佐賀県窯業技術センター 令和元年度 研究報告書・支援事業報告書

# 佐賀県窯業技術センター

# 令和元年度 研究報告書·支援事業報告書

# 目 次

I I		- 1 - 44	
新商品	のため		. HI 7/X
**/   /	ひフル (メ)	ソフト田学	>1 <del>711</del> 1/711*

(1)高熱膨張マット釉、高光沢釉、透明白色釉	···· 1
(2)新しい耐スクラッチ釉	8
(3) 高光沢釉	···· 14
経常研究	
プロジェクト型商品開発による事業化支援方法論の研究	···· 19
チタン系無機・有機複合材料の開発	···· 25
新規光彩材料の開発	···· 31
新強化磁器の製品化技術研究	37
高精度陶磁器の製品化技術研究	
(1)高精度陶磁器の焼結機構の確認	···· 40
(2) 釉開発および防汚対策	···· 45
支援事業	
陶石活用支援事業	51
天草酸処理陶石を配合した陶土の実用性評価	
肥前地区の焼きものの魅力発信と需要創出のための活性化事業	··· 56
佐賀県陶磁器商業協同組合主催「肥前・有田 箸置きプロジェクト」の事業化支援	

# 新商品のための釉薬開発

(1) 高熱膨張マット釉、高光沢釉、透明白色釉

# 志波 雄三 佐賀県窯業技術センター

有田焼創業 400 年を契機に従来の有田焼イメージを変える釉薬が求められ、商品開発においては加飾表現が多様化している。こうした状況の中で本研究では新規の高熱膨張マット釉、高光沢釉、透明白色釉の開発を行った。①高熱膨張マット釉は亜鉛華を使うことで釉の熱膨張係数を低下させるコーディエライト結晶の生成を抑制し、目標の線熱膨張係数 6.0~6.5×10<sup>-6</sup>/K を達成することができた。②高光沢釉は、汎用釉薬のみでは光沢度の目標を達成できず、市販フリットを併用することで光沢度目標値 97 に到達することができた。③透明白色釉は長石を主体とした高アルカリ組成が釉の白色度向上に寄与できることが分かり目標とする YI 値 0.5 以上、線熱膨張係数 6.0~6.5×10<sup>-6</sup>/K を達成した。

# Developments of novel glazes for new Arita porcelain products

(1) High thermal expansion matte glaze, high glossy glaze and transparent white glaze

# SHIWA Yuzo Saga Ceramics Research Laboratory

The occasion of Projects celebrating the 400th anniversary of Arita porcelain is the demand for glazes that change the conventional image of Arita porcelain, and decorative expressions have been diversified in product development. In this study, we developed new High thermal Expansion Matt Glaze, High glossy Glaze and Transparent White Glaze. ①It was found that the use of zinc oxide can suppress the cordierite phase, which reduces the coefficient of thermal expansion of the glaze. As a result, High thermal Expansion Matt Glaze achieves the target coefficient of linear thermal expansion of  $6.0-6.5 \times 10^{-6}$ /K. ②It was not possible to achieve the glossy target with conventional raw materials alone, but by using commercially available frit, the target value of 97 was achieved for High glossy Glaze. ③ Highly alkaline composition of feldspar was found to improve the whiteness of Transparent White Glaze. The obtained glaze properties are above the target YI value of 0.5 and linear thermal expansion coefficient of  $6.0-6.5 \times 10^{-6}$ /K.

#### 1. はじめに

佐賀県では日本初の磁器が有田で誕生して 400 年の節目の年となった 2016 年に「有田焼創業 400 年事業」と称して各種さまざまな事業を展開した。中でも、商品開発においては海外を含む外部デザイナーとのコラボレーションにより、従来イメージを一新する商品が多く生みだされ、大きな成果を得ることができた 10。また、「有田焼創業400 年事業」終了後も、これら成果に基づいて業界ではさまざまな新しい取組が行われているが、特に商品開発においては、加飾表現の多様化にともない、これまでにない釉薬のニーズが高まっている。そこで本研究では、求められている次の3つの釉薬について開発を行った。

#### ①高熱膨張マット釉

光沢を抑えて、器のデザインを際立たせるマット釉を用いた商品開発の事例が増えている。肥前地区で伝統的に使用されている従来のマット釉は低熱膨張であり、高ケイ酸塩質で熱膨張が高い傾向がある天草素地に用いた場合、器の形状によっては冷め割れが発生する場合がある。特に片面施釉の製品では内部応力が不均一になりやすく割れが生じやすいという欠点があった。そこで今回は、通常使用される透明釉と同程度の熱膨張を有するマット釉の開発を目指した。

#### ②高光沢釉

肥前地区の磁器は焼成時に発生する釉中の気泡の挙動に起因する釉面の微妙な凹凸による柔らかな光沢を特徴としているが、海外展開を見据えた商品開発においては洋食器のように釉表面に映り込みが分かるほどの高い光沢感のある釉の需要が増えている。高光沢の釉面を持つ磁器の一つであるボーンチャイナは「締焼釉焼」という釉中に大きな気泡が発生しにくい製造方法であるが、本研究では肥前地区で一般的な素焼き本焼の製造条件でもボーンチャイナと同程度の光沢度を持つ釉を目指した。

#### ③高白色度釉

一般的に用いられる透明釉(石灰釉)は、素地や釉に含まれる鉄分の影響で還元焼成時に青みを帯び製品の呈色は青みがかった白色であり、これが肥前陶磁器の特徴の一つになっているが、海外では青みがない白色の釉が好まれる傾向がある。今回は還元焼成でも青みの出ない透明白色釉の開発を目指した。

#### 2. 実験方法

本研究に用いた 12 種類の原料およびその化学組成値 (mass%)を表 1 に示す。なお、一部の値は理論値および 蛍光 X 線分析装置 (Rigaku 製、ZSX Primus II) による半定

量値である。この値を用いたゼーゲル式にもとづく配合量 の計算は、釉調合の計算アプリケーションソフト2を用いて 行った。試験釉は小型ポットミルに所定の調合割合になる ように計量した粉末合計 50 g、水 50 g、φ 10 mm ジルコニ ア製ボールを約500 g投入し30分間混合して調製した。 これを 51×51×4 mm または 73×73×4 mm の天草撰上 素焼素地に施釉、乾燥後、酸化焼成(1300 ℃まで 10 時 間昇温、1 時間保持)または還元焼成(1300 ℃まで 10 時 間昇温、20 分間保持、酸素濃度-2.0%、SK10)を行いテ ストピースを作製した。得られた試料の釉調の判断は目 視により行った。釉の線熱膨張係数は熱膨張率測定装置 (ネッチジャパン製、TMA4010SA) により測定し 30 ℃-650 ℃の係数を評価に用いた。また釉の結晶相は X 線 回折装置(Rigaku 製、SmartLab)により同定した。光沢度 は 1300℃で還元焼成した釉テストピースを光沢度計(日 本電色工業製、Gloss Meter VG2000) により測定した。フリ ット原料は家電メーカーを通じて入手した廃ホウケイ酸ガ ラスおよび市販フリット(東罐マテリアルテクノロジー製、 12-3641M)を用いた。また透明白色の指標となるYI値(YI ASTM D1925, JIS K7103) は色差計(日本電色工業製、 SD-7000) により測定した。

表 1 原料化学組成値(mass%).

原料種類	L.O.I	$\mathrm{SiO}_2$	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	$K_2O$	ZnO	BaO	SrO	$B_2O_3$	Total
益田長石	0.56	67.77	17.65	0.10	0.01	0.06	0.15	3.52	10.22					100.04
インドソーダ長石	0.21	67.64	19.33	0.07	0.03	0.80	0.01	12.02	0.26					100.37
焼タルク	1.31	62.82	2.90	0.17	0.01	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
仮焼カオリン	0.18	53.23	45.13	0.28	0.57	0.13	0.07	0.03	0.16					99.78
珪石	0.04	99.26	0.37	0.04		0.01	0.01	0.04	0.06					99.83
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					99.51
亜鉛華	0.10									99.77				99.87
廃ホウケイ酸ガラス (半定量値)	0.76	71.40	2.50	0.04	0.04	0.52	0.05	5.00	0.64	4.20	0.10		16.00	101.25
市販フリット (半定量値)		63.20	2.14	0.03		1.46	0.18	3.77	0.23		4.48	0.02	24.40	99.91
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)	29.80											70.20		100.00

## 3. 結果と考察

#### 3.1 高熱膨張マット釉

熱膨張係数の目標値は天草磁器に使用したときに貫入やシバリング発生の危険性が低い 6.0~6.5×10<sup>6</sup>/K とし、基礎釉は焼成温度の影響を受けにくいタルク系マット釉とした。初めに次のゼーゲル式(1)の範囲で釉調や熱膨張を確認した。

$$\begin{array}{c} 0.3 \ R_2 O \\ 0.7 \ MgO \end{array} \} \ 0.5 \sim 0.8 \ Al_2 O_3 \ \cdot 4.0 \sim 5.0 \ SiO_2 \ \ (1)$$

上記ゼーゲル式に基づき調合した中で、比較的良好なマット調を得られたものを抜粋し、表 2 に各種マット釉 (M01~04)の原料調合割合及び 1300 ℃還元焼成後の線膨張係数を示す。M01から M04 のなかでは目標とする線膨張係数 6.0×10<sup>6</sup>/K 以上の特性は得られなかった。表 2 中でマット感が目標に一番近いと判断した M03 をベースに亜鉛華の添加を試みた。表 3 に亜鉛華を添加した調合表および線熱膨張係数を示す。仮焼カオリンと珪石、

表 2 各種マット釉(M01~04)の原料調合割合(mass%)及び線熱膨張係数.

原料種類	M01	M02	M03	M04
益田長石	43.2	50.8	48.0	46.5
焼タルク	21.0	24.7	23.0.	22.5
仮焼カオリン	3.0	4.6	16.0	21.5
珪石	25.8	12.9	6.0	2.5
マレーシア カオリン	7.0	7.0	7.0	7.0
線熱膨張係数 × 10 <sup>-6</sup> /K (1300 還元焼成)	5.70	5.37	4.84	5.44

マレーシアカオリンの調合割合を固定し益田長石、焼タ ルク、亜鉛華の調合割合を変化させた 2 種の調合系列 M05~M07 及び M08~M10 において、亜鉛華の割合が 高い調合で、線熱膨張係数が高くなる傾向がみられた。 それぞれの系列においてゼーゲル式における亜鉛華以 外の成分部分のモル比を系統的に変化させていないた めに明確な考察はできないが、少なくとも亜鉛華の添加 にタルク系マット釉の熱膨張を高くする効果があることが 確認できた。そこで、調合 M11 において亜鉛華の調合割 合を 10%まで増加させたところ当初の目的の範囲内であ る 6.23×10<sup>-6</sup>/K の値が得られた。なお、これら試験体の 釉調はほとんど同程度のマット調であった。そこで亜鉛華 添加による結晶相の変化を確認した。亜鉛華を添加して いない系で線熱膨張係数が最も低かった M03 の X 線回 折チャートを図 1 に示す。コーディエライトが明確に認め られ、低熱膨張結晶の晶出が釉の熱膨張低下の原因の 一つであることが明らかとなった。亜鉛華添加系列のうち M07、M08、M09、M11のX線回折チャートを図2に示す。 どれも主な結晶相はエンストタイト、ガーナイト(亜鉛スピ ネル)であり、わずかにコーディエライトが認められるもの もあった。3 つの亜鉛華添加系列の中で図 1 に示した亜 鉛華無添加の M03 に最も近いゼーゲル式となるのは M08 である。 わずか 2%の亜鉛華添加(ゼーゲル式では 0.08)でもコーディエライトの生成を効果的に抑制し、熱膨 張係数を 4.84×10<sup>6</sup>/K から 5.61×10<sup>6</sup>/K へと約 20%増 加することが出来た。このように亜鉛華を添加することで マット釉の熱膨張を改善できることが明らかとなった。最も 線熱膨張係数が高かった M11 のゼーゲル式(2)は以下

表3 各種マット釉(M05~11)の原料調合割合(mass%)及び線熱膨張係数.

原料種類	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11
益田長石	42.5	34.5	30.5	44.0	36.0	32.0	35.0
焼タルク	24.5	28.5	30.5	25.0	29.0	31.0	30.5
仮焼カオリン	21.5	21.5	21.5	16.0	16.0	16.0	18.5
珪石	2.5	2.5	2.5	6.0	6.0	6.0	2.5
マレーシア カオリン	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	3.5
亜鉛華	2.0	6.0	8.0	2.0	6.0	8.0	10.0
線熱膨張係数 ×10 <sup>-6</sup> /K (1300 還元焼成)	5.19	5.71	6.16	5.61	5.74	5.90	6.23

のとおりである。

$$\begin{array}{c}
0.14 \ R_2O \\
0.57 \ RO \\
0.29 \ ZnO
\end{array}$$

$$0.39 \ Al_2O_3 \cdot 2.20 \ SiO_2 \qquad (2)$$

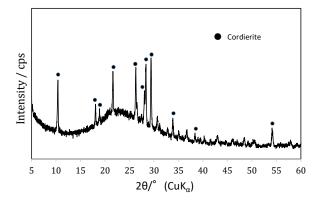


図 1 M03 の X 線回折パターン.

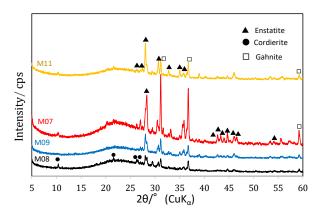


図 2 M07, 08, 09, 11 の X 線回折パターン.

#### 3.2 高光沢釉

開発目標は市販ボーンチャイナ製品と同等の光沢を実現することとし、具体的な数値目標は JIS Z8741「鏡面光沢度 - 測定方法」による測定で鏡面光沢度 97 (入射角60°)以上とした。又、天草磁器との相性を考え熱膨張の目標は30°C-650°Cの線熱膨張係数に関しては前出の高熱膨張マット釉の目標と同じ6.0~6.5×10<sup>-6</sup>/Kとした。又、廃ホウケイ酸ガラスの有効活用の相談が当センターに寄せられたことから、高光沢釉への原料としての利用を合わせて検討した。

当センター所有の釉見本において、ゼーゲル式の  $Al_2O_3$  係数が 0.6 以上で  $Al_2O_3$ :  $SiO_2$ 比が 1:10 より高い  $Al_2O_3$  の領域で比較的光沢の良い傾向が確認できたので 次のゼーゲル式(3) の範囲で調合試験を行った。使用し

た原料は益田長石、石灰石、仮焼カオリン、マレーシアカオリン、珪石である。

$$\begin{array}{c} 0.3 \ R_2 O \\ 0.7 \ CaO \end{array} \} \ 0.6 \sim 1.2 \ Al_2 O_3 \ \cdot 4.8 \sim 6.0 \ SiO_2 \qquad (3)$$

結果を表 4 に示す。 釉表面状態は  $Al_2O_3$  係数 0.6 のときは、 $SiO_2$  の 4.8、5.4、6.0 のいずれの係数においても滑らであり光沢度は 90 台前後であったが、目標には到達しなかった。  $Al_2O_3$  係数が高くなるにつれて釉表面の熔化度合は下がり、 $Al_2O_3$  係数 1.2 ではいずれも未熔化であり、光沢度は急激に低下した。

そこで、釉中の気泡を小さくし表面の平滑性を向上する 目的で R<sub>2</sub>O の割合を増やし、かつ共融現象を利用し釉の 熔けをよくするために焼タルクを添加する組成を試作した。

表4 配合(A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub>比の違いによる有表面特性(上段:表面状態、下段:光沢度 1300 °C還元焼成).

	1.0	不熔	不熔	不熔
	1.2	2.2	5.9	11.9
	1.0	不熔	凹凸有	凹凸有
係数	1.0	31.0	59.0	66.9
		凹凸有	平滑	平滑
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	0.0	78.1	92.5	91.1
	0.6	平滑	平滑	平滑
	0.0	91.4	87.0	94.2
		4.8	5.4	6.0

SiO2係数

ゼーゲル式は以下次式(4)のとおりである。

$$\begin{pmatrix}
0.7 & R_2O \\
0.2 & RO \\
0.1 & ZnO
\end{pmatrix}
0.8 \sim 0.9 & Al_2O_3 \cdot 5.0 \sim 5.4 & SiO_2 \quad (4)$$

表 5 に各種光沢釉(HG01~04)の原料調合割合及び光沢度を示す。ここではいずれも釉表面状態は熔化しており光沢度も 90 程度と比較的高かったが、やはり目標とする光沢度 97 には到達しなかった。他に  $Al_2O_3$  係数が 0.6 以上で  $Al_2O_3$ :  $SiO_2$ 比が 1:10 より高い  $Al_2O_3$  領域でゼーゲル式の  $R_2O$ : RO 比を変化させるなどの試験を種々行ったが、光沢度 97 には達成せず、汎用原料だけでは目標達成は困難と判断した。

表 5 各種高光沢釉(HG01~04)の原料調合割合(mass%)及び光沢度.

原料種類	HG01	HG02	HG03	HG04
益田長石	89.6	86.0	86.0	86.0
石灰石	3.4	3.0	2.5	0.0
仮焼カオリン	0.3	5.0	5.0	5.0
珪石	1.0	0.0	0.0	0.0
マレーシア カオリン	3.5	3.5	3.5	3.5
亜鉛華	1.7	2.0	2.0	2.0
焼タルク	0.5	0.5	1.0	3.5
光沢度	86.8	84.9	89.3	87.8
表面状態	平滑	平滑	平滑	平滑

そこで汎用原料に加え、よりガラス化を促進させる目的で廃ホウケイ酸ガラスを調合試験に使用することにした。ホウケイ酸ガラスを用いた釉については、過去の報告書<sup>3</sup>を参考に調合を行った。釉のゼーゲル式は次式(5)のとおりであり1300 ℃還元焼成における光沢度は95~96と報告されている。

$$\begin{array}{c}
0.05 \ R_2O \\
0.66 \ CaO \\
0.17 \ BaO \\
0.12 \ SrO
\end{array}$$

$$0.52 \ Al_2O_3 \begin{cases}
4.00 \ SiO_2 \\
0.14 \ B_2O_3
\end{cases}$$
(5)

表 6 に廃ホウケイ酸ガラスを用いた各種高光沢釉 (HG05~08)の原料調合割合と焼成後の光沢度、表面状

表 6 各種高光沢釉(HG05~08)の原料調合割合(mass%)及び光沢度.

原料種類	HG05	HG06	HG07	HG08
インドソーダ長石		8.0	16.0	24.0
石灰石	15.0	15.0	15.0	15.0
仮焼カオリン	23.5	23.5	23.5	23
珪石	35.0	27.0	19.0	11.0
マレーシア カオリン	4.0	4.0	4.0	4.0
廃ホウケイ酸 ガラス	11.0	11.0	11.0	11.0
炭酸バリウム	7.5	7.5	7.5	7.5
炭酸ストロンチウム	4.0	4.0	4.0	4.0
光沢度	80.1	90.9	72.8	10.20
表面状態	平滑	平滑	凹凸有り	不熔
Appen の加成性因 子による熱膨張係 数の推定値 ×10 <sup>-6</sup> /K	4.82	5.37	5.83	6.20

態及び Appen の加成性因子による熱膨張の推定値を示す。HG05 は、ほぼ(5)のゼーゲル式を再現した調合で、HG05 を基準に高熱熱膨張化を目指し長石、珪石の調合割合を変化させたものがHG06~08である。その結果、熱膨張係数を上昇させる目的で長石を増やしたが表面状態は熔化せず光沢度は低下した。そこで、次に一部原料の調合割合を再検討して釉試験を行った。なお、この試験から廃ホウケイ酸ガラスの代替として市販フリットを用いた。表7に調合割合と焼成後の光沢度、表面状態及び Appenの加成性因子による熱膨張の推定値を示す。HG09 はH05 同様ゼーゲル式から算出した基準となる調合比であ

表 7 各種高光沢釉(HG09~14)の原料調合割合及び光沢度.

原料種類	HG09	HG10	HG11	HG12	HG13	HG14
益田長石	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
インドソーダ長石					8.4	16.8
石灰石	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4
仮焼カオリン	23.5	21.0	18.5	16.0	23.5	23.5
珪石	34.6	32.1	29.6	27.1	26.2	17.8
マレーシア カオリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
12-3641M	10.2	15.2	20.2	25.2	10.2	10.2
炭酸バリウム	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
炭酸ストロンチウム	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光沢度	92.4	94.7	92.8	93.7	97.6	82.5
表面状態	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑
Appen の加成性因子 による熱膨張の推定 値 × 10 <sup>-6</sup> /K	4.91	5.09	5.26	4.43	5.49	5.91

る。高熱膨張化を目的として HG09 から 12 まではフリットを増加させ仮焼カオリン、珪石を減少させた。その結果 HG09から12までいずれも表面状態は改善でき光沢度は 92 以上となったが 97 には到達しなかった。そこで珪石をインドソーダ長石で置換した(HG13、14)。結果、インドソーダ長石を8.4%使用した HG13 において光沢度 97 と目標の光沢度の釉を得ることができた。実測の熱膨張係数は 5.54×10<sup>6</sup>/K であった。なお、HG13 のゼーゲル式は 以下次式(6)のとおりである

$$\begin{array}{c}
0.10 \ R_2O \\
0.62 \ CaO \\
0.01 \ MgO \\
0.16 \ BaO \\
0.11 \ SrO
\end{array}$$

$$0.54 \ Al_2O_3 \begin{cases}
3.50 \ SiO_2 \\
0.14 \ B_2O_3
\end{cases} (6)$$

#### 3.3 透明白色釉

有田焼で一般的に用いられている石灰釉は素地の鉄分と反応し還元焼成でわずかに青みがかった白色となる。一方で洋食器は青みのない白色の製品が多い。そこで、海外メーカーの硬質磁器並みの白さを目標とし、具体的数値目標として YI 値を 0.5 以上とした。YI 値は無色又は白色から色相が黄方向に離れる度合いを示し、黄色であればプラス値、マイナス値は青色を示す。センター保有の石灰釉サンプルの YI 値は一1 程度であった。又、有田焼との相性を考え線熱膨張係数の目標は 30℃−650℃で6.0~6.5×10<sup>6</sup>/K とした。当センター所有の釉見本においてゼーゲル式の R<sub>2</sub>O 成分を RO 成分よりも高くした高アルカリ組成が素地の鉄分の影響を受けにくい傾向が確認できたので、これをベースに調合試験を行った。

ゼーゲル式における  $R_2O$ : RO 比を変化させたときの 白色度の変化を確認した。釉全体における塩基性成分は 少ない方が素地鉄分の影響を受けにくいと考え、 $Al_2O_3$ の 値は 1.5、 $SiO_2$ の値は 15.0 に固定したままで、各配合の モル比を以下のゼーゲル式(7)により調合を行った。

$$\begin{cases}
 a & R_2 O \\
 b & CaO
\end{cases} 1.50 Al_2 O_3 \cdot 15.0 SiO_2 \tag{7}$$

(CW01; a=0.5, b=0.5, CW02; a=0.6, b=0.4, CW03; a=0.7, b=0.3)

表 8 に各種透明白色釉(CW01~03)の原料調合と YI 値の結果及び釉状態を示す。 CW01~03 の YI 値はすべ

表 8 各種透明白色釉(CW01~03)の原料調合割合(mass%) 及びYI値と無状態

原料種類	CW01	CW02	CW03	
益田長石	24.9	30.2	35.5	
石灰石	4.1	3.2	2.4	
仮焼カオリン	13.0	11.0	9.0	
珪石	50.9	48.5	46.1	
マレーシア カオリン	7.0	7.0	7.0	
YI 値	0.84	0.70	0.80	
釉状態	釉状態 未熔化		未熔化	

て当初の目標値0.5をすべてクリアしたが、釉状態はすべ て未熔化であった。これはR2O、ROの割合の影響以前に、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の量があまりにも過剰であったことが原因と考 えられる。そこでゼーゲル式における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の範囲 を見直し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の値が 0.8~0.9、SiO<sub>2</sub> の値が 5.0~6.0 の 間となるようにして釉を再調合した。各種透明白色釉 (CW04~07)の原料調合表および YI 値結果を表 9 に示 す。合わせて市販石灰釉のYI値を示す。結果、本調合表 の釉はすべて熔化した。また YI 値は石灰釉よりいずれも 高くプラスの値になっており高アルカリ組成が釉の白色度 向上に効果的であることが確認できた。CW06及びCW07 においてそれぞれ YI 値が 0.72、1.99 と目標値の 0.5 を達 成できたが、Appen の加成性因子による計算上の線熱膨 張係数が 6.5×10<sup>6</sup>/K を上回ったので膨脹係数を下げる ため、長石及び珪石の調合量調整による改良試験を行っ た。その原料調合表及び結果を表10に示す。表からも分 かるように CW08 及び CW09 において目標の白色度(YI 値 > 0.5)、線熱膨張係数(6.0~6.5×10<sup>-6</sup>/K)を達成す ることができた。なお、CW08、CW09 のゼーゲル式は以 下の(8)式及び(9)式のとおりである。

$$\begin{array}{c} 0.65 \ R_2O \\ 0.03 \ CaO \\ 0.21 \ MgO \\ 0.11 \ ZnO \end{array} \right) \ 0.80 \ Al_2O_3 \ \cdot 5.00 \ SiO_2 \ \ (8)$$

$$\begin{array}{c}
0.64 \ R_2O \\
0.03 \ CaO \\
0.22 \ MgO \\
0.11 \ ZnO
\end{array}$$

$$0.79 \ Al_2O_3 \quad \cdot 5.30 \ SiO_2 \qquad (9)$$

原料種類	CW04	CW05	CW06	CW07	市販石灰釉
益田長石	84.0	63.0	42.0		
インドソーダ長石		21.0	42.0	84.0	
焼タルク	6.0	6.0	6.0	6.0	
仮焼カオリン	3.0	3.0	3.0	3.0	
マレーシア カオリン	5.0	5.0	5.0	5.0	
亜鉛華	2.0	2.0	2.0	2.0	
YI 値	0.25	0.43	0.72	1.99	- 0.42
釉状態	熔化	熔化	熔化	熔化	熔化
Appen の加成性因 子による熱膨張係 数の推定値 ×10 <sup>-6</sup> /K	6.40	6.47	6.55	6.69	

表 9 各種透明白色釉(CW04~07)の原料調合割合(mass%)及び YI 値と釉状態と線熱膨張係数推定

表 10 各種透明白色釉(CW08~10)の原料調合割合(mass%)及び 熱膨張係数(実測と YI 値.

原料種類	CW08	CW09	CW10
益田長石	39.8	34.8	29.8
インドソーダ 長石	40.0	40.0	40.0
珪石	5.0	10.0	15.0
焼タルク	5.7	5.7	5.7
仮焼カオリン	2.8	2.8	2.8
マレーシア カオリン	4.8	4.8	4.8
亜鉛華	1.9	1.9	1.9
線熱膨張係数 ×10-6/K	6.26	6.08	5.82
YI 値	0.59	0.60	0.54

4. まとめ

本研究では従来の有田焼に使用されている釉薬と比べて、新たな特性・表現を持つ3種類の釉を開発した。その結果①高熱膨張マット釉は亜鉛華を使うことで釉の熱膨張係数を低下させるコーディエライト結晶の生成を抑制し、目標の熱膨張係数6.0~6.5×10<sup>6</sup>/Kを達成することができた。なお本研究成果は技術相談を通じて、利用されている。②高光沢釉は、汎用釉薬のみでは目標とする光沢度を達成できず、市販フリットを併用することで光沢度目標値97に到達することができたが、物性値となる線熱膨張係数が目標にやや足りない結果となった。③透明白色釉は原料に長石を主体とした高アルカリ組成が釉の

白色度向上に寄与できることが分かった。その結果、目標とする YI 値 0.5 以上、熱膨張係数  $6.0\sim6.5\times10^6$  /K を達成した。

#### 参考文献

- Arita / Table of Contents, Studies in Japanese Porcelain, PHAIDON PRESS LIMITED, (2016).
- 2) 蒲地伸明, セラミックス 48,879-884 (2013).
- 吉田秀治,平成14年度佐賀県窯業技術センター業務報告書,49-51 (2003).

# 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っ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に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。

$$\left. \begin{array}{l} 0.15 \ \textit{K}_2\textit{O} \\ 0.15 \ \textit{N}\textit{a}_2\textit{O} \\ 0.70 \ \textit{CaO} \end{array} \right\} \ 0.50 \ \textit{A}\textit{l}_2\textit{O}_3 \cdot 5.00 \ \textit{SiO}_2 \cdots \left( 基礎釉 1 \right)$$

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合割合を行った。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50g計量後、45g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500g、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  $\mu$  m 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  $\mu$  m 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。

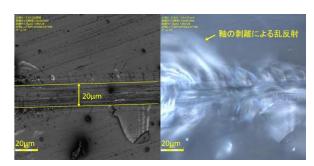


図1 市販石灰釉におけるスクラッチ傷 (左:レーザー顕微鏡観察 右:光学顕微鏡観察).

#### 3.2 耐スクラッチ釉の調合及びその特性

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.①~⑥) の調合割合を表 2 に示す。

No.①は、液晶用ガラス 100%であり、ゼーゲル式は以下のようになる。

$$\begin{array}{c} 0.38 \ CaO \\ 0.24 \ MgO \\ 0.38 \ SrO \end{array} \right) \ 0.57 \ Al_2O_3 \ \left\{ \begin{array}{c} 3.30 \ SiO_2 \\ 0.40 \ B_2O_3 \end{array} \cdots \text{No.} \ \mbox{\Large \textcircled{$1$}} \end{array} \right.$$

表1原料の化学分析値.

原料名	L.O.I	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	K₂O	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	1	11.01	7.80	99.33
珪石	0.04	99.26	0.37	0.04	0.01	0.01	0.04	0.06	1	-	-	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
インドソーダ長石	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	1	1	ı	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	-	-	ı	99.51
天草撰上陶土	3.63	75.05	16.69	0.45	0.05	0.06	0.16	3.45	-	-	ı	99.54

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 マ仆	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	-	ı	2.0	1	ı	ı	-	40.0	ı	-	100.0
No.(7)	12.0	8.0	-	ı	2.0	1	8.0	ı	-	70.0	ı	-	100.0
No.®	11.5	6.5	-	5.0	2.0	1	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	-	ı	-	7.8	-	11.0	25.7	ı	-	55.5	ı	-	100.0
No.12	_	ı	-	23.6	ı	12.4	19.5	9.1	-	35.4	1	_	100.0
No.13	_	ı	-	22.2	ı	8.3	18.6	1	-	39.0	11.9	_	100.0
No.14	-	-	-	23.3	-	5.6	15.5	ı	8.7	39.0	7.9	-	100.0
No.15	-	-	-	16.0	2.0	-	18.0	ı	-	48.0	ı	16.0	100.0
No.16	-	ı	-	19.7	-	7.0	29.3	ı	-	33.8	10.2	_	100.0
No.①	-	_	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てみたところ、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。

$$\left. \begin{array}{l} 0.38 \ CaO \\ 0.24 \ MgO \\ 0.38 \ SrO \end{array} \right\} \ 0.58 \ Al_2O_3 \ \left\{ \begin{array}{l} 3.38 \ SiO_2 \\ 0.40 \ B_2O_3 \end{array} \right. \cdots \text{No.} \ \textcircled{2}$$

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。

$$\begin{array}{c} 0.12 \, K_2 O \\ 0.12 \, N a_2 O \\ 0.29 \, CaO \\ 0.18 \, MgO \\ 0.28 \, SrO \end{array} \right\} \, \, 0.70 \, \, A l_2 O_3 \, \left\{ \begin{array}{c} 4.60 \, SiO_2 \\ 0.30 \, B_2 O_3 \end{array} \cdots \text{No.} \, \odot \right.$$

$$\begin{array}{c} 0.13 \ K_2O \\ 0.13 \ Na_2O \\ 0.28 \ CaO \\ 0.18 \ MgO \\ 0.28 \ SrO \end{array} \right\} \ 0.80 \ Al_2O_3 \ \left\{ \begin{array}{c} 4.84 \ SiO_2 \\ 0.29 \ B_2O_3 \end{array} \cdots \text{No.} \ \textcircled{4} \right.$$

$$\begin{array}{c} 0.14 \ K_2O \\ 0.14 \ Na_2O \\ 0.28 \ CaO \\ 0.17 \ MgO \\ 0.27 \ SrO \end{array} \right\} \ 0.90 \ Al_2O_3 \ \left\{ \begin{array}{c} 5.12 \ SiO_2 \\ 0.28 \ B_2O_3 \end{array} \cdots \text{No.} \ \mbox{\Large (5)} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{c} 0.21 \; K_2O \\ 0.21 \; Na_2O \\ 0.23 \; CaO \\ 0.14 \; MgO \\ 0.21 \; SrO \\ \end{array} \right\} \; 0.79 \; Al_2O_3 \; \left\{ \begin{array}{c} 5.48 \; SiO_2 \\ 0.23 \; B_2O_3 \end{array} \cdots \text{No.} \; \textcircled{6} \right.$$

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<sub>2</sub>O>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ので、塩基性成分における R<sub>2</sub>O 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。

$$\left. \begin{array}{l} 0.06 \ K_2O \\ 0.07 \ Na_2O \\ 0.33 \ CaO \\ 0.21 \ MgO \\ 0.33 \ SrO \end{array} \right\} \ 0.65 \ Al_2O_3 \ \left\{ \begin{array}{l} 4.62 \ SiO_2 \\ 0.35 \ B_2O_3 \end{array} \cdots \text{No.} \ \overline{\bigcirc} \right.$$

$$\begin{array}{c} 0.06 \, K_2 O \\ 0.06 \, Na_2 O \\ 0.33 \, CaO \\ 0.21 \, MgO \\ 0.33 \, SrO \end{array} \right\} \, \, 0.72 \, Al_2 O_3 \, \left\{ \begin{array}{c} 4.50 \, SiO_2 \\ 0.35 \, B_2 O_3 \end{array} \cdots \text{No.} \, \otimes \right. \\ \end{array}$$

No.⑧は、R₂O 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。

$$\begin{array}{c} 0.73 \ CaO \\ 0.10 \ MgO \\ 0.16 \ SrO \end{array} \right\} \ 0.40 \ Al_2O_3 \ \left\{ \begin{array}{c} 3.92 \ SiO_2 \\ 0.17 \ B_2O_3 \end{array} \right. \cdots \text{No.} \ \textcircled{9} \\ \\ 0.67 \ CaO \\ 0.13 \ MgO \\ 0.16 \ SrO \end{array} \right\} \ 0.43 \ Al_2O_3 \ \left\{ \begin{array}{c} 3.82 \ SiO_2 \\ 0.21 \ B_2O_3 \end{array} \right. \cdots \text{No.} \ \textcircled{10} \\ \\ 0.67 \ CaO \\ 0.14 \ MgO \\ 0.22 \ SrO \end{array} \right\} \ 0.45 \ Al_2O_3 \ \left\{ \begin{array}{c} 3.74 \ SiO_2 \\ 0.23 \ B_2O_3 \end{array} \right. \cdots \text{No.} \ \textcircled{11} \\ \\ 0.23 \ B_2O_3 \end{array} \right. \cdots \text{No.} \ \textcircled{11}$$

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.⑩においては 1300 ℃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いでも 1300 ℃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.⑭)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。

$$\left. \begin{array}{c} 0.59 \; CaO \\ 0.09 \; MgO \\ 0.17 \; BaO \\ 0.14 \; SrO \end{array} \right\} \; 0.54 \; Al_2O_3 \; \left\{ \begin{array}{c} 3.03 \; SiO_2 \\ 0.15 \; B_2O_3 \end{array} \cdots \text{No.} \; \textcircled{12} \right.$$

No.②と No.⑤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.④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 種類の調合では、No.③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.③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。

$$\left( \begin{array}{c} 0.45 \ CaO \\ 0.10 \ MgO \\ 0.45 \ SrO \end{array} \right) \ y \ Al_2O_3 \ \left\{ \begin{array}{c} x \ SiO_2 \\ 0.16 \ B_2O_3 \end{array} \cdots \left($$
基礎釉 2 \right)

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

調合した釉薬は全部で 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 種の調合条件 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合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 Na<sub>2</sub>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。

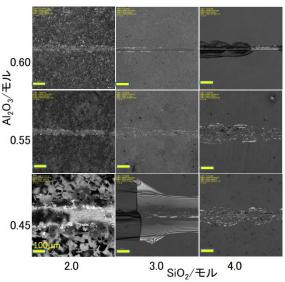


図2 基礎釉2の レーザー顕微鏡による表面観察.

$$\left( \begin{array}{c} 0.10\ Na_2O \\ 0.40\ CaO \\ 0.10\ MgO \\ 0.40\ SrO \end{array} 
ight)$$
  $y\ Al_2O_3$   $\left\{ \begin{array}{c} x\ SiO_2 \\ 0.16\ B_2O_3 \end{array} \right.$  … (基礎釉 3)

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

調合した釉薬は、目視及び光学顕微鏡で観察したところ、x≥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、Na₂O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

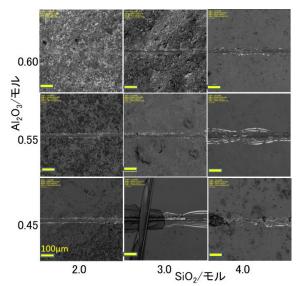


図3 基礎釉3の レーザー顕微鏡による表面観察.

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 Na<sub>2</sub>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みたが、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、傷の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.(⑥)であることが分かった。

$$\begin{array}{c} 0.45 \; CaO \\ 0.10 \; MgO \\ 0.45 \; SrO \end{array} \right\} \; 0.55 \; Al_2O_3 \; \left\{ \begin{array}{c} 4.00 \; SiO_2 \\ 0.16 \; B_2O_3 \end{array} \cdots \text{No.} \right.$$

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.①) が最も目標に近い釉であった。

$$\begin{array}{c} 0.10 \; Na_2O \\ 0.40 \; CaO \\ 0.10 \; MgO \\ 0.40 \; SrO \end{array} \right\} \; 0.60 \; Al_2O_3 \; \left\{ \begin{array}{c} 4.00 \; SiO_2 \\ 0.16 \; B_2O_3 \end{array} \right. \cdots \text{No.}$$

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).

# 新商品のための釉薬開発

(3) 高光沢釉

中溝 祐志、吉田 秀治 佐賀県窯業技術センター

有田焼は創業 400 年を経て、従来のイメージを一新した商品開発が求められている。有田焼の新たな市場開拓のため、加飾表現の多様化を目指し、釉表面に映り込みがあるほどの高い光沢を示す釉薬の開発を行った。本研究では、光沢度が97を超える釉薬を到達目標とし、新規の釉薬を開発した。

# Developments of novel glazes for new Arita porcelain products

(3) High glossy glaze

NAKAMIZO Yushi, YOSHIDA Shuji Saga Ceramics Research Laboratory

Recently, Arita porcelain manufactures have many opportunities to developing products together with famous (foreign) designers. They often want novel glaze to innovate on traditional image of the Arita porcelain. In this study, we developed a high glossy glaze that has a clear reflection. As a result, new high glossy glaze showed glossiness (60°) more than 97 in the same glazing process.

#### 1. はじめに

有田焼の歴史は長く2016年に創業400年の節目を迎えた。これを機に有田焼業界では、海外および外部デザイナーと共同で作品制作を行い、従来の有田焼のイメージを一新した商品開発を行った。しかし、今までに開発されてきた釉薬だけでは有田焼の加飾表現に限界があり、新規の商品開発を行うことは容易ではない。そこで、今までにない新規の釉薬開発を行い加飾表現の多様化を目指した。今回その1つとして釉表面に顔の映り込みがわかるほどの高光沢釉の研究開発を行った。

高光沢釉の食器としてボーンチャイナが挙げられる。ボーンチャイナは焼き締めた陶磁器の上に釉を吹きかける製造方法により、釉中に気泡が発生しにくく光沢感が良い。しかし、有田焼の製造過程では泡が抜けきられず、釉表面に気泡の抜けた後が残り光沢感を損ねてしまう。本研究では、釉表面上に顔の映り込みがわかるほどの釉調を目指し、到達目標として光沢計(Gs60°)の値が市販ボーンチャイナ並みの97を超える釉薬を目指した。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 釉薬の作製

釉薬は、有田地区で使われる天草素地に合う熱膨張係 数(6.0~6.5x10<sup>-6</sup>/K)にするため、専用の計算アプリケー ションソフトリを用いて原料の調合割合を計算した。まず、 釉の溶け具合を確認するための試験調合として、ポットミ ルに原料 100 g と水 100 g を入れ、ジルコニアボール(φ 10 mm) 500 g により 4 時間混合粉砕した。 得られた釉薬を 4.5 cm角の素焼きテストピースに施釉し、電気炉で酸化 焼成(1300 ℃、昇温速度:100 ℃/hr)及び、ガス炉によ る還元焼成(1300 ℃、還元濃度:2%)を行い、釉薬のテ ストピースとした。また、これらの中で表面状態が良好で 光沢度の値が高かった調合については、今後の実用化 を想定したスケールアップの調合を行った。調合は20 kg 用のボールミルに原料 10 kgと水 10 kgを入れ、アルミナ ボール 30 kgにより 7 時間混合粉砕した。なお、調合した 釉薬は 150 mesh の篩を通し、釉掛けしたテストピースは 窯元のトンネル窯(最高温度:1297 ℃、トンネル内の移動 時間:24 hr)を用いて還元焼成した。

#### 2.2 物性評価

#### 2.2.1 光沢度評価

光沢度は、テストピースの釉表面を光沢計(日本電飾工

業社製、Gloss Meter VG2000)を用いて測定した。なお、施釉はできるだけ同じ手順で行っているが、施釉の仕方による僅かな厚みの違いが光沢度に大きな影響を及ぼすため、今回はテストピースの釉表面において任意な 10 点を測定し、その平均値を光沢度とした。

#### 2.2.2 熱膨張係数の測定

線熱膨張測定は、まず石膏型を用いた脱水成形により 釉薬スラリーを円柱状の塊(φ10 mm)に仮成形した。次に、 この塊をアルミナ紛の上でそれぞれの釉に適した熔融温 度で焼成して釉塊とし、これをダイヤモンドカッターで長さ 2 cmの棒状に切り出したものを測定した。線熱膨張の測 定は熱膨張測定器(NETZSCH社製、TMA4000)を用いて 昇温速度10 ℃/minの条件で行い、熱膨張係数は30 ℃ ~600 ℃の係数を測定値とした。

#### 2.2.3 粒度の測定

スケールアップを行った釉薬については、レーザー回 折散乱式粒度測定装置(セイシン企業社製、LMS-2000e) を用いて粒度分布及び平均粒子径を測定した。

#### 3. 結果と考察

釉薬の性状は塩基性原料や焼成温度の影響を受けるが SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合である程度決まっている。一般に還元焼成ではリカ/アルミナ比が1:~6 はマット釉、1:6~10 は透明釉、1:10~は乳濁釉になる傾向にある<sup>2)-4)</sup>。図1は原料成分から SiO<sub>2</sub>と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル数をそれぞれ計算し、ゼーゲル式になおした際の数値をプロットしている。また、

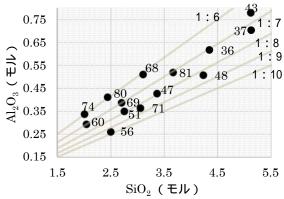


図1 シリカ/アルミナ比のプロット図. 数字は調合 No.を示す.

灰色の直線は傾きが大きいものから順にシリカ/アルミナ 比が 1:6、1:7、1:8、1:9、傾きが一番小さいものが 1:10 を示しおり、原点に近いほど塩基性が強く、融剤を多く含 んでいる調合となる。本研究では、基本原料から成るアル カリ系石灰釉と透明釉に使用される亜鉛華を添加した釉 の大きく2種類に分類する。また亜鉛添加釉については、 長石にインドソーダ長石を主体に用いた場合とネフェリン を主体に用いた場合に細分する。

#### 3.1 アルカリ系石灰釉

まず、アルカリ金属を主体にした釉薬の調合を行った。 アルカリ金属源としてインドソーダ長石とネフェリンをそれ ぞれ用いた。ここでは塩基の含有割合の異なる 4 点につ いて結果を示す。図 2 は図 1 で示したシリカ/アルミナ比 のプロットエリアにアルカリ系石灰釉だけを表示したもの である。

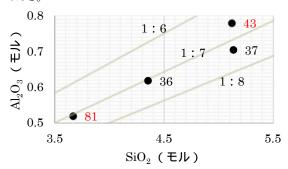


図2 アルカリ系石灰釉のシリカ/アルミナ比のプロット図 赤文字は光 沢が良かったものでスケールアップを行った釉

表 1 にアルカリ系釉薬の調合割合及び 1300℃で焼成ときの釉薬の各物性を示す。なお、No.81 は光沢度を更に高めるために 1280 ℃の 10 時間で還元焼成後、同じく

表 1 アルカリ系釉薬の調合割合及び焼成後の釉物性

		No.36	No.37	No.43	No.81
	仮焼カオリン	5	5		6
	マレーシアカオリン	5	5	5	6
調	珪石	10	15	7	30
合割	珪灰石	20	15	8	
合	石灰				18
	インドソーダ長石	60	60	80	
	ネフェリン				40
	表面状態	発泡	発泡	発泡	滑らか
	光沢度(酸化)	88.9	95.2	97.1	89.1
物	光沢度(還元)	87.7	93.2	92.9	97.8
性	熱膨張係数 (x10 <sup>-6</sup> /K)	6.31	5.92	6.57	6.38
	呉須の状態	良	良	良	良
	貫入の有無	無	無	無	無

1280 ℃で酸化焼成を行ったものである。この中から酸化 焼成で光沢度の良かったNo.43 と還元焼成で光沢度の良 かったNo.81 の 2 種類についてスケールアップ調合を行 った。ただし、今回の試料はトンネル窯で焼成したあと、 酸化焼成による再焼きは行なっていない。

図3はこれら2種類の釉薬を用いて実際に湯呑み及び テストピースに施釉、焼成したものを示す。また、それぞれの釉物性を表2に示す。No.43及びNo.81とも光沢度





図3 トンネル窯で焼成した湯呑み及びテストピース. (左:No43、右 No.81)

表2 トンネル窯で焼成した釉の物性

	No.43	No.81
表面状態	滑らか	発泡
光沢度(還元)	93.0	91.3
熱膨張係数 (x10 <sup>-6</sup> /K)	6.42	5.98
ガラス転移点(℃)	714	695
軟化点(℃)	805	770
呉須の状態	良	流れる
貫入の有無	無	無

は極端に高い値ではなかったが、釉表面は滑らかであり、 釉の表面状態に問題はなかった。なお No.81 は釉中に発 泡が見られたり、呉須が流れたりしたのに対し、No.43 は 珪灰石に含まれる鉄分による青みもあまり感じられること なく、呉須の状態も良かったことから比較的良好な釉薬で あることを確認した。なお No.43 のゼーゲル式は下記(1) のとおりであり、平均粒径は 5.85 μm であった。

$$\begin{array}{c}
0.01K_2O \\
0.71Na_2O \\
0.27CaO \\
0.01MgO
\end{array}\right\} 0.78Al_2O_3 \cdot 5.12SiO_2 \quad (1)$$

#### 3.2 亜鉛添加釉

透明釉によく添加される亜鉛華を石灰釉に加えて調合を行った。図4は、亜鉛添加釉のシリカ/アルミナ比のプロット図である。長石にはインドソーダ長石とネフェリンを用いた。

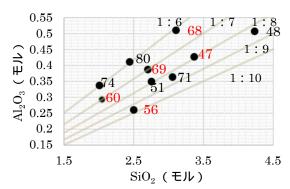


図 4 亜鉛添加釉のシリカ/アルミナ比のプロット図. 赤文字は光沢度が よくスケールアップをおこなったもの.

#### 3.2.1 インドソーダ長石を用いた亜鉛華添加釉

表 3 は長石にインドソーダ長石を用いたときの調合割合及びそのときの物性である。この中で光沢度が比較的良好であった No.47 と No.56 についてスケールアップ調合を行った。

表3 インドソーダ長石を用いた亜鉛添加釉の調合割合及び焼成後 の釉の物性

		No.47	No.48	No.51	No.56
	仮焼カオリン			8	3
	マレーシアカオリン	5	5	5	5
調	珪石	10	18	25	25
合割	珪灰石	20	12	5	10
合	石灰			12	10
	イント゛ソータ・長石	60	60	35	35
	亜鉛華	5	5	10	12
	表面状態	滑らか	滑らか	滑らか	滑らか
	光沢度	97.7	92.6	93.7	94.6
物性	熱膨張係数 (x10 <sup>-6</sup> /K)	6.68	6.06	6.04	6.24
	呉須の状態	若干流れ	良	良	良
	貫入の有無	無	無	無	無

図5はアルカリ系釉薬と同様にトンネル窯で焼成したときの様子である。左側が No.47、右側が No.56 である。図5からは No.47の下絵の呉須が滲んでおり、若干弱い釉であることが推測された。No.56 は呉須の滲みは見られなかった。表4にトンネル窯で焼成した釉の物性についてまとめる。トンネル窯で焼成した No.47と No.56 はともに目





図 5 トンネル窯で焼成した湯呑み及びテストピース. (左:No47、右:No.56)

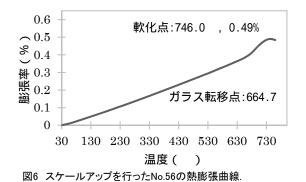
表 4 トンネル窯で焼成した釉の物性

	No.47	No.56
表面状態	微発泡	滑らか
光沢度(還元)	97.6	98.1
熱膨張係数 (x10 <sup>-6</sup> /K)	6.69	6.01
ガラス転移点(℃)	674	665
軟化点(℃)	766	746
呉須の状態	若干流れ	良
貫入の有無	無	無

標値とする光沢度 97 以上を超えることができた。しかし、No.47 では釉表面に発泡が見られ、呉須も若干流れていた。加えて熱膨張係数も設定範囲を超えていた。一方No.56 は表面状態が良く、熱膨張係数も範囲内であったため有田の素地に適した釉薬といえる。なお、No.56 のゼーゲル式は下式(2) であり、平均粒子径は  $6.52~\mu\,\mathrm{m}$  であった。

$$\begin{array}{c} 0.012K_2O \\ 0.18Na_2O \\ \text{No. 56} \quad 0.42CaO \\ 0.01MgO \\ 0.38ZnO \end{array} \right\} 0.26Al_2O_3 \cdot 2.50SiO_2 \ (2) \\$$

また、図6にはNo.56の熱膨張曲線を示す。熱膨張曲



線は試料温度に対し直線的に上昇しており、釉中に異常 膨張を示す特異な結晶が存在していないことが考えられ る。

#### 3.2.2 ネフェリンを用いた亜鉛華添加釉

表 5 は長石にネフェリンを用いたときの調合割合及び物性である。ただし、還元焼成における光沢度が酸化焼成に比べ低くなる傾向にあったため、ガス炉で 1280 ℃の 10 時間で還元焼成したのち、電気炉にて 1280 ℃の13 時間で酸化焼成を行っている。

表 5 ネフェリンを用いた亜鉛添加釉の調合割合及び焼成後の釉の物性

		No.60	No.68	No.69	No.71	No.74	No.80
	仮焼カオリン	5	10	10		10	10
	マレーシアカオリン	5	5	5	7	5	10
	珪石	25	25	30	29	20	25
調	石灰	15	15	15	13	20	
合割	骨灰						20
合	インドソーダ長石				23		
	ネフェリン	35	40	30	20	30	25
	亜鉛華	15	5	10	8	10	10
	ジルコン					5	
	表面状態	滑らか	滑らか	滑らか	滑らか	ザラザラ	滑らか
	光沢度	96.6	98.6	98.3	92.3	61.3	89.2
物 性	熱膨張係数 (x10 <sup>-6</sup> /K)	6.45	6.42	6.01	6.34	6.25	6.33
	呉須の状態	良	良	良	良	良	良
	貫入の有無	無	無	無	無	無	無

光沢度と釉表面の状態および光沢度の値から、No.60、No.68、No.69でスケールアップを行った。図7は試料の結果であり、左からNo.60、No.68、No.69と順に並ぶ。図9より、No.60が釉の表面状態及び呉須の状態がともに良好であることが観察された。また、表6はトンネル窯で還元焼成した釉の物性である。表6の結果より、No.60におけ





図7 トンネル窯で焼成した湯呑み及びテストピース. (左:No60、中央:No.68、左:No.69)

表 6 トンネル窯で焼成した釉の物性

	No.60	No.68	No.69
表面状態	滑らか	脱泡跡有	滑らか
光沢度(還元)	97.3	89.2	95.4
熱膨張係数 (x10 <sup>-6</sup> /K)	6.66	6.52	6.7
ガラス転移点(℃)	665	696	721
軟化点(℃)	733	787	796
呉須の状態	良	良	流れる
貫入の有無	無	無	無

る熱膨張係数が  $6.0\sim6.5$ x $10^{-6}$ /K の範囲を超えたが、目標値の光沢度 97 は越えることができた。なお、No.60 のゼーゲル式は下式(3)であり、平均粒径は  $5.87~\mu$  m であった。

No. 60 
$$\begin{pmatrix} 0.04K_2O \\ 0.15Na_2O \\ 0.36CaO \\ 0.44ZnO \end{pmatrix}$$
 0.29 $Al_2O_3$  ·2.05 $SiO_2$ (3)

図8には、No.60の熱膨張曲線を示す。No.56と比べ試料の昇温に対し、熱膨張の変化割合が大きくなっていることがわかった。しかし、No.56 同様、試料温度に対し膨張曲線は直線的に上昇しており、釉中に異常膨張を示す特異な結晶が存在していないと考えられる。

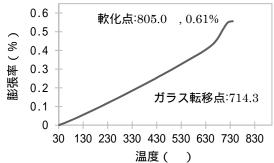


図8 スケールアップを行ったNo.60の熱膨張曲線.

#### 4. まとめ

様々な釉薬の調合および評価を行った結果、亜鉛添加釉においてインドソーダ長石を用いた No.56 とネフェリンを用いた No.60 がともに、焼成後における呉須の発色や滲み・流れ等の状態が良く、釉表面の状態も良かった。また、目標値である 97 以上の光沢度を示した。特に No.56 は熱膨張係数が6.0~6.5x10<sup>6</sup>/Kの設定範囲内であり、有田の産地に適した釉薬といえる。

使用する窯で釉の状態が異なることも予想されるが、産 地のトンネル窯で 97 以上の光沢度を示したことから再現 性もあるといえる。

#### 謝辞

本研究を行うに当たり、試料の焼成をしていただいた久 右エ門窯 有限会社久保田稔製陶所様に、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, No.11, p.879-884 (2013).
- 2) 高嶋廣夫, "陶磁器釉の科学", 内田老鶴圃 (1994).
- 3) 加藤悦三, "釉調合の基本", 窯技社 (1970).
- 4) 加藤悦三, 窯業協会誌, 70, p.C161-C167 (1962).

# プロジェクト型商品開発による事業化支援方法論の研究

江口 佳孝、副島 潔、松本 奈緒子、蒲地 伸明 佐賀県窯業技術センター

多様化する商品開発案件の事業化を支援するにあたり、既存の有田焼製造工程での分業化された 工程中の取引では即応できない案件が多数生じている。これらをプロジェクト型の商品開発形態とす ることで商品開発の効率化を図り、事業化支援のモデルケースと位置づけして、必要なツールの製作 等その手法の構築を行った。

# Research on commercialization support method by project type product development

EGUCHI Yoshitaka, SOEJIMA Kiyoshi MATSUMOTO Naoko, KAMOCHI Nobuaki Saga Ceramics Research Laboratory

Arita porcelain manufacturing industry is divided into labor for each process. Also has it is own distribution. Product development is diversifying, and there are some cases that cannot be dealt with at present. For this reason, projects in each process industry were recommended. The purpose of this research is to build a support method for product development by the project.

#### 1. はじめに

有田焼製造工程は、工程ごとに分業化されており、一部の加飾工程を除き製陶業(窯元)が製品の最終工程を担っている。

製陶業の中には成型(石膏型)および成形(生地)を内 製化しているところもみられるが、これまで主力商品が業 務用和食器である多品種生産のため、分業化している工 程の業者を利用しているところがほとんどである。

分業されている工程は、原材料・陶土製造業、型製造業、生地製造業、上絵付などがあり、製陶業がそれらを内製化していない部分では、加飾(絵付け、施釉)、焼成を行い有田焼商品となる。

これらは長い年月の中で構築されており、製陶業が他の工程業種者との取引を通じ、自社商品の取り仕切りを 行い、商社における流通を行っている。

または、それらが商社の商品であることが多くあった。 商社、製陶業社が新商品の開発を行い、既存の食器流 通の中で商いを行ってきたところだが、ここ数年、外部デザイナー・クリエーターの起用、デザイナーにより独自にブランディングされる商品の開発や他業種との食器外商品の開発が行われるようになり、既存の流通外の商品開発案件が増加している。

これらの事業化を支援するにあたり、分業化された製造工程内での取扱いでは、取り仕切る製陶業にかかる煩雑さが商品開発の速度やコストに支障をきたしており、また、分業化された各工程の中でも、生産効率を図るために分業化した工程の業者による判断で形状を変更することが多くなっている。

このように外部のデザイナーを起用した商品開発、またはデザイナーによるブランディング商品開発においては、デザイナーの意図した形状と異なる試作品が出来上がってしまい、修正を余儀なくされるケースが多い。

異業種間または、外部デザイナーを活用した商品開発 案件においては、デザイナー、クリエーターの意図を工 程全体にダイレクトに伝える必要性から、平成 27 年度~ 平成 28 年度に取り組んだ「磁器製造方法のイノベーションによる新商品および市場開拓支援」においては、プロジェクト型の商品開発が提唱されている<sup>1)2)</sup>。

本研究では、過去の取組およびプロジェクト型の商品 開発モデルケースの事業化支援を元に問題点を抽出し、 事業化支援にかかるノウハウを構築した。

# 事業化支援におけるコミュニケーションツールの製作 コンセプトシートの確立

過去の商品開発の取組において、プロジェクト型の商品開発が提唱され、その問題点の解消のためツールの 製作が必要となった。

最も重要視されているのは、明確な製作意図の共有で ある。

デザイナー・クリエーターがどのようなコンセプトに基づ

き商品の設計を行っているのかを商品開発プロジェクトに かかわる全体で的確に共有するためにコンセプトシート の展開を行い、モデルケースの中で試行し、現行の形と した。

最初に仮の製品開発案件を設定し、整理方法のシミュレーションを行い、デザインプロセスを追いながらコンセプトシートを試作した。

さらにモデルケースの事業化支援事業にあてはめなが らコンセプトシートの試作を続けた。

ここまでの試作シートは、デザイナーがデザイン立案 するためプロセスを図式化したものである。(図 1、2)

従って、デザイナーの製作意図を的確、端的に産地側の製作担当に伝えるツールに作り替える必要があった。

作り替えを行い現在活用しているシートを示す。(図3)

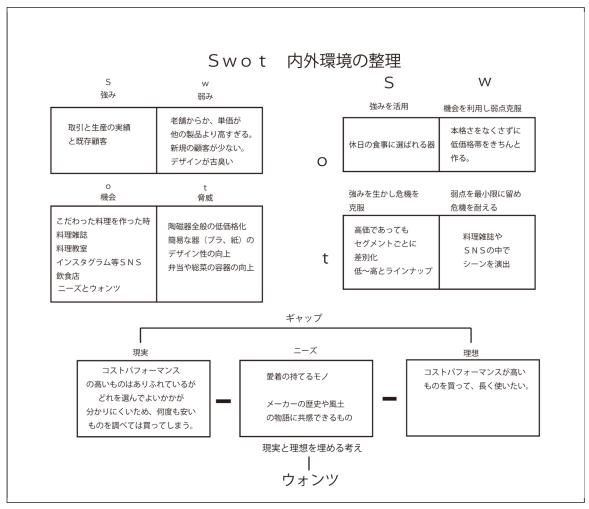
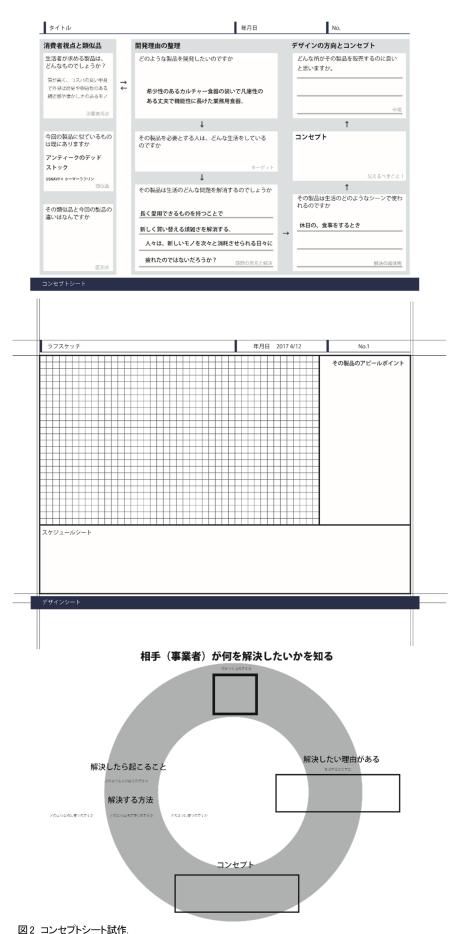


図1 コンセプト立案にかかる現状整理のイメージ図.



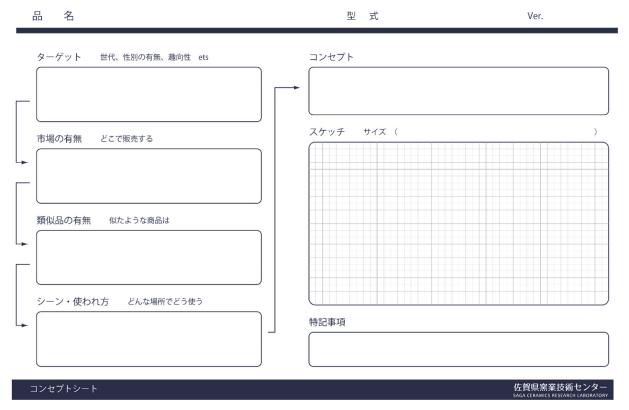
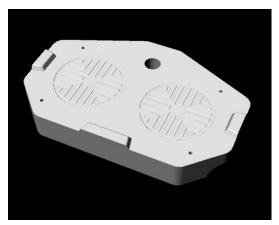


図3 現行のコンセプトシート.

## 2.2 有田焼サンプルコレクション

デザイナー・クリエーターに有田焼の色や風合いなど の質感を伝達するサンプルの製作を行った。

デザインは、かねてからサンプルの必要性を提唱していた、当センターの「陶磁器ビジネス事業化支援事業」アドバイザーの浜野貴晴氏によるものである。



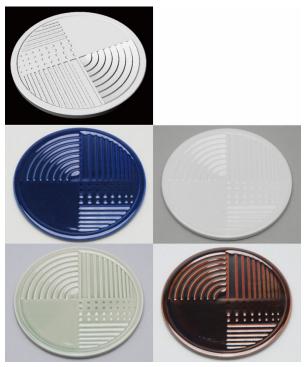
画像 1 石膏型 CAD.

デザイナーになるべく形状や図柄などのバイアスをかけず、独自のデザイン発想を行ってもらうためにシンプルな円の形状で、必要な情報のみを伝えるものとした。

平面でのデザインを元に5アイテムの形状をCADにより作成し、モデリングマシンによる石膏型の切削を行った。 (画像2~6)



画像2 ノーマル形状 絵具色見



画像3 凹凸形状 釉表情の対比.



画像 5 白釉対比 無垢 透明 マット ブラスト加工.

#### 2.3 原価計算表の作成

事業化支援にかかるプロジェクトは売り場、流通が確定 していることを条件とし、プロジェクトに参加するすべての 業者に利潤が確保されることが必要である。

プロジェクト内で、どの業種がどのような役割を果たし、 どのくらいの利潤を出すのかは、その中で共有されるため、明確な原価が計算されなければならない。

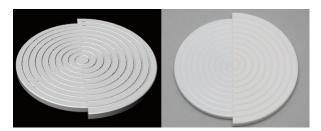
これまで、型や生地の大きさまたは重さなどにより価格 設定がなされることが多くみられた。

実際の原価を明確にするために、Microsoft 社の Excel を活用し、産地の生産体制に即した原価計算表を作成した。

図 4 に示しているのは、圧力鋳込成形を例にした原単価の表である。



画像 4 鎬形状 釉表情の対比.



画像 6 原型 焼上寸法対比 全収縮

主な材料である泥漿の単価計算を行い、図 5 に示している実際の計算表に反映している。

黄色の枠部分に必要事項の数字を入力すると、右表の 原価単価表シートのデータによって計算がなされ、単価 が算定される。

各業種で使用機器や原材料の違いがあるために業種 ごとの原価計算表の作成を行った。



図4 原価・機械仕様表.

図5 生地単価計算表.

#### 3. モデルケースとしての事業化支援

#### 3.1 セイコー プレザージュ

セイコー プレザージュは伝統的工芸品による日本の 匠の技を取り入れた商品ラインアップを有している。

当センターの技術シーズである、有田焼の先端技術の 活用による腕時計文字盤の製作支援。

#### 3.2 リヤドロジャパンによる有田焼コラボ商品

リヤドロ(スペイン国内製作)の素地を用いた有田焼の 加飾による商品の開発支援および商品化。

#### 3.3 スバル社関連向け「XV」有田焼レプリカ製品

スバル社関連へのノベルティとして新型 XV 有田焼レプリカ製品の製作支援。

#### 3.4 歯科用磁器製品

歯科機器メーカーとの共同開発による機器に設置する うがい鉢製品の製作支援。

#### 3.5 有田・伊万里焼開発プロジェクト

例年東京ドームで開催される、「テーブルウェア フェス ティバル」に向けた製品開発支援。

#### 4. まとめ

明治期以降、有田焼の産地は、培ってきた独自の生産体制、流通、市場を有し、その中で特色のあるモノづくり体制を構築してきが、近年、その形態においては、即応できない案件が多く寄せられ、その支援対応についても多様的になってきている。

特に食器以外の業種との商品の共同開発では、精度の問題など様々な課題が浮上することから、その多様的な条件等に対応するために、当センターの技術シーズを活用したプロジェクト型の商品開発および商品化の提言を行った。

その結果、このような取組の中で、最も重要なことは、相 互の意志の伝達とその共有であることが分かり、実際にモ デルケースとした事業化の支援を行いながら現在まで行 われてきた産地内での作り手の常識による問題点などの 課題を解決することができた。

今後は、これらのノウハウの構築を図り、業界の事業化 支援事業に繋げていきたい。

#### 参考文献

- 1) 浜野 貴晴、佐賀県窯業技術センター平成 27 年度研究報告書・支援事業報告書、40-42(2015)
- 2) 浜野 貴晴、佐賀県窯業技術センター平成 28 年度研究報告書・支援事業報告書、28-31 (2016)

# チタン系無機・有機複合材料の開発

# 

ペルオキソチタン系コーティング剤の利用範囲拡大を目指し、水性樹脂やシランカップリング剤を用いて、樹脂基板上へコーティング可能なチタン系無機・有機複合材料の開発を試みた。水性樹脂材料の選定、シランカップリング剤利用方法について検討を行い、ディスパージョンタイプのアクリル樹脂とアミノシランカップリング剤を用いることで、透明性、耐水性および基板との密着性に優れたチタン系無機・有機複合膜(膜厚: >1 μm)を作製できた。さらに、複合膜上にTiO2単独層を積層させた積層膜を作製し、1 か月間の屋外暴露試験を行った結果、クラックや基材からの剥離は見られず、アクリル樹脂基板の光透過率に対して90%以上の可視光透過率を維持していることが確認された。

# Study of TiO<sub>2</sub>-based inorganic/organic composite materials

## KUGISHIMA Masahiro Saga Ceramics Research Laboratory

We have reported on the preparation and properties of peroxotitanium complex which can be coated onto various materials because of their neutral pH and excellent adhesion to various substrates. In this study, we investigated the synthesis method of inorganic/organic composite materials using peroxotitanium complex, aqueous resin and silane coupling agent as starting materials. TiO<sub>2</sub>-based inorganic/organic composite films (film thickness: >1 µm) exhibiting high transparency, water resistance and adhesion to resin substrates were obtained by using peroxotitanium complexes, dispersion type acrylic resins and aminosilane coupling agents.

#### 1. はじめに

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)をはじめとする光触媒材料は、抗菌、 汚れ分解、セルフクリーニング、脱臭、大気浄化、水質浄化など、様々な分野で実用化が進んでいる。特に TiO<sub>2</sub>は、安全、安定、さらに比較的安価であることから、幅広い分野で利用されている。さらに、それらの特徴を活かし、生物化学テロ現場の除染方法として TiO<sub>2</sub>光触媒を利用する研究報告 <sup>1)29</sup>もなされている。そのような中、当センターで開発したペルオキソチタン系 TiO<sub>2</sub>コーティング剤 <sup>3,4)</sup>は、高い可視光透過性を有し、低温熱処理で緻密膜の作製が可能、水系で取り扱いがしやすいといった特徴から、県内メーカーを中心に生産が行われており、主に光触媒材料として県内外の企業に利用されている。

一般的に、光触媒材料をプラスチック等の有機基材上 へ直接コーティングすると、基材表面と光触媒材料の密 着部分が光触媒の酸化作用で破壊され、光触媒膜自体 が剥離してしまう問題がある。一方、当センターで開発し たペルオキソチタン液を用いて作製した膜は、250 ℃以 上で加熱処理しなければ非晶質の状態であり、この膜を 有機基材と光触媒層の中間層として積層すれば、耐紫外 線性を有する光触媒膜が作製できると考えられる。しかし ながら、プラスチックや塗膜のような有機基材表面は疎水 性の場合が多く、水系のコーティング剤を均一に塗布し 難いという問題がある。これらの問題を解決するため、界 面活性剤等を利用して基材に対する濡れ性を向上させる といった方法が検討されているものの、有機基材との密 着性、耐水性や耐久性等に課題が残る場合も多い。

本研究では、それらの課題を解決するため、ペルオキ ソチタン系コーティング剤と水性樹脂やシランカップリン グ剤等の有機系材料とを組み合わせ、新たなコーティン グ材料の開発を試みるとともに成膜方法等について検討 を行った。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 シランカップリング剤を用いた樹脂基板表面処理

様々な種類のシランカップリング剤が市販されているが、

本研究では、アクリル樹脂をはじめとして幅広い樹脂材料に効果を発揮し、取り扱いが比較的容易とされるアミノシラン系カップリング剤(モメンティブ社製 A-1100)を用いた。シランカップリング剤溶液は、水とエタノールの混合液(体積比2:8)に対してシランカップリング剤濃度が1~2vol.%となるよう添加した後、撹拌・溶解させて調製した。シランカップリング剤による樹脂基板の表面処理は、エタノールで十分に洗浄・乾燥させた透明アクリル樹脂基板上に、シランカップリング剤溶液を適量塗布した後、70°Cで20分間加熱処理して行った。

# 2.2 無機・有機複合コーティング剤の調製および膜の作 製

水性樹脂として水性アクリル系樹脂(エマルジョンタイプ:DIC㈱社製ボンコート HY-364、DV-759、ディスパージョンタイプ:DIC㈱社製ウォーターゾール S-744)、基板として透明アクリル樹脂を用いた。無機・有機複合コーティング剤は、既報<sup>3</sup>の手法で調製したペルオキソチタン液(TiO₂:0.89mass%)に、シランカップリング剤と水性樹脂を所定の割合で混合・撹拌して調製した。無機・有機複合膜は、前述の方法でシランカップリング処理した樹脂基板上に、コーティング液を適量塗布・乾燥させた後、60 ℃で1時間加熱処理して作製した。積層膜は、1層目または2層目となる膜上に、コーティング液を適量塗布・乾燥させ、最終的に60 ℃で1時間加熱処理して作製した。

#### 2.3 膜の特性評価

基板および膜の光透過率は、紫外・可視分光光度計(島津製作所製、UV-3150)を用いて測定した。また、膜表面および断面の微構造は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)(JEOL 社製、JSM-6700FSS)を用いて観察した。耐水性試験は、アクリル基板上に作製したコーティング膜を室温(20~25℃)で120時間水に浸漬させた後、70℃の温水に2時間浸漬させ、試験前後の膜表面を目視およびFE-SEMにより観察することで行った。屋外暴露試験は、屋外(5月)日向にコーティング膜を1か月間設置した後、膜表面および断面をFE-SEMで観察するとともに、膜の光透過率を紫外・可視分光光度計で測定することで行った。

#### 3. 結果と考察

#### 3.1 水性樹脂材料の選定

ペルオキソチタン液と水性アクリル樹脂を用いて複合コ ーティング液を調製し、コーティング液の長期安定性の評 価を行うとともに実際に膜を作製し、複合化に適した水性 樹脂材料の選定を行った。まず、コーティング液の長期 安定性について検討したところ、エマルジョンタイプ、ディ スパージョンタイプどちらにおいても、樹脂添加量が 50mass%以下(TiO2比)の場合には白濁や沈殿、液の増 粘は見られず、1 か月以上経過しても目立った変化は観 察されなかった。一方、樹脂添加量が 50mass%より多い 場合、使用する樹脂の種類によって多少の違いはあるも のの、時間経過とともにコーティング液の増粘や白濁が見 られた。それらの結果を踏まえ、ペルオキソチタン液に添 加する樹脂の割合としては、TiO<sub>2</sub>比 50mass%未満が望ま しいと判断した。図1に、エマルジョンタイプ、ディスパー ジョンタイプそれぞれの樹脂を用いて調製した複合コー ティング剤(TiO2:50mass%、樹脂:50mass%)により作製 した膜(アクリル基板、膜厚:約 10 μm)の光透過率測定 結果を示す。ディスパージョンタイプの樹脂を用いた場合、 アクリル基板自体と比較して、可視光域における光透過 率はそれほど低下しなかったのに対し、エマルジョンタイ プでは大きく低下した。この結果から、水性樹脂材料とし てエマルジョンタイプを用いた場合、ペルオキソチタン系 コーティング剤の特徴である高い可視光透過性が損なわ れることが判明したため、本研究ではディスパージョンタ イプの水性樹脂を用いることにした。

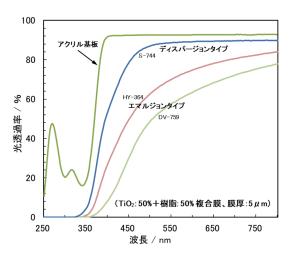


図1 ペルオキソチタン液と各樹脂を用いてアクリル基板上 に作製した無機・有機複合膜の紫外・可視光透過率

#### 3.2 シランカップリング剤利用方法の検討

シランカップリング剤は、無機・有機複合材料の分野に おいて広く利用されているが、ペルオキソチタン系コーティング剤と組み合わせた研究はほとんど報告されていない。そこで本研究では、まずシランカップリング剤の利用 方法とその効果について検討を行った。

シランカップリング剤の一般的な利用方法には①「樹脂材料にシランカップリング剤を添加・反応させた後、無機材料と混合する方法」、②「無機材料を予めカップリング剤で表面処理した後、樹脂材料と混合する方法」、③「シランカップリング剤により基材表面の処理を行い、コーティング液に対する濡れ性や密着性を向上する方法」などがあるが、今回これら①~③の方法に基づいて検討を行った。なお、本研究では、樹脂材料が水性アクリル樹脂、無機材料が TiO<sub>2</sub>(ペルオキソチタン液)、基材がアクリル樹脂基板にそれぞれ該当するものとする。

まず、①の方法について検討を行った。水性樹脂を撹拌しながら、樹脂に対し 0.5~2mass%の範囲でシランカップリング剤を添加したところ、添加直後から析出物が生成し、最終的に沈殿物が生じてしまう結果となった。このことは、樹脂に対するシランカップリング剤の有効性によるものと考えられるが、均一なコーティング液を調製するのは困難であると判断し、①の使用方法については断念した。

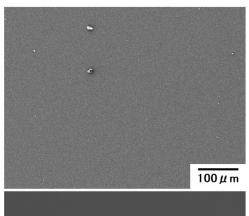
次に②の方法について検討を行った。ペルオキソチタン液に対し 1~5mass%の範囲でのシランカップリング剤添加であれば、添加直後における析出物の生成や液の増粘等、目立った変化は観察されなかった。しかしながら、時間経過とともに徐々にペルオキソチタン液の増粘が見られ、1 週間程度経過するとゲル化した。このことから、添加後の長期保存は難しいものの、シランカップリング剤添加効果は期待できるのではないかと考え、以後の実験では、ペルオキソチタン液に対して 1vol.%のシランカップリング剤を添加することとした。

最後に、③の方法について検討した結果をまとめたものを表 1 に示す。未処理のアクリル基板と比較して、シランカップリング剤で表面処理したアクリル基板では、コーティング液の濡れ性が改善される傾向が見られた。図2に、シランカップリング剤処理を行ったアクリル基板上に作製

した複合膜( $TiO_2$ : 60mass%、樹脂: 40mass%)表面および断面の FE-SEM 写真を示す。ペルオキソチタン系コーティング剤のみで膜を作製する場合、膜厚が増加すると、基板からの剥離や亀裂が発生することが多いものの、今回作製した膜(膜厚:5  $\mu$ m)では、目立った亀裂や基板からの剥離は観察されなかった。これらの結果を踏まえ、シランカップリング剤による樹脂基板表面処理は、コーティング液の濡れ性や基板との密着性向上に対する効果が期待できると判断し、次に、作製した無機・有機複合膜の特性評価を行った。

表 1 シランカップリング剤を用いて表面処理した基板に対する複合コーティング剤の濡れ性および成膜性

混合比(mass%)	アクリル基板 表面処理なし	アクリル基板 表面処理あり
TiO <sub>2</sub> :80%+樹脂:20%	濡れ性× 塗布×	濡れ性〇 塗布・乾燥〇
TiO <sub>2</sub> :60%+樹脂:40%	濡れ性△ 塗布×	濡れ性〇 塗布・乾燥〇
TiO₂:50%+樹脂:50%	濡れ性〇 塗布・乾燥〇	濡れ性〇 塗布・乾燥〇
TiO <sub>2</sub> :40%+樹脂:60%	濡れ性〇 塗布・乾燥〇	濡れ性〇 塗布・乾燥〇



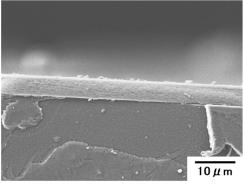


図2 無機・有機複合膜の表面および断面の FE-SEM 写真 (TiO<sub>2</sub>:60%+樹脂:40%混合、アクリル基板上).

#### 3.3 無機・有機複合膜の評価

従来の方法、例えばコーティング液に界面活性剤を添加する方法を用いれば、樹脂基板上への成膜は可能であるものの、耐水性に乏しい場合が多く、水に濡れると膜自体が基板から剥離しやすい問題があった。そのことを踏まえ、まず、今回作製した複合膜(TiO2:60mass%、樹脂:40mass%)の耐水性について評価を行った。図3に耐水性試験前後における複合膜表面のFE-SEM写真を示す。これからわかるように、今回の手法で作製した膜では、耐水性試験前後で膜自体の変化は見られず、基板からの剥離も観察されなかった。この結果から、シランカップリング剤で樹脂基板表面の処理を行えば、樹脂基板上へのコーティングが可能となり、また耐水性にも優れた密着膜が作製できることがわかった。

次に、同様の条件で作製した複合膜を用いて、紫外線 照射(紫外線強度:2 mW/cm³、照射時間:16,24,48 時間) による膜の光透過率変化を測定した。その結果を図 4 に 示す。無照射の膜では、ペルオキソ基に起因する光吸収 により、波長 440 nm 以下の範囲において光透過率の低

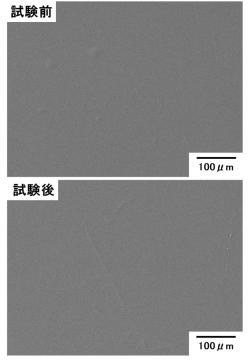


図3 耐水性試験前後の無機・有機複合膜表面の FE-SEM 写真 (TiO<sub>2</sub>:60%+樹脂:40%混合、アクリル基板上).

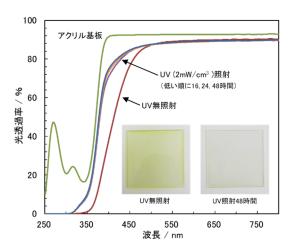


図4 無機・有機複合膜の UV 照射による紫外・可視光 透過率変化

(TiO2:60%+樹脂:40%混合、アクリル基板上).

下が見られたが、紫外線照射を行った膜ではペルオキソ基の分解が起こり、低波長領域まで光透過率が向上した。なお、紫外線を48時間照射した複合膜は、ほぼ無色透明であった。また、紫外線照射によってペルオキソ基が分解し、膜自体の緻密化が起こるため、その影響で基板からの剥離や亀裂が発生する可能性も考えられたが、今回の複合膜ではそれらの問題は見られなかった。詳細は不明であるものの、その要因の一つとして、複合膜に含まれる樹脂が、膜内部で生じる応力の緩和に寄与していることも考えられる。

#### 3.4 積層コーティング膜の作製と評価

シランカップリング剤で表面処理した樹脂基板と、無機・有機複合コーティング剤を組み合わせれば、高透明性、耐水性、基板との高密着性を有する無機・有機複合膜が作製できることがわかった。しかしながら、TiO2コーティング剤の特徴である抗菌性等の光触媒効果を高めるためには、トップコート中のTiO2含有量をできるだけ高める必要がある。そこで次に、積層膜の作製を試みた。図5に3層コーティング膜の模式図と、作製した積層膜断面のFE-SEM写真をそれぞれ示す。積層膜を作製するにあたり、1層目に対する2層目の濡れ性、2層目に対する3層目の濡れ性については問題なく、容易に積層膜を作製することが可能であった。さらに、3層コーティング膜を用いて屋外暴露試験を行った。暴露試験後の膜表面および断面のFE-SEM写真を図6に示す。試験前(図5)と比較し

# TiO<sub>2</sub>: 100mass% TiO<sub>2</sub>: 91mass%+樹脂: 9mass%複合膜 TiO<sub>2</sub>: 50mass%+樹脂: 50mass%複合膜 アクリル基板(シランカップリング剤処理)

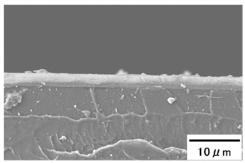


図5 積層膜の模式図とアクリル基板上に作製した 積層膜断面の FE-SEM 写真

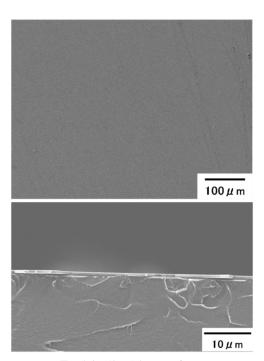


図 6 屋外暴露試験後の積層膜表面および断面の FE-SEM 写真

て、ペルオキソ基の分解に起因する緻密化により膜厚は 大きく減少していたものの、基板からの剥離は見られず、 また膜表面においてもクラックや剥離は観察されなかっ た。図7に同様の積層膜を用い、試験前後において光透 過率測定を行った結果を示す。暴露前の光透過率と比べ、 暴露後では波長450 nm以上の領域において透過率が若 干低下していたものの、アクリル基板に対して90%程度 の可視光透過率を維持できていることが確認された。

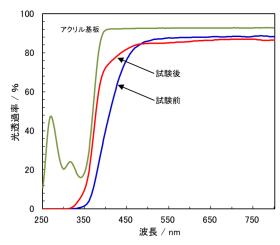


図7 積層膜の屋外暴露試験前後における紫外・可視光透過率

#### 4 まとめ

ペルオキソチタン系コーティング剤と水性樹脂および シランカップリング剤を組み合わせ、樹脂基板上への成 膜が可能な無機・有機複合コーティング剤の開発を試み るとともに、その成膜方法について検討した。まず、ペル オキソチタン系コーティング剤と複合化可能な水性樹脂 材料について検討し、ディスパージョンタイプの水性アク リル樹脂を用いれば、優れた可視光透過性を有する無 機・有機複合膜が作製できることがわかった。次に、アミノ シランカップリング剤の使用方法を検討し、シランカップリ ング剤をペルオキソチタン液へ直接添加するとともに樹 脂基板表面処理に用いることで、耐水性や密着性に優れ た無機・有機複合膜を作製できた。また、無機・有機複合 膜上に TiO2単独層を積層させた積層膜を用いて 1 か月 間の屋外暴露試験を行った結果、クラックや樹脂基板か らの剥離は観察されず、良好な可視光透過性も維持でき ていることが確認された。今後の課題としては、実用化に 向けて、成膜作業工程の更なる簡略化や複合膜の耐久 性評価等が必要であると考えられる。

#### 参考文献

- K. Sato, T. Hirakawa, A. Komano, S. Kishi, C. K.
   Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, H. Ichinose,
   N. Negishi, Y. Seto, K. Takeuchi, Appl. Catal. B, 106,
   316–322 (2011).
- A. Komano, T. Hirakawa, K. Sato, S. Kishi, C. K.
   Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, N. Negishi,

- H. Ichinose, Y. Seto, K. Takeuchi, Appl. Catal. B, 134, 19–25 (2013).
- H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Jpn. 104, 715–718 (1996).
- 4) 佐賀県窯業技術センター平成7年度研究報告書, 94-98 (1996).

# 新規光彩材料の開発

白石 敦則、釘島 裕洋 佐賀県窯業技術センター

メタリック調と呼ばれる光彩塗装は、身の回りのさまざまな製品に使用されているが、陶磁器製品においては、これまでこの様なメタリック調光彩塗装に相当する加飾はなかった。そこで本研究では、この様なメタリック調の質感を持つ陶磁器用光彩上絵の開発を行った。その結果、新しいフリットを開発することで陶磁器では今まで表現できなかった「メタリック」調の質感を持つ上絵(Metallic Style Glass; MSG)の開発に成功した。

# Development of new brilliant overglaze

# SHIRAISHI Atsunori, KUGISHIMA Masahiro Saga Ceramics Research Laboratory

There are many industrial products that are metallically painted and have a brilliancy finish. On the other hand, in ceramic products, there was no decoration equivalent to such metallically painted. The purpose of this study is to develop new brilliancy overglaze with such metallically painted. As a result, by developing a new frit, we succeeded in developing an overglaze (Metallic Style Glass; MSG) with such metallically painted that had not been seen in ceramics before.

#### 1. はじめに

車、スマートフォン、家電品等など身の回りの製品には、「メタリック」と呼ばれる光彩加飾の塗装が多く使われており、製品によってはメタリック塗装が主流で、高級なイメージが定着しているものもある。このため多くの消費者は様々な製品において、メタリック調の塗装(加飾)が施されている製品を選択的に好む傾向がある。

「メタリック」調と呼ばれる塗装の原料は、基材となる樹脂に雲母などの光彩顔料(図 1)を添加、分散して作製し



図1 光彩顔料.

たもので、この光彩顔料が樹脂中でキラキラとラメ状に輝き、独特の光彩感と塗料樹脂による表面の光沢性によって、いわゆるメタリック塗装の質感を出している(図 2)。

光彩顔料はもともと塗料などの用途に開発されたもので、高温のガラス中では熔けてしまい光彩特性が失われてしまう。このため、一般的な陶磁器上絵用のフリット(ガラス)に光彩顔料を添加してメタリック調の上絵作製を試みても、焼成時に光彩顔料が熔けてしまい、メタリック塗装のようなキラキラとした質感を得ることができない。



図2 光彩塗装(拡大).

陶磁器上絵加飾においても、メタリック塗装と同じ雲母系光彩顔料を用いた雲母金上絵、雲母銀上絵、パール彩などの加飾方法は従来から存在し、雲母の反射による光彩特性を有しているが、光彩顔料が熔けない程度までガラスの量を極力減らして作製されているため、表面光沢に必要なガラスの量が不足してマット状になり、表面光沢のない全く異なった質感となってしまう。そのため現在市販されている一般的な上絵用のフリットでは、光彩顔料のもつ本来の光彩特性と、上絵表面の光沢性を兼ね備えたメタリック調の上絵を実現することは困難である。

また、光彩特性を持つ陶磁器加飾法としては、他にもラスター彩(薄膜によって虹色に見える)、結晶釉(亜鉛結晶釉等)、金、銀、プラチナ上絵、釉裏金彩、釉裏プラチナ彩など様々な種類があるが、塗装製品における「メタリック」調の質感とは全く異なるものである。

以上のように、これまで陶磁器には、いわゆるメタリック 調の塗装の質感に相当する光彩加飾は無かった。メタリック調の光彩上絵が実現できれば、陶磁器製品において 加飾の幅が広がり、新規顧客のニーズにマッチした新し いデザインの創出も期待される。

そこで本研究では、様々な製品の加飾で一般的な「メタリック」調の質感を有する全く新しい陶磁器用光彩上絵の開発を目指した。前述のとおり、市販されている一般的な無鉛上絵フリットを用いると、光彩顔料がガラスに熔け光彩特性が失われてしまうため、本研究では一般的な無鉛上絵フリットよりガラスの媒熔力(顔料を熔かす能力)を大幅に低下させた新しいフリットを開発することで、上絵ガラス中でも光彩特性が維持できるような新規光彩上絵を作製することを目的とした。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 フリットの開発および光彩上絵試料の作製

フリットの開発においては、今後の市販化を見据え、既存の上絵フリットに使用されている原料のみを用いることとしその中で、一般的な無鉛上絵フリットよりも、ガラスの媒熔力を大幅に低下させ、かつ融点や熱膨張係数が従来の上絵フリットと変わらないようなガラス組成となる配合の検討を行った。まず各条件の割合で配合し、十分に混合されたフリット原料を耐火るつぼに入れ、電気炉で

1300 ℃-2 時間加熱して、熔融、急冷してガラスとした。そしてこのガラスをポットミルおよび自動乳鉢で粉砕することで、上絵用のフリット粉末とし、これに市販の光彩顔料を0.3~10mass%添加し、光彩上絵具を作製した。

この光彩上絵具に水を加えて、石灰釉磁器陶板表面に 筆で塗布し、乾燥後約800 ℃で焼成して光彩上絵試料を 作製した。同様に、この光彩上絵具を用い転写紙を作製 し、これを石灰釉磁器陶板表面に張り付け、乾燥後約 800 ℃で焼成して光彩上絵試料を作製した。

#### 2.2 光彩顔料及び光彩上絵試料の組織観察

光彩顔料および光彩上絵試料は FE-SEM(日本電子 (株)製 JSM-6700F)によって表面及び断面の組織観察を 行った。なお光彩顔料は X 線回折装置(リガク製 Smart Lab)で分析を行い、上絵ガラス中の光彩顔料の分析に ついては九州シンクロトロン光研究センターの BL15 を用い評価を行った。

#### 2.3 光彩上絵試料の光彩特性評価

光彩上絵試料は、光沢度計(日本電色工業(株)製VG 2000)により表面の光沢度(Gs60°)を測定した。また、光彩特性の評価は変角度分光分析装置(日本電色工業(株)製のGC5000)を用いて行った。

なお、この変角度分光分析装置は塗料メーカーなどで 塗装の光彩性を評価するために使用されているものである<sup>1),2)</sup>。その原理はメタリック調の光彩特性を有する試料が 入射光の角度や受光角の角度(見る角度)によって、反射 光の強さが変化することを利用した測定法であり、入射光 角度を一定にして受光角を変化させ XYZ 表色系の視感 反射率 Y や L\*a\*b\*表色系の L\*値を測定し、その変化を

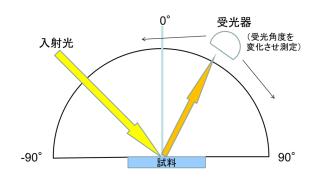


図3 変角度分光測定イメージ図.

見るものである(図3)。一般的にメタリック感がない試料は 入射光に対して、反射光は、正反射が多いのに対し、メタ リック感が高い試料は高反射性の板状粒子が様々な方向 に向いているため、入射光に対して、様々な角度で反射 し、正反射成分が拡散される。そこで本研究では入射光 角を45°とした時の反射光の拡散状態を比較検討した。

#### 3. 結果と考察

#### 3.1 光彩上絵の開発

ガラスの媒熔力を低下させるため、高温でのガラス化の 状態に影響を与えるアルカリ金属、アルカリ土類金属その 他の種類および添加量を検討した結果、従来の無鉛フリット組成より、

1.アルカリ金属→Li、Naの添加量を減らし、Kを増やす。 2.アルカリ土類金属→Baの添加量を減らし、Caを増や す。

3.SiO<sub>2</sub>および B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合を増やす。

という方向で良好な特性を得ることができ、さらに配合の 検討を重ねることにより、陶磁器では今まで表現できなか った「メタリック」調の質感を持つ光彩上絵(Metallic Style Glass; MSG)の開発に成功した(図4)3。開発品は、

- ・表面光沢(Gs60°値)が 75~90 と一般的な盛和絵具と 同等な光沢があり、且つ光彩性がある。(従来の上絵に ない質感)
- ・焼成温度も従来の無鉛上絵と同じ(約800℃)。
- ・光彩顔料の粒径によって光彩感の変化をつけられる。
- ・4%酢酸溶液に24時間浸漬後も表面光沢変化なし。 の特徴を有している。



図4 開発した光彩上絵

#### 3.2 光彩上絵ガラス中の光彩顔料の状態確認

光彩顔料のSEM像を図5に示す。光彩顔料の厚みは1 µm 以下の非常に薄い雲母の板状結晶であり、この表面に反射率が高いチタニア膜等が形成されている<sup>4</sup>。図6は 開発した光彩上絵表面の SEM 像で上絵ガラス中に光彩 顔料らしきものが分散されていることがわかる。図 7 は光 彩上絵断面の SEM 像で上絵層の所々に板状粒子らしき ものが分散されている事が確認できる。これが光彩顔料と 考えられる。

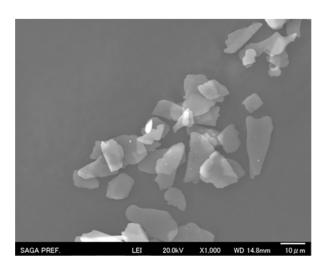


図5 光彩顔料の SEM 像(1000 倍).

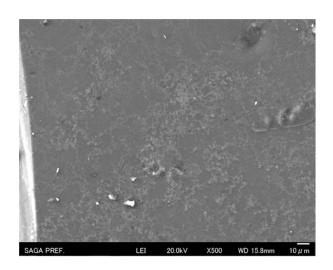


図6 光彩上絵表面の SEM 像(500 倍).

図8は光彩顔料のX線回折結果である。これから光彩 顔料の基材である雲母が確認され、またわずかではある が表面に形成されたチタニアのピークも確認できた。

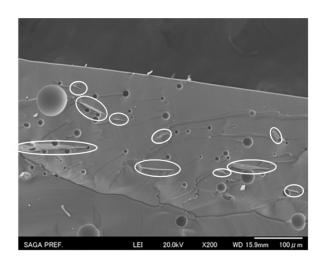


図7 光彩上絵断面の SEM 像(200 倍) (〇で囲われた部分が光彩顔料と思われる).

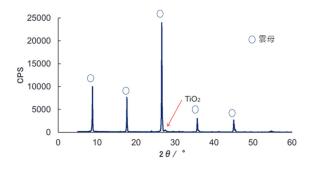


図8 光彩顔料の X 線回折結果

陶板上の上絵を破壊せず表面を(株)リガク製 X 線回折装置SmartLabで測定したところ、長時間測定を行うことで上絵ガラス中の光彩顔料のピークが現れた。しかしその強度は非常に弱く、種々の条件で作製した光彩上絵中の光彩顔料の量の比較や状態比較ができるものではなかった。また、使用した X 線回折装置は 8 keV(Cu 管球)で、一般的な強度であれば、X 線の進入深さは浅く、ごく表面部のみのデータしか得られていない可能性がある。そこでX線が数~数十μm深さまで侵入するシンクロトロン光の高エネルギーX 線(15 keV)を用いX線回折を行う事で、ガラス中の光彩顔料が測定でき、これら問題を解決できると考えた。

図9にシンクロトロン光の高エネルギーX線を用いたX線回折結果を示す。これから汎用X線回折装置結果より明確な雲母のピークが確認され、上絵中に光彩顔料の存在が確認できた。

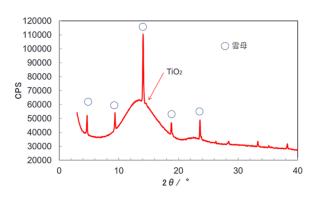
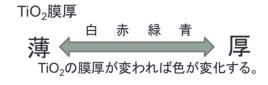


図9 光彩上絵表面の X 線回折結果. (シンクロトロン光 15 keV 2 次元検出器使用)

# 3.3 光彩特性に及ぼすチタニア膜と下地色の影響

市販の光彩顔料は基材の板状粒子表面に酸化チタンの薄膜がコーティングされており、この膜によって高い反射特性が得られている。このチタニア層の膜厚の違いによって光の吸収波長が変化することで、光彩顔料の発色が異なる、いわゆる「構造色」としての特徴を持っている(図 10)<sup>4</sup>。この特徴を生かし光彩上絵を作製した結果、図11に示すとおり様々な発色の光彩上絵を作製することができた。但し、チタニア膜厚の変化による光彩顔料自体の発色は弱く、上絵の下地が白色(全反射)であれば上絵の発色は目立たないため、強い発色を得るためには、下地色が黒色等の濃色系の必要がある。また、前述のとおり光彩顔料はチタニア膜厚の変化で光の吸収特性が変わるために、これを用いた光彩上絵は下地の色で発色が大きく異なる(図 12)。この特性を活かし、様々な発色の光彩上絵を表現できることがわかった。



TiO₂等の高屈折膜

雲母等の板状結晶

図10 光彩顔料モデル.



図11 光彩顔料のチタニア膜厚の違いによるによる光彩上絵発色変化.

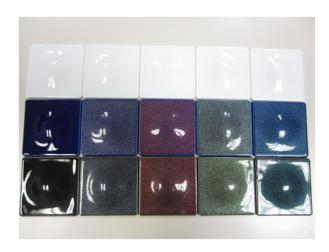


図12 下地色変化による光彩上絵発色の影響. 光彩顔料 左から、上絵なし、白色、赤色、緑色、青色. 下地 上段;白釉、中段;瑠璃釉、下段;黒釉.

# 3.4 光学特性評価

従来の上絵試料と開発した光彩上絵の変角度分光測定結果を図13に示す。尚、正反射のピークが高いため縦軸は対数表示となっている。光彩がない従来の上絵試料は、受光角が-20°から35°(正反射による40~50°のピークの前)までは、0°付近が反射率の値が最大値になり、これ以降35°まで若干反射率が減少しているのに対し、開発した光彩上絵の試料は、受光角の増加に従い35°まで反射率の値が増加している。これは上絵(ガラス)に含まれている反射率が高い板状の光彩顔料が上絵(ガラス)の中に様々な角度で配置されており、正反射成分が拡散されているからである。

図14に図13の受光角-20から35°までの拡大図を示す。これから、明確に受光角0°より受光角35°の反射率Y値が増加している事がわかる。またこの他、今回開発した様々な種類の光彩上絵を測定した結果、受光角0°より受光角35°の反射率Y値が増加しており、光学測定でも光彩による乱反射が確認できた(図15)。

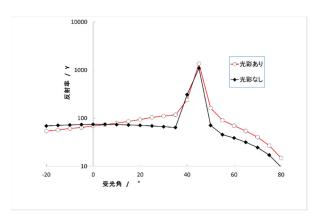


図 13 変角度分光測定結果.

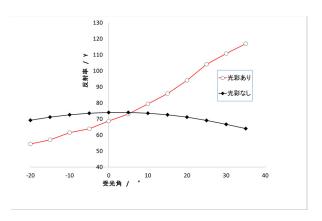


図 14 変角度分光測定結果(-20~35° 拡大).

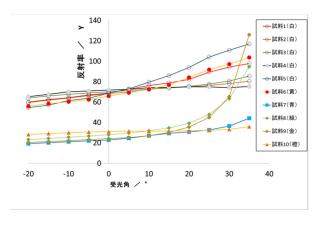


図 15 変角度分光測定結果(光彩上絵開発品).

## 4. まとめ

陶磁器では今まで表現できなかった「メタリック」調の質感を持つ上絵(Metallic Style Glass;MSG)の開発に成功した。

開発品の特徴としては次のとおりである。

・光彩顔料が上絵(ガラス)中でキラキラとラメ状に光り且つ、

表面光沢がある「メタリック」調の陶磁器上絵が表現できる。

- ・光彩の程度の調整が可能で、また様々な色に着色できる。
- ・4%酢酸溶液に 24 時間浸漬後も表面光沢の変化はなく、 十分な耐酸性を有している。
- ・手描きは勿論、転写などの従来の上絵加飾法が可能で、 上絵の焼成温度も従来の温度(800 ℃程度)と同様であ る。

これによって、有田焼をはじめとする県内陶磁器製品の加飾の多様性や新しい陶磁器デザインの創出が期待でき、今まで佐賀県の陶磁器製品に興味を持ってもらえなかった新規顧客(若者や海外市場等)へアピールできると考えられる。

# 参考文献

- 1) 馬場護郎, 色材, 63(9)541-549, 1990 111, 123-126 (2009).
- 2) 増田豊, 塗料の研究, No.150, Oct. (2008).
- 3) 特許 第6635610号
- 4) F.MAIRE, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 78(12), 68–571(2005).

# 新強化磁器の製品化技術研究

嘉村 翔太郎、蒲地 伸明 佐賀県窯業技術センター

有田焼創業 400 年事業の一環として、300 MPa 以上の曲げ強さを持つ新しい強化磁器の開発に成功した。本研究では、曲げ強さを維持しつつ、その多様化を図るために、焼成変形を提言することを試みた。粒度分布は最適化され、熱軟化変形指数は元の組成より 60%低かった。さらに、この改良磁器の物理的性質を報告した。

# Technological development for diversification of new strengthened porcelain products

KAMURA Shotaro, KAMOCHI Nobuaki Saga Ceramics Research Laboratory

In "Projects celebrating the 400th anniversary of Arita porcelain", we have succeeded in developing a new strengthened porcelain with flexural strength over 300 MPa. In this study, we tried to reduce the firing deformation of them in order to diversification their applications while maintaining flexural strength. The particle size distribution was optimized and the pyroplastic index value was 60% lower than that of the original composition. In addition, we report several physical properties of improvement porcelain.

## 1. はじめに

佐賀県窯業技術センターでは、有田焼創業400年事業の一環として、有田焼の新たな市場を獲得するため、より破損しにくい製品の製造を可能にする、高強度磁器材料の開発を行った。その結果、これまでの強度をはるかに上回る高強度磁器材料の開発に成功した<sup>1)</sup>。これは、現在市販されている一般磁器材料の3~5 倍、強化磁器材料の約1.5 倍の曲げ強さを持つ。この材料は一般磁器材料と同じ1300 ℃の焼成温度で焼成できるというメリットがあり、既に時計の文字盤<sup>2)</sup>や指輪、チェスの駒などの多くの製品が開発・販売され、企業からの関心度がとても高い。しかしながら、この材料は製品形状によっては焼成変形が大きくなるという問題点があり、様々な形状を必要とする食器の開発が難しい現状にあった。そこで本研究で

は曲げ強さを維持、向上させつつ焼成変形を小さくする

# 2. 実験方法

改良試験を行った。

## 2.1 陶土調合とテストピース作製

粒度の調整による、焼成変形の改善を目的として、アルミナは3種類の異なる粒径のものを使用した。3種のアルミナ(日本軽金属 A20、SA34、SA32 それぞれ平均粒径 29.5  $\mu$  m、4.0  $\mu$  m、1.7  $\mu$  m)の粒度分布を図 1 に示す。

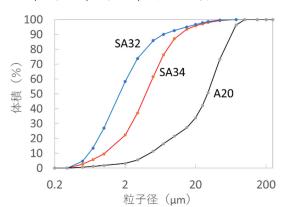


図1 使用したアルミナの粒度分布曲線

アルミナに所定の調合割合となるように蛙目粘土、カオリン、長石などの原料を加えた後、分散剤として A-6012 (東亜合成)を乾粉原料に対して 0.2wt%と水を加えポットミルで撹拌することで含水率 27%の泥漿を得た。得られたスラリーを曲げ試験用試料(5×10×90 mm)と焼曲試験

#### 2.2 曲げ強さ試験

曲げ強さ試験用試料の素地に強化磁器用釉薬を施釉 した後、ローラーハースキルン(1303 ℃)と強制対流炉 (1301 ℃)にて還元雰囲気で本焼を行い、曲げ強さ試験 片を得た。曲げ強さ試験は JCRS 203 に準拠し、精密万能 材料試験機(島津製作所;オートグラフ AG-10kNX)を用 いて行った。

#### 2.3 焼曲試験

焼曲試験用試料を焼曲試験用架台に乗せ電気炉を用いて1275  $^{\circ}$ C、1300  $^{\circ}$ C、1325  $^{\circ}$ C(昇温速度200  $^{\circ}$ C/h)の異なる条件で焼成を行った。炉内温度はリファサーモ (JFCC 製; typeM)を使用し確認したところ、それぞれ1274  $^{\circ}$ C、1281  $^{\circ}$ C、1319  $^{\circ}$ Cを示していた。焼曲試験結果は焼成軟化変形を評価できる Pyroplastic Index (以下「PI」と称する)を使用して評価した。PI値は図2に示すように、試料を架台に設置し焼成した後、次式により算出する。

$$PI = sb^2 / I^4 \text{ (mm}^{-1)} \cdots (1)$$

(s: 焼成変形量 (mm)、b: 焼成前の試料厚み (mm)、

1: 支柱間距離 (mm))

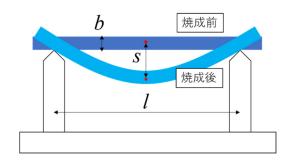


図2 焼曲試験の模式図

今回は PI 値に与える支柱間距離の影響を確認するために 1 値を 100 mm、150 mm の二種で試験を行った。また、PI 値を評価する際、比較として以前量産試作を行ったNAT9 強化磁器と天草撰上磁器を使用した。

## 2.4 その他の物性試験

改良後の陶土について他の物性を測るため、電気炉を用いて焼成温度 1300 ℃で酸化焼成を行い、テストピースを作成した。このテストピースについて熱膨張率試験、吸水率試験、カサ比重試験、ビッカース硬度試験を行った。熱膨張率試験は TMA400SE(NETZSCH)を用いて50 ℃から 900 ℃の範囲で行った。ビッカース硬度試験は HMV-1(島津製作所)を用いて 試験力 9.807 N の条件で行った。

また、比較として一般の天草磁器の物性試験も行った。

#### 3. 結果と考察

原料の調合割合を変えて約70種類の泥漿を調合し、 曲げ試験用と焼曲試験用のテストピースを作成したのち、 曲げ強さと焼曲具合を評価した。ローラーハースキルンと 強制対流炉を用いた焼成体の平均曲げ強さはそれぞれ 291 MPa、351 MPa であった。この試料は他の種類の試料 に比べて特に曲げ強さが高く、焼曲が小さかったため1t の量産化試験を行った。以後、この量産試作陶土を NAT11と記す。表1にこの結果が得られた試料の化学分 析値を示す。

表 1 量産試作陶土 NAT11 の化学分析値

成分	含有量(mass%)
L. O. I.	4.45
SiO <sub>2</sub>	25.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65.88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33
TiO <sub>2</sub>	0.10
CaO	0.08
MgO	0.09
Na <sub>2</sub> O	1.86
K₂O	1.20
Total	99.94

NAT11のローラーハースキルンと強制対流炉を用いた 焼成体の平均曲げ強さはそれぞれ302 MPa、316 MPaで あった。また、これらの試料の曲げ強さのワイブルプロット を図3に示す。この図から、焼成炉の違いによる強さの差 が小さい材料であることが判る。

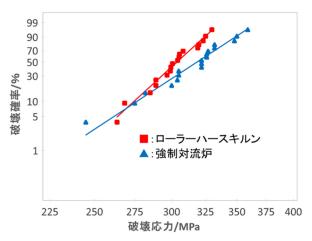


図3 NAT11 の曲げ強さ試験結果のワイブルプロット.

図4にPI値と焼成温度の関係を示す。比較として以前 量産化を行ったNAT9と天草撰上磁器も合わせて示す。 すべての焼成温度で天草磁器のPI値が大きく、NAT11 が小さいという結果となった。また、当然であるが3つの 試料すべてにおいて焼成温度が高くなるとPI値も大きく なった。しかし、NAT11の焼成温度の上昇に対するPI値 の増加割合は天草やNAT9に比べ小さくなっており、焼 成変形に対する耐性が高いことが明らかとなった。 NAT11とNAT9のPI値の平均値はそれぞれ0.010と 0.016で、60%軽減することができた。支柱間距離100mm と150mmの比較では、すべての試料、焼成温度で150mmのPI値が小さくなっており、PI値の比較では同じ支柱 間距離での試験が必要なことが確認できた。

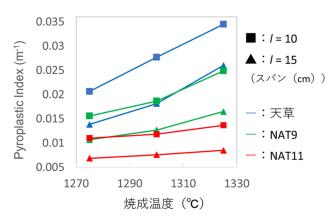


図4 PI値と焼成温度の関係.

最後に参考として NAT11 焼成体と天草撰上磁器の平均線熱膨張係数、吸水率、カサ比重、ビッカース硬度を表 2 に示す。一般的な天草磁器と比較すると平均線熱膨張係数は近い値であった。またカサ比重は約 1.3 倍で、

ビッカース硬度は天草磁器の約1.5倍であった。

表 2 NAT11と天草撰上磁器の物性表 (1300°C酸化焼成).

項目	NAT11	天草撰上
平均線熱膨張係数(10 <sup>-6</sup> /K)	7.01	6.45
吸水率(%)	0.04	0.21
カサ比重	3.02	2.32
ビッカース硬度(HV)	801	538

## 4. まとめ

平成 28 年に当センターが発表した強化磁器において 製品化の課題となっていた焼曲がり特性の改良試験を行った。その結果、高強度を維持しつつ、焼曲が小さい新 材料の開発に成功した。

この新素材は非常に企業の関心が高く、今後も新たな 用途に使用されていくことが期待される。今後は更なる用 途の開発へ向けて様々な物性データを確認していく予定 である。

# 参考文献

- 1) 蒲地 伸明, 佐賀県窯業技術センター平成 29 年度研 究報告書・支援事業報告書, 1-3 (2018)
- 2) 蒲地 伸明, 佐賀県窯業技術センター平成 30 年度研 究報告書・支援事業報告書, 26-28 (2019)
- T. DENG, B. LIU, X. XU, J. WU, J. Ceram. Soc. Jpn., 123, 11, 1004–1009 (2015).

# 高精度陶磁器の製品化技術研究

(1)高精度陶磁器の焼結機構の確認

蒲地 伸明、山﨑 加奈 佐賀県窯業技術センター

焼成時の収縮変形が極めて小さいという特徴を持つ高精度陶磁器の焼結機構の確認を行った。SEM 観察により本高精度陶磁器では 1100 ℃付近ではガラスマトリックスの存在が確認されるものの、同時にガラスマトリックス中によく発達した Ca 系の結晶も確認され、液相焼結による高密度化を阻害していることが明らかになった。昇温に伴い平均気孔直径は大きくなり組織観察ではブローティングの様な現象が確認できたが、気孔間の骨格構造にはアノーサイト結晶がよく発達しており、急激なブローティング及び焼成変形の進行を抑制していることが確認できた。

# Technological development for diversification of high precision ceramics products

(1) Sintering behaver and pore properties of high precision ceramics

# KAMOCHI Nobuaki, YAMASAKI Kana Saga Ceramics Research Laboratory

High precision ceramics were investigated to study the sintering behaver and pore properties. When the firing temperature exceeds 1100 °C, Ca-based crystals were crystallized and increased along with the increase in temperatures. These crystals prevented the firing shrinkage in the liquid sintering stage. The average pore diameter increased with firing temperature rise. The microstructure of fracture surface indicated that bloating like phenomena occurred, however Anorthite crystals well developed in the bone structure and restrained rapid bloating and firing deformation.

## 1. はじめに

佐賀県窯業技術センターが平成29年に発表した高精度陶磁器は、磁器のような見た目を持ちながら焼成時の収縮、変形が極めて小さという特異な焼結特性を持ち従来の有田焼と同じ製造工程で高精度の製品を得ることが出来る1。焼成収縮が殆どないことから、焼結体は多孔質セラミックスとなり、気孔特性を生かしたディフューザーを中心に多くの製品が開発・販売され、新市場の開拓に成功している。

一方で、容易に高精度の製品を得ることが出来、かつ 嵩密度が低い特徴を利用し従来の磁器のような食器の開 発を行いたいという希望も多い。磁器食器の代替素材とし ての利用のためには、防汚等の点から表面の開気孔の 封孔技術の開発が必要である。本研究は高精度陶磁器 用の釉開発や高台部分の封孔技術の開発を効率よく行う ために高精度陶磁器の焼結機構の確認を行った。

## 2. 実験方法

実験には市販の高精度陶磁器用陶土の同等品を用いた。表1に実験に用いた陶土の化学分析値を示す。陶土に分散剤としてケイ酸ナトリウム(日本化学工業製)0.20%と水を加え撹拌することで含水率25%の泥漿を得た。得られたスラリーを石膏型へ流し込み板状(120×20×7 mm)の試料を得た。試料を乾燥後、電気炉を用い設定温度1100、1200、1250、1300、1350 ℃で焼成を行った。各設定温度まで200 ℃/hで昇温し最高温度で1h保持し、焼

#### 表1 高精度陶磁器用陶土の化学組成 (mass%).

L.O.I	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K₂O	Total
12.92	38.52	34.27	0.39	0.11	11.68	0.14	0.07	1.63	99.73

成温度はリファサーモ(JFCC 製;type L,M)で確認した。

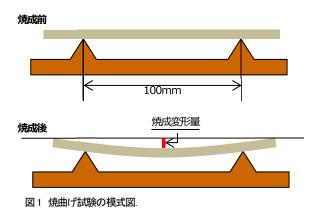
焼曲試験は幅 100 mm の焼曲げ試験用架台に試料を載せ焼成し、その後焼成変形量により評価した(図 1)。見かけ気孔率、嵩密度の測定は ASTM C373-88 によって測定した。細孔特性は水銀圧入法による細孔分布測定装置(島津製作所製:オートポアIV9520)よって測定した。破砕試料の組織観察は走査電子顕微鏡(JEOL 社製:JSM-7900F)を用いて行い。X線回折測定(リガク製:SmartLab)により試料の結晶相を同定した。

## 3. 結果と考察

焼曲試験結果を図2に示す。焼成変形量はいずれの焼成温度でも極めて小さいものの焼成温度の上昇と共に徐々に増加し、1300 ℃以上で大きくなった。また、試料の長さを比較すると1298 ℃、1355 ℃焼成体では、全長が増加しており素地の膨化が明確に認められた。

焼成温度と見かけ気孔率、嵩密度の関係を図3に示す。 見かけ気孔率は焼成温度1200℃で38%まで上昇した後1300℃までは、38%台とほぼ一定となり1350℃で再び上昇に転じた。嵩密度は焼成温度の上昇と共に低下するが1300℃以上で大きく低下しており図2で認められた膨化を裏付けるものとなった。

各焼成体及び焼成前素地の細孔分布測定の結果を図4に示す。グラフより細孔直径は焼成温度の上昇と共に大きくなっていくことが明らかとなった。一方、細孔容積は1094℃の焼成により0.23 cm³/g 付近へ増加するが、1260℃で大きく減少し、焼成前試料より低い値となった。その後更なる昇温により再び増加し1355℃では0.24 cm³/g を超え、今回の焼成温度範囲では最高値を示した。



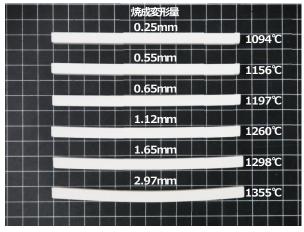


図2 焼曲試験結果

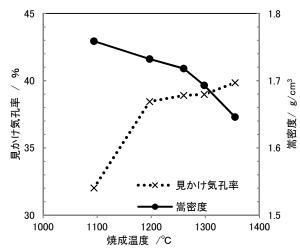


図3 焼成温度と見かけ気孔率、嵩密度の関係.

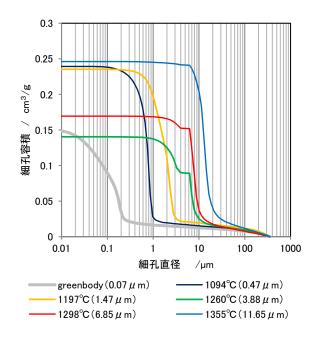


図 4 焼成温度と細孔分布の関係 (凡例の括弧内は平均細孔直径).

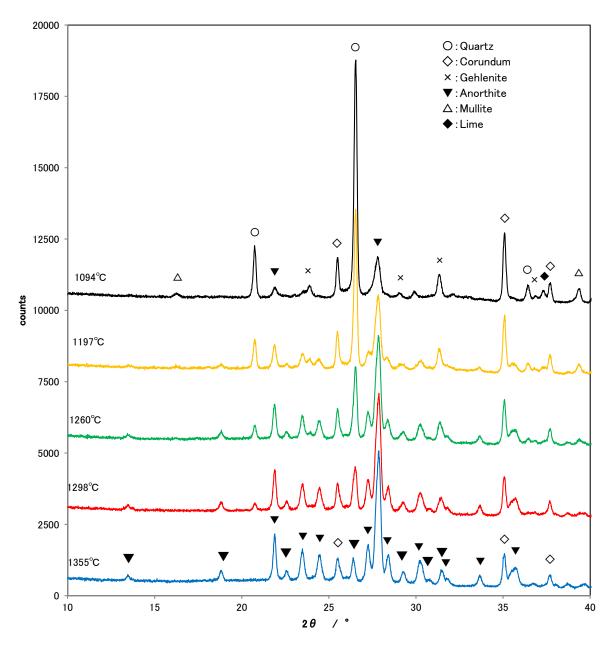


図5 焼成温度による XRD パターンの変化.

図 5 に焼成温度による XRD パターン変化を示す。 1094 ℃焼成体の主な結晶相は Quartz、Corundum、Gehlenite、Anorthite、Mullite、Lime(CaO)であった。特筆すべきは CaO の存在である。CaO は空気中の水分等と反応し水和膨張により、時間差での製品割れを引き起こすため 1100 ℃の焼成は焼成不足であることが明らかになった。なお、CaO は 800 ℃、900 ℃仮焼体でも確認されており、本高精度陶磁器は従来の陶磁器のような素焼き状態での保存には適さないことが明らかとなった。 1197 ℃焼成体では Lime のピークは殆ど確認できず

1200 ℃以上が本陶磁器の適正焼成温度であることが判る。焼成温度の上昇と共に原料に含まれていた骨材である Quartz や Corundum のピークは急激に低下しているが、同時に 1094 ℃焼成体で確認された Gehlenite や Mullite のピークも消失しており焼結初期に生成したこれらの結晶相も最終的には Anorthite の晶出、成長に寄与していると考えられる。1355 ℃焼成体の主要結晶相は Anorthite であり Corundum も確認された。

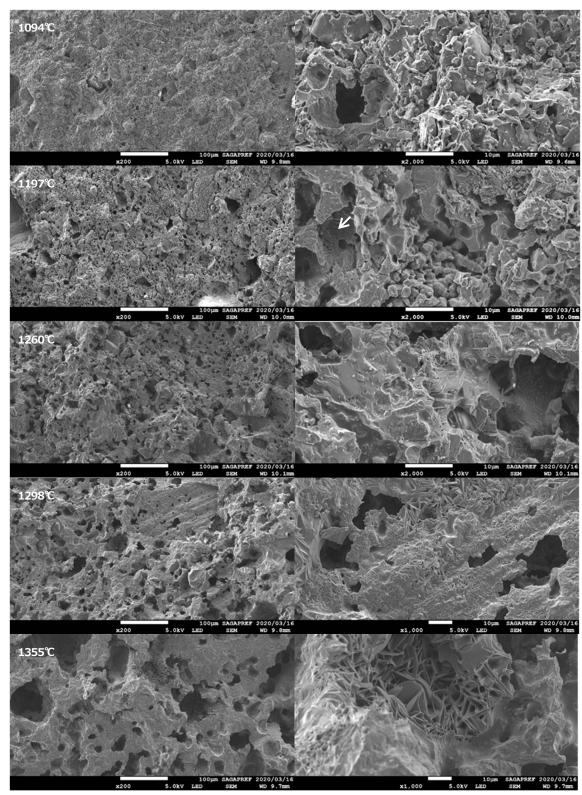


図6 焼成温度による組織変化(破断面、エッチング処理無).

各焼成温度における焼成体の破断面の組織を図 6 に示す。左列はすべて200倍、右列は1094~1260 ℃焼成体は2,000倍、1298 ℃、1355 ℃焼成体は1,000倍であり、すべての試料でエッチング処理は行っていない。左

列の写真から明らかなように昇温と共に気孔径は徐々に 大きくなり、1298~1355 ℃の間で急激に膨化が進行する。 右列の拡大写真において 1197 ℃までは原料粒子に起 因する隙間が多く残存する一方で、熔融したガラスマトリ ックスの破面も確認でき、比較的低温からガラスが生じることが明らかになった。また、1197 ℃の右写真に矢印で示したように、ガラスマトリックス中に板状の結晶が成長していることも確認できた。1260 ℃で微細な隙間はほぼ消失し 1298 ℃では原料由来の骨材はほとんど確認することが出来ない。一方で気孔間では Anorthite の板状結晶が複雑に絡まった骨格構造が成長していることが判る。1355 ℃では大きくなった気孔の間にさらに成長したAnorthite の骨格構造が確認できる。

以上の結果により本陶磁器では比較的低温でガラスマトリックスが生成するが、ガラスマトリックス中に Ca 系の結晶がすぐに晶出することで、液相焼結による高密度化を阻害し無収縮、低焼成変形の特性を発現していることが明らかとなった。1260 ℃付近では原料由来の隙間がガラスマトリックスで満たされることでほとんど消失し、細孔容積はいったん低下する。更なる昇温に伴い途中で晶出した Gehlenite や Mullite を消費しながら Anorthite 結晶が複雑に絡み合った骨格構造がガラスマトリックス中から大きく成長することで新たな空隙が生じ細孔容積は再び増加することが明らかとなった。

## 4. まとめ

高精度陶磁器の焼結機構について焼結機構や素材特性の確認を行った。XRD 及び組織観察の結果から本素材の無収縮、低変形という特異な焼結特性はガラスマトリックスからのCa系の結晶晶出によって発現していることが明らかとなった。1100~1350 ℃の焼成において、焼成体の見た目はほとんど変化しないものの平均細孔径、細孔容積は大きく変化することが確認できた。焼成温度の設定により細孔特性を範囲内で制御できるが、1200 ℃以下の焼成ではCaOが残存することで、時間差での製品割れが生じる可能性があり注意を要する。

本研究で得られた結果は、今後高精度陶磁器の釉開発や封孔技術の開発などに生かしていく予定である。

#### 参考文献

1) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技技術センター平成 29 年度 研究報告・支援事業報告書, 1-3 (2018)

# 高精度陶磁器の製品化技術研究

(2) 釉開発および防汚対策

山﨑 加奈、蒲地 伸明 佐賀県窯業技術センター

本研究では、高精度陶磁器の製品化に必要な釉薬および多孔質素地の封孔方法を検討した。釉薬は、1300 ℃焼成後も多孔質素地に吸収されにくい透明光沢釉およびマット釉を得ることができた。封孔方法は、天草陶土の水分散液をコーティングする方法により、素地表面の気孔を塞ぐことができることがわかった。

# Technological development for diversification of high precision ceramics products

(2) Glaze and sealing method

# YAMASAKI Kana, KAMOCHI Nobuaki Saga Ceramics Research Laboratory

We have developed the glaze and sealing method for using porous and high precision ceramic as tableware. Two kinds of glazes, glossy and matte glaze, were prepared. Bright and matt glazed ceramic plates were obtained without absorption of water on the surface after firing at 1300 °C. An aqueous dispersion of Amakusa clay could use to seal the surface of the porous ceramic body. These techniques are useful for productization of porous and high precision ceramic as tableware.

#### 1. はじめに

佐賀県窯業技術センターが開発した高精度陶磁器 <sup>1,2)</sup> は多孔質のセラミックスであり、吸水特性を利用したディフューザー等、多くの商品が製造販売されている。一方でこの素材の焼成収縮・変形が極めて小さい特性を用いて食器を開発したいという要望も多いが、吸水特性は防汚の観点からは望ましくない。そこで素地表面を釉等で封孔する必要があるが、この素地はアルカリ土類を多量に含んでおり、焼成すると釉薬が素地と反応し、釉薬の粘度が低下、多孔質の素地に吸収され釉層が消失してしまう。これにより製品表面はツヤがなく、ざらざらとした状態で、吸水性が残り汚れやすい。したがって、通常の釉薬と同様の安定した光沢感を実現でき、同じ感覚で使用できる高精度陶磁器製品用釉薬の開発が求められている。

また、一般的に、施釉された陶磁器製品は、焼成時に棚板と接する高台部分の釉層を剥がすことで融着を防止している。高精度陶磁器の場合は素地が多孔質であるため、釉層を実現しても釉の無い高台部分から気体や液体を取り込み、製品に変色が発生する可能性がある。これを

食器として使用する際は、汚れが多孔質素地に付着しやすく、製品内部まで侵入すると考えられ、融着しない素材で素地表面の気孔を塞ぐ手法の開発も必要である。本研究では、高精度陶磁器製品の外観上および実用上の課題を解決するため、素地吸収性の低い釉薬開発および防汚対策として製品表面の封気孔方法を検討した。

## 2. 実験方法

# 2.1 釉の調合とテストピースの作製

素地吸収性の低い釉薬は、本焼成温度での粘性が高いこと、素地と反応しにくいことが要求される。透明釉は、平成15年度に報告されたタルク釉<sup>3</sup>及び平成12年度に報告された石灰釉 <sup>4</sup>の組成を基にして調合試験を行った。マット釉は、熱膨張係数が比較的小さいタルク系マット釉の調合試験を行った。各釉薬のゼーゲル式(1)~(3)を以下に示す。また、高精度陶磁器は1300℃焼成体で熱膨張係数が5.6×10<sup>6</sup>/K(700℃)と一般的な磁器に比べ低いので貫入の発生を防ぐために釉の熱膨張は5.6×10<sup>6</sup>/K以下になるように調合した。

透明光沢釉(タルク系):

$$\begin{array}{c} 0.2K_2O \\ 0.1Na_2O \\ 0.5MgO \\ 0.2ZnO \end{array} \right) \quad 0.6Al_2O_3 \cdot 5.3SiO_2 \qquad \cdots (1) \\$$

透明光沢釉(石灰系):

$$0.1K_2O \ 0.1Na_2O \ 0.8CaO$$
  $0.6Al_2O_3 \cdot 6.0SiO_2$  ···(2) マット釉:

$$\begin{vmatrix} 0.07K_2O \\ 0.03Na_2O \\ 0.50CaO \\ 0.40MgO \end{vmatrix} 0.49Al_2O_3 \cdot 2.30SiO_2 \qquad \cdots (3)$$

釉薬調合試験は、1 ロット 100 g、濃度は乾粉と水の重量比 1:1 で一定としポットミルで混合して調製した。素地は、圧力鋳込成形で得られた 50 mm 角陶板を使用し、900 で素焼、片面施釉後、電気炉により 1300 でまで昇温 200  $^{\circ}$ C/h、保持 1 時間のパターンで焼成したものをテストピース(施釉陶板)とした。

## 2.3 施釉陶板の特性評価

高精度陶磁器は素地が多孔質であることから、釉薬が素地に吸収され、十分な光沢を得るために通常よりも厚く施釉することが必要である。しかし、厚く施釉することは、施釉時の作業性の低下をもたらし、乾燥時に亀裂が発生しやすくなる。さらに、素地の吸水性を利用して施釉しているため、素地が薄い(吸水量が少ない)場合は、厚く施釉することが困難である。ここでは、前項により調合した釉薬を用いて、十分な光沢感・マット感のある高精度陶磁器を得るための施釉条件を検討した。

まず、施釉した陶板を 100 ℃で乾燥させた後、釉薬層のみを 5 mm 幅で削り除去した。これを 900 ℃で仮焼し、デジマチックインジケータ(ミツトヨ製)を用いて釉薬層の厚みを測定した。続いて、1300 ℃で焼成し、同様に釉薬厚みを測定することで、焼成前後の釉薬厚み変化を評価した。さらに、これらの施釉陶板を用いて精密万能材料試験機(島津製作所製 オートグラフ AG-X)にてスペン 45 mm、クロスヘッドスピード 5 mm min¹の条件で 3 点曲げ強度を測定した。折られた陶板の断面にフクシン液を浸み込ませ、水洗し後、乾燥させた。光学顕微鏡(オリンパス製 BX51M)を用いて施釉陶板の断面を観察し、釉と素地

の状態を確認した。また、施釉陶板は釉面上にフクシン液を筆で塗布し、吸水および傷の有無を確認した。

## 2.4 素地の封孔方法とその評価

本焼成後も多孔質である高精度陶磁器素地の防汚対策のため、素地表面の気孔の封孔方法を検討した。高精度陶磁器の900 ℃素焼陶板を用いて、その表面を覆うため、コーティング液として天草陶土粉末の水分散液を調製した。コーティング液の粉末濃度は30~50wt%とし、陶板片面上に刷毛で塗布または液に浸漬させる方法で陶板表面をコーティングした。続いて、これを1300 ℃で焼成し、フクシン液を塗布、洗浄した。陶板は4分割に折り、表面および断面を光学顕微鏡で観察した。

#### 3. 結果と考察

## 3.1 各種施釉条件による素地の吸水変化

高精度陶磁器の素焼陶板を釉薬中への浸漬時間(施釉時間)を変えて施釉した時の釉薬層厚みを図1に示す。 釉薬として、前項で調製した石灰系透明光沢釉、タルク系透明光沢釉、マット釉の3種類を用いた。施釉時間が2秒から8秒の間で、いずれの釉薬においても釉薬層は0.29mmから0.74mmの厚さで形成され、時間が長くなるにつれて釉薬層厚みは増加した。1300℃焼成後、釉層は0.05mmから0.28mmの厚さとなった。

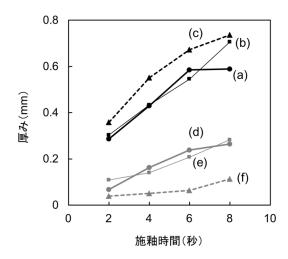


図1 施釉時間と釉薬厚さの関係.

黒色線:900°C仮焼後,灰色線:1300°C焼成後.

- (a), (d) タルク系透明光沢釉.
- (b),(e) 石灰系透明釉
- (c),(f)マット釉.

3 種類の釉薬の中で、マット釉が仮焼後の釉薬層が最も厚くなったが、1300 ℃焼成後は最も薄くなった。このことから、1300 ℃焼成を経て釉が素地に吸収されていると考えられる。したがって、釉組成によって高精度陶磁器素地への吸収されやすさに差があることが示唆された。

図2にタルク系および石灰系の透明釉を異なる施釉時 間(2 秒~8 秒)で施釉し 1300 ℃焼成した後の陶板表面 の顕微鏡観察結果を示す。タルク系透明釉では、陶板表 面がいずれの施釉時間においても滑らかであり、光沢感 がみられた。一方、石灰系透明釉では、いずれの施釉時 間においても施釉陶板の表面には凹凸があり、手で触る とざらざらしていた。また、図 3 には施釉時間が異なる石 灰系透明釉の陶板断面写真を示す。なお、写真中の赤 紫色部分は多孔質素地がフクシン液により染色されたも のである。写真からも分かるように、いずれの施釉時間の 場合でも表面に釉層が形成されていたが、今回調合した 石灰系透明釉はアルカリ成分における CaO の割合が高 かったため素地との反応により光沢釉の範囲を外れたと 推察される。陶板表面にフクシン液を塗布し水洗した後も、 染色が残っていたことから、今回調合した石灰系透明釉 は機能性でも高精度陶磁器用釉薬としては適していない ことがわかった。

図 4 にタルク系透明光沢釉を施釉し 1300 ℃で焼成した後の陶板断面写真を示す。施釉時間 2 秒および 8 秒どちらの場合でも、光沢のある外側の表面部と内側の多孔

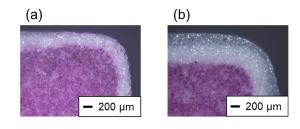


図3 石灰系透明釉を施釉時間(a)2 秒,(b)8 秒で施釉し1300°C 焼成した後の陶板断面写真

質素地の間に明確に中間層がみられた。この部分にはフクシン液が入り込んでいないことから、釉と素地が反応したことで生成したもの、または素地の気孔が溶融した釉薬を吸収したことで生成した緻密なものと推察される。これらのことは、図1で得られた焼成前後の釉薬層厚み測定結果と概ね一致し、釉が素地に吸収されるものの、0.2~0.3 mmの厚みで釉層が形成されたことがわかった。

タルク系透明光沢釉の場合では、図 4(c)および(d)に示すように、特に釉層が薄くなりやすい角部分においても、 光沢のある滑らかな表面が得られた。また、陶板表面および角部分にフクシン液を塗布することで、これらの部分に 吸水および傷が無いことを確認した。

以上のように、タルク系透明釉は、十分な光沢感を有する高精度陶磁器用の透明光沢釉として利用できることがわかった。

図 5 は市販品の石灰系透明光沢釉を用いた陶板表面 および断面写真を示す。施釉時間が2秒の場合、陶板表 面および角部には滑らかな場所と凹凸のある部分が両方

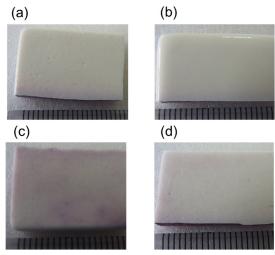


図2 1300 °C焼成後の施釉陶板写真 タルク系透明釉: 施釉時間 (a) 2 秒, (b) 8 秒. 石灰系透明釉: 施釉時間 (c) 2 秒, (d) 8 秒.

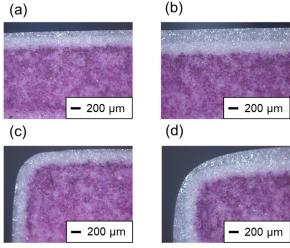


図 4 タルク系透明光沢釉を施釉し 1300 °C焼成後の陶板断面写真施釉時間 2 秒:(a) 平面部(c) 角部施釉時間 8 秒:(b) 平面部(d) 角部

みられた。施釉時間が 4 秒の場合、平滑な表面がみられ、 光沢感が得られた。したがって、石灰系の釉薬について も、施釉時間を適切に管理すれば高精度陶磁器用として 利用できるといえる。

図6に市販石灰釉および今回調製した石灰釉を用いたときの釉層厚み測定結果を示す。図1の結果と同様に、施釉時間が長いほど釉層厚みが増加した。市販石灰釉を用いた場合の方が今回調製した石灰釉よりも、釉層厚みが薄くなっており素地に吸収されやすい傾向が確認できた。

図7にマット釉を用いて施釉し1300 ℃焼成した後の施

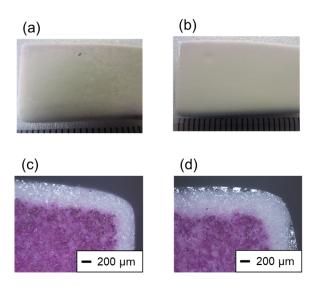


図 5 1300 °C焼成後の石灰系透明光沢釉(市販品)施釉陶板. 施釉時間 2 秒:(a) 陶板表面,(c) 角部断面.

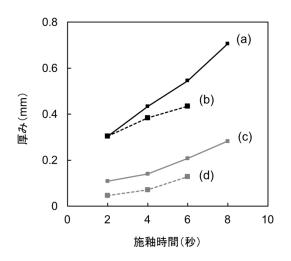


図 6 石灰系透明光沢釉を用いた時の施釉時間と釉薬厚さの関係 黒色線:900 °C仮焼後 灰色線:1300 °C焼成後. (a) (c) 開発品(b) (d) 市販品.

釉陶板写真を示す。施釉時間が 8 秒の場合、陶板にフクシン液を塗布し洗浄後、染色は認められず、ヒビは見られなかった。 釉表面には針状の微細な結晶が観察され、これによりツヤが無くなりマット調の外観になったと考えられる。 この断面写真では、陶板外側にフクシン液の浸み込んでない緻密層がみられ、角部分も完全に被覆していた。

図8に各種釉薬を用いて、施釉時間4秒で施釉し1300℃焼成した後の陶板断面写真を示す。透明光沢釉では、タルク系が石灰系よりも染色されていない層が薄く、より素地に吸収されにくい(反応しにくい)ものであると考えられる。これは1300℃焼成後に十分な光沢感が得られたため、高精度陶磁器用の透明光沢釉としてより適していることがわかった。一方、石灰系の場合では、タルク系と比較して染色されていない層が厚くなっており、釉が素地に吸収されやすい(反応しやすい)ことがわかった。また(b)と(c)の比較では(c)には白い吸収(反応)層の上に透明な釉層が明確に確認できるが(b)では釉層はあるもの下の層の影響を受け透明ではない。釉組成によって吸収(反応)層の厚さが変化することを示している。また、

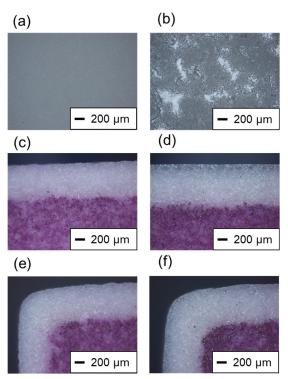


図7 マット釉を施釉し1300 °C焼成した後の陶板写真 施釉時間2秒:(a) 釉表面,(c) 平面部断面,(c) 角部断面. 施釉時間8秒:(b) 釉表面,(d) 平面部断面,(c) 角部断面.

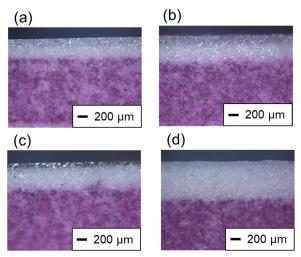


図8 施釉時間4秒で施釉し1300°Cで焼成後の陶板断面写真 (a) タルク釉(b) 石灰釉(c) 石灰釉(市販品)(c) マット釉

マット釉は透明釉よりも釉層が厚かったことから、釉が素地に吸収されやすい(反応しやすい)ものであると考えられる。したがって、マット釉に関しては素地に吸収されにくい組成を更に検討する余地はあるものの、今回調製した釉薬を用いた場合でも施釉する時間を数秒長くすることにより、マット感のある施釉体が得られるとわかった。

## 3.2 施釉による強度向上効果

高精度陶磁器は釉と素地の吸収(反応)層が一般的に 磁器に比べ厚いことが明らかになったが、釉単独の熱膨 張を測定しても、吸収(反応)層の影響は反映されていな いため、素地と釉の熱膨張差による釉層の真の応力状態 は把握できない。そこで施釉体の曲げ強さ試験により釉 層の応力状態を確認することとした。 図9に施釉時間を変 えて施釉した時の陶板の3点曲げ強さを示す。無釉素地 の場合の陶板の曲げ強さは21 MPaであった。タルク系透 明光沢釉、石灰釉(市販品)及びマット釉を施釉すること で、陶板の曲げ強さは28~60 MPaとなり、素地のみよりも 向上した。これは釉層に圧縮応力がかかっていることを示 唆しており、3種の釉に関しては貫入発生の可能性はほと んどないと考えられる。また、釉薬の種類によるが、施釉 により無釉時よりも約3倍の強度を持つ製品が得られる可 能性が示唆された。更なる釉組成の検討により、一般磁 器と同等の強度を持つ陶磁器製品の製造も可能であるこ とがわかった。

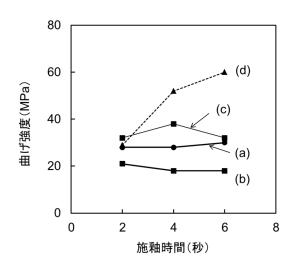


図9 施釉陶板の施釉時間と3点曲げ強度の関係 (a) タルク釉(b) 石灰釉(c) 石灰釉(市販品),(d) マット釉

# 3.3 素地表面のコーティング効果

図 10 に天草陶土一水分散液を塗布した時の陶板表面 及び断面写真を示す。塗布操作は、分散液に陶板を浸漬 する方法を用いた。浸漬時間が 1 秒の場合では、フクシ ン液の染色が点在して観察され(図10 (a))、多孔質素地 内も着色していることを断面写真で確認した(図10 (c))。 浸漬時間を 2 秒にした場合、表面には染色がみられたが (図 10 (b))、断面を見ると素地内には染色が無く、素地

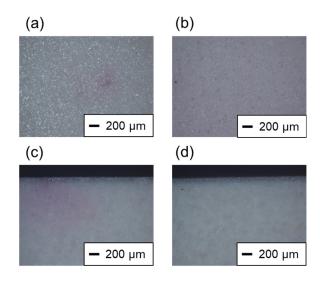


図10 天草陶土-水分散液を塗布し1300 °C焼成後の高精度陶磁器素 地の表面写真 浸漬時間(a)1秒、(b)2秒 及び 断面写真 浸漬 時間(c)1秒、(d)2秒.

表面を封孔できていることがわかった(図 10 (d))。天草 陶土を塗布した部分は、本焼成することで焼結、緻密化し、 気孔を塞いでいると考えられる。

以上のコーティング方法を実際の陶磁器製造プロセスで使用する場合は、施釉後、高台部分の釉薬を除去する通常通りの手順の次に、素地が露出した高台部分にコーティング液を数秒浸漬させる操作が加わる。浸漬は施釉と同様の方法であり、素地を均一に覆うよう注意が必要である。濃い部分はそれだけ天草陶士が多く塗られることになり、本焼成後、生成するガラス量が多くなる、つまり棚板に接着する可能性がある。逆に薄い部分は、封孔が十分でなく、多孔質を維持するため、後酸化による製品の変色が起きることが予測される。

#### 4. まとめ

本研究では、高精度陶磁器の製品を多様化する際に 必要な釉薬及び表面の封孔方法を開発した。アルカリ土 類を多く含有する高精度陶磁器素地は、焼成を経ても多 孔質を維持することから釉薬を吸収しやすい性質があっ た。これは、施釉時間(素焼の釉薬への浸漬時間)を通常 より数秒長くすることで、光沢感・マット感のある外観の施 釉製品が得られることがわかった。また、焼成前後の釉薬 層厚み測定より、石灰系と比較してタルク系の釉薬が高精 度陶磁器素地に吸収されにくい傾向があった。封孔方法 については、多孔質の素焼表面に天草陶土の水分散液 を塗布することで、焼成後に表面の気孔が塞がれており、 この方法が有効であることがわかった。以上のように、高 精度陶磁器製品を食器として製品化する際に利用可能な 技術として、釉及び封孔方法を開発することができた。

## 参考文献

- 1) 蒲地伸明 他,佐賀県窯業技術センター平成29年度研究報告書,1-3(2018).
- 2) 特願 2017-62227.
- 3) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成15年度研究 報告書, 51-55 (2004).
- 4) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成12年度研究報告書, 29-33 (2001).

# 陶石活用支援事業

天草酸処理陶石を配合した陶土の実用性評価

# 志波 雄三、寺崎 信、嘉村 翔太郎 佐賀県窯業技術センター

酸処理陶石を配合した陶土の実用性評価を行い、本事業を総括した。細工用陶土は酸処理陶石割合 100%、70%とも成形性は市販陶土と変わりなく使用できることが分かった。鋳込成形用陶土は酸処理陶石割合 50%、70%、90%の泥しょうで生地業者に成形作業を実施していただいたところ、圧力鋳込み成形においておおむね問題なく作業できる評価を受けた。

# Support project for practical use of porcelain clay

Evaluation of the practicality of porcelain clay mixed to acid-treated Amakusa porcelain stone

# SHIWA Yuzo, TERASAKI Makoto, KAMURA Shotaro Saga Ceramics Research Laboratory

We evaluated the practicality of porcelain clay mixed with Amakusa acid-treated porcelain stone and summarized this project. The formability of both the clay 100% and 70% with acid-treated Amakusa porcelain stone for wheel throwing were good, and the formability were almost the same as that of commercial porcelain clay. The slurry had prepared using the mixed clay that the acid-treated clay content was 50%, 70% and 90% for operation the pressure slip casting. The green body molders of Arita porcelain have evaluated the practicality of the clay for the pressure casting to able to use that well.

## 1. はじめに

肥前地区の磁器の主要な原料である天草陶石のうち、 高品位陶石は採掘現場の従事者不足などの影響から入 手困難な状況が続いている。これにより特上・撰上陶土の 安定した生産が危ぶまれ、酸処理陶石の利用を拡大する ことが望まれている。そのため本事業では、酸処理陶石 の高配合陶土の特性把握及びその利用技術の向上につ いて取り組んだ。そのひとつとして酸処理陶石を配合した 陶土を陶磁器業界の関係者に試用していただき、求評す ることを行った。

一昨年は、酸処理陶石の割合が 100%(特上陶土クラス)の細工用陶土を試作して、主に有田陶芸協会会員の作家の方々に使用していただき実用性に問題ないという評価を得た <sup>1)</sup>。その後、有田陶芸協会会員より、撰上陶土クラスの白さの陶土で実用性を試験したいとの要望があったため、本報告では続報として酸処理陶石の割合が70%程度(撰上陶土クラス)の細工用陶土を用いた評価結

果について報告する。

また、有田焼量産の主要な成形方法は鋳込成形であり、 その中でも圧力鋳込成形が多勢を占めている。よって鋳 込成形における泥しょうの着肉性や生地の離型性などを 業界技術者により検証してもらうことは大変重要である。 そこで、酸処理陶石の配合割合を変化させた泥しょう(3 種類)を試作し、肥前地区の複数の生地業者に圧力鋳込 み作業における成形性、実用性等について評価していた だいた。その評価結果について報告する。

# 2. 酸処理陶石高配合細工用陶土の成形性評価

肥前陶土工業協同組合の協力のもと、酸処理陶石割合を 70%として陶土業者に撰上陶土クラスの試験陶土の製造を委託した。この試験陶土を主に有田陶芸協会会員の 方々に配布し、以下に示す設問形式のアンケートにより 成形性の評価をお願いした。

## ・評価アンケートの設問内容

この陶土は酸処理陶石を 70% 調合した陶土です。陶土として感じられる評価・ご感想を率直にお願いします。

各項目 5 段階評価 良い5 ↔ 悪い1 および 簡単な感想など(なお、現行陶土と変わらなければ評価は3、現行より良いと感じられれば4 または5 として下さい)

設問① 土をこねた時の状態はいかがでしたか?

設問② 陶土の伸びはいかがでしたか?

設問③ そのほか成形時の感触はいかがだったでしょうか?

設問④ けずりの感触はいかがだったでしょうか?

設問⑤ 陶土としての総合評価をお願します。

## まとめた結果を表1に示す。

- ・試験陶士の配布先・・・・15 箇所
- ・アンケート回答数・・・・・8 社
- •制作品提出者(社)••••8 社

## 表 1 酸処理陶石 70%配合細工用陶土(撰上クラス)の業界関係者による 評価結果(回答数).

評価			良い!	5	悪い	1
項目	5	4	3	2	1	ローラマシン成形の ため評価なし
土こねの感触	0	4	2	0	0	2
陶土伸び	1	4	2	1	0	
その他成形 感触	0	4	4	0	0	
削り	0	5	3	0	0	
総合評価	0	1	7	0	0	

# ・主な評価コメント

- ・土こねの感じはよい
- ・ヘラでうすく伸ばしても作り腰は強かった
- ・陶土の伸びは普通・成形時の感触も普通
- ・サクサクして削り易かった
- ・現行陶土と何ら変わりない
- ・けずり感は多少もろく感じた

総合評価は 3(現行陶士と変わらない)が最も多く、また コメントからも使用において特に問題ないことが分かった。

# 3. 鋳込成形試験

## 3.1 圧力鋳込用泥しょうの調製

肥前地区の主要な陶石粉砕手段であるスタンパーを用 いた陶土製造方法で酸処理陶石の配合割合が異なる 100 kg程度の陶土を製造することは困難である。そこで酸 処理陶石を高配合した陶土と低配合した陶土をあらかじ め製造し、酸処理陶石の配合割合が目標の割合になるよ う泥しょう調製時に2種の陶土を混合する方法で行った。 泥しょうは当センター所有の圧力鋳込装置(今泉鉄工所 製)を用いて総重量200 kg 程度になるように調製した。泥 しょうの調製条件は昨年度、酸処理陶石の配合割合 (50%、70%、90%)ごとに行った乾粉 500 g から調製した 泥しょうでの粘度特性の測定結果を参考にして決定した1。 それぞれの調泥条件は酸処理陶石配合割合 50%は泥し よう含水率23.7%、水ガラス添加量0.19mass%、酸処理陶 石配合割合 70%は泥しょう含水率 24.5%、水ガラス添加 量 0.18 mass%、配合割合 90%は泥しょう含水率 23.8%、 水ガラス添加量 0.2 mass%に加え粉末状の解膠剤である ディーフを 0.02 mass%添加した。また、比較用に酸処理 陶石を使用していない天草撰上陶土泥しょう(泥漿含水 率 24.4%、水ガラス添加量 0.18%)による圧力鋳込み成 形も行った。

## 3.2 泥しょう及び成形性評価

鋳込試験での成形性を評価してもらう業界従事者の選定については佐賀県陶磁器工業協同組合および肥前陶土工業協同組合を通じて生地業3社(有田町2社、波佐見町1社)を紹介していただいた。また試験で用いた成形型は有田焼窯元3社のご厚意により①木甲蓋物身、②片口丸オロシ、③ダ円高台皿の3種類を使用させていただいた。①と③は高さが50mm程度の比較的高さのある形状、②は外径180mm程度の大根おろし皿で中央部に高さ2mm程度の針状の突起が多数あるものである。いずれも石こう型への泥しようの充填や離形性を検証する型として窯元より推奨されたものである。これらの型を用いてそれぞれ生地業者に成形作業を実施してもらった。図1、2は実際の鋳込試験の様子である。また①、②、③を成形した生地の写真を図3に示す。



図1 生地業者による鋳込試験の様子1.



図2 生地業者による鋳込試験の様子2.

泥しょう調製時の状況と生地業者による成形時の評価 アンケートを表2にまとめた。酸処理陶石を50%配合した

# 表 2 泥しょう及び成形性の評価結果.



図3成形した生地.

泥しょうは調泥時の問題はなく、また生地業者からは成形時も現状陶土と変わりなく取り扱えるという感想が得られた。酸処理陶石70%配合においても調泥時の問題はなく、各業者からも50%配合泥しょうと変わらないという感想を得た。しかしながら酸処理陶石配合割合90%になると少量試験での粘度特性<sup>20</sup>の結果同様、水ガラスのみでは硬めの泥しょうとなり調製は困難であった。ディーフを少量添加することで作業しやすくなったが、結果として泥しょうはやや柔らかい性状になり、成形体の形状によっては変形しやすい、型離れが悪い、など生地業者から指摘を受けた。また③ダ円高台皿の成形体では酸処理陶石90%配合泥しょうを用いたとき上面に高台形状に沿ったひけが特に目立った。高台部が皿面を支える部分の生地厚みが周囲部より厚くなっており、泥しょうの充填が不十分で

泥しょう種類 (酸処理陶石 配合割合)	調泥時の状況	生地業者による成形性の評価(感想・コメント)					
		評価項目	A 社	B社	C 社		
50%	問題なし	変形 ヒビ	変形、ヒビなし	問題なかった	あまり問題なかった		
		着肉性 離型性	特に変わりない	問題なかった	問題ない		
		総合評価 3		3	4		
70%		変形 ヒビ	50%と比べあまり変わりな い	50%と同じで問題なかった	50%と同じと感じた		
	50%とほぼ同条件で調製できた	着肉性 離型性	問題なし	固まりもよく離形もスムー ズであった	かたまり、離形もよいと う		
		総合評価	4	3	4		
泥しょうが硬め になりがち。解膠 剤を多めに添加 して調製した	変形 ヒビ	ありません	変形・ヒビはなかった 成形体は腰が弱く脱型でや や変形しやすいと感じた	特になし			
	剤を多めに添加	着肉性離型性	型の品質、形状によっては 型離れがよくないと思う	着肉は多少時間が掛かった 離型性は形状にもよるが少 し離れにくい	乾くまで時間がかかる。 50%よりも土の粘りあり		
		総合評価	3	2	3		

あったと推察される。他に乾きにくいとの指摘もあったが、 これらの状況はいずれも泥しょうが過解膠となった時に見られる典型的な現象である。泥しょう調製を適切に行い、 あらためて成形試験を行う予定である。

## 3.3 鋳込試験品の全収縮率及び重量

焼成は強制対流式ガス炉を用い 1300 ℃まで 10 時間 20 分、1000 ℃以降酸素濃度-2.0%の還元雰囲気の条 件で行った。結果として③ダ円高台皿において成形時に 確認できた高台ひけは発生したものの、いずれも変形や 割れもなく焼成できた。各鋳込試験焼成品の全収縮率測 定結果を図4~11に、重量の計量結果を図12に示す(酸 処理陶土10個平均、天草撰上陶土試験品①は10個、試 験品②および③は5個平均、エラーバーは最大最小値)。 全収縮率は焼成変形等の影響を受けるため、形状や部 位により異なるが、酸処理陶石 70%配合陶土の収縮率が やや高い傾向が確認できた。酸処理陶石 70%配合陶土 は重量も軽い傾向があり泥漿の含水率が他の陶土に比 べ高かったこと、また泥しょうの解膠性が少し足りなかった ためであると推察された。昨年度行った500 mL 泥しょうの 粘度測定2)では酸処理陶石70%配合陶土に50%配合陶 土より水ガラスを0.02mass%多めに添加することで同等の 粘度になっていた。水ガラス添加がもう少し必要だったと 考えられる。

全収縮を天草撰上陶土と比較した場合、いずれも傾向 に大差なく、また、ほとんどの部位で3種の酸処理陶石配 合陶土の全収縮率の最大最小値の間に天草撰上陶土の 全収縮率があることから、酸処理陶石の利用が全収縮率 に影響を与えないことが明らかとなった。

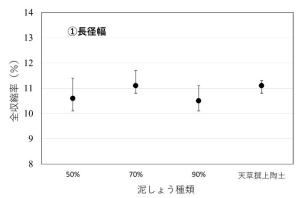


図4 各種泥しょうにおける①木甲蓋物身長径幅の全収縮率.

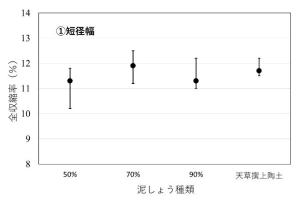


図5 各種泥しょうにおける①木甲蓋物身短径幅の全収縮率

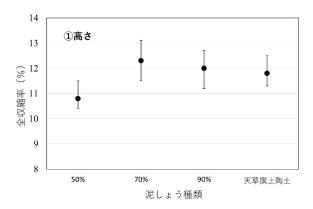


図6 各種泥しょうにおける①木甲蓋物身高さの全収縮率

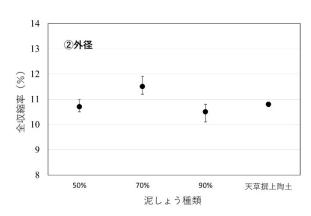


図7 各種泥しょうにおける②片口丸オロシ外径の全収縮率.

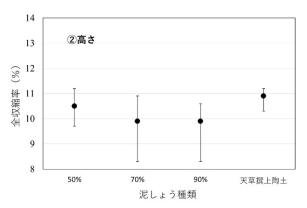


図8 各種泥しょうにおける②片口丸オロシ高さの全収縮率

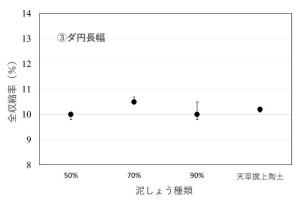


図9 各種泥しょうにおける③ダ円高台皿長幅の全収縮率

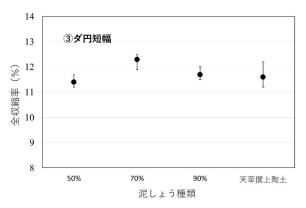


図10 各種泥しょうにおける③ダ円高台皿短幅の全収縮率

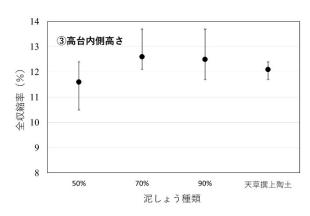


図 11 各種泥しょうにおける③ダ円高台皿高台内側高さの全収縮率

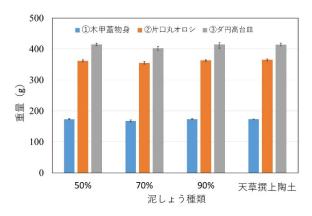


図12 各種泥しょうにおける本焼成後の試験品重量(無釉品)

## 4. まとめ

肥前陶土工業協同組合、有田陶芸協会、佐賀県陶磁器 工業協同組合、及び生地業者の協力のもと、酸処理陶石 を配合した陶土について実用性評価を行った。

細工用陶士の成形性評価においては主に有田陶芸協会会員の方々に使用していただいた結果、酸処理陶石配合割合100%(特上陶士クラス)、70%(撰上陶士クラス)とも成形性に問題なく市販陶士と同様に使えるという感想が多数であった。

また圧力鋳込用泥しょうの成形性評価においては、生地業者に圧力鋳込み成形作業を実施してもらった結果、酸処理陶石 90%配合泥しょうを除いて、おおむね問題なく作業できるという感想であった。なお、本事業で調製した酸処理陶石 90%配合泥しょうは過解膠の状態であったことから、適切な解膠条件での圧力鋳込により改善が可能であると考えられる。

## 謝辞

本事業にご協力いただいた肥前陶土工業協同組合、有 田陶芸協会、佐賀県陶磁器工業協同組合の各会員の皆 様、及びご協力いただいた生地業者の皆様に深く感謝申 し上げます。

## 参考文献

- 志波雄三, 寺崎信, 平成 29 年度研究報告書·支援事業報告書, 8-11 (2018).
- 2) 志波雄三, 寺﨑信, 平成 30 年度研究報告書·支援事業報告書, 19-22 (2019).

# 肥前地区の焼きものの魅力発信と需要創出のための活性化事業

佐賀県陶磁器商業協同組合主催「肥前・有田 箸置きプロジェクト」の事業化支援

# 浜野 貴晴

promoduction(プロモダクション) 代表 / 佐賀県窯業技術センター 外部アドバイザー



「肥前・有田 箸置きプロジェクト」 公式ビジュアル

## 1. 目的と経緯

有田町および近隣の陶磁器商社で構成される佐賀県陶磁器商業協同組合は、「肥前・有田 箸置きプロジェクト」を立ち上げ、今年度キャンペーン事業として「肥前・有田箸置きを使おうキャンペーン」を令和元年10月4日(陶器の日)より実施、組合員20社が参加した。当該プロジェクトのクリエイティブ・ディレクターに浜野が就任し、事業計画の立案および事業内容のディレクションを行った。

肥前・有田 箸置きプロジェクトは、日本の食文化における「箸置き」の意義を見直し、日々の食卓で箸置きを使うことによる、丁寧な暮らしを提案する取組である。

「箸置き」をキーアイテムとして、有田焼をはじめ、肥前地区の陶磁器(伊万里焼/唐津焼/肥前吉田焼/波佐見焼/三川内焼等)の紹介を通じて、作り手が生み出す多種多様な表現の焼きものの魅力を発信することとし、SNSを活用し、新たな顧客へのアプローチを試みるとともに、肥前地区の陶磁器のファン獲得を目指した。

また専門家による箸置きを使った学校給食でのマナー

講座等、箸置きの使用を促進する様々な活動を行ない、 将来の需要創出につなげる日本の食・器文化の啓蒙活動に努めた。

## 2. 実施期間と主なスケジュール

令和元年8月~11月(立ち上げからの実働期間) ~ 令和2年3月(プロジェクトの紹介・告知のみ継続)

7月26日	プロジェクトの実施に関する組合員
	へのキックオフミーティングの開催
9月1日	インスタグラム運用開始
10月4日	「陶器の日」にプレス発表を行い、
	プロジェクトの正式スタートを告知
11月8日	有田小学校にて「卓育授業」を開講
11月20日~24日	「肥前・有田 箸置き市」の開催
11月22日	有田小学校の「誕生給食会」にて、
	箸置きの使用体験開始
12月20日	プロジェクト報告会

## 3. 事業概要

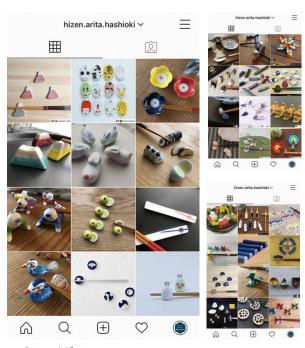
## (1) SNS による情報発信

## ■ 公式インスタグラム

(肥前・有田箸置きプロジェクト: @hizen.arita.hashioki) インスタグラムにて各組合員が取り扱う「箸置き」の画像を集約し、産地内の箸置きを網羅したカタログのようなアカウントページを構築した。

多種多様な肥前地区の箸置きの「可愛らしさ、美しさ、面白さ」をアピールし、フォロワーの獲得および情報提供の実施、ファンづくりに努めた。(フォロワー数:439/令和2年3月17日時点)

各組合員は、自社のインスタグラムのアカウントに当キャンペーンのハッシュタグ「#肥前有田\_箸置きを使おう」をつけた箸置きの画像を投稿し、公式アカウントがリポストを行うかたちでの公開を基本とした。



公式インスタグラム

## ■ 公式フェイスブック

(肥前・有田箸置きプロジェクト: @hizen.arita.hashioki) インスタグラムと連動させ、公式フェイスブックページに て当プロジェクトの紹介、キャンペーン事業やイベント等 の告知を行った。

メディアでの紹介など掲載実績についても随時紹介し、 活動効果の見える化に努めた。

# (2) 「肥前・有田 箸置きを使おう」キャンペーンの実施

## ■ 学校給食で箸置きを使おう

共催 :有田町

協力: NPO 法人 食空間コーディネート協会

実施期間 : 令和元年11月から実施

有田町立有田小学校と連携し、日本の食文化における 器やお箸などについて考え、学校給食で実際に箸置き の使い方を学ぼうという企画である。

NPO法人食空間コーディネート協会公認の卓育インストラクターによる、家族で囲む食卓の楽しさ、食文化、感性、思いやり、もてなしの心を育む「卓育授業」を開講した。

KBC 九州朝日放送や NHK 佐賀放送局、STS サガテレビなど4社がニュース番組等にて当該事業を取り上げた他、佐賀新聞、西日本新聞、読売新聞など多数の紙面、WEBニュースにて複数回紹介された。

## ≪具体的な実施内容≫

# ●有田小学校での「卓育授業」の開講

- ・有田小学校にて、食空間コーディネート協会九州支部 長の平田美鈴氏による「卓育授業」を開講した。
- ・4年生を対象として11月8日(金)の4時限目に「箸置きを使おう一箸の使い方/箸と箸置きと食卓の関係一」をテーマに授業を実施し、その後の給食にて、箸置きを実際に使って食事してもらった。







卓育授業の様子

# ● 有田小学校の「誕生給食会」での箸置きの体験学習

- ・有田小学校にて隔月開催している「誕生給食会」において、児童および保護者、先生方参加のもと実際に「箸置き」を使ってもらうとともに、箸置きの意義について紹介し、体験学習してもらった。
- ・第1回目として、11月21日(木)の給食時に実施、以 後継続して開催している。

# ● 有田小学校への「箸置き・スプーンレスト」の寄贈

・「誕生給食会」等で使用する「箸置き・スプーンレスト」 は、佐賀県陶磁器商業協同組合および組合員より有 田小学校へ寄贈された。

## ■ 肥前・有田箸置き市

共 催 : 有田焼卸団地協同組合

開催期間 : 令和元年 11 月 20 日(水)~24 日(日)

有田のちゃわん祭り、秋の有田陶磁器まつり期間中、有田焼をはじめ肥前窯業圏にて作られた箸置きを一堂に集めた「肥前・有田箸置き市」をアリタセラ内のギャラリー青磁、及び有田町内の組合員店舗等にて開催した。

アリタセラでは、300種類におよぶ箸置きの展示販売とともに、箸置きを使うことの意義を紹介するパネル展示、さらに窯元の協力のもと、製造工程を紹介する写真パネルや生地の成形に用いる石膏型や素焼き生地なども展示し、ものづくりについても伝えることに努めた。期間中、約1000個の販売実績を生むとともに、来場者から箸置き選びを楽しむ声が多数上がる盛況ぶりであった。



「肥前・有田 箸置き市」の会場風景



300 種類におよぶ箸置きを商品ごとに展示



成形型や素焼き生地なども展示し、 製造工程を紹介

## 3. 次年度以降の将来的な事業展開

日常の食卓で箸置きを使うことが少なくなっている昨今だが、食卓に直に箸を置くことは衛生的にもよくなく、とはいえ、お茶碗などに箸を置く「渡し橋」は、マナー違反とされている和食の文化において、箸置きを使う意義は、当該事業を通じて再認識すべき大切なものと感じた。

次世代を担う特に有田焼産地の子供たちには、箸置きを日常的に使うことが当たり前と思ってもらえるよう、継続的な有田町での活動とするとともに、今後は「卓育授業」をさらに全国に拡げていきたいと組合と検討している。

当プロジェクトは、多くのメディアで紹介されるなど、今年度事業の盛り上がりやその成果が内外から高い評価を受け、次年度以降も数年間の継続を計画している。「箸置きを使おう」をキャッチコピーとした消費地での展示販売会イベント、箸店でのポップアップショップなど、組合員の事業展開にも柔軟に活用できる仕組みの構築を目指す。

## 4. 特筆すべき成果

- 同業者が集まり、新たな需要創出のためのプロジェクト を共同実施することで、1社では達成が難しい費用対 効果を生みだすスケールメリットを実証した。
- ●「肥前地区の焼きもの認知のための取り組み」、「食・器文化の普及に繋がる啓蒙活動」、「直接的な収益を生む展示販売」をセットにして行うことによるメディア等からの取材実績、WEBサイトのアクセス数、SNSなどのコメントやロコミの増大といった実施効果を高めるとともに、その見える化に努めた。
- 実績が伴うことで事業を実施することの意義が再確認され、事業への参画意識や継続していこうというモチベーションの向上に繋がった。

