

## 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1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 (1st Report)

ISOBE Daiga, HOSHI Yoshihiro and YAMATO Hiroyuki

県内産原料を用いた耐熱粘土及びペタライトの代替としてモミ灰を用いた安価な耐熱粘土の開発を行った。県内産原料として益子すいひ土を用い、ペタライト及び木節粘土を所定量配合した粘土を、1200℃～1220℃の温度域で焼成したものは、熱衝撃試験で割れ等の発生はなく、吸水率、熱膨張係数ともに一般的な耐熱陶器に必要とされる値を満たした。一方で、モミ灰からシャモットを作製し益子すいひ土に配合した粘土は、実用的な成形性がなく、焼成温度に関わらず耐熱粘土に要求される収縮率及び吸水率を満たすものではできなかった。

Key words:耐熱粘土, 低熱膨張, 耐熱衝撃性, ペタライト, モミ殻灰

## 1 はじめに

陶器販売店において、土鍋やごはん鍋などの耐熱製品は、消費者からの一定のニーズがあり、季節を問わず販売されている。益子町を中心とした販売店、国内外から訪れる消費者は、陶芸作家の個性的な作品を期待している傾向にある。このようなニーズがあるにもかかわらず製陶事業者は耐熱製品の製造を敬遠している。この理由は製造技術、原材料、安全性に課題があるためである。耐熱製品は、普通の陶器とは粘土も釉薬も焼き方も違い、粘土に配合し製品の割れを防いでくれるペタライト長石も高価である。また県内産の原料を用いた耐熱粘土の調製法が確立しておらず、製造もされていない。製陶事業者が直火で割れない安全な製品のために研究、試験することは多くの時間や経費が必要であり、技術面でもハードルが高い。消費者に求められていても耐熱製品の製造が難しい理由はここにある。

そこで、本研究では県内産原料を用いた安全な耐熱粘土及び、モミ灰を原料に用いた安価な耐熱粘土の開発を行った。

## 2 研究の方法

### 2.1 ペタライトを用いたリチア系耐熱粘土の開発

耐熱粘土の原材料として、益子すいひ土（益子焼協同組合・栃木県産）、木節粘土（岐阜県産）、ペタライト #52, #80, #200（ジンバブエ産）を用いた。木節粘

土は可塑性に優れ、配合することで可塑性が改善される。ペタライトは、40%程度坯土に配合することで低熱膨張化することが知られており<sup>1)</sup>、本試験においても同様に行った。

益子すいひ土は他産地の粘土に比べて砂分が多く、ペタライトは非可塑性の粉末であることから配合により可塑性が悪くなる。このため益子すいひ土に対し、ペタライトの粒度、木節粘土の配合割合を変えて調合し、ロクロ成形、タタラ成形の試験を行い、可塑性を評価した。

最も益子すいひ土の使用感に近い配合を用い、実際の使用に近い鍋型試験体と、各種試験用としてタイル型試験体を作製した。温度を変えた焼成試験に供し、目視による割れ歪みの確認、熱衝撃試験、煮沸吸水試験を行った。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100℃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。さらに、熱膨張係数の計測（NETZSCH Japan TD-5000S）、X線回折測定（樹リガク UltimaIV）を行った。

また、石膏型鑄込み成形用泥漿においては、粘土に水と、解膠剤（水ガラス）を加える必要がある。ロクロ成形用と同様の配合を用いて、水と水ガラスの添加量を検討した。鑄込み成形のためには、水分量はできる限り少ない方が優れているため、少しずつ水を加えながら練り

\* 栃木県産業技術センター 窯業技術支援センター

合わせ、適切な水分量を見出した。水ガラスの添加量は、自作の粘度計を用い、100mlの流出時間を測定することで泥漿の解膠状態を推定した。調製した泥漿を用いて、鍋型試験体を成形し、鑄込み時間、着肉量、排泥及び脱型の良否を評価した。

2.2 モミ灰を用いた非晶質シリカ系耐熱粘土の開発

安価な耐熱粘土として、ペタライトに代わる原料として、非晶質シリカが低熱膨張<sup>2)</sup>であることに注目し、モミ殻灰が非晶質であることから、非晶質シリカ系耐熱粘土を検討した。原材料には、益子すいひ土（益子焼協同組合・栃木県産）、モミ灰（JA いみず野・富山県産）、木節粘土（岐阜県産）、ペタライト#200（ジンバブエ産）を用いた。モミ殻灰は、灰にする焼成温度の違いによって成分に違いが生じるため、安定したモミ灰非晶質シリカを製造している JA いみず野・富山県産を使用した。ペタライトは、モミ灰の中で分散しやすいように粒度の小さい#200を使用した。

モミ灰は植物の灰であるため、4%程度の炭酸カリウムの他に、微量なアルカリ、アルカリ土類金属、その他の金属が含まれている。カリウムやナトリウムなど水溶性の炭酸塩は焼結に影響するため水洗によって除く必要がある。また、モミ灰は反応性の高いシリカ原料であることが知られている。そこで粗粒とするため、フルイ40目（#34）を通す程度に粉碎する。予備実験から、直接粘土に配合すると可塑性が悪くなるため、モミ灰をシャモットにすることを考えた。シャモットとは、粘土を焼いて粉碎した原料で、坯土に配合すると、乾燥時の変形を防ぎ、焼成時の収縮を抑える効果がある。

モミ灰シャモットの作製方法は、木節粘土をバインダーとして配合し、まとめ上げ、煨焼する。これを粉碎して粒度を整えることを考えた。煨焼温度は結晶水が抜ける750℃と、焼結が始まる頃と考えられる900℃の2条件で行った。シャモットの粒度は粗粒にするため、フル

イ40目（#34）とした。作製したモミ灰シャモットのX線回折測定を行い非晶質であるかを確認した。

モミ灰・非晶質シリカ耐熱粘土の作製及び評価は、リチア系耐熱粘土と同様の手順で行った。

3 結果及び考察

3.1 ペタライトを用いたリチア系耐熱粘土の開発

リチア系耐熱粘土はペタライト40%程度の添加により低熱膨張化できることが知られている。入手可能なペ

表1 ペタライトを用いた耐熱粘土の配合

(%)

試料	益子 すいひ土	木節 粘土	ペタライト		
			#52	#80	#200
PC1	60	-	40	-	-
PC2	50	10	40	-	-
PC3	40	20	40	-	-
PC4	30	30	40	-	-
PC5	30	30	-	40	-
PC6	30	30	10	30	-
PC7	30	30	20	20	-
PC8	30	30	-	30	10

タライトには#52、#80、#200があるが、坯土との組み合わせによる成形性への影響について検討した。表1に、検討した配合割合を示す。ロクロ成形による成形試験を行った結果、#52ペタライトを配合したものはガラつきがあり、ロクロ成形時のコテ当て作業に支障があった。#200ペタライトを配合したものは、滑らかではあるが腰が弱くなった。#80ペタライトを配合したものは最も益子すいひ土の使用感に近かった。このため、PC5の配合を最適とし、以後の評価試験に供した。

表2 温度を変えた焼成試験結果

焼成 温度 (℃)	鍋型試験体		タイル型試験体				
	割れ・歪み	熱衝撃試験*	乾燥 収縮率(%)	焼成 収縮率(%)	全収縮率 (%)	吸水率(%)	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
1180	なし	○	3.5	3.1	6.5	8.1	2.3
1200	なし	○	3.5	3.6	7.0	5.4	2.6
1220	なし	○	3.5	4.1	7.5	3.0	2.5
1250	なし	△	3.5	4.6	8.0	1.7	2.9
1280	底にブク有	×	3.5	3.6	7.0	0.8	3.9

\*熱衝撃試験：○変化なし、△小さなひび割れ、×割れ

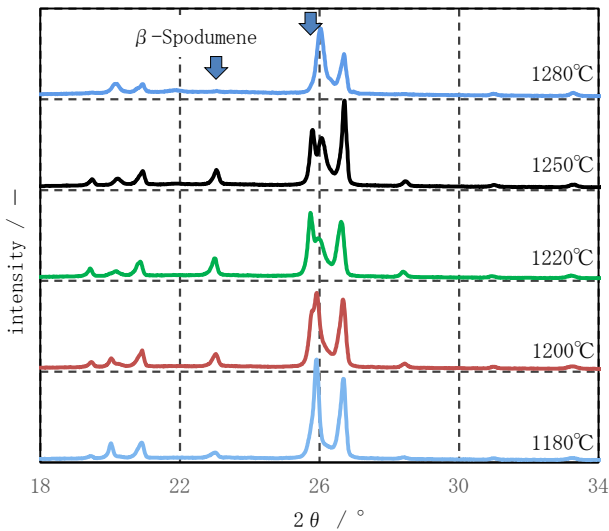


図1 温度を変えて焼成したPC5粘土のX線回折パターン

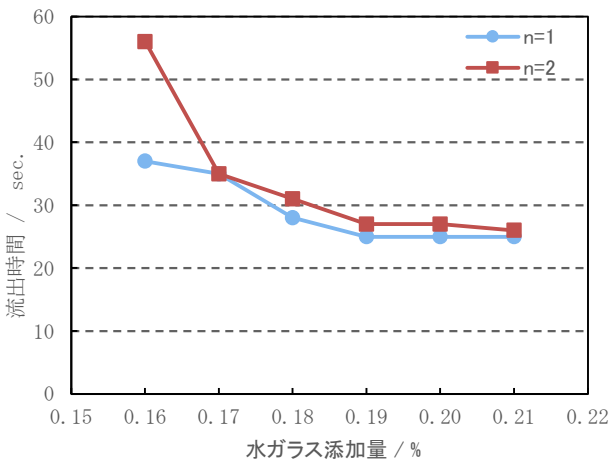


図2 泥漿の粘度変化

次に、鍋型試験体、タイル型試験体を作製し、温度を変えた焼成を行った。その結果を表2、X線回折パターンを図1に示す。実際に直火で使用するためには熱衝撃試験が重要であるが、その結果、1180℃～1220℃において、割れ、ひび等の問題は起こらなかった。しかし1180℃では焼結が弱いため水の染みが発生した。1250℃では内側に小さなひびが入ったが、この原因は吸水率が1.7%と低く、加熱による熱衝撃を消費できるような気孔が少ないためと考えられる<sup>3)4)</sup>。1280℃では大きく割れが入った。この原因は、X線回折パターンが示すように、1250℃まで生成されていた低熱膨張結晶β-Spodumene固溶体が、1280℃では消失していることにあると考えられる。また、熱膨張係数においては、1220℃以下で $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、一般的な耐熱陶器に必要とされる $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下を満たしている。以上の結果から、適した焼成温度域は、1200℃～1220℃であると考えられる。

次に、PC5の配合を用いた石膏型鑄込み成形用泥漿を検討した。乾燥させた原料を調合し、水を加えて坏土がクリーム状になる水分量を求めたところ、水分量30%程度であることが分かった。この泥漿に対し、解膠剤として水ガラス(珪酸ナトリウム)の添加量を検討した結果を図2に示す。泥漿は完全に解膠させると石膏型への着肉が悪くなることから、完全に解膠する少し手前が良いとされる<sup>5)</sup>。実験の結果、0.17%～0.19%が最適であると考えられる。また、この配合における比重を計測したところ、1.9程度であり、土鍋など肉厚な製品の泥漿として適していると言える。また、石膏型鑄込み成形試験において、着肉、排泥、脱型ともに良好であった。

### 3.2 モミ灰を用いた非晶質シリカ系耐熱粘土の開発

表3に示したモミ灰、木節粘土、ペタライトの配合割合を変えた8種類のシャモットを作製した。モミ灰シャモットの製作にあたり、木節粘土の粘性によってモミ灰を練り上げることができると予測したが、まとめることが困難だった。このため、CMCをバインダーとして用いたところ、練り上げることができた。乾燥後、結晶水が抜ける750℃と、焼結が始まると考えられる900℃で焼成、粉碎したモミ灰シャモットを、X線回折測定に供した。結晶構造に大きな違いは認められなかった。

表3 モミ灰シャモットの配合

試料	配合 (%)		
	ペタライト#200	木節粘土	モミ灰
PS1	20	30	50
PS2	16	24	60
PS3	12	18	70
PS4	8	12	80
MS1	-	50	50
MS2	-	40	60
MS3	-	30	70
MS4	-	20	80

表4 モミ灰シャモットを用いた耐熱粘土の配合

試料	益子 すいひ土	木節 粘土	シャモット(750℃)			
			PS1	PS4	MS1	MS4
CPS1	20	20	60	-	-	-
CPS4	31.25	31.25	-	37.5	-	-
CMS1	20	20	-	-	60	-
CMS4	31.25	31.25	-	-	-	37.5

表5 温度を変えた焼成試験結果

試料	焼成温度(°C)	割れ・歪み	乾燥収縮率(%)	焼成収縮率(%)	全収縮率(%)	吸水率(%)
CPS1	1080	大きな歪みなし	3.0	8.3	11.0	20.3
	1200	歪みあり	3.5	12.4	15.5	0.7
	1280	歪みあり	3.5	膨化	-	18.5
CPS4	1080	歪みあり	4.0	6.3	10.0	23.6
	1200	歪みあり	4.5	12.0	16.0	6.8
	1280	歪みあり	4.5	膨化	-	16.6
CMS1	1080	大きな歪みなし	3.0	6.2	9.0	25.0
	1200	変形少なめ	3.5	14.0	17.0	6.4
	1280	歪みあり	3.5	膨化	-	13.1
CMS4	1080	大きな歪みなし	4.0	5.2	9.0	25.8
	1200	歪みあり	4.5	11.0	15.0	8.7
	1280	歪みあり	4.5	膨化	-	15.7

750°Cと比較すると 900°Cの方がより炭素が抜けているため白く、焼結が進んでいるため固い。このため、砕きやすさのために 750°C焼成のシャモットを試験に供することとした。

成分比を大きく振った4種類のシャモットを選び、粘土素地への配合、焼成試験に供した。なお、モミ灰シャモットは乾燥収縮、焼成収縮を低くし、成形物の変形を防ぐ目的で、比較的粗粒である40目のフルイを通す程度に粉碎した。モミ灰・非晶質シリカ系耐熱粘土の予備実験から、シャモットの成分比に関わらず、坏土に対するモミ灰の含有率が30%以上で可塑性が悪くなるため、表4の配合にて行った。しかし、実際に土練り、ロクロ成形、タタラ成形で試験体を作製したところ、全ての配合において、可塑性が悪く実用ではないことが分かった。

可塑性が悪いが、モミ灰シャモットと坏土との反応についての知見を得る目的で、作製した試験体を、温度を変えて焼成した。焼成収縮率の結果は表5の通りである。ペタライトを配合したものはより大きく収縮、変形していて、1220°C以上でガラス化した素地からのガスの発生により膨化が始まっていた。これは、ペタライトの成分であるリチウムによって焼結が促進されたと考えられる。また、モミ灰シャモットの配合が多い素地の方が、収縮が大きい。これは、シャモットを原因とする空隙が多く存在し<sup>6)</sup>、焼結によって空隙が潰されたと考えられる。すべての試験体に共通することは、焼成温度が高いほど歪みや変形が大きい。実用的な焼成収縮率は、6%程度であるが<sup>7)</sup>、その条件を満たしているのは、1120°C以下である。しかし焼結が進んでいないため強度に劣る。

煮沸吸水率は、表5の通りである。耐熱陶器では適度な気孔の存在が熱衝撃を消費してくれるため、煮沸吸水率 5~

10%が良いとされている<sup>3)4)</sup>。しかし、煮沸吸水試験の結果、その条件を満たすのは 1140°C~1180°C以上の試験体であるが、いずれも焼成収縮率が10%以上であり、歪みや変形が起こりやすく、実用的ではない。

これらの試験体において、この結果をもたらした原因を調査、物性を評価するため、熱膨張率測定、X線回折測定を行った。モミ灰の坏土への影響を調べるため、ペタライトの含まれていない1200°C焼成の試験体を選び、熱膨張率を測定した。結果は  $5.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  であり、一般的な耐熱陶器の  $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以下を超えており、直火には耐えることができ

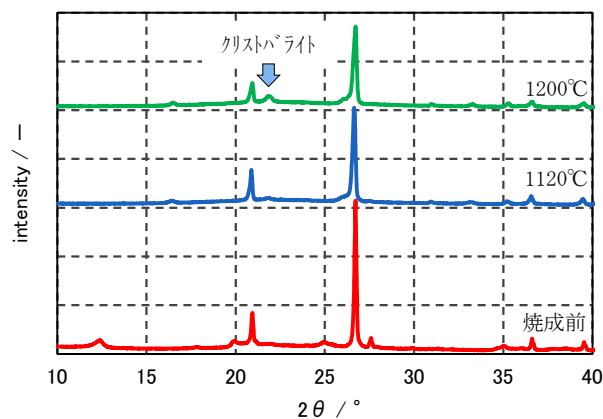


図3 CMS4 粘土の X 線回折パターン

ない。また、焼成前、1120°C及び1200°Cで焼成した試験体を X 線回折により結晶構造の違いを調べた結果を図3に示す。1120°Cで高熱膨張結晶であるクリストバライトが析出していて、1200°Cではより増加していることが分かる。

以上の結果から、次のような課題が明らかになった。①比表面積が大きく、親水性があるため坏土へ配合したときに可

塑水量が増加し、ブヨブヨして成形性が悪くなる。②焼成時にモミ灰の細孔、空隙が潰れ、焼成収縮が大きくなる。③水洗後も、カリウムが残り、モミ灰非晶質シリカのクリストパライトへの結晶化が起こるため、熱膨張が大きくなる。モミ灰に含まれる炭酸カリウムは水溶性のため、水洗によって除去できると考えられるが、モミ灰を配合した素地の焼成試験において、一般的な陶器よりも100℃程度低い1140℃以上で焼結が進んだ。これは水洗後も残留したカリウム及び微量なカルシウムやナトリウムなどの影響ではないかと推測される。

今後、これらの課題の解決のために、モミ灰の比表面積を減らすことと、カリウムをできる限り取り除く方法の開発などが必要と考えられる。

#### 4 おわりに

県内産原料を用いた、益子すいひ土に近い成形性、焼成呈色を持つ、リチア系耐熱粘土の開発を行った。県内産原料として益子すいひ土 30%、可塑性付与のため木節粘土 30%、低熱膨張化のためにペタライト 40%の配合とし、1200℃～1220℃の温度域で焼成したものは、煮沸吸水率は3%～5%であり、無釉であっても水の染みは少なく、熱衝撃試験において、割れ、ひび割れの発生は認められなかった。次年度は、開発した耐熱粘土に適合する透明釉、乳濁釉、マット釉を開発する予定である。

また、ペタライトに代わる安価な低熱膨張原料を用いた耐熱粘土の開発において、非晶質シリカ原料であるモミ灰の利用を検討した。水洗したモミ灰を粘土と配合、焼成、

粉砕を行い、粗粒モミ灰シャモットとし、これを坯土に対し38～60%配合して焼成試験を行ったが、成形性が悪く、また熱膨張率も要求される $3.0 \times 10^{-6}$ よりも高い値となった。これらの解決のために、次年度は、粘土に配合する原料の再選定及びモミ灰の前処理方法を検討する予定である。

#### 参考文献

- 1) 伊藤隆:土鍋 セラミックスアーカイブズ p98 (2009)
- 2) 内山貴文:耐熱粘土原料および耐熱陶磁器 公開特許公報 p5 (2019)
- 3) 鈴木弘茂:窯協 72 [11-2] p95 (1964)
- 4) 丸林良嗣・榎谷幹雄・林茂雄:合成コーディライトを添加した伊賀焼耐熱陶器における透明釉薬の開発とその釉薬を用いた土鍋の試作及び評価 三重県工業研究所 研究報告 No. 40 p99 (2016)
- 5) 樋口わかな:やきものの科学 誠文堂新光社 p63 (2021)
- 6) 井上耕三・原尚道:もみから灰の加熱条件とその性状 無機マテリアル Vo. 3 p316 (1996)
- 7) 栃木県窯業指導所:窯指ニュース データファイル 56 p2 (2001)
- 8) 佐藤努:粘土基礎講座 I 粘土科学第4巻第1号 p2-5 (2001)
- 9) 素木洋一:わかりやすい工業用陶磁器 技報堂 (1969)
- 10) 社団法人窯業協会編:窯業工学ハンドブック新版 技報堂 (1973)