

## 低温焼成ペタライト質耐熱陶器素地の開発

谷口弘明\*, 新島聖治\*

### Development of Low-Temperature Firing Petalite-Based Heat-Resistant Ceramics

Hiroaki TANIGUCHI and Seiji NIIJIMA

Petalite-based heat-resistant ceramics contain approximately 50 wt. % of petalite, and the firing temperature is about 1200 °C. Reducing the petalite content to 35 wt. %, we have developed a raw material mixture of petalite-based heat-resistant ceramics that can be fired at about 50 °C below the usual firing temperature. As a result of examining the addition ratio of zinc oxide as a nucleating agent, we found that we were able to create a raw material that met our target firing temperature of 1150 °C or less, satisfying the physical properties: the linear thermal expansion coefficient is not exceeding  $1.9\sim 2.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , and the bending strength is not less than 20 MPa

Key words: Petalite, Heat-Resistant Ceramics, Zinc Oxide, Nucleating Agent, Thermal Expansion Coefficient

#### 1. はじめに

陶磁器・セラミックス製品は、その製造工程において乾燥・焼成等に多くのエネルギーを必要とし、多量の CO<sub>2</sub> を排出している。現在、三重県陶磁器業界の主力製品であり、国産シェア 80 % を占めるペタライト質耐熱陶器<sup>1)</sup>は、1200 °C 程度で焼成されている。この焼成温度をより低温側へシフトすることができれば、製造工程における CO<sub>2</sub> 排出量の削減を可能とし、三重県陶磁器業界として地球温暖化対策や低炭素社会の実現に貢献できる。

一般的に、陶磁器素地を従来よりも低温で焼成することは、素地の緻密化を阻害し多孔質化するため、機械的強度の低下を引き起こす。一方、陶磁器素地の多孔質化は、耐熱衝撃性に対しては有利に働く。加えて、ペタライト質耐熱陶器素地においては、低温焼成によりβ-石英固溶体等の低熱膨張性結晶がより多く生成し、素地の熱膨張係数が低下することがわかっている<sup>2,3)</sup>。つまり、低温で焼成することによ

り、ペタライト質耐熱陶器素地の機械的強度は低下するが、耐熱衝撃性の向上が期待できる。

低温焼成した陶磁器素地を高強度化する手法としては、フリット（ガラス粉末）や長石等の溶融剤の添加が一般的である。しかし、これらの溶融剤の添加では、陶磁器素地に熱膨張の大きなガラス相が生成されることになり、結果として熱膨張係数は著しく増加する傾向にある。そのような中、三重県工業研究所では、窯業分野で使用される溶融剤のひとつである酸化亜鉛が、低熱膨張性結晶の生成を促進させる核形成剤としても作用することを見出した<sup>4)</sup>。そこで本研究では、酸化亜鉛を助剤として活用し、低温焼成でも従来と同程度の熱膨張係数と機械的強度を有するペタライト質耐熱陶器素地の開発を行った。具体的には、1200 °C よりも 50 °C 以上低い 1150 °C 以下の焼成温度域で、現行のペタライト質耐熱陶器素地と同程度の 3 点曲げ強度（20 MPa 以上）を有し、現行の釉薬との熱膨張の整合性を担保するため、室温から 600 °C までの平均熱膨張係数が  $1.9\sim 2.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  の範囲となるペタライト質耐熱

\* 窯業研究室

陶器素地の開発を行った。その結果、現行の製品と同程度の材料物性を維持したまま、焼成温度の低温化が可能な原料組成を見出し、環境面<sup>5)</sup>において優れた、新たなペタライト質耐熱陶器素地が得られたので、報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

現行のペタライト質耐熱陶器素地の調合を参考とし、ペタライト 30~45 wt. % - 原蛙目粘土 (水箴) 40 wt. % - ベトナムカオリン 8~20 wt. % - コージエライト系シャモット (60 目) 10 wt. %, 助剤として酸化亜鉛を 0~3 wt. % 添加した素地を作製した。使用した原料の化学組成を表 1 に示し、これらの素地調合割合を表 2 に示す。なお、酸化亜鉛は、ベトナムカオリンを置換する形で 1 wt. % 間隔で添加した。

所定量秤量した原料をボールミルにより 30 分間湿式粉碎・混合し、フィルタープレスによる脱水を経て、練土を得た。3 点曲げ強度測定には、真空押出成形機 (SY-05S, 株式会社石川時鐵工所) を用い、板状 (30 mm × 10 mm × 100 mm) に押出成形したものをを用いた。また、熱膨張測定には、石膏型を用い、円柱状 (φ 10 mm × 80 mm) に押型成形したものをを用いた。得られた各成形体を乾燥させた後、電気炉にて 1120~1200 °C で焼成した。焼成プログラムは、1000 °C まで 200 °C/h, 目的温度まで 60 °C/h で昇温させ、目的温度で 1 時間保持し、炉内徐冷とした。

## 2.2 評価

試料の熱膨張係数は、押し棒式示差型熱膨張計 (DLY-9600, アドバンス理工株式会社) により、大気中、室温から 800 °C まで 7 °C/min で測定した。3 点曲げ強度は、強度試験機 (AL-100KNB, ミネベアミツミ株式会社) を用いて、支点間距離 80 mm, クロスヘッドスピード 1 mm/min の条件で測定した。測定は、各組成あたり 5 回行うこととし、その平均値及び標準誤差を採用した。酸化亜鉛の溶融剤としての効果を確認するため、吸水率測定を煮沸によるアルキメデス法により行った。また、粉末 X 線回折 (RINT-2500, 株式会社リガク) を使用して、生成する結晶相を同定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 焼成温度, ペタライト含有量と熱膨張係数の関係

図 1 に、ペタライト含有量の異なる耐熱陶器素地の焼成温度と熱膨張係数の関係を示す。なお、一般的な陶磁器素地では、573 °C で α-石英が β-石英へ転移することにより異常熱膨張が起きるため、本研究では、その温度帯を越えた 600 °C における平均熱膨張係数で評価を行った。図 1 より、既報<sup>3)</sup>と同様に、焼成温度の低下に伴い、ペタライト質耐熱陶器素地の熱膨張係数は低下した。また、各焼成温度において、ペタライト含有量の増加に伴い熱膨張係数が小さくなっていることが確認できる<sup>6)</sup>。

現行のペタライト質耐熱陶器素地のペタライト含有量は、45~50 wt. % であり、1200 °C で焼成した

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
ペタライト(#52)	76.65	16.75	0.08	0.02	0.11	0.09	0.84	0.61	3.81	1.14
原蛙目粘土(水箴)	50.99	32.01	1.33	0.82	0.14	0.30	1.42	0.05	-----	12.14
ベトナムカオリン	46.60	38.07	0.66	0.05	Tr.	0.16	1.21	0.03	-----	13.43
シャモット60目	49.66	41.29	0.57	0.23	0.16	6.16	0.36	0.20	-----	0.15

表 2 素地調合割合 (単位 : wt. %)

組成	ペタライト(#52)	原蛙目粘土(水箴)	ベトナムカオリン	シャモット60目	酸化亜鉛
①	30	40	17~20	10	0~3
②	35	40	13~15	10	0~2
③	40	40	8~10	10	0~2
④	45	40	5	10	0

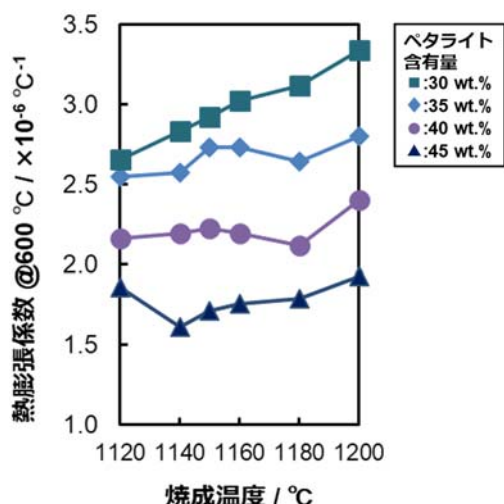


図1 ペタライト含有量を変化させた素地の焼成温度と平均熱膨張係数の関係

際の熱膨張係数は  $1.9 \sim 2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  の範囲である。図1中のペタライト45 wt.%含有素地において、 $1150^\circ\text{C}$ 以下で焼成したもものでは、熱膨張係数は  $1.6 \sim 1.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  の範囲であり、 $1200^\circ\text{C}$ で焼成したものより低い値となった。また、ペタライト30 wt.%、35 wt.%及び40 wt.%含有素地においても同様に、 $1200^\circ\text{C}$ で焼成したものより  $1150^\circ\text{C}$ 以下で焼成したもののほうが熱膨張係数は低い値を示した。なお、ペタライト45 wt.%含有素地に対しては、酸化亜鉛の添加により更に熱膨張係数が低下することが予期されるため、これ以降の実験では除外した。

これは1章で記したように、その低熱膨張性素地に適応する無貫入耐熱釉薬の開発という新たな課題が生じるためである。

### 3.2 酸化亜鉛の添加による熱膨張係数の変化

図2に、ペタライトを30 wt.%、35 wt.%及び40 wt.%含有する素地に酸化亜鉛を添加した耐熱陶器素地の焼成温度と熱膨張係数の関係を示す。各組成において、酸化亜鉛を添加することにより、熱膨張係数が低下していることがわかる。ペタライト40 wt.%含有素地では、酸化亜鉛を添加することで熱膨張係数は  $1.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度まで低下することがわかり、より低熱膨張性の素地を作製するにはこの方法は有効であると考えられる。しかし、この値は本研究で目標としている熱膨張係数よりも小さいものであった。また、ペタライト30 wt.%含有素地では、酸化亜鉛3 wt.%添加においても熱膨張係数  $2.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であり、目標としている熱膨張係数  $1.9 \sim 2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲には達しない結果であった。ペタライト35 wt.%含有素地では、酸化亜鉛を2 wt.%添加することにより、 $1150^\circ\text{C}$ 以下の焼成温度で目標値である  $1.9 \sim 2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲となった。さらにこの組成では、 $1120^\circ\text{C}$ から  $1160^\circ\text{C}$ までの焼成温度域において、熱膨張係数がほぼ一定値を示した。つまり、この焼成温度域において素地の品質が安定していると言える。

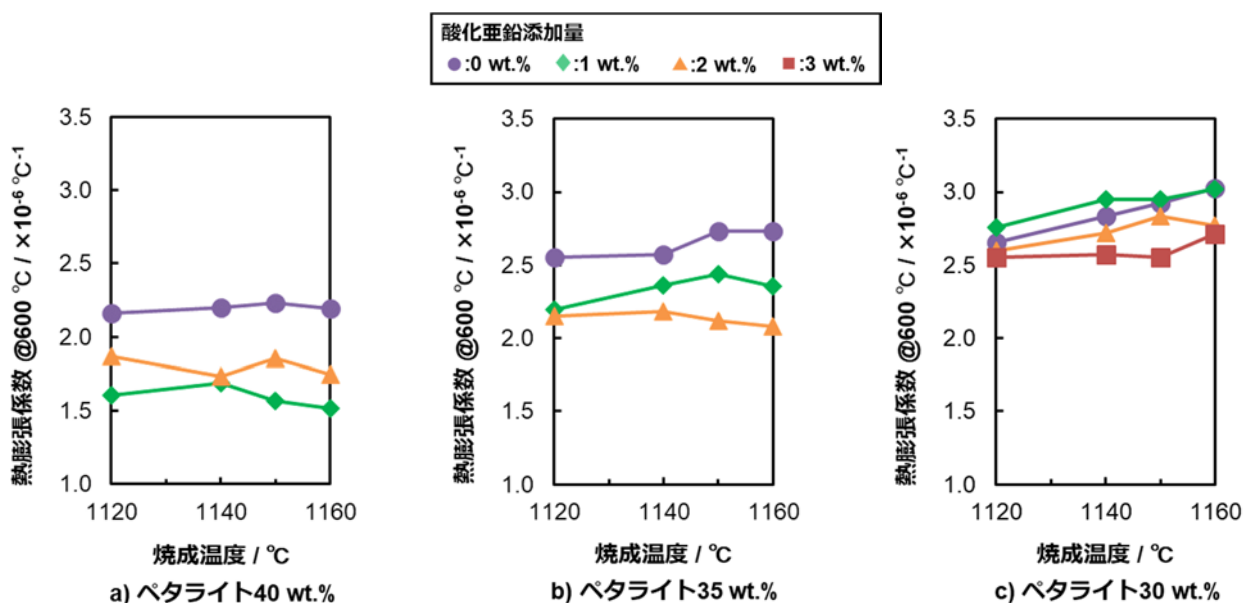


図2 酸化亜鉛添加量を変化させた素地の焼成温度と平均熱膨張係数の関係  
a) ペタライト40 wt.%, b) ペタライト35 wt.%及び c) ペタライト30 wt. %

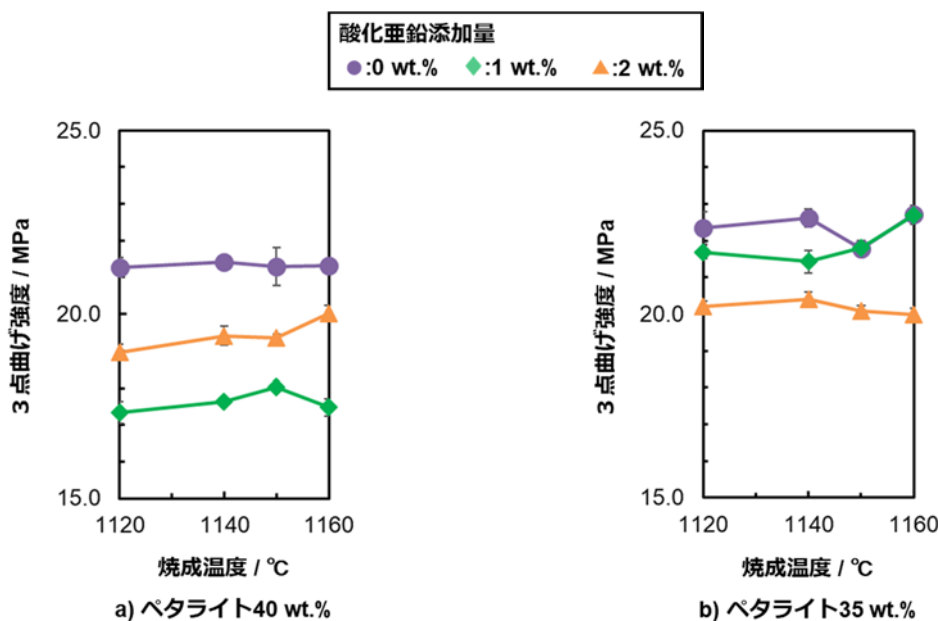


図3 酸化亜鉛添加量を変化させた素地の焼成温度と3点曲げ強度の関係 (n=5, エラーバーは標準誤差)  
a) ペタライト40 wt. %及びb) ペタライト35 wt. %

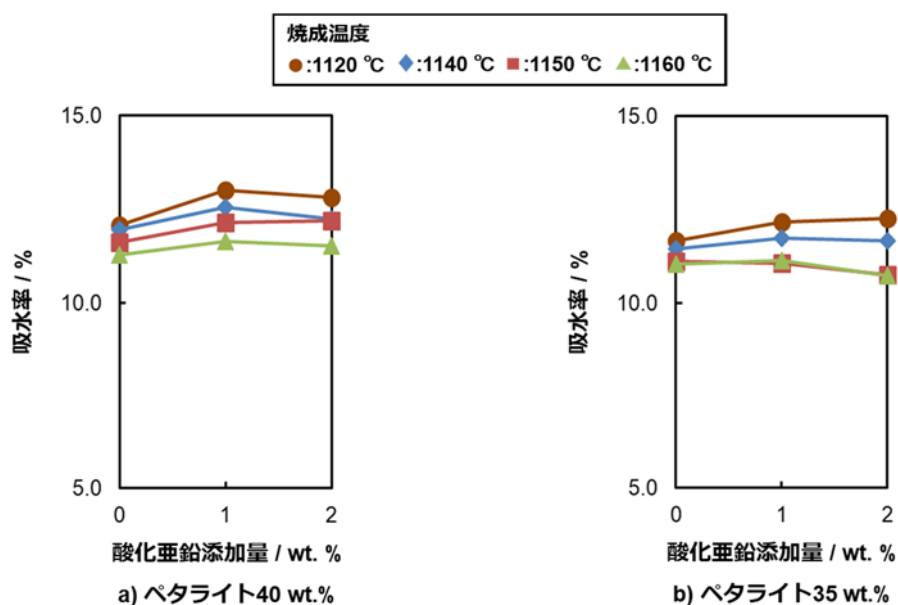


図4 焼成温度を変化させた素地の酸化亜鉛添加量と吸水率の関係  
a) ペタライト40 wt. %及びb) ペタライト35 wt. %

### 3. 3 酸化亜鉛の添加による曲げ強度の変化

図3に、酸化亜鉛を添加して作製したペタライト質耐熱陶器素地の焼成温度と3点曲げ強度の関係を示す。ペタライト40 wt. %含有素地では、酸化亜鉛を添加することで3点曲げ強度は低下し、20 MPa未滿となった。ペタライト35 wt. %含有素地では、

酸化亜鉛の添加量によらず、3点曲げ強度は目標値である20 MPa以上であったが、酸化亜鉛の添加により、3点曲げ強度が弱くなる傾向が見られた。

図4に、ペタライトを35 wt. %及び40 wt. %含有する素地に酸化亜鉛を添加した耐熱陶器素地の酸化亜鉛添加量と吸水率の関係を示す。溶融剤である酸化亜鉛の添加により、素地が緻密化することで吸水

率が低下することが予期されたが、各ペタライト含有量において、酸化亜鉛の添加量によらず、素地の吸水率はほぼ一定であることがわかる。このことと図3の3点曲げ強度の結果から、1160 °C 以下の焼成温度では、酸化亜鉛の低融性があまり作用していないと言える。一方、図2より、酸化亜鉛を添加することにより熱膨張係数が低下していることから、本研究での酸化亜鉛は溶融剤としてではなく、核形成剤としてのみ作用している可能性が示唆された。

### 3. 4 結晶相と材料物性の関係

図5に、酸化亜鉛を無添加とし、1150 °C で焼成したペタライト質耐熱陶器素地の X 線回折パターンを示す。本研究の焼成温度域では、β-石英固溶体 (Virgilite)、β-スポジューメン固溶体、ムライト、α-石英、クリストバライト及びビシャモットに由来するコージェライトのピークが見られた。この X 線回折パターンより、低熱膨張性結晶であるβ-石英固溶体のピーク強度 ( $2\theta = 19.9^\circ$ ) とβ-スポジューメン固溶体のピーク強度 ( $2\theta = 23.0^\circ$ ) を求め、それを図6に示す。なお、β-石英固溶体と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、本研究では第二回折ピークの強度を用いた。図6より、ペタライト含有量の増加に伴い、β-石英固溶体とβ-スポジューメン固溶体結晶のピーク強度が増加していることがわかる。このことは、ペタライト含有量の増加に伴って熱膨張係数が低くなることを示した図1の結果と矛盾しない。

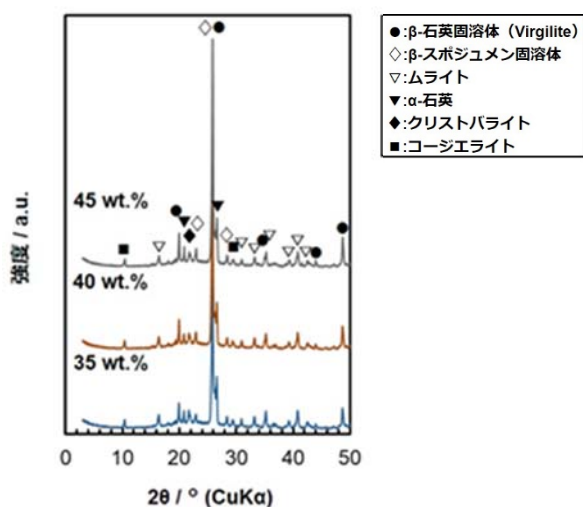


図5 ペタライト含有量を変化させ、酸化亜鉛を無添加とした1150 °C で焼成した耐熱陶器素地の X 線回折パターン

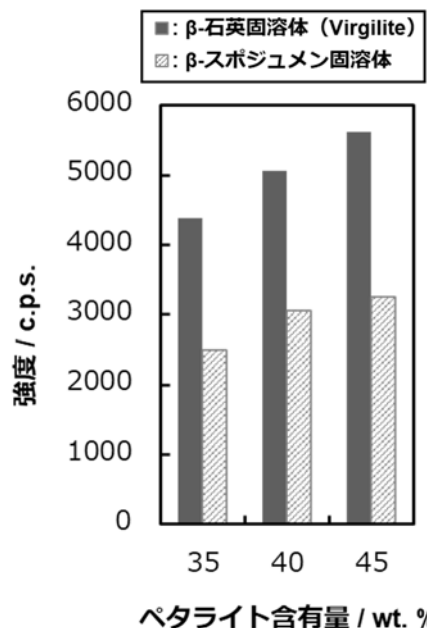


図6 酸化亜鉛を無添加とし、1150 °C で焼成した耐熱陶器素地のβ-石英固溶体とβ-スポジューメン固溶体の X 線ピーク強度

図7に、ペタライト含有量を35 wt. %に固定し、酸化亜鉛の添加量を変えて1150 °C で焼成した耐熱陶器素地の X 線回折パターンを示す。酸化亜鉛添加量の増加に伴い、スピネル結晶であるガーナイト (亜鉛尖晶石:  $ZnAl_2O_4$ ) が析出した。これは、結晶核として作用せず、未反応の酸化亜鉛が素地中の  $Al_2O_3$  と反応した結果、析出したと考えられる。

この X 線回折パターンより求めたβ-石英固溶体及びβ-スポジューメン固溶体の第二回折ピーク強度

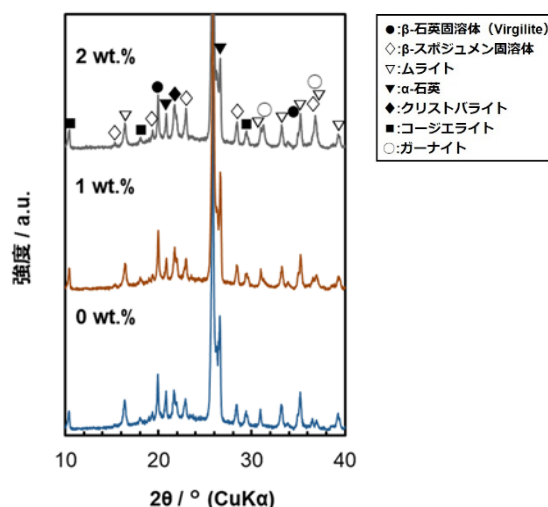


図7 ペタライト含有量を35 wt. %に固定し、酸化亜鉛添加量を変化させて1150 °C で焼成した耐熱陶器素地の X 線回折パターン



を図 8 に示す。酸化亜鉛を添加すると、 $\beta$ -石英固溶体のピーク強度にほとんど変化は見られないが、 $\beta$ -スポジューメン固溶体のピーク強度は、酸化亜鉛添加量の増加に伴い増加した。このことから、酸化亜鉛が $\beta$ -スポジューメン固溶体の核形成剤として働いていることが示唆される。従って、図 2 に示される酸化亜鉛の添加による熱膨張係数の低下は、 $\beta$ -スポジューメン固溶体の生成及び成長によるものと考えられる。なお、酸化亜鉛の添加により析出するガーナイトの熱膨張係数は、比較的大きい(約  $8.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) のものであるが、その生成量は $\beta$ -石英固溶体及び $\beta$ -スポジューメン固溶体よりも少なく、影響が小さかったものと考えられる。

以上の結果より、ペタライト含有量を 35 wt. % とし、酸化亜鉛を 2 wt. % 添加したペタライト質耐熱陶器素地は、1150  $^\circ\text{C}$  以下の焼成温度で熱膨張係数  $1.9 \sim 2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、3 点曲げ強度 20 MPa 以上の材料物性を有していることがわかった。この低温焼成可能なペタライト質耐熱陶器素地は、従来よりもペタライト含有量を低減させており、環境面だけでなく、コスト面でもメリットがある。

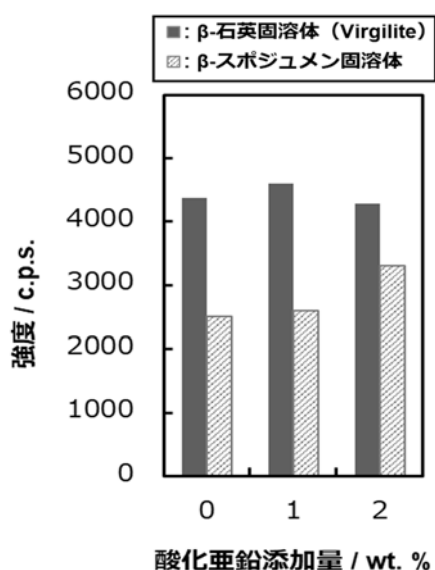


図 8 ペタライト含有量を 35 wt. % に固定し、1150  $^\circ\text{C}$  で焼成した耐熱陶器素地の $\beta$ -石英固溶体と $\beta$ -スポジューメン固溶体の X 線ピーク強度

#### 4. まとめ

熱膨張係数  $1.9 \sim 2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  の範囲、3 点曲げ強度 20 MPa 以上の特性を有する低温焼成可能な耐熱陶

器素地の開発を行った結果、従来組成に対し酸化亜鉛を 2 wt. % 添加し、ペタライトを 35 wt. % に低減した組成において、焼成温度を 50  $^\circ\text{C}$  以上低くしつつ目標値を達成することができた。低温焼成でありながら、従来と同程度の特性を有し、かつ輸入原料で高価なペタライトの含有量を低減することに成功したといえる。今後、耐熱陶器素地の作製を実施し、スケールアップさせた際の課題の抽出・解決を行い、実用的な耐熱陶器素地の試作開発を行う。

#### 謝辞

本研究の一部は、環境省「平成 30 年度 CO<sub>2</sub> 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業（製造プロセスの省エネルギー化による CO<sub>2</sub> 低排出型陶磁器製造技術の開発・実証）委託業務」として実施した。

#### 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) 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)
- 4) 新島聖治：“ペタライト含有量を低減させた耐熱陶器素地の開発”. 平成 28 年度三重県工業研究所研究報告, 41, p114-119 (2017)
- 5) 三重県工業研究所 窯業研究室ほか：“製造プロセスの省エネルギー化による CO<sub>2</sub> 低排出型陶磁器製造技術の開発・実証”. 平成 30 年度 CO<sub>2</sub> 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業委託業務実施報告書, p1-80 (2019)
- 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) 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)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)