

伊賀焼素地の炔器化に関する研究

林 茂雄*, 榎谷幹雄*, 林 大貴*

Development of Iga-Stoneware by Adding the Sintering Auxiliary Agent

Shigeo HAYASHI, Mikio SAKAKIYA and Daiki HAYASHI

Key words: Iga-Stoneware, Sintering Auxiliary agent, Bending Strength

1. はじめに

伊賀地域の伝統産業である伊賀焼は、同地域に算出する耐火度の高い粘土を原料とした荒い石英粒が含まれる“土もの”と呼ばれる特徴ある陶器である。これら土もの陶器の素地は、多孔質で吸水性が高いため、汚れや水漏れが発生しやすく、強度も低いという欠点がある。伊賀焼産地では、市販坯土の特徴を残したまま、品質を改良するという要望があり、これまで窯業研究室では、シリカゲルの含浸による素地の高強度化¹⁾や多孔質で吸水性が高い伊賀焼素地の透水を抑える目止め技術の検討²⁾を行ってきた。本研究では、伊賀焼素地そのものの高品質化を行うことで、伊賀焼新製品につながる技術開発を進めることを目的に、今年度は食器等に用いられている土もの素地の強度向上を検討した。具体的には、市販坯土に焼結助剤として長石等を添加することにより、焼結性を向上させることで、吸水率を抑え、強度を向上した炔器素地の開発に成功したので報告する。

2. 実験

2.1 対象とした市販坯土と焼結助剤

伊賀焼製造事業者（主たる 10 社）と信楽地域の精土事業者（主たる 3 社）を調査した結果より、複数の伊賀焼製造事業者において食器等の製造に用いられている白色系の市販土のうち、そのまま用いると汚れや水漏れ等の欠点が発生しやすい市販土である A 土（伝統的土鍋用・A 社製）、B 土（土もの食器用・A 社製）と C 土（土もの食器用・B 社製）の 3 種類を実験対象の基本土とした。

* 窯業研究室伊賀分室

次に、インドカリ長石、ネフェリンサイヤナイト、マグネサイト、タルク、第二リン酸マグネシウム（以下、リン酸マグネシウムと記す）、第二リン酸カルシウム（以下、リン酸カルシウムと記す）、ワラストナイト（珪灰石）、炭酸ストロンチウムとペタライトを焼結助剤^{3,4)}の候補とした予備試験の結果、酸化焼成における焼結促進効果が確認された中からインドカリ長石、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、ワラストナイトを焼結助剤として選定した。なお、ネフェリンサイヤナイトはインドカリ長石と同等の物性を示したことから、実験対象から除いた。

また、開発する炔器素地を現業にて使用するためには、コスト面が一番の課題となる。そこで添加による焼成呈色の影響が小さいことが期待できるインドカリ長石について、価格が半分以下の釜戸長石で代替する可能性を検討した。

2.2 市販土の乾燥粉末をベースとした、焼結助剤の添加

乾燥粉末状態にて、A 土、B 土と C 土の基本土に、焼結助剤を表 1 に示す割合（0~15wt%外割）で添加して、300kgf/cm²のプレス圧力にて（L）120 ×（W）25 ×（H）3~5（mm）の直方体に金型を用いて成形後、伊賀焼産地における平均的な焼成温度である 1225℃にて酸化焼成と還元焼成を行い、試験体 1 種類につき 3 検体を得た。

表 1 試験体の合成条件

No	基本土	No	焼結助剤	No	添加量
1	A土(伝統的土鍋用)	1	インドカリ長石	0	0%
2	B土(土もの食器用)	2	第二リン酸マグネシウム	1	5%
3	C土(土もの食器用)	3	第二リン酸カルシウム	2	10%
		4	ワラストナイト(珪灰石)	3	15%

なお、焼成は電気炉にて行い、900℃まで100℃/時間で昇温し、還元焼成の場合900℃からプロパンガスを導入し、1225℃まで60℃/時間で昇温して1時間保持後、自然冷却を行った。試験体は、焼成収縮率（乾粉のプレス成形体から焼成後の収縮）、3点曲げ強度、吸水率、色の測定と一部については線熱膨張測定を行った。

3. 結果と考察

3. 1 基本土がA土の場合

A土（基本土）への種々の焼結助剤の添加による吸水率、曲げ強度と収縮率の変化を図1に示す。また、色測定（標準光をC光としたL*a*b*表色系測定、CIE 1976, JIS Z 8729⁵⁾）の結果を表2に示す。

(a)インドカリ長石を添加した場合、いずれの焼

成雰囲気でも10wt%添加にて曲げ強度は市販土の1.7~1.9倍に向上して、吸水率は10%以下まで低減した。

(b)リン酸マグネシウムを添加した場合、いずれの焼成雰囲気でも15wt%添加で曲げ強度は市販土の1.5~1.9倍に向上したが、吸水率の変化は小さく5wt%添加で最小の11~12%となった。

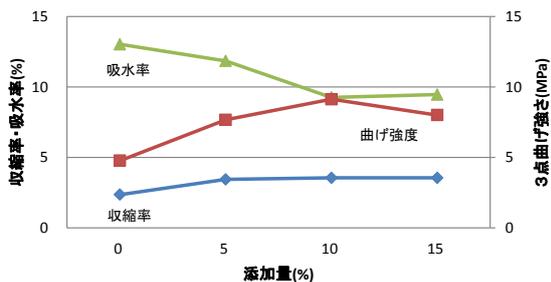
(c)リン酸カルシウムを添加した場合、いずれの焼成雰囲気でも10wt%添加にて曲げ強度は市販土の2~2.4倍に向上して、吸水率は添加量とともに減少して15wt%添加にて2~3%まで減少した。

(d)ワラストナイトを添加した場合、酸化焼成では15wt%添加にて曲げ強度は市販土の2.6倍に、還元焼成では10wt%添加にて2倍に向上した。吸水率はいずれの焼成雰囲気でも5wt%添加で最小の10~11%となった。

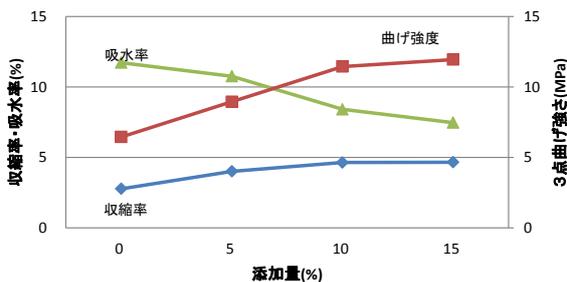
表2 A土への種々の焼結助剤の添加による焼成素地の色測定結果

焼成条件	添加材料	量	L*	a*	b*	色
1225℃ 酸化焼成	インドカリ長石	0%	84.11	-0.27	15.92	
		5%	84.19	-0.19	16.22	
		10%	82.68	-0.13	17.05	
		15%	82.26	-0.02	16.46	
	リン酸マグネシウム	0%	84.11	-0.27	15.92	
		5%	80.66	1.60	19.72	
		10%	77.01	4.52	24.30	
		15%	73.66	3.68	21.30	
	リン酸カルシウム	0%	84.11	-0.27	15.92	
		5%	80.05	0.40	17.20	
		10%	72.72	-0.08	11.97	
		15%	72.65	-0.23	11.77	
	ワラストナイト	0%	84.11	-0.27	15.92	
		5%	80.57	0.41	17.70	
		10%	73.13	3.07	19.88	
		15%	64.37	3.94	20.37	
1225℃ 還元焼成	インドカリ長石	0%	80.10	1.82	17.02	
		5%	78.62	2.21	17.61	
		10%	74.95	2.99	17.52	
		15%	69.49	4.49	16.79	
	リン酸マグネシウム	0%	80.10	1.82	17.02	
		5%	70.95	7.73	27.45	
		10%	69.26	8.79	28.20	
		15%	69.06	7.23	26.97	
	リン酸カルシウム	0%	80.10	1.82	17.02	
		5%	71.23	5.22	23.51	
		10%	70.73	1.66	15.75	
		15%	73.62	-0.67	12.35	
	ワラストナイト	0%	80.10	1.82	17.02	
		5%	70.74	5.04	21.63	
		10%	60.09	7.89	23.38	
		15%	52.19	5.45	18.09	

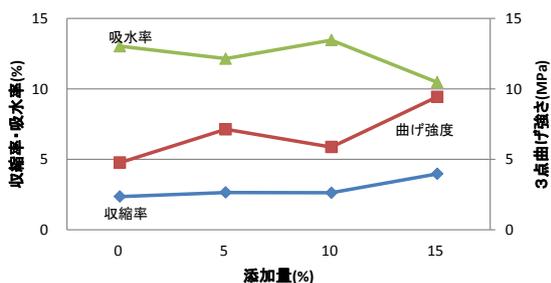
(a) インドカリ長石



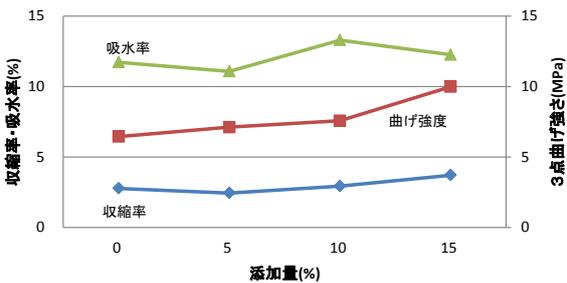
(a) インドカリ長石



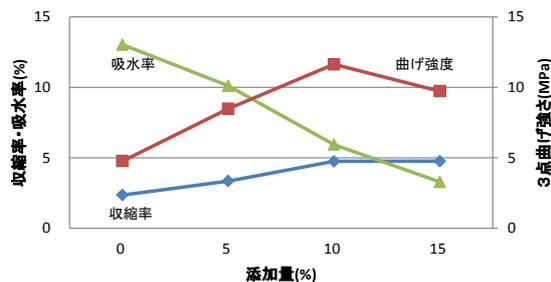
(b) リン酸マグネシウム



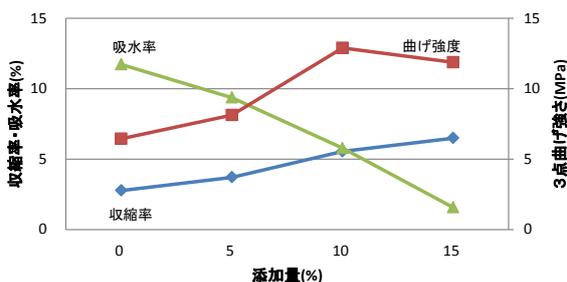
(b) リン酸マグネシウム



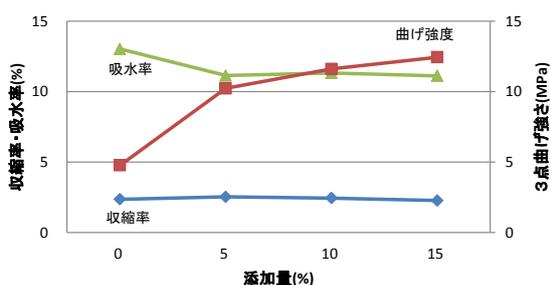
(c) リン酸カルシウム



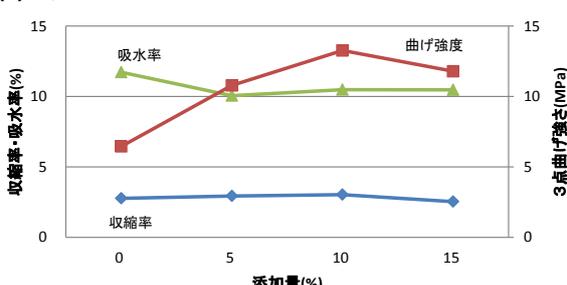
(c) リン酸カルシウム



(d) ワラストナイト



(d) ワラストナイト



1225°C酸化焼成

1225°C還元焼成

図1 A土への種々の焼結助剤の添加による各種物性の変化

各添加材料の適切な添加量は、(a)インドカリ長石の場合、添加量の増加に伴う色の変化は穏やかであるので、現行商品との色調差の許容範囲にもよる

が、曲げ強度の向上と吸水率の低下の程度も合わせると10wt%程度までが適切と考えられる。また、(b)リン酸マグネシウム、(c)リン酸カルシウム、およ

び(d) ワラストナイトの場合、添加量の増加に伴い、色はそれぞれ茶色、濃い灰色、および濃い茶色に変化するので、曲げ強度の向上と吸水率の低下の程度も合わせると 5wt%程度までの添加が適切と考えられる。

3. 2 基本土がB土の場合

B土（基本土）への種々の焼結助剤の添加による吸水率、曲げ強度と収縮率の変化を図2に示す。また、色測定の結果を表3に示す。

(a) インドカリ長石を添加した場合、酸化焼成では 5wt%添加にて曲げ強度は市販土の 1.4 倍に向上したが、それ以上添加してもほとんど変化はなかった。還元焼成では添加量の増加とともに曲げ強度は穏やかに増加して、15wt%添加で 1.6 倍まで向上した。吸水率はいずれの焼成雰囲気でも添加量の増加とともにわずかに減少して、15wt%添加で 4~6%まで低減した。

(b) リン酸マグネシウムを添加した場合、いずれの焼成雰囲気でも 5wt%添加で曲げ強度は市販土の 1.3~1.4 倍に向上したが、それ以上添加してもほとんど変化はなかった。吸水率はいずれの焼成雰囲気でも添加量の増加とともに減少傾向にあり 15wt%

添加で最小の 3~4%となった。

(c) リン酸カルシウムを添加した場合、いずれの焼成雰囲気でも 5wt%添加で曲げ強度は市販土の 1.3~1.5 倍に向上したが、それ以上添加しても強度は減少して効果はなかった。吸水率はいずれの焼成雰囲気でも添加量の増加とともに大きな減少傾向にあり 10wt%添加で最小の 2%となった。

(d) ワラストナイトを添加した場合、いずれの焼成雰囲気でも 15wt%添加で曲げ強度は市販土の 1.5~1.7 倍に向上して、吸水率は添加量の増加とともに減少して 15wt%添加で最小の 2%となった。

各添加材料の適切な添加量は、3. 1のA土と同様であり、(a)インドカリ長石の場合、添加量の増加に伴う色の変化は穏やかであるので、現行商品との色調差の許容範囲にもよるが、曲げ強度の向上と吸水率の低下の程度も合わせると 10wt%程度までが適切と考えられる。また、(b) リン酸マグネシウム、(c) リン酸カルシウム、および(d) ワラストナイトの場合、添加量の増加に伴い、色はそれぞれ茶色、濃い灰色、および濃い茶色に変化するので、曲げ強度の向上と吸水率の低下の程度も合わせると 5wt%程度までの添加が適切と考えられる。

表3 B土への種々の焼結助剤の添加による焼成素地の色測定結果

焼成条件	添加材料	量	L*	a*	b*	色
1225°C 酸化焼成	インドカリ長石	0%	82.37	-0.07	17.12	
		5%	81.53	-0.05	17.25	
		10%	80.08	0.11	16.84	
		15%	80.08	0.30	16.83	
	リン酸マグネシウム	0%	82.37	-0.07	17.12	
		5%	78.18	1.46	18.16	
		10%	74.31	1.16	15.47	
		15%	74.82	0.57	14.62	
	リン酸カルシウム	0%	82.37	-0.07	17.12	
		5%	75.35	0.07	14.26	
		10%	73.39	-0.35	11.21	
		15%	71.79	-0.47	11.97	
	ワラストナイト	0%	82.37	-0.07	17.12	
		5%	74.90	-0.19	14.40	
		10%	68.48	1.15	15.29	
		15%	65.57	1.32	15.07	
1225°C 還元焼成	インドカリ長石	0%	76.36	2.74	17.26	
		5%	72.33	2.96	15.62	
		10%	70.05	4.47	16.67	
		15%	69.50	3.32	14.28	
	リン酸マグネシウム	0%	76.36	2.74	17.26	
		5%	68.60	5.00	20.83	
		10%	69.13	5.16	22.61	
		15%	71.82	2.78	20.76	
	リン酸カルシウム	0%	82.37	-0.07	17.12	
		5%	69.25	3.71	17.75	
		10%	73.80	-0.42	12.21	
		15%	74.63	-1.49	10.56	
	ワラストナイト	0%	82.37	-0.07	17.12	
		5%	67.64	3.67	16.99	
		10%	61.91	3.18	16.32	
		15%	56.35	2.13	12.71	

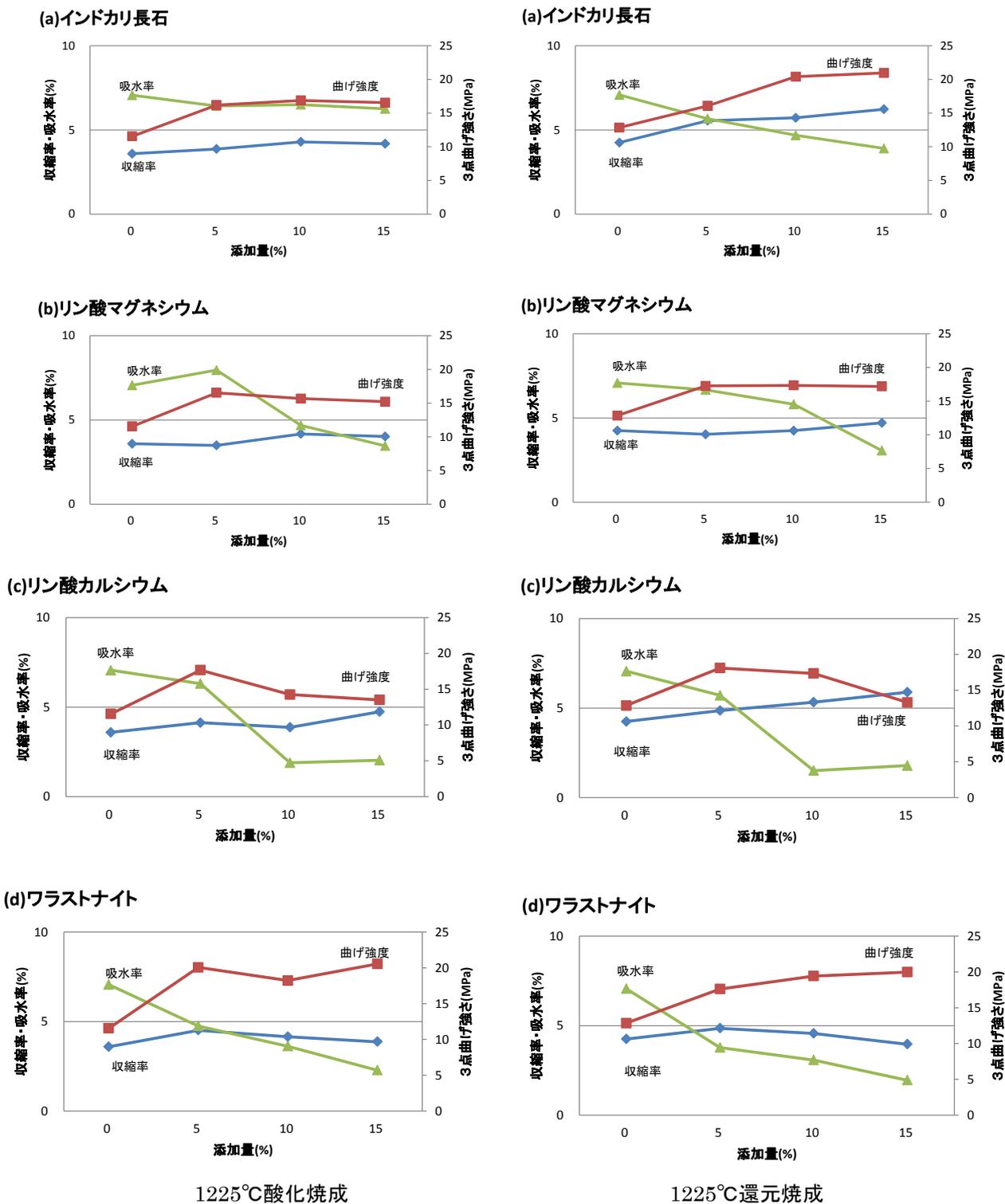


図2 B土への種々の焼結助剤の添加による各種物性の変化

3. 3 基本土がC土の場合

C土（基本土）への種々の焼結助剤の添加による吸水率、曲げ強度と収縮率の変化を図3に示す。また、色測定の結果を表4に示す。

(a) インドカリ長石を添加した場合、酸化焼成

では10wt%添加にて曲げ強度は市販土の1.2倍に向上したが、それ以上添加しても強度は減少して効果はなかった。還元焼成では添加量の増加とともに曲げ強度は穏やかに増加して、15wt%添加で1.3倍まで向上した。吸水率はいずれの焼成雰囲気でも添加

量の増加とともに減少して、15wt%添加で3~5%まで低減した。

(b) リン酸マグネシウムを添加した場合、酸化焼成では10wt%添加にて曲げ強度は市販土の1.4倍に向上したが、それ以上添加しても強度は減少して効果はなかった。還元焼成では添加量の増加とともに曲げ強度は増加して、15wt%添加で1.3倍まで向上した。吸水率はいずれの焼成雰囲気でも添加量の増加とともに減少して、15wt%添加で2%まで低減した。

(c) リン酸カルシウムを添加した場合、酸化焼成では5wt%添加にて曲げ強度は市販土の1.1倍に向上したが、それ以上添加しても強度は市販土以下となり効果はなく、還元焼成では10wt%添加で1.2倍まで向上したが、15wt%添加では市販土以下まで低下して効果はなかった。吸水率はいずれの焼成雰囲気でも添加量の増加とともに減少傾向がみられ、10wt%添加で1~2%まで低減した。

(d) ワラストナイトを添加した場合、酸化焼成では15wt%添加にて曲げ強度は市販土の1.4倍に向

上し、還元焼成では5wt%添加で1.4倍まで向上したが、それ以上添加しても強度は減少して効果はあまりなかった。吸水率は酸化焼成では添加量の増加とともに減少傾向がみられ、15wt%添加で3%程度まで低減し、還元焼成では5wt%添加で3%程度まで減少したが、それ以上添加すると吸水率は増加して効果はなかった。

各添加材料の適切な添加量は、3.1のA土、3.2のB土と同様であり、(a) インドカリ長石の場合、添加量の増加に伴う色の変化は穏やかであるので、現行商品との色調差の許容範囲にもよるが、曲げ強度の向上と吸水率の低下の程度も合わせると10wt%程度までが適切と考えられる。また、(b) リン酸マグネシウム、(c) リン酸カルシウム、および(d) ワラストナイトの場合、添加量の増加に伴い、色はそれぞれ茶色、濃い灰色、および非常に濃い茶色に変化するので、曲げ強度の向上と吸水率の低下の程度も合わせると5wt%程度までの添加が適切と考えられる。

表4 C土への種々の焼結助剤の添加による焼成素地の色測定結果

焼成条件	添加材料	量	L*	a*	b*	色
1225°C 酸化焼成	インドカリ長石	0%	87.38	-0.37	12.37	
		5%	86.05	-0.47	13.35	
		10%	85.58	-0.33	13.37	
		15%	85.30	-0.44	12.99	
	リン酸マグネシウム	0%	87.38	-0.37	12.37	
		5%	82.64	0.27	13.34	
		10%	76.42	2.20	14.73	
		15%	77.52	1.25	13.58	
	リン酸カルシウム	0%	87.38	-0.37	12.37	
		5%	82.20	-0.51	11.96	
		10%	78.33	-0.63	9.54	
		15%	78.14	-0.59	11.12	
	ワラストナイト	0%	87.38	-0.37	12.37	
		5%	82.08	-0.50	12.61	
		10%	78.82	-0.08	13.03	
		15%	75.16	-0.10	12.08	
1225°C 還元焼成	インドカリ長石	0%	80.26	1.13	14.12	
		5%	76.93	1.13	13.12	
		10%	76.09	1.33	11.68	
		15%	76.65	1.30	12.26	
	リン酸マグネシウム	0%	80.26	1.13	14.12	
		5%	75.97	2.63	16.07	
		10%	74.13	3.74	16.98	
		15%	73.96	3.00	17.63	
	リン酸カルシウム	0%	80.26	1.13	14.12	
		5%	73.80	2.49	13.67	
		10%	76.07	0.01	9.26	
		15%	76.22	-0.86	9.14	
	ワラストナイト	0%	80.26	1.13	14.12	
		5%	71.32	1.80	12.62	
		10%	67.41	3.60	17.87	
		15%	65.01	2.36	15.24	

3. 4 コスト面での評価

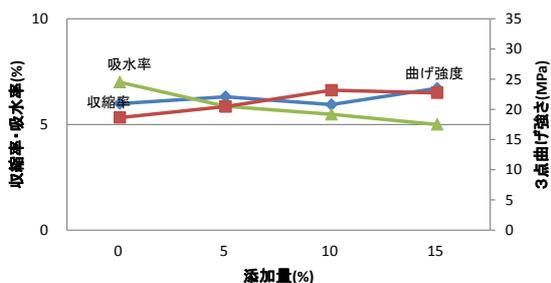
実験の結果とコスト面から、いずれの基本土でも

添加材料としてインドカリ長石（あるいはネフェリンサイヤナイト）を10wt%程度添加するのが適切と

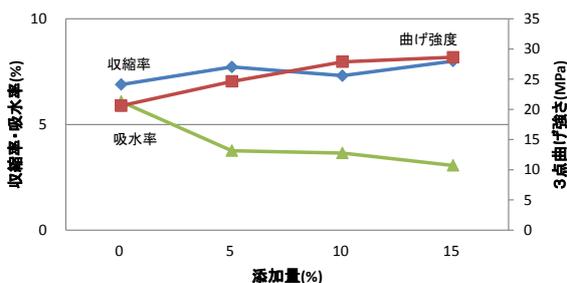
考えられる。ここで、インドカリ長石は約 130 円/kg であり、これと比較した場合、リン酸マグネシウムは 7~8 倍、リン酸カルシウムは 3~4 倍、ネフェリンサイヤナイトは約 2 倍、ワラストナイトは同程度、および釜戸長石は半分程度の価格である。さらにコストを下げるために、より安価な釜戸長石を添加材料とした実験の結果を表 5 に示す。ここで、表中の

熱膨張係数は、室温から 600℃までの平均値を 10^{-6} で除した数値である。インドカリ長石を添加した場合と比較して、吸水率、3点曲げ強度や着色については大きな差はみられなかったことから、コスト面では釜戸長石が最も安価であり、現実的な選択になると考えられる。

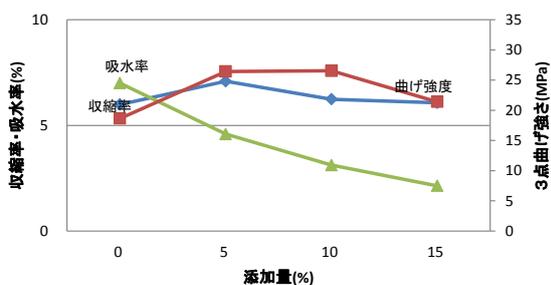
(a)インドカリ長石



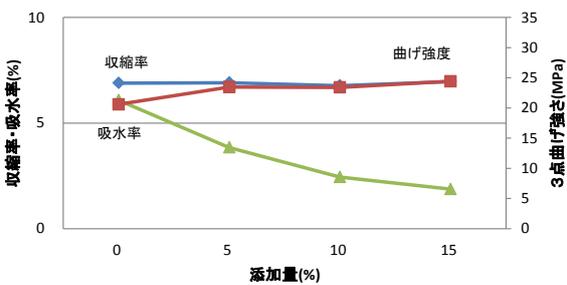
(a)インドカリ長石



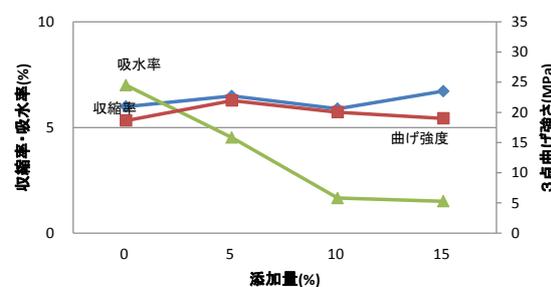
(b)リン酸マグネシウム



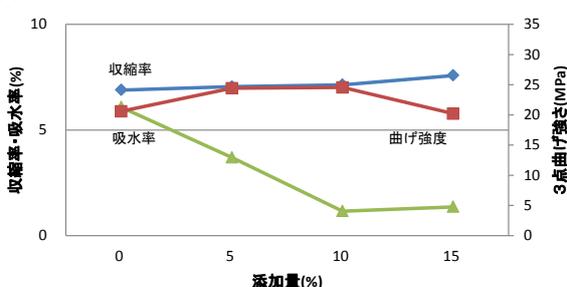
(b)リン酸マグネシウム



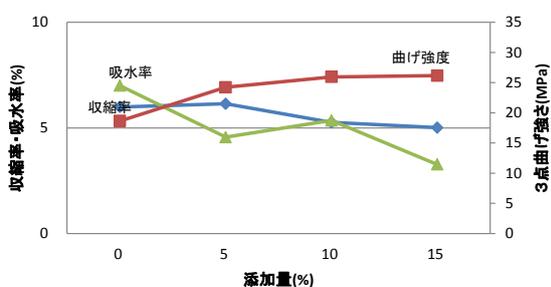
(c)リン酸カルシウム



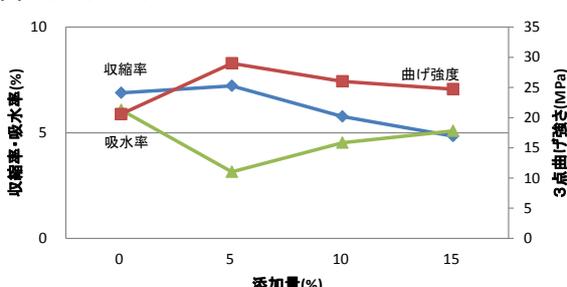
(c)リン酸カルシウム



(d)ワラストナイト



(d)ワラストナイト



1225℃酸化焼成

1225℃還元焼成

図 3 C 土への種々の焼結助剤の添加による各種物性の変化

表 5 各基本土への長石の添加による各種物性の測定結果

基本土	焼成条件	添加材料	量	焼成収縮率(%)	3点曲げ強度(Mpa)	吸水率(%)	L*	a*	b*	色	熱膨張係数
	A土	1225℃ 酸化焼成	インドカリ長石	0%	2.36	4.77	13.03	84.11	-0.27	15.92	
10%				3.55	9.13	9.26	82.68	-0.13	17.05	6.52	
1225℃ 還元焼成		インドカリ長石	0%	2.77	6.45	11.73	80.10	1.82	17.02		6.85
			10%	4.64	11.45	8.41	74.95	2.99	17.52		6.51
		釜戸長石	0%	2.96	8.12	8.63	82.66	-0.26	16.29		6.92
			10%	3.99	9.61	9.67	73.57	3.40	18.25		6.89
B土	1225℃ 酸化焼成	インドカリ長石	0%	3.59	11.55	7.06	82.37	-0.07	17.12		6.82
			10%	4.29	16.88	6.50	80.08	0.11	16.84		7.05
	1225℃ 還元焼成	インドカリ長石	0%	4.20	17.16	6.77	79.87	-0.28	15.72		6.73
			10%	4.25	12.85	7.08	76.36	2.74	17.26		6.71
		釜戸長石	0%	5.72	20.41	4.68	70.05	4.47	16.67		6.72
			10%	4.20	17.16	5.32	70.25	3.55	16.46		6.65
C土	1225℃ 酸化焼成	インドカリ長石	0%	6.89	20.59	7.00	87.38	-0.37	12.37		5.90
			10%	5.94	23.16	5.48	85.58	-0.33	13.37		6.14
	1225℃ 還元焼成	インドカリ長石	0%	5.55	17.36	6.90	85.43	-0.36	12.45		6.13
			10%	6.89	20.59	6.08	80.26	1.13	14.12		6.03
		釜戸長石	0%	7.31	27.87	3.65	76.09	1.33	11.68		5.76
			10%	7.26	26.17	4.35	75.22	1.42	12.34		6.20

3. 5 珪器化した伊賀焼素地

1225℃酸化・還元焼成において吸水率が5%以下(珪器化した素地)で、3点曲げ強度が向上した組み合わせのうち、より焼結助剤の添加量が少なかったものを表6に示す。伊賀焼事業者ごとに特徴ある食器等を製造していることから、コスト面と焼成後の素地色が許容できるのであれば、これら珪器化した伊賀焼素地に適合する釉薬を開発することで、伊賀焼食器等の新製品開発が可能となる。

表 6 珪器化した伊賀焼素地の一例

基本土	焼成条件	添加材料	量
A土	1225℃ 酸化焼成	リン酸カルシウム	15%
	1225℃ 還元焼成	リン酸カルシウム	15%
B土	1225℃ 酸化焼成	リン酸マグネシウム	10%
		リン酸カルシウム	10%
		ワラストナイト	5%
	1225℃ 還元焼成	インドカリ長石	10%
		リン酸マグネシウム	5%
		リン酸カルシウム	5%
C土	1225℃ 酸化焼成	ワラストナイト	5%
		インドカリ長石	15%
		リン酸マグネシウム	5%
		リン酸カルシウム	5%
	1225℃ 還元焼成	ワラストナイト	5%
		インドカリ長石	5%
		リン酸マグネシウム	5%
		リン酸カルシウム	5%
		ワラストナイト	5%

4. まとめ

伊賀焼でよく使われている3種類の市販の土もの坏土に焼結を促進する種々の焼結助剤を添加することで、素地の強度を向上し、吸水率を下げた珪器素地を開発した。その結果、コスト面、焼成後の素地色、強度と吸水率の観点から添加材料として長石を10wt%程度添加するのが有効であった。ただし、長石以外の焼結助剤の場合、焼成後の素地色が茶色や灰色に呈色するが、曲げ強度や吸水率がより改善されるので、コスト面の課題が解決されれば伊賀焼珪器素地として用いることができると見込まれる。

今後は、コスト面で優れる釜戸長石等を添加した素地と吸水率が5%以下となる珪器化した伊賀焼素地について、それらに適した釉薬を開発することで、伊賀焼新製品の開発に取り組む。

参考文献

- 1) 伊藤隆ほか：“伊賀焼陶器の高強度化に関する研究”。平成20年度三重県工業研究所研究報告, 33, p78-80 (2009)
- 2) 榎谷幹雄ほか：“多孔質な伊賀焼素地の目止め技術”。平成24年度三重県工業研究所研究報告, 37, p92-95 (2013)
- 3) 伊藤隆ほか：“低温焼成磁器用組成物および低温焼成磁器の製造方法”。特許5083971 (2012)
- 4) 伊藤隆ほか：“低温焼結性陶磁器素地の開発”。平成19年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 32, p36-41 (2008)
- 5) 日本工業規格 JIS Z 8729：“色の表示方法—L*a*b*表色系及びL*u*v*表色系”，財団法人日本規格協会 (2004)