

ペタライト含有量を低減した耐熱陶器釉薬の開発

真弓 悠*, 岡本康男**, 新島聖治*, 庄山昌志*, 林 茂雄*

Development of Petalite-Reduced Glaze for Heat-Resistant Ceramics Bodies

Yutaka MAYUMI, Yasuo OKAMOTO, Seiji NIIJIMA, Masashi SHOYAMA and Shigeo HAYASHI

In this study, in order to develop the glaze to be adapted to the cordierite-based heat-resistant ceramics body, of which the water absorption rate is about 15 %, the samples including different content rates of cations radius such as that of Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ were prepared by firing in air atmosphere at the temperature of 1180 °C. These univalent and divalent cations were chosen to find out the effect of the substituted ionic radius by partially replacing Ca²⁺. Also, the samples were prepared by adding TiO₂ among 0.5 – 4.0 wt.% as a nucleating agent to a glossy glaze, of which the petalite content was reduced from 70 to 35 wt.%. As a result, in the fired heat-resistant ceramics, no cracks were successfully observed on the surfaces coated with the glossy-glazes containing 2.5 wt.% and 3.0 wt.% TiO₂.

Keywords: Glaze, Petalite, Heat-Resistant Ceramics, Thermal Expansion Coefficient, Porous Ceramics

1. はじめに

三重県は土鍋等の耐熱陶器の産地として知られている¹⁾。現在の県内産耐熱陶器は、1959年頃に開発、改良されてきたリチウム系耐熱陶器が主流であり、輸入原料であるペタライトが多く使用されている。素地では約 45 wt.%²⁾、釉薬では約 70 wt.%³⁾使用されている。しかし、このペタライトは、産出国の社会情勢の影響等を受けやすい高価な窯業原料である。また、リチウムを含有するペタライトは、カーボンニュートラル社会実現のために有望視されている電気自動車のバッテリー等の原料として、リチウム資源の争奪戦の影響から、入手し難い状況となっている。そこで、耐熱陶器の生産を持続可能にするためには、ペタライトの使用量を可能な限り低減させる必要がある。

これまでに、当所では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⁴⁾、その成果をもとに、耐熱陶器の素地についてペタライト含有量の低減に関する研究を行ってきたが^{2,5-6)}、釉薬におけるペタライト含有量の低減については検討していない。また、県内陶磁器業界では、今年開発されたコーディエライト系耐熱陶器素地に適合する釉薬の開発が求められている。四日市萬古焼の一般的な焼成温度である 1180 °C において、この新たに開発された素地の熱膨張係数は $2.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度、吸水率は 15 % 程度である。そこで本研究では、素地がある程度吸水率の高い素材であることから、実用上の水漏れ対策として無貫入釉薬の開発を目的とし、釉薬におけるペタライト含有量の低減について検討した。釉薬に含まれる Zn²⁺ や Mg²⁺ などの陽イオンの割合を変化させ、さらに低熱膨張結晶の核形成剤として TiO₂ の添加を試みた結果、ペタライト含有量を 35 wt.% まで減少させた無貫入光沢釉薬を得ることができたので報告する。

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

2. 実験方法

2.1 釉薬試験用テストピースの作製

前述したコーディエライト系耐熱陶器素地を作製するため、所定量秤量した原料をトロンメルで湿式混合粉碎し、フィルタープレスにより脱水し、坏土とした。この坏土に、水および分散剤を添加して石膏型を用いて、板状テストピース（約 $65 \times 40 \times 5$ mm）に圧力鑄込成形を行った。また、曲面を有するテストピース（約 $\phi 15 \times 50$ mm）は押出成形にて成形した。乾燥させた後、 800°C で素焼きすることで釉薬試験用の板状テストピースおよび曲面を有するテストピースを得た。

2.2 釉薬試料の作製および評価

原料として、ペタライト、釜戸長石（特級）、鼠石灰石、亜鉛華、マグネサイト、珪石、原蛙目粘土および水酸化アルミニウムを用いた。所定量秤量した原料をボールミルで3 h 湿式粉碎混合を行い、釉薬試験用テストピースに5 s 間ディッピング施釉し、乾燥させた。これを電気炉で大気雰囲気にて焼成した。焼成プログラムは、 1000°C まで 200°C/h 、 1180°C まで 50°C/h で昇温させ、 1180°C で1 h 保持した後、炉内放冷した。

得られたテストピースの釉性状および貫入について目視により評価した。また、一部の試料については、X線回折装置（株式会社リガク製、RINT-2500）により、結晶相の同定を行った。

2.2.1 中性成分および酸性成分の影響

釉薬の貫入は、素地と釉薬の熱膨張係数の違いから生じる。素地に対して釉薬の熱膨張係数が大きい場合は細かい貫入となり、素地より熱膨張係数が若干大きな釉薬では粗い貫入となり、素地と比較して釉薬の熱膨張係数が同等以下であれば無貫入となる⁷⁾。ゼーゲル式（釉薬組成）における中性成分および酸性成分は、ガラス網目骨格の形成に寄与するため、これらが多いほどより強固な網目骨格を有する釉薬になり得る。特に、酸性成分が増加するほど、熱膨張係数の低下が期待できる。これに対して中性成分が少ない場合、酸性成

分が少ない釉薬は、熱膨張係数が高いことが知られている⁸⁾。これまでに当所で開発された、熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 程度の素地に適合したフリットを含まない透明釉⁹⁾をベースとして、ゼーゲル式（釉薬組成）における中性成分および酸性成分が $0.35 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.85$ 、 $3.0 \leq \text{SiO}_2 \leq 5.0$ mol の範囲で、板状テストピースに施釉して予備試験を行った。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比は貫入が最も粗かった $0.69/4.5$ に決定した。なお、 SiO_2 が 5.0 mol である場合は、 1180°C 焼成では熔け不足となり、目的の釉薬は得られなかった。

2.2.2 塩基性成分の影響

一般に、イオン半径の小さい元素が多く含まれる釉薬は、熱膨張係数が小さくなる傾向がある^{8, 10-11)}。ここでは、イオン半径が大きい Ca^{2+} (0.99 \AA) を減少させ、イオン半径の小さな元素の増加について検討した。前述の基礎釉組成をベースに、イオン半径が小さい Zn^{2+} (0.74 \AA) や Mg^{2+} (0.66 \AA) の割合が釉の貫入に与える影響を、板状テストピースを用いて調査した。また、イオン半径が Ca^{2+} と同等以上である Na^+ (0.97 \AA)・ K^+ (1.33 \AA) と Ca^{2+} の割合が釉の貫入に与える影響についても調査した。

2.2.3 核形成剤の影響

釉薬の熱膨張係数をより低下させるためには、リチア系低熱膨張結晶の生成量の増加が必要となる。低熱膨張結晶化ガラスの製造においては、リチア系低熱膨張結晶の核形成剤として、一般に TiO_2 （二酸化チタン）、 ZrO_2 （二酸化ジルコニウム）が使用されている¹²⁾。田代らは、 P_2O_5 を添加することで ZrO_2 の溶解度が向上し、 ZrO_2 の核形成剤としての効果が強調できることを報告している¹³⁾。そこで本研究では、比較的低温である 1180°C で得られる釉薬を検討する必要があることから、融点の高い ZrO_2 ¹⁴⁾ではなく、融点が比較的低い TiO_2 ¹⁵⁾について検討を行った。試薬の TiO_2 を用い、添加量は $0.5 \sim 4.0$ wt.% として、曲面を有するテス

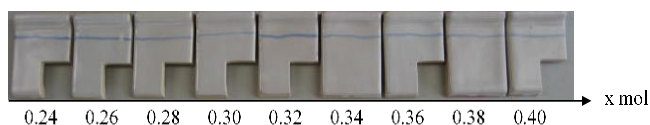


Fig. 1 Photograph of glaze samples partially replacing Ca^{2+} in one with Zn^{2+} (Seger formula : $0.20 \text{ Li}_2\text{O}$, 0.10 KNaO , 0.15 MgO , $(0.55 - x) \text{ CaO}$, $x \text{ ZnO}$, $0.69 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 4.5 SiO_2 (mol)).

Table 1 Seger formula of the glaze samples partially replacing Ca^{2+} in one with Zn^{2+} ($0.24 \leq x \leq 0.40$ mol).

Li_2O	KNaO	MgO	CaO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2
0.20	0.10	0.15	$0.55 - x$	x	0.69	4.5

トピースを用いて試験した。

3. 結果と考察

3.1 塩基性成分の影響 (ZnO, MgO, KNaO および CaO の割合の検討)

ゼーゲル式の塩基性成分において、ZnO で CaO を置換した場合のゼーゲル式を表 1 に、釉薬試料の外観を図 1 に示す。ZnO が 0.24 ~ 0.26 mol の範囲では大差はなかったが、0.26 mol の方がやや貫入が粗いように見受けられた。しかし、さらに増加し 0.28 mol 以上になると、イオン半径が小さい Zn²⁺が増加したにも拘らず、貫入が細かくなった。また、ZnO で CaO を置換した試料の XRD 測定結果を図 2 に示す。この図から、すべての試料にクォーツ、ガーナイトおよびリチア系低熱膨張結晶である β-石英固溶体が確認された。また、ZnO が 0.24 mol である場合はアノーサイト、0.28 mol 以上の場合にはクリストバライトが確認された。クリストバライトは非常に高い熱膨張係数を有するため、ZnO が 0.28 mol 以上で貫入が細かくなったのは、このクリストバライトの生成が原因であると考えられる。この結果から、ZnO は 0.26 mol に固定した。

また、MgO で CaO を置換した場合のゼーゲル式を表 2 に、釉薬試料の外観を図 3 に示す。MgO

が 0.18 mol までは、MgO 増加に伴って貫入が粗くなる傾向を示した。これはイオン半径が小さい Mg²⁺が増加したためであると考えられる^{8, 10-11)}。しかし、MgO がさらに増加すると、貫入が細くなる傾向を示した。また、MgO で CaO を置換した試料の XRD 測定結果を図 4 に示す。この図から、すべての試料にクォーツ、ガーナイトおよび β-石英固溶体が確認された。MgO が 0.20 mol である場合に、クリストバライトが確認された。MgO が 0.19 mol 以上で貫入が細くなる傾向を示した一因として、このクリストバライトの生成が影響したことが推察される。この結果から、MgO は 0.18 mol に固定した。

次に、KNaO で CaO を置換した場合のゼーゲル式を表 3 に、釉薬試料の外観を図 5 に示す。KNaO の増加に伴い、釉薬の光沢が増すとともに、貫入がより粗くなる傾向が見受けられた。特に、KNaO が 0.22 mol である場合に無貫入光沢釉薬が得られた。これは、KNaO の増加に伴い釉薬の光沢が増したことから、釉薬内のガラス相の割合が増加したと考えられ、リチア系低熱膨張結晶以外の高熱

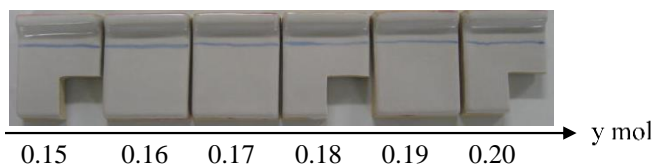


Fig. 3 Photograph of glaze samples partially replacing Ca²⁺ in one with Mg²⁺ (Sege formula : 0.20 Li₂O, 0.10 KNaO, y MgO, (0.44 - y) CaO, 0.26 ZnO, 0.69 Al₂O₃, 4.5 SiO₂ (mol)).

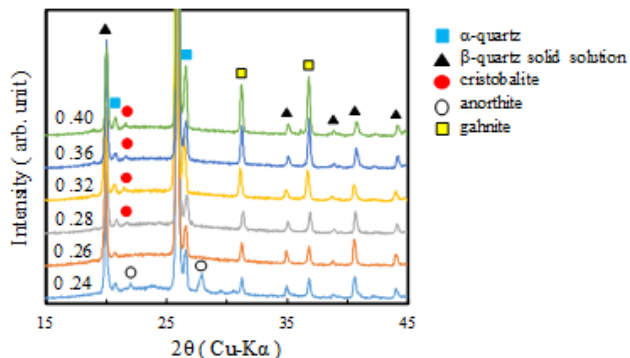


Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of glaze samples partially replacing Ca²⁺ in one with Zn²⁺ (0.24 ≤ x ≤ 0.40 mol) (Sege formula : 0.20 Li₂O, 0.10 KNaO, 0.15 MgO, (0.55 - x) CaO, x ZnO, 0.69 Al₂O₃, 4.5 SiO₂ (mol)).

Table 2 Sege formula of the glaze samples partially replacing Ca²⁺ in one with Mg²⁺ (0.15 ≤ y ≤ 0.20 mol).

Li ₂ O	KNaO	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0.20	0.10	y	0.44 - y	0.26	0.69	4.5

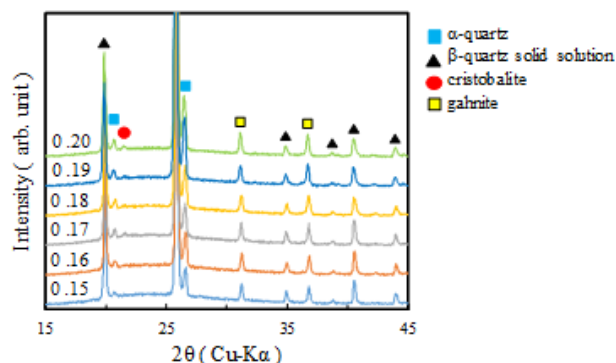


Fig. 4 The X-ray diffraction patterns of glaze samples partially replacing Ca²⁺ in one with Mg²⁺ (0.15 ≤ y ≤ 0.20 mol) (Sege formula : 0.20 Li₂O, 0.10 KNaO, y MgO, (0.44 - y) CaO, 0.26 ZnO, 0.69 Al₂O₃, 4.5 SiO₂ (mol)).

膨張結晶がガラス相に取り込まれた可能性が推察される。他方、 Na^+ のイオン半径は Ca^{2+} と同等であり、 K^+ のイオン半径は Ca^{2+} より大きい。これらの陽イオンの増加は、本研究の範囲では、釉薬の熱膨張を大きく増加させなかったと推察される。しかしながら、 KNaO が0.23 molである釉薬には、貫入が認められた。これは、イオン半径が比較的大きい Na^+ および K^+ の増加により、釉薬の熱膨張が増加したためであると考えられる。

また、 KNaO が0.22 molである釉薬は板状テストピースでは無貫入であったが、曲面を有するテストピースに施釉した場合、貫入が発生した。これは、テストピースの曲面箇所の釉薬相において、応力が板状テストピースに比べて大きく働いた可能性が推察される。

3.2 核形成剤 (TiO_2) の影響

リチア系低熱膨張結晶の生成量増加による釉薬の低熱膨張化を目的に、核形成剤として TiO_2 を添加した試料の釉性状を表4に示す。この表から、 TiO_2 添加量が2.5~3.0 wt.%の範囲で無貫入が得られることがわかる。これは、添加した TiO_2 が、低熱膨張結晶の生成量増加に寄与したためであると推察される¹²⁾。しかし、4.0 wt.%である場合、釉薬に黒斑点が生成し、貫入が発生した。この黒斑点は、Ti系結晶であると推察されるが、どのような結晶相が生成したのか、今後調査が必要であると考えている。

4. 結論

本研究では、イオン半径の異なる元素の割合を

Table 3 Seger formula of the glaze samples partially replacing Ca^{2+} in one with both Na^+ and K^+ ($0.04 \leq z \leq 0.23$ mol).

Li_2O	KNaO	MgO	CaO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2
0.20	z	0.18	$0.36 - z$	0.26	0.69	4.5

Table 4 The characteristic of glaze samples with different TiO_2 contents (wt.%) (Seger formula : 0.20 Li_2O , 0.22 KNaO , 0.18 MgO , 0.14 CaO , 0.26 ZnO , 0.69 Al_2O_3 , 4.5 SiO_2 (mol)).

TiO_2	0.5	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0
cracks	+	+	+	-	-	+
black speckles	-	-	-	-	-	+

- : no cracks in the surface of glaze samples or glaze samples contain none black speckles

+ : cracks in the surface of glaze samples or glaze samples contained black speckles

変化させること、および核形成剤として TiO_2 を添加することにより、釉薬の貫入の有無に及ぼす影響を調査した。その結果、次のことがわかった。

- ・板状テストピースを用いた場合、ゼーゲル式の塩基性成分において0.20 Li_2O , 0.10 KNaO , 0.15 MgO , $(0.55 - x)$ CaO , x ZnO molとして、 ZnO で CaO を置換した場合、 x が0.24~0.26 molの範囲では大差はなかったが、0.26 molの方がやや貫入が粗いように見受けられた。0.28 mol以上になると、貫入が細くなった。

- ・板状テストピースを用いた場合、ゼーゲル式の塩基性成分において0.20 Li_2O , 0.10 KNaO , y MgO , $(0.44 - y)$ CaO , 0.26 ZnO molとして、 MgO で CaO を置換した場合、 y が0.18 molまでは、 MgO 増加に伴って貫入が粗くなる傾向を示した。

- ・板状テストピースを用いた場合、ゼーゲル式の塩基性成分において0.20 Li_2O , z KNaO , 0.18 MgO , $(0.36 - z)$ CaO , 0.26 ZnO molとして、 KNaO で CaO を置換した場合、 KNaO の増加に伴い、釉薬の光沢が増すとともに、貫入がより粗くなる傾向が見受けられ、 z が0.22 molである場合に無貫入光沢釉薬が得られた。しかし、 z が0.23 molである場合には、貫入が認められた。

- ・曲面を有するテストピースを用いた場合、ゼーゲル式が0.20 Li_2O , 0.22 KNaO , 0.18 MgO , 0.14 CaO , 0.26 ZnO , 0.69 Al_2O_3 (中性成分), 4.5 SiO_2 (酸性成分) molである釉薬に対して、核形成剤

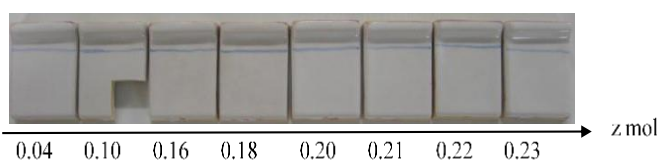


Fig. 5 Photograph of glaze samples partially replacing Ca^{2+} in one with both Na^+ and K^+ (Seger formula : 0.20 Li_2O , z KNaO , 0.18 MgO , $(0.36 - z)$ CaO , 0.26 ZnO , 0.69 Al_2O_3 , 4.5 SiO_2 (mol)).

として TiO₂ を添加した結果、TiO₂ 添加量が 2.5 ~ 3.0 wt.% の範囲で無貫入が得られることがわかった。しかし、4.0 wt.% である場合、貫入と黒斑点が生成した。

これらのことから、本研究の範囲で得られた無貫入釉薬はゼーゲル式が、0.20 Li₂O, 0.22 KNaO, 0.18 MgO, 0.14 CaO, 0.26 ZnO, 0.69 Al₂O₃, 4.5 SiO₂ mol である釉薬に対して、TiO₂ を 2.5 ~ 3.0 wt.% 添加したものであった。また、この釉薬は光沢釉薬であった。

以上のことから、新たに開発されたコーディエライト系耐熱陶器素地に適した無貫入光沢釉薬の開発に成功した。

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) 谷口弘明, 新島聖治：“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衝撃性陶器素地の開発”。令和 4 年度三重県工業研究所研究報告, 47, p49-55 (2023)
- 3) 林 茂雄, 山本佳嗣, 西川 孝：“耐酸性を向上した萬古焼釉薬の開発”。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, p42-45 (2008)
- 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) 谷口弘明, 新島聖治：“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)
- 6) 谷口弘明, 新島聖治：“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)
- 7) 高嶋廣夫：“実践陶磁器の科学-焼き物の未来のために-”。株式会社内田老鶴圃. p134-139 (1996)
- 8) 松尾健司：“酸化物系ガラスの熱膨張率の化学組成依存”。九州大学大学院総合理工学研究科報告, 13, 3, p271-278 (1991)
- 9) 真弓 悠, 新島聖治：“合成コーディエライト-粘土-焼結助剤系耐熱陶器素地に適合した透明釉の開発”。平成 26 年度三重県工業研究所研究報告, 39, p71-76 (2015)
- 10) 林 茂雄, 川原田金吾, 伊藤 隆ほか：“低火度磁器に適した基礎釉薬の開発”。三重県工業研究所研究報告, 33, p84-87 (2009)
- 11) 川原田金吾, 服部正明, 伊藤 隆ほか：“低火度磁器に適した基礎釉薬の開発 (第 2 報)”。三重県工業研究所研究報告, 34, p165-168 (2010)
- 12) 二宮正幸：“結晶化ガラスの製法と機能物性”。精密工学会誌, 70, 4, p451-454 (2004)
- 13) M. Tashiro, M. Wada：“Advances in Glass Technology Part II”. 18-19 (1962)
- 14) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治ほか：“化学辞典”。株式会社東京化学同人. P526 (2007)
- 15) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治ほか：“化学辞典”。株式会社東京化学同人. P528 (2007)