

3D プリンティングに適する解膠剤と磁土ペーストの粘度について

Creating a suitable porcelain clay for 3D printing.

濱川 和洋

九州産業大学

Kazuhiro Hamakawa

Kyushu Sangyo University

Key words: Porcelain 3D printing, Porcelain paste, Porcelain Slurry, Viscosity measurement, RepRap

要旨

本研究では、3D プリンティングに適する磁土ペーストの粘度及び解膠剤の添加量を明らかにすることを目的に、磁土ペーストのテストプリントとレオメーターによる粘度測定を行った。その結果、乾燥磁土粉末に対する比率（外割）で水分量を40%とした場合に、各解膠剤の適切な添加量は水ガラス0.15%、ディーフ0.05%、1:1混合液0.075%であり、粘度が2.58Pa・s～3.26Pa・sのときに積層が安定するということが明らかになった。今後は、3Dプリンタの構造と部品を見直し、より粘度が高い磁土ペーストをプリントできるようにすることが課題である。

Summary

In this study, in order to find the best viscosity and the proper amount of peptizing agent required to create a porcelain body suitable for 3D printing, a test print of multiple porcelain bodies and viscosity measurements using a rheometer were performed. As a result, when the water content is set to 40% to the ratio (external ratio) of dry porcelain powder, the appropriate addition amount of each peptizing agent is as follows:

Sodium metasilicate 0.15%,

Deflocculant 0.05%,

1:1 mixed solution 0.075%

It became clear that the 3D printing was stable when the viscosity was between 2.58 Pas and 3.26 Pas. The next challenge to work on is to create new parts for a 3D printer in order to utilize an even more viscous porcelain body.

1. はじめに

陶磁器の「型を用いない造形法」として期待の高い3Dプリンタであるが、高温での焼成工程が必要となる磁器材料を使用した例は少ない。そのため素地の強度や精度等の問題があり、未だ実用段階には至っていない。報告者は、これまでの研究で3Dプリンタを活用した磁器素地の直接造形と白磁サンプルの作製に成功しているが、一方で乾燥収縮によるひび割れや剥がれ、積層痕等の問題があり、安定した積層造形を可能にする磁器材料の条件について明らかにしていく必要がある。熱溶融積層方式(FDM)3Dプリンタをはじめとする材料押出法を採用する3Dプリンタは、構成部品による精度や剛性等の違いはあるものの、基本的な構造自体はシンプルで大差なく、それが故に様々な種類のフィラメントが開発されている。例えば、木やカーボン、金属、熱可塑性ポリウレタンなどのフィラー（粉末状材料）を樹脂に混ぜ込んだ合成フィラメントがよく知られているが、現在はフィラメントそのものを自作できるフィラメント製造機 FilaBot EX2 (FilaBot 社) も販売されている(図1)。つまり、フィラメントを一般的な熱溶融積層方式3Dプリンタ



図1 フィラメント製造機
左：フィラメント巻き取り装置 右：FilaBot EX2 本体

の特性に合わせることによって両者の汎用性を高めていると考えられる。本研究においても3Dプリンティングに適する磁土ペーストを作製し、その条件を明らかにすることによって、異素材であっても近似したレオロジー特性を持つペースト材料であれば、どの3Dプリンタでも利用できる可能性が高まると考えられる。

濱川和洋(2017)の「3Dプリンタのための磁器材料に関する研究」では、乾燥磁土粉末(天草選上)に対する水と水ガラス(日本化学工業株式会社「J珪酸ソーダ3号」)の添加量を変えた磁土ペーストを用いてテストプリントを行った。その結果、立体を造形することができる水と水ガラスの分量が明らかになり、水ガラスの添加によって磁器生素地の乾燥が緩やかになるという知見が得られた。しかし、水ガラス±0.1%という僅かな添加量で磁土ペーストの粘度が大きく変わり、全くプリントできなくなったことから、本研究では、水と水ガラスの添加量をさらに細かく分けてテストプリントを行い、レオメーターによる粘度測定によって造形可能な磁土ペーストの粘度を定量的に明らかにするとともに、磁土ペーストに添加する水ガラス以外の解膠剤についても検討を行ったので報告する。

2. 実験1

2.1. 3Dプリンタパーツの取り替え

3Dプリンタでテストプリントを行うにあたり、ノズル先端の接触による造形物の変形を防ぐため、



図2 3Dプリンタに流用したエアノズル
左：テーパノズル 中：ボール針ノズルの加工品
右：未加工のボール針ノズル

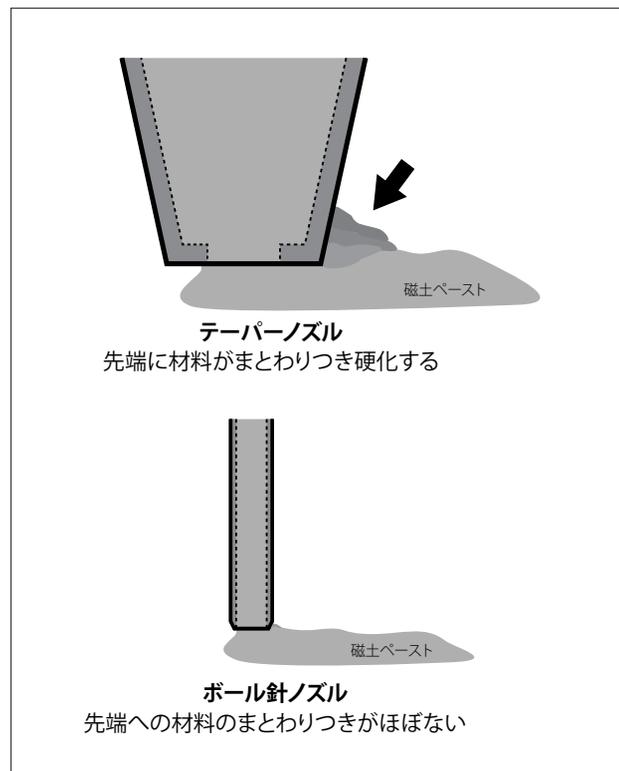


図3 ノズル径及び形状の違いによる材料付着のイメージ

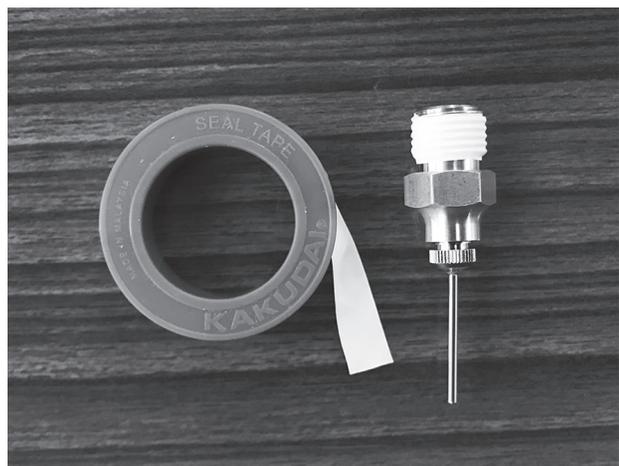


図4 継手接続部のシーリング

表1 テストプリントの造形可・不可

水ガラス 水	0.05%	0.10%	0.15%	0.20%	0.25%	0.30%
35%	—	不可 (硬い)	不可 (硬い)	不可 (硬い)	不可 (やや硬い)	不可 (やや硬い)
40%	—	不可 (硬い)	B可	C可	不可 (柔らかい)	不可 (やや柔らかい)
45%	不可 (硬い)	A可	不可 (やや柔らかい)	不可 (やや柔らかい)	—	不可 (柔らかい)
50%	不可 (やや硬い)	不可 (柔らかい)	—	—	—	—
55%	不可 (やや柔らかい)	—	—	—	—	—

テーパードノズル(穴径2mm)からボール針ノズル(穴径1mm)を加工したものに取り替えた(図2、図3)。また、材料貯蔵部からノズルまでにあるホース継手の接続部にシールテープを使い水漏れを防いで実験を行った(図4)。

2.2. テストプリント及び結果

通常、鋳込み成形で使用する泥漿の水分量は30%前後(内割)とし、解膠剤は杯土の乾燥重量の約0.1%から0.3%添加される。そこで本研究では、乾燥磁土粉末に対する外割の比率で水分量35%から5%刻みの5段階(内割換算26%~35%)、水ガラスは0.05%刻みの6段階に分けた組み合わせで磁土ペーストを製作した。テストプリントについては、これまでの研究を踏まえた上で造形が可能と考えられる添加量から順に行うことにし、磁土ペーストを材料貯蔵部からノズル先端まで充填させ、ノズルから10mm程度磁土ペーストを排出してからプリントを行った。プリント条件は積層ピッチ1mm、プリントスピード20mm/sとして器様のモデルをそれぞれ出力した。

テストプリントの結果を表1に示す。空気混入による積層の乱れが部分的に見られるもののA、B、Cが概ね良好な結果となった(図5、図6、図7)。3つの中では、Bが最も積層が整っており、水と水ガラスのバランスが良いと考えられる。一方でCは、3つの中では水ガラスの添加量が最も多かったため、磁土ペーストの流動性が高く排出量にばらつきが生じ、A及びBに比べて積層がやや乱れたと考えられる。なお、表1の造形不可「硬い」としたものは、磁土ペーストが硬くノズルから押し出すことができなかつたもので、「やや硬い」はノズルから押し出せるが、流動性が低く積層が途切れたため中断したものである。一方「柔

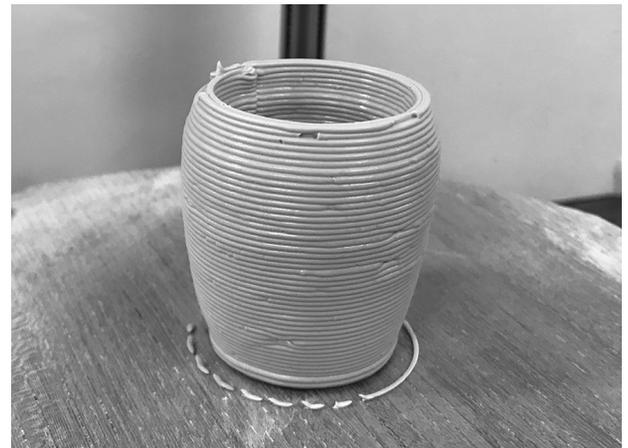


図5 Aの出力結果



図6 Bの出力結果



図7 Cの出力結果

らかい」としたものは、液状で積層できなかつたもので、「やや柔らかい」は、積層途中で自重で崩壊したものである。テストプリントの結果から水分量及び水ガラスとともに僅かな範囲でのみ造形が可能ということがわかる。

2.3. レオメーターによる粘度測定

テストプリントで良好な結果が得られたA、B、Cの磁土ペーストについては、水と水ガラスを所定量加えて混合した後24時間静置し、室温21.0度、恒温槽23.0度に設定したレオメーター（粘度粘弾性測定装置：Thermo Elemental HAAKE RS6000）で粘度測定を行った（図8）。なお、測定開始から3分後の粘度を磁土ペーストの粘度とした。

粘度測定の結果、Aは3.26Pa・s、Bは3.06Pa・s、Cは2.58Pa・sであり、磁土ペーストの粘度は2.58～3.26Pa・sの間で安定した出力ができると考えられる。

3. 磁土ペーストに添加する解膠剤の検討

解膠剤には、水酸化ソーダ、水ガラス、炭酸ソーダ、ソーダ燐酸塩、アルミン酸ソーダ、蓚酸ソーダ、没食子酸ソーダ、タンニン酸ソーダ、蓚酸アンモン、水酸化リチウム、アルミン酸リチウム、クエン酸リチウム等があり、窯業界では水ガラスが最も多く用いられている。水ガラスには、SiO₂とNa₂Oの混合比率（モル比）によって1号から3号までの種類があり、濃度の高い1号は産業的によく用いられているものの、少量の泥漿を作製する際に扱いにくいことから、一般的には3号が使われることが多い。解膠剤は、その効果を高めるために陶土の特性に合わせて他の解膠剤を併用することも多く、例えば、硫化鉄等を含む陶土を泥漿にする際には、時間経過に伴う陶土粒子の再凝



図8 Thermo Elemental HAAKE RS6000

集を防止するために水ガラスとポリ燐酸系のディーフが併用される。ディーフは、水ガラスに比べて強力な解膠剤として知られており、通常はディーフの白い粉末を水に溶かし、5～10%の水溶液にして使用する。水溶液は粘度が低くサラサラとした無色透明で水ガラスのような大きな粘性は持たない。解膠剤の選択と添加量については、陶土の特性や吸着イオンの種類と量、水中の不純物等考慮すべき点が多くあり、最適な添加量を導くための実験と分析が不可欠である。そのため、本研究において解膠剤を広く探るには限界があることから、今回は水ガラスとともに泥漿に添加されることが多いディーフに着目することにした。

4. 実験2

4.1. 磁土ペースト三種の粘度測定

本研究で作製する磁土ペーストは、圧力鋳込み等で用いられる泥漿をモデルにしているが、一般的に泥漿は、成形した素地の歪みを小さくするために含水率を可能な限り小さくすることが望まれる。そこで、実験1のテストプリントの結果より磁土ペーストの水分量を40%として「水ガラス」、「ディーフ（株式会社竹昇精工）」、水ガラスとディーフの混合量を1：1とした「1：1混合液」をそれぞれ0.05%ずつ添加し、粘度測定を行った。図9から図11に磁土ペースト三種の解膠曲線を示す。

図9の水ガラスを解膠剤として添加した磁土ペー

ストの粘度は、0.05% の 3.88Pa・s から 0.25% の 1.90Pa・s まで徐々に低下し、0.25% 以降は一定の値を示した。0.25% 以降は磁土粒子の分散が限界に達し、流動性が最も高くなっている状態と考えられる。

図 10 のディーフを解膠剤として添加した磁土ペーストの粘度は、0.05% では 3.15Pa・s の値を示したが、0.1% 添加時には 1.31Pa・s まで急激に低下し、0.15% 以降はほぼ一定の値を示した。0.15% 以降は磁土粒子の分散が限界近くに達し、流動性が極めて高くなっている状態と考えられる。

図 11 の 1 : 1 混合液を解膠剤として添加した磁土ペーストの粘度は、0.05% では 3.87Pa・s の値を示したが、0.15% 添加時には 1.48Pa・s まで急激に低下し、0.2% 以降はほぼ一定の値を示した。0.2% 以降は磁土粒子の分散が限界に達し、流動性が最も高くなっている状態と考えられる。

解膠曲線を比較すると、ディーフは僅かな添加量で泥漿の粘度が著しく低下しており、強力な解膠剤であるということがわかる。また、ディーフ及び 1 : 1 混合液のプリント可能な粘度の範囲は、水ガラスよりも更に狭くなっているということがわかる。

4.2. ディーフ及び 1 : 1 混合液を使った磁土ペーストのテストプリント及び結果

次に、実験 1 の粘度測定の結果から 2.58 ~ 3.26Pa・s の間の値となるように解膠剤の添加量を調整し、ディーフを 0.05% とした「g」と 1 : 1 混合液を 0.075% とした「s」を使いテストプリントを行った。なお、「g」の粘度は 3.15Pa・s、「s」の粘度は 3.10Pa・s である。

テストプリントの結果、「g」、「s」とともに概ね良好な結果となった(図 12、図 13)。従って、実験 1 で得ら

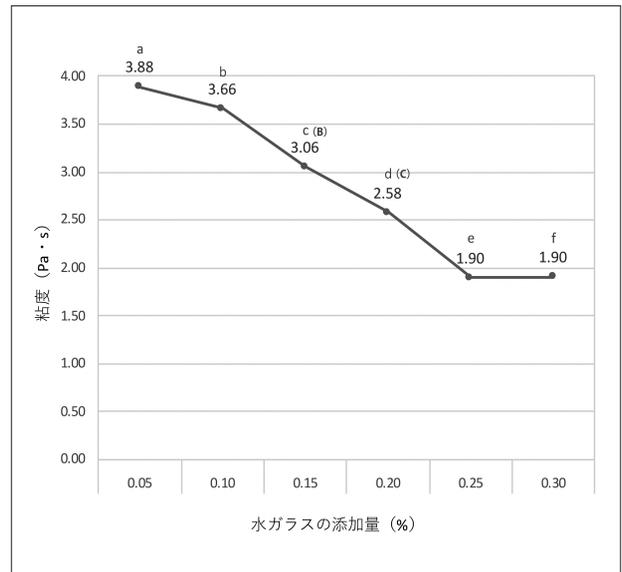


図 9 水ガラスの解膠曲線

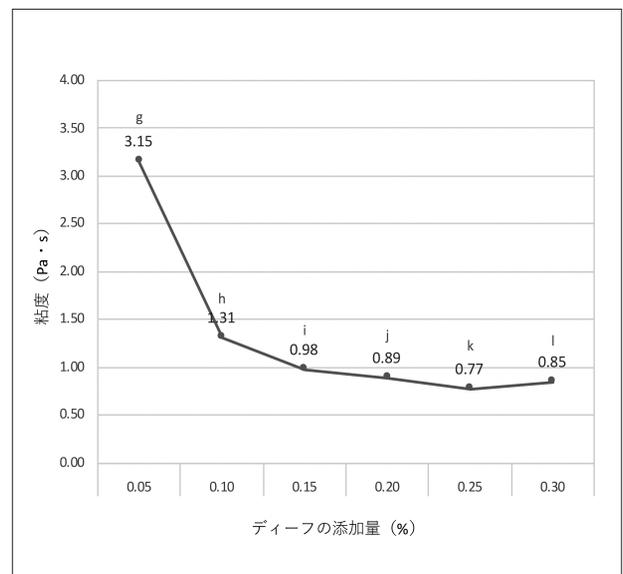


図 10 ディーフの解膠曲線

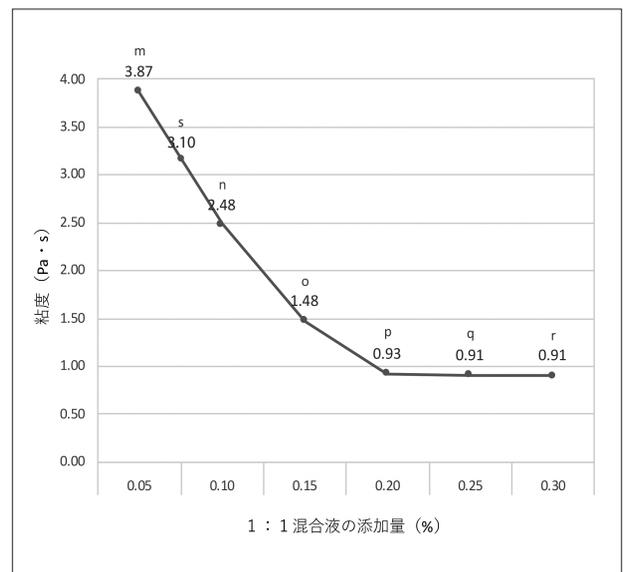


図 11 1 : 1 混合液の解膠曲線

れたプリント可能な粘度の範囲は、水ガラス以外の解膠剤を用いた場合でも当てはまるということが考えられ、立体物を造形できるか否かは、磁土ペーストの粘度が強く関係していることが考えられる。しかし、「s」は「g」に比べて排出はスムーズだったが磁土ペーストにいわゆる“コシ”がなく、排出量が不均一であることから積層が若干乱れている。

5. 磁土ペースト含水率の検討

一般的に泥漿は、成形した素地の急激な乾燥収縮によるトラブルを避けるため解膠剤を添加し、できるだけ含水率を小さくするという事は先述したが、磁土ペーストも同様に、急激な乾燥収縮によるひび割れやプリントベッドからの剥がれを防止するために水分量を抑える必要があると考えられる。また、ディーフは強い分散効果が得られることから、ごく僅かな水分量で磁土ペーストが作製できると考えられる。そこで、ディーフ及び1：1混合液の添加量と水分量の関係を確認するため、水分量を5%刻みの4段階、解膠剤を0.05%刻みの6段階に分けた組み合わせで磁土ペーストを作製し、最適な水分量について検討を行った。

表2に示すディーフと水分量の組み合わせでは、表中に網掛けで示しているが、ディーフを0.15%以上添加した際に水30%と35%の間で磁土ペーストが急激に軟化し、ペーストを匙で掬うと糸を引くように垂れる現象(図14)が現れた。また、表3の1：1混合液も同じく0.20%以上添加した際に水30%から35%の間でディーフと同様の現象が現れた。これは、解膠剤によって磁土ペーストの流動性が極めて高くなっている泥漿と同様の状態と考えられ、一定以上の添加で一緒に泥漿状になったことから、磁土ペーストを調整



図12 「g」ディーフを0.05%添加したもの



図13 「s」1：1混合液を0.15%添加したもの

表2 磁土ペーストのディーフと水分量の組み合わせ

ディーフ 水	0.05%	0.10%	0.15%	0.20%	0.25%	0.30%
25%	—	—	—	—	—	—
30%	—	不可 (硬い)	不可 (硬い)	不可 (硬い)	不可 (硬い)	不可 (硬い)
35%	不可 (硬い)	ア	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)
40%	g	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)

表3 磁土ペーストの1：1混合液と水分量の組み合わせ

1：1 水	0.05%	0.10%	0.15%	0.20%	0.25%	0.30%
25%	—	—	—	—	—	—
30%	—	不可 (硬い)	不可 (硬い)	不可 (硬い)	不可 (硬い)	不可 (硬い)
35%	不可 (硬い)	不可 (硬い)	イ	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)
40%	不可 (硬い)	s	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)	不可 (柔らかい)

するには解膠剤の量が多すぎるということが考えられる。また、ディーフの強い分散効果によって、水分量5%という極めて僅かな添加量の差で、粘度が練土状から泥漿状に大きく変化しているため、ペースト状に調整するには微妙な調整が必要となり現実的でないと考えられる。その一方で、練土と泥漿のおおよそ中間の柔らかさになる組み合わせとして「ア」と「イ」が抽出されたため、テストプリントを行うことにした。なお、表中に「ー」としている組み合わせは、乾燥磁土粉末が十分に湿らず、練土状にならなかったものである。

テストプリントの結果を図15及び図16に示す。「ア」、「イ」ともに磁土ペーストの流動性が高く、いわゆる“コシ”がない状態で、排出された積層が自重で僅かに沈み、磁土ペーストが空中でノズルから排出されることで積層が蛇行する現象が現れた。また、「ア」に至っては自重で全体の形状が崩れ始めたためプリントを中断した。これらの磁土ペーストを調製する際には、適切な粘度がありプリントできる硬さに思われたが、実際にプリントをしてみると明らかに粘度が低く流動性が高いものであった。これは、静止状態ではゲル状になり振動や攪拌を与えるとゾル状になるチキソトロピー性が強く現れていることが原因と考えられ、見かけ粘度によって実際の粘度よりも高く感じられたものと考えられる。これら磁土ペーストの粘度計測の結果は「ア」が $2.21\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、「イ」が $2.192\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、立体の積層造形が可能である粘度 $2.58\sim 3.26\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲に当てはまらず、テストプリントの結果と合致している。以上の結果から、ディーフを添加する場合には「g」、1:1混合液を添加する場合には「s」の添加量が最適であると考えられ、解膠剤がこれらの添加量よりも多く添加されると流動性が高くなり保形性が



図14 糸を引くように垂れる様子



図15 「ア」ディーフを添加したテストプリントの結果



図16 「イ」1:1混合液を添加したテストプリントの結果

著しく低下すると考えられる。

6. 考察

水分量と解膠剤の添加量の関係を粘度のみでみてみると、単純に解膠剤を多く添加することによって水分量を抑え、粘度を小さくできると考えられたが実際には、粘度は小さくできるが流動性が高くなり造形物の形状が保持できなくなるということが判明した。つまり、解膠剤を多く添加することで磁土ペースト内の粒子の分散が進み、形を維持するための凝集した粒子が少なくなったことから流れやすくなり、保形性が低下したと考えられる。すなわち泥漿では、解膠剤を加え含水率を抑えつつ流動性が高いものが求められるが、3Dプリンティングに用いる磁土ペーストには、ある程度の凝集した粒子を残す必要があるため、一定量の解膠剤を添加した上で、水を使って粘度を微調整する方法が適切であると考えられる。また、今回のテストプリントで出力した器様のモデルは、外寸で50×40mm程度の大きさであるが、造形物の寸法が大きくなるに従って、磁土ペーストは粘度が高く乾燥しにくいものが必要となり、それに応じて3Dプリンタには硬い磁土ペーストを押し出せるパワーと部品の強度が必要になる。つまり、本研究で得られた立体を積層造形できる粘度と水分量及び解膠剤の添加量の値は、造形物の寸法と3Dプリンタの性能によって変動するものと考えられる。本研究で使用した3Dプリンタは、本来プラスチックを材料とする熱溶解方式3Dプリンタを改造したものであり、ホームセンターなどにある身近な素材と3Dプリントしたプラスチックパーツ、ごく一般的なモーターを使用している。従って、機械的剛性や部品の強度、モーターのパワーな



図17 排出圧力による部品の変形・破損



図18 粘度が高すぎてプリントを中断した造形物

どは最低限のものであり改善の余地が残されている。今回テストプリントを行う中で、部品の強度が足りず磁土ペーストを押し出す力に負けてギヤボックスが破損したことがあり(図17)、部品強度が高ければ今回得られた粘度の最適値より高い粘度の磁土ペーストが出力できた可能性が高い(図18)。より粘度が高い磁土ペーストを出力できるようになることで、造形物の寸法や形状のバリエーションが増え、3Dプリンタの汎用性を高めることができると考えられる。そのため今後、3Dプリンタの構造や部品を改良する必要が

ある。以下に現在の3Dプリンタの問題点または改善すべき点について記す。

【ホースを除去する】

ホースにはノズルに合わせて動くフレキシブルさが必要であるが、ホースが動き変形することによって磁土ペーストを押し出す圧力が変化すると考えられ、特に流動性が高い磁土ペーストを用いた際にその影響が顕著に現れた。「s」の造形物を真横から見たものを図19に示すが、左右の形状が違うということがわかる。また、材料貯蔵部からノズルが離れているため、プリント毎にホースに磁土ペーストを充填する必要があり手間がかかる上、空気の混入を完全に防ぐことが極めて困難である。更に磁土ペーストの排出時にホースが内部からの圧力によって膨張するため、磁土ペーストの排出量をコントロールできない一因となっている(図20)。そもそも磁土ペーストは、剪断応力が一定の値以上に達しなければ流動が起こらない塑性流体であるため、排出を出したり止めたりする動きをモーターのみで制御することが難しい。従って、一筆書きのように連続する造形法をとることが現実的と考えられるが、より複雑な形状の出力を目指すならば、磁土ペーストには一定の圧力を加え続けながら、コックのようなもので排出をコントロールする手法を考える必要がある。

【ギヤボックスの強化及びモーターの高出力化】

構造部品やモーターを強化することによって、より粘度が高い磁土ペーストを排出できるため、積層の荷重に対する強度が増し、寸法の大きなものが造形できるようになると考えられる。更に、外部からの圧力に対する抵抗も増すことから、流動性が高い磁土ペーストで発生した排出量のバラツキによる積層の乱れも

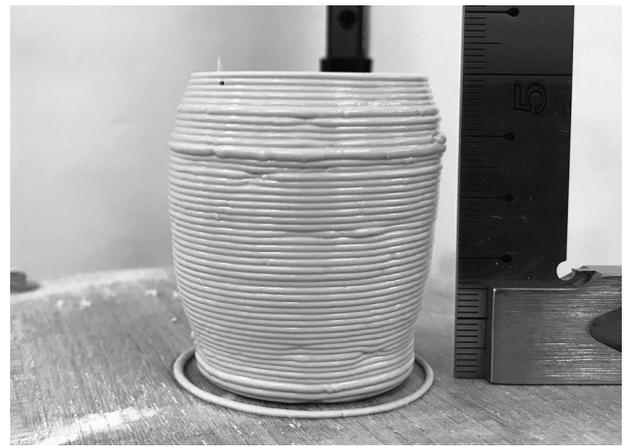


図19 流動性が高いものに顕著に見られる形状の偏り



図20 ホースが動き変形することによる排出量への影響

抑制され、より安定したプリントが可能になると考えられる。

【取り替えが容易なプリントベッドへの変更】

3Dプリンティングにおける磁土ペーストへの解膠剤の添加は、緩やかに時間をかけて乾燥させることで、磁器生素地の急激な乾燥収縮を防ぎ造形物のひび割れや剥がれを防いでいるが、視点を変えると乾燥するまで造形に時間をかけられるということでもあり、積

層ピッチやノズル径をさらに小さくすることで、より繊細な形状を造形できる可能性が考えられる。しかし一方で、造形物が十分に乾燥するまで触れることができないということでもあり、効率面を考えるとプリントベッドを容易に取り外せるタイプのものに交換する必要がある。

以上の項目について今後取り組んでいきたい。

7. おわりに

本研究では、立体を積層造形できる磁土ペーストの条件として、乾燥磁土粉末に対する比率（外割）で水分量を40%とした場合に、各解膠剤の適切な添加量は水ガラス0.15%、ディーフ0.05%、1:1混合液0.075%であり、粘度が $2.58\text{Pa}\cdot\text{s}$ ～ $3.26\text{Pa}\cdot\text{s}$ のときに積層が安定するということが明らかになった。また、ディーフを使用することにより、天草陶土以外の硫化鉄等を含む陶土も3Dプリントできる可能性が広がった。しかし、今回得られた結果は、本研究で使用した3Dプリンタに限って言うことであり、構成部品が異なるどのような形態の3Dプリンタを使っても立体を造形できる条件であるかということについては別途検証していく必要がある。また、今後の課題として、磁土ペーストを押し出す力と粘度との関係やノズル径の影響など、明らかにすべき点がいくつか考えられるが、まずは3Dプリンタの構造や部品を見直し、より粘度が高い磁土ペーストを排出できるようになることが次の目標として考えられる。今後は、ギヤボックスの強化とモーターの高出力化を行い、ノズルと材料貯蔵部を一体化させた部品の設計を行っていききたい。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 17H07297 の助成を受けたものです。

本研究におけるレオメーターを使用した粘度測定は、九州産業大学総合機器センターで行いました。スタッフのみなさんの多大なるご協力に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Andrew Martin (2007) 「The Essential Guide to Mold Making & Slip Casting」, Lark Books
- [2] 岩井津一, 若林明, 各務芳樹, 素木洋一, 太田千里, 古内重正, 吉木文平, 宇田川重和, 浜野健也, 近藤連一, 大津賀望, 鯉江七郎, 滝沢一貴, 加藤悦三 (1965) 「セラミック原料解説集 カ」 窯業協会誌 73 巻 835 号, pp.C151-C156, 公益社団法人日本セラミックス協会
- [3] 上田隆宣(2015)「レオロジー測定の実務とデータの活かし方」, 日刊工業新聞社
- [4] 椿淳一郎, 森隆昌, 佐藤根大士 (2016) 「基礎スラリー工学」, 丸善出版
- [5] 長江重和 (2005) 「やきものネット技法シリーズ 鑄込み入門基礎編」, 株式会社コエランス
- [6] 濱川和洋 (2016) 「陶磁器直接造形のための3Dプリンタの試作」九州産業大学柿右衛門様式陶芸研究センター論集第12号, pp.65-104, 九州産業大学柿右衛門様式陶芸研究センター
- [7] 濱川和洋 (2017) 「3Dプリンタのための磁器材料に関する研究」九州産業大学柿右衛門様式陶芸研究センター論集第13号, pp.37-42, 九州産業大学柿右衛門様式陶芸研究センター
- [8] 古田秀治, 蒲地伸明, 寺崎信 (2012) 「泉山陶石を活用した陶磁器製品製造プロセスの開発」佐賀県窯業技術センター研究報告書, pp.17-21, 佐賀県窯業技術センター
- [9] 柳原明彦 (1986) 「石膏技法」, 美術出版社