

副生石灰粉末を用いた釉薬の特性 (第1報)

茨木靖浩*

Characteristics of glazes using calcium carbonate generated as a byproduct (I)

IBARAKI Yasuhiro*

陶磁器タイルの釉薬原料として利用するために、大垣地区で石灰粉末の製造の際に副生される石灰粉末を用いて、釉薬の調合試験を行った。従来用いられている石灰粉末に比べて、副生石灰粉末は Al_2O_3 と SiO_2 の含有率が高く、粒径が大きかった。従来の石灰粉末を副生石灰粉末に置き換えて石灰マグネシウム釉を試作し、 $L^*a^*b^*$ 色空間の測定を行った結果、 b^* が僅かに大きい程度であった。また、表面粗さ R_a 測定の結果、釉薬の Al_2O_3 成分が大きい調合において、副生石灰を用いた場合の方は R_a が大きくなる傾向となった。副生石灰粉末は陶磁器タイル用の釉薬の原料として活用できることが示唆された。

1. はじめに

岐阜県大垣地区の石灰製造企業は、製鉄、建設・土木用の石灰製品を製造しているが、この過程で不純物の混入した微粒子炭酸カルシウムが大量に副生される（今後、副生石灰粉末と呼ぶ）。大垣地区だけで年間数十万トンが副生されており、保管場所の確保や有効活用^りが長年の課題である。一方、岐阜県東濃地区は陶磁器タイルの生産地であるが、近年、原料コストの高騰に苦慮している。陶磁器タイルの表面は専ら釉薬が施されているが、釉薬原料の一部に炭酸カルシウムが使用されている。釉薬原料として、副生石灰粉末を利用することができれば、原料コストの低減が期待できる。本研究では、副生石灰粉末を用いて作製した石灰マグネシウム釉を、従来の石灰粉末で作製した場合と特性比較したので、この結果について報告する。

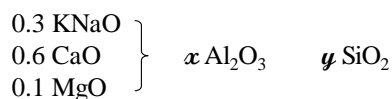
2. 実験

2.1 粉末の特性評価

従来の石灰粉末、副生石灰粉末2種（A社製およびB社製）の粒径について、日機装株式会社製 MicrotracMT3300EXII を用いて測定した。また、これらの粉末の含有元素は、波長分散型蛍光X線分析装置を用いて、ガラスビード法による主成分の定量分析を行った。このとき、Caの含有量はバランス成分として算出した。

2.2 石灰マグネシウム釉の調合

インド長石、朝鮮カオリン、福島珪石、マグネサイト、炭酸カルシウム（従来の石灰、A社製副生石灰、B社製副生石灰）を原料とし、下記のゼーゲル式となるように釉薬の調合を行った。副生石灰粉末には不純物が混入し



ているが、これが釉薬の状態に与える影響を調べるため、純粋な炭酸カルシウムと仮定して調合に用いた。 α を 0.3~0.7、 γ を 3~7 まで変化させ、試験片の番号を図1のように定義した。調合した釉薬を素焼きタイルに施釉し、焼成は電気炉を用い、空气中 1250°C で 1h 保持した。焼成後の色味については、色空間 $L^*a^*b^*$ で評価した。また、表面粗さ R_a を測定した。

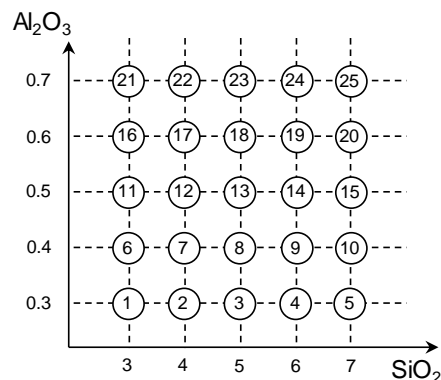


図1 サンプルナンバー

3. 結果及び考察

粒度分布測定の結果、従来の石灰粉末、A社、B社製副生石灰粉末の平均粒径 (D_{50}) はそれぞれ 8.1 μm 、19.9 μm 、20.1 μm であった。また、B社製の副生石灰粉末はA社製よりもブロードな分布であった。

表1に定量分析の結果を示す。副生石灰粉末は従来の石灰粉末に比べて、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の含有率が特に高いことが確認された。

図2に焼成後のタイル表面の $L^*a^*b^*$ を示す。図中の点線は、釉薬を施していない場合の値である。明度 L^* については全ての試験片において、ほぼ同程度の値を示したが、目視では、 $\alpha > 0.5$ 且つ $\gamma > 5$ の範囲（サンプルナンバー1, 2, 6, 7を除く試験片）で、副生石灰を用いた場合、若干白濁している様子が窺えた。これは通常の石灰粉末に比べて、副生石灰粉末は Al_2O_3 、 SiO_2 の含有量が

* 化学部

表1 釉薬に用いた石灰原料の化学組成

(単位 mass%)

	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Ig.Loss
通常の石灰粉末	0.00	0.00	0.02	0.00	0.56	0.05	0.28	55.69	43.60
A社製副生石灰粉末	0.05	0.00	0.64	0.05	0.29	1.66	2.95	54.08	40.28
B社製副生石灰粉末	0.14	0.00	1.17	0.12	0.29	3.31	5.57	47.41	41.99

大きいため、これらが溶けきれずに釉薬中に残存したことに関係していると考えられる。また、通常の石灰粉末は、副生石灰粉末を用いた場合に比べて、*a**は大きく、*b**は若干小さかった。*a**が大きく、マゼンタ寄りの色になったのは通常の石灰粉末の場合、副生石灰粉末の場合よりも釉薬中に残存する Al₂O₃、SiO₂ が少ないことから、釉薬の透明性が高く、タイル素地自体の色の特性をより強く反映したと推察できる。*b**が小さく、副生石灰粉末よりも黄色寄りではなかったのは、Fe₂O₃ の含有量が少ないため着色による影響が小さかったと考えられる。

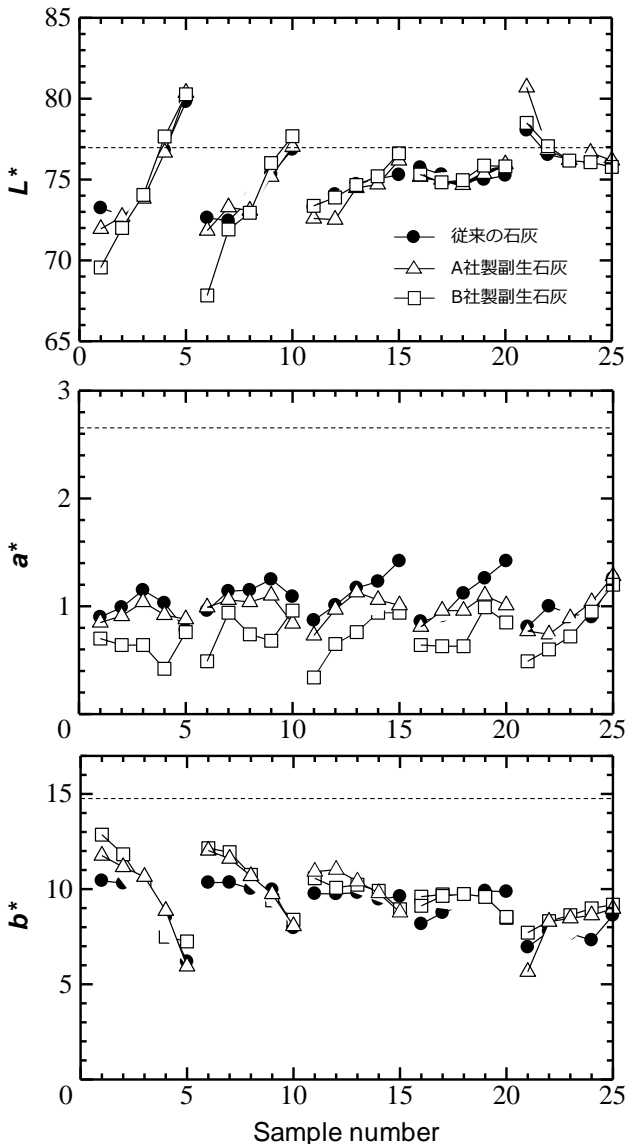


図2 焼成後の L*a*b*

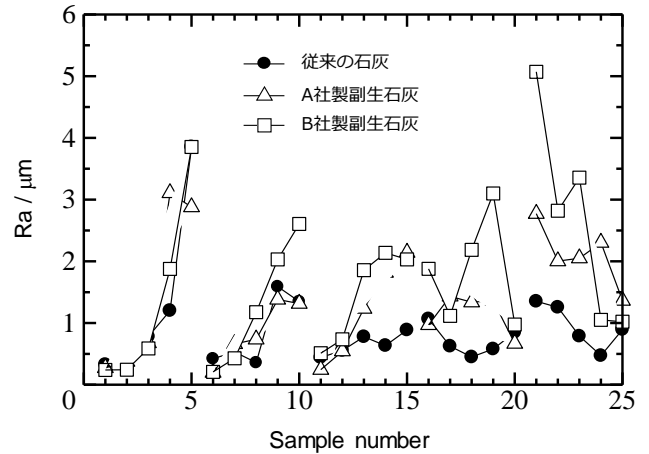


図3 焼成後の表面粗さ Ra

図3に焼成後のタイルの表面粗さ *R_a* を示す。副生石灰粉末を用いた場合は、表面粗さが増す傾向となり、この傾向はB社製副生石灰の場合の方が顕著であった。*R_a* が大きくなった理由の一つとして、通常の石灰粉末に比べて粒径が大きいため、釉薬に溶けにくかったことが考えられる。したがって、副生石灰粉末に粉碎処理を加えることで粗さは低減すると推察される。もう一つの理由として、釉薬中の Al₂O₃ 成分が増加したことでマット釉（釉薬の成分が溶けきれずに表面に細かい結晶として残る）の特徴が現れたと考えられる。通常の石灰、A社製副生石灰、B社製副生石灰の順でゼーゲル式中の α の値、つまり釉薬中の Al₂O₃ 成分が大きくなっており、表面粗さ *R_a* の結果と整合している。通常の石灰の特性に近づける場合は、調合の調整で対応できると考えられる。

4. まとめ

陶磁器タイルの釉薬原料として利用するために、大垣地区で石灰粉末の製造の際に副生される石灰粉末を用いて、釉薬の調合試験を行った。石灰マグネシウム釉を試作し、L*a*b*色空間、表面粗さ *R_a* を測定した結果、副生石灰粉末を用いた場合は表面粗さが増す傾向となったが、色味についてはほぼ同程度であった。粗さの要因の一つは粒径によるものと考えられ、粉碎処理を施すことによって釉薬原料としての活用が期待できる。

【参考文献】

- 1) 藤田ら,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.3, pp33-36, 2022