

三重県窯業試験場年報

平成9年度 (Vol.32)

三重県窯業試験場

はじめに

いまだ混沌とした経済環境の中で、産業の競争力低下や空洞化などが懸念されており、早急な対応がせまられています。地域が自主性や個性を持ちつつ、地域経済の活性化を図る事により、これらの問題を克服していく事が望まれます。

近年、技術革新、情報化、国際化、経済のソフト化等に加え、産業の創造的知識の変革の中で、地域のニーズ、産業振興の課題への適切な対応と効果的な支援など公設試験研究機関の果たす役割は極めて重要なものとなっています。

また、地域における科学技術の振興は、新産業の創出や地域固有の産業の高度化の原動力となるものであります。

その意味のもと、三重県は、平成10年4月より、行政システム改革を行い、組織を刷新いたしました。当県の公設試験研究機関は、新しい総合企画局の管轄となり、「三重県科学技術振興センター」の基にスタートしました。旧窯業試験場は旧工業技術センター、旧金属試験場とともに統合され、「工業技術総合研究所窯業センター」として一層の努力に励むこととなりました。

ここに気を一新して、平成9年度三重県窯業試験場年報をとりまとめましたので、御高覧頂き、御助言を賜れば幸いに存じます。

平成10年10月

三重県工業技術総合研究所窯業センター
場長 岡田 征之

目 次

1. 概 要	
(1) 沿 革	1
(2) 敷地と建物	1
(3) 組織と業務分担	2
(4) 予 算	2
(5) 職員構成	3
(6) 主要試験研究設備	4
2. 依頼試験業務	7
3. 指導・支援業務	
(1) 技術相談・技術指導	7
(2) 巡回指導事業	7
(3) 技術アドバイザー指導事業	7
(4) 講習会・講演会・展示会等	8
(5) 中小企業短期技術者研修	8
(6) 試験場留学生の指導	8
(7) 地域産業育成支援事業	9
4. 調査・研究報告	
(1) 一般廃棄物焼却灰、下水汚泥焼却灰及びそれらの溶融スラグの有効利用に関する 調査	10
(2) 微生物起源ポリマーを利用したアルミナの泥漿鑄込	25
(3) 全粉末パターン分解法を用いた天然原料の定量分析	31
(4) ゴルーゲル法によるFe-ZrSiO ₄ 顔料の合成	39
(5) 産業廃棄物有効利用のためのデザイン研究－碎石スラッジの活用術－	47
(6) 他誌掲載等	50

棟（鉄骨平屋建）455㎡、窯場（鉄骨平屋建）196㎡、原料置場（鉄骨平屋建）103㎡、
 変電室（鉄骨平屋建）59㎡、廃水処理装置機械室（鉄骨平屋建）45㎡、車庫（鉄骨平
 屋建）29㎡、その他（ボイラー室、プロパン倉庫、渡り廊下等）122㎡

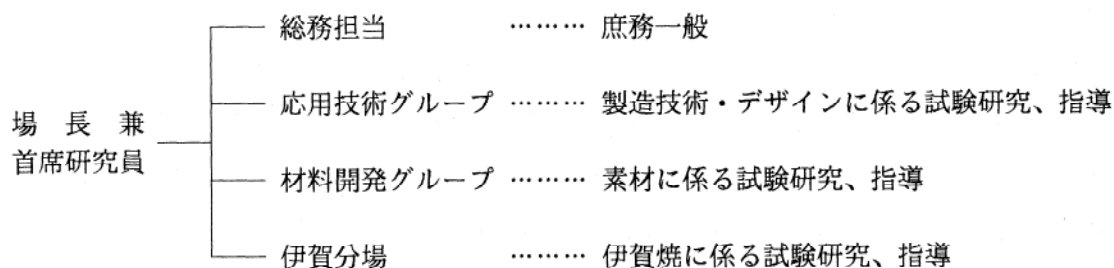
B 分 場

敷 地 423㎡ 建 物 258㎡

内 訳；本館（鉄筋コンクリート造2階建）258㎡

(3) 組織と業務分担

(平成10年4月1日現在)



(4) 予 算 (平成9年度)

歳 入

(単位 千円)

科 目	金 額
県 費	21,561
使用料及び手数料	7,240
国庫支出金	0
財産収入	514
諸 収 入	1,382
計	30,697

歳 出

(単位 千円)

科 目	金 額
賃 金	3,360
共 済 費	268
報 償 費	119
旅 費	1,555
需 用 費	10,398
役 務 費	896
委 託 料	3,228
使用料及び賃借料	1,068
工 事 請 負 費	3,731
原 材 料 費	1,236
備 品 購 入 費	4,596
負 担 金 補 助 及 び 交 付 金	186
公 課 費	56
計	30,697

(5) 職員構成

本 場

職 名	氏 名
場 長 兼 首席研究員	岡 田 征 之
主 幹	秋 葉 和 子
用 務 員	富 田 光 枝
主幹研究員	青 島 忠 義
”	熊 谷 哉
”	北 川 幸 治
”	小 林 康 夫
”	伊 藤 隆
主任研究員	稻 垣 順 一

平成10年4月1日現在

職 名	氏 名
研 究 員	榑 谷 幹 雄
”	林 茂 雄
”	岡 本 康 男
”	庄 山 昌 志
”	水 野 加 奈 子
”	橋 本 典 嗣

伊賀分場

職 名	氏 名
分 場 長 兼 主幹研究員	佐 波 平 三 郎
主幹研究員	服 部 正 明
研 究 員	日 比 野 剛

(6) 主要試験研究設備

機 器 名	メーカー名	仕 様	備 考
万能表面形状測定器	東京精密(株)	サーフコム303B型、粗さ測定域0.005-100 μ 、長さ100mm	国 補
イオンクロマトグラフ	ダイオネックス(株)	System2000i/SP、日立データ処理装置	
高温曲げ引張り試験装置	(株)東京試験機 製作所	SC-5CSS型、クロスヘッド速度0.00001-100mm/min、高温装置(1500 $^{\circ}$ C)付	
スプレードライヤー	大川原化工機(株)	FL-12型、ディスク式、乾燥室 120 ϕ ×110cm \square 、処理量3 ℓ /hr	
X線回折装置	理学電機(株)	RAD II A型、湾曲単結晶モノクロメータ高温加熱装置付	国 補
粉体比表面積測定装置	湯浅アイオニクス(株)	AUTOSORB-1型、BET 3点方式、データ処理付き	〃
赤外線放射率測定装置	日本電子(株)	JIR-5300型、フーリエ変換式赤外線分光装置、赤外線放射測定ユニット	
超微粉化装置	三井三池化工機(株)	アトライタMAISE-X型、ゴム張、5.5 ℓ	
全自動小型電気炉	共和高熱工業(株)	第8242、SiC発熱体、炉内寸法 30×40×25cm、最高温度1500 $^{\circ}$ C	
オートクレーブ	日東オートクレーブ(株)	NAC-10型、内容積 2 ℓ 、Max. 295気圧	
赤外線反射測定ユニット	日本電子(株)	IR-DRA110型、ハードディスクユニット、ライブラリーリサーチ付	国 補
実体顕微鏡	オリンパス光学工業(株)	SZH-111型、カラーモニター、写真撮影装置付	国補、 加速支援
酸素分析計	日本ガイシ(株)	PA-110型、CO, CO ₂ 測定、ZrO ₂ センサー	分 場
金属顕微鏡	オリンパス光学工業(株)	BHM-313MW型、4眼鏡筒	競 輪 補助事業
迅速測定用粒度分析装置	(株)堀場製作所	LA-500型、レーザービーム式、オートサンプラー付	国 補
熱膨張測定装置	真空理工(株)	DLY-7000RH型、赤外線集中加熱式、三連式	〃
水銀ポロシメーター	湯浅アイオニクス(株)	Autoscan-33 Porosimeter型、測定域 200 μ -400nm、データ処理装置付	〃
プレス付真空熱処理装置	東京真空(株)	PRESS-VAC-II型、1300 $^{\circ}$ C (真空状態) プレス圧0.2-2.0t、オイルクーラー付	競 輪 補助事業

機 器 名	メーカー名	仕 様	備 考
誘電率測定装置一式	横河・ヒューレット トパッカーD(株)	HP8753、HP4284A型、データ処理装置、 測定治具一式	国 補
還元焼成用電気炉	丸二陶料(株)	OEL-8型、200V、40A、電気炉プロパン 燃焼還元方式、最高温度1300℃	分 場
マイクロ波加熱装置	日本高周波(株)	MH0-001型、マグネトロン出力4.9KW以上 出力可変、容積0.5m ³	
高速ミキサー一式	(株)日本精機製作所 (株)ダルトン	ウルトラホモミキサーUM-3型 パワーホモジナイザーPM-1型 マルチディスペンザー40型	国補、地 域研究者 養成事業
ヤング率測定装置	京都電子工業(株)	DEM-11R型、JIS R1602、ASTM C848規格に 準ず、曲げ共振方式	〃
還元焼成用電気炉	丸二陶料(株)	特殊仕様、コイル式発熱体、MP-12D制 御、内寸80×50×60cm	〃
恒温振とう機	タイテック(株)	BR-300LF型、冷凍機冷却式 庫内寸法;75×57×57.5cm	〃
ゼータ電位測定装置	三田村理研工業(株)	ZP-100型、顕微鏡電気泳動方式	〃
エアースラスト	新東ブレーター(株)	MY-30B、重力式エアージェット 圧力;2-6kg/cm ²	〃
原子吸光光度計一式	セイコー電子工業 (株)	SAS-7500 (フレーム、フレームレス共用 原子吸光)、SPS-7700 (ICP)	国 補
恒温恒湿装置	タバイエスペック (株)	PR-2ST型、225ℓ、10-80℃、50-98%RHで 制御可、フロンド対応機種	〃
平面研削機	(株)ナガセインテグ レックス	SGM-52型、砥石回転数0-3600rpm、砥 石径205mm、最小切り込み量0.5μ	競 輪 補助事業
コンパクトジェットミル	(株)セイシン企業	CO-JET SYSTEM α、アルミナライナー	
データベース及びエキス パートシステム構築用ハ ードウェア	メーカー多数 購入;東海物産(株)	多社・多数の機種で構築。ネットワーク インターフェースボード、コンパクト HUB、ディスクトップパソコン他	
EDX付走査型電子顕微鏡	(株)日立製作所他	本体日立製作所S-3200N、EDX処理装置(株) 堀場製作所EMAX-5770W	
蛍光X線用ビードサンプ ラー	(株)リガク	高周波加熱式、ルツボ揺動回転機構付 卓上型3491A-1	集積活性 化支援費
自動焼成装置付きガス炉	(有)小島鉄工所	0.5m ³ 台車付、自動焼成式	〃
逆流式高速混合機	日本アイリッヒ(株)	R02型、MAX 8 kg、回転数可変型	〃

機 器 名	メーカー名	仕 様	備 考
スライド式自動成形機	(有)三立エンジニアリング	水ごて2頭成形、MAK-JJS500型、3.4KW	集積活性化支援費
高速攪拌分散機	浅田鉄工(株)	バランスワイト式、回転数～1500rpm	〃
イオンメーター	(株)堀場製作所	F-23型	〃
インターネットサーバー	(株)サママイクロシステム	SPARCstation5M110他	国補、技術情報基盤整備
全自動蛍光X線分析装置	(株)島津製作所	シーケンシャル型蛍光X線分析装置XRF-1700W S. 4KW, 60KV, 140mA. 局所分析機能付.	競 輪 補助事業
分光光度計	(株)島津製作所	自記分光光度計UV-3100PC. 190-3200nm 大型試料室. 150mm積分球. カラソ付.	集積活性化支援費
コンピュータグラフィックシステム	メーカー多数	Apple Power Macintosh 8550/200を本体とし周辺機器で構成	〃
DTA-TGA (熱分析装置)	真空理工(株)	示差熱天秤TGD-9600. 赤外線加熱炉. MAX. 1500°C. 上皿式垂直型.	
曲げ試験機	(株)島津製作所	オートグラフAGS-5KN. 最大荷重5kg. クロスヘッド速度0.5-500mm/min.	分 場

平成9年度設置設備

機 器 名	メーカー名	仕 様	備 考
混合攪拌機	(株)ダルトン	25AM-rr型	
循環式混練	(株)林田鉄工所	MHT-200型	国補、産学官事業
50T自動プレス装置	伸栄産業	SAS-50	〃
高温恒温機	アドバンテック	FV-470	〃
イオンスパッタ・カーボン蒸着装置	(株)日立製作所	E-102	

2. 依頼試験業務

内 訳 (合計1,673件)

項 目	件 数	項 目	件 数
定性分析	187	顕微鏡試験	4
定量分析	287	加工試験	46
測定	353	試料調整	216
物理試験	83	赤外線放射率	47
熱的試験	118	商業デザイン	3
焼成試験	327	その他	2

3. 指導・支援業務

(1) 技術相談・技術指導

項 目	内 容	件 数
原 材 料	窯業原材料の選択・適正利用法・処理法等	184
素地・成形・焼成	素地の調整法、成形技術、窯炉焼成法等	363
釉 ・ 顔 料	釉薬、顔料の調合・調製・改良等	425
デ ザ イ ン	陶磁器の商品企画、形状、装飾技法、パターン等	63
分 析 技 術	化学分析技術、X線分析技術等	28
そ の 他	無機材料・陶磁器技術に関すること	312
計		1,375

(2) 巡回指導事業

対 象	地 区 名	指導企業数	指 導 内 容
陶磁器製造業	県下全域	40 企業	原料の使用法・処理法、素地の調整法・成形技術、焼成方法、釉・顔料の調整法、デザイン、装飾技法、試作等に関し、業者の依頼により巡回方式で指導

(3) 技術アドバイザー指導事業

対 象	地 区 名	指導企業数	指 導 日 数		指 導 内 容
			アドバイザー	職 員	
陶磁器製造業	県下全域	2 社	15 日	7 日	商品開発 1社 ポスター 1社

(4) 講習会・講演会・展示会等の開催

名 称	年月	場 所	参加人員	内 容
陶&くらしの デザイン展97	9.10	北勢地場産業 振興センター	375	20公設試験研究機関 84点の作品の展示
中小企業短期 技術者研修	10.2	窯業試験場	10	新技術技術者研修. 12時間. 詳細別記
デザイン講演会 (デザイン開発推 進事業)	10.3	窯業試験場	38	講師：名古屋パルコ 高木由美子 『ライフスタイルを探して』
研究成果発表会 及び講演会	10.2	窯業試験場	46	研究発表 5件 講演会：講師；植田哲哉 これからの製品 開発 -イタリアの中小企業戦略に学ぶ-
技術講習会	10.2	伊賀分場	20	講師：高橋亜子『下絵付技法とその応用』

(5) 中小企業短期技術者研修（新技術技術者研修）

研修課題：パソコン(MacintoshまたはWindows)によるデジタルデータの作成と編集

年 月 日	時 間	内 容 ・ 講 師
10年2月17日(火) から 10年2月18日(水)	9:00~12:00 13:30~16:30 (両日共)	「パソコン(MacintoshまたはWindows) によるデジタルデータの作成と編集」 ◆グラフィックデータの取り込み・編集 ◆グラフィックデータの新規作成 ◆グラフィックデータの出力 講師：ヒラタプランニング代表 平田俊也氏

(6) 試験場留学生の指導

研 修 内 容	所 属 ・ 氏 名	期 間	指 導 担 当 者
釉薬全般の研修	清邦陶芸 渥美さとみ	9.4-10.3	熊谷 哉、小林康夫
新しい無機顔料の研究	川村化学(株) 石川 誠	9.4-10.3	國枝勝利
セラミック製品の開発、改良	(株)チップトン 西川浩司	9.4-10.3	岡本康男、熊谷 哉
新研磨石の開発	(株)チップトン 畔柳 敦	9.4-10.3	岡本康男、熊谷 哉
窯業原材料とその成型物に 関する評価試験研究	キンセイマテック(株) 小栢清一	9.7-10.3	國枝勝利

研 修 内 容	所 属 ・ 氏 名	期 間	指 導 担 当 者
機械ロクロによる成形	クラフト石川 石川哲生	9.5	北川幸治
釉薬について	丸林製陶所 服部博晋	9.8-9.9	熊谷 哉、小林康夫
製型を含む陶磁器全般	しんぺい工房 片岡 進	9.8-9.10	北川幸治、熊谷哉

(7) 地域産業育成支援事業

グ ル ー プ	内 容	指 導 ・ 支 援 担 当 者
タイル・建材グループ	大型タイルの開発指導	北川幸治、熊谷 哉
異素材との複合化グループ	抄紙法成形による商品開発指導	北川幸治、服部正明

注) 事業主体：(財)三重北勢地域地場産業振興センター

4. 調査・研究報告

(1) 一般廃棄物焼却灰、下水汚泥焼却灰及びそれらの 溶融スラグの有効利用に関する調査

三重県窯業試験場 次長兼主幹研究員 國枝勝利
三重県環境科学センター 主幹研究員 高桑三明

この調査は、平成9年度企画振興部企画課の科学技術調整事業により、課題テーマ「溶融スラグの有効利用」により窯業試験場と環境科学センターが共同で実施したものである。調査の概要を以下に報告する。

1. 研究調査の概要

一般廃棄物の焼却灰・焼却飛灰の溶融処理により生ずる溶融スラグの有効利用を目的として、その化学組成、有害重金属の溶出、有効利用の現状を主目的に調査を行った。また関連性が強いため、同様の調査を一般焼却灰、下水汚泥についても行った。調査は、主に文献によるデータ収集で行ったが、溶融スラグに関しては溶融炉の視察を含めた調査を行った。

2. 現地調査

愛知県衣浦衛生組合と愛知県小牧岩倉衛生組合の溶融炉の視察を行った。

2. 1 衣浦衛生組合（愛知県碧南市広見町1-1-1。調査日：平成9年9月1日）

(1) 概要

碧南市と高浜市で構成する事務組合であり、昭和37年に設立してごみ処理・し尿処理・火葬業務を行っている。ごみ処理施設の老朽化のため平成4年に施設の更新に着手し、平成7年9月に99億円で完成。ごみ焼却処理能力は190トン/日、灰溶融処理能力は30トン/日である。

(2) ごみ焼却炉

全連続燃焼式焼却炉（回転ストーカ式焼却炉）であり、主燃焼装置により未燃部分を多く残した状態で焼却した後、灰溶融炉に送る。

(3) 灰溶融炉

溶融は焼却灰の未燃焼部分の燃焼熱と灯油バーナ及び補助プラズマの熱源により溶融する。炉温度は1300-1500℃、溶融スラグは水冷され細かくなる。

(4) 飛灰の処理

飛灰は処理が難しいのと、溶融が困難なことから、溶融処理をせずにセメント固化して埋め立て処分をしている。固化条件は飛灰56%、水30%、セメント10%、安定剤4%で行う。

(5) その他の施設

発生する汚水は焼却炉内へ噴霧等の処理を行い、施設外へは排出しない。余熱は冷暖房に利用している。

(6) 熔融スラグの利用

処理業者へ有料で埋立処分してもらい、現段階では未利用で有効利用を望んでいる。

2. 2 小牧岩倉衛生組合（愛知県小牧市大字野口2881-9。調査日：平成10年1月12日）

(1) 概要

昭和56年に小牧市と岩倉市の共同の衛生組合としてごみ焼却炉等を設置してごみ処理を行ってきた。昭和62年に廃プラスチック類減容施設を建設し、1/15に減容して最終処分場の延命を図っている。平成7年度には電気抵抗式熔融炉を建設し、ダイオキシン対策に万全を期している。

(2) ごみ焼却施設

連続燃焼式焼却炉で300トソ/日の能力がある。焼却灰は埋立処分をしている。

(3) 廃プラスチック類減容施設

スクリー式減容機で20トソ/5 Hrの能力がある。

(4) 灰固化施設

電気抵抗式熔融炉で9.6トソ/日（4.8トソ/日×2基）の能力がある。飛灰を熔融する

(5) 熔融方法

飛灰60%、ガラスカレット20%、粘土質調整材20%の混合物を、熔融炉にいれ、1300-1400℃で熔融し、ガラス状スラグとして排出している。チャージ量に対し、熔融スラグは75%、熔融炉飛灰は25%。前者は最終処分場で埋め立て処理、後者はセメント固化して長野県の業者に廃棄処理を委託している。

熱源としての電気代がごみ燃焼用として800万円/月、熔融用に500万円/月かかり経済性が懸念されている。

熔融飛灰は1トソ/日あり、処理費用として2400-2500万円/年を要する。

(6) スラグの有効利用

タイル原料への利用が検討されている。

3. 熔融スラグの分析試験

試料には衣浦衛生組合の熔融スラグを使用した。

3. 1 化学組成

蛍光X線分析F P法による。

SiO₂ 37.26, CaO 22.10, Al₂O₃ 16.65, Fe₂O₃ 12.59, P₂O₅ 2.39, Na₂O 2.28, MgO 2.02, TiO₂ 1.62, K₂O 1.02, Cl 0.47, SO₃ 0.30, MnO 0.29, ZnO 0.26, Cr₂O₃ 0.25, CuO 0.19, BaO 0.14, ZrO₂ 0.051, SrO 0.042, NiO 0.027, PbO 0.027 mass%

なお、X線回折による鉱物分析では、ガラス物質のみであった。

3. 2 溶出試験

環境庁告示第13号により、原子吸光光度法等による。(単位mg/ℓ)

Cd <0.001, Pb <0.005, Cr⁶⁺ <0.04, As <0.005, Se <0.002, Hg <0.0005,

CN N. D., pH =8.95 (溶出液)

4. 収集文献リスト

- (1) 廃棄物の溶融処理技術とスラグの有効利用 N T S 社
- (2) 汚泥の処理と再資源化・再利用 N T S 社
- (3) ごみ処理に係るダイオキシン類の発生防止等技術
—人体影響から新ガイドラインへの対応まで— N T S 社
- (4) J I S 総目録 日本規格協会
- (5) 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集 廃棄物学会
- (6) 第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集 廃棄物学会
- (7) 第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集 廃棄物学会
- (8) 第8回廃棄物学会研究発表会 廃棄物試験・検査法研究部会小集会資料 廃棄物学会
- (9) 廃棄物学会「廃棄物試験・検査法研究部会」1996年度報告書 廃棄物学会
- (10) 第19回全国都市清掃研究発表会講演論文集 全国都市清掃会議
- (11) 焼却灰有効利用等調査事業報告書 神奈川県環境部環境整備課
- (12) 溶融スラグ有効利用検討調査報告書 埼玉県環境部廃棄物対策課
- (13) 下水汚泥溶融スラグの結晶化 再生と利用 vol. 20, 1997
- (14) 下水汚泥の建設資材化 (4)溶融スラグ 再生と利用 vol. 19, 1996
- (15) 下水汚泥溶融スラグ 再生と利用 vol. 27, 1994
- (16) 下水汚泥焼却灰の溶融事例とその展望 P P M 1996/2
- (17) ごみ焼却灰溶融技術の最新動向 P P M 1996/10
- (18) 表面溶融式ごみ焼却灰溶融処理の実例 P P M 1996/10
- (19) アーク式ごみ焼却灰溶融処理の実例 P P M 1996/10
- (20) 都市ごみ熱分解溶融システムの紹介(三井リサイクリング21) 月刊地球環境 5, 1997
- (21) 次世代型ごみ焼却技術の開発事例 月刊地球環境 5, 1997
- (22) 廃棄物の直接溶融技術 月刊地球環境 5, 1997
- (23) リサイクリング21説明用資料 三井造船株式会社
- (24) 都市ごみ焼却灰用プラズマ溶融システム 生活と環境 No. 4, 1997
- (25) クリーンジャパンセンター研究報告書一覧: 昭和59年—平成8年度 クリーンジャパンセンター
- (26) PKA熱分解・溶融システム —焼却処理との比較— PKA Umwelttechnik GmbH & Co. KG
- (27) 外部エネルギーを要しない最新ごみ焼却残渣溶融方式について 環境施設 No. 65, 1996
- (28) あらゆる無機系廃棄物の有効利用法 ECO INDUSTRY 6月号

- (29) 廃棄物処理技術の動向について -サーマルリサイクルを中心に- 産業と環境 1996.6
- (30) 旋回流式溶融炉による下水汚泥の溶融処理 産業と環境 1996.6
- (31) 混焼・資源化技術としての軽量細粒材技術 産業と環境 1996.6
- (32) 表面溶融による下水汚泥の資源化 産業と環境 1996.6
- (33) 千葉県溶融スラグ利用促進指針の策定と溶融スラグ有効利用の推進 生活と環境 No.10, 1996
- (34) ごみ中間処理技術の動向 環境施設 No.65, 1996
- (35) 廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック 建設産業調査会
- (36) ゼロエミッションの優等生、環境事業の新たな展開へ 産業と環境 1997.6
- (37) タクマ灰溶融技術説明資料 株式会社 タクマ
- (38) ごみ処理の最先端プラント技術と灰溶融 株式会社 日報
- (39) リサイクル文化 37 ごみ焼却主義を問う リサイクル文化社 1992

5. 焼却灰、下水汚泥に関する文献調査報告

I. 廃棄物の現状

①焼却ごみ

A. 日本の一般廃棄物

平成5年厚生省調べ（出典：橋詰，P P M 25-40(1997)）

総排出量 4,934万7,000ト/年

直接焼却されるもの 3,664万3,000ト (74.3%)

粗大ごみ処理施設等を経た後焼却 137万ト (2.8%)

焼却後の最終処分残渣は 601万3,000ト (焼却量の15.8%)

直接埋め立て廃棄物 712万4,000ト (14.4%)

焼却施設数 1854カ所 178,106ト/日

全連続燃焼式 433カ所 (128,911ト/日)、准連続燃焼式 324カ所 (25,344ト/日)

機械化バッチ式 866カ所 (22,418ト/日)、固定バッチ式 231カ所 (1,434ト/日)

最終処分場 2,321カ所

総人口 124,934千人

1人1日当りの排出量 1,103g/人・日

資源化率 4.4% リサイクル率 8.0%

B. 主要国の一般廃棄物（出典：同上）

	ドイツ (1993年)	オランダ (1993年)	スイーデン (1991年)	米国 (1993年)	カナダ (1992年)	日本 (1993年)
ごみ発生量 (千ト)	43,500	12,000	3,200	207,000	23,200	50,300
ごみ焼却量 (千ト)	11,000	2,800	1,700	32,900	1,200	38,012
ごみ焼却率 (%)	25%	23%	55%	16%	5%	74%
直接埋め立て率 (%)	45%	50%	27%	62%	84%	15%
ごみ焼却施設数	53	11	21	148	17	1,854
1施設当たりごみ焼却量(千ト/施設)	208	255	81	223	71	20

②下水汚泥

1993年度の下水汚泥の現状（出典：日本の下水道（平成7年），日本下水道協会，1995.9）

下水汚泥の処分・利用状況（1993年（平成5年）度）全230万 m^3 （単位：千 m^3 ）

処理性状	処分状態				計 (%)
	陸上埋立	海面埋立	有効利用	その他	
脱水ケーキ	863	312	462	91	1,728(75)
焼却灰（溶融スラグを含む）	108	125	46	17	296(13)
乾燥汚泥	28	0	65	0	93(4)
消化・濃縮汚泥	10	0	1	179	190(8)
計	1,009	437	574	287	2,307
(%)	(44)	(19)	(24)	(12)	(100)

下水汚泥の処分・利用状況（1993年（平成5年）度，発生固体物量ベース）（単位：千t / 年）

最終安定化状態	最終安定化先					計 (%)
	埋立	緑農地	建築資材	海洋還元	その他	
液状汚泥	0	0	0	9	0	9(0.6)
脱水汚泥	299	69	1	11	6	386(24.8)
コンポスト	0	110	0	0	0	110(7.1)
乾燥汚泥	11	9	0	0	0	19(1.2)
焼却灰	787	29	130	0	31	977(62.7)
溶融スラグ	1	0	16	0	40	56(3.6)
計	1,097	217	147	20	77	1,559
(%)	(70.4)	(13.9)	(9.5)	(1.3)	(5.0)	(100.0)

脱水ケーキは通常含水率80%、固形分20%、固形分の内80%がIg. Loss

II. 溶融処理の現状

一般ごみの焼却処理後でも約600万トンの焼却灰が出る。これをさらに減容化するため溶融処理を行う（容積は焼却灰の1/2から1/3になる）。又、焼却飛灰にはダイオキシンや低沸点重金属や塩類があり、1992年（平成4年）廃棄物の処理及び清掃に関する法律の改正でごみ焼却炉の飛灰が特別管理一般廃棄物（ばいじん）に指定、中間処理を義務づけられた。その中間処理（セメント固化法、焼結固化法、安定化処理法）の一つとして溶融処理が行われている。1997年1月現在で全国17箇所に灰溶融設備がある。なおこの方式を利用して、下水汚泥焼却灰の溶融も行われている。

通常焼却飛灰単独での溶融はせず、焼却主灰と混合（混合比 主灰7：飛灰3）して溶融する。溶融処理時の飛灰（溶融飛灰）には低沸点重金属が集まるので排ガス処理を要する。

溶融炉の種類と適性

溶融炉方式	溶融炉形式	焼却灰	飛灰	ごみ	設置実績	運転温度
電気溶融方式	プラズマ溶融炉	○	○		3 施設 4 機	電気式溶融炉は いずれも 1400-1500℃
	アーク溶融炉	○	○		4 施設 7 機	
	電気抵抗溶融炉	○	○		2 施設 3 機	
	誘導式溶融炉	○	○			
	電気加熱溶融炉		○			
燃料式溶融方式	表面溶融炉	○	○		10施設12機	1300-1400℃
	内部溶融炉	○			1 施設 2 機	”
	旋回流溶融炉		○			”
	コークスベッド溶融炉	○	○		1 施設 2 機	1700-1800℃
	ロータリーキルン溶融炉	○	○			1300-1400℃
直接溶融方式	コークスベッド溶融炉			○	6 施設13機	
	熱分解ガス化溶融炉			○	3 施設 3 機	

実績には建設中を含む。

塩基度 CaO/SiO_2 (wt%比) は溶融温度と流動性の指標になり、塩基度が低いと融点は下がるが流動性が悪くなり、塩基度が高いと融点は高くなるが流動性がよくなる。焼却灰のみの溶融では塩基度は0.3-0.5程度。塩基度の調整は石灰石と珪砂で行う。

(出典：橋詰，PPM 25-40 (1997年1月号) と西垣，PPM 4-10 (1996年10月号による)

溶融炉の代表的設定条件

溶融炉のタイプ	水分	粒度	塩基度
表面方式	5-20%以下	100mm以下	0.2-1.8
旋回流方式	0-10%以下	0.3-1mm以下	0.5-1.5
コークスベッド方式	1-40%以下	数mm-1m以下	0.6-1.25
アーク方式	5-20%以下	200mm以下	調整不要
プラズマ方式	5-20%以下	20-250mm以下	調整不要
電気抵抗方式	5-10%以下	250mm以下	0.3以上
誘電加熱方式	5%以下	10mm程度以下	調整不要

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系とも、塩基度1付近で溶融点が最も低く、 Al_2O_3 、 FeO が増えてくるとさらに溶融温度が下がる。しかし、塩基度が1.2を越えて CaO が多くなると急激に融点が高くなる。

Ⅲ. 都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰及びそれらの溶融スラグの分析例

①都市ごみ焼却主灰、焼却飛灰、溶融スラグ等の組成分析例

文献等に示された分析値の大部分が焼却場名の記載はない。従って出典を記載しても意味が少ないので、煩雑なためもあり省略した。

可燃ごみの焼却にはストーカー式焼却炉が多く使われている。焼却飛灰には低沸点金属酸化物・塩化物・塩酸が濃集するため消石灰を吹き込む。その結果CaOが多い。焼却主灰・飛灰の溶融には種々の型の溶融炉が使われるが、塩基度を適正にするため石灰石等を添加する場合があります、必ずしも焼却灰からのみならずとは限らない。なお、溶融処理時にも溶融スラグの他に重金属類等が濃集する飛灰が生ずる。以下のデータは出典ごとにとまとめて表示した。なお、分析値の信頼性については記載不十分のため判断できないが、主要成分については大部分蛍光X線のF P法による測定と推定される。その点の注意が必要である。

試料	炉形式	化学分析値 (特に断らない限りmass%)。他																													
焼却灰と飛灰混合溶融スラグ	プラズマ式溶融炉	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	炉底に金属分が蓄積する																						
		49.9	16.7	2.52	17.0	1.80	5.62	0.72	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cu	Cl	SO ₄	CO ₃	PO ₄	未燃C	以下ppm	T-Hg	Pb	Cd	T-Cr	As	Se			
焼却主灰	ストーカー炉	28.1	16.6	8.7	22.1	2.9	3.3	1.6	0.15	2.33	1.03	3.60	3.01	1.10									0.17	910	44	230	3.2	<2.0			
焼却飛灰	(上記ストーカー炉で排出する)	13.9	8.6	1.1	35.0	2.7	4.0	3.8	0.04	7.20	4.56	3.61	1.77	0.70									1.3	920	17	360	4.5	<2.0			
焼却主灰	ストーカー炉	46.0	6.4	11.1	16.7	1.8	6.32	1.87	0.2	0.8	<0.1	0.51	0.46	0.12	0.05	0.68	0.33	0.33	0.51	-	-	-	1.61								
焼却飛灰	(上記ストーカー炉で排出する)	0.0	6.3	0.4	42.7	2.1	2.80	2.67	<0.1	0.6	<0.1	0.06	17.2	1.1	0.94	0.35	0.15	0.05	0.30	2.8											
飛灰30%混合溶融スラグ	アーク式溶融炉	40.3	18.8	3.0	30.4	2.8	2.43	0.36	<0.1	0.9	0.1	0.06	0.01	0.31	0.01	0.32	0.01	0.12	0.06	0.02	0.02										
同上からでる溶融飛灰	"	3.3	0.5	0.9	5.5	0.6	29.4	14.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.60	52.0	0.08	7.67	1.3	1.47	3.30	0.60	8.6	0.07										
同上からでるメタル	"	Si	3.3	Ca	0.2	Fe	73.4	Al	0.12	Mg	<0.02	Ti	0.55	Cr	1.19	Na	0.29	K	0.01	P	2.3	Cl	0.03	S	0.03	Pb	0.07	Zn	0.16	Cu	8.6
焼却主灰	回転ストーカー炉	32.7	10.5	6.16	28.0	2.71	3.61	1.99	0.46	20.0	愛知県衣浦衛生組合。																				
上記焼却灰溶融スラグ	内部溶融炉	35.8	14.8	13.0	23.5	2.29	1.70	0.65	0.30	内部溶融炉は形式が表面溶融炉に似ていてスラグとメタルの分離はない																					
水砕溶融スラグ	平均値	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	焼却主灰100-70%、焼却飛灰0-30%の溶融スラグ分析値																				
"	最大値	37.3	18.5	5.6	27.0	2.57	3.44	0.92	2.05	1.07																					
"	最小値	53.7	29.8	16.7	45.0	5.4	7.37	1.54	6.3	1.88																					
空冷溶融スラグ	平均値	21.9	9.0	1.9	13.8	1.2	2.92	0.17	0.56	0.09																					
"	最大値	34.5	19.2	8.0	23.3	4.0	2.05	0.22	2.19	1.88																					
"	最小値	39.4	24.7	10.9	28.9	7.23	5.0	0.48	2.6	1.74																					
"	最小値	25.2	16.2	1.0	13.1	2.7	0.6	0.1	1.7	1.6																					

②下水汚泥焼却灰、下水汚泥溶融スラグ等の組成分析例

下水汚泥の焼却には流動床炉が最も多く使われ、ストーカー式焼却炉も一部で使われている。磷酸成分が多く溶融温度が低いため、焼成温度は900度を越えないようである。なお、汚泥の沈澱処理の際に使われる凝集剤に高分子系と石灰系（塩化鉄も併用する）があり、汚泥焼却後の固形分に対するその添加量はかなり大きく汚泥焼却灰の成分に大きく影響する。下表のデータには凝集剤の記載のない場合があり注意が必要である。なお、下表は必ずしも出典ごとにまとめて記載していない。

A. 下水汚泥焼却灰、同溶融スラグの分析値

試料	化学分析値 (特に断らない限りmass%)																他				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	ZnO	PbO	Cl	Cd	軟化点 1110°C	溶融点 1170°C	流動点 1210°C				
ストーカー焼却灰	38.7	18.0	5.4	8.7	3.1	0.9	1.6	19.2	0.5	0.03	0.2	0.006	0.04	<0.001	1110°C	1170°C	1210°C				
同上焼却灰の表面溶融炉溶融スラグ	41.3	18.0	5.7	8.8	3.1	1.0	1.7	17.9	0.07	0.03	0.1	0.004	0.01	<0.001							
ストーカー抑制焼却灰	29.3	14.8	10.3	5.8	2.6	0.6	1.3	22.2	2.3	0.03	0.2	0.007	0.05	<0.001	1090	1140	1210 空気不足化で焼却				
同上焼却灰の表面溶融炉溶融スラグ	36.4	18.0	6.5	10.8	3.0	0.9	1.5	20.3	0.05	0.05	0.1	<0.001	<0.001	<0.001							
流動焼却灰	29.9	14.8	5.8	16.1	3.1	1.5	1.4	18.9	4.0	0.8	0.4	0.05	0.1	<0.001	1210	1230	1290				
同上焼却灰の表面溶融炉溶融スラグ	35.4	16.6	6.7	16.5	2.9	1.7	1.5	15.9	0.1	0.9	0.4	0.05	0.02	<0.001							
高分子系処理溶融スラグ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅													
石灰系処理溶融スラグ	30.8	16.1	5.6	31.9	3.0	0.3	0.8	11.0													
焼却灰	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	以下ppm												
下水汚泥溶融ガラス	30.36	12.94	11.21	17.12	2.64	1.05	2.16	15.8	CuO	Zn	Pb	Ni	Mn	Cr							
流動床炉焼却灰	59.59	12.14	5.09	7.00	6.76	1.72	2.12	5.53	1151	2539	205	546	2910	479							
高分子系汚泥焼却灰	36.5	15.5	20.9	4.73	2.01	0.90	0.68	13.4	MnO ₂	TiO ₂	Ig. Loss										
同	40.2	16.1	10.0	9.08	2.64		0.92	12.3	0.16	0.99	0.48										
同	41.4	15.2	8.3	9.90	2.81		0.81	10.9	0.17	0.89	0.40										
高分子系汚泥焼却灰	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Ig. Loss	TiO ₂	Total									
下水汚泥溶融スラグ	35.92	13.58	9.34	7.29	3.10	1.39	2.67	18.44	0.89	2.42	0.55	95.59	名古屋市								
同	45.6	18.6	0.2	6.0	<0.1	0.05	0.05	0.35	<0.1	0.9											
同	41.3	19.0	0.7	5.6	0.2	0.10	0.21	1.01	<0.1	2.7											
同	46.3	9.2	8.6	25.2	0.9	0.15	0.45	5.98	0.5	0.0											
同	34.2	12.4	3.5	35.3	2.2	1.11	0.59	10.08	0.2	0.0											
同	24.4	13.1	19.4	22.6	1.8	0.82	0.52	11.56	0.3	0.0											
同	27.5	9.1	9.3	31.8	1.1	1.78	1.27	3.72	0.3	0.0											

IV. 廃棄物のセラミックス製品への利用

①一般焼却灰、同飛灰、溶融スラグの利用・研究例

安全性評価基準

埋め立て基準（環境庁告示第13号法）と土壤環境基準（同第46号法）

金属名	埋め立て基準	土壤環境基準	溶融スラグ等のセラミックス製品の 利用に際しては土壤環境基準をクリ ヤーする必要がある。将来的には最 大溶出可能量(Availaviliy)を基 準とする必要があると予想される。
カドミウム	0.3 mg/l	0.01 mg/l	
鉛	0.3	0.01	
六価クロム	1.5	0.05	
砒素	0.3	0.01	
総水銀	0.005	0.0005	
セレン	0.3	0.01	

危険性： 大

小

安全性： 小

大

埋立基準

廃水基準

水道水質基準

水質環境基準

土壤環境基準

溶融スラグの冷却方法と一般的特徴

冷却方法（スラグ名）		冷却条件	スラグの性質
急冷	直接水冷（水砕スラグ）	水に接触・浸漬	ガラス質。強度小で脆い。 細かい砂状。
	間接水冷（水冷スラグ）	熱媒体に水等、熱交換	ガラス質。強度は水砕スラグより 大。塊状。
徐冷	直接空冷（空冷スラグ）	大気中に放置	主にガラス質。一般に急冷スラグ より強度大。
	保冷（保冷スラグ）	温度制御や放熱抑制	結晶化が進み、強度は大。 岩石状。
特殊冷却（特殊スラグ）		風砕・発泡で瞬時冷却	ビーズ状、繊維状にも加工可。 (代表例：ロックウール)
再加熱（結晶化スラグ）		900-1000度に再加熱	急冷、直接空冷スラグを再加熱。 結晶化が進み強度大。

1. 焼却灰と飛灰の混合熔融スラグの利用

見かけ比重 2.8、嵩比重 2.0、吸水率 0.03% (JIS A1109)

①アスファルトコンクリート表層材。②路盤材。③タイル素地。④インターロッキングの細骨材。への利用を検討した。

松岡他, 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 225-227(1995)

2. 水洗した焼却灰のセメントへの利用

焼却灰中の重金属、無機塩類の除去を行いセメント原料にする。焼却灰：水＝1：10、20℃では72時間、50℃では24時間処理でClを完全に除去できた。これをセメントに利用できる。

麻生他, 第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 261-263(1996)K

3. タイルへの利用

a) 熔融スラグのタイル原料への利用

スラグ：粘土＝4-6：6-4、焼成温度1130℃で吸水率1%以下のタイルができた。熔融スラグは飛灰30%混合ストーカ焼却灰熔融スラグとストーカ焼却灰のみの熔融スラグを利用。後者の方が焼結温度を低くする。

芝野他, 第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 482-484(1996)

b) 都市ごみ焼却灰を主成分とした保水性セラミックスの開発

焼却灰50、未利用の大谷石粉15、鹿沼土15、木節粘土20%で300mm×300mm×25mmの平板を150kgf/cm²で成形、ローラーハースキルンで最高温度1125℃で焼成した。

焼成体の物性：収縮率1.1%、曲げ強度103kgf/cm²（3点曲げ）、吸水率30%（JIS A 5209 24時間水中浸漬）、嵩比重1.35、開気孔率40.5%（嵩比重×吸水率）、溶出試験（環境庁告示第13号による）は基準値を大きく下回った。気孔は微細であり保水機能を持つことが期待できる。

磯他, 第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 387-390(1997)

4. 骨材への利用

a) 熔融スラグのアスファルト骨材への利用

ごみ焼却灰62.5、石灰石18.8、コークス18.8%で熔融後、粒径5mm以下にして利用。

熔融スラグ物性 結晶質（アノーサイトとゲーレンイト）。嵩比重2.85、見かけ比重2.91、吸水率0.74%、熔融スラグをアスファルト混合物の骨材として、20%配合できる。

磯他, 第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 391-393(1997)

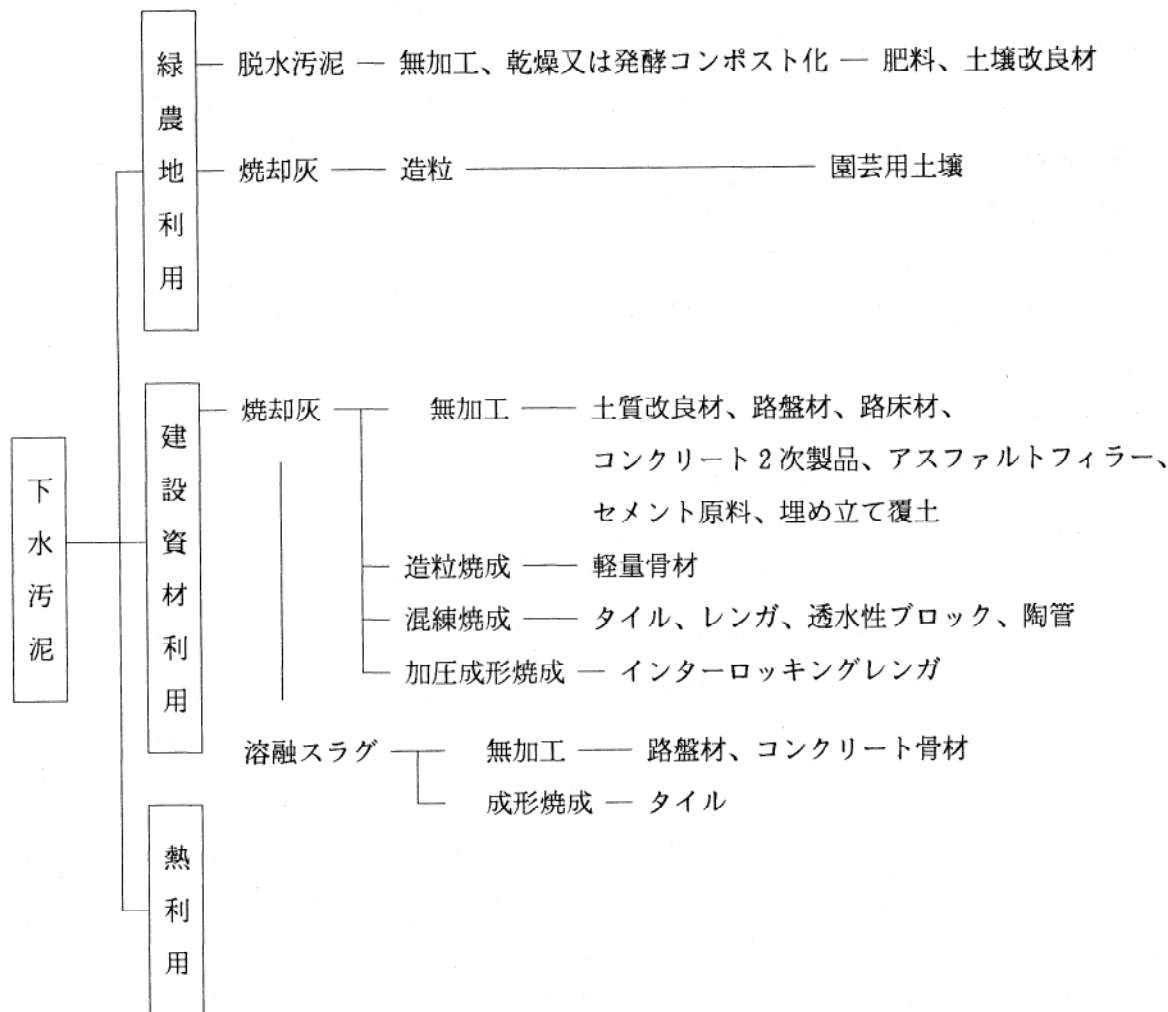
c) 熔融スラグのコンクリート用細骨材への利用

表面熔融炉のごみ熔融スラグを使った。比重がやや大きく、吸水率が小さいため天然砂との混合利用が好ましい。

北辻他, 第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 404-406(1997)

② 下水汚泥焼却灰・熔融スラグの利用・研究例

下水汚泥の有効利用用途



1. ブロック（インターロッキングブロック、透水性ブロック、レンガ）への利用

a) 下水汚泥熔融スラグのインターロッキングブロックへの利用

表面熔融炉空冷スラグ 2.5-13mmで、天然碎石を75-50%置換。インターロッキングブロック規格に合格する。

菱田他, 再生と利用 vol.19, 114-125(1996)

b) 下水汚泥熔融スラグと廃ガラスの混合物による透水性ブロックの製作

廃ガラスを10-60%添加、成形剤に水：ベントナイト：セメント=100：15：7.5の混合物を7%加えた。焼成温度は900度が良く、廃ガラスの添加量が多いほど、また粒度が細かいほど強度が上昇する。廃ガラス添加量30%で60kgf/cm²、60%で90kgf/cm²。透水性は7mm/s-4mm/sを示す。

玉井他, 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 256-257(1995)

c) 下水汚泥焼却灰を使用した舗装用透水性レンガ製作

大阪市では昭和40年代からアスファルトフィラー、軽量骨材への利用研究をしたが、重金属溶出問題のため実施できなかった。今回は透水性レンガの研究を行い、焼却灰40%、粘土4%、洗砂16%、

陶管くず（陶器くず）40%で1050℃焼成することで透水ブロックとして満足できる性能（曲げ強さ30 kgf/cm²以上、透水係数1×10⁻²cm/sec以上）を得た。

平賀他, 再生と利用, vol.17, 12-17(1994) / 井上他, PPM, 1997年3月号, 14-22

d) 下水汚泥の焼成レンガへの利用

焼却灰のみを利用し成形圧1ト/m²、ローラーハースキルンで焼成温度約1000℃で得られる。高分子系焼却灰の最適焼成温度は1050±5℃と非常に狭い。昇温は900℃までは300℃/hr、900℃で黒芯のなくなるまで保持、その後2-3時間で1050℃まで昇温。徐冷後に白華現象防止のため撥水剤（シリコン）に5-10分浸漬する。成形法に特徴がある。

浅田, 汚泥処理と再資源化・再利用（エヌ・ティー・エス社）pp.105-113

2. タイル

a) 下水汚泥溶融スラグのタイルへの利用

高分子系下水汚泥溶融スラグ、石灰系下水汚泥溶融スラグを微粉碎し磁選後使用。スラグに調整を20-40%添加、成形後焼成。焼成温度1100, 1125, 1150℃。吸水率3-10%、曲げ強度12.24kgf/cm以上のも（JIS A5209 床タイルの規格）が得られた。

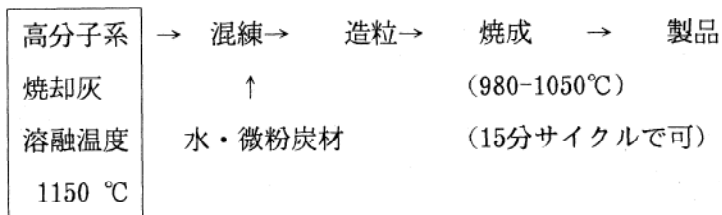
近藤他, 再生と利用 vol.17, 56-59(1994)

b) 粉碎スラグを原料とした、焼成タイルの連続生産

スラグの平均粒径を100μm以下とし、スラグ70%、粘土30%、バインダー1% 1125℃, 6時間焼成。生産性向上のためスラグ56%、配合粘土（3種の粘土と白華防止剤）35%、後入れ粘土9%で1120℃焼成。

林他, PPM 1997年3月号, pp.36-42

3. 下水汚泥焼却灰のペレット化による資源化



コンクリート軽量骨材規格を満足。吸水率18%、粒度15mm以下、絶乾比重1.4、溶出試験pass

照喜名他, 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 253-255(1995).

4. 下水汚泥焼却灰溶融スラグの結晶化の研究

通常の下水汚泥溶融スラグはガラス質のため路盤材、埋め戻し材には使えるものの市販の砂利、碎石品よりも劣る。結晶化処理で品質向上を行う。

a) 下水汚泥焼却灰と焼却灰による灰長石質結晶化ガラス

核形成材は灰中の鉄と硫黄成分。溶融温度1400-1450℃。600℃に冷却したガラスを熱処理炉に入れ、1050-1070℃で2時間処理を行い結晶化した。

コンクリート用碎石（JIS A5005）、コンクリート用高炉碎石スラグ（JIS A5011）、レディーミ

クストコンクリート粗骨材 (JIS A5308) の規格をいづれもpassする。碎石よりも全般に優れている。

富沢他, 地域連携研究発表会論文集, 115-118(1994)

b) 結晶化の研究

モデル合成ガラスを使い、 P_2O_5 と Fe_2O_3 を添加し1400度3hrで溶融し、熱処理 (1-16hr)。

モデルガラス組成

SiO₂ CaO MgO Al₂O₃ K₂O Na₂O

58.5 7.4 7.4 12.8 6.9 6.9 これに P_2O_5 1, 3mol、 Fe_2O_3 1, 3molを組み合わせて添した。

結晶化物: Leucite, Fe_2O_3 を3mol添加するとLeucite, Diopside, Magnetite

P_2O_5 と Fe_2O_3 を1molずつ添加したものは、ガラス内部まで部分的に結晶化するが、他は全部表面のみ結晶化した。

松下他, 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 225-227(1995)

5. 下水汚泥焼却灰を利用したセラミックスパイプ (陶管) の製造

焼却灰と粘土を混合焼成してシャモットを作成、これに配合粘土を加え、陶管を成形し焼成する方式。シャモットへの焼却灰の混合量は50%が限度で、30%が良い。焼成温度は1150℃。シャモット添加量は現業では10-20%で、今研究では18%が良かった。この素地は白華現象がなく (塩類が反応溶解したためと推測)、強度は現業よりやや大きい。

榎木他, 再生と利用, vol. 19, 100-105(1996).

6. 汚泥溶融スラグを利用した大型セラミックス板とセラミックスブロックの製造研究

0.5mm以下の溶融スラグを使う。磁選を要する。

	汚泥溶融スラグ	調整剤 (高炉スラグ)	セメント	粘土	成形法
大型セラミックス板 (300×300×25mm)	52	37	4	7	プレス成形
セラミックスブロック (500×200×120mm)	80		15	5	振動プレス成形

セラミックスブロックは成形後蒸気養生工程が入る。いづれも吸水率が大きく、JIS A5209 陶磁器質タイルには入らないが、強度は十分。保水性セラミックスタイルとして注目できる。

井上他, PPM, 1997年3月号, 29-35

7. 下水汚泥のセメント原料への利用

平均27ト/日。立型流動炉で800度焼却。1/12に減量しセメント原料にしている。

現在、高分子系凝集剤と、塩化第二鉄・消石灰を添加した石灰系凝集剤の汚泥を両方同時に焼成している。セメント原料には中間処理費と運送費に15,000円/トを要している。

佐藤他, 第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 212-214(1997)

(2) 微生物起源ポリマーを利用したアルミナの泥漿鑄込

三重県窯業試験場 応用技術部門 稲垣 順一

1. bio-polymerのキャラクタリゼーション

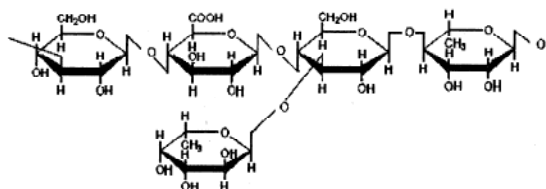


図1.Bio-polymerの構造

ポリマーには、低精製品(C)および高精製品の2種類があるため、評価には両者を使用し、アルミナの鑄込成形には、主として低精製品を利用した。ポリマー自身の評価は、蛍光 X 線による化学分析(ビードを使ったFP法)、X線回折、熱分析を実施した。

bio-polymerの灰分は、高精製品(F)で12.09%、低精製品(C)で61.53%であった。灰分の分析では、低精製品で、SiO₂、CaO、Al₂O₃、K₂Oといった不純物が多く、高精製品の場合でも、培地に利用したK₂O、P₂O₅等が残っていることがわかった。表1に蛍光 X 線による化学分析結果を示す。図2に示す熱分析の結果では、250～300℃付近で、発熱は多くなかったが、大きな重量減を生じた。また、低精製品よりも高生成品の方が重量減が大きかった。bio-polymer添加による粘性の測定は、プラスチック製ポットミル(アルミナ製玉石100g)で、酸化アルミニウム(昭和電工製AL-170SG)100gに対し、bio-polymerを0.2,0.4,0.8,1.4wt%添加したものを20時間混合した。分散剤は使用しなかった。混合は、

表1.Bio-polymerの蛍光 X 線による
化学分析結果

	低精製品	高精製品
SiO ₂	17.06	0.53
Al ₂ O ₃	10.61	0.12
Fe ₂ O ₃	0.63	0.03
TiO ₂	1.48	tr
MnO	0.05	tr
CaO	14.76	0.31
MgO	tr	tr
Na ₂ O	3.72	0.70
K ₂ O	5.04	5.91
P ₂ O ₅	1.67	4.41
Cl	2.42	tr
LOI	38.47	87.91

単位:%

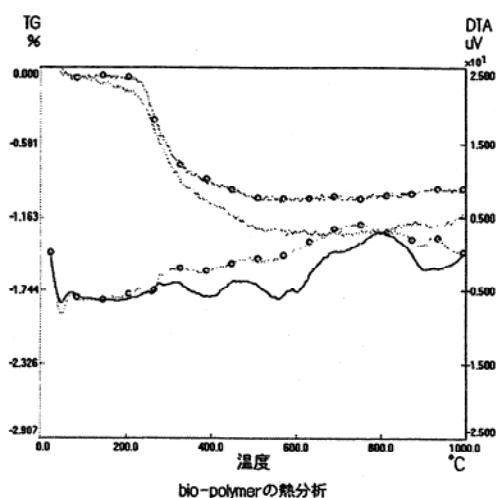


図2.bio-polymerの熱分析結果

蒸留水 100g に対して、はじめに bio-polymer を所定の量添加し、ポットミルで 2 時間混合・分散させてから、酸化アルミニウムを添加した。

粘度の測定は、R110 型粘度計(東機産業製)を用い、 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ で測定を実施した。

粘度測定の結果は、チクソトロピー性がかなり顕著に出た。低精製品より、ポリマーの純度の高い高精製品の方がチクソ性が高く、1.2 % 添加した泥漿では、ゲル化が進んだ。図 3 に低精製品、図 4 に高精製品の回転速度と θ の関係を示す。

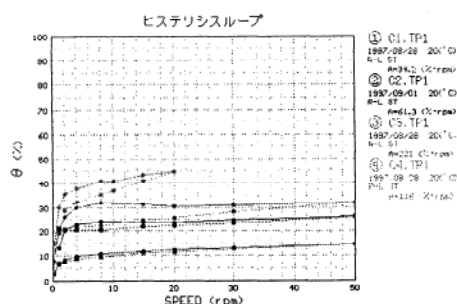


図 3 R型粘度計による低精製品の回転速度- θ の関係

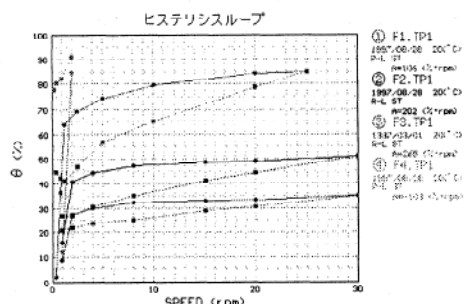


図 4 R型粘度計による高精製品の回転速度- θ の関係

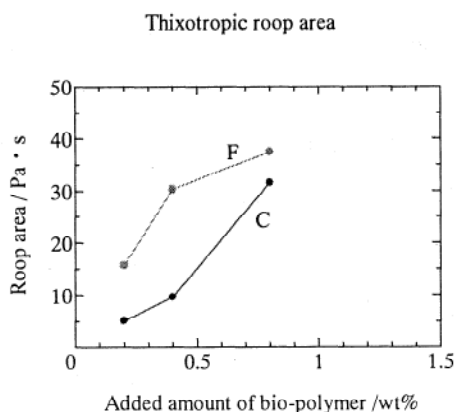


図 5 低精製品(C)および高精製品(F)のヒステリシスループの計算結果

図 3 および図 4 から求めた、チクソ性の指標となるループ面積は図 5 に示す。bio-polymer を 1.2% 添加した場合には、高精製品を使用した場合でも、低精製品を使用した場合でも粘度が高くなりすぎて計算不能であった。

粘度の時間依存性について、6000 秒まで測定した結果は低精製品の bio-polymer の場合を図 6 に、高精製品の bio-polymer の場合を図 7 に示す。高精製品では、時間の増加とともに顕著な粘度の増加が見られた。

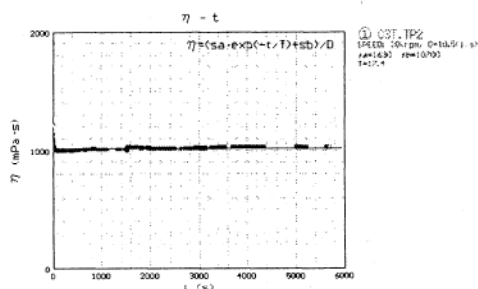


図 6 粘度の時間依存性 (低精製品)

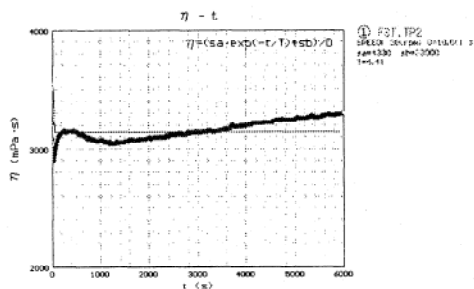


図 7 粘度の時間依存性 (高精製品)

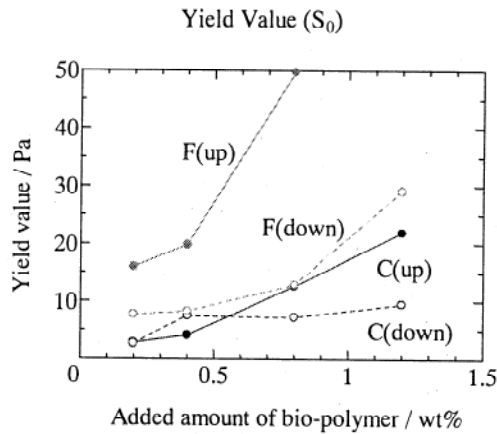


図8 低精製品(C)および高精製品(F)の降伏値

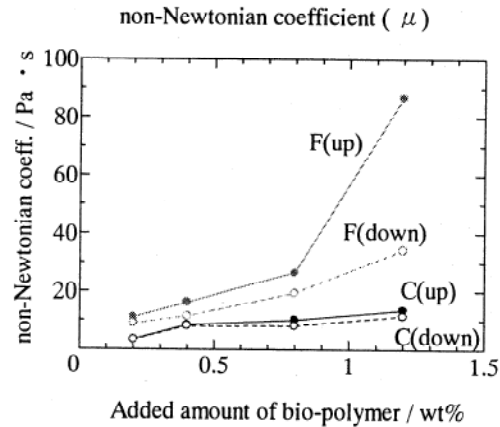


図9 低精製品(C)および高精製品(F)の非ニュートン係数

図8に、低精製品(C)および高精製品(F)の降伏値を、図9に低精製品(C)および高精製品(F)の非ニュートン係数を示す。これらの数値も、高精製品(F)では、チクソトロピー性が非常に高いことを示している。

2. bio-polymerを利用したアルミナの泥漿鑄込試験

低精製品の bio-polymer を利用して、アルミナの泥漿鑄込試験を実施し、リファレンスとして、キサンタンガム、バインドセラム(WA-320)、ピオポリとの比較を行いながら、その可塑性付与効果について検討を行った。

(1) 実験

アルミナに昭和電工製 AI-160SG-4 を、分散剤にポリカルボン酸アンモニウム塩系の東亜合成製アロンA-6114 を使用し、プラスチック製ポットミルで8時間混合した。添加した蒸留水は、含水量で28wt%であった。bio-polymer の添加は、予め所定の水と bio-polymer を2時間攪拌混合した後、アルミナと分散剤を添加して、所定時間混合を実施した。

アルミナ 200g に対し、分散剤 1.0wt % および bio-polymer を無添加の場合、0.1,0.2,0.3,0.4,0.5wt% 添加し、ずり応力を測定した。リファレンスとして、キサンタンガム、バインドセラム(WA-320)、ピオポリについても同様に測定を行った。

分散剤の効果については、bio-polymer の添加量を 0.4wt% に固定し、アロン A-6114 を 0.5,0.75,1,1.5,2wt% 加え分散効果について検討を行った。

成形体の評価は、800℃ 2時間乾燥させた成形体について、嵩密度測定、マイクロビッカース硬度計による石膏型表面からの密度分布の評価、および3点曲げ強度の評価を実施した。また、1650℃ 2時間焼成した焼結体についても、嵩密度の測定および SEM による観察を行った。

(2) 結果および考察

bio-polymer およびリファレンスの各種バインダー添加による、ずり応力の変化を図 1 0 に示す。bio-polymer を添加した場合、添加量が 1wt% になると、pio-polymer により、泥漿が発泡したため、流動性は若干あるものの、泥漿として使用に耐え得る状態にならなかった。そこで、この試料は、脱泡を行わずに、そのまま鑄込成形用の泥漿に供した。また、bio-polymer を 2wt% 添加した場合は、bio-polymer の吸水性のために、泥漿状態にならなかった。

キサントガムと比較した場合では、同一添加量で比べると、ずり応力は 2 分の 1 程度であった。

bio-polymer を 0.3% 添加した泥漿に、アロン A-6114 を添加した効果は、図 1 1 の通りである。添加量に応じてずり応力が減少した。図 1 1 の結果から、bio-polymer を使用した鑄込成形は、分散剤の量を 1wt% に固定し、bio-polymer の添加量を変化させた泥漿を用いて実施した。

作成した泥漿は、 -0.98MPa で真空脱泡して鑄込成形に供したが、泡が立ちやすく短時間での脱泡は難しいことがわかった。

bio-polymer およびリファレンスのバインダーを添加した鑄込成形後の成形体の 3 点曲げ強度は、図 1 2 に示すとおりである。どのバインダーを使用しても、添加量に応じて強度が向上し、bio-polymer を 0.5wt% 添加した場合で、無添加の場合の 2.5 倍の強度が得られた。

bio-polymer を無添加、0.1wt% 添加および 0.2wt% 添加した場合、 800°C で乾燥させた素地について嵩密度の測定を行ったところ、石膏面に対して平行な面で亀裂が生じ、成形体が破壊

された。この原因として考えられるのは、bio-polymer の添加量が少ない場合、bio-polymer 自身が吸

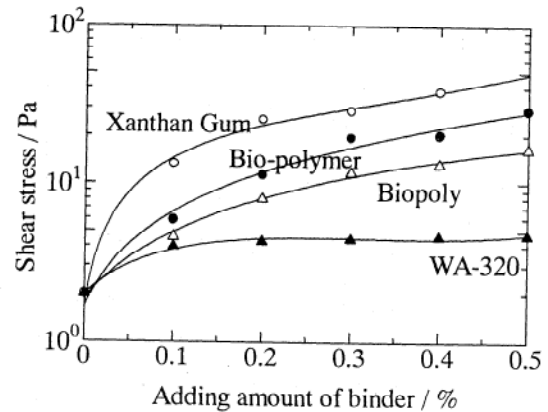


図 1 0 各種バインダーの添加によるずり応力の変化

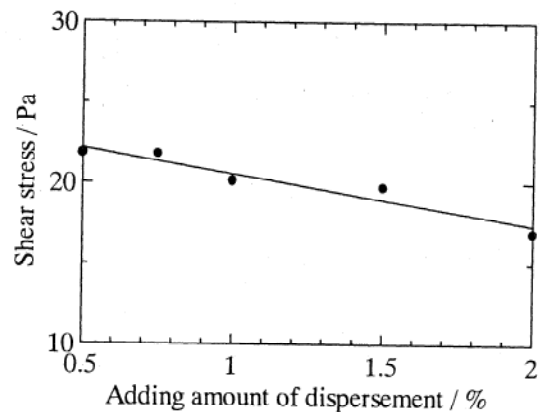


図 1 1 分散剤の添加効果

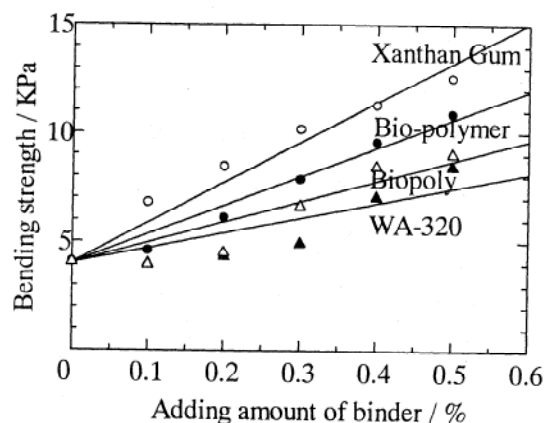


図 1 2 各種バインダーを添加した素地の曲げ強さ

着する分散剤の量が少ないので、泥漿が過解膠状態になっていると考えられ、過剰な解膠剤による乾燥収縮の差によるものであると考えられる。

800℃で2時間乾燥させた成形体の嵩密度および1650℃2時間焼成した成形体の嵩密度を測定した結果は、図13および図14の通りである。

両者とも bio-polymer の添加量に応じて嵩密度の低下が見られ、乾燥素地での嵩密度の違いは 0.05g/cm³ 程度であったが、焼結体では、0.1g/cm³ 以上になっている。bio-polymer を 0.5wt% 添加した泥漿を利用して鋳込成形を行った焼結体の表面を SEM で観察した結果を、図15に示す。

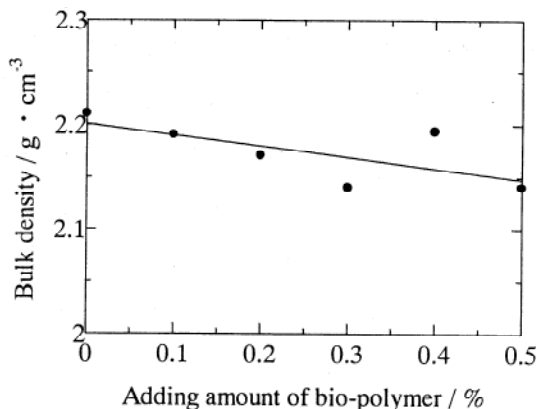


図13 bio-polymer 添加乾燥素地の嵩密度

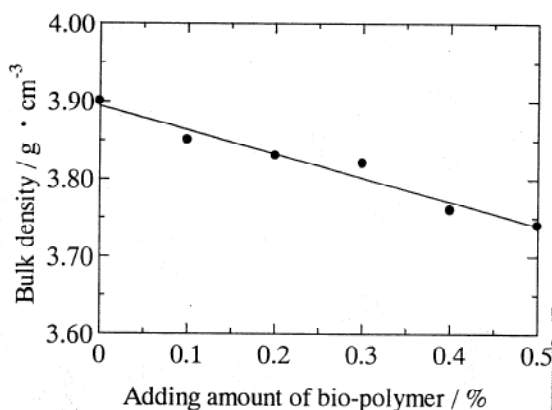


図14 bio-polymer 添加焼結体の嵩密度

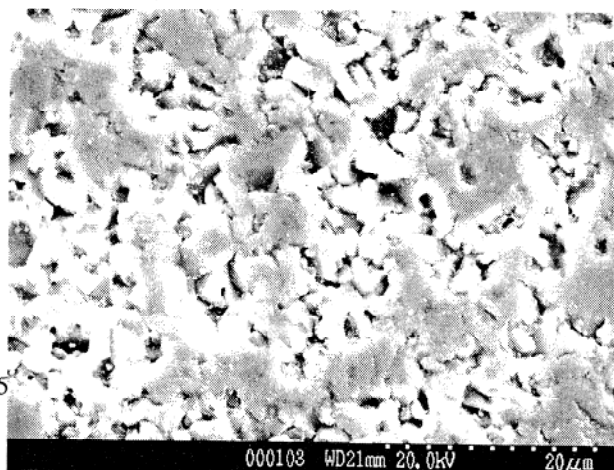


図15 bio-polymer 添加アルミナ焼結体の SEM 像

図15のSEM像(×3000)のように気泡が残り空隙が生じている様子が観察された。

この原因は、bio-polymer 自身が吸水性があり、泥漿中に分散させた場合でも非常に多く水を含んでいることや、ポットミルでの攪拌混合後の真空脱泡で泡が抜けきらないこと、および bio-polymer 中の不純物により焼結が阻害されたことなどが考えられる。

表2に、この焼結体のビード法の蛍光X線による分析結果を示す。この結果、焼結を阻害するリンが 0.05% 程度純物として含有されていることがわかった。

SiO ₂	tr
Al ₂ O ₃	99.81
Fe ₂ O ₃	0.03
TiO ₂	0.02
MnO	tr
CaO	0.05
MgO	0.09
Na ₂ O	tr
K ₂ O	0.01
P ₂ O ₅	0.03

単位:%

表2 bio-polymer 添加焼結体の不純物分析結果

図17に、マイクロビッカースを使用して評価した、各種バインダーを添加した 800 °C 乾燥素地の密度分布を示す。bio-polymer、ピオポリ、キサントランガムのように、泥漿をゲル化させて可塑性を付与するような添加剤の場合、密度分布が平均しているが、バインドセラムの場合、石膏型面から遠いほど密度が向上する傾向が見られた。

また、bio-polymer を 1wt% 添加した泥漿は、泥漿自体が発泡した泡の集合体になったた、そのまま鑄込み成形を実施した。鑄込み成形後も泡は消えずにそのままの形状を保った。

この成形体の 800 °C における乾燥体の嵩密度は 0.93g/cm^3 、1650 °C での焼結体の嵩密度は 1.58g/cm^3 、見掛け気孔率は、53.8%であった。図17に焼結体の SEM 像 ($\times 50$) を示す。気泡の大きさは、数 10 マイクロメートルから数百マイクロメータまで、非常に分布が広がっている。

(3) まとめ

可塑性付与剤として利用した低精製品の bio-polymer は、一定の条件下であればバインダーとしての利用について検討する価値があると考えられる。

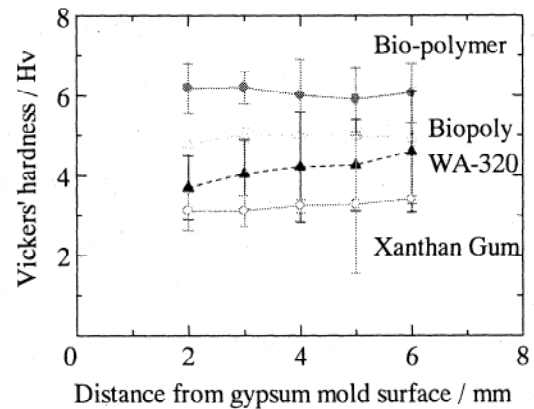
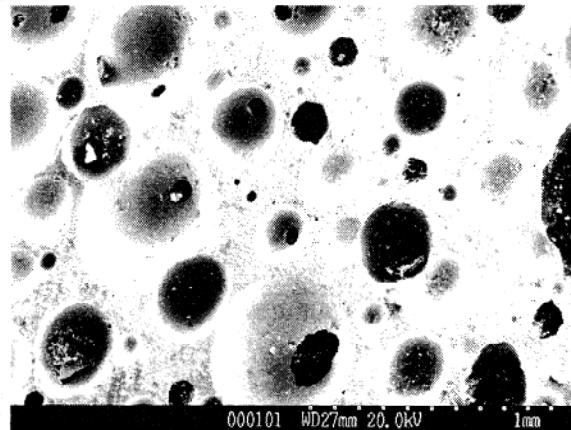


図16 各種バインダーを添加した乾燥素地の密度分布



孔体の SEM 像

(3) 全粉末パターン分解法を用いた天然原料の定量分析

三重県窯業試験場 応用技術部門 林 茂 雄
名古屋工業大学セラミックス研究施設 虎 谷 秀 穂

1. はじめに

平成7年¹⁾と8年度の年報²⁾において、回折線が重なって複雑な回折図形を与える多成分系試料の定量を正確に行える方法として粉末パターン全体を解析に用いた定量法である Whole-Powder-Pattern Decomposition (WPPD) 法を応用した方法³⁾と Rietveld法⁴⁾を用いる方法を取り上げた。ここでは、8～10成分セラミックス材料の定量とそれら多成分試料中に存在する微量成分の定量の検討を行い、WPPD法を用いた定量法がより定量誤差の小さい結果を与えたことを示した。WPPD法を用いた定量は、Rietveld法を用いた定量のようにその適用において個々の成分の結晶構造モデルに関する知識を必要としないため、天然物までも含んだセラミックス材料の定量に極めて有効な方法と考えられる。そこで本報告ではWPPD法の実用性を検証するために、一般に窯業原料として用いられる3～6成分の天然原料からなる混合試料の定量を行った。さらに、陶磁器用坏土の定量も試みたので報告する。

2. 定量法

WPPD法を用いた定量法の詳細については、前出の年報¹⁾において述べた。ここでは定量に必要な式のみを示す。N個の相からなる多成分系試料の場合、第m相の重量分率は、混合試料に対してWPPD法にてフィッティングを行い求めたスケール因子から次式を用いて求める。

$$W_m = \frac{S_m \prod_{k \neq m}^N \mu_k^*}{\sum_{k=1}^N \left[S_k \prod_{k' \neq k}^N \mu_{k'}^* \right]} \quad (1)$$

ここで S_k は各々の相のスケール因子、 μ_k^* は各成分の質量吸収係数である。 μ_k^* は $\mu_k^* = \sum_i w_i (\mu/\rho)_i$ で与えられ、ここで w_i は化合物を構成する元素の重量比、 μ は構成元素の線吸収係数、及び ρ は密度である。各相の化学組成³⁾あるいは外部標準⁵⁾を用いて μ_k^* を求めることができる。

第m相の重量分率 W_m に対する標準偏差 $\sigma(W_m)$ の計算は、誤差伝播の一般式より求めた(2)式を用いて求めることができる。

$$\sigma(W_m) = W_m \left[\left\{ (1 - W_m) \left(\frac{\sigma(S_m)}{S_m} \right) \right\}^2 + \sum_{k \neq m}^N \left\{ W_k \frac{\sigma(S_k)}{S_k} \right\}^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

(2)式から明らかな様に誤差の大きさ $\sigma(W_m)$ は W_m に比例している。それゆえ微量成分であっても、それに対する定量誤差は量に比例して小さくなることが期待できる。

3. 実験

3. 1 試料

表1に示した6種類の単成分試料を混合試料の作成に用いた。混合前にあらかじめ堀場製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置 LA-500を用いて、これら試料の粒度を測定した。粒子径の測定結果も表1に併せて示す。これら6種類の単成分試料を所定の重量比で電子天秤を用いて秤量した後、めのう乳鉢を用いて均一になるように乾式にて混合を行い、4種の3～6成分系混合試料を調製した。一方、陶磁器用坏土には、表2に示した3種類の坏土を用いた。また、各坏土の粒子径の測定結果も表2に併せて示す。

表1 単成分試料

鉱物名	化学式	産地	粒子径(median, μm)
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	マレーシア	10.98
Orthoclase	KAlSi_3O_8	岐阜県	12.82
α -Quartz	SiO_2	光学用	7.33
Sericite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	中国	10.00
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	アメリカ(KGa-1)	4.40
Pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	韓国	5.37

表2 陶磁器用坏土

試料名	鉱物組成	粒子径(median, μm)
波佐見陶石	Orthoclase, α -Quartz, Sericite, Kaolinite	5.02
岐阜白素地	Albite, Orthoclase, α -Quartz, Sericite, Kaolinite	6.74
半磁器特白土	Albite, Orthoclase, α -Quartz, Sericite, Kaolinite, Pyrophyllite	5.61

3. 2 X線粉末回折強度測定

合計6種の単成分試料、4種の多成分系混合試料、及び3種の陶磁器用坯土をそれぞれくぼみの深さ0.5mmのガラス製試料ホルダーに均一に充填して測定試料とした。X線粉末回折強度の測定には、グラファイト湾曲結晶モノクロメーター付き理学電機社製 RAD II A (2 kW) 縦型ゴニオメータを用いた。測定条件は以下の様に設定した、ターゲット：Cu，管電圧・管電流：40kV・40mA，発散スリット：1°，散乱スリット：1°，受光スリット：0.3mm，モノクロメーター受光スリット0.6mmとし、ステップスキャン法を用いて、測定範囲：15~80° (2θ)，ステップ幅：0.02°，各ステップ毎の測定時間：4秒。

3. 3 解析

WPPD法のための計算機用プログラム WPPF⁶⁾を用いて測定したX線粉末回折パターンの解析を行った。回折線プロファイルを近似するプロファイル関数としてスプリット型 pseudo-Voigt 関数⁷⁾を用いた。プロファイル関数の計算打ち切りに関しては、プロファイルの裾野部分における打ち切り強度を1000~10000counts 以内にあるプロファイル強度の平均値の約0.4%以下とすれば、定量結果への影響を標準偏差の範囲内に抑えられることが今井らによって報告⁸⁾されている。そこで本研究では打ち切り強度をプロファイル強度平均値の約0.1%とした。また、バックグラウンド関数は5次の多項式を用いた。

WPPD法による定量の第一段階として、混合試料作成に用いた全ての単成分試料に対してパターンフィッティングを行い全反射の積分強度を求めた。ここでバックグラウンド関数、ピーク位置の零点補正、格子定数、半値幅、半値幅に対する非対称性パラメーター、ピークの低角側と高角側の η パラメーター、及び各反射の積分強度パラメーターの精密化を行った。この時スケール因子は前出の報告¹⁾のように1に固定した。第二段階では第一段階で単成分試料に対して精密化を行ったパラメーターを初期値として用いて、混合試料に対してフィッティングを行った。ここで全体のパラメーターであるバックグラウンド関数とピーク位置の零点補正、及び各相の格子定数、半値幅とスケール因子の各パラメーターを精密化し、積分強度、及びプロファイルの形状に関するパラメーター（非対称性パラメーター及び η パラメーター）は初期値に固定した。精密化されたスケール因子から、(1)式を用いて各成分の重量分率を得た。なお、各成分の質量吸収係数 μ_k^* は、構成元素の質量吸収係数及び化学組成から求めた。質量吸収係数の値は International Tables for X-ray Crystallography Vol. C⁹⁾より引用した。

4. 結果と考察

4. 1 3~6成分系混合試料の定量

α -石英を除く単成分試料において、選択配向性が示されたので、前出の年報¹⁾で述べたように、選択配向による影響が大きい最強回折線を解析範囲から除外することにより定量精度の向上を図った。WPPD法によるフィッティング結果の一例（5成分系混合試料）を図1に示す。ここで正方形の点は観測プロファイル強度を、実線は計算プロファイル強度を示し、図の下部にはこれらの差プロット

また短い垂直線はブラック反射位置を示す。この時の解析 2θ 範囲は $33\sim 79.5^\circ$ である。また、WP PD 法を用いて 3～6 成分系混合試料を定量した結果を表 3、表 4、表 5、及び表 6 に示す。ここで、表中の W_k^{known} , W_k^{found} , $\sigma(W_k)$, ΔW_k , $\sigma(W)_{av}$, 及び ΔW_{av} は、それぞれ実際の重量分率、解析にて求めた重量分率、(2)式にて求めた重量分率に対する標準偏差、 $\Delta W_k = W_k^{found} - W_k^{known}$, $\sigma(W_k)$ の平均値、及び定量誤差の絶対値の平均値を示す。以下において定量誤差の絶対値 $|\Delta W_k|$ を定量の正確さを表す指標として用いる。

WPPD 法を用いて得られた 3～6 成分系試料に対する $|\Delta W_k|$ の平均値 (ΔW_{av}) は、それぞれ 1%以下となり、精度の高い結果を与えた。信頼度因子 (R_{wp})¹⁰⁾ の値は、7.2～7.8%程度となり、図 1 に示した観測強度と計算強度の差のプロットにおいても良いフィッティングの結果が得られた。

表 3 3 成分系混合試料の定量結果 (wt%)

成分	W_k^{known}	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Albite	15.00	15.38	0.21	0.38
Orthoclase	15.00	14.14	0.15	-0.86
α -Quartz	70.00	70.48	0.21	0.48
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.19	0.57
R_{wp} (%)				7.66

表 4 4 成分系混合試料の定量結果 (wt%)

成分	W_k^{known}	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Albite	15.00	16.75	0.20	1.75
Orthoclase	15.00	14.86	0.14	-0.14
α -Quartz	50.00	49.45	0.17	-0.55
Sericite	20.00	18.93	0.16	-1.07
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.17	0.88
R_{wp} (%)				7.73

表 5 5成分系混合試料の定量結果 (wt%)

成分	W_k^{known}	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Albite	10.00	11.28	0.21	1.28
Orthoclase	10.00	8.96	0.15	-1.04
α -Quartz	50.00	50.95	0.19	0.95
Sericite	20.00	18.99	0.17	-1.01
Kaolinite	10.00	9.82	0.23	0.18
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.19	0.89
R_{wp} (%)				7.19

表 6 6成分系混合試料の定量結果 (wt%)

成分	W_k^{known}	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Albite	10.00	10.68	0.21	0.68
Orthoclase	15.00	14.36	0.21	-0.64
α -Quartz	45.00	45.13	0.25	0.13
Sericite	10.00	9.80	0.16	-0.20
Kaolinite	10.00	9.69	0.23	-0.31
Pyrophyllite	10.00	10.35	0.21	0.35
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.21	0.38
R_{wp} (%)				7.77

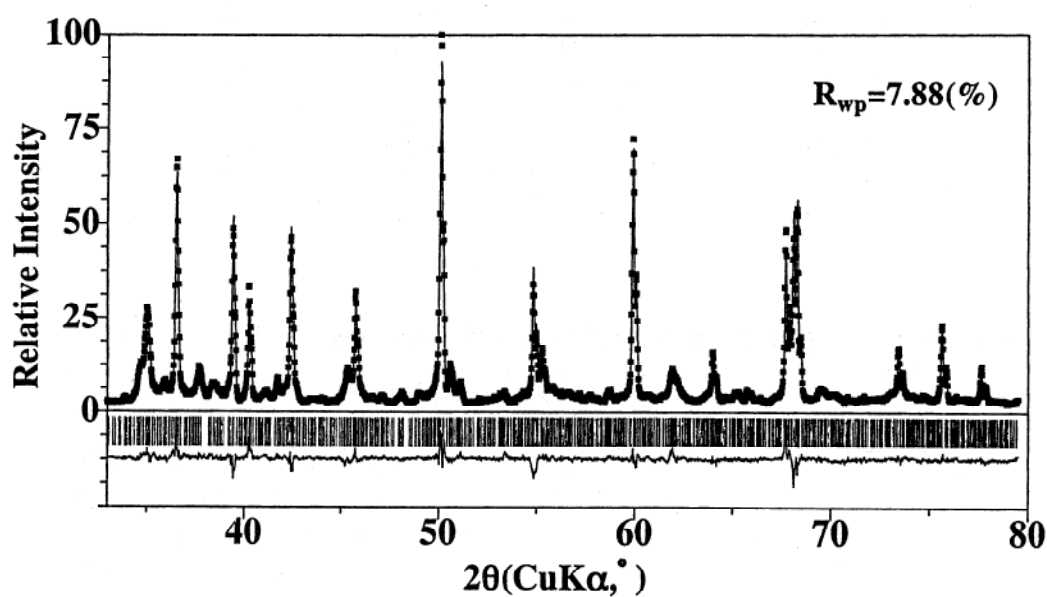


図 1 5成分系天然原料のWPPD法によるフィッティング結果

4. 2 陶磁器用坏土の定量

混合試料の定量において、精度の高い定量結果が得られたので、WPPD法を応用した定量法を陶磁器用坏土の定量に適用した。WPPD法による解析 2θ 範囲は、混合試料の場合と同様に $33\sim 79.5^\circ$ である。WPPD法によるフィッティング結果の一例(半磁器特白土)を図2に示す。また、各坏土の定量結果を表7に示す。定量値と併せて表示してある丸括弧内の数字は、(2)式にて求めた重量分率の標準偏差 $\sigma(W_k)$ である。定量結果を検討するために、求めた相組成量を酸化物に変換した値と、蛍光X線分析装置(島津製作所, XRF-1700)を用いた各陶磁器用坏土の化学分析結果を表8に併せて示す。ここでXRF, XRD, 及び ΔW は、それぞれ蛍光X線分析によって求めた化学分析値、WPPD法により求めた鉱物組成を酸化物に変換した値、及び化学分析値と酸化物に変換した値との差を示す。なお、相組成量の酸化物への変換は、各相組成が理想的な化学組成であると仮定して行った。表8に示したように、各陶磁器用坏土の化学分析値とWPPD法にて求めた相組成量を酸化物に変換した値との間には、波佐見陶石と岐阜白素地のアルカリ金属分である K_2O で $1\sim 1.5\text{wt}\%$ 程度の差と半磁器特白土の珪酸分である SiO_2 で約 $3\text{wt}\%$ の差がある以外は、比較的良好一致が得られている。これらの差の理由としては、まずアルカリ金属分の差は、単成分試料として用いた鉱物試料と陶磁器用坏土に含まれる鉱物において、産地の違い等による性状の違いがあることが原因の一つであると考えられる。次に、半磁器特白土における珪酸分の差は、前者の理由に加えて、坏土の製造時に行われる粉碎工程において、柔らかい粘土鉱物の一部が石英のような硬い鉱物に比較して、優先的に粉碎されて、非晶質化したためと考えられる。

表7 陶磁器用坏土の定量結果 (wt%)

成分	波佐見陶石	岐阜白素地	半磁器特白土
Albite	-----	10.38(45)	6.81(46)
Orthoclase	30.09(32)	17.98(32)	2.63(24)
α -Quartz	45.63(31)	29.09(32)	39.09(39)
Sericite	21.26(29)	16.19(43)	12.80(35)
Kaolinite	3.02(31)	26.36(37)	27.28(37)
Pyrophyllite	-----	-----	11.39(44)
R_{wp} (%)	12.52	9.47	10.03

表8 陶磁器坏土の化学分析値と鉱物組成を酸化物に変換した値との比較 (wt%)

	波佐見陶石			岐阜白素地			半磁器特白土		
	XRF	XRD	ΔW	XRF	XRD	ΔW	XRF	XRD	ΔW
SiO_2	76.17	76.14	0.03	67.76	67.47	0.29	68.79	71.56	-2.77
Al_2O_3	14.06	14.87	-0.81	21.67	21.94	-0.27	21.57	20.72	0.85
Na_2O	0.10	0.00	0.10	1.14	1.23	-0.09	0.55	0.80	-0.25
K_2O	6.60	7.60	-1.00	3.48	4.96	-1.48	1.73	1.96	-0.23

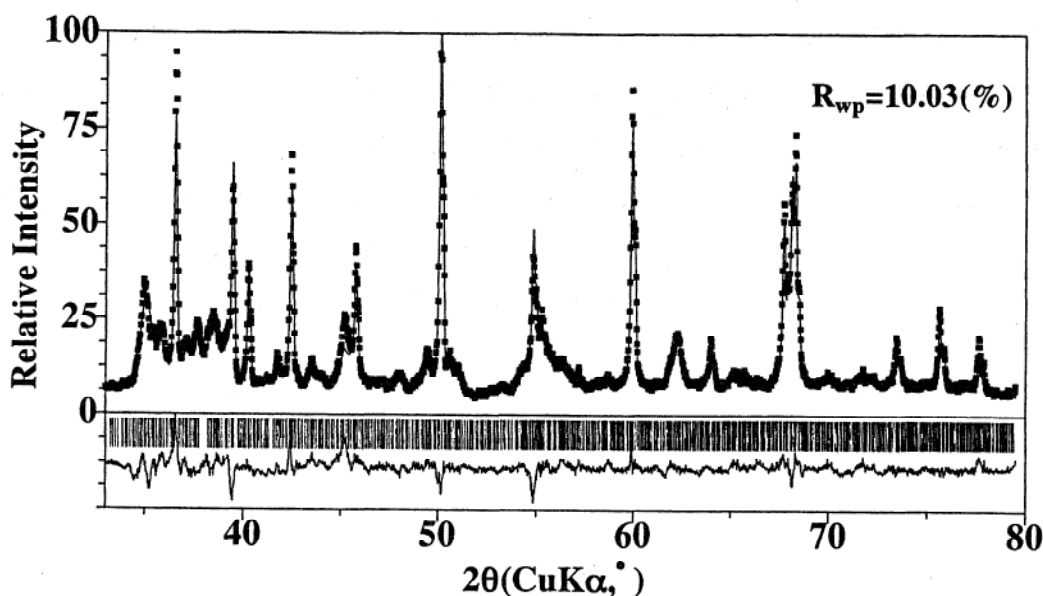


図2 半磁器用坏土のWPPD法によるフィッティング結果

5. まとめ

全粉末パターン分解法であるWPPD法を応用した定量法を用いて3～6成分系天然原料の定量と陶磁器用坏土の定量を行い、以下の結論を得た。

- (1) WPPD法を応用した定量分析は、6成分を含む多成分系天然鉱物原料に対して適用でき、精度の高い定量結果を与えた。
- (2) WPPD法による定量を陶石、磁器土、及び半磁器土の陶磁器用坏土に適用した。得られた鉱物組成と蛍光X線分析装置による化学分析値を比較した結果、両者は比較的良好一致を示した。

本報告で得られた結果は、X線回折法が精度の高い相組成の定量分析に有効であり、なかでもWPPD法は、格子定数の近似値のみが必要で構造パラメーターを必要としないことから、その適用は比較的容易であるといえる。このことからWPPD法は、多くのセラミックス材料の定量に有効に用いることができ、本報告で示したように、結晶構造パラメーターが得られていない場合が多い天然原料の定量に対して有効性を発揮すると考えられる。

参考文献

- 1) 林 茂雄, 虎谷秀穂, 三重県窯業試験場年報, **30**, 32-37 (1995).
- 2) 林 茂雄, 三重県窯業試験場年報, **31**, 70-71 (1996).
- 3) H. Toraya and S. Tsusaka, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 392-99 (1995).
- 4) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969).
- 5) H. Toraya, *Adv. X-ray. Anal.*, **38**, 69-73 (1996)
- 6) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440-47 (1986).

- 7) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 485–91 (1990).
- 8) 今井貴志, 林 茂雄, 虎谷秀穂, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 798–807 (1998).
- 9) "International Tables for X-ray Crystallography Vol. C", Ed. by A. J. C. Wilson, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers (1992) pp. 200–03.
- 10) R. A. Young, "The Rietveld Method", Oxford University Press, Oxford (1993) pp. 1–38.

(4) ゾルーゲル法によるFe-ZrSiO₄顔料の合成

三重県窯業試験場伊賀分場 庄山昌志

1. はじめに

伝統的な赤色系の陶磁器顔料にはPb₃O₄やCdS_xSe_{1-x}等が用いられてきた [1-3]。しかしながら、表1に示すように近年のISOおよびFDA（米国食品医療局）の規制強化に伴いPbやCdといった有害金属を含む顔料の使用が困難になってきており [4]、陶磁器業界でもその対応に迫られている。そこで、本研究では優れた耐食性を示し、なおかつ有害成分を含まない赤色系顔料としてFe-ZrSiO₄ピントに着目し、前報同様 [5-8] ゾルーゲル法を用いることで従来からの課題である合成プロセスの簡素化および顔料の発色・化学的耐久性などの諸特性の向上を目的とし研究を行った。

Table 1 The permissible limits for lead and cadmium release (ISO-6486).

Type of Ceramic Ware	n	Permissible Limit Criterion	Unit of measure	Pb Limit	Cd Limit
Flatware, fillable	6	Mean \leq Limit	mg/l	3.0	0.50
Flatware, not fillable	6	Mean \leq Limit	mg/dm ²	1.0	0.13
Small Hollow-ware	6	All specimens \leq Limit	mg/l	2.0	0.50
Large Hollow-ware	6	All specimens \leq Limit	mg/l	1.0	0.25
Storage Hollow-ware	6	All specimens \leq Limit	mg/l	0.5	0.25
Cups and Mugs	6	All specimens \leq Limit	mg/l	0.5	0.25
Cooking Ware	6	All specimens \leq Limit	mg/l	0.5	0.05

2. 実験

出発組成を表2に示す。原料にはSi(OC₂H₅)₄(TEOS), ZrOCl₂·8H₂O(ZOC), FeCl₃·6H₂Oを用い、出発組成はモル比で1:1:x(x=0.01~0.3)とした。また、このときFeと同モル量のLiClを鉱化剤と

Table 2 Compositions of starting solution in molar ratios.

Sample	Si TEOS	Zr ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	X FeCl ₃ ·6H ₂ O	M LiCl	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH
X=0.3	1	1	0.3	0.3	S:ZR=1:11 12	0.2	0.22
X=0.1	1	1	0.1	0.1	S:ZR=1:11 12	0.2	0.22
X=0.05	1	1	0.05	0.05	S:ZR=1:11 12	0.2	0.22
X=0.01	1	1	0.01	0.01	S:ZR=1:11 12	0.2	0.22

X:Chromophore, M:Mineralizer, S:SiO₂, ZR:ZrO₂,

して使用した。図1にフローチャートを示す。1時間部分加水分解を行ったTEOSに対してZOC, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の混合溶液を添加し、 $r=11$ の H_2O を添加後 80°C で2hr加熱攪拌することによりゲルを得た。得られたゲルは $600\sim 1000^\circ\text{C}$ で3hr、空气中、酸素気流中もしくは窒素気流中で焼成することにより顔料粉末とした。得られた顔料に対してXRD、XPS、SEM、色測定(CIE-L*a*b*, Munsell Hvc) および耐酸試験を行った。析出した各相の体積分率はXRD測定のピーク強度をもとに小林らの方法に従い計算を行った[9]。色測定は、光源に色温度6774KのCIE標準光Cを用い視野角 2° で測定を行い、JIS Z8102に従い色名を決定した[10]。耐酸性はJIS-K5101に準拠し5% HCl 水溶液へ15分～168時間浸漬した後のFeイオンの溶出量を原子吸光法により測定することで評価した[11]。

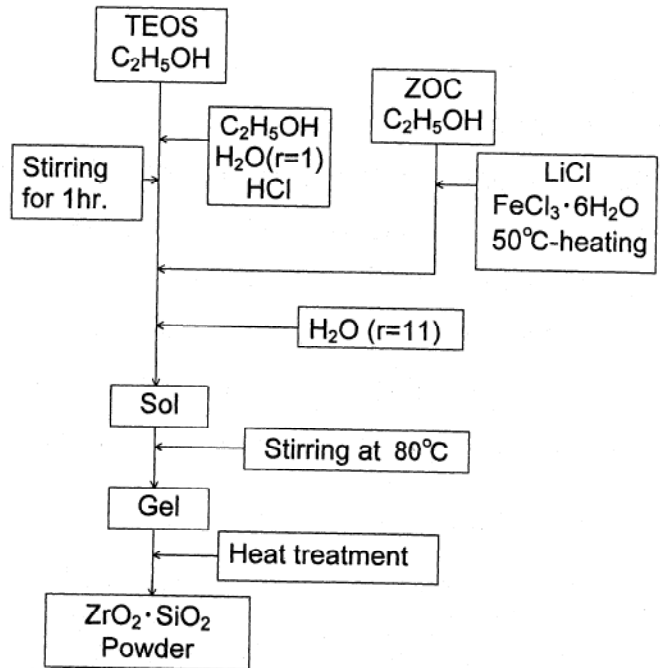


Figure 1 Schematic diagram of the preparation of Fe-containing $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ gels

3. 結果

3.1 X線回折測定

図2にゾル-ゲル法により作製したFe-Zircon顔料 ($X=0.3$) の焼成温度に対するXRDパターンの変化を示す。ジルコン相は 700°C から確認され、その後焼成温度が高くなるに従い $t\text{-ZrO}_2$ の減少を伴ってジルコン相が増加した。この傾向は以前報告した希土類添加ジルコン顔料の場合と同様であった。図3にX線回折強度より計算したジルコン相の焼成温度に対する体積分立の変化を示す。 900°C で60%以上、 1000°C では約90%と非常に高い生成率を示した。図4に 1000°C 焼成時の出発組成 (x) に対するジルコン相とジルコニア相 (monoclinic相とtetragonal相の合計) の体積分率の変化を示す。 $X=0.05$ でジルコンの合成率は約90%まで急激に向上し、それ以上の添加量でもほぼ一定の生成率を示した。

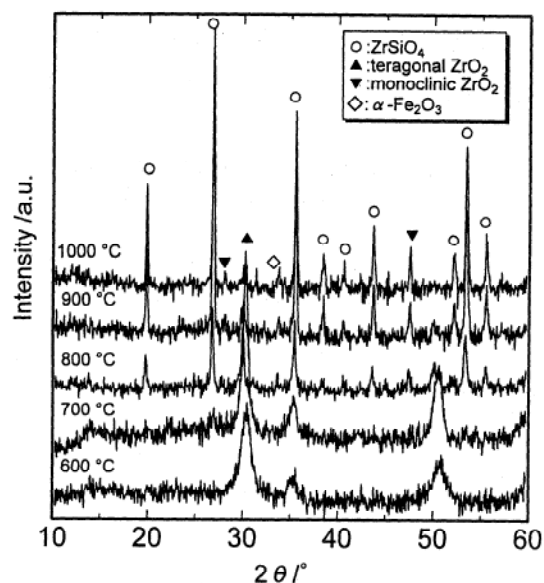


Figure 2 Change of XRD patterns of $(\text{Li,Fe})_{0.3} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ with heat-treatment temperature

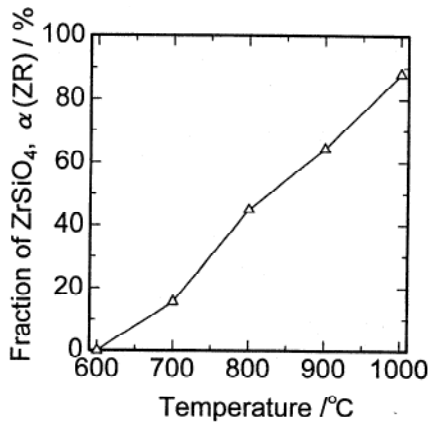


Figure 3 Relationship between zircon fraction ($\alpha(\text{ZR})$) and heat-treatment temperature for the $(\text{Li,Fe})_{0.3}\cdot\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ gel samples.

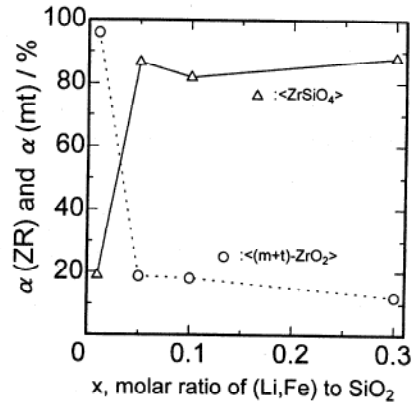


Figure 4 Plots of the fraction of zircon, $\alpha(\text{ZR})$, and ZrO_2 phase, $\alpha(\text{mt})$, as function of (Li,Fe) molar ratio for $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ gels heat-treated at 1000°C .

3. 2 XPS測定

図5にゾルゲル法により作製したFe-zircon顔料に含まれるFeイオンのXPS測定の結果を示す。また、 Fe^{2+} と Fe^{3+} のリファレンスとしてFeSと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をそれぞれ用いた。その結果、ゾルゲル法により作製した顔料中のFeイオンのピーク位置は711.0eVであり、FeSよりも $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピーク位置に近いことから、主に+3価の状態で存在することが明らかになった。

3. 3 耐酸性

図6に5% HClに対するFeイオン溶出量の時間依存性を示す。ゾルゲル法により合成した試料の溶出量は約80mg/l (168時間後)であったのに対し、Fe含有量が同じ Fe_2O_3 と ZrSiO_4 粉末の混合試料からは、約10倍の溶出が確認された。また、ゾルゲル法により作成した試料のFeの含有量は市販品の約6倍(0.3mol)であるにもかかわらず溶出量は約1/2にとどまり、優れた耐酸性を示すことが確認された。

3. 4 色測定

表3に900°Cと1000°Cで焼成したゾルゲル試料のCIE-L*a*b*値、Munsell Hvc値およびカラー名を示す。ここで、L*は色の明度を表しており、L*=(黒)~100(白)、a*=-120(緑)~+120(赤)、b*=-120(青)~+120(黄)を表している。X=0.01の場合は僅かに黄色に着色しているのみであったが、Xの増加とともに赤の成分値であるa*値が大きくなり、X=0.1の時に市販のジルコンピンクよりも大きくなった。また、耐酸試験後のゾルゲル法により作成した試料は、僅かに8%のa*値の減少

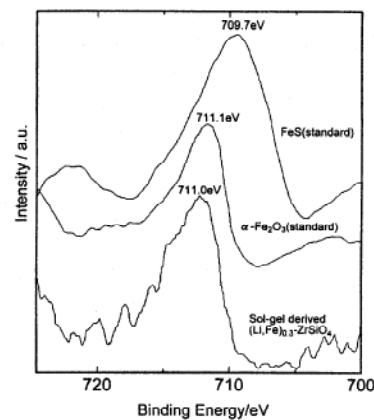


Figure 5 XPS spectra of Fe 2p of FeS, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and sol-gel derived $(\text{Li,Fe})_{0.3}\cdot\text{ZrSiO}_2$ heat-treated at 1000°C .

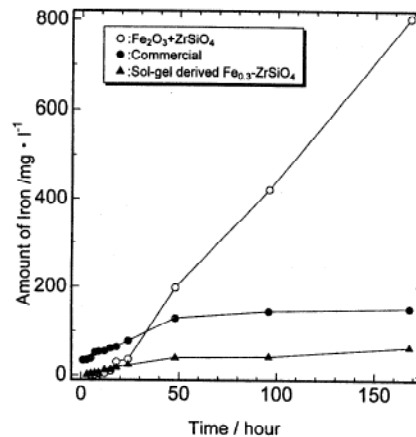


Figure 6 Soaking time dependence of the Fe dissolved from sol-gel derived, commercial Fe-zircon pigment and powder mixture of ZrSiO_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

が確認されたのみであり、ほとんど退色をしないことが確認された。

Table 3 CIE-L*a*b*, Munsell Hvc values and color of the sol-gel derived Fe-zircon pigments heat-treated at 900 °C and 1000°C.

1000°C							
Sample	L*	a*	b*	H	v	c	Color
X=0.01	78.62	1.05	18.83	1.4Y	7.7	2.7	Light grayish yellow
X=0.05	67.86	8.95	13.55	3.4YR	6.6	3.0	Light grayish orange
X=0.10	55.10	17.14	16.19	9.9R	5.3	4.6	Dull orange
X=0.30	41.95	11.15	12.85	2.5YR	4.1	2.9	Dark grayish orange
900°C							
Sample	L*	a*	b*	H	v	C	Color
X=0.01	76.09	-1.38	13.11	4.3Y	7.5	1.7	Light yellowish gray
X=0.05	63.45	11.44	17.62	3.6YR	6.2	3.9	Grayish orange
X=0.10	55.58	16.74	21.32	2.4YR	5.4	5.0	Dull orange
X=0.30	45.42	11.89	17.9	4.2YR	4.4	3.7	Grayish orange
Commercial Fe-ZrSiO ₄	51.26	15.21	10.6	7.9R	5	3.8	Grayish red

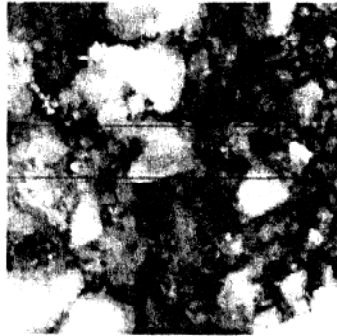
表4にCIE-L*a*b*値とMunsell Hvc値の焼成雰囲気に対する変化を示す。空気中に比べ酸素中での焼成にa*値が大幅に増加することがわかった。それに対し、窒素中での焼成はa*値を大幅に減少させ、赤味がほとんどなくなってしまふほど退色した。

Table 4 CIE-L*a*b*, Munsell Hvc values and color of the sol-gel derived (Li,Fe)_x-ZrSiO₄ gels heat-treated at 1000 °C under different firing atmospheres.

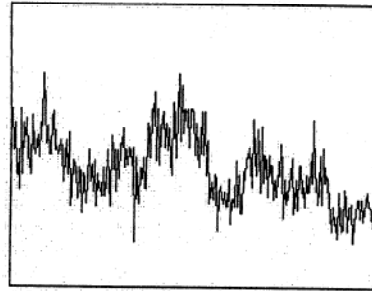
Sample	L*	a*	b*	H	v	c	Color
X=0.3(in air)	41.95	11.15	12.85	2.5YR	4.1	2.9	Dark grayish orange
X=0.3(in O ₂)	37.09	15.35	12.32	9.8R	3.6	3.5	Dark grayish orange
X=0.3(in N ₂)	64.52	2.20	4.57	5.7YR	6.3	0.9	Yellowish gray

3. 5 SEM観察

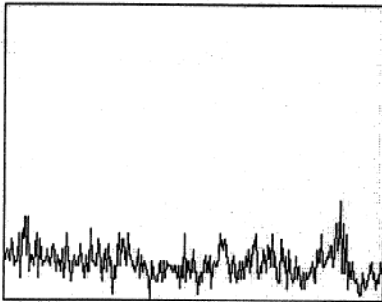
図7(a)にゾル-ゲル法により作製したFe_{0.3}-zircon顔料のSEM写真と線分析の結果を示す。線分析のエリアはSEM写真中の2本の線間(3 μm幅)とした。線分析の結果、SiとZrはSEM写真中の粒子の位置と良い対応を示したものの、Feはその存在がほとんど確認できなかった。図7(b)にFe₂O₃とZrSiO₄の混合粉末のSEM写真と線分析の結果を示す。FeはSiとZrとは明らかに違う位置に別の粒子として存在していることがはっきりと観察できた。



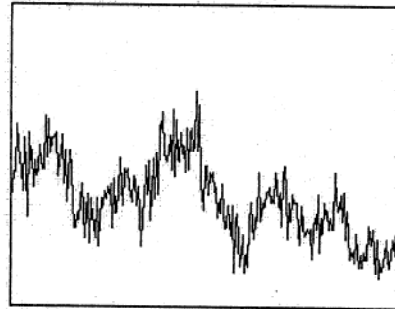
SEM



Si

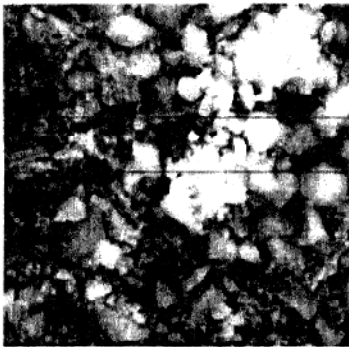


Fe

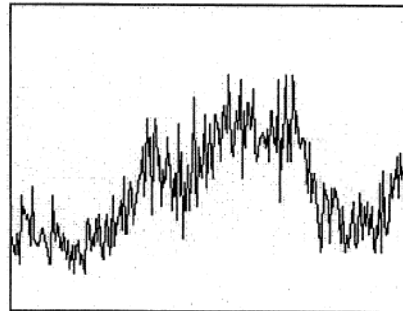


Zr

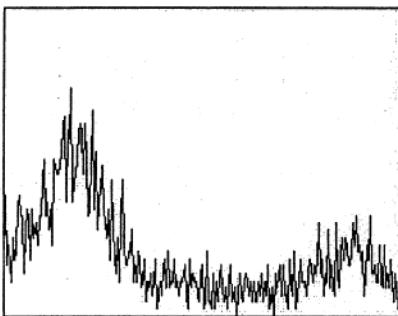
Figure 7(a) SEM image and line analysis of Si, Fe and Zr of the sol-gel derived Fe-zircon pigment heat-treated at 1000°C ($X=0.3$).
(Analyzed area is between two lines in SEM image with 3 μm width.)



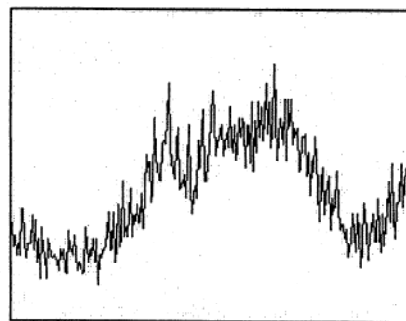
SEM



Si



Fe



Zr

Figure 7(b) SEM image and line analysis of Si, Fe and Zr of the powder mixture of Fe_2O_3 and ZrSiO_4 ($X=0.3$).
(Analyzed area is between two lines in SEM image with 3 μm width.)

4. 考 察

4. 1 Fe-zircon顔料の生成

図2および図4によると、ジルコン相はジルコニア相を経て合成され、ジルコニア相の減少に伴いジルコン相が増加することが確認された。また、その合成温度も700℃~1000℃と従来の固相法における合成温度よりも数百℃以上低い温度での合成が可能になった。これは、以前報告したゾルーゲル法によるジルコンの低温合成 [5, 6] および希土類添加ジルコン系顔料 [7, 8] とほぼ同様の結果が得られている。このことより、発色剤であるFeイオンは希土類元素同様ジルコン相の生成に影響を及ぼさず、ジルコン相の低温合成には酸化剤として添加したLiイオンが大きな役割を果たしていると考えられる。Liイオンの効果についての詳細は別報を参照していただきたい [5, 6]。

ゾルーゲル法による顔料の合成におけるメリットとして、合成温度の低温化に加えて使用する酸化剤の簡素化があげられる。従来、Fe-zircon顔料の合成はNaF, NaCl, NH_4NO_3 , NaN_3 等の酸化剤を複雑に組み合わせることで、その低温化および反応の均一化を図ってきた [12]。それに比べ、ゾルーゲル法ではLiClのみで使用で、従来以上の低温合成と反応の均一性を実現できることから、顔料合成のプロセス簡素化に非常に有効な手段といえる。

さらに、表3に示したように、ゾルーゲル法により調製した試料は $X=0.1$ の時に市販の顔料よりもより赤い試料が得られている。一般的に、顔料は粒径が小さくなるほどその発色が鮮やかになるといわれている。ゾルーゲル法は固相法に比べて微細な粒子の合成が可能でありさらに均一性が向上することから、製法による効果が出た結果と思われる。しかしながら、Feのさらなる添加は赤色の減少を示している。これは、おそらく過剰のFeイオンが存在することにより、 Fe^{2+} 等を含む Fe_3O_4 等の不純物相が析出したためであろうと考えられる。また、表4の結果から、酸素気流中での焼成では赤色の指標である a^* 値が大幅に増加することがわかった。これは、X線回折の結果から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相が増加すると同時に Fe_3O_4 相が減少することによって赤色のパラメーターが増加したと考えている。これとは対照的に、窒素気流中での焼成では、 a^* 値はほとんどゼロ近くにまで減少している。これは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相が還元された結果 Fe_3O_4 相が多く析出した結果である。このように、Fe-zircon顔料の発色は焼成雰囲気はかなり影響を受けることがわかった。したがって、より赤い顔料を調製するためには焼成雰囲気を酸化雰囲気に制御することが望ましいと思われる。

4. 2 Fe-zircon顔料中におけるFeイオンの状態

ジルコン系顔料には発色剤がジルコン結晶に固溶して発色するタイプと発色剤がジルコン結晶に包囲されて発色するタイプの2種類があると言われている。代表的なジルコン顔料のV-zirconブルーは前者に属し、発色剤であるVがジルコンマトリックスに固溶することで発色していると報告されている [13, 14]。それに対し、Fe-zircon顔料においては、発色イオンのFeイオンがどのような状態でジルコンマトリックスに取り込まれているのか未だ明らかになっていない。図5の結果によると、顔料中に含まれるFeイオンは+3価で存在していることが確認できる。さらに、図2によると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対応する $2\theta=33.2^\circ$ に僅かではあるがピークが観察される。これらの結果より、Fe-zircon顔料中におけるFeイオンは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として存在し、ジルコンマトリックスへは固溶していないということが推測さ

れる。

上記の結果より、発色剤であるFeがジルコンマトリックスに固溶せずに α -Fe₂O₃として存在すると仮定すると、Feイオンの取り込まれ方として図8に示すような3種類の状態が考えられる。Model Aは微細な α -Fe₂O₃結晶がジルコン粒子中に埋め込まれている状態、Model Bは α -Fe₂O₃がジルコン粒子の周囲を薄く全体に覆っている状態、そしてModel Cは α -Fe₂O₃粒子がジルコン結晶の粒界に存在する状態を表している。5% HClによる耐酸試験の結果、ゾル-ゲル法により調製したFe-zircon顔料は α -Fe₂O₃とZrSiO₄の混合粉末の約10倍の耐酸強度を有していることがわかっており、さらに耐酸試験後の色測定からその退色はわずか8%程度であった。もし、ジルコン中のFeイオンの状態がModel BもしくはCであったとすれば、顔料粉末からのFeイオンの溶出は混合粉末と同様な値になったと推測され、さらに結果として退色が進行しジルコンの色である白色に近い色になると予想される。Model Aにおいては、Fe粒子の周辺を化学的耐久性に優れたジルコンが取り囲んでおり、上記のような結果について矛盾がないと思われる。よって、耐酸試験の結果から、ジルコンマトリックス内でのFeイオンの状態はModel Aが適切と考えられる。

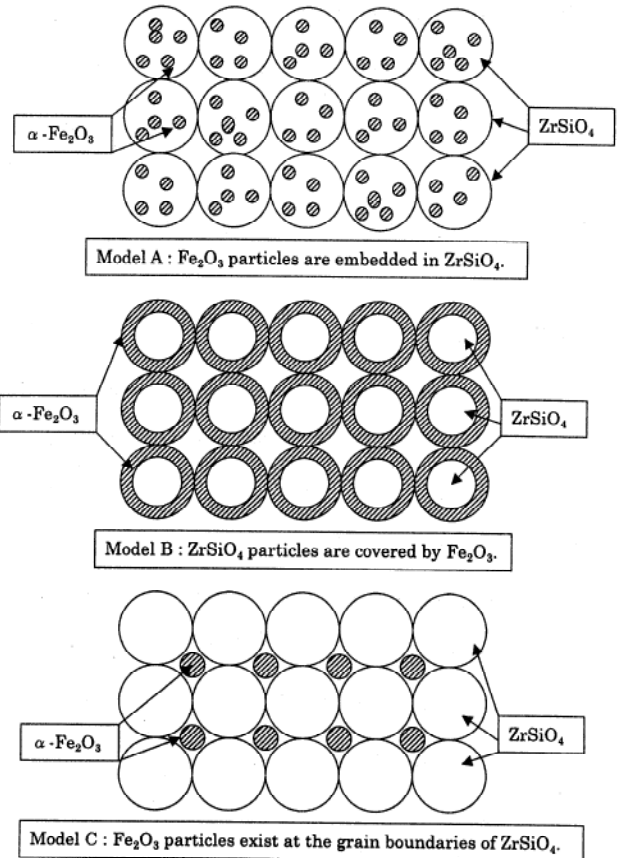


Figure 8 Schematic presentation of possible incorporation models of Fe-ZrSiO₄ pigment.

さらに、この結果は、図7に示したSEM観察の結果からも裏付けることができる。図7(b)の α -Fe₂O₃とZrSiO₄の混合粉末はModel Cを擬似的に再現していると考えられ、実際に観察されたSEM写真からもFe粒子がSi、Zrとは異なる位置に偏析している様子が観察された。これに対し、ゾル-ゲル法により調製した試料表面ではFeイオンのピーク強度は低く、全面にわたって非常に均一に分布している様子が観察されることから、Model Cではないと考えられる。また、Model Bと仮定した場合、線分析によるFeのピークがZrおよびSiの位置と同一位置に現れ、ピーク強度も相当に強くなるはずである。さらに図2のXRDパターンにおける α -Fe₂O₃のピーク強度についてもさらに強くなると考えられる。しかしながら、ゾル-ゲル試料では線分析からはFeのピークはほとんど観察されず、さらにX線回折の測定結果もFe粒子に関連するピークは弱いことから、Model Bではないと考えられる。

したがって、以上の結果よりFe-zircon顔料におけるFeイオンの状態はModel Aと想像される。SEM観察およびX線回折のピーク強度の低さは、微細な α -Fe₂O₃粒子がジルコン結晶中に均一に包埋されていることに起因すると思われ、耐酸強度の向上もこの理由によるものと考えられる。

5. まとめ

・ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を原料としたゾルーゲル法により 1000°C 以下の低温でFe-zircon顔料の調製に成功した。使用した触媒剤は LiCl のみであり製造プロセスの簡素化も同時に達成できた。

・ゾルーゲル法により得られたFe-zircon顔料は市販の顔料とほぼ同程度の発色を呈し、組成および焼成条件を最適化することでより赤い顔料をつくることができた。

・Fe-zircon顔料中のFeイオンは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として存在し、ジルコンマトリックスに非常に細かく均一に埋め込まれている状態であることがわかった。

・ゾルーゲル法により調製した顔料は従来の顔料に比べて2倍以上の耐酸強度を有することがわかった。これは、固相法に比べてより均一・微細に反応が進んだ結果と考えられる。

参考文献

- 1) Saishin Ganryo Binran, Seibun-do-Shinko-Sha, 255-257
- 2) V. Lambies La Villa and J. M. Rincon Lopez, Trans. J. Br. Ceram. Soc., 80(1981)105-108
- 3) A. C. Airely and W. Roberts, Ceram. Eng. Sci. Proc., 8(1987)1168-75.
- 4) K. Kunieda and M. Shoyama, Mie Pref. Ceram. Res. Inst. Annual Rep., 28(1993)28.
- 5) M. Shoyama, Mie Pref. Ceram. Res. Inst. Annual Rep., 29(1994)52.
- 6) M. Shoyama, N. Matsumoto, H. Nasu and K. Kamiya, J. Mat. Sci., in press.
- 7) M. Shoyama, Mie Pref. Ceram. Res. Inst. Annual Rep., 30(1995)38.
- 8) M. Shoyama, H. Nasu and K. Kamiya, J. Ceram. Soc. Jpn., 106(1998)279-284.
- 9) H. Kobayashi, T. Terasaki, T. Mori, H. Yamamura and T. Mitamura, Seramikkusu Ronbunshi, 98 (1990)1109-1113.
- 10) Names of Non-Luminous Object Colors, JIS Z 8102-1985
- 11) Method of test for Pigments, JIS K 5101-1991
- 12) Harshaw Chemical Co., U. S. Pat., 2, 166, 430(1965).
- 13) P. Tartaj, C. J. Serna and M. Ocana, J. Am. Ceram. Soc., 78(1995)1147-52.
- 14) G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, V. Cantavella and J. Alarcon, Mat. Res. Bull., 27(1992)

(5) 産業廃棄物有効利用のためのデザイン研究 — 砕石スラッジの活用術 —

応用技術部門 北川 幸治、榎谷 幹雄、水野加奈子

1. はじめに

道路の路盤材やコンクリート用骨材には多量の砕石や砂利が使用されています。これらの砕石や砂利の多くは山から掘った原石を砕いたり、山砂利を水洗いして製造しています。その中でもコンクリート用骨材とするための砂利製造工程からはコンクリートの流動性、強度等の面から細粒部分を除く必要があるため、大量の廃泥が生ずることになります。これらの廃泥は産業廃棄物として「砕石スラッジ」と呼ばれ、その量は三重県内だけで年間100万トンを超えていると考えられます。その成分・粒度等の性状は様々で、単純に再利用することは難しく、現在は農業用改良土などに使われる程度で大部分は採取地内に埋め戻されたり、処理業者に依頼して埋め立て地等に棄てられたりしています。

そこで、この砕石スラッジの有効利用の方法と陶磁器原料としての可能性を探り、製品としてのデザインを追求することをこの研究の目的としました。

2. 成 形

原料としての特質を探るため以下の方法で成形試験をしました。

まず、砕石スラッジの品質を安定させるために県内3社（3種類）の砕石スラッジを等分量で混合しました。そして粒度を揃えるために50%程度の水分量でボールミルにより1時間粉碎しました。さらに、フィルタープレスにより水分量20%前後に脱水し、真空土練機により混練脱泡して坏土としました。これを水引きロクロ（手成形）と排泥鑄込みと自動ろくろ（小鉢用の石膏型）により成形しました。

結果として粘性が低く可塑性がないため手作りでの成形性は良くありませんが、自動ろくろ等可塑性をそれほど要求されない方法では、厳しいながらも成形が可能になりました。また水分量30%弱、珪酸ソーダ0.8%程度で泥漿となり、排泥鑄込み成形が可能になりました。

3. 焼 成

条件を揃えるために上記2. で製造した砕石スラッジ坏土を自動ロクロにより、直径15cmの小鉢に成形し、それを焼成試験しました。

結果として、1125℃～1150℃付近で焼結し、それ以上の温度では徐々に発泡し変形することがわかりました。

4. 坏土調製

陶磁器用の坏土としての条件を満たすために、従来からの陶磁器の原料を混合することを検討し試

験をしました。

結果、市販の坏土を4割ほど混合することにより手作りでの成形ができるほど成形性が増し、焼成時においても1250℃に耐えるほど耐火度が大きく改善されました。

5. 試作品制作・展示

この碎石スラッジ混合坏土を用い、土もの和食器としてデザインして試作品を制作しました。あくまでも法的には汚泥に分類される産業廃棄物ということで、消費者が不潔感を感じる可能性があるため、その不潔感を克服するための試作展示提案とすることをコンセプトとしました。産業廃棄物という原料名を消費者に受け入れてもらうことができるかが商品化にあたっての最大の問題点になると考えられるからです。

「花・めぐみ・三重フェスティバル」(平成9年11月22～24日 於：四日市ドーム)ではテーマを「口をつける器“kiss me dish”」として、茶碗・カップ・皿等を試作し、碎石スラッジが岩石から砕かれた自然物であり、毒性もないことを強調する展示としました。(写真1・2)

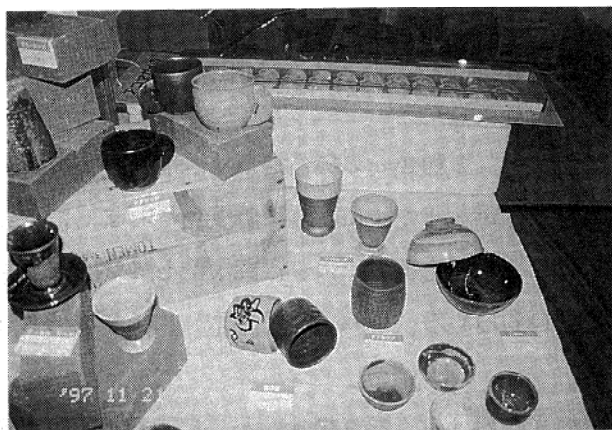


写真1

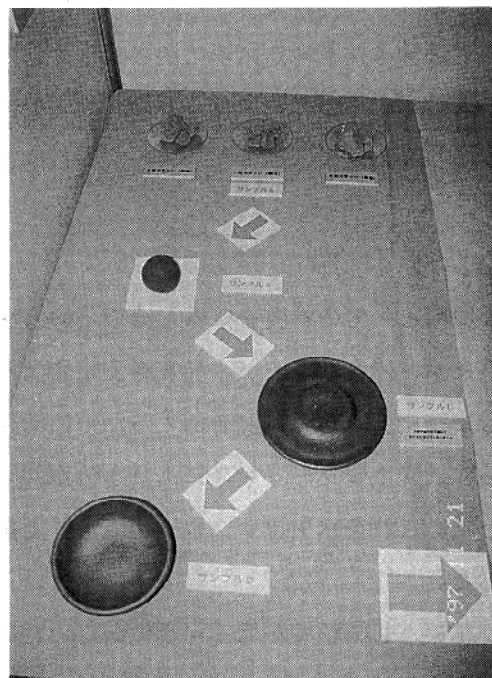


写真2

一方、「日本のベストデザイン展」(平成10年2月11～15日 於：国際デザインセンター名古屋)では具体的な用途のある試作品を展示するのではなく、廃棄物有効利用の啓発の意味も含めて碎石スラッジの活用の可能性を示すことを目指しました。具体的には100%の碎石スラッジ坏土をキューブに成形して600℃～1250℃の12段階で焼成し、その焼成変化(程色、収縮・膨張発泡の変化)を展示発表しました。(写真3・4) 焼成温度の差により肌色からオレンジ色に至る発色の変化は美しく、発泡して変形する過程も製品としての可能性を秘めているとも考えられます。来場者に対して「産業廃棄物からのデザイン」を多角的な視点からとらえてもらうための展示です。

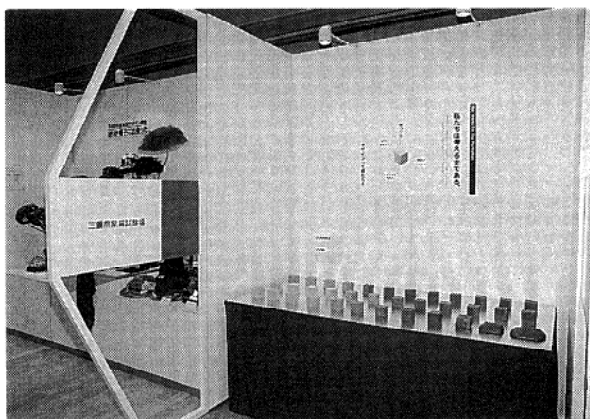


写真3

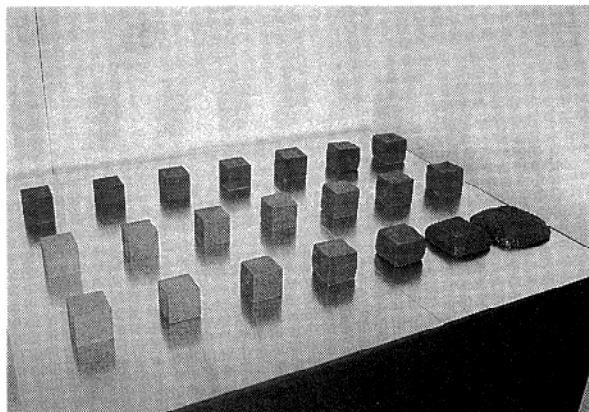


写真4

参考文献

「三重県下砕石・砂利プラントからの廃泥の有効利用の研究」

(平成8年度廃棄物再資源化事業に関する研究報告書P45～64)

三重県窯業試験場 國枝 勝利、岡本 康男

(6) 他誌掲載等

外部口頭発表

- (1) 『粉末パターンフィッティング法を用いた多成分系鉱物の定量』

林 茂雄 (三重窯試)、虎谷秀穂 (名工大)

於：日本セラミックス協会年会

- (2) 『粉末パターンフィッティング法を用いた天然原料の定量』

林 茂雄 (三重窯試)、虎谷秀穂 (名工大)

於：日本セラミックス協会 第10回秋季シンポジウム

- (3) 『伊賀焼素地の吸水特性』

稲垣順一 (三重県窯業試験場)

於：日本セラミックス協会 東海支部学術研究発表会

- (4) 『陶器素地の透水性』

稲垣順一 (三重県窯業試験場)

於：日本セラミックス協会 1998年年会

三重県窯業試験場年報

平成9年度 (Vol.32)

発行日 平成10年11月2日

発行 三重県工業技術総合研究所
窯業センター

三重県四日市市東阿倉川788

電話 0593-31-2381

FAX 0593-31-7223