

—受託研究—

低温固化陶土の性能向上に関する研究（その2）

環境・機能材料科 阿部 久雄・木須 一正・増元 秀子

要約

陶土の一成分として生分解性樹脂（ポリ乳酸）のリサイクル原料を10～18mass%配合し、200℃以下の温度で固化し普通磁器素焼品の2～3倍の曲げ強さを持つ低温固化陶土を開発した。低温固化陶土の曲げ強さは粘土配合量の増加に伴い23MPaまで増加したが、粘土を30mass%以上加えても、曲げ強さの増加にはつながらなかった。また、酸処理陶土と白いカオリンを配合することにより白色度は最高で95%まで高くなった。この陶土は鑄込み、機械ロクロ及びローラーマシンによる成形が可能で、それぞれの成形法により置物、マグカップ、タンブラーを作製した。

キーワード 生分解性樹脂、陶土、低温固化、白色度、曲げ強さ

1. はじめに

博多人形は400年を超える歴史をもち、福岡市近郊の土を原料として作られるが、近年、その土を基に配合した陶土による製造も行われている。最近、博多人形の魅力を広げる試みとして、高さ130cmもの大形の人が製作され話題となったが、大形化に際して素地の収縮や強度の適正化が求められる。

一方、市販されている工芸用粘土のなかに、石英や粘土に加えて樹脂粉を配合することにより、低温もしくは室温で固化するものがある。こうした材料を人形土として用いると、エネルギーコストが低くできる上に完成品の強度を高めることが可能となる。

著者らは博多人形用の陶土の一成分として、生分解性樹脂の分解によって得られた樹脂粉（オリゴ乳酸）を配合し、鑄込み成形により作製した試料を200℃以下の温度で熱処理することで、素焼き品の2～3倍の機械的強度をもつ固化体を作製した^{1)・2)}。この陶土は陶人形の他、雑貨などの素材として様々な用途が期待される。この陶土については、機械的強度と含まれる粘土量との間に相関が認められたが、

用途によっては、さらなる強度増加が求められる。また、生産性を高めるためには、鑄込み成形のみならず機械ロクロやローラーマシンによる成形も必要となる。

したがって本研究では、低温固化陶土の強度、成形性など、今後の実用化に際して求められるいくつかの課題について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 原材料

低温固化陶土の作製に当たり原材料には、骨材粒子としてシリカ、可塑性原料として木節粘土、ニューージーランドカオリン、SPカオリンをそれぞれ用いた。また同様に、配合に用いる市販陶土として、天草脱鉄陶土(以下陶土K)を用いた。生分解性樹脂には、フルーツパックを分解して得られるポリ乳酸オリゴマー粉（ひびく一社提供。以下樹脂粉と記載）を用いた。

2.2 陶土の配合と成形及び熱処理

陶土の配合は、①石英－粘土－樹脂、②陶土－樹

脂、③陶土-粘土-樹脂の各成分系で行った。各原材料を計量し水分を50~70%とし、ポットミルで17h混合した後、吸引濾過により陶土ケーキを得た。ケーキ水分を測定後、分散剤を添加し鑄込み泥しようを調製した。これを石膏型に注ぎ、丸棒（曲げ強さ試験用）、角板（白色度、吸水率用）を成形した。その他、見本として龍の試料を成形した。

また、陶土-樹脂系配合1種類については、全量100kgのスケールで原料を配合し、トロンミルにて17h混合した後、フィルタープレスで脱水し陶土ケーキを作製した。さらにこの陶土ケーキを真空土練機で混練し直径80mmの円柱状に押し出し、機械ロクロ成形にてマグカップを、またローラーマシン成形によりタンブラー（長円筒形コップ）を製作した。

成形体は、室温で風乾した後、80℃で4時間、160~220℃で2時間熱処理し、以後の評価試験に用いた。

2.3 評価試験

前項により得られた試料について、測寸により収縮率を、水置換法により吸水率を求めた。また試料の曲げ強さをクロスヘッド速さ5mm/minで3点曲げにより、試料の白色度を分光測色計により求めた。さらに、実験に使用した樹脂粉とその配合陶土の加熱変化を示差熱・熱天秤装置により評価した。

3. 結果及び考察

3.1 低温固化陶土の強度向上

(1)陶土K-SPカオリン-樹脂系

表1に試料陶土の配合を示す。低温固化陶土の曲げ強さは、含まれる粘土量と相関があることが確認されており¹⁾、特に粘土の配合量が30~40mass%になると、熱処理後の曲げ強さが14~15MPaに達した。そこで、今回、粘土の配合量を45~50mass%に増やし、その効果を確認した。試料の配合を表1に、180℃で熱処理した後の諸性質を表2に示す。

表1 試料の配合

試料名	原料		
	陶土K mass%	SPカオリン mass%	樹脂 mass%
KSP-1	35	50	15
KSP-2	40	45	15
KSP-3	45	45	10

表2 配合陶土試料の熱処理後の諸性質

試料名	項目	曲げ強さ(最大値)	白色度	収縮率	吸水率
		MPa	%	%	%
KSP-1		15.4(18.4)	92.0	6.0	22.0
KSP-2		15.1(16.0)	92.9	4.8	16.2
KSP-3		14.8(15.9)	92.9	4.9	19.9

試料の曲げ強さは、粘土配合量が50mass%のときに15.4MPaを示し、粘土配合量の増加により曲げ強さも大きくなったが、既報¹⁾では、同じ原料を用い粘土配合量40mass%のとき、試料の曲げ強さは16.0MPaであったので、粘土分を増やしたことによる効果は大きいとは云えない。同じ原料を用いて配合した試料の曲げ強さを、既報の曲げ強さ値と併せて図1に示す。

図1をみると、試料の曲げ強さは粘土量の増加に伴って16MPa付近までは増加するが、さらに粘土分を増やしても曲げ強さは増加しなかったことが分かる。本来、180℃程度の熱処理による陶土試料の強度は2~3MPa程度であり、試料の強度が配合した樹脂によってもたらされている事実を考えると、曲げ強さへの粘土分の寄与は30~40mass%が限界と考えるのが妥当である。また、陶土Kにも約4割の粘土分（カオリンとセリサイト）が含まれており、骨材粒子が相対的に減少した影響もあるかも知れない。なお、陶土K-SPカオリン-樹脂系の試料は、特に陶土Kの白色度が高いため、高い白色度を維持しつつ強度を高めることを目指した実験である。次に白色度を求めずに強度増加を試みた実験について記す。

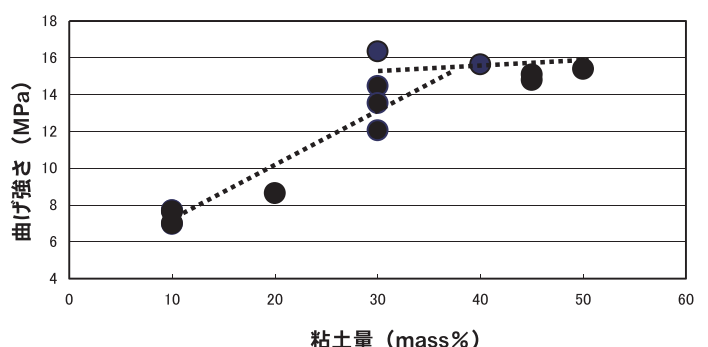


図1 粘土配合量と曲げ強さの関係 (陶土K-SP粘土-樹脂系)

表3 石英－木節粘土－樹脂系試料の配合

試料名	原料	石英	木節粘土	樹脂粉
		mass%	mass%	mass%
QKP-1		25	60	15
QKP-2		25	65	10
木節粘土配合※		56	33	11

表4 石英－木節粘土－樹脂系試料の諸物性

試料名	項目	曲げ強さ(最大値)	白色度	収縮率	吸水率
		MPa	%	%	%
QKP-1		12.34(14.9)	64.8	8.6	17.3
QKP-2		13.7(16.9)	64.5	8.5	15.5
木節粘土配合※		12.3	76.3		13.2

※ 既報¹⁾のデータを転載

(2)石英－木節粘土－樹脂系

有色成分の多い木節粘土を用い、白色度の高さを求めない配合として、石英－木節粘土－樹脂系の配合試験を行った。表3に配合表を、表4に試料の諸物性を示す。

この実験では、試料中の石英の割合を56mass%から25mass%へ大幅に減らし、木節粘土を33mass%から60、65mass%に増やした。また、試料の配合は、前記の陶土K－SPカオリン－樹脂系試料中の骨材成分が実質的には21～27mass%であることに対応させたものである。木節粘土の増量により白色度は約65%と大幅に低くなったが、曲げ強さは木節粘土65%のときに13.7MPa(最大値は16.9MPa)に増加した。しかしながら、陶土K－SPカオリン－樹脂系試料においても15.4MPaの曲げ強さを示していることから、白色度の低下を考えると、この配合系の利点はあまりないと云える。

3.2 真空土練後の陶土の曲げ強さ

前節において各試料は鋳込み成形により作製したが、量産には機械ロクロやローラーマシン成形が行われる。実際の生産における素材の性質を知るために、既報¹⁾のL2陶土(当地区流通陶土)を真空土練機により脱泡、混練を行い、その押出はい土から試料を切り出して曲げ強さ試料を作製し、160～220℃で2h熱処理した固化体を曲げ強さ試験に供した。また、はい土に対してローラーマシン成形を行うと、さらに強いせん断と圧密が加わることから、

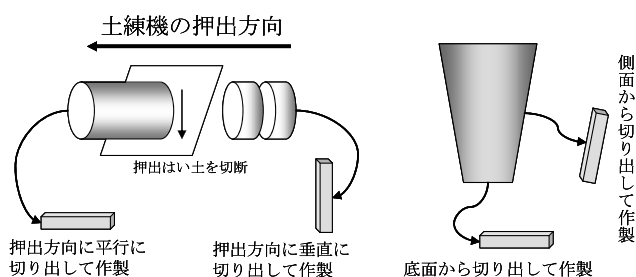


図2 押出はい土及び固化体からの曲げ強さ試験体の作製方法

その影響を見るためにローラーマシン成形によりタンブラー形状に成形した試料の側面と底から、直方体(8mm^w×6mm^d×50mm^l)を切り出して曲げ強さ試料とした。図2に各試料の作製法を模式的に示す。

はい土の切り出し方向と曲げ強さの関係性を熱処理温度との関係において表5に示す。これによると、押出方向に対して平行に切り出した試料が、押出方向に垂直に切り出した試料よりも、いずれの熱処理温度においても高い曲げ強さ値を示していることが分かる。これは、はい土の押出方向に強い圧密がかかるために試料がよく充填された結果と説明できる。一方、押出方向に平行に切り出した試料は、中央部分と端の部分との間にラミネーション(年輪状履歴)が生じ、その影響が試料の組織にも残っていると考えられており、それによって曲げ強さが低下しているものと考えられる。なお、曲げ強さはいずれの試料でも180℃処理が最高値を示した。

一方、タンブラー成形品を熱処理して作製し、切り出して作製した試料の曲げ強さは、底部：17.8MPa、側面：23.6MPaであった。ローラーマシン成形では、底部のはい土はあまり動かず、型の側面は底部の土がせん断を加えられながら伸ばされ成形される。したがって、側面のはい土は底面よりも強い圧密を受け、かつ側面に平行に粘土粒子が配向しているものと考えられ、曲げ強さもそれに対応して強くなって

表5 種々の温度で熱処理したはい土の曲げ強さ(切り出し方向変化)

試料名	温度	160℃	180℃	200℃	220℃
		曲げ強さ(最大値) MPa			
押出方向に垂直		15.7(19.2)	19.8(21.5)	15.1(16.9)	14.6(17.5)
押出方向に平行		15.9(17.5)	22.6(24.8)	20.7(22.3)	18.1(21.3)

いるものと考えられる。なお一般に、直方体試料の曲げ強さは、鑄込み成形により作製した円柱試料よりも20%程度低い値を示すことから、ローラーマシン成形によって製品強度は高まる傾向にあると考えられる。

3.3 試験はい土の加熱変化

樹脂粉及び配合陶土の加熱変化を図3に示す。樹脂粉を加熱すると、わずかな付着水分の蒸発に伴う減量のあと、100~280℃の範囲に吸熱を伴う緩やかな減量があり、290~380℃の範囲では吸熱を伴う大きな減量が起こっている。これらの2段階の減量はいずれも樹脂の揮発に伴うものと考えられ、大きく2種類の分子量の分布があることが示唆される。一方、樹脂配合陶土を加熱すると、100℃以下の水分の蒸発に伴う減量のあと、290℃付近まで重量変化はほとんど起こらず、290℃以上で樹脂の揮発による減量が起こっている。陶土の加熱時に100℃~280℃の減量が起こらない原因は明らかではないが、

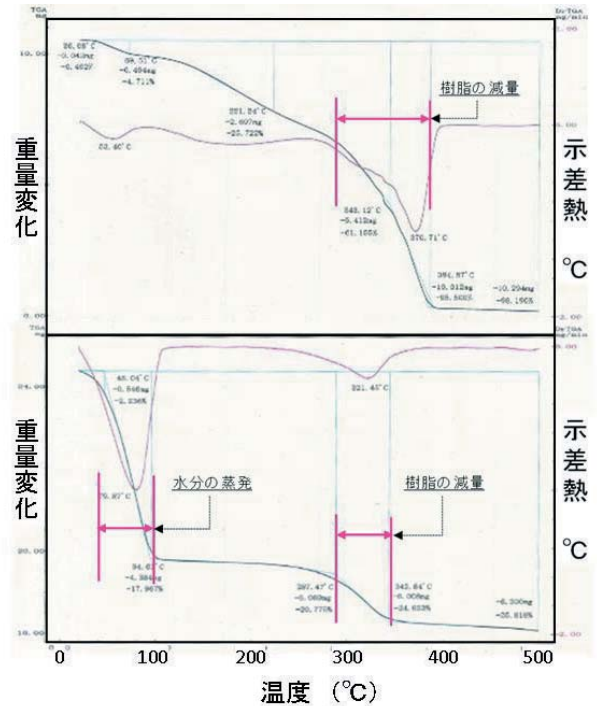


図3 樹脂粉及びその配合陶土の加熱変化 (上：樹脂粉、下：配合陶土)



図4 低温固化陶土による試作

上段：泥しょう鑄込みによる龍(左)、人形(キャラクター・右)

下段：機械ロクロ成形によるマグカップ(左)、ローラーマシン成形によるタンブラー(右)

陶土は原材料を湿式混合した後にフィルタプレスによって固液分離されるため、樹脂粉に含まれる低分子量成分（加水分解成分など）が除かれているのかも知れない。前節で示した陶土の熱処理温度と曲げ強さの関係では、180℃で処理した試料の強度が強かった。これはポリ乳酸の一般的な性質として、その融点が180～195℃であることに起因していると考えられ、180℃以上の温度でポリ乳酸の融解と陶土(無機成分)の構成粒子の接着が起こるものと考えられる。

3.4 成形実験

低温固化陶土の泥しょう鑄込み成形により作製した籠の置物、人形（キャラクター）を図4に示す。また、同陶土を機械ロクロ及びローラマシンにより、それぞれ成形したマグカップ及びタンブラーを図4に併せて示す。

4. まとめ

本研究では低温固化陶土の実際の製造において必要とされる、素材とプロセス上のいくつかの改善を試みた。本研究によって得られた知見をまとめると以下のとおりである。

- (1) 低温固化陶土（天草酸処理陶土-粘土-樹脂系）の曲げ強さは粘土配合量の増加に伴って、16MPaまで増加したが、粘土を30～40mass%

以上加えても、曲げ強さのさらなる増加にはつながらなかった。

- (2) 鑄込み成形に加えて、より生産性の高い機械ロクロ、ローラマシンによる成形を試み、いずれにも対応できることが明らかとなった。
- (3) はい土を真空土練機で混練し押し出したはい土は、押し出し方向に切り取ると強度が大きく、押し出し方向に垂直に切り取ると相対的に弱くなった。また、ローラマシンにより成形したタンブラーの底部は、側面部と比較して弱いことが分かった。
- (4) 生分解性樹脂粉及びその配合陶土の熱分析により、陶土の固化は、180℃以上で融解したポリ乳酸が陶土の構成粒子を接着するために起こるものと推察された。

付 記

本研究は環境テクノス(株)および合同会社ひびく一との共同研究の一部として行われたことを付記する。

参考文献

- 1) 平成25年度長崎県窯業技術センター研究報告No.60、pp.38-41 (2013) .
- 2) 特願2013-228865「成形用組成物」