総 説

スラリーの流動特性に関する既往の研究

長 瀬 洋 一*
Yoichi Nagase

岡 田 賢 治*
Kenji Okada

1. 緒 言

スラリーのレオロジー性質に関する研究はコロイド化学に端を発してより随分長年月にわたっている。関連分野はコロイド化学、化学工業、土木工業、機械工業、鉱業、窯業等、広範囲にわたり研究報告は莫大な数に上る。その割に成書、総説の類は少なく、あってもかなり一面的に流れているものが多いように見受けられる。理論の体系化が困難であることを反映しているものといえよう。以下の記述も著者らの主観が作用していることをあらかじめおことわりしておく。

既往の研究は懸濁粒子と流体間のいわばミクロの解析からマクロ挙動を論考する立場と、系全体を連続体とみなしマクロレオロジーとしてとらえる立場とがある。前者は Einstein¹⁾ の理論に始まり希薄溶液については 1940 年代までに 方法論の完成をみた^{2,3)}。沈降せずかつ凝集性もしくはゲル化傾向のまったくない懸濁液——この場合濃度約 37% まではニュートン流体とみなしうる⁴⁾——を対象として、粒子形状が球形でない場合、ブラウン運動する場合、粒子が帯電している場合、また粒子濃度依存性（粒子間の相互干渉効果）の理論評価については諸説が提案されてきた⁵⁻⁷⁾。しかし大抵の 実在スラリーは大なり小なり凝集性を呈し、低濃度ですでに非ニュートン性を示す。また粘度の濃度依存性などの測定結果に諸理論値よりもはるかに大きく、ミクロ理論はあまり役に立たない。理論に取込みにくい粒子のネットワーク構造がスラリーの諸特性を決定的に支配しているためであると考えられる。もっともフロック (floc) をネットワークの最小単位と解し、これが単位粒子であるとして、floc 内で固定化された液分だけ有効濃度が増加するとして理論式を拡張適用する方法が一時期流布した^{8,9)}。現在もなお理論の精密化の試みが続けられているも

の¹⁰⁻¹²⁾ 理論構築のための障壁は厚い。またカオリンなどの特定の物質系については疎水コロイドの理論^{13,14)} を応用して粒子ネットワーク構造が解明されており、^{15,16)} この結果を利用して流動性質の説明に成功している例もある^{15,17)}。ネットワークを真直な棒など単純な模型で近似できるときにもミクロ理論は役立つ（後記式(1)）。

しかし一般には流動時におけるネットワーク構造およびその変化は予測しがたく、ために大勢としてはマクロレオロジーの方法によっているといえる。ここでも主としてこの立場での既往の研究を概括する。

2. 定 常 特 性

対象系の流動物性そのものが時間とともに変化する性質は粘弾性物質に顕著にみられる。スラリーは弾性によるとはいえないがやはり時間依存性を示すものが多い（後記）。十分長時間せん断を与えた後の定常状態におけるせん断応力—せん断速度曲線は流動曲線、（せん断応力）／（せん断速度）はみかけ粘度という。図 1 は古くからいわれている流動曲線の分類である。とくに(3)ビンガムモデルは固-液系に特有のものとして広く流布された。実用的に便利なモデルとみることもできる。同モデルにおける降伏応力 τ_0 、塑性粘度 η_{pl} に関する実験的研究は非常に多い。しかし $\dot{\gamma} = 0$ にまで同モデルが成立する固-液系は結局見出されなかった。

以前は図 1 の各モデルで実測値をほぼ表現しうるとされてきたが、せん断速度の測定範囲が拡大されるにつれて図 1 のいずれのモデルも狭い $\dot{\gamma}$ の範囲で成立するにすぎないことが明らかになってきた。図 2, 3 はその一例である^{18,19)}。いずれも低せん断速度域に勾配 1.0 のニュートン流類似の領域、その上側に擬塑性もしくは指数モデル類似の領域（勾配 > 1.0）、その上側にダイラタント領域（勾配 < 1.0）、さらに高せん断速度域にニュートン

※ suspension と slurry の区別は明確でない。ここでは非ニュートン性の強い固体微粒子—液系を slurry と呼ぶことにする。

昭和 54 年 8 月 27 日受付

*広島大学工学部化学工学大講座（〒730 広島市千田町 3—8）
TEL 0822—41—1161

図1 固-液系の流動パターン

図2 定常流動曲線

流類似の領域が存在する。

梅屋は図3の結果よりオストワルド模型(図4)が妥当としたが、その後さらに二酸化チタン-水系の測定を行ない図5のような複雑な流動特性モデルを与えている。いずれにしてもビンガムモデルなどは成立せず、し

図3 定常流動曲線

図4 オストワルド流動曲線

図5 拡張オストワルド流動曲線

たがって同モデルの意味での降伏応力は存在しないことになる。反面低せん断速度においては定常値に到達したかの判定そのものが困難な場合が多いので、図3、4のモデルなどはなお検討の要がある。

ビンガムモデルや擬塑性モデルは粒子ネットワークが塑性破壊されると同時に定常的なすべり流動が直ちに実現するとする理想的な過程を前提にしている（理論の構成については文献20）参照）。したがって同モデルの検討はむしろ破壊からすべりに至る過程の時間経過を調べるべきであろう。ところで実測によれば破壊の後に非常に長時間にわたる時間依存の領域を経て後定常のすべり流動が実現する。時間依存域は通常の粘弾性流体よりもはるかに長時間にわたることにスラリーの特徴があるとさえいえる。この意味でビンガムモデルなどは実現性に乏しいといえよう。モデルを適用して推定した降伏応力と非定常的な測定によって推定した塑性強度とは何の関連性もない。ネットワークの破壊は一挙に起こるものでなく一旦破壊されて流動が起こった後も、連続して破壊が進行し、ために流動特性の時間依存性を示すと考えた方がよいと思われる。

なおマイクロ理論のうちで次の Casson式²¹⁾は粒子鎖が存在するために非ニュートン性を示すに至る事情を簡潔に表現したもので、測定結果を検討するための尺度に利用されることがある²²⁾。

$$\tau^{1/2} = C_1 + C_2 \dot{\gamma}^{1/2} \quad \dots\dots(1)$$

ただし

$$C_1 = A \left(\frac{C_0}{\eta_0^{1/2}} - 1 \right)$$

$$C_2 = \left[\frac{\eta_0}{(1-\phi)^B} \right]^{1/2}$$

A, Bは定数、 ϕ は粒子容積濃度、 η_0 は媒体のみかけ粘度である。上式は直鎖状のフロックを仮定し、その長さがモーメントの均合いにより $\dot{\gamma}^{1/2}$ に逆比例して減少するとし、かつ濃度効果を考慮して導かれた。

3. 時間依存の諸性質

上記のようにスラリー流動特性の時間依存性はスラリーに本質的なもので、このうちに主要な属性が内包されているといえる。実際に様々な非定常測定が試みられ、様々な現象が見出され、また種々の概念の提起があった。提起された概念には相互に混乱があるようにもみられる。Dintenfassは既往の諸概念はすべてチクソトロピーに包括されるべきと主張しており²³⁾、著者らも同意である。本項では諸概念の紹介を兼ねチクソトロピーの

図6

図7 履歴曲線

定性的特徴を述べる。

3.1 チクソトロピー (Thixotropy)

チクソトロピーは最初、機械的かくはんによりゲル状物質が液状のゾルとなり、静置さすともとのゲル状態にもどる現象と定義された²⁴⁾。ゲル→ゾル→ゲル変換ともいわれコロイド化学上の概念であった。その後ゲルであることの制限がのぞかれ、せん断力を加えるにつれてみかけの粘度が低下する現象と定義された²⁵⁾。

初期におけるチクソトロピーの測定法は図6のようにせん断速度 $\dot{\gamma}$ をステップ状に増加、減少させてえられるせん断応力 τ を図7のごとく履歴として表示した。せん断速度が増加する間は粒子間ネットワーク構造が破壊されA→B→Cのように上向きの曲線となり、せん断速度を低下させる間は破壊されたネットワークが回復し終えないのでC→Dのような曲線をたどり低いみかけ粘度を示すことになる。

Weltmann²⁶⁾らは $\dot{\gamma}$ のステップ変化で最高の $\dot{\gamma}$ を種々に変え履歴測定した結果、図8のように回転数上昇の範

用では擬塑性的、下降域ではビンガム的な挙動を示す物質系があることを見出した。Burger²⁷⁾らはこのような挙動に対しチクソトロピー塑性挙動 (Thixotropic plastic behavior), 塑性のない物質をチクソトロピー流動挙動 (Thixotropic fluid behavior) と分類するように提案した。しかし履歴の測定はステップ変化の時間間隔と変化させた $\dot{\gamma}$ の大きさに応じて種々に変化する。ために測定方法、測定者によって結果に対する解釈が相違する恐れがある。

Pryce-Jones²⁸⁾は準静的な実験を行なった。回転二重円筒の改良型装置で、トシヨソワイヤーに連結した内筒をあらかじめ回転させてワイヤーにねじりを与えておいた後に物質をよくかくはんしスラリー内部の構造破壊を起こさせる。その後一定時間静置してから内筒を解放してその回転角の時間変化を測定した。一例を図9に示す。図に示した数字はかくはん後の静置時間である。た

図8 履歴曲線

図9

例えばサンプル1で25分静置の場合はサンプル内部で構造の回復が起こっており内筒はゼロ位置までもどらない。彼らはこの結果がスラリーの真の塑性を検証するものであると考えている。サンプル1、2を比較すると2の方が明らかに強い塑性を示す。(弾性的性質の実験も行ないサンプル2の方が弾性も強いと結論している。) これらの測定結果にもとづいてチクソトロピー性もち、かつ塑性の強い物質系をフォールスボデー (False-body) と命名した。彼らの実験方法は前記 Weltmann のそれと相違しているが、いずれもチクソトロピー性物質のうちで、塑性の強いものと弱いものがあることを強調しようとしているとみることができる。現象的にはチクソトロピックな物質のうちでもゲル状態の軟い物質 (しかし弾性は太) と、大抵の強擬集性スラリーに見られる硬い物質があることに対応する。

Burger²⁷⁾らは別に擬塑性流体を“Shear rate thinning”と命名している。これに従うとチクソトロピーとは時間依存性を示す“Shear rate thinning”となる。

Freundlich^{29), 30)}らは石膏水溶液や適当に処理した五酸化バナジウムゾルはチクソトロピー性を示すが構造破壊の後にごく穏やかなリズミカルな運動を与えることによって構造の回復が促進されることを見出しこれをレオペクシー (Rheopexy) と称した。後記する逆チクソトロピーと混同されやすく、またそのように考えた研究者³¹⁾もあったがチクソトロピー性の一側面を表わすと考えられる。

以上示したようにチクソトロピー性は現象的に様々な表れ方をする。現在のところ次のBauer³²⁾らの定義が妥当であるとされている。

“時間依存性を示しせん断を与えることにより等温可逆的にみかけ粘度の減少する現象”

3.2 逆チクソトロピー (Negative thixotropy)

Hatschek³³⁾はアンモニウムオレイン酸水溶液のみかけ粘度が一定のずり速度のもとで時間とともに増加し、これを静置さすともとの状態にもどることを観察した。Hartley³⁴⁾らはこの現象は機械的かくはんによりゾル物質がゲル状となり静置さすともとのゾル状態にもどる、したがってチクソトロピーの逆の現象と考え“Negative thixotropy”と命名した。

図10はCrane³⁵⁾らの履歴の測定例である。図11は円筒の回転数を一定にしたときの逆チクソトロピー測定例である¹⁷⁾。著者らも針状のゲータイト粒子が強い逆チクソトロピー性を示すことを見出している³⁶⁾。その他の報告例もかなりある³⁷⁻⁴⁰⁾。

せん断とともにみかけ粘度が増加する現象に対して前

図10 履歴曲線

図11

出 "Dilatancy" があるが、この概念には時間依存性が含まれていないようである。

4. 時間依存性に関する理論

4.1 実験式

チクソトロピーの定量的表示のため、せん断速度 $\dot{\gamma}$ = 一定で応力 τ の時間変化がよく測定される。正チクソトロピーの場合の実験式を(2)―(6)式に示す。(3)式に典型的に示されるように、通常 τ はせん断開始初期に対数的に急速に減衰しその後長時間にわたって漸減する傾向がある。(2)式は初期の減衰のみを表わすと考えてよい。

Weltmann⁴¹⁾

$$\eta(t) = a - b \ln t \quad \dots\dots(2)$$

a, b : 物質定数

Godfrey⁴²⁾

$$\eta(t) - \eta_e = \Delta \eta_1 e^{-t/\lambda_1} + \Delta \eta_2 e^{-t/\lambda_2} \quad \dots\dots(3)$$

λ_1, λ_2 : 物質定数, $\lambda_2 > \lambda_1$

$\Delta \eta_1, \Delta \eta_2$: 粘度欠損

Comina, et.^{43,44)}

$$\tau(t) = \tau' (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}')^{\nu(t)} \quad \dots\dots(4)$$

$\tau', \dot{\gamma}'$: 物質定数

Dintenfass²³⁾

$$(\ln \eta(t) / \eta_\infty)^3 - (\ln \eta(0) / \eta_\infty)^3 = at \quad \dots\dots(5)$$

a : 物質定数

Godfrey⁴⁵⁾

$$\left(\frac{\tau_e - \tau(0)}{\tau_e - \tau(t)} \right)^2 \equiv at + b \quad \dots\dots(6)$$

a, b : 物質定数

4.2 諸理論

最近になってチクソトロピーの理論研究が多くみられるようになった。ここではそれを大別してスプリングとダッシュポットなどの組み合わせモデル、絶対反応速度論 (Eyring⁴⁶⁾) の適用、粒子ネットワークの破壊と再生に注目する現象論的理論、および次項 4.3 に示す構造パラメータを導入した理論に分類してみた。

組み合わせ理論

梅屋⁴⁷⁾は図12に示すように2つのスプリングとダッシュポットよりなる三要素モデルを提案している。ただしチクソトロピー性を付与するためとして、ダッシュポットの粘度 η を $\eta(t) = \eta(0) e^{-at}$ とおいている点が特異であること、図にみるように明らかに弾性を強調していることが注目される※。彼らはノコギリ波状の回転数変化に対する応答を測定しており、このような測定では弾性的性質が陽に現われやすいためであろう。

絶対反応速度論

Hahn, Eyring⁴⁹⁾ らはせん断によって引き起こされる組織構造の破壊と再生の競合関係に絶対反応速度論を拡張適用した。

サスペンション中に分率 x_1 のニュートン部分と x_2 分

図12 三要素モデル

率の非ニュートン部分が存在するとする。空孔の理論を用いると τ は次式で与えられる。

$$\tau = \frac{x_1 \beta_1}{\alpha_1} \dot{\gamma} + \frac{x_2}{\alpha_2} \sinh^{-1} \beta_2 \dot{\gamma} \quad \dots\dots(7)$$

ただし $1/\alpha_1, 1/\beta_1$ および $1/\alpha_2, 1/\beta_2$ はニュートンおよび非ニュートン部分の極限応力と極限せん断速度。

$x_2 \leftrightarrow x_1$ の変化過程でポテンシャル障壁を想定すると次式のように示される。

$$-\frac{dx_2}{dt} = x_2 k_1 e^{\frac{\nu \varepsilon \dot{\gamma}^2}{RT}} - x_1 k_2 e^{\frac{-(1-\nu) \varepsilon \dot{\gamma}^2}{RT}} \quad \dots\dots(8)$$

$$x_2 + x_1 = 1 \quad \dots\dots(9)$$

ただし R はボルツマン定数、 N は絶対温度、 ε, ν は定数、 k_1, k_2 は速度定数。

(7), (8), (9)式より次式をうる。

$$\tau - \tau_e = \exp(b - at) \quad \dots\dots(10)$$

a, b : 物質定数

(10)式は(3)式の単純形式($d\eta_2 = 0$)に帰着する。先に記したように(10)式はせん断初期を表現しうるにすぎない。その他 Lin⁵⁰⁾らの理論もある。

現象論的理論

(11)―(14)式に示す。いずれもネットワークの破壊と再生の速度過程を適当な物理量によって表示しようとしたものである。Storeyは物理量をネットワークの接点数 N にとり、これが応力に比例するとした。Ritterら N はの変化率が構造応力 τ_s に比例すると仮定した。

Fredrickson はみかけ流動率 $\dot{\phi} = 1/\eta$ について、破壊は加えられたエネルギー $\dot{\gamma}_{ij} \cdot \dot{\gamma}_{ji}$ と最大流動率との差 $(\phi_\infty - \phi)$ とに比例し、再生は初期値との差 $(\phi(t) - \phi_i)$ に比例するとした。(11)式は経験的表示である。諸式ともに物理量のとり方やせん断力との関係などについて任意性があり、また理論の厳密性の検証も不十分な段階にあると思われる。

Storey⁵¹⁾

$$\tau(t) = k_0 N(t) \dot{\gamma} + \eta_\infty \dot{\gamma} \quad \dots\dots(11)$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_1 N(t) \dot{\gamma} + k_2 (N_i - N(t)) \quad \dots\dots(12)$$

$N(t)$: 単位体積当たりのネットワーク構造のリンク(接点)の数。

※ 弾性余効は図12で $G_1 = 0$ とおいた Kelvin モデル⁴⁸⁾で表わされる。また粘塑弾性のもっとも簡単なモデルにスプリング G_2 のかわりにスライダをおいた Shwedoff モデル²⁰⁾がある。

$$N_i : (=N(\dot{\gamma} \rightarrow 0))$$

Ritter & Govier⁵²⁾

$$\tau(t) = \tau_s(t) + \tau_\infty \quad \dots\dots(13)$$

$$\frac{d\tau_s(t)}{dt} = \frac{-k_1 \tau_s}{P_i + k_3 t} + \frac{k_2 (\tau_{si} - \tau_s(t))}{P_i + k_3 t} \quad \dots\dots(14)$$

$\tau_s(t)$: 構造応力

$\tau_\infty : (= \tau(\dot{\gamma} \rightarrow \infty))$

P_i : ネットワーク構造の濃度 ($=P(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$)

Fredrickson⁵³⁾

$$\tau(t) = \frac{1}{\varphi(t)} \dot{\gamma} \quad \dots\dots(15)$$

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = 2k_1 (\dot{\gamma}_{ij} \cdot \dot{\gamma}_{ji}) \frac{\varphi_\infty - \varphi(t)}{\varphi(t)}$$

$$-k_2 (\varphi(t) - \varphi_i) \quad \dots\dots(16)$$

$\varphi(t)$: みかけの流動率

$\varphi_i : (= \varphi(\dot{\gamma} \rightarrow 0))$

$\varphi_\infty : (= \varphi(\dot{\gamma} \rightarrow \infty))$

Kim & Brodsky^{54,55)}

$$\frac{d(\phi F)}{dt} = -k_1 (F\phi)^m - k_2 ((1-F)\phi)^n \quad \dots\dots(17)$$

ただし F は物質系によりきまる関数、 ϕ は粒子容積濃度、 m, n は物質定数。

4.3 構造パラメータ λ の導入

4.1(3)式に典型的に示されているように、チクソトロピーは短い時定数 λ_1 と長い時定数 λ_2 よりなる、すなわち粒子ネットワーク構造の破壊や再生は $\dot{\gamma}$ の変化に一部は直ちに追従するとしても、全体としては長時間にわたって徐々に破壊や再生が進行すると考えてよいようである。加えられた $\dot{\gamma}$ の変化が遅れて伝達されるので、チクソトロピーの表示式(構成方程式)としては遅延もしくは記憶要素を導入した方がよさそうである。実際履歴現象は遅延の一つの表現として認識されてきたといえよう。

4.2の諸理論はすべてネットワーク構造がその瞬間だけの物理量によってきまる、すなわち $dx/dt=f(x)$ の形式をとっているため遅延があまりない系には適用しても、一般的なチクソトロピー構成方程式としては問題が残るのであろう。これに対して Cheng^{56,57)}らは構造パラメータ λ を次のように導入した。 λ は遅延もしくは記憶要素に対応するものとみることができる。

非弾性非ニュートン流体に対する一般化した応力-変形速度関係は Reine-Rivlin^{58,59)}らによって与えられている。いま非圧縮性(第1不変量 $I=0$)、層流せん断流れ(第3不変量 $III=0$)と仮定すると、応力-変形速

度関係は簡単に次式となる。

$$\tau_{ij} = \Psi \dot{\gamma}_{ij} \quad \dots\dots(18)$$

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \dots\dots(19)$$

ここで係数 Ψ は第2不変量 Π と物質固有の定数 λ_1, λ_2 ……によってきまる。 τ_{ij} は応力テンソル、 $\dot{\gamma}_{ij}$ はひずみ速度テンソルである。

$$\Psi = \Psi(\Pi, \lambda_1, \lambda_2, \dots\dots) \quad \dots\dots(20)$$

$$\text{ただし } \Pi = \dot{\gamma}_{ij} \cdot \dot{\gamma}_{ji} \quad \dots\dots(21)$$

特別の場合として、 $\Psi = \eta$ (一定) のときニュートン流体、 $\Psi = K [2 \Pi]^{(n-1)/2}$ のとき指数法則流体である。

Chengらはここで物質定数のうちの一つ λ は時間依存性があるとし、(18)–(21)式より

$$\tau = \eta(\lambda, \dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad \dots\dots(22)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = g(\Pi, \lambda) \quad \dots\dots(23)$$

とおいた。 λ は“Structural Parameter”であるとする。関数 g は平衡状態における $\lambda = \lambda_e$ とすると次の条件を満足せねばならない。

$$\text{平衡状態: } g(\lambda, \dot{\gamma}) = 0, \lambda = \lambda_e \quad \dots\dots(24)$$

$$\text{破壊過程: } g(\lambda, \dot{\gamma}) < 0, \lambda > \lambda_e \quad \dots\dots(25)$$

$$\text{回復過程: } g(\lambda, \dot{\gamma}) > 0, \lambda < \lambda_e \quad \dots\dots(26)$$

$$\text{正チクソトロピー: } \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda} \right)_{\dot{\gamma}} < 0 \quad \dots\dots(27)$$

$$\text{逆チクソトロピー: } \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda} \right)_{\dot{\gamma}} > 0 \quad \dots\dots(28)$$

構造パラメータ λ の導入は、Chengら以前にすでにMoore^{60), 61)}らによって提案されていた。彼らの表示は次式である。

$$\tau = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + b \lambda \dot{\gamma} \quad \dots\dots(29)$$

$0 \leq \lambda \leq 1$, b は物質定数。

(23)式を測定に利用するには次の方法がある。いまある $\dot{\gamma}$ で十分長時間せん断を加え平衡状態にあるとする。 $\tau = \eta(\dot{\gamma}, \lambda_e) \dot{\gamma}$ でこれから $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1$ を急に $\dot{\gamma}_2$ に変化させたときネットワーク構造はまだ状態 $\dot{\gamma}_1$ に対する λ_{e1} にあると近似的にみなしうるから

$$\tau_2 = \eta(\dot{\gamma}_2, \lambda_{e1}) \dot{\gamma}_2 \quad \dots\dots(30)$$

となる。 $\dot{\gamma}$ を種々に変え $\lambda_e = \lambda_{e1} = \text{一定}$ をパラメータに

した $\tau - \dot{\gamma}$ が測定される。またこれより(23)式の g を図式的に求めることも可能である。

Joy⁶²⁾らはかように測定したところ(23)式は指数モデルに一致することを見出している。

Petrellis⁶³⁾らは(23)式を仮定した上で、Joyの結果を数延し(31)式のようなモデルを提案している。

$$\tau = \mu \dot{\gamma} + \lambda(\tau_y + (\eta_{\infty} - \mu) \dot{\gamma} + a \dot{\gamma}^n) \quad \dots\dots(31)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = -b \dot{\gamma}^m (\lambda - \lambda_e)^2 \quad \dots\dots(32)$$

ただし $0 \leq n \leq 1$, $0 \leq \lambda \leq 1$, τ_y は降伏応力, η_{∞} は見かけ粘度($= \eta(\dot{\gamma} \rightarrow \infty)$), a, b は物質定数。 $\lambda = 0$ のとき

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \dots\dots(33)$$

となりニュートン流体。

$\lambda = 1$ のとき

$$\tau = \tau_y + \eta_{\infty} \dot{\gamma} + a \dot{\gamma}^n \quad \dots\dots(34)$$

となり高せん断域でニュートン性を示す指数モデル流体。

$\dot{\gamma} \rightarrow 0$ のとき

$$\tau = \lambda \tau_y \quad \dots\dots(35)$$

降伏応力を表わす。

お わ り に

粘弾性流体と同様にスラリーも非ニュートンの特質が物性の時間変化のうちにあらかた内含されていると思われる、時間依存性に関する既往の研究を中心に紹介した。3章では提起されてきた用語や概念の説明を兼ねてスラリーの時間依存の多様性に触れた。研究論文を読まれる際の便宜を考えたためである。一方、研究の現状は定性的な現象の認識(3章)から定量表示(4章)に移行した段階にあるといえる。マクロ的に均質系として扱かわざるおえないとはいえ、相分離の傾向が強い、固相はまた独自のネットワークを形成するなどのために統一理論の発展がさまたげられていた事情を幾分は説明できたと思う。

サンプルについてはねかしにともなう性質変化(経時変化。広い意味での流動特性の時間依存)が顕著であることはよく知られており、その時間スケールは年単位である。土木工学では乱されていない(有史以来の!)試料と一旦まぜられた乱された試料(それでも月ないし年単位のねかしを前提としている)とを厳に区別してい

る。このように時間おくれが著しいために実験状況を特定しがたい、また再現性をえにくく長い間の定性的認識の努力が必要であったといえる。

石炭液化、ヘドロ処理を初め近来、スラリーハンドリング操作が急速に注目されており、米国を中心として研究報告が急増しつつある。諸難問も漸次克服されてゆくであろう。

記 号

A, B : 定数

a, b : 物質定数

k_0, k_1, k_2 : 速度定数

m, n : 定数

T : トルク

t : 時間

$\dot{\gamma}$: セン断速度

$\eta(t)$: みかけ粘度

η_e : 平衡時のみかけ粘度 ($= \eta(t \rightarrow \infty)$)

$\eta(0)$: 初期時のみかけ粘度 ($= \eta(t \rightarrow 0)$)

なお、紙面の都合で今回はスラリー処理、ハンドリングの実現的問題、また分散剤、凝集剤などのスラリー処理に不可欠な重要事項を省略せざるおえなかった。適当な機会に総説されることを期待する。最後に本稿は著者の独断の見解によって編集されたところが多く、不満足のところは文献(5), (6), (19), (47), (64)などの総説によっていただくようおことわりする。

$\eta_i : (= \eta(\dot{\gamma} \rightarrow 0))$

$\eta_\infty : (= \eta(\dot{\gamma} \rightarrow \infty))$

η_0 : 媒体のみかけ粘度

μ : ニュートン流体の粘度

$\tau(t)$: セン断応力

τ_e : 平衡時のセン断応力 ($= \tau(t \rightarrow \infty)$)

$\tau(0)$: 初期時のセン断応力 ($= \tau(t \rightarrow 0)$)

$\tau_\infty : (= \tau(\dot{\gamma} \rightarrow \infty))$

ϕ : 粒子容積濃度

ω : 外筒の回転数

引 用 文 献

- 1) Einstein, A. : *Ann. Physiq.*, **19**, 289 (1906) ; **34**, 591 (1911)
- 2) Eirich, F. R. ed. "Rheology vol. 1-4" Academic Press, New York (1956-1967)
- 3) 斎藤信彦 : "高分子物理学" P212, 裳華房(1967)
- 4) Vand, V. : *Nature*, **155**, 364 (1945)
- 5) たとえば 梅屋薫, 磯田武信 : 粉体および粉末冶金 **17**, 50 (1970)
- 6) Jinescu, V. V. : *Inter. Chem. Eng.*, **14**, 397 (1974)
- 7) Roscoe, R. : "Flow Properties of Dispersed Systems" North-Holland Pub. Co. Amsterdam (1953)
- 8) Thomas, D. G. : *AIChE. Journal*, **6**, 631 (1960)
- 9) 北浦嘉之, 長瀬洋一 : 化学工学, **29**, 76 (1965) ; **29**, 804 (1965)
- 10) Weymann, H. D. : *Proc. Int. Congr. Rheol. 4th*, **3**, 573 (1963)
- 11) Weymann, H. D., M. C. Chuang and R. A. Ross : *Phys. Fluids*, **16**, No. 6, 775 (1973) ; **16**, No. 6, 784 (1973)
- 12) Mercer, H. A. and H. D. Weymann : *Trans. Soc. Rheol.* **18**, 199 (1974)
- 13) Kruyt, H. R. ed. : "Colloid Science Vol. 1" Elsevier (1949)
- 14) 渡辺 晶 : 表面, **3**, 416, 498, 564, 641, 712, 781 (1965)
- 15) Van Olphen, H. : "An In Introduction to Colloid Chemistry" Interscience (1963)
- 16) 北浦嘉之, 長瀬洋一 : 化学工学, **31**, 1155(1967)
- 17) 梅屋薫, 磯田武信, 小泉源三, 加藤和男 : 材料科学, **21**, 469 (1972)
- 18) Jone, L. G. and R. S. Brodkey : *Proc. Int. Congr. Rheol.* 5th., **2**, 267 (1970)
- 19) 梅屋薫, 磯田武信 : 粉体および粉末冶金, **16**, 329 (1970)
- 20) Reiner, M. : "Deformation, Strain and Flow" 山田, 柳沢共訳 "レオロジーの基礎理論" コロナ社 (1976)
- 21) Mill, C. C. ed. : "Rheology of Dispersed System" Pergaman Press (1959)
- 22) Onogi, S., Y. Mikami and T. Matsumoto : *J. Polymer Eng. and Sci.*, **17**, 1 (1977)
- 23) Dintenfass, L. : *Proc. Int. Congr. Rheol. 5th*, **2**, 281 (1970)
- 24) Peterfi, T. : *Arch. Entwicklungsmech. Organ.*, **112**, 680 (1927)
- 25) Goodeve, C. F. and G. W. Whitfield : *Trans. Farady Soc.*, **34**, 511 (1938)
- 26) Green, H. and R. N. Weltmann : *Ind. Eng.*

- Chem., Anal. Ed.*, **15**, 3 (1943)
- 27) Burgers, J. M. and G. W. Scott Blair : Report on the Principles of Nomenclature, North-Holland, Amsterdam (1949)
 - 28) Pryce Jones, J.: *J. Oil & Color Chemists' Assoc.*, **17**, 305 (1934) ; **19**, 295 (1936)
 - 29) Freundlich, H. and F. Juliusberger : *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 920 (1935)
 - 30) Juliusberger, F. and A. Pirquet : *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 445 (1936)
 - 31) Dodge, D. W. : *Ind. Chem.*, **51**, No. 7, 839 (1959)
 - 32) Bauer, W. H. and E. A. Collins : "Rheology" F. R. Eirich, ed. Vol. 4, p 423 (1967)
 - 33) Hetschek, E. and R. S. Jane : *Kolloid-Z.*, **38**, 33 (1926)
 - 34) Hartley, G. S. : *Nature*, **142**, Suppl., 161 (1938)
 - 35) Crane, J. and D. Schiffer : *J. Polymer Sci.*, **23**, 93 (1957)
 - 36) 吉田哲夫, 長瀬洋一 : 粉体工学研究会誌, **14**, No. 9, 515 (1977)
 - 37) Eliassaf, J., A. Silberberg and A. Katchalsky : *Nature*, **176**, 1119 (1955)
 - 38) Hotton, J. F. : *Proc. Int. Congr. Rheol. 5th*, **4** 551 (1970)
 - 39) Cheng, D. C-H. : *Nature*, **245**, 93 (1973)
 - 40) Kuznetsov, I. A., V. F. Popenko and S. M. Filippov : *Biofizika*, **23** (3), 539 (1978)
 - 41) Weltmann, R. N. : *J. Appl. Phys.*, **14**, 343 (1943)
 - 42) Godfrey, J. C. : *Rheol. Acta.*, **12**, 540 (1973)
 - 43) Scott Blair, G. W. and W. Tuszynski : *Nature*, **216**, 367 (1967)
 - 44) Comina, M. and C. G. Roffey : *Rheol. Acta*, **10**, 606 (1971)
 - 45) Godfrey, J. C. : *Proc. Int. Congr. Rheol. 7th*, (1976)
 - 46) 後藤廉平, 平井西夫, 花井哲也 : "レオロジーとその応用" P 49, 共立出版 (1975)
 - 47) 梅屋薫, 磯田武信, 小泉源三 : 材料科学, **7**, 133 (1970)
 - 48) 中川鶴太郎, 神戸博太郎 : "レオロジー" P 355 みすず書房 (1959)
 - 49) Hahn, S. J., T. Ree and H. Eyring : *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 856 (1959)
 - 50) Lin, O. C. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 199 (1975)
 - 51) Storey, B. T. and E. W. Merrill : *J. Polym. Sci.*, **33**, 361 (1958)
 - 52) Ritter, R. A. and G. W. Govier : *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 505 (1970)
 - 53) Fredrickson, A. G., : *AIChE. Journal*, **16**, 436 (1970)
 - 54) Kim, H. T. and R. S. Brodsky : *AIChE. Journal*, **14**, 61 (1968)
 - 55) Lee, K. H. and R. S. Brodsky : *Trans. Soc. Rheol.*, **15**, 627 (1971)
 - 56) Cheng, D. C-H. and F. Evans : *Br. J. Appl. Phys.*, **16**, 1599 (1965)
 - 57) Cheng, D. C-H. : *Rheol. Acta*, **12**, 228 (1973)
 - 58) D. C. ボーグ, J. L. ホワイト : "レオロジーの理論と応用" P 33 工業調査会 (1972)
 - 59) 富田幸雄 : "レオロジー" P 183 コロナ社 (1975)
 - 60) Moore, F. and L. J. Davis : *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **55**, 313 (1956)
 - 61) Moore, F. : *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **58**, 470 (1959)
 - 62) Joye, D. D. and G. W. Poehlein : *Trans. Soc. Rheol.*, **15**, 51 (1971)
 - 63) Petrellis, N. C. and R. W. Flumerfelt : *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 291 (1973)
 - 64) 梅屋薫, 磯田武信 : 粉体および粉末冶金, **17**, 5 (1970)

〔訂正〕

Vol. 17 No. 6 中に下記の誤りがありましたので、訂正してお詫び致します。

- p. 324 "強度と流動を中心としたサイロ設計に関する国際会議のお知らせ"
の記事中の森山龍一先生の所属は福岡教育大学の誤りです。