

酸化亜鉛の添加がリチア系耐熱陶器素地の熱膨張特性に及ぼす影響

谷口弘明*, 新島聖治**

Effect of Zinc Oxide Addition on Thermal Expansion Properties of Lithia-Based Heat-Resistant Ceramics

Hiroaki TANIGUCHI and Seiji NIJIMA

The addition of zinc oxide to lithia-based heat-resistant ceramics has been proved to be effective for lowering the thermal expansion coefficient, but the mechanism is remains unsolved. In this report, the relationship between the thermal expansion properties of lithia-based heat-resistant ceramics with zinc oxide and changes in the crystalline phase as a function of firing temperature was investigated. The results showed that the thermal expansion coefficients of the zinc oxide-added ceramics was significantly lower than those of the ceramics without zinc oxide above the temperature of 1050 °C. The reason for the decrease may be that the addition of zinc oxide increased the formation of β -quartz solid solution and β -spodumene solid solution, which are crystals with low thermal expansion.

Keywords: Zinc Oxide, Lithia-Based Heat-Resistant Ceramics, Thermal Expansion Coefficient, β -Quartz Solid Solution, β -Spodumene Solid Solution

1. はじめに

三重県陶磁器業界の主力製品であるリチア系耐熱衝撃性陶器（以下、耐熱陶器）には、海外産であるペタライト（理論組成： $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ）が 40～50 wt.%使用されている。ペタライトは天然のリチウム鉱物であり、1000 °C 以上で焼成することで、 β -石英固溶体や β -スポジューメン固溶体（ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \sim 10\text{SiO}_2$ ）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特徴がある¹⁾。これら低熱膨張性結晶の生成に関与する因子としては、ペタライトの品質（リチウム、長石および石英の含有量）²⁾、焼成温度や調合時間³⁾およびペタライトの配合量⁴⁾などが挙げられる。

一般的に、耐熱陶器素地中のペタライトの配合量を増加させると熱膨張係数は低下する。熱膨張係数が高い場合は耐熱陶器である土鍋などを火に

掛けたときに割れる危険性が増加し、低すぎる場合は釉薬が剥がれるなど不具合が生じる。そのため、三重県陶磁器業界では、1180 °C 前後で焼成される耐熱陶器の熱膨張係数に基準値を設けて管理しており、それは重要な指標となっている。

これまでに三重県工業研究所では、耐熱陶器素地に酸化亜鉛を添加することで、ペタライトの配合量を増加させることなく、熱膨張係数を低下させることを見出した⁵⁾。しかし、酸化亜鉛が耐熱陶器素地の熱膨張特性に及ぼすメカニズムにはまだ不明な点が多い。

そこで本報告では、酸化亜鉛を添加した耐熱陶器素地の焼成温度による熱膨張特性と結晶相の変化との関係を調査した。具体的には、示差熱分析および粉末 X 線回折により、焼成に伴う鉱物組成の変化を調べ、耐熱陶器素地の熱膨張特性との関係を検討した。その結果、酸化亜鉛を添加した素地は、無添加の素地に比べ、焼成温度が 1050 °C より高くなると、熱膨張係数が顕著に低下した。

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

表 1 使用原料の化学組成 (wt.%)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Ig. Loss
ペタライト(#52)	76.82	16.83	0.09	0.02	0.12	0.04	0.77	0.66	3.81	0.80
原蛙目粘土(水簸)	50.61	32.67	1.33	0.79	0.13	0.33	1.31	0.03	-	12.04
河合蠟石	73.94	18.45	0.33	0.32	0.02	0.11	1.44	0.05	-	4.47
シャモット(60目)	47.74	42.98	0.92	0.38	0.29	6.03	0.48	0.10	-	0.17

その要因として、酸化亜鉛の添加により、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が多く生成されることがわかったため、報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

試料の素地は、現行の耐熱陶器素地の調査を参考とし、ペタライト 45 wt.% - 原蛙目粘土 45 wt.% - 河合蠟石 3 wt.% - コージェライト系シャモット 7 wt.%とした。使用した原料の化学組成を表 1 に示し、これらの素地調査割合を表 2 に示す。酸化亜鉛は表 2 に示すように、河合蠟石と置換し、2 wt.% 添加した。また、酸化亜鉛は試薬級を用いた。なお、既報^{4,5)}より、熱膨張係数が十分に低下する添加量であったことから、酸化亜鉛の添加量は 2 wt.%とした。

試料は、所定量秤量した原料をボールミルにより 2 時間湿式粉砕・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(φ10 mm×80 mm)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 1000~1200 °C で焼成した。焼成プログラムは室温から 1000 °C まで 200 °C/h、1200 °C まで 60 °C/h の昇温速度とし、1100 °C までは保持なし、1120 °C 以上の焼成温度では目的温度で 5 分保持後、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 °C まで昇温速度 7 °C/min

表 2 耐熱陶器素地の調査表 (wt.%)

水準	ペタライト	原蛙目粘土	河合蠟石	シャモット	酸化亜鉛
無添加	45	45	3	7	0
酸化亜鉛 2 wt.%添加	45	45	1	7	2

で測定した。一般的な陶磁器素地では、573 °C で異常熱膨張が起きるため、既報⁴⁾と同様、600 °C における熱膨張係数で評価を行った。熱膨張係数に影響すると考えられる結晶相の変化を調査するため、TG・DTA 熱分析装置 (TGD-9600, 真空理工株式会社) により、大気中、室温から 1250 °C まで昇温速度 10 °C/min で測定した。標準試料にはアルミナを用いた。焼成温度 (1000~1200 °C) や酸化亜鉛添加の有無により、試料中の結晶相がどのように変化するのかを調査するため、粉末 X 線回折装置 (RINT-2500, 株式会社リガク) を用いて、低熱膨張性結晶のβ-石英固溶体、β-スポジューメン固溶体とそれ以外の結晶の生成量の違いを確認した。また、β-石英固溶体とβ-スポジューメン固溶体のピーク強度を比較し、熱膨張係数との関係を検討した。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、それぞれ 2θ = 25.8 °, および 25.5 °であり、近い位置にあるため、本研究では、第二回折ピーク (それぞれ 2θ = 19.9 °および 23.0 °) の強度を用いた。ムライトとα-石英はそれぞれ 2θ = 16.4 °, および 20.8 °のピーク強度を用いた。なお、これらの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。

3. 結果と考察

3.1 酸化亜鉛添加の有無による熱膨張係数の差

図 1 に、酸化亜鉛の無添加素地 (以下、無添加素地) および酸化亜鉛を 2 wt.% 添加した素地 (以下、ZnO 2 wt.% 添加素地) における焼成温度と熱膨張係数との関係を示す。酸化亜鉛添加の有無によらず、焼成温度の上昇に伴い、耐熱陶器素地の熱膨張係数が低下した。無添加素地では、1100 °C から 1120 °C にかけて、熱膨張係数が顕著に低下していた。一方、ZnO 2 wt.% 添加素地では、1050 °C

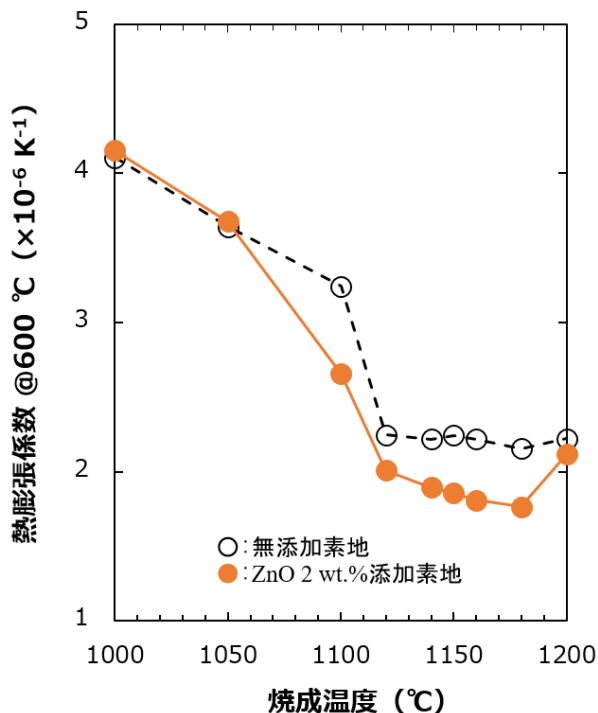


図1 無添加素地および ZnO 2 wt.%添加素地における焼成温度と 600 °Cにおける熱膨張係数との関係

から 1100 °C での熱膨張係数の低下の方が 1100 °C から 1120 °C にかけての低下より大きい。また、いずれの素地とも、1000 °C から 1050 °C にかけても熱膨張係数の低下は大きい。そこで、1000 °C から 1120 °C にかけての熱膨張係数の低下および 1120 °C 以上の焼成温度で ZnO 2 wt.%添加素地の熱膨張係数が特に低い値を示した理由について、検討した。

3.2 示差熱分析による重量変化と熱量変化

図2に、無添加素地および ZnO 2 wt.%添加素地の示差熱分析の結果を示す。ZnO 2 wt.%添加素地は無添加素地に比べ、重量変化 (TG) と熱量変化 (DTA) がともに異なる結果であった。有機物の燃焼およびカオリナイトの脱水分解反応による室温から 500 °C までの減量と発熱・吸熱反応、500 ~ 1000 °C までの発熱反応および 1150 °C ~ 1200 °C 付近の発熱反応において差が見られる。酸化亜鉛添加の有無により、これらの変化量に差がある理由は不明であるが、低熱膨張性結晶のβ-石英固溶体、β-スポジュメン固溶体とそれ以外の結晶の生成量に違いがあると推察される。

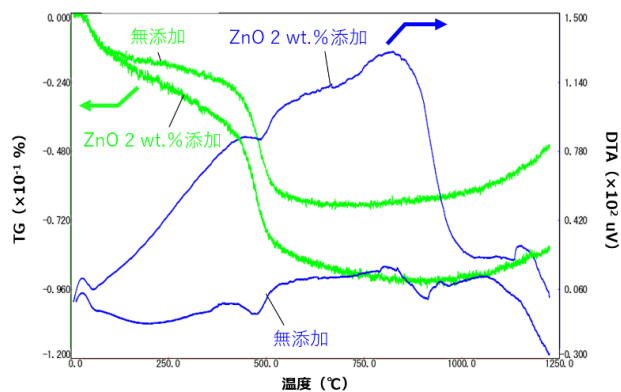


図2 無添加素地および ZnO 2 wt.%添加素地の示差熱分析の結果

3.3 粉末 X 線回折による結晶相の変化と熱膨張係数との関係

3.3.1 いずれの素地においても認められる傾向

図3に、無添加素地および ZnO 2 wt.%添加素地の X 線回折パターンを示す。いずれの素地においても 1000 °C で焼成した素地ではペタライト (▽)、ムライト (○)、α-石英 (◇) およびシヤモットに由来するコージェライト (▲) のピークが認められ、わずかにβ-石英固溶体 (■) とβ-スポジュメン固溶体 (●) のピークも認められた。焼成温度が 1050 °C および 1100 °C に上がることで、ペタライトのピーク強度は低下し、β-石英固溶体およびβ-スポジュメン固溶体のピーク強度が増加しており、1150 °C で焼成した素地ではペタライトのピークは消失した。

3.3.2 ZnO 2 wt.%添加素地と無添加素地の比較

図4に無添加素地および ZnO 2 wt.%添加素地における焼成温度と結晶相 (ムライト、α-石英、β-石英固溶体およびβ-スポジュメン固溶体) のピーク強度との関係を示す。図3より、ZnO 2 wt.%添加素地は無添加素地に比べ、ペタライトのピーク強度は低くなっていた。また、図4 (a), (b) に示す通り、すべての焼成温度において、ムライトおよびα-石英の生成量も少ないことがわかった。これは、原料の粘土中に含まれるカオリンの熱分解によって 1000 °C 以上でムライトとシリカが生成する一方で、酸化亜鉛の添加効果によって、非晶質シリカやムライトとして結晶化できなかったアルミナとペタライトが、β-石英固溶体やβ-スポ

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

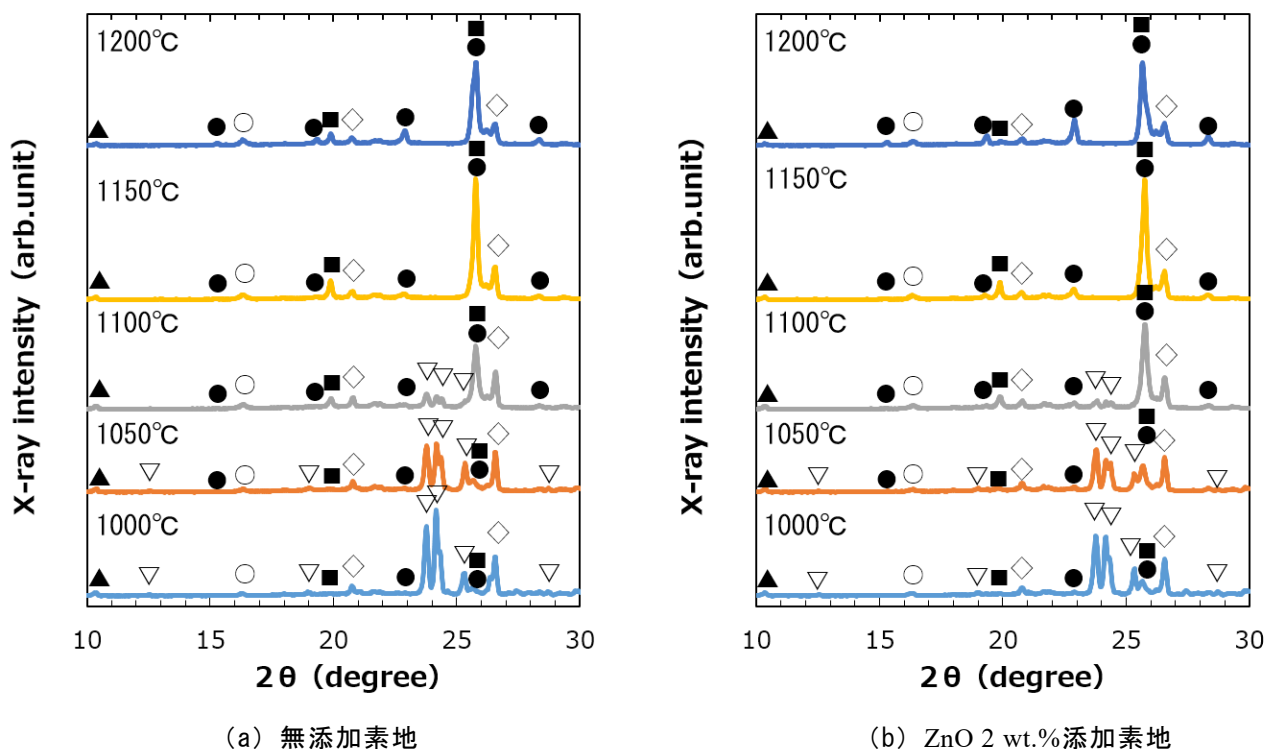


図3 無添加素地および ZnO 2 wt.%添加素地の X 線回折パターン

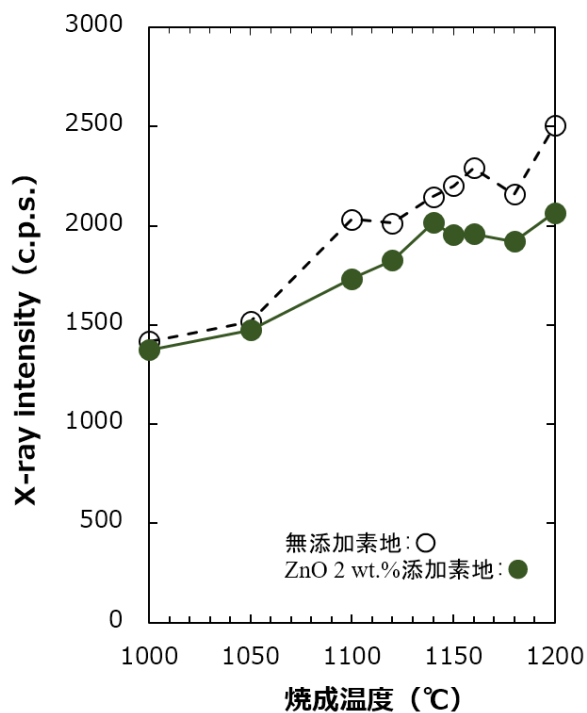
ジュメン固溶体の生成促進に寄与したと推察される。

図 4 (c), (d) に示す通り, ZnO 2 wt.%素地は無添加素地に比べ, 1000 °C から 1100 °C にかけてβ-石英固溶体の生成量が多い. 一方, 1000 °C から 1100 °C にかけてβ-スポジューメン固溶体の生成量に大きな差は見られない. すなわち, 図 1 の 1000 °C から 1100 °C の間において熱膨張係数が顕著に低下した要因は, β-石英固溶体によるものと推察される.

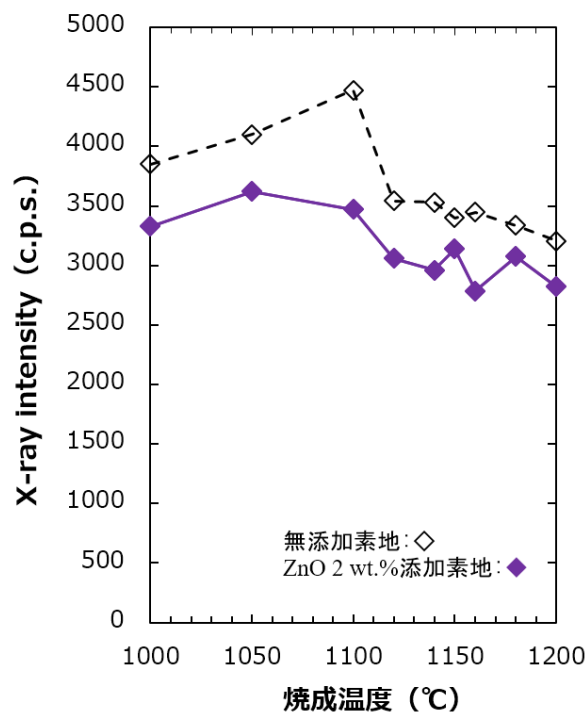
その後, 1120 °C 以上の焼成温度以降は, ZnO 2 wt.%素地に対して無添加素地の方が, β-石英固溶体の生成量が多くなった. 一方, 1100 °C から 1120 °C にかけてβ-スポジューメン固溶体の生成量はわずかに大きい程度である. すなわち, 前述同様, 図 1 の 1100 °C から 1120 °C の間において熱膨張係数が顕著に低下した要因は, β-石英固溶体によるものと推察される. また, 無添加素地に対して ZnO 2 wt.%添加素地の方が, β-スポジューメン固溶体が多量に生成され, 1200 °C の焼成温度でβ-スポジューメン固溶体のピーク強度は最大とな

り, β-石英固溶体のピーク強度は大幅に低下した.

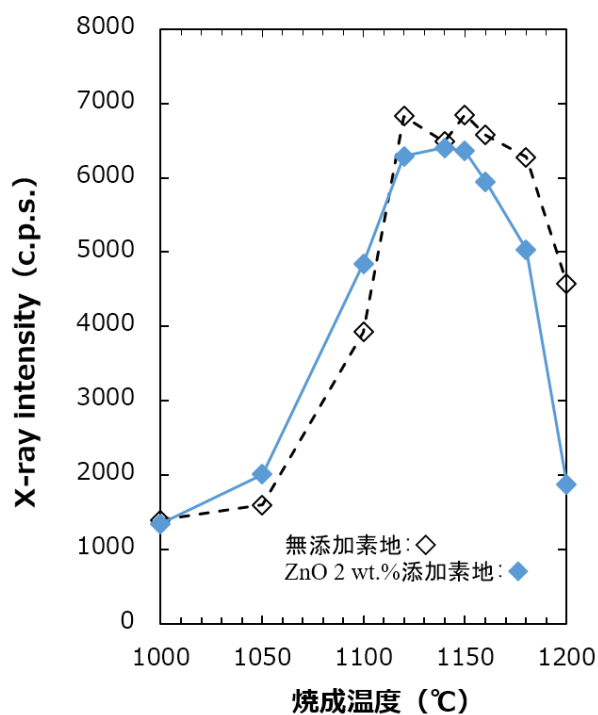
酸化亜鉛添加の有無にかかわらず, β-石英固溶体は 1050 °C から 1120 °C にかけて多量に生成され, 1120 °C 以上の焼成温度では, β-石英固溶体からβ-スポジューメン固溶体へ転移することが確認できた. 従って, 無添加素地よりも ZnO 2 wt.%添加素地の方が, 熱膨張係数が特に低い値を示した理由は, 酸化亜鉛が低温域からβ-石英固溶体に対する核生成剤もしくはβ-石英固溶体やβ-スポジューメン固溶体の結晶生成速度を促進する助剤またはその両方として作用し, β-石英固溶体が増加したことにより, 1120 °C の焼成温度以降, β-スポジューメン固溶体の生成量が多くなったためと考えられる. なお, β-石英固溶体はペタライトからの転移で準安定的に晶出し, 焼成温度の上昇に伴い安定なβ-スポジューメン固溶体へと転移することがわかっており^{1,6)}, 酸化亜鉛の効果の発現には, 低温焼成が有効であることは確認できた. また, 焼成温度が 1200 °C 以上では, β-スポジューメン固溶体が主要な結晶相になるため, 熱膨張係数を低く保つには, 低温焼成により熱膨張係数がより低



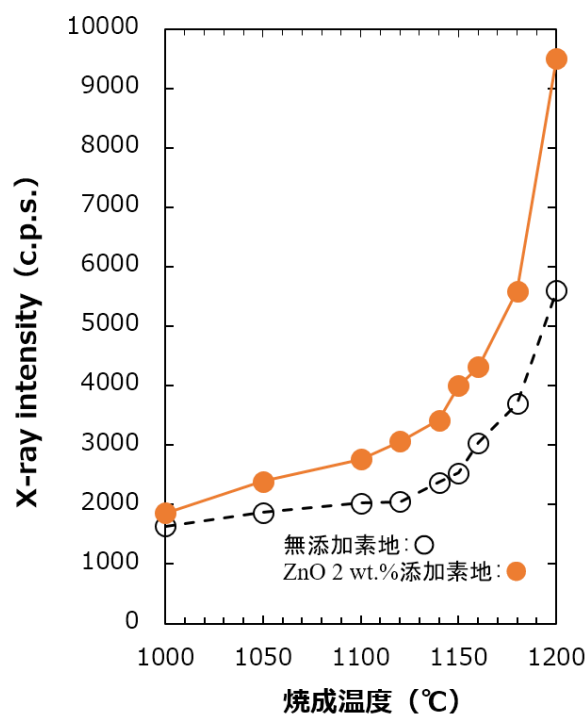
(a) ムライト



(b) α-石英



(c) β-石英固溶体



(d) β-スポジュメン固溶体

図4 無添加素地および ZnO 2 wt.%添加素地における焼成温度と各結晶相のピーク強度との関係

いβ-石英固溶体を残存させることが有効であることを確認できた。しかし、酸化亜鉛添加の有無に

より、ペタライトの分解挙動や低熱膨張性結晶の生成挙動に差がある理由は明らかになっていな

い. 今後検討すべき課題と考えている.

4. まとめ

酸化亜鉛をリチア系耐熱陶器素地へ添加すると熱膨張係数が低下することがわかっているが、そのメカニズムについてはまだ不明な点が多い。本報告では、そのメカニズムを解明するために、耐熱陶器素地の焼成温度による熱膨張特性と結晶相の変化との関係を調査した。焼成により生成する各結晶相については、粉末 X 線回折によるピークの検出およびピーク強度を利用して検討した。その結果、1000 °C から 1120 °C の間において熱膨張係数が顕著に低下した要因は、 β -石英固溶体によるものと推察された。また、1120 °C 以上の焼成温度以降は、 β -スポジュメン固溶体が多量に生成され、1200 °C の焼成温度で β -スポジュメン固溶体のピーク強度は最大となり、 β -石英固溶体のピーク強度は顕著に低下した。以上より、酸化亜鉛の添加により熱膨張係数が低下した要因は、酸化亜鉛が低温域から β -石英固溶体に対する核生成剤もしくは β -石英固溶体や β -スポジュメン固溶体の結晶生成速度を促進する助剤またはその両方として作用し、 β -石英固溶体が増加した

ことにより、1120 °C 以上の焼成温度以降、 β -スポジュメン固溶体の生成量が多くなったためと考えられる。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 谷口弘明ほか：“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”. 令和 2 年度三重県工業研究所研究報告, 45, p7-12 (2021)
- 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) 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)
- 5) 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)
- 6) 國枝勝利：“萬古・土鍋の製法”. セラミックス, 29, No.7, p571-572 (1994)