論文

Rheological Behavior of Bentonite-Water System from a Small Distortion to Rupture

by

Kenji OKADA^{*1}, Tomomi TAKAGI^{*2}, and Yoichi NAGASE^{*1}^{*1} Dept. of Chem. Eng., Hiroshima Univ., Higashi Hiroshima-shi 724^{*2} Daicel Chemical Industries, LTD., Himeji-shi, Hyogo 671

Torsional shear tests were performed with a cone and plate type rheometer on a 7.5 vol% Bentonite slurry. To acquire real distortion and stress breakdown phenomena of the slurry, photographic visualizations were carried out simultaneously with the shear tests using lines marked on the sample surface as markers. The sample were elastic within small strain of less than 0.1, irrespective of the strain history. Stress increased with increasing strain beyond the elastic limit and exhibited an overshoot. The extent of the stress overshoot depended greatly on the rate of strain. The phenomenon corresponded with the fact that the width of sliding layer in the sample increased with increasing strain rate. Therefore, under a limiting strain rate, the breakdown of the sample took place only in a limited region but not in the whole specimen. Above a certain critical strain-rate, the sample exhibited thixotropic behavior. The sliding layer became narrower with time and finally became very thin at steady state. Stress-strain rate curve at steady state showed a different characteristics below and above this limiting strain rate. Stress hysteresis was also observed in the region slightly above the yield point.

ベントナイトスラリーの低ひずみから破断に 至る間のレオロジー的性質

岡田 賢治^{*1}・高木 基實^{*2}・長瀬 洋一^{*1}

(原稿受理: 1981年12月18日)

1. 緒 言

固体粒子の分散系に対するレオロジー研究は、その流動特性に関するものが多い。しかし、分散系に特有の性質といわれる塑性は本来、静的特性に関するものであり、またチキソトロピー、ダイラタンシー、レオベクシーなども塑性破壊後の低ひずり速度においてより顕著に現われるようである。そのために最近では、塑

性や低いせん断速度域における非定常^{1),2),3)}・定常^{4),5)}特性が注目されている。ところで金属材料にもみられるように、例えば塑性は破壊に際して材料内応力分布の急激な変化を伴うので、これの認識にはまず現象の実際の知識を積み上げる必要があると考えられる。

そこで、本研究は分散系の代表例としてよく用いられるベントナイトスラリーについて、静置状態から流動に至る間を対象とし、通常のレオロジー測定と並行して流体力学でよく用いられる可視化の方法によって現象の実状を得ようと試みた。

^{*1} 広島大学工学部化学工学教室 〒724 東広島市西条町大字下見^{*2} ダイセル化学工業(株) 〒671 兵庫県姫路市網干区新左家

Fig. 1 Schematic diagram of measuring device.

2. 実験

2.1 測定装置および測定方法

スラリーの静置から流動に至る間の実際を直接に可視化する目的であるので、これの容易な装置として円錐-平板型レオメータを選び、自作した。Fig. 1に測定部を示す。平板を回転させ、円錐に直結したトーションワイヤによってトルクを測定する。円錐-平板直径 $2r_i$ は 5cm, 間隙角度 β_0 は 3.34° とし、比較のために $\beta_0=1.77^\circ$ のものも一部用いた。試料を円錐-平板間に仕込み所定時間放置した後、Fig. 1に付記したように試料側表面に油性顔料で細い縦のマーク線を引き、静置状態から平板に低速度の回転を与える。測定中のマーク線の変形状況をひずみ-応力の測定と並行して直接写真撮映した。平板および円錐のねじれ角 θ_p , α はそれぞれに固定してある円板磁気スケール（分解能 0.03° ）により検出される。平板の回転角制御は関数発生機、プリントモータおよび多段減速機によって行い、回転角の印加波形は Fig. 2に示すような3つのモードを使用した。Iは所定の回転角まで連続的に増加させる、IIはステップ状に、IIIは正弦波状に増減する方法^{*1}である。いずれも平板の回転角加速度 $d^2\theta_p/dt^2=5.16 \times 10^{-4} \sim 3.03 \times 10^1 \text{ deg/s}^2$ まで可変出来る。なお、モードIIはある程度ねじりを与えてから回転を停止している間に（本実験では停止時間を2～30分とした）円錐側に応力変化が起こるかどうかをみることに、モードIIIは低ひずみにおける履歴の性質を検討することを主目的としている。また、測定中における試料の乾燥を防ぐため測定部を透明の恒温恒湿槽内におき、測定温度 20°C 、湿度 $85 \sim 90\%$ で測定した。

測定されるひずみ γ と応力 τ は、近似的に次式で与えられる

 Fig. 2 Plate rotation, θ_p , mode for shear test.

*1 ギヤの遊びがあるために正確な正弦波形とはならない。

（次報⁶参照）。

$$\gamma = \frac{r_i(\theta_p - \alpha)}{r_i \tan \beta_0} \approx \frac{(\theta_p - \alpha)}{\beta_0} \quad (1)$$

$$\tau = \frac{3M}{2\pi r_i^3} \quad (2)$$

ここで、 M はねじりモーメントである。

装置の詳細は既報⁷に記している。

2.2 試料

試料は6カ月間水中で熟成した 7.5 vol% ワイオミングベントナイトスラリーである。これは水中で著しく膨潤し、 $0.1\mu\text{m}$ 以下から $1\mu\text{m}$ 程度までの薄片状の二次微粒子となって分散しているようで、電子顕微鏡観察したところ薄片であるためか粒子としては識別困難であった。外見はゲル状態⁸、常温で放置しておくともビーカを傾けても流れない程度に固化する。また、放置しておくとも時間と共に固化が進行することがわかったので、本実験はすべてよく混ぜかえした試料を仕込んだ後10時間放置してから行った。また、本試料は水中では $\text{pH}=8.57$ であり、酸性になるにつれて膨潤性が低下した。

3. 結果および考察

3.1 弾性的性質

ひずみが小さい範囲では、いずれのねじりひずみモードにおいても弾性的な挙動を示した。モードIIの場合の一例を Fig. 3に示す。(a) 図上の点1以下が弾性的挙動の範囲で、この範囲では平板の回転を停止している間に試料内で応力変化は起こらなかった^{*1}。(b) 図は τ 対 γ に換算した結果である。Fig. 4(a)にも例示した多数の測定結果より、弾性域はスラリーの放置時間に関せずひずみが約 0.1 以下の範囲であった。10時間放置のときの平均

Fig. 3 Response curve of cone, α , to stepwise distortion of plate, θ_p , (a) and elastic behavior (b). 7.5 vol% Bentonite solution for all of following figures.

*1 化学工業における諸操作は分ないし時間オーダの操作が多く、これと同程度の時間スケールにおける変化を本研究の当面の課題にしている。

Fig. 4 Stress response, τ , from elastic behavior to thixotropic breakdown. t_p : appropriately selected constant.

のせん断弾性係数 $G=1200\text{Pa}$ であった。間隙角度を 1.77° としたときも同様の結果を示した。側面から写真観察した結果は、試料層が一様に直線的にひずむ（例えば、Fig. 5(a), (b) の曲線 i, ii）ことが確認された。

3・2 定常流動に至るまでの全体的挙動

ひずみが 0.1 以上になると、弾性的挙動からずれるようになる。その一例は Fig. 3(a) の点 1 以上にみられる。点 1 において θ_p をステップ変化させた直後に α は点 1' から 1'' まで変化し、やがて一定値に達する。しかし、このような変化は常に起こるものでなく、点 3 まではひずみを増しても弾性的変化とこれからのずれとが交互に起こり、点 3 ないし 4 以後においてようやく完全な流動に至るようにみえる。この結果とモード I, II による他の測定例をまとめて Fig. 4 に示す。□印の測定点に付した点 1~4 が Fig. 3 の点 1~4 に対応している。Fig. 3 で点 1'→1'' に応力変化したので、Fig. 4 の 1'' はやや右にずれているが、点 3 までは弾性係数 $G=1200\text{Pa}$ を示す直線から大きくはずれていない。このように弾性域を越えても応力がなお上昇する傾向は Fig. 4 に示したいずれの測定結果にもみられる。モード II で回転停止期間を短縮するほど、またモード I では平板の回転角加速度を大にするほど見掛け上弾性からのずれは少なく、かつ応力のピーク値も大きくなっている。応力のピーク点以後は応力の時間変化として (b) 図に示す。ただし、横軸の t_p は適当に選んだ時間である。チキソトロピー流動を経て定常に至っていることがわかるが、(a) 図と対比して応力のピーク値が大なる程チキソトロピー的な応力変化は急激であること、いずれの測定結果も定常状態では一定応力に収束することなど多様な変化を示した。

これらの変化の理由を推察するために側面観察と対比した。その一例を Fig. 5(a), (b) に示す。両図はそれぞれ Fig. 4 の実線と点線に、図上の記号 1~4 は Figs. 3, 4 のそれに、i~vi は Fig. 4 のそれにそれぞれ対応させている。また、横軸 θ は試料側表面の局所位置々における回転角で、基準を合すため相対回転角 $(\theta_p - \theta)$ をとって示している。両図共に弾性範囲（曲線 i, ii）を越えると、曲線 iii, iv または 1'', 2, 4 のように試料層中央部付近に局所的なすべり*1が認められる。Fig. 3 と対応してこのすべ

Fig. 5 Visualization of yielding behavior observed on lines marked on sample side surface.

(a) correspond to solid line in Fig. 4
(b) correspond to dotted line in Fig. 4

りはやがて停止する。応力を増してもすべらないこともあるが、全体としてはすべり部分は発達し、曲線 iv, v, vi のように変化すると、同時にすべり部分の幅が点線で示すように狭まる。試料層が全面的な流動を起こしたことが明確に認められたのは、曲線 vi や 4 程度に変形した後であった。これらは Fig. 3 では応力のピーク点にほぼ対応しており、Fig. 3 ではピーク点以降でチキソトロピー変化を示している。一方可視化によると、(a) 図曲線 vi や 4 以降は τ が急速に減少することに対応して流動幅が急速に減少し、中央の狭い幅内でのみが流動するに至る。他の部分は固体化したままで剛体的に回転する。(b) 図の場合も同様であるが、 θ_p をステップ変化させるなどして徐々にひずみを増すすべり部分の幅が最初から狭いことがわかった。定常流動における流動幅は非営に狭く明確に測定出来なかった。

3・3 局所すべり域における可逆的な弾性の再現

前述のように、Fig. 3(a) で点 1'' から 3 付近までは一旦すべりが起ったにもかかわらず、応力を増してもすべらないことがあった。したがって、金属と類似して微小すべりによる硬化（ひずみ硬化）または弾性が再現するようにみえる。このことを検討するために、次の二通りの実験を行った。

一つは、最大ひずみがすべりを起こすよりもやや大きくなる程度に振幅を調整して、正弦波状のひずみ（モード III）を加えた。結果は Fig. 6(a) に示しており、履歴現象が認められる。すなわち、Fig. 6(b) と対比して弾性限界付近点 b においてすべりが起こり、点 c まで持続する。点 c 付近で θ_p が減少し始めると、 γ はほぼ一定のままで τ のみが減少し、点 d に至る。点 d→g 間はほぼ弾性的に挙動し、点 g において再びすべりを生じ、点 i, j を経て点 a 付近で元の a-b 直線上にほぼ復帰する。なお、履歴曲線で点 a→e 間と e→a 間とが対称でないのは、平板に正確な正弦波形を与えにくかったことによる。このサイクルにおける試料層側面から観察した変形過程の一部を円錐の回転角 α を基準にして Fig. 7 に示す。図の曲線 c~j は Fig. 6(a) の点 c~j における変形状態である。最初のすべりは、 $z=0.8\text{mm}$ 付近で生じ（曲線 c）、その後点 c~d 間は γ はほぼ一定であることに対応して曲線 c, d もほとんど変化しない。点 d~f の間はすべった曲線形状（曲線 c）に比例する形で変形していることが注目される。点 f を経て g→i 特に点 g 付近において、曲線 g の形状が大幅に変化し二度目のすべりが起こったことを示す。以後曲線 h, i のように曲線 e, c と大略対称な形状に回復してゆき、曲

*1 局所的なすべり流動とみるべきであるが、これが停止してしまい全面的な破壊流動を起こすには至っていない範囲内をここではすべりとよぶことにする。以下同様。

Fig. 6 An illustration of hysteresis loop.

Fig. 7 Distortion visualization of sample at each point, c to j, in Fig. 6.

線 j は再び曲線 i に比例している。1 サイクルから 10 サイクルまではほとんど類似の挙動を示すことを確かめた。

Fig. 7 の 2 本の点線は、 $z \approx 0.8 \text{ mm}$ 付近におけるマーク線上の注目点の軌跡を画いたものである。点線間にある曲線の幅が曲線 g 付近で急に減少しており、最初にすべった部分が曲線 g 付近において二度目のすべり（現象的には二点 I, II 間が折れ重なる）をもたらすことが明らかになった。このように同一部分がくり返し反対方向にすべりを起こしながらも、数サイクル程度正弦波状のひずみを加えた程度では、すべり部分が完全破断に至ることはない。

第二の実験は、Fig. 8 に付記したようにモード II で局所すべりを起こすまでひずみを与え、その後応力が零になるまでひずみを減じ、さらに再び連続ひずみを加えた。結果は Fig. 8 に示す。 $\gamma = 0.09$ 程度の残留ひずみが見られるが、注目すべきことは再度ひずみを加えたときの勾配が最初のそれよりもやや大きく、かつ第二のすべりが起こるときの応力は、再現性は悪いが最初のそれ

Fig. 8 An illustration of elastic recovery.

よりも常にやや大きいことである。図上の点線は、第二のすべりを起こすまでの再現性をみたものである。また、これらの結果も可視化とよく対応していた（図省略）。以上 Figs. 3～8 の実験によってベントナイト分散系は、緩やかにせん断を与えると低ひずみ域で弾性を示すこと、弾性範囲を越えても弾性的性質からは大きくはずれず、応力の増加があることがわかった。その程度はせん断の負荷速度によって変わり、せん断を比較的高速に与えた場合は、試料層内で広い幅にわたって変形からすべりが起こる。ために応力の増加は著しい。せん断を極めて緩やかに与えるか段階状に与えると、試料層内における変形およびすべりの幅は狭くなるが、すべりを生じた部分はごく短時間の間に再び弾性を示し、時にはひずみ硬化に類似な現象がみられるために応力の増加を示す。いずれにしても全面的に流動するようになると流動の幅は急速に狭まり、これに伴ってせん断力も急減する。試料層内部の状態が側表面の可視化結果に代表されているとすると、ベントナイトスラリーの破壊に関して次のような仮説が考えられる。

すべりは微視的に結合の弱い部分から起こるであろうが、その際金属材料のように弱い部分が孤立して微小亀裂を生じずべるといよりも、むしろ各所に存在する弱い部分が相互に連携し合った形で相対的に広い範囲にすべり始める。ために負荷されるひずみ速度が大きいほど応力が広く伝播され、幅広くすべりが起こる (Fig. 5)。

一方、渡辺⁹⁾、Weymann ら¹⁰⁾によると、ベントナイトの降伏値は非常に速く可逆回復する要素と長時間にわたってゆっくり硬化する要素よりなる。両者の降伏値と時定数をそれぞれ τ_{y1} , τ_{y2} および λ_1 , λ_2 とすると、これらと応力負荷速度との競合関係によって様々な現象が出現する。Fig. 3 を例にとる。応力増加が緩慢かつ弾性限界を大きくは越えない場合 (Fig. 3 点 1') には、最も弱い部分を中心にして部分的にすべりが起こるが、すべりに伴う応力低下の間に λ_1 がきき τ_{y1} 程度の応力回復（前項では弾性の再現によるとみなした）が可能となる。ために、すべりは減速され遂に停止するに至る (Fig. 6 点 d-g などと同様)。弾性の再現は一樣でなく、すべり部分のうちでも早く回復したものの程 τ_{y2}

Fig. 9 Flow behavior at steady state.

が重なり、より強固になるであろう。そこで負荷応力を引続き漸増させるとより、遅く回復した部分のみが二度目のすべりを起こす。かくしてすべり幅は漸次狭まり完全破断に至る (Fig. 5)*1。

Fig. 7にみられるひずみ硬化に類似な現象は、レオベクシーあるいは shear-thickening とみられなくもないが、本試料は本質的には shear-thinning なものであって、shear-thickening 類似の性質は応力回復が可能かつ負荷応力が、弾性限界よりもやや大であるなどの限られた条件下でのみ出現するとみなすのが妥当であろうと考えられる。

3・4 定常流動挙動

極低速回転では定常状態の試料層はごく一部のみが流動し、他は固化したままであった。定常回転速度を十分大にし試料層全体を流動化した後、最初の設定値まで下げても定常状態に達したと

*1 応力負荷が急速かつ十分大であるときは応力回復は期待出来ず、単に急激な応力伝播に伴う過大な応力増加と共に層全体がすべり流動を起こす。

きは同様の状態を再現した。これは前項に記したように結合の可逆回復に起因するものとする、測定方法によらず一般にみられるはずである。既往の測定結果は定常の τ - $\dot{\gamma}$ 特性が多いので、対比のためにこれを測定した。結果は Fig. 9 に示す。図中には一旦高速回転 (364.7 r.p.m. で30分間) を与えてから所定の回転数に下げた場合 (●印)、円錐平板間隙角 1.77° の場合 (○印) も含めている。図に示した破線 I 以下の $\dot{\gamma}$ では、狭い層のみが流動する領域、I を越えると流動幅が漸次拡がり II に至って層全体が完全に流動するようになる。破線 II を境に流動特性は明らかに相違している。II 以下の $\dot{\gamma}$ は真のそれでないことに一因はあるが、それにしても I 以下の $\dot{\gamma}$ で τ = 一定となる理由を解明するには至っていない。

4. 結 論

ベントナイトは本実験範囲内ではひずみの付加方法に関係なく、ひずみが 0.1 以下では弾性体とみなしえた。ひずみが 0.1 以上において局所的なすべりを生ずる。初期すべりの範囲とその後のすべり幅の変化はひずみの付加速度に依存する。付加速度が大きいほど初期すべりの幅およびこれの時間に伴う減小率は大きく、大きな応力増加が測定される。すべった後の応力回復はかなり急速で、ヒステリシスや場合によってはひずみ硬化が表れる。定常流動特性の測定結果が多様化する一因は、ひずみ速度が小さいとき、試料層全体が流動しなくなるためである。

(1981年10月28日、第29回レオロジー討論会にて発表)

文 献

- 1) Cheng, D.C.-H., *Rheol. Acta*, **12**, 228 (1973).
- 2) Reh binder, P., in "Proc. 5th Int. Congr. Rheol.", S. Onogi (Ed.), Vol. **2**, p. 375 (1970) Tokyo Univ. Press, Tokyo.
- 3) 清水清, 後藤康平, 材料, **16**(166), 453 (1967).
- 4) 梅屋薫, 日本レオロジー学会誌, **4**, 91 (1976).
- 5) 松本孝芳, 人見干代次, 小野木重治, 材料, **22**, 421(1973).
- 6) 岡田賢治, 長瀬洋一, 日本レオロジー学会投稿中.
- 7) 岡田賢治, 長瀬洋一, 佐賀義弘, 粉体工学会誌, **18**(1), 23 (1981).
- 8) 日本粘土学会編, "粘土ハンドブック", p. 56 (1967) 技報堂.
- 9) Watanabe, T., and Y. Takasaki, *Naturwissenschaften*, **45**(14), 334 (1958).
- 10) Mercer, H.A., and H.D. Weymann, *Rheol. Acta*, **13**, 413 (1974).