

素焼きレス化のための CMC 添加による鑄込み成形体強度の向上

橋本典嗣*, 松田英樹*, 新島聖治*, 谷口弘明*

Strengthening of Slip Cast Molding by Adding CMC toward Calcination-less Pottery Manufacturing

Noritsugu HASHIMOTO, Hideki MATSUDA, Seiji NIIJIMA and Hiroaki TANIGUCHI

In this study, the slurry using carboxymethyl cellulose (CMC), which is cheaper than cellulose nanofiber, as a binder was prepared and the strength of slip cast molding was evaluated. As a result, by adding 0.1% of CMC, the bending strength of the dry body molded by pressure casting was improved to 5.70 MPa of a sufficient strength. In this slurry, sodium silicate was used as a dispersant, and slurry materials were mixed by a pot mill, where the water content was 27 %. Since these processes are often used in the pottery manufacturing process, they are considered to be easily put into practical use.

Keywords: Slurry, CMC, Slip Casting, Calcination-less Technology, Viscosity

1. はじめに

一般的に陶磁器は、原料調合、成形、乾燥、素焼き、施釉、本焼成などの様々な工程を経て製造される。この中で、素焼きと本焼成はブタンガスを燃料としたガス炉によって行うため、大量の二酸化炭素 (CO₂) を排出する。そのため素焼き工程を省略(素焼きレス化)できれば CO₂ の排出削減に大きく貢献することが可能である。この素焼きレス化を実現するためには、ハンドリング面で成形体が乾燥後に一定以上の強度をもつことが必要となる。我々は、これまでにセルロースナノファイバー (CNF) を添加することによって、乾燥体強度を向上させ、目標としていた曲げ強度 5 MPa に近い値を得た¹⁾。また、この際、分散剤などのスラリー添加剤やスラリー組成についても検討し、それらの最適化を行ってきた。

一方、これまでの研究で、カルボキシメチルセルロース (CMC) を低温焼成磁器坯土へ添加することで強度を向上できること、さらにはこの CMC が安価であることからコスト削減が見込めること

が分かった²⁾。しかしながら、CMC の実際の陶磁器製造プロセスへの適用の実用性については明らかとなっていない。そこで、本研究では CMC を添加したスラリーを調製し、鑄込み成形、曲げ強度の測定などを行って、目標値である三点曲げ強度 5 MPa を達成できる最適なスラリー調製条件について検討を行った。また、スラリー調製のスケールアップや現状において、陶磁器業界で用いられている手法による調製および成形の実験も行い、素焼きレス化技術の実用化の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 スラリーへの CMC 添加による基礎的検討

2.1.1 スラリーの調製

これまでの我々の研究において、CNF を用いたときのスラリー組成の設計方法は構築されている¹⁾。この知見も活用し、ここでは CNF を CMC に置き換えることでスラリー調製を行った。スラリー調製のフローを図 1 に示す。あらかじめ蒸留水と CMC (日本製紙製サンローズ FT-3) を高速ミ

* 窯業研究室

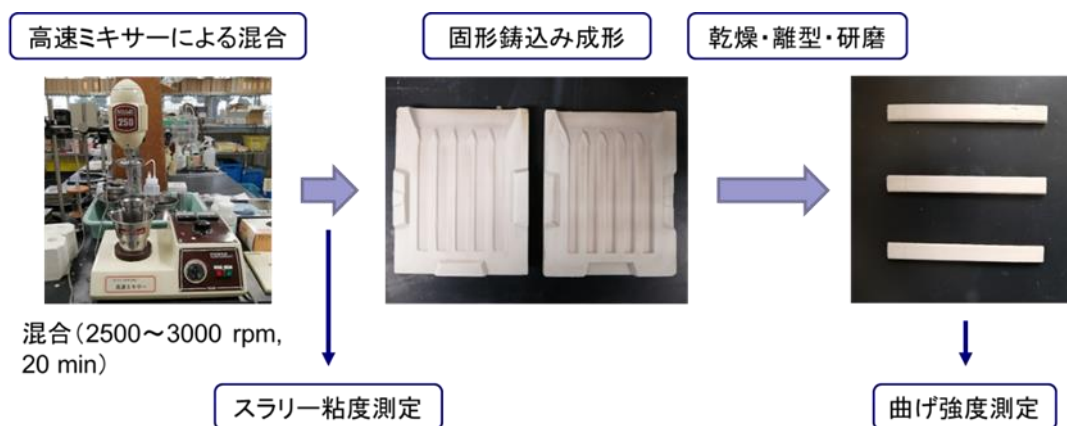


図1 高速ミキサーによるスラリー調製および固形鑄込みによる成形のフロー図

キサーによって混合した後、低温焼成磁器坏土³⁾と分散剤を添加し、それらを高速ミキサーによって2500～3000 rpmで20分間攪拌することでスラリー化した。この際、含水量を35%、CMCの添加量は坏土に対して0.1～0.4 wt.%とし、また、CNFを用いたスラリー調製時、分散剤として優れた特性を示した東亜合成製A-30SLを0.5 wt.%（固形分）添加した。高速ミキサーによる調合の一例を表1に示す。

表1 スラリー調合の一例（CMC 0.3 wt.%, 分散剤 0.5 wt.%, 含水量 35%）

低温焼成磁器坏土	200 g
CMC（サンローズ FT-3）	0.6 g
分散剤（A-30SL（固形分 40%））	2.5 g
蒸留水	106.2 g

2.1.2 スラリー粘度および成形体強度の評価

高速ミキサーによって得られたスラリーの粘度をB型粘度計（東機産業製TVB-25H）によって測定した。この際、せん断速度を $1.02 \sim 20.4 \text{ s}^{-1}$ に変化させながら測定し、測定開始から1分間経過後の値を粘度として決定した。次に三点曲げ強度試験用の試料として、板状（ $13 \times 7 \times 120 \text{ mm}^3$ ）の試験片を固形鑄込み成形で作製した。固形鑄込みによる成形は次の手順で行った。まずスラリーを石膏型に流し込み、自然乾燥後、得られた試験片を離型させた。さらに110℃の乾燥器中で乾燥させた

後、成形体の表面を研磨して形を整えた上で強度試験に供した。

三点曲げ強度は強度試験機（ミネベア製AL-100kNB）を用いて評価を行い、この際、スパンを60 mm、クロスヘッド速度を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、5点の測定を行った平均値を三点曲げ強度とした。

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

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。

2.2 スケールアップによる素焼きレス化技術の実用化についての検討

高速ミキサーを用いたスラリー調製では、1回当たり150 mL程度のスラリーしか得ることができないため、スケールアップを目的にポットミルによるスラリー調製を行った。ポットミルは釉薬の調合などに用い、陶磁器製造では一般的なものである。また、鑄込み成形においては、圧力鑄込みによる成形について検討を行った。圧力鑄込みは量産性の高さや比較的高い成形密度が得られることから、これまでに磁器^{4,5)}やファインセラミックス⁶⁾に関する報告がなされている。以上のとおり実際の陶磁器製造プロセスと同様の方法で試験を行うことで、実用化の可能性について検討した。スラリー調製および圧力鑄込み成形のフローを図2に示す。低温焼成磁器坏土、分散剤、水道水、CMCを秤量し、ポットミルを用いて一晩、混合を

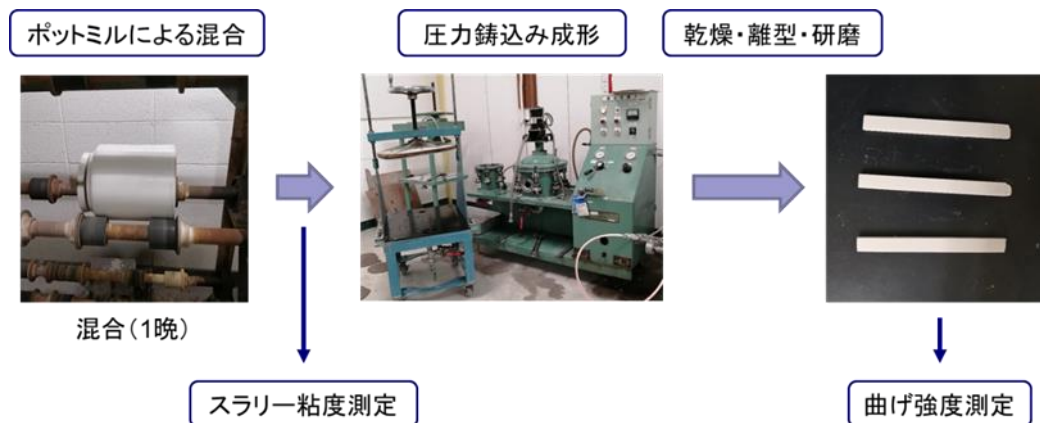


図2 ポットミルによるスラリー調製および圧力鋳込みによる成形のフロー図

行った。この際、低温焼成磁器坯土を 2000 g と高速ミキサーでの調製の 10 倍の量とした。また、分散剤は CNF に効果的であった A-30SL に加え、陶磁器用の分散剤として一般的に用いられている水ガラス（富士化学製 1 号珪酸ソーダ）を用いた。ポットミルによる混合の後、スラリーの一部は粘度の測定に供した。さらに得られたスラリーを用いて圧力鋳込み装置（高木製作所製）によって、三点曲げ強度評価用の試験片を成形した。成形には石膏型を用い、自然乾燥させた後、離型し、乾燥器を用いて 110 °C で乾燥させた。得られた試験片は表面を研磨して形を整えた後、2.1.2 節と同様の方法で三点曲げ強度の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 CMC の添加によるスラリー特性の変化

分散剤を 0.5 wt.% 添加し、CMC の添加量を 0 ~ 0.4 wt.% に変化させ、高速ミキサーで調製したスラリーの粘度を図 3 に示す。ここで、図 3 (a) は CMC 添加量に対して、(b) はせん断速度に対してプロットしたものである。なお、せん断速度とは、せん断応力によってスラリーが変形する速度のことである。図 3 (a) からスラリー粘度は CMC の添加に伴い大きくなっていくことが分かる。また、図 3 (b) から CMC の添加量によって、せん断速度に対する粘度の変化が大きくなり、チクソ性をもつことが示された。これらは、既報⁷⁾で報告されているものと同様の結果であった。

3.2 成形体強度に及ぼす CMC の添加の影響

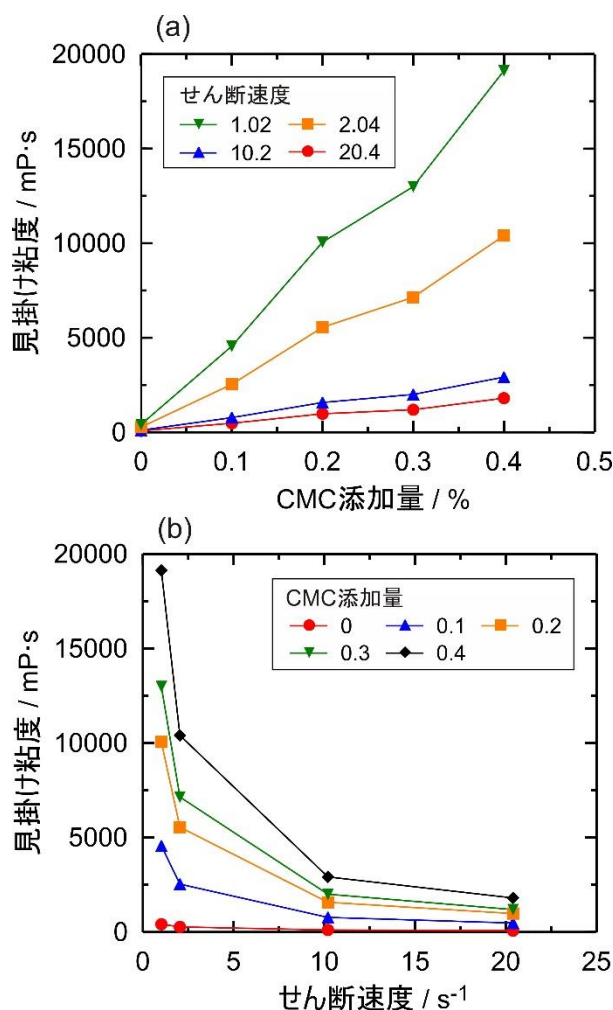


図3 CMC 添加量を変化させたときのスラリー粘度（含水量 35%，分散剤の添加量 0.5 wt.%）

図 4 に CMC の添加量を変化させ、高速ミキサーで調製したときの試験片の三点曲げ強度を示す。三点曲げ強度は CMC の添加に伴い大きくなり、0.3 wt.% の添加のとき最大値を示し、目標値で

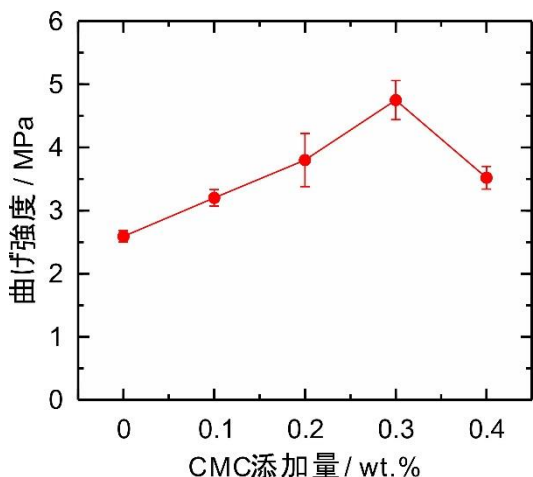


図4 CMC 添加量を変化させたときの曲げ強度 (含水量 35 %, 分散剤の添加量 0.5 wt.%) (図中のエラーバーは標準誤差を示す)

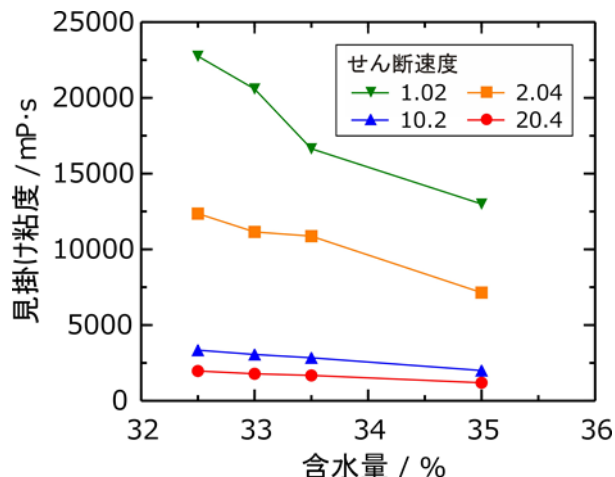


図5 含水量を変化させたときのスラリー粘度 (CMC 添加量 0.3 wt.%, 分散剤の添加量 0.5 wt.%)

ある 5 MPa に近い値を得ることができた。しかしながら、CMC を 0.4 wt.% 添加したときは、三点曲げ強度の低下が見られた。これは、CMC を 0.4 wt.% 添加したときスラリー粘度が大きくなったため、固形鑄込みによる成形が不十分となり、結果として強度が低下したものと考えられる。

CMC の添加量を変化させた結果から、CMC を 0.3 wt.% 添加したときに最大の曲げ強度が得られることが分かった。しかしながら、このときの含水量は 35 % と高かったため、石膏型による吸水や乾燥時間を低減させるために、実用化に向け含水量をできるだけ減らす必要がある。そこで、最適な含水量について検討を行うために、CMC の添加量を 0.3 wt.%, 分散剤の添加量を 0.5 wt.% とし、含水量を 32.5, 35.0, 33.5, 35.0 % に変化させたスラリーを調製した。含水量とスラリー粘度の関係を図 5 に示す。この図から、含水量を減らすことによって、いずれのせん断速度においてもスラリー粘度は大きくなっていくことが分かる。

次に表 2 に含水量を変化させたときの三点曲げ強度を示す。上述したとおり、含水量を減らすことによってスラリー粘度が大きくなり、その結果、含水量が 33 % 以下では固形鑄込みで曲げ試験用の試験片を成形することができなかった。また、含水量 33.5 % のスラリーで成形した試験片でも、その曲げ強度は 3.90 MPa と、含水量が 35 % の 4.82 MPa と比べて低下することが分かった。これは固形鑄込み成形において、今回のような板状の試験

片を成形する場合、粒子が密に充填されることが重要であり、このことにスラリー粘度や含水量が大きく関係している。今回の結果では、含水量 35 % で固形鑄込み成形において強度の高い成形体を得ることができたが、目標とする曲げ強度 5 MPa を達成することができなかった。

表 2 含水量を変化させたときの曲げ強度

含水量 / %	CMC 添加量 / wt. %	分散剤 添加量 / wt. %	曲げ強度 / MPa	
			強度	標準誤差
32.5	0.3	0.5	鑄込み不可	
33	0.3	0.5	鑄込み不可	
33.5	0.3	0.5	3.90	0.15
35	0.3	0.5	4.82	0.31

3.3 スケールアップしたスラリーによる実用化の検討

3.3.1 分散剤として A-30SL を用いた検討

スケールアップのためにポットミルでスラリーを調製し、圧力鑄込みにより試験片の成形を行った。分散剤として A-30SL を 0.5 wt.% 添加し、CMC 添加量を 0, 0.1 wt.% に変化させた試験片の三点曲げ強度を表 3 に示す。この際、含水量はスラリー調製できる最少の量である 25 % とした。表 3 に示すように、圧力鑄込みで成形した試験片の曲げ強度は、CMC を添加していない場合でも 4.99 MPa

表 3 ポットミルで調製したスラリーの粘度およびそれを用いた試験片の曲げ強度（分散剤：A-30SL）

含水量 / %	CMC 添加量 / wt.%	分散剤 添加量 / wt.%	粘度 / mPa·s				曲げ強度 / MPa	
			せん断速度				強度	標準誤差
			20.4 s ⁻¹	10.2 s ⁻¹	2.04 s ⁻¹	1.02 s ⁻¹		
25	-	0.5	1065	1539	4010	6600	4.99	0.33
25	0.1	0.5	3096	4993	16900	30050	5.68	0.14

と、目標とする 5 MPa に近い値となった。これは圧力鋳込み成形は 1.1~1.2 気圧程度で石膏型にスラリーを充填するため、固形鋳込み成形に比べ強度が向上したものと考えられる。また、CMC を 0.1 wt.% 添加したとき曲げ強度は 5.68 MPa まで上昇し、目標とする 5 MPa を達成した。

3.3.2 分散剤として水ガラスを用いた検討

分散剤としての水ガラスの適用について検討を行った。図 6 に分散剤添加量 0.5 wt.%、CMC 添加量 0.1 wt.%、含水量 25 % のときのスラリー粘度を示す。CNF に対しては A-30SL が効果的であった¹⁾が、CMC に対しては水ガラスを添加した方が粘度はより大きく低下し、効果的であることが明らかとなった。

次に分散剤として水ガラスを使用し、ポットミル混合したスラリーを用いて圧力鋳込みを行った試験片の三点曲げ強度を図 7 に示す。この際、CMC 添加量は、これまでの結果から最も高い強

度が得られた 0.1 wt.% とし、水ガラスの添加量は陶磁器製造プロセスにおいて通常の添加量である 0.5 wt.% とした。また、含水量の影響について検討するために、含水量を 25, 27, 35 % に変化させた。ここで含水量 25 % はスラリー調製できる最少の量である。図 7 から、分散剤を添加していない含水量 25 % の曲げ強度は 4.76 MPa であるが、CMC を 0.1 wt.% 添加することで含水量 25, 27 % において目標値である 5 MPa を超えることが確認できた。しかしながら、スラリーの含水量を 35 % にまで増やすと、曲げ強度は低下することが分かった。これは含水量が大きいとき、成形体中で水分が存在していた部分が空隙となり、結果として粒子の充填密度が低下したためであると考えられる。

以上の結果から、低価格な CMC を 0.1 wt.% 添加することで十分に強度を向上することが可能であった。なお、このときの含水量 25, 27 % は

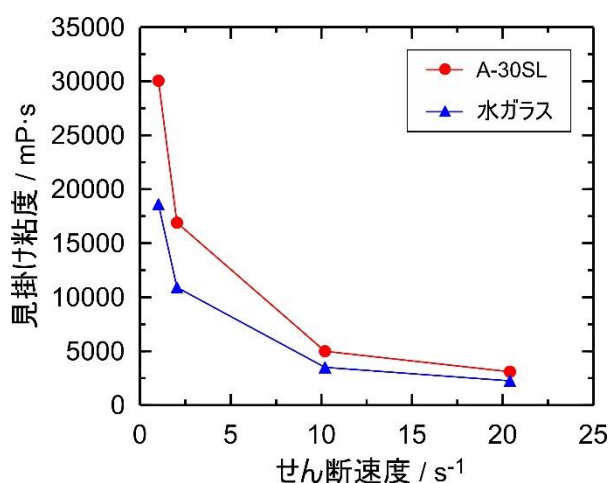


図 6 分散剤によるスラリー粘度の違い（分散剤添加量 0.5 wt.%、CMC 添加量 0.1 wt.%、含水量 25 %）

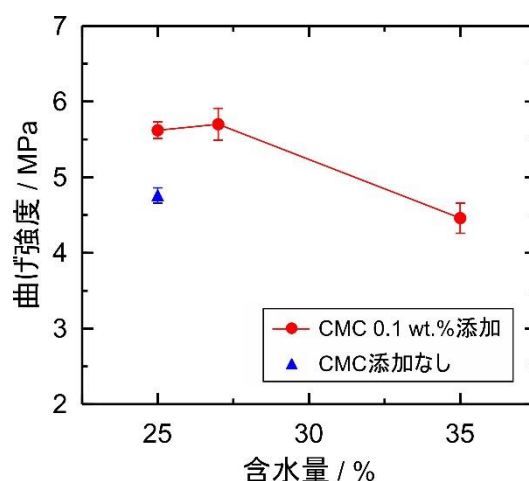


図 7 分散剤として水ガラスを使用したスラリーを用いた試験片の曲げ強度（分散剤添加量 0.5 wt.%）（図中のエラーバーは標準誤差を示す）

通常の鑄込み成形用スラリーと同程度であった。このように、本研究で開発された素焼きレス化技術は、価格と通常使用形態との整合性の両面で容易に実用化できるものと考えられる。

4. まとめ

素焼きレス化技術の実用化を目指して、成形体の強度を向上させるためにスラリーへの CMC 添加について検討を行った。分散剤として、CNF に対しては A-30SL が効果的であったが、CMC に対しては水ガラスを添加した方が粘度の低下が大きく効果的であったことから、水ガラスを分散剤とし、ポットミルで混合したスラリーを用いて圧力鑄込み成形を行った。その結果、CMC をわずか 0.1 wt.% 添加することで強度が 5.70 MPa まで向上することが明らかとなった。また、その際の含水量は 27% であり、CMC を添加していない通常の鑄込み成形の含水量と同等であった。これらのことから、実用化に対して大きな障壁はなく、素焼きレス化による CO₂ の排出削減が実現できるものと考えられる。

謝辞

本研究は、環境省 令和 2 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) 橋本典嗣ほか：“CNF を添加した低温焼成磁器坏土を用いた鑄込み成形用スラリーの調製”。令和元年度三重県工業研究所研究報告，44，p92-96 (2020)
- 2) 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)
- 3) 伊藤隆ほか：“低温焼成磁器用組成物および低温焼成磁器の製造方法”。特許 第 5083971 号 (2012)
- 4) 蒲地伸明ほか：“石膏型圧力鑄込みによる複雑形状セラミックス成形の実現”。佐賀県窯業技術センター平成 24 年度研究報告書，p46-51 (2007)
- 5) 中道俊久ほか：“圧力鑄込み成形した磁器素地の不均質性”。J. Ceram. Soc. Japan, 106, p609-615 (1998)
- 6) 竹本紀明ほか：“ファインセラミックスの圧力鑄込み成形法と成型技術”。石膏と石灰，209，p244-250 (1987)
- 7) A. Benchabane et al.: “Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solution”. Colloid Polym. Sci., 286, p1173-1180 (2008)