

厨房用陶磁器

日比野 武蔵*

1. はじめに

陶磁器は古来より人間生活の道具として親しみ深いもので、西欧では約15,000年前、日本では約9,000年前の昔から存在していたことが知られている。まず、土器に始まり、陶器、炻器、磁器と発展し、その間、釉薬や絵付けなどの発明によって現在の陶磁器が生れた。

これらの歴史をふりかえると、そもそも陶磁器の作られた目的は、食品の貯蔵、調理や食器など今日でいう厨房用の道具で、その後今日に至るまでこれらの用途に陶磁器製品が多く利用されている。第1表に厨房用陶磁器の例を示す。最近は電子レンジなどの利用にともなって食器が調理容器としても用いられるので、()で入れておいた。

以下、厨房用陶磁器の使用者のみなさんのご参考にな

るよう若干の解説を記する。

第1表 厨房用陶磁器

調理用	一加熱	グラタン皿、コキール皿、シチュウ鍋 ゆきひら、土鍋、すき焼鍋、陶板焼用 板、卵焼、燶徳利、ポット、土瓶、土 釜、コンロ、(食器)
	非加熱	ミキシングボール、片口、こね鉢、す り鉢
貯蔵用	液体	水がめ、梅干つぼ、みそつぼ、油つぼ
	非液体	砂糖つぼ、粉つぼ、塩つぼ、茶つぼ、 せんべいつぼ、薬つぼ、バター入

2. 材質より見た陶磁器の分類

材質より見た陶磁器の分類の一例を第2表に示す。この分類は厳密なものでなく、たとえば、粘土質陶器と炻器、溶化質陶器と磁器との境界はあいまいなものである。

第2表 陶磁器の分類

分類	原 料	焼成温度	素地色	吸水率	透光性	打音	釉	貫入	製品例	産地例
土器	粘土	~1000	有	大	無	濁	無		カワラケ、ホーラク、瓦 コンロ、植木鉢(素焼)	
粘土質陶器	粘土	~1300	有	大	無	濁	有	有	食器、装飾品	栗田、萩、薩摩
陶白雲陶器	粘土、ドロマイド、陶石	1100	白	大	無	濁	有	無	食器、装飾品	
長石質陶器	陶石、長石、粘土 (珪石) (蠟石)	1100 ~1300	白		無	濁	有	無		
器 器	軽質陶器 硬質陶器 溶化質陶器			大 中 小					内装タイル、マジョリカ 食器、衛生陶器 食器、衛生陶器	
炻器	粘土	1180 ~1300	有	小 ~無	無	濁 ~清	有 ~無	有	食器、装飾器	備前、信楽、常滑、 丹波
磁器	軟磁器 硬磁器 低火度 中火度 高火度			白 無 有 清	有 清	有 無	無	食器、装飾品	ボンチャイナー、フ リット磁器	
特殊陶磁器	種類 アルミナ、ジルコン、ステアタイト、フォルステライト、 コーデライト、チタン、リシャ、チタン酸バリウム、フェ ライト、PZT、など							用途 結縁、耐熱、耐摩耗、誘電、抵抗、磁性、圧電		清水、有田、瀬戸、 九谷、砥部 大倉、マイセン

* 京都市工業試験場

厨房用陶磁器

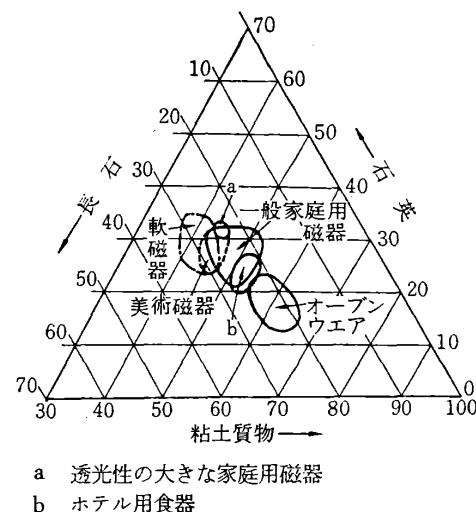
特殊陶磁器というのは、工業的な目的から要求される物性に対応して作られた新しい陶磁器で、表には主な種類と用途を記しておいた。これらのものは、テレビ、ラジオ、電子レンジなど家庭用品の部品としても多くのものが利用されている。

3. 一般陶磁器の製造工程

一般の陶器は、成形可能な可塑性（成形能）をもつ土であれば一応製造可能である。しかし、強度、白さ、透光性などが要求される場合はそれに対応する原料を用いることになる。一種類の原料で満足できないときは、数種の原料をあわせて用いる。いずれにしても、その主化学成分はシリカ (SiO_2) とアルミナ (Al_2O_3) である。これに焼成によってこれらの主成分を溶かし、あるいは焼固することによって強度を増加し、吸水率を減少する成分（媒溶成分）としてアルカリ (K_2O , Na_2O) が含まれる。これらの原料としては天然鉱物が用いられる。

第1図に一般磁器の製造工程を示す。ここに例示した原料のうち陶石は、石英粗面岩が熱水作用によって変質したもので、石英 (SiO_2) とセリサイト（絹雲母 $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ）を主成分としている。日本で始めて磁器を製造した李參平が原料として用いた泉山石もこの一種である。粘土には多くの種類があるが、構成鉱物の代表的なものはカオリナイト ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) である。長石はアルカリ源として利用されるもので、その主要鉱物は正長石 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) などである。一般磁器の原料は、粘土—石英—長石（雲母）の3成分系であり、その量比と製品種別の関係を第2図に示す。

これらのものが焼成によって反応し、ガラス相と結晶相とよりなる磁器ができる。一般磁器の相成分は大略次



第2図 家庭用磁器素地の組成

の範囲である。

結晶	$\begin{cases} \text{ムライト} (3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) & 10 \sim 25\% \\ \text{石英} (SiO_2) & 5 \sim 25\% \\ \text{クリストバライド} (SiO_2) & 0 \sim 10\% \end{cases}$
ガラス	65~80%

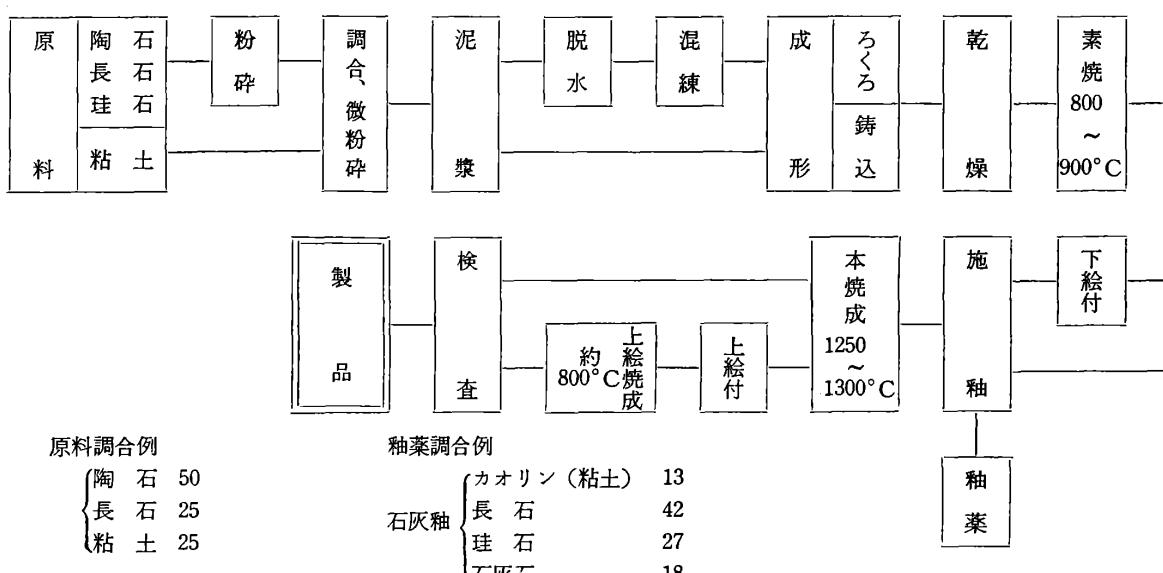
陶器や炻器は、これに比べてガラス相が少ない。

4. 陶磁器の物性

陶磁器の物性を、主として厨房用としての観点から他材質と比較検討する。第3表に陶磁器などの物性を例に示す。ただし、これらの特性値は、材質名称が同じでもその内容に差があり、測定条件によって異なるので概数として理解してほしい。

4.1 形状、寸法、重さ、色

器具の使途（機能）や収納に対応する形状、寸法、重さが要求される。陶磁器では、非常に複雑な形状、とく



第1図 磁器の製造工程

第3表 陶磁器などの性質

項目	単位	陶器	炻器	磁器	コーナーライト	結晶化ガラス	バイレックスガラス	アルミニウム	銅	不銹鋼302	ポリエチレン
カサ比重		2.0 ~24	2.1 ~2.6	2.2 ~2.6	2.0 ~2.2	2.47	2.23	2.71	8.93	7.93	0.92 ~0.96
吸水率	%	0.5 ~25	0.5~5	0~0.5	0~10	0	0	0	0	0	0
圧縮強度	kg/cm ²	1500 ~3500	1100 ~5000	4000 ~5500	2200 ~5000						
曲げ強度	kg/cm ²	800 ~900	220 ~900	400 ~900	500 ~650	1800	900				
衝撃強度	kg·cm/cm ²	1.3 ~2.5	1.3 ~3.0	1.8 ~2.3	1.8 ~2.2						
弾性率	kg/cm ² × 10 ⁵	2.5 ~6.0	4.0 ~10.5	6.0 ~10.0	9		7	7		20	
硬度	Mohs	5~8	7~8	7~8	7	7	7	2.9	3.0	6~7	2
比熱	cal/g	0.25	0.19	0.2 ~0.25		0.18	0.27	0.25	0.09	0.12	
線膨張係数	× 10 ⁻⁶	5.2 ~7.8	2.5 ~5.6	2.5 ~5.3	1.0 ~1.8	0.9	3.3	25	17	9.5	60~80
熱伝導率	cal/cm·sec·deg	0.003	0.002 ~0.004	0.002 ~0.004	0.0015		0.0018 ~0.0028	0.51 ~0.53	0.94		
体積抵抗率	Ω·cm			10 ¹³ ~10 ¹⁵	>10 ¹³	3.8 ×10 ¹²	3 ×10 ¹³				>10 ¹⁵
誘電率	1MHz			5.5 ~6.5	5.0 ~5.5		4.6				2.3 ~2.4
$\tan \delta$	1MHz 10 ⁻⁴			60~120	40~70		46				1~3

に金属製品にみられるような薄手のものなどは製造上制約がある。しかし、使用目的からして、とくに問題となることは少ない。

最近は、機械文明の生活の中で潤いのある器物が求められる傾向にあり、陶磁器はこれに応えるものであろう。色彩は主として金属酸化物によっているが、色調の豊富なことも陶磁器の特長の一つである。

4.2 機械的強度

機械的強度の特性値としては曲げ強度、圧縮強度、引張強度、弾性率、衝撃強度などがある。これらのうち、実用上問題となるのは衝撃強度で、陶磁器はガラスとともに「われ易い」ものであり、材質の本質的な欠陥である。しかし、これを改善するべく材質や製造工程の研究が進められており、アルミナ磁器では、衝撃強度 4.5kg·cm/cm² 以上のものも製造されている。

陶磁器が他の材質に優る特性の一つに硬度がある。金属やクレンザーより硬いので、これでキズが付くことはない。

4.3 热的性質

(1) 耐熱性

一般に耐熱性という言葉は、高温に耐える（溶けない、変形、変質しない）ということと、急熱急冷しても破損しない（耐熱衝撃性）の二つの意味をもつことが多い。いずれも、熱処理をともなう器具に要求される性質である。

前者については、厨房における処理温度では問題なく、陶磁器が金属やプラスチックに勝る特性の一つである。

熱衝撃による破壊は、熱による内部歪によるもので、陶磁器は金属に劣る。耐熱衝撃性については、古くから研究の対象となり、1894年 Winkelmann と Schott が耐熱衝撃性の尺度として提出した次式が有名である。

耐熱衝撃性

$$= \frac{\text{(引張強度)}}{(\text{弾性率})(\text{熱膨張係数})} \sqrt{\frac{(\text{熱伝導率})}{(\text{比重})(\text{比熱})}}$$

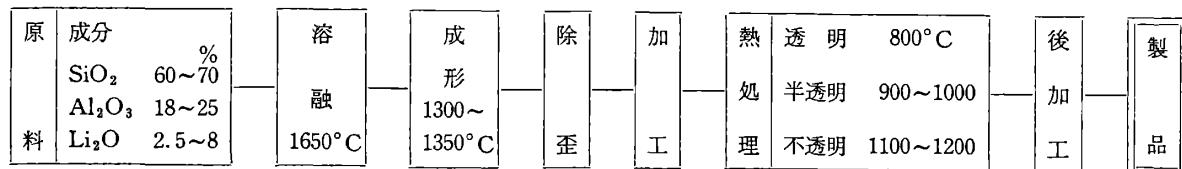
その後の研究によれば、上式に取込まれた因子の寄与は一定でなく、熱膨張係数の寄与が極めて大きく、熱伝導率、引張強度は僅かに影響をもち、他の因子はほとんど関与しないといわれている。その他、器物の形状、気孔率、結晶転移などが要因として挙げられる。

器物の形状としては、加熱（冷却）が均一に行なわれる（熱歪が局部的に集中しないもの）が望まれ、製造工程中に内部欠陥をともない易い形状（一般的には肉厚が不同で複雑な形状）は望ましくない。

気孔が存在すると、ときに耐熱衝撃性が向上するのは、熱衝撃によって局部的に破壊が発生しても、気孔部でそれが中断して伝播を防ぐためといわれている。土鍋など調理容器に気孔の存在する（吸水性のある）陶器の用いられる理由の一つである。

結晶転移とは、化学組成が同一のままで結晶形が変化することで、これにともなって容積も変化する。一般陶磁器の成分では、石英 (SiO_2) が 573°C で急速に $\alpha \rightarrow \beta$ 転移し、容積として 1.35% 変化する。また、同じシリカ (SiO_2) でもクリストバライトとして存在すると 220°C で急速に $\alpha \rightarrow \beta$ 転移し、約 6% の容積変化をともなう。

厨房用陶磁器



第3図 結晶化ガラスの製造工程

いずれも、これらが存在し、転移温度をまたいで使用すれば耐熱衝撃性を低下する。

材質的に耐熱衝撃性を向上するために、熱膨張係数の小さいものが研究されている。1918年コーディライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)の熱膨張係数の小さいことが発表され、その後、これを主成分とする製品が工業材料として製造され、厨房用器具にも一部用いられている。熱膨張係数の極めて小さい結晶として注目されるのは、Li含有結晶である β -ユーリップタイト($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)と β -スピジュメン($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)である。熱膨張係数は、前者で -5.6×10^{-6} 、後者で 0.5×10^{-6} 以下といわれる。これらをうまく組合せると熱膨張係数ゼロのものも可能であり、実験的には成功しているが、製造上困難な点が多い。しかし、この考え方は土鍋素地などの改善に利用され、Li含有原料を用いた耐熱衝撃性の良好な商品がすでに多く市場に出され、好評を得ている。

一方、陶磁器製造法と全く異なったプロセスで低膨張性結晶を成分としたものが製造されている。これが結晶化ガラスで、デビトロセラミックス、グラスセラミックスなどともいわれている。これは、成形までをガラスとして処理し、熱処理によって結晶化するもので、透明品から不透明品まである。第3図に製造工程を示す。

実用化されているものの結晶成分は、 β -ユーリップタイトおよび β -スピジュメンである。結晶化ガラスは、コーニング社(米)のStookeyによって発明されたもので、パイロセラムの商標で、わが国では旭硝子より発売されている。国産技術では、日本電気硝子—鳴海製陶よりネオセラム(クックマスター)と称して販売している。製品としては、シチュウパン、ミルクパン、ソースパン、スープポット、グラタン皿、ティーポットなどのほか、暖房器(保護筒、窓)、魚焼器のカバー、レンジの窓、ホットプレートなどがあり、今後その用途は広がるであろう。熱膨張係数が非常に小さく、耐熱衝撃性に優れ、冷蔵庫からレンジにかけても大丈夫という。第3表に示した結晶化ガラスの物性は、ネオセラムのある種のものである。

(2) 耐凍害性

現在、事例として聞かないが、将来予測される現象に凍害がある。これは、素地に吸水した水分が凍結、膨張し、器物が破壊する現象である。素地の気孔の大きさと

量、機械的強度が関係する。陶磁器製品では、瓦、タイルの物性として寒冷地では重要視されている。将来調理様式の変化にともなって検討を要することになるかも知れない。

(3) 熱効率

熱効率に關係する要因は、熱伝導率、比熱(熱容量)で、加熱か、保温かによって好ましい方向が異なる。しかし、陶磁器製品で加熱時の熱効率を問題とすることは少なく、特性を生かして均一に、徐々に加熱することが調理上要求されるとき、あるいは、保温を必要とするときに用いられることが多い。

熱伝導率は金属に比べて小さく、素地中に気孔が存在するほど小さい。土鍋などの気孔率が大きいのは、熱伝導率を小さくし、急激な加熱を避け、保温性を良くするのにも役立っている。一昔前に愛用された珪藻土質コンロは、珪藻土中の微細な気孔による断熱性を利用したものである。陶磁器の中で、熱伝導率の大きいのは、ベリリヤ(BeO)磁器で、その値は $0.6\text{cal/cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{deg}$ であり、アルミニウムより大きく、特殊な用途に用いられている。

最近、電子レンジの利用が急速に普及してきた。これは、高周波電界中における誘電損失による発熱を利用しているものである。誘電損失 W (1cm^3 あたりの吸収ワット数)は次式で示される。

$$W = 0.555\epsilon' \tan \delta f v^2 \times 10^{-6}$$

ここに、 ϵ' : 誘電率、 δ : 誘電体損失角、 f : 周波数Hz、 v : 電位傾度 KV/cmである。電気の良導体である金属は、電子レンジ中で用いられない。水の誘電率は約80で、陶磁器に比べて約10倍であり、電子レンジ中で、陶磁器製容器に食品を入れて加熱すると、水を含む食品が容器よりも発熱、昇温する。これは熱効率よりみれば有利なことである。しかし、コゲメが付かないと習慣上頼りないと、調理物の中心から昇温するとウマ味が流出するなどの問題があるよう聞く。この解決策として、水より誘電率の大きい容器を利用すればよい。たとえば、チタン酸バリウム(BaTiO_3 , $\epsilon' 1500$)を用いればよい。普通の陶磁器に、これで網目を付けておけば、それに対応するコゲメが付くことになる。この考えは、特許公報にでていた。

4.4 衛生的性質

衛生上、検討する事項は多い。

(1) 吸水性

素地に吸水性のあるものは、好ましいものでない。ただし、表面を釉薬で被覆してこれを補っていることが多い。JIS S3002 では第4表のように吸水率を規定している。

第4表 輸出用陶磁器の吸水率

種類	吸水率
磁器質, 灰器質	上級 0.5%以下, 普通級 1.0%以下
陶器質 硬質陶器, 半磁器	10%以下
陶器質 軽質陶器	上級 20%以下, 普通級 25%以下

(2) 貫入

釉薬の表面に存在する細かい亀裂を貫入という。一種の趣好として、粘土質陶器では賞揚されることがある。粟田焼、薩摩焼はこの意味で有名である。しかし、貫入は衛生的に好ましいものでない。貫入は素地と釉薬との膨張係数の差によって発生するもので、焼成中、釉薬は溶けて素地になじんでいるが、冷却時に収縮の差(膨張係数の差)によって釉薬に歪を発生し、亀裂を生ずるものである。長石質陶器で、製造直後は貫入がないのに、経年変化によって貫入が発生することがある。これは素地の水和膨張に起因するものである。最近は技術の改善によってこの現象はまず見られないが、古い衛生陶器などにまだ見うけられる。

(3) 化学的耐久性

陶磁器は、熱水はもとより、沸騰水素酸を除く酸、アルカリに対して耐久性があり、金属などに比べて利点の一つに挙げられる。ただ、低火度で焼成する釉薬や絵具の中に鉛やカドミウムが含まれるものがあり、組成や製造工程が不適当であると食酢や果汁のような酸性液を入れて使用すると、溶出することがある。

現在、釉薬や絵具の無鉛化、耐酸性の向上などの研究が行なわれており、たとえば、無鉛絵具は京都市工業試験場で開発され、実用化されている。また、製造工程の管理も強化され、鉛やカドミウムが溶出する製品は、きわめて少なくなっている。

第5表 検査方法と安全基準

(検査方法)

絵付工場において焼成ガマごとに、検体を抜き取り、検体に溢れ出ない程度まで4%酢酸溶液をみたし、室温にて24時間放置したのちその浸液中の鉛及びカドミウムを定量する。

(安全基準)

品目	安全基準	
	鉛	カドミウム
皿類(液体を入れないもの)	20ppm未満	0.5ppm未満
深皿、井類(液体を入れるもの)	7ppm未満	
保存容器(容量1升をこえるもの)	2ppm未満	

しかし、製品の安全管理をより進めるため、陶磁器メーカーの全国団体である日本陶業連盟に、陶磁器安全管理委員会および陶磁器安全マーク管理委員会が設置され、自主規制が行なわれている。

安全管理の方法は、飲食物のふれる箇所に鉛、カドミウムを含有した釉薬や絵具を用いた製品を対象に、第5表の方法で検査を行ない、安全規準に合格したものには「安全マーク」を交付、貼布している。

この規制は、釉薬、絵具に鉛、カドミウムを含まないもの、使用注意書を付し額皿、装飾品等の特定の用途以外に用いないよう注意してあるもの、その他、委員会が安全性を確認したものは除外されている。

5. あとがき

厨房用陶磁器に関する事項を中心に、陶磁器の概要を記した。調理についての知識がなく、小文のことでもあり、不十分のことも多いが、何かのご参考であれば幸である。なお、下記の書籍を参考にした。ここに記して謝意を表する。

窯業協会編：窯業工学ハンドブック、技報堂、昭41

桜川貞雄：陶磁器読本、春秋社、昭37

素木洋一：セラミックス手帳、技報堂、昭41

素木洋一：工芸用陶磁器、技報堂、昭45

戸田・宮島編：物理学ハンドブック、朝倉書店、昭38

(昭和49年4月13日、調理科学研究会近畿支部総会、講演要旨)