計測(測定)講座 (第V講)

色材, 76 [6], 235-239 (2003)

レオロジー計測技術

大坪 泰文*

1. はじめに

物質のレオロジー的性質を把握する際によく測定されるのは定常せん断粘度、動的粘弾性、クリープ、応力緩和などであり、この基盤となるのは線形粘弾性理論である。この理論は数学的厳密性をもって完成しているので、測定原理もすでに確立されているといえる。しかし、工業的に使用されている多くの材料は線形粘弾性で記述できるような単純なものではない。そのため、試料の特性に合わせて測定機器や測定条件を選択する必要がある。また、測定データについても試料の個性を配慮して解釈することが要求される。本稿は、流体（とくに微粒子分散系）に焦点を絞り、レオロジー測定上、試料の側から考えなければならない問題点についてまとめたものである。レオロジーデータをそれを支配するメカニズムと関連づけて理解するための計測技術について概説する。

2. B型粘度計による非ニュートン流動の測定

間隔 h の二枚の平行平板に液体をはさみ、一方を固定して、もう一方を速度 V で平行移動させると、せん断速度 $\dot{\gamma}$ ($=V/h$) の流動が発生する。流動を起こすためには平板に力を与える必要があり、単位面積当たりの力をせん断応力 σ という。ニュートンは、液体の中で物体が受ける流動抵抗はその速度に比例するという事実から液体の流動性をあらわす物性として粘性という概念を導入した。粘度 η ($=\sigma/\dot{\gamma}$) はせん断応力とせん断速度の比で定義される。しかし、われわれの周りには両者の間に比例関係が成立しない多数の流体が存在し、このような流動を非ニュートン流動という。非ニュートン流動を評価するためには、粘度のせん断速度依存性を測定することが必要であり、このためにはせん断速度とせん断応力が独立に決定されなければならない。

円柱状のローターをその直径より十分大きな容器にはいった液体に浸せし、回転させたときのトルクから粘度を求めるB型粘度計と呼ばれている装置がある。回転数が可変であるので、回転粘度計の一種とみなすことができる。しかし、これは、ニュートン粘性のみを対象とする装置であり、基本的にはせん断速度とせん断応力を独立に決定すること、すなわち、流動曲線を測定することはできない（流動曲線を決定することはできないが、ト

ルクと回転数との間に比例関係が成立しなければ、その流動は非ニュートン流動と判定できる）。

二重円筒型粘度計による非ニュートン流動の測定と比較してみる。せん断速度は、間隔がわかっている二つの面の相対速度から決められるので、試料液体をはさむ二面がなければ、せん断速度を規定することは非常にむずかしいと思われる。B型粘度計において問題になるのは、流動を与えるためのローターの壁面しか存在しないということである。したがって、非ニュートン流動の測定に対応できる構造とはなっていない。どのような不都合になるかを模式的に示したのが図-1である。この図で横軸は回転粘度計の回転数（角速度）、左の縦軸はせん断応力、右の縦軸はせん断速度である。ニュートン流動の場合は、粘度はせん断速度に依存しないので、二重円筒型粘度計でもB型粘度計でも、回転数とせん断速度とは比例関係にある。しかし、曲線で示したように非ニュートン流動の場合は、そう単純ではない。試料間隙を狭くとした二重円筒型粘度計では、非ニュートン性と関係なく回転数とせん断速度が比例するので、回転数 A におけるせん断速度は点線の矢印で示したように一義的に決定される。しかし、B型粘

図-1 B型粘度計におけるせん断速度の不確定性

〔氏名〕 おおつぼ やすふみ
〔現職〕 千葉大学工学部都市環境システム学科 教授 工学博士
〔趣味〕 読書, 旅行
〔経歴〕 昭和53年東北大学大学院工学研究科博士課程修了, 同年東北大学工学部助手, 昭和57年千葉大学工学部助手, 共同研究推進センター助教授を経て平成12年より現職

平成15.3.4受理
Rheological Measurement
Yasufumi OTSUBO
*千葉大学工学部都市環境システム学科
千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33 (〒263-8522)

図-2 流動曲線のビンガム近似

度計ではこれが成立しない。つまり、回転数が同じでもせん断速度は試料液体の非ニュートン性の程度に依存して変化してしまうことになる。(たとえば、傾いた二本の矢印で示したように、ある範囲で変化し限定することができない。どの程度のせん断速度になるかは非ニュートン性により変化する)。あるせん断速度で同じ粘度をもつ二つの非ニュートン流体の粘度測定を考えてみる。二重円筒型粘度計ではせん断速度が制御できるので同じ粘度値が測定されることになる。しかし、B型粘度計を用いて、これに相当する回転数で測定しても両者が同じ粘度値になるとは限らない。B型粘度計を用いてある回転数で同じ粘度値が得られたということ、二重円筒型粘度計を用いてあるせん断速度(回転数)で同じ粘度値が得られたということは本質的には意味が異なる。

3. 降伏応力の測定

液体の流動性を記述するもっとも基本的な関係が流動曲線である。流動機構の解明に限らず、流動性評価、品質管理など工学的応用においても重要なものであり、これを数式化してあらわすことがある。有効な手法ではあるが、注意しなければならないのは、あるレオロジー方程式が非常に高い精度でデータを再現できたとしても、その式が基礎としているモデルと同じことが実際に起こっているとは限らないということである。とくに降伏応力の判定には以下に述べるように大きな問題が発生することがある。降伏応力をもつ流動挙動の典型としてよく使われる粘度式はビンガムの式である。

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_p l \dot{\gamma} \quad (1)$$

ここで、 σ_0 は降伏応力をあらわし、降伏応力を超過して流動するとき、応力はせん断速度とともに直線的に増大する。直線の傾き $\eta_p l$ を塑性粘度という。この式を実際の分散系に適用した結果が図-2である。せん断速度が 5 s^{-1} 以上でほぼ直線となっており、この領域でビンガムの式が適用でき、縦軸に外挿すると降伏応力を決定することができる。この系では 35 Pa 程度と推算される。

さて、式(1)にもとづくと、ビンガム流動を示す系は降伏応力以下ではまったく流動せず(せん断速度がゼロ)、固体として振る舞うことを意味している。降伏応力とは低応力で固体的な応答を示していた物質がある応力を超過して流動を起こすときの臨界応力と定義されている。しかし、流動曲線はさまざまなせん断速度

図-3 クリープ測定による静的降伏応力の決定

において発生するせん断応力を測定することにより得られており、常に流動が起こっている条件で測定されている。したがって、粘度の外挿から推算される降伏応力が、固体から流体へと変化するときの臨界応力に対応すると考えるのは危険である。事実、図-2に示した系においては、低せん断速度におけるプロットが直線から外れており、外挿値から求めた降伏応力よりも低応力で流動が起こることを示している。流動している系の粘度特性を表現するために、仮想的な量として導入する降伏応力(動的降伏応力)と固体的応答から流体的応答へと転移する真の意味での降伏応力(静的降伏応力)とではその意味も測定法も異なるものである。

微粒子分散系において降伏挙動が発現する原因は、凝集が発達し三次元的構造が形成されることによるものであり、これが破壊されて流動を開始するときの臨界値が静的降伏応力として観測される。したがって、破壊の瞬間を測定しなければ、せん断速度を精密に制御しても、流動中ではその値を決定することはできない。静的降伏応力の測定は固体的応答の限界を決定することであり、そのためには応力制御による測定が適している。図-3に、応力制御型のレオメーターにより図-2に示した試料について静的降伏応力を測定したときのひずみ変化を示す。この算定の基本となるのはクリープ曲線である。クリープ測定は瞬間的にステップ状の応力を印加し、それを一定に保ったときのひずみの時間変化を追跡する静的測定法である。降伏挙動を示す物質についてそれより低応力で測定すると系は固体的応答を示すので、瞬間弾性、遅延弾性があらわれた後、ひずみはほぼ一定となり、流動が停止する。しかし、降伏値以上の応力が与えられると、流動が起こるので、ひずみは最初から時間とともに直線的に増加することになる。図-3においては、応力を段階的に増加させてクリープを測定したときの曲線が示されており、系が降伏すると(22 Pa)急激に流動が起こることによって降伏応力を決定することができる。

4. 壁面スリップとその補正

最初に粘度の定義について触れたが、このとき重要な条件が仮定されていた。それは、平板に触れている液体は常に壁面に接着しており、それぞれの平板と同じ速度で流動するというのである。しかし、実際にはこのような条件が成立しない場合がある。それが壁面における試料のスリップである。スリップが起こると、速度 V で移動する平板に接した試料の速度は V 以下とな

り、固定平板に接した試料も速度 0 とはならず流動することになる。平行平板中の試料には壁面でのスリップと流体内部のせん断流動の二つの現象が起こっていることになる。スリップは液体と壁面との問題であり、平板の材質によってその挙動が変化する。つまり、粘度は流体のバルクとしての物性であるが、スリップは流体固有の性質ではないことを意味している。しかし、測定法上は、界面でスリップが起こらないという仮定のもとに、粘度が計算されることになっている。スリップが起こると、通常の手法では流体物性としての粘度を求めることはできないということになる。したがって、実際の粘度測定においてはスリップが起きていないことを確認することが重要になる。壁面スリップは、比較的高粘度で固体的な挙動を示す流体において発生しやすいことが知られている。このような粘度挙動を示す典型的な流体としては高濃度の凝集分散系が挙げられ、ペースト状分散系の粘度測定を行う場合には、一応、壁面スリップの心配をしておいた方がよい。

粘度計には、二重円筒型、円錐—平板型、平行円板型など様々な幾何学的形状の装置があるが、基本的には測定結果にそれら幾何学の影響はあらわれない。しかし、スリップは流体と粘度計との界面現象であり、これを検出するには、粘度計の幾何学的条件を変えて、測定を実施する必要がある。このためには、平行円板型による測定が便利であり、スリップ補正に際しては、試料間隙を変えて同じ測定を 2 回繰り返すという手法が取られる¹⁾。試料を交換せずに、壁面スリップと粘度に関する量を測定することができるので、非常に効率的である。

平行円板型粘度計は幾何学的にはもっとも簡単な構造であるが、二重円筒型粘度計などと比較して流動場がもっとも不均一になる幾何学でもある。すなわち、円板の縁では周速が最大であり、この近傍の試料は高せん断速度を受けるが、円板中心の速度はゼロであり、試料にはせん断が加わらない。最大せん断速度を設定して円板を回転しても、実際に試料に与えられるのは、円板中心から半径が大きくなるにつれて、ゼロから設定した値まで徐々にせん断速度が増大していくという分布をとる（非ニュートン流体でも）。円板の縁（半径 R ）における最大せん断速度は以下の式で与えられる。

$$\dot{\gamma}_a = \frac{\Omega R}{h} \quad (2)$$

ここで、 h は平行円板の間隙、 Ω は回転円板の角速度である。なお、せん断速度 $\dot{\gamma}_a$ の添字 a は、これが正確なせん断速度ではなく、壁面スリップを含めた見かけの値であることを示している。もし、壁面スリップが起こっていなければ、正しいせん断速度を与えることになるので、円板の角速度を変えてトルクを測定すると、せん断速度 $\dot{\gamma}$ とせん断応力 σ の関係を決定できることになる。

今、円板の間隙を変えて、 h_1 と h_2 で粘度測定を行ったとする。得られた結果をせん断応力と式(2)より計算される $\dot{\gamma}_a$ のグラフにしたとき、円板の間隙によらず同じ曲線が得られたとすると、スリップは起こらず正しい流動曲線が得られていることになる。ところが、スリップが起きると試料内部におけるせん断流動場に差があらわれるので、両者は異なったグラフになる。ここでスリップが発生した結果、円板間隔 h_1 において見かけのせん断速度 $\dot{\gamma}_{a1}$ で測定したときと、円板間隔 h_2 において見かけのせん断速度 $\dot{\gamma}_{a2}$ で測定したときとが同じせん断応力になったとする

図-4 平行円板型粘度計による粘度挙動の測定とスリップ補正

(繰り返しになるが、このとき $\dot{\gamma}_{a1} = \dot{\gamma}_{a2}$ であれば、スリップは起こっていない)。スリップは、円板の速度と円板に接している試料の速度とが異なる現象であり、トルクが一定ならば、一定のスリップ（速度差）が発生していると考えることができ、これは試料間隙 h には依存しないはずである。一方、上部の円板に接する試料面と下部の円板に接する試料面との間に速度の差があれば、試料内部にせん断流動が起こっていることになる。トルクは円板に平行な面内ならば、どの断面をとっても常に一定であり、スリップとは無関係なので、円板間隔を h_1 から h_2 に変えても、試料内部には同じせん断速度が発生していなければならないことになる。以上を総合すると、試料が受ける真のせん断速度は次式で計算できることになる。

$$\dot{\gamma} = \frac{h_1 \dot{\gamma}_{a1} - h_2 \dot{\gamma}_{a2}}{h_1 - h_2} \quad (3)$$

図-4に、平行円板において試料間隙を変えて得られたみかけの流動曲線（せん断速度が見かけの値 $\dot{\gamma}_a$ となっている）と、式(3)による補正を行って求められた真の流動曲線を示す。見かけの流動曲線と真の流動曲線には大きな差が認められる。とくに、真の流動曲線は二本の見かけの流動曲線の間に存在するわけではなく、低せん断速度側にずれることになる。スリップを起こすようなペースト状試料においてはその補正はきわめて重要であることを示している。

5. 時間依存性をもつ粘度挙動の測定

ニュートン、非ニュートン流動を問わず、液体の流動挙動はせん断応力とせん断速度との関係をグラフにした流動曲線により表現される。しかし、実際にはこれだけでは表現できず、せん断を与えている時間により粘度が変化することがある。このような現象を総称して時間依存性挙動という。その代表がチクソトロピーとレオペクシーである。一定せん断速度で流動させると時間とともに粘度が減少し、長時間後に一定の低粘度状態となり、その後、流動を止めしばらく静止すると再び元の高粘度状態にもどる性質をチクソトロピーという。この粘度回復過程において、静置するよりもゆるやかなせん断を与えた方が速く元の高粘度状態にもどることがあり、これをレオペクシーという。いずれにおいても、粘度はせん断速度とせん断時間との関数となる。これは、粘度挙動が履歴をもつということであり、このような挙動を評価するためには、測定前のせん断履歴を統一しておかなければならない。

図-5 粘度の時間依存性に及ぼすせん断履歴の影響

図-5は、二酸化チタン粒子分散系について粘度の時間変化に及ぼすせん断履歴の影響をしらべた結果である²⁾。測定は、一定(22.2 s^{-1})のせん断速度で行い、流動を開始してから時間に対して粘度をプロットしてあるが、それまでに与えたせん断履歴が異なっている。(A)においては測定せん断速度より低せん断速度(4.44 s^{-1})で、(B)においては測定時と同じせん断速度(22.2 s^{-1})で、そして(C)においては、それより高いせん断速度(178 s^{-1})で、それぞれ応答が一定になるまで流動させ、その後1分間静置してから測定を行った。初期条件によりまったく異なった時間依存性流動が発現しており、(A)ではチクソトロピーのような、(C)ではレオペクシーのような挙動があらわれ、(B)ではあまり顕著な時間変化は認められない。すなわち、時間依存性挙動は、過去の履歴と測定のために与えた現在のせん断速度との相乗効果で決まるといえる。

この図からわかるもう一つ重要なことは、3本の曲線とも一定の粘度値に収束していることである。過去の履歴が異なっても、せん断速度が一定であるならば、いずれその履歴が消失し、せん断応力(粘度)は必ず平衡値に達する。このときの応力をせん断速度に対してプロットして得られるのが平衡流動曲線である。通常、液体の非ニュートン流動は流動曲線により評価されると述べたが、本来、これは時間効果がすべて消失した平衡流動曲線であることを想定している。つまり、あるせん断速度で流動させたときに行き着く平衡値をプロットしたものであるから、流動挙動の違いを評価でき、これから内部機構について検討できることになる。分散系の流動挙動を表現するもっとも重要な曲線であり、まずこれを求めることがレオロジー評価の出発点となる。

時間依存性を示す液体の流動性評価には、しばしばヒステリシスループ法が使われる。これはせん断速度を一定の割合で上昇させ、最高せん断速度に達した後、同じ割合で減少させたとき迎える流動曲線の差で時間依存性の大きさを表現するものである。しかし、ここでも重要なことは、ヒステリシスの面積など評価の方法そのものではなく、メカニズムに関連した情報をもっとよく引き出すことができる、あるいは実際の作業行程などをよく再現す

図-6 動的粘弾性関数のひずみ依存性

ることのできる測定プログラムを決定することである。同じ流体でも、測定前の初期条件、せん断速度の範囲およびせん断速度の変化率を変えると、まったく異なったヒステリシスが発現することがある。ヒステリシスの面積は、試料流体の時間依存性の程度をあらわすものではあるが、測定プログラムとそれ以前に与えた履歴の影響も含まれていることを念頭におく必要がある。

6. 非正弦的振動応答と動的粘弾性値

線形粘弾性理論を構築する基本要素はニュートン粘性とフック弾性である。この組み合わせであらわされる限り要素数がいかに多くても、振幅が一定の正弦振動ひずみに対しては、必ず同じ周波数で一定振幅の正弦振動応力が発生する。したがって、両者の振幅比と位相差を測定すると、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が決定できることになる。貯蔵とはエネルギーが貯蔵されるという意味であり、弾性に起因することをあらわし、損失とはエネルギーが熱として散逸するという意味であり、粘性に起因することをあらわしている。

ひずみあるいは応力が非常に小さいときは、線形粘弾性体として取り扱って差し支えないが、ある程度大きくなるとほとんどの物質は非線形応答を示すようになる。図-6は、2種類の凝集分散系について、周波数を一定に保ち、ひずみ振幅を増大させながら動的粘弾性測定を行ったときの結果である。微小ひずみでは、 G' 、 G'' ともに一定となり、線形応答を示すことがわかる。しかし、ひずみが増加しある臨界値を超えると、 G' は急激に減少する。 G'' は分散系(A)のように極大値を示すこともあるが、大変形ではやはり減少する。通常の凝集分散系の場合、弾性は粒子の凝集に起因して発生するものであり、その凝集構造が大変形下で破壊されるため弾性率が減少すると説明されている。

図-6は、 G' と G'' のひずみ依存性により非線形性について表現している。ところが、これでは、線形粘弾性関数が決定できることを暗黙に了解していることになる。すなわち、応力振幅とひずみ振幅とは比例関係にないが、正弦振動ひずみに対しては正弦振動応力があらわれることを想定している。しかし、実在の系ではこのようなことはほとんど起こり得ない。 G' 、 G'' のひずみ依存性曲線に非線形応答の兆候があらわれると、正弦振動刺激に対

する出力は非正弦振動となるのが一般的である。動的粘弾性測定は正弦振動ひずみを与えて得られる正弦振動応力を解析することにより求められるが、非正弦振動応答があらわれるとこの大前提がくずれることになる。つまり、数学的には線形粘弾性関数 G' および G'' は定義できないことになる。非線形性が小さいときは正弦振動と近似できるが、大きく正弦振動からずれる場合は、近似の方法が問題になる。最近のレオメーターでは、実際の応答応力がどのようなになっているかはわからないケースがあり、測定者が正弦振動からのずれの程度を知ることができないようになっている。最終的な計算結果である G' 、 G'' を直接出力してくれるので便利ではあるが、非線形粘弾性においては解析手法が統一されていない。装置により異なった計算法をとっていると推察される。したがって、線形粘弾性では厳密に G' 、 G'' を決定できるが、非線形粘弾性物質を測定する場合、測定装置により異なった動的粘弾性曲線が得られる可能性があることを考えておかなければならない。さらに、非線形性が大きい場合（装置によってはどの程度かわからないこともある）、レオメーターが出力する G' 、 G'' の値に本来のエネルギー貯蔵に関する量（弾性）およびエネルギー損失に関する量（粘性）としての意味があるかもわからないことになってしまう。しかし、現状では非線形粘弾性に関する普遍的な解析法が確立されているわけではないので、ある装置で測定された G' 、 G'' の値という条件付でその後の評価を展開せざるを得ない。

7. 温度制御と測定誤差

レオメーターの測定精度は、駆動機構、センサー機能から見ると原理的には非常に高いとみなせる。しかし、取り扱っている物性は粘度および粘弾性であり、この物理量としての基本的な性質を十分理解しておくことが重要である。レオロジーにおける非常に重要な特性は、様々な物理量の中で粘度ほど温度に敏感な物理量はないということである。たとえば、粘度標準液の場合、温度が 20°C 変わると $4\sim 5$ 倍の粘度変化が起こる。単純化して計算すると、 1°C で 10% 以上もの粘度変化があり、温度測定にわずかでも誤差があると、粘度測定値に及ぼす影響はきわめて大きいということになる。レオメーターの測定誤差について装置上の問題として検討されることがあるが、実際に起こる測定誤差はその多くが温度によるものと考えられる。液体のレオロジー的性質は様々な要因により変化するが、温度制御に対する配慮が十分になされていない条件では、温度の変化を粘度の変化として測定しているといっても過言ではない。

ところで、温度制御は試料の特性だけにかかわる問題ではない。測定系全体に影響を及ぼすことがあり、温度測定と管理が十分であったとしても、測定プログラムによっては、誤差が大きくなってしまふことがある。円錐—平板型レオメーターで注意しなければならないことはギャップ調整である。試料をセットしたまま粘度の温度依存性を測定することを考えてみる。一般的には、まず測定部が設定温度になったのを確認し、試料をセットした後、ギャップ調整を行ってから測定を開始するという手順になる。ある温度での測定が終了した後、温度を変えることになるが、つぎの設定温度になるまで十分の時間をおきさえすれば正確な測定ができるように思える。しかし、温度が変われば円錐およ

図-7 円錐—平板型レオメーターにおける試料間隙の温度依存性

び平板の熱膨張により間隙が変化することになる。図-7は、 300°C で試料間隙の調整をし、そのまま温度を減少させたときの間隙の変化である。測定部の収縮のため、試料間隙がほぼ直線的に広がっている様子がわかる。逆に温度を上昇させたときは、試料間隙が狭くなる。よく使われる円錐—平板型レオメーターでは円錐先端と平板の間隔は $30\sim 50\mu\text{m}$ に設定されるが（実際には円錐ではなく、平板との接触をさけるため先端を切り落としてあり、この切り落とした分の高さを調整して、仮想的に円錐先端が円板中心に接触するように設定する）、 50°C の温度上昇で両者が接触するほどの熱膨張が起こる。昇温過程における試料間隙調整がなされないと、たとえば、熱硬化性塗料の硬化過程における粘度測定を行ったとき、樹脂がまだ硬化していない液状の段階で、円錐と平板が接触し大きなトルクが発生する結果、硬化が完了したと判定されてしまうこともあり得る。非等温過程のレオロジー測定においては、温度制御に対しては細心の注意を払うことが重要である。

8. あとがき

近年、計測器、分析機器の高性能化、コンピューター化が進み、基本的には試料をセットして、スタートキーを押せば正確な測定ができるように設計されている。しかし、レオロジー測定においてはそう簡単ではない。レオメーターメーカーが用意する測定マニュアルには書かれていない多くの注意点があり、それは測定者自身が考えるべき問題となっている。レオロジーはデータの解釈がむずかしいと敬遠されがちであるが、その前に測定が適正になされていない場合がある。ここではレオロジーを正しく測定するためのいくつかの手法について概説した。最後に、微粒子分散系の構造をもっとも強く反映する物理量はレオロジーであり、分散性評価においてもっとも威力を発揮する測定法であることを強調しておきたい。

文 献

- 1) A. Yoshimura, R. K. Prud'homme: *J. Rheol.*, **32**, 53 (1988).
- 2) 梅屋薫, 菅野隆志: 日本レオロジー学会誌, **3**, 102 (1975).