

有田焼に使用されている透明釉について、メタルマーク抵抗性と釉の硬度や化学組成との関係を検討した。その結果、硬度とメタルマーク抵抗性には関係はなく、釉表面の摩擦抵抗(引掻き抵抗)と大きく関係していることが明らかとなった。また、釉薬の化学組成において、唯一酸化亜鉛の含有量がメタルマーク抵抗性に影響を及ぼすことが明らかとなった。

1. はじめに

近年の不況のため有田焼製造業界は、和食器のみの生産から脱皮し、水周り製品、エクステリア製品及びノベルティー製品など新分野の製品開発を精力的に行っている。最近、業界では洋食器風有田焼の開発が活発化してきた。特に、洋皿の開発が精力的に行われている。しかし、有田焼の風合いを残したまま洋皿を製造しようとする、と、釉薬が石灰釉や灰釉を使用しなければならない。その場合、タルク釉を使用している洋食器に比べ、釉薬表面にナイフやフォークによる傷やメタルマークがつきやすくなり、製品の価値が大幅に減少してしまう問題が生じる。従って、有田焼の陶磁器製造業界ではナイフやフォークによる傷やメタルマークがつきにくく、しかも有田焼の風合いを持った釉薬の開発やナイフやフォークによる傷やメタルマークがつきにく

くなる釉薬表面の改質方法を渴望している。そこで本研究は、有田焼の風合いを持ちつつナイフやフォークによる傷やメタルマークがつきにくい釉薬の開発を含め、釉薬表面の改質方法を開発することを目的として行った。特に、本年度は、有田で一般に流通している市販の透明釉についてメタルマーク抵抗性に関係すると考えられる物性を測定し、メタルマーク抵抗性との関係について検討を行った。

2. 試料釉薬及び比較試料

試料として用いた釉薬は、20種類の有田で一般に流通している市販の透明釉を用いた。これらの釉薬の熱的性質を種類別に表1に示した。また、比較試料として、珪灰石釉の上にメタルマークが付きづらいと言われているジルコニア及びアルミナの薄膜をコーティングした試料を用いた。

表1 釉薬の熱的性質

釉の種類	試料名	熱膨張係数(1/)	ガラス転移点()	ガラス軟化点()
石灰釉	L-1	5.74 × 10 ⁻⁶	735	811
石灰釉	L-2	6.27 × 10 ⁻⁶	747	838
石灰釉	L-3	6.03 × 10 ⁻⁶	733	810
石灰釉	L-4	5.93 × 10 ⁻⁶	731	822
石灰釉	L-5	5.83 × 10 ⁻⁶	730	829
石灰・タルク釉	LT-1	5.75 × 10 ⁻⁶	729	828
石灰・タルク釉	LT-2	5.88 × 10 ⁻⁶	723	815
石灰・タルク釉	LT-3	6.09 × 10 ⁻⁶	732	813
石灰・タルク釉	LT-4	5.89 × 10 ⁻⁶	745	862
石灰・タルク釉	LT-5	5.98 × 10 ⁻⁶	719	822
石灰・タルク釉	LT-6	6.19 × 10 ⁻⁶	722	840
タルク釉	T-1	5.97 × 10 ⁻⁶	746	871
タルク釉	T-2	5.25 × 10 ⁻⁶	771	905
珪灰石釉	W-1	5.80 × 10 ⁻⁶	744	842
珪灰石釉	W-2	5.85 × 10 ⁻⁶	748	850
珪灰石釉	W-3	5.89 × 10 ⁻⁶	751	846
ドロマイト釉	D-1	6.39 × 10 ⁻⁶	716	814
柞灰釉	Y-1	5.68 × 10 ⁻⁶	742	850
柞灰釉	Y-2	5.57 × 10 ⁻⁶	750	824
柞灰釉	Y-3	5.72 × 10 ⁻⁶	736	833

3. 実験方法

(1) 試料の作製

試料用陶板には、天草撰中陶土を圧力鑄込み法によって成形した成形体を900で素焼きしたものを、濃度調整を行った釉薬を施釉してガス炉により還元雰囲気において最高温度1300で焼成した施釉焼成体を試料とした。

(2) 釉表面の引掻き抵抗の測定

釉表面の引掻き抵抗は、新東科学(株)製表面性測定器に図1に示した特注のステンレス製引掻き針を装着して分銅により所定の荷重を負荷し測定した。さらに、その値より最小二乗法によって近似式を算出し、近似式の傾き(荷重1g当りの抵抗値)を求めた。

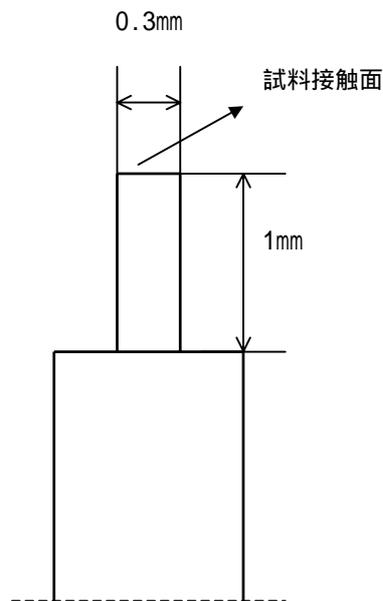


図1 引掻き硬度計用ステンレス製引掻きピン先寸法図

(3) 引掻き硬度の測定

引掻き硬度は、新東科学(株)製表面性測定器により50gの荷重をかけ付属のダイヤモンド針により釉表面を引掻き、その時に釉表面についた引掻き跡の幅をKEYENCE社製デジタルマイクロSCOPEによって計測し測定を行った。

(4) ビッカース硬度

ビッカース硬度は、明石電子(株)製マイクロビッカース硬度計を用い、荷重500g、荷重付加時間5秒間の条件で測定し、10点のデータの平均を硬度とした。

(5) メタルマーク試験

メタルマーク試験は、新東科学(株)製表面性測定器に図1に示したステンレス製引掻き針を装着し、分銅により所定の荷重をかけて試料を150mm/min.の速度で一定距離を移動させ、5往復した後に釉表面にメタルマークが付着しているかを目視により確認して、メタルマークが付いた最低荷重(メタルマーク限界荷重)を計測し、その値でメタルマーク抵抗の度合いとした。

4. 結果及び考察

試料釉薬及びアルミナまたはジルコニアをコーティングした試料の機械的性質とメタルマークに関する物性を表2に示した。また、引掻き硬度測定により試料表面についた傷跡とメタルマーク試験によって試料表面に付いたメタルマークの写真を代表的な試料について図2から図5に示した。

表2 軸薬の機械的性質

試料名	引掻き硬度(引掻き幅 μm)	ビッカース硬度(kg/mm^2)	引掻き抵抗近似線傾き(gf/g)	メタルマーク限界荷重(g)
L-1	110	681	0.1468	300
L-2	105	610	0.1049	250
L-3	100	631	0.0872	250
L-4	105	622	0.1096	200
L-5	115	597	0.1638	100
LT-1	98	648	0.1310	400
LT-2	110	650	0.1278	350
LT-3	110	650	0.1350	250
LT-4	115	668	0.1098	150
LT-5	100	665	0.1166	150
LT-6	105	632	0.1229	150
T-1	102	614	0.1238	50
T-2	68	649	0.1163	100
W-1	117	615	0.1337	300
W-2	120	657	0.1303	350
W-3	120	667	0.1397	250
D-1	115	661	0.1573	150
Y-1	95	626	0.1326	300
Y-2	122	602	0.0860	300
Y-3	122	650	0.1330	200
Zr-Co	103	594	0.0674	800
Al-Co	107	586	0.0940	650

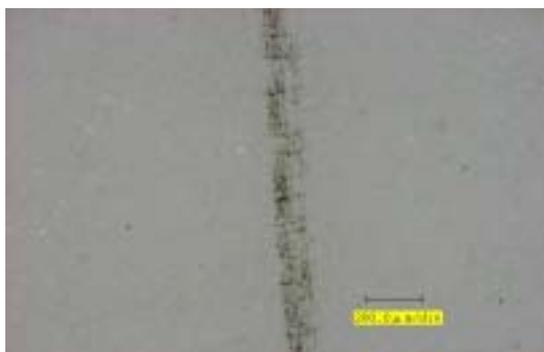


図2 L-1軸についたメタルマーク(荷重300g)

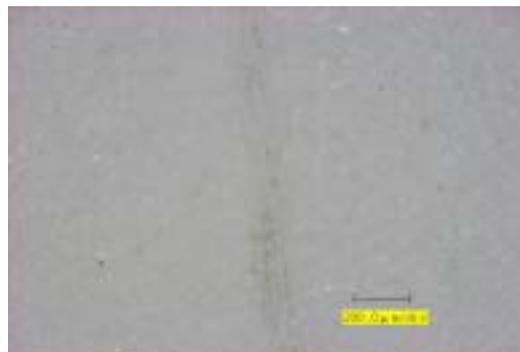


図4 Zrコーティングについたメタルマーク
(荷重800g)



図3 L-1軸についた引掻き傷跡



図5 Zrコーティングについた引掻き傷跡

(1) アルミナ及びジルコニアコーティングと各釉薬におけるメタルマーク抵抗性の比較

表2から、各釉薬のメタルマーク限界荷重は、アルミナコーティングをしたものに対し、最高で60%、最低で7%程度しか示さなかった。また、ジルコニアコーティングをしたものに対しては最高で50%、最低で6%程度しか示さなかった。以上のように、各釉薬のメタルマーク抵抗性は、アルミナ及びジルコニアコーティングを行ったものに対し、極めて小さいことが明らかとなった。

(2) 引掻き硬度とメタルマーク抵抗性の関係

引掻き硬度とメタルマーク抵抗性の関係について図6に示した。この散布図から引掻き硬度とメタルマーク抵抗性に相関性は認められないことが明らかとなった。

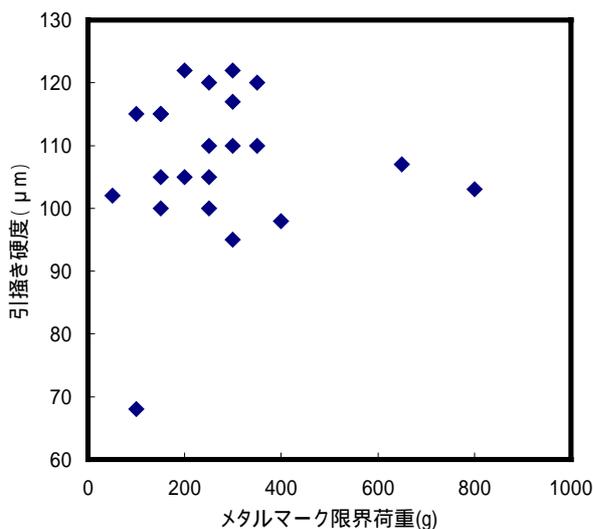


図6 メタルマーク限界荷重と引掻き硬度の関係

(3) ビッカース硬度とメタルマーク抵抗性の関係

ビッカース硬度とメタルマーク抵抗性の関係について図7に示した。この散布図からビッカース硬度とメタルマーク抵抗性に相関性は認められないことが明らかとなった。

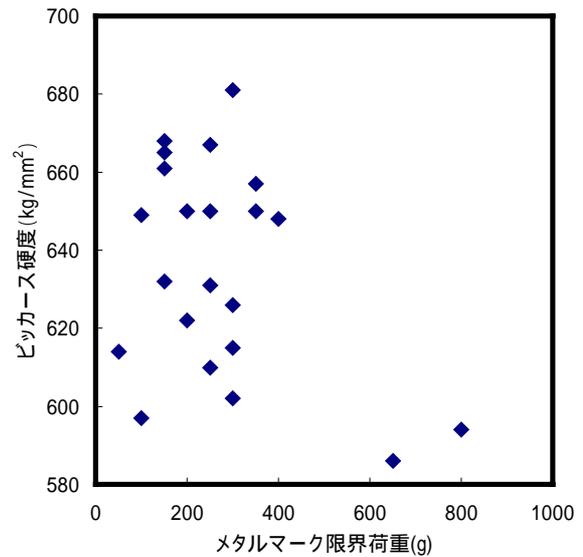


図7 メタルマーク限界荷重とビッカース硬度の関係

(4) 引掻き抵抗近似線傾きとメタルマーク抵抗性の関係

引掻き抵抗近似線傾きとメタルマーク抵抗性の関係について図8に示した。この散布図から、引掻き抵抗近似線傾きが小さくなるに伴いメタルマーク抵抗性が大きくなる傾向が明らかとなった。このことにより、釉表面の引掻き抵抗を小さくすることによりメタルマーク抵抗性を改善することが出来ることが推測された。

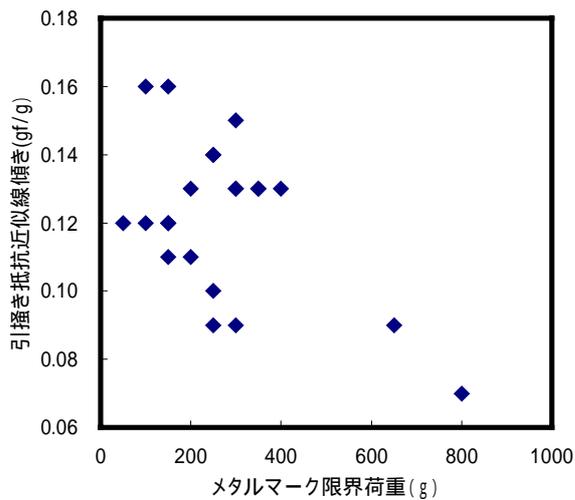


図8 メタルマーク限界荷重と引掻き抵抗近似線傾きの関係

(5) 釉薬の化学組成とメタルマーク抵抗性の関係

SiO₂成分とメタルマーク抵抗性の関係

SiO₂成分とメタルマーク抵抗性の関係について図9に示した。この図から顕著ではないが、釉薬のSiO₂成分が70~73wt%で比較的メタルマーク抵抗性が大きくなる傾向を示した。

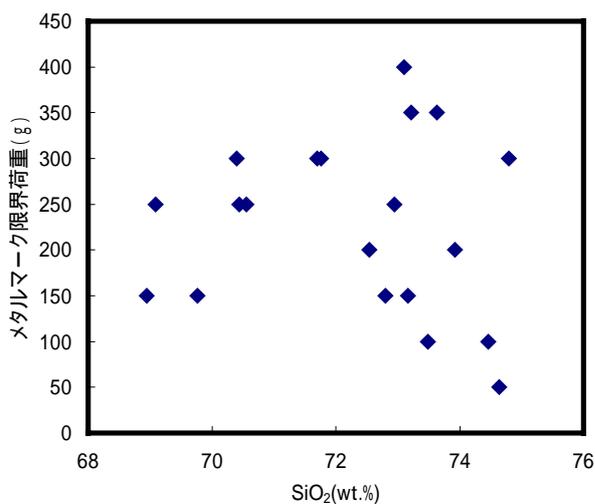


図9 SiO₂とメタルマーク限界荷重の関係

Al₂O₃成分とメタルマーク抵抗性の関係

Al₂O₃成分とメタルマーク抵抗性の関係について図10に示した。この図から顕著ではないが、釉薬のAl₂O₃成分が12wt%前後の組成で比較的メタルマーク抵抗性が大きくなる傾向を示した。

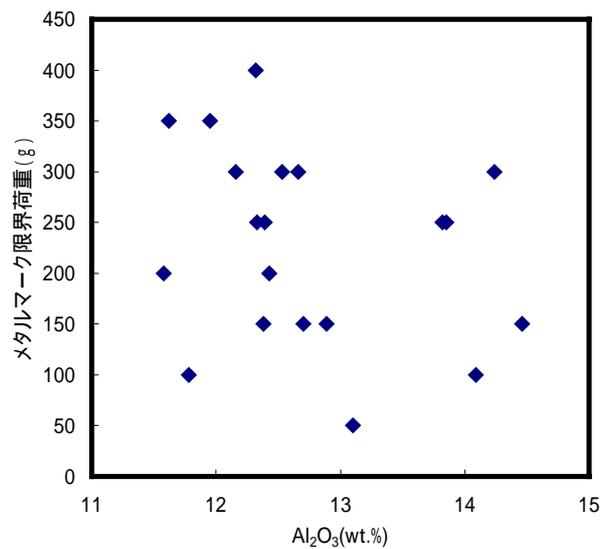


図10 Al₂O₃メタルマーク限界荷重の関係

RO成分とメタルマーク抵抗性の関係

RO成分とメタルマーク抵抗性の関係について図11に示した。この図から顕著ではないが、釉薬のRO成分が9wt%程度の組成で比較的メタルマーク抵抗性が大きくなる傾向を示した。

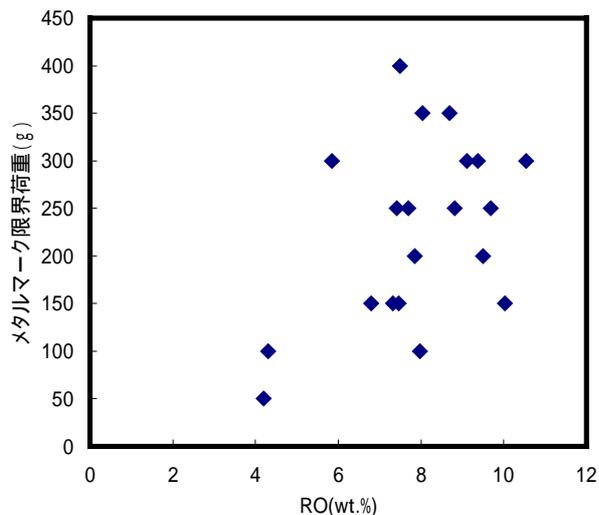


図11 ROとメタルマーク限界荷重の関係

R₂O 成分とメタルマーク抵抗性の関係
R₂O 成分とメタルマーク抵抗性の関係
について図12に示した。この図から
顕著ではないが、釉薬の R₂O 成分が 4
~ 6 wt%の組成で比較的メタルマーク
抵抗性が大きくなる傾向を示した。

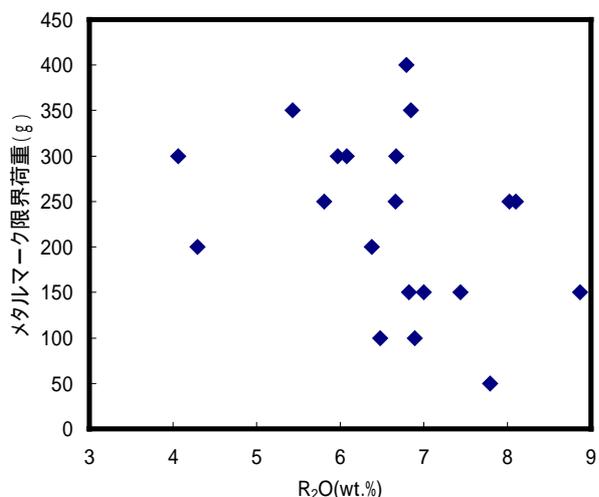


図12 R₂Oとメタルマーク限界荷重の関係

ZnO 成分とメタルマーク抵抗性の
関係

ZnO 成分とメタルマーク抵抗性の
関係について図13に示した。この
図から、釉薬の ZnO 成分が 1wt%
程度の組成で比較的メタルマーク
抵抗性が大きくなる傾向を示した。

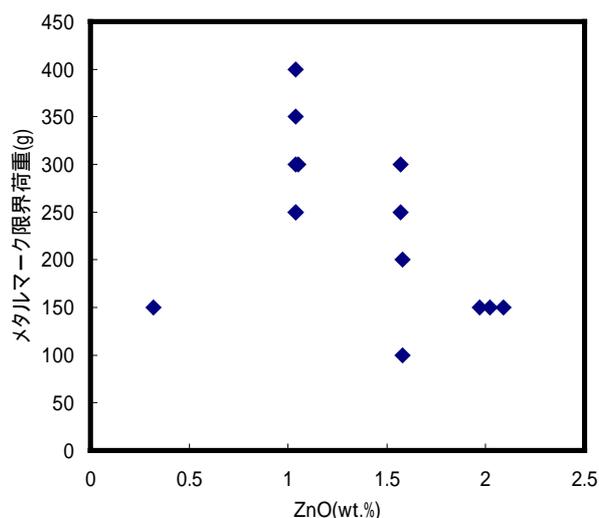


図13 ZnOとメタルマーク限界荷重の関係

5.まとめ

有田で一般に流通している市販の透明釉
についてメタルマーク抵抗性に関係する
と考えられる物性を測定し、メタルマー
ク抵抗性との関係について検討を行った
結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 有田で一般に流通している市販の透明釉は、釉薬表面にアルミナやジルコニアの薄膜をコーティングしたものに比べ、メタルマーク抵抗性が非常に劣る。
- (2) 引掻き硬度とメタルマーク抵抗性には相関性がない。
- (3) ビッカース硬度メタルマーク抵抗性には相関性がない。
- (4) 引掻き抵抗近似線傾き(荷重 1g 当りの抵抗値)とメタルマーク抵抗性に

は、引掻き抵抗近似線傾きが小さいほどメタルマーク抵抗性が大きいという相関性が認められた。

- (5) 釉薬の組成とメタルマーク抵抗性に顕著な相関性は認められないものの、それぞれの成分である一定の組成においてメタルマーク抵抗性が大きい組成領域が認められた。特に、ZnO成分ではその傾向が他の成分に比べ明らかであった。