

厨房用耐熱炆器の開発

長谷川龍三 星 幸二

Making Method of Oven Proof Stoneware
by

Ryuzo HASEGAWA and Koji HOSHI

朱泥茶器に続く厨房用品として、土味のある「常滑焼」の特色を備えた耐熱素地の開発を図った。素地は着色効果と成形性の面から、知多産山土を3～4割添加し、残りは耐熱性を持たせるため、ペタライト、コーディエライトとし、両者の比率を変化させた。焼成は1125～1250℃、25℃間隔、1時間保持、自然放冷で行った。試験体について性能試験を行い、耐熱性、焼結性を調べた。その結果、ペタライト系素地にはコーディエライトを、コーディエライト系素地にはペタライトを、それぞれ焼結剤として少量添加することにより、緻密な耐熱素地を得ることができた。今回開発した素地は、焼成温度幅がやや狭いが、適切な焼成管理により、耐熱性を備えた土ものの調の厨房用品を得ることができる。

1. ま え が き

常滑地区の厨房用品は、朱泥茶器に代表されているが、これに続くものとして耐熱製品の進出が望まれている。既に、現在若干数の企業が、これに着手しているが、コスト、性能面において検討の余地を残している。

素地に耐熱性を持たせる一つの大きな因子は、素地の熱膨脹を小さくすることである。この点において、在来のリシア系素地、コーディエライト系素地は、両者ともこの条件を満足しているが、焼き締りに点があり、1200℃前後の焼成では、多孔素地となり、厨房用としては問題がある。

そのため、ここではペタライトとコーディエライトの相互効果による焼結性の改善を検討した。また、在来素地はその成形性を木節粘土、蛙目粘土等に依存しているが、それに代り、数パーセントの鉄分を含む本地区産の山土を用い、土味のある「常滑焼」の特色を備えた耐熱素地の開発を図った。

2. 試 験 方 法

2. 1 使用原料

ペタライト リチウム源として、市販の粉末ペタライト(#200)を用いた。主な鉱物組成は、ペタライト、 α -石英、曹長石である。

コーディエライト 市販合成コーディエライトを、ボールミルで湿式粉碎し、200 meshふるい

通過物を用いた。構成鉱物は、ほとんどがコーディエライトである。

山 土 常滑市苅屋字六本松地内に産する足狭間池北粘土を、水簸処理し10 μ m以上の粗粒を除去し使用した。原土および精製物の化学組成は表1のとおりである。

表1 山土(足狭間池北粘土)の化学組成 (%)

山 土	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.Loss
原 土	65.7	17.0	6.33	0.70	0.16	0.72	0.96	2.76	5.70
精製物	63.6	18.6	5.96	0.76	0.14	0.84	0.71	2.82	6.47

2. 2 試験体の調製

2. 2. 1 試験体の組成

組成の異ったペタライト系素地、コーディエライト系素地を約30種類調製し、試験に供した。前者は耐熱性をペタライトに求め、コーディエライトを焼結剤として用いた。後者は逆に、コーディエライトの耐熱性を生かし、ペタライトを焼結剤とした。いずれの組成に対しても、着色効果と成形性の面から、3～4割の山土を配合した。

2. 2. 2 試験体の作成

上記の組成の各調合物を、ライカイ機で混合の

後、約 8.5%の水分を加え、300kg f /cm²の成形圧でプレス成形し、それを1125～1250℃の間の6段階の温度で焼成した。なお一部試験体については、練土による石膏型成形による試験も行った。

2. 3 性能試験と判定

2. 3. 1 吸水試験

試験体の焼結度を判定するため、3時間煮沸法による吸水率測定を行った。厨房用品としての用途から、吸水率10%以下のものを合格とした。

2. 3. 2 急熱急冷試験

耐熱性を判定する手段として、400℃空気浴中60分間加熱、15℃水冷10分間、室温空冷50分間を1サイクルとする急熱急冷試験を行った。1サイクル毎に亀裂発生の有無を調べ、10回以上耐えるものを合格とした。

2. 3. 3 熱膨脹試験

耐熱性を支配する主要な因子として、素地の熱膨脹を調べた。測定は、押棒式熱膨脹計を用い、昇温速度4℃/minとし、20℃から1000℃までの線熱膨脹係数を算出した。

2. 3. 4 X線回折

焼成素地の構成鉱物を調べるため、X線回折を行った。

2. 3. 5 その他の試験

その他必要に応じて、乾燥収縮率、焼成収縮率、

見掛気孔率、見掛比重、焼成曲げ強さ、弾性率等を測定した。

3. 試験結果と考察

3. 1 焼結性

3. 1. 1 ペタライトーコーディエライト系素地の焼結

山土の配合量を30%および40%とし、残りをペタライトとコーディエライトとし、その配合量を10%毎に変えて作成した試験体の吸水率の測定結果を、それぞれ図1—(1)、(2)に示す。

図1—(1)、(2)から、全体的には山土30%配合の方が高い吸水率をしている。山土30%の場合は、コーディエライト配合量の増加に伴って、吸水率が低下する。山土40%の場合は、コーディエライトとペタライトの配合比率がほぼ同程度の組成の時、吸水率は最も低下する。しかしその付近の組成領域のものは、焼成温度幅が狭く、わずかの温度変化で素地が溶化変形を起す危険性がある。

3. 1. 2 ペタライト系素地におけるコーディエライトの焼結効果

前項で、ペタライトを主体とした素地は、焼成温度幅が比較的広く、コーディエライトの添加は、焼結に良好な結果をまねくことが分った。そこで、ペタライト70%、山土30%の素地および、ペタラ

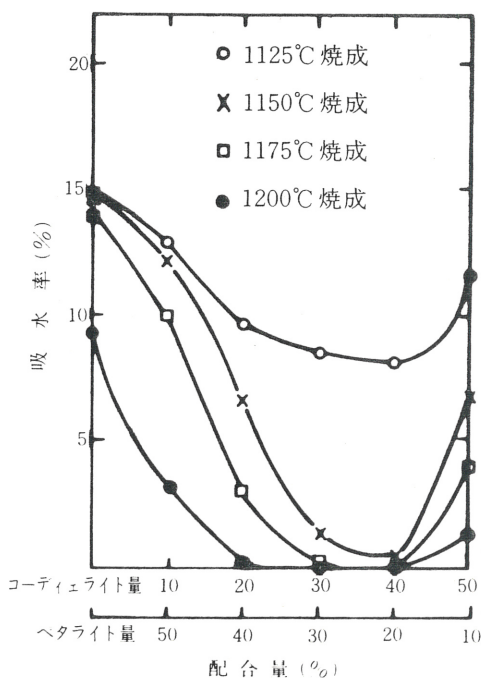
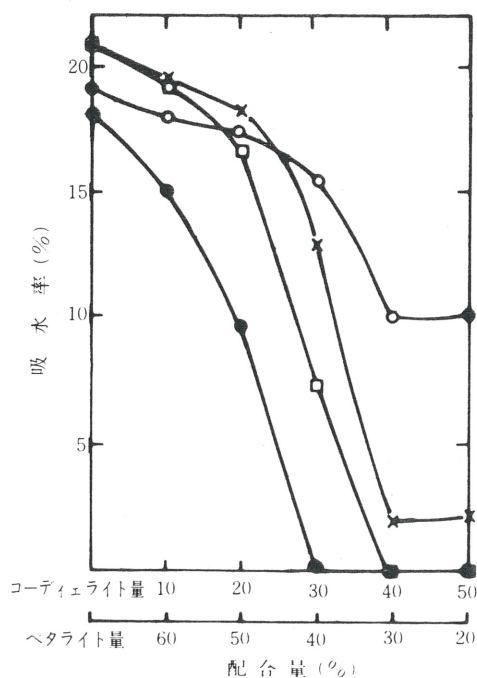


図1 各焼成温度におけるペタライトーコーディエライト系素地の吸水率

1—(1) 山土 30%素地

1—(2) 山土 40%素地

イト60%, 山土40%の素地に、コーディエライトをそれぞれ0~20%まで段階的に添加したものについて、各焼成温度における吸水率を調べた。結果を図2-(1), (2)に示す。

図2-(1), (2)は、各組成ともほぼ類似の傾向で

あることを示している。しかし山土40%の場合は、約1200℃以上の焼成温度で吸水率が10%以下になるが、山土30%の場合は1200℃の焼成温度では、やや不足するようである。

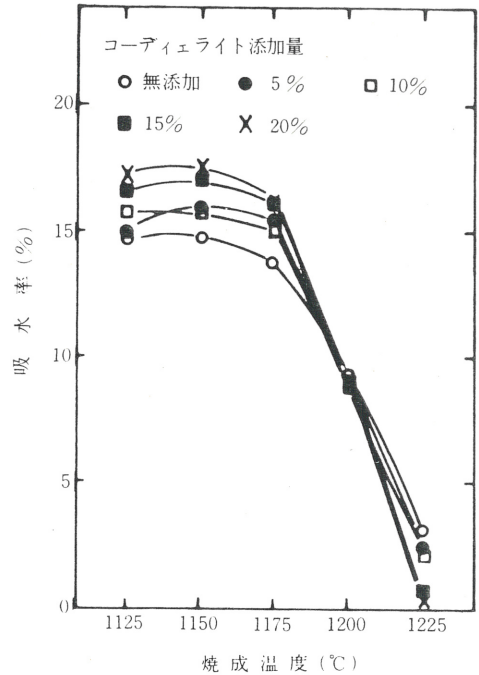
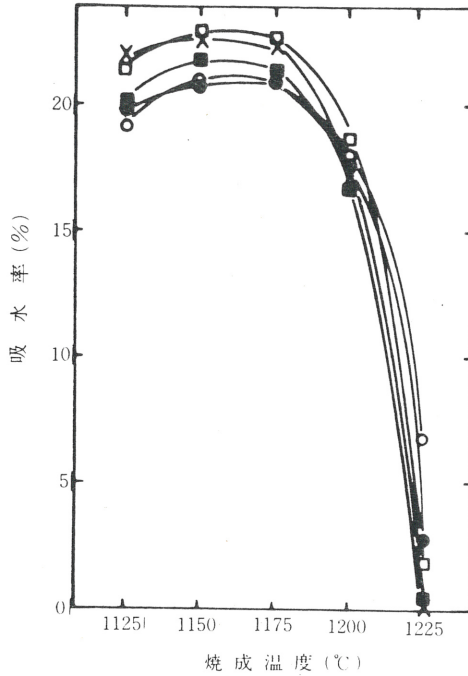


図2 ペタライト系素地の焼結に及ぼすコーディエライトの添加効果と焼成温度の影響
2-(1) 山土 30%素地 2-(2) 山土 40%素地

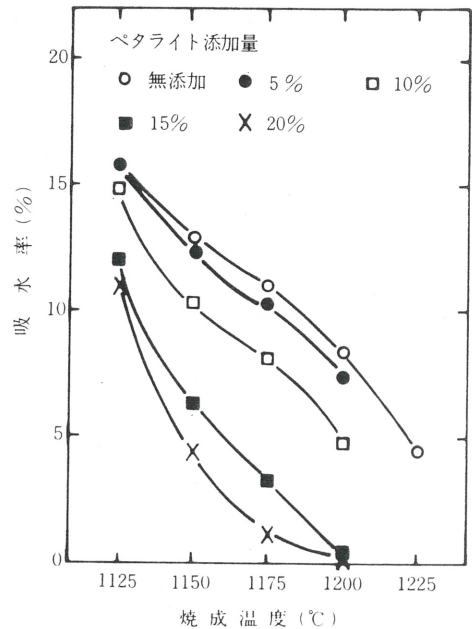
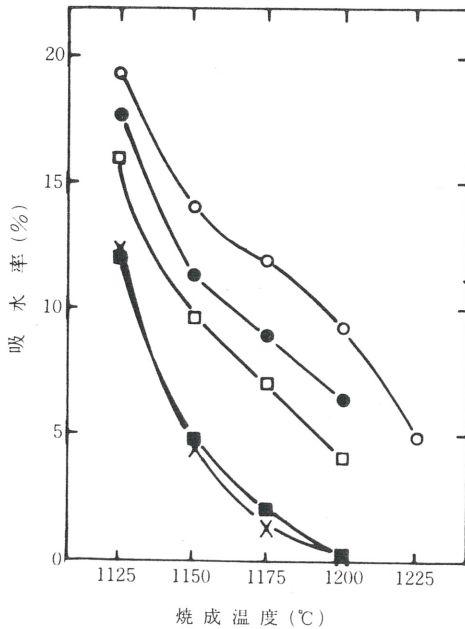


図3 コーディエライト系素地の焼結に及ぼすペタライトの添加効果と焼成温度の影響
3-(1) 山土 30%素地 3-(2) 山土 40%素地

3. 1. 3 コーディエライト系素地における ペタライトの焼結効果

コーディエライト系素地に少量のペタライトを添加すると、その焼結が著しく進行することが、3.1.1項で分った。そこでコーディエライト70%、山土30%の素地およびコーディエライト60%、山土40%の素地に、それぞれペタライトを0~20%添加し、その焼結効果を調べた。図3—(1), (2)に結果を示す。

いずれの場合も、ペタライトが添加されるに従って、吸水率は低下する。ペタライトを10%前後添加したものは、1150℃以上の焼成で目的とする吸水率の素地が得られる。なお、ペタライト添加量が15%以上になると、焼成温度幅が狭くなる。

3. 2 耐 熱 性

耐熱性を判定するため、急熱急冷試験を行った。その中から代表的な試験例として、ペタライト—コーディエライト系素地1200℃焼成体の試験結果を表2に示す。

表2 ペタライト—コーディエライト系素地の耐熱性

素地組成 %	コーディエライト	0	10	20	30	40	50
	ペタライト	70	60	50	40	30	20
	山 土	30	30	30	30	30	30
耐熱回数 (回数)		10<	10<	10<	7	6	7

表2は、山土を30%とし残りをコーディエライトとペタライトで置換したときの状況である。表は、ペタライト量の多い領域のものが耐熱性に優れ、コーディエライトは悪影響を与えることを示している。しかしながらペタライト含有量が多い組成のものは、実は1200℃焼成で吸水率が10%を越えているので、耐熱性は確かに良好であるが、厨房用素地としては不適當である。またコーディエライト量が多いものは、吸水率がほとんどなく、多量のガラス相が生成し、これが著しく耐熱性を下げたと考えられる。

以上の結果から、ペタライト—コーディエライト系では、その組成についてももう少し詳細な検討が必要となる。そこで、耐熱性に優れたペタライト系素地に、コーディエライトを少量ずつ添加し、その耐熱性を調べた。素地は吸水率が8%前後に焼結する組成として、ペタライト60%、山土40%のものをを選び、これにコーディエライトを0~20%添加し、1200℃焼成して作成した。これらについて行った急熱急冷試験の結果を表3に示す。い

ずれも良好な耐熱性を示している。

表3 ペタライト系素地の耐熱性

素地組成 %	ペタライト	60	60	60	60	60
	山 土	40	40	40	40	40
	コーディエライト	0	5	10	15	20
耐熱回数 (回数)		10<	10<	10<	10<	10<

次にコーディエライト系素地の耐熱性を調べるため、コーディエライト60%、山土40%の組成にペタライトを0~20%まで段階的に加え、同じく1200℃焼成した素地について急熱急冷試験を行った。結果を表4に示す。

表4 コーディエライト系素地の耐熱性

素地組成 %	コーディエライト	60	60	60	60	60
	山 土	40	40	40	40	40
	ペタライト	0	5	10	15	20
耐熱回数 (回数)		10<	10<	10<	6	5

ペタライト添加量10%以下のものは、良好な耐熱性を示している。たとえば、ペタライト10%のものは、吸水率4.7%で、これらは目的に合致している。なお、ペタライト量を10%以上にすると素地は溶化の傾向にあり、耐熱性も表4に示すように非常に悪くなっている。

3. 3 熱 膨 脹

山土を30%配合したペタライト—コーディエライト系1200℃焼成素地の20℃から1000℃における熱膨脹係数の測定結果を図4に示す。

ペタライト配合量の多いものは、熱膨脹係数が小さく、ペタライトとコーディエライトが、ほぼ同量のものは、熱膨脹係数が大きくなる。しかし、さらにコーディエライト量を増し、ペタライト量を減らすと、また熱膨脹係数が小さくなる。

ここで、前項の急熱急冷試験において、良好な結果を示したものは、殆んど小さな熱膨脹係数を示している。

次に、山土40%、ペタライト60%のペタライト系素地に、コーディエライトを0~20%添加し、熱膨脹試験を行ったが、熱膨脹係数は、いずれもほぼ $3.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、あまり変らない。また山土40%、コーディエライト60%のコーディエライト系素地に、ペタライトを0~20%添加したときの熱膨脹係数は、いずれも、ほぼ 3.3×10^{-6}

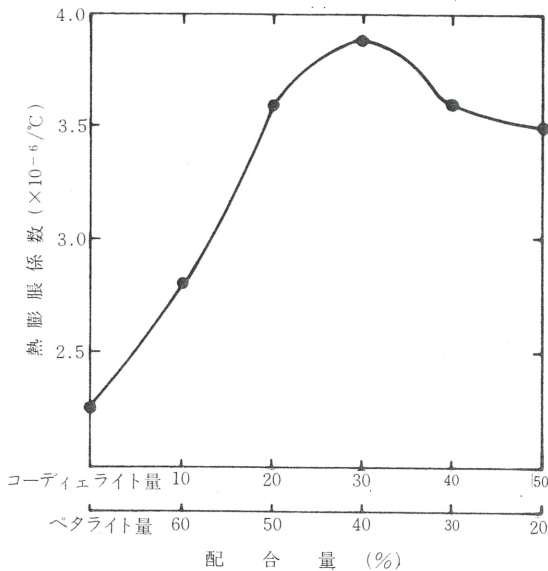


図4 ペタライトーコーディエライト系素地の熱膨脹係数

／℃であった。

3. 4 X線回折

ペタライト60%，山土40%の組成に，コーディエライトを20%添加した素地についてX線回折を行い，焼成温度と生成鉱物について調べた。表5に最強線の強度比を示した。

表5 構成鉱物のX線強度

焼成温度(°C)	β-スポンジメン	コーディエライト	ムライト	α-石英
1150	27	4.6	0.4	6.9
1175	31	4.5	0.5	6.2
1200	32	4.4	0.6	6.0
1225	47	3.9	0.7	4.0
1250	53	1.9	2.0	2.4

焼成温度が高くなるにつれて，β-スポンジメンの生成が促進され，耐熱性が向上していく様子がうかがえる。1225℃を越えるあたりからは，あらかじめ合成して添加しておいたコーディエライトが溶け，ガラス相になるので，あまり高い温度で焼成することは，耐熱性の上から好ましいことではない。焼成温度の上昇とともに，ガラス相の生成が促進されていく傾向は，α-石英のX線強度の低下からもうかがえる。これらのことから，1200℃付近の焼成が素地に耐熱性を付加するのに望ましい温度であることが，X線回折の結果から

も分る。なお，1250℃焼成で，吸水率が急速に低下しているのは，ガラス相の生成によるものであり，常温強度はムライトの生成により大きくなる。

4. 試 作

4. 1 素 地

今までの試験で，吸水率が10%以下であること，急熱急冷試験に合格すること等の条件を満足するものの中から，代表的素地による製品試作を行った。試作品は土鍋で，ペタライトを主体とするもの，およびコーディエライトを主体とするものの2種類とした。この場合，成形性も重視されるので，山土の配合量は30%以上とし，さらに炆器素地としての素地味，呈色等をも考慮に入れ選定した。そのため今回の試験の中で，機能的に最も優れたものという訳ではないが，実用上は十分な性能があると考ええる。

素地の試作条件は，次のとおりである。

- ① 組成 表6のとおり。
- ② 成形 手ろくろ成形
- ③ 焼成 1200℃電気炉

表6 試作素地の調合割合 (%)

原 料 名	ペタライト素地	コーディエライト素地
ペ タ ラ イ ト	50	9
コーディエライト	17	55
山 土	33	36

4. 2 釉 薬

試作素地は，吸水率を小さく選んでいるので，本来，釉薬を掛けなくても実用上問題はないが，厨房用品としての衛生面あるいは，美観等の商品効果から，施釉した試作品も作った。釉薬としては，素地の熱膨脹係数を合わせ，低膨脹フリットを使用し調製した。若干数の試験の結果から，試作品には，次の釉調合を用いた。

低膨脹フリット	30%
ペタライト	60%
蛙目粘土	10%

4. 3 製品性能

試作品の素地の性能についての検査結果は表7のとおりである。

表7 試作品の性能

素地の種類	吸水率 %	気孔率 %	見掛比重	かさ比重	焼成収縮率 %	曲げ強さ (kgf/cm ²)	弾性率 ($\times 10^3$ kgf/cm ²)	熱膨張係数 (at 1000°C) ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)
ペタライト素地	0.06	0.13	2.10	2.10	5.66	331	532	3.35
コーディエライト素地	0.06	0.14	2.31	2.31	9.75	396	842	3.98

5. む す び

ペタライト素地の焼結にコーディエライトを、コーディエライト素地の焼結にペタライトをそれぞれ焼結剤として少量添加することにより、緻密な耐熱素地を得ることができた。

山土の使用については、地元の原料で、素地に成形性と着色効果を与えるため配合したが、山土

中の鉄分は、素地の熱膨張係数を大きくする。しかし、ここでは、水簾により粗粒石英を除去したので、耐熱性はあまり阻害されなかった。

今回開発した素地は、焼成温度幅がやや狭いきらいもあるが、適切な焼成管理により、耐熱性を備えた土ものの調の厨房用品が得られる。