

カオリナイト懸濁液の粒子構造と  
レオロジー挙動について

(The Particle Structure and Rheological  
Properties of Kaolinite Suspensions)

2004年3月

岩手大学大学院  
連合農学研究科  
生物環境科学専攻

石川 奈緒

## 目次

第1章 緒論	・・・1
1.1 はじめに	・・・1
1.2 本研究の目的と構成	・・・2
参考文献	・・・2
第2章 粘土および粘土懸濁液の基本的性質	・・・3
2.1 概説	・・・3
2.2 粘土の性質	・・・4
2.2.1 粘土と粘土鉱物の定義	・・・4
2.2.2 粘土鉱物の化学構造	・・・6
2.2.3 粘土鉱物の分類と形状	・・・7
2.3 粘土鉱物の分析方法	・・・10
2.3.1 X線回折(X-ray diffraction,XRD)	・・・10
2.3.1.1 結晶度指数(crystallinity index)	・・・11
2.3.2 蛍光X線による試料の元素分析	・・・12
2.3.3 陽イオン交換容量(cation exchange capacity)	・・・13
2.4 その他の性質	・・・14
2.4.1 永久荷電	・・・14
2.4.2 変異荷電	・・・14
2.5 本研究で用いたカオリナイト試料の基本的特性	・・・15
2.5.1 カオリナイトの基本的性質	・・・15
2.5.2 試料採取と調整	・・・16
2.5.3 X線分析結果	・・・16
2.5.4 元素分析結果	・・・16

2.5.5 陽イオン交換容量	・・・17
2.6 流体の流動特性と懸濁液の流動に関わる支配因子	・・・18
2.6.1 粘性	・・・18
2.6.2 ニュートンの粘性法則とニュートン流動	・・・19
2.6.3 非ニュートン流動	・・・20
2.6.3.1 Bingham 流動	・・・21
2.6.3.2 ずり流動化流動 (shear-thinning flow)	・・・21
2.6.3.3 ずり粘ちよう化流動 (shear-thickening flow)	・・・21
2.6.4 構造変化を伴う流動	・・・22
2.6.4.1 チキソトロピー (Thixotropy)	・・・22
2.6.4.2 レオペクシー (Rheopexy)	・・・24
2.6.4.3 ダイラタンシー (Dilatancy)	・・・24
2.6.5 懸濁液の流動に関わる支配因子	・・・25
2.6.5.1 ブラウン運動作用 (Brownian motion effects)	・・・25
2.6.5.2 水力学的作用 (Hydrodynamic effects)	・・・26
2.6.5.3 慣性作用 (Inertial effects)	・・・27
2.6.5.4 コロイド作用 (Colloid effects)	・・・27
I ファンデルワールス力 (van der Waals forces)	・・・27
II 電気二重層 (Electric double-layer)	・・・28
III Born 斥力 (Born repulsion)	・・・29
IV 立体作用 (Steric effects)	・・・29
2.7 まとめ	・・・30
参考文献	・・・31

第 3 章 カオリナイト懸濁液の流動特性－時間依存性－	・・・32
3.1 概説	・・・32
3.2 実験方法	・・・33
3.2.1 コーン・プレート型粘度計	・・・35
3.2.2 カオリナイト懸濁液の流動における支配因子	・・・36
3.3 実験結果	・・・39
3.4 考察	・・・40
3.4.1 粘性率変化の類型化	・・・40
3.4.1.1 増加収束モデル(Moore モデル):A タイプ	・・・40
3.4.1.2 指数増加モデル:C タイプ	・・・42
3.4.1.3 線形モデル:B タイプ	・・・43
3.4.2 時間的变化の分類	・・・43
3.4.3 温度の違いによる粘性率変化	・・・44
3.4.4 回転数, 固相率の違いによる粘性率変化	・・・46
3.4.5 線形モデルと指数増加モデルに関係する現象	・・・47
3.5 まとめ	・・・48
参考文献	・・・49
第 4 章 カオリナイト懸濁液の流動特性－固相率・温度効果－	・・・51
4.1 概説	・・・51
4.2 実験方法	・・・52
4.3 実験結果	・・・52
4.3.1 初期粘性率 $\eta_i$ の決定	・・・52
4.3.2 固相率と初期粘性率の関係	・・・52
4.3.3 温度と初期粘性率の関係	・・・53

4.4 考察	・・・54
4.4.1 粘性率の固相率依存に関する既存の研究	・・・54
4.4.2 粘性率の温度依存性に関する既存の研究	・・・55
4.4.3 実験式の提案	・・・56
4.4.3.1 定数の推定	・・・56
4.4.4 実験式の再検討	・・・60
4.4.4.1 既存の粘性式との比較	・・・60
4.4.4.2 コーンの違いによる粘性率変化	・・・62
4.5 まとめ	・・・64
参考文献	・・・65
第5章 カオリナイト懸濁液の内部構造とその観察	・・・66
5.1 概説	・・・66
5.2 実験方法	・・・67
5.2.1 試料作製	・・・67
5.2.2 凍結中の温度測定実験	・・・68
5.2.3 凍結乾燥試料の走査型電子顕微鏡(SEM)観察	・・・69
5.2.4 環境制御型電子顕微鏡(ESEM)観察	・・・70
5.3 実験結果	・・・71
5.3.1 カオリナイト懸濁液の凍結時の温度変化	・・・71
5.3.2 凍結乾燥試料の肉眼での観察	・・・72
5.3.3 凍結乾燥試料のSEM観察	・・・74
5.3.3.1 固相率の効果	・・・74
5.3.3.2 凍結温度の効果	・・・75
5.3.4 懸濁液状態でのESEM観察	・・・76

5.4 考察	・・・77
5.4.1 凍結時の熱伝導に関する考察	・・・77
5.4.1.1 熱伝導方程式と有効温度拡散係数	・・・77
5.4.1.2 有効熱伝導率	・・・79
5.4.1.3 分散系の熱伝導に関する既存の研究	・・・81
5.4.1.4 カオリナイト懸濁液の熱伝導における Frick の式への適用	・・・83
5.4.2 カオリナイトエアロゲルの構造に関する考察	・・・84
5.4.2.1 粘土懸濁液の構造に関する既存の研究	・・・84
5.5 まとめ	・・・86
参考文献	・・・87
第 6 章 凍結乾燥試料の圧縮試験による強度測定	・・・91
6.1 概説	・・・91
6.2 実験方法	・・・91
6.2.1 試料作製	・・・91
6.2.2 実験手順	・・・92
6.2.3 応力とひずみ	・・・93
6.3 実験結果	・・・94
6.3.1 応力－ひずみ曲線	・・・94
6.3.2 固相率と圧縮応力の関係	・・・95
6.3.3 固相率と弾性率の関係	・・・97
6.4 考察	・・・99
6.4.1 エアロゲル構造のモデル化 ハニカム構造モデル	・・・99
6.4.1.1 ハニカム構造と固相率	・・・99
6.4.2 弾性率に関する検討	・・・100

6.4.2.1 $X_1$ 方向に関する線形弾性変形	・・・100
6.4.2.2 $X_2$ 方向における線形弾性変形	・・・102
6.4.2.3 正六角形ハニカムモデルと弾性率に関する検討	・・・103
6.4.2.4 実験値とハニカムモデルとの比較	・・・104
6.4.3 圧縮強度に関する検討	・・・106
6.4.3.1 正六角形ハニカムモデルと圧縮強度に関する検討	・・・106
6.4.3.2 実験値とハニカムモデルとの比較	・・・107
6.4.4 固相率に関する検討	・・・108
6.5 まとめ	・・・109
参考文献	・・・110
第7章 結論	・・・111
7.1 本研究のまとめ	・・・111
7.2 今後の課題	・・・113
謝辞	・・・114

## 記号表

### 第 2 章

$a$ [m]	: 粒子半径
$B$ [N·m]	: 粘性摩擦係数
$d$ [Å]	: 結晶面の間隔
$k$ [ $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ]	: ボルツマン定数
$t$ [s]	: 時間
$T$ [K]	: 温度
$x$ [m]	: 距離
$\gamma$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	: せん断速度
$\eta$ [Pa·s]	: 粘性率
$\eta_a$ [Pa·s]	: 見かけの粘性率
$\lambda$ [Å]	: X線の波長
$\theta$ [°]	: 回折角度
$\sigma$ [Pa]	: せん断応力
$\sigma_y$ [Pa]	: 降伏応力 $d$ [Å]

### 第 3 章

$D$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	: せん断速度
$F$ [Pa]	: せん断応力
$h$ [m]	: せん断方向でのサンプル厚さ
$N$ [rpm]	: コーン回転数
$Pe$ [—]	: ペクレ数
$Re$ [—]	: レイノルズ数

$R$ [m]	: コーン半径
$T$ [N·m]	: トルク
$\lambda$ [-]	: [実際に形成しているリンク数 / 全リンク数]
$\mu_0$ [Pa·s]	: 懸濁液の媒体の粘性率
$\theta$ [rad]	: コーン角度
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	: 密度
$\tau_c$ [Pa]	: 降伏応力
$\Gamma$ [-]	: [水力学的作用 / コロイド作用] の値

#### 第 4 章

$\bar{d}$ [m]	: 平均粒径
$\Delta E$ [J/mol]	: 活性化エネルギー
$f$ [-]	: 軸比
$R$ [8.31J/(K·mol)]	: 気体定数
$S_r$ [m <sup>2</sup> /kg]	: 単位容積当たりの粒子の比表面積
$T$ [K]	: 温度
$\phi$ [-]	: 固相率
$\phi_{vc}$ [-]	: 最密充填固相率
$\eta_0$ [Pa·s]	: 媒体の粘性率
$\eta_i$ [Pa·s]	: 初期粘性率
$\eta_r$ [-]	: 相対粘性率
$\eta_{sp}$ [-]	: 比粘度
$\theta'$ [rad]	: コーン角度
$\omega$ [rad/s]	: 角速度

## 第 5 章

$c$	[J/kg·K]	: 比熱
$c_0$	[J/kg·K]	: 分散系の媒体の比熱
$c_e$	[J/kg·K]	: 分散系の比熱
$c_p$	[J/kg·K]	: 分散系中の固体の比熱
$k$	[W/m·K]	: 熱伝導率
$k_0$	[W/m·K]	: 分散系の媒体の熱伝導率
$k_e$	[W/m·K]	: 有効熱伝導率
$k_p$	[W/m·K]	: 分散系中にある固体の熱伝導率
$k_e^*$	[-]	: 有効熱伝導率比
$T_0$	[K]	: 初期試料温度
$T_c$	[K]	: 設定温度
$\phi_g$	[-]	: 固体の重量比
$\phi_v$	[-]	: 固体の体積比(固相率)
$\kappa$	[m <sup>2</sup> /s]	: 熱拡散係数(温度伝導率)
$\kappa_e$	[m <sup>2</sup> /s]	: 有効熱拡散係数
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	: 密度
$\rho_0$	[kg/m <sup>3</sup> ]	: 分散系の媒体の密度
$\rho_e$	[kg/m <sup>3</sup> ]	: 分散系の密度
$\rho_p$	[kg/m <sup>3</sup> ]	: 分散系中の固体の密度

## 第 6 章

$A$	[m <sup>2</sup> ]	: 圧縮面の面積
$b$	[m]	: ハニカムの深さ
$C$	[N]	: X <sub>1</sub> 方向についての y 軸方向の圧縮力

$E$ [Pa]	: 弾性率
$E_1$ [Pa]	: $X_1$ 方向の弾性率
$E_2$ [Pa]	: $X_2$ 方向の弾性率
$E_1^*$ [Pa]	: $X_1$ 方向のヤング率
$E_2^*$ [Pa]	: $X_2$ 方向のヤング率
$E_s$ [Pa]	: 素材の弾性率
$F$ [N]	: $X_2$ 方向についての $x$ 軸方向の圧縮力
$H$ [m]	: 圧縮試料の初期高さ
$\Delta H$ [m]	: 圧縮による試料の変位
$h$ [m]	: ハニカム一辺の長さ
$I$ [m <sup>4</sup> ]	: 断面二次モーメント
$l$ [m]	: ハニカム一辺の長さ
$L$ [m]	: 片持ち梁の長さ
$N$ [N]	: 圧縮反力
$P$ [N]	: $X_1$ 方向についての $y$ 軸方向の圧縮力
$t$ [m]	: ハニカム一辺の厚さ
$W$ [N]	: $X_2$ 方向についての $y$ 軸方向の圧縮力
$\delta$ [–]	: たわみ
$\varepsilon$ [–]	: ひずみ
$\varepsilon_1$ [–]	: $X_1$ 方向のひずみ
$\varepsilon_2$ [–]	: $X_2$ 方向のひずみ
$\phi$ [–]	: 固相率
$\theta$ [°]	: ハニカムの壁角度
$\rho^*$ [kg/m <sup>3</sup> ]	: ハニカムの密度
$\rho_s$ [kg/m <sup>3</sup> ]	: ハニカムの素材の密度

$\sigma$ [Pa]	: 圧縮応力
$\sigma_1$ [kg/m <sup>3</sup> ]	: X <sub>1</sub> 方向の圧縮応力
$\sigma_2$ [Pa]	: X <sub>2</sub> 方向の圧縮応力
$\sigma_{\max}$ [Pa]	: 圧縮強度
$(\sigma_{\max})_1$ [Pa]	: X <sub>1</sub> 方向の圧縮強度
$(\sigma_{\max})_2$ [Pa]	: X <sub>2</sub> 方向の圧縮強度
$\sigma_{ys}$ [Pa]	: ハニカム一辺の降伏応力

# 第 1 章 緒論

## 1.1 はじめに

粘土は自然界にある興味深い物質のひとつである。古来より人類は粘土を生活の中で役立ててきた。人は土を乾かしたり焼いたりすると硬くなる性質や、傷口に塗っておくとよくなることを経験的に知っていた。現在ではその原因となる焼結現象や吸着作用など、粘土のミクロなメカニズムについて明らかになっており、利用される分野も紙や鉛筆といった文房具製品からファンデーションなどの化粧品に至るまで幅広い。

1930年、Pauling<sup>1)</sup>によって、主な粘土鉱物が結晶質であることが初めて明らかにされた。以来様々な粘土鉱物について結晶学的な構造も把握され、種類の分類や種類による特性の違いをミクロなメカニズムから考察することが可能となった。さらに1940年代には電子顕微鏡が登場し、土の構造を直接観察できるようになったことで土壌に関する研究は大きな発展を遂げた。

しかしながら科学技術の発達した現代においても、粘土に関する不可解な部分は多く残っている。その中でも粘土懸濁液の流動特性は非常に不可思議な点が多く、温度や固相率、pH、溶媒の種類、そしてもちろん粘土の種類によって大きく異なる。流動挙動について正確に把握することができない大きな原因は、粘土懸濁液中の構造を直接観察することが未だ不可能であることにある。これまで、多くの研究者によって粘土懸濁液中における粘土粒子の結合形態について議論されており、いくつかもっともらしいモデルも提案されている。しかし固相率の変化によって懸濁液内の構造が変化することは十分考えられることであるものの、構造に関する定量的な検討は非常に困難であり、ほとんど行われていない。粘土懸濁液の流動特性について解明する

には、粘土懸濁液中の構造に関する定性的、定量的な把握が不可欠である。

## 1.2 本研究の目的と構成

本論文は、7章で構成されている。1章は緒論であり、2章では本研究に必要な基本的な知識であるカオリナイトの特徴や分散系に関する流動特性に関して総説している。3章ではカオリナイト懸濁液の流動特性について数種類の設定温度とせん断速度において定常的に粘性率を測定し、その時間依存性について Moore のモデルを基に検討している。4章では、3章で得た流動特性データより特に温度と固相率の効果に焦点を当て考察し、温度と固相率により粘性率を推定することができる式を提案している。5章では、懸濁液の流動特性に影響を与える重要な因子のひとつである懸濁液の内部構造について走査型電子顕微鏡(SEM)による直接観察を試みる。SEM では試料を乾燥処理しなければならないため、凍結乾燥試料を作製する際の凍結温度など条件による内部構造の変化や凍結中の熱伝導に関する検討も行っている。6章では、内部構造の定量的な検討を目的とし、凍結乾燥試料、すなわちエアロゲルの圧縮試験を行い、内部構造を正六角形ハニカムと仮定し、圧縮強度と弾性率から考察している。7章は本論文の全体のまとめとなっている。

## 参考文献

- 1) Pauling. L. (1930 The structure of mica and related minerals, Proc.Natl.Acad.Sci.U.S., 16, pp.123-129

## 第2章 粘土および粘土懸濁液の基本的性質

### 2.1 概説

古くから人類は粘土の様々な特性を利用してきた。磁器・陶器に粘土が使用されていることは一般的に知られているが、それは粘土が持つ塑性特性を生かした使用方法であり、紀元前より煉瓦や器として用いられている。また古代エジプトの女王クレオパトラは粘土を用いた化粧品を使用したといわれており、現在もファンデーションや泥パック等の商品として利用されている。さらにイギリスでは、粘土の吸着性を利用し馬の傷薬として古来より使われており、粘土と人との歴史の古さ、そして粘土が人類の暮らしに密着していたことがうかがえる。

現在においても、粘土は私たちの生活にかかせない存在である。例えば農業において非常に重要となる土壌の保水力、保肥力は土に含まれる粘土の種類やその量に依存するため、粘土は作物を育てるために非常に重要な要素の1つであるといえる。また粘土が非常に微粒子である点から白色のカオリナイト粘土などは紙の充填剤として用いられ、さらに膨潤性に富むモンモリロナイトなどは廃棄物処理場のライナーに使用されている。上記のように、粘土の種類によってその特性も異なるため、その利用方法は多種多様である。しかし粘土は人間にとって都合の悪い問題を引き起こすこともある。粘土質の水田は排水性が悪く暗渠を入れるなどの工事が必要となる。さらに道路縁面の地すべりの原因は粘土にあるといわれており、災害対策をする上で調査されるべき必須事項となっている。

粘土と水の分散系、粘土懸濁液は自然に存在する粘土の形態のひとつである。その挙動は、粘土が非常に小さいコロイド系粒子であるがゆえに複雑であり、未だ解明されていない部分を多く残している。懸濁液の溶媒中に含ま

れる物質によって、粘土懸濁液は分散系から凝集系となることもある。もっとも一般的な例は海であろう。3.5%濃度の塩水中では粘土懸濁液は凝集系であり、そのために海の水は澄んでいるのである。よりどろどろした粘土懸濁液は泥水となって上記のような地すべりを誘発することもあるが、窯業やボーリング時の掘削流体など私たちの生活に利用されている面もある。粘土懸濁液の流動特性を知ることは、自然災害に関する対策に非常に有効となり、またどのようなようにしてよりスムーズに鋳型に土を流し込みながらよりよい陶器を作るかといった、私たちの生活に利用される様々な分野に対しても重要な問題である。

科学技術が進歩し、多くの人工的に作られた物質が地球環境汚染の一因となっている今日、自然からの生成物である粘土は地球にやさしい無機材料として多くの分野で研究が進められている。本章では、まず粘土の主成分である粘土鉱物と、粘土懸濁液の流動特性に関する基本的性質について述べる。

## 2.2 粘土の性質

### 2.2.1 粘土と粘土鉱物の定義

土の種類は主に土粒子の粒径によって分類される。土の粒度区分には学会や国により多少の違いはあるが、ここでは一般的となっている国際土壌学会法の粒度区分について **Table 2-1** に示す。『粘土』は  $2\ \mu\text{m}$  以下の粒子であり、最小土粒子区分となっている。粒度分析の結果を、砂（粗砂＋細砂）、シルト、粘土に大別し、それらの含量を三角座標軸で表し区分したものを“土性”と呼ぶ (**Fig.2-1**)。小さい土粒子の含量が多くなるほど、その土の比表面積、膨潤性、吸着性、可塑性、粘着性などが高くなるため、土性は土の透水性、保水性、通気性、養分保持能力、易耕性などの物理的・化学的性質に密接に関係している。粘土は粒径のみで分類されたものなので、結晶質

(crystalline), 非晶質(amorphous), 鉄やアルミニウムの酸化物など様々な種類のもものが混在しているが, その中で多くを占めている物質が粘土鉱物である。粘土鉱物は岩石である一次鉱物が風化して生成される二次鉱物であり, 母岩である一次鉱物の種類, 生成される場所の気候などで粘土鉱物の種類は異なる<sup>1)</sup>。

Table 2-1 土壌の粒度区分

0.002	0.02	0.2	2.0
粘土	シルト(微砂)	細砂	粗砂

国際土壌学会法(mm, 対数目盛)

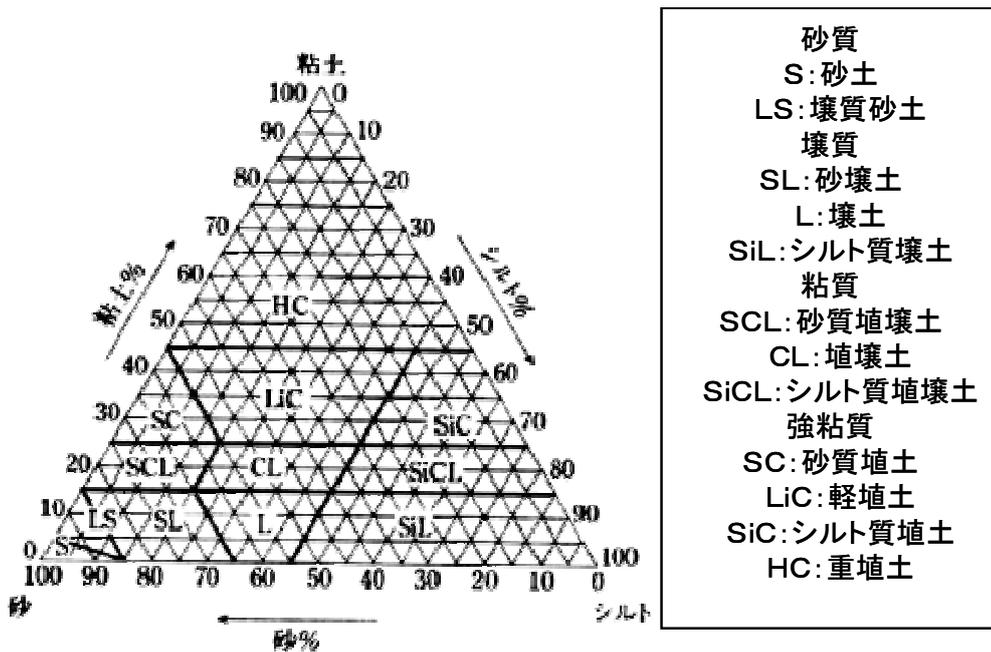


Fig.2-1 土性三角図表(国際土壌学会法)

## 2.2.2 粘土鉱物の化学構造

粘土鉱物には結晶質と非晶質がある。結晶質鉱物は全てフィロケイ酸塩 (phyllosilicate)(フィロとは[phyllo:葉]であり, 葉状を意味する)であり, 基本的に層状構造を持つことから層状ケイ酸塩(layer silicate)とも呼ばれている。層状ケイ酸塩のほとんどが Si 四面体シート(tetrahedral sheet)と Al 八面体シート(octahedral sheet)の 2 種類のシートからなり, シートの構成, 積層順序の違いにより, 様々な種類に分類される。

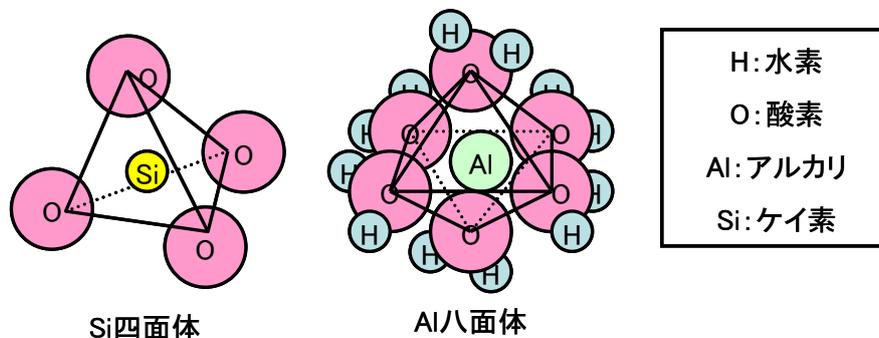


Fig.2-2 フィロケイ酸塩の基本構造

$\text{SiO}_4$  四面体(Fig.2-2)は  $\text{Si}^{4+}$ に  $\text{O}^{2-}$ が 4 方向から配位して形成されており, 土壌のほとんどはこの  $\text{SiO}_4$ で構成されているとあってよい。これは  $\text{O}^{2-}$ が最密充填で重なっている場合の 4 つの  $\text{O}^{2-}$ に囲まれて生じる隙間に入れることができる球の限界半径と  $\text{Si}^{4+}$ のイオン半径がほぼ同じ値であり, なおかつ  $\text{Si}^{4+}$ が地中に多量に含まれている元素であることに起因する。 $\text{Si}$  四面体シートは, その  $\text{SiO}_4$ 四面体がその 3 つの  $\text{O}^{2-}$ を共有して網目状につながって形成されており(Fig.2-3), 六員環(six-membered ring)と呼ばれる六角形の穴が規則的にできている特徴を持つ。六員環は,  $\text{K}^+$ イオンと  $\text{NH}_4^+$ イオンがちょうどよく入る大きさである。共有されている酸素を底面酸素(basal

oxygen,  $O_b$ ), 独立している酸素を頂点酸素(apical oxygen,  $O_a$ )と呼び, 八面体シートと組み合わせるときは頂点酸素が共有される。また,  $Al^{3+}$ も四面体を作るが,  $Al^{3+}$ は  $Si^{4+}$ より大きいため,  $AlO_4$ 四面体は  $SiO_4$ 四面体より 10%ほど大きい。さらに  $Fe^{3+}$ も四面体を作ることがある。

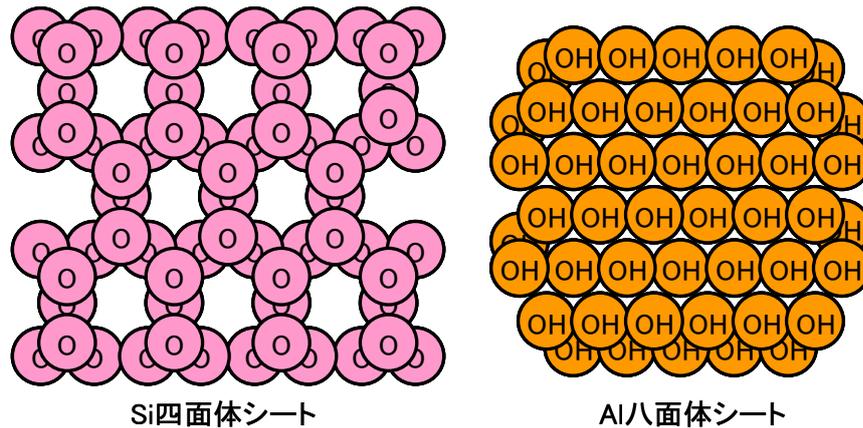


Fig.2-3 単位シートの平面図

Al 八面体シートは,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ などの陽イオンを 6つの(OH)イオンが囲んだ正八面体(Fig.2-2)がその稜を共有して平面状につながったものである。 $Mg^{2+}$ など 2価の陽イオンで作られる八面体シートでは全ての陽イオンの席に陽イオンが入っているが,  $Al^{3+}$ など 3価の陽イオンで作られる八面体シートでは, 陽イオンの席の 1/3 が空席となる。

### 2.2.3 粘土鉱物の分類と形状

粘土鉱物の基本単位層を Fig.2-4 に模式的に示す。1枚の四面体シートの頂点酸素を 1枚の八面体シートが共有することによって形成された複合層を「1:1型層」と呼ぶ。1:1型層はある単位層の八面体シート表面のOHと, もう一方の単位層の四面体シートにある底面酸素の間に働く水素結合によ

り積層し、粒子を構成している。カオリナイト、ディッカイト、ナクライトなどが 1:1 型層構造をもつ粘土鉱物である。また、2 枚の四面体シートが 1 枚の八面体シートを挟み込むような形で三枚のシートが複合層を形成したものは「2:1 型層」と呼ばれる。単位層の表面は四面体シートの底面酸素で構成されており、それが向かい合う層間の結合力は非常に小さく、ファンデルワールス力によって結び付けられているにすぎない。この 2:1 型構造をもつ粘土鉱物には、モンモリロナイト、タルクなどがある。一方、非晶質の粘土鉱物は同定が困難であるため、その種類はあまり知られていない。一般に知られているものには、九州地方のいもご火山灰から発見されたイモゴライトや、微細な球状粒子であるアロフェンなどである。

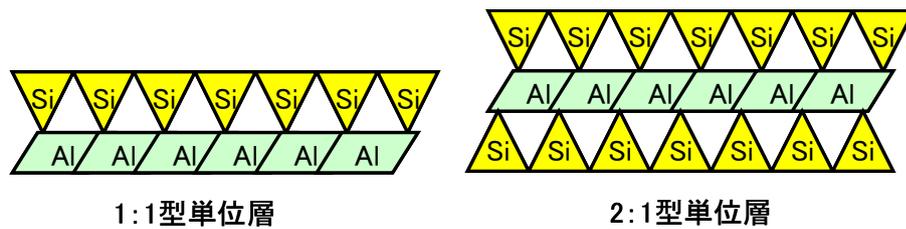


Fig.2-4 粘土鉱物の基本単位層

結晶質の粘土鉱物は、上記のような構造からその多くの形状が板状となっているが、ハロイサイトのような管状、球状、花卉状など多様な形状を持つものもある。それに対して非晶質の粘土鉱物でもよく知られているアロフェンは、直径約 5nm の中空球状であることが明らかにされている。主な粘土鉱物の種類とその分類を Table2-2<sup>2)</sup>に、さらに粘土鉱物の形と大きさを Fig.2-5<sup>3)</sup>に示す。

Table 2-2 粘土鉱物の分類<sup>2)</sup>

型	群(x=層電荷)	亜群	種
1:1型	カオリナイト —蛇紋岩 x~0	di	カオリナイト ディッカイト ナクライト ハロイサイト
		tri	クリソタイル リザルダイト アンチゴライト
2:1型	パイロフィライト —タルク x~0	di	パイロフィライト
		tri	タルク
	スメクタイト 0.2<x<0.6	di	モンモリロナイト バイデライト ノントロナイト
		tri	サポナイト ヘクトライト スチブンサイト
	バーミキュライト 0.6<x<0.9	di	di.バーミキュライト
		tri	tri.バーミキュライト
	雲母 x~1	di	白雲母 パラゴナイト イライト
		tri	フロゴパイト 黒雲母 レピドライト
	脆雲母 x~2	di	マーガライト
		tri	クリントナイト
	緑泥岩 xは変化が大きい	di	ドンバサイト
		di-tri	ストウ石 クッカイト
tri		クリノクロア シャモサイト	
セピオライト— パリゴルスカイト x~0	tri	セピオライト	
		パリゴルスカイト	
非晶質			イモゴライト アロフェン ヒシンゲライト

※ diは2八面体, triは3八面体, di-triは2-3八面体型

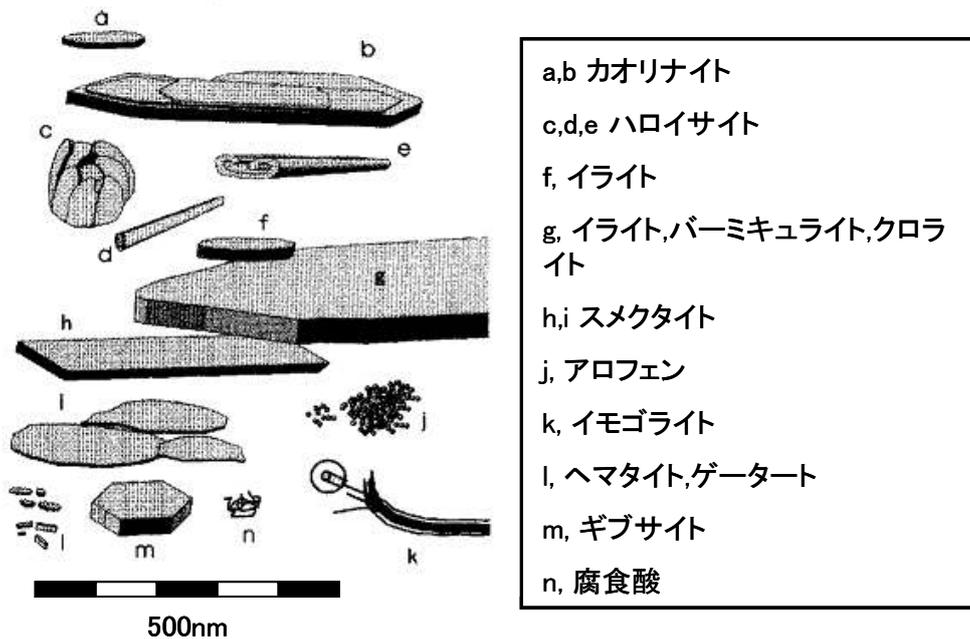


Fig.2-5 代表的なコロイド粒子の形と大きさ<sup>3)</sup>

## 2.3 粘土鉱物の分析方法

### 2.3.1 X線回折(X-ray diffraction, XRD)

X線回折分析は、Bragg<sup>4)</sup>により確立され、粘土鉱物の結晶構造について調べるために一般的に用いられている方法である。Fig.2-6 に、X線回折現象の模式図を示す。結晶にX線が入射すると、各原子からの散乱X線が互いに干渉し合い、回折現象が生じる。上のX線と下のX線との距離の差ABCが波長の整数倍であれば、X線は強め合うことになる。これがBraggの法則であり、入射X線の波長を $\lambda$ 、回折角度を $\theta$ とすると、結晶の(hkl)面の格子面間隔(lattice spacing) $d$ と回折角度 $\theta$ の間には次式が成り立つ。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1, 2, 3 \dots) \quad (2-1)$$

この関係により、既知波長 $\lambda$ のX線の入射光軸に対して、結晶によって回折されたX線強度が最も強くなる方向を検出し、角度 $2\theta$ を測定すれば $d$ を

求めることができる。 $d$ は試料の結晶構造によって異なるので、規則的に並んでいる結晶に X 線を照射し、原子の位置と種類を解析し物質の同定を行い、鉱物相、結晶構造を決定することができる。

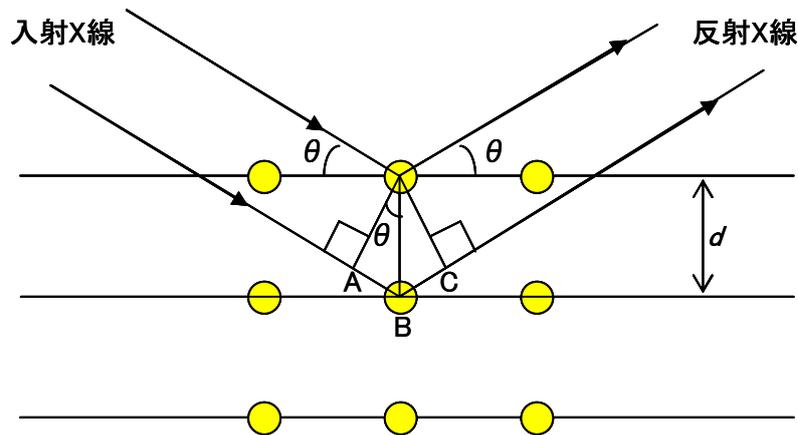


Fig.2-6 X線の干渉原理(Braggの法則)

### 2.3.1.1 結晶度指数(crystallinity index)

結晶度指数は、カオリナイトの積層不整の程度を表す尺度として Hinckley<sup>5)</sup>により考案されたもので、Hinckley 指数ともいう。Hinckley 指数は X 線回折図から求めることができる(Fig.2-7)。まず領域全体のバックグラウンドから $1\bar{1}0$ の高さを  $A_t$ とする。 $020$ と $1\bar{1}0$ の間の谷底と $11\bar{1}$ の高角側のバックグラウンドを線で結び、その線から $1\bar{1}0$ の高さを  $A$ 、 $11\bar{1}$ の高さを  $B$ とする。そして $(A+B)/A_t$ を結晶度指数とする。積層の規則的なカオリナイトには 1.5 を超えるものがあるが、日本の木節粘土、蛙目粘土では 0.2 前後となる<sup>6)</sup>。

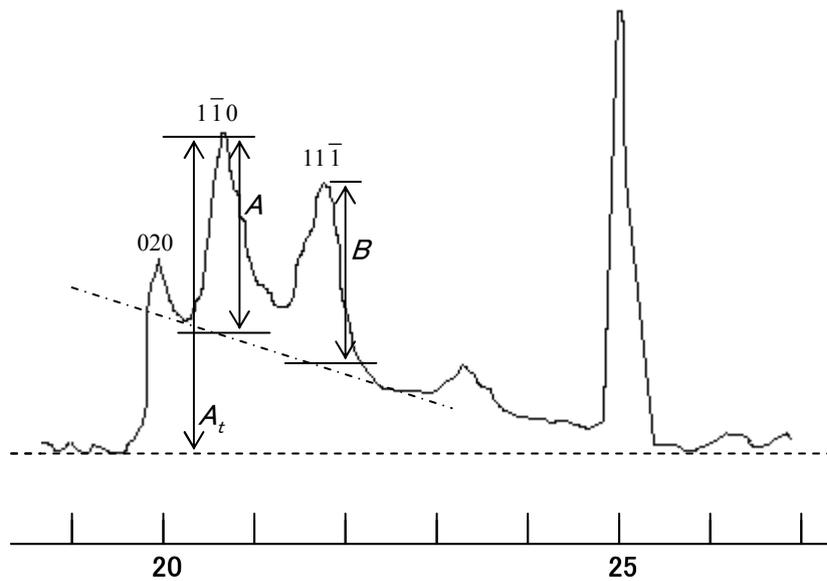


Fig.2-7 Crystallinity index (結晶度指数)の求め方

### 2.3.2 蛍光 X 線による試料の元素分析

蛍光 X 線分析は、物質の成分元素の定性、定量や透過 X 線像による内部構造の観察を非破壊で行う方法である。試料の前処理がほとんど不要で、試料を破壊することなく大気圧下で分析することができ、また表面だけでなく内部の元素情報や透過 X 線による内部構造も知ることができる。

蛍光 X 線分析の原理を Fig.2-8 に示す。① X 線を物質に照射すると②原子の内殻軌道上の電子は外側へはじき出され、③そこにエネルギーレベルのより高い外殻軌道の電子が落ちてくる。この時、蛍光 X 線と呼ばれる両軌道のエネルギー差に相当する X 線が発生する。この蛍光 X 線を検出し、その波長やエネルギー値及びその強度を解析することによって元素の定性、定量を行うことができる。

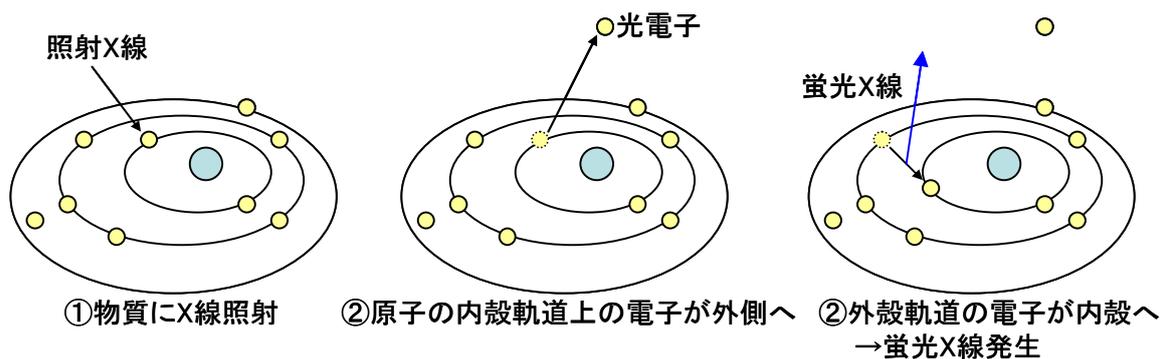


Fig.2-8 蛍光X線分析の原理

### 2.3.3 陽イオン交換容量(cation exchange capacity)

粘土鉱物は一般に負に帯電しており、そのため周囲に  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$ などの陽イオンが吸着している。

例えば、粘土鉱物に  $\text{KCl}$  溶液を加えて濾過した後その濾液中を調べると、 $\text{K}^{+}$ の量が減り他の陽イオン  $\text{Ca}^{2+}$ や  $\text{H}^{+}$ が濾液中に出ている。これは、粘土鉱物にもともと吸着していた  $\text{Ca}^{2+}$ や  $\text{H}^{+}$ イオンが  $\text{K}^{+}$ イオンと交換したためである。これを陽イオン交換という。陽イオン交換は土壤中において非常に重要な反応であり、物質移動や鉱物の風化、植物への養分供給能などに関係している。

一定量の土壤中における陽イオンの交換基の総数を陽イオン交換容量(CEC)と呼び、一般に土 100g 当たりのミリグラム当量[meq/100g]で表され、1 ミリグラム当量は  $6.02 \times 10^{20}$  個の陰荷電を持っていることを示している。Table 2-3 に、粘土鉱物と腐植の陽イオン交換容量を示す<sup>7)</sup>。

Table 2-3 粘土鉱物と腐食のCEC

種類	CEC[meq/100g]
カオリナイト	2~15
ハロイサイト	5~40
スメクタイト	60~150
バーミキュライト	100~150
イモゴライト	20~30
アロフェン	15~40
腐食	100~600

## 2.4 その他の性質

### 2.4.1 永久荷電(permanent charge)

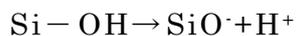
同形置換による層電荷が層表面に現れたもので、外圍条件の影響を受けることなく一定である。2:1の鉱物に著しく現れる。

### 2.4.2 変異荷電(variable charge)

結晶構造末端のOH基の挙動によるもので、接触する溶液のpH、イオン種とその濃度、温度などの外圍条件によって変化する。

ケイ酸塩層に垂直な破壊面では、酸素イオンの結合相手である $\text{Si}^{4+}$ が外側には欠けているため、原子価（電荷）が中和していない酸素イオンがある。この酸素は、その余った負電荷によって $\text{H}^+$ あるいは他の陽イオンをひきつけるが、 $\text{H}^+$ を引きつけて生じたOH基は溶液のpHに応じて $\text{H}^+$ を放出(解離あるいは電離)して、負の電荷を生ずる。

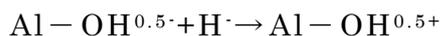
- ・弱酸性ないし中性からアルカリ性



によって $\text{H}^+$ が離れ、粒子表面に負電荷を生じる。この負電荷はpHが高いほど増加する。

- ・中性ないし酸性

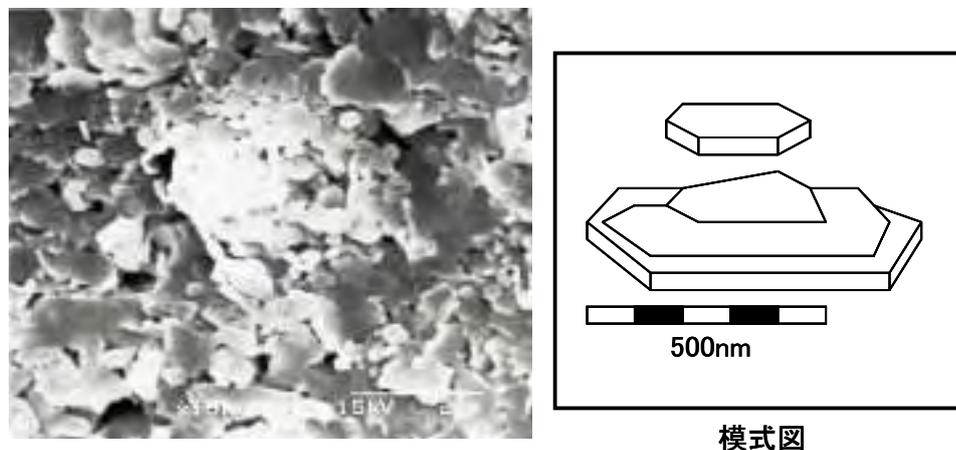
1つのAlと結合しているために負電荷を余している破断面のOHが溶液から $\text{H}^+$ を取り、



よって、粒子表面に正の電荷を生ずる。

## 2.5 本研究で用いたカオリナイト試料の基本的特性

### 2.5.1 カオリナイトの基本的性質



SEM写真(15,000倍)

Fig.2-9 カオリナイト粒子

カオリナイトは、窯業で有名な中国の景德鎮から 45 キロ離れた高陵（最近では高嶺と書かれる）で多く産出され、約 1000 年前より陶器・磁器に使用されてきたことにより、高陵の地名にちなんで「カオリナイト」と名付けられた。代表的な 1：1 型粘土鉱物であり、基本形状は 6 角板状であるが、たいてい角が丸みを帯びている。粒子の長径が  $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$  ( $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$  であることが多い)、厚さは長径の  $1/5\sim 1/100$  ( $1\ \text{nm}\sim 0.4\ \mu\text{m}$ ) と考えられている (Fig.2-9)。温暖で湿潤な気候である内陸性赤道帯の岩石などの風化作用で生成されることが多く、「低緯度粘土鉱物」とも呼ばれる。海洋でも赤道に近づくに従って増大しており、大陸の風化作用の強度と関連した強い気候依存性を示している。他の粘土鉱物より陽イオン交換容量が少なく、比較的不活性で物理的、化学的に安定した物質であるといえる。このことは商業的に利用しやすい点の 1 つであり、板状で白色であるという特徴を生かし紙の充填剤への利用や、滑らかな感触と吸着性からファンデーション等の化粧品や薬品に、またその

優れた可塑性により陶器に多く用いられている。

### 2.5.2 試料採取と調整

本研究で用いたカオリナイトは、(有)岩本鉱産の調整による鹿児島県入来町産のカオリナイトである。

### 2.5.3 X線分析結果

本研究で用いたカオリナイトの X 線分析を X 線回折装置（マックサイエンス社 M03XHF）で行った。結果を Fig.2-10 に示す。結果から結晶度指数を求めると 1.28 であり，比較的結晶度の大きい，整ったカオリナイト試料であることが示されている。

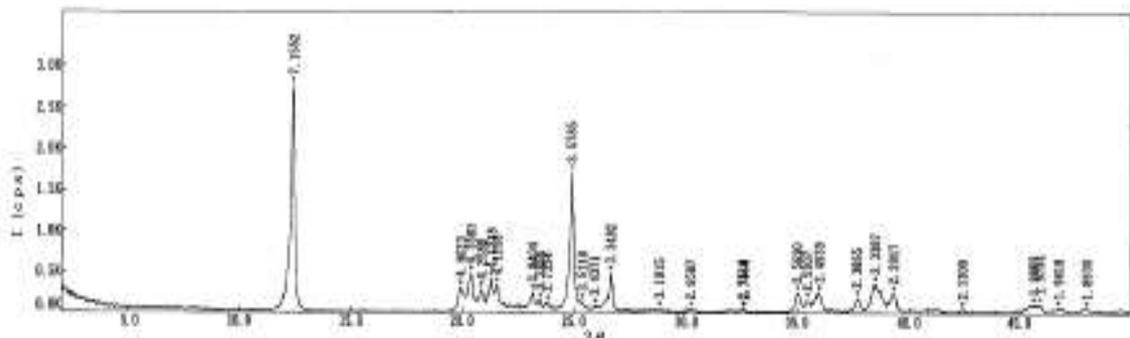


Fig.2-10 カオリナイト試料のX線回折像

### 2.5.4 元素分析結果

元素分析には，蛍光 X 線分析装置(JEOL Co. JSX-3220)(Fig.2-11)を用いた。圧縮機を用いてゴム製リングにカオリナイト粉末を詰め(Fig.2-12)，X 線分析装置にて元素分析を行った。分析はリングの両面に対して行い，その平均をカオリナイト試料の元素分析結果とした。



Fig.2-11 蛍光X線分析装置 (JEOL Co. JSX-3220)

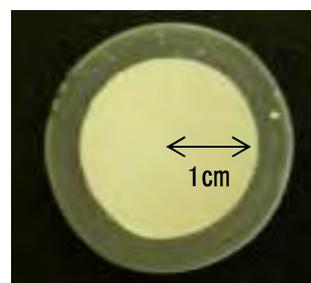


Fig.2-12 リングにつめられた  
カオリナイト試料

本研究に使用したカオリナイトの元素分析結果を Table2-4 に示す。  
SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の総計が全体の 97% 以上を占めており、非常に純粋なカオリナイトであるといえる。

Table 2-4 カオリナイトの元素分析結果

化学式	wt(%)	平均at/mole[%]
Na <sub>2</sub> O	0.6287	0.737
MgO	nd	nd
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.6892	28.9957
SiO <sub>2</sub>	57.4950	69.5296
SO <sub>3</sub>	0.2301	0.2088
K <sub>2</sub> O	0.1411	0.1088
CaO	0.0590	0.0765
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7555	0.3437

### 2.5.5 陽イオン交換容量

本研究に用いたカオリナイトの陽イオン交換容量をバッチ法により測定した結果、9.07~13.29 meq/100g であった。これは一般的なカオリナイトの陽イオン交換容量とほぼ同じである。

## 2.6 流体の流動特性と懸濁液の流動に関わる構成要素

### 2.6.1 粘性

「粘性」とは、その言葉通り「粘る性質」であり、理化学辞典によると、「運動している流体において、速度勾配のある場合、速度をならして一様にするような向きの接線応力が現れる性質」となっている。例えば、同じ大きさのコップに水とハチミツをそれぞれ等量入れ、同角度でコップを傾けると、明らかに水の方が速くコップから流れ落ちる(Fig.2-13)<sup>8)</sup>。これは、ハチミツが水より高い粘性を持っている故である。

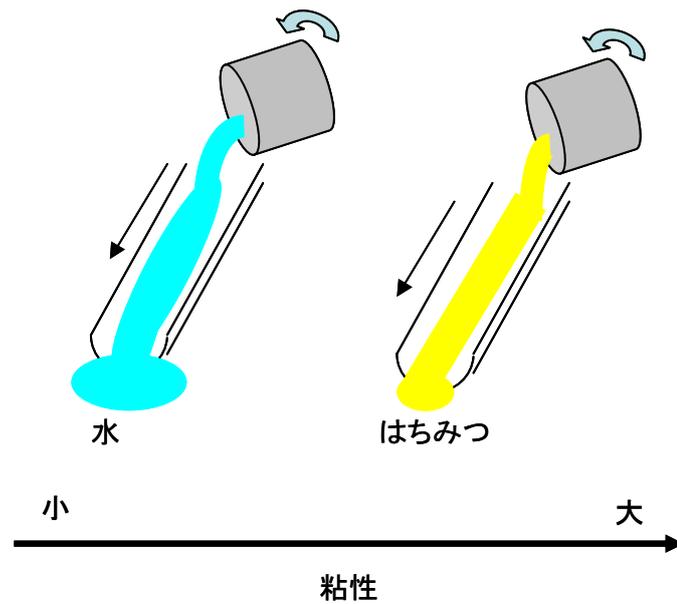


Fig.2-13 粘性

## 2.6.2 ニュートンの粘性法則とニュートン流動

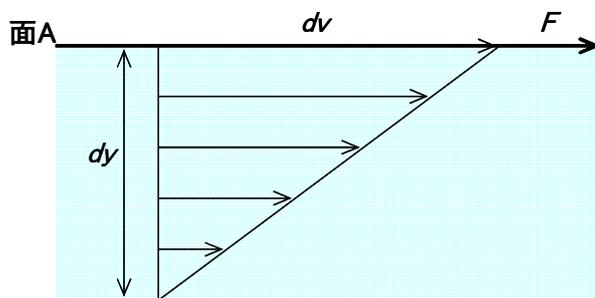


Fig.2-14 ニュートンの粘性法則

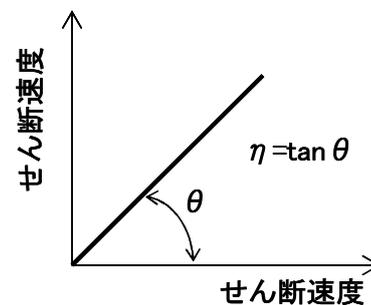


Fig.2-15 ニュートン流動の流動曲線

粘性について、ニュートンは以下のような考えを示している。高さ  $dy$  で長さおよび幅が無限に大きい容器に液体が入っていると考える (Fig.2-14)。上面  $A$  を一定の力  $F$  で液面と平行に動かす。すると液体は面  $A$  と平行に流動を始める。液体内部では、分子間相互作用により、下面にある液体も上面に遅れて流動を始める。この流動速度の違いによる傾きは速度勾配もしくはせん断速度と呼ばれ、面  $A$  が動く速度を  $dv$  とすると  $dv/dy = \gamma$  [ $s^{-1}$ ] で表される。また、面  $A$  を動かす単位面積当たりの力をせん断応力と呼び  $\sigma$  [ $N/m^2 = Pa$ ] で表される。ニュートンは、せん断応力とせん断速度が比例関係にある (Fig.2-15) とし、次式を示した。

$$\sigma = \eta \gamma \quad (2-2)$$

比例定数  $\eta$  は粘性率 [ $Pa \cdot s$ ] であり、液体の流れにくさを表す。粘性率が大きいほど液体は流れにくく、「ねばねば」している。これがニュートンの粘性法則である。

水のように、ニュートンの粘性法則に当てはまるような流動をニュートン流動といい、そのような液体をニュートン流体という。ニュートン流体はせん断速度、せん断を受ける時間などによって粘性率が変化することはない。

### 2.6.3 非ニュートン流動

ニュートンの法則に従わない流体を，総称して非ニュートン流体と呼び，その流動を非ニュートン流動という。高分子溶液やコロイド分散系などは非ニュートン流動を示す。さまざまな非ニュートン流動の流動曲線の例を Fig.2-16 に示している。

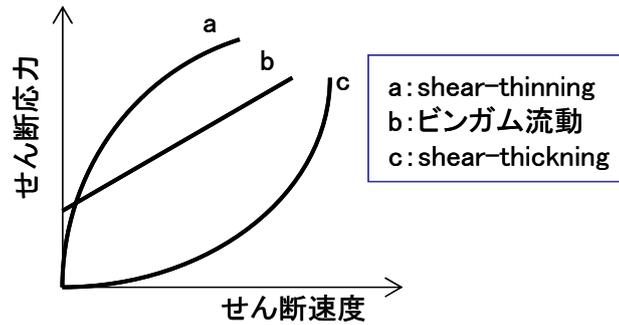


Fig.2-16 様々な非ニュートン流動の流動曲線

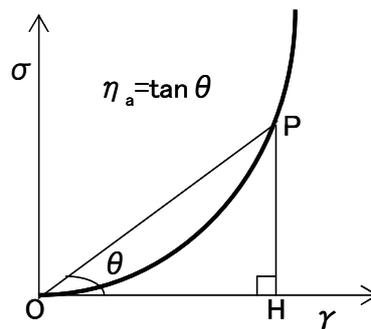


Fig.2-17 見かけの粘性率 $\eta_a$ 算出方法

ニュートン流動では，粘性率は $\sigma/\gamma$ で表される。非ニュートン流動の場合，せん断速度によりせん断応力が異なるため，ある物質についての定数として粘性率を特定できない。したがって，非ニュートン流動の場合には，

$$\eta_a = \sigma/\gamma \quad (2-3)$$

とし， $\eta_a$ を見かけの粘性率とする。これは，非ニュートン流動の $\sigma-\gamma$ グラフ，すなわち流動曲線を描いた場合(Fig.2-17)，ある点Pから $\gamma$ 軸に垂線を引き， $\angle POH = \theta$ とおくと，

$$\eta_a = \tan \theta \quad (2-4)$$

となる。P 点が動くことにより  $\theta$  が、そして  $\eta_a$  が変化する。

### 2.6.3.1 Bingham 流動

一般に、非ニュートン流動には 3 つの種類がある。1 つはペンキなどに当てはまる流動で、ある応力  $\sigma_y$  以上の応力を加えないと流動を始めないが、 $\sigma_y$  を越すとニュートン流動と同じように粘性率が一定となる。これを Bingham 流動といい、Bingham 流動は、次式で表すことができる。

$$\sigma = \sigma_y + \eta\dot{\gamma} \quad (2-5)$$

$\sigma_y$  は降伏応力(yield stress)と呼ばれている。

### 2.6.3.2 ずり流動化流動 (shear-thinning flow)

ずり流動化流動は、せん断速度の増加に伴い見かけの粘性率が減少する、すなわち次式のような関係を示す流動である。

$$\frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} < 0 \quad (2-6)$$

ヨーグルトや血液など多くの分散系がこの流動挙動を示すことが知られている。

### 2.6.3.3 ずり粘ちよう化流動 (shear-thickening flow)

ずり粘ちよう化流動は、せん断速度の増加とともに見かけの粘性率が増加する流動であり、粘土懸濁液やいくつかの水-シリコン分散系がこの流動挙動を示す。

## 2.6.4 構造変化を伴う流動

これまで述べてきた液体の流動において、特定のせん断速度を与えるとある一定のせん断応力が生じ、その値はせん断速度を加える時間に左右されない。しかし、多くの分散系や粘土懸濁液では、せん断を加える時間によって懸濁液内の粒子構造が変化し、それに伴いせん断応力が変化する、すなわち粘性率が変化するという現象が見られる。

### 2.6.4.1 チキソトロピー (Thixotropy)

液体を分散媒とし、固体(コロイド粒子)を分散相とする分散系をゾルといい、またゾルが流動性を失う、あるいは多量の分散媒を含んだまま固体のように一定の形を保持する状態をゲルという。ゾルは温度や力学的作用によってゲル化する。例えば、寒天やゼラチンは温度を上げるとゾル化し、温度を下げるとゲル化する。このようなゾル-ゲル転移は可逆であるものと不可逆であるものがある。

ある種の懸濁液には、通常ゲルであるものが攪拌などの力学的作用を受けるとゾル化し、攪拌をやめ静置しておくことで再びゲルとなるものがある(Fig.2-18)。そのような性質をチキソトロピーと呼ぶ。粘性という点から考えると、力学的作用によって粘性率が一時的に低下し、静置しておくことで粘性率が回復するということである。この粘性率の低下は、懸濁液中の分散粒子が形成している連続的な構造がせん断によって破壊されるために生じ、また静置しておくことでせん断破壊された構造が再び形成され粘性率が回復すると説明されている。粘土懸濁液については、特にベントナイトの懸濁液が一般的にチキソトロピー挙動を示すといわれている。

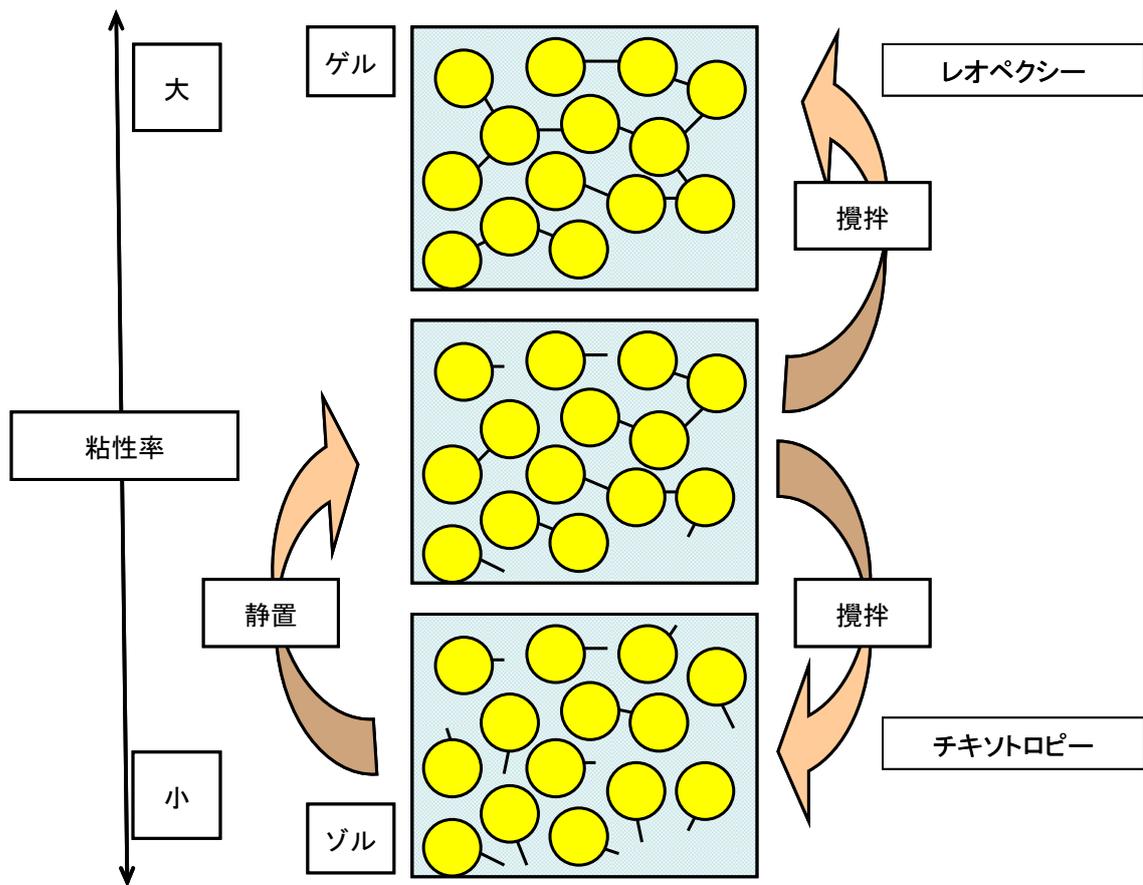


Fig.2-18 チキソトロピーとレオペクシー

チキソトロピー挙動を示す流体に一定せん断速度を与え、時間  $\Delta t$  だけ静置し、再び一定せん断速度を加えると、経過時間と粘性率との関係は Fig.2-19 のようになる。 $\Delta t$  静置しておいたことで粘性率が回復することがわかる。

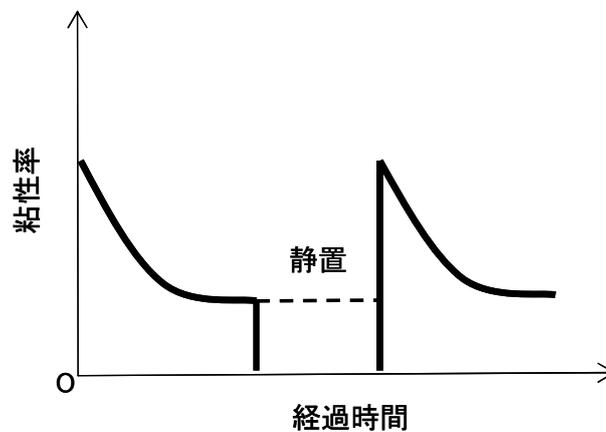


Fig.2-19 チキソトロピー

#### 2.6.4.2 レオペクシー (Rheopexy)

レオペクシーはチキソトロピーと全く逆の現象である。すなわち、力学的作用を与えることによってゾルがゲル化し(Fig.2-18), したがって Fig.2-20のように粘性率が增加する挙動である。レオペクシーが起こる原因に関しては、液体の運動によって分散粒子が相互に接近しやすくなり、接近すれば直ちにある種の凝集が生じるためであるとされている。ある程度のせん断を与えることによって、静置状態でブラウン運動が起こすより速く粒子同士の接近が行われるからであると考えられている。

レオペクシー挙動は五酸化バナジウムや、様々な無機化合物の懸濁液、またはいくつかの粘土懸濁液について認められている。

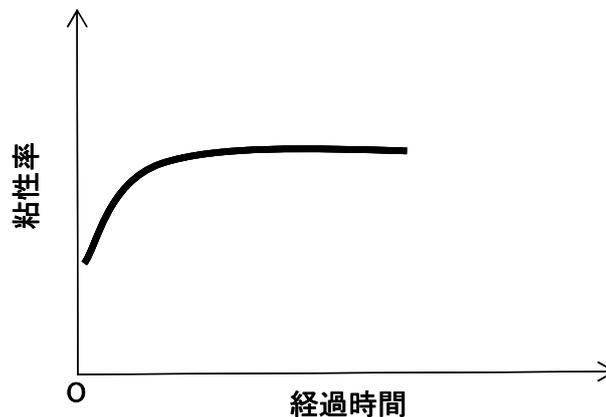


Fig.2-20 レオペクシー

#### 2.6.4.3 ダイラタンシー (Dilatancy)

“Dilatancy” とはもともと「膨らむ」という意味をもち、均一な球形粒子が液体中で密な充填状態で集まっているとし、そこへせん断を与えると懸濁液の体積が増加するという現象について名づけられた言葉である。しかし現在では、せん断速度の増加によって粘性率が增加する現象として広く用いられている。海辺の砂地を足で踏むと、水が砂の中に吸い込まれて固くなる現象が最も身近なダイラタンシー現象である。

## 2.6.5 懸濁液の流動に関わる支配因子

### 2.6.5.1 ブラウン運動作用 (Brownian motion effects)

花粉の顕微鏡観察から Robert Brown によって発見されたブラウン運動は、巨視的には微小粒子がランダムな運動をしているように見えるが (Fig.2-21), 実際は粒子が周囲の媒体である分子と衝突することにより動くものであると解釈されている。エネルギー等配分の原理 (principle of equipartition of energy) より、ブラウン運動により時間  $\Delta t$  間に粒子が動く距離  $\Delta x$  の二乗平均は次式のようにになる。

$$\overline{\Delta x^2} = (2kT/B)\Delta t \quad (2-7)$$

ここで、 $B$  は粘性摩擦係数 (friction coefficient) である。また球形粒子に対して、 $B$  は Stokes の式より  $B$  を媒体の粘性率  $\eta$  と粒子半径  $a$  に関係した次式で表される。

$$B = 6\pi\eta a \quad (2-8)$$

式 (2-7) と式 (2-8) から、次式を導くことができる。

$$\overline{\Delta x^2} = (kT/3\pi\eta a)\Delta t \quad (2-9)$$

粒子の二乗平均移動距離は粒子半径に反比例している。このことは、粒子が小さければ小さいほどブラウン運動は活発になることを意味している。

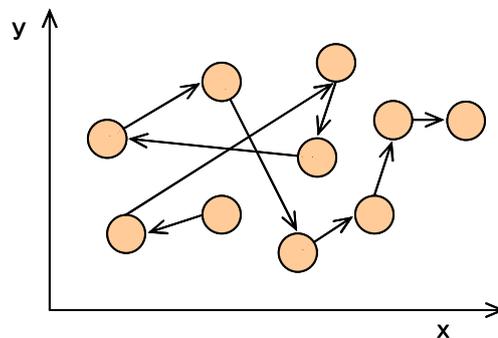


Fig.2-21 ブラウン運動

懸濁液の場合、ブラウン運動は熱運動によって動いている水分子が様々な方向から粒子に衝突することにより生じる。またブラウン運動は懸濁液の流動の激しさに依存せず、エネルギーの浪費を増大させる。他の相互作用から生じるエネルギー消失が十分小さい時、非常にゆっくりとした流れにとってのみブラウン運動による作用は重要となる。その場合、せん断速度が減少すると懸濁液の粘性率は増加する。したがって、ブラウン運動は、希薄な懸濁液の **shear-thinning** な傾向の一因となっていると考えられる。

#### 2.6.5.2 水力学的作用 (Hydrodynamic effects)

水力学的作用は、媒介中に固体粒子が存在し、液体の一部の空間を占有することによって生じる作用である。例えば、2枚の平行平板の間が液体で満たされており、その中に1個の球形粒子が入っているとすると、面Aと面Bは同じ速度  $v$  で反対方向へ動いており、粒子は静止していると仮定する。固体粒子の周りを取り囲んでいる液体が粒子表面で滑らないならば、Fig.2-22のように、粒子と液体と間に歪みが生じる。その歪みは液体の内部摩擦を増加させ、したがって粘性率の増加を引き起こす。これは、どのような形状の粒子でもいえることである。

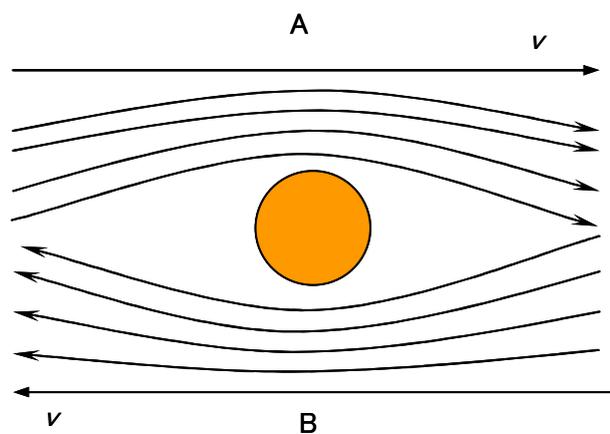


Fig.2-22 水力学的作用

### 2.6.5.3 慣性作用(Inertial effects)

慣性作用は、急速な流動において重要な作用である。懸濁液では、慣性作用は 2 種類に区別される。1 つは、均一な粒子を持つ懸濁液での巨視的な乱れである。この場合層流状態の構成方程式は有効ではない。もう 1 つは懸濁液の粒子構造によるものであり、それはさらにここで以下の 3 種類に分けられる。

- ① 粒子間の間隙にある間隙流体の乱れ
- ② 粒子衝突
- ③ 粒子速度の変動

実験的にこれらの作用は区別することができず、このことに関する研究はほとんどされていない。理論的には、懸濁液の流動は“巨視的”には層流であるのに対し、“微視的”には流体の粒子構造により乱れが生じていることになる。

### 2.6.5.4 コロイド作用 (Colloid effects)

コロイド作用は様々な電気化学的な力から生じる作用であり、微小な粒子が懸濁している非常にゆっくりとした流動に影響を与える。コロイド作用は主に以下のような 4 つの力からなり、その全体的な特徴は、静止していても比較的長い距離にある粒子間に相互作用を生じさせることである。

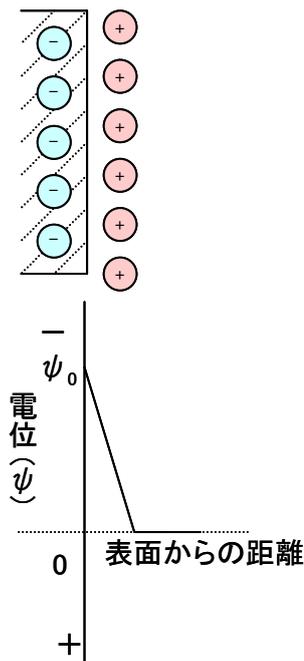
#### I ファンデルワールス力 (van der Waals forces)

ファンデルワールス力は分子間力の 1 つである。分子には極性分子と無極性分子がある。極性分子の場合、分子全体として電荷の偏りがあるため、分子間に弱いクーロン力による引力が働く。また、無極性分子であっても、分子中の電子は常に動いており、ある瞬間には電荷の偏りが生じるため、弱い

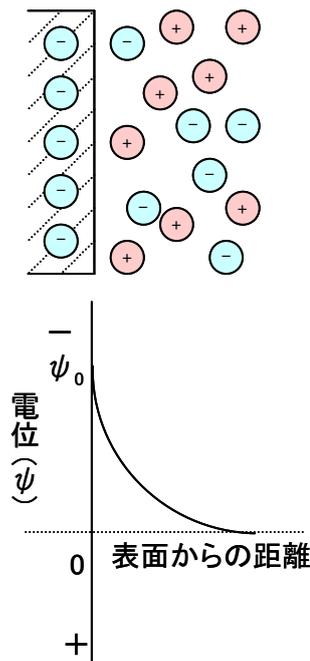
双極子ができ、分子間に引力が働く。これがファンデルワールス力である。極性分子の場合分子の極性が大きいほどファンデルワールス力は大きくなる。また、無極性分子では、分子中の電子の分布が変化しやすいほど、したがって、分子が大きくその表面積が大きいほどファンデルワールス力は強くなる。2つの原子において、ファンデルワールス力は原子間距離の7乗に反比例し、また引力エネルギーは6乗に反比例する。

## II 電気二重層 (Electric double-layer)

ヘルツホルムモデル



ギー&チャップマンモデル



スターンモデル

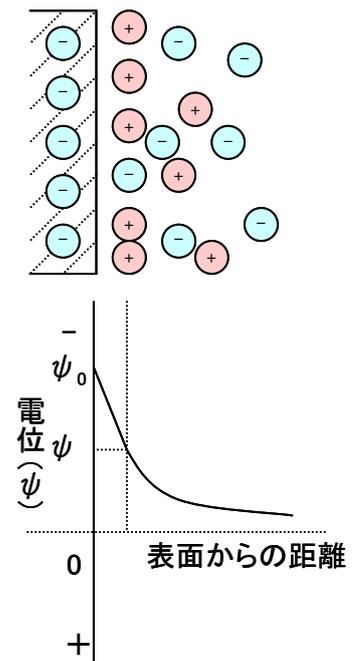


Fig.2-23 様々な電気二重層モデル

一般的に粘土粒子表面は、結晶内部の格子欠陥や同形置換によって負に帯電している。したがって粒子はその荷電と同価で反対符号の荷電を必要とする。懸濁液では、水中で電離したイオンが対イオンとなり粘土粒子表面に引

き寄せられる。これが電気二重層である。電気二重層については、様々なモデルが提案されており、主な 3 種類のモデルの模式図と、それぞれのモデルでの粒子表面からの距離と表面電位の関係を示したグラフを Fig.2-23 に示す。

#### **Born 力 (Born repulsion)**

原子が近距離に近づくと、それらの電子雲が相互作用を始める。2 つの分子を各分子の分子半径の和より近づけると互いに斥力を及ぼし合う。この斥力を **Born 斥力** と呼ぶ。これには 2 つの原因が考えられる。1 つ目は、2 個の分子が接近して電子殻が互いに重なり合うようになると、この殻が電子で満たされている場合にはそれ以上の電子を入れることはできない。したがって電子は外部へ変位するかエネルギーの高い状態に移らなければならないが、そのためには多くのエネルギーを必要とするため、斥力が働く。2 つ目の原因は、中性分子が非常に接近すると電子による遮蔽効果が減少して分子の間に余剰の正電荷による斥力が生じるというものである。

#### **立体作用 (Steric effects)**

立体作用は、粒子表面の吸着層による作用であり、吸着層自体がファンデルワールス引力に影響を与える場合と、吸着層が粒子間の反発を生じる場合と 2 通りある。

ファンデルワールス引力、二重層反発力、**Born 斥力** に関して、粒子間距離によるエネルギーを Fig.2-24 に示す。

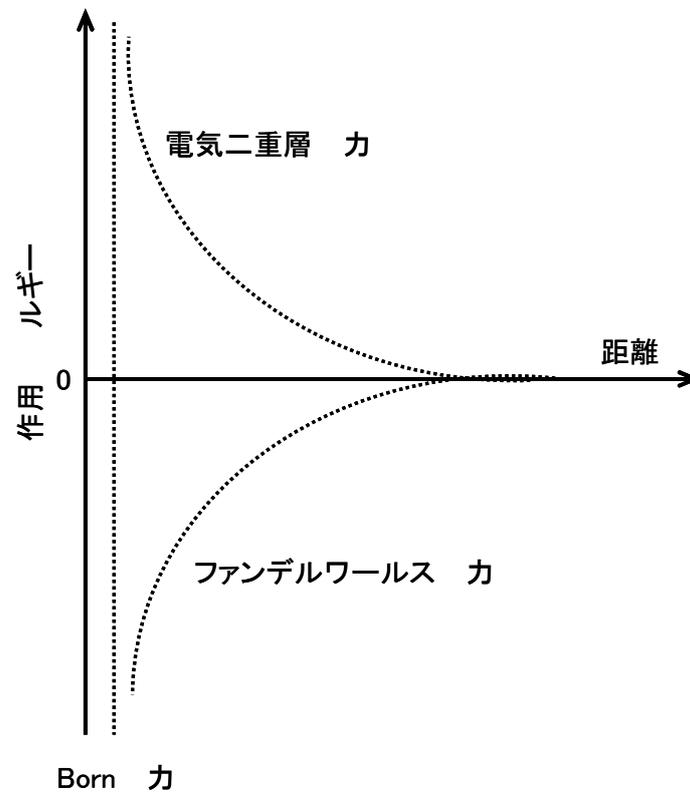


Fig.2-24 粒子間の距離による3種類のエネルギーモード図

## 2.7 とめ

本章では、基本的な粘土の性質と懸濁液の挙動について総説した。粘土鉱物は結晶質であり、また母岩の種類や風化状態によって様々な粘土鉱物が生成されるため、粘土鉱物の種類やその性質も多種多様である。その土地にどのような粘土鉱物が存在しているのかを知ることは農業生産や防災の面では非常に重要なことである。また、粘土粒子が非常に小さいことから、粘土懸濁液の挙動はこれまで述べてきたような多くの因子に作用を受ける。その現象は懸濁液中の粘土の種類にもよるが、粘土の固体濃度や懸濁液の溶媒の種類、また懸濁液の pH など多くのファクターが混ざり合って複雑化してお

り、そのメカニズムを解き明かすことは困難を極めている。本章で述べてきたことは、現在も粘土鉱物、粘土懸濁液の挙動について研究している多くの研究者たちが参考に行っている重要な基本的性質である。

- 1) 久馬一剛：最新土壌学，朝倉書店，pp.35-42, (1997)
- 2) 須藤談話会編：粘土科学への招待，三共出版，p.30, (2000)
- 3) 和田信一郎：土のコロイド粒子の形と大きさ，農業土木学会誌，**66**, pp.71-74, (1998)
- 4) Bragg,W.L.: The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, Proc. Camb. Phil. Soc., **17**, pp.43-57, (1913)
- 5) Hinckley,D.N., Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina, Clays and Clay Minerals, **11**, pp.229-235, (1963)
- 6) 岩生周一編さん：粘土の事典，朝倉出版，pp.375-376, (1985)
- 7) 前掲書 2) p.104
- 8) Coussot,P. : Mudflow Rheology and Dynamics, Balkema, p.30, (1997)

## 第 3 章 カオリナイト懸濁液の流動特性—時間依存性—

### 3.1 概説

粘土懸濁液に関する研究は多くの分野で行われている。最も一般的なものはその可塑性について窯業分野での研究<sup>1)</sup>であろう。その他にも、pH の変化により端一面構造の可能性を論じたり<sup>2)</sup>、せん断流動時におけるカオリナイト粒子の配向を中性子回折により定量的に観察すること<sup>3)</sup>が試みられている。環境汚染が大きな問題となっている今日、汚染物質を吸着した土壌・粘土が水と混合し懸濁液となり、地下水に流れ込むことによって地下水汚染が拡大するという問題に関しても研究が進められている<sup>4)</sup>ものの、現象は非常に複雑である。さらに地すべりの原因は土壌に水分が含まれ、粘土懸濁液の状態となって生じる<sup>5)</sup>のであり、防災という面からも必要とされる知識である。

粘土懸濁液の流動特性は、非ニュートン流体である<sup>6)</sup>ことはよく知られており、さらにせん断を受け続けることにより懸濁液内部で構造変化が生じ、粘性が変化する時間依存性流動であることも明らかになっている事実である。モンモリロナイトはチキソトロピー挙動を示し<sup>7)</sup>、またアロフェン分散系はレオペクシー挙動とチキソトロピー挙動の両方を示すことが発見されている<sup>8)</sup>。しかしながら、それら粘土懸濁液は微小なコロイド径粒子である粘土鉱物が多くの種類の作用を液体中で受けることから、その流動特性の時間依存性についての定量的な解析は非常に困難となっている。

本章では、固相率 20～35% という準濃厚なカオリナイト懸濁液をコーン・プレート型粘度計によって長時間せん断を加え続けながら、定常状態にあると思われる試料の粘性率の時間変化を詳細に測定することとした。特に、試料の固相率、温度、せん断速度を変えて測定することにより、各因子の影響

を全体的に把握する。その後、カオリナイト懸濁液の内部構造を考慮しながら、その時間依存性のモデル化を試みるものである。

## 3.2 実験方法

カオリナイトと蒸留水をビーカー内で軟質プラスチック棒を用いて 3 分間攪拌し、密閉して恒温室で 24 時間静置した。懸濁液試料は固相率 20, 25, 30, 35% の 4 種類を作成した。作成された懸濁液は pH 5~6 と弱酸性であり、これは粘土粒子端面が正に帯電し、端一面結合が生じやすい状態であるといえる<sup>9)</sup>。試料は静置状態では凝集状態が観察されたため、測定直前に再度 3 分間攪拌し、濃度のむらをなくした上でサンプル採取を行った。

粘性率測定には、コーン・プレート型デジタル粘度計(トメキック(株)製, DVH-E II 型)を用いた。Fig.3-1 に粘度計測定部の概略図を示す。コーンとプレートの間に所定量の懸濁液試料をセットし、コーンを一定角速度  $\omega$  で回転させると、コーンは逆方向に試料からトルクを受ける。そのトルクを検出することにより粘性率を測定している。コーンの回転数は、100, 50, 20, 10, 5, 2.5, 1, 0.5rpm と 8 段階に設定することができる。ここで、広い範囲のせん断速度で測定できるように、標準コーンとオプションコーンの 2 種類を用いた。それぞれの諸元を Table 3-1 に付記する。測定部内は、粘度計と接続している恒温装置(Fig.3-2)によって設定温度を一定に保つことができる。所定の温度に到達しているプレートに、スポイトで試料を滴下し、10 秒ほどしてから測定を開始した。設定温度は 15°C から 40°C まで 5°C きざみ 6 段階であり、それぞれ異なる試料について測定を行った。粘度計の温度を一定に保ち、オプションコーンでは 100rpm と 50rpm の 2 つの回転数について、標準コーンでは 20rpm を加えた 3 つの回転数について、連続して 90 分間粘性率測定を行った。それ以下の回転数については粘性率の検出範囲を下回っ

ており，測定不可能であった。粘性率データは，RS232C インターフェースにより，パソコンに 10 秒ごとに送信し，収録される。

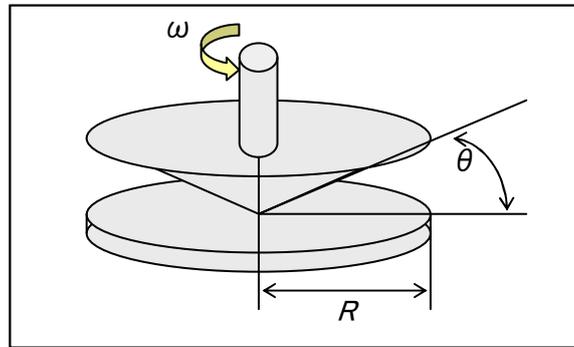


Fig.3-1 コーン・プレート型粘度計測定部模式図

Table 3-1 コーンの仕様

	コーン角度 $\theta$	コーン半径R	注入量
標準	1°34'	24mm	1~1.2ml
オプション	3°	12mm	0.4~0.5ml

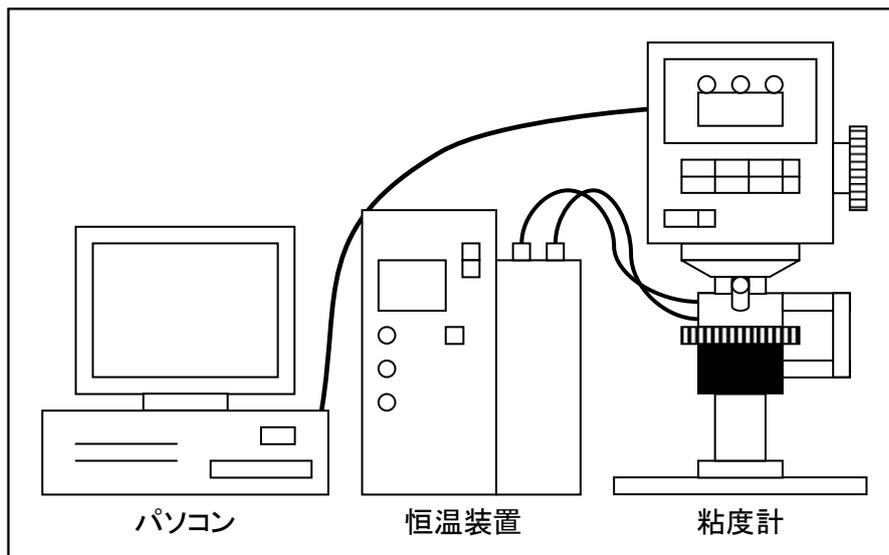


Fig.3-2 粘性率測定装置全体図

### 3.2.1 コーン・プレート型粘度計

コーン・プレート型粘度計を用いた粘性率測定値は以下のような方法で解析されている。

粘度計では、測定試料をニュートン流体であると仮定して粘性率を算出しており、その算出方法は 2.3.2 の考えに基づいている。また、Table 3-1 にあるようにコーン角度  $\theta$  は非常に小さいため、 $\theta \doteq \sin \theta \doteq \tan \theta$  と考えてよい。2.3.2 にあるようにせん断速度  $\gamma$  [1/s] を  $dv/dy$  すると、回転数  $N$  [rpm] における回転軸からの距離  $r$  [m] 部分での  $dv$ 、 $dy$  は以下のようなになる。

$$dv = 2\pi r \cdot \frac{N}{60} \quad (3-1)$$

$$dy = r \cdot \tan \theta \doteq r \cdot \theta \quad (3-2)$$

ゆえに、せん断速度  $\gamma$  [1/s] は次式で表される。

$$\gamma = \frac{2\pi r \cdot N}{60} \cdot \frac{1}{r \cdot \theta} = \frac{2\pi \cdot N}{60} \cdot \frac{1}{\theta} \quad (3-3)$$

上記の式からわかるように、せん断速度はコーン半径によらずどの部分でも一定である。このように、試料中の測定部全てにおいてせん断速度が一定に保たれることがコーン・プレート型粘度計の特長である。

次に、せん断応力  $\sigma$  [Pa] による粘性抵抗トルクを計算する。回転軸より  $r$  [m] の距離にある幅  $dr$  [m] のリングを考える (Fig.3-3) と、このリングに作用するトルク  $dT$  は次式のようなになる。

$$dT = r \cdot \sigma \cdot dr \cdot 2\pi r = 2\pi r^2 \sigma dr \quad (3-4)$$

$r$  をコーン半径 0 から  $R$  [m] まで積分すると、コーン全体が受けるトルク  $T$  [N·m] は、

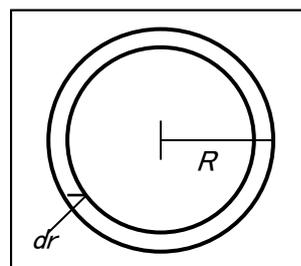


Fig.3-3 コーン・プレート型粘度計の粘性率計算方法模式図

$$T = 2\pi S \int_0^R r^2 dr = \frac{2\pi R^3}{3} \cdot \sigma \quad (3-5)$$

これを  $\sigma$  について書きかえると，次式のようになる。

$$\sigma = \frac{3T}{2\pi R^3} \quad (3-6)$$

コーン・プレート型粘度計では測定試料をニュートン流体とみなしている  
ので，粘性率  $\eta$  [Pa·s] は次式のようにして求めることができる。

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (3-7)$$

この式に，上記で求めた  $\sigma$ ， $\gamma$  を代入すると，

$$\eta = \frac{45 \cdot \theta \cdot T}{\pi^2 \cdot R^3 \cdot N} \quad (3-8)$$

コーン・プレート型粘度計は，測定試料から受けるトルク値を上記の式に代  
入することによって粘性率を算出している。測定試料が非ニュートン流体の  
場合， $\eta$  は見かけの粘性率となる。

### 3.2.2 カオリナイト懸濁液の流動における支配因子

Coussot<sup>10)</sup> は，懸濁液の流動に関与する因子を Fig.3-4 を用いて 4 つに分類  
している。図中の曲線はペクレ数 ( $Pe$ )，レイノルズ数 ( $Re$ )，[水力学的作用  
/コロイド作用] の数 ( $\Gamma$ ) がそれぞれ 1 となる線を模式的に表したものであ  
り， $c$  と  $h$  は“Colloid effect”と“Hydrodynamic effect”の頭文字を表してい  
る。Coussot は，これらの値を計算することで，どれが支配的な作用なのか  
を Fig.3-4 の概念図を用いることにより説明できるとしている。ここでは，  
本実験においてカオリナイト懸濁液が Fig.3-4 の  $\phi - \gamma$  関係図のどの領域に  
対応するかを検討する。

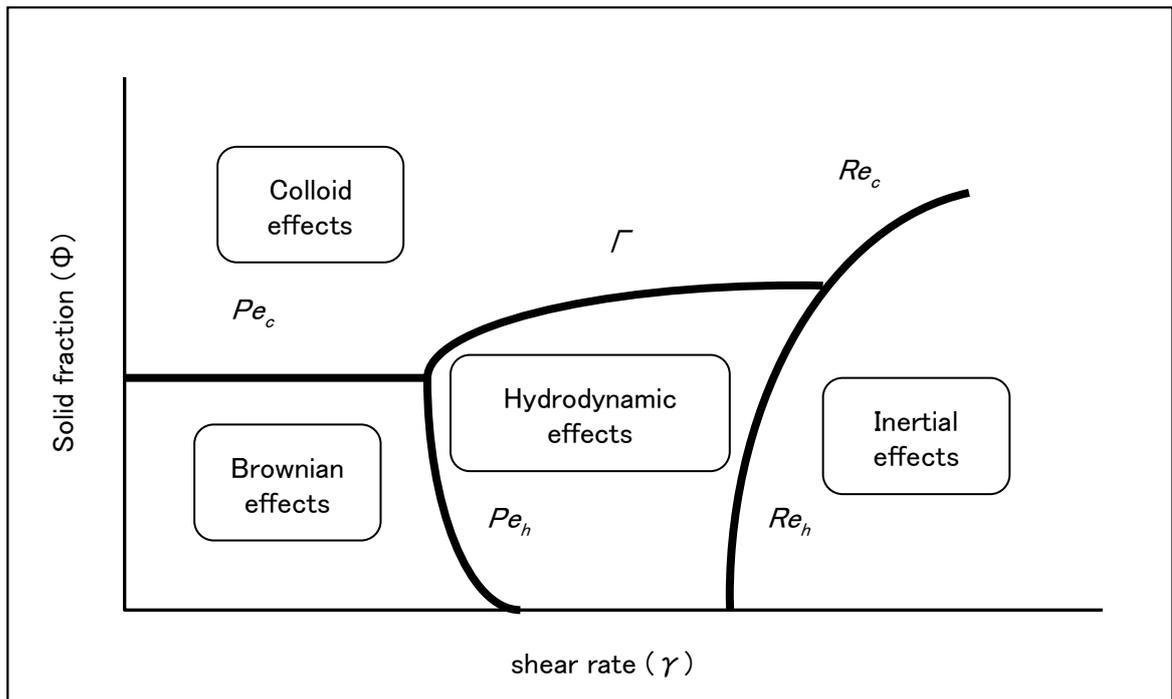


Fig.3-4 懸濁液の主な流動効果の概念図(Cousset)

ペクレ数  $Pe_h$  は、水力的作用に基づく粘性力の効果に対するブラウン運動作用の割合であり、次式で表される。

$$Pe_h = \frac{3\pi R^3 \mu_0 \gamma}{kT} \quad (3-9)$$

ここで、 $\mu_0$  は懸濁液の媒体、つまり水の粘性率である。 $R$  は球体の粒子半径なので、カオリナイト粒子を長径 200nm、厚さ 20nm の正六角板と考え、それに等しい体積を持つ球の半径 53.1nm を用いた。 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\gamma$  はせん断速度である。

また、 $\Gamma$  はコロイド効果に対する粘性力の効果の割合であり、次式で表される。

$$\Gamma = \frac{\mu \gamma}{\tau_c} \quad (3-10)$$

ここで、 $\mu$  は相互作用のない粒子懸濁液の粘性率であり、 $\tau_c$  は降伏応力である。

ある。

さらに、レイノルズ数  $Re_h$  は粘性作用に対する慣性作用の割合であり、 $Re_h$  が 1 より大きい場合、慣性作用が支配的であるといえる。 $Re_h$  は次式で表される。

$$Re_h = \frac{\rho h^2 \gamma}{\mu} \quad (3-11)$$

ここで、 $\rho$  は懸濁液の密度、 $h$  はせん断方向でのサンプルの厚さである。Fig.3-1 からわかるように、コーン・プレート型粘度計ではサンプル厚さが均一ではないため、サンプルの体積をコーン面積で割った値を用いた。

式(3-9)に諸値を代入することにより、本研究に使用したカオリナイト懸濁液の  $Pe_h$  は  $2.1 \times 10^{-2} \sim 8.1 \times 10^{-2}$  の範囲に収まり、水力的作用が強く、ブラウン運動の作用は無視できることがわかる。また、今回用いた試料は容器を傾けてもさらさらと流動し、肉眼による観察からも降伏応力はゼロに近いと思われるため、式(3-10)より  $\Gamma$  は非常に大きいことがわかる。したがって、粘性力の効果がコロイド効果より強く作用していると考えられる。さらに、 $Re_h$  は式(3-11)より計算すると 70~560 であり、慣性作用が卓越することが示されている。このことから、本研究の試料は Fig.3-4 中の Inertial effects の領域に位置していることになる。

今回の粘性率測定では、カオリナイト懸濁液の固相率、温度、せん断の回転速度を種々変えている。ここで固相率を増減することは、懸濁液の密度  $\rho$  の変化となって直接表れる。回転速度もせん断速度  $\gamma$  の変化に対応する。これらは式(3-10)にみるように、慣性力の項に影響する。これに対し温度因子は、(3-9)式の分母に  $T$  として現われるのみであり、慣性力の支配領域では影響が小さいものと予想される。

### 3.3 実験結果

実験結果の一例として、オプションコーンで測定した、固相率 25%における 15℃～40℃の各回転数の時間経過に対する粘性率変化のグラフを Fig.3-5 に示す。カオリナイト懸濁液は時間の経過により粘性率が変化し、その変化傾向は固相率、温度、回転数それぞれにおいて一貫していない。ただし、測定始めの値について一般的な傾向をみると、粘性率は固相率が高くなるほど大きく、また温度の上昇とともに小さくなっている。

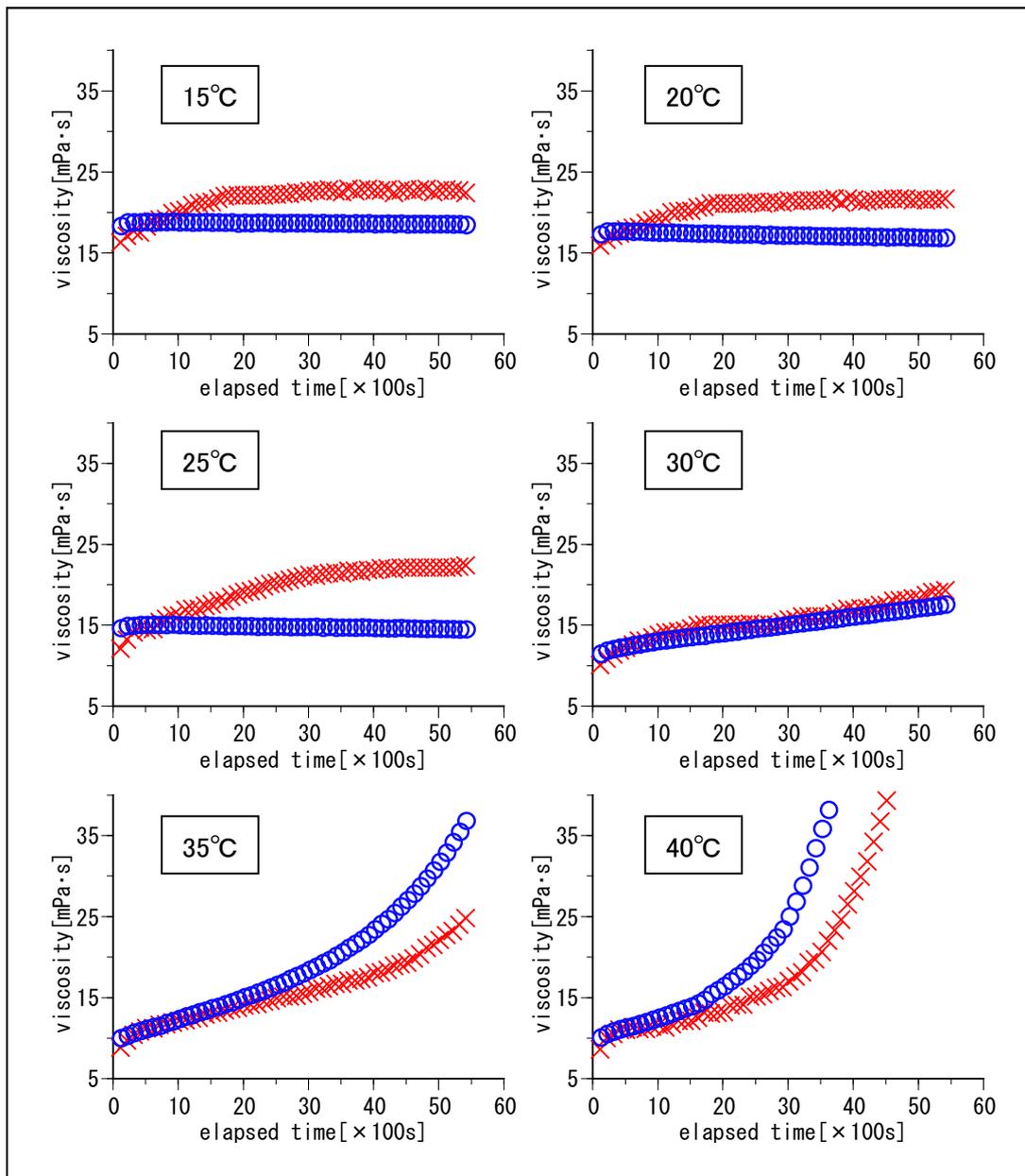


Fig.3-5 温度ごとの粘性率の時間変化(オプションコーン、固相率25%)

### 3.4 考察

#### 3.4.1 粘性率変化の類型化

実験から得られた経過時間－粘性率グラフを以下のように A から C までの 3 種類のパターンに類型化し、これを回帰式に当てはめることにより解析を始める。

##### 3.4.1.1 増加収束モデル(Moore モデル):A タイプ

粘性率の時間依存性については、何よりも懸濁液中の粒子構造の変化より定量的に解析することが望まれる。このような試みは Moore<sup>11)</sup>の Thixotropic モデルを端緒として研究が進められてきている。Moore は、粘性率測定時の内部構造が、「粒子間の結合が自然に形成していく傾向」と「せん断による破壊」という 2 つの間の力学的な釣り合いによって作られていると仮定した。さらに、粘土懸濁液の粒子構造が多くの分岐した“リンク”で構成されているとみなし、次式のように定義される  $\lambda$  を導入した。

$$\lambda = \text{実際形成しているリンク数} / \text{全リンク数} \quad (0 < \lambda < 1)$$

したがって、 $\lambda = 0$  は内部構造の完全な破壊を、 $\lambda = 1$  は完全な形成を意味する (Fig.3-6)。

以上の仮定から、懸濁液の内部構造の発達は、形成していないリンクの数、すなわち  $(1-\lambda)$  に比例し、また、内部構造の破壊はせん断速度と形成しているリンク数に比例すると考えられる。そのため、 $\lambda$  を用いて 2 つの力学的な釣り合いを次式のように表した。

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1-\lambda) - b\lambda D \quad (3-12)$$

$D$  はせん断速度、そして  $a$ 、 $b$  は定数 ( $0 < a$ 、 $b$ ) である。せん断速度が定数であるとき、(3-12)式の微分方程式を解くと、

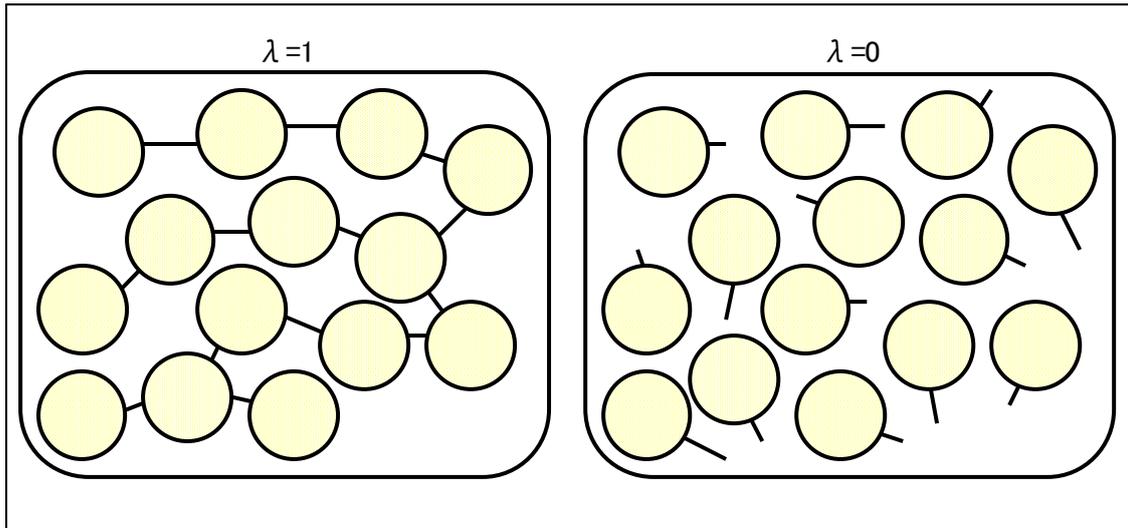


Fig.3-6 Mooreモデルの概念図

$$\lambda = \lambda_D - (\lambda_D - \lambda_0)e^{-(a+bD)t} \quad (3-13)$$

となる。 $\lambda_D = a/(a+bD)$ で、 $\lambda_0$ は  $t=0$  のときの  $\lambda$  である。また、Moore はこのモデルに、懸濁液はニュートン流体であるというもう 1 つの仮定を設けている。これより、

$$\frac{F}{D} = \eta = \eta_0 + c\lambda \quad (3-14)$$

ここで、 $F$  はせん断応力、 $\eta_0$  は粒子間結合が完全に破壊されているときの粘性率であり、 $\eta_0 + c$  は完全に形成されているときの粘性率となる。(3-13)式と(3-14)式より、次式が得られる。

$$\eta = \eta_0 + c\lambda_D - c(\lambda_D - \lambda_0)e^{-(a+bD)t} \quad (3-15)$$

式(3-15)をグラフ化すると Fig.3-7 の Type A のようになる。式(3-13)に示されているように、粒子間結合が形成されている傾向は  $(1 - \lambda)$  に比例しているため、粒子間結合が進むにつれて粘性率が一定値に落ち着く。式(3-15)を簡略化した次式を Type A の回帰式とし、このパターンを示す測定値のグラフに当てはめる。

$$\eta = A + Be^{-ct} \quad (3-16)$$

この Moore モデルは Fig.3-5 の 15°C の試料など低温度で見られるように、時間の経過とともに粘性率が一定の値に落ち着くケースに対応する。

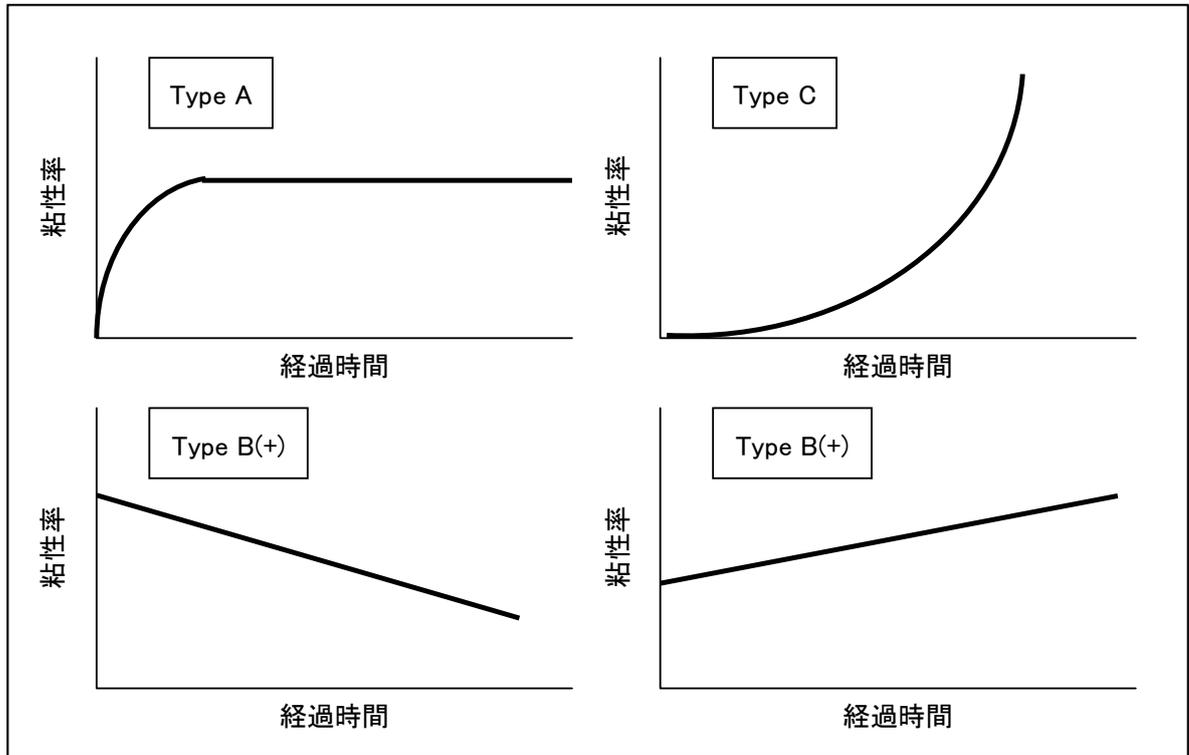


Fig.3-7 類型化パターンの模式図

#### 3.4.1.2 指数増加モデル:Cタイプ

前述の Moore モデルでは、時間とともに値が収束するため、極端に粘性率が増加していくケースを説明できない。そこで、Moore モデルを改めて、次式を提案する。

$$\eta = A + Be^{ct} \quad (3-17)$$

この式の、Moore モデルとの差異は指数部の正負の符号のみである。ただし、式(3-17)をグラフ化すると Fig.3-7 の Type C のようになり、極端な指数関数的増加が表れている。このモデルによる変化パターンは、Fig.3-5 の 40°C の試料のようなグラフに対応する。

#### 5.4.1.3 線形モデル:Bタイプ

AタイプやCタイプのように、グラフが曲線的ではなく、線形的に変化している測定結果も見られる。このパターンについては、先の2つのモデルの式(5-16)、(5-17)の係数を変えても表現できない。そこで、Type Bの回帰式を一般的な線形式である次式とする。

$$\eta = A + Bt \quad (3-18)$$

このBタイプは、Fig.3-5の30℃のようなグラフに当てはまり、またグラフ化するとFig.3-7のType Bのように傾きの正負によってB(+), B(-)の2つの場合がある。

#### 3.4.2 時間的変化の分類

実験結果で得られた全てのグラフを上記の3タイプに分類しまとめたものがTable 3-2である。空白である2箇所以外は3タイプのいずれかに合致し、各回帰式に当てはめるとその相関係数は0.9以上という高いものであった。この表より、温度が35℃、40℃では全てCタイプが集中し、Aタイプは低温度で、Bタイプは中間温度で多く見られることがわかる。また、Bタイプでは、回転数が50rpmでは回帰式の傾きが正であり、回転数100rpmではほとんどが負であった。さらに興味深いことは、Aタイプが回転数50rpmでは低固相率に集中しているのに対して、回転数100rpmでは高固相率に多いことである。

Table 3-2 粘性率の時間変化分類表

回転数 [rpm]	固相率 [%]	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
50	20	A	A	A	A	A	
	25	A	A	A	B(+)	C	C
	30	A	B(+)	B(+)	B(+)	C	C
	35	C	B(+)	B(+)	C	C	C
100	20	A	C	B(-)	B(-)		C
	25	B(-)	B(-)	B(-)	B(+)	C	C
	30	A	A	B(-)	C	C	C
	35	A	A	A	B(+)	C	C

A:増加収束(Moore)モデル  
B:線形モデル  
C:指数増加モデル

### 3.4.3 温度の違いによる粘性率変化

Table 3-2 をみると、固相率 20%の懸濁液は、回転数 50rpm で温度によらずほぼ全てが A タイプの時間変化を示している。ここでは同じ粘性率変化パターンを示す試料群について、温度の影響をみることにする。

Fig.3-8 に、固相率 20%、回転数 50rpm での 6 つの温度における粘性率の時間変化を示す。測定開始時の値に注目すると、通常の液体同様、温度の上昇にしたがって粘性率は低下している。しかし、その度合いは、15°C から 40°C への増加に対応し、約 1/3 も低下しており著しいものがある。既に 3.2.2 でみたように、試料は慣性作用が支配的な状態であり、このように顕著な温度の影響は予測を超えたものである。

グラフ全体をみると、15°C ~ 30°C までは曲線が同様のパターンを示しながら下方へ移動しているが、35°C の曲線は 25°C と 30°C の曲線に重なるように位置しており、さらに 40°C では曲線の形が異なり、C タイプの激増の傾

向が見えている。したがって、15℃から30℃までの低温度の範囲では、Mooreによる内部構造のモデル化が適合しているようにみえる。しかし35℃や40℃の高温度になると、この仮定から外れ内部構造が Moore モデルとは異なるものへ変化していると考えられる。さらに、Table 3-2 からわかるように、50rpm では固相率が高いほどこれらの変化がより低い温度から始まっていると考えられる。ただし Fig.3-8 では、粘土懸濁液の媒体である水の温度変化による粘性率変化の影響も含まれている。そこで、各グラフの初期値の粘性率  $\eta$  を各温度の水の粘性率  $\eta_0$  で除すことにより相対粘性率を計算すると、Table3-3 によるになる。このように媒体である水の温度変化の影響を消去してもなお、カオリナイト懸濁液の粘性率の温度依存性は大きいものがあるといえる。

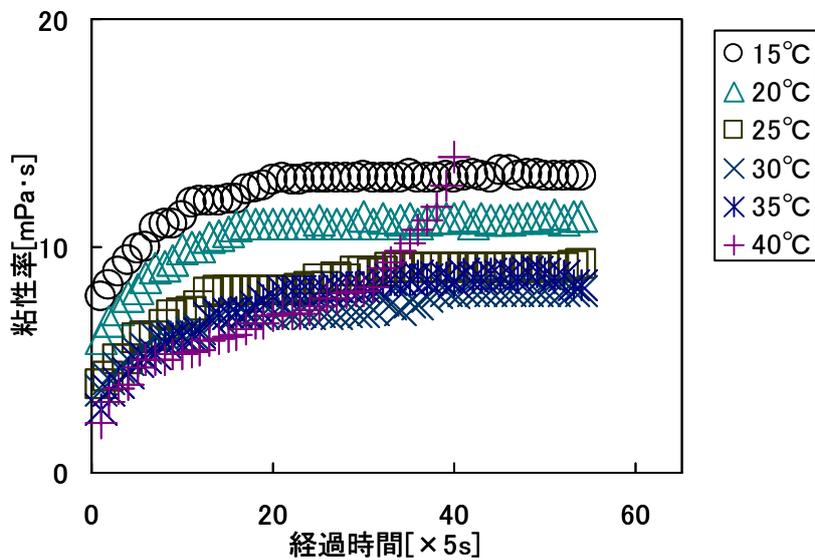


Fig.3-8 粘性率の時間依存性 温度の影響 (固相率20%, 50rpm)

Table 3-3 温度と $\eta / \eta_0$ の関係  
(固相率20%, 50rpm)

$T$ (°C)	$\eta / \eta_0$ [-]
15	6.85
20	5.89
25	4.38
30	4.52
35	3.86
40	3.37

#### 3.4.4 回転数, 固相率の違いによる粘性率変化

Table 3-2 の 35°C の列をみると, 固相率 20% 以外は全てが C タイプの時間変化を示している。そこで, ここでは 35°C で C タイプの粘性率変化を示している固相率 25, 30, 35% に着目し, 回転数と固相率の影響をみる。

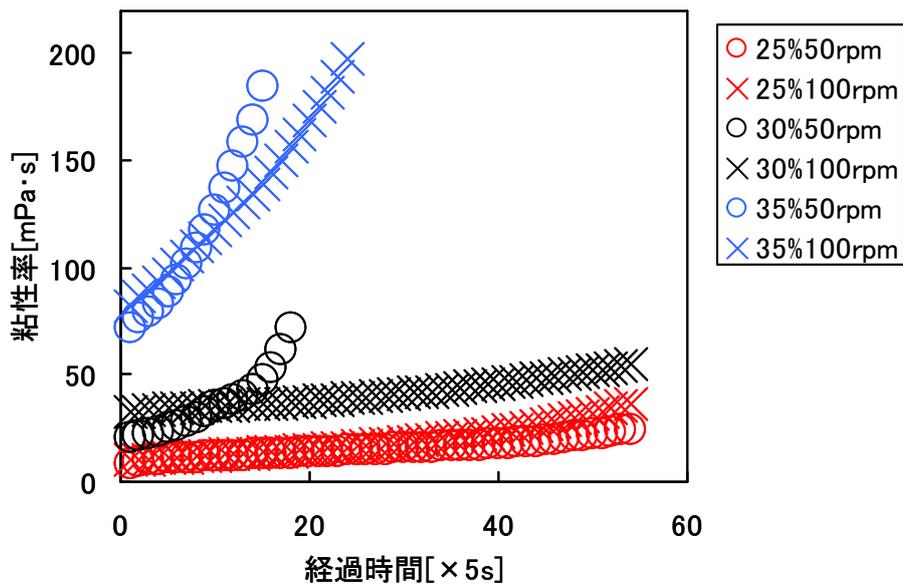


Fig.3-9 粘性率の時間依存性 回転数と固相率の影響 (設定温度35°C)

Fig.3-9 は、35℃での固相率 25, 30, 35%, 回転数 50, 100rpm の粘性率の時間変化を示したものである。測定開始時の粘性率は固相率の増加により、それを上回る割合で増加している。さらに測定経過後の粘性率の増加率についても(一部の例外を除いて)固相率増加との対応がみられる。Moore モデルによれば、固相率の増加はリンク数の増加につながるので、上記の傾向は合理的に理解されるものである。ただし、その後、粘性率が激増し測定不能となる理由を、Moore モデルでは説明できない。

回転数の変化、すなわちせん断速度の影響は、固相率 30%と 35%の試料に典型的に現われている。つまりせん断速度が大きいほど測定初期粘性率が大きく、その後の増加は鈍くなり大小が逆転するものである。せん断速度の増加により、粘性率が増加することは、系が *shear-thickening* な特徴を持つことを意味する。また粘性率の時間的な変化がせん断速度依存性を示すことは、Moore モデルでは説明できないものである。

#### 3.4.5 線形モデルと指数増加モデルに関係する現象

これまで、懸濁液の内部構造を考慮した Moore モデルを出発点として粘性率の時間変化を考えてきた。リンクの形成と破壊で粘性率の時間変化を説明する Moore の理論では、線形的な粘性率変化を示す B タイプと無限に増加し破綻する C タイプの説明は不可能であり、この2つのパターンに関しては試料懸濁液内部のリンクの形成と破壊によるモデル以外の考えが必要となる。

そこで、粘性率測定後の粘度計測定部を観察すると、試料懸濁液はプレート上に盛り上がったリング状の集積物を形成していた。この現象はクラック効果と呼ばれるもので、粘性率測定中に発生する試料懸濁液の垂直応力差によって粒子が密集して起こるとされている<sup>12)</sup>。クラックは、トルクの最も

大きい周縁部に発生するため、測定される粘性率に大きく影響すると考えられている。今回の粘性率測定において、クラックは測定温度が高くなるほど、また固相率が大きくなるほど幅が太くなる傾向があった。したがって、今回の粘性率測定では、それぞれの固相率に対してある温度になるとクラックが急速に成長し、このため粘性率が極端に増加し破綻をきたすような結果が得られたものと考えられる。

また、測定途中で破綻し測定不能となるCパターンの場合について、測定不能となった直後に粘度計測定部を観察すると、プレート上のサンプル全体が乾燥状態となっていた。したがって、このCタイプに関しては測定中の蒸発の影響が無視できないと考えられる。

### 3.5 まとめ

本章では、カオリナイト懸濁液の流動特性について温度、固相率、せん断速度を変えて測定し、その時間依存性についての詳細な実験データを基に、懸濁液の内部構造を考慮した Moore モデルを出発点として粘性率の時間変化を考えてきた。リンクの形成と破壊で粘性率の時間変化を説明する Moore の理論では、線形的な粘性率変化を示す B タイプと無限に増加し破綻する C タイプの説明は不可能であり、この2つのパターンに関しては試料懸濁液内部のリンクの形成と破壊によるモデル以外の考えが必要となる。カオリナイト懸濁液の定常粘性率における時間依存性についての今回の実験では、時間依存性だけでなく、試料温度や固相率などの影響が混合され、現象が複雑化していたといえる。また、粘性率測定中の懸濁液試料は慣性作用が支配的であり、温度の影響は小さいものと予想されていた。しかし、実験結果から粘性率変化の温度による影響が大きく現われていることが明らかになった。さらに実験結果は回転数、すなわちせん断速度の増加によって粘性率が増加す

るなど、Moore のモデルだけでは説明できないことが明らかになった。

## 参考文献

- 1) 小栗賢太ら：カオリナイト質粘土のレオロジー特性と可塑性，粘土科学，**39**, pp.1-9, (1999)
- 2) Zhao,H., Low,P.F., and Bradford,J.M. : Effect of pH and electrolyte concentration on particle interaction in three homoionic sodium soil clay suspension, Soil.Sci., **151**, pp.196-207, (1991)
- 3) Brown, A.B.D. et al. : Orientational order in concentrated dispersions of plate-like kaolinite particles under shear, J.Rheol., **44**, pp.221-233, (2000)
- 4) Kersting,A.B., Efurud,D.W., Finnegan,D.L., Rokop,D.J., Smith,D.K., Thompson, J.L., Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site, Nature, 397, pp.56-56, (1999)
- 5) 河上房義：土質力学，森北出版，pp.180-184, (1992)
- 6) van Olphen,H. : An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Wiley—Interscience, p.133, (1977)
- 7) 嵯峨美由紀，石川奈緒，藤井克己，藤崎浩幸：モンモリロナイト懸濁液の流動特性の塩濃度依存性，農業土木学会論文集，**212**, pp.23-30, (2001)
- 8) 土壌物理研究会：土の物理学，森北出版，pp.66
- 9) 前掲書 6) pp.92-98
- 10) Coussot,P. : Mudflow Rheology and Dynamics, Balkema, pp.60-64, (1997)
- 11) Moore,F. : The rheology of ceramic slip and bodies, Trans.Brit.Ceram.Soc., **58**, pp.470-492, (1959)

12) Hutton, J.F. : Fracture of liquids in shear, *Nature*, **200**, pp.646-648,  
(1963)

## 第 4 章 カオリナイト懸濁液の流動特性－固相率・温度効果－

### 4.1 概説

懸濁液の場合、粘性に影響を与える因子として固相率の変化が考えられる。希薄な懸濁液の場合、粒子間のコロイド的作用が固相率の増加によって考えられる粘性の影響因子であるが、濃厚な懸濁液の場合には粒子同士の直接接触も加えて考慮しなければならず、流動特性はより複雑化する。

粘性率の温度による変化は、液体の場合と気体の場合とで大きく異なっている。気体の場合、空中を飛び交っている分子と分子が衝突し合い、そこに制動力が発生する。これが気体の場合の粘性である。したがって、温度が高いほど分子の熱運動は激しくなり、制動作用が強くなることにより、粘性率が大きくなる。一方液体の場合、液体中の分子は互いに分子間力で結合し合うことによって制動力が発生し、これが粘性となる。温度が高くなると熱運動が増し、結合が攪乱され、制動作用が弱められる、つまり、温度が高くなると粘性率が小さくなる。粘土懸濁液の粘性率の温度依存性については、固相率によって差異があるといわれている。すなわち、固相率があまり大きくない範囲においては溶媒の粘性率の温度依存性に従い、固相率が大きくなると温度の上昇により溶媒の温度依存以上の粘性率増加が生じるといわれている。固相率が大きくなると、粒子間に直接の相互干渉が生じることがその要因と考えられている。このように、懸濁液の流動特性を考える上で、固相率と温度というファクターは切り離すことができない事柄であるといえる。

3章では、カオリナイト懸濁液の流動特性を時間依存の点から検討してきた。3章で述べたように、カオリナイト懸濁液の流動特性において、時間依存による粘性率の変化傾向は温度、固相率の効果が大きく影響していると考えられる。そこで、本章では懸濁液の温度と固相率に焦点を当て、個々の影

響因子について検討していく。

## 4.2 実験方法

実験方法は第 3 章と同一であるので、割愛する。

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 初期粘性率 $\eta_i$ の決定

3.5 で述べてきたように、カオリナイト懸濁液の粘性率は多くの影響因子が複雑に絡み合い、時間とともに変化している。そこで、粘性率測定において一番始めに収録されたデータ、すなわちコーン回転 10 秒後に測定した粘性率を初期粘性率  $\eta_i$  と名付け、初期粘性率と固相率、温度の関係について検討することとする (Fig.4-1)。

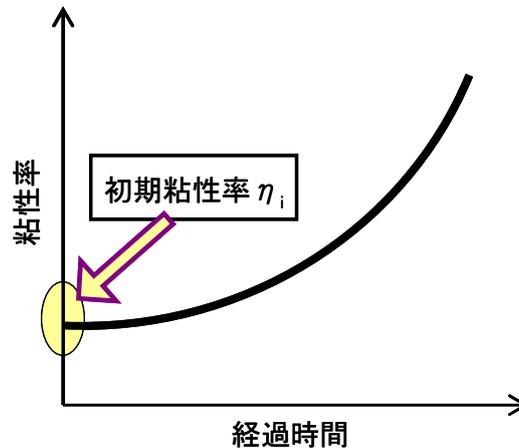


Fig.4-1 初期粘性率  $\eta_i$

### 4.3.2 固相率と初期粘性率の関係

Fig.4-2 は、標準コーンで測定を行った、固相率に対する初期粘性率の自然対数をとった値  $\ln \eta_i$  のグラフである。これにより、固相率  $\phi$  と  $\ln \eta_i$  は直線関係を示すことがわかる。したがって、この範囲の固相率と初期粘性率の

関係は実験的に  $a$  と  $b$  を定数とする次式のように表すことができる。

$$\ln \eta_i = a + b\phi \quad (4-1)$$

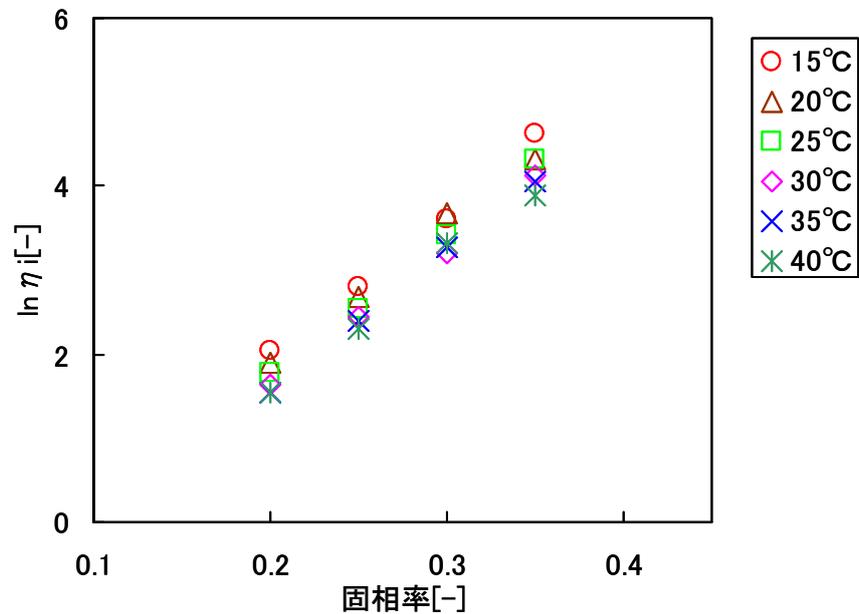


Fig.4-2 固相率と $\ln \eta_i$ の関係 (標準コーン)

#### 4.3.3 温度と初期粘性率の関係

Fig.4-3 は、標準コーンで測定を行った、絶対温度の逆数  $1/T$  に対する初期粘性率の自然対数をとった値  $\ln \eta_i$  のグラフである。これにより、 $1/T$  と  $\ln \eta_i$  は直線関係を示すことがわかる。したがって、この範囲の固相率と初期粘性率の関係は実験的に  $a$  と  $b$  を定数とする次式のように表すことができる。

$$\ln \eta_i = a + \frac{b}{T} \quad (4-2)$$

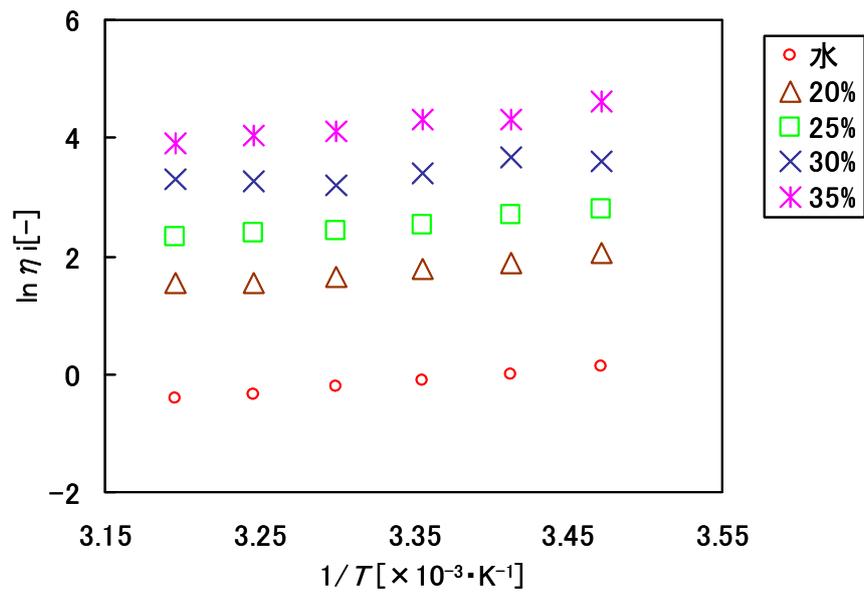


Fig.4-3 1/Tとln η<sub>r</sub>の関係 (標準コーン)

#### 4.4 考察

##### 4.4.1 粘性率の固相率依存に関する既存の研究

懸濁液の粘性率の固相率依存性については、希薄系から濃厚系まで、様々な式が提案されている。Einstein<sup>1)</sup>は希薄系において、単一球形粒子が分散していると仮定して次式を提案した。

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi \quad (4-3)$$

ここで $\phi$ は固相率、 $\eta_r$ は相対粘性率であり、 $\eta_0$ を媒体の粘性率とすると、 $\eta_r = \eta / \eta_0$ である。一方、Brinkman<sup>2)</sup>は濃厚系の懸濁液について、Einsteinの式を発展させ理論的に次式を提案した。

$$\eta_r = (1 - \phi)^{-2.5} \quad (4-4)$$

式(4-3)、(4-4)は、それぞれ分散粒子が球形である場合についての式である。カオリナイトのような板状粒子では、流動中の粒子配向も影響するため現象はより複雑化する。Simha<sup>3)</sup>は、板状粒子が分散する希薄懸濁液について次式を提案した。

$$\eta_{sp} = \frac{16}{15} \frac{f}{\tan^{-1} f} \phi \quad (4-5)$$

ここで  $\eta_{sp}$  は比粘度であり  $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$ , また  $f$  は粒子の軸比(長軸/短軸), である。一方, 森・乙竹<sup>4)</sup>は, 粒子表面間距離という概念から, 粒子中心に働くせん断応力と粒子表面間に存在する溶媒に働くせん断応力が近似的に等しくなるとして次式を導いた。

$$\eta_r = 1 + \frac{\bar{d} \cdot S_r}{2} \cdot \frac{1}{1/\phi_v - 1/\phi_{vc}} \quad (4-6)$$

ここで,  $\bar{d}$  は平均粒径,  $S_r$  は単位容積当たりの粒子の比表面積,  $\phi_v$  は容積濃度(固相率),  $\phi_{vc}$  は連続的かつ安定なせん断変形を与える限界の最高容積濃度(最密充填固相率)である。

以上のように, 懸濁液の固相率依存については様々な式が提案されているものの, 板状粒子を含む濃厚懸濁液については様々な影響が混合してその粘性に現れるため, 理論的な式の提案は非常に困難となっている。

#### 4.4.2 粘性率の温度依存性に関する既存の研究

懸濁液の温度依存性については, Andrade の式<sup>5)</sup>がよく知られている。

$$\eta = \alpha \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (4-7)$$

ここで  $\alpha$  は定数であり,  $R$  は気体定数(8.31[J/(K·mol)]),  $T$  は絶対温度[K], そして  $\Delta E$  は流動の活性化エネルギーである。式(4-7)の両辺の自然対数をとると,

$$\ln \eta = \ln \alpha + \frac{\Delta E}{RT} \quad (4-8)$$

となり,  $\ln \eta$  と  $1/T$  が線形関係にある。

Fig.4-3 は標準コーンで測定を行った場合の  $1/T$  と  $\ln \eta_i$  の関係を表したグラフである。勾配は穏やかであるものの、グラフよりこの 2 つは直線関係を示しており、実験結果は Andrade の式に適合していることが明らかである。

#### 4.4.3 実験式の提案

固相率変化の実験結果から得られた式(4-1)と、温度依存性の実験結果に適合している式(4-8)を複合させることにより、固相率と温度から初期粘性率を求める式は、A と B を定数とする次式のような形であると提案することができる。

$$\ln \eta_i = A + \frac{\Delta E}{RT} + B\phi \quad (4-9)$$

$$\left( \eta_i = e^A \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \cdot e^{B\phi} \right) \quad (4-9)'$$

##### 4.4.3.1 定数の推定

固相率と温度を変えて初期粘性率を測定したデータ群に式(4-9)を当てはめたとき、A、 $\Delta E$ 、B という 3 種類の定数を推定する方法について以下に説明する。

Fig.4-4 は、Fig.4-2 のグラフに式(4-9)を回帰式として当てはめたときの回帰直線を示しており、ここで全ての回帰直線は相関係数 0.95 以上と非常に高い値となっている。傾き B は全ての温度でほぼ同じような値であることから(Table 4-1)、その平均値を B の値と決定する。

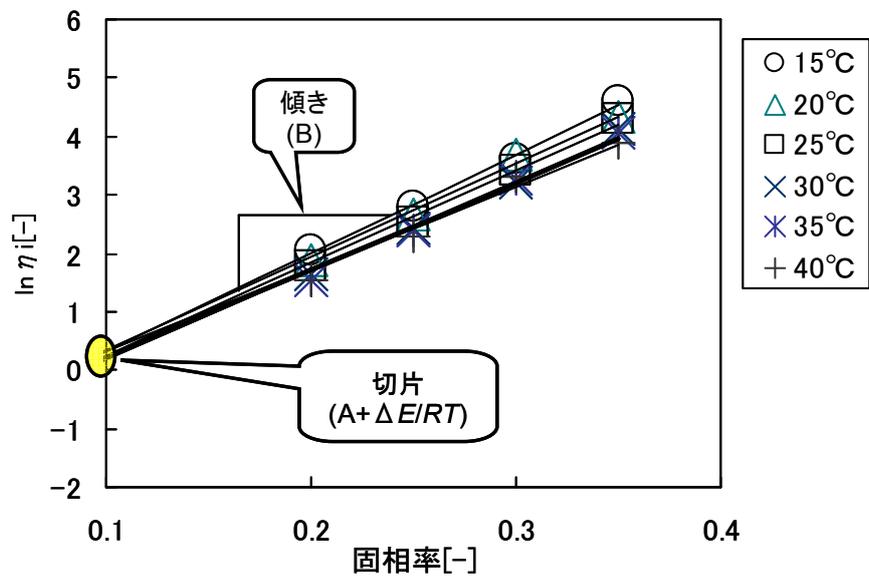


Fig.4-4 定数Bの決定

Table 4-1 定数Bの算出表

標準コーン		オプションコーン	
T[°C]	傾き(B)	T[°C]	傾き(B)
15	17.06	15	19.60
20	16.56	20	20.80
25	16.92	25	18.00
30	16.40	30	19.10
35	16.78	35	19.96
40	16.04	40	21.32
	平均		平均
	16.6		17.8

また、Fig.4-3 のグラフの傾きは  $\Delta E/R$  に対応している。そこで、それぞれのグラフに式(4-9)を回帰式として当てはめ、回帰直線を描いた(Fig.4-5)。この回帰直線のほとんどは相関係数 0.95 以上の高い値を示している(Table 4-2)。したがって、 $\Delta E$ についてコーンごとに平均をとり、その値を  $\Delta E$ と決定した。

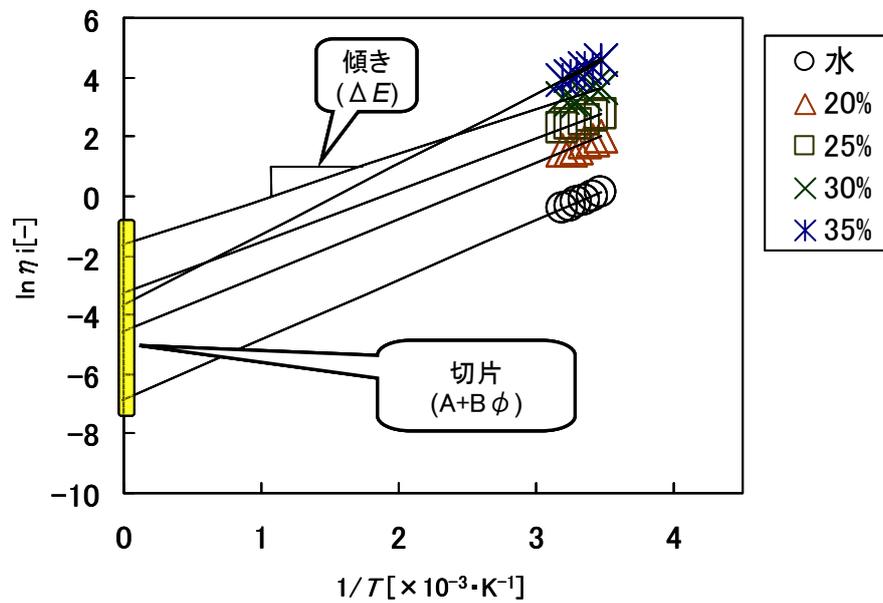


Fig.4-5 定数Aの決定

Table 4-2  $\Delta E$ の算出表

標準コーン		オプションコーン	
$\phi$ [%]	$\Delta E$ [KJ/mol]	$\phi$ [%]	$\Delta E$ [KJ/mol]
水	16.68	水	16.68
20	15.75	20	23.15
25	14.44	25	21.73
30	12.53	30	21.88
35	19.71	35	18.20
	平均		平均
	15.6		21.2

活性化エネルギーについては、一般的に次のように説明されている。1つの液体分子(または固体粒子)が移動するためには、その分子(または固体粒子)に隣接した空孔が存在することが必要であり、また空孔に移動する際には1つのポテンシャルの山を越える。この山をポテンシャル障壁と呼び、山の高さが活性化エネルギーである。Mitchellら<sup>6)</sup>は、土のクリープ現象など固体粒子の粘性流動にもこの考えを適用できるとしている。したがって本研究で算出された $\Delta E$ が固体粒子の活性化エネルギーであるとする、懸濁液中の固体粒子が多くなるほど、すなわち固相率が増加するほど粒子の移動は困難になり、結果として活性化エネルギーが増加すると思われるが、Fig.4-4によると、固相率の変化は活性化エネルギーに特に影響しないことを示している。また活性化エネルギーの値は、一般的に水の粘性流動では12~17kJ/mol、化学反応では40~400kJ/molとされている。本研究で求めた活性化エネルギーは12~24kJ/molとなっており、水の粘性流動とほとんど変わらない。したがって本研究の温度領域である15°C~40°Cの範囲では、カオリナイト懸濁液は流動初期において、温度により懸濁液内部の構造変化などが生じず、カオリナイト粒子が存在することによる活性化エネルギーへの影響も非常に小さいと考えられる。

上記から求めたBと $\Delta E$ を、Fig.4-4の切片( $A + \Delta E/RT$ )とFig.4-5の切片( $A + B\phi$ )にそれぞれ当てはめてAを求めた表がTable 4-3である。どちらから求めてもAはほぼ同じ値となったため、その平均をとり、Aを決定した。以上のことから、本研究の範囲内での固相率と温度において、初期粘性率を求める式は、コーンごとに次式のようにになると提案することができる。

Table 4-3 定数Aの計算表

Fig.4-4より

$\phi$ [%]	A	
	標準コーン	オプションコーン
水	-	-
20	-7.89	-11.64
25	-7.42	-11.14
30	-6.6	-11.01
35	-9.49	-9.72
	平均	
	-7.850	-10.878

Fig.4-5より

T [°C]	A	
	標準コーン	オプションコーン
15	-7.943	-10.781
20	-7.817	-11.204
25	-7.953	-10.338
30	-7.856	-10.702
35	-7.893	-10.979
40	-7.64	-11.236
	平均	
	-7.850	-10.873

[標準コーン]

$$\ln \eta_i = -7.85 + \frac{15.6 \cdot 10^3}{RT} + 16.6\phi \quad (4-10)$$

[オプションコーン]

$$\ln \eta_i = -10.9 + \frac{21.2 \cdot 10^3}{RT} + 19.8\phi \quad (4-11)$$

#### 4.4.4 実験式の再検討

##### 4.4.4.1 既存の粘性式との比較

提案式の形である(4-9)'式を、 $\phi=0$ の近傍で Taylor 展開すると、

$$\eta_i = e^{\left(A + \frac{\Delta E}{RT}\right)} \left\{ 1 + B\phi + \frac{B^2}{2}\phi^2 + \frac{B^3}{6}\phi^3 + \dots \right\} \quad (4-12)$$

$\phi^2$  以降の項を無視すると、

$$\eta_i = e^{\left(\frac{A+\Delta E}{RT}\right)} \cdot (1 + B\phi) \quad (4-13)$$

となり、Einstein の式と同様の形になる。前にも述べたように、Einstein の式では粒子間の相互作用は考慮せず、液体と粒子間の水力学的作用のみを考えている。したがって式(4-3)と式(4-12)を比較すると、式(4-12)中の  $B\phi$  が粒子と流体間の水力学的作用を表す項であり、 $\phi^2$  以降の高次の項が粒子間相互作用を表すものであると考えられる。

次に、式(4-3)と式(4-13)の  $\phi$  の係数を比較すると、提案式の方が Einstein の式の 6.5~8 倍大きくなっている。これは、球状粒子を仮定した Einstein に対して、本研究の試料であるカオリナイトは板状粒子であるという、粒子形状の違いであると考えられ、板状粒子の方が球形粒子よりも液体と粒子の間に働く相互作用が大きいことを示している。板状粒子を仮定し提案された Simha による式(4-5)を見ると、本研究で求めた定数  $B$  は、(4-5)式の  $(16f / (15 \tan^{-1} f))$  に対応している。このことから、定数  $B$  を用いてカオリナイト粒子の軸比  $f$  を求めることができる。軸比は、標準コーン、オプションコーンそれぞれにおいて 23.8, 28.5 であり、一般的に知られているカオリナイトの軸比と合致する。

また、式(4-13)の  $e^{(A+\Delta E/RT)}$  は  $\phi=0$  における  $\eta_i$  の値であるから、式(4-3)における媒体、本研究の場合は水の粘性率に対応すると考えられる。そこで、水の粘性率と  $e^{(A+\Delta E/RT)}$  の値を温度ごとに比較すると (Table 4-4)、提案式の方が水の粘性率より低い値となっている。加えて、式(4-8)によると、定数  $A$  は  $\phi=0$  および  $1/T \rightarrow 0$  であるときの  $\ln \eta_i$  の値であり、それはすなわち Fig.4-5 における水の回帰直線の切片 (-6.843) になるはずである。しかしこの値は、4.4.3.1 で算出された  $A$  の値とは異なるものである。前にも述べたよ

うに、過去に提案されてきた固相率依存についての式は希薄懸濁液，濃厚懸濁液というようにある範囲の固相率についてのみ適合するものである。このことから，本研究で提案された式は固相率 20～35%という準濃厚懸濁液にのみ適合した式であり，低固相率については整合性が低くなると考えられる。

Table 4-4 水の粘性率 提案式からの値と文献値の比較

温度[°C]	水の粘性率[mPa·s]		
	文献値	提案式より	
		標準コーン	オプションコーン
15	1.138	0.264	0.135
20	1.002	0.236	0.116
25	0.89	0.212	0.1
30	0.797	0.191	0.087
40	0.653	0.157	0.066

#### 4.4.4.2 コーンのの違いによる粘性率変化

コーン・プレート型粘度計 (Fig.4-6)を用いて，コーン角度  $\theta$  [°] (=  $\theta'$ [radian]) のコーンを角速度  $\omega$  で回転させるとき，回転軸より  $r$  の距離のせん断速度  $\gamma$  [1/s]は，

$$\gamma = \frac{r\omega}{r \sin \theta'} = \frac{\omega}{\sin \theta'} \quad (4-14)$$

$\theta$  は非常に小さいので， $\sin \theta' \approx \theta'$ とみなせる。したがって，式(4-14)は次式のように書くことができる。

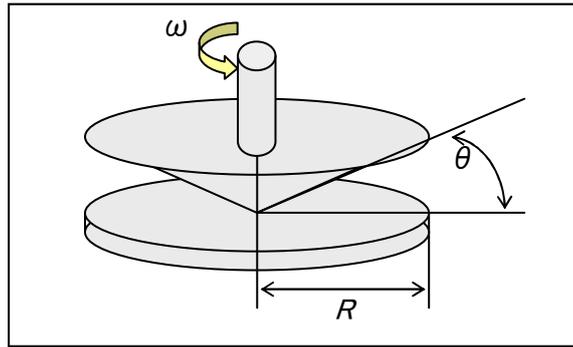


Fig.4-6 コーン・プレート型粘度計  
測定部模式図

$$\gamma = \frac{\omega}{\theta'} \quad (4-15)$$

式(4-15)によると，コーン・プレート型粘度計の場合せん断速度は回転軸からの距離によらず，コーン角度と回転速度で変化する。したがって，コーンの種類，回転数により試料にかかるせん断速度が異なる (Table 4-5)。

Table 4-5 各コーンの回転数による  
せん断速度

回転数 [rpm]	せん断速度[1/s]	
	標準コーン	オプションコーン
20	76.43	40
50	191.08	100
100	382.17	200

Fig.4-7<sup>7)</sup>に示されているように，カオリナイト懸濁液はせん断速度に依存して粘性率が変化する，非ニュートン流体である。したがって，同じコーン回転数を加えて粘性率測定を行ったとしても，コーンの種類によりせん断速度が異なることとなり，検出される粘性率の値に違いが生まれる。その結果として式(4-9)の定数がコーンの種類により変化することと理解できる。

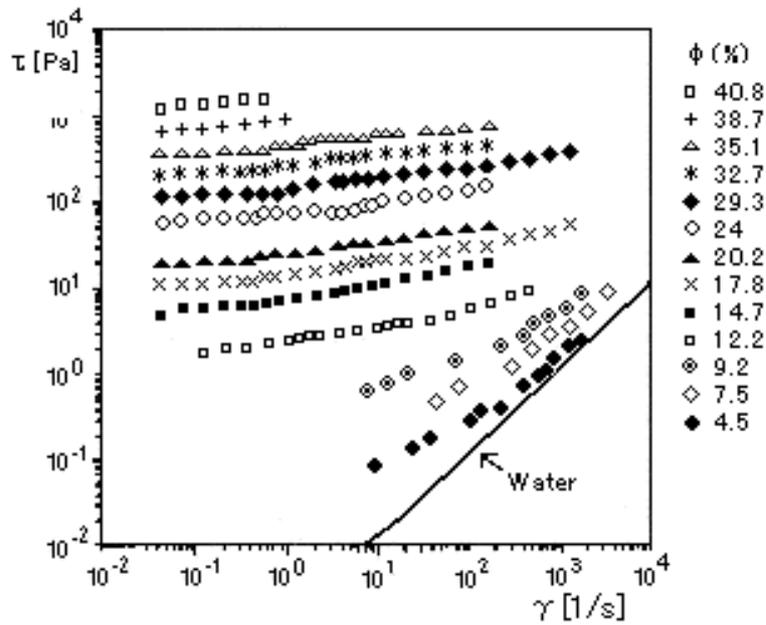


Fig.4-7 広範囲の固相率における天然カオリン-水懸濁液の流動曲線<sup>7)</sup>( $\tau$ :せん断応力)[Coussot, 1997]

#### 4.5. まとめ

本研究では、実験値を用いて、固相率と温度から測定始めの粘性率(初期粘性率)を求める式を提案した。提案式(4-10)と(4-11)は、 $\ln \eta_i$ と $\phi$ と $1/T$ を軸とする3次元グラフの一平面となり(Fig.4-8), Fig.4-2はこの面を $\phi$ 軸と平行に切断した場合の断面であり、Fig.4-3は $1/T$ 軸と平行に切断した場合の断面となる。

ただし、提案式は本研究の測定範囲である固相率20~35%の準濃厚懸濁液にのみ適合するものである。今後は固相率と温度の測定範囲を広げ、本研究で提案した式の適合範囲について検討していく必要があるだろう。

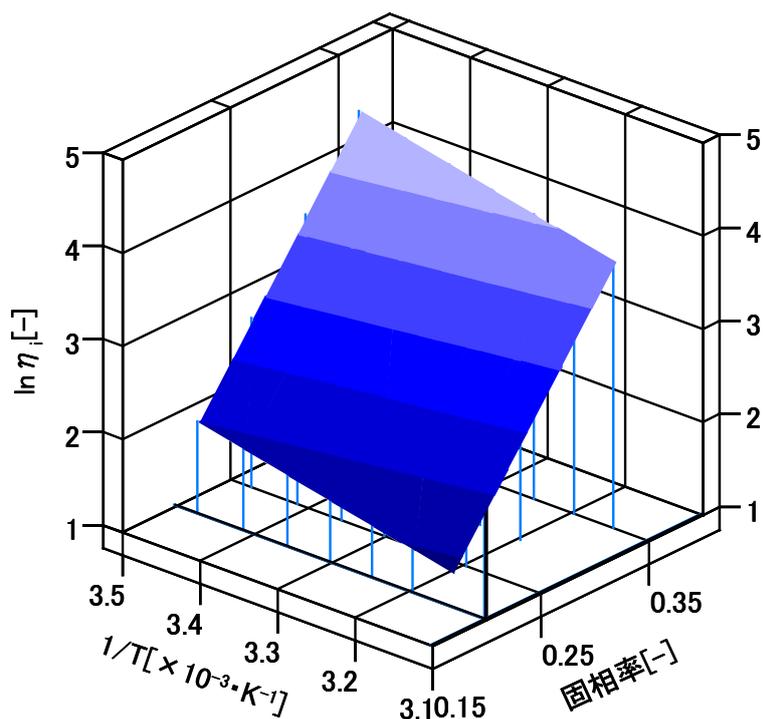


Fig.4-8 提案式(4-10)を表した3次元グラフ(標準コーン)

参考文献

- 1) Einstein A : Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, Ann.Phys, **19**, p,289-306, (1906)
- 2) Brinkman H.C. : The viscosity of concentrated suspensions and solutions, Jour. of Chem. Phys., **20**, p.571, (1952)
- 3) Simha R : The influence of Brownian movement on the viscosity of solutions, J.Phys.Chem, **44**, pp.25-34, (1940)
- 4) 森芳郎, 乙竹直 : 懸濁液の粘度について, 化学工学, **20**, pp.16-22, (1956)
- 5) Andrade E.N., Phil. Mag., **17**, pp.497-511, 698-732, (1934)
- 6) Mitchell JK, *Fundamentals of Soil Behavior* 2<sup>nd</sup>.Ed., John Wiley And Sons. New York, pp. 349-359, (1993)
- 7) Coussot P, *Mudflow Rheology and Dynamics*, p.97, Balkema, (1997)

## 第 5 章 カオリナイト懸濁液の内部構造と

### その観察に関わる影響因子

#### 5.1 概説

粘土懸濁液の挙動を考える上で重要なファクターのひとつに、懸濁液の内部構造があり、これまで、内部構造についてのさまざまなモデルが提案されてきた。近年、科学技術の進歩によって電子顕微鏡は大きく進歩し、ミクロな構造を直接観察できるようになった。しかし、電子顕微鏡での観察を行うには試料中の水分を取り除く、すなわち乾燥処理が必要となる。乾燥処理には数種類あり<sup>1)</sup>、観察する試料によって適切な乾燥処理を選択しなければならない。しかし懸濁液のような非常に水分を多く含む試料の場合、乾燥処理の影響により粒子構造に変化が生じる可能性が考えられ、その影響因子についていくつかの検討を行う必要がある。

空気乾燥や炉乾燥で粘土懸濁液の水分除去を行うと、懸濁液は収縮し、また硬いフレークを形成し、懸濁液の構造を失ってしまう。このような試料に対して一般的に用いられている方法が凍結乾燥法であり、これは収縮が非常に小さく、懸濁液の粒子配列をそのまま保持しているといわれている。**Rosenqvist**<sup>2)</sup>は凍結乾燥した粘土懸濁液は本質的にもとの懸濁液の構造を保持すると述べている。それに対して **Gonzalez** と **Vazquez**<sup>3)</sup>は、凍結は構造に影響を与えないが昇華中に構造変化があるだろうと結論づけている。しかし **Ahlich** と **White**<sup>4)</sup>は、凍結さえもとの懸濁液の構造に大きく影響を及ぼしていると述べている。近年では、中沢ら<sup>5)</sup>は、凍結乾燥後の懸濁液試料の構造は、懸濁液の濃度と凍結時の凍結速度に強く関係しているとしている。

本章では、準濃厚系カオリナイト懸濁液を用いて、固相率を 4 種類と凍結時の凍結温度を 3 段階に設定して作成したカオリナイトエアロゲルについて走査

型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。また、環境制御型走査型電子顕微鏡(ESEM)を用いてカオリナイト懸濁液をそのままの状態での観察を試み、真空凍結乾燥試料の構造と比較する。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 試料作製

試料作成の手順を Fig.5-1 に模式的に示す。カオリナイトと蒸留水を混合、攪拌し、固相率 20・30・40・50%の4種類のカオリナイト懸濁液を作成した。それらを1.6 cm角の直方体容器に3ml入れ、フリーザーにて-30℃、-50℃の2段階の凍結温度で凍結した。また、液体窒素(沸点-196℃)に直接試料を流し入れ、急速凍結させた。その後それぞれの凍結試料を真空凍結乾燥装置(Labconco Co., FZ-1 77400)で乾燥させた。なお試料の名称は、凍結温度-30℃をA、-50℃をB、液体窒素を用いて凍結した試料をNと名付け、例えば液体窒素で凍結した固相率30%の試料を30Nと呼ぶこととした。Table 5-1 にそれぞれの試料名をまとめた表を示す。

Table 5-1 試料名と実験条件

試料名	固相率	凍結温度 [°C]	凍結方法
20A	20	-30	フリーザー
20B		-50	
20N		-126	液体窒素
30A	30	-30	フリーザー
30B		-50	
30N		-126	液体窒素
40A	40	-30	フリーザー
40B		-50	
40N		-126	液体窒素
50A	50	-30	フリーザー
50B		-50	
50N		-126	液体窒素

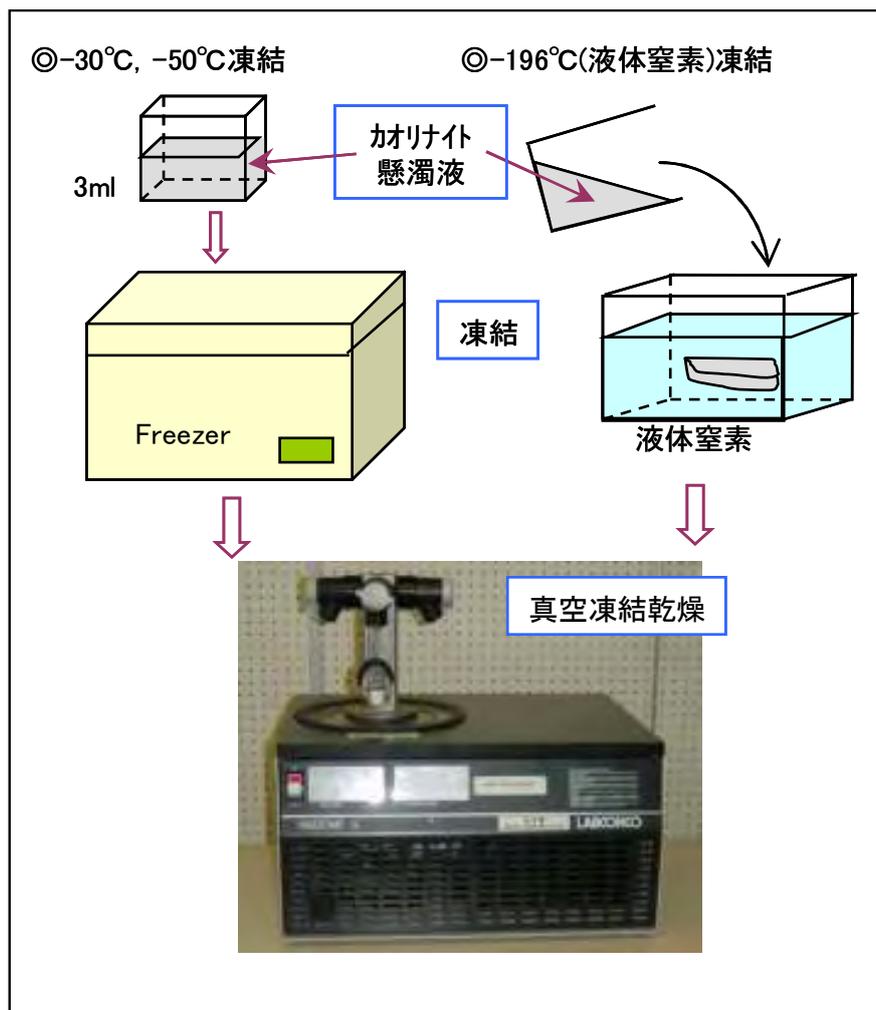


Fig.5-1 凍結乾燥試料の作製手順模式図

### 5.2.2 凍結中の温度測定実験

-30°C, -50°Cでの試料凍結時において凍結中の試料の中心温度の時間変化を測定した。1.6 cm角の直方体容器の中心部に白金抵抗体(Pt-100Ω)を設置し、温度測定装置にて5秒ごとにその温度変化を測定した。実験装置の模式図をFig.5-2に示す。

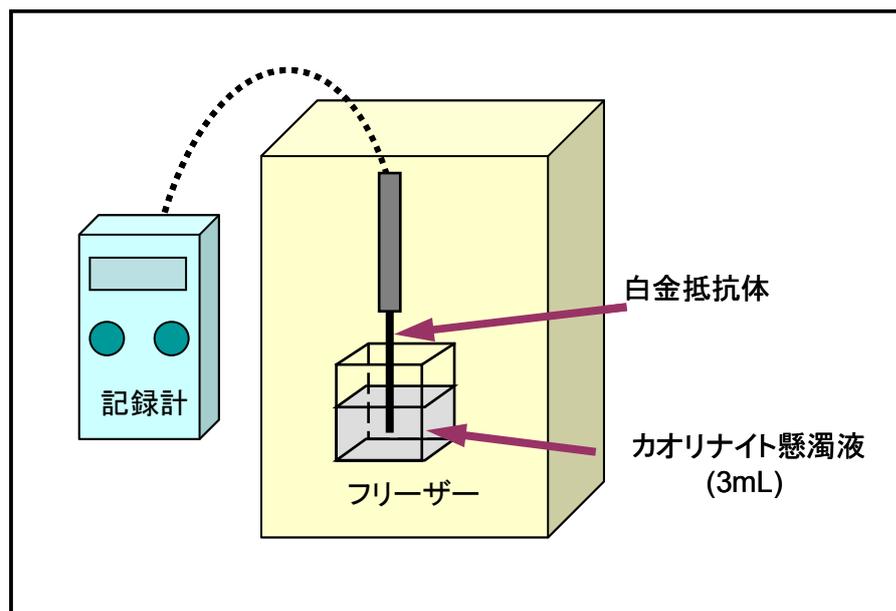


Fig.5-2 凍結時の温度測定概略図

### 5.2.3 凍結乾燥試料の走査型電子顕微鏡(SEM)観察

作成したそれぞれのカオリナイト懸濁液の凍結乾燥試料断面を、走査型電子顕微鏡（日立 S-2250N 型）(Fig.5-3)を用いて観察した。また、観察時のチャージアップを防ぐためにイオンコーター((株)エイコーエンジニアリング IB-3 model)(Fig.5-4)により金蒸着処理を行った。



Fig.5-4 イオンコーター  
((株)エイコーエンジニアリング IB-3)



Fig.5-3 走査型電子顕微鏡  
(日立 S-2250N)

#### 5.2.4 環境制御型走査型電子顕微鏡(ESEM)観察

ESEM(Environmental Scanning Electron Microscope)(Fig.5-5)は、含水状態の試料を直接観察することが可能な電子顕微鏡である。しかし液体の中を見通すことはできない(Fig.5-6)ため、懸濁液の場合、溶媒から突出している物質のみ観察することとなる。したがって、希薄な懸濁液では懸濁粒子が水面から観察不可能であると考えられる。そこで、本研究で最も濃厚な固相率 50%の試料について、ESEMでの観察を試みる。



Fig.5-5 ESEM

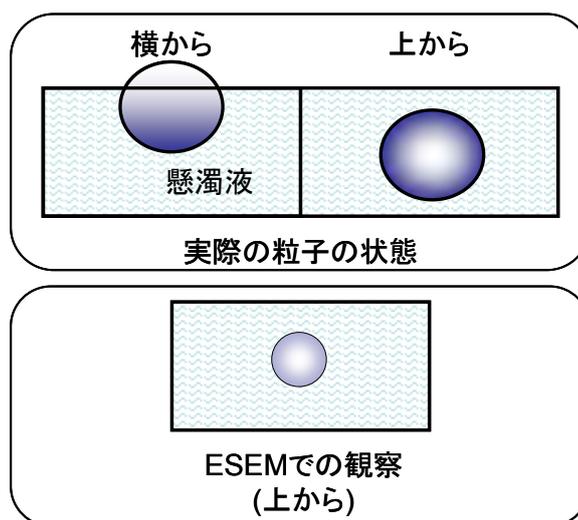


Fig.5-6 ESEMでの懸濁粒子の見え方

### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 カオリナイト懸濁液の凍結時の温度変化

直方体容器に入れたカオリナイト懸濁液の凍結中の凍結速度と熱伝導に関して調べるため、白金抵抗体により直方体の中心の温度を測定した。

Fig.5-7 は、固相率 20% の懸濁液を  $-30^{\circ}\text{C}$ 、 $-50^{\circ}\text{C}$  で凍結した際の温度の経時変化を示している。懸濁液の中心部ははじめ一定の割合で温度が下がり、 $0^{\circ}\text{C}$  以下まで下がった後、しばらくほぼ同じ温度を保つ。ここで懸濁液が凍結していると考えられる。凍結が終了すると、また一定の割合で温度は低下していく。また、 $-30^{\circ}\text{C}$  での凍結では過冷却現象が起こっているが、 $-50^{\circ}\text{C}$  での凍結ではそれが見られない。

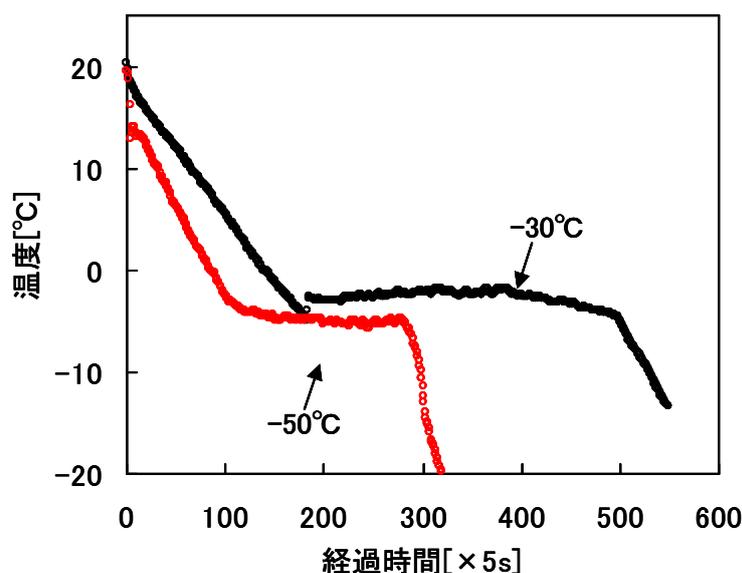


Fig.5-7 凍結時におけるサンプル中心温度の時間変化(固相率20%)

- : 凍結温度  $-30^{\circ}\text{C}$ ; A
- : 凍結温度  $-50^{\circ}\text{C}$ ; B

Fig.5-8 に、カオリナイト懸濁液中心部の固相率ごと凍結速度を示す。固相率が大きくなるほど凍結速度は大きくなる。これは、凍結する水分が少なくなる

ためであると考えられる。

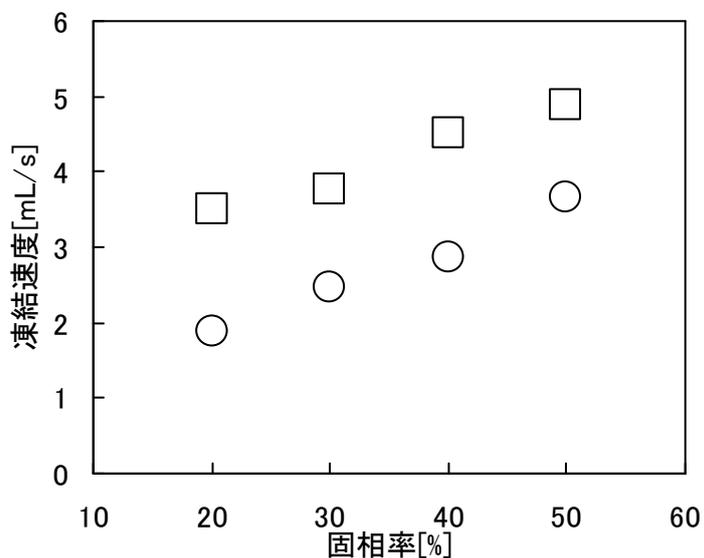


Fig.5-8 固相率と凍結速度の関係

○: 凍結温度-30°C; A

□: 凍結温度 -50°C; B

### 5.3.2 凍結乾燥試料の肉眼での観察

Fig.5-9 に、様々な温度で凍結した固相率 20%の凍結乾燥試料の表面および断面を示す。20Aでは、いくつかの小さな割れ目がサンプルの表面に存在し、また多くの小さな穴がこのサンプルの断面に存在するように見える。さらに、このサンプルは非常に脆く、触ると砕け落ちてしまう。20Bでは、このサンプルの表面には樹枝のような線が表面および断面に現れ、手で触れると多くの薄片のブロックが落ちる。他方、20Nでは、このサンプルは滑らかな表面とある程度の堅さを持っている。表面は、直接液体窒素に触れているため、粒子配向が変化していると考えられる。実際、懸濁液の時より液体窒素で凍らせたサンプルの表面は若干白くなっている。

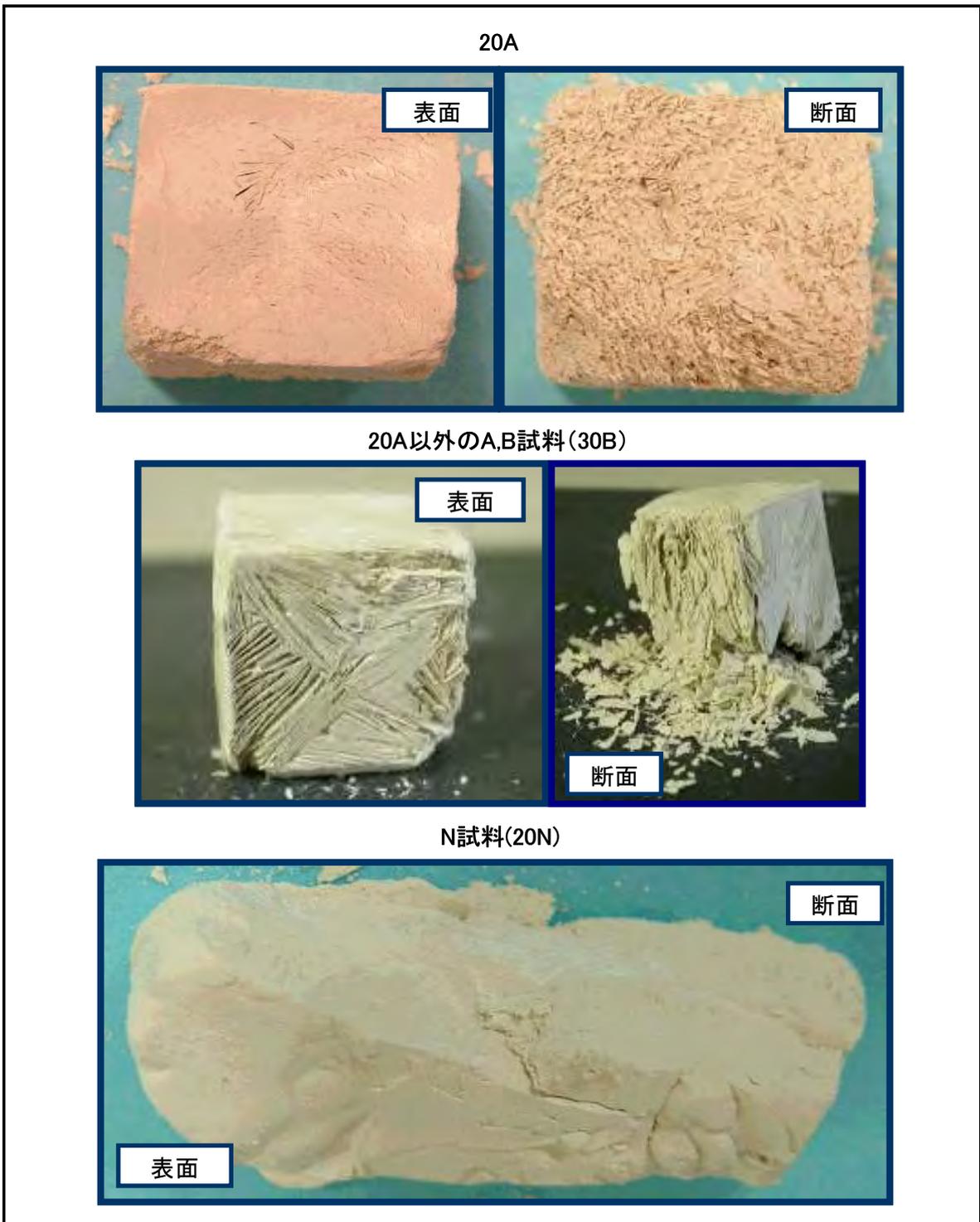


Fig.5-9 凍結乾燥試料の表面と断面の肉眼観察

### 5.3.3 凍結乾燥試料の SEM 観察

#### 5.3.3.1 固相率の効果

Fig.5-10 に、4 種類の固相率においてカオリナイトエアロゲルの内部構造を比較した電子顕微鏡写真を示す。20N サンプルに見られる気孔は、同様のサイズを持って均一に分配するように見える。この構造は、中沢らに名づけられたスポンジタイプ構造に似ている。30N に見られる気孔は 20N サンプルの気孔より小さい。さらに 40N ではポアがほとんど見られずごちゃごちゃした粒子集合となっている。50N も 40N とほとんど変わらない構造となっているが、40N

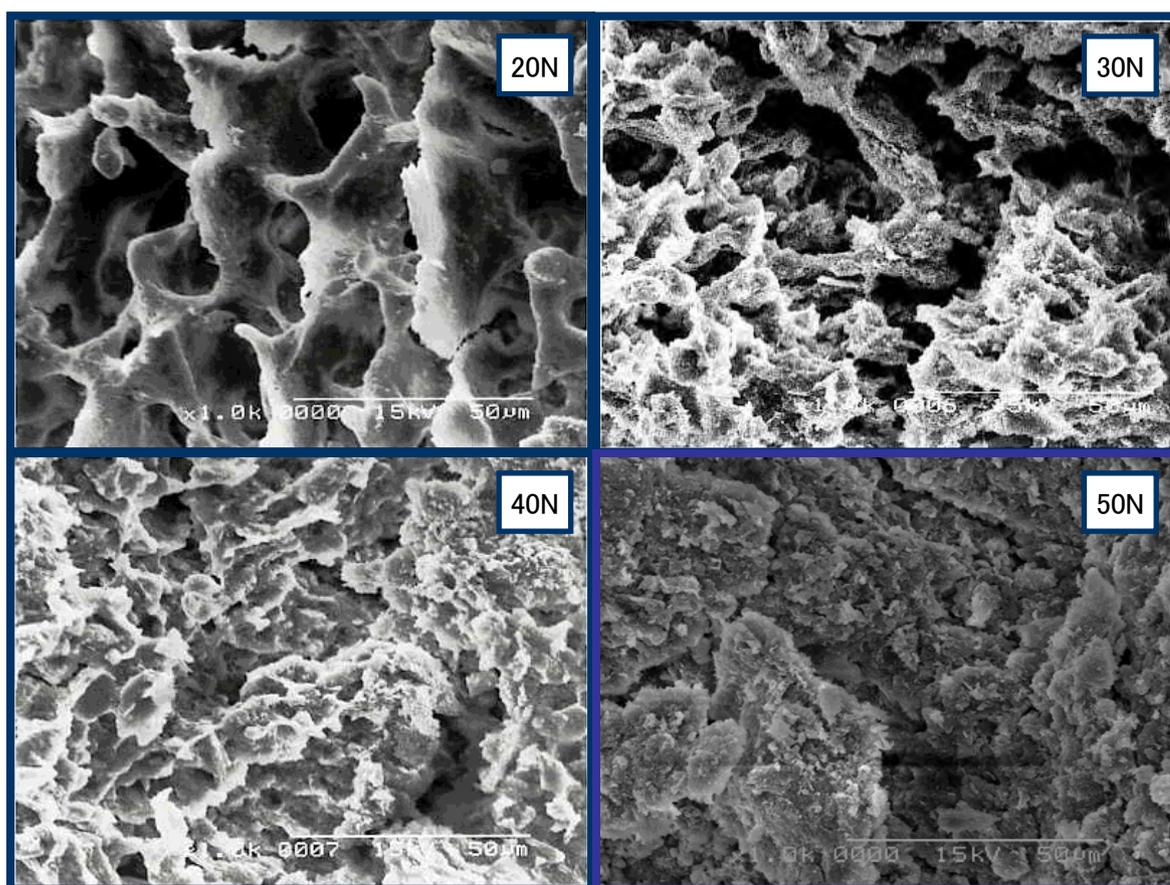


Fig.5-10 固相率による凍結乾燥試料の構造の違い

には若干間隙らしきものが見えるのに対し、50Nでは間隙すら見る事ができない状態である。実際、懸濁液状態のとき、固相率40%は流動性があるものの、固相率50%になるとほとんど流動性はみられない。

以上のようなことから、固相率が増加すればするほどその分間隙が少なくなるため、ポアが小さくなり、懸濁液がより濃厚になると、ある程度の大きさを持つポアを形成するほどの間隙が得られず、このようなごちゃごちゃした粒子集合が形成されたと考えられる。

### 5.3.3.2 凍結温度の効果

Fig.5-11 は、様々な凍結温度で凍結した固相率20%のカオリナイトエアロゲルの断面を示している。20Aの構造は Terzaghi<sup>6)</sup>に名付けられたハニカム構造と似ており、また直径100 $\mu$ m程度のほぼ球状の気孔を持つ。20Bは、多くの竹を縦に割って横たえたような段状構造に見え、この段状構造は肉眼で見ることのできる20B試料の表面にある樹枝状の線に似ている(Fig.5-9)。さらに、20Nの構造は形を固定しておらず、スポンジ構造である。

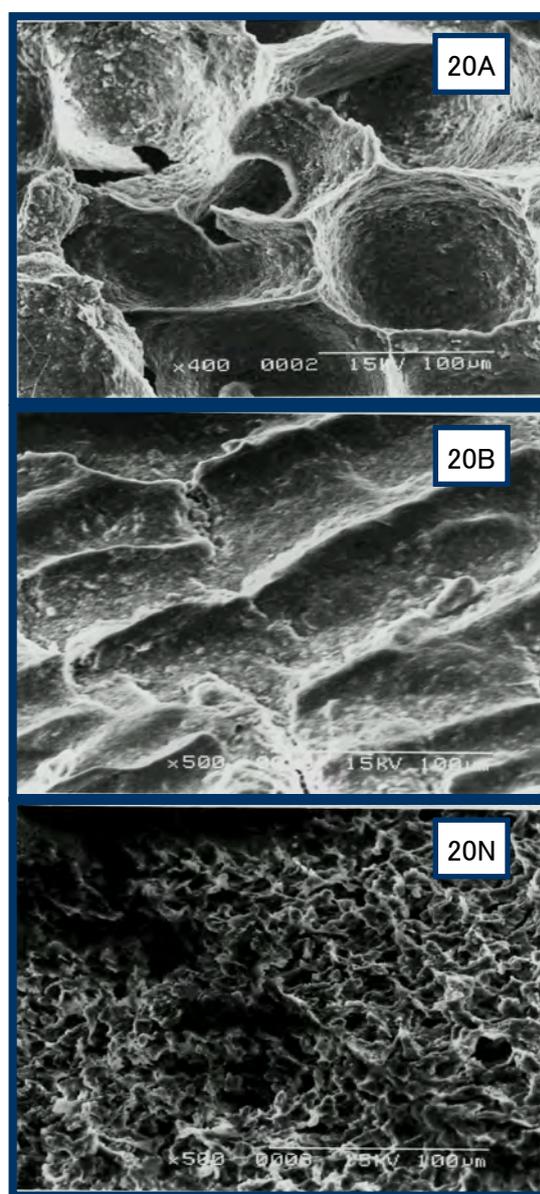


Fig.5-11 凍結温度による構造の違い  
(20A:400倍 20B,20N:500倍)

### 5.3.4 懸濁液状態での ESEM 観察

ESEM による懸濁液の観察は非常に困難であり、鮮明な写真を撮影することはできなかったものの、この写真は懸濁液状態の粒子配列を考える上で非常によい参考になると考えられる。Fig.5-12 は、固相率 50%の SEM 写真と ESEM 写真を比較したものである。SEM 写真の試料は、液体窒素で凍結させた試料のものである。ESEM 写真による懸濁液状態の粒子構造と SEM 写真による液体窒素で急速凍結させた粒子構造は類似しているように見える。したがって、液体窒素で急速冷凍することから準備されたエアロゲル・サンプルの構造は、強くカオリナイト懸濁液の構造を反映していると考えられる。

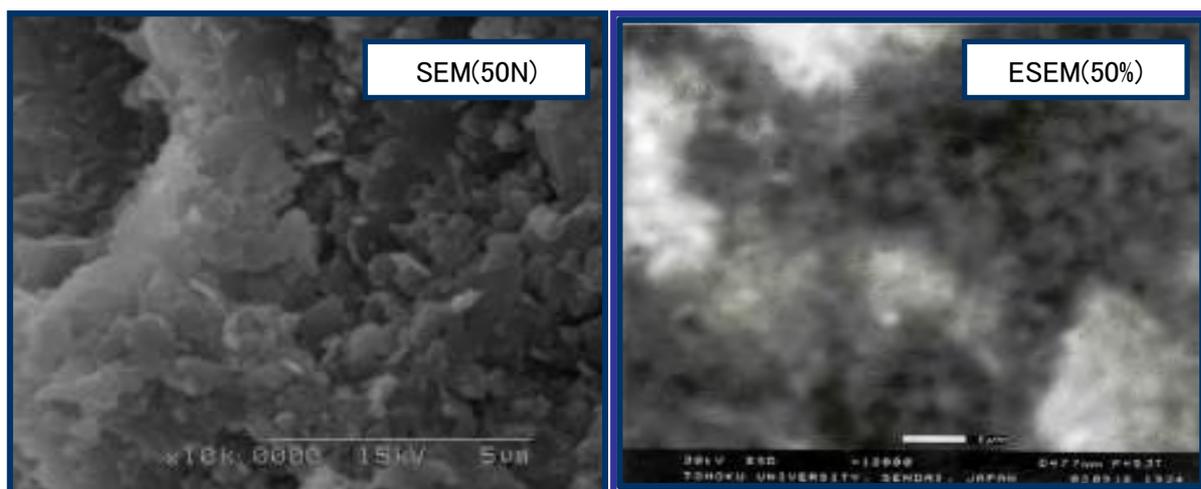


Fig.5-12 SEM写真とESEM写真の比較  
(固相率50%, 10,000倍)

## 5.4 考察

### 5.4.1 凍結時の熱伝導に関する考察

#### 5.4.1.1 熱伝導方程式と有効熱拡散係数

懸濁液の場合、分散粒子の配列状態によって熱の伝導に影響を与えることが考えられる。ここではまず、Fig.5-13 のような 3 次元の直方体に関する熱伝導方程式を用いて、カオリナイト懸濁液の凍結時の熱伝導について考える<sup>7)</sup>。

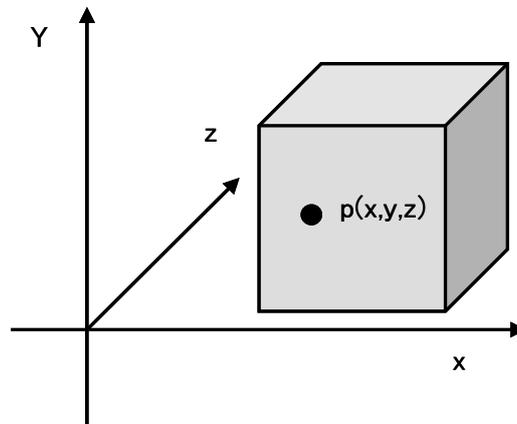


Fig.5-13 熱伝導方程式

一様な性質を持つ直方体内のある点  $p(x,y,z)$ 、時間  $t$  における温度を  $w(x,y,z,t)$  とすると、直方体について次式のような熱伝導方程式が成り立つ。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \kappa \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \quad (5-1)$$

ここで、 $\kappa$  は温度伝導率（熱拡散係数）[m<sup>2</sup>/s] である。温度伝導率は、次式で表される。

$$\kappa = \frac{k}{c\rho} \quad (5-2)$$

ここで、 $k$  は熱伝導率 [W/m·K]、 $c$  は比熱 [J/kg·K]、 $\rho$  は密度 [kg/m<sup>3</sup>] である。

直方体の 3 辺の長さをそれぞれ  $a, b, c$  とし、フリーザーに入れ凍結を開始した際の初期条件として  $t=0$  のとき  $w=T_0$  (初期試料温度)、またフリーザーの設定

温度を  $T_c$  とすれば、境界条件は以下のように設定される。

$$x=0, a; w = T_c$$

$$y=0, b; w = T_c$$

$$z=0, c; w = T_c$$

以上のような条件から、熱伝導方程式を解析的に解いて、Fourier 級数解の 2 次以上の項を無視すると、直方体の中心部 ( $a/2, b/2, c/2$ ) での温度変化は、次式のようにになる。

$$w\left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}, t\right) = T_c + \frac{64(T_0 - T_c)}{\pi^3} \cdot \exp\left\{-\kappa\pi^2\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)t\right\} \quad (5-3)$$

本研究で行った実験の試料直方体の大きさは、 $1.65\text{cm} \times 1.65\text{cm} \times 1.10\text{cm}$  であるので、上記の式は次式のようにになる。

$$w\left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}, t\right) = T_c + \frac{64(T_0 - T_c)}{\pi^3} \cdot \exp(-1.561\kappa\pi^2 \times t \times 10^4) \quad (5-4)$$

式(5-4)を時間  $t$  で微分することにより、温度の時間変化の値は次式のようにになる。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{64\kappa(T_0 - T_c) \cdot (-1.561 \times 10^4)}{\pi} \cdot \exp(-1.561\kappa\pi^2 \times t \times 10^4) \quad (5-5)$$

本研究では、水の実験データから求められる熱拡散係数を理科年表による一般的な水の文献値と同一であると仮定し、相対的な数値として各固相率の熱拡散係数を論じることとする。設定温度ごとに、水の実験データと文献による水の熱拡散係数の値を用いて(5-5)式の  $\exp(-1.561\kappa\pi^2 \times t \times 10^4)$  の値を算出し、その設定温度の定数として扱うこととし、それからそれぞれの固相率による熱拡散係数を計算する。

本研究の対象となっているような分散系[固液分散系：suspension]の熱拡散係数については、分散系内が均一であると仮定して、みかけの熱拡散係数であ

る有効熱拡散係数  $\kappa_e$  として扱われる。Fig.5-14 は、凍結温度ごとの固相率と有効熱拡散係数比の関係を示している。有効熱拡散係数比は、固相率に依存しないと考えられる。

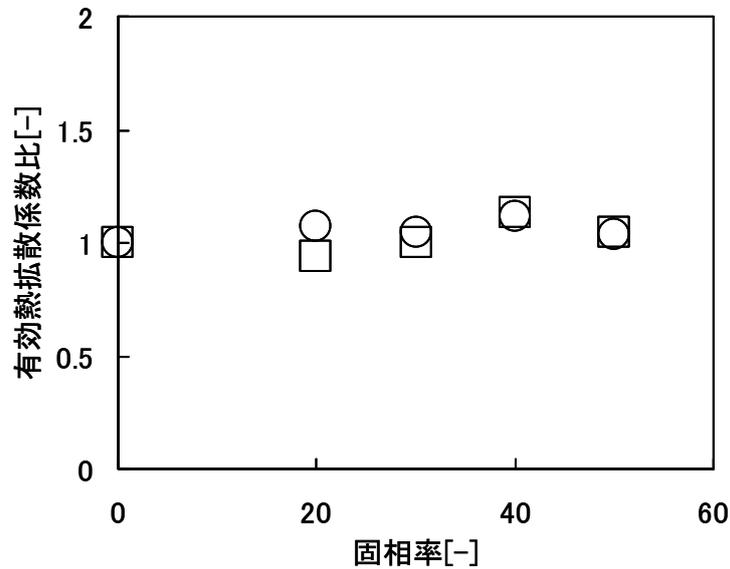


Fig.5-14 固相率と有効熱拡散係数比の関係  
 ○:凍結温度-30°C;A  
 □:凍結温度 -50°C;B

#### 5.4.1.2 有効熱伝導率

分散系の熱伝導に関する研究では、有効熱拡散係数よりむしろ有効熱伝導率  $k_e$  からの議論が一般的である。有効熱伝導率は、有効熱拡散係数を用いて次式より求めることができる。

$$k_e = \kappa_e c_e \rho_e \quad (5-6)$$

ここで  $c_e$ ,  $\rho_e$  はそれぞれ分散系での比熱と密度を指し、次のように定義されている。

$$c_e = (1 - \phi_g) c_0 + \phi_g c_p \quad (5-7)$$

$$\rho_e = (1 - \phi_v) \rho_0 + \phi_v \rho_p \quad (5-8)$$

ここで  $\phi_g$  は固体の重量比,  $\phi_v$  は体積比(固相率)であり,  $c_p$ ,  $\rho_p$  はそれぞれ固

体の比熱と密度である。本研究の試料であるカオリナイトは、比熱が 0.84 [kJ/kg·K]<sup>8)</sup>、比重が約 2.5[-]<sup>9)</sup>であることから、式(5-5)～(5-8)より本実験での有効熱伝導率を求めることができる。

さらに、分散系の熱伝導に関する考察では無次元数となる  $k_e^*$  をよく用いる。 $k_e^*$  は次式で表される。

$$k_e^* = \frac{k_e}{k_0} \quad (5-9)$$

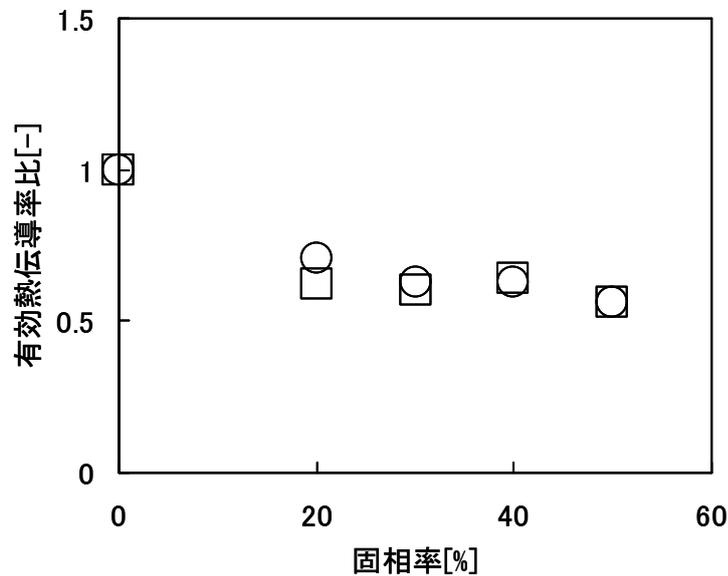


Fig.5-15 固相率と有効熱伝導率比の関係  
 ○:凍結温度-30°C;A  
 □:凍結温度 -50°C;B

Fig.5-15 は、カオリナイト懸濁液の固相率における有効熱伝導率比を示している。多くの既存の研究の結果と異なり、カオリナイト懸濁液の熱伝導率比は固相率の増加に従わずかに減少しているように見えるものの、変化はほとんど見られないといってよいほどである。しかも水の時より固体粒子を含んでいる懸濁液の方が有効熱伝導率比は小さくなっている。一般に、土壌は含水比

の増加に伴い熱伝導率は増加する<sup>10)</sup>。これは、含水比が増加するということは間隙中の空気が水に取って代わるということであり、空気よりも水の方が熱伝導率が高いことから理解できる現象である。しかし懸濁液状態である本研究では、Fig.5-15 が示すように、有効熱伝導率における固相率の影響は明確に出ているようには見えず、液体と固体という 2 相系の状態と気相を含んだ 3 相系の状態とは特性が異なることが考えられる。次節でも述べるが、分散系に関する熱伝導のメカニズムについてはまだ詳しくわかっていない。

#### 5.4.1.3 分散系の熱伝導に関する既存の研究

固-液分散系における熱伝導現象は、Maxwell<sup>11)</sup>によって最初に研究されたといわれている。Maxwell は単一分散した球形粒子を持つ懸濁液の熱伝導方程式を理論的に導いており、次式を示している。このモデルはいくつかの研究で証明されている（例えば Kohama ら<sup>12)</sup>による  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -、 $\text{SiO}_2$ -水懸濁液や  $\text{TiO}_2$ -水懸濁液に関する研究）。

$$k_e^* = 1 + \frac{3\phi_v}{\left(\frac{k_p + 2k_0}{k_p - k_0}\right) - \phi_v} \quad (5-10)$$

ここで  $k_p$  は分散粒子の熱伝導率である。ここで Maxwell は、固相率の増加とともに熱伝導率が増加することを予測している。しかしこの式は固相率が非常に小さいとして提案された式であり、適用範囲が狭い。

熱輸送は粒子の表面で生じるので、懸濁液中の粒子の形状、特に単位体積当たりの表面積に依存する。Hamilton と Crosser<sup>13)</sup>はその点に着目し、Maxwell のモデルを基本として固相率に加え粒子形状の項を含む次式を提案した。

$$k_e^* = \left[ \frac{k_p + (n-1)k_0 - (n-1)\phi_v(k_0 - k_p)}{k_p + (n-1)k_0 + \phi_v(k_0 - k_p)} \right] \quad (5-11)$$

ここで  $n$  は経験的な形状ファクターであり，球形の場合  $n=3$ ，円筒形の場合  $n=6$  とされている。

さらに Keblinski<sup>14)</sup>は，Hamilton と Crosser の式は粒子サイズの効果を考えておらず懸濁粒子の熱伝導率への依存に関する検討が不十分であり，したがって懸濁液の熱伝導率方程式は更なる改良を必要とするとしている。

分散系での熱伝導のメカニズムについては現在まで明確になっていないが，Eastman<sup>15)</sup>は結晶性固体の熱伝導率はたいてい流体より 1～3 桁大きいので，一般に懸濁液が純粋な液体と比べて大きい熱伝導率を示すことは合理的であるとしており，また Keblinski<sup>14)</sup>は，固相率の増加による熱伝導率の増加について，①懸濁液内粒子のブラウン運動の効果 ②粒子と液体の界面における液体の層化 ③粒子のクラスター化による有効体積増加による効果 の3つのファクターから検討し，中でもクラスター中では熱は急速に動くことができ，このことが熱伝導率増加に関係しているとしている。他にも，Qing<sup>16)</sup>は分散系中での固体粒子と分散媒との接触面効果について考え，Maxwell の理論と平均分極理論から新しいモデルを考案し，カーボンナノチューブ／オイルの流体によく合致することを示している。以上のように，様々な視点から分散系の熱伝導率についての研究が行われているが，粘土懸濁液についてはほとんど研究が行われていない。

カオリナイト懸濁液に当てはめるのに最もよいモデルは Fricke<sup>17)</sup>のモデルであろう。Fricke のモデルは回転楕円体を含む懸濁液の熱伝導率を提案している。Fricke の式は，以下のようなものである。

$$k_e^* = \frac{\left[ x + \frac{k_p}{k_0} - x\phi_v \left( 1 - \frac{k_p}{k_0} \right) \right]}{\left[ x + \frac{k_p}{k_0} + \phi_v \left( 1 - \frac{k_p}{k_0} \right) \right]} \quad (5-12)$$

$$x = -\frac{\left(\frac{k_p}{k_0} - 1\right) - \left(\frac{k_p}{k_0}\right)\beta}{\left(\frac{k_p}{k_0} - 1\right) - \beta} \quad (5-13)$$

$$\beta = \frac{1}{3} \left[ \frac{2}{1 + \frac{1}{2}M\left(\frac{k_p}{k_0} - 1\right)} + \frac{1}{1 + \left(\frac{k_p}{k_0} - 1\right)(1-M)} \right] \left(\frac{k_p}{k_0} - 1\right) \quad (5-14)$$

$$M = \frac{\left(\varphi - \frac{1}{2}\sin s\varphi\right)}{\sin^3 \varphi} \cos \varphi \quad (5-15)$$

ここで  $\cos\varphi = a/b$  であり、 $a$  と  $b$  は楕円体の短軸と長軸である ( $a < b$ )。Fricke は馬の血液にこの式を当てはめ、よい適合性を示している。

#### 5.4.1.4 カオリナイト懸濁液の熱伝導における Frick の式への適用

カオリナイト粒子は疑似六角板状なので、粒子厚さを  $a$ 、長径を  $b$  に当てはめた。実際のカオリナイト粒子の  $a/b$  は、 $1/5 \sim 1/100$  といわれており、非常に範囲が広い。そこで、 $k_p$  の値を  $0.15[\text{W/m}\cdot\text{K}]^{18)}$  と仮定し、 $1/5 \sim 1/100$  の  $a/b$  について上記の式を用いて  $k_e^*$  を算出し、実際の  $k_e^*$  とともに Fig.5-16 に示し比較した。Fricke の式から算出した値は、固相率が小さい方は  $a/b$  が大きい方と、固相率が大きい方は  $a/b$  が小さい方と実際値が合致している。

Fricke の式は、楕円体の配向が任意であるように設定されている。したがって、粒子が配向している場合、 $a/b$  は実際の粒子の  $a/b$  より小さくなる。実際、Fricke は砂懸濁液の熱伝導率データを当てはめると実際の砂粒子より平らであるような  $a/b$  値となったが、これは砂粒子が多少配向しているからだ結論付けている。したがって、カオリナイト懸濁液は固相率が大きくなるに従い懸濁液内の粒子配向がより配向していくと考えられる。

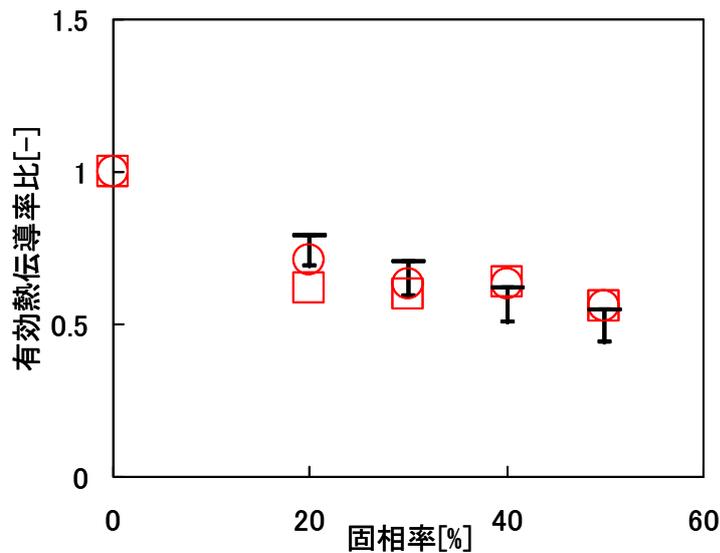


Fig.5-16 固相率と有効熱伝導率比の関係  
 ○:凍結温度-30°C;A  
 □:凍結温度 -50°C;B  
 I: Frickeの式より  $a/b=1/100(-), 1/5(-)$

#### 5.4.2 カオリナイトエアロゲルの構造に関する考察

##### 5.4.2.1 粘土懸濁液の構造に関する既存の研究

粘性土の力学的な挙動に関して不明な点は、ミクロな構造に起因するものと考えられてきた。科学技術の発展により、そのミクロな構造は想像だけでなく実際に観察することができるようになってきている。

Hadding<sup>19)</sup>は、粘土が主に結晶質を持つことをX線を用いて初めて明らかにした。その後 Terzaghi<sup>6)</sup>は、その著書で鉱物間の粘着性に注目し、粘土がいわゆるハニカム構造を持っていると提案した。また Casagrande<sup>20)</sup>は Terzaghi と非常に類似した鋭敏土におけるハニカム構造理論を示し、Lambe<sup>21)</sup>は“無機土の構造”に関する論文を提出し、コロイド化学的な視点から、粘土中の鉱物配列の模式図を示した。さらに Bjerrum と Rosenqvist<sup>22)</sup>は鉱物配置の顕微鏡写真を得たが、十分説得力のあるものではなかった。そして Tan<sup>23)</sup>は、ある鉱物の角ともうひとつの鉱物の平面との接触によって支配される粘土鉱物ネットワーク

ークの模式図を示した。非常に優れた粘土コロイド化学の本を著した van Olphen<sup>24)</sup>はその著書の中で、粒子のエッジにある変異荷電と表面の永久荷電から粘土分散系中の粒子結合の形態について数種類のモデルを示した(Fig.5-17)。さらに、本研究で扱われている試料のような準濃厚系や濃厚系の懸濁液は電気的な力による粒子間接触よりむしろ粒子の直接接触が重要である。したがって濃厚系懸濁液の粒子配列については希薄系とは異なると考えられる。

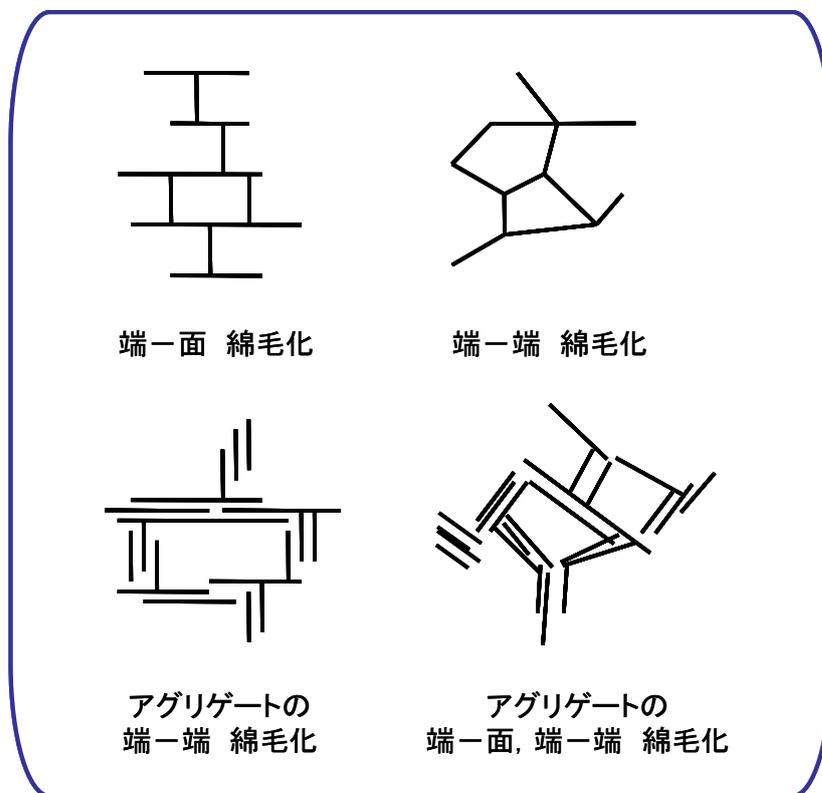


Fig.5-17 様々な粘土懸濁液の内部構造モデル

懸濁液の配向に関しては、例えば Brown ら<sup>25)</sup>の研究のようにせん断下での配向状態の変化に関する研究が多くを占めており、静止状態での懸濁液の配向については実際の実験により検討している研究はほとんど見られていない。ただし、懸濁液中の板状粘土粒子の粒子同士の結合方法については、粒子一枚ず

つが1枚のカードとなり一枚のカードの端ともう一枚のカードの面が接触して形成しているカードハウス構造が Goldschmidt<sup>26)</sup>により提案されているのを筆頭に多くの種類の構造が考えられており，松尾ら<sup>27)</sup>により総説としてまとめられている。O'brien<sup>28)</sup>は固相率が大きい淡水中のカオリナイトの構造が，カードハウス構造のカード1枚が何枚もの重なった粒子からなっているという階段状カードハウス構造であるとしており(Fig.5-18)，これは Fig.5-10 の SEM 写真により確認することができることから，本実験より推定されるカオリナイト懸濁液の内部構造は階段状カードハウス構造に非常に類似していると考えられる。

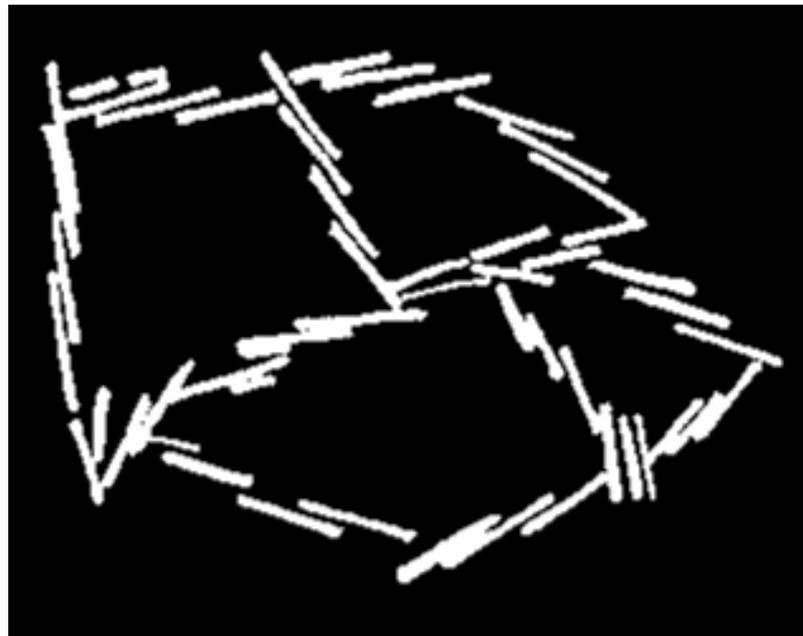


Fig.5-18 凝集カオリナイトの階段状カードハウス構造(O'brien)

## 5.5 まとめ

本章では，固相率と凍結温度の違いにおけるカオリナイト懸濁液の構造変化について検討した。熱伝導方程式を用いて有効熱伝導率を求めた結果，凍結温度の違いによる有効熱伝導率の変化は見られず，また固相率の増加により熱伝導率はわずかに減少していた。Fricke の式に実験データを当てはめて検討した

結果は固相率の増加により懸濁液中の粒子配向が進むことを示していた。しかし本研究での SEM 写真では、熱伝導率の予測された固相率に従う配向は定量的に論ずることができない。今後検討の余地があるところである。

SEM 写真では、定性的な構造変化を見ることができた。凍結温度の違いにより、構造は大きく変化した。20A の時はハニカム構造だったが、他の A,B 試料ではハーフパイプ状の構造をしていた。N はスポンジ状の構造をしており、固相率の増加に従いスポンジのポアは小さくなり、よりごちゃごちゃした構造となっていた。また、ESEM での懸濁液状態での観察により、液体窒素を用いた凍結乾燥による乾燥処理法は懸濁液状態の構造をよく保存していると考えてよいことが明らかとなった。最も懸濁液状態の粒子構造を反映している液体窒素を用いた凍結乾燥試料の観察により、懸濁液の粒子構造は O'brian に提案されている階段状カードハウス構造を持つと考えられる。

## 参考文献

- 1) 日本電子顕微鏡学会関東支部編；走査型電子顕微鏡の基礎と応用，共立出版，pp.142-156, (1983)
- 2) Rosenqvist,I.T. ; Physico-chemical properties of soils : Soil-Water Systems, Proc.ASCE, SM2, **85**, pp.31-53, (1959)
- 3) Lopez-Gonzalez,J.D. and Del Pino Vazquez,C. ; Ann. Spanish Roy. Soc. Phys, Chem., **55**, p.711, (1959)
- 4) Ahlrichs,J.L and White,J.L : Freezing and lyophilizing alters the structure of bentonite gels, *Science*, **136**, pp.1116-1118, (1962)
- 5) Nakazawa,H., Yamada,H., Fujita,T., and Ito,Y. : Texture control of clay-aerogel through the crystallization process of ice., *Clay Science*, **6**, pp.269-276, (1987)

- 6) Terzaghi,K., Peck,R.B. : *Soil Mechanics in Engineering Practice*, John Wiley and Sons, pp.14-15, 24-25, (1948)
- 7) 甲藤好郎 : 伝熱概論, 養賢堂, pp29-32.
- 8) 久馬一剛, 庄子貞雄, 服部勉, 和田光史, 佐久間敏雄, 鈴木皓, 三土正則 : 土壤の辞典, 朝倉書店, (1993)
- 9) 土の試験実習書編集委員会 : 土の試験実習書(第 2 回改訂版), 地盤工学会, p.20, (1991)
- 10) 粕淵辰昭 : 土壤の熱伝導におよぼす水分の影響, 日本土壤肥料学雑誌, **43**, pp.437-441, (1972)
- 11) Maxwell,J.C. : *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 2<sup>nd</sup> ed., **1**, Clarendon Press, Oxford, UK, pp.435-441, (1891)
- 12) Kohama,Y., Masuda,H., Ebata,A., Teramae,K., Hishinuma,N. and Iino,J. : Alteration of Thermophysical Properties of Fluids by Dispersing Ultrafine Particles(Thermal Conductivity and Viscosity of Water Dispersed with Ultrafine Particles). Reports of the Institute of Fluid Science, Tohoku University, **8**, pp.1-8, (1997)
- 13) Hamilton,R.L., Crosser,O.K. : Thermal conductivity of heterogeneous two component systems, *I&EC Fundamentals*, **1**, pp.187-191, (1962)
- 14) Keblinski,P., Phillpot,S.R., Choi, S.U.S., Eastman, J.A. : Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids), *Int.J.Heat and Transfer*, **45**, pp.855-863, (2002)
- 15) Eastman,J.A., Choi, S.U.S., Li,S., Yu,W., and Thompson,L.J. : Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, *App.Phys.Lett.*,

- 78**, pp.718-720, (2001)
- 16) Qing,Z.X., Model for effective thermal conductivity of nanofluids, *Physics Letters A*, **307**, pp.313-317, (2003)
  - 17) Fricke,H. : A Mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse, *Phys.Rev.*, **24**, pp.575-587, (1924)
  - 18) National Astronomical Observatory : *Chronological Scientific Tables 2003*, Maruzen Co.,Ltd., pp.402, (2003)
  - 19) Hadding,A.R. : Mineralienanalyse nach röntgenspektroskopischer Method, *Zeitschrift Anorganisch Allgemeine Chemie*, **122**, pp.195-200, (1922)
  - 20) Casagrande,A. : The structure of clay and its importance in foundation engineering, *Journal of Boston Soc.Civ.Engng.*, **19**, pp.168-208, (1932)
  - 21) Lambe,T.W. : The structure of compacted clay, *Proc.ASCE*, vol.84, SM 2, pp.1-34, (1958)
  - 22) Bjerrum,L. and Rosenqvist,I.Th. : Some experiments with artificially sedimented clays, *Geotechnique*, **6**, pp.124-136
  - 23) Tan,T.K. : Report of soil properties and their measurement, *Proc.4<sup>th</sup> Int.Conf.SM&FE*, **3**, pp.87-89, (1957)
  - 24) van Olphen,H. : *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* 2<sup>nd</sup>. Ed., John Wiley and Sons, pp.95-98, (1977)
  - 25) Brown, A.B.D., Clarke, S.M., Convert, P., and Rennie, A.R. : Orientational order in concentrated dispersions of plate-like kaolinite particles under shear, *J.Rheology*, **44**, pp.221-232, (2000)
  - 26) Goldschmidt,V.M. : Undersokelser over Lersedimenter, *Nordisk Jordbrugsforskning nos*, **4-7**, pp.434-435, (1926)

- 27) 松尾新一郎, 嘉門雅史 : 粘土の構造に関する用語について, 土と基礎, 24-1, pp.59-64, (1976)
- 28) O'brien,N.R. : Fabric of kaolinite and illite floccules, Clays and Clay Minerals, pp.353-359, (1971)

## 第 6 章 凍結乾燥試料の圧縮試験による強度測定

### 6.1 概説

前章では、カオリナイト懸濁液の内部構造について電子顕微鏡を用いて定性的な考察を行ってきた。さらに懸濁液の内部構造についての定量的な把握を行うことが必要である。

粘土の凍結乾燥試料について、中沢<sup>1)</sup>は環境親和材料として発泡ポリスチレンの代替品とすることを試み、Ohta<sup>2)</sup>も同じ目的で粘土／天然有機物複合多孔体の圧縮強度を測定している。粘土多孔体の圧縮強度は空孔径が小さいほど大きくなる。

本章では、定量的な内部構造の把握方法として、凍結乾燥試料の圧縮試験を行い、検討する。凍結乾燥試料は、粒子同士の接触点の数や接触点自体の強さが強度の違いに関わってくると考えられる。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 試料作製

カオリナイトと蒸留水を混合、攪拌し、固相率 20・30・40・50%の 4 種類のカオリナイト懸濁液を作成した。それらを 1.6 cm 角の直方体容器に 4ml 入れ、フリーザーにて -30℃、-50℃の 2 段階の凍結温度で凍結した。また、半径 1.05 cm の円筒状アルミホイル型にカオリナイト懸濁液を流しいれ、容器ごと液体窒素(沸点 -196℃)に入れ、急速凍結させた。その後それぞれの凍結試料を真空凍結乾燥装置(Labconco Co., FZ-1 77400)で乾燥させた。なお、凍結温度、固相率の違いによる試料の名称は Table5-1 と同様である。

### 6.2.2 実験手順

作成した凍結乾燥試料について、圧縮試験を行った。測定装置は丸菱科学機械製作所(株)製の引張圧縮試験機である(Fig.6-1)。試験時の円形圧縮面の直径は 1.2 cm, その圧縮速度は 0.125 mm/s とした。力の検出精度は 0.01N である。作成時の設定凍結温度が  $-30^{\circ}\text{C}$  と  $-50^{\circ}\text{C}$  の試料については、凍結時の X 方向と Y 方向それぞれ 2 方向について、液体窒素での凍結乾燥試料については Y 方向のみ圧縮試験を行った(Fig.6-2)。

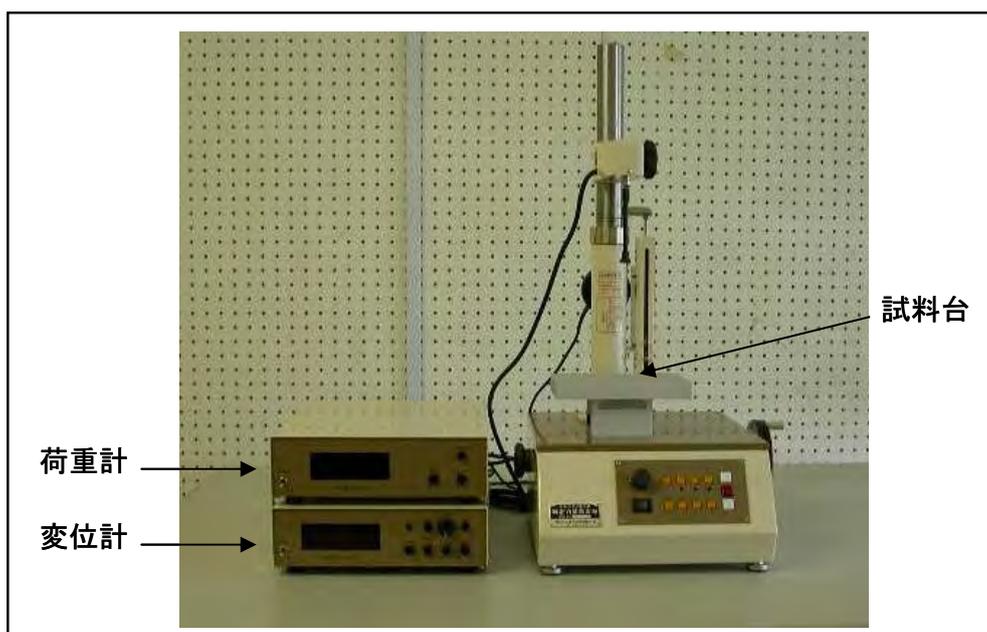


Fig.6-1 引張圧縮試験機  
(丸菱科学機械製作所(株)製)

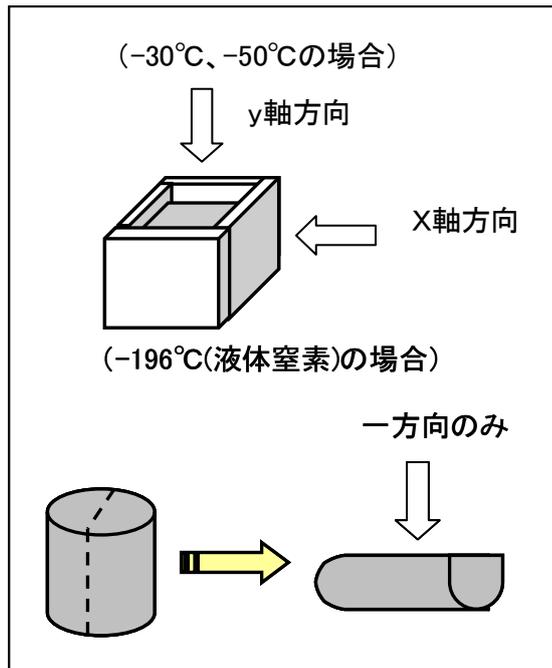


Fig.6-2 凍結時の懸濁液の状態と圧縮方向

### 6.2.3 応力とひずみ

Fig.6-3 に、圧縮試験時の測定部の様子が模式図として描かれている。試料の初期高さを  $H$ [m]、圧縮により  $\Delta H$ [m]の変位が生じたとすると、ひずみ  $\varepsilon$  [-]は

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{H_0} \quad (6-1)$$

また、そのときの圧縮応力  $\sigma$  [Pa]は、円形圧縮面の面積を  $A$ [m<sup>2</sup>]、荷重計により感知された反力を  $F$ [N]とすると、

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (6-2)$$

圧縮応力  $\sigma$  とひずみ  $\varepsilon$  の関係は、一般的に Fig.6-4 のように描かれることが知られている。試料は圧縮強度  $\sigma_{\max}$  で破断し、その後圧縮応力は減少する。また、圧縮初期の  $\sigma$  と  $\varepsilon$  が線形関係で保たれる部分では試料は弾性体としてふるまい、この直線の傾き  $E$  [Pa]を弾性率と呼ぶ。このとき圧縮荷重を取り

除くと試料は元の状態に戻る。

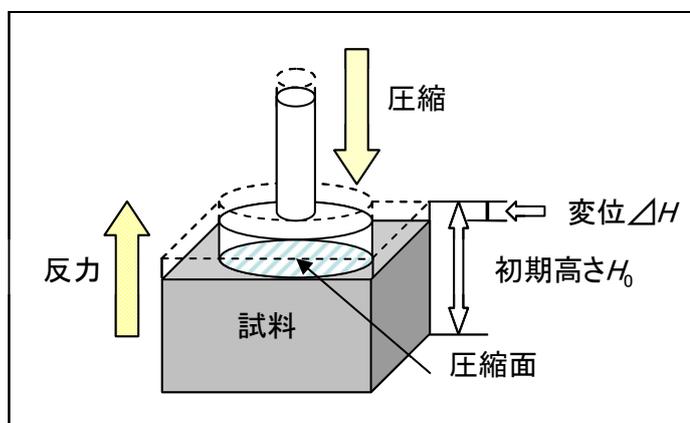


Fig.6-3 圧縮試験模式図

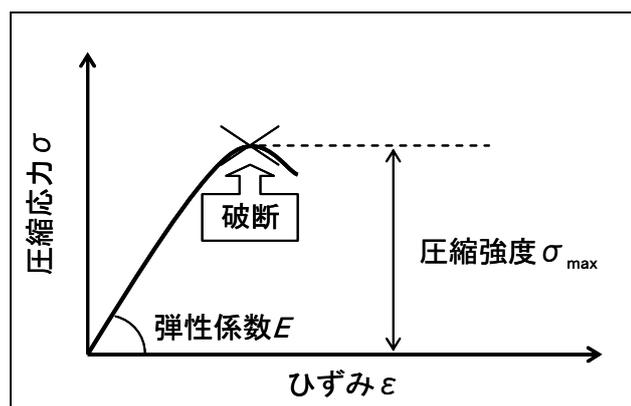


Fig.6-4 一般的な応力-ひずみ曲線

## 6.3 実験結果

### 6.3.1 応力-ひずみ曲線

実験結果の例として、Fig.6-5 に設定条件の異なる固相率 30%の応力-ひずみ曲線を示す。ひずみの増加に従い圧縮応力は増加し、ある限界値を過ぎると減少する。フリーザー凍結を行った試料は応力-ひずみ曲線が弓なりの形状をしているのに比べ、液体窒素凍結を行った試料は鋭角を持つ山型の形

状であることがわかる。

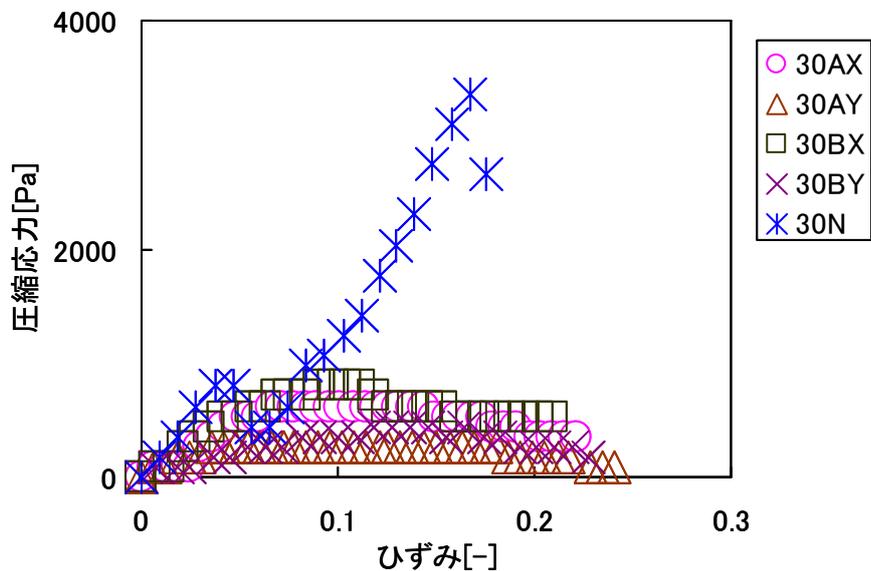


Fig.6-5 応力-ひずみ曲線

### 6.3.2 固相率と圧縮応力の関係

Fig.6-6 は、凍結乾燥試料の固相率と圧縮強度の関係を示している。固相率の増加に伴い圧縮強度は増加している。また、本実験ではひとつの設定条件につき 4 回の実験を行っており、Fig.6-6 では 4 つの実験値全てをプロットしている。これにより測定値にばらつきがあることがわかる。これは、たとえ凍結乾燥試料の作成条件が同じであったとしても、個々の凍結乾燥試料自体に構造的なばらつきがあることが原因だと考えられる。

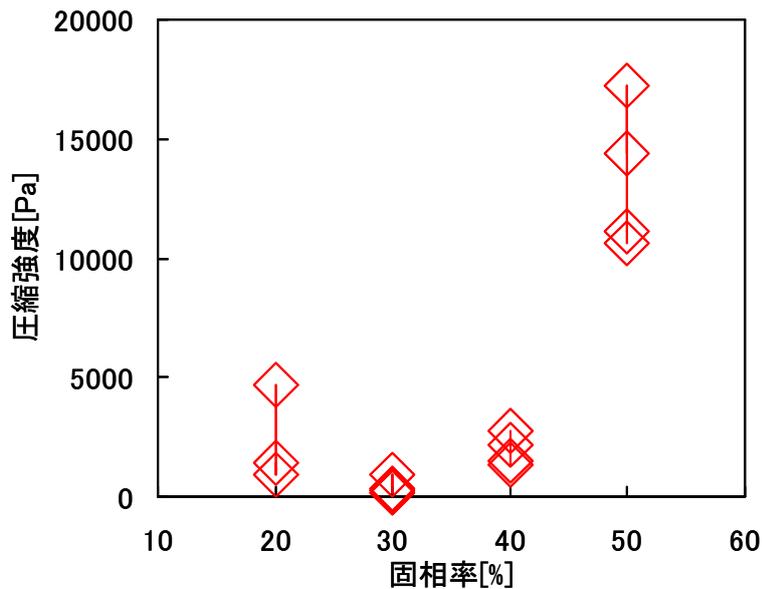


Fig.6-6 固相率と圧縮応力の関係 AY試料(4回の実験値)

Fig.6-6 に示されたグラフより固相率ごとに平均圧縮強度を算出したグラフが Fig.6-7 である。さらにこの平均圧縮強度の自然対数をとった値を y 軸としてグラフ化したものが Fig.6-8 である。固相率と  $\ln\sigma_{\max}$  とは線形関係にある。したがって、圧縮強度は固相率の増加に伴い指数関数的に増加しているといえる。

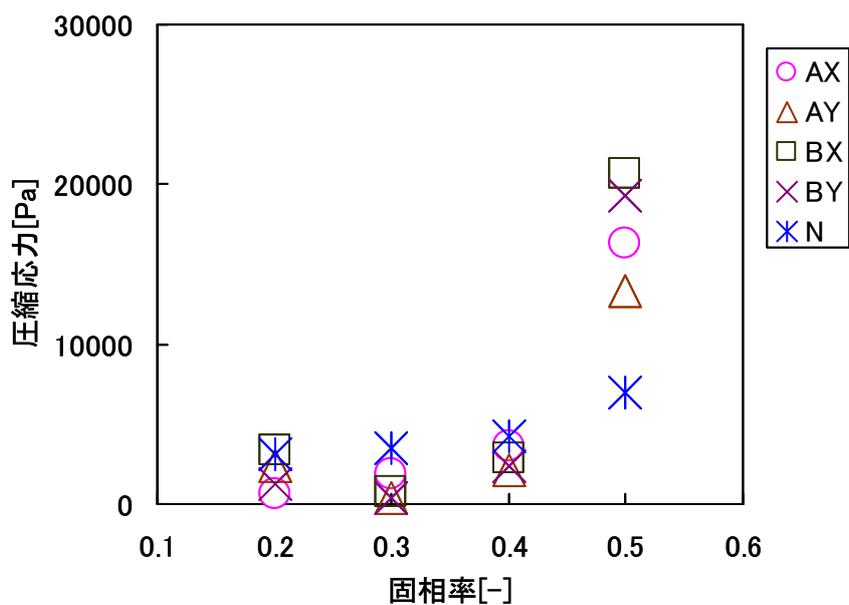


Fig.6-7 固相率と圧縮応力(平均値)の関係

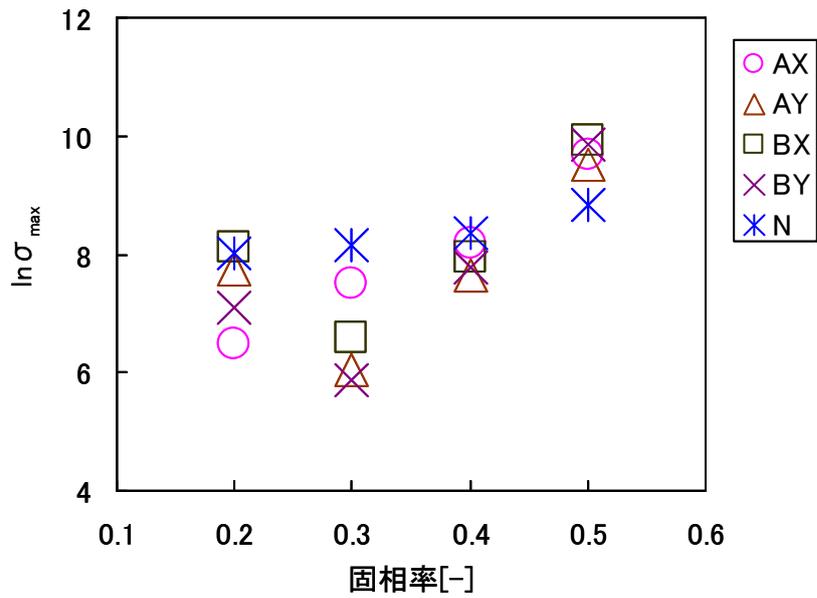


Fig.6-8 固相率と $\ln \sigma_{max}$ の関係

### 6.3.3 固相率と弾性率の関係

Fig.6-9 は、凍結乾燥試料の固相率と弾性率（4つの実験値）の関係を示している。固相率の増加に伴い弾性率は増加している。また、固相率と圧縮強度の関係にも見られたように、それぞれの弾性率測定値にばらつきが見られた。

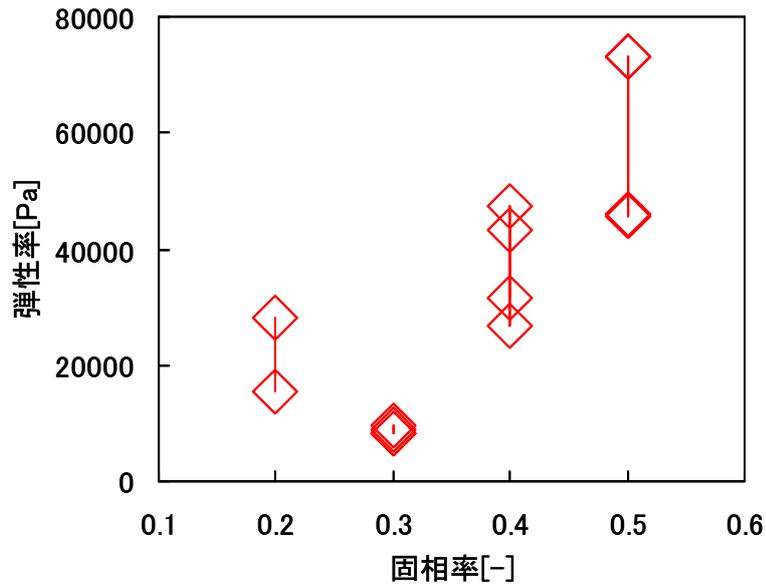


Fig.6-9 固相率と弾性率の関係AX試料(4回の実験値)

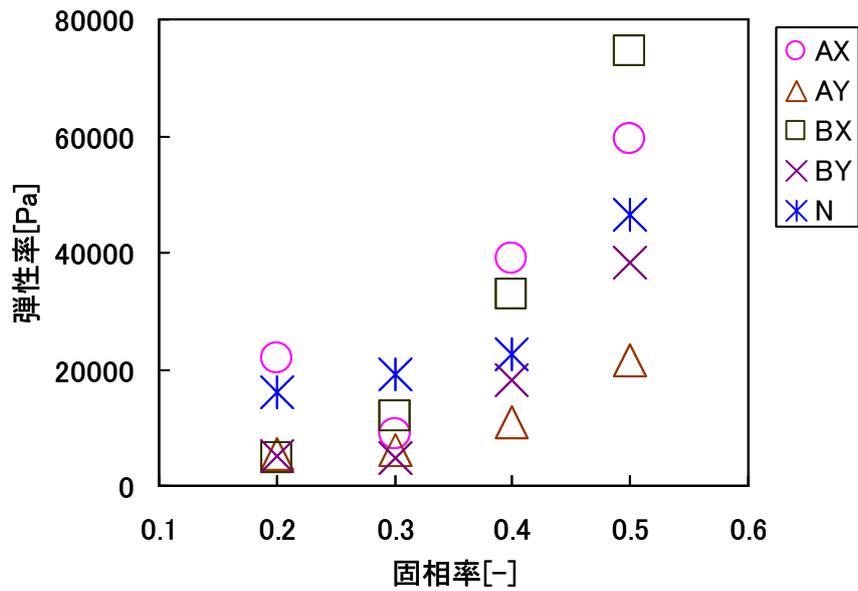


Fig.6-10 固相率と弾性率(平均値)の関係

Fig.6-9 に示されたグラフより固相率ごとに平均弾性率を算出したグラフが Fig.6-10 であり，平均弾性率の自然対数をとった値を y 軸としてグラフ化したものが Fig.6-11 である。固相率と  $\ln E$  とは線形関係にある。したがって，弾性率は固相率の増加に伴い指数関数的に増加しているといえる。

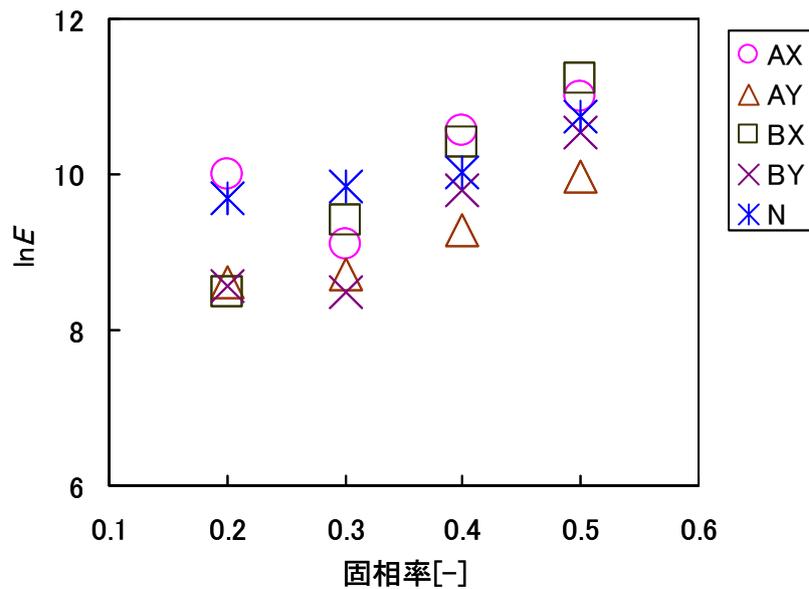


Fig.6-11 固相率と  $\ln E$  の関係

## 6.4 考察

### 6.4.1 エアロゲル構造のモデル化 ハニカム構造モデル

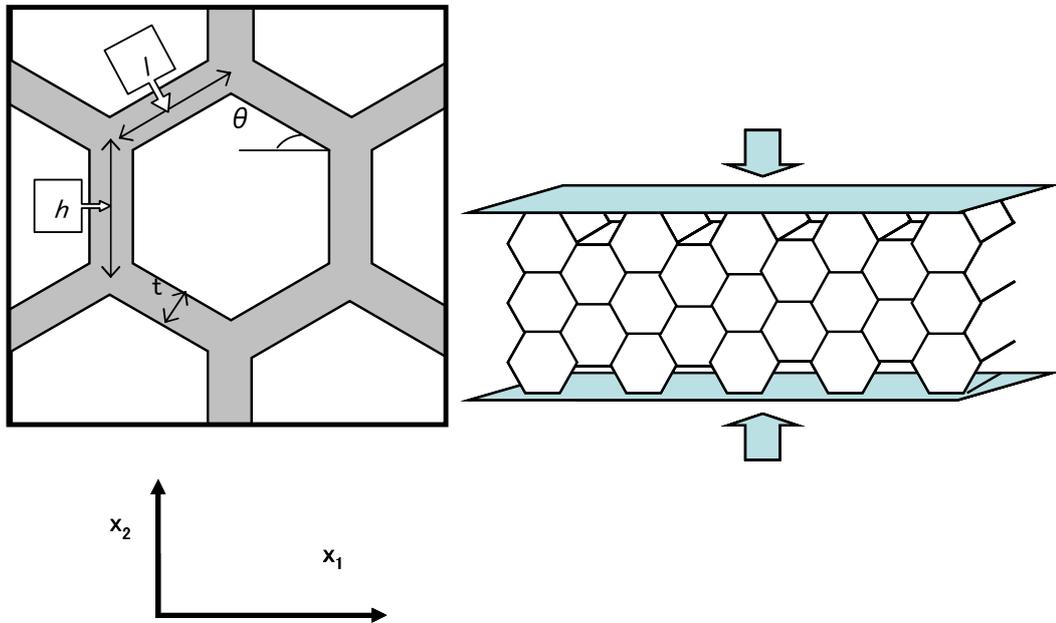


Fig.6-12 ハニカム構造

Fig.6-12 のような、一辺の長さが  $h$  と  $l$ 、任意のセルの壁角度  $\theta$  である一般的なハニカムについて考える<sup>3)</sup>。

#### 6.4.1.1 ハニカム構造と固相率

ハニカム構造の固相率を算出するためには、Fig.6-13 の□のように分割して考える。ハニカムの密度を  $\rho^*$ 、素材の密度を  $\rho_s$  とすると、

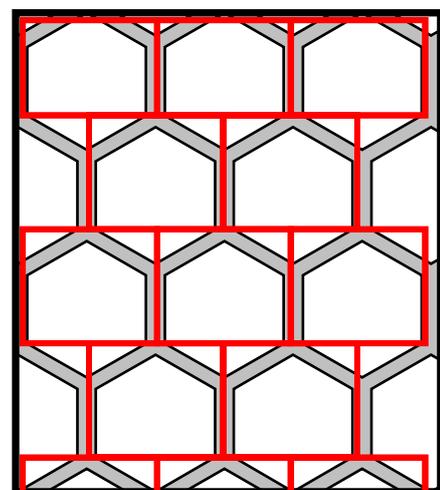


Fig.6-13 ハニカム構造  
□のように分割して固相率を算出する。

$\rho^*$  = ハニカムの質量 / ハニカムの体積

$\rho_s$  = 素材の質量 (= ハニカムの質量) / 素材の体積

したがって、

$\rho^* / \rho_s$  = 素材の体積 / ハニカムの体積 = 固相率  $\phi$

素材の面積は、

$$t(h+2l)$$

全面積は、

$$2l \cos(l \sin \theta + h)$$

したがって固相率  $\phi$  は、

$$\phi = \frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{2t(h+2l)}{2l \cos \theta (h+l \sin \theta)} = \frac{t/l(h/l+2)}{2 \cos \theta (h/l + \sin \theta)} \quad (6-1)$$

#### 6.4.2 弾性率に関する検討

##### 6.4.2.1 $X_1$ 方向の線形弾性変形

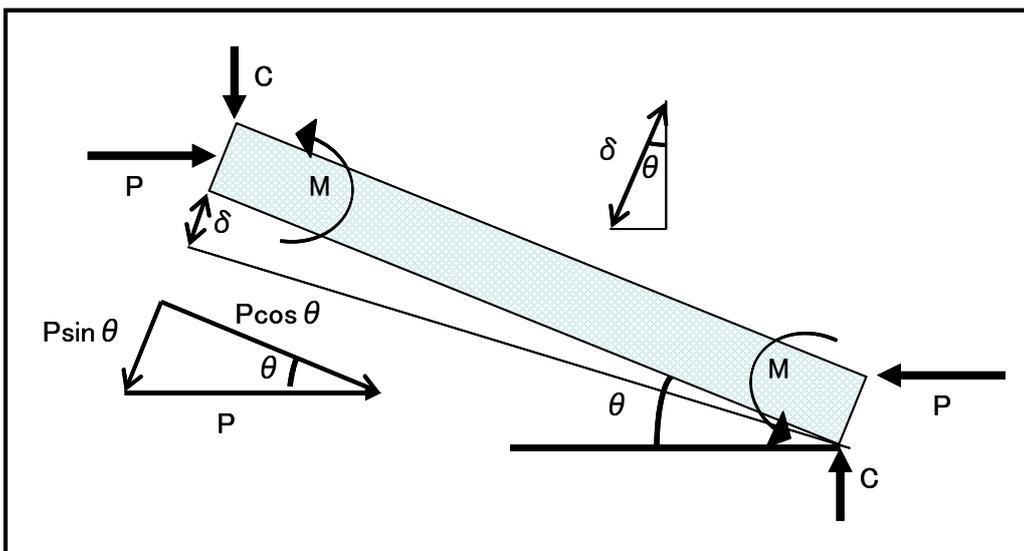


Fig.6-14  $X_1$ 方向に関する線形弾性変形

Fig.6-14 は、 $X_1$  方向に関する線形弾性変形について示した図である。 $C=0$  となる。

セル壁を、長さ  $l$ 、厚さ  $t$ 、深さ  $b$ 、ヤング率  $E_s$  の梁として扱う。モーメント  $M$  は、

$$M = \frac{l}{2} \times P \sin \theta = \frac{Pl \sin \theta}{2} \quad (6-2)$$

ここで、 $\square$  について考えると、応力  $\sigma_1 = P / (X_1$  方向に垂直な面の面積) なので、

$$P = \sigma_1 (h + l \sin \theta) b \quad (6-3)$$

標準梁理論から、長さ  $L$  の片持ち梁のたわみ  $\delta$  について、次式のように表される。

$$\delta = \frac{PL^3}{3EI}$$

Fig.6-14 のようなセル壁の場合、上記の式中の  $P$  は  $P \sin \theta$  となり、また壁の両端でたわみは生じるため、

$$\delta = \frac{P \sin \theta \times \left(\frac{l}{2}\right)^3}{3E_s I} \times 2 = \frac{P \sin \theta \cdot l^3}{3E_s l \times 8} \times 2 = \frac{P \sin \theta \cdot l^3}{12E_s l} \quad (6-4)$$

$I$ : セル壁の慣性二次モーメント(均一な厚さ  $t$  の壁において  $I = bt^3/12$ )

$X_1$  軸方向の圧縮量は  $\delta \sin \theta$  だから、ひずみ  $\varepsilon_1$  は、

$$\varepsilon_1 = \frac{\delta \sin \theta}{l \cos \theta} = \frac{\sigma_1 (h + l \sin \theta) b l^2 \sin^2 \theta}{12E_s I \sin \theta} \quad (6-5)$$

$X_1$  に平行なヤング率は  $E_1^* = \sigma_1 / \varepsilon_1$  だから、上記の式を用いて、

$$\frac{E_1^*}{E_s} = \left(\frac{t}{l}\right)^3 \frac{\cos \theta}{(h/l + \sin \theta) \sin^2 \theta} \quad (6-6)$$

#### 6.4.2.2 X<sub>2</sub>方向の線形弾性変形

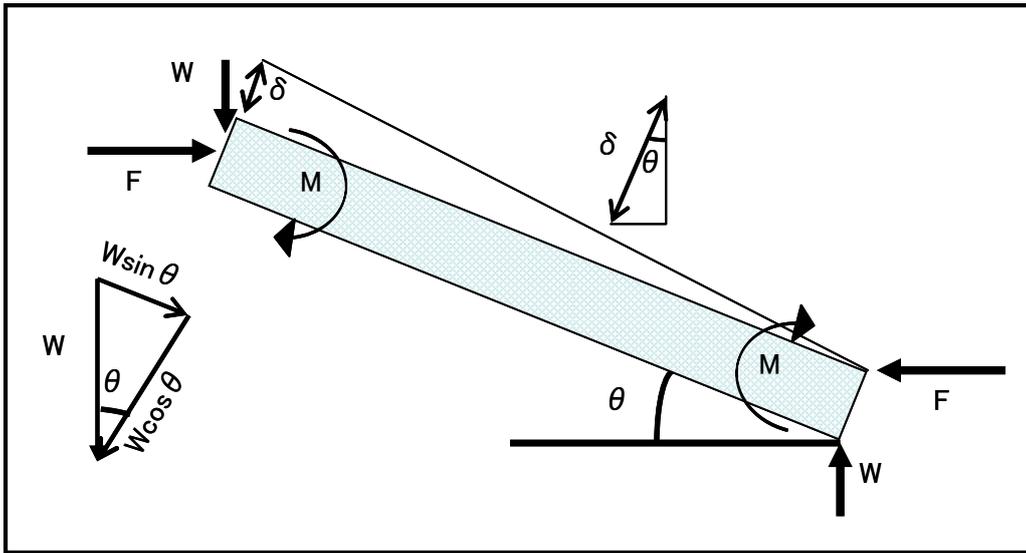


Fig.6-15 X<sub>2</sub>方向に関する線形弾性変形

Fig.6-15 は、X<sub>2</sub>方向に関する線形弾性変形について示した図である。 $F=0$ となる。

モーメント  $M$  は、

$$M = W \cos \theta \times \frac{l}{2} = \frac{Wl \cos \theta}{2} \quad (6-7)$$

ここで、□について考えると、応力  $\sigma_2 = W / (\text{X}_2 \text{方向に垂直な面の面積})$  ので、

$$W = \sigma_2 (2l \cos \theta) b$$

たわみ  $\delta$  は、

$$\delta = \frac{PL^3}{3EI}$$

の  $P$  を  $W \cos \theta$ 、 $L = \frac{l}{2}$ 、また壁の両端でたわみは生じるため、

$$\delta = \frac{W \cos \theta \times \left(\frac{l}{2}\right)^3}{3E_s I} \times 2 = \frac{Wl^3 \cos \theta}{12E_s I} \quad (6-8)$$

$X_2$  軸の圧縮量は  $\delta \cos \theta$  なので、ひずみ  $\varepsilon_2$  は、

$$\varepsilon_2 = \frac{\delta \cos \theta}{h + l \sin \theta} = \frac{\sigma_2 b l^4 \cos^3 \theta}{12E_s I (h + l \sin \theta)} \quad (6-9)$$

$X_2$  に平行なヤング率が単純に  $E_2^* = \sigma_2 / \varepsilon_2$  であることから、次式を得る。

$$\frac{E_2^*}{E_s} = \left(\frac{t}{l}\right)^3 \frac{(h/l + \sin \theta)}{\cos^3 \theta} \quad (6-10)$$

#### 6.4.2.3 正六角形ハニカムモデルと弾性率に関する検討

本研究では、カオリナイトエアロゲルの内部構造を、均一な厚さの壁を持つ正六角形ハニカム構造と仮定して考察を進める。正六角形ハニカムでは、 $l = h$ 、 $\theta = 30^\circ$  なので、

$$\phi = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{t}{l}$$

これより、

$$\frac{t}{l} = \frac{\sqrt{3}}{2} \phi \quad (6-11)$$

また、線形弾性率は、

$$E_1 = \left(\frac{t}{l}\right)^3 \frac{\sqrt{3}/2}{\left(1 + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{1}{4}} \cdot E_s = \frac{4\sqrt{3}}{3} \left(\frac{t}{l}\right)^3 \cdot E_s$$

$$E_2 = \left(\frac{t}{l}\right)^3 \frac{1 + 1/2}{3\sqrt{3}/8} \cdot E_s = \frac{4\sqrt{3}}{3} \left(\frac{t}{l}\right)^3 \cdot E_s$$

となり，したがって

$$E_1 = E_2 = \frac{4\sqrt{3}}{3} \left(\frac{t}{l}\right)^3 \cdot E_s \quad (6-12)$$

よって，正六角形ハニカムの場合線形弾性率は等方的であることがわかる。これより，方向によらず線形弾性率を  $E$  とする。

さて，(6-11)を式(6-12)に代入することによって，

$$E = \frac{4\sqrt{3}}{3} \left(\frac{t}{l}\right)^3 \cdot E_s = \frac{\sqrt{3}}{2} \phi^3 \cdot E_s \quad (6-13)$$

つまりハニカム構造での線形弾性率は固相率  $\phi$  の 3 乗に比例すると予測される。したがって両辺の自然対数をとると，

$$\ln E = \ln \frac{\sqrt{3}}{2} + \ln E_s + 3 \ln \phi$$

となる。 $E_s$  が定数であるならば， $\ln E$  と  $\ln \phi$  の傾きは 3 となるはずである。

#### 6.4.2.4 実験値とハニカムモデルとの比較

実験データから， $\ln \phi$  と  $\ln E$  の関係をグラフに表すと，Fig.6-16 のようになる。また， $\phi = 0.2$  以外の 3 点から算出されたこのグラフの傾きを Table 6-1 に示す。N 試料以外の試料は傾きが 3 前後であり，このハニカムモデルに適用しているように見える。しかし，N 試料は傾きが他のものと異なっており，正六角形ハニカムモデルには適合しない。その原因として考えられることは，5 章で見た凍結乾燥試料の SEM 写真である。N 試料は他の試料と異なった構造であることがわかっている。したがって，強度特性が異なることは十分考えられることであり，N 試料には他のモデルを考えなければならない。

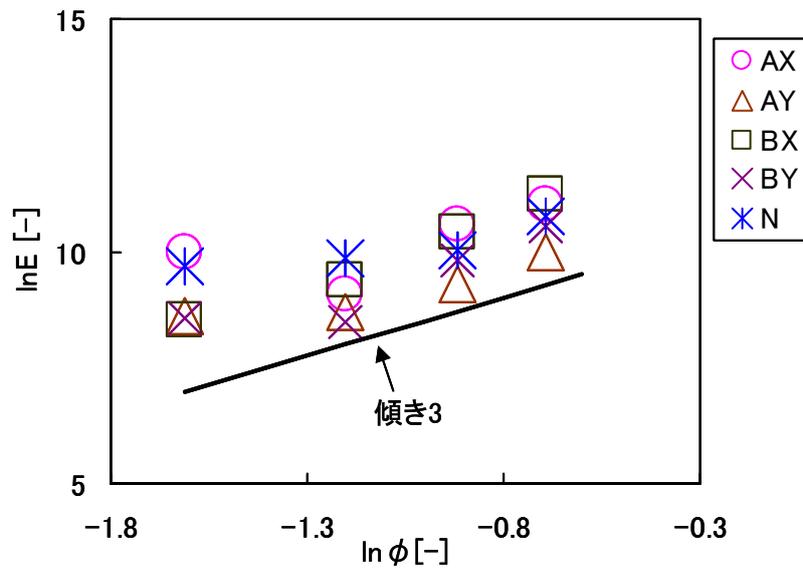


Fig.6-16  $\ln \phi - \ln E$  関係

Table 6-1  $\ln \Phi - \ln E$  関係の傾き  
(固相率30%以上について)

	傾き
AX	3.80
AY	2.47
BX	2.97
BY	4.08
N	1.70

さて、式(6.13)より、

$$E_s = \frac{2E}{\sqrt{3}\phi^3}$$

これより、測定条件ごとの  $E_s$  の値を算出することができる。

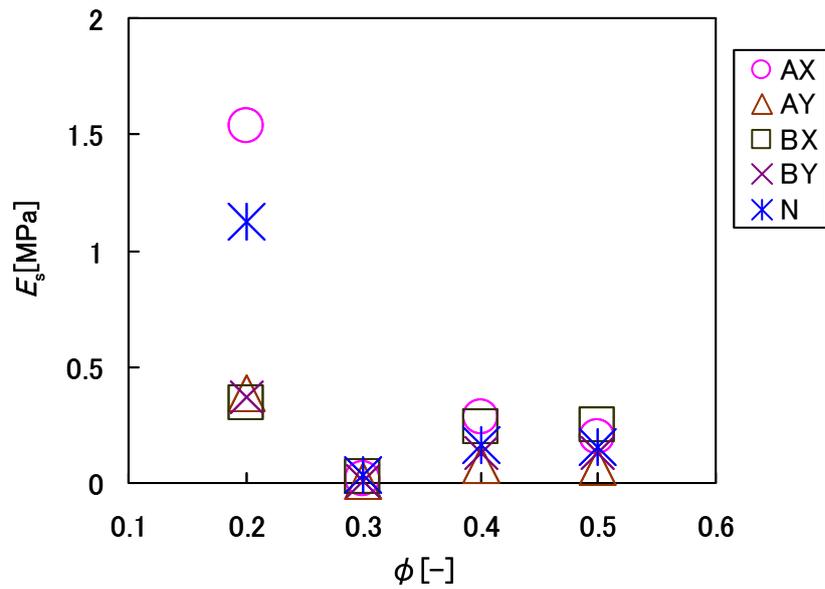


Fig.6-17  $\phi - E_s$  関係

Fig.6-17 は、固相率に対する求めた  $E_s$  の関係を示している。固相率 20% 以外は、 $E_s$  の値はどの固相率，試料作成条件によってもほとんど変化していない。したがって、 $E_s$  は定数であると認められる。

### 6.4.3 圧縮強度に関する検討

#### 6.4.3.1 正六角形ハニカムモデルと圧縮強度に関する検討

カオリナイトのような粘土鉱物の場合，ハニカムはセル壁の曲げモーメントが完全に塑性曲げに到達するときに破壊すると考えられる。

最初に  $X_1$  方向において，圧縮強度は次式のように表される。

$$\frac{(\sigma_{\max})_1}{\sigma_{ys}} = \left(\frac{t}{l}\right)^2 \frac{1}{2(h/l + \sin \theta) \sin \theta} \quad (6-14)$$

ここで、 $\sigma_{ys}$  は素材の降伏応力である。また  $X_2$  方向における圧縮応力は次式で表される。

$$\frac{(\sigma_{\max})_2}{\sigma_{ys}} = \left(\frac{t}{l}\right)^2 \frac{1}{2 \cos^2 \theta} \quad (6-15)$$

正六角形ハニカムの場合，

$$(\sigma_{\max})_1 = (\sigma_{\max})_2 = \frac{2}{3} \left(\frac{t}{l}\right)^2 \cdot \sigma_{ys} \quad (6-16)$$

となり，したがって  $X_1$  と  $X_2$  方向で圧縮強度は等しくなることがわかる。式(6-11)を式(6-16)に代入し，

$$(\sigma_{\max}) = 0.5\phi^2 \cdot \sigma_{ys} \quad (6-17)$$

つまりハニカムの圧縮強度は固相率  $\phi$  の 2 乗に比例すると予測される。よって両辺の自然対数をとると，

$$\ln(\sigma_{\max}) = (\ln 0.5 + \ln \sigma_{ys}) + 2 \ln \phi$$

となり， $\ln \sigma_{\max}$  と  $\ln \phi$  の関係の傾きは 2 となると予想される。

#### 6.4.3.2 実験値とハニカムモデルとの比較

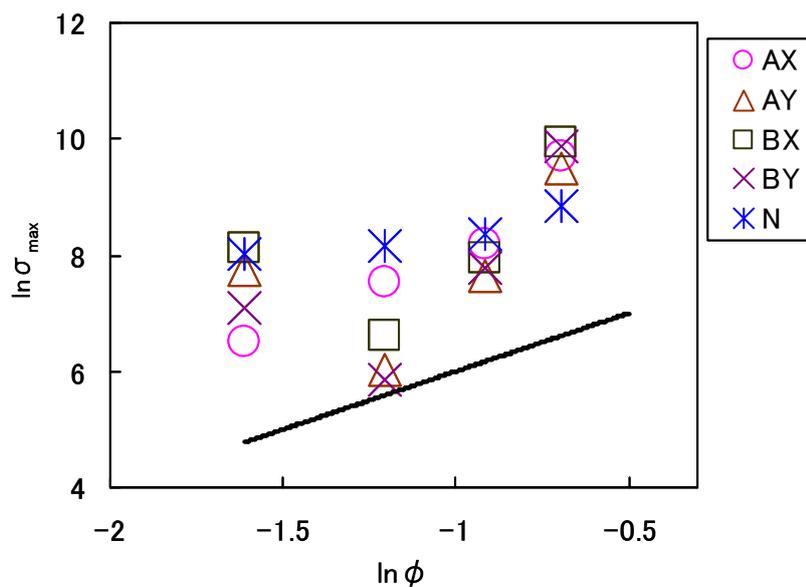


Fig.6-18  $\ln \phi - \ln \sigma_{\max}$  の関係

Fig.6-18 は、 $\ln \phi - \ln \sigma_{\max}$  の関係を示している。固相率 30%以上についてグラフの傾きを求めたものが Table 6-2 である。ほとんどの試料の傾きが 7 前後となっており、正六角形ハニカムモデルには適用しない。また、N 試料は他の試料と全く異なる数値を示していることも興味深い。

Table 6-2  $\ln \Phi - \ln \sigma_{\max}$  関係の傾き  
(固相率30%以上について)

	傾き
AX	4.18
AY	6.71
BX	6.45
BY	7.77
N	1.30

#### 6.4.4 固相率に関する検討

式(6.11)にあるように、正六角形ハニカムモデルでは、弾性率、圧縮強度はハニカム梁の厚さと長さの比  $t/l$  のみで決定し、ハニカムの大きさ、梁の太さは考慮されていない。 $E_s$  は、梁の太さに依存しないと考えられるので、本実験結果とハニカムモデルが適合することは理解できる。しかし、 $\sigma_{ys}$  は太さによって変化する。よって、固相率の増加に伴いハニカムの梁が太くなるならば、 $\sigma_{\max}$  がハニカムモデルに適用せずさらにハニカムモデルで推定される  $\sigma_{\max}$  より大きな値を示すことは十分に考えられうる現象である。

一方、Fig.6-19 は、Table 6-1 と Table 6-2 に示されている  $\ln \phi - \ln \sigma_{\max}$  関係の傾きと  $\ln \phi - \ln E$  関係の傾きについて測定条件ごとに表したグラフで

ある。理想的な正六角形ハニカムモデルの場合  $\ln \phi - \ln \sigma_{\max}$  関係の傾きが 3 で  $\ln \phi - \ln E$  関係の傾きが 2 であるのに対し，同じように  $\ln \phi - \ln \sigma_{\max}$  関係の傾きの方が  $\ln \phi - \ln E$  関係の傾きより大きくなっている試料は N 試料のみである。これは N 試料が正六角形ハニカムモデルに対応していると予想することができる結果であり，これまで考えてきた結果と異なるものである。ただし前に述べたように N 試料以外の試料の  $\ln \phi - \ln E$  関係の傾きは正六角形ハニカムモデルに近い値であることから，圧縮強度に関する違う角度からの考察が必要であると考えられる。

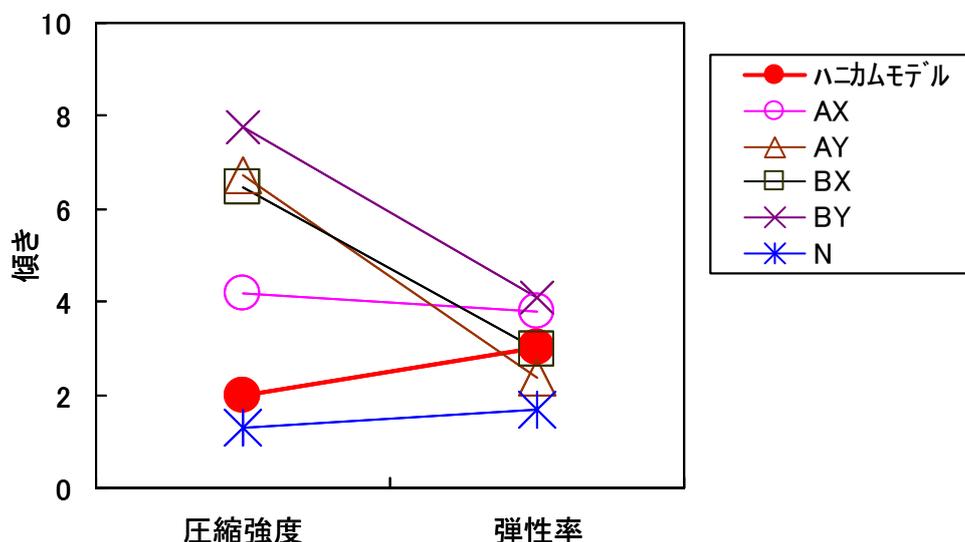


Fig.6-19 ハニカムモデルと本実験結果との比較  
 $\ln \Phi - \ln \sigma_{\max}$  関係の傾きと  $\ln \Phi - \ln E$  関係の傾きについて

### 6.5 まとめ

本章では，前章で行った懸濁液の内部構造の SEM 観察を基に，SEM 観察と同条件で作成したカオリナイトエアロゲルについて圧縮試験を行い，力学的な視点，弾性率と圧縮強度から構造の定量的な検討を試みた。

エアロゲルの作成条件によらず，固相率の増加により弾性率，圧縮強度は

指数関数的に増加する。SEM 観察により、カオリナイトエアロゲルを正六角形ハニカム構造と仮定し、弾性率と圧縮強度についてモデルに当てはめて検討した。弾性率に関しては、固相率 30~50%において、フリーザーで凍結したエアロゲルは正六角形ハニカム構造モデルに適用でき、ハニカム一辺の弾性率が定数であることも確認された。

一方圧縮強度に関しては、固相率 30~50%のフリーザーで凍結した試料において、圧縮強度はハニカム構造モデルで予想される固相率の効果より  $10^2 \sim 10^5$  以上の効果を示すことが明らかとなった。これは、ハニカムの一辺の降伏応力が固相率に依存する、すなわち固相率に従い極端に増加するからであると考えられる。

一方で  $\ln \phi - \ln \sigma_{\max}$  グラフの傾きと  $\ln \phi - \ln E$  グラフの傾きとの関係からは、液体窒素で凍結したエアロゲルが正六角形ハニカムモデルと対応しているように見え、非常に考察が困難であることが明らかとなった。 $\ln \phi - \ln E$  関係の傾きは正六角形ハニカムモデルに近い値であることから、圧縮強度についてより他方面からの検討が必要であろう。

## 参考文献

- 1) 中沢弘基：粘土／天然有機物複合多孔体－発泡ポリスチレン代替の試み－，粘土科学，**38**，pp.153-161，(1999)
- 2) Ohta,S., Nakazawa H. : Porous clay-organic composites:Potential substitutes for polystyrene foam, Applied Clay Science, **9**, pp.425-431, (1995)
- 3) Lorna J., Gibson and Michael F. Ashby : Cellular Solids: Structure and Properties (Cambridge Solid State Science Series), pp.93-111, Cambridge Univ. Press

## 第 7 章 結論

### 7.1 本研究のまとめ

本研究では、カオリナイト懸濁液の流動特性と粒子構造について考えてきた。まず最初に、粘土懸濁液が時間依存性流動を示す Moore の理論を出発点とし、カオリナイト懸濁液の流動特性について主に温度、固相率、せん断速度について考察した。粘性率の時間依存における変化傾向は、しばらく増加した後一定の値に収束するという Moore モデルの他、線形的に変化するものと指数関数的に増加するものの 3 種類に分類でき、リンクの形成と破壊で粘性率の時間変化を説明する Moore のモデルだけでは説明できないことが明らかとなった。さらに変化傾向の分類表から、固相率、温度など多くの影響因子が流動特性に混在し、現象を複雑化していると考えられた。

そこで次に、粘性測定始めの粘性率、すなわち初期粘性率に着目し、温度と固相率という 2 つの影響因子について検討を行った。固相率と初期粘性率の自然対数をとった値は線形関係を持ち、また温度と初期粘性率に関しては Andrade の式と一致した変化傾向を示していた。結果として、固相率と温度から初期粘性率を求める式を提案することができた。

懸濁液内の粒子構造は懸濁液の挙動に重要な影響をもたらす。懸濁液内の粒子構造についての検討を目的とし、ミクロな構造を観察するために一般的に用いられている SEM での観察を行った。ただし SEM 観察には試料の乾燥処理が必要となるため、乾燥処理による内部構造の変化が懸念される。そこで、凍結温度を 3 段階に設定して凍結乾燥処理を行い、構造の変化を観察することによって凍結乾燥処理についての影響も

検討した。本研究で最も小さい設定固相率（20%）で最も高い凍結設定温度（-30℃）の場合凍結乾燥試料はハニカム構造であったが、フリーザーで凍結した他の凍結乾燥試料ではハーフパイプ状の構造をしていた。液体窒素で凍結した試料はスポンジ状構造をしており、固相率の増加に従いスポンジのポアは小さく、よりごちゃごちゃした構造となっていた。また、含水状態のままでも観察が可能である ESEM での観察により、液体窒素による急速凍結乾燥では、懸濁液状態をほとんど保持した状態でカオリナイトエアロゲルを作成することができることが明らかとなった。

試料の凍結時に凍結中の試料の温度変化を測定し、熱伝導方程式を用いて有効熱伝導率を求めた結果、凍結温度の違いによる有効熱伝導率の変化は見られず、Fricke の式を適用することによって固相率の増加により懸濁液中の粒子配向が進むと考えられることが示された。

上記の SEM 観察では、粒子構造の定性的な検討を行ってきたが、定量的な考察を行うため、作成したカオリナイトエアロゲルについて圧縮強度試験を行い、その弾性率と圧縮強度から粒子構造について考えた。固相率の増加に伴い弾性率、圧縮強度とも指数関数的に増加していた。これを構造と関連させて考えるため、SEM 観察により得られた画像からカオリナイトエアロゲルを正六角形ハニカム構造と仮定し、ハニカムモデルに当てはめて考察した。すると固相率 30～50%において弾性率と固相率に関しては正六角形ハニカムモデルに適用することができ、また圧縮強度と固相率に関しては、固相率がハニカムモデルで予想されるより  $10^5$  オーダー大きい効果を示すことが明らかとなった。

## 7.2 今後の課題

本研究では、固相率 20～50%という準濃厚なカオリナイト懸濁液を用いて、その流動特性と内部構造について検討を行ってきた。流動特性の温度・固相率効果については、温度と固相率より初期粘性率を求めることができる式を提案することができたが、これは本実験範囲内に限られた式であるため、より固相率と温度の範囲を広げて検討を行う必要がある。懸濁液の内部構造については、凍結乾燥処理で作成されたエアロゲルを SEM 観察と圧縮強度試験を行うことで定量的な検討を試み、実際固相率と圧縮強度の関係は流動特性と固相率の関係を考える上でよい材料となると考えられるが、現在ではそこまで研究を進めることはできなかった。今後は、この圧縮強度試験の結果についてより詳細に分析していく必要があるだろう。SEM 写真の画像処理解析も有効であるかもしれない。上記の課題について考察を行うことで、カオリナイト懸濁液の流動特性について、より正確なモデル化を進めることが可能となるであろう。

## 謝辞

本論文を提出するにあたり、多くの方々にお世話になったので、ここに記します。藤井克己教授には、主指導教官として学部四年生から六年間お世話になりました。藤井教授には研究の進め方や、物事に対する見方、考え方など、非常に多くのことを学ばせていただきました。また、颯田尚哉助教授には、副指導教官として五年間指導を受けました。藤井教授とは別の視点から私の研究についてアドバイスを頂き、また粘土の陽イオン交換容量や元素分析について測定する際ご指導いただきました。現弘前大学藤崎浩幸助教授(前岩手大学)には、発表の練習にお付き合いいただき、客観的に私の研究に対して助言を頂きました。山形大学粕淵教授には、副指導教官として本研究のアドバイスの他、論理的な論文の書き方、研究への取り組み方を教えていただきました。

岩手大学工学部の大河原正文助教授にはカオリナイトのX線回折装置を使用させていただき、また内部構造のSEM観察についてのアドバイスを頂きました。東北大学の橋田俊之教授と王東方研究員には東北大学大学院工学研究科の所持する環境制御型走査型電子顕微鏡を使用させていただきました。本当にありがとうございました。

これまで私の研究を支えてくださった多くの皆様に感謝の意を表します。