

鑄鉄製厨房用品へのカラー珐瑯施工技術

米倉 勇雄*

鑄鉄製厨房用品に対する、欠陥の無いカラー珐瑯施工方法について検討した。その結果、ピンホール欠陥防止のためには、鑄物基材に対する脱ガス熱処理が非常に有効であることが判った。

また、軽微な欠陥が発生した製品については、時間と温度を調整した再焼成によって、その部分の補修が可能であることが明らかになった。

キーワード : 鑄鉄製厨房用品、カラー珐瑯、熱処理

The Technique of Colored Enamel Coating for Kitchenware Made of Gray Cast Iron

YONEKURA Isao

We investigated about the perfect technique of colored enamel coating for kitchenware made of gray cast iron. Consequently, we recognized that the heat treatment to pull out of gas on the basic castings was very effective to prevent from occurring pinhole. And we found that it was able to repair the products small defects by reheating with regulated the time and the temperature.

key words : kitchenware made of gray cast iron, colored enamel coating, heat treatment

1 緒 言

珐瑯（ほうろう）は、鉄、銅、アルミニウム、金、銀などに、釉（ゆう）または釉薬と呼ばれる無機ガラス質の被膜を焼き付ける表面処理法¹⁾である。塗料よりも耐蝕・耐熱性に優れ、光沢のある鮮やかな色彩は、紫外線や塩水などの劣悪環境にも強いので、厨房用品、化学工業用品、醸造用タンク、浴槽、燃焼機器、看板、道路標識板など、幅広い分野で活用されている。珐瑯の起源は極めて古く、紀元前のエジプトやメソポタミアの遺跡からも発掘されているが、鉄基地珐瑯の歴史は比較的新しく、19世紀初頭にドイツ、スウェーデン、イギリスなどヨーロッパ諸国を中心に始まったとされていて、これらの国々は、今日でも珐瑯に関する技術先進国になっている。鉄基地珐瑯の技術は、約半世紀遅れて日本に伝えられており、1866年に桑名で内面に珐瑯を施工した鑄鉄製の鍋が生産されている。しかし、その後、日本国内における鉄基地珐瑯の研究は、需要の多い軟鋼板製品が中心となり、特に鑄鉄厨房用品に対する彩色を兼ねたカラー珐瑯の技術は、ヨーロッパ諸国と比較して大きな後れを

取ることとなった。本県の鑄鉄厨房用品工房でも、鍋や急須鉄瓶などの内面に珐瑯を施工した製品が製造されているが、それは下釉（したゆう）と呼ばれ、140年前の桑名鍋と同様に錆び止めだけを目的としたものであり、現在日本国内でも輸入販売されているヨーロッパの珐瑯製品とは、その鮮やかな色彩などの点で大差がある。本研究は、先に行われた県内企業へのニーズ調査において、複数企業から自社製品のバリエーションを増やす目的で要望のあったカラー珐瑯施工技術について、小規模工房での施工可能性などを含めて検討したものである。

2 実験方法

2 - 1 釉の選定と調整

釉は、下釉・上釉ともに関東珐瑯釉薬（株）製の鑄鉄用湿式釉を使用した。この釉は、工場出荷時に、そのまま鑄鉄素材に施釉可能な粘度に調整されていたものと思われるが、輸送途中で水分が分離蒸発したために粘性が上昇し、スプレー吹き付けが不可能だったことから、試し吹きをしながら水を加え、下釉・上釉ともに比重が約

* 金属材料部（現在 電子機械技術部）

1.8 になるように調整した。

2-2 鑄鉄基材（珪瑯施工試験片）

欠陥の発生程度や位置などを評価するための鑄鉄基材には、100 × 145 × 厚さ 5mm の板状試験片と、現在焼き付け塗装で市販されているグラタン鍋を使用した。板状試験片は、欠陥発生に及ぼす鑄鉄材質の影響を検討するため、表1に示す2種類の材質に溶製した。グラタン鍋の材質は、小規模鑄鉄工芸工房での再現試作を考慮して、表1の工芸品の材質で統一した。

表1 板状試験片の化学組成 (mass%)

成分名	T.C	Si	Mn	P	S
工芸品用溶湯	3.78	2.42	0.38	0.038	0.042
FC200 相当	3.52	2.19	0.61	0.038	0.031

2-3 施釉および焼成方法

基材に対する釉の塗布は、ノズル径 2.0mm の重力式スプレーガンを使用し、下釉・上釉ともに湿態での被膜厚さ 300 μm を目標に、約 0.24MPa の空気圧で吹き付けた。釉の塗布後、大和科学工業（株）製の定温乾燥器を用い、105 ± 5 で1時間乾燥し、直ちに星和理工（株）製の高温マッフル炉に投入して、下釉を 725 で15分、上釉を 700 で15分間焼成した。

3 実験結果および考察

3-1 板状試験片による下釉焼成試験

図1に、鑄放しのままでショットブラスト処理した工芸品組成の板状試験片に下釉を施工した状況を、図2には、同じく FC200 組成の試験片の施工状況を示す。



図1 下釉を焼き付けた工芸品組成試験片

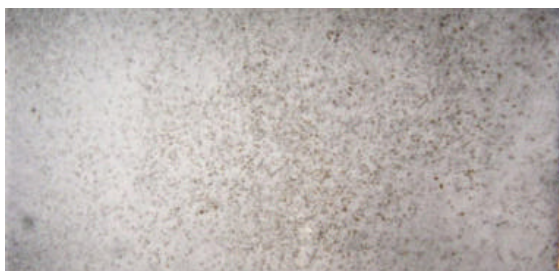


図2 下釉を焼き付けたFC200組成試験片

図1および図2から判るように、工芸品組成の試験片では中央部に、FC200 相当の試験片では特に板の端部付

近に集中して、透明感のあるガラス質被膜とは異なる黒点の発生が見られる。この黒点は、同一条件で施釉した SS400 の軟鋼板には見られないことから、鑄鉄板であるがゆえに発生するガス成分が釉中の何らかの成分と反応して生成するものと考えられ、黒変した部分の性状は、今のところ明らかではないが、陶器の焼成時に炉内の雰囲気によって釉薬の色が多様に変化する現象に近いものであると思われる。この黒点は、市販されている珪瑯引きの鍋や急須などにも同様に観察されるが、これを起点として錆びが発生したというような問題は、今のところ報告されておらず、錆止めを目的とした下釉珪瑯の性能が極端に損なわれるものではないと考えられる。

3-2 上釉焼成試験

次に、下釉を施工した試験片に重ねる形で、純白のカラー上釉を焼き付けた。図3および図4は、図1および図2に示したものと同一条件で下釉を施工した工芸品および FC200 相当の試験片に、それぞれ上釉を焼き付けた状況である。図3および図4から明らかであるように、下釉施工段階で黒点が観察された部分を中心に、その範



図3 上釉を焼き付けた工芸品組成試験片



図4 上釉を焼き付けたFC200組成試験片

囲が拡大した形で上釉被膜が泡立ち、特に膨れが大きい部分では、被膜が破れて下釉が露出するピンホール状の欠陥になっている。この欠陥は、形状から判断して明らかにガス欠陥であり、その発生位置が工芸品組成と FC200 組成の試験片に共通して下釉に黒点があった場所であることから、黒変した下釉と深い関わりを持つものと推測される。すなわち、黒変した下釉そのものがガス発生源になっている可能性と、下釉の黒変が実は炭化に近い現象であって、その部分の被膜に通気性が発生し、鑄鉄基地から発生するガスが下釉を貫通して上釉に影響を及ぼすことの二つの原因が考えられる。いずれにしても、欠陥の発生する位置が不特定ではなく、工芸品組成

の試験片では板の中央に、FC200 組成の試験片では板の端部に集中していることから、試験片材質に偏りがあって、特定部分のガス発生量が多くなり、欠陥がその場所に集中したことは明らかである。図5は、工芸品組成の試験片の中央部で下釉に黒点が多く、上釉にも多数のピンホール欠陥が発生した部分の組織を示したものであり、大きく成長した片状黒鉛が鑄肌表面に開口している。



図5 工芸品組成中央部組織 (100 μm)
(組織写真の倍率は、図5～図8まで全て同じ)

また図6は、同様に欠陥の多いFC200 組成の試験片の板端部の組織を示したもので、細かい共晶状黒鉛や遊離セメントタイトおよびパーライトが混在した異常な組織になっている。従って、欠陥の発生しやすい組織は一種

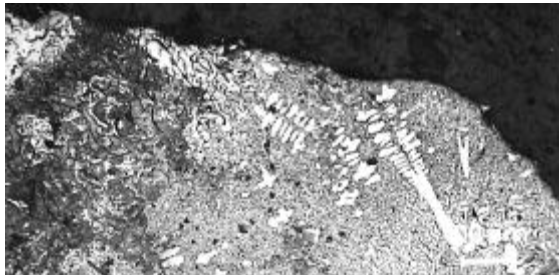


図6 FC200組成試験片の端部組織

類ではなく、徐冷されて黒鉛が肥大した部分と、逆に急冷されて黒鉛の成長が妨げられた両極端の部分であるものと考えられ、このことから珪瑯処理に適した組織は、この両者の中間的な組織であるものと推測される。図7は、工芸品組成の試験片で欠陥が発生していない部分の組織を示したもので、フェライトの多い基地に小さ目の



図7 欠陥が無い部分の組織

A型黒鉛が均一に分散した緻密な組織になっていることから推測が裏付けられた。また、特にFC200 組成の試

験片表面に、50 ~ 100 μm の厚さを有するパーライト層が形成される部分があり、ここには黒鉛が無いため珪瑯施工には最適ではないかと考えられたが、上釉を施工すると膨れの発生が多く、必ずしも良好な組織ではないことが判った。図8は、焼成後の層組織を示したもので、パーライトだった層が下釉および上釉焼き付けのための二度に渡る熱影響で分解し、焼鈍黒鉛と思われる塊状の黒鉛が析出していて、この黒鉛が釉層を膨れさせる原因になっているものと考えられる。図7の組織は、これと同様の熱履歴を受けているにもかかわらず、塊状黒鉛の析出が無く、この事からも珪瑯処理に適した鑄鉄基材の組織は、フェライト地で小さ目のA型黒鉛が均一に分散したものであることが確認された。

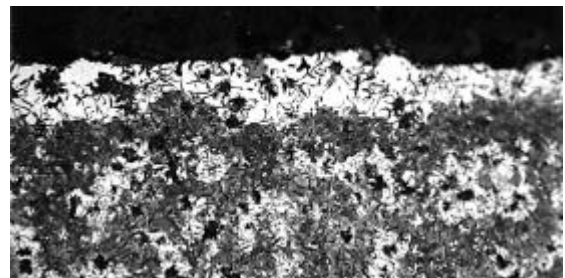


図8 珪瑯処理の熱影響を受けた表面層組織

3 - 3 脱ガス熱処理の効果

これまでの実験で、珪瑯処理に適した鑄鉄基材の組織が明らかになったが、実際問題として厨房用品の表面全てを図7のような均一組織に製造することは不可能である。そこで、異常組織部分から発生するガスなどを、珪瑯処理時に受ける熱影響よりも過酷な条件で熱処理することによって、釉の塗布前にあらかじめ抜いてしまう手法を試みた。表2は、工芸品とFC200 組成の試験片を700 ~ 850 に1時間過熱し、サンドブラストで酸化被膜を除去した後に下釉・上釉を焼き付けた場合に発生した欠陥数を示したもので、800 以上の処理において極めて顕著な欠陥抑止効果が見られる。表2で∞の記号は、

表2 脱ガス熱処理による欠陥抑止効果

欠陥(膨れ、ピンホール)の発生数(個)

熱処理温度	700	750	800	850
工芸品相当組成	∞	147	4	2
FC200 相当組成	298	228	9	4

広い面積を持つ欠陥があるため計数不可能であることを示す。脱ガス熱処理の温度は、本来であればセメントタイトの分解温度といわれる900 程度が望ましいと思われるが、薄肉の工芸品の場合は変形の恐れが生じるため850 を上限とした。この処理によっても欠陥を完全に抑えることは難しいが、図9に示すように800 , 1時間の脱ガス熱処理によって、ほとんど欠陥の無い上釉焼き付け試験片が得られた。



図9 脱ガス熱処理後の上釉被膜

3-4 実製品(グラタン鍋)の焼成試験

実際の製品にカラー珐瑯を施工するに当たっては、十分な脱ガス熱処理も重要であるが、釉を均一な厚さに塗布することなど、現場的な技術が肝要である。今回採用したスプレー塗布の場合には、ガンと製品の距離や吹き付け時間を一定にしても、製品の凹部分には釉が厚く塗布され、凸部分は薄くなる。これをそのまま焼成すると、図10および図11に示すように、下釉の厚い部分はガラス光沢の無い生焼けの状態になり、薄い部分は被膜が焼き切れた炭化状態になって、同じ場所の上釉にも欠陥が



図10 実製品の焼成状態(下釉)

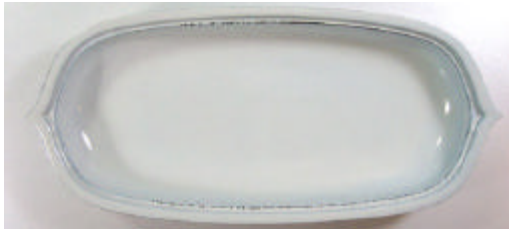


図11 実製品の焼成状態(上釉)

多発する。この釉厚さムラの解消方法としては、一度薄めに施釉して乾燥した後に、凸部分のみを狙って二度吹きをする方法があるが、根本的には製品のエッジ形状を極力避けることであると考えられる。また、下釉の施工が万全であっても、上釉が薄かったために軽微な欠陥が生じた場合には、再度上釉を薄く塗布し、一度目の焼成温度よりも15程度低温にするか、または時間を半分程度に短縮した再焼成によって、欠陥の補修が可能である。しかし、この方法はやむを得ない場合に適用すべきで、基本的に欠陥の無い製品を得るためには、鑄鉄基材の丁寧な脱ガス熱処理と表面処理、均一な厚さの施釉、発熱体からの距離の差などによる温度ムラが無い焼成条件が必要であり、それが達成されることによって初めて図12に示したような欠陥の無い珐瑯製品が得られる。



図12 欠陥の無いカラー珐瑯グラタン鍋

3-5 残された問題点

今回の実験では、ステンレスボルトの先を針状に加工し、その上に試験片を乗せる方式の焼成台を使用したが、その針痕を消去することができなかった。したがって製品化のためにはこの問題を解決する必要がある。簡便な方法としては、耐熱塗料などでカバーする方法も考えられるが、根本的にはこの焼成台痕の消去方法や、前述したエッジ形状を避けることなどを含めて、珐瑯処理に適合した厨房用品のデザイン開発が必要と考えられる。

4 結 言

鑄鉄厨房用品に対するカラー珐瑯施工技術に関して、次のような知見が得られた。

- 1) カラー珐瑯に適した鑄鉄基材は、フェライトの多い基地で小さ目のA型黒鉛が均一に分散した組織であり、肥大した徐冷黒鉛組織や急冷組織およびパーライト表面層を有する組織は好ましくない。
- 2) 珐瑯施工前の脱ガス熱処理は、基材組織と無関係にピンホール欠陥を減少させる効果が顕著である。
- 3) 下釉塗布時の厚さムラは、生焼けや焼き切れの原因になり、それが上釉の欠陥発生にもつながる。
- 4) 下釉の施工が万全であれば、上釉に厚さムラがあったことで生じた軽微な欠陥は、温度と時間を調整した再焼成によって補修が可能である。
- 5) 欠陥のないカラー珐瑯を施工するためには、炉内の温度を均一かつ正確にコントロール可能な焼成炉が必要であり、さらに製品同士が接触しない状態で焼成する必要がある。このため、内面のみを下釉処理し、外側は塗料着色して出荷する製品と比較すると、製造コストが2倍以上になるものと考えられる。
- 6) 全面カラー珐瑯の鑄鉄厨房用品を商品化するためには、焼成台痕の処理法と、均一肉厚や丸縁など、珐瑯処理を前提としたデザイン開発が必要である。

最後に、本研究を進めるに当たってご協力いただいた関東珐瑯釉薬(株)、(株)岩鑄鑄造所ならびに水沢鑄物工業協同組合に深謝します。

文 献

- 1) (社)日本セラムックス協会編「セラムックス工学ハンドブック」,1297(1989)