

瓦用無鉛釉薬の開発

伊藤 征幸 深谷 英世 大野 昌彦

Development of Leadless Glaze for the Clay Roofing Tile

by

Tatsuyuki ITO, Hideyo FUKAYA and Masahiko ONO

安全衛生と環境保全の立場から瓦用無鉛釉薬を開発する目的で、既存の瓦用釉薬と瓦素地の熱膨張係数の関係を把握し、塩基性成分の異なる2系統の結晶生成銀黒色系釉薬を検討した。塩基性成分 Na_2O 及び MgO をそれぞれ0.01モル以下としたA系統釉薬では、 Al_2O_3 組成0.15モル、 SiO_2 組成0.60~0.80モルの範囲で貫入の発生しない釉薬が得られた。 R_2O 成分を使用せず、 CaO の一部を BaO で置換したB系統釉薬は、 Al_2O_3 組成0.15~0.20モル、 SiO_2 組成1.00~1.15モルの範囲で無貫入の「いぶし瓦」調の風合いに発色した銀黒色系釉薬が得られた。この釉組成の1120℃焼成の熱膨張係数は $5.62 \sim 5.82 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ($\sim 500^\circ\text{C}$) であった。明度はA系統釉薬では焼成温度が高くなると低くなる傾向であるが、B系統釉薬は高くなる傾向を示した。

1. まえがき

愛知県高浜・碧南市とその周辺地域で生産されている粘土瓦は、年間約6億枚を超える生産量で、屋根材の約45%強のシェアを占めている。このような状況のなかで、他の屋根材との競合で無彩色系釉薬瓦が主流となってきた。発色の安定性や耐候性に優れている有鉛釉薬が多用されている。

しかし、有鉛釉薬は労働安全衛生面で作業従事者の健康管理に十分な措置が必要であることや、河川や海域の水質基準及び環境基準の強化から無鉛釉薬の開発が望まれている。

そこで、最も使用量の多いJ形瓦（和形瓦）用の結晶生成銀黒色系釉薬（以下、銀黒色系釉）について、2系統の無鉛低膨張釉薬の開発を目指して、釉薬組成や焼成条件について検討した。

保持した後1120℃まで昇温・保持し、室温まで自然冷却した。

熱膨張測定用釉薬試料は、熔融処理した釉薬塊から約 $\phi 10 \times L 50\text{mm}$ の試料を切出した。瓦素地は収集したJ形棧瓦より切出した。それぞれの試料について押棒式熱膨張測定装置により、昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。

2.2 釉薬組成の検討

釉薬組成は素地との適合性を考慮し、前報¹⁾の PbO 成分と熱膨張係数因子²⁾ が同程度になるように塩基性成分のうち、 Na_2O 及び MgO をそれぞれ0.01モル以下とし、 CaO を0.30モルとした釉組成のA系統釉薬と、塩基性成分に Na_2O 及び MgO を使用せず CaO の一部を BaO に置換した釉組成のB系統釉薬の2系統とした。また、 MnO 、 ZrO_2 及び TiO_2 等は現行の釉組成と同程度のモ

2. 実験方法

2.1 既存釉及び瓦素地の熱膨張係数の検討

現在、三河地区で生産されている銀黒色系釉とJ形棧瓦の熱膨張係数を前報¹⁾と同様に検討した。試料の調製は、収集した釉薬スリップを所定の形状に鋳込成形した後、離型剤を塗布した断熱煉瓦の鋳型中に入れ、電気炉により昇温速度 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 、 1120°C 、30分保持で熔融処理した。この銀黒色系釉薬は約 1050°C 付近で熔融発泡現象が起こるため、発泡がおさまるまで温度を

表1 使用原料

原料名	示性式又は化学式
低アルカリフリット	$\text{CaO} \cdot 0.71 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.81 \text{SiO}_2$
ウレキサイト	$0.27 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.73 \text{CaO} \cdot 1.51 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.67 \text{H}_2\text{O}$
ウレマナイト	$\text{CaO} \cdot 0.98 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1.97 \text{H}_2\text{O}$
マンガニ鉱石	$\text{MnO} \cdot 0.03 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.03 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.010 \text{SiO}_2 \cdot 0.52 \text{H}_2\text{O}$
石灰石	CaCO_3
マグネサイト	MgCO_3
炭酸バリウム	BaCO_3
酸化第二鉄	Fe_2O_3
ルチル	TiO_2
ジルコン	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
水酸化アルミニウム	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
珪石	SiO_2
カオリン	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.98 \text{SiO}_2 \cdot 2.40 \text{H}_2\text{O}$
ベントナイト	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.89 \text{SiO}_2 \cdot 3.39 \text{H}_2\text{O}$

ル数となるようにした。これは、前報¹⁾で銀黒色系釉が「いぶし瓦」調に発色するのは釉表面にハウスマン鉱、ブラウン鉱、ジルコン及びシュウドブルックライト等の結晶が確認²⁾され、これらの主成分がMnO、ZrO₂及びTiO₂等であったためである。

A系統釉薬はAl₂O₃/SiO₂を1/8~1/3.2の範囲として、また、B系統釉薬はAl₂O₃/SiO₂を1/12~1/4.8とA系統釉薬より範囲を広くして調整した次式により検討した。釉薬原料は表1に示す三河地区で使われている原料とした。

A系統釉薬

$$\left. \begin{array}{l} \leq 0.01 \text{Na}_2\text{O} \\ \leq 0.01 \text{MgO} \\ \geq 0.30 \text{CaO} \\ 0.69 \text{MnO} \end{array} \right\} Y \text{ Al}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} 0.21 \text{B}_2\text{O}_3 \\ 0.25 \text{TiO}_2 \\ 0.15 \text{ZrO}_2 \\ X \text{SiO}_2 \end{array} \right.$$

$$X=0.60 \sim 0.80 \text{モル} \quad Y=0.10 \sim 0.25 \text{モル}$$

B系統釉薬

$$\left. \begin{array}{l} 0.05 \text{BaO} \\ 0.20 \text{CaO} \\ 0.75 \text{MnO} \end{array} \right\} Y \text{ Al}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} 0.15 \text{B}_2\text{O}_3 \\ 0.25 \text{TiO}_2 \\ 0.10 \text{ZrO}_2 \\ X \text{SiO}_2 \end{array} \right.$$

$$X=1.00 \sim 1.20 \text{モル} \quad Y=0.10 \sim 0.25 \text{モル}$$

割合割合を表2及び3に示す。

釉薬スリップの調製は乾粉換算で1.5kg調合とし、加水量は600mlとした。摩細はボットミルで6時間とした。J形棧瓦の施釉量が80~85gとなるように加水し、スリップ濃度を調整した後、押出成形した試験体に両面施釉した。焼成は電気炉により昇温速度120℃/hとし、所定の温度で30分保持とした。焼成温度は1120及び1140℃の2段階とした。この焼成条件のゼーゲルコーンの溶倒はそれぞれSK2a及びSK3aであった。近年、瓦用原料の耐火度がSK19~26の範囲となり、実操業炉の最高温度の設定が従前より高くなってきたことを考慮したためである。

表2 A系統結晶生成銀黒色系釉薬

(%)

シリカ (モル)	アルミナ (モル)	低アルカリ フリット	石灰石	マグネサイト	ウレキサイト	マンガン 鉱石	酸化 第二鉄	ジルコン	ルチル	カオリン	水酸化 アルミニウム	珪石	ベントナイト
0.60	0.10	20.9	1.71	0.48	4.64	28.0	2.71	10.5	11.4	3.70	6.24	8.44	1.29
	0.15	20.0	1.64	0.46	4.44	26.8	2.63	10.1	10.9	3.52	10.2	8.07	1.23
	0.20	19.2	1.58	0.44	4.27	25.7	2.52	9.61	10.5	10.8	9.83	4.35	1.18
	0.25	18.6	1.53	0.43	4.13	24.9	2.44	9.31	10.2	16.4	9.52	1.40	1.14
0.65	0.10	20.5	1.69	0.47	4.56	27.5	2.70	10.3	11.2	3.63	6.14	9.99	1.27
	0.15	19.7	1.61	0.45	4.37	26.4	2.58	9.85	10.8	3.47	10.1	9.56	1.21
	0.20	18.9	1.55	0.43	4.20	25.3	2.48	9.46	10.3	10.7	9.68	5.77	1.16
	0.25	18.3	1.50	0.42	4.07	24.6	2.41	9.17	10.0	16.2	9.38	2.89	1.13
0.70	0.10	20.2	1.66	0.46	4.49	27.1	2.65	10.1	11.1	3.56	6.03	11.5	1.24
	0.15	19.4	1.59	0.44	4.30	26.0	2.54	9.69	10.6	3.42	9.92	11.0	1.19
	0.20	18.6	1.53	0.43	4.14	24.9	2.44	9.32	10.1	10.5	9.53	7.21	1.15
	0.25	18.0	1.48	0.41	4.01	24.2	2.37	9.03	9.87	15.9	9.42	4.32	1.11
0.75	0.10	19.9	1.63	0.46	4.41	26.6	2.61	9.95	10.9	3.51	5.94	12.9	1.22
	0.15	19.1	1.56	0.44	4.23	25.5	2.50	9.54	10.4	3.36	9.76	12.4	1.17
	0.20	18.3	1.50	0.42	4.07	24.6	2.41	9.18	10.0	10.4	9.39	8.61	1.13
	0.25	17.8	1.46	0.41	3.95	23.8	2.33	8.90	9.73	15.7	9.11	5.72	1.09
0.80	0.10	19.6	1.60	0.45	4.39	26.2	2.57	9.79	10.7	3.45	5.84	14.3	1.20
	0.15	18.8	1.54	0.43	4.17	25.2	2.46	9.40	10.2	3.31	9.40	13.7	1.16
	0.20	18.1	1.48	0.42	4.01	24.2	2.37	9.04	9.88	10.2	9.04	9.96	1.11
	0.25	17.5	1.44	0.40	3.89	23.5	2.30	8.77	9.59	15.5	8.97	7.08	1.08

表3 B系統結晶生成銀黒色系釉薬

(%)

シリカ (モル)	アルミナ (モル)	低アルカリ フリット	コルナサイト	炭酸 バリウム	マンガン 鉱石	酸化 第二鉄	ジルコン	ルチル	カオリン	水酸化 アルミニウム	珪石	ベントナイト
1.00	0.10	11.1	3.82	4.98	27.0	2.43	9.26	10.2	11.8	---	17.3	2.28
	0.15	10.7	3.69	4.82	26.0	2.35	8.95	9.78	17.7	---	13.8	2.20
	0.20	10.4	3.57	4.66	25.2	2.27	8.66	9.46	23.2	---	10.5	2.13
	0.25	10.1	3.46	4.51	24.4	2.20	8.38	9.16	28.4	---	7.43	2.06
1.05	0.10	10.9	3.76	4.91	26.6	2.39	9.12	9.97	11.6	---	18.5	2.24
	0.15	10.6	3.64	4.75	25.7	2.31	8.82	9.64	17.4	---	15.0	2.17
	0.20	10.2	3.52	4.59	24.8	2.24	8.54	9.33	22.9	---	11.7	2.10
	0.25	9.91	3.41	4.45	24.1	2.17	8.27	9.04	28.0	---	8.68	2.03
1.10	0.10	10.8	3.71	4.84	26.2	2.36	9.00	9.82	11.4	---	19.7	2.21
	0.15	10.4	3.59	4.68	25.3	2.28	8.69	9.50	17.2	---	16.2	2.14
	0.20	10.1	3.47	4.53	24.5	2.21	8.42	9.20	22.6	---	13.0	2.07
	0.25	9.78	3.38	4.39	23.7	2.14	8.14	8.92	27.6	---	9.90	2.01
1.15	0.10	10.6	3.65	4.77	25.8	2.32	8.86	9.68	11.2	---	20.9	2.18
	0.15	10.3	3.54	4.61	24.9	2.24	8.57	9.37	16.9	---	17.4	2.11
	0.20	9.95	3.43	4.47	24.2	2.17	8.30	9.07	22.2	---	14.2	2.02
	0.25	9.65	3.32	4.33	23.4	2.11	8.05	8.80	27.2	---	11.1	1.98
1.20	0.10	10.5	3.62	4.73	25.6	2.30	8.78	9.60	11.1	---	21.6	2.16
	0.15	10.1	3.49	4.55	24.6	2.22	8.45	9.24	16.7	---	18.6	2.07
	0.20	9.82	3.38	4.41	23.8	2.15	8.19	8.95	21.9	---	15.3	2.01
	0.25	9.52	3.28	4.28	23.1	2.08	7.95	8.68	26.9	---	12.2	1.95

2.3 釉薬組成と結晶生成度及び明度の検討

各焼成温度別の釉薬組成と釉表面の結晶生成度及び明度（以下、 L^* 値）について、結晶生成度は目視及び実体顕微鏡で、 L^* 値は日本電色製測色色差計（MODEL 1001DP）で測定し検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 釉及び瓦素地の熱膨張係数

収集した現行の銀黒色系釉と瓦素地の熱膨張曲線と熱膨張係数を図1に示す。

この結果、室温から500℃までの熱膨張係数は、銀黒色系釉 $5.44 \sim 5.88 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。また、J形棧瓦の素地は $5.57 \sim 5.73 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。実操業炉の送車速度や焼成温度等の焼成条件が異なっているにもかかわらず、前報¹⁾で報告した熱膨張係数と比較しても大差なかった。

検討した釉組成範囲の銀黒色系無鉛釉と素地の適合性は目視観察の結果、貫入の発生は認められなかった。これを確認するためにB系統釉薬のうち、 Al_2O_3 0.15モル、 SiO_2 1.00～1.20モルの釉組成の熱膨張係数は $5.62 \sim 5.82 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ （～500℃）であった。

3.2 釉組成と結晶生成度及び明度の関係

焼成温度別に焼成した3試験体の平均的な結晶生成度及び釉表面の性状を目視観察した結果を図2及び3に示す。

A系統釉薬では Al_2O_3 が0.20～0.25モルでは、いずれの焼成条件でも結晶の生成は見られなかった。結晶が生成する範囲は SiO_2 組成0.60～0.80モル、 Al_2O_3 組成

0.10～0.15モルであったが、 Al_2O_3 組成0.10モルでは釉は発泡する傾向があり、0.15モルでは発泡せず安定して結晶は生成していた。

B系統釉薬は $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ がいずれの範囲でも結晶生成は見られたが、 Al_2O_3 が0.10モルでは釉が発泡する傾向であった。安定した結晶生成の範囲は、 Al_2O_3 組成0.15～0.25モル、 SiO_2 組成1.00～1.15モルであった。

結晶が生成した釉組成範囲の L^* 値を測定した結果を図4及び5に示す。

A系統釉薬の結晶が生成している範囲では、焼成条件1120℃では Al_2O_3 0.15モル、 SiO_2 0.75モルで L^* 値は40.5であり良好である。焼成温度が1140℃と高くなると L^* 値は38.9と低くなる。また、 Al_2O_3 0.15モル、 SiO_2 0.60～0.75モルの釉組成範囲では L^* 値の変化は小さかった。

B系統釉薬はA系統釉薬に比較すると全般的に L^* 値は低い。しかし、釉が発泡する傾向の釉組成を除けば、焼成条件1120℃では、 Al_2O_3 0.15モル、 SiO_2 1.00～1.20モルの釉組成の範囲で L^* 値は32.0以上となる。

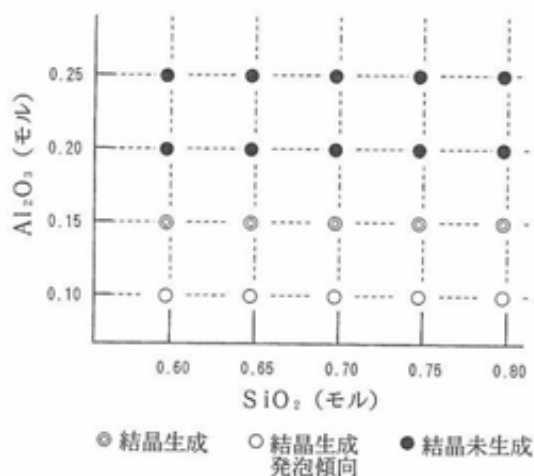


図2 A系統釉薬の表面性状（1120・1140℃）

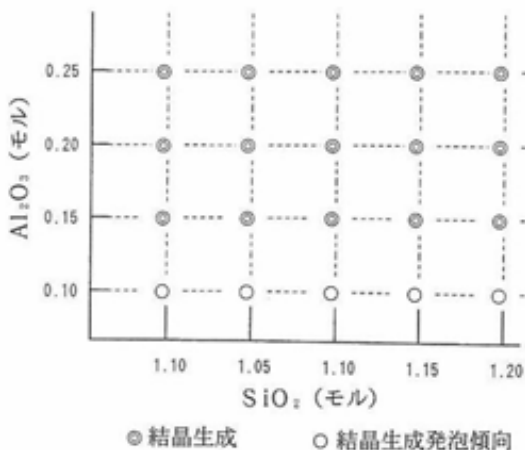


図3 B系統釉薬の表面性状（1120・1140℃）

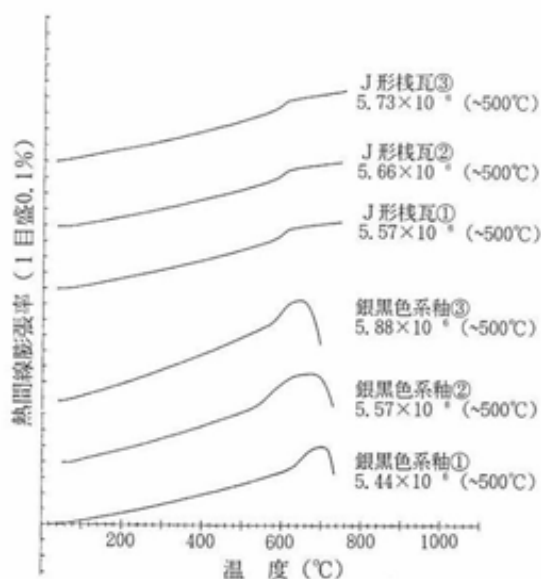


図1 銀黒色系釉薬・瓦素地の熱膨張曲線

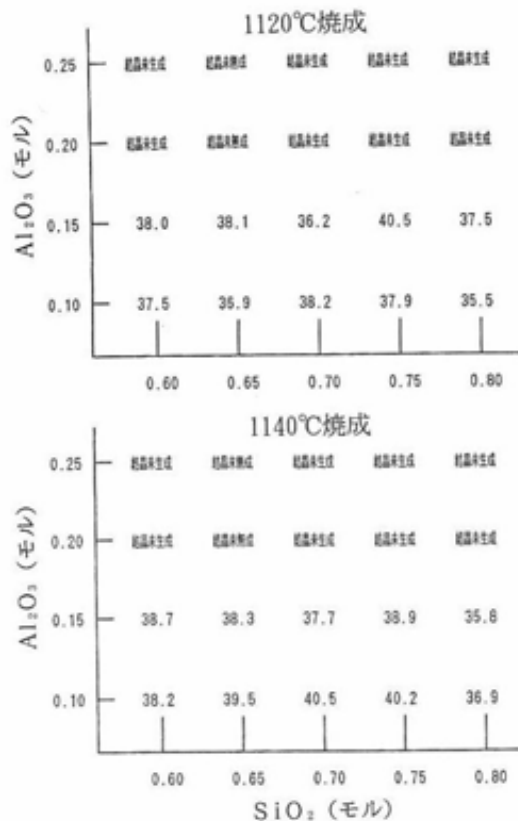


図4 A系統釉薬の明度 (L*)

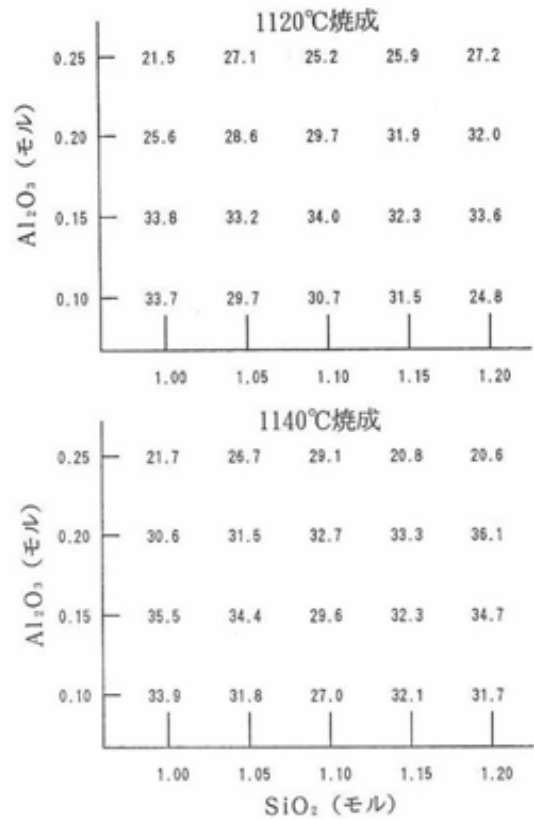


図5 B系統釉薬の明度 (L*)

また、焼成温度が1140°Cと高くなると、 Al_2O_3 0.15モル、 SiO_2 1.10~1.15モルを除いてL*値は34.0以上となっている。

さらに、実体顕微鏡により結晶の生成量及び成長度を観察した結果、A系統釉薬はB系統釉薬に比較し細かい結晶が多く観察された。しかし、焼成温度が高くなると結晶は成長する傾向にあった。また、B系統釉薬は焼成温度1120°Cでは結晶の生成が少ない傾向であり、焼成温度1140°Cになると結晶の生成量は多く観察された。

これらの結果から、A系統釉薬とB系統釉薬を比較した場合、B系統釉薬が広く安定していると考えられる。

なお、A及びB系統釉薬で発泡傾向を示した釉組成範囲でも釉薬スリップ濃度の調整法、すなわち施釉量を少なくするような手段等により、発泡傾向は解消することが可能であると思われる今後の検討課題である。

4. むすび

瓦素地と適合性の良い低膨張の銀黒色系無鉛釉薬の釉組成と結晶生成について検討した結果、次のことが分った。

- (1) A系統釉薬では Al_2O_3 組成0.15モル、 SiO_2 組成0.60~0.80モルで、B系統釉薬は Al_2O_3 組成0.15モル、 SiO_2 組成1.00~1.15モルの範囲で貫入の発生しない銀黒色系釉薬が得られた。

- (2) B系統釉薬で Al_2O_3 0.15モル、 SiO_2 1.00~1.20モル組成の1120°C焼成釉の熱膨張係数は、 $5.62 \sim 5.82 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ($\sim 500^\circ\text{C}$) であった。
- (3) 明度はA系統釉薬では、焼成温度が高くなると低くなる傾向であったが、B系統釉薬は高くなる傾向を示した。

今後、環境保全面上で有害物質を使用しない窯業建材品の開発が望まれている。そのためにも、粘土瓦用無鉛釉薬の開発は急務であるが、化学耐久性（耐酸性雨、耐塩害性）等について基礎的な解明を行う必要があると考えられる。

謝 辞

釉薬原料を提供下さいました三州釉薬原料協会の幹事会社始め、協会員各社に深く感謝します。

文 献

- 1) 伊藤征幸, 浅井邦雄, 山本紀一, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 24, 32~37 (1997).
- 2) 素木洋一, 焼結セラミック詳論 1 釉とその顔料, 技報堂 (1968) pp. 216~223.