

# 多様な陶器生産システム構築に関する研究開発

## －県産坏土の諸特性について－

中村英二郎、赤嶺公一、花城可英

沖縄県内には陶器生産に使用可能な原土が賦存している。これらの原料を用いて坏土の生産が行われているが、継続的な科学的分析は十分に行われていない。そこで、現時点の壺屋陶器事業協同組合製土工場で使用されている原土および生産されている坏土について諸特性値（化学組成、鉱物組成、耐火度、粒度分布、焼成後坏土吸水率、焼成後呈色）について測定を行った。その結果、ほとんどの県産原土で 0.25mm 以下の粒子を多く含み、石英および粘土鉱物を含む適当な鉱物組成であった。また、生産されている坏土は、焼成温度 SK-7(1230℃)および SK-8(1250℃)で、焼成可能であった。

### 1 緒言

今回多様な陶器生産システムを構築事業の一環として、品質管理がなされ用途に応じた坏土が安定的に供給される体制を目指すため、現在使用されている原土および生産されている坏土について諸特性値（化学組成、鉱物組成、耐火度、粒度分布、焼成後坏土吸水率、焼成後呈色）について測定を行った。

沖縄県内には、陶器生産に使用可能な原土が、沖縄本島をはじめ久米島、宮古島、石垣島、西表島等に賦存しており、実際に陶器製造業者により利用されている<sup>1-10)</sup>。原土は、熱水性粘土、風化残留性粘土、堆積性粘土に大別され、適切なブレンドがなされ坏土として使用されている<sup>11)</sup>。坏土の生産は、以前は各事業所においてなされていたが、沖縄本島では昭和 58 年より壺屋陶器事業協同組合（以下組合）の共同事業として製土工場における坏土生産が立ち上がり、現在では組合で生産された坏土が広く県内に流通するに至っている。一方、原土は県内各地より産出する小規模の粘土鉱床を点々と採取しており、陶器製造業者における不良発生の原因となる坏土の安定性に影響を与えている。坏土の生産は、原土の不安定さを原土ブレンドにより修正することで安定的に生産を行うことが可能であるが、現時点ではテストピースの試し焼きで経験的に判断がなされており、科学的な原土ブレンドが十分に行われているとはいえない。そこで、今回の研究において、まず現時点の組合製土工場で使用されている原土および生産されている坏土について基礎特性について調査したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 試料の採取

原土採取は組合製土工場で実際に生産に使用されてい

るものを採取した。坏土は、組合製土工場において出荷前のビニール袋に入れられたストックを採取した。

#### 2-2 化学組成

化学組成の前処理は、採取した試料をアルミカップに適量取り 110℃で十分に乾燥した後、振動ミルを用いて粉碎して行った。

粉碎した試料から強熱減量の測定のため、磁製るつぼに約 0.5g 量り取り、電気炉を用いて 1050℃で 3 時間強熱、デシケータ中で放冷して重量を量り、その減量から強熱減量(%)を計算して求めた。

化学組成は、測定用試料をルーズパウダー法専用容器に詰め、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (SPECTRO xepos) を用いて、FP 法による半定量分析で測定した<sup>12)</sup>。主要な 9 成分 (SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、MnO) と SO<sub>3</sub>、強熱減量 (L.O.I.) の合計 11 項目を測定した。

#### 2-3 鉱物組成

化学組成と同様に前処理した試料を測定に供した。鉱物組成は、リガク X 線回折装置 Ultima IV を用いて粉末法で X 線回折パターンを測定し、鉱物の同定を行った。測定条件は、Cu 管球、40kV、30mA、スキャン速度は 2° /min、2θ が 2~70° で連続測定を行った。

#### 2-4 耐火度

化学組成と同様に前処理した原土および坏土は、JIS R 8101「耐火度試験用標準コーン」<sup>13)</sup>に規定されるゼーゲルコーン形状に成形し、高温電気炉で昇温速度 150℃/h、最高温度保持時間 30 分の条件で試験を行った。標準コーンとの比較により原土および坏土の耐火度を決定した。

## 2-5 粒度分布

原土は、110℃で十分に乾燥した後 4 分法と 2 分器を用いて縮分し、測定に供した。まず、湿式ふるい分けを行い、0.25mm 以下の粒子はレーザー回折式粒度分布測定を用いた 2 段階で行った。湿式ふるいに使用したふるいの目開きは、「JIS Z 8801-1 試験用ふるい」<sup>14)</sup>で規定される 4.75, 2.0, 0.85, 0.425, 0.25 mm である。0.25mm 以下の粒子は 0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液で分散し、島津製作所 レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-3000S で測定した。坏土は粒子が微細なため、湿式ふるい分けは行わず、直接レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した。

## 2-6 焼成試験

坏土を石膏型に押しこみ、色見本用のテストピース(約 50\*40\*7mm)を作製し、乾燥、電気炉にて焼成を行った。焼成条件は、焼成温度 SK-6a (1200℃), SK-7 (1230℃), SK-8(1250℃) 3 条件、焼成雰囲気はそれぞれの焼成温度で酸化焼成(OF)と還元焼成(RF) (還元バーナー使用) 合計 6 焼成条件で行った。焼成後のテストピースは、吸水率および焼成後呈色の測定を行った。吸水率は、テストピースを水中に投入し 3 時間煮沸した後、含水した重量を測定し、乾燥重量から次式により算出した。吸水率(%)=(含水した重量-乾燥重量)/(乾燥重量)×100

焼成後呈色は、標準土色帖<sup>15)</sup>を用いて目視により測定を行った。

## 3 実験結果及び考察

### 3-1 試料採取

平成 23 年 2 月に組合製土工場にてサンプリングした原土 8 種類を表 1、坏土 6 種類を表 2 で示す。

原土名称は最初に粘土が採取された地名が使用され、似たような原土は産地が異なっても同じ名称で処理されるため注意が必要である。例として喜瀬武原原土はうるま市石川で産出しているが、最初に採れた喜瀬武原の地名を冠している。

表 1 組合製土工場で採取した原土

No.	原土名称	産出地	性状および特徴
1	屋嘉原土	不明	砂分が多い。
2	為又原土	名護市為又	粘土分が多い。
3	前田原土	不明	砂れき質。
4	石川原土	うるま市石川	粘りは良いが石が多い。
5	前兼久原土	不明	耐火粘土。白い塊がある。
6	喜瀬武原原土	うるま市石川	砂れきを多く含む。
7	酸化土	中国	製土された市販品。
8	木節粘土	国産	粘りが強い。市販品。

表 2 組合製土工場で採取した坏土

No.	坏土名称	性状および特徴
1	赤土 1 号	前兼久原土が入らない耐火度低めの配合。
2	赤土 2 号	SK-7(1230℃)焼成用。
3	赤土 3 号	高耐火度用の坏土。主に登り窯用。
4	赤土 4 号	還元焼成の焼き色がきれいに出る。
5	白土 1 号	沖縄の原土主体で配合されている。
6	白土 3 号	酸化土を配合し、白色度が高い。

### 3-2 化学組成

採取した試料のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置での半定量測定結果および強熱減量結果を表 3 に示す。原土で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が多いのは、石川原土、為又原土、前田原土であった。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が少ないものは酸化土、木節粘土、喜瀬武原原土であった。為又原土は、灰色であり鉄分が多くはないと考えられていたが、今回の分析結果では約 5.2%と多く含有している結果であった。為又原土は白土坏土に配合されていることから、今後は注意が必要である。また、前兼久原土、屋嘉原土は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が約 3%と比較的少なく、赤土坏土に配合する場合、配合しすぎると赤色の焼成色が黄色になるため注意が必要である。

### 3-3 鉱物組成

組合製土工場で採取した原土の X 線回折測定結果を図 1 に、坏土の結果を図 2 に示す。県内原土は石英を多く含む点で共通している。石英以外の鉱物では、熱水性粘土である前兼久原土はカオリン鉱物を多く含む特徴がある。また、風化残留性粘土であると考えられる屋嘉、前田、石川原土はカオリン鉱物、雲母粘土鉱物を含む。堆積性粘土と考えられる為又、喜瀬武原原土もピークの大きさに違いが認められるが、カオリン鉱物、雲母粘土鉱物、長石が含まれる。

酸化土は酸化焼成用に調整された坏土であり、珪石、長石、粘土、アルミナを配合したものと考えられる。木節粘土は、砂分である珪石を含むが、多くのカオリン鉱物を含む粘土である。

### 3-4 耐火度

耐火度の測定結果を表 3 に示す。沖縄本島内で坏土に使用されている原土は、おおむね SK-14~18 であり比較的耐火度は低い。前兼久原土のみが耐火度が高く SK-28 であった。県外原料は耐火度が高く、酸化土は SK-32、木節粘土は SK-35 以上であった。

### 3-5 粒度分布

原土のふるい分け測定結果を図 3 に、レーザー回折粒

表3 原土および坏土の化学組成および耐火度

No.	試料名	(mass%)											耐火度 (SK)
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	LOI	
1	屋嘉原土	68.1	18.6	2.98	0.88	0.08	0.78	2.55	0.12	0.01	0.08	5.6	16
2	為又原土	59.8	21.4	5.18	1.13	0.17	1.25	3.00	0.68	0.03	0.12	6.9	15+
3	前田原土	67.4	18.1	4.09	0.83	0.01	0.79	2.43	0.56	0.01	0.10	5.5	15
4	石川原土	68.5	16.8	5.71	0.74	0.02	0.71	2.01	0.00	0.01	0.12	5.2	14+
5	前兼久原土	62.6	23.7	3.27	0.55	0.02	0.38	0.63	0.45	0.01	0.05	8.1	28
6	喜瀬武原原土	66.6	20.6	1.88	0.92	0.01	1.00	3.50	0.26	0.01	0.03	4.9	18+
7	酸化土	59.4	28.6	0.56	0.15	0.92	0.35	2.62	1.12	0.05	0.04	5.3	32
8	木節粘土	46.7	32.2	1.42	1.02	0.21	0.56	0.79	0.69	0.01	0.11	16.2	35以上
1	赤土1号	64.0	20.3	4.25	0.84	0.17	0.80	2.20	0.52	0.01	0.10	6.5	18
2	赤土2号	63.9	19.8	4.86	0.82	0.08	0.75	1.94	0.21	0.01	0.11	7.3	17+
3	赤土3号	62.9	21.1	3.89	0.86	0.12	0.78	1.92	0.53	0.01	0.10	7.6	20
4	赤土4号	63.6	20.4	3.97	0.83	0.13	0.85	2.19	0.52	0.01	0.09	7.2	20
5	白土1号	63.5	21.8	2.38	0.91	0.11	0.81	2.97	0.35	0.01	0.10	6.8	26-
6	白土3号	60.5	23.7	2.54	0.73	0.68	0.82	2.73	0.83	0.03	0.06	6.7	26-

(LOI: 強熱減量)

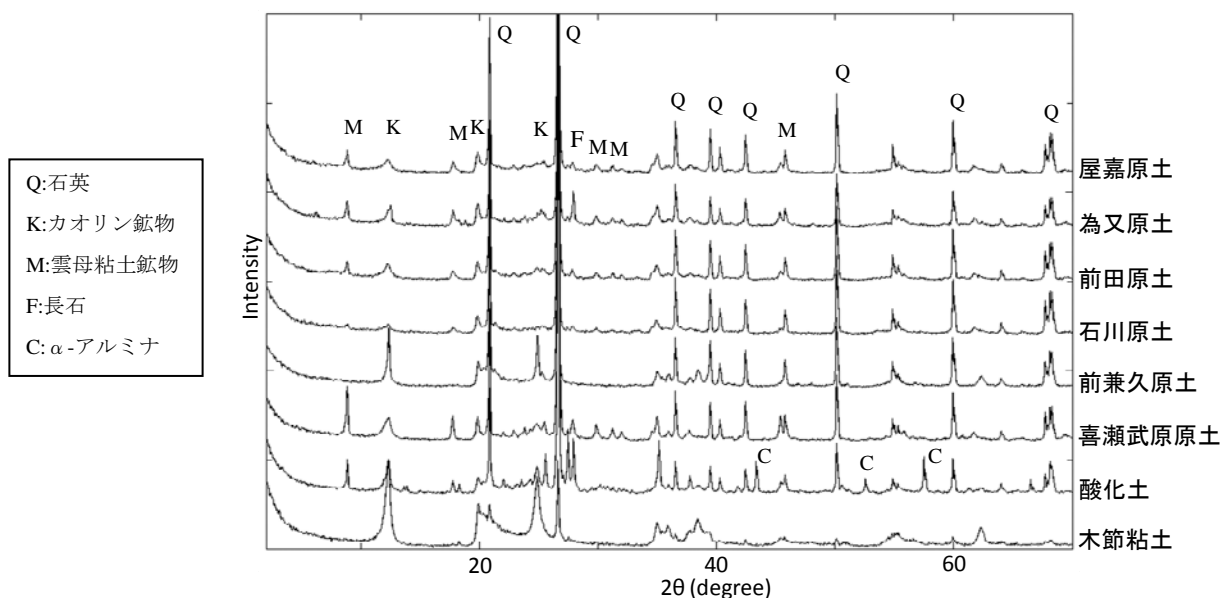


図1 原土のX線回折図

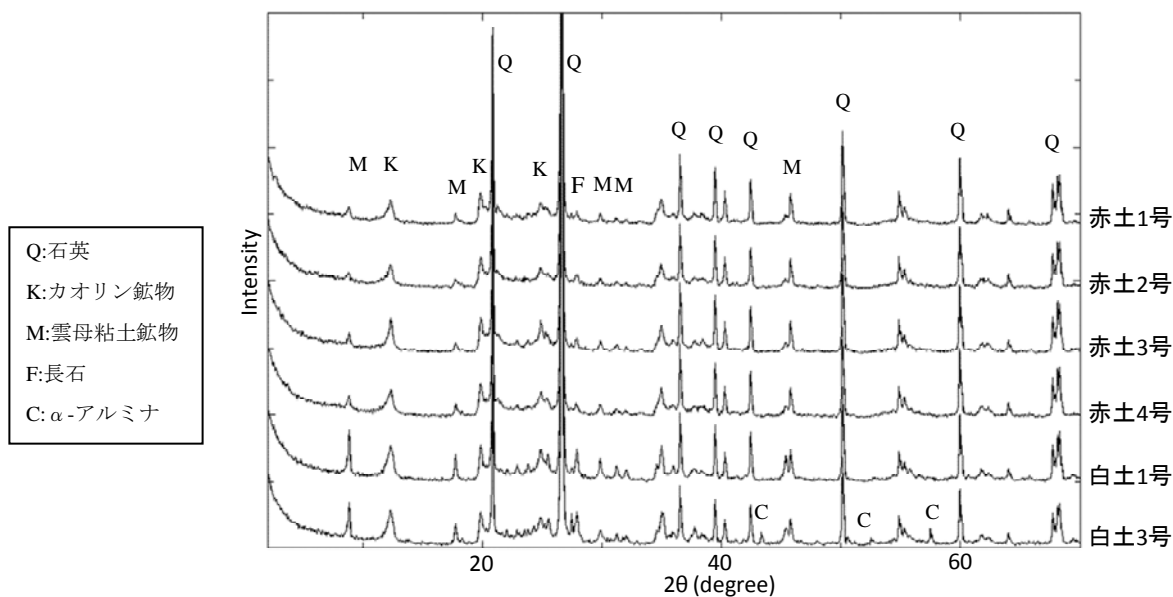


図2 坏土のX線回折図

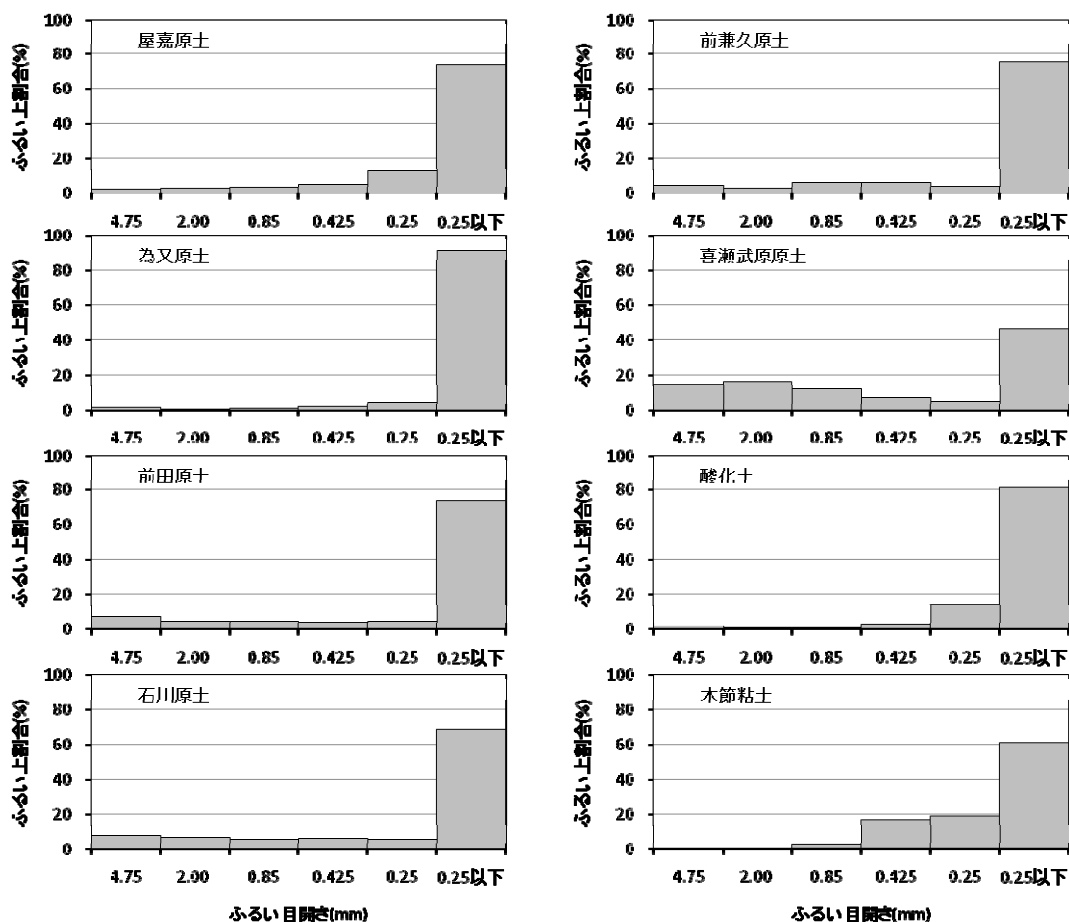


図3 原土のふるい分けによる粒度分布測定結果

表4 原土(0.25mm以下)のレーザー回折式による粒度分布測定結果

No.	原土名称	(相対粒子量%)								
		粒子径(μm)								
		125	75	40	20	10	5	2	1	1以下
1	屋嘉原土	0.0	0.0	2.3	12.7	19.8	27.1	24.3	7.6	6.3
2	為又原土	0.0	0.0	3.5	16.4	16.5	24.6	24.4	7.7	6.9
3	前田原土	0.0	0.0	2.0	15.4	25.2	26.9	20.0	5.4	4.9
4	石川原土	0.0	0.0	1.1	6.6	20.7	28.0	27.6	10.4	5.5
5	前兼久原土	0.0	1.2	11.2	24.2	20.2	18.5	15.5	5.1	4.2
6	喜瀬武原原土	0.0	0.0	3.2	14.9	19.0	22.0	24.2	9.5	7.2
7	酸化土	0.0	0.0	0.2	4.2	7.8	24.3	35.5	15.5	12.5
8	木節粘土	0.0	0.1	5.8	19.8	25.3	24.2	17.3	4.3	3.2

度分布の測定結果を表4に示す。喜瀬武原原土以外の県内原土はふるい目開き0.25mm以下の粒子が、約70%以上含まれている。特に為又原土は0.25mm以下が90%と多く含まれている。これに対し、喜瀬武原原土は粗いれきが多く含まれているので0.25mm以下は約50%であった。ふるい目開き0.25mm以下をレーザー回折粒度分布測定装置で測定したものは、前兼久原土が一番粗な原料で5~20μmの範囲に多くの粒子が存在する。次に木節粘土、前田原土、喜瀬武原原土が粗である。県内原料は坏土に適したものを選定しているため比較的粒度が細かく粘土分の多い原料が使用されていると考える。例外的に喜瀬武原原土は粗い粒子が多いが、鉄分が少なく

白色に焼きあがることから白土坏土に使用される。

木節粘土は可塑性が大きな粘土であるが、粗い砂を多く含む結果となった。木節粘土は、ふるい分けでは0.25mm以下が約60%しか含まれてなく、レーザー回折粒度測定では県内原料と比較をして粗いグループであった。酸化土については、調整された坏土であることから2μm以下の微細な粒子を多く含んでいる結果となった。この粒度分布であれば、トロンミルに投入するのではなく、後工程において土練機等で混合することも可能である。

坏土の粒度分布測定結果を図4に、まとめを表5に示す。この結果より、組合で生産されている坏土は、種類

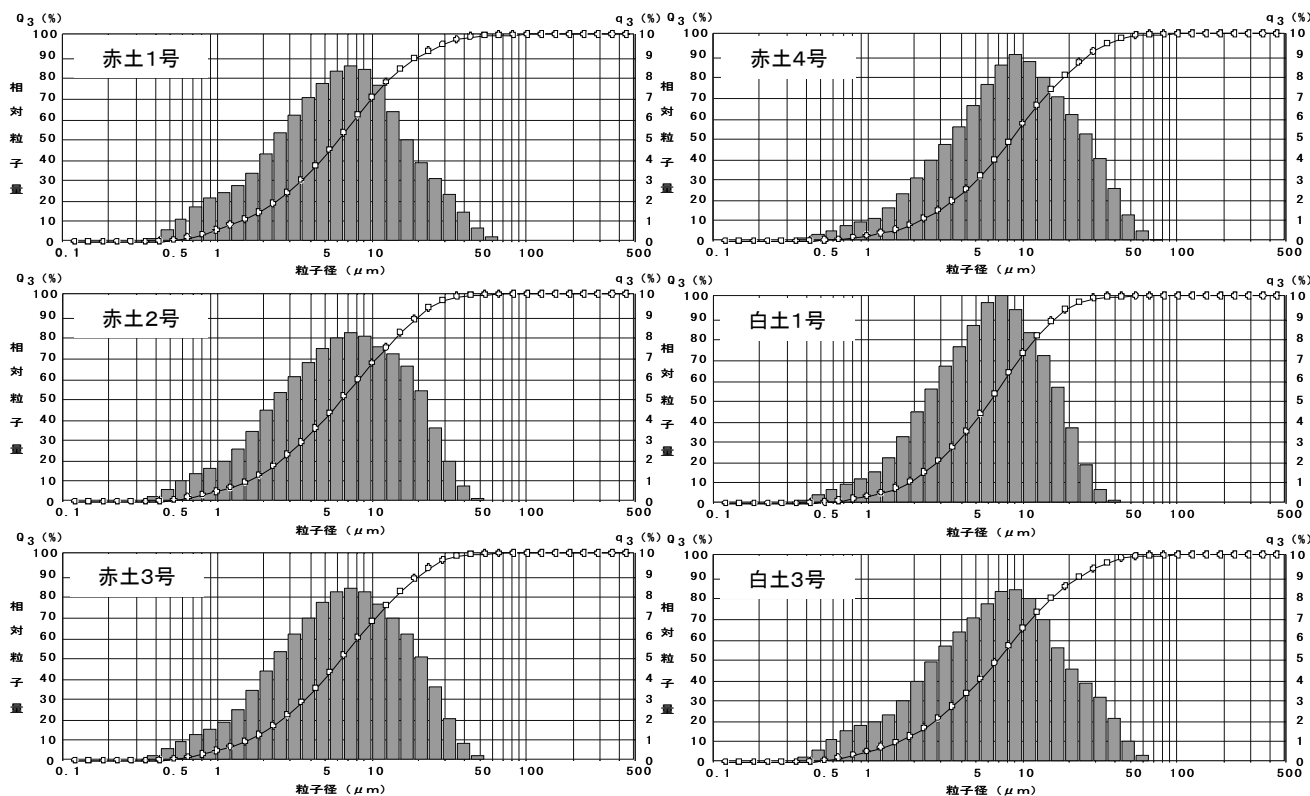


図4 原土のレーザー回折式による粒度分布測定結果

表5 坏土の粒度分布測定結果まとめ

No.	坏土名	(μm)		
		メディアン径	モード径	90%通過径
1	赤土1号	6.2	7.1	20.8
2	赤土2号	6.5	7.1	20.5
3	赤土3号	6.5	7.1	20.7
4	赤土4号	6.6	7.1	20.6
5	白土1号	6.3	7.1	16.7
6	白土3号	7.0	8.9	24.4

が異なっても同じような粒度分布をとっていることが認められた。メディアン径、モード径共に一部の例外はあるが約 6~7μm の1カ所にピークが存在する単純な粒度分布である。90%通過径は、赤土で約 20μm の細かい領域に粒子が集中し、きめの細かい坏土となっている。このような粒度分布をとる理由として、トロンミルで擦りすぎて、使用している玉石で粉碎できる、限界の粒度分布になっている可能性がある<sup>16)</sup>。粒子径がそれることによるデメリットとして、可塑性、特にこしに悪い影響を及ぼすとされる。骨材に相当する粗い粒子がないことから、大物成形時のへたりを生じる可能性の高まることが経験的に知られている。また、細かい粒子が多ければ、収縮率も大きくなり、乾燥時のひずみや乾燥割れが起こる可能性が高くなる<sup>17)</sup>。

### 3-6 焼成後坏土吸水率

焼成後坏土の吸水率測定結果を図5に示す。赤土坏土と白土坏土では吸水率の傾向が大きく異なった。赤土坏

土では焼成温度が上がるにつれ吸水率が下がり、同じ焼成温度であれば還元雰囲気の方が、概ね吸水率が低くなる。白土3号はSK-6aで吸水率が1%以下となり、焼成温度が上がっても吸水率に大きな変化はなかった。テストピースを観察しても、ぶくや変形が認められないことから白土坏土は広い焼成温度域を持っているものと考えられる。吸水率を下げる働きのある原料として酸化土が考えられ、酸化土には長石が配合されていることから焼き締めに対して有利に働いているものと考えられる。

これに対し、赤土坏土は、吸水率1%以下にしっかり焼き締めるためには、SK-8,9程度の高い焼成温度が必要であると考えられる。赤土坏土の種類により若干の違いがあり、4号、1号、2号、3号の順番で、吸水率より判断する焼成適正温度が上がる。赤土3号は登り窯用の耐火度の高い配合であるため、SK-7(1230℃)酸化焼成で、4%程度の吸水率を示した。電気炉やガス炉で焼き締める場合には、焼成温度雰囲気に気をつける必要がある。

### 3-7 焼成後坏土呈色

県産坏土6種類の焼成後テストピースの呈色測定値を表6に、写真を図6にそれぞれ示す。県産坏土の特徴として、赤土坏土は赤色が濃く、白土坏土は淡い赤色に呈色した。赤土坏土では、耐火度の高い赤土3号は前兼久原土の配合が多くなることから、黄色に近い呈色を示した。赤土2号は一番赤色を強く示し、焼成温度によって

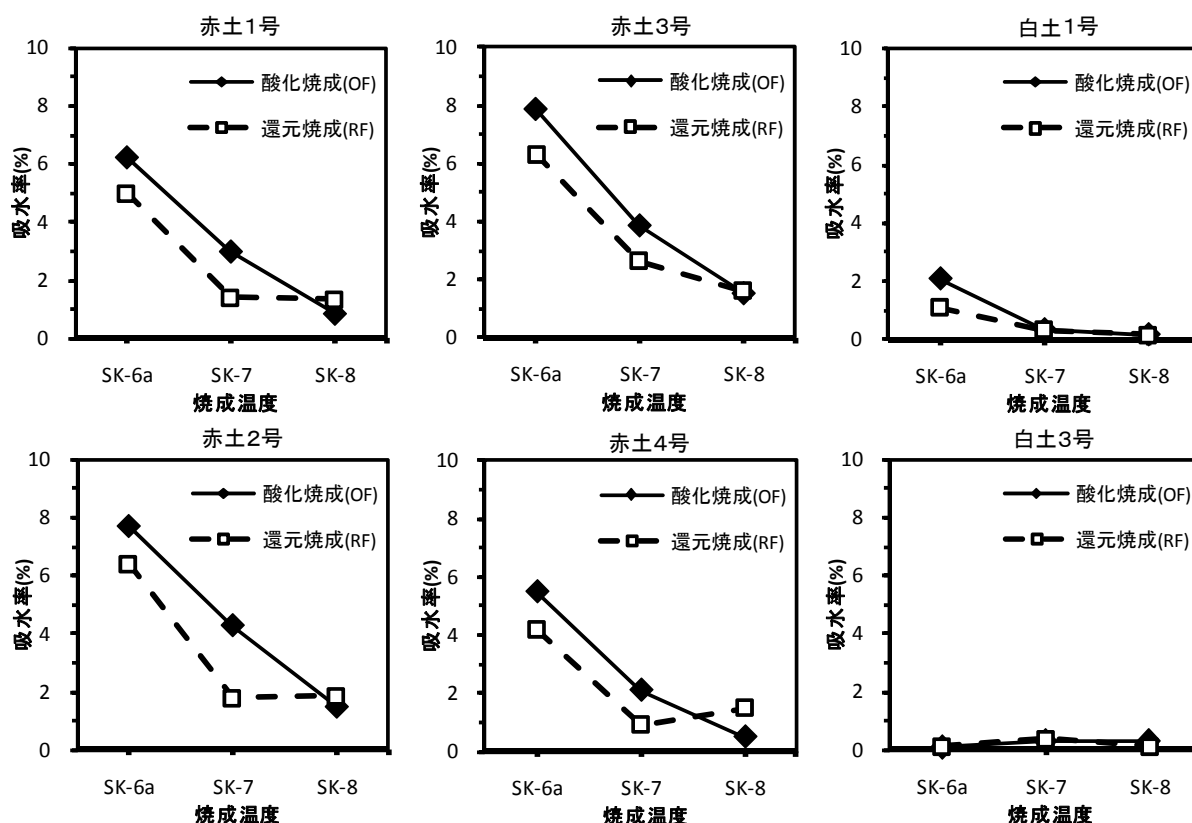


図5 坏土焼成後の吸水率

表6 坏土焼成後呈色（修正マンセル表色系、H:色相、V:明度、C:彩度）

No.	坏土名	SK-6a (1200°C)			SK-7 (1230°C)			SK-8 (1250°C)			
		H	V	C	H	V	C	H	V	C	
1	赤土1号	10R	6.0	8.0	10R	5.0	6.0	10R	6.5	2.0	
2	赤土2号	2.5YR	5.0	8.0	10R	5.0	6.0	7.5R	4.5	3.0	
3	赤土3号	酸化焼成 (OF)	2.5YR	6.5	6.0	5YR	6.5	4.0	10YR	7.0	2.0
4	赤土4号		2.5YR	5.0	8.0	2.5YR	5.0	3.0	5YR	6.0	3.0
5	白土1号	2.5Y	7.0	4.0	2.5Y	7.0	2.0	5Y	7.0	2.0	
6	白土3号	10YR	6.0	4.0	10YR	6.0	3.0	10YR	7.0	3.0	
1	赤土1号	還元焼成 (RF)	10R	4.5	6.0	2.5YR	4.0	2.0	2.5YR	4.0	1.0
2	赤土2号		10R	4.0	6.0	2.5YR	4.0	3.0	5YR	3.0	1.0
3	赤土3号		10R	6.0	6.0	7.5YR	6.0	3.0	7.5YR	4.0	2.0
4	赤土4号		10R	6.0	6.0	2.5R	5.5	2.0	7.5YR	3.5	1.0
5	白土1号		2.5Y	7.0	3.0	2.5Y	7.0	2.0	2.5Y	5.0	4.0
6	白土3号		10YR	5.5	3.0	10YR	6.0	3.0	7.5YR	4.5	4.0

呈色が変化するため、温度管理は重要である。赤色4号は赤土2号と赤土3号の中間的な色合いを示す傾向がある。

白土1号と白土3号では、白土1号が白色度の高い結果となった。白色3号は県外原料を配合し、白色度が高くなる設計であるが、県内原土の種類と配合割合により着色しているものとする。この原因として為又原土が考えられる。為又原土は、焼成前は灰色であるが、鉄分を5.2%含有していることから、焼成後は相当な着色をする。原土の色で配合を決めるのではなく、化学分析を

行って、科学的に配合を行う必要がある。また、天然原料であるため、微妙な採取場所の違いにより焼成呈色が異なる場合がある。定期的に科学的な分析をし、また、生産ロットごとにテストピースを作成し焼成呈色を管理することにより、安定した坏土生産が可能になるものとする。



図 6 坏土焼成後テストピース (色見本)

#### 4 まとめ

沖縄本島内で生産されている坏土、および坏土に使用される原土についての諸特性の測定を行った。壺屋陶器事業協同組合製土工場において原土 8 種類、坏土 6 種類の採取を行い、測定（化学組成、鉱物組成、耐火度、粒度分布、焼成後坏土吸水率、焼成後呈色）を行ったところ、以下の知見を得た。

- 1) 組合製土工場で使用されている原土は、喜瀬武原原土を除き 0.25mm 以下の粒子が多く、微細な粒度分布を有している。
- 2) 組合製土工場で使用されている原土の X 線回折測定による鉱物組成は、石英が多く認められ、相対的に

粘土成分であるカオリン鉱物や雲母粘土鉱物が少ない。

- 3) 組合製土工場で使用されている赤土系原土は、鉄分を多く含む石川原土、前田原土と、鉄分の少ない屋嘉原土、前兼久原土である。白色系原土では、為又原土は多くの鉄分を含み、喜瀬武原原土は鉄分が少ない。
- 4) 県外原料の酸化土は微細な原料であり、珪石、長石、粘土鉱物、 $\alpha$ -アルミナを配合した坏土である。鉄分が 0.56%と少なく、焼成後素地の白色度が高い。
- 5) 坏土に使用されていた木節粘土は、 $2\mu\text{m}$  以上の粒子を多分に含み粗い原料であるが、カオリン鉱物が多く含まれるために可塑性に富む。

- 6) 組合製土工場で生産されている坏土の耐火度は、赤土坏土で SK-17～20、白土坏土で SK-26 程度であった。焼成温度は、SK-7(1230℃)および SK-8(1250℃)で適当に焼結する。出版(1978)
- 7) 焼成呈色は赤色の濃い順から、赤色2号、赤色1号、赤色4号、赤色3号であった。白色坏土は、白土1号のほうが白色であった。

本研究は「県産坏土の品質安定化に関する研究(2007技014)」の一環として行ったものである。

## 5 謝 辞

今回の調査を行うにあたり、壺屋陶器事業協同組合の皆様より貴重な情報を頂き感謝いたします。

## 6 参考文献

- 1) 照屋善義著,「沖縄の陶器」,平山印刷,(2000.2)
- 2) 渡嘉敷義浩,琉球大学農学部学術報告23,153-164(1976)
- 3) 藤井紀之,地質ニュース,251,34-49(1975)
- 4) 照屋善義,仲村三雄,宜野座俊夫,沖縄県工業試験場昭和49年度業務報告,66-78(1974)
- 5) 照屋善義,仲村三雄,宜野座俊夫,沖縄県工業試験場昭和50年度業務報告,62-76(1975)
- 6) 照屋善義,与座範弘,我如古彩子,高嶺英喜,沖縄県工業技術センター研究報告,4,123-132(2002)
- 7) 中村英二郎,赤嶺公一,宮城雄二,花城可英,与座範弘,沖縄県工業技術センター研究報告,10,43-54(2008)
- 8) 中村英二郎,赤嶺公一,宮城雄二,花城可英,与座範弘,沖縄県工業技術センター研究報告,11,55-60(2009)
- 9) 赤嶺公一,中村英二郎,宮城雄二,花城可英,与座範弘,沖縄県工業技術センター研究報告,12,29-36(2010)
- 10) 赤嶺公一,中村英二郎,宮城雄二,花城可英,与座範弘,沖縄県工業技術センター研究報告,12,37-41(2010)
- 11) 照屋善義,与座範弘,我如古彩子,高嶺英喜,沖縄県工業技術センター研究報告,4,123-132(2002)
- 12) 花城可英,新里美須々,中村英二郎,沖縄県工業技術センター研究報告,9,107-110(2007)
- 13) JIS R 8101 耐火度試験用標準コーン(1999)
- 14) JIS Z 8801-1 試験用ふるい(2006)
- 15) 小山正忠,竹原秀雄編著,「新版標準土色帖」,日本色研事業(2006)
- 16) 素木洋一著,「セラミックス製造プロセスI」,技報堂出版(1978)
- 17) 素木洋一著,「セラミックス製造プロセスII」,技報堂



編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

TEL (098)929-0111

FAX (098)929-0115

URL : <http://www.pref.okinawa.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。