

備前粘土の熱特性 (I)

有吉 一行・大石 和 広*¹⁾
圓 堂 稔・土井 章*²⁾

Thermal Property of Bizen Clay (I)

Kazuyuki ARIYOSHI, Kazuhiro OHOISHI
Minoru ENDOH, Akira DOI

昭和49年9月30日受理

“備前粘土”は工芸製品の用途として経験と熟練とに依って使用され、化学的基礎にはまだ乏しい。本研究ではX線分析、DTA、TG、顕微鏡写真、化学分析等の方法に依り、種々の化学薬品添加、N₂、CO₂、air 雰囲気下での焼成温度変化、色呈（窯変）等、備前粘土の高温特性について研究した。調整した試料を酸、アルカリ処理、NaCl、FeO等の添加、N₂、CO₂、Air 雰囲気下で焼成し各々の焼成生成物を色々な条件を変えてX線分析、DTA等により検討した。備前粘土はカオリンを主成分とするものであり、化学的にかかなり安定で弱い酸、アルカリでは分解しなかった。素焼の状態ではメタカオリンの非晶質状態であり、また焼成した本焼は市販されているものと比較してみると焼成温度がやや低い為ムライトのパターンのピーク強度もやや弱くなった。

1. 諸 言

粘土鉱物の加熱変化中に生じる相変化については、熱分析、X線分析等により数多くの研究がなされている。

陶磁器に用いられている粘土は主にカオリン、木節粘土、蛙目粘土、セリサイト、パイロフィライトがほとんどである。例えばカオリン鉱物では構造OHの脱水が生じると一種の非晶質状態となる¹⁾。このメタカオリンについては多くの報告がされている。例えば吉木氏(1934)²⁾はデッカイトについてメタカオリンの研究をしている。このメタカオリンは Al₂O₃ と 2SiO₂ とがゆるく結合している状態である。更に 950～1000°C よりムライトが生じるが、この時メタカオリン (Al₂O₃·2SiO₂) → ムライト (3Al₂O₃·2SiO₂) の変化が生じれば過剰の SiO₂ がクリストバライトになるはずであるが、クリストバライトは 1200°C より現われると報告されている。またカオリンから高温で生成する鉱物であるムライトについては Roy (1955)³⁾ の報告がある。一般に粘土鉱物の加熱変化には原結晶の化学成分、結晶構造、結晶度、不純物の存在が著しい影響を与え

*1) 岡山理科大学 理学部

*2) 岡山理科大学 応用化学科

るものと考えられる。

本研究に使用した備前粘土は工芸製品としての用途の為原料についての化学的データ等は少なく陶芸家の長年の経験と熟練に頼っている。備前粘土の数々の特性についてはあまり研究されていない。従って備前粘土の化学分析、X線、DTA、TG、顕微鏡写真、種々の化学薬品の添加の影響および種々の雰囲気下（酸化、還元、中性）における備前粘土の高温特性について研究した。

2. 試料の調製および実験方法

本研究に使用した粘土は備前市西部にて採取したものである。備前粘土オリジナルの特性を調べるためすいひ等の処理は行なわなかった。80°C 乾燥後、ボールミルで約3時間粉碎し、100 mesh under の粉末を試料として使用した。このようにして調製した試料について化学分析を行ない、酸化、還元雰囲気として N₂, CO₂, air 中にて備前粘土の熱特性について DTA, X線分析等を基にして考察した。また備前焼について検討するため下に示した温度にて電気炉で一週間焼成を行った。

| | | | |
|-----|-----------|-----|-------------|
| 1日目 | 60°C | 5日目 | 1100~1250°C |
| 2日目 | 150°C | 6日目 | 800~500°C |
| 3日目 | 400~500°C | 7日目 | 300~23°C |
| 4日目 | 800~900°C | | |

なお備前粘土に含有されている成分の影響を調べるため粘土に各々 10, 25, 50% NaCl, CaCl₂ 及び 2% FeO を添加した試料についても同様に行った。備前粘土におよぼす酸、アルカリ処理の影響について検討するため 3, 5, 10% HCl, NaOH 溶液で室温にて一週間から10日間処理を行ないこれらの試料の熱特性についても合わせて検討した。使用した熱分析装置は理学電機製 8002 で、測定条件は感度 $\pm 50 \mu\text{V}$, 熱電対は Pt-PtRh 13% を使用した。熱中性体としては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用し、試料ホルダーには常に 50 mg を採取した。CO₂ および N₂ 中の測定は流速 2 l/h で行ない、流速の変動をさけるため 20 l のガス溜を通過せしめた。X線回折装置は日本電子製 JDX-8S 型（高温装置付）を使用し、Target は Cu Fe, Filter Ni Mn, 30 kV 30 mA, Divergence slit 1°, Receiving slit 0.2 mm, Scatter slit 1°; Time constant 2 sec, Full scale $4 \times 10^2, 8 \times 10^2, 1 \times 10^3, 2 \times 10^3, 4 \times 10^3$ cps, Scanning speed 2°/min の条件にて使用した。

3. 結果及び考察

備前焼の特性は主に伝統に育まれた焼成方法及び、原料である備前粘土に関係すると思われる。従って粘土自体の特性と種々の窯変について研究した。備前粘土の化学分析の結果を Table 1. に示した。他の備前粘土と比較するため観音寺粘土、長船粘土の分析結果を同様に Table 1. に示した。

Table 1. からも明らかな様に本研究に使用した試料は観音寺粘土、長船粘土と同様の成分を

Table 1. Analytical results of Bizen clay

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig. loss | Total |
|---------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|----------|----------|
| Sample | 58.69 | 23.80 | 2.23 | 0.83 | 0.70 | 1.91 | 0.49 | 10.88 | 99.97 w% |
| 観音寺粘土 ⁴⁾ | 58.48 | 23.87 | 2.07 | 0.83 | 0.55 | 2.11 | 0.68 | 11.04 | 99.90 w% |
| 長船粘土 ⁴⁾ | 55.69 | 22.71 | 4.21 | 0.80 | 1.02 | 1.43 | 0.94 | 11.96 | 98.77 w% |

含有する粘土である, Table 1. によれば SiO₂ の含有量がやや多いようである. カオリンは産地により成因が異なり, また混在する不純物も異なっている. 一般的なカオリンの成分は SiO₂ (45~60%), Al₂O₃ (25~40%), Fe₂O₃ (0.1~2.7%), CaO (0.1~2%), MgO (0.05~1.5%), K₂O (0.5~2.5%), Na₂O (0.25~3%) である. 備前粘土をこれらの値と比較すると鉄成分がかなり多く含有されている事がわかる.

Table 2. に備前粘土の粉末 X 線分析結果を示した.

Table 2. X-ray powder data of Bizen clay.

| No. | d(Å) | I/I ₁ | hkl | No. | d(Å) | I/I ₁ | hkl |
|-----|-------|------------------|----------|-----|-------|------------------|----------|
| 1 | 7.314 | 9 | 0 0 1 | 16 | 2.238 | <5 | 1 1 1 |
| 2 | 6.371 | <5 | | 17 | 2.127 | 8 | 2 0 0 |
| 3 | 4.983 | <5 | 0 0 4 | 18 | 1.981 | <5 | 2 0 1 |
| 4 | 4.599 | <5 | | 19 | 1.817 | 12 | 1 1 2 |
| 5 | 4.484 | 8 | 11-, 02- | 20 | 1.675 | <5 | 2 0 2 |
| 6 | 4.250 | 17 | 1 0 0 | 21 | 1.542 | 9 | 2 1 1 |
| 7 | 3.693 | <5 | 0 0 2 | 22 | 1.499 | <5 | 33-, 06- |
| 8 | 3.351 | 100 | 1 0 1 | 23 | 1.384 | 11 | 2 1 2 |
| 9 | 3.187 | 9 | 1 1 4 | 24 | 1.373 | 11 | 3 0 1 |
| 10 | 3.069 | 7 | | 25 | 1.258 | 5 | 3 0 2 |
| 11 | 2.998 | <5 | 0 2 5 | 26 | 1.230 | <5 | 2 2 0 |
| 12 | 2.557 | 12 | 20-, 13- | 27 | 1.198 | <5 | 2 1 3 |
| 13 | 2.462 | 14 | 1 1 0 | 28 | 1.182 | <5 | 1 1 4 |
| 14 | 2.386 | <5 | 1 3 3 | | | | |
| 15 | 2.281 | 6 | 1 0 2 | | | | |

X 線分析の結果では加水ハロイサイト, セリサイト, 長石, 石英が主な含有鉱物である. 備前粘土自体の特性を調べるためすいひを行なわなかったため, SiO₂ のかなりシャープなピークが認められた. なおオリジナル試料の偏光顕微鏡観察においてもセリサイト, 長石, 石英の存在が認められた. 備前粘土の DTA, TG, 曲線を Fig. 1 に示した.

粘土鉱物には大きく分けると吸着水, 層間水, 構造水に分けることがで

きる. 吸着水や層間水はすべて室温~300°C に放出される. 本実験に使用した粘土は 100°C にて 10 h 乾燥してあるためこの脱水によるピークは現われていない. 300°C 付近にみられる発熱ピークは備前粘土に含まれる有機物に基因する. 400~500°C に現われている吸熱ピークは粘土鉱物中に OH として存在する構造水の脱水による. このピークによりカオリンはメタカオリンに変化する. Fig. 2 には備前粘土の 10% HCl 処理をした試料の DTA, TG 曲線を示してある.

10% NaOH 処理の DTA 曲線で構造 OH の脱水による. 吸熱ピークはこの影響を受けオリジナルより低温側に移行した. また X 線分析にも SiO₂ のパターンのピーク強度がやや増大した. また有機物は HCl 処理により溶け出したと思われ発熱ピークは消失した. 一方アルカリ処理では本実験に使用した備前粘土のように, 粘土が遊離ケイ酸 (SiO₂) を含む場合には先ずこれに作用する. 備前粘土の DTA 曲線では 10% NaOH 処理しても有機物による発熱ピークが消失し

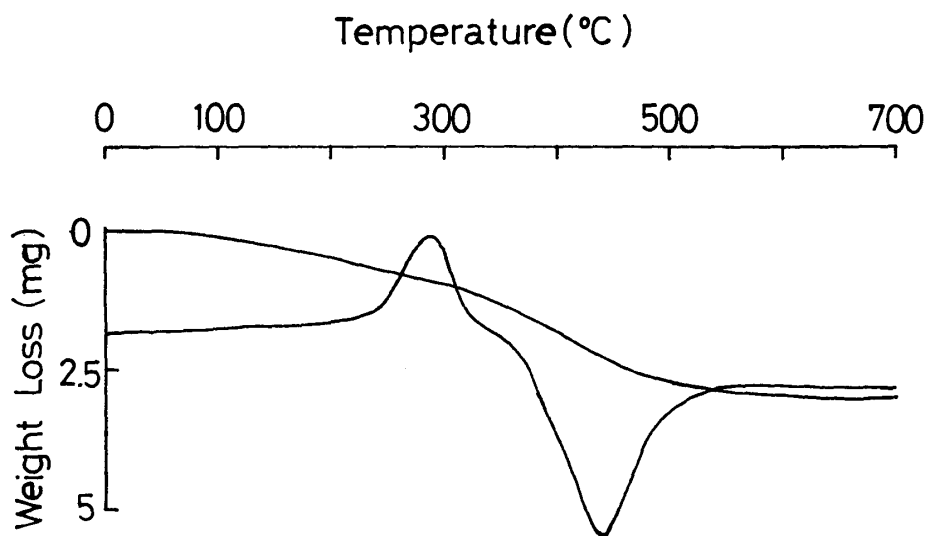


Fig.1 DTA and TG curves
of Bizen clay
(atmosphere Air)

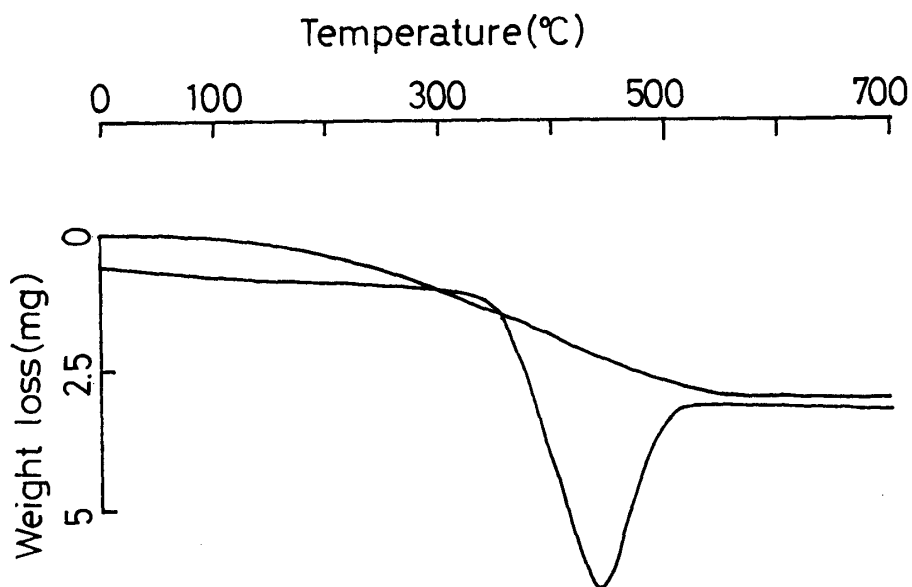


Fig.2 DTA and TG curves of Bizen clay
prepared with 10% HCl
(atmosphere Air)

た以外変化が見られなかった。また X線分析の結果でも SiO_2 のパターンのピーク強度が弱まった以外は変化が認められなかった。アミン処理も行なったがあまり変化が認められなかった。

各雰囲気 (N_2 , CO_2 air) 中にて備前粘土の焼成を行なった。各雰囲気中及び素焼状態 (加熱温度 800°C) の X線回析を Fig. 3 に示した。

備前焼は一般に還元雰囲気で焼成されている。Fig. 3 によれば、 N_2 , CO_2 の雰囲気の相違による影響はあまり認められなかった。また素焼 (800°C) の状態ではムライトやクリストバライトのピークはまだ現われておらずメタカオリンの非晶質状態であった。

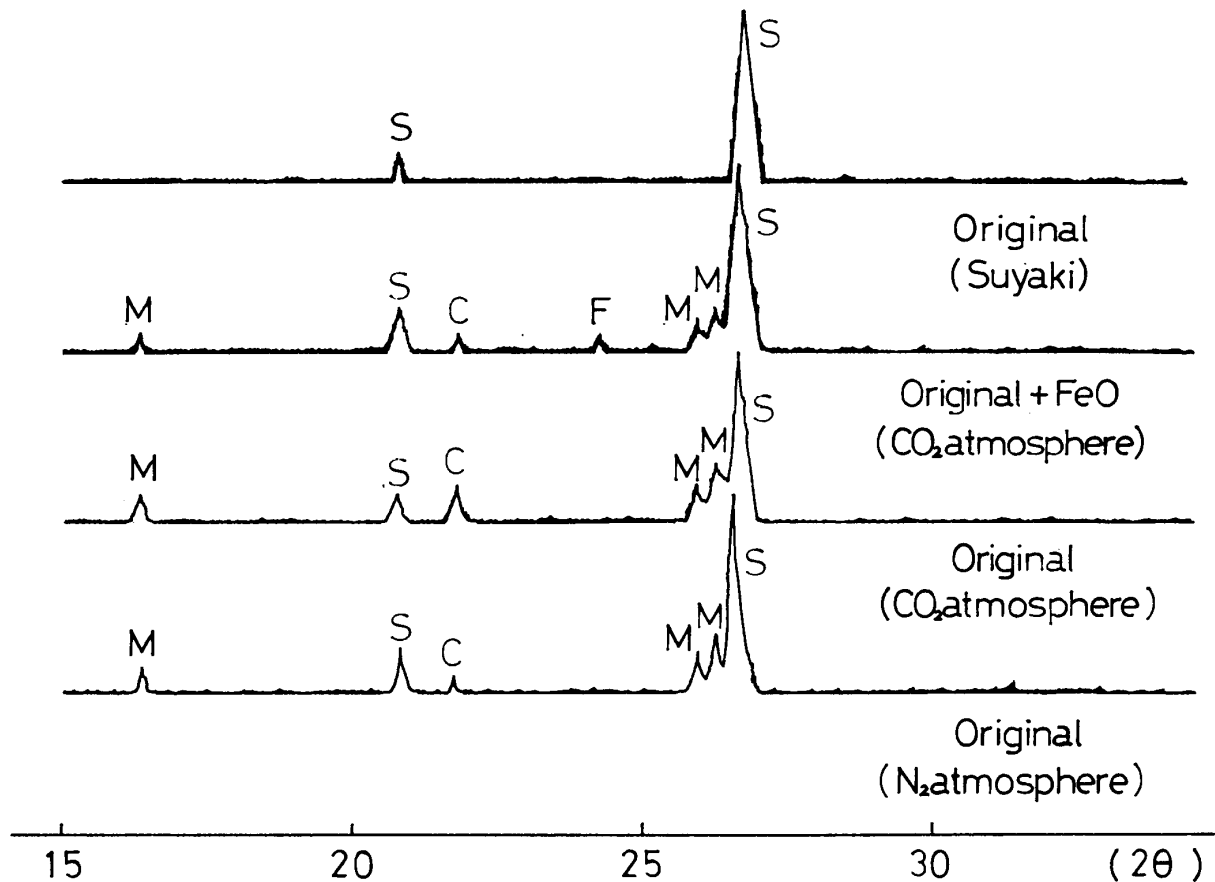


Fig.3 X-ray powder diffraction data

S : SiO_2

C : Cristobalite

M : Mullite

F : Fe_3O_4

陶磁器においては白い素地が要求されるので鉄分等の不純物は嫌われるが、備前焼の場合は鉄分、アルカリ等による自然釉と自然着色とを立前にしており、オリジナル試料は好適な不純物を含有していると言える。(Table 1. 参照) 参考として本実験により作成した本焼と市販の備前焼の X線回析を Fig. 4 に示した。

備前焼(2) は (1) に比べて焼成温度が低いと思われムライトのパターンのピーク強度も弱くなった。オリジナルを 1400°C まで加熱したものは備前焼 (1) と比べてムライトのパターンのピーク

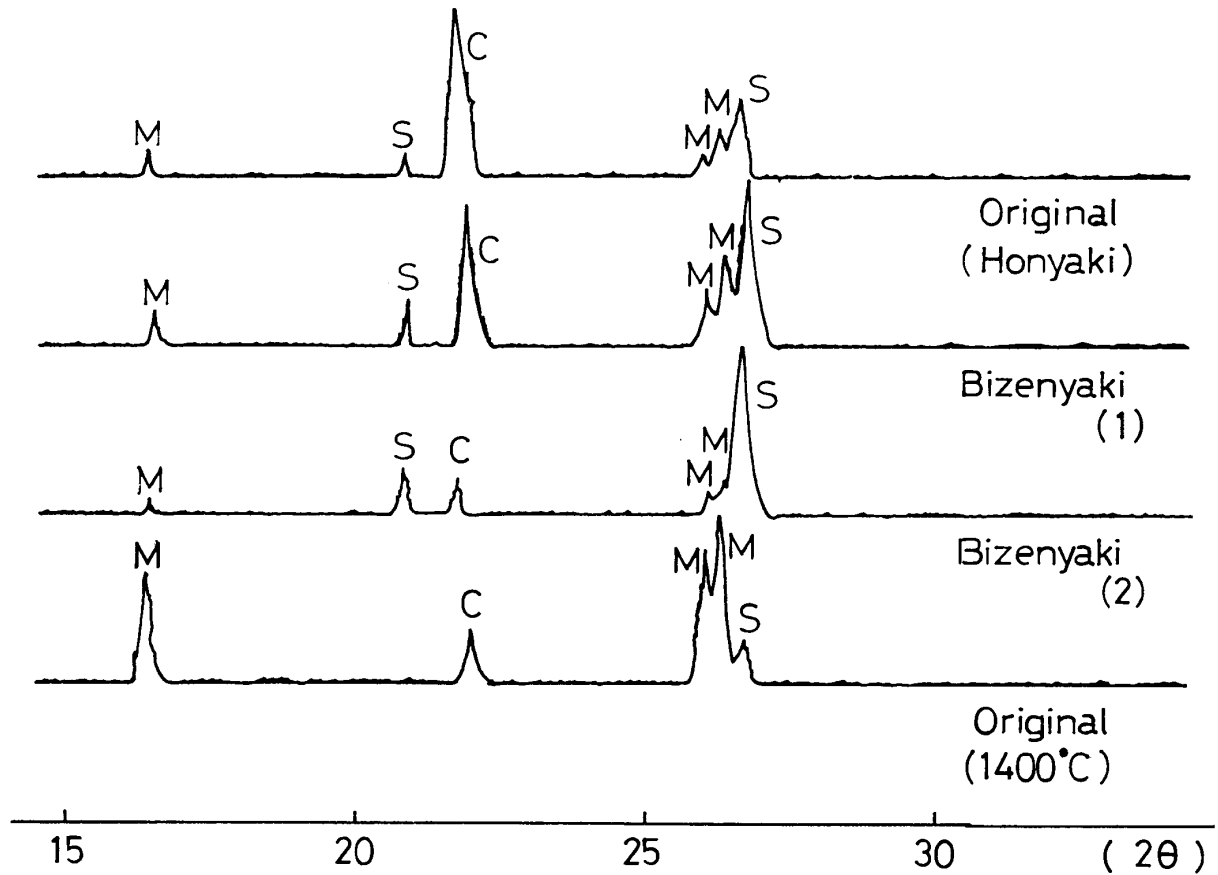


Fig.4 X-ray powder diffraction data

S : SiO₂ C : Cristobalite

M : Mullite

強度はほぼ同様であるが SiO₂ のピークが弱まっていた。備前焼(2)は鉄分が関係していると思われたが、X線分析の回析線には認められなかったため、オリジナルに FeO(2%) を添加して同様に CO₂ 中にて焼成を行ないこの結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 から明らかなように回析線には Fe₃O₄ が形成されており、黒灰色はこの Fe₃O₄ に基因すると思われた。

オリジナルの試料に10% NaCl を添加した焼成物は 40~50°C の焼成温度低下を示した。形状はガラス状態が見られ橙色の光沢を呈した。炉内雰囲気は中性~弱還元性雰囲気であった。CO₂ 雰囲気下で焼成の場合、焼成物は灰色~灰黒色を呈し酸化鉄の褐色の色が抑へられていた。また air 雰囲気下の場合には十分な酸化反応が行なわれ、鉄分により焼成物は褐色~黒褐色を呈した。実際の窯では焼成中、酸化、還元、不純物付着、炎変、高温熟成等の窯変が生じると思われる。顕微鏡写真観察においては、酸処理では10% HCl により浄滌され鉄分が溶け珪石は白っぽくなっており又、10% NaOH では粘土そのものには色呈変化は見られなかった。焼成した備前焼は鉄分による珪酸鉄の発色で全体に赤褐色を呈した。又、N₂, CO₂ 雰囲気下においては、還元状態にありやはり鉄分は発色せず全体に白っぽい呈色であった。

謝 辞

本研究にあたり御支援頂いた備前焼作家松田華山氏，岡山工業試験場，並びに角窯築造に際しまして耐火煉瓦を御寄贈頂いた大阪窯業耐火煉瓦 **KK** 三石工場殿に深謝致します。

尚備前焼角窯は現在中野，島本両君により築造中です。

References

- 1) G. W. Brindley and M. Nakahira; J. Am. Ceram. Soc., **42**, 311 (1959)
- 2) 吉本文平; 岩鉱, **12**, 165 (1934)
- 3) R. Roy and D. Roy; J. Am. Ceram. Soc., **38**, 198 (1955)
- 4) 備前焼原料調査試験報告 (第一報)
岡山県工業試験場報告 (1973)