

耐熱陶器の熱膨張特性に及ぼすペタライトの品質の影響

谷口弘明*, 新島聖治*

Effects of the Quality of Petalite on the Thermal Expansion Properties of Heat-Resistant Ceramics

Hiroaki TANIGUCHI and Seiji NIJIMA

Recently, the quality of petalite has been fluctuating significantly, affecting the quality of petalite-based heat-resistant ceramic bodies and products. In this report, we evaluated the quality of different lots of petalite and investigated the relationship between the quality of petalite and the characteristics of heat-resistant ceramics. As a result, it was found that the thermal expansion properties of the heat-resistant ceramics were affected by the contents of Na_2O and K_2O , as well as the content of Li_2O in the petalite, which is closely related to the formation of β -quartz solid solution and β -spodumene solid solution with the property of low thermal expansion.

Keywords: Petalite, Heat-Resistant Ceramic Body, Thermal Expansion Property, β -Quartz Solid Solution, β -Spodumene Solid Solution

1. はじめに

ジンバブエやブラジルからの輸入原料であるペタライト（理論組成： $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ）は、リチウムを含む鉱石である。これを 1000 °C 以上で焼成することで、 β -スポジュメン固溶体（ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \sim 10\text{SiO}_2$ ）などの低熱膨張性結晶が析出し、優れた耐熱衝撃性を発現する^{1,2)}。その特徴を活用して、1959 年頃、四日市萬古焼メーカーがペタライト質耐熱陶器（土鍋）を開発した³⁾。このペタライト入りの「火にかけても割れない土鍋」は、国内シェア 80 %を占めている。

しかし、近年、ペタライトの品質の変動が以前よりも大きくなっている。耐熱陶器坏土には、ペタライトが 40~50 %使用されているため、その品質の変動は耐熱陶器製品の品質に大きな影響を及ぼしている。実際、品質の低いペタライトを使用して耐熱陶器素地を作製すると、その熱膨張係数は四日市萬古焼の耐熱陶器に要求される品質基準（一例として、 $2.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ ）を超えることが多い。

そのため、品質基準を満たすように、ペタライトの添加量を増やすことで対処している。その結果、コストの増加や耐熱陶器坏土に占める粘土量の相対的な減少による成形性・作業性の低下に繋がっている。また、低品位なペタライトのロットが明らかになると、そのロットの使用を避け、在庫として多く抱えてしまうという問題もある。

ここで、ペタライトの品質とは、通常はペタライトの純度（ Li_2O 含有量）が高いことを指すが、その品質は不純物である長石や石英などの含有量にも起因しているため、 Li_2O 定量分析や X 線回折により評価が可能である。しかし、耐熱陶器坏土を製造する現場では、オンサイトで X 線回折などの評価を行うことは容易ではないため、現場で実施できる、より簡易な評価法が求められている。

三重県工業研究所では、これらの課題を解決するために、ペタライトの品質の簡易評価法の開発に取り組むとともに、得られた品質と耐熱陶器坏土の特性（熱膨張係数など）との関係を調べている。加えて、当室が保有する耐熱陶器素地の熱膨張制御技術^{4,6)}を駆使し、最終目的として、ペタラ

* 窯業研究室

イトの品質に左右されないペタライト質耐熱陶器坏土の安定供給体制の構築を目指している。

本報告では、その前段として、ロットの異なる12種類のペタライトの品質(Li₂O含有量など)を評価し、それらを用いた耐熱陶器素地の特性(熱膨張係数や吸水率)との関係を調査した。具体的には、粉末X線回折による鉱物組成、Li₂O定量分析および蛍光X線分析による化学組成の分析を行い、耐熱陶器素地の特性との相関関係を確認した。その結果、耐熱陶器素地の熱膨張係数は、低熱膨張性結晶であるβ-石英固溶体やβ-スポジュメン固溶体の生成に大きく関与するペタライト中のLi₂O含有量だけでなく、Na₂OおよびK₂O含有量の影響を受けることがわかったため、報告する。



図1 耐熱陶器素地の試料作製手順

2. 実験方法

2.1 試料作製

現行のペタライト質耐熱陶器坏土の調合を参考とし、ロットの異なるペタライト(n=12:A~L)を用い、ペタライト45wt.%-原蛙目粘土(水簸)45wt.%-河合蠟石3wt.%-コージエライト系シャモット(60目)7wt.%の調合割合とした(表1)。なお、ペタライト以外の原材料については同一ロットのものを使用した。

図1に耐熱陶器素地の作製手順について示した。所定量秤量した原料をボールミルにより2時間湿式粉碎・混合し、石膏型による脱水を経て、練土を得た後、石膏型を用い、円柱状(φ10mm×80mm)に押型成形した。得られた各成形体を乾燥させた後、電気炉にて1180℃で焼成した。焼成プログラムは、1000℃まで200℃/h、その後、1180℃の目的温度まで120℃/hで昇温させ、目的温度で5分保持し、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600℃まで7℃/minで測定した。吸水率測定は煮沸によるアルキメデス法により行った。また、ペタライトの鉱物組成および耐

熱陶器素地の結晶相に関しては、粉末X線回折装置(RINT-2500, 株式会社リガク)を使用して、同定した。ペタライトのLi₂O含有量は原子吸光度計(contrAA300, 株式会社アナリティクイエナ)により測定した。その他構成される元素含有量については、蛍光X線分析装置(ZSX Primus II, 株式会社リガク)により、ガラスビード法による定量分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 ペタライトの定量分析および結晶相の同定

表2に、ペタライトの化学組成を示す。ロットによって、Li₂O, Na₂O および K₂O 含有量が異なっていることがわかる。ペタライト中のLi₂O含有量の理論値はおよそ4.88wt.%であるが、今回分析した結果では、4.09~4.70wt.%であり、最大値と最小値の差が0.61wt.%であった。Na₂OおよびK₂O含有量についても最大値と最小値の差はそれぞれ0.45wt.%, 0.49wt.%であった。

図2に、ペタライトのX線回折パターンの結果を示す。ペタライト(Li₂O・Al₂O₃・8SiO₂)、ソーダ長石(Na₂O・Al₂O₃・6SiO₂)、カリ長石(K₂O・Al₂O₃・6SiO₂)および石英(SiO₂)のピークが見られた。各結晶相のX線回折ピーク強度もまた、ロットによって異なっていた。これらの結果は、ロットが異なると品質が異なるペタライトが入荷し

表1 耐熱陶器坏土の調合割合

ペタライト	蛙目粘土	河合蠟石	シャモット
45 wt.%	45 wt.%	3 wt.%	7 wt.%

表 2 試験したペタライトの化学組成 (wt.%)

Lot	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Li ₂ O	Ig. Loss
A	76.42	16.81	0.13	0.02	0.02	0.14	0.04	0.69	0.76	0.02	4.09	0.90
B	76.87	16.79	0.12	0.02	0.01	0.10	0.04	0.35	0.29	0.01	4.41	1.02
C	76.47	16.92	0.09	0.02	0.01	0.14	0.06	0.46	0.33	0.01	4.41	1.18
D	76.78	16.88	0.09	0.02	0.01	0.14	0.03	0.41	0.60	0.01	4.41	0.69
E	76.27	16.76	0.10	0.02	0.01	0.15	0.07	0.39	0.34	0.01	4.48	1.45
F	76.15	16.71	0.10	0.02	0.01	0.12	0.04	0.58	0.81	0.02	4.42	1.05
G	76.73	17.09	0.12	0.02	0.01	0.12	0.03	0.26	0.50	0.01	4.70	0.73
H	76.69	16.93	0.11	0.02	0.02	0.11	0.04	0.59	0.67	0.01	4.30	0.66
I	77.20	16.76	0.10	0.02	0.01	0.10	0.02	0.24	0.27	0.01	4.64	0.67
J	76.61	16.89	0.10	0.02	0.02	0.12	0.04	0.45	0.45	0.01	4.42	0.99
K	76.74	16.79	0.10	0.02	0.01	0.11	0.03	0.47	0.64	0.01	4.41	0.69
L	76.54	16.76	0.10	0.02	0.02	0.13	0.04	0.51	0.53	0.01	4.42	0.96

■:ペタライト(Li₂O・Al₂O₃・8SiO₂) ○:ソーダ長石(Na₂O・Al₂O₃・6SiO₂)
 ▲:カリ長石(K₂O・Al₂O₃・6SiO₂) ◇:石英(SiO₂)

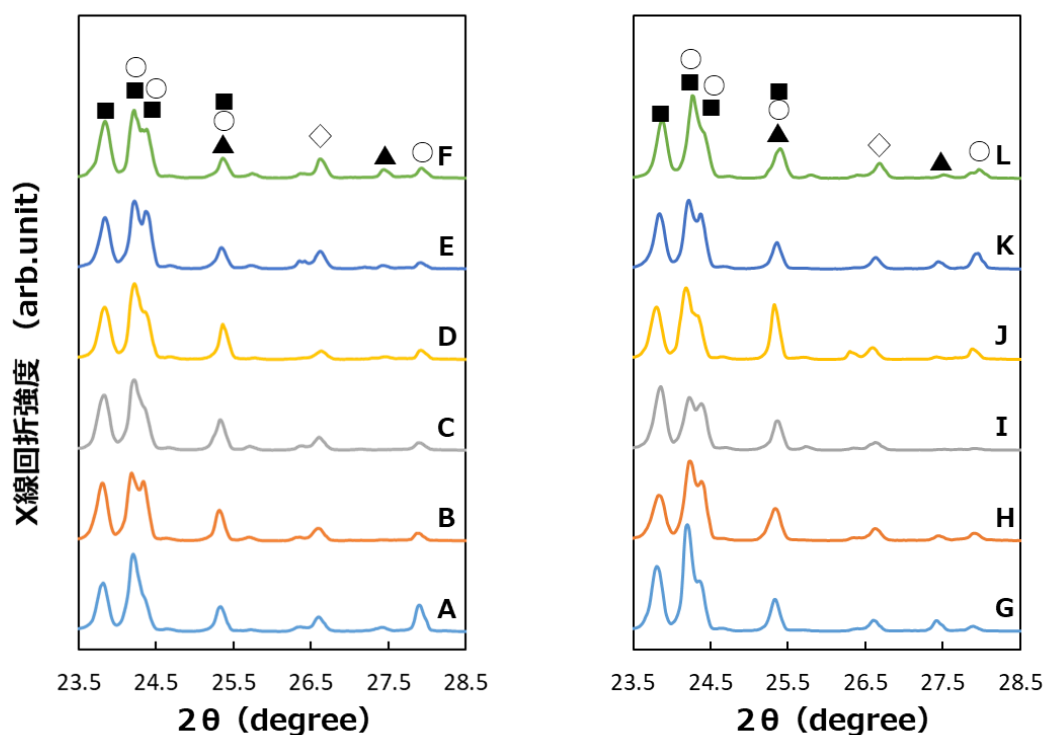


図 2 ロットの異なるペタライトの X 線回折パターン

ていることを意味しており、その品質の差が耐熱陶器素地へどのように影響を及ぼすのかを確認した。

3.2 ペタライトの品質と耐熱陶器素地の特性との関係

図 3 に、ペタライトの Li₂O, Na₂O および K₂O

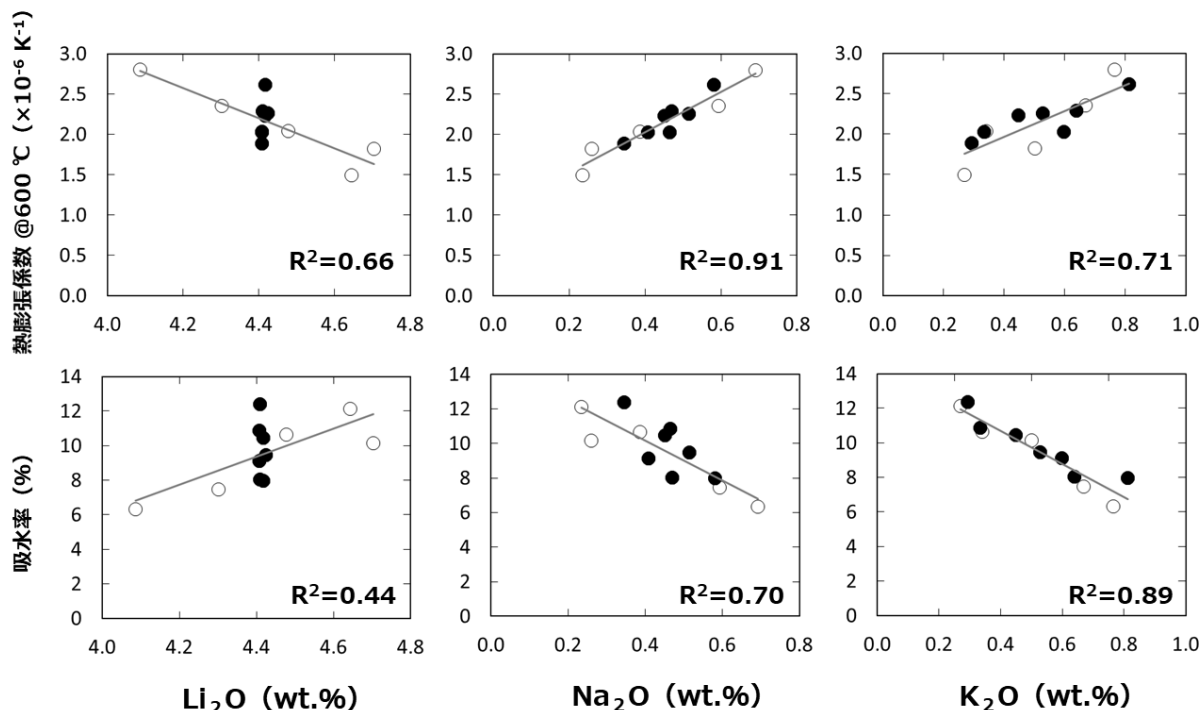


図3 ペタライトの Li₂O, Na₂O および K₂O 含有量と耐熱陶器素地の熱膨張係数および吸水率との関係（黒塗プロット：Li₂O 含有量がほぼ同一であるロット）

含有量と耐熱陶器素地の熱膨張係数および吸水率との関係を示す。低熱膨張性結晶であるβ-スポジューメン固溶体はペタライトの増加に伴い、増加する傾向にあることがわかっており⁷⁾、β-石英固溶体もまた、同様の傾向にある⁸⁾。そのため、Li₂O含有量の増加に伴い熱膨張係数は減少し、吸水率は増加した。一方、Na₂O および K₂O 含有量が増加するに伴い、熱膨張係数が増加し、吸水率が減少している。これは、原料中の Na₂O および K₂O が耐熱陶器素地の焼結性を向上させていることを示し、アルカリ金属酸化物 (Na₂O および K₂O など) やアルカリ土類金属酸化物といった成分の添加によりセラミックスの焼結性が向上した過去の報告⁹⁾と整合性がある。

従来は、ペタライトの Li₂O 含有量のみで熱膨張係数を議論・予測していたことが多かったが、ここで、図3の●で示されるように、Li₂O 含有量がほぼ同一 (4.4 wt.%付近) であるにもかかわらず、熱膨張係数や吸水率に大きな差がある試料群が存在することは、注目すべきことである。特に熱膨張係数においては、最大値と最小値の差は $0.73 \times 10^{-6} / \text{K}$ であり、最大値 ($2.6 \times 10^{-6} / \text{K}$) は四

日市の耐熱陶器に要求される品質基準 (一例として、 $2.0 \times 10^{-6} / \text{K}$) を上回る値であった。以降、耐熱陶器素地の結晶相の観点から、その要因について検討した。

Li₂O 含有量が等しい7ロット分 (B, C, D, F, J, K, L) のペタライトを使用した耐熱陶器素地のX線回折パターンより、生成した結晶相について確認した (図4)。なお、ペタライトのロット (A~L) から作製した耐熱陶器素地のロットを (A'~L') と表記した。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-石英および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、熱膨張係数との関係を示す (図5)。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。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5より、

■:β-石英固溶体 (Virgillite) ●: β-スポジューメン固溶体
○:ムライト ▲:コージエライト ◇:α-石英

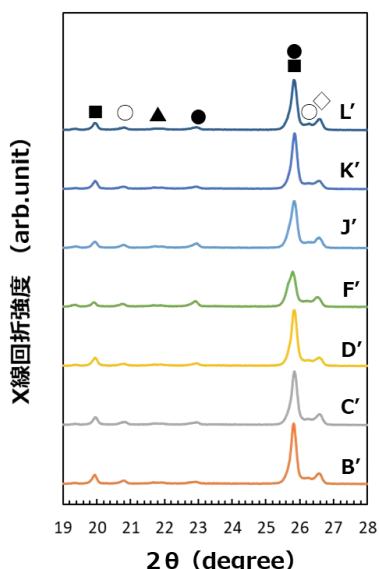


図4 Li₂O含有量が等しい7ロット分のペタライトを使用した耐熱陶器素地のX線回折パターン

熱膨張係数の増加に伴い、β-石英固溶体のピーク強度(図5a)は減少し、β-スポジューメン固溶体のピーク強度(図5b)は増加した。

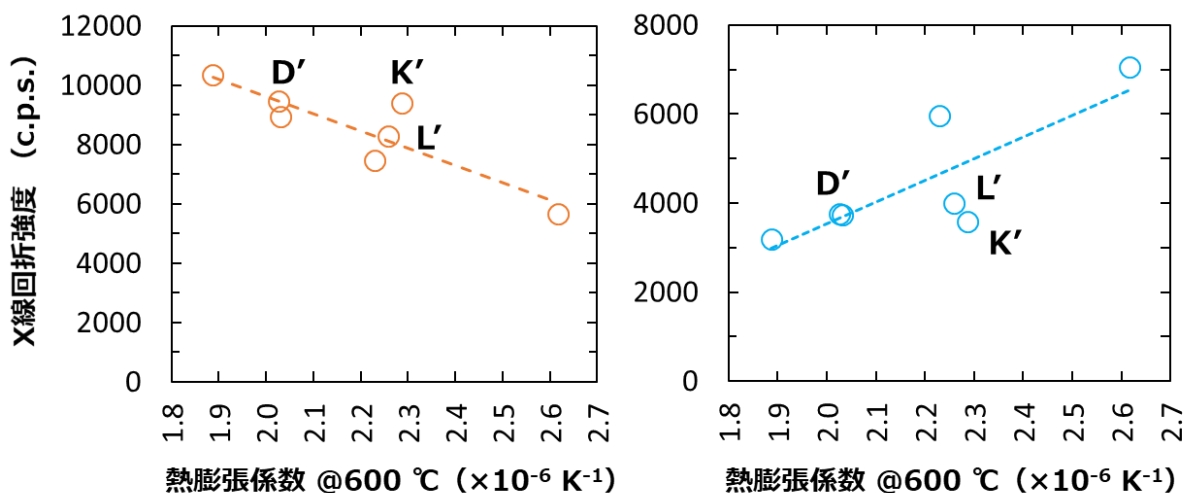
ここで、L'およびK'においては、β-石英固溶体のピーク強度が高いにもかかわらず、熱膨張係数が大きい。このことについては、図3のNa₂OおよびK₂O含有量と耐熱陶器素地の熱膨張係数の関係から、耐熱陶器素地のNa₂OおよびK₂O含有量の増加が原因であると推測した。そこで、図6

に、ペタライトのNa₂O+K₂O含有量および耐熱陶器素地の吸水率と熱膨張係数との関係を示した。L'およびK'に着目すると、Na₂O+K₂O含有量が多く(図6a)、それに伴い、吸水率も低下している(図6b)。一般に、Na₂OおよびK₂O含有量が多い場合、ガラス相の生成により、熱膨張係数が大きくなる。そのような理由から、L'およびK'においては、耐熱陶器素地の焼結性が向上し、熱膨張係数が増加したと考えられた。なお、D'およびL'においては、アルカリ含有量と吸水率がほぼ同値であるが、D'の方がβ-石英固溶体の生成量が多いため、熱膨張係数が低い値である。

これらの結果より、耐熱陶器素地の熱膨張係数は、低熱膨張性結晶であるβ-石英固溶体やβ-スポジューメン固溶体の生成に大きく関与するペタライト中のLi₂O含有量だけでなく、Na₂OおよびK₂O含有量の影響を受けることがわかった。なお、β-石英固溶体は焼成温度の上昇に伴い、β-スポジューメン固溶体に転移することはわかっている^{2,10,11}が、本報告における焼成温度は同一であり、同一温度によるβ-石英固溶体の生成量の違いがなぜ起きるのかは未だに解明されておらず、今後の検討課題である。

4. まとめ

ロットの異なるペタライトの品質を評価し、それらペタライトを用いた耐熱陶器素地の特性(熱膨張係数や吸水率)との関係を調査した。その結



a) β-石英固溶体

b) β-スポジューメン固溶体

図5 β-石英固溶体およびβ-スポジューメン固溶体のピーク強度と熱膨張係数の関係

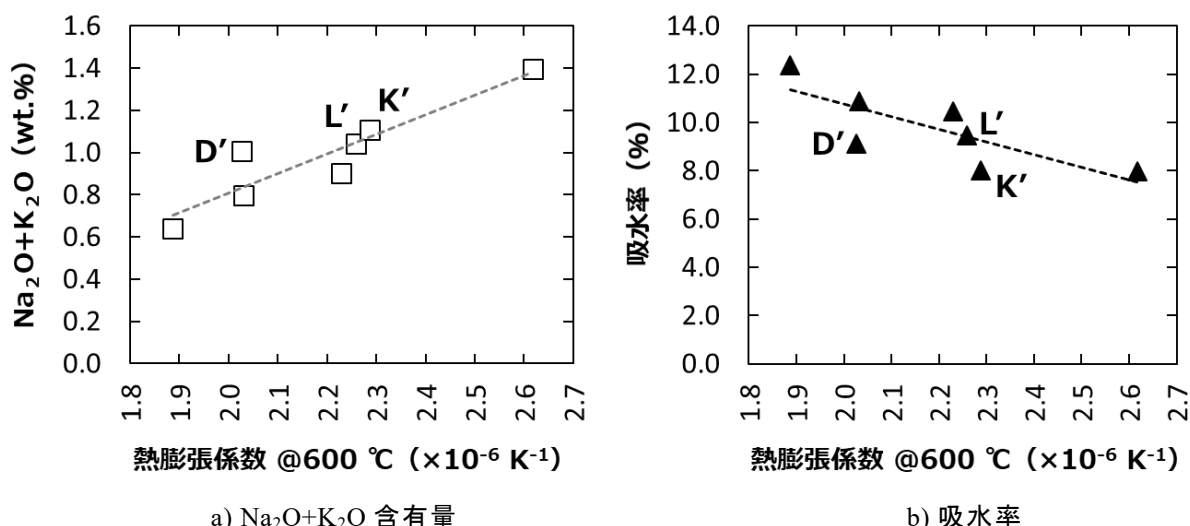


図6 ペタライトの Na₂O+K₂O 含有量および耐熱陶器素地の吸水率と熱膨張係数との関係

果, Li₂O 含有量の増加に伴い, 熱膨張係数は低下する傾向であったが, 一部, Li₂O 含有量が同一であっても熱膨張係数に大きな差があることがわかった. これはペタライト中の Li₂O 含有量が多いと, 低熱膨張性結晶が出来やすいことを示す一方, Na₂O および K₂O 含有量が多いと, ガラス相が出来やすく, 熱膨張係数が増加するためであった. つまり, 耐熱陶器素地の熱膨張係数は, 単純にペタライトの Li₂O 含有量だけによらず, 複合的な要因から成り立っていることが明らかとなった.

本報告では X 線回折などを用いてペタライトの評価を行ってきたが, 耐熱陶器坯土を製造する現場では, オンサイトで X 線回折などを用いることは困難であるため, 今後は, より多くのペタライトのロットについてデータ収集を行うとともに, 簡易な評価法を検討していく.

参考文献

- 1) 高嶋廣夫：“実践陶磁器の科学—焼き物の未来のために—”. 内田老鶴圃, p213-214 (1996)
- 2) 伊藤 隆ほか：“耐熱陶器の技術動向”. セラミックス, 52, p602-605 (2017)
- 3) 満岡忠成：“四日市萬古焼史”. 萬古陶磁器振興会, p162-163 (1979)
- 4) 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)

- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 伊濱啓一：“外国産原料による陶磁器素地の品質管理技術の研究指導 (第 1 報) [ペタライト系耐熱素地 (土鍋素地) の管理と諸物性]”. 昭和 58 年度三重県窯業試験場年報, 18, p32-36 (1984)
- 8) 谷口弘明ほか：“低温焼成ペタライト質耐熱陶器素地の開発”. 平成 30 年度三重県工業研究所研究報告, 43, p8-13 (2019)
- 9) 伊藤 隆ほか：“リチア系セラミックスの研究—焼結と物性に及ぼす使用原料の影響—”. 平成 2 年度三重県窯業試験場年報, 25, p26-38 (1991)
- 10) 国枝勝利ほか：“ペタライト—粘土混合物焼成体におけるβ-石英固溶体の晶出”. 昭和 61 年度三重県窯業試験場年報, 21, p4-7 (1987)
- 11) 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)

(本研究は, 法人県民税の超価課税を財源としています.)