

備前粘土の熱特性

土井 章, 杉山 宣彦

(昭和51年9月16日受理)

1. 緒 言

備前焼きは、約 800 年前の鎌倉時代に伊部地域にて始まりその後備前地区全体に広がっている。

備前焼きは工芸品としての用途の為、原料である備前粘土の研究報告は少なく現在においても陶芸家の長年の経験と熟練に頼っている。種々の備前粘土の化学分析値及び空気雰囲気下における熱膨張収縮曲線については岡山県工業試験所の報告¹⁾がなされている。前報²⁾においてDTA, TG等の熱分析を中心にして備前粘土の熱特性について考察した。

一般に粘土鉱物は加熱すると融点に達する前に焼結し粘土の熱膨張・収縮は窯業用の粘土については常に問題となる。種々の鉱物の熱膨張・収縮曲線は河島³⁾, 素木⁴⁾により報告されている。

従って本研究では備前粘土中に含有される種々の鉱物の熱膨張・収縮特性を検討するため、備前粘土の水ひ物の熱特性について主に熱膨張・収縮及びX線分析, 電子顕微鏡観察等により考察した。

2. 試料および実験方法

本研究に使用した試料は岡山県工業試験所より提供された備前粘土を風乾し、100メッシュ篩通過物を湿度50%デシケーター中に一週間放置した。さらに各試料を押出し成型し、直径4mm, 長さ10mmのピースとして熱収縮測定用試料とした。備前粘土, 水ひ粘土の熱収縮過程におよぼす雰囲気の影響を調べるためN₂, CO₂, air, 真空(5mmHg)中にて測定を行なった。さらに焼成過程中的変化を調べるため、焼成途中に装置より取り出した試料についてX線分析を行なった。

本研究に用いた微小定荷重熱膨張形は理学電機製MJ 800 CJ, X線分析装置は日本電子製JDX-85を使用した。

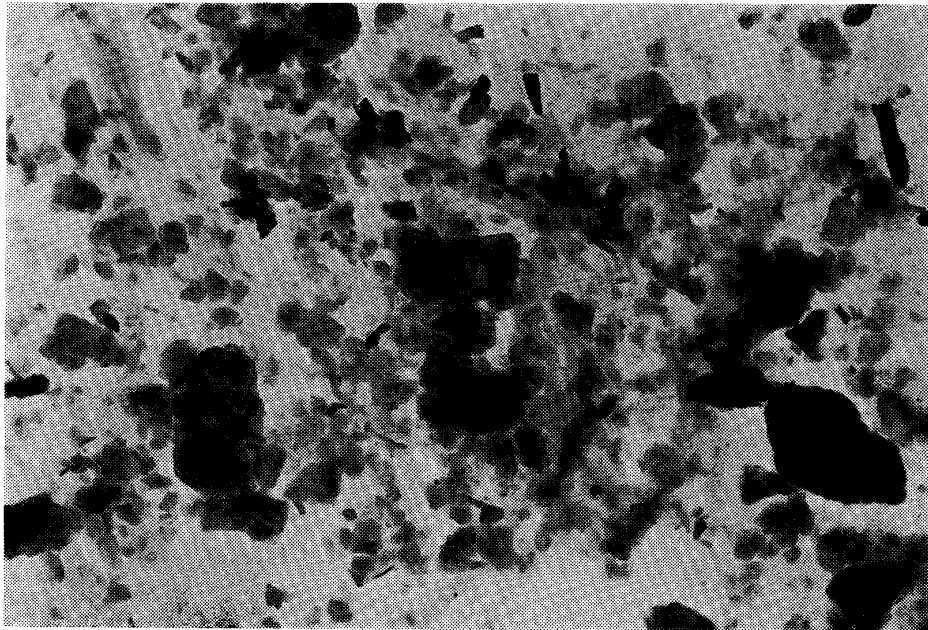
3. 実験結果及び考察

試料として使用した備前粘土は化学分析の結果SiO₂ 58.7%, Al₂O₃ 27.8%, Fe₂O₃ 2.2%, CaO 0.7%, MgO 0.7%, K₂O 1.9%, Na₂O 0.5%, Ig.loss 10.9%であり、一般の焼物原料に比べ鉄分がかなり多く含有されていた。またX線分析の結果主な含有鉱物はカオ

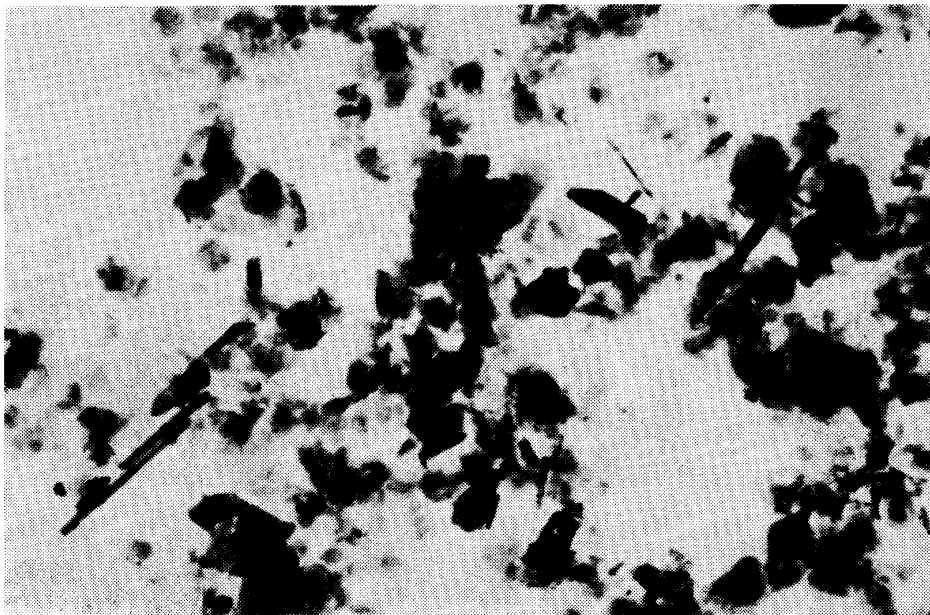
リン, 雲母, 石英, 長石等であった.

Fig. 1 に備前粘土(a), 及び水ひ粘土(b)の電子顕微鏡写真を示した. 両写真共カオリン系の粘土鉱物である中空管状のハロイサイトが観察され, 残りはほとんど不定形であった.

備前粘土及び水ひ粘土の種々の雰囲気下における熱膨張収縮曲線をそれぞれ Fig. 2, 3 に示した. またX線分析の結果備前粘土に含有されていると推定される各鉱物の熱収縮特



(a)



(b)

Fig. 1 Electron micrographs of Bizen clay.

(a) Original clay

(b) Hydraulic elutriation clay

性を調べるためカオリナイト (Georgia), セリサイト (村上粘土のセリサイト質), ハロイサイト (Indiana), タルク (中国), モンモリロナイト (Wyoming) の熱膨張収縮曲線を Fig. 4 に, また備前粘土の水ひ残物, 長石 (インド), 石英の曲線を Fig. 5 に示した. 雰囲気の影響は, 真空中の備前粘土の熱収縮曲線がやや低温側に移行した他はあまり変化が認められなかった.

水ひ粘土の熱膨張・収縮曲線 (Fig. 3 参照) には 500~600°C間に第一段階のやや急な収縮が認められ, Fig. 4 のカオリナイト, ハロイサイト, にもこの間に収縮が現われて

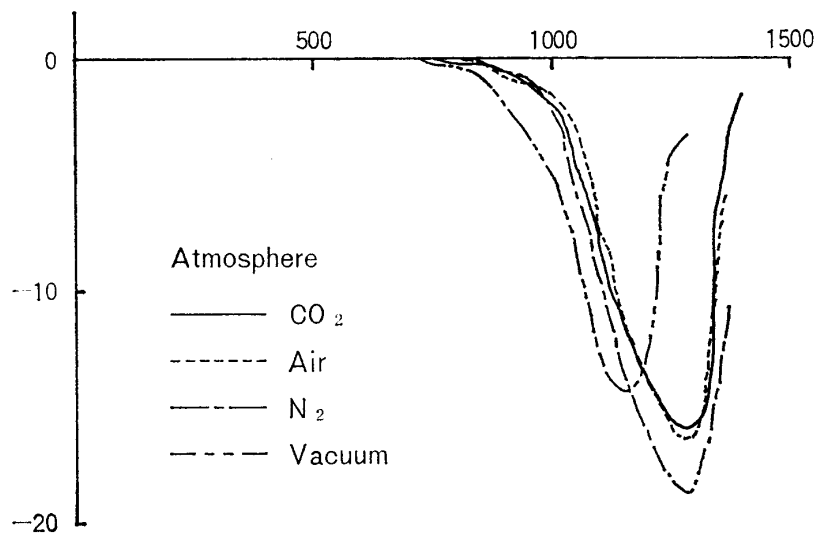


Fig. 2 Thermal expansion and shrinkage curves of Bizen clay under various atmosphere.

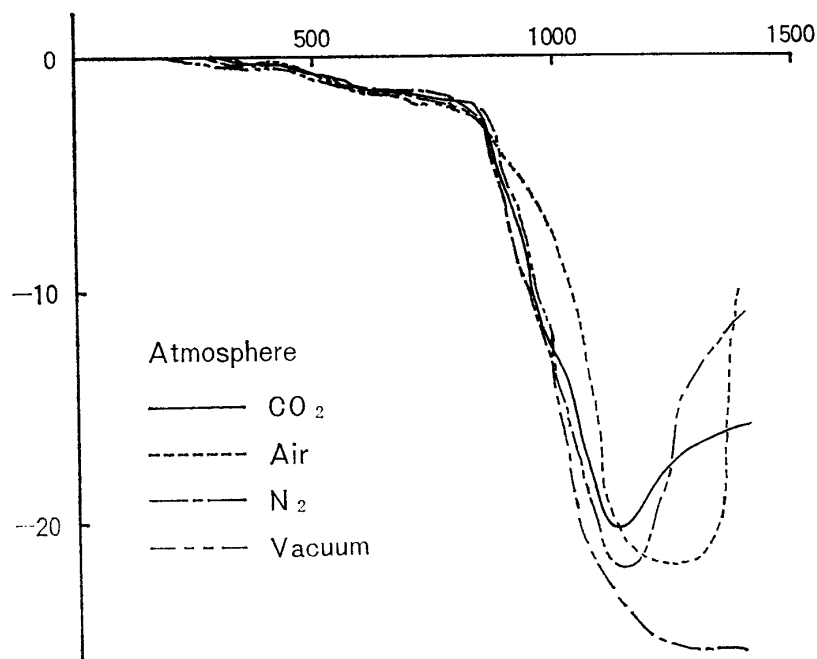


Fig. 3 Thermal expansion and shrinkage curves of hydraulic elutriation clay under various atmosphere.

いる。モンモリロナイトは逆に700～730℃間に膨張が現われている。備前粘土及び水ひ粘土の各温度におけるX線分析結果を Fig. 6, 7 に示した。Fig. 7 によればこの温度間にてカオリン鉱物の(001)の回折線が消失している。カオリン鉱物は Si-O の4面体層と Al の回りに2つの O と4つの OH が配位した8面体層とが O を共有して結びついた1:1型の層状珪酸塩鉱物である。この500～600℃間の収縮は OH の形で入っている水の

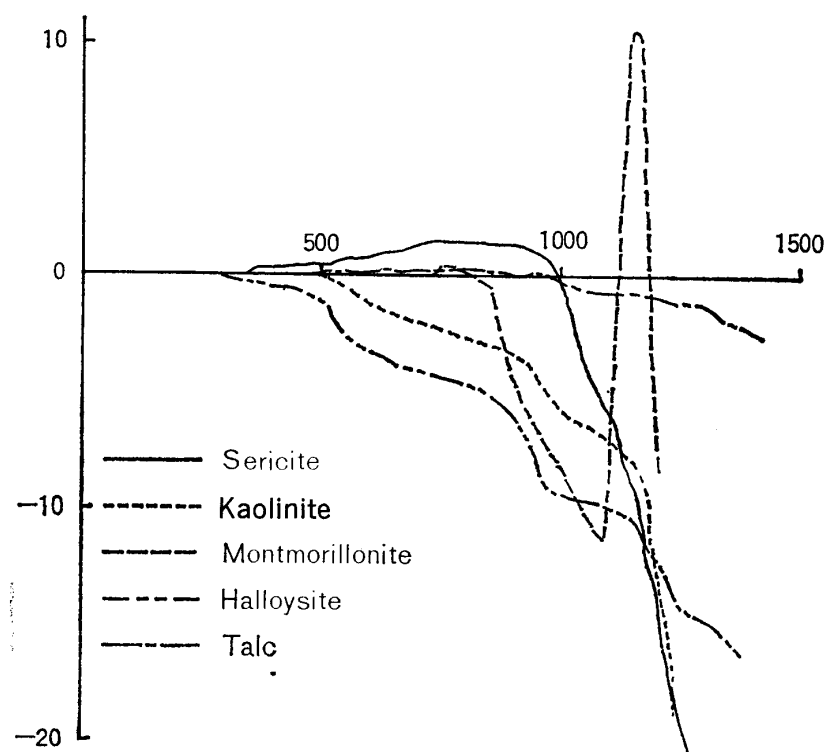


Fig. 4 Thermal expansion and shrinkage curves of various minerals.

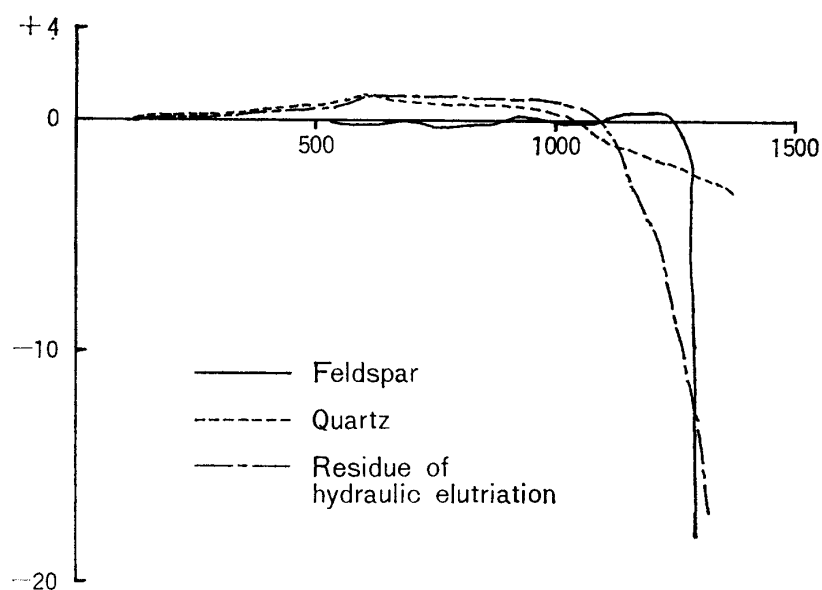


Fig. 5 Thermal expansion and shrinkage curves of various minerals.

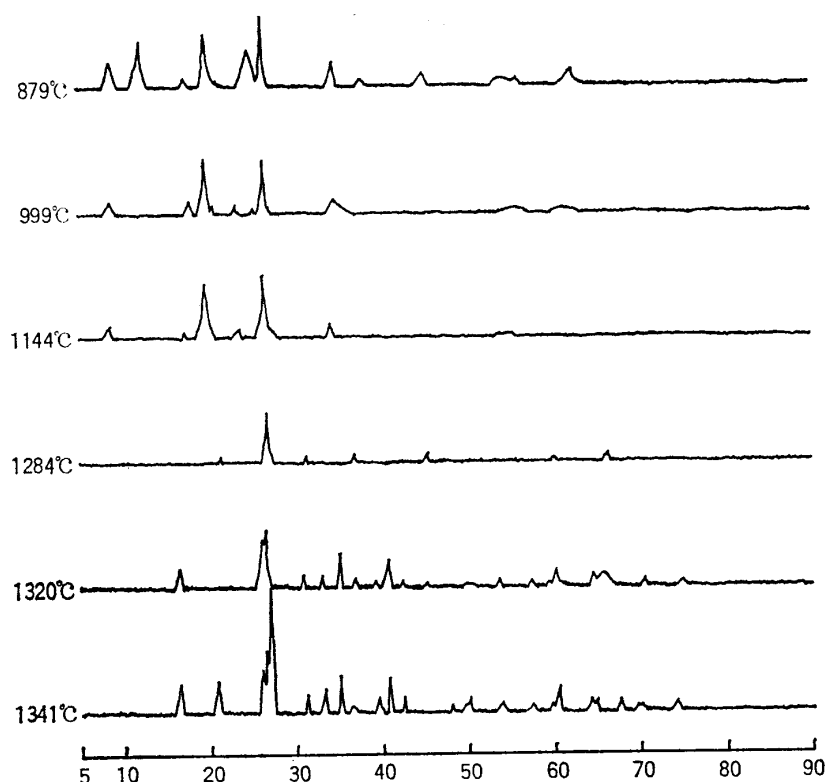


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Bizen clay heated by dilatometer.

脱水 $[2(\text{OH})^- \longrightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}]$ によると考えられる。

Frend⁵⁾ は脱水後メタカオリン中に残った空間は20%で2次元の SiO_4 4面体の網によりこのような空間を保つことができるとしているが本研究では脱水による収縮が認められた。

水ひしてないオリジナルの備前粘土ではカオリン鉱物の含有量が少ないためかこの収縮は現われず、逆にこの間に Fig. 2 には示されないようなわずかな膨張が認められた。X線分析によれば備前粘土には石英がかなり含有されており、Fig. 5 によれば石英及び水ひ残物はこの間に膨張している。従ってこのわずかな膨張は石英の $\alpha\text{-SiO}_2 \longrightarrow \beta\text{-SiO}_2$ の転移によると考えられた。岡山県工業試験所の報告¹⁾ にも全ての備前粘土にこの膨張が現われている。

水ひ粘土は850℃から急激な収縮が現われ1000℃附近で屈曲点を生じている。備前粘土にもこのような収縮が現われ、また岡山工業試験所の報告¹⁾ にも観音寺、長船粘土に同様な収縮が認められる。Fig. 4 のカオリナイト (930~1000℃)、ハロイサイト (850~950℃) にもこの収縮が現われている。

一般にカオリン鉱物のDTA曲線にはこの間に発熱ピークが現われ、この発熱の原因については古くから多くの人々により研究されている。1955年頃までについては Holdrize⁶⁾ がまとめており非晶質状態のメタカオリンから (1) γ -アルミナ (2) ムライト (3) γ -アルミナとムライト等の晶出によるものとしている。Brindky^{7,8)} は Al-Si スピネルの晶

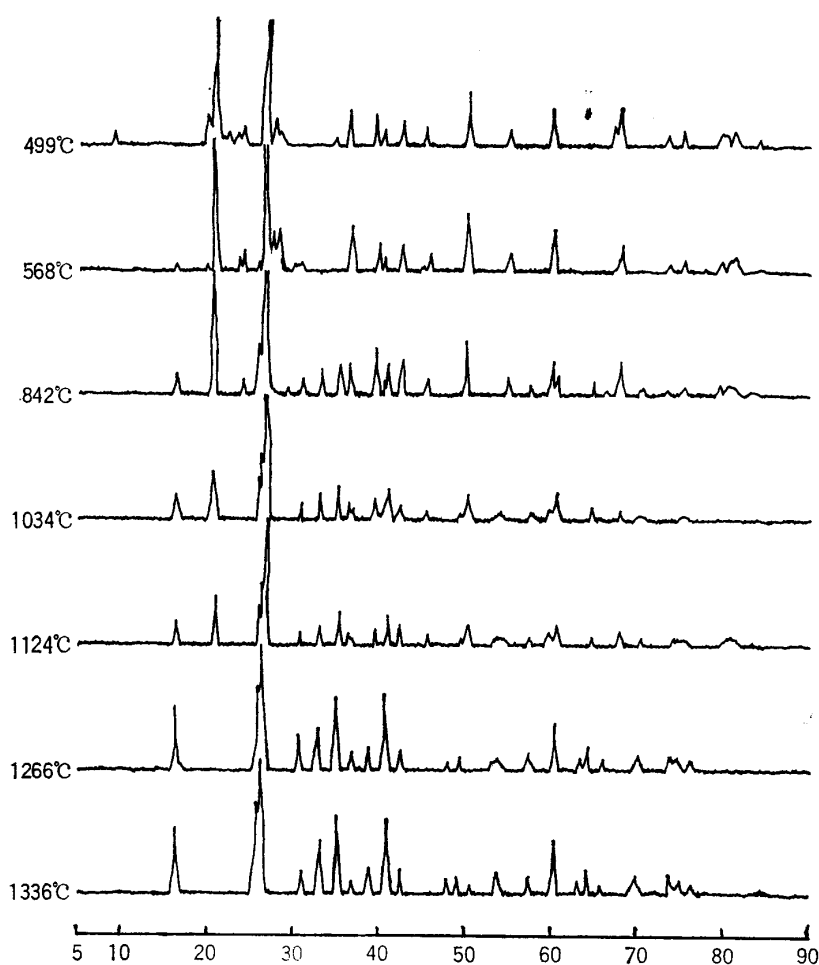


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of hydraulic elutriation clay heated by dilatometer

出と報告し, Tsuzuki⁹⁾, Comer¹⁰⁾, Mackenzie¹¹⁾, Mc Connel¹²⁾等は γ -アルミナの生成としている. 都築¹³⁾はカオリン鉱物のDTA曲線上の発熱ピークと熱収縮の関連性を報告しており, 微分熱膨張曲線のピークはDTAのピークより低温で始まるがピークの頂点の温度はほとんど同じである. 従って発熱を伴う結晶化は急激な収縮を伴うが, 収縮の急激な増加は発熱反応以前に始まっており結晶相の現われない収縮期の前半はDTA曲線上の発熱ピークの直前に現われる微弱な吸熱ピークに相当するとしている.

本研究における水ひ粘土のX線分析 (Fig. 7 参照) によればこの842~1034°C間で雲母の崩壊が生じ, γ -アルミナの形成が認められた. 高温X線分析においてもこの間に雲母の崩壊が観察された. 従ってこの850~1000°C間の収縮は雲母質粘土の構造の崩壊及び γ -アルミナの形成に基因すると推定された.

1000°C以上では再び急激な収縮が生じている. X線分析によればこの収縮過程でムライトが形成され, そのパターン強度が次第に増加している. 備前粘土では999~1140°C間にて長石のピークが消失した. 従って1000°C以上の収縮はムライトの形成に基因すると考えられた.

1200°C以上で膨張が観察された。素木⁴⁾は1200°C以上でカオリナイトのムライト化で遊離したシリカのクリトバライト化が進むため膨張が現われ、収縮の減少となるとしている。しかし本研究ではこの膨張間ではX線的に変化は認められなかった。また Fig. 4 のモンモリロナイトの場合にも急激な膨張が観察された。さらに昇温すると粘土の副解が始まった。

註

- 1) 岡山県工業試験所報告, 備前焼原料調査試験報告, 第一報 (1973)
- 2) 有吉, 大石, 円堂, 土井, 岡山理大紀要 **10** 93 (1973)
- 3) 河島千尋, 窯業原料第2集, 学術図書 (1949)
- 4) 素木洋一, 粘土ハンドブック技報堂 (1967)
- 5) Freund F., Ber. Dtsch. Keram. Ges, **44** 5 (1967a)
- 6) Holdrize D. A. and Vanghan F., The differential thermal investigation of clays, Min. Soc. London (1957)
- 7) Brindley G. W. and Nakahira M., Nature **181**, 1333 (1958b)
- 8) Brindley G. W. and Nakahira M., J. Am. Ceram. Soc. **42** 311 (1959)
- 9) Tsuzuki Y., J. Earth Soc. **52** 635 (1969)
- 10) Comer J. J., J. Am. Ceram. Soc. **44** 561 (1961)
- 11) Mackenzie K. J. D., J. Am. Ceram. Soc. **52** 635 (1969)
- 12) Mc Connell J. D. C. and Fleet S. G., Clay Minerals **8** 279 (1970)
- 13) 都築芳郎, 粘土科学, **11** 155 (1971)

Thermal Property of Bizen Clay

Akira DOI, and Norihiko SUGIYAMA

Department of Applied Chemistry, Okayama College of Science, Okayama, Japan.

Sintering processes of Bizen clay and hydraulic elutriation clay under various atmospheres were studied by means of dilatometer, X-ray diffractometer and electron microscope.

The first shrinkage due to the dehydroxylation of kaolin minerals appeared on the thermal expansion and shrinkage curve of hydraulic elutriation clay between 500° and 600°C. On the other hand, the expansion due to the transition of quartz appeared on the curve of the Bizen clay. The second shrinkage due to the collapse of mica minerals and the formation of γ -Al₂O₃ appeared between 850° and 1000°C. The third shrinkage caused by the formation of mullite appeared between 1000° and 1200°C. Melting temperature was higher than 1400°C.