

伝統的な伊賀焼土鍋の機械的強度の向上に関する研究

真弓 悠*, 岡本康男*, 西川 孝*

Study on Improving the Mechanical Strength of Traditional Iga Donabe Body

Yutaka MAYUMI, Yasuo OKAMOTO and Takashi NISHIKAWA

In this study, some bodies for heat-resistant ceramics of 2.5-15 wt% doped $MgCO_3$ were prepared by firing in reducing atmosphere at the temperature from 1180 °C. Although the water absorption rate of the developed sample with 5 wt% $MgCO_3$ was the same as that of an existing sample of non $MgCO_3$, the mechanical strength of the developed sample was over 10 % larger than that of the existing sample. Also, the transparent modified glaze and the milky modified glaze were developed for the bodies with higher mechanical strength.

Keywords: Porous Ceramics, Mechanical Strength, Thermal Shock, Water Absorption Rate, $MgCO_3$

1. はじめに

伝統的な伊賀焼土鍋は粘土質で、石英や長石などの粗粒子を含み多孔質であるため、ある程度の耐熱衝撃性を有している¹⁾。しかし、多孔質であるために吸水性があり、また機械的強度は高くない。一般的に、吸水率の値と機械的強度はトレードオフの関係にあり、緻密化を伴わずに（吸水率を維持したまま）高強度化することは難しい。我々は、長石を多く含む多孔質素地に対してマグネサイト（以下、 $MgCO_3$ ）²⁾を添加することにより、吸水率を維持しつつ素地の高強度化を達成できることを見出した³⁾。この $MgCO_3$ を添加する手法を用いれば、多孔質である伝統的な伊賀焼土鍋素地についても、機械的強度の向上を図ることができる可能性がある。また、機械的強度の向上を図った素地を土鍋として使用するためには、耐熱衝撃性の維持も求められる。一般的に、吸水率と耐熱衝撃性は比例関係にあり、緻密化し吸水率が低下した素地は耐熱衝撃性が低下する⁴⁾。ここで、 $MgCO_3$ 添加による素地の機械的強度向上では吸

水率の低下を伴わないことから、粘土質土鍋特有の耐熱衝撃性を維持することが期待できる。本研究では、耐熱衝撃性を維持しつつ、機械的強度（以下、曲げ強度）を向上させた粘土質土鍋素地の開発を行うため、 $MgCO_3$ 添加量が素地の曲げ強度および耐熱衝撃性に与える影響を調査した。さらに、開発した素地に適合する透明釉薬および乳濁釉薬の開発もあわせて行い、釉薬内に含有されているアルカリ土類金属のイオン半径の大きさや、釉薬成分内の Al_2O_3 および SiO_2 の割合が釉性状に与える影響を調査した。その結果、少量の $MgCO_3$ 添加量により、耐熱衝撃性の低下を伴わない機械的強度の向上、イオン半径の大きいアルカリ土類金属の使用により、良好な釉薬を得ることが可能となることが明らかとなったので報告する。

2. 実験

2. 1 素地試料の作製および評価

粘土質土鍋素地に対し、 $MgCO_3$ を添加した試料を作製した。添加量は2.5, 5, 10, 15 wt%とした。原料には、伊賀焼の窯元で使用されている市販の粘土質土鍋素地（以下、伊賀鍋土）および市販の

* 窯業研究室伊賀分室

MgCO₃を使用した。伊賀鍋土を 85 °C で一晚乾燥した後、解砕したものを出発物とした。これに MgCO₃ を添加し水を加えて混練機（ラクネール 10 型，株式会社大谷重化学工業所製，MHT-100）にて混練し，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 × 150 mm）に押出成形して乾燥し，1180 °C で還元焼成を行い，試料とした。焼成プログラムは昨年³⁾と同様とした。

得られた試料について，かさ比重測定，吸水率測定，3 点曲げ強度試験，熱衝撃試験，熱膨張係数測定および粉末 X 線回折測定（XRD 測定）を行った。かさ比重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 7 試料測定し，平均値を採用した。また，3 点曲げ強度は，強度試験機（株式会社島津製作所，AGS-5kNG）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 100 mm の条件下で測定し，7 試料の平均値を採用した。また，熱衝撃試験は JIS R1676 を準用した。熱膨張係数は，押し棒式示差型熱膨張計（アドバンス理工株式会社製，DLY-9600）を使用し，大気中で室温から 800 °C まで 7 °C/min で測定した。また，粉末 X 線回折装置（株式会社リガク製，RINT-2500）により，結晶相の同定を行った。

2. 2 釉薬試料の作製

開発した素地坏土を石膏型で板状（約 40 × 5 × 65 mm）に押型成形し，乾燥させ，800 °C で 1 時間保持して素焼きすることにより釉薬試験用試料とした。

これまでに当所で開発されたフリットを含まない 1160 ~ 1200 °C 焼成用の石灰亜鉛透明釉薬をベースとした。1200 °C 以下の温度での熔融を容易にするためには，KNaO および ZnO は高いモル比であることが望まれる。予備実験から，KNaO および ZnO のモル比は，原料調合の制約により KNaO = 0.30，結晶生成の防止のため ZnO = 0.30 以下であることが必要であり，表 1 に示す

釉薬組成（ゼーゲル式）について釉薬試験を行った。

原料として，釜戸長石（特級），鼠石灰石，亜鉛華，炭酸ストロンチウム，福島珪石，土岐口蛙目粘土，カオリンおよび第二リン酸カルシウムを用いた。所定量秤量した原料をらいかい機で湿式粉碎混合を行い，釉薬試験用試料に施釉，乾燥させた。これを電気炉にて還元焼成し，試料とした。

なお，釉薬の焼成温度については実用上の使い勝手を考慮し，試験温度幅を 40 °C 確保するため，開発素地の焼成温度 ±20 °C に設定し，1160, 1180, 1200 °C とした。なお，焼成プログラムは，素地焼成と同様（1100 °C から最高温度まで 60 °C/h で昇温し，最高温度で 1 h 保持）とした。得られた試験体の釉性状を目視により評価した。

3. 結果と考察

3. 1 素地試料の結果と考察

3. 1. 1 かさ比重，吸水率および曲げ強度

本研究で得られたかさ比重は，吸水率の値に対して線形関係にあった。本研究における多孔質性の評価については，製品の水漏れの評価などに用いる吸水率を採用することとした。

伊賀鍋土に対して MgCO₃ 添加量を 0, 2.5, 5, 10, 15 wt% とした試料（以下，M0, M2.5, M5, M10, M15 と記す）について，MgCO₃ 添加量と吸水率および曲げ強度の関係を図 1 に示す。この図から，すべての試料の吸水率は，MgCO₃ 添加量にほとんど影響を受けないと考えられる。他方，曲げ強度は MgCO₃ 添加量の増加に伴い増加する傾向が見受けられ，これらの結果は昨年の実験結果³⁾に矛盾しない。MgCO₃ 添加量が，それぞれ 5, 10, 15 wt% である M5, M10, M15 は，M0 と比較し 10 % 以上高強度であった。

3. 1. 2 熱衝撃試験

JIS R1676 を準用し，所定温度に加熱した試料を水中急冷することにより熱衝撃を与え，熱衝撃試験試料とした。一般に，熱衝撃温度差が大きく

表 1 試験した釉薬組成（ゼーゲル式）

KNaO	CaO	SrO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0.30	0.40-0.20	0-0.20	0.30	0.35-0.45	3.5-5.0

なると、熱衝撃試験試料の残存曲げ強度は低下する。この熱衝撃試験試料の残存曲げ強度が、熱衝撃を与えていない試料に比べ、低い値を示す熱衝撃温度差を調査した。熱衝撃温度差と熱衝撃を与えていない試料に対する熱衝撃試験試料の強度比の関係を、図2に示す。この図から、300℃の熱衝撃温度差では、熱衝撃を与えていない試料と比べ、M0、M2.5、M5の残存曲げ強度の低下は見られない。このことから、MgCO₃添加量が2.5、5 wt%の場合は、耐熱衝撃性が維持されていると考えられる。他方、M10およびM15は、250、300℃の熱衝撃温度差で強度低下が見られた。このことから、MgCO₃添加量が10、15 wt%の場合、耐熱衝撃性が低下したと考えられる。

一般に、耐熱衝撃性の評価において、急冷時の物体中の耐える最大の温度差 ΔT は次式のように表わされる^{5,6)}。

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

ここで、 σ : 破壊強度、 E : 弾性率、 α : 熱膨張係

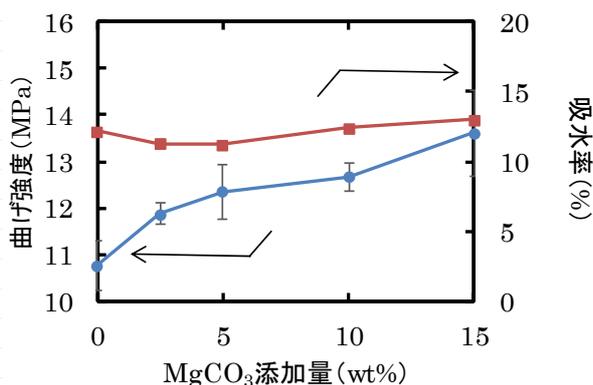


図1 MgCO₃添加量と吸水率および曲げ強度の関係 (図中のエラーバーは標準誤差を示す)

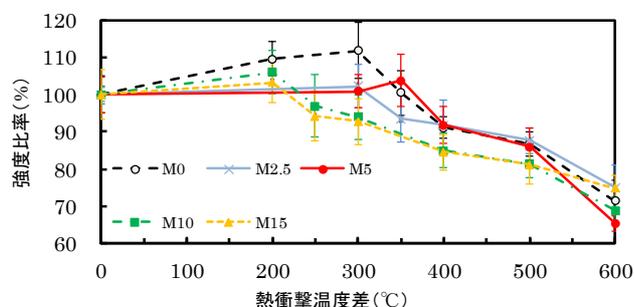


図2 熱衝撃温度差と熱衝撃を与えていない試料に対する熱衝撃試験試料の強度比の関係 (図中のエラーバーは標準誤差を示す)

数、 μ : ポアソン比、 S : 形状係数を示す。

(1)式で表わされる温度差には、熱膨張係数や弾性率などの因子が影響を及ぼすことがわかる。このことから、M10、M15の破壊強度はM0と比較して10%以上増加しているにも拘らず、熱衝撃温度差が250、300℃の熱衝撃温度差で生じた耐熱衝撃性の低下は、熱膨張係数や弾性率などが影響を及ぼした可能性がある。

3. 1. 3 熱膨張係数測定

MgCO₃添加量と室温から600℃までの平均線熱膨張係数(以後、C.T.E @ 600℃)の関係を図3に示す。各試料のC.T.E @ 600℃は約 $7 \times 10^{-6} / K$ で大差がなく、MgCO₃添加量にほとんど影響されないと考えられる。従って、MgCO₃添加量が10 wt%以上であるM10およびM15の耐熱衝撃性が低下した理由は、熱膨張係数以外の因子が関係していると考えられる。

3. 1. 4 XRD 測定

MgCO₃を種々量添加した試料のXRD測定結果

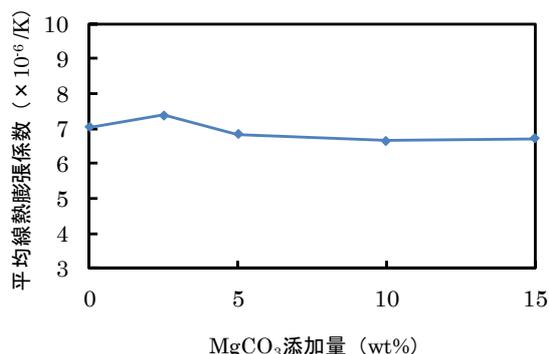


図3 MgCO₃添加量と室温から600℃までの平均線熱膨張係数の関係

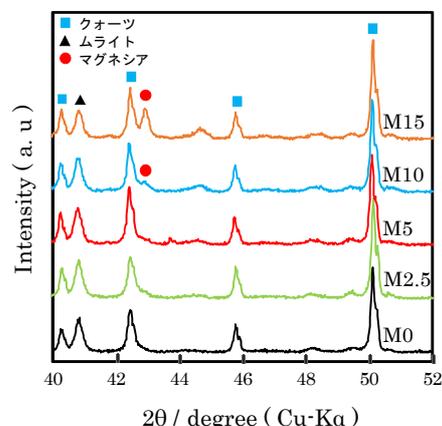


図4 MgCO₃を種々量添加した試料のXRD測定結果

を図4に示す。この図から、すべての試料にクォーツおよびムライトが確認された。また、マグネシア (MgO) は M0, M2.5 および M5 には認められなかったが、M10 および M15 に見られた。この結果から、 $MgCO_3$ 添加量が 10 wt% 以上の範囲で耐熱衝撃性が低下した理由の1つとして、マグネシアの生成が考えられる。マグネシアの弾性率 (220 ~ 260 GPa) ⁷⁾ はクォーツ (73 GPa) ⁸⁾、ムライト (210 GPa) ⁹⁾ と比較して高いため、急冷時の物体中の耐え得る最大の温度差 ΔT が低下した可能性があると考えられる。しかし、急冷時の物体中の耐え得る最大の温度差 ΔT を求めるためには、弾性率やポアソン比などについてさらなる調査が必要である。

3. 2 釉薬試料の結果と考察

一般に、陶磁器用の釉薬はイオン半径の大きい元素を多く含むほど、比較的低温で熔融する傾向がある。そこで本研究では、 $Al_2O_3 = 0.40$ モル、 $SiO_2 = 4.0$ モルと固定し、 Ca^{2+} イオン (0.99 Å) をイオン半径の大きな Sr^{2+} イオン (1.12 Å) で置換することによる釉性状の変化について調べた。図5に SrO のモル比を変化させた釉薬試験体の外観を示す。いずれの焼成温度においても、SrO のモル比が増加するにつれて、釉薬の光沢および透明感が高くなり、SrO を 0.15 モルの場合に最も透明感の高くなった。これは、 Ca^{2+} イオンに比べて、よりイオン半径の大きな Sr^{2+} イオンの導入により、釉薬内のガラス網目構造中の SiO_4 などの四面体網目の分裂箇所が多くなって網目構造が緩み、その結果、ガラス中に遊離の SiO_4 などの四面体が生成し、熔融しやすくなったことによるものと考えられる。しかし、試験した範囲では SrO が 0.20 モルになると表面に結晶が確認された。これは、SrO が過剰であるために生じたと考えられる。したがって、 $KNaO = 0.30$ 、 $CaO = 0.25$ 、 $ZnO =$

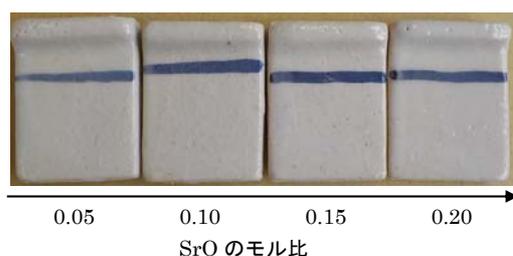


図5 SrO のモル比を変化させた釉薬試験体の外観 (1180 °C)

0.30, $SrO = 0.15$, $Al_2O_3 = 0.40$, $SiO_2 = 4.0$ (モル) の組成で透明釉薬を得られることが明らかになった。これらのことから、以後の試験は SrO を 0.15 モルに固定した。

次に乳濁釉薬を開発するため、 Al_2O_3 および SiO_2 の割合を変化させた釉薬について検討した。その釉薬試験体の外観を図6に示す。いずれの焼成温度においても、透明釉薬の $Al_2O_3 = 0.40$ モル、 $SiO_2 = 4.0$ モルと比較して、 Al_2O_3 / SiO_2 の比が小さい領域である $Al_2O_3 = 0.35$ モル、 $SiO_2 = 4.0$ ~ 4.5 モルおよび $Al_2O_3 = 0.40$ モル、 $SiO_2 = 4.5$ ~ 5.0 モルの釉薬組成で乳濁釉薬が得られた。これは、透明釉薬と比較して、乳濁釉薬は Al_2O_3 / SiO_2 の比の小さい範囲で生じやすい傾向であるという当所の過去の研究成果 ¹⁰⁾ に矛盾しない。特に、釉薬組成の内 $Al_2O_3 = 0.40$ モル、 $SiO_2 = 4.5$ モルである試料は乳濁度合いが比較的高く、良好な乳濁釉薬となった。つまり、 $KNaO = 0.30$ 、 $CaO = 0.25$ 、 $ZnO = 0.30$ 、 $SrO = 0.15$ 、 $Al_2O_3 = 0.40$ 、 $SiO_2 = 4.5$ (モル) の組成で乳濁釉薬を得られることが明らかとなった。ここで、第二リン酸カルシウムを添加することで、釉薬が一層乳濁化しやすくなることが知られている ¹¹⁾。そこで、前述した、 $KNaO = 0.30$ 、 $CaO = 0.25$ 、 $ZnO = 0.30$ 、 $SrO = 0.15$ 、 $Al_2O_3 = 0.40$ 、 $SiO_2 = 4.5$ (モル) の組成の乳濁釉薬に対して、第二リン酸カルシウムを 1, 3, 5 wt% 添加した。得られた試料の外観を図7に示す。この図から、第二リン酸カルシウムが 3 wt% の場合、良好な乳濁釉薬となったが、5 wt% 添加

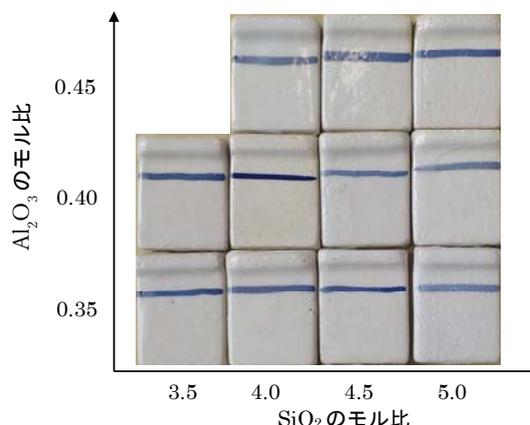


図6 $KNaO = 0.30$ 、 $CaO = 0.25$ 、 $ZnO = 0.30$ 、 $SrO = 0.15$ (モル) に固定し、 Al_2O_3 および SiO_2 の割合を変化させた釉薬試験体の外観 (1180 °C)

した場合は、釉薬中に結晶が少量生成し、乳濁度合いが低下した。このことから、 $\text{KNaO} = 0.30$, $\text{CaO} = 0.25$, $\text{ZnO} = 0.30$, $\text{SrO} = 0.15$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.40$, $\text{SiO}_2 = 4.5$ (モル) の組成である乳濁釉薬に対して、第二リン酸カルシウムを 3 wt% 添加した試料は、良好な乳濁釉薬となることがわかった。



図 7 第二リン酸カルシウムを種々量添加した釉薬試験体の外観 (1180 °C)

最後に、実製品に対して、開発した乳濁釉薬を使用した場合、不具合が生じるか否かについて調査した。機械的強度を向上させた素地を用いて試作した土鍋 (8 号サイズ) に対して、乳濁釉薬を施釉し、1180 °C で焼成を行った。焼成した試作品の外観を図 8 に示す。試作品の釉薬は、剥離や釉飛びなどはなく、また呈色、乳濁度合いは板状テストピースと同様であった。このことから、乳濁釉薬は実製品に使用可能であることがわかった。



図 8 機械的強度を向上させて乳濁釉薬を施釉した土鍋試作品の外観

4. まとめ

本研究では、耐熱衝撃性を維持しつつ、機械的強度を向上させた粘土質土鍋素地の開発を行うため、 MgCO_3 添加量が素地の機械的強度および耐熱衝撃性に与える影響の調査に加えて、開発素地に適合する釉薬作製に取り組み、釉薬内に含有されているアルカリ土類金属のイオン半径の大きさ、釉薬成分内の Al_2O_3 および SiO_2 の割合が釉性状に与える影響について調査を行った。その結果、

以下のことがわかった。

- ・伊賀鍋土に対する MgCO_3 添加量の増加に伴い、曲げ強度は向上したが、吸水率はほとんど変化がなかった。
- ・ MgCO_3 添加量が 5 wt% までの範囲では耐熱衝撃性を維持していたが、 MgCO_3 添加量が 10 wt% 以上の範囲において耐熱衝撃性の低下が生じた。耐熱衝撃性の一因として、XRD 測定の結果から、素地内に生成したマグネシアが影響を及ぼした可能性があるかと推察される。
- ・高強度化させた素地に適合し、還元焼成可能な透明釉薬および乳濁釉薬の組成について調査した。得られた透明釉薬の組成は、 $\text{KNaO} = 0.30$, $\text{CaO} = 0.25$, $\text{ZnO} = 0.30$, $\text{SrO} = 0.15$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.40$, $\text{SiO}_2 = 4.0$ (モル) で、1160 ~ 1200 °C で焼成可能であった。他方、乳濁釉薬は、透明釉薬の組成の内 Al_2O_3 および SiO_2 の割合を変化させることにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.35$ モル、 $\text{SiO}_2 = 4.0 \sim 4.5$ モルおよび $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.40$ モル、 $\text{SiO}_2 = 4.5 \sim 5.0$ モルの組成で得ることが可能であり、特に $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.40$ モル、 $\text{SiO}_2 = 4.5$ モルである試料は乳濁度合いが比較的高く、これに第二リン酸カルシウムを 3 wt% 添加した釉薬は、良好な乳濁釉薬となった。この乳濁釉薬は、実製品サイズの試作品に使用可能であることがわかった。

以上のことから、機械的強度を向上させた粘土質土鍋の開発に成功した。

謝辞

本研究において、試作品の成形については耕房窯様にご協力頂いた。ここに記して深謝する。

参考文献

- 1) 伊藤 隆ほか：“伝統的な伊賀焼土鍋素地の熱膨張特性”。平成 20 年度三重県工業研究所研究報告, 33, p25-30 (2009)
- 2) 永井彰一郎ほか：“化学便覧 基礎 I”。丸善株式会社, p102 (1966)
- 3) 真弓 悠ほか：“伊賀焼の風合いを有する多孔質高強度素地の開発”。平成 30 年度三重県工業研究所研究報告, 43, p22-26 (2019)
- 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, 97, p803-811 (1989)

- 5) 稲垣順一：“土鍋素地の耐熱衝撃抵抗性評価”. 平成 17 年度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)
- 6) 高嶋廣夫：“実践陶磁器の科学”. 内田老鶴圃, p208-209(1996)
- 7) 長 祥隆：“セラミック工学ハンドブック(1版)”. 公益社団法人日本セラックス協会, p312 (1989)
- 8) 長 祥隆：“セラミック工学ハンドブック(第2版)[基礎]”. 公益社団法人日本セラックス協会, p312 (2002)
- 9) 長 祥隆：“セラミック工学ハンドブック(1版)”. 公益社団法人日本セラックス協会, p2011 (1989)
- 10) 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”. 平成 26 年度三重県工業研究所研究報告, 39, p71-76 (2015)
- 11) 加藤悦三：“釉調合の基本”. 陶工房鳴海, p98-101 (2007)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています.)