学会賞受賞講演

The Role of Rheology on the Shaping Technology of Ceramic Materials

by

Kaoru UMEYA

The role of rheology on the shaping technology of ceramic materials has been investigated. It was found that the following classification is adequate to describe the rheological characteristics of relevant systems:

- (I) the powder system is described as elastico-plastico-viscous solid,
- (II) the slurry system, as elastico-plastico-viscous liquid, and
- (III) the mud system, as elastico-plastico-viscous solid and liquid, having intermediate character between plastic solid and plastic liquid.

The extended Ostwald flow pattern was studied over a very wide range of shearing rate, in slurry stage. In order to describe a compaction character in powder stage, relaxation properties were studied. And, in mud stage, de-airing process was analysed on the standpoint of rheological phenomenon.

セラミックス成形工学におけるレオロジーの役割

梅 屋 薫*

(原稿受理：1985年9月2日)

I. 粉体系・泥土系・泥漿系の充填構造

地球上で粉体を扱う時には、暗黙のうちに次に書く3種類の制約を受けていることになっている。すなわち、その1は重力場での取扱になっていることであり、その2は粉体を扱うことはその充填空隙にある空気も一緒に扱うことであり、換言すれば、粉体・空気系を扱うことになってしまうということである。更にその3として湿度の影響からも逃れることが出来ないということ、もっと進んで言えば、水系の介入をも除外して考えられないということである。

この内、比較的水分の少ない系を粉体系 (Powder system)、水分の多い系を泥漿系 (Slurry system) と呼んで区別している。更にその中間の水分 (粉体の充填空隙を丁度満たすに足る前後の量の水分) を含んでいる領域を泥土系 (Mud system) と呼ぶのである。

I-1. 粉体・空気・水系の充填構造 (理想分散の場合)

I-1-1. 非活性粉体系の充填構造

粉体・空気・水系の充填構造を、横軸を水分量に採って示すと Table 1 の関係が得られる。まず水分の少ない側では、粉体は重力場下にあるし、又凝集力下にもあるので (後記)、互いに点接触して充填していると考えるのが無難である。又、その充填空隙は空気によって満たされている。表において水分零の所がこれに相当する充填構造であるが、これに少量の水分が介入して来ると「理想分散」状態下においては (後記)、水の粉体への濡れ特性と、水自体の表面張力とによって、水は粉体接点を中心として小環状体群 (ドーナツ状水環群) に分かれて存在する。この状態では粉体は (点接触している)ので連続、空気も又充填空隙にあって立体網を形成して連続構造となっているが、水は上記した様に水環群に分かれて存在するので不連続構造となっている。

この状態下で水の量が増して行くと、増加した水分量は空気を置換して入るより他に方途がないので、その結果各々の小水環の容積が増す (それだけ空隙中の空気の立体網容積はやせ細って行

* 東北大学名誉教授

Table 1 Packing character of powder-air-water system.

The diagram illustrates the progression of a powder-air-water system as water content increases. It shows a series of eight stages from left to right, each represented by a cluster of circles (particles) and shaded areas (water). The first stage shows three discrete particles. As water is added, the particles become more closely packed, and the water fills the spaces between them. The final stages show a continuous network of water (shaded) surrounding the particles, representing a slurry state. An arrow labeled 'Water content' points from left to right, indicating the direction of increasing water content.

Particle (Solid phase)	Continuous	Cont.	Cont.	Dis- cont.	Dis- cont.	Dis- cont.	Dis- cont.
Air (Gaseous phase)	Continuous	Cont.	Dis- cont.	—	—	—	—
Water hull (Liquid phase I)	Dis- continuous	Cont.	Cont.	Cont.	Cont.	Dis- cont.	Dis- cont.
Free Water (Liquid phase II)				Dis- cont.	Cont.	Cont.	Cont.
Stage	Pendular S. P	Funicular S. F - 1 F - 2		Capillary S. C - 1 C - 2		Slurry S. S - 1 S - 2	
Critical pt.	c-1		c-2	c-3	c-4	c-5	c-6
			P.L.(Plastic Limit)		L.L.(Liquidus Limit)		
Rheological System	Powder System			Mud System		Slurry System	
Mix	Dry mix.	Semi Dry (or Semi Wet) mix.		Wet mix.		Slurry mix.	

く) ことよってのみ解決される。そして最終的には、それまでお互いに離れ離れで不連続構造にあった水系が、各々その容積を増す結果、ある時点ではお互いに連絡して連続構造を達成する様になると考えられる。

この水系が不連続、粉体系・空気系は連続の区間を、充填構造上では懸垂域 (Pendular stage, 略して P 域) と呼んでいる。次いで上記した様に水が連続構造化する時点から、繊維域 (Funicular stage, 略して F 域) に入ることになる。次に F 域において水分の増すことを考えるのであるが、前 (P 域) と同じ理由から、水分が増えること (水環群が容積を増すこと) は、空気の立体網の内容容積を置換して始めて可能のことであるので、連続構造化した水部分 (水の立体網) は容積を増すが、反面空気の立体網はそれだけ細って行くことになる。

しかし、なおこの状態下においても暫時、空気相も連続構造 (立体網) を維持できる区間が存在する。この区間を繊維域の中でも特に繊維-1 域 (Funicular-1 stage 略して F-1 域) と呼んで区別する。また、前に空気の立体網と呼んだものは、粉体の充填空隙そのものであったので、その形状は「蛇が卵を呑み込んだ」様に、紐の断面積中に太い所と細い所があり得たのであり、この様な紐が三次元的に集合して立体網を形成していると考えたのであるから、上記した様に空気が徐々に水によって容積置換されて行くということは、全体の紐の内径が次第に細まることを意味するので、最後は、蛇が卵を呑んだ様な内径が不揃いである断面を持つ紐の断面中、細い所から括られて行って、それまで連続の空気紐であったものが、今度は独立の空気泡となって閉じ込められてしまう様になる。先記した様に、F 域への入口では水相が独立性を失って連続化した時であったが、今度は空気が連続性を失って独立化する時に当たる訳である。この間 (すなわち空気が独立性を失って気泡として閉じ込められ、次第にその容積を減少して、ついには容積零となるまでの間) は F 域の中で特に F-2 域 (Funicular-2 stage, F-2 域) と呼ばれている。

表面活性の小さい粉体であれば、充填構造はここで終りを告げ、

後は水量が増加すれば一挙に泥漿域 (後記) へと移行する。しかし表面活性の顕著な粉体では、F-2 域の後になお毛管域 (Capillary stage 略して C 域) が導入されてくるのであるが、それを理解するためには、泥漿域 (Slurry stage 略して S 域) の考察の方を先にしておく方が便利であるので、次には S 域の充填構造に就いて考えてみたい。

I-1-2. 活性粉体系の充填構造

表面活性の大なる粉体を水中に入れると、一般には粉体表面に吸着による液膜 (今の場合水膜) 構造が形成される。活性粉体系の充填構造を考える上では、この吸着液膜構造の寄与を除外して考えることは出来ない。

繰り返すことになるが、粉体を水に浸すことは、粉体の相と水の相の外に新しく水膜の相の介入を承認することになるので、粉体が単に水に分散するのではなくて、水膜を冠った粉体が自由水の中に分散していることになるのである。この様にして少量の粉体を十分に多量の水の中に入れると、粉体の表面は水膜で覆われ、これが自由液中に分散した形のいわゆる懸濁系を形成する。この粉体濃度が十分に低い時 (一つの粉体粒子が他の粉体粒子の影響を受けることなく運動——流動——出来る濃度範囲にある時) を稀薄泥漿 (あるいは理論泥漿) と呼び、濃度が高くなって粉体粒子の運動に水膜の接触の影響が出て来る様になると濃厚泥漿 (工業泥漿) と呼ばれる。

稀薄泥漿では、分散媒である自由水は連続構造であるが、粉体は自由液並びに膜液によって遮蔽されているので不連続構造となっている。又、膜液自体も間で自由液が遮蔽しているので不連続構造となっている。従って活性粉体の液・固充填系においては、粉体・膜液相が不連続、自由液が連続相となっている状態から出発する。この状態を泥漿-2 域 (Slurry-2 stage 略して S-2 域) と呼んでいる。

この状態から水を絞って来ると、減るのは自由水のみであるので、水膜を冠った粉体間に介在する自由水部分は次第にその量が

減って行き、ついには一つの粉体粒子が運動するに当たり、別の（隣接の）粉体粒子の影響を受けざるを得ない状態となる。すなわち泥漿-1域（Slurry-1 stage 略してS-1域）と呼ばれている新しい状態が発生する。

更にそれを絞って行くと、ついには膜水の間の自由水の厚さが零となるので、それまで自由水に遮蔽されて不連続であった膜液が互いに接触を果たし、連続構造化する様になる。この状態では分散媒（自由液）も膜水も連続構造であり、粉体のみが一不連続である状態となる。

これから更に水分を絞って行くと、非活性の粉体においてF-1、F-2域を論じたときと同じ理由により、自由水が次第に膜水によって容積置換されて行くことになり（膜水の変形特性も関与する）、ついには自由水が連続性を絶たれ液滴として包み込まれてしまう様になる。ここまでは毛管-2域（Capillary-2 stage 略してC-2域）と呼ばれる区域となる。

更に脱水すると次第に液滴である自由水はその容積を減少し、ついには容積零となって消滅してしまう。この液滴を含む範囲が毛管-1域（Capillary-1 stage 略してC-1域）を構成する。すなわち、ここでは粉体不連続、膜水連続、自由水不連続である。

これから更に減水して行くと、非活性の粉体の項で説明したF-2、F-1へと横すべりして行き、最終的にはP域まで脱水が進む訳である。

従って活性のある粉体では水分の多い側よりS-2、S-1、C-2、C-1、F-2、F-1並びにP域へと変化し、その間で自由水・膜水・空気並びに粉体粒子の充填性がそれぞれ連続、不連続とその性質を変えて行っているのである。

I-1-3. 充填特性間の関連

この様に、非活性粉体系では、水分の少ない側から

P, F-1, F-2, S

活性粉体系では水分の少ない側から記述して

P, F-1, F-2, C-1, C-2, S-1, S-2

域が並び、しかも両者の充填システムはF-2の終点の所で接合可能であることが判明した訳である。

従って結局は粉体・空気・水系の充填構造には7態の充填状態が本質的に存在していると解釈しなければならない。そして非活性の粉体ではその中のC域が縮退（Degeneration）していると言うことが出来るであろう。

充填状態が7態あるのであるから、その間に態間の臨界点が六つ存在することがうなずかれる。その6点を水分の少ない側からc-1, c-2, c-3, c-4, c-5並びにc-6臨界点と命名されている。

P, F-1域にある配合（Mix）が粉体系（Powder system）、F-2, C-1, C-2域にある配合が泥土系（Mud system）、そしてS-1, S-2域にある配合が泥漿系（Slurry system）なのであり、かくして懸濁系における三つのレオロジーシステム（Rheology system）が定義されるのである。

I-2. 粉体・空気・水系の充填構造（現実分散の場合）

I-1に記した内容は凡て理想分散（Ideal dispersion）を想定した上で成立することである。現実分散（Real dispersion）にお

いては、次に示す様な諸種の遮蔽効果（Mask effect）が働くので、理想分散状態とは大変異なる分散状態が実現する。

その代表的なものとしては、粉体域で発生する“造粒効果（Pelletizing effect）”、泥土域で発生する“加工硬（軟）化効果〔Work hardening (softening) effect〕”、そして泥漿域で遭遇する“捶変硬（軟）化効果〔Thixotropic hardening (softening) effect〕”である。これらの遮蔽効果により理想分散状態が強度の影響を受けるので、それらに就いての内容を把握することにより補正を行う方法の確立が迫られる様になるのである。

I-2-1. 粉体域における遮蔽効果——造粒現象——に就いて

多量の粉体の中に数滴の水を落して攪拌する場合を考えてみよう。加えた水は粉の一部を捕獲して造粒体（Pellet）を作るが、残りの大部分の粉には何らの影響も与えない。この現象は一般には“ままこ現象”として理解されている。

この様に一部分の粉が粒化し、更には又一部分の粒が塊化して行くプロセスは造粒現象並びに造塊現象と呼ばれているが、粉体系の現実分散を考える上で重大な与件の一つになっている。

Fig. 1は横軸に加える水の量、縦軸に混練抵抗（Mixing torque）を採って示した関係図である（混練特性図と呼ばれている）。これによると、最初水の添加量の少ない時には混練抵抗は小さいが、水の添加量と共にその値は増加する（a→b）。しかしこの増加の傾向はある点（b点）で飽和し、それ以降（b→c）は、混練抵抗は添加水量と共に減少する。しかしc点以降では再び上昇に転じ、以後d点に至るまで添加水量と共に増加しているのを知ることが出来る。d点を越すと再び下降に転じ（d→e）毛管域（C域）へと移って行く。

この混練抵抗の変化は、a→b間では上記のままこ現象による一部の粉体の粒体化によって説明が出来る。b点に近づくほど粉は粒によって置換されて行き、最終的にb点では凡ての粉が粒化のため使用される結果、存在するのは粒のみとなっている。

b点以降では添加水の増量は粉体間の液橋構成に使用される（Table 1の織条-1域に当たる）ので、粒体間の含有水量が多くなる結果、表面潤滑性に寄与する様になり、混練抵抗は減少する。しかしあまりに粒体表面の含有水量が多くなると（c点）〔ここでは粒の変形性も進行している〕、表面付着性へと変化する様になり、今度は塊化への寄与が大となる。すなわちc→d間では塊化した分だけ粒体の減少が発生する。d点で凡ての粒体が塊化を

Fig. 1 Pelletizing effect of powder-air-water system.

Fig. 2 Work hardening (softening) effect in mud range.

完成するので、それ以降は水分の増加分は塊体の変形性を容易にする様に働くことになる。この関係を図示したものが Fig. 1 である。なお図中には Table 1 の理想分散状態との関連に就いても示してある。

現実分散では、この様に粉が粒化し、粒が塊化を果たしている。出来た粒を、又発生した塊を、発生した時点で押しつぶして崩壊さすことによって、出発時の単位粉体にもどしてやる操作を補足しない限り表 1 の理想分散状態は実現しない。この意味で造粒・造塊現象が粉体域における遮蔽効果となり、現実分散を理想分散から分ける原因となるものである。

I-2-2. 泥土域における遮蔽効果——加工硬(軟)化現象——に就て

泥土のレオロジー特性として、例えば捩り特性から降伏値(y_0)と破壊歪値(F)を決定し、次いでそれらの積として

$$(P)_{\text{変形}} = y_0 \times F \quad (1)$$

を決め、 P を可塑性と定義して採用することが行われている。泥土の含有水分を変化させて、各々に就いての可塑性を決定し、水分(横軸)との関係で整理すると Fig. 2 の実線で示す曲線が得られる。この曲線を作業特性曲線、山の頂上の位置を最適水分値と呼んでいる。(1)式は泥土の材料物性を決定する基本式の一つであるが、これは Thonson によって加工物性との関連が明らかにされるに至って、にわかに重要性を増して来たものである。すなわち、彼は、泥土状物質を取り扱う現場において“こしの強さ”、“ねばりの大きさ”という用語が用いられているが、前者は降伏値によって、後者は破壊に至るまでの最大歪値(破壊歪値と言われる)によって関係付けられるものであることを始めて明らかにした。すなわち

$$\text{作業性}(W) = (\text{こしの強さ}) \times (\text{ねばりの大きさ}) \quad (2)$$

を(1)式と対比して用いたのである。

この様な定義による時、破壊歪値は加工硬(軟)化特性の影響を顕著に受けるので、その影響を加味して作業特性解析を行うと、加工硬化の時は Fig. 2 の鎖線で示す曲線の様になり、又加工軟化の時は点線で示す曲線の様になり、前者の場合は C-1, C-2 域を分ける臨界点(c-4点)〔「山」の頂上〕が多水分側に、後者の

場合は少水分側に移行する。このことは最適水分値である c-4 臨界点(毛管-1 域と毛管-2 域の境界点)の移動を意味することになるので、Table 1 に示した理想分散状態を遮蔽することを意味する。

従って泥土域においては常にその時働いている加工硬(軟)化の大きさの数値的把握を試み、その極限値から本来の c-4 臨界点を決定することを心掛けねばならない。

I-2-3. 泥漿域における遮蔽効果——捩変硬(軟)化現象——に就いて

泥漿域においても作業性(Workability)という技術用語が存在している。又その内容が、こしの強さとねばりの大きさを含んでいることも同じである。従って作業性は泥土の項に示した(2)式で示されている。ただこの場合対応する材料物性による定義である(1)式の方が泥土の場合とは異なっている。泥漿の場合、こしの強さは降伏値(S_0)で表わされ(1)式の場合と変りはないが、ねばりの大きさに就いては泥土の場合とは異なっており、粘性 η_a の逆数である易動性によって表わされている。すなわち、この場合可塑性(P)を定義する内容が

$$(P)_{\text{流動}} = S_0 \times 1/\eta_a \quad (3)$$

である。従って(作業性)_{変形}と(作業性)_{流動}では次元を異にするものであるが、泥土の現場・泥漿の現場においては各々抜き差し力の有しているものである。

(作業性)_{流動}の値も、粘性に従って易動度が捩変の影響を受けるので、(作業性)_{変形}の場合と類似の遮蔽効果が発生する。Fig. 3 にその様子が示してある。すなわち、捩変軟化すれば c-6 臨界点が少水分側に、捩変硬化すれば多水分側に移行する。このことは S-1 域と S-2 域の境界の移動を意味するので、Table 1 に示した理想分散を遮蔽するものであることが判明する。

この場合も前節の場合と同じ様に、捩変性の数値的な把握から捩変の働かない極限値への外挿を試みる以外に補正の方法がない。

I-2-4. その他の遮蔽効果

上述の三種類の遮蔽効果は最も顕著な代表例であるが、この外

Fig. 3 Thixotropic hardening (softening) effect in mud range.

にももちろん遮蔽内容を発揮する物性も二、三考えられている。その一つはレオペキシー硬化による遮蔽であり、もう一つは構造ダイラタンシー（後記）による遮蔽であろう。しかしこれらに就いては物性値としての解明がようやく緒に着いたばかりの時点であり、加工物性との間の関連を論ずるまでにはなっていないと思われるので、ここでは省略しておきたい。

以上で粉体・空気・水系（一般化して粉体・気体・液体系としても類似的の取扱ができる）の充填構造における基礎知識を得ることが出来たと思われるので、次章からは、これを基礎として、粉体系・泥土系並びに泥漿系のレオロジー特性の究明に当たりたいと思う。

II. 泥漿系のレオロジー特性

II-1. 泥漿系のフローパターン

泥漿系のレオロジー特性は、一口に言えば粘弾性的液体として記述される。すなわち、本質的には流体（粘性体として）として扱えるものであるが、その奥には塑性の項も弾性の項も含まれていると解釈しなければならないのである。

泥漿系の流動特性は拡張 Ostwald 流動として記述できる（Fig. 4）。すなわち流動パターン中には、三つのニュートン流部分（I Newton, II Newton, III Newton, あるいは略して I N, II N, III N）領域が存在し、I N より更に低い剪断速度領域に Schwedoff 降伏領域（略して SW）が存在する。又 I N と II N との間には擬塑性（Pseudo-plastic）流動である第 1 非 Newton 流動領域（略して I n N, あるいは P.P.）が存在し、又 II N と III N との間にはレオロジックダイラタンシー（Rheologic dilatancy）流動である第 2 非 Newton 領域（略して II n N, あるいは R.D.）が存在する。

これに過渡応答部分を加味すると、擬可塑性流として記述できる III n N（第 III 非 Newton）流と、構造ダイラタンシー（Structural dilatancy）流として記述できる IV n N（第 IV 非 Newton）流とからなる部分を接合できる（Fig. 5）。換言すれば泥漿物質の流動特

Fig. 4 Dependence of shear stress ($\log S$) and apparent viscosity ($\log \eta_a$) on the rate of shear ($\log D$) in extended Ostwald flow (equilibrium) pattern.

Fig. 5 Dependence of $\log S$ and $\log \eta_a$ on $\log D$ in extended Ostwald flow (equilibrium and transit) pattern.

Fig. 6 Extended Ostwald flow pattern obtained from some typical active suspensions.

性としては、三つの Newton 流動部、三つの擬可塑性流動部、二つのダイラタンシー流動部、それに最下部構造としての Schwedoff 降伏流動が、大部分は直列結合として、一部分は並列結合として連結した形でその流動特性の全域を記述することが出来る。Fig. 6 は著者の属していた研究室で、その全域を二、三の泥漿種を基にして決定したものである。

あらゆる泥漿は本質的には、この流動形式の全域を内蔵しているものであると解釈しなければならないが、ただ粉体側の活性・液体側の活性・両者の相互作用の強弱によって、その一部が縮退（Degeneration）して観察に乗って来ない場合もあり得るとしなければならない。かくして I N - I n N - II N のみが表われたものが Ostwald 流であり、又これに低速部分として SW、高速部分として II n N の着いたものが拡張 Ostwald 流動であると解釈する訳である。この様にして考えられる凡ての拡張流動を Fig. 7 に示しておいた。

Fig. 7 Laminar flow patterns for a wide shearing range. Type I: Ostwald pattern; Type II: Ostwald pattern having Schvedoff yielding property; Type III: Bingham pattern; Type IV: Extended Ostwald pattern; Type V: Extended Ostwald pattern having Schvedoff yielding property; Type VI: Extended Ostwald pattern having Bingham yielding property.

II-2. 垂直応力差

上記の所論においては、泥漿の機械的特性は粘性ベースとして扱われるとして組み立てたものである。しかし、懸濁液をはじめ凡ての分散系における機械的性質は粘性のみの観点から定義を下すことは妥当でない。必ずその奥に弾性的な成分が隠されていると考えなければならない。換言すると、泥漿系は正確には粘弾性系として定義し、その中で粘性項の支配が大きく弾性項の支配が小さいので上記の様な取扱が可能となったまでである。

泥漿系の弾性項に関わる内容としては、垂直応力差 ($S_{11}-S_{22}$) に就いて考察するのが常道であろう。垂直応力差の測定法としては、(1) PGB 法 (毛管流動における管内圧力降下曲線より求める法。最初 Philippoff, Gaskins, Bagley により求められたので、通常 PGB 法と呼ばれる)、(2) ジェット法 (Metzner らによって与えられた解析法。ジェット噴流の解析値として得られる) の二とおりが常用されている。この両測定法による結果を示したものが Fig. 8 である。この結果を見ると $(S_{11}-S_{22})_{PGB}$ の値は $(S_{11}-S_{22})_{Jet}$ の値より約 1 オーダー大き目に出ている。この差は今後泥漿系の流動特性を解釈する上で、その内部構造 (後記) との関連を解釈するに当たり、大変重要な拠点となり得ることであるが、残念ながら現今ではこれに就いての解明は未完成である。

しかし Fig. 8 より、とにかく泥漿系が剪断流れ場に置かれた場合、必ず垂直応力差が働いていることが判明するので、泥漿系の流動特性が本質的には粘弾性特性として記述されるべきであるとする根拠が明確となった訳である。又図から想定される様に、この垂直応力差は泥漿濃度と共に大となっているので、稀薄泥漿では粘性体としての取扱が許されるとしても濃厚泥漿になればなるほど弾性の寄与をも等閑視出来なくなることとを示していると思わなければならない。かくして濃度が高くなり泥土域に入れば、も

Fig. 8 Dependence of (1) shearing stress (S_w) and (2) normal stress difference $S_{11}-S_{22}$ evaluated with PGB and Jet methods on the apparent rate of shear ($8V/D$).

はやその系は粘弾性系としてのみ記述が可能となるものであり、粘性系類似の取扱いが不可能となることを示している。

II-3. 流動における微細構造

分散系の中に一個の分散質を採り上げ、それに別のもう一つの分散質が無遠慮の距離から近接して来る場合を想定し、ポテンシャル曲線を計算すると Fig. 9 の関係が得られる。すなわち、始めの粒子表面には吸引力として London-van der Waals 力が働き、又反発力として静電反発力が働く (両作用とも図中に計算式が入れている、いずれも著名な式であるので詳細に就いての説明は省略する)。今、泥漿として $TiO_2 \cdot$ 水系 50wt% 濃度、 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 解膠系を例に採って、この吸引力と反発力とを計算したものが Fig. 9 の (b) 図である。パラメーターとしては上記の解膠剤濃度 (mg/g TiO_2) を採っている。いずれの曲線においても、ポテンシャル曲線は、粒子表面の近傍において深い第 1 の井戸 (Primary minimum) を持ち、次いで粒子表面を離れるに際してポテンシャル値は高くなり、次いで一つの山 (バリアー) を越した後再び低下の傾向をたどり、やがては第 2 の井戸 (Secondary minimum) を経て後、再び上昇に変じ、その後は平衡値にまで漸近するプロファイルとなっている。かかるポテンシャル特性から、二重凝集構造 (double flocculation structure) の根拠が明らかにされている (Fig. 10)。すなわち、第 1 の井戸に落ち込んで強固な凝集構造となったもの (tightly flocculated into primary minimum) が何個か (図では 6~7 個) 集って、それらが一次凝集体 (primary flocculated group) を形成し、次いでそれらの一次凝集体間では、第 2 の井戸に落ち込んだ軟弱な凝集構造 (loosely flocculated into secondary minimum) である二次凝集体 (secondary flocculated group) を形成すると考えるのである。この一次凝集構造の単位

Fig. 9 (a) Schematic representation of the potential energy curve as a function of the distance between two particles. (b) Potential energy curves calculated for TiO_2 -water 50% suspensions stabilized with various amounts of $Na_4P_2O_7 \cdot H_2O$.

Fig. 10 Schematic illustration of loosely and tightly flocculated structure.

(図では6～7個)と二次凝集構造の数(無限大となった時がGel構造)により、凝集構造の内容が決まると考えられるのである。又、外力が働いた場合、まず弱い二次凝集構造の所から破断して行き、運動単位が小さくなり、次いで外力が大きくなると、今度は一次凝集構造の所も切れて、更に運動単位が小さくなるというふうに考えるのである。かくしてGel構造から次第に運動単位の小さい流れへと変化して行き、最後には単粒子分散(Sol)となって、流れ構造を変えて行くものであると考えられるのである。

この一次・二次凝集構造の仮定を用いることにより、先記した拡張Ostwald流動の流動パターンに就いて、その微細構造の解明を行なうことが出来る(Fig. 11)。すなわち、この図ではゲルは m 個の単位粒子よりなる一次凝集体と仮定し、この一次凝集体が n 個集って二次凝集体を構築すると考える。この二次凝集体に参画する数が無限大($n=\infty$)であれば、それが巨大分子を意味するいわゆるGel構造となるとするのである。これを外力の働く場

に置くと、まず軟弱な凝集構造部位(n で表わされている結合部位)から切れて行き、より小さい流動単位となる。しかし、この様にして二次凝集が破壊して行き、終りに二次凝集に関して単体化($n=1$)した後で、なお剪断力が大となると、今度は m 側すなわち一次凝集体側が破壊して行くことになり流動単位がより小さくなるのである。

Fig. 11 では $m=12$, $n=\infty$ (図中a'の点)の構造が、剪断場に置かれるとき、まず $n=\infty$ の値の方から段々に切断されて行き(b'点まで)、これが降伏現象(Schwedoff降伏)を表わす微細構造であると解釈する。b'点よりc'点まで(IN域)では、 n が小さくなった結果(例えば4前後の値にまで短小化した場合)、今度は一時的に準安定化域が発生してよいと考えるのである[四面体構造による準安定化の構想(Fig. 11の挿入図)]。従ってしばらくの間(b'—c'間)は流動単位に変化が表われないと考えられ、それ故に見掛け粘性一定で、IN域はかくして発生すると考えるのである。

しかし、c'点に到達するとこの準安定構造ももはや維持できなくなり(維持出来なくなる位にまで外力が増加する)、再び n の値は $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ というふうに微細化する(j'点での状態)。Fig. 10からわかる様に、一次二次複合凝集体においては、一次凝集構造の間隙に含まれる分散媒、二次凝集構造間隙に含まれる分散媒等が考えられるので、凝集構造が破壊し、流動単位が小さくなるに従って、間隙水がまずは二次構造間隙から、次いで一次構造間隙から分散媒中に吐き出されて行くので、それと共に泥漿濃度は稀薄になる。これが粘性低下の原因を構成していると考えるのである。

次で応力が上昇して行く場合を考えると、今度は一次凝集体が切断を受けることになり、すなわち $m=12$ (j'点まで)であったものが、 $m=6$ となり更に $m=4$ (d'点)となるとというふうに微細化が進行して行く。しかし、 $m=4$ に至ると先記したb'—c'間で

Fig. 11 Flocculation structure in extended Ostwald flow pattern.

考えたことと同じようなことが発生し、今度は一次凝集構造中で準安定化が進行すると見られるので、 d' よりしばらくの間 ($d'-e'$) では粘性流動単位としての変化は表われないで済む (粘性一定)。

更に応力が上昇すると、流線方向への配向が起こる様になり、流動単位はかえって増大する (流動方向に流線に沿って配列し、ダイマー、トライマーの様な連鎖構造を取る方が、エネルギー的に優先される様になる)。 $e'-f'$ の区間がそれに相当する。しかしこの作用もある平衡状態 ($m=3$, f' 点) で飽和し、それから後暫時 $m=3$ の値が保たれる結果、流動単位が三たび揃うことになるので III N 区間が発生することになるのである。

次いで過渡現象の説明に入ると、 a' で考えたゲル構造は $m=12$, $n=\infty$ であったが、出発物質としてのゲルは、その調製方法の如何により別の構造をも採り得ると考える方が自然であろう。今、かくして考えられる異なった構造として、例えば $m=3$, $n=\infty$ (h' 点) のゲルから出発して同じことを考えるとすれば、剪断速度と共に $a' \rightarrow b' \rightarrow c' \rightarrow j'$ に起こったことが、 $h' \rightarrow i'$ の間に起きると考えてよいであろう。異なることは n の値が小さいため、途中で m と n の交換により準安定化という内容が表われると考えられる点のみであろう ($i' \rightarrow j'$)。これは外力が構造構成に使われる区間であるので、系の粘性は外力の消費分に相当するだけ、粘性の向上に資すると考えるのが妥当であろう。こう考えることにより、 $a' \rightarrow b' \rightarrow c' \rightarrow j' \rightarrow d' \rightarrow e' \rightarrow f' \rightarrow g'$ の間が可逆であるが、 $h' \rightarrow i' \rightarrow j'$ を通って $d' \rightarrow e' \rightarrow f' \rightarrow g'$ に至ったものは、復路において $j' \rightarrow i'$ に

かず $j' \rightarrow c' \rightarrow b' \rightarrow a'$ と通り得ること (すなわち非可逆応答すること) を納得出来るであろう。かくして拡張 Ostwald 流動パターンの全域を粒子ベースの構造単位から解釈することが出来るのである。

III. 粉体系のレオロジー

粉体系を律するレオロジー的性質は塑性である。一般には塑性的性質を解明するに当たっては緩和特性 (Relaxation character) と匍匐特性 (Creep character) によることが賢明とされているが、粉体域の中水分の少ない側 (P 域) は緩和特性から、水分の多い側 (F-1 域) は匍匐特性から、その塑性 (降伏性と塑性流動性) の決定が行なわれているのが常態である。ここでは前者の場合に就いてのみ述べておきたい。

III-1. 圧密プロセスにおけるレオロジー特性

容器中に粉体系 (P 域) を入れて (Fig. 12), 圧密するとき (いわゆる圧縮プロセスにおいて), 圧密経路を Fig. 13 の挿入図のごとくすると、圧密特性として通常 Fig. 13 の本図に見られる様なループ曲線が得られる。図には温度によるレオロジーの性質が既に決定済みであるポリスチレン粉体を 25°C (弾性体として挙動), 60°C , 77°C , 90°C 並びに 95°C (高温になるほど粘性体としての挙動が支配的となる) の各温度において型中圧密 (すなわち圧縮) プロセスに掛けた場合に就いての圧密特性が、加圧並びに除圧の両経路において示してある。

Fig. 12 (a) Apparatus for compaction test; (b) The powder bed.

Fig. 13 The stress (σ_1)-strain (ϵ_1) diagrams during loading and unloading (compaction).

圧密経路において復路(除圧過程)においては (Fig. 14 参照), 圧密応力 σ_a において圧密歪 ϵ_a の一部 ϵ_r が回復されるが, 残り

$$\epsilon_i = \epsilon_a - \epsilon_r \quad (4)$$

は回復しないで残留歪として残る。換言すれば, 圧密過程は歪に関して非可逆である。又, この性質は高温に至るほど, 一定圧密応力 σ_a 下では圧密歪 ϵ_a の値は大となるが, その ϵ_a の中で回復分 ϵ_r は小さくなり, 非回復分 ϵ_i の値は圧倒的に大となっていることが見いだされている。このことでは粉体種がポリスチレンであり, ポリスチレンでは低温 (25°C) では弾性的であるが, 高温になるに従って (60°C→70°C→90°C→95°C) まず塑性の勝った粘弾性体, 次いで粘性の勝った粘塑性体へと徐々に移行していることが説明出来るからである。(しかし, この項に就いては降伏値の連続分布という特異なレオロジーの概念の導入も必要とされている。)

Fig. 14 Hysteresis curve obtained in compaction procedure.

Fig. 15 Compaction rate dependence.

一方, 圧密速度を変化させた場合の応答に就いては Fig. 15 の結果が得られている。つまり低温 (25°C, 弾性体として挙動) では圧密速度の影響を受けないが, 高温になるほど粘塑性体としての挙動, すなわち粘性の影響が加わってくるので, 速度の影響を強く受けるようになって来るのである。

III-2. 圧密プロセスにおける緩和特性

さて, 圧密プロセスにおけるレオロジー的性質を決定するためには, 従来種々の試みがなされているが, 最終的には Fig. 16 による方法が推奨されている。すなわち, 同図(a)の上部の挿入図が示すように, 型(モールド)中において圧密偏位 (d) が一定値 (d_a) になるまで圧密を進行させ, d_a 値に到達した時点で, その歪値 (d_a) を保持することにより, 応力緩和特性を観察するのである。この場合, 圧密応力の側から見ると, 同図(a)の右下挿入図が示している様に, 加圧過程において応力 (σ_1 第一主応) は増加するが, 緩和過程に入ると, それ以降では典型的な緩和曲線を描いて減少して行く。従って, かくして得られる圧密偏位 d_a の値を種々変えて緩和特性を測定すれば, それらより緩和時間

Fig. 16 Relaxation of axial stress (major principal stress) σ_1 under constant void fraction n .

Fig. 17 Relaxation of radial stress (minor principal stress) σ_2 under constant void fraction n .

($\lambda = d\sigma/d \log t$, λ 時間, t 時間, σ 応力) 値が得られる。

Fig. 16 (a), Fig. 17 (a) にかくして得られた第一主応力 σ_1 , 第二主応力 σ_2 の緩和特性を, Fig. 16 (b), Fig. 17 (b) にそれを対数時間で微分して得られる緩和時間の分布曲線 (第一近似による指示に相当) が示してある。それぞれ最初の空隙率 $n=0.34$ 並びに 0.36 , 又型面を潤滑した場合としない場合とに就いても示してある。

これらの結果では, 粉体の譲り合い機構と推定される短時間側 ($10^0 \sim 10^1$ sec) に一つの分布の山, 次ので粉体自身の変形機構によると推定される長時間側 (10^3 sec) に別の分布の山の存在が推定されるが, Fig. 16, Fig. 17 の状態では, この辺のレオロジー的な意味付を充分行なえるほど鮮明な測定結果とはなっていない。

これらの関係をより明確にするには, SMP (Spatial mobilized plane) への投射という作業仮説の適用が推奨されている。すなわち Fig. 18 に示す様に, 三主応力 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ より決まる座標面 $[\sqrt{\sigma_1}, \sqrt{\sigma_2}, \sqrt{\sigma_3}]$ 上で, 純粋圧縮応力 $\sigma_{SMP} = 3J_3/J_2$ 並びに純粋剪断成分 $\tau_{SMP} = \sqrt{J_1 J_2 J_3 - 9J_3^2/J_2}$ (ただし $J_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$, $J_2 = \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1$, $J_3 = \sigma_1\sigma_2\sigma_3$ とする。又, 今の場合 $\sigma_2 = \sigma_3$ である) を分けて計算するのである (Fig. 18)。

Fig. 19 (a), Fig. 20 (a) に 第一主応力 σ_1 , 第二主応力 ($\sigma_2 = \sigma_3$) より求めた σ_{SMP} 並びに τ_{SMP} の緩和の形状を, 同じく Fig. 19 (b), Fig. 20 (b) に σ_{SMP} 並びに τ_{SMP} より求めた分布曲線が示してある (この場合も第一近似法による指示となっている)。かくして得られた関係から純粋圧縮成分では $t=10^3$ sec に, 純粋剪断成分では $t=10^0$ sec 以下の部分に, その分布関数の山が存在するのを観察できるので, 前者は粉体の変形特性, 後者はその譲り合い特性からの寄与として理解することが出来る。

しかし, ここに注意を要することは, 上記の取扱は圧密層の径がその厚さに較べて充分大きい時 ($d/l > 7$) においてのみ成立する関係であり, 普通理論圧密層と呼ばれているものに就いての解析例であった。実際の圧密では, この様な偏平層の圧密ももちろん取り扱われているが (IC をはじめとするエレクトロセラミックスである基盤等がこれに入る), 多くの場合においては d/l の比は 7 より小さくなっているのです, この場合に就いての取扱は, 前記の内容のことを単に平均値的な取扱をしかも不正確に行なっているにしか過ぎないことにしている。それではこの様な厚層の型内圧密 (圧縮) プロセスにおいては, 取扱は如何にあるべきか

Fig. 18 The spatial mobilized plane (SMP).

Fig. 19 Relaxation of normal stress on SMP, σ_{SMP} , under constant void fraction n .

Fig. 20 Relaxation of shear stress on SMP, τ_{SMP} , under constant void fraction n .

Fig. 21 Stress distribution observed in two-dimensional model consolidation.

に就いて次節以下に説明を試みて行きたい。

III-3. 圧密プロセスにおける微細構造

型中で圧密層の厚さが厚くなった場合の圧密過程を、モデル圧密（二次元観察結果として）で示しておく。

III-3-1. 応力分布の観察

三次元圧密では圧密プロセス中の微細構造の変化を可視化し難いので、二次元圧密に置換して行なった観察結果を Fig. 21 に示した。応力分布を検知するためには、応力のかかる部位において変形圧壊などが起こりやすい二次元粉体材料を選ぶと有利である。ここではビニールパイプ（径 4mmφ、長さ 5cm）〔ソーダ水を飲む時のストローパイプを切断したもの〕の堆積体を二次元の圧縮枠内に作ったものを、スターティングマテリアルとして、これを型中で二次元圧縮を行なった。(a)図は圧縮前、(b)→(c)→(d)→(e)と行くに従って圧縮変形は大となっている。

先記した様にビニールパイプは応力のかかった場所において変形し、且つその応力が大きくなると圧壊するので、その変化の様様から、そこにかかっている応力の大きさを検知することが出来る。(b)図では上面両肩部（三次元に直すと上面円周部）において発生応力が大で、反面、上面中央部では発生応力は小さい。下面ではこれとは逆に中央部で大きく、周辺部で小さい。更に変位の進行した(c)図ではこの関係が一そう顕著になっているのを知ることが出来る。又、第一の圧壊層から数粒子層離れた所で次の（第二の）圧壊が進行しているのを知ることが出来る。これは金属材料などにおいてバイルビー滑り層の形成される機構と類似の現象（一種の加工硬化）である。すなわち、粒子充填系の滑り特性は加工硬化の現象であると理解できる。更に変形が進むと（d 図）、この関係は更に露骨に表われており、又最終段階（e 図）においてさえも、上面中央部、下面両端部に締りの悪い部分が残されていることが明確に観察される。

Fig. 22 Strain distribution observed in two-dimensional model consolidation.

III-3-2. 歪分布の観察

今度は歪の分布を観察してみよう。使用した二次元粉体試料はアクリロニトリル又はポリウレタン樹脂（いずれも光弾性感度の大きい材料）よりなる棒状試料（10mmφ, 50mmL）で、棒の筒表面にワセリンを塗付して付着性を与えたものである。これを Fig. 22 (a)に示す様に二次元に粗充填し、これを出発物状態として圧密する。(b)は少し圧密変位の進んだ状態を示すが、上面で両端、下面で中央部より圧密化が進行しているのがわかる。(c)図は更に圧密変位の進んだ状態が示されているが、(b)図で説明した内容が更に顕著になっていることを観察出来る。(d)(e)いずれも変位の進行と共に上記した内容の進行が、微細構造としてもうかがわれることを示している。この傾向は圧密の最終段階まで残り、結果的には成形体中に粗密の分布を創り出すものであることを理解することが出来る。

III-3-3. 応力値、歪値の計算例

Fig. 21 並びに Fig. 22 の応力分布並びに歪分布は、元来一方から他方を互いに計算値として割り出すことが可能のものである。今その一例として後者の例、すなわち歪分布測定値より応力分布を計算する場合に就いて紹介しておきたい。

Fig. 23 は Fig. 22 と同じ様にして求めた、三次元型中圧密プロセスより求められた成形体中の偏位分布である。すなわち、型中にあらかじめ Fig. 24 の様にして標線を施しておき、それを圧密成形したときの歪分布を示すものである。これより Table 2 の (a)(b)の計算式を使用することにより、圧縮応力 σ_x, σ_y を求めたものが Fig. 25, 剪断応力 τ_{xy} を求めたものが Fig. 26 である。

Fig. 23 Three dimensional consolidation (one direction compaction).

Fig. 24 Packing structure before consolidation (three dimensional model test).

Table 2 Calculation formula of stress from strain.

$$\sigma_x = K_0(1-K)[(\epsilon_1^n - \epsilon_2^n)l_1^2 + K\epsilon_1^n + (1+K)\epsilon_2^n] \quad (a)$$

$$\sigma_y = K_0(1-K)[(\epsilon_1^n - \epsilon_2^n)(1-l_1^2) - K\epsilon_1^n + (1+K)\epsilon_2^n] \quad (b)$$

$$\tau_{xy} = \pm(1-K)(\epsilon_1^n - \epsilon_2^n)l_1\sqrt{1-l_1^2}$$

σ_x, σ_y : Normal stresses

τ_{xy} : Shear stress

σ_1, σ_2 : Principal stresses

ϵ_1, ϵ_2 : Principal strains

l_1 : Direction cosine

K_0, n : Constants in eq. $\sigma_1 = K_0\epsilon_1^n$

K : Rankine's coefficient

$$K = \frac{\sigma_3}{\sigma_1} = \frac{1 - \sin\phi}{1 + \sin\phi} + \frac{C \cot\phi (1 - \sin\phi)}{\sigma_1 (1 + \sin\phi)}$$

ϕ : Angle of internal friction

C : Cohesive strength

両図において縦軸Aは成形体中心軸、Dは筒面軸、B並びにCはそれらの中間位置にある標線である。又 line a は最上面、line e は最下面、line b, c, d はその中間の面を上面に近い側から順序

Fig. 25 Calculated values of normal stresses σ_x and σ_y . Fig. 26 Calculated values of shearing stress τ .

に示したものである (Fig. 27). これらの図から, 上面 (a-a) では周辺部 (D-D) がよく縮り, 下面 (e-e) では中心部 (A-A) に働く応力 (σ_x , σ_y とともに) が大であることが判明する. 更に上面 (a-a) では中央部 (A-A), 下面 (e-e) では周辺部 (D-D) において応力の大きさが小であることをも知ることが出来る. なおこれらの計算方法を適用することにより, 圧密プロセスの種々のプログラムに対して, 応力分布の解析, ひいては歪分布の解析にも当たることが出来る.

III-3-4. 厚手成形体の均質成形

その結果, 均質成形体を得るためのノウハウとも言うべき内容の確立が試みられるようになっている. 紙面の都合から, それに就いては結果のみを書いておく.

条件 1. 粉体の内部摩擦係数 μ_i の値を小さくすればするほど, 圧密成形体中の密度分布は均質となる.

条件 2. 粉体の型面における滑り摩擦係数 μ_s の値を小さくすればするほど, 圧密成形体中の密度分布は均質となる.

Fig. 27 Calculated locations in Fig. 25 and 26.
a : top ; e : bottom ; A : center ; D : side wall.

Fig. 28 Packing structure obtained from double mode consolidation.

条件 3. 圧密速度を小さくすればするほど、圧密成形体中の密度分布を小さくすることが出来る。

条件 4. 復動システムを採れば均質成形体の取得に貢献出来る。

さて、条件 4 に記した復動圧密システムに就いて、少し説明しておきたい。先記した様に厚物圧密においては、Fig. 24 の様な充填構造をとるとき、圧縮後 Fig. 23 に示す様に上面では周辺部、下面では中央部が高密度となる様な構造体となることが判明している。いまこれを上下両方向から圧密すると、中心部で Fig. 23 を上下に重ねた様な構造となり歪分布の改善に資することは出来ない。

しかし、この場合、上部より約 7 割を締めした後、ある一定時間 (Δt) を放置して、その後で今度は下部より残りの 3 割を締めるという操作を行えば Fig. 28 が示す様に少なくとも実験的には均質成形体を取得することが出来る。この方法は復動圧縮システムと呼ばれ、粉体圧密操作の基本原則の一つを形成している。

上記した上部より約 7 割、下部より残りの約 3 割をという量比並びに往復の圧密の間に置く時間 (Δt) は、それぞれの粉体にとって固有の値であるが、特に Δt という特性時間の値が微妙な影響力を発揮するものであるので、今まで多くの先行研究において、その意味する内容に就いて説明が行なわれた。

しかしかくして決められた Δt の物理的内容に就いては、つい最近に至るまで、その物理的意味付けを行なうには至っていなかった。これが説明されて系の有している緩和時間であることが証

明されるに至ったのはつい最近のことであるが、それを機会に粉体材料工学あるいは粉体成形工学の飛躍が行なわれることになった。

IV. 泥土系のレオロジー

前節までの所論により、粉体系は粘塑弾性固体として、又泥漿系は粘塑弾性液体として取り扱い得るものであることが判明した。泥土系は、先記した様に水分含有量において粉体系と泥漿系との中間に存在する。すなわち F-2, C-1, C-2 域に相当する液分を含有しているし、又そのレオロジー特性に就いても、粘塑弾性固体と粘塑弾性液体としての挙動の両面が表われると考えられる。すなわち遅い変形速度に対しては粘塑弾性液体として、又速い変形速度に対しては粘塑弾性固体として挙動する。この様に泥土系は粘性流動もするし、又塑性変形もすることの出来る系であるので、粉体系と泥漿系の両方のレオロジー特性を有した系として記述されるべきものである。

IV-1. 真空土練

泥土系のレオロジー物性として最も有効な解析手段は、前記 (I-2-2) した作業特性曲線である。Fig. 29 は泥土の各種調製条件によって変化する作業特性曲線を示したものである。図中 c-系統とは、泥土中の粘土 (可塑性粉体) 含有量依存性 (33, 35, 38, 40, 42% と変化させてある)、g 系統は粉碎時間による変化 (10, 20, 40, 80 時間と粉碎時間が変えてある)、a 系統は熟成による変化 (熟成日数 0, 7, 28 日と変化させてある)、v 系統は脱気時の真空度 (760, 510, 400, 190, 150, 25, 10 mmHg と変化させてある) による作業特性曲線の変化の模様を追跡してある。

粘土量の増加 (可塑性粉体の添加量の増加)、あるいは微粉碎による調製条件のときには、作業性曲線自体も高い位置に動いていて作業性の改善が暗示されているが、同時に含有水分値も大と

Fig. 29 Workability relation obtained in slurry stage.

なっている。これに反し、熟成によるときには、含有水分に変化を来たさず作業性特性のみ改善できている。セラミックス成形作業等においては（他のプロセスでも大部分そうであるが）、成形は処理工程の一部でしかなく、成形のために使用する水分は、成形後の処理（乾燥、焼結）を考えたら、なるべく少ない方が望ましい。このためセラミックス成形等においては熟成による作業性の改善が最適とされて来ている。このため極端な場合には一年とか二年とかを単位の熟成も行なわれる様になり、原料の回転上不都合を来たす場合も発生した。

これが脱気処理によると、水分値はむしろ少ない側に移動し、しかも作業性の改善を短時間の内に行なうことが出来るので、泥土処理技術としては革新的な面を開拓することになった。

この様にして脱気土練の有効性が重要視されるに至ったのであるが、その理由に就いての解明はそれより遅れて、次に述べる様な形で展開することになった。

そもそも泥土を調製するには、乾式調土法と湿式調土法の二種類の調製法が存在するが、乾式調土法による場合には、F-2域を通過する際閉じ込められた空気泡の除去が難しく、又造粒遮蔽効果（I-2-1）の発生のため、練り上げた（調製を終えた）泥土中に水分の不均分が発生することを避けることが出来ず、部分的に平均水分より高い所、平均水分に近い所、平均水分より低い所等の混在した状態（疎原土と呼ぶ）を練り上げているに過ぎないことになっている。又湿式調土法による時にも、出発物質である泥漿を脱水するに当たり、絞って脱水しても乾燥によって脱水しても、いずれの場合においても先に脱水を受ける部分と後で脱水を受ける部分では、粉体充填体の構造、従って含有水分値の場所による偏在が発生する。又泥漿攪拌時に空気泡の混入が避けられないし、更には調土時と処理時の温度差により、いったん含有水分中に溶解していた気体分が気泡となって排出されることも免れない。従って泥土調製条件の如何を問わず、含有水分の部分的偏在、気泡含有のマイナス要因からは解放されない。

この様な疎原土の水分の平均化並びに気泡の除去を行なうには、前者に対しては捏和処理、後者に対しては脱気処理が要求され、果ては両処理の合体した形である真空土練混練操作の重要性が叫ばれる様になって来たのである。

Fig. 30 Structure change during kneading procedure.

今、調製後の疎原土を Fig. 30 (a) に示す様に、平均より水分の多い区域を斜線、平均より水分の少ない区域を縦線、平均の水分を含んだ所を点々で示し、この水分偏差を少なくするための混練操作の内容を説明すると、まず(a)で示した状態の疎原土を、(a)における水分区域より狭い幅で切断して行き(b)、次いでこれらを分離し(c)、後混合(d)する。このとき切片面間に空気が介在されたまま一体化するので、空気を内蔵気泡として包み込むことになるので、これの除去のためには真空雰囲気下で混練することが必要となって来る。本当の所はその上に圧縮混練と剪断混練の両操作を加味することにより、水分の多い所から水の少ない所へ内蔵水分を拡散させる。この混練により、疎原土中の水分は平均化され、又脱気もされることになるのである。

真空土練機はこの6操作（切断・分離・混合・圧縮練り・剪断練り、脱気）を一機種で可能としたものであるが、Fig. 31 の構造となっている。すなわち、前段混練部、後段混練部と両混練部を連結する真空脱気室部分とからなっている。

いま、平均水分に近い水分を含んだ原土部分を点々、平均より多い水分を含んだ原土部分を斜線、平均より少ない水分を含んだ原土部分を縦線で表わし、それら混合物を投入口より投入する。

Fig. 31 De-airing kneading machine.

前段混練部には羽根が設置してあるので、まずこれにより疎原土は切断され細片化される。これが貯土部に送られ別の羽根により一体化される（平均水分値に近くなる）。一体化の後では、ダイス部を通してスリットから細柱状体となり排出され、後カッターにより切断され細片となって、真空室中を落下し後段混練部に入る。これらの操作は脱気雰囲気中で行なわれるので、後段混練機で一体化されるときは、前段混練機中で巻き込まれた空気泡は凡て排除され、空気を全く含まない泥土に仕上げられ、後段ダイス部を通り泥土柱として排出される。かくして得られる仕上泥土は Fig. 29 に示した様に含有水分値に変化は少なく（むしろ真空蒸発分だけ水分含有量が少なくなっている）、作業性曲線を上位部に押し上げること（作業性の改善）を果たしているのである。

IV-2. Rankin 圧と Schaxby 圧との関連

Fig. 32 に示す様な特殊圧密型を調製し、次に示すモデル圧密を実施した。すなわち型中に泥土域（C-1, C-2域）を中心とする水分含有量を持った配合（I-1-3）を入れ、上部ピストンを下方に押し型中圧密を行なうのである。この時、上部圧 $P_{axi,U}$ と下部ピストンに伝達される圧力 $P_{axi,L}$ 並びに側圧 P_{rad} とを測定する（Fig. 32 (a)）。かくして型中圧密過程を終了した後、上部ピストン位置を固定し（(b)図）、今度は側型（シリンダー）を上部に引き上げる（このことは、型中の配合からいえばシリンダー中を排出（Exhaust）されることを意味している）。かくして排出過程が終了すると、最終段階としてシリンダー下部より型中の配合が“顔”を出す様になり、このことは排出（Extrude）過程に突入することを意味することになる。故に上記の操作により、圧密過程・排出過程を通しての $P_{axi,U}$, $P_{axi,L}$, P_{rad} の変化を追及出来ることになる。

一つの測定例を Fig. 33 に示しておいた。図中 $P_{rad}/P_{axi,U}$ の値、同じく $P_{axi,L}/P_{axi,U}$ の値が示してあるが、前者は Rankin 圧、後者は Schaxby 圧と呼ばれる、粉体材料物性を定義する二つの基礎定数となっているものである。

これによると排出（Extrude）域に入ると Rankin 圧の上昇、

Fig. 32 Employed apparatus to measure the axial and radial stresses in consolidation, exhausting and extruding procedures.

Fig. 33 Measured results for $P_{rad}/P_{axi,U}$ and $P_{axi,L}/P_{axi,U}$.

並びに Schaxby 圧の下降が顕著になっていることが判明する。図に示された関係から排出成形（排出体を成形体として利用する）、押出成形（ノズル中に貯土された分を成形体として利用する）の加工物性を表示する上での重要な指針を得ることが出来るのであるが、ここでは排出域から排出域に移る点での Rankin 圧、Schaxby 圧の含有水分依存性にのみ就いて考察する。

Fig. 34 は Rankin 圧、Fig. 35 は Schaxby 圧のかくして得られた測定結果であるが、これらの図から Rankin 圧は (Schaxby

Fig. 34 $P_{rad}/P_{axi,U}$ against liquid content.

Fig. 35 $P_{axi,L}/P_{axi,U}$ against liquid content.

Fig. 36 Pressure drop and Rankine's coefficient obtained in the mud range of clay powder-liquid system.

圧はそれほど顕著ではない) 粉体領域の小さな値から、泥土領域に入ると(水分26%の点)上昇傾向が発生し、この傾向は泥漿域に入る点(水分34%の点)で飽和しているのを知ることが出来る。

そもそも粘性支配であるということは Rankin 係数が 1.0 に近いということであり、又塑性域である粉体域では Rankin 係数が小である(例えば 0.1)ことは自明のことであるが、泥土域は明らかに塑性域である値(0.1)から明らかに粘性域である値(1.0)へと移行している区間であることが示されているということが出来る。

文 献

全篇に対する参考文献として、著者の発表した論文・総説・著書の中の代表例を示しておく。本来ならその一つ一つに就いて発表箇所を明示しておくべきであったが、余りに多岐にわたり却って繁雑であるので、それに就いては省略した。その代わりに、当報文の各章節別に仕分けてリストしてあるので、御必要の方はそれらを当たって頂きたい。又著者以外の発表者の文献に就いても出典を明示すべきであるが、これに就いても省略した部分が多い。著者の原論文からそれを知って頂ければ幸である。

1. 粉体域(圧縮成形域)での成形理論の体系化並びにその工業的適用

- 1) *On the High Pressure Forming of Refractories (I)*. I. Sawai, K. Umea, and T. Nishikawa, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **32**, 94 (1954).
- 2) *On the High Pressure Forming of Refractories (II)*. I. Sawai, K. Umea, T. Nishikawa, and K. Yoshida, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **32**, 94 (1954).
- 3) 粉体成形法と粒子充てん特性との関連性(耐火煉瓦理成形の場合)。梅屋 薫, 材料試験, **7**, 298 (1958).
- 4) 粉体成形に関する 2, 3 の知見。梅屋 薫, 窯業協会誌, **68**, 145 (1960).
- 5) 粘土製品の成形法と材料特性の関係について。梅屋 薫, 材料試験, **9**, 696 (1960).
- 6) 粘土質耐火煉瓦素地の熱膨張と粒子充てん構造について。長崎 勲, 渡辺 明, 吉崎一弘, 梅屋 薫, 窯業協会誌, **96**, 323 (1961).
- 7) 素地の熱膨張に基づく空隙容積の非相似的变化について。長崎 勲, 渡辺 明, 吉崎一弘, 梅屋 薫, 材料試験, **11**, 510 (1962).
- 8) 低温における粘土質耐火煉瓦素地の焼成き裂に関する研究。長崎 勲, 渡辺 明, 吉崎一弘, 梅屋 薫, 材料試験, **11**, 568 (1962).
- 9) ピッチ粉体系のクリープ挙動の温度依存性について。梅屋 薫, 渡辺 明, 鈴木嘉弘, 材料, **12**, 1 (1963).
- 10) 粘土素地の充てん配列の変化に及ぼす収縮性物質の影響。渡辺 明, 梅屋 薫, 材料, **12**, 661 (1963).
- 11) 粉粒体の圧縮成形における充てん構造の変化について。渡辺 明, 梅屋 薫, 材料, **13**, 237 (1964).
- 12) 粉粒体の充てん性について。渡辺 明, 梅屋 薫, 材料, **13**, 73 (1964).
- 13) 粉体-ピッチ系のクリープ特性について。梅屋 薫, 渡辺 明, 鈴木嘉弘, 材料, **13**, 767 (1964).
- 14) 粉体充てん体の収縮時における挙動に関する模型的観察。梅屋 薫, 渡辺 明, 中村 孝, 木村稔人, 新田耕司, 材料, **14**, 751 (1965).
- 15) 粉体の充てんに関する二, 三の知見。梅屋 薫, 材料, **15**, 127 (1966).
- 16) 粉体の内部摩擦について。梅屋 薫, 北森信之, 荒木征雄, 美間博之, 材料, **15**, 166 (1966).
- 17) 粉粒体の圧縮充てんに及ぼす粒度分布の影響。渡辺 明, 梅屋 薫, 材料, **15**, 172 (1966).
- 18) プラスチックボール充てん層の densification について。梅屋 薫, 西川友三, 中島久彰, 窯業協会誌, **75**, 301 (1967).
- 19) 粉体の圧縮ならびにせん断性について。梅屋 薫, 小松崎茂樹, 材料, **17**, 489 (1968).
- 20) 二次元モデルによる粉体の圧縮およびせん断機構の研究。梅屋 薫, 北森信之, 原 隆一, 吉田達郎, 材料, **18**, 489 (1969).
- 21) 粉体層の直接せん断における粉体粒子の挙動について。梅屋 薫, 原 隆一, 吉田達郎, 成広信次, 材料, **19**, 521 (1970).
- 22) ニッケル・亜鉛フェライトのクリープ。西川友三, 中島久彰, 石田 徹, 梅屋 薫, 窯業協会誌, **79**, 209 (1971).
- 23) 粉体成形体の変形機構。梅屋 薫, 原 隆一, 吉田達郎, 加藤義徳, 材料, **21**, 582 (1972).
- 24) 圧縮ならびにせん断時における粉体のレオロジー的研究。梅屋 薫, 磯田武信, 原 隆一, 加藤義徳, 材料, **22**, 637 (1973).
- 25) 湿潤粉体の凝集エネルギーに影響する諸因子。梅屋 薫, 関口 勲, 化学工学, **37**, 704 (1973).
- 26) 湿潤粉体のせん断試験における層膨張について。関口 勲, 梅屋 薫, 化学工学, **37**, 744 (1973).
- 27) プラスチックボール充てん体のせん断特性。梅屋 薫,

- 磯田武信, 原 隆一, 菊田潤一, 材料, **23**, 549 (1974).
- 28) *On Two-Dimensional Shear Tests by Model Powders.* K. Umeya, R. Hara and J. Kikuta, *J. Chem. Eng., Japan*, **8**, 56 (1975).
- 29) 湿潤粉体の圧密変形特性について. 梅屋 薫, 関口 勲, 材料, **24**, 608 (1975).
- 30) 湿潤粉体の転動凝集機構について. 梅屋 薫, 関口 勲, 材料, **24**, 664 (1975).
- 31) 粉体圧縮のレオロジー. 梅屋 薫, 原 隆一, 木村知弘, 材料, **25**, 632 (1976).
- 32) 高分子粉体の圧縮成形体のレオロジー的特性. 梅屋 薫, 原 隆一, 井上孝夫, 材料, **27**, 618 (1978).
- 33) 加圧成形体の水和による高強度セッコウ硬化体の製造. 加藤義徳, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na156**, 201 (1978).
- 34) *Some Investigations on the Deformation Character of Piled Bed by Two Dimensional Model.* K. Umeya, and R. Hara, *Tech. Rep. Tohoku Univ.*, **43**, 111 (1978).
- 35) *Rheological Studies of Compaction for Polymer Powder.* K. Umeya, and R. Hara, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 366 (1978).
- 36) 加圧成形法による高強度セッコウ硬化体の性質. 加藤義徳, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na164**, 21 (1980).
- 37) セッコウ硬化体の力学特性におよぼす界面エネルギーの影響. 加藤義徳, 松井正和, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na166**, 83 (1980).
- 38) *On the Rheology of Packed Polymer Powders.* K. Umeya and R. Hara, *Polymer Eng. Sci.*, **20**, 77 (1980).
- 39) ポリスチレン粉体圧縮成形体の動的特性. 原 隆一, 鈴木博之, 梅屋 薫, 材料, **29**, 887 (1980).
- 40) 高分子粉体の圧縮成形のレオロジー. 梅屋 薫, 原 隆一, 高分子論文集, **38**, 231 (1981).
- 41) ポリスチレン粉体圧縮成形体の三軸圧縮特性. 原 隆一, 梅屋慎次郎, 梅屋 薫, 材料, **30**, 78 (1981).
2. 泥しょう域 (鑄込成形域) での成形理論の体形成並びにその工業的適用
- 42) 泥漿鑄込に関する二, 三の問題. 梅屋 薫, 材料試験, **4**, 195 (1955).
- 43) 鑄込特性の動的測定について. 沢井郁太郎, 梅屋 薫, 西川友三, 川本 晋, 材料試験, **4**, 447 (1955).
- 44) 泥漿の粘性測定について. 沢井郁太郎, 梅屋 薫, 西川友三, 川本 晋, 材料試験, **4**, 581 (1955).
- 45) 流動鑄込の動的測定. 沢井郁太郎, 梅屋 薫, 西川友三, 川本 晋, 清水 聡, 材料試験, **5**, 292 (1955).
- 46) 固形鑄込について. 沢井郁太郎, 梅屋 薫, 西川友三, 川本 晋, 清水 聡, 材料試験, **5**, 433 (1956).
- 47) 粘土泥漿に対する電解質の作用. 沢井郁太郎, 西川友三, 清水 聡, 梅屋 薫, 材料試験, **7**, 105 (1958).
- 48) 粘土工業における泥状物の調製とその作業能について. 梅屋 薫, 工業工学, **25**, 382 (1961).
- 49) 粘土懸濁液の揺変性の測定. 梅屋 薫, 材料試験, **10**, 328 (1961).
- 50) 泥漿鑄込成形の流動学的解釈. 梅屋 薫, 材料試験, **11**, 294 (1962).
- 51) 泥漿, 泥状物の流動と変形における非線型挙動. 梅屋 薫, 窯業協会誌, **71**, 661 (1963).
- 52) 粉体-水系の攪拌抵抗. 梅屋 薫, 鈴木嘉弘, 相島悠二, 化学工業, **28**, 682 (1964).
- 53) 二, 三の分散体ならびに懸濁体の流動特性について. 梅屋 薫, 磯田武信, 戸枝ふさ子, 石井 忠, 菊地好孝, 城石昭弘, 添田敏之, 材料, **14**, 289 (1965).
- 54) 液-液分散体の毛管流動における非線型挙動について. 梅屋 薫, 磯田武信, 石井 忠, 材料, **15**, 271 (1966).
- 55) *Mixing Torque Characteristics of Powder-Water Systems.* K. Umeya, Y. Suzuki, and Y. Aishima, *Kagaku Kogaku*, **3**, 50 (1965).
- 56) 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, 材料, **16**, 537 (1967).
- 57) 磁性粉塗料のレオロジー的挙動について. 瀬戸順悦, 天谷昭夫, 梅屋 薫, 材料, **16**, 537 (1967).
- 58) 酸化チタン懸濁液の流動挙動について. 梅屋 薫, 磯田武信, 沢村国夫, 材料, **17**, 282 (1968).
- 59) *Some Observations on the Flow Properties of Disperse Systems.* K. Umeya, T. Isoda, T. Ishii, and K. Sawamura, *Powder Tech.*, **3**, 259 (1969).
- 60) 粘土-水懸濁液の流動挙動. 梅屋 薫, 磯田武信, 小泉源三, 加藤和男, 材料, **21**, 469 (1972).
- 61) 固-液分散系のレオベキシー現象について. 梅屋 薫, 菅野隆志, 加藤和男, 庭山 寛, 材料, **22**, 406 (1973).
- 62) 固-液分散系の法線応力について. 梅屋 薫, 菅野隆志, 豊岡英悦, 材料, **22**, 410 (1973).
- 63) *Flow Properties of Some Suspending Systems.* K. Umeya, and S. Tanifuji, *Rheol. Acta*, **13**, 681 (1974).
- 64) 酸化亜鉛-水懸濁液の非ニュートン挙動. 梅屋 薫, 菅野隆志, 加藤和男, 本誌, **2**, 7 (1974).
- 65) ガラスビーズ-ポリスチレン溶液系の動的粘弾性について. 梅屋 薫, 磯田武信, 大坪泰文, 本誌, **3**, 77 (1975).
- 66) 二酸化チタン-水懸濁液のチキソトロピーおよびレオベキシーの性質. 梅屋 薫, 菅野隆志, 本誌, **3**, 102 (1975).
- 67) 高濃度酸化亜鉛-水懸濁液の高せん断速度域におけるダイラタント流動. 梅屋 薫, 菅野隆志, 我妻 誠, 本誌, **3**, 108 (1975).
- 68) 二酸化チタン-水懸濁液の定常せん断並びに振動的せん断下におけるレオロジーの性質. 菅野隆志, 五十嵐秀明, 梅屋 薫, 本誌, **4**, 39 (1976).
- 69) 二酸化チタン-水懸濁液のダイラタント流動について. 梅屋 薫, 菅野隆志, 我妻 誠, 本誌, **4**, 43 (1976).
- 70) 粉体-高分子溶液系サスペンションのレオロジーの性質. 梅屋 薫, 磯田武信, 大坪泰文, 本誌, **4**, 82 (1976).
- 71) Raised Cosine Pulse を用いた新しい粘弾性測定法. 磯田武信, 大坪泰文, 安紅高秀, 梅屋 薫, 本誌, **4**, 133 (1976).
- 72) ルチル型二酸化チタン-水懸濁液のダイラタント流動.

- 菅野隆志, 我妻 誠, 梅屋 薫, 本誌, **4**, 170 (1976).
- 73) 粉体-高分子系の非線形粘弾性. 梅屋 薫, 大坪泰文, 色材, **49**, 220 (1976).
- 74) サスペンションのレオロジー的性質に及ぼす粉体表面の熱処理の影響. 梅屋 薫, 大坪泰文, 安江高秀, 本誌, **6**, 173 (1978).
- 75) 粉体-高分子溶液系サスペンションの大変形下におけるレオロジー的性質. 梅屋 薫, 磯田武信, 大坪泰文, 安江高秀, 本誌, **6**, 79 (1978).
- 76) *Effect of Flocculation on the Dilatant Flow for Aqueous Suspensions of Titanium Dioxides*. K. Umeya, and T. Kanno, *J. Rheol.*, **23**, 123 (1979).
- 77) 粉体-高分子溶液系サスペンションの応力緩和. 大坪泰文, 梅屋 薫, 本誌, **7**, 102 (1979).
- 78) *Time-Dependent Behavior of Viscoelastic Suspensions*. K. Umeya, and Y. Otsudo, *J. Rheol.*, **24**, 239 (1980).
- 79) 焼セッコウ水和のレオロジー. 加藤義徳, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na165**, 46 (1980).
- 80) サスペンションのレオロジー的性質に及ぼす粒径の影響. 大坪泰文, 堀米 操, 梅屋 薫, 本誌, **8**, 33 (1980).
- 81) セメントペーストの流動特性. 大坪泰文, 宮井精一, 梅屋 薫, 本誌, **8**, 77 (1980).
- 82) むれ状態におけるセッコウ硬化体のクリープ特性. 加藤義徳, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na167**, 99 (1980).
- 83) *Time-Dependent Flow of Cement Paste*. Y. Otsubo, S. Miyai and K. Umeya, *Cem. Concr. Res.*, **10**, 631 (1980).
- 84) 懸濁液の擬塑性流動に及ぼす分散剤の影響. 菅野隆志, 梅屋 薫, 材料, **30**, 83 (1981).
- 85) 二酸化チタン-水懸濁液のダイラタント流動に及ぼす分散剤の影響. 菅野隆志, 梅屋 薫, 材料, **30**, 303 (1981).
- 86) セッコウスラリーの凝結初期におけるレオロジー. 加藤義徳, 松井正和, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na170**, 13 (1981).
- 87) セッコウスラリーの流動性および硬化体強度におよぼす減水剤の影響. 加藤義徳, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na171** (1981).
3. 泥土域(ろくろ成形域)での成形理論の体系化並びにその工業的適用
- 88) *On the Bulk Volume of Some Clay-Air-Water Systems*. K. Umeya, and I. Sawai, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **31**, 426 (1953).
- 89) 脱気処理による坏土の可塑性について. 梅屋 薫, 沢井郁太郎, 材料試験, **2**, 34 (1953).
- 90) 坏土中の気泡量について. 梅屋 薫, 沢井郁太郎, 材料試験, **2**, 95 (1953).
- 91) 真空土練機を用いて調整した坏土の乾燥ならびに収縮特性について. 沢井郁太郎, 梅屋 薫, 西川友三, 材料試験, **2**, 421 (1953).
- 92) 真空土練圧縮押出機による長尺型二酸化ウラン核燃料の成形に関する研究. 梅屋 薫, 渡辺 章, 近藤吉明, 日本原子力学会誌, **5**, 760 (1973).
- 93) たばこ粉-水系の流動特性について I. 火力乾燥種たばこ粉末-水系の押出特性ならびに押出成形体の引張特性について. 清水幸夫, 藤田 哲, 梅屋 薫, 本誌, **5**, 8 (1977).
- 94) たばこ粉-水系の流動特性について II. 空気乾燥種たばこ粉末-水系の応力伝達特性並びに押出特性について. 清水幸夫, 藤田 哲, 梅屋 薫, 本誌, **5**, 75 (1977).
- 95) たばこ粉-水系の流動特性について III. たばこ粉に含有される水溶性成分の見掛け粘性に及ぼす影響について. 清水幸夫, 藤田 哲, 梅屋 薫, 本誌, **6**, 124 (1978).
- 96) たばこ粉-水系の流動特性について IV. 応力伝達特性から見た見掛け粘性に対する水分含量の影響. 藤田 哲, 清水幸夫, 梅屋 薫, 本誌, **7**, 102 (1979).
- 97) 非水分散系の押し出しにおけるレオロジー的研究. 菅野隆志, 小林正人, 梅屋 薫, 材料, **29**, 1187 (1980).
4. その他の研究
- 98) 光学ガラスの化学的耐久性に関する基礎的研究(第3報) 水と空気を交互に作用せしめた場合の浸蝕状態に就て. 沢井郁太郎, 田代 仁, 梅屋 薫, 窯業協会誌, **52**, 198 (1943).
- 99) 光学ガラスの化学的耐久性に関する基礎的研究(第4報) 水中に於てガラス表面に生じた珪酸薄膜が亀裂する場合の活性化エネルギーの算出に就て. 沢井郁太郎, 田代 仁, 梅屋 薫, 窯業協会誌, **52**, 200 (1943).
- 100) *Studies on the Density of Glass Articles*. I. Sawai, M. Tashiro, and K. Umeya, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **30**, 42 (1952).
- 101) 高分子-粉体系の誘電挙動に関する研究. 梅屋 薫, 瀬戸順悦, 材料, **15**, 365 (1966).
- 102) シリカゲル, アルミナゲル吸着水の誘電特性について. 梅屋 薫, 菅野隆志, 材料, **17**, 285 (1968).
- 103) *Dielectric Behavior of the Packed Bed of Alumina Granules with Adsorbed Water*. K. Umeya, and T. Kanno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1660 (1973).
- 104) 動的測定法および Raised Cosine Pulse 法による喀痰の粘性測定. 滝島 任, 志村早苗, 佐藤 茂, 大坪泰文, 梅屋 薫, 医用電子と生体工学, **17**, 335 (1979).
- 105) *Relaxation Behavior of Sputum Studied Using the Raised Cosine Pulse Method*. S. Shimura, S. Sato, T. Takishima, Y. Otsubo and K. Umeya, *Biorheology*, **17**, 363 (1980).
5. 総 説
- 106) 真空土練について. 沢井郁太郎, 梅屋 薫, 材料試験, **5**, 2 (1956).
- 107) 泥しょう鑄込の流動学的考察. 梅屋 薫, 材料試験, **8**, 562 (1959).
- 108) 捏和の機構について. 梅屋 薫, ケミカルエンジニアリング, p. 995 (1959).
- 109) 坏土の捏和について. 梅屋 薫, 岩尾 照, 化学工学, **24**, 230 (1960).

- 110) 環土の真空捏和について. 梅屋 薫, 岩尾 潔, 化学工学, **24**, 343 (1960).
- 111) 揺変性について. 梅屋 薫, 材料, **9**, 164 (1960).
- 112) ウラニア原子燃料体の水圧成形について. 梅屋 薫, 材料試験, **9**, 546 (1960).
- 113) 濃厚泥しょうの揺変性について. 梅屋 薫, 吉崎一弘, 北川達人, 化学工学, **25**, 341 (1961).
- 114) 粉体成形論. 梅屋 薫, 化学工業, p. 732 (1961).
- 115) 粉体成形のレオロジー—充てん性からみた理論—. 梅屋 薫, 化学と工業, **14**, 349 (1961).
- 116) マイクロメリティックスにおける充てんの役割. 梅屋 薫, 化学工業, p. 1 (1963).
- 117) 粘土懸濁液の揺変挙動について. 梅屋 薫, ケミカルエンジニアリング, p. 1 (1963).
- 118) 捏和抵抗について. 梅屋 薫, 粉体工学研究会資料, 57号 (1963).
- 119) 泥状物の流動と変形における非線挙動. 梅屋 薫, ケミカルエンジニアリング, p. 1128 (1963).
- 120) 粉体の充填に関して. 梅屋 薫, 粉体工学研究会誌, **2**, 205 (1965).
- 121) 粉体成形におけるレオロジーの役割. 梅屋 薫, 化学と工業, **18**, 250 (1965).
- 122) 粉体のレオロジー (その1). 梅屋 薫, 化学工業, p. 166 (1966).
- 123) 粉体のレオロジー (その2). 梅屋 薫, 化学工業, p. 271 (1966).
- 124) 粉体のレオロジー (その3). 梅屋 薫, 化学工業, p. 379 (1966).
- 125) 懸濁・乳濁液の流動特性に関する研究. 梅屋 薫, 磯田武信, 石井 忠, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **12**, 57 (1966).
- 126) 分散系の粘性について. 梅屋 薫, 化学工学, **31**, 1147 (1967).
- 127) 粉体—液体系の力学的挙動—特に泥漿ならびに泥土の機械的性質について—. 梅屋 薫, 化学工学, **32**, 756 (1968).
- 128) 分散系の粘性 (I). 梅屋 薫, 高分子, **18**, 590 (1969).
- 129) 分散系の粘性 (II). 梅屋 薫, 高分子, **18**, 666 (1969).
- 130) *On the Dilatant Behavior of Some Suspensions*. K. Umeya, *Proc. 4th Int. Cong. Rheol.*, Vol. 2, p. 295 (1970), ed. by S. Onogi, University of Tokyo Press.
- 131) チキソトロピー. 梅屋 薫, 磯田武信, 小泉源三, 日本材料学会, **7**, 134 (1970).
- 132) 分散系の流動特性に関する研究 (第1報). 梅屋 薫, 磯田武信, 粉体および粉末冶金, **16**, 329 (1970).
- 133) 分散系の流動特性に関する研究 (第2報). 梅屋 薫, 磯田武信, 粉体および粉末冶金, **17**, 5 (1970).
- 134) 分散系の流動特性に関する研究 (第3報). 梅屋 薫, 磯田武信, 粉末および粉末冶金, **17**, 50 (1970).
- 135) 粉体圧縮成形法に関する研究. 梅屋 薫, 原 隆一, 吉田達郎, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **17**, 89 (1970).
- 136) 粉体圧縮成形法に関する研究 (第2報) 三軸圧縮応力下における粉体層の変形機構. 梅屋 薫, 原 隆一, 吉田達郎, 加藤義徳, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **19**, 183 (1972).
- 137) 分散系の流動曲線. 梅屋 薫, 粉体工学研究会誌, **9**, 465 (1972).
- 138) 厚陶管への招待. 梅屋 薫, セラミックス, **8**, 945 (1973).
- 139) 粉体材料工学の将来像. 梅屋 薫, 材料, **23**, 557 (1974).
- 140) 厚陶管の近代化への試み. 梅屋 薫, セラミックス, **9**, 775 (1974).
- 141) サスペンションのレオロジー. 梅屋 薫, 粉砕, **Na19**, 80 (1974).
- 142) 懸濁液の硬軟化特性について—チキソトロピー, レオベキシー, 並びにダイラタンシー—. 梅屋 薫, 菅野隆志, 我妻 誠, 五十嵐秀明, 本誌, **3**, 145 (1975).
- 143) 粉体材料工学におけるレオロジーの役割 (その1). 梅屋 薫, 材料, **24**, 103 (1975).
- 144) 粉体材料工学におけるレオロジーの役割 (その2). 梅屋 薫, 材料, **24**, 283 (1975).
- 145) *On the Softening and Hardening Flow Properties of Some Suspending Systems (Dynamic Behavior of Thixotropic and Rheoplectic Suspending Systems)*. K. Umeya, and T. Kanno. *Proc. 7th Int. Cong. Rheol.*, p. 180 (1976), ed. by C. Klason and J. Kubat, Sweden Society of Rheology.
- 146) 懸濁系の流動における硬軟化のレオロジー. 梅屋 薫, 本誌, **4**, 91 (1976).
- 147) 固体混合物の分離に関する基礎的研究. 津屋 昇, 竹腰博文, 荒井賢一, 園田 宏, 梅屋 薫, 東北大学電通談話会記録, **45**, 122 (1976).
- 148) 粉よりだんご (粉体加工学のすすめ). 梅屋 薫, 材料, **26**, 813 (1977).
- 149) 懸濁液のレオロジー (I). 菅野隆志, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na146**, 47 (1977).
- 150) 懸濁液のレオロジー (II). 菅野隆志, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na147**, 96 (1977).
- 151) 懸濁液のレオロジー (III). 菅野隆志, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na148**, 150 (1977).
- 152) 懸濁液のレオロジー (IV). 菅野隆志, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **Na149**, 193 (1977).
- 153) 施工理論からみた耐火物の問題点. 梅屋 薫, 金属, **47**, 9 (1977).
- 154) *Rheological Studies of Powder-Liquid Systems*. K. Umeya, *Proc. U.S.-Japan Seminar on Continuum-Mechanical and Statistical Approaches in the Mechanics of Granular Materials*, K. Umeya, p. 222 (1978) Gakujutsu Fukyukai.
- 155) 粉体—高分子系材料のレオロジー. 梅屋 薫, 大坪泰文, 合成樹脂, **24**, 5 (1978).
- 156) 不定形耐火物施工技術の基礎理論. 梅屋 薫, 耐火物, **30**, 265 (1978).

- 157) 変ぼうする耐火材料—進む不定形・不焼成化—. 梅屋 薫, 日本学術振興会協力会報, №30, 2 (1978).
- 158) 不定形耐火物施工のレオロジー. 梅屋 薫, 本誌, **6**, 154 (1978).
- 159) *Rheological Properties of Non-Aqueous Suspensions of Titanium Dioxides Stabilized with Lecithin*. K. Umeya and T. Kanno, *Proc. 8th Int. Cong. Rheology*, in press.
- 160) 新種不定形耐火物の開発研究—不定形耐火物の施工に関するレオロジー的研究—. 梅屋 薫, 菅野隆志, 旭硝子工業技術奨励会報告, 印刷中.
- 161) 日本がリードするセラミック時代. 梅屋 薫, 科学朝日, p. 75 (1980).
- 6. 著 書**
- 162) 捏和. 梅屋 薫, 「化学機械技報11集」, p. 109 (1959) 槇書店.
- 163) 粘土工業におけるレオロジー泥漿の揺変性と鑄込成形—. 梅屋 薫, 「化学技術者のためのレオロジー」, p. 174 (1960) 槇書店.
- 164) 捏和(粘土工業における側面), 梅屋 薫, 「化学機械技術第14集」, (1961) 丸善.
- 165) レオロジーの諸問題. 梅屋 薫, 菅野隆志, 「サスペンション(固/液分散系)を中心とした分散技術と工学的応用の実際総合資料集」, p. 139 (1978) 経営開発センター出版部.
- 166) 多孔体の成形. 梅屋 薫, 原 隆一, 「多孔材料」, p. 133 (1973) 技報堂.
- 167) 粉体の圧縮ならびに剪断におけるレオロジーの挙動. 梅屋 薫, 原 隆一, 「セラミックデータブック79」, p. 70 (1979) 工業製品技術協会.
- 168) 粉体のレオロジー. 梅屋 薫, 「粉体—理論と応用」(改訂二版), p. 354 (1979) 丸善.
- 7. 最近の発表例**
- 169) 粉体—液体系の力学的挙動—特に泥漿ならびに泥土の機械的性質について—. 梅屋 薫, 化工, **32**, 756 (1968).
- 170) 粉体材料工学におけるレオロジーの諸問題. 梅屋 薫, 化学工業技術 (1969).
- 171) 粉体成形のレオロジー(充填性からみた理論). 梅屋 薫, 化学と工業, **14**, 349 (1961).
- 172) 懸濁系硬軟化のレオロジー. 梅屋 薫, セ技年報, **15**, (昭51).
- 173) 湿潤粉体の凝集レオロジーに影響する諸因子. 梅屋 薫, 関口 勲, 化工, **37**, 704 (1973).
- 174) サスペンションのレオロジー的性質に及ぼす粉体表面の熱処理の影響. 梅屋 薫, 大坪泰文, 安江高秀, 本誌, **6**, 173 (1978).
- 175) *On the Softening and Hardening Flow Properties of Some Suspending Systems (Dynamic Behavior of Thixotropic and Rheopectic Systems)*. K. Umeya, T. Kanno, *7th Int. Cong. on Rheology*, Aug. 23~27 (1975), Gothenburg, Sweden,
- 176) *Rheological Studies on Powder-Liquid Systems*, K. Umeya, *Proc. U.S.—Japan Seminar on Cont.—Mechanical and Statistical Approach in Mech. of Granular Materials*, 222 (1978).
- 177) 動的測定法および Raised Cosine Pulse 法による喀痰の粘弾性測定. 滝島 任, 志村早苗, 佐藤 茂, 大坪泰文, 梅屋 薫, 庄電と生化, **17**, 7 (昭54).
- 178) *Effect of Flocculation on the Dilatant Flow for Aqueous Suspensions of Titanium Dioxides*. K. Umeya, T. Kanno, *J. Rheol.*, **23**, 123 (1979).
- 179) たこば粉—水系の流動特性について IV (応力伝達特性から見た見掛けの粘性に対する水分含量の影響). 藤田 哲, 清水幸夫, 梅屋 薫, 本誌, **7**, 102 (1979).
- 180) セメントモルタルのレオロジー. 梅屋 薫, *Jap. Cem. Annual*, **79**, 27 (1979).
- 181) 濃厚固液2相系の流動と変形. 梅屋 薫, 非ニュートン流研究会, 44 (昭55).
- 182) 焼セッコウ水和のレオロジー. 加藤義徳, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **165**, 46 (1980).
- 183) 加圧成形法による高強度セッコウ硬化体の性質. 加藤義徳, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **164**, 21 (1980).
- 184) セッコウ硬化体の力学特性におよぼす界面エネルギーの影響. 加藤義徳, 松井正和, 梅屋 薫, 石膏と石灰, **166**, 83 (1980).
- 185) *Frequency Distribution of Visco-Elastic Properties of Sputum Studied by the Raised Cosine Method*. T. Okubo, S. Simura, T. Takisima, Y. Otsubo, K. Umeya, *4th Int. Cong. of Biorheology*, July 27, 1981, Tokyo.
- 186) ケイ酸ナトリウム濃厚水溶液のレオロジー的性質. 大坪泰文, 梅屋 薫, 日化, **8**, 1201 (1981).
- 187) エンジニアリング・セラミックスの基礎. 梅屋 薫, 耐火物, **8**, 10 (1981).
- 188) Aerosil-Separan 溶液系のサスペンションのレオロジー的性質. 大坪泰文, 梅屋 薫, 本誌, **9**, 111 (1981).
- 189) *Effect of Surface Treatment of Particles on the Rheological Properties of Suspensions*, Y. Otsubo, M. Horigome, K. Umeya, *J. Col. Interface Sci.*, **83**, 240 (1981).
- 190) セメントペーストのレオロジー特性. 梅屋 薫, 大坪泰文, コンクリート工学, **19**, 25 (1981).
- 191) ポリスチレン粉体圧縮成形体の三軸圧縮特性. 原 隆一, 梅屋慎次郎, 梅屋 薫, 材料, **30**, 78 (昭56).
- 192) *Rheological Approches to Monolithic Refractories (I)*, K. Umeya, *Taikabutsu Overseas*, **2**, 49 (1983).
- 193) 膨潤性フッ素雲母—水懸濁液のレオロジー的性質. 大坪泰文, 梅屋 薫, 本誌, **10**, 87 (1982).
- 194) *Extensional Viscosities of Silica Dispersion*, Y. Otsubo, K. Umeya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1656 (1982).
- 195) ポリスチレン粉体圧縮成形体の三軸圧縮ならびに三軸伸縮特性. 原 隆一, 梅屋 薫, 材料, **31**, 929 (昭57).
- 196) セメントペーストにおける見掛けの粘度の時間依存性挙動. 梅屋 薫, 任子 明, 下瀬川さえ, 大坪泰文, 材料, **32**, 1304 (昭58).

-
- 197) 二次元モデルによる粉体層のせん断機構の研究. 原 隆一, 梅屋 薫, 材料, **32**, 492 (昭58).
- 198) ファインセラミックスの現状 (エンジニアリングセラミックス成形工学). 梅屋 薫, (1983).
- 199) エンジニアリングセラミックスにおける成形工学の展開について. 梅屋 薫, 旭硝子工奨報, **42**, 9 (1983).
- 200) 分散系の流動特性. 梅屋 薫, 化工, **46**, 18 (1982).