

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

丸林良嗣*, 榊谷幹雄*, 林 茂雄*

Development and Evaluation of Clear Glaze and Trial Products for Igayaki
Heat-Resistant Earthenware Pot Containing Synthetic Cordierite

Ryoji MARUBAYASHI, Mikio SAKAKIYA and Shigeo HAYASHI

The effect of substitution of the petalite to the synthetic cordierite on thermal shock resistance of the earthenware was investigated in the previous study. The useful body, which has the thermal expansion coefficient of $3.87 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ and the water absorption of 6.2 % at 1200 °C, was made from 50 % of Kibushi clay, 30 % of synthetic cordierite and 20 % of Indian potassium feldspar. In this study, the clear glazes were developed to be suitable for this body by adjusting the composition of alkali, alumina and silica, and then the trial product of the Igayaki earthenware pots were made and the heat resistance of these pots was evaluated.

Key words: Clear Glaze, Synthetic Cordierite, Igayaki Earthenware Pot, Heat Resistance

1. はじめに

国内に流通している土鍋の多くには、耐熱衝撃性を高める目的で、リチウムを含有する天然鉱物のペタライト（葉長石， $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ）が使用されている。国内で使用されるペタライトの大部分はジンバブエから輸入されているが、今後、レアメタルであるリチウムの需要過多による供給不安や価格高騰の懸念があり、また同国の政情の不安定さからも、ペタライトを代替する原料の確保が必要となっている¹⁾⁵⁾。

伝統的な伊賀焼土鍋は、同地域に産出する耐火度の高い粘土を用いた空隙の多い多孔質の特徴を持つ耐熱陶器である。一方、耐熱衝撃性の指標である熱膨張係数は $5 \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ($25 \sim 600 \text{ } ^\circ\text{C}$ に

おいて、以下本稿に記載する熱膨張係数は、この温度範囲の平均値とする。)程度とペタライト含有素地の熱膨張係数（概ね $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下）に比べて高く、耐熱衝撃性が劣る⁶⁾。

これらの課題を解決するために、これまで、耐熱衝撃性の高い合成コーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) を、ペタライトの代替として利用することを検討し、木節粘土 50 %、合成コーディエライト 30 %、インドカリ長石 20 % の配合にて、1200 °C で熱膨張係数 $3.87 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、吸水率 6.2 % を有する素地を開発した⁷⁾。

また、ペタライトを用いた土鍋は低熱膨張性であるが故に、一般に高熱膨張となりやすい光沢のある透明な釉薬の適用が難しく、光沢のないマット釉にせざるを得ないという課題もある。消費者

* 窯業研究室伊賀分室

の多様化するニーズに応えるためには、低熱膨張性を有し、かつ伊賀焼特有の光沢のある透明な釉薬を開発することが求められる。

そこで本研究では、実用が可能な土鍋試作品を完成させることを目的として、以前に開発した素地に適合する光沢のある透明な釉薬を開発した。具体的には、釉薬中のアルカリ成分や中性成分であるアルミナ成分、酸性成分であるシリカ成分の組成を検討し、得られた土鍋試作品に対し、JIS規格に基づく熱衝撃試験や実際の使用に即した方法により耐熱性の評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 釉薬の調製

2. 1. 1 基礎透明釉

基礎透明釉の原料には、釜戸長石、蛙目粘土、水酸化アルミニウム、福島珪石、鼠石灰、亜鉛華を用いた。なお、釉薬成分は以後ゼーゲル式で示す。

(1) アルカリ成分の検討

アルカリ成分は、低熱膨張化に効果が期待される ZnO を加え⁸⁾、KNaO, CaO, ZnO とした。また、一般的に安定した透明釉薬を得るには Al₂O₃ と SiO₂ のモル比が 1:10 近辺の組成とすべきであることから、Al₂O₃ を 0.4 mol, SiO₂ を 4.0 mol に固定しアルカリ成分を変化させた。表 1 に各成分の調合組成を示す。

成分	ゼーゲル式(mol)
KNaO	0.1, 0.2, 0.3
CaO	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8
ZnO	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8
Al ₂ O ₃	0.4
SiO ₂	4.0

(2) シリカアルミナ成分の検討

(1)にて、透明釉薬が得られた範囲でアルカリ分の組成を固定し、アルミナ、シリカ比を変化させた。表 2 に各成分の調合組成を示す。

(1), (2)から最も濁りが少なく透明性の高いものを選び、基礎透明釉とした。

表 2 基礎釉の調合 2

成分	ゼーゲル式(mol)
KNaO	0.2
CaO	0.4
ZnO	0.4
Al ₂ O ₃	0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6
SiO ₂	3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0

2. 1. 2 黒釉

2.1.1 項で選んだ基礎透明釉に着色を施すことを目的として、黒色顔料である M-700 を外割で 5, 7.5, 10% 添加し、その色調を評価した。表 3 に各成分の調合組成を示す。

表 3 黒釉の調合

成分	ゼーゲル式(mol)
KNaO	0.2
CaO	0.4
ZnO	0.4
Al ₂ O ₃	0.4
SiO ₂	4.0
外割(%)	
M-700	5, 7.5, 10

2. 1. 3 飴釉

飴釉の原料には、釜戸長石、平津長石、蛙目粘土、福島珪石、鼠石灰、亜鉛華、炭酸ストロンチウム、炭酸リチウム、弁柄、マンガンフェライト(MF)、フリット 12-3927 (体熱膨張係数 34.3×10⁻⁶/°C)、低熱膨張性のフリット 12-3614 (体熱膨張係数 17.9×10⁻⁶/°C) を用いた。当研究室の所有する釉薬データベースをもとに調合組成を選び施釉を行った。表 4 に各成分の調合組成及び結果を示す。

2. 2 試験体の作製

釉薬試験に用いる試験体を、以下の手順で作製した。素地の組成は、粒径 5 μm の伊賀産出水籾木節粘土 50%, 粒径 92 μm の合成コーディエライト 30%, 焼結助剤のインドカリ長石 20% とした。これらを混練機にて水とともに十分に混練した後、たたら成形機を用いて厚さ 10 mm の板状に

表 4 釉の調合及び結果

	No.1	No.2	No.3	No.4
KNaO	0.25	0.25	0.25	0.25
CaO	0.5	0.5	0.5	0.5
ZnO	0.1	0.1	0.1	0.1
SrO	0.15	0.15	0.15	0.15
Al ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.3
SiO ₂	3.0	3.0	3.0	3.0
長石種類	釜戸	釜戸	平津	平津
外割(%)				
弁柄	5	5	5	5
MF	5	5	5	5
12-3927	5	-	-	5
12-3614	-	5	5	-
評価				
光沢	○	◎	◎	◎
貫入	△	□	□	□

◎：光沢あり，○：やや光沢あり，

□：貫入あり△：引っかかる貫入

伸ばし、50×50×10 mm のサイズに切断した。試験体を 110 °C にて 12 時間以上乾燥させた後、昇温速度 100 °C/h で 750 °C まで昇温し素焼きを行った。

試験体への施釉は、試験体を釉薬に 5 秒間片面ディッピングすることで行った。焼成には酸化雰囲気電気炉を用い、100 °C/h にて 1200 °C まで昇温し、1 時間保持した後、炉冷を行った。

2. 3 土鍋の試作

土鍋の試作にあたっては、上記の試験体の作製方法と同様の混練を行った後、真空土練機にて 5 回混練を繰り返しより均一な坯土を作製し、石膏型による動力ロクロ成形または手引き電動ロクロにて成形を行った。土鍋素地の組成は、木節粘土 50 %、合成コーディエライト 30 %、インドカリ長石 20 % (組成 1) と、木節粘土 40 %、合成コーディエライト 50 %、インドカリ長石 10 % (組成 2) の 2 種類とした。得られた素地を 110 °C にて 12 時間以上乾燥させた後、昇温速度 50 °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、焼成を行った。焼成には酸化雰囲気電気炉を用い、昇温速度を 100 °C/h とし、組成 1 は 1200 °C、組成 2 は 1175 °C または

1200 °C まで昇温し、1 時間保持した後、炉冷を行った。

また、同組成及び焼成条件にて 60 mm×45 mm のテストピースを作製し、土鍋素地の熱膨張係数及び吸水率を確認した。各試作土鍋の組成、焼成温度及び熱膨張係数、吸水率を表 5 に纏める。

2. 4 評価

2. 4. 1 目視評価

釉薬試験用の試験体を用い、釉の透明性について評価を行った。釉の状態を目視で観察し、透明、やや透明、乳濁、マット、不溶の 5 種類に分類した。

2. 4. 2 耐熱試験

試作した土鍋を用い、耐熱試験を行った。耐熱試験は 3 種類実施した。まず、熱衝撃試験として、JIS S 2400 「陶磁器製耐熱食器」に準拠し温度差を 350 °C と 450 °C とし、目視にて割れ、ひび等の欠点を確認した (試験 1)。また、コンロの直火による実際の使用を想定した耐熱試験として、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用い、試作品を空焚き状態で加熱する方法 (試験 2) と試作品の中に水を張った状態で加熱する方法 (試験 3) の 2 種類で試験を行った。

3. 結果と考察

3. 1 基礎透明釉

3. 1. 1 アルカリ成分の組成が釉表面の透明度に及ぼす影響

2.1.1(1)で得られた結果をもとに、中性成分である Al₂O₃ 及び酸性成分である SiO₂ をそれぞれ 0.4, 4.0 mol に固定し、アルカリ成分量 KNaO, CaO, ZnO それぞれ 0.1~0.3, 0.1~0.8, 0.1~0.8 mol と変化させて作製した試験体について、目視評価を行ったところ、図 1 の「◎, ○」に示す組成で透明な釉薬層が得られた。

3. 1. 2 シリカアルミナ成分の組成が釉表面の透明度に及ぼす影響

図 1 の「◎：透明」の中でも特に濁りが少なく透明感のある組成である 0.2KNaO, 0.4CaO, 0.4ZnO, 0.4Al₂O₃, 4.0SiO₂ を選び、2.1.1(2)のとおり Al₂O₃, SiO₂ 比をそれぞれ 0.3~0.6, 3.0~6.0 mol と変化させたところ、図 2 の「◎, ○」に示す組成で透明な釉薬が得られた。以上の結果から、安定して透明釉が得られるよう、図 2 中の「◎,

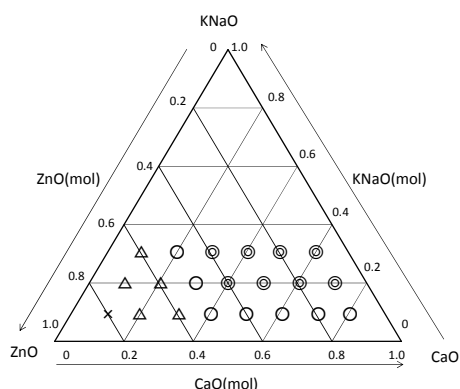


図1 基礎透明釉の焼成結果(1)

◎：透明，○：やや透明，△：乳濁，×：不溶

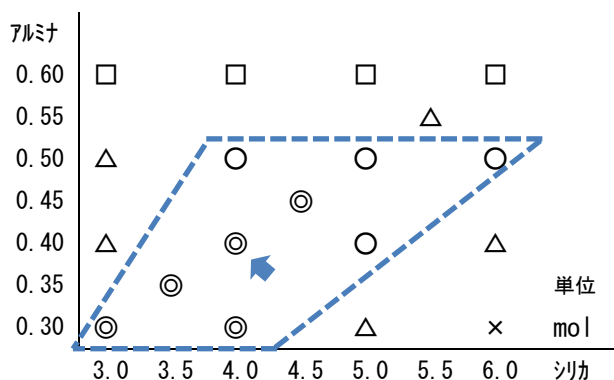


図2 基礎透明釉の焼成結果(2)

◎：透明，○：やや透明，△：乳濁，□：マット，
×：不溶

(矢印：基礎透明釉として選択した組成)

○」が得られた組成領域の中央付近に位置する 0.2KNaO , 0.4CaO , 0.4ZnO , $0.4\text{Al}_2\text{O}_3$, 4.0SiO_2 を今回の基礎釉とした。

3. 2 黒釉

3.1 節で得られた基礎透明釉に、黒色顔料である M-700 を外割で 5, 7.5, 10% 添加し目視評価を行ったところ、光沢度や風合いは 10% 添加したものが最も良好であった。図 3 に M-700 を 10% 添加した黒釉土鍋試作品の写真を示す。

3. 3 飴釉

表 4 に示す組成のうち、光沢度、貫入の発生の有無から No.3, 4 が良好と判断されたが、熱膨張係数の低い 12-3614 フリットを用いたものの方がより釉薬の熱膨張係数を下げ、耐熱衝撃性が高まると考えられることから、No.3 の調査を選択して

試作品を作製した。試作土鍋の写真を図 4 に示す。試作土鍋では、釉薬試験用の試験体に比べて若干の貫入の発生が見られたものの、使用上問題になるレベルではなく、また、色合いは伊賀焼特有の光沢のある外観となった。



図3 黒釉を施した土鍋試作品の写真



図4 飴釉を施した土鍋試作品の写真

3. 4 試作土鍋の耐熱性能

3. 4. 1 熱衝撃試験結果

3.3 節で得られた飴釉を施釉した素地組成及び焼成温度を変えた 3 種類の試作土鍋について、JIS S 2400 「陶磁器製耐熱食器」に基づき試験を行ったところ、表 5 に示すとおり 350°C , 450°C の温度差にて割れ、ひび等の欠点は確認できなかった。このことから、コーディエライトを含有する伊賀焼素地に適合した光沢のある釉薬が開発でき、目標とした試作土鍋が得られたと言える。

しかし、いずれの試作土鍋も空焚きのコンロ試験時においては割れ、ひび等が発生することはなかったものの実際の利用を想定し水を張った状態では、試作土鍋 1 において昇温過程に割れが発生

表 5 飴釉を施した試作土鍋の組成、焼成温度と各種試験結果の比較

	試作土鍋 1	試作土鍋 2	試作土鍋 3
組 成 (%)	粘土 50	粘土 40	粘土 40
	コーディエライト 30	コーディエライト 50	コーディエライト 50
	長石 20	長石 10	長石 10
焼成温度 (°C)	1200	1200	1175
熱膨張係数 (1/°C)	3.87×10^{-6}	2.75×10^{-6}	2.24×10^{-6}
吸水率 (%)	6.2	17.0	17.6
試験 1 JIS 熱衝撃試験 350 °C	○	○	○
	450 °C	○	○
試験 2 コンロ試験 空焚き	○	○	○
試験 3 コンロ試験 水入り	×	△	(目止めなし) △ひびなし、沸騰せず
	割れ発生	内側のみひび発生	(目止めあり)
			○ひびなし、沸騰する

した。通常、鍋の中の液体が沸騰状態になった後も鍋下部の温度は上昇し続け、底面の内側と外側に温度差が生じ、それに伴う熱膨張差により割れに至ると考えられる。試作土鍋 1 の熱膨張係数は $4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下と比較的低いにもかかわらず、このような現象が発生したため、更に熱膨張係数を下げるためコーディエライトを増量した試作土鍋 2 を作製した。その結果、試作土鍋 2 の熱膨張係数は $2.75 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ まで低減できたが、トレードオフの関係にある吸水率は 17 % に上昇した。1200 °C で焼成した後、同様の試験を実施したところ、割れには至らなかったものの内側にひびが発生した。成形性の観点からこれ以上のコーディエライトの増量は困難であるため、試作土鍋 2 と同じ組成で温度を 25 °C 下げた 1175 °C にて焼成を行い、焼結性を弱めることを試みた(試作土鍋 3)。その結果、吸水率が 17.6 % と更に上昇し、水漏れが生じることで沸騰に至らないといった問題が生じた。そこで片栗粉にて目止め⁹⁾を行ったところ、水漏れが改善され沸騰状態を継続することが可能となった。

3. 4. 2 割れ発生の原因と対策

通常の土鍋においては、熱膨張係数を $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下に抑えたものは非常に高い耐熱衝撃性を持ち、かつ吸水率が 10 % 程度のものは、内部に存在する気孔が熱衝撃を吸収するため、大きな割れが発生することはないとされる¹⁰⁾。今回の試作土

鍋に見られたひびの入り方は直線的かつ長距離に亘っており、割れにつながるようなものとなっていることから熱膨張係数が低く吸水率も高いが、熱衝撃を吸収するような気孔が存在しないことが示唆された。

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^{11,12)}。

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

ここで、 σ : 破壊強度、 E : 弾性率、 a : 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。弾性率についてみると、ペタライトを用いた場合に高温で生成するβ-スボジューメン単体の弾性率は 39 GPa であるのに対し、コーディエライト単体では 132 GPa と、コーディエライトの方が弾性率が大きく¹³⁾、 ΔT を下げる方向に働くと考えられる。今回開発した素地は、全重量の 50 % をコーディエライトが占めることから、耐熱衝撃性に対しては、熱膨張係数よりもむしろ弾性率が支配的に影響を与えているものと推察できる。

以上のことから、試作土鍋の耐熱衝撃性向上策としては、有機物等の添加による気孔形状の制御や、粒径及び形状の異なる合成コーディエライト

の添加による気孔率，均一性の改善などが考えられる。

4. まとめ

合成コーディエライトを含有する伊賀焼耐熱陶器に適合する透明釉薬を開発し，これを用いた土鍋試作品の耐熱衝撃性を評価した結果，以下の結論を得た。

- ・コーディエライト質の耐熱陶器に適合する光沢を有する釉薬を開発し，これを用いた試作土鍋の作製に成功した。
- ・合成コーディエライトを 30 %含有する素地を用いて作製した試作土鍋では，耐熱試験の一部で割れが発生した。
- ・合成コーディエライトの含有量を 50 %に増やし，焼成温度を 1175 °C に下げて作製した試作土鍋は耐熱試験をクリアしたものの吸水率の高さから漏れが発生し，目止め処理が必要であった。
- ・陶磁器の耐熱衝撃性能は，熱膨張係数と吸水率が大きな影響因子として考えられているが，コーディエライト質耐熱陶器では，それ以外の因子，例えば弾性率や強度，気孔率，均一性などの影響が大きいと考えられる。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 新島聖治：“合成コーディエライト-粘土-焼結助剤系耐熱素地の熱膨張特性”。三重県工業研究所研究報告，38, p106-110 (2014)
- 6) 伊藤隆ほか：“伝統的な伊賀焼土鍋素地の熱膨張特性”。三重県工業研究所研究報告，33, p25-30 (2009)
- 7) 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)
- 8) 真弓悠ほか：“合成コーディエライト-粘土-焼結助剤系耐熱陶器素地に適合した透明釉の開発”。三重県工業研究所研究報告，39, p71-76 (2015)
- 9) 稲谷幹雄ほか：“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，37, p92-95 (2013)
- 10) 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。p81-82(1984)
- 11) 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)
- 12) 高嶋廣夫：“実践陶磁器の科学”。内田老鶴圃。p208-209(1996)
- 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[応用]”。p1256 (2002)