

土鍋素地の耐熱衝撃抵抗性評価

稲垣順一*

Evaluation of the Thermal Shock Resistance of the Clay Cooking Pan Body

by Jun-ichi INAGAKI

In recent years, an IH cooking heater is spreading. In order to make a clay cooking pan correspond to an IH cooking heater, the betterment of mechanical characteristics and thermal characteristics are needed. The mechanical characteristics and the thermal characteristics were measured and thermal shock resistance was evaluated. The thermal shock resistance of a clay cooking pan has been presumed with R' value.

Keywords: Clay Cooking Pan, Thermal Shock Resistance, Mechanical Characteristics, Thermal Characteristics

1. はじめに

萬古焼土鍋の特徴である耐熱衝撃抵抗性は、素地が低膨張であるとともに、多孔性を有することによりその特性向上を図っている。

近年の電磁調理器 (IH クッキングヒータ) の普及により、鍋の底面に銀転写薄膜を貼付し、電磁調理器で発熱する土鍋が開発されている。

これらの土鍋では、従来製品に比べより高い熱衝撃抵抗を有するとともに、高強度、高熱伝導であることが求められている。

本研究では、市場に普及している4種類の土鍋素地を使って熱的性質、機械的性質を測定し、その熱衝撃抵抗性を明らかにした。

直火や電磁調理器で土鍋をより安全に使用するためには、熱衝撃抵抗性の向上が最も重要であると考えられるが、その特性向上に必要な機械的性質、熱的性質が鍋素地土の焼成条件によってどのように変化するかを検討した。

2. 実験方法

市場で流通している鍋素地は、土の配合成分で分けて、リチア系土鍋として白土鍋、シャモット添加の荒土鍋、酸化鉄添加の赤土鍋の他、輸入鍋でよく見られるコーディエライト系土鍋の素地を用いた。

機械的性質は以下の方法で測定した。

ヤング率は、JIS R1602 に準拠して超音波探傷装置を用いた超音波パルス法で測定した。縦波用振動子および横波用振動子により 3×4×40mm の試験片を用い、高い周波数の超音波パルスを励起させ、その超音波パルスが試験片中を伝播するときの音速を測定することにより算出した。

ポアソン比は、土鍋素地が多くの気孔を有する多孔体であるため、超音波パルス法で正確な測定ができなかったため、ねじり共振法で測定した。

3点曲げ強さは、JIS R1601 に準拠し、3×4×40mm の試験片を支点間距離 30mm、クロスヘッドスピードは 0.5mm/s で測定した。

破壊靱性は ASTM E399 に準拠して測定した。3×4×20mm の試験片の矩形梁片側中央に V ノッチ

* 窯業研究室 材料開発グループ

を切り込み、これをき裂と想定して曲げによる破壊荷重から K_{IC} を求めた。クロスヘッドスピードは 0.5mm/s で測定した。

熱的性質は以下の方法で測定した。

熱膨張係数は押し棒式熱膨張測定装置を用いて、JIS R 1618 に準拠して測定した。試験片温度を温度調整されたプログラムに従って変化させながら、一定の微小荷重下での物質の寸法変化を温度の関数として測定した。

比熱容量は、JIS R 1611 に準拠して測定した。φ 10×t1.5mm の試験片を表面にレーザーパルス照射したときの試験片裏面の熱履歴曲線を利用して算出した。

熱拡散率はレーザーフラッシュ法熱拡散測定装置を用いて、JIS R 1611 に準拠して測定した。熱伝導率の算出は、熱拡散率、比熱容量および密度の積から算出した。

焼成温度依存性は、原料に四日市で一般に利用さ

れているリチア系鍋土を用いた。その成分は、ペタライトを 40%、粘土、陶石のような可塑成分を 60% 配合したものであり、適正な焼成温度である 1200 ±25°C よりもやや範囲を広げ、1150, 1200, 1250°C の 3 水準で 1 時間焼成した試験片を測定に供した。

機械的性質は、各種土鍋の試験と同様、3 点曲げ強さを、室温および 200°C で測定した。弾性率、熱膨張係数および熱伝導率は、土鍋を直火で使用した時に炎によって加熱された底面温度と想定される 500~600°C より温度範囲を拡張し、室温から 700°C まで測定した。

弾性率は、700°C の高温で測定するため、超音波パルス法が適用できないので、JIS R1602 に準拠して曲げ共振法により動的弾性率を測定した。

熱伝導率は、土鍋と同様にレーザーフラッシュ法により、熱膨張係数は押し棒式熱膨張測定装置を用いて JIS R 1618 に準拠して室温から 700°C まで測定した。

表 1. 各種土鍋の機械的性質

鍋の種類	気孔率	ヤング率	ポアソン比	曲げ強さ	破壊靱性
	%	GPa		MPa	MPam ^{1/2}
白土鍋	20.1	3.6	0.15	12.1±1.1	0.35±0.02
荒土鍋	26.5	14.9	0.12	17.9±1.4	0.56±0.05
赤土鍋	16.7	32.3	0.17	42.0±1.5	0.90±0.03
輸入鍋	32.4	23.1	0.1	36.5±2.0	0.75±0.04

表 2. 各種土鍋の熱的性質

鍋の種類	熱膨張係数	比熱容量	熱拡散率	熱伝導率
	×10 ⁻⁶ K ⁻¹ (600°C)	×10 ³ J/kg・K	×10 ⁴ m ² /s	W/m・K
白土鍋	1.84	0.836	0.0048	0.8
荒土鍋	2.61	0.805	0.0052	0.8
赤土鍋	2.03	0.779	0.0054	0.9
輸入鍋	2.48	0.841	0.0050	0.7

3. 結果と考察

表1に各種土鍋の機械的性質を、表2に熱的性質を示す。素地中の鉄分含有量が多い赤土鍋は、焼結しやすく、気孔率が低いので、ヤング率、ポアソン比、曲げ強さ、破壊靱性のいずれも大きいことがわかった。

気孔率は、輸入鍋が最も高く、次にシャモットが混ぜ

られている荒土鍋が高かった。市場によく出回るタイプの白土鍋は、他の鍋に比べ、ヤング率や曲げ強さが小さいことから、今回測定した土鍋は、やや焼結が進んでいなかったことが考えられる。

熱伝導率はいすれの鍋も 0.7~0.9W/m・K であり、気孔率の低い赤土鍋の熱伝導率がやや高かったが、

気孔率の相違による有意な差は見られなかった。

割れやすさの指標である破壊靱性値は、曲げ強さと同じ傾向を示し、4種類の土鍋とも1MPam^{1/2}以下で、かなり低い値を示した。

表3に表1および表2で示す機械的性質および熱的性質を基に算出した熱衝撃抵抗係数およびビオ数を示す。

耐熱衝撃性は、破壊強度、ポアソン比、ヤング率、熱膨張係数や熱伝導率の組み合わせによって決まり、急冷時の熱衝撃破壊抵抗係数(R)や、ややゆるやかな熱衝撃破壊抵抗係数(R')が、以下の式から求められる。セラミックスの場合、引っ張り強さによる破壊強度の評価が大変なため、破壊強度の値に曲げ強さの値を用いた。

$$R = S(1 - \nu) / E \cdot \alpha$$

S : 破壊強度

ν : ポアソン比

E : ヤング率

α : 熱膨張係数

$$R' = R \cdot k$$

k : 熱伝導率

これらのパラメータのうち、破壊強度、ヤング率、熱伝導率は、気孔率に依存して変化するため、土鍋の耐熱衝撃抵抗性を簡便に評価するために従来からよく行われている、熱膨張係数と開気孔に対応する吸水率の測定結果から熱衝撃抵抗性の良否を判断する場合、不正確になる可能性があることがわかった。

前式から、熱膨張係数、ヤング率が低く、破壊強度が高い土鍋であれば、熱衝撃に対する抵抗性が高くなると言える。

しかしながら、気孔率が高くなればヤング率は低下するが、同時に破壊強度も低下するため、熱衝撃抵抗は、熱膨張係数と気孔率で一意的に決められるものではない。土鍋の種類による特性の違いは、微細組織や組成に大きく依存するものと考えられる。

表3. 土鍋の熱衝撃抵抗性

	R*, K	ビオ数(×10 ⁻³) **)	R' ***) , W/m
白土鍋	940	1.8	752
荒土鍋	405	1.8	324
赤土鍋	532	1.6	478
輸入鍋	573	2.1	401

*) $R = S(1 - \nu) / E \alpha$ (急冷, 定常的温度分布)

***) $\beta = r_m \cdot h / k$ (ビオ数)

r_m ; 試片の1/2の厚さ(m), h ; 急冷媒体の熱伝達係数(水の場合 0.58W/(m²·K))

****) $R' = R \cdot k$ (ゆるい冷却, 一定熱流速冷却)

土鍋素地のような多結晶の焼結体では、弾性率は気孔率の増加とともに小さくなる¹⁾。Hunter²⁾によると、

$$E = E_0(1 - bP)$$

のように弾性率(E)は、気孔率(P)と負の比例関係にあるが、気孔率の小さい範囲では、ヤング率(縦弾性率)は、気孔率の増加によって直線的に減少すると考えられている。しかし、表1では、それぞれ異なる組成の土鍋を用いているため、明確な関係は得られなかった。

気孔率と機械的強度の関係は、Duckworth³⁾によると、機械的強度(σ)は、気孔率(P)に対して、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$$

なる関係を持っている。

理想的破壊強度は、ヤング率に比例し、そのほぼ1/10の大きさになる。また、ヤング率は、粒子の大きさや表面状態には影響されず、材料を構成する相の種類、分布割合、気孔率に影響される³⁾。また、Cobleらによると、熱膨張係数は相対密度に依存しないため⁴⁾、気孔率との相関関係はないといわれている。

ビオ数>50以上の急冷の場合、熱衝撃抵抗値としてRを適用できる。

一般的な土鍋の厚さは、5mm程度でかなり薄く、

水中急冷に近い状態の熱衝撃を与えられることが多いため、急冷媒として水を用いた場合の計算結果を表3のRに示す。土鍋の場合、かなり過酷な急冷条件のように見えるが、表3で示すピオ数の計算結果から明らかなように、素地の厚さが薄いためピオ数はかなり小さな値となり、ゆるやかな冷却条件を適用できることがわかった。そのため、土鍋の耐える熱衝撃温度差（抵抗値）は、R'値で推定した方が現実的である。

組織の相違を見るため、1150, 1200, 1250°Cで焼成した土鍋素地について焼成温度依存性を検討した。表4に密度測定結果を示す。表から1200°Cで焼成した素地が最も緻密であることがわかる。1250°C焼成は、やや過焼結となるが、密度は向上しなかった。

表4. かさ密度

	$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$
1150°C	1.61
1200°C	1.66
1250°C	1.64

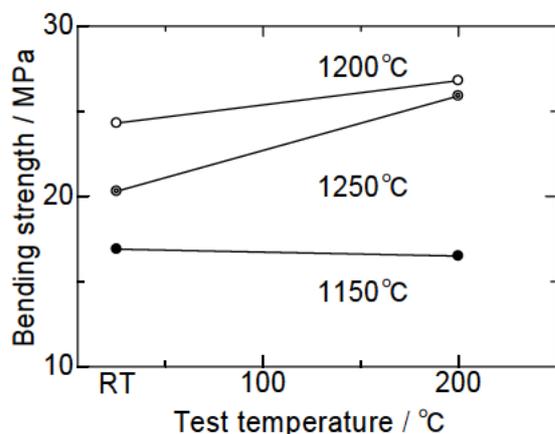


図1. 1150, 1200, 1250°Cで焼成した素地の室温および200°Cでの曲げ強さ

図1に、室温および200°Cにおける曲げ強さを示す。曲げ強さは、1200, 1250, 1150°C焼成の素地の順に低くなった。これは密度の傾向と同じであり、緻密な焼結体の方が曲げ強さは向上する。1200°Cおよび1250°C焼成の素地は、室温より200°Cの方が曲げ強さが大きい傾向が見られた。1150°C焼成の素地では、焼結が十分に進んでおらず、高温での曲げ強さが低下したと考えられる。

図2に動的弾性率を示す。動的弾性率は密度の大

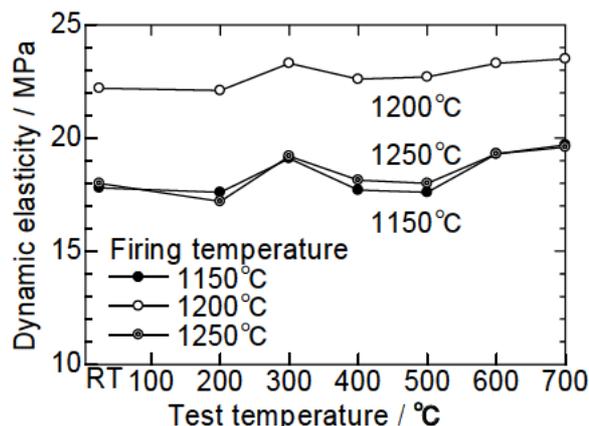


図2. 1150, 1200, 1250°Cで焼成した素地の動的弾性率の温度依存性

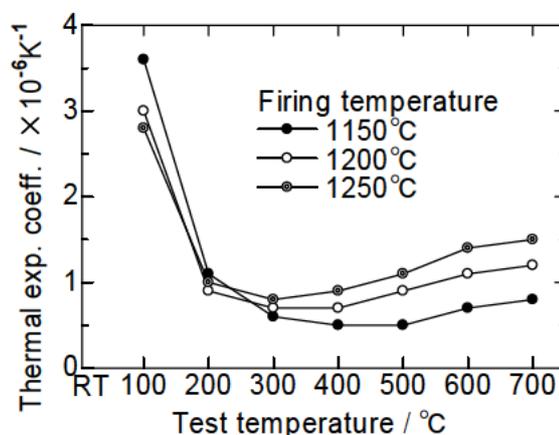


図3. 1150, 1200, 1250°Cで焼成した素地の熱膨張係数変化

きい1200°C焼成の素地が大きく、1150°Cや1250°C焼成の素地では小さくなった。しかし、1150°Cと1250°C焼成で示された密度差のような有意な差は生じなかった。また、室温から700°Cまでの温度特性は、温度の上昇につれてやや弾性率が高くなる傾向が見られた。これらの結果はヤング率を測定しても同様であると考えられる。

図3に1150, 1200, 1250°Cで焼成した素地の熱膨張係数変化を示す。土鍋を直火で使用する温度域では、どの素地も熱膨張係数は $2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下であり、低膨張材料の特性を示した。300°C以上の熱膨張係数は、1150, 1200, 1250°Cの順に小さくなっている。熱膨張係数は密度に依存せず、低膨張材料であるβスポジューメンの生成量のような組成に依存している。焼成温度が高くなるにつれて熱膨張係数が低くなるのは、1250°C焼成でより多くのβスポジューメンが生成したためであると考えられる。

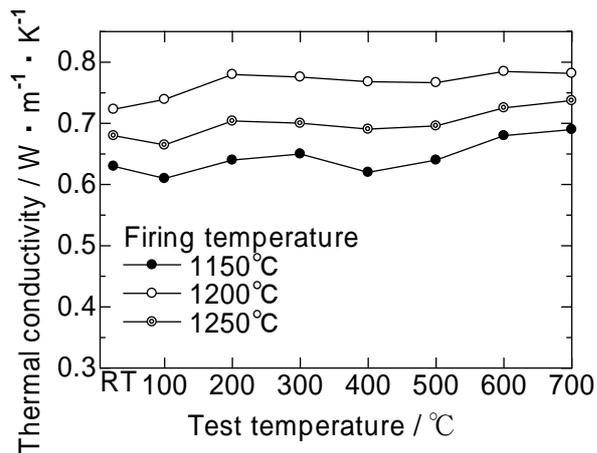


図 4. 1150, 1200, 1250°Cで焼成した素地の熱伝導率の温度依存性

図 4 に熱伝導率を示す。熱伝導率も弾性率同様密度に依存するため、密度の大きさと同じく 1200, 1250, 1150°C焼成の順に低下してゆくことがわかった。いずれの焼成温度の場合でも、試験温度が高くなるにつれて熱伝導率がやや向上する傾向があった。

4. まとめ

四日市で生産されたり市場に流通したりする代表的な 4 種類の土鍋について機械的特性、熱的特性を測定し、それらの熱衝撃抵抗性を評価した。一般に弾性率は気孔率の増加とともに小さくなるが、土鍋のようなさまざまな結晶相からなる多結晶体では、気孔率や吸水率からは一意的に決まらないことがわかった。また、土鍋の熱衝撃温抵抗は、ゆるや

かな冷却条件である R' 値で推定できることがわかった。

実際に耐熱衝撃抵抗性を評価するためには、JIS S2400 に規定される水中急冷試験を実施することが必要であるが、抵抗性の向上を目指す場合、R' の算出に必要なヤング率、ポアソン比、曲げ強さや熱伝導率を向上させ、熱膨張係数を小さくする方向で材料設計を進めなければならない。

1150, 1200, 1250°C焼成の 3 種類の素地は、土鍋の使用温度域である室温~700°Cの間で、温度が上昇するにつれ機械的性質、熱的性質が共に向上する傾向が見られた。

曲げ強さ、弾性率、熱伝導率は、適正な焼成温度である 1200°Cで最もよい結果が得られた。そのため、適切な焼成管理を実施すれば、熱衝撃に対して問題が生じにくいことがわかった。安全、安心の観点からも鍋素地の調整や焼成には十分な配慮が必要である。

参考文献

- 1) 丸山忠司: "セラミックスの評価法Ⅲ. 7 焼結体・単結晶の弾性率". セラミックス, vol.23, No.8, p774 (1988)
- 2) O.Hunter et al.: "Elastic Properties of Polycrystalline Monoclinic Sm_2O_3 ". J. Am. Ceram. Soc., vol.57, No.6, p267 (1974)
- 3) 窯業協会編集委員会講座小委員会編: "セラミックスの機械的性質". 窯業協会, p33(1979)
- 4) 荒戸利昭ほか: "多孔質 Al_2O_3 焼結体の耐熱衝撃特性". セラミックス論文誌, vol.97, No.8, p803(1989)