

CNF を添加した低温焼成磁器坯土を用いた 鋳込み成形用スラリーの調製

橋本典嗣*, 松田英樹*, 新島聖治*, 谷口弘明*

Preparation of the Slurry for Slip Casting Using Low Temperature Firing Clay Containing CNF

Noritsugu HASHIMOTO, Hideki MATSUDA, Seiji NIIJIMA and Hiroaki TANIGUCHI

Slip casting is one of the most representative methods for molding ceramics. It is very important for slip casting to know slurry properties such as viscosity and flow characteristic. In this study, six kinds of dispersants as an additive for decreasing viscosity were investigated for the slurry using low temperature firing clay containing cellulose nanofiber (CNF), which improved the flexural strength in order to achieve calcination-less technology. As a result, the A-30SL-dispersant manufactured by TOAGOSEI was most effective for decreasing the slurry viscosity. In addition, the slurry with 0.49 % of A-30SL-dispersant addition and 35 % of water content successfully achieved slip casting. Yet, the flexural strength of drying body of the slurry was 3.5 MPa, and was lower than that of other molding methods.

Keywords: Slurry, Dispersant, Slip Casting, CNF, Calcination-less Technology, Viscosity

1. はじめに

陶磁器の代表的な成形方法の1つに鋳込み成形がある。鋳込み成形は量産に適した方法であり、製品の形の自由度が高い、肉厚の薄い大型のものを成形できるなどの特長がある。この鋳込み成形ではスラリー（泥漿）を石膏型に流し込むことで成形する。鋳込み成形には、一定時間経過後に余分な泥漿を排出し石膏型表面で固化した成形体を取り出す排泥鋳込み、および排泥せずにそのまま石膏型中で固化させる固形鋳込みがある¹⁾。いずれの方法においても粘度などのスラリー特性は非常に重要な因子となり、鋳込み成形に適したスラリーとなるよう分散剤など助剤の添加を行う。これまでに、陶磁器坯土において最適な分散剤やその添加量についての検討²⁾や TEMPO 酸化 CNF

を添加したスラリー特性についての検討^{3, 4)}がなされている。

筆者らは、これまでの研究において、低温焼成磁器坯土にセルロースナノファイバー（CNF）を0.4%添加することによって、乾燥体の三点曲げ強度が5MPa以上になることを明らかにした⁵⁾。強度が付与されることで、陶磁器製造における素焼き工程を省くこと（素焼きレス化）が可能となる。しかしながらこの際、試験片は練土を用いた押出成形によって作製していることから、鋳込み成形へのCNFの適用については明らかとなっていない。そこで本研究では、まず量産に適している鋳込み成形を対象として、CNFを添加したスラリーに用いる分散剤の種類や添加量、さらには水分量を調整することによって、鋳込み成形に最適なスラリー調製条件を探索した。さらに、実際に鋳込み成形を行うことで、成形時の問題点や成形体の

* 窯業研究室

強度についても検討した。

2. 実験方法

2. 1 鑄込み成形用スラリーの調製と評価

鑄込み成形用のスラリーの原料として、CNF を添加した低温焼成磁器坯土を用いた。それぞれの原料を所定の割合となるように秤量し、遊星型ボールミルによって 180 分間の混合を行った。この際、粉碎容器およびメディアとして ZrO_2 製のものを用い、スラリー中の水分量は 30 % とした。また、CNF は以前の研究で良好な結果が得られた BiNFi-s® CMC (スギノマシン製) を用い⁵⁾、その添加量を 0.4 % (固形分) とした。さらに分散剤として表 1 に示す 6 種類を選定し、分散剤を固形分として 0.2~1.4 % 程度添加したスラリーの調製を行い評価に用いた。さらに、最適な水分量を決定するために、水分量を 30~40 % に変化させたスラリーを調製し、粘度の測定を行った。

得られたスラリーについて、レーザー式粒度分析装置 (堀場製作所製 LA-920) による粒度分布測定を行った。さらにスラリー粘度を B 型粘度計 (東京計器製 B8L) で測定することで、最適な分散剤添加量を決定した。この際、ローターとして No.4 ローターを用い、その回転数を 60 rpm とし、また、測定開始から 1 分間経過後の値を粘度として決定した。

表 1 試験に用いた分散剤 (解膠剤)

分散剤名	メーカー名	組成
水ガラス	和光純薬	ケイ酸ナトリウム
ディーフ	太平化学産業	—
A-6114	東亜合成	カルボン酸系 共重合体
T-50	東亜合成	ポリアクリル酸 ナトリウム
A-6012	東亜合成	スルホン酸系 共重合体
A-30SL	東亜合成	ポリアクリル酸 アンモニウム

2. 2 CNF を添加したスラリーを用いた鑄込み成形

水分量を 30~40 % に変化させて得られたスラリーを石膏型に流し込み、15 分間、着肉させた後

に排泥することで鑄込み成形を行った。石膏型として、タヌキの形をした爪楊枝入れを用いた。成形体をしばらく自然乾燥させた後、石膏型から離型させ、その後、乾燥器を用いて 110 °C で乾燥させた。乾燥させた成形体の肉厚を評価するために、成形体の体長の真ん中付近を水平に切断し、その肉厚をノギスで計測した。

また三点曲げ試験用の試料として、板状 (13×7×120 mm³) の試料の固形鑄込み成形で作製した。得られた試料は強度試験機 (ミネベア製 AL-100kNB) を用いて三点曲げ強度の測定を行った。この際、スパンを 60 mm, クロスヘッド速度 0.5 mm/min とした。なお、三点曲げ強度は次式を用いて計算し、10 点測定したうちの最大値と最小値を除いた 8 点の平均値を曲げ強度とした。

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (1)$$

ここで、 σ は三点曲げ強度 (MPa), P は試験片が破壊したときの最大強度 (N), L は支点間距離 (mm), w は試験片の幅 (mm), t は試験片の厚さ (mm) である。さらに、三点曲げ強度を測定した試料の破断面を電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-IT200, SEM) によって観察を行うことで、粒子の充填具合について確認した。

3. 結果と考察

3. 1 鑄込み成形用スラリーの評価

試験に用いた低温焼成磁器坯土およびそれを用いたスラリーの粒度分布を図 1 に示す。遊星型ボールミルを用いて混合することで粒子が粉碎され、スラリー中の粒子のメジアン径 (D_{50}) が 5.5 μm から 3.8 μm まで減少した。さらに、これら粉碎前後の粒度分布には、以下のような変化が見られる。

- (1) 1 μm 以下の粒子の比率は増減していない。したがって、この範囲の粒子は粉碎されていないと考えられる。
- (2) 1~8 μm の粒子の比率は増加しており、かつその増加の程度は粒径が大きいほど大きい。
- (3) 8~13 μm の粒子は残存しているものの、その比率は減少しており、かつその減少の程度は大径であるほど大きい。
- (4) 13 μm 以上の粒子は消滅しており、すべて粉碎されている。

これらから、単純な粉碎・細粒化モデルとして次のように考えられる。まず、1 μm 以下の粒子は粉碎されず、他の粒子が粉碎されて 1 μm 以下の粒子になることもない。次に 8 μm 以上の粒子は、粒径が大きいほど粉碎されやすくなり、1~8 μm の粒子へと粉碎される。13 μm 以上の粒子はすべて粉碎される。

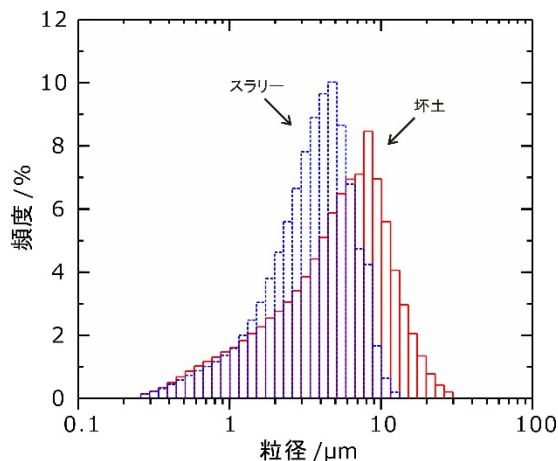


図 1 低温焼成磁器坏土および鑄込み成形用スラリーの粒度分布

次に 6 種類の分散剤について、分散剤の添加量と粘度の関係を図 2 に示す。なお、分散剤を添加していない場合、粘度が大きいため遊星型ボールミルでは混合できず、スラリー化させることができなかったため、この図にはデータが示されていない。図 2 から、いずれの分散剤においても、その添加に伴ってスラリーの粘度は徐々に低下していき、一旦、極小値を示した後、さらに分散剤を添加することによって上昇することが分かる。粘度が低下するのは、分散剤が効果的にスラリー中の粒子を分散させているためであり、過剰に加えた場合、粒子が凝集することで粘度が上昇するものと考えられる⁶⁾。このことから、スラリー粘度が最小となる分散剤添加量を最適値とし、最もスラリー粘度が低下した A-30SL における最適な添加量は 0.49 %であった。

図 2 の結果から、A-30SL を添加したときの粘度の低下が最も大きかったため、これが CNF 添加低温焼成磁器坏土のスラリー化に有効な分散剤と考え、水分量による粘度の変化について検討することとした。また、A-30SL は比較的少量の添加でも分散に寄与した一方、水ガラスなどはそれ

に比べて 2 倍ほど添加しないと粘度は低下しなかった。有効であった分散剤 (A-30SL) はアンモニウム塩であり、このことがスラリー粘度低下に寄与しているものと推察される。

A-30SL を分散剤として 0.49 % 添加したときの、水分量の違いによるスラリー粘度の変化を図 3 に示す。水分量が 35 % までのときスラリー粘度の大きな低下が見られたが、それ以上水分量を増やしてもスラリー粘度はあまり変化しなかった。そのため、粘度測定から鑄込み成形に適した水分量は 35 % であると考えられる。なお、A-30SL は粒子表面に作用 (吸着) することで、スラリー中の粒子の凝集を防ぐものである⁷⁾。そのため、水分量を変化させても最適な分散剤量は変わらないと考えられることから、水分量 35 % における最適

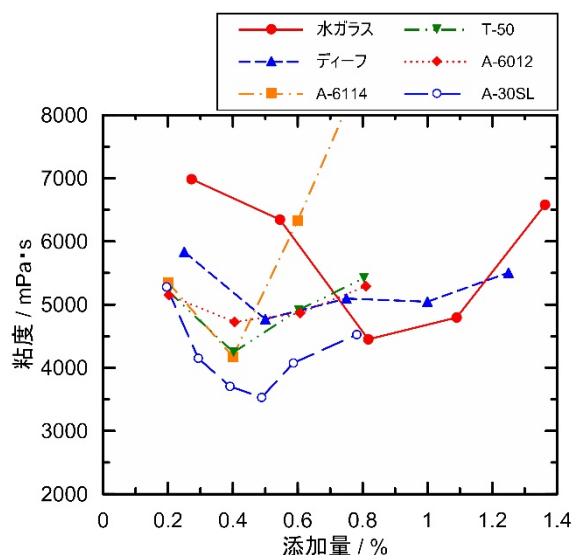


図 2 分散剤の添加量によるスラリー粘度の変化 (スラリーの水分量 30 %)

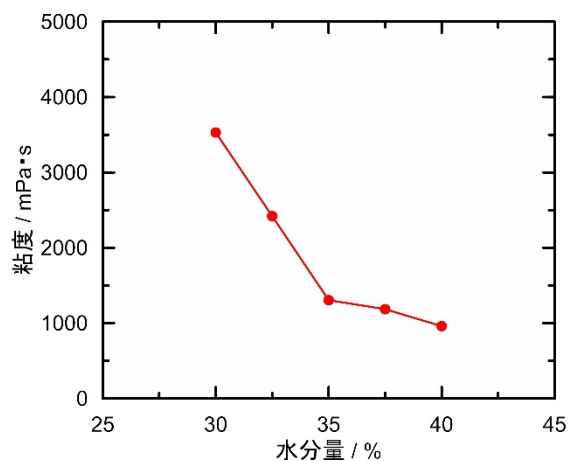


図 3 水分量によるスラリー粘度の変化

な分散剤量も 0.49 %としている。

3. 2 CNF を添加したスラリーを用いた鑄込み成形

分散剤として A-30SL を 0.49 %添加し、水分量を変えて調製したスラリーを用いて鑄込み成形したタヌキ形の爪楊枝入れの写真を図 4(a)に示す。また、爪楊枝入れを体長のおよそ半分の位置で水平に切断したときの断面の写真を図 4(b)に示す。図 4 から、35 %の水分量で問題なく成形できることが分かる。一方、水分量 32.5 %のとき、石膏型に流し込むことはできるものの、粘度が高く 15 分後に排泥することは困難であった。

次に図 4(b)に示す断面において、前部（腹部）と後部（背部）の肉厚をノギスによって測定した。その結果を表 2 に示す。表 2 から、水分量が増加するにつれて肉厚は薄くなる傾向にあることが分かる。これは鑄込み成形において、石膏型が水分を吸収することから、水分量が多くなると着肉させるために必要な型吸水量が大きくなり、着肉速度が遅くなるものと考えられる⁸⁾。今回の実験では 15 分後に排泥を行ったが、水分量 35 %のスラリーでは排泥までの時間をもう少し短くできると思われる。

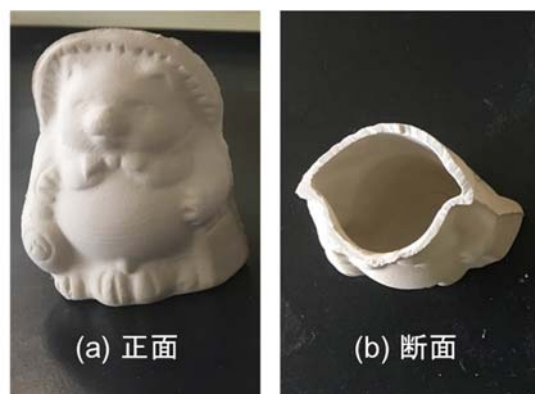


図 4 水分量の異なるスラリーを用いて成形した爪楊枝入れ（水分量 35 %）

また、水分量 35 %，分散剤として A-30SL を 0.49 %添加したスラリーを用いて板状に固形鑄込みを行った。この成形体の乾燥後に行った三点曲げ強度の結果は 3.5 MPa であった。異なる成形法である押し成形で作製したものは 5 MPa 以上を示しており⁹⁾，鑄込み成形で作製した試料の強度は押し成形に比べて小さいものとなった。

図 5 に三点曲げ試験に用いた試料の破断面の

SEM 像の一例を示す。観察した部分は比較的、石膏型に近い部分であった。通常、石膏型に近い部分は鑄込み成形において粒子が充填しやすい部分であるが、あまり粒子が密に充填していないようであり、このことが強度低下につながったものと推察される。

表 2 スラリーの水分量の違いによる肉厚の変化

水分量 / %	成形体の肉厚 / mm	
	前部	後部
35	2.57	2.77
37.5	2.34	2.40
40	2.30	2.45

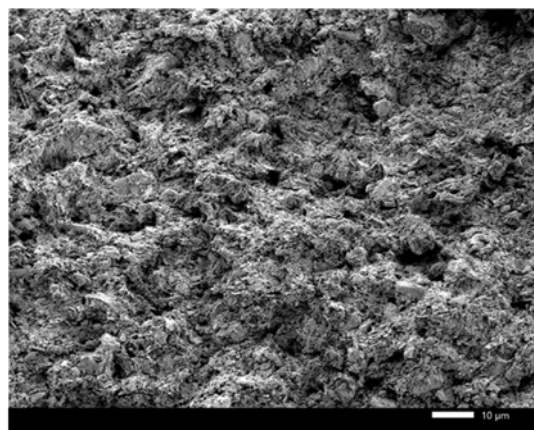


図 5 鑄込み成形で作製した試験体破断面の SEM 像の一例

4. まとめ

CNF を添加した低温焼成磁器坯土を用いて鑄込み成形を行うためスラリー調製を行った。分散剤としてポリアクリル酸アンモニウム系の A-30SL を用いたとき、最もスラリー粘度を下げる事ができた。このことから、この分散剤が最もスラリーの分散に効果的だと考えられる。また、分散剤の添加量は 0.49 % のときスラリー粘度が最小値になり、添加量を増やすと粘度が上昇したことから、この値が最適な添加量と言える。

このスラリーを用いて鑄込み成形を行った結果、通常のスラリーより水分量が多いものの、水分量 35 %以上で鑄込み成形をすることが可能となった。また、35 %以上の水分量ではスラリー粘度の大きな低下はなく、水分量が 35 %の場合、着肉速度も大きくなることからこの水分量が最適であると考えられる。鑄込み成

形で作製した試験片の強度が押し出し成形よりも小さくなったことから、陶磁器製造工程における素焼きレス化を実現するために、強度向上について検討していきたい。

謝辞

本研究は、環境省 平成 31 年度 CO₂ 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業「製造プロセスの省エネルギー化による CO₂ 低排出型陶磁器製造技術の開発・実証」のもとで実施した。また、分散剤の一部は東亜合成株式会社より提供いただいた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 高橋 実ほか：“セラミックスの成形プロセス”。資源処理技術, 35, p21-27 (1988)
- 2) 吉田秀治ほか：“泉山陶石を活用した陶磁器製品製造プロセスの開発”。佐賀県窯業技術センター 平成 24 年度 研究報告書, p17-21 (2018)
- 3) 高石大吾ほか：“TEMPO 酸化セルロースナノファイバーによるセラミックスラリーの分散安定性向上と鑄込成形への効果”。粉体工学会誌, 56, p573-578 (2019)
- 4) 久米駿輔ほか：“セラミックスなファイバーを添加した陶磁器素材スラリーの流動特性”。バイオマス科学会議発表論文集, P-35 (2019)
- 5) 三重県工業研究所窯業研究室：平成 30 年度 CO₂ 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業（製造プロセスの省エネルギー化による CO₂ 低排出型陶磁器製造技術の開発・実証）委託業務報告書 (2019)
- 6) 荒川正文ほか：“鑄込み成形の基礎的研究”。材料, 410, p1172-1175 (1987)
- 7) ティー・アイ・シー編集部：“助剤でこんなに変わるセラミックスー増補改訂版”。ティール・アイ・シー, p24 (2005)
- 8) 渡辺信彦：“セラミックスの製造プロセス II 鑄込成形法”。セラミックス, 18, p419-4243 (1983)
- 9) 三重県工業研究所窯業研究室：平成 31 年度 CO₂ 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業（製造プロセスの省エネルギー化による CO₂ 低排出型陶磁器製造技術の開発・実証）委託業務報告書 (2020)