

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

丸林良嗣*, 榎谷幹雄*, 林 茂雄*

Effect of synthetic cordierite addition to the Igayaki bodies for the purpose of thermal shock resistance improvement and water absorption rate reduction

Ryoji MARUBAYASHI, Mikio SAKAKIYA and Shigeo HAYASHI

Key words: Synthetic Cordierite, Igayaki Body, Thermal Shock Resistance, Thermal Expansion, Water Absorption Rate

1. はじめに

全国で生産される土鍋の約 80 %は三重県内企業の製品であるといわれている。これらの土鍋の多くには、耐熱衝撃性を高める目的で天然鉱物であるペタライト（葉長石， $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ）が添加されている。ペタライトの主な産出国はジンバブエ，ブラジル等であり，日本は大部分をジンバブエから輸入している状況にある¹⁾。レアメタルであるリチウムを含有するペタライトは，土鍋用途のみならずリチウム資源にも利用されており，今後のリチウムの供給不安や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須となっている²⁻⁶⁾。このペタライトを含有する市販耐熱素地の焼成後の熱膨張係数は，概ね $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (25~600 °C) 以下であり高い耐熱衝撃性を有するものの吸水率は概ね 10 %以上と高い⁷⁾。

一方，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もので，比較的粗い石英粒子を有し空隙の多い多孔質な素地が特徴である。しかし，多孔質であるがゆえに吸水率が 10 %を超えて高いことが，汚れの付着やカビの発生の原因となっている⁸⁾。また，伊賀焼素地の熱膨張係数は $5 \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (25~600 °C) 程度と

ペタライト含有素地に比べて高いため，耐熱衝撃性が劣る⁹⁾。

これらの課題を解決するために，耐熱衝撃性の高い合成コーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) に注目した。コーディエライトは，自動車排ガス用触媒担体や耐火材料として国内で生産されているため入手が容易であり，また，熱膨張係数が a 軸方向で $2.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，c 軸方向で $-0.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (25~600 °C)¹⁰⁾と低いため，伊賀焼素地においてペタライトを代替できる可能性があると考えられる。

そこで，本研究では，耐熱衝撃性を向上させるために熱膨張を低減し，かつ汚れ等の発生抑制のために吸水率を低減させることを目的とし，合成コーディエライトの添加量，種類及び焼結助剤を添加した素地の熱膨張係数，吸水率の測定を行い，添加の効果を確認するとともに，試作素地と市販素地との比較を行った。なお，試作素地の目標値は，熱膨張係数 $4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (25~600 °C) 以下かつ吸水率 10 %以下とした。

2. 実験方法

2. 1 使用原料

2. 1. 1 粘土

粘土は伊賀焼土鍋用素地として一般的に用いら

* 窯業研究室伊賀分室

れている木節粘土（水箴）を使用した。

2. 1. 2 コーディエライト

コーディエライトは色調、粒径の異なる 6 種類（コーディエライト A～F）の市販合成物を使用した。その化学組成を表 1 に示す。

表 1 試験に用いたコーディエライトの化学組成

コーディエライト 種類	色調	平均粒径 (μm)	化学組成 (wt%, 代表的なもの)				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O+CaO+ Na ₂ O
A	白色	25.7	49.7	36.2	13.1	0.29	0.41
B	茶色	88.0	50.4	30.9	8.70	5.28	3.40
C	白色	10.3	49.6	36.7	12.4	0.60	0.42
D	薄茶色	10.3	48.3	34.8	11.6	2.52	2.14
E	茶色	92.2	49.1	33.7	11.5	2.99	1.99
F	薄茶色	63.0	47.2	34.8	12.1	2.80	2.32

2. 1. 3 焼結助剤

焼結助剤はカリウムを多く含むインドカリ長石（以下、長石）、ナトリウムを多く含むネフェリンサイアナイト、リン酸カルシウム、カルシウムを多く含むワラストナイト、リン酸マグネシウムの 5 種類を使用した。

2. 1. 4 市販素地

市販素地はペタライトを含む土鍋用の市販ペタライト素地とペタライトを含まない市販土鍋素地を使用した。

2. 2 試験体の作製方法

熱膨張測定及び吸水率を測定するための試験体は粘土、コーディエライト、焼結助剤を粉体で所定量計量し総量を 300 g とし、ビニールパック中で混合し、一定量の水を添加しつつ手練を行ったものを 60×45 mm の石膏型により成形して使用した。試験体を 110 °C にて 12 時間以上乾燥後、100 °C/h の昇温速度で 1150 °C から 1250 °C まで 25°C または 50°C 刻みで酸化焼成を行った。

また、熱衝撃試験の試験体については、粉体を 120×25 mm の金型にて 300 kgf/cm² の圧力を 30 sec かけてプレス成形を行い、伊賀焼土鍋の平均的な焼成温度である 1200 °C で酸化焼成を行った。

2. 3 コーディエライトの分析方法

使用した市販の合成コーディエライトについて、平均粒径を求めるために粒度分布測定を行い、化学分析値を求めるために蛍光 X 線分析を行った。

2. 4 試験体の評価方法

2. 4. 1 熱膨張測定

熱膨張測定は焼成した試験体から約 50×6×6 mm の角柱を切り出して行い、25 °C から 600 °C まで 7 °C/min で昇温した時の熱膨張率を測定し、熱膨張係数を算出した。

2. 4. 2 吸水率測定

吸水率測定は JIS A 1509-3「セラミックタイル試験方法—第 3 部」に準拠し、煮沸法により測定を行った。

2. 4. 3 結晶相の同定

焼成した試験体については、粉末 X 線回折（CuK α 線）により結晶相の同定を行った。

2. 4. 4 熱衝撃試験

熱衝撃試験は、JIS S 2400「陶磁器製耐熱食器」に準拠し温度差を 350 °C から 650 °C とし 100 °C 刻みで行い、目視にて割れ、ひび等の欠点を確認するとともに試験前後の 3 点曲げ強度測定を JIS A 1509-4「セラミックタイル試験方法—第 4 部」に準拠して行った。

2. 5 検討内容

2. 5. 1 コーディエライトの添加量

コーディエライトの添加量は、粘土、焼結助剤との合計量が 100 % となるよう 0～70 % とし、熱膨張測定及び吸水率の測定を行い、コーディエライト添加の効果を検討した。なお、ここで用いたコーディエライトは、比較的粗粒のものが熱膨張係数を低減させるとの予測のもと表 1 に示すコーディエライト E とした。

2. 5. 2 コーディエライトの種類

表 1 に示した 6 種類のコーディエライトを用い、粘土 50 %、コーディエライト 30 %、長石 20 % の配合で素地を作製し、熱膨張測定及び吸水率の測定を行うことにより、コーディエライト種類による効果の違いを検討した。

2. 5. 3 焼結助剤の添加量及び種類

焼結助剤として長石を 0～30 % 用い、粘土、コーディエライトとの合計量が 100 % となる配合で素地を作製し、熱膨張測定及び吸水率の測定を行うことにより、焼結助剤添加量による効果の違いを検討した。

次に、2.1.3 項に示した 5 種類の焼結助剤を用いて、粘土 50 %、コーディエライト 30 %、焼結助剤 20 % にて作製した素地の熱膨張測定及び吸水率の測定を行うことにより、焼結助剤の種類に

よる効果の違いを検討した。

2. 5. 4 試作素地と市販素地の比較

2.5.1 項から 2.5.3 項までの検討内容を踏まえ、熱膨張係数と吸水率が目標値を満足する配合にて試作素地を作製し、熱膨張係数、吸水率、熱衝撃試験前後の 3 点曲げ強度を市販素地と比較した。

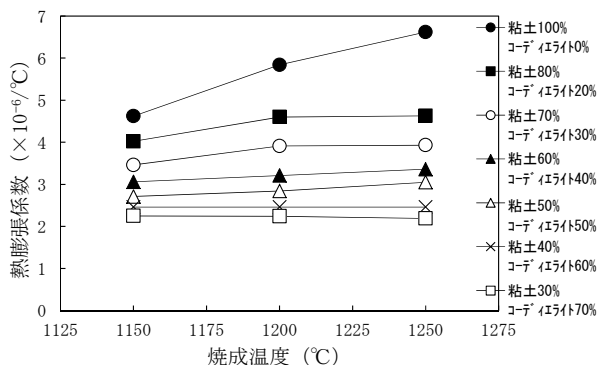
3. 結果と考察

3. 1 コーディエライトの添加量が素地の熱膨張係数・吸水率に及ぼす影響

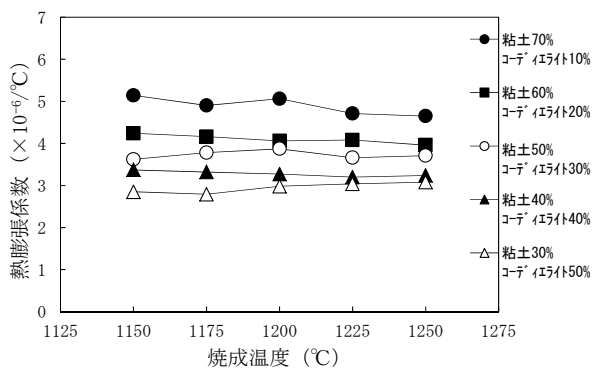
図 1 にコーディエライト (92 μm) の添加量及び焼成温度と素地の熱膨張係数の関係を示す。焼結助剤の長石を添加しない場合 (図 1(a)) は、コーディエライトの添加量が増加するに従い熱膨張係数が低下し、また、焼成温度への依存性は低下する傾向が見られた。これは、低熱膨張係数を示すコーディエライト添加量の増加に応じて素地の熱膨張係数が低下することを意味しているが、コーディエライト添加量が少ない範囲では、焼成温

度の上昇に応じて粘土の焼結により素地の熱膨張係数が上昇したためと考えられる。長石を 20 % 添加した場合 (図 1(b)) は、コーディエライトの添加量が増加するに従い熱膨張係数は低下したが、焼成温度への依存性はあまり見られなかった。

図 2 には、1200 °C 焼成時のコーディエライトの添加量と素地の熱膨張係数の関係を示す。コーディエライト、長石を添加しない場合の粘土のみの素地の熱膨張係数は、 $5.84 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、コーディエライトの添加量が増加するに従い熱膨張係数は直線的に低下し、コーディエライト添加量が 70 % では $2.24 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を示しているが、長石を 0 % から 30 % に増加しても熱膨張係数の変化は小さいことが分かる。一般にコーディエライトは 1250 ~ 1300 °C で合成されるため 1250 °C 以下の温度範囲においては、コーディエライトが焼結に関与せず長石を添加しても素地の熱膨張係数に差が出なかったと考えられる。



(a) 長石 0%



(b) 長石 20%

図 1 コーディエライトの添加量及び焼成温度が素地の熱膨張係数に及ぼす影響

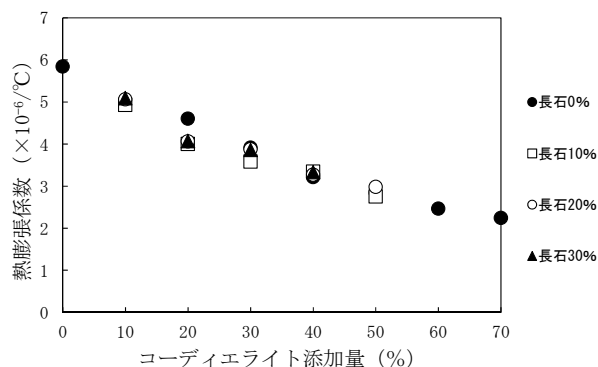
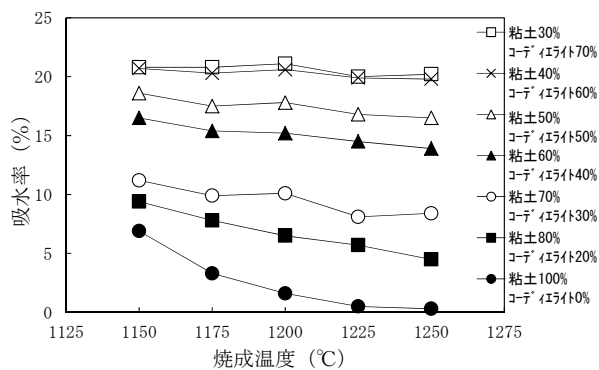
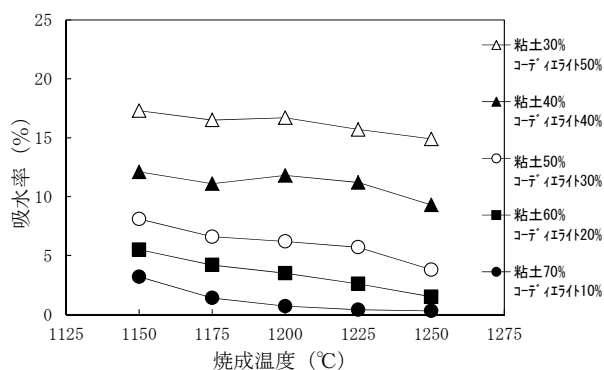


図 2 コーディエライトの添加量が素地の熱膨張係数に及ぼす影響 (1200 °C 焼成)

次に、図 3 にコーディエライトの添加量及び焼成温度と素地の吸水率の関係を示す。長石を添加しない場合 (図 3(a)) は、コーディエライトの添加量が増加するに従い吸水率が上昇し、コーディエライト添加量が少ない場合には、焼成温度の上昇に従い吸水率が大きく低下する傾向が見られた。長石を 20 % 添加した場合 (図 3(b)) の吸水率は、コーディエライトの添加に従って上昇し、焼成温度が高いほど低下した。これは、前述したように 1250 °C 以下では、コーディエライト自体は焼結に関与しないが、粘土分の焼結性が高めら



(a) 長石 0%



(b) 長石 20%

図 3 コーディエライトの添加量及び焼成温度が素地の吸水率に及ぼす影響

れ吸水率に大きく影響が出たためと考えられる。

図 4 に 1200 °C 焼成時のコーディエライトの添加量と素地の吸水率との関係を示す。長石，コーディエライトを添加しない場合の吸水率は 1.6 % であるが，コーディエライトの添加量が増加するに伴い吸水率は直線的に増加し，添加量が 70 % では吸水率は 21.1 % まで上昇している。また，長石が増加すると吸水率は低下した。このことにより，長石の添加は，熱膨張係数 (図 2) より吸水率に大きく影響を与えることが確認された。

また，一例として粘土 50 %，コーディエライト 30 %，長石 20 % 組成の素地の焼成温度を変化させた時の X 線回折パターンを図 5 に示す。焼成温度の上昇に伴って回折角度 16 °，33 ° 付近にみられるムライトのピークのみが増加しているもののコーディエライトのピーク強度は変化がないことがわかる。コーディエライトのピーク強度が変化しないことは，図 1(b) の焼成温度が熱膨張係数に与える影響が小さいことと一致する。また，ムラ

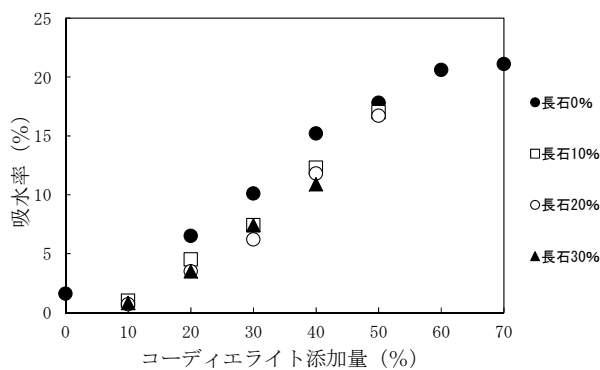


図 4 コーディエライトの添加量が素地の吸水率に及ぼす影響 (1200 °C 焼成)

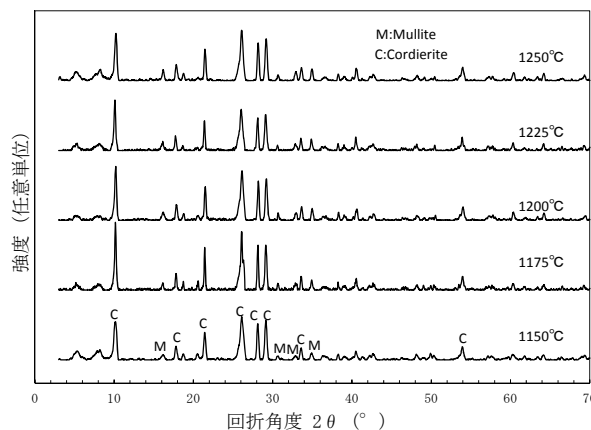


図 5 素地の焼成温度を変化させた時の X 線回折パターン (素地：粘土 50%，コーディエライト 30%，長石 20%)

イトの量が増加したことは，粘土分の焼結性の上昇を意味し，図 3(b) の焼成温度の上昇に伴い吸水率が低下したことと一致している。

次に，一連の試験結果として，1200 °C 焼成時の粘土，コーディエライト，長石の各配合量と素地の熱膨張係数及び吸水率の関係を図 6 の三角座標にて示す。なお，図中の○で示す数値は，試料番号を表している。これらの結果からコーディエライト添加量が概ね 30 % 以上で熱膨張係数が目標値である $4.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となり，コーディエライト添加量が概ね 30 % 以下で吸水率が目標値である 10 % 以下となる傾向が確認された。これら双方の物性を満たす範囲を図中の点線楕円部分に示したが，その中でも中央に位置する試料⑤ (粘土 50 %，コーディエライト 30 %，長石 20 %) を

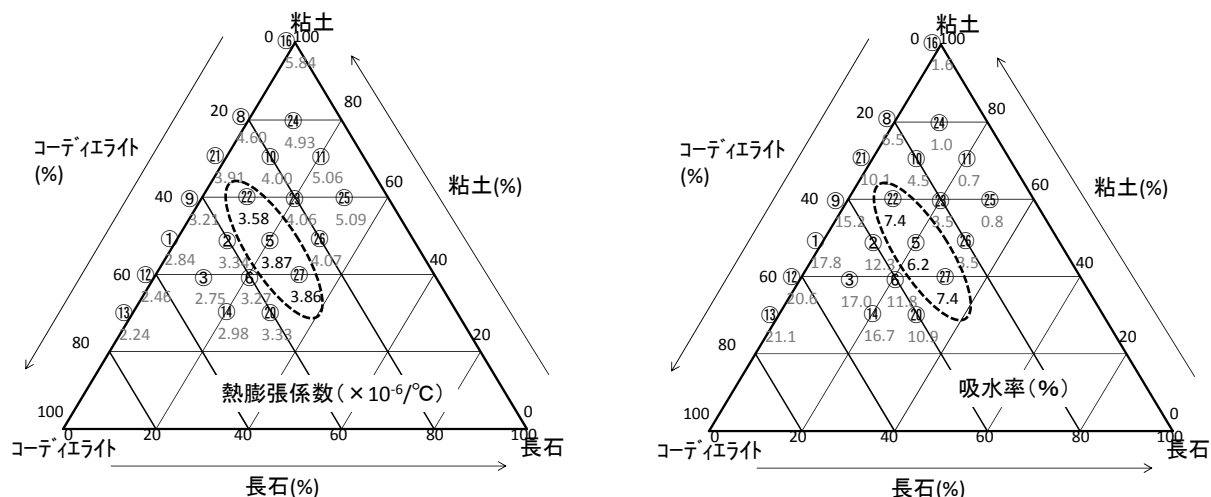


図 6 各配合が素地の熱膨張係数（左図）及び吸水率（右図）に及ぼす影響（1200 °C 焼成）

基本配合とし、以下の検討を行った。

3.2 コーディエライトの種類が素地の熱膨張係数・吸水率に及ぼす影響

基本配合（粘土 50%，コーディエライト 30%，長石 20%）を用いて、表 1 に示す 6 種類のコーディエライトを用いた素地の評価を行った。

図 7 に示すように、コーディエライトの種類が異なっても、素地の熱膨張係数はほぼ同等であった。また、それぞれのコーディエライトにおいて焼成温度が熱膨張係数に及ぼす影響もあまり見られない。

しかし、図 8 に示すように、吸水率は焼成温度に依存し、コーディエライト D, E, F で吸水率が低い傾向が得られた。なお、コーディエライトの種類を変えた時の X 線回折パターンに差異は見られなかった。

吸水率の低かったコーディエライト D, E, F は、表 1 に示すように、コーディエライト B とともにアルカリ含有量 ($K_2O+CaO+Na_2O$) がコーディエライト A, C よりも多く、コーディエライト自体は焼結に関与していなくてもコーディエライトに含まれるアルカリ分が素地全体の焼結に関与していると推察される。また、コーディエライト E, F 及び B は、平均粒径がそれぞれ 92.2, 63.0, 88.0 μm と他のコーディエライトと比べて大きく、粘土の粒径 (4.8 μm) との関係からお互いが密に充填がなされた可能性が考えられる。なお、コーディエライト B については、平均粒径が大きくアルカリ含有量も多いが、酸化鉄に由来する不

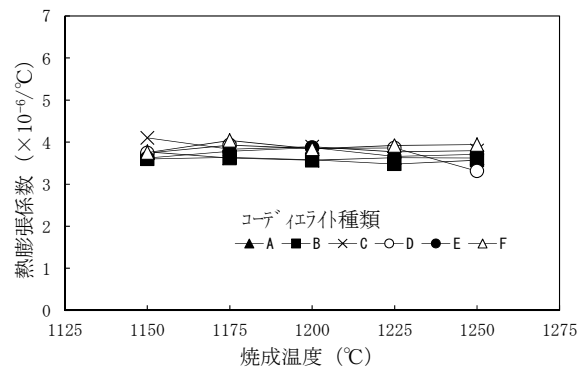


図 7 コーディエライトの種類が素地の熱膨張係数に及ぼす影響 (A~F: 表 1 参照)

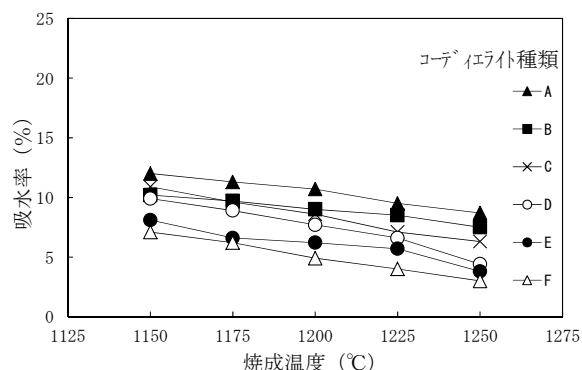


図 8 コーディエライトの種類が素地の吸水率に及ぼす影響 (A~F: 表 1 参照)

純物が目視でも多く確認でき、また、粒度分布にばらつきもあったことから、これらの要因で吸水率が高くなっていると考えられる。

3.3 焼結助剤の種類が素地の熱膨張係数・吸水率に及ぼす影響

前述した基本配合での焼結助剤の種類と素地の熱膨張係数の関係を図9に示す。焼結助剤の種類が素地の熱膨張係数に及ぼす影響はあまり見られなかった。しかし、図10に示す吸水率は、インドカリ長石、ネフェリンサイアナイトにおいて広い焼成温度範囲で吸水率が低いことが確認された。また、リン酸カルシウムは、焼成温度により大きな違いが見られ、1250℃焼成の試験体では、表面に気孔が多く見られた。

3.4 市販品との物性比較

3.2節と3.3節の結果では、コーディエライトD, E, F, 焼結助剤は長石、ネフェリンサイアナイトで吸水率が低かった。このうち、コーディエ

ライトE, 長石を用いて試作素地(試料⑤: 粘土50%, コーディエライト30%, 長石20%)を作製し、市販ペタライト素地、市販土鍋素地(ペタライト無添加)と物性の比較を行った。

表2に、1200℃で焼成を行った試作素地、市販ペタライト素地と市販土鍋素地の物性値の比較を示す。試作素地の熱膨張係数は、市販ペタライト素地よりも高かったが、ペタライトを含まない市販土鍋に比べて低かった。また、試作素地の吸水率は、市販ペタライト素地や市販土鍋素地に比べ低かった。

また、温度差350℃から650℃までの熱衝撃試験を実施したところ、三種類の素地ともに目視による割れ、ひび等の欠点は見られなかった。さらに、素地内部での熱衝撃に対する変化を測定するために、熱衝撃試験前後の3点曲げ強度を比較した結果を図11に示す。市販ペタライト素地では、温度差450℃以上で試験前(温度差0℃)に比べてやや曲げ強度の上昇が見られた。一方、試作素地では温度差450℃以上で試験前に比べてやや曲げ強度の低下が見られたもののペタライトを含有しない市販土鍋素地より高い強度を有する結果となった。

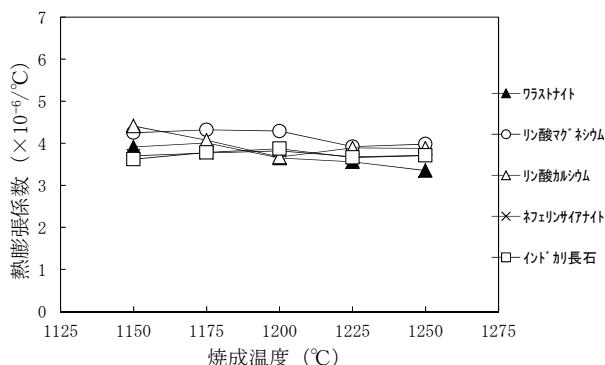


図9 焼結助剤の種類が素地の熱膨張係数に及ぼす影響

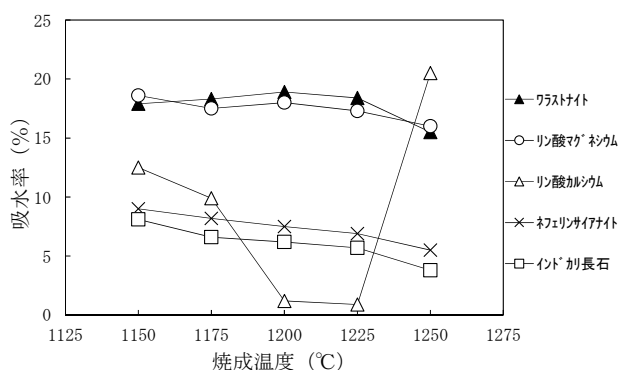


図10 焼結助剤の種類が素地の吸水率に及ぼす影響

表2 1200℃焼成素地の物性値の比較

素地種類	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	吸水率 (%)	曲げ強度 (MPa)
試作素地	3.87	6.2	16.6
市販ペタライト素地	1.78	8.1	27.9
市販土鍋素地	6.74	12.8	5.4

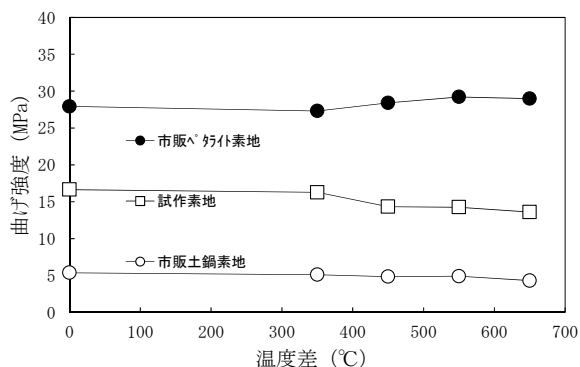


図11 熱衝撃試験での温度差による試作素地及び市販素地の曲げ強度

4. まとめ

熱膨張及び吸水率の低減のために伊賀焼に用いられている粘土に合成コーディエライト及び焼結助剤を添加し、素地の熱膨張係数及び吸水率について測定を行ったところ、次のことが明らかになった。

・木節粘土 50 %，インドカリ長石 20 %，コーディエライト 30 %の配合にて熱膨張係数 4×10^{-6} /°C 以下，吸水率 10 %以下を達成できた。

・コーディエライトの種類が素地の吸水率に影響を与えることがわかった。

・素地の吸水率の低減には，焼結助剤にインドカリ長石やネフェリンサイアナイトを使用することが有効であった。

・1150 °C から 1250 °C の焼成温度範囲においては，コーディエライト自体は素地の焼結に関与せず，素地の熱膨張係数に影響しなかったが，吸水率に影響した。

・試作素地の熱膨張係数は市販ペタライト素地に比べて高かったものの，市販土鍋素地より低かった。また，試作素地の吸水率は，他の市販素地より低かった。

参考文献

- 1) 工業技術連絡会議窯業連合部会編：“日本の窯業原料” p768-770 (1992)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 新島聖治：“合成コーディエライトー粘土ー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)
- 7) 岡本康男ほか：“ペタライトー粘土系耐熱素地の熱膨張特性” 三重県工業研究所研究報告，36，p99-103 (2012)
- 8) 榎谷幹雄ほか：“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)
- 9) 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)
- 10) 宇田川重和：“低膨張セラミックス” セラミックス，14，p967-976 (1979)