

備前土の焼結の研究(第2報)

三浦和久* 柳沢寛** 岡田輝***

Investigation on the Sintering of the Bizen Soil.2.

Kazuhisa Miura*, Hiroshi Yanazawa** and Teru Okada***

Three kinds of soils used for the Bizen ware were ignited at every 100°C interval of rising temperature up to 1000°C in N₂ atmosphere, and successively each of the soils thus treated was imposed to measurement of the surface area. It was found that the soil, Kurotsuchi, showed the largest decrease in surface area among them, corresponding to the occurrence of remarkable sintering. Choosing the Kurotsuchi as a sample suitable for inspecting the sintering effect, the present authors ignited it at four temperatures from 750 to 820°C for various periods. As a result, (1) the higher the ignition temperature was, the more steadily the decrease in surface area occurred. (2) At 750°C, differently from the cases at other temperatures, the surface area increased strangely in the initial stage of the ignition, began to decrease by way of the maximum, returned to the initial value, and then decreased gradually in the same way as other cases above 780°C. (3) Every declining curve of the surface area except 750°C's can be fitted to the equation of the first order reaction. (4) Above 780°C, the sintering process seems to be composed of the two mechanisms. The activation energy for the first mechanism can be estimated to be 413 kJ/mol. Based on this value, the sintering process in Kurotsuchi is discussed briefly.

Key words: Bizen-ware, soil, rate of sintering, surface area, activation energy

1. 緒 言

岡山県の備前焼が多くの人々を魅了し、年々愛好家を増やし続けていることはよく知られている。備前焼に限らず、焼き物の寿命、色合い、キメの細かさは、原料粘土の焼成の際に、粘土内で生じる焼結の程度如何による。著者らはこの焼結現象をここ数年来調べて来た^{1,2)}。備前土の焼結については未だ十分な研究がなされていない^{3,4)}。土というものが混合物である事がその一因かも知れない。著者らは調査の重点を、土の化学的成分よりも、混合物全体としてどのように焼結が進むかという所に置いた。この方が実際に窯内で起きている現象に即しているという理解がベースにある。方法としては、他に例を見ない独特の方法を採った。即ち、還元雰囲気中での

原稿受付 平成 22 年 7 月 29 日

*一般科目

**MEMS-CORE

***倉敷芸科大学

加熱による備前土の表面積減少を追跡した。既に第 1 報において、極めて初歩的ではあったが興味ある種々の事実を紹介した¹⁾。

本報においては、三種類の原料土の窒素比表面積(比表面積とは 1g の粉体が持つ表面積であり、N₂ 分子の断面積を単分子層の吸着に要した N₂ 分子の数に乗じて求める)の測定結果を基に、その焼結の程度を評価し、その中で最も焼結進行が顕著な黒土を選び、その焼結の活性化エネルギーを求めた^{5,6)}。

2. 実 験

前報¹⁾で紹介した、代表的な三種類の土を本研究で用いた。すなわち、大物用の田土 C、鉄分がやや多い黒土および水簸(スイヒと読む。水簸とは行程を指す言葉である。すなわち冬期に掘り出した田の底の粘土を 2~3 年風雨に晒し、不純物を腐らす。その後、天日干し、粉碎を経て、水を加えて粘土を溶す。篩で小石や砂、木くずを取り除いて泥漿を沈澱

させ、水分を蒸発させて純粋な粘土を得る。この粘土を本報では水簾と名付けている)である。焼結速度測定を試料は、後述の理由から黒土とした。黒土を N_2 気流中($50cm^3/min$)で、予め設定した時間、所定温度で熱処理を行い、所定時間経過後急冷して、表面状態を凍結し、その後 $-196^\circ C$ で N_2 吸着測定に入った。このとき測定された N_2 吸着等温線に BET 法⁷⁾を適用し、試料の比表面積を求めた。その際に N_2 分子断面積として $0.162nm^2$ を用いた⁸⁾。 N_2 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 $7Pa$ 以下の真空度に排気後行った。

試料の SEM 観察には SEMEDXIII Type N/H 走査電子顕微鏡を用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 に各土試料の熱処理温度による窒素比表面積の変化を示した。 N_2 気流中での各温度における熱処理時間は 5 時間とした。黒土では $600^\circ C$ から、他の二試料では $700^\circ C$ から比表面積が減少し始め、焼結が始まった事がわかる。 $1000^\circ C$ 処理後には比表面積値は殆どゼロになる。これから、黒土の比表面積が他の土のそれらよりも大きく減少するので、以下の実験では黒土の焼結に的を絞ることとした。

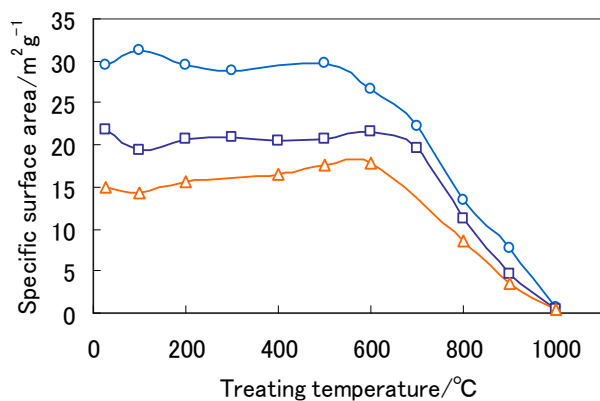


Fig.1 Changes in specific surface area of Bizen soil samples through heat treatment in N_2 atmospheric stream. ○: Kurotsuchi, □: Soil C, △: Suihi.

Fig.2 には、熱処理前後の黒土の SEM イメージを示した。 $1000^\circ C$ 処理後においては、ネック部(粒子と粒子の接触部)の拡大による粒子成長が進んでいる事がわかる。この事実が、先に見た、比表面積値が殆どゼロという事実に対応する。

Fig.3 は、縦軸に比表面積の相対値すなわち未

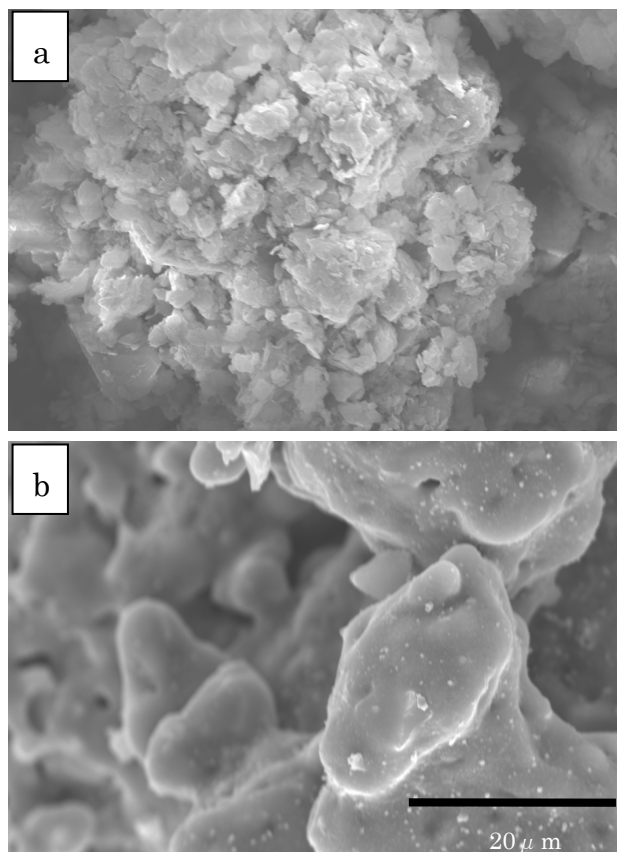


Fig.2 SEM images of Kurotsuchi before and after ignition at $1000^\circ C$. a: before ignition, b: after ignition.

処理黒土の比表面積を 100 として、熱処理後の黒土の比表面積を百分率で表した値を、横軸には処理時間を取ったものである。熱処理温度として Fig.1 の結果を基に、 $750^\circ C$ 、 $780^\circ C$ 、 $800^\circ C$ ならびに $820^\circ C$ の 4 つの温度を選んだ。

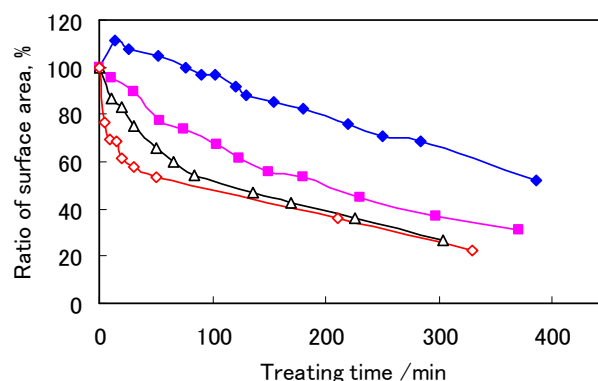


Fig.3 Surface-area change with retention time at the ignition temperature.

◆: $750^\circ C$, ■: $780^\circ C$, △: $800^\circ C$, ◇: $820^\circ C$.

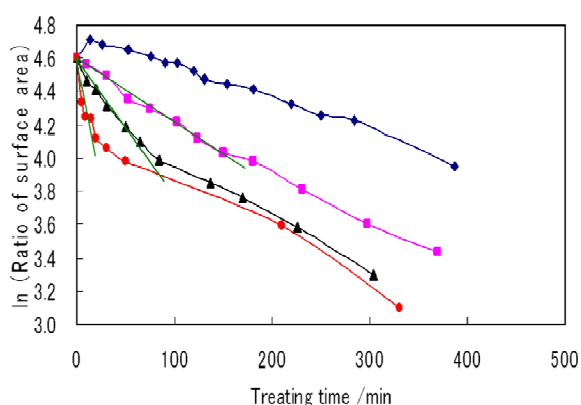
$750^\circ C$ より高温の熱処理では、処理時間が長くなるに従い比表面積は減少して行くが、 $750^\circ C$ では、奇妙な事に、比表面積は初め増加してから、

Table 1 Rate constants, k , for sintering.

Ignition temperature /°C	780	800	820
Rate constant, k /s ⁻¹	3.81×10^{-3}	7.49×10^{-3}	2.20×10^{-2}

漸減している。この理由を調べるべく、未処理黒土、熱処理済み黒土の両者を X 線回折によって調べた。その結果、未処理の黒土に含まれている層状化合物(面間隔 1.45nm)が 750°C で 13 分間熱処理することで、消失している事が分かった。さらに同温度で長時間加熱してもパターン上では大きな変化は認められなかった。従って、層状化合物の分解が比表面積増加の原因と考えられる。

ここで、Fig.3 のグラフ上の測定値の精度について言及する。各測定点に対応するいずれの採取試料においても、先ず未処理状態での黒土の比表面積を測定し、その後、所定温度で所定時間の熱処理を施し、比表面積を測定して比表面積の相対値を計算している。約 50 回の未処理黒土の比表面積測定から、標準偏差として±2.4%程のばらつきを確認した。


Fig.4 Relationship between logarithms of the ratio of surface-area and length of ignition time.

◆:750°C, ■:780°C, ▲:800°C, ◆:820°C.

さて、焼結は主としてイオン空孔が固体内拡散し、消滅することによって生じると言われているので⁹⁾、著者らは、Fig.3 に示す変化が一次反応と同様に取り扱えと考えた。ここでの縦軸は焼結進行の程度を相対値で表したものであるから、直ちに Fig.4 の関係を得ることができる。

Fig.4 は、縦軸に面積相対値の対数を、横軸に熱処理時間を取ったもので、次の一次反応速度式(1)に当てはまると考えている。

$$-k t = \ln \left(\frac{a-x}{a} \right) \quad (1)$$

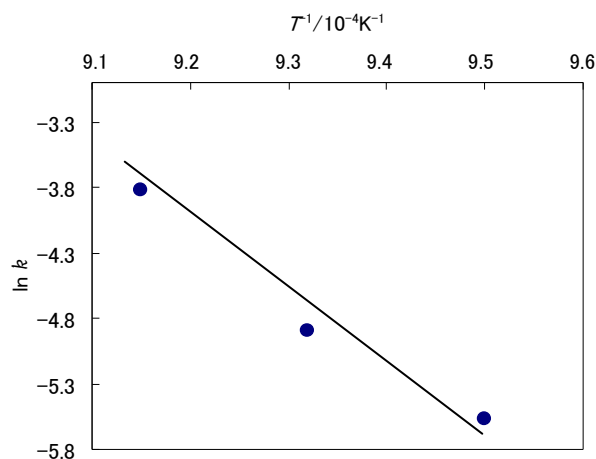
ここで、 k は速度定数、 t は熱処理時間、 a は未

処理黒土の比表面積、 x が焼結による面積減少分で、 $a-x$ は熱処理後の黒土の比表面積である。明らかに、750°C 処理を除き、いずれの焼結速度曲線も二本の直線から成っているようである。図中には始めに起きる方の焼結の速度定数を求めるため、直線を挿入した。後半に起きる焼結に対してもほぼ直線関係が見受けられる。780~820°C での焼結速度がこの様に二本の直線関係で表されるという事実は、黒土の焼結が二段階で進行している事を示唆する。初めの焼結は速く進み、二段目の焼結は緩慢である事が、Fig.4 から直ちに分かる。初めの直線部分から求めた速度定数を Table1 に示す。

これらの値を次のアーレニウスの式

$$k = A \exp(-E^*/RT) \quad (2)$$

に代入して、Fig.5 に示す良い直線関係を得た。(2)式において、 E^* は、これから求めようとする焼結の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は焼結温度、 A は比例定数である。


Fig.5 Arrhenius plot

温度域 780~820°C の範囲で、焼結の活性化エネルギーは 413 kJ/mol と算出された。

Table 2 に黒土の 1000°C 熱処理前後の元素分析結果を示す。これによると黒土には他の土よりも炭素が多く含まれているものの、熱処理後はすべて二酸化炭素として散逸したと思われる¹⁾。熱処理後の黒土のデータから、二酸化ケイ素と酸化アルミニ

Table 2 The results of elementary analysis on both Kurotsuchi and Kurotsuchi treated at 1000°C.

Soil	Number of samples	Elementary analysis /atomic %									
		C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Ca
Kurotsuchi	3	13.93	63.41	nil	0.43	8.88	12.01	0.23	nil	1.12	nil
Kurotsuchi treated at 1000°C	5	nil	55.64	0.86	0.7	9.61	28.52	1.16	0.22	2.91	0.2

ウム(両者は粘土に見られる一般的な成分)が殆どであると考えて、二酸化ケイ素の質量百分率を求めると 85%であると分かった。一般に流紋岩の成分の 70%以上は二酸化ケイ素(石英など)であると言われている。黒土も Si^{4+} と O^{2-} とから成るイオン性粉体であると考えて良いだろう。その様な土粉体が焼結する際の活性化過程とはどのようなものなのか、以下に文献⁹⁾などを参考にして考察した。

相互に接触している粘土の微粒子を加熱すると接触部で、イオンの拡散が起こり、所謂ネックが形成され始める。このネックは、表面拡散や蒸発・凝着あるいはバルク内のイオン(観点を変えればイオン空孔)の拡散などによって拡大する。例えば、石英結晶の(110)面内にある Si^{4+} が同じ面内に隣接する空格子点に向かって[110]方向に拡散するとき、既存の O^{2-} とのイオン結合を切断しなければならない。この切断がイオン拡散の際の最も大きなエネルギー障壁であると考えられる。著者らは、その大きさを Born-Haber サイクルで見積もった上で、本研究で実測した活性化エネルギーと比較検討しようと試みたが、現在得られている文献上の実測データが不十分のため、算出できなかった。二段階の焼結の中で最初に起きる焼結はこの様なイオン(あるいはイオン空孔)が粘土バルク内を拡散することによって進行するものであろう。

これに引き続いて起きる焼結に関しては、データの不足で活性化エネルギーが計算できないが、恐らく結晶粒界が消滅して行く、いわゆる空洞収縮が起きていると推測される。

4. 結 論

装置の耐久温度という制限によって、実際の備前焼の温度約 1260°C までの実験はできなかったが、780~820°C の温度域で、重要な原料土の一つである黒土の焼結の活性化エネルギーを決定することができた。その活性化エネルギーは、イオン空孔が土内部を拡散し、ネック部が増大して行くときに要するものであると思われる。

今後に残された試みとしては、熱処理時間を変え

た土試料の SEM 観察を系統的に行って、焼結がネックの拡大から空洞収縮に移行していく状況を観察すること、ならびに空洞収縮の活性化エネルギーを評価することが挙げられよう。この方面での研究の進展を期待したい。

最後に、これからの研究が期待するような方向に進めば、その成果は、現在、備前焼の窯元で行われている古くからの伝承に則った製法に一石を投じるものと期待している。

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。

また、土試料の X 線回折において、岡山理科大学理学部化学科の森重国光教授に多大のご協力をいただいた。

ここに、両氏に、心から謝意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 三浦和久, 柳沢寛, 岡田輝: 備前土の焼結の研究(第 1 報), 津山工業高等専門学校紀要, 50,(2008)31-35
- 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, 加藤忠藏: 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) 三浦和久, 柳沢寛, 岡田輝: 備前土の表面化学的研究(その 2)焼結速度の測定, 第 15 回高専シンポジウム in いわき, (2010)40
- 6) 三浦和久, 柳沢寛, 岡田輝: 備前土の焼結, 2010 年日本化学会西日本大会講演要旨集, (2010)69
- 7) S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller: Adsorption of Gases in multimolecular layers., J.Am.Chem.Soc., 60,(1938)

309-319

- 8) I.M.K.Ismail: Cross-sectional areas of adsorbed N_2 , Ar, Kr and O_2 on carbons and fumed silicas at liquid nitro-

gen temperature., Langmuir, 8,(1992) 360-365

- 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