

## 7) 積層印刷技術を利用した機能性釉薬の研究

堤 靖幸

釉薬による高機能化や意匠性の向上を目的として、転写印刷技術を活用して素焼き素地に貼付できる釉薬シートを作製した。熱膨張が異なる二種の釉薬を積層した釉の曲げ強度が単一の釉薬を積層した釉の曲げ強度を上回る結果が得られた。釉中応力の観察でも違いが確認されたが、これが異なる釉薬を積層した効果であるか否かは今後の検討を要する。

### 1. はじめに

陶磁器には釉薬と素地との間の急激な熱膨張差が原因で貫入、剥離、製品の割れや変形などが発生することがあり、焼成工程での歩留まりの低下や使用中の破損などの問題を引き起こすため、素地により使える釉薬が制限される。釉薬層中で熱膨張差を段階的に変えることができれば使用できる釉薬の幅が広がり、表面の圧縮応力増加による物性向上や上絵が難しかった磁器への上絵加飾など付加価値向上が期待できると考えた。本研究では組成の異なる釉薬を積層した転写シートを作成し熱膨張差が原因として発生する欠点を解消し高付加価値製品の生産に寄与すること、および図柄や文様等を印刷した釉薬シートを作製することで作業工程が煩雑である窓絵や掛け分けなどの釉薬加飾を容易にし、新しい意匠の商品創作に寄与することを目的とする。今年度は熱膨張が異なる釉薬を積層印刷したシートを作製し、焼成後の釉薬中の応力変化を観察した。

釉薬シートの素材としてポリビニルアルコール(和光純薬工業製:重合度約 2000)の 10%水溶液(以下PVA)とポリ酢酸ビニル(コニシ製:酢酸ビニル樹脂 49%、水 51%) (以下PVAc)を用い、消泡剤として 2-プロパノールを添加した。シート作製用の釉薬として、熱膨張の異なる 3 種類を調合した。それぞれのゼーゲル式は以下のとおりである。

#### 低熱膨張釉(釉薬L)

0.20 KNaO  
0.30 MgO            0.45 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>            5.0 SiO<sub>2</sub>  
0.40 ZnO  
0.10 CaO

#### 高熱膨張釉(釉薬H)

0.39 KNaO            0.40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>            3.5 SiO<sub>2</sub>  
0.61 BaO

#### 中熱膨張釉(釉薬M)

0.40 KNaO            0.54 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>            4.6 SiO<sub>2</sub>  
0.60 CaO

調合に用いた原料の化学組成を表 1 に示す。シートの材料と釉薬を表 2 の割合で調合したものを三本ローラーで混練し釉薬ペーストとした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 釉薬シートの作製

表 1 原料の化学分析値(質量百分率)

| 原料名         | L.OI  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ZnO   | BaO   |
|-------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------------------|------------------|-------|-------|
| マレーシアカオリン   | 13.76 | 45.13            | 38.50                          | 0.78                           | 0.19             | 0.02  | 0.05  | 0.28              | 0.80             | -     | -     |
| 珪石          | 0.04  | 99.26            | 0.37                           | 0.04                           | -                | 0.01  | 0.01  | 0.04              | 0.06             | -     | -     |
| 益田長石        | 0.79  | 69.44            | 16.46                          | 0.14                           | 0.01             | 0.11  | -     | 3.63              | 9.39             | -     | -     |
| ネフェリン       | 0.52  | 60.39            | 23.11                          | 0.09                           | 0.01             | 0.24  | 0.02  | 10.71             | 4.70             | -     | -     |
| 石灰石         | 43.70 | -                | -                              | -                              | -                | 55.67 | 0.28  | -                 | -                | -     | -     |
| 焼タルク        | 1.31  | 62.82            | 2.90                           | 0.17                           | 0.01             | 0.56  | 31.71 | 0.03              | 0.02             | -     | -     |
| 亜鉛華         | 0.10  | -                | -                              | -                              | -                | -     | -     | -                 | -                | 99.77 | -     |
| 炭酸バリウム(理論値) | 22.30 | -                | -                              | -                              | -                | -     | -     | -                 | -                | -     | 77.70 |

表2 釉薬シートの調合(質量比).

|          |   |
|----------|---|
| PVA      | 2 |
| PVAc     | 3 |
| 2-プロパノール | 1 |
| 水        | 1 |
| 釉薬       | 4 |

70 メッシュのスクリーンでポリエステルフィルムを台紙として釉薬ペーストを積層印刷した。積層数は6層で行い、図1に示すような6層単一釉薬のシートと素地に近い3層と上の3層で釉薬を変えたシートを作製した。表面に撥水加工のためアクリル系樹脂(互応化学工業:LO-SPRAY)をスプレーして釉薬シートとした。

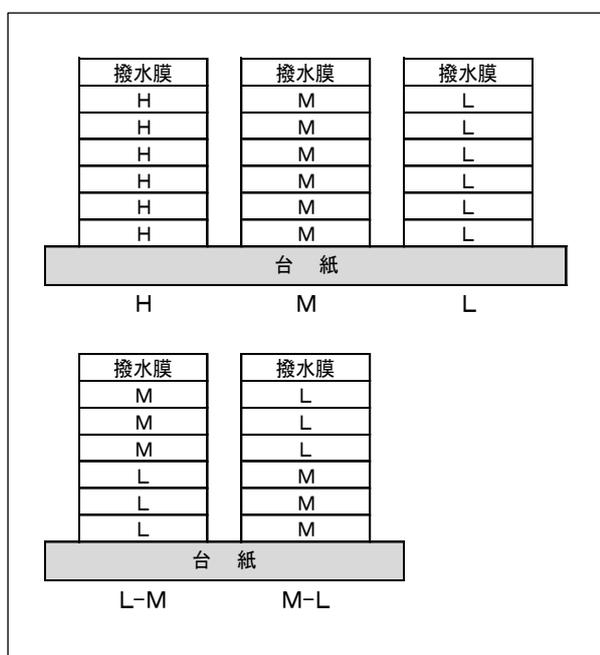


図1 釉薬シートの構造

## 2.2 試験体の作製

作成したシートを台紙から剥がして素焼き素地に貼付し、ガス窯で1300°C還元焼成し、釉中応力の観察に用いる試験体とした。また、この試験体で曲げ強度の測定も行った。素焼き素地は天草撰上陶土を10×5×90mmの棒状に鑄込み成形し、920°Cで焼成したものをを用いた。

## 2.3 焼成体の物性評価

釉と素地の線熱膨張係数の測定をTMA4000SA(ネッ

チ・ジャパン社製)により昇温速度10°C/minの条件で行った。曲げ強度はオートグラフAG-X10kN(島津製作所製)によりスパン30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minで三点曲げ試験法で測定した。

## 2.4 釉中応力の観察

釉中には釉と素地との熱膨張差を主要因とする応力が存在する。一般的に釉の熱膨張>素地の熱膨張となる場合は釉表面に引張応力が発生し、逆に釉の熱膨張<素地の熱膨張となる場合には釉表面には圧縮応力が発生する。2.2で作成した試験体を長さ2cm程度に粗切りした後、ステップカッター(マルトー製MC-170MY)で厚さ0.21mmに切り出し、偏光顕微鏡BHA-751P(オリンパス社製)を用いて稻田の方法<sup>1)</sup>により、釉中の応力変化を観察した。

## 3. 結果と考察

表3に素地と釉の線熱膨張係数を、表4に曲げ強度の平均値を、図2に曲げ強度のワイブルプロットを示す。6層単一のシートではM、Lのシートを貼付した試料がHを貼付した試料より高い曲げ強度を示した。MとLを3層ずつ積層させたシートを貼付した試料は、いずれもM、L単一の釉薬シートを貼付したものより高い曲げ強度の値が得られた。このとき素地に近い層がM、上層がLの場合であっても、逆の場合であっても単一の釉薬シートを貼付した試料の曲げ強度を上回った。

表3 素地と釉の線熱膨張係数

|               |                          |
|---------------|--------------------------|
| 素地(30-700°C)  | 8.14×10 <sup>-6</sup> /K |
| 釉薬L(30-700°C) | 5.00×10 <sup>-6</sup> /K |
| 釉薬M(30-700°C) | 6.66×10 <sup>-6</sup> /K |
| 素地(30-600°C)  | 9.04×10 <sup>-6</sup> /K |
| 釉薬H(30-600°C) | 8.35×10 <sup>-6</sup> /K |

表4 曲げ強度の平均値(MPa).

|       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| H     | M     | L     | M-L   | L-M   |
| 85.22 | 91.28 | 92.53 | 97.34 | 99.78 |

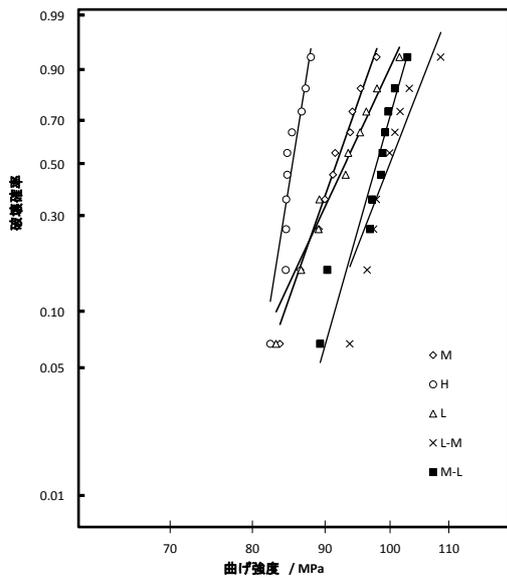


図2 曲げ強度のワイブルプロット.

図3に釉中応力を観察した写真を示す。上の黒い部分が素地でその下に釉層が存在し、目盛が写っている部分が石英楔である。釉層と石英楔にはレターデーションによる色縞が見える。この色縞の位置のズレが釉中応力の存在を示し、釉層の色縞が石英楔のそれより左に移動していれば圧縮応力、右に移動していれば引張応力であり、ズレが大きいほど応力が大きいことを示す<sup>2)</sup>。写真中のスケールは最小目盛が25 $\mu$ mで試料の釉層は100 $\mu$ m程度であった。Lは透過性が低く試験片の厚みが0.21mmでも明確に観察できなかった。すべての試料で釉に圧縮応力が掛かっていることが確認できるが曲げ強度が弱いHでは素地に近い部分に強い圧縮が掛かっているが釉表面に行くにしたがって急激に応力が緩和されているのが判る。破断面の観察で破壊起点が素地にあったので釉層に接している素地の部分には強い引張応力が発生しており強度が低下したと推測される。曲げ強度が強いL-MやM-Lでは全体的には圧縮が掛かっているようだが釉中の色縞が斑になっているように見え釉中での応力変化は確認できない。稲田によると試験片の厚みが0.5mm以下では試料切断による応力の緩和が起りえることと、L-MとM-Lでは明確な強度差がないことから、この現象が異種の釉薬を積層したことによるものか、単に混合した釉薬組成でも起りえるのかは現段階では判断できない。

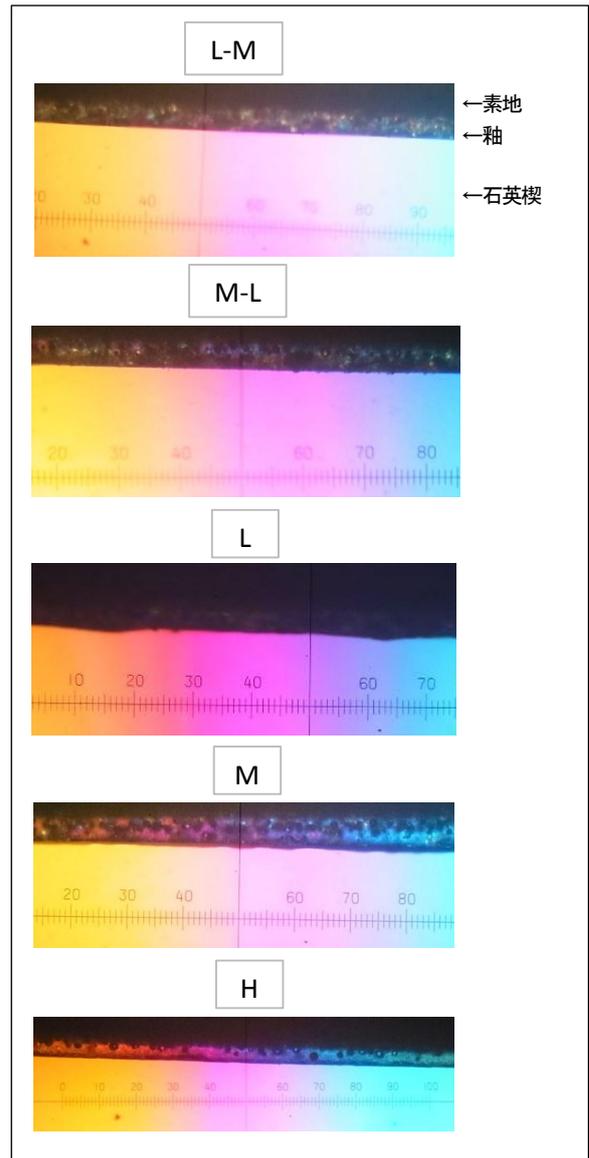


図3 釉中の応力観察写真

#### 4. まとめ

単一の釉薬を積層したシートと熱膨張が異なる釉薬を積層したシートで作成した釉中の応力変化を観察した。単一の釉に比べ、異種の積層釉は釉中の応力変化が少なく、曲げ強度は向上した。今後はこれが積層釉薬による効果かどうかを検証する予定である。

#### 参考文献

- 1) 稲田博, 窯業協会誌, Vol.85, No.10, 487-496 (1977).
- 2) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成23年度研究報告書, 11-15 (2011).