

## ペタライト含有量を低減させた耐熱陶器素地の開発

新島聖治\*

### Development of Heat-Resistant Ceramics with Lower Petalite Content

Seiji NIIJIMA

Petalite-based heat-resistant ceramics contain approximately 50 wt% of petalite. In this study, heat-resistant ceramics with 25 wt% of petalite were developed by shortening mixing time and adding synthetic  $\beta$ -eucryptite as nucleating agent and nepheline syenite as sintering additive. The obtained ceramics has a thermal expansion coefficient as low as that of 50 wt% petalite and higher mechanical strength.

Key words: Petalite, Heat-Resistant Ceramics, Thermal Expansion Coefficient, Synthetic  $\beta$ -Eucryptite

#### 1. はじめに

現在、製造・販売されているペタライト質耐熱陶器には、輸入原料であるペタライトが 40~50 wt% 使用されている。ペタライトは、為替相場や産出国の社会情勢の影響等を受けやすい高価な原料であり、素地価格に大きな影響を及ぼす。しかし実際には、ペタライトの価格が上昇した場合、その価格変動を素地価格に転嫁することは容易ではない。仮に素地価格が上昇した場合、それを土鍋等の耐熱陶器の商品価格へ転嫁することは更に困難であり、耐熱陶器製造業の経営を圧迫しかねない状況に陥る。従って、為替相場などの外的要因にあまり左右されない耐熱陶器素地の安定供給体制を構築するためには、代替材料の開発や素地のペタライト含有量の低減が求められる。

ペタライトの代替材料としては、低熱膨張性結晶であり、優れた耐熱衝撃性を示すコーディエライトが有望視されている<sup>1,2)</sup>。三重県工業研究所においても、コーディエライト質耐熱陶器素地及び適応する釉薬の開発について検討してきた<sup>3-7)</sup>。しかし、コーディエライト質耐熱陶器素地は、ペタライト質耐熱陶器素地と比較して、多孔質であるため強度が

低く、また弾性率が大きいため耐熱衝撃性が劣っていることから、実用化には至っていない。一方、ペタライト含有量の低減については、その含有量の減少に伴って熱膨張係数が増加することはよく知られているため<sup>8,9)</sup>、ほとんど検討されていない。

我々はこれまでに、素地の調合時間（粉碎・混合時間）の短縮、核形成剤の添加及び低温焼成が低熱膨張性結晶である $\beta$ -石英固溶体結晶や $\beta$ -スポジュメン固溶体結晶の生成を促し、極めて低い熱膨張を示す耐熱陶器素地が得られることを明らかにした<sup>10)</sup>。この結果を活用することにより、耐熱陶器素地のペタライト含有量の低減が期待できる。本研究では、ペタライト含有量を低減し、かつ従来と同程度の特性を有する耐熱陶器素地を開発することを目的として、核形成剤の種類及び添加量が素地の熱膨張特性に及ぼす影響を調査した。具体的には、現行のペタライト質耐熱陶器（ペタライト含有量 40~50 wt%）と同程度の物性（室温から 600 °C までの平均線熱膨張係数  $2.0\sim 2.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、吸水率 10% 以下及び 3 点曲げ強度 20 MPa 以上）を有するペタライト含有量 25 wt% の耐熱陶器素地を得ることを目標とした。

\* 窯業研究室伊賀分室

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(水箴)	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
ベトナムディッカイト	44.08	40.73	0.19	0.84	0.23	-----	0.16	0.03	-----	12.27
ネフェリンサイアナイト	60.32	23.70	0.08	-----	0.32	-----	4.94	9.99	-----	0.68

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料作製

ペタライト 25 wt%—ベトナムディッカイト 16-25 wt%—土岐口蛙目粘土 50 wt%—焼結助剤 0-9 wt%組成に核形成剤を外割で 0~2 wt%添加した耐熱陶器素地を作製した。焼結助剤には、ネフェリンサイアナイト ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ )、酸化亜鉛 (ZnO) を用いた。また核形成剤として、二酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、二酸化ジルコニウムと二酸化チタンの等量混合物 (以後、ZTO と称す)、ケイ酸ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ )、合成 $\beta$ -スポジューメン ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) 及び合成 $\beta$ -ユークリプタイト ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) を用いた。使用した原料の化学組成を表 1 に示す。表 1 に記載していない原料については、すべて試薬級のものを用いた。

所定量秤量した原料粉末 (総量 800 g) をボールミルにより 2 時間湿式粉砕・混合し、フィルタープレスによる脱水を経て、乾燥・粉砕することにより坏土を得た。一般的に、陶磁器素地の湿式粉砕・混合時間は 8~16 時間程度であるが、湿式粉砕・混合時間の短縮は、低熱膨張性結晶である $\beta$ -スポジューメン固溶体結晶や $\beta$ -石英固溶体結晶の生成量を増加させるため<sup>10)</sup>、本研究では素地の湿式粉砕・混合時間を 2 時間とした。

吸水率及び熱膨張測定には、坏土を乾燥・粉砕して得られた素地粉末をプレス圧約  $0.5 \text{ t} / \text{cm}^2$  で円板状 ( $\phi 25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ) 及び棒状 ( $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ ) に一軸加圧成形したものをそれぞれ用いた。また 3 点曲げ強度測定には、坏土を板状 ( $30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ) に押し出し成形したものをを用いた。得られた各成形体を電気炉にて大気中  $1100 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  で焼成した。焼成プログラムは、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$  まで  $200 \text{ }^\circ\text{C} / \text{h}$ 、 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  まで  $100 \text{ }^\circ\text{C} / \text{h}$ 、所定温度まで  $60 \text{ }^\circ\text{C} / \text{h}$  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  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  まで  $7 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$  で測定した。室温における 3 点曲げ強度は、強度試験機 (ミネベア (株) 製 AL-100KNB) により、支点間距離  $50 \text{ mm}$ 、クロスヘッドスピード  $0.5 \text{ mm} / \text{min}$  の条件で測定した。5 本の試験体の測定値から 3 点曲げ強度の平均値を算出した。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。

いくつかの組成の素地については、土鍋を試作することにより、成形性の評価 (官能試験) を行うとともに、熱衝撃試験 (JIS S2400 に準拠、試験温度差  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) を行った。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 核形成剤の種類

既報<sup>10)</sup>で検討した ZTO に加え、他の核形成剤の添加が耐熱陶器素地の熱膨張特性に与える影響を調査した。図 1 に、いくつかの核形成剤を 1 wt% 添加したペタライト 25 wt% 含有耐熱陶器素地の焼成温度と室温から  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  までの平均線熱膨張係数 (以後、C.T.E @  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  と称す) の関係を示す。核形成剤を添加することにより、素地の C.T.E @  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  は低下した。今回使用した核形成剤の中で、C.T.E @  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  を最も低下させたものは、合成 $\beta$ -ユークリプタイトであった。

図 2 にいくつかの核形成剤を 1 wt% 添加したペタライト 25 wt% 含有耐熱陶器素地の焼成温度と吸水率の関係を示す。吸水率は核形成剤の添加により減少し、核形成剤の種類による吸水率の違いはほとんど見られなかった。一般的に、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。

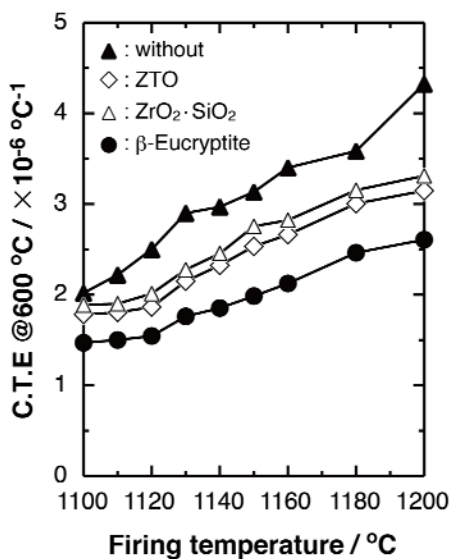


図 1 核形成剤を 1 wt%添加したペタライト 25wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度と平均線熱膨張係数 (C.T.E.) の関係

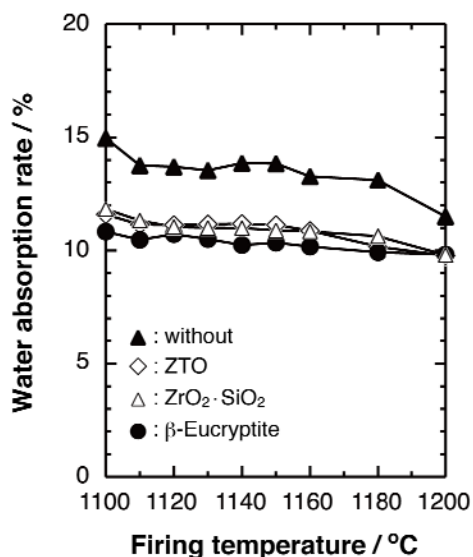


図 2 核形成剤を 1 wt%添加したペタライト 25wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度と吸水率の関係

しかし、図 1 及び図 2 に示されるように、核形成剤の添加はこの傾向を示していない。

図 3 に、核形成剤を 1 wt%添加したペタライト 25 wt%含有耐熱陶器素地 (1180 °C 焼成体) の X 線回折パターンを示す。全ての素地に対して、β-石英固溶体結晶、β-スポジューメン固溶体結晶、α-石英、クリストバライト、ムライトの生成が確認された。図 4 に低熱膨張性結晶であるβ-石英固溶体結晶及びβ-スポジューメン固溶体結晶のピーク強度 (β-

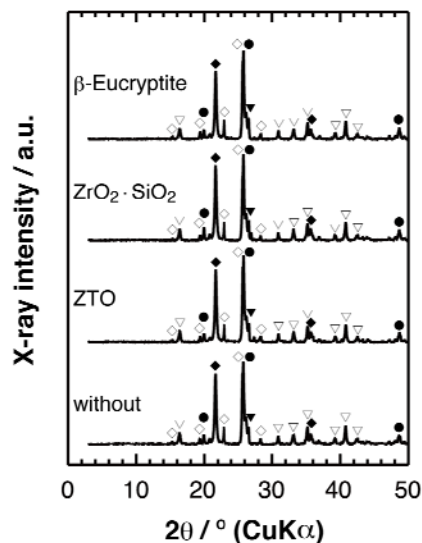


図 3 核形成剤を 1 wt%添加したペタライト 25wt%含有耐熱陶器素地 (1180 °C 焼成体) の X 線回折パターン

● : β-石英固溶体 (Virgilite)  
◇ : 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

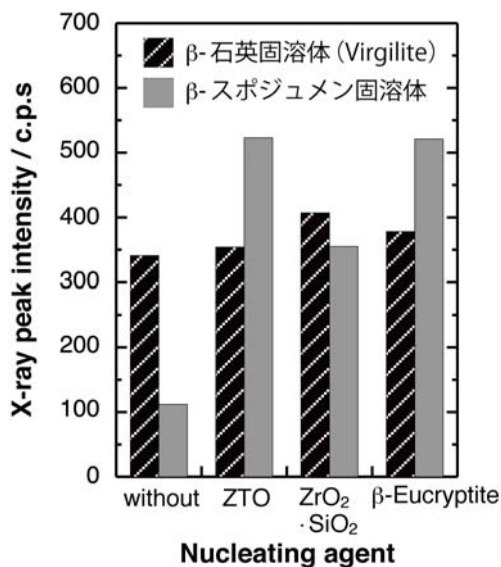


図 4 核形成剤を 1 wt%添加したペタライト 25wt%含有耐熱陶器素地 (1180 °C 焼成体) の X 線ピーク強度

石英固溶体 :  $2\theta = 19.9^\circ$ , β-スポジューメン固溶体 :  $2\theta = 23.0^\circ$ ) を示す。β-石英固溶体、β-スポジューメン固溶体の第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4より、 $\beta$ -石英固溶体結晶のピーク強度に大きな差は見られないが、 $\beta$ -スポジューメン固溶体結晶のピーク強度は核形成剤を添加することにより大きくなっていることがわかる。このことは、ペタライト50 wt%含有耐熱陶器素地<sup>10</sup>で見られた傾向と同じであった。以上のことから、核形成剤の添加による熱膨張係数の低下は、緻密性の低下によるものではなく、核形成剤の作用であることが考えられる。

### 3. 2 合成 $\beta$ -ユークリプタイトの添加量

今回使用した核形成剤中で、熱膨張係数を最も低下させることができる合成 $\beta$ -ユークリプタイトの添加量が、耐熱陶器素地の熱膨張特性に与える影響について検討した。合成 $\beta$ -ユークリプタイトの添加量が異なるペタライト25 wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度とC.T.E @ 600 °Cの関係を図5に示す。

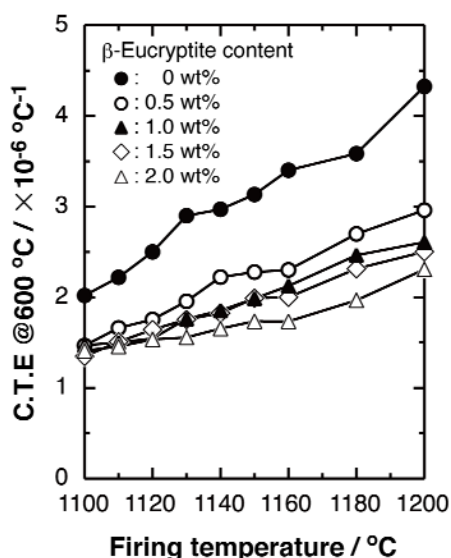


図5 合成 $\beta$ -ユークリプタイト添加量が異なるペタライト25wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度と平均線熱膨張係数(C.T.E)の関係

添加量の増加に伴い、C.T.E @ 600 °Cは低下した。なお、吸水率は合成 $\beta$ -ユークリプタイトの添加量にかかわらず、全焼成温度範囲において10~11%であることを確認した。従って、添加量の増加に伴うC.T.E @ 600 °Cの低下は、緻密性の低下によるものではないと考えられる。今回試験した合成 $\beta$ -ユークリプタイトの添加量では、C.T.E @ 600 °Cが最も低下したのは2 wt%であったため、以後の実験では添加量を2 wt%とした。

次に、焼結助剤の添加による緻密性の向上及び高

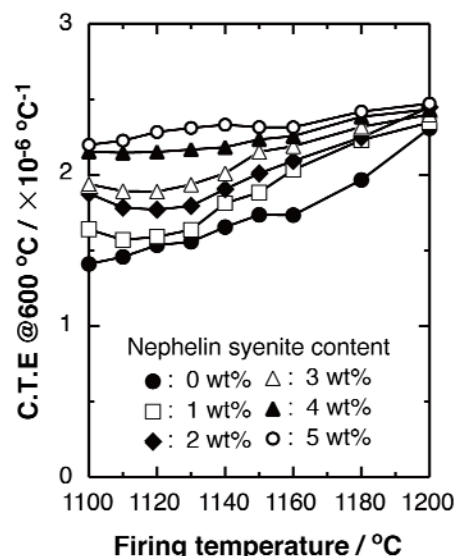


図6 合成 $\beta$ -ユークリプタイトを2 wt%添加し、ネフェリンサイアナイト添加量を変えたペタライト25wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度と平均線熱膨張係数(C.T.E)の関係

強度化に取り組んだ。焼結助剤としてネフェリンサイアナイトを添加したペタライト25 wt%含有耐熱陶器素地( $\beta$ -E2N系素地)の焼成温度とC.T.E @ 600 °Cの関係を図6に示す。ネフェリンサイアナイトを添加することにより、C.T.E @ 600 °Cは増加した。ネフェリンサイアナイトの添加量が1 wt%以上で、現行の耐熱陶器の焼成温度である1160~1200 °CにおけるC.T.E @ 600 °Cは、目標値の $2.0 \sim 2.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。また、ネフェリンサイアナイトの添加量が増加するにつれて、C.T.E @ 600 °Cの温度幅(焼成温度による変動)が小さくなった。実際の陶磁器製造で用いられる容量の大きな焼成炉では、炉内の温度分布が不均一になることを考慮すると、温度幅が小さいことは一定の品質を確保する点で有利であると言える。

図7に $\beta$ -E2N系素地の焼成温度と吸水率の関係を示す。ネフェリンサイアナイトの添加量が1 wt%以上で、現行の耐熱陶器の焼成温度である1160~1200 °Cにおける吸水率は10%以下となった。1160~1200 °Cで焼成した $\beta$ -E2N系素地の3点曲げ強度を図8に示す。全ての素地の3点曲げ強度は、目標とした20 MPa以上であった。ネフェリンサイアナイトを5 wt%添加した場合、C.T.E @ 600 °Cは $2.31 \sim 2.47 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (図6)、3点曲げ強度は33.4~37.2 MPa(図8)となり、高強度な耐熱陶器素地が得られた。

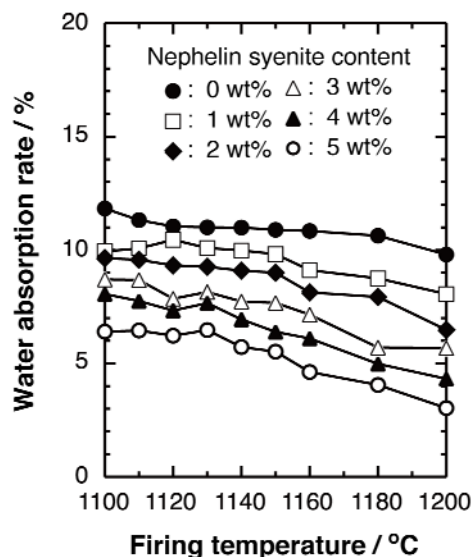


図 7 合成β-ユークリプタイトを 2 wt%添加し、ネフェリンサイアナイト添加量を変えたペタライト 25wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度と吸水率の関係

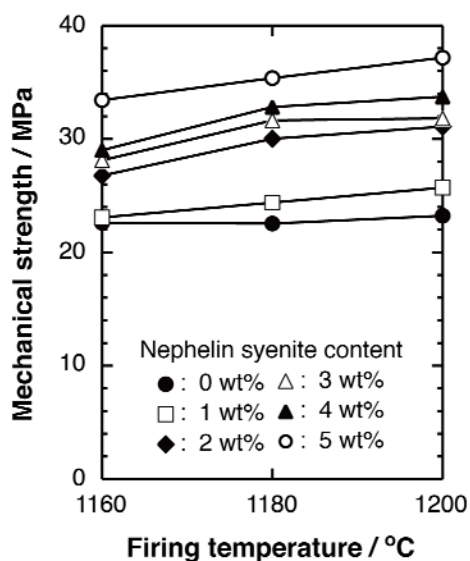


図 8 合成β-ユークリプタイトを 2 wt%添加し、ネフェリンサイアナイト添加量を変えたペタライト 25wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度と曲げ強度の関係

更なる高強度化を目指し、焼結助剤として酸化亜鉛の共添加を試みた。焼結助剤としてネフェリンサイアナイトを 5 wt%、酸化亜鉛を 1~4 wt%添加したペタライト 25 wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度と C.T.E @ 600 °C との関係を図 9 に、吸水率との関係を図 10 にそれぞれ示す。酸化亜鉛を共添加することにより、C.T.E @ 600 °C と吸水率の更な

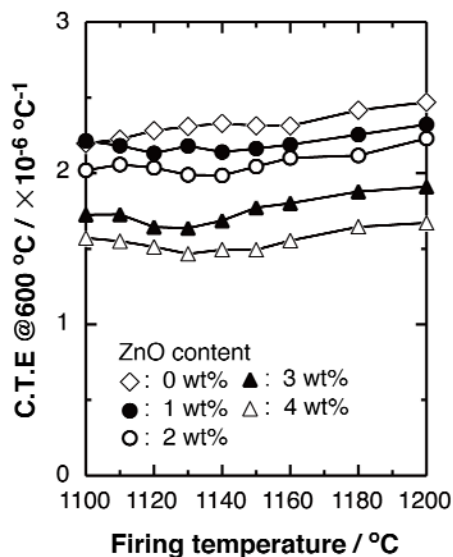


図 9 合成β-ユークリプタイトを 2 wt%, ネフェリンサイアナイトを 5 wt%添加し、酸化亜鉛添加量を変えたペタライト 25wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度と平均線熱膨張係数 (C.T.E) の関係

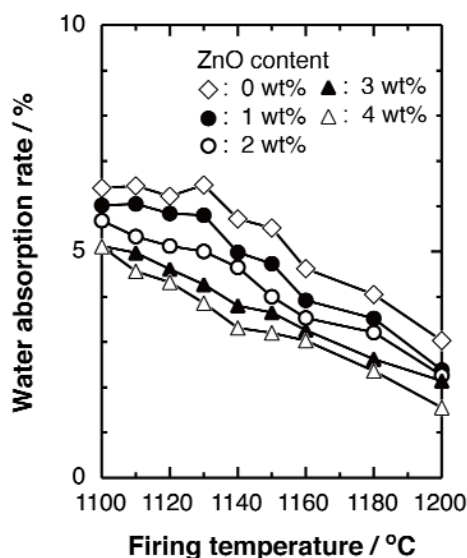


図 10 合成β-ユークリプタイトを 2 wt%, ネフェリンサイアナイトを 5 wt%添加し、酸化亜鉛添加量を変えたペタライト 25wt%含有耐熱陶器素地の焼成温度と吸水率の関係

る低下が見られた。酸化亜鉛の添加量 3 wt%以上で C.T.E @ 600 °C は、 $2.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下となった。一般的に、C.T.E @ 600 °C が低いほど、耐熱衝撃性に優れた耐熱陶器素地であると言えるが、C.T.E @ 600 °C を現状のペタライト質耐熱陶器のものよ

りも大きく低下させることは、その素地に適応する無貫入耐熱釉薬を新たに開発する必要がある。従って、本研究では酸化亜鉛の添加量は 2 wt%までで十分であると考えられる。以上のことから、核形成剤として合成 $\beta$ -ユークリプタイトを外割で 2 wt%、焼結助剤としてネフェリンサイアナイトを 0~5 wt%、酸化亜鉛を 0~2 wt%添加することにより、現行の耐熱陶器素地と同程度の特性を有し、かつペタライト含有量を低減させた耐熱陶器素地を得ることができた。

このようにして得られた耐熱陶器素地を用いて、土鍋を試作した結果、成形性に問題はなく、乾燥時の切れの発生もないことを確認した。また、実製品としての耐熱衝撃性の評価についても、割れや切れ等の欠点の発生もなく、実用上の問題がないことも確認した。これらの耐熱陶器素地は、現行の無貫入耐熱釉薬が使用可能であり、実用的な素地であると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、ペタライト質耐熱陶器素地の安定供給体制を構築することを目的として、ペタライト含有量を低減し、かつ従来と同程度の特性を有する耐熱陶器素地の開発について検討した。その結果、ペタライト含有量を 25 wt%とした耐熱陶器素地に対して、湿式粉碎・混合時間を 2 時間とし、核形成剤に合成 $\beta$ -ユークリプタイト、焼結助剤にネフェリンサイアナイトと酸化亜鉛を添加することにより、目標とする耐熱陶器素地が得られた。これらの素地の室温から 600 °C までの平均線熱膨張係数は  $2.0 \sim 2.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、3 点曲げ強度は 30 MPa 以上であった。また、開発した耐熱陶器素地は現行の無貫入耐熱釉薬が使用可能であり、実用的なものであると考えられた。

#### 謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) の研究成果展開事業「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) 宇田川重和ほか：“低膨張セラミックス 熱膨張と結晶構造”。セラミックス, 14, p967-976 (1979)
- 2) 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)
- 3) 新島聖治：“合成コーディエライト-粘土-焼結助剤系耐熱素地の熱膨張特性”。平成 25 年度三重県工業研究所研究報告, 38, p106-110 (2014)
- 4) 岡本康男ほか：“シード法によるコーディエライトの低温合成”。平成 26 年度三重県工業研究所研究報告, 39, p65-70 (2015)
- 5) 丸林良嗣ほか：“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”。平成 26 年度三重県工業研究所研究報告, 39, p86-92 (2015)
- 6) 岡本康男ほか“コーディエライトの合成による低熱膨張素地の開発”。平成 27 年度三重県工業研究所研究報告, 40, p90-94 (2016)
- 7) 丸林良嗣ほか：“合成コーディエライトを添加した伊賀焼耐熱陶器における透明釉薬の開発とその釉薬を用いた土鍋の試作及び評価”。平成 27 年度三重県工業研究所研究報告, 40, p95-100 (2016)
- 8) 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)
- 9) G.L. 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)
- 10) 新島聖治：“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”。平成 28 年度三重県工業研究所研究報告, 41, p108-113 (2017)