



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フラクタル理論に基づく濃厚系凝集サスペンションのレオロジーモデルの構築とその応用
Author(s)	後藤, 卓
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11466号
Issue Date	2014-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11466
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55543
Type	doctoral thesis
File Information	SUGURU_GOTOH.pdf



博士論文

フラクタル理論に基づく濃厚系凝集サスペンションの

レオロジーモデルの構築とその応用

Development and application of a rheological model for
concentrated flocculated suspensions based on fractal concept

2014 年 2 月

北海道大学大学院工学院 環境循環システム専攻

後藤 卓

Suguru GOTOH

目 次

第 1 章 序論

1.1 研究背景	1
1.2 分散系の基礎理論	3
1.2.1 分散系の分類	
1.2.3 分散系の流動	
1.2.4 粒子間力	
1.2.5 凝集系における構造変化	
1.3 既往の粘性予測モデル	11
1.4 本研究の目的と構成	13

第 2 章 濃厚系サスペンションのフラクタル凝集体理論に基づく粘度予測モデル

2.1 諸言	17
2.2 フラクタル凝集体の形成と解砕	19
2.2.1 フラクタル	
2.2.2 フラクタル凝集体の形成	
2.2.3 フラクタル凝集体の解砕指数	
2.2.4 フラクタル凝集体の Breakup exponent	
2.3 フラクタル凝集体理論に基づく粘度予測モデル	30
2.3.1 有効体積濃度と粘性	
2.3.2 既往のフラクタル凝集体理論に基づく粘度予測モデル	
2.4 既往の粘度予測モデルの問題点と改善	43
2.4.1 既往の粘度予測モデルの問題点	
2.4.2 粘度予測モデルの改善	
2.4.3 本研究で用いた粘度予測モデル	

第 3 章 高せん断速度域での粘度予測モデルの検証

3.1 諸言	54
3.2 粘度予測モデルによる凝集構造の推定	54
3.2.1 まえがき	
3.2.2 実験概要	
3.2.3 実験・解析結果	

3.2.4 考察	
3.3 粒度分布が凝集構造に及ぼす影響と粘性予測式の高度化	65
3.3.1 まえがき	
3.3.2 粒度分布とレオロジーに関する既往の研究	
3.3.3 粒度分布の考慮とパラメータの決定	
3.3.4 実験概要	
3.3.5 実験結果と考察	
3.4 非定常状態の凝集構造の変化と粘性予測式の高度化	80
3.4.1 まえがき	
3.4.2 既往の非定常状態の粘度予測モデル	
3.4.3 非定常状態の粘度予測モデル	
3.4.4 実験概要	
3.4.5 実験結果とモデルの検証・考察	
3.5 結言	97
 第4章 濃厚系サスペンションの粘性予測モデルの降伏挙動への拡張	
4.1 緒言	101
4.2 フラクタル凝集体の粘度予測モデル	103
4.2.1 フラクタル凝集体のモデル化	
4.2.2 低せん断速度下での粘性のモデル化	
4.2.3 高分子溶液中のブロブの描像	
4.2.4 サスペンション中での応力伝播鎖と相関長	
4.3 実験概要	114
4.4 実験結果	116
4.4.1 低せん断速度における粘性：降伏応力	
4.4.2 高せん断速度における粘度	
4.5 考察	121
4.6 結言	123
 第5章 濃厚系サスペンションの粘度予測モデルの応用	
5.1 緒言	126
5.2 粒子間力と粘度予測モデルによるポリマー吸着層厚の推定	128
5.2.1 粒子間相互作用力の理論	
5.2.2 粘度予測モデル	
5.2.3 比例定数 K の決定	
5.3 実験	132

5.3.1	実験概要	
5.3.2	実験手順	
5.3.3	実験結果	
5.4	粘度予測モデルによる吸着層厚さ推定	141
5.4.1	粘度予測モデルによる吸着層厚の推定	
5.4.2	吸着量による PC 吸着形態の検討	
5.4.3	主鎖部分のたわみによる吸着層厚増加量の検討	
5.5	粘度予測モデルの妥当性の検証	148
5.5.1	吸着形態の推定	
5.5.2	AFM による吸着形態の確認	
5.6	結言	152
第 6 章	結論	155
	発表論文目録	157
	謝辞	158

第1章 序論

1.1 研究背景

コンクリートやセラミックス、塗料などの工業素材のみならず、先端材料の製造におけるスパーサーや研磨スラリーなどの中間材に至るまで、高濃度の微粒子分散系は広く工業的に用いられている^{1,2)}。それらの材料・原料の混合や移送、成型といった過程において、その流動特性を制御することは重要である。例えばセラミックスでは、成型時には、適切な流動性を維持することが必要であり、固体が充填された系が求められる形状に成型されることが必要である。多くのペイント系では、ゲル状のペイントはペイントブラシやローラーのせん断の動きによって、使用中に流動し、適切に平面上に塗布されなければならない。一方でせん断力が取り除かれたならば、限られた時間の中で、系はゲル構造を取り戻す必要がある。ゲルへの回復が早すぎるとペイントの薄膜は、ブラシを離れ、回復が遅いと滴り落ちてしまう³⁾。

このように複雑な流動挙動を示すゲルやスラリーを形成する要因として、第一に粒子同士凝集が挙げられる。凝集分散を制御することで、粘性を低減あるいは増加させる技術が開発された。例えば、塩濃度の増加やポリマーの架橋によって凝集を促す凝集剤、増粘剤が廃水处理⁴⁾や製紙、土木⁵⁾などの分野で用いられている。一方で、粒子表面の荷電の変化や、反発力を有するポリマーの吸着など、粒子を分散させる分散剤がコンクリート⁶⁾や石炭スラリー(Coal Water Mixture, CWM)⁶⁾の流動性改善、食品分野⁷⁾での分散安定化などに使われている。

第二の要因として、高体積濃度特有の粒子のネットワークの形成が挙げられる。通常のサスペンションでは、ごく希薄系であれば液体状のゾルとして流動し、あるいは比重に差がある場合には層分離を生じる。一方で、粒子濃度が増加し、ネットワークが形成されることによって層分離は妨げられるが、流動する際にそのネットワークを破壊するため、そのような系では降伏応力や粘弾性挙動、チキソトロピーやレオペクシーのような非ニュートン性の流動挙動を示す⁷⁾。

したがって、粒子間力や凝集構造が濃厚凝集系の粘性に影響を与えることは明らかであるが、それらを定量的に予測、制御することは非常に難しい。例えば、セメント・コンクリートやセラミックスの分野では、ポリカルボン酸系の楕円高分子分散剤が、粒子間の引力を低下させ、凝集を妨げることによって粘性を低下させることはわかっている。しかし、定量的に粒子間力と粘性を結び付けるモデルが欠如しているため、現状では、試行錯誤的な実験によって分散剤の評価がなされている。また、高分子吸着時にどのように粒子間力を生じ、その結果どのように流動性を改善しているのかといった作用機構についても、未だに不明な点が多く^{8,9)}、新規分散剤の開発の障害となっている。

このように、凝集系の粘性発現のメカニズムに基づき、定量的に粘性を予測することが

必要とされている。剛体球の分散系では、一般にニュートン流体として、粒子体積濃度の関数よりその粘性を予測することが可能である¹⁰⁾。一方で、凝集系の粘性は粒子間力および凝集構造に影響されるが、その関係は、流体力や粒子濃度、時間に依存して変化する。近年、計算機容量の増大から、これらの要素を考慮し、数値解析的に凝集構造や粘性を予測する手法が提案され、多くの知見が得られている^{11,12)}。しかし、工業上用いられる分散系では、体積濃度、せん断速度、時間に加えて、粒径や粒度分布、粒子形状、表面性状や液相組成などのパラメータが変化し、さらに分散剤や増粘剤ポリマーが添加されるため、全ての系に対して厳密な数値解析することは難しい。また、実際に工業的に用いられる分散系において、それぞれ実験的に粒子間力や凝集構造などのパラメータの直接測定^{13,14,15)}を行なうには高価な設備と膨大な労力が必要であり、さらに濃厚系では、それらの実測技術は確立されているとはいえない^{16,17)}。したがって濃厚系凝集サスペンションの流動挙動に関して、支配パラメータを抽出して一般則を導き、定量的にモデル化を行なうことが望まれている。

1.2 分散系の基礎理論

1.2.1 分散系の分類

Table 1.1 分散系の分類

	サイズに基づく分類	分散質サイズ	名称	分散質/分散媒	備考
分散系 (Dispersed system)	分子分散系 (Molecular Disperse System)	~ 1nm	溶液(Solution)	分子/液体	
			固溶体 (Solid Solution)	固体/固体	
	コロイド分散系 (Colloidal Disperse System)	1 ~ 100nm (1~1000nm)	固体コロイド (Colloidal Solid)	固体/液体	ゾル(Sol)とも呼ばれ、ゲル(gel)化を生じる
			懸濁質 (Suspensoid)		
			乳濁質 (Emulsoid)	液体/液体	
			泡(Form)	気体/気体	
	粗大粒子分散系 (Macroscopic Disperse System)	100nm ~ (1000nm~)	懸濁液 (Suspension)	固体/液体	ゾル(Sol)とも呼ばれ、ゲル(gel)化を生じる
			乳濁質 (Emulsion)	液体/液体	

*松本¹⁰⁾(分散系のレオロジー, 高分子刊行会, 1997)の分類による

分散系は、粒子径や分布によって大きく流動挙動が変化する。Fig.1 は分散媒や分散質の種類、さらに分散質のスケールによって分散系を分類したものである¹⁰⁾。粒子分散系では、粒子サイズが 1~100nm ではコロイド(あるいは 10nm~10 μ m¹⁸⁾)、100nm(あるいは 1 μ m¹⁸⁾)以上では、サスペンションと表記される。例えば、泥しょうやセメントペースト、石炭懸濁液などの濃厚系のサスペンション、あるいはさらに粒径の大きいサスペンションは、一般にスラリーと呼称され、工業的に用いられてきた。固体コロイドは、ゾルとも呼ばれている。分散質のネットワークの形成によって高い粘性を有して、固体状になったゾルはゲルに分類される。また、高分子溶液は溶液(Solution)の分類であるが、架橋や温度変化によって硬化した場合もゲルと呼ばれる。これらの用語の定義は厳密ではなく、文献によって異なるが、本研究では 1nm から 1000nm 未満の粒子分散系をコロイド、1 μ m 以上の粒子が系に存在する場合にはサスペンションと定義する。

コロイド系では、粒径が小さいため、電気二重層の厚さの分だけ見かけ体積濃度が増加する¹⁹⁾など粒子表面の影響が生じ、また、ブラウン運動によって粒子の凝集速度や²⁰⁾、系の粘性²¹⁾が変化する。本研究では、粒子間力、凝集構造と粘性の関係を明らかにするために、上記のブラウン運動に比べて凝集のエネルギーが十分に大きく、また粒子表面の影響が少ない平均粒径 1 μ m 以上の「サスペンション」を対象として取り扱うこととする。

1.2.2 分散系の流動

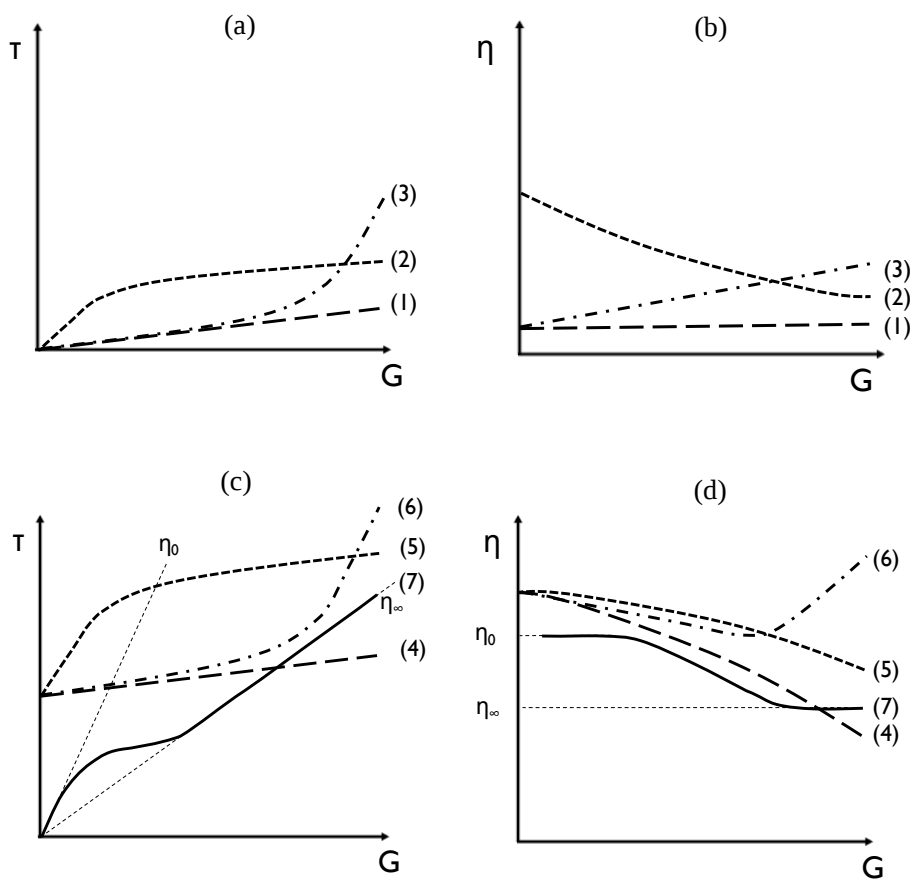


Fig. 1.1 各種の流動曲線

一般にせん断に対する粘性の変化は、せん断速度 G 、せん断応力 τ を測定し、ニュートンの法則 $\tau = \eta G$ より、見かけ粘度が求められる。梅屋²²⁾によれば、スラリーの流動曲線は Fig.1.1 に示すように、以下の(1)~(7)に分類される。

- (1)ニュートン流体
- (2)擬塑性流体
- (3)ダイラタント流体
- (4)ビンガム流体
- (5) 降伏応力を有する擬塑性流体
- (6) 降伏応力を有するダイラタント流体
- (7)オストワルド流体

ニュートン流体は、せん断速度に関わらず一定の粘度を有する流体である。擬塑性流体は、せん断速度・せん断応力 (τ - G 線図) のグラフにおいて、上に凸な流動曲線を有する流体を指す。ダイラタント流体は、 τ - G 線図において、下に凸な流動曲線を有する流体である。ビンガム流体は降伏応力を有する流体である。オストワルド流体では、低せん断速度ではニュートン流動を示し (η_0 、第一ニュートン域)、擬塑性流動を示したのち、高せん断速度で再びニュートン流動を示す (η_∞ 、第二ニュートン域)。

剛体球のサスペンションは、ニュートン流動を示すため、その粘性が一意に決定される。希薄系では、Einstein²³⁾の式に代表される厳密な理論式が存在する。しかし、濃厚系においては、流体力学的相互作用や他の粒子間の相互作用を無視することができず、希薄系の粘性モデルを用いることはできないため、現象論的に粘性がモデル化される。濃厚系における代表的な式として、Krieger-Dougherty²⁴⁾の式がある。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{[\eta]\phi_m} \quad (1.1)$$

Φ : 粒子体積濃度、 ϕ_m : 充填体積濃度、 $[\eta]$: 固有粘度である。

一方で、凝集性のサスペンションでは、凝集体の破壊とともに不動水が解放され、粘性が減少する⁷⁾。また、さらに濃厚系になると、凝集構造のネットワークを生じ、そのネットワークを破壊するまでは流動できないため、降伏応力が生じる。したがって多くの凝集性サスペンションでは、せん断とともに粘度が減少するビンガム、擬塑性、オストワルド流動のいずれかを示す場合が多い^{7,10)}。高せん断速度域や、異方性の粒子の場合などでは、ダイラタント流動を示すこともある¹⁾。凝集系では、粘度のせん断速度依存性が Bingham 式や Herschel-Bulkley 式を用いて良く近似され¹⁰⁾、降伏応力等のパラメータによって整理される。また、Casson²⁵⁾の理論式も良く実験値と適合することが知られており、降伏応力の算出に用いられる。

体積濃度依存性については、せん断速度 0s^{-1} または無限大などの粘度が Krieger-Dougherty 式など、体積濃度を指標とする粘度式と一致するように、式中の係数が決定される^{26,27,28)}。ただし、濃厚系になり、粘度が増加すると、 0s^{-1} または無限大における粘度が観察されなくなり、せん断とともに粘性が減少する。せん断速度の増加に対する粘性の減少は、体積濃度の代わりに凝集体の有効体積濃度を用いて、せん断に対する有効体積濃度の変化で表されることが多い^{7,29,30)}。他に体積濃度を指標とする粘度式として、Simha³¹⁾の式や Mooney³²⁾の式、Quemada³³⁾式や Mori-Ototake³⁴⁾式、Mills³⁵⁾の式などが挙げられる。

1.2.3 粒子間力^{36,37)}

コロイド・サスペンション粒子間には様々な粒子間力が生じ、その総和から粒子の凝集・分散の状態が決定される。

(1) van der Waals 力

van der Waals 力の起源は、分子・原子間の電磁気学的な力であり、主に二物体の電子の運動に依存する。原子・分子同士の分極によって生じる電場による力であり、無極性の原子・分子同士でも瞬間的な分極によって van der Waals 力が生じる。Lifshitz 理論³⁸⁾によると、van der Waals 力がはたらく二物体とその間に存在する媒質の誘電率および、表面間距離によって、van der Waals 力が決定される。通常の水系サスペンション中では、粒子間の van der Waals 力は引力として作用する。

(2) 電気二重層による相互作用反発力

表面基の電離によって、粒子表面には電荷が生じる。水中では、対イオンが電荷に引き寄せられ、それに伴い共イオンも粒子表面に引き寄せられ、電気二重層を形成することにより表面電荷は遮蔽される。Gouy-Chapman は、静電力による二重層の形成と、イオンの分布を均一にしようとする熱運動がつり合うため、拡散二重層として壁面付近のイオン濃度がバルクに向けて減衰していくと考えた。対イオンと共イオンの分布、および電位の絶対値は、表面からバルクへと離れるにしたがって低下し、最終的にバルクの値と一致する。粒子表面が近づくことによって拡散二重層が重なるため、局所的なイオン濃度が増加し、浸透圧が生じる。その結果、粒子間に反発力が生じる。

(3) 立体反発力

ブラシ状あるいはマッシュルーム状に広がる高分子鎖で覆われた二つの表面が接近し、高分子鎖同士が重なり始めると、斥力が生じる³⁹⁾。これは、高分子鎖が、表面間に閉じ込められ、エントロピー的に不利になるためである。Alexander-de Gennes 理論^{39,40)}によれば、鎖の重なりによる浸透圧斥力と鎖の伸びを妨げる弾性エネルギーの総和より計算できる。

(4) 水和力

粘土やシリカ分散系など親水性の粒子が塩濃度の濃い系でも分散安定性を保つことがある。これは、粒子表面上のイオン基あるいは、水素結合基上に水分子が強く結合することによって、ごく短距離(2~3nm)での斥力がはたらくためである。この水分子の構造による斥力を水和力という^{41,42)}。また、粒子表面への水和イオンの吸着がより長距離まで斥力として生じることも報告されており、こちらの斥力は二次水和力と呼ばれることもある^{43,44)}。

その他ポリマーが添加された系では、架橋力、枯渇力などが生じる場合がある。また、本研究では、水中に親水性の粒子を分散させた場合を想定しており、疎水性相互作用は考慮しない。

Fig.1.2 は、DLVO 理論に基づき、van der Waals 力を V_a 、静電相互作用の反発力を V_r とし、粒子表面間距離に対する粒子間力の総和を模式的に表したものである。DLVO 理論^{45,46)}とは、(1) の van der Waals 力と (2) の電気二重層による斥力の総和より、凝集分散を論じる理論である。粒子表面間距離が小さくなり、ポテンシャルの極大を超えると一次極小で安定し、強い凝集を生じる。ポテンシャルの極大を超えられない場合には、二次極小で安定し、弱い凝集を生じる。この際の粒子間の引力ポテンシャルの大きさ V_0 によって系が強い凝集系か、弱い凝集系か、あるいは反発系かが決定され、凝集分散の程度を評価できる。

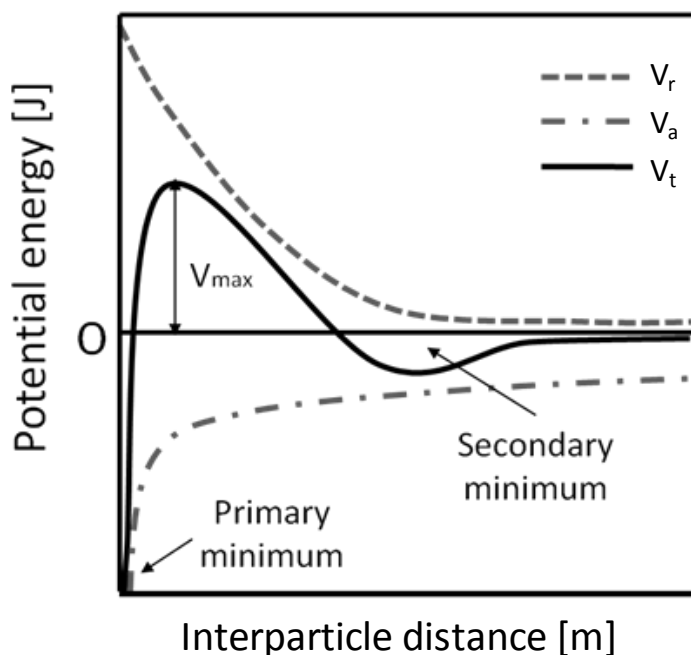


Fig. 1.2 DLVO 理論に基づく二粒子間ポテンシャル曲線の模式図

1.2.4 凝集系における凝集構造の変化

Quemada, Berli⁵⁵⁾は、単分散剛体球サスペンションにおける体積濃度に対する構造変化を拡散係数の観点からまとめている。希薄系では、Stokes-Einstein 式に基づき、拡散係数は次式で与えられる。

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 a} \quad (1.2)$$

体積濃度の増加とともに、他の粒子の存在によって粒子のブラウン運動は妨げられ、長時間（粒子の数倍程度の長距離）あるいは短時間（粒子半径より短距離）での自己拡散係数が減少する⁵⁶⁾。この領域を濃厚系と呼ぶ。さらに体積濃度が増加すると、やがて、 $\phi=0.494$ 程度で、熱力学的相転移を生じ、“凍結”を始める。この状態では液体とコロイド結晶が共存している。その後、体積濃度 0.545 程度で、完全に結晶化し、“融解”する境界となる。さらにガラス転移を生じる体積濃度 0.58 以上では、周囲の粒子でできた“かご”に閉じ込められるため、長時間拡散が不可能になる。短時間拡散はかごの中での振動運動を示すことになる。短時間拡散もランダム充填体積濃度 0.637 で消失することが確認されている。ただし、サスペンション濃度は最密面心立方配列の 0.74 まで充填することが可能である。この一連の相変化は、数値計算シミュレーション⁵⁷⁾や実験⁵⁸⁾で確認されている。

しかし、実際の系では、多分散、粒子表面電荷、粒子間力、流れ場の影響があるため、より高体積濃度で相転移することは予想されるが、その相互作用と相転移については非常に複雑である。現在は、静止場における数値計算シミュレーション⁵⁹⁾や実験⁶⁰⁾によって、少しずつ明らかになってきている段階であり、単純な凝集系でのパーコレーションやゲル化^{61,62)}については議論が進んでいる。

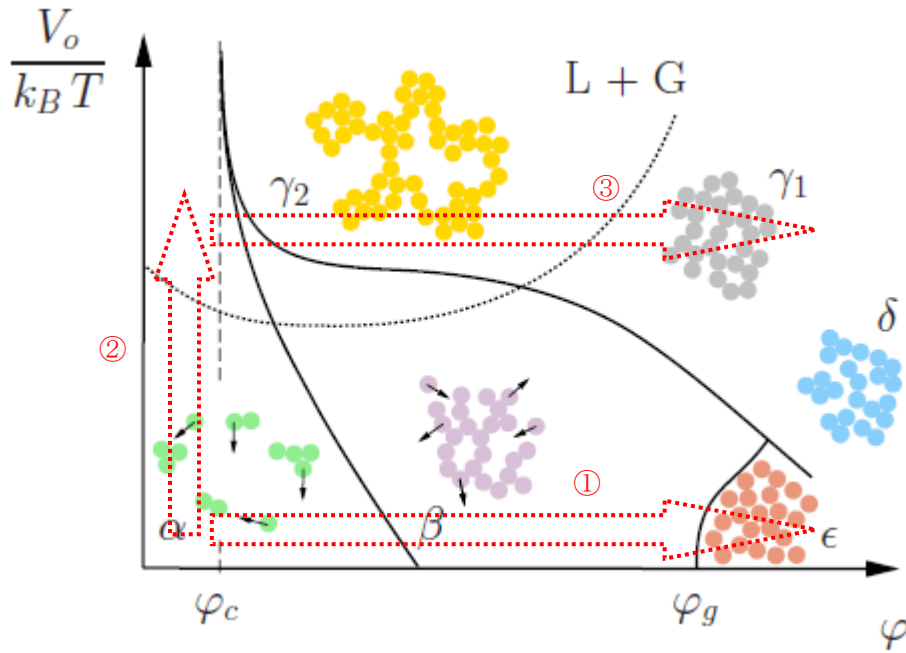


Fig.1.3 体積濃度、凝集エネルギーの変化に対する凝集構造の変化¹⁸⁾

次に凝集性コロイドの相転移について概略を示す。Fig.1.3¹⁸⁾は、凝集性コロイドにおいて、凝集に用いられる粒子間引力ポテンシャルエネルギー V_0 の増加に対する状態変化を、体積濃度の増加とともに示した模式図である。

① V_0 が比較的低い場合には、粒子あるいは凝集体が個別に存在し、熱運動している状態(Transient separated aggregates or particles, α)にある。ここから粒子濃度を増加させ、ある体積濃度 ϕ_c に至ると、粒子がパーコレーションを生じる(Transient percolated network, β)。ここでパーコレーションとは、粒子がある端面から別の端面まで途切れることなく接触して繋がっている状態のことをいう。さらに粒子濃度を増加させると、やがて反発力によるガラス転移(Repulsive glass, ϵ)を生じる。ガラス状態では、粒子は周囲の粒子によって閉じ込められており、長距離の移動、拡散ができないため、固体状の振る舞いをするが、短距離での移動、拡散が可能であり、結晶のように規則正しい構造を形成せず、アモルファス状のガラス状態となる。

②希薄系において、例えば塩濃度を増加させるなど、 V_0 を増加させた場合には、凝集が生じ、層分離を生じることがある。

③ V_0 が大きい場合に体積濃度を増加させると、粒子・凝集体が個別に熱運動している状態 α から、パーコレーションを生じる体積濃度 ϕ_c を経て、非平衡のゲル(Non-equilibrium gel, γ_1)を生じる。さらに体積濃度を増加させると、凝集体中の空隙が埋まり、等質な平衡のゲル(Equilibrium gel, γ_2)となり、最終的に凝集系でのガラス転移(Attractive glass, δ)

が生じる。非平衡のゲルは、不均質な凝集構造を有し、粒子濃度が増加することで、均質な平衡のゲルとなる。また、Fig.1 には、結晶質(Crystalline)の状態については記載されていない。

体積濃度、凝集エネルギーに対する凝集構造の変化は、定性的には理解されているが、それらを定式的に関連づけた研究は少ない。また、いずれも静止場における凝集構造であり、流動場の濃厚サスペンションの凝集構造は異なる。

本研究では、流動によって破壊される程度の構造を生じるゲルとして、③に示す非平衡のゲル(γ_1)や均質な平衡ゲル(γ_2)、あるいはパーコレートネットワーク (B)を取り扱うこととする。

1.3 既往の粘性予測モデル

(1) 活性化過程の古典的理論から導かれる粘性モデル

最初の試みは、分子流体に対する Eyring⁴⁷⁾の反応速度論的モデルに端を発する。Ree, Eyring⁴⁸⁾はこの理論を拡張し、凝集サスペンションのせん断粘度を予測した。粒子の運動をケージ中に捕捉された粒子が隣接するケージにジャンプすると考え、速度論的過程として定式化した。粒子のジャンプの確率は、粒子間の活性化エネルギーから熱力学的に計算され、ポテンシャル極小の井戸の外に拡散したときに流動できる。せん断を加えられた場合には、そのエネルギーの分だけ、井戸の外に拡散し易くなる。この理論は、ゴムラテックス分散系⁴⁹⁾や電気粘性流体⁵⁰⁾、セメントペースト⁵¹⁾などに適用された。Ogawaら⁵²⁾は、粒子の存在による粘性増加として Krieger²⁴⁾の式と、粒子間ポテンシャルとせん断によるエネルギーによる粘性増加を活性化過程より導入し、コロイド系の粘性を予測した。

(2) コロイド力のつり合いから求められる粘性モデル

粘性エネルギー、熱運動のエネルギーと粒子間ポテンシャルのつり合いより、凝集体の有効体積を決定し、粘性を予測するモデルが提案されている^{53,54)}。有効体積濃度は、粒子が凝集する際のポテンシャル曲線上での粒子間距離に依存する。

(3) 構造概念に基づく粘性モデル

Quemada, Berli⁵⁵⁾は、粒子間力、熱運動、流体力に対する構造変数、緩和時間を考慮することにより、有効体積濃度を求め、粘性を予測した。モデルでは、せん断速度 0 s^{-1} と無限大における粘度と粒子間のポテンシャルエネルギーを変数とする。モデルは、強い反発力を有する系としてグラフト鎖によって立体安定化されたラテックス分散系や、弱い凝集系としてエマルション系などに適用され、その粘性の変化を表すことができた。

(4) フラクタル凝集構造に基づく粘性モデル

粒子や凝集体が、ブラウン運動やせん断流れによって、フラクタルな凝集構造を形成する事実^{63,64)}から、フラクタルな凝集構造に基づいたレオロジーモデル^{35,65,66)}が提案されてきた。いずれのモデルにおいてもフラクタル構造から有効体積濃度を求め、体積濃度を指標とする粘度式に代入し、粘性が予測される。

(1)(2)のモデルは、ポテンシャルエネルギーとせん断力のみに依存し、凝集構造の影響はポテンシャルエネルギーの変化として織り込まれると推察されるが、凝集構造の違いをモデルから推測することはできない。また、粒径が μm オーダー程度のいわゆるサスペンションでは、熱運動による拡散に比べ、流体力の影響が大きく、しかし凝集のエネルギー

一と濃厚系における構造化の影響も受けるため、熱力学的な拡散に基づくこれらのモデルを適用できるかは不明である。

(3) では構造変数が導入されており、凝集の程度や有効体積濃度はわかるが、具体的にどのような凝集構造を有しているかは示されない。たとえば、Fig.1.2 の γ_1 、 γ_2 で示したように、凝集構造が不均一な場合と均一な場合では、同一条件のサスペンションでも粘性が異なることが報告されており⁶⁷⁾、そのような凝集構造の違いを考慮できるモデルが必要と考えられる。(4) では、フラクタル次元を用いて凝集構造が記述されるため、フラクタル凝集体が形成されるスケールにおいては凝集体の構造が推定されるが、現在のところ、濃厚系における凝集構造の変化と流動場における凝集構造の変化に関しては明確に示されていない。

1.4 本論文の目的と構成

濃厚系サスペンションでは、粒子間力による粒子の構造形成に起因する粘性の増加の他に、せん断力による凝集体の解砕に起因する粘度の低下が生じ、これらの効果について、各々の作用および両者を考慮した場合の流動性の予測モデルが提案されてきた。しかし、濃厚系サスペンションでは凝集構造を直接観察することはできず、各種の凝集構造に基づくレオロジーモデルの検証は不十分であり、統一したモデルは構築されていない。したがって、本研究では、粒子間力とせん断力が凝集構造に及ぼす効果を凝集体のフラクタル性に基づき定量的に評価し、濃厚系凝集サスペンションの降伏値および粘性を予測できる数理モデルを構築することを目的とした。そこでは粒子間力やせん断力の他に、体積濃度や粒度分布、時間といった流動性の影響要因が、どのように予測モデルに反映されるかについて解析した。また、粘度予測モデルから予測された高分子の吸着状態と原子間力顕微鏡での結果を比較し、本研究で提案した予測モデルの検証を行なった。

本論文は、序論、結論を含む全6章より構成される。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、濃厚系サスペンションの工業的利用とその粘性予測のモデル化について、現在までの研究を概観し、その中で本論文が占める位置と役割、および本研究の目的を述べた。

第2章では、フラクタル凝集体のせん断場での解砕に基づく既存の粘性予測モデルを考察し、平均場理論に基づき凝集体間の速度勾配と逸散エネルギーを考慮したMillsの粘度予測モデルと、フラクタル凝集体の粒子間力による凝集と流体抗力による解砕を考慮した凝集体のスケールの予測モデルを統合したレオロジーモデルの妥当性を示す。既存のモデルの問題点として、せん断力による凝集体の解砕進行度を示すべき乗変数を決定する方法がないことを明らかにし、その変数が凝集体のフラクタル次元と関連づけられることを理論的に示すとともに、既往の研究の実験データとの比較から提案したモデルを検証する。

第3章では、第2章で提案したレオロジーモデルを濃厚系凝集サスペンションに適用し、体積濃度が凝集構造に与える変化を定量的に評価する。次に、確立された定常時の粘性予測モデルを用いて、粒度分布が粘性に及ぼす影響を議論し、モデルの高度化を試みる。さらにその構造モデルに基づき、非定常時において経時的に変化する粘性の予測モデルを提案し、実測値との比較を行なう。

第4章では、低せん断時におけるフラクタルな凝集構造と降伏値の関係を検討した。低せん断時には粒子がパーコレーションを生じ、三次元的に連結した鎖状のネットワーク構造が形成し、高せん断時とは異なる弾性的挙動を示す。したがって、フラクタルな凝集構造と応力を伝播する凝集粒子鎖を仮定した降伏応力の予測モデルより、低せん断時の濃厚サスペンションの凝集構造の推定を行なった。

第5章では、定常状態の粘性予測モデルを用いて、ポリカルボン酸系分散剤を添加したサスペンションの粒子間力を予測し、ポリマーの吸着形態を推定し、走査型プローブ顕微鏡による実測値との比較を行なうことで、本モデルの妥当性を確認した。

第6章は本研究の結論であり、本研究で得られた成果をまとめている。

第1章 参考文献：

- [1] 粉体工学会、液相中の粒子分散・凝集と分離操作、(2010)
- [2] 梶内俊夫、薄井洋基、分散系レオロジーと分散化技術、信山社サイテック
- [3] Th.F. Tadros, Adv. Colloid Interface Sci. 68, pp.97 (1996)
- [4] C. Ye, D. Wang, B. Shi, J. Yu, J. Qu, M. Edwards, H. Tang, Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects, 294, pp.163-173(2007)
- [5] 一般社団法人セメント協会、セメント・コンクリート、No793(2013)
- [6] 松尾誠治、高濃度石炭-水スラリーの粒度分布に基づく粘度モデルの提案、化学工学論文集、29巻、4号pp.526-533 (2003)
- [7] 足立泰久、岩田進牛、土のコロイド現象、学会出版センター (2003)
- [8] E. Sakai, Y. Kakinuma, K. Yamamoto and M. Daimon, J.Advanced Concrete Technology, vol.7(1), pp.13-20(2009)
- [9] 川上晃、坂井悦郎、和瀬田芳正、本多進、伊藤昭則、大門正機、 Journal of Ceramics Society of Japan, 106,11,1110-1113(1998)
- [10] 松本孝芳、分散系のレオロジー、高分子刊行会、(1997)
- [11] K. Higashitani, K. Iimura, H. Sanda, Chemical Engineering Science, 56, 2927-2938 (2001)
- [12] S. Harada, et al., Dependence of fragmentation behavior of colloidal aggregates on their fractal structure. Journal of colloid and interface science, 301, (2006) 123-129
- [13] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, Langumuir, 25, 845-855(2009)
- [14] C. J. Rueb and C. F. Zukoski, Viscoelastic properties of colloidal gels, Journal of Rheology, 41, 197 (1997)
- [15] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld and J. Plank, Cement and Concrete Research, (2011)
- [16] 佐藤根大士、西馬一樹、飯村健次、鈴木道隆、森隆昌、椿淳一郎、静水圧測定法を用いた濃厚スラリーの粒子径分布測定-初期濃度の影響、J.Soc.Powder Technol., Japan, 48, 456-463(2011)
- [17] L.F. Rojas, et al., Faraday Discuss., 123, 385-400 (2003)
- [18] M. Roth, Rheology of arrested colloids: A parameter study using novel experimental methods, Doctor thesis, Johannes Gutenberg Universitat Mainz (2011)
- [19] 堀米 操、矢田 真、濃厚系懸濁液の粘弾性挙動に与える電気二重層の影響、NIHON REOROJIGAKKISHI, Vol.28, No.3, 113-117 (2000)
- [20] 東谷 公、液層懸濁微粒子のせん断凝集、化学工学、48 巻、6 号、402-408 (1984)
日本粉体工業技術協会編：凝集工学、日刊工業新聞社 (1982)
- [21] G.K. Batchelor, J.T. Green, J. Fluid Mech, 56, 401 (1972)

- [22] K. Umeya, NENRYOU KYOUKAISHI, 64, 9, (1985)(in Japanese)
- [23] A. Einstein, Vol.19, pp.289-306 (1906)
- [24] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, Trans. Soc. Rheol., 3, pp.137 (1959)
- [25] W. Casson, Rheology of dispersed systems, ed. Mill CC, 84-104, London : pergamon (1959)
- [26] C.L.A. Berli, D. Quemada, Langmuir, 16, pp.7968-7974(2000)
- [27] B.E. Rodriguez, E.W.Kaler and M.S.Wolfe, Langmuir, 8, pp.2382-2389(1992)
- [28] P.F. Luckham, M.A. Ukeje, J. of Colloid and Interface Sci., 220, 347-356(1999)
- [29] J.S.Chong and E.B. Christiansen and A.D. Baer, J.Appl. Polymer Sci., 15, pp2007 (1971)
- [30] K. Miyahara, Y. Adachi and K. Nakanishi, Colloids Surfaces A, 131, 69 (1998)
- [31] R. Simha, J.Phys.Chem., 53, 1042 (1949)
- [32] M. Mooney, J.Colloid and Interface Science., 6, 2, 162-170(1951)
- [33] D. Quemada, Rheol. Acta 17, 632 (1978)
- [34] 森 芳郎、乙竹 直、化学工学、20、488 (1956)
- [35] P. Mills, Non-Newtonian behavior of flocculated suspensions. J. Physique Lett., 46 L301-309 (1985)
- [36] J.N.イスラエルアチェビリ、分子間力と表面力、朝倉書店(1996)
- [37] 北原文雄、渡辺昌：界面電気現象、共立出版(1972)
- [38] E.M. Lifshitz, Soviet Phys. JETP, 2, pp73-83(1956)
- [39] S.J. Alexander, Journal de Physique, Vol.38, pp.983-987(1977)
- [40] P.G.de Gennes, POLYMERS AT AN INTERFACE;A SIMPLIFIED VIEW, Adv. Colloid Interface Sci. Vol.27, pp.189-209(1987)
- [41] J.N. Israelachvili and R.M.Pashley, Nature, 306, 249-250 (1983)
- [42] R.M. Pashley, Adv. Colloid and Interface Sci., 16, 57-63 (1982)
- [43] 四元弘毅、尹汝渙、若松貴英、伊藤信一、坂本宏、酸化第二スズ中の二次水和力に関する考察、資源処理技術、41,4,(1994)
- [44] R.M. Pashley, Colloids and Surfaces, 9, pp.1-17(1984)
- [45] B. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim. URSS*, 14, 633 (1941)
- [46] E.J.W. Verway, and J.Th.G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948)
- [47] H.アイリング、絶対反応速度論、吉岡書店
- [48] T. Ree, H. Eyring, J. Appl. Phys. 26, pp.793(1955)
- [49] S.H. Maron, P.E. Pierce, J. Colloid Sci. 11, pp.80 (1956)
- [50] Y. Baxter-Drayton, J.F. Brady, J. Rheol. 40 pp. 1027. (1996)
- [51] 李柱国、谷川恭雄、森博嗣、日本建築学会構造系論文集、558, pp.15-22(2002)

- [52] A. Ogawa, H. Yamada, S. Matsuda, K. Okajima, M. Doi, *J.Rhoel.*,41, pp.769(1997)
- [53] R. Buscall, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 87, pp.1365(1991)
- [54] R. Buscall, *Langmuir*, 8, pp.2077 (1992)
- [55] D. Quemada, C. Berli, *Advances in Colloid and Interface Science*, 98, pp51-85 (2002)
- [56] R.H. Ottewill, N.St.J. Williams, *Nature*, 325, pp.232 (1987)
- [57] W.G. Hoover, F.H. Ree, *J. Chem. Phys.* 49, pp.3609 (1968)
- [58] P.N. Pusey, W. van Megen, *Nature*, 320, pp.340 (1986)
- [59] A. Coniglio, L. de Arcangeilos, E.del Gado, A. Foerero and N. Sator, *Journal of Physics:Condensed Matter*, 16,pp4831-4839(2004)
- [60] H. Tanaka, Y. Nishikawa and T. Koyama, *Journal of Physics:Condensed Matter*, 17, pp.143-153(2005)
- [61] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P.N. Segre, D.A. Weitz, *Nature*, 411,(2001)
- [62] H. Tanaka, J. Meunier, D. Bonn, *Physical Review E*, 69 (2004)
- [63] B.B. マンデルブロ、フラクタル幾何学、日経サイエンス社(1984)
- [64] P. Meakin, *Advances in Colloid and Interface Science*, 28, 249-331(1988)
- [65] de Rooij R, Potanin AA, van den Ende D, Mellema J, *J. Chem. Phys.* 99 (11), 1(1993)
- [66] M. Kobayashi, et al., On the steady shear viscosity of coagulated suspensions. *NIHON REOROJIGAKKISHI*, Vol.28, No.3, 143-144 (2000)
- [67] H.M. Wyss, E.V. Tervoort, L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 9, 2337-2348(2005)

第2章 濃厚系サスペンションのフラクタル凝集体理論に基づく粘度予測モデル

2.1 諸言

粒子はブラウン運動や流動場での凝集の結果、フラクタルな凝集体を形成する。フラクタルとは、自己相似性を有し、どの観察尺度（スケール）においても同じ構造が観察される性質のことを指す。フラクタルの概念を導入することによって、フラクタルが成立する範囲では、フラクタル次元を用いて任意のスケールにおける凝集体内部の粒子密度や空間率を算出できる。これにより、凝集体の破壊のされやすさや凝集体の生成の仕方といった様々な性質を凝集構造と関連付け、定量的に表すことが可能となった。

濃厚系の凝集サスペンションでは、流体力によって凝集構造が破壊され、粘性が減少し、一方で静置によって凝集構造が回復して粘性が増加するなど、凝集構造の変化が粘性に大きく影響を及ぼす。したがって、ナノスケールでの粒子間力と流体力、マイクロスケールでの凝集構造、マクロスケールでの粘性発現を結び付けるモデルは、学術的にサスペンションのレオロジーのメカニズムの解明のみならず、実用上のサスペンションの流動性の制御に貢献する。さらにモデルの応用として、マクロなレオロジー測定から、粒子間力などのナノスケールでの物性の予測が期待される。

Fig.2.1.1 は、本研究で用いた、フラクタル凝集体理論に基づく濃厚系サスペンションの粘度予測モデルのフローチャートである。インプットパラメータとして、粒径や分布、形状、表面電位、誘電率などの粒子の性質、イオン種・濃度、誘電率、極性などの分散媒の性質、温度等の環境要因、攪拌条件や粒子体積濃度等に応じて、理論的にナノスケールでの二体間の粒子間力が算出でき、流れ場で粒子が衝突することにより、凝集体を形成する。マイクロスケールでは、粒子間力に対する流体力のバランスから、凝集構造の破壊と再形成を論じる。その結果として形成された凝集構造は、凝集体半径やフラクタル次元、有効体積濃度などによって記述される。マクロスケールにおけるサスペンションの粘性発現は、その凝集構造に大きく依存する。

本章では、まずフラクタルな凝集体の形成とその性質について述べ、その後に流れ場における凝集体の解砕に関する既往の研究を概説する。次に上記の凝集構造の形成と破壊を考慮した、既往のレオロジーモデルについて詳述し、その問題点を指摘するとともに、その改善を試みた。

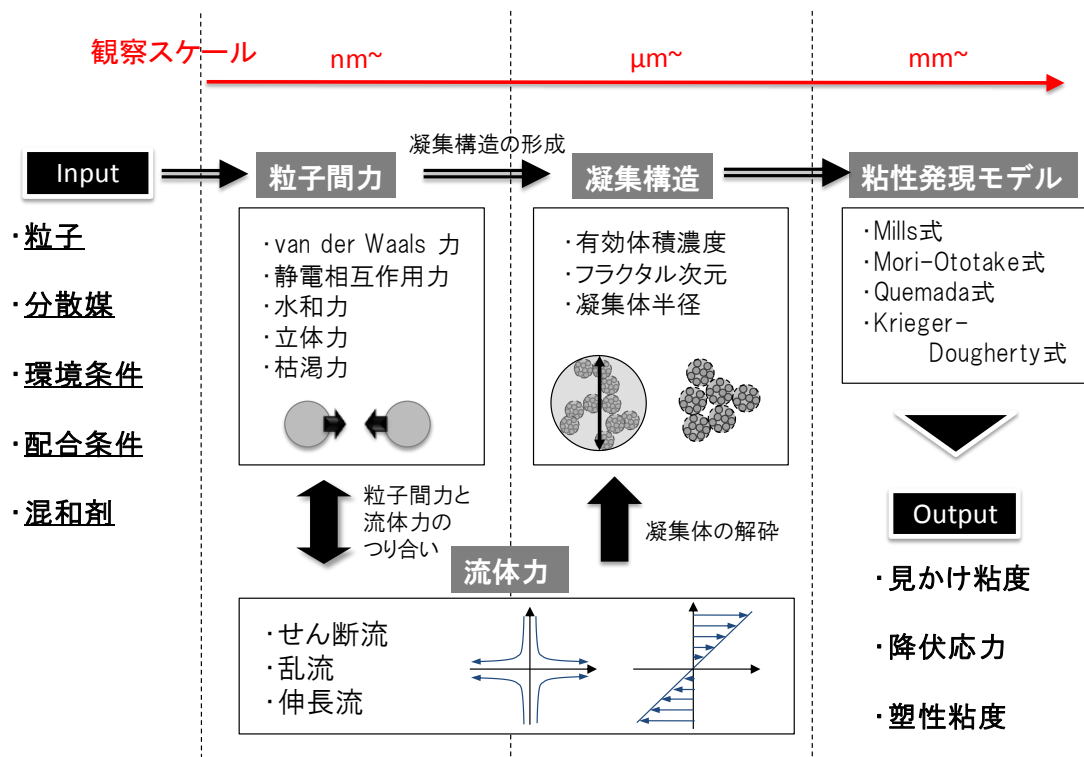


Fig.2.1 本研究で用いたフラクタル凝集体理論に基づく粘度予測モデル

2. 2 フラクタル凝集体の形成と解砕

2.2.1 フラクタル^{1,2,3)}

Fig.2.2 の枝葉や雪の結晶に示されるように、自然界には自己相似なパターンが多数観察される。大きいスケール（観察の尺度）で観察される枝葉や結晶の広がり方が、小さいスケールで観察した葉や氷晶の枝分かれの形状に相似であることがわかる。このように自己相似な性質を定量的に表すために、1970 年代にマンデルブロ⁴⁾によってフラクタルという概念が提唱された。

フラクタルとは、どのスケールにおいても同様の構造が観察される性質を指す。フラクタルは非常に複雑な形をしているが、フラクタル次元により、その複雑さの度合いを定量的に評価することが可能である。自己相似なフラクタルの場合、ある図形に対して、大きいスケールでの特徴的な長さを R とし、その内部に存在する自己相似な部分の特徴的な長さを r とすると、フラクタル次元 D は次式で定義される。

$$j = \left(\frac{R}{r} \right)^D \quad (2.1)$$

Fig.2.3 に、ヴィチェックの雪片と呼ばれるフラクタルな図形を示す。Fig.2.3 (a)~(c)では、大きいスケールの特徴長さを R_0 とし、小さいスケールでの特徴長さを変化させたが、フラクタル次元は変わらない。すなわち、 $R_0/27 \leq r < R_0$ の範囲では、観察スケールを変化させてもフラクタル次元 1.46 の図形として特徴づけられることがわかる。一方で、Fig.2.3 (d)のように R のスケールを $R_0/27 < R \leq R_0$ の範囲で変化させてもフラクタル性が成立する。ただし、Fig.2.4 に示されるように、構成単位の最小スケールや最大スケールの近傍では、フラクタルが成立しない点には留意すべきである。フラクタルの定義、フラクタル次元の求め方は様々に存在するが、以下本研究では、フラクタルとは自己相似フラクタルのことを指し、(2.1)式の性質で定義されるものとする。



Fig.2.2 自然界で観察されるフラクタル^{5,6)}

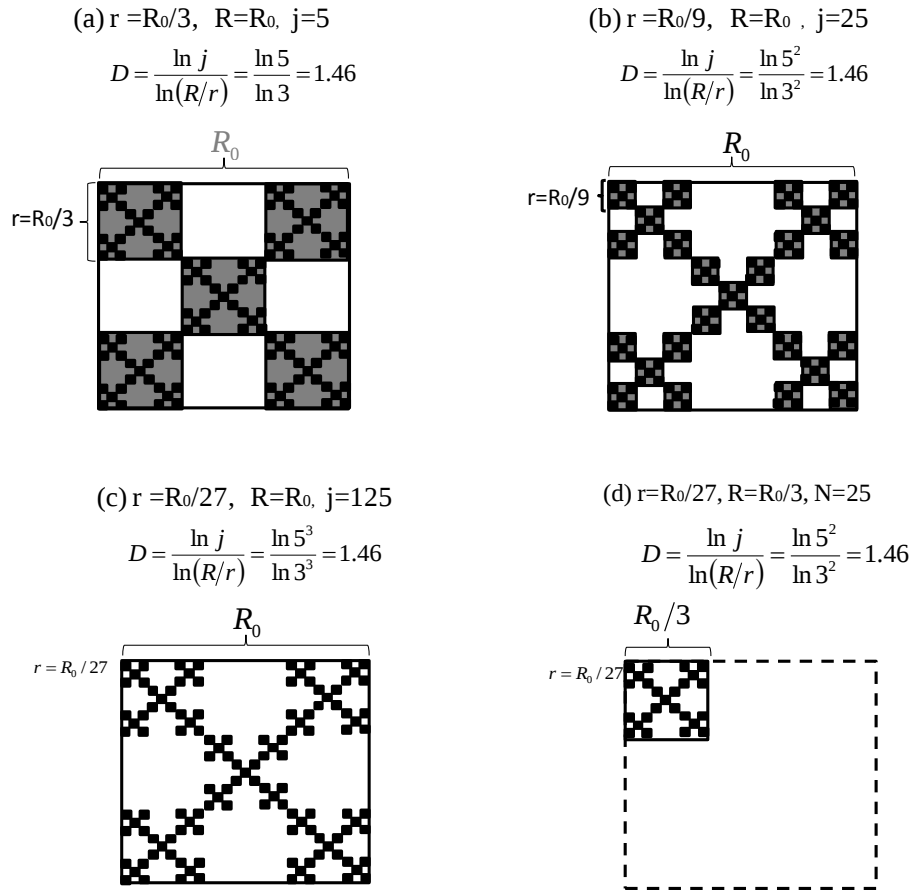


Fig.2.3 フラクタルな図形（ヴィチェック雪片）とそのフラクタル次元 ¹⁾

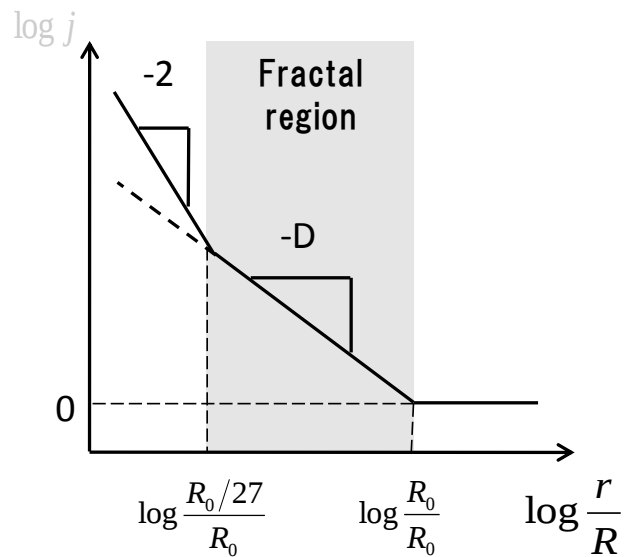


Fig.2.4 Fig.2.3 の図形において、フラクタル性が成立するスケールの範囲 ¹⁾

2.2.2 フラクタル凝集体の形成 ^{1,2,7,8,9,10)}

(2.1)式に基づき、フラクタルの概念を凝集体に適用する。凝集体の回転半径を R 、一次粒子半径を a とし、凝集体内部の一次粒子数を j 個とするとフラクタル次元は同様のべき乗則に従い、(2.2)式で示される。

$$j = k_f \left(\frac{R}{r} \right)^D \quad (2.2)$$

ここに、 k_f は比例定数(・)である。

Fig.2.4 は Meakin ら ^{2,7)}による、2次元の数値計算シミュレーションによって形成された凝集体の一例である。DLA(Diffusion limited aggregation, 拡散律速凝集)を仮定し、中心点に粒子を配置し、ブラウン運動によって一つずつ粒子を放し、接触点で凝集させる。ブラウン運動による粒子の軌跡がランダムウォークであるため、粒子は、外側に長く伸びて広がった枝に接触しやすく、内側の粒子まで到達し難い。その結果、中心点から外側へと枝分かれが成長していき、比較的密度の低い凝集体を形成することとなる。その際のフラクタル次元は、空間次元が三次元の場合、2.5 前後である ^{2,7)}。

一方で、直線的に粒子が凝集体に向けて移動して凝集する場合 ^{1,8,9)} (LTA, Linear Trajectory Aggregate)や、粒子の周囲にランダムに粒子が出現して凝集する EDEN クラスタ ^{1,2,10)}の場合には、フラクタル次元が空間次元と同程度の値をとり、三次元では $D=2.8\sim 3.0$ 程度の値を示す。粒子や凝集体の動き方、凝集確率に応じて、形成されるフラクタル次元が異なることがわかっている。



Fig.2.4 二次元の off-lattice モデルによって形成された DLA クラスタ ⁷⁾

ここで、凝集体の回転半径内部の体積を有効体積として、サスペンション全体の体積 V に対する全有効体積の比率を有効体積濃度 ϕ_{eff} として定義する。

単位体積あたりの一次粒子数を $N(0)$ とすると、単位体積あたりの凝集体の数は

$$\frac{N(0)}{i} \quad (2.3)$$

であらわされる。

よって単位体積あたりにフラクタル凝集体が占める体積を考えると、フラクタル凝集体の有効体積濃度 ϕ_{eff} は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \phi_{eff} &= \frac{4\pi}{3} R^3 \frac{N(0)}{i} \\ &= \left(\frac{R}{a}\right)^3 \frac{\phi}{i} = \left(\frac{R}{a}\right)^{3-D} \phi \end{aligned}$$

よって

$$\phi_{eff} = k_1 \phi \left(\frac{R}{a}\right)^{3-D} \quad (2.4)$$

となる。

ブロック内部の粒子密度は、次式で表される。

$$\frac{\phi}{\phi_{eff}} = \frac{1}{k_1} \left(\frac{a}{R}\right)^{3-D} \quad (2.5)$$

$D \neq 3$ のとき、凝集体半径の増加とともに減少する。 $D=3$ のとき、 R に関わらず一定である。すなわちフラクタルな凝集体では、凝集体半径が大きいほど密度が低く、破壊されやすいことが予想される。

Fig.2.5 は、Eirl ら ¹¹⁾ による三次元のコンピュータシミュレーションによって形成された凝集体を示している。フラクタル次元 $D=2.2$ の凝集体では樹枝状の疎な拡がりを示すのに対して、フラクタル次元 3.0 の凝集体では塊状の均質で密な形状を有する。また、**Fig.2.5** によると、 $D=2.2$ では凝集体半径の増加とともに、凝集体の密度が大きく低下することが

視覚的にもわかるが、 $D=3.0$ では、凝集体半径を変化させても単位体積あたりの密度は変わらず、等質な凝集体となり、非フラクタル的な性質を示す。

また、例えば $D=3.0$ の場合を考えた場合、粒子が球状であるため、最密充填時でも空隙が存在し、(2.1)式が成立しないため、(2.2)式のように比例式となる。Eir_lらは比例定数 k_f について数値計算シミュレーションの結果より次式の関係があることを示した。

$$k_f = 4.46D^{-2.08} \quad (2.6)$$

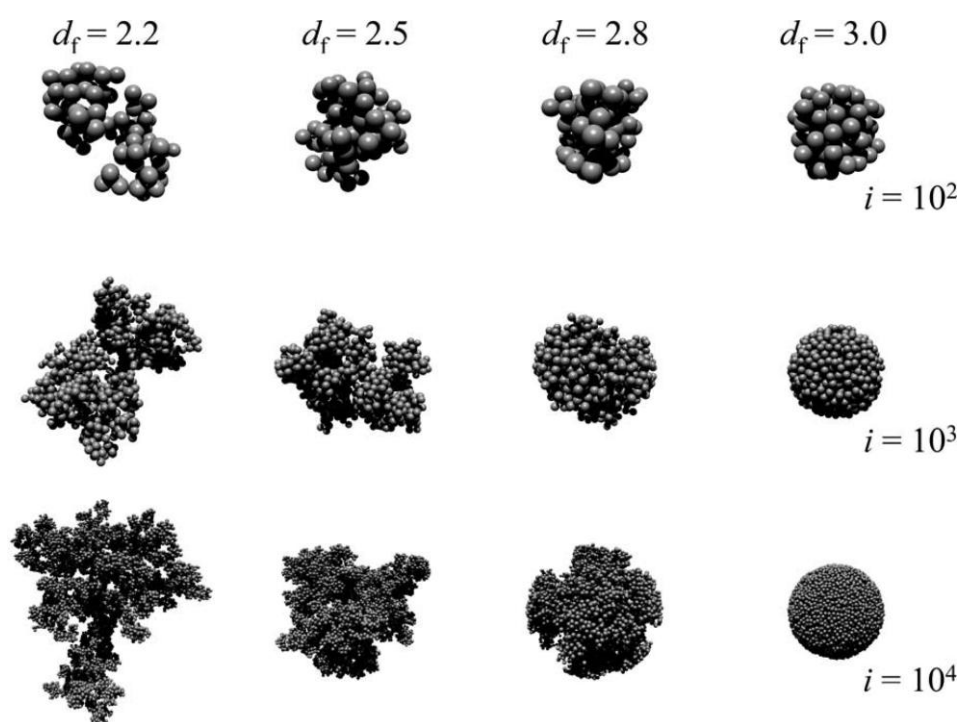


Fig.2.5 数値計算シミュレーションによって得られたフラクタル凝集体
(参考文献 11 より抜粋)

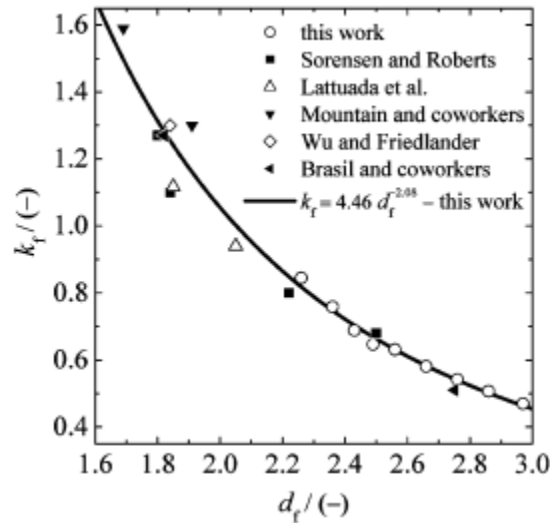


Fig.2.6 フラクタル次元の関数として表したフラクタルスケーリングの係数(参考文献11より抜粋), k_f ; 各点のデータは、Sorensen and Robert¹²⁾, Lattuada et al.,¹³⁾ Mountain and co-workers^{14) 15)}, Wu and Friedlander¹⁶⁾, and Brasil and co-workers¹⁷⁾¹⁸⁾による

2.2.3 フラクタル凝集体の解砕指数

フラクタル凝集体の解砕挙動を把握し、定式化することは、チキソトロピーや shear thinning などの構造粘性に関わるレオロジーを解明する上で極めて重要である。そのため、フラクタル構造を有する凝集体の、流れ場における形成・解砕に関して、数多くの研究がなされてきた^{19,20,21)}。

Fig.2.7^{22,23)}は、数値計算シミュレーションによる凝集体の解砕の様子を示したものである。フラクタル次元 2.2 の紐状の凝集体では凝集体が流れ方向に伸長し、徐々に小さな凝集体に解砕していくのに対し、フラクタル次元 3.0 の塊状の凝集体では、凝集体の伸長は生じるが、いきなり凝集体が大きな塊に分かれ、その解砕の仕方が異なることがわかる。この解砕挙動の差異を定量的に表すために、解砕後の凝集体の大きさや粒子数が流体力によってどのように変化するかが測定されてきた。

数値計算シミュレーションや実験より、凝集体内部の粒子数とせん断応力との間にはスケーリング則²⁴⁾に基づき、べき乗則があることが報告されており、凝集体の解砕過程でのべき乗の指数は解砕指数(fracture exponent)と呼ばれる^{13,14,15,16,17)}。以下に解砕指数に関する既往の研究を示す。

Sontag と Russel^{25,26)}は 140nm 単分散ポリスチレンラテックスを NaCl0.4M に懸濁させた。分散媒は水、55.2%グリセロールの二種類である。測定は光散乱法を用いて行われた。その結果、1Pa 以下とせん断を加えない場合には、フラクタル次元は 2.2 であった。9Pa、20Pa とせん断応力を加えた場合には、フラクタル次元は 2.5 であった。また、フロ

ック一つあたりに含まれる質量平均の粒子数 i とせん断応力の間にべき乗関係があることを実験的に示している。

$$i \propto \tau^\chi \quad (2.7)$$

イオン強度が低いときには、 $\chi = -0.879$ という実験結果を得ている。 χ は解砕指数と呼ばれ、凝集体の構造に依存する量である。また、各種イオン強度に対して、0.005M のとき $\chi = -0.81$ 、0.04M のとき $\chi = -0.89$ 、0.1M のとき $\chi = -0.94$ 、0.2M のとき $\chi = -0.96$ 、0.4M のとき $\chi = -0.9$ となっており、イオン強度によらず 0.8 から 1.0 の間の値が得られている。

Horwatt ら²⁷⁾は数値計算シミュレーションにより、DLA($D=2.47$)、HCCA($D=1.96$, Hierarchical cluster-cluster aggregation) LTA($D=2.87$)、EDEN($D=2.96$)、RLA($2.20 \sim 2.93$, Reaction limited aggregation)のそれぞれのクラスターについて解砕指数を求め、それぞれ-1.0、-0.8、-2.2、-11.3、-0.01~0.75 と算出された。

Eggersdorfer ら²⁸⁾はフラクタル次元 1.8 の凝集体の解砕挙動について、数値計算シミュレーションより、解砕指数を-0.74 と求めた。

Harada ら^{22,23)}は $D=2.2$ および $D=3.0$ の凝集体の解砕を、Stokesian dynamics 法によりシミュレーションし、その結果、 $D=2.2$ の凝集体の破壊は、せん断応力が低い場合には破壊前の凝集構造に依存した解砕指数を示すのに対し、せん断応力が増加して、凝集体がごく小さくなる場合には $D=3.0$ の凝集体と同様の解砕挙動となることを示した。

Harshe ら²⁹⁾は、解砕指数を求めているが、細いノズル中に凝集体を通過させることで流体力が解砕に及ぼす影響を実験的に測定した。 $D=1.70$ の疎な構造を有する凝集体は、流体力を受けた後は $D=2.45$ 程度まで増加するのに対し、 $D=2.70$ の密に凝集した構造を有する凝集体では、流体力が作用した後の $D=2.75$ と大幅な変化が生じないことを示した。また、一次粒子径を変えた実験の結果から、流体力を受けた後のフラクタル次元は、一次粒子径によらず、初期の凝集構造によって変化することを示した。

以上の研究より、凝集構造が、その後の解砕挙動に大きく影響を及ぼすことがわかる。凝集構造を表す指標としてフラクタル次元を用いて、フラクタル次元に対する解砕指数の実測値とシミュレーションによる推定値を Fig.2.8 中の各点で示す。フラクタル次元 2.6 以下ではフラクタル次元の増加とともに解砕指数が緩やかに減少する。一方でフラクタル次元が 2.6 を超えると、凝集体の構造によって解砕挙動が異なる。すなわち、EDEN クラスターと LTA クラスターでは形成過程が異なり、粒子の配位数や空隙の違いが解砕挙動に差異を生じているものと推察される。なおいくつかの凝集確率の低い RLA クラスターは凝集体の内部まで入り込みやすく、より空隙を埋めるように凝集体を形成するため、EDEN クラスターに近い解砕指数を示していると推測される。また、実際の流動場では、せん断流れ場での粒子・凝集体の挙動は直線的であり、LTA クラスターに近いと考えられ

る。

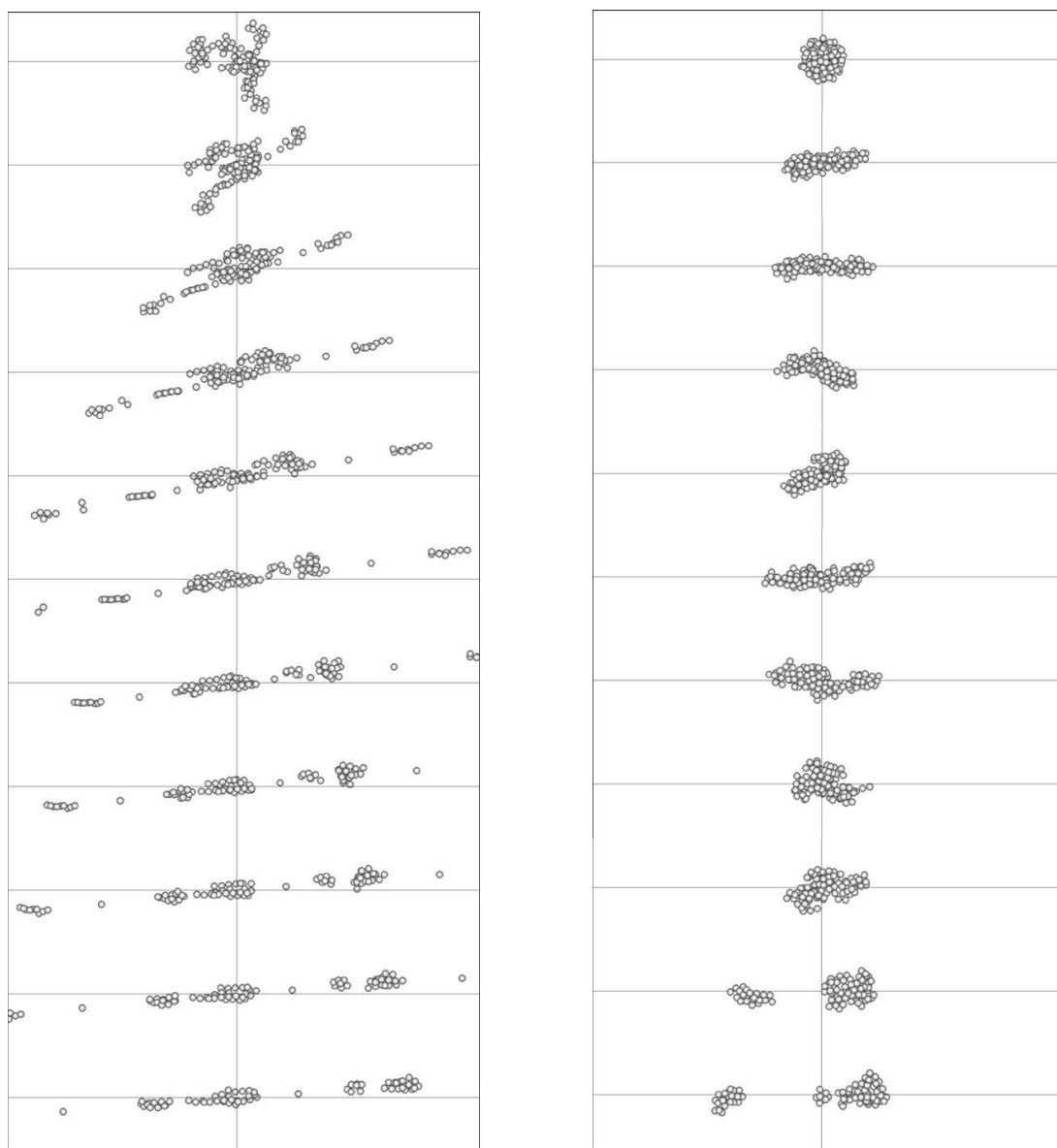


Fig.2.7 $\tau=44.9\text{Pa}$ のせん断場における凝集体の解砕の様子、(左) $D=2.2$ の DLCA 凝集体、
(右) $D=3.0$ の LTA 凝集体 (S.Harada, et al., 2006^{23,24})

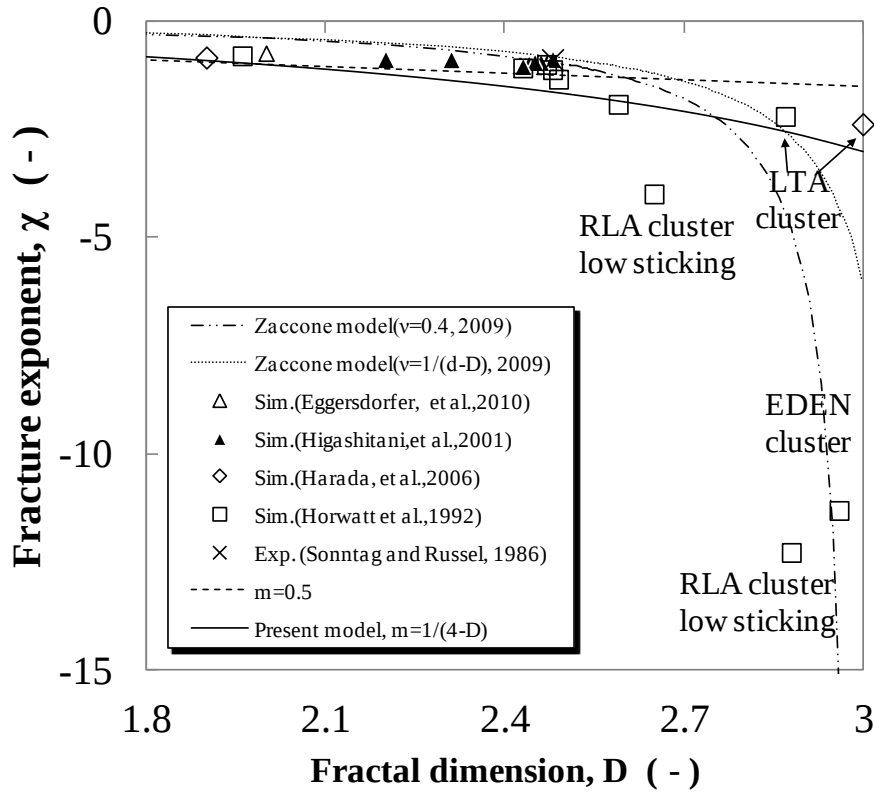


Fig.2.8 解砕指数とモデルによる予測:実験データ²⁶⁾とシミュレーション結果^{23) 27) 28) 29)}、
モデルによる予測³⁰⁾

2.2.4 フラクタル凝集体の Breakup exponent

流れ場中での凝集構造の解砕はせん断速度によっても変化し、凝集体半径が流れ場のせん断速度の逆数に対しべき乗で減少することが示されている。そのべき乗指数は **breakup exponent**³⁰⁾ (または **the stable floc size exponent**²⁰⁾) と呼ばれ、希薄系では **breakup exponent** について膨大の数の研究が報告されている^{19,20, 30,32~38)}。

$$R \propto G^{-m} \quad (2.8)$$

ここに、 R : 凝集体半径(m)、 G : せん断速度(s^{-1})、 m : breakup exponent(・)である。

乱流場においては、せん断速度の代わりに次式の見かけのせん断速度に対して凝集体半径とのべき乗則が成立する⁷⁵⁾。

$$G \sim \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \quad (2.9)$$

ここに、 ϵ ：単位重量・単位時間辺りのエネルギー散逸率(J/s/kg)、 ν ：動粘度(m²/s)

m に関する既往の研究は、Yuan ら¹⁹⁾によってまとめられており、0.16 から 0.82 まで広く報告されている³²⁾³³⁾。Tambo ら³²⁾、Batche ら³⁴⁾は、 m をフロックの密度に関する関数としてモデル化しており、Yuan らはそれらの関数がフラクタル次元によって表されることを指摘している。Tambo らは凝集体半径が次式で表されるとしている。

$$R_{max} \propto \sigma^{3/8} G^{-2/(4-D)} \quad (2.10)$$

ここで、 σ は Tensile strength of floc であり、せん断速度によって変化しない係数であると考えられるため、 m は次式で表される、

$$m = \frac{2}{4-D} \quad (2.11)$$

一方 Batche ら³⁴⁾も次式で粒子間力とせん断に対する凝集体半径の関係を表している。

$$R_{max} \propto (bE)^{1/(3-D)} G^{-1/(3-D)} \quad (2.12)$$

ここに、 E は粒子間の結合のエネルギー、 b は破壊された結合の数である。

$$m = \frac{1}{3-D} \quad (2.13)$$

Zaccone ら³⁰⁾は、ブラウン運動を無視できる場合、かつ一次極小における凝集を生じる場合について理論的な考察を行い、濃厚系での凝集構造に対する breakup exponent の関係を求めた。そこでは、一次極小における凝集を本質的に粒子・凝集体間のバリスティックな凝集に近似した。Zaccone ら³⁰⁾は、グリフィスの破壊条件に基づき、フラクタル次元が $D < 2.0$ の疎な凝集体、 $D = 2.4 \sim 2.8$ 程度の等質で非フラクタル的な凝集体および $2.8 < D$ の密な凝集体に区分して、せん断流動場での breakup exponent と D の関係を以下の式で示した。

$$m = -2/[(d-D)\{2(4.8+1)-v\}] \quad (2.14)$$

$$\begin{cases} v = -1/(d-D) & (2.4 < D < 2.8) \\ v = -0.4 & (2.8 > D) \end{cases}$$

ここに d : 空間次元(-)である。

よって、フラクタル次元と m 、さらにフラクタル次元と解砕指数の間に関連があり、せん断速度、凝集構造に対する解砕挙動がモデル化されてきた。Fig.2.9 の各点で m の実測値、測定値を示す。フラクタル次元と m の間に明確な傾向は見られないが、フラクタル次元が増加し、粒子密度が増加するため、 m はフラクタル次元とともに増加することが予想される。しかし、Tambo, Bache のモデルは実測値から大きく外れており、Zaccone らのモデルは高いフラクタル次元の範囲では実測値に近い値を得られるが、低フラクタル次元では実測値との乖離が大きく、全てのフラクタル次元の範囲において適切なモデルは提案されていない。

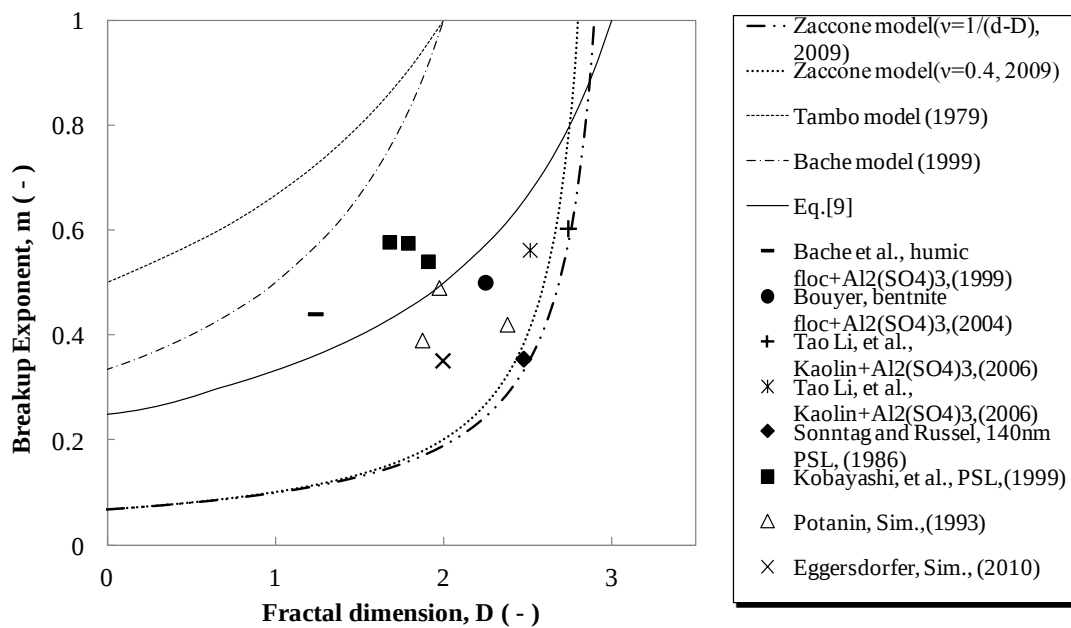


Fig.2.9 Breakup exponent とフラクタル次元の関係 26,28,30,31,32,34,35,36,37,38)

2.3 フラクタル凝集体理論に基づく粘度予測モデル

2.3.1 有効体積濃度と粘性

一般に剛体球の分散系では、体積濃度のべき乗関数として粘性が表されてきた^{39,40,41,42,43,44,45,46}。

$$\eta_r = 1 + B\phi + C\phi^2 + \dots \quad (2.15)$$

Einstein⁴⁰)は剛体球粒子が液中に単独で存在する場合の流れ場の変化より、逸散エネルギーを計算し、粘度の増加を求め、 $B=2.5$ という値を得た。その後、Batchelor⁴¹)が剛体球間の流体力学的相互作用を計算し、 $C=6.2$ と求められた。その後ブリンクマン⁴²)やロスコ⁴³)がより高濃度系の懸濁液に対して次式の形で粘性を提案した。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-\beta} \quad (2.16)$$

ここに、 ϕ_m ：最密充填率(-)である。

(2.16)式は $\phi \ll 1$ としてテイラー展開することによって(2.15)式と同様の形となり、希薄系の粘性を表す。また、実際のサスペンションに対しては、次の Krieger- Dougherty⁴⁴)の式が用いられることが多い。

$$\eta_r = \left[1 - \frac{\phi_a}{\phi_m}\right]^{-2.5\phi_m} \quad (2.17)$$

濃厚系では、森・乙竹⁴⁵)がロビンソン⁴⁶)の粘度式に基づき、粒子間の速度勾配と水膜厚さを考慮することによって次式を導いている。

$$\eta_r = 1 + \frac{3\phi_{eff}}{1 - \frac{\phi_{eff}}{0.52}} \quad (2.18)$$

凝集系においては、Fig.2.10 に示すように剛体球の代わりに凝集体が充填されていると考える。すなわち凝集体の回転半径内には他の凝集体が存在できず、凝集体内部の液体が不動水化され、凝集体の回転半径内部の体積はすべて固体系体積としてみなすこととする。

有効体積濃度は、フラクタルな凝集体の場合、(2.4)式よりフラクタル次元と凝集体半径

より求められる。凝集体半径は、(2.8)式のべき乗則に従い、せん断速度に応じて変化するため、最終的にせん断速度、またはせん断応力に対する粘性の変化を予測できる。

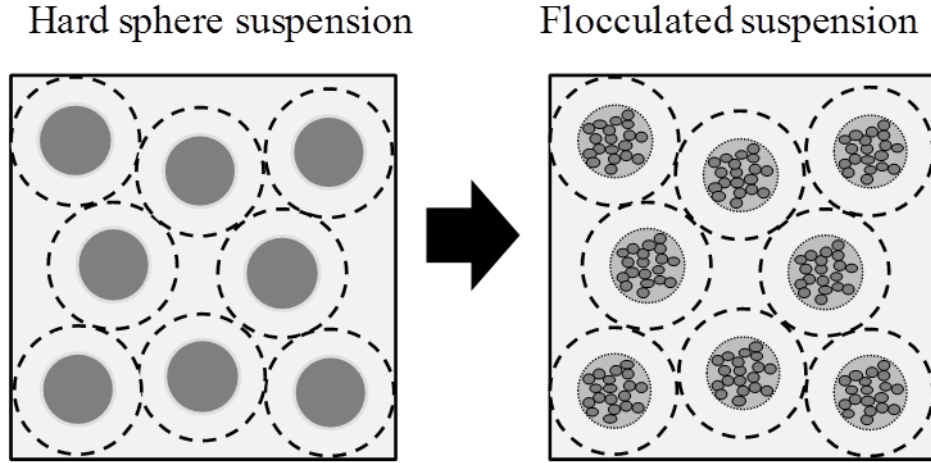


Fig. 2.10 濃厚系剛体球サスペンションの速度勾配と充填の模式図、およびフロックの形成と凝集体の有効体積の模式図

2.3.2 既往のフラクタル凝集理論に基づく粘度予測モデル

(1) Lapasin, et al.⁴⁷⁾によるモデル

Lapasin らは Quemada⁴⁸⁾の粘度式に基づき、有効体積濃度を用いて、凝集系サスペンションの粘度を予測した。

$$\eta_r = \left(1 - C_{fp} \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} = \left(1 - C_{fp} \frac{[\eta]}{2} \phi\right)^{-2} \quad (2.19)$$

$$C_{fp} = \frac{\phi_{eff}}{\phi} \quad (2.20)$$

$[\eta]$: 固有粘度(-)、 ϕ_m : 最密充填率(-)

ここで、BCCA(Ballistic Cluster-Cluster Aggregation)の場合と、DA(dense aggregate)の場合について、 i 次粒子の有効体積濃度は次式で表される。

$$C_{fpi} = \frac{B+A(a_i^{b+1})}{B+n_i-1} \quad (2.21)$$

A, Bは凝集の種別ごとに決まる定数であり、 n_i は*i*次粒子の数である。最終的に次式が得られる。

$$C_{fp} = \frac{(\bar{B} + \bar{A}N_{\max}^{\bar{B}+1})}{\bar{B} + N_{\max} - 1} \quad (2.22)$$

$N_{\max}$: 最大凝集体中に含まれる粒子の数

せん断に対する凝集構造の変化は次式によって凝集体内部の粒子数の変化で表される。

$$N_{\max} = N_{\max,\infty} + \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^{-p} \quad (2.23)$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \frac{\bar{B} + \bar{A} \left\{ N_{\max,\infty} + \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^{-p} \right\}^{\bar{B}+1} - 1}{\bar{B} + N_{\max,\infty} + \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^{-p} - 1}\right)^{-2} \quad (2.24)$$

Lapasin らは、 $N_{\max,\infty}$ 、 τ_c 、 p 、 $\bar{B}$ のパラメータを変化させることで、実験値によくフィッティングすることを示した。 $\bar{B}$ はフラクタル次元と関連するため、体積濃度 0.15 から 0.40 の範囲で、フラクタル次元が 2.3 から 2.95 程度まで増加することを示した。

Lapasin らのモデルでは様々な Shear thinning 挙動の流動曲線を描くことができるが、算出されたモデルパラメータについて、既往の研究との比較などの議論や正当性が足りず、パラメータをどのように決定し、粘性を予測するまでには至っていない。

(2) de Rooij et al. ^{49,50} によるモデル

de Rooij らは、凝集系の粘性を次式で表した。

$$\eta(\phi_{\text{eff}}, G) = \eta_S(\phi_{\text{eff}}) + \frac{\sigma_y^*(\phi, \phi_{\text{eff}})}{G} \quad (2.25)$$

$\sigma_y^*(\phi, \phi_{\text{eff}})$ は、 ϕ_{eff} の凝集体が含まれる系の降伏応力である。

第一項は ϕ_{eff} の凝集体を球状粒子として体積を占有する場合の粘性発現であり、第二項は凝集体の弾性変形に伴う粘性とみなすことができる。

$\eta_S(\phi_{\text{eff}})$ は、Krieger⁴⁷⁾の式を用いた。

$$\eta_S(\phi_{\text{eff}}) = \left[1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi_m}\right]^{-2.5\phi_m} \quad (2.26)$$

ϕ_{eff} は次式より求められる。

$$\eta(\phi_{\text{eff}}, G)G = \sigma_a(\phi, \phi_{\text{eff}}) \quad (2.27)$$

せん断応力 $\sigma_a(\phi, \phi_{\text{eff}})$ に対する凝集体の破壊は、次式で表される。

$$\sigma_a(\phi, \phi_{\text{eff}}) = C_f k_{el} \frac{2^{\gamma-1}}{a} \left[\frac{R_h}{R_g}\right]^\gamma \left[\frac{R_h}{R_c}\right]^{\gamma_1 D} \left[\frac{\phi}{\phi_a}\right]^{\gamma_1} \quad (2.28)$$

$$\gamma = \gamma_1(3 - D)$$

$$k_{el} = k_0 \frac{F_c}{h_c a}$$

$$\frac{R_c}{R_g} = \sqrt{1 + 2/D}$$

$$\frac{R_h}{R_g} = 0.8$$

ここに、 C_f : 鎖の壊れやすさを表す係数、 γ_1 : dynamic exponent、 D : フラクタル次元、 R_h : 流体力学的半径、 R_c : Collision radius、 R_g : 凝集体の回転半径である。

また、フラクタル凝集体の場合、次式が成立する。

$$\frac{\phi}{\phi_{\text{eff}}} = \left[\frac{R_c}{R_h}\right]^D \left[\frac{R_h}{a}\right]^{D-3} \quad (2.29)$$

モデルパラメータは、 D 、 C_f 、 γ_1 、および(2.25)式の $\sigma_y^*(\phi, \phi_{\text{eff}})$ 中で用いられる α （異なる凝集体中に存在する二つの粒子の衝突確率）の四つである。de Rooij らは、 $D=2.0\sim 2.3$ 、 $C_f = 2.9 \times 10^{-3} \sim 6.8 \times 10^{-3}$ 、 $\gamma_1 = 2.8 \sim 3.1$ 、 $\alpha = 3.8 \times 10^{-3} \sim 2.3 \times 10^{-6}$ として、体積濃度 0.011～0.150 の凝集性ポリスチレンラテックスサスペンション中の粘性を予測した。その結果、モデルと実測値は良く一致した。

Folkersma ら⁵¹⁾は、de Rooij らのモデルがより高体積濃度の凝集サスペンションに適用可能であるかを検討した。同様のパラメータを用いると、体積濃度 $0.15 < \phi < 0.30$ の範囲では、粘性を再現することはできなかった。

(3) Kobayashi et al.⁵²⁾のモデル

Kobayashi らは、Mori-Ototake⁴⁷⁾の粘度式における体積濃度の代わりにフラクタル凝集体の有効体積濃度を用いることによって、高濃度凝集系サスペンションの簡便な粘性予測モデルを提案した。

$$\eta_r = 1 + \frac{3\phi_{eff}}{1 - \frac{\phi_{eff}}{0.52}} \quad (2.18)$$

有効体積濃度は、(2.4)式で表される。

$$\phi_{eff} = k_1 \phi \left(\frac{R}{a} \right)^{3-D} \quad (2.4)$$

ここで、Toress ら⁵³⁾によれば、希薄系では van der Waals 力と流体力の比によって、以下の式で、せん断場における凝集体の最大半径が決定される。

$$R = \left(\frac{aA}{9\pi\eta_0 GH^2} \right)^{0.5} \quad (2.30)$$

ここに、 A : Hamaker 定数(J)、 G : せん断速度(s^{-1})、 H : 凝集時の粒子表面間距離(m)
Kobayashi らは自己無撞着場理論(self-consistent theory)⁵⁴⁾に基づき、分散媒の粘度 η_0 の代わりにサスペンションの粘度 η が使えると仮定した。

$$R = \left(\frac{aA}{9\pi\eta GH^2} \right)^{0.5} \quad (2.31)$$

Kobayashi らは、Folkersma ら⁵¹⁾によって測定された単分散ポリスチレンラテックスサスペンションの見かけ粘度のデータに(2.4)(2.18)(2.31)式のモデルを適用し、フラクタル次元を推定した。その結果、体積濃度が 0.014 から 0.322 まで増加するにつれ、フラクタル次元が 2.2 から 2.6 まで増加することを示した。

(4) Mills⁵⁵⁾, Snable⁵⁶⁾のモデル

(i) 粘度式の導出

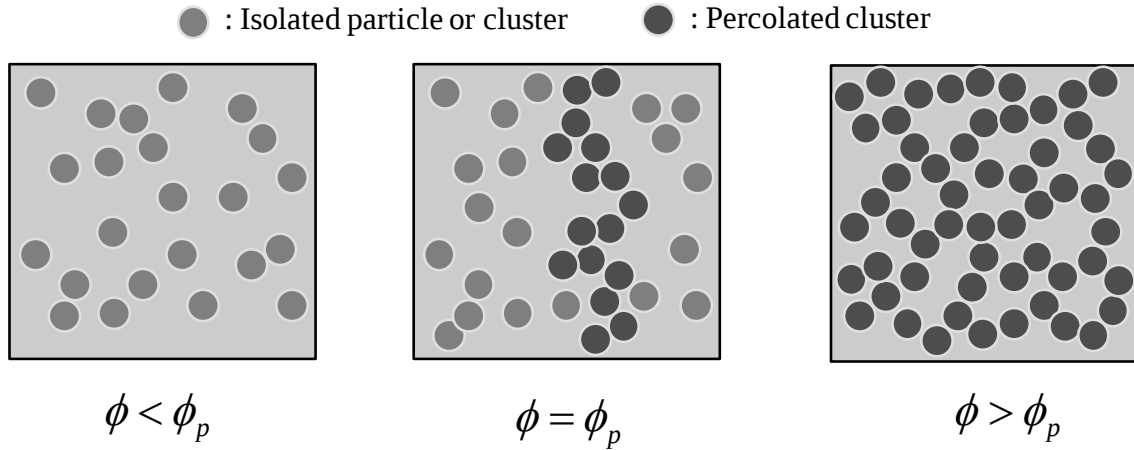


Fig.2-12 粒子のパーコレーション

希薄系におけるサスペンションの粘性は、独立した粒子または凝集した粒子の周りでバルク液体の流れが乱されることに起因する。体積濃度が増加するにしたがって粘度が増加することは2-3節の序論で示した通りであり、体積濃度の二乗項に対する係数が Batchelor によって 5.2 と示された⁴¹⁾が、体積濃度の三乗以下の係数については厳密には求められていない。

Fig.2-12 に示すように、希薄系から粒子濃度が増大させていくと、凝集した粒子がパーコレーションを生じる。パーコレーションを生じる濃度を臨界パーコレーション濃度 ϕ_p とすると、 $\phi > \phi_p$ のとき、無限の非定常クラスター、言い換えると、巨大な凝集構造を形成する。このとき、サスペンションが流動するためには、凝集構造を破壊する必要がある。したがって濃厚系においては粘性発現の原因が希薄系とは異なるため、Einstein⁴⁰⁾や Batchelor⁴¹⁾、Brinkman⁴²⁾、Robinson⁴⁶⁾による粘度式では、サスペンションの粘度を表すことができない。

Mills⁵⁵⁾は1985年に凝集系懸濁液、特に高濃度領域の見かけ粘度を求める粘性発現モデルを提案している。以下に Mills らのモデルを詳述する。

Mills は、ニュートン流体中の剛体球粒子の高濃度サスペンションの見掛けのせん断粘度を計算するために、高濃度サスペンションの性質を計算するためによく用いられている Free cell model⁵⁷⁾を用いた。一つのセル(cell)は流体のシェル(shell)および他の粒子によって取り囲まれた一つの粒子からなっている。見掛けの全体的なせん断流動場は以下のように定義される。

$$u_y = u_z = 0; \quad u_x = \dot{\gamma}y \quad (2.32)$$

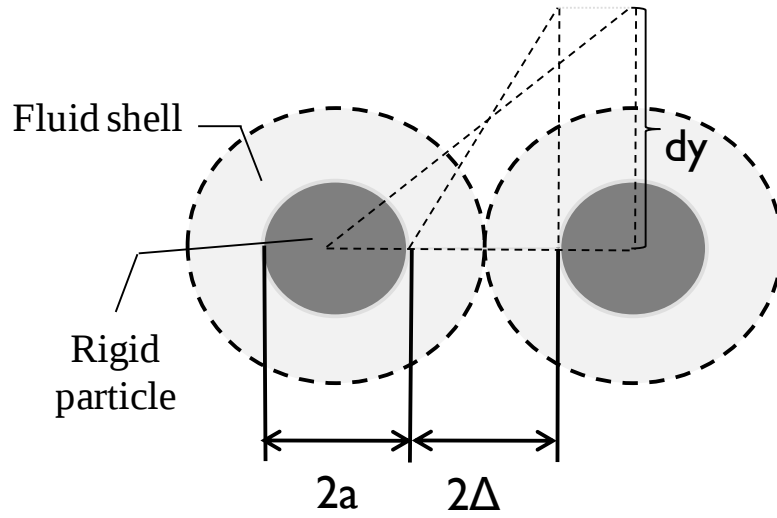


Fig.2-13 粒子とシェルの模式図

(2-32)式より、シェルのほとんどない流動開始の粒子体積 ϕ^* の場合の平均的な系全体の見掛けのせん断速度を $\dot{\gamma}$ とする。一方、シェルありの粒子が流動しているときも、シェルも粒子とみなせば系の見掛けのせん断速度は $\dot{\gamma}$ と定義できる。しかし、粒子はせん断の影響を受けないため、シェルの構成している溶媒のみがせん断の影響を受けることになり、局所的な見掛けのせん断速度は、 $\dot{\gamma}$ よりも大きくなる。Fig.2-13 に示すように、流体のシェル体積全体で平均された局所せん断速度 $\dot{\gamma}^*$ は以下のように表される。

$$\dot{\gamma}^* = \frac{dy}{2\Delta} \quad (2.33)$$

ここで dy は微小時間 dt 間における粒子の変位の大きさである。 Δ はシェルの厚みである。

一方、せん断速度 $\dot{\gamma}$ に対して、以下の式が成り立つ。

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{2\Delta + 2a} \quad (2.34)$$

a は粒子半径(m)である。

ここで、シェルの厚さは $(\phi^* - \phi)$ の関数であり、 a が ϕ の関数であることから、 dy を消去できる。

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} &= \frac{2\Delta}{2\Delta + 2a} \dot{\gamma}^* \\ &= \frac{(\phi^* - \phi)}{(\phi^* - \phi) + \phi} \dot{\gamma}^* \end{aligned} \quad (2.35)$$

よって

$$\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma} \frac{\phi^*}{\phi^* - \phi} = \dot{\gamma} \left(1 - \frac{\phi}{\phi^*} \right)^{-1} \quad (2.36)$$

ここに、 ϕ^* はランダムに充填した球状粒子の充填率(-)である。

見掛けのせん断粘性 η および見掛けのせん断速度 $\dot{\gamma}$ を用いて示される単位時間および単位体積当りのエネルギー逸散は、流動部分（粘性 η_0 ）の単位時間当たりの逸散エネルギー量と同じでなければならない。

$$\eta \dot{\gamma}^2 = \eta_0 \dot{\gamma}^{*2} (1 - \phi) \quad (2.37)$$

したがって、見掛けのせん断粘度は次式のようになる。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - \phi}{(1 - \phi/\phi^*)^2} \quad (2.38)$$

Fig.2.10 に Mills のモデルの模式図を示す。図中(a)に示す点線の球がランダム充填されており、剛体球粒子が黒色の球で表わされる。点線の球と黒色の球の差がシェル部分の液体であり、流動に寄与する液体である。体積濃度が増加すると、シェルの厚みが薄くなり、粒子同士を引き離す際の抵抗が大きくなることが予想される。これは(2.38)式より、 ϕ が ϕ^* に近づくにつれ粘度が上昇し、 $\phi \rightarrow \phi^*$ のとき、 $\eta/\eta_0 \rightarrow \infty$ となることから理解できる。

(2.38)式は、水力学的な相互作用のみを受ける剛直な粒子からなる濃厚サスペンションに対する式である。粒子間力の効果については、有効粒子体積濃度 ϕ_{eff} を用いることで考慮される^{58) 59) 60)}。

凝集体の有効体積濃度については、Fig.2.10(b)に示すように、粒子が凝集し、凝集体を形成する際には、凝集体内部に流動に寄与しない液体、不動水を含み、不動水の体積分だけ、 ϕ_{eff} は粒子の体積濃度 ϕ よりも大きくなると考えると理解しやすい。

Snabre, Mills^{55,56)}は、フラクタル次元 2.0 以上の凝集体に対して、内部の流体は凝集体に捕われており、外部の流体の速度の描像は半径 R の剛体球の周囲の流れに近いことを指摘している。また、典型的な可逆的凝集体のフラクタル次元は 2.0 前後または 2.0 以上となる。

したがって、粒子の体積濃度の代わりに凝集体の体積濃度を用いることで、(2-39)式を用いて書き換えることができる。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - \phi_{eff}}{(1 - \phi_{eff} / \phi^*)^2} \quad (2.39)$$

(ii) 凝集体の有効体積変化

次に有効体積 ϕ_{eff} の決定であるが、Fig. 2-10(b)のように不動水を含むフラクタルな凝集体を形成する場合、凝集体半径 R とフラクタル次元 D を用いて、次式で表わされる。

$$\phi_{eff} = k_1 \phi \left(\frac{R}{a} \right)^{3-D} \quad (2.4)$$

凝集体半径 R については、Mills が表面エネルギーの関係より、理論的に導いている。Mills は、ブロックを破壊するために必要なエネルギーが、破壊された面に存在している粒子の連結数に比例すると考え、凝集体半径とせん断力の関係を導いた。以下にその導出について記す。

多くの理論および、実験的研究から凝集体にせん断が加えられたとき、大きい凝集体はせん断で破壊されるが、小さい凝集体は凝集が促進される⁶¹⁾せん断応力と動力学的に平衡している大きさに達するまでは、粒子は大きくなることができる。この特徴は濃厚サスペンションまで適用可能であり、この限界の大きさを越えた粒子はせん断によって破壊される。したがってあるせん断応力に対して、ブロック半径は次の平衡方程式を満足していなければならない。

$$R_F = F(\tau) \quad (2.40)$$

弾性を示すブロック⁶²⁾に対しては、ブロックを破壊するのに必要なエネルギーは二つの成分からなる。①ブロック内部の粒子間にはたらく連結を破壊するために必要なエネルギー E_R ②せん断による引っ張り力が流体から一つの接触領域に伝えられるために生じる、ブロック内部の粒子間の連結の伸縮に必要なエネルギー E_D の二種類である。

E_D は単位体積あたりの結合点に比例し、 E_R は単位表面積あたりの結合点数に比例することが予想される。よってブロックが破壊する直前の臨界変形量(N/m²)は、表面エネルギー Γ (J/m²)とブロック半径 R (m)の関数として与えられる⁶³⁾。

$$\tau_D \approx \frac{\Gamma}{R} \quad (2.41)$$

半径 R の球にはたらく力 F_R と平面間の表面エネルギーの間には Deryaguin 近似⁶⁴⁾が成り立つ。

$$F_R = 2\pi R\Gamma \quad (2.42)$$

もし $F_R \approx R^2\tau_R$ ならば、

$$R\tau_R = 2\pi\Gamma \quad (2.43)$$

凝集体にかかる全せん断応力 τ は凝集体中の粒子の伸縮の伝播 τ_D と連結点の破壊 τ_R に使われるとすると、

$$R(\tau - \tau_D) = 2\pi\Gamma \quad (2.44)$$

さらに、 τ_D がせん断応力に比例するならば、

$$K\tau = \tau_D \quad (2.45)$$

破壊せん断面 S_R の表面エネルギー Γ は、凝集体を構成する半径 a の二粒子間相互作用に対する結合エネルギーを γa^2 とすると、以下の式で定義される。

$$\Gamma = \frac{N_c \gamma a^2}{R^2} \quad (2.46)$$

N_c は S_R 内の粒子数であり、以下の式で求められる。

$$N_c = \frac{N}{R^3} R^2 a = \frac{Na}{R} \quad (2.47)$$

N はブロック中の全粒子数である。

$$\begin{aligned}
\Gamma &= \frac{N\gamma a^3}{R^3} = \left(\frac{R}{a}\right)^f \frac{\gamma a^3}{R^3} \\
\left(\frac{R}{a}\right)^{3-f} &= \frac{\gamma}{\Gamma} = \frac{\gamma}{R(1-K)\tau} \\
\frac{R}{a} \left(\frac{R}{a}\right)^{3-f} &= \frac{R}{a} \frac{\gamma}{R(1-K)\tau} \\
\left(\frac{R}{a}\right)^{4-f} &= \frac{\gamma}{a(1-K)\tau} \quad (2.48)
\end{aligned}$$

したがって、凝集体半径は次式で表される。

$$\left(\frac{R}{a}\right) = \left(\frac{\gamma}{a(1-K)\tau}\right)^{\frac{1}{4-f}} \quad (2.49)$$

$A = \frac{1}{(1-K)}$ とすると、

$$\left(\frac{R}{a}\right) = \left[\frac{A\gamma}{a\tau}\right]^{1/(4-f)} \quad (2.50)$$

さらにせん断応力に対して書き換えると、

$$\left(\frac{R}{a}\right) = K' \left(\frac{1}{\tau}\right)^m \quad (2.51)$$

となる。せん断応力に対するべき乗数 m はフラクタル次元に関わる値であり、係数 K' は粒子半径 a 、凝集体内の粒子間の結合エネルギー γ 、凝集体中の変形の伝えやすさ K といった三つのパラメータで決定される。

Mills はせん断応力が無限大になったときには、ブロック半径は 0 になるまで減少しないことから、凝集体半径の下限を粒子半径 a であると考え、次式を提案した。

$$\left(\frac{R}{a}\right) = 1 + \left[\frac{A\gamma}{a\tau}\right]^{1/(4-f)} \quad (2.52)$$

(2.52)式をさらに簡略化した式が、後年 Snabre, Mills⁵⁶⁾によって提案されている。

$$\left(\frac{R}{a}\right) \approx 1 + \left(\frac{\tau^*}{\tau}\right)^m \quad (2.53)$$

ここで τ^* はフロックが破壊するときのせん断応力(N/m²)である。mは定数(-)である。
Potanin ら⁶⁵⁾と、Boiss ら⁶⁶⁾によると、指数のmは主に外的な応力が加わっているときの
クラスターの変形の可逆性に依存する。

(5) Chougnnet, et al.⁶⁷⁾ によるモデル

Chougnnet らは、Mills の粘度式⁵⁵⁾を用いて、フラクタル凝集体の有効体積濃度を(2-39)
式より求めた。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - \phi_{eff}}{(1 - \phi_{eff}/\phi^*)^2} \quad (2-39)$$

Chougnnet らは、希薄系において粒子間力とせん断力の比で凝集体半径が決まると考えた。

$$R = \left(\frac{F_a/a^2}{\eta_0 G}\right)^m \quad (2.54)$$

濃厚系では、平均場近似に基づき、凝集体が流れ場で耐えられる最大の応力は、周囲の
バルクサスペンションの物理的性質を持った連続体の流動によって生じる応力に等しく、
分散媒の粘度 η_0 の代わりに η が使えるものとした。

$$R = \left(\frac{F_a/a^2}{\eta G}\right)^m \quad (2.55)$$

(2.55)式中の F_a を van der Waal 力に置き換えることによって、Kobayashi らのモデルで用いられた(2.30)式に等しくなる。

Chougnet らは、体積濃度 0.39~0.49 のセメントペースト、0.39~0.51 のシリカサスペンションにたし、 $m=0.3\sim0.7$ と仮定することで、フラクタル次元が 2.7~2.9 の範囲にあることを推定し、さらにその際の粒子間力の値を算出している。

2.4 既往の粘度予測モデルの問題点と改善

2.4.1 既往の粘度予測モデルの問題点

既往のフラクタル凝集に基づく濃厚系サスペンションに対するレオロジーモデルの問題点として、まずサスペンションの変化に対する m の値の変化が定式的に表されていないことが挙げられる。Kobayashi ら⁵²⁾は、凝集体の解砕に関わる指数 **breakup exponent** について、 $m=1/2$ とし、フラクタル次元を決定した。Chougnnet ら⁶⁷⁾は既往の研究における実験値から $m=0.3\sim 0.7$ とし、フラクタル次元を $D=2.7\sim 2.9$ の範囲にあると結論づけた。Mills⁵⁵⁾は Potanin⁶⁵⁾の条件に基づき、Soft な凝集体の場合には $m=1/2$ 、rigid な凝集体の場合には $m=1/3$ とし、フラクタル次元については希薄系における光散乱の値を用いている。近年の数値計算シミュレーションや実験によると、希薄系において、凝集体の解砕が、初期の凝集構造によって変化することが報告されている^{22,23,28,29)}。したがって m は凝集構造に依存するパラメータであることが推測される。この改善について、次節で検討する。

次に、Kobayashi らの研究では体積濃度とともにフラクタル次元が増加することが示唆されたが、Mills、Chougnnet らは体積濃度に対するフラクタル次元の変化を考慮しておらず、体積濃度とフラクタル次元の関係は明らかではない。もし希薄系と同様にフラクタル次元が低い場合には、凝集体内部の粒子密度は低いため、体積濃度を増加させると、やがて濃厚系では凝集体内部の粒子密度と同程度となるだろう。このとき、凝集体半径が小さくなる、またはフラクタル次元が増加する必要がある。この問題については、3章4節で議論する。

三点目の問題点として、 m は定常状態の凝集体の解砕を示す指数であり、非定常状態において時間とともに凝集構造が変化する場合の粘性については、異なるモデルにより考慮する必要がある。濃厚系での凝集構造の解砕、形成に関する時間的な変化と粘性のモデル化については3章3節で検討する。

最後に、凝集体の解砕だけではなく、凝集体同士のパーコレーションに基づく巨大なネットワークの形成と解砕および粘性発現の変化については、4章で詳述する。

2.4.2 粘度予測モデルの改善

(1) breakup exponent のモデル化

m とフラクタル次元について、既往の研究の値を Fig.2.9 に示す。フラクタル次元の値は、せん断速度によって変化することが報告されているが^{26,28,68,69)}、Fig.2.9 ではせん断载荷後のフラクタル次元の値を記載した。Potanin³⁸⁾、Li ら³⁵⁾データではせん断後のフラクタル次元の平均値を記載している。破線と一点鎖線はそれぞれ Tambo ら³²⁾、Batche ら³⁴⁾のモデルによる予測を示しているが、いずれのモデルも既往の研究の実測値よりも大きい値を示し、実験結果を再現することができていない。また、Zacccone ら³⁰⁾のモデルによる二点鎖線、点線でも低フラクタル次元における m を表すことができていない。

そこで本研究では、凝集構造とその解砕を結びつけるモデルを提案する。Möhleによる流れ場のブロックの解砕モデル⁷⁰⁾とフラクタル凝集体のモデルを結びつけ、 m とブロック構造の関係を定式化することとした。まず、半径 R_F の親ブロックの一部である、半径 R の子ブロックがせん断流によって分裂する場合について検討する。Möhleによると、子ブロックにはたらく流体力 F_H [N] は抗力 F_D [N] に比例し、以下の式で表される。

$$F_H \propto F_D \propto c_D R^2 \rho (\Delta u)^2 \quad (2.56)$$

ここに、 ρ は流体の密度 [kg/m³]、 Δu は特性速度 [m/s] である。

抗力係数 c_D [-] はレイノルズ数 Re [-] によって変化し、 $Re \leq 0.5$ の場合、ストークスの式に従う。

$$c_D = \frac{24}{Re(d)} = \frac{24\nu}{R\Delta u} \quad (2.57)$$

ここに、 ν は動粘度 [m²/s] である。

特性速度はせん断速度 G [s⁻¹] と親ブロック半径に比例する。

$$\Delta u \propto GR_F \quad (2.58)$$

したがって、子ブロックにはたらく流体力 F_H [N] は以下の式で表される。

$$F_H \propto R_F R \rho \nu G \quad (2.59)$$

次に、親ブロックから子ブロックを引き離すのに必要な力は、二粒子間の粒子間力とブロックの分裂面の粒子接点数で表される。

$$F_A(d) = n_c F_A \propto \frac{R}{a} (1 - P_F) F_A \quad (2.60)$$

ここに、 F_A は二粒子間に作用する粒子間力 [N]、 n_c はブロックが分裂する面の粒子の個数 [-]、 P_F はブロックの空隙率 [-] である。

ブロック内の粒子の体積分率 $(1 - P_F)$ は、一次粒径と凝集体半径の比のべき乗で表される。

$$1 - P_F = \frac{zV_P}{V_F} = z \left(\frac{a}{R_F} \right)^3 = \left(\frac{a}{R_F} \right)^k \quad (2.61)$$

ここに、 z はブロック中の一次粒子個数[-]、 k はブロック径とブロック内粒子密度に関わる指数[-]である。

子ブロックを結び付けている粒子間力は以下の式で表される。

$$F_A(R) \propto R \frac{a^{k-1}}{R_F^k} F_A \quad (2.62)$$

ここでブロック間を結びつけている力 $F_A(R)$ よりも、流体力 F_H が大きいときに、子ブロックの侵食分散²¹⁾が生じる。このとき、せん断場での最大凝集体半径 $R_{F,max}$ は以下の式で近似できる。

$$R_{F,max} \sim \frac{F_A(R)}{R \rho G \nu} \propto \left[\frac{F_A a^k}{a \eta_0 G} \right]^{1/(k+1)} \quad (2.63)$$

Mühleは(2.63)式で、凝集体半径がせん断速度の $-1/(k+1)$ 乗にしたがって変化することを示した。

濃厚系では平均場近似より、凝集体に加えられる流体力について、分散媒の粘度 η_0 の代わりにサスペンション全体の粘度 η を用いて表すことができると考えた^{54,67)}。したがって、(2.63)式において $\tau = \eta G$ とすると、せん断場における凝集体の最大半径とせん断応力の間にべき乗則が成立する。

$$R_{F,max} \propto \left[\frac{F_A a^k}{a \tau} \right]^{1/(k+1)} \quad (2.64)$$

ここで、ブロックがフラクタルに凝集している場合、フラクタルの定義よりブロック内の一次粒子個数 z はブロック径のべき乗で表される。

$$z = \left(\frac{a}{R_F} \right)^{-D} \quad (2.65)$$

(2.61)(2.65)式より $k=(3-D)$ と導かれる。これを(2.64)式に代入することで m をフラクタル次元の関数として表わすことが可能である。

$$m = 1/(4-D) \quad (2.66)$$

Fig.2.8 において、(2.66)式は Tambo ら、Batche らの式に比べて、より測定値に近い値を示しているが、測定値のばらつきが大きく、(2.66)式の傾向と合致しているか判断することは難しい。この m の値のばらつきは、せん断場でのフラクタル次元の値が測定法、算出法によって異なること^{71,72,73)}や、せん断による再配列によってフラクタル次元が変化すること^{26,28,68)}などに起因していると考えられる。また、(2.66)式は、異なるアプローチで導かれた Mills による(2.50)式と同様の形式で表される。

(2) breakup exponent による解砕指数の表現とモデルの比較

次に、解砕指数と breakup exponent の関係について示し、(2.66)式のモデルが解砕指数の傾向を表すことができるか、確認する。ここで、フロック内部の粒子数がフラクタル次元を用いて(2.67)式で表わされる。

$$i = \left(\frac{R}{a}\right)^f \quad (2.67)$$

また、せん断応力と凝集粒子径の間には以下の関係がある。

$$\frac{R}{a} \propto \left(\frac{F_a/a^2}{\tau}\right)^m \quad (2.68)$$

書き直すと、

$$\frac{R}{a} = k_2 \left(\frac{1}{\tau}\right)^m \quad (2.69)$$

したがって、

$$i = \left(k_2 \left(\frac{1}{\tau}\right)^m\right)^f$$

$$i = k_2^f \left(\frac{1}{\tau} \right)^{mf} \quad (2.70)$$

したがって解砕指数 χ と m の関係は

$$\chi = -mf \quad (2.71)$$

で表される。

よって(2.66)式を用いた場合、解砕指数は(2.72)式で表される。

$$\chi = -\frac{D}{4-D} \quad (2.72)$$

一方、既往の研究では代表値としてしばしば $m=0.5$ が用いられる^{52,53)}。このとき解砕指数は以下の式で表わすことができる。

$$\chi = -0.5D \quad (2.73)$$

Fig.2.8 より、フラクタル次元が 2.5 以下では、(2.72)(2.73)式はともにシミュレーション値と実測値に対して、良く一致する。しかしながら、フラクタル次元が 2.5 以上の場合、(2.73)式より(2.72)式の方が実験値の結果を良く再現している。(2.72)式から大きく外れている点は、主にフラクタル次元が高い領域において、EDEN モデルにより凝集体が形成される場合や、粒子間力の弱い緩速凝集系の場合(RLA)などである。Zaccone らによるモデルは、高フラクタル次元における EDEN クラスターや RLA に近い値をとるが、LTA クラスターの傾向を表すことができず、低フラクタル次元における乖離も見られる。したがって、(2.72)式はより広い範囲のフラクタル次元に対して適用可能であり、理論的な裏付けがあることから、 m の傾向をより一般的に表している。

2.4.3 本研究で用いた粘度予測モデル

Fig.2.14 は、剛体球懸濁液に関する実験データと各粘度式の比較を示す。Brinkman 式⁴²⁾では濃厚系の粘性を表せないことがわかる。Mori-Ototake 式⁴⁵⁾は比較的濃厚系まで表すことができるが、実験値との乖離が見られる。Mills の粘度式について、ランダム充填時の体積濃度を Mills, Chouquet ら^{55,67)}は 0.57 としているが、実際には、ランダム充填率は 0.55~0.64⁷⁴⁾程度まで広い範囲の値が報告されており、 $\phi^* = 0.60$ とした場合に、実験値と良く一致した。

したがって、本研究では、実験定数が少なく、高体積濃度まで適用可能な Mills⁵⁵⁾の粘度式を用いた。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - \phi_{eff}}{(1 - \phi_{eff}/\phi^*)^2} \quad (2.50)$$

有効体積濃度の表現はフラクタル凝集体の表式より次式を用いた。

$$\phi_{eff} = k_1 \phi \left(\frac{R}{a} \right)^{3-D} \quad (2.4)$$

凝集体半径の変化はせん断力と粒子間力のつり合いの式、および、前節で導いた(2-66)式の breakup exponent を用いて、次式で表す。

$$\frac{R}{a} \propto \left(\frac{F_a/a^2}{\tau} \right)^{1/(4-D)} \quad (2.74)$$

Mills により提案されている(2.52)式ではなく、(2.74)式を用いた理由として、Mills の表式は複雑であり、モデルパラメータが必ずしも一意に決定されないこと、また、凝集体が大きくフラクタルである場合には、(2.74)式のべき乗則で充分に実測値の傾向を表すことができること、モデルをより簡便かつ使い易くすることが挙げられる。

したがって、(2.4)式および(2.74)式より有効体積濃度とせん断応力の間に以下の関係が成り立つ。

$$\phi_{eff}/\phi \propto \tau^{-\frac{(3-D)}{(4-D)}} \quad (2.75)$$

これより、(2.50)式を用いて見かけ粘度の実測値から有効体積を算出し、その際のせん断応力を用いて(2.75)式を適用することで、次章以降で流動曲線の実験結果よりフラクタル次元の推定（第3章）ならびに、粒子間力の推定（第5章）をおこなう。

ただし、本節で示したモデルは、せん断に対する凝集体の変化が定常となっている場合の表式であり、非定常状態のモデル化については、第3章3節で示す。

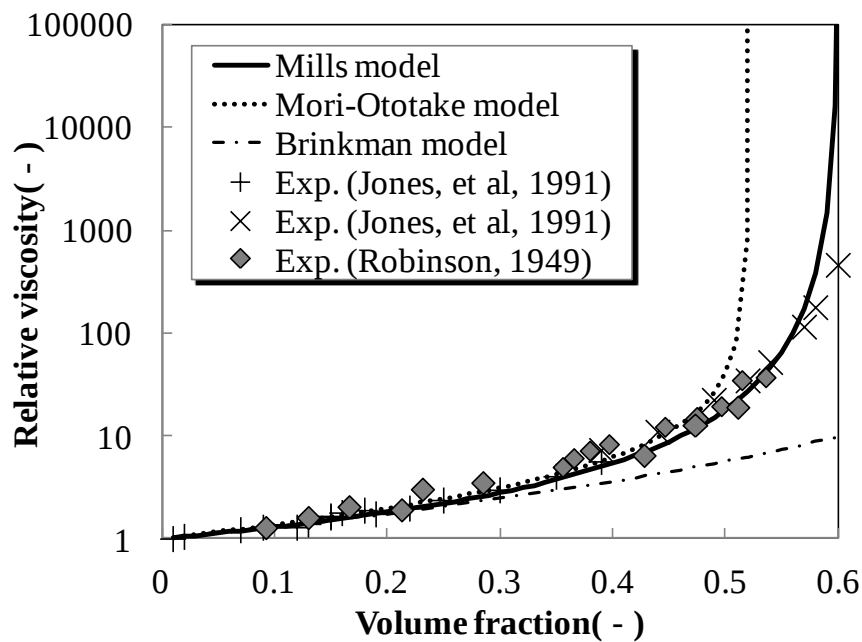


Fig.2.14 剛体球懸濁液の実験データ^{46,76)}に対する各粘度式^{42,45,55)}の比較

第二章 参考文献

- [1] 松下貢, フラクタルの物理、裳華房(2002)
- [2] P.Meakin, *Advances in Colloid and Interface Science*, 28, 249-331(1988)
- [3] スタウファー、アハロニー、パーコレーションの基本原理(2001)
- [4] B.B. マンデルブロ、フラクタル幾何学、日経サイエンス社(1984)
- [5] <http://orangeorange.jp/archives/14901> より引用
- [6] <http://rdi.jp/blog/cat21/000093.html> より引用
- [7] P.Meakin, and R. Jullien : *J. Chem. Phys.*, 89,246 (1988)
- [8] P.Meakin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 105, 240-246(1985)
- [9] P.Meakin : *Physical Review A*, 29,2, 997-999(1984)
- [10] Z. Racz and M. Plischke, *PHYSICAL REVIEW A*, 31, 2 (1985)
- [11] L. Ehrl, M. Soos, and M. Lattuada: Generation and Geometrical Analysis of Dense Clusters with Variable Fractal Dimension, *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 10587–10599 (2009)
- [12] Sorensen, C. M.; Roberts, G. C. The Prefactor of Fractal Aggregates., *J. Colloid Interface Sci.*, 186, 447–452.(1997)
- [13] M.Lattuada, H.Wu, M.Morbidelli, A simple model for the structure of fractal aggregates. *J. Colloid Interface Sci.*, 268, 106–120.(2003)
- [14] R.D.Mountain, G.W.Mulholland, Light-Scattering from Simulated Smoke Agglomerates. *Langmuir*, 4, 1321–1326. (1988)
- [15] R.D.Mountain, G.W.Mulholland, H.Baum, Simulation of Aerosol Agglomeration in the Free Molecular and Continuum Flow Regimes. *J. Colloid Interface Sci.*, 114, 67–81.(1986)
- [16] M.K. Wu, S.K. Friedlander, Note on the Power-Law Equation for Fractal-Like Aerosol Agglomerates. *J. Colloid Interface Sci.* , 159, 246–248(1993)
- [17] A.M. Brasil, T.L. Farias, M.G. Carvalho, U.O.Koylu, Numerical characterization of the morphology of aggregated particles. *J. Aerosol Sci.*, 32, 489–508.(2001)
- [18] A.M. Brasil, T.L. Farias, M.G. Carvalho, Evaluation of the fractal properties of cluster-cluster aggregates. *Aerosol Sci. Technol.* 33, 440–454. (2000)
- [19] Y. Yuan, R.R. Farnood, *Powder technology*, 199, 111-119, (2010)
- [20] P. Jarvis, B. Jefferson, J. Gregory and S.A. Parsons: A review of floc strength and breakage, *Water Research*, 39, 3121-3137(2005)
- [21] 粉体工学会、粉体工学叢書 第4巻 液相中の粒子分散・凝集と分離操作、日刊工業新聞社 (2010)
- [22] S. Harada, R. Tanaka, H. Nogami, M. Sawada, *Journal of colloid and interface science*, 301(2006)

- [23] 田中玲子、粘性流体中における微粒子凝集体の動的挙動、北海道大学修士論文、(2006)
- [24] P.G. de Gennes, 高分子の物理、吉岡書店(1984)
- [25] R.C. Sonntag, W.B. Russel, Structure and break up of flocs subjected to fluid stresses. I. Shear experiments, Journal of colloid and interface science, vol.113, No2 (1986)
- [26] R.C. Sonntag, W.B. Russel, Structure and break up of flocs subjected to fluid stresses. II. Theory, Journal of colloid and interface science, vol.113, No2 (1987)
- [27] S. Horwath, I. Manas-zloczower, D.L. Feke, Chemical engineering Science, 47, 8, 1849-1855 (1992)
- [28] M.L. Eggersdorfer, D. Kadau, H.J. Herrmann, S.E. Pratsinis, J. of colloid interface sci., 342, 261-268 (2010)
- [29] Y.M. Harshe, M. Lattuada, M. Soos, Langmuir, 27, 5739-5752(2011)
- [30] A. Zaccone, M. Soos, M. Lattuada, H. Wu, W.U. Babler and M. Morbidelli, Physical Review E, 79, 6 (2009)
- [31] K. Higashitani, K. Iimura, H. Sanda, Chemical Engineering Science, 56, 2927-2938 (2001)
- [32] N. Tambo, H. Hozumi, Water Research, 13, 5, 421-427, (1979)
- [33] I.G. Droppo, K. Exall, K. Stafford, settling and strength, Water Research, 42, (1-2), 169-179, (2008)
- [34] D.H. Bache, E. Rasool, D. Moffat, F.J. McGilligan, Wat. Sci. Tech., 40, 9, 81-88, (1999)
- [35] T. Li, Z. Zhu, D. Wang, C. Yao, H. Tang, powder tech., 168, 104-110 (2006)
- [36] M. Kobayashi, Y. Adachi, S. Ooi, Langmuir, 15, 4351-4356, (1999)
- [37] D. Bouyer, A. Line and Z. Do-Quang, American Institute of Chemical Engineers, 50, 9, 2064-2080 (2004)
- [38] A.A. Potanin, Journal of colloid and interface science, 157, 399-410(1993)
- [39] 足立 泰久、岩田 進午、土のコロイド現象、学会出版センタ
- [40] A. Einstein, Vol.19, pp.289-306 (1906)
- [41] G.K. Batchelor, J.Fluid Mech., 83, 97 (1977)
- [42] H.C. Brinkman, J.Chem.phys., 20, 571 (1952)
- [43] R. Rosco, Brit.J. A. Phys., 3, 267 (1952)
- [44] I.M. Krieger, and T.J. Dougherty, Trans.Soc.Rheol., 3, 137-152(1959)
- [45] 森 芳郎、乙竹 直、化学工学、20、488 (1956)
- [46] J.V. Robinson, *J. Phys. Colloid Chem.*, 53, 1042 (1949)
- [47] R. Lapasin, M. Grassi, S. Pricl, the chemical engineering journal, 64, 99-106, (1996)

- [48] D. Quemada, *Rheol. Acta* 17, 632 (1978)
- [49] de Rooij R, Potanin AA, van den Ende D, Mellema J, *J. Chem. Phys.* 99 (11), 1(1993)
- [50] R. de Rooij, D. van den Ende, M.H.G. Duits and J. Mellema, *Physical Review E*, 49, 4, 3038-3049 (1994)
- [51] R. Folkersma, A.J.G. van Diemen, J. Laven, H.N. Stein, *Rheol Acta*, 38, 257-267 (1999)
- [52] M. Kobayashi, et al., On the steady shear viscosity of coagulated suspensions. *NIHON REOROJIGAKKISHI*, Vol.28, No.3, 143-144 (2000)
- [53] F.E. Toress, W.B. Russel, W.R. Schowalter, *J. Colloid and Interface Science*, 142, 554, (1991)
- [54] A.A. Potanin, *J. Colloid and Interface Science*, 156, 143, (1993)
- [55] P. Mills, *J. Physique Lett.*, 46 L301-309 (1985)
- [56] P. Snabre and P. Mills, *J. Phys. III France* 6, 1811-1834 (1996)
- [57] J. Happel, *AIChE J.* 4, 197 (1958)
- [58] V. Vand, *J. Phy. Colloid. Chem.* 62, 277 (1948)
- [59] T. Gillespie, *Colloid Interface Sci.*, Vol.4, M. Kerker Ed., (1976)
- [60] D. Quemada, *Rheol. Acta* 17, 632 (1978)
- [61] S. Gupta, et al. *Colloid Interface Sci.*, 251, 663 (1979)
- [62] B. Firth, R. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.*, 57(2), 266 (1976)
- [63] M. Bitbol, and P. Mills, *J. Physique Lett.*, 45 L-775 (1984)
- [64] B. Deryaguin, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 53, 314 (1975)
- [65] A.A. Potanin, On the computer simulation of the deformation and breakup of colloidal aggregates in shear flow, *Journal of colloid and interface science.* 157, 399-410(1993)
- [66] G. Boiss, et al., Hydrodynamic stress on fractal aggregates of spheres, *J. Chem. Phys.* 94, 5064-5070 (1991)
- [67] A. Chougnet, T. Palermo, A. Audibert, M. Moan, *Cement and concrete research*, 38, 1297-1301 (2008)
- [68] C. Selomulya, R. Amal, G. Bushell, T.D. Waite, *Journal of colloid and Interface Sci.*, 236, 67-77 (2001)
- [69] V. Oles, *J. Colloid Interface Sci.*, 154, 2, (1992)
- [70] Mühle K, in: B. Doboas (Ed.), *coagulation and flocculation*, (1993)
- [71] G. Bushel, *Chemical Engineering Journal*, 111, 145-149 (2005)
- [72] J.Y.H. Liao, C. Selomulya, G. Bushell, G. Bickert, R. Amal, *Part. Part. Syst. Charact.*, 22, 299-309 (2005)

- [73] A.M. Moussa, M. Soos, J. Sefcik, M. Morbidelli, *Langmuir*, 23, 1664-1673(2007)
- [74] Chaoming Song et al., A phase diagram for jammed matter, *Nature*, Vol.453, pp.629-632 (2008)
- [75] T.R. Camp and P.C. Stein, Velocity gradients and internal work in fluid motion., *J. Boston Soc. Civ. Eng. Sci.*, 30, pp.219-237 (1943)
- [76] D.A.R. Jones, B. Leary and D.V. Boger, *J. Colloid and Interface Science*, 147, 2 (1991)

第3章 高せん断速度域での粘度予測モデルの検証

3.1 諸言

前章では、凝集構造とその解砕に関する指数の関係をモデル化することで、粒子間力とせん断力に対する凝集構造の変化と粘性を関連付けるレオロジーモデルを提案した。本章では、提案されたフラクタル凝集の理論に基づくレオロジーモデルを適用する上で、凝集構造および粘性を変化させる要因として、体積濃度、粒度分布、時間変化の影響を検討した。

はじめに 3.2 節では、第 2 章で提案されたモデルを用いて、定常状態における粘性より、流動場での濃厚系サスペンション中の凝集体のフラクタル次元を推定し、その体積濃度依存性を明らかにする。次に 3.3 節では、一次粒子の粒度分布が濃厚系の凝集サスペンションの粘性に及ぼす影響を、定常状態のレオロジーモデルに基づき検討した。3.4 節では、非定常状態の粘性を取り扱う。定常状態と同様のフラクタル凝集体を仮定し、平均場の理論に立脚した粘度式¹⁾に基づき、軌道理論による凝集体の凝集および粒子間力とせん断力の比で表される凝集体の分散を考慮した凝集体数の時間変化²⁾より、各ブロックの有効体積の変化を計算し、非定常状態における粘性を予測した。

3.2 粘度予測モデルによる凝集構造の推定

3.2.1 まえがき

前章では、希薄系における個々の凝集体の解砕に関して、既往の研究を紹介した。しかし、濃厚系サスペンションでは、希薄系とは異なる凝集構造が形成されることが予想され、その構造形成および解砕挙動に関する統一的なモデルは確立されていない。この一因として、濃厚系において凝集構造を直接測定することは難しいことが挙げられる³⁾。この克服のために、レオロジー挙動から凝集構造を推定する試みがなされてきた^{4,5,6)}。

Lapasin ら⁴⁾は、0.16 から 0.40 まで体積濃度の増大とともに、フラクタル次元が 2.3 から 2.9 まで増加する傾向を示した。Chougnnet ら⁵⁾は、 $m=0.3\sim0.7$ と仮定することで、体積濃度 0.39~0.51 の範囲でフラクタル次元が 2.7~2.9 であることを推定したが、全体積濃度の範囲の流動性データにモデルを適用しており、体積濃度に対するフラクタル次元の変化を考慮していなかった。Kobayashi ら⁶⁾は、異なる粘度式を用いているが、 $m=0.5$ として各体積濃度に対するフラクタル次元を求めている。その結果、Fig.3.1 に示すように体積濃度が 0.014 から 0.322 まで増加するにつれ、フラクタル次元が 2.2 から 2.6 まで増加することを示した。しかしながら、各研究におけるフラクタル次元と体積濃度の関係は異なっており、両者の関係は未だ定式化されていない。

さらに、2.2 節で示したように、凝集体のフラクタル次元によって解砕挙動および、 m の値が異なる。例えば、Hersh ら⁷⁾は、初期のフラクタル次元が、1.7、2.7 の凝集体に流

体力を加え、それぞれ **breakup exponent** が 0.35、0.55 と変化することを示した。したがって本研究では、 $m=1/(4-D)$ としてフラクタル次元と **breakup exponent** を関連づけることで、フラクタル次元のより精密な推定を可能とした。

ここで、前章で導出された、定常状態における濃厚系凝集サスペンションのレオロジーモデルを再掲する。まず、Mills¹⁾による凝集サスペンションの粘度式を用いて、有効体積を算出する。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - \phi_{eff}}{(1 - \phi_{eff}/\phi^*)^2} \quad (2.50)$$

せん断応力に対する有効体積濃度の変化を次式で示す。

$$\begin{aligned} \phi_{eff}/\phi &\propto \tau^{-\frac{(3-D)}{(4-D)}} \\ \phi_{eff}/\phi &= \beta \tau^{-\alpha} \end{aligned} \quad (2.75)$$

したがってせん断応力に対する粘度変化を予測するためには、インプットパラメータとして体積濃度 ϕ 、ランダム充填時の体積濃度 ϕ^* に対して、比例定数 K 、二粒子間の粒子間力 τ^* 、フラクタル次元 D がどのように変化するかを考慮する必要がある。 ϕ^* は単分散の粒子であれば、0.55～0.64 程度の値が報告されており、一定値とみなすことができる。また、体積濃度に関わらず粒子間力 τ^* は変化しないと仮定すると、せん断応力に対する粘性変化から、 α, β および K, D を決定することができる。

よって、本節では、広範囲の体積濃度で取得された凝集サスペンションの流動曲線、ならびに既往の研究の流動曲線を用いて、モデルよりフラクタル次元を推定することで、フラクタル次元の体積濃度依存性を調べることにした。

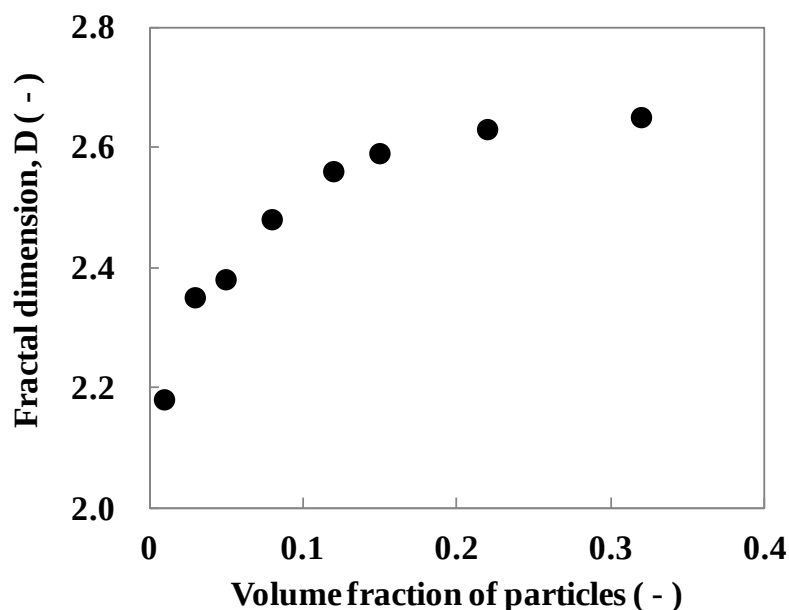


Fig.3.1 Kobayashi ら⁶⁾のモデルより推定された体積濃度に対するフラクタル次元の変化

3.2.2 実験概要

(1) 試料

工業的に用いられるサスペンションでは粒度分布が存在する系が多く、その流動性制御が望まれる。Bushell と Amal⁸⁾は、狭い粒度分布を持つクラスター間の拡散律速凝集(DLCA)について数値計算シミュレーションを行ない、一次粒径の異なる粒子が混在する場合と単分散の場合では、フラクタル次元の値は同一であったことを報告している。Chougnnet⁵⁾は粒度分布を持つセメントペースト、シリカヒュームサスペンションに対して(1)~(4)式を適用している。したがって、本研究では粒度分布が存在する場合でも、平均の凝集体半径を有するブロボ単位で流動し、かつ各ブロボ内はフラクタル構造を形成し、そのフラクタル次元は単分散時と同様であると仮定した。

本研究では懸濁粒子として、Fig.3 に示す 1.06~20.0 μm の狭い粒度分布を持ち、平均粒径が 2.4 μm であるシリカ粒子を用いた。粒度分布の測定は、日揮装社 Microtrac MT3300 を用いて、レーザー回折・散乱法により求めた。用いたシリカ粒子は、 SiO_2 を 99.9% 含有し、比重は 2.29 である。分散媒には 1.0M の NaNO_3 水溶液を用いて、凝集を促した。0.15 から 0.55 まで 0.05 ごとに体積濃度を変えて、流動性を測定した。

(2) 流動性の測定

流動性の測定には、HAAKE RS150、内円筒回転型の共軸二重円筒回転式粘度計を用いた。内円筒径が 20.00mm、外円筒径が 21.70mm、内円筒の側面長さは 60mm、内円筒底面のコーン角度は 120°、内円筒下端から外円筒底面までの距離は 8.0mm である。

実験操作について、サンプル体積が 100ml となるよう計量し、濃厚系でも粉体が均一に懸濁するよう測定前に十分に攪拌をおこなった。攪拌は、ハンドミキサーで 2 分間、次に葉さじで 1 分間、その後ハンドミキサーで 2 分間攪拌した。攪拌後は静置し、測定開始の 2 分前に葉さじで攪拌し、注水後 15 分経過した時点で測定を開始した。

(2-75)式はせん断力と粒子間力が平衡の状態（以下、定常状態とする）にあるときの凝集体の半径を表している。定常状態の流動性の測定は、Folkersma ら⁹⁾の実験を参考に、各せん断速度において一定せん断を加え、600 秒後のせん断応力、または連続する五点の測定点のせん断応力の変化が 0.1Pa 以内となった際のせん断応力より、定常状態の粘度を求めた。せん断速度を 0.001 s^{-1} から 300.0 s^{-1} まで、対数軸上で等間隔に 30 点分割し、それぞれのせん断速度に対して測定を行なった。

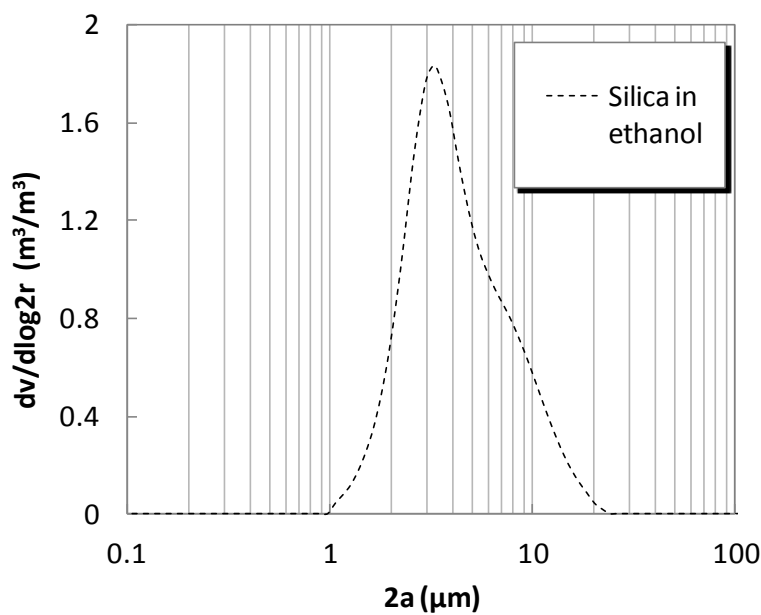


Fig.3.2 エタノール中に分散させたシリカ粒子の粒度分布

3.2.3 実験・解析結果

流動性の測定結果を Fig.3.3 に示す。流動曲線はいずれの体積濃度においてもほぼ shear thinning 挙動を示した。

定常状態にある、同体積濃度のサスペンションであれば、せん断速度の変化に対してフラクタル次元は変化しないと仮定し、体積濃度ごとにそれぞれ(2.50)(2.75)式のモデルを適用してフラクタル次元を求めた。本研究のモデルでは、せん断応力の増加とともに、凝集体半径および有効体積濃度が減少することを想定している。また、体積濃度 0.15 以上においても、実測値に対してモデルを適用した際の相関係数の二乗が 0.9 以上となるよう、体積濃度 0.15 では 1 s^{-1} から 37 s^{-1} まで、体積濃度 0.20~0.30 では 1 s^{-1} から 106 s^{-1} まで、体積濃度 0.35 以上では $1\sim 19\text{ s}^{-1}$ から 300 s^{-1} の範囲でモデルを適用した。(2-50)式に基づき、上記の範囲で実験結果を横軸にせん断速度、縦軸に有効体積濃度に変換した結果を Fig.3.4 に示す。有効体積濃度は 0.3 から 0.57 の範囲にあり、モデルの適用範囲としては妥当である。また、縦軸を ϕ_{eff}/ϕ 、横軸を τ として、実験結果に対して(2-75)式にフィッティングした結果を Fig.3.5 に示す。(2-75)式は、両対数軸上では直線となり、その傾きからフラクタル次元を求めることができる。

本実験のデータに対してモデルを適用して求めたフラクタル次元の値を、Fig.3.6 中の三角の点で示した。体積濃度とともにフラクタル次元の値が 2.62 から 2.99 まで増加した。Fig.3.6 には本実験で得られる結果の他に、Folkersma ら⁹⁾、Luckham ら¹⁰⁾、薄井¹¹⁾の実験データに(2-50)(2-75)式を適用して求めたフラクタル次元の値も示した。Folkersma らの実験結果は、粒径 1800nm の単分散ポリスチレンラテックス(PSL)サスペンションの流動性を、急速凝集条件の元で測定されたものである。Luckham らの結果は、平均粒径が 400nm で異なる粒度分布を有する三種類の PSL サスペンションについて、ポリマーを吸着させることにより立体反発化させた状態で流動性を測定されたものである。薄井は、KCl を 0.001mol/l 添加したエチレングリコール溶液に、粒径 1620nm の単分散シリカ粒子を懸濁させ、流動性を測定している。

Fig.3.6 に表示した値は、モデルと実測値の相関係数の二乗が 0.9 以上となるよう求めたものであり、Folkersma らのデータでは、せん断速度 0.1 s^{-1} 程度から 100 s^{-1} 程度まで、Luckham らのデータでは、体積濃度 0.25~0.52 においてせん断速度 $0.01\sim 2.4\text{ s}^{-1}$ から 400 s^{-1} 程度まで、体積濃度 0.55 において 0.01 s^{-1} から 38.2 s^{-1} まで、薄井のデータでは 0.6 s^{-1} から 21 s^{-1} 、または 0.6 s^{-1} から 42 s^{-1} までの範囲でのフラクタル次元の値である。

Luckham らのデータでは、多分散の PSL サスペンションでは、体積濃度 0.25 から 0.55 と増加するにつれ、フラクタル次元の値は 2.83 から 2.99 まで増加し、希薄系に比べて高い値を示した。Folkersma らのデータでは、体積濃度 0.031~0.22 の単分散 PSL サスペンションでは、体積濃度の増加とともに、フラクタル次元が 2.3 から 2.7 まで急激に増加した。Usui のデータでは、体積濃度 0.30 から 0.45 までフラクタル次元は 2.89 と同一の

値をとった。また、いずれのデータも体積濃度 0.30 以上では単分散、多分散の違いや、凝集の仕方に関わらず、概ね 2.8 以上の高いフラクタル次元の値をとることが判明した。

次に、ある体積濃度の範囲で体積濃度が変化しても、同一のせん断速度であればフラクタル次元が変化しないものと仮定して、せん断速度ごとに流動性のデータを整理し、(2.50)(2.75)式のモデルを適用した。本研究の実験結果に対して、Fig.3.5 の両対数軸上では、体積濃度 0.15~0.30 までのデータが同一の曲線で近似できるが、体積濃度 0.35 以上では傾きが変わり、低体積濃度とは異なる曲線で近似できると考えた。Fig.3.6 において、Luckham らの実験結果に対して、体積濃度 0.25~0.45 の範囲、0.45~0.55 の範囲で、それぞれフラクタル次元は概ね一定とみなし、それぞれの体積濃度の範囲でモデルが適用可能と考えた。体積濃度 0.25 以下では、異なる体積濃度間の平均値と解釈してモデルを適用できると仮定した。それぞれのデータ内で低体積濃度域と高体積濃度域に分けて、モデルを適用する体積濃度の範囲を変えてフラクタル次元を求めた。

Fig.3.7 に各実験データに対して本研究のモデルを適用して求めた、せん断速度に対するフラクタル次元の値を示している。せん断速度 0~100s⁻¹ まででは、フラクタル次元の変化に明確な傾向は見られなかった。さらにせん断速度が高い領域では、低体積濃度ではモデルの適用ができず、高体積濃度では一定の値に近づく傾向が見られた。また、体積濃度 0.5 以上ではせん断によるフラクタル次元の増加はほぼ一定であった。

体積濃度 0.031-0.071 の範囲では、せん断とともにフラクタル次元が 1.9 から 2.1 程度まで増加する傾向が見られた。既往の研究の数値計算シミュレーションでは拡散律速のクラスター間凝集の場合 1.80¹²⁾、クラスターの軌道がバリスティックな凝集の場合 1.89¹³⁾~1.95¹⁴⁾、実験値として DLCA の場合 1.72¹⁵⁾、せん断場では 2.24¹⁶⁾であり、本研究で得られた 1.9~2.1 という値は希薄系としては合理的であると考えられる。この体積濃度の範囲では、フラクタル次元を 2.2 とした de Rooij らのモデルが成立しており¹⁷⁾、本アプローチから算出されたフラクタル次元の値は 2.1 となり、概ね一致している。一方、体積濃度 0.1 以上では、フラクタル次元が 2.6~2.9 程度の値をとり、希薄系に比べてかなり大きい値であった。また、いずれの試料においても、低体積濃度域よりも高体積濃度域でモデルを適用した場合に、フラクタル次元の値は顕著に大きくなった。

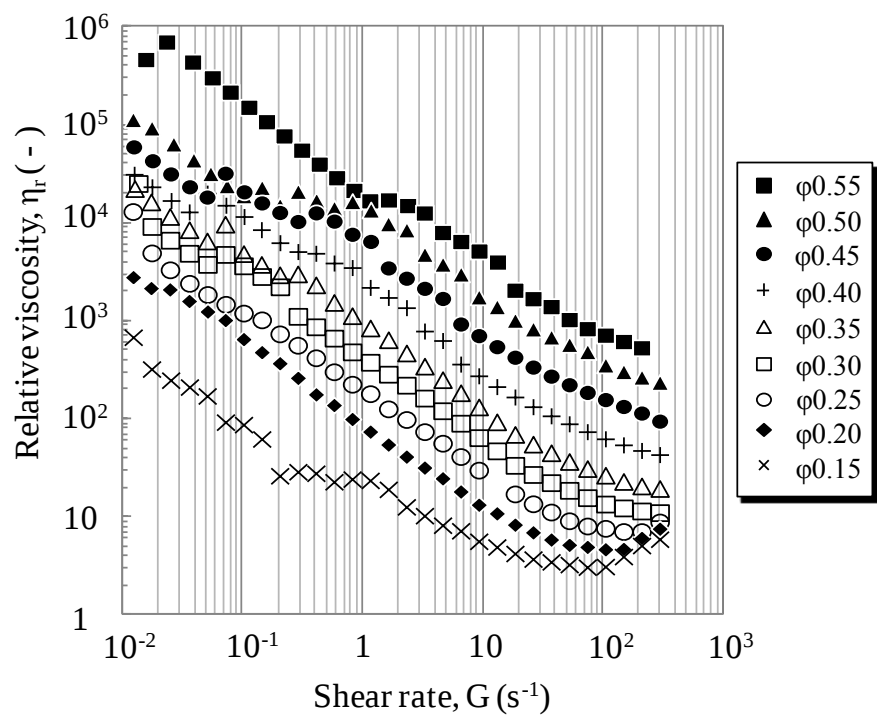


Fig. 3.3 せん断速度に対する見かけ粘度の変化

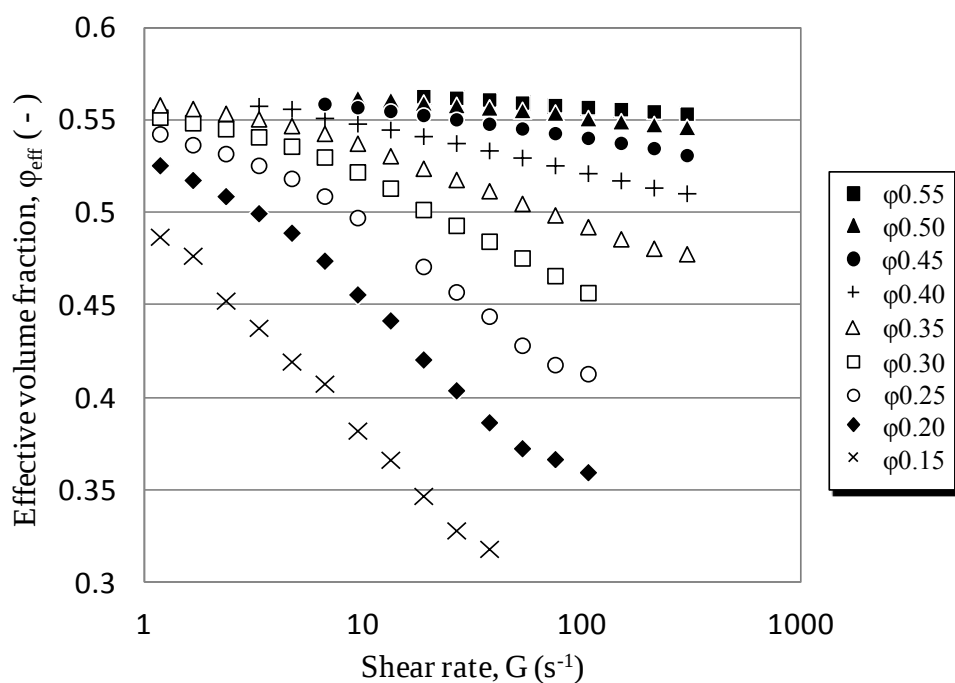


Fig3.4 モデルの適用を行なった有効体積濃度の範囲

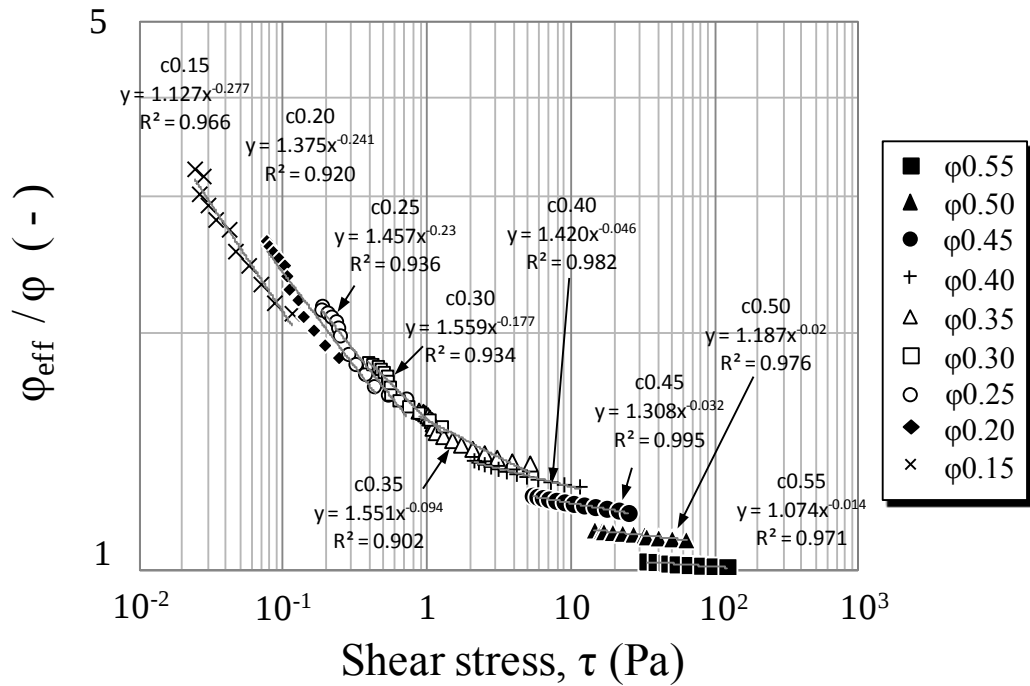


Fig.3.5 セン断応力に対する有効体積濃度の変化とモデルの相関係数

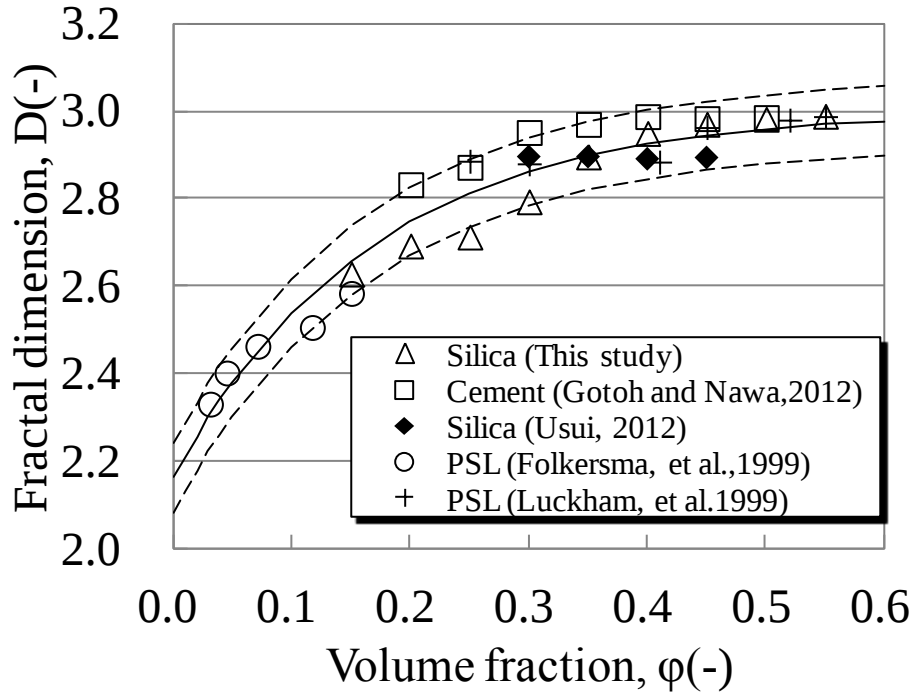


Fig.3.6 レオロジーモデルより推定された体積濃度に対するフラクタル次元の変化 (9,10,11)

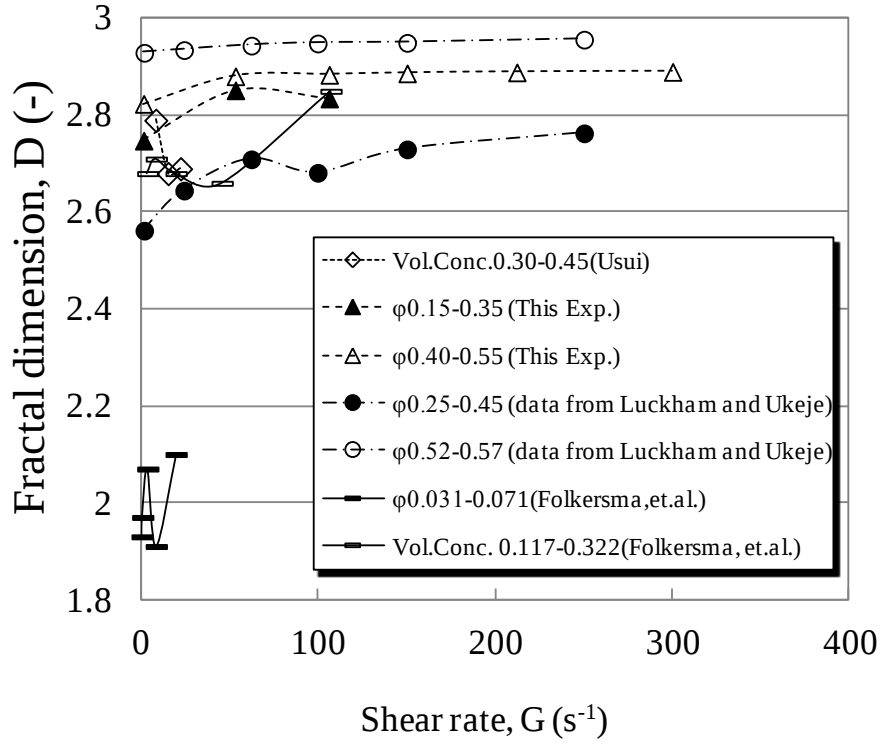


Fig.3.7 セン断速度に対するフラクタル次元の変化

3.2.4 考察

せん断によるフラクタル次元および凝集構造の変化について考察する。せん断凝集の場合、せん断によるブロック内粒子の再配列によりコンパクトな凝集体を形成するため、DLCA の凝集体に比べてフラクタル次元が増加することが報告されている^{18,19,20)}。しかしながら、せん断速度の大きさに対するフラクタル次元の変化については、未だに議論が収斂されていない^{15,16,19)}。Fig.3.7 より、本研究の結果では、低せん断ではフラクタル次元が変化する試料があるものの、高せん断ではほぼ一定と考えられる。

Matsushita ら²¹⁾によると、Fig.3.8 に示すように、 s 個の粒子が、表面上に t 個の接点を持つクラスターに衝突し、クラスターを成長させる場合、クラスターのフラクタル次元 D は、空間次元 d と、クラスターに衝突する粒子の運動の軌跡のフラクタル次元 d_w を用いて、次式で表すことができる。

$$D = \frac{d^2 + \frac{s}{t}(d_w - 1)}{d + \frac{s}{t}(d_w - 1)} \quad (3.1)$$

ここで、 $s/t \geq 0$ である。DLA についての数値計算シミュレーションによると、 s/t が増加

するほど、フラクタルな凝集体の主要な枝は細くなり、枝分かれが少なく、密度の低い凝集体が形成される²²⁾。Fig.3.9 は、(3.1)式で異なる ε の値に対して、 $d=3.0$ としたときの D と d_w の関係を表したものである。(3.1)式によると、 d_w が小さいほどフラクタル次元 D は大きくなる。(3.1)式は、DLAを想定して導かれたが、他の拡散過程にも適用可能であることが知られており、ブラウン凝集の場合、 d の値に関わらず $d_w = 2.0$ であり、バリステイック凝集のように粒子の運動が直線的であれば、 $d_w = 1.0$ である。

せん断場では、粒子の動きはブラウン運動のようにランダムな動きではなく、指向性のある直線的な動きをすると考えられるため、 d_w の値は1.0に近づくと推測される。したがってFig.3.9より、クラスター間のせん断凝集の場合、 s/t が一定であれば、 d_w の値が減少することでフラクタル次元が増加する。このとき、もしフラクタル次元の値が変化しなければ、 d_w が減少するにつれ s/t の値は大きくなるため、せん断場では、細かい枝分かれが少なく、密度の大きい凝集体を形成するものと推測される。

次に、体積濃度に対するフラクタル次元の増加について、Lach-habら²³⁾は、クラスター間の拡散律速凝集(DLCA)の場合、数値計算シミュレーションの結果が以下の式で近似されることを報告した。

$$D_{DLCA} = 1.80 + 0.91\phi^{0.51} \quad (3.2)$$

せん断場においても、(3.2)式と同様に体積濃度のべき乗の形でフラクタル次元が増加すると仮定し、本研究の結果を定式化した。Fig.3.6の実線に示すように、3.0に漸近する関数として次式で近似できる。

$$D = 3.00 - 0.84e^{-5.98\phi} \quad (3.3)$$

Fig.3.6の点線は(3.3)式に対する95%信頼区間を表している。(3.3)式は一般的に物理的な意味を持つ式ではないが、本モデル適用結果の定性的な傾向を表すために用いた。実際に、フラクタルが成立するブロブの半径は体積濃度、せん断速度とともに減少するため、高体積濃度かつせん断速度が大きい場合には、凝集体内部の粒子数が少なくなり、フラクタルな凝集体とは見なせなくなる可能性がある。ランダム充填に近い領域では、Millsによるフラクタルな凝集体を想定したレオロジーモデルが適用できなくなる可能性がある²⁴⁾。

体積濃度の増加とともにフラクタル次元が増加する理由について考察する。体積濃度を増加させる際に、粒子を次々に加えてクラスターをフラクタルに成長させる過程を考えると、ある大きさに達したとき、隣で成長する別のクラスターと接触することとなる。このとき、凝集体は一端から別の一端まで途切れることなくつながっており、せん断を加えて流動させる場合には必ずその凝集体を切断する必要がある。この状態は、パーコレーショ

ンと呼ばれ、その体積濃度は 0.15 程度と考えられている²⁵⁾。この状態から、さらに粒子を加えてもクラスター半径を増加させることにはならず、クラスター半径内部の空隙を埋めるように粒子が凝集するため、体積濃度の増加とともにフラクタル次元が増加するものと推察される。実際に、本研究でも Fig.3.6、Fig.3.7 で示すようにパーコレーションが生じる体積濃度 0.10~0.15 程度から急激にフラクタル次元が増加しており、フラクタルな凝集体が形成される際の空間的な制限が原因であることを示唆している。

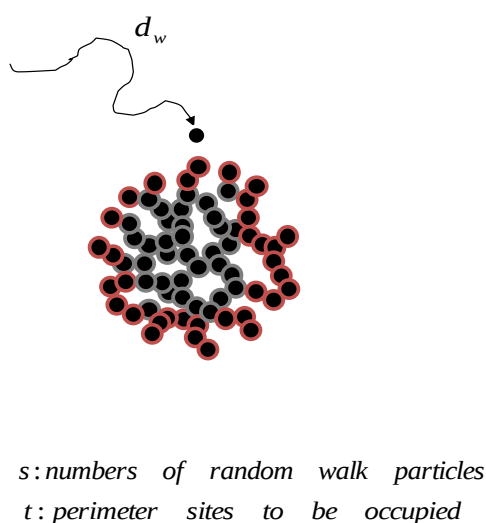


Fig.3.8 ブラウン運動する粒子のランダムウォークとその凝集の模式図²¹⁾

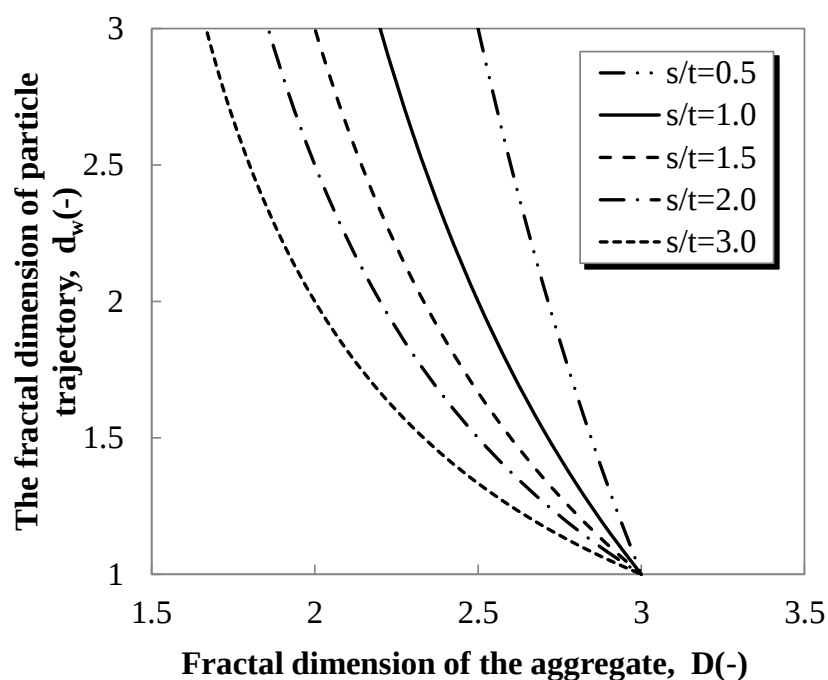


Fig.3.9 (3.1)式に基づく d_w に対する凝集体のフラクタル次元 D の変化

3. 3 粒度分布が凝集構造に及ぼす影響と粘性予測式の高度化

3.3.1 まえがき ²⁶⁾

2.4 節で示したように、単分散剛体球サスペンションでは、体積濃度の関数で粘性が表される。粒度分布を有する剛体球サスペンションの場合には、大粒子の間に小粒子が充填されることによって充填率が増加し、粒子体積濃度を増加させる役割を果たすだけでなく、小粒子によって押し出された間隙水が流動に用いられるため、粘性を低下させる。粒度分布が存在する場合でも充填時には粘度が無限大になることから、Krieger-Dougherty の式 ²⁷⁾ など体積濃度を指標とする粘度式において、最大充填率の変化により粘性が予測されている ²⁸⁾。同様の手法で微粒子分散系へ適用した場合には、電気二重層厚さやブラウン運動などが影響し ²⁹⁾、より低い体積濃度で粘度が無限大となるため、その補正が必要となる。

粒度分布の影響は凝集系ではさらに複雑であり、凝集構造とその解砕、充填率のモデル化が重要である。本章では、2 章で提案された定常状態のレオロジーモデルにおいて、粒度分布の影響を考慮し、粒度分布の変化に対する各モデルパラメータの変化を解析することで、定常状態の濃厚系凝集サスペンションの流動曲線の予測を試みた。

3.3.2 粒度分布とレオロジーに関する既往の研究 ²⁶⁾

(1) Farris のモデル ³⁰⁾

Farris は剛体球懸濁液において、二成分系で最小の粘度を与えるときの体積分率を求め、その粘性を予測した。また、そのモデルを多成分系に拡張した。

二成分系において、濃度 ϕ_1 の小粒子懸濁液中に濃度 ϕ_2 の大粒子を混ぜた際の粘度は次式で与えられる。

$$\eta_2 = \eta_1 f(\phi_2) = \eta_0 f(\phi_1) f(\phi_2)$$

ここに、 η_1 ：小粒子懸濁液の見かけ粘度(Pa・s)、 η_0 ：分散媒の見かけ粘度(Pa・s)である。ただし、小粒子の体積を V_1 、大粒子の体積を V_2 、分散媒の液体の体積を V_d とすると、

$$\phi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_d}, \quad \phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_d + V_2}$$

一方で全体積濃度 ϕ と大小二成分のそれぞれの濃度 ϕ_1 、 ϕ_2 の間に、次式が成立する。

$$(1 - \phi_1)(1 - \phi_2) = \left(\frac{V_d}{V_1 + V_d} \right) \left(\frac{V_1 + V_d}{V_1 + V_d + V_2} \right) \\ \therefore (1 - \phi_1)(1 - \phi_2) = (1 - \phi)$$

Φ を一定として、粘度を最小にする大粒子、小粒子の分率を求めると、 $\phi_1 = \phi_2$ となる。同様の議論が m 成分系で成立し、粘度を最小にする粒子濃度の条件は

$$\phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi_m$$

となる。Fig.3.10 に Farris のモデルに基づく単成分から無限大成分までの剛体球懸濁液の最小粘度を示す。8 成分以上ではほぼ粘性に変化がなく、充填率や粘度低減に限界があることがわかる。

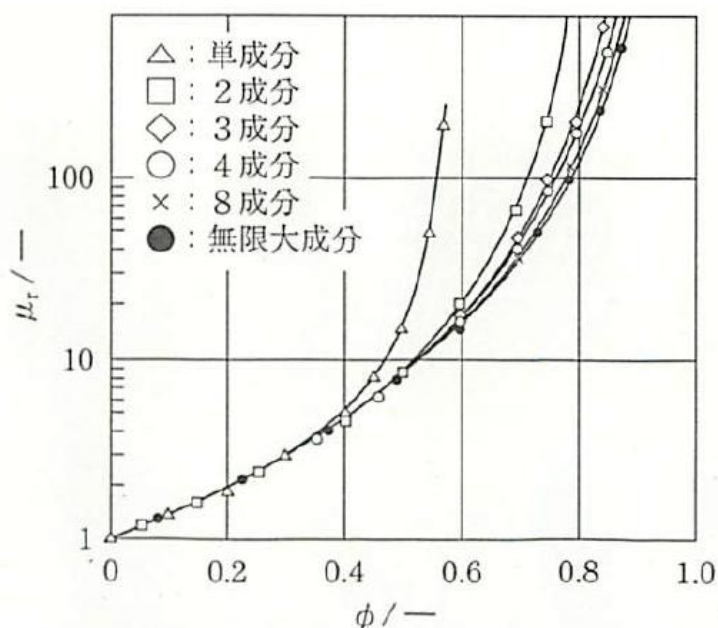


Fig.3.10 Farris のモデルに基づく多成分系での最小粘度 ^{26,30)}

(2) 薄井らのチキソトロピーモデル ^{11,31,32,33,34)}

薄井ら ³¹⁾は、まず、高濃度石炭－水スラリー(CWM)の流動性に対する粒径分布の影響を調べ、Lee³²⁾のアルゴリズムに基づき、多成分系の粒子の充填率から流動特性を定性的に説明できることを示した。さらに、実機での粉碎を考慮し、数十～数百 μm の粗粉と 10 μm 以下の微粉を混合した際に最大充填率が達成される割合を示し、実際に粘性が低減されることを示した。

次に、薄井は微粒子の凝集効果による非ニュートン性を記述するために、粒子の凝集速度式と多成分系の最大充填率、粘度式を組み合わせたレオロジーモデルを提案した ^{11,33)}。モデルはまず単分散凝集性スラリーに対して ^{11,33)}、次に粒度分布の存在する系に対して ³⁴⁾適用された。ただし、薄井は、粒度分布の存在する系では最小粒子の個数が圧倒的に多く、最小粒子のみが凝集によりクラスターを形成し、他の粒子はクラスター間に分散した形で

存在すると仮定した。これにより、最小粒子の有効体積濃度と他の粒子の体積濃度によって粘性が表される。また、最小粒子の凝集はせん断により、等しい直径を持つ二つのクラスターに分裂し、かつすべて同一の大きさのクラスターが存在していると仮定している。粒子間力を未知のパラメータとして実験値より求めることで、任意の体積濃度、せん断速度に対する粘性を予測することができる。

(3) 松尾の粘度モデル³⁵⁾

松尾は、充填率だけではなく、比表面積を考慮した粘性予測モデルを提案し、数 μm から数百 μm の粒度分布を有する CWM に適用している。モデルでは、主に森・乙竹式³⁶⁾に基づき、粒子周囲に束縛されて流動に寄与しない水膜の厚さ、比表面積、充填率、体積濃度などが考慮されている。比表面積については、Bull の方法³⁷⁾により求め、最小粒度以下の微細粒子を仮定している。充填率は、鈴木らの方法³⁸⁾に基づき、最小粒度以下の微細粒子を含めた粒度分布に対するランダム充填時の空間率を求めている。高せん断時において、粒子群が完全分散状態となる際の CWM の粘性を予測している。しかし、非ニュートン性への拡張については、薄井のモデルに基づき、凝集速度論より定式化されているが、実測値との比較、検討はなされていない。

3.3.3 粒度分布の考慮とパラメータの決定

以上で紹介したモデルについて、松尾のモデルは凝集系に関する検討が不十分であり、本研究で想定する高せん断でも構造粘性が生じる凝集系への適用はできない。薄井のモデルは精密であるが、最小粒子以外の粒子の数が多く、かつそれらの粒子も凝集を生じる場合には使用が難しく、またモデルがやや複雑であり、適用が簡便ではない。

本研究では、濃厚系凝集サスペンションの流動性をより幅広く予測するために、粒度分布および比表面積の影響を平均粒径より考慮する、実用上より簡便なレオロジーモデルを提案することとした。すなわち、定常状態の体積濃度 ϕ のサスペンションの粘性予測として(2.50)(2.75)式を用いる場合には、ランダム充填時の体積濃度 ϕ^* 、比例定数 K 、二粒子間の粒子間力 τ^* 、フラクタル次元 D を決定する必要がある。フラクタル次元は体積濃度の関数として後述する(3.13)式より推定でき、50%粒径の粒子の粒子間力は DLVO 理論より計算する。分散粒子の粒度分布は、分散粒子をランダム充填した際の充填率を鈴木らのモデルより用いて求めた。これにより実測値より K の値が求められるので、その傾向を粒径、粒度分布ごとに調べ、粘性予測を行なった。

(1) 粒子間力の計算

既往の研究では、粒度分布を持つ系であっても、粒度分布の累積 50%粒径がせん断応力、あるいはせん断速度に対してべき乗に変化し、[3]式が成り立つと報告されている¹⁷⁾。本研

究でも同様の関係式に基づき、フロックを解砕する際に必要な粒子間力は、平均的に 50% 粒径の粒子間力で代表されると仮定した。

今回、ポリマー等の添加がなく、塩によって凝集する系を想定すると、粒子間に生じる力は主に van der Waal 力、静電相互作用反発力、水和力の三つが考えられる。

水和力は粒子表面に吸着した水分子ならびに水和イオンによる立体的な斥力であり、数 nm という近距離での粒子の接近を妨げる。Pashley^{39, 40)}は、AFM を用いた mica 平板間での水和力の実測値を、(3-4)式で近似している。

$$F_h(H) = a[C_1 \exp(-H/\lambda_1) + C_2 \exp(-H/\lambda_2)] \quad (3.4)$$

ここに、 $F_h(H)$: 水和斥力(N)

H : 粒子表面間距離(m)

各パラメータは Na⁺イオン存在下での mica に対する値を使用した。係数 $C_1, C_2, \lambda_1, \lambda_2$ については、イオン強度や粒子の違いはあるが、Na⁺イオン存在下での mica 粒子間の値を用いて⁴⁰⁾、それぞれ、 $0.21 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $0.06 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 0.3 nm 、 1.0 nm として、計算を行なった。

DLVO 理論^{41,42)}より、van der Waals 力 $F_a(H)$ と静電相互作用による反発力 $F_r(H)$ は、それぞれ(3-5)式、(3-6)式で表される。

$$F_a(H) = \frac{Aa}{6H^2} \quad (3.5)$$

ここに、 A : Hamaker 定数(J)

$$F_r(H) = -2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi^2 \frac{\kappa \exp(-\kappa H)}{1 + \exp(-\kappa H)} \quad (3.6)$$

ここに、 ϵ_r : 比誘電率(-)

ϵ_0 : 真空中の誘電率($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$)

ψ : 表面電位(V)

($\approx \zeta$: ゼータ電位(V)として近似)

κ : Debye 長の逆数(m^{-1})

van der Waals 力は、遅延効果^{43,44)}などにより変化することが知られているが、(3-4)式を求める際に(3-5)式を用いているため、今回は非遅延の van der Waals 力を用いた。

ここで(3-4)(3-5)(3-6)式の粒子間力の総和を $F_t(H)$ とする。

$$F_t(H) = F_a(H) + F_r(H) + F_h(H) \quad (3.7)$$

後述する実験系のシリカーNaNO₃水溶液 0.35mol/l 懸濁液を想定し、算出した粒子間力を Fig.3.11 に示す。Hamaker 定数は mica-水-mica 間の値より $2.2 \times 10^{-20} \text{J}$ ⁴⁰⁾、比誘電率は 25℃の水の値より 78.4 として計算に用いた。Debye 長はイオン強度を 0.35 として、 $1/\kappa = 0.514 \text{nm}$ と算出された。

Fig.3.11 の粒子間力曲線の総和で示されるように、粒子近傍に水和力の反発力のポテンシャルが存在するため、粒子は一次の極小まで接近できず、二次極小の引力によって粒子が凝集していると考えられる。

ここで $F_a(H)$ 、 $F_r(H)$ 、 $F_h(H)$ は粒径に比例する。したがって、(3.4)(3.5)(3.6)(3.7)式より、ゼータ電位、Hamaker 定数、イオン濃度が同一である場合には、粒径によらず F_t/a の値は一定である。(2.74)式のように粒子間力を粒径の 2 乗で除した圧力単位で表した場合、粒子間力は粒径に反比例して減少する。

また、Fig.3.12 より、ゼータ電位の値が変動しても粒子間力曲線の総和にほぼ影響がない。今回のようにイオン強度が高い系では、後述するゼータ電位の測定値もすべて -5～-20mV 以下であることから、水和力と van der Waals 力が支配的である。

表面性状によって水和力や van der Waals 力が変化することが予想されるが、(3.4)(3.5)(3.6)式に従うならば、 F_t/a は一定であり、圧力表記での粒子間力が粒径に反比例する傾向は変わらないと考えられる。

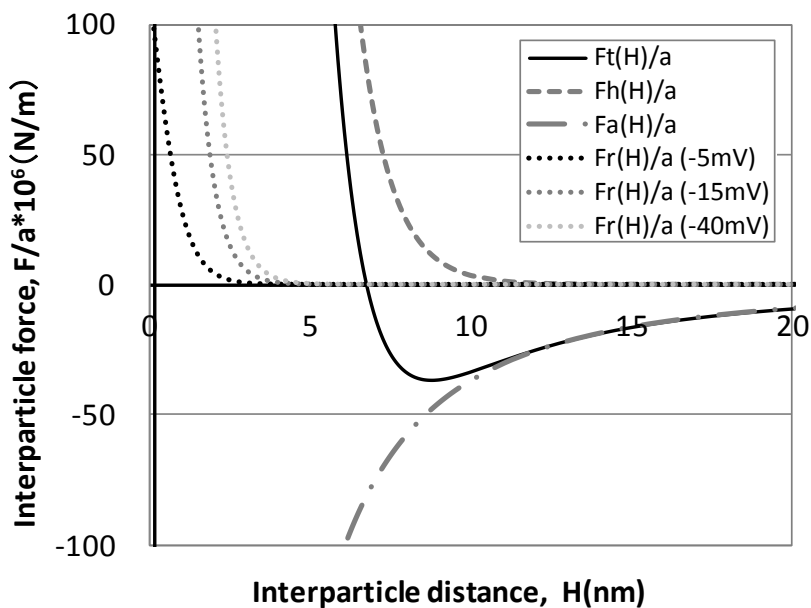


Fig.3.11 0.35mol/l NaNO₃ 溶液中でのシリカ粒子間の粒子間力の計算結果

(2) 粒度分布の考慮

粒度分布は、(2-50)式中のランダム充填体積濃度の変化で考慮した。単分散の粒子であれば、その体積濃度は0.55～0.64程度⁵⁶⁾であるが、粒度分布が存在する場合にはより粒子が充填できるようになるため、その値は増加すると考えられる。

粒度分布が存在する際の充填率は、鈴木らのランダム充填時の空間率予測モデル³⁸⁾を用いて求めた。粉体の充填率の実測方法として、例えばタッピング充填があるが、微小粒子が存在する場合には、粒子間の付着等の影響により正確な値が得ることは難しい⁴⁵⁾。また、遠心分離等によって沈降体積より求める手法も考えられるが、遠心分離時の速度や時間によって充填率が変化し、絶対的な指標とはいえない。松尾³⁵⁾も同様の理由により、理論値の空間率を用いることで、モデルが実測値と良く一致することを指摘している。したがって、本研究では理論値としての充填率を採用した。

鈴木らのモデルでは、まず m 成分充填層内の、着目する一成分の粒子に対して、他のもう一成分の粒子が接触するという二成分系での充填を考えた際の空間率を、面積基準の混合分率より推定する。全ての成分との接触時の二成分系の空間率をそれぞれ算出して足し合わせることで、着目成分の部分的な空間率を求める。

$$\varepsilon_j = \omega_j \sum_{k=1}^m S_{a_k} \cdot \varepsilon(j, k) \quad (3.8)$$

$$\omega_j = \frac{\tilde{\varepsilon}_j}{\varepsilon(j, j)}$$

$$S_{a_k} = \frac{S_{v_k}/D_{p_k}}{\sum_{i=1}^m S_{v_i}/D_{p_i}}$$

ここに、 S_{a_k} : 粒子 k の面積基準の混合分率(-)

S_{v_k} : 粒子 k の体積基準の混合分率(-)

$\varepsilon(j, k)$: j, k 二成分充填時の空間率(-)

ε_j : j 成分の部分的な空間率(-)

$\tilde{\varepsilon}_j$: j 成分の粒子の単独充填時の空間率(-)

D_{p_k} : 粒子 k の半径(m)

(3.8)式より算出されたそれぞれの成分の部分的な空間率とその成分の体積基準の混合分率を乗じ、全成分について足し合わせることで系全体の空間率を求めている。

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^m S v_j \cdot \varepsilon_j \quad (3.9)$$

ここに、 ε : 系全体の空間率(-)

$\phi^* = 1 - \varepsilon$ として、粒度分布が存在する場合の充填率を求めた。

3.3.4 実験概要

(1) 使用材料

平均粒径、分布の異なるシリカ粒子（新日鉄住金マイクロン社）を使用した。日揮装社 Microtrac MT3300 を用いて、レーザー回折・散乱法により測定されたエタノール中での粒度分布を Fig.3.12 に示す。Fig.3.12 の縦軸は $dV/d(\log 2a)$ であり、単位体積あたりの粒子の体積 V を粒子直径の対数 $\log(2a)$ で微分したものである。この表記により、対数の横軸と実測値の曲線で囲まれる面積がそれぞれの粒径を有する粒子の体積分率として表され、片対数軸上の面積から粒度分布の体積割合を比較できる。

それぞれ 50% 粒径 $2a$ の小さいものから順に、A($2a : 3.9\mu\text{m}$)、B($2a : 9.2\mu\text{m}$)、C($2a : 29.0\mu\text{m}$)とし、ピクノメータを用いて測定した真密度はそれぞれ 2.25 g/cm^3 、 2.28 g/cm^3 、 2.28 g/cm^3 であった。

また、シリカ粒子を A:B:C=1:2:2 の割合で混合した試料 Mix1($2a : 10.6\mu\text{m}$)、A:B=3:1 の割合で混合した Mix6 ($2a : 4.2\mu\text{m}$)を作成し、流動性の予測に用いた。

(2) 実験手順

凝集を促すために、分散媒は NaNO_3 0.35mol/l とし、体積濃度はいずれも 0.55（水粉 体重量比 0.36）とした。懸濁液 1 バッチを 0.1L とし、ハンドミキサーで 2 分間攪拌後、薬さじを用いて 30 秒間容器の底からすくいあげるように攪拌、再びミキサーで 2 分間攪拌し、作成した。試料は注水後 15 分経過した時点で粘度計に移した。粘度測定には内円筒回転型の回転式粘度計 HAAKE 社 RS150、および共軸二重円筒型センサー Z40DIN を用いた。試料の作成および測定時の温度は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保持した。流動性の測定は、Fig.3.13 に示すプログラムにしたがって、 300s^{-1} で 120 秒間せん断を加え、粒子を分散させた後、120 秒間でせん断速度を 1s^{-1} から 300 s^{-1} まで増加させ、120 秒間で 300 s^{-1} から 1 s^{-1} まで減少させるというサイクルを 3 回連続で行なった。

ゼータ電位の測定は、Zetasizer Nano ZS90(Malvern 社)を用いた。 NaNO_3 水溶液 0.35mol/l 100ml 中にシリカ粒子を 0.01g の割合で懸濁させ、超音波振とう機で 10 分間分散させ、注水後 15 分経過時点で測定を開始した。

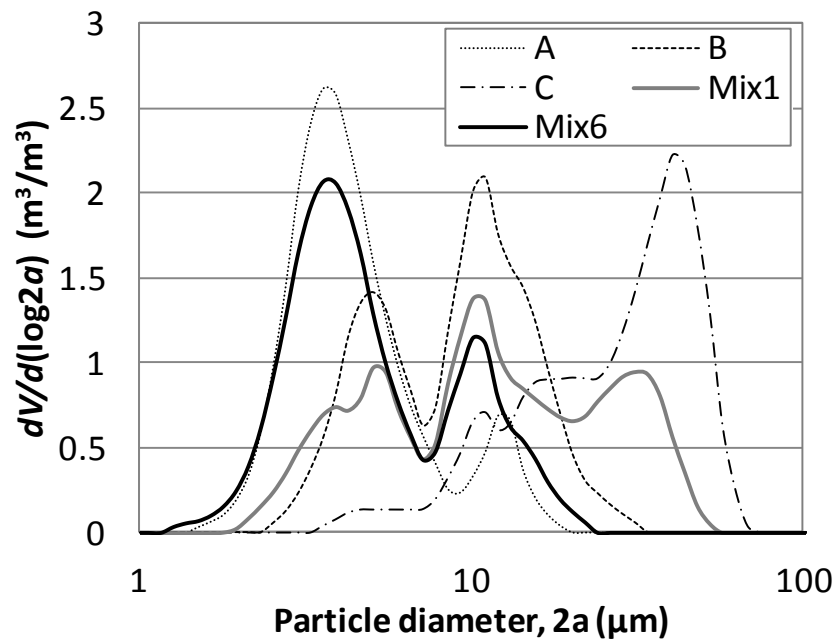


Fig. 3.12 エタノール中に分散させたシリカ粒子の粒度分布

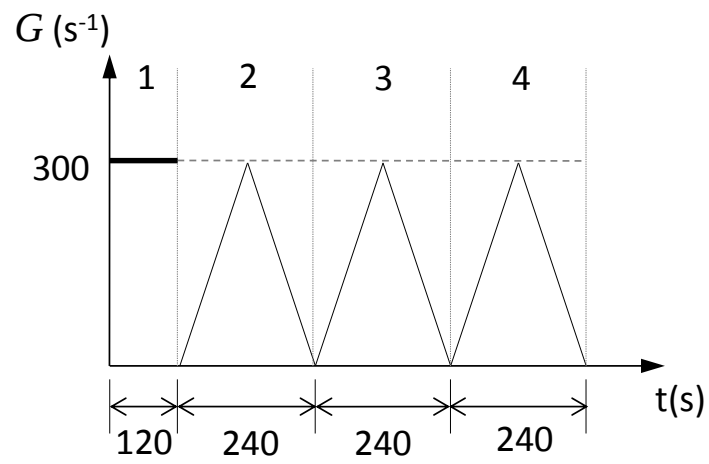


Fig.3.13 粘度測定におけるせん断速度変化のプログラム

3.3.5 実験結果と考察

(1) 実験結果および解析結果

Fig.3.14 にゼータ電位測定の結果を示す。ゼータ電位は粒径とともに絶対値が小さくなる結果となった。この原因については不明であるが、この変化幅では粒子間力の総和 τ^* に影響はなかった。

解析に用いた流動曲線のみを Fig.3.15 に示す。定常状態では凝集と分散による粘性の変化がなくなるため、ヒステリシスが最も小さいサイクルを解析に用いた。試料 C 以外は、サイクルとともに、粘性が減少し、ヒステリシスが小さくなったため、ヒステリシスが最も小さい 3 サイクル目のデータを定常状態と仮定して用いた。試料 C は、サイクルとともに粘性が増加し、ヒステリシスも増加したため、1 サイクル目のデータを用いた。

試料はいずれも降伏応力と塑性粘度を有し、ビンガム流体、あるいは擬塑性流体とみなすことができる。平均粒径の増加とともに、試料の粘度は減少する傾向を示した。

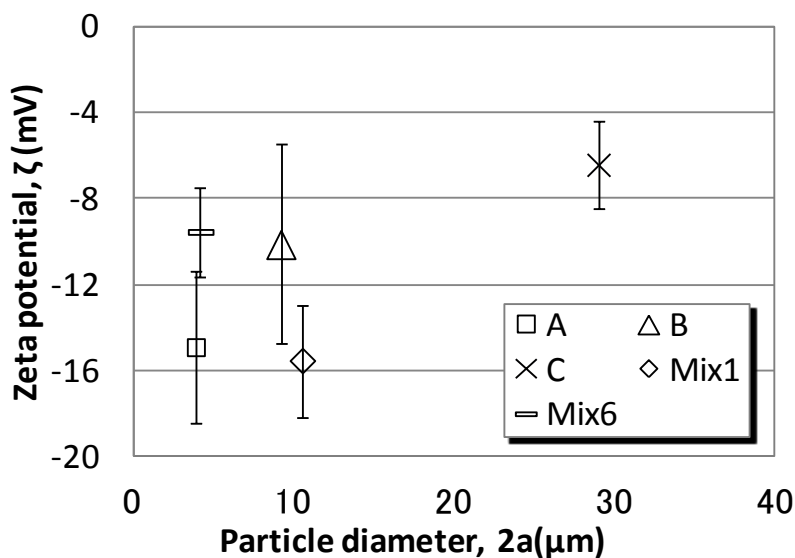


Fig.3.14 注水 15 分後における NaNO_3 0.35mol/l 水溶液中のシリカ粒子のゼータ電位

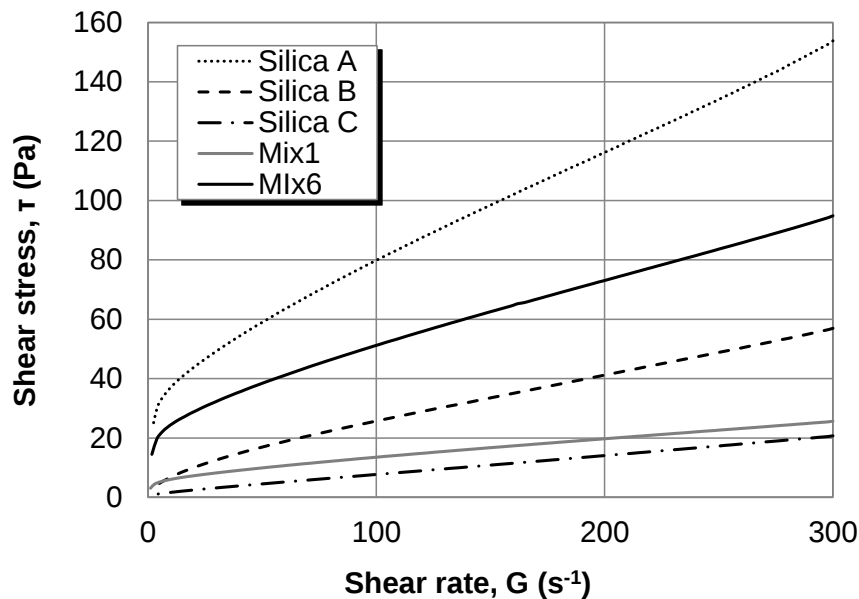


Fig.3.15 解析に用いた粒度分布の異なる凝集性シリカサスペンションの流動曲線

(2) 考察

Fig.3.12 の粒度分布の実測値を用いて、前節で述べた鈴木らのモデルよりランダム充填率を求めた。なお(3-8)式で用いた、各成分の単独充填時の空間率 ϵ_j としては、鈴木らによって実験的に測定された粒子のランダム充填時の空間率の値を用いることとした³⁸⁾。本研究では球形の粒子を用いていることから、鈴木らによる球形ガラスビーズの空間率の値を用いた。鈴木らは、粒径 $88\mu m$ から $1410\mu m$ の球形ガラスビーズ粒子を分級した単独充填時の空間率を $0.380\sim 0.394$ と求めており、本研究では、それらの空間率の平均値として 0.385 を用いた。

流動性のデータより(2-50)(2-75)式に基づいて求められたモデルのパラメータをTable3.1に示す。 A, B はせん断速度 $18\sim 300s^{-1}$ の範囲で、流動性データへのフィッティングによりパラメータを算出した。その際の相関係数の2乗、 R^2 値は 0.98 以上であった。 C では粘度の値が小さく、高せん断速度領域では流動性データが Mills のモデルから乖離するため、せん断速度 $18\sim 200s^{-1}$ の範囲でモデルを適用した。その際の R^2 値は 0.96 であった。また、同範囲においてビンガムモデルに基づき直線近似を行ない、せん断速度 $0s^{-1}$ におけるせん断応力値を静的降伏値として、および Casson の式⁴⁶⁾に基づき求めた降伏値をTable 3.1に記載した。

Mix1、Mix6 についても、流動性データより求められたモデルパラメータを Table 3.1 に記載している。A,B,C のパラメータの変化より粒度分布の変化に対する K, D の関係式を求め、Mix1, Mix6 のパラメータを予測し、その値が Table 3.1 の値と一致するか確認する。

まず Fig.3.16 に示すように、A,B,C について、ランダム充填率 ϕ^* を 0.55 から 0.70 まで変化させ、モデルを適用した際の K 値の変化を求めると、試料ごとに比例関係が成立する。

$$K = p\phi^* - q \quad (3.10)$$

ここに、 p, q : 係数 (ー)

ここで、A,B,C それぞれの試料の粒度の違いを 50% 粒径 $2a$ で代表し、Fig.3.16 の近似直線における p, q の値を $2a$ に対して整理したものが Fig.3.17 である。粒径に対する p, q の傾向が線形に近似できると仮定すると次式で表される。

$$p = 0.0006 \cdot 2a + 1.8196 \quad (3.11)$$

$$q = 0.0017 \cdot 2a + 0.0065 \quad (3.12)$$

粒度分布の 50% 粒径および鈴木らのモデルから計算されたランダム充填率を用いて、(3-10)(3-11)(3-12)式より、Mix1, Mix6 試料の K の値を決定し、それぞれ $K=1.234$ (Mix1)、 $K=1.177$ (Mix6) と算出された。これらの値は、Table 3.1 の推定値と誤差 1% 以内であることから、(3-10)式の近似は妥当と考えられる。

Table 3.1 A, B, C, Mix1, Mix6 について、流動性の実測値より推定されたモデルパラメータ

		Silica fume suspension				
		A	B	C	Mix1	Mix6
Parameters estimated from PSD	$2a$ (μm)	3.9	9.2	29.0	10.6	4.22
	ϕ^* (-)	0.641	0.654	0.678	0.694	0.656
Interparticle forces	ζ (mV)	-14.9	-10.1	-6.4	-15.6	-9.5
	τ_* (Pa)	18.8	8.0	2.5	6.9	17.4
Parameters in the rheology model	α (-)	0.0104	0.0100	0.0099	0.0256	0.0145
	β (Pa^a)	1.196	1.185	1.177	1.287	1.231
	D (-)	2.989	2.990	2.990	2.974	2.985
	K (-)	1.151	1.159	1.174	1.225	1.181
	R^2	0.980	0.988	0.956	0.989	0.987
Casson yield stress	τ_{0c} (Pa)	20.50	2.61	0.25	3.42	14.54
Static yield stress	τ_0 (Pa)	40.67	9.04	1.31	6.92	27.50

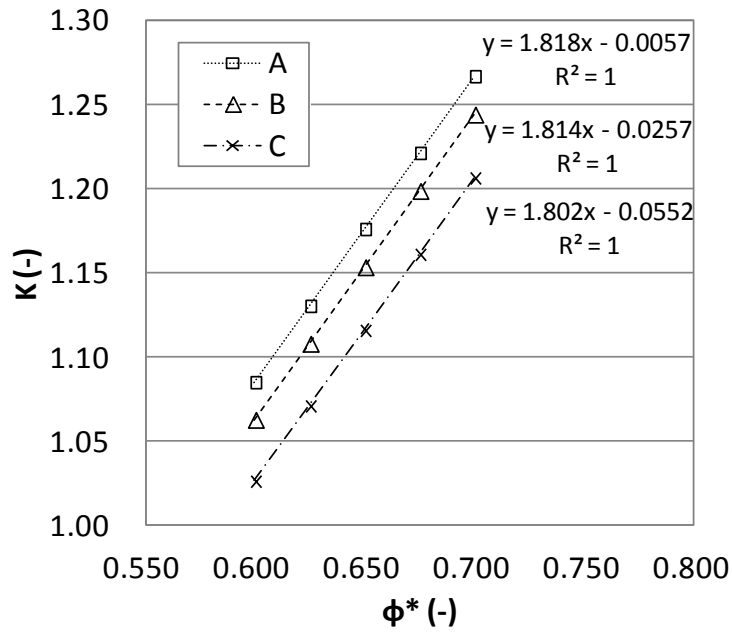


Fig.3.16 ϕ^* の変化に対する K の変化

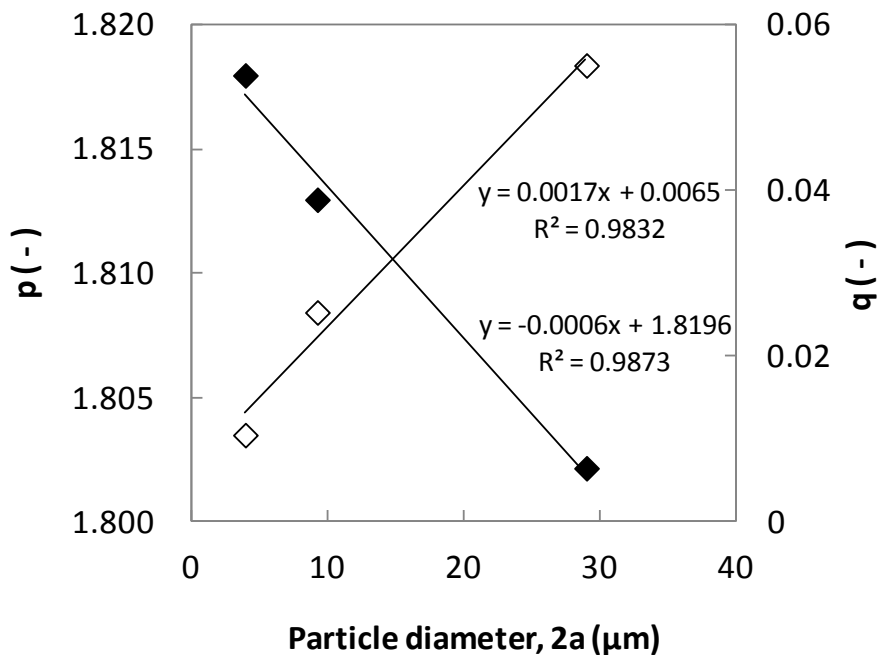


Fig.3.17 粒径に対するパラメータ p (◆) と q (◇) の変化

次に、フラクタル次元の決定について、3.1 節より、Fig.3.18 に示すように体積濃度に対する D の増加を次式で近似した。

$$D = 3.00 - 0.84\exp(-5.98\phi) \quad (3.13)$$

(3.13)式によると体積濃度 0.55 では $D=2.971$ と推定された。Fig.3.19 に Mix1、Mix6 試料の粘度予測を示す。 $D=2.971$ としたとき、Mix1 は良く流動性を予測することができた。しかし、Mix6 では降伏応力はおおむね一致するが、流動後の塑性粘度が乖離する結果となった。

そこで、Fig.3.19 にフラクタル次元を変化させた際の Mix6 の予測を示す。降伏値近辺の応力に大きな変化はなく、塑性粘度に大きく影響し、フラクタル次元が小さいほど塑性粘度が低いことがわかる。同様に、Fig.3.15 で示されたように Mix1 と B では降伏応力が等しく、塑性粘度が異なる。それぞれ、フラクタル次元の値が 2.974, 2.989 と異なることが関係している。Mix6 において Table3.1 で示す $D=2.985$ と仮定した場合には、比較的実測値に近い値をとるが、やや低く粘性が見積もられた。これは、 K の値の予測誤差のためであり、粘性が大きくなるにつれ、誤差の影響が大きくなったと考えられ、フラクタル次元とともに更なる予測の高度化が必要である。

また、フラクタル次元が 3.0 に近づくにつれ、非フラクタル的な構造を形成するため、 m の値が 1.0 よりもはるかに大きい値をとる場合があることが報告されており⁴⁸⁾、凝集体の破壊の仕方が(2-75)式で示されるフラクタル凝集体の解砕とは異なることが、フラクタル次元に誤差を生じた要因であると考察した。

次に、フラクタル次元と凝集体の構造、粘性との関係について考察する。フラクタル次元が大きいほど密な凝集体を形成し、せん断による凝集体の破壊が生じ難い。流動時ではせん断速度の増加に伴い、凝集体半径および有効体積が減少することで粘性が減少するため、凝集体が破壊されにくい場合には粘性が大きい。

一方、2.8 を超える高いフラクタル次元をもつ場合には、単分散の凝集体では、非フラクタル的であり、等質な凝集体に近いと考えられる⁴⁷⁾。実際に Fig.3.19 に示すように単分散粒子の実験結果に本モデルを適用した場合には、体積濃度 0.30 以上ではフラクタル次元は 2.9 程度で一定値を保っている。また、既往の文献⁴⁸⁾では単分散粒子の密な凝集体にせん断を加えても、フラクタル次元の値は 2.75 と異なるが、同様に一定の値を保つ。したがって、単分散粒子では充填時に粒子間に間隙が生じることにより、充填時のフラクタル次元に上限が存在すると考えられる。

これに対して、粒度分布を有する分散粒子からなるサスペンションでは、凝集体が密に詰まることで、単分散時よりも著しく高いフラクタル次元をとることができる。その場合には、同体積濃度であっても、粒度分布により粘性が低減されており、本モデルによりその粘性低下を定量的に説明することができた。

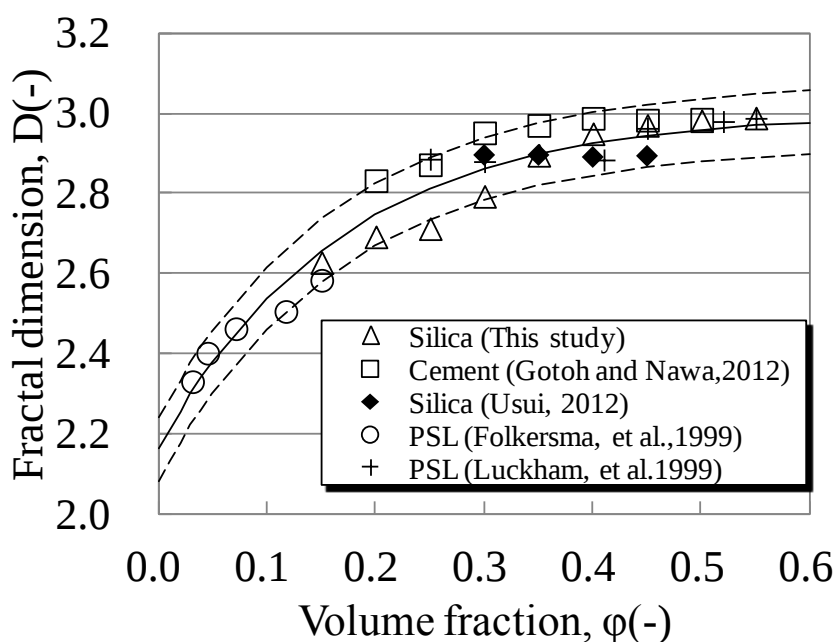


Fig.3.18 体積濃度に対するフラクタル次元の変化（再掲）

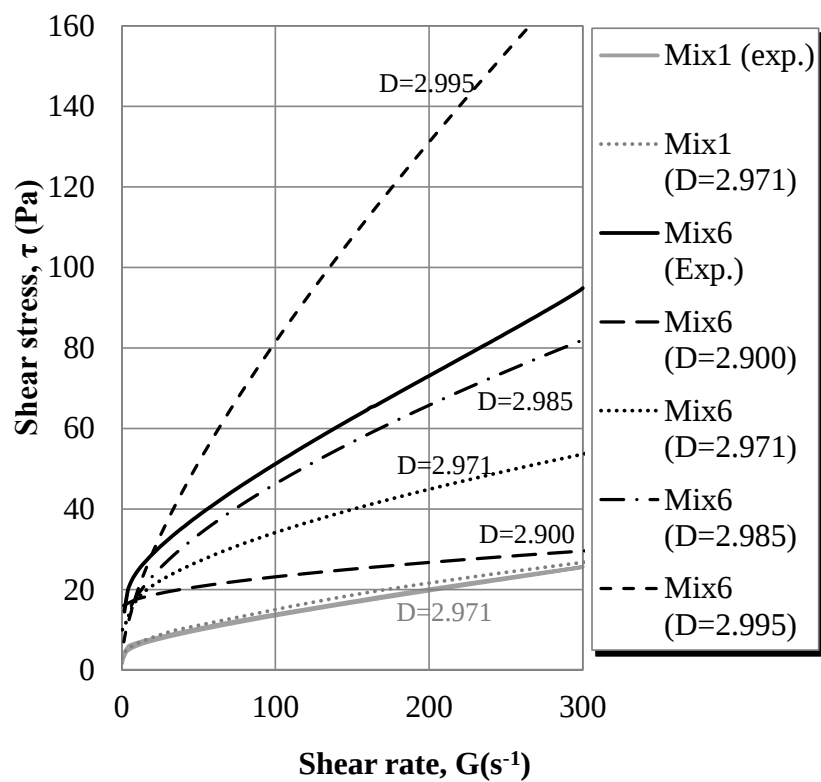


Fig.3.19 実験値(実線) とモデルによる予測の比較 (破線、点線)

3. 4 非定常状態の凝集構造の変化と粘性予測式の高度化

3.4.1 まえがき

本節では、前節までに検討された定常状態の粘性予測モデルに基づき、凝集構造変化に伴う非定常時の粘性を予測する。

前節の結果より、体積濃度とともにフラクタル次元が増加し、体積濃度 0.30 以上では 2.8 以上の高い値をとり、3.0 に漸近することが示された。したがって、濃厚系の高せん断場では Fig.2.5 で示されたような塊状の密な凝集体を形成していることが予想される。

本研究では、非定常時において、定常時の平衡の凝集体に比べて小さい凝集体同士の凝集によって有効体積の大きい凝集体が生じることで粘性が増加し、一方で、平衡の凝集体よりも大きい凝集体の解砕によって有効体積が減少するため、粘性が低下すると考え、非定常状態の粘性が、以下に示す定常状態の粘性発現モデルと同様の特徴を持ち、予測されるものと仮定した。

(1) 平均場理論に基づき、一次粒径の粒度に分布がある場合でも、平均粒径の粒子で形成されるフラクタル凝集体の凝集・分散によって、凝集構造の変化が表される。

(2) 粒度分布が粘性に及ぼす影響は、ランダム充填時の体積濃度によって考慮される。

(3) 粒子の凝集・分散の結果として、大小様々な凝集体が形成されるが、それらの速度勾配および逸散エネルギーも平均場に従い、有効体積濃度によって粘性を表すことができる。

(4) 粒子間力とせん断力の比と凝集体半径に依存し、凝集体の解砕挙動が決定される。

凝集体同士の凝集ならびに分散の時間変化は、Barthelmess ら²⁾による凝集体のせん断凝集とせん断流れによる凝集体の解砕を考慮した粒子数の速度式より求めた。これにより、有効体積濃度の時間変化が算出できるため、Mills の粘度式を用いて粘性の時間変化を予測する。

3.4.2 既往の非定常状態の粘度予測モデル

(i) 服部らのモデル⁴⁹⁾

非定常状態の粘性予測モデルはあまり多くないが、いずれのモデルにおいても凝集系の非定常流動挙動は、凝集構造の変化に起因すると考えられている。

服部らは、あるせん断面上の二粒子間の接点の摩擦力と、粒子間摩擦点の数によって粘性が表されるというモデルを提案し、それにより、定常、非定常時の様々な流動曲線を描けることを示した。一つの粒子間摩擦点の摩擦係数を B_3 とすると、固体粒子間の粘度は、 B_3 とせん断によって切断される摩擦点の数の積である。せん断によって切断される摩擦点の数は、せん断面上の摩擦点の数に等しく、三次元的に分布している実際の摩擦点の数の

2/3 乗となる。

$$\eta_3 = B_3 \cdot (n_3 U_3)^{\frac{2}{3}} \quad (3.14)$$

ここに、

B_3 : 固体粒子間摩擦係数(N・s)

n_3 : 単位体積中の一次粒子数(1/m³)

U_3 : 粒子間摩擦点の割合

凝集のエネルギーとせん断エネルギーの釣り合いと、緩速凝集の速度論より、最終的に粘性は、次式で表される。

$$\begin{aligned} \eta_3 &= B_3 (J_\alpha + J_\beta)^{\frac{2}{3}} \\ &= B_3 n_3^{\frac{2}{3}} \left\{ \frac{U_0 (Y H t^2 + 1) + H t}{(H t + 1)(Y t + 1)} \right\}^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

(ii) 薄井のモデル ^{11,33,34)}

薄井は、精緻な現象論的チキソトロピーモデルを提案し、粒子間力とクラスター内一次粒子数で凝集性単分散サスペンションの構造粘性を予測している。モデルでは、微粒子の凝集効果による非ニュートン性を記述するために、粒子の凝集速度式と多成分系の最大充填率、粘度式を組み合わせている。粒子の凝集速度式は、次式で表され、右辺第一項はブラウン運動による凝集項、第二項はせん断凝集項、第三項はせん断によるクラスターの減少を示す項である。

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{4\alpha_0 k T N_0}{3\eta_0} + \frac{4\alpha_s \phi n G}{\pi} - \frac{3\pi d_0^3 n}{4F_0 N_b} \left(\frac{n}{1-\varepsilon} - 1 \right) \eta G^2 \quad (3.16)$$

また、多成分系において充填時の空間率は最終的に次式で近似される。

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} (1 - n^{0.4}) \quad (3.17)$$

Simha のセルモデル ⁵⁴⁾に基づき、最大充填時の凝集体の有効体積濃度の関数として表される。

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi f(a, b, \phi, \phi_{p,max}) \quad (3.18)$$

定常状態では、(3.16)式の右辺が 0 となる。ある粘度が与えられたとき、(3.17)(3.18)式より、クラスター内の一次粒子数 n が決定され、(3.16)式より粒子間力 F_0 が決定される。その結果、任意の体積濃度、せん断速度に対する粘性が予測される。

モデルはまず単分散凝集性スラリーに対して¹¹⁾、次に粒度分布の存在する系に対して³⁴⁾適用された。ただし、薄井は、粒度分布の存在する系では最小粒子の個数が圧倒的に多く、最小粒子のみが凝集によりクラスターを形成し、他の粒子はクラスター間に分散した形で存在すると仮定した。これにより、最小粒子の有効体積濃度と他の粒子の体積濃度によって粘性が表される。また、最小粒子の凝集はせん断により、等しい直径を持つ二つのクラスターに分裂し、かつすべて同一の大きさのクラスターが存在していると仮定している。粒子間力を未知のパラメータとして実験値より求めることで、任意の体積濃度、せん断速度に対する粘性を予測することができる。

(iii) 既往の研究の問題点

しかし、服部らのモデルでは、鎖状の凝集体を仮定しており一つの粒子につき、二点しか粒子接点を持てないため、濃厚系や低せん断時の降伏応力など、粒子間接点数が増える場合には、前提としてモデルが適用できない可能性がある。

また、薄井のモデルでも同様に配位数 2.0 の鎖状の凝集体が破壊されることを仮定しているが、シミュレーションでは凝集体の再配列・解砕時に配意数が増加することが報告されており、その仮定が成立するかは疑問が残る。また、凝集体に分布はなく、すべて同一の大きさの凝集体が解砕すると仮定されており、非定常時の粘性予測モデルに関して、更なる検討が必要と考えられる。

3.4.3 非定常時の粘度予測モデル

例えば、静止状態から一定せん断を加える場合には、静止場での凝集体同士が連結してパーコレートを生じ、ネットワークを形成した状態²⁴⁾から、上述の平衡時の塊状の凝集体へと変化する過程において、粘性が減少する。ここで、数値計算シミュレーションより、せん断速度が高い場合には 1~2 秒以内には希薄系の凝集体の再配列ならびに解砕挙動が生じるため^{50,51,52)}、その後の粘性変化はパーコレートネットワークの破壊というより凝集体の破壊によるものと考えることが自然である。一定せん断時の粘度計の指示値を見ても、設定されたせん断速度に数秒以内に達していることから、ネットワークは即座に破壊され、不動水を解放した状態で凝集体間が潤滑していると考えられ、Mills のモデルによる粘度式(2.50)式が適用可能と考えられる。

$$\eta_r = \frac{1 - \phi_{eff}}{\left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi^*}\right)^2} \quad (2.50)$$

ここに、 ϕ_{eff} ：凝集体の有効体積濃度(-)

せん断により凝集体が破壊される際には、各凝集体半径が減少することによって不動水が解放され、粘性が低下すると考えられる。これは、(2.1)式の定義に基づき、フラクタル凝集体は半径が大きいほど有効体積濃度が増加する、すなわち同じ体積の小凝集体よりも不動水を多く含むことによる。粘性が増加する場合にはその逆である。

Mills の粘度式では、有効体積濃度を考慮した凝集体の速度勾配と逸散エネルギーに基づき、粘性が表される。Fig.3.10 に示すように、同一の粒径の粒子がランダムされている場合、その速度勾配のベクトルはランダムであり、あるせん断面を考えた際には、大小様々な速度勾配が存在するが、平均場近似により、平均化された速度勾配で粘性が表される。これは粒度分布が存在する場合でも同様であり、他の既往の研究⁹⁾と同様に、粒度分布に関わらず体積濃度と充填率で粘性が表される。凝集系では、一次粒子の凝集によって凝集体には分布が生じるが、体積濃度の代わりに有効体積濃度を用いることで、粘性を予測できると考えられる。(2.75)式は、定常状態での有効体積濃度の変化を表しているが、非定常状態では平衡の大きさの凝集体だけでなく、様々な大きさの凝集体が存在していると考えられる。凝集体の有効体積濃度を、各大きさの凝集体の有効体積を足し合わせて平均化した(3.19)式で定義した。

$$\phi_{eff} = \phi \left(\sum_{i=1}^{max} N_k \frac{4}{3} \pi R_k^3 \right) / \left(N_0 \frac{4}{3} \pi a^3 \right) \quad (3.19)$$

ここに、 R_k ： k 次粒子の凝集体半径(m)

a ：一次粒子半径(m)

N_k ： k 次粒子の数 (個・m⁻³)

N_0 ：一次粒子の数 (個・m⁻³)

max ：凝集で形成される最大の粒子次数 (-)

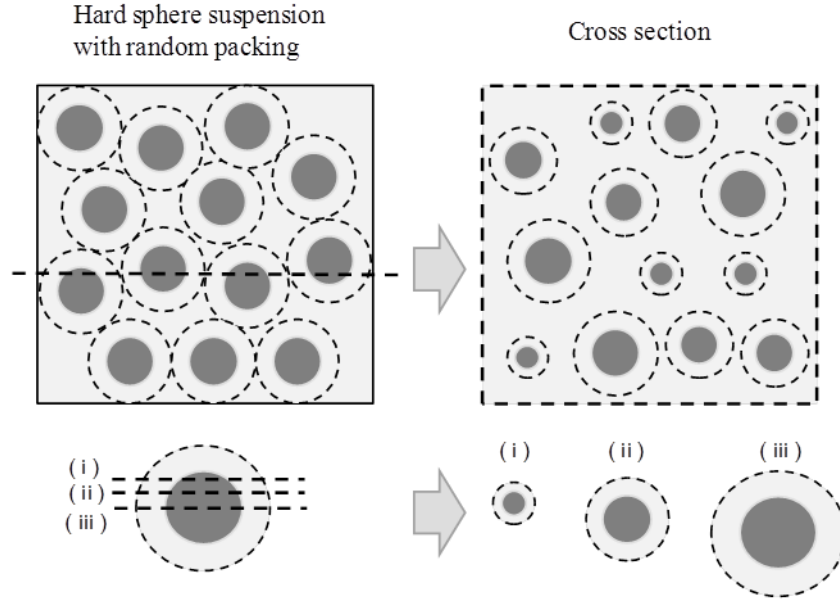


Fig.3.20 ランダム充填された単一粒子とせん断面での速度勾配

(2) 凝集体の個数濃度収支モデル

せん断と凝集による有効体積の時間的変化を考慮するために、凝集体の個数が時間とともにどのように変化するかを計算し、凝集体の粒度分布および有効体積濃度の経時変化を求めた。

k 次粒子の個数を求めるために Barthelmes らによる凝集体の個数濃度収支モデルを用いた²⁾。Barthelmes らのモデルにおける主要な仮定は、以下の三点が挙げられる。

- ① k 次粒子中の一次粒子個数は 2^{k-1} 個となるように凝集が生じる
- ② $k-1$ 次粒子と他の粒子の凝集によって k 次粒子が生じる
- ③ k 次粒子はすべて $k-1$ 次粒子に分裂する

本研究では Barthelmes らの仮定を基に、 k 次粒子数の時間変化を以下の式で表わした。ただし、Barthelmes らのモデルとは、第 4 項に 2^{k-i} が乗じられている点異なる。

$$\lambda \frac{dN_k}{dt} = \sum_{i=1}^{k-2} 2^{i-(k-1)} v_{k-1} N_i N_{k-1} + \frac{1}{2} v_{k-1,k-1} N_{k-1}^2 - \sum_{i=1}^{k-1} 2^{i-k} v_k N_i N_k - \sum_{i=k}^{max-1} 2^{k-i} v_i N_i N_k - S_k N_k + 2S_{k+1} N_{k+1} \quad (3.20)$$

ここに k : k 次粒子中の一次粒子数(・)

v_i : i 次粒子の衝突頻度関数($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

S_k : k 次粒子がせん断で分裂する確率 (s^{-1})

λ : 時間変化率に対する補正係数 (・)

(3.20)式の右辺第 1,2 項と第 3,4 項はそれぞれ凝集による k 次粒子数の増加、減少を表し、第 5 項は k 次粒子の分裂による k 次粒子数の減少を、第 6 項は $k+1$ 次粒子の分裂による k 次粒子数の増加を表している。Fig.3.21 に凝集体の数密度変化の模式図を示す。また、本研究で検討する粒子は μm オーダーの大きさの粒子であり、ブラウン運動の影響は無視できるものとした。

例えば、 k 次粒子の凝集を考えると、一つの k 次粒子は 2^{k-1} 個の粒子で構成されており、一つの $k-1$ 次粒子と 2^{k-2} 個の一次粒子、一つの $k-1$ 次粒子と 2^{k-3} 個の二次粒子、...、一つの $k-1$ 次粒子と 2 個の $k-2$ 次粒子、2 つの $k-1$ 次粒子の凝集をそれぞれ考慮することで、 k 次粒子が生成される ((3.20)式、第 1,2 項)。 k 次粒子は、他の粒子との凝集でその数を減らす ((3.20)式、第 3、4 項)。一方で、一つの k 次粒子は、 S_k の確率で分裂し、2 つの $k-1$ 次粒子を生成し ((3.20)式、第 5 項)、 $k+1$ 次粒子の分裂によってその数を増加させる ((3.20)式、第 6 項)。

粒子数が多いほど粒子同士が衝突する確率は高くなるが、濃厚系では粒子の間に別の粒子が存在し、全ての粒子に衝突の機会があるとは考えにくい。したがって、濃厚系では粒子の凝集速度を過大に見積もってしまうため、本研究では、その補正係数を λ として(3.20)式左辺に乗じている。希薄系の凝集速度と同一オーダーとなるよう補正係数を決定した。

i 次粒子と $k-i$ 次粒子の衝突頻度関数は、Flesch ら⁵⁵⁾によると、以下の式で表される。

$$v_{i,k-i} = 0.31G(R_i + R_{k-i})^3 \quad (3.21)$$

Pandya と Spielman¹⁸⁾によると、凝集体が分裂する確率はせん断応力と粒子間力の比、および凝集体半径に依存する。

$$S_k = A' \left(\frac{\eta G}{f/a^2} \right)^{q'} \left(\frac{2^{k-1} 4\pi a^3}{3} \right)^{1/3} \quad (3.22)$$

ここに、 A' : 定数($\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

q' : 定数 (・)

G : せん断速度 (s^{-1})

(3-22)式は、定常状態の凝集体半径がせん断応力と粒子間力の比で決定されるという(2-74)式と整合する。

次に凝集体がフラクタルに凝集する際の仮定を述べる。

④粒子がフラクタルに凝集する場合には、 k 次粒子の凝集体半径が、フラクタル次元を用いて以下の式で決定される。

$$R_k = aj^{1/D} \quad (3.23)$$

ここに j : 凝集体中の一次粒子数 (・)

D : フラクタル次元 (・)

⑤非定常状態であってもフラクタル次元は定常状態と同様の一定の値であり、解砕や凝集によって変化しない

希薄系では、せん断速度の変化や凝集体の形成の際に、フラクタル次元が変化することが報告されているが、フラクタル次元が 2.7 程度の密な凝集体では、せん断によるフラクタル次元の変化が起きづらいことが Hersh ら⁷⁾によって示されている。また、Hermawan⁵³⁾もせん断の載荷時間によらず、小さいスケールで観察される凝集体は 2.7~3.0 の高いフラクタル次元を維持することを示している。したがって、本研究のように濃厚系の高せん断場では、定常状態と同じフラクタル次元を有する密な凝集体が形成され、その破壊の間にはフラクタル次元が変化しないと考えられる。

したがって、 2^{k-1} 個の粒子が一つの k 次粒子凝集体内に存在するため、同一のフラクタル次元を用いて、(3.23)式から各次数の凝集体の半径を求め、有効体積を算出できる。このとき、 k 次粒子数の時間的变化を(3.20)式より求め、1 次粒子から最大次数の粒子までの有効体積の総和を(3.19)式より算出し、(2.50)式に代入することで粘性を予測する。

凝集体の形成と解砕によるk次粒子数の変化

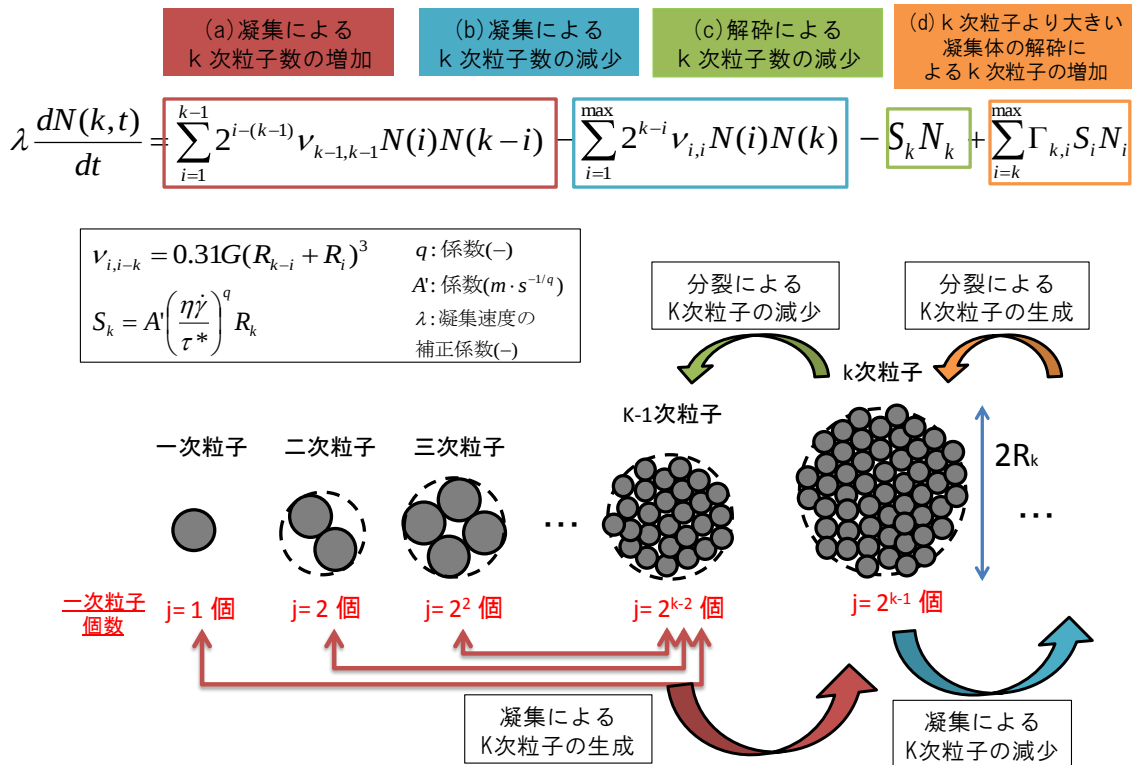


Fig.3.21 k次粒子凝集体の数濃度変化に関する模式図

3.4.4 実験概要

(1) 使用材料

今回は凝集とせん断による分裂の影響のみを調べるために、懸濁粒子として SiO_2 を 99.9%含有するシリカ粒子（新日鉄マテリアルズ マイクロン社）を用いた。ピクノメータを用いて測定した真比重は 2.29 であった。分散媒は、凝集を促すために NaNO_3 1mol/l を用いた。また、分散時の粒径を測定するためにエタノール中での粒度分布を測定した。体積濃度は濃厚系を想定し、0.55(水粉体比 0.36)とした。測定温度は 25℃とし、粘度測定には HAAKE 社 RS150、内円筒回転型の共軸二重円筒型回転式粘度計を用いた。また、粒度分布の測定には、日揮装社 Microtrac MT3300 を用いて、レーザー回折・散乱法により求めた。

(2) 実験手順

凝集構造の変化に対する粘性変化を最も単純に確認するために、一定せん断速度の条件で見かけ粘度を予測した。

試料は濃厚系であるため、その作製においては液体に粒子が均質に懸濁するように留意した。まず、注水後にハンドミキサーで2分間攪拌、次に薬さじで底からすくい上げるように攪拌、再びハンドミキサーで2分間攪拌後に静置した。さらに薬さじで攪拌した後、粘度計に試料を移し、注水後15分経過した時点で測定を開始した。

せん断、凝集の履歴の異なる試料の粘度変化を調べた。Fig.3.22に示す(a)、(b)、(c)のせん断条件でそれぞれ試料を作成し、流動性を測定した。また、せん断の载荷の方法ごとに1、2、...という評価区間で分けた。(a)、(b)についてフラクタル次元を決定するために、せん断速度を 0.01s^{-1} から 300s^{-1} まで増加させ、 300s^{-1} から 0.01s^{-1} まで減少させるというサイクルを二回測定した。その後流動性の予測のために、それぞれ一定せん断速度 60s^{-1} 、または 200s^{-1} で粘度を測定した。(c)については長時間経過後の定常状態の流動性を測定する目的で、せん断速度 60s^{-1} で18000秒間せん断を加えた。

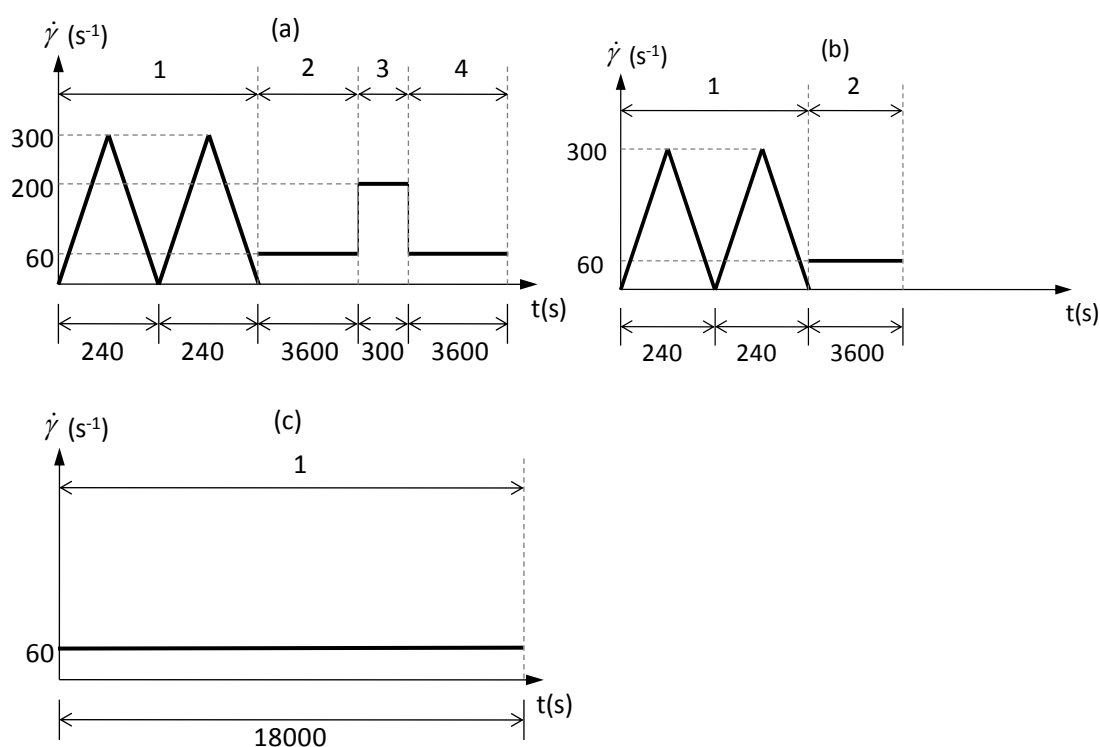


Fig.3.22 流動性測定におけるせん断速度制御のプログラム

3.4.5 実験結果とモデルの検証・考察

(1) 実験結果

条件(a)-1と条件(b)-1について、縦軸にせん断応力、横軸にせん断速度をとった流動曲線を Fig.3.23 に示す。上昇曲線に比べ、下降曲線の方がせん断応力は低く、ヒステリシスが確認された。また、条件(a)、(b)ともに2サイクル目ではヒステリシスが小さくなった。これは、凝集構造がせん断によって破壊されたためと考えられる。条件(a)-1に比べ条件(b)-1の方がヒステリシスは小さく、より凝集構造が破壊された状態と推測される。これは、測定前の薬さじによる攪拌や、測定直前の粘度計内での静置時間に差があったため生じたと考えられる。

せん断速度 60s^{-1} の一定せん断実験の結果を、縦軸を相対粘度、横軸を各評価区間での経過時間として、Fig.3.24 に示す。測定開始前に静置していた試料(a)と試料(c)については、時間とともに粘度が減少し、静置により発達していた凝集構造が破壊されたと考えられる。また、せん断速度 60s^{-1} の(a)-4 では時間とともに粘度が増加し、直前の 200s^{-1} のせん断により破壊された凝集構造が回復していることが推察される。Fig.3.23 によると、条件(b)-1は条件(a)-1に比べてヒステリシスが小さく、凝集構造が破壊された状態から条件(b)-2の測定が開始されているため、初期の粘度が条件(a)-2よりも低いと考えられる。いずれの試料でも最終的に一定の粘度値に収束する傾向を示し、定常状態に近づく挙動が確認された。

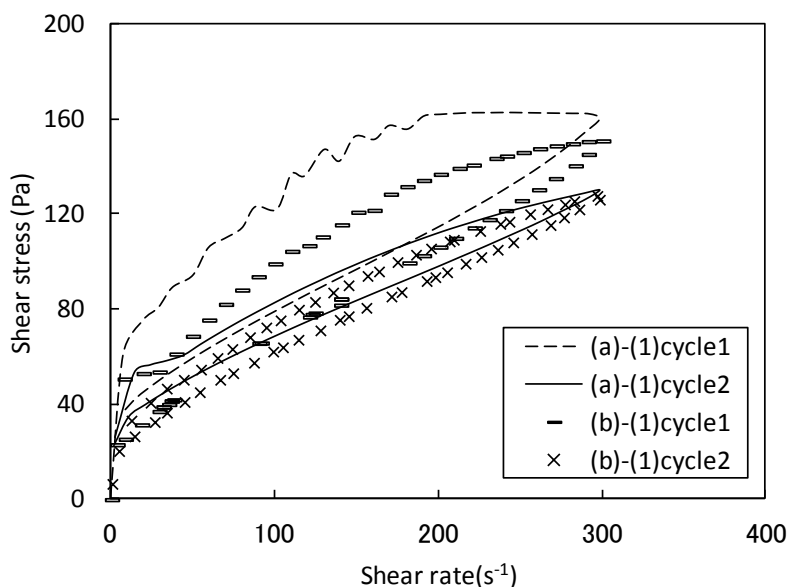


Fig.3.23 条件(a)-1,(b)-1での流動曲線

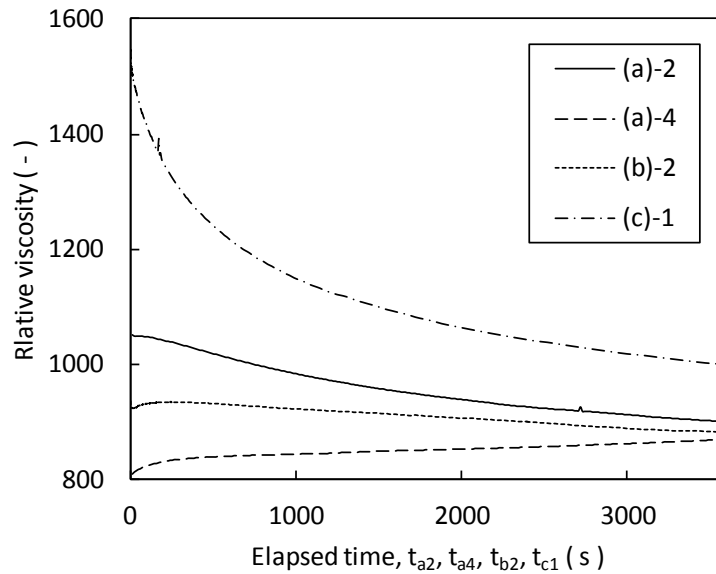


Fig.3.24 セン断速度 60s^{-1} での一定せん断時の粘度

(2) 非定常状態の粘度予測モデルの適用

初めに条件(a)-2、(a)-4の実験結果に対して、(2.50),(3.19)～(3.22)式に従い、粘度予測を行ない、未定パラメータを決定した。このとき、(3.20)式では一次粒子の粒径と、実験開始時の凝集体の粒度分布を与える必要がある。また、(3.22)式中の定数 A' と q' 、 λ 、(3.23)式中のフラクタル次元 D を決定する。

粒度分布の測定結果を Fig.3.25 に示す。縦軸は単位体積の懸濁液中に粒子または凝集体が占める有効体積の差分 dV を $\log 2R$ の差分で除した値である。モデルの一次粒子の粒径は、分散状態であるエタノール中での粒度分布の最小値から $a=1.2\mu\text{m}$ とし、それより大きな粒子は、一次粒子が凝集して生成したものとして扱う。

ランダム充填の体積濃度 ϕ^* について、ランダム最疎充填では 0.55 程度、ランダム最密充填では 0.64 程度と報告されているが⁵⁶⁾、本研究では Fig.3.25 で示される一次粒子の粒度分布の実測値と、鈴木モデル³⁸⁾に基づくランダム充填率の計算より、 $\phi^*=0.650$ とした。

3.3 節より、 NaNO_3 1.0mol/l 溶液中では、水和力、van der Waals 力に比べ、静電反発力の値は小さく、無視できる。また、3.3 節と同様のシリカ粒子を用いており、いずれも電気二重層が縮退して極大が無くなる塩濃度条件であることから、水和力、van der Waals 力については、3.3 節と同様の値を用いて計算した。

Fig.3.26 は、条件(a)-1 の流動曲線の二サイクル目における上昇曲線を、(2.50)(2.75)式にフィッティングした様子を示したものである。相関係数が 0.995 以上となるよう $214\sim 300\text{s}^{-1}$ の範囲でフィッティングをおこなった。(2.50)(2.75)式から求めたクラスターのフラクタル次元は 2.97 であった。

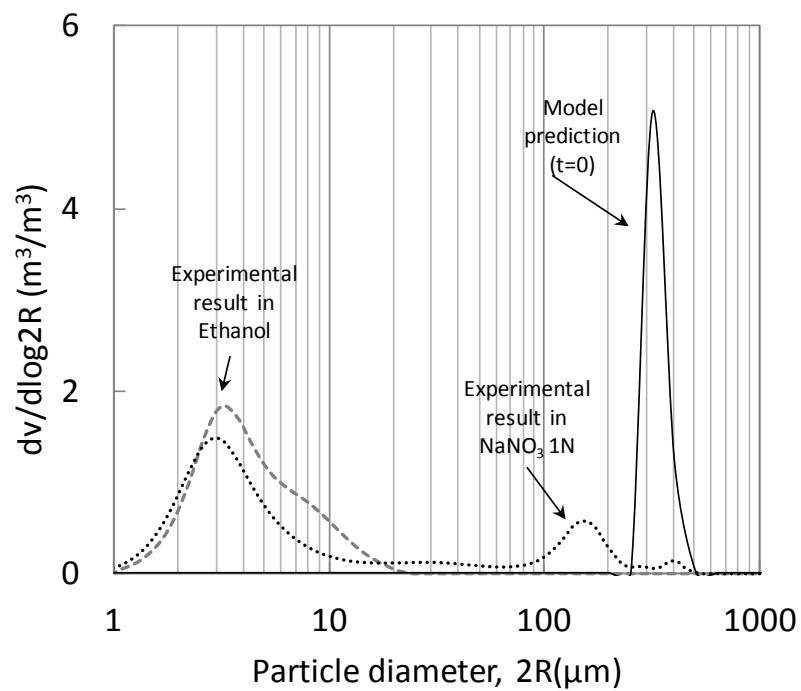


Fig.3.25 粒度分布の実測値と(a)-2 の粘性予測時に与えた初期凝集体分布

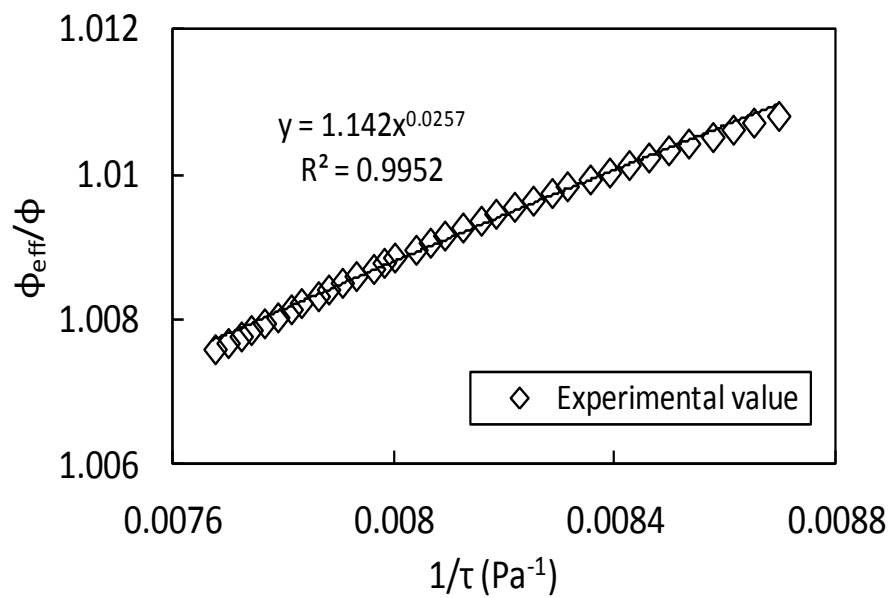


Fig.3.26 実測値に対する定常状態の粘性発現モデルの適用

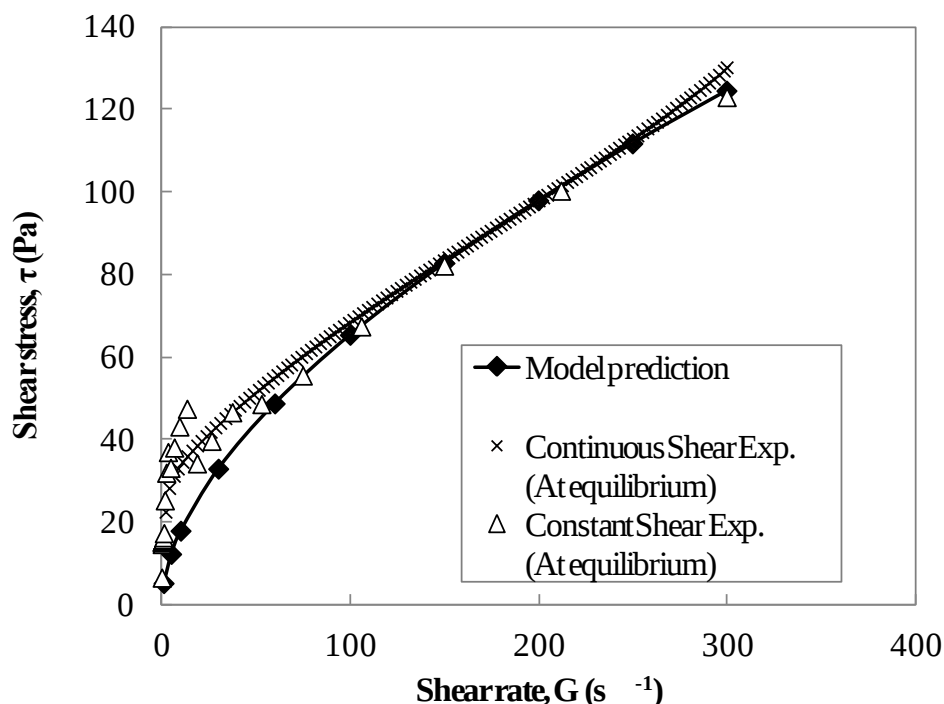


Fig.3.27 定常状態の粘性の比較：(×) 連続的にせん断速度を変化させた際の流動曲線、(△) 各せん断速度における一定せん断による流動曲線、(◆) モデルによる予測値

濃厚系では試料を均一にするために測定前に試料を攪拌しなければならないが、測定中のせん断履歴のみならず、測定前の攪拌が凝集体の分布を変化させてしまうため、測定開始時の凝集体の粒度分布を決定する必要がある。ここで、(a)-2 について、予測開始時の粘度の値が、測定開始時の相対粘度の値 1051 と一致するように、初期に与える凝集体の粒度分布を決定した。しかし、相対粘度が 1051 となる凝集体分布は無数に考えられ、かつその凝集体の分布を直接測定することはできない。本研究では、既往の研究²⁴⁾に基づき、測定開始前の静止状態では均一な大きさのフラクタル凝集体が充填されており、高分子溶液のブロブの構造に近似されることから、本研究では、測定開始時の凝集体分布を単一または単一に近い凝集体分布から粘性が変化するものと仮定した。Fig.3.25 で示す NaNO_3 1mol/l 中での粒度分布では凝集が生じており、その結果 100~200 μm の粒径を持つ凝集体が形成しているため、本検討では 22 次粒子(161 μm)、23 次粒子(204 μm)の凝集体を初期の凝集体分布として与えた。その分布を、Fig.3.25 で示す。

次に、パラメータ q' 、 A は、定常状態の流動曲線に対するモデル値のフィッティングにより決定した。Fig.3.23 では、サイクルとともに粘性が低下するチキソトロピー現象を示しており、粘性の低い(b)-1 cycle2 が最も定常状態に近いと考えられる。Fig.3.27 中の (×) にて(b)-1 cycle2 の流動曲線を示す。また、3.1 節で測定された試料と同様の懸濁液条件において、一定せん断試験により取得された定常状態での流動曲線を Fig.3.27 中の (△) に

て示す。両者は、低せん断時での値を除いて、同程度のせん断応力を示し、 30s^{-1} 以上の高せん断速度では、定常状態にあると判断できる。Table3.2 に示すパラメータを用いて、適切な q' , A の値を仮定し、十分に時間が経過した後の平衡の粘度の値を Fig.3.27 (◆) で示す。せん断速度 60s^{-1} 以上では定常状態のせん断応力はほぼ一致した。

Fig.3.24 では、(a)-2、(a)-4、(b)-2 の粘度は 3600 秒でほぼ一定の値に収束している。(a)-2、(a)-4 の連続的な粘性変化の傾向と合致するように、モデル中の λ の値をせん断速度 G の関数として、以下の式で決定した。

$$\lambda = G \times 10^4$$

条件(a)に対し、Table3.2 に示すパラメータを用いて、Fig.3.25 で示す初期の粒度分布を与え、粘性を予測した。 60s^{-1} で 3600 秒せん断を加えた場合の粘度予測および 200s^{-1} で 300 秒せん断を加えた後に、 60s^{-1} で 3600 秒せん断を加えた場合の予測を、Fig.3.29 に示す。予測値は実測値の傾向を良く表すことがわかる。

Fig.3.28 に予測開始時に与えた凝集体の分布と、一定時間経過後の凝集体の分布の変化を示す。(a)-2 の予測では、時間とともに粗大な粒子が減少することで、有効体積が低下し、粘度が減少する。また、予測開始時の粒度分布では、 $2\mu\text{m}$ 前後と $200\mu\text{m}$ 前後に二つのピークが存在する。時間とともに $2\mu\text{m}$ のピークはあまり変化しなかったのに対して、 $200\mu\text{m}$ のピークは小さな径へと変化する。これは、(3-9)~(3-13)式より粒径の大きい粒子ほど、せん断による分裂や凝集の速度が速いためである。

Table 3.2 本研究で用いた(2.50)式,(3-19)~(3-23)式のモデル適用時のパラメータ

Volume fraction	Random packing fraction	Radius of a Particle	Fractal dimension	Fragmentation exponent	Fragmentation constant	Order of the largest aggregate	Interparticle attractive force
ϕ (-)	ϕ^* (-)	a (μm)	D (-)	q (-)	$A'(\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\max$ (-)	f/a^2 (Pa)
0.55	0.65	1.2	2.97	2.0	88360	40	18.8

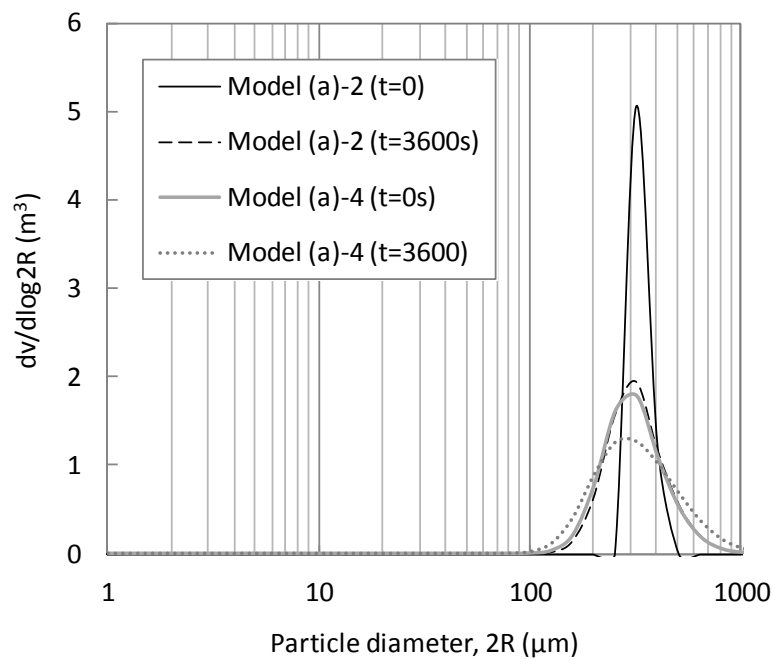


Fig.3.28 条件(a)-2,(a)-4 の粘度予測時の凝集体分布とその経時変化 (モデル値)

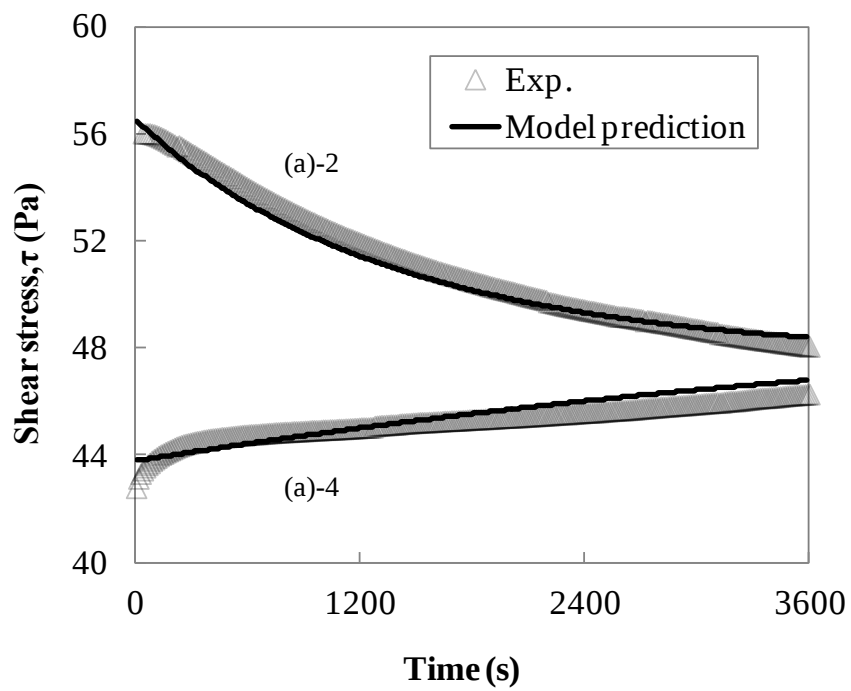


Fig.3.29 モデルによる粘性予測値と実測値の比較

(3) モデルによる粘度予測と考察

前節では、条件(a)のせん断速度 60s^{-1} での粘度変化の傾向を予測することができたため、 60s^{-1} では、 q, A の値は正しいと判断できる。次に、予測開始時に異なる粒度分布を与えて、条件(c)の粘度予測を行なった。

条件(c)では、予測開始時の粘度が実験開始時の相対粘度 1545 と一致するよう、初期の凝集体の粒度分布を与えた。初期の凝集体の粒度分布とその経時変化を Fig.3.30 に示す。

Fig.3.31 の各点で条件(c)-1 の実験結果を示す。粘度は急激に減少し、おおむね 6000 秒以降は緩やかに一定値に近づく。モデルによる予測結果を Fig.3.31 の実線で示す。粘度予測は 1800 秒程度までは実測値と一致し、粘度の減少を再現することができた。しかし、その後の予測値における粘度減少は、実測値に比べて大きく、また、早く定常状態へと達した。

Fig.3.30 より、0 秒と 1800 秒、6000 秒の凝集体分布を比較すると、平均凝集粒子径が時間とともに減少し、粘性の減少と概ね一致する。その後、予測では平均凝集粒子径は変化せず、凝集体分布が増加し、粘性は一定値を示した。すなわち、定常状態の粘性と同様に、非定常状態の粘性もまた、凝集体分布の平均の凝集体を用いて表すことができ、平均場の理論に従うことが示唆される。

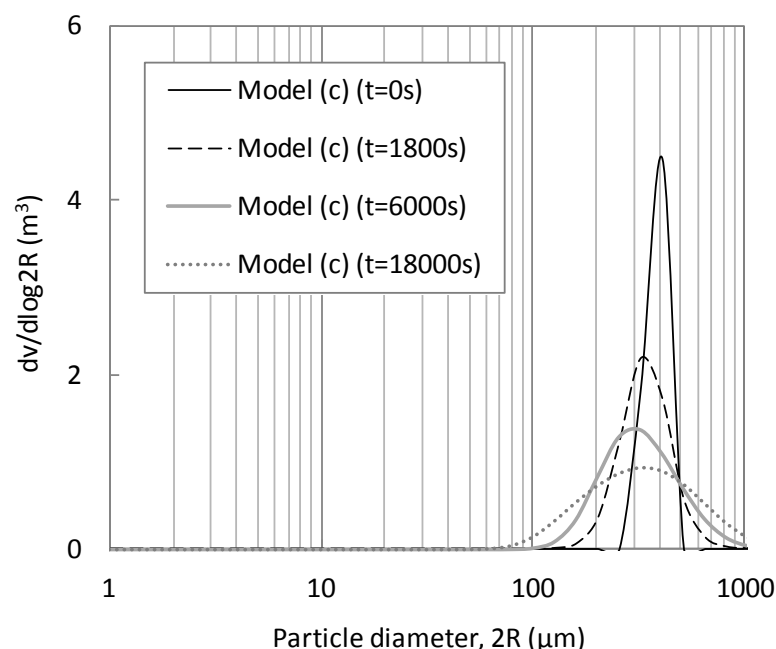


Fig.3.30 条件(c)の粘度予測時の凝集体分布とその経時変化(モデル値)

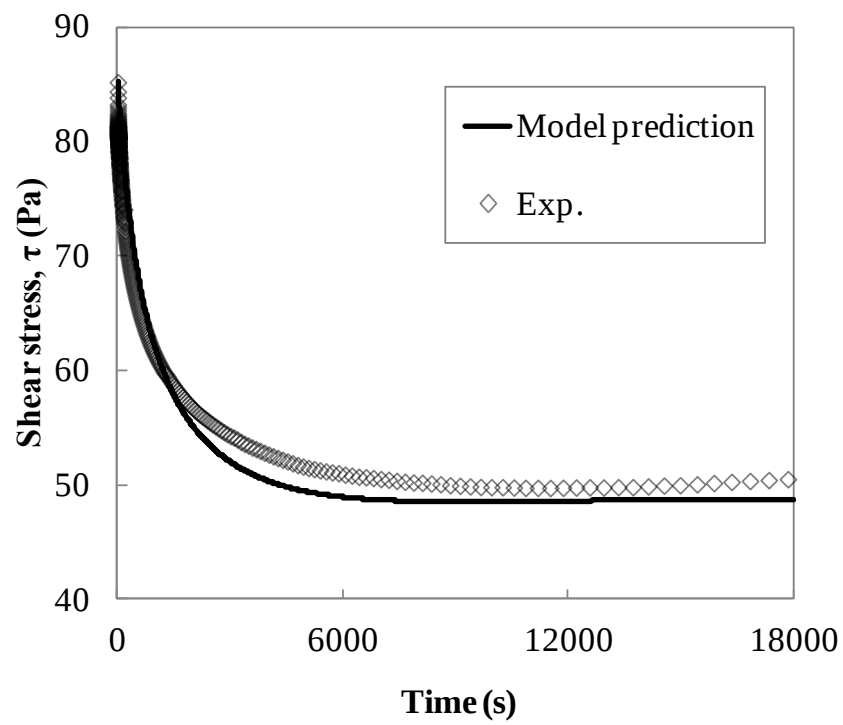


Fig.3.31 条件(c) 60s^{-1} におけるせん断応力の経時変化と予測

3.5 結言

本章では、濃厚凝集系サスペンションの粘性予測を行なうために、高せん断時に濃厚系で形成される凝集構造の変化をレオロジーモデルより推定した。本章では凝集構造および粘性を変化させる要因として、体積濃度、粒度分布、時間変化に関する影響について検討した。

3.2 節では、2.4 節で提案された定常状態での粘性予測モデルを、異なる体積濃度を有する凝集サスペンションの流動性の測定結果に適用し、凝集構造の変化を推定した。その結果、体積濃度とともにフラクタル次元が増加し、3.0 に漸近する傾向を示すことが明らかとなった。また既往の研究での粘性の測定結果より推定されたフラクタル次元の値も、同様の傾向にあることが示された。また、せん断速度 50s^{-1} 以上では、モデルから推定されたフラクタル次元はほぼ変化せず、一定の値となることが示唆された。

3.3 節では、工業的に用いられる多くのサスペンションでは粒度分布が存在することから、粒度分布が粘性に及ぼす影響を考慮し、レオロジーモデルの高度化を試みた。具体的には、単分散時の粒度分布より、粘性が無限大となる際のランダム充填率を計算し、レオロジーモデルに代入し、考慮することとした。また、粒子間力は、水和力と DLVO 理論より計算し、単位面積あたり二粒子間の粒子間力は粒度分布の 50% 粒径に反比例するものとした。レオロジーモデルを様々な粒度分布を有するサスペンションに適用し、モデル中の係数とランダム充填率および 50% 粒径との相関を明らかにした。求められた係数を用いて、フラクタル次元を適切に設定することにより、粒度分布を有する凝集性サスペンションの定常状態における流動曲線を予測することができた。

3.4 節では、前節までに明らかとなった定常状態の凝集構造に基づき、時間的に非定常状態にある凝集性サスペンションの粘性変化を予測することとした。凝集体がフラクタルな性質を保ったまま、凝集・分散するものと仮定し、Barthlmes らによるせん断凝集時の凝集体分布の変化のモデルに基づき、全凝集体の有効体積を求めて、Mills の粘度式より各時間における粘性を求めた。これにより、せん断履歴が異なり、凝集構造が変化した試料について、一定せん断を加えた際の粘性の減少と増加を説明することができた。

第3章 参考文献

- [1] P. Mills : Non-Newtonian behavior of flocculated suspensions, J. Physique Lett., Vol.46, L-301-L309(1985)
- [2] G. Barthelmes, et al., Particle size distributions and viscosity of suspensions undergoing shear-induced coagulation and fragmentation, Chemical Engineering Science, Vol.58, pp2893-2902 (2003)
- [3] H.M. Wyss, E.V. Tervoort, L.J. Gauckler, J. Am. Ceram. Soc., 88, 9, 2337-2348(2005)
- [4] R. Lapasin, M. Grassi, S. Prici, the chemical engineering journal, 64, 99-106, (1996)
- [5] A. Chougnet, T. Palermo, A. Audibert, M. Moan, Cement and concrete research, 38, 1297-1301 (2008)
- [6] M. Kobayashi, Y. Adachi, S. Ooi, NIHON REOROJIGAKKISHI, Vol.28, No.3, 143-144 (2000)
- [7] Y.M. Harshe, M. Lattuada, M. Soos, Langmuir, 27, 5739-5752(2011)
- [8] G. Bushell, R. Amal, J. of Colloid and Interface Sci., 205, 459-469(1998)
- [9] R. Folkersma, A.J.G. van Diemen, J. Laven, H.N. Stein, Rheol Acta, 38, 257-267 (1999)
- [10] P.F. Luckham, M.A. Ukeje, J. of Colloid and Interface Sci., 220, 347-356(1999)
- [11] H. Usui, Kagakukougakuronbunshyuu, 25, 3 (1999) (in Japanese)
- [12] P. Meakin, Advances in Colloid and Interface Science, 28, 249-331(1988)
- [13] P. Meakin, R. Jullien, J. Chem. Phys., 89, 246 (1988)
- [14] P. Meakin, B. Donn, the Astrophysical Journal 329, 39-41(1988)
- [15] S. Tang, J.M. Preece, C.M. McFarlane, Z. Zhang, J. of Colloid Interface Sci., 221, 114-123 (2000)
- [16] T. Serra, X. Casamitjana, J. Colloid Interface Sci., 206, 505-511(1998)
- [17] R. de Rooij, A.A. Potanin, D. van den Ende, J. Mellema, J. Chem. Phys. 99 (11), 1 (1993)
- [18] R.C. Sonntag, B.R. Russel, Journal of colloid and interface science, vol.113, No.2 (1986)
- [19] C. Selomulya, R. Amal, G. Bushell, T.D. Waite, Journal of colloid and Interface Sci., 236, 67-77 (2001)
- [20] T. Li, Z. Zhu, D. Wang, C. Yao, H. Tang, powder tech., 168, 104-110 (2006)
- [21] M. Matsushita, K. Honda, H. Toyoki, Y. Hayakawa, H. Kondo, J. of the Physical Society of Japan, 55, 8, 2618-2626 (1986)
- [22] Y. Hayakawa, H. Kondo, M. Matsushita, J. Phys. Soc. Jpn. , 55, 2479, (1986)
- [23] M. Lach-hab, A.E. Gonzalez, E. Blaisten-Barojas, Physical review E, 54, 5, 5456 - 5462 (1996)

- [24] P. Snabre, P. Mills, J.Phys. III France 6, 1811-1834 (1996)
- [25] A. Coniglio, L. de Arcangelis, E. Del Gado, A.Fierro and N.Sator: Journal of Physics, Condensed matter, 16, s4831-s4839(2004)
- [26] 粉体工学会：粉体工学叢書 第4巻 液相中の粒子分散・凝集と分離操作、日刊工業新聞社 (2010)
- [27] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, A Mechanism for Non - Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, Trans. Soc. Rheol., Vol.3, pp.137-152 (1959)
- [28] B. E. Rodriguez and E. W. Kaler, M.S. Wolfe, Langmuir, 8, pp.2382-2389 (1992)
- [29] 堀米 操、矢田 真、濃厚系懸濁液の粘弾性挙動に与える電気二重層の影響、NIHON REOROJIGAKKISHI, Vol.28, No.3, 113-117 (2000)
- [30] R.J. Farris, Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data, Trans. Soc. Rheology, 12, pp.281-301(1968)
- [31] 薄井洋基、ほか、高濃度石炭－水スラリーの低粘度下を目的とした粒径分布の調整、化学工学論文集、Vol.12、No.1、pp.51-56 (1986)
- [32] D. I. Lee, Packing of spheres and its effect on the viscosity suspension, Journal of Paint Technology, 42, pp.579-584(1970)
- [33] H. Usui, S. Kinoshita, H. Suzuki, J. Chem. Eng. Jpn., 34, 360(2001)
- [34] H. Usui, NIHON REOROJIGAKKISHI, Vol.38, Nos.4-5, 157-166 (2010)
- [35] 松尾誠治、高濃度石炭－水スラリーの粒度分布に基づく粘度モデルの提案、化学工学論文集、29巻、4号 pp.526-533 (2003)
- [36] Y. Mori, N. Ototake, Kagaku Kougaku, 20, 488 (1956) (in Japanese)
- [37] F.A. Bull, J.Inst., Fuel, 28, pp.63-170(1955)
- [38] 鈴木道隆、ほか、粒度分布のある多成分粒子ランダム充填層の空間率、化学工学論文集、11巻、4号、pp.438-443(1985)
- [39] R.M. Pashley, Hydration forces between mica surfaces in electrolyte solutions, advances in colloid and interface science, 16, pp.57-62 (1982)
- [40] R.M. Pashley and J.P. Quirk, The effect of cation valency on DLVO and hydration forces between macroscopic sheets of muscovite mica in relation to clay swelling, colloid and interface, 9, pp.1-17 (1984)
- [41] B.V. Derjaguin, L. Landau, Acta Physicochim (USSR) Vol.14, p.633 (1941)
- [42] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam (1948)
- [43] J. Gregory, Approximate expressions for retarded van der Waals interaction, J. of colloid and interface sci.,83, pp.138-145 (1981)
- [44] M.A. Bevan, D. C. Prieve, Direct measurement of retarded van der Waals attraction, Langumuir, 15, pp.7925-7936 (1999)
- [45] M. Suzuki, et al., Effect of size distribution on tapping properties of fine powder,

Powder Technology, 118, pp.53-57 (2001)

[46] W. Casson, A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type, rheology of dispersed systems, ed. C.C. Mill, pp.84-104, London : pergamon (1959)

[47] A. Zacccone, et al., Breakup of dense colloidal aggregates under hydrodynamic stresses, Physical Review E, (2009)

[48] Yogesh M. Harshe, et al., Experimental and modeling study of breakage and restructuring of open and dense colloidal aggregates, Langmuir, 27, pp.5739-5752 (2011)

[49] 服部健一、和泉嘉一：セメントペーストに関する新しい理論、材料、32、pp461-470 (1983)

[50] S. Harada, R. Tanaka, H. Nogami, M. Sawada, Journal of colloid and interface science, 301, (2006) 123-129

[51] K. Higashitani, K. Iimura, H. Sanda, Chemical Engineering Science, 56, 2927-2938 (2001)

[52] M.L. Eggersdølfer, D. Kadau, H.J. Herrmann, S.E. Pratsinis, J. of colloid interface sci., 342, 261-268 (2010)

[53] M. Hermawan, G. Bushell, G. Bickert, R. Amal, Int. J. Miner. Process, 73, pp.65-81 (2004)

[54] R. Simha, A treatment of the viscosity of concentrated suspensions, Journal of Applied physics, Vol.23, pp.1020 (1952)

[55] R. Flesch, et al. Laminar and turbulent shear-induced flocculation of fractal aggregates, A.I.Ch.E. Journal, Vol.45, No.5, pp1114-1124(1999)

[56] Chaoming Song, et al.: A phase diagram for jammed matter, Nature, Vol.453, pp.629-632 (2008)

第4章 濃厚系サスペンションの粘性予測モデルの降伏挙動への拡張

4.1 緒言

前章では、流動時の粘性を議論し、そのモデルの適用範囲は、比較的高せん断速度に限られていた。本章では、低せん断速度域での粘性を予測するために、降伏応力における粘性予測モデルから凝集構造を推定し、高せん断時の凝集構造との相違について議論する。

著者らは、2章で示した Mills¹⁾, Chougnnet ら²⁾による粘性予測モデルに基づき、フラクタルな凝集体の有効体積濃度とせん断による凝集体の破壊を考慮することで、濃厚系凝集サスペンションの凝集構造の推定を可能にした³⁾。その結果、3章では、体積濃度の増加とともに凝集性サスペンションのフラクタル次元が増加する傾向を明らかにした。すなわち、降伏応力を生じ、凝集構造を有するサスペンションでは、高せん断速度の範囲でモデルは実験値と良く一致した。推定されたフラクタル次元は 3.0 に漸近し、希薄系で観察される典型的な DLCA(diffusion limited cluster aggregation, $D=1.7$) クラスタや、RLCA(Reaction limited cluster aggregation, $D=2.1$) に比べ、大きい値を示した。また、その他の濃厚系サスペンションに対しても、高せん断速度での粘性を良く説明することができたが、降伏応力および低せん断速度域では、同一のモデルでせん断速度とせん断応力の関係を表すことができなかった⁴⁾。

上記の低せん断速度におけるモデルと実測結果の不一致については、希釈系ではあるが、Harmawan ら⁵⁾による凝集構造の解砕に関する実験から説明できる。Harmawan らは、粒径 25nm のシリカ粒子の凝集体について、そのフラクタル次元を光散乱法を用いて求め、顕微鏡により凝集形態を直接観察した。その結果、せん断速度が低い場合には、凝集体が互いに凝集して拡散律速的に成長するため、大きいスケールで $D=1.7\sim 2.2$ の構造を形成するが、せん断速度の増加に伴って、小さいスケールで $D=2.5\sim 3.0$ の密な構造を有する凝集体に解砕することを示している。この構造変化の様子を Fig.4.1(a)(b) に模式的に示す。さらに、せん断速度の増加に伴って、 90s^{-1} 程度以上では大きいスケールでの凝集構造のフラクタル性が消失することを確認した⁶⁾。また、Spicer らは 300s^{-1} から 50s^{-1} までせん断速度を低下させ、その際の光散乱測定による凝集体のフラクタル次元が 2.65 から 2.4 程度まで低下することを示した⁷⁾。すなわち、せん断速度を低下させることで、低いフラクタル次元の凝集構造が回復することが示されている。また、せん断による凝集体の再配列では、フラクタル次元が増加する傾向にあり、一般的にせん断とともにフラクタル次元は増加する傾向にある。

なお、これらの研究の粒子濃度は準濃厚系程度までであり、さらに高濃度系での検討はあまり多くない。2、3章で紹介した Kobayashi らのモデルでは⁸⁾、高濃度においても、上記のような粒子間力、体積濃度、せん断応力の影響があり、その際の凝集体のフラクタル次元は、2.5 以上と高いことを示している。しかし、一般にはせん断速度の低い領域で

の粘度式と、高せん断の粘度式とが異なることから、Kobayashi らの結果をそのまま低せん断速度域の降伏値に適用することはできない。

したがって本章では、既往のフラクタル凝集体のモデルに基づいて、降伏値を求める低せん断領域まで予測できる粘度式と、高せん断領域での粘度予測式を連結することを試み、各領域における凝集体のフラクタル次元に及ぼす体積濃度の影響を検討した。

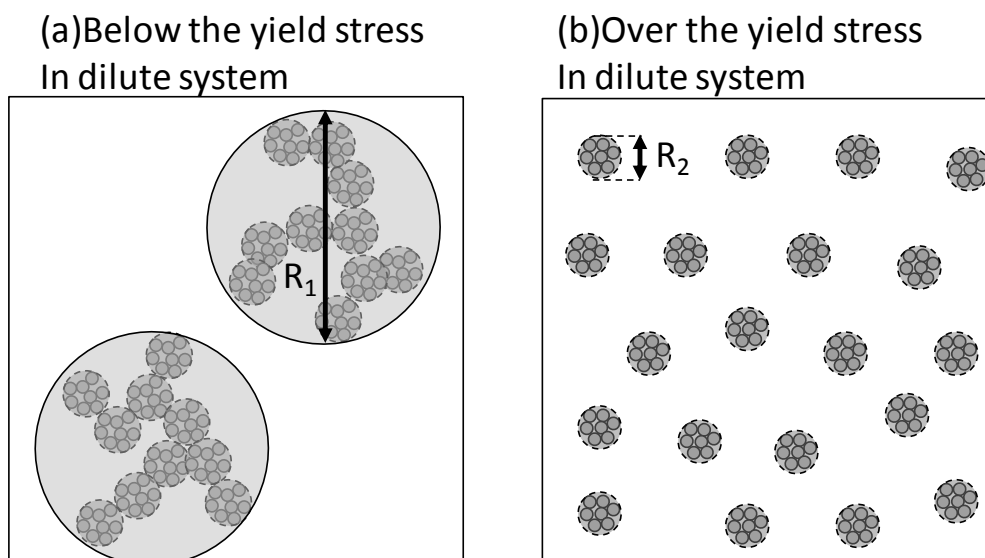


Fig.4.1 凝集サスペンションの凝集構造の模式図； (a) 希薄系における密な凝集体から構成される鎖状構造 (b)希薄系のせん断場における密な凝集体。

4.2 フラクタル凝集体の粘度予測モデル

4.2.1 フラクタル凝集体のモデル化

粒子はブラウン運動や、流れ場中でのせん断凝集の結果、フラクタルに凝集することは2章で示した通りである。フラクタルな凝集体では、凝集体半径 R の内部に存在する半径 a の粒子の数は、フラクタル次元を用いて以下の式で表される。

$$i \propto (R/a)^D \quad (4.1)$$

このとき、凝集体の回転半径内の体積を有効体積とすると、有効体積濃度は次式で表される。

$$\phi_{eff}/\phi = k_1(R/a)^{3-D} \quad (4.2)$$

ここに、 ϕ : 粒子体積濃度(—)、 R : 凝集体半径(m)、 a : 一次粒子半径(m)、 D : フラクタル次元(—)、 k_1 : 比例係数(—)である。

凝集性サスペンションでは、高分子溶液におけるスケーリング則⁹⁾との類似性から、ブロブなどの概念を用いて凝集体のネットワークや充填構造が予測されてきた。Snabre¹⁰⁾, Mills¹¹⁾によれば、凝集性のサスペンションでは体積濃度 ϕ の増加に伴ってゲル化するが、Fig.4.2(A)に示すように、ゲル化を生じる体積濃度以下では、凝集性サスペンション中に独立した粒子と有限のクラスターが混在している。ここから体積濃度の増加に伴い、クラスターが成長し、互いに接触して有限のつながった構造が形成され、パーコレーションを生じる(Fig.4.2(B))。この時の体積濃度が、ゲル化を生じる下限の体積濃度 ϕ_g に等しいと考えられている。 $\phi > \phi_g$ では、Fig.4.2(C)に示すように、フラクタルな凝集体が充填されて全体としてつながった巨大な凝集体のネットワークを形成するため、降伏応力、塑性粘度といった濃厚系サスペンション特有の非ニュートン性の流動挙動を生じる。このときの凝集体のネットワークと高分子溶液との類似から、個々の凝集体の単位はブロブと呼ばれている。さらに体積濃度を増加させると、ブロブは互いに貫入することなしに独立して成長することができなくなるため、ブロブ半径が減少すると予想されている¹⁰⁾。

Shih ら¹¹⁾は、高分子溶液におけるブロブをフラクタルなブロックとして置き換え、それらの小さいブロックが充填、結合することで、全体としてゲルのネットワークを形成していると考えた。その際に、ブロック内部とネットワークではフラクタル次元が異なることを指摘しているが、具体的な数値は示されていない。Wessel¹²⁾は低せん断速度では空間を埋めるようにブロブ同士のネットワークが形成され、高せん断速度ではネットワークが破壊され、ブロブの凝集体の単位で流動すると予想した。

本研究でもこれらの研究に従い、以下で低せん断速度での降伏応力の予測モデルと、高せん断速度での粘度予測モデルに分けて記述する。すなわち、降伏応力以下での凝集構造

は自由に構造形成できるため、サスペンション全体に三次元にネットワークが成長し、パーコレートした状態であることが予想され、弾性的な変形とその応答が流動曲線上の降伏応力として現れる。他方、降伏応力以上の応力が作用した場合には、ブロブの単位で凝集体が流動すると仮定し、凝集体の有効体積によって粘性が表されるとした。

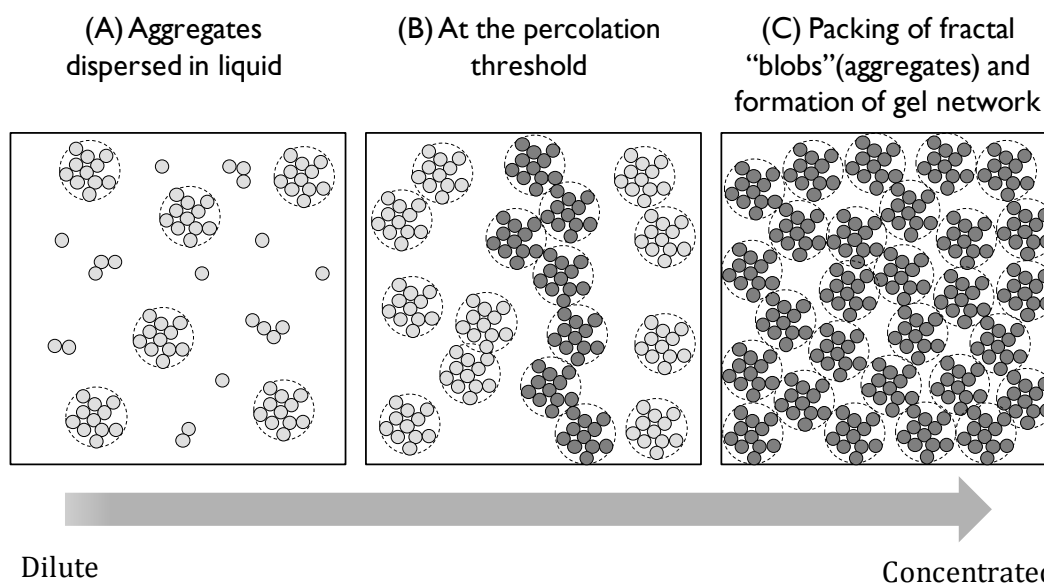


Fig.4.2 凝集系における体積濃度増加と凝集体のパーコレーションに関する模式図

4.2.2 低せん断速度下でのモデル化

凝集構造のフラクタル性に基づき、凝集性サスペンションの降伏応力、弾性係数、変位が線形である限界のひずみ値などの物性が予測されてきた^{11,13,14}。ここでは、特に低せん断時において、粒子同士がパーコレートした状態での物性のモデル化を検討する。

Potantin ら¹³⁾は、低せん断では空間を埋めるように凝集粒子による鎖状のネットワークが形成され、高せん断では凝集体の形態で流動することを指摘している。Fig.4.3 に示すように粒子が鎖状に構造を作る場合の降伏応力を、弾性的な鎖の伸縮を考慮することで表現した。このような鎖状のパーコレートネットワークは Fig.4.3 のように希薄系では成り立つが、濃厚系では Fig.4.3 のようにフラクタルな凝集体を形成するため、Shih らは、密な凝集体中に黒点の粒子鎖で示されるような鎖が backbone として存在し、応力を伝播すると考えた。

Potantin ら¹³⁾、de Rooij ら¹⁴⁾は、希薄系の凝集サスペンションにおいて、降伏応力や剛性率といった粘弾性挙動をモデル化した。以下では、de Rooij ら¹⁴⁾による降伏応力の予測モデルを説明する。

鎖状の凝集体を仮定し、その凝集体が弾性的なばねとしてふるまうと考え、Hook の法則より、ばね定数 k_e を用いて凝集体に加えられる外力 f_{ext} が表される。

$$f_{ext} = k_e \Delta \xi \quad (4.3)$$

ここに、 $\Delta \xi$ は微小な観点でのひずみ量(m)である。

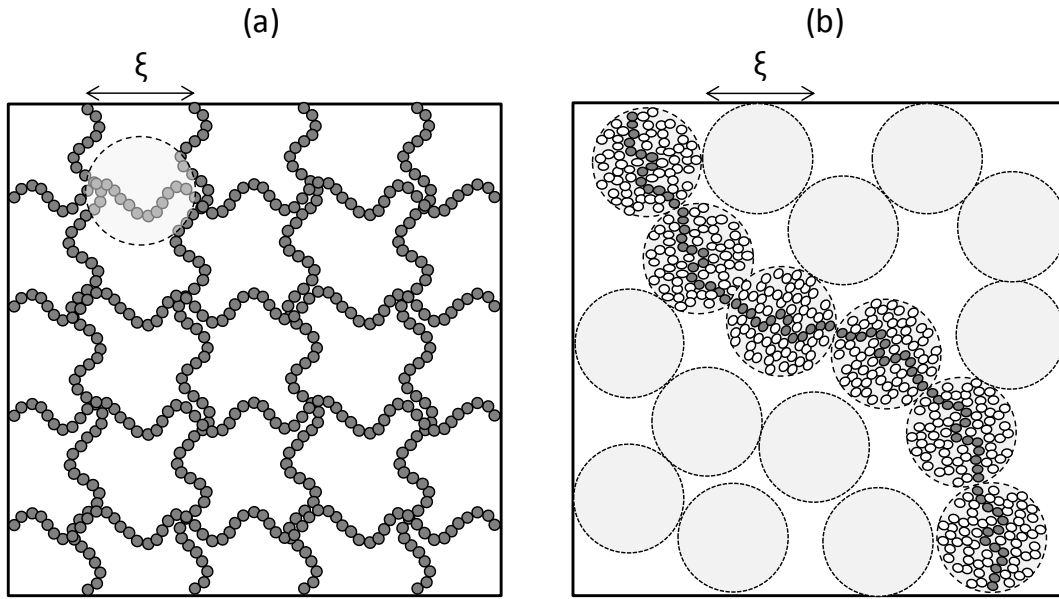


Fig.4.3 (a)鎖状の凝集構造のネットワークと相関長, (b)濃厚系における応力伝播鎖の模式図

Kantor と Webman¹⁵⁾によると、パーコレートしたネットワークでは、鎖に平行な方向に比べ、鎖に垂直な方向への応力による弾性が支配的であり、粒子鎖の弾性係数は以下の式で表される。

$$k_e = \frac{K_0}{N_{ch} R_{\perp}^2} \quad (4.4)$$

ここに、 K_0 は局所的な弾性率(Pa・m³)、 N_{ch} は鎖中の粒子数(-)、 $R_{\perp}$ は鎖の両端を結ぶ直線に垂直な平面に投影された鎖の回転半径(m)であり、鎖の等方性を表す。

Fig.4.3(c)に示す空間を埋めるネットワークの相関長さξを用いて、等方的な鎖の場合は $R_{\perp} \approx \xi$ であり、 $R_{\perp}$ は非等方的な鎖の場合を含めて、一般的には次式で表される。

$$R_{\perp} \propto \xi^{\varepsilon} \quad (4.5)$$

ここで、 $0 < \varepsilon < 1$ であり、 $\varepsilon = 0$ のとき、直鎖であり、 $\varepsilon = 1$ のとき等方性の鎖である。鎖中の粒子数 N_{ch} は ξ と関係する。

$$N_{ch} \approx \left(\frac{\xi}{a}\right)^{d_{ch}} \quad (4.6)$$

d_{ch} は chemical dimension($\cdot$)と呼ばれ、 $1 \leq d_{ch} \leq \min(d_f, 5/3)$ である。

ここで、全粒子の結合に関する変形のエネルギーの総和と鎖全体に加えられる外力のエネルギーが等しいため、

$$UN_{ch} = f_{ext}\Delta\xi \quad (4.8)$$

ここに、 U は二粒子間の結合を切るために必要な屈曲のエネルギー(J)である。よって

$$\begin{aligned} f_{ext} &= (k_e UN_{ch})^{0.5} \\ &\propto (K_0 U)^{0.5} \xi^{-\varepsilon} \end{aligned} \quad (4.9)$$

したがって、降伏応力は次式でモデル化される。

$$\tau_0 \propto \frac{f_{ext}}{\xi^2} \propto (K_0 U)^{0.5} \xi^{-(2+\varepsilon)} \quad (4.10)$$

f_{ext} は鎖に加えられる外力(N)である。したがって、粒子間力が等しい場合には、いかに相関長 ξ を見積もるかが問題となる。降伏応力を相関長 ξ の関数と考えると、相関長が小さくなるほど、降伏応力が増大する。したがって、体積濃度が増加するとともに相関長は小さくなり、最終的には粒子一個あたりの大きさとなり、充填状態を示すことが予想される。これは、後述する高分子溶液でも同様の性質である。

ここで、de Rooij らは、鎖状凝集体内部をフラクタルな凝集体と考え、 ξ と体積濃度に対して次式の関係があるとした。

$$\frac{\xi}{a} \propto \phi^{-1/(3-D_1)} \quad (4.11)$$

よって、体積濃度の関数として降伏応力を表している。

$$\tau_0 \propto \phi^{Y_1} \quad (4.12)$$

Fig.4.4 に示すような直鎖の場合は $\varepsilon = 0$ であり、Bond stretching によって応力が伝播し^{14,16)}、 γ_1 は次式で表される。

$$\gamma_1 = \frac{2}{3 - D_1} \quad (4.13)$$

Fig.4.4 に示すような等方性鎖の場合は $\varepsilon = 1$ であり、Bond bending によって応力が伝播し^{14,16)}、 γ_1 は次式で表される。

$$\gamma_1 = \frac{3}{3 - D_1} \quad (4.14)$$

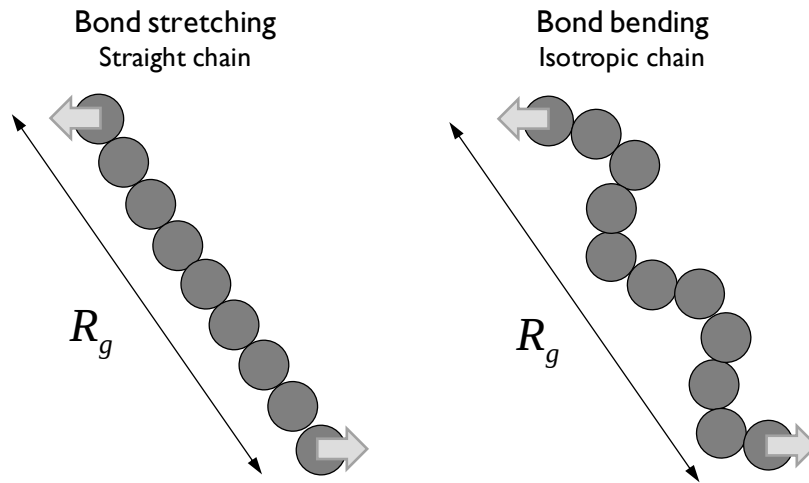


Fig.4.4 鎖の形態と応力の伝わり方に関する模式図¹⁶⁾ (Wyss, et al. , 2005)

4.2.3 高分子溶液中のプロブの描像^{17,18,19)}

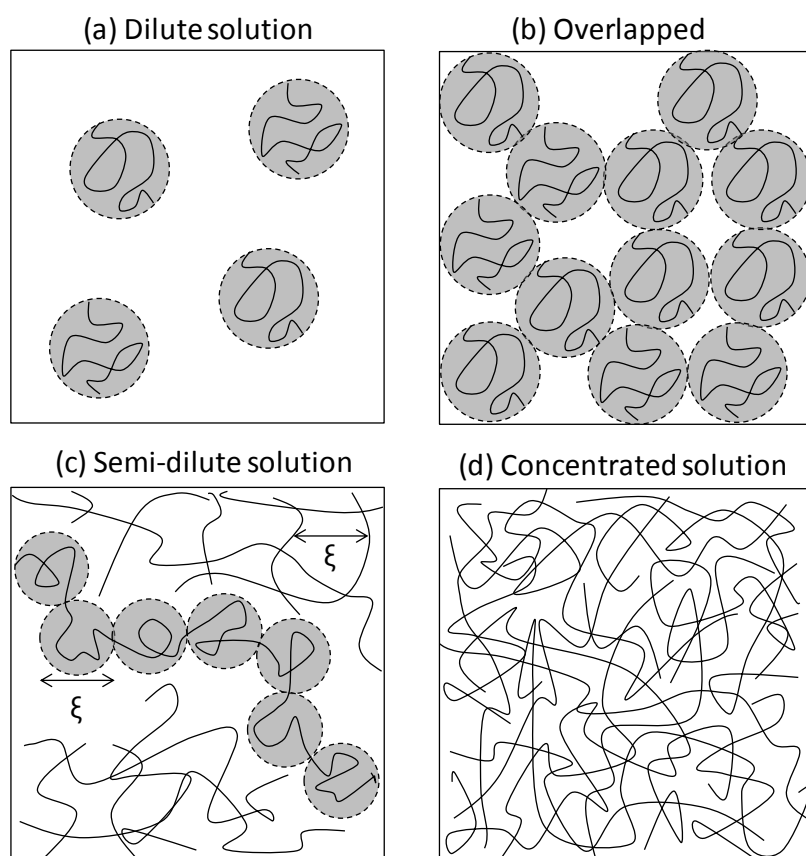


Fig.4.5 高分子濃度に基づく高分子溶液の分類¹⁷⁾

凝集性サスペンションの微細構造とレオロジー挙動は、高分子溶液との類似性から、スケーリング則を用いて説明される。まず、高分子溶液におけるミクロスケールでの高分子の拡がりや濃度とともにどのように変化するかを説明する。高分子溶液では、Fig.4.5 に示すように高分子濃度によって(a)希薄系、(c)準希薄系、(d)濃厚系（融液）に分かれ、それぞれの領域で物性が特徴的に変化する。

希薄系では、高分子鎖が互いに重なり合わない領域であり、孤立鎖として鎖の拡がりやが表される。温度 θ 付近での理想鎖に近い状態である θ 溶媒中では、ガウス鎖として鎖の半径は重合度（モノマー数） n の $1/2$ 乗に比例する。

$$R_{\theta} = an^{1/2}$$

Flory は、モノマー・モノマー間の斥力によって鎖が拡がろうとするエネルギーと、鎖

のエントロピー弾性によって鎖を縮ませようとするエネルギーを考慮し、3次元の良溶媒中では、鎖の半径が n の $3/5$ 乗に比例することを示した。

$$R_F = a\tau^{1/5}n^{3/5}$$

ここで、 τ は $\tau = 1 - \theta/T$ として、 θ 温度からのずれを表す。一般に θ 温度より高温域では良溶媒として扱われ、低温域では貧溶媒である。

低温域では、次式で表される。

$$R_G = a|\tau|^{1/3}n^{1/3}$$

また、一般に希薄系において、モノマーに対する鎖の拡がり方がフラクタルである場合、そのフラクタル次元 d_{ch} は、Chemical dimension と呼ばれ、一般に次式で表される。

$$n \propto \left(\frac{R}{a}\right)^{d_{ch}}$$

R' は鎖の半径(m)、 a はモノマー長さ(m)である。

次に、高分子の濃度を増していくと、鎖同士が重なり始める(Fig.4.5(b))。このときの重なり合いの体積濃度を ϕ^* とすると、次式で表される。

$$\phi^* = \frac{n}{(R/a)^3} \propto n^{1-\frac{3}{d_{ch}}} \quad (4.15)$$

それぞれの温度域について、重なり合いの濃度は、

$$\phi_F^* = \tau^{-3/5}n^{-4/5} \quad (4.16)$$

$$\phi_\theta^* = n^{-1/2} \quad (4.17)$$

$$\phi_G^* = |\tau| \quad (4.18)$$

である。

準希薄系は、重なり合いの濃度 ϕ^* より大きく、融液の濃度 ϕ_{max} 以下の濃度を指す。準希薄系では、鎖が互いに入り組んだ網目状の構造をとるようになり、一つの分子がどれくらい拡がっているかに関わらず、分子間の網目の隙間のサイズが系を特徴づける長さ、相関長となる。相関長は濃度のゆらぎがおおよそ範囲を示しており、相関長内部の濃度が系の体積濃度と等しく、これ以上相関長内部の濃度を増やすとエントロピー的に不利になるため、

他の鎖からの影響を受けない領域と考えることができる。したがって準希薄系では、Fig.4.6 に示す相関長 ξ 程度の球が連なった構造とみなされ、この球がブロブと呼ばれる。したがって、鎖に標識付けをしてその鎖の運動を測定すると、ブロブの大きさ以下のスケールでは自己排除する鎖のフラクタル次元 $5/3$ 乗則が観察され、外部ではブロブから成る鎖のランダムウォークのフラクタル次元 2.0 程度の値を示す。

ξ は、 ϕ^*/ϕ のべき乗に比例すると仮定すると、 $\phi = \phi^*$ のとき、希薄系での半径に等しい。

$$\xi = R \left(\frac{\phi^*}{\phi} \right)^{m_\xi} \quad (4.19)$$

高分子溶液の濃度を ϕ' として、 ξ が ϕ^*/ϕ のべき乗に比例すると仮定すると、 $\phi' = \phi^*$ のとき、希薄系での半径に等しいため、 ξ を次式で表すことができる。

$$\xi = R \left(\frac{\phi^*}{\phi'} \right)^{m_\xi} \propto a n^{1/d_{ch}} \frac{\left(n^{1-\frac{3}{d_{ch}}} \right)^{m_\xi}}{\phi^{m_\xi}} \propto a n^{\frac{1}{d_{ch}} + m_\xi \left(1 - \frac{3}{d_{ch}} \right)} \phi^{-m_\xi}$$

一般に、 ξ が n に依らないという仮定から、一般に次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{ch}} + m_\xi \left(1 - \frac{3}{d_{ch}} \right) &= 0 \\ m_\xi &= \frac{1}{3 - d_{ch}} \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\frac{\xi}{a'} \propto \phi^{-m_\xi} \quad (4.21)$$

各温度域では、ブロブ内部が自己排除的であるため、周囲の高分子濃度により依存し、 ξ が n に依らないという条件から、以下の式で表される。

・高温域($d_{ch}=5/3$)

$$\begin{aligned} \xi_F &= R_F \left(\frac{\phi^*}{\phi} \right)^{m_\xi} = (a \tau^{1/5} n^{3/5}) \left(\frac{\tau^{-3/5} n^{-4/5}}{\phi} \right)^{\frac{3}{4}} \\ \xi_F &= a (\phi \tau^{1/3})^{-3/4} \end{aligned} \quad (4.22)$$

・ θ 温度域($d_{ch}=2.0$)

$$\xi_{\theta} = R_{\theta} \left(\frac{\phi^*}{\phi} \right)^{m_{\xi}} = (a \tau^{1/2}) \left(\frac{n^{-1/2}}{\phi} \right)^{m_{\xi}} \quad (4.23)$$

$$\xi_{\theta} = a' / \phi$$

・ 低温域

$$\xi_G = R_G \left(\frac{\phi^*}{\phi} \right)^{m_{\xi}} = (a |\tau|^{1/3} n^{1/3}) \left(\frac{|\tau|}{\phi} \right)^{m_{\xi}}$$

$$\xi_G = (a \tau^{1/3} n^{-1/3}) \frac{|\tau|^{m_{\xi}}}{\phi^{m_{\xi}}} \quad (4.24)$$

低温域では、 ξ は n に依存するという結果となった。これは低温域では高分子は鎖が充填した構造をとるために、重なり濃度以上でのスケーリングの仮定が成立しないためと考えられている。

4.2.4 サスペンション中での応力伝播鎖と相関長

次に凝集性のサスペンションにおいて、Fig.4.3 に示すようにフラクタルな凝集体のプロブの内部に一本の応力伝播鎖が存在すると仮定し、等方性鎖と直鎖の二種類の粒子鎖を想定すると、それぞれの場合の相関長を求めることができる。指数 ε について、Fig.4.4 に示すような直鎖の場合は $\varepsilon = 0$ であり、Bond stretching によって応力が伝播し^{14,16)}、Fig.4.4 に示すような等方性鎖の場合は $\varepsilon = 1$ であり、Bond bending によって応力が伝播する^{14,16)}。

このとき、粒子鎖の体積濃度を ϕ' とすると、相関長 ξ は次式で表される。

$$\frac{\xi}{a} \propto \phi'^{1/(3-d_{ch})} \quad (4.25)$$

高温域の等方性の自己排除鎖では $d_{ch} = 5/3$ であり、

$$\frac{\xi_F}{a} \propto \phi'^{-3/4}$$

直鎖では、 $d_{ch} = 1.0$ である。

$$\frac{\xi_R}{a} \propto \phi^{-1/2}$$

ところで、相関長 ξ をフラクタル次元 D_1 の凝集体の半径として近似すると、 ξ は応力伝播鎖の形態と体積濃度より決定できる。凝集体半径内の粒子数 j について、次式で表される。

$$j = \left(\frac{\xi}{a}\right)^{D_1}$$

また、凝集体半径内部の応力伝播鎖中の粒子数は、鎖のフラクタル次元を d_{ch} として同様に表される。

$$i = \left(\frac{\xi}{a}\right)^{d_{ch}}$$

ここで、 ϕ' は応力伝播鎖のみの体積濃度(ただし最大充填時からの比率)と考えると粒子体積濃度 ϕ とは異なる。体積 V_t の系内に存在する凝集体の数を N_F とし、凝集体内部に一本の応力伝播鎖が存在すると仮定すると、その本数は凝集体数に等しい。

$$\phi' = \frac{4/3 \pi a^3 i N_F}{V_t} \frac{1}{\phi_m}$$

ここで

$$N_F = \frac{N_0'}{j}$$

ネットワークを形成する場合には、ブロブ内部だけではなく、ブロブ間の隙間にも粒子が存在できる。 N_0' を、全粒子のうち凝集体半径内部に存在する粒子の総数として、その割合を α' とすると、 $N_0' = \alpha' N_0$ で表される。

系全体の粒子体積濃度は、

$$\phi = \frac{4/3 \pi a^3 N_0}{V_t}$$

$$\frac{\phi'}{\phi} = \frac{4/3 \pi a^3 i N_F}{V_t} \frac{1}{\phi_m} \frac{V_t}{4/3 \pi a^3 N_0}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{i N_F}{\phi_m N_0} = \frac{\alpha' i}{\phi_m j} \\
&= \frac{\alpha'}{\phi_m} \left(\frac{\xi}{a} \right)^{d_{ch}-D} \\
\phi' &\propto \phi \left(\frac{\xi}{a} \right)^{d_{ch}-D} \tag{4.26}
\end{aligned}$$

ここで、高分子鎖の概念から導出された相関長の式(4.21)に代入する。

$$\begin{aligned}
\frac{\xi}{a} &\propto \left(\phi \left(\frac{\xi}{a} \right)^{d_{ch}-D} \right)^{-m_\xi} \\
\frac{\xi}{a} &\propto \phi^{\frac{1}{-1/m_\xi - d_{ch} + D}}
\end{aligned}$$

式(4.20)より、 $m_\xi = 1/(3 - d_{ch})$ として次式で相関長が算出される。

$$\frac{\xi}{a} \propto \phi^{\frac{-1}{3-D}} \tag{4.27}$$

したがって、相関長は Chemical dimension によらず、凝集体のフラクタル次元に依存する。降伏応力は、(4.10)(4.27)式より以下に示す体積濃度の関数で表すことができる。

$$\begin{aligned}
\tau_0 &\propto \xi^{-(2+\varepsilon)} \\
\tau_0 &\propto \phi^{\frac{2+\varepsilon}{3-D}} \tag{4.28}
\end{aligned}$$

ε は鎖の拡がり方の異方性を表しており、 $0 \leq \varepsilon \leq 1$ の範囲で、 $\varepsilon=0$ のとき直鎖であり、 $\varepsilon=1$ のとき、等方性の鎖であり、de Rooij らと同様の表式が導かれる。

4.3 実験概要

工業的に用いられるサスペンションでは粒度分布が存在する系が多く、その流動性制御が望まれる。Bushell ら²⁰⁾は単分散と多分散のフラクタル凝集体ではフラクタル次元がほとんど変わらないことを数値計算より求めており、Chougnnet ら²⁾は多分散系に対して、(2.50)(2.75)式を適用している。Usui²¹⁾は最小粒子の数が多い場合には、最小粒子の凝集分散によってチキソトロピー性が表されることを示している。本研究では平均場近似^{9,10)}により、粒度分布が存在する場合でも代表粒子径を用いてモデルに適用できるものと仮定した。

モデル粒子として粒径分布の異なるアルミナ粒子（昭和電工株式会社）を使用した。以下、試料名を P2 とする。分散媒として、分散時の粒度測定の際にはエタノールを、および凝集時の粒度測定には流動性測定と同じく NaNO_3 0.35mol/l 水溶液中を用いた。粒度分布は NIKKISO 社 Microtrac MT3300 を用いて、レーザー回折・散乱法により測定した。採取されたサンプルは、NIKKISO 社極小容量循環槽 USVR のポンプによって試料の採取部から外径 6mm のチューブ中を通過し、測定部へと流入後、8mm チューブ中を通じて試料導入部に戻り循環する。この際の流量は通常測定時は 12.5ml/s で高速に循環させているが、今回は凝集時の粒径を測定するために、1.25 ml/s の低速での測定も行なった。測定された試料 P2 の粒度分布を Fig.4.6 に示す。分散時の 50% 粒径 $2a$ は $2.8\mu\text{m}$ であった。ピクノメータを用いて測定した P2 の真密度は 3.68 g/cm^3 であった。このとき、Fig.4.6 のエタノール中の粒度分布を完全分散時の粒度分布として、鈴木ら²²⁾のモデルより充填率を求めた。このとき、鈴木らによるタッピング充填時の球形ガラスビーズの空間率の実験値に基づき、各成分の単独充填率はすべて 0.615 と仮定した。その結果、 ϕ^* は 0.663 と算出された。

凝集を促すために、分散媒は NaNO_3 0.35mol/l 水溶液を用いて、体積濃度 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.49, 0.52, 0.55, 0.58 とし、流動性を測定した。試料体積を 100ml とし、ハンドミキサーで 2 分間攪拌後、葉さじを用いて 30 秒間容器の底からすくいあげるように攪拌、再びミキサーで 2 分間攪拌を行なった。試料は、測定開始の二分前に葉さじにより再攪拌して、注水後一時間経過時点で粘度計に移して測定を開始した。粘度測定には内円筒回転型の回転式粘度計 HAAKE 社 RS150、および試料測定部は共軸二重円筒型の Z40DIN を用いた。内円筒径が 20.00mm、外円筒径が 21.70mm、内円筒の側面長さは 60mm、内円筒底面のコーン角度は 120° 、内円筒下端から外円筒底面までの距離は 8.0mm である。

試料の作成、静置、および測定時の温度は 25°C に保持した。流動性の測定は、せん断速度 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 50, 100, 300 s^{-1} とし、各せん断速度で 180 秒間保持し、180 秒経過時点のデータはほぼ定常状態にあるとみなし²³⁾、解析に用いた。また、注水後一時間時点での pH は、いずれの試料も 7.3 から 7.4 の間にあり、粘性に対する pH 変化の影響はないと考えられる。

凝集構造の測定のために、Malvern 社 Mastersizer 3000 を用いて、静的光散乱法により、凝集体からの前方散乱光の強度を測定した。光源は、波長 633nm、10mW の He-Ne レーザである。測定試料は、流動性測定に用いたアルミナ粒子を NaNO_3 0.35mol/l 水溶液

中に分散させ、粒子濃度 500ppm とした試料を十分に静置した後に、静かに測定容器に移した。測定開始後に、5 分間 1500rpm で循環させた後に、300 分間静置し、散乱光強度の変化を測定した。

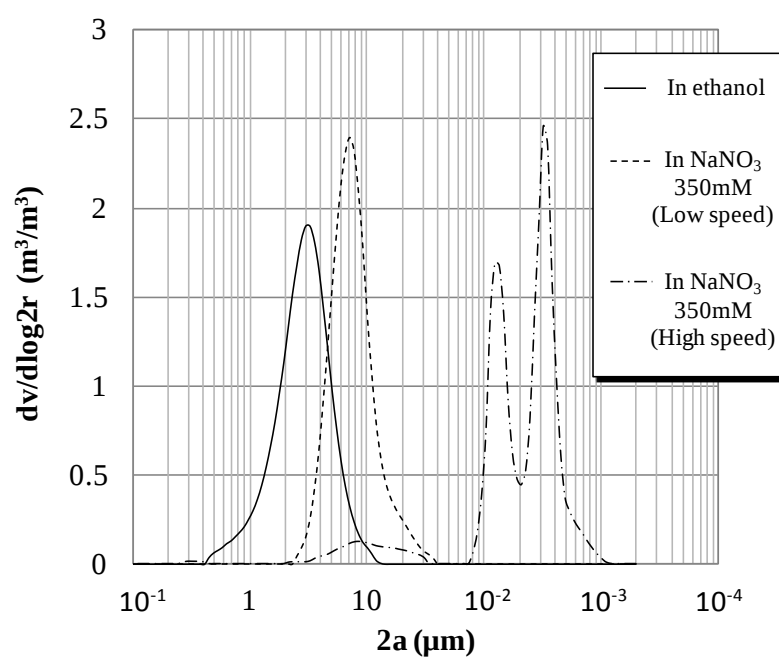


Fig.4.6 エタノール中に分散させたアルミナ粒子の粒度分布（実線）および NaNO_3 0.35mol/l 中で凝集後の凝集体分布（点線：低速度で攪拌、一点鎖線：高速度で攪拌）

4.4 実験結果

4.4.1 低せん断速度における粘性：降伏応力

本実験より得られたせん断応力とせん断速度の関係をプロットしたものを Fig.4.7 に示す。試料はいずれも擬塑性流体に近い流動を示した。

濃厚系のサスペンションでは、Casson の式²⁴⁾より降伏応力を求めることが多いため、本研究でも、Fig.4.8 に示すように、Casson のモデルよりせん断速度 0s^{-1} に外挿した場合のせん断応力より降伏応力を求めることとした。Fig.4.9 に Casson の式から求められた降伏応力と体積濃度の関係を示す。図より、体積濃度 0.40 を境に両者の関係が異なることがわかる。本研究では、この分岐点より下を低体積濃度、上を高体積濃度として分け、それぞれモデルを適用し、 γ_1 を算出した。その結果、Casson 降伏値に対し、低体積濃度では $\gamma_1 = -4.63$ 、高体積濃度では $\gamma_1 = 6.85$ という値が得られた。

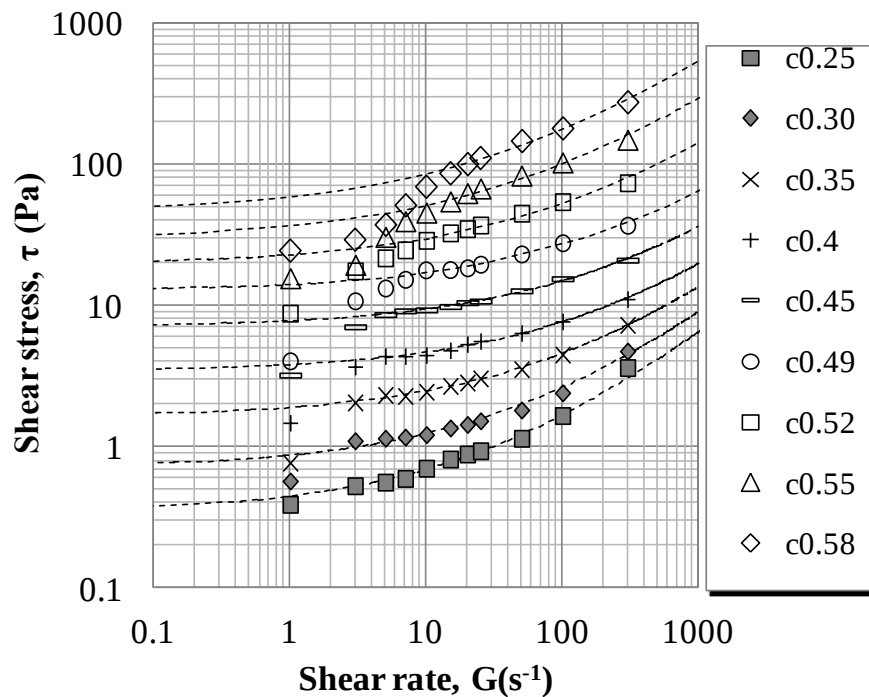


Fig.4.7 流動曲線と高せん断時のモデルによるフィッティング(破線)

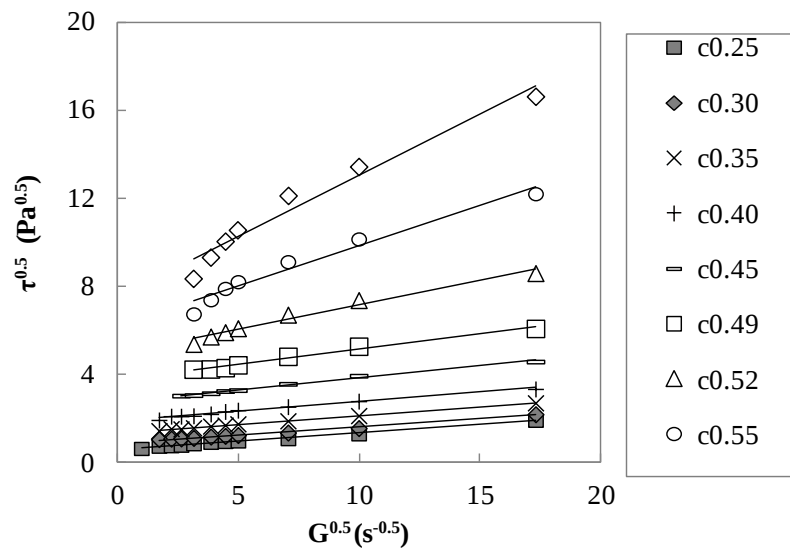


Fig.4.8 実験結果(プロット)と Casson 式(直線)による降伏応力の算出

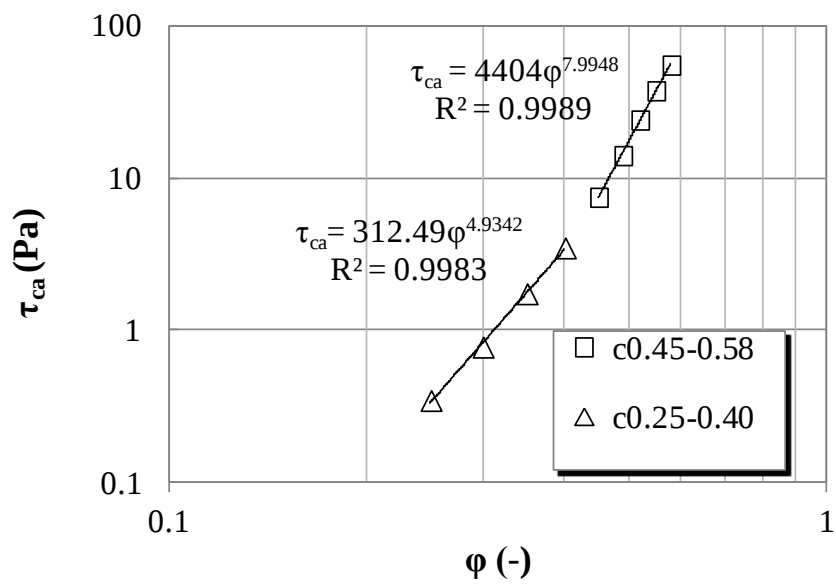


Fig.4.9 体積濃度に対する Casson 降伏応力の変化

Zhou ら²⁵⁾は体積濃度が 0.42 以下では $\gamma_1 = 4.2$ 、0.42 以上では $\gamma_1 = 8.5$ と γ_1 が変化することを報告している。また、de Rooij ら²⁶⁾は弱く凝集した単分散ポリスチレンラテックスサスペンションに対して体積濃度 0.01 から 0.15 までの範囲で $\gamma_1 = -3.0$ 程度の値を、Channell ら²⁷⁾は単分散アルミナサスペンションに対して、体積濃度 0.10 から 0.40 までの範囲で $\gamma_1 = 5.0$ 程度の値を得ており、Buscall ら²⁸⁾は $\gamma_1 = 4.0 \sim 5.0$ という値を報告している。したがって、本研究の γ_1 の値は、既往の研究で報告された γ_1 の範囲内にあり、妥当と考えられる。

応力伝播鎖が等方性の自己排除鎖の場合には $d_{ch}=1.67$, $\varepsilon = 1.0$ とすると、低体積濃度/高体積濃度の順に、 $D_1 = 2.39/2.62$ である。直鎖の場合には $d_{ch}=1.0$, $\varepsilon=0$ として $D_1 = 2.59/2.75$ という値が得られた。Table 4.1 に推定されたフラクタル次元を記載する。

Table 4.1 (4.28)式により推定されたフラクタル次元の一覧

φ	γ_1	D_1	D_1	D_1
		($\varepsilon=0$)	($\varepsilon=0.5$)	($\varepsilon=1.0$)
0.25-0.40	4.93	2.59	2.49	2.39
0.45-0.58	7.99	2.75	2.69	2.62

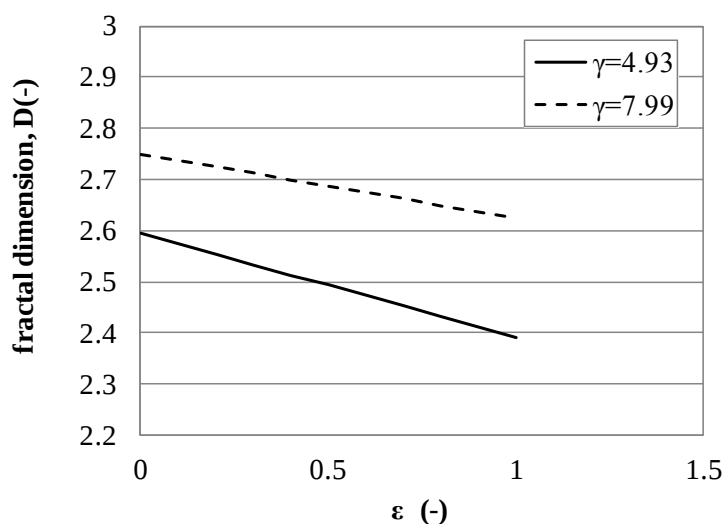


Fig.4.10 (4.28)式による ε に対するフラクタル次元 D_1 の変化の推定結果

4.4.2 高せん断速度における粘度

高せん断時の凝集サスペンションの粘性予測について、(2.50)(2.75)式より推定した粘度とせん断速度の関係を、Fig.4.7 中に点線で示す。凝集体の解砕に関わる定数 m は(2.66)式より $m=1/(4-D)$ を用いた。これより $3\sim 15\text{s}^{-1}$ 以上の高せん断速度で予測値と実測値が良く一致することから、各パラメータの値を決定した。このとき、低体積濃度では比較的低いせん断速度までモデルを適用できたのに対して、高体積濃度かつ低せん断速度ではモデルを適用できず、パーコレートした凝集構造の発達とともにその結果を Table 4.2 に示す。

モデルより推定された高せん断速度における凝集体のフラクタル次元は、体積濃度とともに 2.88 から 2.99 程度まで増加する。この値は、Harshe ら²⁹⁾や Spicer ら⁷⁾が静的光散乱法で推定した、せん断速度を受けたときのフラクタル次元 $D=2.4\sim 2.7$ に比べ、かなり大きい結果となった。この理由として、Harshe らや Spicer らの測定は希薄系での結果であり、濃厚系ではフラクタル次元が増加するためと考えられる。

本研究で推定したフラクタル次元 D_2 の体積濃度に対する変化は、Fig.4.11 に示すように既報のフラクタル次元の推定結果と良く整合し、高せん断速度域では体積濃度の増加とともにフラクタル次元が増大することが確認された。

Table 4.2 (2.50)(2.75)式より推定された高せん断時のモデルパラメータ

	φ	α	β	D_2 ($m=1/(4-D)$)	$G\text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2	τ_{ca}
P2	0.25	0.1057	2.368	2.882	3-100	0.976	0.3
	0.3	0.0977	2.137	2.892	3-300	0.955	0.8
	0.35	0.0901	1.980	2.901	3-300	0.995	1.7
	0.4	0.0861	1.842	2.906	5-300	0.989	3.5
	0.45	0.0648	1.672	2.931	5-300	0.992	7.5
	0.49	0.0475	1.526	2.950	7-300	0.973	14.1
	0.52	0.0252	1.374	2.974	7-300	0.942	24.2
	0.55	0.0148	1.267	2.985	10-300	0.945	37.7
	0.58	0.0099	1.187	2.990	15-300	0.963	55.6

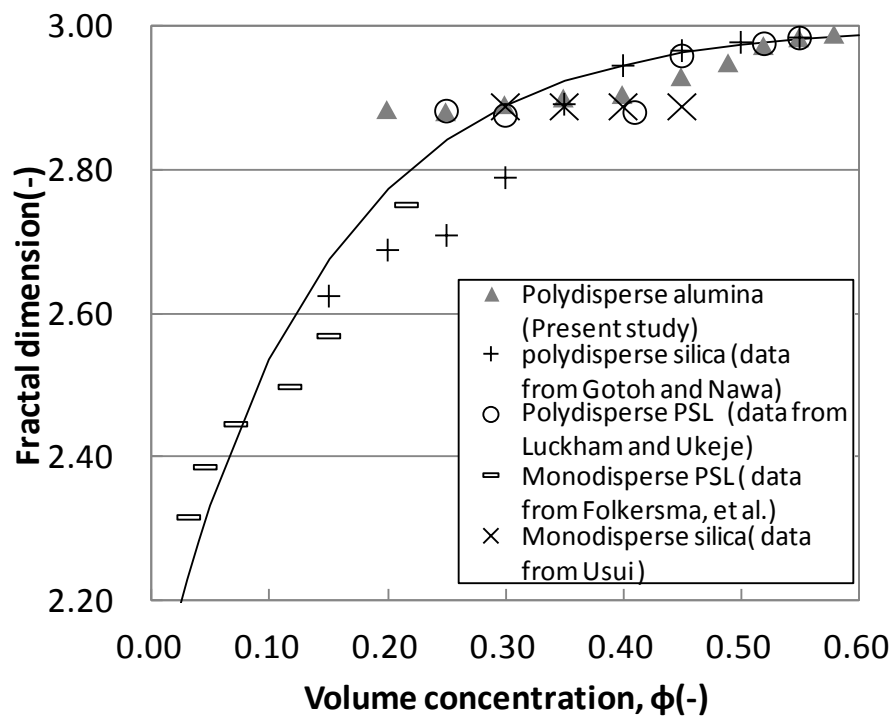


Fig.4.11 (2.50)(2.66)(2.75)式より推定された体積濃度に対するフラクタル次元の変化

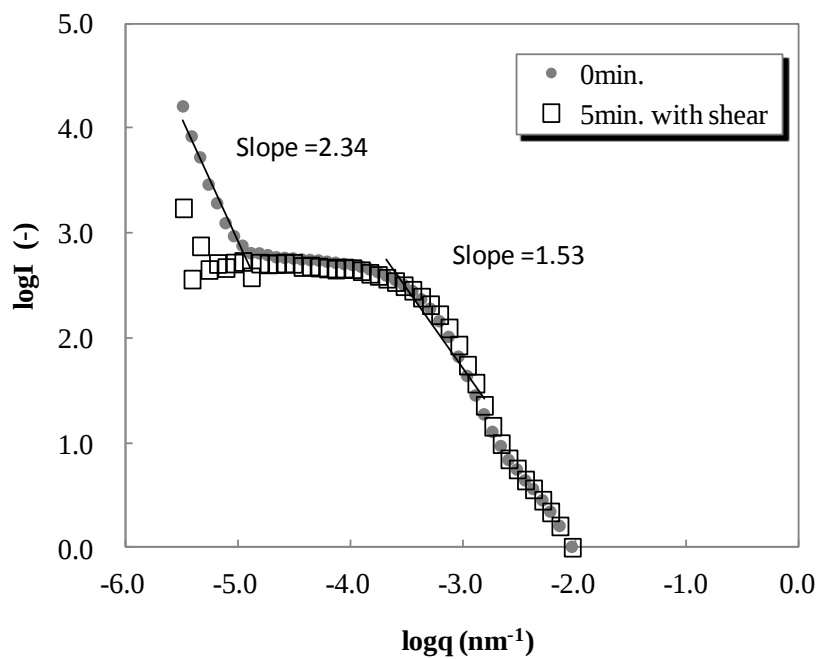


Fig.4.12 散乱ベクトルに対するアルミナ粒子凝集体からの散乱光強度の変化

4.5 考察

以上の結果を踏まえ、低せん断でのフラクタル次元 D_1 に対する体積濃度の影響、および低せん断と高せん断での凝集構造の変化について以下で考察する。

(i) $\phi < 0.01$

静的光散乱測定の結果より、低せん断時の凝集構造を推定する。Fig.4.12 に静的光散乱測定の結果を示す。比較のために $\log q = -2$ における散乱光強度を 1 として正規化し、表記した。測定を開始した際の静止時には、 $-5.57 < \log q < -4.95$ ($475 \sim 1910 \mu\text{m}$) のスケールで $D=2.34$ の凝集体が形成されており、五分間の攪拌の後ではその凝集体は破壊されていることが確認された。

小スケールでの凝集体に比べ、大きいスケールでのフラクタル次元の方が大きいという結果は、Harmawan ら^{5,6)}の単分散ポリスチレンラテックスの測定結果とは逆の結果を示している。これは、粒子間力や粒度分布の影響によって、流れ場中での凝集形態が異なるためと考えられる。

一方で高せん断時の凝集構造について、Fig.4.6 の高せん断時の粒度分布に基づき、光散乱測定より $-3.67 < \log q < -2.81$ ($4 \sim 29.6 \mu\text{m}$) の範囲で $D=1.53$ が得られた。本研究の結果と同様の凝集体は、Sorensen ら^{30,31,32)}のグループによって Soot aggregate やポリスチレンラテックスに対する光散乱の結果より報告されており、Superaggregate と呼ばれている。すなわち、 $D=1.8$ 程度の鎖状の凝集体を単位とする、 $D=2.6$ 程度の巨大なフラクタル凝集体が形成されると考察しており、観察スケールによってフラクタル次元が違うことを示している。Kearney ら³³⁾は、Soot aggregate の直接観察および画像処理によるフラクタル次元の算出を行ない、Sorensen らの提案する、Superaggregate の構造が正しいことを示した。また、小スケールでの凝集体に比べて大きいスケールでの凝集体のフラクタル次元が大きいという Sorensen らと同様の光散乱の結果は Wu ら³⁴⁾によって報告されている。

(ii) $\phi < 0.25$

この領域では、本実験系でのデータがないため、文献値に基づき、凝集構造を推定する。Varadan ら³⁵⁾はヘキサデカン中のコロイダルシリカの Thermal gel に対し、静的光散乱測定から $\phi=0.035 \sim 0.10$ の範囲で、静止時のフラクタル次元が 2.4 と変わらないことを報告している。Rojas ら³⁶⁾は凝集性のポリスチレンラテックスサスペンションに対して、小角中性子散乱より、 $\phi=0.01 \sim 0.10$ の範囲でフラクタル次元が 2.34 と変わらないことを示した。De Rooij ら¹⁴⁾は、 $\phi=0.011 \sim 0.15$ の範囲で弱い凝集性のポリスチレンラテックスサスペンションの流動性測定結果より、凝集体のフラクタル次元を 2.0 $\sim$ 2.3 と予測している。したがって低せん断時の凝集構造のフラクタル次元 D_1 は 2.3 $\sim$ 2.4 程度と予想される。

高せん断時の凝集構造のフラクタル次元 D_2 は、Fig.4.11 から予想されるようにこの領域で大きく増加する。これは、体積濃度の増加に伴い、一つの凝集体が占有できる体積が小さくなり、密な凝集体を形成するためと考察した。

(iii) $0.25 \leq \phi \leq 0.40$

フラクタル次元 D_1 は、Fig.4.10 に示すように応力伝播鎖の形態および ε の値によって変化する。 $\varepsilon=1.0$ と仮定した場合には、 $D_1=2.39$ と算出され、(ii)の領域と一致する。このとき、応力伝播鎖は等方性鎖として拡がった形態をとることが可能である。一方で $\varepsilon=0$ とした場合には、 $D_1=2.59$ と算出される。

高せん断時の凝集体のフラクタル次元 D_2 は、2.88 から 2.91 と体積濃度の増加とともにわずかに増加した。

(iv) $0.40 \leq \phi \leq 0.58$

この領域では、 D_1 の凝集体内部の D_2 の小凝集体の充填により、充填された小凝集体同士が貫入し始め、 D_2 を増加させる。 D_2 は体積濃度とともに 2.93 から 2.99 まで増加した。これにより、応力伝播鎖を構成するモノマー単位に変化を生じることで、降伏応力の増加の仕方として、 γ_1 が変化したものと推察した。

D_1 について、 $\varepsilon=1.0$ として等方性の鎖を仮定すると $D_1=2.62$ と算出される。一方で応力伝播鎖が直鎖の場合には、 $\varepsilon=0$ として $D_1=2.75$ と算出される。

4.6 結言

濃厚系凝集サスペンションについて、降伏応力近辺での低せん断速度領域で形成される凝集構造と高せん断速度領域で破壊される凝集構造が異なることから、本研究では、低せん断速度領域ではパーコレートした凝集粒子鎖の弾性に基づく降伏応力の予測モデルを、高せん断速度領域では凝集体間の局所的な速度勾配を考慮した逸散エネルギーに基づく粘性予測モデルを適用することで、それぞれの領域において体積濃度に対する凝集構造の変化を推定した。降伏応力の予測モデルでは、高分子溶液とのアナロジーおよびフラクタル凝集体の概念に基づき、応力を伝播する粒子鎖の相関長を算出した。

その結果、高せん断時における凝集体内部のフラクタル次元 D_2 は、体積濃度 0.25~0.58 まで増加するにつれ、2.88~2.99 まで増加し、希薄系で報告されている値に比べて、かなり高い値が推定された。これに対して低せん断領域での降伏応力より推定されたフラクタル次元 D_1 は応力伝播鎖の形態によって変化し、体積濃度 0.40 以下では $D_1=2.39\sim2.59$ 、体積濃度 0.45 以上では $D_1=2.62\sim2.75$ という値が推定され、高せん断時のフラクタル次元 D_2 よりも低い値を示し、体積濃度 0.40 前後を境として凝集構造および降伏挙動に変化を生じることが示された。 D_1 が急激に変化する体積濃度以上では、 D_2 の増加や降伏応力の急激な増加が確認された。

このことから、フラクタル凝集体に基づく粘性予測モデルでは、せん断速度および体積濃度変化に対するフラクタル次元の変化を考慮する必要があることが示唆された。

謝辞

光散乱測定は、スペクトリス株式会社マルバーン事業部の鳥居経芳様にご助力いただきました。本実験の一部は北海道大学の安藤雅将氏にご助力いただきました。ここに付して謝意を表します。

第4章 参考文献

- [1] P. Mills, Non-Newtonian behavior of flocculated suspensions, J. Physique Lett., Vol.46, L-301-L309(1985)
- [2] A. Chougnnet, T. Palermo, A. Audibert, M. Moan, Cement and concrete research, 38, 1297-1301 (2008)
- [3] S. Gotoh, T. Nawa, Nihon Reoroji Gakkaishi, 40, 4, 157-164(2012) (in Japanese)
- [4] S. Gotoh, T. Nawa, Cement Science and Concrete technology, 65, (2012) (in Japanese)
- [5] M. Hermawan, G. Bushell, G. Bickert, R. Amal, Int. J. Miner. Process, 73, pp.65-81 (2004)
- [6] M. Hermawan, G. Bushell, V.S.J. Craig, W.Y. Teoh, R. Amal, Langmuir, 20, 6450-6457(2004)
- [7] P.T. Spicer, S.E. Pratsinis, J. Raper, R. Amal, G. Bushell, G. Meesters, Powder Tech., 97, 26-34, (1998)
- [8] M. Kobayashi, et al., On the steady shear viscosity of coagulated suspensions. NIHON REOROJIGAKKISHI, Vol.28, No.3, 143-144 (2000)
- [9] P.G.de Gennes, POLYMERS AT AN INTERFACE;A SIMPLIFIED VIEW, Adv. Colloid Interface Sci. Vol.27,pp.189-209(1987)
- [10] P. Snabre, P. Mills, J.Phys. III France 6, 1811-1834 (1996)
- [11] W.H. Shih, W.Y. Shih, S.I. Kim, J. Liu, A. Aksay, Physical review A, 42, 8, 4772-4779 (1990)
- [12] R. Wessel, C. Ball, Physical Review A, 46, 6, (1992)
- [13] A.A. Potanin, R. de Rooij, D. van den Ende, J. Mellema, J.Chem. Phys., 102(14), 5845-5853(1995)
- [14] R. de Rooij, D.van den Ende, M.H.G.Duits and J.Mellema, Physical Review E, 49,4,3038-3049 (1994)
- [15] Y. Kantor, I. Webman, Phys. Rev. Lett., 52, 1891(1984)
- [16] H.M. Wyss, E.V. Tervoort, L.J. Gauckler, J. Am. Ceram. Soc., 88, 9, 2337-2348(2005)
- [17] 田中文彦、ひもの統計力学 (1991)

- [18] ド・ジャン、高分子の物理学、物理学叢書、吉岡書店(1984)
- [19] ウィッテン、ピンカス、ソフトマター物理学、物理学叢書、吉岡書店(2010)
- [20] G. Bushell, R. Amal, J. of Colloid and Interface Sci., 205, 459-469(1998)
- [21] Usui H, Kagakukougakuronbunshyuu, 25, 3 (1999) (in Japanese)
- [22] M. Suzuki, H. Ichida, I. Hasegawa, T. Oshima, Kagakukougakuronbunshyuu, 11,4 (1985) (in Japanese)
- [23] R. Folkersma, A.J.G. van Diemen, J. Laven, H.N. Stein, Rheol Acta, 38, 257-267 (1999)
- [24] W. Casson, rheology of dispersed systems, ed. Mill CC, 84-104, London : pergamon (1959)
- [25] Z. Zhou, M.J. Solomon, P.J. Scales, D.V. Boger, J.Rheol., 43(3), 651-671(1999)
- [26] R. de Rooij, A.A. Potanin, D. van den Ende, J. Mellema, J.Chem. Phys.,99, (11),9213-9223 (1993)
- [27] G.M. Channell, C.F. Zukoski, AIChE Journal, 43,7 (1997)
- [28] R. Buscall, P.D.A. Mills, J.W. Goodwin, J.Chem.Soc.,Farad.Trans.,1,84(12), 4249-4260(1988)
- [29] Y.M. Harshe, M. Lattuada, M. Soos, Langmuir, 27, 5739-5752(2011)
- [30] C.M. Sorensen, et al., Langmuir, 19, 7560-7563(2003)
- [31] W. Kim, et al., Journal of Aerosol Science, 37, 386-401 (2006)
- [32] T. Mokhtari, et al., Journal of Colloid and Interface Science, 327, 216-223(2008)
- [33] S.P. Kearney and F. Pierce, Combustion and Flame, 159, 3191-3198 (2012)
- [34] H. Wu., et al., Langmuir, 21, 3291-3295(2005)
- [35] P. Varadan and M.J. Solomon, Langmuir, 17, 2918-2929(2001)
- [36] L.F. Rojas, et al., Faraday Discuss., 123, 385-400 (2003)

第5章 濃厚系サスペンションの粘度予測モデルの応用

5. 1. 緒言

本章では、分散剤を添加した濃厚系凝集サスペンションに対してレオロジーモデルを適用し、分散剤ポリマーがどのように流動性を改善するかについて、サスペンション中の粒子表面への吸着の形態と粒子間力に着目して考察した。

近年、高強度コンクリート、高流動コンクリート等の高性能コンクリートの需要が高まっており、単位水量を低くしつつ、良好な流動性を確保する必要性から分散剤の添加が不可欠となっている。特に、ポリカルボン酸系分散剤（以下 PC と称する）は高性能 AE 減水剤として現在日本で最も多く用いられている。Fig.5.1 に代表的な PC として、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル(PGM)とメタクリル酸(MAA)との共重合体のナトリウム塩の化学構造を示す。PC はくし型の化学構造内に主鎖(MAA)と側鎖部分(PGM)を持つグラフト共重合体であり、主鎖中のカルボキシル基でセメント表面に吸着し、主に側鎖の立体反発力によってセメント粒子を分散すると考えられている。しかし、PC による粘性低減の機構には未だ不明な点が多く存在しており、最適な化学構造の PC の開発のためにその解明が望まれている。

これまでに立体反発力を与える理論式が多数提案されている^{1,2,3)}。吉岡ら⁴⁾、三吉ら⁵⁾は、Napper ら⁶⁾による立体反発自由エネルギー理論を適用することで PC 添加セメント粒子の分散安定性の評価を試みた。理論からは長いグラフト鎖を有する PC ほど、生じる立体反発力は増大し、より高い流動性改善効果が予測される。しかし、実際には側鎖の短い PC の方が高い流動性改善効果を示す場合があり、予測結果との不整合から定量的な評価までは至らなかった。de Gennes^{6,7)}の末端吸着高分子の立体反発力理論を、PC を添加した懸濁液系に適用した研究⁸⁾によれば、立体反発力は懸濁粒子表面間の距離が PC 吸着層厚さ(L)の 2 倍以内に接近したとき生じ、側鎖の平均吸着点間距離の 3 乗に反比例する。これらは懸濁粒子への PC の吸着密度により変化することが報告されていることから⁷⁾、PC による懸濁液の粘性低減メカニズムを検討する上で、PC の吸着挙動および吸着形態との関連を明らかにすることが重要と考えられる。

原子間力顕微鏡(AFM)を用いた高分子吸着層厚さ・立体反発力の実測が試みられているが^{9,10,11)}、この手法による粒子間力測定は、測定が微小粒子—固定平板粒子間を対象とするものであり、測定時に吸着層に大きな外的圧縮力が載荷される。また、AFM を用いて PC の吸着形態を測定するには、ポリマーの側鎖がプローブ先端の大きさに比べて細く、水中に漂っている側鎖は熱運動によって動いているため、プローブによって液中の側鎖を捉え、実測することは難しいと考えられる。さらに、工業的に懸濁液は濃厚系で用いられ、また移送工程での流動性が重要となる場合が多いが、現状では、AFM による測定値が流動状態の濃厚系懸濁液中における吸着層厚さ・立体反発力を再現しているかの検証はなされて

いない。また、吸着密度やイオン強度、pH、イオン種の影響を受け、PC 吸着層厚さが伸縮することも報告されている^{12,13,14)}。このため、実際の流動状態の濃厚系懸濁液において、吸着層厚さおよび粒子間力を推定する手法が望まれる。

そこで本節では、前節までに提案されたレオロジーモデルを用いて、PC を添加した濃厚サスペンションの流動挙動から PC 吸着時の粒子間力の予測を行なうことで、ナノサイズの PC 吸着形態を評価し、考察する。

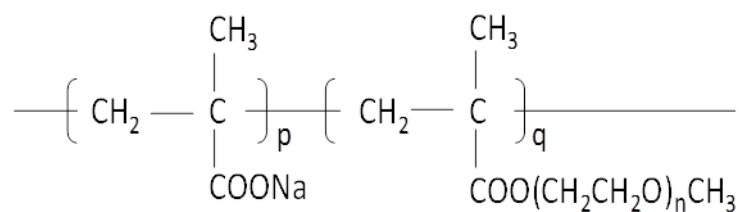


Fig.5.1 本研究で用いた PC の化学構造式

5. 2. 粒子間力の作用メカニズムと粘度予測モデルによるポリマーの吸着層厚の推定

5. 2.1 粒子間相互作用力の理論

本章で取り扱う系では、PC 添加懸濁液において懸濁粒子間には相互作用力として van der Waals 力、静電反発力、立体反発力が作用し、全粒子間力はこれらの総和として与えられると仮定した。これらは表面間距離 H の関数として表現され、次式のように表わすことができる。

$$P_t(H) = P_a(H) + P_r(H) + P_{str}(H) \quad (5.1)$$

ここに、 $P_t(H)$: 全粒子間力 (Pa)

$P_a(H)$: van der Waals 引力 (Pa)

$P_r(H)$: 静電反発力 (Pa)

$P_{str}(H)$: 立体反発力 (Pa)

$P_a(H)$ 、 $P_r(H)$ は平板間にはたらく van der Waals 引力 ($\text{Pa}=\text{J}/\text{m}^3$)、静電反発力 ($\text{Pa}=\text{J}/\text{m}^3$) であり、それぞれのポテンシャル (J/m^2) を与える理論式^{15,16)}を平板間距離 H について微分することで以下の式(5.2)、(5.3)のように求められる。

$$P_r(H) = -64 \cdot RT \cdot 1000 \cdot C \cdot \gamma^2 \exp(-\kappa H) \quad (5.2)$$

$$P_a(H) = \frac{A}{48\pi} \left[\frac{1}{\left(\frac{H}{2}\right)^3} + \frac{1}{\left(\frac{H}{2} + \delta\right)^3} - \frac{2}{\left(\frac{H}{2} + \frac{\delta}{2}\right)^3} \right] \quad (5.3)$$

$$\kappa^2 = \frac{8\pi n z^2 e^2}{\epsilon kT} \quad (5.4)$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right) \quad (5.5)$$

ここに A : Hamaker 定数 (J)

δ : 平板粒子の厚さ (m)

ζ : ゼータ電位 (V)

ϵ : 媒質の誘電率 (F/m)

z : イオンの荷数

n : イオンの濃度 (ions/ m^3)

e : 電気素量 (C)

C : イオン濃度 (mol/l)

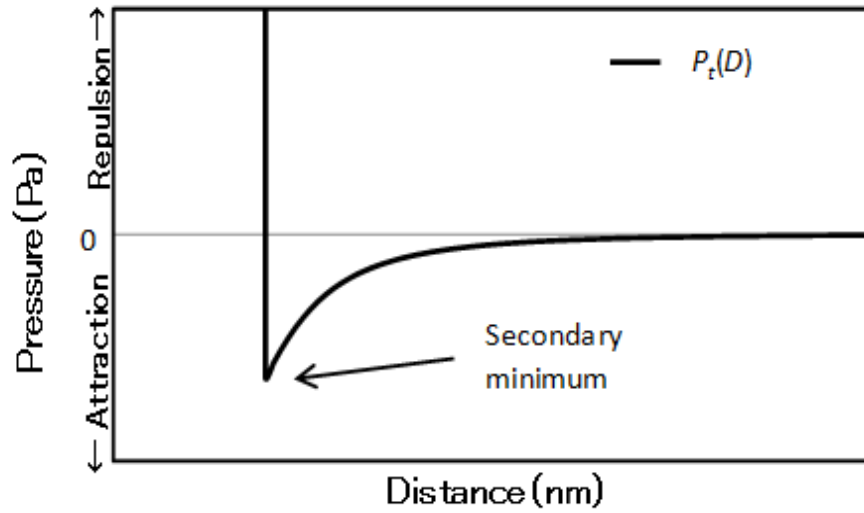


Fig. 5.2 粒子間力 $P(H)$ の計算の一例

Fig. 5.2 に式(5.1)の計算により得られる相互作用力曲線の例を示す。Fig. 5.2 に示されるように PC 添加系においては立体反発力の作用により、DLVO 理論による相互作用力曲線に見られる引力の一次極小が存在しない。このため懸濁粒子は相互作用力曲線中に存在する浅い二次極小における引力により凝集すると考えられる。よって、本研究では、この浅い二次極小における引力を懸濁液中で凝集粒子間にはたらく力 P_{ag} と定義する。

$P_{str}(H)$ の計算には Alexander-de Gennes 理論^{3,17)}を用いた。表面の高分子被覆率が高く、吸着した高分子鎖がブラシ状に展開するとき、高分子層同士の重なり合いによって表面間にはたらく圧力は次式で与えられる。ただし、適用範囲は $H < 2L$ である。

$$P_{str}(H) \approx \frac{kT}{s^3} \left[\left(\frac{2L}{H} \right)^{9/4} - \left(\frac{H}{2L} \right)^{3/4} \right] \quad (5.6)$$

ここに、 $P_{str}(H)$: 立体反発力 (Pa)

H : 表面間距離 (m)

k : ボルツマン定数 (J/K)

T : 絶対温度 (K)

L : 吸着高分子層の厚さ (m)

s : 高分子鎖結合点間の平均距離 (m)

本研究で用いる PC はグラフト共重合体であり、一般に主鎖部分で粒子表面に吸着し、グラフト鎖部分を展開すると考えられている。このため、グラフト鎖単体を扱った Alexander-de Genne

理論を適用するにあたり、 s は主鎖部分を無視してPCの吸着量と分子中のグラフト鎖数から吸着グラフト鎖数を求め、粒子表面に均等に分布していると仮定した。

このとき $P_a(H)$ 、 $P_r(H)$ はゼータ電位等の測定可能なパラメータによって式(5.2)、(5.3)より計算可能である。 P_{str} は吸着点間平均距離 s を吸着量の測定より上述のように推定することで、形成されるPC吸着層厚さ H を P_{ag} 計算における唯一の未知定数と見なすことができる。

5. 2. 2 粘度予測モデル

本章では、定常状態における濃厚系凝集サスペンションのレオロジーモデルを粘性測定の結果に適用し、粒子間力を予測する。まず、Mills¹⁸⁾による凝集サスペンションの粘度式を用いて、有効体積を算出する。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - \phi_{eff}}{(1 - \phi_{eff}/\phi^*)^2} \quad (2.50)$$

第2章で導出したせん断応力に対する有効体積濃度の変化を次式で示す。

$$\begin{aligned} \phi_{eff}/\phi &= K \left(\frac{\tau_*}{\tau} \right)^{-\frac{(3-D)}{(4-D)}} \\ &= \beta \tau^{-\alpha} \end{aligned} \quad (2.75)$$

Chouget¹⁹⁾は、ランダム充填された単分散球の最大充填率を仮定し、 $\phi^* = 4/7$ とした。実測した懸濁液の流動曲線の各点のデータを変換し、縦軸に ϕ_{eff}/ϕ を、横軸に $1/\tau$ をとりプロットし、曲線で累乗近似することによって、近似曲線の係数として β を、指数部分として α を求めることができる。ここで比例定数 K を決定することで、二粒子を凝集させている粒子間力の大きさとして τ_* を求めることができる。この τ_* がDLVO理論および立体力の総和の粒子間力曲線における二次極小の値 P_{ag} と等しいと仮定し、高分子層厚さ L の算出を行なった。

5. 2. 3 比例定数 K の決定

レオロジーモデルから粒子間力 P_{ag} を求める際に式(2.75)中の比例定数 K を決定する必要がある。Chouget¹⁹⁾はフィッティングにより求めた値を用いて流動性の予測に利用したが、このとき比例定数 K については言及しておらず、粒子間力のオーダーのみを検討している。本研究においてレオロジーモデルを用いる目的は、 P_{ag} を決定することであるた

め、比例定数 K について検討を行った。

PC 無添加懸濁液においては式(5.1)における $P_{\text{str}}(H)$ の項を無視することができる。このとき生じる全粒子間力を $P_{\text{DLVO}}(H)$ と定義すると次式であらわされる。

$$P_{\text{DLVO}}(H) = P_{\text{a}}(H) + P_{\text{r}}(H) \quad (5.7)$$

本研究においては、PC 無添加試料に関して、レオロジーアプローチから $K \cdot P_{\text{ag}}$ を求め、このときの P_{ag} が $P_{\text{DLVO}}(H)$ の二次極小における引力と等しいと仮定することで K を求めた。具体的な計算としては次式を用いた。

$$K = \frac{\alpha}{\left(P_{\text{DLVO}}^{\text{sec}}\right)^{\beta}} \quad (5.8)$$

ここに $P_{\text{DLVO}}^{\text{sec}}$: $P_{\text{DLVO}}(H)$ の二次極小の引力(Pa)

$$\alpha : m(3 \cdot D)$$

$$\beta : K \cdot P_{\text{ag}}^{m(3 \cdot D)}$$

今回 PC 無添加試料の相互作用力曲線に明確な二次極小を生じさせるために、懸濁粒子表面に大きな負の電荷を付与し静電反発力を高めることによって分散させるナフタレンスルホン酸系分散剤(以下 NS とする)を添加した試料について実験し、 K を検討した。

5. 3. 実験

5. 3. 1 実験概要

(1) CC

水和反応による粒子表面および液相組成の経時的変化を除外するため、本研究においては、水和反応を生じない炭酸カルシウム（以下、CC と略）を懸濁粒子として用いた。CC として石灰石微粉末を用いた（密度：2.77、N₂BET 値：13.0m²/g）。XRD ではカルサイトと同定され、純度は CaCO₃ で 93.5%である。

(2) PC

PC としては、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル(MPEG)とメタクリル酸(MAA)との共重合体のナトリウム塩であり、1 分子中の MAA、MPEG 数 p 、 q の比率を $p/(p+q) \approx 0.8$ に固定したものを用いた。用いた PC の種類は、側鎖中のポリエチレングリコール(PEG)の重合度 n を変化させた 3 種類である。以下では、 $p=62.8$ 、 $q=15.7$ 、 $n=23$ の PC を PC(1-1)と表記し、他の PC は PC(1-1)に対する PC(側鎖長比－主鎖長比)として表記する。PC(0.5-1)、PC(1-1)、PC(2-1)の順に側鎖長が長くなる。

田所ら²⁰⁾による EO 付加モル数 $n=7$ のポリエチレングリコールの長さ 1.93nm をもとに計算すると、伸長した条件での側鎖長は、PC(0.5-1)、PC(1-1)、PC(2-1)それぞれ 2.5nm、6.3nm、12.4nm となる。また、最大伸長時の三つの炭素 C-C-C 結合間距離 2.51 Å の文献値²⁰⁾より換算すると PC(1-1)の幾何学的最大主鎖長はそれぞれ、19.6nm となる。

本研究で用いた PC の化学構造を Fig.5.1 に、モノマー組成比、ゲル浸透クロマトグラフィー光散乱装置（GPC 光散乱）による重量平均分子量を Table 5.1 に示す。

GPC 光散乱のカラムには、TSKguraecolumn α 、TSKgela-5000、TSKgela-4000、TSKgela-3000（東ソー株式会社製）を直列に配して使用し、カラム温度を 40℃とした。溶離液には、リン酸二水素ナトリウム二水和物/リン酸水素二ナトリウム十二水和物/イオン交換水/アセトニトリルを 124.8g/286.5g/15588.7g/4000g の割合で混合した溶液を用いた。流速 0.8mL/min とし、サンプル濃度は 1wt%、サンプル注入量は 250 μ L とし、検出器には、Viscotek 社製の Model302 に搭載の光散乱検出器（入射光波長 670nm）、示差屈折率検出器、粘度検出器を用いた。検量線作成標準物質には東ソー株式会社製の標準ポリエチレンオキシド SE-8 を用い、分子量計算には直角光散乱のデータを用いた。カラムおよび検出器温度は 40℃とした。

(3) 溶媒条件

本研究においては、CC 表面上の PC 吸着サイト密度を大きく変化させるため、溶媒への Ca イオン添加濃度により $>CO_3Ca^+$ サイト密度を変化させる条件を設定した。すなわち、Ca 無添加の条件（以下、Ca 無添加条件と略）と、Ca(NO₃)₂ 添加により $[Ca^{2+}]=20\text{mmol/l}$ とした溶媒条件（以下、Ca20mM 条件と略）の 2 条件である。Na⁺、NO₃⁻イオンは CC 表面にほとんど吸着しないことから、NaNO₃ の添加により液相のイオン強度を 0.35mol/l に調整した。また、NaOH により懸濁液の pH を 12 に調整した。各 PC は CC 重量に対し、

PC 固形分換算で所定割合を練り混ぜ水に内割りで予め添加して用いた。

また式[11]中の比例定数 K を決定するために NS（花王株式会社製）を用いた。NS は粉体重量に対して液体分重量で、0.3%、0.4%、0.5% の 4 水準の添加量の試料で検討した。

Table 5.1 PC の物性

PC	Polyethylene oxide chain n(mol)	p	q	Side chain length S (nm)	Backbone length B (nm)	Weight-average molecular weight
PC(0.5-1)	9	67.3	16.9	2.5	21.0	15700
PC(1-1)	23	62.8	15.7	6.3	19.6	24300
PC(2-1)	45	66.4	16.9	12.4	20.8	42500

5. 3. 2 実験手順

(1) 流動性測定

懸濁液に対する CC の体積濃度を 0.25 とし、注水後薬匙を用いて手動で 4 分間攪拌し試料懸濁液を作製した。流動性の測定には HAKKE 社 Rheo Stress RS150 粘度計および二重円筒型センサー Z40DIN を用いた。注水後 30 分経過時点より、せん断速度制御にて、120 秒間で $0.01(\text{s}^{-1})$ から $300(\text{s}^{-1})$ まで载荷、その後 120 秒間で $300(\text{s}^{-1})$ から $0.01(\text{s}^{-1})$ まで除荷のサイクルを連続的に 2 サイクル実施し、2 サイクル目のせん断速度 $300(\text{s}^{-1})$ における見かけ粘度を評価した。

(2) 吸着量測定

TOC (全有機炭素濃度測定装置)を用いて、上記 CC 懸濁液の液相中の有機炭素濃度を測定することで、CC 表面と平衡後の PC の液相平衡濃度を求めた。また、得られた PC 液相平衡濃度と CC 粒子添加前の溶媒の PC 濃度との差分として CC 表面への PC 吸着量を評価した。

CC 懸濁液の液相部分抽出の手順としては、作製した CC 懸濁液を注水から 30 分経過時点より 5C フィルターを用いてブフナー漏斗による吸引濾過を行い、採取した濾液をすみやかに孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで再度吸引濾過を行った。取得した濾液を蒸留水で希釈した試料を TOC に供した。

(3) ゼータ電位測定

Malvern 社 Zetasizer Nano を用いて CC のゼータ電位を測定した。上記の CC 懸濁液を回転半径 8.8cm、回転速度 12000rpm で 5 分間遠心分離後、24 時間静置し、低体積濃度の CC 懸濁液とした上澄み部分をゼータ電位測定試料として用いた。

測定においては、試料をセルに注入後、2 分間の平衡時間を設け、印加電圧を 25V、積算回数を 10 回とした。測定は 1 測定毎に試料を詰め替え、試料 1 水準につき 8~10 回ずつ行い、平均値を求めた。

(1)、(2)、(3)の実験はすべて 25℃の条件でおこなった。

5. 3. 3 実験結果

Fig.5.3 および Fig.5.4 に Ca 無添加条件および Ca20mM 条件での PC 添加率による CC 懸濁液の見かけ粘度の変化を示す。各 PC とともに添加量の増加に伴い、見かけ粘度は低下しているが、Ca20mM 条件では粘性低減効果に PC 種による違いがほとんど見られないのに対し、Ca 無添加条件において大きな差が生じた。

Fig.5.5 および Fig.5.6 に Ca 無添加条件および Ca20mM 条件での PC 添加率による CC 重量に対する PC 吸着量(mg/g)変化を示す。併記の直線は添加した PC が全量吸着した場合の吸着量を示している。PC(0.5-1)、PC(1-1)、PC(2-1)を比較すると PC 吸着量と側鎖長に明確な傾向は見られないが、PC(1-0.5)、PC(1-1)、PC(1-2)を比較すると PC 吸着量は PC 主鎖長へ強く依存し、側鎖長が等しいとき主鎖長が長い PC 程吸着量が高い結果となった。また、Ca20mM 条件においては、PC の吸着量が増加し、全ての PC について添加した PC のほぼ全量が吸着する結果となった。Fig.5.7~5.8 に PC 吸着量による CC 懸濁液の見かけ粘度の変化を示す。なお、先述の通り、PC による粘性低減機構を検討する上で、側鎖の吸着密度が重要と考えられるため、PC 吸着量は、単位 CC 表面積当りの MPEG 吸着量(個/100nm²)として表記した。表面積あたりの MPEG 吸着量の増加とともに懸濁液の見かけ粘度は一様に減少する結果となった。このとき、MPEG 吸着密度による粘性低減効果に明確な差異が見られないことから、主鎖長は PC の吸着量のみに影響すると考えられた。一方、側鎖が長い PC 程 MPEG 吸着密度による粘性低減効果が高く、厚い PC 吸着層の形成を示唆した。

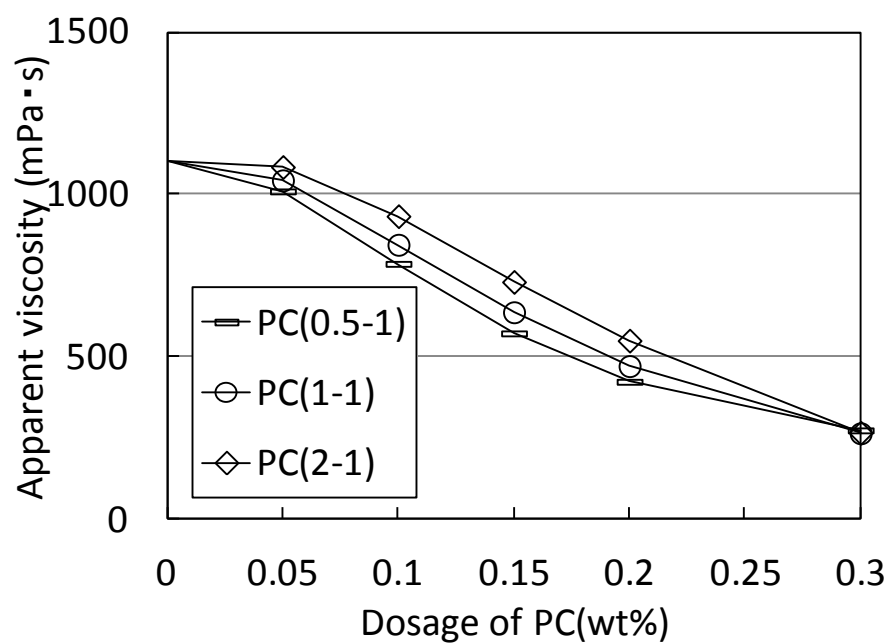


Fig. 5.3 Ca0mM 条件における PC 添加量に対する見かけ粘度変化(300s^{-1})

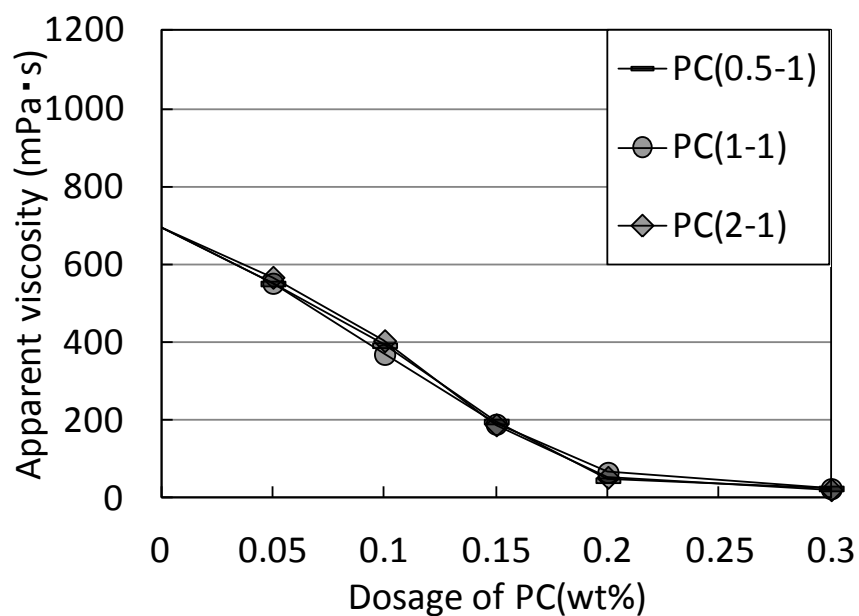


Fig. 5.4 Ca20mM 条件における PC 添加量に対する見かけ粘度変化(300s^{-1})

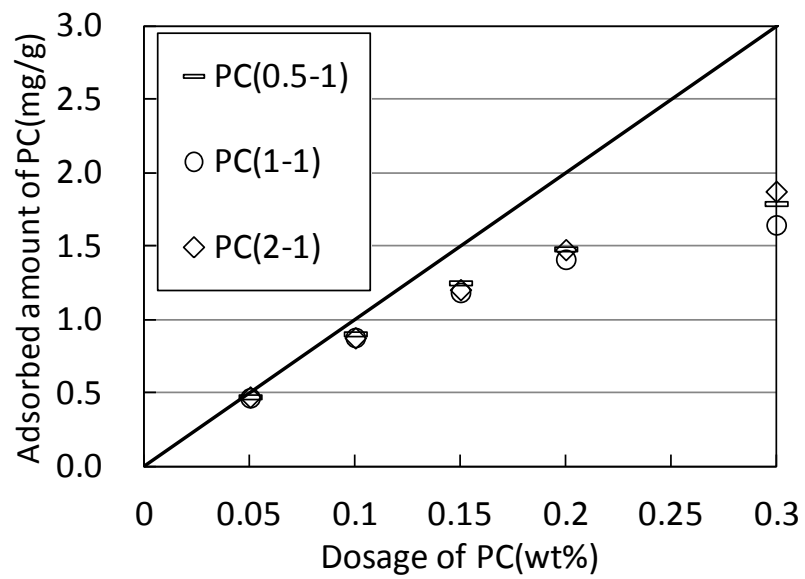


Fig. 5.5 Ca0mM 条件における PC 添加量に対する吸着量の変化

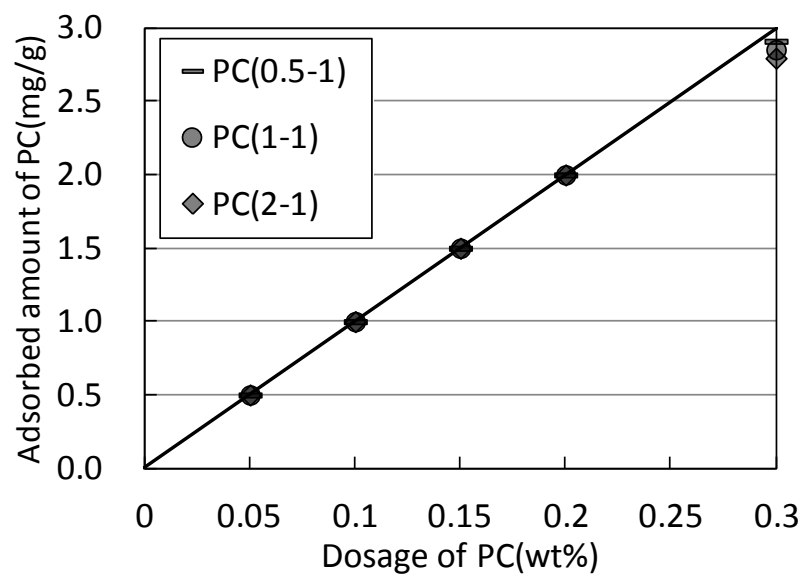


Fig. 5.6 Ca20mM 条件における PC 添加量に対する吸着量の変化

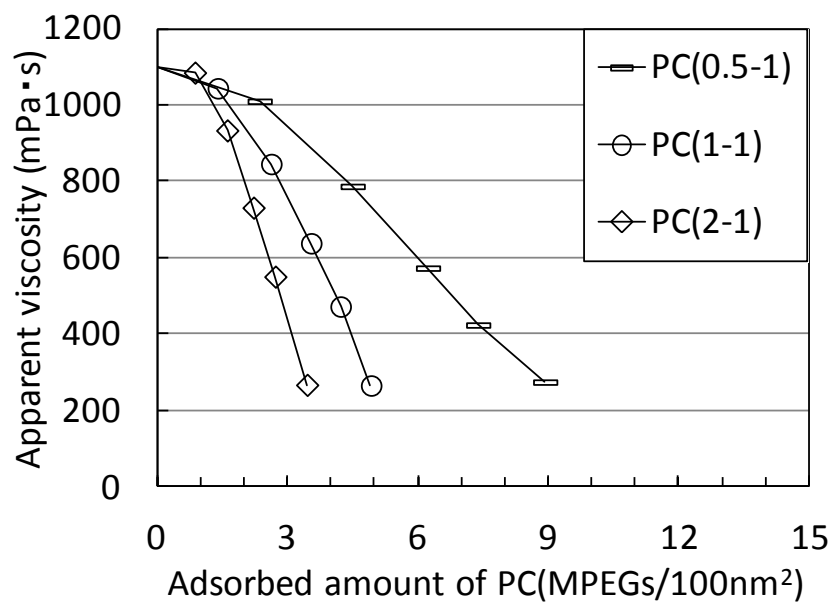


Fig. 5.7 Ca0mM 条件における単位表面積あたりの MPEG 吸着量に対する見かけ粘度の変化

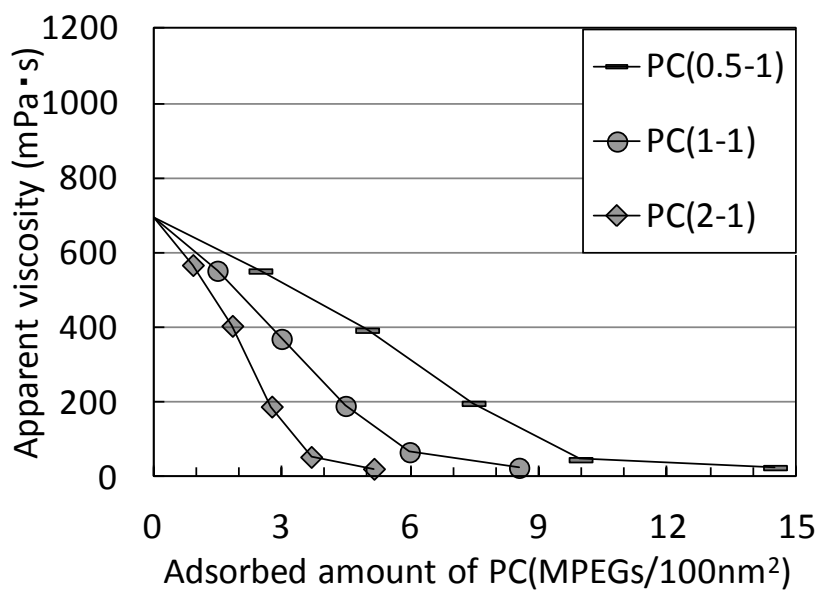


Fig. 5.8 Ca20mM 条件における単位表面積あたりの MPEG 吸着量に対する見かけ粘度の変化

Fig.5.9 および Fig.5.10 に PC の吸着等温線を示す。併記の曲線は Langmuir 型吸着を仮定したときの回帰曲線を示す。検討した二つの条件で、すべての PC に関して測定値と回帰曲線との相関が 0.99 以上の高い値を示した。

Fig.5.11 および Fig.5.12 にゼータ電位の測定結果を示す。Ca20mM 条件では PC の吸着とともにゼータ電位は負方向に増加したが、Ca 無添加条件においては PC の吸着量が増加してもゼータ電位に明確な変化は見られない。Ferrari ら²¹⁾は、3 種の液相条件中で Si₃N₄ 微粉末に対する PC の吸着量及び、PC 吸着によるゼータ電位の変化を測定し、PC 無添加時のゼータ電位が正の条件では、PC の吸着とともにゼータ電位が負へと変化していくのに対し、PC 無添加時のゼータ電位がゼロ近傍もしくは負の条件では、PC 吸着量が増加してもゼータ電位はほとんど変化しないことを報告している。そしてこの原因として、初期のゼータ電位がゼロもしくは負のときには、PC 中のカルボキシル基と粒子表面との相互作用が弱く、PC の吸着が粒子のゼータ電位に与える影響が小さくなるためと考察している。本研究においては、森田ら²²⁾が示したように CC 上の PC 吸着サイトとして $>\text{CO}_3\text{Ca}^+$ 、 $>\text{CO}_3\text{H}_2^+$ を考慮しており、カルボキシル基との相互作用力が強い $>\text{CO}_3\text{Ca}^+$ の比率が、Ca20mM 条件よりも Ca 無添加条件において低い結果となっており、Ferrari ら²¹⁾の考察と矛盾しない。また、粘性低減効果とゼータ電位の絶対値との間に相関が見られないことから、PC の粘性低減効果は主に立体反発力に由来すると考えられた。

前述の通り、①側鎖長が等しく主鎖長が異なる PC(1-0.5)、PC(1-1)、PC(1-2)について、MPEG 吸着密度による流動性改善効果が等しく、②ゼータ電位の絶対値と流動性増加効果に相関関係が見られないことから、MPEG 吸着密度による粘性低減効果の差異は、側鎖長の異なる PC 間の吸着形態の違いに起因すると考えられた。このため、以下では側鎖長の異なる PC(0.5-1)、PC(1-1)、PC(2-1)添加試料について、CC 表面において形成する PC 吸着層厚および CC 表面の PC 吸着サイト数の観点から PC の吸着形態を推定することとした。

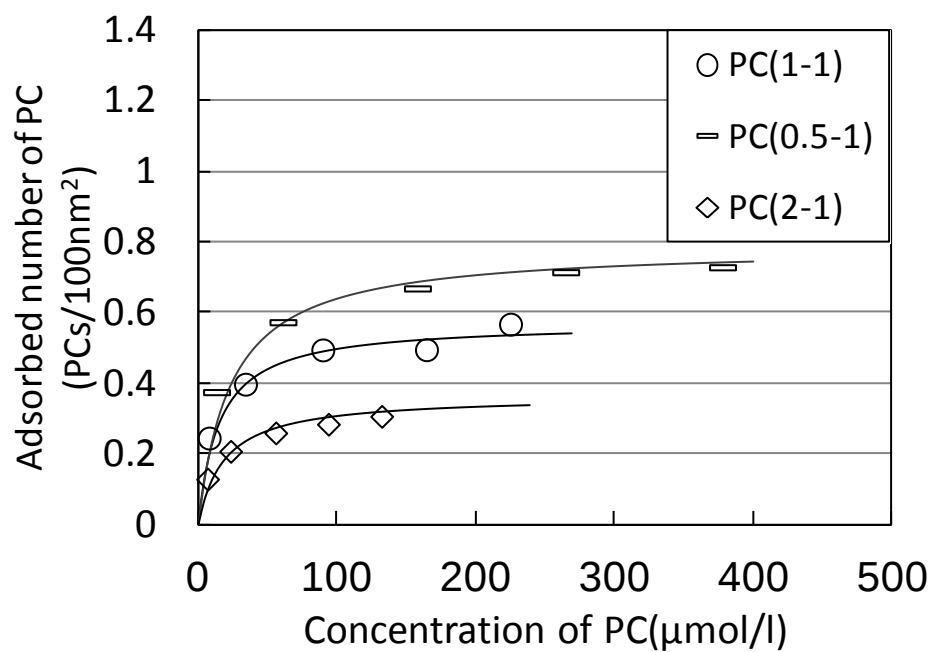


Fig. 5.9 Ca0mM 条件における吸着等温線プロットとラングミュア式に基づく回帰曲線(実線)

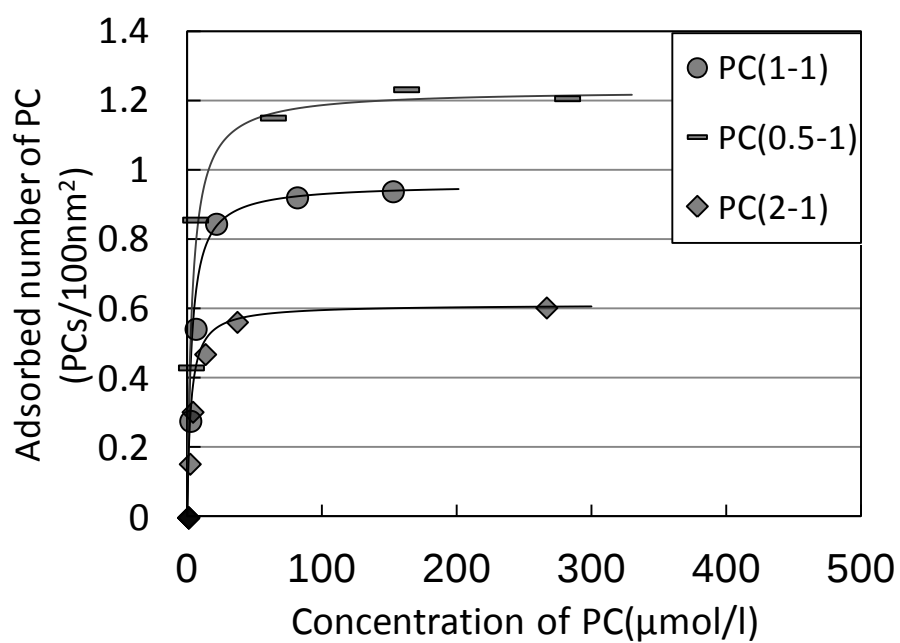


Fig. 5.10 Ca20mM 条件における吸着等温線プロットとラングミュア式に基づく回帰曲線(実線)

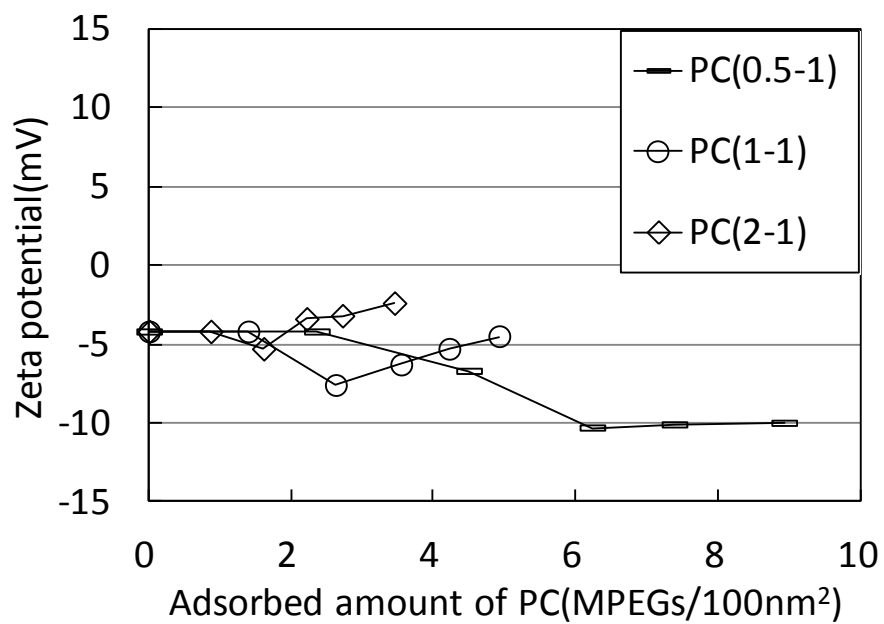


Fig. 5.11 Ca0mM 条件における単位表面積あたりの MPEG 吸着量に対するゼータ電位の変化

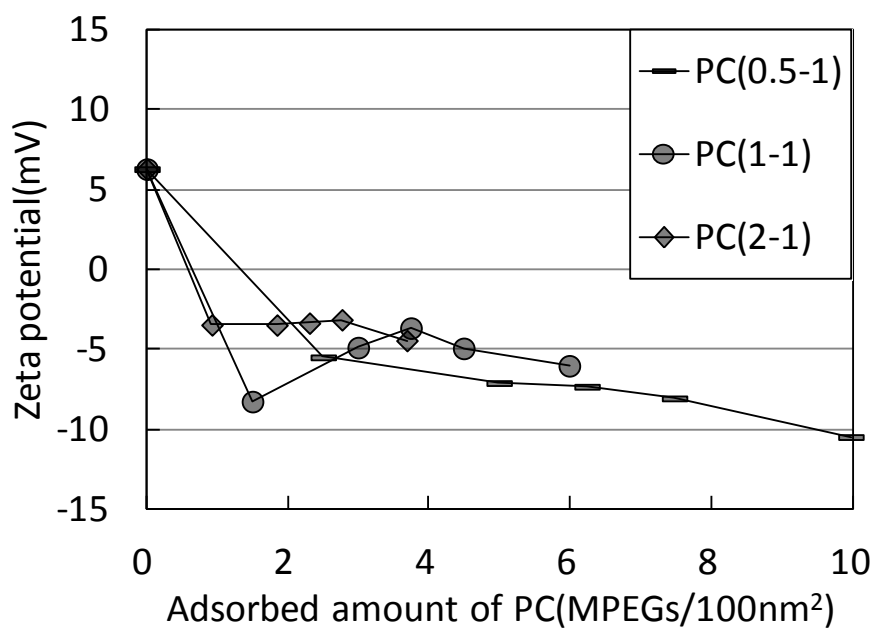


Fig. 5.12 Ca20mM 条件における単位表面積あたりの MPEG 吸着量に対するゼータ電位の変化

5.4 モデルによる吸着層厚さ推定

5.4.1 粘度予測モデルによる吸着層厚の推定

実験で得られた、流動曲線、ゼータ電位を用いて、レオロジー的アプローチにより PC 吸着層厚の推定を行った。なお、van der Waals 力の計算において、Hamaker 定数は CaCO_3 に関する文献値²³⁾ $2.23 \times 10^{-20}(\text{J})$ を用いた。ここで、比例定数 K は既報同様にナフタレンスルホン酸系分散剤を添加した試料より求めることとした。しかし、通常の DLVO 理論による計算を行ったところ、本実験系ではイオン強度が高く、粒子間力曲線上に二次極小がでなかった。一方で、NS は添加量とともにゼータ電位の負電荷が増加し、流動性は着実に改善されている。この現象を説明するために、本研究では以下の仮定に基づき、粒子間力の計算を行った。Fig.5.13 は NS の吸着形態を模式的に表したものであり、NS は PC に比べると剛直な分子鎖中の SO_4^{2-} イオンの負電荷が粒子表面状のカルシウムイオンあるいは正電荷に吸着する。分子鎖中のベンゼン環は回転可能であり、液中に負電荷を向けることで $\text{Pr}(\text{H})$ を増加させて分散する。したがって NS の負電荷がゼータ電位を生じ、粒子を分散させていると考え、表面からベンゼン環 3 分子層分の厚さとして 1.4nm 離れた位置を原点として、静電反発力が発生すると仮定した。これにより、Fig.5.14 に示すように二次極小が生じ、ゼータ電位の変化によって粒子間力が変化することが示された。

この仮定と NS 系での流動性測定より計算された Ca 無添加条件、Ca20mM 添加条件における K の値はそれぞれ、2.06、1.81 と得られた。 K の推定に用いたパラメータを Table 5.2 に示す。得られた K 値を用いた PC 吸着層厚の推定結果（以下、 $L_{\text{predicted}}$ と略）を Fig.5.15 および Fig.5.16 に示す。 $L_{\text{predicted}}$ は MPEG 吸着密度とともに増大する結果となった。しかしながら、側鎖が最も短いにもかかわらず、PC(0.5-1)について推定された $L_{\text{predicted}}$ が他の PC よりも厚くなる結果や、全ての PC で $L_{\text{predicted}}$ が側鎖長 S よりも厚くなる点が確認された。

Table 5.2 K 値の推定に用いた NS 系でのモデルパラメータ

NS Ca20mM

PC dosage (wt%)	$\alpha(-)$	$\beta(-)$	$D(-)$	$G(\text{s}^{-1})$	R^2	$\tau_{G=300}$	$\zeta(\text{mV})$	P_{ag}	K
0.3	0.0366	2.69	2.96	100-250	0.989	178	-4.68	-293296	1.70
0.4	0.0342	2.67	2.96	100-250	0.986	184	-8.19	-43812	1.85
0.5	0.0383	2.71	2.96	100-250	0.995	166	-10.9	-16090	1.87
average K									1.81

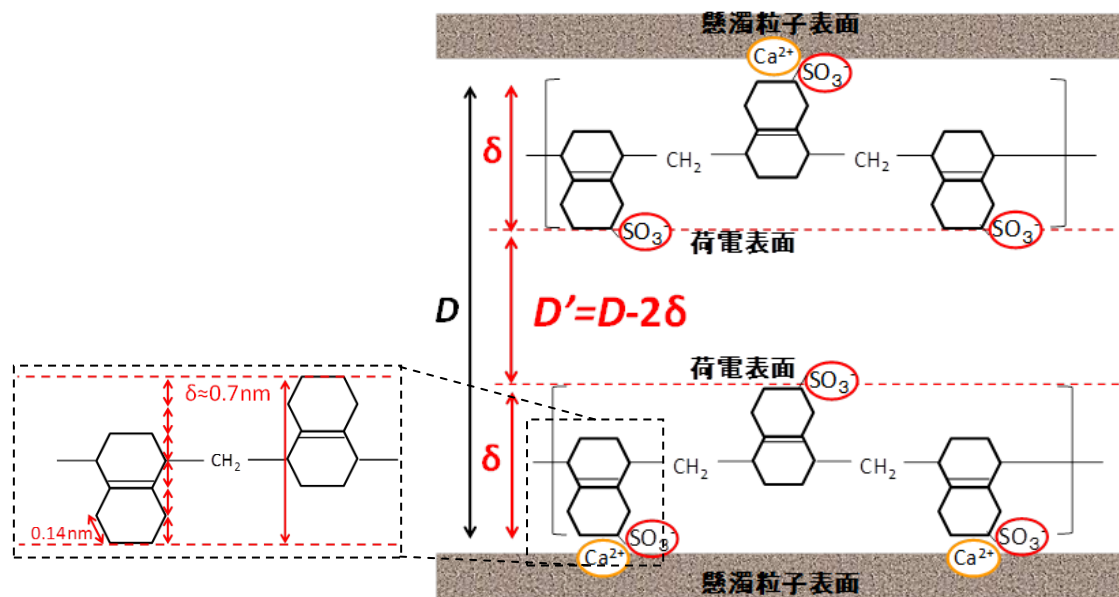


Fig.5.13 ナフタレンスルホン酸系分散剤の吸着の模式図

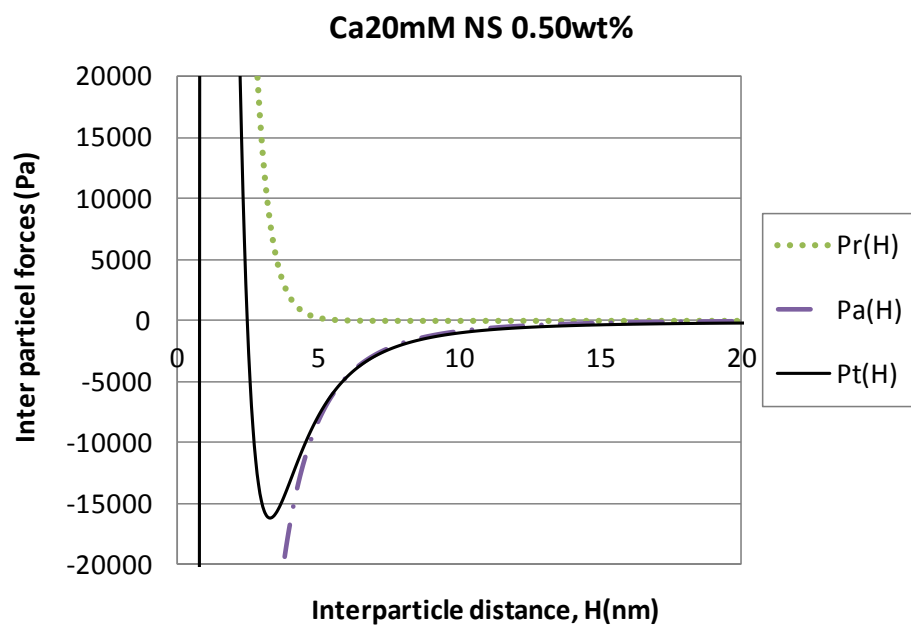


Fig.5.14 NS 系での粒子間力の計算結果の一例

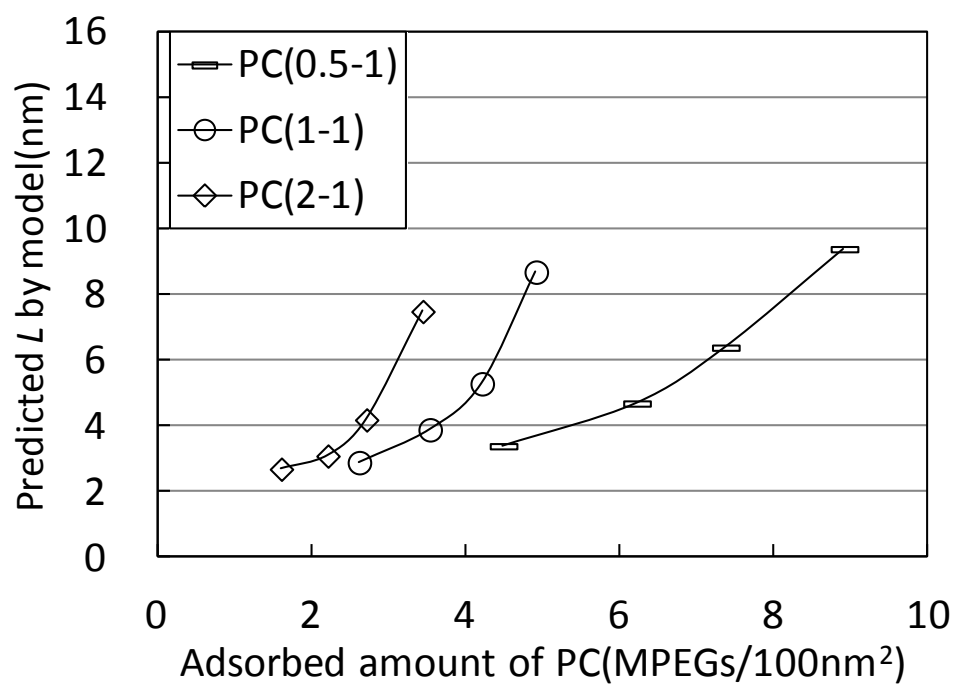


Fig. 5.15 Ca0mM 条件においてレオロジーモデルより
予測された吸着層厚さ

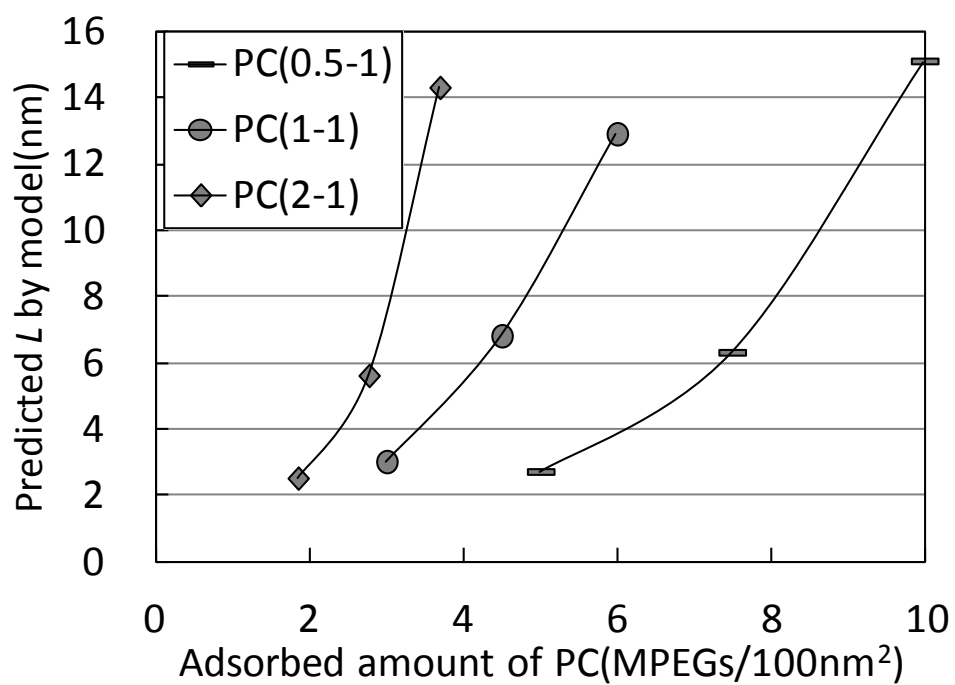


Fig. 5.16 Ca20mM 条件においてレオロジーモデルより
予測された吸着層厚さ

5.4.2 吸着量による PC 吸着形態の検討

CC 表面へ PC が単層吸着しており、主鎖部分が完全に伸長し、たわみなく吸着していると仮定すると、主鎖長を直径とする円領域内には熱力学的に他の PC 分子が入り込みにくいと考えられる。

一方、Fig.5.9～5.10 より得られた PC 飽和吸着量から、次式を用いて飽和吸着時の PC1 分子による CC 表面占有面積 $Q(\text{nm}^2)$ が計算できる。

$$Q = \frac{100}{A_d} \quad (5.9)$$

ここに、 Q : PC1 分子による CC 占有面積(nm^2/PC)

A_d : PC 飽和吸着量(PCs/100 nm^2)

このとき、PC1 分子は CC 表面において、次式で計算できる円領域の直径 $D'(\text{nm}^2)$ にまで主鎖方向に縮んで吸着していると考えられる。

$$D' = \sqrt{\frac{4Q}{\pi}} \quad (5.10)$$

[2]式より計算した結果、 D' は伸長時の PC の主鎖長 D よりも小さい値となった。すなわち、実際には PC は主鎖部分が完全に伸長した状態では CC 粒子表面上に吸着しておらず、たわんだ形態で吸着していると考えられた。このような場合、PC 主鎖部分のたわみの CC 粒子表面に対する鉛直成分が PC 吸着層厚の増加に寄与することが考えられた。

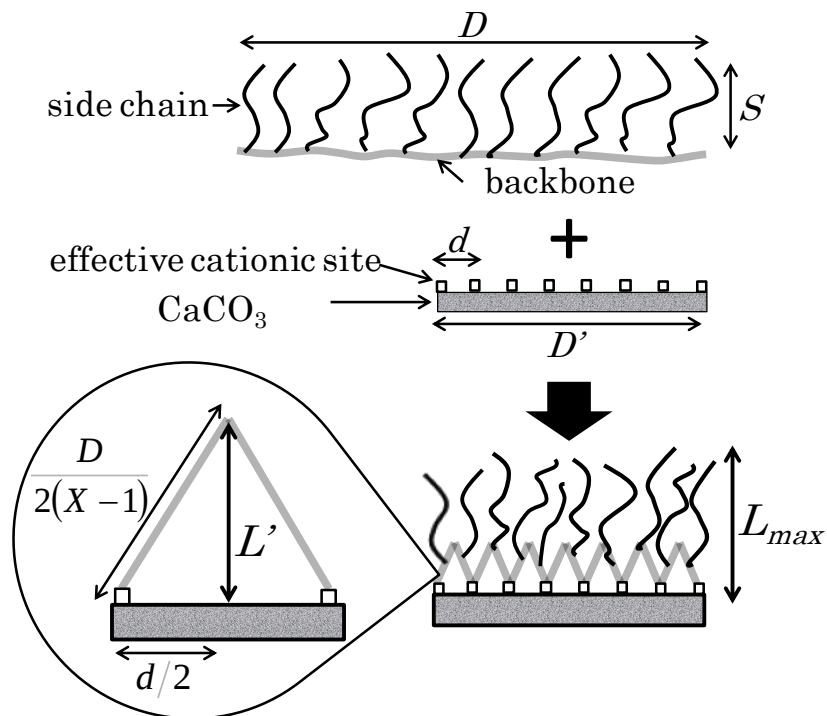


Fig. 5.17 主鎖のたわみを考慮した際の吸着層厚さ変化の模式図

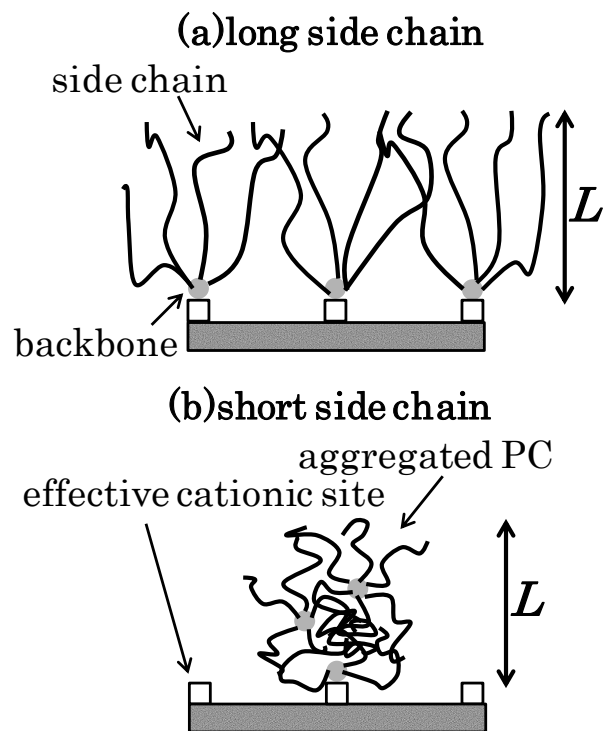


Fig. 5.18 本研究の結果から推定される CC 表面の PC の吸着形態の模式図

5.4.3 主鎖部分のたわみによる吸着層厚増加量の検討

ここでは主鎖部分のたわみによる吸着層厚増加量の最大値を CC 表面上の PC 吸着サイトの観点から検討した。

まず森田ら²²⁾の手法に基づき、カルサイト表面錯体反応²⁴⁾、液相の化学反応、固相-液相間の相平衡反応を地球科学コード(PHREEQC)により計算し、PC 無添加時の CC 表面カチオンサイト密度を求め、これと PC の吸着実験結果との比較より、Ca 無添加条件および Ca20mM 添加条件における CC 表面の有効な PC 吸着サイト密度[A_{dsite}]を評価した。次に、[A_{dsite}]から次式により、平均的な PC 吸着サイト間距離 d (nm)を求めた。

$$d = \sqrt{\frac{1}{[A_{d\text{site}}]}} \quad (5.12)$$

計算より得られた CC 上の PC 吸着サイト間隔 d は、PC 主鎖中のカルボキシル基間隔(0.3nm)よりも数倍大きいことから、吸着に際して PC は主鎖中の一部のカルボキシル基のみ利用可能と考えられた。

吸着層厚の増加量は主鎖のたわみが CC 粒子表面に対して完全に垂直であるとき最大となり、この時、CC 表面上において、PC1 分子による占有円直径 D' 上で距離 d を隔てて $x=D'/d$ 点で吸着していると考えられる。 D 、 D' 、 d 、 x から、次式により主鎖部分のたわみによる PC 吸着層厚の最大増加量 L' を計算した。

$$L' = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{D}{x-1}\right)^2 - d^2} \quad (5.13)$$

得られた L' に最大伸長時の側鎖長 S を加えることで、化学構造より考え得る、単分子層吸着における PC 吸着層厚の最大値 $L_{\max}$ が得られる。

$$L_{\max} = L' + S \quad (5.14)$$

Fig.5.17 に計算のイメージ図を示す。Table 5.3 にレオロジー的アプローチにより推定した吸着層厚 $L_{\text{predicted}}$ および、 $L_{\max}$ をはじめとする上記の計算結果を列記した。なお、 $L_{\text{predicted}}$ は Ca 無添加条件については PC 添加率 0.3wt%、Ca20mM 添加条件については PC 添加率 0.2wt% の試料での推定結果である。計算の結果、PC(2-1)については Ca 無添加条件において、側鎖長の短い PC(0.5-1)、PC(1-1)については両溶媒条件において、それぞれ本節で得られた単分子吸着における層厚の上限値である $L_{\max}$ よりも、レオロジー的アプローチにより推定した吸着層厚 $L_{\text{predicted}}$ の方が厚い結果となった。

Table 5.3 推定された D', d, L', L_{max} の一覧

PC	D' (nm)		d (nm)		L' (nm)		L_{max} (nm)		$L_{predicted}$ (nm)	
	No Ca ^{*1}	20mM Ca ^{*2}	No Ca	20mM Ca	No Ca	20mM Ca	No Ca	20mM Ca	No Ca	20mM Ca
PC(0.5-1)	12.7	10.2	1.0	0.8	0.7	0.8	3.2	3.3	9.4	15.1
PC(1-1)	14.9	11.5	1.1	0.9	0.6	0.7	6.9	7.0	8.7	12.9
PC(2-1)	18.8	13.5	1.3	0.9	0.4	0.6	12.8	13.0	7.5	14.3

*1: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ not added condition, *2: 20mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ added condition

5. 5 粘度予測モデルの妥当性の検証

5. 5. 1 吸着形態の推定

以上の解析結果から推定した PC の CC 表面における吸着形態のイメージ図を Fig.5.18 に示す。側鎖の長い PC(2-1)は、Ca 無添加条件においては、 $L_{max} > L_{predicted}$ であり、一般に検討されている単分子吸着層を形成しており、側鎖部分を液相側へ展開した吸着形態を取っているものと考えられた (Fig.5.18a)。

しかしながら、側鎖の短い PC(0.5-1)、PC(1-1)、および Ca20mM 添加条件における PC(2-1)では、 $L_{max} < L_{predicted}$ となり、単分子層吸着では生じ得ない厚さの吸着層を形成している結果となった。

Dominguez²⁵⁾は、分子動力学計算による、水中のグラファイト上へのドデシル硫酸ナトリウム (以下、SDS) 分子の吸着形態のシミュレーションを行っている。そしてシミュレーションの結果、疎水基同士の相互作用により SDS は複数の分子がドーム型の凝集体を形成した状態でグラファイト表面に吸着することを明らかにしている。Dominguez のシミュレーションの結果を Fig.5.19 に示す。

また、今回用いた PC の側鎖である PEG は重合度の低いもの程親水性が低く、液相の塩等により脱水和、疎水化され易い性質を持っている。

以上のことから、PC(0.5-1)、PC(1-1)、および Ca20mM 添加条件における PC(2-1)は、側鎖が疎水化し、CC 表面で PC 分子同士が疎水的な凝集体を形成することで、単分子層吸着では生じ得ない厚さの吸着層を形成したものと考察した (Fig.5.18b)。また、 L_{max} と $L_{predicted}$ との差は、側鎖の短い PC ほど大きく、 $PC(0.5-1) > PC(1-1) > PC(2-1)$ の関係にあり、側鎖の疎水化し易さと整合した。

なお、本研究においては、凝集した状態で CC 表面へ吸着すると推定した PC の吸着等温線が Langmuir 式で良く整理されている (Fig.5.9、5.10)。これは、Dominguez⁹⁾が単分子層吸着でない SDS のグラファイトへの吸着等温線が Langmuir 式で良く回帰されることを報告しているように、単分子層吸着でないが吸着等温線が見かけ上 Langmuir 式で整理されたものと考察している。

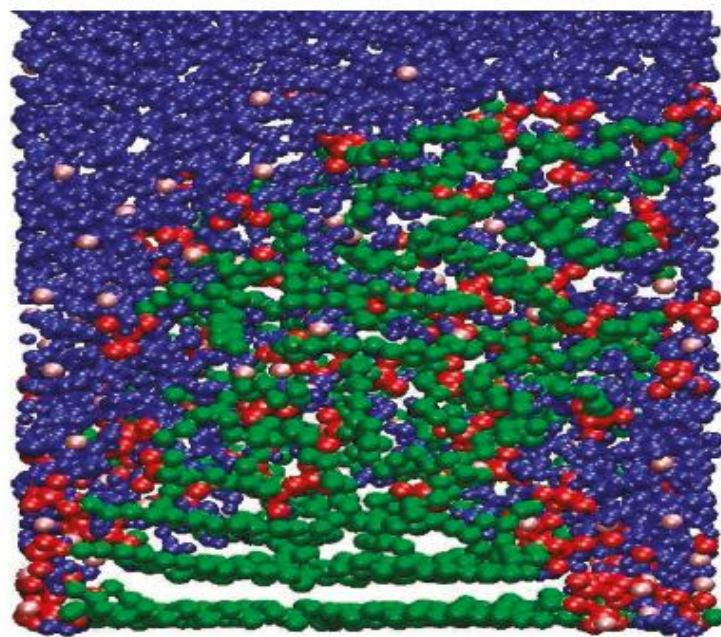


Fig.5.19 Dominguez²⁵⁾による SDS のグラファイトへの吸着シミュレーションの様子

5. 5. 2 AFM による吸着形態の確認

Fig.5.16 の層厚推定の結果および Fig.5.19 に示すように、複数の PC 分子が、もし数十 nm 以上の凝集体を形成しているのであれば、AFM により実測し、感知できる可能性がある。そこで、AFM による液中での PC 吸着形態の直接測定を試みた。使用機器は、日立ハイテクサイエンス社 S-image Nanonavi Real を用いた。柔らかい吸着 PC 分子の形態を崩すことなく測定するために、ばね定数の小さいカンチレバー SN-AF01 (ばね定数 0.08N/m) を用いて、DFM(Dynamic Force Mode)での測定を行った。試料は、中心線平均粗さが 0.5nm の平滑な炭酸カルシウム基板 (Crystal Base 社) を、上記の Ca20mM 条件、HD-3 の濃度を 1ppm(1mg/l)の条件とした溶液中に浸漬し、60 分後に測定を開始した。この PC 濃度は、体積濃度 0.25 では 0.11wt%の添加量にあたり、もし PC の吸着挙動がラングミュア吸着に従うならば、飽和吸着量の半分程度の吸着量を示すことが予想される。

まず、Fig.5.20 にポリマー非吸着時の気中での表面粗さの測定結果を示す。比較的平滑な場所では 1nm 以下の凹凸が存在するだけであるが、場所によっては高低差 5nm 前後の穴が点在していることがわかる。

次に、Fig.5.21 に液中でのポリマー吸着時の測定結果を示す。画像より、幅数百 nm の球状の物体が基板上に敷き詰められていることがわかる。これらの物体の代表的な高さのプロファイルの一例を Fig.5.21 に断面で示しているが、その凹凸は 15nm 程度であった。前述の基板上の穴の大きさが 10nm 以下であり、基板上の穴とは凹凸の周期が異なることから、表面に何らかの物体が存在しており、PC が Fig.5.19 に示すような凝集体の形態で吸

着していることが予想される。その凹凸の高さが十数 nm であるという結果は、Fig.5.16 のレオロジーモデルによる予測結果と良く合致した。

これにより、レオロジーモデルの妥当性が示されるとともに、PC の吸着形態が、従来定説とされてきた単層吸着ではなく、多層吸着であることが示唆された。この仮説は、従来の単層吸着の理論では矛盾点とされてきた、同程度の添加量で側鎖の短い PC が側鎖の長い PC と同様の流動性改善効果を示すなどの事実を説明できる。

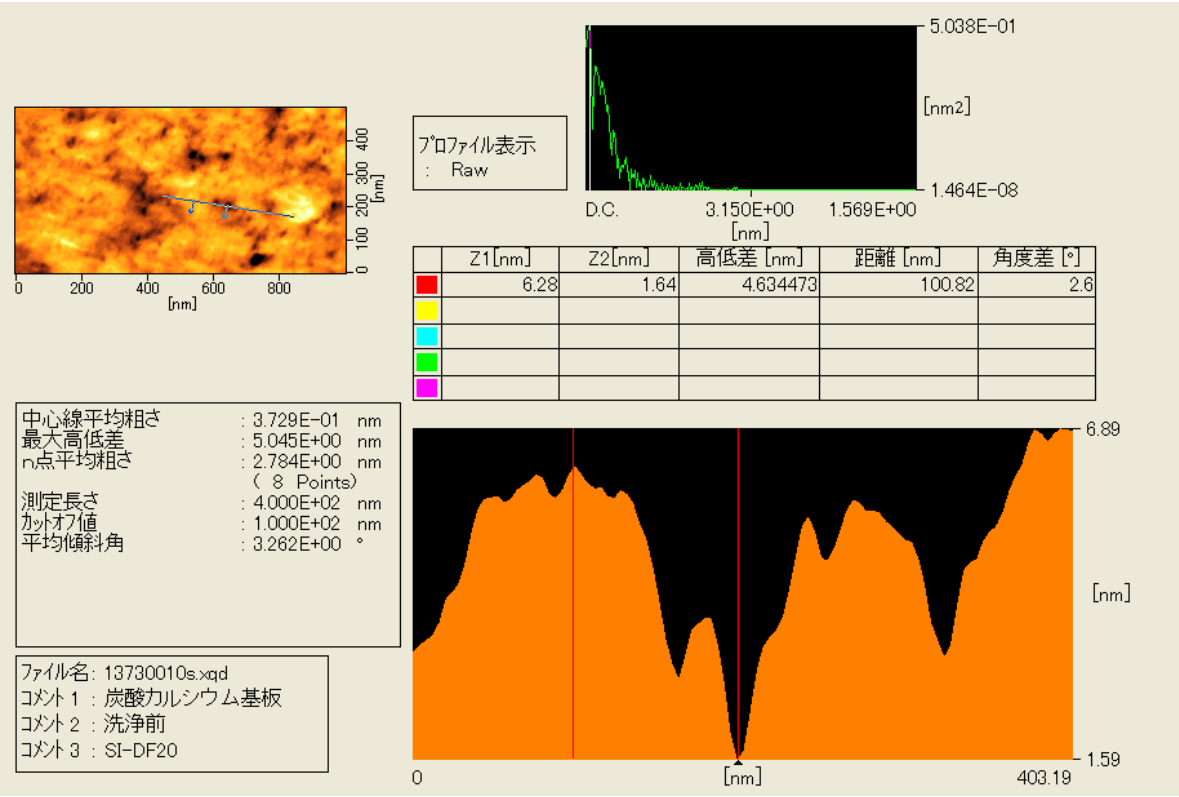


Fig.5.20 AFM による気中での炭酸カルシウム基板の平滑度の測定結果

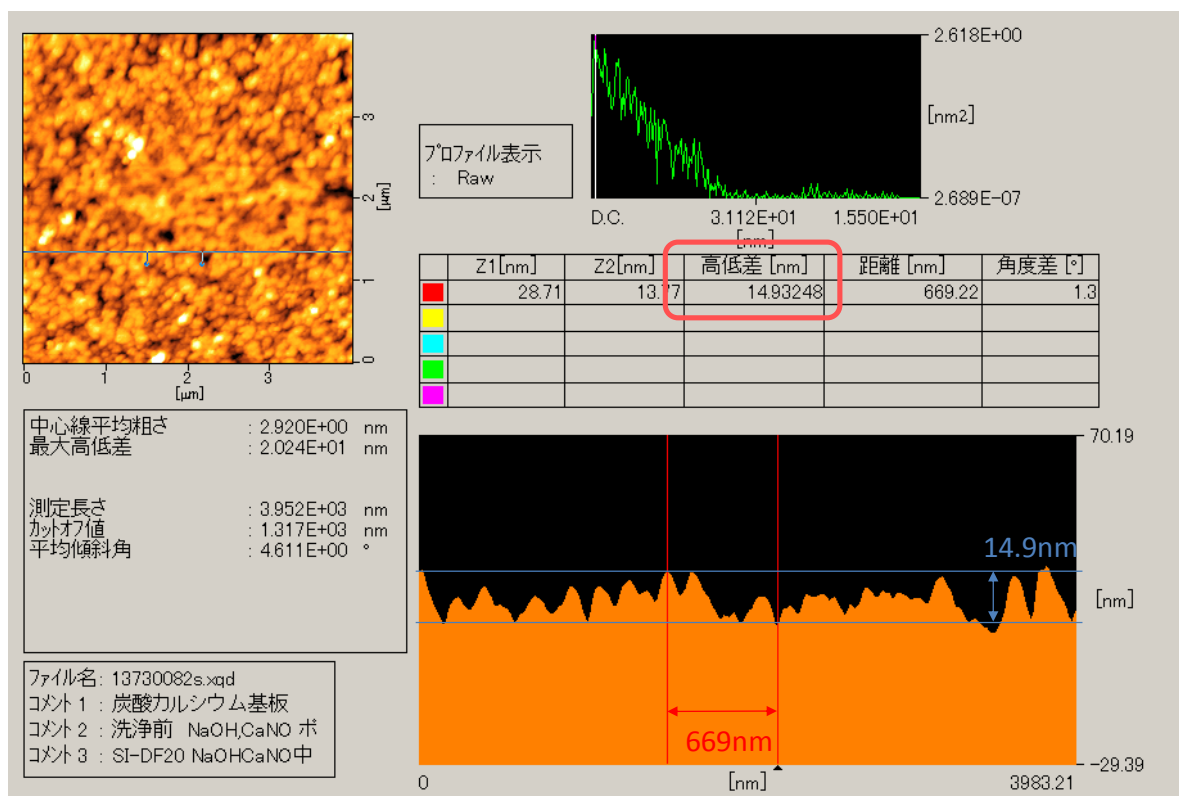


Fig.5.21 Ca20mM 条件 HD-3 1ppm 溶液中での AFM による表面状態の測定結果

5.6 結言

レオロジーモデルを用いて PC の吸着層厚さを推定した結果、PC の側鎖長さに関わらず、吸着量とともに吸着層厚が 2nm から 15nm まで増加する傾向が推定され、単分子層吸着とは異なる吸着形態を有することが示唆された。一方で、原子間力顕微鏡による吸着形態の測定より、流動性測定と同様の溶液中で、平滑なタンカル基板表面上の PC の吸着形態を測定したところ、高さ 13~20nm 程度、幅 100~300nm 程度の凝集物が観察され、レオロジーモデルによる推定結果と一致した。したがって、PC の吸着形態は、従来定説とされてきた単層吸着ではなく、多層的に凝集体を作っていることが示唆された。これにより、提案されたレオロジーモデルの妥当性が示された。

今回、粒子間相互作用力 $P(D)$ の計算には平板間に作用する力を与える式を用いたが、レオロジーモデルより求められる粒子間力 F_a は球面間にはたらく力である。このため、比例定数 K は、凝集粒子間へのせん断応力の伝達率に加えて、球面間力から平板間力への変換に係る要素も内包していると考察される。このため、 K のもつ意味や決定方法に関して、今後更なる検討が必要である。

謝辞：

本章の流動性、吸着量、ゼータ電位に関する実験データは、北海道大学森田大志氏の修士論文によります。ここに付して深く感謝いたします。

本実験で用いたポリマーは株式会社日本触媒にご提供いただきました。AFM 測定においては、日立ハイテクサイエンスの岩佐真行様にご助言をいただきました。ここに付して感謝いたします。

第5章 参考文献：

- [1] R. Evans, D.H. Napper, Steric stabilization I Comparison of theories with experiment, *Kolloid-Z.u.Z. Polymere*, Vol.251, pp.409-414 (1973)
- [2] R. Evans, D.H. Napper, Steric stabilization II A generalization of Fischer's solvency theory, *Kolloid-Z.u.Z. Polymere*, Vol.251, pp.329-336(1973)
- [3] P.G. de Gennes, POLYMERS AT AN INTERFACE; A SIMPLIFIED VIEW, *Adv. Colloid Interface Sci.* Vol.27, pp.189-209(1987)
- [4] 吉岡一弘ほか、セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、pp.335-340 (1994)
- [5] 三吉憲一、名和豊春、高性能 AE 減水剤の立体障害効果に及ぼす高分子の化学構造および水セメント比の影響、土木学会北海道支部論文報告集、第 54 号(A)、pp.602-607 (1998)
- [6] P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, p.316 (1979)
- [7] P.G. de Gennes, Conformation of polymers attached to an interface, *Macromolecules*, No.13, pp.1069-1075 (1980)
- [8] T. Nawa, Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-based Superplasticizer, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.4, No.2, pp.225-232 (2006)
- [9] R.J. Flatt et al., Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants, *Langmuir*, Vol.25, pp.845-855 (2009)
- [10] H-J. Butt et al., Steric Forces Measured with the Atomic Force Microscope at Various Temperatures, *Langmuir*, Vol.15, pp.2559-2565 (1999)
- [11] M. Giesbers et al., Forces between polymer-covered surfaces: a colloidal probe study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.142, pp.343-353 (1998)
- [12] 枚田健、名和豊春、日本建築学会構造系論文集、Vol.74、No.639、pp.765-773、(2009)
- [13] 太田晃、杉山知巳、魚本健人、ポリカルボン酸系分散剤の分散作用効果に関する研究、セメント・コンクリート論文集、Vol. 53、pp. 122-127 (1999)

- [14] 山田一夫、羽原俊祐、松久真人、混和剤の吸着現象から解析したポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動化機構、コンクリート工学年次報告集、Vol.20、No.2、pp.73-78(1998)
- [15] B.V. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim (USSR)* Vol.14, p.633 (1941)
- [16] E.J.W. Verwey, J.Th.G.Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier,Amsterdam (1948)
- [17] S.J. Alexander, *Physique*,Vol.38,pp.983-987(1977)
- [18] P. Mills, Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions, *J. Physique, Lett. France* ,Vol.46 ,pp301-309(1985)
- [19] A. Chougnnet et al., Rheological behaviour of cement and silica suspensions: Particle aggregation modelling,*Cement and Concrete Research*,Vol.38, pp.1297-1301 (2008)
- [20] 田所宏行, 高分子の構造、化学同人、p.18,106 (1976)
- [21] L. Ferrari et al., Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*,347,pp15-24.(2010).
- [22] 森田大志ほか、分散剤の化学構造と炭酸カルシウム粒子表面の吸着サイトが分散剤の吸着挙動に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.66、pp.55-62(2012)
- [23] D.B. Hough, L.R. White, *Adv.Colloid Interface Sci*,Vol.14,(1),pp.3-41 (1980)
- [24] Philippe Van Cappellen et.al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.57, pp3503-3518 (1993)
- [25] H. Dominguez, Structural Transition of the Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Surfactant Induced by Changes in Surfactant Concentrations,*The Journal of Physical Chemistry B*,Vol.115,pp.12422-12428(2011)

第6章 結論

本論文は、フラクタル凝集理論に基づき、粒子間力とせん断力が凝集構造に及ぼす効果を解析することで、濃厚系凝集サスペンションの降伏値および粘性を予測できる数理モデルを構築することを目的とした。そこでは、粒子間力やせん断力の他に、体積濃度や粒度分布といった流動性の影響要因が、どのように予測モデルに反映されるかについても解析した。さらに、粘度予測モデルから得られた高分子の吸着状態が原子間力顕微鏡(AFM)での結果と良く整合することを示し、本研究で提案した予測モデルの妥当性を明らかにした。

第1章では、濃厚系サスペンションの工業的利用とその粘性予測のモデル化について、現在までの研究を概観し、その中で本論文が占める位置と役割、および本研究の目的を述べた。

第2章では、フラクタル凝集体のせん断場での解砕に基づく既存の粘性予測モデルについて考察し、平均場理論に基づく Mills の粘度モデルにおける凝集体スケールをフラクタル凝集体の粒子間力による凝集と流体抗力による解砕から予測した統一モデルの妥当性を示した。また、既存モデルの問題点として、せん断力による凝集体の解砕進行度を示すべき乗変数を決定する方法がないことを明らかにするとともに、その変数が凝集体自体のフラクタル次元の関数として関連づけることを理論的に示すとともに、既往の研究の実験データからその妥当性を示した。

第3章では、高せん断時の体積濃度の変化がフラクタル凝集体の構造をどのように変化させるか前章で提案した粘性予測モデルから検討した。その結果、体積濃度とともに凝集体のフラクタル次元が希薄系での 2.2 前後から 3.0 に急増することが明らかとなった。この理由として、粒子濃度の増加に伴って凝集体同士が接触し、凝集体の成長が空間的に制限され、凝集体内部の粒子密度が増加することが推察された。また、粒子が粒度分布を有する際の影響についても検討し、ランダム充填で最大体積濃度に及ぼす粒度分布の影響を考慮することにより、濃厚凝集サスペンションの流動曲線を再現できることを示した。さらに、非定常状態での粘性変化にも適用し、凝集体の粒度分布は測定時での値であり、凝集が開始する前の粒度を想定することによって、粒子間力による凝集体の形成とせん断力による解砕を表現でき、その結果、非定常状態の凝集体の有効体積の時間的変化するかわり粘性の変化を予測できることを明らかにした。

第4章では、低せん断時におけるフラクタルな凝集構造と降伏値の関係を検討した。第2章で提案されたレオロジーモデルでは流動場において独立した凝集体間に生じる速度勾配と逸散エネルギーより粘性が求められるが、低せん断時には粒子がパーコレーションを生じ、三次元的に連結した鎖状のネットワーク構造が形成されるため、高せん断時とは異なる弾性的挙動を示す。この結果に基づき、フラクタルな凝集構造を仮定した降伏応力の

予測モデルより、低せん断時の濃厚サスペンションの凝集構造の推定を行なった。低せん断時に形成される凝集構造のフラクタル次元は、高せん断時のフラクタル次元 $D=2.88 \sim 2.99$ に比べて低い値をとり、体積濃度 0.40 前後を境として急激に増加することが示された。

第 5 章では、実用的には凝集分散剤が使用されている系がほとんどであることから、ポリカルボン酸系分散剤 (PC) を添加した濃厚サスペンションにレオロジーモデルを応用し、PC の吸着性状を評価した。流動性の実測値とモデル値が一致するように、PC 吸着層厚さを変数として立体反発力を含めた粒子間力の総和を計算し、PC 吸着時の吸着層厚を推定した。その結果、吸着量が高い領域では、今まで定説とされてきたくし型の単分子層の吸着形態よりも厚い十数 nm の吸着層厚が形成されていることが予測され、同様の液相条件において、AFM により測定を行なった結果と合致した。これにより、吸着量が高い領域では、PC 同士が疎水的に凝集したものと推測され、従来のくし型とは全く異なる吸着形態をとることを明らかにした。この結果は、本レオロジーモデルの妥当性を示すとともに、PC の流動性改善メカニズムに新たな知見をもたらし、今後の新規分散剤の開発に大きく貢献するものと考えられる。

第 6 章は、本論文の結論であり、本研究で得られた成果をまとめている。

発表論文目録:

1. 後藤卓、島翔一、名和豊春：高濃度分散系の流動性におけるせん断履歴挙動に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.64、pp.545-551(2010)
2. 後藤卓、名和豊春：フラクタル凝集モデルに基づくサスペンションの流動性予測、セメント・コンクリート論文集、No.65、pp.544-551 (2011)
3. 後藤卓、名和豊春：レオロジーモデルに基づくセメントペーストの凝集構造の推定、セメント・コンクリート論文集、No.66、pp.167-174(2012)
4. 後藤卓、安藤雅将、名和豊春：粒度分布を考慮した濃厚系凝集サスペンションの流動性予測、セメント・コンクリート論文集、No.67 (2014、採択済)
5. 後藤卓、名和豊春：レオロジーモデルに基づく濃厚系凝集サスペンションのフラクタル次元の推定、日本レオロジー学会誌、pp.157-164, Vol.40, No.4, (2012)
6. 森田大志、後藤卓、名和豊春：レオロジー的アプローチによる分散剤の吸着層厚さの推定、セメント・コンクリート論文集、No.65、pp.552-559(2011)
7. 森田大志、後藤卓、名和豊春：ポリカルボン酸系分散剤の化学構造が炭酸カルシウムへの吸着挙動と懸濁液の粘性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No.66、pp.55-62 (2012)
8. 森田大志、後藤卓、名和豊春：濃厚系凝集サスペンションの流動挙動に基づくフラクタル凝集構造のモデル化、セメント・コンクリート論文集、No.67 (2014、採択済)

謝辞

本論文は、2008 年から 2014 年にかけて北海道大学工学部の資源循環材料学研究室（旧資源システム工学研究室）にて研究をさせて頂いた成果です。同じテーマで卒業論文から博士論文まで研究をさせて頂いたことを感謝すると同時に、もっとやれたのではないかという思いが残っております。

論文執筆にあたって、指導教官である名和豊春教授には、多大なお時間、熱意、思考を注いで頂き、文章の書き方から人としての道義や信念に至るまで、いつも真剣に熱くご指導いただきました。この何年間かは、家族よりも先生と過ごす時間の方が長く、遅くまで研究室に残って、手厚くご指導を頂いたことは決して忘れません。特に、優先順位や物事の本質を見失わない力強さと、無駄を省きかつ人に対する気遣いに溢れる細やかさが同居するご指導は、見習わなければならないものだと思っております。先生への感謝の念はどのように表して良いかわからないほどですが、先生のお教えをこれからの自分の生き方に反映し、実践していくことで御礼と代えさせていただければと思います。ありがとうございました。

胡桃澤清文准教授には、副査をお引き受けいただき、また研究室での実験や生活をする上でご助言やご支援をいただきました。ここに付して感謝いたします。

湊大輔博士にはドクターの先輩として薫陶を受け、研究生生活を送る上で最も大きな影響を受けました。湊さんと過ごした四年間は特に強く心に残っております。

太田悠さん、川上博行さんをはじめとする諸先輩方には、研究上の助言のみならず、何かと声をかけていただいたことで、心が軽くなり、助けられました。博士課程になり気付きましたが、井出貴之君、永谷佳之君、福島浩樹君という良き同輩がいたことは支えとなっておりました。今後ともよろしく願いいたします。

直接の後輩では、森田大志君による尽力なくしてこの論文は書けませんでした。度重なる実験や理論の検討など、自分の指導の未熟さによって多大な苦勞をかけたことと思いますが、それらのディスカッションと研究のまとめが本論文の一部となっております。尊敬と感謝の念を表します。また、安藤雅将君には少ない時間ながら、実験・理論について議論し、支えて頂きました。

博士課程の三年間、特に栗山広毅君には、様々なことを相談して話を聞いてもらい、補佐していただきました。また、岩浅瑛大君、黒澤利仁君、新栞雄介君をはじめとする研究室のメンバーには様々にお世話になっておりました。全て書ききれませんが、ここに付して深く感謝いたします。蛇足ながら、私が先輩方から受けたように、これからも、ときに暖かく、ときに厳しく、研究室のメンバーを支えるという熱さを忘れずに伝えていただければと思います。

私にとって資源のコースは常に雰囲気良く、アットホームで研究のしやすい環境であ

りました。実験機器の借用や研究上のご助言など、他の研究室の先生方や学生にもお世話になりました。特に原田周作先生のゼミに参加させていただいたことは大きな刺激となりました。ありがとうございました。

日本学術振興会には、特別研究員として採用いただき、研究費ならびに特別研究員奨励費という形で研究をご支援いただいたことを深謝いたします。

最後に、友人や恋人、家族が私のことを考えてくれ、日々の生活を支えてくれたおかげで、私は研究のことにのみ考えることができました。父と母、姉には、10年もの長きに渡って学生でいることを許していただき、経済的、精神的に支えて頂いたことを心より感謝しております。これからは、私が家族、恋人、友人を支えていけるように尽力して参ります。ありがとうございました。