

## 軽量伊賀焼土鍋蓋の開発

真弓 悠\*

### Development of Traditional Iga Donabe potlid with Lightweight Pottery

Yutaka MAYUMI

In this study, some bodies for lightweight potterys of 10-60 wt% doped  $\text{Al}(\text{OH})_3$  were prepared by firing in reducing atmosphere at the temperature from 1160 to 1200 °C. While the mechanical strength of the developed sample with 60 wt%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  was the same as that of an existing sample of non  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , the bulk density of the developed sample was over 15 % lower than that of the existing sample.

Key words: Porous Ceramics, Lightweight Pottery, Aluminum Hydroxide, Bulk Density, Bending Strength

#### 1. はじめに

伝統的な粘土質の伊賀焼土鍋は、石英や長石などの粗粒子を含み、耐熱性に優れている<sup>1)</sup>。また、大ぶりで肉厚なつくりで重厚感のある製品が多く、特徴的な風合いを持つため、料亭などで使用されている。ただ、大ぶりで肉厚であることから、土鍋蓋に対する軽量化のニーズがあった。

これまでに、陶磁器素地の軽量化を目的とした、気孔形成材の添加による素地の多孔質化研究が広く行われてきた。気孔形成材には、デンプン<sup>2)</sup>などの加熱分解する有機物の利用などが検討されている。しかし、有機物は長期間放置すれば腐敗する可能性が考えられる。これに対して、無機物にはこのような心配はない。無機物の利用では、加熱分解の際、炭酸ガスの放出を伴う原料を利用した軽量陶器が研究され、石灰石を用いた石灰質陶器や石灰長石質陶器<sup>3)</sup>、ドロマイトを用いた白雲陶器が製造されてきた。このような加熱分解時に炭酸ガスを放出する原料を用いた軽量陶器は、低温で焼成可能（石灰長石質陶器：1080～1120 °C、白雲陶器：1000～1100 °C）であるが、伊賀焼土鍋の一般的な焼成温度である 1180 °C と比べ、かな

り焼成温度が低いことから、1180 °C で焼成すれば過焼となることが予想され、土鍋蓋の軽量化に応用することは困難である。また、マグネサイトなども加熱により脱炭酸を伴う原料としてあげられるが、昨年の研究において、マグネサイトの添加が、素地の軽量化につながらないことがわかった<sup>4)</sup>。

そこで、本研究では、軽量の伊賀焼土鍋の蓋用素地を開発することを目的として、加熱時に脱水酸基反応を伴う水酸化アルミニウムの利用について検討した。伝統的な伊賀焼土鍋素地のかさ密度は 2.0 g/cm<sup>3</sup>、3点曲げ強度は 10 MPa 程度であることをふまえて、本研究では、1180 °C 焼成で、かさ密度 1.7 g/cm<sup>3</sup> 以下、3点曲げ強度 10 MPa 以上となる軽量伊賀焼土鍋蓋の素地開発を目標とした。

#### 2. 実験方法

市販素地に対し、水酸化アルミニウム（以下、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）の添加量を変化させて試料を作製した。添加量は 0, 10, 20, 30, 40, 50 および 60 wt% とした。市販素地には、伊賀焼で使用されている食器用素地を用いた。この素地を 85 °C で一晩乾燥した後、解砕したものを出発物とした。これに

\* 窯業研究室伊賀分室

Al(OH)<sub>3</sub> 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、試料素地を作製した。この素地を真空土練機（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、1160、1180 および 1200 °C で還元焼成を行い、試料とした。焼成プログラムは既報<sup>5)</sup>と同様とした。

得られた試料について、かさ密度測定、3 点曲げ強度試験、SEM 観察および粉末 X 線回折測定を行った。かさ密度については、水を用いて煮沸によるアルキメデス法により 5 試料を測定した。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 7 試料を測定した。SEM 観察には、走査電子顕微鏡（FE-SEM、日本電子製 JSM-7001F）を用いた。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。

さらに、実製品への適用できるか否か確認するため、本研究において最も軽量である素地を用い、土鍋蓋を成形した後、昨年度開発した透明釉薬<sup>4)</sup>を施釉し、1180 °C で焼成を行い、伊賀焼土鍋蓋（8 号サイズ）を試作した。

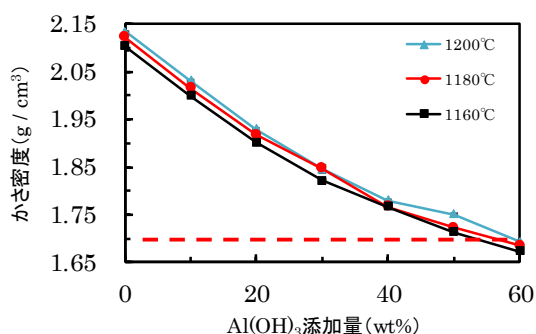


図 1 Al(OH)<sub>3</sub> 添加量とかさ密度の関係

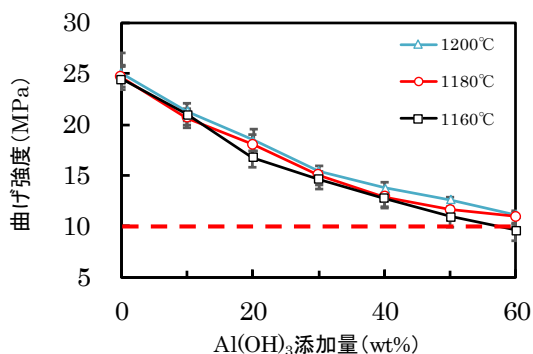


図 2 Al(OH)<sub>3</sub> 添加量と曲げ強度の関係

### 3. 結果と考察

#### 3.1 かさ密度および曲げ強度

市販素地に対する Al(OH)<sub>3</sub> 添加量とかさ密度および曲げ強度の関係を図 1、図 2 にそれぞれ示す。をエラーバーで示した。図 1 から、かさ密度は Al(OH)<sub>3</sub> 添加量の増加に伴い、低下した。添加量が 60 wt% のとき、1180 °C 焼成におけるかさ密度は 1.68 g/cm<sup>3</sup> となった。また、図 2 から、曲げ強度は Al(OH)<sub>3</sub> 添加量の増加に伴い、低下した。焼成温度が 1180 °C の場合、添加量が 60 wt% までの範囲で、曲げ強度は 10 MPa 以上であった。ここで、曲げ強度のデータに対して検定を行い、かさ密度および曲げ強度の変化を統計的に考察する。焼成温度および Al(OH)<sub>3</sub> 添加量の 2 つの因子による繰返しのある 2 元配置分散分析を適用し、得られた分散分析表を表 1 および表 2 に示す。これらの表から、かさ密度、曲げ強度に対する焼成温度因子および Al(OH)<sub>3</sub> 添加量因子の有意確率 *p* 値は、一般的な有意水準 0.05 より十分に小さく、焼成温度因子および Al(OH)<sub>3</sub> 添加量因子の因子効果は有意であった。また、かさ密度については焼成温度因子および Al(OH)<sub>3</sub> 添加量因子の交互作用も因子効果が認められたが、曲げ強度については、両因子の交互作用の有意確率は 0.05 より大きく、有意とは認められなかった。（なお、回帰分析に関する計算は、Microsoft 社の Excel 2016 に内蔵されている分析ツールを用いて行った。）

表 1 かさ密度についての焼成温度因子および Al(OH)<sub>3</sub> 添加量因子による繰返しのある 2 元配置分散分析結果

変動要因	観測された分散比	<i>p</i> 値	F 境界値(有意水準 $\alpha = 0.05$ )
焼成温度	292.72	$1.38 \times 10^{-38}$	3.11
Al(OH) <sub>3</sub> 添加量	18004.87	$2.36 \times 10^{-128}$	2.21
交互作用	8.19	$5.75 \times 10^{-10}$	1.87

表 2 曲げ強度についての焼成温度因子および Al(OH)<sub>3</sub> 添加量因子による繰返しのある 2 元配置分散分析結果

変動要因	観測された分散比	<i>p</i> 値	F 境界値(有意水準 $\alpha = 0.05$ )
焼成温度	23.64	$1.92 \times 10^{-9}$	3.07
Al(OH) <sub>3</sub> 添加量	915.92	$2.41 \times 10^{-101}$	2.17
交互作用	1.49	0.14	1.83

前述した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加量の増加に伴うかさ密度および曲げ強度の低下は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  の加熱分解<sup>6)</sup>により脱水酸基が行われ、素地内に気孔が導入されたためであると考えられる。陶磁器素地の軽量化のために、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  の利用が検討された研究はほとんど見当たらないが、水野らは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加により磁器素地に気孔を形成できることを報告している<sup>7)</sup>。このことから、本研究においても、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加により素地が多孔質化したものと考えられる。

### 3.2 SEM 観察

$\text{Al}(\text{OH})_3$  添加量の異なる試料断面を図 3 に示す。添加量の増加に伴い、素地が多孔質なものとなっていくように見受けられる。これが、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加量の増加に伴い、かさ密度および曲げ強度が低下した原因であろうと考えられる。

### 3.3 粉末 X 線回折 (XRD) 測定

$\text{Al}(\text{OH})_3$  の添加量を変化させた試料の XRD 測定結果を図 4 に示す。この図から、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  無添加試料では、クォーツ、ムライトが確認された。また、ガラス相も確認された。これらのことから、本研究に用いた素地には粘土や長石などが使用されていると考えられる。また、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を 20 wt% 以上添加した試料には  $\alpha$ -アルミナなどの酸化アルミニウムが確認され、添加量の増加に伴ってピークが高くなる傾向が見られた。

3.1 および 3.2 より、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を添加することで、素地が多孔質化することが示されたが、これは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  が焼成中に脱水酸基反応を生じることに

加えて、水酸基が抜けて生成する酸化アルミニウムの融点が比較的高く、素地の焼結が抑制されたことが原因であろうと推察される。長石は 1100 °C 程度から熔融し始める。他方、酸化アルミニウムの融点 (たとえば  $\alpha$ -アルミナで約 2053 °C<sup>8)</sup>) は、ムライト (Klug らの状態図などが提案されているものの、いまだ議論されており明確ではないが、 $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  のものについては 1600 °C 以上で液相を生じるとされる<sup>9)</sup>) や二酸化珪素 (1732 °C<sup>10)</sup>) の融点よりも高い。水野らは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を添加することで、磁器素地の焼結温度が上昇することを述べている<sup>7)</sup>。以上のことから、素地へ添加した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が、焼成により融点の高い酸化アルミニウムへ変化し、これが素地内に残存することで、素地の焼結が抑制されたと考えられる。これにより、素地が多孔質となり、軽量化が図られたものと考えられる。

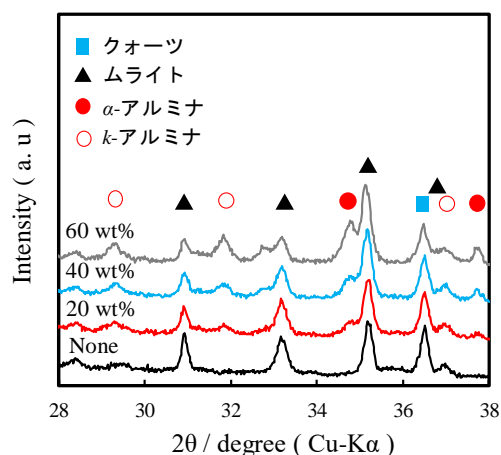


図 4  $\text{Al}(\text{OH})_3$  無添加試料および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加試料の XRD 測定結果

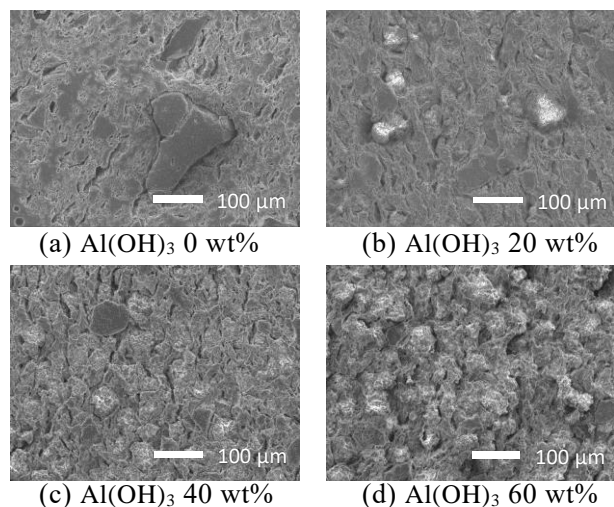


図 3  $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加量の異なる試料断面の SEM 画像

### 3.4 試作品の作製

本研究において開発した、かさ密度 1.7 g/cm<sup>3</sup> 以下である軽量素地 (市販素地に対して  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を 60 wt% 添加した素地) を用いて、8 号サイズの伊賀焼土鍋蓋を試作した。作製した試作品および現行の土鍋蓋の外観を図 5 に示す。この図から、蓋の大きさは同等であり、重厚感に大差はない。また、試作品の釉薬は、剥離や釉飛びなどはなかった。このことから、本研究において開発した軽量素地は、実製品に使用可能であることがわかった。



図5 現行伊賀焼土鍋蓋（左）と開発品（右）の外観比較

#### 4. まとめ

本研究では、大ぶりで肉厚である伝統的な伊賀焼土鍋蓋の軽量化を図るため、加熱時に脱水酸基を伴う水酸化アルミニウムの利用について検討した。その結果、以下のことがわかった。

- ・かさ密度および曲げ強度は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加量の増加に伴って低下した。これは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を添加して焼成することで、素地が多孔質化したことによるものと考えられる。焼成温度が  $1180\text{ }^\circ\text{C}$  の場合、添加量が  $60\text{ wt}\%$  で、かさ密度は  $1.68\text{ g/cm}^3$  で、強度は  $10\text{ MPa}$  以上であった。
- ・XRD 測定の結果から、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  無添加の試料には確認できなかった酸化アルミニウムが、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加量が  $60\text{ wt}\%$  である試料に確認された。このことから、添加した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が、焼成により融点の高い酸化アルミニウムへ変化し、素地の焼結が抑制されたことにより、素地が多孔質化したものと考えられる。
- ・ $\text{Al}(\text{OH})_3$  添加量が  $60\text{ wt}\%$  である素地を用いて、伊賀焼土鍋蓋を作製することが可能であることがわかった。

以上のことから、伝統的な粘土質の伊賀焼土鍋蓋の軽量化に成功した。

#### 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) Y. Kobayashi et al. : “Lightening of Alumina-Strengthened Porcelain by Controlling Porosity”. J. Ceram. Soc. Jpn, 106, p938-941 (1998)
- 3) 國枝勝利：“石灰長石質陶器の基礎研究”。昭和 58 年度三重県窯業試験場年報, 18, p5-20 (1983)
- 4) 真弓 悠ほか：“伝統的な伊賀焼土鍋の機械的強度の向上に関する研究”。令和元年度三重県工業研究所研究報告, 44, p22-27 (2020)
- 5) 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)
- 6) 佐藤太一：“水酸化アルミニウムとアルミナについて”。鉱物学雑誌, 19, 1, p21-41 (1989)
- 7) 水野 修ほか：“気孔含有磁器素地の機械的特性”。平成 16 年度愛知県産業技術研究所研究報告, 4, p116-119(2005)
- 8) 佐多敏之ほか：“示差熱分析によるアルミナの融点測定”。社団法人窯業協会, 79, 2, p38-39 (1971)
- 9) 長 祥隆：“セラミック工学ハンドブック(第 2 版)[応用]”。公益社団法人日本セラックス協会, p88 (2002)
- 10) 下尾聰夫：“ $\text{SiO}_2$  の炭素還元速度におよぼす炭材の影響”。日本金属学会, 54, 1, p41-47 (1990)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)