ボーンチャイナ素地への施釉に関する考察

市古忠利

大同工業大学材料科学技術研究所, 457 名古屋市南区大同町 1-21

A Consideration about the Glazing to the Bone China

Tadatoshi ICHIKO

Materials Engineering Laboratory, Daido Institute of Technology, 2-21, Daido-cho, Minami-ku, Nagoya-shi 457

[Received November 4, 1993; Accepted January 27, 1994]

The mechanical properties of the bone china were evaluated in relation to the method of the glazing to the different body states and the different glaze compositions. The glazing was conducted by glazing to the green body, the biscuit body fired at 800°C, and the sintered body fired at 1240°C. The glaze compositions were raw glaze, fritted lead glaze, and fritted leadless glaze. The mechanical strength of the bone china was enhanced by the glazing to the sintered body with the fritted glaze. The surface roughness and the mechanical properties of the bone china were not dependent on the compositions, in lead glaze or leadless glaze. The mechanical properties were considered to be dependent on the growth of the interface layer by reacting at the glaze-body contact.

Key-words : Bone china, Mechanical strength, Glazing condition, Raw glaze, Fritted glaze, Interface layer

1. 緒 言

一般に食卓用磁器は釉が施されている。硬磁器では成形後、素焼きした素地へ施釉し、本焼焼成を行って、その作用効果について多くの研究が報告されている^{1)~3)}。しかしボーンチャイナに関しては、古くから成形後、締焼きした素地に施釉し、締焼焼成温度より低い温度で釉焼成を行う方法が一般的に知られているが、その製造プロセスによる製品の物理的性質に及ぼす作用効果についての研究はあまり報告されていない^{4),5)}。

本研究はボーンチャイナの施釉方法と組成との間の関係について、従来から一般に行われている生素地へ施釉する方法、素焼素地へ施釉する方法及び締焼素地へ施釉する方法を実施して、釉-素地間の反応及び釉組成の有鉛、無鉛の作用効果等を比較検討して、機械的強度と釉表面の性状との間の関係を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試 料

実験で使用了素地及び釉の化学組成を表1に示した。素地は原料に骨リン（牛骨を化学処理したCa-P系原料）、石灰石、カオリン、セリサイト、長石、ケイ石を用いて配合した^{5),6)}。配合素地の焼成中の膨張収縮の変化を図1に示した。A釉は生原料を配合したいわゆる生釉であり、

B釉、C釉はフリットを主体にしたいわゆるフリット釉である^{5)~7)}。焼成した素地及び釉の加熱特性をまとめて

Table 1. Chemical Compositions of the Bone China Body and the Glazes

	BODY	A-glaze	B-glaze	C-glaze
SiO ₂	35.77	66.11	48.09	59.14
TiO ₂	0.21	0.02	0.04	0.19
Al ₂ O ₃	15.60	10.30	10.08	14.06
Fe ₂ O ₃	0.43	0.13	0.20	0.07
B ₂ O ₃	—	—	6.03	15.45
PbO	—	—	27.17	—
ZnO	—	4.26	0.86	—
CaO	26.45	9.44	4.27	2.18
MgO	0.38	2.37	0.15	0.88
Li ₂ O	—	—	—	2.18
K ₂ O	1.69	5.85	2.46	3.66
Na ₂ O	0.39	1.52	0.53	2.19
P ₂ O ₅	18.75	—	—	—
lg. loss	0.36	0.10	0.12	0.11
Total	100.03	100.10	100.00	100.11

Fig. 1. Thermal expansion and shrinkage curve of the bone china body.

Table 2. Thermal Expansion Coefficients and Melting Temperatures of the Bone China Body and the Glazes

	Thermal expansion coefficient	Melting temperature
BODY	8.1×10^{-6} (20 ~ 400 °C)	-----
A-glaze	6.5×10^{-6} (20 ~ 400 °C)	1070 °C
B-glaze	5.8×10^{-6} (20 ~ 400 °C)	950 °C
C-glaze	5.8×10^{-6} (20 ~ 400 °C)	930 °C

表2に示した．いずれの釉も熱膨張係数は素地に適合することを実験的に確認した組成である．

各種測定に用いた素地の実験試料は，素地坏土を湿式で押出し成形し，10φ×100(L)mmの試料棒とし，110℃で15時間乾燥した後各実験に供した．

2.2 実験方法

実験はまずA釉を一部は生素地試料棒に，一部は昇温速度50℃/hの条件で，800℃で30分間保持した素焼き試料棒に，更に一部は1240℃で30分間保持した締焼き試料棒に施釉し，いずれも1240℃で60分間保持して焼成した．次に1240℃で30分間保持した締焼き試料棒にB釉，C釉を施釉し，それぞれ1040，1060，1080℃で60分間保持して釉焼成するとともに，更に1060℃でそれぞれ5分，10分，30分，60分，120分保持して釉焼成した．また釉の変質を見るためにSK11（京都コーン）で締焼きした素地にA釉を施釉してSK11で釉焼成し，またB釉，C釉を施釉してSK2aで釉焼成した．焼成は大気中でいずれも電気炉で行った．B釉とC釉については，焼成中に蒸発しやすい成分の蒸散を防ぐため，同質の釉で内面をコートした匣鉢中に入れて焼成し，釉成分の蒸発による変質を防ぐ対策を行った．各試料棒の釉厚は，ポーレンチャイナの市販品の測定値が100～150μmであることから，概略150μmになるように調節した^{4),8)}．

おのおの調製された試料棒について，JIS R1601に基づいて抗折強度を測定するとともに，釉中圧縮応力の測定を偏光顕微鏡を用いる方法で測定した⁹⁾．更に釉表面の観察を行うとともに施釉素地の断面の微構造を偏光顕微鏡で観察した．また試料棒の一部についてEPMAで定性的に線分析を行うとともにX線回折を行った．

素地と釉の熱膨張係数の測定は，それぞれ単体で焼成したブロックから切り出した試料について行った．また釉と素地の境界面に生成する中間層については，素地と釉を容量で等量混合し焼成したブロックから切り出した試料で行った．

3. 結果と考察

3.1 施釉方法と機械的強度について

施釉方法には一般に(1)生素地に施釉する方法，(2)素焼き素地に施釉する方法，及び(3)締焼き素地に施釉する

Table 3. Transverse Strength and Compressive Stress in the Glaze of the Bone China with A-Glaze Fired at 1240°C

Body before glazing	Transverse strength (MPa)	Compressive stress in the glaze (MPa)
Green body	98.7 ± 12.6	142.2 ± 1.9
Biscuit body fired at 800 °C	98.7 ± 12.9	150.0 ± 1.7
Sintered body fired at 1240 °C	124.1 ± 4.0	194.1 ± 1.0
(None glazed body fired at 1240 °C)	108.5 ± 8.2	—

方法の3種類が行われている．ポーレンチャイナではこの中で(3)の方法が一般的であるが，本研究では施釉の作用効果を比較するために3種類の方法について検討した．釉焼成後の各試料棒についての抗折強度と釉中圧縮応力の測定結果を表3に示した．表3には参考値として無釉の締焼き素地の抗折強度も示した．抗折強度は3種類の施釉方法の比較では締焼き素地へ施釉する方法が優れた値を示していた．

試料棒の釉と素地の反応の結果により生成する構造の変化について偏光顕微鏡で試料の断面の観察を行った．観察結果の一部を図2に比較して示した．断面の観察から(1)の場合と(2)の場合では釉中に気泡の発生が認められ，釉と素地の境界部から素地内部へ向けて釉の融液が広く拡散し，素地が溶化したと推測されるガラス化した形跡を認めることができた．(3)の場合では釉中に気泡は認められず，釉と素地の境界部には反応によって生成したと見られる中間層が20～25μmの厚さで認められた．また釉表面の観察では(1),(2)の試料では，釉中の気泡が原因と見られる表面のうねりと穴の跡の凹凸が観察された．(3)の試料では表面は平滑であった．

A釉と素地の組み合わせでは，釉の熔融温度が1070℃であることから，生素地及び素焼き素地に施釉した場合ではかなり低い温度から釉融液の素地中への浸透により，素地表面の融化が進行し，気泡の発生も多く，また釉と素地の境界面から素地中への変質も大きく発達していると考えられる．締焼き素地へ施釉した場合は，いったん素地は完全に焼結緻密化しているので，釉の融液の素地中への浸透は低く抑さえられ，気泡の発生も少なく，素地中の反応層も限定された中間層として明瞭に観察されるものと考えら

Fig. 2. Polarization microphotographs of the bone china with A-glaze fired at 1240°C for 60 min.

- (1) Glazing for a green body.
- (2) Glazing for a biscuit body fired at 800°C.
- (3) Glazing for a sintered body fired at 1240°C.

れる。各施釉素地に見られる抗折強度の差異は上記の反応の違いによって生じた構造上の違いに起因し、釉中圧縮応力の差とともに締焼き素地に施釉する方法が優れた値を示したと考えられる。

3.2 境界層の変化と機械的強度について

3.2.1 境界層の発達と機械的強度について

ボーンチャイナの施釉方法では3.1節での検討の結果から締焼き素地に施釉する方法が優れていることが確認できたので、次にボーンチャイナ製造で古くから一般的に行われている鉛フリット釉を使用した⁵⁾、締焼き温度より低い温度で釉焼成する方法を検討した。

まず釉焼成の温度を変化させて、釉と素地の境界部に生成する中間層の発達と機械的性質の関係を検討した。それ

ぞれの条件で処理した試料棒の試験結果を、温度についてまとめたものを表4に、焼成時間の変化については、それを表5に示した。中間層の発達の変化は温度の変化に伴いその違いが認められたので偏光顕微鏡で観察した断面の写真を図3に示した。

本研究で用いた鉛フリットのB釉では、抗折強度は1060℃の釉焼成の場合が最も良い値を示した。中間層の発達は1040℃<1060℃<1080℃の順に増大する。また気泡の発達も同様の傾向を示していた。焼成時間と抗折強度の関係では実験の5~120分の間では大きな値の変化は認められなかった。また断面の観察では釉中気泡の発達に時間の経過とともに増大する傾向が認められたが、温度変化による差ほどには顕著ではなかった。

釉中圧縮応力は釉中の気泡の増大によって緩和される傾向がみられるが、抗折強度の変化とは必ずしも一致しなかった。

またいずれの試料の表面観察においても表面は平滑であり、気泡の表面への影響は認められなかった。3.1節における抗折強度の考察から推測されたように、釉と素地の反応の進行が小さい締焼き素地に施釉する方法で、更に釉焼成温度を低くする方法が優れた方法であることがこの実験で明らかにできた。また釉中の気泡の存在は、抗折強度に関して不利な条件であり、その存在を少なくすることは常識的なことであるが、ボーンチャイナの場合では、そのほかに中間層の生成をコントロールすることが機械的性質の向上の大きな要素であることが推測される。

3.2.2 中間層の変質と機械的強度について

ボーンチャイナには古くから鉛フリット釉が使用されているが、鉛の存在を含め釉組成が機械的強度にどのように影響するかを無鉛フリットを使用したC釉を用いてA釉、B釉との比較試験を行った。締焼き素地におのおのの釉を施釉して、それぞれに適合した条件で処理した試料棒について、抗折強度、釉中圧縮応力、中間層の発達及び組成変化を試験した。表6にそれらの結果を示した。いずれの試料も抗折強度は160 MPa 前後の値を示し、中間層も20 μm 前後に発達していた。釉中圧縮応力については、A釉が大きな値を示しているが、これは釉焼温度が他に比べて高いことと、後述する釉成分の違いによる中間層の性質に起因することが推測できるが^{8),10)}、本実験ではその要因を明らかにすることはできなかった。

中間層の変質については、A釉とB釉については中間層内生成物に水酸アパタイト (HAp) が認められた。これは釉からの融液と素地との反応で中間層にあたる素地中

Table 4. Transverse Strength of the Bone China with B-Glaze Fired at Several Temperatures

Firing temperature (℃)	Transverse strength (MPa)
1040	115.1 ± 3.8
1060	164.2 ± 4.4
1080	122.1 ± 2.7

Table 5. Transverse Strength and Compressive Stress in the Glaze of the Bone China with B-Glaze Fired at 1060℃ for Several Times

Time (min)	Transverse strength (MPa)	Compressive stress (MPa)
5	159.8 ± 12.0	88.3 ± 8.5
10	163.8 ± 10.3	115.7 ± 7.3
30	154.0 ± 9.3	95.1 ± 3.7
60	160.8 ± 4.2	96.1 ± 3.1
120	154.0 ± 4.4	90.2 ± 4.3

Fig. 3. Polarization microphotographs of the bone china with B-glaze fired at several temperatures for 60 min.

Table 6. Comparison of the Properties in the Bone China with A, B, and C-Glazes

	Transverse strength (MPa)	Compressive stress (MPa)	Interface layer's thickness and remark
① A-glaze	150.0 ± 5.9	112.8 ± 3.1	20 ~ 25 μm, HAp
② B-glaze	164.2 ± 3.7	74.5 ± 3.7	15 ~ 20 μm, HAp
③ C-glaze	157.0 ± 6.8	62.8 ± 4.3	15 ~ 20 μm, -

① : sintered body fired at SK 11, fired at SK 11 (KYOTO cone).

② ③ : sintered body fired at SK 11, fired at SK 2a (KYOTO cone).

HAp : hydroxyapatite appearance.

のリン酸三カルシウムの Ca 成分と P 成分が融液中に溶出し、残したリン酸三カルシウムの一部が水酸アパタイトに変質したものと推測できる¹¹⁾。C 釉については水酸アパタイトの生成は認められていないが、これはフリット釉組

Fig. 4. Thermal expansion coefficients of the bone china body the interface layers and the glazes.

Fig. 5. EPMA scans across the bone china body-A-glaze. (sintered body, fired at SK11, glazed and fired at SK11).

Fig. 6. EPMA scans across the bone china body-B-glaze. (sintered body, fired at SK11, glazed and fired at SK2a).

成で特に鉛成分の有無による融液の性質の違いによる、Ca 成分と P 成分の拡散度合の差異によるものと推測される¹²⁾。中間層の変質の度合を見るために、モデル的に中間層生成成分を想定して、釉と素地を容量で等量に混合したものを釉焼成温度で焼成し、その生成物を調べるとともに熱膨張係数を測定した。熱膨張係数の測定結果を中間層の変化のモデルとして図 4 に示した。中間層中に水酸アパタイトが生成している場合は、中間層の熱膨張係数がわずかに大きな値を示しており、このことから中間層生成過程での Ca 成分と P 成分の移動が、中間層の物理的性質の変質要因と考えられる。この現象の確認のために Ca 成分と P 成分の拡散について A 釉、B 釉、C 釉の釉-素地の断面を EPMA で走査して調べた。走査結果の一部を図 5 に A 釉、図 6 に B 釉について示した。いずれもラインプロファイルから定性的に中間層で Ca 成分と P 成分が釉のガラス相側へ拡散していくことを認めた。C 釉については拡散の傾向は認められたが A 釉、B 釉ほど顕著ではなかった。これは A 釉については焼成温度が高いことの影響が、また B 釉については鉛成分の存在が中間層の変質に作用している結果であると推測される¹²⁾。しかし熱膨張係数的にはいずれの釉においても大きな異常を示しておらず、これらの結果から、釉からの融液中に素地中の Ca 成分、P 成分が拡散し、変質した層を中間層で生成するが、中間層の変質が特に熱膨張係数的に異常を起こさない組成の釉ならば、釉組成中の鉛の有無は施釉素地の機械的性質に影響しないと考えられる。

4. 総 括

ポーンチャイナ素地への施釉効果を施釉に際して素地の状態の違いと釉組成の差異の面から検討したところ、以下に述べる点を明らかにすることができた。

(1) 締焼き素地にフリット釉を施釉し、釉焼成する方法が機械的強度の向上に対して優れていた。

(2) 釉組成はフリット成分中の有鉛、無鉛には関係なく、いずれも機械的強度及び表面性状の優れたポーンチャイナになった。

(3) 素地の機械的強度は、釉-素地間の境界面に生成する中間層の発達に影響を受け、中間層の熱膨張係数が、釉と素地の中間的な値を示し、あまり厚く発達しない20 μm 位の厚さの場合に優れた値を示す傾向がみられた。

(4) 釉中の圧縮応力は、フリット釉の場合、80~90 MPa 位の値が機械的強度に優れていた。

(5) ポーンチャイナに無鉛フリット釉を用いて高強度の素地を作ることができた。

謝 辞 本研究をすすめるに当たり、有益な御助言を賜りました神奈川大学・浜野健也教授及び釉中圧縮応力測定の御指導及び御協力を賜りました、(株)ノリタケカンパニーリミテド専務取締役稲田 博博士と鳴海製陶(株)・徳永恭之氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 例えば, W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons (1960) pp. 483-86.
- 2) D. A. Duke, J. E. Megles, Jr., J. F. Macdowell and H. F. Bopp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 98-102 (1968).
- 3) 浜野健也, エレクトロニク・セラミクス, **6**[1], 25-34 (1975).
- 4) D. W. Budworth, M. S. Smith and M. E. Rose, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **73**, 57-59 (1974).
- 5) 磯野赴夫, 市古忠利, セラミックス, **10**, 495-500 (1975).
- 6) 市古忠利, 窯協, **86**, 179-86 (1978).
- 7) 市古忠利, 大同工大紀要, **28**, 111-17 (1992).
- 8) 稲田 博, 窯協, **86**, 107-14 (1978).
- 9) 稲田 博, 窯協, **85**, 487-96 (1977).
- 10) 稲田 博, 窯協, **86**, 76-85 (1978).
- 11) 市古忠利, 窯協, **85**, 397-403 (1977).
- 12) W. Roberts and K. Marshall, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **69**, 221-41 (1970).