

ファインほうろうへの道

千葉工業大学 工学部 生命環境科学科

清水 紀夫

Step up to the fine-enamel

Tadao Shimizu

Life and Environmental Science,

Faculty of Engineering Chiba Institute of Technology

1 はじめに

ほうろうは歴史の長いガラスと金属の複合材料である¹⁻³⁾。現在のほうろうの主体金属である鉄ほうろうが17世紀に開発されてからを考へても、大変長寿な複合材料である。その意味でもほうろうには魅力ある潜在的機能が存在していると考えられる。わたしには、ほうろうが丈夫で大きなピーカーと思える。割れにくいピーカーであり、ガラスだけでは実現できない大きなピーカーなのである。ガラスの耐化学性などと金属の加工性や強度を生かし組合せることにより両者の欠点を克服した複合材料である。現在、高機能プラスチックの出現や高機能合金の出現、さらに溶射などの新技術の出現により、その存在領域を縮めているが、まだまだ存在感を残している。しかし、ほうろうの新分

野の開拓と工学的研究は遅々として進んでいない。わが国では、ほうろうを工業基材や部材としてのもをグラスライニングとして一般ほうろうと区別している。最近、生活用品が中心の一般ほうろうは中国を中心とするアジア地区からの製品流入が激しく、大きな打撃を受けている。わたしは、この長寿なほうろうの魅力を再開花させ、新しいほうろうを産み出すことが急務と考えている。そのためには、ほうろうの精密化(ファイン化)が不可欠と考えている。ファインほうろうの開発と実現である。そんな視点ももちながら、現在のほうろうを見ていきたい。

2 現在のほうろうとその製造工程

現在のほうろうの中心は鉄ほうろうであり、工学的研究が比較的進んでいるほうろうである。そこで鉄ほうろうをベースに説明する。ほうろうの構造は図1の模式図のようである。基材の鉄は成分が厳密に管理されたものから鑄物のようなものまでである。そして、ガラス(下釉)

〒275 0016 千葉県習志野市津田沼2 17 1

TEL 047 478 0408

FAX 047 478 0408

E mail: tadao s@mail.hinocatv.ne.jp

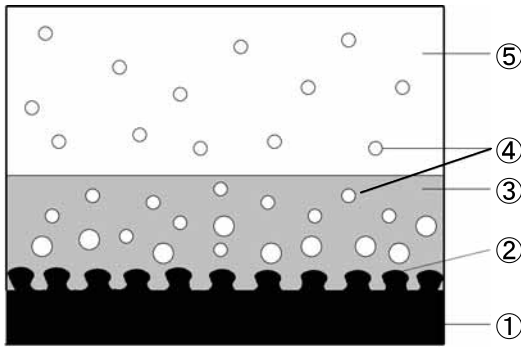


図1 鉄ほうろうの断面模式図
 基材金属(鉄), デンドライト, 下釉, 泡, 上釉

と鉄の界面に熱化学反応で生成した 10 μm 以下のデンドライトと呼ばれる界面層が存在する。デンドライトは金属間化合物結晶粒子と考えられ、その集合組織が凹凸を形成し、ガラスと金属の接合を実現している。デンドライトを生成させるためには下釉にコバルトイオンやニッケルイオンを必ず含ませる。下釉にはもう一つ重要な条件がある。それは基材金属と膨張係数が合うことである。下釉層の上に上釉層が形成される。上釉はほうろうの目的機能を実現するためのガラス層である。下釉層および上釉層には気泡が存在する。気泡は基材と下釉が反応するときに発生するが、フリット(ガラス)粒子が再溶解するときにガラス層に残された粒子間の隙間によっても発生する。したがって、ほうろうのガラス層には気泡が必ず存在し、ほうろうの緩衝機能に関与していると考えられる。しかし、この気泡に関して、ほうろうの欠陥の一つであるピンホールなどの原因としてしかとらえられていない。ほうろうの重要な構成要素であるとの認識は現在までのところない。このことについては後ほどふれる。

ほうろうの製造工程は、鉄ほうろうをもとに示すと図2のようである。まずはガラスを粉碎して作ったフリットを表面のきれいな基材に塗布することから始まる。フリットに用いられるガラスは種類とは限らない。塗布方法は静電塗装のような乾式方式もあるが、一般的には液

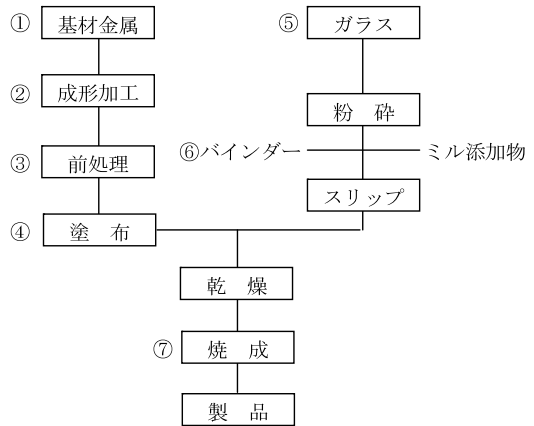


図2 現在のほうろう(鉄ほうろう)の製造工程

状のバインダーと混練して作ったスリップ状のものを用いる湿式方式が多い。一般ほうろうでは粘土と水を加えて作ったスリップを陶磁器の製造で使う様々な塗布方式を応用している。このとき、基材に吸液性が無いことが陶磁器の釉掛けと異なる配慮点である。塗布された基材は乾燥されるが、この時も基材に吸液性が無いことを配慮しなければならない。塗布された基材は電気炉またはガス炉で加熱する。加熱温度はフリット(ガラス)が再溶解し、流動し、脱泡し、基材表面に平滑なガラス層を形成する温度が選ばれる。一般的には 800 ~ 850 である。焼成時間はほうろう化反応から考えると 10 分程度で充分である。したがって、ほうろう化反応は非常に激しい熱化学反応と考えられる。

3 ファインほうろうの考え方

わたしの考えているファインほうろうとは、機能も構造も精密に制御されたほうろうという意味である。必ずしも大きなものではない。また、前述したように、いままであまり重要視してこなかった泡の大きさ、量、分布などの制御も含まれる。さらに、ほうろうが絶縁体と導体の組合せであることを思い出す必要がある。すべてを説明できないので、図2の工程図の中に付した番号にしたがって簡単に説明させていただく。

基材金属

鉄を中心としたほうろうの反応機構を利用して鉄以外の基材金属種に拡大するのはかなり困難である。したがって、鉄以外の基材金属に適した反応機構等を考案する必要がある。例えば、人工骨などの生体部材として期待できるチタンほうろうや環境部材や機械部材などとして期待できるステンレスほうろうである。

成形加工

検討されなければいけない成形方法の一つに、炭素繊維やガラス繊維で実現しているFW（フィラメントワインディング）法による中空成形体ほうろうの実現である。軽くて高強度のほうろうが実現するでしょう。切り張りが可能なほうろう、炭素繊維やガラス繊維で同じく実現しているプリプレグのような後成形が可能なほうろうなどである。

前処理

現在のほうろうでは基材の前処理としてメッキ、酸洗などの化学的処理とサンドブラストなどの物理的処理がおこなわれているが、われわれはこの段階でほうろうのガラスと金属の界面を作り出すことを検討している。その方法はマイクロアーク法と呼ばれるもので、チタンやアルミなどバルブ金属に適用できる方法である。金属を陽極として電解溶液中で高電圧をかけて、火花放電させることにより、金属表面に結晶性の酸化金属膜をつくる方法である。金属と酸化金属膜の接合強度は高い。この酸化金属膜の上にガラス層を形成させることにより、ほうろうをつくる方法である。絶縁パターンが描けるなどの特徴をもつほうろうが実現できる。

塗布

現在のフリット塗布技術は陶磁器の釉掛の流れをくむ。フリットを含むスリップを用い、ディッピングにより塗布したり、スプレーガンによる噴霧塗布をしたりするのが一般的方法である。この場合、ほうろうのガラス層の厚みなどが不均一になりやすい。これらの塗布方法は現在のほうろうのようにガラス層が厚い場合は許

されるが、ミクロン単位のガラス層をつくるためには、電着塗布法、スクリーン印刷法、ジェットプリント法などの精密なガラス層をつくるための新しい技術の開発が必要である。

ガラス

ガラスの機能の多様性は基材金属のそれより大きい。したがって、ほうろうの機能を拡大するためには機能をもったガラスのほうろう化を実現する必要がある。しかし、現在のほうろうに関する考え方では実現が困難である。例えば、ガラスと基材金属との熱膨張係数の差はあまり大きくとれない。ガラスと基材金属との物性のミスマッチ度を緩和できるアイデアが必要である。その一つがガラス層の薄膜化である。

バインダーとスリップ

現在のほうろうは水と粘土をバインダーとしてスリップをつくっているのが大半である。粘土がガラスに対して不純物的作用をもたらしてしまう可能性が高い。高性能なバインダーを検索して、精密なガラス膜をつくれるようなスリップ（インク）を開発する必要がある。

焼成

ほうろうをつくる上で、焼成工程が最も大切な工程であることは間違いない。しかし、現在のほうろうの焼成工程では温度設定、温度管理、温度プログラムなどがラフすぎると思う。大きな製品をつくっているからやむを得ないと考えられるが、精密な次世代のほうろうをつくるためには、泡の制御を含めて焼成工程の一段も二段もの精密化が不可欠である。

4 まとめ

充分ではないが、次世代のほうろうについてわたしの思いを記してきた。材料の軽、薄、短、小化時代に合わせてほうろうを考える時、素性の良さに甘んじ周辺技術の取り込みが遅く、その結果として進歩が遅れた。そろそろ目を覚まして立ち位置を小さなほうろうに変えて、周辺技術を貪欲に取り込み、新しいほうろうをつくりだす必要がある。この新しいほうろ

うがファインほうろうだと思う。ファインほうろうは予想以上に有望な部品，部材をつくりだすであろう。

参考文献

- 1) 珪瑯工業史 - 最近 20 年の歩み。(社)日本珪瑯工業会, 1986.
- 2) 澤井郁太郎ほか: ガラス・ホウロウ。日刊工業新聞社, 1959.
- 3) 清水紀夫: ガラス工学ハンドブック(ほうろう)朝倉書店, PP 598 608, 1999.