

2) 低温焼成リサイクル磁器の開発

堤 靖幸・寺崎 信

陶磁器産業の低迷のため天草陶石の採掘状況は厳しく原料の安定供給のために未利用の低火度陶石の活用が求められている。低温焼成リサイクル磁器の原料として低火度陶石を利用し鑄込用、細工用陶土それぞれの配合試験を行い、その特性を検討した。

1. はじめに

昨今、地球温暖化やごみ問題など環境問題への関心は高まっており、当産地でも環境対策は課題となっている。当センターではこれまでに低温焼成磁器やリサイクル陶土を開発した。低温焼成磁器については現行の焼成作業温度の変更にとまらず、製造プロセスの変更が必要だが、行政的な助成制度が整っていないことなどから実用化がすすんでいない。またリサイクルについてはリサイクル製品認定制度などが有り、販売も上向きだが、さらに競争力を高めるため、付加価値の向上が求められている。この2つの技術を応用することでより一層の環境負荷軽減を行い、商品価値の向上を目指す。

2. 実験方法

2.1 原料

実験に用いた窯業原料及び窯業廃棄物を表1に示

す。天草撰上陶土、天草撰中陶土は市販されているスタンパー製土品である。A40(低温焼成素地)は1200 焼成の磁器用陶土で、ボールミルにより製土されている。U(上田酸処理陶石 H10)は、低火度陶石を酸処理した小粒石である。共立低火度スタンパー陶土(H16)は、低火度陶石をスタンパーで製土した陶土で、共立低火度 50+木山酸処理 50 スタンパー陶土(H16)は、酸処理陶石を 50%調合して含有酸化鉄成分を減らした陶土である。KY(共立低火度スタンパー陶土 H18)、KI(木山低火度スタンパー陶土 H18)及びKIH(木山酸処理スタンパー陶土 H18)は、新しく入荷したロットで、スタンパーにより製土した陶土である。

このほかに、素地の調合試験のため、益田長石、蛙目粘土、カオリンなどを使用している。これらの原料の化学組成は、蛍光X線分析法により、定量している。

表1 原料の化学組成(%)

	L.O.I.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	耐火度
ハマセルベン	-	71.97	23.86	0.7	0.1	0.18	0.15	0.4	2.24	99.60	
珪	2.1	89.51	5.77	0.36	0.02	0	0.16	0.45	1.23	99.60	
天草撰上陶土	4.87	74.04	17.01	0.37	0.04	0.09	0.16	0.59	2.90	100.07	SK28-
天草撰中陶土(K社)	3.54	75.92	16.13	0.71	0.02	0.02	0.14	0.17	3.18	99.83	SK27+
A40低温焼成素地	5.20	67.77	20.71	0.37	0.08	0.05	0.09	1.38	4.25	99.90	
U上田酸処理陶石(H10)	2.97	78.09	14.58	0.36	0.02	0.02	0.06	0.75	3.08	99.93	SK20-
共立低火度スタンパー陶土(H16)	2.72	75.11	15.76	0.84	0.02	0.07	0.08	1.29	3.83	99.72	SK17-
共立低火度50+木山酸処理50スタンパー陶土(H16)	2.67	74.50	16.38	0.70	0.02	0.06	0.07	1.71	3.87	99.98	
KY共立低火度スタンパー陶土(H18)	2.82	70.56	18.24	1.12	0.02	0.07	0.10	1.81	4.98	99.72	SK15-
KI木山低火度スタンパー陶土(H18)	2.74	72.58	17.17	1.08	0.02	0.12	0.06	1.97	3.91	99.65	SK15
KIH木山酸処理スタンパー陶土(H18)	2.81	72.04	18.28	0.49	0.01	0.03	0.10	2.00	4.10	99.86	SK15

表2 鑄込用陶土の調合割合と再生原料利用率

(重量%)	No.1	No.5	No.6	No.9	No.10	No.13	No.14	No.18	No.19	No.20	No.21	No.24	No.26	No.27	A40
ハマセルベン	11	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	20	
珪(ケイ)	16		5												
上田酸処理(H10)	15	26	27	30	22	33	22	20	20	18	16	15	14	11	35
益田長石	28	28	25	20	25	22	25	25	25	27	30	33	33	33	30
珪石	2	3	2	5	3	3	3	3	3	3	3	5	5	3	5
NZカオリン	9	9	8	5	5						5	5	5	5	10
SPカオリン	9	9	8	5	5	5	13	5	5	10	10	5	5	5	10
本山蛙目粘土	10	10	10	20	25	22	22	30	29	26	20	22	22	22	10
亜鉛華								2	3	1	1		1	1	
再生原料利用率	27	15	20	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	20	0
基準配合率	26.9	15	20	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	-

表3 細工用陶土の調合割合(%)

No.	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
天草撰上陶土					30	30	30
天草撰中陶土(K社)	30	30					
U上田酸処理陶石(H10)						30	
共立低火度スタンパー陶土(H16)			100				35
共立低火度50				100			
+木山酸処理50スタンパー陶土(H16)							
KY共立低火度スタンパー陶土(H18)		35					
KI木山低火度スタンパー陶土(H18)	35				35	35	
KIH木山酸処理スタンパー陶土(H18)	30	30			30		30
SPカオリン	5	5			5	5	5

表4 細工用陶土の調合割合(%)

No.	L9	L10	L11	L12	L13
天草撰上陶土	30	30	30	30	30
KI木山低火度スタンパー陶土(H18)	35	35	35	35	35
KIH木山酸処理スタンパー陶土(H18)	30	30	30	30	30
アルミナ	5				
か焼カオリン		5			
朝鮮カオリン			5		
強化セルベン				5	
ハマセルベン					5

2.2 鑄込用陶土の調製

リサイクル原料として陶磁器製造工程からの排出物のうち有色不純物の混入が少ない窯道具のハマおよび陶土製造工程からの残渣である珪(ケイ)を用いた。エコマークの再生材料の原料分類ではハマは使用済み陶磁器に区分され、珪は鉱業・採石廃棄物類に区分される。エコマーク取得に必要な基準配合率(質量%)は再生原料が単独種の場合はハマでは15%、珪では35%である。ハマA%と珪B%を複合するときは $(A \times 15 + B \times 35) / (A + B)$ が基準配合率となりA+Bの合計配合率がこれ以上であることが必要となる。この基準配合率をクリアすることを前提に500gスケールで試験調合を行った。原料は前述のハマ、珪以外には珪石、上田酸処理陶石(H10)、益田長石、ニュージーランドカオリン、SPカオリン、本山蛙目粘土および亜鉛華を用いた。表2に配合割合と再生原料利用率を示す。ハマはジョークラッシャー、ロールクラッシャーで2~3mm程度に粗粉碎した。粘土・カオリン以外の原料はそれぞれボールミルで平均粒径で数μm程

度に粉碎し乾燥させたものを使用した。泥漿調整は含水率27%、珪酸ソーダ0.2%で行い、ポットミルで混合した。この泥漿を20×7×125mmの棒状に鑄込み成形しガス炉により1200で還元焼成して得られた焼成体の諸物性を評価した。

2.3 細工用陶土の調製

調合実験には細工用陶土としての成形性を引き出すため、各々の原料はスタンパーにより製土した陶土を利用した。良質の天草陶石を採掘する際に隣伴して採掘される低火度陶石は、未利用のまま残されるので砕石くずと考えられ、リサイクル製品認定の際の廃棄物に相当する。陶磁器製食器のエコマークでは、砕石くずの調合割合を35%以上としているため、表3、表4に示すようにL1~L13までの調合例は、この条件が満たされるようにした。低火度陶石の酸処理品は、加工原料であるため、エコマーク認定基準で指定されている廃棄物ではないが、磁器の白色度が向上すること、低火度陶石の利用につながる理由により一定量の調合をした。市販され

ている陶土も成形性や白色度を得るため、一定量調合した。製品化の場合には、スタンパー粉碎時に所定の割合で原料陶石を調合すれば、同様な性状の陶土が得られるものと考えられる。

また、成形性状、焼成性状を改善する目的で、あらかじめ懸濁液にしたカオリンなどを5%調合し、攪拌機により混合した。

3. 結果と考察

3.1 天草陶石の調査

有田焼を始めとする天草陶石を原料とした陶磁器製品の生産高は、この15年間で漸減し半以下になっており、天草陶石の生産高も大きく減少している。このため天草陶石の採石業社は、10社あったものが、現在は3社になっている。

現在、天草陶石の採掘は、図1に示すように露天掘りで行われている。鉱脈は地中に延びているため、表土の排出が大きな作業となっている。また、鉱脈は良質陶石と低火度陶石が随伴するため、採掘や選鉱も大きな負担となっている。

陶石の採掘を継続するためには、採掘コストを下げる必要があり、未利用であった低火度陶石を利用してゆくことが有効な手段である。今回、現在稼働している鉱山より低火度陶石を入手し、試験素地の原料とすることにした。表1に示す原料は、これらの陶石をスタンパー粉碎して製土したもので、酸化鉄が多だけでなく、酸化ナトリウムや酸化カリウムも多く、耐火度の低い原料となっている。

また、細工用陶土にするため、スタンパーによる

製土を行っている。これらの陶土の粒度分布を図2に示す。ボールミルで製土されたA40に比べ、スタンパーで製土されたこれらの陶土はブロードな粒度分布となり、細工用としての成形性が、期待できる。低火度陶石のスタンパー粉碎においても、従来の良



図1 天草陶石の採掘現場(五層脈)。鉱脈は右下方向へ傾斜している。

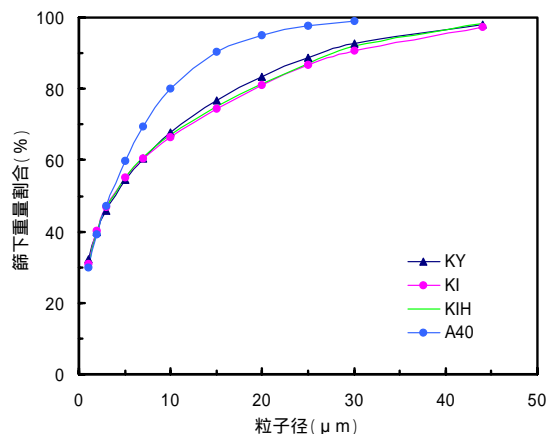


図2 原料陶土の粒度分布曲線

表5 鋳込用陶土焼成品の諸物性

	No.1	No.5	No.6	No.9	No.10	No.13	No.14	No.18	No.19	No.20	No.21	No.24	No.26	No.27	A40
曲げ強度(MPa)	86.6	84.4	86.6	77.9	78.2	77.8	77.8	79.3	67.2	76.3	77.6	79.4	77.5	79.7	76.7
吸水率(%)	0.17	0.11	0.10	0.12	0.09	0.21	0.10	0.12	0.13	0.09	0.07	0.07	0.08	0.09	0.09
高比重	2.39	2.43	2.40	2.39	2.40	2.35	2.39	2.41	2.39	2.43	2.44	2.46	2.47	2.47	2.43
白色度(LAB)	85.08	84.55	85.21	83.27	82.40	83.13	82.65	82.14	82.73	81.55	81.77	79.22	79.75	78.97	82.70
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	7.94	7.26	7.53	7.02	6.69	7.27	6.88	6.73	6.47	6.72	6.35	6.63	6.54	6.14	7.79
焼き下がり (mm/10cm)	5.8	5.8	5.8	4.5	4.1	5.1	5.0	6.1	7.2	6.1	8.1	5.6	6.6	7.4	5.8
鉱物組成	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト	石英 ムライト

質陶石と同じような粒度分布にできることが分かった。

3.2 鑄込用テストピース焼成体の物性

鑄込用陶土で作成したテストピース焼成体の物性試験を行った。3点曲げ強度、吸水率、嵩比重、白色度、熱膨張係数、X線回折による鉱物組成および10cmスパンでの焼き下がりを測定した。表5に諸物性を記す。比較として以前に当センターで開発した低温焼成磁器A40の物性を併記した。No. 5～8はほとんどの物性がA40のそれを上回ったが成形性が悪く改善が必要であった。No. 17以降の試料では成形性は向上したが白色度、熱膨張係数が低下した。

3.3 細工用テストピース焼成体の物性

焼成性状を評価するため、細工用陶土ではあるが、鑄込み成形によりテストピースを作成し、ガス炉により1200の還元炎焼成を行い、焼成体を得た。表6～表8に示す焼成性状を求める物性試験を行った。

撰中陶土、撰上陶土は吸水率があるが、1300用の素地であるため、1200焼成では焼き締まっていないためである。撰中陶土を30%使用したL1、L2素地の白色度は低く、撰下陶土並みである。低火度陶石だけを利用したL3、L4素地は、焼き下がりが大きく、十分な耐火性がない。しかし、撰上陶土及び上田酸処理陶土を使用したL6素地は、焼き下がりも改善し、白色度も市販の撰中陶土に近い結果を示している。

5%のSPカオリンの代わりに、アルミナを利用したL9素地、強化セルベンを利用したL12は、アルミナの影響のためか、焼成体には部分的な赤みが見られた。また、セルベンを利用したものでは、焼き下がりが低下する傾向が見られた。セルベンにはすでにガラスマトリックスが存在するため熔化しやすいと思われる。か焼カオリンの調合物では焼き下がりが

表6 試験素地の焼成性状

No.	撰中	A40	KI	L1	L2
焼下がり(mm)	3.0	5.2	16.0	7.2	8.2
収縮率(%)	-	-	-	12.5	13.5
吸水率(%)	5.52	0.02	0.02	0.02	0.02
嵩密度(g/cm ³)	2.17	2.43	2.39	2.4	2.4
白色度W(Lab)	74.4	83.6	58.3	76.2	74.1

表7 試験素地の焼成性状

No.	撰上	L3	L4	L5	L6	L7
焼下がり(mm)	3.8	9.6	10.8	7.5	6.0	7.1
収縮率(%)	10.5	11.2	11.0	11.3	11.3	11.5
吸水率(%)	1.11	0.06	0.02	0.02	0.05	0.04
嵩密度(g/cm ³)	2.28	2.37	2.38	2.42	2.37	2.39
白色度W(Lab)	86.4	75.1	79.1	80.3	81.9	81.8

表8 試験素地の焼成性状

No.	L9	L10	L11	L12	L13
焼下がり(mm)	8.6	6.9	7.6	8.2	8.5
収縮率(%)	11.2	11.2	11.3	10.7	10.7
吸水率(%)	0.02	0.05	0.03	0.02	0.03
嵩密度(g/cm ³)	2.46	2.4	2.41	2.43	2.41
白色度W(Lab)	81.1	81.2	79.2	80.1	79.3
外観	やや赤味		赤味	赤味	

と白色度に向上が認められる。

4. まとめ

天草陶石の採掘は、生産量の減少のため、もはや連続的な操業は難しく、断続的になっており、原料の安定供給に支障をきたしている。未利用の低火度陶石にも利用を広げ、採掘状況を改善しなければならない。

鑄込用陶土については満足する物性が得られていないため今後も小規模ロットでの調査試験が必要である。

細工用陶土は、撰中陶土グレードのものなら可能性があり、今後は成形性など生性状の評価と低温焼成でも適合する釉薬の開発を目指したい。

参考文献

- 1) 寺崎 信、佐賀県窯業技術センター 平成13年度業務報告書、44-48 (2002)
- 2) 堤 靖幸、佐賀県窯業技術センター 平成14年度業務報告書、93-97 (2003)