

# セルロースナノファイバーの添加が低品位粘土の可塑性に及ぼす影響

新島聖治\*, 谷口弘明\*\*

## Effect of Cellulose Nanofiber Addition on the Plasticity of Low-Quality Clay

Seiji NIJIMA and Hiroaki TANIGUCHI

Cellulose nanofibers (CNFs), showing unique rheological properties, are expected to improve the plasticity of low-quality clays. In this study, the plasticity of low-quality clay added with CNF was evaluated by a uniaxial compression test. The addition of CNF increased the apparent Young's modulus, work, and water content range of the low-quality clay, suggesting an improvement in plasticity. In particular, CNFs with longer fiber lengths were found to be suitable for improving plasticity. The improvement in plasticity of the low-quality clay could be attributed to the high viscosity of CNF.

Keywords: Cellulose Nanofiber, Clay, Plasticity, Uniaxial Compression Test, Fiber Length

### 1. はじめに

陶磁器・セラミックスの製造には、可塑性に優れた良質な粘土原料が必要不可欠である。しかし、長年の採掘による粘土資源の枯渇や経済の低迷などにより、粘土鉱山の閉山が相次いだ結果、良質な粘土原料の安定確保は陶磁器・セラミックス産業における重要な課題となっている。その解決策のひとつとして、可塑性の乏しい粘土（低品位粘土）への可塑性付与が提案されてきた<sup>1,2)</sup>。粘土の可塑性には、粘土鉱物の種類、結晶性、粒子形態、粒度分布、粒子表面の電荷状態、粘土粒子表面の束縛水など様々な要因が関与している<sup>1)</sup>。これまでに、膨潤性粘土鉱物<sup>1)</sup>や多糖類<sup>2)</sup>などの添加による粘性の増加や粘土粒子表面の束縛水の増加が検討されている。

近年、樹脂、ゴム、コンクリートやセラミックスなどの品質を向上させるために、植物由来の新

素材であるセルロースナノファイバー（CNF）が注目を集めている<sup>3-5)</sup>。これまでに三重県工業研究所では、補強材としてのCNFに着目し、陶磁器・セラミックス分野での利活用を進めてきた<sup>6,7)</sup>。本研究では、水に分散した状態で増粘効果を示すCNFの繊維長や添加量が低品位粘土の可塑性に及ぼす影響を調べたので、その結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 使用した粘土のキャラクターゼーション

本研究では、珪砂精製過程で副次的に生じる陣屋水簸粘土（愛知県産、平均粒子径 4.2  $\mu\text{m}$ ）を低品位粘土として使用した。また、可塑性に優れた粘土のひとつである蛙目粘土（愛知県産、平均粒子径 4.5  $\mu\text{m}$ ）を参照試料として使用した。使用した粘土の結晶組成を粉末 X 線回折装置（RINT-2500, 株式会社リガク）により調べた。蛍光 X 線分析装置（ZSX Primus III+, 株式会社リガク）による定量分析（ガラスビード法）から、陣屋水簸粘土と蛙目粘土の化学組成を調べた。

\* 窯業研究室

\*\* 窯業研究室伊賀分室

## 2.2 CNF を添加した粘土試料の作製評価

CNF として、水中対向衝突法により得られたもの（株式会社スギノマシン、固形分濃度 2.0%，平均繊維径 10-50 nm）を使用した。本研究では、繊維長の異なる 3 種（極短、標準、極長）<sup>8)</sup>を使用した。以後、極短を CNF-S、標準を CNF-M、極長を CNF-L と表記する。

陣屋水簸粘土の乾燥粉末 2 kg に対して、CNF を固形分で 0.5 wt%，蒸留水を 10 ml 加え、逆流式高速混合機（R02 型、日本アイリッヒ株式会社）で 5 分間混練し、含水率約 20% の練土を調製した。得られた練土をビニール袋に入れ、水分を均一化させるために 25 °C で 1 週間エージングした。その後、小型押し成形機（SY-05S、株式会社石川時鐵工所）を用いて、真空下で円柱状試料（直径 33 mm、長さ 40 mm）を成形した。この際、粘土硬度計<sup>9)</sup>（NGK-01、日本ガイシ株式会社）を用いて、成形体の粘土硬度が 8-12 となるように加水しながら成形し、含水率の異なる試料を得た。各円柱状試料をラップで包み、25 °C で 3 日間エージングすることにより試料内の水分の均一化を行い、これを評価用試料とした。参照試料である蛙目粘土（CNF 無添加）を使用した試料も同様の方法で作製した。また、今回試験した中で最も可塑性の向上が期待できる CNF について、その添加量が陣屋水簸粘土の可塑性に及ぼす影響を調査した。具体的には、CNF を固形分で 0.1-0.5 wt% 添加した試料を上記と同様の方法で作製した。

## 2.3 可塑性の評価

粘土試料の可塑性の評価は、卓上型引張圧縮試験機（MCT-2150、株式会社エー・アンド・デイ）を用いて、一軸圧縮試験により行った。圧縮速度 10 mm/s で円柱状試料を一軸圧縮し、変形抵抗として生じた荷重値を測定した。図 1 に示すように、

応力-歪み曲線の変形初期の傾き（粘土が弾性変形しないことを考慮し、「見かけヤング率」と呼ぶ）を保形性、荷重-変位曲線の後期（変位 26-33 mm）に必要な仕事量を流動性の指標とした<sup>1)</sup>。一軸圧縮試験後、試料の一部を 105 °C で乾燥させ、重量変化から含水率を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 低品位粘土の可塑性

表 1 に、陣屋水簸粘土と蛙目粘土の化学組成を示す。両者の化学組成を比較すると、陣屋水簸粘土の方が SiO<sub>2</sub> 含有量は多く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量は少ない。また K<sub>2</sub>O 含有量にも違いが見られた。粘土資源としての品質を調べるために、これら化学組成をノルム計算<sup>10)</sup>により鉱物組成に変換した結果を表 2 に示す。陣屋水簸粘土は、粘土鉱物（Clay）の含有量が少なく、代わりに長石（Feldspar）および石英（Quartz）の含有量が多いことがわかった。また、図 2 の X 線回折パターンに示すように、陣屋水簸粘土は、粘土鉱物として、可塑性の高いカオリナイトの他に、可塑性の低いハロイサイトを含んでいることがわかる。

陣屋水簸粘土と蛙目粘土の応力-歪み曲線から得られた見かけヤング率と含水率との関係を図 3 に、荷重-変位曲線から得られた仕事量と含水率との関係を図 4 にそれぞれ示す。全ての試料に対して、見かけヤング率と仕事量は含水率の増加に伴い減少した。一般的に可塑性に優れる粘土とは、保形性が高く、流動性が良いもの、つまり見かけヤング率が大きく、仕事量が小さい粘土である<sup>1)</sup>。今回試験した含水率範囲における蛙目粘土の見かけヤング率は 0.5 MPa 以上、仕事量は 4 J 以下であった。一方、陣屋水簸粘土の見かけヤング率は、

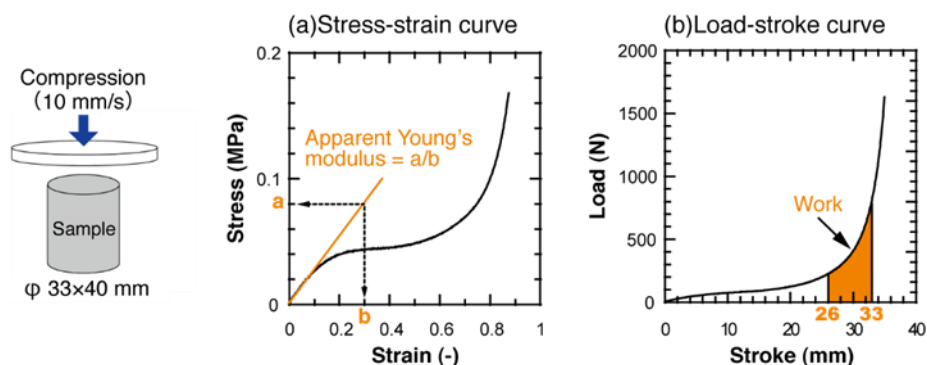


Fig. 1. Evaluation method of plasticity of clay dough by uniaxial compression test.

Table 1 Chemical composition of the clay samples (in wt%).

Composition	Jinya	Gairome
SiO <sub>2</sub>	62.93	50.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.64	32.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.31	1.33
TiO <sub>2</sub>	0.59	0.82
CaO	0.14	0.14
MgO	0.36	0.30
K <sub>2</sub> O	2.15	1.42
Na <sub>2</sub> O	-----	0.05
Ig. Loss	8.02	12.14
Total	99.14	99.20

Table 2 Mineral compositions of the clay samples (in wt%).

Composition	Jinya	Gairome
Clay	54.12	77.68
Feldspar	13.72	9.76
Quartz	30.23	9.66
Iron	1.34	1.37
Organic matter	0.59	1.53

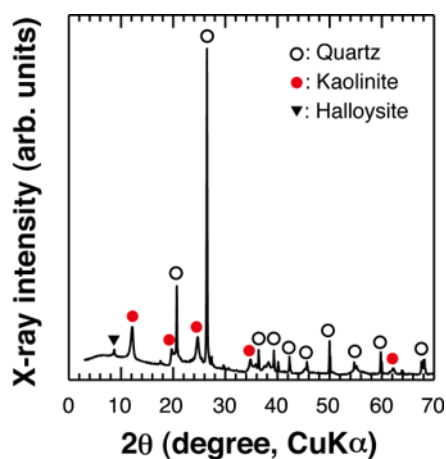


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the Jinya clay.

試験した含水率範囲で 0.5 MPa 以下であり，仕事量は 4 J 以下であった．したがって，陣屋水簸粘土は流動性に優れるが，保形性に劣る可塑性の低い粘土であると言える．加えて，粘土硬度を 8-12 の範囲とした際の陣屋水簸粘土の含水率範囲が約

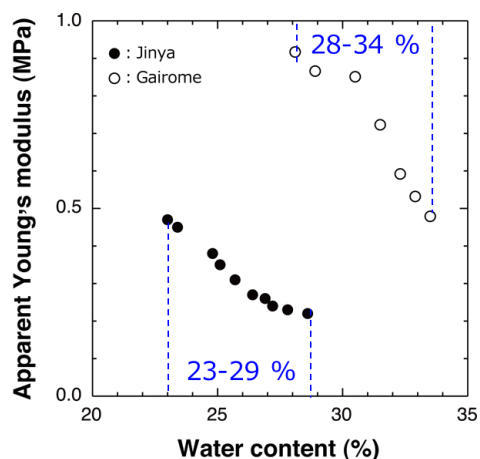


Fig. 3. Relationship between apparent Young's modulus and water content of the Jinya clay and Gairome clay as a reference.

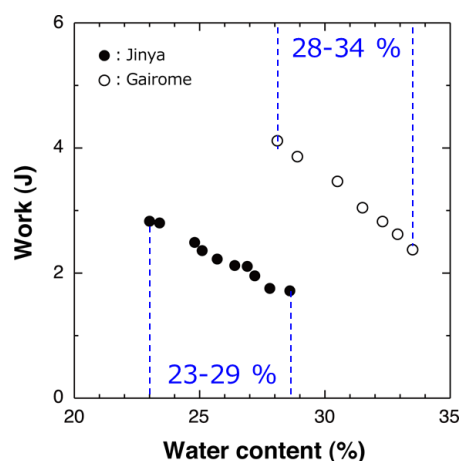


Fig. 4. Relationship between work and water content of the Jinya clay and Gairome clay as a reference.

23-29%であったのに対し，蛙目粘土の含水率範囲は約 28-34%であった点は興味深い．上述したように，陣屋水簸粘土に含まれる粘土鉱物はカオリナイトとハロイサイトである．カオリナイトの粒子形状は多角形平板状であり，比表面積が大きいいため，その粒子表面に水を吸着することができる．一方，ハロイサイトの粒子形状は環状であり，比表面積が小さく，粒子表面に吸着される水が少ない<sup>11)</sup>．陣屋水簸粘土の保水性の低さは，蛙目粘土よりも粘土鉱物 (Clay) の含有量が少ないことに加え，カオリナイトの量が少ないためであると考えられる．

以上、鉱物組成および圧縮試験結果より、陣屋水簾粘土は可塑性の低い粘土であることがわかった。実際、陶磁器・セラミックス産業では陣屋水簾粘土は現在ほとんど利用されていない。本研究により、陣屋水簾粘土に可塑性が付与できれば、良質な粘土資源を確保すると同時に、未利用資源の有効活用につながる。本研究では、陣屋水簾粘土の流動性を大きく損なわず、保形性を向上させることを目指した。具体的には、上述した蛙目粘土の結果より、見かけヤング率 0.5 MPa 以上、仕事量 4 J 以下を目標とした。

### 3.2 CNF の添加が低品位粘土の可塑性に及ぼす影響

図 5 に、繊維長の異なる CNF を 0.5 wt% 添加した陣屋水簾粘土の見かけヤング率と含水率の関係を示す。陣屋水簾粘土に CNF を添加すると見かけヤング率が増加したことがわかる。含水率範囲は限定されるが、見かけヤング率が 0.5 MPa 以上となった。また、CNF の繊維長が長くなるほど見かけヤング率が増加する傾向が認められた。一般的に、CNF は繊維長が長くなるほど粘性が高くなるため、CNF-L を添加した試料の見かけヤング率が今回試験した中では最も大きくなったと考えられるが、その差はさほど大きくなかった。また図 5 より、粘土硬度を 8-12 とした際の含水率範囲の上限は、CNF を添加することにより拡大したことがわかる (CNF-L を添加した場合: 約 31%)。CNF を添加することにより保水率が増加したにもかかわらず、見かけヤング率が増加したのは、CNF の増粘効果によるものと考えられる。

繊維長の異なる CNF を 0.5 wt% 添加した陣屋水簾粘土の仕事量と含水率の関係を図 6 に示す。CNF の添加により仕事量が増加したが、4 J を超えることはほとんどなかった。見かけヤング率と同様に、仕事量の増加は粘性が増加したためであると考えられるが、CNF の繊維長の違いによる差は見られなかった。本研究では、変形後期に必要なとされた仕事量を評価しているため、その段階では、CNF が持つチキソ性の影響が大きくなり、繊維長による増粘性の差が現れにくくなった可能性がある。以上のことから、CNF は、陣屋水簾粘土の流動性を大きく損なわず、保形性を向上させる添加剤であると考えられる。

次に、今回試験した中では最も可塑性の向上が

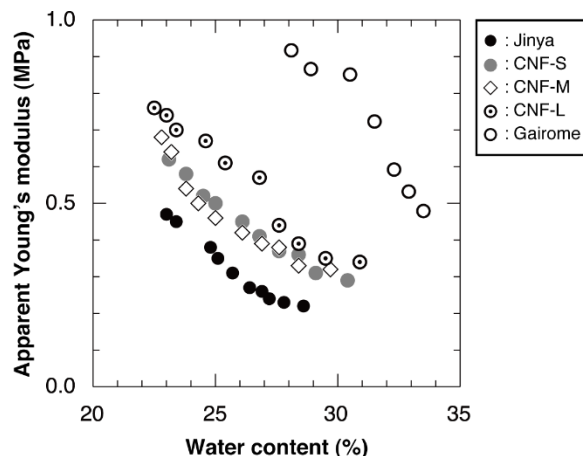


Fig. 5. Relationship between apparent Young's modulus and water content of the Jinya clay with 0.5 wt% CNF added and Gairome clay as a reference.

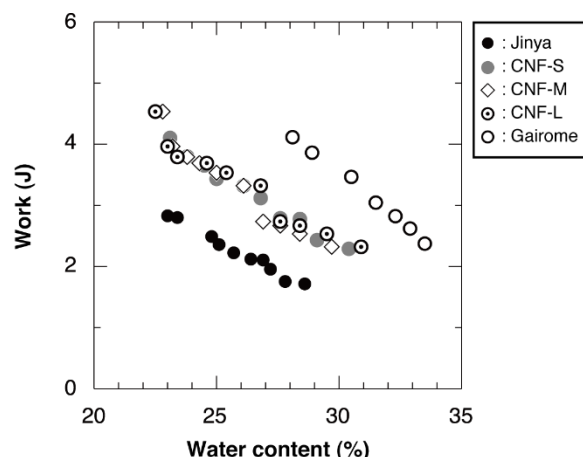


Fig. 6. Relationship between work and water content of the Jinya clay with 0.5 wt% CNF added and Gairome clay as a reference.

期待できる CNF-L について、その添加量が陣屋水簾粘土の可塑性に及ぼす影響を調査した。CNF-L 添加量の異なる陣屋水簾粘土の見かけヤング率と含水率の関係を図 7 に、仕事量と含水率との関係を図 8 それぞれ示す。CNF-L 添加量の増加に伴い見かけヤング率は増加した。CNF-L 添加量 0.3 wt% 以上で目標値である 0.5 MPa を越えるプロットが半数以上となった。また、仕事量も CNF-L 添加量に伴い増加した。CNF-L 添加量 0.4 wt% 以上では、見かけヤング率が 0.5 MPa 以上となる低含水域において仕事量は 4 J 以上となった。以上のことから

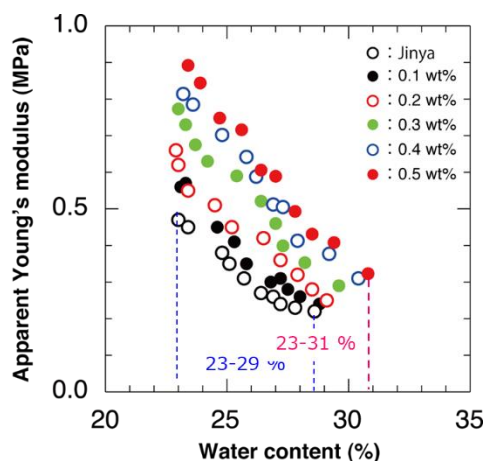


Fig. 7. Relationship between apparent Young's modulus and water content of the Jinya clay added CNF-L.

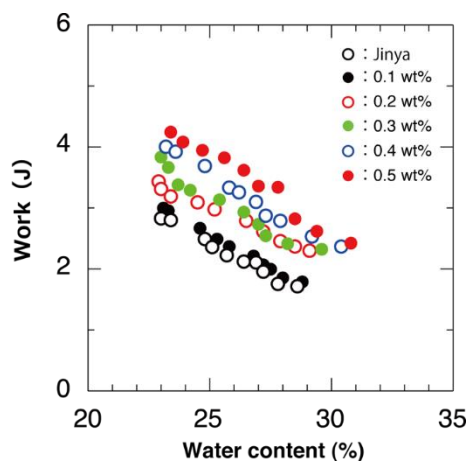


Fig. 8. Relationship between work and water content of the Jinya clay added CNF-L.

ら、CNF-L 添加量 0.3 wt% で目標とした見かけヤング率と仕事量を達成できることがわかった。

#### 4. まとめ

本研究では、低品位粘土の可塑性向上を目指し、CNF の繊維長や添加量が陣屋水簸粘土の可塑性に及ぼす影響を調べた。その結果、以下のことがわかった。

- ・粘土の見かけヤング率（保形性）は CNF の添加により増加した。
- ・CNF の添加により、粘土の仕事量（流動性）は増加したが、繊維長との関係は認められなかった。
- ・粘土硬度 8-12 における粘土の含水率範囲は、

CNF の添加により拡大した。

- ・繊維長の長い CNF (CNF-L) を 0.3 wt% 添加することにより、目標とした見かけヤング率 0.5 MPa 以上と仕事量 4 J 以下を達成できた。

#### 謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム A-STEP トライアウト（JPMJTM22CY）の支援によって行われた。ここに記して感謝に意を表す。

#### 参考文献

- 1) S. Kawai, H. Ishida, Y. Shibasaki, K. Oda: "Mechanism of plasticity development for ceramic dough (part V)". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107, p1050-1054 (1999)
- 2) Y. Hotta, T. Banno, Y. Nomura, S. Sano, K. Oda: "Effects of addition of montmorillonite on the plasticity of Georgia kaolin". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 108, p318-320 (2000)
- 3) A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi: "TEMPO-oxidized cellulose nanofibers". *Nanoscale*, 3, p71-85 (2011)
- 4) A. Isogai: "Cellulose nanofibers: recent progress and future prospects". *J. Fiber Sci. Technol.*, 76, p310-326 (2020)
- 5) 高石大吾, 稲田博文, 荒川裕也, 北村武大: "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鋳込成形への効果". *粉体工学会誌*, 56, p573-578 (2019)
- 6) 北村武大, 庄山昌志, 伊藤隆, 真弓悠, 橋本典嗣, 岡本康男, 新島聖治, 松岡敏生: "セラミックスの湿式成形用組成物および湿式成形体の製造方法". 特許第 7037711 号
- 7) 新島聖治, 谷口弘明, 松田英樹, 橋本典嗣, 西村正彦, 松岡敏生, 浅岡史郎, 伊藤弥彦, 中井毅尚, 野中寛: "TEMPO 酸化 CNF の添加による陶磁器成形体の高強度化と低炭素製造プロセスの検証", *セルロース学会第 26 回年次大会講演予稿集*, K19 (2019)
- 8) 株式会社スギノマシン, 機能性材料セルロースナノファイバー (CNF) の特徴・用途,

- <https://www.sugino.com/site/biomass-nanofiber/guidance.html> (accessed May 24, 2024)
- 9) P. Aungatichart, S. Jiemsirilers, S. Wada: "Design and reliability of clay hardness tester". J. Ceram. Soc. Jpn., 114, p829-832 (2006)
- 10) W. Cross, JP. Iddings, LV. Prisson, HS. Washington: "A Quantitative Chemico-Mineralogical Classification and Nomenclature of Igneous Rocks", J. Geol., 10, p555-690 (1902)
- 11) 清水洋: "風化および続成過程におけるカオリン鉱物の変化". 粘土科学, 12, p63-73 (1972)