

耐熱陶器の不良品の資源化に関する研究

窯業研究室 ○主幹研究員 林 茂雄、主査研究員 新島聖治、研究員 谷口弘明

はじめに

- 四日市萬古焼土鍋の生産において不良品が5%程度発生している。産地全体では年間200万個(約2,400トン)を製造しており、不良品120トンはすべて埋め立て処理されている。
- 全国生産量4位の陶磁器生産地として、日本一の生産量(国産シェア80%)を占めている耐熱陶器(土鍋)のリサイクルを推進する必要がある。
- 四日市萬古焼土鍋の原料(耐熱陶土)に40~50%含まれている耐熱衝撃性を発現するペタライト鉱石が年々値上がり、かつ不良品の産業廃棄物処分料も上昇している。安価な中国製土鍋との価格競争もあり、不良品のリサイクルによる製造コストの低減化が必要である。

目的

- 四日市萬古焼の主要生産品であり、国産シェアの80%を占める土鍋等の耐熱陶器のリサイクル技術開発を行う【令和元年度~3年度までの3カ年を予定】
- 耐熱陶器の製造における不良品(生産量の5%程度で、素焼2%と本焼3%の割合[萬古陶磁器工業協同組合員企業5社のヒアリング調査による])のリサイクルを目指す。

実験

1. 四日市萬古焼にて一般的に使用されている耐熱陶土の荒目土と鑄込成形にも使用する細目土に、耐熱陶器の不良品を粉砕したもの（粒径 $10\mu\text{m}$ 以下）を1~5%添加した練土を調製した（表1）。
2. 調製した練土を小型真空押出成形機にて $30 \times 10 \times 100\text{mm}$ の直方体を成形して、 1200°C ・1時間保持の条件による電気炉での酸化焼成によりテストピースを作成した。
3. 物性評価として作成したテストピース等の焼成収縮率、吸水率、熱膨張係数、3点曲げ強度、および色測定を行った。

表1 添加した耐熱陶器の不良品（（有）弥生陶園様提供）

No.	耐熱陶土種類	焼成状態	成形方法
1	荒目土	素焼	動力成形
2		本焼（色釉）	動力成形
3		本焼（白釉）	動力成形
4	細目土	素焼	鑄込み成形
5		本焼（色釉）	鑄込み成形



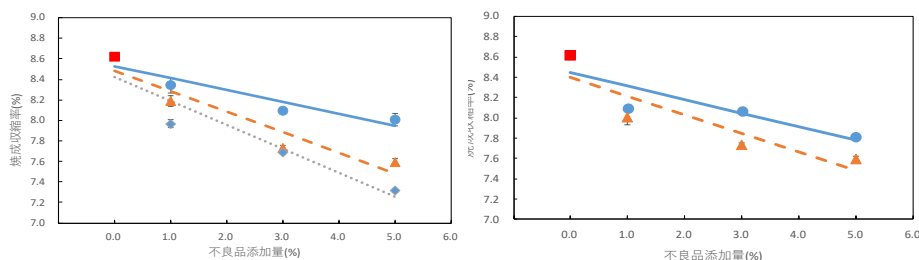
真空小型押出成形機



テストピース（焼成後）

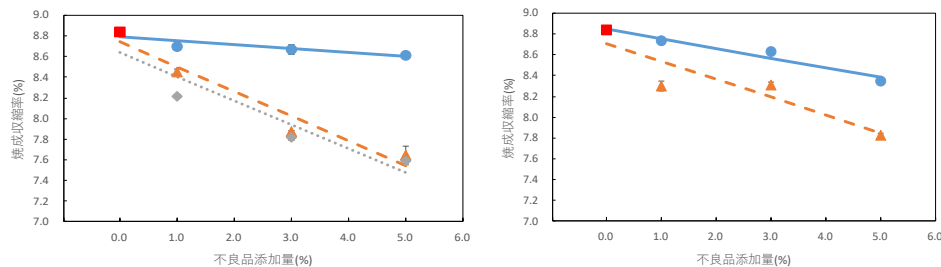
結果 焼成収縮率

- いずれも廃棄物の添加量が増えると焼成収縮率が低下した。
- 本焼廃棄物より素焼廃棄物を添加した方が、焼成収縮率の低下は小さかった。



a) 荒目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉, ◆本焼白釉)
 b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

図1 荒目土に不良品を添加した焼成体の焼成収縮率 (エラーバーは標準誤差, n=3)

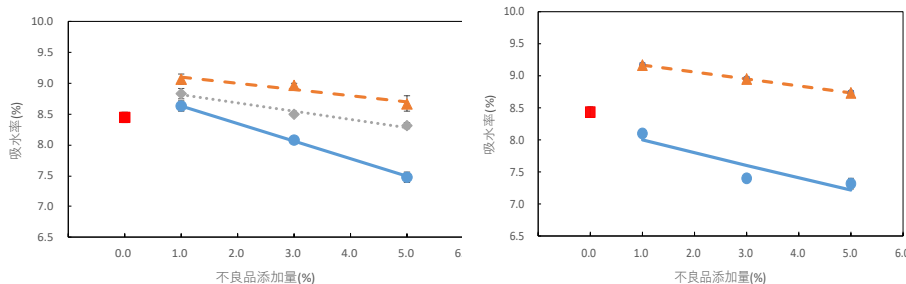


a) 荒目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉, ◆本焼白釉)
 b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

図2 細目土に不良品を添加した焼成体の焼成収縮率 (エラーバーは標準誤差, n=3)

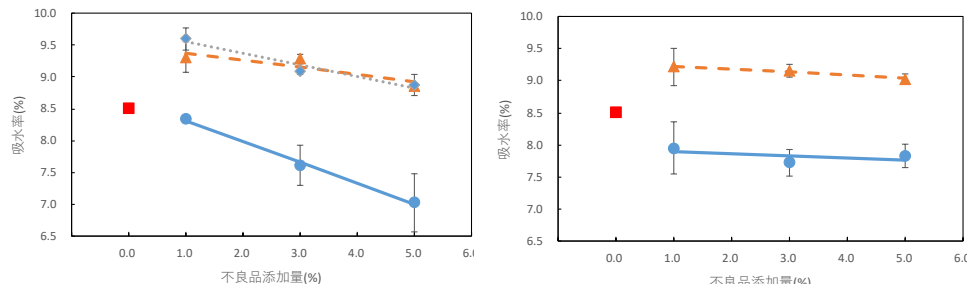
結果 吸水率

- 荒目土と細目土ともに本焼廃棄物を添加すると吸水率は大きくなるが、添加量が増加するとともに吸水率は緩やかに低下する傾向が見られた。
- 素焼廃棄物の添加量が増加するとともに吸水率は低下する傾向が見られた。



a) 荒目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉, ◆本焼白釉)
 b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

図3 荒目土に不良品を添加した焼成体の吸水率 (エラーバーは標準誤差, n=3)

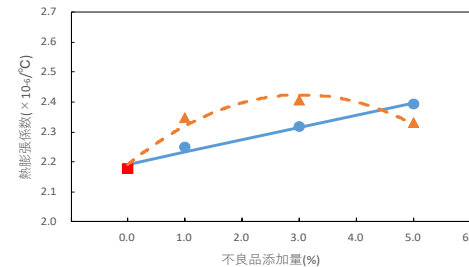
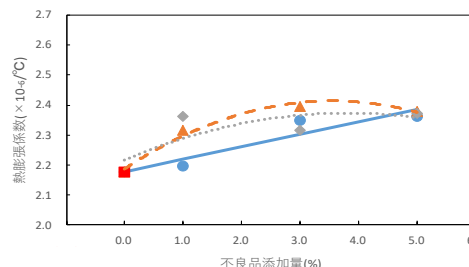
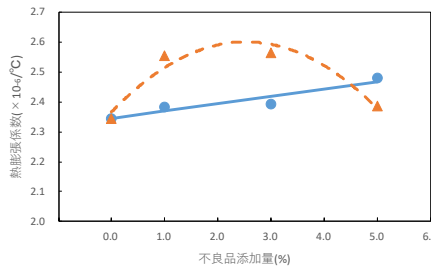
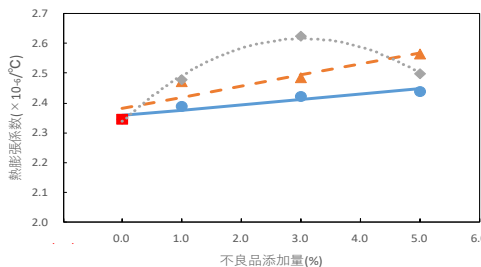


a) 荒目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉, ◆本焼白釉)
 b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

図4 細目土に不良品を添加した焼成体の吸水率 (エラーバーは標準誤差, n=3)

結果 熱膨張係数

- 大部分の場合、不良品の添加量が増加するとともに熱膨張係数は増加した。
- 荒目土への不良品の添加量は、熱膨張係数が $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となる概ね3%以下が適切と考えられ、細目土への不良品の添加量は、概ね5%以下が適切と考えられる。



a) 荒目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉, ◆本焼白釉)

b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

図5 荒目土に不良品を添加した焼成体の熱膨張係数

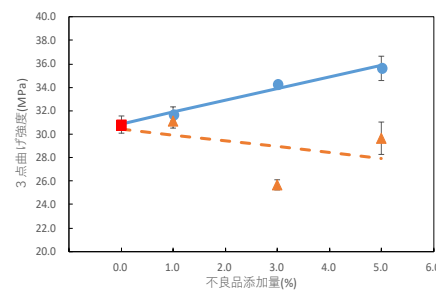
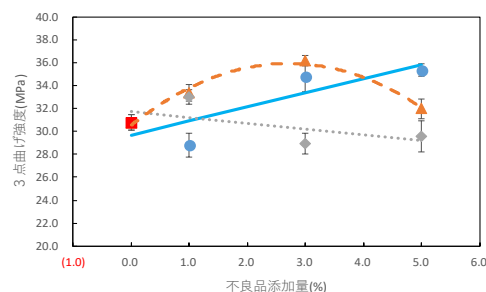
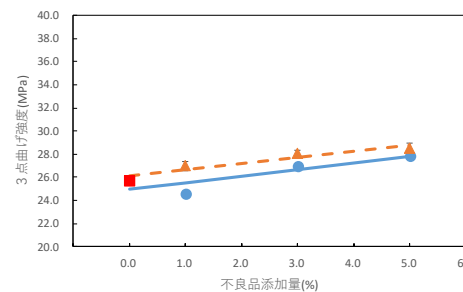
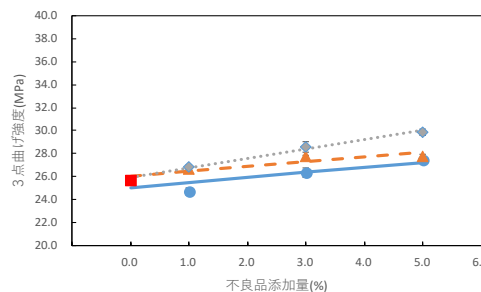
a) 荒目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉, ◆本焼白釉)

b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

図6 細目土に不良品を添加した焼成体の熱膨張係数

結果 3点曲げ強度

- 荒目土、細目土のいずれの耐熱陶土においても素焼不良品を添加すると3点曲げ強度は大きくなった。
- 荒目土において本焼不良品の添加量の増加に伴い3点曲げ強度は増加する傾向であった。



a) 荒目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉, ◆本焼白釉)

b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

図7 荒目土に不良品を添加した焼成体の3点曲げ強度 (エラーバーは標準誤差, n=5)

a) 荒目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉, ◆本焼白釉)

b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

図8 細目土に不良品を添加した焼成体の3点曲げ強度 (エラーバーは標準誤差, n=5)

結果 色彩・色差測定

- 荒目土単体は細目土単体よりも明度(L*値)がわずかに小さいので荒目土の方が色はやや濃く、釉薬が含まれる本焼廃棄物を添加しても荒目土系の色差(ΔE)は2以下であった。一方、細目土系は2以上になる場合があった。
- 荒目土、細目土のいずれの耐熱陶土においても不良品の添加による焼成後の色に大きな変化は見られなかったが、素焼不良品の添加では色差(ΔE)が概ね1以下であったことから、素地の色変化を防ぐためには素焼不良品を添加した方がよい。

表2 荒目土に不良品を添加した焼成体の色測定結果

添加不良品	添加割合(%)	L*	a*	b*	色	色差 ΔE
なし	0	87.75	0.54	13.12		基準色
荒目土素焼	1	88.34	0.38	13.37		0.66
	3	87.54	0.37	13.34		0.35
	5	87.59	0.43	13.65		0.56
	1	88.60	0.22	12.53		1.09
荒目土本焼色釉	3	89.00	0.25	12.59		1.39
	5	88.08	0.34	13.21		0.40
	1	89.02	0.11	12.62		1.44
荒目土本焼白釉	3	88.29	0.11	12.67		0.82
	5	89.02	0.10	12.52		1.47
	1	88.08	0.32	13.31		0.44
細目土素焼	3	88.05	0.31	13.56		0.59
	5	87.26	0.48	14.00		1.01
	1	88.90	0.16	12.60		1.32
細目土本焼色釉	3	87.90	0.24	12.51		0.69
	5	88.74	0.15	12.51	1.23	

表3 細目土に不良品を添加した焼成体の色測定結果

添加不良品	添加割合(%)	L*	a*	b*	色	色差 ΔE
なし	0	88.00	0.67	15.61		基準色
荒目土素焼	1	88.01	0.66	15.77		0.16
	3	87.72	0.61	15.77		0.33
	5	88.26	0.46	15.31		0.45
	1	89.57	0.28	14.41		2.01
荒目土本焼色釉	3	89.62	0.31	14.16		2.20
	5	89.25	0.33	14.51		1.70
	1	89.67	0.21	14.52		2.05
荒目土本焼白釉	3	89.94	0.14	14.37		2.36
	5	89.47	0.17	14.74		1.78
	1	88.35	0.55	15.94		0.50
細目土素焼	3	88.53	0.45	15.63		0.57
	5	88.75	0.43	15.56		0.79
	1	89.44	0.16	14.56		1.85
細目土本焼色釉	3	89.30	0.13	14.38		1.87
	5	88.84	0.17	14.30	1.64	

まとめ

- ① 耐熱衝撃性に影響する熱膨張係数の評価結果から荒目土への不良品の添加量は、3%以下が適切で、細目土への不良品の添加量は、5%以下が適切であった。そして、本焼不良品に比して素焼不良品を添加した方が、耐熱衝撃性の低下は小さかった。
 - ② 吸水率は本焼不良品を添加すると増加したが、素焼不良品の添加では添加量が増加するとともに低下しており、素焼不良品の方が良好な特性を示した。
 - ③ 素焼不良品の添加量が増加すると3点曲げ強度は高くなる傾向があった。不良品の添加により製品の機械的強度の向上に寄与できる。
- ⇒耐熱陶器用市販坯土へのリサイクルは、素焼不良品を3%以下添加することから始めるのが望ましいと考えられる。