

## 新商品のための釉薬開発

### (2) 新しい耐スクラッチ釉

桑田 和文  
佐賀県窯業技術センター

400年の歴史を持つ有田焼は、私たちの多様なライフスタイルの中で新しい機能が求められている。本研究では新規の耐スクラッチ釉の開発を行った。それらの釉薬の原料の一部に、廃液晶用ガラスを用いた。その釉薬の組成をアルカリ元素をほとんど含まない組成にすることで目的が達成されることが示唆された。

## Developments of novel glazes for new Arita porcelain products

### (2) Scratch-resistant glaze

KUWATA Kazufumi  
Saga Ceramics Research Laboratory

Arita porcelain, which has a history of 400 years, is required to have the new function in today's our diverse lifestyles. In this study, new glazes for making scratches nearly invisible were developed. Abandoned glasses for liquid crystal displays were used as the raw materials of the glazes. It was suggested that the purpose could be achieved by changing the composition of the glazes to a composition containing almost no alkali element.

#### 1. はじめに

釉は陶磁器表面にあつて製品の印象を決定する大きな要素となっているが、釉面は素地に比べ柔らかいため、食器を重ねた時などに傷がつき易く、目立つ傷は質感を大きく低下させるという問題がある。釉面の傷は、傷そのものの大きさよりも傷の周囲に発生する細かな釉の亀裂やそのための剥離により生じる光の乱反射の方が目立ち、実際の傷の大きさよりも大きく認識されることが多い。したがって、いかに傷の周囲に亀裂や剥離を生じさせないようにするかが課題であり、このような現象を解決できるガラス組成で釉の作製ができれば、目視による釉面の傷は目立ちにくいものとなる。

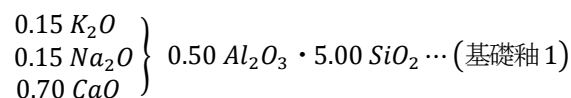
一方、傷が目立ちにくいガラスの一つに液晶用ガラスがある。この材料を釉の原料の一部に用いれば、傷が入りにくい釉になることが考えられる。そこで本研究では、廃液晶用ガラスを用いて釉を調合し、陶磁器における耐スクラッチ釉としての可能性を検討した。

#### 2. 実験方法

各原料の成分は、蛍光 X 線分析装置(理学製, ZSX

primus II)により分析を行った。なお液晶用ガラスは、スマートフォン等の液晶ガラスとして使用後に廃棄されたものを用いた。

本研究では釉を調合するにあたり、市販石灰釉を参考とし、一般的な石灰釉の下記ゼーゲル式(基礎釉 1)に基づいた釉調合を検討することにした。



一般的に、市販石灰釉の組成は、この式において、アルカリ成分の総量が 0.3~0.5 モル程度(5wt%前後)SiO<sub>2</sub>の総量が 3.0~5.0 モル(70%前後)で調製されていることから、これに基づいて原料の調割合合を行った。なお、各種釉薬の調製におけるゼーゲル式、調合量などは、釉調合の計算アプリケーションソフト<sup>1)</sup>を用いて計算を行った。

釉調合は、まず所定の組成となるように調合した原料を 50 g 計量後、45 g の水と共にポットミルに投入し、15 分粉砕混合することで釉を得た。次に調製した釉を天草撰中

素焼素地(素焼温度:920℃, サイズ:50 mm×50 mm×4 mm)に施釉、乾燥後、電気炉により 1300℃焼成(昇温速度:100℃/h, 保持時間:0.5 h)、またはガス炉による 1300℃の還元焼成を行い、これを試験用のテストピースとした。

また、耐スクラッチとしてのひっかき試験は、ひっかき試験機(新東科学(株)製, HEIDON-14S)により、ダイヤモンド針(0.05 mm R90°)を用いて、荷重500 g、スピード150 mm/min の条件で行った。なお、ひっかき傷のサイズの測定は、レーザー顕微鏡(オリンパス社製, LEXT OLS4100)を傷の表面観察にはその光学顕微鏡モードを用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 スクラッチによる釉の表面状態

食器における一般的な傷として、市販石灰釉をひっかき試験機で故意に傷つけた際の釉の表面状態を図1に示す。同じ傷跡を、右図は目視の感覚とほぼ同じ見え方である光学顕微鏡で観察した写真で、また左側は実際のひっかき傷跡が観察できるレーザー顕微鏡で観察した。

このように、傷そのものの幅は約 20 μm である(左図)が、目視では傷の周囲の細かな亀裂や釉の剥離部分が光の乱反射の影響で傷のように見え、傷の幅は 60 μm 以上で約 3 倍の傷幅に見えている(右図)ことが確認できた。

表1 原料の化学分析値。

原料名	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	SrO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total (mass%)
液晶用ガラス	-	55.37	16.37	0.09	5.94	2.69	0.05	0.01	-	11.01	7.80	99.33
珪石	0.04	99.26	0.37	0.04	0.01	0.01	0.04	0.06	-	-	-	99.83
対州長石	0.51	79.71	12.18	0.12	0.59	0.05	5.99	0.39	-	-	-	99.64
益田長石	0.56	67.77	17.65	0.10	0.06	0.15	3.52	10.22	-	-	-	100.04
インドーダ長石	0.21	67.64	19.33	0.07	0.80	0.01	12.02	0.26	-	-	-	100.37
焼タルク	1.31	62.82	2.90	0.17	0.56	31.71	0.03	0.02	-	-	-	99.53
石灰石	43.62	0.31	0.05	0.01	55.26	0.36	0.04	0.01	-	-	-	99.66
炭酸バリウム(理論値)	22.30	-	-	-	-	-	-	-	77.70	-	-	100.00
炭酸ストロンチウム(理論値)	29.81	-	-	-	-	-	-	-	-	70.19	-	100.00
ドロマイト	47.72	0.00	0.00	0.00	30.41	21.86	tr.	tr.	-	-	-	99.99
マレーシアカオリン	13.76	45.13	38.50	0.78	0.02	0.05	0.28	0.80	-	-	-	99.51
天草撰上陶土	3.63	75.05	16.69	0.45	0.05	0.06	0.16	3.45	-	-	-	99.54

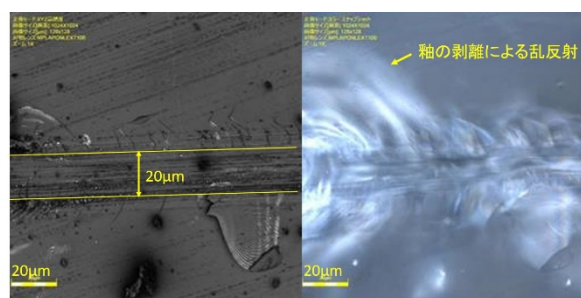


図1 市販石灰釉におけるスクラッチ傷(左:レーザー顕微鏡観察 右:光学顕微鏡観察)。

#### 3.2 耐スクラッチ釉の調査及びその特性

本研究で用いた窯業原料および液晶用ガラスの化学分析値を表1に示す。今回、耐スクラッチの釉の原料として使用する液晶用ガラスは、一般的な釉薬と比較してアルカリ成分(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O)が少なく、アルカリ土類成分として通常含有するCaOやSrO及びMgOが多く含まれ、またB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する特殊な組成であることが分かった。

この液晶用ガラスを用いて調製した各種釉(No.①~⑩)の調合割合を表2に示す。

No.①は、液晶用ガラス 100%であり、ゼーゲル式は以下ようになる。

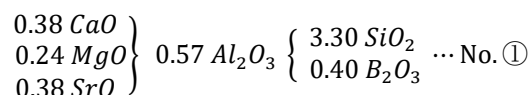
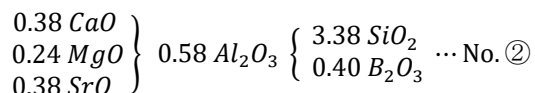


表2 釉薬調合表

	益田 長石	対州 長石	インドソーダ 長石	マレーシア カオリン	天草撰上 陶土	石灰石	珪石	炭酸 バリウム	焼タルク	液晶用 ガラス	炭酸スト ロンチウム	ドロ マイト	Total (mass%)
No.①	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100.0	-	-	100.0
No.②	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	98.0	-	-	100.0
No.③	23.9	14.1	-	-	2.0	-	-	-	-	60.0	-	-	100.0
No.④	23.9	14.1	-	5.0	2.0	-	-	-	-	55.0	-	-	100.0
No.⑤	23.9	14.1	-	10.0	2.0	-	-	-	-	50.0	-	-	100.0
No.⑥	36.6	21.4	-	-	2.0	-	-	-	-	40.0	-	-	100.0
No.⑦	12.0	8.0	-	-	2.0	-	8.0	-	-	70.0	-	-	100.0
No.⑧	11.5	6.5	-	5.0	2.0	-	5.0	-	-	70.0	-	-	100.0
No.⑨	-	-	-	10.8	-	15.2	35.6	-	-	38.4	-	-	100.0
No.⑩	-	-	-	9.0	-	12.7	29.8	-	-	48.5	-	-	100.0
No.⑪	-	-	-	7.8	-	11.0	25.7	-	-	55.5	-	-	100.0
No.⑫	-	-	-	23.6	-	12.4	19.5	9.1	-	35.4	-	-	100.0
No.⑬	-	-	-	22.2	-	8.3	18.6	-	-	39.0	11.9	-	100.0
No.⑭	-	-	-	23.3	-	5.6	15.5	-	8.7	39.0	7.9	-	100.0
No.⑮	-	-	-	16.0	2.0	-	18.0	-	-	48.0	-	16.0	100.0
No.⑯	-	-	-	19.7	-	7.0	29.3	-	-	33.8	10.2	-	100.0
No.⑰	-	-	10.6	16.2	-	5.3	22.0	-	-	38.0	7.9	-	100.0

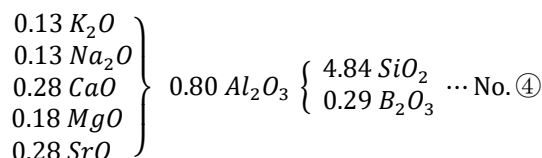
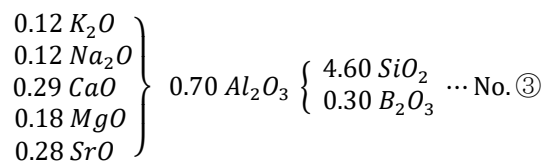
液晶用ガラスを粉砕し釉薬としてテストピースに施釉後、1300℃で焼成したところ、発泡が激しく、そのままでは利用できないことが分かった。焼成温度を徐々に下げたところ、920℃で発泡は収まり透明釉となった。磁器の一般的な釉焼温度は1300℃であることから、目標を1300℃焼成で良好な釉面を得ることとし、以降、液晶用ガラスに様々な釉原料を添加していくこととした。

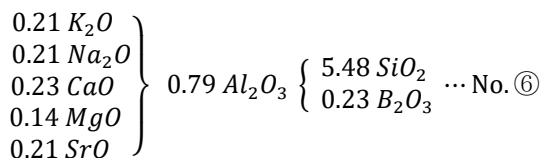
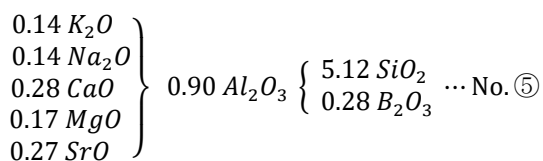
No.②は、シリカを増やし、かつ施釉時の作業性の改善を目的に液晶用ガラスに天草撰上陶土を2%添加したものである。ゼーゲル式を次に示す。



No.①にはなかった縮れが激しく発生し、発泡はほとんど変化がなかった。そこで、無アルカリの液晶用ガラスのみで塩基性成分を構成することが発泡の原因と考え、益田長石及び対州長石を用い K<sub>2</sub>O 及び Na<sub>2</sub>O を等モルで

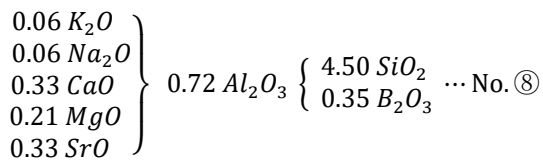
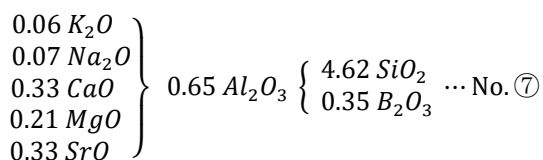
添加し、一般的な釉に近い塩基性成分構成比としたときの発泡の変化を確認した。なお、液晶用ガラス配合は60 (No.③)、55 (No.④)、50 (No.⑤)、40 (No.⑥) mass%と変化させた。それぞれのゼーゲル式を以下に示す。





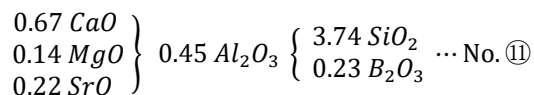
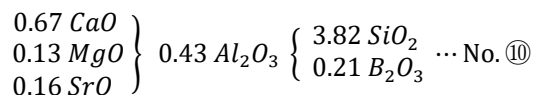
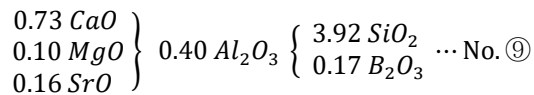
透明釉が得られたのは、No.④ と No.⑥であった。一方で No.③ と No.⑤では縮れが発生しており、シリカ、アルミナ比の傾向もばらばらであり縮れの発生原因を特定することはできなかった。良好な釉面が得られた 2 試料におけるひっかき試験では、いずれの試料も傷の周囲にめくれが発生しており、長石の添加は耐スクラッチ性に有効ではないことが分かった。

一般的な釉と同程度であるゼーゲル式における  $R_2O > 0.20$  となるアルカリ金属成分添加量では耐スクラッチ特性の改善が見られなかったため、塩基性成分における  $R_2O$  を 0.15 以下にして 2 種類の釉 (No.⑦及び No.⑧) を調製してみた。ゼーゲル式を以下に示す。



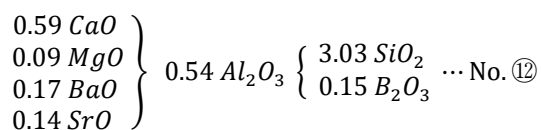
No.⑧は、 $R_2O$  を減らすために No.⑦の長石の一部をカオリンに置換したものである。結果として両方とも透明釉ではあったが、耐スクラッチ性の改善はできなかった。そこで、改めて長石類を用いない調合試験を行ってみた。ゼーゲル式(基礎釉 1)の石灰釉の調合割合から長石を液晶用ガラスと等重量置換 (38.4mass%) する事で、塩基

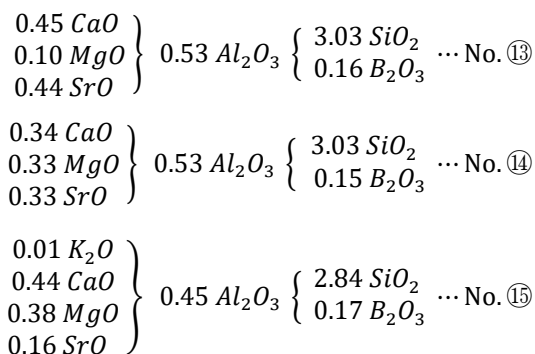
性原料は液晶用ガラスと石灰石となる釉を調製した (No.⑨)。さらに液晶用ガラスを外割で 19.2mass% (元添加量の 1.5 倍)、38.4mass% (元添加量の 2.0 倍) したとする 2 種類の釉 (No.⑩及び No.⑪) も同じく調整し、これら 3 種類の釉調を確認した。ゼーゲル式を以下に示す。



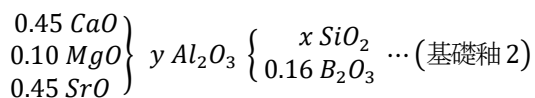
3 種類とも釉表面に結晶がわずかに析出し釉調はマットになったが、液晶用ガラスの添加量が増加するに従いやや光沢が増す傾向が見られた。なお、No.⑪においては 1300 °C 還元焼成で光沢釉となったが、焼成後の試験片は釉面方向へ凸となる変形が現れ、焼結途中で素地と反応しやすいことが示唆された。しかしながら、3 種類とも縮れは発生しなかったことから、液晶用ガラスの他にアルカリ土類金属原料を添加することで、アルカリ金属を含まなくても 1300 °C 用の釉薬とすることが可能であるということが示唆された。

そこで、次にアルカリ土類金属原料添加の可能性を調べることにした。No.⑫は、液晶用ガラスの他に塩基性成分として、石灰石と炭酸バリウムを添加、また No.⑬は、石灰石と炭酸ストロンチウムを添加した調合である。また、その他、マグネシウム系原料として焼タルクを追加添加した調合 (No.⑭) やドロマイトを添加した調合 (No.⑮) についても検討した。なお、No.⑭についてはアルカリ土類成分のモル比を  $CaO:MgO:SrO=1:1:1$  になるように調整した。





No.⑫と No.⑮は透明釉ではあったが、耐スクラッチ性の改善は確認できなかった。また No.⑭は縮れる傾向があり、還元焼成では変形が大きかった。今回の 4 種類の調査では、No.⑬だけが 1300℃焼成で縮みや変形が発生せず、耐スクラッチ性が良好な傾向であった。そこで、この炭酸ストロンチウムを添加した No.⑬釉の塩基組成をベースにした下記ゼーゲル式(基礎釉 2)の中で、アルミナ、シリカ比の構成比を変化させ、その釉調及び耐スクラッチ性を確認した。



\*ここで、 $x=2.0, 3.0, 4.0$ ,  $y=0.45, 0.55, 0.60$  とする。

調査した釉薬は全部で 9 種類であり、目視および光学顕微鏡で釉表面を確認したところ、透明釉で、かつスクラッチの傷が目立ちにくかった釉薬は  $x>3.0$ かつ  $y>0.55$  の範囲であった。そこで、傷による周辺のめくれを詳細に確認するためにレーザー顕微鏡で表面を観察した。アルミナ、シリカ比の構成比を変化させた 9 種類の釉表面写真を図 2 に示す。画像的に詳細な比較はできないが、上記範囲の中で、傷による周辺のめくれが最も少なかったのは、 $[x=3.0, y=0.60]$ と $[x=4.0, y=0.55]$ の 2 種の調査条件の釉であることが確認できた。

ここまでは、傷が目立ちにくい傾向を求めるためにアルカリ成分をゼロとした調査で調製を行ってきたが、アルカリ成分がゼロでは熱膨張の調整幅に限りがあるので、アルカリ成分として  $\text{Na}_2\text{O}$  を 0.1 モル添加した下記ゼーゲル式(基礎釉 3)の中で、アルミナ、シリカ比の構成比を変化させ、その釉調及び耐スクラッチ性を同じく確認した。

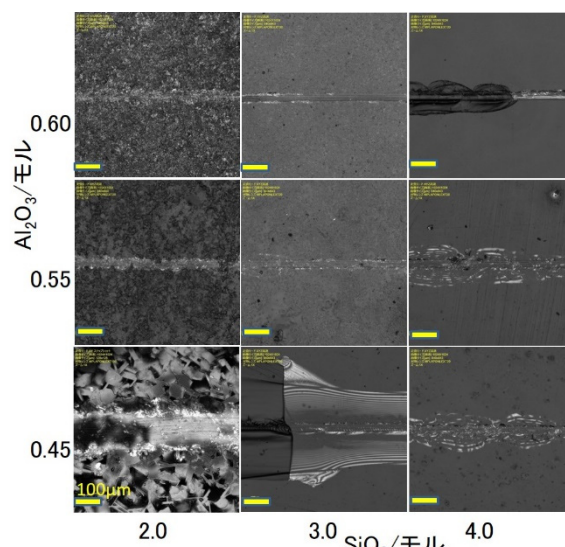
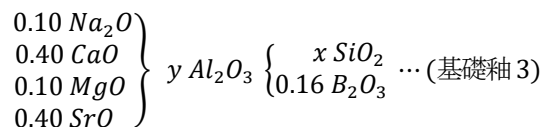


図2 基礎釉2の レーザー顕微鏡による表面観察 .



\*ここで、 $x=2.0, 3.0, 4.0$ ,  $y=0.45, 0.55, 0.60$  とする。

調査した釉薬は、目視及び光学顕微鏡で観察したところ、 $x \geq 3.0$  のほとんどの範囲で光沢を有する透明釉になっており、 $\text{Na}_2\text{O}$  の添加効果を確認することができた。同じようにアルミナ、シリカ比の構成比を変化させた 9 種類の釉表面のレーザー顕微鏡による写真を図 3 に示す。全体

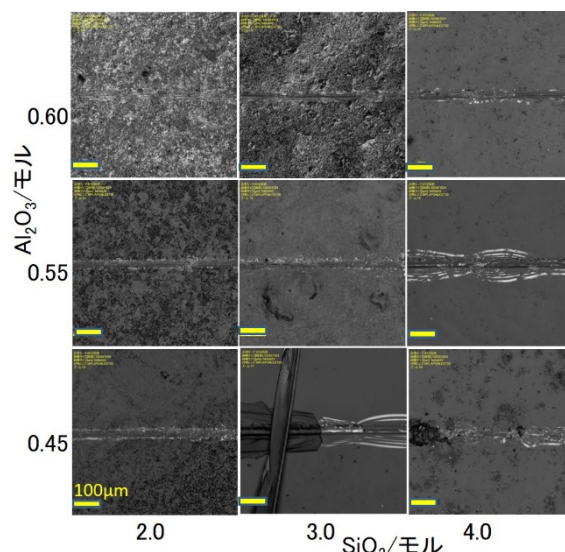


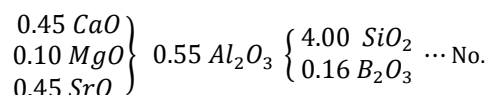
図3 基礎釉3の レーザー顕微鏡による表面観察 .

的に光沢を有する条件範囲は広がっているが、逆に傷によるめくれが生じにくい調合割合は、 $[x=4.0, y=0.60]$ の1条件だけであり、その組成範囲は狭くなっていることが分かった。

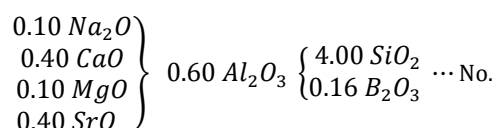
更に追加試験として、ゼーゲル式にアルカリ成分として  $\text{Na}_2\text{O}$  の添加量を 0.2、0.3、0.4 モルと増やした調合も行って見たが、長石添加の実験結果と同様で、耐スクラッチ性の改善は見られなかった。

#### 4. まとめ

傷が目立ちにくいことで知られる液晶用ガラス組成を取り入れ、傷が目立ちにくい耐スクラッチ釉の調合試験を行った。その結果、傷の広がり方が抑制され、傷が目立ちにくい傾向があるのは、アルカリ成分が微量である釉組成で以下の組成(ゼーゲル式:No.⑩)であることが分かった。



また、アルカリ成分を 0.1 モル含有する組成では、本研究では以下の組成(ゼーゲル式:No.⑰)が最も目標に近い釉であった。



液晶用ガラスを用いた釉調合は発泡や縮れが発生しやすい系統であったため研究が困難であった。そのため熱膨張の調製方法や下絵の発色、上絵の具との相性などまだ様々な実証試験が必要である。今後は、実用化に向けてこれらの諸物性を確認していきたい。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、液晶用ガラスをご提供していただいたパナソニックプロダクションエンジニアリング株式会社設備事業センター 吉岡章夫氏に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 蒲地伸明, セラミックス, 48, 11, 879-884 (2013).