

## ペタライト使用量を低減した耐熱マット釉薬の開発

真弓 悠\*, 新島聖治\*, 庄山昌志\*

Development of Petalite-Reduced Matte Glaze for Lithia Based Heat-Resistant Ceramics Bodies

Yutaka MAYUMI, Seiji NIIJIMA and Masashi SHOYAMA

Changing the contents of each raw materials in the glaze batch will affect the surface of glazes. In this study, the petalite content of glazes samples was reduced from 70 to 45 wt.%, to research the effect on the surface of glaze. The proportion of petalite, Kamado feldspar and Gairome clay were fixed at respectively 45 wt.%, 25 wt.% and 7 wt.%, whereas the proportions of other raw materials magnesite, limestone and zinc oxide were varied. In order to develop the glaze to be adapted to the lithia-based heat-resistant ceramics body, of which the thermal expansion coefficient is approximately  $2.6 \times 10^{-6} /{^\circ}\text{C}$  and the water absorption rate is 8.8 %, the glaze samples including different content of raw materials such as magnesite, limestone and zinc oxide were prepared by firing at 1180 °C in air atmosphere. As a result, the surfaces without cracks of the glazes were successfully obtained with 15-15.5 wt.% magnesite, 2.5 wt.% limestone, 5-5.5 wt.% zinc oxide.

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おり、主にリチア系耐熱陶器素地が使用されている<sup>1)</sup>。この耐熱陶器素地には、リチウムを含有するペタライトが使用されており、素地では約 45 wt.%<sup>2)</sup>、釉薬では約 70 wt.%<sup>3, 4)</sup>使用されている。

ペタライトは国内では産出しないため輸入されているが、昨今の電気自動車用バッテリー等の需要の高まりから、リチウム資源の争奪戦の影響により入手し難い状況となっている。リチア系耐熱陶器の生産を持続可能にするためには、ペタライト使用量を低減させた製造工程を構築することが必要である。これまでに、当所では耐熱陶器の素地について、ペタライト使用量の低減に関する研究<sup>2, 3, 5-7)</sup>を行ってきた。また、釉薬については、昨年度に開発、市販された熱膨張係数が  $2.0 \times 10^{-6} /{^\circ}\text{C}$  および  $2.8 \times 10^{-6} /{^\circ}\text{C}$  程度である素地<sup>8)</sup>に適合する釉薬において、ペタライト使用量の低減を検討してきた<sup>8)</sup>。本研究では、熱

膨張係数が  $2.5 \times 10^{-6} /{^\circ}\text{C}$  程度の素地に適合するマット釉薬の開発を試みた。この素地はある程度吸水率があることから、実用上の水漏れを抑制するため無貫入マット釉薬の開発を目的とし、ペタライト使用量の低減化について検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 釉薬試験用テストピースの作製

新たに開発され、市販が開始されたリチア系耐熱陶器素地（熱膨張係数  $2.5 \times 10^{-6} /{^\circ}\text{C}$  (25~600 °C)、吸水率 8.8 %）に、分散剤として 1 号水ガラス 0.5 wt.% を添加し、水を加えて、石膏型により板状テストピース（約 65 × 40 × 5 mm）に圧力鋳込成形を行った。乾燥させた後、800 °C で素焼きして釉薬試験用の板状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#200、釜戸長石（特級）、鼠石灰石、亜鉛華、マグネサイト、および原蛙目粘土を用いた。無機接着剤である原蛙目粘土は 7 wt.% に固定し、所定量秤量した原料をらいかい機で 30

\* 窯業研究室

min 湿式粉碎混合を行い、釉薬試験用テストピースに 3 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。四日市萬古焼の一般的な焼成温度である 1180 °C とした。焼成プログラムは、室温から 1000 °C まで 200 °C/h, 1180 °C まで 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。一部の試料については、X 線回折装置（株式会社リガク製、SmartLab SE）により、X 線回折（以下、XRD）測定を行い、結晶相の同定を行った。

また、水漏れの評価のため、釉薬を施釉した試作品（約  $\phi 110 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$  および  $\phi 160 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ ）を作製し、この容器に水を注ぎ、24 hr 静置した。24 hr 間の吸水量を次式(1)により算出し、評価した。ここで、湿潤質量は、水を注いだ 24 hr 後に、器表面の水を湿布でぬぐった直後の質量とした。乾燥質量は 105 °C で一昼夜乾燥させた質量を用いた。

$$100 \times (\text{湿潤質量} - \text{乾燥質量}) / \text{乾燥質量} \cdots (1)$$

### 2.3 マグネサイト、鼠石灰石および亜鉛華の影響

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貫入が生じるが、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<sup>9)</sup>。一般的の耐熱陶器釉薬では、リチア系の低熱膨張結晶を釉薬中に析出させることにより、釉薬の低熱膨張化を実現しているが、低熱膨張結晶を生成させるために、リチウムを含有するペタライトが釉薬の 70 wt.% 程度使用されている。

本研究ではペタライト使用量を低減しつつ、釉薬中に低熱膨張結晶を生成させることができる条件の探索を行った。これまでの知見<sup>3)</sup>により、釜戸長石 25 wt.% 程度（ペタライト 45 wt%，蛙目粘土 7 wt.%）であれば釉薬の熱膨張が大きく増加しないことを把握していることから、本研究での釜戸長石の使用量は 25 wt.% に固定した。

釉薬成分のうち、低熱膨張結晶の生成に有効な亜鉛華<sup>8)</sup>の増加を試みた。ただし、亜鉛華は多量に使用すると釉薬が溶けやすくなり、釉性状がマット調でなくなるため、マグネサイトの使用割合が重要となる。当所のこれまでの知見から、マグネサイトを多く使用する釉薬は結晶が析出し、マット釉薬になり

やすいことがわかっている<sup>10)</sup>。そこで、本研究では、溶融剤として機能する鼠石灰石の使用量を抑えつつ、マグネサイトおよび亜鉛華の使用量の増加を検討した。

現行の耐熱釉薬では、マグネサイト、鼠石灰石および亜鉛華が合わせて 18 wt.% 程度使用されている<sup>3), 4)</sup>。これまでの試験結果から、鼠石灰石が 5 wt.% を超える範囲では貫入が発生しやすいことがわかっている。このことから、ペタライト 45 wt%，釜戸長石 25 wt%，蛙目粘土 7 wt.% に固定した試験では、鼠石灰石は 4 wt.% 程度以下の範囲で良好な結果が得られる予想される。そこで、ペタライト 45 wt.% に固定し、鼠石灰石の使用量が少ない範囲を中心に、マグネサイト、鼠石灰石および亜鉛華の使用割合が、釉薬の貫入の有無に及ぼす影響について調査した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 マグネサイト、鼠石灰石および亜鉛華の影響

マグネサイト、鼠石灰石および亜鉛華の合計を 23 wt.%（ペタライト 45 wt%，釜戸長石 25 wt%，原蛙目粘土 7 wt.%）とした場合、試料の状態を図 1 に示す。鼠石灰石の使用量の増加に伴って貫入が増加した一方、3 wt% 以下の範囲では釉薬の貫入が比較的少なく、特に図 1 の A, B および D 点で囲んだ範囲では、貫入がより少なかった。図 1 から、鼠石灰石の含有量が 2.5 wt.% の場合、赤丸印で示した組成で無貫入釉薬が得られた。

他方、鼠石灰石 8 wt.% 以上の範囲では、鼠石灰石の増加に伴い釉薬の光沢が強くなる傾向を示した。

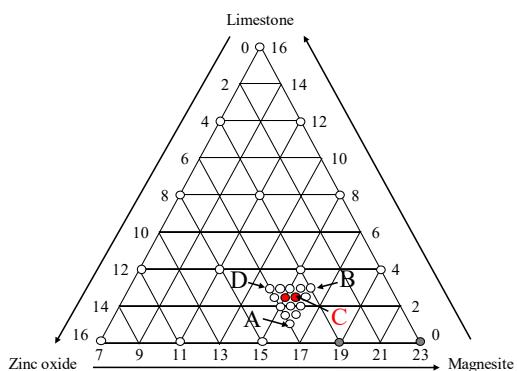


Fig. 1 The composition of glaze samples in the magnesite-limestone-zinc oxide system (wt.%, petalite : 45, Kamado feldspar : 25, Gairome clay : 7 wt.%).

(●) no cracks, (○) some cracks, (●) unmelted

これは、鼠石灰石が溶融剤として働き、鼠石灰石の使用量の増加により、ガラス相が増加したためであると考えられる。一般に、釉薬のガラス相の熱膨張係数は高いため、このガラス相の増加により貫入が生じたと考えられる。

また、図1から、亜鉛華が6 wt.%以上の範囲で貫入が生じた。特に12 wt.%以上の範囲では、光沢のある釉薬（光沢釉薬）が得られた。これは亜鉛華が低熱膨張結晶の核形成剤として機能せず、亜鉛華の増加により、亜鉛華が溶融剤として働き、ガラス相が増加したためであると考えられる。ガラス相の増加により、貫入が生じたと考えられる。他方、マグネサイトの使用量が7 wt.%の場合は光沢釉薬が得られるが、マグネサイトの使用量の増加に伴い釉性状はマットになる傾向を示し、特に、鼠石灰石を使用しない場合、マグネサイトが19 wt.%以上で、釉薬は不溶となつた。これは、マグネサイトを多く使用する釉薬が不溶になる過去の研究結果に矛盾しない<sup>10)</sup>。

図1において、A、BおよびD点で囲んだ範囲（マグネサイトが14~16 wt.%、鼠石灰石が1~3 wt.%および亜鉛華が4~6 wt.%）では、貫入が比較的少なかつた。これは、マグネサイト使用量が過剰ではないため、本研究の条件で溶融でき釉薬が得られること、鼠石灰石および亜鉛華が比較的少ないため、ガラス相が比較的少なく、亜鉛華が核形成剤として機能したことが原因であると考えられる。

### 3.2 XRD測定結果と水漏れの評価

3.1で貫入が比較的少ない試料が得られた範囲のうち、図1のA、BおよびD点に加えて、無貫入の試料Cについて、XRD測定の結果を図2に示す。この図から、すべての試料に $\alpha$ -石英およびエンスタタイト ( $MgSiO_3$ ) が確認された。本研究では、マグネサイト ( $MgCO_3$ ) を使用しているため、エンスタタイトが生じたと考えられる。

試料Aでは、リチア系低熱膨張結晶である $\beta$ -スピジュメン固溶体が生成していた。試料B、CおよびDでは、 $\beta$ -スピジュメンに加えて、リチア系低熱膨張結晶である $\beta$ -石英固溶体が確認された。最も $\beta$ -スピジュメン固溶体の回折線強度が高かったのは試料Cであり、 $\beta$ -石英固溶体の強度が高かったのは試料Dであった。この結果から、試料CおよびDの熱膨張は比較的低いと考えられた。しかし、実際のテストピースでは試料Cのみが無貫入となつた。

一般に、 $\beta$ -スピジュメン固溶体の熱膨張係数は、ゼ

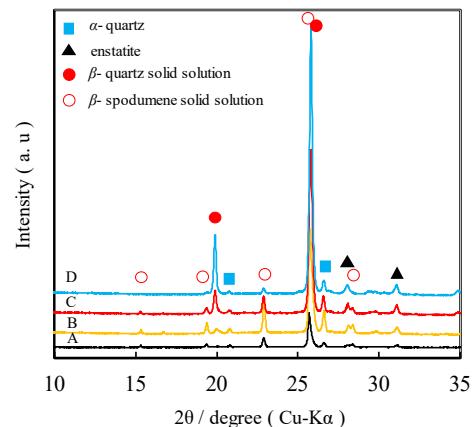


Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of glaze samples with different compositional contents in the magnesite-limestone-zinc oxide system (petalite : 45, Kamado feldspar : 25, Gairome clay : 7 wt.%). Sample notation A, B, C and D were shown in Fig. 1.

ロ膨張の $\beta$ -石英固溶体より高いとされるが、 $\beta$ -スピジュメン固溶体は $SiO_2$ の固溶量の増加に伴い、負の熱膨張を示すことが明らかにされている<sup>11)</sup>。そのため、無貫入である試料Cに生成していた $\beta$ -スピジュメン固溶体は、試料Dで生成していた $\beta$ -スピジュメン固溶体と比較して石英の固溶量が多かつたことが推察される。これが試料Cが無貫入であった一因と考えられる。

また、3.1において無貫入であった試料について、24 hr間の吸水量を調査した。試作品の写真を図3に示す。2試料（マグネサイト15 wt.%、鼠石灰石2.5 wt.%、亜鉛華5.5 wt.%およびマグネサイト15.5 wt.%、鼠石灰石2.5 wt.%、亜鉛華5 wt.%である釉薬試料）とともに、無貫入であり、吸水率は0.5%程度であった。このことから、これらの釉薬は、実製品サイズに適用できることができた。また、この釉薬の吸水量



Fig. 3 Photograph of glaze samples with no cracks.

は低かったため、水漏れの心配は比較的少ないと考えられる。

#### 4. 結論

本研究では、耐熱マット釉におけるペタライト使用量を従来より低減させることを目的に、ペタライト 45 wt.%, 釜戸長石 25 wt.%および原蛙目粘土 7 wt.%に固定し、マグネサイト、鼠石灰石および亜鉛華の割合を変化させ、釉薬の貫入の有無に及ぼす影響について調査した。その結果、以下のことがわかった。

- ・本研究の条件では、マグネサイトが 14~16 wt.%, 鼠石灰石が 1~3 wt.%および亜鉛華が 4~6 wt.%の範囲では、貫入が比較的少なく、マグネサイト 15 wt.%, 鼠石灰石 2.5 wt.%, 亜鉛華 5.5 wt.%およびマグネサイト 15.5 wt.%, 鼠石灰石 2.5 wt.%, 亜鉛華 5 wt.%である釉薬試料で無貫入マット釉薬が得られた。
- ・マグネサイト 15 wt.%, 鼠石灰石 2.5 wt.%, 亜鉛華 5.5 wt.%およびマグネサイト 15.5 wt.%, 鼠石灰石 2.5 wt.%, 亜鉛華 5 wt.%である釉薬を施釉した試作品について、水を注いだ 24 hr 間の試作品の吸水量は、0.5 %程度であった。

以上のことから、熱膨張係数が  $2.5 \times 10^{-6} /^{\circ}\text{C}$  程度の素地に適した無貫入マット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 (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り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) 谷口弘明, 新島聖治, 庄山昌志, 林茂雄：“耐熱釉薬のペタライト使用量低減に関する研究—リチア系耐熱陶器用—”. 三重県工業研究所窯業研究室成果発表会, 三重県工業研究所. (2023)
- 4) 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)
- 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) 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)
- 7) 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)
- 8) 真弓 悠, 岡本康男, 新島聖治, 庄山昌志, 林茂雄：“ペタライト含有量を低減した耐熱陶器釉薬の開発”. 令和 5 年度三重県工業研究所研究報告, 48, p32-36 (2024)
- 9) 高嶋廣夫：“実践陶磁器の科学-焼き物の未来のために-”. 株式会社内田老鶴園. p134-139 (1996)
- 10) 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)
- 11) W. Ostertag, G.R. Fischer and J. P. Williams : “Thermal Expansion of Synthetic  $\beta$ -Spodumene and  $\beta$ -Spodumene—Silica Solid Solutions”. J. Am. Ceram. Soc., 51, p651-654 (1968)