

廃蛍光管ガラスのリサイクルによる装飾品の開発

稲野 浩行, 工藤 和彦, 橋本 祐二

Producing of decorative items by recycling of waste fluorescent light tubes

Hiroyuki INANO , Kazuhiko KUDO , Yuji HASHIMOTO

抄 録

廃蛍光管ガラスの用途拡大と高付加価値化等を目的としてパート・ド・ヴェール法により、ガラス工芸分野への応用について検討した。蛍光管内面が酸化スズなどで導電処理されているカレットを用いると独特のモザイク状の模様や干渉色が得られることを見だし、その模様に及ぼすガラス粒度や焼成温度等の作製条件について検討した。また、着色ガラスと二層化することによりその模様がさらに明瞭になり、その模様を生かして装飾タイルやカフスポタン等のアクセサリーを試作した。

1. はじめに

国内の蛍光管の生産量は年間約4億本¹⁾、重量にして約6万トンといわれ、そのほぼ同量が廃棄物として発生していると考えられる。現在は、使用済み蛍光管のごく一部が分別回収され、水銀を回収し²⁾、ガラス部分はグラスウール原料として利用されているが、大部分は廃棄物として埋め立て処理されている。

ガラスは、熔融することにより再生可能な素材であり、ガラス製造原料の一部として、カレット（くずガラス）を使用することは古くから行われてきた。最近では、カレットを建材や舗装用骨材の原料として利用する試みも行われている。今後は廃棄されるガラスの増大に伴い、ガラスの性質を活かした用途拡大がますます重要となっている。近年、当社においても、廃蛍光管のリサイクルを目的として、廃蛍光管ガラスによる結晶化ガラス開発³⁾や廃蛍光管から希土類金属の回収技術⁴⁾について検討している。

本研究は、廃蛍光管ガラスの用途拡大と高付加価値化等を目的とし、ガラス工芸分野へ応用するため、ガラスカレットを耐火石膏の型に詰め、電気炉内で加熱して熔融し、一体化させる「キャストイング」あるいは「パート・ド・ヴェール」と呼ばれる技法について検討した。その結果、蛍光管内面が酸化スズなどで導電処理されているカレットを用いると独特

のモザイク状の模様や干渉色が得られることを見だした。本報告では、その模様に及ぼすガラス粒度や焼成温度等の作製条件について検討し、その模様を生かして装飾タイルやカフスポタン等のアクセサリーを試作した。

2. 供試試料

蛍光管は、その点灯方式により2種類に大別できる。ひとつはグローランプを必要とする「グロースタート形」で、主に家庭などで使われている。もうひとつはグローランプを必要としない「ラピッドスタート形」で、長い直管型のものに多く、ビルや工場などで使われている。ラピッドスタート形のものは、主に管内側に酸化スズ等で導電処理が施されている。

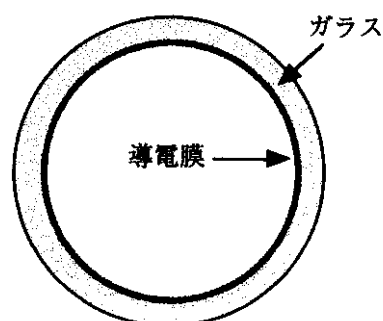


図1 ラピッドスタート形蛍光管の断面図

表1 カレットの粒度分布

粒度	割合 (%)
+4mm	86.0
2~4mm	11.2
1~2mm	2.4
-1mm	0.4

表2 カレットの組成蛍光X線によるオーダー分析値(酸化物換算値)

成分	割合 (wt%)
SiO ₂	70.6
Na ₂ O	16.8
K ₂ O	1.3
CaO	5.8
MgO	2.8
Al ₂ O ₃	1.8
その他	0.9

W直管タイプの廃蛍光管カレット(以下カレットと記す)を使用した。40W直管タイプの蛍光管の基礎性状は、長さ約120cm、外径3.2cm、ガラス部分の重量は240g、ガラスの厚みは平均0.8mmであり、このタイプの多くは、図1のように管の内側に導電膜がコーティングされている。図2に使用したカレットの写真と表1にその粒度分布を示した。処理工場から提供されたカレットをテスターで調べた結果、内側に導電性を持つ割合は98%であった。カレットを電気炉中1400℃で溶融、急冷して得たガラスについて、組成の分析と熱膨張の測定を行った。ガラスの組成はソーダ石灰ガラスであり、蛍光X線によるオーダー分析(酸化物換算値)の結果を表2に示した。また、熱膨張係数は $98 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ (20~400℃)であった。カレットは必要に応じポットミルで粉碎し、ふるい分けして使用した。

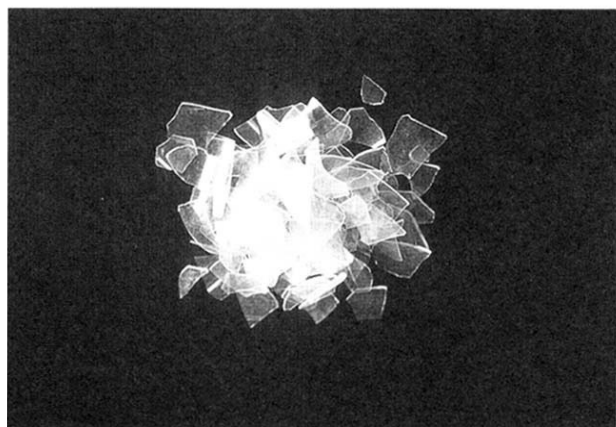


図2 使用した廃蛍光管カレットの写真

本研究には、処理工場で、両端金属部分を切断し、ガラス管を破碎してから水銀や蛍光体を水洗除去後に乾燥した40

3. 廃蛍光管カレットの焼成試験

3.1 焼成試験方法

焼成試験には、上方から加熱する方式の七宝用電気炉GT-P1(城田電気炉材(株)製)を使用した。また、カレットを焼成するための型は、耐火石膏(吉野石膏C-2型)を用いて作製した。

焼成により生成した模様については、光学顕微鏡等で観察するとともに、微小部分について走査型電子顕微鏡JSM-5800LV(日本電子製)による観察と、それに接続した高速エネルギー分散型X線マイクロアナライザーLink ISIS300-1A(Oxford Instrument製)を用いて成分分析を行った。

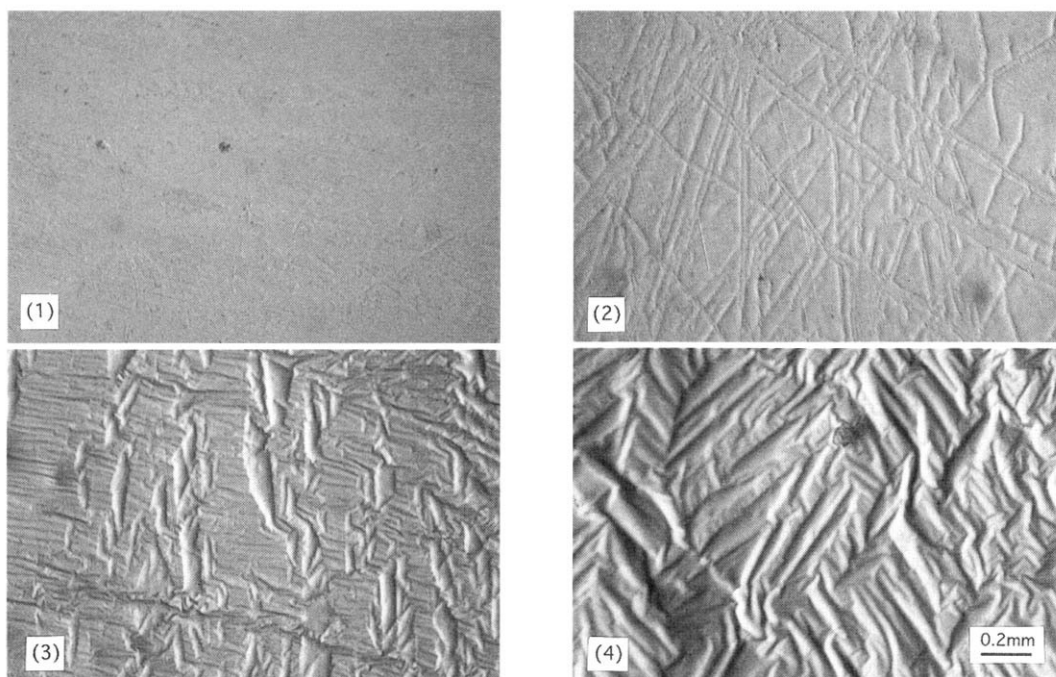


図3 カレット加熱試料の顕微鏡写真

(1) 加熱前 (2) 600℃加熱 (3) 700℃加熱 (4) 750℃加熱

3.2 廃蛍光管カレットの加熱試験

カレットの焼成による外観変化を観察するために、数枚のカレットの管内側を上向きにして耐火石膏製の板に乗せ、電気炉中で加熱試験を行った。最高温度をそれぞれ600℃、700℃、750℃として、その温度で1時間保持した後、試料の内部歪みを除去するために500℃で1時間保持してから徐冷した。

600℃で加熱すると曲面を持っていたカレットは平らになった。冷却後観察すると、内側だった部分には、光をよく反射する、ひび割れた膜状のものが見られ、干渉色が見られるものもあった。さらに、700℃、750℃と温度を上げると膜に細かいしわが発生し、光沢が失われマット状になった。図3に、加熱前および600、700、750℃で加熱したものの管内側の面を光学顕微鏡で観察した結果を示した。加熱した試料には、表面に凹凸が見られ、加熱温度を上げることで、凹凸が大きくなっている。

比較のため、数種類の家庭用グロースタート形蛍光管のカレットも同様に加熱したが、750℃まで加熱してもガラスの光沢を保ち、膜や干渉色は認められなかった。そのため、カレットを加熱したときに見られるひび割れた膜や干渉色は、ラピッドスタート形の蛍光管に特有のものと考えられる。

3.3 廃蛍光管カレットの型内での焼成試験

焼成温度とカレット粒度の影響を検討するため、カレットを1mm以下、1～2mm、2～4mmにふるい分けした試料10gを耐火石膏の型に充填し、電気炉で最高温度を600℃から900℃に設定して焼成した。いずれも最高温度で1時間保持した後、500℃で1時間保持してから徐冷した。

表3に焼成温度の影響の概要をとりまとめた。600℃では、カレットの形は変化せず、原形をとどめたままガラス同士が融着を始める。しかし、融着の強度は弱く、手で触れば剥離

する程度である。700℃では、カレットは完全に融着している。1mm以下のカレットのものは表面がなめらかであるが、1～2mm、2～4mmのものは粒が残り、表面が凹凸である。800℃では、どの粒度のカレットも完全に一体化し、表面は平らでなめらかになり、ガラスの表面には光沢のある部分と無い部分によるモザイク状の模様が見られ、ガラスの内部には光を反射する膜状の組織が見られた。850℃では、表面のモザイク状の模様と、ガラス内部の膜状の組織が一部溶けて消失した。さらに、900℃では、透明度が増し、モザイク状の模様と内部の反射膜はほとんど消失した。したがって、モザイク状の模様を生かすためには、焼成温度は850℃以下にする必要がある。図4にカレット粒度が2～4mmの試料について、600、700、800、850℃での焼成例を示した。この試料は、後述する手法により青いガラスと二層化しており、模様がより鮮明になっている。

カレット粒度の影響について800℃で焼成して比較した結果を表4に示した。粒度が小さくなると、細かい気泡を多く含み透明度が低く、表面に見られる模様も小さくて間隔もまばらであった。粒度が大きくなると、透明度が上がり、模様も大きく密になり、表面と内部の模様がいずれも明確であった。

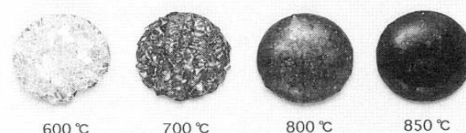


図4 600、700、800、850℃での焼成例
2～4mmのカレット使用
青いガラスと重ねたもの

表3 型の中での溶融試験結果
最高温度で1時間保持

最高温度 (℃)	焼成結果
600	形変化無く、弱く融着
700	完全に融着 表面は凹凸
800	溶融し、一体化する 表面、内部に模様発生
850	模様一部消失
900	表面内部の模様消失 透明度大

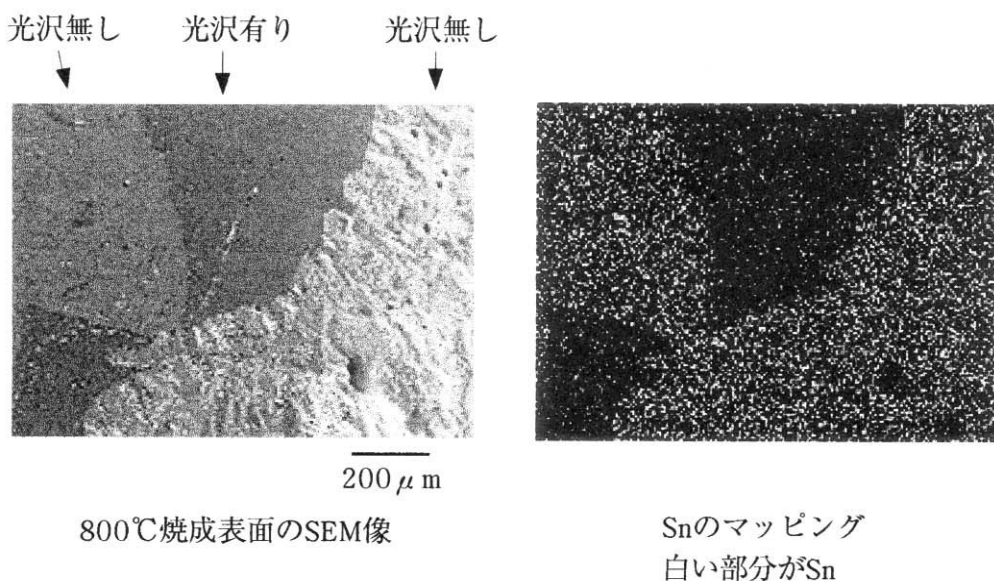
表4 カレット粒度と焼成結果

カレット粒度	小 ←→ 大
気泡の大きさ	小 ←→ 大
気泡の数	多 ←→ 少
透明度	小 ←→ 大
模様の大きさ	小 ←→ 大
模様の間隔	疎 ←→ 密

3.4 微小分析の結果と模様が発生機構

800℃で溶融したサンプルの表面に発生したモザイク状の模様について走査型電子顕微鏡により観察を行うとともに、X線マイクロアナライザー（XMA）により微小部の成分分析を行い、導電膜の成分であるSnについてマッピングを行った。その結果、図5に示したように、模様の形と、Snの分布は一致した。したがって、肉眼で見ても光沢の無い部分にはSnが存在し、光沢のある部分にはSnが存在せず、表面の模様は導電膜によるものと確認された。この結果は3.2の蛍光管カレットの加熱試験の結果とも一致する。

図6に、この模様の発生を模式的に表わした。焼成前、型に対して導電膜のついたカレットはランダムに充填され、焼成後に導電膜は一体化したガラスの表面および内部に部分的に存在する。また、廃蛍光管ガラスの加熱試験の結果より、導電膜は700℃以上で加熱すると微小な凹凸が発生し光沢が失われる。そのため、表面には光沢のあるガラス部分と、光沢が無い導電膜部分とが存在し、モザイク状の模様が生じるものと推定される。また、内部にある光を反射する膜状の組織についても、同様に導電膜の影響で発生したと考えられる。



800℃焼成表面のSEM像

Snのマッピング
白い部分がSn

図5 800℃溶融サンプル表面の走査型電子顕微鏡像と、XMAによるSnマッピング

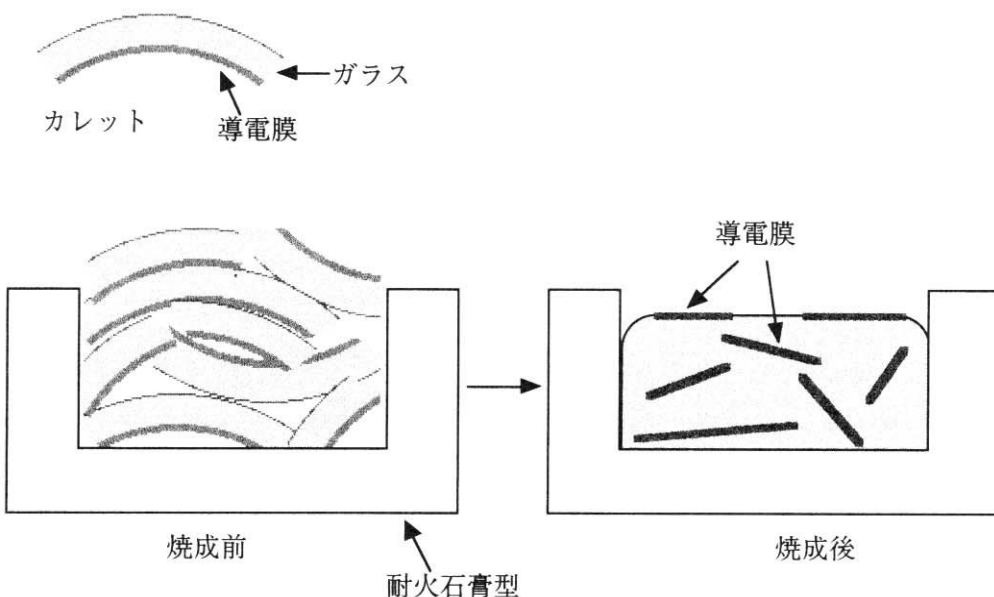


図6 焼成の概念図

4. 装飾品の試作試験

4.1 着色ガラスとの二層化試験

無色透明なガラスだけでは、モザイク模様が不鮮明であり、濃い色と重ねて模様を鮮明にするため、図7のように焼成段階での濃い着色ガラスとの二層化を試みた。

着色層は、次の2つの方法により作成した。

①着色カレットの作成

カレットに金属酸化物などを混合し、一度高温で熔融した後、急冷して着色ガラスカレットを作製。

②高温用エナメルとカレットの混合

1mm以下の粉末状カレットに市販の高温用エナメルを混合。

これら着色層になるカレットを下に敷き詰め、その上に無色カレットを載せて焼成することにより、模様の鮮明なキャストガラスを得ることができ、その着色により、色のパリエーションを持つことができた。

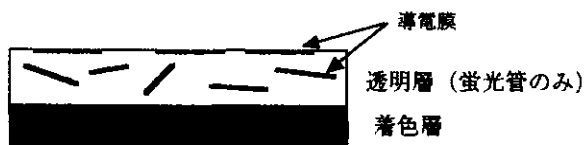


図7 2層化したものの断面図

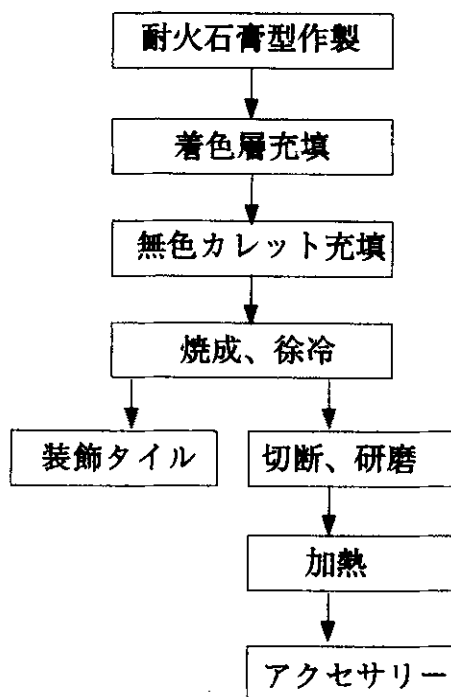


図8 試作工程のフローチャート

4.2 装飾タイル及びアクセサリーの試作工程

本研究における試作工程を図8に示した。

(1) 装飾タイル作製

原型はプラスチック板等により作製した。原型を耐火石膏で覆い、硬化後、耐火石膏型から原型をはずす。耐火石膏型を充分乾燥した後に、一層目の着色層を敷き、その上に無色のカレットを載せる。これを電気炉で加熱熔融する。15cm角、7mm厚のタイル作製の場合は、830℃で30分加熱が適当であった。その後、温度を下げ520℃で1時間保持してから徐冷する。冷却後、型から取り出し、装飾タイルが完成する。

(2) アクセサリーの作製

上記のように装飾タイルを作製した後、さらに次の工程が加わる。まず、装飾タイルをダイヤモンドカッター等で切断し、研磨して形を整える。それを電気炉中で700℃に加熱し、角を丸め、表面をなめらかにして徐冷する。冷却後、それを金具に接着し、アクセサリーとして完成させる。

4.3 装飾タイル及びアクセサリーの試作例

上記のような工程により、最大15cm角の装飾タイルを試作した。タイル表面はもとより、内部にも立体的に模様が見えるという、従来の磁器質タイルにない特徴を持つ。また、光を通すため、スタンドグラス用のガラスとしての利用も期待される。さらに、指輪、ペンダント、ループタイ、ネクタイピン、カフスポタンなどのアクセサリーの試作を行った。

それらの試作品の一部を図9に示した。



図9 装飾タイル、アクセサリーの試作品
下地はカレット

5. まとめ

廃蛍光管ガラスの用途拡大と高付加価値化等を目的としてパート・ド・ヴェール法により、装飾品の作製について検討した。その結果をまとめると、以下の様になる。

- (1) 廃蛍光管ガラスカレットを型に入れて焼成することにより表面および内部に独特の模様を持つガラスが得られた。
- (2) その模様は、ラピッドスタート型蛍光管のガラスの内側についている導電膜に起因するものであった。
- (3) カレットの粒度、焼成条件等により、模様に変化を与えることができる。
- (4) 模様を鮮明にするためには、濃い色と重ね合わせると効果的である。
- (5) 850℃以上で加熱すると模様が消失する。
- (6) 廃蛍光管カレットと着色ガラスとを二層化し、焼成によるガラスの模様を活かした、装飾タイルやアクセサリーなどを試作した。

試作品は、独特の模様を持つ特徴あるものであり、これらは廃蛍光管の用途拡大や高付加価値化はもとより、リサイクル活動の啓蒙、普及に役立つものと期待される。

6. 謝辞

本研究を実施するにあたり、廃蛍光管カレットを提供していただいた野村興産株式会社イトムカ事業所に対し、深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 平成7年機械統計年報 通商産業大臣官房調査統計部編
- 2) モノづくり解体新書 六の巻 日刊工業新聞社刊 (1994)
- 3) 工藤和彦, 稲野浩行, 橋本祐二:北海道立工業試験場報告 No.295 (1996)
- 4) 高橋徹, 富田恵一, 作田庸一, 高野明富:北海道立工業試験場報告 No.295 (1994)
- 5) 稲野浩行:日本セラミックス協会第9回秋季シンポジウム講演予稿集 (1996)
- 6) 由水常雄編:パート・ド・ヴェールの技法, 東京ガラス工芸研究所 (1992)