

## 積層印刷技術を利用した機能性陶磁器の研究

堤 靖幸

佐賀県窯業技術センター

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た釉薬シールを作製した。この釉薬シールは水性高分子を形成助剤とすることを特徴とし、多孔質面への貼付を可能にした。この釉薬シールを用いた釉薬の積層による応力向上効果は確認できなかったが、釉薬装飾で細かい図柄を鮮明に表現できることを確認した。今後、この技術を活用した新しい釉薬表現の商品開発が期待される。

### Study of functional ceramics by using laminated printing technology

Yasuyuki TSUTSUMI

Saga Ceramics Research Laboratory

New glaze seal using the transfer printing technology was developed for enhancing the functionality and design quality of porcelain. The glaze seal prepared by using aqueous polymer as forming agent could adhere with biscuit body. Effect of residual stress enhancement in the glaze layer on the bending strength by lamination was not observed. On the other hand, a precise design pattern was printed successfully by using this new glaze seal. This glaze seal printing technique is very useful in decoration of porcelain, and it will contribute to develop new and novel porcelains.

#### 1. はじめに

国内の陶磁器産業の売上高は長期間にわたり減少が続いている。売上高回復のために、より高い機能性や意匠性を持った商品が渴望されている。陶磁器には素地と釉薬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の欠点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。そのため素地により使える釉薬が制限される。釉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強度向上や、熱膨張の違いにより上絵付けが難しかった製品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釉薬転写シールを作製し、素地と釉薬との熱膨張差に起因する欠点を解消することで高付加価値製品の生産に寄与することを目指す。さらに図柄を印刷した釉薬シールを作製することで作業工程が煩雑なため敬遠されていた窓絵や掛け分けなどの釉薬装飾を容易にし、新しい意匠の商品創作

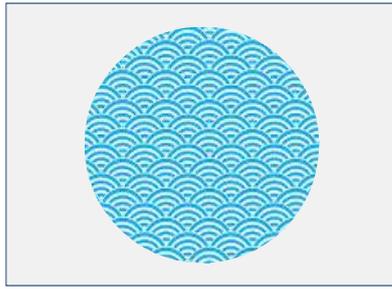
に寄与することを目的とする。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 釉薬転写シールの作製

陶磁器加飾に使われる上絵転写紙は図 1 に示すようにスキージーオイルで溶いた上絵具を台紙上に印刷して表層にカバーコートを施している。これをプラモデルにシールを貼る要領で転写紙ごと水に浸して台紙から剥がし、釉面に貼り付ける。図 2 に上絵転写の断面構造と貼付方法を示す。同様の方法で釉薬をスキージーオイルで溶いて釉薬転写シールを作製しても多孔質で吸水性が大きい素焼き素地には貼付できない。そこで油性のスキージーオイルに代わる成形助剤として接着性の高い水溶性高分子に着目し、ポリビニルアルコール(以下PVA)、ポリ酢酸ビニル(以下PVAc)、カルボキシメチルセルロースナトリウム(以下CMC)を用いた。PVAは和光純薬工業製(重合度約 2000)を 10mass%水溶液に、CMCは和光純薬工業製を 2mass%水溶液にそれぞれ調製し、PVAcはコニシ製(酢酸ビニル樹脂 41mass%、水 59mass%)を

用いた。他に消泡剤として 2-プロパノールやブタノールなどのアルコール類を添加した。



1. 台紙に絵具を印刷する



2. 絵具の上にカバーコートを印刷する

図 1 上絵転写紙の作成手順

これらと釉薬を印刷に適した流動性を持つような割合で調合し、三本ローラーで混練してペースト状とした。通常の転写台紙に水性のペーストを印刷すると台紙に皺が生じるため、予めカバーコートを被膜した転写台紙を用い、テフロン製 70 メッシュのスクリーンで積層印刷した。

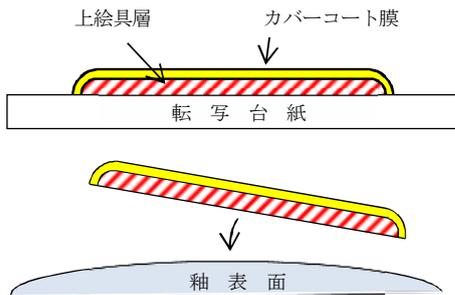


図 2 上絵転写の断面構造と貼付方法

図 3 に釉薬転写の断面構造と貼付方法を示す。これを水に浸して素焼き素地に貼付できるか試した。貼付した試料は電気炉もしくはガス窯を使い 1300°C で焼成した。釉薬の種類として、中心粒径が 5.8 μm (粒度分析装置/マイクロメティクス製セディグラフ 5120) の天草磁器用の石

灰釉を用いた。

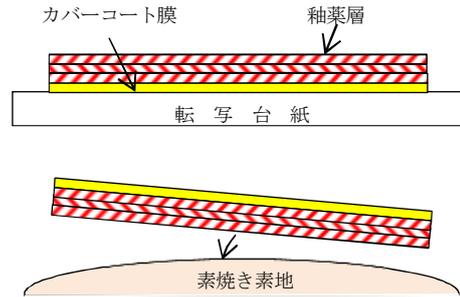


図 3 釉薬転写シールの断面構造と貼付方

## 2.2 釉の積層による高強度化

熱膨張が異なる釉薬を積層した釉薬転写シールを素焼き素地に貼付し、ガス窯で 1300°C 還元焼成して曲げ強度および釉中応力の観察の試験体とした。釉薬は一般的な石灰釉(釉薬M)と低熱膨張釉(釉薬L)を使用した。それぞれのゼーゲル式と熱膨張係数は以下のとおりである。

釉薬L 熱膨張係数  $5.00 \times 10^{-6} / \text{K}$  (30-700°C)

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

釉薬M 熱膨張係数  $6.66 \times 10^{-6} / \text{K}$  (30-700°C)

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

釉薬の積層数は 6 層とし素地側の 3 層に釉薬M、表面側の 3 層に釉薬Lとなるよう作製した。比較のため、6 層単一釉薬の試験体も作製した。素焼き素地は天草撰上陶土を 10×5×90mm の角柱状に鑄込み成形し、920°C で焼成したものを用いた。熱膨張係数の測定は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 の条件で三点曲げ試験法で測定した。釉中応力は試験体を長さ 2cm 程度に粗切りした後、ステップカッター MC-170MY (マルトー製)で厚さ 0.21mm に切り出し、偏光顕微鏡BHA-751P (オリンパス社製)を用いて稲田の

方法<sup>1)</sup>により観察した。

### 2.3 釉薬転写シールを用いた釉薬装飾

釉薬加飾としての可能性を探るために図柄の入った釉薬転写シール(図 4)を作製し、それを貼付した焼成品でどの程度の細かい図柄表現ができるのかを試した。また曲面への貼付についても試験した。

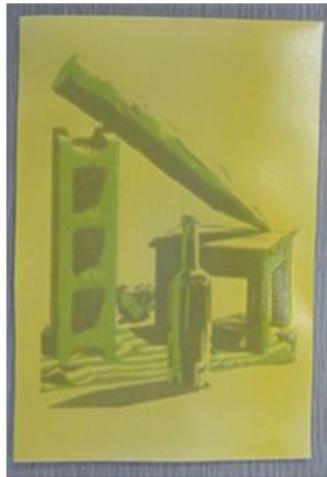


図 4 釉薬転写シール。

## 3. 結果と考察

### 3.1 釉薬転写シールの作製

成形助剤として用いた水性高分子はシールの柔軟性と強度、素地との接着性、釉の融着状態の4項目で評価した。それぞれの水性高分子を成形助剤として単独で使用したときの評価を表1に示す。◎は優れている、○は良好、△は若干難あり、×は不可を表す。

表 1 成形助剤の評価。

|         | PVA | PVAc | CMC |
|---------|-----|------|-----|
| シールの柔軟性 | ○   | ◎    | ×   |
| シールの強度  | △   | ◎    | ×   |
| 素地との接着性 | ◎   | ○    | ×   |
| 釉の融着状態  | ○   | △    | ×   |

PVAとPVAcはどちらも釉薬転写シールの成形助剤として適していると判断した。PVAとPVAcを併用した組成では乾燥重量比で釉薬 100 に対してPVA4.5~11.0、PVAc16.0~31.0 の範囲で単独の成形助剤を用いたものより素地との接着性や釉の融着状態が優れている釉薬転写シールを作製できた。釉薬転写シール組成が乾燥重量比で釉薬100に対してPVA10、PVAc27.3の時の積層数とシール厚みの関係を図 5 に示す。積層数とシール厚みはほぼ直線的に相関しており、6 層積層したシール厚みは 200 μm 程度であり、焼成後の釉層の厚みは約 100 μ

mであった。一般的な釉の厚みを得るには 6 層程度の積層が必要であることが判った。

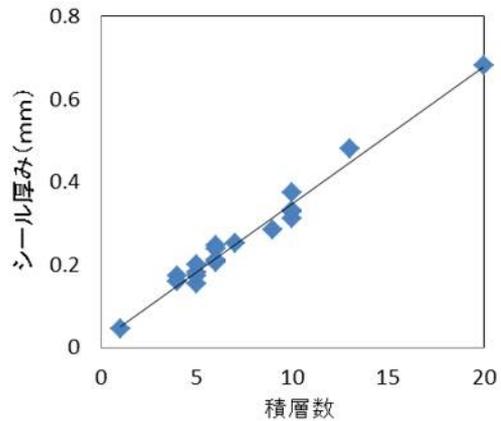


図 5 シール厚みと積層数の関係。

### 3.2 釉の積層による高強度化

図 6 に曲げ強度のワイブルプロットを示す。Mは釉薬Mを6層積層した試験体、M-Lは素地側の 3 層に釉薬M、表面側の 3 層に釉薬Lを積層した試験体である。表面層に低熱膨張釉を用いた試験体の強度が向上した。図 7 に偏光顕微鏡を用いた釉中の応力観察の様子を示す。石英稜上に試料を置いて観察した。図 8 に釉中応力の観察写真を示す。釉層の上の色縞は石英稜で発生する色相差であり、これと釉層中の色縞の位置がずれていれば釉薬中に応力があることを示す。釉薬Mでは釉層の色縞は左方向にずれていて応力があることが確認できるが、釉薬Mと釉薬Lとの積層では釉層の透光性が低く色相差が明確に観察できなかったため、強度向上が釉中応力の向上によるものかどうかは確認できなかった。

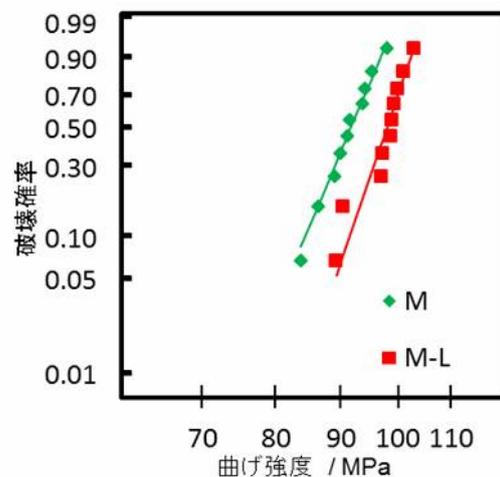


図 6 単一釉と異種釉の曲げ強度。



図 7 偏光顕微鏡による観察



図 8 釉中の応力観察写真

### 3.3 釉薬転写シートを用いた釉薬加飾

図 9 に釉薬シートを貼付した焼成品とその拡大写真を示す。複雑な意匠でも焼成後も細部まで表現できているのが確認できる。平面であれば直径 20cm 程度の大きさのシートでも貼付可能であった。曲面への貼付については図 10 に示すような部分的な装飾は可能であった。このような形状のものを 1 枚のシートで貼付することはできないが、釉薬シートは切り貼りが可能なため、立体を展開して数枚のシートに分けて貼付することで全面の釉薬装飾ができると考えられる。

### 4. まとめ

成形助剤としての水性高分子の種類と割合を工夫することで素焼き素地に貼付可能で焼成後の融着性のよい釉薬転写シートを開発した。熱膨張の異なる釉の積層による応力向上については釉の透光性が低く確認できなかった。釉薬装飾については繊細な表現が可能であり、これまでにない新たな装飾技法として利用が期待される。

### 参考文献

- 1) 稲田博, 窯業協会誌, Vol.85, No.10, 487-496 (1997).

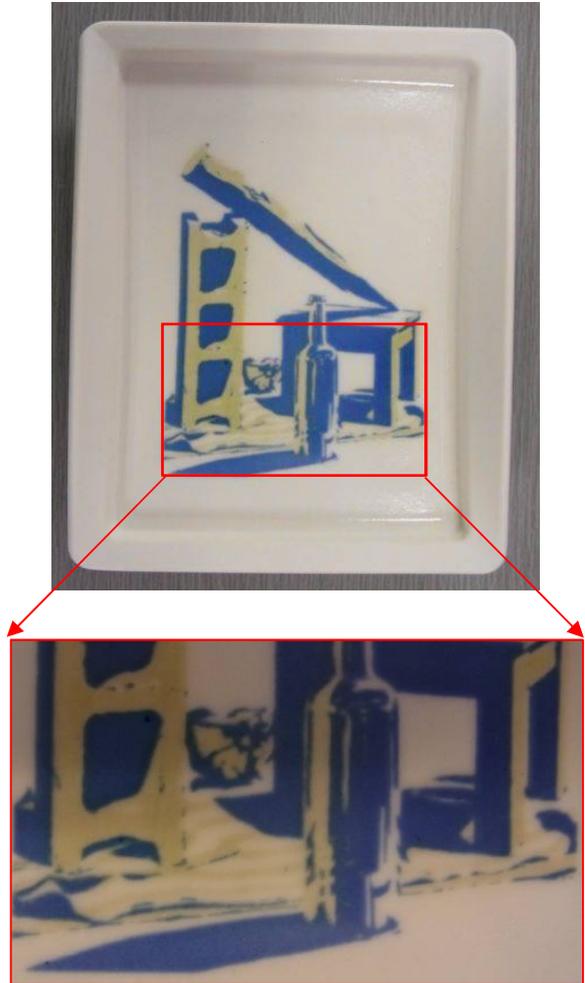


図 9 釉薬シートを添付した焼成品



図 10 曲面に添付した焼成品