

技術支援事例紹介

直火瓦食器の開発

江木 俊雄*・原田 達也*・高橋 青磁*・亀谷 典生**

1. 目 的

瓦を使った料理では、山口県の瓦そばが広く知られている。この瓦そばは、ガスコンロで加熱した瓦に茹でた茶そばを載せ、その上に錦糸卵、牛肉、海苔、レモン等をトッピングした料理で、下関市や門市司の店舗で提供されている。使用されている瓦は、主にガスコンロによる繰り返しの加熱に対して強く割れにくい陶器製の瓦だが、繰り返しの加熱による割れは少なくない。瓦の割れは加熱中だけではなく、盛り付け後にも生じることがあり、より割れにくい瓦を必要とされ、県内の亀谷窯業有限会社に割れにくい直火瓦の製造の引き合いがあった。この会社は江戸時代の創業から200年余りの間、石州瓦の製造、販売をしており、最近ではタイルの製造・販売も行っている。食器の製造についての経験は無く、直火瓦食器の市場規模は小さいが、直火瓦食器事業への参画は自社技術力の向上、自社の石州瓦・タイルの宣伝とブランド力の向上につながることから、直火用瓦食器の開発を行う事とされた。

コンロの炎で直火瓦食器を加熱すると、炎が当たる所と当たらない所では温度が異なる。熱膨張係数が大きい一般的な瓦は、温度差に伴う熱膨張率の大きな差異によって割れが生じる。この割れを防ぐために直火瓦食器には熱膨張係数が小さくなる粘土を利用することが不可欠で有る。また、亀谷窯業(有)の瓦は耐火度が高い粘土を原料とし、1300℃近傍の熱処理を施さないと石州の赤瓦特有の色を呈しない来待石だけからの釉薬が使用されている。このため、直火瓦食器用に従来と異なる粘土を利用すると、粘土の最適な熱処理条件の探索や熱処理条件に適した釉薬の開発が必要となる。

そこで我々は、県西部地域の中小企業の新製品の開発支援の一環として、直火瓦の開発を支援する事とした。その内容は、1)直火に耐える粘土の選定と熱処理温度の最適化、2)島根県内の天然原料を使用した釉薬の開発とし、さらに加熱用食器としての使用を考慮して、平成20年7月31日に改正された食品衛生法の鉛・カドミウム溶出基準(厚生労働省告示第416号)に従った鉛・カドミウムの溶出試験を行い、安全性を確認することとした。これらの結果について報告する。

*研究開発グループ、**亀谷窯業有限会社

2. 方 法

2.1 直火瓦食器用粘土の選定

石見陶器工業協同組合は、平成13年度島根県地場産業等活性化補助金事業において、今までの石見焼にはない直火用耐熱食器の開発を目的に、石見粘土を配合した低熱膨張粘土の調製、焼成温度と雰囲気気の把握、新製品の試作を実施した。その結果を参考にして、県内産の瓦用原料粘土および市販のペタライト、蛙目粘土を配合し、既存の瓦の焼成温度に近い1280℃で2時間の熱処理を行った。熱処理を行った試験体については、(株)島津製作所製熱分析装置(TA-50WS)を使用して50～500℃の間の平均線熱膨張係数を求め、市販の直火瓦食器と比較した。

更に比較のため、ペタライト含有配合粘土3種類を準備し、(株)リガク製蛍光X線装置(System3270E)を使用して構成元素の定性分析を行うとともに、FP法により半定量値を求めた。また、焼成後のそれぞれの配合粘土の呈色を目視により確認した。

2.2 直火瓦食器素地の物性評価

2.1による評価結果をもとに直火瓦食器用粘土として準備した市販ペタライト含有配合粘土およびその1200℃熱処理試験体について、(株)島津製作所製X線回折装置(Lab X RD-6000, Cu-k α)を使用して構成鉱物相の同定を行った。また熱処理温度と熱膨張係数の関係を明らかにするために、1150～1250℃の温度範囲で25℃刻みで熱処理を行い、50～500℃の間の平均線熱膨張係数を求めた。

2.3 釉薬の配合試験

来待釉薬の融点を低下させるために、県内の地域資源である益田長石やゼオライト等を配合した釉薬を調合し、種々の温度で熱処理を行った。更に色のバリエーションを増やすためにマグネタイトや石灰など他の化合物を添加した釉薬も試作した。得られた試験体の釉薬色は目視により評価した。

2.4 鉛・カドミウムの溶出試験

食品衛生法の鉛・カドミウム溶出基準等の改正により、材質別に溶出基準値が設定され、ISO-6486-2を参考に規制が強化された。更に深さが2.5cm以上で容量が3L以上の区分と加熱調理器具の区分が新設された。直火瓦食器はガスコンロで加熱して使用するため、新設された加熱調理器具

の区分に当てはまり、無釉薬および釉薬を施釉した製品について、昭和34年厚生省告示第370の食品、添加物等の規格基準に従って溶出試験を実施した。具体的には、試験体を4%の酢酸に浸して、常温の暗所に24時間放置して溶出させた後、溶出液について原子吸光光度法により鉛とカドミウムの濃度C ($\mu\text{g/mL}$) を求め、試験体の表面積S (cm^2)、溶出液の全量をV (mL) とし、次式により単位面積当たりの溶出量をそれぞれ求めた。

$$\text{単位面積当たりの溶出量 } (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = (C \cdot V) / S$$

ここで加熱調理器具の基準値は、鉛については1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満、カドミウムについては0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満と定められている。

3. 結 果

3.1 直火瓦食器用粘土の選定

表1に瓦用配合粘土を基にした直火瓦食器用粘土の配合割合と、これらを1280℃で2時間熱処理した試験体の50～500℃の間の平均線熱膨張係数を示す。尚、粘土の配合は、蛙目粘土の量を固定し瓦用粘土をベタライトで置換した3種類とした。この表から、ベタライトの含有量の増加と共に平均線熱膨張係数が低下していることが分かる。これは配合したベタライトが熱処理により熱膨張係数が小さいβ-スボジュメンに変化したためで、ベタライトの添加量と平均線熱膨張係数の関係は、伊藤ら¹⁾が報告している結果と等しくなった。また伊藤ら¹⁾はベタライトの添加量と熱処理温度を変化させた場合の線熱膨張率の変化を調べ、同一量のベタライトの添加においては熱処理温度が低い方が線熱膨張率が小さくなることも報告している。

次に直火瓦食器が割れない平均線熱膨張係数を明らかにするために、瓦そば料理店で使用している直火瓦の未使用品、直火瓦の使用品および、使用による加熱で破損した直火瓦の3種類の素地の平均線熱膨張係数を測定した。表2

表1 粘土の配合割合と焼成 (1280℃ - 2 h) 試験体の平均線熱膨張係数

瓦用配合粘土 (%)	ベタライト (%)	蛙目粘土 (%)	平均線熱膨張係数 (K^{-1})
48	32	20	4.55×10^{-6}
40	40	20	3.91×10^{-6}
32	48	20	2.86×10^{-6}

表2 瓦そば料理店の直火瓦の平均線熱膨張係数

試験体の種類	平均線熱膨張係数 (K^{-1})
未使用直火瓦	2.43×10^{-6}
使用した直火瓦	2.15×10^{-6}
破損した直火瓦	3.28×10^{-6}

にこれらの結果を示す。割れた直火瓦の平均線熱膨張係数は 3×10^{-6} (K^{-1}) 以上を示し、未使用の直火瓦と使用により破損が生じなかった直火瓦は 2.5×10^{-6} (K^{-1}) よりも低い値を示した。伊藤¹⁾らは、市販されているベタライト質の土鍋素地は、ベタライトを約40%含み、線熱膨張率は $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{C}$) と報告している。そこで開発する直火瓦食器の平均線熱膨張係数は 2.5×10^{-6} (K^{-1}) 以下と暫定的に設定した。表1に示した配合割合と1280℃で2時間の熱処理の組み合わせでは 2.5×10^{-6} (K^{-1}) よりも低い平均線熱膨張係数を示す可能性が非常に低いことから、熱処理温度の低温化と直火瓦食器用粘土の配合について再度検討する事とした。

それに先立ち、先ず大量生産時の配合方法とそのコストについて考察した。直火瓦の販売価格を高価にすると販売量が伸びない可能性があり、また引き合いのあった瓦そば料理店より価格を抑えて欲しいとの要望から、販売価格は税込みで1,000円/枚 (80枚版) と設定した。これにより1枚当たりの粘土の価格は400円以下に抑えることが不可欠となった。自前で瓦用の粘土、蛙目粘土、ベタライトを配合すると400円/枚以上のコストを要するため、ベタライトが添加された配合粘土を準備し、その中で最適な粘土を見出すこととした。

表3 ベタライトを含有した3種類の配合粘土の蛍光X線分析による定性分析結果とFP法による半定量値。(空欄は非検出を示す。)

	粘土① (wt%)	粘土② (wt%)	粘土③ (wt%)
C	6.20	6.30	6.40
Na ₂ O	0.23	0.20	0.28
MgO	0.50	0.39	0.94
Al ₂ O ₃	31.00	27.00	25.00
SiO ₂	59.00	60.00	58.00
P ₂ O ₅	0.06	0.06	0.04
SO ₃	0.10	0.10	0.11
Cl	0.02	0.01	0.02
K ₂ O	1.00	1.20	0.92
CaO	0.17	0.15	0.15
TiO ₂	0.42	0.48	0.53
V ₂ O ₃			0.04
Cr ₂ O ₃	0.01		3.60
MnO	トレース	0.03	0.15
Fe ₂ O ₃	0.88	3.90	3.20
Co ₂ O ₃	トレース		0.41
NiO	トレース		0.14
ZnO	トレース	トレース	0.01
Ga ₂ O ₃	トレース	トレース	
As ₂ O ₃			トレース
Rb ₂ O	0.02	0.03	0.02
SrO	トレース	トレース	トレース
Y ₂ O ₃	0.01	0.01	
ZrO ₂	トレース	0.01	0.01
Nb ₂ O ₅			トレース

表3に3種類のペタライト含有配合粘土の蛍光X線による半定量分析結果を示す。配合粘土①と②には鉛、カドミウム、ヒ素等の有害元素は含まれていないが、配合粘土③には微量のヒ素が含まれていることが分かった。配合粘土①と②を比較すると配合粘土②の方が酸化鉄が多く、粘土の色は赤みがかった。なお、蛍光X線分析法ではB以下の軽元素の分析はできないため、表3中にはペタライトの特徴元素であるLiの分析値は示されていない。配合粘土①と②はペタライトの含有量が30%で、価格は400円/枚以下を満足しているが、調理用食器としてのイメージの点で熱処理後に素地の色が白い配合粘土①を最終的に利用することとした。

3.2 直火瓦食器用素地の物性

配合粘土①を熱処理した試験体の平均線熱膨張係数が $2.5 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下になる熱処理温度を見出すために、異なる温度で1時間の熱処理を行い、平均線熱膨張係数を測定した。図1に配合粘土①の熱処理温度と平均線熱膨張係数の関係を示す。この図から平均線熱膨張係数は熱処理温度に依存し、温度の上昇に伴い大きい値を示すことが分かった。また熱処理温度を1200℃以下に設定すると平均線熱膨張係数 $2.5 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下を満足できる事が判明した。

図2に配合粘土①と配合粘土①を1200℃で1時間熱処理した試験体、瓦そば料理店の未使用直火瓦の素地のX線回折パターン（以下、XRDパターンと記す）を示す。この図から配合粘土①は、ペタライト、カオリナイト、雲母、石英から構成されていることが分かる。この配合粘土①を1200℃で1時間熱処理を行うと構成相が変化し、主として熱膨張係数が小さい β -スピノジュメン、ムライト、石英から成る。熱処理をした配合粘土①の試験体と瓦そば料理店

の直火瓦のXRDパターンを比較するとほぼ等しく、このことから未使用直火瓦は、配合粘土①とほぼ等しい原料から製造されたと考えられる。

3.3 釉薬の配合試験

図3に配合粘土①を土練機とプレス成型機を用いて瓦の形状に成型し、来待釉薬を塗布した後、1200℃で2時間熱処理を行った直火用瓦の外観写真を示す。1300℃で2時間の熱処理を行うと石州瓦特有の赤茶色を示す来待釉薬は、1200℃での熱処理では赤茶色に発色せず、灰色に近い色を呈した。また釉薬の表面は平滑度が低く、釉薬が完全に溶けガラス質を形成しながら凝固した形跡が認められなかった。そこで来待釉薬を1200℃で溶融させるために、融点を下げる効果を持つカリウムを含む益田長石やナトリウム、カルシウムを含むゼオライトを添加し、その効果を調べた。また、釉薬色の変化を求めて石灰やマグネタイトの添加についても検討した。表4に今回試験した4種類の釉薬の配合比率を示す。尚、釉薬と素地の熱膨張率の差を緩和するために釉薬にペタライトを5 wt%添加した。

図4に益田長石と県内のゼオライトをそれぞれ添加した釉薬を施釉し、1200℃で2時間熱処理した直火瓦の外観写真を示す。2種類の釉薬は共に赤茶色に発色し、その表面にはガラス質が形成され平滑面となった。図5に釉薬色を変化させるために、ゼオライトを添加した来待釉薬にマグネタイトあるいは石灰を添加した釉薬を施釉し、1200℃で2時間の熱処理を行った直火瓦の外観写真を示す。マグネタイトの添加により釉薬色は赤茶色からこげ茶色に変化し、また石灰の添加により緑がかった色に変化することが分かった。これらの結果から、益田長石やゼオライトを添加する

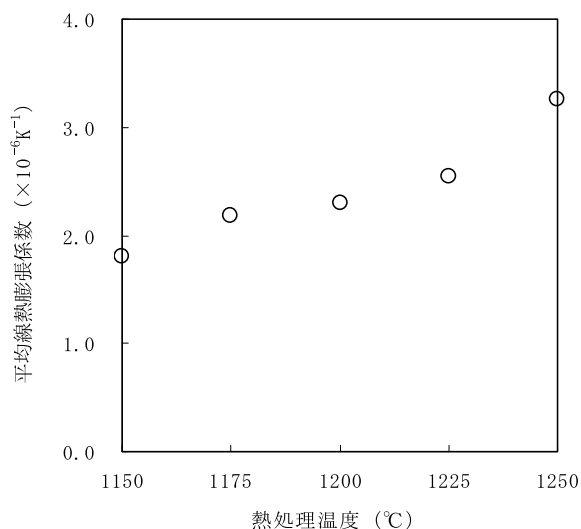


図1 配合粘土①を異なる温度で熱処理を行った試験体の平均線熱膨張係数

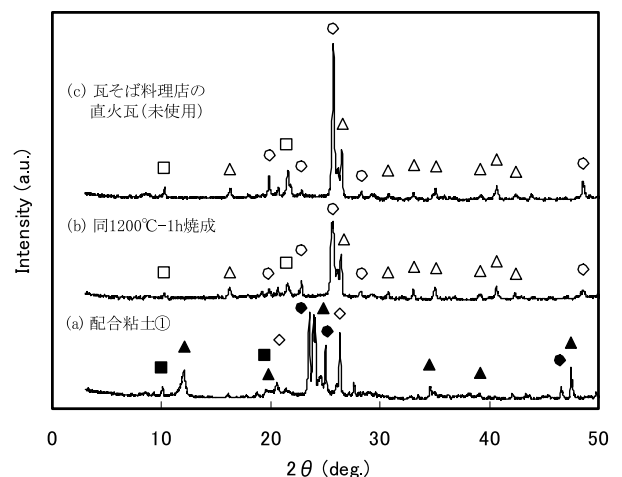


図2 (a) 配合粘土①, (b) 同1200℃-1 h焼成, (c) 瓦そば料理店の直火瓦 (未使用) のXRDパターン

■: 雲母, ▲: カオリナイト, ●: ペタライト
◇: 石英, ○: β -スピノジュメン, △: ムライト
□: $\text{KMg}_4\text{Al}_5\text{Si}_9\text{O}_{36}$



図3 来待釉薬を直火瓦に施釉し、1200℃で2時間熱処理をした直火瓦の外観写真



図4 来待釉薬に益田長石（上）とゼオライト（下）を添加した釉薬を施釉し、1200℃で2時間熱処理をした直火瓦の外観写真

と来待釉薬の融点が下がり、1200℃の熱処理で赤茶色に発色する。またマグネタイトや石灰の添加により釉薬色を赤茶色から他の色に変えられることが明らかになった。

3.4 鉛・カドミウムの溶出試験

表4に示す4種類の釉薬を施釉した直火瓦の鉛、カドミウムの溶出試験結果を行った結果、4種類全ての試験体で鉛とカドミウムの溶出量は、それぞれ分析に使用した装置の検出下限値の0.15、0.01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下を示し、不検出であった。これらの値は厚生労働省告示第416号で示された食品衛生法の鉛・カドミウム溶出基準値を大幅に下回っており、開発した直火瓦食器は加熱調理器具として利用できることが判明した。



図5 ゼオライトを添加した来待釉薬にマグネタイトを20wt%添加（上）した釉薬と、石灰を10wt%添加した釉薬（下）をそれぞれ施釉し、1200℃で2時間熱処理をした直火瓦の外観写真

3.5 直火瓦食器試作品の評価

表5に試作品あるいは販売した商品についての評価を示す。提供先から割れない、もしくは他社製の直火瓦よりも割れない、との意見が得られ、暫定的に定めた平均線熱膨張係数が $2.5 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下は、製品の品質管理を行う上で適切な値であることが判明した。また、直火瓦の開発を始めた当初は、山口県を中心に中国地域での販売が主体になると考えていたが、商品化に成功し販売を開始したとこ

表4 4種類の釉薬の配合比率

釉薬の配合比率(%)					
来待石	益田長石	ゼオライト	ペタライト	石灰	マグネタイト
76	19	—	5	—	—
76	—	19	5	—	—
76	—	9	5	10	—
76	—	19	5	—	+20

表5 販売した直火瓦の評価

販売先	評価・要望
山口県内料理店①	他社製品よりも割れにくい。
山口県内料理店②	お土産用の製品が欲しい。
島根県内料理店①	全く問題がない。
東京都内料理店①	直火瓦以外の小型瓦も欲しい。
長野県内料理店①	両面に釉薬を塗った直火瓦が欲しい。
奈良県内料理店①	大きさが異なる直火瓦が欲しい。

ろ、関東や関西での需用が予想よりも多く、今後は関東や関西での販売が更に伸びると考えられる。

3.6 まとめ

ペタライトを含有する配合粘土を用い、地域で産出される鉱物を主に使用した釉薬を施釉した直火瓦食器を開発した。以下に得られた結果を示す。

1) ペタライトが30wt%含まれ、カオリナイト、雲母、石英から構成される粘土を、1200℃以下で1時間熱処理した試験体の平均線熱膨張係数は $2.5 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 以下を示した。また平均線熱膨張係数が $2.5 \times 10^{-6} (K^{-1})$ 以下の直火瓦食器は割れにくいことが判明した。

2) 来待石の粉末から成る釉薬に益田長石やゼオライトを添加すると融点が低下し、1200℃での熱処理においても赤茶色に発色した。更にマグネタイトを添加すると黒くなり、石灰を添加すると緑がかった色になることが分かった。

3) 鉛とカドミウムの溶出試験結果から、試作した4種類の釉薬からの溶出は認められなかった。ゆえに試作や販売した直火瓦食器は安全な加熱調理用器具として利用できる。

謝 辞

本報告の直火瓦の開発に当たり、研究メンバーの一員である亀谷窯業有限会社において、しまね地域資源産業活性化基金助成金を活用して商品化がなされた。島根県商工会連合会をはじめ基金関係機関に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 伊藤隆, 西川孝, 榑谷幹夫. 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. 2008, 32, p.24-30.