

長崎県窯業技術センター

CERAMIC RESEARCH CENTER of NAGASAKI

令和4年度研究報告

ANNUAL REPORT 2022

70号

No. 70

---

# 研究報告

---

2022

---

# 70

---

**CRCN**

目次 Contents

01	研究の概要
03	●経常研究（短報） ①高機能セラミックス製品の3Dプリンティング技術開発
06	●経常研究（報告） ②陶磁器関連製造技術を活用した多孔質素材の開発（その2）
12	●経常研究（報告） ③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1）
20	●経常研究（短報） ④陶磁器分野におけるAI、IoT活用技術の開発
24	●研究マネジメントFS（資料） ⑤半導体関連の用水及び排水処理に資する吸着材に関する調査研究
26	●共同研究（資料） ⑥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

# 研究の概要

## 経常研究（短報）

### ①高機能セラミックス製品の3Dプリンティング技術開発(令和3年度～令和5年度)

戦略・デザイン科 依田慎二

環境・機能材料科 秋月俊彦

水草選上陶土等を原料に、チューブポンプとスクリー式押出装置を組み合わせた新たなシステムについて移送試験を行った。チューブポンプに吸引された原料が、内径3mm、長さ190mmのチューブ内をスクリー式押出装置まで移送され、その後、スクリー式押出装置の先端から吐出できることが確認された。また、チューブポンプとスクリー式押出装置それぞれの吐出量は、モーターの回転数で、同量に調整できる範囲があることが分かった。

## 経常研究（報告）

### ②陶磁器関連製造技術を活用した多孔質素材の開発(その2)(令和3年度～令和5年度)

環境・機能材料科 浦郷寛康、高松宏行

県内の陶磁器業界で一般的に行われている素焼き(900℃程度の低温域)と本焼き(1300℃程度の高温域)で焼成可能な多孔質素材の製造プロセスについて検討した。低温域においては、珪砂にカルボキシルメチルセルロースとガラスフリットを配合することで、乾燥保形性と焼成強度の安定化を図り、高い透水性を有する多孔質素材が得られ、この素材による多孔質植栽鉢を試作した。また高温域においては、有機バインダーの添加やガラスを使った従来の多孔体の製造技術に比べ、簡便かつ低コストで高機能な多孔質陶磁器を製造する方法を発明し、特許出願した。

## 経常研究（報告）

### ③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1)(令和4年度～令和6年度)

戦略デザイン科 桐山有司

長崎県立大学経営学科 大田 謙一郎

活水女子大学生生活デザイン学科 浜谷 信彦

日用食器の需要が減少している一方で、ネット市場の拡大に加え、巣ごもり需要の増加で、流通環境や消費者の購買行動も大きく変化している。また、ギフトチャンネルの多様化により、ギフト市場は今後も活発化するとされており、加えて、企業間の異業種コラボレーションも今後さらに加速化すると予測されている。しかしながら、陶磁器業界では、陶磁器製品単体での差別化が困難になってきており、市場の現状把握と新規需要の獲得が喫緊の課題となっている。

本研究は、ネット市場での消費者の購買行動に関する現状を調査し、陶磁器と異業種コラボによるギフトに適した商品を開発するものである。今年度は、長崎県立大学と共同で、ネット利用の消費者に対して購入動機などの調査・分析及び活水女子大学と共同で、開発をする陶磁器と異素材とのコラボ商品について検討を行った。

# 研究の概要

## 経常研究(短報)

### ④陶磁器分野における AI、IoT 活用技術の開発(令和 4 年度～令和 6 年度)

陶磁器科 稲尾恭敬、吉田英樹

陶磁器製造用焼成炉に適応する IoT 化した温度センサーを用いて、焼成炉内温度分布のリアルタイム可視化技術を確立することを目的に研究を行った。

焼成は 0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉を使用し、室温から 1280℃ 迄の昇温プログラムで自動制御して行った。0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉内の上段、中段、下段の 3 点に K 型熱電対を挿入し、この熱電対と接続した小型コンピュータであるラズベリーパイにて多点温度データを蓄積することが出来た。また蓄積した多点温度データは遠隔にてパソコンやタブレット端末、スマートフォンでリアルタイムに閲覧できることを確認した。

## 研究マネジメント FS (資料)

### ⑤半導体関連の用水及び排水処理に資する吸着材に関する調査研究(令和 4 年度)

環境・機能材料科 秋月俊彦

排水中に含まれる有害物質を吸着・除去するゼオライト粉末を作製した。ゼオライト粉末は、県内未利用資源のシリカを主原料に合成し、白色、微粒であった。さらに、合成したゼオライト粉末に県内未利用資源等を加え、成形後 800℃ で焼成することでゼオライト含有の多孔体を作製した。また、県内企業から排出される 4 種類の排液等について、作製したゼオライト含有の多孔体による 24h の吸着試験を実施した。吸着能については今後引き続き検討を行っていく予定である。

## 共同研究 (資料)

### ⑥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 (令和 4 年度～令和 5 年度)

環境・機能材料科 木須一正、浦郷寛康  
雲仙岳災害記念館 東山陽次、長井大輔

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 線分析手法およびその分析結果について検討した。その結果、測定結果は一部の微量元素を除き、産業技術総合研究所地質調査総合センターの岩石標準試料(JB-1a、JG-1a)の推奨値に近い結果となり、主成分元素および微量元素を連続的に比較的精度よく分析可能であることが分かったので XRF を用いた化学分析に応用・貢献できる。

# 高機能セラミック製品の 3D プリンティング技術開発

戦略・デザイン科 依田 慎二

環境・機能材料科 秋月 俊彦

## 要 約

天草選上陶土等を原料に、チューブポンプとスクリー式押出装置を組み合わせたシステムを構築し、移送試験を行った。チューブポンプに吸引された原料が、内径 3mm、長さ 190mm のチューブ内をスクリー式押出装置まで移送できることが解った。さらにその後、スクリー式押出装置に原料が充填され、装置先端から吐出できることも確認された。また、チューブポンプとスクリー式押出装置それぞれの吐出量は、モーターの回転数で、同量に調整できる範囲があることが解った。

キーワード：チューブポンプ、スクリー式押出装置、天草選上陶土、モーター回転数

## 1. はじめに

近年、3D 技術は、陶磁器製品の新製品開発において、広く実用化されている。当センターにおいても、これまで石膏や樹脂素材の 3D プリンタや、モデリングマシンなど、3D 技術を活用した陶磁器製品や試作品の作製を数多く行い、技術を整備してきた。そのような流れの中、経常研究において継続して取り組んでいる 3D プリンタによる造形技術は、石膏型を使わずに製品を直接造形できることから、廃石膏を排出しないサステナブルな成形方法と考えられる。加えて、多品種、少量生産、短納期という市場の要望への対応はもちろん、従来は成形できなかった新形状・新機能製品の開発、また成形設備の低コスト・省スペース化、労働や技能の簡素化など多くのメリットが考えられる。

そこで本研究では、陶土等を原料に 比較的価格な 3D プリンタで、陶磁器製品を直接造形する基盤技術の確立を目的に検討を行った。

## 2. 実験方法

本研究では、これまでにチューブポンプを用いて陶土を移送し、プリンタヘッドから吐出す

る方法で陶土を積層してきたが、吐出時の脈動や、チューブ内の残圧のため、ポンプ電源の ON-OFF に対する吐出のレスポンスが遅くなるといった課題が認められた<sup>1)</sup>。そのため、チューブポンプに代わり、スクリー式押出装置による陶土の移送も試みたが、チューブ内をプリンタヘッドまで押し出すには、スクリーモーターへの負荷が大きく、十分な吐出速度を得るのは困難であることが判明した<sup>2)</sup>。

そこで今回、これまで個別に検討してきたチューブポンプとスクリー式押出装置を組み合わせた新たなシステムについて検討を行った。

### 2.1 移送試験システム

原料には市販の天草選上陶土に対して、セルロースナノファイバー（日本製紙株式会社製 セレンピア）を 0.2mass% と珪酸ソーダ 0.2mass%、水分 23.5mass% を添加し十分に攪拌・混合を行い、スラリー状に調製したものを使用した。

今回検討した移送試験システムを図 1 に示す。原料をタンクに充填し、タンク下部からチューブポンプへ原料を移送した。チューブポンプ出口からは、フッ素系チューブ（内径 3mm、長さ 190mm）を通して、スクリー式押出装置まで原料が移送され、その先端（内径 2.5mm）からス

クリューにより吐出されるシステムにおいて吐出可能か検討を行った。

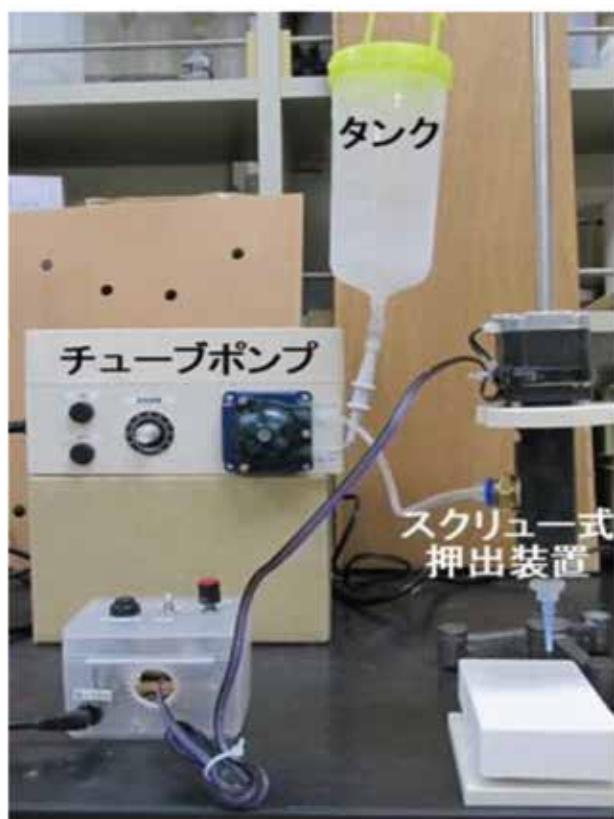


図1 移送試験システムの外観

## 2.2 チューブポンプとスクリー式押出装置の移送量の調整

上記 2.1 のシステムでは、2 つの移送装置を接続しているため、各装置からの原料の移送速度が異なると、接続部分のチューブ内部への圧力上昇によるチューブの膨れや、逆に押出装置からの吐出量の低下等が引き起こされる可能性が考えられる。そこで、それぞれの装置について、モーター回転数と単位時間当たりの原料移送量について試験を行った。

試験方法は、タンクに原料の天草陶土を投入し、チューブポンプの電源を入れ、原料を移送させる。原料がチューブポンプを過ぎスクリー式押出装置へ入る直前で接続部分のチューブを外し、吐出が安定した後、チューブから吐出される原料を試験皿に 1 min 回収し、その重量を測定した。

次に、チューブポンプとスクリー式押出装

置間のチューブを接続し、スクリー式押出装置内に原料を充填させる。その後、スクリー式押出装置の電源を入れ、装置先端から吐出される原料が安定したのを確認した後、吐出される原料を試験皿に 1 min 回収し、その重量を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 移送試験

原料の天草陶土等を原料に、チューブポンプとスクリー式押出装置を組み合わせた今回のシステムで、吐出可能かの試験を行った。その結果、原料がチューブポンプによる吸引力でポンプ内にスムーズに導入され、そのまま詰まることなくスクリー式押し出し装置へ移送されることが確認された。更にその後、原料はスクリー式押出装置内でも詰まることなく、先端から吐出できることが確認された。

### 3.2 チューブポンプとスクリー式押出装置による原料の吐出量

2.2 の試験方法で、チューブポンプとスクリー式の押出装置の 2 つの装置でモーター回転数と原料の吐出量の測定結果を図 2 及び図 3 に示す。

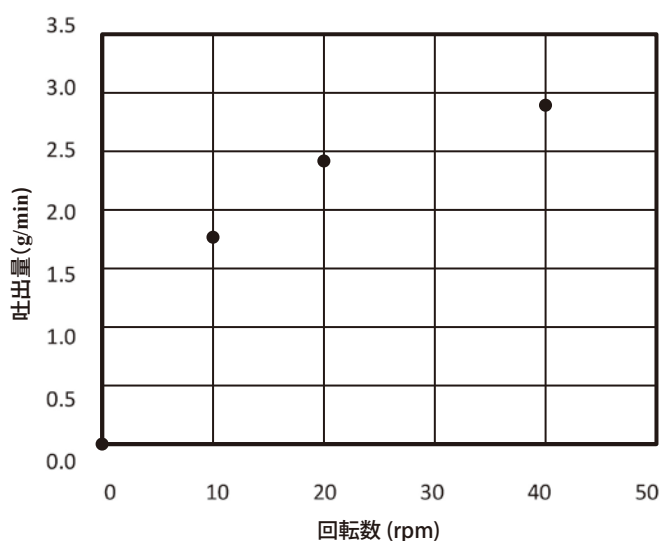


図2 チューブポンプのモーター回転数と吐出量の関係



#### 4. まとめ

天草選上陶土等を原料に、チューブポンプとスクリー式押出装置を組み合わせた新たなシステムによる移送試験を行い、以下の結果を得た。

- (1) チューブポンプでタンク中の原料を吸引し、長さ 190mm のチューブ内を原料移送できることが分かった。
- (2) 天草選上陶土等を原料に、チューブポンプからスクリー式押出装置へ移送し、先端から安定した吐出が可能であることが確認された。

#### 文 献

- 1) 依田慎二、秋月俊彦、3D プリンタを利用した陶磁器生地造形技術の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、No. 67 pp.17-18 (2019)。
- 2) 依田慎二、秋月俊彦、高機能セラミック製品の 3D プリンティング技術開発、長崎県窯業技術センター研究報告、No. 69 pp.17-19 (2021)。

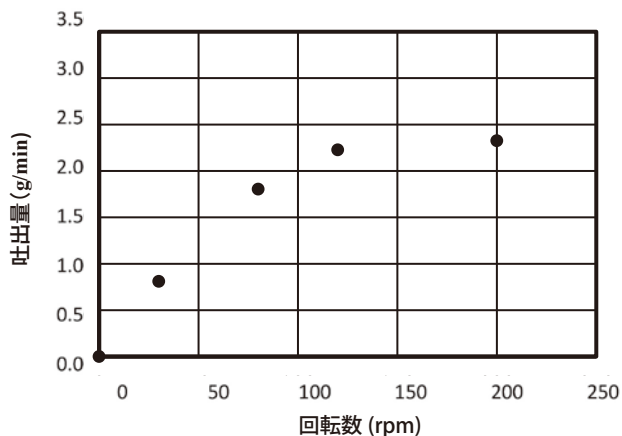


図 3 スクリー式押出装置のモーター回転数と吐出量の関係

2つの装置共に、回転数が増加するに従い、吐出量も増加傾向を示した。ただし、スクリー式押出装置については、毎分約 2.3g 以上の吐出は困難となることから、両装置の吐出量は、この値以下でモーター回転数を調整する必要があることが判明した。今回の移送試験システムで、毎分 2g の原料を吐出した状況を図 4 に示す。10 min の吐出試験では問題がないことが確認された。

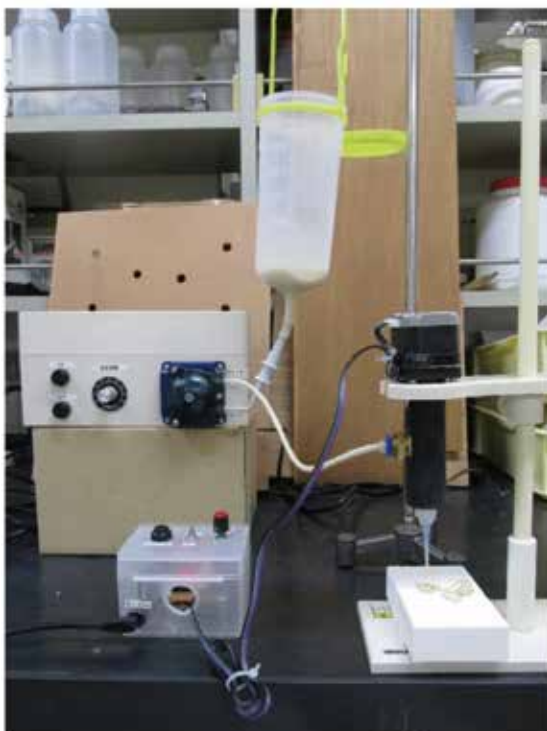


図 4 移送試験システムでの原料吐出状況

# 陶磁器関連製造技術を活用した多孔質素材の開発 (その2)

環境・機能材料科 浦郷 寛康、高松 宏行

## 要 約

無機材料である珪砂の粗粒に低温（900℃程度）で溶解するガラスフリットと可塑性を付与するカルボキシメチルセルロース（以下、CMC）を配合する方法において、成形条件を最適化し、低温焼成による植栽鉢を試作した。この素材は高い透水性を有したことから、通気性が必要な植物への適用が期待できる。また、高温（1300℃程度）焼成で適用可能な、簡便かつ低コストで高機能な多孔質陶磁器を製造する方法を確立した。

キーワード：可塑性、透水性、多孔質陶磁器、仮焼、粉碎、分級、本焼成

## 1. はじめに

陶磁器製品（和飲食器）の出荷額は生活様式の多様化や人口減少などにより、ピーク時の1/5程度となっており、出荷額は今後も厳しいものと考えられる。特に本県は、食器に特化した産業構造となっているため、陶磁器産地の売上拡大を図るためには、食器以外の新分野への進出が必要とされる。そこで、当センターでは食器以外の機能性を活かした製品開発を行うため多孔体に注目した。多孔体は、無機の原料粒子間で形成する気孔をもつ陶磁器素材で、その気孔によって種々の機能を発現できる。この機能性を有する多孔体を産地の長年培ってきた陶磁器製造技術を活用することで、スムーズに新分野進出を行うことができると考えられる。

本研究では、やきものの製造工程にある素焼き（900℃程度の低温域）と本焼き（1300℃程度の高温域）で焼成可能な多孔質セラミックス素材を開発した。低温焼成においては、透水性を有する植栽鉢素材の最適化を図り、高温焼成においては、新たな多孔質陶磁器製造方法を発明<sup>3)</sup>し、特許出願したので報告する。

## 2. 研究内容

### 2.1 低温焼成における多孔質植栽鉢の試作

第一報では、低温域（900～1000℃程度）で製作可能な多孔質素材として、珪砂に低温で溶解するガラスフリットを添加することで開気孔率35%を有する素材が得られた<sup>1)</sup>。また、この素材の焼成体（外径45mm、高さ20mm）に水をかけると透水性を示したことから、連通孔を有していることが明らかとなった。本稿ではこの素材の透水性を評価し、植栽鉢を試作した。

#### 2.1.1 低温焼成による多孔質素材の作製

透水性評価の前準備として、表1に示すような試験体の作製条件を検討して混合・成形方法を最適化した。具体的には、坏土調合として、珪砂3号（粒径1.2～2.4mm）に対して10mass%のガラスフリットを加え、袋内で混合した。可塑

表1 試験体の作製条件

	A	B	C	D
原料	珪砂+ガラス フリット	珪砂+ガラス フリット	珪砂+ガラス フリット	珪砂+ガラス フリット
水分量(%) [原料に対して外割]	0	0	12.7	12.7
可塑剤の添加 有無と混合方法	無	無	CMC混合後、 水添加	CMC水溶液 を添加
成形加圧	無	有	有	有



剤の添加による試験体の保形性を確認するため、0.5 mass% の CMC を添加したものと無添加のものを調製した。CMC水溶液を混合する方法で比較した。これらの坯土を、内径が約 10mm の紙製の円筒型に1/2 程度の高さまで入れ、円筒型の内径より小さな直径のステンレス製円柱型押し具を用いて、手で加圧し、充填を行うことで成形した（試験体B,C,D）。また試験体Aは、この方法で成形せず、坯土を型に流し込んだ状態で成形した。内容物は型のまま、電気炉で昇温速度 333℃/h で1000℃ まで昇温し、1000℃ で1h保持による酸化焼成を行った。

### 2.1.2 多孔質素材の透水性試験

2.1.1 の試験体 C を得た作製条件にて 100×200×60mm のブロック形状に成形し、電気炉で昇温速度 100℃/h で 900℃ まで昇温し、900℃ で 1 h 保持による酸化焼成を行った。得られた試験体の透水係数は、次式より計算した（JIS A5371）。

$$k = t / \Delta h \times Q / A \times 30 \times 1 / 100$$

k : 透水係数 (m/s)

t : 供試体の厚さ (cm)

Q : 排水された水量 (cm<sup>3</sup>)

Δh : 水頭差 (cm)

A : 供試体の面積 (cm<sup>2</sup>)

本試験は、インターロッキングブロック透水試験器（KC-344, (株)関西機器製作所製）を用いて、図 1 に示すように、鋼製枠内に試験体を装着し、水槽の中に設置した。鋼製枠の上部から注水して水槽を満たし、鋼製枠の越流口と水槽の排水口から定常的に排水されるよう注水を調整した。

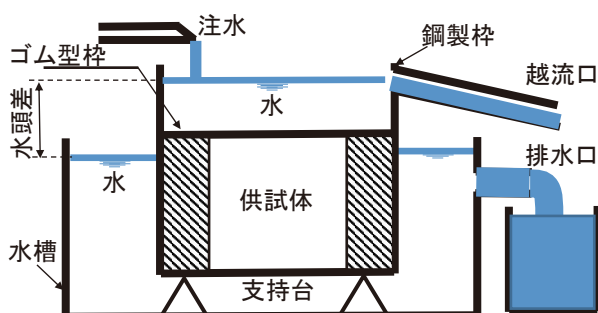


図 1 透水性試験装置の概略図

このときの鋼製枠および水槽の水面の高さの差（水頭差）およびビーカー等を用いて 30 s 間に排水口から排出された水量 Q を測定した。

## 2.2 高温焼成における多孔質陶磁器の製造方法

従来の高温焼成での多孔質陶磁器の製造方法では、添加剤や工程及びコスト等の課題があり、本稿ではこれら課題を解決する製造方法を発明した。

### 2.2.1 多孔質陶磁器の作製

多孔質陶磁器の原料として、市販されている天草陶土及び耐熱陶土（ペタライト系）を選定した。真空土練機で調製された円柱状の原料を、円盤状に輪切りにし、電気炉で昇温速度 100℃/h で 900℃ まで昇温し、900℃ で 1 h 保持した後、自然冷却することで原料の仮焼原料とした。この得られた仮焼原料を、ジョークラッシャーで粗粉碎し、さらにこれをロールクラッシャーで細粉した。この 2 段階の粉碎により得られる原料粒子群（粉末）を、金網を用いて、500μm～2.36 mm、500μm 未満及び 600μm 未満の 3 種類の粒度に篩い分けした。

種々の多孔質陶磁器の作製条件を表 2 に示す。試験体 No. 1 は、分級した原料粒子を、アルミナ製のるつぼの内容積の 1/4 程度の嵩となるように入れ、るつぼを机上で数回タップして原料粒子の重力のみで充填を行い成形した。原料粒子が入ったるつぼを電気炉で昇温速度 100℃/h で 1250℃ まで昇温し、1250℃ で 1 h 保持で酸化焼成した。試験 No. 2～No. 7 は、各粒径に分級した原料粒子に CMC を、粒子の重量に対して外割で 5 mass% 添加し、水を適量加え、手で混合・混練したものを、ステンレス製の円筒型の 1/3 程度の嵩となるように入れ、円筒型の内径より、僅かに小さな直径のステンレス製円柱型押し具を

表 2 試験体の作製条件

No.	1	2	3	4	5	6	7
原料	耐熱陶土	耐熱陶土	耐熱陶土	天草陶土	天草陶土	天草陶土	天草陶土
粒径	<500 μm	<600 μm	<600 μm	500 μm～2.36mm	500 μm～2.36mm	<500 μm	<500 μm
有機バインダー	無	有	有	有	有	有	有
焼成雰囲気	酸化	酸化	還元	酸化	還元	酸化	還元

用いて、内容物を手で圧縮し、充填を行うことで成形した。成形した内容物を取り出し、アルミナ製容器に移した。成形体を各条件に応じて、電気炉及びガス窯により、昇温速度 100℃/h で 1280℃ で 1h 保持における酸化及び還元焼成を行い、自然冷却により試験体を得た。

### 2.2.2 多孔質陶磁器の評価

2.2.1 で得られた試験体 No.7 から、ダイヤモンドカッターで切り出した試験片を、5% NaOH 水溶液 20 ml を入れたポリビーカーに入れ、これを 90℃ に設定したオイルバス中で加熱しながら 24 h 静置させた後、試験片の状態を目視で確認した。さらに、比較用の試験片として、300～500μm に粒度調整した陶磁器くず（セルベン）粒子に、ガラスフリットを外割で 10mass% 添加し、水を適量加え、2.2.1 の試験体 No. 2～6 と同様の手順で混練・成形したものを電気炉で昇温速度 100℃/h で 1280℃ まで昇温し、1280℃ で 1h 保持する酸化焼成の後、自然冷却により得た試験体を上記同様、試験片に切断後、耐アルカリ試験に供した（ガラス利用法）。

また、2.2.1 で得られた試験体 No. 2～7 について、開気孔率をアルキメデス法で、全気孔率を乾式自動密度計による真密度の測定とアルキメデス法によるかさ密度の測定データより算出した。比較用の試験体として、天草陶土に水を加えて水分率 30% の泥漿を調製し、これに気孔形成剤として、泥漿中の天草陶土の乾燥重量に対して外割で 5mass% の小麦粉を添加し、水を適量加え、泥漿を鋳込み成形した。これを電気炉で昇温速度 100℃/h で 1250℃ まで昇温し、1250℃ で 1h 保持する酸化焼成によって、試験体を得た（気孔形成剤利用法）。この試験体を、切り出し、気孔率測定に供した。

さらに、天草陶土に有機バインダーを添加したものと、無添加のもの、2 種類の成形体を作製し、水銀圧入法により、細孔分布及び気孔率を測定することで、有機バインダーが、多孔質陶磁器における気孔形成に及ぼす影響について確認した。試験片として、天草陶土に水を加え水分率 30% の泥漿を調製した。これに有機バインダーとして、泥漿中の天草陶土の乾燥重量に対して外割で 2.5mass% の CMC を添加し、水を

適量加えて、鋳込みに適した泥漿、CMC 無添加の泥漿 2 種を、それぞれ鋳込み成形した。これを電気炉で昇温速度 100℃/h で 1250℃ まで昇温し、1250℃ で 1h 保持する酸化焼成によって、試験体を得た。得られた試験体を乳鉢で粗粉碎し、気孔率測定に用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1.1 低温焼成における多孔質素材の作製条件の最適化

本試験結果を表 3 に示す。焼成後の多孔質素材は、試験体 A と B に崩壊が認められた。一方、試験体 C と D は成形体の形状を保っていた。試験体 A および B と試験体 C および D で比較されるように、焼成強度を有するには、CMC の添加が必要であった。さらに、試験体 A と B の比較では、圧縮の有無にかかわらず崩壊していることから、ガラスフリットのみで焼成強度を得ることはできなかった。これらのことから、ガラスフリットが溶解する前の昇温過程において、紙の型が消失したため、成形物が形を保持できなくなり、崩壊したものと考えられた。また試験体 C と D の比較では、どちらも形状を保つことができていたことから、CMC の添加方法による有意差は認められなかった。以上のことから、珪砂 3 号のような粗い粒径を固める方法として

表 3 試験結果の一覧

試験体	A	B	C	D
CMCの有無	無	無	有 (粉体)	有 (水溶液)
成形加圧	無	有	有	有
外観性状	× 崩壊	× 崩壊	○ 保持	○ 保持
外観写真				

は、無機の結合剤であるガラスフリットが溶解する前の段階で、CMCのような可塑性を付与する添加剤が必要であることが示された。

### 3.1.2 多孔質素材の透水性試験

多孔体の透水性試験により計算した透水係数は、 $5.93 \times 10^{-3}$  (m/s) であった。この値は、既知のデータとされる粒度と土質分類における透水係数の推定値<sup>2)</sup>において、砂の粒度が 1.0～2.0mm の範囲であった。試験体の骨材である珪砂 3 号の粒度が 1.2～2.4mm とされることから、既存のデータと概ね一致していることが示唆された。このことは、珪砂粒子間で形成する孔が土質環境下でつくる砂の孔と同程度の大きさになっているものと考えられる。以上より、珪砂粒子による孔形成は、ガラスの溶解によって孔を塞ぐことなく、ガラスが珪砂粒子表面に適した量で均質に被覆したことに起因していることが推察された。さらに、本結果により透水性試験の評価精度を得ることができた。



図 2 試作品 (外径 130 mm, 内径 70 mm, 高さ 85 mm)

### 3.1.3 低温焼成による植栽鉢の試作

3.1.2 の結果を踏まえ、高い透水性を示す多孔質素材であることを確認できたため、この素材による低温 (900℃) で焼成可能な植栽鉢を試作した (図 2)。この試作品は、鉢上部から水をかけると、すぐさま底部から水が流れ落ちるほどの透水性があるため、種々の植物のなかでも多肉植物などの水はけの良い環境が好まれる植物に適しているものと考えられた。

### 3.2.1 高温焼成にて作製した試験体の構造について

高温焼成の試験で得られた試験体を図 3 に示す。目視では、クッキー状の多孔質組織が認められた (図 3(a))。また図 3 (b) に示すように、デジタルマイクロスコープによる組織表面の拡大画像では、原料粒子同士が接触した箇所が、焼結によって結合し、粒子同士の隙間からなる多数の孔を形成していることが確認された。図 4 に作製した試験体 No. 2～No. 7 の外観を示す。図 3(a)と同様、多孔質組織が確認された。以上より、陶磁器原料が、耐熱陶土であっても、天草陶土であっても、焼成の設備 (電気炉、ガス窯) 及び雰囲気の違いによらず、多孔質陶磁器を製造できることが示された。

### 3.2.2 耐アルカリ性比較試験

開発した多孔質陶磁器試験体 No. 7 と従来技術の陶磁器くず (300～500μm) にガラスフリットを 10mass% 添加した試料の耐アルカリ性試験の比較結果を図 5 に示す。開発品では、耐アルカリ性試験前後で変化は認められなかったが、比較品では、図中の矢印で示すとおり、耐アルカリ性試験後に、一部崩壊が認められた。開発品では、天草陶土を原料とした仮焼工程後に粉碎し

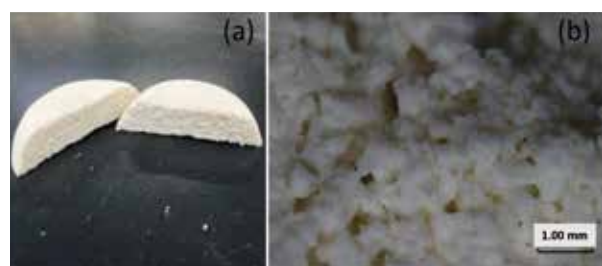


図 3 試験体 1 の外観組織 (a) とデジタルマイクロスコープ拡大画像 (b)



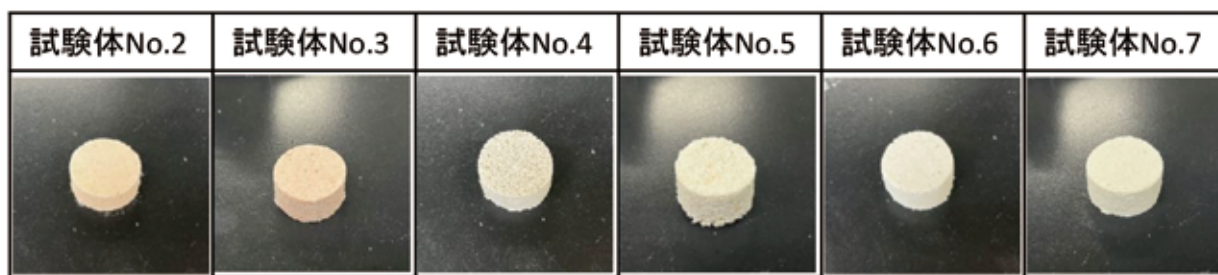


図 4 試験体の外観

た原料粒子同士が、その接点で焼結により結合するため、天草陶土以外の原料成分を含まない。また天草陶土を原料とする磁器は、耐薬品性に優れることから、開発品が耐アルカリ性を示したのと考えられる。一方、ガラス利用法で形成した多孔質陶磁器では、陶磁器くずにガラスを配合し、焼成の段階でガラスが溶解することで陶磁器くず同士を結合している。すなわち、ガラスが接着剤の働きをして陶磁器くずをつなぎとめている組織となっており、ガラスは耐アルカリ性が、磁器と比較して低いことから、接着剤としてのガラスが溶解し、陶磁器くずをつなぎとめることができなくなり、部分的な崩壊が生じたと考えられた。

### 3.2.3 気孔率比較試験

2.2.1で得た試験体 No.2～No.7 及び 2.2.2 で比較例として得られた試験片（気孔形成剤利用法）に由来する各試験片の気孔率測定結果を表4に示す。開気孔率、全気孔率共に、試験体 No.2～No.7 において、気孔形成剤利用法による試験片よりも数値が大きく、かつ、高い数値を示すこ

表 4 各試験体の開気孔率及び全気孔率の比較

試験片	開気孔率 (%)	全気孔率 (%)
試験体2 (耐熱陶土 600μm未満 酸化焼成)	33.5	35.7
試験体3 (耐熱陶土 600μm未満 還元焼成)	23.2	26.1
試験体4 (天草陶土 500μm～2.36mm 酸化焼成)	30.0	32.5
試験体5 (天草陶土 500μm～2.36mm 還元焼成)	27.2	29.6
試験体6 (天草陶土 500μm未満 酸化焼成)	35.6	36.6
試験体6 (天草陶土 500μm未満 還元焼成)	30.1	31.4
比較例(天草陶土 泥漿鑄込み 5mass%小麦粉添加 酸化焼成)	20.0	23.3

とが確認された。このことは、新規に適用した多孔質陶磁器の製造方法では、高価で分散等、取り扱いが難しい気孔形成剤を利用することなく、同等以上の高い気孔率を有した多孔質陶磁器が製造できることが示唆された。また、試験体 No.2 と試験体 No.3 の比較、試験体 No.4 と試験体 No.5 の比較、または試験体 No.6 と試験体 No.7 の比較では、酸化焼成の方が、還元焼成に比べて、より気孔率が高い傾向が確認された。

### 3.2.4 有機バインダー添加が気孔形成に及ぼす影響の確認試験

天草陶土により調製した泥漿による鑄込み成形形について、有機バインダー無添加のもの（天草陶土（標準））と、添加したもの（天草陶土+CMC 2.5 mass%）の水銀圧入法による気孔径分布測定結果を図 6 に示す。図 6 の左側に示すように、中央細孔直径は、標準が 0.83μm、CMC 添加が 0.49μm を示した。また、右側に示すように分布は標準に比べ、CMC 添加の方が、小さい孔径を有していたが、大きな有意差は認められなかった。また、得られた測定データより算出した気孔率は、標準が 10.6%、CMC 添加が 9.6% となり、有意差は認められなかった。以上のことから、成形時に有機バインダーを添加しても、有機バインダーが気孔形成剤として働くことはなく、新規に開発した製造方法は、仮

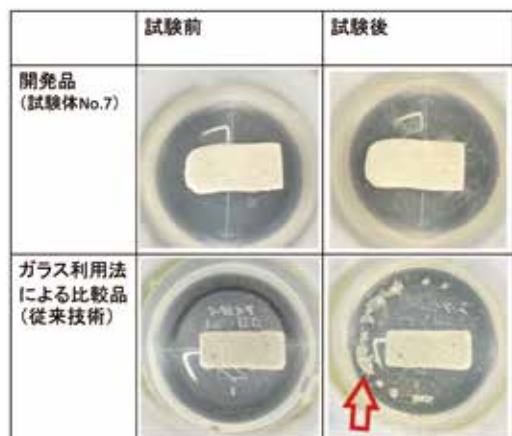


図 5 耐アルカリ性試験前後の比較

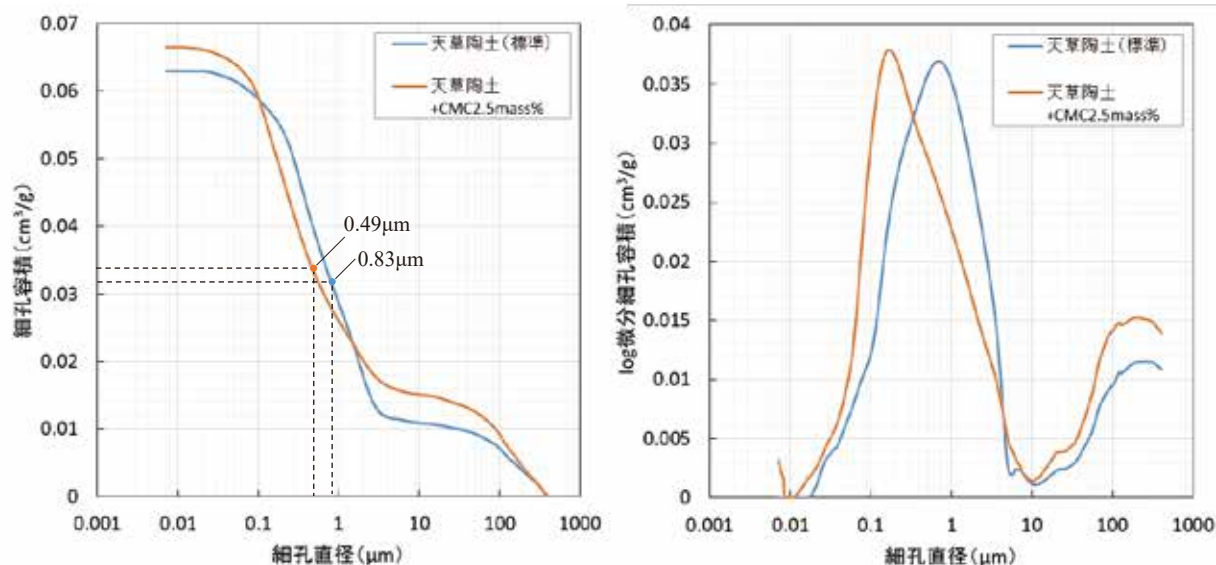


図6 天草陶土に対する有機バインダーの添加有無における気孔径分布の比較

焼工程後に粉砕した原料粒子同士が、その接点で焼結により結合することで、多孔質陶磁器が作製されることが裏付けられた。

以上の結果について特許出願を行った。

#### 4. まとめ

2年目となる本研究では、陶磁器産地の製造条件に適したプロセスによる素材開発を行い、次の知見が得られた。

- (1) 低温域（900℃程度）においては、珪砂3号（粒径 1.2～2.4mm）にガラスフリットを混合し、CMCと水を配合することで植栽鉢が製作可能で、この素材の透水係数は  $5.93 \times 10^{-3}$  (m/s) になることが明らかとなった。
- (2) 高温域（1300℃程度）においては、陶磁器原料を仮焼し、得られた仮焼物を粉砕・分級することで得られた原料を成形後、この成形体を仮焼温度よりも高い温度で加熱して焼結させる方法によって、従来技術（気孔形成剤やガラスを添加する方法）よりも簡便かつ低コストで高機能な多孔体の製造方法を見出した。

#### 文 献

- 1) 浦郷寛康、高松宏行、山口典男、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）、長崎県窯業技術センター研究報告、No.69 pp.22（2021）。
- 2) 透水係数の推定、  
<https://haiana1989.com/archives/3274>
- 3) 特願 2023-051944

# 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1）

戦略・デザイン科 桐山 有司

長崎県立大学経営学科 大田謙一郎

活水女子大学生生活デザイン学科 浜谷 信彦

## 要 約

陶磁器和飲食器の出荷額や食器の需要が減少している一方で、ネット市場においては、市場の拡大に加え、巣籠もり需要の増加や、ギフトチャネルや企業間コラボレーションの多様化等により、流通環境や消費者の購買行動も大きく変化しており、新規顧客獲得や購買拡大のため、さらに活発化すると予測されている。しかしながら、陶磁器業界では、一部の企業がネットビジネスに参入しているが、新たな販路獲得に至っている企業は多くはなく、市場価値が一般化し陶磁器製品単体での差別化が困難になっている状況においては、市場の現状把握と新たな需要の獲得が喫緊の課題となっている。

本研究では、このように変化する消費者ニーズや市場に関する調査を実施し、結果の分析により陶磁器と異業種のコラボレーションによるギフト向けの商品を開発するものである。初年度である今年度は、普段からネットで購入しているユーザーに対する調査をネット調査会社に委託し、長崎県立大学と共同で調査結果の分析を行い、陶磁器製品の購入、ギフト、コラボレーションに関する購入動機などについて調査した。また、活水女子大学との共同研究で、陶磁器と異素材とのコラボレーション商品やギフト商品について、既存商品を事例として商品開発について検討を行った。

キーワード：デザイン、マーケティング調査、陶磁器製品、ギフト、異業種コラボ、商品開発

## 1. はじめに

### 1.1 陶磁器及びネット市場の動向

経済産業省の工業統計調査における「都道府県別 陶磁器製和飲食器の出荷額」（図1）では、本県の陶磁器製和飲食器の出荷額は、昭和55年（1980年）をピークに年々減少する傾向にあり、令和2年（2020年）には40億円を下回っている。<sup>1)</sup>

一方、総務省の情報通信業基本調査における「インターネット付随サービス業売上高（合計）」（図1）では、年々売上高を伸ばしてきており、令和2年（2020年）には約2,800億円の売上げとなっている。<sup>2)</sup> これらのグラフからも解るように、陶磁器製和飲食器の出荷額や日用食器の需要が

減少している中、インターネット利用者の急速な増大に伴うネット市場の拡大に加え、新型コロナウイルス感染拡大による外出自粛での巣籠もり需要の増加で、対面販売からネット販売への移行など流通環境や消費者の購買行動などが大きく変化してきていることがうかがえる。

しかしながら県内の陶磁器業界では、これまで自社ホームページの開設や、ECモールが運営するネットショップへの出品など、一部の企業がネットビジネスに参入しているが、新たな販路の獲得に至っている企業は多くない。新型コロナウイルスの感染拡大を受け、陶器市や見本市、展示会などの対面で開催されていたイベントの殆どが中止となり、替わってオンライン陶器市や





図1 陶磁器和飲食器出荷額とインターネット付随サービス業売上高の推移

SNS などによるイベントが開催されるなど、アフターコロナとなってもネットショッピングを核としたインターネットに付随したサービスが大きなマーケットになると言われている。

## 1.2 多様化するギフト市場

中元、歳暮など旧来のフォーマルギフト市場が縮小傾向にある一方で、誕生日や母の日、父の日などのカジュアルギフト市場は拡大傾向にあり、帰省ができない中でのリモートギフトやSNSなどを介したソーシャルギフト、頑張った自分へのご褒美ギフトなど、ギフトチャネルは多様化する傾向にある。コロナ禍でのリモートギフトやソーシャルギフトは、行動制限解除後においてもSNSの普及や前述したネット市場の広がりによって定着する傾向にあり、今後もギフト市場は成長すると言われている。

それに対し、陶磁器業界では、カタログギフトの増加により結婚式のギフトの選択肢の多様化、簡素化で需要は減少している<sup>3)</sup>と言われており、かつては、結婚式の引き出物として夫婦茶碗やペアのカップ、セットの食器などが主流だったが、カタログギフトが主流となったことで、需要の変化にマッチしなくなったと思われる。

## 1.3 活発化する企業間コラボレーション

多様化する消費者ニーズに対応するため、異業種企業間コラボレーションも加速しており、新規顧客獲得と購買拡大のため、企業イメージや商品

認知度の向上に加え、コラボ相手の市場や顧客の共有など、今後も活発化すると予測されている。

企業間コラボレーションでは、「モスバーガー」と「ミスタードーナツ」による「MOSDO!」というブランドの共同事業や、キンビバレッジの「午後の紅茶」と江崎グリコの「ポッキー」とのコラボレーション商品などが成功事例だと言われている。前者は新業態店舗を展開し、商品の組合せに加え、共同で商品開発するなど両社の強みを出し展開をしていると言われている。後者は共通のターゲットである「女性の幸せ」をテーマに、両社のロングセラー商品をコンセプトから共同で開発し、商品パッケージも二つ並べると一続きになるデザインで、並べて置くことで思わず試したくなるという新しい価値を提供しており<sup>4)</sup>、第5弾はオウンドメディアの活用で話題を集めていると言われている。

一方、陶磁器業界における異業種との企業間コラボレーションについては、食品と陶磁器製の容器とを組み合わせた商品や、ガラス製のワイングラス本体と陶磁器製のステムを接合した商品、漫画やアニメなどのキャラクターを施した商品は見られるが、BtoBによる部材としての提供・受領の関係がほとんどで、BtoCによる相互の市場や顧客の獲得など、戦略的な事例は多くない。

世帯が小規模化し、食器が各家庭に行き渡り、日用食器の需要が減少している中、市場価値が一般化し、陶磁器製品単体での差別化が困難に

なっている状況において、これらの変化に対応するためにも、市場の現状把握と新たな需要の獲得が喫緊の課題となっている。

本研究では、このように変化する消費者ニーズや市場に関する調査を実施し、調査結果の分析により陶磁器と異業種のコラボレーションによるギフト向けの商品を開発するものである。

今年度は、普段からネットを利用して商品を購入しているユーザーに対する調査を、ネット調査会社に委託し、長崎県立大学と共同で調査結果の分析を行い、陶磁器製品の購入動機、ギフトの現状、コラボレーション商品に関する要望等について把握した。また、活水女子大学との共同研究により、陶磁器と異素材とのコラボレーション商品やギフト商品について、既存商品を事例に商品開発について検討を行った。

## 2. 方法

### 2.1 陶磁器などの購買状況・購買動機の調査

陶磁器と異業種とのコラボレーションによるギフト向け商品を開発するため、初年度である今年度は、長崎県立大学経営学科の大田謙一郎准教授との共同研究により、マーケティング事業を提供しているインターネットリサーチ企業の株式会社マクロミルに1,000件分の調査を委託し、その調査結果の集計・分析を行った。

同社が保有する多くのアンケートモニターの中から、普段からネットで商品を購入する消費者に対するスクリーニングとして、陶磁器製品に興味があり、これまでに陶磁器製品の購入経験が「ある」と「ない」と回答した対象者を選び、計1,100名の被験者にモニター属性として年齢、性別、居住地、職業、家族形態、婚姻状況、年収（世帯・個人）などに回答後、「ある」と回答したモニターに対し、陶磁器製品の購入状況、購入目的、ギフトの状況、ギフトの理由、コラボ商品の購入状況、今後購入したい陶磁器製品などについて、図2のインターネット調査を実施した。

The figure displays a sequence of online survey questions in Japanese. The first question asks for browser identification. The second asks for age. The third asks for gender. The fourth asks about the frequency of purchasing ceramic products. The fifth question is a detailed one about purchasing ceramic products, including a table for selecting specific items like vases, bowls, and plates. The final screenshot shows a list of ceramic products for selection.

図2 インターネットの調査画面（一部）

## 2.2 陶磁器と異素材とのコラボレーションに関する既存商品の検討

活水女子大学生活デザイン学科の浜谷信彦教授との共同研究で、陶磁器と異素材とのコラボレーションについて、既存商品を事例に考察・検討を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 陶磁器などの購買状況・購買動機の調査

図3は、陶磁器製品に興味があり、これまでにネットで陶磁器製品を購入したことが「ある」と「ない」で、「ある」場合は何を購入したかを示したグラフである。購入経験がある回答者の9割が「食器」と回答し、他のアイテムの値からも殆どが「食器」を購入していた。

図4は、図3に示した購入したアイテム毎の購入動機を示したグラフである。どのアイテムも購入動機の「色・柄が好み」が最も多く、回答の内訳からも「高級感があった」「好きなブランド」など、外観やイメージが購入の動機として優先されているという結果であった。

図5は、図3に示した購入したアイテム毎の購入の目的を示したグラフである。図4の設問は、購入の際の直接的な選択理由であり、図5の設問は、誰のため、何のためなど、購入の目的についての設問である。「食器」「キッチン用品」

「花瓶類」などの日用品については、ほとんどが「自分」や「家族」が使用する目的で購入しており、一方、「アクセサリ」「置き物」では、自分用としての理由が最も多いが、家族や友人へのプレゼントとして購入する割合も比較的多く、「食器」などと違い、ファッションアイテムやインテリア用品という嗜好品的なアイテムであるため、ギフトとしても購入されていることがうかがえる。

図6は、コロナ禍で家族や友人に対するギフトの有無と贈った物の内訳を示したグラフである。贈ったとの回答が全体の約6割で、最も多く贈っている品目は「食品／飲料」となっていた。これは旧来の中元、歳暮としての贈答品や帰省制限の中で離れている家族や親族へ贈った物も内在すると推察される。「商品券／ギフト

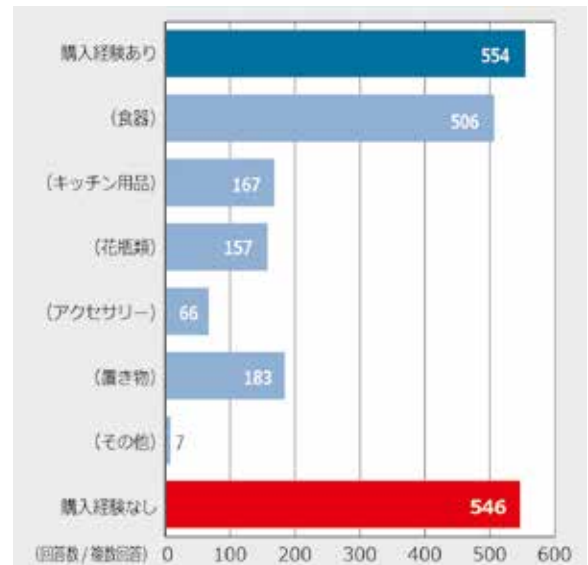


図3 陶磁器の購入経験の有無と購入アイテムの回答数

カード等」が7位に入っているが、近年、送り先の住所がなくてもSNSなどのアカウント宛にポイントやデジタルギフト、実際の商品などを気軽に贈ることができるソーシャルギフトを利用したとの回答も含まれているのではないかと考えられる。その他、「雑貨／鞆／財布等」や「食器／キッチン用品」「アクセサリ／コスメ」は、前述した陶磁器製品の購入目的の項目にも入っていることから、今後開発を進める陶磁器と異業種のコラボレーションによるギフト向けの商品として、これらのアイテムの検討も行う。

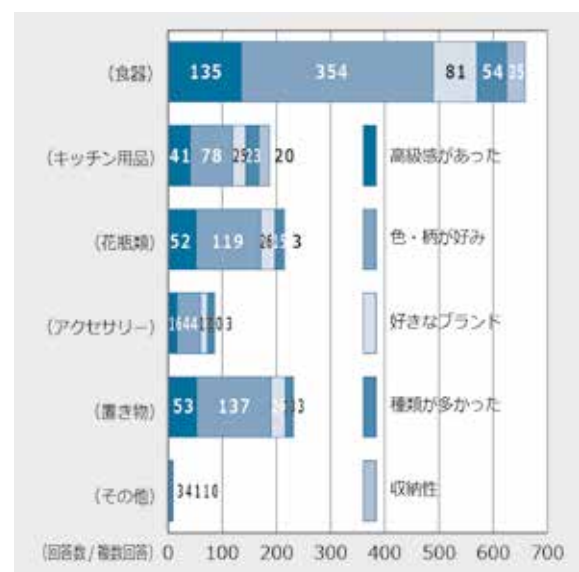


図4 陶磁器の購入動機

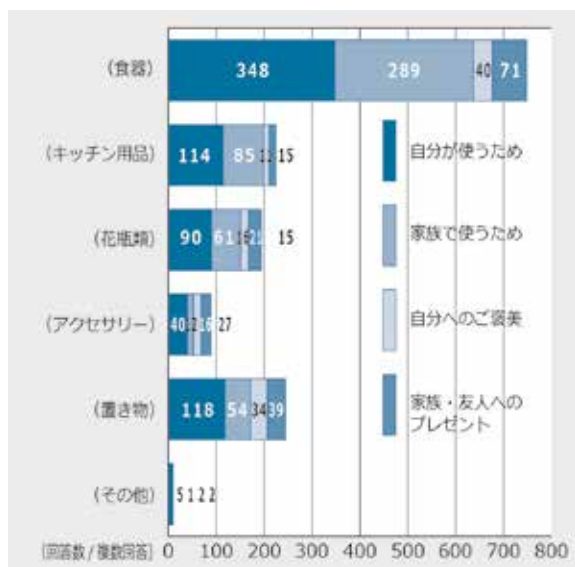


図5 陶磁器の購入目的

図7は、コロナ禍で自分自身のご褒美としてのギフト購入の有無とその内容について示したグラフである。回答数のちょうど半数の550名が自身へのご褒美を購入しており、自分へのご褒美として欲しかったものや、ちょっと贅沢な食事などが上位の回答として上がっている。

図8は、陶磁器製品と異素材とのコラボレーション製品についての購入の有無について、また購入した場合、どんな素材とのコラボレーションなのかについての回答である。全体の約3割がいずれかの異素材とのコラボレーション商品を購入しており、ガラス製品、食べ物などが上位と

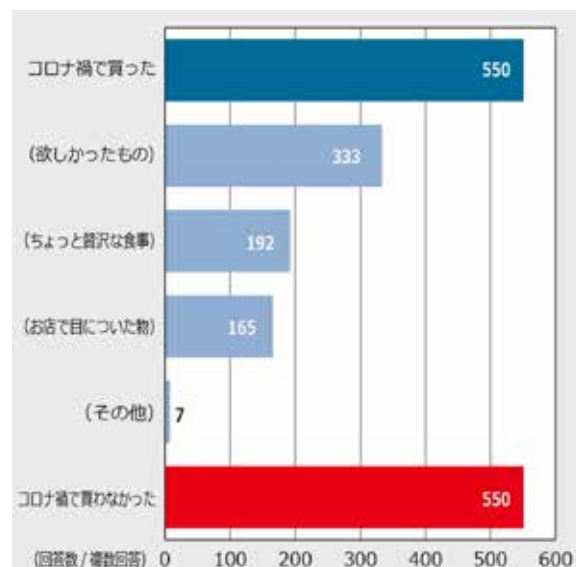


図7 コロナ禍での自身へのギフトの有無と内訳

なり、金属製品、雑貨類、宝飾品/アクセサリ、木製品がほぼ同数となっていた。中でも、食べ物とのコラボレーションでは、陶磁器製品が容器としての組み合わせ、その他の素材は、部材の一部や別のアイテムとして組合せた商品ではないかと推察された。

図9は、今後陶磁器製品とコラボレーションすることで、相互に魅力を高める異素材の製品についての回答である。最も多かったのが、ガラス製品で、その次が宝飾品/アクセサリであった。図8で購入した商品の上位に挙げられているガラス製品、金属製品、宝飾品/アクセサリは、

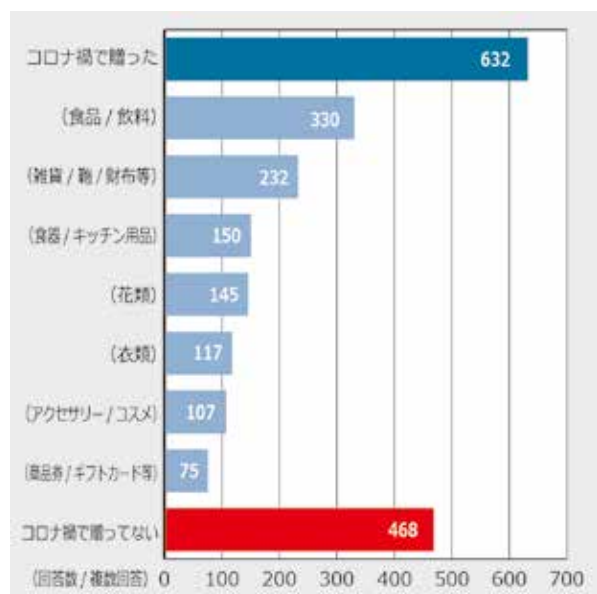


図6 コロナ禍でのギフトの有無と内訳（上位品目）

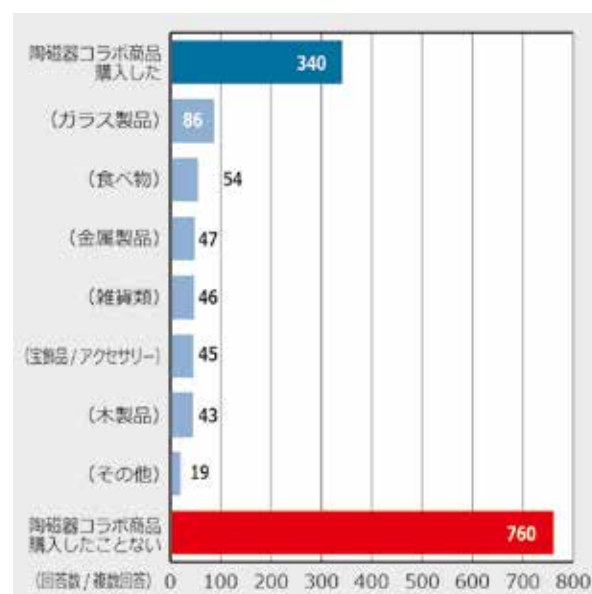


図8 陶磁器とのコラボ商品の購入の有無と内訳



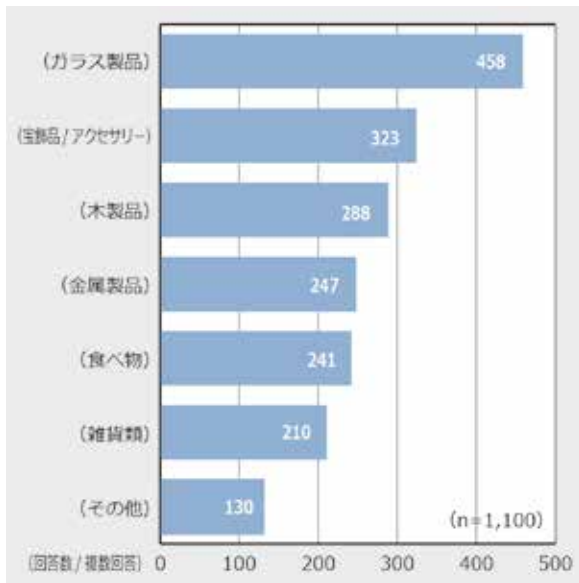


図9 陶磁器とのコラボで相互に魅力を高める異素材商品

図9の相互に魅力を高める商品にも挙げられており、これらのアイテムは、光沢感があるなど陶磁器製品と質感に近い商品が選ばれる傾向が見受けられた。

図10は、今後陶磁器製品とコラボレーションするのであれば、どのような組み合わせ（関係性）の形態が望ましいかという設問への回答である。最も多かったのが、湯呑みと茶托など「同じ組み合わせの中の別のアイテムとして」との回答で、次に多かったのが、食べ物とその容器など「容器として」、次が同じアイテムでガラス製のカップと陶磁器製のカップなど「同アイテムで異素材の

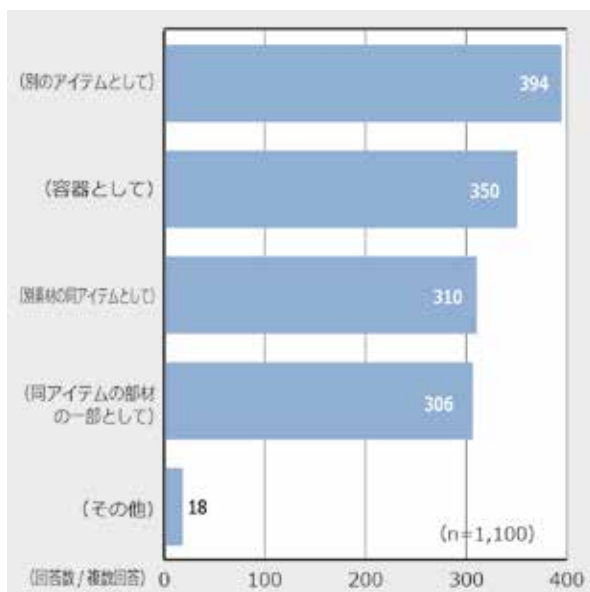


図10 陶磁器と異素材との望まれるコラボの形態

組み合わせ」、その次がワイングラスのステムが別素材の陶磁器など「一つのアイテムの中の一部が別素材」と回答しており、それぞれの回答数に大きな差はなかった。

図11は、今後陶磁器製品と異素材とのコラボレーション商品を購入するとすれば、幾ら位までなら購入するかについての回答である。購入額の2,000円未満、2,000円～4,000円のそれぞれが全体の約3割を占め、4,000円～6,000円を含めると約8割以上となっており、今後開発する商品については、6,000円未満の価格で展開することが陶磁器と異素材とのコラボレーション商品の購入につながると考えられた。

次年度は、上記結果をふまえ、ケーススタディとして開発アイテムを決定し、対象となる素材やコラボレーションの形態、価格などを想定した上でサンプルを試作する。試作品は、ターゲットとなる消費者に対し、グループインタビューによる定性調査を行い、インタビューの結果をもとに試作品の評価と改良を行う予定である。

### 3.2 陶磁器と異素材とのコラボレーションに関する既存商品の検討

陶磁器と異素材とのコラボレーション商品については、活水女子大学の授業の中で、既存商品を事例として挙げ、現状について検討を行った。商品事例としては、①菓子や調味料などの異業

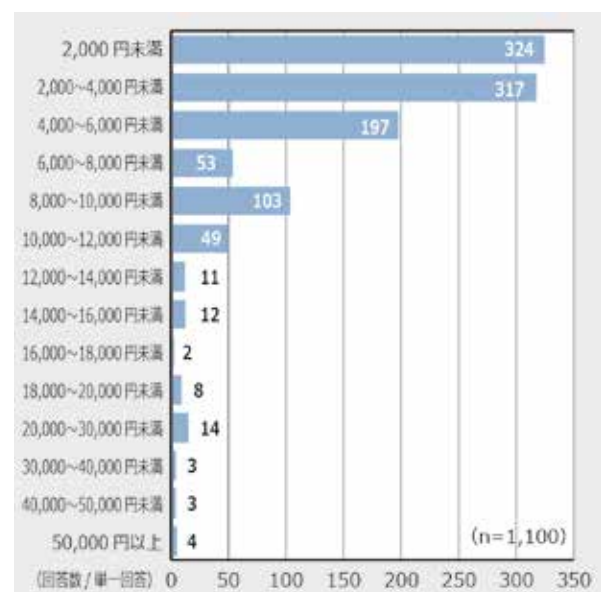


図11 陶磁器と異素材とのコラボ商品の購入額

種の食品類と陶磁器の容器を組み合わせた「中身」と「容器」という組合せのコラボレーション商品。②本体がガラス製のワイングラスで陶磁器製のステムを接合した商品、照明器具のシェード部分が透光性のある陶磁器製で光源や電源ユニットに異素材を組合せた「本体」と「別パーツ(部材)」のコラボレーション商品。③人気漫画やアニメ、世代を超え支持されている有名なキャラクターなどの絵柄や形状を施した商品。これらの事例を挙げ、販売などその関係性について検討を行った。

食品類とのコラボレーション商品については、殆ど食品メーカーの商品として販売されており、本体と別パーツを取り付け、接合した組合せのコラボレーションしている商品についても、殆どが本体機能を有する製造メーカーで販売されている。キャラクターを施した商品についても、殆どキャラクターの版權元企業が販売している場合が多く、コラボレーション相手の企業とはBtoBによる提供・受領という関係が殆どで、BtoCにより相互に商品を販売し市場や顧客を共有している事例は殆ど見受けられなかった。前述した「モスバーガー」と「ミスタードーナツ」とのブランドの共同事業や、麒麟ビバレッジと江崎グリコとのコラボレーション商品事例に加え、「ユニクロ」と「ビックカメラ」における「ビックロ」の事業展開事例など、企業間コラボによる顧客の共有により市場を活性化させた事例について、ターゲットとなるペルソナや商品のコンセプト設定など、開発戦略などについての検討も行った。

これらの調査や検討の結果から、今後開発する陶磁器と異業種とのコラボレーションによるギフト向けの商品については、ネットでの購入や家族や友人、自分自身へのギフトを前提として、コラボレーションする異素材の選択や組合せの形態、ギフトの種類、価格、また、ターゲットとなるペルソナや商品のコンセプト背景となるストーリーなどを考慮し、新たな付加価値創出、新規顧客・販路の獲得を目指して開発を進める。

## 4. まとめ

普段からネットで商品を購入している消費者1,100名に対し、陶磁器製品やギフト及びコラボレーション商品について、購買の有無や購入動機、購入した商品などについてネット調査を実施し、集計、分析した結果は以下のとおりである。

- (1)購入経験がある陶磁器製品の9割が「食器」、購入動機は「好みの色・柄」をはじめ「高級感」「好きなブランド」など、外観やイメージが優先されており、アイテム毎の購入の目的では、「食器」など日用品の殆どが自分や家族用として購入されており、「アクセサリ」「置物」などの嗜好品的なアイテムは、家族や友人へのギフトとしても購入されていた。
- (2)コロナ禍でギフトを贈ったのは全体の6割で、「食品/飲料」(フォーマル、リモートギフトも内在していると推察)が最も多く、「商品券/ギフトカード等」といったソーシャルギフトも見受けられ、「雑貨」「アクセサリ」も上位という回答だった。
- (3)コロナ禍での自分自身へのご褒美ギフトは、全体の半数の550名が購入しており、「欲しかった物」や「ちょっと贅沢な食事」が上位となっていた。
- (4)陶磁器と異素材とのコラボレーション製品は、全体の約3割が購入をしており、ガラス製品、食べ物に続いて、金属製品、雑貨類、宝飾品/アクセサリ、木製品で、食べ物は容器として、それ以外は、部材の一部や組合せであると推察された。今後、陶磁器製品とコラボレーションすることで、相互に魅力を高める異素材の製品で、最も多かったのがガラス製品、次が宝飾品/アクセサリで、どちらも光沢があり陶磁器と質感に近い商品が選ばれていた。
- (5)今後、望まれているコラボレーションの形態には「同じ組み合わせの中の別のアイテムとして」「容器として」「同じアイテムの組み合わせ」「一つのアイテムの中の一部が別素材」という順になっていた。
- (6)コラボレーション商品価格の購入可能な範囲は、3割が2,000円未満もしくは2,000円～4,000円で、4,000円～6,000円も含むと約8割であった。



## 文 献

- 1) 経済産業省. 工業統計調査. 「都道府県別 陶磁器製和飲食器 出荷額」よりデータ作成
- 2) 総務省. 情報通信業基本調査. 「インターネット不随サービス業 売上高」よりデータ作成
- 3) 公益財団法人 岐阜県産業経済振興センター. 工業統計調査. 調査研究結果 (2021). 「地場産業等調査 令和2年度 陶磁器産業」.  
<https://www.gpc-gifu.or.jp/chousa/jiba/2021/ceramics.pdf>.
- 4) 江崎グリコ株式会社. 工業統計調査. ニュースセンター配布資料 (2015). 「キリンビバレッジ「午後の紅茶」とコラボレーション「午後の紅茶」と一緒に食べるとアップルパイのような味わい!? 『ポッキーミディ<バター華やぐぽってりカスタード>』」. [https://www.glico.com/assets/files/20150129+NR\\_ポッキーミディ×キリン午後の紅茶コラボ\\_1.pdf](https://www.glico.com/assets/files/20150129+NR_ポッキーミディ×キリン午後の紅茶コラボ_1.pdf).

# 陶磁器分野における AI、IoT 活用技術の開発(その1)

陶磁器科 稲尾 恭敬、吉田 英樹

## 要 約

焼成炉内温度分布のリアルタイム可視化技術を確立するため、本研究では 0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉内の上段、中段、下段の 3 点に K 型熱電対を挿入し、接続したラズベリーパイにて多点温度データを蓄積することが出来た。また蓄積した多点温度データは遠隔にてパソコンやスマートフォンでリアルタイムに閲覧できることを確認した。

キーワード：ガス焼成炉、温度センサー、熱電対、ラズベリーパイ、リアルタイム可視化

## 1. はじめに

本県の陶磁器産地は量産技術に秀でており、多くの窯元が大型のガス焼成炉で陶磁器を生産している。

陶磁器製品の近年の市場においては、大量生産から多品種少量生産の需要が高まっているため、様々な形状やサイズの製品を安定して生産する必要がある。そのためには、メーカー各社が保有する焼成炉特有の炉内温度分布を把握したうえで、最適な窯積みをすることも重要な要素である。特に、窯が大型になるほど製品の積み方や積載量によって窯の中心温度が上がりにくくなることが経験的に知られており、結果として製品品質にばらつきが生じる可能性がある。このため、最適な窯積み方法を経験的に熟知している熟練技術者の存在が不可欠であるが、図1に示す長崎県の窯業・土石製品製造業の従業者数を年度別に示したグラフ<sup>1)</sup>によると、H17年度の4,097人に対しR2年度は2,715人と34%減少しており、熟練技術者も同様の傾向にあると考えられる。

そこで近年、多品種少量生産技術や熟練技術の伝承における課題を解決する一つの手段として、AI（人工知能）、IoT（モノのインターネット化によるデータ収集）が注目されている。IoTを窯業に活用した例として、東日本電信電話が、

伝統技術と文化の継承を目的として、登り窯での焼成の様子（ライブ映像やIoTセンサーで計測した窯の内部温度変化）を、PCやスマートフォンを通してリアルタイムに閲覧、陶芸の仮想体験ができる仕組みがある<sup>2)</sup>。

本研究では、陶磁器製造において重要な焼成プロセスに着目し、ガス焼成炉に適用可能なIoT活用技術の開発を行う。具体的には、IoT機器に接続された温度センサーをガス焼成炉に設置し、炉内温度をリアルタイムに可視化することでガス焼成炉内の温度分布を把握し、焼成歩留りとの関係を明らかにすることで生産の安定化を図ることを目的とする。

本年度は、このIoT機器に接続された温度センサーを用いて0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉の多チャンネル測定を試みた。



図1 長崎県の窯業・土石製品製造業 従業者数合計

## 2. 実験方法

### 2.1 温度、CO ガス濃度測定機材

図2(上)は、本試験で使用したIoTセンサーを示す。福岡県工業技術センターから提供頂いたIoT支援キットをインストールした小型コンピュータ「ラズベリーパイ (Pi-4gb-Starter-Kit)」に、温度センサーモジュール及びウェブカメラを接続した。温度センサーは K型熱電対を使用した。

CO ガス濃度の測定は、図2(下)に示す CO ガスセンサー (理研機器製 RI-557) を使用し、ラズベリーパイに接続したウェブカメラでその数



図2 IoT センサー(上)と CO ガスセンサー(下)

値を読み取った。温度センサーや CO ガスセンサーから取得したデータは、PC やタブレットなどのウェブブラウザから Node-RED で生成したウェブページにアクセスすることで、リアルタイムに取得データを閲覧できるか確認した。

### 2.2 0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉における温度計測試験

0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉の内部を図3に示す。K 型熱電対を焼成炉内の上段、中段、下段に設置し、ラズベリーパイにて温度データの蓄積と、蓄積した温度データを遠隔でリアルタイムに動作確認した。さらに、共通熱履歴センサーリファサーモ (Type M)<sup>3)</sup> 以下、リファサーモ) を9箇所 (上段3箇所、中段3箇所、下段3箇所) に設置して温度分布の測定を同時に行った。0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉での温度計測試験は SK9 (1280℃) 還元焼成で行った。



図3 0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉内の様子

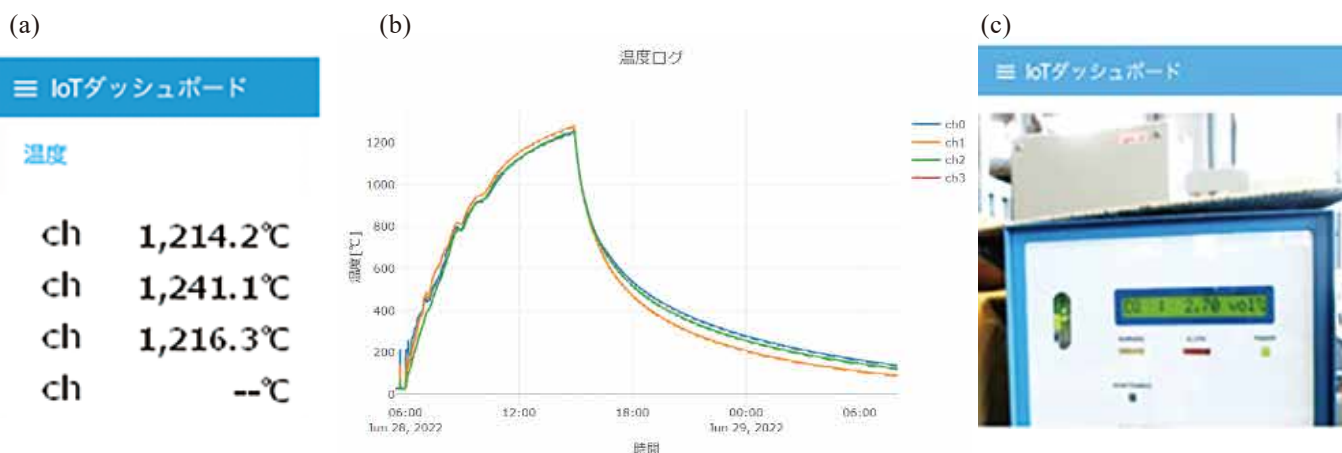


図4 Node-REDページ画面 ((a) リアルタイム表示画面、(b)温度グラフ、(c)カメラ画像))

### 3. 結果と考察

#### 3.1 温度、CO ガス濃度測定機材

図4は、PCのウェブブラウザからNode-REDで生成したページにアクセスした際に表示される、温度のリアルタイム表示画面及び経時変化グラフ、COガスセンサーのCO濃度表示を撮影したカメラ画像を示す。この画面はPC以外にもタブレット端末、スマートフォン、いずれのウェブブラウザからも遠隔でリアルタイムに閲覧することができた。

#### 3.2 0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉における温度計測試験

リファサーモによる温度分布測定結果及び熱電対測定位置における最高温度を図5に示す。

リファサーモ指示温度は、上段温度、中段温

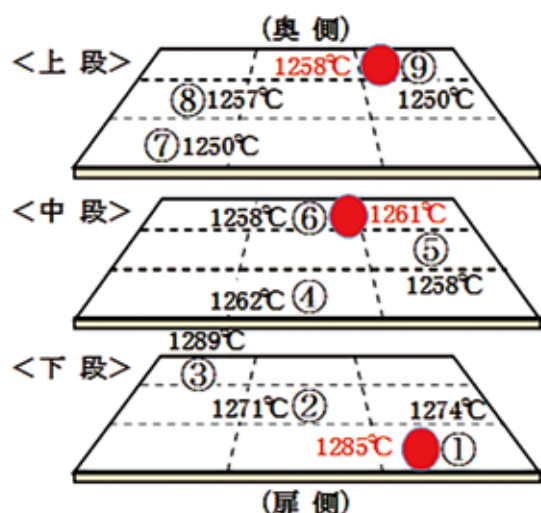


図5 0.1m<sup>3</sup>ガス焼成炉の温度計測結果  
及び熱電対測定位置における最高温度  
①~⑨:リファサーモ熱履歴温度  
●:熱電対最高温度

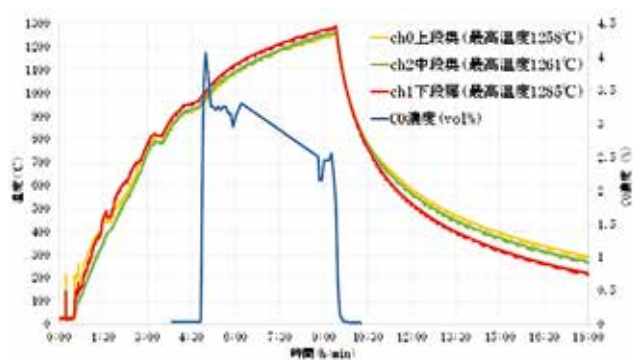


図6 0.1m<sup>3</sup>ガス焼成炉の温度計測試験結果 (SK9還元焼成)

度と比べて下段温度が高い値を示した。また、K型熱電対で取得した最高温度は上段が1258°C、中段が1261°C、下段が1285°Cを示し、リファサーモ指示温度と同様に上段温度、中段温度と比べて下段温度が高い値を示した。熱電対による温度計測試験結果を図6に示す。

熱電対では、最高温度のみならず、リファサーモでは観察することができない焼成温度の細かな時間変化を観察することができた。昇温開始～最高温度到達迄のヒートカーブに着目すると、上段、中段温度と比べて下段温度が高温側にシフトした。また、冷却時のヒートカーブに着目したところ、上段温度、中段温度と比べて下段温度の温度低下速度が速いことがわかった。

図7に0.1m<sup>3</sup>ガス焼成炉の内部構造模式図を示す。

昇温開始～最高温度到達迄のヒートカーブにおいて、下段温度が高温側にシフトしたのは、熱源（バーナー）に近い下段温度が先に上昇し、熱源から遠い中段、上段温度が遅れて上昇したためと推測される。本ガス焼成炉の場合、上段、中段温度と比べて、下段温度が約20°C高いことを考慮する必要がある。

また、冷却時のヒートカーブにおいて、下段温度の温度低下速度が速かったのは、熱が逃げやすい煙道に近い順に温度が低下したためと推測される。

図6に示すCO濃度（青線）に着目すると、CO濃度は、900°Cから1000°Cに入ったあたりから、4.05vol%まで上昇した。これは、ドラフトを950°Cから開けたことで、ドラフトから煙

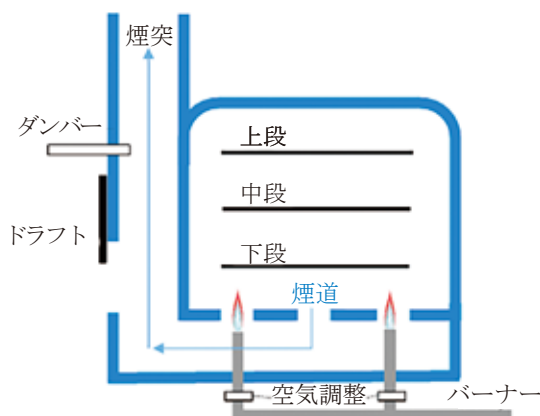


図7 0.1m<sup>3</sup>ガス焼成炉の内部構造模式図



道に侵入した外気が炉内から排出される空気の流れを抑える役目となり炉内への二次空気の流入が無くなり、不完全燃焼で CO が発生したためである。その後 1280℃ あたりで 2.55vol% まです下降したことが確認できた。

以上のように、ウェブカメラを CO 計に設置することによりリアルタイムで CO 濃度を監視することができた。CO 濃度の可視化は、還元状態を常に監視できるため、安定した還元状態に調整するのに効果的であると考えられる。

以上から窯の上段、中段、下段の 3 点の多点温度分布および CO 濃度のリアルタイム可視化システムが構築できた。

窯の多点温度分布データが収集できれば、製品の積み方の最適化や製品品質の安定化に役立つことが期待できる。

## 4. まとめ

本研究では、ガス焼成炉の炉内温度分布のリアルタイム可視化技術について以下の知見を得た。

- (1) 0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉内の上段、中段、下段に K 型熱電対を設置し、SK9 還元焼成を行った結果、上段温度、中段温度と比べて下段温度が高い値を示すことが確認できた。
- (2) 0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉の CO ガス濃度の測定結果、CO 濃度は 900℃ から 1000℃ に入ったあたりから、CO 濃度が 4.05vol% 迄上昇、その後 1280℃ あたりで 2.55vol% 迄緩やかに下降したことが確認できた。
- (3) 0.1m<sup>3</sup> ガス焼成炉内の上段温度、中段温度、下段温度の 3 点の多点温度分布および CO 濃度のリアルタイム可視化システムを構築できた。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、IoT 支援キットをご提供頂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成に御協力頂いた長崎県工業技術センター各位に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) 経済産業省「工業統計表 品目別統計表データ」  
<https://www.meti.go.jp/statistics/tyo/kougyo/result-2/r02/kakuho/hinmoku/index.html>
- 2) 東日本電信電話、「未来につなぐ伝統と IoT の環、山梨から贈る陶芸仮想体験」  
[https://www.ntt-east.co.jp/release/detail/20190219\\_01.html](https://www.ntt-east.co.jp/release/detail/20190219_01.html)
- 3) 共通熱履歴センサー（リファサーモ）  
<https://www.jfcc.or.jp/reference/thermo.html>

# 半導体関連の用水及び排水処理に資する吸着材に関する調査研究

環境・機能材料科 秋月 俊彦

## 要 約

排水中に含まれる有害物質を吸着・除去するゼオライト粉末を作製した。ゼオライト粉末は、県内未利用資源のシリカを主原料に合成し、白色、微粒であった。さらに、合成したゼオライト粉末に県内未利用資源等を加え、成形後800℃で焼成することでゼオライト含有の多孔体を作製した。また、県内企業から排出される4種類の工業排液等について、ゼオライトによる吸着試験も実施した。

キーワード：ゼオライト、シリカ、吸着、多孔体

## 1. はじめに

これまで当センターでは、フライアッシュ、砕石粉およびろ石などを用いたゼオライト吸着材を作製し、アンモニアや重金属などの吸着除去に関する研究を行ってきた<sup>1)2)</sup>。本研究では、ゼオライトを含有する多孔体の成形方法について検討を行った。さらに、県内企業から排出される4種類の工業排液について、ゼオライトによる吸着試験を実施した。

合成したゼオライト粉末 30mass% に、珪石粉 10mass%、県内未利用の砕石粉 20mass%、カオリン 10mass%、蛙目粘土 30mass% を混合し、水を加えボールミルで湿式粉碎を行った。粉碎後、脱水処理を行い、横口のシリンジを使用し、長さ 10mm 程度で押出成形を行った。その後、乾燥したものを、電気炉中 800℃ で焼成した。得られたゼオライト含有の多孔体について、X線回折測定による結晶相の同定を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 ゼオライト粉末の合成とゼオライト含有多孔体の作製

合成方法は図1に示すとおり、県内未利用資源のシリカと水酸化アルミニウムを原料に3規定の水酸化ナトリウムと1規定の塩化ナトリウム混合溶液を添加・攪拌し、乾燥機中 90℃、24 h 加熱処理を行った。室温まで冷却後、吸引濾過を行いながら中性になるまで水洗を行った。その後、60℃ で乾燥しゼオライト粉末（フォージャサイト）が得られた。

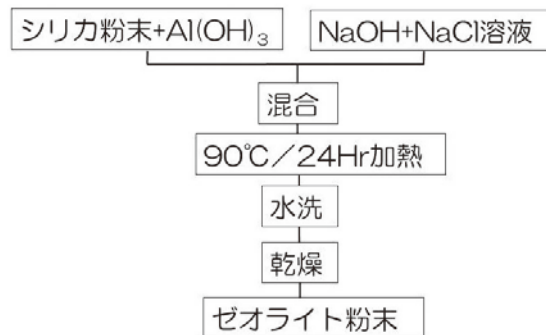


図1. 県内未利用資源を活用したゼオライト粉末の合成方法



## 2.2 ゼオライト含有多孔体による排液中成分の吸着試験

県内企業から排出される排液等4種類の試料について、それぞれ 50ml をビーカーに入れ、そこへ作製したゼオライト含有多孔体 5g を投入し、スターラーで 24h 攪拌した。攪拌後の排液を取り出し、ICP 発光分光分析装置による成分分析を行なう。

## 3. 結果および考察

### 3.1 合成したゼオライト粉末と多孔体の評価

合成したゼオライト粉末と、成形後 800℃ 焼成後のゼオライト含有多孔体をそれぞれ図 2 及び図 3 に示す。合成したゼオライトは白色であるが、多孔体は混合したゼオライト粉以外の原料に鉄分等の不純物が含まれるため、やや着色したものと考えられる。また、ゼオライト含有多孔体の X 線回折測定結果を図 4 に示す。これより、今回作製した多孔体は、焼成後もゼオライトとして残存していることが確認された。



図 2. 合成したゼオライト粉末



図 3. 800℃焼成後のゼオライト含有多孔体

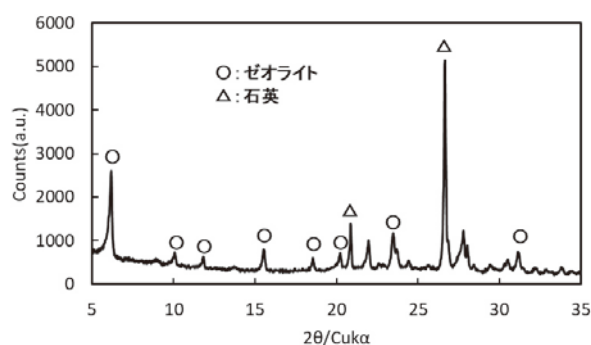


図 4. 800℃ 焼成後のゼオライト（フォージャサイト）含有多孔体の XRD 測定結果

### 3.2 ゼオライト含有多孔体による排液中の吸着成分

24h 吸着試験前後の排液中の成分を比較することで、現在ゼオライト含有多孔体による吸着成分や吸着量の確認を進めており、今後詳細な吸着性能を明らかにしていく予定である。

## 4. まとめ

半導体関連の用水及び排水処理に資する吸着材として、県内未利用資源のシリカを主原料にゼオライト粉末を合成した。合成したゼオライト粉末に、珪石粉や県内未利用の碎石粉等を混合・粉碎、さらに脱水後、成形、焼成することでゼオライト含有の多孔体が得られることが判った。また、調査のため企業訪問を行い、その中から排水処理でお困りの県内企業と共同で、4 種類の実排水等を使用し、ゼオライト含有多孔体による吸着試験を実施しており、今後詳細な吸着性能を明らかにしていく予定である。

## 文 献

- 1)狩野伸自、秋月俊彦、機能性素材を活用した水質浄化装置の製品化に関する研究、長崎県窯業技術センター研究報告、No.65 pp.7-12 (2017).
- 2)狩野伸自、永石雅基、機能性素材を活用した水質浄化装置の製品化に関する研究、長崎県窯業技術センター研究報告、No.64 pp.9-13 (2016).

-共同研究-

# 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

東山陽次<sup>1</sup>・長井大輔<sup>1</sup>・木須一正<sup>2</sup>・浦郷寛康<sup>2</sup><sup>1</sup> 雲仙岳災害記念館<sup>2</sup> 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線分析手法およびその分析結果について検討した。その結果、測定結果は一部の微量元素を除き、推奨値に近い結果となり、主成分元素および微量元素を連続的に比較的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、1:5希釈ガラスビード、標準試料

## 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る。近年の蛍光X線分析装置の機器の分析技術の向上により、機器分析法および分析機器の進歩により、単一のガラスビードを用いて主成分および微量成分を迅速簡便かつ精度よく行うことができるようになった。

長崎県窯業技術センターでは、蛍光X線分析装置(マルバーンパナリティカル社製 Zetium)を用いて各種分析法による岩石試料の定量・定性分析を行ってきた。しかし、これまでは試料と融剤の重量比1:10の割合で作製されたガラスビードを用いた主成分元素のみの定量が主であった。

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, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb, La, Ce, Nd)の組成範囲に対応した分析手法およびその分析結果について報告する。

## 2. 分析装置の概要と測定条件の設定

本装置は波長分散型の蛍光X線分析装置であり、最大定格出力は 60kV-160mA、X線管は Rh 管球(出力 4 kW)を用いている。分光結晶は、分析対象元素に応じ異なる波長領域を持つ4種類(PE, Ge, PX-1, PX-10)を利用している。検出器はシンチレーションカウンタとガスフロー型プロポーショナルカウンタ、キセノン+ガスフローカウンタの3種類を使い分けている。装置の操作と取得したデータの処理と解析は、本装置に接続した PC 上で行った。

分析元素は主成分元素である Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P の10種類と、微量元素である Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb, La, Ce, Nd の18種類、計28元素である。分析条件の最適化にあたっては、始めにこれらの元素1つ1つに対し、標準試料の中から最高濃度を持つ標準試料と最低濃度を持つ標準試料を選び出した。次に、分光結晶と検出器の組み合わせを変えながら励起された蛍光X線波長近傍のスペクトルを採取し、妨害するX線の有無やピークとバックグラウンドの形状の確認をしながら分析条件を検討し

表 1. 各元素の測定条件

Element	Line	X-ray tube		Collimator ( $\mu\text{m}$ )	Analyzing crystal	Detector	Angle( $2\theta$ )			Counting time(sec)		PHD	
		(kV)	(mA)				Peak	Bg1	Bg2	Peak	BG	LL	UL
Si	K $\alpha$	32	125	550	PE	F-PC	108.99	106.77	111.39	10	10 $\times$ 2	23	78
Ti	K $\alpha$	40	100	150	PX10	F-PC	86.15	85.17	87.13	20	10 $\times$ 2	33	70
Al	K $\alpha$	32	125	550	PE	F-PC	144.81	143.28	147.08	10	10 $\times$ 2	21	78
Fe	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	57.51	56.55	58.50	10	10 $\times$ 2	38	71
Mn	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	62.95	62.36	63.72	10	10 $\times$ 2	35	65
Mg	K $\alpha$	32	125	550	PX1	F-PC	22.74	25.15	-	40	10 $\times$ 1	19	65
Ca	K $\alpha$	32	125	150	PX10	F-PC	113.09	111.39	114.88	10	10 $\times$ 2	31	72
K	K $\alpha$	32	125	150	PX10	F-PC	136.67	133.85	139.76	20	10 $\times$ 2	30	73
Na	K $\alpha$	32	125	550	PX1	F-PC	27.48	25.44	29.84	80	40 $\times$ 2	16	65
P	K $\alpha$	32	125	150	Ge	F-PC	140.97	139.66	142.27	40	20 $\times$ 2	38	78
Sc	K $\alpha$	32	125	150	PX10	F-PC	97.74	96.79	-	10	10 $\times$ 1	32	66
V	K $\alpha$	50	80	150	PX10	FLXe	76.96	75.48	77.92	80	40 $\times$ 2	33	74
Cr	K $\alpha$	50	80	150	PX10	FLXe	69.36	68.46	70.26	80	40 $\times$ 2	36	73
Co	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	52.74	53.22	52.44	400	400 $\times$ 2	38	70
Ni	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	48.64	47.73	49.65	20	10 $\times$ 2	38	70
Cu	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	44.99	44.41	45.78	20	10 $\times$ 2	38	69
Zn	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	41.76	41.19	42.51	40	20 $\times$ 2	15	68
Ga	K $\alpha$	60	66	150	PX10	FLXe	38.86	38.66	39.46	216	40 $\times$ 2	17	68
Rb	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	26.58	25.92	27.27	80	40 $\times$ 2	15	78
Y	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	23.76	23.15	24.34	20	10 $\times$ 2	16	78
Sr	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	25.10	24.67	25.74	20	10 $\times$ 2	15	78
Zr	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	22.52	22.05	23.41	20	10 $\times$ 2	17	78
Nb	K $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	21.37	20.96	22.00	40	20 $\times$ 2	18	78
Ba	L $\alpha$	40	100	150	PX10	F-PC	87.17	88.12	-	400	400 $\times$ 1	33	70
Pb	L $\alpha$	60	66	150	PX10	SC	33.86	33.67	34.15	200	100 $\times$ 2	15	78
La	L $\alpha$	50	80	150	PX10	F-PC	82.89	82.30	83.54	800	400 $\times$ 2	33	70
Ce	L $\alpha$	50	80	150	PX10	F-PC	79.01	78.24	79.92	800	400 $\times$ 2	33	69
Nd	L $\alpha$	50	80	150	PX10	FLXe	72.15	71.00	73.13	400	200 $\times$ 2	35	73

た。その際、Mori and Mashima (2005)<sup>3)</sup>の求めた測定条件も参考にした。各元素の分析条件を表1に示す。分析時間は1試料につき約138minである。

### 3. 試料調整法

これまで全岩化学組成分析には、試料の不均一効果（鉱物効果や粒度効果）を取り除くためガラスビード法が用いられてきた。今回、1:5の希釈率を採用して、1枚のガラスビードから主成分元素と微量元素を同時に分析できる手法の検討を行った。試料と融剤の混合方法などについては、以下のとおりである。

融剤は無水四ホウ酸リチウム(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Merck社製, Spectromelt A10)を使用し、吸着水の除去のために100℃で6h以上乾燥させた後、デシケーター内で放冷させたものを使用した。岩石試料は、ビード作製時の強熱減量を考慮し、使用前に電気炉800℃で3hほど加

熱し、デシケーター中で保存した。無水四ホウ酸リチウム5.0gと岩石粉末試料1.0gを正確に秤量し、メノウ乳鉢で軽く混合した後、薬包紙から白金るつぼに移し、剥離剤として50 wt% ヨウ化リチウム (LiI: 1級 和光純薬) を2滴加え、東京科学社製ビードサンプラー装置(TK-4200)で溶融しガラスビードを作製した。ビードサンプラー装置による溶融は、白金るつぼを装置にセットし、溶融温度1100℃で270sec加熱溶融し、さらに300sec揺動加熱を行い、均質なメルトを生成した。その後、るつぼを空冷ユニットに移して冷却させ、ガラスビードを作製した。試料によっては白金るつぼからうまく剥離しないものがあるが、その際にはさらにヨウ化リチウムを微量加え1100℃で300sec溶融・揺動して取り出した。

#### 4. 標準試料および検量線の作成・マトリックス補正

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)<sup>4)5)</sup>が記載されたGSJホームページの値を用いた。

検量線法とは標準試料を用いて検量線を作成し、未知試料中の含有量を測定する方法である。蛍光X線分析では測定試料 (未知試料) と化学組成の似た標準試料を用いて、あらかじめその蛍光X線強度と含有量との関係から求めることが可能である。つまり、未知試料の定量は、その検量線と測定によって得られた未知試料の蛍光X線強度を用いて求められる。

蛍光X線分析において、共存する元素の吸収・励起効果による強度変化が起こり、その補正計算にマトリックス補正が用いられる。今回、その補正係数としてファンダメンタルパ

ラメータ法の1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<sup>6)</sup>。なお、この蛍光X線強度の理論式を用いた数式補正についてはMori and Mashima(2005)<sup>3)</sup>に述べられているので、ここでは表2に理論マトリックス補正係数を示すにとどめる。表3に作成した検量線の傾斜と切片の値を示す。検量線作成において、正確度が (検量線のばらつきを示す標準偏差) が10 ppmを超える元素は V, Cr, Ba, Ce であった。

#### 5. 結果

表4に岩石標準試料のJB-1aおよびJG-1aの繰り返し測定を行った結果について示した。微量元素の内、Sc, Y, Pb, Ce, Laはやや精密度が悪いが、その他の元素は、おおむね良好な精密度が得られている。相対標準偏差(RSD: 平均値に対する標準偏差の%)は、主要成分元素で<1%であり、微量元素では $\leq 9.6\%$ である。推奨値との相対的な違いをみると、多くの元素が推奨値とほぼ一致しているが、V, Ba, Ce, Ndで推奨値との差異が大きく、これらの分析の評価については、注意が必要である。

以上のことから、重量比1:5のガラスビード

表 2. 理論マトリックス補正係数

	Si-K $\alpha$	Ti-K $\alpha$	Al-K $\alpha$	Fe-K $\alpha$	Mn-K $\alpha$	Mg-K $\alpha$	Ca-K $\alpha$	Na-K $\alpha$	K-K $\alpha$	P-K $\alpha$
SiO <sub>2</sub>	0.000000	0.000349	0.001983	0.001385	0.001180	0.001770	0.000090	0.001387	-0.000123	-0.000011
TiO <sub>2</sub>	0.000000	0.000145	-0.000121	-0.000738	-0.000768	-0.000267	0.003998	-0.000429	0.003848	0.000162
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000000	0.000685	-0.000072	0.001825	0.001603	0.002345	0.000373	0.001932	0.000127	0.000090
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000000	0.004108	-0.000154	0.001384	0.001299	-0.000299	0.004081	-0.000477	0.003915	0.000174
MnO	0.000000	0.004066	-0.000141	0.000729	0.001285	-0.000287	0.004059	-0.000466	0.003897	0.000171
MgO	0.000000	0.000836	-0.000159	0.002026	0.001806	-0.000262	0.000531	0.002266	0.000270	0.000096
CaO	0.000000	-0.000802	-0.000136	-0.000603	-0.000692	-0.000252	0.000035	-0.000413	0.003815	0.000156
Na <sub>2</sub> O	0.000000	0.000948	-0.000169	0.002168	0.001956	-0.000351	0.000666	-0.000638	0.000396	0.000101
K <sub>2</sub> O	0.000000	-0.000852	-0.000146	-0.000557	-0.000654	-0.000244	-0.000666	-0.000417	-0.000102	0.000152
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.000000	-0.000855	-0.000196	-0.000416	-0.000504	-0.000278	-0.000955	-0.000442	-0.001041	-0.000870

	Sc-K $\alpha$	V-K $\alpha$	Cr-K $\alpha$	Co-K $\alpha$	Ni-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$	Zn-K $\alpha$	Ga-K $\alpha$	Rb-K $\alpha$	Y-K $\alpha$
SiO <sub>2</sub>	0.000308	0.000764	0.001237	0.002380	0.002971	0.003377	0.003815	0.004257	0.001351	0.001656
TiO <sub>2</sub>	0.006539	0.000700	-0.000528	-0.000485	-0.000142	-0.000007	0.000276	0.000474	0.002705	0.003655
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000621	0.001154	0.001710	0.002966	0.003593	0.004048	0.004631	0.005055	0.001045	0.001503
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006707	0.009026	0.010386	0.001961	-0.000866	-0.000925	-0.000772	-0.000650	0.001523	0.002527
MnO	0.006664	0.008925	0.001639	-0.000979	-0.000738	-0.000736	-0.000542	-0.000396	0.001786	0.002775
MgO	0.000795	0.001373	0.001894	0.003234	0.003839	0.004306	0.005026	0.004403	0.000752	0.001187
CaO	-0.000477	-0.000696	-0.000611	-0.000242	0.000111	0.000268	0.000548	0.000737	0.002887	0.003796
Na <sub>2</sub> O	0.000938	0.001553	0.002012	0.003425	0.003988	0.003557	0.001575	-0.000442	0.000481	0.000896
K <sub>2</sub> O	-0.000653	-0.000734	-0.000607	-0.000176	0.000161	0.000322	0.000594	0.000770	0.002872	0.003760
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.000866	-0.000683	-0.000495	-0.000008	0.000250	0.000419	0.000579	0.000782	0.002111	0.000060

	Sr-K $\alpha$	Zr-K $\alpha$	Nb-K $\alpha$	Ba-K $\alpha$	Pb-K $\alpha$	La-K $\alpha$	Ce-K $\alpha$	Nd-K $\alpha$
SiO <sub>2</sub>	0.001521	0.001877	0.001896	0.003934	0.002840	0.004072	0.004497	0.005171
TiO <sub>2</sub>	0.003150	0.004164	0.004760	0.003163	0.007715	0.002986	0.002996	0.002669
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001245	0.001717	0.001791	0.004516	0.002846	0.004777	0.005272	0.005250
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002000	0.003098	0.003742	0.014481	0.007784	0.015556	0.014109	0.012197
MnO	0.002255	0.003330	0.003961	0.012337	0.007726	0.013181	0.010445	0.005194
MgO	0.000944	0.001378	0.001501	0.003927	0.002435	0.004063	0.004575	0.003759
CaO	0.003309	0.004288	0.004863	0.001675	0.006967	0.001719	0.001813	0.002030
Na <sub>2</sub> O	0.000667	0.001062	0.001228	0.002660	0.001996	0.002799	0.003384	0.003207
K <sub>2</sub> O	0.003284	0.004249	0.004816	0.001382	0.005855	0.001435	0.001560	0.001813
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.002435	0.000185	0.000076	0.000707	0.000464	0.000734	0.000906	0.001187



表 3. 検量線の傾きおよび切片

Element	Slope a	Intercept b	overlap element	overlap coefficient	Accuracy (wt.%)	Element	Slope a	Intercept b	overlap element	overlap coefficient	Accuracy (ppm)
SiO <sub>2</sub>	0.22610	0.49994	-	-	0.59	Sc	8074.3191	5.2387	-	-	7
TiO <sub>2</sub>	0.39182	-0.00319	-	-	0.02	V	1115.3957	-5.5149	-	-	23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16684	-0.02093	-	-	0.17	Cr	845.5993	-9.1138	-	-	18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06785	0.00573	-	-	0.06	Co	416.4024	6.2220	-	-	7
MnO	0.08833	0.00009	-	-	0.00	Ni	258.6682	-26.4036	-	-	3
MgO	0.15688	-0.07137	-	-	0.15	Cu	241.5201	-35.9657	-	-	6
CaO	0.47743	-0.00970	-	-	0.05	Zn	161.7309	-8.1879	-	-	3
Na <sub>2</sub> O	0.37509	0.08284	-	-	0.05	Ga	163.6537	3.6400	-	-	1
K <sub>2</sub> O	0.48488	0.00130	-	-	0.07	Rb	37.5372	-2.4315	-	-	2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.61986	0.00204	-	-	0.00	Y	19.6781	5.3216	-	-	8
						Sr	32.8837	3.2960	-	-	6
						Zr	23.7944	-3.5725	-	-	9
						Nb	22.3046	3.0172	-	-	2
						Ba	7285.6821	-58.1772	-	-	58
						Pb	226.9454	-1.6523	-	-	2
						La	6958.3765	10.5191	-	-	3
						Ce	5596.2771	-27.5304	-	-	21
						Nd	2686.2340	9.3221	-	-	4

表 4. 岩石標準試料JB-1aとJG-1aを繰り返し測定した分析値

	JB-1a						JG-1a					
	1	2	3	Average	RV	RSTD	1	2	3	Average	RV	RSTD
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	52.83	52.55	52.71	52.70	52.41	0.22	71.74	72.37	72.23	72.11	72.30	0.37
TiO <sub>2</sub>	1.31	1.30	1.31	1.30	1.28	0.16	0.23	0.23	0.24	0.24	0.25	2.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.54	14.43	14.49	14.49	14.45	0.29	13.94	14.11	14.08	14.05	14.30	0.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	9.07	9.03	9.03	9.04	9.05	0.21	1.92	1.95	1.95	1.94	2.00	0.65
MnO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.85	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.79
MgO	7.85	7.83	7.84	7.84	7.83	0.14	0.67	0.68	0.68	0.68	0.69	0.92
CaO	9.42	9.38	9.40	9.40	9.31	0.14	2.11	2.14	2.12	2.12	2.13	0.60
Na <sub>2</sub> O	2.76	2.74	2.75	2.75	2.73	0.32	3.36	3.39	3.38	3.38	3.39	0.36
K <sub>2</sub> O	1.41	1.41	1.41	1.41	1.40	0.07	3.95	3.98	3.98	3.97	3.96	0.37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.00	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	1.17
Sc(ppm)	n.d.	23.8	26.5	25.2	27.9		n.d.	n.d.	4.9	4.9	6.2	
V	255	252	253	253	205	0.48	28	30	25	28	23	6.27
Cr	381	380	385	382	392	0.53	14	16	17	16	18	6.56
Co	34.4	33.8	34.5	34.2	38.6	0.90	8.3	9.5	8.4	8.7	5.9	6.23
Ni	143	135	139	139	139	2.27	n.d.	n.d.	8	8	7	
Cu	56.3	55.4	54.8	55.5	56.7	1.11	n.d.	n.d.	1.4	1.4	1.7	
Zn	83.2	81.6	82.5	82.4	82.1	0.79	34.6	35.9	35.2	35.2	36.5	1.51
Ga	18.4	17.2	19.9	18.5	17.9	5.97	16.2	16.9	17.6	16.9	16.5	3.38
Rb	38.8	38.4	37.9	38.4	39.2	0.96	177.4	178.5	177.6	177.8	178.0	0.27
Y	19.7	16.6	16.3	17.5	24.0	8.77	35.1	35.5	36.2	35.6	32.1	1.28
Sr	454	453	454	454	442	0.16	181	182	180	181	187	0.30
Zr	153	150	153	152	144	0.77	123	112	113	116	118	4.23
Nb	24.0	24.7	23.9	24.2	26.9	1.47	12.0	11.5	12.1	11.9	11.4	2.21
Ba	573	563	572	569	504	0.75	418	425	426	423	470	0.87
Pb	6	8	n.d.	7	7		21	20	22	21	26	3.32
La	38.6	39.2	41.6	39.8	37.6	3.26	19.4	21.1	24.4	21.6	21.3	9.60
Ce	83.3	83.9	80.4	82.5	65.9	1.85	62.2	n.d.	48.1	55.2	45.0	
Nd	18.3	20.2	20.1	19.5	26.0	4.47	16.4	16.0	17.8	16.7	20.4	4.61

RV=Recommended values. RSTD=Relative Standard Deviations(%). n.d.=not detected.

を用いた測定によって、主成分・微量元素について、一部の微量元素を除き、比較的良好な正確度・精密度が得られることが分かった。

いくつかの微量元素の誤差が大きくなった要因について、今後さらに検討が必要である。例えば、微量元素の検量線を再検討し、検量線作成において全体の傾向から外れている標準試料を取り除くことで、より高い相関係数を持つ検量線が得られる。また、検量線作成に用いるガラスビードの変更、または新たに作製し、検量線を作り直すことで、さらに正確度・精密度を改善できる可能性がある。

## 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り、とくに木須技師には常に多くのご教示と貴重な情報をいただいた。熊本大学くまもと水循環・減災研究教育センターの長谷中利昭氏、川口允孝氏にはガラスビードの作製法についてご教示をいただき、産業技術総合研究所の岩石標準試料をご提供いただいた。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 後藤 篤, 巽 好幸: 蛍光X線分析装置による岩石試料の定量分析 (1). 理学電気ジャーナル, 22, 28-44. (1991).
- 2) 永尾 隆志, 角縁 進, 白木 敬一: 全自動蛍光X線分析装置(理学/RIX3000)による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. 山口大学機器分析センター報告, 5,10-15.(1997).
- 3) Mori, Y. and Mashima, H., Bulletin of the Kitakyushu Museum of Natural History and Human History, Ser. A, 3, 1-12 (2005).
- 4) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., Geostandards Newsletter, 19, 135-213 (1995).
- 5) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., Geostandards Newsletter, 23, 223-250 (1999).
- 6) De Jongh, W. K., X-Ray Spectrometry, 2, 151-158 (1973).



**長崎県窯業技術センター 令和4年度研究報告（第70号）**

令和6年（2024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** 小田口 裕之

**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** +81-956-85-3140

**F A X** +81-956-85-6872

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

※Copyright Ceramic Research Center of Nagasaki All Right Reserved.

印刷所 （有）タイセイ印刷

