ノ ー ト

Rheological Properties of TiO_2 -Water Suspensions under Steady and Oscillatory Shear

by

Takashi KANNO, Hideaki IGARASHI, and Kaoru UMEYA

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

The rheological properties of TiO_2 -water suspensions stabilized with sodium pyrophosphate were studied under steady and oscillatory shear using a coaxial cylinder viscometer. The rheopectic behavior resulting from the structural rebuild-up under steady shear was observed. Structural rebuild was also observed under oscillatory shear. When the suspensions were subjected to oscillatory shear of a constant frequency, stress amplitude was found to increase with increasing the time after the shear was applied, and hysteresis loop (Lissajous' figure) gradually deviated from an initial ellipse. The deviation of the hysteresis loop from the ellipse was also observed with increasing strain amplitudes of oscillation. In the case of deviated loop, the absolute value of complex modulus $|G^*|$ was calculated as the ratio of the stress amplitude $\tau_{\max}$ to the strain amplitude $\gamma_{\max}$. The relation between the maximum shear stress $\tau_{\max} = |G^*| \gamma_{\max}$ and the maximum shear rate $\dot{\gamma}_{\max} = \omega \gamma_{\max}$ coincided well with those of shear stress τ and shear rate $\dot{\gamma}$ obtained under steady shear.

二酸化チタン-水懸濁液の定常せん断並びに 振動的せん断下におけるレオロジー的性質

菅 野 隆 志・五十嵐 秀 明・梅 屋 薫*

(原稿受理：1975年12月12日)

1. 緒 言

これまでに、二、三の濃厚懸濁液に関する定常せん断実験 (steady shearing test) 並びに周期的せん断実験 (cyclic shearing test) より、高濃度懸濁液のレオロジー的性質はせん断履歴に大きく依存し、測定前に受けたせん断速度の大きさに応じて、チキソトロピーあるいはレオペキシー挙動が観測されることを報告した^{1) 2)}。さらに疎水コロイドの安定性理論³⁾に基づく界面化学的検討を行い、これらのせん断時間に依存するレオロジー的性質は、分散粒子間の相互作用により形成された凝集構造が、せん断流れのもとで破壊あるいは再形成される過程と密接な関係があることを報告した。本報では、濃厚懸濁液の凝集構造と、そのレオロジー的性質との関連を更に別の面から究明することを目的として振動的せん断実験 (oscillatory shearing test) を行い、定常せん断実験の結果と比較検討した。

2. 実 験

2・1 試料および調製法

分散粒子としては、平均粒径 0.1μ 、比表面積 $18.4\text{m}^2/\text{g}$ のアナターゼ型二酸化チタンを電気透折により精製して用いた。分散媒としては、 $1.12 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (二酸化チタン1g当り5mg) のピロリン酸ナトリウム水溶液を用いた。粉体表面の濡れを促進させるために、試料粉体を脱気し、減圧の状態で分散媒を注ぎ、50wt% の懸濁液とした。これを十分攪拌し、再び脱気の後、ポリエチレン容器に移し、沈降を防ぐために緩やかに回転させながら、2週間以上熟成させてから測定に供した。

2・2 装置および測定法

定常せん断並びに振動的せん断実験は、共に同心二重円筒型粘度計を用いて行った。内筒、外筒の半径はそれぞれ0.8cm、1.1cmであり、内筒の浸液長は5.0cmである。

振動的せん断実験の結果も、定常せん断実験の場合と同様に、測定前のせん断履歴の影響を強く受けるため、測定試料にあらか

* 東北大学工学部応用化学科 仙台市荒巻字青葉

じめ一定せん断速度で平衡に達するまで定常せん断を与えた後で振動実験に供した。測定はすべて $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の温度で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 は、種々のひずみ振幅に対するリサージュ図形を定性的に示したものである。ひずみ振幅が大きくなると、リサージュ図形は楕円からずれ、ひずみあるいはひずみ速度が変化しても応力があまり変化しない塑性的な応答をするようになる (Fig. 1 の (d) および (e))。このようなリサージュ図形は、Astbury⁴⁾, Krizek⁵⁾, Payne⁶⁾ らが粘土-水系について観測したものと類似している。非線形粘弾性の解析については松本ら⁷⁾ の報告があるが、ここではリサージュ図形が楕円近似できるものについては Markovitz の方法⁸⁾ を用いて粘弾性関数を求め、楕円から大きく外れるものについては、応力振幅とひずみ振幅の比を $|G^*|$ として求めた。

Fig. 2 は、平衡に達するまで定常せん断 ($\dot{\gamma} = 4.44 \text{ sec}^{-1}$) を与えた後、振動的せん断 ($\omega = 1 \text{ sec}^{-1}$) を与えたときのリサージュ図形の経時変化を示したものである。振動数が一定の場合においても、時間と共に最大せん断応力は増大すると同時に、楕円の形も変化して行くことが分かる。ただし、この場合、外筒のひずみ振幅は一定であるが、応力が大きくなるのに伴い、内筒のひずみを差し引いた正味のひずみ振幅は時間と共に小さくなっている。

Fig. 3 は、 $\dot{\gamma} = 178 \text{ sec}^{-1}$ (曲線(1)) および $\dot{\gamma} = 4.44 \text{ sec}^{-1}$ (曲線(2)) なるせん断速度で、それぞれ平衡になるまで定常せん断を与え、1分間静置後、それぞれ $\omega = 1 \text{ sec}^{-1}$ なる振動数で振動的せん断を与えたときの貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' をせん断時間に対してプロットしたものである。測定前に与えたせん断速度が大きい場合 (曲線(1))、 G' 、 G'' は共に小さな値を示すが、曲線(1)、(2)いずれの場合も G' 、 G'' の値はせん断時間と共に増大する

Fig. 1. Hysteresis loops in oscillatory shearing tests at various strain amplitudes.

ことが分かる。これは測定前の定常せん断により部分的に破壊された凝集構造が、振動的なせん断を受けることにより回復して行く過程であると思われる。せん断初期においては、曲線(1)、(2)いずれの場合も G'' が G' よりも大きな値を示すが、構造回復が進むにつれて G' の増加が顕著になり、曲線(2)の場合には、 G' が G'' よりも大きな値を示すようになることが分かる。ただし、この場合には、せん断時間と共に応力振幅が増大することにより、試料に加わる正味のひずみ振幅がせん断時間と共に小さくなっている。このように、懸濁液の粘弾性パラメーターがせん断時間と共に変化することは、神戸⁹⁾, Mewis¹⁰⁾, 梅屋¹¹⁾ らによっても報告されている。

Fig. 4 は、Fig. 3 に示した振動的せん断実験の場合と同じせん断履歴を持つ系に対する定常せん断実験の結果であり、せん断

Fig. 2. Variation of the hysteresis loop with time in oscillatory shearing test at $\omega = 1 \text{ sec}^{-1}$.

Fig. 3. Time dependence of the shear modulus in oscillatory shearing tests at $\omega = 1 \text{ sec}^{-1}$ for the suspensions with different histories of shear.

Fig. 4. Time dependence of the shear stress in steady shearing tests at various rates of shear for the suspensions with different histories of shear.

応力とせん断時間をプロットしたものである。測定前に与えたせん断速度が大きいほど顕著なレオペキシー挙動を示すことが分かる。Fig. 3 に示した振動実験の振動数 $\omega=1 \text{ sec}^{-1}$ とほぼ等しい値のせん断速度 $\dot{\gamma}=0.888 \text{ sec}^{-1}$ を与えた場合、振動的せん断の場合には平衡に達していない時間内で曲線(1), (2)共に平衡に達することが分かる。

Fig. 5 は、振動的せん断実験および定常せん断実験における複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ と、せん断応力 τ のせん断初期における値 $|G^*|_i$, τ_i と、それぞれの平衡値 $|G^*|_f$, τ_f とを角周波数 ω あるいはせん断速度 $\dot{\gamma}$ に対してプロットしたものである。ここで、振動的せん断実験におけるひずみ振幅 $\gamma_{\max}$ は約 0.015 である。いずれの場合においても、振動的せん断実験における $|G^*|$ の値は、定常せん断実験における τ の値よりも大きな値を示すことが分かり、Cox-Merz の経験則は、懸濁液の場合には成り立たないことを示している。

Fig. 6 は、Fig. 5 に示した振動的せん断実験の結果を、最大せん断応力 $\tau_{\max}=|G^*|\gamma_{\max}$ と最大せん断速度 $\dot{\gamma}_{\max}=\omega\gamma_{\max}$ の関係に直し、定常せん断実験の結果と比較したものである。

Fig. 5. Dependencies of the shear stress and shear modulus on the rate of shear and frequency for the suspensions with different histories of shear.

Fig. 6. Dependencies of the shear stress and maximum shear stress on the rate of shear and maximum rate of shear for the suspensions with different histories of shear.

Fig. 7 は、振動的せん断を与えることにより、凝集構造の回復が平衡に達した系について、ひずみ振幅依存性を示したものであり、 $\gamma_{\max}$ が大きいほど $|G^*|$ は小さな値を示すことが分かる。これを最大せん断応力と最大せん断速度の関係に直すと、 $\tau_{\max}$ はひずみ振幅によらず、実験のばらつき範囲内で定常せん断実験におけるせん断応力 τ の値と一致すると見ることが出来る。一方、Fig. 6 よりせん断初期における最大せん断応力 $\tau_{\max i}$ は、曲線(1), (2)共に定常せん断実験のせん断初期における値 τ_i よりも小さな値を示すことが分かる。これは振動的せん断実験においては、せん断速度の動的変化に対してせん断応力の応答に遅れを生ずるために、定常せん断実験におけるせん断応力よりも小さな値を示すためであると見ることが出来る。せん断後期における平衡値 $\tau_{\max f}$ は、せん断速度依存性のほとんどないビンガム塑性領域の応答であるために、せん断速度の動的変化に対するせん断応力の応答に遅れが生じても、その値には大きな差が現れないものと思われる。これはリサージュ図形の形状からも説明できる。

Fig. 7. Dependencies of the shear modulus and maximum shear stress on frequency and maximum rate of shear at various strain amplitudes.

すなわち、振動的せん断実験におけるせん断初期のリサージュ図形は楕円近似できるのに対し、せん断後期において得られる図形は、Fig. 1 の(d), (e) に示すような平行四辺形に近い形を示し、これより一周期の間でひずみ速度が変化しても、せん断応力がほとんど変化しない塑性的な応答を示すことが分かる。

(昭和50年10月12日、第23回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 梅屋 薫, 菅野隆志, 加藤和男, 日本レオロジー学会誌, **2**, 17 (1974).
- 2) 梅屋 薫, 菅野隆志, 日本レオロジー学会誌, **3**, 102(1975).
- 3) Verwey, E.J.W., and J.Th.G. Overbeek, "*Theory of the Stability of Lyophobic Colloid*", (1948) Elsevir, New York.
- 4) Astbury, N.F., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **62**, 1 (1963).
- 5) Krizek, R.J., "*Proc. 5th Int. Cong. Rheol.*", vol. 2, p. 471 (1970) ed. by S. Onogi, University of Tokyo Press, Tokyo.
- 6) Payne, A.R., and R.E. Whittaker, *Rheol. Acta*, **9**, 91 (1970).
- 7) Matsumoto, T., Y. Segawa, Y. Warashina, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 47 (1973).
- 8) Markovitz, H., *J. Appl. Phys.*, **23**, 1070 (1952).
- 9) Kambe, H., and M. Takano, "*Proc. 4th Int. Cong. Rheol.*", part 3, p. 557 (1965) ed. by E.H. Lee, Interscience, New York.
- 10) Mewis, J., and R. de Bleyser, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 360 (1972).
- 11) 梅屋 薫, 磯田武信, 大坪泰文, 日本レオロジー学会誌, **3**, 77 (1975).