

備前土の焼結の研究（第1報）

三浦和久* 柳沢寛** 岡田輝***

Investigation on the Sintering of the Bizen Soil.1.

Kazuhisa MIURA* and Hiroshi YANAZAWA** and Teru OKADA***

Much about the sintering of the Bizen soils has yet to be understood. The Bizen-yaki, one of Japanese traditional potteries, famous for both its characteristic color of Hidasuki and its simple and sturdy texture, have attracted an audience from around the world. Recently, a rumor has had it that the taste of beer is better in the Bizen mug-cup than in others. We think that this fact is probably connected with the surface texture of the Bizen cup. Our motivation to this study lies around here. In the experiment, the Bizen soil pretreated at various temperatures up to 1000°C was measured for its adsorption isotherm of N₂ at -196°C. The gas evolution through heating the soil was also examined mass-spectrometrically. And moreover the SEM observation and EPMA were carried out. As a result, the sintering is found to develop through depleting surface porosity.

Key words: Bizen-yaki, clay, sintering, N₂ adsorption, porosity

1. 諸 言

備前の土は風化した火山岩の一種である流紋岩が雨水によって流され伊部平野に約1万年前の旧石器時代の頃までに堆積し、粘土になったものであると言われている。日本列島に住んでいた我々の祖先が初めて土器を作り出したのも、この頃である。その様な流紋岩由来の粘土が、現在多くの作家によって独自の比率でブレンドされ、揉まれ、成形されて、1200～1300°Cで数日間焼かれた後、所謂、備前焼として世に出されている。

一般に、陶芸に重要な土の特性は、粒子の粗密、鉄分濃度、可塑性¹⁾などである。著者らは、備前焼に用いられている幾つかの土を入手し、その粒子の粗密、そして、その粗密の状態が熱を加えるとどう変わるのか、換言すれば、備前土の焼結を調べる事

原稿受付 平成20年8月28日

*一般科目

**MEMS-CORE

***倉敷芸科大学

を第1の目的としてこの研究を始めた²⁾。なお、この種の研究は数例^{3,4)}があるだけである。

備前焼のジョッキで飲むビールの味は、他のガラス製のジョッキを使ったときとは異なり、まろやかさが増し、味を引き立てると評判である。その様な微妙な事実も、焼き物の表面の凹凸など texture が、引いては元の粘土粒子の粗密と焼結に密接に関連していると考えられる。

2. 実 験

本研究で用いた試料は、大物用の土(これをCと名付ける)と、水簾および黒土である。Cとは田土のことで、田圃の上土を取り除き、2～4m掘って取り出した土である。水簾とは、Cを選出した原土の石や砂の最も多い、荒い部分を粉砕し、文字通りスイヒして得たものである(これをDと名付ける)。黒土とは、岡山県瀬戸内市長船町で産する土であり、鉄分がやや多いと言われている。本実験では、これらの

原料土の他に、予備実験(その結果はここには発表していない)を踏まえ、Cをベースにして、水簾を約25vol%、黒土を約15vol%混ぜ、よく練り上げて空気などを追い出した後の、混合土(これをEと名付ける)を用いた。この土Eは所謂、窯詰め直前のものである。また完成品を粉碎して用いた。

次に実験方法について述べる。まず、これらの土試料は、いずれも乾燥した状態にあり、大きな塊になっている。そこで、これから少量を切り出して瑪瑙乳鉢で粉碎し、実験に用いた。

−196[°C]におけるN₂吸着等温線の測定には日本ベル社製のBEL-SORP吸着装置を用いた。測定は試料を7[Pa]以下の真空度に排気後行った。吸着等温線の相対圧0.5~0.35のデータにBET理論⁵⁾を適用して比表面積値を計算した。計算に用いたN₂分子断面積は0.162[nm²]である⁶⁾。また、吸着等温線からCranston-Inkley法⁷⁾によって、混合土Eのメソ細孔分布を調べた。

昇温脱離分析にはESCO電子科学製のEMD-WA1000Sを用いた。約2[mg]の試料を一定の昇温速度(1[°C/sec])で加熱し、脱離してくる気体種の分子量をマススペクトルで調べた。質量18, 28ならびに44に注目して分析を行った。これらの数値以外には有意なピークは認められなかった。混合土Eの焼結は、予め決めた加熱温度に5時間N₂流速50[cm³/min]下で保持することで行った。その後、吸着測定に供した。加熱前後に試料のSEM観察ならびに元素分析(EPMA)も行った。

3. 結果と考察

Fig.1に各土試料のN₂吸着・脱離等温線を示す。縦軸は土1[g]あたりに吸着しているN₂の標準状態における体積をcm³単位で、横軸には平衡圧を吸着温度でのN₂の飽和蒸気圧で除した値である相対圧Xをとっている。X=0.95まで吸着を進めた後、圧力を少しずつ減じて行き、脱離等温線を測定した。その結果、黒土が最も吸着量が多く、水簾が最も少ない事、土Cと混合土Eは殆ど同じ吸着・脱離等温線を与える事が分かった。さらに、どの試料においても比較的高い相対圧域では吸着側と脱離側が一致していない。いわゆるヒステリシスが現れている。X=0.45の辺りで、どの試料のヒステリシスも閉じている。このことから、どの試料にも同じ直径のインクボトル型の細孔⁸⁾がある事がわかる。また、同じ平衡圧で吸着量が多いという事は、それだけ粘土の粒子サイズが小さい事を意味する。

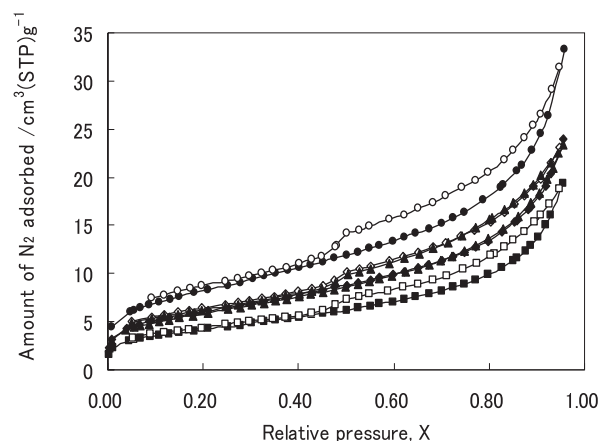


Fig.1 Adsorption-desorption isotherms of N₂ on the various Bizen soils at −196°C. Closed mark: adsorption, open one: desorption.

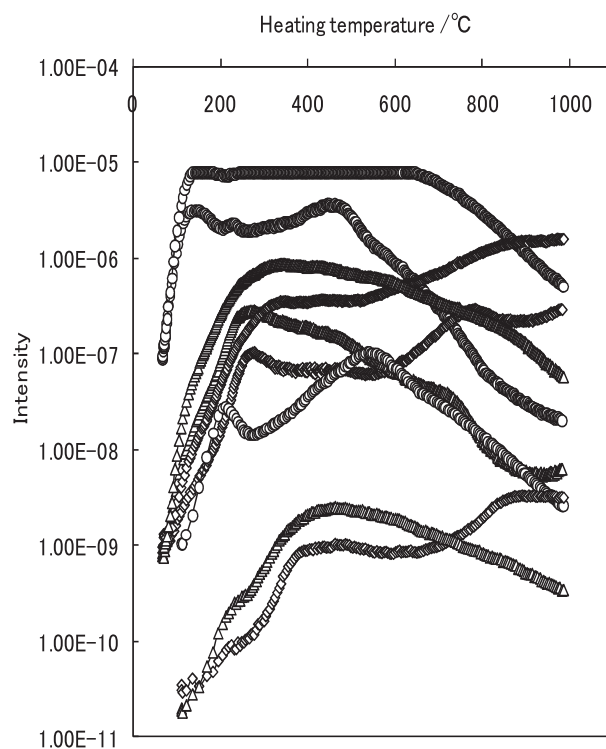


Fig.2 TDS patterns of gases with mass number of 18, 28, and 44 evolved in heating the Bizen soils. ○:D-18; ◇:D-28; △:D-44, ○:Kurotsuchi-18; ◇:Kurotsuchi-28; △:Kurotsuchi-44, ○:C-18; ◇:C-28; △:C-44

Fig.2は各原料土の昇温脱離スペクトルである。所定量の土試料を、横軸に示す様に1000°Cまで昇温したときに、土から放出される気体の質量数1~200の検出強度を調べた。実際には質量数100~200には有意なものは検出されなかった。縦軸の強度は放出量に正比例する。試料Dの水簾から放出される気体量が圧倒的に多く、中でも質量数18が目立っており、測定不能なほどに放出されて

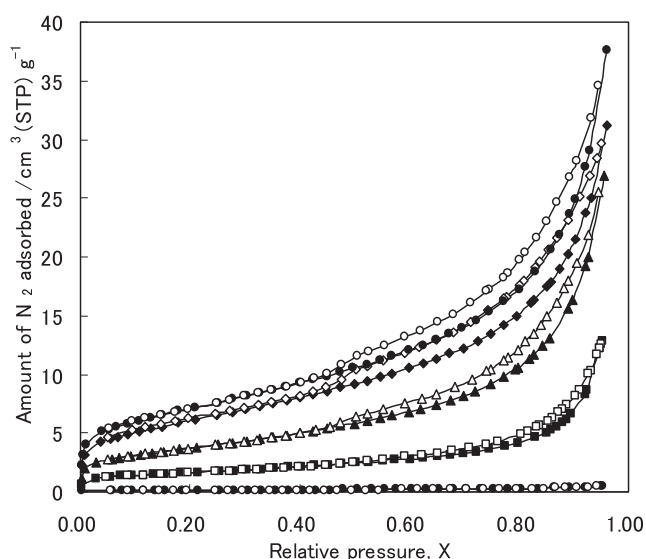


Fig.3 Change in shape of adsorption-desorption isotherms of N_2 on Bizen soil E at -196°C through heat treatment. Closed mark: adsorption, open mark: desorption. $\bullet$ $\circ$: 400°C ; $\blacklozenge$ $\diamond$: 200°C ; $\blacktriangle$ $\triangle$: 800°C , $\blacksquare$ $\square$: 900°C ; $\bullet$ $\circ$: 1000°C .

いる。これは、この土の処理履歴から水と思われる。28と44も相当量が放出されているが、これらは、それぞれ CO と CO_2 であろう。炭酸塩が分解したものと考えられる。黒土からの水と思われるものも比較的多い。このスペクトルはダブルピークになっているが、水簸のそれも同様にダブルピークになっていると言えるであろう。黒土からの質量数28と44も少し検出されている。試料Cからのこれらの気体の放出は他の二者に比べ極めて少量である。この様な土試料を上述述べた割合で混合し、加熱して行くと土粒子間に焼結が始まる訳である。

Fig.3 は熱処理後の混合土Eの窒素の吸着・脱離等温線である。200°Cまでの熱処理では N_2 吸着力は変わらないが、400°C処理によって吸着量が増大する。Fig.2 で明らかな様に 400°Cまでに顕著な気体発生が認められる。気体が抜けた跡が表面の roughness に寄与すると考えられる。しかし、

より高温で熱処理して行くと、徐々に吸着量は減少し始め、800°C処理後は 400°Cのときの約半分に、さらに 900°C処理では 800°C処理後の半分となり、1000°C処理後は極端に減少する。BET 比表面積も、最大値は 400°C処理後の $25.29[\text{m}^2/\text{g}]$ から、1000°C処理後の $0.52[\text{m}^2/\text{g}]$ にまで激減する。まさに、高温熱処理中に焼結が生じ、粒度が極端に下がったためと推測される。

これらの等温線には顕著なヒステリシスが生じている。この幅の大きさの減少も焼結の進行を強く示唆する。ヒステリシスの原因を細孔の存在に求めると、焼結によって粒子間の間隙が埋まり、細孔が消えて行く様子がこの図から分かる。

なお、ここには BET プロットを示していないが、各熱処理試料のプロットの直線性は非常に良く、それらから計算した比表面積値は、200, 400, 800, 900 および 1000°C処理後、それぞれ 21.94, 25.29, 13.38, 5.77 および $0.52[\text{m}^2/\text{g}]$ と変化した。

この熱処理によって土の外観も相当に変貌する。Fig.4 はその色合いをみたものである。左のものは、著者らの一人、岡田の工房でロクロ上に在ったれていた土の一部を室温で1年以上置き、乾燥させた後、削って瑪瑙乳鉢で粉碎したものである。灰色の粉末である。これを 1000°Cまで加熱すると、粉末は焼結して固まるが、それをハンマーで砕いたものが中央のものである。鮮やかな色の変化が認められる。右は、岡田の窯で焼かれて一応完成した備前焼を、ハンマーでできるだけ細かく砕いたものである。これは 1260°Cという高温で何日も焼かれた後のものであり、色合いが前二者とは少し違っている。

Fig.5 にはこれら3種類の土の SEM イメージを、Table 1 には数十ミクロンの厚さの表面層の元素分析の結果を示す。

Fig.5 に示す SEM イメージの3試料は、土の外観を示した Fig.4 の試料の並び順と同じである。左側のイメージが混合土Eである。赤い矢印で指す粒子は $2\mu\text{m}$ 以下のサイズである。通常、 $2\mu\text{m}$



Fig.4 Appearance of the Bizen Soil E. Left: before HT (raw soil); Center: after HT at 1000°C ; Right: after HT at 1260°C (faragmented Bizen Yaki). HT means "Heat Treatment".

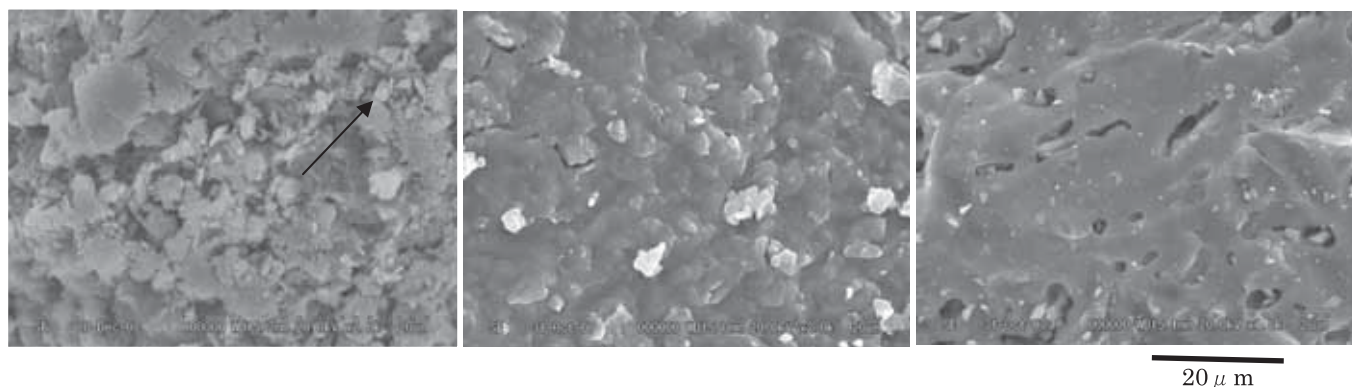


Fig.5 SEM images of the Bizen Soil E. Left: before HT ; Center: after HT at 1000°C ; Right: faragmented Bizen Yaki (pretreated at 1260°C) HT means “Heat Treatment”. Red arrow indicates a typical clay particle with a radius of about 2 μ m.

m以下の微細な鉱物粒子を粘土と呼んでいる。まさに土Eは粘土である。それを1000°C処理すると中央に示すイメージのように変貌する。粒子と粒子が接触している場所、すなわちネックと言われる場所の付近でのイオンの拡散⁹⁾によって、この様に焼結が進んだと思われる。さらに、1260°Cという非常な高温で焼かれると、空洞収縮が生じ、右側のイメージが示すように、表面は極めて平坦になっている。

Eの比表面積は、Fig.3には示していないが、600、700°C処理後でそれぞれ25.15、23.14[m²/g]と変化しており、この段階では焼結は余り進行していないと言える。一方、Fig.2に示すように、土からの脱ガスは700°Cで殆ど終わる。これらの事を考慮すれば、焼結進行のモデルとして次のように考えて良いであろう。すなわち、脱ガスによって凹凸が進んだ、荒れた表面ではネックが密度高く生じており、それらが相互に接触して高温でのイオンの拡散を促進し、焼結に導く。

Table 1に示す元素分析は、SEMイメージを見ながら適当なスポットを3～5箇所選び出し、それぞれの分析結果を平均したものである。サンプル数がスポット数を表す。分析結果では、いずれの試料中にも粘土鉱物中に典型的に見られるO、Al、Si、Feが認められる。流紋岩では、通常、SiO₂の含有量は70%を超えていると言われるが、この土E中にはアルミニウムも相当量含まれており、熱処理前には、E中で水酸化アルミニウムと

して粘土構造の一部分を担っていたと考えられる。興味ある事には、どの元素の組成も熱処理では殆ど変化していない。

Fig.6はN₂分子をプローブに用いて調べた、土Eの細孔分布曲線である。熱処理によってメソ型細孔がどのように破壊されて行くのか、換言すれば、焼結の進行の様子がこれから分かる。これはFig.3のN₂脱離等温線にCranston-Inkley法を

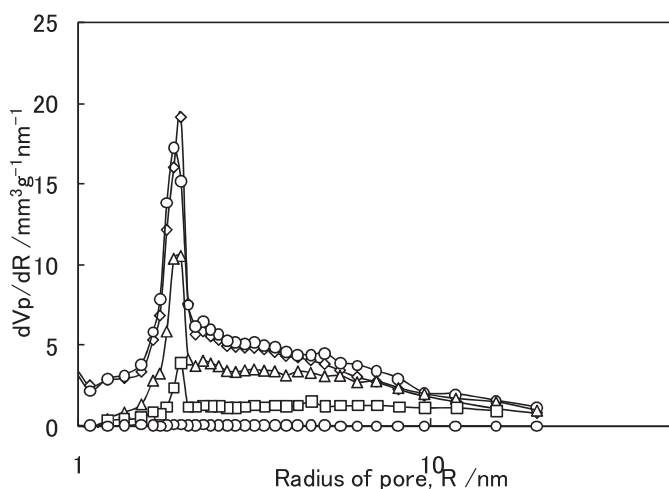


Fig.6 Pore size distribution of E samples treated at various temperatures. ◇:200°C, ○:400°C, △:800°C, □:900°C, ○:1000°C.

適用して得たものである。半径が1～20[nm]の細孔がいわゆるメソポアである。ゼロ圧吸着量の存在がE上にマイクロポアが存在する可能性を示し

Table 1 Results of elementary analysis on the soils lined up as Fig.5.

Kind of Soil	Number of Samples	Elementary analysis /atomic %							
		O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe	Ca
Soil E (raw)	5	58.42	1.95	11.2	24.74	1.86	0.15	2.22	0.46
E treated at 1000°C	3	56.04	0.78	13.48	25.88	1.76	0.26	1.59	0.21
Fragmented Bizen-Yaki	3	56.68	0.76	8.93	30.73	1.78	nil	0.83	0.27

ているが、これについては今回は触れない。ヒステリシスが生じかつ閉じる圧力領域はメソポアの領域であるので、この変化に注目したい。横軸の細孔半径 R に対し、縦軸は細孔容積 V_p の半径に対する微係数である。Fig.3 で認められたヒステリシスが閉じる圧力に相当する半径の値で、どの試料の分布もピークを示す。ヒステリシスの形状から、この土試料にはインクボトル型細孔が在ることは先に述べた。分布のピークが 400℃処理試料で 1.87[nm]に、他の試料では 1.96 [nm]に認められる。このことからインクボトル型細孔の半径は約 1.9[nm]であると言える。

種々の半径を持つメソ型細孔の変化を全体として捉えれば、処理温度を徐々に上げて行くと、脱ガスが進行し、細孔は段々と浅くなり 1000℃処理後にはその存在は認められない。Fig.6 から細孔がつぶれていく様子が見て取れる。これが空洞収縮であると考えられる。

ここで注目すべきは、インクボトル型細孔の半径は、他の半径の大きな細孔と異なり脱ガスによってその値が殆ど影響を受けていないことである。しかし、ボトル内部は壁がネック同士の接触を通して焼結して行き空洞容積が減少して行くにも拘わらず、その入り口の大きさは殆ど変化しないという奇妙なことが生じている。興味ある点ではあるが、今のところこれ以上の詳細な考察はできない。今後の課題の一つにしたい。さらに、備前土の特徴を際立たせるためには、他の焼き物の土をここで用いた同じ手法で測定し、比較検討をすれば良いと思われる。これも今後の検討課題である。

4. 結 論

備前土の加熱温度を高くするに従い、土からは水と思われる気体が脱離し、個々の粘土粒子が結合してメソ型細孔が破壊される現象すなわち備前

土の焼結が起こる。今回の研究からは、強固な焼き物を作り上げる焼結の過程が表面化学的に一応追跡できた。

謝 辞

電子顕微鏡観察および元素分析において、本校の教育研究支援センターの西彰矩氏に多大のご助力を賜った。ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 季刊 つくる陶磁郎, 30,(2005),10.
- 2) 三浦和久, 柳沢寛, 岡田輝: 備前土の表面化学的研究, 第13回高専シンポジウム in 久留米, (2008)60.
- 3) 土井章, 坂本尚史, 堤貞夫, 大塚良平, 加藤忠蔵: 備前焼粘土の熱特性、日本化学会誌、(1979)71-75.
- 4) K.Numoto, H.Yoshimatsu, T.Yabuki, K.Fujiwara, E.Fujii, M.Yamaguchi, T.Chiba: Study of cracks generated in drying and sintering processes of Bizen-yaki pottery., 岡山県工業技術センター報告(2002), 28, (Volume Date 2001), 76-78.
- 5) S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller: Adsorption of Gases in multimolecular layers., J.Am.Chem.Soc., 60,(1938), 309-319.
- 6) I.M.K.Ismail: Cross-sectional areas of adsorbed N_2 , Ar, Kr and O_2 on carbons and fumed silicas at liquid nitrogen temperature., Langmuir, 8,(1992), 360-365.
- 7) W.Cranston, F.A.Inkley: The determination of pore structures from nitrogen adsorption isotherms., Adv. in Catalysis, 9,(1957), 143-154.
- 8) S.J.Gregg, K.S.W.Sing: Adsorption, surface area and porosity, Academic press, London・New York・Paris・San Diego・San Francisco・Sao Paulo・Sydney・Tokyo・Toronto, (1982), 128.
- 9) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎: 粉体(理論と応用), 丸善, (1968)278

