

PDP 廃ガラスを窯業原料とした新規配合土の開発

濱口裕昭*¹、棚橋伸仁*¹、松下福三*²

Development of Glass-Ceramics Composite Utilizing by Waste Plasma Display Panel Glass

Hiroaki HAMAGUCHI*¹, Shinji TANAHASHI*¹ and Fukuzo MATSUSHITA*²

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC*^{1 2}

今後、廃棄量が増えるプラズマディスプレイパネル (PDP) ガラスのリサイクル用途の開発として、PDP 廃ガラスを用いた新規配合土を開発した。開発した配合土は全てリサイクル原料から成り、900℃で焼成可能である。素地は PDP 廃ガラスの配合量が多いほど強度が増し、粒径が細かいほどガラスと粘土分との反応が促進され高強度化した。PDP 廃ガラスを 80 %、廃粘土を 20 %の割合で調合しプレス成形後、900℃で焼成した試作タイルでは吸水率 0 %、曲げ強度は 42.3 N/mm²であった。試作タイルは耐凍害性も良好であり、窯業系建材の配合土として十分な性能であった。

1. はじめに

2009 年 4 月から薄型テレビ (プラズマテレビ・液晶テレビ) が家電リサイクル法で追加指定されリサイクルが始まっている。薄型テレビの現在の廃棄量は少ないが急速な普及に合わせて廃棄処理量が急増すると予想される¹⁾。図 1 に薄型テレビの廃棄予測を示す。

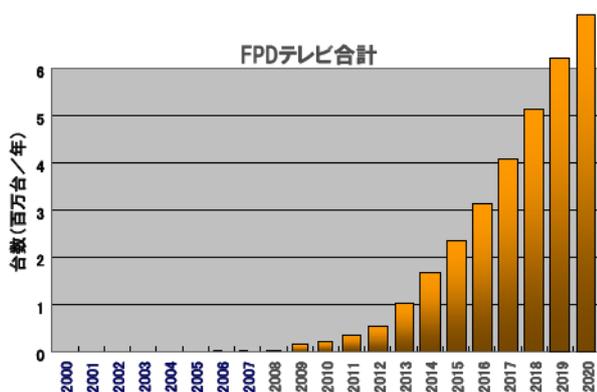


図 1 薄型テレビの廃棄予測

プラズマテレビにおけるガラスの占める重量割合は約 3 割と高く、リサイクル率を高めるには、廃ガラスの用途開発が重要である。PDP 廃ガラスはパネルガラス部分の構造が微細かつ複雑なためガラスのみを完全に分離することが困難である。そのため、もう一度パネルガラスにリサイクルするのは難しく、リサイクル用途の開発が望まれている。また、プラズマテレビの製造過程にお

いても不良や端材として PDP 廃ガラスは発生している。常滑市には PDP パネルガラスの再処理工場があり、将来プラズマディスプレイのリサイクル処理量も増加する。そこで発生する廃ガラスが常滑周辺に集積している窯業系建材・陶磁器製造業者で有効に利用されれば、輸送コストの削減や輸送時 CO₂ の発生抑制など多くのメリットがある。

本研究では PDP 廃ガラスの特性を生かした配合土の開発を行った。1200℃前後で焼成されている従来の配合土より低温での焼成を可能とするため、ガラス成分の割合を多く調合し、環境調和型の配合土とするため粘土成分等もリサイクル原料を用いた。PDP 廃ガラスの調合割合や粉砕粒度が素地強度に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料

PDP 廃ガラスは常滑市にある PDP ガラスの再処理工場から提供されたものを用いた。プラズマテレビの製造工程で発生する端材や不良品などの PDP ガラス表面を研磨し、電極等の希金属を除去した後のガラスを原料とした。PDP ガラスはメーカーにより組成が異なる可能性があるが、この再処理工場に集まる PDP ガラスは 1 社からのみである。PDP 廃ガラスの組成を蛍光 X 線 (RIGAKU 3270) により分析し、高温加熱顕微鏡でガラスの熔融状態の観察を行った。

PDP 廃ガラスの粉砕はロールクラッシャーにて行っ

*1 常滑窯業技術センター 開発技術室 (現材料開発室) *2 常滑窯業技術センター 開発技術室 (現常滑窯業技術センター長)

た。その後、必要に応じてボールミルで粉碎しガラスの粒度を調節し、粒度の異なる PDP 廃ガラスを用意した。PDP 廃ガラスの粒度分析は篩い分け、またはレーザー回折式粒度分析装置 (HORIBA LA-500) を用いて行った。

配合土に使用する粘土成分として、コーディエライト製品を製造する際に未焼成のまま廃棄されている粘土 (廃棄粘土) を使用した。廃棄粘土の主成分はカオリン、タルク、 α -アルミナ、水酸化アルミニウムであり、バインダーとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース、潤滑剤としてオレイン酸、リノール酸等を含んでいる。

2.2 調合・成形・焼成

2.2.1 テストピースの作製

原料粉末を乳鉢で混合した後、水分を外割りで 5%~10% 加え、15 mm×115 mm の金型を用いて一軸加圧にて成形圧 50MPa でプレスした。110 度で乾燥後、電気炉で最高温度 900℃、1 時間保持し炉内で自然冷却した。

2.2.2 試作品の作製

試作タイルの作成をテストピースで良好な結果だった原料配合で行った。原料粉末を粉碎・造粒装置 (不二パウダル SPARTAN-RYUZER RMO-2H) で混合、造粒し、75mm×75mm の金型を用いてインバータプレス (東洋油圧機械 ESE-707-30) にて成形圧 40 MPa で成形した。乾燥後、テストピースと同様な条件で焼成した。

2.3 評価

作製したテストピース、試作品について吸水率 (煮沸法)、焼成収縮、曲げ強度を測定した。曲げ強度は 3 点曲げ試験にてスパン 50 mm で測定した。X 線回折 (RIGAKU RINT2400V) により焼成の前後での構造の変化を調べ、マイクロスコブ、走査電子顕微鏡 (SEM) にて表面状態を観察した。また試作タイルの凍害試験を気中凍結気中融解法にて行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 原料

PDP 廃ガラスの蛍光 X 線 FP 法による分析結果を表 1 に示す。陶磁器の原料とした場合に着色の原因となる元素はほとんど観察されなかった。

PDP 廃ガラスの高温加熱顕微鏡観察像を図 2 に示す。900℃付近で

ガラスの角が丸くなり溶融が始まり、1000℃ではガラスが完全に溶融していることが分かる。この結果からテ

トピースの焼成温度を 900℃とした。

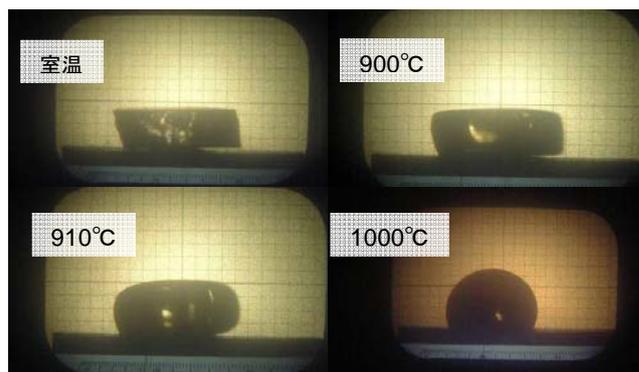


図 2 PDP 廃ガラスの高温加熱顕微鏡像

ロールクラッシャーで粉碎した PDP 廃ガラスを 1mm の篩に通し粗い粉を除いた。篩い分けにて粒度分析した結果を図 3 に示す。125 μ m~250 μ m を中心粒径とした粉末になっていることが分かる。

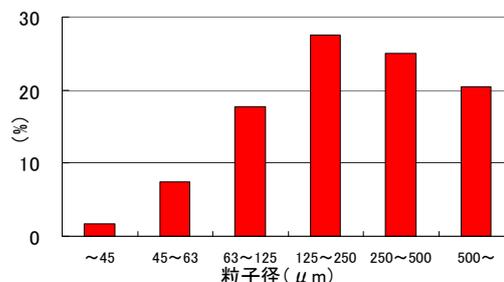


図 3 粉碎後の PDP 廃ガラス粒度分布

廃粘土の X 線回折パターン及び、900℃にて焼成した廃粘土の X 線回折パターンを図 4 に示す。廃粘土中のカオリンが非晶質のメタカオリンへと変化したことを示すハローが観察された。タルクの一部がエンスタタイトに変化している。焼成後のコランダムピークが大きくなりギブサイトのピークが消失していることからギブサイトが脱水しコランダムとなったことが分かる。

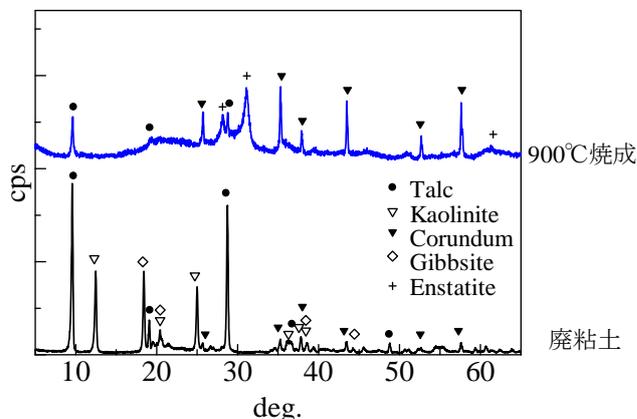


図 4 廃粘土及びその焼成物の X 線回折パターン

3.2 テストピース

作製したテストピースの調合、吸水率を**表2**に示す。粘土成分が少ないと成形が困難になることからガラスの割合80%を上限とした。ガラスの含有量が増えるに従い吸水率は低下し、同じガラス含有率でも0.5mmの篩で篩い荒い粉の割合をより減らしたガラスを使用した場合の方が吸水率が低下した。

表2 テストピースの調合及び吸水率

| PDP ガラス粒度 | 調合 | | 吸水率 |
|-----------|-----|-----|------|
| | ガラス | 廃粘土 | |
| 1.0 mm 以下 | 50 | 50 | 32.5 |
| 1.0 mm 以下 | 60 | 40 | 15.2 |
| 1.0 mm 以下 | 70 | 30 | 12.6 |
| 1.0 mm 以下 | 80 | 20 | 8.7 |
| 0.5 mm 以下 | 60 | 40 | 14.2 |
| 0.5 mm 以下 | 70 | 30 | 10.5 |
| 0.5 mm 以下 | 80 | 20 | 6.6 |

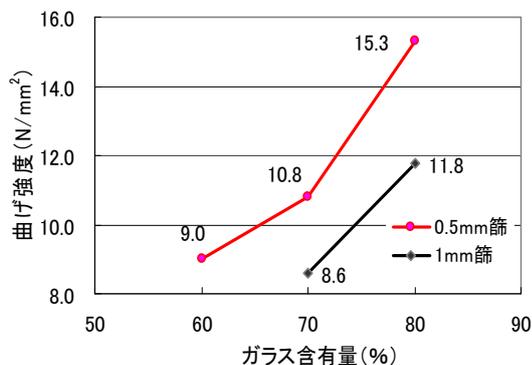


図5 テストピースの曲げ強度

3点曲げにより求めた曲げ強度を**図5**に示す。ガラスの含有量が増えるに従い強度の増加が認められた。また荒い粉の割合を減らしたガラスを使用したテストピースでより強度が増すことが確認された。

ロールクラッシャーで粉砕したPDP廃ガラスをボールミルにて粉砕し粒度の更に細かいガラス粉を作製した。ミル摺りしたガラスの粒度を**図6**に示す。このガラスと廃粘土の配合比率を8:2としてテストピースを作製した。ガラスの粒度がさらに細くなったことで粒子間の隙間が埋まりテストピースの吸水率は0%となり、曲げ強度は41.5 N/mm²と大きく上昇した。

ガラスの配合割合を80%としたテストピース及び、廃粘土を900℃で焼成したもののX線回折パターンを**図7**に示す。テストピースではタルクの回折線が消え、コランダム回折線が小さくなっている。このことよりPDP廃ガラスと廃粘土中のタルク、コランダムが反応していると考えられる。また、ミル摺りのガラスで作製したテストピースは0.5mm篩にかけたガラスで作製したテスト

ピースに比べコランダム回折線がより小さくなっている。これはガラスの粒径が細くなったことにより表面積が増え、PDP廃ガラスと廃粘土中のコランダムの反応がより促進された結果である。ミル摺りガラスを使ったテストピースの強度が0.5mmで篩ったガラスを使ったテストピースに比べて大きく増加したのは原料の粗粒が取り除かれ粒子間が埋まっただけでなく、この反応が促進されたためだと考えられる。

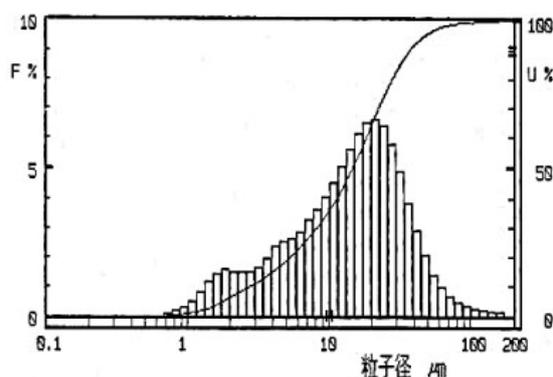


図6 ボールミル粉砕後のPDP廃ガラスの粒度

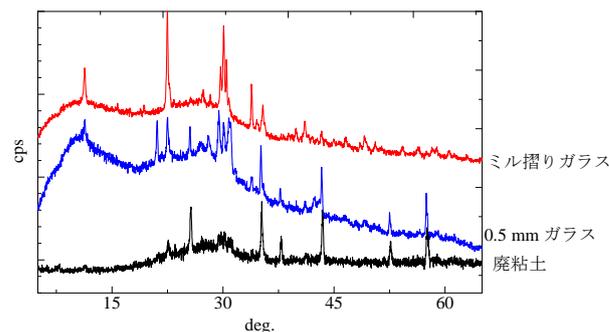


図7 テストピースのX線回折パターン

3.3 試作タイル

0.5mm篩で篩ったガラス(タイルA)またはミル摺りガラス(タイルB)を80%、廃粘土を20%の調合で試作タイルを作製した。試作タイルの外観及び、収縮率、吸水率、曲げ強度を**表3**に示す。テストピースに比べ試験体が大きくなったにも関わらず吸水率が低下し強度が増した。試作タイルでは原料を造粒したことやインバータープレスを用いて成形したことにより原料の充填が均一になり、加えられる圧力が均一になったためだと考えられる。

試作タイルのマイクロスコブ像を**図8**に、SEM像、EDXによるAlのマッピング像を**図9**に示す。マイクロスコブ像より試作タイルAはガラス由来の相と廃粘土由来の相とに分離し斑模様となっていることが分かる。一方、試作タイルBではガラスと廃粘土の境界は観察されず、均一な組織に成っていることが観察された。

マッピング像により得られたAlは主に廃粘土由来

のものである。タイルAではAlが偏在している様子が観察され、廃粘土が凝集しPDP廃ガラスと分離している様子が観察された。タイルBではAlはほぼ均一に分布しておりPDP廃ガラスとコランダムがほぼ均一に反応していることが窺える。これはX線回折の結果と良く一致した結果である。

試作タイルの耐凍害性を気中凍結気中融解法 300 サイクルにて評価した。試作タイルAは100サイクル終了時点で割れが発生した。これは吸水率が6.2%と高いためだと考えられる。試作タイルBでは300サイクル後も試験体の外観に変化は見られず、試験後に曲げ強度を測定した結果についても強度の低下は見られなかった。

4. 結び

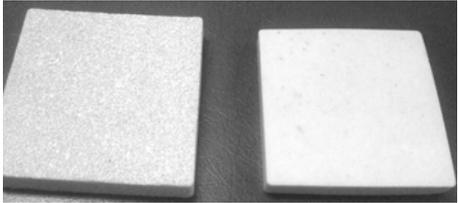
PDP 廃ガラスのリサイクル用途の開発として新規配合土を調合し、タイルの試作を行った。作成した配合土はリサイクル原料100%であり、900℃の低温で十分焼成可能であった。素地の強度はPDP廃ガラスの調合量が多いほど高く、またガラスの粒度が細かいほど強度が増した。X線回折パターンよりガラスと廃粘土中のタルク、アルミナが反応することが示唆され、その結果素地の強度が増大することがわかった。ガラスの粒度が細かくなり廃粘土との接触面積が増えることでこの反応はより促進される。

ボールミルで微粉碎したPDP廃ガラスを80%、廃粘土を20%で調合し、900℃で焼成した試作タイルは吸水率0%、曲げ強度42.3 N/mm²であり、耐凍害性も有していた。

文献

- 1) JEITA ディスプレイデバイスフォーラム 2008 資料

表3 試作タイルの外観及び物性値

| | タイルA | タイルB |
|------|--|------------------------|
| 外観 |  | |
| 収縮率 | 6.7 % | 14.3 % |
| 吸水率 | 6.2 % | 0 % |
| 曲げ強度 | 16.3 N/mm ² | 42.3 N/mm ² |

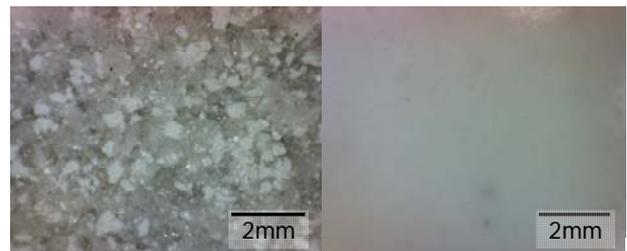


図8 マイクロスコープ像 左：タイルA 右：タイルB

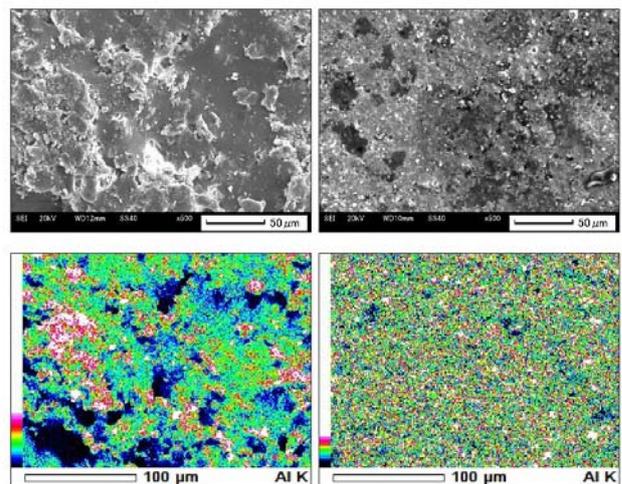


図9 SEM像(上)及びAlマッピング像(下)
左：タイルA 右：タイルB