

コーティング技術を応用したセラミックス表面の高機能化

桑 田 和 文

日本人のライフスタイルの変化により、陶磁器に従来なかったナイフ等の金属摩擦汚れ（メタルマーク）による著しい品質の低下等が最近報告されるようになってきた。県内で生産されている食器に関しても例外ではなく大きな問題となっている。本研究では、このようなメタルマーク付着問題等をセラミックスのコーティング技術を応用し解決することを目的に、産地の特色・雰囲気を壊すことなく新しい機能性を陶磁器製品に付与し付加価値を高める技術の開発・改良を行っている。さらに、他産地のものと差別化が図れるように特許制度を活用し当県の製品が優位にたつことができるよう業界への技術の普及を行っている。

1. はじめに

最近の日本人のめまぐるしいライフスタイルの変化とともに、陶磁器の使用される環境も変化している。例えば、ナイフ・フォークに見られる洋食風の食事スタイルや食器洗浄器の普及等である。このような状況に伴い、陶磁器にも“メタルマークが付着しにくい”等の新しい機能が要求されるようになってきている。

このような新しいライフスタイルにマッチする陶磁器製品に技術面からアプローチすることを目的に本研究を行っている。具体的にはセラミックスのコーティング技術を応用することによりメタルマーク付着問題等を解決し従来の製品に今までにない新しい機能性を付与するというものである。

ファインセラミックスの技術であるコーティングを陶磁器に施すという従来にない新しい差別化技術は、付加価値を高めた特徴付けを行う上で非常に重要である。そのことは消費者に陶磁器製品へのイメージアップを引き起こさせ、新商品への買い替え需要を掘り起こし、優位性向上により他産地の競合品との競争力を同時に高めることも期待できる。

その優位性を保持することも重要になってくるが、特許制度を積極的に活用し他産地の類似技術による競合の回避を行なっている。

さらに、技術指導制度を活用して技術の普及も行

なっている。内容は、セラミックスコーティングによる陶磁器表面の高機能化を目的とするものであり、新しい付加価値をつけた商品開発に必要な技術指導を平成 12 年度中に県内陶磁器製造業等の企業を対象に 12 社に対して行った。今後も同様の目的を持った県内企業に対して積極的に指導を行なっていく予定である。

2. 実験方法

2.1 貫入内の汚れ防止

陶磁器製品には、貫入を加飾として積極的に取り入れたものがある。製品の使用とともに貫入の中に汚れが滲入して商品価値の低下を招く場合も多い。そこで、コーティング技術を応用し、汚れの滲入を防止できないかを検討した。貫入の中には経時変化が著しいものもあるが、今回の実験では貫入がコーティング後、進展しない釉を対象に検討を行った。なお、本実験で用いた釉薬等は次のものである。

サンプル名 : F-MYB

焼成条件 : 1300 RF

釉薬 : 貫入釉のゼーゲル式

$0.20\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.64\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.16\text{SiO}_2$

$0.40\text{K}_2\text{O}$

0.40CaO

使用した貫入を生じる釉薬は、上のゼーゲル式を

満たすように増田長石、ベントナイト、石灰石を原料に調製したものである。

0.1mol dm^{-3} オキシ塩化ジルコニウム八水和物溶液に貫入釉タイルを浸漬後、乾燥、500 30分焼成し FAS(パーフルオロアルキルシラン、信越化学製 KBM7803)を塗布、200 で乾燥させた。室温まで冷却した後、コーティング処理したものと未処理のものとを水性染料系黒インクをそれぞれ表面に約 0.1g たらして貫入に滲入していく様子を観察した。

2.2 メタルマーク付着防止膜用溶液の安定化

オキシ塩化ジルコニウム水溶液は、時間が経つと変質する傾向がある。溶液のゲル化防止に塩酸等を加えておく方法もある。しかし、保存条件によっては数日後に白濁が始まり、塗布方法によっては均一に塗布するのが困難な場合もある。

一度に使用するコーティング用溶液の塗布量を正確に把握し、必要な量だけ調製することはコストを抑える上で重要なことである。しかし、実際の塗布工程において、一般陶磁器の施釉工程と同様、塗布方法や陶磁器の形状によっては塗布量よりかなり多くの溶液を必要とする場合もあり必要量を正確に把握するのが困難な場合も多い。

溶液の安定化は、薬剤の有効活用、調製時間短縮等でコスト削減に非常に有利になる。そこで実際の生産現場で十分対応可能な簡便な方法を見出すためコスト削減に有効なオキシ塩化ジルコニウム溶液の安定化を検討した。

2.3 陶磁器製品の食器洗浄器への適応性の向上

釉薬の施された“やきもの”は本来、従来からある他の材質に比較すると汚れ落ちのよい材質の範疇に入る。しかしながら、近年の生活様式の変化により食器洗浄器が普及し、陶磁器製品が食器洗浄器により洗浄される機会が増加した現在、より食器洗浄

器に適した食器へのニーズが高まりつつある。

高台取り付け内側部分の水切れが悪いと食中毒の原因菌が乾燥加温時に増殖し、さらに、配膳時の食器の積み重ねにより汚染が広がる危険性があり衛生上問題が出てくる可能性がある。そのため、食器洗浄器のメーカーでは洗浄しやすい形状の食器、例えば、高台のない食器の導入をすすめている場合もある。現状では、伝統的形狀を有する食器は食器洗浄器に対する適応性は決して良いとは言えないため排除されてしまう可能性がある。しかしながら、当産地の伝統的食器の形状として高台は特徴的なものであり形状の変化で対応するには限界があり困難である。そこで従来の伝統的食器の高台部分の形状は変えずにコーティングの技術を応用することで食器洗浄器によりマッチしたものにできないかを検討した。

3. 結果と考察

3.1 貫入内の汚れ防止

図1は、貫入釉の表面にコーティング処理を施したものに水性染料系インクを表面にたらしたときの写真である。

写真中央より左がコーティング処理した領域であ



図1 陶磁器表面貫入内の汚れ防止コーティング

(左:コーティング処理 右:未処理)

り、右が未処理の領域である。この結果より、オキシ塩化ジルコニウム八水和物と FAS を複合的に用いて表面に薄膜を作成する方法¹⁾が陶磁器製品の貫入内の汚れ防止に応用でき有効であることが分かった。

3.2 メタルマーク付着防止膜用溶液の安定化

図2は、メタルマーク付着防止膜作成時に使用するオキシ塩化ジルコニウム八水和物について溶媒の違いによる安定性を比較したものである。左は、 0.1mol dm^{-3} オキシ塩化ジルコニウム八水和物 EtOH 溶液であり、右は、 0.1mol dm^{-3} 同水溶液に EtOH を 20% 添加した溶液である。いずれも調製後、1ヶ月経過したものである。

これより、調製時に水を使用しないで溶媒のみで調製すると溶液の安定化をはかることができ使用可能期間を大幅に延ばすことができることが分かる。しかし、オキシ塩化ジルコニウム八水和物は、一般に等の溶媒には難溶性であり実際のコーティングの現場でスムーズに溶液を調製することは困難である。しかし、処理を施すことにより、スムーズに調製することができる。この方法で調製した溶液は、数ヶ月以上保存が可能であり、必要な標準濃度より濃い濃度で調製し、使用の際、所定の濃度まで希釈混合して使用することも可能であった。

この調製法は、薬剤の有効活用の他に、調製時間等の手間（人件費）のカットも可能な実際の現場で十分対応可能な簡便な方法でありコスト削減に有利な方法でもある。



図2 オキシ塩化ジルコニウム溶液の安定性

3.3 陶磁器製品の食器洗浄器への適応性の向上

0.1mol dm^{-3} オキシ塩化ジルコニウム八水和物溶液を高台を有する皿の高台裏内側部分塗布、乾燥後、500℃ 30分焼成した。室温まで冷却後、FAS（パーフルオロアルキルシラン、信越化学製 KBM7803）を塗布、200℃ で乾燥させた。コーティング処理したものと未処理のものに水をそれぞれ表面にたらし、高台を下にして水をきり、室温で天秤に載せ乾燥していく様子を重量を観察することによって行った。コーティング処理したものは、FAS の効果により、高台を下にした時点で表面からポロリと水滴が落ちるほど水切れがよく、ほとんど表面には残っていない乾燥は5分程度で完全に完了した。コーティングを行っていないものは、高台を下にした時点では目視で表面がうっすらと濡れているのが観察され、完全に乾燥するのに25分を要した。

4. まとめ

今年度は、生活様式の変化によって要求される機能として、食器洗浄器への適応性の向上、加飾として用いられた貫入の汚れ防止を検討したが、オキシ塩化ジルコニウム八水和物と FAS を複合的に用いて表面に薄膜を作成する方法¹⁾を応用することで、効果的に目的を達することができた。

また、コーティング膜作成時のコスト削減も溶液を安定化させることによって可能となった。今後、生産者がより容易に利用できるようにコーティング技術の容易化、コスト削減のための技術的改良を加え、さらに普及しやすい技術にし、同時に県内製品が他産地の製品と差別化がはかられ優位にたつことが可能になるようさらなる普及を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 白石敦則、平成 11 年度佐賀県窯業技術センター
業務報告書 p122
- 2) 白石敦則、平成 8 年度佐賀県窯業技術センター
業務報告書 p63