論文

Rheological Behavior of Kaolin and Calcium Carbonate
Slurries, from a Small Distortion to Rupture

by

Kenji OKADA and Yoichi NAGASE

*Dept. of Chem. Eng., Hiroshima Univ.,
Higashi Hiroshima-shi 724, Japan*

The rheological behavior of flocculated Kaolin and Calcium Carbonate were examined by a torsional shearing test on a cone-and-plate rheometer. All of these sol type solutions behaved more or less like rigid bodies within small shear and suddenly broken down with increasing shear at several points in the slurries. Break down was progressed intermittently to give a step-wise stress overshoot. When shear rate was less than a limiting value, sliding layer was developed near the solid surface. The phenomenon was supposedly due to the dilatant nature of the slurry. Over the limiting shear rate, stress break-down occurred at once and as a whole without any stress overshoot, that is quite similar to a Bingham-model fluid. Steady state properties also varied at this limiting shear rate.

カオリンおよび炭酸カルシウム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・長瀬 洋一*

(原稿受理：1981年12月18日)

1. 緒 言

前報¹⁾に引きつづいて、ここでは疎水性粒子、とくに沈降を出るだけ防ぐためによく凝集したゾルについて、静止から定常流動に至る過程の特徴点をスラリー層のひずみ状況の可視化と対比しながら述べる。

2. 試料および測定装置

結晶構造等性状がよく研究されているカオリン（ジョージア産）^{2),3)}と炭酸カルシウムを選んだ。後者は前者に比して粒子形状が単純かつ粗大である。本カオリンは微量の塩酸添加によって強固な凝集体を生じ（ $\text{pH} < 4$ ）、カードハウス構造をとると推定され

た。この状態のもの、およびカオリンを水中に単に分散（ $\text{pH} = 5.4$ ）させ、これにカチオン系有機高分子凝集剤を加えて凝集させたものの二種類を用意した。炭酸カルシウムは単に水中で分散させるだけで凝集した。いずれのスラリーも粒子の沈降を防ぐために、1週間以上放置しても上澄液が出ない程度の高濃度範囲を測定対象とした。応力-ひずみ-ひずみ速度の測定装置、測定方法および試料側面の変形状態可視化方法等は前報¹⁾と同様である。ただし、上記試料はいずれも後記するように固体面とスラリーの界面ですべりを起こしやすいものであった。すべりを防ぐ目的で円錐と平板の両表面に溶剤で、低濃度に希釈した接着剤中に少量の試料粉末を混入した溶液を塗布した。乾燥後の表面凹凸は円錐-平板間隙厚さに比して無視しうるが、すべりをなくするのに効果があった。

* 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

Fig. 1 Overall profiles of stress break-down of quietly settled sample: Kaolin 28.2 vol%, t_p : appropriately selected constant.

3. 結果と考察

3.1 すべり破壊から定常流動に至る間の挙動^{*1}

三種類のスラリーはいずれも極めて類似な挙動を示したので、以下には典型例としてカオリンの塩酸性凝集体 (28.2 vol% 溶液) について記す。

試料は仕込んで後5分後に測定した。測定結果は放置時間を変えても変わらなかったためである。前報¹⁾のモードIを用いて静置状態からねじりひずみを与え、破断し、定常流動に至らせたときの測定結果を Fig. 1 に示す。(a) 図の横軸は便宜的にひずみ γ をとっている。低ひずみ域における著しい特徴は、静止状態のスラリーが応力を与えてもほとんど変形せず、ある点、(a) 図の場合 $\tau \approx 40$ Pa で急にすべり、塑性モデルに極めて近い挙動を示したことである。ただし、すべりは一度に起こるのではなく、幾度も間欠的に起こる。このことは低加速度で回転を立ち上げたとき^{*2}の結果(曲線I)によく表れている。すべる前まで τ が増加し、すべった後は γ が増すので τ - γ で表示するとステップ状変化となる。この間に応力が増加し最大値に達する。

この傾向は曲線IIにみられるように、 $\dot{\theta}_p$ と共に増加するが(間欠的なすべりの回数が増すために τ - γ 曲線で表すと滑らかになる)、曲線I, II共に最大点を過ぎて後はチキソトロピー的に τ は低下し定常状態に至っている。曲線Iではチキソトロピー変化においてもなお著しい応力変動がみられ、一方定常状態における応力は両者の定常回転速度が、一桁以上も相違しているにもかかわらずほぼ等しいことが注目される。曲線IIIは $\dot{\theta}_p$ を更に大きくした場合で、このときはむしろ応力が漸次増加し、またチキソトロピー変化はなくなっている。このように静置からねじりひずみを経て定常流動に達する間の応力変化は、 $\dot{\theta}_p$ と定常回転速度 $\dot{\theta}_{ps}$ に応じて多様に変化し、その挙動はベントナイトよりもむしろ複雑であった。詳細は省略するが、低ひずみ域で正弦波状のひずみを加えた結果はヒステリシスは示すものの、一周期ごとに違った

*1 “すべり”と表現した意味については、前報¹⁾7頁脚注を参照されたい。

*2 前報¹⁾に記したようにモードIでは、 $\theta_p=0$ から一定の加速度で回転を立上げてゆく方法をとっている。

履歴を与え、かつ再現性の乏しいものであった。

3.2 可視化との対応

上記の多様な結果を解明するために、試料側面におけるスラリーの変形過程を可視化観察した。結果の一例を Fig. 2 に示す。図は3本のマーク線に注目し、これが静止(曲線0)から Fig. 1 曲線I上の点1および3におけるすべり状態に至るまでを、 θ_p を一致させて重ね焼きしたものである。

曲線1は最初直線であったものが、 $\tau \approx 40$ Paにおいて突然すべった直後の変形状態である。平板に近い層は全く変形しておらず、上方変形量が大きいことが注目される。曲線3は平板近くの層が再度突然すべった直後の写真であるが、曲線1から3に至る間の観察によると円錐直下では連続的なすべり流動が起っていると判断された。多数の写真結果をまとめて Fig. 3 に示す。(a) 図(I)は Fig. 2 に対応しており、また図上の各曲線と Fig. 1 曲線I上の各点に対応している。上述のような平板に近い部分における突発的なすべりが再び起って、曲線4の階段状の変形曲線を与え、一方円錐面近傍ではすべり流動が著しく進行して曲線4, 5となった。このようにひずみを与え始めてしばらくの間は塑性的で間欠的な破壊と、円錐近傍におけるすべり流動との競合状態

Fig. 2 Yielding behavior visualized by marked lines on sample side surface.

Fig. 3 Illustrations of yielding schemes and steady flow profiles with shear rate.

が実現し、その境界面は大約 (a) 図(I)上に示す点線にあると判断された。この状態は曲線5までで、これ以後は円錐面近傍における流動のみがみられるようになる。ために流動部分を除く層の大部分はもはや変形も起こさず、相対的に剛体化し、単に回転するにとどまる。一方、流動部の幅は時間と共に狭まってゆき、定常状態に達したときには層全体の約1/7が流動しているに過ぎなくなる。このときの速度プロファイルの概要は(b)図(I)のようであった。

曲線5は Fig. 1 では τ の最大点にほぼ等しいことに注意すると、最大点までは一部流動化しながらもスラリー層の塑性的な破壊が進行してゆくことに、最大点以後は円錐面付近での流動のみが起こり、その幅が時間と共に減少することが Fig. 1 ではチキソトロピー的な変化として測定されたと解釈出来る。曲線5に至るまでは、初めのすべり点で再度すべりが起こると同時に他の部分で新たなすべりが起っているの、すべりが起った後に部分的な硬化がある。ために Fig. 1 で τ は点5まで増加したものと考えられる。

立ち上りの回転角加速度がある限界値以下であれば、現象は上記と基本的に変わらない。その一例は(a)図(II)にみることが出来る。 $\dot{\theta}_p$ が大になるに伴って塑性破壊を示す階段状きざみ段数は増し、また定常状態の流動幅と速度プロファイルが変わるだけである。しかし、 $\dot{\theta}_p$ が限界値以上になると、スラリー層のほぼ全体が一度に塑性破壊し、以後多少の破壊が累加するものの、全体としては直ちに流動に移行し、ビンガムモデルに極めて近い挙動を示した。したがって、チキソトロピーはほとんどみられなくなる。Fig. 1 曲線IIIおよび Fig. 3(a) の(III)がこれに相当する。以上の傾向は本実験で用いたいずれの試料についても同様であったので、微粒子分散系に大なり小なり共通する一つの特徴であろうと推察される。

3.3 ダイラタンシーとチキソトロピー

$\dot{\theta}_p$ が小さいときは、狭い幅のみが流動するようになる点は前報¹⁾と同様であった。

このことは本実験および前報¹⁾のいずれにしても徐々にせん断を与えている間に、スラリー内部の構造と応力状態変化が進行することを示しているのであるが、これを解明することは困難である。そこで、次の二つの問題について検討した。第一はスラリー層が破断する以前の応力場の不均一が破断の進行に伴って強調されるとみるもので、破断以前を一様等方弾性体と仮定すると、解析結果は円錐面に近づくほど主せん断応力、ひずみエネルギーが増し、円錐面上ではそれぞれ平板面より0.3%、0.7%大きかった(Appendix 参照)。第二は実験は固液分離が起こらない程度に高濃度の試料について行ったが、それでも静置したときに形成したネットワークが破壊されたときに局所的に沈降が促進され、試料上面近傍の濃度が多少低下するために上側の円錐面近傍が流動するとするものである^{*1}。この検討は第一の問題の解明も合わせて円錐を下側、平板を上側にして再テストするのが

^{*1} この仮説によると試料層の下側部分については濃度が増し、粘度上昇をもたらすことになるので、この部分に関してはダイラタンシー変化となる。一方、試料層の表面付近において観察される現象は、ダイラタンシー変化に付随するものとみることが出来る。試料層が不均質になったとみなすことに本仮説の基礎があるので単純な概念を適用出来ないが、上記の意味でここでは(広義の)ダイラタンシーとよぶことにする。

よいと考えられた。

結果は上側平板面で Fig. 3 と全く同様なすべりを起こした。ベントナイトは同じテストで前報¹⁾と類似の結果をえた。また、カオリンでもより高濃度のものは極低加速度で立ち上げたときに、塑性的な破壊を起こす以前に上面ですべり流動が認められるものの、 $\dot{\theta}_p$ がやや大きくなると、部分的流動あるいは全面流動(Fig. 3 (II)と(III))の区別が明確でなくなる。これらの結果はいずれも上記第二の仮定を支持していると考えられる。

以上をまとめて次の推論がえられる。前述のように前報¹⁾の実験を含めて、実験は固液分離しない濃度で行うよう留意したが、本実験で用いた系はベントナイトに比して粒子径は大きくそれだけ不均質であるために、ここにいうダイラタンシー変化^{*1}が契機になって試料層上部の濃度低下が進行し、この部分のみが流動するために応力測定においてはチキソトロピーとして検出される。 $\dot{\theta}_p$ がこの時定数よりも十分大きいとき、チキソトロピーは検出されず、Fig. 1 曲線IIIのようにビンガムモデルに近づく。ベントナイトについてもチキソトロピーとして検出される流動域の急速な狭まり過程は、本報の場合も同様に固液分離の促進過程に対応しているのではないかと推察される。ただし、ベントナイトははるかに均質かつ応力場もほとんど一様(Appendix)であるので、たまたま構造強度の弱い部分がすべり、チキソトロピーのきっかけを与えるのであろう。

4. 定常流動特性

定常流動特性の測定結果を Fig. 4 に示す。図にはカオリンの他に炭酸カルシウムの測定結果も示している。図上の逆三角印は、一旦高速回転を与えてから所定の回転数に下げたときの結果である。また、点I以上の回転数では試料が全面流動することを可視化によって確認出来た点、I-II間は Fig. 3(b)の(II)に対応する

Fig. 4 Steady state flow properties.

Fig. 5 Flow behavior presented by Thomas.

状態，Ⅱ以下では円錐面直下のごく狭い幅でのみ流動している状態である．前項までに例示したカオリン 28.2 vol%についてみると，ほぼ点Ⅰおよび点Ⅱを境にして定常特性にかなり顕著な変化がみられる．点Ⅰ以上では擬塑性的，点Ⅰ以下は真の $\dot{\gamma}$ を表しているとはいえないが，Ⅰ-Ⅱ間で見掛け上ニュートンの流動に類似し，Ⅱ以下では $\tau = \text{一定}$ になっている．炭酸カルシウムも全く類似な傾向を示す．高濃度のカオリンは，前述のように可視化によって部分的流動と全体にわたる流動との区別が付きにくかった．このことに対応して，カオリン 30.2 vol%の場合はニュートン流動類似の領域がみられなくなっている．また，可視化結果はかなり相違するが，30.2 vol% の場合の定常流動特性は前報¹⁾ベントナイトのそれと結果的に類似している．

Thomas⁴⁾は毛細管型粘度計を用いて，酸化トリウムなどの定常流動特性を測定し Fig. 5 の結果を与え，物質によって曲線 1 のタイプと 2 のタイプのいずれか，または両者の中間的な曲線をとっている．彼の結果と Fig. 4 とを対比すると，曲線 1 に近い結果を示したものは比較的低濃度で，ダイラタントな変化を起こしやすかったもの，高濃度になりダイラタンシーを起こしにくくなる程曲線 2 に近づくものと推察される．

5. 結 論

まだ断定しきれないところもあるが，大要次の結論がえられた．よく凝集した微粒子のスラリーは静置状態で剛体的であり，ある応力で塑性的に降伏する．ひずみの付加加速度が小さいときは，降伏が位置的にも時間的にも離散して起こり，この間は応力が増加し続ける．その後ダイラタントな固液分離化傾向が進展するが，測定結果としてはチキソトロピー挙動として検出される．ひずみ付加加速度が大きくなると，試料層全体にわたって一斉に降伏するので，上記のような応力増加やチキソトロピーはみられない．定常流動特性は，層全体が流動しているときとそうでないときで明

らかな相違がみられた．

ただし，チキソトロピーが構造的にみたときのダイラタンシーに起因するとの見解については，まだ多くの確認が必要であろうが，もしこの見解が妥当であるとする，同様な現象は程度の差はあれ測定装置・方法に関せず検出され，測定結果の多様性をもたらす一つの要因になろうと考えられる．

付 録

試料は等方等質弾性体でありかつ単純ねじりせん断にある軸対称問題と仮定する．このとき円筒座標表示による応力の釣合い方程式の θ 成分は r ， z 成分と独立する⁵⁾． θ 成分を変位 u_θ を用いて表示すると式 (1) をうる．

$$\frac{\partial^2 u_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r^2} + \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2} = 0 \quad (1)$$

境界条件は u_θ を平板-円錐の相対変位にとり，

$$\begin{aligned} z=0 \text{ (平板上) で, } u_\theta &= (\theta - \alpha)r \\ z/r = \tan \beta_0 \text{ (円錐上) で, } u_\theta &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

ここに， β_0 は円錐-平板の間隙角となる．

解は式 (3) で与えられる．

$$u_\theta = A \{ B - \eta \sqrt{1 + \eta^2} - \ln(\eta + \sqrt{1 + \eta^2}) \} \cdot r \quad (3)$$

ただし，

$$\eta = z/r = \tan \beta$$

$$A = \frac{(\theta - \alpha)}{\tan \beta_0 \sqrt{1 + \tan^2 \beta_0} + \ln(\tan \beta_0 + \sqrt{1 + \tan^2 \beta_0})}$$

$$B = \tan \beta_0 \sqrt{1 + \tan^2 \beta_0} + \ln(\tan \beta_0 + \sqrt{1 + \tan^2 \beta_0})$$

これより，ひずみと応力の各成分は式 (4)~(7)，また主せん断応力 τ_θ ，ひずみエネルギー W はそれぞれ式 (8)，(9) で与えられる．

$$\gamma_{z\theta} = -2A\sqrt{1 + \eta^2} \quad (4)$$

$$\gamma_{r\theta} = 2A\eta\sqrt{1 + \eta^2} \quad (5)$$

$$\tau_{z\theta} = -2AG\sqrt{1 + \eta^2} \quad (6)$$

$$\tau_{r\theta} = 2AG\eta\sqrt{1 + \eta^2} \quad (7)$$

$$\tau_\theta = 2AG(1 + \eta^2) \quad (8)$$

$$W = 2A^2G(1 + \eta^2)^2 \quad (9)$$

式 (4)~(9) に示されるように，ひずみと応力はすべて η に関して相似である．主応力は円錐角 $\beta (= \tan^{-1} \eta)$ に直交する面上， τ_θ はこの上で θ 方向にある．すべての応力とひずみエネルギーは η と共に増加するが，本装置の $\beta_0 = 3.34^\circ$ における円錐面上の $\gamma_{z\theta}$ ， $\tau_{z\theta}$ ， τ_θ および W は平板上のそれらに比してそれぞれ 0.2%，0.2%，0.3%および0.7%増加する．したがって，通常の測定においては前報¹⁾式 (1)~(2) が成立する．

(1981年10月28日，第29回レオロジー討論会にて発表)

文 献

- 岡田賢治，高木基實，長瀬洋一，日本レオロジー学会誌，投稿中．
- 梅屋薫，磯田武信，小泉源三，加藤和男，材料，**21**(224)，469 (1972)．
- 粉体工学研究会，日本粉体工業協会編，“粉体物性図説”，p. 195 (1975) 産業技術センター刊．
- Thomas, D.G., *A. I. Ch. E. Journal*, **6**(4), 631 (1960)．
- Timoshenko, S., and J.N. Goodier, “*Theory of Elasticity*”, 2nd edition, p. 305 (1951) Mc-Graw Hill.