

ISSN 1882-0050 (Print)
ISSN 2759-7962 (Online)

岐阜県セラミックス研究所研究報告

REPORTS OF THE GIFU PREFECTURAL
CERAMICS RESEARCH INSTITUTE
2025

岐阜県セラミックス研究所

目 次

1. 誘導結合プラズマ発光分析法による炭化ケイ素焼結体の不純物の定量	・・・1
2. 陶磁器の鋳込み成形技術のデジタル化とその応用(第5報)	・・・5
3. SiC 棚板のスリットが熱応力に与える効果 ーシミュレーションを活用したセラミックスの設計・評価技術に関する研究(第3報)ー	・・・9
4. タイル製品の外観検査自動化に対する判定精度向上に向けた取り組み(第2報)	・・・13
5. 陶磁器製造における異物検査システムの開発(第3報)	・・・16
6. 陶磁器・タイル製造時における CO ₂ 排出量評価	・・・20
7. 栗皮を有効活用した製品開発研究(第2報)	・・・23
8. 高強度磁器坏土を用いた圧力鋳込み成形プロセスの検討	・・・26
9. 無焼成固化技術を用いたセラミックスの作製	・・・29

誘導結合プラズマ発光分析法による 炭化ケイ素焼結体の不純物の定量

尾畑成造・齋藤祥平

Determination of Impurities in Sintered Silicon Carbide by ICP-AES

Seizo OBATA and Shohei SAITO

炭化ケイ素焼結体中の不純物定量のため PTFE 製容器を用いる加圧酸分解条件について検討した。炭化ケイ素は硫酸+フッ化水素酸+硝酸で 240℃以上 24 時間加熱をすることで加圧酸分解できることがわかった。異なる成形方法で作製した成形体から得た焼結体を加圧酸分解した溶液を ICP-AES により分析した結果、鋳込み成形品については Ca、Zr 濃度が高かった。これは石膏型を使用して鋳込み成形したことでスラリー調製時にジルコニアボールを使用したことに起因していると考えられる。

1. はじめに

非酸化物系ファインセラミックスとして知られる炭化ケイ素及び窒化ケイ素はその特性を利用して様々な工業用セラミックスとして使用されている。炭化ケイ素はポンプやエンジンなどの機械部品、シール材、高温炉材や半導体基板などに、窒化ケイ素はターボチャージャーなどの自動車用エンジン部材や機械用摺動部材、切削工具などに利用されている。

ただし、これらの分野に使用するには、含有する不純物の種類や量が影響するため、原料粉体段階において高度に精製が図られている。それにもなって原料粉体中の微量不純物の定量法についても、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)を中心に検討がなされてきた。

炭化ケイ素及び窒化ケイ素原料粉体中の微量不純物の ICP-AES による定量法については検討^{1,2)}されており、窒化ケイ素については、テフロン製容器中でのフッ化水素酸+硝酸による加圧分解法で分解できることが報告された。また炭化ケイ素については、硫酸+フッ化水素酸+硝酸により加圧酸分解できることが報告された^{3,4)}。その後、JIS R 1616「ファインセラミックス用炭化けい素微粉末の化学分析方法」として規格化された⁵⁾。このように加圧酸分解ならば、微量不純物に対する試料汚染が少なく、アルカリ融解法より優れている。しかし原料粉体を用いて分析が可能であっても、

焼結体には種々の添加剤や焼結助剤が加えられている上、原料調製や成形工程において不純物の混入する可能性がある。これら焼結助剤や添加剤、混入不純物の定量技術の確立は、焼結体について高品質の製品管理を行ううえで不可欠である。特に、耐熱性、耐化学性に優れた炭化ケイ素焼結体の分析は、最も試料分解の困難な材料の一つといえる。そこで本研究では炭化ケイ素焼結体を対象にして、加圧酸分解法について検討を行い、確実に溶解する最適条件を検討するとともに、ICP-AES により不純物の定量を行った結果について報告する。また異なる成形法によって焼結体の不純物に与える影響についても検討する。

2. 実験方法

2-1 試料及び試薬

分析に使用した炭化ケイ素焼結体については、市販の炭化ケイ素原料に炭化ホウ素、炭素を使用し、2150℃で焼結させたものを使用した。この焼結体の成形はプレス成形と鋳込み成形でおこなった。酸分解試料は焼結体を厚み 0.5mm に切断したあと炭化ケイ素乳鉢、乳棒を用いて粉碎したものを使用した。

測定元素の標準溶液調製には、シグマアルドリッチジャパン合同会社製 ICP multi-element standard solution IV(1mg/ml)を使用した。マトリックス溶液は高純度二酸化ケイ素にフッ化水素酸を

表1 炭化ケイ素焼結粉末の加圧酸分解試験結果

H ₂ SO ₄ 6ml	HF 3ml, HNO ₃ 3ml △	HF 4ml, HNO ₃ 2ml ×	HF 5ml, HNO ₃ 1ml ×	
H ₂ SO ₄ 8ml	HF 3ml, HNO ₃ 5ml ×	HF 4ml, HNO ₃ 4ml △	HF 5ml, HNO ₃ 3ml △	HF 6ml, HNO ₃ 2ml ×
H ₂ SO ₄ 10ml	HF 4ml, HNO ₃ 6ml △	HF 5ml, HNO ₃ 5ml ○	HF 6ml, HNO ₃ 4ml △	HF 7ml, HNO ₃ 3ml ×
H ₂ SO ₄ 12ml	HF 5ml, HNO ₃ 7ml △	HF 6ml, HNO ₃ 6ml ○	HF 7ml, HNO ₃ 5ml ○	HF 8ml, HNO ₃ 4ml △
H ₂ SO ₄ 14ml	HF 6ml, HNO ₃ 8ml △	HF 7ml, HNO ₃ 7ml ○	HF 8ml, HNO ₃ 6ml ○	HF 9ml, HNO ₃ 5ml △

×：未溶解物(黒色)あり、△：未溶解物(グレー)微小あり、○：全溶解

用いて溶解した溶液を使用した。試料の分解にはナカライテスク製有害金属測定用硫酸及び硝酸、並びに関東化学製原子吸光分析用高純度フッ化水素酸を使用した。試料分解は三愛科学製 HU-50 型テフロン製加圧酸分解容器を用いて行った。ビーカー、ピペット、メスフラスコなどはすべてプラスチック製品を使用した。

2-2 装置

実験に用いた ICP-AES 装置は島津製作所製 ICAS-8100 である。これにフッ化水素酸溶液を導入できるように PTFE 製サイクロンチャンバー、PEEK 製ネブライザー、導入部分がアルミナ製のトーチを使用した。測定は、高周波出力 1.2kW、クーラントガス 14L/min、プラズマガス 1.2L/min、キャリアガス 0.7L/min の条件で行い、各 3 回測定したデータの平均値を使用した。

3. 結果

3-1 炭化ケイ素焼結体の加圧酸分解

これまで炭化ケイ素原料粉体及び焼結体は硫酸+フッ化水素酸+硝酸の混酸により分解可能であることが報告されている³⁻⁵⁾。しかし助剤の添加量や焼結状態によって報告されている混酸の割合や添加量で十分に溶解できるとは言えない。そこで、ち密に焼結した炭化ケイ素焼結体(相対密度 99%)の不純物を分析するために最適な酸量の組み合わせ、分解温度、分解時間について検討を行った。炭化ケイ素試料は分解によって CO₂ ガスを生成すると考えられるので、分解時の安全を考慮して試

料量を約 0.2g とした。なお、試料は切断加工後、1M の硝酸に入れて、2 時間加熱洗浄し、乾燥させた後に粉砕した。最適な酸の組み合わせを検討するため、試料についてそれぞれの酸量を変えて分解を行い、分解の可否を調べた。分解温度は 240℃、乾燥器内時間を 24 時間とした。その結果を表 1 に示す。表 1 から、今回の分解に適した酸の組み合わせは、硫酸 10ml 以上 + 硝酸 5ml 以上 + フッ化水素酸 5ml 以上であることがわかる。また硝酸とフッ化水素酸が等量添加することで安定して全溶解できていることがわかる。次に分解させる最適な温度を求めるため、硫酸 10ml+フッ化水素酸 5ml+硝酸 5ml で行うことにした。その結果を表 2 に示す。表 2 より 240℃以上で完全に加圧酸分解できることがわかった。使用している PTFE 分解容器の耐熱温度を考慮すると、より温度が低い方が良いことから、240℃で行うこととした。

表2 炭化ケイ素粉末の加圧酸分解温度の影響

分解温度	溶解状態
235℃	未溶解物あり
240℃	全溶解
245℃	全溶解
250℃	全溶解 (容器フタやや変形)

表3 成形方法の異なる炭化ケイ素粉末中の不純物定量分析結果

	プレス成形体	鋳込み成形体	焼結体 (プレス成形)	焼結体 (鋳込み成形)
B	0.21%	0.19%	0.20%	0.19%
Mg	7ppm	4ppm	6ppm	4ppm
Ca	35ppm	98ppm	23ppm	65ppm
Cr	30ppm	22ppm	6ppm	4ppm
Fe	132ppm	113ppm	24ppm	26ppm
Co	2.7ppm	2.5ppm	2.6ppm	2.2ppm
Ni	32ppm	29ppm	9ppm	10ppm
Cu	2ppm	1.0ppm	0.7ppm	0.9ppm
Zn	6ppm	< 5ppm	< 5ppm	< 5ppm
Na	120ppm	171ppm	35ppm	30ppm
K	5ppm	37ppm	13ppm	11ppm
Al	297ppm	317ppm	182ppm	190ppm
V	33ppm	30ppm	30ppm	25ppm
Ti	211ppm	180ppm	210ppm	195ppm
Zr	25ppm	0.17%	30ppm	0.20%

3-2 成形方法が炭化ケイ素焼結体の不純物に与える影響

半導体用セラミックス部材については主にプレス成形、鋳込み成形、CIP 成形で行われている。そこでプレス成形及び鋳込み成形で作製し、焼成した炭化ケイ素焼結体を加圧酸分解してこれらに含まれる不純物を比較検討した。表3にそれぞれの成形方法で作製した成形体から得た焼結体を加圧酸分解し、ICP-AESにより定量分析した結果を示す。表3から定量分析した15元素のうち成形方法の違いで大きく異なる値を示したのはCaとZrであることがわかる。鋳込み成形で作製した焼結体はCaが約2倍、Zrは約65倍となっている。これは鋳込み成形に石膏型を使用したため、石膏に帰属するCaが成形体に不純物として混入したためと考えられる。Zrについては鋳込み成形用のスラリー調製時にジルコニアボールでボールミリングを3日程度行ったため、ジルコニアボールが摩耗して成形体中に混入したためと考えられる。それぞれの原因を特定するため、ジルコニアボールの代わりに鉄心入りナイロンボールを使用してス

ラリー調製を行い、成形体を作製した。また焼成前に鋳込み成形体の表面を1mm程度削った後焼成して焼結体を得た。得られた焼結体をこれまでと同様に加圧酸分解して定量分析した結果、Ca: 19ppm、Zr: 35ppmへと大きく低減したことから、成形時の石膏の影響、スラリー調製時のボールの影響であることを確認した。このことから半導体製造用周辺部材からの汚染を考慮しなければならないような部材については原料のみならず成形方法についても十分考慮することが必要であると考えられる。

4. まとめ

炭化ケイ素焼結体中の不純物定量のためPTFE製容器を用いる加圧酸分解条件について検討した。炭化ケイ素は硫酸10ml+フッ化水素酸5ml+硝酸5ml加え、240℃以上で24時間処理することで加圧酸分解できることがわかった。異なる成形方法で作製した焼結体を加圧酸分解した溶液をICP-AESにより分析した結果、鋳込み成形品についてはCa、Zr濃度が高くなった。これは石膏型

を使用して鋳込み成形したことからスラリー調製時にジルコニアボールを使用したことに起因していると考えられる。

【参考文献】

- 1) 石塚紀夫, 上蓑義則, 柘植明, 分析化学, 33, 576 (1984)
- 2) 石塚紀夫, 上蓑義則, 柘植明, 分析化学, 33, 486 (1984)
- 3) 松本護, 陶山容子, 日本分析化学会第 39 年会講演要旨集, p16 (1990)
- 4) 上蓑義則, 森川久, 柘植明, 中根清, 飯田康夫, 石塚紀夫, 分析化学, 41, T151 (1992)
- 5) JIS R 1616 (2007)

陶磁器の鋳込み成形技術のデジタル化とその応用 (第5報)

安達直己・伊藤正剛・加藤弘二

Digitization and Application of Slip Casting for Ceramics (V)

Naoki ADACHI, Sadataka ITO and Koji KATO

原料として並土を用い、分散剤に水ガラスを添加してスラリーを調製し、スラリー温度および鋳込み圧力を種々変化させて圧力鋳込み成形を行った。その結果、水ガラスを用いて調製したスラリーは、高分子分散剤を用いたスラリーと比較して粘度が高い傾向を示した。圧力鋳込み成形の結果、0.20 MPa の圧力条件下において良好な成形体を得ることができ、成形性および物性値に対する温度や圧力の影響は小さく、安定した成形が可能であることが示された。

1. 緒言

美濃焼業界では、これまで原料坏土、成形、加飾など、製造工程の各段階が分業化されてきた。しかし近年、職人の高齢化および後継者不足により、技術の継承や事業継続が困難となりつつある。これを受けて、一部の陶磁器メーカーでは成形工程などの内製化を進めている。

鋳込み成形を行う際のスラリーは、その調製方法や気温、湿度等の外的条件によって流動性が大きく変化するため、従来は経験則に基づいた管理が求められていた。こうした背景を踏まえ、本研究では、圧力鋳込みに適したスラリーの調製条件および鋳込み条件を明確化することで、鋳込み成形に新規参入するメーカーへの技術的指針を示すことを目的とする。

鋳込み成形を行う陶磁器メーカーでは、スラリーの分散安定を高めるために、分散剤として、水ガラス（ケイ酸ナトリウム）や高分子分散剤（ポリカルボン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムなど）を一般的に用いる。スラリー調製時に使用する分散剤において、水ガラスとポリカルボン酸ナトリウムでは異なる分散機構により、分散安定することが分かっている。水ガラスを添加した場合は、粘土から解離した Ca イオンや Fe イオンなどの吸着多価イオンは、水ガラスと反応し不溶性塩または錯塩を形成することで再吸着されないため、少量の分散剤でイオン交換が進行し分散が安定する¹⁾。さらに、粘土に吸着したアニオンが負の電荷を与えるため、静電反発作用による分散安定化が助長される。一方、ポリカルボン酸ナトリ

ウムを添加すると解離した高分子陰イオンが粘土に吸着し、保護コロイドを形成するため、粒子の電荷が増大し、静電反発作用にて分散する。

本研究では、分散剤として水ガラスを使用したスラリーの流動性および圧力鋳込み成形の挙動を検討した。さらに、これまでに報告²⁾した高分子分散剤（ポリカルボン酸ナトリウム）を使用したスラリーとの比較により、分散剤の違いが成形性や焼成体の物性に与える影響を明らかにした。

2. 実験方法

2-1 使用坏土およびスラリーの調製

一般的な飲食器の製造で用いられる並土（23号土、ヤマカ陶料株式会社製）を使用した。原料を50℃で乾燥した後、ジョークラッシャーにより粗粉碎し粉末化した。スラリーは、原料の固体濃度が78mass%となるように調製し、原料、水および分散剤（水ガラス：特1号珪酸ソーダ、富士化学株式会社製）をポリ容器に所定量投入し、ジルコニアボールを加えて24時間ボールミリングを行った。水ガラスの添加量は原料に対して0.5 mass%とした。

調製したスラリーの粘度は、B型粘度計（東京計器製造所製）を用いて測定した。また、比較対象として、一昨年度に使用した高分子分散剤であるポリカルボン酸ナトリウム（SN ディスパーサント5040、サンノブ株式会社製）で得られた結果²⁾と比較検討した。

2-2 圧力鑄込み装置および条件

圧力鑄込みは、スラリー温度の制御が可能な圧力鑄込み装置²⁾を用いた。この装置を用いて、種々の圧力にて鑄込み成形を行った。スラリー温度は季節変動を模擬し、5℃（冬季）、25℃（春季、秋季）、40℃（夏季）の3条件で設定した。また、成形圧力は、これまでの圧力鑄込み成形の試験結果を踏まえて、0.05MPa、0.10MPa、0.15MPa、0.20MPa、0.25MPaの5段階とした。小皿が一度に4枚成形できる石膏型を4段積み上げ、30分間鑄込み成形を行った。ただし、スラリー温度が5℃の場合は、一部条件において固化が不十分であったため、鑄込み時間を45分間に延長した。

2-3 作製した成形体・焼成体の評価

成形体は乾燥後に重量を測定し評価した。その後、電気炉で1270℃にて1時間焼成した。焼成体については、線収縮率、吸水率、見かけ密度、および3点曲げ強度を評価した。吸水率、見かけ密度はアルキメデス法により算出した。

3. 結果および考察

3-1 スラリー粘度

原料に並土を用い、固体濃度78 mass%のスラリーに対して0.5 mass%の水ガラスを分散剤として添加し、スラリーを調製した。各温度条件下で測定したスラリーの見かけ粘度の結果を図1に示す。5℃および25℃のスラリーと比較して、40℃におけるスラリーは見かけ粘度が高く、温度上昇に伴い粘度が増加する傾向が確認された。

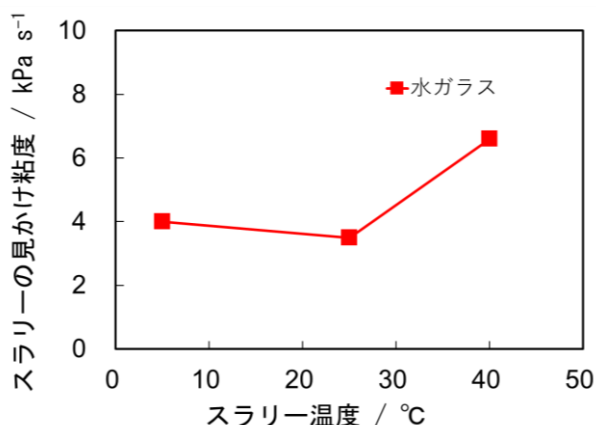


図1 各温度で調製したスラリーの粘度

3-2 圧力鑄込み試験

水ガラスを分散剤として用いたスラリーに対して、温度および圧力条件を変化させ、圧力鑄込み成形を行った。その結果、スラリー温度が25℃の場合には、すべての圧力条件において良好な成形体を得ることができた。

一方、スラリー温度が40℃の条件下では、0.05 MPaの圧力において下部1段目および2段目の成形体が形成されず、成形不良が生じた。それ以外の圧力条件では良好な成形が可能であった。

また、スラリー温度が5℃の条件では、0.05～0.15 MPaにおいて、30分間の鑄込み時間では十分に固化せず、取り扱いが困難であった。しかし、鑄込み時間を45分間に延長することで、良好に固化した成形体を得られた。

3-3 成形体および焼成体の物性評価

得られた成形体の平均乾燥重量を図2に示す。成形体の形状を一定にしているため、乾燥重量の低下は成形密度の低下を意味する。全体的に、0.05 MPa および 0.10 MPa の低圧条件では乾燥重量が小さく、特にスラリー温度5℃では顕著な傾向が見られた。これは、固化に時間を要することで、成形密度が上がりにくかったことに起因すると考えられる。

これらの成形体を1270℃で1時間、酸化雰囲気中で焼成した。焼成後の各サンプルの線収縮率を図3に示す。スラリー温度5℃かつ圧力0.05 MPaの条件では、収縮率が12.7%と他条件に比して高かった。これは成形密度が低いため、焼成収縮が

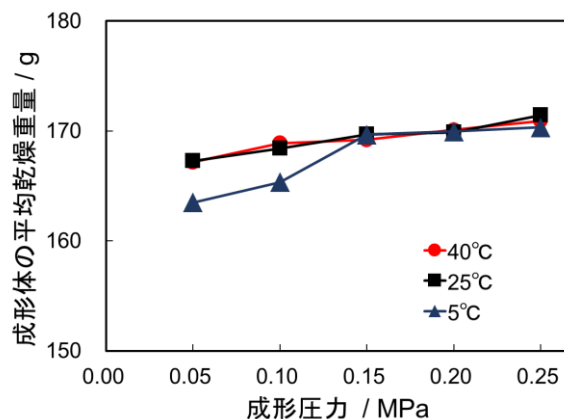


図2 各条件で試作した成形体の平均乾燥重量

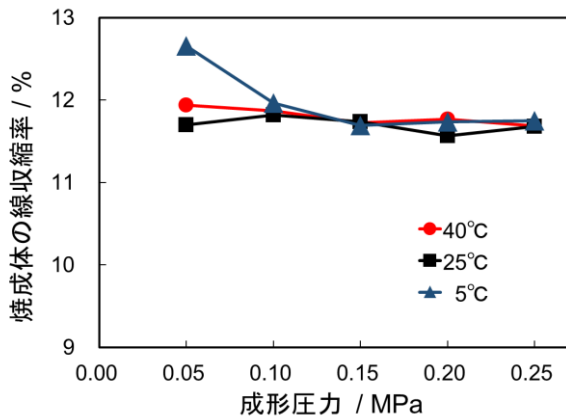


図3 各条件で試作した焼成体の線収縮率

大きくなったと考えられる。

次に、吸水率の測定結果を図4、見かけ密度の結果を図5に示す。スラリー温度が25°Cおよび40°Cの条件では、全ての圧力範囲において吸水はほとんど見られなかった。一方、5°Cの条件では、成形圧力の上昇に伴い吸水率は低下し、見かけ密度は上昇する傾向が見られた。

以上より、冬季のような低温条件下において安定した成形体を得るためには、0.15 MPa以上の圧力で鋳込みを行うことが必要であると判断される。

焼成体の曲げ強度の測定結果を図6に示す。成形圧力が0.05 MPaの条件では、全てのスラリー温度において曲げ強度が低く、低圧成形における強度低下が確認された。

3-4 高分子分散剤と水ガラスの比較

スラリー調製初期において、容器内で発生する坯土の凝集体をそのままにしてボールミル処理を行った場合、水ガラスを分散剤としたスラリーでは、自然と解砕され、均一なスラリーが得られることが多かった。一方、SN ディスパーサント 5040 を用いた場合は、凝集体が経時的に球状に成長し、最大でソフトボール大の塊となることがあり、均質なスラリーの調製が困難であった²⁾。そのため、SN ディスパーサント 5040 を用いる際には、調製初期段階で発生する凝集体を早期に解砕する必要がある。

見かけ粘度に関しては、水ガラスを使用したスラリーの方が、SN ディスパーサント 5040 を使用した場合よりも高い値を示した。

SN ディスパーサント 5040 を用いたスラリーは、

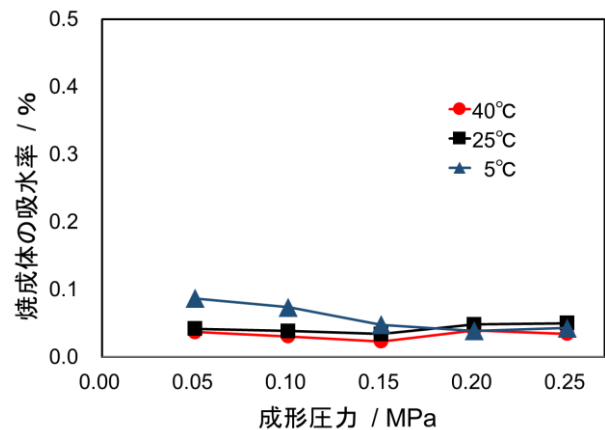


図4 各条件で試作した焼成体の吸水率

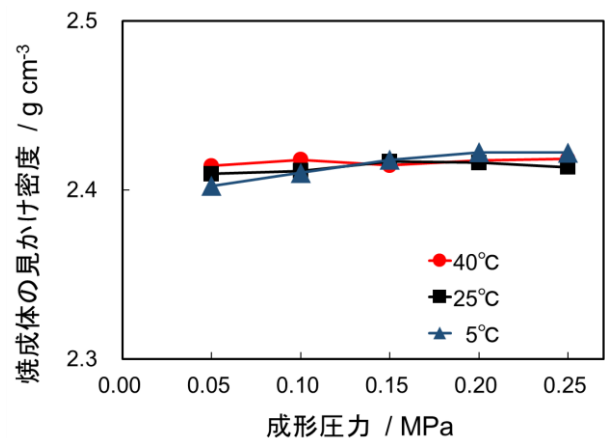


図5 各条件で試作した焼成体の見かけ密度

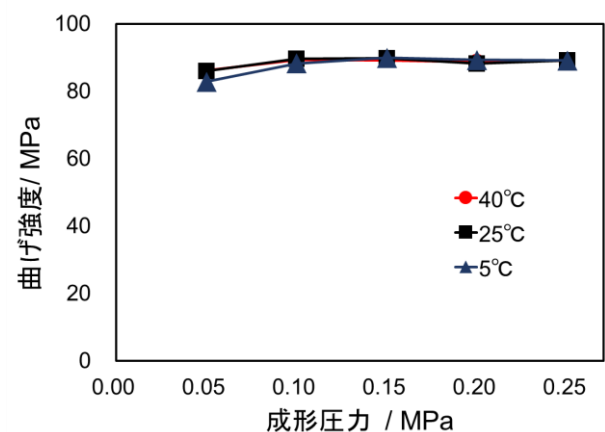


図6 各条件で試作した焼成体の曲げ強度

条件によっては良好な鋳込み成形が可能であるが、吸水率および見かけ密度に大きなばらつきが生じ、空孔の発生などの問題が見られた。また、スラリー

一温度によって最適な圧力条件が異なり、安定性に欠ける傾向があった²⁾。

これに対し、水ガラスを用いたスラリーでは、0.20 MPa の圧力で鑄込みを行えば、スラリー温度の影響をほとんど受けず、均質な成形体および焼成体を得ることが可能であった。さらに、脱型時の離型性に優れ、取り扱い性も良好であった。

4. まとめ

本研究では、原料に並土を用い、分散剤として水ガラスを使用したスラリーを調製し、スラリー温度および鑄込み圧力を種々変化させて圧力鑄込み成形を実施した。また、水ガラスと高分子分散剤 (SN ディスパーサント 5040) によるスラリー調製と成形性の比較検討も行った。

その結果、水ガラスを用いたスラリーは、SN

ディスパーサント 5040 を用いたものに比べて粘度が高く、また温度の上昇とともに粘度も増加する傾向を示した。

圧力鑄込み成形においては、水ガラスを使用したスラリーは 0.20 MPa の圧力条件で安定して良好な成形体を得ることができ、高分子分散剤使用時に比べて、温度や圧力変動による物性への影響が小さく、より安定した成形が可能であることが示された。

【参考文献】

- 1) 渡辺信彦, 「粘土の分散」, 粘土科学, pp.72-74 (1981)
- 2) 安達直己ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.6-9 (2023)

SiC 棚板のスリットが熱応力に与える効果

シミュレーションを活用したセラミックスの設計・評価技術に関する研究 (第3報)

立石賢司・伊藤正剛

Effect of Slits on Thermal Stress in SiC Setter

Kenji TATEISHI and Sadataka ITO

焼成に使用する SiC 棚板について、加熱、冷却シミュレーションを行った。加熱シミュレーションにおいて、スリットのない棚板の中央部には比較的大きな引張応力が発生することがわかった。また、この引張応力はスリットにより軽減されることが分かった。冷却シミュレーションにおいても、スリットのない棚板には各辺の中央部に比較的大きな引張応力が発生するが、スリットによってこの引張応力は軽減されることが分かった。スリットのない棚板の実際の割れ方とシミュレーションの結果はよく一致しており、棚板におけるスリットの効果がシミュレーションから確認された。

1. 緒 言

現在の陶磁器業界における製品開発では、設計、試作、評価を繰り返しながら最終製品となるが、評価結果を踏まえた再設計は、経験的試行錯誤によって行われていることが多い。設計に CAD を用いれば、シミュレーションソフトと容易に連携できるため、予めシミュレーションによる科学的根拠に基づいた評価と再設計をパソコン上で繰り返した後、試作を開始することができ、これにより開発時間の短縮や製品性能の向上が期待できる。しかし陶磁器業界において、CAD やシミュレーション技術を活用した設計・評価はほとんど行われていない。そこで、これまで、CAD やシミュレーション技術を活用した陶磁器製品や窯道具の設計・評価技術について検討してきた。特に、どのようなことに活用できるのか、解析事例を増やしながら検討を進め、これまでマグカップのハンドル引張試験における破壊挙動¹⁾やハンドルの強度²⁾について検討してきた。本年度は陶磁器の焼成に使用する棚板について検討した。

棚板には、焼成中の温度差に起因する割れを防ぐ目的でスリットが施されている(図1)。スリットが無い棚板の場合、図2に示すように、棚板の辺の中央部からクラックが発生する場合がある。そこで本年度は、加熱および冷却過程において棚板に発生する熱応力を解析し、スリットの効果に

ついてシミュレーションを用いて検証した。

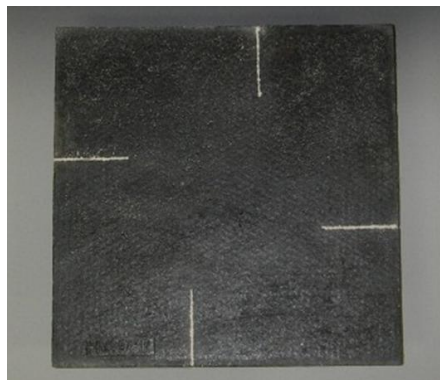


図1 棚板のスリット

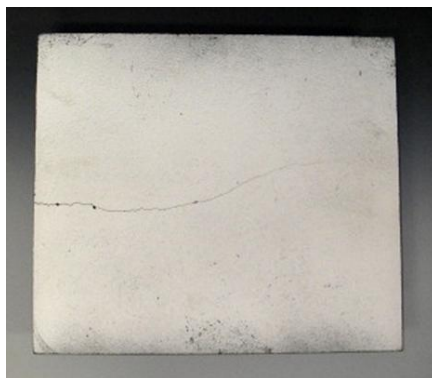


図2 棚板の割れ方

表1 シミュレーションに使用したパラメーター

	密度 (kg/m ³)	比熱 (J)	熱伝導率 (W/m・K)	弾性係数 (N/mm ²)	ポアソン比	熱膨張率 (/K)
SiC	3150	700	190	430000	0.16	4.4×10^{-6}
ムライト	2800	750	5	75000	0.25	5.0×10^{-6}

2. 実験方法

CAD ソフトは Dassault systems の Solidworks、シミュレーションには Solidworks simulation Premium および Solidworks Flow simulation を使用した。加熱のシミュレーションで仮定したモデルを図3に示す。断熱材で囲まれた空間に SiC 棚板 (400×350×10mm)、ムライト支柱、1600℃のヒーター、電気炉の蓋を想定し断熱材の正面に 1mm 幅の隙間を設置した。ムライト支柱の底面を固定し、棚板が複数積まれている事を想定して、SiC 棚板上面の四隅には 100N の荷重を加えた。初期温度 20℃から空気による対流とヒーターからの輻射による棚板の加熱の様子をシミュレーションした。またシミュレーションで得られた5分後の温度分布を用いて、SiC 棚板に発生する熱応力解析を行った。

冷却のシミュレーションについては、SiC 棚板およびムライト支柱が 1300℃の状態に 20℃の空气中に置かれたモデルを仮定した。使用したパラメーターを表1に示す。

加熱、冷却ともに棚板のスリットの効果を検証するため、スリットありとスリットなしの棚板を用いた。

3. 結果及び考察

本研究で用いた加熱、冷却シミュレーションモ

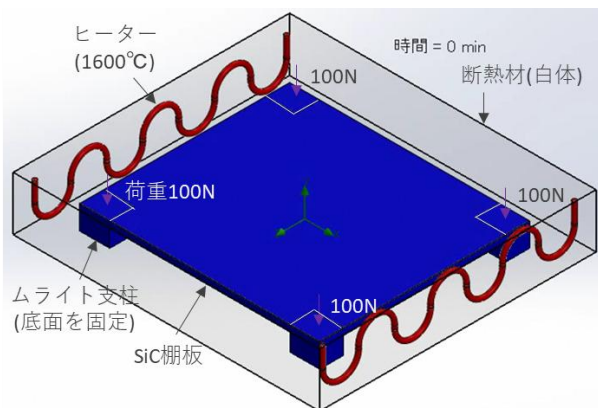


図3 加熱シミュレーションモデル

デルは共に、パソコンの性能や計算時間を考慮し、単純化したモデルを使用した。また、実際の焼成工程における加熱、冷却に比べて非常に速く急加熱、急冷却させた。従って得られた温度分布や応力分布は定量的でなく、定性的であるため、結果及び考察は相対的な比較により行った。

3-1 加熱シミュレーション

図4にスリットなしのSiC棚板の加熱5分後の温度分布を示す。図4からSiC棚板はヒーターに近い部分の温度が高く、中心に近づくに従って温度が低くなっていることが分かる。この温度分布がSiC棚板に発生した場合にどのような熱応力が発生するかをシミュレーションした結果を図5に示す。スリットなしの場合、SiC棚板には棚板中心部分に比較的大きな引張応力が発生することが分かった。

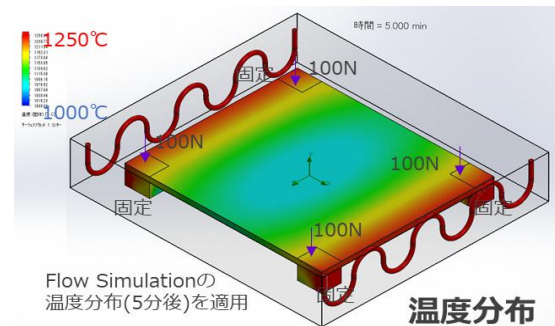


図4 加熱シミュレーションにおけるスリットなしのSiC棚板の温度分布

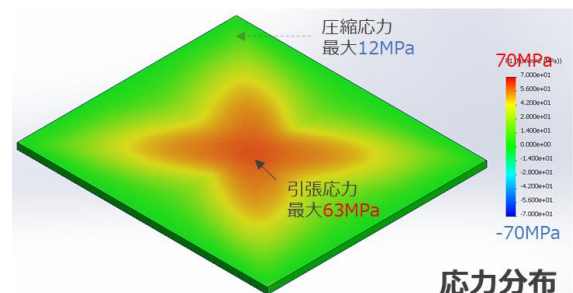


図5 加熱シミュレーションにおけるスリットなしのSiC棚板に発生する応力分布

図6にスリットありのSiC棚板の5分後の温度分布を示す。図4との比較で分かるように、スリットの有無による温度分布に大きな差はなかった。一方、図7のSiC棚板に発生する応力分布はスリットの有無により大きく異なっていた。スリットなしの場合に発生していた棚板中央部の引張応力は、スリットにより大きく軽減することが分かった。またスリット先端部分には圧縮応力が発生しているが、セラミックスは一般に圧縮応力に強く、引張応力に弱いので、加熱時の割れはスリットにより改善するものと考えられる。

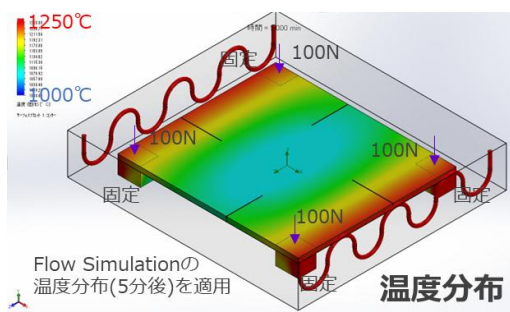


図6 加熱シミュレーションにおけるスリットありのSiC棚板の温度分布

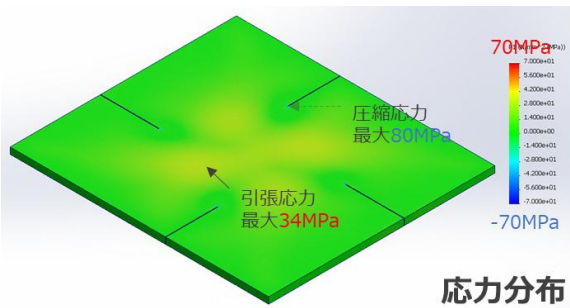


図7 加熱シミュレーションにおけるスリットありのSiC棚板に発生する応力分布

3-2 冷却シミュレーション

図8に冷却シミュレーションにおけるスリットなしのSiC棚板の冷却5分後の温度分布を示す。図8からSiC棚板の冷却は中央部の温度が高く、棚板の辺部の温度が相対的に低いことが分かる。この温度分布がSiC棚板に発生した場合にどのような熱応力が発生するかをシミュレーションした結果を図9に示す。スリットなしの場合、冷却過程においてSiC棚板の各辺の中央部に引張応力が

発生しており、これは実際の割れ方(図2)を良く再現している。従って、冷却過程で発生する実際の割れ方をシミュレーションで説明できると考えられる。

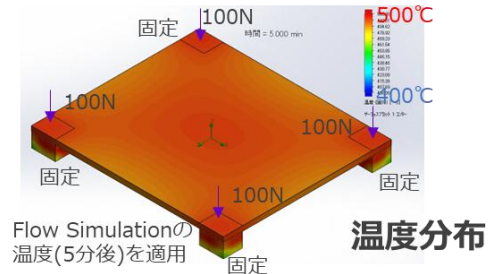


図8 冷却シミュレーションにおけるスリットなしのSiC棚板の温度分布

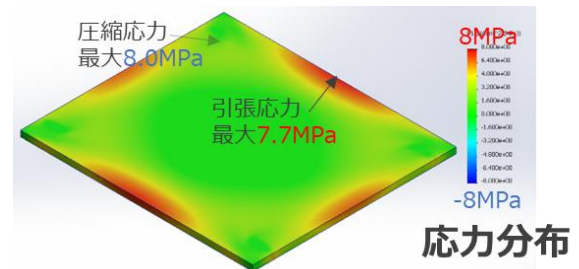


図9 冷却シミュレーションにおけるスリットなしのSiC棚板に発生する応力分布

図10および図11にスリットありのSiC棚板の冷却5分後の温度分布および応力分布を示す。スリットありの場合には、スリットなしで発生していた各辺の中央部の引張応力が軽減されている。従って、冷却時の割れはスリットにより改善するものと考えられる。

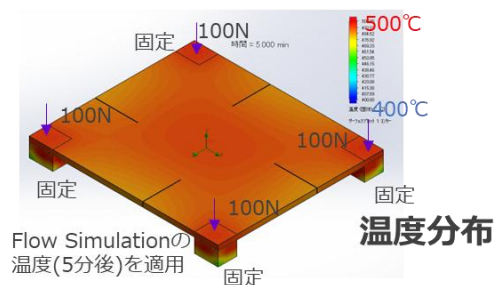


図10 冷却シミュレーションにおけるスリットありのSiC棚板の温度分布

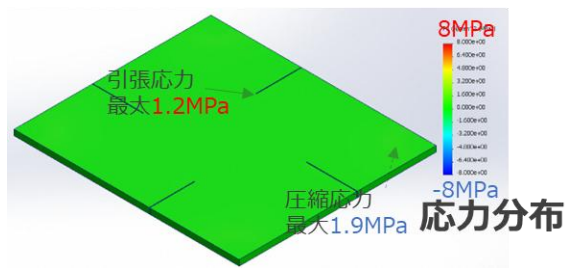


図11 冷却シミュレーションにおけるスリットありのSiC棚板に発生する応力分布

4. まとめ

本年度は、加熱および冷却過程において棚板に発生する熱応力や、スリットの効果についてシミュレーションにより検証した。シミュレーションからは加熱過程においては棚板の中央部に比較的大きな引張応力が発生し、冷却過程においては棚

板の各辺の中央部に引張応力が発生し、これらの結果は実際の棚板の割れ方とよく一致していた。また、棚板にスリットを入れることで、加熱、冷却過程ともに引張応力は軽減され、焼成工程における棚板の割れは、スリットによって軽減されることがシミュレーションからも説明できた。

【謝 辞】

本研究において、棚板の割れ方についての資料をご提供くださいました（株）大幸セラミックに謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 林亜希美ら，岐阜県セラミックス研究所研究報告，pp. 10-12 (2023)
- 2) 立石賢司ら，岐阜県セラミックス研究所研究報告，pp. 8-10 (2024)

タイル製品の外観検査自動化に対する 判定精度向上に向けた取り組み (第2報)

岩田靖三・小稲彩人

Improvement of Accuracy for Automation of the Visual Inspection for Tile Products (II)

Seizo IWATA and Ayato KOINE

昨年度までの研究において、深層学習により作成した OK/NG 分類モデルを用いたタイル製品外観検査について評価し、更に判定精度を向上させる取り組みを実施した。本年度は、昨年度までの実施結果で問題となった実行速度の向上を目指した。また、これまでの分類モデルでなく異常検知モデルを用いて OK/NG 判定を試みた。その結果、実行速度は約 10 秒から約 3 秒まで短縮することができ、判定にかかる速度を改善することに成功した。しかし、異常検知モデルについては良好な学習結果を得ることはできなかった。

1. 緒 言

タイル製品の製造工程において、最終段階で実施される製品の品質管理の 1 つには、人の目による外観検査がある。長時間稼働している生産ライン環境下において、人が行う外観検査は、1 人が付きっきりで集中して行うのは負荷が大きい。このため通常は数人で交代して行うことになるが、判断には個人差が伴うことから品質基準にばらつきが生じることが考えられる。更に、長時間労働による疲労に起因して注意力が低下してくると、欠点を見落とす可能性もある。これを改善すべく本研究では、図 1 に示すような、ライン上の製品を、人の目に代わってカメラで撮影した画像を用い、画像中の製品の欠点をコンピューターで判断するシステムを検討した。本システムで、良品である OK 製品と不良品である NG 製品を自動的に見つけ出すことにより、生産コストの削減や欠点

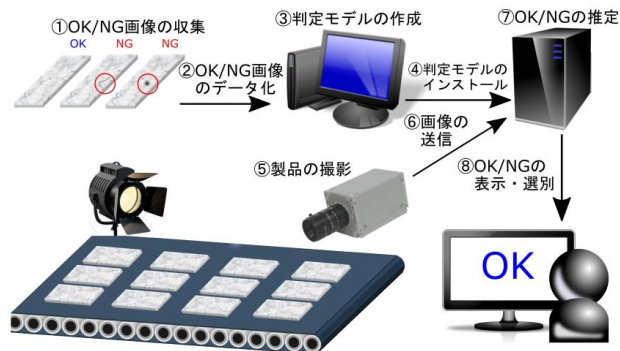


図 1 研究概要

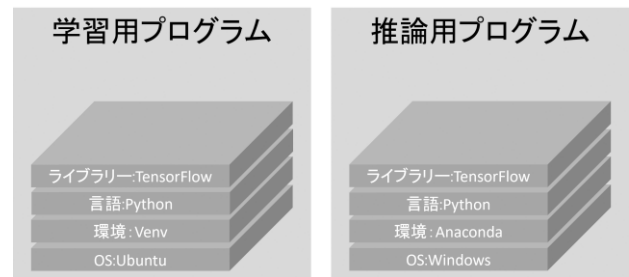


図 2 これまでの開発環境

の見落としを低減するシステムを提案する。

2. 実験方法

2-1 実行速度の向上

これまで実施してきた、OK/NG 分類モデル¹⁾を用いたタイル製品外観検査については、判定精度を向上させることに成功したが、タイル 1 枚あたりの判定時間に約 10 秒費やしており、実際のライン上での判定手段として用いるには時間がかかり過ぎていた²⁻⁵⁾。そこで分類モデルの実行速度の向上を試みることにした。

これまで、学習用と推論用のプログラムコードの作成において、図 2 に示すように深層学習用ライブラリーである TensorFlow を用いて実装していた。その上で、推論速度向上のために、TensorFlow に加えて、推論速度向上用ライブラリーである TensorRT を用いることを計画した(図3)。しかし、推論用マシンで用いている TensorFlow と

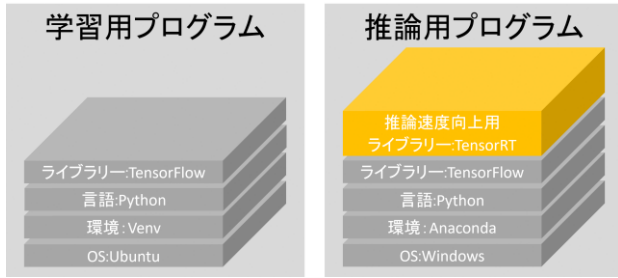


図3 提案した開発環境

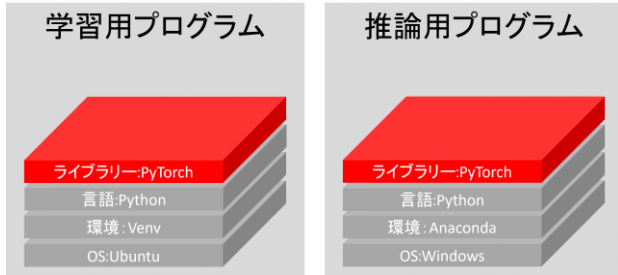


図4 最終的な開発環境

バージョンの互換性が合わず、実装が困難であることが判明した。そこで、図4の様に TensorFlow の代わりに、深層学習用ライブラリーである Pytorch へ切り替えることとし、学習用と推論用のプログラムコードを移植して、更に推論用のプログラムコードについて GPU を用いたコードに書き換えた。

2-2 異常検知モデルでの学習

昨年度まで、OK/NG 判定を実施するにあたり、分類モデルである CNN を用いていたが、異常検知モデルである Deep SVDD とそれを更に改善したモデルである Deep SAD を用いて学習を行った。

3. 結果及び考察

3-1 実行速度の向上

プログラムコードを書き換えて推論用コードを実行した結果、これまでに約 10 秒費やしていた実行時間が約 3 秒まで短縮し、判定速度を改善することに成功した。

3-2 異常検知モデルでの学習

異常検知モデルを用いて学習を実施した場合、データの分布として図5のようになることが理想的である。このように正常データ分布と異常データ分布を分離できれば、閾値を設定することにより、容易に判定が実行できるからである。

今回の Deep SVDD と Deep SAD を用いた学習による異常検知結果をそれぞれ図6と図7に示す。

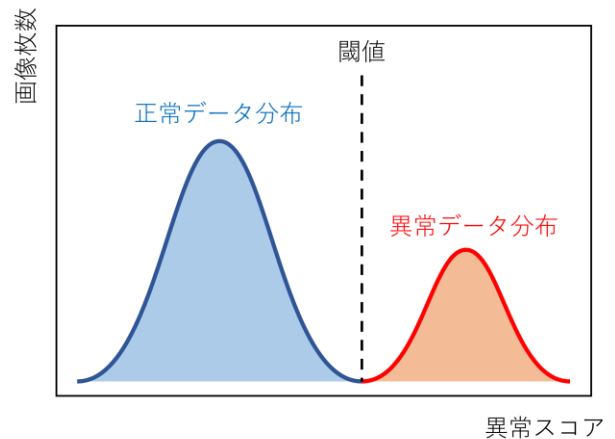


図5 異常検知モデルにおけるデータの理想的分布

図6からは正常データの山と異常データの山を分離できていないため、正常データと異常データの区別ができない。

図7からは正常データの山と異常データの山を一見分離できているようにも見受けられるが、正常データと異常データの山の頂点が同じ異常スコア部分にあるため、正常データと異常データの区別ができていないとは言い難い。

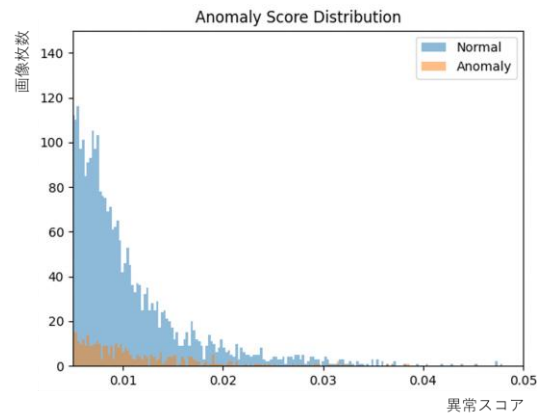


図6 Deep SVDD による異常検知結果

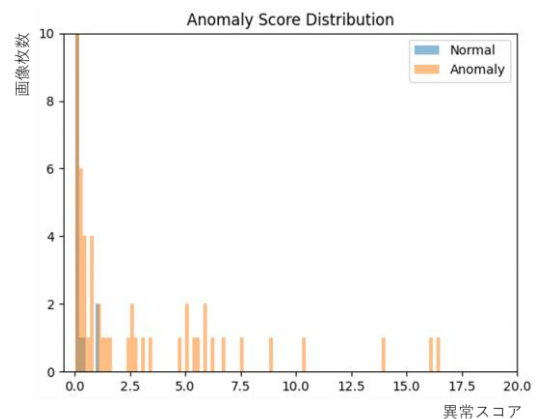


図7 Deep SAD による異常検知結果

4. まとめ

OK/NG の画像判定速度を向上させるために、学習用と推論用のプログラムコードを書き換えた。

その結果、約 10 秒費やしていた実行時間が約 3 秒まで短縮し、判定時間を改善することに成功した。しかし、OK/NG 判定について異常検知モデルを用いて学習を実施したが、正常データの山と異常データの山を分離することができず、良好な学習結果を得ることはできなかった。

【謝 辞】

本研究に使用したタイルをご提供してくださいました(株)谷口製陶所に謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 人工知能学会監修, 神畠敏弘編:「深層学習」(近代科学社)
- 2) 岩田靖三ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.5-8 (2021)
- 3) 岩田靖三ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.12-14 (2022)
- 4) 岩田靖三ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.23-26 (2023)
- 5) 岩田靖三ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.11-13 (2024)

陶磁器製造における異物検査システムの開発 (第3報)

足立良富・加藤弘二

Development of Contamination Inspection System in Pottery Production (III)

Yoshitomi ADACHI and Koji KATO

陶磁器製品の不良原因となる金属異物について、その検知を行うシステムの開発を目指し、金属検出機による微小金属片の検出性能について評価した。素焼きサンプルに金属片を固定し、コンベアベルト面上で測定した際の検出性能を開口部中心での測定と比較したところ、開口部に正対した試料について検出感度の上昇が見られた。一方で、開口部に対して横向きの試料の検出感度は低下する傾向にあった。金属微小片を用いて、異物による不良の再現を行ったところ、金属種によっては0.1mm角でも判別可能な変色が発生し、不良原因となることが明らかとなった。

1. 緒言

陶磁器・タイル業界では、製造工程の分業や、マニュアル化、機械化等により、生産効率を高めている。しかし、天然原料を使用し、多数の製造工程を、比較的開放的な環境で行うため、一定量の不良品の発生は避けられない。

不良品検査は、本焼成後の熟練者による目視検査に頼っているのが現状である。また、本焼成は1200～1300℃まで加熱するため、工程中で最も消費エネルギーが大きく、製造コストを要する。このことから、人員コストと製造コストの低減に繋がる「本焼成前に不良品を検知する」有効な検査方法が求められている。

製品不良には、原料や工程の見直しで改善できるものと、異物の混入・付着など偶発的に発生し、改善の難しいものがある。異物による不良の多くは、製品表面に黒点等の着色として現れ、「鉄粉」と総称される。多くは金属粒子由来の発色が原因であるが、透明釉では内部の異物由来の着色も視認できてしまうため、異物は必ずしも製品表面にあるわけではない。表面にあったとしても焼成前の半製品は有色であるため、目視で検査することは困難である。そのため、不良原因となる金属異物を焼成前に検知するシステムが期待される。

昨年度の研究では、食品などの生産ライン等に導入されている金属検出機を用いて、陶磁器製造への有効性について調査し、その検出特性や性能について評価を行った¹⁾。検出感度の最も低くな

る開口部中心で性能試験を行った結果、金属種により小片でも検知することが可能であるが、金属片の向きやサイズにより感度が大きく異なることを明らかにした。本年度は、より検出装置に近く、感度が高いと想定されるコンベアベルト上での性能評価を行った。

また、一昨年度に実施した微小金属異物による不良の再現について、さらに微小な金属片を用いた試験片の作製を行い、不良再現ライブラリーを拡張した²⁾。

2. 実験方法

2-1 金属検出機による検出性能評価

金属検出機として、アンリツ株式会社製 M6-hを用いた。測定に際しては、事前に無加工の素焼きサンプルを標準試料として、検出感度の自動調整を行った。試料の通過位置について、昨年度の実験では最も検出感度が低いことが知られている開口部中心で行ったが、本年度は検出器に近く、より高感度な検出が見込まれるコンベアベルト上で実験を行った(図1)^{1,3)}。

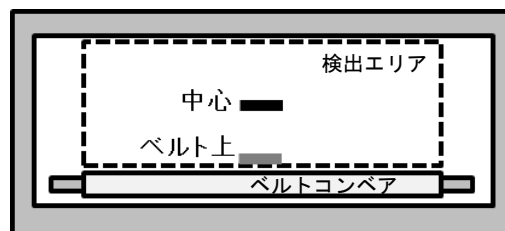


図1. 金属検出機内の試料通過位置

異物として純鉄、SUS304、SUS430、酸化鉄(III)の4種類を用いた。酸化鉄以外の金属小片は、実体顕微鏡下で0.1mm厚の板から1.5、1.0、0.5mm角に、0.01mm厚の箔から1.5mm角に切り出した。平板状の素焼きサンプル中央に深さ約2mmの穴を作り、切断加工した微小金属片をサンプルと平行、および垂直になるようPVC糊にて貼り付けた。酸化鉄(III)は粉体のため、金属片とおおよそ同量を精密ピンセットで摘み入れた。この試料を用いて、金属片の平面が「①コンベアベルトと平行」「②開口部に正対」「③開口部に対して横向き」となるよう、コンベアベルト上にて通過させ、測定を行った。測定は10回行い、その中の最大値を結果として採用した。

2-2 不良再現ライブラリーの作成

異物として混入・付着が想定される金属として、純鉄、SUS304、SUS430、酸化鉄(III)、アルミニウム、真鍮を用いた。純鉄、SUS304、SUS430は、0.01mm厚箔より、アルミニウム、真鍮は0.1mm厚板より、一辺約0.25mmおよび約0.1mmの金属片を切り出し、異物モデルとした。酸化鉄(III)は、金属片と同量を精密ピンセットにて摘み入れた。

素焼きサンプルは、丸石窯業原料株式会社の白素地C（並素地）を用いて作製し、石灰系透明釉を施釉した。素地表面および釉中に異物が混入することを想定し、素地表面まで一部釉を除き、金属片をPVC糊にて貼り付けた後、同釉薬により埋め直した。また、釉表面の異物付着を想定し、釉表面にPVC糊にて金属片を貼り付けた。焼成は、1250℃の酸化焼成と、1300℃の還元焼成を行った。

焼成による金属片への影響は、株式会社キーエンスのレーザー顕微鏡VK-X1100を用いて観察を行った。

3. 結果及び考察

3-1 金属検出機による検出性能評価

金属片を固定した試料を、コンベアベルト上を通過させ、開口部中心と比較した検出性能を調べた。その結果を表1に示す。

純鉄に関して、おおむね測定値は高くなっていたが、②正対と③横向の0.5mm角は下がっていた。SUS304については一部高い値を示した試料もあ

表1. コンベアベルト上での金属片検出実験

金属片	サイズ(mm)	①平行	②正対	③横向
対照(素焼き)		97	97	93
純鉄	1.5	9999	2063	8035
	1.0	3229	665	2714
	0.5	487	93	136
	1.5(箔)	853	451	428
SUS304	1.5	552	622	187
	1.0	201	222	156
	0.5	148	102	106
	1.5(箔)	171	103	118
SUS430	1.5	2092	1479	1348
	1.0	693	275	484
	0.5	265	103	177
	1.5(箔)	930	343	640
酸化鉄(III) (粉末)	1.5	122	96	93
	1.0	105	106	103
	0.5	124	89	90

※検出レベル

ったが、開口部中心でも低かった③横向の測定値はさらに下がる傾向にあった。SUS430は、②正対に感度の上昇が見られたが、③横向の0.5mm角は低下した。酸化鉄(III)については、開口部中心と同様に、コンベアベルト上でも測定値は低いままで、検出には至らなかった¹⁾。

全体の傾向として、サイズの大きい金属片など開口部中心でも高い値で検出されていた試料は、より高い値を示し、検出機の近くを通した効果が表れていたが、一方で0.5mm角など小さい金属片に測定値が低下した。これは、感度調整に用いる素焼きサンプルが、一定の磁性を有しており、バックグラウンドが高くなるため有意な差が認められなかったためと推測される。

3-2 不良再現ライブラリー

素地表面および釉表面に微小金属片を貼り付けて焼成し、金属片部分をレーザー顕微鏡にて観察した結果を図2～7に示す。

純鉄は、0.1mm角でも酸化焼成により小さな黒点として残った。一方、還元焼成では釉中に溶解し明確な黒点ではなかったが、釉が茶色を呈しており、目視で判別可能であった（図2）。

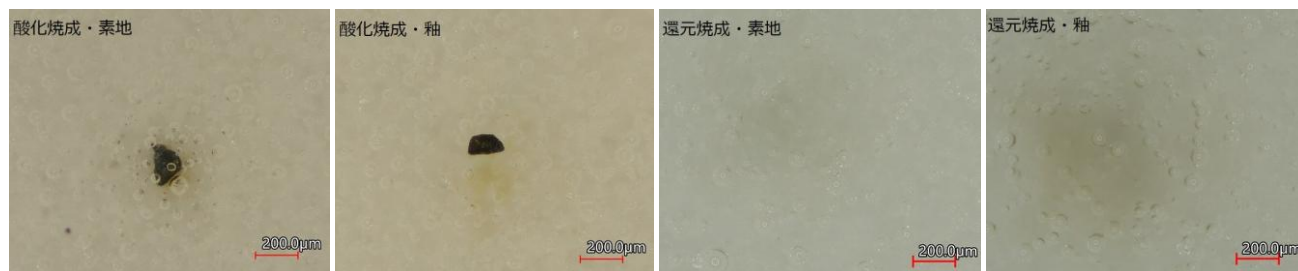


図 2. 純鉄 (0.1mm 角)

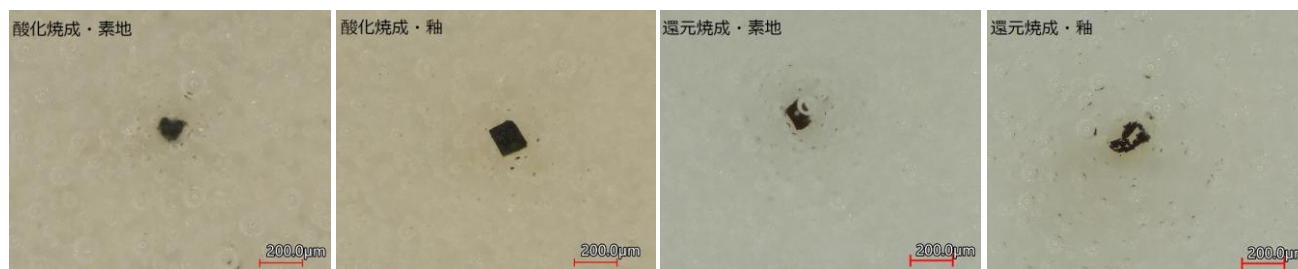


図 3. SUS304 (0.1mm 角)

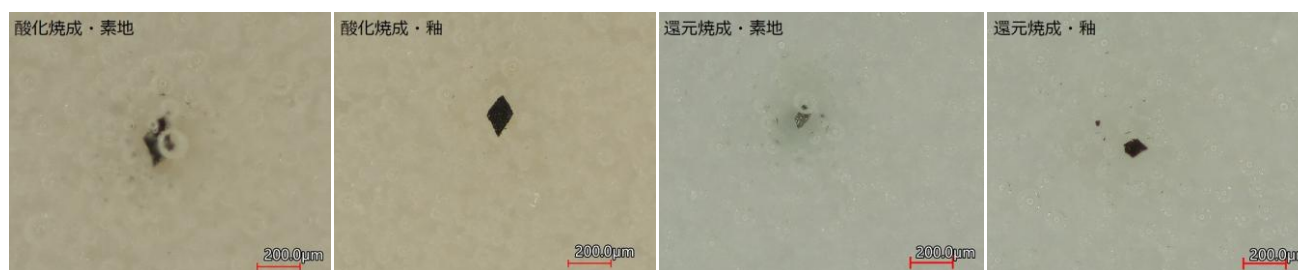


図 4. SUS430 (0.1mm 角)

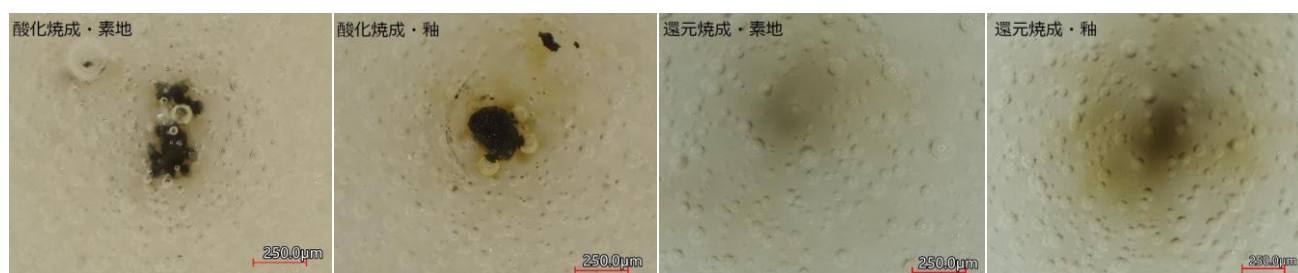


図 5. 酸化鉄(III) (0.25mm 角相当量)

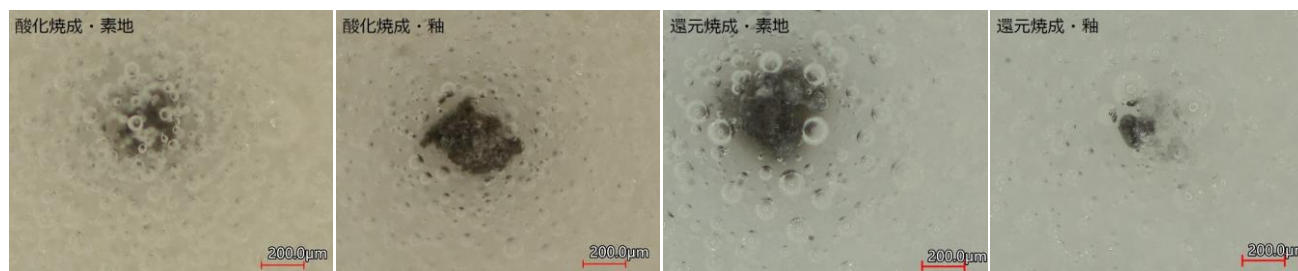


図 6. アルミニウム (0.1mm 角)

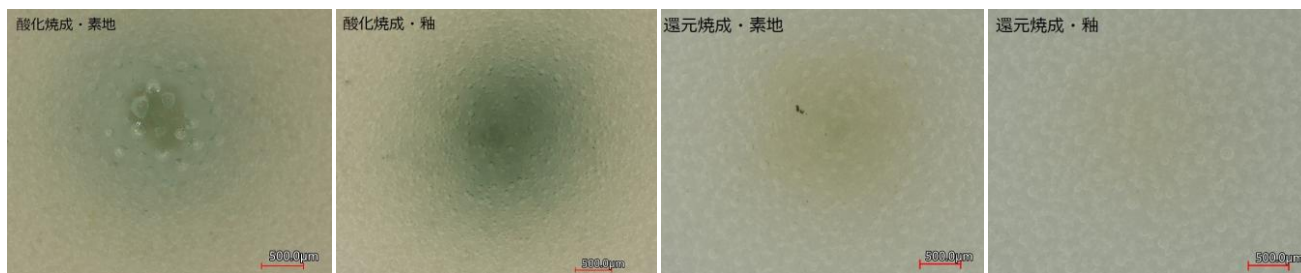


図 7. 真鍮 (0.25mm 角)

SUS304 および SUS430 は、一部分解は見られるが、溶解することなく、黒点として残っていた (図 3 および図 4)。酸化鉄(III)の 0.1mm 角相当量では、釉中に溶解し、痕跡も見られなかったが、0.25mm 角相当量では黒色化、もしくは溶解しても釉の着色として判別可能であった (図 5)。アルミニウムは、暗灰色を呈した上、形状も元の金属片サイズから肥大していた (図 6)。真鍮は溶解により、金属片として残ることは無かったが、0.25mm 角では酸化焼成は青緑色、還元焼成は黄色に釉が着色しており、不良と判別できる痕跡が見られた (図 7)。これらの結果より、0.1mm 角の極微小な金属片であっても、黒点や釉の着色として残り、不良原因となり得ることが分かった。

4. まとめ

陶磁器製品の不良原因となる金属異物について、その検知を行うシステムの開発を目指し、金属検出機による微小金属片の検出性能について評価し

た。素焼きサンプルに金属片を固定し、コンベアベルト面上で測定した際の検出性能を開口部中心での測定と比較したところ、開口部に正対した試料について検出感度の上昇が見られた。一方で、開口部に対して横向きを試料の検出感度は低下する傾向にあった。

金属微小片を用いて、異物による不良の再現を行ったところ、金属種によっては 0.1mm 角でも判別可能な変色が発生し、不良原因となることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) 足立良富ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.33-35 (2023)
- 2) 足立良富ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.1-2 (2024)
- 3) 金井貴志, アンリツテクニカル No.89 Mar., pp.44-52 (2014)

陶磁器・タイル製造時におけるCO₂排出量評価

加藤弘二・伊藤正剛

Method for Evaluation of CO₂ Emissions in Pottery and Tile Product

Koji KATO and Sadataka ITO

食器製造企業 3 社、タイル製造企業 1 社の協力のもとに、陶磁器及びタイル製造におけるエネルギー使用量を測定し、製造工程ごとに製品重量当たりのCO₂排出量を評価した。その結果、製造する品目や窯の種別が異なっても、CO₂排出量に大きな差はなかった。また、製造工程ごとのCO₂排出量では、焼成工程が最も多く、全体の約 8 割から 9 割を占めた。

1. 緒 言

我が国は、2020 年に国の温室効果ガスの排出を 2050 年までに実質ゼロとするいわゆるカーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すことを表明している。また、岐阜県でも、2021 年に「地球温暖化防止・気候変動適応計画～脱炭素社会ぎふの実現と気候変動への適応～」を策定し、温室効果ガス排出削減等に関する対策・施策を進めている。

環境省が 2021 年に公表した「産業部門からのエネルギー起源CO₂排出量の業種別内訳」によると、総排出量 3 億 7300 万トンのうち、窯業・土石製品製造業は 2750 万トン (7%) を占めている¹⁾。また、岐阜県が公表した同様の調査報告書によると、2020 年は産業部門排出量 477 万トンのうち、窯業・土石製品製造業が 115 万トン (24%) を占めている²⁾。

県内の陶磁器・タイル業界では、CO₂排出量について、大手小売店などから陶磁器商社を通じて製造企業への問い合わせが多くあるが、自社のCO₂排出量を把握している企業は少ない。製造企業では排出量が算出できる人員が限られており、また、専門家への委託には多額の費用が必要であるため、当研究所に対する排出量評価の要望が多い。

そこで本研究では、食器製造企業 3 社及びタイル製造企業 1 社の協力を得て、製造工程ごとのCO₂排出量を評価した。

2. 調査方法

調査した食器製造企業は、トンネル窯で還元焼成している 2 社とシャトル窯で還元焼成している 1 社である。またタイル製造企業 1 社は、トンネル窯で還元焼成している。温室効果ガス排出量は、「排出量＝活動量（生産量、エネルギー使用量など）×排出係数（排出原単位）」で求められる。生産量は、各社が購入する坯土量及び不良品率を考慮して算定した。エネルギー使用量については、各製造工程で必要な電気、水、ガス使用量を測定した。電気については、土練り、成形・乾燥、下絵、施釉、検品工程で使用する機械の電流値を測定し、それぞれの機械の仕様から電圧値を確認し、工場の操業時間を稼働時間として使用量を算出した。ただし、それぞれの工程で、成形機など同じ機械を複数使用している場合が多く、その場合は、一つの機械の電気、水使用量を測定し、それに機械の数を乗じることで、各使用量を算出した。

水については、水を多く使用する成形、下絵、施釉工程の使用量を測定し算出した。

ガスについては、成形後の乾燥、素焼き、本焼成工程で使用するため、それぞれの工程で消費されるガスをガスメータから算出した。

なお、電気、ガス、灯油、水の排出係数（排出原単位）は、以下の数値とした。

電気³⁾: 0.459kgCO₂/kwh

ガス⁴⁾: 8.5kgCO₂/m³

灯油⁴⁾: 2.49kgCO₂/L

水⁵⁾: 0.468kgCO₂/m³

3. 調査結果及び考察

3-1 食器製造企業（トンネル窯）のCO₂排出量

トンネル窯で焼成を行っている食器製造企業 2 社（A 社、B 社）の生産量、電気、ガス、水使用量は以下のとおりである。この結果から、製品 1 トンあたりのCO₂排出量を製造工程ごとに算出し、まとめた結果を表 1 に示す。

○A 社

生産量	12.9t／日
電気使用量	2,190kwh／日
ガス使用量	1,800m ³ ／日
水使用量	36m ³ ／日

○B 社

生産量	14.8t／日
電気使用量	1,967kwh／日
ガス使用量	1,566m ³ ／日
水使用量	50m ³ ／日

いずれの企業も、製造時における製品 1 トン当たりのCO₂排出量は約 1.1 トンであった。また、製造工程におけるCO₂排出量のうち、本焼成工程が最も多く、約 8 割を占めた。

3-2 食器製造企業（シャトル窯）のCO₂排出量

シャトル窯で還元焼成を行っている食器製造企業（C 社とする。）の生産量、電気、ガス、水使用量は以下のとおりである。この結果から、トンネ

ル窯と同様にCO₂排出量を、製造工程ごとに算出し、まとめた結果を表 2 に示す。

○C 社

生産量	10.2t／日
電気使用量	1666kwh／日
ガス使用量	1,333m ³ ／日
水使用量	23m ³ ／日

シャトル窯で焼成を行っているC社では、製造時における製品 1 トン当たりのCO₂排出量は約 1.2 トンであった。また、製造工程におけるCO₂排出割合についても、本焼成工程で全体の約 8 割を占めた。この結果は、トンネル窯で焼成しているA 社・B 社と大きな差はなかった。

3-3 タイル製造企業（トンネル窯）におけるCO₂排出量

トンネル窯で還元焼成を行っているタイル製造企業（D 社）の生産量、電気、灯油、水使用量は以下のとおりである。この結果から、食器製造企業と同様にCO₂排出量を、製造工程ごとに算出し、まとめた結果を表 3 に示す。

○D 社

生産量	2.7t／日
電気使用量	884.7kwh／日
灯油使用量	1.33kL／日
水使用量	2.95m ³ ／日

タイル製造企業のD社では、製造時における製

表 1 食器製造企業（トンネル窯）のCO₂排出量

	A 社		B 社	
	排出量 (kg)	割合 (%)	排出量 (kg)	割合 (%)
土練り	8.2	0.7	12.7	1.2
成形 乾燥	80.2	7.3	105.9	9.7
素焼き	79.6	7.3	105.7	9.7
下絵	3.0	0.3	4.0	0.4
施釉	5.3	0.5	7.2	0.7
本焼成	918.0	83.8	856.6	78.3
検品	1.1	0.1	1.9	0.2
合計	1,095.4	100	1,133.6	100

表 2 食器製造企業（シャトル窯）のCO₂排出量

	C 社	
	排出量(kg)	割合(%)
土練り	10.4	0.9
成形・乾燥	48.9	4.1
素焼き	110.7	9.4
下絵	5.2	0.4
施釉	7.2	0.6
本焼成	997.7	84.3
検品	3.0	0.3
合計	1183.0	100

表3 タイル製造企業(トンネル窯)のCO₂排出量

	D 社	
	排出量(kg)	割合(%)
荷下ろし	10.7	0.8
成形	43.3	3.2
施釉	30.1	2.2
搬送	5.9	0.4
本焼成	1235.3	92.1
検品	16.0	1.2
合計	1341.3	100

品1トン当たりのCO₂排出量は約1.3トンであった。また、本焼成工程における排出量が多く、約9割を占めた。タイル製造企業の製造工程は食器製造企業とは異なり、素焼き工程がないため、本焼成工程の割合が高くなったものと思われる。

4. まとめ

本研究では、食器製造企業のうち、還元焼成(トンネル、シャトル窯)を行っている計3社およびタイル製造企業のうちトンネル窯による還元焼成を行っている1社の協力のもと、製造工程ごとに製品1トンあたりのCO₂排出量を評価した。その結果、製造時における製品1トン当たりのCO₂排出量は約1.1～1.3トンであった。また、全体の排出量の約8割から9割は本焼成工程で、4社とも大きな差はなかった。CO₂排出量を削減するためには、本焼成工程の排出量をいかに抑えるかが重要であることが明らかとなった。

【謝 辞】

排出量調査のためご協力いただいた食器製造企業3社及びタイル製造企業1社には、生産量などの提示、機械設備等のエネルギー使用量の測定などにご配慮いただきましたこと謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 環境省,2021年度(令和3年度)の温室効果ガス排出・吸収量(確報値)について,
<https://www.env.go.jp/content/000128750.pdf>,(2023.4.21)
- 2) 岐阜県環境生活部脱炭素社会推進課,岐阜県地球温暖化防止・気候変動適応計画 令和4年度報告書,
<https://www.pref.gifu.lg.jp/uploaded/attachment/361380.pdf>,(2023.6.20)
- 3) 中部電力ミライズ,「地球温暖化対策の推進に関する法律」に基づく2022年度のCO₂排出実績の報告,
https://miraiz.chuden.co.jp/info/topics/1211136_1939.html, (2023.8.4)
- 4) LPガス協会,プロパン、ブタン、LPガスのCO₂排出原単位に係るガイドライン,
https://www.j-lpgas.gr.jp/news/files/CO2_guideline.pdf,(2010.3.2)
- 5) 環境省,下水道部門における温室効果ガス排出等の状況 1.上水道・工業用水道,
<http://www.env.go.jp/council/38ghg-dcgl/y380-07/mat03.pdf>,(2020.4.29)

栗皮を有効活用した製品開発研究 (第2報)

小稲彩人・岩田靖三

Development of Porcelain Glaze Using Chestnut Skin Ash(II)

Ayato KOINE and Seizo IWATA

岐阜県の特産物である栗は、実が和菓子等に利用される一方で、栗皮は多くが廃棄されており、その有効活用が課題となっている。本研究では、廃棄される栗皮を資源として再利用することを目的に、栗皮を用いた釉薬（栗皮釉）の開発を試みた。栗皮を焼成して得られた灰に、藻珪および黄土を様々な割合で調合し、磁器素地および炻器素地に施釉して焼成を行った。その結果、色調および質感の両面において良好な栗皮釉を作製することができた。

1. 緒言

資源の有効活用は、持続可能な社会の実現に向けた重要な課題であり、美濃焼業界においても積極的に取り組むべきテーマである。特に、天然材料の再利用は、環境負荷の低減と地域資源の価値向上の両面において社会的・環境的に意義のある取り組みである。

陶磁器における釉薬の起源は、窯の焼成時に使用された木材が灰となり、炉内で器物に自然に融着した現象にあるとされている。その後、意図的に灰を器物に施すことで釉薬として利用され、食器の量産が進められるようになった。現在では、釉薬の安定性や再現性が重視されることから、天然灰に代わって合成灰が広く用いられている。

岐阜県は、栗の生産量において全国第4位を誇り、特産品である「栗きんとん」をはじめとする和菓子は全国的にも高い評価を受けている。2021年には、県内の栗の出荷量が562トンに達し、多様な加工品として消費されている。しかし、その過程で発生する栗皮の多くが廃棄されており、未利用資源としての活用が求められている。

本研究では、廃棄される栗皮（鬼皮と渋皮部分）を釉薬原料として有効活用することを目的とする。今年度は栗皮灰を使用して、栗皮釉を作製したので報告する。

2. 栗皮の灰化

栗皮釉の原料となる栗皮灰を作製するために、地元の菓子店より、栗の実を取り除いた後に残る鬼皮を提供いただいた。最初に栗皮の腐敗を避け

るため、図1に示すように、栗皮を匣鉢に入れて電気窯にて300℃で乾燥した。電気窯の大きさは炉内810mm×510mm×590mmであり、蓋は全閉の状態で乾燥させた。その結果、炭状の栗の香りが残った状態の栗皮となった。この時の乾燥前から乾燥後の残存率は49mass%であった。

次に栗皮の灰化を行った。灰化は、焼成後に栗皮が白色に変わり、手で摘まむと容易に崩れる状態となる焼成条件を目指した。焼成は電気炉を用いて行い、500℃で0.5時間保持した。十分な酸素供



図1 300℃にて乾燥した栗皮



図2 500℃にて灰化した栗皮

給を確保するため、サンプル間に空隙を設け、電気炉の蓋を開けた状態で焼成を実施した。この焼成で得られた結果を図2に示す。焼成後の栗皮灰の表面は崩れており、白くなっていた。また、中の灰を攪拌したところ、全体的に白色化が進行しており、手で摘まむと容易に崩れる状態であった。固く残る未燃焼物はほとんど認められず、良好な品質の栗皮灰が得られた。なお、乾燥重量と焼成後の重量で算出した残存率は6mass%であった。

3. 栗皮釉の調合

得られた栗皮灰を他の原料と調合し、陶磁器用釉薬としての応用可能性を検討した。昨年度の栗皮成分分析結果¹⁾において、作製した栗皮灰には SiO_2 が少ないことが判明したため、珪石分を補う目的で藻珪を用いた。さらに、釉薬の粘性を高め作業性を向上させるとともに、茶系の呈色を得るために黄土を用いた。藻珪の成分分析結果を表1、に、黄土の成分分析結果を表2に示す。栗皮灰、藻珪、黄土の3原料の調合は、三角座標法を用いて行

表 1 藻珪成分分析結果

(mass/%)

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	BaO
73.9	13.7	9.21	2.16	0.47	0.27	0.15

表 2 黄土成分分析結果

(mass/%)

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	CaO	MgO
69.1	23.4	2.68	2.50	0.34	0.31	0.25	0.16

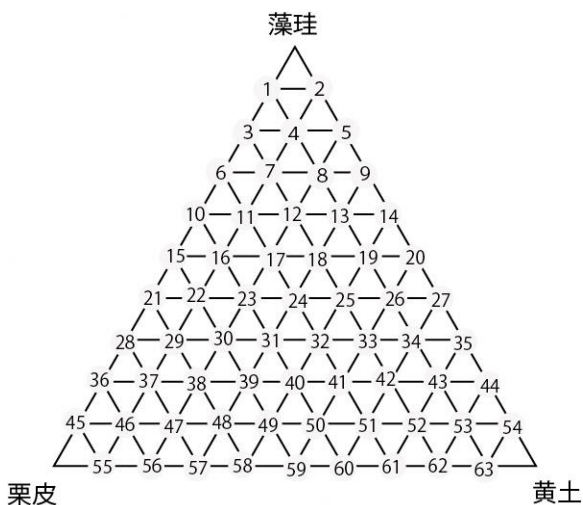


図 3 栗皮釉を調合した三角座標

った。栗皮釉を調合した三角座標を図3に示す。三角座標は、各頂点を構成成分の100%、それぞれの頂点に対向する辺を0%として読み取り、内部の任意の点は3成分の組成比（合計100%）を示す。三角座標上に配合点を設定し、それぞれに番号を付与した上で、各点に対応する原料比率に基づいて調合を行った。



図 4 栗皮釉焼成結果（磁器素地）



図 5 栗皮釉焼成結果（炆器素地）

4. 栗皮釉の焼成

将来的な製品化を想定し、素地には磁器素地および炻器素地を用いた。これらの素地に調合した栗皮釉を施釉し、焼成した。焼成条件は両素地共に、1230℃、酸化焼成、保持時間を20分とした。磁器素地の焼成結果を図4に、炻器素地の焼成結果を図5に示す。磁器素地は全体的に白に近い薄い色と黒に近い濃い茶色とのコントラストがはっきりした印象となった。炻器素地は全体的に茶色を基調とした呈色となった。素地の違いによりコントラストの差が現れたのは、炻器素地には酸化焼成で暖色系に発色するFeが多いためと考えられる。

5. まとめ

廃棄される栗皮を釉薬原料として有効活用することを目的に、栗皮を灰化して栗皮灰を得た後、これを用いて栗皮釉を作製し、素地に施釉して焼成試験を行った。その結果は以下のとおりである。

- (1) 焼成温度500℃で作製した栗皮灰は、釉薬原料としての利用が可能であることが確認された。
- (2) 異なる種類の素地においても、栗皮灰を釉薬として適用可能であることが確認された。

【参考文献】

- 1) 小稲彩人ら，岐阜県セラミックス研究所研究報告，pp.21-23 (2024)

高強度磁器坯土を用いた圧力鋳込み成形プロセスの検討

伊藤正剛・安達直己・加藤弘二

Investigation of Slip Casting Process Using High-strength Porcelain Clay

Sadataka ITO, Naoki ADACHI and Koji KATO

美濃焼で一般的に使われている磁器用坯土より粒径の細かい高強度磁器用坯土を用いて鋳込み成形用のスラリーを作製し、複雑形状（仕切皿）製品の圧力鋳込み成形プロセスの検討を行った。その結果、石膏型の鋳込み口配置の最適化及び、スラリーの調製と圧力鋳込み成形条件を最適化することによって、成形体内部に空隙の無い均質な成形体を得られた。

1. 緒言

鋳込み成形は、原料粉体を液体中に分散させて吸水性のある型に流し込み、固化させて成形体を得る方法である。この技術は、主にロクロ成形では成形できない角形や複雑形状を成形する場合に用いられている。

近年、陶磁器業界の不況や、高齢化による廃業などにより、鋳込み成形業者が年々減少している。これまで美濃焼業界は、分業による生産で発展してきたため、スラリーの調製や鋳込み成形条件など、職人の経験で行ってきた作業は再現が難しく、事業継承が容易ではない。加えて、気温等の影響によってスラリーの状態が変化するため、その調製条件も職人の経験則に頼っている。さらには、飲食器に求められる強度向上などの高機能化により、これまでとは違った原料を使用する場面も増えており、鋳込み成形の条件を見出すことが難しいという問題が生じている。

昨年度は、美濃焼で一般的に使われている磁器用坯土よりも粒径の細かい高強度磁器用坯土を用い、圧力鋳込み成形条件について検討した¹⁾。その結果、良好な成形体を得る条件として、分散剤に SN ディスパーサント 5040（サンノプロ株式会社製）を使用した場合は、スラリー濃度 77mass%、分散剤添加量 0.6mass% でスラリー調整が必要があると分かった。また、5～40℃のスラリー温度の場合では、圧力 0.20MPa で圧力鋳込み成形を行う必要があると確認できた。そこで、本年度は、昨年度と同様の高強度磁器用坯土を用いて、昨年度成形に用いた小物の平皿とは異なり、複雑形状で、かつ成形体内に大きな肉厚差のある仕切皿の

圧力鋳込み成形プロセスについて検討を行った。

2. 実験方法

高強度磁器用坯土を乾燥器にて 50℃で乾燥した後、ジョークラッシャーを用いて粗粉碎して原料粉末とした。スラリーは固体濃度 77mass%、分散剤添加量 0.6mass%となるように、坯土と水、分散剤をジルコニアボールが入ったポリ容器に入れて 24 時間ボールミリングを行い調製した。分散剤は SN ディスパーサント 5040 を使用した。

本実験では、圧力鋳込み成形の際のスラリー温度を 25℃にコントロールして実験を行った。また、圧力鋳込み成形時の圧力は、昨年度の研究結果から 0.20 MPa とした。石膏型は、図 1 に示すような 3 ヶ所の鋳込み口からスラリーを注入する型を使用し、裏面に高台のない仕切皿を成形した。

作製した成形体は、常温で乾燥した後、電気炉にて温度 850℃、1 時間保持して仮焼成した。また、本焼成はガス炉にて還元雰囲気温度 1320℃、1 時間保持した。この際の還元濃度は CO 濃度が 5% となるように設定した。また仮焼成体の嵩密度は、



図 1 使用した石膏型

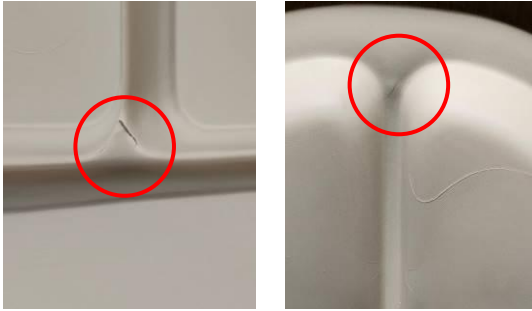


図2 得られた成形体の欠点

アルキメデス法にて測定した。

3. 結果および考察

昨年度、良好な成形体を得るために見出したスラリー調製条件、圧力鑄込み成形条件で成形したにもかかわらず、図2に示すとおり成形体中央にある仕切部の交差箇所及び、仕切部の端においてへこみが観察された。そこで、得られた成形体を850℃にて仮焼成を行い、切断して内部の断面観察を行った。その結果を図3に示す。へこみが観察された箇所は、内部に空隙が確認された。特に、仕切部の交差箇所はより大きかった。これは、成形体の着肉過程においてスラリーの充填が不十分であることを示している。特に成形体中央部にある仕切部の交差箇所は、厚みが約11mmと一番厚く、かつその体積の一番大きい場所であり、鑄込み口から離れているため着肉して固化するのが最も時間を必要とする場所と考えられる。したがって、3ヶ所の鑄込み口が先に固化してしまえば、この箇所にスラリーを供給することは不可能である。そのため、固化に時間が要する場所に鑄込み口を設け、着肉過程の最終段階までスラリーを供給し続けることが必要と考え、仕切部への鑄込み口の増設を行った。改造した石膏型を図4に示す。



図3 切断した仮焼成体の断面

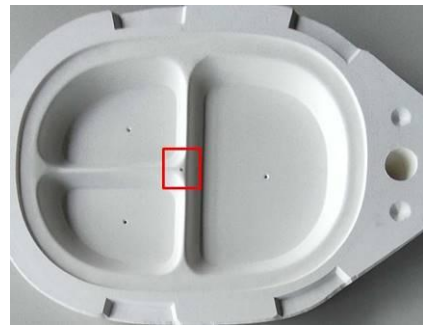


図4 鑄込み口を増設した石膏型

この改造した石膏型を用いて成形を行った結果、得られた成形体は、仕切部にへこみは観察されず、良好であった。そこで、同じく仮焼成を行い、切断して内部の断面観察を行った。その結果を図5に示す。成形体内部に大きな空隙は確認されず、スラリーがしっかりと充填されていることが確認できた。このことから、仕切皿で一番厚みが厚く、かつその体積の一番大きな場所である仕切部の交差する場所に鑄込み口を設けることは、この複雑形状の成形において有効であることが確認できた。



図5 切断した仮焼成体の断面

観察した仮焼成体から各部位を切り出し、嵩密度を測定した結果を図6に示す。このグラフには、図3で示した改造前の石膏型で成形した仮焼成体の嵩密度の結果もあわせて示す。図6から、鑄込み口の配置を最適化することによって、各部位の嵩密度が増加したことが確認できた。この結果から、仕切皿が高密度で成形できており、また、仕切皿の部位間における密度差は非常に小さいため、均質な成形体であることが分かった。

仮焼成した仕切皿に施釉し、焼成した焼成体を図7に示す。その結果、へこみやクラック等のない良好な焼成体得られた。

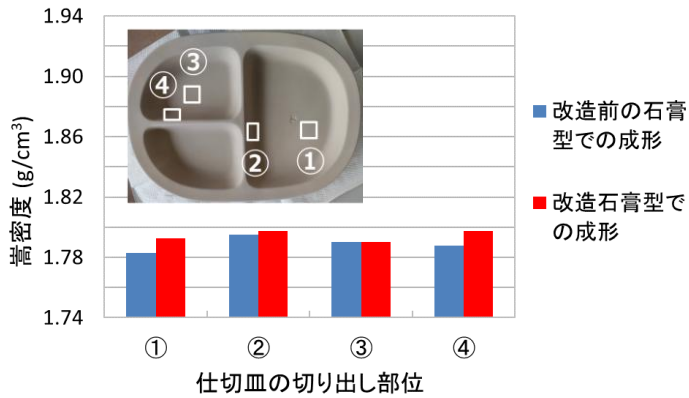


図6 仕切皿の切り出し部位とその嵩密度

4. ま と め

高強度磁器用坯土を用いて、成形体内に大きな肉厚差のある複雑形状の仕切皿の圧力鋳込み成形プロセスの検討を行った。成形体内で一番肉厚の厚い箇所に鋳込み口を設置することにより、良好な成形体を得られることを確認した。また、これにより成形体密度も向上し、成形体内の密度差の



図7 仕切皿の焼成体

小さい均質な成形体であることがわかった。

【謝 辞】

本研究成果の一部は、越山科学技術振興財団の令和5年度研究助成により行いました。

【参考文献】

- 1) 安達直己ら，岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.5-7 (2024)

無焼成固化技術を用いたセラミックスの作製

齋藤祥平・尾畑成造

Preparation of Ceramic Products using Non-firing Sintering Method

Shohei SAITO and Seizo OBATA

セラミックスは陶磁器、セメント、工業部品等の様々な分野で利用されており、主な製造プロセスとして原料調製、成形、焼成を経て作製される。本研究では、これらの製造プロセスにおける焼成エネルギーを削減したセラミックス製品の作製を目的とし、原料調製等の条件検討を行った。シリカに対してポリビニルアルコール(PVA)を所定の割合で添加し、焼成プロセスを経ずに固化させたセラミックスを作製し、その成形性等を評価した。シリカ:3M KOH:PVA=8:2:0.5の場合はプレス成形にて固化体を作製することに成功した。一方、シリカ:3M KOH:洗濯のり=8:2:1とした場合には原料の粘性が高くなりプレス成形することができなかった。しかしながらともに養生、乾燥させた固化体は水中でも崩壊せず形状を維持できることを確認した。

1. 緒言

高い耐熱性、耐摩耗性や電気絶縁性等の特徴を有するセラミックスは、陶磁器、セメント、工業部品等の様々な分野で利用されている。セラミックス製品は、主な製造プロセスとして原料調製、成形、焼成を経て作製される。これらの製造工程における、二酸化炭素排出量削減等の環境問題対策として、セラミックスの製造工程における焼成エネルギーを削減する手法が近年注目されている。焼成エネルギーを削減する手法としては、断熱性を向上させた焼成炉の設計、焼成温度を低下させることができるような原料調製など様々な試みがなされている。その中でも、本研究では100℃前後の温度で成形、固化できるセラミックス製造プロセスに着目した。

これまで、粉体に機械的エネルギーを与えるメカノケミカル処理を利用して、シリカをはじめとした様々な原料について、100℃前後の温度で成形、固化させたセラミックスの作製が報告されている^{1),2)}。しかしながら多くの方法は反応を促進させるために用いる酸やアルカリの濃度が高く、製造工程における取り扱いに課題が残る。

そこで本研究では、アルカリ濃度を比較的低い3Mに固定し、シリカに対してPVAを所定の割合で添加し、焼成プロセスを経ずに固化させたセラ

ミックスを作製し、その成形性等を評価した。

2. 実験方法および実験結果

シリカは粒径及び形態の異なる2種類の原料(株式会社アドマテックス製SO-E2、丸釜釜戸陶料株式会社製SP3)を使用した。水酸化カリウム(KOH)水溶液は富士フイルム和光純薬株式会社製(≥85.0%)に蒸留水を加え、濃度を3Mに調整して使用した。PVAは大阪製糊株式会社製を利用した。

SO-E2約35g、SP3約55gを混合し、ジルコニア製ポット、ボールを用いて遊星ボールミル(フリッチュ製P-6)で500rpm、30分の条件でメカノケミカル処理を行った。その後、メカノケミカル処理を行ったシリカに対して、シリカ:3M KOH:PVA=9:1:x(x=0.3, 0.5 or 1.0)、およびシリカ:3M KOH:PVA=8:2:y(y=0.3, 0.5 or 1.0)の重量比で分取し、乳鉢乳棒にて混合した。混合後、シリカ:3M KOH:PVA=8:2:1以外の組成については、湿潤した粉体が得られた。得られた粉体を30mmφ、約5MPaの条件でプレス成形した。成形体はタッパーに入れて密閉し60℃で1日養生した後、フタを開けて80℃で1日乾燥した。その結果、いずれの組成についても、図1(a)に示すような形状で固化体を得ることができた。また、固

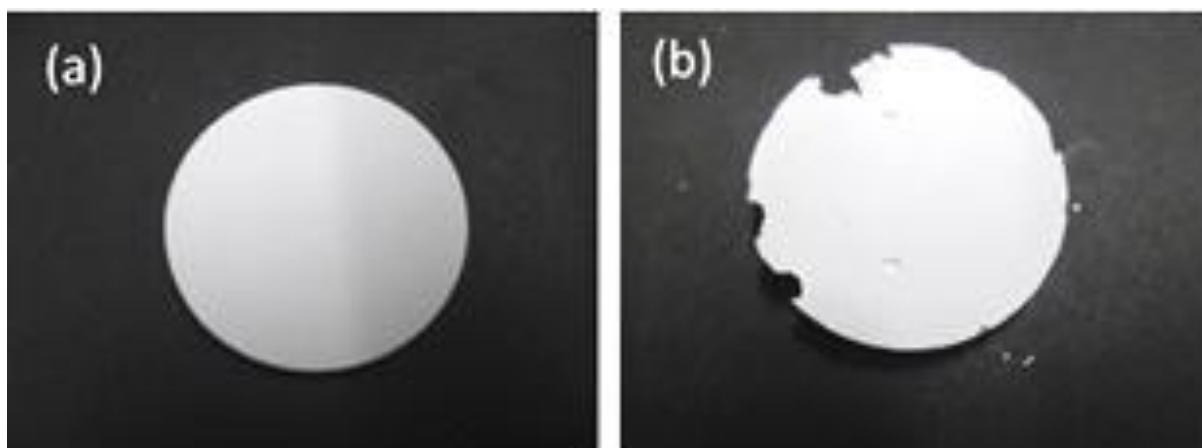


図 1 成形したシリカ固化体の 80℃で 1 日乾燥した後の外観写真
(a) シリカ:3M KOH:PVA= 9:1:1、(b) シリカ:3M KOH:PVA= 8:2:1

化体を水中に投入したところ、1 日以上経過しても崩壊せずに形状を保持することを確認した。

メカノケミカル処理を行ったシリカ : 3M KOH : PVA = 8 : 2 : 1 の組成については、混合時に粘性が高いペースト状になってしまい、プレス成形することができなかったため、この粘性液体を容器に載せて 60℃で 1 日養生し、その後に 80℃で 1 日乾燥して固化体とした。このシリカ : 3M KOH : PVA = 8 : 2 : 1 の組成については、他の組成に比べて 3M KOH および PVA の割合が多く、粒子間に抱きかかえられる液体が多いために粘性液体となったが、他の組成と同様に図 1(b)に示すとおり、一部欠けてはいるものの形状維持した固化体を得ることができた。こちらの固化体について、1 日以上水中に沈めても崩壊せずに形態を保持していた。このように粘性液体となっても十分に固化することができたのは、PVA の有機成分にもシリカ粉体が良く分散していたことと、養生・乾燥過程でシリカ粒子間にて架橋が形成され、シリカ粒子が固着しているためと考えられる。

3. まとめ

メカノケミカル処理を施したシリカに対して PVA を混合し、成形した後に 80℃で乾燥させることで固化体を得ることに成功した。また、得られた成形体は水中でも形態を保持することを確認した。また、メカノケミカル処理を行ったシリカ : 3M KOH : PVA = 8 : 2 : 1 の組成では粉体が粘性液体となったが、他の組成と同様の処理で固化体を得ることができた。以上のように、組成によって固化前の状態が粉体や粘性液体のように変わることから、多様な成形体の作製に期待できる。

【参考文献】

- 1) 藤正督ら、粉体および粉末冶金、Vol. 65、609-615 (2018)
- 2) 尾畑成造ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、pp30-33 (2019)

