# Nd:YAG レーザ照射による酸化コバルト透明釉の焼成特性

山崎和彦,廣島有希也,前川克廣

茨城大学工学部機械工学科(〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1) kazuhiko.yamasaki.5278@vc.ibaraki.ac.jp

Burnability of Translucent Cobalt-oxide Glaze by Nd:YAG Laser Irradiation

YAMASAKI Kazuhiko, HIROSHIMA Yukiya and MAEKAWA Katsuhiro

(Received July 7, 2015)

The present paper investigates localized burning and coloring of translucent cobalt-oxide glaze on a semi-porcelain substrate by Nd:YAG laser irradiation. A laser pulse width of 2.0 ms porcelainizes a line of 140  $\mu$ m in width without a crack. Increase in pulse width not only widens the line width but also generates defects at the heat-affected part including the substrate. The adhesion of the porcelain cobalt-oxide to the substrate is one-third of the furnace-burned one. The deterioration such as voids and micro clumps arises from surface unevenness of the laser-burned line as well as cracks generates in the heat-affected part. A color in sky blue is developed in the laser-burned glaze though the color is not as bright as that of the furnace-burned one: the peak reflection spectrum of the laser-burned one is 380 nm in wavelength whereas that of the furnace-burned one is shifted to 410 nm.

Key words: glazing, cobalt oxide, laser burning, tensile test, reflection spectrum

# 1. 緒 言

陶磁器は、磁器、炻器、陶器、土器に分類され、セラミックス材料などの無機物質を原料として、人工的に熱を加えて硬化させることで製作され<sup>1)</sup>、それぞれの土地における 調度品のほか、趣向性のある収集物としての人気が高い.

陶磁器に着色や装飾,また保護を行うためには,長石や 融剤,珪酸質(シリカ),粘土質の原料を含む基礎釉と,金 属酸化物を含む着色剤・乳濁剤とよばれる色釉とを混合し た釉薬が使用され,施釉された後の焼き物は,きれいな発 色や光沢が生まれる.一般的に陶器は,電気炉やガス炉, バーナー炉を用いて焼成される.炉焼成法を用いて木の葉 天目などの複雑な微細パターンを有する陶器を製作するに は,陶匠や絵付師と呼ばれる経験豊富な熟練者の腕に左右 されるため,少量生産で歩留りも悪く高価格となる.

そこで、陶器表面へのパターンやイラストを形成する手 法として、素焼きの基板の上に印刷したシートを転写する シルク印刷<sup>2)</sup>や、釉薬やそのペーストをインクジェット印 刷して炉焼成する手法<sup>3)</sup>、レーザ照射によってガラス化な らびに着色を行うレーザ焼結法<sup>4-6)</sup>、さらには炉焼成後に 短パルスレーザを照射して釉薬の組成を変化させてわずか に変色させる方法<sup>7)</sup>も研究されている。

この中でレーザ焼結法は、レーザ照射によって局所的に 釉薬を焼結および着色でき、製作者の意図する微細パター ンを有する木の葉天目のような陶器の作品を製作できる. またレーザ焼結法では、シルク印刷やインクジェット印刷 で困難とされた曲面への着色も比較的容易となるが、これ までの研究例では着色や着色幅などの評価にとどまり,着 色膜と基板との密着性といった実用化を目指した評価はあ まり行われていない.

そこで本研究では、レーザ光照射によるサブミリメート ルオーダーの微細着色応用を目指したレーザ着色性の評価 として、酸化コバルトを含有した透明釉に着目し、炭酸ガ スレーザよりも微小なスポットが得られる Nd:YAG レー ザ照射で着色した焼結膜の微細性に加え、基板との密着性 や発色性の評価も行い、レーザ照射法の優位性や課題を明 らかにする、パルス幅や出力の制御による微細性や発色性 の相関関係が明らかとなり、さらに走査プログラミングに よるレーザパターニングが可能となれば、陶器作品の再現 性や量産性が高まるものと考えられる。

## 2. 釉薬ペーストのレーザ焼結法

#### 2.1 ペーストの作製と塗布方法

本研究では,長石,石灰,粘土,珪石を主成分とする透明釉(推奨焼成温度1,230°C)に酸化コバルトを混合した釉 薬ペーストを使用した.酸化コバルトは,青色の発色剤と して用いられる代表的な着色金属である.**Table 1** に,透 明釉,酸化コバルト粉末,後述する素焼きの半磁器質基板 に含まれる成分を示す.

**Fig. 1** に透明釉と酸化コバルト粉末の SEM 像を示す. 透明釉,酸化コバルト粉末はそれぞれ白色,黒色の粉末で, 粒径は数 µm から 10 µm 程度である.**Fig. 2**(a) に作製した 釉薬ペーストの外観を示す.釉薬ペーストは,水,透明釉, 酸化コバルトを,重量比 1:1:0.05 で混合し,マグネティッ

# 140 学術論文 山崎, 廣島, 前川: Nd:YAG レーザ照射による酸化コバルト透明釉の焼成特性

	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	BaO	CoO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Translucent glaze powder	60.9	12.9	8.6	3.9	2.0	2.0	_	_
Cobalt oxide powder	_	-	-	_	-	-	35.0	65.0
Unglazed semi-porcelain substrate	60.7	25.3	7.3	1.0	_	-	_	-

 Table 1
 Chemical composition of translucent glaze powder, cobalt oxide powder, and substrate (wt%).





(a) Translucent glaze (b) Cobalt-oxide glaze Fig. 1 SEM images of glazes.





(a) Paste(b) Unglazed semi-porcelain substrateFig. 2 Paste and unglazed semi-porcelain substrate.



Fig. 3 Application of glaze onto unglazed semi-porcelain substrate.

クスターラー(回転数 750 rpm)で約 3 min 撹拌することで 作製し, 灰色のペーストとなった. 作製したペーストを, Fig. 2(b)に示すような 38 mm × 18 mm の長方形に切断し







(b) Set-up of laser irradiation Fig. 4 Nd:YAG laser irradiation for selective grazing.

た素焼きの半磁器質基板(表面粗さRa:約1.6 µm(300×300 µm<sup>2</sup>),かさ密度約3.0 g/cm<sup>3</sup>,見掛けの気孔率約57.4%,吸水率約19.2%,成分構成はTable 1 を参照)に塗布した.

Fig. 3 に基板に釉薬ペーストを塗布する方法を示す.同 図(a)はスキージ法で、塗布した釉薬ペースト中の水分濃 度が急激に変化しないよう、室温で20分間水に浸した基 板の両端に、膜厚22 µmのテープを貼りつけ、その間に 釉薬ペーストを塗布した後、ステンレス製のスキージをス ライドさせて余分な釉薬を取り除いた.同図(b)は従来用 いられるディップ法で、基板の片側のみを釉薬ペーストを 浸して引き上げた.その後、それぞれの手法で釉薬ペース トを塗布したサンプル基板を室温で1日間自然乾燥させ、 塗布膜厚や均一性を比較した.また、均一な塗布膜形成法 を検討するために、釉薬ペーストを塗布した後の基板に、 回転数約240 rpm、振幅4.5 mm で30 s 間振動を与え、得 られる塗布膜の中央および4 辺の膜厚をそれぞれ測定して 比較した.

# 2.2 レーザ焼結法

Fig. 4 にレーザ焼結法の模式図(同図(a))とレーザ加工 装置(同図(b))を示す. 釉薬ペーストを塗布して乾燥させ たサンプル基板を X-Y ステージ上に設置し, 走査速度 3.3-5.0 mm/s で大気中でレーザ光を照射した. レーザ光源 は, Nd:YAG レーザ(波長 1064 nm, 繰返し周波数 80 Hz, ニアガウス分布, パルス幅 2.0-4.0 ms, パルス形状: 矩形,



Fig. 5 Schematic of tensile test.



Fig. 6 Temperature-time diagram in furnace burning.

出力 6.1-41 mJ)で, 焦点距離 100 mm のレンズを用い, ビームスポット径約 0.3 mm で集光照射した.

レーザの走査パターンは, 焼結ラインを形成する場合は, ステージを Y 方向に 15 mm 移動させながら照射した後, X 方向に走査ピッチ 1.5 mm を移動させた.一方, 焼結面 は走査ピッチ 0.19 mm でステージを繰返し往復走査しな がら照射して照射して形成した.レーザ照射後,サンプル 基板を水に浸して 20 min 間超音波洗浄し,未照射部分の 釉薬ペーストを除去した.

## 2.3 レーザ焼結膜の評価

レーザ焼結膜の微細性については、スキージ法の振動無 しで作製したペースト塗布膜に,走査速度3.3 mm/sで,レー ザのパルス幅(出力)を2.0 msから4.0 msまで0.25 ms刻み で変化させ、得られた焼結ラインの幅や表面形状を、共焦 点レーザ顕微鏡(LSM、キーエンス製、VK-8710)や走査型 電子顕微鏡(SEM、キーエンス製、VE-9800)を用いて観察 して評価した. 焼結膜と基板との密着性については、スキージ法(振動あり)で作製した塗布膜に、パルス幅3.0ms(出力22.3mJ)、走査速度5.0mm/s、走査ピッチ0.19mmで面焼結した膜表面に φ6mmのアルミ丸棒を一液加熱硬化型接着剤(3M製,SW2214)で接着し、定温乾燥器(アズワン製,DO-300A)を用いて125℃で約50分間加熱することで硬化させた。約1日間放置した後、Fig.5に示すように、万能試験機(ORIENTEC CORPORATION 製, Tensilon RTM-1T,引張速度1mm/s)を用いて引張り、膜(基板)の破断荷重を計測した。

破断後のアルミ丸棒と焼結膜のサンプルを導電性樹脂に 埋め込み,4000番のSiC耐水性研磨紙で断面を研磨し, エネルギー分散型X線分析装置(日立製作所製,S-4300)で, アルミ棒/焼結膜断面のEDX元素分析を行い,焼結膜や 基板に含まれる元素を確認した.このとき,同じ釉薬ペー ストを用いてFig.6の焼成パターンで作製した炉焼成サン プルと比較した.

焼結膜の着色性の評価は、同じく面焼結したサンプルを、 自記分光光度計(日立ハイテクフィールディング製、 U-4100形)による反射スペクトル測定や、簡易型分光色差 計(日本電色工業製,NF333、測定範囲 Ø8 mm)による色差 測定で行った.同様に Fig. 6 の焼成パターンで作製した炉 焼成サンプルと比較した.

#### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 塗布ペースト塗布方法の影響

スキージ法を用いた場合,ペースト塗布後に振動させた 場合の釉薬ペーストの平均膜厚は 110 ± 7 μm,振動させな い場合のそれは 104 ± 19 μm であった.振動させない場合 と比較し,基板全体の膜厚の差が少なく,比較的均一な塗 布が可能であった.これは振動を与えることによって,透 明釉や酸化コバルトの微粒子が基板表面に均等に広がるた めと考えられる.

一方,ディップ法を用いた場合,振動させない場合の釉 薬ペーストの平均膜厚は,41±5μmであり,スキージ法 と比較して1/3から半分程度となった.これは基板に貼る テープの膜厚で塗布量を制御できるスキージ法と異なり, ディップ法では,基板を引き上げた際に基板表面から遠い 箇所の余分なペーストが自重によって除去されるためであ



-41 -

142 学術論文 山崎, 廣島, 前川: Nd:YAG レーザ照射による酸化コバルト透明釉の焼成特性

る.またスキージ法同様に,振動を与えると比較的均一な 塗布膜が形成された.

#### 3.2 レーザ焼結膜形状の評価

Fig. 7 に、レーザ照射によって得られた焼結ラインの レーザ顕微鏡像を示す.パルス幅やパルスエネルギーの増 加によって、単位面積当たりの入熱量が増大するため、パ ルス幅が2.0 ms(6.1 mJ)では不連続な焼結ラインであるが、 2.25 ms(10.2 mJ)以上では連続的なラインとなった.焼結 ラインの表面には、所々にクラック(貫入)や気泡(ピンホー ル)が確認できる.また膜表面からの反射光も観察され、 パルスレーザ照射によって透明釉薬のガラス化が誘起され たと推測される.また、Fig. 7 のそれぞれの図の下側に示 した膜表面のプロファイルから、レーザ光強度が高い膜中 央部分での、加熱冷却による膨張と収縮を誘起し、凹の形



(c) 4.0 ms, 41 mJ Fig. 8 SEM images of laser burned glazes.



Fig. 9 Relationship between pulse width or pulse energy, and burned width.



Fig. 10 Optical images of laser burned cross-sections.

状となっていることがわかる.一方, 焼結ライン表面の SEM 像(Fig. 8)から, 焼結膜表面はほぼバルク膜で, 表面 にはわずかな凹凸や半球状の極微小な凝集体(釉だまり)が 観察される.また, パルス幅が 3.0 ms(22 mJ)以上の条件 では, 表面にマイクロクラックが確認できる.

Fig. 9 に、レーザのパルス幅および出力と焼結ラインの 幅の関係を示す.パルス幅を2.0 ms(6.1 mJ)~4.0 ms(41 mJ)まで増加する事で、ピークパワーは約3.1~10.3 Wま で増加する.パルス幅が2.0 ms(6.1 mJ)の時の焼結ライン の幅は、ビーム径の約半分の約140 µm であるのに対し、 パルス幅 3.0 ms(22 mJ)の時は約310 µm、パルス幅 4.0 ms (41 mJ)の時は約460 µm となり、パルス幅(出力)が増加す るにつれて周囲への熱伝導により焼結ラインの幅も増加し た.これにより、パルス幅と出力(ピークパワー)の制御に よって、着色された線幅が約140 µm からサブミリメート ルまで制御可能となる.

Fig. 10 に、パルス幅 2.0 ms(6.1 mJ)、3.0 ms(22 mJ)、4.0 ms(41 mJ)で形成した焼結ラインの断面像を示す。焼結ラ インの断面から、膜の表面のみならず膜と基板の界面にお いても、中央が凹の形状となっていることがわかる。また パルス幅が 2.0 ms(6.1 mJ)を超えると表面付近のバルク層 と、膜と基板の界面近くのボイドを含む網目状の層が形成 される。市原ら<sup>4)</sup>の連続発振の炭酸ガスレーザによる焼結 では、温度勾配により無着色層と着色層に分かれるとの報 告がある。一方で、パルスレーザではガラス化に差が生じ、 主に釉薬を成分とする膜表面付近のバルク層と、基板との 混合層に分かれると推測される。また、レーザ光は中心の 強度が高いニアガウス分布であるため、膜の中心部分では



Fig. 11 Comparison of fracture strength of burned glazes.

釉薬の焼結と収縮に加え,短時間に照射されるパルスの衝 撃で基板成分の溝加工が進行し,基板との界面に網目状の 層を形成する.この層は焼結膜と基板が混合し,焼結膜と 基板との密着性に寄与しているものと推測される.そのた め,表面形状の平坦化には、ビームプロファイルの平坦化 が有効と推測される一方,基板との密着性は低下する可能 性がある.

#### 3.3 レーザ焼結膜の密着性評価

面焼結したレーザ焼結膜と炉焼成膜にアルミ丸棒を接着 して引張試験を行い, 膜と基板の破断荷重を比較した. Fig. 11 にレーザ焼結法と炉焼成法で作製した焼結膜サン プルの引張試験結果を示す. このとき接着剤の硬化不良が 原因と考えられる低荷重で剥離したサンプルは除外した.

その結果、振動を加えてペーストを塗布したサンプルの 方が高い破断荷重を示した.これは、焼結膜表面の凹凸が 抑えられ均一な塗布膜が形成されたためと推測される.ま た、レーザ焼結膜と炉焼成膜を比較するとレーザ焼結膜の 破断荷重は 80~120 N, 炉焼成膜は 350~400 N となり、レー ザ焼結膜の密着性は炉焼成膜の約 1/3 程度にとどまった.

この原因についてはいくつか考えられる.まず,面焼結 サンプル断面の凹凸形状である.Fig.12に面焼結したレー ザ焼結膜の断面像を示す.面焼結サンプルでは,所々に膜 と基板界面の網目状の混合層が確認できる.また走査ピッ チ0.19 mm に対応した凹凸が形成され,基板が露出した 焼結膜が存在しない領域が存在する.そのため,接着剤が 凹部に充填されず隙間が形成することで,引張試験時に凸 部に応力集中が発生し,破断荷重が低下したと推測される.

次に考えられる原因としては、レーザ焼結膜や基板内部 のボイドやクラックである. Fig. 13 に、アルミ棒を含む 破断サンプルの縦断面の外観と SEM 像を示す. 接着剤の 層の下に観察されているレーザ焼結膜の破断箇所は、焼結 膜と基板界面でなく、基板内部であることがわかる. また



Fig. 12 Cross-sectional image of laser burned glaze.



(a) Appearance (b) SEM image Fig. 13 Fractured sample after tensile test.

基板が途中で変色していることからも、レーザ照射によっ て基板界面付近に形成した熱影響域やその近傍で、ボイド やマイクロクラックが生じ、それらを起点とする脆性破壊 を伴う破断が進行したためと推測される. Fig. 14 に別の 破断サンプル断面の EDX 元素分析結果を示す. 焼結膜は 右上に位置し、基板界面付近の酸化コバルトに加え、焼結 膜内部には複数のボイドも観察される. これによりレーザ 焼結膜は炉焼成膜よりも低い荷重で破断したと考えられる.

一方,スキージ法とディップ法で形成した塗布膜の破断 荷重を比較すると,炉焼成法ではおおむね同じ破断荷重を 示すが,レーザ焼結膜では,膜厚の得られるスキージ法の 方が,わずかに高い密着性が得られている.

## 3.4 レーザ焼結膜の発色性評価

**Table 2**に色差計によって得られた CIE-Lab 色空間 (L\*a\*b\*)の値を示す. 明度 L\* は明るさで, クロマネティ クス指数 a\*, b\* は, a\* が増加すると赤色, 減少すると緑 色が強くなり, b\* が増加すると黄色, 減少すると青色が



Fig. 14 EDX analysis of fractured sample : squeegee coating with vibration and laser burning.

 Table 2
 Color-difference characteristics of laser burned glazes.

Burning method	Sample	L*	a*	b*
-	Substrate (reference)	89.3	2.95	-4.15
Furnace	DIP	3.56±0.10	12.6±1.55	-21.9±1.84
	Squeegee	5.02±0.32	$30.3 \pm 0.84$	$-38.5\pm0.86$
Laser burning	DIP	21.3±0.26	15.1±0.54	$-27.2\pm0.04$
	Squeegee	22.5±0.69	15.4±0.46	$-26.6\pm0.80$



Fig. 15 Reflection spectra of burned cobalt-oxide glazes.

強くなる. また a\*, b\* の数値が大きいほど鮮やかとなる.

CIE-Lab 色空間(L\*a\*b\*)の値を比較すると、レーザ照射 の場合、スキージ法、ディップ法それぞれの釉薬の塗布方 法での大きな変化は見られない.しかし炉焼成の場合の L\*a\*b\* 値にはスキージ法とディップ法との間で大きな差 が出ていることがわかる.

塗布方法による色差の違いは生じにくいのは,パルス レーザ光が比較的容易に基板表面にまで達することや,焼 結後の膜厚にあまり差がないためと考えられる.一方,炉 焼成法では,塗布膜表面と基板界面での温度勾配や焼結度 の違いはあまりなく,塗布されたほぼすべてのペーストが 焼結するため,焼結膜厚の違いが反映されると考えられる. 前述どおり,スキージ法とディップ法では,3倍程度の塗 布膜厚差が生じている.

Fig. 15 に焼結膜の反射スペクトルを示す. ここでレー ザ焼結膜の反射率が全体的に高いのは, 焼結膜と基板材料 が混合した網目状の層からの発色や, レーザ焼結膜厚が比 較的薄く, また基板が露出しているため, 基板からの反射 光の一部が検出されているものと推測される.

反射スペクトルを見ると、レーザ焼結膜では波長 380 nm 付近の紫外域にピークがあるが、炉焼成膜では青色の 波長 410 nm 付近にある.この要因としては、釉薬ペース トに含まれる酸化コバルトの軟化度が 700°C であるのに 対し、基礎釉の成分である長石の融点は 1,200°C と高い. そのため、パルスレーザの照射では、酸化コバルトの融点 を超えたものの膜内部にある長石の溶融までにはいたら ず、一方の炉焼成法では、酸化コバルトと長石の両方の融 点を超えて焼結した.さらに、焼結膜と基板材料が混合し た網目状の層からの発色も考えられ、レーザ焼結膜では、 炉焼成膜よりも短波長側にピークのあるスペクトルになっ たものと考えられる.また、スキージ法とディップ法を比 較すると、特に炉焼成膜における反射率の差が大きい.こ れは、CIE-Lab 色空間(L\*a\*b\*)の結果同様、焼結膜厚の差 に起因するものと推測される.

以上の結果から、パルスレーザ焼結法により幅約 140 µmで、炉焼成膜とは反射波長が異なる微細なパターニン グが可能となる、今後、釉薬内部への金ナノ粒子による赤 色の着色法<sup>8)</sup>などとの組み合わせにより、局所的な発色性 の制御が可能となれば、空間と反射光強度や発色性などの 情報を加えた三次元バーコード作製への応用も見込まれる.

# 4. 結 言

本研究では,酸化コバルト透明釉ペーストを塗布した半磁器質基板にパルス Nd:YAG レーザを照射して,得られた焼結膜の微細性や密着性,発色性を評価した.得られた結果をまとめると,次のようになる.

- (1) レーザのパルス幅が2.0 ms(6.1 mJ)の時, 焼結ラ イン幅は約140 µm で, クラックもなくサブミリ メートルオーダーの微細加工やパターニングに適 している.パルス幅やエネルギーが増加するにつ れてライン幅も増大し, 焼結膜や基板内部にボイ ドやクラックが形成された.
- (2) 密着性の評価では、レーザ焼結膜の破断荷重は、 炉焼成膜の1/3 程度にとどまった.破断荷重のば らつきは塗布方法に依存し、破断荷重はレーザ焼 結膜表面の凹凸や、膜や基板中に形成したボイド やクラックの抑制で改善される.
- (3) 焼結膜の発色性の評価では、レーザ焼結膜の凹凸や厚さ、網目状の混合層形成、酸化コバルトと透明釉の焼結温度の違いから、レーザ焼結膜の反射ピークは波長380 nm 付近に現れ、色差についても炉焼成膜と違いが生じた。

#### 辞

謝

本研究のレーザ焼結膜評価にご協力いただいた,茨城県 工業技術センターの石川洋明氏,同センターの窯業指導所 の吉田博和氏に感謝の意を表する.

## 参考文献

- Kato, M.: The Shift from Ceramic Ware to Advanced Ceramics, Uchida Rokakuho Publishing, Co., Ltd., (2000), 131-196. (in Japanese)
- The alumni association of Tama Art University : A Primer on New Silk-screen Printing, Seibundo Shinkosha Publishing Co., Ltd., (2001), 77-90. (in Japanese)
- DAIWA CRES CO., LTD., SIMIX, http://www.simix-k.com/ company/
- 4) Ichihara, H., Nagai, K. and Wignarajah, S. : Colored Glass Layer Formation on the Surface of A Cement Composite, The Review of Laser Engineering, **22**-11, (1994), 917-925. (in Japanese)
- 5) Yamasaki, K., Watanabe, T., Uchida, S. and Maekawa, K.: Coloring of Glazes with Laser Irradiation, Proc. of the 17th JSME Materials and Processing Conference (M&P2007), (2007), 139-140. (in Japanese)
- Ogawa, K., Misu, T., Yoshioka, S. and Miyazaki, T. : Glazing by diode laser beam, Precision Engineering, 2010S-0, (2010), 795-796. (in Japanese)
- Strzelec, M., Marczak, J., Chmielewska, D., Sarzyński, A., Olszyna, A., Szamałek, K. and Zasada, D. : Activation of colour changes in ceramic glazes by means of the Nd:YAG picosecond laser, Photonics Letters of Poland, 5-4, (2013), 134-136.
- 8) Iwakoshi, A.: Application of metal nanoparticles to paint colorants, TECHNO-COSMOS, **21**, (2008), 32-38. (in Japanese)