

## 耐熱陶器リサイクル技術の開発

林 茂雄\*, 新島聖治\*, 谷口弘明\*

### Development of Recycling Technology for Heat Resistant Ceramic Tableware

Shigeo HAYASHI, Seiji NIIJIMA and Hiroaki TANIGUCHI

The purpose of this study is to evaluate the basic properties of heat resistant ceramic tableware for recycling its waste. Clay pastes were prepared by adding either unglazed or glost firing waste with various amounts to a coarse and a fine heat-resistant porcelain clay commercially available. The fired bodies of the clay pastes were evaluated from the following basic physical properties: the firing shrinkage, the water absorption rate, the three-point bending strength, the linear thermal expansion coefficient, and the color after firing. Based on the heat resistance performances of the clay, it was found that not only the unglazed but also the glost firing waste can be recycled up to 3 wt.%. In particular, the heat resistant ceramic tableware of the unglazed waste well exhibits smaller changes in the physical properties than that of the glost firing waste.

Keywords: Recycling Technology, Heat Resistant Ceramic Tableware, Three-Point Bending Strength, Thermal Expansion Coefficient, Water Absorption Rate

#### 1. はじめに

四日市萬古焼の主力製品である耐熱陶器（土鍋等）は、国産シェアの約8割を占めており、三重県にあって重要な工業製品のひとつである。この耐熱陶器では耐熱性能を発現するペタライト鉱石（葉長石,  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ）が主原料となっている。ペタライト鉱石は国内で調達することが困難であり、ジンバブエ国からの輸入に頼らざるを得ない状況にある<sup>1)</sup>。近年、リチウム電池等の原材料としてリチウム含有鉱石を中国等が大量に消費している影響で、耐熱ガラス等の原材料が不足して、リチウム含有鉱石の一つでもある耐熱陶器用のペタライト鉱石まで利用されるようになってきている。これにより、ペタライト鉱石の価格上昇が課題となっている。

四日市萬古焼耐熱陶器製造業者6社へのヒアリ

ング調査により、四日市萬古焼土鍋は製造における焼成工程後の不良品が5%程度（素焼不良品2%程度と本焼不良品3%程度）発生していることがわかった。この不良品は四日市萬古焼製造業における最大の廃棄物であり、廃棄処分に係る費用も増加していることから製造コストの上昇が課題となっている。これらのことから、貴重なリチウム原料を含む不良品をリサイクルする技術を開発することにより、廃棄処分に要する費用だけでなくペタライト鉱石の使用量そのものを減らすことで製造コストの低減化を図ることが必要となっている。

これまでに陶磁器のリサイクルとしては、多治見地域でのグリーンライフ 21 プロジェクトによる美濃 Re 食器<sup>2-6)</sup>、瀬戸地域での愛・地球博開催を契機にした Re 瀬戸<sup>7)</sup>、および有田地域での有田エコポーセリン 21<sup>8,9)</sup>のリサイクル磁器食器が開発されている。耐熱陶器のリサイクルでは、

\* 窯業研究室

市販陶土にコーディエライト質耐火物の不良品を添加している事例はあるが、耐熱陶器の廃棄物を添加してふたたび耐熱陶器を製造するというような、自己完結型のリサイクルの事例は見当たらない。

今年度は、機械ロクロやローラーマシンによる成形で使用する練土状陶土への耐熱陶器の不良品添加による耐熱陶器のリサイクルに関する基本技術の開発について検討し、耐熱陶器にとって重要な物性である熱膨張係数、吸水率や曲げ強度等への影響に関する知見を得、リサイクルの可能性を見出したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試験体の調製

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（以下荒目土と略す）と鑄込成形にも使用する耐熱陶土の細目（以下細目土と略す）に、表 1 に示した四日市萬古焼製造業者にて発生した荒目土または細目土製の耐熱陶器の不良品を粉碎したものを 1~5 % 添加して、水分量が 17.5 % 程度の練土を調製した。なお、添加した荒目土製不良品の焼成状態は素焼、本焼（色釉）、本焼（白釉）の 3 通り、細目土製不良品の焼成状態は素焼、本焼（色釉）の 2 通りであり、いずれもメジアン粒径は 10  $\mu\text{m}$  以下であった。

次に、調製した練土を小型真空押出成形機にて 30×10×100 mm の直方体を成形して、1200 °C にて 1 時間保持の条件で酸化焼成により試験体を作成した。

表 1 添加した耐熱陶器の不良品

耐熱陶土の種類	不良発生工程 (釉薬の種類)	成形方法
荒目土	素焼	動力成形
	本焼（色釉）	
	本焼（白釉）	
細目土	素焼	鑄込み成形
	本焼（色釉）	

### 2. 2 物性評価方法

作成した試験体は、焼成収縮率(%), 吸水率(%), 熱膨張係数( $^{\circ}\text{C}$ ), 3 点曲げ強度(MPa), および色等の物性を測定した。焼成収縮率はノギスを用い

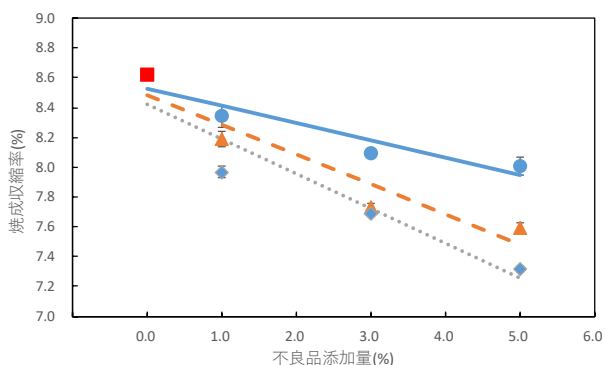
て焼成後の 2 点間距離（焼成前 100 mm）を計測して、3 試料の平均値を求めた。吸水率は水を用いた煮沸法によるアルキメデス法にて測定して、3 試料の平均値を求めた。熱膨張係数は押し棒式示差型熱膨張計により大気中にて室温から 800 °C まで 7 °C/min で 1 試料測定した。3 点曲げ強度は、圧縮試験機により支点間距離 80 mm, クロスヘッドスピード 1 mm/min の条件で破壊時の最大点荷重を測定して求めた。ここで、最大点荷重の測定値にばらつきがあることから 7 試料を測定して、最大値と最小値を除いた 5 試料について 3 点曲げ強度の平均値を求めた。また、色測定は拡散照明垂直受光方式色彩色差計により C 光にて計測して、3 試料の平均値を求めた。

## 3. 結果と考察

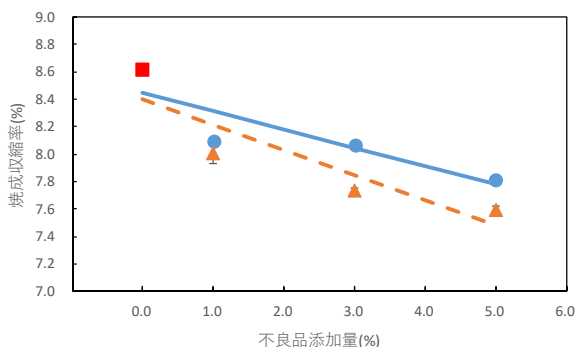
### 3. 1 焼成収縮率

荒目土に荒目土製の不良品（素焼、本焼色釉と本焼白釉）または細目土製の不良品（素焼と本焼色釉）を添加した時の焼成収縮率の測定結果を図 1 に示す。また、細目土に荒目土製不良品または細目土製の不良品を添加した時の焼成収縮率の測定結果を図 2 に示す。荒目土に荒目土製の不良品を添加、荒目土に細目土製の不良品を添加、細目土に荒目土製の不良品を添加、および細目土に細目土製の不良品を添加した場合のいずれも不良品の添加量が増加するとともに焼成収縮率は低下した。ここで、「対象の不良品添加土の焼成収縮率 - 不良品無添加土の焼成収縮率」を目的変数とし、不良品添加量を説明変数として、切片なしモデルにより回帰分析を行った。その結果を表 2 に示す。すべての場合において、比例係数の有意確率 p 値は一般的な有意水準 0.05 より小さく、「回帰は有効である」と認められた。これらのことから、焼成収縮率は不良品の添加量が増加するに伴い焼成収縮率が減少する特性は有意であると認められた。また、焼成収縮率を目的変数とし、不良品添加量を説明変数として、切片ありモデルにより線形一次回帰分析を行った結果を表 3, 図 1 と図 2 に素焼不良品添加を実線、本焼色釉不良品添加を破線、および本焼白釉不良品添加を点線にて示す。荒目土、細目土のいずれの耐熱陶土においても本焼不良品より素焼不良品を添加した方が、添加量の増加に伴う焼成収縮率の低下は小さかった。こ

のことから、素焼不良品を添加した方が、耐熱陶器製品の寸法精度への影響は小さくなるが予測される。



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)

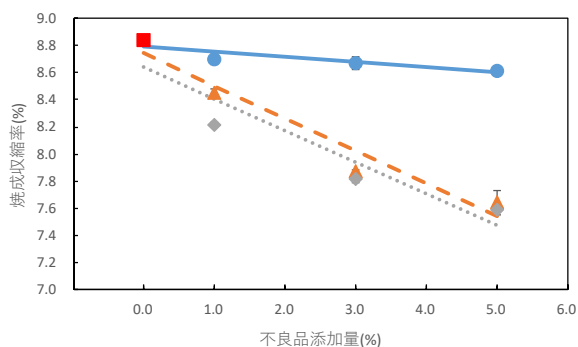


b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

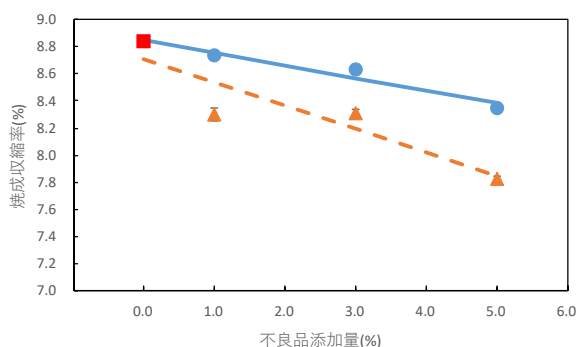
図 1 荒目土に不良品を添加した焼成体の焼成収縮率 (エラーバーは標準誤差, n=3).

表 2 焼成収縮率に関する回帰分析結果 (切片なしモデル)

耐熱陶土	添加不良品	比例係数	標準誤差	p値
荒目土	荒目土素焼	-0.139	0.019	0.005
	荒目土本焼色釉	-0.234	0.030	0.004
	荒目土本焼白釉	-0.284	0.038	0.005
	細目土素焼	-0.178	0.034	0.014
細目土	細目土本焼色釉	-0.239	0.043	0.012
	荒目土素焼	-0.051	0.010	0.014
	荒目土本焼色釉	-0.266	0.024	0.002
	荒目土本焼白釉	-0.285	0.041	0.006
細目土	細目土素焼	-0.092	0.008	0.001
	細目土本焼色釉	-0.207	0.034	0.009



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).

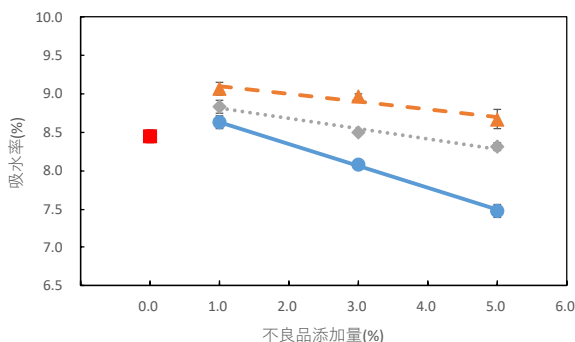
表 3 焼成収縮率に関する線形回帰分析結果

耐熱陶土	添加不良品	比例係数	切片	決定係数R2
荒目土	荒目土素焼	-0.116	8.527	0.891
	荒目土本焼色釉	-0.199	8.481	0.902
	荒目土本焼白釉	-0.234	8.425	0.898
	細目土素焼	-0.134	8.449	0.776
細目土	細目土本焼色釉	-0.234	8.400	0.808
	荒目土素焼	-0.039	8.794	0.780
	荒目土本焼色釉	-0.240	8.742	0.949
	荒目土本焼白釉	-0.233	8.641	0.885
細目土	細目土素焼	-0.094	8.852	0.954
	細目土本焼色釉	-0.171	8.705	0.829

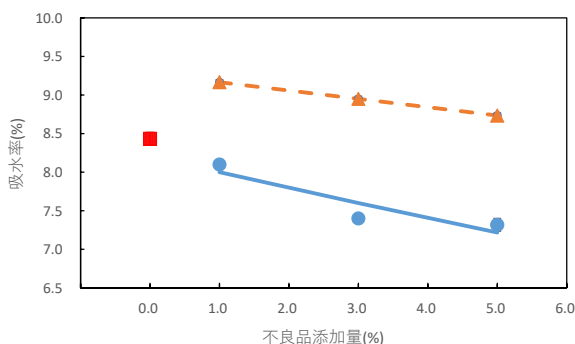
### 3. 2 吸水率

荒目土に荒目土製の不良品 (素焼、本焼色釉と本焼白釉) または細目土製の不良品 (素焼と本焼色釉) を添加した時の吸水率の測定結果を図 3 に示す。また、細目土に荒目土製不良品または細目土製の不良品を添加した時の吸水率の測定結果を図 4 に示す。不良品を添加した試料について、吸

水率を目的変数とし、不良品添加量を説明変数として、切片ありモデルにより線形一次回帰分析を行った結果を表4、図3と図4に素焼不良品添加を実線、本焼色釉不良品添加を破線、および本焼白釉不良品添加を点線にて示す。



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)

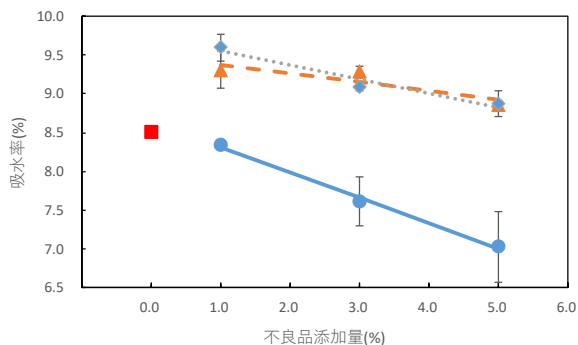


b) 細目土製不良品を添加 (■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

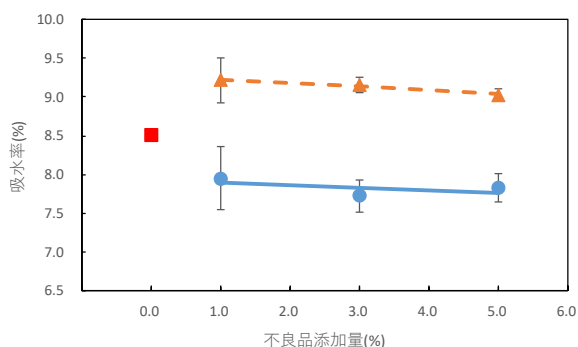
図3 荒目土に不良品を添加した焼成体の吸水率 (エラーバーは標準誤差, n=3).

表4 吸水率に関する線形回帰分析結果

耐熱陶土	添加不良品	比例係数	切片	決定係数R2
荒目土	荒目土素焼	-0.287	8.921	0.999
	荒目土本焼色釉	-0.098	9.192	0.919
	荒目土本焼白釉	-0.130	8.936	0.974
	細目土素焼	-0.197	8.200	0.829
細目土	細目土本焼色釉	-0.108	9.279	1.000
	荒目土素焼	-0.328	8.646	0.997
	荒目土本焼色釉	-0.113	9.492	0.803
	荒目土本焼白釉	-0.181	9.731	0.948
細目土	細目土素焼	-0.032	7.929	0.299
	細目土本焼色釉	-0.047	9.275	0.958



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)

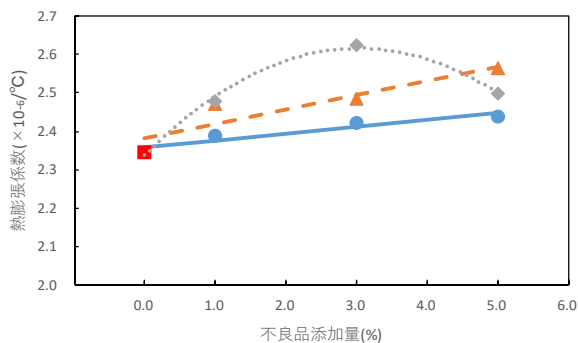
図4 細目土に不良品を添加した焼成体の吸水率 (エラーバーは標準誤差, n=3).

荒目土, 細目土のいずれの耐熱陶土においても本焼不良品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減少する傾向が見られた. また, 本焼不良品を5%添加した場合でも元の耐熱陶土の吸水率より高い値であった. 一方, 素焼不良品を添加した場合は, 元の耐熱陶土の吸水率より小さい値であった. 本焼不良品を1%添加した時に吸水率が大きくなったのは, 不良品である焼成物が添加されることで相対的に粘土成分が減少したことに伴い焼結度合いが減少したことによると考えられる. そして, 焼成物の添加量が増加するとともに本焼不良品 (結晶相はムライト,  $\alpha$ 石英が主成分) に含まれる釉薬 (ガラス質) が増加して媒熔成分が増えることにより耐熱陶土中の長石等の結晶成分の熔融が進み, 焼結が促進されたことで吸水率も低下したと考えられる. 一方, 素焼廃棄物 (非晶質のメタカオリンと結晶相

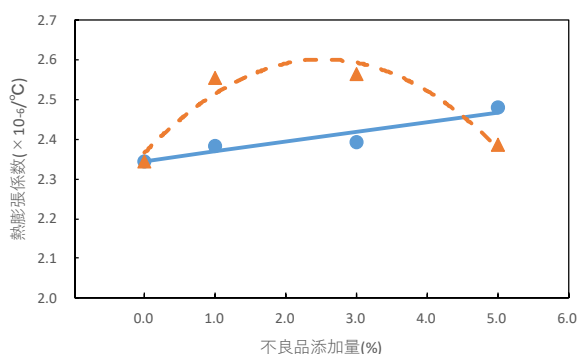
の $\alpha$ 石英が主成分)の添加量が増加した場合、相対的にメタカオリンが増加することにより本焼時の焼結が促進されるので吸水率が低下すると考えられる。耐熱陶器の吸水率が10%以上であると水漏れや汚れの発生に影響することが、また吸水率が3%以下であると耐熱衝撃性能が低下することが経験的に知られている。本研究では不良品添加による吸水率の変化は7%以上から10%未満の範囲内であり、これらの影響は少ないと考えられるが、素焼不良品の添加の方が良好な結果であった。

### 3. 3 熱膨張係数

荒目土に荒目土製の不良品(素焼, 本焼色釉と本焼白釉)または細目土製の不良品(素焼と本焼色釉)を添加した時の熱膨張係数の測定結果として600°Cにおける値を図5に示す。



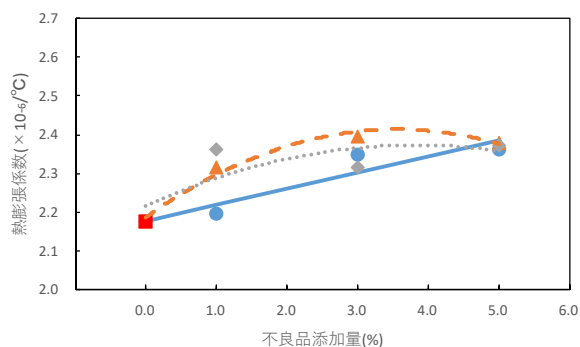
a) 荒目土製不良品を添加(■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉, ◆本焼白釉)



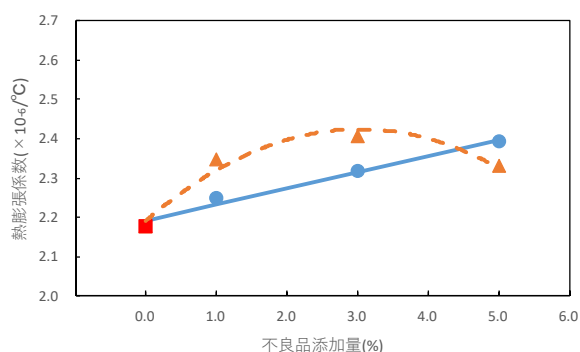
b) 細目土製不良品を添加(■荒目土単体, ●素焼, ▲本焼色釉)

図5 荒目土に不良品を添加した焼成体の熱膨張係数.

また, 細目土に荒目土製不良品または細目土製の不良品を添加した時の熱膨張係数の測定結果として600°Cにおける値を図6に示す. 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。



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

ここで, 「対象の不良品添加土の熱膨張係数-不良品無添加土の熱膨張係数」を目的変数とし, 不良品添加量を説明変数として, 切片なしモデルにより回帰分析を行った. その結果を表5に示す. 荒目土に荒目土製の不良品の本焼白釉を添加した場合, 細目土製の不良品の本焼色釉を添加した場合, および細目土に細目土製の不良品の本焼色釉を添加した場合を除いた場合において, 比例係数の有意確率 p 値は一般的な有意水準 0.05 より小さく, 「回帰は有効である」と認められた. これらのことから, これら3種類を除いた場合について

て、不良品の添加量が増加するに伴い熱膨張係数が増加する特性は有意であると認められた。また、熱膨張係数を目的変数とし、不良品添加量を説明変数として、切片ありモデルにより1次あるいは2次線形回帰分析を行った結果を表6、図5と図6に素焼不良品添加を実線、本焼色釉不良品添加を破線、および本焼白釉不良品添加を点線にて示す。

表5 熱膨張係数に関する回帰分析結果（切片なしモデル）

耐熱陶土	添加不良品	比例係数	標準誤差	p値
荒目土	荒目土素焼	0.021	0.003	0.005
	荒目土本焼色釉	0.047	0.008	0.010
	荒目土本焼白釉	0.049	0.018	0.069
	細目土素焼	0.024	0.003	0.005
	細目土本焼色釉	0.031	0.024	0.296
細目土	荒目土素焼	0.041	0.005	0.005
	荒目土本焼色釉	0.051	0.012	0.022
	荒目土本焼白釉	0.045	0.014	0.048
	細目土素焼	0.045	0.003	0.001
	細目土本焼色釉	0.046	0.017	0.070

表6 熱膨張係数に関する線形回帰分析結果

耐熱陶土	添加不良品	比例係数(2次)	比例係数(1次)	切片	決定係数R <sup>2</sup>
荒目土	荒目土素焼	—	0.018	2.359	0.891
	荒目土本焼色釉	—	0.037	2.382	0.831
	荒目土本焼白釉	-0.030	0.183	2.339	0.994
	細目土素焼	—	0.024	2.346	0.890
	細目土本焼色釉	-0.037	0.186	2.367	0.926
細目土	荒目土素焼	—	0.041	2.178	0.889
	荒目土本焼色釉	-0.018	0.127	2.188	0.979
	荒目土本焼白釉	-0.011	0.082	2.218	0.598
	細目土素焼	—	0.041	2.192	0.981
	細目土本焼色釉	-0.025	0.154	2.192	0.958

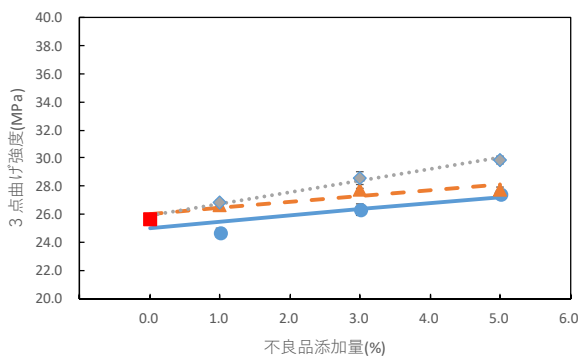
荒目土、細目土のいずれの耐熱陶土においても素焼あるいは本焼不良品を添加すると熱膨張係数は大きくなり、図5a)、図5b)、図6a)と図6b)の実線で示した線形1次式の最小二乗法近似のとおり、素焼不良品の添加量が増加するに伴い熱膨張係数は大きくなる傾向であった。荒目土に荒目土製不良品を添加した場合、図5a)の破線で示した線形1次式の最小二乗法近似のとおり本焼色釉の添加量の増加に伴い熱膨張係数は増加する傾向であった。また、本焼白釉の添加では図5a)の点線で示した上に凸の2次式の最小二乗法近似のとおり、3%添加までは熱膨張係数は増加したが、5%の添加では熱膨張係数は減少した。荒目土に細目土製不良品を添加した場合、本焼色釉の添加では図5b)の破線で示した上に凸の2次式の最小二乗法近似のとおり、3%添加近傍までは熱膨張係数

は増加したが、5%の添加では熱膨張係数は減少した。次に、細目土に荒目土製不良品を添加した場合、本焼色釉の添加では図6a)の破線で示した上に凸の2次式の最小二乗法近似のとおり、3%添加までは熱膨張係数は増加したが、5%の添加では熱膨張係数は減少した。また、本焼白釉の添加では2次式の最小二乗法近似における決定係数R<sup>2</sup>の値が小さく、不良品添加量と熱膨張係数の因果関係が明確ではない。細目土に細目土製不良品を添加した場合、図6b)の破線で示した上に凸の2次式の最小二乗法近似のとおり、3%添加までは熱膨張係数は増加したが、5%の添加では熱膨張係数は減少した。

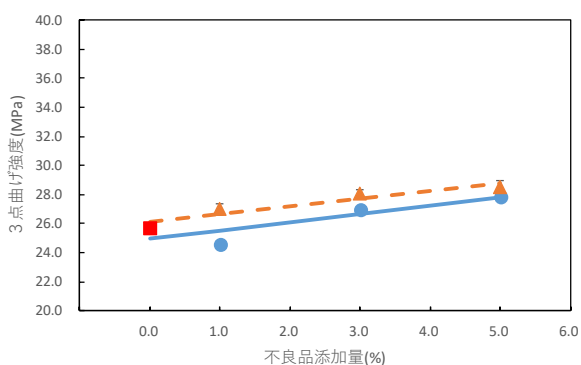
ペタライト鉱石は1100℃以上にて加熱されることにより低熱膨張性を発現するβ石英固溶体やβスポジューメン固溶体が生成されるが<sup>10)</sup>、前節のとおり不良品添加による焼結度合いの促進により、これら低熱膨張性結晶の一部が熔融することにより熱膨張係数が増加したと考えられる。耐熱陶器の耐熱衝撃性能は熱膨張係数に大きく依存していることから不良品の添加により熱膨張係数が大幅に増加することは望ましくない。なお、土鍋等の耐熱陶器の熱衝撃性能は、形状と大きさによっても変わることから経験的なことではあるが、熱膨張係数は $2.5 \times 10^{-6}$  (1/°C)以下であることが熱衝撃性能を評価する際の目安と考えられる。このことから、荒目土への不良品の添加量は、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。なお、素焼不良品の添加の方が、熱膨張係数の増加は緩やかな傾向であった。

### 3. 4 3点曲げ強度

荒目土に荒目土製の不良品（素焼、本焼色釉と本焼白釉）または細目土製の不良品（素焼と本焼色釉）を添加した時の3点曲げ強度の測定結果を図7に示す。また、細目土に荒目土製不良品または細目土製の不良品を添加した時の3点曲げ強度の測定結果を図8に示す。荒目土に不良品を添加した場合、不良品の添加量が増加するとともに3点曲げ強度は増加した。ここで、「対象の不良品添加土の3点曲げ強度—不良品無添加土の3点曲げ強度」を目的変数とし、不良品添加量を説明変数として、切片なしモデルにより回帰分析を行った。その結果を表7に示す。



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)

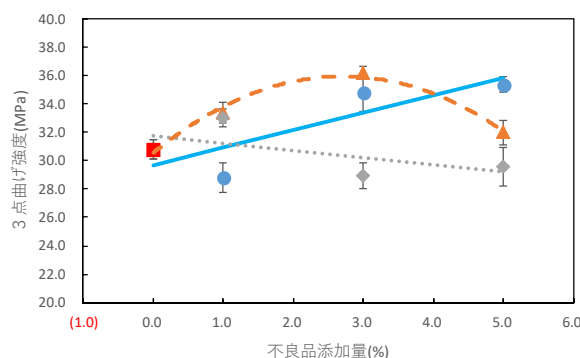
図 7 荒目土に不良品を添加した焼成体の 3 点曲げ強度 (エラーバーは標準誤差, n=5) .

表 7 3 点曲げ強度に関する回帰分析結果(切片なしモデル)

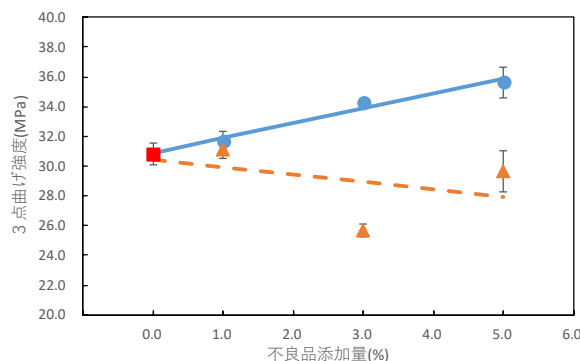
耐熱陶土	添加不良品	比例係数	標準誤差	p値
荒目土	荒目土素焼	0.278	0.127	0.116
	荒目土本焼色釉	0.507	0.082	0.009
	荒目土本焼白釉	0.888	0.048	0.000
	細目土素焼	0.399	0.147	0.073
細目土	細目土本焼色釉	0.645	0.089	0.005
	荒目土素焼	0.940	0.306	0.055
	荒目土本焼色釉	0.708	0.432	0.200
	荒目土本焼白釉	-0.269	0.264	0.383
	細目土素焼	1.016	0.051	0.000
	細目土本焼色釉	-0.595	0.383	0.219

荒目土に荒目土製の不良品の本焼色釉を添加, 荒目土製の不良品の本焼白釉を添加, 細目土製の不良品の本焼色釉を添加, および細目土に細目土製の不良品の素焼を添加した場合において, 比例係数の有意確率 p 値は一般的な有意水準 0.05 より小さく, 「回帰は有効である」と認められた.

これらのことから, これら 4 種類の場合について, 不良品の添加量が増加するに伴い 3 点曲げ強度が増加する特性は有意であると認められた.



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 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).

また, 3 点曲げ強度を目的変数とし, 不良品添加量を説明変数として, 切片ありモデルにより 1 次あるいは 2 次線形回帰分析を行った結果を表 8, 図 7 と図 8 に素焼不良品添加を実線, 本焼色釉不良品添加を破線, および本焼白釉不良品添加を点線にて示す. 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り, 図 7a), 図 7b), 図 8a) と図 8b) の実線で示した線形 1 次式の最小二乗法近似のとおり素焼不良品の添加量が増加するに伴い 3 点曲げ強度は増加する傾向であった. 荒目土に本焼色釉不良品と本焼白釉不良品を添加した場合, 図 7a) の破線, 点線と図 7b) の破線で示した線形 1 次式



の最小二乗法近似のとおり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。細目土に荒目土製不良品の本焼色釉の添加では図 8a)の破線で示した上に凸の 2 次式の最小二乗法近似のとおり, 3%添加までは 3 点曲げ強度は増加したが, 5%の添加では 3 点曲げ強度は減少した。また, 細目土に荒目土製不良品の本焼白釉の添加では図 8a)の点線で示した線形 1 次式の最小二乗法近似のとおり本焼白釉不良品の添加量が増加するに伴い 3 点曲げ強度は減少する傾向であった。そして, 細目土に細目土製不良品の本焼色釉の添加では図 8b)の破線で示した線形 1 次式の最小二乗法近似のとおり本焼色釉不良品の添加量が増加するに伴い 3 点曲げ強度は減少する傾向であった。

表 8 3 点曲げ強度に関する線形回帰分析結果

耐熱陶土	添加不良品	比例係数(2次)	比例係数(1次)	切片	決定係数R <sup>2</sup>
荒目土	荒目土素焼	—	0.439	25.033	0.736
	荒目土本焼色釉	—	0.415	26.016	0.838
	荒目土本焼白釉	—	0.832	25.878	0.985
	細目土素焼	—	0.573	24.981	0.763
	細目土本焼色釉	—	0.534	26.090	0.890
	細目土本焼白釉	-0.736	3.986	30.574	0.979
細目土	荒目土素焼	—	1.225	29.700	0.739
	荒目土本焼色釉	—	0.510	31.745	0.397
	荒目土本焼白釉	—	1.002	30.859	0.982
	細目土素焼	—	1.002	30.859	0.982
	細目土本焼色釉	—	-0.497	30.427	0.194
	細目土本焼白釉	—	-0.497	30.427	0.194

### 3. 5 色測定

荒目土に荒目土製の不良品(素焼, 本焼色釉と本焼白釉)または細目土製の不良品(素焼と本焼色釉)を添加した時の色測定結果を表 9 に示す。

表 9 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
荒目土本焼色釉	1	88.60	0.22	12.53		1.09
	3	89.00	0.25	12.59		1.39
	5	88.08	0.34	13.21		0.40
荒目土本焼白釉	1	89.02	0.11	12.62		1.44
	3	88.29	0.11	12.67		0.82
	5	89.02	0.10	12.52		1.47
細目土素焼	1	88.08	0.32	13.31		0.44
	3	88.05	0.31	13.56		0.59
	5	87.26	0.48	14.00		1.01
細目土本焼色釉	1	88.90	0.16	12.60		1.32
	3	87.90	0.24	12.51		0.69
	5	88.74	0.15	12.51		1.23

また, 細目土に荒目土製不良品細目土製の不良品を添加した時の色測定結果を表 10 に示す。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 10 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
荒目土本焼色釉	1	89.57	0.28	14.41		2.01
	3	89.62	0.31	14.16		2.20
	5	89.25	0.33	14.51		1.70
荒目土本焼白釉	1	89.67	0.21	14.52		2.05
	3	89.94	0.14	14.37		2.36
	5	89.47	0.17	14.74		1.78
細目土素焼	1	88.35	0.55	15.94		0.50
	3	88.53	0.45	15.63		0.57
	5	88.75	0.43	15.56		0.79
細目土本焼色釉	1	89.44	0.16	14.56		1.85
	3	89.30	0.13	14.38		1.87
	5	88.84	0.17	14.30		1.64

### 4. 結論

荒目と細目の2種類の市販耐熱陶土に耐熱陶器の素焼と本焼の不良品をそれぞれ1~5%添加した練土を調製して, 試験体レベルでの評価を行った。その結果, 以下の知見が得られた。

- (1)耐熱衝撃性に影響する熱膨張係数の評価結果から, 荒目土への素焼と本焼, いずれにおいても不良品の添加量は, 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。その中で, 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)焼成後の寸法に影響する焼成収縮率は, 素焼不良品と本焼不良品のいずれを添加した場合でも添加量に応じて減少した。ただし, その減少量は本焼不良品の方が素焼不良品より大きかった。
- (3)水漏れや汚れの観点で, 吸水率は小さい方が望ましい。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。
- (4)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。また, 荒目土の場合,



素焼不良品と本焼不良品のいずれを添加した場合でも3点曲げ強度は高くなる傾向があった。これらの場合は、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。

以上のことから、耐熱陶器用市販坯土への耐熱陶器不良品のリサイクルでは、製品性能である耐熱衝撃性への影響が小さいことと吸水率の増加が小さいことが期待できる素焼不良品を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。

## 参考文献

- 1) 國枝勝利：“萬古・土鍋の製法”。セラミックス, 29, p571-572 (1994)
- 2) 長谷川善一ほか：“自然環境の保全に資するセラミックス製品の開発ーグリーンライフ21・プロジェクト支援事業ー”。岐阜県セラミックス研究所研究報告, p40-42 (2006)
- 3) 宮地伸明ほか：“陶磁器製食器の循環システム構築に関する取組み”。セラミックス, 44, p31-36 (2009)
- 4) 加藤弘二ほか：“廃食器粉碎物を用いたエコ食器の製造技術開発”。岐阜県セラミックス

研究所研究報告, p5-7 (2009)

- 5) 立石賢司ほか：“廃食器粉碎物を用いたエコ食器の製造技術開発 (第2報)”。岐阜県セラミックス研究所研究報告, p1-5 (2010)
- 6) 立石賢司ほか：“廃食器粉碎物を用いたエコ食器の製造技術開発 (第3報)”。岐阜県セラミックス研究所研究報告, p1-4 (2012)
- 7) 加藤昭博：“廃棄陶磁器のリサイクルシステム「Re瀬戸」”。セラミックス, 40, p291-293 (2005)
- 8) 志波雄三ほか：“産業廃棄物を活用したリサイクル製品の開発”。佐賀県窯業技術センター業務報告書, p102-107 (2002)
- 9) 志波雄三：“産業廃棄物を活用したリサイクル製品の開発”。佐賀県窯業技術センター業務報告書, p77-81 (2003)
- 10) 岡本康男ほか：“ペタライトー粘土系耐熱素地の熱膨張特性”。三重県工業研究所研究報告, 36, p99-103 (2012)

(本研究は、産業廃棄物抑制型産官共同研究推進事業において実施し、産業廃棄物税を財源としています。)