

# ペタライト-粘土系耐熱陶器素地の熱膨張特性に影響を与える因子

新島聖治\*

## Factors Affecting Thermal Expansion Property of Heat-Resistant Ceramics Based on Petalite and Clay System

Seiji NIJIMA

In this study, effects of firing temperature, ball-milling time and addition of nucleating agent on thermal expansion property of heat-resistant ceramics with petalite and gairome clay were investigated. Metastable  $\beta$ -quartz solid solution, which has negative thermal expansion, tend to precipitate at low firing temperature, short ball-milling time and by adding nucleating agent. As a result, heat resistant ceramics with almost zero thermal expansion coefficient were obtained.

Key words: Thermal Expansion Coefficient, Ball-Milling Time, Nucleating Agent, Petalite,  $\beta$ -Quartz Solid Solution

### 1. はじめに

三重県陶磁器業界は、1959年頃に初めてペタライト質耐熱陶器の開発・量産化に成功して以降、継続した研究開発及び商品開発により、現在も耐熱陶器の国産シェア約80%を占めている。現在、販売されているペタライト質耐熱陶器は、1180～1200℃程度の焼成温度で製造され、600℃における平均線熱膨張係数が $2.0\sim 2.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、3点曲げ強度は20～30MPa、吸水率は10～15%程度となっている。現行品は、通常の使用では十分な耐熱衝撃性を有するが、強熱下(空焚き)や業務用の連続使用には注意を要する。また、素地の多孔性は耐熱衝撃性には有利に働くが、強度の低さや鍋料理の際の出汁のしみ込み、臭いの残留等の問題につながる。従って、耐熱陶器における三重県陶磁器業界の競争力強化と持続的発展のためには、ペタライト質耐熱陶器素地の更なる低熱膨張化と高強度化に取り組む必要がある。

一般的に、セラミックスの低熱膨張性(耐熱衝撃性)と強度(緻密性)はトレードオフの関係にある

\* 窯業研究室伊賀分室

ため、現行素地への焼結助剤の添加による高強度化では、低熱膨張性は著しく損なわれる。これら相反する特性を両立させるためには、焼結助剤を添加する前の基礎となる素地を可能な限り低熱膨張化させなければならない。

ペタライトの加熱過程では、低熱膨張性の $\beta$ -スポジューメン固溶体結晶に加え、ある限られた条件下で $\beta$ -石英固溶体結晶が生成し、特異的に低い熱膨張を示すことが知られている<sup>2,3)</sup>。しかし、その生成条件については、ほとんど解明されていない。本研究では、ペタライト質耐熱陶器の更なる低熱膨張化を目的として、ペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度、素地の粉碎・混合時間(以後、調合時間と称す)及び核形成剤の添加が $\beta$ -石英固溶体結晶、 $\beta$ -スポジューメン固溶体結晶の生成とその熱膨張特性に及ぼす影響を調べた。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試料作製

原料として、土岐口蛙目粘土(水簸)及びペタライト#52(52メッシュ以下)を用いた。これらの原

表 1 使用原料の化学組成 (単位: wt%)

原料名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Ig. Loss
土岐口蛙目粘土(水箒)	47.86	35.50	1.18	0.83	0.23	0.26	0.63	0.01	-----	14.10
ペタライト(#52)	76.30	16.66	0.04	0.03	0.08	0.01	0.56	0.22	4.12	1.26

料の化学組成を表 1 に示す。また核形成剤として、試薬級の二酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>) と二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の等量混合物 (以後、ZTO と称す) を用いた。ZTO は低熱膨張性結晶化ガラスの製造において、一般的に使用される核形成剤である<sup>4)</sup>。

ペタライト 50 wt% - 土岐口蛙目粘土 50 wt% 組成に核形成剤を外割で 0~1 wt% 添加した耐熱陶器素地について検討した。所定量秤量した原料 (総量 800 g) をボールミルにより 1~24 時間湿式粉碎・混合 (調合) し、フィルタプレスによる脱水を経て、乾燥・粉碎することにより素地粉末を得た。得られた素地粉末を金型に入れ、プレス圧 0.5 t/cm<sup>2</sup> で棒状 (5 mm×5 mm×60 mm) または平板状 (φ 25 mm×5 mm) に一軸加圧成形し、電気炉にて大気中 1100~1200 °C で焼成した。焼成プログラムは、800 °C まで 200 °C/h, 1000 °C まで 100 °C/h, 所定温度まで 60 °C/h で昇温させ、所定温度で 1 時間保持し、炉内放冷とした。

## 2. 2 評価

焼成体の吸水率及びかさ密度は、煮沸によるアルキメデス法で測定した。熱膨張特性は、押し棒式示差型熱膨張計 (アドバンス理工 (株) 製 DLY-9600) により、大気中、室温から 800 °C まで 7 °C/min の条件で測定した。また、粉末 X 線回折装置 (株) リガク製 RINT-2500) を使用して、生成する結晶相の同定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 焼成温度の影響

調査時間を 24 h とした場合の焼成体の X 線回折パターンを図 1 に示す。本研究の焼成温度範囲では、β-石英固溶体 (Virgillite), β-スポジューメン固溶体, ムライト, α-石英及びクリストバライトのピークが見られた。図 2 にムライトを除く各結晶相のピーク強度 (β-石英固溶体: 2θ = 19.9°, β-スポジューメン固溶体: 2θ = 23.0°, α-石英: 2θ = 20.8°, クリストバライト: 2θ = 21.8°) の焼成温度依存性を示す。β-石英固溶体, β-スポジューメン固溶体の第

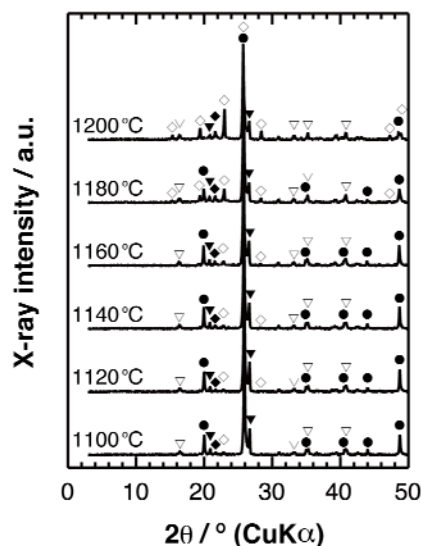


図 1 24 時間調合したペタライト質耐熱陶器素地の X 線回折パターン

- : β-石英固溶体 (Virgillite)
- ◇ : β-スポジューメン固溶体
- ▼ : α-石英
- ◆ : クリストバライト
- ▽ : ムライト

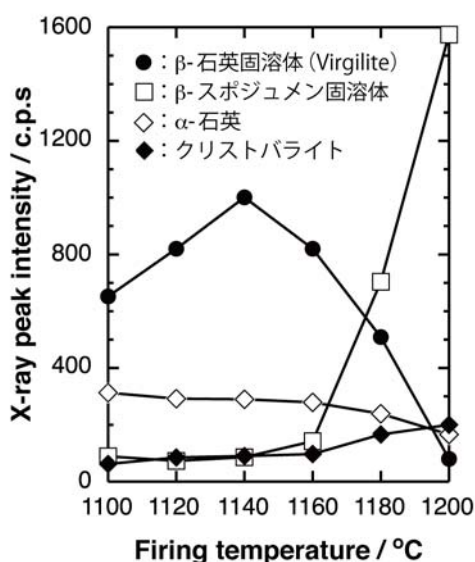


図 2 24 時間調合したペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度に伴う結晶相の変化

一回折ピークは近い位置にあるため、本研究ではそれぞれの第二回折ピークの強度を用いた。なお、本

報告で示すピーク強度の焼成温度依存性については、結晶毎のピーク強度の増減は示しているが、結晶間の生成量比を示しているわけではない。図 2 より、 $\beta$ -石英固溶体のピーク強度は、焼成温度の増加に伴って増加し、1140 °C で最大となり、その後減少したことがわかる。一方、 $\beta$ -スポジューメン固溶体のピーク強度は、1160 °C から増加が見られ、1200 °C で最大となった。このことは、焼成温度の上昇に伴い、準安定な結晶相である $\beta$ -石英固溶体が安定な結晶相である $\beta$ -スポジューメン固溶体へと転移したことを示している。 $\alpha$ -石英のピーク強度は、焼成温度の増加に伴いわずかに減少し、クリストバライトはわずかに増加した。

得られた焼成体の焼成温度と室温から 600 °C までの平均線熱膨張係数（以後、C.T.E @ 600 °C と称す）の関係を図 3 に、吸水率及びかさ密度の関係を図 4 にそれぞれ示す。C.T.E @ 600 °C は、焼成温度の低下とともに低下した。全焼成温度範囲において生成する $\alpha$ -石英やクリストバライトの熱膨張は大きいものの、その生成量に大きな変化はないため、この C.T.E @ 600 °C の低下は、負の熱膨張を示す $\beta$ -石英固溶体の生成によるものと考えられる。図 4 より、吸水率の上昇は見られるが、ペタライト質耐熱陶器素地の低熱膨張化には、 $\beta$ -石英固溶体が多く生成する温度域で焼成することが有効であると考えられる。

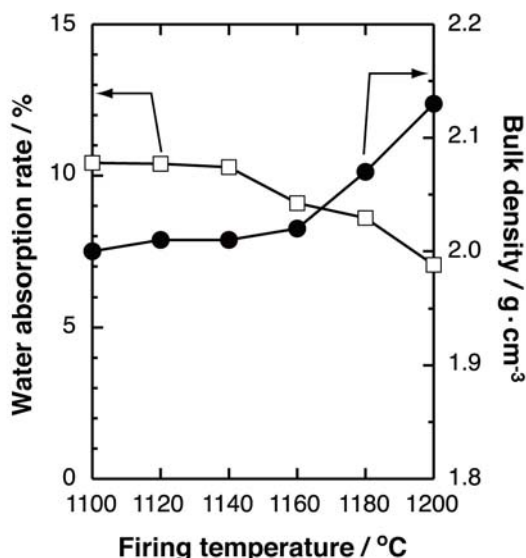


図 4 24 時間調合したペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度と吸水率及びかさ密度の関係

### 3. 2 調合時間の影響

調合時間を 1-24 h とした場合の焼成温度と C.T.E @ 600 °C の関係を図 5 示す。調合時間を短縮することにより、C.T.E @ 600 °C は大きく低下した。調合時間 1-6 h の場合、C.T.E @ 600 °C は  $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下となり、低熱膨張性の耐熱陶器素地が得られた。特に、調合時間 1 h での 1120 °C 焼成体の C.T.E @ 600 °C は、 $-0.03 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  でほぼゼロ膨張となり、ペタライト質耐熱陶器素地の線熱膨張係数としては極めて低い値であった。

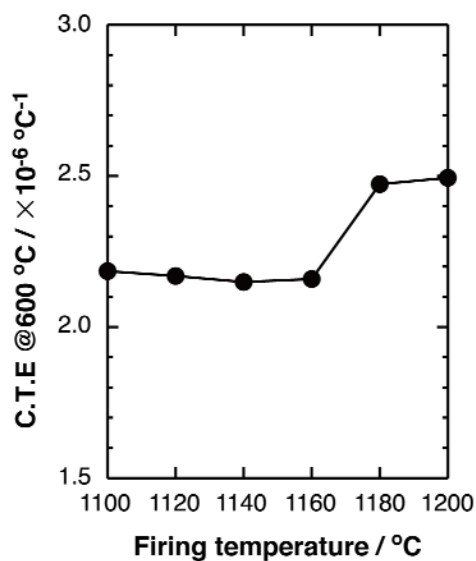


図 3 24 時間調合したペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度と平均線熱膨張係数 (C.T.E) の関係

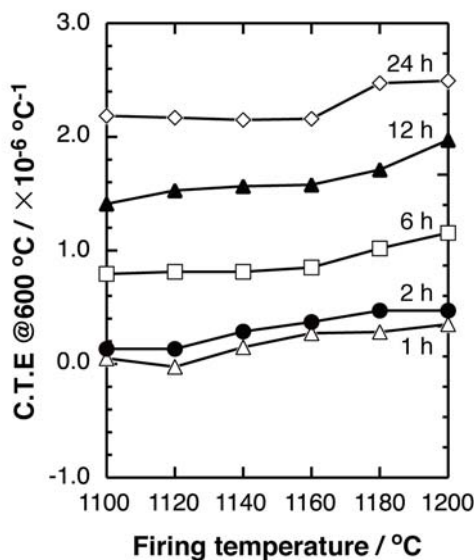


図 5 調合時間を変化させたペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度と平均線熱膨張係数 (C.T.E) の関係

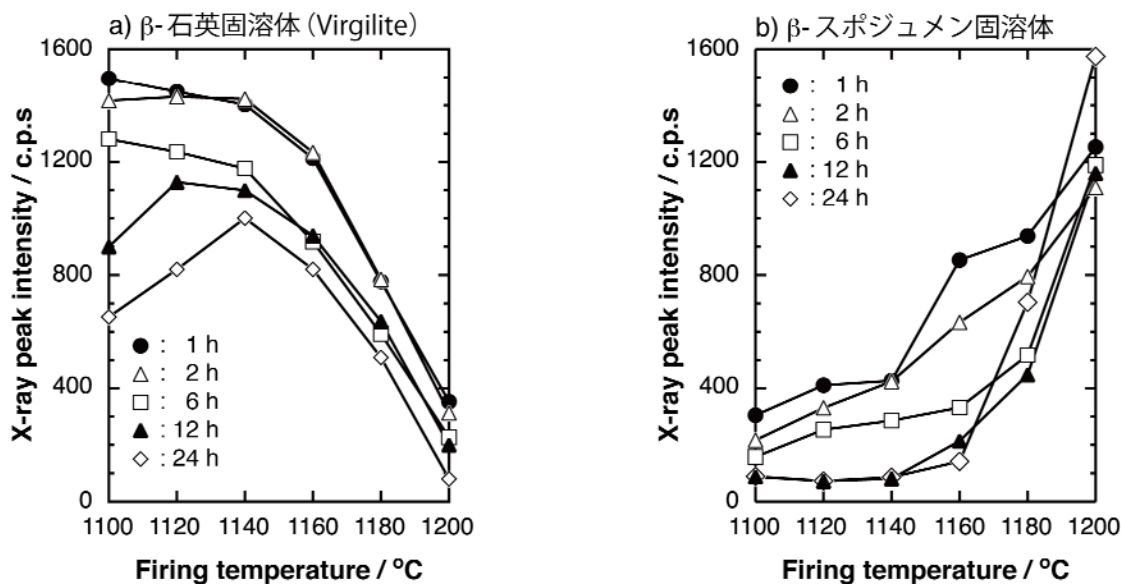


図6 調合時間を変化させたペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度に伴う結晶相の変化  
a)  $\beta$ -石英固溶体 b)  $\beta$ -スポジューメン固溶体

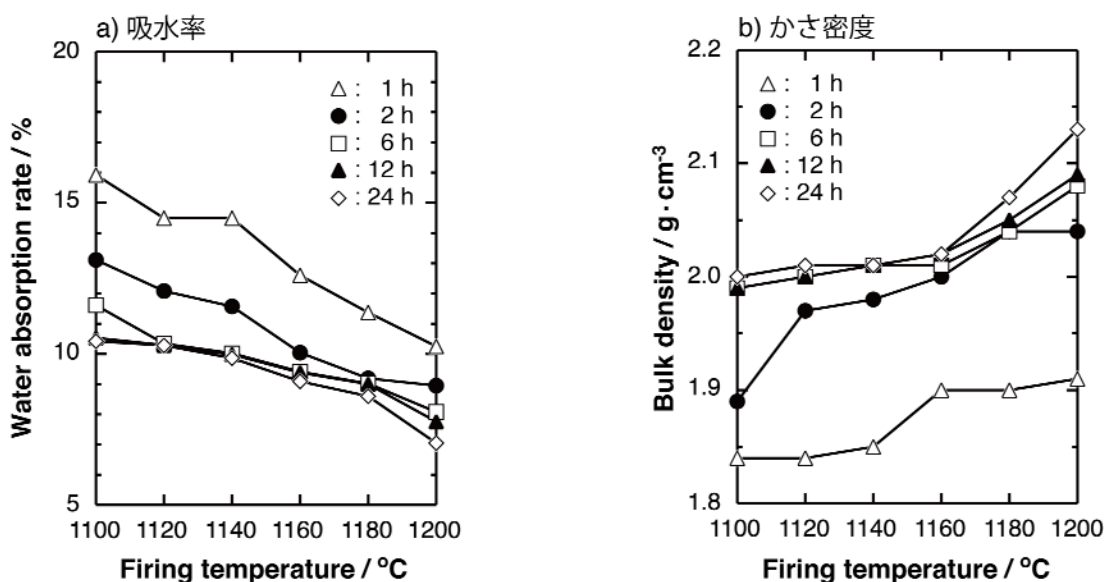


図7 調合時間を変化させたペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度と a) 吸水率及び  
b) かさ密度の関係

図6に、 $\beta$ -石英固溶体及び $\beta$ -スポジューメン固溶体結晶相のピーク強度の焼成温度依存性を示す。全ての調合時間に対して、 $\beta$ -石英固溶体のピーク強度は、焼成温度の上昇とともに減少したが、調合時間による生成量に違いが見られた。調合時間が短い方が生成量は多く、その生成挙動も異なっている。調合時間12 h以上では、 $\beta$ -石英固溶体のピーク強度が最大となるのは1120~1140°Cであるのに対し、調合時間1-6 hでは1100°Cであった。このことから、調合時間の短縮は低温域での $\beta$ -石英固溶体

の安定化に寄与していることが考えられる。同様に、 $\beta$ -スポジューメン固溶体の生成挙動も調合時間で異なる。調合時間12 h以上では、 $\beta$ -スポジューメン固溶体の生成は、 $\beta$ -石英固溶体の減少に応じて増加するが、調合時間1-6 hでは1100°Cでその生成が確認され、温度の上昇に伴い増加した。なお、 $\alpha$ -石英やクリストバライトの生成量には調合時間依存性はほとんどないことを確認している。以上のことから、調合時間を短縮した場合、低温域での $\beta$ -石英固溶体と $\beta$ -スポジューメン固溶体の共存が、極め

て低い線熱膨張係数が得られた要因のひとつであると考えられる。

低熱膨張化の他の要因としては、石英やペタライトの粒径が粗いことによるマイクロクラックの発生が考えられる。ペタライト質耐熱陶器素地は、本研究の焼成条件では多孔質であり、ほとんど焼結（緻密化）していないため、微構造観察は行っていないが、石英粒子近傍に発生するマイクロクラックによる低熱膨張化はよく知られている<sup>5)</sup>。また、ペタライト-粘土系素地におけるペタライトの粒径による熱膨張の違いが検討されており、粒径が小さくなるほど熱膨張が大きくなることが報告されている<sup>6,7)</sup>。調合時間を短縮することは、ペタライトや石英の粗粒子が残存する可能性が増すことになる。ペタライトの粗粒子から生成するβ-石英固溶体結晶やβ-スポジュメン固溶体結晶も大きく成長し、大きな熱膨張異方性を有しているため、マイクロクラックの発生が起ころうとされている<sup>2)</sup>。

また、調合時間の短縮による素地の焼結性の低下も低熱膨張化に寄与する。図7に焼成温度と吸水率及びかさ密度の関係を示す。セラミックスの緻密性と低熱膨張性は負の相関関係にあるため、吸水率が減少すると熱膨張係数は増加する傾向にある。調合時間の短縮が、β-石英固溶体やβ-スポジュメン固溶体の生成挙動に影響を及ぼす理由は現時点で明らかではない。マイクロクラックの観察も含めて、今後検討すべき課題であると考えている。

### 3. 3 核形成剤の影響

図8に、核形成剤 ZTO を 1 wt% 添加した耐熱陶器素地（調合時間 1 h 及び 24 h）の焼成温度と C.T.E @ 600 °C の関係を示す。いずれの調合時間においても、ZTO の添加により C.T.E @ 600 °C が低下していることがわかる。調合時間を 1 h とした場合、ZTO を添加した素地の 1120 °C 焼成体の C.T.E @ 600 °C は  $-0.21 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  で、本報告で最も低い値となった。

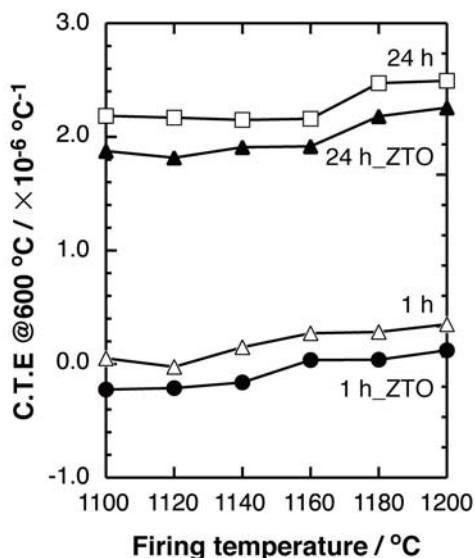


図 8 核形成剤 ZTO を添加したペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度と平均線熱膨張係数 (C.T.E) の関係

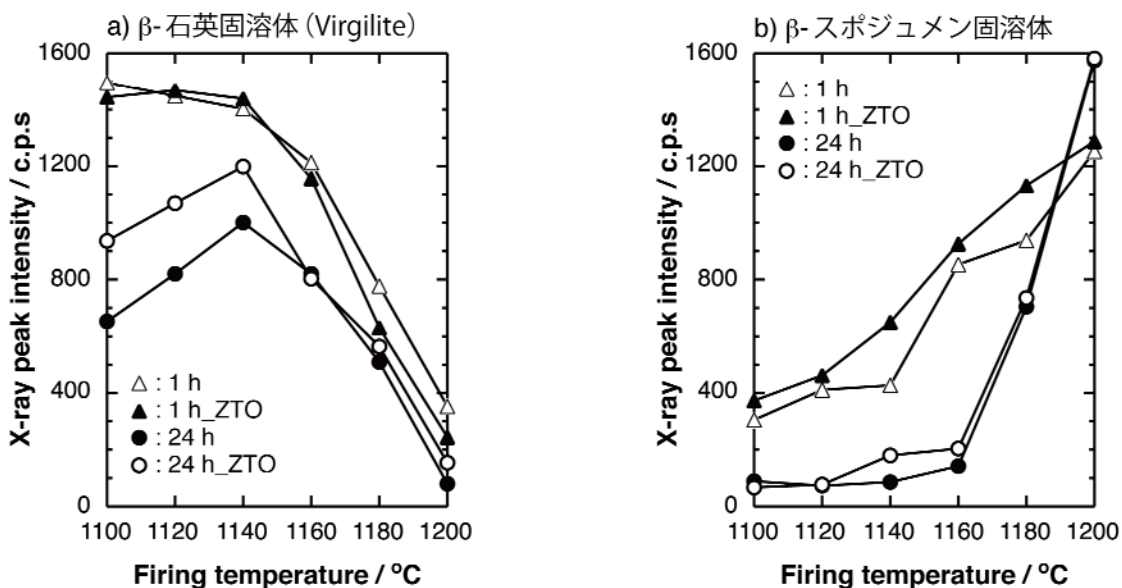


図 9 核形成剤 ZTO を添加したペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度に伴う結晶相の変化  
a) β-石英固溶体      b) β-スポジュメン固溶体

図9に、 $\beta$ -石英固溶体及び $\beta$ -スポジューメン固溶体結晶相のピーク強度の焼成温度依存性を示す。調合時間1hの場合、 $\beta$ -石英固溶体のピーク強度におけるZTOの効果は見られなかったが、 $\beta$ -スポジューメン固溶体のピーク強度におけるZTOの効果は認められた。調合時間24hの場合、 $\beta$ -石英固溶体のピーク強度におけるZTOの効果は認められたが、 $\beta$ -スポジューメン固溶体のピーク強度におけるZTOの効果は見られなかった。これらのことから、調合時間に応じて、ZTOの核形成剤としての働きに違いがあることが示唆される。調合時間1hでは、 $\beta$ -石英固溶体が多く生成しているため、ZTOは $\beta$ -スポジューメン固溶体に対する核形成剤として作用すると考えられる。それに対し、 $\beta$ -石英固溶体の生成量が少ない調合時間24hの場合では、ZTOは $\beta$ -石英固溶体に対する核形成剤として作用していると考えられる。今後は、他の核形成剤についても、その効果を検討する予定である。

#### 4. まとめ

本研究では、ペタライト質耐熱陶器の更なる低熱膨張化を目的として、ペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度、素地の粉碎・混合時間（調合時間）及び核形成剤の添加が $\beta$ -石英固溶体結晶、 $\beta$ -スポジューメン固溶体結晶の生成とその熱膨張特性に及ぼす影響を調べた。その結果、焼成温度の低下、調合時間短縮により $\beta$ -石英固溶体結晶が多く生成し、極めて低い熱膨張特性を示す耐熱陶器素地を得ることができた。また、核形成剤の添加のより、更に低熱膨張化できることがわかった。今後は、得られた低熱膨張化の条件を活用し、高強度化に取り組み、高強

度かつ低熱膨張性耐熱陶器素地の開発を行う。

#### 謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の研究開発事業「マッチングプランナープログラム」の支援によって行われた。ここに記して感謝に意を表す。

#### 参考文献

- 1) 國枝勝利：“萬古・土鍋の製法”。セラミックス, 29, No.7, p571-572 (1994)
- 2) 小林雄一ほか：“リチウムアルミノケイ酸塩結晶の超低熱膨張特性”。愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 13, p33-38 (2011)
- 3) 岡本康夫ほか：“ペタライト-粘土系耐熱素地の熱膨張特性”。平成26年度三重県工業研究所研究報告, 39, p77-80 (2015)
- 4) 二宮正幸：“結晶化ガラスの製法と機能物性”。精密工学会誌, 70[4], p451-454 (2004)
- 5) 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, 10, p21-34 (1983)
- 6) 伊藤隆ほか：“蛙目粘土-ペタライト系土鍋素地の開発”。平成19年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 32, p24-30 (2008)
- 7) GL. Park et al.：“Heat-resistant ceramics based on LAS-system non-metallic mineral and its thermal shock resistance”。J. Ceram. Soc. Japan, 118(3), p220-225 (2010)