

ペタライト - 粘土系耐熱素地の熱膨張特性

岡本康男* , 林 茂雄* , 林 大貴* , 小林知子* , 加藤裕子* ,
西川 孝** , 新島聖治* *

Thermal Expansion Properties on Heat-resisting Ceramics Made from Petalite and Clays

Yasuo OKAMOTO, Shigeo HAYASHI, Daiki HAYASHI, Tomoko KOBAYASHI, Yuko KATO,
Takashi NISHIKAWA and Seiji NIJIMA

1 . はじめに

三重県の陶磁器業界は昭和 34 年ごろに初めてペタライト質耐熱陶器の開発・量産化に成功¹⁾しており、素地の改良や釉薬の開発など当研究室でも支援を継続してきた。現在でも三重県は土鍋をはじめとする耐熱陶器の生産量が日本一で、国産のシェアも 80%を超えているが、海外の安価な製品や国内他産地の台頭も著しく、年々国内シェアは低くなっている。

このような状況の中、耐熱陶器の革新的性能向上を図るため、現在市販されている耐熱坯土の評価を行った。また、強熱下での使用や業務用の連続使用には注意を要するといった課題を解決するため、耐熱陶器の更なる低熱膨張化が必要となっている。そこで、ペタライト - 粘土系素地の試験を行ったところ、調合時におけるペタライトの量は低熱膨張化に影響を及ぼし、 α -石英固溶体の生成がその要因に深く関わっていることが明らかになったので報告する。

2 . 実験方法

2 . 1 市販耐熱坯土の焼成

フィルターケーキ及び練土状態であった市販耐熱坯土 5 種類 (a,b,c,d,e) を 850℃ で 48 時間乾燥し、これを 1mm 以下の粉体に解砕した。Li₂O は湿式分析にて、それ以外の成分は蛍光 X 線装置

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

((株)島津製作所 XRF-1700WS)にて組成分析を行うとともに、粉末 X 線回折装置 (理学電機 (株)RINT2500)により鉱物の同定を行った。また、これを金型にて圧力 29.4MPa でプレス成形を行い、約 5mm×5mm×60mm の成形体を作製した。それぞれを電気炉で 800℃ まで 200℃/h、1,000℃ まで 100℃/h、目的温度までは 60℃/h とし 1,080,1,100,1,120,1,140,1,160,1,180,1,200℃ にて 1 時間保持後炉内放冷して焼成した。これら焼成体の吸水率は煮沸法により測定し、熱膨張測定は真空理工社製 DLY7000RH により 7℃/min.の昇温速度にて測定を行った。また、粉末 X 線回折装置により生成相の同定を行った。

2 . 2 ペタライト - 粘土系素地の調整

ペタライトとしてペタライト#52、粘土として本山水比蛙目粘土を使用した。湿式及び蛍光 X 線装置により測定した化学分析値は表 1 のとおりである。

ペタライトと粘土との重量比を 35:65,40:60,45:55,50:50,55:45,60:40,65:35 および 70:30 の 8 種類とし、それぞれを 1kg 調合し、アルミナボールミルで 8 時間湿式粉碎混合を行った。これをフィルタープレスで脱水した後に 850℃ で 24 時間乾燥し、1mm 以下の粉体に解砕した。

次に 2 . 1 と同様にプレス成形を行い、それぞれ 1,100,1,140,1,180,1,220℃ にて焼成した。これら焼成体の吸水率、熱膨張測定を行った。

表 1 原料の化学分析値

	Petalite	Clay
SiO ₂	78.17	47.64
Al ₂ O ₃	16.79	35.20
Fe ₂ O ₃	0.07	1.10
TiO ₂	0.01	0.76
MnO	0.01	0.01
CaO	0.08	0.22
MgO	0.00	0.25
Na ₂ O	0.37	0.12
K ₂ O	0.12	0.70
P ₂ O ₅	0.01	0.02
Li ₂ O	4.80	0.00
Ig.Loss	0.49	13.76
all	100.92	99.79

(wt%)

3. 結果と考察

3.1 市販耐熱坏土の評価

表 2 に市販耐熱坏土の化学分析値とノルム計算によるペタライトの含有率を示す。また、粉末 X 線回折装置で同定を行ったところ、どの坏土もペタライト、石英、カオリンが主成分であり、副成分としてソーダ長石、カリ長石が確認された。

表 2 市販耐熱坏土の化学分析値及びペタライト含有率

	a	b	c	d	e
SiO ₂	64.21	62.02	61.91	64.96	71.21
Al ₂ O ₃	24.34	27.33	24.96	24.46	18.56
Fe ₂ O ₃	0.68	0.66	0.62	0.58	0.57
TiO ₂	0.41	0.37	0.45	0.41	0.30
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CaO	0.07	0.06	0.09	0.10	0.11
MgO	0.31	0.73	0.19	0.16	0.23
Na ₂ O	0.07	0.06	0.03	0.05	0.12
K ₂ O	0.88	0.88	0.50	0.46	0.92
P ₂ O ₅	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00
Li ₂ O	1.92	1.53	1.91	2.11	2.01
Ig.Loss	6.14	5.73	8.45	7.81	5.03
all	99.05	99.42	99.12	101.12	99.08
Petalite	39.4	31.4	39.2	43.3	41.2

(wt%)

焼成温度と吸水率の関係を表 3 に、焼成温度と熱膨張係数の関係を表 4 に示す。以下、熱膨張係数は線熱膨張係数で、室温から 600 の値とした。以後、全て同じである。

焼成温度が高くなるにつれ吸水率は小さくなっているが、そのほとんどが 10%以上であった。なお、土鍋などの耐熱陶器は煮汁等の染み込みを極力抑えるために、吸水率は 10%以下が望まれる。

市販耐熱坏土は最も熱膨張係数が小さくなる温度域は 1,140 前後でいずれも $3.0 \times 10^{-6}/$ 以下であり、種類によっては $1.0 \times 10^{-6}/$ を切る素地も見受けられた。

表 3 焼成温度と吸水率の関係

焼成温度 ()	a	b	c	d	e
1080	13.2	13.4	17.3	16.6	14.0
1100	12.8	12.8	16.2	15.9	14.3
1120	13.3	13.0	16.5	16.3	14.2
1140	13.0	13.7	16.7	16.1	14.0
1160	12.0	12.8	15.7	15.7	13.3
1180	10.3	10.9	15.3	14.9	12.3
1200	9.1	10.0	14.1	14.1	11.0

(%)

表 4 焼成温度と熱膨張係数の関係

焼成温度 ()	a	b	c	d	e
1080	2.970	3.382	2.502	2.383	3.187
1100	2.099	2.573	1.338	1.041	2.092
1120	1.852	2.233	1.163	0.887	1.696
1140	1.881	2.270	1.190	0.829	1.709
1160	1.941	2.355	1.269	0.866	1.576
1180	2.159	2.579	1.514	1.087	1.864
1200	2.455	2.814	1.574	1.284	2.284

($\times 10^{-6}/$)

市販耐熱坏土を焼成した時の生成相として、1,080 では未反応のペタライトが見受けられるものの、1,100 以上では -石英固溶体(Virgillite)、-石英、-スボジューメン固溶体、ムライト、-クリストバライトが確認された。その中で、市販耐熱坏土の a,d について焼成温度による生成相の粉末 X 線回折ピーク強度を表 5 に示す。

-石英は焼成温度が高くなるにつれ、ピーク強

度が小さくなり、 β -スポジュメン固溶体、ムライト、 β -クリストバライトは焼成温度が高くなるにつれピーク強度が大きくなった。それに対して、

β -石英固溶体は a,d とともに 1,120~1,160 で最もピーク強度が大きくなり、その他の坏土についても同様であった。

表 5 焼成温度による各生成相のピーク強度

a (各結晶の回折角度はCuK ₂)						
焼成温度 (°C)	β -石英固溶体 (Virgilite) 26.0°	α -石英 26.4°	β -スポジュメン固溶体 23.0°	ムライト 16.4°	β -クリストバライト 21.8°	その他
1080	5,000	3,100	250	250	0	ペタライト
1100	7,500	2,900	200	200	0	
1120	9,000	2,800	260	260	0	
1140	8,400	2,800	250	250	0	
1160	8,200	2,500	340	260	170	
1180	7,000	2,000	580	250	0	
1200	4,800	1,600	1,200	500	200	

d						
焼成温度 (°C)	β -石英固溶体 (Virgilite) 26.0°	α -石英 26.4°	β -スポジュメン固溶体 23.0°	ムライト 16.4°	β -クリストバライト 21.8°	その他
1080	7,500	3,200	0	180	0	ペタライト
1100	11,300	3,100	200	200	200	
1120	12,000	2,700	140	250	140	
1140	11,700	2,900	250	250	250	
1160	11,200	3,200	260	260	260	
1180	10,400	2,500	400	200	350	
1200	8,200	2,200	900	300	450	

a~d 全ての各焼成温度により生成した β -石英固溶体のピーク強度と熱膨張係数の関係を図 1 に示す。

β -石英固溶体のピーク強度が大きくなるにつれ、熱膨張係数が小さくなることからわかる。そのため、耐熱素地をより低熱膨張化するには β -石英固溶体の生成を促進することが有効であると考えられる。

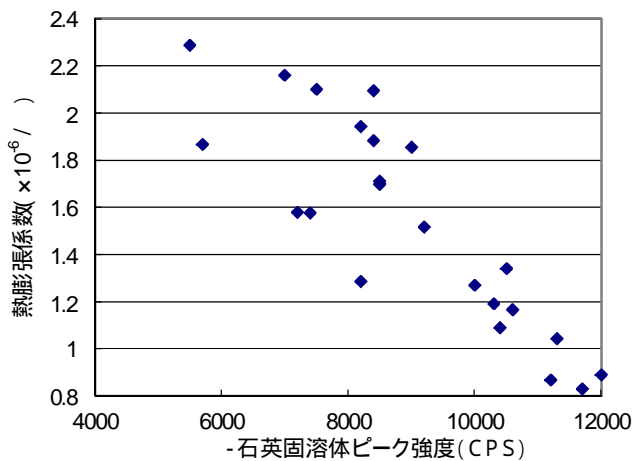


図 1 β -石英固溶体ピーク強度と熱膨張係数

ペタライトの調合量と熱膨張係数の関係を図 2 に、ペタライトの調合量と吸水率の関係を図 3 に示す。

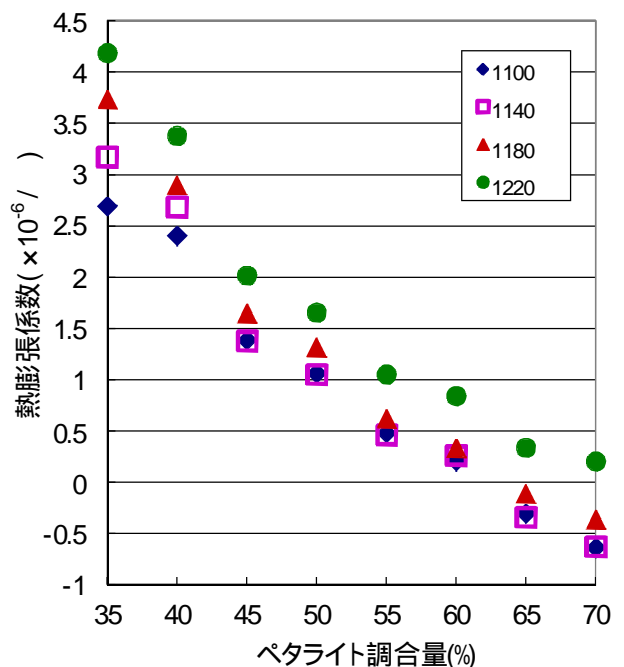


図 2 ペタライト調合量と熱膨張係数

3.2 ペタライトの調合量の影響

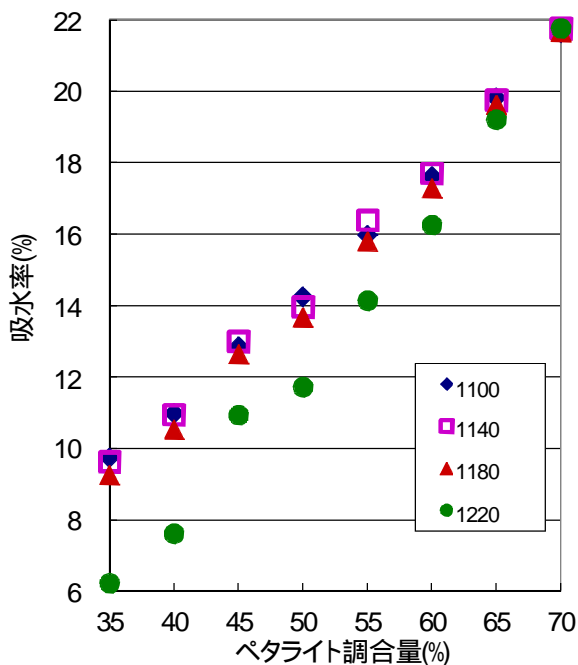


図3 ペタライト調合量と吸水率

ペタライト調合量の多少に関わらず、1,100～1,140 焼成で熱膨張係数が最も小さくなることが分かった。また、ペタライトの調合量が多くなると熱膨張係数が小さくなり、50%以上になると熱膨張係数が $1 \times 10^{-6} /$ を切り、更に、ペタライト調合量が 65%以上になると負の膨張係数を示すことが分かった。

吸水率はペタライトの調合量が多くなると大きくなり、熱膨張係数が 1×10^{-6} を切る場合は 14% 以上となった。この吸水率を示す条件で土鍋等を作製した場合には使用時に煮汁等の染み込みが多くなり、実際の使用は難しいと考えられる。焼成により生成した相のうち、-石英固溶体のピーク強度とペタライトの調合量との関係を図4に示す。

ペタライトの調合量が多くなると -石英固溶体のピーク強度が大きくなることが確認された。また、ペタライトの調合量が 35～70%の範囲において 1,100、1,140 で焼成した場合、-石英固溶体のピーク強度が大きくなった。

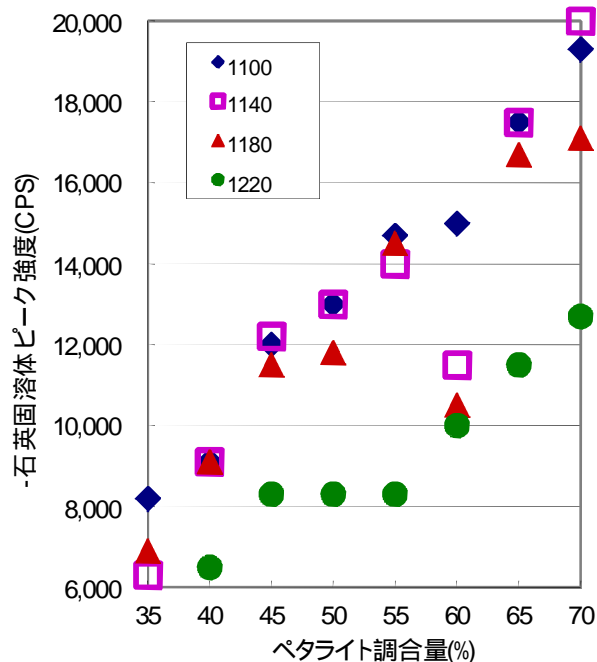


図4 ペタライト調合量と -石英固溶体ピーク強度

実験で使用したペタライトの調合量 (35～70%) で4つの異なる温度で焼成により生成した -石英固溶体のピーク強度と熱膨張係数の関係を図5に示す。

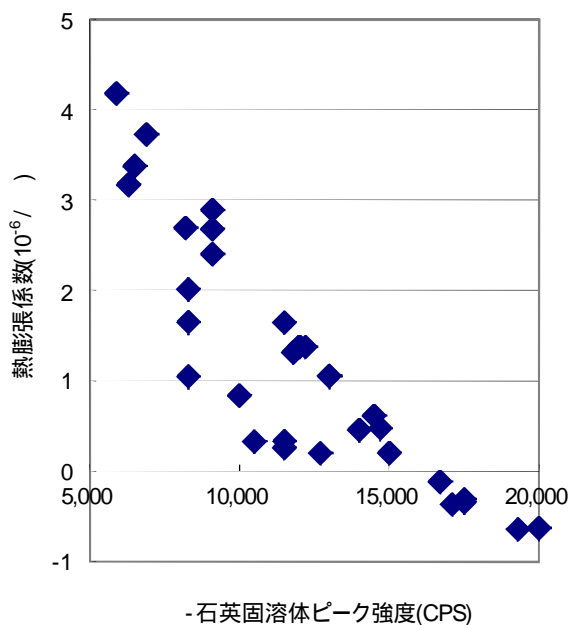


図5 -石英固溶体ピーク強度と熱膨張係数

市販耐熱坯土と同様に、-石英固溶体のピーク強度が大きくなるにつれ、熱膨張係数が小さくなり、耐熱素地の低熱膨張化には -石英固溶体の生

成が欠かせないことが分かった。

4. まとめ

市販耐熱坯土は、1140 前後で最も熱膨張係数が小さくなる。焼成による生成相のうち、 β -石英固溶体が多いと熱膨張係数が小さくなるので、耐熱素地をより低熱膨張化するには β -石英固溶体の生成を促進する必要がある。

ペタライト-粘土系素地でも 1140 前後で最も熱膨張係数が小さくなった。ペタライトの調合

量が多くなると β -石英固溶体の生成が多くなり、熱膨張係数が小さくなる。しかしながら、吸水率が大きくなるという課題が発生する。

参考文献

- 1) 国枝勝利：“萬古・土鍋の製法”。セラミックス, 29, No.7, p571-572(1994)