

## 蛙目粘土ーペタライト系土鍋素地の開発

伊藤 隆\*, 西川 孝\*, 榊谷幹雄\*\*

### Development of Donabe Bodies from Gairome Clay and Petalite

Takashi ITO, Takashi NISHIKAWA and Mikio SAKAKIYA

We studied on development of donabe bodies composed of Gairome Clay and Petalite. First, we measured the temperature change at surface of donabe during gas burner heating. As a result, in the case of containing water in the donabe the highest temperature was about 420°C after heating for 21 minutes. Therefore, we expected the thermal expansion measurement at 500°C was enough for evaluating donabe bodies. Second, we investigated low thermal expansion bodies using Gairome Clay and Petalite. As a result, the body composed of Gairome Clay 70% and Petalite(52 mesh pass) 30% fired at 1150°C was low thermal expansion coefficient,  $2.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  at  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ . This body was useful for donabe.

Key words: Donabe Body, Gairome Clay, Petalite, Low Thermal Expansion

#### 1. まえがき

伝統的な伊賀焼土鍋素地は、伊賀地域で産出する蛙目粘土を用いて製造されており、石英ー長石ー粘土系の鉱物組成でできている。この素地は、粒子径が 500 $\mu\text{m}$  以上に達する石英の粗粒を多く含むのが特徴である。

この素地を焼成すると、石英ームライトーガラス質の材料になるため、熱膨張は、現在製造されているペタライト質の土鍋素地に比べると 2~3 倍高い値になる。従って、土鍋として加熱使用すると、小さなクラックの発生は避けられないが、珪酸質耐火物<sup>1)</sup>と同様、粗粒の石英粒を含むため、この粒子に阻まれてクラックが進展せず、破壊には至らない。

しかし、この小さなクラックの発生が消費者からのクレームになることも多く、この問題に対処するため、ペタライトを使用した素地を用いることが行われてきたが、伊賀焼の特徴でもある粗粒の石英

を含む素地ではない。

そこで、粗粒の石英を多く含む伊賀産の蛙目粘土とペタライトの組成系で土鍋素地として使用可能なものを見出すことを目的として、土鍋を実際に加熱した場合の温度変化、蛙目粘土ーペタライト系素地の熱膨張特性などを調べたので報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2. 1 土鍋の加熱による温度変化の測定

伊賀焼業界で製造されている伝統的な伊賀焼土鍋を卓上ガスコンロ (3.5kW) により、空焚き及び水 900ml を入れた状態で加熱した。最も温度の高くなる土鍋の裏側底面の温度変化を熱画像測定装置により測定した。測定は、加熱を始めてから 3 分ごとに土鍋を裏返して行った。

##### 2. 2 蛙目粘土ーペタライト系素地の作製と物性測定

原料は、乾式粉碎された伊賀産蛙目粘土、各種粒度のペタライト及び粘土分の含有量を調整するため、土岐口蛙目粘土 (水簾) を用いた。ペタライトは、

\* 窯業研究室伊賀分室

\*\* 窯業研究室

#52 (52 メッシュ以下), #80 (80 メッシュ以下), #200 (200 メッシュ以下) を用いた. 各原料の化学分析値を表 1 に示す.

これをもとにノルム計算を行い, 各鉱物組成の割合を求めた. この結果に基づき, 各調合において成形性を考慮して, 粘土分の含有量を 40% とし, ペタライトの含有量が 0~50% になるように表 2 の調合を行った. 表 3 に伊賀産蛙目粘土の湿式ふるい分け法による粒度分析結果を示す.

表 1 使用原料の化学組成 (単位: wt%)

	伊賀産 蛙目粘土	土岐口 蛙目粘土	ペタライト
SiO <sub>2</sub>	74.24	50.19	76.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.81	33.53	16.66
TiO <sub>2</sub>	0.31	0.76	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00	1.26	0.04
CaO	0.19	0.18	0.08
MgO	0.09	0.29	0.01
K <sub>2</sub> O	1.93	0.91	0.56
Na <sub>2</sub> O	0.13	Tr.	0.22
Li <sub>2</sub> O	—	—	4.12
Ig.loss	6.85	12.92	1.26

表 2 素地調合割合 (単位: wt%)

名称	ペタライト	伊賀産 蛙目粘土	土岐口 蛙目粘土
P0	0	87.4	12.6
P10	10	70.4	19.6
P20	20	53.4	26.6
P30	30	36.4	33.6
P40	40	19.3	40.7
P50	50	2.4	47.6

表 3 伊賀産蛙目粘土の粒度分析結果

粒度 ( $\mu\text{m}$ )	含有量 (wt%)
>1000	9.7
500~1000	16.0
250~500	13.0
125~250	10.9
63~125	8.1
<63	42.3

各調合物を湿式混合, 石膏型による脱水後, 混練し, 石膏型を用いた押し型成形により試験体を成形した. 焼成は, 電気炉により, 昇温速度 100°C/時, 所定温度での保持 1 時間として, 焼成温度 1100~1250°C で行った. 焼成体の熱膨張は, 7°C/分の昇温速度で測定した. 吸水率は, アルキメデス法により測定した.

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 土鍋の加熱による温度変化

土鍋を加熱した場合の裏側底面の最も温度が高くなる部分における温度変化を調べた結果を図 1 に示す. これから, 空焚きでは, 加熱開始 6 分後には, 600°C 近くまで急速に温度が上昇し, その後は, ゆっくりと上昇するが, 加熱開始 15 分くらいでほぼ安定した温度 (約 620°C) になった.

水を入れた状態では, 水による冷却効果が働くため, 空焚きに比べて温度が上がりやすく, 加熱開始後 18 分くらいでほぼ安定した温度 (約 420°C) になる.

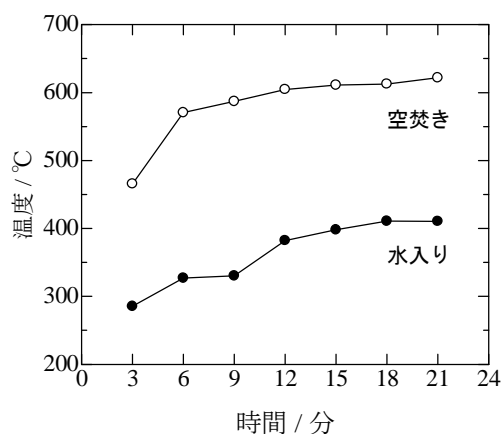


図 1 土鍋裏側底面の温度変化

伝統的な伊賀焼土鍋には, 粗粒の石英が多く含まれており, 石英の  $\alpha$ - $\beta$  転移点である 573°C 付近では, 大きな熱膨張を示す. 空焚きをすると, 数分でこの温度付近になることから, 割れる危険性が高くなるが, 適度に水が入った状態であれば, この温度付近に達することがないため, 割れにくいと考えられる.

#### 3. 2 蛙目粘土-ペタライト系素地の作製と物性

蛙目粘土-ペタライト系素地焼成体の 500°C にお

ける熱膨張及び吸水率を測定した結果を表 4 に示す。ペタライトを 0, 30, 50%含む素地の 1150℃焼成体の熱膨張曲線を図 2 に示す。

これら図表中、素地の名称で P の左側に記載された数字はペタライトの粒度を示す。また、ハイフンの右側の数字は焼成温度を表す。例えば、52P40-1150 は、#52 のペタライトを用い、P40 の調合（ペタライト 40%含有）をし、1150℃で焼成したものである。

図 2 から、ペタライトを含まない素地（P0）は、573℃付近で石英の転移に伴う急激な熱膨張をすることがわかった。3. 1 の結果から、水を入れて実際の使用状態に近くすると、最高でも 500℃に達することはなかった。従って、空焚きをしないという条件であれば、石英の転移点より少し低温の 500℃における素地の熱膨張を比較することで、土鍋としての性能を知ることができると考えられる。従って、以後、線熱膨張係数は 500℃における値とする。

なお、現在市販されているペタライト質の土鍋素地は、ペタライトを約 40%含んでおり、線熱膨張係数は、 $1.5\sim 2.5\times 10^{-6}$  (°C) 程度である。

ペタライト含有量による線熱膨張係数の変化を図 3, 4 及び 5 に示す。これから、10%以上ペタライトを含有する素地では、ペタライト含有量の増加に伴い、大きく熱膨張が低下することがわかった。

また、焼成温度による線熱膨張係数の変化を図 6, 7 及び 8 に示す。これから、全体的に、焼成温度は 1100~1150℃で最も熱膨張が低くなる傾向があり、ペタライトの粒度は粗い方が熱膨張は低いことがわかった。

高価なペタライトの使用量をできるだけ少なくするという観点から、ペタライト含有量が 40%より少ない素地で現在のペタライト質土鍋素地と同等の性能を有するものを見いだす必要がある。

#52 のペタライトを 30%用いた素地（52P30）の線熱膨張係数は、1100℃焼成体が  $2.08\times 10^{-6}$  (°C)、1150℃焼成体が  $2.33\times 10^{-6}$  (°C) となり、かなり低い値を示す。従って、ペタライトの使用量が 30%程度でも土鍋素地として十分利用できると思われる。#80 や#200 のペタライトを用いた素地でも焼成温度 1100℃または 1150℃で線熱膨張係数が  $3\times 10^{-6}$  (°C) 以下のものがあり、かなり低熱膨張性である。

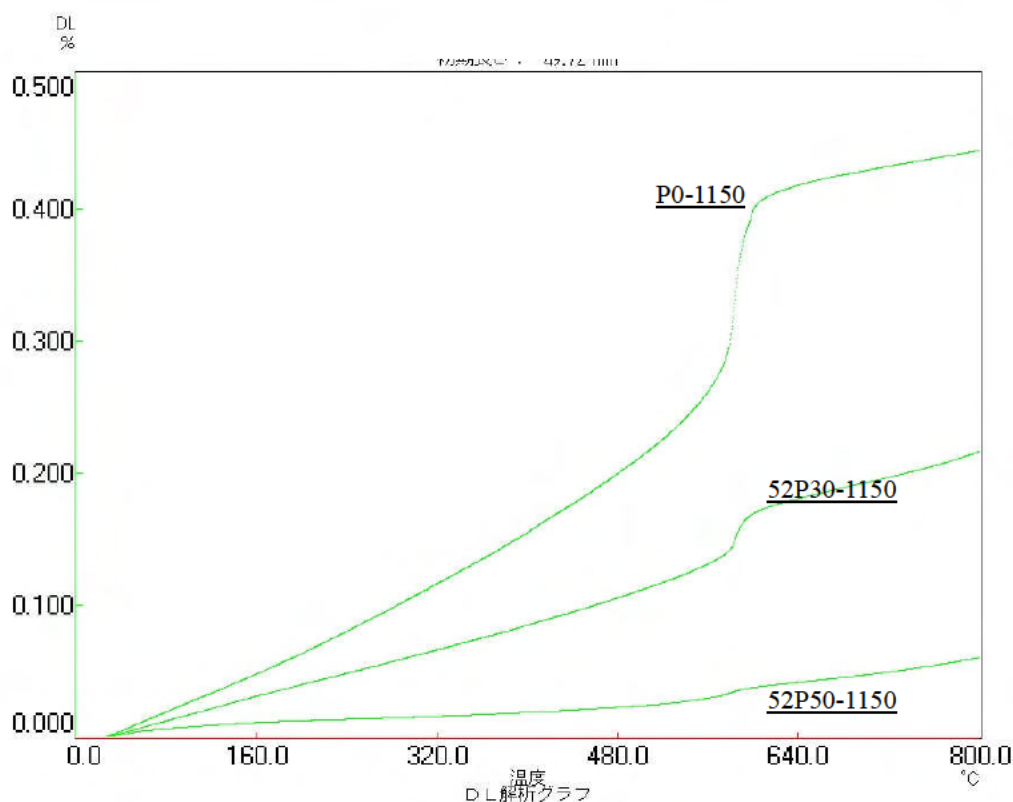


図 2 ペタライト含有量と熱膨張曲線  
(縦軸：線熱膨張率，横軸：測定温度)

平賀<sup>2)</sup>によるペタライト-木節粘土系素地の研究では、#80 (80メッシュ以下)のペタライトを用いているが、ペタライト含有量が30%以下のものは1100~1300℃の焼成体で熱膨張が高くなり、ペタライトの効果がないとされている。

粗粒の石英粒を含む素地では、石英粒の近傍には焼成の際に石英の $\alpha$ - $\beta$ 転移に伴う体積変化によってマイクロクラックが発生し、転移温度の573℃以下の温度領域では低熱膨張化<sup>3)</sup>することが考えられる。川合ら<sup>4)</sup>によれば、石英の平均粒子径が15 $\mu$ m以上であれば、マイクロクラックの発生により、低熱膨張化するとされている。

しかし、平賀によるペタライト-木節粘土系では、木節粘土は水簸物を用いており、石英の含有量は少なく、ペタライトに含まれる石英が少々存在するだけで、マイクロクラックを多く発生するような粗粒の石英は少ないものと考えられる。また、この熱膨張曲線は、かなり直線的で石英の転移に伴う屈曲は小さい。従って、石英粒のマイクロクラックによる低熱膨張化効果は少ないものと思われる。

このことから、ペタライト-木節粘土系では、ペタライト含有量が30%以下の素地は熱膨張が高くなると推定される。

一方、粗粒の石英を多く含む蛙目粘土とペタライ

表4 各素地の熱膨張及び吸水率測定結果

焼成温度 (°C)	名称	線熱膨張係数 (°C) $\times 10^{-6}$	吸水率 (%)	名称	線熱膨張係数 (°C) $\times 10^{-6}$	吸水率 (%)	名称	線熱膨張係数 (°C) $\times 10^{-6}$	吸水率 (%)
1100	P0	5.44	18.60	P0	左参照	左参照	P0	左参照	左参照
1100	52P10	4.41	15.24	80P10	4.81	14.64	200P10	4.33	14.63
1100	52P20	3.80	13.88	80P20	3.68	12.97	200P20	3.75	12.35
1100	52P30	2.08	13.31	80P30	2.79	11.25	200P30	2.75	10.87
1100	52P40	1.17	12.91	80P40	1.97	11.21	200P40	2.15	10.50
1100	52P50	0.56	12.91	80P50	1.45	12.05	200P50	1.47	11.80
1150	P0	4.45	17.25	P0	左参照	左参照	P0	左参照	左参照
1150	52P10	5.37	14.60	80P10	4.92	13.76	200P10	5.43	13.87
1150	52P20	3.65	13.45	80P20	4.13	12.20	200P20	4.02	11.57
1150	52P30	2.33	12.56	80P30	2.83	10.74	200P30	3.30	10.19
1150	52P40	1.18	11.28	80P40	1.93	10.87	200P40	2.18	10.10
1150	52P50	0.50	12.87	80P50	1.49	11.88	200P50	1.76	11.28
1200	P0	4.85	16.63	P0	左参照	左参照	P0	左参照	左参照
1200	52P10	5.31	13.66	80P10	5.16	12.77	200P10	5.16	12.74
1200	52P20	3.98	11.84	80P20	4.47	10.34	200P20	4.23	9.67
1200	52P30	2.72	11.20	80P30	3.60	8.23	200P30	3.30	7.10
1200	52P40	1.62	10.86	80P40	2.09	8.17	200P40	2.81	6.80
1200	52P50	0.60	11.97	80P50	1.17	9.78	200P50	2.11	9.14
1250	P0	4.87	15.17	P0	左参照	左参照	P0	左参照	左参照
1250	52P10	5.78	12.48	80P10	4.80	11.83	200P10	4.50	12.15
1250	52P20	4.42	10.25	80P20	4.28	8.90	200P20	4.21	7.52
1250	52P30	3.43	8.41	80P30	3.84	4.99	200P30	3.70	3.42
1250	52P40	1.58	8.92	80P40	2.46	4.00	200P40	2.65	2.77
1250	52P50	0.72	9.59	80P50	1.33	5.41	200P50	1.66	4.61

トを用いた素地では、粗粒の石英粒近傍に発生したマイクロクラックにより低熱膨張化すると考えられる。図9に52P30の1150℃焼成体破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。石英粒周辺に明らかにマイクロクラックの存在が認められる。

従って、ペタライトを30%含有する素地でも、熱膨張が低く、十分、土鍋として利用できる状態になっている。

吸水率は、同じ焼成温度で比較すると、ペタライトを使用した素地(P10~P50)の方が使用しない素地(P0)よりも低く、ペタライトの焼結効果が現れている。しかし、焼成温度1150℃及び1200℃におけるペタライトを使用した素地の吸水率は、10%前後であり、市販のペタライト質土鍋素地とほとんど同じである。

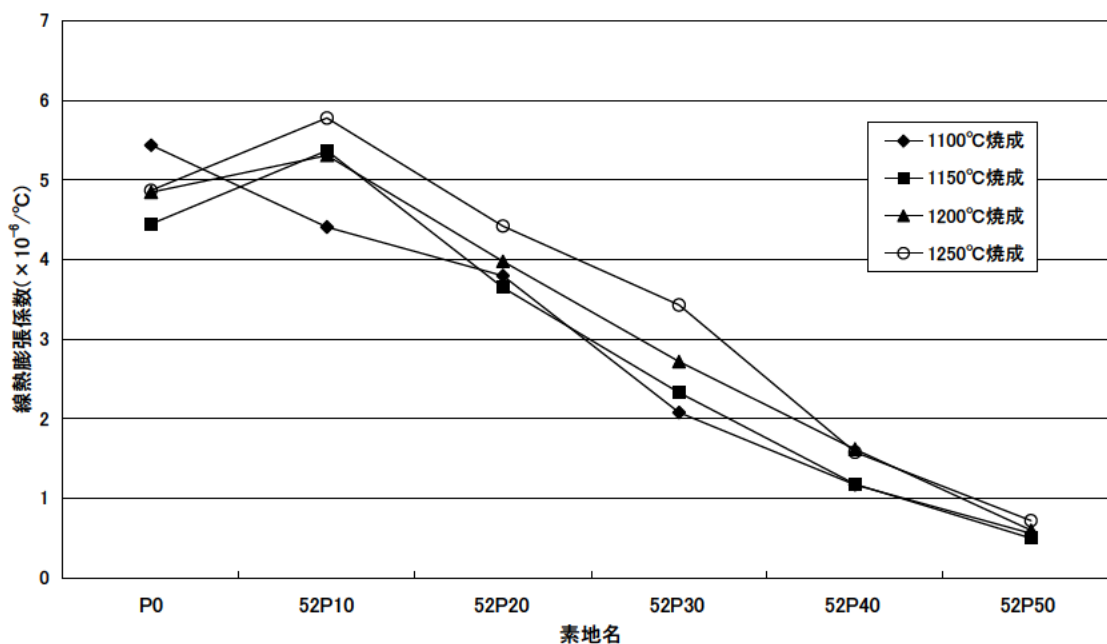


図3 #52 ペタライト含有量による線熱膨張係数の変化

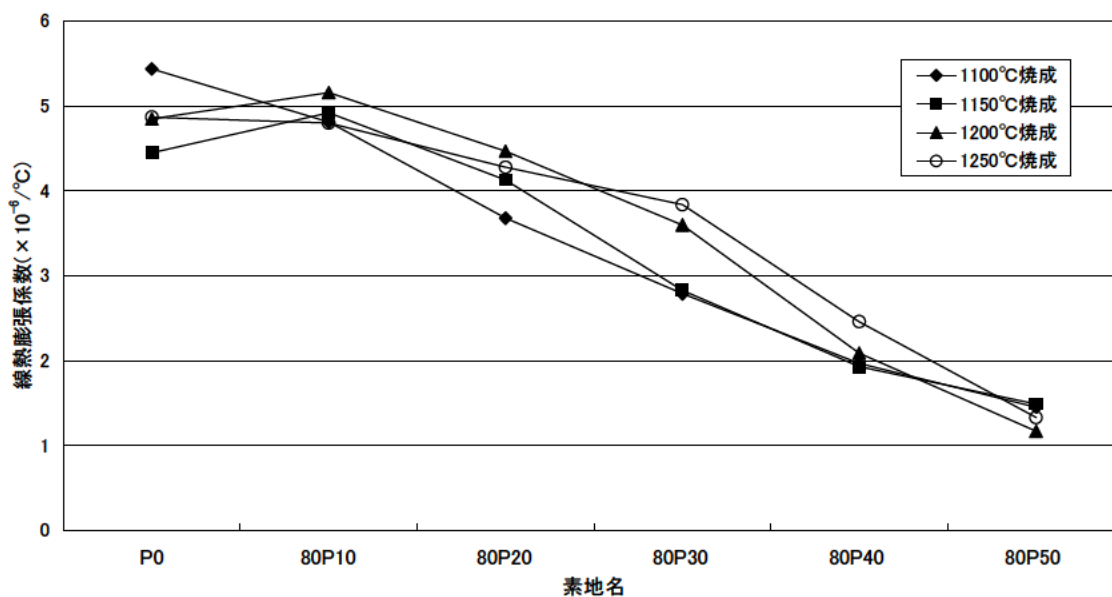


図4 #80 ペタライト含有量による線熱膨張係数の変化

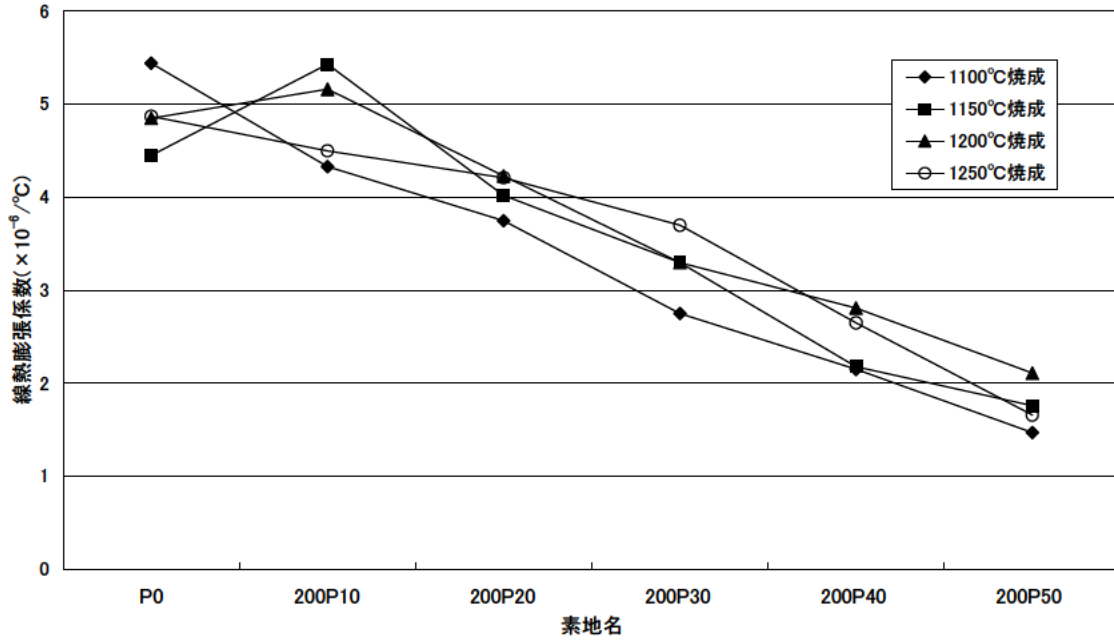


図5 #200 ペタライト含有量による線熱膨張係数の変化

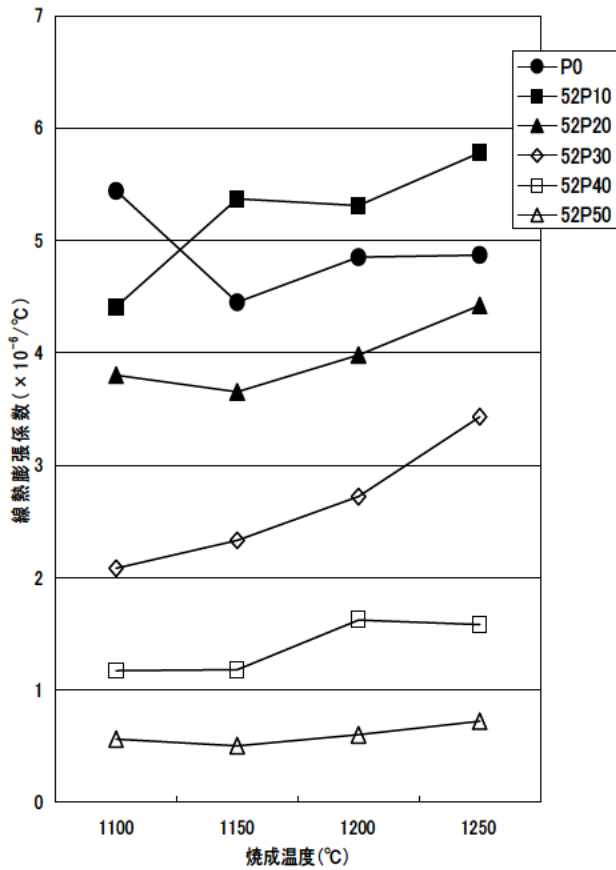


図6 焼成温度による線熱膨張係数の変化 (#52 ペタライト使用素地)

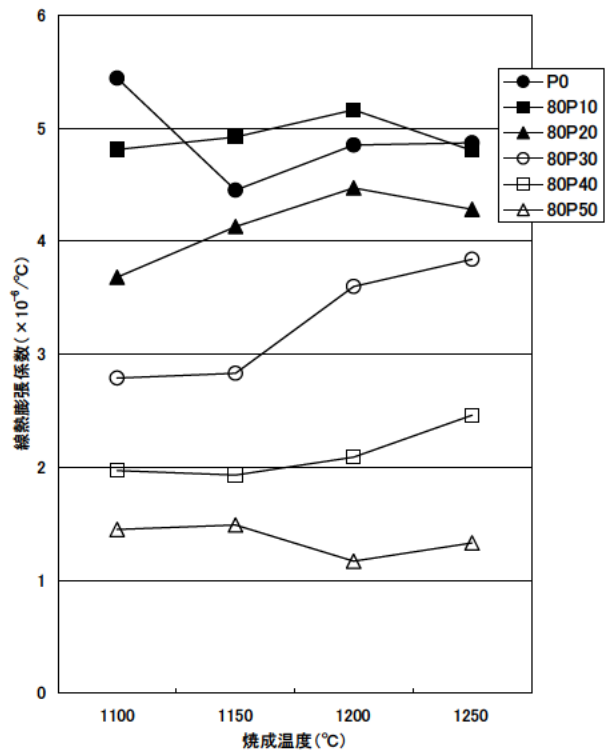


図7 焼成温度による線熱膨張係数の変化 (#80 ペタライト使用素地)

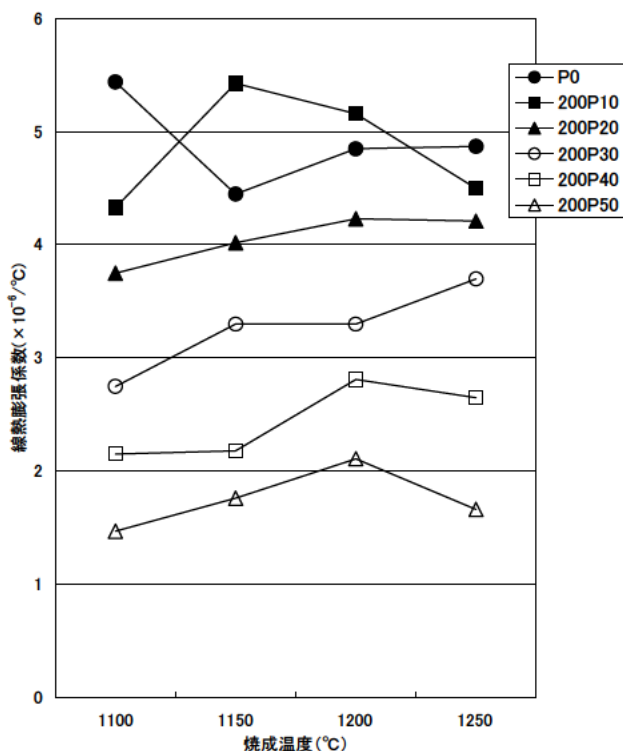


図8 焼成温度による線熱膨張係数の変化  
(#200 ペタライト使用素地)

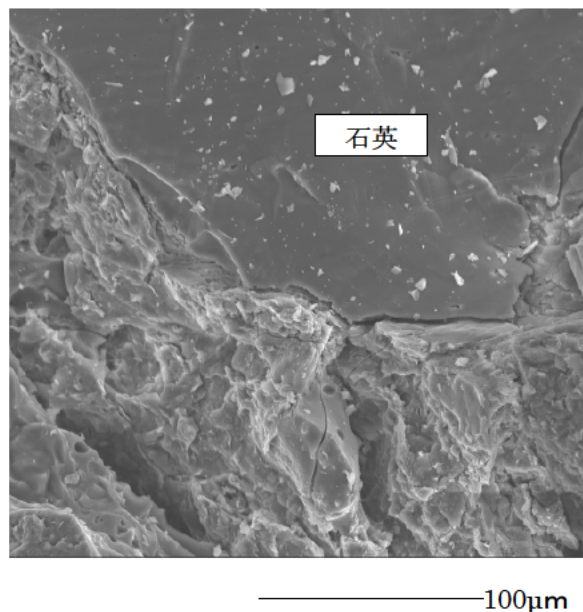


図9 52P30-1150 破断面のSEM画像

### 3. まとめ

- (1)土鍋をガスコンロで加熱したとき、空焚きでは、600℃以上になるが、水を入れた状態では、420℃程度にしかならなかった。
- (2)空焚きをしないという条件であれば、石英の転移点より少し低温の 500℃における素地の熱膨張を比較することで、土鍋としての性能を知ることができると考えられた。
- (3)#52のペタライトを30%用いた素地(52P30)の熱膨張係数は、市販のペタライト質土鍋素地と同等であり、土鍋素地として十分利用できると思われる。
- (4)蛙目粘土-ペタライト系素地では、含有する粗粒の石英粒近傍に発生するマイクロクラックによる低熱膨張化が作用していると考えられた。

### 参考文献

- 1)吉木文平：“耐火物工学”. 技報堂出版, p246(1982)
- 2)平賀豊：“耐熱陶磁器素地の研究(第1報) ペタライト-木節粘土系素地について”. 三窯試年報, vol.7,p71-80(1972)
- 3)山井巖：“耐熱衝撃性セラミックス”. 名古屋工業大学窯業技術研究施設年報, vol.10,p21-34(1983)
- 4)川合和之ほか：“建築用長石質陶磁器の熱膨張に及ぼす因子”. 日本セラミックス協会学術論文誌, 101(3),p305-308(1993)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としていません)