

様々な粒径の合成コーディエライトを配合した伊賀焼耐熱素地の開発

丸林良嗣*, 榎谷幹雄*, 新島聖治*

Development of Igayaki Body Containing Synthetic Cordierite with Various Particle Size

Ryoji MARUBAYASHI, Mikio SAKAKIYA and Seiji NIJIMA

This paper reports effect of synthetic cordierite with various particle size on the thermal shock resistance of Igayaki body. Addition of synthetic cordierite caused a decline of thermal expansion of the body. Therefore the damage of earthenware pot was evaluated by a thermal shock test. In result, it related the modulus of elasticity and the strength of destruction. Furthermore we attempted to increase the porosity for the purpose of decline for modulus of elasticity. As a result, high thermal resistance earthenware pot was obtained.

Key words: Synthetic Cordierite, Particle Size, Thermal Shock Resistance, Elastic Modulus, Earthenware Pot

1. はじめに

三重県内で生産される土鍋の全国シェアは約80%と言われている。その土鍋の大部分には、天然鉱物であり焼成後に低熱膨張化を起こすペタライト（葉長石， $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ）が使われている。このリチウムを含有するペタライトは主にジンバブエから輸入されているが、今後の資源情勢等の変化により入手が困難となる可能性があり、また、リチウムイオン電池等の原料であるリチウム化合物の価格高騰もあり^{1,2)}、ペタライトを代替する土鍋原料の確保が必須となっている³⁻⁶⁾。

一方、伝統的な伊賀焼耐熱素地は、ペタライトを使用せず伊賀地域で産出する耐火度の高い粘土を使用したものであり、比較的粗い石英を含有することから空隙が多く多孔質な素地が特徴である。しかし、多孔質であるがゆえに汚れの付着やカビの発生の原因となっていることから吸水率の低い素地が求められている⁷⁾。また、ペタライト質土鍋に比べて熱膨張係数が2~4倍程度大きいためよ

* 窯業研究室伊賀分室

り高い耐熱性が求められている⁸⁾。

以上の課題を解決するためにこれまで低熱膨張材料である合成コーディエライトに注目し、伊賀焼に使われる粘土にコーディエライトを添加し高い耐熱性と低い吸水率を目指して素地の検討を行ってきた^{8,9)}ものの、十分な耐熱衝撃性を有し、かつ吸水率が低く目止めが不要な素地は得られていない。

そこで本研究では、素地の耐熱衝撃性を向上させるために熱膨張率、弾性率を低減し、かつ、汚れの発生抑制や目止めが不要となるように吸水率を低減させることを目的とした。そのため、まずは粗粒コーディエライトを添加し、気孔率を増加させて弾性率を低減しつつ、吸水率の低減のために細粒コーディエライトを添加するとともにその添加量を検討し、素地の評価を行ったうえで最適な配合において試作品を作製した。

2. 実験方法

2. 1 使用原料

粘土は伊賀焼土鍋用として一般に用いられている水簾された木節粘土を使用した。合成コーディエライトは粒径の異なる4種類(AC-10(1.3 mm), AC-20 (283 μm), C-60 (92 μm), A-100 (63 μm))を使用した。なお、以降AC-10とAC-20を粗粒、それ以外を細粒コーディエライトと呼ぶこととする。また、焼結助剤はカリウムを多く含むインドカリ長石を使用し、市販素地はペタライトを含む土鍋用ペタライト素地とペタライトを含まない市販土鍋素地を使用した。

2. 2 試験体の作製方法

2. 2. 1 石膏型による試験体の作製

熱膨張率、吸水率、気孔率の測定のために用いる試験体は、粉体状態の粘土、コーディエライト、焼結助剤を所定量計量し、ビニールパック中で十分に混合した後、一定量の水を添加して手練を行ったものを60×45 mmの石膏型により成形した。試験体を110 °Cにて12 h以上乾燥させた後、酸化雰囲気電気炉において、100 °C / hにて1200 °Cまで昇温し、そのまま0.5 h保持した後、炉冷を行った。

2. 2. 2 粉体プレス成形による試験体の作製

曲げ強度の測定のために用いる試験体は、2.2.1節と同様に粉体を混合した後、120×25 mmの金型にて300 kgf / cm²の圧力を30 secかけてプレス成形し作製した。また、焼成は2.2.1節と同様に1200 °Cとした。

2. 2. 3 土鍋の試作

土鍋の試作にあたっては、手引き電動ロクロにて成形を行った。成形した土鍋は常温で3日程度乾燥させ、110 °Cにて12 h以上乾燥させた後、昇温速度100 °C / hで750 °Cまで昇温し素焼きを行った。その後、スプレーガンを用いて施釉し、2.2.1節と同様に1200 °Cにて焼成した。なお、釉薬は過去にコーディエライト土鍋用に開発した飴釉を用いた⁹⁾。

2. 3 評価方法

2. 3. 1 熱膨張の測定

熱膨張の測定は、焼成した試験片から約50×6×6 mmの角柱を切り出し、25 °Cから600 °Cまで7 °C / minで昇温した時の熱膨張率を測定し、熱膨張係数を算出した。

2. 3. 2 吸水率及び気孔率の測定

吸水率及び気孔率の測定は、JIS A 1509-3¹⁰⁾に準拠し、煮沸法により測定を行った。

2. 3. 3 曲げ強度の測定

強度の測定は、JIS A 1509-4¹¹⁾に準拠し、3点曲げにて行った。また、簡易的な弾性率を求めるために、曲げ強度試験の荷重-変位曲線において、最大点荷重の20 %と80 %の2地点にて傾きを算出し、それをここでの弾性率と定義し、各素地の相対比較に用いた。

2. 3. 4 耐熱試験

熱衝撃試験は、試作した土鍋を用いて、JIS S 2400¹²⁾に準拠し温度差350 °Cにて実施し、目視にて割れ、ひび等の欠点の有無を確認した。また、実際の使用を想定し、市販の熱容量3.3 kW相当の内炎式卓上カセットコンロを使い、直火にて空焚き試験を行った。また、一定量の水を張った状態で加熱し、沸騰の可否を確認する沸騰試験を行った。これらについて、土鍋に発生する割れ等の観察をした。

2. 4 検討内容

2. 4. 1 粗粒コーディエライトの添加

これまでの検討において、土鍋の耐熱衝撃性には熱膨張係数以外にも破壊強度や弾性率、気孔率などが影響を与えていると考えられ、中でも素地の持つ高い弾性率は、素地がたわみにくいことで熱衝撃に対して不利に働いていると考えられる⁹⁾。また、一般に気孔率と弾性率は負の比例関係にあることから¹³⁾、ここでは気孔率を上げ弾性率を下げることを目的に粗粒コーディエライトを添加して耐熱性に与える影響を確認した。

2. 4. 2 細粒コーディエライトの添加

これまでの研究において、粘土、コーディエライト、インドカリ長石の量を固定したままコーディエライトの種類を変えると吸水率が変化し、特にC-60よりも更に細かいA-100を用いると1.1 %吸水率が低下することがわかっている⁸⁾。そのためここでは、吸水率の低減を目指して細かいコーディエライトを使用するとともに、吸水率の低減のためにコーディエライト添加量も減らした。

2. 4. 3 コーディエライト添加量

2.4.2節までの検討では、吸水率の低減を目指してきたが、それに伴って耐熱衝撃性が低下する傾向が確認されたため、ここでは、低い吸水率を保ちながら熱膨張係数の低減のためにコーディエラ

イトを増加させて、耐熱衝撃性の向上を試みた。

なお、2.4.1~2.4.3 節のそれぞれの検討段階にて、成形性、吸水率、耐熱衝撃温度差等を考慮し最適な配合にて 8 号土鍋試験体を作製し、耐熱試験を実施したうえで検討を進めた。

2. 4. 4 耐熱衝撃温度差の算出

耐熱衝撃温度差は、素地が耐えうる最大の温度差であり、素地の耐熱性に関する性能評価に有用であると考えられており、一般に、陶磁器の耐熱衝撃性評価において、急冷時に物体が耐えうる最大の温度差 ΔT は (1) 式のように表わされる^{14,15)}

$$\Delta T = \sigma (1 - \mu) S / E \alpha \quad \dots (1)$$

ここで、 σ : 破壊強度, E : 弾性率, α : 熱膨張係数, μ : ポアソン比, S : 形状係数を示す。

(1)式から、耐熱衝撃性は熱膨張係数以外にも、気孔率や均一性などによって決まる組織としての強度や弾性率といったその他の要因によっても大きく影響されると考えられる。

ここでの計算については、破壊強度は曲げ強度の値を用い、またポアソン比は一般的なセラミックスの数値として $\mu = 0.25$ とし¹⁵⁾、形状係数は、評価した曲げ強度試験片の形状が同一であることから $S = 1$ とした。

なお、弾性率の算出は先に示したとおり荷重変位曲線から計算した簡易的なものであり、ここでの各素地の相対評価には有用であるが、絶対値ではなく、また、そこから算出される ΔT (熱衝撃温度差) についても、相対比較の参考値として示していることを付記する。

3. 結果と考察

3. 1 粗粒コーディエライトの添加が素地の物性に及ぼす影響

表 1, 2 に各配合と物性値の一覧をそれぞれ示す。なお、表中の素地の成形性の評価基準は、特に良好 (◎), 良好 (○), 不適 (△), 不可 (×) の 4 種類に分類した。No.00 はこれまでの検討での基本配合であり^{8,9)}、これをベースとして、細粒コーディエライト C-60 を粗粒コーディエライト AC-10 にて置換したところ、置換量が 10%, 20%, 30% と増加するにしたがって、熱膨張係数はそれぞれ 3.16, 3.31, $2.67 \times 10^{-6} / K$ と小さくなる傾向が見られた。これは、細粒コーディエライトの場合、粘土や長石とコーディエライトが少なからず

反応し、低熱膨張材料であるコーディエライトの絶対量が減少していることが一因と考えられる。

しかし、吸水率は粗粒コーディエライトの置換量の増加に伴って 12.5%, 14.2%, 16.1% と高くなる傾向がみられた。これは、コーディエライト自身の吸水率が比較的高いことと粗い粒子による空隙の増加が考えられ、気孔率の値が粗粒コーディエライトの置換量の増加に伴って 23.7%, 26.3%, 28.5% と大きくなることから説明付けられる。なお、AC-10 の添加量を増やしていくと成形性が低下していくため、実用上は多くても 10% が限界だと考えられる。

そのため、粗粒コーディエライトは 10% としたまま No.14 として AC-20 を使用したところ吸水率が 11.6% と最も低く、耐熱衝撃温度差は No.11 の 743 K に対して No.14 は 761 K と高かったためこの配合にて 8 号鍋試験体を作製し評価を行った。その結果、空焚き試験においては、割れが発生し、沸騰試験では一定時間内に沸騰が起こらず吸水率を更に低減する必要がみられた。

表 1 粗粒コーディエライト素地の配合と成形性

No.	木節 粘土	コーディエライト種類				イト加 長石	成形性
		AC-10 1.3mm	AC-20 283 μ m	C-60 92 μ m	A-100 63 μ m		
00	50	-	-	30	-	20	◎
11	50	10	-	20	-	20	○
12	50	20	-	10	-	20	△
13	50	30	-	-	-	20	×
14	50	10	10	10	-	20	○

表 2 粗粒コーディエライト素地の各物性値

No.	吸水率	気孔率	熱膨張 係数	曲げ 強度	弾性率 (参考値)	収縮率	耐熱衝撃 温度差 (参考値)
	%	%	$\times 10^{-6} / (K)$ 600°C	MPa	GPa	%	$\Delta T / K$
00	6.4	13.0	3.87	17.0	8.9	5.1	370
11	12.5	23.7	3.16	9.7	3.1	4.9	743
12	14.2	26.3	3.31	5.9	1.9	4.0	724
13	16.1	28.5	2.67	3.8	1.1	3.1	972
14	11.6	22.5	3.37	8.6	2.5	4.4	761

3. 2 細粒コーディエライトの添加が素地の物性に及ぼす影響

表 3, 4 に各配合と物性値の一覧を示す。2.4.2 節に記載したとおり、No.00 に対して No.20 のように C-60 を A-100 で置換すると吸水率が 1.1% 低下することから、No.21, No.22, No.23 に対してそれぞれ No.24, No.25, No.26 にて同様に置換したところ、吸水率はそれぞれ 0.8%, 0.7%, 0.5%

低下することが分かった。そのため以下の検討においては、C-60にかわり A-100 を使用することとした。

No.24, No.25, No.26 において耐熱衝撃温度差 ΔT はそれぞれ 763 K, 537 K, 608 K と No.24 が最も大きかったが、ここでは吸水率を優先し吸水率が 5.8 % と最も低い No.26 配合にて 8 号鍋試験体を作製し耐熱試験を実施した。その結果、沸騰試験では沸騰が起こったものの空焚きで割れが発生した。そのため、吸水率をある程度低く保ったまま再度コーディエライトの添加量を増加させて、熱膨張係数を低減し、耐熱衝撃性を向上させる必要がみられた。

表 3 細粒コーディエライト素地の配合と成形性

No.	木節 粘土	コーディエライト種類				イト加 長石	成形性
		AC-10 1.3mm	AC-20 283 μ m	C-60 92 μ m	A-100 63 μ m		
00	50	-	-	30	-	20	◎
20	50	-	-	-	30	20	◎
21	60	10	-	10	-	20	○
22	60	-	10	10	-	20	◎
23	60	5	5	10	-	20	◎
24	60	10	-	-	10	20	○
25	60	-	10	-	10	20	◎
26	60	5	5	-	10	20	◎

表 4 細粒コーディエライト素地の各物性値

No.	吸水率 %	気孔率 %	熱膨張 係数 $\times 10^{-6}/(K)$ 600°C	曲げ強度 MPa	弾性率 (参考値) GPa	収縮率 %	耐熱衝撃 温度差 (参考値) $\Delta T/K$
20	5.3	11.0	3.84	20.4	6.7	5.5	597
21	8.3	16.8	3.63	8.0	2.5	6.7	652
22	7.0	14.3	4.11	16.1	4.7	7.1	624
23	6.3	13.0	4.06	9.1	3.0	7.0	570
24	7.5	15.4	3.77	7.6	2.0	6.9	763
25	6.3	13.0	4.14	15.9	5.4	7.2	537
26	5.8	12.2	3.79	9.8	3.2	7.1	608

表 6 コーディエライト量を変えた素地の各物性値と 8 号鍋試験体での試験結果

No.	吸水率 %	気孔率 %	熱膨張 係数 $\times 10^{-6}/(K)$ 600°C	曲げ強度 MPa	弾性率 (参考値) GPa	収縮率 %	耐熱衝撃 温度差 (参考値) $\Delta T/K$	8号鍋試験体		
								沸騰試験	空焚き試験	JIS耐熱
00	6.4	13.0	3.87	17.0	8.9	5.1	370	×割れ	○	○
30	14.9	26.6	2.75	14.7	3.7	1.9	1092	×沸騰せず	○	○
31	9.0	17.8	3.34	10.3	3.0	5.0	761	○	×	-
32	7.6	15.3	3.74	15.6	4.6	5.0	676	×割れ	-	-
33	8.1	16.2	3.67	12.8	3.7	5.0	705	×割れ	-	-
34	10.6	20.5	3.28	8.7	2.4	3.1	826	○	○	○
35	9.5	18.7	3.33	12.7	3.6	3.5	797	×沸騰せず	○	-

3.3 コーディエライトの添加量が素地の物性に及ぼす影響

表 5, 6 に各配合と物性値の一覧を示す。3.2 節の No.26 の配合から吸水率の増加に影響を与えにくい細粒コーディエライト A-100 を中心としてコーディエライトの添加量をそれぞれ 30, 40, 50 % と増加させたところ耐熱衝撃温度差は高い順に No.30 (1092 K), No.34 (826 K), No.35 (797 K), No.31 (761 K), No.33 (705 K), No.32 (676 K) であった。この 6 配合のうち No.30, No.35 は成形性が不適でかつ 8 号鍋試験体での沸騰試験で沸騰が起こらなかった。また、耐熱衝撃温度差の小さい No.32 と No.33 では沸騰試験で割れが発生した。コーディエライト 30 % の No.31 では、空焚き試験において、割れが発生したもののコーディエライト 40 % の No.34 では空焚き試験、沸騰試験、JIS での耐熱試験をクリアしたためこれを最適配合とし試作品の作製を行った。なお、No.30 の配合は既報⁹⁾にて試作を行ったものであり比較のために記載した。

表 5 コーディエライト量を変えた素地の配合と成形性

No.	木節 粘土	コーディエライト種類				イト加 長石	成形性
		AC-10 1.3mm	AC-20 283 μ m	C-60 92 μ m	A-100 63 μ m		
00	50	-	-	30	-	20	◎
30	40	-	-	50	-	10	△
31	60	5	10	-	15	10	◎
32	50	-	15	-	15	20	◎
33	50	2.5	12.5	-	15	20	◎
34	50	5	10	-	25	10	○
35	40	5	10	-	25	20	△

3. 4 市販品との比較

表 7 に今回の試作品 (No.34) とその他市販素地等の物性の比較を示す. 耐熱衝撃温度差を比較するとペタライト素地が 1307 K と最も高く, 試作品は 826 K であった. これは, これまでの基本配合 (No.00, コーディエライト 30%) の 370 K やペタライトを含まない市販土鍋素地の 211 K に比べると大きな数値であり耐熱衝撃性は高まったものと考えられる.

表 7 市販素地と試作品の各物性値

素地種類	吸水率 %	気孔率 %	熱膨張 係数 $\times 10^{-6}/(K)$ 600°C	曲げ強度 MPa	弾性率 (参考値) GPa	収縮率 %	耐熱衝撃 温度差 (参考値) $\Delta T/K$
基本配合(No.00)	6.4	13.0	3.87	17.0	8.9	5.1	370
試作品(No.34)	10.6	20.5	3.28	8.7	2.4	3.1	826
ペタライト素地	8.7	17.6	1.78	28.0	9.0	4.7	1307
市販土鍋素地	13.4	26.0	6.74	6.1	3.2	2.1	211

次に, 市販素地と今回検討した素地すべての曲げ強度と弾性率の関係を図 1 に示す. 図中の数字は試料番号を示す. これによると, 曲げ強度と弾性率の関係は正比例の関係にあり基本的には曲げ強度が高いものは弾性率が高くなる傾向が見られた. ここで, 2.4.4 節の (1) 式を考えると弾性率が小さくて, 曲げ強度が大きいものほど耐熱衝撃温度差 ΔT は大きくなることから, 図 1 での回帰曲線より上部に位置する素地は, 下部に位置するものよりも耐熱衝撃性が高くなることを意味している. 例えば, ペタライト素地と基本配合 (No.00) と比較すると弾性率は同程度であるが, 曲げ強度に差があるため ΔT への影響が大きいと考えられる.

また, 図 2 には, 耐熱衝撃温度差と気孔率の関係を示す. ペタライト素地と市販土鍋素地を除いた全てのコーディエライト含有素地は気孔率が大きくなるにしたがって耐熱衝撃温度差が大きくなっていることがわかる. 気孔率の高い No.13, No.30, No.12 は前述したように成形性に問題があるため除外すると, 気孔率が 20.5% の試作品 (No.34) 素地の耐熱衝撃性が高くなっている. 一方, No.11, 14 については気孔率がそれぞれ 23.7%, 22.5% と大きく吸水率は 12.5%, 11.6% と No.34

の 10.6% と比べて少し大きくなっていることから 8 号土鍋試験体で沸騰しなかったと考えられる. これらのことから, 耐熱衝撃温度差は高いほうが望ましいが, 気孔率を上げすぎると吸水率も上昇し土鍋としての機能を満たさなくなるため, 気孔率は 20% 程度が望ましいと考えられる.

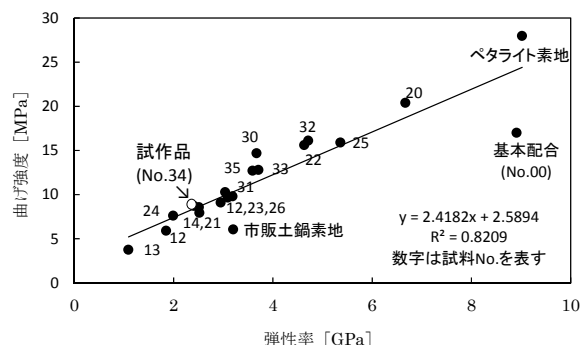


図 1 各素地の曲げ強度と弾性率の関係

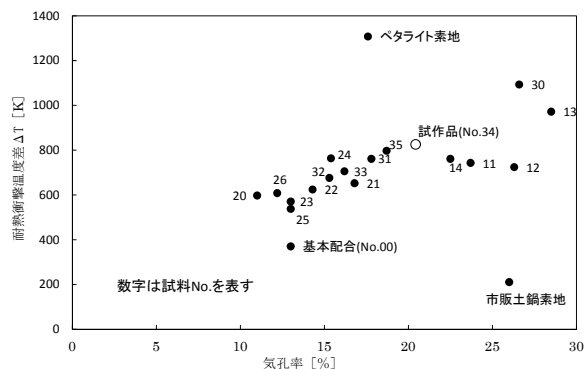


図 2 各素地の耐熱衝撃温度差と気孔率の関係

3. 5 8 号土鍋試作品

これまでの結果から耐熱衝撃性が高く, 比較的吸水率の低い No.34 配合にて, 図 3 に示す 8 号土鍋を試作した. この土鍋において, 沸騰試験, 空焚き試験及び JIS の温度差 350 °C の耐熱試験を実施し割れ等の発生がないことを確認した.



図 3 8 号土鍋試作品

4. まとめ

様々な粒径の合成コーディエライトを伊賀焼素地に添加し、耐熱衝撃性等の評価を実施した結果、次のことが明らかになった。

- ・耐熱衝撃温度差を算出することにより熱膨張係数だけでなく弾性率や強度をも加味した耐熱性の評価が可能となった。
- ・収縮率が小さくすなわち気孔率が高く（弾性率は低くなる）、かつ、熱膨張係数が低い材料が耐熱衝撃温度差 ΔT を高めることが実験的に証明された。
- ・コーディエライトを 40%含有する気孔率 20.5%の素地 (No.34) において、実用に耐えうる土鍋が作製可能なことが確認された。

参考文献

- 1) 野澤哲夫：“ポスト Li イオン電池，急加速”。日経エレクトロニクス 2 月号. p30 (2017)
- 2) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：‘鉱物資源マテリアルフロー 2014’。p86(2015)
- 3) 秋月俊彦ほか：“新規な耐熱素材の開発”。長崎県窯業技術センター平成 22 年度研究報告, 58, p7-10(2010)
- 4) 安達直己ほか：“低熱膨張材料の高機能化とその製品化”。岐阜県セラミックス研究所研究報告, p25-28(2012)
- 5) 梶原秀志ほか：“土鍋用新素材の開発”。長崎県窯業技術センター平成 25 年度研究報告, 61, p15-19(2013)
- 6) 秋月俊彦ほか：“コーディエライト質耐熱磁器の開発・試作”。長崎県窯業技術センター平成 25 年度研究報告, 61, p26-29(2013)
- 7) 榑谷幹雄ほか：“多孔質な伊賀焼素地の目止め技術” 三重県工業研究所研究報告, 33, p92-95(2013)
- 8) 丸林良嗣ほか：“耐熱衝撃性向上及び吸水率低減を目的とした伊賀焼素地への合成コーディエライト添加の効果”。三重県工業研究所研究報告, 39, p86-92(2015)
- 9) 丸林良嗣ほか：“合成コーディエ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, 40, p95-100(2016)
- 10) 日本工業規格 JIS A 1509-3：“セラミックタイル試験方法-第 3 部：吸水率，見掛け気孔率及びかさ密度の測定方法”。一般財団法人日本規格協会(2014)
- 11) 日本工業規格 JIS A 1509-4：“セラミックタイル試験方法-第 4 部：曲げ破壊荷重及び曲げ強度の測定方法”。一般財団法人日本規格協会(2014)
- 12) 日本工業規格 JIS S 2400：“陶磁器製耐熱食器”。一般財団法人日本規格協会(2000)
- 13) 社団法人日本セラミックス協会編：“セラミック工学ハンドブック[基礎]”。p313(2002)
- 14) 稲垣順一：“土鍋素地の耐熱衝撃抵抗性評価”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 29, p91-95(2005)
- 15) 素木洋一：“入門ファインセラミックス製造技術”。技報堂出版株式会社, p80-83(1984)