特 集

ペタライト質耐熱陶器とその赤外線放射特性

Petalite-Based Heat Resistant Ceramic Wares and Their Characteristic for Infrared Radiation

橋本 典嗣^{*1}, 谷口 弘明^{*1}, 岡本 康男^{*2}

Noritsugu HASHIMOTO, Hiroaki TANIGUCHI, Yasuo OKAMOTO

Banko ware is famous for heat resistant ceramic wares such as earthen pot, ceramic plate and so on. Petalite is used as a raw material for these ceramic wares aiming for the enhancement of heat resistant property. Their thermal expansion coefficient is as low as $2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ due to β -spodumen produced from petalite during firing in the body. Heat resistant property is also improved because the porous body is suppressed the spreading for cracks. In addition, the infrared radiation of them is much higher than that of metal wares, which made it possible to heat ingredients efficiently. It is expected that Banko ware with heat resistant and high infrared radiation properties, which are advantages for a kitchen-ware, is used continuously at the kitchen in the future.

Keywords: heat resistance, ceramic ware, petalite, low thermal expansion, infrared radiation, emissivity.

(2019 年 12 月 20 日受付)

1 はじめに

茶碗や皿などの日常雑器、さらには花器などの陶磁器製の器は、我々の生活に欠かすことのできない身近な存在として、日々の生活を彩っている。それらは食卓で食事を盛りつけられる器としてだけでなく、キッチンにおいて金属製の鍋やフライパンとともに煮炊きや焼くといった調理にも用いられている。このような直接火に掛けることのできる陶器は耐熱陶器と呼ばれ、三重県四日市市を中心とする萬古焼がその主な産地となっている。

萬古焼の歴史は江戸時代にまで遡り、沼波 弄山をその祖とする。2018 年には生誕 300 年を記念したイベントが開催されるなど、今なおその歴史は続いている。当時は色絵を施した器を特徴としていたが、現在は耐熱陶器、紫泥急須、さらには半磁器と呼ばれる食器などが主要な製品となっている。耐熱陶器としては、従来からある土鍋や陶板に加え、近年、炊飯用土鍋やスキレット鍋も人気がある。萬古焼の土鍋はペタライト質土鍋と呼ばれ、輸入された鉾石であるペタライトを原料に用いている。この土鍋は、1950 年代後半に三重県四日市市の窯元が開発したものであり、ペタライトを用いることで低熱膨張を実現し、その結果、高い耐

熱衝撃性能を付与することに成功している。

ここでは、土鍋や陶板などのペタライト質耐熱陶器を中心に、セラミックス製の加熱調理器具の特徴や評価方法について述べる。さらには、セラミックスの特徴の 1 つである赤外線放射特性についても概説することで、金属製の調理器具とは異なる耐熱陶器の性質について解説することとする。

2 ペタライト質耐熱陶器

2.1 ペタライト質耐熱陶器の特徴

萬古焼として三重県四日市市を中心に生産される土鍋や陶板のほとんどは、原料にペタライト(葉長石, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)を用いたペタライト質である。代表

Fig. 1 Examples of petalite-based heat resistant ceramic wares made in Yokkaichi.

連絡先: 橋本 典嗣, 〒510-0805 四日市市東阿倉川 788, 三重県工業研究所窯業研究室,
e-mail: hashin02@pref.mie.lg.jp

^{*1} 三重県工業研究所窯業研究室

^{*2} 三重県工業研究所窯業研究室伊賀分室

的なペタライト質耐熱陶器である土鍋と陶板の一例を Fig. 1 に示す。土鍋には伝統的な三島模様が施されている。

ペタライトはジンバブエ共和国から輸入した天然の鉱石であり、土鍋や陶板の素地に 40% 程度含まれている。残りの素地の組成は、蛙目粘土や木節粘土などの可塑性粘土 40%、カオリンまたはロウ石 20% という簡単なものである[1]。これらを 1373 K 以上の温度で焼成することで、 β -スポジュメン固溶体 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{--}10\text{SiO}_2$) を生成させる。 β -スポジュメン固溶体は、 SiO_2 の固容量によって負の熱膨張を示す[2]ことから、土鍋や陶板の熱膨張を下げることに寄与し、一般的な土鍋の熱膨張係数は $2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度と非常に小さくなる。また、焼くといった調理に利用される陶板では、さらに過酷な条件（空焚き）で用いられることから、熱膨張係数を $1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度にまで下げることが望ましい。

蛙目粘土-ペタライト系における素地中のペタライトの割合と熱膨張係数の関係を Fig. 2 に示す[3]。素地中のペタライト量を増やすことによって熱膨張係数は低下し、この系では、その量を 40% 以上とすることで熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ を下回る。また、焼成温度を上げることによって、熱膨張係数は大きくなっていくことも分かる。通常、萬古焼では 1423~1453 K 程度の比較的低い温度で焼成を行っており、この点からも低熱膨張が期待できる。

また、これらの土鍋や陶板は陶器質であり、10% 以上の吸水率をもつ多孔体である。素地中の孔は熱衝撃を受けた際、クラックの伸展を防ぐことに寄与する。さらに多孔体であることから、金属製の鍋に比べて熱

伝導が小さく、温めたものが冷めにくいといった土鍋特有の特徴にもつながる。

2.2 耐熱陶器の試験法

日本産業規格によると陶磁器製耐熱食器は直火用（高耐熱）、直火用、天火用（300℃以下）、天火用（200℃以下）の 4 種類に分類される[4]。ここで、直火用は直接火炎に当てて用いるもの、天火用はオーブンなどの直接火炎に当てない用途に用いるものとされている。その中でも直火用（高耐熱）は急激な加熱及び冷却に耐えるものとされており、最も厳しい規格となっている。

熱衝撃試験は水中急冷によって行われる。Table 1 に日本産業規格で定められた、それぞれの種類に対する試験温度差を示す。これらの温度差となるよう、あらかじめ加熱した恒温器の中に試料を 1 時間保持した後、ただちに水槽中（ $24 \pm 3^\circ\text{C}$ ）に投入し急冷する。試料が水温まで冷えてから取り出し、目視で釉層及び素地に割れやき裂などの欠点がないか確認を行うことで、耐熱衝撃性を判断する。

さらに、これらの耐熱陶器は食品衛生法（昭和 22 年法律 第 233 号）に基づく食品、添加物などの規格基準（有害物質の溶出基準）も満たす必要がある。

ペタライト質耐熱陶器であれば、この熱衝撃に関する試験は難なくクリアすることが可能である。また萬古焼では、鉛、カドミウムが含有されているものを原料として使用していないため、食品衛生法で定められた鉛、カドミウムの溶出試験も問題ない。実際の使用に際しても、火に掛けて割れるといった事例はほとんどないものと思われる。なお、耐熱陶器についてさらに詳しく知りたい方は、他の解説[5]を参照いただきたい。

Fig. 2 Relationship between thermal expansion coefficient and content of petalite in the body.

Table 1 Temperature difference for heat resistance test.

種類	試験温度差 / °C
直火用（高耐熱）	350~360
直火用	150~160
天火用（300℃以下）	150~160
天火用（200℃以下）	120~128

3 赤外線を利用した加熱

3.1 物質への熱の伝わり方

物質を効率的に加熱する方法として、赤外線の輻射（放射）を利用する方法がある。一般にある物質から他の物質への熱の伝搬には、対流、伝導、輻射の3つの方法がある。対流は熱により物質周辺の空気などの媒体が温められ、熱エネルギーを保ったまま移動することで、被加熱物質に熱を伝える現象である。次に伝導は物質同士の接触によって、温度が高い方から低い方へと熱が直接的に伝わる現象である。この場合、接触部分に急な温度上昇が生じることとなる。これに対し、輻射は熱を伝える媒体がなくても、熱エネルギーは電磁波として被加熱物質に直接作用するため、周囲の媒体にエネルギーを奪われることなく効率的な加熱を行うことができる。

3.2 赤外線放射に関する基本的な法則

3.2.1 プランクの法則

日本産業規格によると黒体は「入射した放射を、波長、入射方向及び偏光状態に関係なくすべて吸収する理想的な熱放射体」と定義されている[6]。この黒体からの温度 T における分光放射発散度 E_λ は、波長 λ の関数として、次式のプランクの法則で表すことができる。

$$E_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(ch/k\lambda T) - 1} \quad (1)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光の速度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。この式を用いて計算した 373~673 K における分光放射発散度を Fig. 3 に示

Fig. 3 Irradiated energy curves calculated using Plank's law with 373, 473, 673 and 873 K of black body temperature.

す。この図から、分光放射発散度は温度の上昇とともに大きくなっていくことが分かる。

3.2.2 ウィーンの変位則

プランクの法則から得られる黒体からの分光放射発散度を微分し、得られた結果が 0 となる波長から、温度 T と分光放射発散度が最大となる波長 $\lambda_{\max}$ の関係を得ることができる。

$$\lambda_{\max} = \frac{2898}{T} \quad (2)$$

この式はウィーンの変位則と呼ばれ、 $\lambda_{\max}$ は温度が高くなるにつれて低波長側にシフトしていくことを表している。

3.2.3 ステファン・ボルツマンの法則

温度 T における黒体からの全放射エネルギー E_b は、式(1)を全波長領域において積分することによって得られ次式となる。この式はステファン・ボルツマンの法則と呼ばれ、全放射エネルギーは絶対温度の 4 乗に比例して大きくなることを示している。

$$E_b = \int_0^\infty E_\lambda d\lambda = \frac{2\pi k^4 T^4}{c^2 h^3} \left(\frac{\pi^4}{15} \right) \equiv \sigma T^4 \quad (3)$$

ここで、 σ はステファン・ボルツマン定数である。

以上の3つの式から、赤外線放射は黒体の温度に大きく依存することが分かる。特に全赤外線放射量は温度の 4 乗に比例して大きくなるため、赤外線の放射を利用する場合、温度を上げればより大きな効果が得られるものと考えられる。

3.3 赤外線放射率の測定方法

物質からの赤外線放射率は、フーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)を用いて、加熱した試料から得られる分光放射発散度を、黒体炉から得られるそれで割ることによって求めることができる。この際、測定時の光路が同じ環境であれば、大気中の水分や炭酸ガスによる吸収の影響も相殺されるため、結果にその影響が表れることはほとんどない。

当所に設置されている赤外線放射率測定装置（島津製作所製）の外観を Fig. 4 に示す。装置は黒体炉、試料加熱炉、FT-IR、検出器で構成されている。光学ミラーで光路を切り換えることによって、温度一定の黒体炉及び加熱した試料からの分光放射発散度が測定できる。実際に測定する際には、黒体炉と試料表面の温度を合わせる必要があるが、試料の表面温度を正確に測

Fig. 4 Apparatus set-up for measuring the emissivity during infrared region using blackbody and FT-IR.

定することは困難である。当所では試料の表面温度を保証するために、測定後の試料に黒体塗料を塗布し再測定を行っている。黒体塗料を塗布した後の測定結果から、試料の表面温度を推定し、必要に応じて測定結果の補正を行う。なお、高温での分光放射率測定が可能な機関は国内で数機関だけのものである[7]。

4 赤外線放射の耐熱陶器への応用

4.1 セラミックスの赤外線放射の特徴

セラミックスは、金属に比べ大きな赤外線放射を有していることがよく知られている。そのため、耐熱陶器は金属製のものにはない、赤外線放射の利用という特有の機能が期待できる。Fig. 5 にアルミニウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、ペタライト質土鍋釉薬面の分光赤外線放射率を示す。ここで、黒体炉は 673 K に保持してある。この図から、金属であるアルミニウムの放射率は低く、一方、セラミックスであるアルミナの放射率は波長によって大きく変動するものの、アルミニウムに比べて非常に高い値を示すことが分かる。

このようにアルミニウムが酸化物（セラミックス）になることによって、その赤外線放射特性は大きく変化する。さらにペタライト質土鍋の場合、その放射率はさらに高くなり、多くの波長領域で 80% 以上を示す。この特性は、ペタライト質土鍋などの耐熱陶器が、加熱において赤外線放射を有効に利用できることを示唆しており、優れた特徴の 1 つと言える。

次に各物質の分光赤外線放射率から計算した 2.5～25 μm における 373, 673, 873 K での積分放射率を Table 2 に示す。ここで積分放射率は、分光放射率を用いて計算から得られる試料の赤外線放射量を、黒体のそれで割ったものである。陶磁器などの多成分から成るセ

Fig. 5 Spectral emissivity in infrared region for (a) aluminum, (b) alumina and (c) earthen pot, respectively, measured at 673 K.

ラミックスの多くは、75～90%程度の積分放射率を示す。一方、アルミナなどのファインセラミックスでは、その値が小さくなる。また、計算に用いた温度によっても積分放射率は変化する。これは、温度によって分光放射発散度が変化(Fig. 3)するためである。すなわ

Table 2 Integral emissivity between 2.5 and 25 μm for various materials calculated at 373, 673 and 873 K.

Material	Integral emissivity / %		
	373 K	673 K	873 K
Aluminum	2.7	4.6	5.4
Alumina	63.9	67.2	63.3
Earthen pot	87.9	85.2	81.9

ち式(2)に示すステファン・ボルツマンの法則から決定される $\lambda_{\max}$ 付近の放射率が高いと、必然的に積分放射率が大きくなる。

この表から、ペタライト質土鍋が高い積分放射率を示すことが分かるが、計算に用いた温度を上げるとその値は小さくなる。これは、Fig. 5(c)に見られるように、低波長領域の放射率が低くなっているためである。セラミックスのように温度による変質がない材料の場合、その温度範囲における分光放射率の変化はほとんどない[8]。そのため、使用する温度における $\lambda_{\max}$ 付近で、高い放射率を示すことが重要であり、このことが効率的な加熱につながる。

しかしながら土鍋の場合、水を入れて煮炊きに使用するため、赤外線放射は水に吸収され、水の加熱には利用されるが、直接具材を加熱することにはならない。一方、陶板などの焼き物調理用の耐熱陶器については、伝熱による直接加熱に加えて、赤外線放射による加熱の効果も期待でき、さらには陶板の表面温度も高くなることから赤外線放射の利用に適している。

4.2 赤外線放射を利用した冷めにくい土鍋の開発

2.1 節で述べたようにペタライト質耐熱陶器は多孔質であることから、金属製のものに比べて冷めにくい特徴がある。さらにこの特徴を生かすために、土鍋の外側の釉薬面に低赤外線放射材料を塗布した土鍋を作製し、塗布していないものと比較を行った。その結果を Fig. 6 に示す。なお、このときの低赤外線放射材料の 673 K における積分放射率は 4.1% である。

この図から、60 分後の水温に数°C の差が見られ、冷めにくさに塗布の効果があることが分かった。これは土鍋表面からの放射が抑制され、その分、熱エネルギー

Fig. 6 Difference of water temperature in the earthen pot with and without low infrared radiation coating.

ーを損失しなかったためであると考えられる。しかしながら、この低放射性材料は金属光沢をもつものである。通常、釉薬はガラス質であるため、ガラス質でこのような積分放射率をもつ材料を作製することは非常に困難である。一方、金属光沢をもつものでは、土鍋のもつ風合いが損なわれることから、釉薬のようなガラス質のもので、かつ低赤外線放射材料を開発することが今後の課題である。

5 まとめ

三重県四日市市を中心に製造されている萬古焼は、土鍋や陶板などの耐熱陶器を主力製品とする。これらの製品は原料としてペタライトを用いており、焼成することによって β -スポジューメン固溶体を生成させる。この β -スポジューメン固溶体の存在によって、加熱時の熱膨張が小さくなり、その熱膨張係数は $2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度となる。また、セラミックス特有の優れた赤外線放射特性を利用することによって、赤外線放射による効率的な加熱を実現することができる。さらには、赤外線放射を制御することで、冷めにくいといった特徴も付与することが可能である。

このように、ペタライト質耐熱陶器は機能面でも優れた性質を示す。今後も萬古焼の器が食卓を彩るだけでなく、機能性調理器具としてキッチンで利用され続けることを期待する。さらに、本稿がそのペタライト質耐熱陶器を手にする 1 つの機会となれば幸いである。

参考文献

- [1] 国枝勝利, 萬古・土鍋の製法, セラミックス, Vol. 29, No. 7, pp. 571-572, 1994.
- [2] W. Ostertag, G. R. Fischer and J. P. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 51, pp. 651-654, 1968.
- [3] 伊藤隆, 西川孝, 榎谷幹雄, 蛙目粘土-ペタライト系土鍋素地の開発, 三重県科学技術振興センター工業研究部 研究報告, No.32, pp. 24-30, 2008.
- [4] 日本産業規格, 陶磁器製耐熱食器, JIS S 2400, 2000.
- [5] 伊藤隆, 岡本康男, 新島聖治, 耐熱陶器の技術動向, セラミックス, Vol. 52, No. 9, pp. 602-605, 2017.
- [6] 日本産業規格, 放射温度計の性能試験方法通則, JIS C 1612, 2000.
- [7] 一般社団法人 遠赤外線協会, FAQ (測定機関), http://www.enseki.or.jp/faq_measure.php, (参照 2019-12-10).
- [8] 高嶋廣夫, 遠赤外線放射体の測定とその利用法, セラミックス, Vol. 24, No. 8, pp. 754-763, 1989.