

強度向上等を図った伊賀焼素地用釉薬の開発

林 茂雄*, 榊谷幹雄*, 丸林良嗣*

Development of Basic Glazes Suitable for Iga-Stoneware that was Strived to Improve the Strength and the Water Absorption

Shigeo HAYASHI, Mikio SAKAKIYA and Ryoji MARUBAYASHI

Key words: Iga-Stoneware, Transparent Glaze, Matte Glaze, Emulsion Glaze

1. はじめに

三重県伊賀地域の伝統産業である伊賀焼は、同地域に産出する高い耐火度の粘土を原料とした粗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ことから汚れや水漏れが発生しやすい欠点があり、強度も低い。このため、伊賀焼素地（食器用等）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、昨年度は食器等に用いられている土もの陶器用の市販坯土の特徴を残したまま、素地の強度向上や吸水率を抑制した伊賀焼素地を開発した¹⁾。今年度は、開発した素地に適した基本的な釉薬を開発したので、報告する。

2. 実験

2.1 対象とした伊賀焼用食器素地

前報¹⁾にて報告した伊賀焼素地（食器用）のうち、吸水率が低下し、曲げ強度が向上し、かつ焼成色が大きく変化しない表1に示す素地（No. 1～4）に適合する釉薬として無貫入透明釉薬とマット釉薬の開発を行った。ここで、表1に示した素地の焼成条件は、伊賀焼産地における平均的な焼成温度である1225℃とし酸化焼成と還元焼成を行った。

2.2 酸化焼成用釉薬

これまでに窯業研究室が開発した低環境負荷型

* 窯業研究室伊賀分室

釉薬²⁾（石灰亜鉛バリウム系にて重金属のバリウムと亜鉛をストロンチウムとマグネシウムで部分置換）を出発組成として、表2の組成範囲にて釉薬を調製し、伊賀焼における平均的な焼成温度（1225℃）で酸化焼成を行い、適合する釉薬組成範囲（アルカリ成分）を求めた。

表1 本研究における釉薬を塗布する対象の伊賀焼用素地

素地 No.	市販坯土	添加材料	熱膨張係数 ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) at 600 $^\circ\text{C}$	
			酸化焼成 (1225 $^\circ\text{C}$)	還元焼成 (1225 $^\circ\text{C}$)
1	A土	10%釜戸長石	6.1	6.2
2		5%ワラストナイト	6.0	5.8
3	B土	10%釜戸長石	6.7	6.7
4		5%ワラストナイト	6.5	6.2

表2 釉薬組成範囲（主に酸化焼成）

成分	モル（ゼーゲル式）				
KNaO	0.13	0.17	0.2		
Li ₂ O	0	0.04	0.08		
CaO	0.3	0.35	0.4	0.55	0.35Al ₂ O ₃ 3.5SiO ₂
MgO	0	0.05	0.12		
SrO	0	0.13	0.18	0.23	
ZnO	0.1	0.2	0.25	0.3	

次に、得られた無貫入透明釉薬の組成（アルカリ成分）において、アルミナ（中性成分）とシリカ（酸性成分）組成を変化させ、伊賀焼における平均的な焼成温度（1225 °C）で酸化焼成と還元焼成を行った。さらに、実生産時における焼成炉内の温度分布を考慮して、焼成温度 1200 °C と 1250 °C にて酸化焼成も行った。

2. 3 還元焼成用釉薬

酸化焼成にて無貫入透明釉薬が得られた石灰亜鉛系組成（あるいは石灰系）を出発組成とした表 3 の No. A～D の組成範囲にて釉薬を調製し、伊賀焼における平均的な焼成温度（1225 °C）で酸化焼成、及び還元焼成を行い、適合する釉薬組成範囲（アルカリ成分）を求めた。次に、得られた無貫入透明釉薬の組成（アルカリ成分）において、アルミナ（中性成分）とシリカ（酸性成分）組成を変化させ、適切な組成を求めた。

2. 4 乳濁釉薬と黒マット釉薬

食器等の基本的な釉薬として用いられる乳濁釉薬を得るために、乳濁化効果が得られるジルコンを添加する方法³⁾を用いた。無貫入透明釉薬の組成にジルコンを 2～10 mass% 添加して、1225 °C で酸化、及び還元焼成を行い、乳濁釉薬を調製した。

また、食器等でよく用いられる黒マット釉薬を得るために、マット釉薬に黒顔料を添加する方法を用いた。酸化焼成でマット釉薬の組成に黒顔料（M700）を 5～10 mass% 添加して、1225 °C で酸化焼成を行い、黒マット釉薬を調製した。

3. 結果と考察

3. 1 酸化焼成釉薬

表 2 の釉薬組成での釉薬調合試験の結果、低環境負荷型釉薬を構成する成分のうち、リチウム成分を 0, 0.04, 0.08 モル（ゼーゲル式）と変化させたところ 0.08 モルでは貫入が発生し、0.04 モルでは素地 No. 1 の一部にて貫入が発生した。ストロンチウム成分を 0, 0.09, 0.13, 0.18, 0.23 モルと変化させたところモル数が増加するにつれて、釉薬内の気泡が増加したが、0.13 モル程度であれば大きな差はなかった。亜鉛成分（0.25 モル）をマグネシウム成分で 0.05, 0.12 モル部分置換したところ素地 No. 1 と 2 にて貫入が発生した。また、カルシウム成分を 0.3, 0.35, 0.4, 0.55 モル、亜鉛成分を 0.1, 0.2, 0.25, 0.3 モルとした結果、アルカリ成分は、一般的な石灰亜鉛系に近い組成（0.2KNaO, 0.55CaO, 0.25ZnO）にて、酸化焼成（1225 °C）で無貫入透明釉薬が得られることがわかった。

次に、上記アルカリ成分にて、中性成分と酸性成分を変化させたところ、1225 °C 焼成時における各素地に適合する無貫入透明釉薬とマット釉薬の中性成分と酸性成分は、表 4 の組成であった。ここで、酸化焼成で透明釉薬であったものが、還元焼成では ZnO 成分が多いことが原因で不透明となり、本試験の組成では透明釉薬を得ることができなかった。

3. 2 還元焼成用釉薬

表 3 の No. A の石灰亜鉛系組成において、還元焼成時の ZnO 成分による不透明化の影響を低減するために、MgO 成分（炭酸マグネシウム、あるいはタルク）や SrO 成分（炭酸ストロンチウム）にて代替を行ったが、全ての組成範囲において貫入が発生した。

表 3 石灰亜鉛系の釉薬組成範囲（主に還元焼成）

成分	No. モル（ゼーゲル式）				
	A	B	C	D	
KNaO	0.2	0.15～0.25	0.15～0.2	0.15	0.4Al ₂ O ₃ ・4SiO ₂ (No. A, B)
Li ₂ O	0	0～0.1	0.1～0.15	0.15	
CaO	0.55	0.35～0.75	0.6～0.75	0.5～0.55	0.35～0.55Al ₂ O ₃ ・3～4SiO ₂ (No. C)
ZnO	0～0.25	0～0.4	0～0.2	0.15～0.2	
MgO	0～0.25	0～0.3	0	0	0.4～0.6Al ₂ O ₃ ・4～6SiO ₂ (No. D)
SrO	0～0.25	0	0	0	
フリット 12-3614	0 (%)	0～15 (%)	15～20 (%)	15～20 (%)	

表 4 無貫入透明釉薬・マット釉薬の中性・酸性成分組成 (モル [ゼーゲル式])

種類	無貫入透明釉薬				無貫入マット釉薬						
	アルカリ成分 : 0.2 KNaO, 0.55 CaO, 0.25 ZnO										
	1225 °C酸化焼成		1225 °C還元焼成		1225 °C酸化焼成		1225 °C還元焼成				
素地 No.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
1	0.3 0.35 0.4	3.5			0.45 0.5	3.0	0.4 0.5	3.0			
	0.4				0.5 0.55		0.5		3.5		
					0.5 0.55		0.5		4.0		
2	0.35 0.4	3.5			0.45 0.5	3.0	0.5	3.0			
	0.4				0.5 0.55		3.5				
					0.5 0.55		4.0				
3	0.35	3.0			0.45 0.5	3.0	0.5	3.5			
	0.35 0.4		3.5				0.5 0.55		3.5	0.5	4.0
	0.4						0.5 0.55			4.0	
4	0.35	3.0			0.45 0.5	3.0	0.5	3.5			
	0.35 0.4		3.5				0.5 0.55		3.5	0.5	4.0
	0.4						0.5 0.55			4.0	

表 5 石灰系 (No. B) の釉薬組成範囲での試験結果 (モル [ゼーゲル式])

KNaO	0.25				0.2			
Li ₂ O					0.05			
CaO	0.75							
Al ₂ O ₃	0.4							
SiO ₂	4							
12-3614F		5(%)	10(%)	15(%)		5(%)	10(%)	15(%)
1225 °C 酸化焼成	無貫入	無貫入	無貫入	無貫入	無貫入	無貫入	無貫入	無貫入
1225 °C 還元焼成	貫入	貫入	No.3 無貫入	No.3, 4 無貫入	貫入	貫入	No.3 無貫入	No.3, 4 無貫入

次に、亜鉛のイオン半径⁴⁾ (Zn²⁺ 0.074 nm) がカルシウム (Ca²⁺ 0.099 nm) より小さいことから釉薬の低熱膨張化に寄与すると考えられる ZnO 成分ではあるが、還元焼成時の不透明化を避けるために ZnO 成分を含まない (ZnO=0 モル) 表 3 の No. B の石灰釉組成での実験を行った。なお、1225 °C で溶融することと、透明性と熱膨張の低減化を図るため、Li₂O 成分 (ペタライト) と

フリット (12-3614) を添加した。その結果、素地 No. 3 と 4 (表 1) の無貫入透明釉薬を酸化、及び還元焼成 (1225 °C) で得ることができた。それらの釉薬組成を表 5 に示す。

次に、表 3 の No. B 組成をさらに低熱膨張化して貫入の発生を抑えるために No. C 組成で実験をした結果、素地 No. 1, 3 と 4 (表 1) の無貫入透明釉薬を酸化焼成と還元焼成 (1225 °C) で得

表 6 石灰亜鉛系 (No. C) の釉薬組成範囲での試験結果 (モル [ゼーゲル式])

釉薬組成	アルカリ成分 : 0.15 KNaO, 0.15 Li ₂ O, 0.6 CaO, 0.1 ZnO フリット : 12-3614 15%外割添加							
Al ₂ O ₃	0.35	0.35	0.4	0.4	0.5	0.55	0.5	0.55
SiO ₂	3	3.5	3.5	4	3.5	3.5	4	4
1225 °C 酸化焼成	No.3, 4 無貫入	No.3, 4 無貫入	No.3, 4 無貫入	No.2, 3, 4 無貫入	No.3, 4 無貫入	No.1, 2, 3, 4 無貫入マツ	No.1, 3, 4 無貫入	No.3, 4 無貫入
1225 °C 還元焼成		No.3, 4 無貫入	No.3, 4 無貫入	No.3, 4 無貫入	No.3, 4 無貫入	No. 3, 4 無貫入マツ	No.3, 4 無貫入	No.1, 3, 4 無貫入

表 7 石灰亜鉛系 (No. D) の釉薬組成範囲での酸化焼成 (1225 °C) 試験結果 (モル [ゼーゲル式])

アルカリ成分 : 0.15 KNaO, 0.15 Li ₂ O										
Al ₂ O ₃	0.4				0.5				0.6	
SiO ₂	4		4.5		5		4			
フリット	15(%)	20(%)	15(%)	20(%)	15(%)	20(%)	15(%)	20(%)	15(%)	20(%)
0.5 CaO 0.2 ZnO	No.3 無貫入			No.1 無貫入	No.1, 2 無貫入		No.2, 3, 4 無貫入	No.2, 4 無貫入	No.1, 2, 3, 4 無貫入マツ	No.3 無貫入マツ
0.55 CaO 0.15 ZnO	No.3 無貫入			No.1 無貫入	No.2 無貫入	No.1 無貫入	No.2, 3 無貫入	No.2, 4 無貫入	No.1, 3, 4 無貫入マツ	No.3 無貫入マツ

表 8 石灰亜鉛系 (No. D) の釉薬組成範囲での還元焼成 (1225 °C) 試験結果 (モル [ゼーゲル式])

アルカリ成分 : 0.15 KNaO, 0.15 Li ₂ O										
Al ₂ O ₃	0.4				0.5				0.6	
SiO ₂	4		4.5		5		4			
フリット	15(%)	20(%)	15(%)	20(%)	15(%)	20(%)	15(%)	20(%)	15(%)	20(%)
0.5 CaO 0.2 ZnO	No.4 無貫入		No.2, 3, 4 無貫入	No.2, 3, 4 無貫入	No.1, 2, 3, 4 無貫入	No.2, 4 無貫入	No.3, 4 無貫入	No.2, 4 無貫入	No.1, 2, 3, 4 無貫入マツ	No.2 無貫入マツ
0.55 CaO 0.15 ZnO	No.4 無貫入		No.2, 3, 4 無貫入	No.2, 3, 4 無貫入	No.1, 2, 3, 4 無貫入	No.2, 4 無貫入	No.3, 4 無貫入	No.1, 2, 4 無貫入	No.1, 3, 4 無貫入マツ	

ることができた。それらの釉薬組成の一例を表 6 に示す。

上記の No. C 組成 (表 3) でも素地 No. 2 の無貫入透明釉薬を得ることができなかつた。そこで、No. C 組成から CaO 成分を低熱膨張化に効果がある ZnO 成分に一部置換して、貫入の発生を抑制することを検討した。さらに、SiO₂ 成分を増やしてガラスである釉のシリカ四面体によるネットワーク構造を強固にし、釉の靱性を向上することで貫入の発生を抑制する⁵⁾ことが期待できる表 2 の No. D 組成で実験をした。これらの結果を表 7 と 8 に示す。素地 No. 1~4 のすべてにおいて酸化焼成 (表 7) と還元焼成 (表 8) で無貫入透明釉薬が得られた。これらの結果から、フリット (12-3614) は、15 mass% 添加するのがよく、釉薬の低熱膨張化に貢献していると考えられる。しかし、20 mass% 以上添加すると釉のシリカネットワーク構造を弱くすることになり、釉の靱性が

低下することが予測されることから過剰な添加は避けるべきと考えられる。表に記載されていない組成で無貫入透明釉薬になったが、釉薬を厚く塗布した部分の内部に細かな気泡が発生する場合があった。また、Al₂O₃ 成分が 0.6 モルの場合は無貫入マツ釉薬も得られた。

3. 3 乳濁釉薬と黒マツ釉薬

酸化焼成にて素地 No. 1~4 の全てで無貫入透明釉薬になった組成 0.2KNaO, 0.55CaO, 0.25ZnO, 0.4Al₂O₃, 4.0SiO₂ (ゼーゲル式) に、ジルコンを添加して 1225 °C 焼成した結果、酸化、還元焼成ともに 6~10 mass% 程度の添加にて乳濁釉薬が得られた。ジルコンを添加することで、釉のシリカ四面体によるネットワーク構造を強固にすることができ⁶⁾、貫入の発生はなかつたと考えられる。

また、3. 1 の無貫入マツ釉薬組成 0.2KNaO, 0.55CaO, 0.25ZnO, 0.5Al₂O₃, 3.0SiO₂ (ゼーゲ

ル式)に黒顔料(M700)を外割で5~10 mass%添加して1225 °Cで酸化焼成した結果,全ての添加量で黒マット釉薬が得られた.

4. まとめ

伊賀焼の食器等でよく使われている市販坯土に焼結を促進する材料を添加することで,強度を向上し,吸水率を下げた食器等用素地を昨年度に開発した.今回はこれら強度向上等を図った伊賀焼素地に適合する基礎的な釉薬として,無貫入透明釉薬,無貫入マット釉薬,乳濁釉薬と黒マット釉薬を開発した.

今後は,開発した素地と釉薬を産業界に技術移転を行うことで,伊賀焼の特徴を有した強度が向上した食器等が開発されることが期待される.

参考文献

- 1) 林茂雄ほか:“伊賀焼素地の炔器化に関する研究”. 三重県工業研究所研究報告, 38, p111-118 (2014)
- 2) 山本佳嗣ほか:“萬古焼に適した新規低環境負荷型陶磁器釉薬の開発”. 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 30, p47-52 (2006)
- 3) 加藤悦三:“釉調合の基本”. 陶工房鳴海. p99-101 (2007)
- 4) Y. Q. Jia: “Crystal radii and effective ionic radii of rare earth ions”. J. Solid State Chem., 95, p184-187 (1991)
- 5) 高嶋廣夫:“実践陶磁器の科学—焼き物の未来のために—”. 内田老鶴圃. p123-144 (1996)
- 6) 渡村信治:“陶磁器の鉛溶出規制と鉛溶出対策研究の概要”. セラミックス, 32, p159-163 (1997)