分散体の流動に関する二、三の考察*

梅 屋 薫** 磯 田 武 信** 石 井 忠***

Observations on the Flow Properties of the Disperse Systems

by

Kaoru UMEYA, Takenobu ISODA and Tadashi ISHII

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Flow curves of disperse systems were determined in the wide range of shearing rates as illustrated in Figs. 2, and 3. Silica gel-water, clay-water, and zinc oxide-water systems containing its own deflocculating agents respectively, were shown as examples for the suspension, and benzene-water and nitrobenzene systems having stabilizing additives for the emulsion.

All the flow curves were recognized as the so-called Ostwald's flow pattern. The analysis was performed using Eyring's equation (1), Cross's equation (4) and Casson's equation (5), and the following conclusions were derived ;

(1) Eyring's equation is valid in the whole range only in the case of silica gel-water system having 2% solid content.

(2) The n -value in the Cross's theory is recognized to show the width of the range of shear rate within which structural break-down is completed and α -value indicates the initiation of break-down of agglomerating structure.

(3) Casson's plots are employed to decide the existence of yield value, but no yielding characters are proved in all cases as illustrated in Figs. 6~9.

(Received Mar. 11, 1967)

1 ま え が き

数種の固-液ならびに液-液分散体について、広いせん断速度範囲において、流動曲線の測定を行なった。それにつき Eyring, Cross ならびに Casson の理論式の適合性を検討した。その結果分散系においても Ostwald 型流動の成立することを確かめた。したがって、Casson の式を用いて降伏値を求める方法には疑問を持った。

2 理 論

分散体に対して Powell, Eyring¹⁾ は(1)式を提出した。

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \sinh^{-1} \beta_2 D / \beta_2 D \quad (1)$$

η_{∞} , η_0 はそれぞれ、無限大せん断、零せん断における粘性値、 β_2 は分散質の流れの緩和時間、 D はせん断速度、 η は分散体の粘性値である。(1)式によると、せん断速度が大きい場合、および小さい場合において双曲線関数の性質から

$$\lim_{D \rightarrow \infty} \eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \lim_{D \rightarrow \infty} \sinh^{-1} \beta_2 D / \beta_2 D \\ = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \cdot 0 = \eta_{\infty} \quad (2)$$

$$\lim_{D \rightarrow 0} \eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \lim_{D \rightarrow 0} \sinh^{-1} \beta_2 D / \beta_2 D \\ = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \cdot 1 = \eta_0 \quad (3)$$

となるから、いわゆる Ostwald 型流動曲線を暗示していると解釈できる。

さらに、Cross²⁾ は分散体が一種の環状構造を形成しているとして(4)式を提出した。

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + \alpha D^n) \quad (4)$$

また(4)式は、特に擬塑性流体に対して、実験的に $n = 2/3$ で充分であることを確かめている。この場合も $D \rightarrow \infty$, $D \rightarrow 0$ の両極端において、一定粘性 η_{∞} , η_0 を与える形になっているので Ostwald 流動曲線の表現を満足している。

また、Casson³⁾ は塑性流体に対して(5)式を提出した。

$$S^{1/2} = k_0 + k_1 D^{1/2} \quad (5)$$

S はせん断速度、 k_0 , k_1 は定数である。(5)式において $D=0$ における S を S_0 とすれば、

$$S_0 = k_0^2 \quad (6)$$

となって見掛け上応力降伏値 S_0 が存在する。

いま、これらの理論式に対して、実験的吟味を行なうため、便宜上、(1), (4)の両式を(7), (8)式のように書き改める。

* 原稿受理 昭和42年3月11日

** 正 会 員 東北大学工学部 仙台市荒巻青葉

*** 東北大学工学部 仙台市荒巻青葉

$$\eta^* = \sinh^{-1} \beta_2 D / \beta_2 D \quad (7)$$

$$\eta^* = (1 + \alpha D^n)^{-1} \quad (8)$$

$$\text{ここに,} \quad \eta^* = (\eta - \eta_{\infty}) / (\eta_0 - \eta_{\infty}) \quad (9)$$

(8)式の α , n は定数である。(7), (8)式によれば, η^* は 1 から 0 まで, せん断速度の増加に伴って減少する曲線となり, Fig. 1 に示すようになる。Fig. 1 によれば

Fig. 1. Correlation between η^* and rate of shear for Powell-Eyring equation and Cross equation.

(7)式は β_2 の値によって曲線の形はまったく変化しない。また, (8)式は α の値によって曲線の形は変化しないが, n の値によっては変化する。 n が大きくなると非ニュートン流動域が狭くなり, n が小さくなると非ニュートン流動域が広がる。また(7)式の β_2 および, (8)式の α の値は Fig. 1 に示したような関係となり, β_2 および α の値が大きくなると非ニュートン流動域が低せん断速度側に移る。

3 実験方法および流動曲線

実験方法は前報⁴⁾において述べたので省略する。

試料は前報⁵⁾において述べた乳濁液およびシリカゲル-水系のほか、粘土-水系、酸化亜鉛-水系について測定を行なった。

分散剤として、酸化亜鉛-水系にはアスパーズ(リゲニン sulfon 酸ソーダ) 1wt%, 粘土-水系には水ガラス (Na₂O, SiO₂) 10m. eq./100g dry clay, を添加した。

Fig. 2. Flow curve of clay-water system at 30°C (Added sodium silicate 10m. eq./100g dry clay).

Fig. 3. Flow curve of zinc oxide-water system at 30°C (Added asperse 1g/100g solu.).

流動曲線は粘土-水系、酸化亜鉛-水系については一部、前報において報告したが、低せん断速度領域の測定を追加したので、粘土-水系 (Fig. 2)、酸化亜鉛-水系 (Fig. 3) について示した。

4 結果ならびに考察

4.1 Cross の粘性式について

測定した試料について, (8)式に対して Cross の提出した $n=2/3$ が測定 of 全範囲に対しては成立しなかったもので, (8)式の定数 α , n を全範囲に対して一定値と考えず, あるせん断速度範囲に対して一定値を与えると考えて, 実験的に α , n の値を求めた。

結果を Table I および Fig. 4 に示す。Table I によれば一般に低せん断速度領域よりも高せん断速度領域のほうが n の値が小さく, 懸濁液よりも乳濁液の場合のほうが小さい。ここで, (8)式の n および α の物理的意味を考えると, Fig. 1 から n が大きい場合は非ニュートン流動を示す。せん断速度範囲が狭くなり環状構造の崩壊が狭いせん断速度範囲内で終了することを示す。また α が大きいことは小さいせん断速度で非ニュートン流動が開始されることを示す。

したがって測定にあたった系に Cross のモデルをあてはめると, 低せん断速度においては高せん断速度におけるよりも大きな環状構造が考えられ, 大きな環状構造は狭いせん断速度範囲で崩壊するものと思われる。また, 乳濁液は非常に高濃度であるために, 一度崩壊

Fig. 4. Correlation between η^* and rate of shear.

Table I. α and n values of some suspensions and emulsions for Cross's generalized equation.

				η_0 (cp)	η_{∞} (cp)	Low shearing range				High shearing range			
						α	n	D	γ^*	α	n	D	γ^*
Suspension	Silicagel -water system	2wt%	10.0	1.09	3.72×10^{-2}	20/11	$6.1 \geq D$	$\gamma^* \geq 0.5$	1.42×10^{-1}	14/13	$D \geq 6.1$	$\gamma^* \leq 0.5$	
		4 "	96.0	2.19	2.23×10^{-2}	20/11	$8.1 \geq D$	$\gamma^* \geq 0.5$	1.078×10^{-1}	16/13	$D \geq 8.1$	$\gamma^* \leq 0.5$	
		6 "	640	3.50	1.03×10^{-1}	20/11	$3.5 \geq D$	$\gamma^* \geq 0.5$	2.14×10^{-1}	16/13	$D \geq 3.5$	$\gamma^* \leq 0.5$	
	Clay-water system	40wt%	10.93*	3.00					3.22×10^{-1}	2/3	$D \geq 10$	$\gamma^* \leq 0.43$	
		45 "	69.36*	6.67					9.29×10^{-1}	2/3	$D \geq 2$	$\gamma^* \leq 0.41$	
		50 "	2.726*	14.50					2.94×10	2/3	$D \geq 8 \times 10^{-2}$	$\gamma^* \leq 0.16$	
		55 "	35.330*	51.5					2.084×10	2/3	$D \geq 8 \times 10^{-2}$	$\gamma^* \leq 0.25$	
	Zinc oxide- water system	20vol%	1.390	6.60	3.01×10	8/5	$1.25 \times 10^{-1} \geq D$	$\gamma^* \geq 0.5$	1.007×10	10/9	$D \geq 1.25 \times 10^{-1}$	$\gamma^* \leq 0.5$	
		27.1 "	7.050	32.4	3.81×10	20/11	$1.35 \times 10^{-1} \geq D$	$\gamma^* \geq 0.5$	1.044×10	6/5	$D \geq 1.35 \times 10^{-1}$	$\gamma^* \leq 0.5$	
	Emulsion	Benzene- water system	82vol%	4.21×10^{10} *	10.75					6.40×10^2	2/3	$D \geq 2.0 \times 10^{-1}$	
73 "			702*	6.50	5.18×10^{-1}	2/3	$10 \geq D$	$\gamma^* \geq 0.20$	6.44×10^{-1}	4/7	$D \geq 10$	$\gamma^* \leq 0.2$	
Nitro- benzene- water system		77vol%	1.509×10^{10} *	19.0					2.0×10	2/3	$D \geq 4.0 \times 10^{-1}$		
		66 "	173.9*	8.0	1.16	4/7	$4.0 \times 10 \geq D$	$\gamma^* \geq 0.14$	2.18	2/5	$D \geq 4.0 \times 10$	$\gamma^* \leq 0.14$

Fig. 5. Correlation between η^* and rate of shear for Powell-Eyring equation. Fig. 6. Casson's relation between $\sqrt{D}$ and $\sqrt{S}$ for clay-water system.

した粒子がふたたびせん断の途中で構造を回復する確率が高いため、非ニュートン流動が非常に広いせん断

速度範囲に及ぶものと思われる。

4.2 Eyring の粘性式について

実測値は(7)式を満足しなかったため、Fig. 5 に示した β_2 をパラメータとした理論曲線と Fig. 1 に示した A, B 2 種類の実測値を比較すると、A の実測値はせん断速度の増加に伴って β_2 が減少し、B の実測値は逆に減少することがわかる。実測値から β_2 のせん断速度に対する変化を求めると、粘土-水系は A の型、酸化亜鉛-水系は B の型となり、(7)式を満足するのはわずかに 2wt% のシリカゲル-水系のみである。

4.3 Casson の粘性式について

Fig. 7. Casson's relation between $\sqrt{D}$ and $\sqrt{S}$ for zinc oxide-water system.

Fig. 8. Casson's relation between $\sqrt{D}$ and $\sqrt{S}$ for benzene-water system.

Fig. 9. Casson's relation between $\sqrt{D}$ and $\sqrt{S}$ for silica gel-water system and Ostwald's schematic pattern.

実測値について $D^{1/2}$ 対 $S^{1/2}$ を目盛ると Fig. 6~8 のようになった。Fig. 6~8はいずれも、低せん断速度範囲で直線関係を満足しない。

いま、オストワルド曲線について $D^{1/2}$ 対 $S^{1/2}$ で目盛ってみると Fig. 9 のようになる。このような流動曲線においても、Fig. 9 のAの領域のみの測定を行なえば、見掛け上 $S_0^{1/2}$ が外そうによって決められるとしても不思議ではない。比較のために、完全にオストワルド型流動曲線が観測できたシリカゲル-水系の測定結果を Fig. 9 に示す。

5 総 括

- (1) Cross の粘性式（擬塑性流体に対して、 $n=2/3$ ）は一般に高せん断速度領域でよく成立する。
- (2) Eyring の分散体の粘性式は懸濁液、乳濁液いずれの場合も不完全な記述しかできない。
- (3) Casson の粘性式においては、特に懸濁液に対してはごく一部のせん断速度範囲内の測定から応力降伏値を外そうすることは危険である。

終わりにあたって、この研究は旭硝子工業技術奨励会よりの援助によって行なったものである。深く感謝の意を表します。

(昭和41年11月24日 第15回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Powell, R.E., and H. Eyring, *Nature*, **154**, 427 (1944).
- 2) Cross, M.M., *J. Colloid Sci.*, **20**, 417 (1965).
- 3) Casson, N., "Rheology of disperse system" C. C. Mill, p. 84 (1959) Pergamon Press.
- 4) 梅屋薫, 磯田武信, 石井忠ほか, *材料*, **14**, 289 (1965).
- 5) 梅屋薫, 磯田武信, 石井忠, *材料*, **15**, 271 (1966).
- 6) Johnson, A.L., and F.H. Norton, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **24**, 189 (1941).