

令和7年度 卒業論文

カルサイト分散系の誘電緩和挙動の濃度、溶媒及び
流動依存性

名古屋大学 工学部 物理工学科
増淵研究室

082220347 富山嘉倭

要旨

本研究では、カルサイト水分散系ペーストの誘電緩和挙動について、濃度、溶媒および流動の影響に着目して調査した。体積分率の異なるカルサイト水分散系を調製し、レオロジー測定および誘電緩和測定、さらにせん断流動下での流動誘電緩和測定を行った。測定の結果、観測される低周波側の誘電緩和は電極分極に由来することが確認された。また、せん断速度を変化させても誘電緩和挙動に顕著な変化は見られなかった。ゆえに、本系においてイオンの動きは仮に凝集構造が大きく変化してもほとんど影響を受けないものと考えられる。さらに溶媒を変えることで電極分極のが低周波側に移動したものの高周波側では緩和は見られなかった。

目次

要旨	1
第 1 章 序論	3
1.1 カルサイト	3
1.2 本研究で扱うレオロジー測定	4
1.3 誘電緩和測定	6
1.4 本研究の目的	8
第 2 章 実験手順	9
2.1 試料調製	9
2.2 カルサイト水溶媒ペーストの線形粘弾性測定	10
2.3 カルサイト水溶媒ペーストの定常剪断測定	11
2.4 誘電緩和測定	12
2.5 流動誘電緩和測定	14
第 3 章 実験結果・解析	15
3.1 カルサイト水溶媒ペーストの線形粘弾性測定	15
3.2 カルサイト水溶媒ペーストの定常剪断測定	16
3.3 誘電緩和測定	17
3.4 流動誘電緩和測定	20
第 4 章 考察	25
4.1 流動依存性が見られなかった理由についての考察	25
4.2 ペーストより飽和水溶液の方が緩和時間が長い理由についての考察	26
4.3 水以外の溶媒で誘電緩和が見られなかった理由についての考察	26
第 5 章 結論	27
謝辞	28
参考文献	29

第 1 章

序論

1.1 カルサイト

カルサイト (方解石) は炭酸カルシウムの結晶のうち常温常圧下における最安定形であり三方晶形をとる。また石灰岩、チョーク、大理石の主成分であり自然界に非常に広く分布する鉱石である。建築資材や製紙の充填材として利用されるが、その工程ではカルサイトを粉末状にしたものを水溶液に分散させることでペーストが形成され降伏応力を示す流体, すなわちペーストとなる [1]。典型的なカルサイト粉末の粒径は、粉砕により得られる場合は数 μm 程度、沈澱により得られる場合は数十 ~ 数百 nm 程度の大きさであるためコロイドとみなすことができる [1]。コロイド間に働く引力相互作用によって粒子同士が凝集し、高濃度になるとそれらがネットワークを形成するため弾性的な挙動を示すようになる [1]。水に対して分散させる場合は体積分率にして 5vol% もあれば降伏応力を示すようになる [1]。

炭酸カルシウムは水に非常に溶けにくくその結晶形態によって少し溶解度が変化するが、カルサイトにおいては 20°C で 6.6 mg L^{-1} である [2]。またカルサイトは水に溶解すると次の式で表されるような反応を伴い、いくつかのイオンを生成する [3]。



ここで、 $K_i (i = 1 \sim 7)$ は各反応における溶解度積である。特に、炭酸カルシウムの溶解は式 (1.1)、(1.2) で表され、炭酸塩の平衡は式 (1.3) から式 (1.5) で表される。炭酸塩平衡は pH と溶存二酸化炭素強く依存し、pH が 10 を超える場合は溶存二酸化炭素はほとんど CO_3^{2-} の状態で存在し、pH が 10 未満の場合は HCO_3^- の状態で存在する [4]。なお本研究における水溶媒ペーストの濃度 $\phi = 10, 18, 25\text{vol}\%$ においては pH ~ 9 となっている。

1.2 本研究で扱うレオロジー測定

1.2.1 線形粘弾性測定

物体にひずみ γ を加えると物体の内部構造の変化を反映した応力 σ が発生する。このような構造変化が熱運動などにより解消される場合は応力 σ は時間 t と共に緩和し、その緩和挙動は

$$G(t; \gamma) = \frac{\sigma(t; \gamma)}{\gamma} \quad (1.8)$$

で定義される緩和弾性率で特徴づけられる。一般に、ひずみ γ が大きければ $G(t; \gamma)$ は γ に依存し非線形となるが、 γ が十分小さければ $G(t; \gamma)$ は γ に依存しない線形緩和弾性率 $G(t)$ となる。後者の場合、構造変化を解消させる内部構造の運動は平衡状態の運動と一致する。このような γ が十分小さい時の物体の力学特性を線形粘弾性といい [5]、普通は以下のような振動剪断をかけて測定する。

物体に正弦波で表される剪断ひずみ γ の微小変形を印加すると、物体が弾性体でない場合は応力 σ はひずみに対して位相がずれる。この時 γ および σ は次の式で書ける。

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (1.9)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.10)$$

ここで、 γ_0, σ_0 はそれぞれひずみ、応力の振幅を表し ω は角周波数を表す。また δ は位相差を表し、粘弾性体では $0 < \delta < \pi/2$ 、弾性体では $\delta = 0$ 、粘性体では $\delta = \pi/2$ となる。

弾性体の応力はひずみに比例し弾性率を G とすると $\sigma = G\gamma = \gamma_0 G \sin \omega t$ となり、粘性体は応力はひずみ速度に比例するため粘度を η として $\sigma = \eta \dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \eta \cos \omega t$ となる。一方、粘弾性体の場合応力は弾性的な成分と粘性的な成分からなるため、次のように書ける。

$$\sigma = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (1.11)$$

ここで、 G' は貯蔵弾性率といい物体の弾性的な応答を反映し、 G'' は損失弾性率といい物体の粘性的な応答を反映する。

さて、式 (1.10) を加法定理を用いて変形すると次のようになる。

$$\sigma = \gamma_0 [(\sigma_0/\gamma_0) \cos \delta \sin \omega t + (\sigma_0/\gamma_0) \sin \delta \cos \omega t] \quad (1.12)$$

これを式 (1.11) と比較すると、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' は次のように書ける [6]。

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (1.13)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (1.14)$$

G' および G'' は振動ひずみ γ の角周波数 ω に依存するためそれぞれ $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ となる。

また、 $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ は式 (1.8) で定義した線形緩和弾性率 $G(t)$ を用いて以下のように書ける [5]。

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin \omega t dt \quad (1.15)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos \omega t dt \quad (1.16)$$

よって、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ および損失弾性率 $G''(\omega)$ は線形緩和弾性率 $G(t)$ と等価な情報を含み、平衡状態の内部構造の特性を反映する。

以上より、物体に微小振幅の振動ひずみを印加し式 (1.13)、(1.14) から得られる G' 、 G'' の角周波数 ω 依存性を見ることでその内部構造の運動の情報を得ることができる。

1.2.2 定常剪断測定

物体に一定の剪断速度 $\dot{\gamma}$ の剪断を加える時の応力 σ と剪断速度 $\dot{\gamma}$ の関係は、物体がニュートン流体の場合は $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ となる。比例係数 η は粘度と呼ばれ、図 1.1a に示すように剪断速度に依存しない一定値を取る。一方、カルサイト分散系のような非ニュートン流体ではその粘度は剪断速度に依存するため次のように書ける [7]。

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (1.17)$$

$\eta(\dot{\gamma}) - \dot{\gamma}$ もしくは $\sigma(\dot{\gamma}) - \dot{\gamma}$ のプロットはフローカーブと呼ばれ、非ニュートン流体に典型的なフローカーブとしては図 1.1b に示すようなシアシニング (shear thinning) 現象がある。十分剪断速度が低い時、その粘度は一定値 η_0 を取り η_0 はゼロ剪断粘度と呼ばれる。剪断速度を上げていくとある剪断速度から粘度が低下し始める。冪指数 n ($-1 < n < 0$) の直線となることが多い [7]。コロイド分散系では粒子間相互作用により粒子が凝集し、その凝集構造が力を発生することで粘度が上昇する。ここに剪断がかかると粒子凝集構造は破壊されそのサイズは縮小し、力を発生する部分が減るため粘度が低下する。剪断速度の上昇と共に凝集構造のサイズは縮小していくためシアシニング現象が起きるとされている [8]。このように、定常剪断測定により物体に定常剪断を印加した際の応力及び粘度の剪断速度依存性を見ることで物体の内部構造に関する情報を得ることができる。

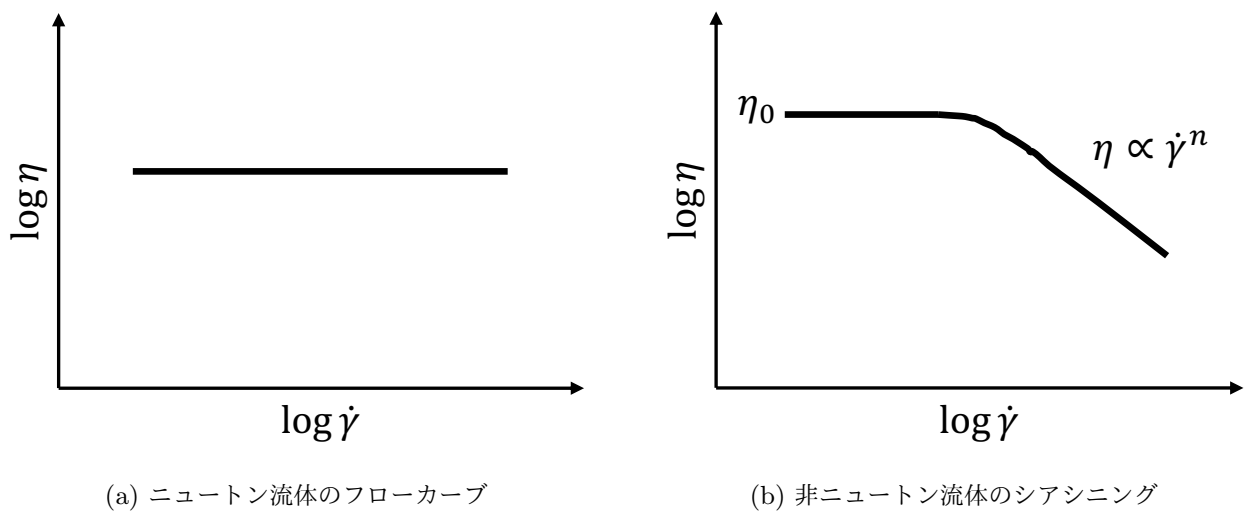


図 1.1: (a) ニュートン流体のフローカーブと (b) シアシニングを示す非ニュートン流体のフローカーブ

1.3 誘電緩和測定

1.3.1 誘電緩和

コンデンサー内の物体に一定の電場 E を印加するとコンデンサーは瞬時に電荷を蓄え、物体を構成する分子内の電子雲と分極した化学結合は電場に素早く反応する。この急速な反応の後、分子の電気双極子はその分子の運動によって決まる速度で電場の方向にゆっくり配向する。このゆっくりとした双極子運動によりコンデンサーは余分な電荷を蓄えることができ、誘電緩和現象が生じる [9]。物体がイオンを含む場合も、イオンが電場により移動することで電気双極子を形成し分極を引き起こす。これらの動的変化は電極上の電荷密度の時間発展、すなわち電気変位 $D(t)$ につながり、分子運動の時間スケールでは次のように表される [9]。

$$D(t) = [P_\infty + \Delta P\{1 - \Phi(t)\}]E \quad (t > 0) \quad (1.18)$$

ここで、 P_∞ は瞬時に蓄積される電荷密度で電場強度 E により規格化してある。 ΔP は $t = \infty$ において双極子の配向が飽和した際の電荷密度である。また関数 $\Phi(t)$ ($t = 0$ で $\Phi(0) = 1$ 、 $t = \infty$ で $\Phi(\infty) = 0$) は規格化された誘電緩和関数に対応し、電場を取り除いた時の $D(t)$ の減衰を指定する関数である。

微小電場下では、 $\Phi(t)$ は電場の影響を受けない。この時、時間依存する電場 $E(t)$ に対する $D(t)$ の応答は次のように表される [9]。

$$D(t) = P_\infty E(t) + \Delta P \int_{-\infty}^t \{1 - \Phi(t-t')\} \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad (1.19)$$

また、電場が微小な正弦波 $E(t) = E_0 \sin \omega t$ (ω は角周波数) の場合、(1.19) は次のようになる [9]。

$$D(t) = \varepsilon_0 E_0 [\varepsilon'(\omega) \sin \omega t - \varepsilon''(\omega) \cos \omega t] \quad (1.20)$$

ここで、 ε_0 は真空中の誘電率 ($\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) である。 $\varepsilon'(\omega)$ および $\varepsilon''(\omega)$ は $\Phi(t)$ と次のように関係付けられる [9]。

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'(0) - \Delta\varepsilon \left\{ \omega \int_0^\infty \Phi(t'') \sin \omega t'' dt'' \right\} \quad (1.21)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \left\{ \omega \int_0^\infty \Phi(t'') \cos \omega t'' dt'' \right\} \quad (1.22)$$

ここで、 $\Delta P (= \Delta P / \varepsilon_0)$ は双極子の配向による緩和強度である。また、複素誘電率 ε^* は以下のように定義される。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (i = \sqrt{-1}) \quad (1.23)$$

一般に、物体内の分子は分子内および分子間で相互作用するため、 $\Phi(t)$ はモード分布を持ち以下のように表される [9]。

$$\Phi(t) = \sum_{q \geq 1} g_q \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\varepsilon,q}}\right) \quad (\tau_{\varepsilon,1} > \tau_{\varepsilon,2} > \tau_{\varepsilon,3} > \dots) \quad (1.24)$$

ここで、 g_q は規格化因子 ($\sum_q g_q = 1$)、 $\tau_{\varepsilon,q}$ は q 番目のモードの緩和時間である。これら g_q 、 $\tau_{\varepsilon,q}$ を用い

て $\Delta\varepsilon'(\omega) \equiv \varepsilon'(0) - \varepsilon(\omega)$ および $\varepsilon''(\omega)$ は次のように表される [9]。

$$\Delta\varepsilon'(\omega) \equiv \varepsilon'(0) - \varepsilon(\omega) = \Delta\varepsilon \sum_{q \geq 1} g_q \frac{\omega^2 \tau_{\varepsilon,q}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\varepsilon,q}^2} \quad (1.25)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \sum_{q \geq 1} g_q \frac{\omega \tau_{\varepsilon,q}}{1 + \omega^2 \tau_{\varepsilon,q}^2} \quad (1.26)$$

さらに、二次平均緩和時間 τ_ε は次のように求められる。

$$\tau_\varepsilon \equiv \frac{\sum_{q \geq 1} g_q \tau_{\varepsilon,q}^2}{\sum_{q \geq 1} g_q \tau_{\varepsilon,q}} = \left[\frac{\Delta\varepsilon'}{\omega \varepsilon''} \right]_{\omega \rightarrow 0} \quad (1.27)$$

τ_ε は緩和時間の長いモードに重みづけられているため $\tau_{\varepsilon,1}$ に近い値を取る。

また、 $\varepsilon''(\omega)$ のピークをとる周波数 ω_{peak} の逆数として表される緩和時間 $\tau_{\text{peak}} = 1/\omega_{\text{peak}}$ もよく使われている。 τ_{peak} は $\varepsilon''(\omega)$ のピークを与える最も強度の高いモードからなるグループの平均緩和時間に近いものとして見なされることが多い。一般に τ_{peak} は τ_ε よりも小さい。誘電緩和関数 $\Phi(t)$ がモード分布を持たない時 ($\Phi(t) = \exp(-t/\tau_\varepsilon)$)、 τ_{peak} と τ_ε は一致する。今回は電極分極による $\varepsilon''(\omega)$ の寄与が十分大きいとして、緩和時間を τ_{peak} で見積もった。

1.3.2 電極分極

カルサイト分散系のような自由イオンを含む系に振動電場を印加すると、イオンが電極に向かって移動し蓄積することで電極と試料の境界層に電気二重層を形成する。この電気二重層による誘電応答は低波数帯で支配的になりその領域のバルクの応答を覆い隠す場合がある。この現象は電気分極として知られ、試料の導電率や温度、電極間距離および電極表面の粗さなどに依存する [10]。

マクドナルド理論によると、電極分極による単位面積あたりの複素アドミタンス y^* は次の式で書かれる [9]。

$$y^* = \frac{e\nu(\mu_+ + \mu_-)}{d} + \frac{e\nu}{d} \frac{W_3}{W_1 - W_2} \quad (1.28)$$

$$W_1 = \frac{(\gamma_+ - 1)(\gamma_- + 1)\theta_-(\theta_+ - \tanh \theta_+)}{\xi_+} - \gamma_+(\gamma_- + 1)\theta_+\theta_- \quad (1.29)$$

$$W_2 = \frac{(\gamma_+ + 1)(\gamma_- - 1)\theta_+(\theta_- - \tanh \theta_-)}{\xi_-} - (\gamma_+ + 1)\gamma_-\theta_+\theta_- \quad (1.30)$$

$$W_3 = (\gamma_- + 1)(\gamma_+\mu_- - \mu_+)\theta_- \tanh \theta_+ \quad (1.31)$$

$$- (\gamma_+ + 1)(\gamma_-\mu_- - \mu_+)\theta_+ \tanh \theta_- \quad (1.32)$$

ここで、 ν は陽イオン（および陰イオン）の数密度、 e は電気素量 ($e = 1.602 \times 10^{-19}$ C)、 μ_+ 及び μ_- はそれぞれ陽イオン及び陰イオンの易動度、 d は電極間距離（ギャップ）である。さらに、 $\xi_\pm, \gamma_\pm, \theta_\pm$ は以下の式で与えられる [9]。

$$\xi_\pm = 1 + i \frac{(\mu_+ + \mu_-)Q\omega}{2\mu_+\mu_-} \pm \left[1 - \frac{(\mu_+ + \mu_-)^2 Q^2 \omega^2}{4\mu_+^2 \mu_-^2} \right]^{1/2} \quad (1.33)$$

$$\gamma_\pm = 1 + i \frac{Q\omega}{\mu_\pm} - \xi_\pm \quad (1.34)$$

$$\theta_\pm = \frac{d\xi_\pm^{1/2}}{\sqrt{2}} \left[\frac{e^2 \nu}{2\varepsilon_0 \varepsilon_m k_B T} \right]^{1/2} \quad (1.35)$$

ここで、 $i = \sqrt{-1}$ 、 ε_m は溶媒の誘電率、 $Q = \varepsilon_0 \varepsilon_m / e\nu$ である。

この時、電極分極による複素誘電率の実部 $\varepsilon'(\omega)$ 、虚部 $\varepsilon''(\omega)$ は式 (1.28) の複素アドミタンス y^* を用いて次のように表される。

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_m + \frac{d}{\omega \varepsilon_0} \text{Im}\{y^*(\omega)\} \quad (1.36)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{d}{\omega \varepsilon_0} \text{Re}\{y^*(\omega)\} \quad (1.37)$$

この ε' 、 ε'' から、電極分極の緩和時間 τ_{EP} は次の関係を満たす [9]。

$$\tau_{EP} \propto d\mu^{-1}\nu^{-1/2} \quad (1.38)$$

一方、双極子の運動による誘電緩和の場合緩和時間は d に依存しない。したがって誘電緩和挙動の電極間距離 d の依存性を見ることで電極分極の寄与を調べることができる。

1.3.3 流動誘電緩和

前述したように、誘電緩和測定は物質中の双極子やイオンの分極に起因する電気的応答を振動電場の周波数依存性として捉える手法であり、物質の内部構造に関する情報を得る手段として使われている。流動誘電緩和測定では、誘電緩和測定を定常剪断印加下で行うため、剪断により物質が非平衡な状態になった時の物質の内部状態に関する情報を得ることができると期待される。実際、2種のカーボンブラック（一方は表面に極性を持たないがもう一方は表面を酸化させて極性を持たせている）を極性のあるワニスに分散させたサスペンションに対して流動誘電緩和測定した先行研究 [11] では、表面に極性のない方は剪断による誘電緩和挙動に変化が大きかったが表面に極性がある方ではその変化が小さかったという結果が得られている。この理由として、表面に極性のない方は極性のあるワニスとの親和性が低くより凝集ネットワークが強く形成され、これにより導電性が強くなるが剪断によるネットワーク破壊の影響も強く出ると結論づけている。

1.4 本研究の目的

カルサイトペーストのような高濃度コロイド分散系は、粒子間相互作用により粒子がネットワーク構造を形成し流動下ではそれが破壊される。また、イオンを含むためこれにより誘電緩和が引き起こされる。しかし、このような分散系において流動下における内部構造の変化と誘電応答の関係は明らかにされていない。そこで本研究では、カルサイト分散系を対象として誘電緩和測定およびせん断流動下での流動誘電緩和測定を行い、粒子濃度、電極間ギャップおよびせん断流動が誘電応答に及ぼす影響を調べることで、本系における誘電緩和機構を明らかにすることを目的とする。

第 2 章

実験手順

2.1 試料調製

2.1.1 カルサイトペーストの調製

カルサイトペーストの調製にはカルサイト粉末として Imerys 社の Socal31(密度 2.71 g cm^{-3} , 平均粒径 70 nm) を用い、これを各種溶媒と任意の体積濃度となるように混合することで調製した。なお、各種溶媒はそれぞれ脱イオン水、テトラヒドロフラン (THF、特級、安定剤不含、富士フイルム和光純薬)、シリコーンオイル (KF-96-50cs、信越化学工業) である。また、混合の際には自転・公転式ミキサーとして THINKY 社の ARE-310 を用い、(i) 2000 rpm で 30 秒 (mix 過程)、(ii) 2200 rpm で 30 秒 (defoam 過程) の 2 ステップでペーストを作製した。例として図 2.1 に脱イオン水溶媒のカルサイトペースト 10 vol\% の調製直後の様子を示す。

2.1.2 カルサイト飽和水溶液の調製

カルサイト粉末を脱イオン水に過剰量加え数日間放置することで粒子の沈殿を待ち、その上澄みをさらに遠心分離機にかけることでカルサイト粒子を含まない飽和水溶液を調製した。実際には、カルサイトの溶解度は 20°C で 6.6 mg L^{-1} [2] であるため脱イオン水 100 mL にカルサイト粉末 100 mg (すなわち 1 g L^{-1}) を分散させて調製した。



図 2.1: 脱イオン水溶媒のカルサイトペースト 10vol% の調製後の様子

2.2 カルサイト水溶媒ペーストの線形粘弾性測定

線形粘弾性測定では、測定装置として Discovery HR-2(TA Instruments 社) を用い、下部のペルチエプレートにより試料の温度を 25°C に制御した。また、試料とプレート間の滑りを抑制するために、上下のプレートはサンドブラスト表面加工の施された直径 40 mm の平行プレートを使用した (図 2.2)。測定は体積分率 $\phi = 10, 18, 25\text{vol}\%$ の水溶媒カルサイトペーストに対して行った。また測定中の溶媒の揮発を抑制するため治具の周りにカバー (ソルベントトラップ) をして測定した。プレート間距離は 1 mm、ひずみ振幅 γ_0 は 3 つの濃度の試料の線形粘弾性領域である $\gamma_0 = 0.01\%$ [1] とし、角周波数 $10^{-1} \sim 10^2 \text{ rad s}^{-1}$ の範囲で試料の線形粘弾性の周波数依存性を測定した。測定の安定のため、角周波数 10^2 rad s^{-1} から $10^{-2} \text{ rad s}^{-1}$ の向きに測定した。なお、測定前処理として (i) 1 分間の剪断速度 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ の定常剪断と (ii) 5 分間のひずみ振幅 $\gamma_0 = 0.01\%$ 、角周波数 $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ の振動剪断を印加した。まず (i) の定常剪断によりペーストの内部構造を破壊し、続いて (ii) の微小な振動剪断で構造回復をモニターし、 G' 、 G'' がほぼ変化しない状態になるまで待ってから次の測定に進むようにした。[1]。

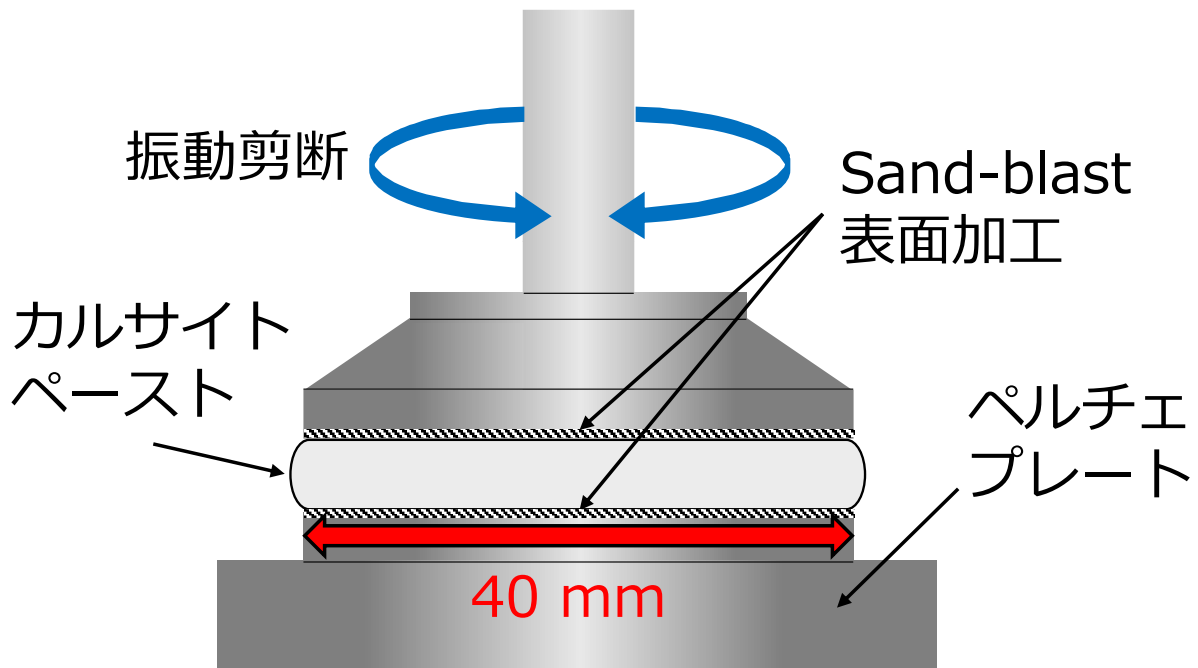


図 2.2: 線形粘弾性測定のための治具模式図。上部の平行プレートが回転することにより振動剪断を試料に印加する。上部及び下部プレートは直径 40 mm であり、それらの表面は試料とプレートとの間の滑り抑制のためにサンドブラスト加工が施されている。また下部のペルチエプレートにより試料を一定温度に制御している。図中では省略しているが、測定中は溶媒の揮発抑制のため治具の周りにカバー (ソルベントトラップ) をしている。

2.3 カルサイト水溶媒ペーストの定常剪断測定

定常剪断測定では、測定装置として Discovery HR-2 (TA Instruments 社) を使い、上部治具に直径 40 mm、角度 2° のコーンを使用し、下部治具には 40 mm のプレートを使用した (図 2.3)。測定は体積分率 $\phi = 10, 18, 25 \text{ vol}\%$ の水溶媒カルサイトペーストに対して行った。剪断速度は $10^{-2} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲で試料の定常粘度の剪断速度依存性を測定した。また、剪断履歴の効果を測るために高剪断速度側から低剪断速度側へ上げる過程 (Down-sweep) とその逆の過程 (Up-sweep) を測定した。なお、線形粘弾性測定の時と同様な理由で、測定前処理として (i) 1 分間の剪断速度 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ の定常剪断と (ii) 5 分間のひずみ振幅 $\gamma_0 = 0.01\%$ 、角周波数 $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ の振動剪断を印加した。その他測定条件は 2.2 と同じである。

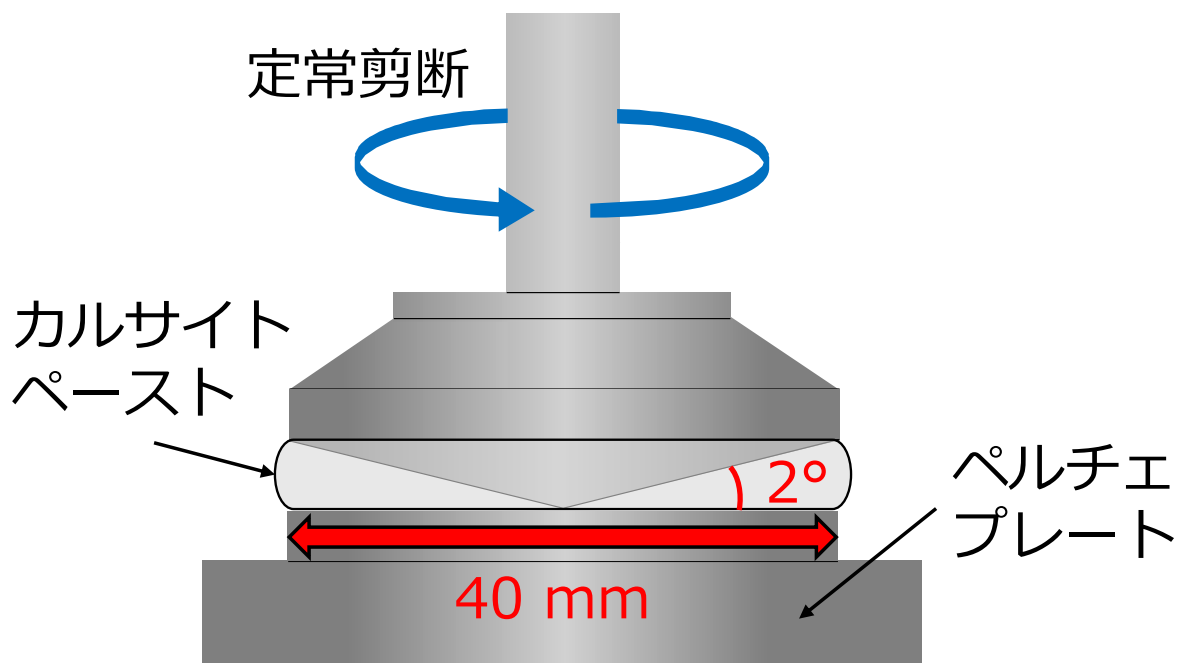


図 2.3: フローカーブ測定のための治具の模式図。上部のコーンが回転することにより定常剪断を試料に印加する。コーンプレートの直径は 40 mm であり、コーンの角度は 2° である。

2.4 誘電緩和測定

2.4.1 カルサイト水溶媒ペーストの濃度違い誘電緩和測定

誘電緩和挙動の濃度依存性測定では、測定装置として Discovery HR-2 (TA Instruments 社) を使用し、直径 40 mm の誘電測定用平行プレート治具を使用した。LCR メーターとしては HIOKI IM3536 (日置電機株式会社) を使用した。実験の模式図は図 2.5 に示してあるが今回は定常剪断は与えていない。測定は体積分率 $\phi = 10, 18, 25\text{vol}\%$ の水溶媒カルサイトペーストに対して行った。測定条件は、ギャップ 1 mm で交流電場振幅 0.1 V、またペルチエプレートによる温度制御で 25°C に保ち、剪断を与えずに交流周波数 4 Hz ~ 8 MHz の範囲における誘電緩和測定を行った。また測定中の溶媒の揮発を抑制するため治具の周りにカバー (ソルベントトラップ) をして測定を行った。

2.4.2 カルサイト水溶媒ペーストと飽和水溶液の誘電緩和測定

飽和水溶液の誘電緩和測定では、図 2.4 に示す液体用誘電セルと LCR メーターとして HIOKI IM3533 (日置電機株式会社) を使用した。測定はカルサイト水溶媒ペースト 10 vol% とカルサイト飽和水溶液に対して行った。測定条件は、ギャップ 0.67 mm (空セルの電気容量 C_0 から $d = \epsilon_0 A / C_0$ により計算。 d は電極間距離、 A は電極面積。)、室温 (24°C 程度)、交流電場振幅 0.1 V、交流周波数 0.1 Hz ~ 200 kHz の範囲における誘電緩和測定を行った。

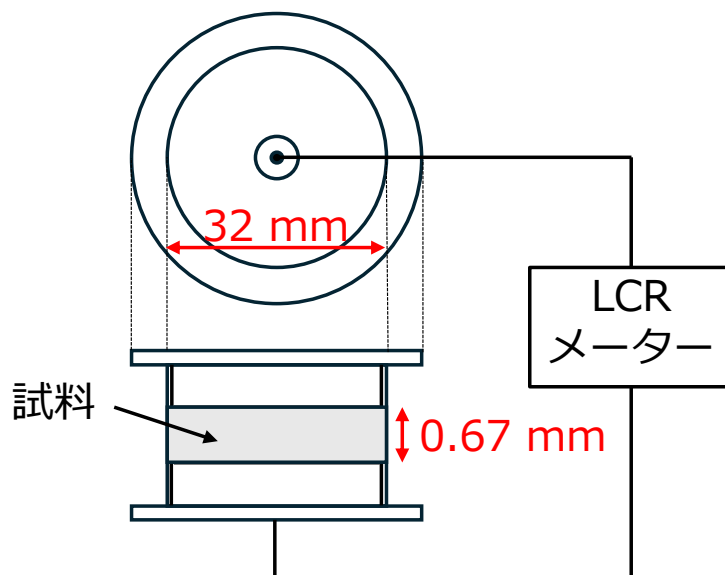


図 2.4: 液体用誘電セルを用いた誘電緩和測定の様式図。

2.4.3 カルサイト水溶媒ペーストのギャップ違い誘電緩和測定

カルサイト水溶媒ペーストの誘電緩和が電極分極由来であるかどうか調べるため、ギャップサイズを変更した誘電緩和測定を行った。測定は体積分率 $\phi = 10\text{vol}\%$ の水溶媒カルサイトペーストに対してのみ行った。ギャップサイズ d は $d = 0.5, 1, 1.5, 2\text{ mm}$ のいずれかに固定し、その他条件は 2.4.1 と同様とした。

2.5 流動誘電緩和測定

2.4.1と同じ設定で、上部治具を動かし定常剪断を印加することで流動誘電測定を行った。誘電緩和測定の条件は2.4.1と同様であり、試料は2.4.1のものに加え、THF 溶媒カルサイトペースト及びシリコンオイル溶媒ペースト (いずれも体積分率 10vol%) に対して測定した。ただし、測定の安定のため THF 溶媒についてのみ 20°C で測定した。剪断速度は 0.01 から 100s^{-1} まで変化させた。

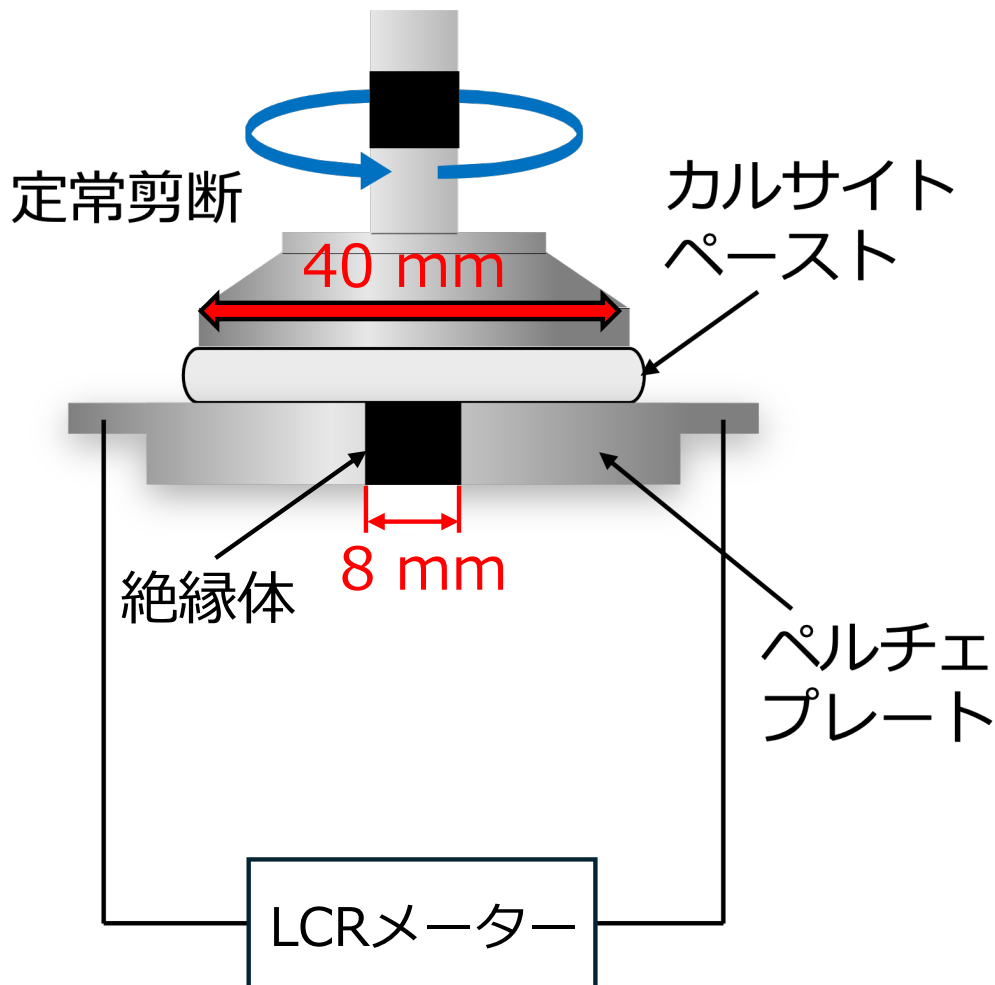


図 2.5: 流動誘電緩和測定の治具及び回路模式図。下部プレートは中央で絶縁された電極プレートとなっており、電流は下部プレート→試料→上部プレート→試料→下部プレートと流れる。また下部プレートはペルチェプレートに接続されているためこれにより試料の温度を一定に保っている。上部プレートが回転することで任意の剪断速度の定常剪断を試料にかけ、それと同時に交流電圧を印加することで流動下での誘電緩和測定を行っている。

第3章

実験結果・解析

3.1 カルサイト水溶媒ペーストの線形粘弾性測定

図 3.1 はカルサイト水溶媒ペースト 10、18、25vol% における線形粘弾性の周波数依存性である。いずれの濃度においても $G' > G''$ であり G' が周波数にほとんど依存せず横ばいになっていることから、粒子間相互作用によりネットワーク構造が形成されていることを意味する [7]。

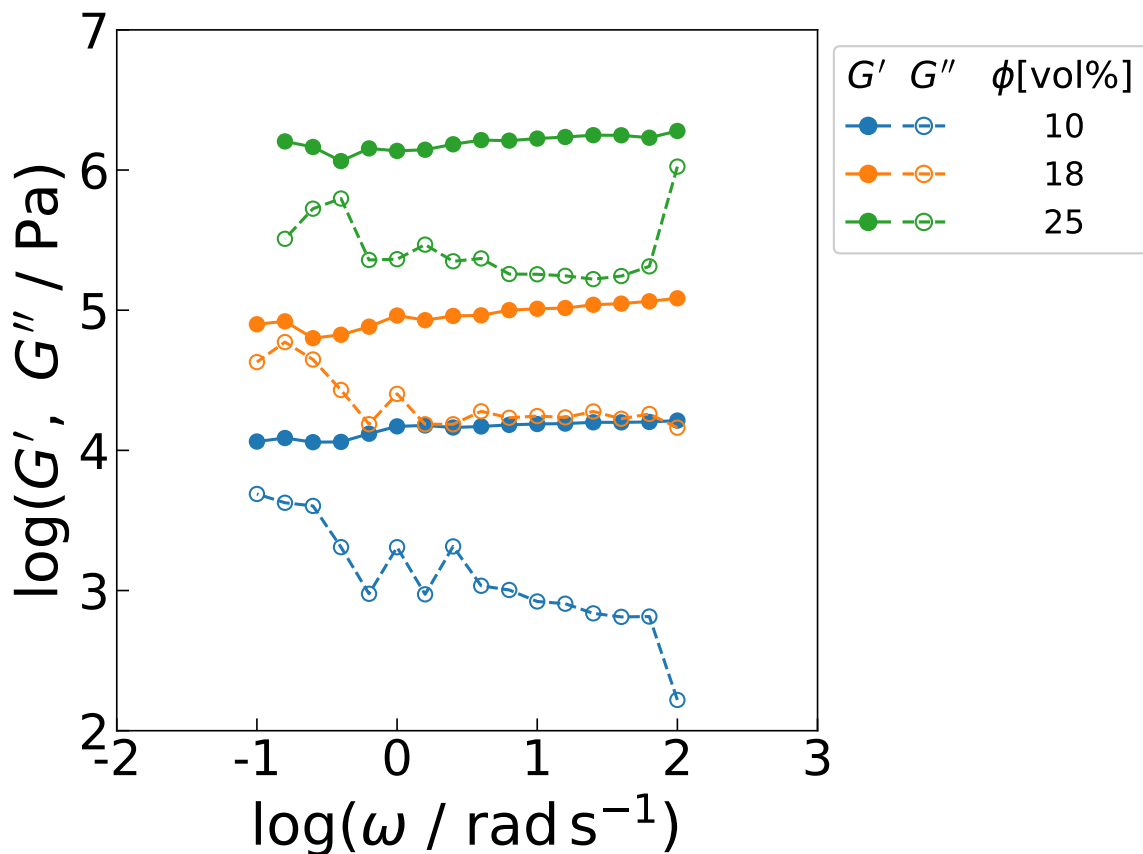


図 3.1: カルサイト水溶媒ペースト 10、18、25vol% の線形粘弾性の周波数依存性。

3.2 カルサイト水溶媒ペーストの定常剪断測定

図 3.2 はカルサイト水溶媒ペースト 10、18、25vol% のフローカーブである。濃度の増加に伴い粘度が増加していることが読み取れる。また、どの濃度においても剪断速度の増加に伴う粘度の低下 (shear thinning) が見られることから、粒子間相互作用によって組まれたネットワーク構造が剪断によって破壊されていることが示唆される。また Down-sweep、Up-sweep ともに概ね重なっているため剪断履歴依存性は強くないと考えられる。ただし、いずれの濃度もその傾きが -1 程度 (すなわち応力が一定) となっており、これは不安定流動状態になっていることを意味する。 $\eta(\dot{\gamma}) \propto \dot{\gamma}^n$ の形の依存性を示す時、 $n < -1$ では印加した剪断速度に対して系は安定ではなく、自発的に別の流動状態へと変化する。したがって、滑りが起きている可能 [12] やシアバンドを形成している可能性 [13] があり、ゆえに試料全体に一律な剪断がかかっていない可能性がある。これらが発生している場合、試料内部のネットワークは (少なくとも部分的には) 破壊されずに残っているものと想定される。

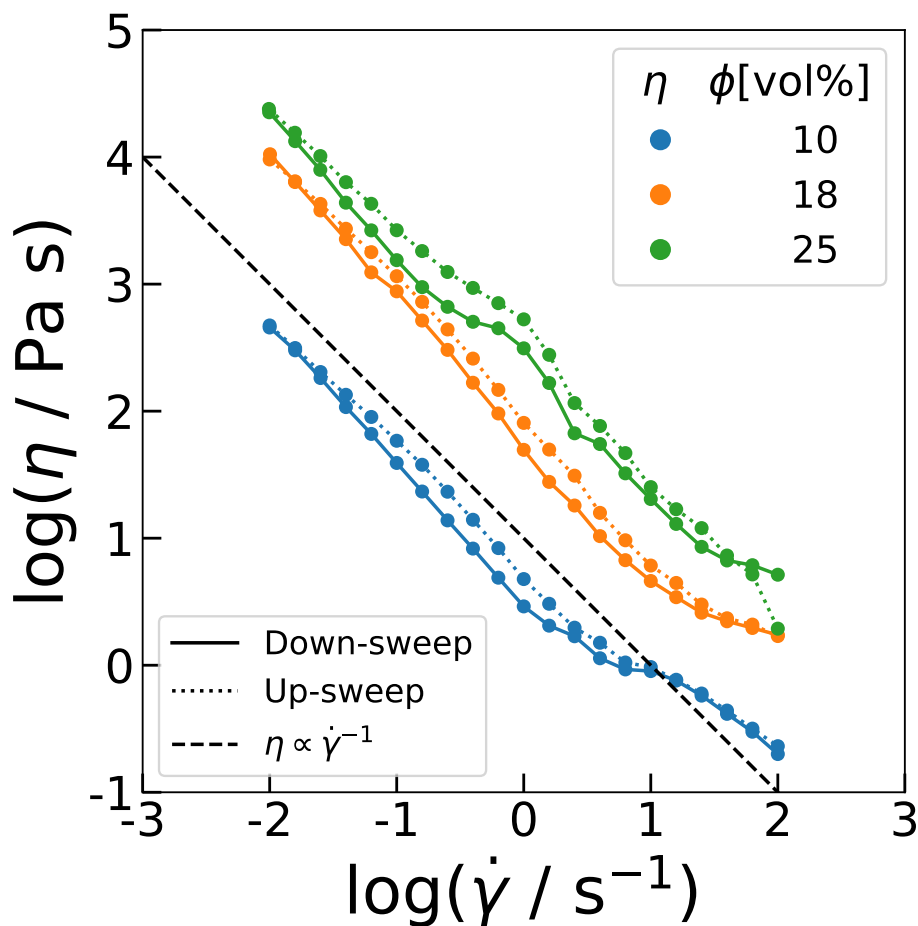


図 3.2: カルサイト水溶媒ペースト 10、18、25vol% のフローカーブ。Down-sweep、Up-sweep はそれぞれ剪断速度を高剪断速度側から下降させる過程と低剪断速度側から上昇させる過程を示し、それぞれ実線、点線で示してある。また、冪指数 -1 の補助直線を波線で示してある。

3.3 誘電緩和測定

3.3.1 カルサイト水溶媒ペーストの濃度違い誘電緩和挙動比較

図 3.3 にカルサイト水溶媒ペースト 10、18、25vol% それぞれの剪断なしでの誘電緩和挙動を示す。カルサイト水溶媒ペーストにおいてはその誘電緩和挙動の濃度依存性はほとんどないことがわかる。 ϵ'' がピークを取る角周波数の逆数を緩和時間 τ として見積もるとそれぞれの濃度の τ は、 $\phi = 10\text{vol}\%$ は $\tau = 7.9 \times 10^{-3} \text{ s}$ 、 $\phi = 18\text{vol}\%$ は $\tau = 7.9 \times 10^{-3} \text{ s}$ 、 $\phi = 25\text{vol}\%$ は $\tau = 6.3 \times 10^{-3} \text{ s}$ となった。高周波側で ϵ'' の傾きが -1 であることからイオンによる直流電導が起きていると考えられる一方で、低周波側で ϵ' の急増が見られた。また、誘電率が低周波領域で 10^7 程度となっているが、双極子由来の誘電緩和でこのような大きな値を取ることはない。これらはイオンによる電極分極が起きていることを示唆している。

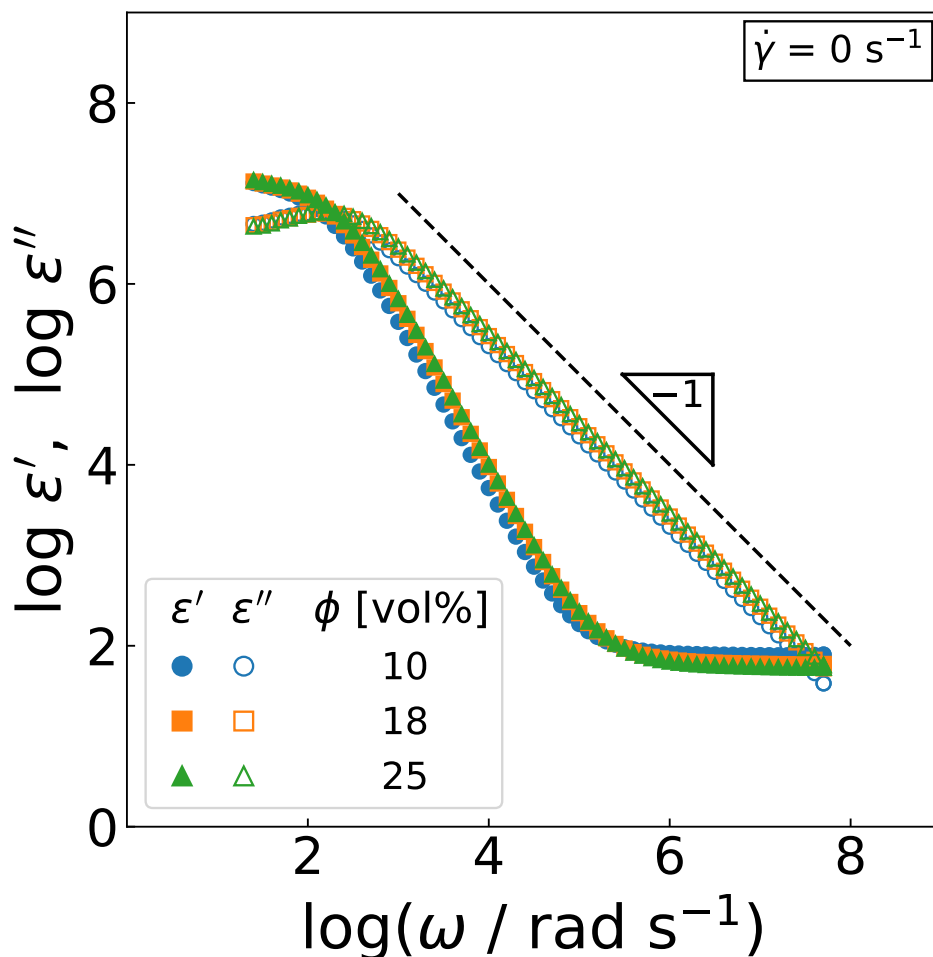


図 3.3: カルサイト水溶媒ペースト 10、18、25vol% それぞれの剪断なしの誘電緩和挙動。塗りつぶしマーカーは複素誘電率の実部 ϵ' を表し、中抜きマーカーは虚部 ϵ'' を表す。

3.3.2 カルサイト水溶媒ペーストと飽和水溶液の誘電緩和挙動比較

図 3.4 は、カルサイト水溶媒ペースト 10vol% とカルサイト飽和水溶液の誘電緩和挙動の比較である。カルサイト飽和水溶液とペースト 10vol% では緩和強度は変わらず、緩和時間を除いて同様な緩和挙動となることがわかる。飽和水溶液にはカルサイト粒子はほとんど存在せずイオンのみによる緩和となるため、カルサイト水溶媒ペーストの誘電緩和はイオンによる電極分極が支配的であることが示唆される。一方、飽和水溶液はペーストに対して ϵ' 、 ϵ'' とともに低周波側にシフトし緩和時間が長くなっていることがわかる。具体的には ϵ'' のピーク周波数の逆数として緩和時間を算出すると、ペーストの緩和時間は $\tau = 3.1 \times 10^{-3}$ s、飽和水溶液の緩和時間は $\tau = 1.1 \times 10^{-2}$ s と一桁長くなった。

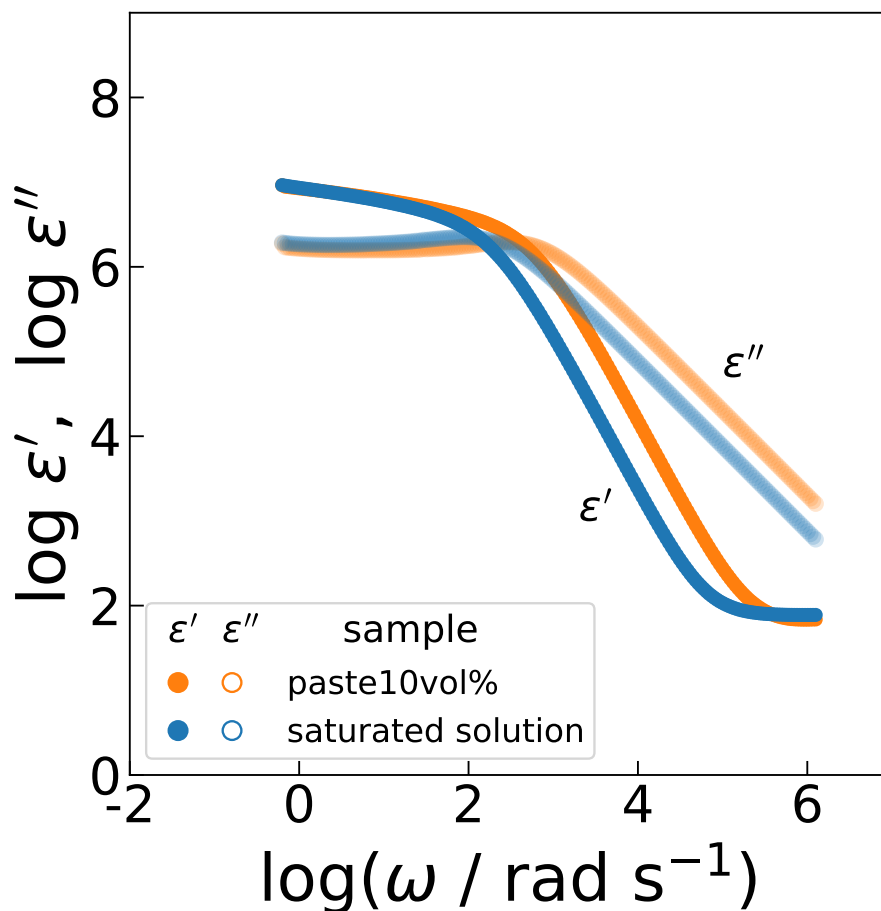
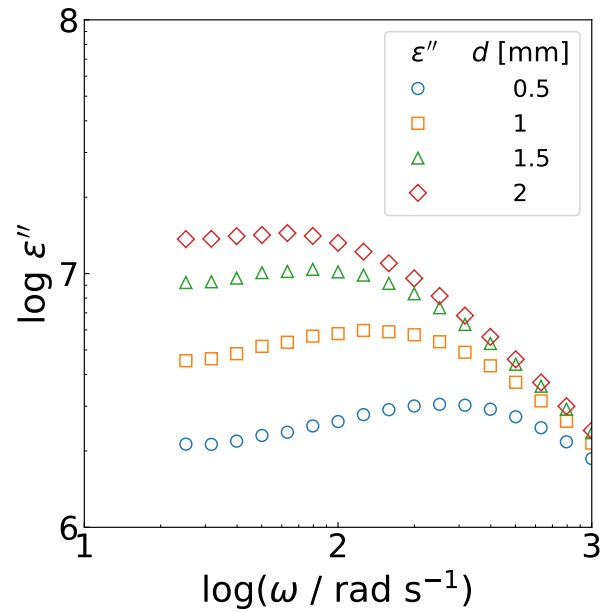
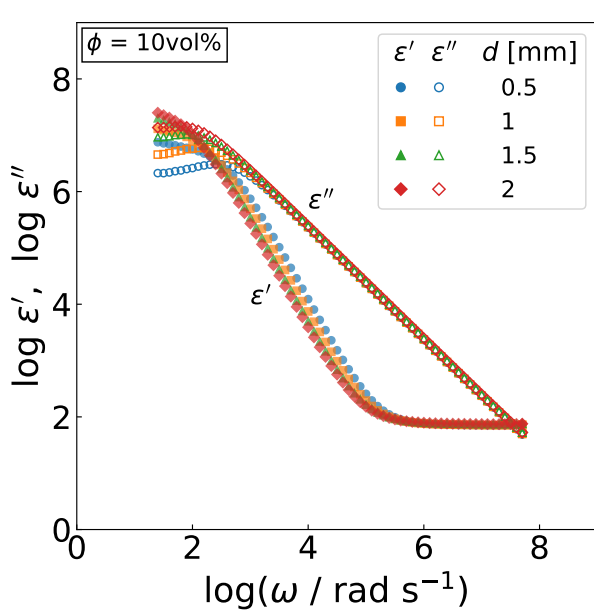


図 3.4: カルサイトペースト 10vol% とカルサイト飽和水溶液の誘電緩和挙動比較。

3.3.3 カルサイト水溶媒ペーストのギャップサイズ違い誘電緩和挙動比較

図 3.5 はカルサイト水溶媒ペースト 10vol% に対してギャップを変化させた時の誘電緩和挙動の変化の様子を示したものである。ギャップの増加に伴い ϵ'' のピーク位置が低周波側にシフトしていることが読み取れる。この ϵ'' のピーク周波数の逆数を緩和時間として見積もり、それぞれのギャップに対してプロットすると図 3.6 のようになった。ギャップ d と緩和時間 τ は比例関係にあることがわかり、これは式 (1.38) に示すように電極分極に特徴的な関係であることから、カルサイト水分散系における低周波側の誘電緩和は電極分極に由来することがわかる。



(a) カルサイト水溶媒ペースト 10vol% 剪断なしの誘電緩和挙動のギャップ依存性。

(b) (a) のグラフの ϵ'' ピーク付近の拡大図。 ϵ' は表示していない。

図 3.5: カルサイト水溶媒ペースト 10vol% の剪断のない条件下での誘電緩和挙動のギャップ依存性とそのグラフの ϵ'' のピーク付近の拡大図。

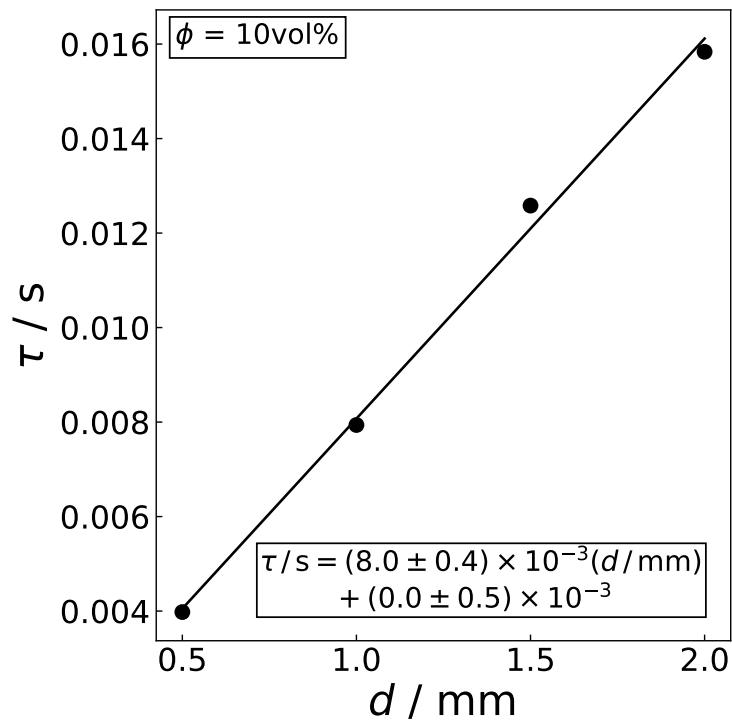


図 3.6: カルサイト水溶媒ペースト 10vol% の剪断なしの誘電緩和の緩和時間とギャップの関係。

3.4 流動誘電緩和測定

3.4.1 水溶媒ペーストの濃度違い流動誘電緩和挙動

図 3.7 は各濃度のカルサイト水溶媒ペーストに対して流動誘電緩和測定中に取得したペーストの粘度の剪断速度依存性を示す。10vol% ではコーンプレートで取得したデータと重なっているものの 18、25vol% では低剪断速度側でずれが見られる。よって、10vol% においてはコーンプレートと同様の剪断流動が印加できているものと判断できるが 18、25vol% においてはコーンプレートとは異なる剪断流動が印加されていると想定される。

図 3.8 から図 3.10 はカルサイトペースト 10、18、25vol% それぞれに対して各定常剪断速度における誘電緩和挙動を測定した結果である。剪断なしでの結果 (図 3.3) もそれぞれ重ねてプロットしてある。いずれの濃度においてもその誘電緩和挙動の剪断速度依存性は見られなかった。

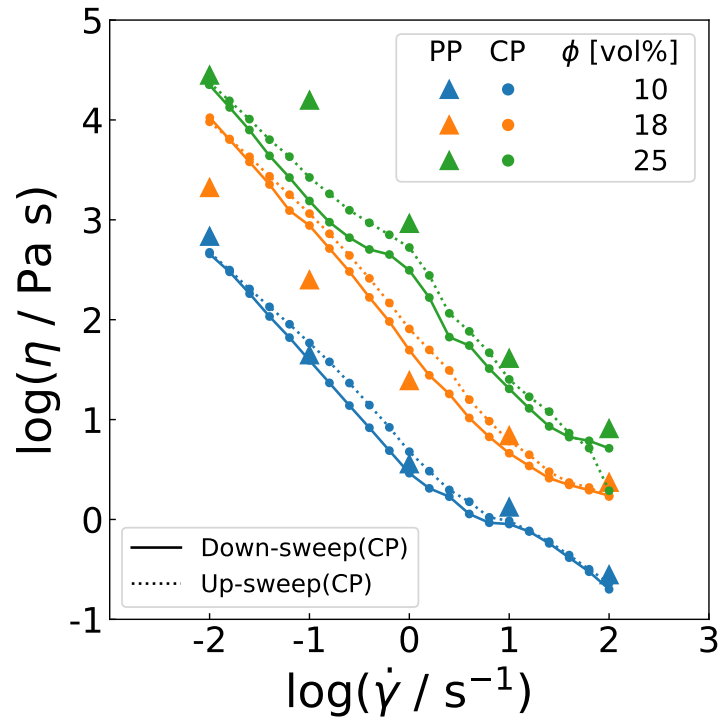


図 3.7: カルサイトペースト 10、18、25vol% それぞれの流動誘電緩和測定中のフローカーブとコーンプレートで取得したフローカーブの比較。PP は流動誘電緩和測定で取得したデータを表し、CP はコーンプレートで取得したデータを表す。

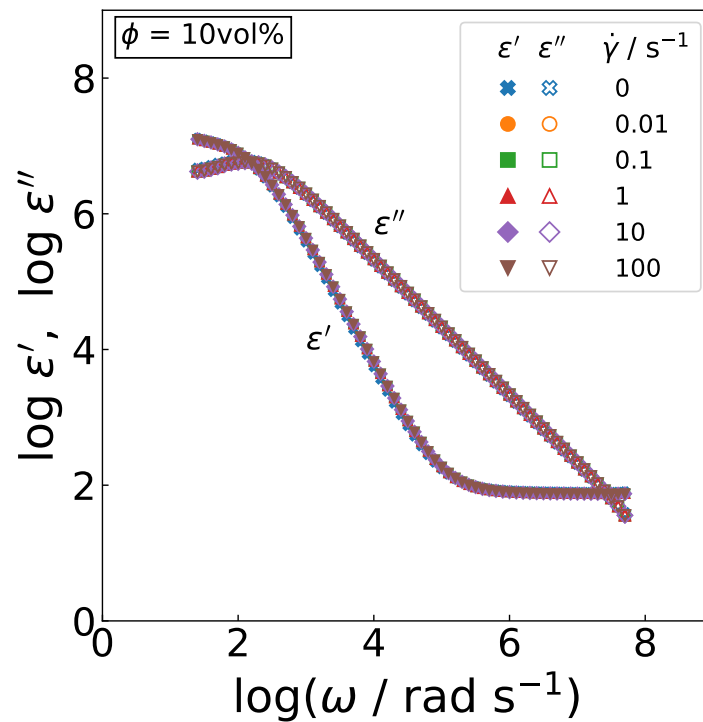


図 3.8: カルサイトペースト 10vol% の流動誘電緩和挙動。

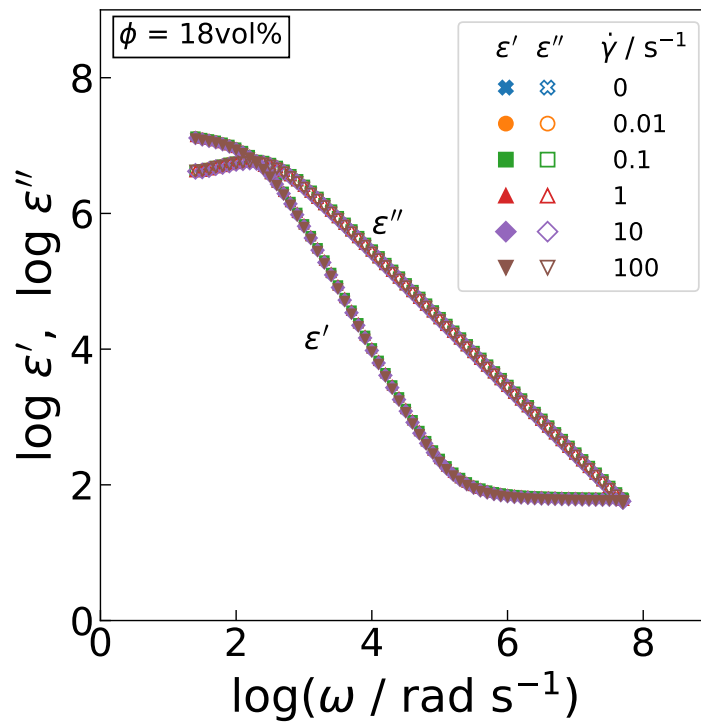


図 3.9: カルサイトペースト 18vol% の流動誘電緩和挙動。

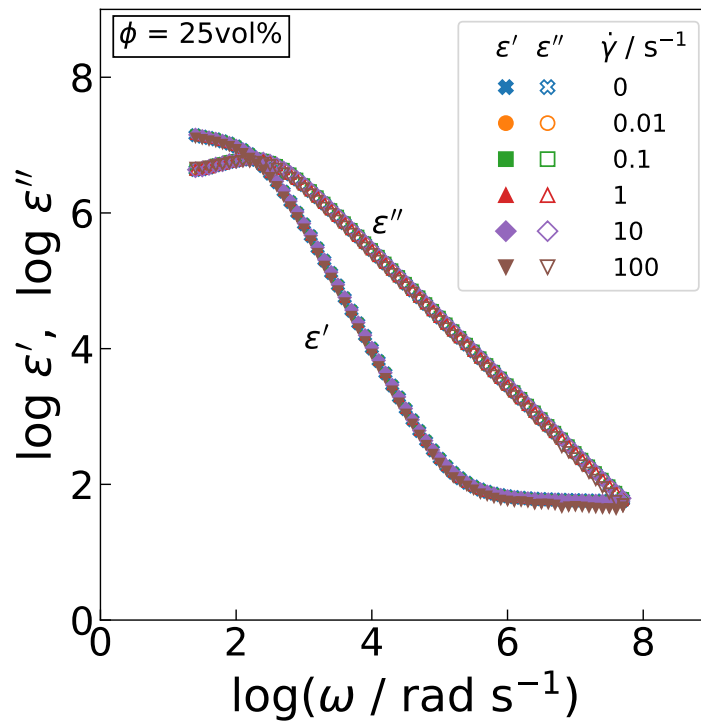


図 3.10: カルサイトペースト 25vol% の流動誘電緩和挙動。

3.4.2 THF 及びシリコンオイル溶媒ペーストの流動誘電緩和挙動

図 3.11 は THF 溶媒及びシリコンオイル溶媒カルサイトペースト 10vol% の流動誘電緩和測定中のフローカーブである。水溶媒ペースト同様、シアニングが見られるものの流動が不安定であり、粒子ネットワーク構造があまり破壊されていない可能性がある。

図 3.12、3.13 はそれぞれ THF 溶媒カルサイトペースト 10vol%、シリコンオイル溶媒カルサイトペースト 10vol% の流動誘電緩和である。どちらの溶媒の場合も水溶媒同様に剪断速度依存性は見られなかった。低周波側で ϵ' が少し上昇しているのは電極分極の裾野であると考えられる。実際、THF 溶媒及びシリコン溶媒では溶存するイオンは水溶媒に比べて少ないため、式 1.38 によるとそれらの緩和時間は水溶媒比べて長くなると考えられる。それより高周波側では ϵ' はほとんど一定となっており、電極分極以外の緩和は見られないことがわかる。

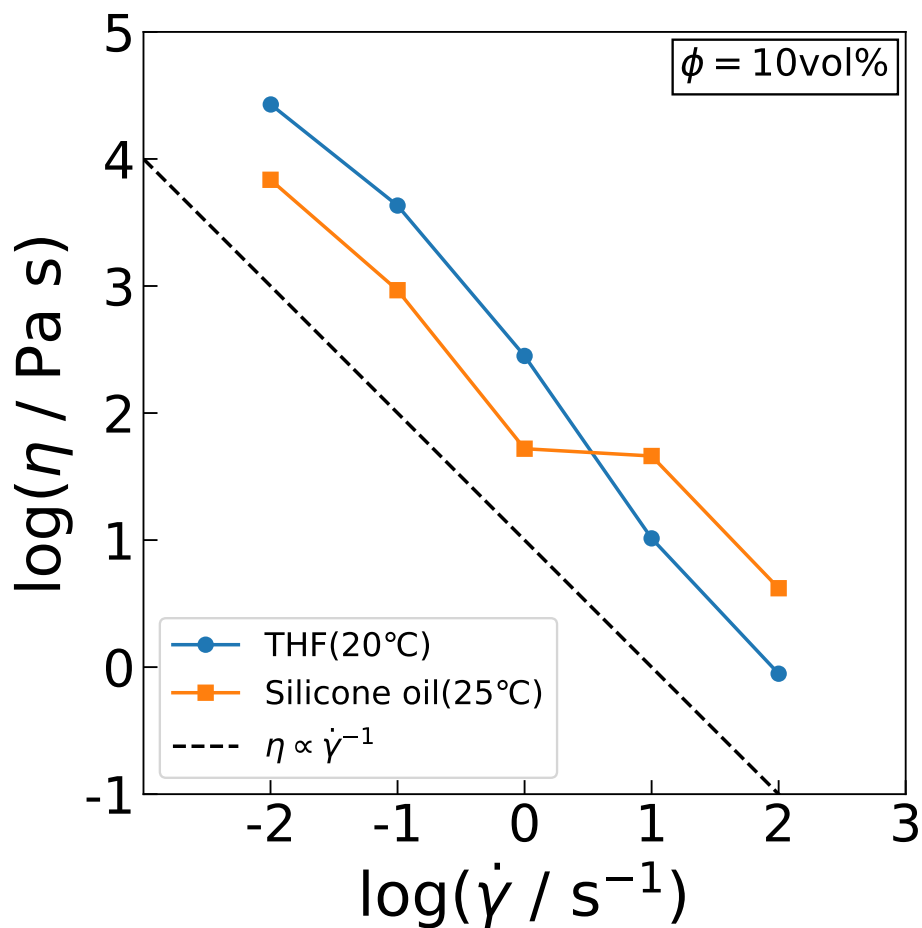


図 3.11: THF 溶媒溶媒及びシリコンオイル溶媒カルサイトペースト 10vol% の流動誘電緩和測定中のフローカーブ。THF 溶媒の方は測定の安定のため 20°C で測定した。

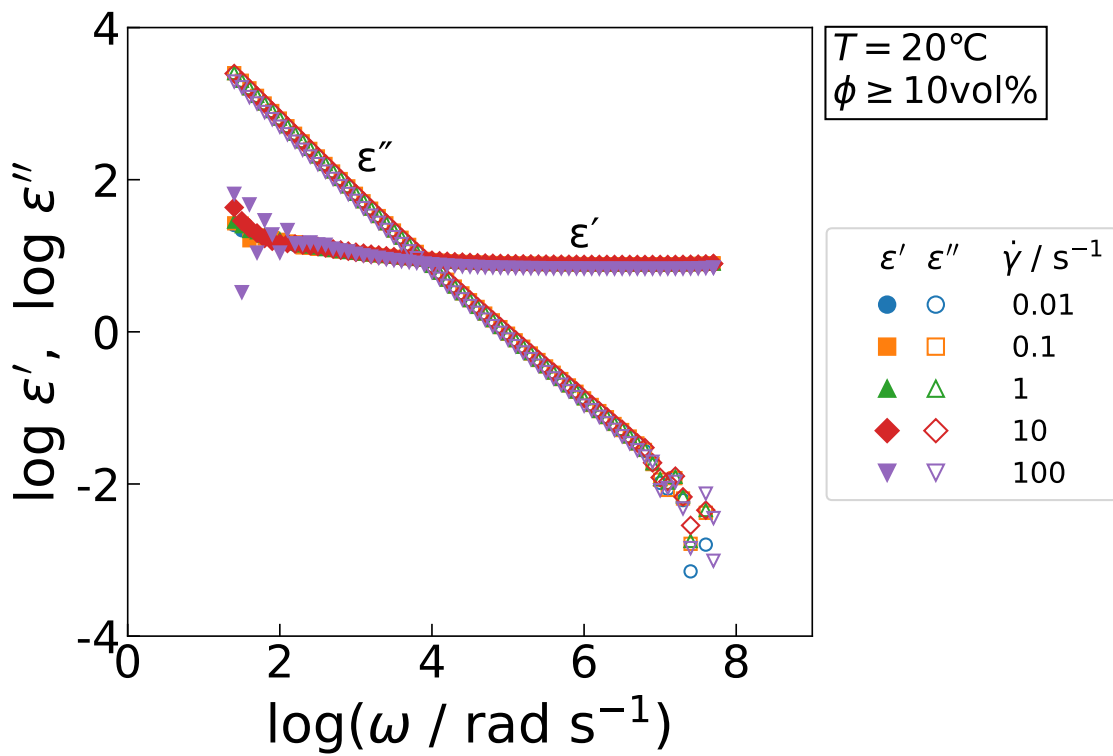


図 3.12: THF 溶媒カルサイトペーストの流動誘電緩和挙動。試料作製時は $\phi = 10\text{vol}\%$ で調製したが THF の揮発の強さを考慮して $\phi \geq 10\text{vol}\%$ と表記している。

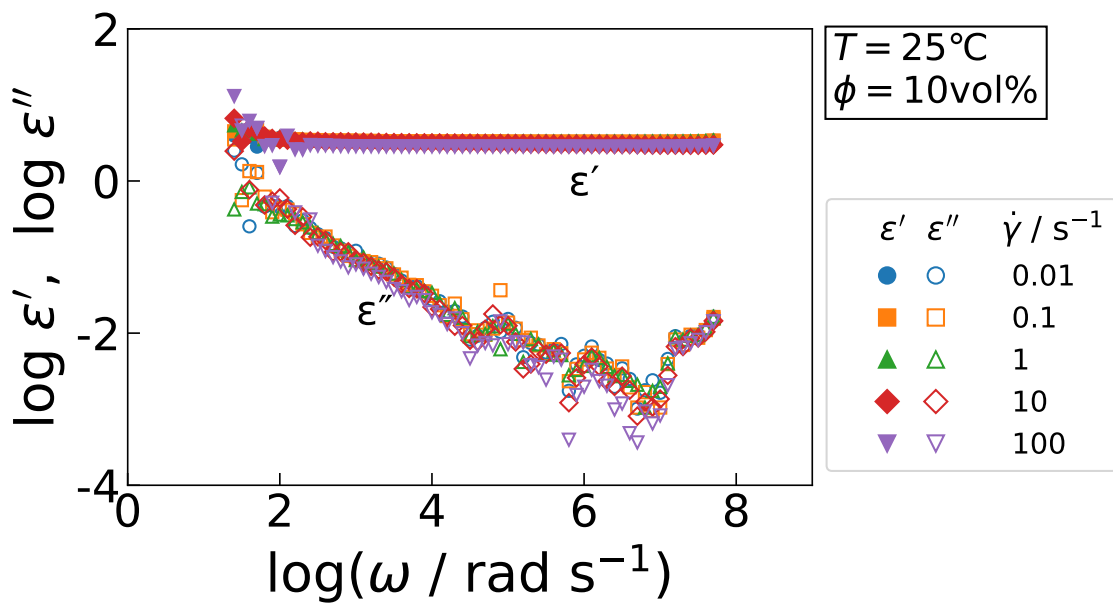


図 3.13: シリコンオイル溶媒カルサイトペースト 10vol% の流動誘電緩和挙動。

第4章

考察

4.1 流動依存性が見られなかった理由についての考察

今回使用したカルサイトの粒子半径は 35 nm であるのに対して、カルサイト水分散系に存在するイオン (Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- など) の水和半径は 0.1 nm のオーダーであり、約 2 桁イオンの方が小さい。よって、カルサイト粒子が形成する 3 次元ネットワーク構造の網目の隙間はイオンが自由に移動できるほど十分広いと考えられる (図 4.1)。ゆえに、流動のない平衡状態でもイオンが十分に自由に運動できるため、流動により凝集構造が破壊されることでイオンが動きやすくなるようなことは起きなかったと考えられる。もしくは、図 3.7 で見たように流動が不安定なためにネットワークがほとんど壊れていない可能性も考えられる。この場合は流動に依存しないのは自然である。

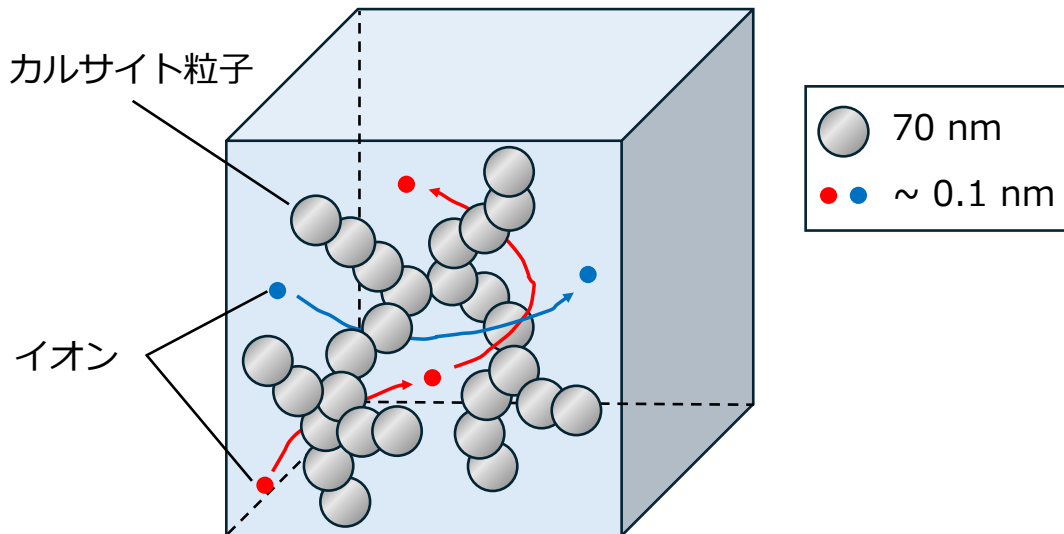


図 4.1: カルサイト粒子が形成するネットワーク構造の間を移動するイオンの様子

4.2 ペーストより飽和水溶液の方が緩和時間が長い理由についての考察

カルサイト水溶媒ペースト 10vol% とカルサイト飽和水溶液の誘電緩和挙動を比較すると、緩和時間が飽和水溶液の方が1桁ほど長くなった。このことは飽和水溶液の方がイオンの運動が粒子に邪魔されず動きやすくなるはずという直感に反する。どちらも緩和強度は等しかったためイオンの数密度は等しいと考えられる。よって式 (1.38) によると緩和時間の差はイオンの易動度の差によるものと考えられる。すなわち、ペーストの方がイオンの易動度が高いということである。ペーストにはカルサイト粒子が存在しその周りに電気二重層を形成するため、いくつかのイオンは粒子付近に拘束される。このようなイオンは水中を動くイオンと比べて異なる運動性を持つことが考えられる。もし粒子表面で運動性が上がるのであれば、水溶液よりもイオンは速く運動する。すなわち易動度が大きくなると考えられる。

4.3 水以外の溶媒で誘電緩和が見られなかった理由についての考察

図 3.12、3.13 で見たように THF 溶媒及びシリコンオイル溶媒では電極分極の裾野しか見られず、双極子による誘電緩和は見られなかった。カルサイト分散系で考えられる分極としては Maxwell-Wagner 分極 [14] があり、球形粒子がランダムに分散したモデルにおける Maxwell-Wagner 分極の緩和時間は以下のように表される [15]。

$$\tau = \varepsilon_0 \frac{2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}{2\sigma_m + \sigma_p + \phi(\sigma_m - \sigma_p)} \quad (4.1)$$

ここで、 ε_p 及び ε_m は粒子及び溶媒の誘電率であり、 σ_p 及び σ_m は粒子及び溶媒の導電率である。また、 ϕ は粒子の体積分率である。この式によると THF やシリコンオイルのような導電率の低い溶媒では緩和時間が長くなることがわかる。ゆえに、低周波側にピークが来るため測定周波数の外側に緩和が存在する、もしくは電極分極に埋もれてしまって緩和が見られなかったと考えられる。

第 5 章

結論

カルサイト水分散系に対して、濃度違いの流動下における誘電緩和測定及び誘電緩和挙動のギャップ依存性測定、ペーストと飽和水溶液の比較および溶媒依存性を調べた。誘電緩和挙動は流動、濃度のどちらにも依存しなかった。ギャップ依存性測定により緩和時間とギャップの比例関係が見られたことからカルサイト水分散系の低周波における誘電緩和が電極分極に帰属できることがわかった。さらにカルサイト粒子がほとんど存在しない飽和水溶液の緩和挙動もペーストのものと同様であったことから電極分極の帰属の根拠となった。また、THF 溶媒及びシリコンオイル溶媒では測定周波数帯で誘電緩和はほとんど見られなかった。誘電緩和挙動が流動の影響を受けなかったことは、粒子の形成する網目構造が破壊されているとしても、カルサイト粒子が構成する 3 次元網目構造はイオンが自由に運動できるほど隙間が大きいためであると考察した。あるいは、フローカーブが流動不安定性を示していることから、そもそも粒子の形成する網目構造が剪断によってあまり破壊されていない可能性も考えられる。また、THF 溶媒及びシリコンオイル溶媒で誘電緩和見られなかった理由については、カルサイト粒子が極性がないために永久双極子を持たないことと、溶媒の導電率が低いために Maxwell-Wagner 分極の緩和時間が長くなることが原因であると考察した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々に多大なるご指導とご支援を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。まず、増淵雄一教授には、研究の進め方に関する貴重なご助言から研究全体のスケジュール管理に至るまで、終始熱心なご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。また、畝山多加志准教授には、研究内容に関する貴重なご助言に加え、物理的観点から多くの重要なご指導をいただきました。深く御礼申し上げます。さらに、石田崇人助教には、実験装置の取り扱いについて丁寧にご指導いただいたほか、本研究の着想をご提案いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。加えて、小井手祐介研究員には、ゼミでの議論を通して多くの貴重なご助言をいただきました。妥協のない真摯なご議論は、本研究を深めるうえで大きな助けとなりました。心より感謝申し上げます。また、博士3年の大石さんをはじめ、修士1年および修士2年の先輩方には、研究に関する助言はもちろんのこと、日々のコミュニケーションを通して研究室を明るく温かい雰囲気にしていただきました。皆様の支えが研究を進めるうえで大きな励みとなりました。ここに感謝申し上げます。最後に、これまで温かく見守り続け、精神面および生活面の両面から支えてくれた家族に心より感謝申し上げます。家族の支えがあったからこそ、これまでの学生生活を送ることができ、本研究を最後までやり遂げることができました。ここに深く感謝の意を表し、本稿の謝辞といたします。

参考文献

- [1] Teresa Liberto, Marie Le Merrer, Catherine Barentin, Maurizio Bellotto, and Jean Colombani. Elasticity and yielding of a Calcite paste: scaling laws in a dense colloidal suspension. *Soft Matter*, Vol. 13, No. 10, pp. 2014–2023, 2017.
- [2] Mousa M. H. Al-Omari, I. S. Rashid, N. A. Qinna, A. M. Jaber, and A. A. Badwan. Calcium carbonate. *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, Vol. 41, pp. 31–132, 2016.
- [3] Ponisseril Somasundaran and G. E. Agar. The zero point of charge of Calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 24, No. 4, pp. 433–440, 1967.
- [4] Teresa Liberto, Catherine Barentin, Jean Colombani, Anna Costa, Davide Gardini, Maurizio Bellotto, and Marie Le Merrer. Simple ions control the elasticity of Calcite gels via interparticle forces. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 553, pp. 280–288, 2019.
- [5] 宏渡辺. 分散系のレオロジー. 色材協会誌, Vol. 70, No. 7, pp. 468–475, 1997.
- [6] 雅興高橋. 初学者のための実用レオロジー 第3回 高分子の動的粘弾性. 日本レオロジー学会誌, Vol. 49, No. 2, pp. 135–146, 2021.
- [7] Saad A. Khan, Joseph R. Royer, and Srinivasa R. Raghavan. Rheology: tools and methods. In *Aviation Fuels with Improved Fire Safety: A Proceedings*, Vol. 6, pp. 31–46, 1997.
- [8] Rajinder Pal. Non-Newtonian behaviour of suspensions and emulsions: Review of different mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 333, p. 103299, 2024.
- [9] Hiroshi Watanabe, Yumi Matsumiya, Kazushi Horio, Yuichi Masubuchi, and Takashi Uneyama. Rheo-dielectric behavior of soft matters. In *Non-Equilibrium Soft Matter Physics*, pp. 37–87. World Scientific, 2012.
- [10] Paul Ben Ishai, Mark S. Talary, Andreas Caduff, Evgeniya Levy, and Yuri Feldman. Electrode polarization in dielectric measurements: a review. *Measurement Science and Technology*, Vol. 24, No. 10, p. 102001, 2013.
- [11] Hiroshi Watanabe, Yumi Matsumiya, M. Kakiuchi, and Y. Aoki. Rheo-dielectric behavior of carbon black suspensions. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 29, No. 2, pp. 77–80, 2001.
- [12] Howard A. Barnes. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 56, No. 3, pp. 221–251, 1995.
- [13] Melanie M. Britton and Paul T. Callaghan. Two-phase shear band structures at uniform stress. *Physical Review Letters*, Vol. 78, No. 26, p. 4930, 1997.
- [14] Friedrich Kremer and Andreas Schönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer Science

& Business Media, 2002.

- [15] Cesare Cametti. Dielectric and conductometric properties of highly heterogeneous colloidal systems. *La Rivista del Nuovo Cimento*, Vol. 32, No. 5, pp. 185–260, 2009.