

ペタライト-粘土系耐熱素地の熱膨張特性 (第2報)

岡本康男*, 林 茂雄*, 新島聖治*, 久野笑加*, 磯和真帆*

Thermal Expansion Properties on Heat Resisting Ceramics of Petalite and Clays (Part 2)

Yasuo OKAMOTO*, Shigeo HAYASHI*, Seiji NIJIMA*, Emi KUNO* and Maho ISOWA*

Keywords: Thermal expansion, Heat resistance, Ceramics, Petalite, Clays

1. はじめに

三重県の陶磁器業界はこれまでに半磁器や土鍋等の耐熱陶器を開発することで、特徴ある製品を製造してきた。しかし、国産シェアの80%を占める耐熱陶器は近年海外から安価な製品が大量に輸入されていることから生産・販売が減少し続けている。さらに、リーマンショック等による景気悪化の影響を受け、一段と厳しい状況になっている。

その中で、三重県の陶磁器業界の特徴である耐熱陶器の競争力強化と持続的発展を目指して、平成23年度より耐熱陶器の革新的性能向上に取り組んでいる。平成23年度の研究成果として、ペタライト-粘土系素地の試験を行ったところ、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が、逆に吸水率が大きくなることが確認された。そこで、今年度は吸水率を小さくすることを目的に焼結助剤添加の

試験を行ったところ、助剤の種類によって熱膨張や吸水率の影響が異なることがわかったので報告する。

2. 実験方法

前報¹⁾と同様、ペタライトとしてペタライト#52 (52メッシュ以下)、粘土として本山水ヒ蛙目粘土を使用した。また、焼結助剤としてアルカリ金属を多く含むインド長石及びネフェリンサイアナイト、アルカリ土類金属を多く含む炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、珪灰石、リン酸カルシウム及び酸化亜鉛を使用した。これらは陶磁器素地用として導入が容易な原料である。

ペタライト50gと粘土50gの計100gに対して、インド長石等の焼結助剤をそれぞれ0, 2, 4及び6g添加し、水を約100mL加えてホモジナイザーにて5,000rpmで30分湿式混合を行った。これを3,000rpmで3時間遠心分離し、固液を分離した。固体部分を85℃で24時間乾燥した後、1mm以下の粉

* 窯業研究室

体に解砕した。圧力 29.4 MPa でプレス成形を行い、約 60 × 5 × 5 mm の成形体を作製した。これを電気炉で 800 °C まで 200 °C/時、1,000 °C まで 100 °C/時、所定温度までは 60 °C/時で昇温し、所定温度(1,100, 1,140, 1,180 及び 1,220 °C) で 1 時間保持後炉内放冷して焼成し、これら焼成体の吸水率、熱膨張測定を前報¹⁾と同様に行った。熱膨張係数は室温～600 °C の平均値とした。

3. 結果と考察

3. 1 長石類添加の影響

インド長石を 0～6wt% 添加したときの各焼成温度における吸水率及び熱膨張係数の関係を図 1 に、同じく、ネフェリンサイアナイトを添加したときの関係を図 2 に示す。

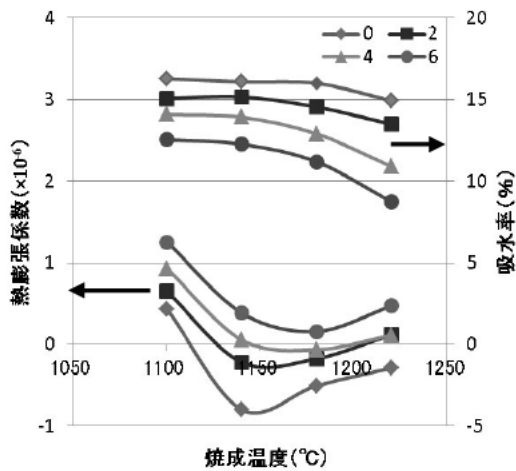


図 1 インド長石添加における焼成温度と吸水率、熱膨張係数の関係

インド長石、ネフェリンサイアナイトは、ともに添加量の増加に伴い吸水率が小さくなり、焼結作用が働いていると考えられる。これに対して熱膨張係数は添加量の増加に伴い大きくなった。また、熱膨張係数は焼結助剤無添加のときと同様、1,140～1,180°C で最も

小さくなった。

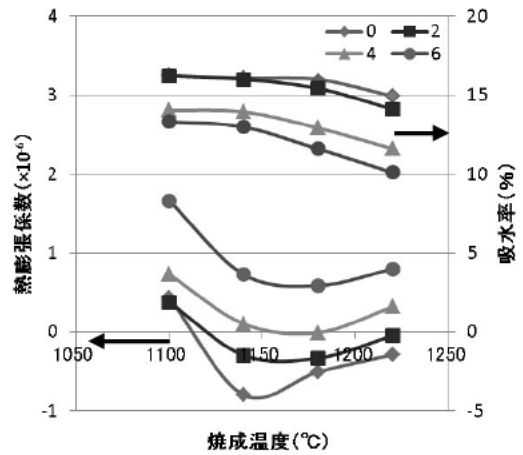


図 2 ネフェリンサイアナイト添加における焼成温度と吸水率・熱膨張係数の関係

3. 2 アルカリ土類炭酸塩添加の影響

炭酸マグネシウム ($MgCO_3$) を 0～6wt% 添加したときの各焼成温度における吸水率及び熱膨張係数の関係を図 3 に、炭酸カルシウム ($CaCO_3$) を添加したときの関係を図 4 に、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$) を添加したときの関係を図 5 に示す。

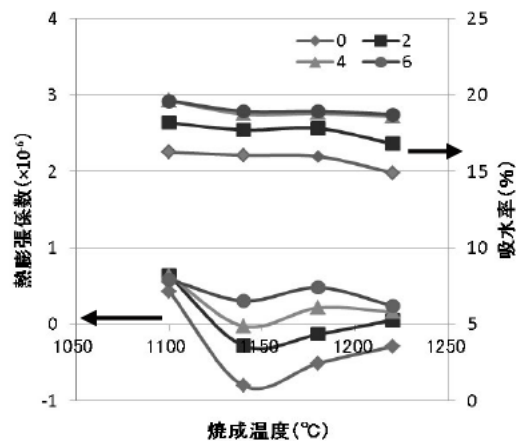


図 3 $MgCO_3$ 添加における焼成温度と吸水率・熱膨張係数の関係

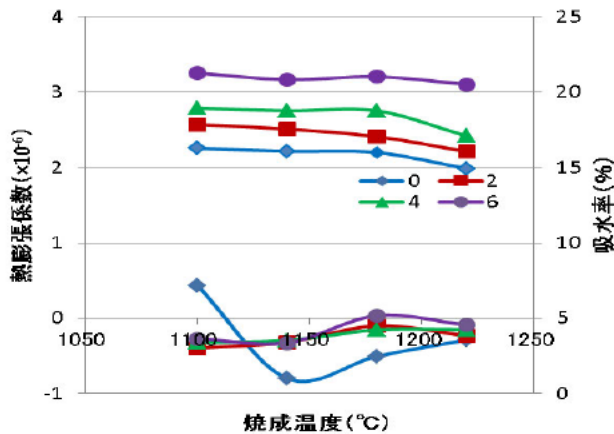


図4 CaCO₃ 添加における焼成温度と吸水率・熱膨張係数の関係

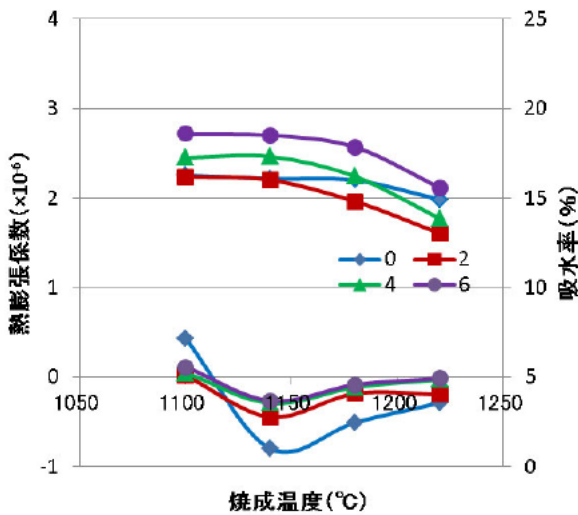


図5 SrCO₃ 添加における焼成温度と吸水率・熱膨張係数の関係

炭酸マグネシウムは添加量の増加に伴い吸水率が大きくなり、焼結助剤としての効果は現れていない。熱膨張係数は添加量の増加に伴い大きくなる傾向を示したが、炭酸マグネシウム 2~6wt% 添加では、いずれも熱膨張係数は $-0.3 \sim 0.7 \times 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{C}$) 程度であり、非常に低熱膨張性である。

炭酸カルシウムは、炭酸マグネシウムと同様、添加量の増加に伴い吸水率が大きくなり、

石灰長石質陶器²⁾の場合と同様の挙動を示した。これは、炭酸塩の熱分解に伴う気孔の生成による焼結阻害作用と考えられる。これに対して熱膨張係数は無添加と比較して若干大きくなる傾向にあるが、いずれも熱膨張係数は、ほぼ0に近く、極めて低熱膨張性で安定した値になった。

炭酸ストロンチウムは 1100~1140 $^{\circ}\text{C}$ の焼成温度範囲では、添加量の増加に伴い吸水率が増加する傾向にあるが、1180~1220 $^{\circ}\text{C}$ の焼成温度範囲では、添加量と吸水率とで明確な関係は見いだせなかった。また、熱膨張係数は炭酸カルシウムと同様に、いずれもほぼ0に近く、極めて低熱膨張性で安定した値になった。

3.3 珪灰石、リン酸カルシウム添加の影響

炭酸カルシウムのような炭酸塩ではなく、熱分解による炭酸ガスの発生がないため、焼結助剤としての効果が期待できる珪灰石 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) を 0~6wt% 添加したときの各

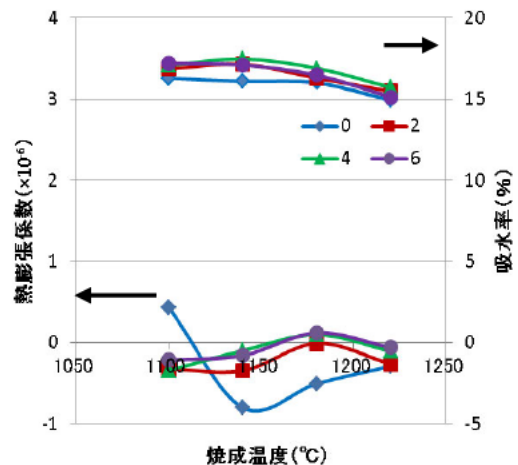


図6 珪灰石添加における焼成温度と吸水率・熱膨張係数の関係

焼成温度における吸水率及び熱膨張係数の

関係を図6に示す。また、同様な理由でリン酸カルシウム ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を0~6wt% 添加したときの関係を図7に示す。

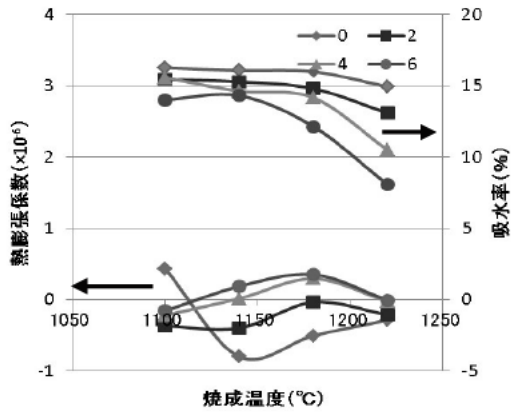


図7 リン酸カルシウム添加における焼成温度と吸水率・熱膨張係数の関係

珪灰石を添加しても吸水率は無添加とほぼ同じであり、焼結助剤としての効果は見られないが、炭酸カルシウムのような焼結阻害作用はない。熱膨張係数は炭酸カルシウムと同様に、いずれもほぼ0に近く、極めて低熱膨張性で安定した値になった。

リン酸カルシウムは添加量の増加に伴い、吸水率が小さくなったことから、焼結助剤として効果があると考えられる。また、熱膨張係数は、炭酸カルシウムなどと同様に、いずれもほぼ0に近く、極めて低熱膨張性で安定した値になった。

3. 4 酸化亜鉛添加の影響

酸化亜鉛 (ZnO) を0~6wt%添加したときの各焼成温度における吸水率及び熱膨張係数の関係を図8に示す。

酸化亜鉛を添加しても吸水率は無添加とほぼ同じであり、焼結助剤としての効果は見られない。熱膨張係数も無添加と同様であるが、

若干マイナス膨張で安定している。

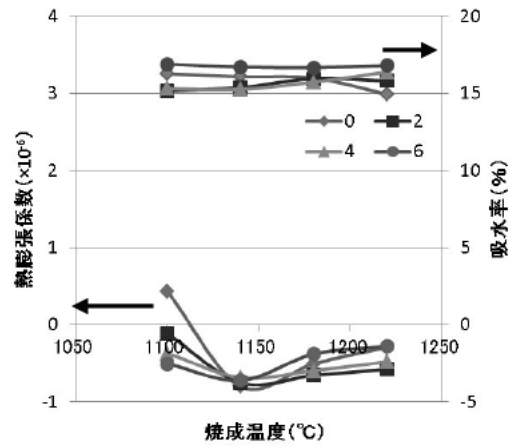


図8 ZnO 添加における焼成温度と吸水率・熱膨張係数の関係

このように、吸水率や熱膨張係数の変化が添加する焼結助剤により異なっていることから、X線回折により、それぞれの焼成時における生成相の同定を行った。その結果、 β -石英固溶体、 β -スジョメメン固溶体、ムライト、 α -石英が認められた。しかしながら、各結晶のピーク強度などは、ほとんど差異が見られなかった。

4. まとめ

ペタライト-粘土系素地に長石類を添加すると、添加量の増加に伴って焼結が進み、吸水率は小さくなったが、熱膨張係数が大きくなった。

アルカリ土類金属炭酸塩の添加では、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムは添加量の増加に伴い吸水率が大きくなり、焼結が阻害される結果になったが、熱膨張係数は、ほぼ0に近く、極めて低熱膨張性で安定した値になった。炭酸ストロンチウムの添加もこれらとよく似た挙動を示したが、焼結性は若干異なっていた。

珪灰石の添加は、焼結助剤としての効果は見られないが、熱膨張係数は、いずれもほぼ0に近く、極めて低熱膨張性で安定した値になった。酸化亜鉛も同様の結果であるが、熱膨張係数は若干マイナス膨張で安定した値になった。

リン酸カルシウムの添加は、吸水率を低下させ、熱膨張係数は、いずれもほぼ0に近く、極めて低熱膨張性で安定した値になった。

参考文献

- 1) 岡本康男他：“ペタライト-粘土系耐熱素地の熱膨張特性”。三重県工業研究所研究報告, No.36, p99-103(2102)
- 2) 國枝勝利：“石灰長石質陶器の基礎研究”。三重県窯業試験場年報, vol.18, p5-20(1983)