

陶磁器の防水保護膜に関する研究

生産技術部 ○桑原田聡, 樋口貴久*, 高見勇大**

(現 *地域資源部シラス研究開発室, **企画支援部)

1. はじめに

薩摩焼を含む陶器は、一般的に素地に吸水性があり、釉薬の表面に小さな欠陥（貫入、割れ、ピンホール等）がある場合、液体物等の中身が減少することがしばしば問題となる。このため、お酒、酢等の液体物を長期保管するための容器として利用が進んでいない。

そこで、陶器の表面に無機コーティング材を用いたセラミックス薄膜や撥水性のある樹脂膜等を複合的に形成し、内容物の減量や漏れ等を防ぐ陶磁器用防水保護膜について検討した。

2. 実験方法

2. 1 コーティング材およびコーティング方法

実験に用いた市販コーティング材は、無機系ではシリカゾルとアルミナゾル、有機系ではエポキシエーアクリルフェノール樹脂型塗料（以下、缶内面塗料）とシリコン塗料である。コーティング方法として、ディップ（浸漬）法により陶磁器表面にコーティング層を形成し、乾燥後、所定の温度で熱処理を行った。

2. 2 膜厚測定と表面観察

コーティング後の膜厚は、レーザー干渉計および表面粗さ測定により評価した。また、走査型顕微鏡を用いて、陶磁器断面の釉薬層とコーティング後の表面観察を行った。

2. 3 漏れ試験

簡易の漏れ検査として、コーティングした陶磁器を0.3%メチレンブルー水溶液で満たし、内容物を除去した後の表面の着色状態で漏れの有無を試験した。また、陶磁器内に25vol%のエタノール水溶液を入れた後にシリコン栓で密封し、40℃の乾燥機内で1ヶ月間保持して内容物の減量を測定する加熱促進試験を行った。

3. 結果

3. 1 各種コーティング材の防水効果

陶磁器の内面に各種コーティング材を塗布して所定の温度で熱処理を行い、コーティング層を硬化した後に簡易の漏れ試験を実施した。コーティング材の熱処理温度、膜厚、メチレンブルー水溶液による着色結果を表1に示す。また、陶磁器断面と缶内面塗料をコーティングした表面の顕微鏡写真をそれぞれ図1、図2に示す。

表1 各種コーティング材の熱処理温度、膜厚、メチレンブルーによる着色結果

成膜成分	シリカゾル	アルミナゾル	缶内面塗料	シリコン塗料	アルミナゾル +シリコン塗料	シリコン塗料 2回塗布
熱処理温度	500℃	500℃	120℃	230℃	500, 230℃	230℃
膜厚	2.1 μm	2.4 μm	7.3 μm	4.4 μm	5.7 μm	6.3 μm
メチレンブルー による着色	有	有	有	有	無	無

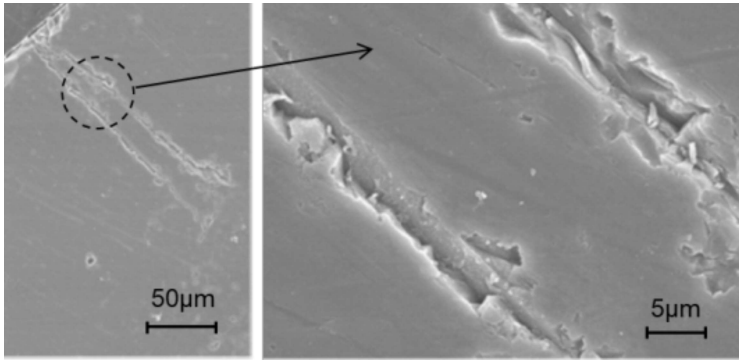


図1 釉薬層の電子顕微鏡写真

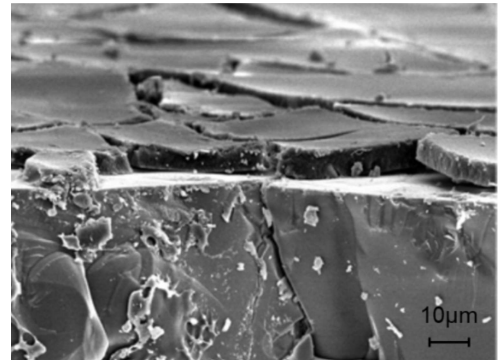


図2 缶内面塗料表面の電子顕微鏡写真

図1の釉薬層の貫入（クラック）の幅は $2.5\sim 5.5\mu\text{m}$ 程度であり、同様に複数の貫入を観察した結果、貫入の幅は $1.1\sim 5.5\mu\text{m}$ 程度であった。また、表1の各種コーティング材を塗布した試料の膜厚とメチレンブルー水溶液の着色状況から、コーティング膜の厚みが貫入の最大幅以下である場合には着色することがわかる。ここで、缶内面塗料は、表面コーティング層の厚みが $7.3\mu\text{m}$ で、貫入の幅よりも厚いにもかかわらず着色した。この理由としては、図2の表面観察結果から1回のコーティングで厚い膜が形成されると、その後の乾燥、焼付け等の熱処理で大きく収縮するために膜自体にクラックが発生し、漏れを防ぐ効果が得られないと考えられる。

3. 2 漏れ試験

容器の内面と内外の両面に1回および2回のシリコン塗料のコーティング層を形成した陶磁器に、25vol%エタノール水溶液を入れて、 40°C の乾燥機内での重量変化を測定した。このときの結果を図3に示す。通常、吸水性のある素地に内側の貫入から液体が浸透し、外側の貫入から気体となって放出するために内容物が減量する。特に温度の高い状況で、かつアルコール水溶液を用いることで減量が促進される。

図3の結果では、30日経過後にコーティング無で残存率56.9%、1回だけコーティングした場合、内面のみで77.5%、両面で91.3%の残存率となった。これに対しコーティングを2回実施すると内面のみで98.8%、両面で99.2%の残存率となった。このことから、1回のみでのコーティングでは、釉薬層の貫入を埋めるための十分な膜厚が得られていないために素地に浸透して減量しており、表1のメチレンブルー水溶液による簡易試験と同様の傾向を示す結果となった。

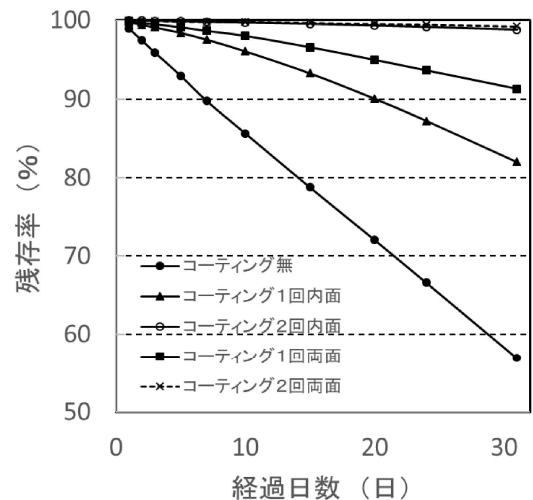


図3 エタノール水溶液の残存率経時変化

4. おわりに

陶磁器の表面にコーティング層を形成し、内容物の減量や漏れ等を防ぐ防水保護膜について検討した結果、コーティング層は釉薬層の貫入の最大幅以上の厚みが必要であることが分かった。また、1回で厚みのあるコーティングを施すのではなく、 $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度のコーティングを複数回に分けることが重要であり、陶磁器の内面だけでなく内外面の両面にコーティングすることで高い防水効果が得られた。今後、コーティングの施工方法として、浸漬法以外のスプレー掛けや刷毛塗り等の方法でも膜厚を確認し大型の陶磁器へ対応できるように検討していきたい。