

マイクロ波(電子レンジ)発熱性耐熱陶器素地の開発

伊瀨 啓一* , 稲垣 順一*

Reserch and Development of Heat-resistant Earthen ware for Microwaveheating

by Keiichi IHAMA , Jun-ichi INAGAKI

1. はじめに

各家庭に広く普及し手軽に利用されている電子レンジについて、単なる加熱調理(温めるだけ)以外に、焼き魚・焼餃子・グラタン等の食材に簡単に焦げ目をつける調理ができれば、調理器具として活用の幅が広がる。ここ十年程前から、そうした機能等を発現する金属製や陶磁器製の調理食器が、主に通信販売・テレビショッピングルートにおいて提案・販売されている。

しかしながら、市販されている電子レンジの機能(出力特性 500~1000W, ターンテーブル式とセンサー内蔵式等)が多岐にわたっていることに対し、発熱材料が陶磁器材料としてはかなり高価である、その使用量・使用方法に制限が大きいため、材料設計をはじめとした総合的な企画設計が十分でないため、安定した焦げ目創製機能を発揮できる製品が少なく、普及していないのが現状である。

鉄系化合物や炭化珪素など、家庭用電子レンジのマイクロ波(2450MHz)で発熱特性を発現する材料はかなり以前から広く認知されており、そうした材料を活用した発熱材料・製品等の提案が特許出願(特許登録・審査請求されているものは少数)においても多数みられる。

そうした状況下、陶磁器製品への活用を前提とした材料価格を考慮の上、発熱材料として

特許出願・審査請求・登録されている案件が複数ある鉄系化合物
特許出願がなく、マイクロ波発熱性の知見があった酸素欠損酸化チタン(その色調からチタンブラックと呼ばれている)

の2種の材料を活用した発熱性耐熱陶土について研究開発した。

に関する研究開発については、材料選択、企画・生産管理面、コスト面の検討・確立も含め、試作品段階までの開発に成功したが、鉄系化合物を活用した2,3の特許先願案件が審査中のため、今回は報告しないこととする。

そこで、今回の報告は既に平成23年2月3日付けで特許出願(出願番号 特願2011-021556)したの研究開発内容とする。

特許出願内容の概要は参考文献等の項目で示す。

2. 実験方法

市販されている酸素欠損酸化チタンは30,000円/kg程度と非常に高価である。また、予備試験から陶磁器焼成工程の昇温過程300~500程度の酸化雰囲気中で容易に再酸化することが判明したため、耐熱性陶磁器陶土に単純に添加して製品化する陶磁器焼成工程には適応できないと判断した。

* 窯業研究室

そこで、陶磁器の還元焼成工程で酸化チタンを還元して酸素欠損酸化チタンを耐熱素地内に安定的に創製し、発熱特性を確保する手法を検討した。酸化チタン材料としてはより安価なルチルサンドを活用した。

さらに、耐熱素地に施釉する耐熱釉中にも酸素欠損酸化チタンを創製し、一層効果的に発熱特性を確保・付加する手法も検討した。

また、四日市萬古焼業界における従前の生産条件・工程への負担増（新規素地組成の採用にあたっては新規陶土調整・成形装置の新設等）にならず生産体制がとり易くなることへも配慮した。

なお、電子レンジによる加熱においては、食材自体もマイクロ波によって加熱・乾燥される。予備実験において、5分程度までの電子レンジ加熱であれば食材の過熱もなく、食味等不具合が発生しないことから、5分以内の電子レンジ加熱によって焦げ目創製機能を発揮できる程度の発熱特性を確保することとした。

試料の発熱性評価のための加熱装置としては、HITACHI製 MRO - CS7、National製 NE-710、TOSHIBA製 ER - CX2をはじめとした500～1000Wの数種の電子レンジを、試料の温度測定には熱画像測定装置（NEC製サーモトレーサTH5104）で表面温度を測定した。

2.1 発熱性耐熱陶土

発熱性耐熱陶器素地の開発にあたっては、表1に示すペタライト・ルチルサンド・可塑性粘土鉱物系組成の物性を検討した。検討項目は発熱特性に加え、その耐熱衝撃性確保のための熱膨張係数・吸水率、成形性、乾燥・焼成収縮率等の良否なども考慮した。

表1の素地陶土はルチルサンドとペタライトの粒度を考慮して、4kgポットミルで45%程度の水分量で6時間粉碎混合した泥漿を石膏型で脱水したものを試験陶土とした。

表1 素地組成 (単位 wt%)

	RS100	RS80	RS60	RS50	RS40	RS30	RS20	RS10
ルチルサンド	100	80	60	50	40	30	20	10
ペタライト	0	10	20	30	30	30	30	30
蛙目粘土	0	10	20	20	30	40	50	60

なお、市販酸素欠損酸化チタンの予備試験結果

から、陶磁器の還元焼成工程でルチルサンドを還元して酸素欠損酸化チタンを耐熱素地内に安定的に生成しても、還元焼成工程終了後の炉冷時において酸素欠損酸化チタンが再酸化される可能性が考えられた。そこで、予備試験として、一般的な陶磁器還元焼成による酸素欠損酸化チタン生成の可否、炉冷時の再酸化の程度を検討した。

その結果、ペタライト・ルチルサンド・可塑性粘土鉱物系組成の発熱特性確保には、炉冷時の再酸化反応を防ぐ必要があることが分かった。そのため、各組成素地に釉薬を施釉し、ピン焼還元焼成で釉薬ガラス層を形成して再酸化を防止する試料を作製して発熱特性評価を行った。

焼成温度は四日市萬古焼業界の耐熱陶器製品と同様のオルトンコーン 5～7番程度（1160～1200 1時間保持）、焼成時間13～14時間の還元焼成とした。

2.2 発熱性耐熱釉薬

素地の発熱性に加え、釉薬層に発熱性を付加できれば、陶磁器原料としては高価なルチルサンド使用量の削減、効率化・安定化が図れる。そこで、2.1の発熱性耐熱陶器素地試験に加えて、市販のペタライト・可塑性粘土系素地に、表2に示すペタライト・ルチルサンド・石灰石等熔融助剤系組成の耐熱釉を施釉し、耐熱釉の発熱特性、釉調、熱膨張係数差・施釉厚さによる不具合の有無等も試験・検討した。

表2 ルチルサンド・ペタライト等系釉調合(単位 wt%)

	ルチル サンド	ペタ ライト	石灰 石	ドロ マ イト	炭酸バリウム or 亜鉛華	蛙目 粘土
	30	60	2	4	2	2
	40	50	2	4	2	2
	30	50	4	10	4	2
	50	40	2	4	2	2
	40	40	4	10	4	2
	30	40	9	10	9	2
	60	30	2	4	2	2
	50	30	4	10	4	2
	40	30	9	10	9	2
	70	20	2	4	2	2
	60	20	4	10	4	2
	50	20	9	10	9	2

3. 結果と考察

3.1 発熱性耐熱陶土

まず、ルチルサンド等のチタン化合物の酸化焼成や還元焼成試料では、電子レンジのマイクロ波による加熱によって発熱特性はほとんど発現しないことが確認できた。

また、陶磁器窯炉による還元焼成においては、焼成終了後の炉冷工程の炉内雰囲気は酸化雰囲気となる。そのため、ルチルサンド並びにルチルサンド含有陶土の還元焼成においては、還元焼成によって生成した酸素欠損酸化チタン（チタンブラック）が炉冷時に簡単に再酸化されることも確認され（写真1）、発熱特性を発現しないという知見が得られた。



写真1 焼成条件と焼成色差 左から順に

- 800 還元入り 30分還元雰囲気保持 水冷（急冷）試料
- 800 還元入り 30分還元雰囲気保持後 水冷（急冷）試料
- 800 還元入り 1180 1hr還元焼成後 水冷（急冷）試料
- 800 還元入り 1180 1hr還元焼成後 炉冷（通常の冷却）試料
- 1180 1hr酸化焼成後炉冷試料

また、再酸化される温度限界は、表1に示すペタライト-酸化チタン-可塑性粘土鉱物系組成の焼結度合いによるが、700 程度以下であれば再酸化されないことも確認された。

そのため、還元焼成にあわせてルチルサンド含有素地表面全体に耐熱釉薬を施釉焼成して釉薬ガラス層を形成することにより炉冷工程時の再酸化を抑制することとした。その手法としてピン焼成または極小高台による還元焼成試験を実施し、再酸化を抑制できることを確認するとともに、その発熱特性も大きい（発熱温度、発熱スピードが高い）ことも確認した。（写真3）

また、写真2に、左からルチルサンド100%

試料を酸化焼成、還元焼成、釉薬層加工ピン焼還元焼成（1180 1時間保持）した試料を左から示す。



写真2 ルチルサンド焼成色差

焼成色差から釉薬層加工ピン焼還元焼成試料が黒色であることから酸素欠損酸化チタン（チタンブラック）が生成されていることが推定できる。

酸素欠損酸化チタンについては、参考文献にも示したとおり各種分野で研究開発、市販されているが、その還元条件（還元雰囲気・還元開始温度等）などの相違によって、生成される酸素欠損酸化チタン結晶（ Ti_nO_{2n-1} ）が異なることなど報告されている。本実験においても、ルチルサンド生原料、酸化焼成試料、ピン焼還元焼成試料のX線回折分析比較においても酸素欠損酸化チタンの生成を明確には確認できなかった。

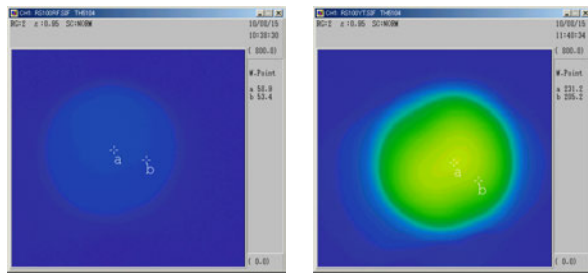
そこで、以下のルチルサンド100%で成形・加工してそれぞれ焼成した3種の試料、還元焼成で釉薬ガラス層を形成して得られた試料（酸素欠損酸化チタン（チタンブラック））、還元焼成で釉薬ガラス層を形成せずに得られた試料、並びに酸化焼成して得られた試料（写真2同様）を、再度電気炉によって再酸化焼成（1160 1時間保持）した各試料の重量増減を測定して酸素欠損酸化チタンの創製を確認した。（表3）

表3 再酸化焼成後重量変化

試料	再酸化焼成前	再酸化焼成後	重量差	増減率
	12.38675g	12.40673g	0.01998g	0.16%
	11.50660g	11.50617g	0.00043g	0.00%
	9.26554g	9.26489g	0.00065g	0.00%

ルチルサンド100%釉薬ガラス層有
ルチルサンド100%釉薬ガラス層無
ルチルサンド100%酸化焼成

更に、写真3に示すとおりルチルサンド 100%の無釉試料、施釉(ピン焼焼成)試料の発熱特性差によっても酸素欠損酸化チタンの生成を確認した。



ルチルサンド 100%無釉還元焼成 電子レンジ7分加熱
ルチルサンド 100%ピン焼焼成 電子レンジ1分加熱

写真3 ルチルサンド釉薬有無による発熱差

こうした結果から、従前の陶磁器還元焼成において釉薬ガラス層を創製・活用して得られる酸素欠損酸化チタン(チタンブラック)のマイクロ波発熱性を確保した耐熱性発熱陶器素地の加工調整・成形・焼成手法を確立した。

こうした経緯を経て、表1の素地試料(約100mm 約8mm厚)に耐熱釉薬を施釉し、ピン焼または極小高台による還元焼成によって得られた試料のうち、RS40~RS20を600W電子レンジ5分間加熱した時の発熱状況を以下の写真4~6に示す。写真の結果から、ルチルサンド20~40%含有試料において、食材に十分に焦げ目を生成できる程度の発熱特性が確認された。

ルチルサンド量50%以上では、RS40以上の発熱温度は得られるものの、ペタライト量が少なく、熱膨張係数が大きくなるため、1分程度の加熱で割れる状況であった。また、RS10ではルチルサンド量が少ないため、200強の発熱温度しか得ることが出来なかった。

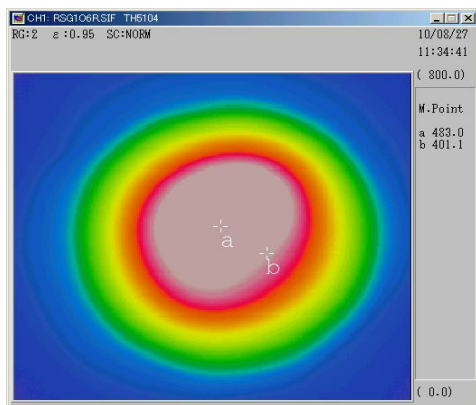


写真4 RS40試料(最高温度483)

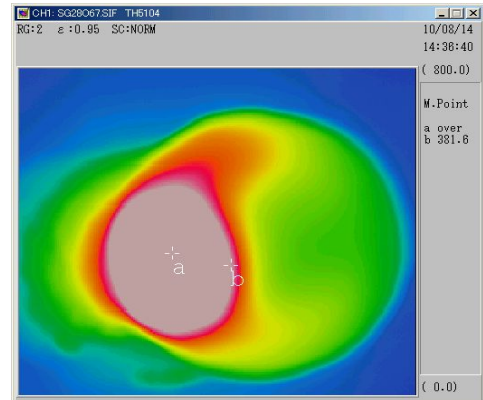


写真5 RS30試料(最高温度500超)

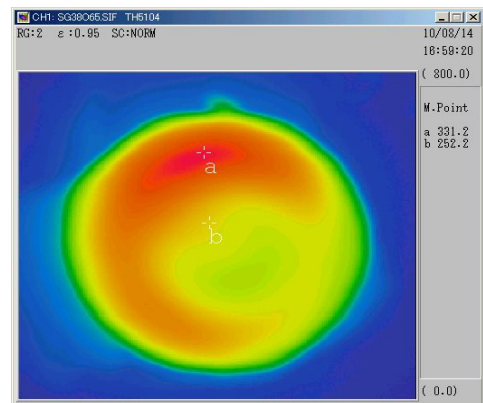


写真6 RS20試料(最高温度331)

例として、写真4のルチルサンド40%陶土(RS40)で試作した耐熱皿によって実際に焼き魚や焼餃子を調理した結果、焦げ目が創製できる程度の加熱結果が得られた。



写真7 調理された焼き秋刀魚, 焼き餃子

3. 2 発熱性耐熱釉薬

表2の調合範囲で調整加工した釉薬を、業界において土鍋・耐熱陶板等耐熱陶器に従前から利用されているペタライト系耐熱陶土素地に施釉した試料を還元焼成した。

その結果、陶磁器分野における通常の釉薬ガラス層厚さでは発熱量が少なく、素地にも発熱量をとられるため、釉薬表面で100~200℃以下程度の発熱特性しか確認できなかった。

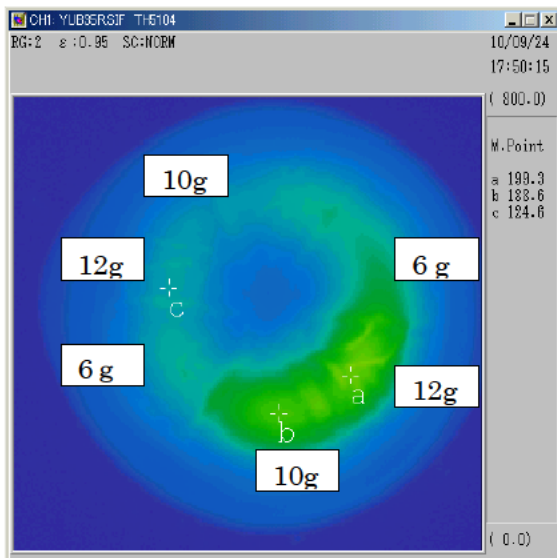


写真8 各試料の発熱状態 a, b, cは発熱温度
左上側(釉No.3, 施釉量6~12g)
右下側(釉No.5, 施釉量6~12g)

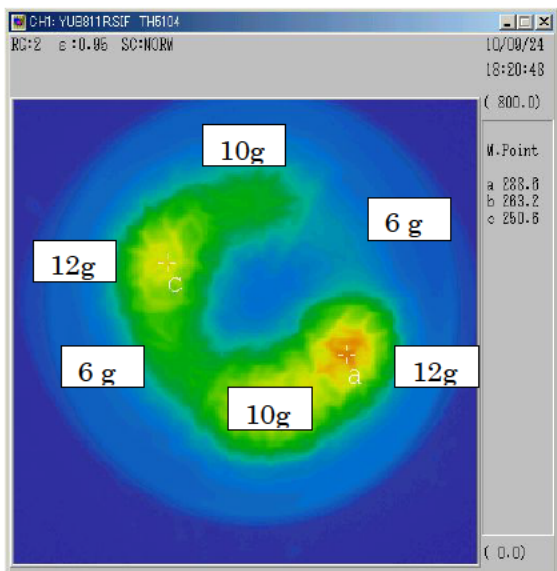


写真9 各試料の発熱状態 a, b, cは発熱温度
左上側(釉No.8, 施釉量6~12g)
右下側(釉No.11, 施釉量6~12g)

そのため、表2に示した試料No.3, 5, 8, 11において釉薬ガラス層厚さを増す方向(約20cm²範囲に釉薬材料重量で各6, 9, 12gを施釉加工)でペタライト系耐熱陶土素地に施釉加工、還元焼成した試料を、600W電子レンジで5分間加熱した時の発熱特性結果を写真8, 9に示す。

その結果、釉薬ガラス層を厚くして発熱量を増大することにより、発熱温度を高めることができることが確認できた。

食材に焦げ目を創製できる程度以上の発熱温度が得られることから、従前から利用されているペタライト系耐熱陶土素地にこれらの耐熱性発熱釉薬を施釉・還元焼成したものでも、焼き魚や焼餃子に焦げ目のある程度は創製できることを確認した。しかしながら、釉薬層単独の発熱手法では、従来の陶磁器製品の釉薬厚さの2~3倍程度の釉薬ガラス層の形成が必要であることと、電子レンジでの加熱時間も少なくとも5分程度以上は必要のため、ルチルサンド含有素地の補完的な手法と考えたい。

また、陶磁器釉薬は対応する素地の耐火度等に対してかなりの反応性差(熔融度合い差)が生じる。表2ルチルサンド含有耐熱釉薬においても、素地中のルチルサンド含有量差によってその傾向が大きく、ルチルサンド含有素地の補完的な手法に用いる場合は、釉薬ガラス層を形成することによる炉冷工程時の再酸化を抑制する機能を確認する必要がある。

4. まとめ

近年の食生活の変化、中でもお手軽・簡単料理の普及や若い世代の食嗜好の変化にとまない、電子レンジは家庭での調理に欠かせない機器になっている。

そうした中、電子レンジ機能だけで簡単に焼き魚や焼餃子などの焼物料理やグラタン、パン・焼菓子などの料理が、手軽で美味しく安定して料理できる調理器具のニーズは非常に大きいと思われ、拡販も期待される。

一方、電子レンジによる加熱においては、食材自体もマイクロ波によって加熱・乾燥されることから、発熱温度を確保するための加熱時間が長すぎると食材の食味が低下するため、出来るだけ短

時間の加熱時間で調理温度を確保できるような材料設計とする必要がある。

更には、食材によって焦げ目が生成される温度が異なることもあり、食材差・食材量差等による適正加熱時間の検討も重要な課題である。

また、前述した実験結果をふまえ、陶磁器原料としては高価なルチルサンドの使用量を減らす目的から、素地陶土へのルチルサンド混入量を 10～20%とし、釉薬にもルチルサンドを使用した耐熱釉とすることで、短時間の加熱時間で発熱温度を確保する材料設計としたい。

また、陶器の最大の特長である「冷めにくい」性質を活用し、電子レンジ加熱後の「余熱」で加熱を活用する製品設計も重要である。

こうしたことから、得られた実験結果、技術的ノウハウをふまえ、電子レンジ機能だけでそうした複数の料理に対応可能な多機能調理器具としての耐熱食器を企画・デザイン・試作開発・製品化に尽力していきたい。

参考文献等

- 1) 五十嵐秀二，セラミックス，12(4)，P126 - 131(1977)
- 2) 坂本正志，セラミックス，21(4)，P312 - 318(1986)
- 3) 吉住素彦，セラミックス，21(4)，P318 - 325(1986)
- 4) 森永正彦，セラミックス，25(11)，P1018 - 1025(1990)
- 5) 坂部行雄，セラミックス，25(11)，P1051 - 1054(1990)

6) 稲垣順一，三重県窯業試験場年報，27，P42 - 45(1992)

7) 井川博行，セラミックス，30(4)，P313 - 317(1995)

特許出願(特願 2011 - 021556)内容等の概要

【発明の名称】マイクロ波吸収・自己発熱性耐熱陶磁器およびその製造方法

【技術内容】本発明のマイクロ波吸収・自己発熱性耐熱陶磁器は、導電性チタン酸化物、リチア系鉱物および粘土鉱物を含む素地に釉層が形成されていることを特徴とする。

上記導電性チタン酸化物がチタン酸化物と、リチア系鉱物と、粘土鉱物とを含む陶土を還元焼成して得られることを特徴とする。特にリチア系鉱物がペタライトであることを特徴とする。

使用できる釉層は、還元焼成で生成したブラックチタンの再酸化を抑制できるガラス質の釉層であればよい。そのような釉層は、例えば土鍋などに多用されている耐熱釉薬を用いることができる。好ましい耐熱釉薬としては、ペタライト含有量を高くすることで、 CaO -スポジュメン固溶体の微細な結晶が析出した低熱膨張性のマット釉、半光沢マット釉、光沢釉等を挙げることができる。

また、チタン酸化物およびリチア系鉱物を含む釉薬層を還元焼成して得られる釉層とすることができる。