

## 新世代磁器の開発

蒲地 伸明  
佐賀県窯業技術センター

自己施釉磁器は素焼き工程の省略による CO<sub>2</sub>排出削減だけでなく、複雑で高度な技術が必要な施釉工程を省くことで歩留まりの向上が期待できる。これまで、素地中のガラスを増加させることで磁器表面を熔融させたり水溶性のアルカリを表面に濃縮させてから焼成する方法が試みられたが、施釉磁器と同等の外観を持つ自己施釉磁器を得ることは困難であった。本研究では磁器素地に強固な骨格構造を形成した後、ブローティングにより素地中のガラスを表面に押し出し自己施釉を実現することを試みた。結果、100 μm 以上の明確な釉層を持つ自己施釉磁器の開発に成功した。開発した磁器は焼成温度による軟化変形の変化が少なく、従来の自己施釉磁器のような繊細な温度管理も必要ない。また嵩比重は従来磁器の 2.3~2.4 よりも 1 割程度低下し軽量化も実現した。

キーワード: 磁器、自己施釉、コーディエライト

## Development of new generation porcelain

KAMOCHI Nobuaki  
Saga Ceramics Research Laboratory

Self-glazed porcelain is expected not only to reduce CO<sub>2</sub> emissions by eliminating the biscuit firing process, but also to improve yield by eliminating the glazing process. Although various types of self-glazed porcelain have been proposed, achieving a thick glaze layer comparable to that of traditional glazed porcelain has remained challenging. In this study, we tried to develop self-glazed porcelain by reinforcing the porcelain body's structure and then extruding the glass in the body to the surface by using blotting phenomenon. As a result, we successfully developed self-glazed porcelain with a glaze layer of more than 100 μm. The developed porcelain has low firing deformation and does not require delicate temperature control. The bulk density was about 10% lower than that of traditional porcelain (2.3 to 2.4).

**Key Words:** porcelain, self-glazing, cordierite

### 1. はじめに

自己施釉磁器は素焼き工程の省略による CO<sub>2</sub>排出削減だけでなく、複雑で高度な技術が必要な施釉工程を省くことで歩留まりの向上が期待できることから、近年多くの研究報告が行われている。これまで報告されている研究では主に2つの方法が提案されている。一つは従来の磁器組成中のアルカリ金属、アルカリ土類金属成分を増やしたり、低融点のフリットを添加したりすることで素地をガラス化し表面を滑らかにしたものである<sup>1,2)</sup>。しかしながらこの方法では焼成変形との兼ね合いから、従来の透明光沢釉のような 100 μm を超える透明なガラス層を表面に形成することは難しく、マット釉調の質感を実現することが限界であった。他方は主にジオポリマー組成物を焼成したもので、原料に含まれる水溶性のアルカリ成分が乾燥時に

表面に濃縮することで焼成時に素地表面のみが熔融しガラス層を形成するものである。こちらは 100 μm を超える釉層を実現した報告もあるが<sup>3)</sup>、一般的な製品形状では水溶性アルカリ成分は縁部など乾燥の早い部分に濃縮しやすいことから、製品表面全体に均質に自己施釉させることは困難であると考えられる。これらの方法とは別にマグネシア系の素地にアルカリ金属を反応させて 20-40 μm 程度の自己施釉を実現した報告もあるが、釉厚が薄く一般的な施釉磁器とは言い難い<sup>4)</sup>。このように、これまで報告されている自己施釉磁器は釉層の質感や厚み、軟化変形、ブローティング等の問題から、一般的な施釉磁器の代替とはなり得ない。

一方で著者は平成 15 年度に肥前地区で通称 CA 磁器と呼ばれる、磁器化後の軟化変形のない特殊な焼結機構

を持つ磁器を開発実用化した<sup>5)</sup>。CA 磁器は焼結時に原料由来のコランダム粒子を連結するようにコーディエライト結晶が晶出することで強固な骨格構造を形成し軟化変形を防止することが明らかになっている<sup>6)</sup>。そこで、新たな自己施釉の手段として、従来のCA磁器の骨格構造をより強固にすると同時にガラスマトリックスの粘性を低下させることで、過焼成によるブローティングを利用し磁器表面にガラスを十分に滲出させ、一般的な施釉磁器と同様の素地と釉層が明確に分かれた構造を持つ自己施釉磁器を実現できると考えた。この方法であれば、ブローティングによる内部気孔の増加による軽量化、低熱伝導化等の機能性向上も同時に期待できる。

結果、本研究により100 $\mu$ m以上の透明釉層を持ちながら軟化変形に温度依存性のない自己施釉磁器(以下、「NG磁器」と記す)の開発に成功した。本報告では、開発したNG磁器の代表的な組成を例に焼結特性および自己施釉機構の報告を行う。

## 2. 実験方法

天草撰上陶土(有限会社淵野陶土)40%、本山蛙目粘土特級(株式会社加仙鉱山)15%、焼タルク(佐賀県陶磁器原料)27%、ネフェリン(佐賀県陶磁器原料)1%、骨灰(太平窯業薬品株式会社)2%、アルミナ SA34(日本軽金属ホールディングス株式会社)15%を水とディーフ(太平窯業薬品株式会社)0.10%と共にアルミナポットに投入しジルコニアボールを用い1時間粉碎混合し含水率30%の泥しょうを得た。泥しょうを石こう型に流し込み20 $\times$ 6 $\times$ 120mmの成形体を得た。乾燥後、湿ったさらし布を用いて表面仕上げを行い、電気炉を用い種々の焼成条件で焼成を実施した。焼成温度は共通熱履歴センサーリファサーモ(JFCC製)を用い確認した。焼成変形試験は幅100mmの焼成治具上で試料を焼成することで実施した。高比重、開気孔率、吸水率の測定はASTM C373で、真比重の測定はJIS K0061により実施した。また試料を試料切断機(マルト一製:MC-171)で長さ方向に垂直に切り出したのち鏡面研磨(ムサシノ電子株式会社製:MA-150)を行い金属顕微鏡(オリンパス株式会社製:BX52)で気孔形状を確認した。さらに4.6%HFで15秒エッチングを行った後、組織観察を金属顕微鏡にて実施した。結晶相は

XRD(リガク・ホールディングス株式会社製:SmartLab)で確認した。試料表面の化学組成は焼成体を直接ホルダーにセットし蛍光X線分析装置(リガク・ホールディングス株式会社製:ZSXPrimusII)のFP法により確認した。

## 3. 結果

### 3.1 焼曲試験

試料は各設定温度(1150 $^{\circ}$ C、1200 $^{\circ}$ C、1250 $^{\circ}$ C、1300 $^{\circ}$ C、1350 $^{\circ}$ C)まで100 $^{\circ}$ C/hで昇温し1時間保持を行った。焼成後、自然冷却したNG磁器の焼曲試験試料の外観を図1に示す。図中の温度はリファサーモの指示温度であり、1300 $^{\circ}$ C未満はTYPE L、1300 $^{\circ}$ C以上はTYPE Mを用いた測定値である。図から1281 $^{\circ}$ C、1330 $^{\circ}$ C焼成試料には自己施釉により生じたな釉層の光沢が明確に確認され、1234 $^{\circ}$ C焼成試料においては“かいらぎ状”の釉が認められた。また、1125 $\sim$ 1330 $^{\circ}$ Cのすべての温度範囲で軟化変形量はほぼ一定であった。なお、1330 $^{\circ}$ C焼成体では中央に裂けたような亀裂が生じていたが、表面付近の亀裂の大部分はガラスで充填されていた。

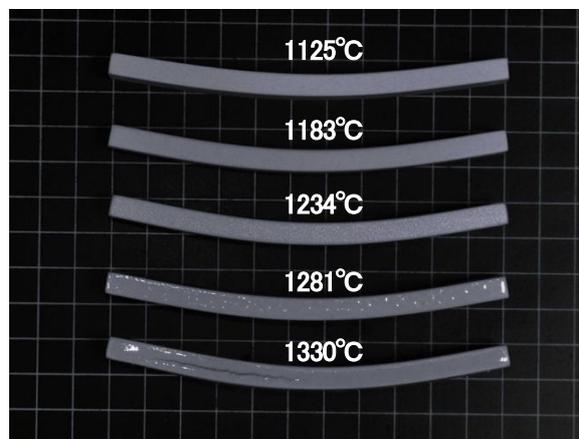


図1 焼成温度の異なる焼曲試験の結果  
(昇温速度100 $^{\circ}$ C/h 保持時間1h)

### 3.2 表面観察

図2に各焼成温度におけるNG磁器表面の金属顕微鏡写真を示す。1183 $^{\circ}$ Cでは一般的な締焼素地の状態であるが、1234 $^{\circ}$ Cでは明確なガラスの滲出が確認できる。1281 $^{\circ}$ Cになるとガラスが全面を覆っているもののガラス中に粒状の物質が確認され、顕微鏡では一般的な施釉磁器の表面のようになめらかには見えない。粒状の物質はXRDでコーディエライト結晶であることが確認できた。

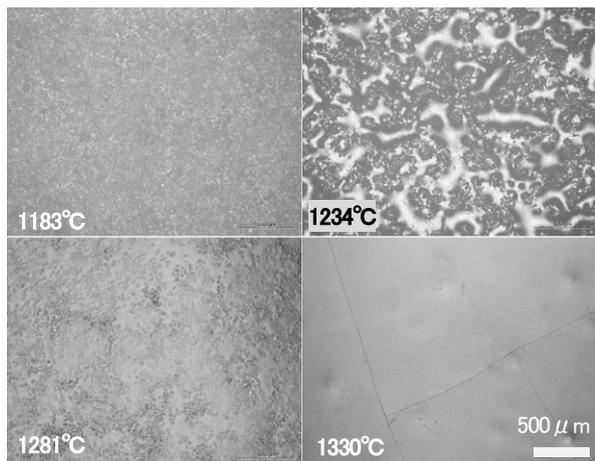


図2 焼成温度による試料表面の状態変化。  
(昇温速度 100°C/h 保持時間 1h)

1330°Cではコーディエライト結晶は消失し一般的な施釉磁器と同等の表面状態となり、同時に貫入が観察された。

### 3.3 表面分析

焼成温度の異なる試料表面の蛍光X線FP法による化学組成分析結果を図3に示す。実線のグラフは第1軸に示すSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量を示しており、破線は第2軸のアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物及びリン酸化物の含有量を示している。結果は3点を測定した平均値であり、誤差表記は測定値の最大、最小値を示している。1125°Cと1183°Cでは化学組成はほとんど変化していない。1234°CではSiO<sub>2</sub>の含有量が増え、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が低下していることからガラスの表面への滲出が確認できる。また、CaOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量も明確に増加した。一方でMgOの含有量の増加は1281°Cから認められた。

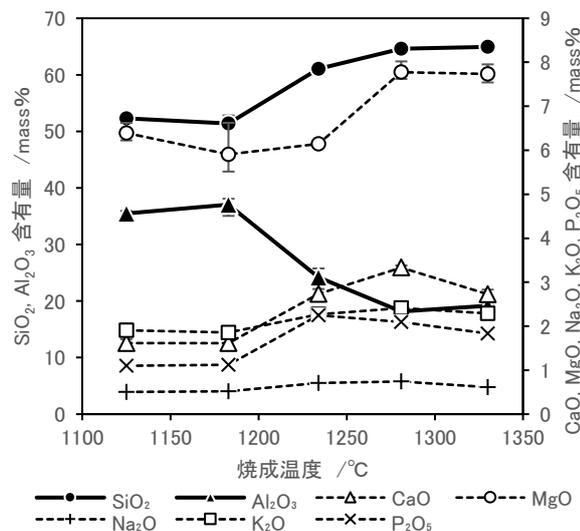


図3 焼成温度による試料表面の化学組成変化。  
(昇温速度 100°C/h 保持時間 1h)

1330°Cでは1281°Cと比較してCaOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の若干の減少は認められるが、他の成分の含有量に大きな変化は確認できない。

### 3.4 気孔形状観察

図4に断面を鏡面研磨した試料の金属顕微鏡像を示す。右下の1330°C中心部を除き各写真で上が試料中心方向、下が試料表面となる。黒く見える部分が気孔であるが、1125°Cでは全面に連続気孔が確認でき緻密化途中であることが分かる。1183°Cでは気孔は大部分が閉気孔化しており、白くみえる緻密化した領域も増えている。また、この温度までは試料の中心と外側で気孔の分布に明確な差はないように見える。1234°Cになると気孔数はさらに減少し、サイズは大きくなった。同時に表面が他の温度に比べ凸凹しており、凸部には気孔が無いことから表面へガラスの滲出が発生していることが判る。1281°Cでは気孔サイズがさらに大きくなるとともに試料表面に100 μmを超える明確な釉層が形成されている。

1330°Cでは釉層の厚みはさらに増し、貫入発生による表面に垂直方向の割れも確認できた。また1281°Cまではほぼ平だった表面が盛り上がっている。この温度では写真右下に示すように試料中央部に巨大な空隙が存在して

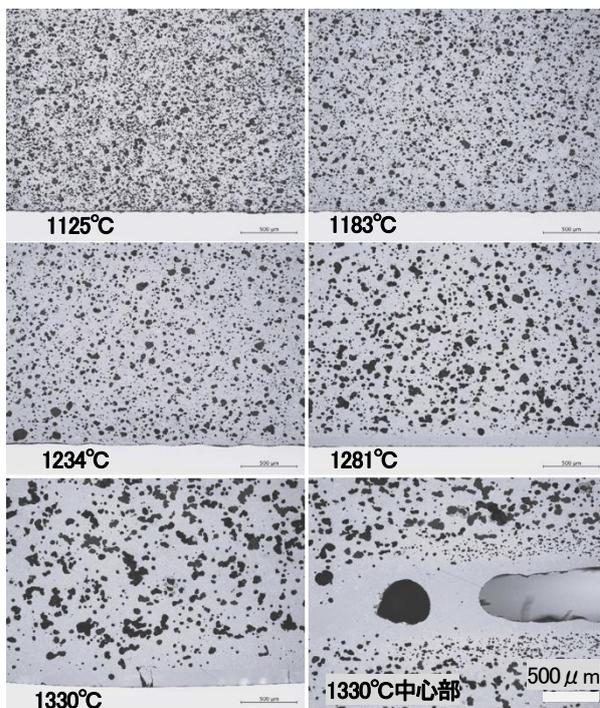


図4 焼成温度による気孔形状変化。  
(昇温速度 100°C/h 保持時間 1h)

おり試料表面のふくらみは中央部の空隙の形成によるものと確認できた。

### 3.5 開気孔率、嵩比重

図5にNG磁器の焼成温度と開気孔率、嵩比重の関係を示す。結果は3点を測定した平均値であり誤差表記は測定値の最大、最小値を示している。1125℃では開気孔率が10%以上あるが、1183℃では1%未満となった。この時の吸水率は0.41%とほぼ磁器化していると判断できる。一方で嵩比重はほとんど増加していない。一般的な磁器であれば開気孔率が10%以上減少すれば嵩比重は明らかに上昇するため<sup>7)</sup>、これはNG磁器特有の焼結特性である。1234℃で開気孔率は0.24%と最も低くなった。しかしながら嵩比重は1183℃焼成体よりも減少した。1281℃では開気孔率はほとんど変化していないが、嵩比重は0.1以上低下し、2.14となった。1234℃及び1281℃での吸水率は0.20%未満と完全に磁器化していると判断できる。一方で、1281℃の真比重は2.53であり相対密度は0.85と磁器化した試料としては異常に低い値となった。1330℃では開気孔率が再び上昇しているが、これは図3右下で示した試料中央部の空隙が図1の1330℃焼成体に見られる亀裂のように外まで貫通した試料が存在した影響であり、最大、最小値の差が大きくなっているのも試料中央部の空隙の表面への貫通の有無により測定値が大きく変化したことが原因となっている。

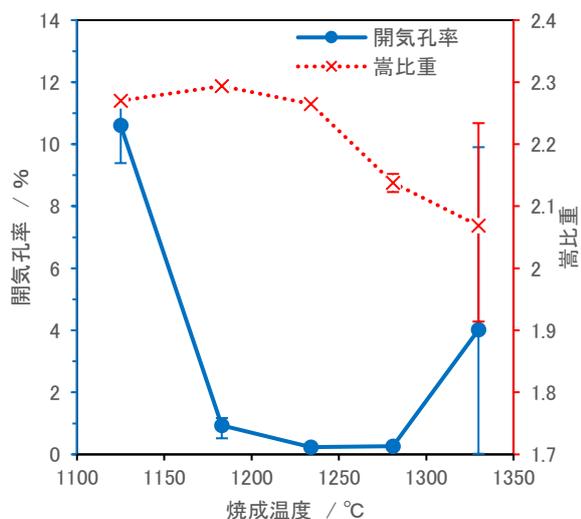


図5 焼成温度と開気孔率、嵩比重の関係  
(昇温速度 100°C/h 保持時間 1h)

### 3.6 結晶相

図6に焼成温度による結晶相の変化を示す。なお測定試料は表面に滲出した釉層を削り取った素地部分を粉砕したものである。確認された主要な結晶相は原料由来のα-石英、コランダムとコーディエライトであった。1125℃では石英のピーク高さが最大であったが、昇温に伴いα-石英、コランダムのピーク高さは減少しコーディエライトのピークが増加した。特にα-石英のピーク高さは減少が顕著であり、1330℃ではほぼ消失し1330℃における主要な結晶相はコーディエライトとコランダムとなった。

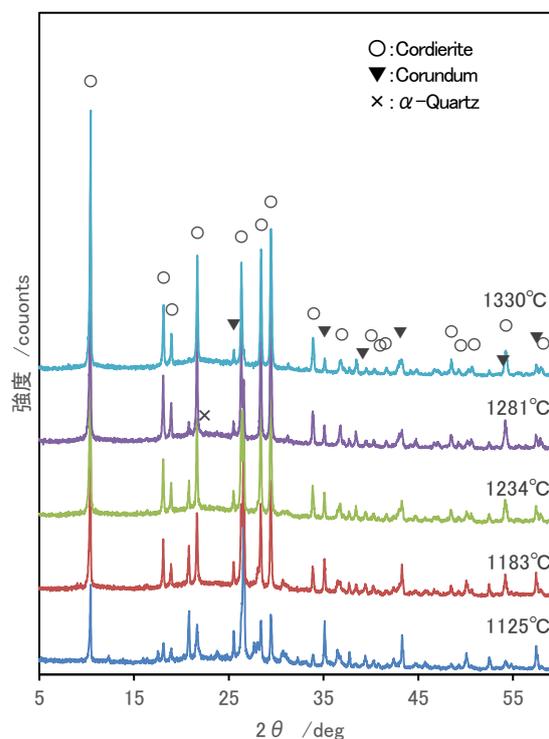


図6 焼成温度による結晶相の変化  
(昇温速度 100°C/h 保持時間 1h)

### 4. 考察

焼曲量が焼成温度の上昇によらずほとんど変化しないことから、NG磁器はCA磁器と同様にコランダム結晶をコーディエライト結晶が連結した強固な骨格構造を持つことが分かる。図7に1330℃焼成体の組織を示す。XRDの結果からこの温度における主要な結晶相はコーディエライトとコランダムであった。右の拡大写真中“G”で示した薄いグレーの部分がガラスマトリックスであり、“C”で示す

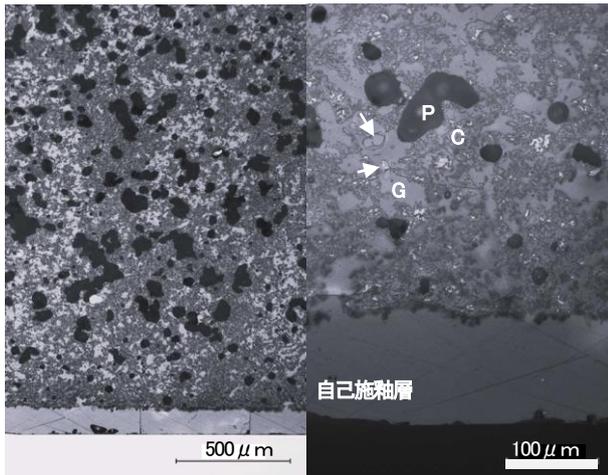


図7 1350°C設定焼成体の組織(4.6%HF:15s).  
(昇温速度 100°C/h 保持時間 1h リファサーモ支持温度 1330°C)

濃いグレーの部分がコーディエライト結晶、コーディエライト結晶領域中の小さな白い部分がコランダム結晶、“P”でしめす黒い部分が気孔となる、矢印で示すわずかに観察される亀裂に囲まれた明るいグレーの部分は石英粒子である。図から明らかのようにコーディエライト結晶はコランダム結晶と共に連続した網目状の強固な骨格構造を形成している。また左の低倍率の写真からこの骨格構造により気孔形状が抑制されていることが分かる。図4に示したようにNG磁器中の気孔は昇温と共に膨化するが、膨化は骨格構造で抑制されるため、ガラスマトリクス部分を選択して進行する必要がある。気孔膨化の圧力によって素地中のガラスマトリクスは骨格構造の隙間を通過して移動し、最終的に表面に滲出し釉層を形成する。すなわち、NG磁器における自己施釉機構は従来の自己施釉セラミックスで報告されてきた表面の熔融によるものではなく、素地中からのガラスの滲出という全く新しい機構によることが明らかになった。

NG磁器における自己施釉が強固な骨格構造の形成とブローティングによるガラスマトリクスの移動によるものであれば、焼曲量やガラスの滲出量は焼成条件の影響を受けると考えられる。そこで昇温速度の違いによる焼曲、開気孔率、嵩比重の確認を行った。図8に焼曲試験の結果を示す。なお、50°C/h、100°C/h、200°C/hで昇温し1300°Cで1時間保持した時のリファサーモTYPE Lの指示温度はそれぞれ1288°C、1281°C、1277°Cであった。リファサーモの指示温度の低い200°C/h昇温試料の軟化

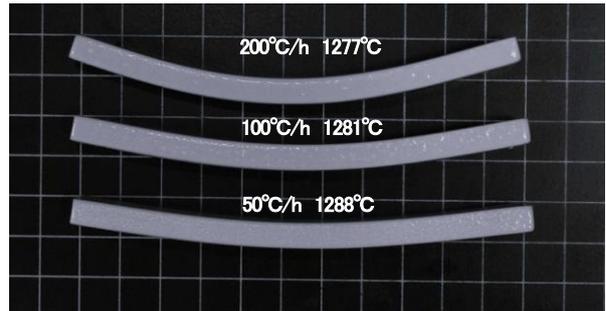


図8 昇温速度の異なる1300°C焼曲試験の結果。  
(1300°C設定 保持時間 1h 図中の温度はリファサーモ支持温度)

変形が大きく、指示温度の高い50°C/h昇温試料の軟化変形が小さくなる一般的な磁器素地と逆の傾向が確認された。また釉の状態を確認したところが50°C/h試料のはいらぎ状から200°C/h試料のなめらかな状態へ変化しており、ガラスの滲出量は昇温速度の速い試料ほど多くなっている。

図9に昇温速度と開気孔率、嵩比重の関係を示す。開気孔率はほとんど変わらないが、嵩比重は昇温速度が速くなるほど高くなる傾向が確認できる。これもリファサーモの指示温度が低いほうが嵩比重は高くなるという一般的な磁器とは逆の傾向である。なおすべての条件で吸水率は0.20%未満と磁器化している。

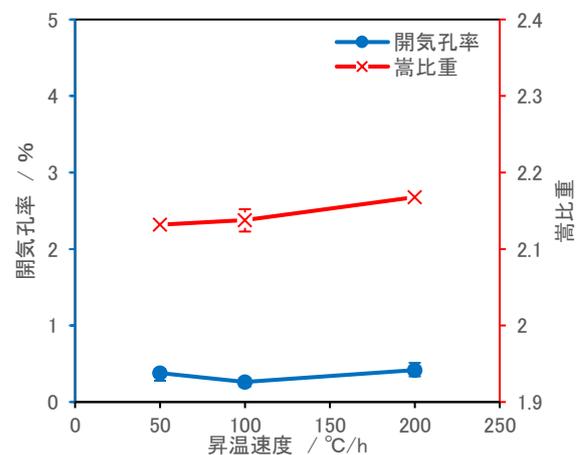


図9 昇温速度と開気孔率、嵩比重の関係。  
(1300°C設定 保持時間 1h)

図10に昇温速度50°C/hと200°C/hで焼成した1300°C焼成体の組織を示す。気孔の数は50°C/hの試料が多くなっており、白い矢印で示す釉層は200°C/h昇温試料のほうが倍以上の厚さになっていることが分かる。

NG磁器は昇温過程においてCA磁器同様にコーディエライト結晶がコランダム結晶の周りに成長し強固な骨格

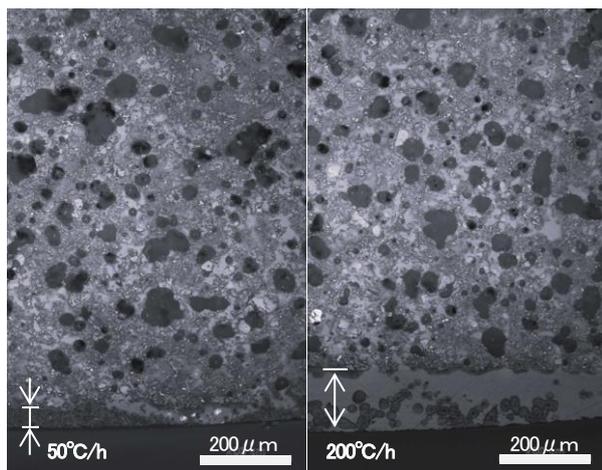


図10 昇温速度の異なる1300°C設定焼成体の組織(4.6%HF:15s).  
(左 昇温速度50°C/h :右 昇温速度200°C/h いずれも1時間保持)

構造を形成する。昇温速度が遅い場合はガラスマトリックスの増加は緩やかで骨格構造が十分に発達する時間があるため軟化変形は低減される。同時に焼成収縮も抑制されるため素地の緻密化が進行しづらくなり嵩比重も低くなる。同じような組成で嵩比重が低いことは内部に気孔が多いことを意味し、ガラス滲出開始前に気孔が多いと、ガラスマトリックスは内部の気孔を埋めながら表面に到達する必要があるためガラスの滲出量は少なくなる。逆に昇温速度が速い場合は骨格構造が発達する前にガラスマトリックスが増加するために、昇温速度が遅い場合と比較して焼結が進行しやすく嵩比重は高くなり、軟化変形は大きくなる。結果、ガラス滲出開始時に素地中に存在する気孔は少なくなり、ガラスが素地表面に到達しやすくなるためガラスの滲出量は多くなり、釉厚が増す。

図11に100°C/hで1300°Cまで昇温した後保持時間を15、30、60、120分と変化させた焼曲試験結果を示す。リファサーモ TYPE Lの指示温度はそれぞれ1260°C、1270°C、1281°C、1296°Cと保持時間の増加と共に高くなった。しかしながら保持時間にかかわらず焼曲は一定で



図11 保持時間を変化させた1300°C焼曲試験の結果。  
(上から15, 30, 60, 120 min.保持 : 昇温速度100°C/h)

あり、表面のガラスの様子が15分保持の細かい粒状から保持時間が長くなるに従い徐々にガラスの粒が連結して大きくなり、120分保持の全面を覆う状態まで変化している。この表面状態の変化はガラスの滲出量が保持時間と共に増加していることを示している。

図12に1300°C保持時間と開気孔率、嵩比重の関係を示す。開気孔率が一定であるのに対し、嵩比重は2.18から2.11へ低下した。NG磁器に使用している原料を考えると、粘土鉱物の結晶水の放出以降は試料の重量はほとんど変化しないと考えられる。また1330°C焼成試料で見られたような素地の目立った膨化は認められなかったことから、保持時間の増加による嵩比重の低下は表面へのガラスの滲出による体積の増加に起因すると考えられる。嵩比重の測定に使用した試料サイズの20×20×6mmからガラスの滲出厚さを計算すると、表面に均等にコーティングされたと仮定した場合15分保持から120分保持のあいだに約0.06mm以上ガラス層の厚さ増加が発生したことになる。またいずれの条件でも吸水率は0.20%未満であり磁器化している。

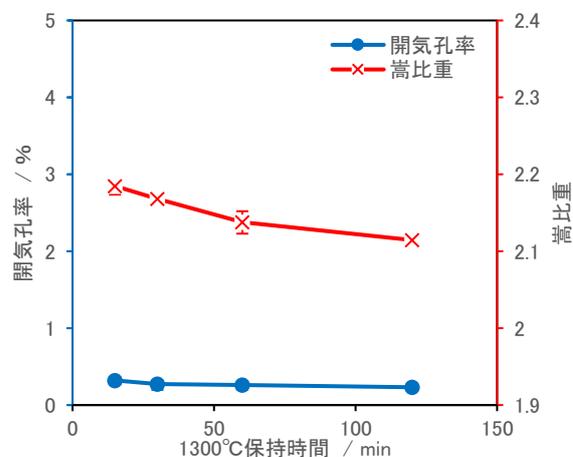


図12 1300°C保持時間と開気孔率、嵩比重の関係。  
(昇温速度100°C/h)

図13に1300°C保持時間を15分と120分とした試料の組織を示す。図中矢印で示した粒子は周りにクラックが生じていることから石英粒子であると判断できる。写真から明らかなように、保持時間15分の組織には多くの石英粒子の存在が確認でき、また石英粒子によって気孔の拡大が抑制されていることが分かる。一方で保持時間の120分の組織は石英粒子が熔融して減少し、同時に気孔径が大

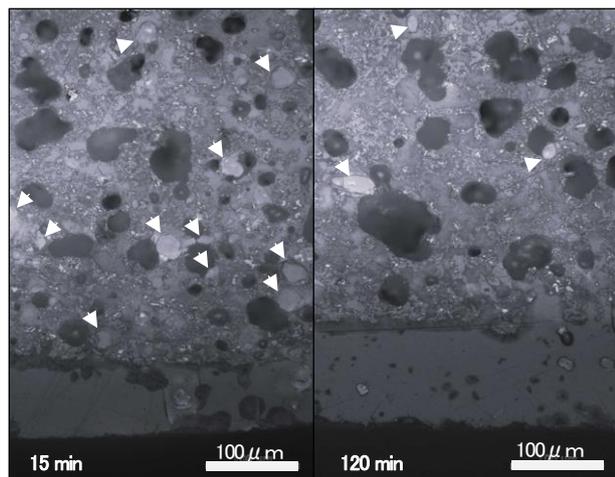


図 13 1300°C設定焼成体の組織(4.6%HF:15s).

(左 15 min. 保持:右 120 min. 保持 : 昇温速度 100°C/h)

きくなっている。これは石英粒子が存在する場合は、石英粒子により拡大を抑制されていた気孔が石英粒子の熔融ガラス化によりコーディエライト・コランダム骨格構造まで拡大し、ガラスマトリックスを移動させていることを示している。図 4 における気孔形状が 1234°C焼成体では比較的単純な丸い形であるのに対し、1281°C、1330°Cでは丸い形状を連結したような形に変化していることは、石英粒子の熔融した部分に気孔が拡大したことを示唆している。また、図 4 右下の中央部の厚さ方向で 500 μm を超える空隙の発生のメカニズムも石英粒子の熔融で説明できる。鋳込み成形生地においては中道らが報告しているように型面に微粒子、中央部に粗粒子が集中しやすいことが知られている<sup>8)</sup>。NG磁器の鋳込み生地では陶土中最も粗粒な石英が中央に集中すると同時に骨格形成に必要なタルクは微粒であるため不足する。そのため中央部の石英粒子の熔融による気孔拡大と、拡大を抑止するための骨格構造の不足が重なり巨大な空隙が発生する。

#### 4. まとめ

従来提案されてきた自己施釉機構とは全く異なるアプローチで通常の施釉磁器と同等の 100 μm 以上の明確な釉層を持つ自己施釉磁器の開発に成功した。開発した磁器は焼成温度による軟化変形の変化が少なく、従来の自己施釉磁器のような繊細な温度管理も必要ない。また嵩比重は従来磁器の 2.3~2.4 よりも 1 割弱下がり軽量化も実現した。

自己施釉はコーディエライト、コランダムによる複雑で強固な骨格構造と、気孔のブローティングおよび、昇温に伴う石英粒子の熔融が組み合わさり、素地中のガラスマトリックスが表面に押し出されることで発現することが明らかになった。

なお熱伝導率や曲げ強さ等については別報で報告する予定である。

#### 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人大倉和親記念財団の研究助成により行われた。

#### 参考文献

- 1) S. Mustafi, R. Khanom, N. S. Pinky, Journal of Australian Ceramic Soc. 60, 435-442(2024).
- 2) V. N. Shakhove, A. V. Berezovskaya, E. S. Pikalov, O. G. Selivanov, and E. P. Sysoev, Glass and Ceramics, 76, 11-15(2019).
- 3) Xiixin Ni, Xingrong Wu, Chenbo Li, Xinyi Xiong, Xingmei Shen, Fabian Cao, Construction and Building Materials, 412(2024)134898
- 4) A. Goleanu, Interceram, 51,110-114(2002).
- 5) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成 15 年度業務報告書, 33-36 (2004).
- 6) 蒲地伸明, 材料の科学と工学, 61, 178-181(2024).
- 7) Yuichi Kobayashi, Osamu Ohira, Yasuo Ohashi, and Etsuro Kato, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1801-1806(1992).
- 8) 中道俊久, 木村裕之, 田崎和江, J. Ceram. Soc. Japan, 106, 609-615(1998).