

## 伝統的な伊賀焼土鍋素地の熱膨張特性

伊藤 隆\*, 岡本康男\*, 榊谷幹雄\*\*

### Thermal Expansion Properties of Traditional Iga Donabe Bodies

Takashi ITO, Yasuo OKAMOTO and Mikio SAKAKIYA

We studied on thermal expansion properties of traditional Iga donabe bodies composed of clay, quartz and feldspar to develop the higher thermal shock resistance bodies. Especially we studied the relationship of thermal expansion properties and quartz particle sizes in bodies. As a result, the body contained very small size quartz particles (under 32 microns) was high thermal expansion coefficient, but the bodies containing larger size quartz particles (upper 32 microns) were lower thermal expansion coefficient. We expected the reason of this lowering thermal expansion coefficient was micro cracks around the quartz particles. Therefore, we decided that it was necessary to use larger size quartz (upper 32 microns) for development of higher thermal shock resistance donabe bodies.

Key words: Donabe Body, Thermal Expansion, Clay, Quartz, Feldspar, Particle Size

#### 1. まえがき

伝統的な伊賀焼土鍋は江戸時代頃から製造されており、その素地は、伊賀地域で産出する蛙目粘土だけを用いたもので、粘土-石英-長石系の鉱物組成である。この素地は、粒子径が 500 $\mu\text{m}$  以上に達する粗粒の石英を多く含むのが特徴である。

この素地を 1200 $^{\circ}\text{C}$ 程度で焼成すると、石英-ムライト-ガラス質の材料になるが、粗粒の石英と多くの空隙が存在するため、ある程度の耐熱衝撃性を有している。この理由として、粗粒の石英粒近傍のマイクロクラックと空隙の存在による熱膨張の吸収、応力の拡散があると考えられる。

石英は、573 $^{\circ}\text{C}$ で可逆的に $\alpha$ - $\beta$ 転移を起こし、急激な熱膨張の変化があるため、石英を含むセラミックスは、焼成の冷却過程で粗い石英粒近傍にマイクロクラックが発生する<sup>1)</sup>。マイクロクラックによ

るセラミックスの低熱膨張化<sup>2)</sup>はチタン酸アルミニウム、リン酸ジルコニルなどで認められ、低熱膨張性セラミックスを得る方法として重要である。

石英-ムライト-ガラス質の伝統的な伊賀焼土鍋素地においても粗粒の石英粒近傍に発生するマイクロクラックにより、低熱膨張化すると考えられるが、素地組成、石英粒度分布などとの関係については、ほとんど解明されていない。

粘土-石英-長石系(石英-ムライト-ガラス質)素地の熱膨張特性については、基礎となるデータを以前<sup>3)</sup>に報告した。今回、土鍋素地としての耐熱機能を強化する目的で、マイクロクラックの適切な導入による低熱膨張化を図るため、原料の割合割合と石英粒度分布などが熱膨張に及ぼす影響を調べたので報告する。

#### 2. 実験方法

粘土-石英-長石系素地を作製するため、原料として、粘土は、土岐口蛙目粘土(水簸物)、石英は

\* 窯業研究室伊賀分室

\*\* 窯業研究室

蛙目粘土に含まれる石英粒に近い形状にするため湿式ボールミルにより磨砕（球状化）し、ふるい分級（63 $\mu\text{m}$  以下については沈降分級も併用）した各種粒度のインド珪石を用いた。また、長石は 63 $\mu\text{m}$  以下に粉砕したインド長石（平均粒子径 10.2 $\mu\text{m}$ ）を用いた。これらの化学分析値を表 1 に示す。

石英粒度による熱膨張への影響を調べるため、伝統的な伊賀焼土鍋素地土の平均的な組成として、粘土分（土岐口蛙目粘土）50wt%，石英分（インド珪石）35wt%，長石分（インド長石）15wt%とし、インド珪石の粒度を 2000 $\mu\text{m}$  以下で 7 段階に分けたものを用いて表 2 に示す M1～M7 の調合割合の素地土を作製した。32 $\mu\text{m}$  以下のインド珪石の平均粒子径は 6.6 $\mu\text{m}$  であった。

表 1 使用原料の化学組成 (単位：wt%)

	土岐口 蛙目粘土	インド 珪石	インド 長石
SiO <sub>2</sub>	50.19	99.85	65.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.53	0.03	18.58
TiO <sub>2</sub>	0.76	—	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26	—	0.04
CaO	0.18	—	0.15
MgO	0.29	—	tr.
K <sub>2</sub> O	0.91	—	11.93
Na <sub>2</sub> O	tr.	—	2.27
Ig.loss	12.92	—	0.93

表 2 調合割合 (単位：wt%)

原料	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
土岐口蛙目粘土	50	50	50	50	50	50	50
インド長石	15	15	15	15	15	15	15
インド珪石 (1000～2000 $\mu\text{m}$ )	35	—	—	—	—	—	—
同上 (500～1000 $\mu\text{m}$ )	—	35	—	—	—	—	—
同上 (250～500 $\mu\text{m}$ )	—	—	35	—	—	—	—
同上 (125～250 $\mu\text{m}$ )	—	—	—	35	—	—	—
同上 (63～125 $\mu\text{m}$ )	—	—	—	—	35	—	—
同上 (32～63 $\mu\text{m}$ )	—	—	—	—	—	35	—
同上 (32 $\mu\text{m}$ 以下)	—	—	—	—	—	—	35

次に、素地組成及び石英粒度分布による熱膨張への影響を調べるため、表 3 の調合割合でインド珪石の粒度配合を表 4 のように微細な部分だけを段階的に除去した調合による素地土を作製した。

また、石英以外の成分による熱膨張への影響を調べるため、表 3 の A～E 調合でインド珪石を除いた組成の素地土（名称：A0～E0）を作製した。

さらに、32 $\mu\text{m}$  以下の微細な石英粒を除くとともに、石英の粒度分布パターンを変えることによる熱膨張への影響を調べるため、表 3 の C 系調合でインド珪石の粒度配合を表 5 に示す様々なパターンにした素地土を作製した。

また別に、32 $\mu\text{m}$  以下の微細な石英含有量の熱膨張への影響を調べるため、表 5 の C10 組成でインド珪石を一部段階的に 32 $\mu\text{m}$  以下のものに置き換えた表 6 の調合割合の素地土を作製した。

表 3 調合割合 (単位：wt%)

原料名	A	B	C	D	E
土岐口蛙目粘土	50	50	50	50	50
インド珪石	45	40	35	30	25
インド長石	5	10	15	20	25

表 4 インド珪石の粒度配合 (単位：wt%)

粒度 ( $\mu\text{m}$ )	1	2	3	4	5
1000～2000	14.3	16.4	20.0	25.0	33.3
500～1000	14.3	16.4	20.0	25.0	33.3
250～500	14.3	16.4	20.0	25.0	33.3
125～250	14.3	16.4	20.0	25.0	—
63～125	14.3	16.4	20.0	—	—
32～63	14.3	16.4	—	—	—
32 以下	14.3	—	—	—	—

表 5 C系調合におけるインド珪石の様々なパターンの粒度配合 (単位: wt%)

粒度 (μm)	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1000~2000	—	—	—	—	—	33.3	6.7	—	—	—	—
500~1000	20.0	25.0	33.3	—	—	26.7	13.3	40.0	10.0	—	—
250~500	20.0	25.0	33.3	25.0	33.3	20.0	20.0	30.0	20.0	50.0	16.7
125~250	20.0	25.0	33.3	25.0	33.3	13.3	26.7	20.0	30.0	33.3	33.3
63~125	20.0	25.0	—	25.0	33.3	6.7	33.3	10.0	40.0	16.7	50.0
32~63	20.0	—	—	25.0	—	—	—	—	—	—	—
32以下	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 6 調合割合 (単位: wt%)

原料	C10	C10-1	C10-2	C10-3	C10-4	C10-5
土岐口蛙目粘土	50	50	50	50	50	50
インド長石	15	15	15	15	15	15
インド珪石 (250~500μm)	11.67	10	8.33	6.67	5	3.33
同上 (125~250μm)	11.67	10	8.33	6.67	5	3.33
同上 (63~125μm)	11.67	10	8.33	6.67	5	3.33
同上 (32μm以下)	0	5	10	15	20	25

これらの組成の素地土は、所定量の粘土と長石を 2 時間湿式ボールミルで混合した後、所定量の石英を添加して攪拌混合し、石膏型で脱水したものを混練して作製した。

これらの素地土を用い、石膏型による押し型成形により、熱膨張の試験体を作製した。焼成は、電気炉により、昇温速度 100°C/時、焼成温度 1200°C (保持 1 時間) として行った。焼成体の熱膨張は、昇温速度 7°C/分で測定した。また、線熱膨張係数の値は、これまでの研究<sup>4)</sup>から、室温~500°Cで求めることとした。

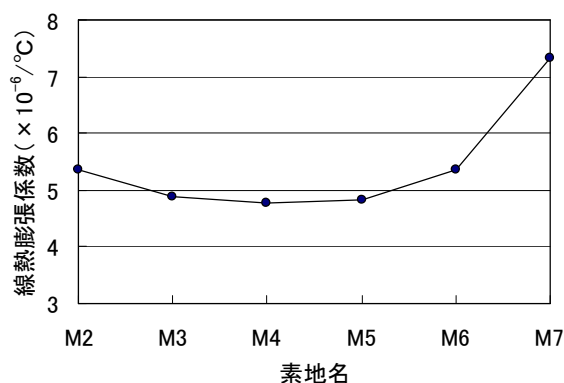


図 1 石英粒度と線熱膨張係数

### 3. 結果と考察

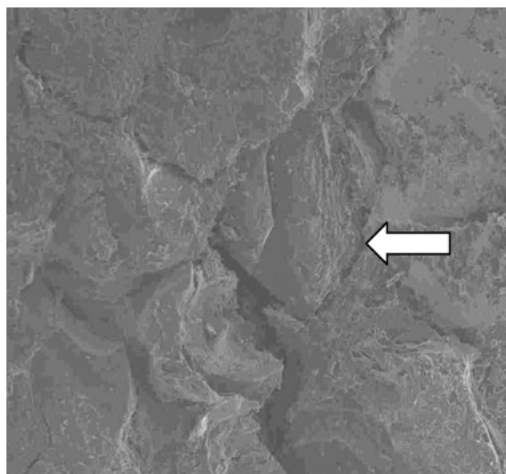
#### 3. 1 石英粒度による熱膨張への影響

M2~M7 の線熱膨張係数測定結果を図 1 に示す。M1 は非常にもろく、熱膨張の測定は困難であったため、除外した。これから、M4 は最も線熱膨張係数が低いが、M2~M6 は、 $5 \times 10^{-6}$  (°C) 程度であり大きな違いはない。しかし、M7 は他に比べ熱膨張がかなり高い。

M2~M7 の結晶組成を X 線回折で調べた結果、いずれもムライトと  $\alpha$ -石英が同様に認められ、ガラス相が存在する。線熱膨張係数は、ムライトが  $4 \times$

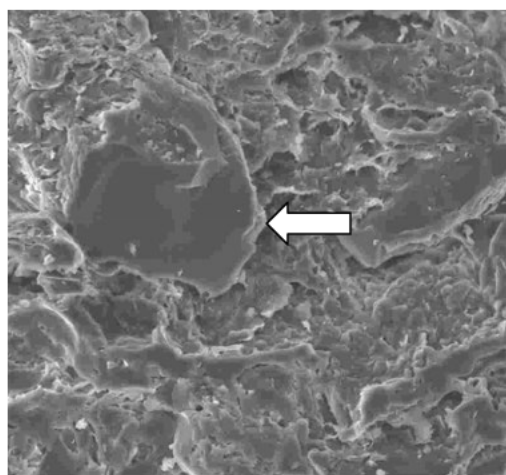
$10^{-6}$  (°C)、ガラス相は、組成によって若干異なるものの  $5 \sim 6 \times 10^{-6}$  (°C) 程度、石英の線熱膨張係数は  $15 \times 10^{-6}$  (°C) 程度である。これから、M2~M6 の熱膨張は、石英がかなり存在するにもかかわらず熱膨張は比較的小さい。

M2~M7 の中から M3, M6 及び M7 を抜粋し、各破断面の SEM (走査型電子顕微鏡) 写真を各々図 2, 図 3 及び図 4 に示す。これから、M3 と M6 では石英と思われる粗粒の粒子周辺にマイクロクラックと考えられるクラック (矢印で表示) が存在す



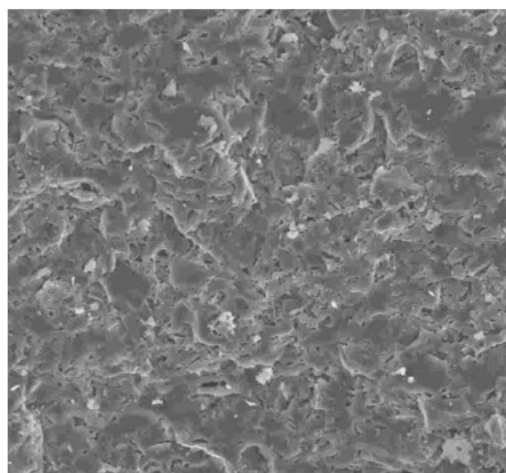
500µm

図 2 M3 の破断面 SEM 写真



50µm

図 3 M6 の破断面 SEM 写真



50µm

図 4 M7 の破断面 SEM 写真

るが、M7 にはほとんど認められない。従って、M2～M6 は石英の粒子周辺のマイクロクラックにより石英の熱膨張が吸収され、熱膨張が比較的低くなったと思われる。一方、M7 は 32µm 以下の微細な石英を用いたため、マイクロクラックが極めて少なく、熱膨張の吸収があまり進まなかったことで熱膨張が高くなったと考えられる。

### 3. 2 素地組成及び石英の粒度分布による熱膨張への影響

A～E 系の素地の線熱膨張係数測定結果を図 5～9 に示す。これらから、32µm 以下の微細な石英粒を多く含む（原料調合で 32µm 以下の石英を 6.4wt% 含有する）A1 を除き、いずれも  $5 \times 10^{-6}$  (°C) 前後の線熱膨張係数を示し、ほぼよく似た値となった。

従って、32µm 以下の微細な石英粒を多く含まない限り、よく似た熱膨張を示すといえる。この原因として、いずれの素地もムライト、 $\alpha$ -石英及びガラス相で形成されていることから、3.1 と同様、粗い石英粒の近傍に発生するマイクロクラックによる熱膨張の吸収が考えられる。

そこで、表 2 の A～E で石英を除いた組成の素地 (A0～E0) の熱膨張を測定した。その結果を図 10 に示す。これらの線熱膨張係数は、32µm 以下の微細な石英を多く含有する A1 を除く A～E の線熱膨張係数の値とほぼ同じである。

X線回折の結果、A0～E0 は、いずれもムライトとガラス相で構成されており、石英の熱膨張の影響を受けていないと考えられる。つまり、室温～500°C の線熱膨張係数では、粗粒の石英の熱膨張はマイクロクラックに吸収されてしまい、素地中に存在するムライトとガラス相の熱膨張が支配的になるものと思われる。

ムライトは粘土が熱分解し生成した結晶、ガラス相は長石と粘土及び一部の溶解した石英によって形成されていると考えられ、その線熱膨張係数は、ムライトが  $4 \times 10^{-6}$  (°C)、ガラス相は、 $5 \sim 6 \times 10^{-6}$  (°C) 程度である。

従って、ムライトとガラス相による線熱膨張係数は  $5 \times 10^{-6}$  (°C) 前後になると推定され、微細な石英粒を除いた素地の熱膨張がこれに近い値になることと整合する。また、A0 から E0 に向かうに従い、熱膨張が若干高くなるのは、この方向で長石の含有量が増加し、生成するガラス相の量が多くなるためと考えられる。

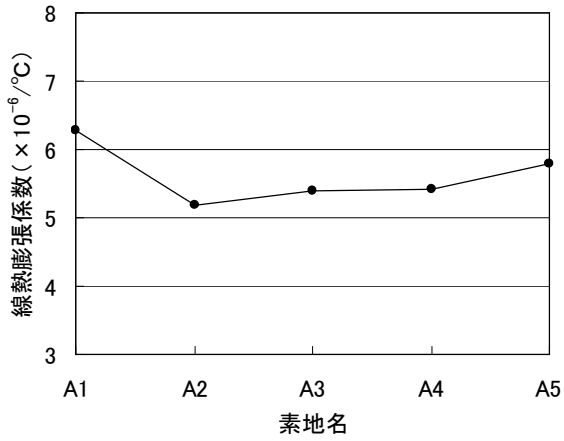


図 5 A系素地の線熱膨張係数

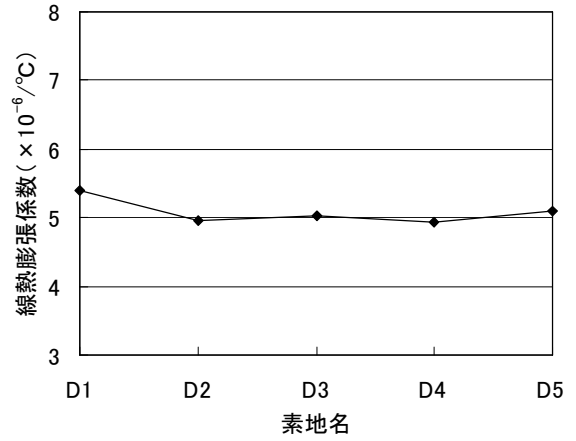


図 8 D系素地の線熱膨張係数

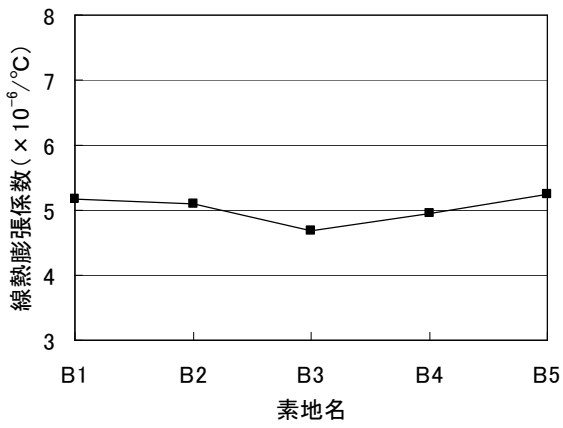


図 6 B系素地の線熱膨張係数

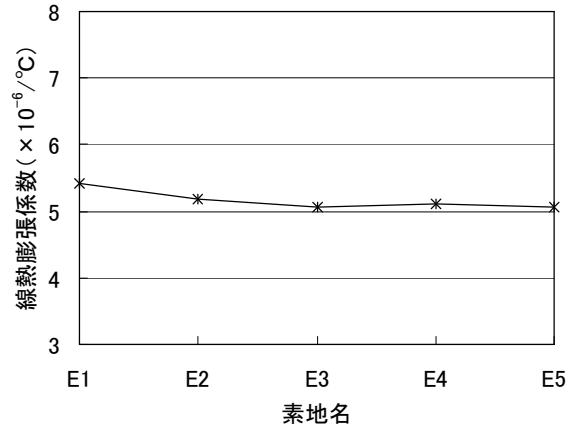


図 9 E系素地の線熱膨張係数

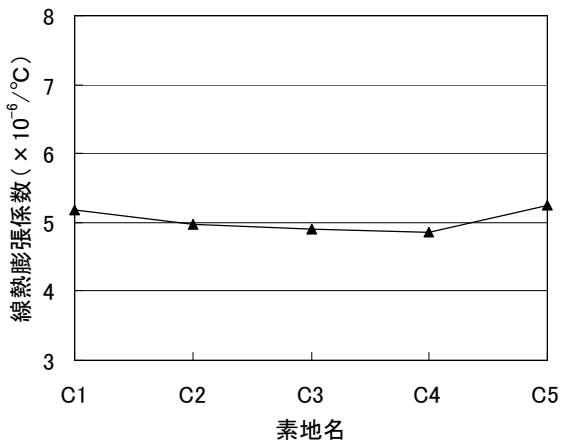


図 7 C系素地の線熱膨張係数

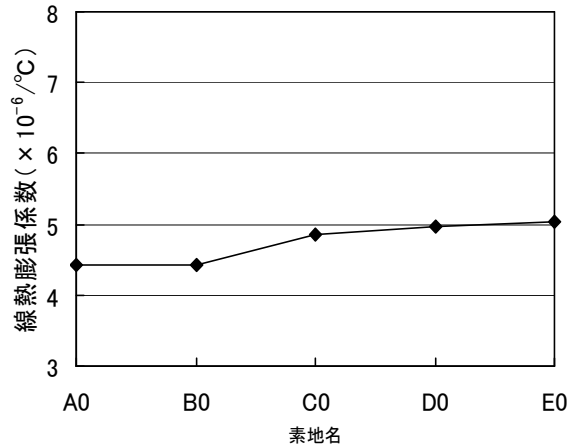


図 10 A0~E0 素地の線熱膨張係数

### 3. 3 石英の粒度分布パターンによる熱膨張への影響

C6～C16 の熱膨張測定結果を図 11 に示す。これから、いずれも  $5 \times 10^{-6}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) よりやや小さい線熱膨張係数を示しており、 $32\mu\text{m}$  以下の微細な石英粒を除いたものであれば、石英の粒度分布パターンはほとんど熱膨張に影響しないといえる。ここでも石英の熱膨張はマイクロクラックに吸収されて現れてこないものと考えられる。

これらの結果から、粘土－石英－長石系の伝統的な伊賀焼土鍋素地は、石英の粒度が  $32\mu\text{m}$  以下の微細なものを使用しなければ、線熱膨張係数はほとんど同じで、 $5 \times 10^{-6}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 程度の値になり、この組成系では低熱膨張化の限界と考えられる。

この値は、セラミックスの熱膨張による分類では中熱膨張<sup>2)</sup>に属し、これだけで判断すれば、耐熱衝撃性は特段高いとはいえないが、耐熱衝撃性を向上させる因子は、熱膨張以外にマイクロクラックによる熱応力の拡散などもあることから、伝統的な伊賀焼土鍋素地としては一定の目安になる数値と考えられる。いずれにしても、 $32\mu\text{m}$  以下の微細な石英粒をできるだけ除くことが必要である。

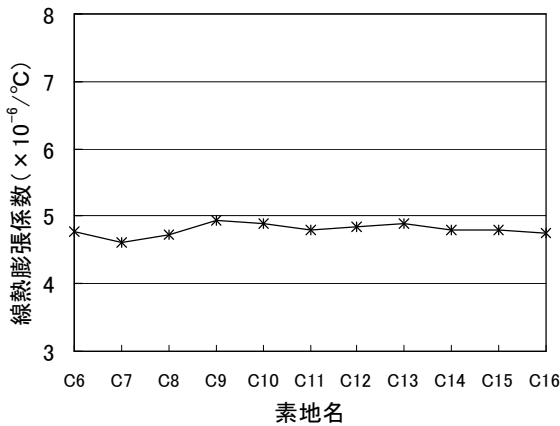


図 11 C6～C16 素地の線熱膨張係数

### 3. 4 微粒石英の含有量による熱膨張への影響

C10 組成において  $32\mu\text{m}$  以下の微粒石英の含有量と熱膨張との関係を調べた結果を図 12 に示す。これから、 $32\mu\text{m}$  以下の微粒石英が増加するに従い熱膨張は高くなるが、線熱膨張係数を  $5 \times 10^{-6}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 程度にするには、原料調合で  $32\mu\text{m}$  以下の微粒石英

を 5wt%以下程度にすることが望ましい。

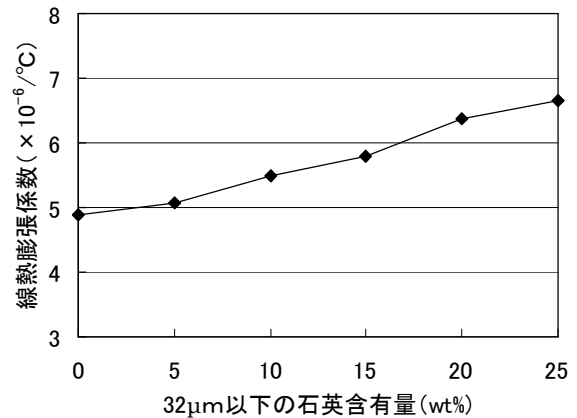


図 12 微粒石英含有量と線熱膨張係数

## 4. まとめ

粘土－石英－長石系の素地土で製造されている伝統的な伊賀焼土鍋素地の熱膨張に影響を及ぼす因子について調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1)  $32\mu\text{m}$  以下の微細な石英粒は素地の熱膨張を高くする。 $32\mu\text{m}$  以下の微細な石英粒を除けば、石英の粒度分布は熱膨張へほとんど影響しない。
- (2) 粘土(50%)－石英(25～45%)－長石(5～25%)系素地において、石英粒が  $32\mu\text{m}$  以上であれば、これら原料の調合割合が熱膨張に及ぼす影響は少なく、線熱膨張係数は  $5 \times 10^{-6}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 程度になる。
- (3) 素地土の製造においては、 $32\mu\text{m}$  以下の微細な石英は 5wt%以下程度にすることが望ましい。

## 参考文献

- 1) 川合和之ほか：“建築用長石質陶磁器の熱膨張に及ぼす因子”。日本セラミックス協会学術論文誌, 101(3), p305-308(1993)
- 2) 山井巖：“耐熱衝撃性セラミックス”。名古屋工業大学窯業技術研究施設年報, vol.10, p21-34(1983)
- 3) 伊藤隆：“石英－長石－粘土系素地の熱膨張特性”，三重県窯業試験場年報, vol.30, p62-65(1996)
- 4) 伊藤隆ほか：“蛙目粘土－ペタライト系土鍋素地の開発”，三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, No.32, p24-30(2008)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)