

## 伊賀焼の風合いを有する多孔質高強度素地の開発

真弓 悠\*, 岡本康男\*, 西川 孝\*

Development of Porous Ceramics with High Mechanical Strength and Igayaki Texture

Yutaka MAYUMI, Yasuo OKAMOTO and Takashi NISHIKAWA

In this study, some bodies for heat-resistant ceramics of 12 wt% doped K-feldspar were prepared by firing in reducing atmosphere at the temperature from 1160 to 1240 °C. K-feldspar was doped by 12 wt% and MgCO<sub>3</sub> of which dope range was from 10 to 30 wt% was added in the bodies. Although the water absorption rate of the developed sample with 30 wt% MgCO<sub>3</sub> was the same as that of an existing sample of non MgCO<sub>3</sub>, the mechanical strength of the developed sample was about 20 % larger than that of the existing sample.

Key words: Porous Ceramics, Mechanical Strength, Igayaki Texture, Water Absorption Rate, MgCO<sub>3</sub>

### 1. はじめに

伝統的な伊賀焼製品には、地元で産出する耐火性に優れた陶土を利用した土鍋や和食器などがある。このような伊賀焼製品は土ものと呼ばれ<sup>1)</sup>、石英や長石などの粗粒子を含み、多孔質であるため耐熱性に優れる。粗粒子を含むことで特徴的な風合いを有しており、特に素地へ鈹目<sup>2)</sup>を施した部分は、粗粒子の存在がより際立つ。しかし、伝統的な伊賀焼製品の素地は多孔質であるため吸水性があり、また機械的強度は高くない。一般的に、吸水率の値と強度はトレードオフの関係にあり、吸水率を維持したまま高強度化することは難しい。これまで、当室では伊賀焼素地の高強度化を目的に、シリカゾルの含浸による素地の高強度化<sup>3)</sup>などを検討してきたが、未だ吸水率を維持しつつ強度を向上させた素地の開発には至っていない。

一般的に、材料内部において、欠陥などの形状変化が起きる部分の近傍では応力集中が生じ、特に、欠陥の先端部における応力は大きくなる。我々は伊賀焼の土鍋素地の気孔形状が細長く、この気

孔の先端部が鋭利であること(図1)に着目し、この気孔の先端部への応力集中が、機械的強度が高くない理由の1つであろうと考えた。そして、この気孔の鋭利な先端部の形状を(丸みを帯びた形状にするなど)変化させることができれば、応力集中を軽減し、強度低下の抑制につながる可能性があると考えた。そこで、本研究では、素地の吸水率を維持しつつ高強度化を図るために、造孔剤

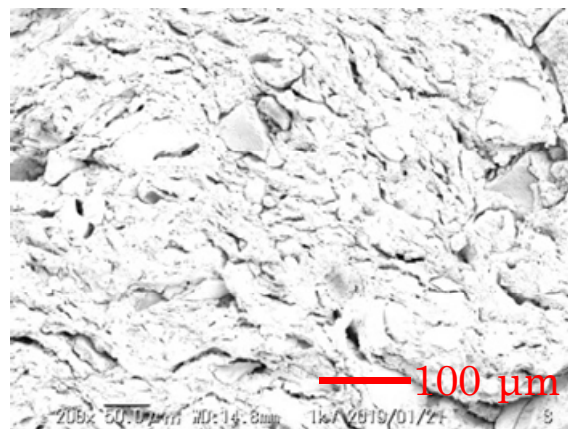


図1 1180 °C で焼成した伊賀鍋土の断面の SEM 画像

\* 窯業研究室伊賀分室

としてマグネサイト（以下、 $\text{MgCO}_3$ ）の添加を試みたところ、吸水率の大きな低下を伴わずに強度の向上を達成したので、その結果を報告する。

## 2. 実験

### 2. 1 ベース素地および造孔剤の決定

これまで高強度な素地を得るために、焼結の促進による伊賀焼素地の高強度化が検討されている。林ら<sup>4)</sup>は、伊賀焼の窯元で使用されている市販の土鍋素地（以下、伊賀鍋土）では、インドカリ長石の添加量が 10 ~ 15 wt% の範囲において、3 点曲げ強度がほとんど向上しないこと、吸水率の低下が緩やかになり安定することを報告している。また、素地の色については、インドカリ長石の添加量の増加に伴って緩やかに変化しているが、10 ~ 15 wt% の範囲では大きな差はない。そこで本研究では、伊賀鍋土に対するインドカリ長石添加量を 12 wt% に固定し、これをベース素地として実験を行った。なお、ベース素地の気孔について SEM 観察を行ったところ、その形状は伊賀鍋土のものほとんど差異がなかった。

素地の吸水率を維持しつつ強度を向上させることを目的とし、気孔形状の変化を図るために、造孔剤を添加した。造孔剤については、脱炭酸による小さな気孔の導入を狙うため、市販の  $\text{MgCO}_3$  を選定した。 $\text{MgCO}_3$  の添加量は、伊賀鍋土に対して 0, 10, 20, 30 wt% とした。

### 2. 2 試料作製

伊賀鍋土を 85 °C で一晩乾燥した後、解砕したものを出発物とした。これに、インドカリ長石を 12 wt% および  $\text{MgCO}_3$  を 0, 10, 20, 30 wt% 添加し、水を加えて混練機（ラクネール 10 型、株式会社大谷重化工業所製、MHT-100）にて 30 min 程度混練して、坏土を作製した。この坏土を、真空土練機（一軸真空押出成形機、株式会社石川時鐵工所、SY-05S）により板状（約 30 mm × 10 mm × 120 mm）に押出成形し、85 °C で一晩乾燥させた後、還元焼成した。焼成温度は、一般的な伊賀焼の焼成温度帯である 1200 ~ 1240 °C を基本としつつ、耐熱製品の焼成温度帯である低温側も検討するため、1160 ~ 1240 °C とした。焼成プログラムは 600 °C まで 240 °C/h、900 °C まで 180 °C/h、1100 °C まで 100 °C/h、所定温度まで 60 °C/h で昇温させ、所定温度で 1 h 保持した後、炉内

放冷とした。なお、プロパンガスの導入は、900 °C ~ 所定の温度での 1 h 保持終了時まで行った。

## 2. 3 評価

得られた試料について、かさ密度測定、吸水率測定、3 点曲げ強度試験、SEM 観察およびデジタルマイクロ스코ープによる観察を行った。かさ密度および吸水率については、水を用いて、煮沸によるアルキメデス法により測定して、7 試料の平均値を算出し、これを採用した。また、3 点曲げ強度は、強度試験機（ミネベアミツミ株式会社、AL-100KNB）を用いて、クロスヘッド速度 1.0 mm/min、支持ロッド間スパン 60 mm の条件下で測定し、7 試料の平均値を採用した。SEM 観察は、走査型電子顕微鏡（SEM、株式会社キーエンス、VE-8800SP1849）を用いて、試料断面を観察した。なお、試料断面は、研磨紙（#2000）を用いて研磨した。焼成前に、鉄製の鉋を用いて鉋目を施した試料表面について、デジタルマイクロ스코ープ（オムロン株式会社、VCR800）を用いて観察し、伊賀土鍋と比較することにより、伊賀焼の風合いを有しているか否かについて評価した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 かさ密度および吸水率

本実験で得られたかさ密度の数値は、吸水率と負の比例関係にあった。本研究では、より実用的な意味を持つ吸水率を多孔質性の評価に用いることとした。

ベース素地および伊賀鍋土に対してインドカリ長石添加量を 12 wt% とし、 $\text{MgCO}_3$  添加量を 0, 10, 20, 30 wt% まで変化させた試料（以下、 $\text{MgCO}_3$  添加量を 0, 10, 20, 30 wt% まで変化させた試料と記す）について、焼成温度と吸水率の関係を図 2 に示す。この図から、すべての試料の吸水率は、焼成温度が高くなるにつれて、低下する傾向を示した。これらは、焼成温度の上昇とともに焼結が進むことによるものと考えられる。また、吸水率は  $\text{MgCO}_3$  添加量にほとんど影響されない。ドロマイトなどの添加では焼結が促進する<sup>4)</sup>が、 $\text{MgCO}_3$  の添加量による素地の焼結の促進はほとんど起きないと考えられる。呉ら<sup>5)</sup>は、 $\text{MgCO}_3$  の脱炭酸（開始温度はおよそ 540 °C<sup>6)</sup>）後の反応において、1100 °C 付近ではマグネサイト仮像内のマグネシア粒子が互いに結合し始めるものの、マグネサイ

ト仮像間の結合については 1400 °C 程度以上の温度が必要であると述べている。本研究の焼成温度は 1240 °C 以下であるため、マグネサイト仮像間の結合があまり進行していないと考えられる。これが、吸水率が MgCO<sub>3</sub> 添加量にほとんど影響されなかった一因であると示唆される。

### 3. 2 3点曲げ強度

ベース素地および MgCO<sub>3</sub> 添加量を 0, 10, 20, 30 wt% まで変化させた試料について、焼成温度と 3 点曲げ強度の関係を図 3 に示す。この図から、すべての試料の曲げ強度は、焼成温度が高くなるにつれて、向上する傾向を示した。ここで、3 点曲げ強度を目的変数とし、「焼成温度 - 1200」および「MgCO<sub>3</sub> 添加量」を説明変数に利用して、切片ありモデルにより重回帰分析を行った。その結果を表 1 に示す。表 1 より、焼成温度 - 1200, MgCO<sub>3</sub> 添加量のそれぞれの偏回帰係数および切片の有意確率 *p* 値は一般的な有意水準 0.05 より十分に小さく、有効であると認められる（なお、回帰分析に関する計算は、Microsoft 社の Excel 2016 に内蔵されている分析ツールを用いて行った）。これらことから、焼成温度の上昇に伴い曲げ強度が増加する特性は有意であると認められた。このことは、3.1 で見た吸水率の低下と同様に、焼結の進行

が影響していると考えられる。また、曲げ強度は MgCO<sub>3</sub> 添加量の増加に伴って、増加する傾向が見受けられた。特に 1180 °C では、MgCO<sub>3</sub> 添加量が 30 wt% である試料は、吸水率については (MgCO<sub>3</sub> 無添加である) ベース素地と同等でありながら、曲げ強度はベース素地よりおよそ 20 % 向上したことがわかる。この高強度化は、3.1 から MgCO<sub>3</sub> の添加による素地の焼結の促進はほとんど起きないと考えられるため、焼結の進行以外のメカニズムが寄与していると思われる。

### 3. 3 SEM 観察

1180 °C で焼成したベース素地および伊賀鍋土に対してインドカリ長石を 12 wt%, MgCO<sub>3</sub> を 30 wt% 添加した試料 (以下、MgCO<sub>3</sub> 30 wt% 添加試料と記す) の断面の SEM 画像を図 4 に示す。この図において黒色部分は気孔と考えられ、ベース素地の気孔は細長いものが主で、その気孔の先端部分の形状は鋭利であることがわかる。他方、MgCO<sub>3</sub> 30 wt% 添加試料の気孔の形状は不定形であり、気孔の先端部分の形状は、緩やかに湾曲しているものが多いように見受けられる。一般的に、材料内部の欠陥の先端部における応力は大きく、この応力は、塑性変形が起きないセラミックスではほとんど緩和されない。しかし、セラミックスであっ

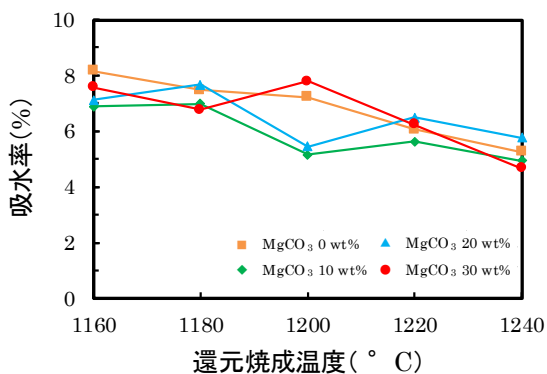


図 2 MgCO<sub>3</sub> 添加量の異なるベース素地の焼成温度と吸水率の関係

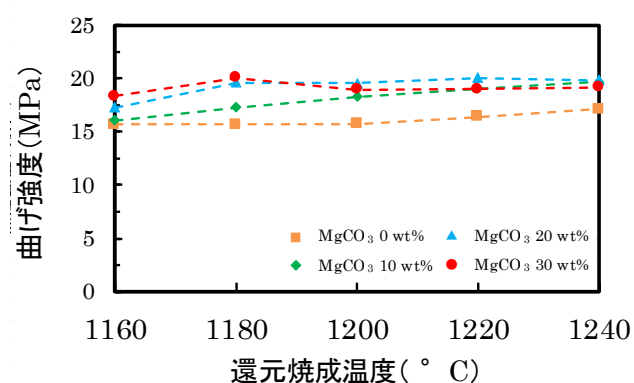


図 3 MgCO<sub>3</sub> 添加量の異なるベース素地の焼成温度と 3 点曲げ強度の関係

表 1 重回帰分析の結果

モデルパラメータ	係数	標準誤差	<i>p</i> 値
切片	16.62	0.33	$6.29 \times 10^{-20}$
焼成温度 - 1200 (°C)	0.024	$6.99 \times 10^{-3}$	$3.69 \times 10^{-3}$
MgCO <sub>3</sub> 添加量 (wt%)	0.10	0.018	$2.40 \times 10^{-5}$

でも、欠陥の曲率半径を大きくする（たとえば、欠陥の先端部の形状を、鋭利な形状から丸みを帯びた形状に変化させる）ことにより、応力集中を軽減できると考えられる<sup>7)</sup>。鈴木ら<sup>8)</sup>は、研削表面の除去に伴い、研削欠陥の形状が変化することにより、研削材の研削による強度低下を回復できることを報告している。よって、 $MgCO_3$  30 wt%添加試料が、ベース素地と比較して吸水率の著しい低下を伴わずに、曲げ強度が向上したのは、気孔の形状の差が一因として考えられる。

### 3. 4 デジタルマイクロスコープ観察

鉋目を施し、 $1180^\circ C$  で焼成した伊賀鍋土および  $MgCO_3$  30 wt%添加試料の表面について、デジタルマイクロスコープを用いて観察した。この画像を図 5 に示す。この図から  $MgCO_3$  30 wt%添加試料と伊賀鍋土に大きな差はないことがわかる。

この結果から、 $MgCO_3$  30 wt%添加試料は、伊賀焼の風合いを有していると考えられる。

### 4. まとめ

本研究では、伊賀焼素地の吸水率の維持および高強度化を目的とし、伊賀鍋土に対して、インドカリ長石を 12 wt%、 $MgCO_3$  を 0, 10, 20, 30 wt% 添加して、吸水率、3 点曲げ強度や気孔の形状などを調査した。その結果、以下のことがわかった。

- ・伊賀鍋土に対してインドカリ長石を 12 wt%、 $MgCO_3$  を 0, 10, 20, 30 wt% 添加した試料の吸水率は、ベース素地（伊賀鍋土に対してインドカリ長石を 12 wt% 添加した素地）と大差はない。
- ・ $MgCO_3$  30 wt% 添加試料（伊賀鍋土に対してインドカリ長石 12 wt%、 $MgCO_3$  30 wt% を添加した試料）の吸水率は、ベース素地とほとんど差がな

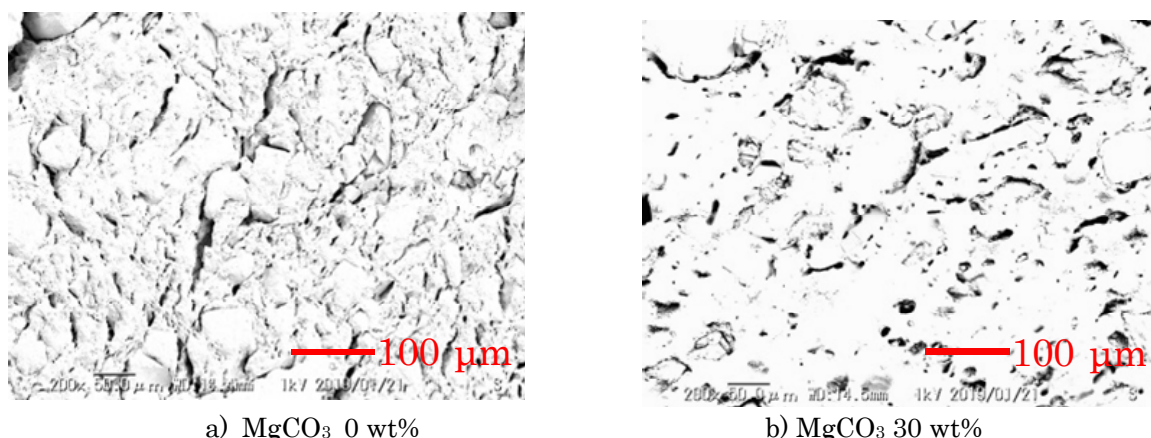


図 4  $1180^\circ C$  で焼成したベース素地および  $MgCO_3$  30 wt% 添加試料の断面の SEM 画像

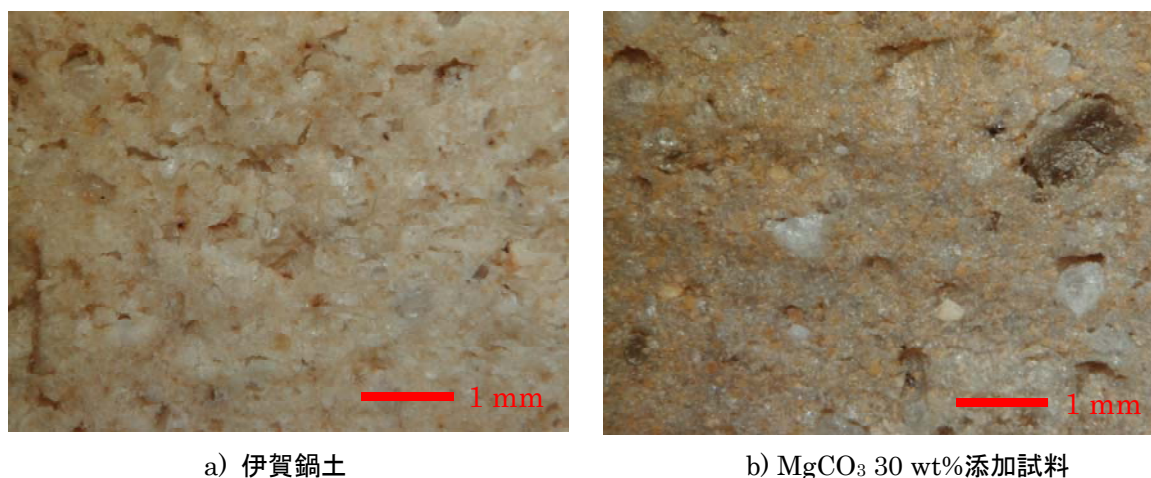


図 5  $1180^\circ C$  で焼成した伊賀鍋土および  $MgCO_3$  30 wt% 添加試料の表面のデジタルマイクロスコープによる比較

いにもかかわらず、曲げ強度はおよそ 20 %向上した。

・ベース素地の気孔は細長いものが主で、その気孔の先端部分の形状は鋭利であるが、 $MgCO_3$  30 wt% 添加試料の気孔の形状は不定形であり、気孔の先端部分の形状は緩やかに湾曲しているものが多いように見受けられた。

・デジタルマイクロスコープを用いた観察結果から、鉋目を施した伊賀鍋土と  $MgCO_3$  30 wt% 添加試料の表面に大差はなく、後者は伊賀焼の風合いを有していると考えられる。

以上のことから、伊賀焼の風合いを有する多孔質高強度素地の開発に成功した。

### 参考文献

- 1) 林 茂雄ほか：“伊賀焼素地の炔器化に関する研究”。平成 25 年度三重県工業研究所研究報告，38, p111-118 (2014)
- 2) 下中直人：“やきもの事典”。株式会社平凡社，p97 (2004)

- 3) 伊藤 隆ほか：“伊賀焼陶器の高強度化に関する研究”。平成 20 年度三重県工業研究所研究報告，33, p78-80 (2009)
- 4) 水野 修ほか：“気孔含有磁器素地の機械的特性”。平成 17 年度愛知県産業技術研究所研究報告，4, p116-119 (2005)
- 5) 呉 基東ほか：“マグネサイトの熱分解と焼結”。窯業，82, p442-446 (1974)
- 6) 永井彰一郎ほか：“化学便覧 基礎 I”。丸善株式会社，p102 (1966)
- 7) 藤沢良昭ほか：“構造用セラミックスの引張強さ”。材料，35, p18-23 (1985)
- 8) 鈴木賢治ほか：“研削された窒化ケイ素の残留応力と欠陥”。材料，40, p818-824 (1991)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)