

7) 釉薬原料の枯渇に対する代替手段および釉調合システムの開発

蒲地伸明

鉦山の閉山等により釉薬原料が失われた場合においても、代替原料を用いて同様の性状の釉薬調合を算出するために”調合割合からゼーゲル式”及び”ゼーゲル式から調合割合”の計算が簡便にできるソフトウェアの開発を行った。当センターに寄せられる相談、あるいは有田窯業大学校における授業の経験を生かし、計算の高精度化、特定原料の調合量を指定した計算、ゼーゲル式設定可能範囲の視覚化等、釉薬調合の現場に必要な機能を実現した。

1. はじめに

釉は陶磁器の表面にあって製品の雰囲気や左右し絵の具の発色にも影響する。そのため、釉薬原料の安定供給は高品質な製品作りのための生命線である。しかしながら、一部の窯業原料の安定供給には不安があり、使用中の釉薬の原料を他の原料に置換して同様の性状を実現したいという相談は多い。この問題の解決には古典的ではあるがゼーゲル式を用いた釉薬管理が有効である。

ゼーゲル式は釉組成をアルカリ、中性、酸性成分に分け、そのモル比で釉を表したものであり、ゼーゲル式を合わせることで異なる原料であっても同様の性状を実現することができる。しかしながらゼーゲル式から原料の調合割合を求める計算は非常に煩雑であり、一般的に掃き出し法により行われる手計算による計算精度には限界があった。この問題を解決するためにパソコンを利用した多くの釉薬計算プログラムが開発されている¹⁾。当センターにおいてもExcelのVBA機能を用いた釉調合プログラムが開発され利用されており、また希望者には配布もされてきた。同時に有田窯業大学校におい

でも指導教材として利用されており配布数は100を超えている。しかしながら、この釉調合プログラムは指導、教育を目的として開発が進められてきたために、使用には煩雑さを伴い、例えば原料選択の間違い等により解が得られなかった時の対応には最低限のゼーゲル式に関する知識が必要であった。また、ユーザーから機能追加や操作性の向上に関する要望もあった。

そこで本研究では、専門的な知識が少なくても釉薬原料の置換計算を素早くでき、生産現場で使いやすいゼーゲル式計算プログラムの開発を行った。

2. 実験方法

本研究におけるアプリケーション開発は、これまでの資産を生かし迅速に実施するために Microsoft Office Excel 2007 及び 2010 の VBA を使用して行った。

ソフトウェアの検証に用いた原料の化学組成は蛍光 X線及び湿式分析により測定した。本報告で使用する原料分析値を表 1 に示す。

表 1 原料の化学分析値 (mass%)

原料名	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
益田長石	0.79	69.44	16.46	0.14	tr.	0.11	tr.	3.63	9.39	-
石灰	43.7	tr.	tr.	tr.	tr.	55.67	0.28	tr.	tr.	-
天草陶土	3.63	75.05	16.69	0.45	tr.	0.05	0.06	0.16	3.45	-
珪石	0.04	99.26	0.37	0.04	tr.	tr.	tr.	0.04	0.06	-
仮焼力オリン	tr.	52.63	44.9	0.91	0.22	tr.	0.06	0.33	0.93	-
合成ワラ灰	1.70	81.46	6.52	0.14	tr.	2.83	1.10	1.70	1.65	2.69

3. 結果と考察

3.1 ゼーゲル式から調合割合の計算

一般的なゼーゲル式は次のように示される。

$$\left. \begin{matrix} a R_2O \\ b RO \end{matrix} \right\} x Al_2O_3 \} y SiO_2 \quad (1)$$

式はアルカリ成分 R_2O のモル数を示す a 、アルカリ土類成分 RO のモル数を示す b 、そして中性成分と呼ばれる Al_2O_3 のモル数を示す x 、酸性成分と呼ばれる SiO_2 のモル数を示す y で構成される。このゼーゲル式から調合割合を求めるためには a, b, x, y それぞれの成分に対応した原料の調合割合を 4 つの変数に持つ線型方程式を解く必要がある。

線型方程式を次に示す。

$$\begin{pmatrix} M_{a,1} & M_{a,2} & M_{a,3} & M_{a,4} \\ M_{b,1} & M_{b,2} & M_{b,3} & M_{b,4} \\ M_{x,1} & M_{x,2} & M_{x,3} & M_{x,4} \\ M_{y,1} & M_{y,2} & M_{y,3} & M_{y,4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ x \\ y \end{pmatrix} \quad (2)$$

式中の $M_{a,i}$ は原料 1 に含まれる a 成分すなわち R_2O 成分のモル数を示す、同様に $M_{y,i}$ は原料 4 に含まれる y 成分 SiO_2 のモル数を示す。(2)式を解くことで原料 1 から 4 の調合割合 z_1, z_2, z_3, z_4 を求めることができる。線型方程式の解法には以前のソフトウェアでは Gauss-Seidel 法²⁾を用いていたが、計算スピードや精度の関係から本ソフトウェアでは Excel の関数機能を利用することにした。使用するのは逆行列を返す ”MINVERS” 関数と 2 つの配列の行列積を返す ”MMLUT” 関数である。

ゼーゲル式において R_2O 成分は K_2O と Na_2O をまとめて $KNaO$ と架空の化学式で扱う場合も多い。一方で熱膨張や熔融温度の厳密な制御を行う場合にはそれぞれの成分を分けて処理する必要がある。そこで K_2O と Na_2O に関してはそれぞれ独立して処理する場合と、モル数を合算して $KNaO$ として処理する場合を選択できるようにした。具体的計算例を示す。

$$\left. \begin{matrix} 0.3 R_2O \\ 0.7 RO \end{matrix} \right\} 0.5 Al_2O_3 \} 5.0 SiO_2 \quad (3)$$

(3)のゼーゲル式の調合割合を表 1 の原料から、益田長石 (R_2O 原料)、石灰 (RO 原料)、天草陶土 (Al_2O_3 原料)、珪石 (SiO_2 原料)として “MINVERS” “MMLUT” 関数を利用して計算したとき、結果は次のようになる。

$$\begin{aligned} z_1 &= 1.505 && \text{益田長石}(R_2O \text{ 原料}) \\ z_2 &= 0.701 && \text{石灰}(RO \text{ 原料}) \\ z_3 &= 1.551 && \text{天草陶土}(Al_2O_3 \text{ 原料}) \\ z_4 &= 0.800 && \text{珪石}(SiO_2 \text{ 原料}) \end{aligned}$$

$z_1 \sim z_4$ の解を合計しそれぞれの解を割ることで使用原料の調合割合が得られる。すなわち益田長石から順に 33.05, 15.33, 34.05, 17.58mass%である。この割合で計算したゼーゲル式の検算結果は次のようになる。

$$\left. \begin{matrix} 0.299 R_2O \\ 0.701 RO \end{matrix} \right\} 0.497 Al_2O_3 \} 4.977 SiO_2 \quad (4)$$

(3)式と(4)式を比較したときに若干であるが誤差が生じている。もちろん天然原料から生産される釉においてこの程度の誤差はほとんどの場合において影響ない。しかし、誤差は少ないほうが良いことも事実であり、検算結果と目標とするゼーゲル式の差を利用し再計算により計算精度を高めるルーチンを導入した。検算結果は設定に比べ a, x, y 値が若干小さく、 b 値が大きくなっている。そこで、あらかじめ a, x, y 値を大きく、 b 値を小さく設定して計算を実施することでより高い精度で調合割合を得ることができる。再計算を繰り返すことで誤差を収束させ高精度に調合割合を計算させることが可能となった。詳細な再計算式は省略するが、今回の計算例では、最終的に(5)式で示すゼーゲル式をベースに線型方程式を解くことで(3)式との差がほとんどないゼーゲル式を得るための調合割合を求めることができる。

$$\left. \begin{matrix} 0.302 R_2O \\ 0.698 RO \end{matrix} \right\} 0.503 Al_2O_3 \} 5.024 SiO_2 \quad (5)$$

実際のソフトウェアでは計算精度という設定項目を用意し、目的とするゼーゲル式と検算結果の差をすべての計算対象項目で比較し、差が計算精度として設定した値以下になれば再計算を終了する。

RO成分のCaOとMgOに関しては石灰やタルク等の、それぞれの主要な原料に相互に不純物として含まれることが多い。そのため、計算精度を高く設定した場合に不純物の量により計算結果が収束しない場合が生じてしまう。そこで、CaOとMgOに関しても、R₂O原料と同様にモル数を合算して処理するか否か選択できるようにした。

3.2 調合割合を指定した計算

ゼーゲル式から調合割合を計算する場合、前項で記したようにゼーゲル式の各設定値に対応した原料を選択し調合割合を計算する。(3)式のように4つの設定項目があった場合対応する4つの原料を選択する。計算された調合割合で釉薬を調合し、焼成することで目的とする釉を得ることは可能であるが、実際の生産現場では施釉や仕上げ工程における作業性の制御が非常に重要な要素となる。例えば、Al₂O₃原料のカオリンの調合割合が多くなると、施釉直後の水引きが悪くなるため連続で施釉ができなくなり、乾燥時には釉薬面に切れが生じ、焼成後の釉縮れの原因となる。カオリンを仮焼すれば水引きや釉縮れの問題は解決できるが、乾燥後の釉薬を固着させる成分がなくなるため釉薬が粉っぽくなり仕上げが困難になり、また保存時に固い沈殿が生じやすいという問題が生じる。一般的には釉薬の性状を整えるために生カオリンと仮焼カオリンをバランスよく調合するが、このためにはゼーゲル式の4つの設定項目に対し5つの原料を用いる必要がある。そこで、特定の原料について調合割合を指定して計算する機能を実現する。

(3)式においてAl₂O₃原料として天草陶土に加え仮焼カオリンを原料5として5mass%使用する場合を考える。原料が増えたので新たにz₅を仮焼カオリンの調合割合として用意する。z₅の割合は5mass%であり適当な係数cを用いたとき、

$$z_5 = 0.05c \quad (6)$$

$$z_1 + z_2 + z_3 + z_4 = 0.95c \quad (7)$$

の関係が成り立つ。この2式から

$$0.05z_1 + 0.05z_2 + 0.05z_3 + 0.05z_4 - 0.95z_5 = 0 \quad (8)$$

が得られる。よって原料5の調合量を5mass%に指定した場合の線型方程式は次のようになる。

$$\begin{pmatrix} M_{a,1} & M_{a,2} & M_{a,3} & M_{a,4} & M_{a,5} \\ M_{b,1} & M_{b,2} & M_{b,3} & M_{b,4} & M_{b,5} \\ M_{x,1} & M_{x,2} & M_{x,3} & M_{x,4} & M_{x,5} \\ M_{y,1} & M_{y,2} & M_{y,3} & M_{y,4} & M_{y,5} \\ 0.05 & 0.05 & 0.05 & 0.05 & -0.95 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \\ z_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.3 \\ 0.7 \\ 0.5 \\ 5 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

線型方程式を解くことでz₁~z₅の解を得ることができる。結果を表2に示す。

さらに原料使用量を指定した原料を追加する場合、例えば原料5を2mass%使用、原料6を3mass%使用とした計算を行う場合には、z₅、z₆について

$$0.02z_1 + 0.02z_2 + 0.02z_3 + 0.02z_4 - 0.98z_5 + 0.02z_6 = 0 \quad (10)$$

$$0.03z_1 + 0.03z_2 + 0.03z_3 + 0.03z_4 + 0.03z_5 - 0.97z_6 = 0 \quad (11)$$

の関係式を追加することで実現できる。

表2 (9)式より得られる調合割合。

種類	解	原料名	調合割合 (mass%)
R ₂ O原料	z ₁ =1.674	益田長石	37.04
RO原料	z ₂ =0.699	石灰	15.46
Al ₂ O ₃ 原料	z ₃ =0.768	天草陶土	16.98
SiO ₂ 原料	z ₄ =1.154	珪石	25.52
Al ₂ O ₃ 原料	z ₅ =0.226	仮焼カオリン	5.00

3.3 調合可能範囲の視覚化

従来の軸調合プログラムを、ゼーゲル式計算の経験が浅い利用者が使用したとき、選定した原料の組み合わせでは調合できないゼーゲル式を設定してしまうことで、解を得ることができないという状況が生じることがあった。このような場合に利用者が問題点を理解し原料選択あるいはゼーゲル式の見直しを的確に行うことは困難である。そこで選択された原料で調合可能なゼーゲル式の範囲を視覚的に表示できるようにした。この機能を実現するための手法は以下のようになる。

理想的な原料を用いた場合調合可能なゼーゲル式の範囲は広くなり説明が困難になるので、あえて調合可能な範囲の狭い原料の組み合わせを例に用いる。使用原料として次の原料を設定する。

- R₂O : 益田長石
- RO : 石灰
- Al₂O₃ : 天草陶土
- SiO₂ : ワラ灰

これらの原料を用いて調合可能な次のゼーゲル式の x, y の範囲を求める。

$$\left. \begin{matrix} 0.2 R_2O \\ 0.8 RO \end{matrix} \right\} x Al_2O_3 \} y SiO_2 \quad (12)$$

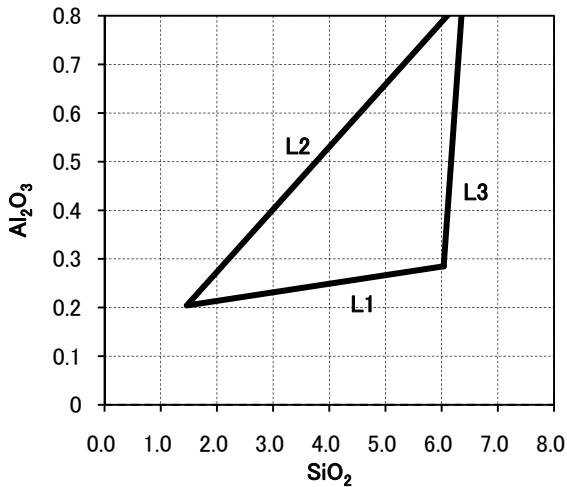


図 1 R₂O:RO=2:8 の時のゼーゲル式の設定可能範囲。
(使用原料:益田長石・石灰・天草陶土・ワラ灰)

先に調合可能範囲を図 1 に示す。図中の L1~L3 の線で囲んだ範囲が表 2 の原料で調合可能な範囲である。一般的な表記法に習い x で示す Al₂O₃ のモル数が y 軸、 y で示す SiO₂ のモル数が x 軸に記されており注意が必要である³⁾。

図中 L1 で示したラインは(12)式を実現するために最低限必要な Al₂O₃ 成分のモル数を示し

$$x=0.0176y+0.178 \quad (13)$$

で表わされる。(13)式は Al₂O₃ 原料の調合割合を 0 とした時の xy の関係を示す。

同様に L2 は SiO₂ 原料を 0 にしたときの xy の関係で、

$$x=0.129y+0.016 \quad (14)$$

L3 は R₂O 原料を 0 にした場合で

$$x=1.63y-9.548 \quad (15)$$

と示される。(13)~(15)で示した関係式は

$$\begin{pmatrix} M_{a,1} & M_{a,2} & M_{a,3} & M_{a,4} & 0 \\ M_{b,1} & M_{b,2} & M_{b,3} & M_{b,4} & 0 \\ M_{x,1} & M_{x,2} & M_{x,3} & M_{x,4} & 0 \\ M_{y,1} & M_{y,2} & M_{y,3} & M_{y,4} & -1 \\ m_1 & m_2 & m_3 & m_4 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \\ z_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.2 \\ 0.8 \\ 0.5 \\ x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (16)$$

の線型方程式を利用することで求めることができる。

例えば L1 を求める場合には係数 m_1, m_2, m_3, m_4 における Al₂O₃ の項を示す m_3 を 1、残りの m_1, m_2, m_4 を 0 と設定し、さらに定数における Al₂O₃ のゼーゲル係数 x を 0.2 と 0.3 の場合で解く。このとき得られた z_5 がそれぞれ Al₂O₃ のゼーゲル係数 x を 0.2 と 0.3 とした場合の SiO₂ のゼーゲル係数 y を示すことからゼーゲル座標

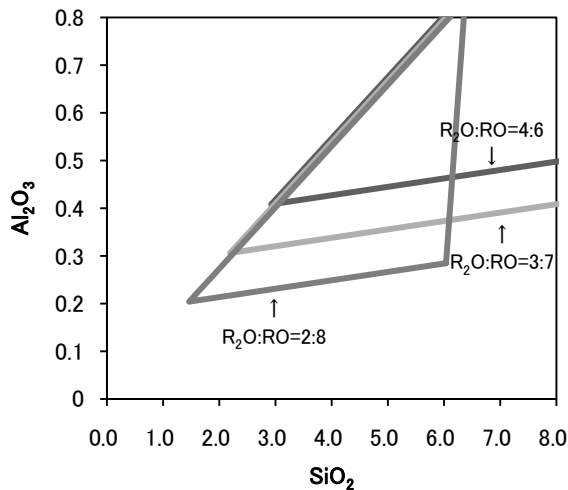


図 2 R₂O:RO 比によるゼーゲル式設定可能範囲の変化。

2 点を決定することができ(13)式が決定される。同様に m_4 を 1 としたとき L2 の(14)式を m_1 を 1 としたとき L3 の(15)式を得ることができる。

計算例として R₂O:RO 比を 2:8 から 4:6 まで変化させたときのゼーゲル式の調合可能範囲を図 2 に示す。R₂O 成分が増えるに従い調合可能範囲が右上へシフトしていることが判る。

この計算ルーチンを利用することでゼーゲル式の設定可能範囲の視覚化を実現できる。現在、煩雑な設定なしに本機能を実現するための組み込みテストを実施している。

3.4 その他の特徴について

3.4.1 原料の登録削除

原料の登録、削除は専用のユーザーフォームを利用して行う。登録できる分析値は SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, Li₂O, BaO, SrO, ZnO, P₂O₅, B₂O₃, ZrO₂ の 15 酸化物に L.O.I.を加えた 16 種である。ゼーゲル式の計算・逆計算を行う際にはワークシート上でリストより原料の選択を行うが、原料選択のスピードを上げるために登録原料は主要な酸化物の種類ごとに含有量によって自動的にソートされるようにした。原料の種類が多い場合には原料種類をリストから選択してから原料名リストを開くことで素早く目的の原料を選択できる。

3.4.2 熱膨張計算

ゼーゲル式の計算と同時に Appen の加成式⁴⁾により熱膨張係数の推定値を算出するようにした。

3.4.3 三角座標

三角座標を用いた調合試験に利用しやすいように三角座標のクリックによる調合割合の入力・ゼーゲル式計算機能を実現した。

3.4.4 比較機能

釉薬原料の置換作業を行いやすいように、目標とする釉薬の調合割合・ゼーゲル式・化学分析値を表示しながら、新しく調合する釉薬のゼーゲル式入力、原料選択、計算処理等ができるようにした。

3.4.5 調合比指定機能

重量比による調合割合の指定に対応した。例えばカオリンと仮焼カオリンを重量比で 1:1 使用する調合をゼーゲル式から計算できる。

4. まとめ

本年度は釉調合システムを主に開発を進めてきた。これまで配布していたソフトウェアで寄せられていた提案をもとに、現場的な機能を優先して実現するようにしている。今後は、バグフィックスや操作性の向上を主眼にさらなる開発を進めると共に、本ソフトウェアを用いた釉調合試験を数多く行い、計算による釉薬原料の代替原料置換の有効性について検討を進める。

参考文献

- 1) 岡部弘文, 茨城県工業技術センター研究報告書 No.33, 51-52 (2005).
- 2) T.R. マッカーラ, 計算機のための数値計算法概論, サイエンス社, 144-159 (1972).
- 3) 高嶋廣夫, 陶磁器釉の科学, 内田老鶴圃, 33 (1994).
- 4) 山根正之, 初めてガラスを作る人のために, 内田老鶴圃, 90-96 (1989).