (2013)
- 7) H.Miyazaki et. al., Fabrication of thermochromics composites films using transition temperature controlled  $VO_2$  fine particles, J. Ceram. Soc. Jpn., p.354-356 (2014)