

# 薩摩焼の防水コーティングに関する研究

桑原田聡\*, 樋口貴久\*\*, 高見勇大\*\*\*

## Study on the Waterproof Coating of Satsuma Pottery

Satoru KUWAHARADA, Takahisa HIGUCHI and Yudai TAKAMI

薩摩焼のうち、特に白薩摩焼は素地に吸水性があり釉薬に貫入等のヒビ割れがあることで、液体物の長期保管に不向きであった。このため、釉薬表面にコーティング層を形成して、お酒や酢などを長期的に保存することができる市販コーティング材やコーティング方法について検討した。その結果、無機系コーティング材のアルミナゾルやアルコールに耐性の高いシリコン塗料等を用いることで、40℃の乾燥機内におけるアルコール水溶液の減量がほとんどなく、99%以上の高い残存率を示す防水保護膜を得ることができた。

**Keyword** : 薩摩焼, 漏れ, 防水コーティング, 成膜, 膜厚

### 1. 緒言

一般的な陶器は吸水性のある素地に釉薬を施したもので、釉薬層のヒビ割れ（以下、貫入）やピンホールなどがあると液体の内容物が少しずつ漏れ出して減量することが見受けられる<sup>1) 2)</sup>。本県の伝統的工芸品である薩摩焼のうち、特に白薩摩は貫入を特徴の1つとしているため、甕や徳利など、お酒や酢等の液体物を長期間熟成、もしくは保存するための容器として利用が進んでいない<sup>3)</sup>。これらの甕や徳利などの製品は、吸水性のほとんどない状態まで素地を焼結した磁器や半磁器等で製造されることが多く、更に漏れを防ぐために貫入が発生しないように釉薬の配合等を調整している<sup>4) 5)</sup>。薩摩焼も同様の対策を施すことで漏れを防ぐ可能性は高いが、同時に薩摩焼としての風合いや特徴を失ってしまう。また、陶器表面に撥水性のあるコーティング層を形成する報告<sup>6) 7)</sup>や水漏れ防止剤等が市販されているが、アルコール溶液への耐性が弱く、お酒を長期保存する容器への利用は難しい。

他方、本県では、黒酢を熟成する酢甕や焼酎の保管もしくは販売用の甕や徳利など、液体の製品を保管・販売する企業が多く、伝統的工芸品である薩摩焼を利用した商品開

発を行いたいという要望はあるものの、漏れ等への懸念から活用できていないのが現状である。

そこで、薩摩焼の特徴を残しながら、アルコール溶液に耐性がある、内容物の漏れや減量を防ぐことが可能となるコーティング材やコーティング方法、最適な膜厚などの条件等について検討した。

### 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、表1に示す汎用性が高く入手が容易な材料を選定した。無機系のコーティング材として、シリカゾル（日産化学(株)製スノーテックス20）とアルミナゾル（日産化学(株)製アルミナゾル520）、有機系では、飲料缶等の内面コーティングに用いられている缶用内面塗料（トーヨーケム(株)製LAX-200BF-2）とシリコン塗料（デュポン・東レ・スペシャルティ・マテリアル(株)製SR2472）である。

コーティング方法として、ディップ（浸漬）法により薩摩焼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。シリカゾルとアルミナゾルの熱処理温

表1 使用コーティング材

| コーティング材 | 無機系       |           | 有機系                   |        |
|---------|-----------|-----------|-----------------------|--------|
|         | シリカゾル     | アルミナゾル    | 缶用内面塗料                | シリコン塗料 |
| 成膜成分    | 非晶質シリカ    | アルミナ水和物   | エポキシ/アクリル<br>/フェノール樹脂 | シリコン樹脂 |
| 製品名     | スノーテックス20 | アルミナゾル520 | LAX-200BF-2           | SR4272 |

\* 生産技術部

\*\* 生産技術部（現 地域資源部 シラス研究開発室）

\*\*\* 企画支援部

度については、熱分析装置（(株)リガク製TG-DTA8310）を用いて室温から800℃まで加熱して、加熱重量分析（Tg）と示差熱分析（DTA）により、材料の反応温度を確認した。また、缶用内面塗料（200℃）とシリコン塗料（230℃）については、製造メーカーの推奨条件で熱処理を行った。

2. 2 膜厚測定と表面観察

各種コーティング材の膜厚は、レーザ干渉計（Zygo製NewView5032）を用いて測定した。予備試験で、薩摩焼表面へコーティングした試料を切断して膜厚を測定した結果、試料の厚みが不均一で、コーティングによる膜厚よりも試料厚みの変化の方が大きかった。このため、厚みの均一性に優れたスライドガラスにコーティングして膜厚測定試料とした。76(W)×26(D)×13(t)mmのスライドガラス両端部をマスキングしてコーティングを行い、膜の有無による高低差から厚みを評価した。また、フィールドエミッション走査型顕微鏡（日本電子(株)製JSM-6330F, 以下, FE-SEM）を用いて、薩摩焼断面とコーティング表面を観察した。

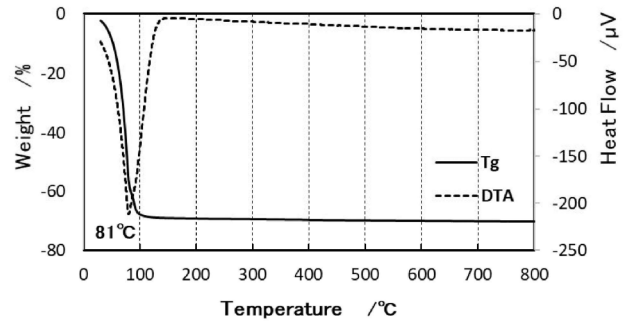
2. 3 漏れ試験

薩摩焼素地の吸水率は6～8%程度あり<sup>2)</sup>、貫入から容易に水が浸透する。このため簡易の漏れ検査として、コーティングした薩摩焼内面を0.3%メチレンブルー水溶液で満たし、すぐに内容物を除去して貫入部の着色状態から漏れの有無を確認した。また、シリコン塗料で容器の内面および内外面の両面をコーティングした薩摩焼については、40℃の乾燥機内で1ヶ月間保持して内容物の減量を測定した。内容物として本県で多く製造・販売されている焼酎を想定して、25vol%のエタノール水溶液を用いた。

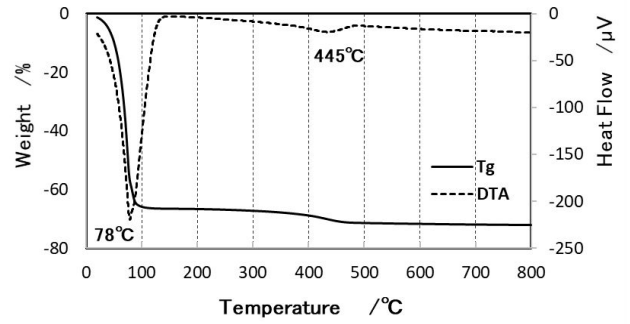
3. 結果および考察

3. 1 無機コーティング材の熱分析測定

図1に熱分析測定による加熱重量分析（Tg）と示差熱分析（DTA）の結果を示す。Tg曲線は、加熱による重量減少もしくは増加の度合いを示し、DTA曲線は、加熱による吸熱反応（負のピーク）あるいは発熱反応（正のピーク）の熱量を測定できる。シリカゾル、アルミナゾルともに100℃以下で水分の蒸発に伴う吸熱反応と大きな重量減少が見られた。図1(A)のシリカゾルは水分の蒸発以上の温度で、加熱によるDTA曲線のピークやTg曲線の重量変化が見られ



(A) シリカゾル



(B) アルミナゾル

図1 熱分析測定結果

ない。図1(B)のアルミナゾルでは450℃前後での構造水の脱水が原因と考えられるDTA曲線の負のピークによる吸熱反応とTg曲線での重量減少が確認された。また、450℃以降の温度では、アルミナゾル、シリカゾルともにTgおよびDTA曲線で大きな変化がなかったことから、両者の熱処理温度を500℃とした。

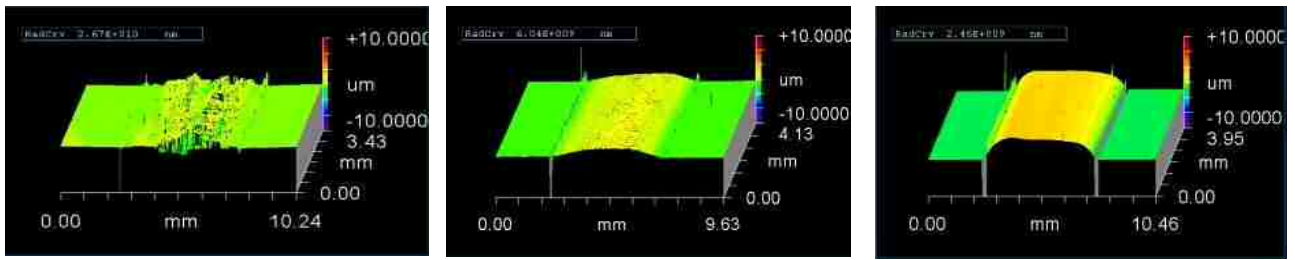
3. 2 各種コーティング材の膜厚と防水評価

各種コーティング材を用いて成膜した試料について、熱処理温度、膜厚およびメチレンブルー水溶液による着色結果を表2に示す。また、レーザ干渉計を用いたコーティング層の膜厚測定結果を図2、コーティング前の薩摩焼断面の顕微鏡写真を図3、シリコン塗料および缶用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4、図5に示す。

表2の結果では、無機系コーティング材のシリカゾルとアルミナゾルは水性の液体で、コーティング材の粘性等に大きな違いがないため、同程度のコーティング膜となったと考えられる。有機系の缶用内面塗料とシリコン塗料は油

表2 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

| コーティング材      | 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           |



(A) シリカゾル (B) アルミナゾル (C) シリコン塗料

図2 レーザ干渉計を用いたコーティング層の膜厚測定結果

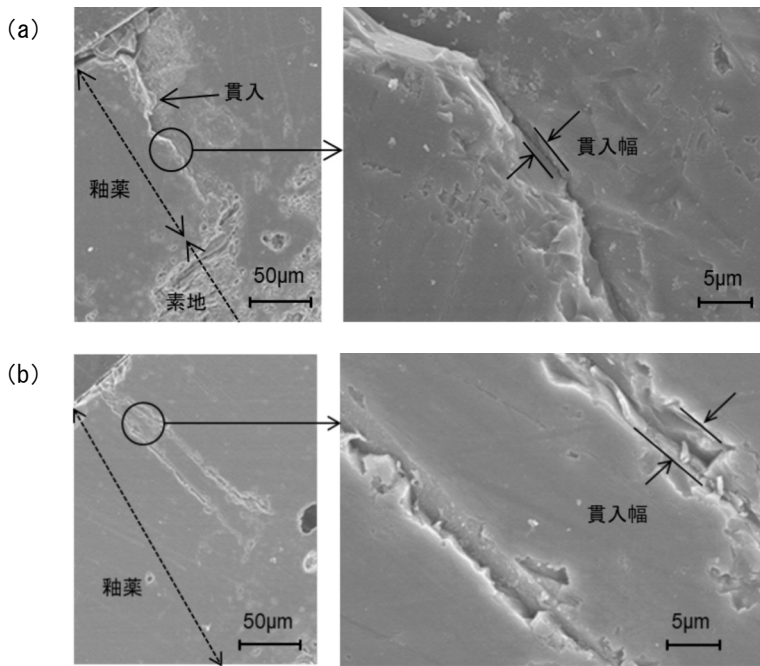


図3 薩摩焼断面の顕微鏡写真

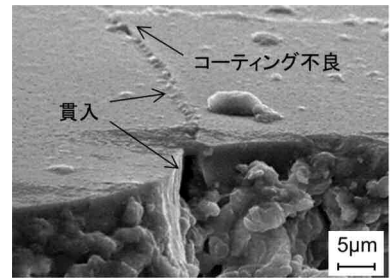


図4 シリコン塗料をコーティングした表面の顕微鏡写真

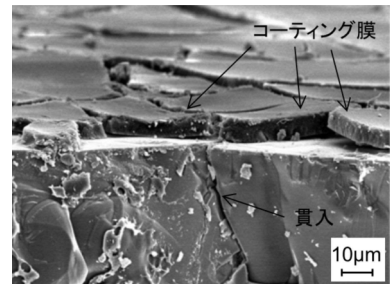


図5 缶用内面塗料をコーティングした表面の顕微鏡写真

性の液体で、コーティング材の粘性や釉薬との濡れ性などが水性とは異なるために、厚い膜となった。また、各種コーティング材を1回コーティングした場合、コーティング材の種類に関係なくメチレンブルーで着色したが、アルミナゾルとシリコン塗料または、シリコン塗料を2回コーティングすると着色はなかった。

図2のレーザ干渉計を用いたコーティング層の膜厚測定では、図2(A)シリカゾルはコーティング膜に凹凸があり、図2(B)アルミナゾルや図2(C)シリコン塗料に見られる一定の厚みをもった膜とは異なる形状であった。これは、図1(A)の熱分析測定で、シリカゾルは水分の蒸発以降、加熱による反応等がないことから、釉薬との密着性が弱く、膜が一部剥離しているものと考えられる。したがって、今回の防水コーティング材としてシリカゾルは適していないことが分かった。

薩摩焼の貫入幅について複数の試料断面をFE-SEMにより観察を行った。貫入幅の狭い試料の断面写真が図3(a)、貫入幅の広い試料の断面写真が図3(b)である。貫入幅は、

図3(a)で1.1~2.5μm、図3(b)で2.5~5.5μm程度であったことから、断面観察による貫入幅の推定は、最大5.5μm程度であった。また、表2の各種コーティング材を用い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では着色している。これは、図4のシリコン塗料をコーティングした表面の顕微鏡写真からも、コーティング層が貫入の隙間へ完全に埋まっていない場合、液体物が浸透することが推察される。

缶用内面塗料では、コーティングの膜厚が7.3μmと貫入の最大幅5.5μmよりも厚いにもかかわらず、メチレンブルー水溶液で着色されている。この理由としては、図5の缶用内面塗料をコーティングした表面の顕微鏡写真から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、焼付け等の熱処理による収縮の影響で、膜自体にクラックが発生し、防水効果が得られないと考えられる。これは缶用内面塗料の粘性が高く、通常のディップコーティングでは厚い膜が形成されるため、アルミナゾル、シリコン塗料の

ように2～4 $\mu\text{m}$ 程度となるように薄めるといった調整が必要である。また、アルミナゾルやシリコン塗料等の適度な膜厚のコーティング材を2回以上成膜して、膜の厚さを貫入の最大幅以上となるようにするとメチレンブルー水溶液で着色しておらず、防水効果が高いことが分かった。

### 3. 3 漏れ試験結果

薩摩焼窯元が使用する場合の製造コストを考慮して、熱処理温度が低く、1種類のコーティング材で対応できるように薩摩焼製の徳利にシリコン塗料でコーティングを行い、漏れ試験を実施した。容器内面と内外の両面に1回および2回シリコン塗料をコーティングした薩摩焼に25vol%エタノール水溶液を入れて密封し、40 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した乾燥機内に設置して経過日数における重量変化を測定した。漏れ試験状況の写真を図6、容器内のエタノール水溶液の残存率経時変化を図7に示す。通常、貫入のある陶器では、吸水性のある素地へ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ことによって内容物が減量する。特に温度の高い状況、かつアルコール水溶液を用いることで漏れによる重量減少が促進される。

図7の内容物の残存率経時変化結果では、30日経過後にコーティング無しで残存率56.9%、1回コーティングした試料では、内面のみで77.5%、両面で91.3%の残存率となり、両面コーティングすることで残存率が13.8%向上した。次にコーティングを2回行った試料は、内面のみで98.8%、両面で99.2%の残存率となり、両面コーティングで0.4%



図6 薩摩焼の漏れ試験状況

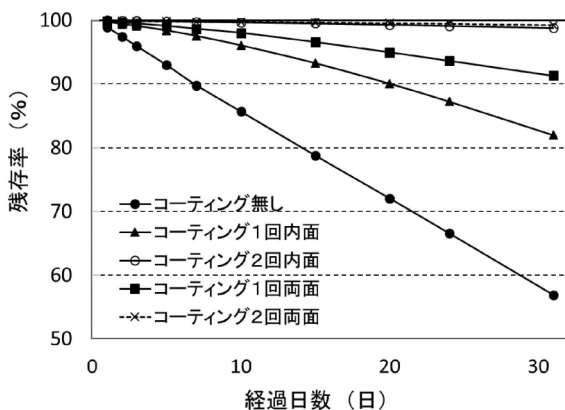


図7 25vol%エタノール水溶液の残存率経時変化

向上した。以上の結果からコーティング回数が1回だけでは釉薬層のヒビ割れである貫入を埋めることができていないために、エタノール水溶液が素地へ浸透して減量していると考えられる。したがって、漏れを防ぐためには少なくとも2回以上コーティングする必要がある。この結果は、表2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。

### 4. 結 言

本研究では、吸水性があり、液体物の長期保管に不向きであった薩摩焼表面に、コーティング層を形成し、内容物の減量や漏れを防ぐ市販コーティング材やコーティング方法について検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 薩摩焼に見られる釉薬層のヒビ割れ(貫入)の幅は、最大5.5 $\mu\text{m}$ 程度であり、これよりも薄いコーティング膜では漏れを防ぐことができない。
- (2) 1回で厚い膜をコーティングすると乾燥や熱処理工程等で大きく収縮するため、膜自体にクラックが発生する。このため、2～4 $\mu\text{m}$ 程度の膜を2回以上コーティングすることで高い防水効果が得られる。
- (3) 無機系の市販コーティング材のうち、アルミナゾルは500 $^{\circ}\text{C}$ 程度の熱処理による脱水反応で釉薬との密着性が増し、剥離のないコーティング膜を形成する。
- (4) 有機系の市販コーティング材としては、アルコールに耐性のあるシリコン塗料が230 $^{\circ}\text{C}$ で硬化されて、防水効果が高い。
- (5) 40 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥機内で1ヶ月保持してアルコール水溶液の減量を確認した結果、シリコン塗料を容器の内外面へ2回コーティングした薩摩焼が、内容物の減量が少なく99%以上の高い残存率となった。

### 参 考 文 献

- 1) 寺尾剛, 神野好孝, 川原キクエ, 藺田徳幸: 鹿児島県工業技術センター研究報告, 5, 31-36 (1991)
- 2) 桑原田聡, 澤崎ひとみ, 寺尾剛: 鹿児島県工業技術センター研究報告, 18, 39-43 (2004)
- 3) 桑原田聡, 西和枝, 瀬戸口正和, 仮屋一昭: 鹿児島県工業技術センター研究報告, 27, 35-39 (2013)
- 4) 中島孝: 滋賀県工業技術総合センター研究報告書, 72-76 (2010)
- 5) 中島孝, 高原啓之: 滋賀県工業技術総合センター業務報告, 26, 145-147 (2011)
- 6) 白石敦則: 平成10年度佐賀県窯業技術センター業務報告書, 105-107 (1999)
- 7) 桑田和文: 平成12年度佐賀県窯業技術センター業務報告書, 82-84 (2001)