

# 県産坏土の品質安定化に関する研究

－多様な陶器生産システム構築事業－

中村英二郎、赤嶺公一、島袋克史\*1、相馬大作\*1、宇佐美信志\*2、中根史\*2、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おり、古くより陶器製造業者により利用されている。沖縄県内の粘土鉱床は小規模のため、単味でも使用可能な原土の枯渇化が進んでおり、現在では数種類の原土をブレンドすることにより坏土の生産がなされている。しかしながら、これまで生産されている坏土は原土の変化に対応できるような品質管理がなされておらず、成形性の悪化や乾燥時の切れ等の問題が生じていた。そこで、県産坏土の品質安定化のため、原料迅速評価技術の確立、ブレンド技術の確立について検討を行い、坏土が安定的に供給されるシステム構築を目指した。その結果、坏土生産実証試験において、基礎坏土3種類、応用坏土4種類の試作を行い、品質の安定した坏土を供給する体制の構築を行った。

## 1 緒言

沖縄県内の陶器生産において、古くは琉球王朝時代から、沖縄本島中北部に賦存する、喜名、山田、前兼久、安富祖、喜瀬等の原土が使用されていた<sup>1)</sup>。沖縄県内の粘土鉱床は小規模であり<sup>2-11)</sup>、単味でも使用可能な原土の枯渇化が進んでいる。現在では、上記の原土はほとんど採取することが不可能な状況にある。そのため、現在使用されている原土は県内各地より産出する小規模の粘土鉱床から点々と採取している状況である。また、そのことが坏土の品質が安定しない原因の一つとなり、陶器製造業者における不良発生に影響を与えている。

昭和58年に壺屋陶器事業協同組合の製土工場が設立され、坏土生産が行われている。同製土工場において、多種類の原土がブレンドされ坏土が生産されているが、これまでテストピースの試し焼き程度で経験的な配合がなされており、科学的な原土ブレンドが十分に行われているとは言いがたい。また、近年、坏土の安定性のみでなく成形性、乾燥時の切れ等、坏土の品質が悪化しており、成形時の作りにくさ、不良品の発生が陶器生産者より指摘されている。そこで、今回「多様な陶器生産システム構築事業」において県産坏土の品質安定化のため、原料評価技術の確立、ブレンド技術の確立について検討を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 原料および使用した試料

#### 1) 県内原土

県内の原土は、以前報告したもの<sup>11)</sup>から採取が出来なくなった屋嘉原土を除き、新たに採取可能になった兼箇段原土を加えた6種類を使用した。使用した県内原土の特徴を表1に示す。

表1 実証試験に使用した県内原土

No.	原土名称	産出地	性状および特徴
1	石川(赤)原土	うるま市石川	粘りは良いが石が多い。
2	喜瀬武原原土	うるま市石川	砂れきを多く含む。灰色。
3	為又(白)原土	名護市為又	粘土分が多い。灰色。
4	兼箇段原土	うるま市兼箇段	粘りは良いが砂が多い。赤色。
5	前兼久原土	不明	耐火粘土。白い固まりがある。
6	前田原土	不明	砂れき質。赤色。

#### 2) 市販原料

市販原料は成形性の改善や、白土坏土の白色度の改善を目的として使用した。今回の実験で検討した市販原料を表2に示す。

表2 実証試験に使用した市販原料

No.	原料名称	産出地	性状および特徴
1	本業土元土	愛知県	粘りが特に強く、焼成後若干色がつく。
2	本山木節	愛知県	粘りが特に強く、焼成後白色。
3	蛙目特級	愛知県	粘りが特に強く、焼成後白色。
4	蛙目一級	愛知県	粘りが強く、焼成後若干色がつく。
5	原蛙目	岐阜県	粘りが強く、焼成後若干色がつく。
6	鉢土	県外	1230℃で焼き締まる白色坏土。焼成後若干色がつく。
7	貫入土	県外	1250℃で焼き締まる白色坏土。焼成後白色。
8	旧木節	中国	粘りが強く、焼成後若干色がつく。
9	旧酸化土	中国	1230℃で焼き締まる白色坏土。

### 2-2 原料評価技術の確立

#### 1) 化学組成

測定試料は、採取した原土あるいは坏土を110℃にて十分に乾燥を行った後に振動ミルで粉砕をする処理を行った。粉砕試料を、プロレンフィルムを張ったルーズパウダー専用容器に詰め、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、測定結果を酸化物換算で規格化を行った。測定成分は、主要な10成分(Na<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、TiO<sub>2</sub>、MnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>)とした。また、粉砕試料は磁製のつぼに量りとり、電気炉を用いて1050℃で強熱し強熱減量(%)を求めた。この強熱減量値で、先に求めた成分値を割り込み、化学組成の算出を行った。

\*1 壺屋陶器事業協同組合、\*2 非常勤職員

## 2) 鉱物組成

化学組成と同様の前処理を行った粉碎試料を測定に使用した。測定は、X線回折装置(RIGAKU UltimaIV)を用いた。測定条件はCu管球、40kV、40mA、高速1次元X線検出器、スキャン速度5°/min、測定範囲2θ5～70°で連続測定を行った。測定結果からリートベルト法を用いて鉱物の定量分析を試みた。

## 3) 耐火度

原土は化学組成と同様の前処理を行った粉碎試料を、坏土は直接JIS R 8101「耐火度試験用標準コーン」<sup>12)</sup>に規定されるゼーグルコーン形状に水を加え成形し、試験体とした。乾燥後の試験体を80°になるように固定し、標準試験体と一緒に高温電気炉に並べ、昇温速度150°C/h、最高温度保持時間30分の条件で試験を行った。標準試験体との比較により原土および坏土の耐火度を決定した。

## 4) 粒度分布

粒度分布測定用試料は、原土を乾燥後、四分法または縮分器を用いて50g程度まで縮分を行った。縮分を行った試料について、湿式ふるいによるふるい分けを行なった。ふるいは、「JIS Z 8801-1 試験用ふるい」<sup>13)</sup>で規定される4.75, 2.0, 0.85, 0.425, 0.25mmの目開きのものを使用した。

## 2-3 坏土の配合方法と特性値の測定

### 1) 基礎坏土ブレンドの探索

基礎坏土として3種類の坏土の配合割合策定を目指し、坏土のブレンド割合の検討を行った。平成23年に製土工場にて生産されている坏土の配合割合を基に、表3に示す目標とする化学組成に近づけるようにした。それぞれの目標とする坏土の化学組成は、平成23年度に定期的にサンプリングした坏土の化学組成から平均値を算出し決定した。

表3 基礎坏土の目標とする化学組成

坏土名	化学組成(wt%)					
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
赤土高火度坏土		23	68	0.1	0.9	4.5
赤土中火度坏土	0.8	22	68	0.1	0.9	5.2
白土高火度坏土	0.8	25	65	0.7	0.8	2.0

また、表4に各坏土の諸特性の目標値を示す。目標値の設定は、既存坏土の特性値を基に耐火度、焼成呈色、曲げ強さ、収縮率を決定した。

試作を行った坏土からテストピースを作製し、耐火度、吸水率、曲げ強さ、収縮率、焼成呈色、粒度分布を測定し、配合割合の修正を行った。

表4 基礎坏土(3種類)の目標とする特性値

	赤土高火度坏土	赤土中火度坏土	白土高火度坏土
標準焼成温度(°C)	1250 OF	1230 OF	1250 OF
目標耐火度(SK)	20±1	18±1	20±1
目標吸水率(%)	1	1	0.5
焼成呈色	黄味が強い 薄い赤色	濃い赤色	黄味が混ざった 明るい灰色
曲げ強さ(MPa)	50(SK8)	40(SK7)	40(SK7)
乾燥収縮率(%)	7.8	8.1	7.4
全収縮率(%)	14.5	14.8	14.4

### ①テストピースの作成方法

試作坏土は50×40×7mmの石膏型を用いて押型成形を行い、乾燥後電気炉を使用して焼成した。焼成温度としてSK6a(1200°C)、SK7(1230°C)、SK8(1250°C)の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)の合計6条件で焼成試験を行った。

### ②吸水率

吸水率は乾燥重量と飽水重量から次式により算出した。

$$\frac{(\text{飽水重量} - \text{乾燥重量})}{(\text{乾燥重量})} \times 100 = \text{吸水率}(\%)$$

焼成後のテストピースから乾燥重量を測定した。飽水重量はテストピースを水中に投入し3時間煮沸した後、水分を絞った布で表面をふき取り、測定した。

### ③焼成呈色

焼成呈色は、標準土色帖<sup>14)</sup>を用いて自然光下で、目視により測定を行った。

### ④曲げ強度

坏土のたたら成形物から25×150×20mmのテストピースを切り出し、乾燥後耐水ペーパーにて表面を平滑に磨いた後、焼成を行った。焼成後のテストピースを試験機(島津製作所 オートグラフ AGS-5kNG)を用いて、3点曲げ試験でスパン100mm、応力速度10N/secとし、テストピースと治具との間に厚さ3mmのゴムを挟み測定を行った。

### ⑤収縮率

収縮率は、乾燥収縮率の測定を開始する坏土の硬さを同一にするために、山中式土壤硬度計を用いて差し込み深さ6mmになるよう坏土の水分量を調整した。その後、たたら成形により40×70×20mmのテストピースを切り出し、これに50mmの間隔で傷がつくようにH型にかみそり刃で印を入れ、乾燥収縮率と乾燥から焼成まで通した全収縮率の測定をそれぞれ行った。

### ⑥粒度分布

坏土の粒度分布を、レーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所 SALD-3000)を用いて測定した。分散液は0.2wt%ヘキサメタリン酸水溶液を用いた。

⑦ 坏土試作

1t 単位の坏土試作を実証工場で行った。作り手に実際に使用してもらうことで、感想や意見を集め最終的なブレンド割合に反映をさせた。坏土の試作工程は表5に示す。

表5 基礎坏土の試作工程

赤土高火度・中火土坏土共通		白土高火度坏土
漉し工程	ミル漉り工程	
①十分に乾燥した原土を量りとる。	①十分に乾燥した原土および市販原料を量りとる。	①十分に乾燥した原土を量りとる。
②ホッパーに投入しローラークラッシャーで粉碎する。	②ボールミルに原料を投入し、水分を加える。	②ボールミルに原土を投入し、水分を加える。
③高速攪拌槽に投入して水に溶かす。	③ボールミルで漉る。(4h)	③ボールミルで漉る。(4h)
④振動フルイで粗い砂分を漉しとる。	④振動フルイで粗い砂分を漉しとる。	④市販原料を追加して、更に漉る。(2h)
⑤攪拌槽でストックする。	⑤攪拌槽でストックする。	⑤振動フルイで粗い砂分を漉しとる。
		⑥攪拌槽でストックする。
⑥漉し工程とミル漉り工程のストック原料を1:1で混ぜ合わせる。		⑦フィルタープレスで水分を除く
⑦フィルタープレスで水分を除く。		⑧真空土練機を通す。
⑧二軸混合機を用いて坏土を均一化する。		⑨切断し袋詰めにする。
⑨真空土練機を通す。		
⑩切断し袋詰めにする。		

2) 応用坏土ブレンド

基礎坏土をベースに、副原料を加えることで応用坏土の開発を目指した。それぞれの用途に応じて基礎坏土に副原料を添加することにより予備試験を行い、特性値により配合を絞り込んだ。その結果をもとに、二軸混合機を用いて基礎坏土に副原料を添加することにより応用坏土の試作を行った。

各特性値は基礎坏土と同様の方法で求めた。なお一部応用坏土は熱膨張測定装置(SII TMA/SS6300)を使用して、焼成後収縮率試験体をダイヤモンドカッターにより約φ5×20mmの形状に切り出し、昇温速度10℃/min、室温から700℃まで測定を行った。熱膨張曲線から、室温～500℃と150～200℃の線熱膨張率をそれぞれ求めた。

3 実験結果及び考察

3-1 原料評価技術の確立

1) 化学組成

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いて化学組成を半定量的に測定する手順とした。原土の前処理は他分析と共通し、省力化することで多くの試料を短時間で測定できるようにした。

実証試験に用いた原土および市販原料の化学組成を表6に示す。

石川(赤)原土、喜瀬武原原土、前田原土はSiO<sub>2</sub>の割合が高い原料である。兼箇段原土は、鉄分が原料中一番多いことから、焼成後の赤色の濃さを調整するのに適した原料である。市販原料は鉄分の含有量が少ないため、白土坏土への配合に適している。

2) 鉱物組成

高速1次元X線検出器を用いたことで、従来の2.5倍の早さで測定が可能になり、多くの試料の測定が容易に出来るようになった。実証試験に使用した原土および市販原料の鉱物組成の測定結果を図1に示す。

県内の原土は、石英を多く含み、カオリン鉱物、雲母粘土鉱物で主に構成されている。前兼久原土は熱水性粘土であるため、他原土と比較をしてカオリン鉱物を比較的多く含む特徴がある。市販原料の本業土元土、各種木節、各種蛙目は、カオリン鉱物を多く含み、石英のピークは小さい特徴がある。本業土元土、鉢土、貫入土、旧酸化土には長石が含まれている。

鉱物組成は、X線回折装置を用いて定性分析を行っていたが、近年、測定結果のコンピュータ処理技術が進み、X線回折測定結果にリートベルト法を用いて鉱物の定量分析が可能になりつつある<sup>15)</sup>。今回測定を行った原土等の土壌試料は、多くの鉱物が混ざり合い、また粘土のような層間に各種元素を挟む鉱物は多様な結晶構造をとるため、リートベルト法により鉱物の定量を行うには困難であると言える。そこで、今回の研究においては詳細な

表6 実証試験に用いた原土および市販原料の化学組成、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	石川(赤)	70.0	16.0	5.31	0.69	0.06	0.59	1.71	0.30	0.01	0.12	5.0	15
2	喜瀬武原	69.0	18.6	1.78	0.82	0.04	0.79	2.88	0.55	0.01	0.03	5.2	19
3	為又(白)	63.3	21.5	2.81	0.96	0.16	0.81	2.24	0.51	0.01	0.13	7.3	27
4	兼箇段	63.9	17.1	7.35	0.75	0.25	0.82	1.54	0.67	0.03	0.19	6.6	14
5	前兼久	64.9	21.2	3.36	0.53	0.20	0.22	0.61	0.42	0.01	0.05	8.3	29
6	前田	70.7	15.6	4.16	0.77	0.03	0.56	2.11	0.21	0.01	0.09	5.5	16
7	本業土元土	58.1	27.6	1.11	0.69	0.26	0.33	1.84	0.70	0.01	0.06	9.2	31以上
8	本山人節	47.3	32.7	1.18	0.97	0.19	0.43	0.65	0.68	0.01	0.10	15.6	31以上
9	蛙目特級	47.1	34.0	1.28	0.81	0.22	0.40	0.60	0.73	0.01	0.06	14.6	31以上
10	蛙目一級	48.1	33.4	1.26	0.85	0.23	0.36	0.77	0.65	0.01	0.05	14.1	31以上
11	原蛙目	50.9	31.4	1.53	0.97	0.23	0.38	1.11	0.62	0.01	0.05	12.6	31以上
12	鉢土(県外)	67.7	19.3	0.69	0.66	0.47	0.35	2.93	0.58	0.01	0.15	7.0	27
13	貫入土(県外)	62.5	23.9	0.67	0.46	0.66	0.34	2.61	1.15	0.01	0.07	7.5	30
14	旧 木節	46.7	32.2	1.42	1.02	0.21	0.56	0.79	0.69	0.01	0.11	16.2	31以上
15	旧 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	31以上

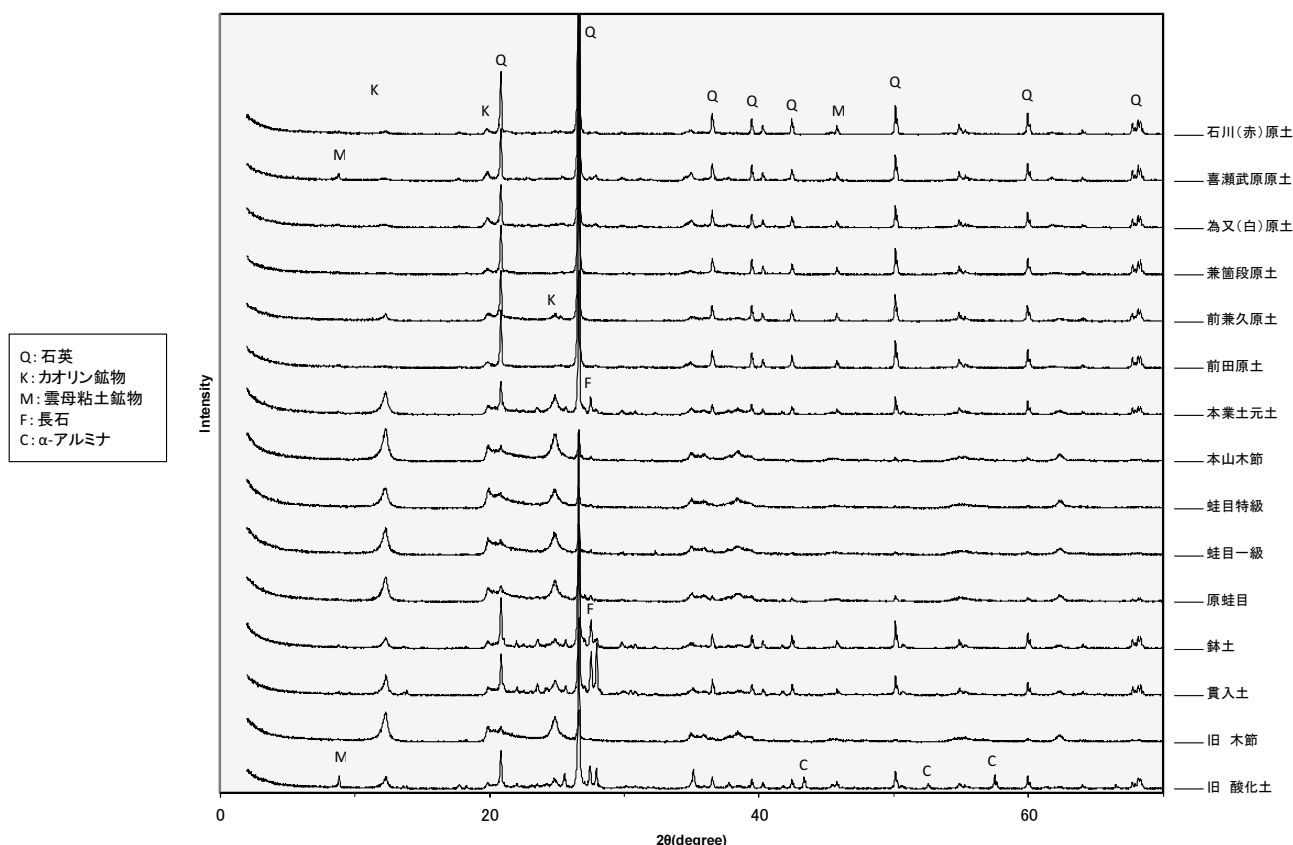


図1 原土および市販原料のX線回折測定結果

定量結果を求めるのではなく、概数を求めるものとし、石英、カオリン鉱物、雲母粘土鉱物、長石等、結晶構造が既知である鉱物のピークパターンに近いものを選定し、リートベルト法による鉱物の定量分析を行った。その結果、フィッティングがあまり良くない試料も見受けられたが、鉱物量を求めることが出来た。リートベルト法による鉱物定量結果を表7に示す。

県内から産出される原土は、石英を45~68%含み、カオリン鉱物と雲母粘土鉱物の値は低い。石川(赤)原土、

喜瀬武原原土、為又(白)原土はカオリン鉱物と雲母粘土鉱物の両方を含むが、兼箇段原土と前田原土は雲母粘土鉱物を主とし、前兼久原土はカオリン鉱物を含む原土であった。市販原料である加仙蛙目特級、加仙蛙目一級、山磯木節、原蛙目はカオリン鉱物を多く含み、石英の含有量が小さい原料である。今後、この測定精度について検証を進めていきたい。

### 3) 耐火度

耐火度は電気炉に20試料程度の試験体を並べ、SK20の標準試験体を基準に耐火度試験を行い、その結果より試料を耐火度が高いグループと耐火度の低いグループに分けた。その後、2番ずつ標準試験体の耐火度をずらして試験を継続しておこない、すべての試験体の耐火度が判定できるまで繰り返し行った。この手法により、多くの試料が同時に測定可能になるため、従来の酸素プロパン炉を用いた測定法より簡便に測定可能となった。

実証試験に使用した原土および市販原料の耐火度の測定結果を表6に示す。

県内の原土は、前兼久原土と為又(白)原土が高い値を示している。その他の原土は、SK14~19の範囲の耐火度を有している。市販原料は鉢土と貫入土を除き、SK31以上の耐火度を有する。

表7 原土および市販原料のリートベルト法を用いた鉱物定量分析結果

	リートベルト法による計算値(%)			
	石英	カオリン 鉱物	雲母粘土 鉱物	長石
石川(赤)原土	67	18	15	
喜瀬武原原土	45	29	26	
為又(白色)原土	53	12	35	
兼箇段原土	58	3	38	
前兼久原土	57	38		
前田原土	68	2	30	
本業土元土	29	53	2	17
本山木節	9	91		
蛙目特級	5	95		
蛙目一級	8	92		
原蛙目	14	85		
鉢土(県外)	35	19	7	37
貫入土(県外)	23	25	11	31
旧 木節	4	86	10	
旧 酸化土	23	27	14	27

従来の測定法との比較のため、高温電気炉と東工試式の酸素プロパン炉を用いた測定法の測定結果を表8に示す。測定結果が異なるのは、今回行った電気炉による測定は、JISに規定される昇温速度より遅いことが挙げられる。測定結果の傾向が同一であるか、更に複数の試料を測定して追試を行い、相関を調べる必要がある。

表8 測定方法の違いによる耐火度測定結果

	赤土高火度坏土	赤土中火度坏土	白土高火度坏土
目標耐火度	SK20±1	SK18±1	SK20±1
電気炉で測定した耐火度	SK27	SK20+	SK30+
酸素プロパン炉で測定した耐火度	SK17	SK17	SK26

\* 酸素プロパン炉での耐火度試験は島根県産業技術センターにて行った。

#### 4) 粒度分布

主要な県内原土のふるい分けの結果を表9に示す。県内原土は0.25mm以下の粒子が多いものが使用されている。喜瀬武原原土は0.25mm以下の粒子が46.4%と他の原土と比較して少ない。兼箇段原土は、0.25mm以下が66.8%である。

表9 ふるい分けによる原土の粒度分布

No. 原土名称	(wt%)				
	ふるい上(目開き(mm))				
	4.75	2.00	0.85	0.425	0.25以下
1 石川原土	7.7	6.9	5.7	6.3	5.3
2 喜瀬武原原土	13.9	15.7	12.1	7.3	4.5
3 為又原土	1.5	0.5	0.7	1.7	3.9
4 兼箇段原土	0.0	0.6	5.0	11.2	16.4
5 前兼久原土	4.8	2.8	6.5	6.5	4.1
6 前田原土	7.4	5.0	4.5	4.3	5.0

### 3-2 ブレンド技術の検討

#### 1) 基礎坏土ブレンド

基礎坏土として3種類の坏土の配合割合策定を目指し、坏土ブレンド割合の検討を行った。坏土ブレンドは、①安定している原土を使用する、②坏土のばらつきを少なくするため複数原土を組み合わせる。③既存坏土の配合を元に、耐火度の高い前兼久原土、粘りの強い為又原土、コシのある前田原土、石川原土を配合する。④目標とする既存坏土の化学組成で合わせこむ。これらにより、配合試験を行い、坏土の耐火度、焼成後呈色、吸水率により配合割合の修正を行った。

#### ①化学組成

表10に原土の配合割合による計算上の化学組成と、目標とした化学組成、実際に試作を行った坏土の化学組成を示す。化学組成は、既存坏土を基に目標値の設定を行っていることから、赤土系坏土はSiO<sub>2</sub>目標値を68%としたが、算出した値および試作坏土の値は4%程度低い値であった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の値に関しては、赤土系坏土では算出した値および試作坏土の値が2%程度、目標

表10 原土配合割合から算出した化学組成、化学組成目標値、試作坏土の化学組成(基礎坏土3種、強熱減量未反映値)

赤土高火度坏土		化学組成(wt%)									
原土名	配合割合	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
石川原土	15%	0.05	0.15	3.1	10.2	0.39	0.01	0.15	0.002	1.13	
為又原土	23%	0.14	0.30	5.2	15.2	0.74	0.04	0.29	0.006	1.17	
前田原土	15%	0.16	0.15	3.2	10.4	0.44	0.01	0.16	0.002	0.74	
兼箇段原土	15%	0.12	0.15	3.1	8.8	0.30	0.07	0.13	0.003	1.30	
前兼久原土	15%	0.17	0.09	3.9	10.5	0.10	0.01	0.08	0.002	0.41	
本土木節	16%	0.21	0.12	6.1	8.6	0.11	0.03	0.21	0.002	0.21	
原料の配合割合から算出した値		0.85	0.95	24.6	63.7	2.1	0.2	1.0	0.017	5.0	
化学組成目標値				23	68		0.1	0.9		4.5	
試作坏土		0.50	0.91	25.6	63.7	2.2	0.3	1.0	0.021	5.3	

赤土中火度坏土		化学組成(wt%)									
原土名	配合割合	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
石川原土	30%	0.11	0.29	6.1	20.0	0.76	0.02	0.30	0.004	2.22	
為又原土	25%	0.15	0.32	5.6	16.4	0.80	0.05	0.31	0.006	1.26	
兼箇段原土	20%	0.15	0.19	4.1	11.5	0.39	0.09	0.17	0.004	1.70	
前兼久原土	15%	0.17	0.09	3.8	10.3	0.10	0.01	0.08	0.002	0.40	
本土木節	10%	0.14	0.08	3.9	5.5	0.07	0.02	0.14	0.001	0.14	
原料の配合割合から算出した値		0.71	0.96	23.6	63.7	2.1	0.2	1.0	0.017	5.7	
化学組成目標値				0.8	22	68		0.1	0.9	5.2	
試作坏土		0.28	0.94	24.9	63.5	2.3	0.3	1.1	0.022	6.2	

白土高火度坏土		化学組成(wt%)									
原土名	配合割合	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
喜瀬武原原土	35%	0.47	0.48	8.76	22.6	1.35	0.03	0.39	0.004	0.83	
為又原土	35%	0.21	0.45	7.88	22.9	1.12	0.07	0.44	0.009	1.77	
本土木節	10%	0.14	0.08	3.89	5.5	0.07	0.02	0.14	0.001	0.14	
貴入土	20%	0.34	0.10	4.95	13.7	0.56	0.06	0.10	0.002	0.15	
原料の配合割合から算出した値		1.17	1.11	25.5	64.7	3.1	0.2	1.1	0.015	2.89	
化学組成目標値				0.8	25	65		0.7	0.8	2	
試作坏土		0.65	0.82	25.5	64.6	2.6	1.2	0.9	0.022	2.6	

値より高い値となった。これは、可塑性を付与するために粘土分が増加したためである。これ以外の赤土系坏土の化学成分、および白土高火度坏土の化学組成は概ね一致した。

#### ②耐火度

基礎坏土3種類の耐火度測定結果を表11に示す。今回、試作を行った基礎坏土に近い性質を示す既存坏土は、赤土高火度坏土は赤土3号、赤土中火度坏土は赤土2号、白土高火度坏土は白土3号となる。試作基礎坏土の耐火度は、目標値と比較をすると、若干高くなる傾向を示した。したがって、これまでと同じ条件で焼成した場合、焼き締まらない可能性がある。

表11 既存坏土および基礎坏土3種の耐火度

No.	坏土名	製造工場	耐火度(SK)
1	赤土1号	壺屋組合製土工場	18
2	赤土2号	壺屋組合製土工場	17+
3	赤土3号	壺屋組合製土工場	20
4	赤土4号	壺屋組合製土工場	20
5	白土1号	壺屋組合製土工場	26-
6	白土3号	壺屋組合製土工場	26-
7	赤土高火度坏土	実証工場	27
8	赤土中火度坏土	実証工場	20+
9	白土高火度坏土	実証工場	30+

#### ③吸水率

基礎坏土3種類および組合製土工場坏土3種類の焼成温度、焼成雰囲気による吸水率の変化を図3に示す。

赤土高火度坏土は、既存の赤土3号と比較をして全般

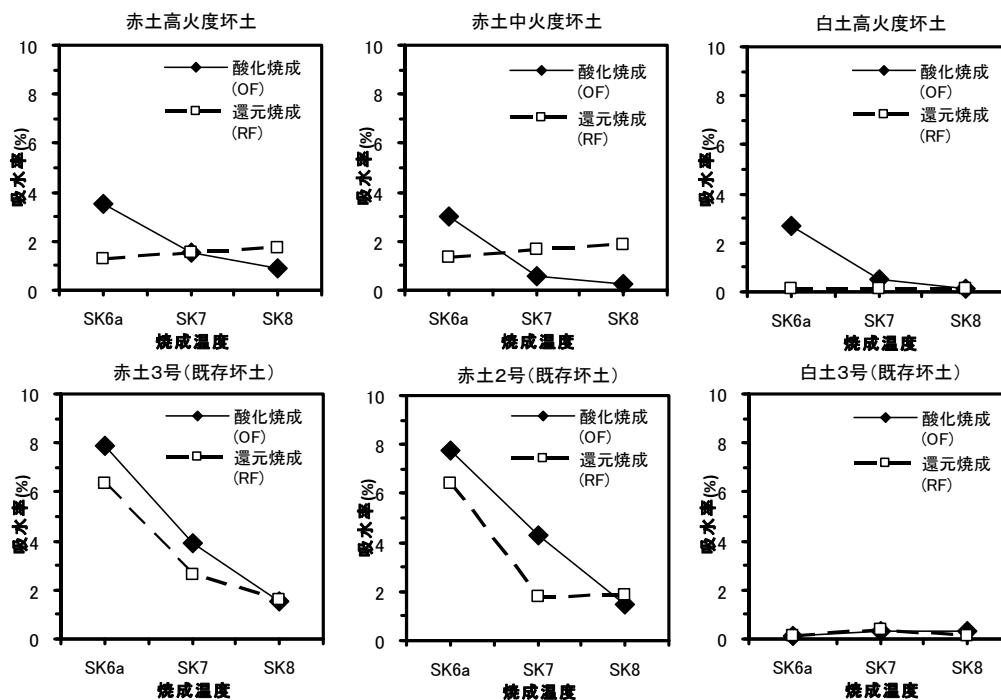


図3 基礎坏土3種類および既存坏土3種類の焼成条件による吸水率の違い

的に吸水率が低くなる傾向を示した。SK8(1250℃)酸化焼成で0.9%まで吸水率が下がることから、高焼成温度で焼き締まる坏土である。赤土中火度坏土は、既存の赤土2号と比較して酸化焼成において吸水率が下がる結果となった。SK7(1230℃)酸化焼成によって、0.55%まで吸水率が下がっていることから、赤土高火度坏土と比較をして、低い温度から焼き締まると言える。赤土系坏土は、還元焼成において吸水率が1～2%程度までしか焼き締まらない現象がみられた。一般的な坏土では還元焼成のほうが焼き締まるが、今回試作した赤土高火度坏土と赤土中火度坏土においては酸化焼成でしか焼き締まらないため、注意が必要である。

白土高火度坏土は、耐火度がSK30+を示し、既存の白土3号と比較をしてSK6a(1200℃)酸化焼成では吸水率が2.7%と焼き締まりが悪い傾向を示した。SK7(1230℃)以上の焼成温度においては吸水率が0.5%以下と焼き締まっていることから、想定しているこの焼成条件においては問題がないものとする。白土高火度坏土は還元焼成においては、吸水率0.15%以下と焼き締まる傾向を示

した。

吸水率は、所定の焼成条件において、3種類の基礎坏土共に目標値を達成することが出来た。

#### ④焼成呈色

表12に、基礎坏土3種類の焼成後呈色を示す。赤土高火度坏土は、既存の赤土3号と同等の色合いであり、赤土中火度坏土は既存の赤土2号よりも赤色が強く発色する傾向がある。白土高火度坏土は、既存の白土3号と比較をして酸化焼成においては白色度が高く、還元焼成においては強い茶色を呈する。還元焼成の場合、着色するため注意が必要である。焼成後呈色に関して既存坏土と比較をして、満足できる結果となった。

#### ⑤曲げ強度

基礎坏土3種類の焼成後試験体の曲げ強さの測定結果を図4に示す。既存の坏土の曲げ強さは、SK7(1230℃)酸化焼成において赤土坏土で30～40MPa、白土坏土で50～60MPaを示したことから、目標値として40～50MPa以上と設定した。赤土高火度坏土試験体はSK7(1230℃)酸化焼成において曲げ強さ42.5MPaを示し、

表12 基礎坏土3種の焼成後呈色 (マンセル表色系)

No.	坏土名	SK6a (1200℃)			SK7 (1230℃)			SK8 (1250℃)		
		H	V	C	H	V	C	H	V	C
1	赤土高火度坏土 酸化焼成	2.5YR	5.5	7.0	7.5YR	5.0	3.0	1.25Y	5.5	3.0
2	赤土中火度坏土 (OF)	10R	5.0	7.0	2.5YR	4.0	3.0	7.5YR	5.0	2.0
3	白土高火度坏土	2.5Y	7.5	2.0	2.5Y	7.0	2.0	5Y	7.0	2.0
1	赤土高火度坏土 還元焼成	2.5YR	4.0	1.5	6.25YR	4.0	2.0	2.5YR	4.5	2.0
2	赤土中火度坏土 (RF)	2.5YR	4.0	1.0	2.5YR	5.0	2.0	2.5YR	5.0	1.5
3	白土高火度坏土	10YR	5.0	2.5	10YR	5.0	2.0	10YR	5.0	3.0

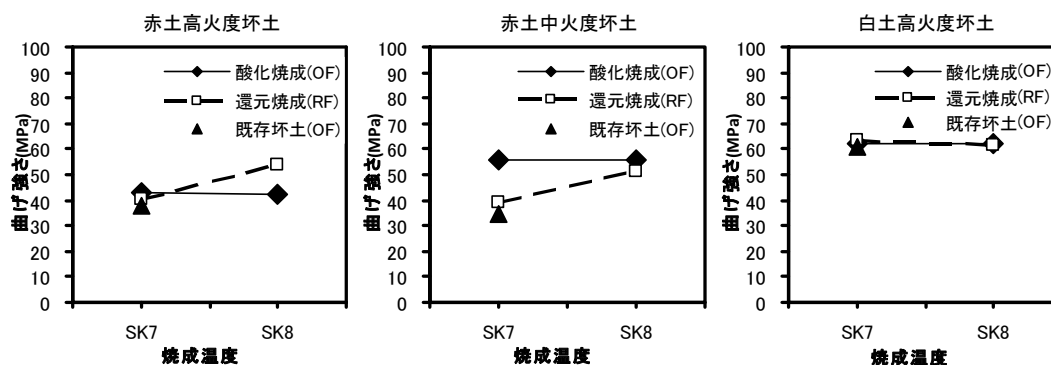


図4 基礎坏土3種類の焼成条件による曲げ強さの違い

表13 基礎坏土3種の収縮率（乾燥収縮率、全収縮率）

No.	坏土名	製造工場	乾燥前水分量 (%)	乾燥収縮率 (%)	全収縮率 (%)				
					酸化焼成		還元焼成		耐火度 (SK)
				1230	1250	1230	1250		
1	赤土1号	壺屋組合製土工場	23.3	7.5	19.0	17.0	15.6	14.8	18
2	赤土2号	壺屋組合製土工場	24.7	7.0	14.0	15.7	15.2	14.7	17+
3	赤土3号	壺屋組合製土工場	24.6	6.4	13.7	13.7	14.0	14.4	20
4	赤土4号	壺屋組合製土工場	23.8	7.0	18.2	16.7	16.6	14.1	20
5	白土1号	壺屋組合製土工場	22.6	5.3	13.1	12.4	12.4	12.8	26-
6	白土3号	壺屋組合製土工場	22.7	8.0	14.8	13.3	14.8	16.2	26-
7	赤土高火度坏土	実証工場	24.9	7.8	14.2	15.2	13.4	15.3	27
8	赤土中火度坏土	実証工場	25.7	7.8	14.9	15.3	14.2	13.5	20+
9	白土高火度坏土	実証工場	23.5	6.5	12.9	12.5	12.7	13.3	30+

既存坏土の 37.6MPa と比較をして若干ではあるが向上した。SK8(1250℃)還元焼成においては、50MPa 以上の曲げ強さを示した。赤土中火度坏土試験体については、酸化焼成において曲げ強さが強くなり、SK7(1230℃)で 53.3MPa の値を示した。SK8(1250℃)では、酸化、還元どちらの焼成雰囲気においても 50MPa 以上の曲げ強さを示し、赤土中火度坏土焼成試験体は既存坏土と比較して強度の大きな素地となった。白土高火度坏土焼成試験体は、SK7(1230℃)と SK8(1250℃)、酸化焼成および還元焼成において約 62MPa と既存坏土と同等の曲げ強さを示した。赤土高火度坏土は酸化焼成において目標値に達しなかったが、赤土中火度坏土、白土高火度坏土は目標に達することができた。

⑥収縮率

基礎坏土3種類の収縮率（乾燥収縮率、全収縮率）を表13に示す。既存の対応する坏土と比較をした場合、乾燥収縮率は赤土3号の 6.4%から赤土高火度坏土の 7.8%に、赤土2号は 7.0%から赤土中火度坏土の 7.8%に大きくなった。白土高火度坏土では乾燥収縮率が 6.5%、SK7(1230℃)酸化焼成時の全収縮率が 12.9%になり、既存坏土の白土3号と比較をして小さくなる傾向を示した。これは、赤土系坏土では、可塑性を付与するため粘土分を増やしたため、収縮率が大きくなったと考えられる。化粧土の生がけを行う場合には、化粧土あるいは生がけのタイミング等の調整が必要になる場合があると考えられる。白色坏土は耐火度が上がり焼き締りが悪くなるのが収縮

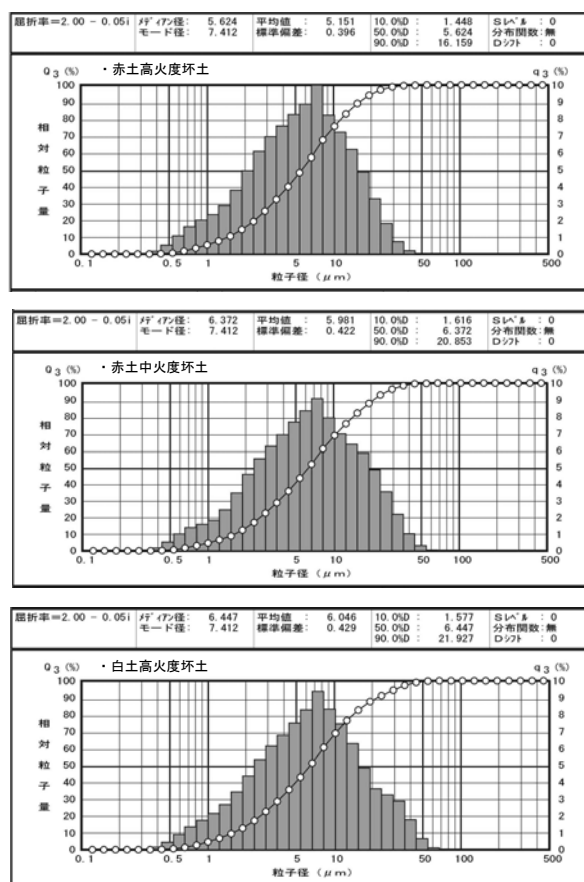


図5 基礎坏土のレーザー回折式粒度分布測定結果

縮率に影響していると考えられる。赤土系坏土の収縮率は目標と近い値を示したが、白色坏土は収縮が小さい素地となった。

⑦粒度分布

試作基礎坏土の粒度分布を図5に示す。以前報告<sup>11)</sup>を行っている既存坏土のメディアン径は、赤土坏土で6.5 $\mu\text{m}$ 、白土坏土で7.0 $\mu\text{m}$ であり、今回試作を行った坏土のメディアン径と比較を行うと、赤土高火度坏土5.6 $\mu\text{m}$ 、赤土中火度坏土6.4 $\mu\text{m}$ 、白土高火度坏土6.4 $\mu\text{m}$ でそれほど大きな差がない結果となった。しかしながらこの結果は、比較的粗い部分のピークを分離できないという使用したレーザー回折式粒度分布測定装置の特性に起因する可能性がある。今後追試を含め検討を行う。

各目標値に対する試作坏土の特性は、耐火度は各坏土でゼーゲル2～3番程度高くなったが、吸水率は酸化焼成において達成することが出来た。曲げ強さでは赤土高火度坏土以外は目標値を達成することができ、収縮率は若干の違いはあるが乾燥収縮、全収縮共に概ね合致した。また、焼成呈色は目標とした色調に概ね一致した。このように、すべての項目で目標値を満たすことは出来なかったが、ある程度良好な配合条件が得られたものと考えられる。また、一旦決定したブレンド割合は固定するものではなく、原土の変更時、品質検査にて異常発見時、作り手よりの不良報告があった場合に修正する必要がある。

2) 応用坏土ブレンド

応用坏土は用途に特化した坏土を目指した。焼締用赤坏土、大物用赤坏土、還元用赤坏土、シーサー用白坏土の4種類の応用坏土の試作を行った。

・焼締用赤坏土

焼締用赤坏土は、釉薬を掛けずに素地だけで焼き締まり、容器や器として使用できる特性を目指した。

目標とする特性値を示す。

- ・中火度(1230 $^{\circ}\text{C}$ )酸化、還元焼成用坏土
- ・目標吸水率 1230 $^{\circ}\text{C}$ 酸化焼成 0.1%以下

焼締用赤坏土は焼き締め時に色が濃く出たほうが良いため赤土中火度坏土をベースにし、益田長石を外割3wt%、

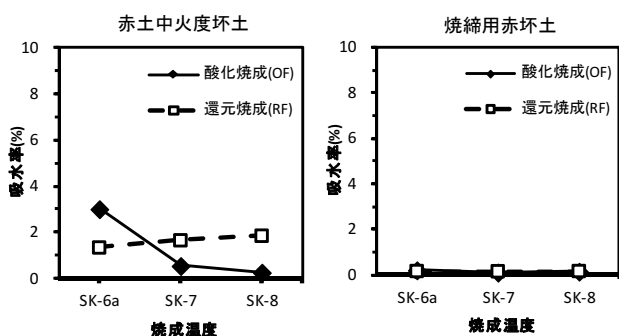


図6 赤土中火土坏土と焼締用坏土の焼成条件による吸水率の違い

耐火度の低いクチャを外割5wt%添加した。ベースとなる赤土中火度坏土と焼締用赤坏土の吸水率を図6に示す。赤土中火土坏土の吸水率は、酸化、還元焼成共にSK6a(1200 $^{\circ}\text{C}$ )からSK8(1250 $^{\circ}\text{C}$ )までの焼成温度において0.2～3.0%に対し、焼締用赤坏土では吸水率が0.1～0.2%を示した。

・大物用赤坏土

大物用赤坏土は、乾燥、焼成時のひび割れが少なくなるよう、収縮率が小さい坏土を目指した。

- ・中火度(1230 $^{\circ}\text{C}$ )酸化、還元焼成用坏土
- ・目標収縮率 1230 $^{\circ}\text{C}$ 酸化焼成  
乾燥収縮率 6.5%以下  
全収縮率 12%以下

大物を作製しても不良が発生しにくい坏土として、基礎坏土に赤色が濃い赤土中火度坏土を利用し、ロット土を内割25wt%、また、原土のふるい工程で発生する40meshと50meshの間の砂質分を外割10wt%配合することで収縮率の調整を行った。

ベースとなる赤土中火度坏土と大物用坏土の収縮率(乾燥収縮、全収縮)の比較を図7に示す。大物坏土は収縮率が赤土中火度坏土より小さくなった。しかしながら、試作坏土で大物シーサーを試作したところ乾燥時に切れやすいため、更なる改良を行う必要がある。

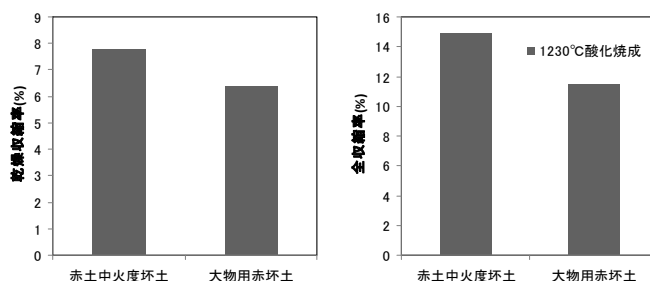


図7 赤土中火土坏土と大物用坏土の乾燥収縮率と全収縮の測定結果

・還元用赤坏土

基礎赤坏土を還元焼成した場合、クリストバライトが確認された。クリストバライトは約200 $^{\circ}\text{C}$ における相転移による急激な熱膨張(熱収縮)をおこし、これが陶磁器製品の割れの原因となる。そのため、還元焼成時においてもクリストバライトを生成しない還元用赤坏土を目指した。

目標とした特性値を示す。

- ・高火度(1250 $^{\circ}\text{C}$ )酸化、還元焼成用坏土
- ・還元焼成でも、クリストバライトの生成が少ない。
- ・目標線熱膨張率 1250 $^{\circ}\text{C}$ 還元焼成  
 $6 \times 10^{-6} / \text{K}$  以下 (150～200 $^{\circ}\text{C}$ )



表14 各坏土の熱膨張率測定結果

坏土名称	線熱膨張率(室温~500°C)( $\times 10^{-6}/K$ )				線熱膨張率(150~200°C)( $\times 10^{-6}/K$ )			
	酸化焼成		還元焼成		酸化焼成		還元焼成	
	1230°C	1250°C	1230°C	1250°C	1230°C	1250°C	1230°C	1250°C
赤土高火度坏土	5.0	4.9		5.9	5.1	5.9		10.3
赤土中火度坏土	5.1	5.2		5.8	5.0	5.9		9.9
白土高火度坏土	5.0	4.8		5.0	4.6	4.5		4.9
大物用赤坏土	4.8	4.6	5.7	5.9	4.8	5.1	8.8	9.0
焼締用赤坏土	4.8	4.4	4.9	4.6	4.5	4.4	5.3	4.9
還元用赤坏土	4.7	4.8	4.6	4.4	4.2	4.2	4.6	4.6

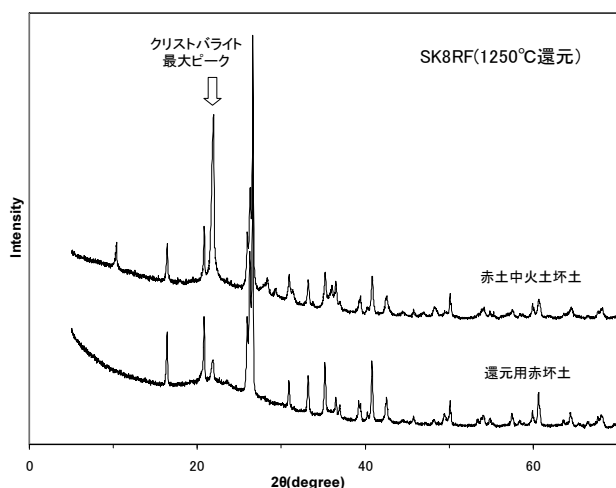


図8 1250°C還元焼成物のX線回折測定結果

クリストバライトの生成を避けるため、赤土中火度坏土に益田長石を外割3wt%添加し、還元焼成においても150~200°Cの線熱膨張率を小さく抑えた赤坏土の配合を行った。熱膨張率測定結果を表14に示す。1250°C還元焼成において、線熱膨張率(150~200°C)の値が、赤土高火度坏土、赤土中火度坏土と比較して小さな値を示した。この坏土の1250°C還元焼成物のX線回折図を図8に示す。赤土中火度坏土では強いクリストバライトのピークが観察されたが、還元用赤坏土では弱いピークであった。

・シーサー用白坏土

シーサー用白坏土は白土高火度坏土より粘りの少ない押し型成形に適した白坏土を目指した。

目標とした特性値を示す。

- ・高火度(1250°C)酸化、還元焼成用坏土
- ・基礎坏土より粘りの弱い坏土。
- ・目標吸水率、曲げ強さ

1250°C酸化焼成 0.1%、50MPa

白土高火度坏土は粘りが強すぎるため、押し型による成形や微細な細工には作業しにくいという意見があった。そこで、坏土の粘りを抑えるため、粘りの強い本業土元土を粘りの弱く焼き締りの良い鉢土(内割20wt%)に変

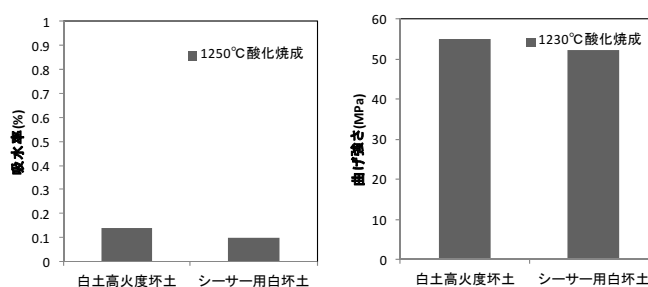


図9 白土高火度坏土とシーサー用白坏土の吸水率および曲げ強さの測定結果

更した。吸水率及び曲げ強さの結果を図9に示す。シーサー用白坏土は、1250°C酸化焼成において吸水率が0.14%から0.10%に低下した。曲げ強さは、若干低下した。シーサーの試作を行ったところ、型からの抜けが容易となりシーサーの生産に適した坏土となった。

応用坏土4種(焼締用赤坏土、大物用赤坏土、還元用赤坏土、シーサー用白坏土)の試作を行った。経験と勘だけによる配合ではなく、化学組成、耐火度、熱膨張率等のデータを使用して、配合割合を最終的に決定することで、今後も新たな配合を決定する際にはこれらの手順が生かされると考える。

4 まとめ

原料および坏土の評価技術、坏土ブレンド技術開発に関して、検討を行った結果、以下の知見を得た。

- 1) 新たな分析設備の利用と原料の評価手法を決定することにより、化学組成、鉱物組成、耐火度、粒度分布の測定が従来よりも効率的にできるようになった。
- 2) ブレンド技術開発により、基礎坏土3種類(赤土高火度坏土、赤土中火度坏土、白土高火度坏土)、応用坏土4種類(焼締用赤坏土、大物用赤坏土、還元用赤坏土、シーサー用白坏土)の試作を行った。
- 3) 基礎坏土は、生産されている既存坏土の配合割合を基にし、粘り、コシ、耐火度を持つ原土を組み合わせ、目標とする化学組成に合わせた。実際に配合試

験を行い、坏土の耐火度、焼成後呈色、吸水率、可塑性により最終的な配合割合に修正した。

- 4) 応用坏土は用途に特化するよう二軸混合機を用いて、基礎坏土に副資材を添加して試作を行うことができた。

試作を行った基礎坏土3種のテストピース写真を図10に示す。

本研究は、「県産坏土の品質安定化に関する研究(多様な陶器生産システム構築事業)(2007技014)」で行ったものである。

## 5 謝辞

今回の事業において、壺屋陶器事業協同組合の島袋常榮理事長、島袋常秀様、沖縄産業計画の奥住英二様、中嶋寿臣様、照屋陽子様、堀切孝幸様、ゆいまーる沖縄の鈴木修司様に多大なご協力を頂きましたことに御礼申し上げます。また、耐火度の測定に関してご協力を頂きました、坏土部会委員の若槻和郎様をはじめ、島根県産業技術センターの皆様へ感謝します。企画部科学技術振興課の担当職員の皆様にも、この場を借りて御礼いたします。

## 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) 中村英二郎,赤嶺公一,花城可英,沖縄県工業技術センター研究報告,13,48-55(2011)
- 12) JIS R 8101 耐火度試験用標準コーン (1999)
- 13) JIS Z 8801-1 試験用ふるいー第1部:金属製網ふるい (2006)
- 14) 小山正忠,竹原秀雄編著,「新版標準土色帖」,日本色研事業(2006)
- 15) 林茂雄,虎谷秀穂,Journal of the Ceramic Society of Japan,107[3],249-257(1999)
- 16) 工業技術連絡会議窯業連合部会編,「日本の窯業原料(1992)」,875-876,ティー・アイ・シー

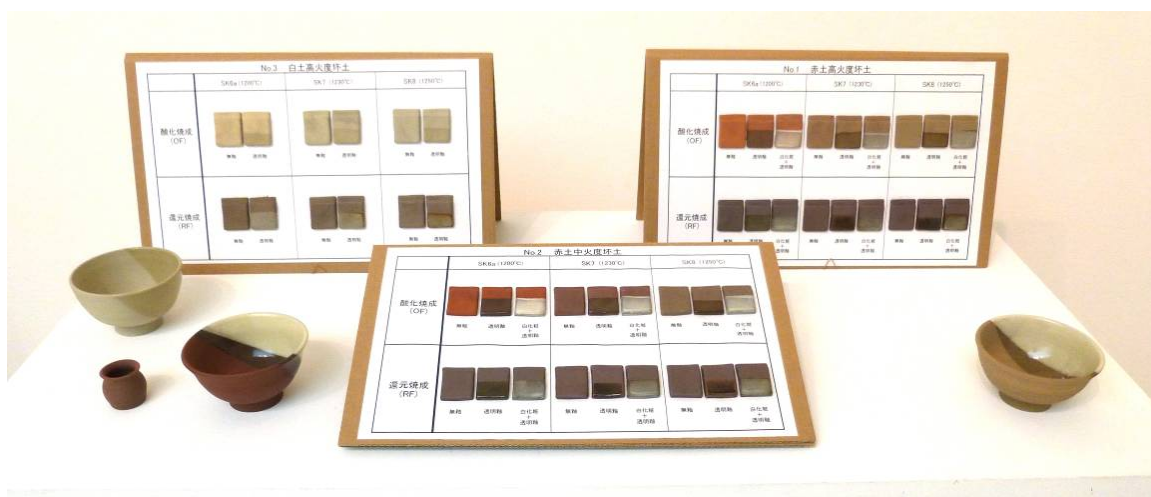


図10 基礎坏土(3種類)のテストピース外観

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。