

4) コーティングによるセラミックスの表面改質

桑 田 和 文

コーティング技術を応用し陶磁器表面の高機能化（汚れ防止、メタルマーク付着防止など）を行う際、製品の必要な部分のみにいかに均一に原料を塗布するかが重要なポイントの1つとなる。大企業の大量生産ラインであれば、大掛かりな機械を組み込んだ設備投資も可能かもしれないが多品種少量生産の県内の大部分の中小企業にはコスト面で折り合いがつかない場合が多い。そこで、設備投資を最小限に抑えかつ従来からなじみのある技法を取り入れることで県内の中小企業が抵抗なく採用することのできる転写技術を検討した。転写の技法は、現在の陶磁器製品の生産に用いられる上絵付け工程でなじみのある方法の1つである。そこで、本年度は、メタルマーク付着防止のコーティング膜を転写の技術を応用し作成することが可能かどうかの可能性を探った。

1. はじめに

当センターは、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について取り組んできた。^{1)~4)} これらの技術に関連した県内陶磁器製造業の企業からの問い合わせも増加の傾向にある。しかしながら、陶磁器製品の曲面などに均一に塗布するのに熟練した人手がかかることから、もっと手軽にしかも設備投資なしにできないかという課題がでてきた。

『転写』という技法は、現在の陶磁器の生産工程において上絵付けの工程で手軽に用いられるポピュラーな方法である。この技法をコーティングによるセラミックスの表面改質に応用できれば製品に原料を塗布する工程をこの転写と同様の手順で行え、特別な設備投資の必要なしに県内の中小企業が即利用することができる技術となりうる。

そこで、本年度は、転写の技術を応用しメタルマーク付着防止コーティング膜を作成するための試験を試みた。

2. 実験方法

2. 1 メタルマーク付着防止膜の転写紙作製のためのフィルム作製

上絵付けのときに用いる転写紙は、オイルで希釈した上絵具酸化原料をシルクスクリーン印刷に似た方法で均一に紙に塗布定着させた上にオーバーコートフィルムを表面に塗布したものである。上絵付け転写の工程では水で転写紙の紙部分をはがし印刷された上絵具酸化原料を本焼成の済んだ陶磁器表面にフィルムとともに転写する。したがって、この工程があるので、紙に印刷する原料は、水に不溶性であることが不可欠である。

しかしながら溶解度の実験を行うとメタルマーク付着防止膜の原料であるオキシ塩化ジルコニウム8水和物 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) は、水にかなりの溶解度（室温において 1 mol dm^{-3} 以上）を持っていることが分かった。もし、このままフィルムに

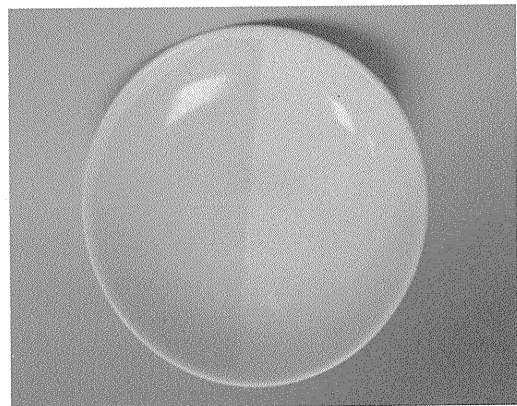


図1 陶磁器皿への転写紙貼付の例

印刷し転写の工程において水中で紙を剥ぐとそのときに大半の原料が水中に溶け出してしまい陶磁器表面に転写を行うことは不可能である。したがって、オキシ塩化ジルコニウム8水和物は水への溶解度が高くこのような通常の方法では不可能である。そこで、オーバーコートフィルム溶液に直接溶かす方法を試みた。直接溶かすことは困難であったのでオキシ塩化ジルコニウム8水和物をいったん溶媒に溶かしたものをオーバーコートフィルム溶液に溶かし込みフィルムを作成する方法をとった。転写紙用の下紙としては丸繁紙工株式会社製SPA91115-11を、オーバーコートフィルム溶液としては、デグサジャパン株式会社製を使用した。

2. 2 適正焼成温度範囲

適正焼成温度範囲を見つけるため、珪灰石釉タイルに通常の方法で前項で作成したフィルムをつけたものを500~800℃で焼成した。なお、ここでは、10wt%のオキシ塩化ジルコニウム8水和物を含むオーバーコートフィルムを用いた。

2. 3 フィルム作製時の塗布回数

フィルムの厚みは、フィルムを転写紙の下紙より水中で剥がし陶磁器表面へ貼り付ける工程での作業性や焼成後の性状に大きく影響すると考えられる。そこで、フィルム混合溶液を転写紙の下紙に塗布する量を変え陶磁器表面へ貼り付ける工程での作業性や焼成後の性状を検討した。

2. 4 メタルマーク付着防止効果の評価

メタルマーク付着防止効果の評価するため前項で作成したフィルムを陶磁器皿の凹面に貼付し800℃で焼成した。ステンレス製のスプーンで強く擦り付けその痕を目視によってメタルマークの付着の程度を評価した。

3. 結果と考察

3. 1 メタルマーク付着防止膜の転写紙作製のためのフィルム作成

下の表1は、転写紙用の下紙上に塗布するオキシ塩化ジルコニウム8水和物溶液とオーバーコートフィルムの適正混合濃度範囲を調べたものである。

表1 適正混合濃度範囲

B (wt%)	乾燥後のフィルム性状	評価
50	乾燥後はじかれ膜となりえない	×
40	乾燥後はじかれ膜となりえない	×
30	乾燥後はじかれ膜となりえない	×
20	膜となるがわずかにピンホールあり	△
10	均一な膜となる	○
0	(通常のフィルムそのもの)	-

(B：オキシ塩化ジルコニウム8水和物1 mol/dm⁻³溶液)

これより、オキシ塩化ジルコニウム溶液適正混合濃度は、10wt%であることが分かった。

3. 2 適正焼成の温度範囲

下の表2は適正焼成温度範囲を調べたものである。昇温速度は実際の現場での焼成を考慮し100℃/hでおこなった。なお、いずれの場合も200℃まではふたを半開の状態にしその後ふたを閉めて焼成する操作を行った。

表2 適正焼成温度範囲

焼成温度(℃)	焼成後の性状	評価
500	フィルム分が黒く残ることあり	×
650	フィルム分残らず	○
800	フィルム分残らず	○

これより適正焼成温度範囲は650℃以上であることが分かった。

3. 3 フィルム作製時の塗布回数

フィルム混合溶液を転写紙に塗布する回数を変化させることにより厚みが異なる4種類のフィルムを作成した。なお、性状評価のサンプルは、800℃焼成のものである。

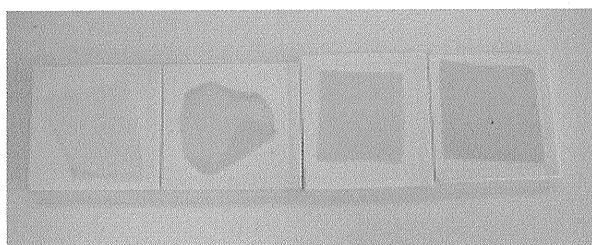


図2 メタルマーク付着防止効果の例
(左より塗布回数それぞれ1, 2, 3, 4回)

表3 フィルム作製時の塗布回数と作業性、性状

塗布回数	厚み	作業性	性状	その後必要となる操作
1	薄	×	○	→A 2回塗布
2	↑	△	○	→A 1回塗布
3	↓	○	△	—
4	厚	△	×	—

(A：オーバーコートフィルム溶液)

作業性は、塗布回数が2回以下のときフィルムの厚さが薄いため水中での下紙よりの剥離時に強度が足りずに破れを生じ、さらに陶磁器表面に貼付時に皺を生じ作業効率が著しく低下することがわかった。また、厚すぎると陶磁器皿の内側の凹面などの曲面部分に貼付時に伸びが悪くうまく形状にフィットしないなどの不都合を生じさせることが分かった。

焼成後の性状は、塗布回数が3回以上のときオ

キシ塩化ジルコニウム8水和物から生じた膜がその厚さのため十分に陶磁器表面に密着せず焼成後に粉末を生じさせてしまう。この実験より塗布回数1および2回のは焼成後の性状はいいができるフィルムの厚さが薄いため作業性が低下してしまうことが分かった。

この作業性を向上させる目的で、塗布回数1および2回の工程のあとにそれぞれ2および1回オーバーコートフィルム溶液のみを塗布する工程を追加しできあがりのフィルム厚みの調整を行うことを試みた。

その結果、これらの工程を加えることによりフィルムは、焼成後の性状と作業性を同時に兼ね備えたものができるということが分かった。

3. 4 メタルマーク付着防止効果の評価

図3は、前項で作成した転写紙によるメタルマーク付着防止膜を陶磁器皿左半面に作成したあとステンレス製のスプーンでその両方の領域を強く擦り付けたものである。これより転写紙によってコーティングを施したものはコーティングなしのものに比べメタルマークの付着防止能をもっていることが分かる。



図3 メタルマーク付着防止効果評価の例
(左：コーティング 右：コーティングなし)

4 まとめ

本年度は、メタルマーク付着防止コーティング膜を転写の技術に応用し作成するための試験を試みた。その結果、フィルム基材とオキシ塩化ジルコニウムを溶液の状態に混合し塗布回数をコントロールすることで作業性、焼成後の性状ともに良好な転写紙を容易に作成することが可能となり、従来のメタルマーク付着防止技術を転写紙化することができる可能性を見出すことができた。

さらに、今後は、製造業者のみでなく流通を含めた広い分野へ技術の普及を行っていく予定である。

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 p122-124
- 2) 桑田和文、平成12年度佐賀県窯業技術センター業務報告書 p82-84
- 3) 桑田和文、平成13年度佐賀県窯業技術センター業務報告書 p67-69
- 4) 桑田和文、平成14年度佐賀県窯業技術センター業務報告書 p104-106