

酸化亜鉛の添加によりペタライト配合量を削減させた リチア系耐熱陶器素地の開発

谷口弘明*, 新島聖治**

Development of Lithia-based Heat-resistant Ceramics
with Reduced Amount of Petalite by Adding Zinc Oxide

Hiroaki TANIGUCHI and Seiji NIJIMA

We investigated the effects of particle size and amount of zinc oxide on the thermal expansion and other properties of the current lithia-based heat-resistant ceramics with 45 wt.% petalite. The thermal expansion coefficient significantly decreased by adding about 3 wt.% of zinc oxide with a grain size of 0.02 μm to the heat-resistant ceramics due to the increased formation of β -spodumene solid solution. By applying the optimum conditions of zinc oxide addition and using high purity Gairome clay, a heat-resistant ceramics with a reduced amount of petalite to 30 wt.% was successfully developed. The thermal expansion coefficient of this heat-resistant ceramics was less than $2.1 \times 10^{-6} / \text{K}$, comparable to that of the current one.

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

1. はじめに

輸入原料であるペタライト（化学組成： $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ）はリチウムを含むアルミノケイ酸塩鉱物であり、1000 $^\circ\text{C}$ 以上で焼成することで、低熱膨張性結晶である β -スポジューメン固溶体や β -石英固溶体が析出する。これらの結晶の熱膨張係数は小さく、耐熱衝撃性に優れていることから、1959年頃から現在にかけて、三重県産のリチア系耐熱衝撃性陶器（以下、耐熱陶器）にはペタライトが45 wt.%程度配合されている。このようにペタライトは、三重県陶磁器業界にとって重要な資源であると言える。

しかし、ペタライトは偏在する高価な資源であ

り、社会情勢の影響を受けやすい。昨今の新型コロナウイルスの影響による鉱山の稼働停止や海上輸送の遅延に伴い、輸入量制限や価格高騰などの供給不安が顕在化した。また、脱炭素社会により市場拡大が見込まれる電気自動車に用いられるバッテリーには、リチウムが欠かせず、今後リチウム資源の需要量の大幅な増加が見込まれている¹⁾。現在、これらの問題が耐熱陶器素地の製造に影響を及ぼし始めている。従って、社会情勢や価格変動に左右されにくい、耐熱陶器の強靱な生産体制を作るためには、ペタライト配合量を可能な限り低減させる必要がある。

三重県工業研究所ではこれまでに、耐熱陶器素地に酸化亜鉛を添加することにより、素地の熱膨張係数が低下することを見出した²⁾。更に、このことを活用し、耐熱陶器素地におけるペタライト

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

表 1 各蛙目粘土の化学組成 (wt.%)

| 原料名 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MnO | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Ig.Loss |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------|-------------------|------------------|---------|
| 原蛙目 | 50.61 | 32.67 | 1.33 | 0.79 | Tr. | 0.13 | 0.33 | 0.03 | 1.31 | 12.04 |
| 原特級蛙目 | 49.33 | 34.44 | 1.41 | 0.91 | 0.01 | 0.19 | 0.29 | Tr. | 0.61 | 12.53 |
| 本山蛙目 | 47.78 | 35.27 | 1.10 | 0.74 | 0.01 | 0.21 | 0.25 | Tr. | 0.68 | 13.49 |
| 丸仙蛙目 | 47.28 | 35.81 | 1.28 | 0.73 | 0.01 | 0.18 | 0.27 | Tr. | 0.54 | 13.48 |
| 土岐口蛙目 | 50.19 | 33.53 | 1.26 | 0.76 | 0.01 | 0.18 | 0.29 | Tr. | 0.91 | 12.92 |
| 加仙蛙目 | 47.86 | 35.50 | 1.18 | 0.83 | 0.01 | 0.23 | 0.26 | Tr. | 0.63 | 14.10 |

配合量の低減に取り組み、ペタライト配合量を 45 wt.% から 35 wt.% まで低減しても同等の特性を持つ陶器素地の開発に成功している³⁾。上述したように、ペタライトの調達・確保に関しては厳しい状況が続くと考えられる。そこで本研究では、従来と同程度の熱膨張特性を有しながら、ペタライト配合量を 30 wt.% まで削減させた耐熱陶器素地の開発を目指した。具体的には、耐熱陶器素地に添加する酸化亜鉛の粒径と添加量を最適化するとともに、粘土原料の種類が耐熱陶器素地の熱膨張特性に及ぼす影響を調査した。その結果、平均粒径 0.02 μm の酸化亜鉛を 3 wt.% 程度添加し、高純度な蛙目粘土を用いることにより、従来と同程度の熱膨張特性 (熱膨張係数 $2.1 \times 10^{-6}/K$ 以下) を有する耐熱陶器素地を開発したので、報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

2.1.1 酸化亜鉛の粒径と添加量の最適化

耐熱陶器素地のペタライト配合量が多いほど、酸化亜鉛の添加による低熱膨張化の効果は大きい³⁾。本研究では、酸化亜鉛の粒径と添加量の影響を明確に捉えるため、現行の耐熱陶器素地 (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.%) に対して、酸化亜鉛を添加した。酸化亜鉛は、平均粒径 0.02 μm, 0.75 μm, 1.7 μm, 5 μm, 10 μm, 41 μm, 71 μm の 7 種類を用い、それぞれ外割りで 0-5 wt.% 添加した。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、脱水した後、石膏型を用いて円柱状 (φ 10 mm × 80 mm) に押型成形した。得られた成形体を乾燥させた後、電気炉にて 1180 °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, 1180 °C まで 60 °C

表 2 各蛙目粘土の鉱物組成 (wt.%)

| 原料名 | 粘土質物 | 長石質物 | 石英 | 鉄分 | 有機物等 |
|-------|-------|------|------|------|------|
| 原蛙目 | 79.82 | 8.85 | 8.83 | 1.37 | 1.12 |
| 原特級蛙目 | 85.90 | 4.61 | 7.31 | 1.44 | 0.73 |
| 本山蛙目 | 87.70 | 5.18 | 4.54 | 1.13 | 1.46 |
| 丸仙蛙目 | 89.61 | 4.17 | 3.74 | 1.31 | 1.17 |
| 土岐口蛙目 | 82.31 | 6.38 | 8.46 | 1.28 | 1.57 |
| 加仙蛙目 | 87.49 | 4.91 | 4.43 | 1.20 | 1.97 |

/h で昇温させ、1180 °C で 1 時間保持後、炉内徐冷とした。

2.1.2 ペタライト配合量の削減

ペタライト 30 wt.% - 蛙目粘土 30-45 wt.% - ニューゼーランドカオリン 25-40 wt.% 組成の素地を作製した。蛙目粘土には、現行の耐熱陶器素地に使用されている原蛙目粘土に加え、原特級蛙目粘土、本山蛙目粘土、丸仙蛙目粘土、土岐口蛙目粘土および加仙蛙目粘土を用いた。使用した蛙目粘土の化学組成を表 1 に、ノルム計算により算出した鉱物組成を表 2 にそれぞれ示す。本研究では、ペタライトを削減した分は、長石や陶石などと比較して熔融性が低く (焼結を進めず)、熱膨張係数を増加させにくいカオリン系原料で置き換えた。カオリン系原料としては、ニューゼーランドカオリン (NZ カオリン)、ベトナムディッカイト、ベトナムカオリン、三石蠟石、土橋蠟石などの中から、耐熱陶器素地の熱膨張特性や焼成性状に及ぼす影響が最も小さいことを事前に確認した NZ カオリンを選定した。酸化亜鉛は粒径 0.02 μm のものを用い、2.1.1 と同様、外割りで 0-5 wt.% 添加した。

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 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^{4,5)}と同様、600 °C における熱膨張係数で評価を行った。粉末 X 線回折装置 (UltimaIV, 株式会社リガク) により、生成する結晶相を同定し、WPPF 法⁶⁾を用いて、各結晶相の X 線回折ピーク強度を算出した。その中で、低熱膨張性結晶のβ-石英固溶体とβ-スポジュメン固溶体の X 線回折ピーク強度 (それぞれ 2θ = 19.9 ° および 23.0 °) を比較し、熱膨張係数との関係を検討した。試料の吸水率は、煮沸によるアルキメデス法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 酸化亜鉛の粒径と添加量の最適化

図 1 に、粒径の異なる酸化亜鉛の添加量と 600 °C における熱膨張係数との関係を示す。酸化亜鉛の粒径が 0.75~71 μm の試料については、熱膨張係数がおよそ $1.8 \sim 2.1 \times 10^{-6}/K$ の間でばらつきが認められた。これらに対して、酸化亜鉛の粒径が 0.02 μm の試料については、添加量 1 wt.% から熱膨張係数が大きく低下し、3 wt.% の添加量で低い値を示した。

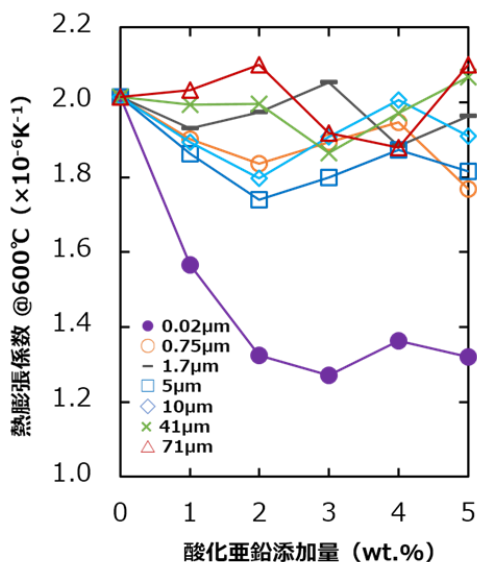
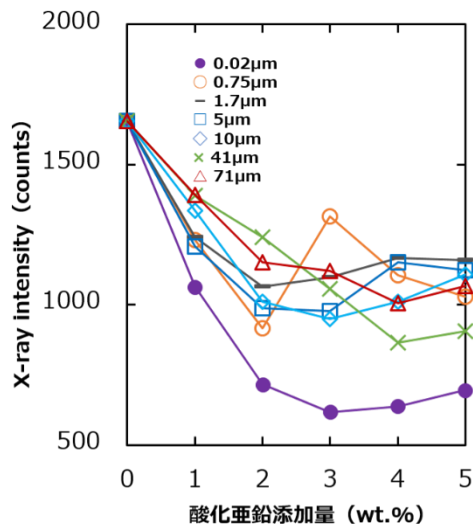
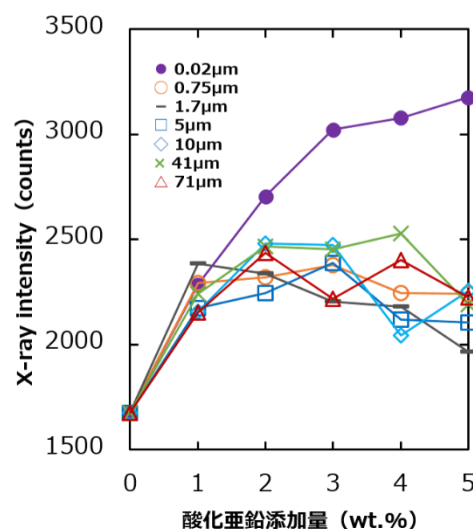


図 1 粒径の異なる酸化亜鉛の添加量と 600 °C における熱膨張係数との関係

図 2 に、粒径の異なる酸化亜鉛の添加量とβ-石英固溶体およびβ-スポジュメン固溶体の X 線回折



(a) β-石英固溶体



(b) β-スポジュメン固溶体

図 2 粒径の異なる酸化亜鉛の添加量とβ-石英固溶体およびβ-スポジュメン固溶体の X 線回折ピーク強度との関係

ピーク強度との関係を示す。なお、本報告で示す X 線回折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 2 より、酸化亜鉛の粒径に依らず、添加量が増加するとβ-石英固溶体の X 線回折ピーク強度は減少し、β-スポジュメン固溶体の X 線回折ピーク強度は増加した。しかし、酸化亜鉛の粒径が 0.75~71 μm の試料については、X 線回折ピーク強度に違いがあまり見られなかった。これらに対して、酸化亜鉛の粒径が 0.02

μm の試料については、酸化亜鉛 2 wt.%以上の添加量で β -石英固溶体の X線回折ピーク強度は大きく減少し、 β -スポジューメン固溶体の X線回折ピーク強度は大きく増加した。 β -石英固溶体および β -スポジューメン固溶体はともに耐熱陶器素地の低熱膨張化に寄与するものである⁷⁾。また、 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、焼成温度の増加に伴い β -スポジューメン固溶体へ転移する⁸⁾。これら結晶の生成量比は明らかではないが、粒径 $0.02 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛の添加により熱膨張係数が大きく低下したのは、 β -石英固溶体の生成量減少よりも β -スポジューメン固溶体の生成量増加による影響が大きいことを示唆している。つまり、粒径 $0.02 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛が、 β -石英固溶体から β -スポジューメン固溶体への転移を促進させた可能性がある。以上の結果より、粒径 $0.02 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛を 3 wt.%程度添加することで、熱膨張係数を最も効果的に低下できることがわかった。

3.2 ペタライト配合量の削減化

図 3 に、原蛙目粘土と NZ カオリンの調合割合を (30 wt.%, 40 wt.%)、(35 wt.%, 35 wt.%)、(40 wt.%, 30 wt.%)、(45 wt.%, 25 wt.%) とした素地それぞれにおける酸化亜鉛の添加量と 600°C での熱膨張係数との関係を示す。ここでは、蛙目粘土として現行の耐熱陶器素地に使用されている原蛙目粘土の結果を示す。いずれの調合においても、酸化亜鉛の添加量が 3~5 wt.%の場合に、熱膨張係数は低い値を示した。ゆえにこれ以降は、素地の可塑性を考慮し、蛙目粘土を従来調合と同様の 45 wt.%, NZ カオリンを 25 wt.%で固定した。また、酸化亜鉛の添加量については、素地の違いによる最適添加量の変動をカバーできるようにとの意図で、本実験における低熱膨張係数の範囲の下限 3 wt.%および上限 5 wt.%とした。

次に、原蛙目粘土を他の蛙目粘土へ置換することで、熱膨張係数の更なる低下を試みた。図 4 に、異なる蛙目粘土を使用し、酸化亜鉛無添加、3 wt.% および 5 wt.% 添加したときの耐熱陶器素地の 600°C における熱膨張係数を示す。酸化亜鉛 3 wt.% 添加素地において、原蛙目粘土を用いた場合の熱膨張係数が $2.24 \times 10^{-6}/\text{K}$ であったのに対し、本山蛙目粘土、丸仙蛙目粘土および加仙蛙目粘土を用いることにより、熱膨張係数がそれぞれ $2.19 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $2.10 \times 10^{-6}/\text{K}$ および $1.94 \times 10^{-6}/\text{K}$ ま

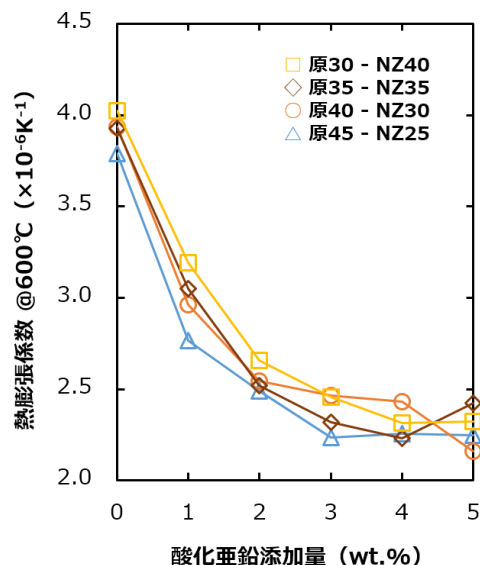


図 3 原蛙目粘土と NZ カオリンの調合割合を変更した素地における酸化亜鉛の添加量と 600°C における熱膨張係数との関係

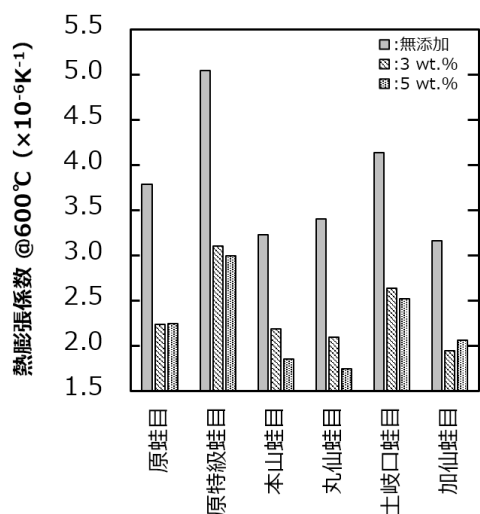


図 4 各蛙目粘土を用いた耐熱陶器素地における酸化亜鉛無添加、3 wt.% および 5 wt.% 添加素地と 600°C における熱膨張係数との関係

で低下した。さらに、酸化亜鉛 5 wt.% 添加素地においては、原蛙目粘土を用いた場合の熱膨張係数 ($2.25 \times 10^{-6}/\text{K}$) に比べ、本山蛙目粘土、丸仙蛙目粘土および加仙蛙目粘土を用いることにより、熱膨張係数がそれぞれ $1.85 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $1.75 \times 10^{-6}/\text{K}$ お

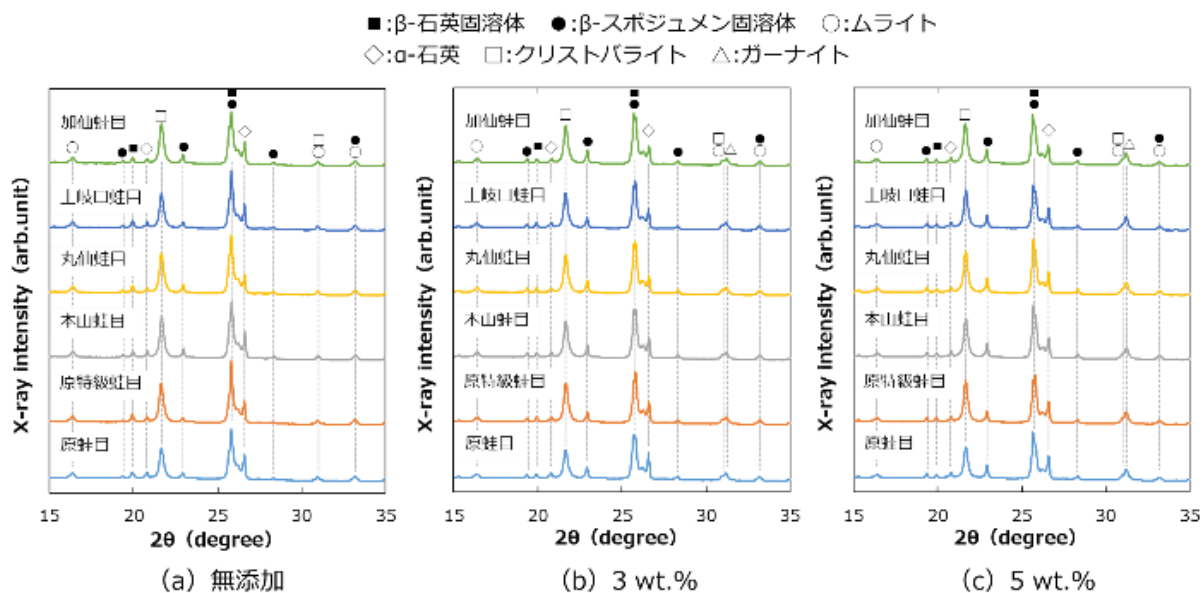


図5 各蛙目粘土を用いた耐熱陶器素地における酸化亜鉛無添加, 3 wt.%および5 wt.%添加素地のX線回折パターン

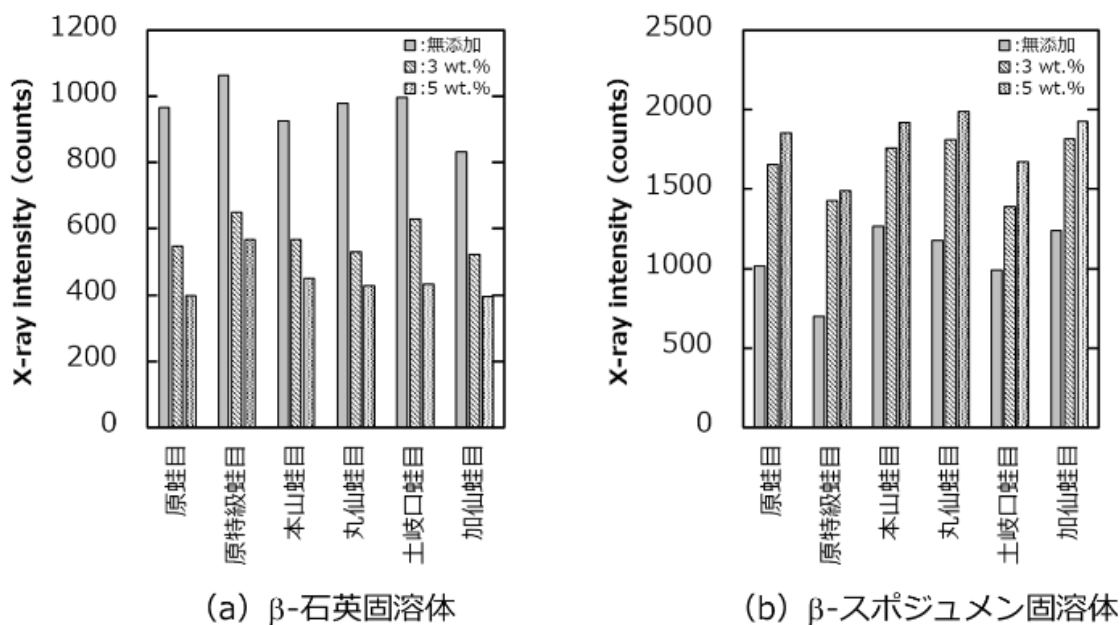


図6 各蛙目粘土を用いた耐熱陶器素地における酸化亜鉛無添加, 3 wt.%および5 wt.%添加素地と結晶相(β-石英固溶体およびβ-スポジューメン固溶体)のX線回折ピーク強度との関係

よび $2.06 \times 10^{-6}/K$ まで低下した。特に、丸仙蛙目粘土を用いた場合、熱膨張係数が全体の中で最も低い値を示した。これらの理由について、低熱膨張性結晶の生成量と粘土の化学組成(鉱物組成)に基づき考察した。

図5に、異なる蛙目粘土を使用し、酸化亜鉛無添加, 3 wt.%および5 wt.%添加したときの耐熱陶器素地のX線回折パターンを示す。無添加素地に

おいては、β-石英固溶体(■)、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(□)の生成が確認でき、3 wt.%および5 wt.%添加素地においては、これらの結晶相に加え、 $2\theta = 36.8^\circ$ 付近にガーナイト(亜鉛尖晶石: $ZnAl_2O_4$) (△)の回折ピークが認められた。図6に、これらの耐熱陶器素地のβ-石英固溶体およびβ-スポジューメン固溶体のX線回折ピーク強度

を示す。蛙目粘土の種類に関係なく、酸化亜鉛の添加量が増加すると、 β -石英固溶体の X 線回折ピーク強度は減少し、 β -スポジューメン固溶体の X 線回折ピーク強度は増加した。例えば、丸仙蛙目粘土を用いた素地では、 β -スポジューメン固溶体の X 線回折ピーク強度は酸化亜鉛を添加することにより、1176 counts から 1814, 1987 counts へと増加した。このとき、熱膨張係数は $3.40 \times 10^{-6}/K$ から $2.10 \times 10^{-6}/K$, $1.75 \times 10^{-6}/K$ へと大きく低下した。続いて、蛙目粘土の種類による低熱膨張性結晶の生成量について考える。図 6 より、熱膨張係数に最も差が見られた素地（酸化亜鉛添加量：5 wt.%）の β -石英固溶体の X 線回折ピーク強度は、原蛙目粘土を本山蛙目粘土、丸仙蛙目粘土および加仙蛙目粘土に変えることにより、1859 counts から 1919, 1987, 1927 counts にそれぞれ増加した。しかし、これら X 線回折ピーク強度の変化量は、上述した酸化亜鉛の添加による変化量よりも小さい。そのため、蛙目粘土の種類による熱膨張係数の変化は、低熱膨張性結晶の生成量の差だけで説明することは困難であると考えられた。

次に、粘土の化学組成（鉱物組成）の違いによる耐熱陶器素地の熱膨張特性への影響を検討した。表 1 および表 2 より、本山蛙目粘土、丸仙蛙目粘土および加仙蛙目粘土の SiO_2 含有量（石英）と K_2O 含有量（長石物質）は、原蛙目粘土よりも少ないことがわかる。 SiO_2 や K_2O は陶磁器素地中にガラス相（主として、アルミノシリケートガラス）の生成に寄与する成分である。このアルミノシリケートガラスの熱膨張係数は $5\text{-}10 \times 10^{-6}/K$ 程度であるため⁹⁾、ガラス相を多く含む耐熱陶器素地の熱膨張係数は高くなる。しかし、様々な結晶相が共存する陶磁器素地中のガラス相の定量は容易ではない。そこで本研究では、生成するガラス相が耐熱陶器素地の焼結性にも影響することに着目し、素地の吸水率でガラス相の相対的な生成の程度を見積もった。図 7 に、異なる蛙目粘土を使用し、酸化亜鉛無添加、3 wt.% および 5 wt.% 添加したときの耐熱陶器素地の吸水率を示す。熱膨張係数に最も差が見られた素地（酸化亜鉛添加量：5 wt.%）の吸水率は、原蛙目粘土を本山蛙目粘土、丸仙蛙目粘土および加仙蛙目粘土に変えることにより、6.14% から 7.39, 8.10, 6.87% にそれぞれ増加した。これまでの研究では、吸水率が 1% 増加

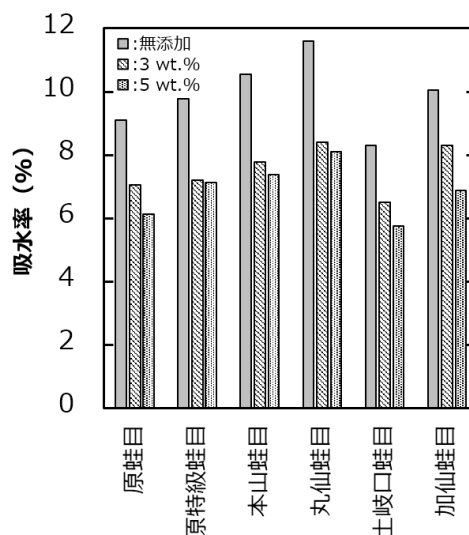


図 7 異なる蛙目粘土を用いた耐熱陶器素地における酸化亜鉛無添加、3 wt.% および 5 wt.% 添加素地と吸水率との関係

すれば、熱膨張係数が $0.3 \times 10^{-6}/K$ 程度低下する結果が得られている⁵⁾。以上のことより、本山蛙目粘土、丸仙蛙目粘土および加仙蛙目粘土を用いることにより素地の熱膨張係数が低下した要因は、低熱膨張性結晶の生成量の増加したことと熱膨張係数の大きなガラス相の生成が抑えられたためであると考えられる。

4. まとめ

本報告では、従来と同程度の特性を有しながら、ペタライト配合量を 30 wt.% まで削減させた耐熱陶器素地の開発を目的に、素地に添加する酸化亜鉛の粒径と添加量や使用する粘土原料を最適化した。平均粒径 $0.02 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛を 3 wt.% 程度添加し、 β -スポジューメン固溶体の生成量を増加させるとともに、高純度な蛙目粘土を用いることによりガラス相の生成を抑制した。その結果、ペタライト配合量 30 wt.% で、従来と同程度の特性（熱膨張係数 $2.1 \times 10^{-6}/K$ 以下、吸水率 10% 以下）を満たす耐熱陶器素地を開発した。

謝辞

本研究は、公益財団法人岡三加藤文化振興財団研究助成の支援により行われた。

参考文献

- 1) 澤田 明：“世界のリチウム資源開発の動向”. 日本海水学会誌, 66, p2-7(2012)
- 2) 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)
- 3) 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”. 令和元年度三重県工業研究所研究報告, 43, p8-13 (2019)
- 4) 谷口弘明ほか：“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”. 令和 3 年度三重県工業研究所研究報告, 46, p9-14 (2022)
- 5) 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質の影響”. 令和 3 年度三重県工業研究所研究報告, 45, p7-12 (2021)
- 6) H. Toraya: “Whole-Powder-Pattern Fitting Without Reference to a Structural Model : Application to X-ray Powder Diffractometer Data”. J. Appl. Cryst., 19, 440-447(1986).
- 7) F.A. Hummel: “Thermal expansion properties of natural lithia minerals”. Foote Prints, 20[2], pp. 3-11 (1948).
- 8) 國枝勝利：“萬古・土鍋の製法”. セラミックス, 29, No.7, p571-572 (1994)
- 9) 高橋尚志ほか：“CaO/Al₂O₃ > 1 のモル比を有する CaO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスの熱的特性と構造の組成依存性”. J. MMIJ, 128, p150-154 (2012)