粉体材料工学におけるレオロジーの役割 (その2)*

梅 屋 薫**

Some Rheological Problems in the Field of the Powder Material Technology

by

Kaoru UMEYA

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

目 次

- 1 ま え が き
- 2 高濃度懸濁系の流動特性
 - 2・1 時間に関係しない流動特性
 - 2・2 時間に関係する非ニュートン性
 - 2・3 粒子間相互作用
 以上前報 (Vol. 24 No. 257) に収録しました
以下当報に収録します
- 3 擬弾性よりみた軟硬化現象
 - 3・1 粉体-高分子系の擬弾性における軟硬化現象
 - 3・2 粉体-油系における擬弾性軟硬化現象
- 4 粉体充てん系の変形特性
 - 4・1 粉体充てん層におけるクーロン式
 - 4・2 破壊包絡線における σ の値
 - 4・3 プラスチックボールによる検証
 - 4・4 二次元モデル・テストによる検証
- 5 あ と が き

3 擬弾性よりみた軟硬化現象

3・1 粉体-高分子系の擬弾性における軟硬化現象

前章では流動特性の側から系の軟硬化現象を解析する手段について述べたが、この軟硬化特性は系の擬弾性に焦点を当てた面でも観察できる。Fig. 24 はポリスチレン-10 wt%のガラスビーズ (P. S.-G. B.) 系における動的弾性率 (E') を 125°C を基準にて合成したマスター・カーブである。またこれから決定した分布関数 ($H(\log \lambda)$) の値も同図の中に示してある。また図中には基礎樹脂である P. S. 自身の 125°C を基準としたマスター・カーブも示してある。挿入図は測定法の概容を示すものである。

この図からわかることは、ガラス転移領域全般にわ

Fig. 24. Dynamic storage modulus $\log E'$ and relaxation spectrum $\log H$ over a wide range of time scale for P.S.-G.B. system.

Fig. 25. Dynamic storage modulus $\log E'$ for P.S.-G.B. system in the flow region.

たり、粉体充てん系の E' の値は基礎樹脂に比べ右側に観察されるが、この傾向は流動領域に入ると様子が変わり、太い実線が示すように基礎樹脂から推定できる流動分散曲線 (細い実線) が示す位置より上にずれて現われている。しかし、このとき 20 r.p.m. の外乱を与えると、太い実線は細い実線の位置、換言すれ

* 原稿受理 昭和49年9月11日

** 正 会 員 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

ば基礎樹脂に平行な線の所まで下るのを知ることができる。

Fig. 25 の 20℃, 0 min. の線は、この最終状態に相当する。つぎにこれを40℃で30秒保ておくと上の曲線に、また80℃で30秒保ておくとさらに上の曲線の位置にまで上っていく。Fig. 24 の太い実線はこの最上部にまで上った曲線に相当するものである。すなわち外乱により軟化したものが、温度とその温度にさらす時間により、硬化を行なうわけである。特に興味あるのは中間の40℃, 30 min. の曲線であるが、これによるとλの大きい方がまず回復しているということである。

3・2 粉体-油系における擬弾性軟硬化現象

さらに別の一例を示したい。Fig. 26 は粉体として粘土微粒子、分散媒として油を用い、固体濃度 70 wt %としたものを試料とし、これを内挿図が示すようにして抜出成形し、その結果得られる抜出成形体を試料として、ねじりにより擬弾性を測定した結果である。

Fig. 26. Dependence of anelastic properties on rest time for claypowder-oil composite system.

Fig. 27. Hardening tendency during rest time for claypowder-oil composite system.

測定を行なったときのひずみ値は、0.06% (微小ひずみ) と 0.35% (大ひずみ) の二種類である。まず微小ひずみの場合、抜出後の経過時間 (t) をパラメータとして擬弾性 (G') の測定周波数 (log ω) 依存性を示したものが上部の直線群である。これによると、時間

(t) の経過とともに硬化の行なわれているのを見ることが出来る。おもしろいのは、大変形の場合に示されていることであるが、t の経過とともに硬化したものをその測定周波数 (ω=1) で測定を持続すると軟化の現われることである。これをさらにわかり良い形で示すと Fig. 27 の関係が得られる。

3・1, 3・2, の例の示すように、前章(2)で得られた流動における硬軟化現象は、擬弾性においても観察できるものであることを示している。

4 粉体充てん系の変形特性

粉体材料を充てん系として取り扱う場合に相当する。この場合の系は粉体の空気 (気体) 中での沈殿系である。この場合にも粉体粒子のおおのが水分を吸着して吸着膜を形成している場合とそうでない場合とでは、取り扱い上かなりの差が出てくるが、ここでは両者を包含した扱いについて述べてみたい。前節にみるように、粉体粒子群が液体中に分散した高濃度懸濁系は、主として流動特性の側から考察されたものであった。したがってこのときの基本物性は粘性 (η_a) であった。この節で扱うのは粉体粒子群が気体に分散した高濃度懸濁系 (沈殿系) であるが、このときは、沈殿状態によって決まる充てん体の変形特性の側から研究されるのが常態である。このときの基本物性はいわゆるクーロン (Coulomb) の関係式によって決まる付着力 (c) と内部摩擦角 (μ) とであり、特に後者に焦点を当てた取り扱いが主流となっている。したがってこの節における扱いも、この内部摩擦係数を主体にして考察をすすめる。

4・1 粉体充てん層におけるクーロン式

固体面が他の固体面上をすべるときには、一般にいわゆるクーロンの関係式が成立する。すなわち

$$\tau = \mu\sigma + c \quad (7)$$

であり、ここに τ はせん断応力、σ は垂直応力、c が付着力と呼ばれるものであり、μ が摩擦係数を表わす (Fig. 28 (a)(c))。粉体充てん層においては、この関係がちょっと複雑になるが、この場合は¹²⁾

$$\tau = K(\tau + \sigma_0)^n \quad (8)^{*1}$$

の形で表わされることが判明している (Fig. 28 (b)(d))。かつ、この(8)式で表わされる曲線の形を破壊包絡線と呼ぶ。n は変形指数、K は変形係数とも呼ばれるべきもので、共に粉体層を構成している粒子物性ならびに充てん密度によって左右される値である。この形の一例を図示すると、Fig. 28 (d) のようである。ここに σ₀ は次に説明するように予圧密によって決まる引張強度である。

*1 Ashton はこの形を $\left(\frac{\tau}{C}\right)^N = \frac{\sigma}{T} + 1$ で表現した(2)式との関係では $T = \sigma_0$, $n = 1/N$, $k = C/TN$ の関係で同一内容となる。

Fig. 28. Coulomb's relation indicated in solid-solid interface (a and c) and powder system (b and d).

Fig. 29. Relation between Jenike yield locus and internal friction yield locus in powder system.

ついで粉体層を予圧密するか否かの差としてはFig. 29の関係が得られている。すなわち予圧密をしない場合の曲線は、原点から出発し力軸に凸の曲線となり、この傾向はある圧力（臨界圧）で消失し、それから後は原点の延長に乗る直線として示される。すなわち臨界圧までは $n > 1$ であり、臨界圧を過ぎると $n = 1$ となる。

予圧密をした場合には、原点より左の位置から出発する $n < 1$ の曲線となり、それが予圧密圧に相当するところで上記の予圧密をしない曲線と合致し、その後は予圧密をしない曲線に沿う変化となる。すなわち $n < 1$, $n < 1$ と編歴し、最終的に $n = 1$ の線と合致する。臨界圧より予圧密圧が大きいと $n > 1$ の部分が消失する。

4・2 破壊包絡線における τ の値

(8)式で表わされる曲線、すなわち破壊包絡線を決める時の τ の値は、習慣上Fig. 30における τ_m ならびに τ'_m の値でとられている。すなわち充てん構造が密であるときには、一定予圧密下では（予圧密圧をかけない場合も含めて） τ はせん断変位に対して最大値 τ_m をとる。このとき充てん層の体積膨脹率 (dV/dl) は最大値をとる。これに反し充てん構造が疎のときは、体積膨脹は起こらず、図に示すように体積収縮だけが

Fig. 30. (a) Relation between shearing stress (τ) and shearing displacement (l)
 (b) Relation between volume dilation (ΔV) and shearing displacement (l).

起こる。また τ の値はせん断変位 (l) に対して徐々に向上し、最終的に最大値 τ'_m をとって飽和する¹³⁾。Fig. 28 ならびに 29 の破壊包絡線は、この τ_m , τ'_m と偏位 l をプロットして得られたものである。

このように密充てんの場合には τ が何故最大値をとり、疎充てんの場合には平衡値をもつか、あるいは密充てんのとき体積膨脹速度も最大のとき何故 τ 最大になるかなどについては二、三の考察の行なわれた場合もあるが、本当のところはまだ充分に明確ではない。

4・3 プラスチックボールによる検証

前2節の関係を、プラスチック粉体を用いて検証を行なった¹⁴⁾。使用した粉体の外観および性質を、Fig. 31に示した。この粉体を使用し、Fig. 30の関係を確かめると、Fig. 32の結果が得られる。すなわち上段は予圧密圧 $\sigma_p = 0$ のとき（予圧密を行なわない場合）で、中段は $\sigma_p = 50$ kg/cm²、さらに下段は $\sigma_p = 150$ kg/cm² に相当する。第1列は測定温度25℃で、第2列は90℃、第3列は120℃の場合に相当する。これより予

Fig. 31. Microscopic photograph of sample powder.
 Characteristics of polystyrene balls:
 -32~42 mesh (average dia. is 0.425 mm)
 particle density: 1.04 g/cm³
 softening point: 100°C
 weight-average molecular weight: 280 000

Fig. 32. τ vs. l , ΔH vs. l , and τ vs. σ for various test conditions.

圧密圧が小さく、かつ低温であれば、Fig. 30 における疎充てんに相当する挙動を示すが、これに反し、高温でかつ予圧密圧が高くなると、Fig. 30 における密充てんの場合の挙動に移行しているのを知ることができる。なおこれらの関係を τ - σ 関係 (Fig. 29 の関係) にまとめると、Fig. 32 (b) の関係が得られる。すなわち低温・低予圧密の場合には、 $n > 1$, $n < 1$, $n = 1$ を編歴するが、高温・高予圧密になれば、 $n < 1$ の挙動の消失するのうかがえる。

Fig. 32 を基礎として、予圧密圧とせん断指数 (n)

との関係を温度をパラメータとして書き直すと、Fig. 33 の結果を得ることができる。この図を基礎として n の値の大体等しい点として②ならびに③の点、 n の値の大きい点として①の点、さらに n の値の小さい点として④の点を選び、これら 4 点における τ - σ 関係ならびに ΔV - l 関係 (共に Fig. 30 の関係) を描くと Fig. 34 となる。この図から、 n の値の同じ点では (②と③) τ - σ の関係も、 ΔV - l 関係も大体同じであるが、 n の値がこれより大きいところでは密充てん型、 n の値の小さいところで疎充てん型現象の現われてい

Fig. 33. Relation between shear index (n) and preconsolidation pressure (σ_0) obtained by shearing tests for plastic balls.

Fig. 34. τ vs. l and ΔV vs. l for specialized points in Fig. 33.

るのを知ることができる。

4.4 二次元モデル・テストによる検証

4.1~4.3 までに判明した粉体充てん層の挙動(マクロ・ビヘービア)が何に起因して起きるかを知らるには、二次元モデル粉体(棒状試料あるいはチューブ状試料)を用いて二次元テストを行なうことが好んで行なわれている。¹⁵⁾¹⁶⁾

Fig. 35 は筆者がこの目的のために用いた測定装置であり、A部に2次元粉体試料の充てん層を形成し、これを上部から加工して予圧密圧(σ_0)を与えた後、左部からせん断応力(τ)を加えて充てん層のほぼ中央の面でせん断変位を起こさせ、そのときの関係から $\tau-l$ ならびに $\Delta V-l$ 関係(前節参照)を得られるようにしたものである。

Fig. 36 はその実測例である。予圧密圧の低い系では疎充てん形(Fig. 30) 高い系では密充てん形(Fig.

Fig. 35. An apparatus for two-dimensional shearing tests.

Fig. 36. τ/σ vs. l and ΔV vs. l obtained by two-dimensional shearing tests.

30) のパターンの出ていることを察知することができる。すなわち $\tau-l$, $\Delta V-l$ 関係は、2次元測定においても3次元測定における同じ傾向の変化を示すものであることを確かめ得たわけである。

Fig. 36 の結果(2次元せん断におけるマクロ挙動)が何によって起こっているかを知らるには、個々の粒子の動き(中心点の位置の動き、回転、接点でのすべり等)が確認できるような方法を採用しなければならない。

Fig. 37 はそれを示すものであり、2次元モデル粉体としてのビニル・チューブ群(径4 mmφ, 長さ40

Fig. 37. Two-dimensional shearing test for tube-like model powders.

mm) を使用したものである。一定の予圧下でせん断の進行とともに、力のかかる点からチューブがつぶれていき、最終的にはせん断面をはさんで、ある幅内の¹⁷⁾チューブ群が圧砕していることをみることができる。Fig. 38 は力を受ければ変形、ついでで圧砕を示すチューブの代わりに、変形しにくい高分子材料 (P. S.)

Fig. 38. Two-dimensional shearing test for rod-like model powders.

で作った棒状試料を用いた場合である。各棒状試料に測定前にあらかじめ標線をほどこしておくことにより、その中心点の動き、各粒子の回転角、接触角の変化、さらには接点におけるすべり角を実測することができる。せん断の進行とともにこれらの値がどのように変

Fig. 39. Result of photo-elastic analysis, indicating generated forces at several contact points of particles.

	Direction of sliding	Friction angle	Terms of denominator and numerator of Eq.5
I	$\Delta\psi < 0^\circ$	δ	The first terms
II	$\Delta\psi = 0^\circ$	$\delta = 0^\circ$	The Second terms
III	$\Delta\psi > 0^\circ$	δ	The third terms

(c)

Fig. 40. Relations between rotational-angle, rolling-angle, sliding-angle and generated forces at several contact points.

化するかは $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ と観察をすすめることにより了解することができる. Fig. 39 は接点における発生応力を光弾性的に実測したものである. これらの値の間の関係は, 解析的には Fig. 40 の(a)~(c), (A)~(D), ならびに (B')~(D') に示す関係で要約されるので, 最終的には Fig. 41 の下欄に入れた関係を用いて τ/σ の偏位 (l) に対する関係を個々の粉体の動きの総和 (マイクロ挙動) として計算することができる. Fig. 41 はその計算結果であるが, 計算結果 (2, 3 の曲線) は実測 (点線) 結果の説明にある程度成功していることがわかる.

Fig. 41. τ/σ vs. l obtained by analytical calculation and experiments.

したがってマイクロな挙動としての個々の粉体の動きより, マクロな挙動としての充てん層の動きを説明できたわけである. このことは, とりもなおさずクーロンの関係式 (マクロな挙動) を粉体の動き (マイクロな挙動) からとらえることに成功を収めたことを意味する.

5 あとがき

顧みれば8年ほど前のことになるが, 薬剤学会懇談会 (別府, 鬼城高原) において, 筆者は時の粉体材料工学があまりに平衡状態の数値のみを議論の対象としている情勢にかんがみ, いわゆる過渡現象, 換言すれば時間の関係した頃 (いわゆるレオロジーの問題) の導入が急務で, 粉体材料工学のつぎの進歩は一にそこに懸っている旨の意見を開陳したことがある. 幸い集まられた窯業工学ならびに薬剤成形関係の方々の同意を得て, その後時間の項を考慮した問題はつぎつぎに解明されていった. この報文の第2節に述べたチキソトロピー, レオペキシーの問題は, それらの成果の集大成されたものである (データは筆者の研究室のものを使用してあるが) ということができる.

ついでまた筆者は第8回粉体に関する討論会 (福

岡)において、粉体のマクロな挙動を解明するためのミクロな挙動の追跡の必要性を説き、これも多くの方々の共鳴を得て、粘土工学、薬剤学、土質力学等では多くの成果を発表されるにいたっている。この総説の第4章に述べた内容は、筆者の研究室の研究成果を例にあげ、この方面の研究成果のレベルを紹介したつもりである。

つぎの問題は、粉体材料工学における動的測定の必要性である。粉体材料工学が材料工学の中の一分科として完成するためには、従来のような静的特性の解明のみからでは不十分で、動的特性の測定が急務であることを追及したわけである。この動的特性には大変形を伴う場合と、小変形内での測定に立脚したいわゆる本質的な問題とがあり、前者では荒川の業績が、¹¹⁾後者では小野木、松本の成果が高く評価されるべきであろう。この総説の第3節に展開した内容は、この方面の問題を筆者の研究室の測定結果を用いて紹介したものである。

幸い、粉体材料工学が本来の材料工学の一分科として姿を替えるためには欠けているといわねばならなかった三つの部門が、とにかく一応の体系を整えつつあるのは読者の皆様とともにご同慶にたえないところであるが、しかし何と言ってもまだ始まったばかりで、その結果、現状では甚だ不十分であると言うそしりをまぬがれることはできない。今後この方面の多くのブレーンの参画を期待するゆえんである。

附 記

この総説の中に筆者の研究室の成果として示したものは、磯田助教授、菅野および原助手、ならびに修士学生大坪および我妻君の努力によって求められたものである。さらにこの仕事に対し旭硝子工業技術奨学会ならびに日本揮油株式会社より研究助成を頂戴した。記して謝意を表わす次第である。

(昭和49年5月21日 日本材料学会第23期総会学術講演会にて特別講演)

参 考 文 献

- 1) 粉体物性測定法, 早川編, p. 65.
- 2) 梅屋 薫ほか, 材料科学, **7**, 135 (1970).
- 3) Reiner, M., Deformation and Flow, 柳沢訳, p. 61.
- 4) Umeya, K., 5th Intn. Cong. Rheology, Oct., 7 (1968).
- 5) Umeya, K., and T. Isoda, Powder Tech., **3**, 258 (1969/70).
- 6) Philippoff, W., and F. H. Gaskins, Trans. Soc. Rheol., **2**, 263 (1958).
- 7) Bagley, E. B., Trans. Soc. Rheol., **5**, 355 (1961).
- 8) Metzner, A. B., W. T. Houghton, R. A. Sailer, and J. L. White, Trans. Soc. Rheol., **5**, 133 (1961).
- 9) 梅屋 薫, 菅野隆志, 豊岡英悦, 材料, **22**, 410 (1973).
- 10) 梅屋 薫, 菅野隆志, 加藤和男, 日本レオロジー学会誌, **2**, 19 (1974).
- 11) 松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **2**, 12 (1974).
- 12) 梅屋 薫, 北森信之, 荒木征雄, 美間博之, 材料, **13**, 73 (1964).
- 13) 梅屋 薫, 原 隆一, 吉田達郎, 成広信次, 材料, **19**, 521 (1970).
- 14) 梅屋 薫, 原 隆一, 菊田潤一, 材料, **23**, 549 (1974).
- 15) 梅屋 薫, 北森信之, 原 隆一, 吉田達郎, 材料, **18**, 489 (1969).
- 16) 梅屋 薫, 原 隆一, 日化, 投稿中.
- 17) 梅屋 薫, 季刊レオロジー, **1**, 6 (1972).
- 18) 薬剤学懇談会, 6月(1967)別府
- 19) 第8回粉体に関する討論会, 11月(1970)福岡
- 20) 第11回粉体に関する討論会, 10月(1973)東京
- 21) 梅屋 薫, 材料, **23**, 557 (1974).
- 22) 荒川正文, 材料, **23**, 504 (1974).