

長崎県窯業技術センター

CERAMIC RESEARCH CENTER of NAGASAKI

令和6年度研究報告

ANNUAL REPORT 2024

72号

No.72

研究報告

2024

72

CRCN

長崎県窯業技術センター 令和6年度研究報告

目次

72

02 研究の概要

04 経常研究(報告)

陶磁器分野における AI, IoT 活用技術の開発(その3)
陶磁器科 吉田 英樹、稲尾 恭敬、河野 将明、山口 英次

10 経常研究(報告)

陶磁器と異業種とのコラボレーションによる商品開発の研究(その3)
戦略・デザイン科 桐山 有司、久田松 学、中尾 杏理

16 経常研究(短報)

デジタル加工技術を活用した陶磁器加飾技術の確立
戦略・デザイン科 中尾 杏理、依田 慎二

20 経常研究(短報)

非可塑性無機素材を用いた多様な形状をもつ多孔体の成形技術開発
(その1)
環境・機能材料科 浦郷 寛康、高松 宏行

25 FS研究(短報)

陶磁器製造工程の品質管理－天草陶土の性状及び窯内部の温度分布の把握－
陶磁器科 河野 将明、吉田 英樹、岩永 省吾、山口 英次

30 共同研究(短報)

蛍光 X 線分析装置による岩石の主成分・微量成分分析(続報)
公益財団法人 雲仙岳災害記念財団 東山 陽次、長井 大輔
環境・機能材料科 木須 一正、浦郷 寛康

34 共同研究(短報)

XRD によるバイオマス灰中のアモルファスの定量法の検討
環境・機能材料科 山口 典男
有限会社 県央リサイクル開発 梅本 昌秀

39 技術支援(短報)

廃石膏肥料の溶解特性評価方法の検討
環境・機能材料科 山口 典男

72

ANNUAL REPORT 2024
No.72
Contents

経常研究(報告) 陶磁器分野における AI, IoT 活用技術の開発 (その3)

これまでに開発した IoT 機器を活用し、2室構造の登窯において温度測定を実施した。既設のR型熱電対2本による同時データ収集に加え、各室に配置したK型シース熱電対をラズベリーパイに接続し測定した結果、2~3℃の幅で細かく変動しながら温度が上昇する様子を捉えることができた。K型熱電対は耐熱金属製保護管により高感度な反応が可能だったためと考えられる。さらに赤外線サーモグラフィにより焼成物表面温度の直接測定に成功し、火止め直前の温度がR型熱電対の最高温度と一致することを確認した。加えて、シャトル窯の焼成データを用いた AI 解析では、ニューラルネットワークコンソールによる回帰分析により、焼成歩留まりの予測可能性が示された。

経常研究(報告) 陶磁器と異業種とのコラボレーションによる商品開発の研究(その3)

物価の高騰が長引く中、食器の需要も減少しており、食器単体での差別化も困難になっている。またネット通販やギフトチャンネルの拡大などによって販売形態も多様化しており、市場の獲得が喫緊の課題となっている。本研究は、陶磁器と異業種の企業がコラボ商品を開発することで、両社の売場と顧客の共有による販路拡大を目的としている。今年度は、三川内焼と宝飾品とのコラボに加え、波佐見焼と布製品とのコラボにより、陶磁器製品と同柄のコースターとトートバッグを開発した。開発品は、イベントや得意客へのテストマーケティングによる評価・改良を経て商品化を行い、参加したコラボ企業両社の売場と顧客を共有することで販路拡大を図った。

経常研究(短報) デジタル加工技術を活用した陶磁器加飾技術の確立

陶磁器の加飾技術の一つであるゴム版印刷技法において、ゴム版の素材の廃番や経年劣化による品質低下、複雑な図案の加工負荷、さらに職人の高齢化や後継者不足など、印判技法の継続と発展に多くの課題がある。ゴム版の加工方法のデジタル化を行い、レーザー加工機を活用することで前述した現状における課題の解決を図るとともに、デジタル技術の強みを活かした新たな付加価値をもった製品の創出を行う。今年度は、レーザー加工に適する素材の探索を実施した。その結果、合計6種のゴム素材を適性ありと判断した。また、1種類の素材に対して、ゴム版印刷に対応できる深さの探求試験を行い、手彫りと同等の深さが得られるレーザー照射回数が判明した。

経常研究(短報) 非可塑性無機素材を用いた多様な形状をもつ多孔体の成形技術開発(その1)

非可塑性無機素材を用いた多孔質セラミックスの多様な形状への成形技術の開発を目的とし、機械ろくろ及びローラー成形の適用性を検討した。機械ろくろでは、改良した成形装置により、φ120×10mmの小型の板状成形体を成形した。骨材の粒径や有機系バインダーの種類が成形性や模様表現に影響を与えることが分かり、特に細粒骨材では意匠性に優れ、適切な配合量にすることで成形性が向上した。吸水率は粒径と結合材の配合量により制御可能であることが示された。ローラー成形では、改良型装置により約510×410×10mmの大型の板状成形体を成形し、焼成時の欠陥も確認されなかった。これらの結果から、非可塑性無機素材に対応した成形技術の有効な方向性を見出した。

FS研究(短報) 陶磁器製造工程の品質管理－天草陶土の性状及び窯内部の温度分布の把握－

陶磁器製造工程の品質管理として、天草陶土の性状把握と窯の温度分布測定を行った。天草陶土の品質として選上、選中、選下の各陶土があるが、化学分析値からそれら陶土に含まれる Fe_2O_3 と TiO_2 量は、それぞれ 0.38～0.60%、0.61～0.91%、0.95～0.97%と見積もることができた。各陶土を焼成した素地試料の白色度は、選上陶土>選中陶土>選下陶土の順であった。窯の内部温度分布は、共通熱履歴センサーにより焼成後の配置場所の温度を計測し窯内部温度を可視化(見える化)を行い正常な操業状態の情報を得ることができた。

共同研究(短報) 蛍光 X 線分析装置による岩石の主成分・微量成分分析 (続報)

本研究では、試料と融剤の重量比1:5のガラスビードを用いた検量線法による岩石の主成分と微量成分元素(Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Y, Sr, Zr, Nb, Ba, La, Nd)の組成範囲に対応した分析手法の改良とその分析結果について検討した。その結果、測定結果は前回報告よりもさらに推奨値に近く、主成分元素および微量元素ともにより精度よく、時間短縮して分析可能であることが分かった。

共同研究(短報) XRD によるバイオマス灰中のアモルファスの定量法の検討

バイオマス灰に含まれるアモルファス量を把握するために、XRD での解析手法である一定バックグラウンド法の適用について検討した。鉄成分の有無で、アモルファス量の推定に使用する一定バックグラウンド値を区別することが必要であることが分かった。また、本手法を適用し、バイオマス灰中のアモルファス量を求めた結果、多くの灰で約 40%程度のアモルファスが含まれることが推定された。

技術支援(短報) 廃石膏肥料の溶解特性評価方法の検討

廃石膏型の有効利用法の一つとして、石膏肥料としての農業利用が検討されている。「波佐見のめぐみ」として副産肥料として登録されている。製造工程として石膏を破碎するが、粒度による溶解性に関する知見がないため、物性を把握するための評価法について検討した。単位表面積・単位時間での溶解量を、単位溶解速度として定義することで、溶解の特徴を把握することができた。

— 経常研究 —

陶磁器分野における AI, IoT 活用技術の開発(その3)

陶磁器科 吉田 英樹、稲尾 恭敬、河野 将明、山口 英次

要 約

これまでに開発した IoT 機器を活用し、2室構造の登窯において温度測定を実施した。既設のR型熱電対2本による同時データ収集に加え、各室に配置したK型シース熱電対をラズベリーパイに接続し測定した結果、2～3℃の幅で細かく変動しながら温度が上昇する様子を捉えた。K型熱電対は耐熱金属製保護管により高感度な反応が可能だったためと考えられる。さらに赤外線サーモグラフィにより焼成物表面温度の直接測定に成功し、火止め直前の温度がR型熱電対の最高温度と一致することを確認した。加えて、シャトル窯の焼成データを用いたAI解析では、ニューラルネットワークコンソールによる回帰分析により、焼成歩留まりの予測可能性が示された。

キーワード： 登窯、温度測定、熱電対、IoT 機器、AI 解析、ニューラルネットワークコンソール

1. はじめに

長崎県の代表的な伝統的工芸品である三川内焼は、約 400 年前に平戸藩主松浦鎮信(まつらしげのぶ)公が連れ帰った朝鮮陶工である巨闕(こせき)らによって始められた。江戸時代に生み出された「唐子絵」、白磁に映える染付、および繊細優美な技法を駆使した「細工物」と呼ばれる「置き上げ」、「透かし彫り」、「卵殻手(らんかくで)」などの高度な技術は、現在に引き継がれている¹⁾。

今回測定を実施した登窯は、三川内焼窯元の有志により 1996 年に築炉されたもので、江戸時代に三川内地区で稼働していた登窯を継承した設計となっている²⁾。

図1に登窯の全景、図2に登窯本体の外観を示す。登窯は全長 5.3m、幅 2.5m で、胴木間(燃焼室)と2つの焼成室を有する連房式登窯である。胴木間には2箇所の薪投入口があり、下段の一の間焼成は胴木間への薪投入により行われる。上段の二の間は、一の間からの熱で予熱され、一の間焼成が終了したのち二の間側面にある焚口から薪を投入してさらに焼成を行う。

図3に登窯内部及び窯積みの様子を示す。高さは約 1m で、天井にはR型熱電対が設置されている。

本研究では、登窯の焼成挙動をより精密に把握することを目的に、これまで培ったIoT温度測定技術を活用した温度測定を実施した。

さらに、AIを活用した焼成プロセスの解析技術



図 1 登窯の全景



図 2 窯本体の外観 左:正面 右:上面

を検討する一環として、焼成温度と歩留まりの相関関係に着目し、ディープラーニングを用いて歩留まりを予測する手法について検討を行った。

2. 研究内容

2.1 IoT温度測定技術による登窯の焼成挙動解析

2.1.1 熱電対を用いた温度測定

図4に窯本体の図面及び測定機器の配置を示す。登窯の各部屋の天井にはセラミックス保護管



図3 窯内部及び窯積みの様子

に封入された密閉端子型のR型熱電対が1本ずつ既設されている。これらの熱電対をデータロガー(グラフテック製GL200A)に接続し、5秒間隔で焼成温度を記録した。一方、一の間及び二の間の天井からはK型シーす熱電対を1本ずつ挿入し、各部屋の中央前方寄りの焼成温度を測定できるように設置した。これらの熱電対をラズベリーパイに接続し、1秒間隔で焼成温度を記録した。さらに、モバイルルーターを使用することによりラズベリーパイで取得した温度データがPCやスマートフォン、タブレットでリアルタイム閲覧可能か確認した。

2.1.2 赤外線サーモグラフィーを用いた温度測定

開口部になっている二の間の焚口から、赤外線サーモグラフィー(チノー製CPA-8200)を用いて窯内部の焼成物表面温度の直接測定を試みた。

2.2 AI解析による焼成歩留まり予測

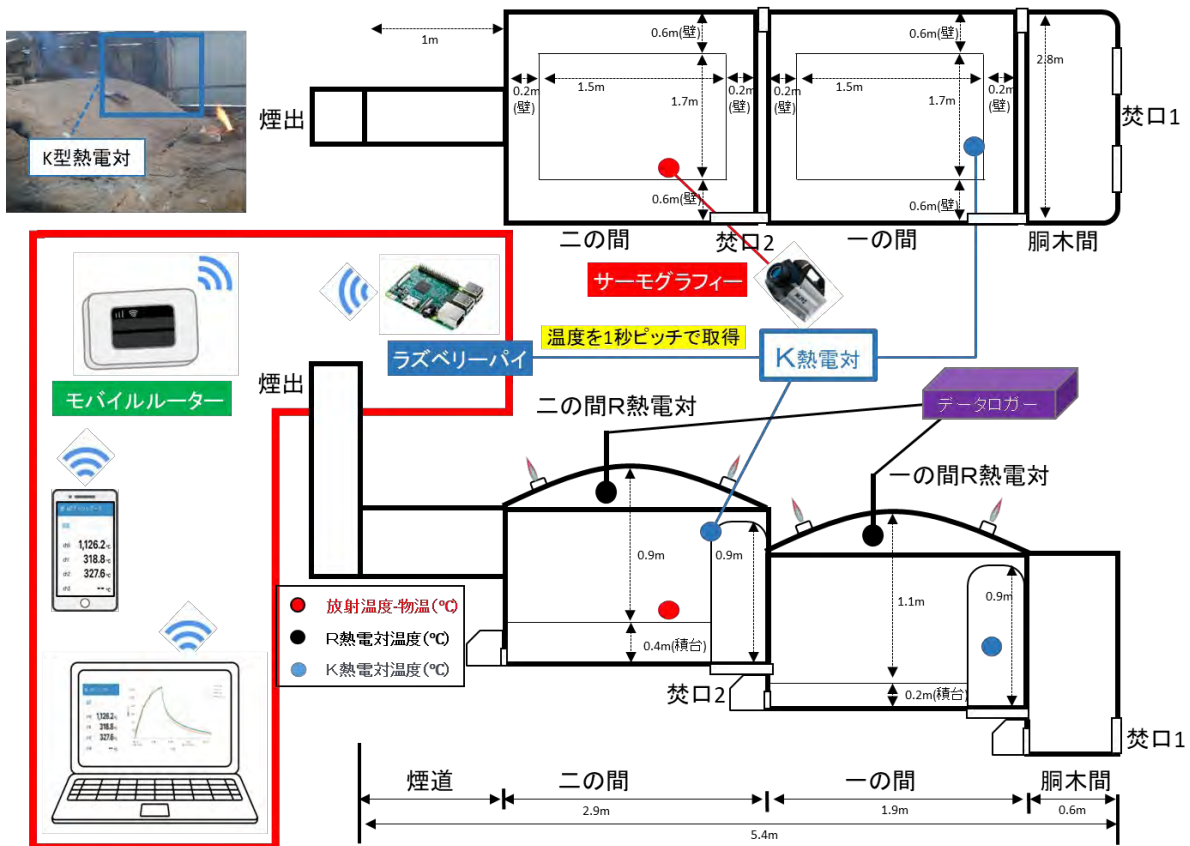


図4 窯本体の図面及び測定機器の配置

2.2.1 解析用データの取得

AI解析は、一般的な量産焼成炉であるシャトル窯の焼成データを用いた。今回取得した焼成温度データに加えて、焼成特性に影響を及ぼすことが経験的に知られている外気温及び気圧を入力データとして用い、焼成歩留まりデータを出力データとすることで焼成歩留まりを予測する構造化データの回帰分析を行った。解析ソフトウェアにはソニーコミュニケーションズ製のニューラルネットワークコンソールを用いた。本ソフトウェアは、プログラミングの知識がなくても多様なディープラーニング解析を行うことができ、無償で利用可能である。

今回解析に用いた焼成温度データは、1回の焼成を秒間隔で取得したためデータ量が膨大となり、すべてのデータを使用すると解析に多大な時間を要することになる。そこで、本研究では焼成プロセスにおいて重要なポイントである、陶土中の有機物の燃焼が終了する 500℃付近、還元雰囲気になり切り替わる 950℃付近、及び最高温度に着目し、最高温度到達の5時間前を還元雰囲気開始温度、8時間前を有機物燃焼温度と定義して解析に用いた。また、焼成時の外気温及び気圧は気象庁サイトから取得した。なお、今回の解析には、学習用データ 64 組、評価用データ 18 組を用いた。

2.2.2 解析用データの整形と加工

AI解析においては、収集したデータを解析ソフトで読み込める形に整形、加工する前処理を行わなければならない。本研究では、各データ列の平均値を0、分散を1となるようにスケーリングする「Zスコアスケーリング」という前処理手法を用いた。この前処理は、ニューラルネットワークコンソールに備わっている変換機能を用いて行った。

2.2.3 ディープラーニング解析

ニューラルネットワークコンソールには、様々な解析手法がテンプレートとして備わっており、今回解析に用いた構造化データの回帰分析手法もテンプレートから選択するだけで計算が可能となる。

3. 結果と考察

3.1 IoT 温度測定技術による登窯の焼成挙動解析

3.1.1 熱電対を用いた温度測定

図5に既設のR型熱電対で得られた焼成温度の時間変化グラフを示す。登窯は1日目の午前8時に焚き始め、2日目の午後6時30分に薪投入を終了した。燃焼室である胴木間に薪を投入することで一の間温度が上昇し始め、約11時間後に950℃に到達した。950℃からは還元雰囲気となり、その後さらに薪を投入することで最高温度1223℃まで上昇した。一の間焼成が終わると胴木間の焚口2箇所をレンガで塞いで空気の流入を遮断した。

一方、二の間は、一の間焼成中の熱が伝わることにより温度上昇し、一の間が最高温度に到達した段階では950℃まで上昇した。一の間焼成が終了した後は、二の間側面の焚口から薪の投入を開始した。薪投入開始後、二の間の焼成温度は2時間で1200℃まで一気に上昇し、その後薪の投入を続けることで最高温度1288℃に到達した。最終的にはゼーゲルコーンの倒れ具合やあげてみの色味を確認し、二の間の焼成を終了した。

図6にK型シース熱電対で得られた焼成温度の時間変化グラフを示す。前半の7時間までは、ラズベリーパイのセッティングがうまくいっておらず、温度データが正常に取得できていない。K型シース熱電対で取得したデータは、R型熱電対で取得したデータに比べ、細かに上下動していることがわ

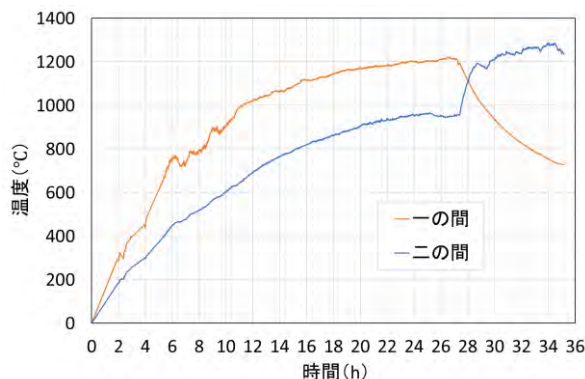


図5 既設のR型熱電対で得られた焼成温度の時間変化

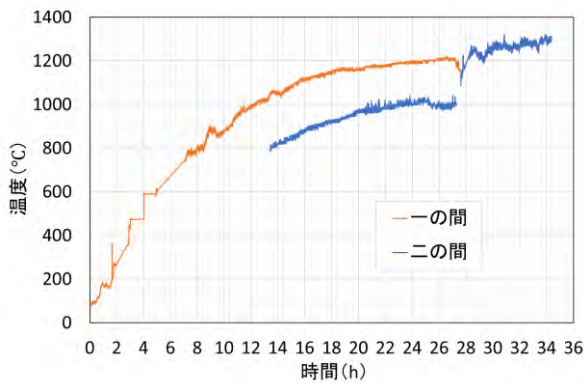


図6 K型シーす熱電対で得られた焼成温度の時間変化

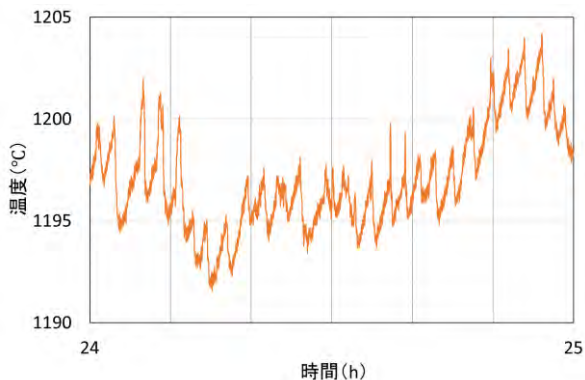


図7 一の間の24時間後から1時間分のデータを拡大したグラフ

かる。

図7に一の間の24時間後から1時間分のデータを拡大したグラフを示す。拡大すると2~5°Cの幅で細かく上下動しながら徐々に温度上昇していることがわかる。この上下動は、投入した薪の燃焼により温度上昇し、燃焼し終わると温度が下降し始め、温度下降が始まったら次の薪を投入する、という作業を繰り返すことで形成されている。すなわち、上下動のピークの数から薪の投入回数を推測することができる。R型熱電対ではこのような細かな上下動は観測されておらず、K型シーす熱電対に特有のデータ構造である。これは、R型熱電対が熱伝導率の低いセラミックス保護管に封入されているのに対し、K型シーす熱電対は耐熱金属製の保護管に封入されているため、温度に鋭敏に反応できたと考えられる。

陶磁器やセラミックスの焼成に使用されるガス窯や電気炉は、安定した温度制御が可能であり、温度測定には耐久性などを踏まえてセラミックス保護管封入型のR型熱電対を使用するのが一般

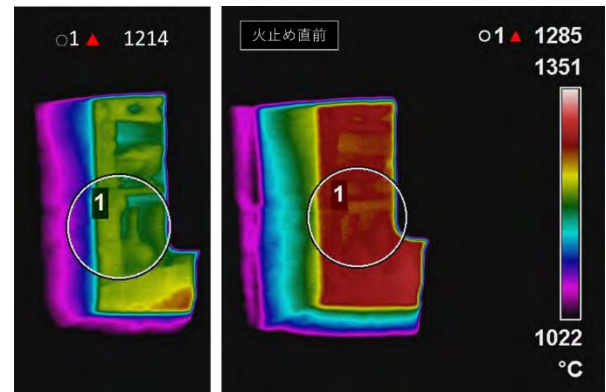


図8 焼成途中及び火止め直前の測定結果 (左)焼成途中 (右)火止め直前

的である。そのような背景から、全国あるいは世界的に見ても稼働中の登窯ではR型熱電対が使用されていると思われる。今回、図らずも耐熱金属製保護管に封入したK型熱電対を使用したことで、ガス窯や電気炉にはない登窯特有の細かな温度変化を高精度に測定することに成功した。

また、モバイルルーターを介して、ラズベリーパイの温度データ配信画面をスマートフォンやタブレットでリアルタイム閲覧できることを確認できた。

3.1.2 赤外線サーモグラフィーを用いた温度測定

赤外線サーモグラフィーを用いた試験では、二の間側面の開口部である焚口から、薪投入の合間を縫って窯内部の直接温度測定を行った。図8に焼成途中及び火止め直前の測定結果を示す。図中の表示温度は、円で囲った範囲での最高温度を示している。図の左に示す焼成途中の結果では円内での最高温度が1214°Cであったが、図の右に示す火止め直前の結果では、焼成物の表面温度が1285°Cを示しており、R型熱電対で測定した火止め直前の最高温度1288°Cにほぼ等しい温度に到達していることが確認できた。この結果



図9 窯出した製品

	A	B	C	D	E	F
1	Temp	Pressure	F_Temp1	F_Temp2	F_Temp3	yield
2	27.2	1008.7	551.5	954.7	1293.9	0.927
3	28.1	1009.3	585.4	983.9	1299.6	0.821
4	28.3	1007.8	549.7	995.4	1304.7	0.806

図 10 収集データ(一部抜粋)

	A	B	C	D	E	F
1	x_0:Temp	x_1:Pressure	x_2:F_Temp1	x_3:F_Temp2	x_4:F_Temp3	y_0:yield
2	0.629452665	-1.370242993	0.186391231	-1.406902428	-0.101086292	0.583480134
3	0.840614421	-1.230637445	1.393178503	0.682266628	0.596007835	-0.882024949
4	0.887539256	-1.579651314	0.122314031	1.505055811	1.219723633	-1.089407743

図 11 前処理後のデータ(一部抜粋)

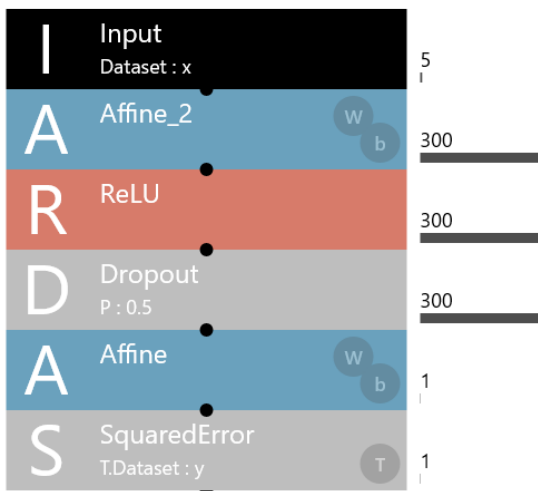


図 12 ニューラルネットワーク構造

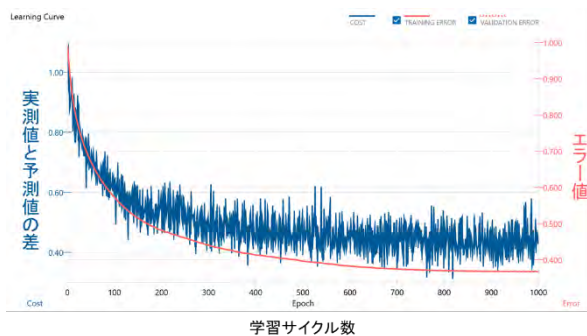


図 13 学習結果

も、登窯に特有の薪投入用の開口部があることで初めて測定に成功したものである。

図 9 に窯出した製品の写真を示す。磁器が非常に白く焼き上がっており、しっかりと還元がかかっていたことがわかる。製品を積む場所によっては灰が表面にかかり、特有の色合いや風合いが出ているものもあった。

3.2 AI解析による焼成歩留まり予測

3.2.1 解析用データ

図10に収集したデータの一部を示す。A列から外気温、気圧、焼成温度 1(最高温度到達8時間前の焼成温度)、焼成温度 2(最高温度到達5時間前の焼成温度)、焼成温度 3(最高温度)が格納され、最後の列には焼成歩留まり値が格納されている。本解析では、外気温から焼成温度3までのデータを入力として、最後の列に示す焼成歩留まり値を予測として出力するニューラルネットワークを学習した。

3.2.2 データの前処理結果

図11にニューラルネットワークコンソールの前処理機能によりZスコアスケリングで正規化したデータの一部を示す。いずれも、平均が 0 で分散 1 に正規化されている。

3.2.3 ディープラーニング解析結果

図12に構造化データの回帰分析を行うニューラルネットワーク構造を示す。「Input」は入力層を示し、今回用いた図11に示すxにあたる入力数5を設定した。そのあとのネットワークは回帰分析のためのシンプルな全結合ネットワークを示している。

このネットワークを基に 1000 回繰り返し学習を実行した結果を図13に示す。繰り返し学習を行うことで前半は実測値と予測値の差が縮まるものの、800 回を超えたところから下がらなくなり、エラー値も 0.37 あたりで変化がほぼなくなった。すなわち、今回の回帰分析の精度は約 60% であり、まだ十分な精度とは言えない。今後の精度向上のためには、学習データ数の増加や解析条件の最適化などが必要である。

4. まとめ

これまで開発してきたIoT機器を活用し、2室を有する登窯の温度測定を行った結果、以下の知見を得た。

- 1) 熱電対を用いた温度測定においては、既設の2本のR型熱電対の温度データをデータロガーにより細かく収集することができた。
- 2) R型熱電対とは別に各室に1本ずつ配置したK型シース熱電対をラズベリーパイに接続し、焼成温度を収集した結果、2~3℃の幅で細かく上下動しながら徐々に温度上昇していく様子が確認できた。K型シース熱電対が耐熱金属製の保護管に封入されているため、温度に鋭敏に反応できたと考えられる。
- 3) 赤外線サーモグラフィーによる窯内部の直接温度測定の結果、焼成物の表面温度を直接測定することに成功し、火止め直前の結果では、焼成物の表面温度が、R型熱電対で測定した火止め直前の最高温度にほぼ等しいことが確認できた。
- 4) 一般的な量産焼成炉であるシャトル窯の焼成データを用いてAI解析を試みた結果、収集したデータを、ニューラルネットワークコンソールを用いて構造化データの回帰分析を行うことで、焼成歩留まりの予測可能性を確認できた。

文 献

- 1) 三川内陶磁器工業協同組合ホームページ、「みかわち焼の代表技法」、
<https://www.mikawacheware.or.jp/learn/technique/>
- 2) 三川内陶磁器工業協同組合ホームページ、「登り窯」、
<https://www.mikawacheware.or.jp/learn/climbingkiln/>

謝 辞

本研究を実施するにあたり、IoT支援キットを提供いただいた福岡県工業技術センター各位、IoT支援キットの操作方法及び温度センサー接続用の回路作製にご協力いただいた長崎県工業技術センター各位、還元焼成統合管理システムの開発及び商品化にご尽力いただいた東京芸術大学及び(株)アイエスエイ各位、量産窯での温度測定試験

にご協力いただいた波佐見陶磁器工業協同組合各位、登窯での温度測定試験の場をご提供いただいた三川内陶磁器工業協同組合各位に深く感謝いたします。

— 経常研究 —

陶磁器と異業種とのコラボレーションによる商品開発の研究 (その3)

戦略・デザイン科 桐山 有司、久田松 学、中尾 杏理

要約

物価の高騰や個人消費の落ち込みが長引く中、食器の需要も減少しており、食器単体での差別化も困難になっている。またネット通販の増加やギフトチャンネルの拡大などにより販売形態も多様化しており、需要および市場の獲得が喫緊の課題となっている。本研究は、陶磁器企業が異業種の企業とコラボ商品を開発することにより、両社の売場と顧客の共有による販路拡大を目的としている。

最終年度である今年度は、昨年度の三川内焼のケーススタディに加え、波佐見焼と県内の布製品製造業とのコラボレーションにより、商品と同柄のコースターとトートバッグを開発した。開発した製品は、イベントなどでのテストマーケティングを経て商品化を行い、参加した企業両社の売場と顧客を共有により販路拡大を図った。

キーワード: デザイン、異業種コラボ、陶磁器製品、異素材製品、商品開発、販路拡大

1. はじめに

世界情勢の不安定化による原材料費をはじめ物価の高騰により個人消費の落ち込みが続く中、陶磁器和飲食器の出荷額は食の多様化や百貨店をはじめとする売場の減少、海外製品や低価格品の増加などによりピーク時の1/4程に減少している。

また新型コロナウイルス感染症の世界的なパンデミックにより、外出自粛の巣ごもり需要で、ネット通販やケータリングサービスの利用が増え、さらに非対面・非接触で陶器まつりなどのイベントが中止となり、接客や営業活動が縮小するなど、販売形態も大きく変化した。加えて緊急事態宣言の発出により、会えなくなった家族や友人へのソーシャルギフトや頑張った自分へのご褒美ギフトなどギフト市場も拡大、多様化してきており、近年、急速に進化・増大したネット環境とも相まって、消費者の購買行動が大きく変化を来している。

各家庭に食器が行き渡り、購入も単品買いの個別追加需要となり、消費者の価値観が多様化する一方で、価値の画一化が進む市場では価格競争に陥り、ますます食器単体での差別化が困難になってきている。

このように市場や消費者ニーズが複雑に変化、多様化する中、市場動向を把握し需要を獲得することが喫緊の課題となっている。

本研究では、これらの課題を解決するため、陶磁器などの購入行動の調査を行い、陶磁器関連企業が、ターゲットや価格帯に近い異業種企業とコラボレーションした商品を開発し、両社の売場で販売することで、売場と顧客の共有による販路拡大を目指すものである。

そのため陶磁器と性質や特徴が類する異素材と異なる異素材とのコラボ商品開発をケーススタディとして、昨年度は三川内焼と宝飾品の組合せ、今年度は波佐見焼と布製品の組合せの商品開発に取り組み、両社の顧客と売場の共有による販路拡大を図ったため報告する。

2. 研究内容

2.1 陶磁器と異素材とのコラボレーション

商品の開発

昨年度に実施した陶磁器と異素材とのコラボ商品に関するグループインタビューでの調査において、陶磁器と特徴や性質が類する異素材とのコラボについては、昨年度の報告書に記載の三川内焼の窯元と(株)永田宝石店とのコラボによる陶磁器製のコイン型ネックレスを開発した。¹⁾

今年度は、同調査での陶磁器と特徴や性質が異なる異素材として、雑貨類を選び、雑貨類とのコラボについては波佐見焼とターゲットや価格帯が近い異素材として布製品、紙製品を選んでコラボ商品開発を進めた。アイテムについては、グループディスカッションの中で評価が高かったトートバッグなどの布製品について、自由意見の中にあった「お気に入りの食器と同柄の雑貨ならほしい」などの意見もふまえ、長崎県西海市にて刺繍・プリントなどの布製品の製造販売を行っている(有)山崎マークと波佐見陶磁器工業協同組合の(株)永峰製磁と共同でケーススタディに取り組んだ。

2.2 陶磁器製品と同柄のコースターおよび

トートバッグの開発

前述したように、(株)永峰製磁の商品の中から、オリジナリティがあり顧客からも高評価を得ている「和モダンシリーズ」の絵柄(図1)と、ネット限定販売で人気のシリーズ「ハーフ」の掛分けパターン(図2)を選んだ。「和モダンシリーズ」の絵柄は、「唐草」「矢羽」「七宝」の3種類の絵柄を選び、食器と同等の青色、赤色、グレーの3色と、青色の商品の柄の青色と地の白色の組合せを反転したパターンを作成し、それぞれコースターの柄として刺繍を施した。

「ハーフ」の掛分けパターンは、2色の釉薬を中央で少し重ねた掛け分けのパターンの中から3色の配色パターンを選び、トートバッグの生地にはスクリーン印刷でプリントを施した。



図1 和モダンシリーズの食器



図2 ハーフシリーズの食器

試作した製品の中で、「和柄シリーズ」のコースターは、波佐見陶器まつりの(株)永峰製磁のブースで、「和柄シリーズ」の皿類とともに並べ、購入者に製品購入の際、購入動機などに関するアンケートを行うテストマーケティングを実施した。「ハーフシリーズ」のトートバッグは、(有)山崎マークの本社工場に隣接するカフェのショップコーナーに展示し、来場客から意見を聴取した。

2.3 異素材とのコラボ商品のブランディング

今回の研究の主たる目的である異業種企業とのコラボ商品の開発における、両社の顧客と売場の共有による販路拡大と市場での差別化について、開発したコラボ商品が他社競合品に対し、より市場での優位性を確保するため、開発したコラボ商品のブランディングにも取り組んだ。

3. 結果と考察

3.1 陶磁器と異素材とのコラボレーション

商品の開発

図3に、三川内焼と中価格帯のジュエリーのターゲットのポジションを想定したマップを示す。三川内焼のターゲットは比較的年配から高齢にかけての層で、価格帯も相対的に高額で数千円~10万円以上と範囲は広く、その中でコアターゲットは年齢も30代後半~50代半ば、価格帯も1万円前後~10万円辺りと想定した。

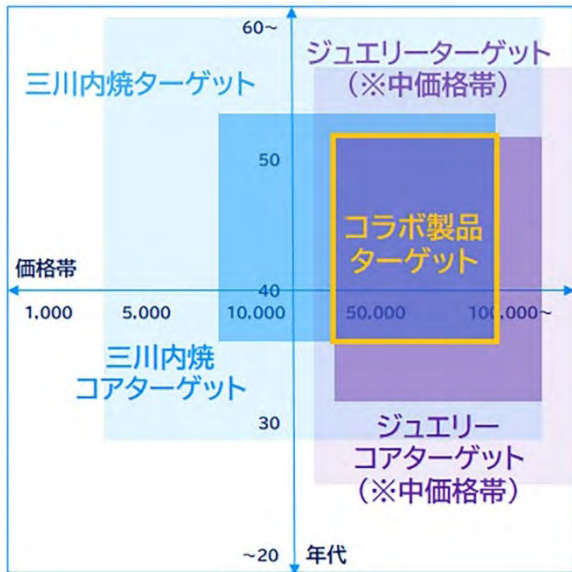


図3 三川内焼・ジュエリーのポジションマップ

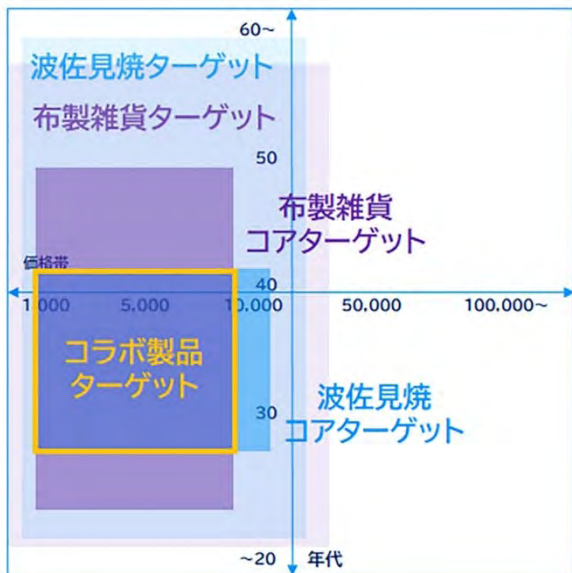


図4 波佐見焼・布製雑貨のポジションマップ

一方、中価格帯のジュエリーは、価格を数万円～10万円以上を範囲に想定し、その中のコアターゲットは、30代半ば～50代半ば、価格帯も5万円～10万円辺りと想定した。図のオレンジの枠で囲んだコアターゲットが交わる部分が今回のコラボ商品のターゲットである。ターゲットの年齢を30代～50代、価格帯を10万円前後、アイテムは昨年度のグループインタビューの評価などからコイン(金貨)ネックレスとした。また、結婚記念の周年には金、銀などのように名称に因んだ記念品を贈り祝う習慣があり、20周年が磁器婚と陶磁器が名称の周年記念にあたること

から、20代や30代で結婚した夫婦が、20年後には、40代、50代となりコラボ商品のターゲットとも重なるため、このことも販売やPRの戦略に加えて開発を進めた。

図4に、波佐見焼と布製雑貨のターゲットのポジションを想定したマップを示す。波佐見焼のターゲットは、比較的若い20代～50代後半の広い範囲で、価格帯も比較的安価な千円以下～数万円程度の範囲で、その中のコアターゲットは、20代後半～40代前半であり、価格帯も千円～1万円程度である。布製の雑貨もほぼ同様の範囲で、図のオレンジの枠で囲んだ今回のコラボ商品のターゲットは、価格帯が千円～1万円、年齢が20代後半～40歳程度の範囲と想定した。アイテムは、ネックレスと同様、昨年度のグループインタビューの評価から、食器と同柄の雑貨として、コースターとトートバッグとした。「和モダン」の和柄のディテールは、糸の刺繍に厚みをもたせることで、平面的な図柄を立体的に



図5 和モダンシリーズのコースター試作品



図6 陶器まつりでのテストマーケティングの様子

表現した。「ハーフ」の掛け分の柄の2色の釉薬が重なり混じり合った雰囲気は、スクリーン印刷でプリントし、にじみに近い表現を試みた。

3.2 陶磁器製品と同柄のコースターおよびトートバッグの評価・改良

「和柄シリーズ」のコースター(図5)については、陶器まつり期間中の5月3日～5月5日までの3日間、単品価格900円(税抜)という単価設定で店頭試験販売を行った(図6)。3日間と短期間だったが、食器が目的にも関わらず、食器と合わせてコースターを買われるケースより、コースターのみを買われるケースが多かった。単価が1個辺り1,000円未満だったこともあり、単品での購入ではなく、同じ柄の色違いや同じ色の柄違いなど、全て複数個を購入され、予想以上に反応も良く、60セット用意して29セットを販売した。購入者へのアンケートも、任意で協力をお願いしたため、全ての購入者から回答を得ることはできなかったが、アイテム自体や柄、色、価格など、概ね良好のだった。販売結果や回答において、絵柄に大きな差はなかったが、試験的に青色の柄のみ柄を反転して、地の色を青色にしたものが一番売れ、一番高評価だった。その理由としては、元々食器の柄が、白磁に色絵の配色で「食器と同じ柄」という仕様だったが、布製のコースターだったため、パターンを反転した地色が濃色の製品が、汚れが目立ちにくいだろうと、最も評価が高いという結果だった。試験販売後、柄の縫い幅を太く、輪郭の糸幅をやや狭するなどの改良を行った。

「ハーフシリーズ」のトートバッグ(図7)については、販売という形ではなく、トートバッグの試作品を展示して意見を聴取した。食器と同柄のアイテムとしては好評だったがトートバッグのベースとなる生成り生地特有の綿カスなどの風合が、想定以上に影響してプリントした色の配色と合わず、食器のもつ清潔感と違和感があったことや、その仕上りに対して価格の設定が1,500円(税抜)で高かったことなどの意見が



図7 ハーフシリーズのトートバッグ試作品



図8 製品化した陶貨ネックレス「三川内ジュエリー」

上がった。そのため、ベースとなるバッグの地の再考と食器とのイメージの整合性について、プリントする色や下半分のグレー部分の色の共通化など再検討を行った。

3.3 異素材とのコラボ商品のブランディング

三川内焼と宝飾品のコラボ商品である磁器製の「陶貨(コイン)ネックレス」を図8に示す。三川内焼の窯元と永田宝石店と当センターの3者で協議し、「三川内焼」の知名度向上、装飾品としてアクセサリではなく、貴金属を使用した宝飾品の「ジュエリー」、ターゲットへの訴求を込めて、「三川内ジュエリー」というブランド名とした。このブランド名とともにコラボ商品という新たな三川内焼のブランドを構築し、両社での販売を通して相互の顧客との関係構築および市場での優位性の確立のため、ロゴマークをデザインし(図9)、商品のタグやケース、キャプションなどに配して、ロゴマークも

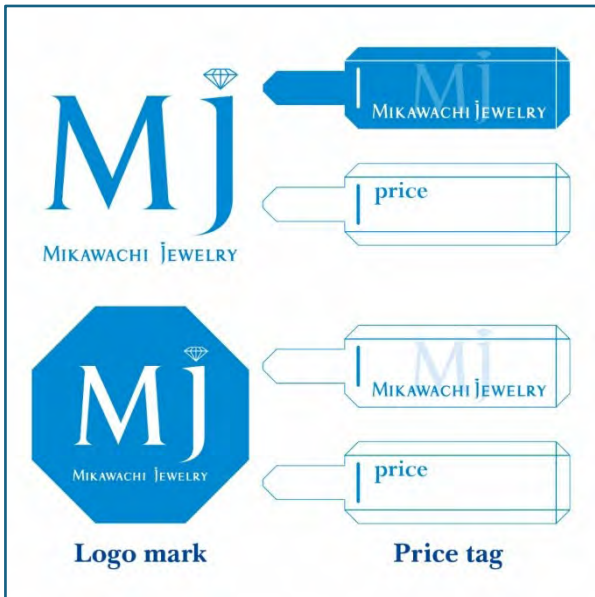


図9 コラボ商品ブランド「三川内ジュエリー」



図10 製品化したコースター「イージー」

併せて浸透させていくことで、競争力の強化を図った。

波佐見焼と布製品のコラボ商品である「コースター」(図10)と「トートバッグ」については、永峰製磁と山崎マークがコラボして開発した製品のブランド名として、両社の社名のイニシャルの頭文字「E(永峰製磁)」と「Y(山崎マーク)」を用いて、「やさしい」「気軽な」「心地よい」などの意味を持つ「easy」(イージー)という単語を選び、両社が一緒になって作った商品のブランドという意味も込めて「E」と「Y」を大文字にした“EAsY”というブランド名に決定した。もともと制作されていた山崎マークのロゴマークは活かしながら、



図11 コラボ商品ブランド「EAsY(イージー)」

永峰製磁の新たなロゴとともに、シンプルなフォントを用いてロゴマークをデザインした。(図11)このロゴマークについても、「コースター」などの商品パッケージのペーパーヘッダーやタグ、キャプションなどに配して、ロゴマークと併せブランド名の構築と訴求を図り、同種の商品カテゴリーにおける競合他社への優位の構築を図った。

以上の取組の結果、今回の開発に携わった各社の経営者や担当者については、ネット調査をもとに、陶磁器製品とターゲットや価格帯、売場環境などが近い企業と、両社の特性や強みを生かしたコラボ商品の開発し、プロセスを共有することで、今後の自社およびコラボ企業との商品開発のノウハウを構築することができた。

4. まとめ

- (1)陶磁器と特徴や性質が異なる異素材として、布製品とのコラボ製品開発に取り組んだ。コラボについては、グループインタビューの意見をふまえ、顧客の評価も高い「和モダンシリーズ」をコースターの絵柄に、ネット限定で人気の「ハーフ」シリーズのパターンをトートバッグの絵柄選び試作を行った。

- (2)コースターは、「唐草」「矢羽」「七宝」の3種類の柄を選び、青、赤、グレーの3色と青を反転した4色製作し、波佐見陶器まつりのブースでテストマーケティングを行い、購入者アンケートも概ね良好な反応を得た。購入はコースターのみが殆どで、3柄色違いや同色柄違いでの複数購入が多かった。アンケート後、輪郭の糸幅を狭くなどの改良を行った。
- (3)トートバッグは、釉薬の掛け分けパターンを3色選び、プリントを施し、社屋に隣接するカフェに試作品を展示し、来客の意見を聴取した。生地の生成り特有の綿カスが、食器の清潔感と合わなかったことや価格設定が高いなどの意見をもとに仕様を再検討した。
- (4)三川内焼と宝飾品では、三川内焼の知名度向上、宝飾品としての付加価値、ターゲットへの訴求などを考慮し、「三川内ジュエリー」というブランド名を付け、ロゴマークもデザインし、名前の浸透と競争力の強化を図った。
- (5)波佐見焼と布製品は、コラボ企業の頭文字を用いて、「EASy(イージー)」というブランド名を付け、ロゴマークもシンプルなデザインとし、アイテム同様、ターゲットへの訴求と競合品との差別化を図り、市場の優位性を高めるため、ブランディングを実施した。
- (6)研究開発に携わった企業の経営者や担当者との開発プロセスを共有することで、今後の自社およびコラボ企業との製品開発のためのノウハウを構築することができた。
- (7)陶磁器単体での差別化が厳しい市場でも、異素材とのコラボ商品開発により、市場での差別化が図れるとともに、両社の顧客と売場の共有で、販路拡大を図ることができた。

文献

- 1) 桐山 有司, 久田松 学, 中尾 杏理, 大田 謙一郎(長崎県立大学), 陶磁器と異業種とのコラボレーションによる商品開発の研究(その2), 長崎県窯業技術センター研究報告, 2023, No.71, p.15-22.

謝辞

本研究を実施するにあたり、インターネット調査委託及びグループインタビューの調査、分析等にご協力いただいた長崎県立大学経営学部経営学科の大田謙一郎准教授とゼミの学生の皆様、グループインタビューに回答いただいた皆様、波佐見陶磁器工業協同組合及び三川内陶磁器工業協同組合の関係者の皆様、コラボ商品開発に共同研究として参加いただいた企業の皆様に深く感謝いたします。

— 経常研究 —

デジタル加工技術を活用した陶磁器加飾技術の確立

戦略・デザイン科 中尾 杏理、依田 慎二

要約

陶磁器の加飾技術の一つであるゴム版印刷技法において、ゴム版の素材の廃番や経年劣化による品質低下、複雑な図案の加工負荷、さらに職人の高齢化や後継者不足など、印判技法の継続と発展に多くの課題がある。本研究では、ゴム版の加工方法のデジタル化を行い、レーザー加工機を活用した加飾技術の確立を行い、前述した現状における課題の解決を図るとともに、デジタル技術の強みを活かした新たな付加価値をもった製品の創出を行う。初年度である本年度は、レーザー加工に適する素材の探索を実施した。その結果、次のことが分かった。1) 天然ゴム5種類、および合成ゴム8種類のレーザー適性試験の結果、評価基準に照らして天然ゴム3種・合成ゴム3種の合計6種を適性ありと判断した。2) 天然ゴム「N-10 天然消臭タイプ」への彫り深さ試験では、レーザー照射によって、1回で約0.3mmの彫刻が可能であり、5回の照射でゴム版印刷に対応できる深さが得られることがわかった。

キーワード: ゴム版印刷、陶磁器用印判、ゴム印、レーザー加工機

1. はじめに

陶磁器の加飾技術において、手描き以外の印刷技法として印版手があり、同じ絵柄の器を大量に生産するために用いられてきた。そのうちのひとつであるゴム版印刷技法は、ゴムの平板に絵柄を彫ってスポンジの土台に張り付けた陶磁器専用の印判を使用した技法である。(図1)

ゴム版印刷技法は、波佐見焼の産地内におい



図1 陶磁器用印判

て現在も多くの窯元で使用されており、大量生産に適したパッド印刷などに比べ設備投資やランニングコストがかからず、様々な形状や大きさの器に多種多様な絵柄を容易に印刷できることから、昨今の少量多品種の傾向にある和飲食器市場へ対応するために、今後も欠かせない技法である。

しかしながら、当産地でゴム版印刷技法が全盛期であった昭和40年代頃から印判の製作方法はほとんど変わらないため、産地の中で様々な課題が顕在化している。素材については、長年使用していたゴム素材が廃番になり、入手困難になりつつあることや、素材の経年変化により劣化したスポンジ片が絵の具に混入し不良品の原因になることが問題視されている。加工技術については、印判は職人の手彫りのため、印判の大きさや図案の複雑さによっては加工時間とコストがかかる場合や、加工が困難な場合がある。そのため、印判は1つしか製作せず、同柄を多色で絵付する場合や撥水の判として使用する場合は、

1つの印判をその都度洗浄して使いまわしているため、作業効率が悪いという問題がある。また、デジタルツールを用いて作画した図案も、手描きで半紙に書き写した後にゴム判に転写して手彫りしており、精密な作画などのデジタルツールの利点が失われている状況にある。加えて、陶磁器の製造に関わる職人の高齢化による後継者不足はゴム版印刷技法においても同様で、産地内のゴム印職人は減少傾向にあり、喫緊の対策が求められている。

そこで本研究では、印判の加工方法のデジタル化を行い、レーザー加工機を活用することで前述した現状における課題の解決を図る。

加工技術のデジタル化により、印判の迅速な作製や複製が容易となり、用途に応じた印判を作製し使い分けることで、絵付け作業の効率化が期待できる。

また、作画したデジタルデータでそのまま印判を製作することができれば、オリジナルのデザインが製品へ反映できる。手作業では困難な複雑な表現や、均一なグラデーションや幾何学模様といった精密な表現などを用いたデザインを製品化に施すことにより、新たな付加価値をもった商品の創出も期待できる。

本年度の研究では、レーザー加工に適する素材の探索を実施したので報告する。

2. 研究内容

2.1 素材のレーザー適性試験

本研究では、印判製作に用いるゴム素材の選定にあたり、安定して入手可能な材料を採用することを目的の一つとした。現在窯元で使用されている陶磁器用印判の素材である二見印彫刻用ゴム板に加えて、新たに天然ゴム4種類、および合成ゴム8種類についてレーザー加工における対応試験を実施した。

試験においては、各素材に対してレーザー出力のパワー(p)5段階と加工速度(v)4段階を組み合わせ、20通りの加工条件を設定した。加工

中には素材の耐燃焼性の確認、加工時および加工後における特有のにおいの発生について確認した。また、レーザー照射後の加工面の状態についても観察し、印判としての適性を評価した。

これらの結果を総合的に考察し、各素材の実用性と安定供給性を踏まえたうえで、印判製作に最適なゴム素材の選定を試みた。

2.2 陶磁器用印判に求められる機能

陶磁器用印判は、湾曲した面への押印に適した構造をもつ道具である。スポンジ素材の持ち手に薄いゴム製の印面が接着されており、押す対象の形状に柔軟にフィットするよう工夫されている。そのため、茶碗などの湾曲した面に対して比較的簡単に図柄を転写することができる。

ただし、押印時の力加減によっては、図柄以外の部分にまでインクが付着し、印影がぼやけてしまうことがある。これを防ぐため、紙などに用いる一般的なゴム印と比べて、印面の彫りはより深くなっているのが特徴である。(図2)

ゴムを加工する職人は、ナイフを使ってゴムに深く切り込みを入れながら図柄を彫刻し、余分な厚みも削ぎ落とすことで、薄くて繊細な印面を仕上げている。この工程によって、印判は湾曲面にも安定して押せるようになり、鮮明な図柄を表現することが可能となる。また、押印する際の加圧力に耐えるため、図柄のうち細い線の部分は加工面のテーパーを緩やかにするといった工夫も施されている。

2.2.1 照射回数による彫り深さ試験

手彫りで施されていた彫刻を再現するために



図2 手彫りゴム印の印面

は、レーザー加工機における出力設定と彫刻深さの関係性を正確に把握する必要がある。そのため、出力に応じてどの程度の加工が可能であるかを検証するための実験を実施した。本実験では、各素材に対しレーザー適性試験により得られた一つの加工条件を用いて、同一箇所に対してレーザー照射を1回から5回まで繰り返し行い、それぞれ得られる彫刻深さを記録した。激しく炎が上がる場合、レーザー加工機が損傷する恐れがあり加工に適さないと判断し照射を中断した。

3. 結果と考察

3.1 素材のレーザー適性試験

レーザーの適性試験を行った天然ゴム5種類、および合成ゴム8種類について燃焼の程度、加工中において、加工後の燃焼残渣から各素材を評価した。結果を表1に示す。

各試料へのレーザー照射の詳細については、図3に示すとおり記録した。燃焼が起きた数値にはペンで印をつけた。

現在、陶磁器用印判に使用されている素材で



図3 試料例(天然ゴム1)



図4 試料例(合成ゴム2)

表1 レーザー適性試験の評価一覧

試料	燃焼	におい	燃焼残渣
天然ゴム 1	○	○	○
天然ゴム 2	△	○	-
天然ゴム 3	△	○	-
天然ゴム 4	△	△	-
天然ゴム 5	△	△	-
合成ゴム 1	○	-	△
合成ゴム 2	○	-	△
合成ゴム 3	-	○	○
合成ゴム 4	-	○	○
合成ゴム 5	-	○	○
合成ゴム 6	-	△	-
合成ゴム 7	○	-	-
合成ゴム 8	-	○	-

○：有、△：やや有、-：なし



図5 試料例(合成ゴム4)

ある二見印彫刻用ゴム板(天然ゴム1)については、レーザー照射により著しく加工面が損傷するため加工に適さないと判断した。

次に、シリコンゴム系(合成ゴム1,2)については早い段階で燃焼が起こり、燃焼しない数値では必要な深さを得られないため、レーザー加工

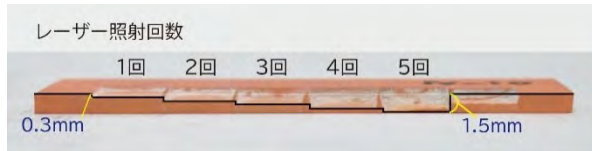


図6 彫り深さ試験後ゴム断面図

による彫刻には適さないことが確認できた。(図4)

また、耐油性のあるゴム(合成ゴム3,4,5)については、加工中・加工後に強いにおいが発生するほか、レーザー照射の結果彫刻面に燃焼残渣が見られ、触れると指につく状態であるため使用した際にインクの中に残渣が混入する恐れがあり、印判として適さないことが確認できた。(図5)

多彩な陶磁器用絵の具を使用することを踏まえ、濃い色の素材は絵具の確認ができないため印判として適しないと推察された。(天然ゴム 3, 合成ゴム 3,4,5)

試験結果より、レーザー適性がある素材として計6種(天然ゴム2, 4, 5, 合成ゴム6, 7, 8)を選定し、以後の研究を進める。

3.2 照射回数による彫り深さ試験

レーザー加工における適性試験の結果から加工に適していることが確認された6種の中から天然ゴム4(株式会社 豊田商会製レーザー用ラバーN-10天然消臭タイプ)を1つ目の彫り深さ試験の対象とした。レーザー適性試験で燃焼が生じないことが確認されたパラメータ「パワー(p)30%, 加工速度(v)20%」を用い1回から5回の照射を行った。その結果、1回の照射で約0.3mmの深さの彫刻が可能であることが確認された。一般的な手彫りの深さが約1.5mmであることから、5回の照射により手彫りと同等の深さを得ることが可能であると考えられる。(図6)

今後は、残りの5種類の素材に対しても、同様の試験を実施する予定である。なお、レーザー照射は垂直方向に行われるため、従来の手彫りで施されているような細部に傾斜をつけるテーパ形状の再現が困難である。この課題に対応する

ため、彫刻用データの作成方法についても並行して検討を進める。

4. まとめ

1年目となる本研究では、レーザー加工に適した素材の探索、およびレーザーの照射回数による彫り深さ試験を行い、以下のことが明らかとなった。

- 1) 天然ゴム5種類、および合成ゴム8種類のレーザー適性試験の結果、評価基準に照らして天然ゴム3種・合成ゴム3種の合計6種の適性が確認できた。
- 2) 天然ゴムへの彫り深さ試験では、レーザー照射によって、1回で約0.3mmの彫刻が可能であり、5回の照射で手彫りと同等の深さが得られることがわかった。
- 3) 今後は産地の窯元各社の要求を取り入れながら現在使用されている手彫りの陶磁器用印判と同等の絵柄を再現する。同じ環境で絵付け・焼成を行い、手彫りと同品質の陶磁器用印判の作成を目指す。

— 経常研究 —

非可塑性無機素材を用いた多様な形状をもつ多孔体の成形技術開発 (その1)

環境・機能材料科 浦郷 寛康、高松 宏行

要約

非可塑性無機原料を用いた多孔質セラミックスの新たな成形技術として、機械ろくろおよびローラー成形の適用性を検討した。機械ろくろでは、成形性に優れる有機系バインダーの有効性に加え、細粒骨材を用いることで成形体表面に優れた意匠性が得られることを確認した。吸水率は骨材粒径と結合材配合量により制御可能であった。ローラー成形では改良型装置を用いることで、大型平板の量産に適した成形をはじめとする製造条件が整備された。

キーワード：非可塑性、機械ろくろ、ローラー成形、多孔質セラミックス、バインダー

1. はじめに

県内の陶磁器産地は、これまで陶磁器製品（和飲食器）を中心に発展してきたが、近年、陶磁器和食器の出荷額は低迷しており、産地の売上拡大には食器以外の新たな分野への参入が求められている。こうした状況のもと、当センターが注目したのが、多孔質セラミックス（以下、多孔体）と呼ばれる機能性無機素材である。多孔体は、無機原料粒子間に形成される気孔をもつ陶磁器素材であり、軽量性、吸着性、吸湿性、断熱性といった多様な機能を発現する。これにより、軽量建材や吸湿タイル、断熱材など、食器以外の多様な用途が考えられる。また、多孔体は耐熱性や耐薬品性にも優れており、過酷な熱・化学環境下での使用など、工業用途としても有望である。

当センターではこれまでに、珪砂や陶磁器くず（以下、セルベン）などの非可塑性無機素材を用いたコースターや植栽鉢などの多孔体を試作しており、これらは高い吸水性や透水性を示すことが確認されている¹⁾。県内企業においても、こう

した多孔体への関心が高まりつつあり、製品化に対する要望が増加している。しかしながら、多孔体の製造には、珪砂やセルベンなどの非可塑性無機素材が用いられており、これらの原料は天草陶石のような可塑性を持たないため、成形時には可塑性を補う成形助剤の添加による坏土調製が必要である。現在は、この坏土を手作業による押し固めや単純なプレス成形など、効率が低く、形状も限定された手法に頼っており、生産性の面でも課題がある。

本研究では、非可塑性の無機素材を用いながらも、高い生産性と多様な形状を実現する成形技術の確立を目的とする。可塑性等を付与する成形助剤を活用した坏土設計と、機械ろくろ成形およびローラー成形の適用性について検討し、県内企業での製品化が可能となる成形技術の実現を目指す。本稿では、小型平板形状や意匠的要素を付与可能な機械ろくろ成形、および大型平板形状の量産に適したローラー成形に焦点を当て、その有効性を評価した。

2. 研究内容

2.1 機械ろくろによる多様形状成形及び評価

原料には、セルベン(粒径:<106 μ m、106-300 μ m、106-500 μ m、300-500 μ m)を骨材として使用し、無機系結合材として長石系原料 A を配合した。配合条件は、長石系原料 A の割合が多いものを「条件 I」、少ないものを「条件 II」とした。可塑性付与のため、有機系バインダー a、b、c、d および水を配合した。各原料は袋内で均一に乾式混合した後、加水量をそれぞれの坏土の触感が同程度となるまで段階的に調整しながら混練した。

調製した坏土は、多様形状に対応できるよう改良した専用機械ろくろ成形装置に投入し、金属製のヘラにより上方から圧縮して直径 120 mm×厚さ 10 mm の円板状に成形した。また、装置には線幅 2 mm 程度の模様(英字ロゴ)を施した意匠型を組み込み、成形体表面に模様を付与した。成形中は、露出表面に少量の水滴を散布し、表面平滑化を図った。

成形品のキレの状態(成形性)、模様の再現性(意匠)を、○、△、×による定性評価にて記録した。

成形品は 100℃で約 1 h 予備乾燥後、脱型し、自然乾燥によって残留水分を除去した。乾燥体は電気炉にて 1200℃、1 h 保持の酸化焼成を行った。

焼成後試料の吸水率 (W_A) は、乾燥重量 W_{dry} と飽水重量 W_{sat} を測定し、 $W_A(\%) = (W_{sat} - W_{dry}) / W_{dry} \times 100$ により算出した。

2.2 ローラー成形による大型平板形状の試作

骨材には非可塑性の無機素材(詳細非公開)を用い、無機系結合材として長石系原料 A を使用した。骨材と長石系結合材については、あらかじめ適正な配合比にて調整したうえで、有機系バインダー 3 mass% および水分約 38 mass% を外割りで添加した。混練工程においては、ニー

ダー混練機(入江商会製、PNV-5H)を使用し、骨材・結合材・有機系バインダーを 5 min 乾式混合した後、水を 6 回に分割して段階的に加水し、湿式混練を行った。

得られた坏土は、菊練りにより脱気および均質化を行い、一塊に整えたのち、既存のローラー成形機(橘鉄工所(たちばなろくろ)製)に、本実験用に設計・作製した改良型ローラー成形装置に設置した。ローラー成形により、坏土を引き延ばすことで、約 510 mm×410 mm×10 mm の板状成形体を得た。

成形後にはドライヤーを用いて表面の余剰水分を飛ばし、次に石膏ボード上に成形体を裏返して(乾燥面を下面に)配置し、除湿乾燥機内にて 50℃で約 24 h 乾燥させた。十分に乾燥された成形体は電気炉を用いて 1200℃、1 h 保持の酸化焼成を行った。

3. 結果と考察

3.1 機械ろくろ成形による成形性の評価

表 1 には、セルベン粒子径の違い(<106 μ m、106-300 μ m、106-500 μ m、300-500 μ m)、有機系バインダー種(a、b、c、d)、配合量(4~5 mass%)、および水分量(35~45 mass%)の違いが、成形性および意匠性に与える影響を示す。

成形性は、配合条件 I・IIにおいて、粒子径が大きい粗粒試料(>106 μ m)の方が、良好な成形性(○評価)を示す傾向が確認された(A3,5,6,8,9、B2,3,5,6,9)。一方で、粒子径の小さい細粒試料(<106 μ m)では、△評価が多く見られた(A1,4、B1,4,7)。細粒では、粒子径が小さいことで比表面積が大きくなり、同じ水分量でも水分が不足しやすく、塑性が低下したことが原因と考えられる。成形時には、十分な水分がないと、ろくろ成形中のせん断により坏土が切れやすく、原料同士が再付着するような現象が起こりにくくなり、滑らかに成形できなかった可能性がある。一方、粗粒(>106 μ m)では水分量が相

表 1 試料の組成及び条件と評価結果一覧

試料No.	条件					評価結果	
	セルベンの 粒子径 (μm)	結合材の 配合区分	有機系 バイン ダー種	有機系バ インダー 配合量 (mass%)	水分 (mass%)	成形性 (キレ)	意匠性 (模様 再現)
A1	< 106	条件 I	a	5	45	△	○
A2	106 - 300	条件 I	a	5	45	△	○
A3	300 - 500	条件 I	a	5	45	○	△
A4	< 106	条件 I	b	5	40	△	○
A5	106 - 300	条件 I	b	5	35	○	○
A6	300 - 500	条件 I	b	5	35	○	○
A7	< 106	条件 I	c	5	45	○	○
A8	106 - 300	条件 I	c	5	45	○	○
A9	300 - 500	条件 I	c	5	45	○	△
B1	< 106	条件 II	a	5	45	△	○
B2	106 - 300	条件 II	a	5	45	○	○
B3	100 - 500	条件 II	a	5	45	○	○
B4	< 106	条件 II	b	4	40	△	○
B5	106 - 300	条件 II	b	4	37	○	○
B6	100 - 500	条件 II	b	4	36	○	○
B7	< 106	条件 II	d	4	40	△	○
B8	106 - 300	条件 II	d	5	40	×	△
B9	100 - 500	条件 II	d	5	45	○	△

【成形性】

- : 端部に割れ等の欠陥がなく成形できている
- △: 端部に割れや剥離あり。坏土が伸びにくい
- ×: 成形時に割れが多発。塑性不足。

【意匠性】

- : 模様(アルファベット)が鮮明に転写
- △: 模様の一部が不鮮明な箇所がある
- ×: 模様が認識困難。

対的に適正またはやや多く、流動性や可塑性が良好で、原料の型に対する充填性も良好だったものと考えられる。また、有機系バインダーによる違いにおいては、特にバインダーc(A7,8,9)は全体として成形性が安定しており、適切な水分量であったことが示唆される。逆に、バインダーd(B7,8,9)はやや扱いにくい配合であり、水分量が適切でないものと考えられる。以上より、たとえ坏土を同程度の触感に調整しても、粒子径と水分量、有機系バインダー種の組み合わせによって成形性に大きく影響することが明らかとなった。

3.2 意匠性(模様再現性)の評価

意匠性は、成形体表面の滑らかさや模様(英字ロゴ)の再現性をもとに評価した(図1)。表1に

示すように、細粒(<106μm)が最も○評価が多く、良好な傾向が見られた(A1,4,7、B1,4,7)。これは、細粒粉体が模様の凹凸により均一に充填されやすく、模様のエッジがくっきりと再現されたためと推察される。一方、中粒(106-300μm)および粗粒(300-500μm、106-500μm)では、粒子が粗く隙間が大きいため、表面仕上がりや模様の細部が再現されにくく、欠けが生じやすい傾向が見られた。有機系バインダーa および b を用いた条件では、比較的高い意匠性が得られた。これらの有機系バインダーは、添加量が 4~5mass%の条件下において、表面の凹凸が少なく、均一な模様を保持できたことから、粘着性や表面流動性に優れていたと考えられる。以上よ

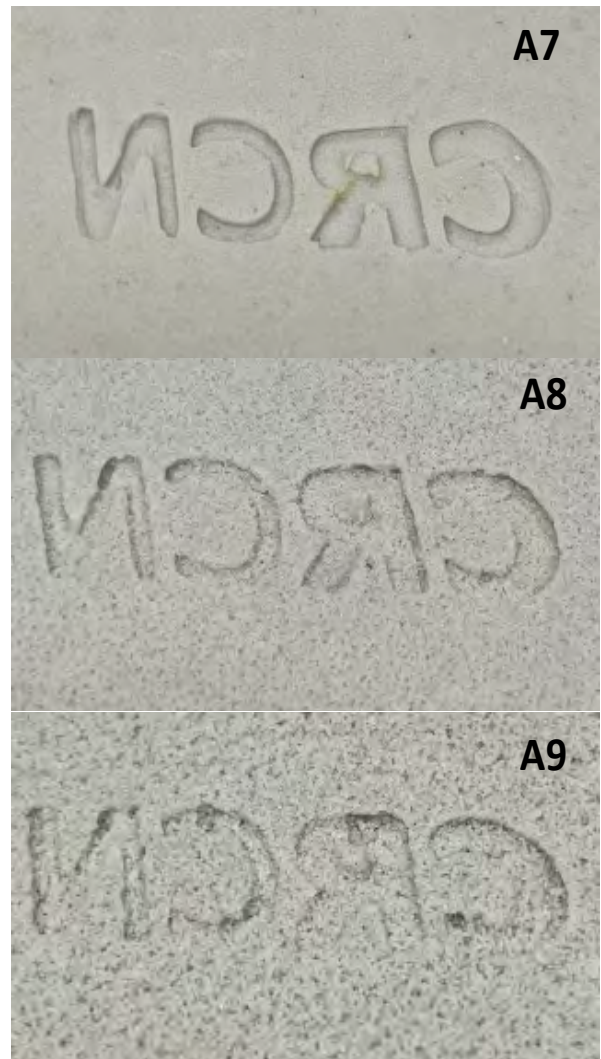


図 1 各粒径における意匠性(模様の再現性)の一例(写真は焼成後の外観)

り、意匠性の観点では、細粒($<106\mu\text{m}$)系と適切な有機系バインダー及び水分との組み合わせが最も有利である。

3.3 焼成体の吸水率評価

焼成体の吸水率を図2(I群)および図3(II群)に示す。吸水率は、骨材粒径と長石系結合材の配合量により大きく異なった。細粒($<106\mu\text{m}$)では、結合材の量にかかわらず吸水率が低く(I群で0.1~0.6%、II群で9~10%)、これは細粒による緻密な気孔構造と結合材による気孔の閉塞が原因と考えられる。一方、粗粒(300~500 μm 、106~500 μm)では気孔が多く形成され、特に結合材量の少ないII群で吸

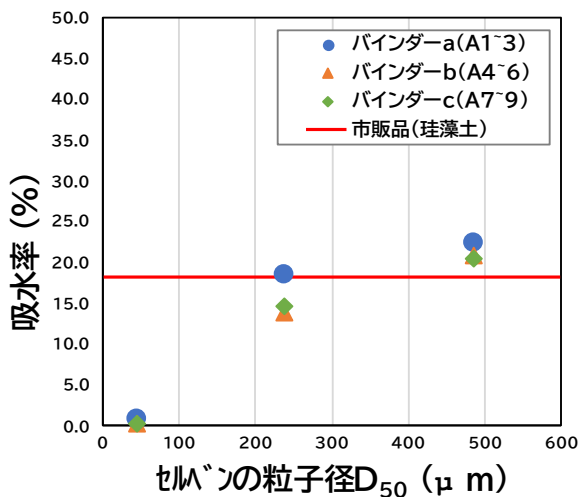


図2 配合条件 I における焼成体の吸水率

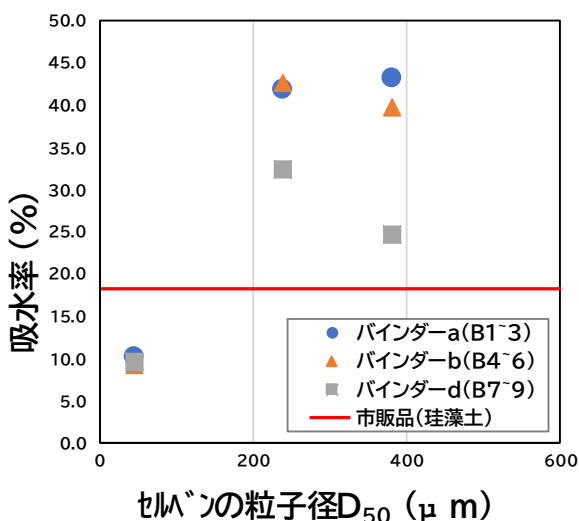


図3 配合条件 II における焼成体の吸水率

水率が25~43%と高くなった。市販品の珪藻土製コースター(吸水率18.2%)と比較すると、I群(長石系結合材が多い)よりも、II群(長石系結合材が少ない)の方が、全体的に吸水率が高くなる傾向が見られた。特にII群では、粗粒(106~500 μm)よりも中粒(106~300 μm)の方が高い吸水率を示した。これは、中粒径領域において、結合材が気孔をふさぐことなく均一に分布し、かつ結合材の量が適切であったため、粒子間で形成する気孔量が増大し、より効果的に吸水性を発現したことが要因と考えられる。このことから、骨材粒径と結合材量の組み合わせにより、吸水性の制御が可能であることが確認できた。特に、結合材の配合割合が少ないII群の中粒(106~300 μm)および粗粒(106~500 μm)の配合では、吸水率が高くなる傾向が確認され、高吸水性が求められる用途に適しているものと考えられる。

3.4 ローラー成形における試作条件の適用

本実験においては、非可塑性の骨材に無機系結合材(長石系原料A)および有機系バインダーを添加し、段階的な加水による混練、成形を行った。得られた坯土は、菊練りによる均質化後、改良型ローラー成形装置を用いて成形した。

成形時における引き延ばし工程では、坯土の良好な可塑性により、所定の寸法(約510mm×410mm×10mm)を得ることができた。乾燥工程では、成形体の反り、割れなどの重大な欠陥は確認されず、加熱乾燥条件(50℃、24h)により、均一な水分除去がなされた。焼成工程(1200℃、1h)においても、明らかな変形やクラックの発生は見られず、成形から焼成までの一連の条件が、骨材と長石系結合材、有機系バインダーの組み合わせにおいて実用的であることが示唆された。

なお、本実験の目的は、骨材と長石系結合材を主体とした大型の平板成形体の基礎的な成形・焼成条件の検証にあり、現時点では物性評価(気孔率、強度など)は未実施である。

今後は焼成体の気孔率や機械的強度などの物性を評価することで、より詳細な適正配合条件の把握が可能になると考えられる。

3) 長崎県窯業技術センター研究報告、No.71、10-14(2023)。

4. まとめ

本研究では、非可塑性原料に適応可能な新たな成形技術の確立を目的として、機械ろくろ成形およびローラー成形について検討し、以下の知見を得た。

- (1) 機械ろくろ成形においては、改良した機械ろくろ成形装置を用いて、小型の平板形状を高い生産性で成形可能であることを確認した。また、成形体表面に意匠性(模様やロゴ等)を付与することができる点でも有効であり、多様形状製品の成形技術としての適用性が示された。
- (2) 焼成体の吸水率は、骨材粒径と長石系結合材の配合量の影響を大きく受けた。特に、中粒骨材(106-300 μ m)と低結合材(Ⅱ群)の組み合わせでは、適切な気孔構造が形成され、高い吸水率が得られた。これにより、多孔体の吸水特性を設計可能であることを確認できた。
- (3) ローラー成形においては、専用成形装置を用いて、非可塑性の骨材と長石系結合材を含む坏土を板状(約 510×410×10 mm)に成形ができた。乾燥および焼成工程においても、著しい反りや亀裂は生じず、工程条件は概ね良好であった。

以上により、機械ろくろ・ローラー成形の双方に適合する坏土設計と成形工程の方向性を見出した。今後は、成形工程の再現性の確認や得られた焼成体の物性評価を通じて、配合条件の最適化を図る。

文献

- 1) 浦郷寛康、高松宏行、秋月俊彦、陶磁器関連製造技術を活用した多孔質素材の開発(その1)

-FS研究-

陶磁器製造工程の品質管理 -天草陶土の性状及び窯内部の温度分布の把握-

陶磁器科 河野 将明、吉田 英樹、岩永 省吾、山口 英次

要約

陶磁器製造工程の品質管理として、天草陶土の性状把握と窯内部の温度分布測定を行った。天草陶土の品質区分には選上、選中、選下の各陶土があり、各陶土の化学分析値から陶土に含まれる Fe_2O_3 と TiO_2 量は、それぞれ 0.38~0.60mass%、0.61~0.91mas%、0.95~0.97mas%であった。各陶土を焼成した素地の白色度は、選上陶土>選中陶土>選下陶土の順で高い値を示しそれぞれを数値化した。窯内部の温度分布測定は、共通熱履歴センサーにより炉内各所の温度を計測することで窯内部温度の可視化(見える化)を行い、正常な操業状態の情報を収集できた。

キーワード：天草陶土、白色度、熱膨張係数、耐火度

1. はじめに

陶磁器産業における和飲食器の全国出荷額は令和5年において278億円であり、都道府県別では長崎県は岐阜県に次いで47億円と国内出荷額では第2位である¹⁾。長崎県を含む肥前地域における陶磁器の製造は分業体制(天草陶石の採石業、陶土製造業、石こう型成形業、生地製造業、窯元、商社)により行われているが、市場規模の縮小に伴い各工程を支える技術者が減少し製品品質の維持が困難になりつつある。

そこで各工程で行われている品質管理を定量化することで製造上の問題を共有し、各工程ごとの歩留まりを向上できるとともに最終製品の歩留まり向上につなげることが期待できる。

本研究では、陶磁器製造工程における品質管理の指標を構築するため、(1)陶土製造工程における陶土特性及び(2)焼成工程の窯温度分布の測定を行い、各項目の定性・定量評価を行った。

2. 研究内容

2.1 陶土試料

陶磁器製造に用いられている各種天草陶土試料は、肥前陶土工業協同組合(佐賀県嬉野市)に所属する企業7社から入手した。天草陶土の品質と種類、試料記号を表1に示す。

表1 陶土品質区分と試料記号

品質	試料記号	種
選上	A1~9	9
選中	B1~9	9
選下	C1~2	2

2.2 天草陶土の諸物性

各種天草陶土試料の化学組成分析は蛍光X線分析装置(マルバーンパナリティカル製、ZETIUM)により、JIS R2001に基づく耐火度試験を行った。また、各種試料の泥しようから円盤型試料を作製し、それを焼成温度920℃で素焼き後、SK8(1250℃)、SK9(1280℃)、SK10(1300℃)の焼成温度で還元焼成を行い、得られた各試料についてJIS R2001に基づく耐火度、分光測色計(コニカミノルタ製 CM-3700A)による白色度、熱機械分析装置(リガク製、Thermo Plus Evo2)による熱膨張係数を

それぞれ測定した。

2.3 窯温度測定²⁾

波佐見陶磁器工業協同組合の協力のもと、組合員窯元が窯により窯内部の温度分布測定は、焼成終了後に回収した共通熱履歴センサー(リファサーモ)を所定の位置に配置し、リファサーモの寸法測定により窯の内部温度を見積もった。

3. 結果と考察

3.1 陶磁器原料の特性把握

入手した市販の天草陶土(品質:選上、選中、選下)の化学成分値と耐火度の結果を表2~4に示す。

表2に示す9種の天草選上陶土では、主成分であるSiO₂、Al₂O₃のほかの成分としてFe₂O₃、Na₂O、K₂Oといった微量成分が見られる。それぞれの成分は、Fe₂O₃が0.37~0.59mass%、Na₂Oが0.18~0.48mass%、K₂Oが3.18~3.70mass%の範囲であった。これらの範囲は陶土企業が陶土製造に用いる出発原料である天草陶石の採掘場所に応じた化学成分に由来するものと推察される。

同様に表3及び表4に示す天草選中陶土、天草選下陶土において、主成分とその他成分に分けてみるとNa₂O、K₂Oは選上陶土と比べて差はあまり見られなかったが、Fe₂O₃の割合には違いが見られ、その値は選下陶土>選中陶土>選上陶土の順で大きかった。

これらの結果から、天草陶土の品質をそれぞれの試料で得られた化学分析値のFe₂O₃とTiO₂を合算した含有量で比較すると、選上陶土は0.38~0.60mass%、選中陶土は0.61~0.91mass%、選下陶土は0.95~0.97mass%となった。

各天草陶土の耐火度の測定結果について表2~4にあわせて示す。天草陶土品質区分による耐火度は、選上陶土ではSK28、選中陶土ではSK26~28、選下陶土ではSK26、27であった。

表2 天草選上陶土の化学成分値と耐火度

試料	化学成分/mass%									耐火度
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	合計	
A1	78.57	17.36	0.37	0.02	0.07	0.06	0.19	3.34	99.98	SK28
A2	77.20	18.54	0.38	0.04	0.08	0.07	0.36	3.27	99.95	SK28
A3	76.65	19.00	0.48	0.02	0.08	0.05	0.17	3.40	99.84	SK28
A4	74.10	21.12	0.59	0.01	0.10	0.06	0.48	3.50	99.97	SK28
A5	76.52	19.07	0.52	0.01	0.09	0.07	0.23	3.47	99.99	SK28
A6	78.66	17.27	0.52	0.02	0.07	0.06	0.18	3.18	99.96	SK28
A7	78.08	17.55	0.51	0.01	0.09	0.05	0.18	3.50	99.97	SK28
A8	76.00	19.10	0.53	0.02	0.09	0.06	0.12	3.70	99.64	SK28
A9	76.80	18.60	0.53	0.02	0.08	0.10	0.21	3.39	99.74	SK28

表3 天草選中陶土の化学成分値と耐火度

試料	化学成分/mass%									耐火度
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	合計	
B1	79.80	16.39	0.61	0.03	0.08	0.05	0.16	2.81	99.94	SK26
B2	76.80	18.90	0.56	0.05	0.09	0.08	0.18	3.29	99.97	SK28
B3	78.52	17.21	0.92	0.03	0.08	0.06	0.09	3.06	99.99	SK26
B4	78.66	17.27	0.62	0.02	0.11	0.04	0.34	2.90	99.97	SK27
B5	75.54	19.36	0.65	0.02	0.11	0.08	0.33	3.91	100.01	SK27
B6	76.40	18.80	0.80	0.02	0.11	0.08	0.15	3.56	99.93	SK27
B7	76.80	18.50	0.76	0.02	0.09	0.09	0.14	3.32	99.73	SK27
B8	76.50	18.70	0.77	0.03	0.08	0.07	0.06	3.59	99.81	SK28
B9	75.70	19.40	0.82	0.02	0.09	0.10	0.11	3.62	99.89	SK28

表4 天草選下陶土の化学成分値と耐火度

試料	化学成分/mass%									耐火度
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	合計	
C1	74.83	20.16	0.88	0.09	0.14	0.10	0.35	3.39	99.94	SK28
C2	76.85	18.35	0.91	0.04	0.11	0.08	0.13	3.40	99.87	SK27

SK26 とSK28 では熔倒温度が1580℃、1630℃であることから使用する原料の適正な焼成温度を見極める必要であることが示唆される。

3.2 各素地の焼成特性

表2~4の各陶土試料を焼成温度SK8(1250℃)、SK9(1280℃)、SK10(1300℃)の各温度で、還元雰囲気下で焼成したときの各素地試料の焼成呈色をL*値で評価した。Fe₂O₃+TiO₂の値の関係を図1(a, b, c)に示す。

各素地試料のL*値は、Fe₂O₃+TiO₂の値の大小によらず、選上素地(図1(a))は87~91%、選中素地(図1(b))は85~88%、選下陶土(図1(c))は79~84%を示した。

各選上、選中、選下素地試料の焼成呈色をL*値で比較すると選上素地>選中素地>選下素地の順と

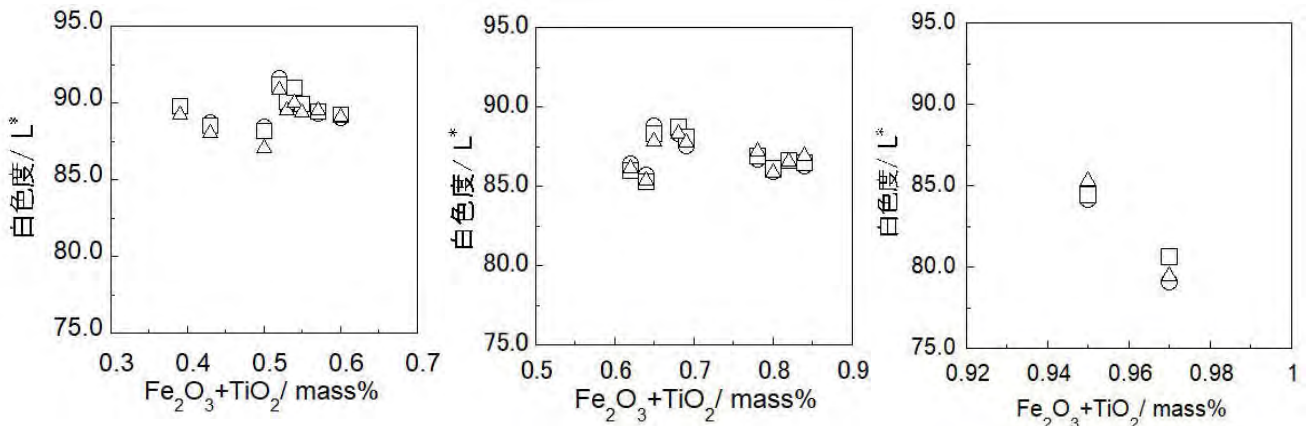


図1 各焼成温度で焼成した試料の白色度((a)選上素地、(b)選中素地、(c)選下素地、○:SK8 焼成、□:SK9 焼成、△:SK10 焼成)

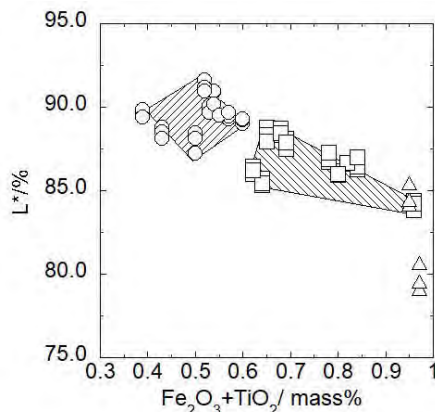


図2 各焼成温度で焼成した白色度の分布 (○:選上素地、□:選中素地、△:選下素地)

なった。このことから選上素地試料では、素地の $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 値は $0.37\sim 0.60\text{mass}\%$ の範囲でそのときの L^* 値は $87\sim 91\%$ となった。これは陶土中に含まれる Fe_2O_3 と TiO_2 含有量に影響されていることが明らかとなった。

図1に各焼成温度で焼成した選上素地、選中素地、選下素地の L^* 値と $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ の値の関係を示す。

選上素地、選中素地の範囲(図中の斜線部)から選上素地では L^* 値及び $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 値の範囲が選中素地と比較して小さく、選中素地のそれは範囲が広いことがわかった。本研究において用いた選下素地は2種類と少ないが選中素地のなかには選下素地に近い L^* 値や $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 値を有するものがあることがわかった。

以上のことから陶土の化学成分の Fe_2O_3 と TiO_2 含有量からある程度の L^* 値を推定することができた。

次に各選上、選中、選下素地をSK8、SK9、SK10 焼成したときのそれぞれ温度における熱膨張係数を図2に示す。選上、選中及び選下素地は、焼成温度が高くなると熱膨張係数は小さくなる傾向を示すことが分かった。このことから各企業の窯の焼成温度と使用している陶土の種類が把握できれば図2のグラフから製品素地のおおよその熱膨張係数を予想することができる。さらに製品に使用している釉薬の熱膨張係数を測定することで製品素地及び釉薬の適正值の判断にも活用できる。

3.3 窯の温度分布測定

陶磁器製造における焼成工程での焼成温度が製品の品質(寸法精度、磁器化、焼成呈色、釉薬の熔融状態)に影響する。各窯元ではあらかじめ設定された手法(例えば自動制御装置や焼成プログラム)により焼成が行われ、自社の窯内部の温度高低差を経験的に把握している。しかし、少量多品種の製造をしている窯元では毎回同じ製品が焼成されるとは限らないため経験則が当てはまらない場合もある。そこで、波佐見陶磁器工業協同組合に所属する窯元の協力を得て、窯元の共通熱履歴センサー(リファサーモ)を用いて、窯内部の温度分布測定を行った。図3にリファサーモの配置図を、図4には結果表の例を示しており、その結果を図5に窯の温度分布として視覚的に示した。

図5に示される窯では、窯の上段、中段、下段の

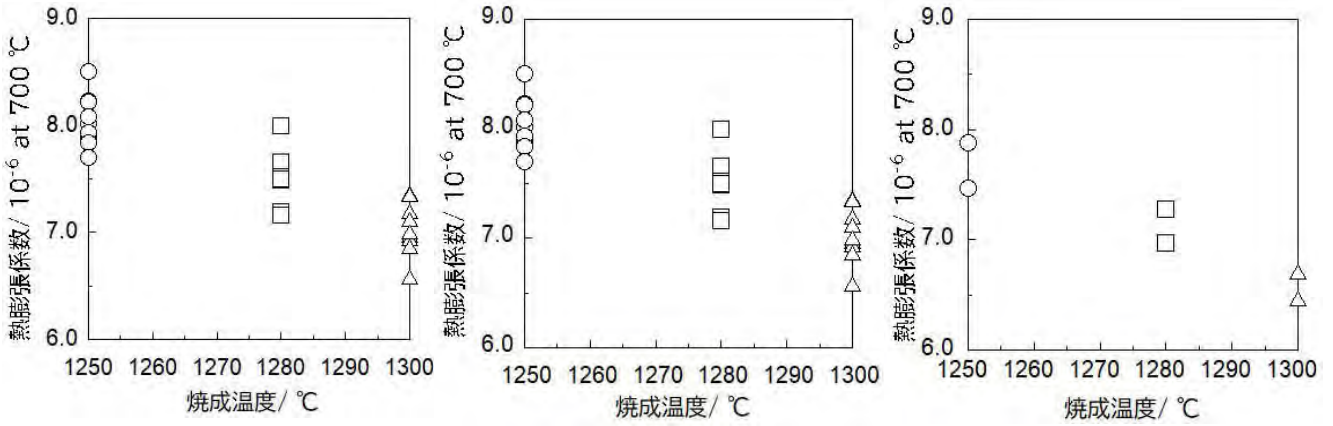


図3 焼成温度に対する各試料の熱膨張係数値((a)選上素地、(b)選中素地、(c)選下素地、○:SK8 焼成、□:SK9 焼成、△:SK10 焼成)

温度分布はほぼ均一であり、大きな温度差は見られなかった。このことからこの窯元では現在の窯の操業を維持していくことが望ましいことがわかる。一方で窯内部の温度分布に差があるような場合は、温度が低い位置を明示することで、窯詰め

の際にどのような製品を配置するか判断材料とする。また、製品の不具合が発生したときに窯の温度分布を測定し過去のデータと比較することで、その窯元での正常な操業かを推測することが可能になり、不具合の要因特定ツールとなる。この

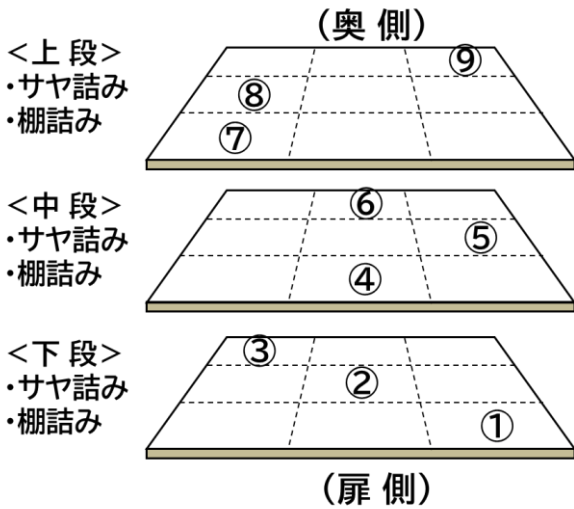


図4 窯内に配置するリファサーモの位置図

測定結果							
窯元名		台車NO1				台車NO2	
NO	寸法(mm)	指示温度(°C)	NO	寸法(mm)	指示温度(°C)		
1-1	21.41	1,266	2-1	21.33	1,274		
1-2	21.42	1,265	2-2	21.39	1,268		
1-3	21.41	1,266	2-3	21.33	1,274		
1-4	21.34	1,273	2-4	21.28	1,278		
1-5	21.32	1,274	2-5	21.30	1,276		
1-6	21.29	1,277	2-6	21.33	1,274		
1-7	21.32	1,274	2-7	21.19	1,287		
1-8	21.32	1,274	2-8	21.29	1,277		
1-9	21.30	1,276	2-9	21.30	1,276		

窯の容積	5 m ³	ガス仕入れ会社
自動制御の有・無	有	タンク又はポンプ
窯入れの温度	26 °C	陶土メーカー
攻め温度	950 °C	陶土の種類
昇温時間	11 時間	
最高温度	1280 °C	
キープ時間	20 分	
窯出し温度	80 °C	測定日

図5 窯温度分布の測定結果表の例

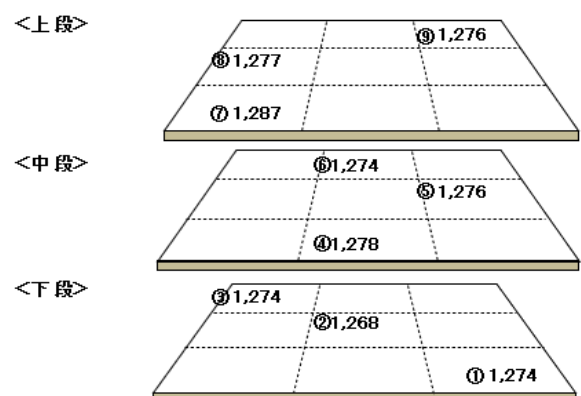
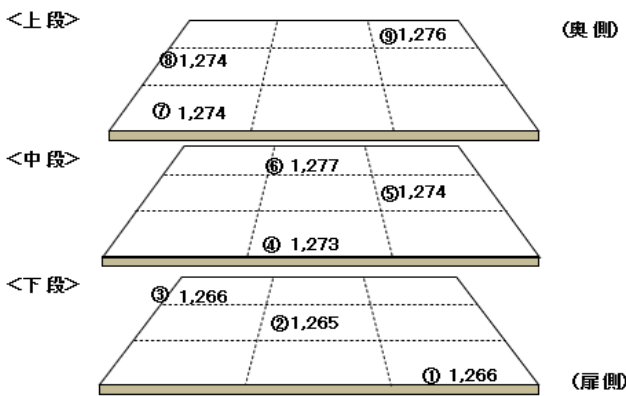


図6 窯の温度分布の可視化例(左:台車 no,1、右:台車 No,2)

ように窯内部の温度分布を可視化することで操業している窯の焼成温度の特性をつかむことができ、焼成品の形状、サイズ、厚みを考慮した配置場所を決めることが容易になり、焼成歩留まりの向上につなげることができる。

これらの結果を基に、構築したデータベースに各窯元の結果を蓄積し技術支援に役立てるとともに今後も継続して行う予定である。

4. まとめ

陶磁器製造における出発原料である天草陶土の品質ごと(選上、選中、選下)の特性を焼成温度ごとに調査することで把握することができた。天草陶土の品質は、陶土に含まれる主成分以外の Fe_2O_3 と TiO_2 量から品質の範囲を知ることができる。また、3水準の焼成温度の白色度や熱膨張係数を定量化することで基準を持つことができた。さらに、企業の窯の温度分布を把握できたことにより定量化したデータとの比較が容易に行えるため技術支援ツールとして役立てることが可能である。

陶磁器製品は各製造工程での品質管理が重要であり、その情報・状態を横断的に把握し活用していくことが各工程の製造歩留まりを上げることになる。今後も引き続きデータを蓄積し技術支援体制を強固にしていきたい。

文献

- 1) 経済産業省 経済構造実態調査
(https://www.meti.go.jp/statistics/tyo/kkj/seizo_result.html)
- 2) 河野将明、吉田英樹、セラミックス, 59, 839 (2024).

謝辞

本研究の一部は(公財)大倉和親記念財団研究助成により行われました。ここに記して関係各位に厚く御礼申し上げます。

—共同研究—

蛍光 X 線分析装置による岩石の主成分・微量成分分析(続報)

東山 陽次¹・長井 大輔¹・木須 一正²・浦郷 寛康²

1 公益財団法人 雲仙岳災害記念財団

2 長崎県窯業技術センター

要約

本研究では、試料と融剤の重量比 1:5 のガラスビードを用いた検量線法による岩石の主成分と微量成分元素の組成範囲に対応した蛍光 X 線分析手法における検量線の改良について検討した。その結果、測定結果は前回報告よりも推奨値に近く、主成分元素および微量元素ともにより精度よく分析可能であることが分かった。

キーワード: 蛍光X線分析、標準試料、検量線

1 はじめに

蛍光 X 線分析法は、物質を構成する元素の分析を行う定量分析法の一つであり、東山ほか(2024)¹⁾では、長崎県窯業技術センターのパナリティカル製蛍光 X 線分析装置(スペクトリス製 Zetium)を用いて岩石試料の定量分析の手法について報告した。しかし、一部の元素において、推奨値と異なる分析結果が含まれ、精密度や正確度においてやや課題が残る結果となった。そこで、微量元素においては主要な元素に絞って、主成分・微量元素ともに検量線等を再検討する必要性が生じている。

本報告では、試料と融剤の重量比 1:5 のガラスビードを用いた検量線法による岩石の主成分と微量成分元素(Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Y, Sr, Zr, Nb, Ba, La, Nd)の組成範囲に対応した分析手法の改良とその分析結果について報告する。

なお、分析機器、測定条件、試料調整法については、前回報告と同様の方法で行ったため、これらについては東山ほか(2024)¹⁾を参照された

い。分析元素は上記の通り主成分元素の 10 種類、微量元素の 14 種類、計 24 元素である。分析時間は 1 試料につき 96 分である。

2 標準試料及び検量線法による分析

検量線作成には、産業技術総合研究所地質調査総合センター(Geological Survey of Japan:GSJ)の岩石標準試料の 15 試料(JA-2, JA-3, JB-1a, JB-2, JB-3, JF-1, JF-2, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JP-1, JR-1, JR-2, JR-3)を用いた。標準試料の濃度値は、吸着水と構造水を報告されている推奨値から除き、総計が 100 % になるよう再計算した値を採用した。GSJ の推奨値としては、Imai(1995, 1999)²⁾³⁾の値を用いた。

蛍光X線分析におけるマトリックス補正として、その補正係数としてファンダメンタルパラメータ法の一つである deJongh モデルを採用し、PC のソフトウェア上で補正係数の計算を行った⁴⁾。

表1に理論マトリックス補正係数を示す。

検量線作成では、前回報告¹⁾において検量線作成で用いた標準試料の内、濃度範囲が重複し

表1 理論マトリックス補正係数

	Si-Kα	Ti-Kα	Al-Kα	Fe-Kα	Mn-Kα	Mg-Kα	Ca-Kα	Na-Kα	K-Kα	P-Kα	V-Kα	Cr-Kα
SiO ₂	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.001237
TiO ₂	0.000349	0.000145	0.000685	0.004108	0.004066	0.000836	-0.000802	0.000948	-0.000852	-0.000855	0.000141	-0.000528
Al ₂ O ₃	0.001983	-0.000121	-0.000072	-0.000154	-0.000141	-0.000159	-0.000136	-0.000169	-0.000146	-0.000196	-0.000114	0.001710
Fe ₂ O ₃	0.001385	-0.000739	0.001825	0.001384	0.000729	0.002026	-0.000603	0.002168	-0.000557	-0.000416	-0.000828	0.010386
MnO	0.001180	-0.000768	0.001603	0.001299	0.001285	0.001806	-0.000693	0.001956	-0.000655	-0.000504	-0.000798	0.001639
MgO	0.001770	-0.000267	0.002345	-0.000299	-0.000287	-0.000262	-0.000252	-0.000351	-0.000244	-0.000278	-0.000274	0.001894
CaO	0.000090	0.003998	0.000373	0.004081	0.004059	0.000531	0.000035	0.000666	-0.000666	-0.000955	0.004019	-0.000611
Na ₂ O	0.001387	-0.000429	0.001932	-0.000477	-0.000466	0.002266	-0.000413	-0.000638	-0.000417	-0.000442	-0.000442	0.002012
K ₂ O	-0.000123	0.003848	0.000127	0.003915	0.003897	0.000270	0.003815	0.000396	-0.000102	-0.001041	0.003865	-0.000607
P ₂ O ₅	-0.000011	0.000162	0.000090	0.000174	0.000171	0.000096	0.000156	0.000101	0.000152	-0.000870	0.000165	-0.000495
Ba	0.003934	0.003163	0.004516	0.014481	0.012337	0.003927	0.001675	0.002660	0.001382	0.000707	0.003775	-0.000310
Co	0.002380	-0.000486	0.002966	0.001961	-0.000979	0.003234	-0.000242	0.003425	-0.000176	-0.000008	-0.000674	0.010436
Cr	0.001237	-0.000528	0.001710	0.010386	0.001639	0.001894	-0.000611	0.002012	-0.000607	-0.000495	0.001066	0.001838
Cu	0.003377	-0.000007	0.004048	-0.000926	-0.000737	0.004306	0.000268	0.003557	0.000322	0.000419	-0.000265	0.010548
La	0.004072	0.002986	0.004777	0.015555	0.013180	0.004063	0.001719	0.002799	0.001435	0.000734	0.003958	0.000898
Nb	0.001896	0.004760	0.001791	0.003741	0.003960	0.001501	0.004862	0.001228	0.004816	0.000076	0.004533	0.011792
Nd	0.005171	0.002669	0.005250	0.012197	0.005194	0.003759	0.002030	0.003207	0.001813	0.001187	0.003640	0.001487
Ni	0.002971	-0.000142	0.003593	-0.000866	-0.000738	0.003839	0.000111	0.003988	0.000161	0.000250	-0.000363	0.010489
Rb	0.001351	0.002705	0.001045	0.001523	0.001786	0.000752	0.002887	0.000481	0.002872	0.002111	0.002436	0.011597
Sr	0.001521	0.003149	0.001245	0.001999	0.002254	0.000944	0.003309	0.000667	0.003284	0.002435	0.002891	0.011699
V	0.000764	0.000700	0.001154	0.009026	0.008925	0.001373	-0.000696	0.001553	-0.000734	-0.000683	0.001331	0.001066
Y	0.001656	0.003654	0.001503	0.002527	0.002775	0.001187	0.003795	0.000896	0.003760	0.000060	0.003403	0.011796
Zn	0.003815	0.000275	0.004631	-0.000772	-0.000543	0.005026	0.000548	0.001575	0.000594	0.000579	-0.000006	0.010698
Zr	0.001877	0.004163	0.001717	0.003097	0.003330	0.001378	0.004287	0.001062	0.004249	0.000185	0.003925	0.011798

	Co-Kα	Ni-Kα	Cu-Kα	Zn-Kα	Rb-Kα	Y-Kα	Zr-Kα	Nb-Kα	Ba-Kα	La-Kα	Nd-Kα
SiO ₂	0.002380	0.002971	0.003377	0.003815	0.001351	0.001656	0.001877	0.001896	0.003934	0.004072	0.005171
TiO ₂	-0.000486	-0.000142	-0.000007	0.000275	0.002705	0.003654	0.004163	0.004760	0.003163	0.002986	0.002669
Al ₂ O ₃	0.002966	0.003593	0.004048	0.004631	0.001045	0.001503	0.001717	0.001791	0.004516	0.004777	0.005250
Fe ₂ O ₃	0.001961	-0.000866	-0.000926	-0.000772	0.001523	0.002527	0.003097	0.003741	0.014481	0.015555	0.012197
MnO	-0.000979	-0.000738	-0.000737	-0.000543	0.001786	0.002775	0.003330	0.003960	0.012337	0.013180	0.005194
MgO	0.003234	0.003839	0.004306	0.005026	0.000752	0.001187	0.001378	0.001501	0.003927	0.004063	0.003759
CaO	-0.000242	0.000111	0.000268	0.000548	0.002887	0.003795	0.004287	0.004862	0.001675	0.001719	0.002030
Na ₂ O	0.003425	0.003988	0.003557	0.001575	0.000481	0.000896	0.001062	0.001228	0.002660	0.002799	0.003207
K ₂ O	-0.000176	0.000161	0.000322	0.000594	0.002872	0.003760	0.004249	0.004816	0.001382	0.001435	0.001813
P ₂ O ₅	-0.000008	0.000250	0.000419	0.000579	0.002111	0.000060	0.000185	0.000076	0.000707	0.000734	0.001187
Ba	-0.000575	-0.000228	-0.000099	0.000178	0.002623	0.003575	0.004088	0.004685	0.003322	0.003299	0.003187
Co	0.003004	0.002334	-0.001061	-0.000971	0.001222	0.002248	0.002840	0.003502	0.014690	0.015760	0.016258
Cr	-0.000746	-0.000457	-0.000381	-0.000129	0.002314	0.003295	0.003826	0.004442	0.009225	0.004443	0.004658
Cu	0.015288	0.003550	0.003990	0.003233	0.000125	0.001195	0.001856	0.002566	0.015095	0.016160	0.019450
La	-0.000731	-0.000397	-0.000291	-0.00032	0.002366	0.003311	0.003832	0.004432	0.003385	0.003581	0.003426
Nb	0.016817	0.018677	0.020587	0.022718	0.038233	0.015906	0.016693	0.018046	0.017805	0.018972	0.023293
Nd	-0.000622	-0.000557	-0.000492	-0.000253	0.002166	0.003138	0.003673	0.004288	0.003685	0.004018	0.004620
Ni	0.003080	0.003516	0.002664	-0.001451	0.000615	0.001661	0.002289	0.002973	0.014885	0.015953	0.019183
Rb	0.016605	0.018335	0.020319	0.022361	0.011045	0.009040	-0.002747	-0.001893	0.017358	0.018488	0.022493
Sr	0.016730	0.018501	0.020473	0.022547	0.011510	0.010287	0.010194	-0.002487	0.017569	0.018710	0.022805
V	-0.000674	-0.000363	-0.000265	-0.000006	0.002436	0.003403	0.003925	0.004533	0.003775	0.003958	0.003640
Y	0.016849	0.018659	0.020619	0.022723	0.012081	0.014506	0.011535	0.011906	0.017766	0.018918	0.023104
Zn	0.015478	0.016885	0.004111	0.004795	-0.000347	0.000731	0.001424	0.002159	0.015422	0.016494	0.019871
Zr	0.016837	0.018674	0.020609	0.022727	0.038182	0.015155	0.015912	0.013297	0.017795	0.018955	0.023210

表2 検量線の傾きおよび切片

This study						Higashiyama <i>et al.</i> (2024)	This study						Higashiyama <i>et al.</i> (2024)
Element	Slope	Intercept	overlap	overlap	Accuracy	Accuracy	Element	Slope	Intercept	overlap	overlap	Accuracy	Accuracy
	a	b	element	coefficient	(wt.%)	(wt.%)		a	b	element	coefficient	(ppm)	(ppm)
SiO ₂	0.23454	0.47981	-	-	0.55	0.59	V	1303.5288	-100.4135	-	-	8	23
TiO ₂	0.39274	-0.00272	-	-	0.02	0.02	Cr	867.3462	-9.3261	-	-	1	18
Al ₂ O ₃	0.17255	-0.02020	-	-	0.15	0.17	Co	387.3703	10.8783	-	-	7	7
Fe ₂ O ₃	0.06826	0.00527	-	-	0.05	0.06	Ni	260.3287	-26.0390	-	-	3	3
MnO	0.08947	-0.00047	-	-	0.00	0.00	Cu	246.4730	-35.5961	-	-	5	6
MgO	0.16001	-0.07494	-	-	0.15	0.15	Zn	161.8230	-8.4398	-	-	8	3
CaO	0.48001	-0.01006	-	-	0.05	0.05	Rb	38.0925	-3.4502	-	-	2	2
Na ₂ O	0.37993	0.08615	-	-	0.05	0.05	Y	21.4310	8.8613	-	-	4	8
K ₂ O	0.48884	0.00110	-	-	0.07	0.07	Sr	32.9024	2.0931	-	-	3	6
P ₂ O ₅	0.62407	0.00123	-	-	0.01	0.00	Zr	23.5335	-0.6912	-	-	5	9
							Nb	22.4132	2.6973	-	-	1	2
							Ba	8253.9789	-191.1970	-	-	2	58
							La	7276.4733	7.3912	-	-	2	3
							Nd	2504.0337	15.8367	-	-	5	4

表3 岩石標準試料 JB-1a を繰り返し測定した分析値

	This study						Higashiyama <i>et al.</i> (2024)	
	JB-1a			Average	RV	RSD	JB-1a	
	1	2	3				Average	RSD
SiO ₂ (wt.%)	52.92	52.60	52.93	52.82	52.41	0.29	52.70	0.22
TiO ₂	1.30	1.30	1.31	1.30	1.28	0.19	1.30	0.16
Al ₂ O ₃	14.58	14.48	14.55	14.54	14.45	0.30	14.49	0.29
Fe ₂ O ₃ *	9.07	9.03	9.05	9.05	9.05	0.17	9.04	0.21
MnO	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15	0.56	0.15	0.85
MgO	7.87	7.83	7.85	7.85	7.83	0.19	7.84	0.14
CaO	9.45	9.39	9.44	9.43	9.31	0.28	9.40	0.14
Na ₂ O	2.77	2.74	2.76	2.76	2.73	0.38	2.75	0.32
K ₂ O	1.41	1.40	1.42	1.41	1.40	0.36	1.41	0.07
P ₂ O ₅	0.26	0.25	0.25	0.26	0.26	0.85	0.26	0.00
Ba (ppm)	509	507	513	510	504	0.48	569	0.75
Co	37.4	37.8	37.4	37.5	38.6	0.48	34.2	0.90
Cr	387	386	393	388	392	0.77	382	0.53
Cu	57.0	57.3	62.0	58.8	56.7	3.93	55.5	1.11
La	38.0	41.6	38.6	39.4	37.6	4.04	39.8	3.26
Nb	23.7	24.7	24.3	24.2	26.9	1.57	24.2	1.47
Nd	23.9	23.1	23.4	23.5	26.0	1.39	19.5	4.47
Ni	143	137	142	141	139	1.68	139	2.27
Rb	38	38	37	38	39.2	0.69	38	0.96
Sr	444	443	447	445	442	0.36	454	0.16
V	207	208	207	207	205	0.12	253	0.48
Y	23.8	23.7	23.5	23.6	24.0	0.46	17.5	8.77
Zn	82.1	80.7	81.3	81.4	82.1	0.67	82.4	0.79
Zr	147	148	149	148	144	0.60	152	0.77

RV=Recommended values, RSD=Relative Standard Deviations(%).

ており、全体の傾向から外れているものを取り除くことでより高い相関係数が得られるようライン調整を行った。その際、チェック試料(JB-1a や未知試料)の分析によって推奨値との比較を行った。表2に作成した検量線の傾斜と切片の値を示す。

3. 結果及び考察

作成した検量線を評価する方法として、各元素の相関係数と正確度に注目した。まず相関係数については、主成分では0.99以上で、微量元素のCoで0.98、その他元素で0.99以上であった。正確度は以下の式にて求めた。

$$a = [\sum (C_m - C_r)^2 / (n - 2)]^{1/2}$$

この計算式において、aは正確度(accuracy)、C_mは測定濃度、C_rは推奨値(単位はwt.%またはppm)、nはサンプル数である。正確度については、主成分元素で0.55

wt.%以下、微量元素の内、V、Co、Znで7-8 ppmであり、その他の微量元素は1-5 ppmと全ての元素で概ね良い結果であった(表2)。

岩石標準試料のJB-1aの繰り返し測定を行った結果についてみると、微量元素の内、CuとLaはわずかに精密度が悪いが、その他の主成分・微量元素は、良好な精密度が得られている(表3)。相対標準偏差(RSD:平均値に対する標準偏差の%)は、主成分元素で1%程度以下であり、微量元素ではCuやLaを除くとほとんどが1%程度以下である。推奨値との相対的な違いをみると、ほとんどが数ppm以下で推奨値とほぼ一致している。

これらの本研究の結果について、東山ほか(2024)と比較する。まず正確度と比較すると、主成分・微量元素で全体的に前回報告よりも誤差が小さくなる傾向にあり、とくに微量元素ではZnとNdを除いて、正確度が大幅に改善している(表2)。

次に標準試料の繰り返し測定の再現する精密

度については、主成分・微量元素でほぼ同程度の結果となるが、微量元素で本研究の方がより推奨値に近づくとともに、Y や Nd などの測定で前回報告よりも良い結果が得られている(表3)。

以上のことから、重量比 1:5 のガラスビードを用いた測定における検量線の改良によって、主成分・微量元素について、より良好な正確度・精密度が得られることが分かった。今回、主成分・微量元素において検量線の濃度範囲において十分に実用的な測定が可能となり、併せて測定元素を絞ったことにより測定時間も大幅に短縮することができた。

文 献

- 1) 東山陽次,長井大輔,木須一正,浦郷寛康:蛍光 X 線分析装置を用いたガラスビード法による岩石の主成分・微量成分分析. 長崎県窯業技術センター研究報告(令和4年度), 70, 26-30 (2024).
- 2) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., Geostandards Newsletter, 19, 135-213 (1995).
- 3) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., Geostandards Newsletter, 23, 223-250 (1999).
- 4) De Jongh, W. K., X-Ray Spectrometry, 2, 151-158 (1973).

謝 辞

本研究の成果は、長崎県窯業技術センターでの討論の賜物である。共同研究の皆様に厚くお礼申し上げます。

—共同研究—

XRDによるバイオマス灰中のアモルファスの定量法の検討

環境・機能材料科 山口 典男
(有)県央リサイクル開発 梅本 昌秀

要約

種々の結晶が含まれるバイオマス灰中のアモルファス量を定量することを目的として、粉末 X 線回折の解析ソフトを用い定量性の検討を行った。種々のガラスおよび配合量を変えることで、一定バックグランド値の最適値を検討した結果、酸化鉄を含まないサンプルにおいて、300を選定することでアモルファス量の推定が可能であることが分かった。また酸化鉄を含む場合は、バックグランドの上昇が生じるため、酸化鉄の量に対する最適値を求める関係式を明らかにした。検討した手法を基に、バイオマス灰のアモルファス量を推定した結果、それぞれの試料で15～45%のアモルファスを含むことが確認された。

キーワード: バイオマス灰、アモルファス、定量、粉末X線回折、バックグランド

1 はじめに

2050年のカーボンニュートラルを目指した動きが活発化している中で、植物を燃料に使用するバイオマス発電所が増加傾向にある。バイオマス発電では、木片等の燃えカスとして灰が発生する。大量に発生する灰の有効利用は課題の一つであり、セメントへの利用^{1,2)}などの検討がなされている。バイオマス灰の性質を把握することは、有効利用する上で非常に重要である。その中でも、バイオマス灰に含まれるアモルファス量は、セメント固化した場合にその硬化反応に影響することが予想される。そこで、アモルファス量を評価するために、粉末 X 線回折装置(Panalytical 社製 EMPYREAN)の解析ソフト HighScore を用いた推定方法を検討した。同ソフトには複数の手法で結晶化度を算定することができるが、本検討ではバイオマス灰には複数の結晶成分を含むことから、結晶のピーク強度に着目した手法では複雑になると判断し、バックグランド強度に着目した「一定バックグランド

法」を選択し、より精度を高める解析手順について検討した。また、その手順によりバイオマス灰中のアモルファス量の分析を行った。

2 実験方法

2-1 算定の基本的流れ

「一定バックグランド法」の基本的な解析手順は、①回折パターンの測定、②バックグランドの指定、③一定バックグランド(以下、一定 BG)の入力で、結晶化度(%)が表示される。アモルファス量は、100 から結晶化度を引いた値となる。

①回折パターン測定では、測定範囲(2 θ) 5°~100°、積算時間60s、スリットは管球側から1/4°-4-1°とした。測定は2回ずつ行った。②バックグランドの指定は、ソフトウェア上の「バックグランド指定」のマニュアルにてベースポイントを設定した(図1)。③一定BGに所定の値(図2)を入力した。所定の値については、後述の検証に基づく値を入力した。

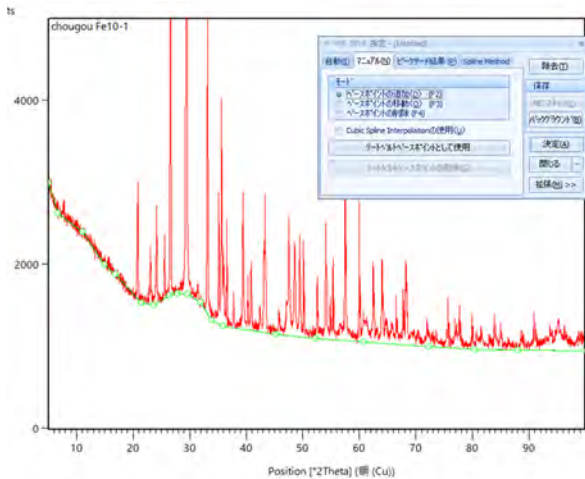


図1 バックグラウンドの指定方法

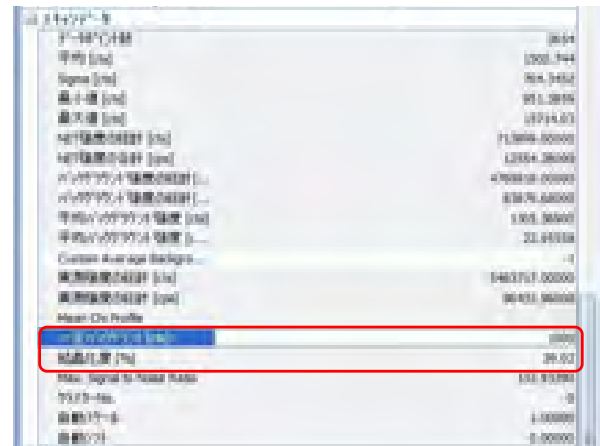


図2 データ入力と結晶化度表示

2-2 一定BGの算定

一定BGの最適値を決定するために、ガラス量、ガラスの種類、酸化鉄量について検討した。

(1) ガラス量による影響

ガラス量の影響を検討するために、石英(SiO₂)、カルサイト(CaCO₃)、アルミナ(Al₂O₃)およびガラス(表2のG1)を所定量調合した(表1)。各測定結果において、配合したガラス量となるような一定BG値を求めた。

(2) ガラスの種類の影響

ガラスの種類の影響を検討するために、5つのガラスを用いた。各ガラスの主たる成分を表2に示す。石英(SiO₂)、カルサイト(CaCO₃)、アルミナ(Al₂O₃)およびガラスを表3に示す量で配合した。各測定結果において、配合したガラス量となるような一定BG値を求めた。

(3) 酸化鉄の影響

Cu管球を用いたXRD測定において、サンプルにFe成分が含まれると、バックグラウンドの上昇が生じる。このことにより一定BGの値に影響を及ぼすことが想定されるため、酸化鉄を配合した既知サンプルにおいて、一定BGへの影響を検討した。石英(SiO₂)、カルサイト(CaCO₃)、アルミナ(Al₂O₃)、酸化鉄(Fe₂O₃)およびガラス(表2のG2)を所定量調合した(表4)。各測定結果

表1 配合組成

(wt%)	SiO ₂	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	ガラス*
調合1	37.5	37.5	16.7	8.3
調合2	29.1	29.2	16.7	25.0
調合3	20.8	20.8	16.7	41.7
調合4	12.5	12.5	16.7	58.3

* 表2のG1

表2 ガラスの主要な成分

主たる構成成分*(酸化物表示)	
G1	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, ZnO, Al ₂ O ₃ , TiO ₂
G2	P ₂ O ₅ , K ₂ O, Na ₂ O, Sb ₂ O ₃ , BaO, TiO ₂ , ZnO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂
G3	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, MgO, TiO ₂ , P ₂ O ₅ , K ₂ O, Fe ₂ O ₃
G4	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, CaO, K ₂ O
G5	SiO ₂ , Al ₂ O ₃

* 1wt%以上の成分のみ表示

表3 配合組成

(wt%)	SiO ₂	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	ガラス
調合G1	20.8	20.8	16.7	41.7
調合G2	21.0	20.8	16.7	41.4
調合G3	21.1	20.7	16.6	41.6
調合G4	20.8	20.9	16.7	41.6
調合G5	20.9	20.8	16.8	41.5

表4 配合組成

(wt%)	SiO ₂	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	ガラス*	Fe ₂ O ₃
調合Fe1	21.0	20.8	16.7	41.4	0.0
調合Fe2	20.8	20.8	12.8	41.4	4.2
調合Fe3	20.6	20.9	8.2	41.1	9.2
調合Fe4	20.9	20.7	4.1	41.9	12.4
調合Fe5	20.8	20.9	0.0	41.7	16.7

* 表2のG2

において、配合したガラス量となるような一定BG値を求めた。

2-3 バイオマス灰への適用

バイオマス灰 5 種と、石炭灰(原粉)中のアモルファス成分を定量するために、上述の定量手順に従って行った。また、各種灰には、鉄分が含まれることから、2-2(3)で検証した手法による一定BGの値を用いて算出した。なお、各サンプルに含まれるFe₂O₃を蛍光X線分析装置(スペクトリス社 Zetium)にて定量した。各サンプルには未燃物や炭酸カルシウムを含むことから、強熱減量を求め、強熱減量後のサンプルを四ホウ酸リチウムを用いてガラスビードを作製し、FP法にて化学組成を求めた。

3 結果

3-1 ガラス量の影響

表1のガラス組成となるように求めた一定BG値を図3に示す。ガラス量の増加に伴い、一定BG値は増加し、ガラス量により適値があることがわかった。しかしながら、未知試料に対する一定BG値を設定することができないため、代表値を設定する必要があると考えられる。そこで、一定BG値を切片となる「300」と、ガラス量50%となる「364」の各値でガラス量を推定した(表5)。「300」では、全範囲において、配合量よりも高い推定値となったが、その誤差は最大約7%

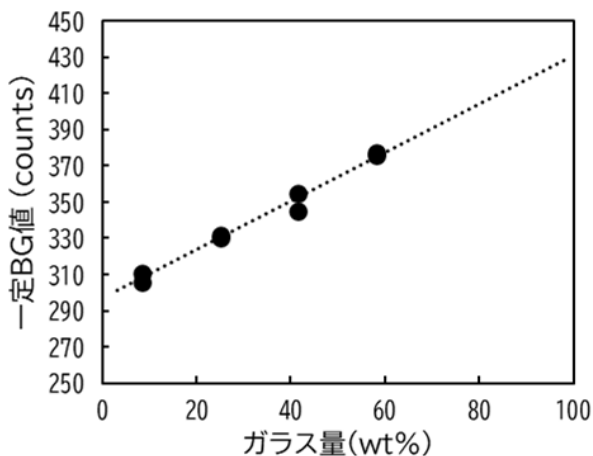


図3 ガラス量に対する一定BG値

であった。一方、「364」ではガラスの配合量が少ない場合にはマイナスの値となり、全体的に配合量より少なくなる結果となった。そこで、定量精度を考慮し、一定BG値は300でよいと判断した。

3-2 ガラスの種類の影響

表3のガラスの組成になるように求めた一定BG値を図4に示す。約310~360であり、同一試料を2回測定した結果にも若干のばらつきが確認された。ガラスの配合量は約40%であり、図3から約350が妥当であると考えられる。今回選定したガラスにおいて多くのガラスで概ね同程度の値となっており、ガラスの種類による影響は小さいと推定され、ガラスの種類によらず一定BG値は3-1で示した300でよいと判断される。ただし、Fe₂O₃を含むサンプルの場合を除く(詳細については3-3で示す)。

表5 一定BG値の固定化による定量への影響

(wt%)	ガラス配合量	一定BG=300		一定BG=364	
		推定量	差分	推定量	差分
調合1	8.3	9.9	1.6	-9.7	-18.0
		11.0	2.7	-6.3	-14.6
調合2	25.0	30.8	5.8	18.0	-7.0
		30.3	5.3	18.0	-7.0
調合3	41.7	48.9	7.2	40.4	-1.3
		47.6	5.9	38.6	-3.1
調合4	58.3	65.0	6.7	59.6	1.3
		64.9	6.6	59.5	1.2

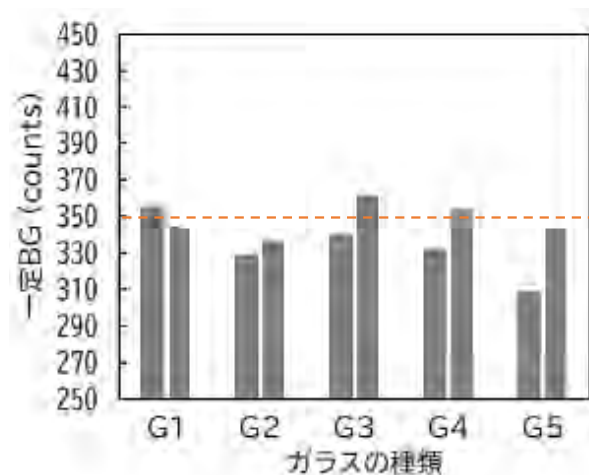


図4 ガラス種による一定BG値

3-3 酸化鉄の影響

各調査のガラス組成となるように求めた一定BG値を図5に示す。酸化鉄の増加に伴い明らかな一定BG値の増加が確認され、その影響は酸化鉄の量に比例した。また、3-1および3-2で妥当と判断した一定BG値300で、推定した結果を図6に示す。鉄分のないサンプルでは約5%の誤差であったものが、Fe₂O₃約17%で、ガラスの推定量が約50%近く誤差を示す結果となった。このことから、成分としてFeを含むサンプルに対しては、一定BG値として300を利用できないことが明らかとなった。

図5に示すFe₂O₃と一定BG値の相関関数(1)式から推定した一定BG値を基に、推定したガラス量を表6に示す。

$$\text{一定BG値} = 94.1 \times \text{酸化鉄量}(\text{wt}\%) + 363 \quad \dots(1)$$

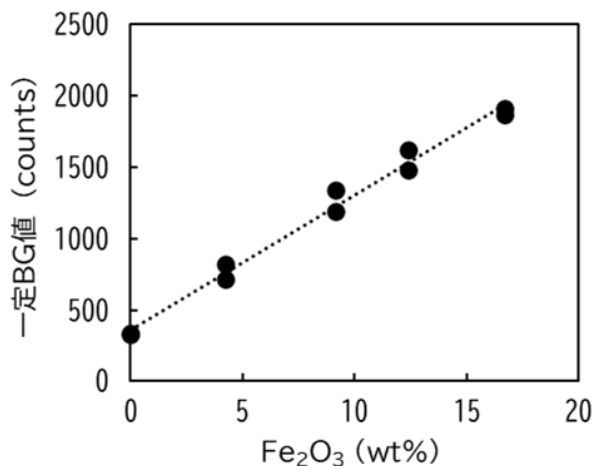


図5 Fe₂O₃に対する一定BG値

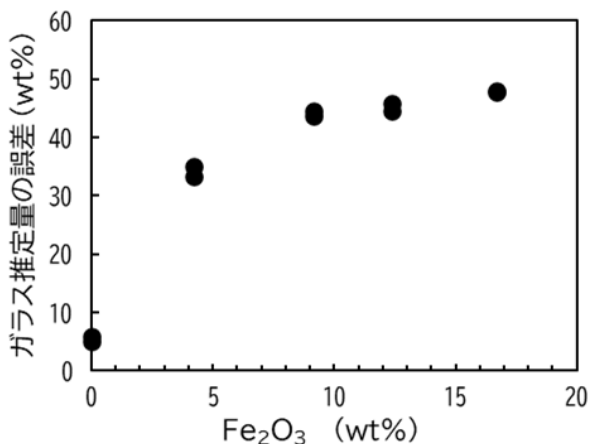


図6 一定BG値を300としたときのガラス推定量に対するFe₂O₃の影響

同一サンプル間でもばらつきがあることから、複数回の測定を行う必要があることがわかった。なお、2回測定の実値では、ガラスの配合量に対して10%以内の誤差となることから、最低でも2回の測定が必要である。

3-4 バイオマス灰中のアモルファス量の推定

各種バイオマス灰等のXRDパターンを図7に示す。各種サンプルの酸化鉄量、酸化鉄量から推定した一定BG(一定BG_{Fe})、そのときのアモ

表6 Fe₂O₃含有量に基づくガラス推定量の誤差

Fe ₂ O ₃ 配合量 (wt%)	ガラス配合量 (wt%)	一定BG ^{※1} (cts)	ガラス推定量 ^{※2} (wt%)	平均ガラス推定量 (wt%)	誤差 (wt%)
0	41.4	363	$\frac{34.1}{36.3}$	35.2	-6.2
4.2	41.4	758	$\frac{33.5}{50.4}$	41.9	0.6
9.2	41.1	1229	$\frac{32.3}{55.5}$	43.9	2.7
12.4	41.9	1530	$\frac{32.5}{54.1}$	43.3	1.4
16.7	41.7	1934	$\frac{27.2}{38.4}$	32.8	-8.9

※1 Fe₂O₃含有量と一定BGの関係式により算出した一定BG値
 ※2 2回測定した結果

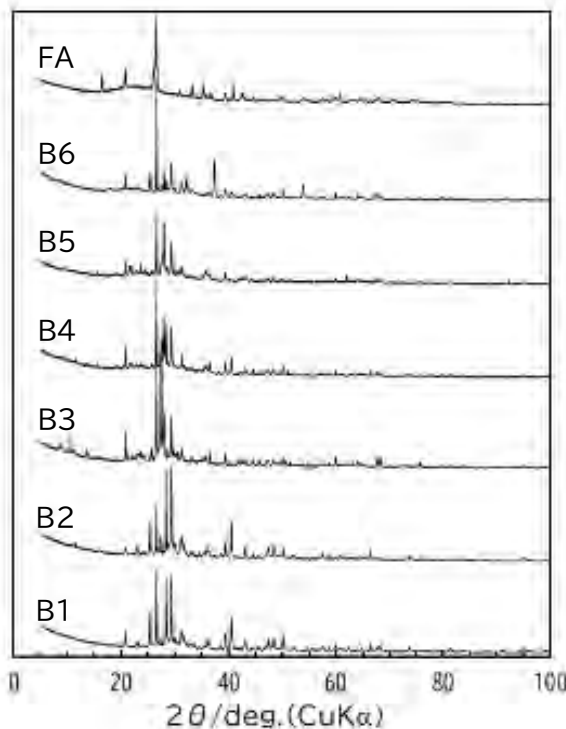


図7 バイオマス灰等のXRDパターン

表 7 バイオマス灰等のアモルファス量

試料	Fe ₂ O ₃ ^{※1} (wt%)	一定BG _{Fe} ^{※2}	アモルファス(wt%)		
			平均	測定1	測定2
B1	2.2	570	15	20	9
B2	3.1	655	16	24	9
B3	4.3	768	40	44	35
B4	5.2	852	46	48	45
B5	7.4	1059	46	43	49
B6	2.3	579	49	47	50
FA	5.1	843	75	77	73

※1 サンプルをビードにしてXRFのFP法による定量

※2 Fe含有推定式による(式1)

アモルファス推定値を表7に示す。B1,B2 は、排出施設が同じで、サンプリング時期が異なる試料であり、ともに約 15%であった。また、B3~B6 はアモルファス量が約 45%であり多い傾向であった。また、石炭灰(FA)は約 75%と高い値となった。一般的に石炭灰中のアモルファス量は約 50%から 80%である³⁾ことから、一般的な値と同程度であることがわかった。

4 まとめ

一定BG法によるアモルファス定量について以下のことが明らかとなった。

- 1) 鉄成分を含まないサンプルにおいては、一定BG値は300を用いることで、アモルファス量の推定が可能であることが分かった。なお、誤差は最大10%程度となるため、大まかな目安として利用することが必要である。
- 2) 鉄成分を含むサンプルにおいては、サンプル中の酸化鉄量を基に、一定BG値を算定し、アモルファス量を推定することができた。
- 3) バイオマス灰に対して一定BG法を適用して定量した結果、排出施設による違いがあり、約15~50%のアモルファスを含んでいることが分かった。

文献

- 1) 高木亮一、斎藤豪、佐伯竜彦、バイオマス灰を用いたコンクリートの諸物性に関する検

討、セメント・コンクリート論文集、78、pp.237-244(2024)。

- 2) 佐藤研一 他、工場発電施設から発生する各種灰を用いた再生砕石の基本特性、第33回廃棄物資源循環学会研究発表会、pp.209-210(2022)。
- 3) 川端雄一郎、松下博通、アルカリシリカ反応抑制の観点からのフライアッシュの品質評価に関する研究、土木学会論文集E、vol.63(3),pp379-395(2007)。

—技術支援—

廃石膏肥料の溶解特性評価方法の検討

環境・機能材料科 山口 典男

要約

陶磁器の成形で利用される石膏型の有効利用のひとつとして、石膏肥料について取り組みがなされ肥料登録された。石膏肥料は廃石膏型を破碎して作られる。このとき、粒度の違いにより溶解性が異なることが予想されることから、その溶解性を評価する手法について検討を行った。水を滴下しながら溶解させ、その流量と溶解速度の関係から、単位面積・単位時間の溶解量を示す単位溶解速度を定義した。飽和時の単位溶解速度の最大値が $1.3 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$ であることを明らかにし、流量が少なかったり、細かい粒子の場合では、粒子近傍ですぐに飽和に達し、単位溶解速度が低下するため、溶解時間が長くなる傾向が示されたが、比表面積に比例しないことが明らかとなった。

キーワード: 廃石膏、硫酸カルシウム肥料、溶解特性、単位溶解速度

1 はじめに

長崎県には、波佐見焼、三川内焼といった全国有数の陶磁器産地がある。日用食器などを大量に生産する際に石膏型が用いられており、100～200回ほど利用すると廃棄される。以前は、産業廃棄物として安定型埋立処分場で処理されてきたが、処分場の飽和や安全性の観点から受け入れる処分場が県内ではほぼない状態となっている。そこで、波佐見町では、平成29年頃から資源循環の取り組みを行ってきており、廃石膏のリサイクルについて検討がなされてきた。利用例の一つとして肥料がある。石膏はカルシウムイオン(Ca^{2+})と硫酸イオン(SO_4^{2-})から構成されており、Caの供給が可能である。Caを含有する肥料として一般的なものの一つに、消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)があるが、アルカリ性を示す物質であり、畑のpHを上げたくない(アルカリ性にしたくない)時には不向きである。一方、石膏は中性であるという大きな特徴を有しており、畑のpHを変えずにCaを供給する際に適している。ジャガイモはアルカリ性の条件下でそうか病にかかりやす

いため、石膏はジャガイモの栽培に適したCaの供給源である^{1), 2)}。

このような状況を受け、廃石膏型肥料としての可能性について検討がなされ、「波佐見のめぐみ」として、2023年に副産肥料登録がなされた³⁾。「波佐見のめぐみ」は廃石膏型を破碎して製造するが、微粉が混じると利用の際に風による飛散が問題となる場合があり、粒度調整が必要となる。そこで、粒度の違いによる溶解性、持続性について確認することを目的とするが、溶解性試験の規格がないため、本研究では溶解性試験の方法について検討した。

2 実験方法

2-1 廃石膏破碎物の粒度分布

廃石膏肥料の粒度調整を行う場合、所望のサイズの廃石膏粒を回収する必要がある。廃石膏の破碎による回収可能量を把握するために、破碎物の粒度分布を測定した。廃石膏は、鬼刃クラッシャーで1次破碎したものを、ロールクラッシャーで破碎した後、目開き 3.2mm のスクリー

ンで、篩上に残った石膏を再度ロールクラッシャーで粉砕した。ロールクラッシャーを1回通した直後の試料を「1回破碎」試料、2回通した直後の試料を「2回破碎」試料と呼ぶことにする(図1)。なお、破碎は石膏肥料の製造工場の設備を利用して行った。

粒度分布は、試験用篩いによる分級にて求めた。試料は分級の際に目詰まりを起こしにくくするために、60℃で1晩以上乾燥し使用した。篩の目開きは、5.6mm, 3.35mm, 2.36mm, 1.18mm, 600μm, 300μm, 150μm, 75μmとした。なお、製造現場での篩スクリーンは、3.2mmであることから、5.6-3.35mmの範囲に入る量を現場での予想収率とした。

2-2 廃石膏の溶解試験

廃石膏の粒径等の違いによる溶解特性を把握するために、通水による溶解速度等の測定を行った。原口らが行った堆肥の初期溶出を計測する測定装置⁴⁾を参考に、図2に示す溶解試験装置を作製した。底面に直径5mmの穴を開けたポリ試験管(φ15.5)の底に綿を入れ、その上に試料を充填した。試料は、粒径が小さい場合に、通水性が低下するため、通水性を確保する目的で4号珪砂を混合した。廃石膏粒 5.0g、4

号珪砂 15.0g を正確に秤量し、均一に混合したものを、ポリ試験管に充填した。石膏は、廃石膏型を粉砕、分級した①0.1~0.425mm、②0.425~0.84mm、③0.84~2mm、④2.36~3.35mm、⑤3.35~5.6mmで試験を行った。

通水は、ペリスタポンプを用いて、水温約20℃の水道水を滴下した。通水後、3時間以上経過後に、通水を停止し、流水受けに溜まった水量(W)を測定した。また、ポリ試験管内の試料は、ポリトレイに取り出し、60℃で1晩乾燥し、重量測定を行い、流水前からの重量減少量を石膏の溶解量(M_g)とした。流水速度 V_f (g/h)、溶解速度 V_s (g/h)はそれぞれ(1), (2)式から算出した。

$$V_f = W / t_f \quad \dots(1)$$

$$V_s = M_g / t_f \quad \dots(2)$$

M_g:試験前後の重量減少量(石膏の溶解量) (g)

W:流水量(流水受けに溜まった水量) (g)

t_f:流水時間(h)

また、3-1で述べる単位溶解速度から、一定の降水が継続したと仮定した場合の溶解に要する日数を(3)式より試算した。なお、比表面積は、

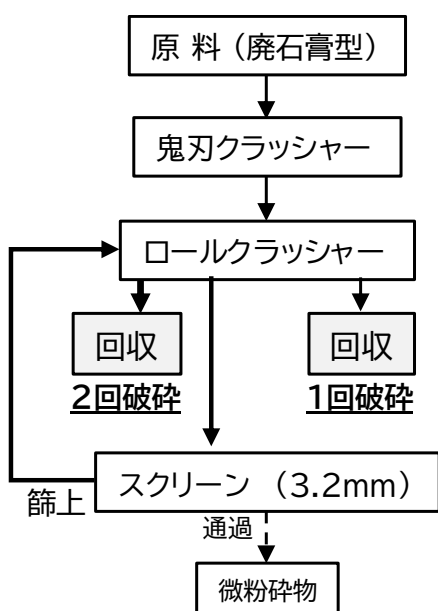


図1 廃石膏の粉砕サイクル

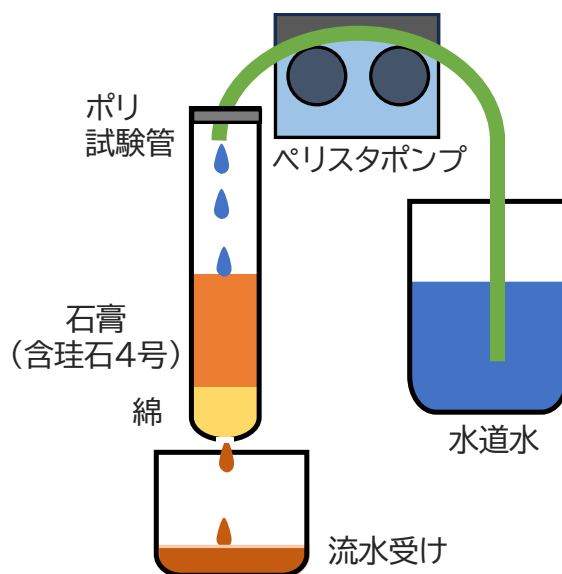


図2 溶解試験の概略図

粒子外表面の面積とし、粒度範囲の中心値を基に算定した。

$$T_s = 1/(V_u \times S_u) \quad \dots(3)$$

T_s : 溶解時間(s)

V_u : 単位溶解速度(g/s・mm²)

S_u : 比表面積(mm²/g)

3 実験結果

3-1 廃石膏破碎物の粒度分布

各破碎物の粒度分布を図3に示す。1回破碎、2回破碎ともに、5.6mm 以上がもっとも多く約40~50%となった。粒径が小さくなるにつれて収率も低下したが、75 μ m 以下の微粉が約10%含まれていた。なお、石膏を60 $^{\circ}$ Cで乾燥して何度か分級したが、粘りにより分級を行いきにくい性質があったため、75~150 μ mにも75 μ m以下の粒子が一定量含まれる可能性があるため注意を要する。また、3.35~5.6mmが約15%、3.35mm以下が約40%であることから3.35~5.6mmの収率は、15/(15+40)=0.273で約27%となり、投入原料の1/4程度が肥料用として回収できる。

3-2 廃石膏の溶解試験

(1)流水速度と溶解速度の関係について

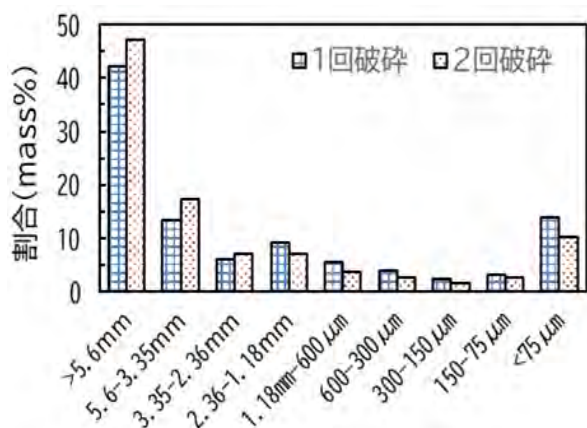


図3 破碎による粒度分布

流水速度 V_f に対する石膏の溶解速度 V_s の関係を図4に示す。粒径に関わらず、流水速度が速くなると、溶解速度も速くなることがわかる。しかしながら、流水速度が速くなると図中の破線で示した比例関係から外れてくることが確認された。比例関係から外れる傾向は、粒径が3.35~5.6mmでは流水速度が約60g/hで、粒径が0.425mm~0.84mmでは約450g/hとなっており、粒径が大きいほど、低い流水速度で直線から外れてくることがわかる。

比例の直線上では、水の流れる速度、すなわち水の量に対して、溶け出す石膏の量が常に一定であり、溶解量が飽和状態になっていると推測される。流水速度が大きくなると、石膏の溶解に対する水の量が増えるので、未飽和状態になりやすくなる(図5)。未飽和状態は、粒径が大きなものほどなりやすい。すなわち、比表面積が小さい分、表面からの見かけの溶解速度が遅いためであると推測される。

そこで、石膏の溶解速度として、粒径を考慮した単位面積・単位時間当たりの溶解量として、溶解速度 V_s を粒子の表面積で割った「単位溶解速度(g/s・mm²)」を定義して、溶解特性について考察する。流水速度と単位溶解速度の関係を図6に示す。各粒径において、直線関係を示す領域と、その直線から外れてくる領域がある。例えば、粒径0.84~2mmの場合、流水速度が約200g/hまでは、原点を通る直線であるが、約30

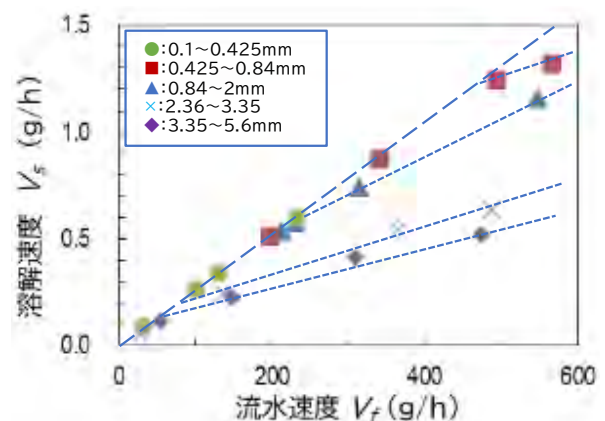


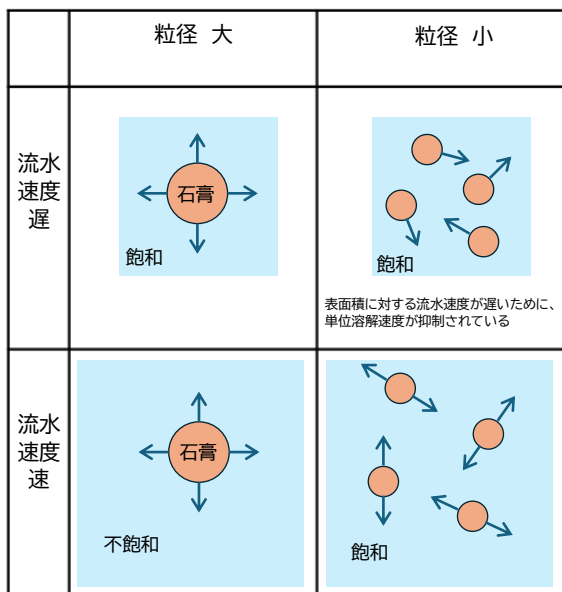
図4 流水速度と溶解速度の関係

0g/h 以上では、その直線から単位溶解速度が小さくなる方向に外れていく。この傾向はどの粒径でも確認され、直線から外れる単位溶解速度は、どの粒径でも概ね $1 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$ 付近となっており、平均で $1.3 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$ が境界となっている。この境界より下では、石膏が溶解した水溶液が飽和状態を、境界より上では未飽和状態であることを意味している。つまり、単位溶解速度の最大値は、境界線である $1.3 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$ である。この値よりも下方(図5の右上に示した状態)では、流水速度が遅いため、単位溶解速度は抑制されており、最大単位溶解速度よりも小さい値で溶解現象を示していると考えられる。

(2) 石膏肥料の溶解時間の推定

(1)で述べたように、単位溶解速度が約 $1.3 \times 10^{-8} \text{g/s} \cdot \text{mm}^2$ 以下では、飽和状態での溶解であり、流水速度と単位溶解速度の間において直線関係が成立する。また、石膏粒径が 5.6mm 以下であれば、流水速度 50g/h以下の条件で溶解試験を行えばよいことになる。

本溶解試験装置(試験管直径 15.5mm)にお



→は石膏の溶解速度(溶解量)を示す。
背景色の面積で流水速度(流量)を示す。

図5 粒径と溶解速度の概念

いて、想定降雨量 5mm/h は、流水速度が約 0.94g/h に相当する。この流水速度における単位溶解速度を求め、(3)式の V_u として代入した。各粒径における溶解時間を図7に示す。粒径が粗いほど、溶解時間が長い傾向を示したが、比表面積に比例はしていないことがわかった。想定降雨量 5mm/hでは流水速度が極端に小さく、石膏周辺の水がすぐに飽和状態に達しているため、その後の溶解が生じにくく、粒径の影響が小さかったものと推測された。

なお、降水が継続されたときの推定値であり、実際には降水、晴天が繰り返されることから、実際の溶解時間は長くなるものと考えられる。また、土壌に対する石膏の施肥濃度や、根からの

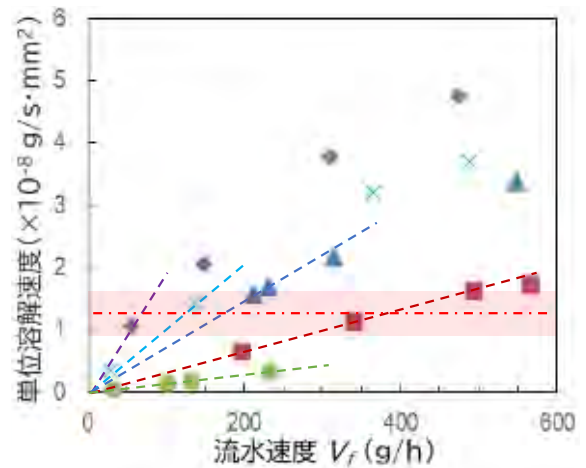


図6 流水速度と単位溶解速度の関係

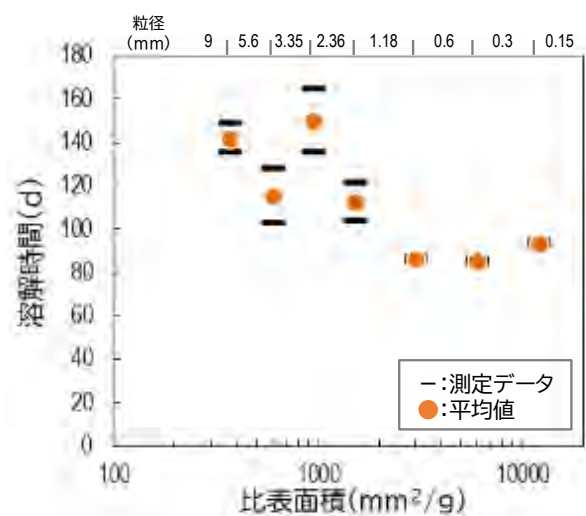


図7 廃石膏の比表面積と溶解時間の関係

吸収による飽和状態への影響など複雑な要因が影響することが想定される。

への支援の一環として実施した。また、破碎等の現場での作業については、(有)県央リサイクル開発のご協力をいただいた。ここに謝意を表する。

4 まとめ

- 1) 石膏の破碎による粒度分布を把握し、想定されている3~5mm程度の石膏肥料の収率が25%であることが確認された。
- 2) 石膏肥料の溶解特性を把握するために、水滴の滴下による溶解試験の方法を考案し、石膏肥料の溶解時間を推定した。粒径が大きいものほど溶解時間が長くなる傾向が確認されたが、比表面積に比例する傾向は見られなかった。
- 3) 石膏の溶解速度として、単位面積、単位時間当たりの溶解量を定義し、最大値が約 $1.3 \times 10^{-8} \text{ g/s} \cdot \text{mm}^2$ であることが明らかとなった。
- 4) 畑などでの溶解性については、施肥の濃度などの観点で、試験方法等の改善が必要であると考えられる。

文献

- 1) 五十嵐総一、齊藤晶、陶磁器鋳型石こうと牛ふん堆肥の施肥が秋作バレイショと土壤に及ぼす影響、日本土壤肥料科学雑誌、Vol. 95 (3)、pp.142-145(2024).
- 2) 藤間充、三枝正彦、渋谷暁一、ジャガイモに対するリン酸石膏の施用効果、日本土壤肥料科学雑誌、Vol. 66 (3)、pp.264-266(1995).
- 3) 肥料登録銘柄検索ホームページ：
<https://hiryotouroku.my.salesforce-sites.com/FertilizerRegistrationSearch/>
- 4) 原口暢朗ら、砂カラムを用いた牛糞堆肥からの初期の水溶性成分溶出パターンの測定法、土壤の物理性、No.110、pp.37-51(2008).

付記 本試験は、波佐見町のサステナブル事業

長崎県窯業技術センター 令和6年度 研究報告（第72号）
令和8年（2026年）3月発行

発行所

長崎県窯業技術センター

〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷 605-2

発行者 園田 貴子

TEL (0956) 85-3140

FAX (0956) 85-6872

URL <https://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

※許可なく転載・転用を禁ず

Published by

Ceramic Research Center of Nagasaki (**CRCN**)

605-2 Hiekoba-go, Hasami-cho, Higashisonogi-gun, Nagasaki

859-3726, Japan

PHONE (0956) 85-3140

F A X (0956) 85-6872

U R L <https://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

※**Copyright Ceramic Research Center of Nagasaki All Right Reserved.**

CRCN