

廃ガラスを利用したせり器の開発

永柳 辰一 福原 徹 小谷 勇

Utilization of Waste Glass for Stone Ware

by

Tatsuichi NAGAYANAGI, Toru FUKUHARA and Isamu KOTANI

常滑焼陶磁器製品の廃棄物及び廃ガラスのリサイクル率の向上を図るために、これらを利用して押出成形、プレス成形のせり器素地とその加飾法の軸薬を開発し、床及び歩道用煉瓦製品等への応用を検討した。その結果、せり器素地における廃棄物の利用率（廃ガラスと陶器くずの割合）は60～90%の範囲で利用可能となった。1100℃焼成用素地の調査は、押出成形では廃ガラス30%、陶器くず30%、木節粘土40%に外割でタルクを5%添加した組成であり、プレス成形用では、廃ガラス40%、陶器くず50%、木節粘土10%に外割でタルクを5%添加したものが良好であった。また、透水性素地は廃ガラス15%、瓦くず70%、木節粘土15%で、透水係数0.10cm/s、圧縮強さ12.1MPaの特性値を得た。さらに、素地に合わせて貫入などの少ない軸を調製した。

1. まえがき

地球環境保全に向けて産業廃棄物減量への強い要請があり、地域産業はそれぞれの立場からの取り組みが求められている。そこで、常滑焼陶磁器製品の陶器くず及び県内で発生している使用済みの廃ガラスを利用し、プレスや押出成形法に適した床及び歩道用煉瓦等のせり器製品や透水性煉瓦への応用を検討した。また、産業廃棄物の利用を高めるため、配合率を60～90%とし、冷め割れ等欠点防止や焼成温度の低下による省エネルギー化を図るため、添加剤についても検討した。

2. 実験方法

2.1 素地原料

廃ガラス、陶器くず、粘土（本山木節粘土）を用いた。廃ガラスは廃棄回収されたガラス瓶を粉砕したもので、

1mm以下のガラス粉（黒色、茶色、緑色）の3種類を使用した。陶器くずは赤色系、白色系の2種類を用いた。これらの原料の分析値を表1に示す。また、いぶし瓦を粗粉砕した瓦くずも使用した。

また、冷め割れ等の欠点防止用の素地添加剤にはドロマイト、タルク（仮焼物）、鼠石灰、亜鉛華、ホウ酸亜鉛、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、氷晶石、螢石、骨灰、ベタライト、炭酸リチウム、福島長石、マグネサイト、オリビンサンド、リン酸アルミニウムを使用した。

2.2 基礎試験

素地の基礎試験は廃ガラス（黒色）、赤色系陶器くず及び粘土を使用して図1に示した三角座標による17種類の調査を行った。所定の割合となるように秤量した調合物を振動ミルで5分間乾式粉碎混合後、さらに成形水分12%となるように水を加えて造粒し、10.2MPaの圧力で円盤状（φ60 × H10mm）にプレス成形した。焼成は電気炉を用いて80℃/hで昇温し、所定の温度（1000、

表1 原料の化学分析値

(%)

成分\原料	陶器くず赤	陶器くず白	廃ガラス黒	廃ガラス緑	廃ガラス茶	本山木節粘土
SiO ₂	71.2	73.5	70.1	70.5	71.5	46.9
TiO ₂	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	18.8	18.8	2.4	2.1	2.6	36.0
Fe ₂ O ₃	4.82	0.85	0.12	0.09	0.2	0.46
CaO	0.72	0.91	10.9	10.8	10.2	0.30
MgO	1.13	0.32	0.3	0.5	0.4	0.31
K ₂ O	2.33	2.88	1.5	1.3	14.2	0.21
Na ₂ O	1.08	1.47	13.6	14.2	0.9	0.10
Cr ₂ O ₃	—	—	—	0.17	—	—
Ig. loss	—	1.14	—	—	—	14.6

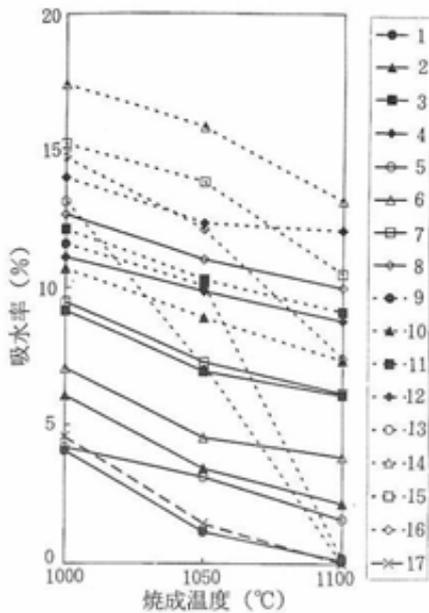


図2 吸水率

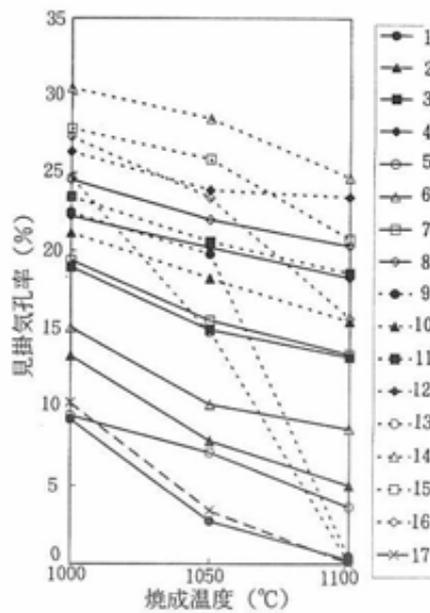


図3 見掛気孔率

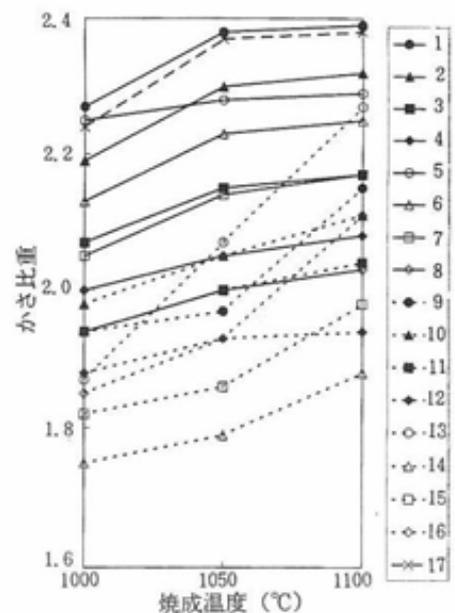


図4 かさ比重

調合番号2、3が、プレス成形用としては粘土分の少ない調合番号9、13が良いと考えられる。

廃ガラスの調合量の多い試料（調合番号2、3、5、6）について熱膨張を測定した結果、 $7.9 \sim 8.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と熱膨張係数が大きかった。これは廃ガラスの熱膨張係数が $8.9 \sim 9.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と大きいことに起因していた。焼成物のX線回折の結果から、クリストパライトの結晶を検出した。このように熱膨張係数が大きいと焼成後の冷却時に割れが発生する危険性があるため、添加剤を加えてこれを防止する必要がある。

3.1.2 素地添加剤の影響

焼結性向上のため、素地添加剤の試験を行った。素地は、押出成形に適した調合番号6（廃ガラス30%、陶器くず40%、粘土30%）に、各種添加剤を外割で5%加えた調合である。1000、1050、1100℃にて焼成した試料のかさ比重を図7に示す。1100℃焼成での焼結性向上にはタルク、亜鉛華、リン酸アルミニウムが効果的であった。

上記試験で結果が良好であった素地添加剤の中から、コストの面を考慮してタルクを選定し、以後の試験を行った。調合番号6にタルクを配合した素地について熱膨張を測定した結果、1100℃焼成物において $8.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と熱膨張係数が小さくなった。

3.1.3 タルク添加量の影響

廃ガラス30~40%、陶器くず20~40%、粘土30~40%の素地にタルク添加量を外割0、5、10%とした配合物を1000、1050、1100℃で焼成した試料のかさ比重の結果を図8に示す。その結果、タルク添加量を10%では焼結を阻害するため、5%が適量であることが分かった。

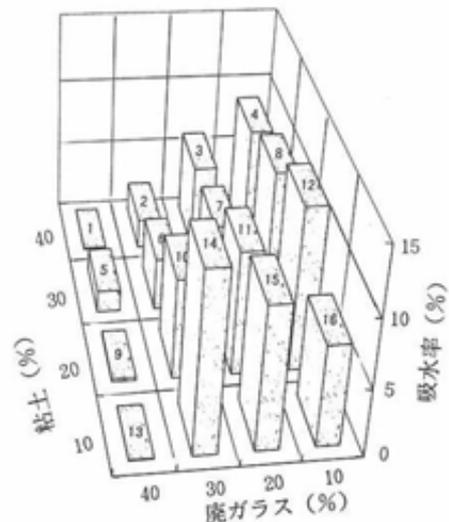


図5 吸水率 (1100℃)

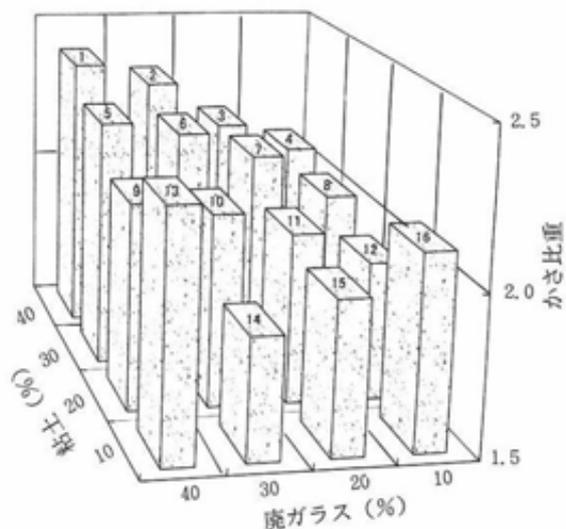


図6 かさ比重 (1100℃)

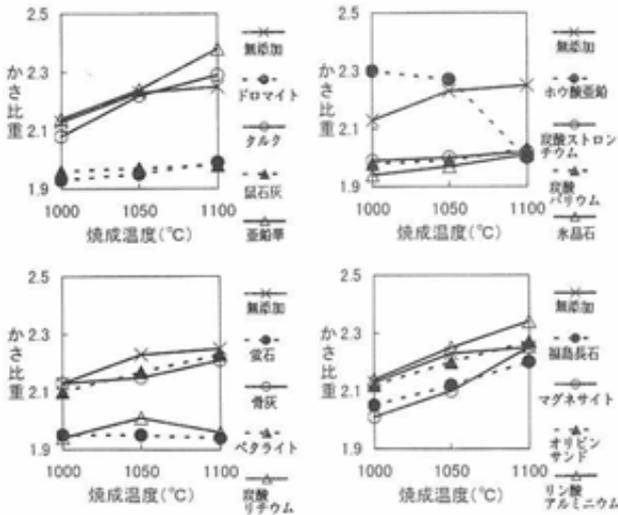


図7 かさ比重(素地添加剤の影響)

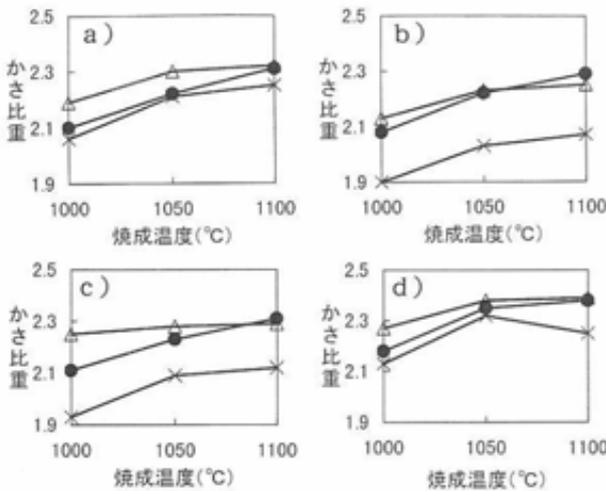


図8 かさ比重(タルク添加量の影響)

△無添加, ●5%添加, ※10%添加

- a) 廃ガラス(30%)・陶器(f(30%)-粘土(40%))
- b) 廃ガラス(30%)・陶器(f(40%)-粘土(30%))
- c) 廃ガラス(40%)・陶器(f(30%)-粘土(30%))
- d) 廃ガラス(40%)・陶器(f(20%)-粘土(40%))

3.2 透水性素地試験

瓦くず50~90%、廃ガラス5~25%、粘土5~25%の範囲で透水性素地として実用化できることが判明した。この配合での透水係数と圧縮強度の関係を図9に示す。

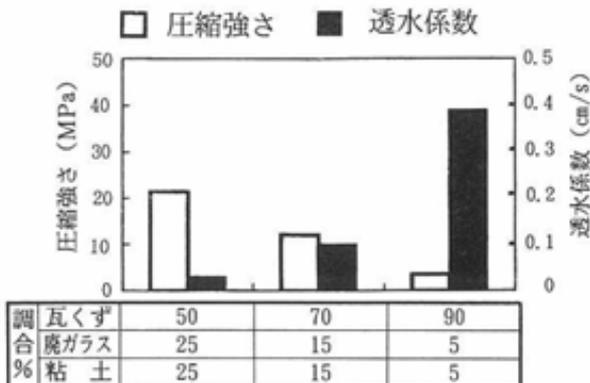


図9 圧縮強さと透水係数

このことから、瓦くずが多くなると透水性は良くなるが、圧縮強度は弱くなる傾向があることが分かった。特に良い調合は瓦くず70%、廃ガラス15%、粘土15%であり、透水係数0.10cm/s、圧縮強さ12.1MPaであった。

3.3 成形試験

3.3.1 プレス成形

床用タイル・煉瓦素地用の廃ガラス40%、陶器くず50%、粘土10%の組成にタルクを外割で5%添加した調合物では、成形性と生密度の結果から成形圧力は10.2MPaが適切であった。透水用タイル・煉瓦素地用である粗い瓦くず70%、廃ガラス15%、粘土15%の配合物にタルクを外割で3%添加した素地では、成形圧力は5.1MPaが適切であった。

3.3.2 押出成形

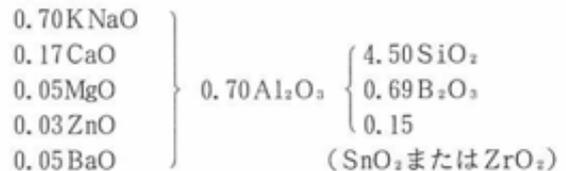
(床用タイル・煉瓦素地)

床用タイル・煉瓦素地用の廃ガラス30%、陶器くず30%、粘土40%の配合物にタルクを外割で5%添加した調合で押出成形を行ったが、成形品の表面状態は良かった。

また、1100°Cで焼成した試験体の圧縮強さは51.0MPa、曲げ強さは14.3MPaであった。

3.4 釉薬

得られた釉の表面性状は、Al₂O₃とSiO₂量が多くなると釉表面がマットになる傾向が認められた。表面状態が良好な釉のゼーゲル式は以下のとおりであった。



2.4.2で押出成形した素地に施釉した試料を写真2、また表2に釉の着色剤、表3に代表的な調合の例を示す。

表2 代表的な釉の着色剤

		着色剤(顔料)
釉	1	ジルコン 5.5%、濃黄(M-600): 4% 黄(P-40): 4%
釉	2	ジルコン 5.5%、濃肌(T-12): 7%
釉	3	ジルコン 5.5%、濃青(M-470): 4%
釉	4	ジルコン 5.5%、濃黄(M-600): 4% 黄(P-40): 4%、トルコ青(M-1100): 6%
釉	5	酸化錫 4.5%、ライラック(M-191): 7%
釉	6	酸化錫 4.5%、マロン(M-9): 4% 濃ピンク(SP-75): 3%、ピンク(SP-71): 3%、ピンク(F-35): 3%
釉	7	酸化錫 4.5%、マロン(M-9): 8% 濃ピンク(SP-75): 8%
釉	8	酸化錫 4.5%、グレー(J-100): 4% グレー(B-83): 4%

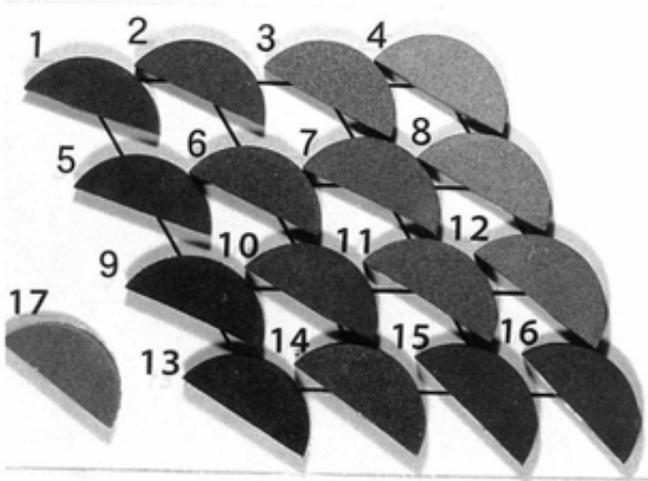


写真1 素地の調合

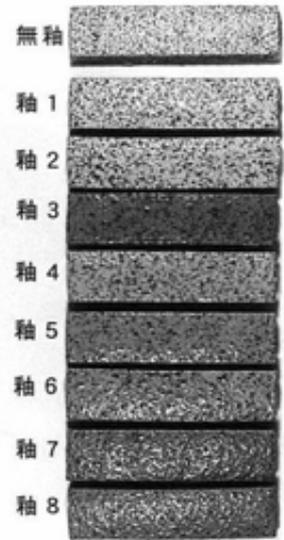


写真2 押出成形素地と釉薬

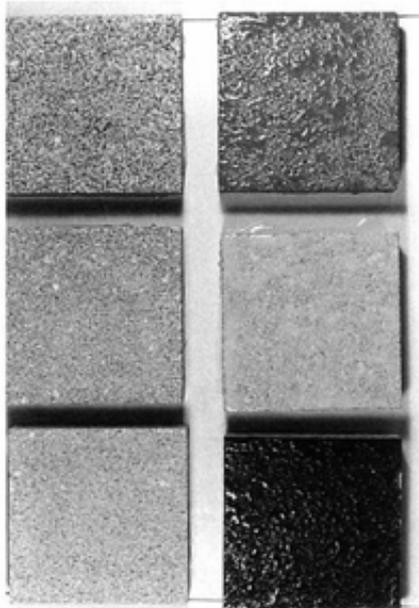


写真3 プレス用素地

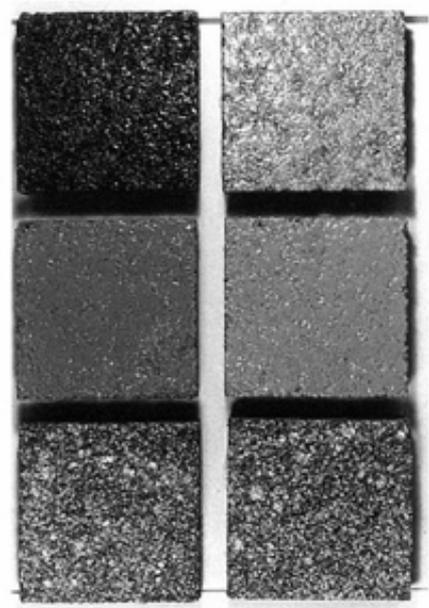


写真4 透水性素地

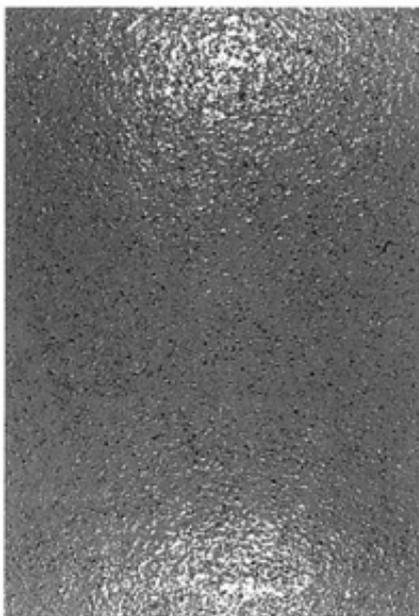


写真5 プレススタイル素地

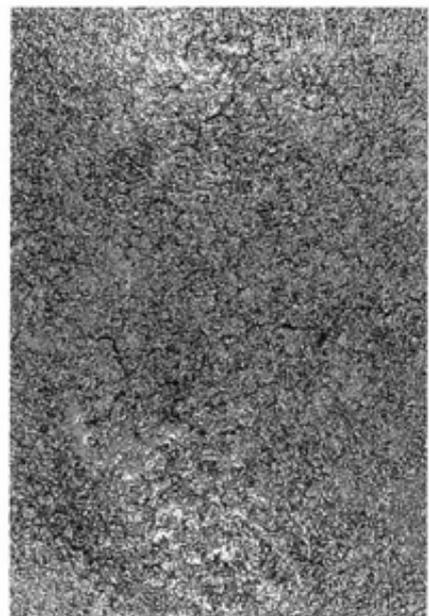


写真6 透水性タイル素地

表3 釉の調合 (%)

原料名	調合 No 1	調合 No 2
KOフリット	27.1	26.9
天草陶石	18.1	18.0
村上粘土	11.9	11.8
三石蛭石	6.8	6.8
福島長石	23.6	23.3
氷晶石	0.9	0.9
鼠石灰	0.2	0.2
タルク	1.3	1.3
亜鉛華	0.5	0.5
炭酸バリウム	2.0	2.0
ジルコン	5.5	-
酸化錫	-	4.5
易焼アルミナ	1.5	1.4
イントネシアカオリン	0.4	0.5
珪石	0.2	1.9
クレー(H-150)	6.0	-
ライラック(M-199)	-	7.0

4. 試作

4.1 床用タイル・煉瓦素地

3.1の結果から、廃ガラス(黒色、茶色、緑色)40%、陶器くず(白色系)50%、粘土10%に外割でタルク5%添加した調合物を乾式粉碎混合、水を加えて混合後、床用タイル(W100 × D100 × H25mm)及び陶板(W320 × D320 × H20mm)にプレス成形した。成形品に釉薬を施釉し、1100℃で焼成した。得られた試料を写真3、4に示す。圧縮強さは51.3MPa、曲げ強さは16.3MPaであった。

摩耗減量は0.04gで、従来のせり器質タイルと同程度となった。凍害性試験は異状がなく、滑り抵抗値は68~80BPNを示した。

4.2 透水性タイル・煉瓦

3.2の結果から、廃ガラス(黒色)15%、瓦くず70%、

粘土15%に、外割でタルク3%添加した調合物を乾式粉碎混合、水を加えて混合後、床用タイル(W100 × D100 × H30mm)及び陶板(W320 × D320 × H20mm)にプレス成形した。成形品に釉薬を施釉し、1100℃で焼成した。得られた試料を写真5、6に示す。圧縮強さは12.1MPa、曲げ強さは4.6MPaであった。

5. まとめ

- (1) せり器素地における廃棄物の利用率(廃ガラスと陶器くずの割合)は60~90%の範囲で利用可能となった。
- (2) 素地添加剤はタルクが適しており、その量は外割で5%が良好で、冷め割れ防止と約100℃の焼成温度の低下が図れた。
- (3) 床用タイル・煉瓦素地として1100℃焼成で実用化が可能な素地調合は、押出成形では、廃ガラス30%、陶器くず30%、木節粘土40%に外割でタルクを5%添加、プレス成形では、廃ガラス40%、陶器くず50%、木節粘土10%に外割でタルクを5%添加した組成で成形性、焼成性状からみて製品化が可能であった。
- (4) 透水性素地の調合は、廃ガラス5~40%、瓦くず50~90%、粘土5~25%の範囲で透水煉瓦の性能を満足し、特に、廃ガラス15%、瓦くず70%、粘土15%では、透水係数0.10cm/s、圧縮強さ12.1MPaであった。
- (5) 釉薬として、ゼーゲル式： $0.70\text{KNaO} \cdot 0.17\text{CaO} \cdot 0.05\text{MgO} \cdot 0.03\text{ZnO} \cdot 0.05\text{BaO} \cdot 0.70\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.50\text{SiO}_2 \cdot 0.69\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.15(\text{SnO}_2\text{または}\text{ZrO}_2)$ の基礎釉に各種顔料を添加した釉薬を施釉・焼成することにより素地表面を多色化することができ、貫入等欠点もなく安定していた。

謝辞

粉末廃ガラスを提供して頂いた石塚硝子株式会社及び陶器くず粉末を提供して頂いた市田建設株式会社に感謝申し上げます。