

## 研究論文

## 水素炎を用いた陶磁器製品の試作

立木翔治\*1、榊原一彦\*1

## Firing of Ceramic Test Piece and Tea Cup by Hydrogen Flame

Shoji TACHIKI\*1 and Kazuhiko SAKAKIBARA\*1

Tokoname Ceramic Research Institute\*1

陶磁器製造プロセスにおける脱炭素化を見据え、水素炎燃焼炉を用いて陶磁器製品の試作を行った。具体的には、鉄分を多く含む朱泥土を陶磁器用坯土として選定し、水素炎加熱の特徴である高温水蒸気による還元作用を利用して、焼成体への独特の色合いの付与を狙った。吸水率 4%の焼成体において、水素炎バーナー付近の表面に黒に近い色合いが観測され、炉内に存在する高温水蒸気によって、朱泥土中の鉄が還元作用を受けたことが機器分析により確認できた。

## 1. はじめに

陶磁器産業の盛んな愛知県において、焼成工程で使用される燃料を再生可能エネルギー由来や二酸化炭素の貯留を伴う水素燃料へ転換する技術開発は重要である。

一方、愛知県が取り組んだ産学行政連携の研究開発事業「知の拠点あいち重点研究プロジェクトⅡ期」(平成28年度~30年度)において開発された水素炎燃焼炉は、水素ガスの燃焼に伴い発生する熱を利用した焼成炉であり、脱炭素化へ向けた動きが世界的に加速されつつある社会情勢において、今後の利用が期待される。

以上の2つの観点から、本研究では水素炎燃焼炉を用いて陶磁器用坯土成形体の焼成を行った後、主に焼成体の色合いについて評価した。その評価結果をもとに、水素炎燃焼炉の特徴である炉内に存在する高温水蒸気下での加熱について考察した。

## 2. 実験方法

2.1 水素炎燃焼炉の使用条件<sup>1)</sup>

水素炎燃焼炉(知の拠点あいち新エネルギー実証研究エリアに設置)内の様子を図1に示す。炉内寸法は幅500×奥行400×高さ450mmで、熱源となる水素炎燃焼バーナーは幅50×奥行150mmで炉内底部に配置した。また、炉内中央部及びバーナー付近に温度計測用の熱電対を設置した。

水素ガスの燃焼中の炉内温度測定結果を図2に示す。バーナー付近の温度は、ガスボンベの切り替え操作時に一時的に低下したものの、着火後1時間ほどで1200℃に到達し、最高1300℃まで上昇した。また、炉内中央部の温度は、バーナー付近の温度上昇に伴い最高

1200℃まで上昇した。



図1 水素炎燃焼炉内の様子

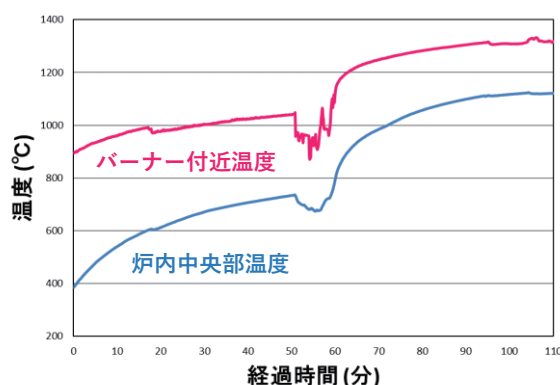


図2 着火後の水素炎燃焼炉内温度の時間変化

図2の条件で陶磁器用坯土成形品の焼成を行ったところ、従来の電気炉焼成体と同程度の曲げ強さ(電気炉焼成体を3.4%上回る)の焼成体が得られた。

\*1 産業技術センター 常滑窯業試験場 材料開発室

## 2.2 陶磁器用坯土の選定とその理由

水素炎ガスの燃焼中は、常時水蒸気が発生する。燃焼炉内は、高温水蒸気で満たされることが容易に予想されるため、焼成中の雰囲気による色の違いの顕著な鉄分を多く含んだ朱泥土と呼ばれる陶磁器用坯土を試作品の原料に選定した。

## 2.3 真空押出法による成形体の作製

真空土練機(石川時鉄工所製、SY-05S)を用いて朱泥土を直方体形状(15×30×40 mm)に成形し、室温で乾燥した。

## 2.4 排泥鑄込み法による成形体の作製

水を加えて泥漿状態にした朱泥土を石膏型に流し込み、1時間経過後排泥及び室温で乾燥後に脱型して、湯呑形状の朱泥土成形体を得た(図3)。



図3 排泥鑄込みに用いた石膏型(下半分)と脱型後の朱泥土成形体

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 直方体形状成形体の水素炎燃焼炉での焼成

#### 3.1.1 成形体の炉内配置

真空押出法によって得られた直方体形状の成形体6個を図4のとおり水素炎燃焼バーナーを囲むように配置した。図5に実際の配置状況を示す。図2の条件で焼成を行い、6つのテストピース焼成体を得た。

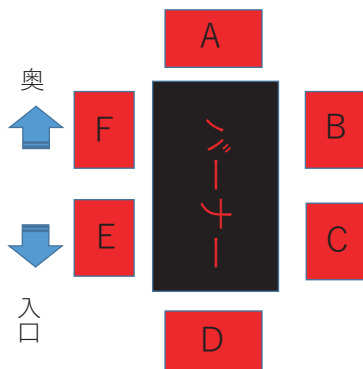


図4 テストピース焼成体の配置図



図5 焼成前の直方体形状成形体の配置

#### 3.1.2 テストピース焼成体の表面状態と吸水率

6つのテストピース焼成体において、一部の焼成体の水素炎側の表面には、大気雰囲気下での電気炉焼成体(1120℃、1時間保持)と比較して異なる色合い(窯変)が観察された(図6)。



図6 テストピース焼成体Bの色合い(右は電気炉焼成品)

JIS A 1509-3に規定のある煮沸法により測定した吸水率は4~12%の範囲でバラツキがあったが、吸水率の比較的小さい焼成体2つにおいて水素炎側表面の窯変が観測された(表1)。

表1 テストピース焼成体の吸水率及び水素炎側表面の窯変有無一覧

	吸水率(%)	窯変の有無
A	12	×
B	4	○
C	7	×
D	11	×
E	9	×
F	6	○

#### 3.1.3 分光光度計による焼成後の色合いの評価

水素炎側の面に最も広く窯変のあったテストピース焼成体Bの色合いについて、積分球ユニットを有する紫外可視近赤外分光光度計(日本分光株式会社製、V-570-

DS)を用いた反射率測定により評価した。機器付属のソフトウェアから算出したマンセル値を電気炉焼成体と比較した(表2)。

表2 テストピース焼成体Bと電気炉焼成体のマンセル値一覧

	水素炎側	非水素炎側	電気炉
色相	6.2PB	1.8YR	1.5YR
明度	3.4	4.6	4.0
彩度	0.4	6.8	4.2

明度及び彩度について、非水素炎側は電気炉焼成体と同程度の値となったが、水素炎側は共に値が低下した。

また、分光反射率曲線(図7)を比較すると水素炎側の表面からの反射率が赤外領域に近づくにつれて低下した。

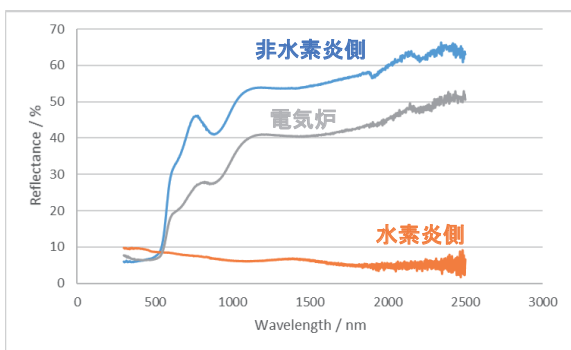


図7 テストピース焼成体B及び電気炉焼成体の分光反射率曲線

住宅用の屋根瓦の釉薬研究によると、表面にスピネル結晶が生成すると赤外線を良く吸収し、近赤外領域での反射率が低下することが分かっている<sup>2)</sup>。すなわち、朱泥土中の3価の鉄が一部還元作用を受けて、スピネル構造を有する $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 結晶が生成したと考えられる。

### 3.1.4 焼成体表面の結晶相評価

炉内に生成する高温水蒸気による還元作用を実証するため、テストピース焼成体Bの窯変した面及び電気炉焼成体のX線回折測定(株式会社リガク製、RINT2400型)を行った。

表3 X線回折測定条件

ターゲット	Cu
管電圧/管電流	40 kV/20 mA
スキャンスピード	2 ° /min
ステップ	0.02 °

表3の条件により反射法配置で2 $\theta$ / $\theta$  スキャンを行ったところ、図8のXRDパターンが得られた。

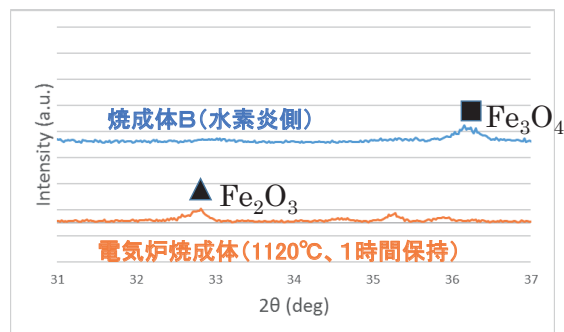


図8 朱泥土焼成体における鉄酸化物の同定

電気炉焼成体からは、33°付近にメインピークを持つ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の回折ピーク<sup>3)</sup>が観測できたが、窯変した面からの回折図形では明確に観測されなかった。かわりに36°付近にメインピークを持つ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の回折ピーク<sup>3)</sup>が観測された。

以上より、テストピース焼成体において観測された窯変は、朱泥土原料中の鉄酸化物が高温水蒸気によって還元されることで生ずることが実証された。また、3.1.3項で非水素炎側のマンセル値が大気下での焼成体と同様であったことから、高温水蒸気はバーナー付近に多量に存在すると思われる。

## 3.2 湯呑形状成形体の水素炎燃焼炉での焼成

### 3.2.1 焼成の目的と水素炎燃焼炉での配置

直方体形状において観察された高温水蒸気による窯変が、曲面を有する成形体の焼成においても発生するか否かを検証するため、排泥鑄込み法によって得られた湯呑形状成形体の焼成を行った。つくやセッター等の耐火物を用いて成形体を水素マイクロアレイバーナーの直上に設置し(図9)、図2の条件で焼成を行った。得られた湯呑焼成体の吸水率は15.4%であった。



図9 焼成前の湯呑形状成形体の設置の様子

### 3.2.2 湯呑焼成体の色合い

底面の外側にのみ、高温水蒸気による窯変が観察された(図 10)。また、焼成体が全体的に白味を帯びていることから、水素炎燃焼炉内の上部と下部で温度差があったものと考えられる。これは、焼成時に成形体の近くに設置した 2 つのリファサーモ(図 9 中の赤色の囲み部)による指示温度に 50℃程度の違いがあったことと矛盾しない。

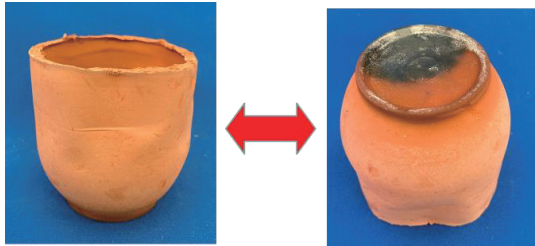


図 10 湯呑焼成体の外観

## 4. 結び

陶磁器産業において将来の脱炭素化に対応した製造プロセスを検討した。水素炎燃焼炉を用いて朱泥土成形体の焼成を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 朱泥土成形体の焼成を行った結果、吸水率 10 % 程度の焼成体が得られた。しかし、さらなる緻密化、温度分布の均一性の課題が明らかになった。
- (2) 真空押出法により成形したテストピース焼成体において窯変が観察され、朱泥土中の鉄酸化物が高温水蒸気により還元を受けたことが機器分析によって明らかとなった。窯変が起きたのが水素炎側のみであり、その反対側は大気雰囲気焼成体と同様の光学的

特性を示したことから、炉内の高温水蒸気の分布に偏りがあると思われる。

- (3) 排泥鑄込み法により成形した湯呑形状焼成体において、底面の外側にのみテストピースと同様の窯変が観察された。焼成時に設置したリファサーモによる指示温度の違い及び表 1 の結果から、高温水蒸気による窯変はある程度の高い温度域で起きるものと考えられる。このため、より広い範囲で窯変を起こすには、耐火物で成形体を覆う等の工夫が必要であると考えられる。
- (4) 今後、試作品を施釉陶磁器へと拡張し、焼成体の耐久性向上の実証実験を行い、水素炎燃焼炉の優位性について検討する。

## 謝辞

水素炎燃焼炉を使用した焼成実験にご協力頂いた名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻小林准教授及び研究室の皆様にご挨拶申し上げます。

## 付記

本研究は、知の拠点あいち重点研究プロジェクトⅡ期の成果活用を目的とした。

## 文献

- 1) 李軍, 小林敬幸, 伊藤猛志郎, 棚橋浩一郎, 松田洋幸, 伊藤賢次, 吉元昭二, 榊原一彦, 宮地光彦, 黄宏宇: 12thAsia-Pacific Conference on Combustion
- 2) 小林雄一, 川野順一: セラミックス, **55**(9),676(2020)
- 3) 渥美太郎, 大毛信吾, 出川強志: 小山工業高等専門学校研究紀要, **48**, 101(2015)