

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 ($MnSiO_3$) 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、 $MnSiO_3$ 、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¹⁻⁶⁾。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してきた。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ン (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 倍のマンガン化合物である MnO_2 は、加熱により酸化数が次第に低下し、1000°C 以上では Mn_3O_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ン ($MnSiO_3$) 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⁷⁾。

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が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、炭酸マンガンと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粉末を用いて無鉛飴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及びキンセイマティ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に、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、日立ハイテク製の卓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るつぼに入れ、陶磁器用焼成炉の特性を想定した1230°Cまで100°C/hで昇温し、3時間保持した後、200°C/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、「ケイ酸マンガン粉末」とする）を得た。

無鉛飴薬の調合は、以下の2種類の系統で作製した。

炭酸リチウム添加系

京無鉛飴フリット（京都イワサキ製）100gに対し、炭酸リチウム5g、水酸化鉄5gを添加した混合粉末に、ケイ酸マンガン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粉末を用いた。

硼砂添加系

京無鉛飴フリット100gに対し、硼砂10g、水酸化鉄5gを添加した混合粉末に、ケイ酸マンガン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°Cまで100°C/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°Cから1300°Cまでの範囲を拡大したものである。昇温速度は、5°C/min(300°C/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°C付近、950°C付近、及び1150°Cから1250°Cにかけて重量減少が観察された。一方、1130°C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°C、1155°C、1195°C、1225°C及び1280°Cに下向きの吸熱ピーク、1130°Cに上向きの発熱ピークが観測された。特に1130°C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曲線で增量を示し、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°C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⁸⁾、熱処理により炭酸ガス及び酸素ガスを放出し、1000°Cを超える温度においては、Mn₃O₄が安定相となる。900から1000°C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6Mn₂O₃→4Mn₃O₄+O₂が

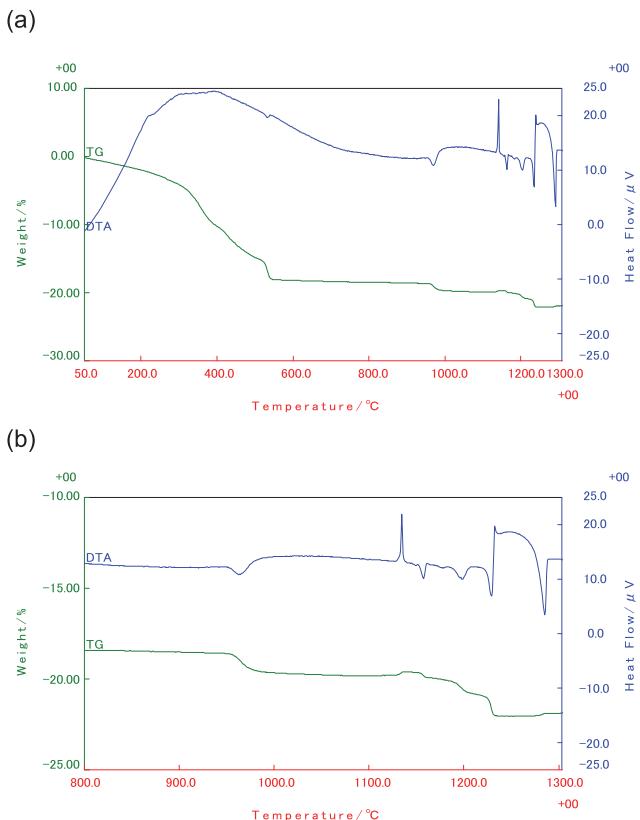


図1. 炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末のTG-DTA測定。昇温速度 5°C/min。(a) 室温から 1300°Cまで、(b) 800°Cから 1300°Cまで

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 Mn_2O_3 、1000°C では Mn_3O_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。相図に基づくと⁹⁾、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 ($MnSiO_3$) 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⁹⁾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 ($MnSiO_3$)、酸化数 3 の酸化マンガン (Mn_2O_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、 Mn_2O_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 Mn_2O_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 处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、 Mn_2O_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、 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 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°C 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、ケイ酸マンガンと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°C 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。

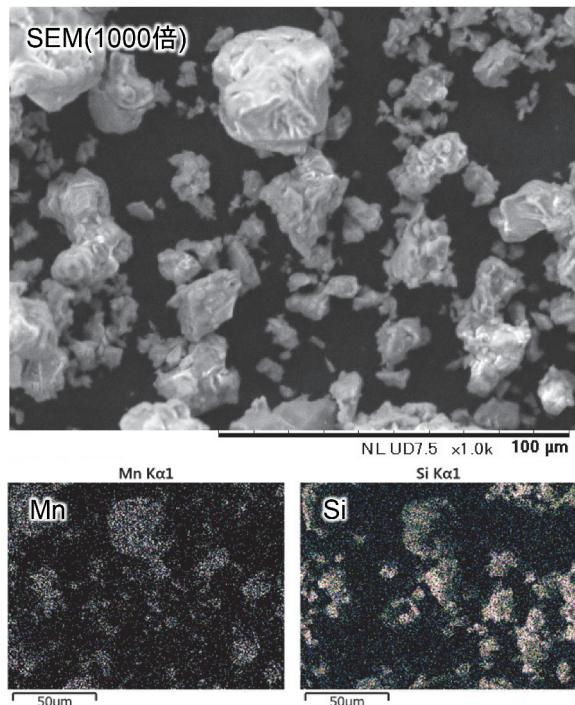


図2 炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末を 1230°C で熱処理した試料のSEM-EDS分析結果

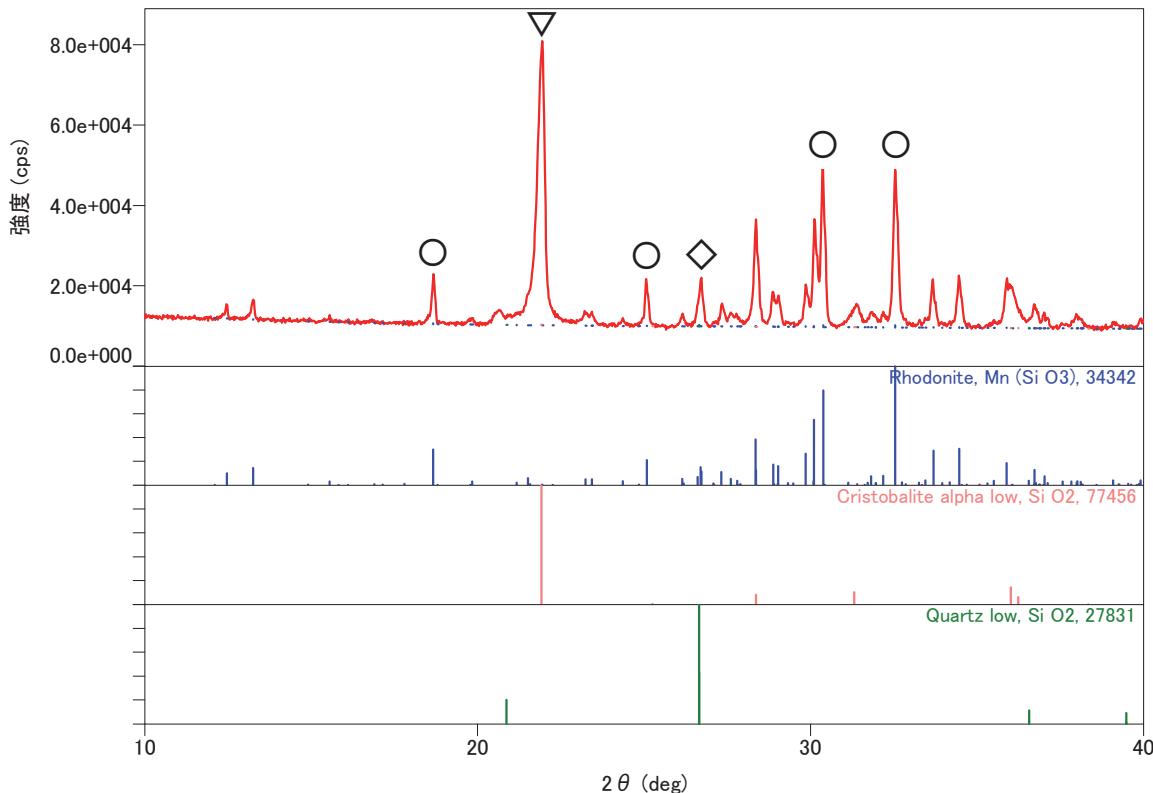


図3 炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末を 1230°C で熱処理した試料のXRD結果
○：ケイ酸マンガン、▽クリストバライト、◇石英 ※主なピークのみマーキング

3.4 テストピースの作製

図4に、無鉛飴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。

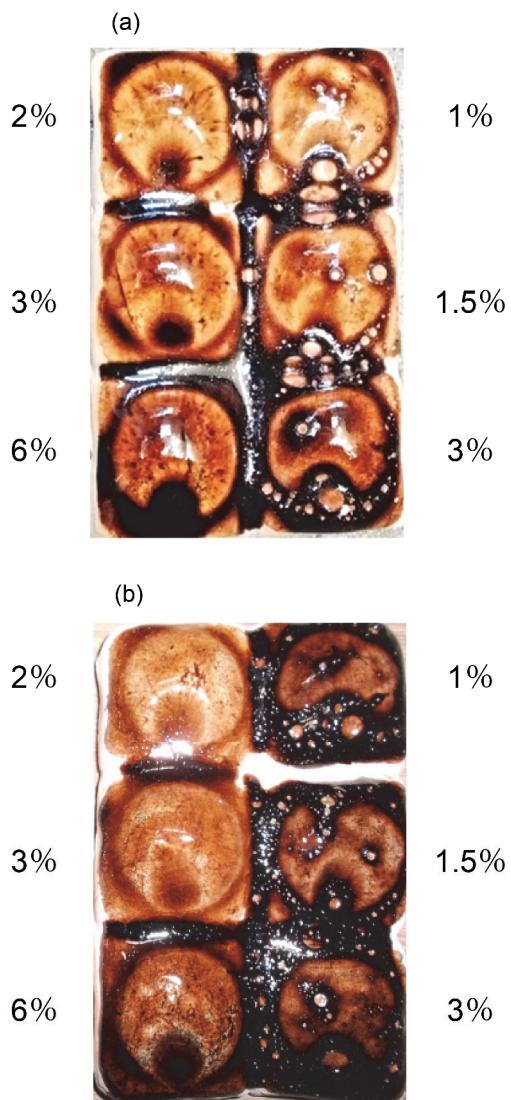


図4 無鉛飴釉薬テストピースの外観写真。

(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。

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、無鉛飴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 (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、飴色の無鉛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溶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、飴色の無鉛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

- 横山直範他：京都市工業試験場報告, No.25, p.57 (1997).
- 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).
- 稻田博文他：京都市産業技術研究所研究報告, No.7, p.105–108 (2017).
- 稻田博文他：京都市産業技術研究所研究報告, No.8, p.113–115 (2018).
- 稻田博文他：京都市産業技術研究所研究報告, No.10, p.41–43 (2020).
- “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).
- 特開2014-201477
- 土井章他：工業化学雑誌, 74 (12), 2577-2578

(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).

