

陶磁器の表面改質に関する研究

陶磁器科 吉田英樹
戦略・デザイン科 武内浩一

要 約

本研究ではつけ置きすることなくすぐに食洗機で洗浄可能な付加価値の高い飯碗の開発を目的に、釉薬のぬれ性及び表面粗さと炊飯米の付着性の関係性について検討した。釉薬データベースから選抜した 51 種の釉薬試料について、ぬれ性及び表面粗さと炊飯米の付着性の関係について検討した結果、ぬれ性は釉薬組成や表面粗さに大きく依存することが分かった。MgO を含有する釉薬は、組成変化に伴う表面粗さの変化が大きいことから、表面粗さの制御により有効であると考えられる。炊飯米の付着性について検討した結果、表面粗さが大きく、ぬれ性が相対的に低いほど付着力が減少する傾向を示した。これは釉薬の表面粗さによる炊飯米との物理的な接触面積の減少と、炊飯米の表面を被覆する水分を多く含む糊状物質とのぬれ性の相対的な低下が要因と考えられる。

キーワード：陶磁器、飯碗、食器洗浄乾燥機対応、表面粗さ、ぬれ性、炊飯米付着性

1. はじめに

共働き世帯の増加に伴う家事の負担軽減への期待を反映して、食器洗浄乾燥機（以下、食洗機）の普及率は図 1 に示すように 34.4%（平成28年）まで増加しており¹⁾、今後もさらに需要が高まっていくものと思われる。

しかしながら、汚れ落ちが十分でないと感じた経験がある人の割合も 89.3%と高く²⁾、期待外れと

感じている人が多いことも事実である。なかでも炊飯米がこびりついたデンプン汚れは、落ちにくい汚れの代表で、食洗機での洗浄前につけ置きの手間がかかり、食洗機の利便性を損なう要因となっている。この炊飯米が飯碗に付着するメカニズムは、炊飯米の弾力性及び表面糊状物質の粘着性と炊飯米に直接接触する釉薬表面のぬれ性や表面粗さが関係していると推測されるが、その関係性はほとんどわかっていない。

そこで、本研究ではつけ置きすることなくすぐに食洗機で洗浄可能な付加価値の高い飯碗の開発を目的に、釉薬のぬれ性及び表面粗さと炊飯米の付着性の関係性について検討した。

2. 試験方法

2.1 試料の調製

当センターが保有する釉薬データベースから、量産性と表面性状の変化を考慮して選抜した釉薬調合を表 1～6 に示す。

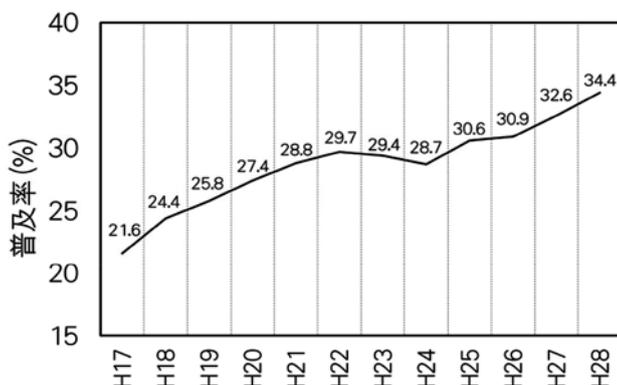


図 1 食器洗い機の普及率の推移

表1 石灰石・タルク系釉薬調合表 (単位: mass%)

試料No.	福島長石	石灰石	焼タルク	NZカオリン	珪石
A-1	65	10	5	10	10
A-2	55	10	15	10	10
A-3	50	10	20	10	10
A-4	40	10	30	10	10
A-5	45	10	5	10	10
A-6	35	10	15	10	10
A-7	30	10	20	10	10
A-8	20	10	30	10	10
A-9	55	10	5	20	10
A-10	45	10	15	20	10
A-11	40	10	20	20	10
A-12	30	10	30	20	10
A-13	45	10	5	20	20
A-14	35	10	15	20	20
A-15	30	10	20	20	20
A-16	20	10	30	20	20

表2 ドロマイト系釉薬調合表 (単位: mass%)

試料No.	対州長石	ドロマイト	NZカオリン	珪石
B-1	75	5	10	10
B-2	65	15	10	10
B-3	55	25	10	10
B-4	65	5	10	20
B-5	55	15	10	20
B-6	45	25	10	20
B-7	55	5	10	30
B-8	45	15	10	30
B-9	35	25	10	30
B-10	60	10	20	10
B-11	55	15	20	10
B-12	50	20	20	10
B-13	40	10	20	30
B-14	35	15	20	30
B-15	30	20	20	30

表3 マット釉調合表 (単位: mass%)

試料No.	釜戸長石	対州長石	石灰石	焼タルク	NZカオリン	蛙目粘土
C-1	0	50	20	0	0	30
C-2	33.4	11.7	22	0	38	0

表4 乳濁釉調合表 (単位: mass%)

試料No.	対州長石	珪石	酸化亜鉛	石灰石	TiO ₂	焼タルク	骨灰
D-1	74	0	4	14	0	4	4
D-2	74	0	0	14	0	4	8
D-3	74	0	4	14	0	0	8
D-4	74	0	0	14	0	0	12

表5 石灰マット釉調合表 (単位: mass%)

試料No.	益田長石	石灰石	KC-2カオリン	珪石
E-1	87.3	12.7	0.0	0.0
E-2	70.7	10.3	5.4	13.7
E-3	77.0	11.2	11.8	0.0
E-4	59.3	8.6	9.1	23.0
E-5	55.6	14.8	0.0	29.6
E-6	61.1	16.2	6.5	16.2
E-7	67.7	18.0	14.3	0.0
E-8	49.8	13.2	10.5	26.5

表6 天目釉調合表 (単位: mass%)

試料No.	福島長石	合成土灰	合成わら灰	酸化鉄
F-1	90	2	8	8
F-2	90	8	2	8
F-3	60	2	38	8
F-4	60	8	32	8
F-5	30	2	68	8
F-6	30	8	62	8

各試料を総量 30g になるように秤量し、乳鉢にて混合した。混合した試料に 30g の蒸留水を添加し、さらに攪拌して釉薬試料とした。50mm 角の板状試験板に施釉し、SK9 (1280℃) の還元雰囲気にて焼成を行った。

2.2 めれ性の評価

めれ性の評価については、釉薬の組成を一定のまま表面粗さを制御することは事実上不可能であるため、釉薬に近い組成を有するソーダ石灰ガラス板をサンプルとして、1、3、6、15、40 μm の平均粒径を有するアルミナ砥粒で研磨することで粗面を調整し、めれ性との関係を調査した。自動接触角計(クルス社製 DSA20) を用いた 2 μL 及び 4 μL の水滴に対する接触角測定によりめれ性の評価を行った。

2.3 表面粗さの評価

表面粗さは、小形表面粗さ測定機(ミットヨ製 SJ-310) を用いて、ISO 4287:1997³⁾ に基づき算術平均粗さ Ra を測定した。

2.4 炊飯米の付着性評価

炊飯米の付着性評価は、以下の手順により実施した。

評価用の炊飯米は、市販の炊飯器を用いて標準設定で炊飯し、炊飯終了後直ちに密封容器に入れ、室温に冷めるまで静置したものをを用いた。

付着性の評価には図2に示すレオメーター(株山電製 RE-3305) を用い、図3に示す要領で測定を行った。

半分に切断した試料を、それぞれステージと円板治具に釉面が向かい合うように固定し、その隙間に無負荷状態で炊飯米を挟み込む(図3(a))。炊飯米



図2 レオメーター

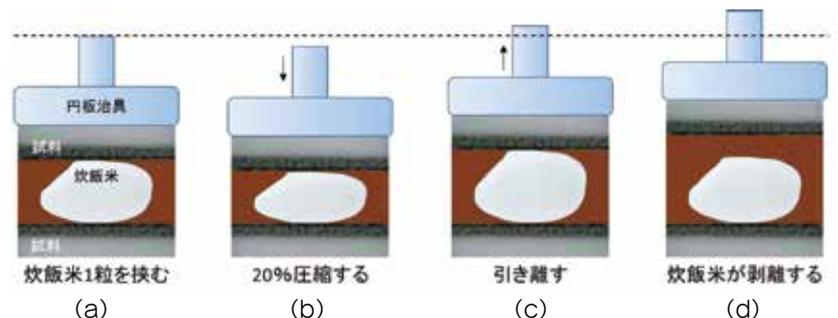


図3 レオメーターによる測定手順

の高さに対して 80%まで 1mm/sec の速度で圧縮変形を加える(図3(b))。80%まで変形を加えた後、直ちに 1mm/sec の速度で隙間を広げる(図3(c))。炊飯米が釉面から脱離した時点で終了する(図3(d))。

図3の過程で測定されるデータの一例を図4に示す。横軸が時間、縦軸が応力を示し、図中のアルファベットは図3の(a)から(d)の過程における応力に対応する。

(a) から (b) の過程においては圧縮応力が発生し、(b) の時点で最大応力となる。(b) から (c) の過程では、圧縮応力が緩和し、さらに釉面と炊飯米の付着に伴う引張応力が発生する。さらに試料間の空隙が大きくなり、(d) の炊飯米が脱離した時点で応力が0となる。すなわち、釉面と炊飯米の付着力は、(c) の引張応力が発生している領域に対応していると推測される。そこで、本研究では図4の朱塗りで示す引張応力発生領域の面積を付着性の指標として用いた。

3. 結果および考察

3.1 釉薬の組成とめれ性の関係

以下のゼーゲル式で示される釉薬を調整し、 SiO_2 及び Al_2O_3 の組成比を系統的に変化させて、釉薬組成に対する蒸留水とのめれ性の関係を調査した。

$0.4 \text{ KNaO} - 0.6 \text{ CaO} - y \text{ Al}_2\text{O}_3 - x \text{ SiO}_2$ ($x = 1.52 \sim 3.32$, $y = 0.2 \sim 0.35$)

$y = 0.2$ に固定し SiO_2 含有量を変化させた結果を図5に示す。 SiO_2 含有量の変化によって接触角が比較的大きく変化しており、 SiO_2 含有量が親水性に影響を及ぼしやすいことがわかった。

以上の結果、釉薬の表面粗さ及び組成を制御することで釉薬表面を改質し、親水性を制御できる可能性が示唆された。

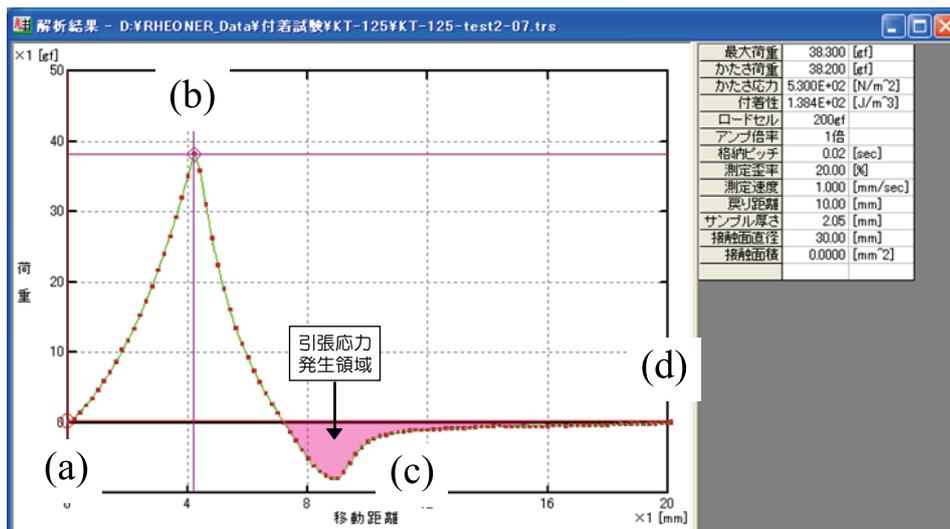


図4 レオメーターによる付着性試験結果の一例

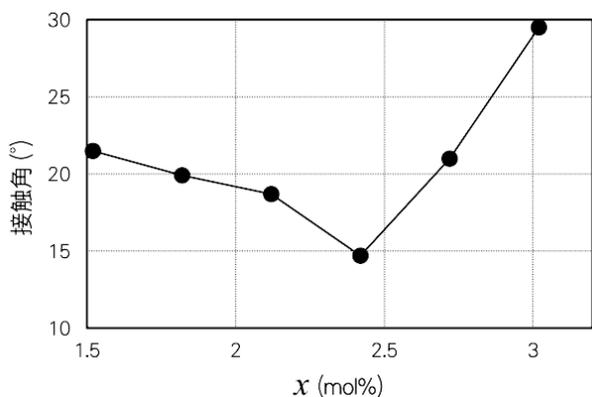


図5 蒸留水の接触角とSiO₂含有量の関係

表7 研磨に用いたアルミナ砥粒の粒径とガラス板の表面粗さの関係

アルミナ砥粒の粒径 (μm)	表面粗さ Ra (μm)
(未処理)	0.008
1	0.041
3	0.284
6	0.483
15	0.697
40	1.989

3.2 表面粗さとぬれ性の関係

アルミナ砥粒で研磨したガラス板の表面粗さを表7に示す。粒径の増大に伴ってガラス板の表面粗さも増加する傾向が見られた。

表7に示す異なる表面粗さを有するガラス板の接触角を測定した結果を図6に示す。液適量2 μLの結果に着目すると、未処理試料から1 μm処理試料では大きく接触角が低下したあと増加に転じ、6 μm処理で一旦ピークを示す。15 μm処理で再度低下したのち 40 μm処理で増加するという非常に複雑な傾向を示した。

粗面のぬれ性は、次の Wenzel の式⁴⁾ で表されることが知られている。

$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$

ここで、 θ_w : 粗面上での接触角、 θ : 同じ素材の平坦面での接触角、 r : 平面に対する粗面の面積比 ($r \geq 1$ 、粗いほど面積比が増大する) を表す。この式によれば、釉薬のように θ が 90° 以下の場合、表面粗さの増加に伴い θ_w が減少、すなわち接触角が小さくなることを示唆しているが、図5の結果はこの式の傾向に合致しなかった。実際の表面は凹凸の大きさに分布があるものの算術平均粗さ Ra のみで論じていることなどが要因とも推測されるが、現状では6 μm処理でピークを示す理由は定かではない。ただ、ぬれ性が表面粗さに大きく依存し、鋭敏に対応することが明らかである。

以上のことから、ぬれ性は釉薬組成と表面粗さの状態から一義的に決定されるため、ぬれ性のみの制御は困難であると推測される。

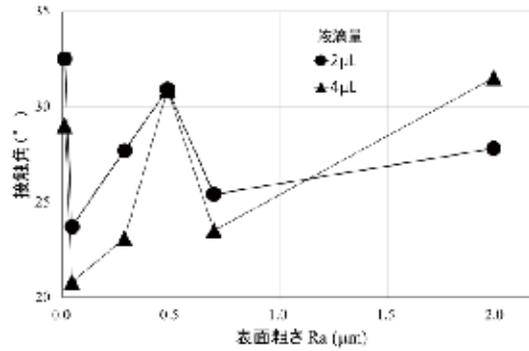


図6 表面粗さの異なるガラス板の接触角測定結果

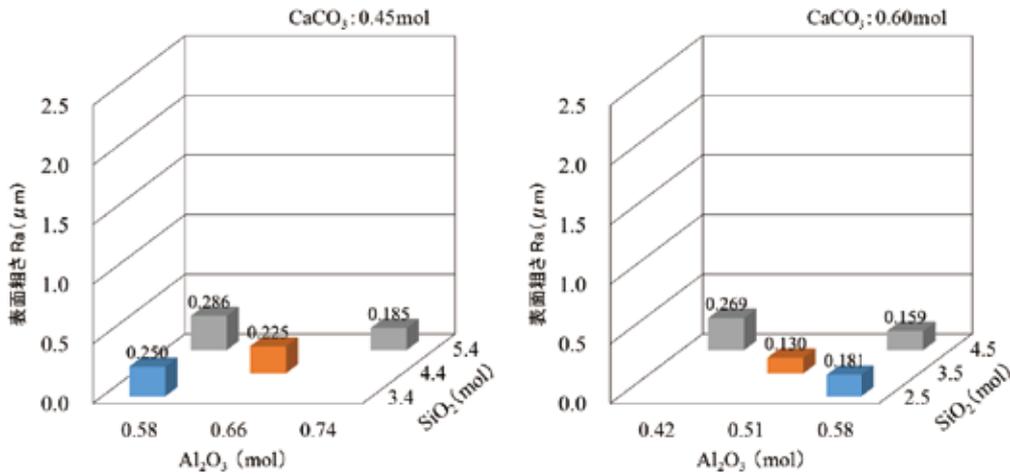


図7 石灰マット釉の組成と表面粗さの関係

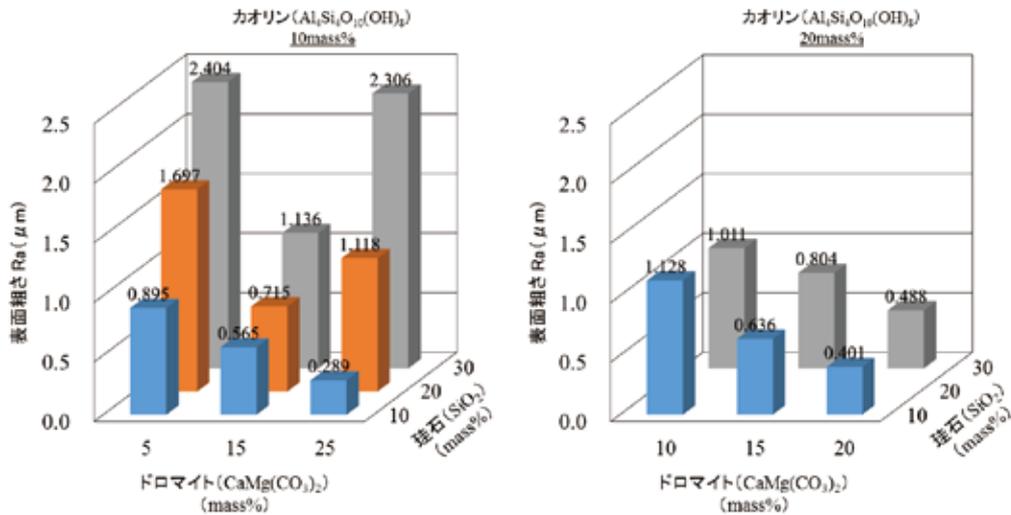


図8 ドロマイト系釉薬の組成と表面粗さの関係

3.3 釉薬組成と表面粗さの関係

石灰マット釉とドロマイト系釉薬試料の表面粗さ測定結果を図7及び図8に示す。

石灰マット釉は、組成を変えても表面粗さが 0.3 μmを超えるものはなく、表面粗さの組成依存性が

低いことがわかった。一方、MgOの含有を特徴とするドロマイト系釉薬は、組成変化に伴う表面粗さの変化が大きいことがわかった。すなわち、Mg成分含有組成の釉薬は、表面粗さの制御に有効であると考えられる。

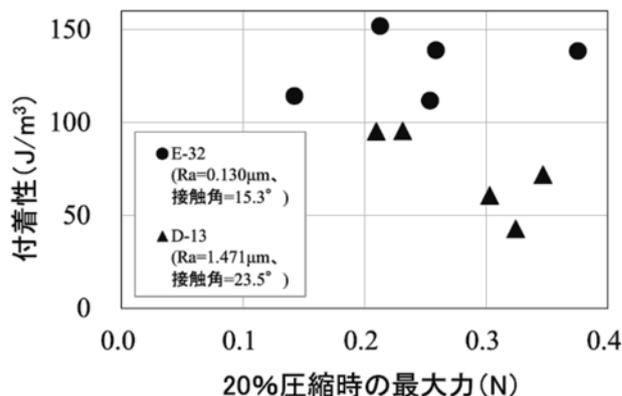


図9 付着性評価結果

3.4 釉薬試料への炊飯米付着性

図9に最も付着力が大きかった試料及び最も小さかった試料について、付着力を5回繰り返し測定した試験結果を示す。測定値のばらつきはあるものの、表面粗さが大きく、ぬれ性が相対的に低いほど付着力が減少する傾向が見られた。これは釉薬の表面粗さによる炊飯米との物理的な接触面積の減少と炊飯米の表面を被覆する水分を多く含む糊状物質とのぬれ性が相対的に低いことが要因と考えられる。

6) レオメーターを用いて付着力の直接測定を行った結果、表面粗さが大きく、ぬれ性が相対的に低いほど付着力が減少する傾向が見られた。これは釉薬の表面粗さによる炊飯米との物理的な接触面積の減少と炊飯米の表面を被覆する水分を多く含む糊状物質とのぬれ性が相対的に低いことが要因と考えられる。

4. まとめ

- 1) 釉薬データベースから選抜した51種の釉薬試料について、ぬれ性及び表面粗さと炊飯米の付着性の関係について検討した。
- 2) 表面粗さ一定のもと、釉薬組成とぬれ性の関係について調査した結果、SiO₂含有量の変化によって接触角が比較的大きく変化しており、SiO₂含有量が親水性に影響を及ぼしやすいことがわかった。
- 3) 組成一定のもと、ぬれ性と表面粗さの関係について調査した結果、表面粗さに応じて接触角が複雑に増減し、ぬれ性が表面粗さに鋭敏に対応することがわかった。
- 4) 以上の結果、ぬれ性は釉薬組成と表面粗さの状態から一義的に決定するため、ぬれ性のみの制御は困難であると推測される。
- 5) MgOを含有するドロマイト系釉薬は、組成変化に伴う表面粗さの変化が大きいことから、Mg成分含有組成の釉薬は表面粗さの制御により有効であると考えられる。

参考文献

- 1) 内閣府「消費動向調査」平成28年3月
- 2) ハウスキーピング協会「家事労働に関する調査」平成24年1月
- 3) International Organization for Standardization (ISO) 4287:1997, Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -- Terms, definitions and surface texture parameters.
- 4) R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Ind. Eng. Chem.*, 28, 988-94 (1936).