

経常研究

県内産原料を用いた耐熱土及び耐熱釉薬の試作開発 (第2報)

磯部 大我* 星 佳宏* 大和 弘之*

Development of Clay and Glaze for Heat-resistant Pottery using Raw Materials from Tochigi Prefecture (2nd Report)

ISOBE Daiga, HOSHI Yoshihiro and YAMATO Hiroyuki

第1報で課題を残したモミ灰を用いた安価な耐熱土の開発に取り組んだ。モミ灰にベントナイトを配合したシャモット, 及びモミ灰とホウ酸を反応させた化合物を坯土に配合することを検討した。その結果, ベントナイトを用いたシャモットでは高熱膨張物質への結晶化が認められた。一方, ホウ酸を用いた化合物は非晶質となり, これを坯土に配合した試験体は熱衝撃試験に耐えた。

耐熱釉薬は, 第1報で開発した益子耐熱土(リチア系)に適応するペタライトを用いた透明釉, 乳濁釉, 失透釉, マット釉の開発を行った。

Key words:耐熱土, 耐熱釉薬, 低熱膨張, 耐熱衝撃性, モミ灰

1 はじめに

耐熱陶器に低熱膨張性をもたらすリチア系物質の原料となるペタライトの供給が不安定な現状により, 代替原料のニーズが高まっている。第1報ではモミ灰を用いた安価な耐熱土の開発に取り組んだ。モミ灰が焼成後も非晶質状態を維持し, 低熱膨張となることを期待したが, 反応性の高さから高熱膨張物質への結晶化が認められ, 期待する結果は得られなかった。そこで本研究ではモミ灰の反応性を低くする試み, 及び反応性の高さを利用して低熱膨張の物質を合成する試みを行い, 耐熱土の開発を行ったので報告する。

また, 陶磁器製品は釉薬で表面が覆われている物が多く, その目的は素地への液体の浸透を防ぎ強度を増すことである。耐熱土で釉薬を使用する場合, 直火で使用するため素地と釉薬の熱膨張を考慮しなければ, 剥離や貫入, 割れなどの問題が起こる。従って耐熱土に適応する専用の釉薬が必要となる。本研究では第1報で開発した益子耐熱土(リチア系)に適応する釉薬の開発も試みたので併せて報告する。

2 研究の方法

2.1 モミ灰シャモットを用いた耐熱土の開発

石英ガラスは低熱膨張であり, これを坯土に配合することで耐熱土の開発に成功¹⁾した報告から, 同じ非晶質シリカであるモミ灰に注目し, シャモット(焼粉)にし

て, 坯土への配合を試みた。第1報ではモミ灰を練り上げるためのバインダーとして木節粘土, カルボキシメチルセルロース(CMC)を用いたが, モミ灰の比表面積を原因とする反応性の高さから焼結が進むと共に, 高熱膨張のクリストバライトへの結晶化などの問題が生じた。そこで, 本研究ではバインダーの機能に加えて, 比表面積を減らし反応性を低くするためベントナイトを用いた。ベントナイトは膨潤, 収着, 吸着する特性があり, 水中でモミ灰とベントナイトが分散, 混合され, 脱水による濃縮, 乾燥によって, 混合物が大粒子となり, 比表面積を減らしたシャモットが開発できると考えた。

シャモットの原料として, JA いみず野(富山県)が生産している非晶質モミ灰, 及び中国産と日本産の混合物であるベントナイトを用いた。表1にモミ灰の分析値を示す。調製方法はモミ灰を乳鉢で微粉碎し, 秤量したベントナイトを表2に示す配合比にて混合, 室温の水道水を加え, 良く攪拌した。1時間放置後, 石膏板で脱水, 練り土状にして, 乾燥させ, 素焼きの皿に置き, 850℃, 1200℃で焼成した。次に結晶化の有無を確認するためにX線回折測定(樹リガク UltimaIV)を行った。

表1 非晶質モミ灰の簡易分析結果(JA いみず野) wt%

Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
0.1未満	83.7	0.3	0.1未満	0.1
K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Ig. loss (800℃)
3.8	0.6	0.1	0.1未満	11.2

* 栃木県産業技術センター 窯業技術支援センター

表2 モミ灰とベントナイトの配合比 wt%

試料	モミ灰	ベントナイト
MM-1	90	10
MM-2	80	20
MM-3	70	30
MM-4	60	40

2. 2 モミ灰・ホウ酸化合物を用いた耐熱土の開発

2. 2. 1 モミ灰・ホウ酸化合物の開発

モミ灰とホウ酸を表3に示す配合にて調製した。ここで、耐熱ガラスであるホウケイ酸ガラスの SiO_2 と B_2O_3 の組成比を参考とした MB-2 の配合を基準として、ホウ酸の量を増減させて配合した。ホウケイ酸ガラスには Na_2O が4%程度、 Al_2O_3 が3%程度含まれているが、モミ灰からアルカリとして K_2O を3%程度与えられること、坯土に配合し焼結する過程で坯土中の Al_2O_3 と反応することを考え添加しなかった。調製法は、あらかじめ沸騰させた水に秤量したホウ酸を完全に溶かし、これに無加工のモミ灰を加え、煮詰めるように攪拌した。そのまま加熱し、水が染み出ない程度に水分を蒸発させた。その後、55℃乾燥機にて12時間乾燥させた。これを素焼き容器中で850℃、100℃/hにて焼成した。次に結晶化の有無を確認するためにX線回折測定を行った。測定にはCu-K α 線を用いた。

表3 モミ灰・ホウ酸化合物の配合比

	MB-1	MB-2 (基準)	MB-3	MB-4	MB-5
SiO_2	80	80	80	80	80
B_2O_3	8	13	18	23	28
	wt%				
モミ灰	87	81	75	70	66
ホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$	13	19	25	30	34

2. 2. 2 モミ灰・ホウ酸耐熱土の開発

原料には県内産原料として益子すいひ土を用い、開発したモミ灰・ホウ酸化合物 MB-4 を10~40%の範囲で表4のとおり配合し、25×120 mm、厚さ10 mmのタイル型に成形し、焼成して試験体を作製した。焼成条件は、耐熱釉薬の条件にも関連するため、第1報で開発した益子耐熱土(リチア系)の焼成温度帯である1200℃~1220℃の平均温度1210℃とした。目視による割れ歪みの確認、熱衝撃試験、煮沸吸水試験、熱膨張率測定(NETZSCH Japan TD-5000S)を行い、熱膨張係数を算出した。熱膨張係数は、室温から600℃の平均線膨張係数とした。

熱衝撃試験は、実際の使用に近い条件とするため2.95 kW相当の家庭用ガスコンロを用い、直火で温度差350℃として実施した。煮沸吸水試験は、乾燥機で110℃を3時間保持、室温まで自然空冷し、重量測定、乾燥重量とした。次に水中で2時間煮沸後、12時間以上浸漬し、水分を拭き取り重量測定、飽水重量として吸水率を計測した。

表4 益子すいひ土とMB-4の配合比 wt%

試料	益子 すいひ土	モミ灰・ホウ酸 化合物 (MB-4)
SM-1	90	10
SM-2	80	20
SM-3	70	30
SM-4	60	40

2. 3 益子耐熱土に適合した釉薬の開発

本研究では、第1報で開発した益子耐熱土に適応し、汎用性が高いと考えられる、透明釉、乳濁釉、失透釉、マット釉の4つの基本釉の開発を試みた。基本釉とは、それぞれ別の表情(テクスチャー)を持った釉薬であり、使用者が独自の風合いを加味するための基本となる釉薬である。表5に益子耐熱土の配合を示す。

表5 益子耐熱土の配合 dry wt%

益子すいひ土	木節粘土	ペタライト#80
30	30	40

釉薬原料には、ペタライト、鼠石灰、土岐口蛙目粘土を用いた。ペタライトにはLiが含まれ、K、Naの含有量が少ない。LiはK、Naと比較して熱膨張が小さいリチア系物質を生成するため、耐熱釉薬に適している。

透明釉を Al_2O_3 - SiO_2 性状図において絞り込む過程で、他の基本釉も現れると考えられる²⁾ため、ゼーゲル式によって、アルカリを固定した Al_2O_3 - SiO_2 性状図を作製し、乳濁釉、失透釉、マット釉を見出した。アルカリ成分の決定は、あらかじめ原料の三角座標を作製し、その中で熔け合いが良く、透明度の高い試験体を選び、原料の配合割合と化学組成からゼーゲル式を用いて算出した。各調合点のゼーゲル式から原材料の配合割合を計算するにあたり、 SiO_2 の多いゼーゲル式でケイ酸が不足したため、これを補うために福島珪石を用いた。

施釉用の試験体は、益子耐熱土(リチア系)を用いて直径30 mmの半球形、及び直径100 mmの小皿型に成形し、乾燥後750℃で素焼きを行い作製した。

釉薬は一般的な石灰釉と同じくらいの濃さになるように調整し、試験体に浸し掛けで施釉を行った。焼成条件は開発した耐熱土に適応するため 1210℃とした。昇温速度は 100℃/h、最終温度を 30 分保持した。同時にゼーグルコーン SK6a, OrtonCone7 を焼成し、焼き加減の測定も行った。熔倒角度を図 1 に示す。目視による割れ、貫入、剥離、歪みの確認、熱衝撃試験、熱膨張率を測定し、熱膨張係数を算出した。熱衝撃試験は耐熱土と同様に温度差 350℃として行った。



図 1 焼成試験の熔倒角度

3 結果及び考察

3.1 モミ灰シャモットを用いた耐熱土の開発

モミ灰にベントナイトを配合し 850℃、1200℃で焼成し X 線回折の測定を行った。測定例として、MM-3 の 850℃と 1200℃の X 線回折パターンを図 2 に示す。モミ灰単体では 800℃以上でクリストバライトへ結晶化することが知られているが、850℃で焼成した試料の X 線回折の測定結果、MM-3、MM-4 の配合でクリストバライトへの結晶化を抑制することが確認できた。しかし 1200℃焼成ではクリストバライトへ結晶化した。データは示していないが、MM-4 の配合でも同様の結果であった。

これは、ベントナイトによってモミ灰の比表面積を小さくし、850℃でクリストバライトへの結晶化を抑制することができたと考えられるが、耐熱土の焼成温度であ

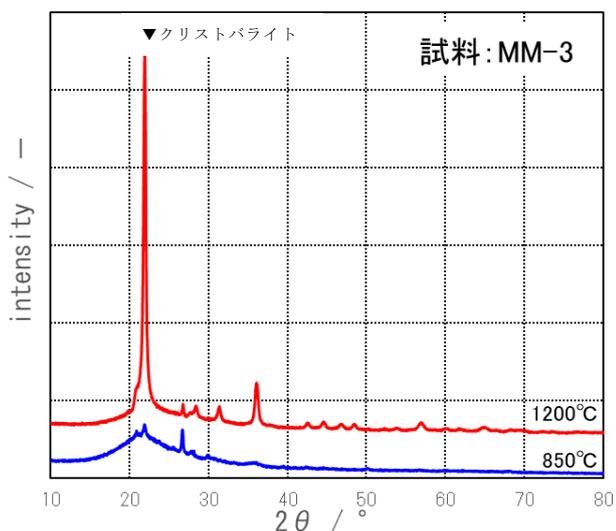


図 2 MM-3 の X 線回折パターン

る 1200℃以上まで非晶質を維持できないことを示している。原因は非晶質シリカの多様な分子構造を考慮しなかったことである。石英ガラスはケイ素と酸素が無秩序な網目構造により強固に連結し化学的に安定であるが、モミ灰はシラノール基 (Si-OH) を持ち、比表面積も大きいことから反応性が高い³⁾。耐熱土に配合する非晶質シリカ原料として、モミ灰を石英ガラスと同じように用いることはできないことが明らかになった。

3.2 モミ灰・ホウ酸耐熱土の開発

3.2.1 モミ灰・ホウ酸化合物の開発

この結果を受けて、耐熱ガラスとして用いられているホウケイ酸ガラスに注目した。ケイ酸とホウ素が無秩序につながりあっている分子構造を合成し、モミ灰をクリストバライトへ結晶化しない非晶質物質に変えることを検討した。ホウケイ酸ガラスは石英ガラスほどではないが低熱膨張であり、実験器具や家庭用耐熱容器に用いられているように化学的に安定している。反応性の高い非晶質シリカ原料であるモミ灰を用いて、ホウケイ酸ガラスに近い化合物を合成し、それを坯土に配合することで低熱膨張化することを検討した。

850℃で焼成したモミ灰・ホウ酸化合物の X 線回折パターンを図 3 に示す。ホウケイ酸ガラスの配合よりも酸化ホウ素の多い MB-4、MB-5 においてクリストバライトの結晶を示すピークが無く、非晶質となった。これにより遊離ケイ酸が完全にホウ素と結合し、無秩序な分子構造を持つモミ灰・ホウ酸化合物ができたと推測される。MB-5 は一部熔融し、容器への融着があった。このため MB-4 を選定し、その後の試験に供することとした。

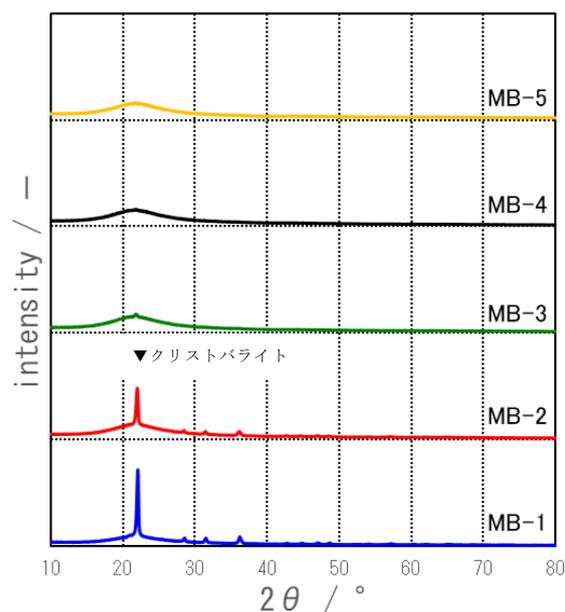


図 3 モミ灰・ホウ酸化合物の X 線回折パターン

3. 2. 2 モミ灰・ホウ酸耐熱土の開発

益子すいひ土とモミ灰・ホウ酸化合物 (MB-4) との配合比を変えてタイル型試験体を成形し、1210℃で焼成後、各種評価試験を行った結果を表6に、熱衝撃試験の方法と結果を表7に示す。熱衝撃試験においてSM-3, SM-4は良好であったが、成形性が無く、大きく膨化し変形した。SM-2は僅かに膨化したが変形がなく、熱衝撃試験をクリアした。

表6 モミ灰・ホウ酸耐熱土の物性値 焼成温度 1210℃

	乾燥収縮率 (%)	焼成収縮率 (%)	全収縮率 (%)	吸水率 (%)	熱衝撃試験	成形性	熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /℃
SM-1	4.5	5.2	9.5	5.0	割れ	良	6.2
SM-2	4.5	膨化	—	7.1	変化なし	可	5.5
SM-3	4.0	膨化変形	—	16.8	変化なし	不可	膨化
SM-4	3.0	膨化変形	—	22.1	変化なし	不可	膨化

表7 熱衝撃試験の方法と結果

試験方法			結果
空焼き	5回	350℃以上に加熱後、自然放冷	全て変化なし
急冷	5回	水温との差が350℃以上で試験体を全浸し、急冷	全て変化なし
半分急冷	5回	水温との差が350℃以上で試験体の半分を水に浸し、急冷	5回目でSM-1割れ
急冷	2回	水温との差が400℃以上で試験体を全浸し、急冷	SM-2~4変化なし

この結果から、SM-1とSM-2との配合比の間に膨化しない最適な配合があり、モミ灰・ホウ酸化合物が熱膨張係数を下げる効果があると考えられる。しかし、SM-2の熱膨張係数が 5.5×10^{-6} であり、一般的な耐熱陶器の 3.0×10^{-6} を大きく超えているにもかかわらず、熱衝撃試験をクリアした。これはクリストパライトを原因とする220℃付近での膨張がないこともあるが、膨化による気孔や、熱衝撃試験による熱衝撃によって微細な割れが生じ、破壊エネルギーを消費することで高靱性化⁴⁾しているためと推測される。

以上の結果から、モミ灰・ホウ酸化合物による耐熱土の可能性が見えてきたが、熱衝撃試験に耐えた理由、低熱膨張化したメカニズムを明らかにする課題が残り、より詳しい検討が必要である。また、実際に製品化するにあたり窯内の温度分布は均一でないため、少なくとも最高温度から30℃程度低い範囲で品質を保持できることが望ましく、膨化変形の起こらない安全な焼幅の検討が必要である。

3. 3 益子耐熱土に適合した釉薬の開発

透明釉をAl₂O₃-SiO₂性状図において絞り込む過程で、

他の基本釉も現れる²⁾と考えられる。しかしその前に原料の熔け合いを確認する必要がある。ペタライト、鼠石灰、蛙目粘土が本試験の焼成条件においてどのように熔け合うかを確認するために三角座標を用いた。図4に5%刻みの三角座標を示す。その結果、黒線で囲った範囲で透明釉が現れた。目視で透明度が高く、釉ガラスの粘度が低すぎない試験体を選択した。試験体には酸化鉄と呉須で線を描いてあるが、その流れ具合によって釉ガラスの粘度を推測した。選択した配合割合から原料の化

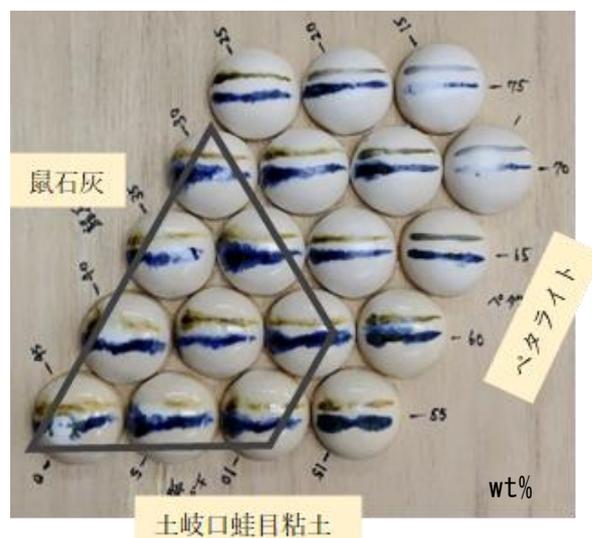


図4 ペタライト、鼠石灰、蛙目粘土の三角座標

学組成を用いてゼーゲル式を立てた。ゼーゲル式ではアルカリの合計を1molとして表すが、選択した試験体はおおよそ0.2Li₂O 0.8CaOであった。このアルカリを固定し、Al₂O₃を0.05mol、SiO₂を0.5molごとに変化させ作製したAl₂O₃-SiO₂性状図を図5に示す。

その結果、●の範囲で透明釉、△の範囲で乳濁、◇の範囲で失透釉、□の範囲でマット釉が現れた。

これらの基本釉には細かい貫入が観察され、素地と比べて熱膨張係数が大きいことが推測される。熱膨張が大きくなる原因として、鼠石灰の Ca により高熱膨張性のガラス質生成の影響が考えられるため、Ca をより低熱膨張性物質を生成する Mg, Zn に置き換える試験を三角座標で行った。この中から、成分に違いのある4点を選び、熱膨張係数を測定した結果を表8に示す。

この結果から Ca を Mg, Zn に置き換える事で、熱膨張が小さくなることが確認できた。この4点の配合の釉薬を調製し、小皿型試験体に施釉、焼成を行った。熱衝撃試験を行った結果、全ての試験体で割れの発生はなかった。

以上の試験結果から熱膨張係数を考慮した上で、目視によって透明釉を選定し、以後の物性試験に供することとした。また、同様の方法を用いて他の基本釉を絞り込み、選定した。選定した釉薬の原料配合比を表9に、ゼーゲル式を表10にそれぞれ示す。

選定した釉薬の熱膨張率測定を行い、小皿型試験体に施釉、焼成して熱衝撃試験を行った結果を、表11に示す。透明釉、乳濁釉、失透釉には試験前から、1mm以下の細かい貫入がある。水を入れた沸騰試験で貫入から素地へ水が染みていく様子が観察されたが、貫入は増加せず、全ての試験体で割れは発生しなかった。

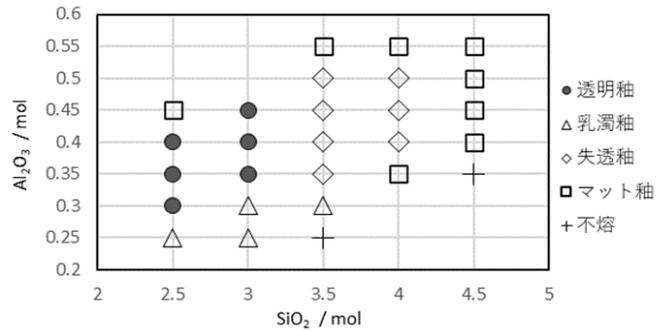


図5 Al₂O₃-SiO₂性状図 0.2Li₂O 0.8CaO 固定

表8 ゼーゲル式と熱膨張係数 0.4Al₂O₃ 3.0SiO₂ 固定

ゼーゲル式	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)
0.20Li ₂ O 0.80CaO	5.4
0.20Li ₂ O 0.70CaO 0.05MgO 0.05ZnO	4.9
0.20Li ₂ O 0.65CaO 0.15MgO	4.4
0.20Li ₂ O 0.65CaO 0.15ZnO	4.2

表9 基本釉の原料配合比 wt%

	ペタライト	鼠石灰	マグネサイト	亜鉛華	土岐口蛙目粘土	福島珪石
透明釉	42.8	23.9	0.9	-	16.6	15.8
乳濁釉	45.7	27.3	-	-	2.5	24.5
失透釉	59.0	20.4	-	-	9.8	10.8
マット釉	43.9	9.4	13.7	-	17.0	16.0

表10 基本釉のゼーゲル式 mol比

	Li ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
透明釉	0.20	0.75	0.05	-	0.40	3.0
乳濁釉	0.20	0.80	-	-	0.25	3.0
失透釉	0.30	0.70	-	-	0.45	3.5
マット釉	0.20	0.30	0.50	-	0.40	3.0

表11 選定した釉薬の熱衝撃試験と熱膨張係数

	熱衝撃試験	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	試験前の状態
透明釉	変化なし	5.5	1mm以下の貫入
乳濁釉	変化なし	4.8	1mm以下の貫入
失透釉	変化なし	2.2	1mm以下の貫入
マット釉	変化なし	3.3	無貫入

貫入の入り方は細かい方が素地との熱膨張差が大きいと言われている⁵⁾。しかし本試験の結果、熱膨張係数には違いがあるものの、マット釉以外は同様の1mm以下の細かいウロコ状の貫入が観察された。この結果から、貫入の大きさで素地と釉薬の熱膨張差を予測することには注意が必要であると考えられる。加えて本試験では熱膨張率の測定を塊状の試験体で行っていることも考慮しなくてはならない。実際の試験体は塊状ではなく、素地の表面に薄層として強固に融着している。素地と釉ガラスの間に中間層が発達し、釉薬は素地の影響により変質していると考えられる。このため、各釉薬の熱膨張係数に差があるにもかかわらず、マット釉を除く全ての釉薬に同様な細かい貫入が現れ、熱衝撃試験に耐えた理由は、釉ガラスが薄層であることが原因の一つと考えられる。

4 おわりに

モミ灰を用いた耐熱土において、非晶質シリカを結晶化させないために、ベントナイトを用いてモミ灰の比表面積を減らし、反応性を低くしたシャモット（焼粉）の開発を試みた。その結果850℃ではクリストバライトへの結晶化を抑制できたが、1200℃ではクリストバライトへ結晶化した。耐熱土に配合する非晶質シリカ原料として、モミ灰を石英ガラスと同じように用いることはできないことが明らかになった。

また、モミ灰とホウ酸を用いてホウケイ酸ガラスに近い配合比を持ち、非晶質物質であるモミ灰・ホウ酸化合

物を開発した。これを坯土に配合し、1210℃で焼成した結果、熱膨張係数が 5.5×10^{-6} の坯土を開発することができた。一般的な耐熱土と比較すると高い値であるが、熱衝撃試験に耐えた。今後の課題は、熱衝撃試験に耐えた理由、低熱膨張化したメカニズムを明らかにすることで、耐熱土として実用化できるようにすることである。

第1報で開発した益子耐熱土（リチア系）に適応する基本釉の開発に取り組んだ。透明釉、乳濁釉、失透釉、マット釉の調合を検討した。その結果、直火に耐える耐熱釉薬を開発することができた。取り扱いの注意点は、施釉は薄めにかけること、細かい貫入があるため、お粥などを炊いて目止めを行うことである。今後、これらの基本釉を用いて色釉を開発していく。

参考文献

- 1) 内山貴文：“耐熱土原料および耐熱陶磁器” 公開特許公報，5，(2019)
- 2) 加藤悦三：“釉調合の基本” 窯技社，94-95，(1970)
- 3) 井上耕三，原尚道：“もみがら灰の加熱条件とその性状” 九州工業技術研究所，鹿児島県工業技術センター，無機マテリアル，Vol. 3, 312-318(1996)
- 4) 都井 裕：“セラミックスの破壊力学-マイクロクラックによる高靱性化について-” 東京大学生産技術研究所，41巻7号，(1989)
- 5) 素木洋一：“わかりやすい工業用陶磁器” 技報堂 249-254，(1969)