カルボキシメチルセルロース (CMC) を用いた 低温焼成磁器グリーン体の高強度化

久米 駿輔* 野中 寛* 谷口 弘明**
新島 聖治** 西村 正彦**

Reinforcement for the Green Body of Low-Temperature Sintering Porcelain Using Carboxymethyl Cellulose (CMC)

by

Shunsuke KUME*, Hiroshi NONAKA*,
Hiroaki TANIGUCHI**, Seiji NIJIMA** and Masahiko NISHIMURA**

In the manufacturing process of ceramics, bisque firing is performed to make the green body strong. In case the green body has sufficient strength, it could be possible to save energy by eliminating the bisque firing. Aiming at further reduction of CO₂ emission for low-temperature sintering porcelain, carboxymethyl cellulose (CMC) was added to reinforce the green body. The amount added, viscosity and degree of substitution (DS) of CMC on the strength of the green body were investigated. Increasing the amount of CMC, the strength of the green body was gradually increased, reaching double to triple value by adding 0.5 % of CMC. The addition of CMC reduced water absorption of the green body, meaning that it increased the bulk density. DIC (Digital Image Correlation) method proofed that the strains inside the green body was suppressed by adding CMC, suggesting that CMC played a role of binder between low-temperature sintering porcelain powders to lead to improve the strength. Low-viscosity CMCs are easy to handle, however, higher-viscosity CMCs demonstrated slightly higher strength. Using CMC with lower DS tended to decrease the strength probably due to lower miscibility to water.

Key words:

CMC (carboxymethyl cellulose), Low-temperature sintering porcelain, Ceramics, Binder, Strength, Energy saving, Low-carbon society

1 緒 言

陶磁器の製造工程は、原料の調合・混練、成形、乾燥、素焼き、本焼成である。セラミックスにおける乾燥・焼成のプロセスで発生する二酸化炭素量は、単位製品当たり全体の約 80 % を占めるともいわれている¹⁾。焼成工程の陶磁器の素焼きは、強度付与、多孔質化による釉薬スラリーの接着性の向上、粘土のメタカオリン化による崩壊防止を目的に行っており、適当な補強材料を添加し、成形体乾燥後のグリーン体の強度を向上させることができれば、素焼きを省略できる可能性がある。セラミックスの有機系成形助剤は、結合剤（バインダー）、可塑剤、潤滑剤、分散剤に分類されるが、バインダーは粉末粒子に対して保形可能な接着強度を付与するために用いられる²⁾。

今回注目したのは、セルロースを誘導体化（カルボキシメチル化）したアニオン系水溶性高分子：カルボキシメチルセルロース（Carboxymethyl cellulose, CMC）である。セルロース分子にはグルコース単位（C₆）当たり置換しうる水酸基が 3 つあり、これらをカルボキシメチル化（-OH → -OCH₂COOH）して得られる。Fig. 1 に CMC の構造式の一

例を示す。CMC の性質は、粘度と置換度（Degree of substitution: DS）によって決定される。置換度とは、グルコース単位あたり、置換基と反応した水酸基の平均個数を示し、最大は 3 となる。一般的には食品、生体材料、浄水分野などに幅広く用いられている³⁾。ファインセラミックスのような非可塑性粉末粒子には、押出成形用バインダーとして用いられることも多く²⁾、バイオマス燃料のペレット化にも用いられる⁴⁾。CMC を含有した鋳込み成形体の乾燥強度は向上する⁵⁾ことも報告されている。汎用されるのは、少量の添加でも効果がある、粉末と反応しない、水や溶媒に溶けるなどの条件を満たしているためである。

Fig. 1 Structural formula of CMC.

† 原稿受理 令和 3 年 2 月 1 日 Received Feb. 1, 2021 ©2021 The Society of Materials Science, Japan

* 三重大学大学院生物資源学研究所 〒514-8507 津市栗真町屋町
Graduate School of Bioresources, Mie University, Tsu, 514-8507.

** 三重県工業研究所窯業研究室 〒510-0805 四日市市東阿倉川
Ceramic Science Branch, Mie Prefecture Industrial Research Institute, Yokkaichi, 510-0805.

一方、陶磁器分野では CMC は釉薬の増粘剤として用いられる。しかし、すでに可塑性のある素地に対して、強度向上を目的として添加されている例は見当たらない。そこで本研究では、従来の焼成温度より低い温度で焼成できる低温焼成磁器粉末⁶⁾(以下、磁器粉末と省略する)に、CMC を添加することにより、グリーン体の乾燥強度を向上させることができるか確認し、強度向上の原因を探索した結果を報告する。陶磁器の成形法には、押出成形、ロクロ成形、泥漿鑄込み成形などがあり、いずれも湿式成形に分類される。今回は押出成形法を採用し、グリーン体を作製し、それらに関して各種分析を行った。

2 実験方法

2・1 試料

今回用いた低温焼成磁器粉末の原料調合比率は、インドカリ長石 16.7, ネフェリンサイアナイト 16.7, ペタライト 16.7, 蛙目粘土 50 mass% (以降、%と表記) である⁶⁾。粒度の細かい粘土である蛙目粘土を比較的多く含んでいる。

Table 1 に、用いた CMC (サンローズ®, 日本製紙(株)) の特性をまとめた表を示す。粘度は、1 % CMC 水溶液について、B 型粘度計を用いて 30 rpm で計測された値である。FT3, F4HC, F8HC, F20HC, F350HC は、置換度は約 0.9 であり、粘度の影響を確認するために用いた。粘度は一般に重合度の大小に対応しており、高粘度ほど高分子量の CMC である。F20LC, F30MC, F20HC は、粘度が近く、置換度が異なる CMC である。置換度が強度に及ぼす影響を調べるために用いた。

Table 1 CMC with different viscosity and DS used in this study.

Sample	Viscosity (mPa・s)	pH	DS (mol/C ₆)
FT3	30	6.7	0.90
F4HC	40.5	6.7	0.89
F8HC	79	6.6	0.86
F20HC	180	6.8	0.89
F350HC	3160	6.9	0.92
F20LC	190	6.8	0.62
F30MC	315	6.8	0.67

2・2 押出成形グリーン体の作製と機械特性評価

磁器粉末に対して、粉末状 CMC を 0.1-0.5 %, 含水率は 19-21 % となるように逆流式高速混合機 (RO2 型, 日本アイリッヒ(株)) で混練し、CMC の添加量および含水率の異なる坯土を調製した。高さ 10 mm×幅 30 mm の口金を備えた真空押出成形機 (SY-05S, (株) 石川時鐵工所) を用いて、1 度常圧混練押出したものを、さらに 2 回繰り返して真空混練押出を行い、得られた成形体を、長さ 118 mm に切断し、乾燥させて強度試験用のグリーン体試験片とした。

三点曲げ試験は、強度試験機 (AL-100KNB, ミネベアミツミ(株)) を用いて、支点間距離: 80 mm, 試験速度: 10 mm/min の条件で行った。押出成形体の最大荷重: P (N), L : 下部支点間距離 (mm), w : 試験体幅 (mm),

t : 試験体高さ (mm) とし、三点曲げ強度を下記の式で算出した。

$$\text{MOR (MPa)} = 3PL/2wt^2$$

2・3 押出成形時の含水率測定

2・2 節で真空押出成形直後の押出成形体の重量を測定し、105 °C, 24 時間絶乾したグリーン体の重量を測定し、その差によって押出成形時の含水率とした。

$$\text{押出成形時含水率 (\%)} = (W_w - W_D)/W_w \times 100$$

W_w は押出成形直後の重量 (g), W_D は絶乾後の重量 (g) とする。

2・4 押出成形グリーン体のかさ密度・吸水率測定

2・2 節で作製した強度試験用の試験片をクロシンの入ったビーカーに浸漬し、12 時間以上真空引きすることによりクロシンを試験片内に含浸し、空隙中の空気とクロシンを置換した。アルキメデス法によって下記の式で吸水率・かさ密度を算出した。

$$\text{吸水率 (\%)} = (W_3 - W_1)/W_1 \times 1/\rho_1 \times 100$$

$$\text{かさ密度 (g/cm}^3\text{)} = W_1/(W_3 - W_2) \times \rho_2$$

W_1 は乾燥重量 (g), W_2 は水中重量 (g), W_3 は飽水重量 (g), ρ_1 はクロシン比重, ρ_2 はクロシン密度 (g/cm³) である。なお、水の比重は 1 とした。

2・5 三点曲げ試験時の押出成形グリーン体のひずみ分布

CMC 無添加と FT3 を 0.5 % 添加した強度試験用試験片について、2・2 節とは異なる試験機 (小型万能材料試験機 Model 5565, Instron 社), 試験条件 (試験速度: 0.5 mm/min, 支点間距離: 80 mm, 圧子・支点半径: 5 mm) で三点曲げ試験を行った。その際の試験片表面の画像をデジタル画像相関法 (DIC 法: Digital Image Correlation) システム (ARAMIS, GOM 社) にて、0.1 s 間隔で画像を取得し、解析を行い、三点曲げ試験時の成形体内のひずみの分布を調査した。なお試験片側面の下部、すなわち支点側の引張ひずみが発生している領域を用いて平均的な X ひずみを求め、荷重-X ひずみ線図を作成した (Fig. 5(a))。

3 実験結果および考察

3・1 CMC の添加量と成形時含水率の強度への影響

Fig. 2 に、FT3 の添加量を変化させたサンプルについて、押出時の含水率と三点曲げ強度の関係を示す。なお、サンプル名は、CMC の種類_添加量 (%) と表し、CMC を無添加のサンプルは NonCMC 表記した。

FT3 の添加量 (0.1-0.5 %) に伴い、強度は上昇していく傾向が確認された。CMC 無添加と比較して、0.5 % の添加で 2-3 倍程度の強度を示した。グラフ中の点線に示すように、成形時の含水率が低いときは、強度がやや上昇する傾向が示された。これは含水率が高い場合、乾燥後のグリーン体内の空隙の増加により強度が減少するためであると考えられる。しかし FT3 の添加量を 0.5 % に増加させると、強度は 9 MPa 以上になったことから、成形時含水率もわずかに強度に影響を与えるものの、CMC 添加効果が大きいことが明らかとなった。

3・2 CMC 添加による強度向上の原因探索

3・2・1 吸水率, かさ密度と強度の関係 強度試験用の試験片について, 吸水率, かさ密度, を測定した. Fig. 3 に, グリーン体の吸水率と三点曲げ強度の関係を示す. 吸水率は, 押出成形体内の開気孔の体積に依存する. FT3 の添加量を 0.1-0.5 %に増加させると吸水率も減少し, 強度は向上した. この関係は, 赤粘土に CMC を添加して金型で成形したときの知見⁷⁾と一致する. FT3 の添加量の増加により, 磁器粒子同士の接着が増え, ケロシンの浸透する体積が減少し, 吸水率の低下をもたらしたと考えられる. つまり押出成形体内の開気孔を減少させる効果があらることが示唆された.

Fig. 2 Relationship between bending strength of the green body with 0-0.5 % of FT3 and the water content during molding.

Fig. 3 Relationship between bending strength and water absorption of the green body with 0-0.5 % of FT3.

Fig. 4 に, グリーン体のかさ密度, 三点曲げ強度の関係とを示す. かさ密度とは開気孔・閉気孔を体積として含んだ密度のことを示す. FT3 の添加量を 0.1-0.5 %に増加させると, かさ密度は上昇し, 強度も向上した. このかさ密度と強度の関係は, 既往のカオリンを主成分とした押出成形体の知見と一致した⁸⁾. 開気孔の減少に伴い, それに付随して密度が上昇したと考えられる. すなわち CMC は, 可塑性のある低温焼成磁器粉末の押出成形においても, バインダーとして機能し, 粒子間を接着し, 成形体を密にすることで強度が向上するものと推測された.

Fig. 4 Relationship between bending strength and bulk density of the green body with 0-0.5 % of FT3.

3・2・2 DIC 法による三点曲げ試験時の押出成形グリーン体のひずみ分布の測定 Fig. 5(b) に, FT3 を 0.5 %添加した押出成形体, 無添加の押出成形体の同荷重 (20 N, 30 N, 40 N) における X ひずみ (平均) の画像比較を示す. 画像内の色は, 赤, 青はそれぞれ正負のひずみが大きい場所を, 緑はひずみが小さい場所を示している. 同荷重において, 無添加の場合は, 下部支点間には引張によりひずみは大きく, 成形体内においてもひずみの大きい青や赤色が数多く観察された. 一方, FT3 を 0.5 %添加した場合は, 下部支点間には引張によるひずみは無添加よりも小さく, 成形体内も緑, 黄色が多く, ひずみが発生しにくいことが示唆された. つまり FT3 添加によって, 粒子間の接着に伴うかさ密度の上昇を可視化することができたと考える.

また荷重-Xひずみ線図 (Fig. 5(a)) より, 同一のひずみにおいて大きな荷重を示していることから, FT3 を添加した場合は, 強度のみならず, 曲げ弾性率の大きい材料になることも明らかとなった.

Fig. 5 Measurement of strain distribution of the green body by Digital Image Correlation (DIC) method. (a) Load-X strain (average) curve, (b) Image comparison of X strain of the green body without CMC (NonCMC) and with 0.5 % FT3 (FT3_0.5) under the same load (20N, 30N, 40N).

3・3 CMC の分子構造がグリーン体強度に与える影響

CMC の添加量を 0.5 % で固定し、置換度が近く、粘度の異なる CMC (F350HC, F20HC, F8HC, F4HC, FT3) を添加して、強度に与える影響を調査した。Fig. 6 に、添加した各種 CMC 1 % 水溶液の粘度と、グリーン体強度の関係を示す。粘性の高い、すなわち分子量の大きい CMC ほど強度は向上する傾向が確認された。赤粘土に CMC を添加して金型で成形した既往の知見においても、粘度の大きい CMC を添加した時に、最も高強度となる報告がなされている⁷⁾。一方、低粘度 CMC にも十分な強度向上効果があり、低粘度ゆえべとつきにくく、ママコが生じにくいなど現場でのハンドリングに優れる利点がある。

Fig. 7 に、F20HC (180 mPa・s) と粘度が近く、置換度がより小さい F30MC (315 mPa・s), F20LC (190 mPa・s) を添加したときの、置換度と三点曲げ強度の関係を示す。置換度の減少とともに、強度が低下する傾向が示唆された。分子量が同程度であれば、置換度が高い CMC のほうが水に溶解易い。磁器粉末に対して、粉末で CMC を添加して、混練しているの、水への溶解性が高い CMC の方が、より速やかに溶けて素材内に分散し、より良好なバインダー性能を示すものと推測された。

Fig. 6 Relationship between bending strength of the green body with 0.5 % of CMC and the viscosity of CMC used.

Fig. 7 Relationship between bending strength of the green body with 0.5 % of CMC and the DS of CMC used.

本研究では、通常の焼成温度より低い低温焼成磁器粉末を用いることから、本焼成において低炭素化が達成される。さらに市販のごく汎用的な CMC をわずか 0.5 % 添加することにより、グリーン体の強度は大きく向上し、素焼きを省略できる可能性を見出した。素焼きには、強度向上以外にも、釉薬スラリーの接着性の向上、粘土の崩壊防止の意味合いがあるが、本グリーン体は、素焼きせずとも釉薬は接着すること、成形体が水分に浸かってもすぐには崩壊しないことを確認済みである。

4 結 言

本研究では、低温焼成磁器粉末に各種 CMC を添加し、グリーン体の乾燥強度向上を確認した。また強度に与える要因として、CMC の添加量、成形時の含水率、グリーン体の吸水率・かさ密度、さらには CMC の粘度と置換度の影響を調べ、以下の知見を得た。

- (1) CMC を 0.5 % 添加したことで顕著に強度は向上した。グリーン体強度は、わずかに成形時の含水率の影響を受けるが、それ以上に CMC の添加量に影響を大きく受ける。
- (2) グリーン体の吸水率・かさ密度測定の結果、強度向上の要因として、CMC がバインダーとして磁器粒子間を接着し、吸水率を低下させ、それに伴いかさ密度が上昇したことによると考えられた。DIC 法によるグリーン体内のひずみ分布の解析により、成形体のひずみが抑制さ

れ、粒子間の接着強化が裏付けられ、曲げ弾性率の大きい材料になることが確認された。

(3) 高粘度CMCほど大きな強度を示す傾向が確認されたが、低粘度CMCの方がハンドリングがよい側面もある。また、低置換度CMCを使用すると、強度が下がる可能性が示唆された。

本研究は、CMCを用いてセラミックス成形体の特性を制御できる可能性も示唆している。CMCの添加量や種類を変えた系統的な調査は珍しく、低温焼成磁器に限らず、広く陶磁器・セラミックス分野において参考となる有用な研究成果が得られたものと考えられる。

本研究は、環境省・平成30年度採択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」のもと実施されたものである。また、CMC試料を提供して下さった日本製紙（株）に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) J. Peng, Y. Zhao, L. Jiao, W. Zheng and L. Zeng, "CO₂ emission calculation and reduction options in ceramic tile manufacture - the foshan case", *Energy Procedia*, Vol. 16, Part A, pp.467-476 (2012).
- 2) TIC editorial staff, "Ceramics that change so much with additives", p.19 (2013), TIC.
- 3) C. Chang and L. Zhang, "Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 84, Issue 1, pp.40-53 (2011).
- 4) Y. Si, J. Hu, X. Wang, H. Yang, Y. Chen, J. Shao and H. Chen, "Effect of carboxymethyl cellulose binder on the quality of biomass pellets", *Energy & Fuels*, Vol. 30, Issue 7, pp. 5799-5808 (2016).
- 5) A. J. Ruys and C. C. Sorrel, "Slip casting of high purity alumina using sodium carboxymethylcellulose as deflocculant/binder", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 69, Issue 5, pp.828-832 (1990) .
- 6) T. Ito, S. Nijima and M. Hattori, "Composition for low-temperature sintering porcelain and method for producing low-temperature sintering porcelain", JP.5983971 (2012).
- 7) K. C. Lee, J. H. Her and S. K. Kwon, "Red clay composites reinforced with polymeric binders", *Construction and Building MATERIALS*, Vol. 22, Issue 12, pp. 2292-2298 (2008).
- 8) Y. B. Khosrowshahi, and A. Salem, "Influence of polyvinyl alcohol and carboxymethyl cellulose on the reliability of extruded ceramic body: application of mixture design method in fabricating reliable ceramic raschig rings", *Applied Ceramics Technology*, Vol. 8, Issue 6, pp. 1334-1343 (2010).