

耐熱陶器リサイクル技術の開発— 鋳込み成形の検討—

岡本康男*, 林 茂雄**, 新島聖治**, 谷口弘明**

Development of Recycling Technology for Heat Resistant Pottery -Study of slip casting-

Yasuo OKAMOTO, Shigeo HAYASHI, Seiji NIIJIMA and Hiroaki TANIGUCHI

The purpose of this study is to evaluate the properties of heat resistant pottery for recycling its waste. Clay slip were prepared by adding either biscuit or glost-firing waste with a fine heat-resistant clay commercially available. There is almost no difference between them in the firing shrinkage, the water absorption rate, and the three-point bending strength. To add glost-firing waste, the linear thermal expansion coefficient was almost constant independent of the firing temperature.

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

1. はじめに

三重県は土鍋をはじめとする耐熱陶器の産地として有名であるが、そのほとんどがペタライト—粘土系素地である。このペタライト鉱石は国内で調達することが困難で、輸入に頼らざるを得ない状況にある¹⁾。さらにリチウム含有鉱石の一つでもあることからペタライト鉱石の価格上昇が課題となっている。

耐熱陶器の製造において、素焼の段階で2%程度、その後の本焼で3%程度、都合2段の焼成工程で不良品が5%程度発生している²⁾。この不良品の廃棄処分に係る費用の増加により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焼成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。

令和2年度は、圧力鋳込や排泥鋳込成形で使用する泥しょう状坏土への焼成不良品の添加によ

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、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 試料の作製

三重県内で一般的に鋳込成形に使用されている耐熱坏土の細目（以下、細目土と略す）に焼成工程で発生した細目土製の耐熱陶器の不良品を粉碎したものを1-5%添加した坏土に、解コウ剤（水ガラス3号）0.55%、および水を23%加えて泥しょうを調整した。なお、添加した、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 μ m以下であった。

調整した泥しょうを小型圧力鋳込成形機にて石膏型に流し込んでの直方体を成形し、1160, 1180, 1200 $^{\circ}$ Cにて1時間保持する条件で酸化焼成により試験体を作製した。

2.2 測定方法

作製した試験体は、焼成収縮率(%), 吸水率(%), 3点曲げ強度(MPa), 色, および熱膨張係数($1/^{\circ}$ C)等の物性を測定した。また、一部試験体はX線回折により生成相を同定した。焼成収縮率はノギス

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

を用いて焼成前・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。3 点曲げ強度は、強度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、最大点荷重は他に比べばらつきが大きいことから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。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. 結果と考察

3.1 物理的特性

細目土に細目土製の不良品を添加した時の焼成

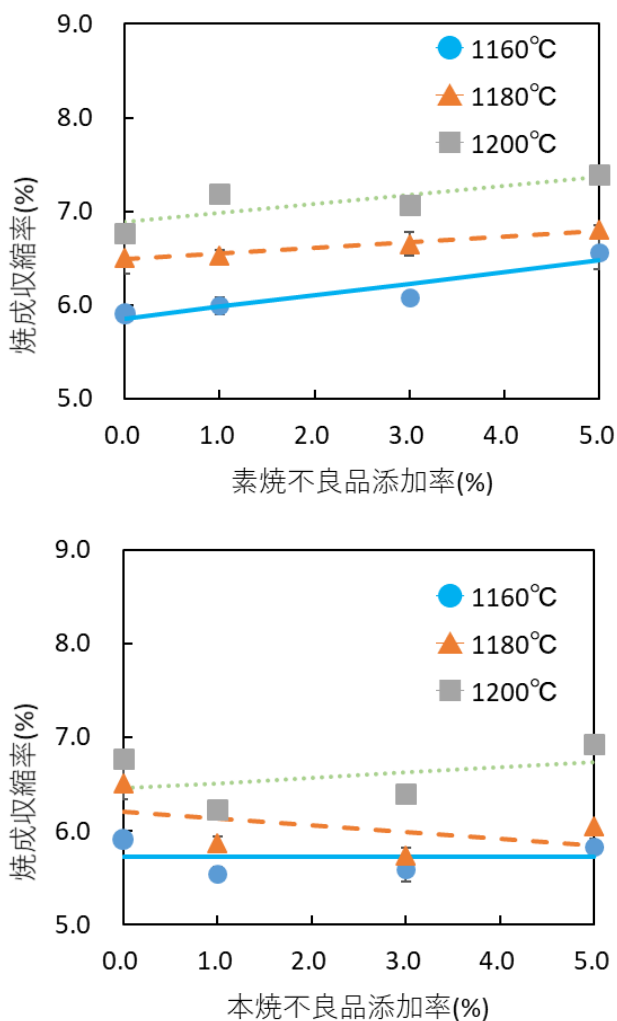


図 1 不良品を添加した試験体の焼成収縮率

収縮率の測定結果を図 1 に示す。

素焼不良品を添加した時はいずれの焼成温度でも添加量の増加とともに焼成収縮率は僅かに増加した。これに対して本焼不良品を添加した時はいずれの焼成温度でもほとんど変化がみられなかった。本焼不良品を添加した方が、耐熱陶器製品の寸法誤差への影響は小さくなるが、素焼不良品を添加しても実際の製造過程を踏まえれば、寸法誤差への影響はほとんどないと予測される。

次に、細目土に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 2 に示す。

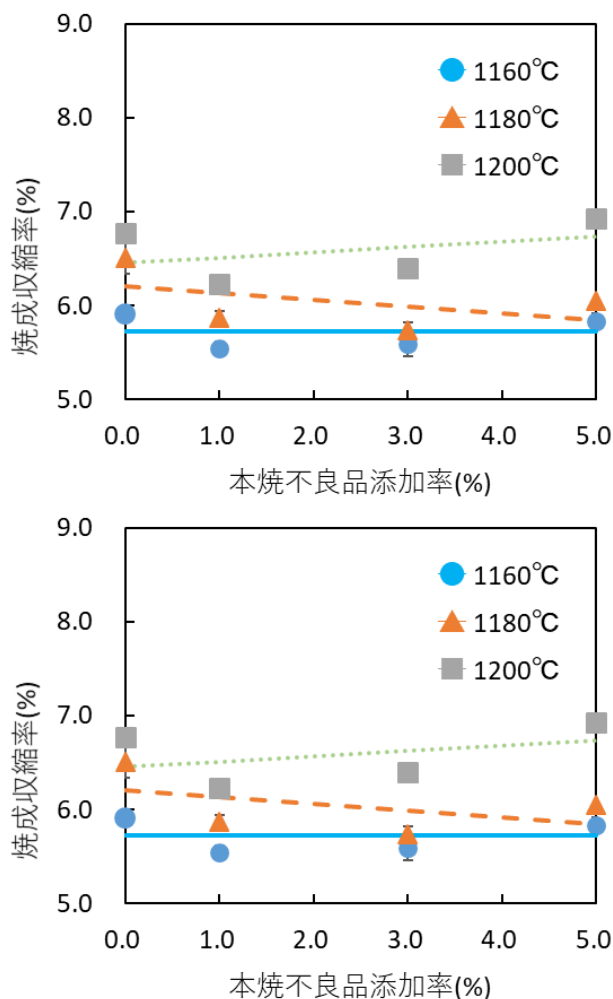


図 2 不良品を添加した試験体の吸水率

素焼不良品を添加した時はいずれの焼成温度でも吸水率はほとんど変化がみられなかった。これに対して本焼不良品を添加した時はいずれの焼成温度でも添加量の増加とともに吸水率は僅かに増加した。耐熱陶器の吸水率は水漏れ・汚れの発生や耐熱衝撃性を保つため、経験的に吸水率が 3 % から 10 % 程度であることが望まれている。

本研究では不良品添加による吸水率の変化は5%以上から10%程度の範囲であり、不良品添加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。

次に、細目土に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3に示す。

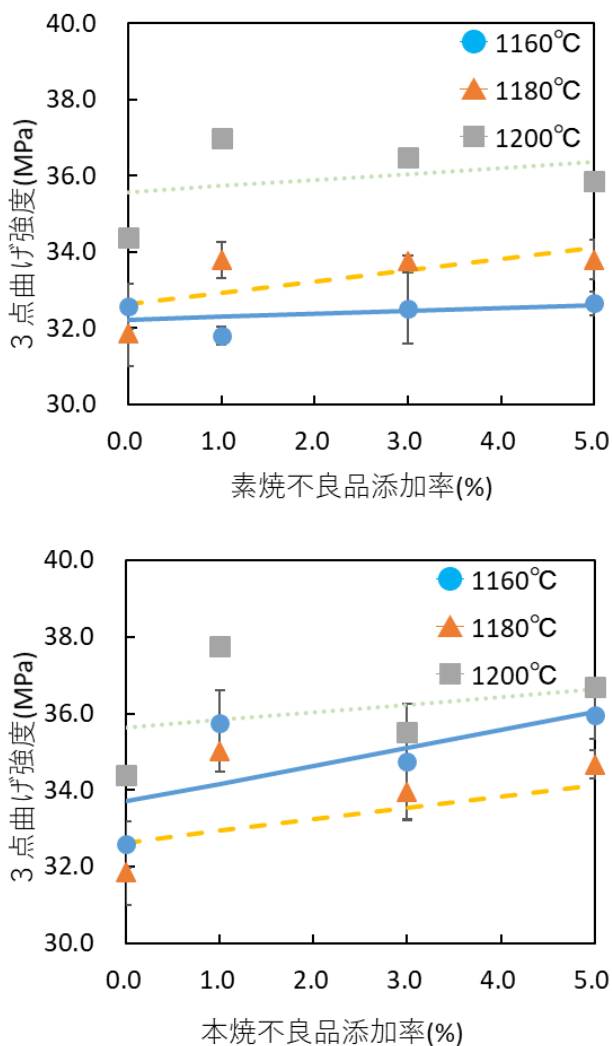


図3 不良品を添加した試験体の3点曲げ強度

素焼不良品を添加した時はいずれの焼成温度でも3点曲げ強度はほとんど変化がみられなかった。これに対して本焼不良品を添加した時はいずれの焼成温度でも添加量の増加とともに僅かに増加した。不良品添加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。

次に、細目土に細目土製の不良品を添加した時の色測定結果を表1に示す。

いずれの焼成温度でも素焼不良品より本焼不良品添加の方が、不良品添加なしからの色差は大きくなった。また、焼成温度が高くなるとともに色差は大きくなった。本焼不良品に含まれる色釉の影響により色差は大きくなったと思われる。

表1 細目土に不良品を添加した焼成体の色測定結果

焼成温度	不良品	添加率(%)	色差 ΔE	色	L*	a*	b*	
1200 °C	なし	0	基準	色	88.4	0.6	14.2	
		1	1.40		89.4	0.4	13.3	
		3	1.18		89.3	0.4	13.6	
	素焼	5	1.37		89.4	0.4	13.3	
		1	3.03		90.5	0.2	12.1	
		3	1.99		89.7	0.2	12.7	
	本焼	5	3.08		90.1	0.1	11.7	
		なし	0		基準	89.5	0.7	13.4
			1		0.62	89.3	0.7	14.0
3	0.18		89.6	0.6	13.4			
素焼	5	0.48	89.9	0.5	13.2			
	1	1.82	90.5	0.2	12.0			
	3	2.41	90.8	0.0	11.5			
本焼	5	1.63	89.9	0.2	11.9			
	なし	0	基準	90.8	0.4	12.3		
		1	0.56	90.5	0.4	12.7		
3		0.18	90.8	0.3	12.4			
素焼	5	0.17	90.8	0.4	12.1			
	1	0.51	90.5	0.0	12.1			
	3	0.68	90.3	0.0	12.0			
本焼	5	0.93	90.3	0.1	11.6			

最後に、細目土に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4に示す。

素焼不良品を添加した時はいずれの焼成温度でも添加量の増加とともに僅かに熱膨張係数が増加した。本焼不良品を添加した時は添加量、焼成温度関係なく熱膨張係数が同程度になった。土鍋等の耐熱陶器において、経験的には熱膨張係数は 2.5×10^{-6} (/°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、素焼、本焼ともに不良品の添加量は、概ね3%以下が適切と考えられる。

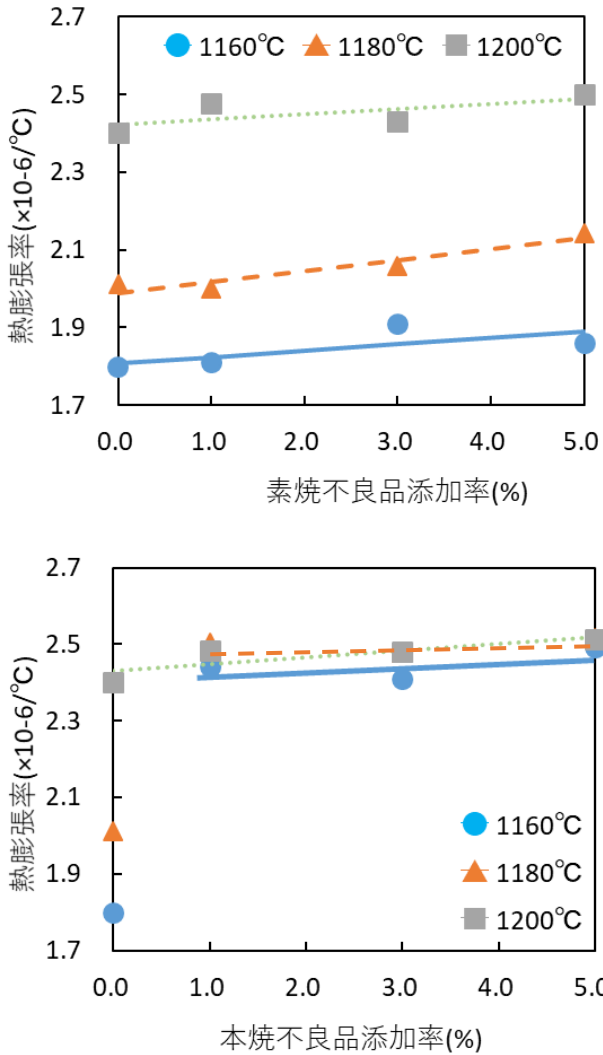


図4 不良品を添加した試験体の熱膨張係数

3.2 XRD 測定

細目土のみを焼成した時の XRD 測定結果を図5に細目土に細目土製の本焼不良品を添加した時の XRD 測定結果を図6に示す。

ペタライトー粘土系坏土は 1100 °C 以上にて加熱されることで負の熱膨張性を発現する β 石英固溶体や低熱膨張性を発現する β スポジューメン固溶体が生成される。さらに 1200 °C 以上にて加熱されることで β 石英固溶体は消失して β スポジューメン固溶体のみとなる³⁾。

そのため、一般的に使用される細目土では 1160 °C 焼成により β 石英固溶体や β スポジューメン固溶体が生成しているが 1200 °C 焼成では β スポジューメン固溶体のみとなっている。これに対して本焼不良品を添加した時は本焼不良品中に含まれる β スポジューメン固溶体がシードとなることで β 石英

固溶体がほとんど生成せず β スポジューメン固溶体のみが生成した^{4),5)}と思われる。その結果、本焼不良品を添加した時は焼成温度に関係なく熱膨張係数が同程度になったと思われる。

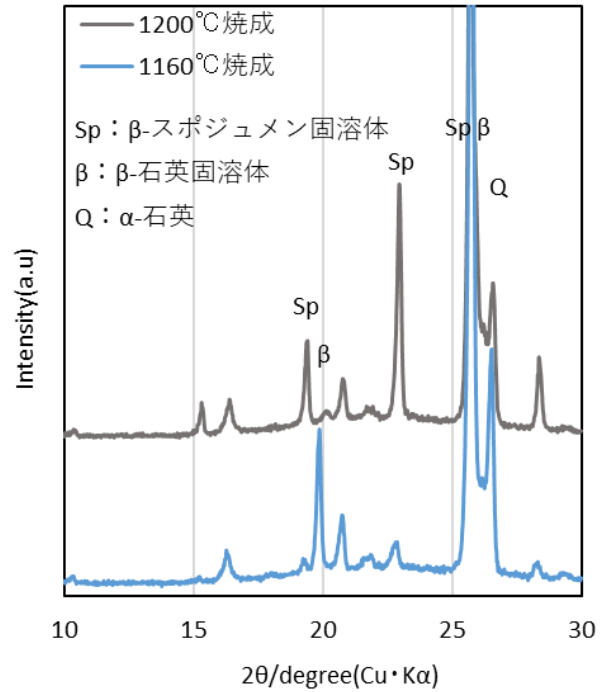


図5 細目土のみを焼成した時の XRD 測定結果

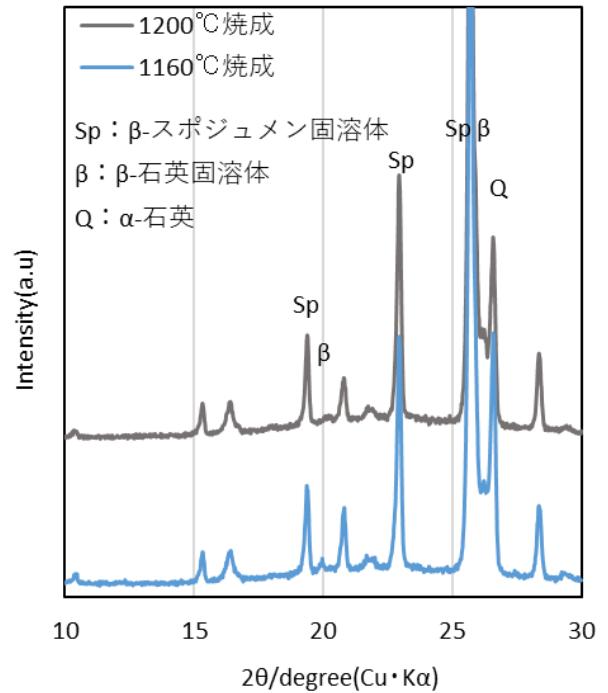


図6 細目土に細目土製の本焼不良品を添加した時の XRD 測定結果

4. 結論

細目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% 添加した泥しょうを調製し、鑄込み成形により作製した試験体を耐熱陶器の焼成温度域である 1,160-1,200 °C で焼成した時の評価を行った。その結果、以下の知見が得られた。

焼成収縮率、吸水率および 3 点曲げ強度は素焼、本焼、いずれの不良品を添加してもほとんど変化がないか、あってもわずかであった。

色差は素焼不良品より本焼不良品添加の方が大きく、また、焼成温度が高くなるとともに大きくなった。

熱膨張係数は素焼不良品を添加した時は増加とともに僅かに熱膨張係数が大きくなり、本焼不良品を添加した時は添加量、焼成温度関係なく熱膨張係数が同程度になった。

耐熱陶器の熱衝撃性能を評価する際の目安として熱膨張係数は 2.5×10^{-6} (/ °C) 以下であることから、素焼、本焼ともに不良品の添加量は、概ね

3% 以下が適切と考えられる。

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) 林茂雄ほか：“耐熱陶器リサイクル技術の開発”。三重県工業研究所研究報告, 44, p139-147 (2020)
- 3) 岡本康男ほか：“ペタライト-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)
- 4) 岡本康男：“シード法によるコーディエライトの低温合成”。三重県工業研究所研究報告, 39, p65-70 (2015)
- 5) 新島聖治：“21.ペタライト含有量を低減させた耐熱陶器素地の開発”。三重県工業研究所研究報告, 41, p114-119 (2017)

(本研究は、産業廃棄物税を財源としています。)