

土鍋用新素材の開発

陶磁器科 梶原秀志、河野将明、山口英次

要 約

土鍋の原料として一般的に使用されているペタライトの代替品としてコーディエライトを合成する条件について検討を行った。次に、合成したコーディエライトと粘土の配合割合を変化させて試験体を作製後、1260℃から1300℃の範囲で焼成し、新素材の開発を試みた。最後に、開発した素材を用いて土鍋の試作を行った。その結果、タルク仮焼物とマグネサイトおよびニュージーランドカオリンをコーディエライトの理論組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) のモル比で配合し、1300℃以上で焼成した条件において、熱膨張係数はペタライトと同じ程度の値を示した。1300℃で合成したコーディエライトを40wt%から60wt%の割合で粘土と配合し、1260℃から1300℃で焼成した素材は、熱衝撃強さが600℃以上であることを確認できた。また、コーディエライト40wt%配合で1260℃焼成により土鍋を試作することができた。

キーワード：土鍋、ペタライト、コーディエライト

1. はじめに

1950年代にペタライトを用いた土鍋が開発されて以来¹⁾、陶磁器製の加熱調理用容器は身近なものになっている。近年は、オール電化住宅の急速な普及に伴うIH対応型土鍋の需要が増加するとともに、直火用においても炊飯土鍋や蒸し調理用土鍋などの新製品が開発され、土鍋の需要は拡大傾向にある。しかし、土鍋の主要原料であるペタライトの大部分はジンバブエ国で産出され、近年は同国のインフレの影響で価格の高騰が続いている。このような状況により、陶磁器業界からは安価な土鍋用原料が求められている。そこで本研究では、ペタライトの代替品として低膨張材料であるコーディエライト²⁾に着目し、土鍋用新素材の開発を目的に行った。目標とする合成コーディエライト

の熱膨張係数は、ペタライトと同じ $1.0 \sim 1.9 \times 10^{-6}$ (室温~600℃) とした。また、土鍋用素材の熱衝撃強さは、土鍋が200Vで2kW以上のIH調理器に対応できるようにするため、600℃以上とした。この素材を開発することで、土鍋製造業者の経営を安定化させることが期待できる。

2. 実験方法

2.1 コーディエライトの合成試験

試験に用いた原料は、MgO源としてタルク仮焼物とマグネサイトを使用し、 Al_2O_3 源としてニュージーランドカオリンを使用した。これら原料の化学分析値を表1に示す。

表1 コーディエライト合成試験用原料の化学組成 (wt%)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	LOI
タルク仮焼物	64.80	0.16	0.07	2.22	32.39	0.10	0.01	0.01	0.34
マグネサイト	0.46	0.42	0.26	0.88	46.19	—	—	—	51.78
ニュージーランドカオリン	50.65	36.24	0.29	0.01	0.04	0.08	0.06	0.07	12.56

タルク仮焼物と炭酸マグネシウムは、それぞれポットミルで48時間湿式粉碎を行い、ニュージールランドカオリンは、3時間湿式粉碎を行った。各原料スラリーの配合割合は、コーディエライトの理論組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) のモル比から算出した。算出して求めた量の各スラリーをビーカーに入れ、攪拌混合した後、110℃で乾燥させた。これを乳鉢で粉碎し、目開き0.5mmの篩を通過させ、粉体にした。この粉体10gに水を10wt%外割で添加し、混合した後、ハンドプレス機を用いて、直径が32mm、厚さ6mmの円板を荷重5tで成形した。成形した円板の焼成は、電気炉により1260℃から20℃の間隔で1340℃まで行った。昇温速度は2℃/minとし、最高温度保持時間は1時間の条件で行なった。焼成した円板は、分光測色計による白色度の測定と、粉末X線解析(XRD)による結晶相の同定および熱膨張計による熱膨張係数の測定を行った。

2.2 土鍋用新素材の開発

土鍋用新素材の開発に用いた低膨張性原料は、タルク仮焼物とマグネサイトおよびニュージールランドカオリンを前述の配合割合で混合、粉碎後、乾燥させた粉末をローラーハースキルン（以下、RHKと表記）により1300℃で焼成して得られた合成コーディエライトを用いた。これに、表2に示した化学組成の本山蛙目粘土および中国セリサイトを配合して試験を行った。合成したコーディエライトは、自動乳鉢で粉碎し、 $-300\mu\text{m}$ 、 $-212\mu\text{m}$ 、 $-150\mu\text{m}$ 、 $-125\mu\text{m}$ の4種類に粒度を調整した後、表3に示した条件で粘土を配合した。

蛙目粘土750gと中国セリサイト250g、合計1kg

表2 土鍋用新素材の開発に用いた粘土の化学組成 (wt%)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	LOI
本山蛙目粘土	48.73	34.57	1.37	0.17	0.26	1.08	0.10	0.55	12.57
中国セリサイト	51.70	35.44	0.35	0.18	0.27	8.47	1.56	0.82	4.88

表3 合成コーディエライトと粘土の配合割合(wt%)

No.	合成コーディエライト	蛙目粘土	中国セリサイト
1	40.0	45.0	15.0
2	50.0	37.5	12.5
3	60.0	30.0	10.0

に対し、分散剤として珪酸ソーダを0.3wt%を添加し、含水率が40wt%になるよう水を加えた後、ポットミルで3時間ミリングを行い、スラリーを調整した。このスラリーに合成コーディエライトを加えた後、攪拌混合して鋳込み用泥漿を作製した。この時、合成コーディエライトの配合量の増加量に併せて、水を加えて泥漿の流動性を調整した。調整した泥漿を石膏型に流し込み、直径10mm、長さ80mmの円柱と縦75mm×横13mm×厚3mmの板を成形した。成形体の焼成は、電気炉により1260℃、1280℃、1300℃で行った。この時の昇温速度は2℃/min、最高温度保持時間は1時間の条件で行なった。焼成した試験体は、吸水率、嵩比重、3点曲げ強度、熱膨張係数の測定と熱衝撃試験および粉末X線回折による結晶相の同定を行った。

2.3 土鍋の試作

土鍋の試作に用いた原料は、RHKで合成したコーディエライトをボールミルで125μm以下になるまで粉碎後、表3に示したNo1の配合割合で粘土を加え、原料に対し80wt%の水と共に3時間ミリングを行い、スラリーを作製した。スラリーはフィルタープレス機で脱水し、含水率が22%になるよう調整をした後、真空土練機で直径が10cmの真空土練陶土を作製した。この陶土を用いてローラマシンにより直径22cmの鍋を成形した。これを室温で乾燥させ、表面仕上げをした後、スプレー法で低膨張釉を施釉した。施釉品は、電気炉により昇温速度2℃/min、1260℃で1時間保持した条件で焼成し、土鍋を試作した。

3. 結果および考察

3.1 コーディエライトの合成

原料をコーディエライトの理論組成のモル比で配合した成形体の各温度におけるXRDパターンを図1に、熱膨張係数を図2に示す。1260℃から1340℃までの焼成温度範囲において、コーディエライト以外の結晶は検出されず、焼成温度が高くなるに従いコーディエライトのピークが高くなっていった。一方、熱膨張係数は焼成温度が高くなるに従い低い値を示し、1300℃と低い焼成温度でも土鍋用原料としての目標値である熱膨張係数が 1.9×10^{-6} (室温～600℃) 以下であることが確認された。また、

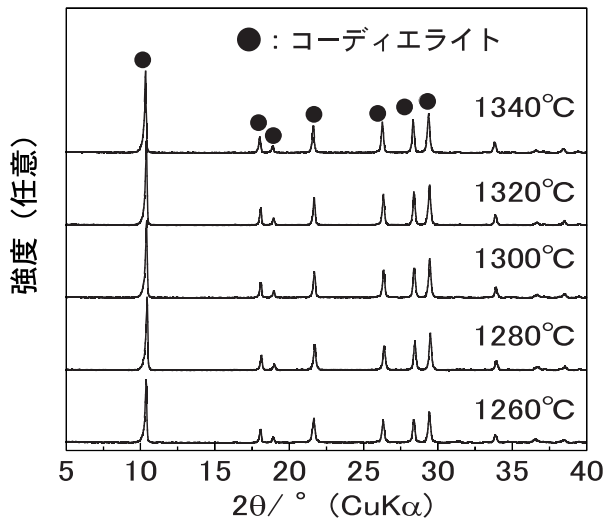


図1 各温度で焼成した試験体のXRDパターン

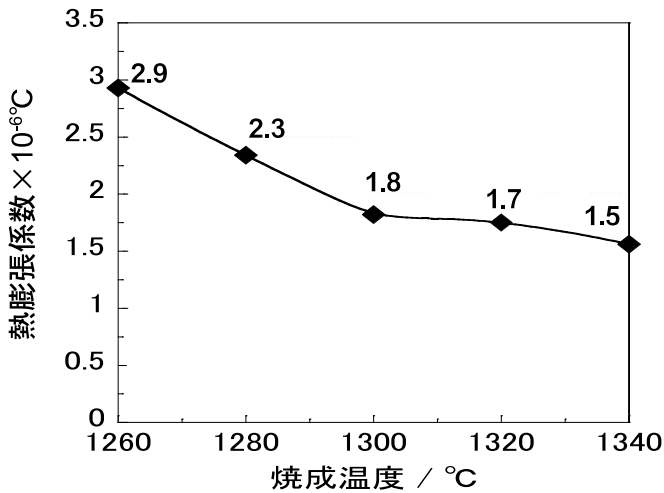


図2 各温度で焼成した試験体の熱膨張係数

1300℃で合成したコーディエライトは、図3に示したとおりペタライトと同じ外観を示し、表4に示した分光測色計による白色度の測定結果では、L*の値がペタライトの85.02に対し、92.06の高い数値を示し、ペタライトより白い素材であることが確認された。これらのことより、今回合成したコーディエライトは、土鍋用原料として、ペタライト代替品になり得ることが確認された。

3.2 土鍋用新素材の開発

125μm以下の合成コーディエライトを用いて、粘土との配合割合および焼成温度を変化させた試験体の熱膨張係数の測定結果を表5に示す。表に示し



図3 ペタライト(右)と合成コーディエライト(左)

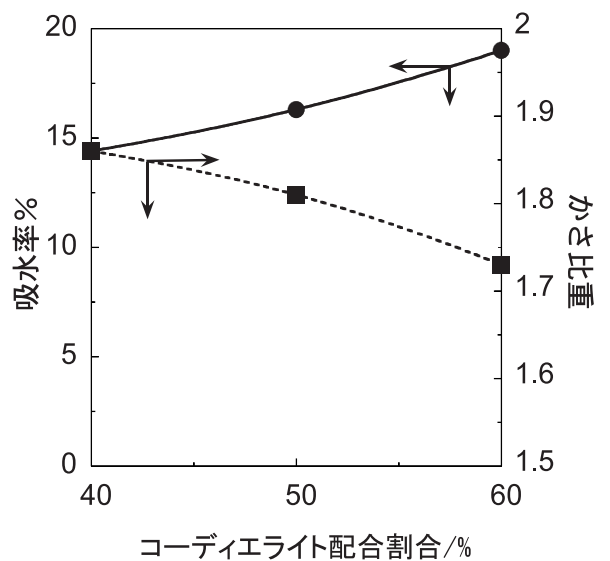


図4 コーディエライトの配合割合と吸水率かさ比重の関係

たとおり、合成コーディエライトの配合割合が増加するに伴い、熱膨張係数は低い値を示す傾向であったが、その差は 0.4×10^{-6} (室温~600℃) の低い値であった。一方、合成コーディエライトの配合割合が40%の場合、焼成温度が高くなるのに伴い熱膨張係数は高くなる傾向を示したが、他の配合割合ではその傾向は認められなかった。

表4 分光測色計による白色度の測定結果

	L*	a*	b*
ペタライト	85.08	0.08	1.85
合成コーディエライト	92.06	-0.38	2.14

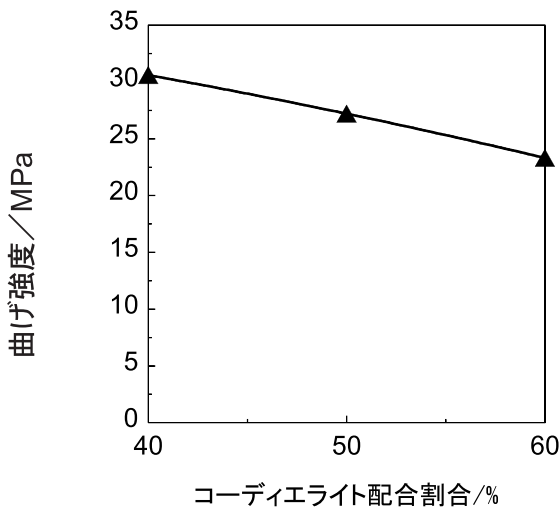


図5 コーディエライトの配合割合と曲げ強度の関係

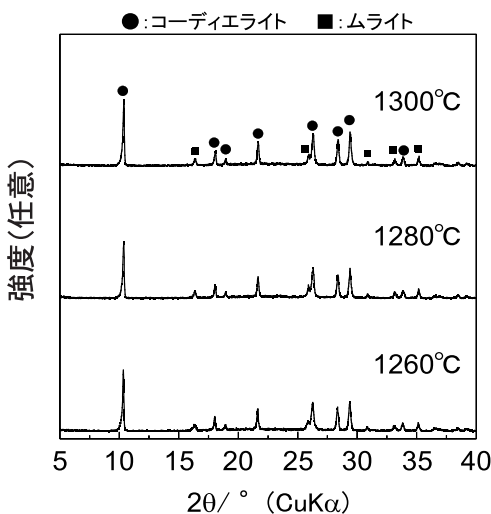


図6 各温度で焼成した試験体のXRDパターン

次に1300℃で焼成した同じ試験体の吸水率、かさ比重の測定結果を図4に示し、曲げ強度の測定結果を図5に示す。合成コーディエライトの配合割合が40wt%から60wt%に増加するに伴い、吸水率は14.6%から19.0%に増加する傾向となった。一方、かさ比重は1.86から1.73に低下し、3点曲げ強度も30.6MPaから23.3MPaに低下する傾向であった。

表5 コーディエライトの配合割合と焼成温度を変化させた試験体の熱膨張係数の測定結果

合成コーディエライトの配合割合	1260℃	1280℃	1300℃
40%	3.22	3.30	3.40
50%	3.23	3.19	3.21
60%	3.02	2.98	3.01



図7 温度差600℃の熱衝撃試験後の試験体表面拡大写真(×175)



図8 試作した土鍋

これらの値は、一般に市販されている土鍋の値(30MPa³)と同等であることが確認された。また、図6に示した各温度で焼成した試験体のXRDパターンでは、コーディエライトとムライトの結晶が認められ、それ以外の結晶は認められなかった。合成コーディエライトの配合割合が40wt%から60wt%の円柱状の成形体を1260℃、1280℃、1280℃で焼成した後、研磨加工して角柱にした試験体を600℃の温度差で熱衝撃試験を行い、亀裂の有無をデジタルマイクロスコープで確認した。

その結果、図7に示すとおり、亀裂が発生していないことが確認された。このことは、土鍋に食材が焦げ付いた状態で調理した場合でも、鍋の破損を防止できる素材として製品化ができることを示唆している。

3.3 土鍋の試作

1300℃設定のRHKで合成したコーディエライト40wt%に対し、蛙目粘土45wt%、中国セリサイト15wt%を配合した条件で作製した陶土を用いて土鍋を成形後、施釉して1260℃で焼成を行い、図8に示す土鍋を試作することができた。試作した土鍋を600℃で熱衝撃試験をした結果、亀裂の発生がないことが確認された。

4. まとめ

土鍋の原料として一般的に使用されているペタライトの代替品としてコーディエライトを合成する条件について検討を行った。その結果、タルク仮焼物とマグネサイトおよびニュージーランドカオリンをコーディエライトの理論組成(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)のモル比で配合し、1300℃以上で焼成した条件において、熱膨張係数はペタライトと同じ程度の低い値を示し、目的の低膨張性原料を合成することができた。

また、1300℃設定のRHKで合成したコーディエライト40wt%に対し、蛙目粘土45wt%、中国セリサイト15wt%を配合した条件で土鍋を成形後、施釉して1260℃で焼成することにより、600℃以上の熱衝撃強さがある土鍋を試作することができた。

参考文献

- 1) 伊藤隆、セラミックス、44(3)、p.199(2009).
- 2) 素木洋一、セラミックス手帳、技報堂出版、p.496.
- 3) 國枝勝利、セラミックス、29(7)、p.571(1994).