

# 合成ケイ酸マンガンによる無鉛飴色楽焼の発泡抑制効果

知恵産業推進グループ 稲田 博文  
 材料・素材技術グループ 高石 大吾  
 名誉研究フェロー 横山 直範

## 要旨

本研究では、マンガンを含有する無鉛楽焼における焼成時の発泡現象を抑制する候補化合物として注目されているケイ酸マンガン ( $\text{MnSiO}_3$ ) について、その合成方法を検討し、さらに得られたケイ酸マンガンの特性を評価した。発泡現象は、焼成温度の上昇に伴うマンガン酸化物の酸化数の変化による酸素の放出が原因と考えられる。ケイ酸マンガンは市販されていないため、陶磁器用焼成炉を想定した合成方法を試み、その条件を提案した。これまでケイ酸マンガンの合成には、陶磁器用焼成炉では操作が困難な急冷操作が必要であると予想されたが、熱分析 (TG-DTA) 及び X 線回折 (XRD) を用いて出発原料の加熱挙動を詳細に調査した結果、急冷操作を行わなくても安定的にケイ酸マンガンを合成できる条件を見出した。さらに、ケイ酸マンガンによる発泡抑制効果を確かめるため、合成したケイ酸マンガンを無鉛楽フリット粉末と混合し、焼成実験を行った結果、発泡は生じなかった。以上の結果から、ケイ酸マンガンの実用的な合成法を提案することができ、さらにケイ酸マンガンが無鉛飴色楽焼などの低火度釉薬へ応用可能であることが判明した。

キーワード：ケイ酸マンガン、 $\text{MnSiO}_3$ 、無鉛上絵具、発泡抑制、熱分析 (TG-DTA)、X 線回折 (XRD)、低火度釉薬

## 1. 緒言

鉛を含まない環境配慮型の上絵用材料として、無鉛フリット（鉛を含まないガラス粉末）の開発が進められており、京都市産業技術研究所においても地元陶磁器業界と連携のもと、実用的な無鉛フリットの開発に取り組んでいる<sup>1-6)</sup>。無鉛フリットは、従来の鉛フリットとは組成が大きく異なるため、上絵付けや釉薬などの加飾工程において、発色や焼成時の安定性に関する新たな課題が顕在化している。例えば、低融点フリットを用いた焼き物として、楽焼（らくやき）が挙げられる。楽焼は安土桃山時代に京都で始まった独自の焼き物であり、茶の湯の発展と深く結びついている。素朴で柔らかな風合いを持つことが特徴である。黒楽や赤楽がよく知られているが、緑色や飴色など、多様な色調を呈する色釉薬を用いた楽焼も制作されてきた。我々は、無鉛フリットを用いた楽焼色釉薬の開発を行い、緑色釉薬の作製に成功した。一方、飴色釉薬では、伝統的に色材として使用される鉄およびマンガンをを用いた場合、焼成時に発泡現象が生じた。そのため、他元素による代替を試みたが、伝統的な飴色楽焼に見られる濃い色調を再現することはできなかった。

無鉛フリットを用いた上絵付け工程において、マンガンを含有する色材では焼成時に発泡現象が生じることを経験しており、その対策が必須となっている。この発泡現象は、焼成温度の上昇に伴うマンガン酸化物の酸化数の変化、すなわち二酸化マンガ ( $\text{MnO}_2$ ) の加熱による酸化数の低下と、それに伴う酸素の放出が一因であると考えられている。具体的には、4 価のマンガ化合物である  $\text{MnO}_2$  は、加熱により酸化数が次第に低下し、1000℃ 以上では  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が形成される。この過程で酸素分子が放出されるため、溶融フリット中に酸素ガスが発生し、フリットの粘度が高い場合には発泡跡として残ることがある。著者らは、この発泡現象の抑制にはマンガンの酸化数を低い状態で安定に保持できる化合物を用いることが有効であると仮定し、その候補化合物としてケイ酸マンガ ( $\text{MnSiO}_3$ ) を選定し、その効果を検証する実験を行った。合成したケイ酸マンガンをフリットと混合し、焼成した場合、発泡は生じなかった<sup>7)</sup>。

一方、ケイ酸マンガンは市販されていないため、事業者らが自ら合成する必要がある。そこで実用性を考慮し、陶磁器業界で一般的に使用されている炉を用いてケイ酸マンガンの合成を試行したが、目的のケイ酸マンガンの

合成には至らなかった。ファインセラミックス用の電気炉を用いると目的のケイ酸マンガンを合成できた結果から考察すると、炉の種類による合成の可否については、炉内での冷却速度の違いが原因であると考えられた。ファインセラミックス焼結用の電気炉の耐火物はセラミックスファイバーを用いて作製されており、熱容量が小さく、そのため急冷が可能となる。一方、一般的な陶磁器用焼成炉では熱容量の大きなレンガを用いて作製されているため、急冷が困難となる。その結果、陶磁器業界での実用的なケイ酸マンガンの合成において大きな障壁となっていた。

そこで本研究では、炭酸マンガンを非晶質シリカの混合粉末を出発原料とし、熱分析 (TG-DTA) 及び X 線回折 (XRD) による加熱挙動の詳細な調査を行うとともに、得られた知見をもとに、一般的な陶磁器用焼成炉によるケイ酸マンガンの合成を試みた。さらに、得られたケイ酸マンガンを粉末を用いて無鉛鉛釉薬としての適用可能性についても検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用原料及び混合粉末の作製

原料粉末として、京都イワサキ製の炭酸マンガンを及びキンセイマテック製の非晶質シリカを用いた。Mn と Si のモル比が 35 : 65 になるように粉末を秤量し、自動乳鉢により 1 時間乾式混合することで、混合粉末を得た。

### 2.2 混合粉末及び熱処理試料の分析

混合粉末の熱処理による反応を調べるため、リガク製の示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) により評価を行った。また、熱処理して得られた試料の粒子形態及び結晶構造を評価するため、日立ハイテク製の桌上走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) 及びリガク製の X 線回折装置 (XRD) による分析を行った。

### 2.3 テストピースの作製

混合粉末をアルミナ製のつぼに入れ、陶磁器用焼成炉の特性を想定した 1230℃ まで 100℃ /h で昇温し、3 時間保持した後、200℃ /h で冷却した。焼成後の塊を乳鉢で乾式粉碎することで、試験用粉末 (以下、「ケイ酸マンガンを粉末」とする) を得た。

無鉛鉛釉薬の調合は、以下の 2 種類の系統で作製した。

#### 炭酸リチウム添加系

京無鉛楽フリット (京都イワサキ製) 100 g に対し、炭酸リチウム 5 g、水酸化鉄 5 g を添加した混合粉末に、ケイ酸マンガンを粉末を所定量添加して釉薬を作製した。比較用として、京都イワサキ製の酸化マンガンを粉末を用いた。

#### 硼砂添加系

京無鉛楽フリット 100 g に対し、硼砂 10 g、水酸化鉄 5 g を添加した混合粉末に、ケイ酸マンガンを粉末を所定量添加して釉薬を作製した。比較用として、京都イワサキ製の酸化マンガンを粉末を用いた。作製した釉薬に水を加えてペースト状にした後、多孔質陶磁器試料片に施釉し、乾燥させた。その後、900℃ まで 100℃ /h で昇温し、10 分保持後、炉内で放冷する条件で熱処理を行った。熱処理後の試料の外観を観察した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 炭酸マンガンを及び非晶質シリカ混合粉末の熱分析

図 1 に、炭酸マンガンを及び非晶質シリカ混合粉末の TG-DTA の結果を示す。図 1 (b) は、800℃ から 1300℃ までの範囲を拡大したものである。昇温速度は、5℃ /min (300℃ /h) である。図中、緑色の線が TG 曲線であり、温度に対する重量変化を示している。温度の上昇に伴い、重量は減少した。特に、室温から 600℃ 付近、950℃ 付近、及び 1150℃ から 1250℃ にかけて重量減少が観察された。一方、1130℃ 付近ではわずかに重量増加を示した。図中、青色の線が DTA 曲線であり、960℃、1155℃、1195℃、1225℃ 及び 1280℃ に下向きの吸熱ピーク、1130℃ に上向きの発熱ピークが観測された。特に 1130℃ 付近の発熱ピークは非常にシャープであった。

一般に、TG-DTA 測定において TG 曲線が減量を示し、DTA 曲線で吸熱を示す場合は熱分解反応が生じていると解釈できる。TG 曲線で減量を示し、DTA 曲線で発熱を示す場合は燃焼反応が、また TG 曲線で増量を示し、DTA 曲線で発熱を示す場合は酸化反応が生じていると考えられる。これら一般的な解釈に基づくと、室温から 600℃ 付近の重量減少及び発熱は燃焼反応によるものと考えられる。

炭酸マンガンの熱分解挙動は複雑であり<sup>8)</sup>、熱処理により炭酸ガス及び酸素ガスを放出し、1000℃ を超える温度においては、 $Mn_3O_4$  が安定相となる。900 から 1000℃ 付近の重量減少及び吸熱反応については、酸化マンガンの熱分解反応である  $6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2$  が

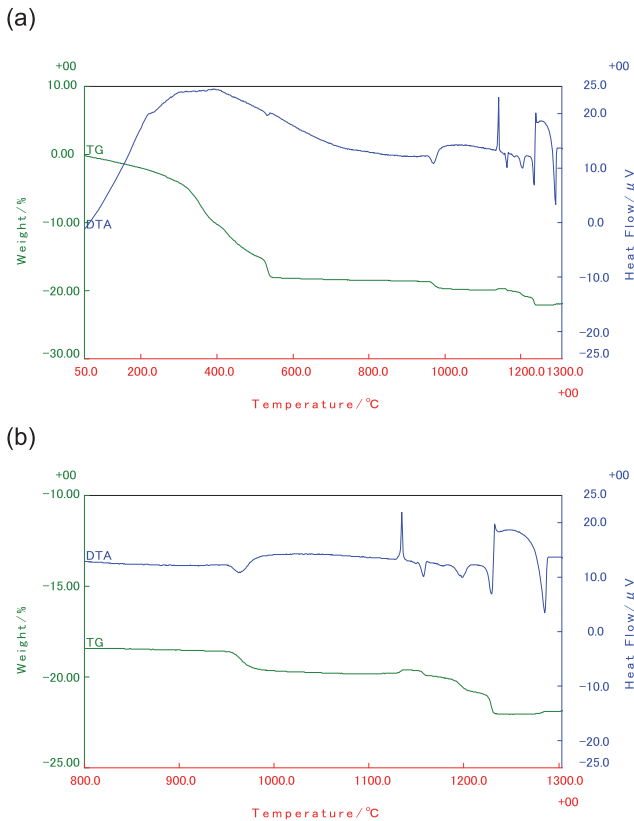


図 1. 炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末のTG-DTA測定。昇温速度 5°C/min  
(a) 室温から 1300°Cまで、(b) 800°Cから 1300°Cまで

生じていると推察している。事前の検討では、炭酸マンガン単体を 800°C 及び 1000°C で熱処理した試料について XRD 測定を行ったところ、800°C では  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、1000°C では  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が得られたことから、混合粉末系でも 950°C 付近で酸素ガスの放出による重量減少が生じていると考えている。1130°C 付近の発熱ピークではわずかに重量増加が観察されたことから、酸化反応もしくは重量増減を伴わない結晶化が生じていると解釈できる。相図に基づく<sup>9)</sup>、この温度域ではケイ酸マンガンが生成していると推察される。また、発熱ピークがシャープであることから、この反応は急速に進行していると考えられる。ケイ酸マンガン ( $\text{MnSiO}_3$ ) の合成にあたっては、Mn と Si のモル比を 50 : 50 とするべきであるが、これまでの検討で等モル混合粉末を熱処理したところ、試料が容器に付着する現象が確認された。この現象は、発熱反応によって混合粉末の温度がケイ酸マンガンの融点を超え、液相化したためであると考えられる。そこで我々は、混合粉末の温度が融点を超過することを防ぐために、非晶質シリカ（二酸化ケイ素）を過剰に加えてケイ酸マンガ

ンを合成する方法を採用した。過剰添加した二酸化ケイ素は 1700°C 以上の融点を有するため、融着防止効果が期待できると考察している。

1155°C、1195°C 及び 1225°C の吸熱ピークにおいては、重量減少が生じていることから熱分解反応と解釈でき、1280°C の吸熱ピークでは重量変化が見られなかったことから、相転移もしくは融解反応が起きていると考えられる。1155°C、1195°C 及び 1225°C における具体的な熱分解反応の内容は不明であるが、1280°C の吸熱ピークについては相図<sup>9)</sup>に基づき、融解反応と推察している。

### 3.2 炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末の熱処理温度が生成物に与える影響

1155°C、1195°C 及び 1225°C における 3 つの熱分解反応がケイ酸マンガンの安定性に影響していると考え、焼成温度を変えて熱処理を行った。具体的には、熱分析装置を用い、1150°C、1230°C 及び 1275°C で熱処理を行った。昇温速度は 5°C/min (300°C/h)、保持時間は 5 分、降温速度は 20°C/min (1200°C/h) と設定した。この降温速度は、一般的な加熱炉では操作が難しい急冷条件である。

熱処理後の試料について XRD 測定を行ったところ、1150°C で熱処理した試料にはケイ酸マンガン ( $\text{MnSiO}_3$ )、酸化数 3 の酸化マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )、及び結晶性シリカであるクリストバライトと石英が存在していた。一方、1230°C 及び 1275°C で熱処理した試料では、ケイ酸マンガンと結晶性シリカ（クリストバライト及び石英）のみが検出され、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  は検出限界以下であった。楽焼において発泡痕の原因となる  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の生成は望ましくないため、1230°C 以上で熱処理することが望ましいと考えられる。

また、1150°C 及び 1230°C で熱処理した試料を比較すると、1150°C 処理試料の方がより多くの石英含有量を有する傾向が観察された。このことから、1150°C で熱処理した場合、降温時にケイ酸マンガンが分解し、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と石英が生成したと考察している。

### 3.3 陶磁器用焼成炉の特性を想定したケイ酸マンガンの合成実験結果

炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末の熱処理温度検討の結果、1230°C 以上で熱処理することでケイ酸マンガンを合成できることが確認された。陶磁器用焼成炉では、1275°C での焼成も可能ではあるが、発熱体の消耗が激しくなるため現実的ではない。そこで、陶磁器用焼成炉の特性を考慮し、100°C/h で昇温、1230°C で 3 時間保



持後、200℃ /h で降温する条件で熱処理を行った。

熱処理後の試料はわずかに収縮して塊状となったが、乳鉢で容易に粉碎可能であった。図 2 に、1230℃で熱処理した試料のSEM-EDS分析結果を示す。SEM観察では、数十ミクロンサイズの粗大粒子と十ミクロン以下の微小粒子が認められた。粗大粒子のEDSマッピング分析では、粗大粒子にMnとSiの両方が含まれていることが確認された。一方、微小粒子にはSiのみが検出される領域があった。

図 3 に、XRD 測定結果を示す。XRD 解析では、ケイ酸マンガンを結晶質シリカであるクリストバライト及び石英が同定された。リートベルト解析により、結晶の重量比はケイ酸マンガン：クリストバライト：石英＝64：35：1であり、ケイ酸マンガンと結晶性シリカの重量比は65：35となった。調合計算上の比率（68.6：31.4）よりもケイ酸マンガンの生成量が少ないことが分かったが、これは1150℃以上で観察された重量減少、すなわち焼成中にマンガン成分が優先的に揮発したためと推察している。

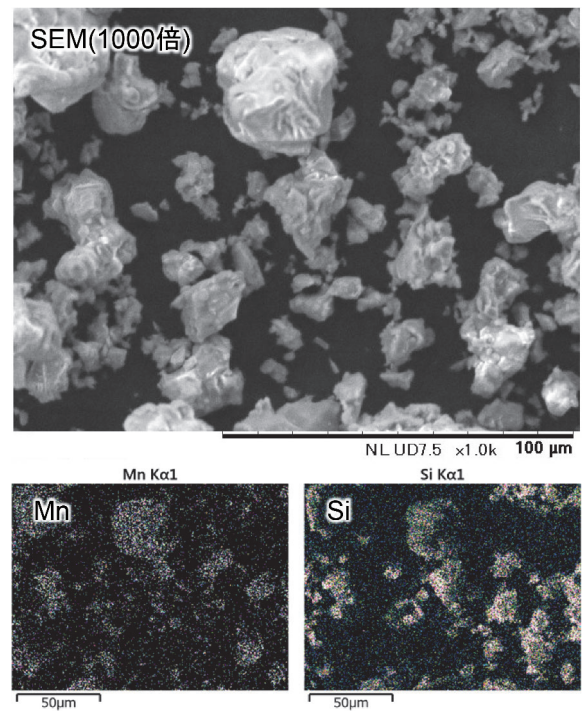


図 2 炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末を 1230℃で熱処理した試料の SEM-EDS 分析結果

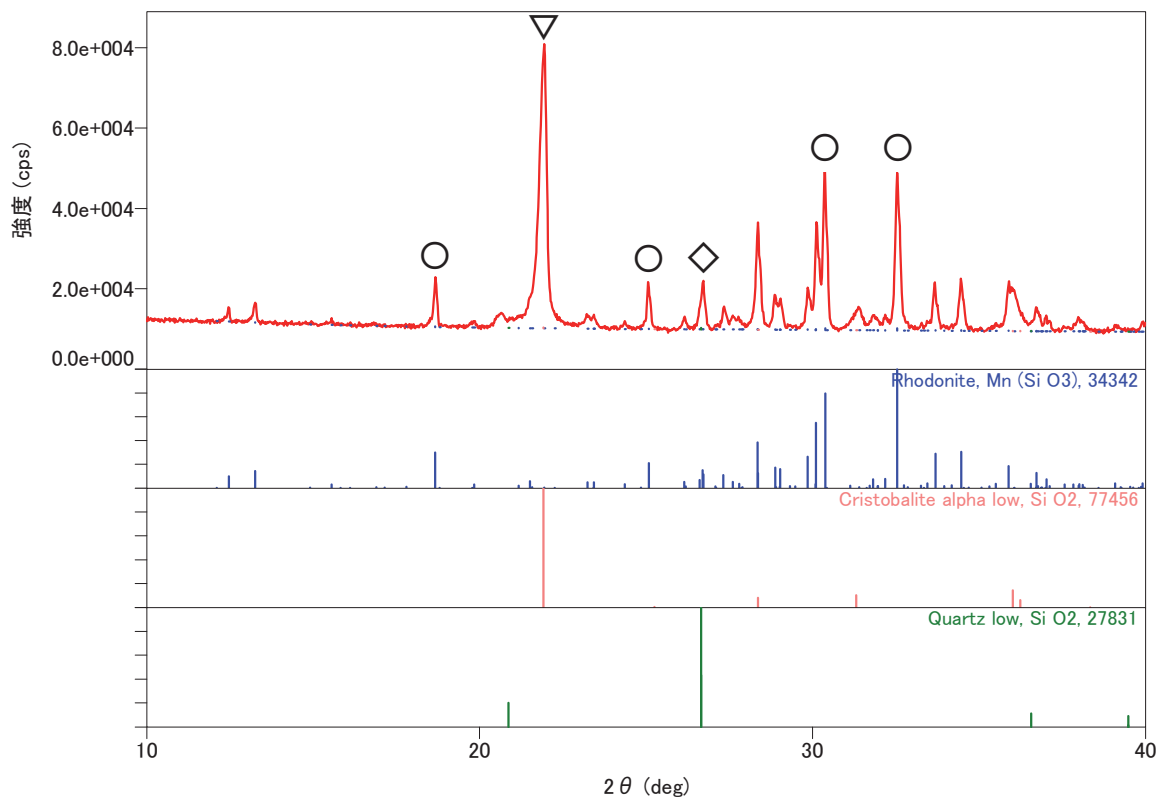


図 3 炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末を 1230℃で熱処理した試料の XRD 結果  
○：ケイ酸マンガン、▽クリストバライト、◇石英 ※主なピークのみマーキング

### 3.4 テストピースの作製

図4に、無鉛鉛薬釉薬テストピースの外観写真を示す。(a)は炭酸リチウム添加系、(b)は硼砂添加系であり、いずれも左側がケイ酸マンガンを添加したピース、右側が酸化マンガンを添加したピースである。数字はケイ酸マンガン及び酸化マンガンの添加量を示しており、ケイ酸マンガンにはマンガンに加えてケイ素が含まれるため、マンガン添加量が同程度になるように添加量を調整した。その結果、ケイ酸マンガンの添加量は酸化マンガンの倍量となっている。

いずれの試料においても、酸化マンガン添加系では発泡が観察されたが、ケイ酸マンガン添加系では発泡は認

められなかった。以上の結果から、今回の手法で合成したケイ酸マンガン粉末は、無鉛鉛薬作製時に発泡を抑制できる有効な粉末であることが確認できた。

### 4. まとめ

本研究では、ケイ酸マンガン ( $\text{MnSiO}_3$ ) の陶磁器用焼成炉の特性を想定した実用的な条件下での合成を試み、鉛色の無鉛薬焼への応用可能性を検証した。ケイ酸マンガンは、焼成時の発泡現象を抑制するための有望な候補化合物として注目される。特に、マンガンを含む材料では、焼成温度が高くなるにつれて酸化マンガンの酸化数が低下し、酸素が放出されること及び熔融フリットが高粘度となることが発泡を引き起こす原因であると考えられる。一方、鉛色の無鉛薬焼への適用可能性について、合成したケイ酸マンガンを適用し検証した結果、発泡現象は認められなかった。

ケイ酸マンガンは市販されていないため、陶磁器用焼成炉を想定した合成方法を試みた。これまでケイ酸マンガンの合成には、陶磁器用焼成炉では操作が困難な急冷操作が必要であると予想されたが、熱分析 (TG-DTA) 及び X 線回折 (XRD) を用いて出発原料の加熱挙動を詳細に調査した結果、急冷操作を行わなくても安定的にケイ酸マンガンを合成できる条件を見出した。これにより、陶磁器用焼成炉においてもケイ酸マンガンの安定した合成が可能となった。今後は、ケイ酸マンガン適用による種々釉薬の発泡抑制効果の検証及び合成方法の更なる改善を行い、実用化につなげる予定である。

### 引用文献

- 1) 横山 直範 他：京都市工業試験場報告, No.25, p.57 (1997).
- 2) 横山 直範：京都市産業技術研究所工業技術センター研究報告, No.35, p.49 (2007).
- 3) 稲田 博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.7, p.105-108 (2017).
- 4) 稲田 博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.8, p.113-115 (2018).
- 5) 稲田 博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.10, p.41-43 (2020).
- 6) “京都陶磁器研究会創立 70 周年技術資料集 (陶磁器)”, 158p. 京都陶磁器研究会 (2022).
- 7) 特開 2014-201477
- 8) 土井 章 他：工業化学雑誌, 74 (12), 2577-2578

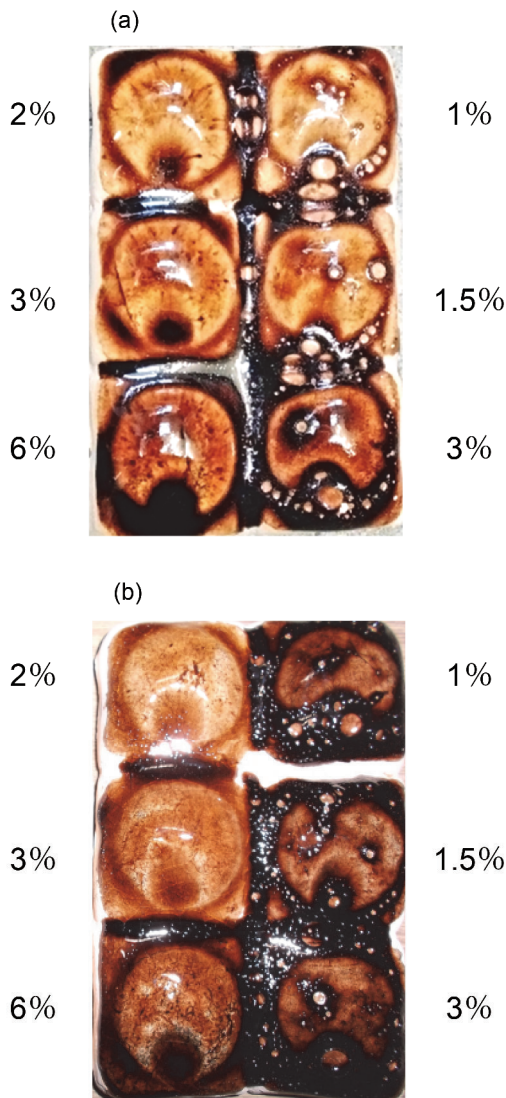


図4 無鉛鉛薬釉薬テストピースの外観写真。

(a) 炭酸リチウム添加系、(b) 硼砂添加系  
左側はケイ酸マンガンを添加したピース、右側は酸化マンガンを添加したピース。数字は添加量。

(1971), doi:10.1246/nikkashi1898.74.12\_2577.

- 9) Ernest M. Levin et al. : "Phase Diagrams for Ceramists", p.65, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Columbus, (1964).

