密充填に近い高濃度セラミックス・サスペンションの レオロジー挙動

中丸 八郎*, 俵 弥寿至**, 長瀬 洋一*

Rheological Behavior of Highly Filled Ceramic Suspensions

by

Hachiro NAKAMARU[†], Yasushi TAWARA^{††} and Yoichi NAGASE[†]

Viscoelastic properties of highly filled suspensions (HFS) of ceramic powders-bentonite, kaolin, alumina and titania-mixed with various binders were tested by means of the mono-axial compression method. The rheological properties of HFS before and at rupture were: Strains at rupture, ϵ_R , were independent of concentration and were in the range, 0.1 to 0.2, for every combination of powders and binders. Rupture strengths, σ_R , were highly dependent on solid concentration and varied with powders and binder combinations. A binder, HPMC, gave adhesiveness and softness to the HFS, and did not show complete rupture. The CMC gave the most brittle nature to the HFS. In addition, thixotropic hardening was observed for long time loading with every sample. Burgers' model in which the time dependency term was introduced into the Maxwell part was presented to simulate the rheological behavior of HFS. Finally, the effect of binders was quantitatively estimated.

Key Words: Highly Filled Suspension, Ceramics, Binders, Rheological Behavior, Rheological Model

1. 緒 言

セラミックスの用途拡大に伴って、粒子相互は接触状態にあると考えられる高濃度懸濁液(レオロジーではHighly Filled Suspensionといわれる。以下はセラミックス粒子・水系を対象とし、HFSと略称する。)のレオロジーに関心が高まっている。その技術目的は多様であるが、操作としてはHFSの変形、破壊、すべりなどに集約できる。すべりには固体壁とのすべり¹⁻⁶⁾とHFS内部におけるすべり破壊^{7,8)}が考えられ、これ

らに関する研究は継続的に行われてきた。著者らの考察は別に報告している^{9,10)}。一方HFSの変形や破壊挙動については土質工学において¹¹⁻¹⁴⁾、一軸又は三軸圧縮試験にもとづく考察が多くなされている。著者らも一軸圧縮試験法によって、HFSが破壊限界以内の微小ひずみ範囲内で、ひずみ硬化やチキソトロピーなどが現れることを報告した¹⁵⁾。実用的にはHFSの脆性等を改善するために各種の添加剤(結合剤、可塑剤、潤滑剤等)が混入される。本報では結合剤のみをHFSに混練したときのHFSのレオロジー的变化、結合剤の有無に関せずHFSに共通するとみられるレオロジー挙動などを報告する。次に結合剤によるHFSの改善効果を定量的に評価することを目的にして、レオロジー性質をなるべく簡潔に表現できるモデルを導入する。

本報の対象はセラミックス粒子・水系としたが、得られた結果は粒子・有機バインダー系などHFS一般に共通するところが多いと推察される。

1993年 9月 16日 受付

* 広島大学工学部化学工学教室(〒724 東広島市鏡山 1-4-1)
TEL. 0824-24-7717

** 三洋化成工業(株)(〒605 京都市東山区一橋野本町 11-1)
TEL. 075-951-9321

† Dept. of Chem. Eng., Hiroshima Univ.
(1-4-1 Kagamiyama Higashihiroshima City 724)

†† Sanyo Kasei Kogyo Co., Ltd.
(11-1 Nomotocho, Ichino-hash, Higashiyamaku, Kyoto 605)

2. 試料及び試験法

HFSに対する各種添加剤量は目的に応じて調整されるが、ここでは結合剤のみを用いることにする。実験したサンプルと結合剤の種類をTable 1に示した。

カオリン(ジョージア)は水と共に十分混練した試料及び水と混練する際に結合剤としてヒドロキシプロピルメチルセルローズ(HPMC, 信越化学製メトース90SH3000平均分子量65万), カルボキシメチルセルロースNa塩(CMC, 林純薬工業製), ポリビニルアルコール(PVA, 和光純薬工業製 平均分子量 6.6万), ヒドロキシプロピルセルロース(HPC, 日本曹達製HPC-H平均分子量 25~40万), 及びポリビニルメチルエーテル(PVM, 東京化成工業製)をそれぞれ固体に対して5%添加してロールによって混練した。ロール間隙を幾度も通して十分に混練した試料を, 直径15mm, 高さ 30mmの円柱に成形して24時間以上放置し(以下の試料も同じ)一軸圧縮試験を行った。アルミナ, 酸化チタンは水と混練するだけでは成形体にできないので, 上記の結合剤を固体に対して5%添加混練したもののみを成形した。一方ベントナイトは水と混練するだけで十分な成形体となる。水のみ及び添加剤混合のいずれの場合も, 固体の水と固体との和に対する重量割合(以下固体濃度Cはこの意味とする)の上・下限は本実験で用いた混練機によって混練可能で, かつ自重によって変形しない範囲に限られ, 試料及び結合剤毎におのずから決まる。試験した濃度範囲をTable 1に示した。

試験装置は前報¹⁵⁾と同様にFig. 1に示す一軸圧縮試験法によった。HFSの破壊試験は三軸圧縮法がよいとされている¹⁶⁾。しかし, この方法によると破壊点は正確に求まるが, 破壊までの変形状態や表面の観察が出来にくいので(Figs. 4及び5参照), 側面拘束のない一軸圧縮試験を採用した。試料の上下面にテフロン薄板をおき, 電子天秤上で, 上より分銅また油圧ピストンによって負荷を加えた。テフロン板を介することに

Fig. 1 Apparatus for uniaxial compression test

よって板とHFSとの摩擦は減少し, ゆっくり圧縮するときはほぼ円柱状を保ったままで変形する。試験は破壊強度以下の応力でクリープ, 繰り返しクリープ及び定速度ひずみ増加を主として行い, 荷重のステップ状増加や応力緩和も適時行った。定速度ひずみ増加は破壊^{*1}を確認するためである。以下は初期試料断面積及び初期試料円柱長さを基準にした応力 σ 及びひずみ ε とした。

3. HFSのレオロジー概要

前報¹⁵⁾ではクリープ試験において粘弾性を示し, かつ残留ひずみがあること, ひずみ硬化を示すこと, 例えば応力を一定にして載荷と除荷とを繰り返すと(繰り返しクリープ), Figs. 2及び3のように瞬間ひずみ応答, 残留ひずみは繰り返し回数と共に減少していく, すなわち硬化することを明らかにした。また試験終了後一昼夜程度放置しておくと, ほぼ元の状態にまで回復(軟化)し, 全体として(逆)チキントロピー性^{*2}を示すことを指摘した。このことは今回試験したすべての試料にみられた。Figs. 2および3はその一例で, Fig. 2はベントナイト・水系の, Fig. 3はHPMC添加酸化チタン・水系の繰り返しクリープ例である。クリープ回数と共に瞬間ひずみ応答及び残留ひずみの増加割合が小さくなる非線形的な時間依存固化が起こっている。このことは今迄明確にされていなかったことであるので, 本報では多種類の試料について検討し, これらの現象が大なり小なりHFSに共通することを確認した。

結合剤の効果について次のことがわかった。HPMCはHFSの脆性を改善する良好な添加剤であるといわれている¹⁷⁾。Figs. 4および5は無添加カオリン・水系

Table 1 Experimental range of concentration, C, of HFS(wt%) with and without binder.

	Bentonite	Kaolin	Alumina	Titania
Without binder	20-35	65-75	—	—
HPMC	—	65-75	76-86	68-78
PVA	—	68-75	80-86	72-78
CMC	—	60-70	75-85	65-75
HPC	—	—	80-86	72-78
PVM	—	70-75	—	—

*1 前報¹⁵⁾では破壊を降伏とみなした。本報ではHFSに関する通例にならって破壊とよぶことにする。

*2 応力によって軟化し, 応力を除くと元の状態に回復する場合を通常(正)チキントロピーといわれる。

Fig. 2 Repeated creep test of bentonite-water HFS

Fig. 3 Repeated creep test of titania-HPMC-water HFS

とHPMC添加カオリン・水系のHFSについて、定速度ひずみ増加試験結果と、ビデオによって変形状態を外部から観察した結果とをまとめて示したものである。応力応答のみをみると、ひずみ ϵ が小さい範囲では無添加もHPMC添加も大差なく、粘弾性的な応答を示している。しかし破壊挙動は全く違う。図上に、円柱表面にクラックが入り、これが発達する様子を付記しているが、Fig. 4にみられるように、無添加の時は脆性材料に共通した特徴、すなわち始めに小さなクラックが現れ、やがて1または2箇所のクラックが急速に発達して破壊に至る。これに対してHPMC添加のときは(Fig. 5)、表面にクラックが現れ始めると、これを覆い込むように局所流れが起こり、クラックを修復するが、同時に表面にくびれが残る。こうしてくびれが多く発生するようになるが破断に至ることはなく、全体として半径が大きくなっていく。したがってFig. 4のような破壊後の応力減少がない。HPMCは試験したすべてのセラミックスについて大なり小なり上記のような脆性改善機能がみられ、良好な結合剤であった。これに対してCMCを添加すると、いずれのHFSも硬くはなるが脆性は改善しない。PVAはHPMCと同様に脆性は改善するが、全体に軟らかくなり、保形性が弱まる。PVMとHPCはCMCとPVAの

Fig. 4 Stress response of increasing strain test (solid line) and visual deformation of kaolin-water HFS

Fig. 5 Stress response of increasing strain test (solid line) and visual deformation of kaolin-HPMC-water HFS

中間的な性質を与えた。これらの特徴はレオロジー的に定量化しにくいけれども、使用したすべてのセラミックスについても大なり小なり共通する結合剤の重要な作用であると考えられる。

結局HPMCのみが良好な結合剤であることがわかったが、このことを別置すると、結合剤の種類に問わずすべての試料にみられた大きな特徴は破壊限界ひずみと破壊応力にあった。便宜的ではあるが、円柱表面に最初のクラックまたはくびれを生じ始めたときの応力とひずみをそれぞれ破壊応力 σ_R 、破壊限界ひずみ ϵ_R と定義すると、 ϵ_R は固体濃度によらずほぼ一定であった。また結合剤の種類、固体の種類にもよらず、Fig. 6に例示したように大約 $\epsilon_R \approx 0.1 \sim 0.2$ の範囲に限られることであった。例えばカオリン・水・添加剤系の場合は、HPMC添加が $\epsilon_R \approx 0.18$ で大きく、PVA、PVM、CMC添加の場合は $\epsilon_R \approx 0.1 \sim 0.15$ の範囲にある。一方 σ_R はFig. 7に例示したように粒子及び結合剤の種類によって大幅な相違があり、また濃度依存性が大きい。カオリンについてはHPMC添加の場合を除いて、 ϵ_R はほとんど差がないにもかかわらず、 σ_R は

Fig. 6 Strain at rupture, ϵ_R

Fig. 7 Dependency of rupture stress on concentration with various HFS

CMC添加, 無添加, PVM, PVA添加の順になっている。一方, ϵ_R はHPMC添加の方が無添加のそれより大であるにもかかわらず両者の破壊応力は差がない。

破壊に至るまでの粘弾性については土質や窯業の分野で種々のモデルが提案されているが¹⁸⁻²¹⁾, 前報¹⁵⁾に加えて本報ではクリープ, 応力緩和, ひずみ(又は応力)連続増加試験などの各種の試験を行った。その結果次のことが分かった。繰り返し(又は長時間)クリープのように破壊応力以下の一定応力のもとで長時間にわたって試験していると, 徐々に硬化する(その程度は試料調整後の放置時間によって変わるであろう)。これを除荷して長時間放置しておく(逆)チキソトロ

Fig. 8 Modified Burgers' model

ピー的に軟化する。クリープ, 応力緩和, ひずみ(又は応力)増加のいずれにおいても短時間試験のときの応力(又はひずみ)応答はおおむね約Maxwellモデルに従う。ただしMaxwellモデルのみではFigs. 2及び3のように載荷時や除荷時の直後の滑らかな応答曲線を表現できない。この滑らかな応答はVoigtモデルとMaxwellモデルとを直列結合すると(Burgersモデル, Fig. 8)ほぼ表現できる。したがって除荷しない連続ひずみ(又は応力)増加ではMaxwellモデルのみでは近似できる。さらに連続ひずみ(又は応力)増加では試験時間内でひずみ硬化も起こらないとみなしてよかった。まとめると, HFSのレオロジー応答はMaxwellモデルが主で, Voigt要素は従的にこれを修正する(とくに除荷のとき)。試験法について分類すると,

グループⅠ: 長時間クリープや応力緩和のときはMaxwell要素に時間依存硬化を付与したBurgersモデルで近似できる。

グループⅡ: 連続ひずみ(又は応力)増加のとき, 時間依存を与えない単純なMaxwellモデルで近似できる。

グループⅡの場合のように, 時間依存硬化が陽にみられない場合があることについて, 本質的な理由は不明である。したがって統括的なレオロジーモデルを得るには至っていないが, Maxwell要素が主で, Voigt要素は従的な修正要素であることは間違いなく考えられる。定量的にも, 後記するようにグループⅠ, Ⅱ共に同一のMaxwell要素(数値)を用いることが出来た。グループⅠのように, 長時間にわたってクリープを続けるときは, 荷重に対抗するように粒子配列が多少変化(粒子間のわずかな滑りや回転)するためにひずみ硬化を起こし, 応力を除くと配列変化が回復す

る。これに対して、ひずみ(又は応力)が常に増加している場合には、HFSは成形したときの粒子配列を保ったままで変形するのではないかと考えられる*3。

4. レオロジーモデル

HFSのレオロジーの本質は複雑であろうと推察される。しかしここでは結合剤のHFS改善効果をなるべく簡潔に表現するレオロジーモデルを用いる。前節によるとグループⅠが一般的な場合、グループⅡはHFSのレオロジー的骨格を与えることになる。

1) 一般の場合(グループⅠ) : Maxwell要素にひずみ硬化を表す時間依存性を次のEqs.(1)及び(2)のように仮定した。

$$E_M(t) = E_M \cdot f(t), \quad \eta_M(t) = \eta_M \cdot g(t) \quad (1)$$

$f(t)$, $g(t)$ の関数形：

$$\left. \begin{aligned} f(t) &= \alpha_E - (\alpha_E - 1) \exp\left(-\frac{t}{\theta_E}\right) \\ g(t) &= \alpha_\eta - (\alpha_\eta - 1) \exp\left(-\frac{t}{\theta_\eta}\right) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Eq.(1)を加味したときのBurgersモデルは

$$\begin{aligned} E_M f(t) \ddot{\epsilon} + \frac{f(t)}{\tau_V} \dot{\epsilon} &= \ddot{\sigma} + \left(\frac{1}{\tau_M h(t)} + \frac{E_M f(t)}{\tau_V} - 2 \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} \right) \dot{\sigma} \\ &+ \left\{ \frac{1}{\tau_V \tau_M h(t)} - \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} + 2 \left(\frac{\dot{f}(t)}{f(t)} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\tau_M h(t)} \frac{\dot{g}(t)}{g(t)} - \frac{1}{\tau_V} \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} \right\} \sigma \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、 $h(t) = g(t) / f(t)$

Eq.(3)で例えばクリープのときは $\ddot{\sigma} = \dot{\sigma} = 0$, $\sigma =$ 一定, 応力緩和のときは $\ddot{\epsilon} = \dot{\epsilon} = 0$, $\epsilon =$ 一定, などになる。

2) レオロジー的骨格(グループⅡ) : Voigt要素及び時間依存要素を無視する。単純Maxwell要素のみになり、Eq.(1)と同一の E_M , η_M を用いるとして、

$$\dot{\sigma} + \frac{E_M}{\eta_M} \sigma = E_M \dot{\epsilon} \quad (4)$$

で表わされる。

各式中の係数値はクリープにおける載荷した時の瞬間応答より E_M を、載荷時間を長くして除荷した時の瞬

間応答より $E_M(t)$ を、残留ひずみ $\epsilon_P = \sigma_c t / \eta_M(t)$ より $\eta_M(t)$ を、これの $t \rightarrow 0$ への外挿により η_M を、除荷後の応答曲線に一致するように E_V , η_V を求めた。

5. 添加剤の効果

Eqs.(3)及び(4)の係数値はカオリンにHPMC, CMC, PVA添加及び無添加の場合Fig. 9のようであった。Eq.(2)の係数値はTable 2に示した。 E_M , E_V , η_M , η_V の値は4種の試料についてほぼ1桁もの相違を示している。CMC添加は4個の係数共に大、とくに E_M が大になっている。一方PVA添加はいずれの係数も最も小さい。いずれも硬くなる(CMC), 軟らかくなる(PVA)ことを定量的にとらえている。HPMC添加は η_M , η_V , E_V が相対的に小で、軟らかくなる傾向はあるが、 E_M と ϵ_R とが大であるために、無添加と同程度の破壊強度を保つ(Fig. 7)ことがわかる。これらの結果とFigs. 4及び5の一軸圧縮試験及び破壊状況の観察

(A) E_M , (B) E_V , (C) η_M and (D) η_V
Symbols : ⊕ CMC, ○ HPMC, ⊖ PVM, ⊙ PVA, ● without binder

Fig. 9 Coefficients of modified Burgers' model for kaolin HFS

Table 2 Coefficients in Eq.(2) for kaolin.

	Without binder	With binder*
α_η	10	10
α_E	3	5
θ_η	800	800
θ_E	40	300

*Coefficients were independent on the kind of binders

*3 このことは各要素の時間及び周波数依存を想定させるが周波数依存性は緩慢であると考えられるのでEqs.(1)~(4)で近似した。

Fig. 10 Simulation of creep test of kaolin-HPMC HFS

Fig. 11 Simulations of increasing strain test of kaolin-HPMC HFS system; arrow marks indicate the experimentally observed rupture stress

(HPMC添加は破断しない。 σ の減少がないなど)とを総合することによって結合剤の効果をほぼ十分にとらえることが出来る。

なお長時間クリープ(硬化あり)と、定速度ひずみ増加の実測例と計算結果をFigs. 10および11に示した。簡単なモデルにもかかわらず実験結果をほぼ表現していることがわかる。更にFig. 11には試料の表現観

察によって推定した σ_R 値(前述)を示している。モデルの適用範囲は $\sigma < \sigma_R$ であるが、計算曲線は破壊点のやや手前からずれ始めている。破壊点は可視化によって推定したもので、試料内では推定したよりもやや小さい応力(及びひずみ)で微小破壊が始まっているであろう。したがって実測と計算とのずれは当をえたものと考えられる。

6. 結 論

4種類のセラミックスに5種類の結合剤を組み合わせ調整したHFSについて、一軸圧縮試験を行ない、共通するHFSの粘弾性性質として、

(1) 破壊時のひずみは材料、結合剤の種類に関せず、 $\varepsilon_R = 0.1 \sim 0.2$ の範囲にある。これにたいして、破壊強度は材料、結合剤の種類によって大幅に異なり、また濃度依存性が高い。

(2) 破壊時の変形状態は結合剤の種類によって大きく異なる。HPMC添加は粘着性とある程度の流動性を与えるので完全な破断を起こさない。CMC添加は脆性がより大になり、HPC, PVM, PVAの順に流動性が大になる。

(3) 長時間又は繰り返しクリープ試験では、ひずみ硬化がみられた。これは応力を除くと、長時間のうちに回復し、(逆)チキソトロピーを示した。

(4) レオロジー的にはMaxwell要素が主で、応答の滑らかさを表現し、かつ時間依存性を近似するには修正 BurgersモデルEq.(3)がよい。モデルを適用して、結合剤の影響を定量的に示した。

本報で示した試験方法は水系に限らず、粒子・有機バインダー系などのHFSにも適用できる。また得られたレオロジー性質も一般のHFSに共通するところが多いものと考えられる。

Nomenclature

C : concentration of powder.	(-)	η_V : viscous coefficient of Voigt's element	(Pa·s)
E_M : elastic coefficient of Maxwell's element	(Pa)	θ_E : time constant in Eq.(2)	(s)
E_V : elastic coefficient of Voigt's element	(Pa)	θ_η : time constant in Eq.(2)	(s)
α_E : constant in Eq.(2)	(-)	σ : stress	(Pa)
α_η : constant in Eq.(2)	(-)	σ_C : constant stress in creep test	(Pa)
ε_M : ratio of strain increase	(1/s)	σ_R : rupture stress	(Pa)
ε_P : permanent strain residue	(-)	τ_M : η_M / E_M	(s)
ε_R : rupture strain	(-)	τ_V : η_V / E_V	(s)
η_M : viscous coefficient of Maxwell's element	(Pa·s)		

References

- 1) Scot Blair, C. W. : *J. Rheol.*, 1, 127(1930)
- 2) Mooney, M. : *J. Rheol.*, 2, 210(1931)

- 3) Jsaterzebski, Z. D. : *I&EC Fundamentals*, 6, 445 (1967)
- 4) Cheng, D. C. H. : *Powder Technol.*, 37, 255(1984)
- 5) Yosimura, A., D. M. Kalyon and K. Prud'homme : *J. Rheol.*, 32, 53(1988)
- 6) Yilmazer, U. and D. Kalyon : *J. Rheol.*, 33, 1197 (1989)
- 7) Mogami, T. : "Doshitsu Kogaku", Gihodo(1967)
- 8) Yamaguchi, H. : *Trans. Japan Soc. Civ. Engrs.*, No. 65(1959)
- 9) Nakamaru, H., Y. Sunada and Y. Nagase : *J. Rheol., Japan*, 22, 18(1994)
- 10) Nakamaru, H., M. Kuwai and Y. Nagase : *J. Rheol., Japan*, 22, 23(1994)
- 11) Murayama, S. and T. Shibata : *Trans. Japan Soc. Civ. Engrs.*, 40, 1(1956), 74, 54(1961)
- 12) Sakurai, H. : *Trans. Japan Soc. Civ. Engrs.*, 217, 65 (1973)
- 13) Sakurai, H. : *J. Soc. Material Sci., Japan*, 22, 1049 (1973)
- 14) Akai, K., N. Adachi and N. Ando : *Trans. Japan Soc. Civ. Engrs.*, 225, 53(1974)
- 15) Nakamaru, H., T. Yuzuki and Y. Nagase : *J. Rheol., Japan*, 16, 66(1988)
- 16) Doshitsu kogakkai : "Doshitsu shikenho", Doshitsu kogakkai(1979)
- 17) Shin-Etsu kagaku kogyo : "Metoroze"(1976)
- 18) Miyagawa, K. and A. Watanabe : *Concrete J., Japan*, 15, 119(1977)
- 19) Ogishi, S. : *Concrete J., Japan*, 12, 1(1974)
- 20) Jordaan, I. J., G. L. England and M. M. A. Khalifa : *ASSE J. structural division*, 103, 475(1977)
- 21) Suzuki, S. and M. Imaoka : *J. Ceramic Ass., Japan*, 88, 725(1980), 89, 252(1981), 90, 440(1982)