

2) 一般磁器の耐熱性向上に関する研究

蒲 地 伸 明

電子レンジによる磁器の加熱試験を行い温度上昇の様子を調査した結果、電子レンジ加熱により磁器は不均一に加熱されることが明らかになった。合成コーディエライトを調合した磁器素地の低熱膨張化試験では合成コーディエライトの添加により熱膨張は低下するものの耐熱性に関してはほとんど変化しないことが明らかとなった。また一般的な磁器の耐熱性に関する評価、コーディエライト磁器の試作などを行った。

1. はじめに

最近、電子レンジやオープンレンジ等の調理用家電製品は、広く普及し使用されている。また機能向上も目覚しく短時間とはいえ、電子レンジ出力1,000Wオープン温度300℃といった高出力の製品も発売されている。以前から家電メーカーは加熱容器として陶磁器を推奨していることが多く一般家庭でも加熱容器として陶磁器が普通に用いられている。陶磁器は高温で焼成され製品となるため耐熱性が高いと思われがちであり、事実緩やかな加熱冷却に関しては他の材料に比べ優れた耐熱性を示す。しかし一方で脆性材料であり急熱急冷の熱衝撃では破壊される場合がある。セラミックスの耐熱温度差は一般に次式で与えられる。^{1) 2)}

$$T_{max} = \{S \cdot (1 - \mu) / (E \cdot \alpha)\} \cdot f(\Delta T) \quad - (1)$$

S = 強度

μ = ポアソン比

E = ヤング率

α = 線熱膨張係数

上式における $f(\Delta T)$ は急熱急冷条件を示しピオ係数の関数である。

$$f(\Delta T) = m \cdot h / k \quad - (2)$$

m = 試料サイズ

h = 表面熱伝達係数

k = 熱伝導度

急熱急冷の条件下では(1)式の $f(\Delta T)$ は1と置換

できる。(1)式から明らかなように T_{max} を小さくすることにより T_{max} を大きくすることができる。そこで耐熱セラミックスにおいては耐熱性向上の手段として熱膨張を低くすることが広く行われている。しかしながら比較的、熱膨張の高い一般的な磁器素地において熱膨張の変化が耐熱性にどの程度影響するかは明確でない。

本研究では、まず電子レンジを用いた磁器の加熱試験および一般的な磁器の耐熱性に関する評価を行った。また合成コーディエライトによる磁器素地の低熱膨張化試験を行い耐熱性の評価を行った。さらにコーディエライト磁器の試作を行った。

2. 実験方法

2. 1 電子レンジによる加熱試験

電子レンジにより様々な磁器製品を加熱し加熱直後の様子をサーモビューアで観察した。加熱対象として磁器および、擬冷凍食品(冷凍物 30×55 mm 30 g 含水率75% をプラスチックトレイに入れたもの)を用いた。

2. 2 熱衝撃試験用試料作成

2. 2. 1 素地

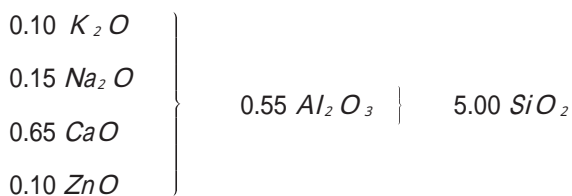
素地として天草撰中陶土のローラーマシン成形10.5cm丸皿(以後"AR")、圧力鋳込成形6.5cm角皿(以後"AP")、粘土-長石-珪石系陶土の圧

力鑄込 5 cm角陶板（以後“KP”）をそれぞれ900 で焼成したものを作成した。1300 還元焼成における焼成体の平均線膨張係数（700 ）はそれぞれ $7.4(\times 10^{-6}/K)$ 、 $7.5(\times 10^{-6}/K)$ 、 $6.5(\times 10^{-6}/K)$ であった。

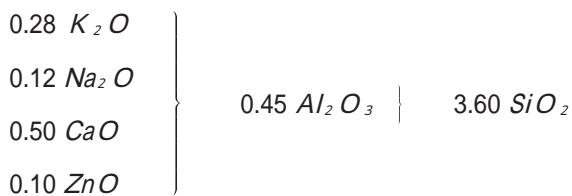
2. 2. 2 釉 薬

釉薬は原料に益田長石、インドソーダ長石、石灰、珪石、マレーシアカオリン、亜鉛華を用い、S50釉とS70釉の2つを調整した。2つのゼーゲル式を次に示す。

S50釉



S70釉



上記ゼーゲル式になるように調合した原料粉末10 kgに水10kgを加え20kgボールミルにより8時間、粉碎混合を行った。粉碎混合終了後200目の篩を通し、さらに含水率を調整し濃度を39ボーム度に整え基礎釉とした。完成したS50釉、S70釉を表1の容量割合で混合することによりさらに3つの

表1 各釉の混合割合と700℃平均線膨張係数

釉薬名	S50	S55	S60	S65	S70
S50混合%	100	75	50	25	0
S70混合%	0	25	50	75	100
平均線膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	5.20	5.51	6.03	6.47	7.05

釉薬を調整した。それぞれの釉薬の1300 還元焼成における平均線膨張係数（700 ）を表1に合わせて示す。

2. 2. 3 焼 成

2.2.1によって作成した素地に2.2.2の釉薬を施釉したのち焼成を行った。

焼成は0.2m³ガス炉を用い1300 12時間の設定で行った。900 から雰囲気濃度 - 2%O₂の還元雰囲気とし火止めはゼーゲルコーンSK10完倒目視確認によって判断した。

2. 3 合成コーディエライト添加素地の試作

一般的な磁器と同様な手順で簡便に低熱膨張素地を作成する方法として一般的な陶土の珪石を合成コーディエライトで置換した。表2の調合割合で含水率28%になるように水と解膠剤を加えポットミルにより泥漿を調整した。これらの泥漿を真空脱気後、鑄込成形し成形体を作成した。乾燥後2.2.3の焼成により試料を得た。

2. 4 コーディエライト磁器の試作

1300 焼成用コーディエライト磁器の試作を行った。原料として、ニュージーランドカオリン、蛙目粘土、焼タルク、合成コーディエライト、ペタライト、益田長石を用いた。各原料を所定の調合割合となるように秤量し、解膠剤、水と共にポットミルで混合することにより含水率28%の泥漿を得た。泥漿を真空脱気後、鑄込成形し成形体を作

表2 合成コーディエライト添加素地の調合割合

試料名	T1	T2	T3	T4	T5
蛙目粘土	10	10	10	10	10
NZカオリン	30	30	30	30	30
珪石	35	30	25	20	20
合成コーディエライト	0	5	10	15	20
益田長石	25	25	25	25	20

成した。乾燥後、電気炉で1275、1300、1320の各温度まで4時間昇温15分保持のパターンで焼成を行った。

2. 5 熱衝撃試験

2.2、2.3および2.4によって作成した試料をあらかじめ所定の温度に加熱した恒温器に1時間以上保持したのち20℃の水中に投入し急冷した。冷却後、釉面および素地における欠点の有無を確認した。2.2、2.3により作成した試料に対する試験は加熱温度と冷却水との温度差120℃から開始し欠点がない場合は温度差を10℃ずつ大きくし最終的に全ての試料が破壊するまで行った。2.4により作成した試料に関しては温度差250℃、300℃、350℃の試験を行った。

3 結果と考察

3. 1 電子レンジによる加熱試験

3. 1. 1 使用形態と磁器の温度上昇

図1に500W電子レンジによる4分加熱試験のサーモビュア映像を示す。図1Aは磁器のみ、図1B、図1C、図1Dはそれぞれ擬冷凍食品を1個、2個、4個乗せた状態で加熱したものである。加熱に用いた試料は230mm-500gの洋皿で素地は粘土系³⁾のものである。多くの冷凍食品メーカーの推奨する加熱方法に従い擬冷凍食品は試料皿の

中央を避けできるだけ縁に近いところに置いた。なお加熱終了直後、図1B、図1C、図1Dの擬冷凍食品は沸騰状態であった。

図1Dから明らかなように擬冷凍食品を4つ乗せた加熱試験では試料の温度上昇は少なく温度勾配もほとんどない。擬冷凍食品が2つの場合、擬冷凍食品を置いた場所の温度が上昇しているのが判る(図1C)。これは沸騰状態にあった擬冷凍食品からの熱伝導によるものと考えられる。擬冷凍食品が1つの場合、擬冷凍食品を置いた場所と皿中央付近の2箇所温度上昇が観察される(図1B)。また擬冷凍食品を乗せてない図1Aにおいても皿中央部と高台の一部で温度上昇が観察される。図1A及び図1Bにおける洋皿中央部の温度上昇の原因を探るため、電子レンジ中に試料を入れない空焚きの状態で500W-4分加熱試験を行った。結果、ガラステーブル中央部温度はサーモビュア計測で113℃に上昇した。よって洋皿中央部の温度上昇は加熱したターンテーブル中央部からの輻射熱が原因と考えられる。ガラスプレート中央部の厚みは他の部分の倍程度あり、ガラスプレート中の厚みの差が温度上昇の要因となったと考えられる。図1Aで皿中央部に高台部分の加熱が観察されることも製品の厚みが温度上昇の要因であることを示している。

このように電子レンジ中に食品などの被加熱物

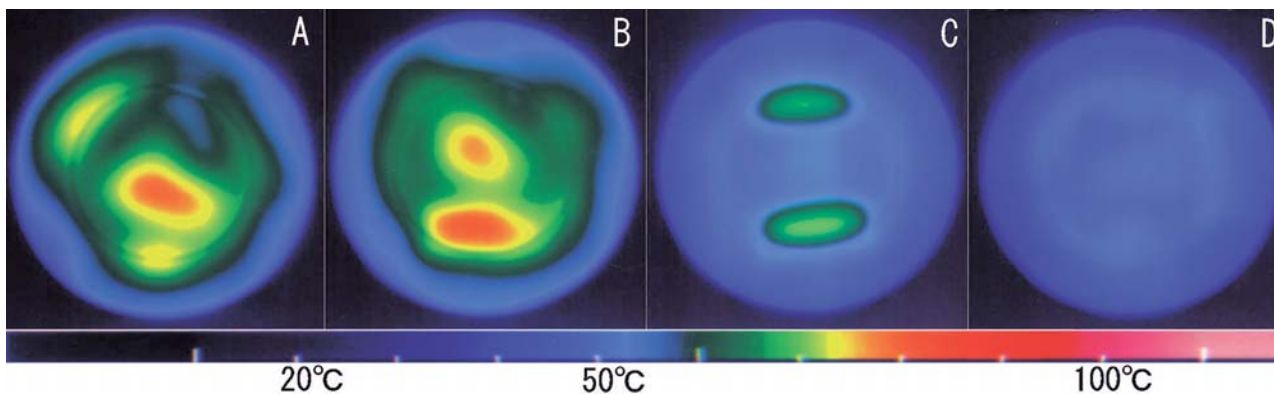


図1 被加熱物の個数変化による洋皿加熱状態の変化(電子レンジ500W4分加熱)

が少ない場合には本来加熱されにくいはずの磁器やガラスにも急激な温度上昇が生じることが確認された。

3. 1. 2 形状の違いによる温度上昇の変化

図2に電子レンジに試料のみを置きそれぞれ加熱した場合の加熱時間と試料の最高温度の関係を示す。試料は 230mm-500g 洋皿と 105mm-100g 小鉢の2種類を用いた。なおこの2種類の試料の陶土、釉薬は同じ物である。また3.1.1で明らかになったガラスプレートからの輻射熱による影響を除くために、試料はガラスプレートをはずした状態の金属製回転テーブル上に直接乗せた。グラフから明らかなように小鉢のほうが昇温速度が早く到達温度も高い。2つの試料は同じ陶土、釉薬から作られた磁器であることから密度はほぼ同じで

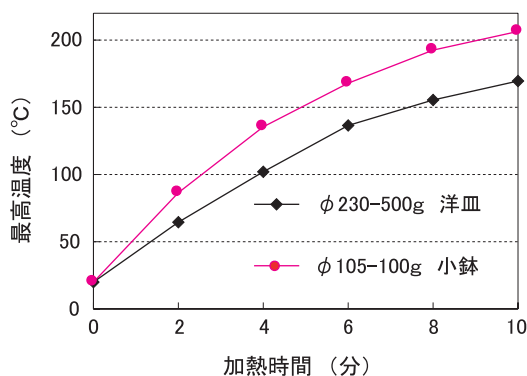


図2 加熱時間による温度上昇曲線

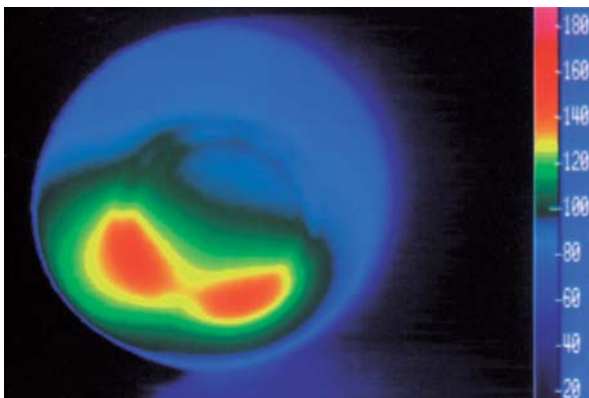


図3 小鉢500W-6分加熱時の温度分布

あり単純に2つの試料の重量比を体積比と考えることができる。すなわち小鉢の体積は洋皿の約1/5となる。そのため単位体積あたりのマイクロ波の吸収量は小鉢のほうが多くなり洋皿より加熱されたと考えられる。またいずれの試料、加熱時間においても最高温度は高台付近が示した。

図3に小鉢6分加熱時の様子を示す。図から明らかなように高温部は高台の一部に集中しており周囲との温度差も顕著である。高台はこの小鉢においてももっとも厚く、あらためて肉厚部が温度上昇を起こし易いことが確認された。このような製品内部からの加熱は加熱部分の膨張により、周囲に引張応力を発生させ破壊の原因となりうる。今回試験に用いた2試料は500W - 10分による試験でも破壊することはなかったが、これは縁部分の厚みが十分あり強度があったためと考えられる。縁部分が薄くつくられた製品では割れた例もあり注意が必要である。

3. 2 素地、釉薬の熱膨張と熱衝撃抵抗性の関係

表3に一般素地による熱衝撃試験の結果を示す。最も高い熱衝撃抵抗性はA R (天草陶土 - ローラーマシン成形) 素地が示している。しかしながら、釉の違いによる破壊温度の差はほとんどない。これはいずれの釉も熱膨張が素地のより小さいために釉面に圧縮応力がかかり釉面の熱衝撃抵抗性が向上していたこと、破壊源が無釉の高台部分であったために釉の圧縮応力による熱衝撃の緩和機構が有効に働かなかったためと考えられる。同じ天草陶土でも圧力鋳込成形品であるA P素地はA R素地に比べ熱衝撃による破壊温度は低い値を示した。これはA P素地は組織が不均一になり易い圧力鋳込みの素地であることに加え、A R素地よりも厚みがあったため熱衝撃試験時に素地内部と表面の温度差が大きくなったことが原因と考えられる。

また3種の釉薬の中ではG60釉が比較的高い耐熱温度を示しているがG50釉ではばらつきが大きく全体に素地と熱膨張の関係による耐熱性の変化ははっきりしない。なおA P素地においても破壊は全て無釉部分から発生した。

A R素地およびA R素地においては釉薬による耐熱性の変化は確認できなかったがK Pは釉薬の変化による耐熱性への影響が顕著に現れた。これはK P素地の平均線膨張係数が $6.5 \times 10^{-6}/K$ と天草素地に比べ低いために釉面にかかる応力が引張から圧縮まで変化したこと、形状に角、すなわち釉薬が薄くなった部分あり施釉部分からの破壊が発生し易かったことなどが原因と考えられる。釉面に引張応力がかかるG70釉が最も低い熱衝撃特性を示し、素地に熱膨張が最も近かったG65釉も温度差180 で全て破壊した。残りの試料も温度差200 で全て破壊しているが破壊形態には2種類あった。G60釉の全試料3点およびG55釉の2点は釉面の割れおよび裏面無釉部分の鑄込口からの素地破壊の2種類が発生しており、G55釉の残り1点とG50釉の全試料では釉面の割れは確認されず鑄込口を中心とした素地の破壊のみが観察さ

れた。このことから推察すると、割れの発生し易い鑄込口が施釉された試料であればK P素地とG50釉の組み合わせはさらに良い耐熱性が期待できる。

3. 3 コーディエライト添加素地の性質と熱衝撃特性 3. 3. 1 試作素地の性質

図4に2.3により試作した低熱膨張素地の200と700 における平均線熱膨張係数および嵩密度を示す。原料に合成コーディエライトを含まない試料T1のみ低い嵩密度を示しているが、T1は2.2.3の焼成条件では磁器化していないことが原因である。なお今回の焼成条件におけるT1の吸水率は3.8%であった。残りの試料T2～T5に関してはいずれも吸水率が0.15%以下であり磁器化していることが確認された。

図から明らかなように珪石と合成コーディエライトの置換量が増えるに従い平均線熱膨張係数は小さくなっている。単純に珪石と合成コーディエライトの置換のみを行っている試料T2～T4と比較した場合、700 における平均線熱膨張係数は $7.0 (\times 10^{-6}/K)$ から $5.5 (\times 10^{-6}/K)$ まで約20%

表3 素地、釉薬の熱膨張と熱衝撃耐性の関係

試料名		G50	G55	G60	G65	G70
A R	1	210	200	200	200	200
	2	210	200	200	220	200
	3	220	200	220	220	200
A P	1	160	×	190	×	160
	2	180	×	190	×	160
	3	190	×	190	×	170
K P	1	200	200	200	180	150
	2	200	200	200	180	170
	3	200	200	200	180	170

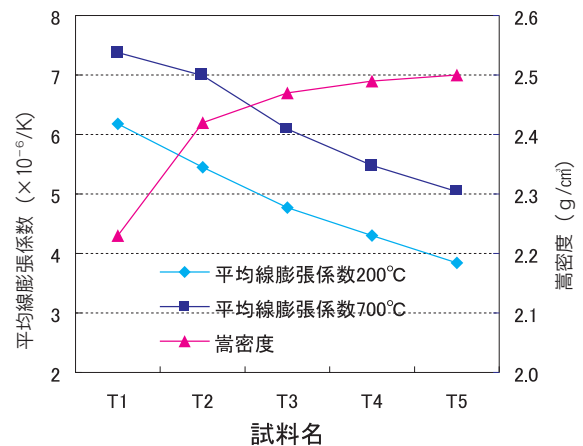


図4 試作素地の平均線膨張係数と嵩密度

低下した。焼成体におけるX線回折パターンを比較した結果、珪石-合成コーディエライト5%置換のT2ではコーディエライト相の確認はできなかったが、T3～T5では置換量が増えるに従い焼成後のコーディエライト相が増加することが確認された。T3～T5における焼成体の結晶相はムライト、石英、コーディエライトでありクリストバライト等の生成は確認できなかった。

図5に焼曲試験の結果を示す。合成コーディエライトの添加により焼腰の低下が懸念されたが珪石と合成コーディエライトの置換のみを行っているT2、T3、T4の比較でもほとんど変化はなかった。厳密には焼成温度別の吸水、高密度、焼下がり量を試験する必要があるが、今回の結果が

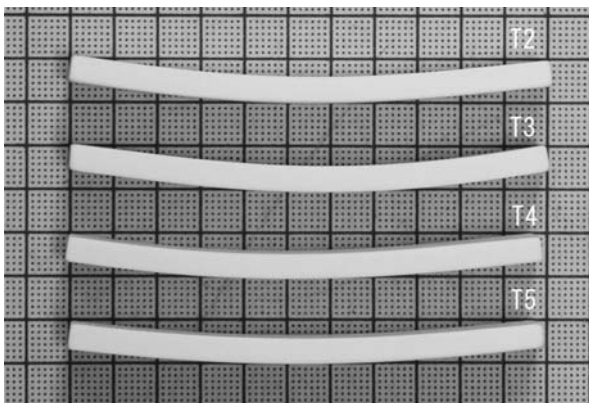


図5 焼曲試験結果

表4 合成コーディエライト添加素地の耐熱衝撃性
破壊温度 ()

	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5
1	200	170	180	180	180
2	200	170	180	180	180
3	200	170	180	180	180
4	200	170	160	180	180
5	200	170	160	180	190

ら推測すると、これら試作素地のSK10還元焼成における焼腰は普通磁器素地より強いようである。

3. 3. 2 試作素地の熱衝撃特性

表4にT1～T5の熱衝撃試験結果を示す。耐熱衝撃性をもっとも低いのは T=160 で破壊したT3の2点であるがこれは素地中に気孔が存在した影響であった。この2点を除くと磁器化した試料のうちT2のみが T=170 で全試料割れと他の試料よりも低い耐熱衝撃性となった。しかしながらT3からT5への熱膨張の変化においては200における平均線熱膨張係数が約20%低下しているにもかかわらず耐熱衝撃性の向上は確認できなかった。また吸水のあったT1は熱膨張が大きいものの T=200 の試験においても破

表5 コーディエライト磁器の特性と熱衝撃特性

試料名		C 1	C 9	C 13	C 16
調 合 割 合 %	畦目粘土	10	15	15	15
	NZカオリン	30	25	25	28
	焼タルク	20	20	20	20
	アルミナ	10	5	3	3
	合成コーディエライト	10	20	20	20
	ペタライト	20	15	17	0
	益田長石	0	0	0	14
平均線膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	350	1.56	1.38	1.40	1.61
	700	2.09	1.89	1.69	2.17
結 晶 相	Cordierite				
	PDF- 27-716	×	×		×
	Mullite				
	Corundum				
熱 衝 撃 試 験	250				
	300				
	350	×	×		×

壊しなかった。(1)式(2)式から判るように耐熱温度差を決める要素は様々であって、素地の熱膨張が低下しても必ずしも耐熱性の向上につながらないことが判る。

3. 4 コーティエライト磁器の特性と熱衝撃特性
表5にいくつかの試作陶土の配合割合と1320
焼成体の350、700における平均線熱膨張係数、
主な結晶相、熱衝撃試験結果を示す。いずれの試
料も吸水率はほとんどなく磁器化している。

ペタライトを融剤として用いた試料は低い熱膨
張係数を示し、特にC13はJIS2400における直火
用(高耐熱)規定である $T = 350$ の熱衝撃試験
もクリアした。ただし融剤としてペタライトを用
いた試料は原料調整方法や焼成条件の変化により
トリマイトが生成し易く管理が困難であった。ト
リジマイトは使用温度帯である150 ~ 200にお
いて異常膨張を示し、素地の耐熱衝撃性を著しく
低下させる。一方融剤として益田長石を用いたC
16においては熱膨張が若干大きくなったものの試
験ロットの変化でもトリジマイトの発生はなかつ
た。

なお、すべての試作陶土の焼曲は焼成温度で大
きく変化するため、現状では窯の温度厳密な管理
が必要である。

4. まとめ

磁器の電子レンジによる加熱試験を行った結果
磁器が短時間で不均一に加熱されることが明らか
となった。この温度上昇は被加熱物の量や形状に
よって変化した。また本文中には記載していない
がジルコンを含む釉薬を用いた磁器は加熱されや
すい傾向が現れており今後、釉薬や素地のマイク
ロ波特性を調査する必要がある。

今回の試験では熱膨張が $5.0 \sim 7.0 (\times 10^{-6}/K)$

付近での素地の熱膨張の変化は耐熱性にほとんど
影響がない結果となった。むしろ素地の熱膨張が
低くなることにより釉面に引張応力が発生し製品
形状によっては耐熱性が低下する。

今後はテストピースではなく実際の製品形状で
の試験をおこない耐熱性の評価を進めていく予定
である。

なお、電子レンジメーカーは被加熱物を入れな
い状態での使用を禁止しており、マニュアル等に
明記している。磁器でも電子レンジ使用可を表記
するのであれば、電子レンジ使用可の表記とあわ
せて磁器が異常に加熱する空焚き状態での使用を
禁止する表記が必要になると思われる。

参考文献

- 1) 中山淳, セラミックス, 8, 343-49 (1973)
- 2) 片桐成人, 服部泰久, 大田敏孝, 山井巖, セ
ラミックス論文誌, 102, 69-72 (1994)
- 3) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター 平成11
年度業務報告書, 25-32 (2000)