

# 麦芽灰を用いた陶磁器用釉薬の作製とその特性

志波雄三・中尾 浩・渡 孝則\*・今岡保郎\*

佐賀県窯業技術センター, 844-0024 佐賀県西松浦郡有田町中部丙 3037-7

\*佐賀大学理工学部機能物質化学科, 840-8502 佐賀市本庄町 1

## Preparation and Characteristics of Glaze by Malt Ash

Yuzo SHIWA, Hiroshi NAKAO, Takanori WATARI\* and Yasuo IMAOKA\*

Saga Ceramics Research Laboratory, 3037-7, Chubu-hei, Arita-machi, Saga 844-0024

\*Department of Chemistry and Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University, 1, Honjo-machi, Saga-shi 840-8502

Malt ash is an industrial waste product generated by beer companies with about 25 mass% of  $P_2O_5$ . Malt ash was applied to pottery glazes by mixing with Taisyu feldspar and Dobai. The resulting glaze was opal, the composition being: malt ash (10-30 mass%), Taisyu feldspar (30-50 mass%) and Dobai (30-50 mass%). The best opal glaze obtained had a composition of malt ash (20 mass%), Taisyu feldspar (40 mass%) and Dobai (40 mass%). This glaze contained  $1\ \mu\text{m}$   $Ca_7Mg_2P_6O_{24}$  crystals, which provided optical scatter, and had a high level of whiteness as measured by the visible spectral reflectance curve.

[Received December 8, 1997; Accepted June 19, 1998]

**Key-words :** Malt ash,  $P_2O_5$ , Pottery glaze, Opal glass,  $Ca_7Mg_2P_6O_{24}$  crystal, Optical scatter

### 1. はじめに

近年、環境問題が叫ばれているが、産業廃棄物を有効活用・資源化することは、環境保全という点で重要な意義がある。これまでも産業廃棄物を有効活用する研究として、砕石廃泥から人工軽量骨材を製造する事例<sup>1)</sup>やみがらをケイ素の資源としてとらえた研究などが報告されている<sup>2),3)</sup>。

ビール工場から排出されるビール粕は、家畜の飼料としての用途があったが、最近では海外の低価格の飼料が輸入され大部分廃棄物として投棄せざるを得なくなっている。このビール粕を燃焼した麦芽灰は主成分として Si, Ca, Mg, P などを含み、特に、 $P_2O_5$  は約 25 mass% と多量に含まれていた<sup>4)</sup>。一方、 $P_2O_5$  を多量に含む釉薬原料として、従来からリン酸カルシウムを主成分とする骨灰、栗皮灰などが使用されている。これらは乳濁剤あるいは白濁した釉になる。著者らは麦芽灰が  $P_2O_5$  を多量に含むことに注目するとともに、産業廃棄物の活用という観点から本実験を行った。麦芽灰がこれまで窯業的に活用された経緯はなく、釉薬として使用可否の判定や適正な調合量の検討を行った。また、焼成した釉の状態観察、微構造などの特性を調べた。釉薬の研究は、以前より行われており乳濁釉に関する報告<sup>5)</sup>もある。ここで乳濁剤としては、骨灰、二酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウムなどが使われており麦芽灰が使われたことはない。

### 2. 実験方法

釉薬を調製するに当たって、釉を構成する成分としては、第 1 にガラスの主成分となるシリカ、第 2 に釉薬溶融時に粘性分として釉を素地面に密着させ、安定化させるアルミナ<sup>6)</sup>、第 3

にこれに作用して溶融させる石灰分及びアルカリ分などが必要である。表 1 に本実験に使用した原料の化学組成を示す。この麦芽灰だけではアルミナ分などが不足するので、これに対州長石及び合成土灰を加えて成分調整することとした。対州長石は肥前地区で汎用的に使用される原料で、アルミナ源及びアルカリ源として選定した。そのアルミナ分は 12 mass% 程度であり、アルカリ成分としては  $Na_2O$  が 7 mass% 程度含まれ  $K_2O$  は微量であった。合成土灰は人工的に調製したもので主成分は  $CaO$ ,  $SiO_2$  である。麦芽灰と対州長石は粗粒であったので、指の感触でざらつきがなくなる程度まで粒度調整を行ったが、合成土灰は入手状態のまま使用した。粉碎は、麦芽灰については磁器製ポットミルで水を媒体として湿式で 8h、対州長石はアルミナ製ボールミルで同様に湿式で 10h 行った。

各原料の調合比は図 1 に示すような三角座標において、頂点の組成から順次番号を付け計 66 種類 (No. 1~No. 66) とした。混合は 200 g ポットミルにより原料粉 100 g に対して水を 100 g 加えて 2h 行った。

釉を施す素材は、陶器 (唐津焼) 用原料である梅崎陶土をセッコウ型に型押ししてタイル状に成形し、760°C で素焼したものを用いた。この素材上面を、十分にかくはんした釉薬に数秒間浸漬して施釉した。

焼成は、電気炉を用いて空気雰囲気下、昇温速度 100°C/h で 1250°C まで加熱した後、1h 保持して行った。

麦芽灰の熱重量変化及び示差熱分析は熱分析装置 (マックスイエンス製, TG-DTA2000 型) で調べた。焼成した試験体については釉の色、素地への付着状況を目視により調べた。この中から最良と思われる配合組成 (図 1 中の S、以後組成 S と

Table 1. Chemical Compositions (mass%) of Malt Ash, Taishu Feldspar, Dobai and Bone Ash

	lg-loss	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$	$P_2O_5$	Total
Malt ash	20.41	34.60	0.19	1.56	0.01	5.63	8.06	0.58	4.44	24.85	100.33
Taisyu feldspar	0.54	79.23	12.24	0.06	0.09	0.56	0.19	6.97	0.36	-	100.24
Dobai	33.74	18.30	2.39	0.22	0.11	33.53	8.35	tr.	0.26	2.62	99.52
Bone ash	0.20	0.04	0.11	0.07	0.01	44.56	0.04	0.05	tr.	54.52	99.60

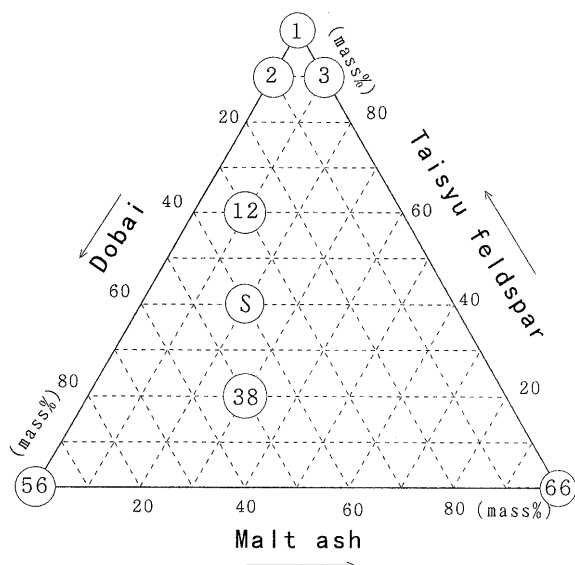


Fig. 1. Mixing ratio of malt ash, Taisyu feldspar and Dobai(66 patterns).

略記)の釉について、X線回折(マックスサイエンス製, MXP3型), 走査型電子顕微鏡(SEM)及び電子プローブX線マイクロアナライザー(EPMA; 日本電子製JXA-840A)により釉の構造的性状を調べた。

また、3.2節で詳述するが釉の状態を観察したところ、乳白色を呈する釉となる調査範囲があった。そこで、この範囲の釉と麦芽灰を骨灰に置き換えた釉とを比較するために分光式色差計(日本電色工業, SZ-Σ80)で可視分光反射率を測定した。測定した組成はS(No. 24), No. 12, No. 38とした。用いた骨灰は大平骨灰で表1に化学組成を示す。なお、強熱減量分を考慮して骨灰は20%少なく調合した。焼成条件や素地は麦芽灰と同一にした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 麦芽灰の熱分析

本実験に使用した麦芽灰は表1に示すように約20 mass%の重量減少があり、黒色で有機物等の含有が考えられる。加熱変化を調べるため、熱分析を行った。図2に加熱重量変化及び示差熱分析結果を示す。示差熱分析では、540°Cと660°C付近の2個所に発熱のピークが認められた。これらの発熱のピークは重量減少を伴っており、有機物の燃焼による発熱であると考えられる。麦芽灰の重量減少は800°C以下で完了し、その減少量は約23%であり、これは化学分析値の強熱減量(Ig. loss)の値にほぼ相当していた。

#### 3.2 焼成した釉の状態

焼成した66個の釉薬の試験体を、図1の三角座標に合うように並べたものを図3に示す。また、図3で分類しているエリアと釉の溶化状態及び色の関係を表2に整理して示した。釉の状態は、溶化の度合いでまず3段階に分けられ、更に色も着目すると、図3に示すような五つのエリア(a, b, c, d, e)に分けられた。この五つのエリアについてそれぞれ釉の状態及び色、実用性などについて述べる。エリアaは、全く溶化せず白い粉状であったことから、麦芽灰単独では釉薬として使用できないことが分かった。エリアbの釉は有色の釉で、赤茶けた色や黒色や黄色である。釉が素地からはがれている組成もあり全体的に密着性が良くない。エリアcは長石の多い領域

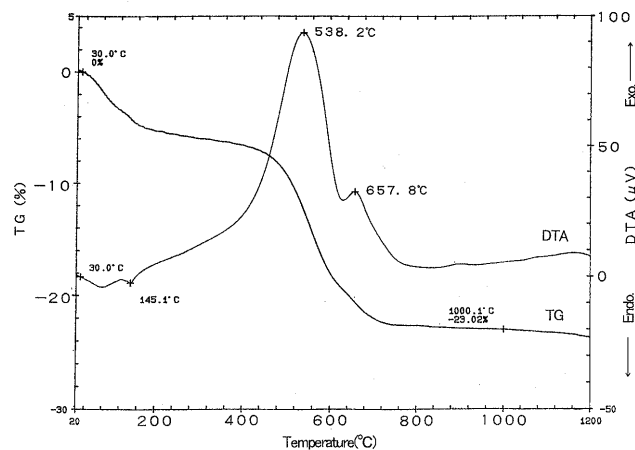


Fig. 2. TG-DTA curves of malt ash.

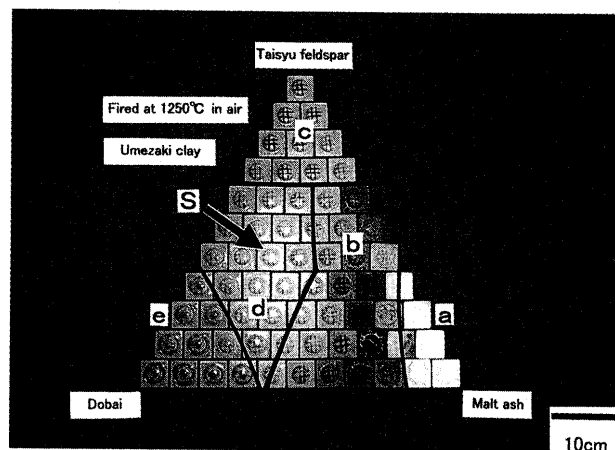


Fig. 3. Photographs of specimens after firing at 1250°C (in air).

Table 2. Melting Condition and Glaze Color of Specimens

Area	Melting condition	Color
a	not melt	white(powder)
b	half melt	brown,black,yellow
c	melting	transparent
d	melting	opal
e	melting	transparent

であるため、他のエリアよりアルカリ分が多く、熔融(ガラス化)しやすくなり透明釉になったと考えられる。エリアdの釉は乳白色であった。エリアeは、合成土灰の多いエリアでありCaO分が多くなるためエリアcと同様に熔融(ガラス化)しやすくなり透明釉になったと考えられる。このエリアにおいては貫入(クラック)が発生していた。これは、釉の熱膨張が素地のそれよりも大きいことが一因として考えられる。

以上のことより、麦芽灰単独では釉薬としては使用できないが、これに長石及び土灰を適正な調合比で配合することにより釉薬として使用できることが分かった。エリアcとeの釉は実用上問題ないと考えられるが、透明色でそれほど特徴ある釉ではない。エリアdにおいては、いずれの釉も溶化の程度や素地への密着性は良い。この中でも組成Sの乳白色の色合い

は、特に温雅な感じを与えている。したがって組成 S が最良の釉組成と判断した。

つぎに、化学成分による影響を考察するために、本実験の調合組成を各成分ごとに整理した。ここで  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の 3 成分に注目しこの 3 成分だけで合計が 100 mass% となるように換算し、 $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  を頂点とした 3 角座標の中に釉の状態変化 (サンプルの番号は煩雑になるので省略した) を合わせてみた。その関係を図 4 に示す。なお、釉の状態表示は未溶着 (not fusing), 半溶着 (half fusing), マット (つや消し) (matt), 半マット (half matt) 及び光沢 (hot melt) の 5 段階とした。本実験における調合組成は、図 4 で見られるように三角座標の  $\text{SiO}_2$  を頂点とした付近の領域に三角形形状にあった。釉は  $\text{P}_2\text{O}_5$  が増えるほど溶化しない傾向を示した。つまり、 $\text{P}_2\text{O}_5$  が 0~8 % 位までは光沢、 $\text{P}_2\text{O}_5$  が 0~17% 位までは半マット及びマット、 $\text{P}_2\text{O}_5$  が 10% 以上は半溶着及び未溶着であった。したがって、図 4 の状態分布から、本実験において釉の状態変化は、 $\text{P}_2\text{O}_5$  の組成に大きく依存し、 $\text{P}_2\text{O}_5$  を主成分とする麦芽灰が、釉の状態変化に大きく寄与していることが改めて確認された。

### 3.3 組成 S 釉の特性

図 5 に S 釉の X 線回折チャートを示す。これよりこの釉はガラス相 ( $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$  のブロードなピーク) と結晶相が混在していることが明らかとなった。結晶相としてはクリストバ

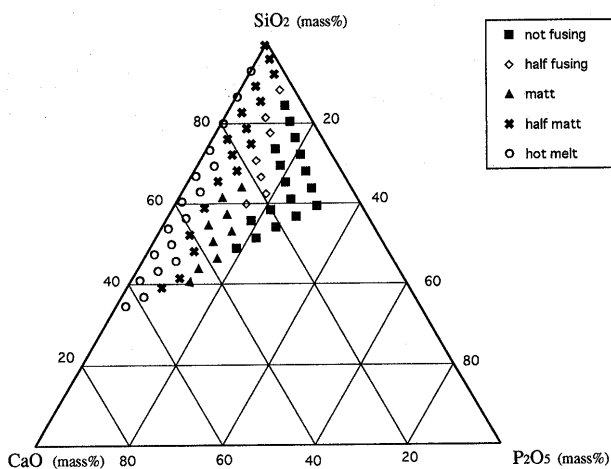


Fig. 4. Relation between  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  composition and glaze surface condition.

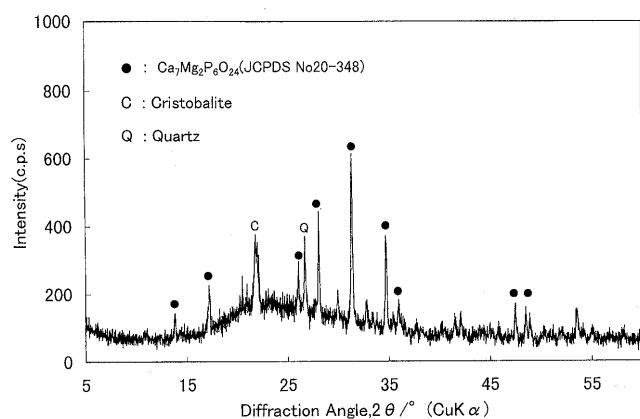


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of S-glaze.

ライト、石英及び  $\text{Ca}_7\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$  (JCPDS No20-348) が認められた。次に、SEM 観察及び EPMA による元素分析でその形状、分布、組成を調べた。図 6 にその写真を示す。SEM で観察した釉薬の表面は、直径  $1\mu\text{m}$  程度の円形状の斑点が多数見られた。これらは一様に分散せず偏在していた。EPMA による分析結果は、この斑点に P, Ca, Mg がほぼ同一部分に存在しているので、P, Ca, Mg, O ( $\text{Ca}_7\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ ) による結晶物で構成されていると考えられる。

乳白色の釉にはガラスの分相によるものと微細な結晶によるものがある<sup>8)</sup>。分相による乳白色は 2 種の組成の異なるガラス相間の光の屈折によるものであり、一方、微細な結晶によるものはこれが光の散乱を起こし乳白化するものである。また、結晶による乳白釉にも 2 種類ある。一つは、釉配合物が高温でいったん融液になってから冷却時に細かい結晶が析出する場合、焼成時に釉組成に溶解されにくい結晶物質が混入した場合である。本実験における S 釉は  $\text{Ca}_7\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$  が原料に含まれていないことより、いったん溶融して現れた微細な本結晶による乳白釉と考えられる。

### 3.4 釉の可視分光反射率

組成 S を中心としたエリア d の釉は、乳白釉であった。

図 7 に調合比が組成 S, No. 12, No. 38 の釉及び同釉の麦芽灰を骨灰に置き換えた釉の可視分光反射率曲線を示す。それぞれ麦

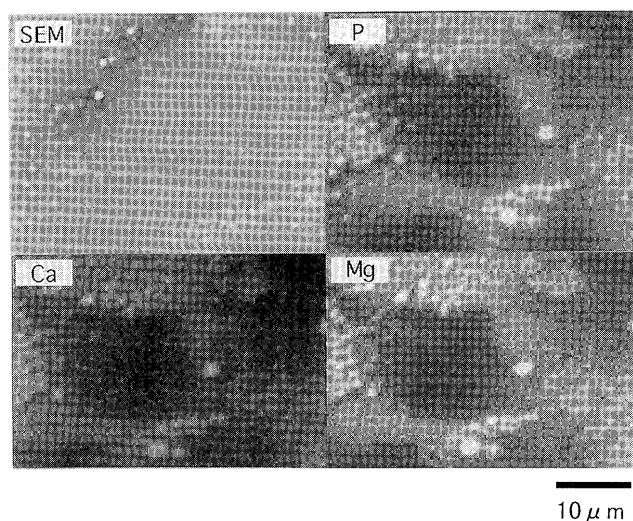


Fig. 6. SEM image and elements analysis of S-glaze.

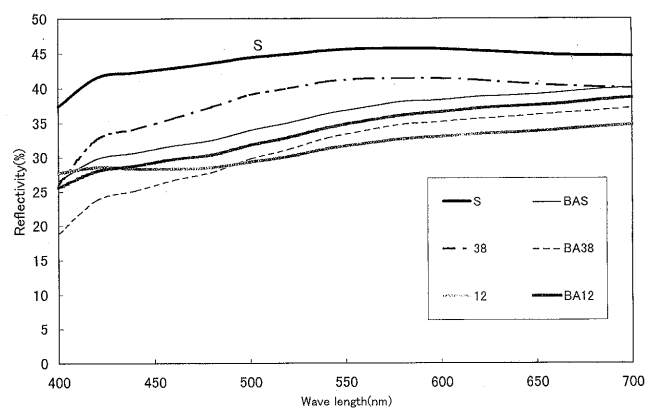


Fig. 7. Visible spectral reflectance curves of S, BAS, 12, BA12, 38 and BA38.

芽灰はS, 12, 38と表示し、骨灰に置き換えた釉はBAS, BA12, BA38と表示した。Sが最も反射率が高く最も白いことが分かった。BASはSより5~12%低い反射率であった。38とBA38においてもほぼ同様であったが、12とBA12においては約440 nmより長波長では骨灰を用いたBA12の方が高かった。このように麦芽灰を用いた乳濁釉は骨灰を用いた釉とは釉調が異なることが分光反射率からも確認された。また、麦芽灰の組成Sが高い白色度をもつことが分かった。

#### 4. まとめ

産業廃棄物である麦芽灰を用いて陶磁器用釉薬を作製した。本実験の結果をまとめると次のようになる。

(1) 麦芽灰、合成土灰及び対州長石を適正な調合比(麦芽灰:合成土灰:対州長石=10~30 mass%:30~50 mass%:30~50 mass%)で配合することによって、乳白色の釉薬ができた。

(2) 組成Sの釉はガラス中にP, Ca, Mg, Oからなる結晶物を有し、釉表面には $\text{Ca}_7\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ 結晶から構成される直径

1  $\mu\text{m}$ の円形状の斑点が多数見られた。これが光の散乱の要因となり乳白色を呈したと考えられる。

(3) 麦芽灰を用いた組成Sの釉は白色度が高く、骨灰を用いた釉とは、釉調が異なることが分かった。

#### 文 献

- 1) 大竹 武, 外山茂樹, 内田邦夫, 窯協, 81, 346-51 (1973).
- 2) 竹田俊二, 斐 哲薫, 徐 元善, 河本邦仁, 柳田博明, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 814-18 (1993).
- 3) 原 尚道, 石膏と石灰, No. 238, 73-78 (1992).
- 4) 志波雄三, 佐賀県窯業技術センター平成6年度業務報告書, 64-66 (1995).
- 5) 加藤悦三, 森田四郎, 調子 勇, 名古屋工業技術試験所報告, 7, 461-71 (1958).
- 6) “NHK 趣味百科 陶芸に親しむ”, 日本放送出版協会 (1996) p. 62.
- 7) 高嶋廣夫, “陶磁器釉の化学”, 内田老鶴圃 (1994) pp. 152-53.
- 8) 高嶋廣夫, “陶磁器釉の化学”, 内田老鶴圃 (1994) pp. 285-99.