222284h Structural study of aluminum fluoroberyllate glasses
66 222419f Changes of glasses [in different media] surface analysis data
68 222720s Phase diagram of the manganese titanium oxygen system
69 222893f Heat capacity and medium range order in oxide glasses
222922q The enthalpy of formation of synthetic cancrinite [$Na_{7.6}(Al_6Si_6O_{24})(NO_3)_{1.68}(H_2O)_{4.1}$]
71 223428v Experiments in high-voltage electron microscopy
223534b The use of an arc plasma rotating in a magnetic field for metal coating glass substrates
223828a SIMS depth profiling studies of sphene-based ceramics and glass ceramics leached in synthetic groundwater
223835a Determination of crystal site occupancy in an improved Synroc-D ceramic using analytical electron microscopy
223837c Preferential dissolution phenomena of nuclear waste materials
223838d Surface layer formation on a nuclear waste glass
223839e Glass surface area to solution volume ratio and its implications to accelerated leach testing
223841z Fixation of high level solid waste (HLSW) in a titania-base ceramic matrix provided with an integrated overpack
223843b Effects of solution chemistry and atmosphere on leaching of alkali borosilicate glass
223844c The effect of solution pH and ion concentrations on leaching of silicate glass
223846e Leach models for a commercial nuclear waste glass
223848g Extended leach studies of actinide-doped SRL 131 glass
223851c The functional dependence of leaching on the surface area-to-solution volume ratio
223882p Borosilicate glass VG 98/12 for solidifying highly radioactive fission product solutions (high level waste) characterization of laboratory scale samples
223883q Process control and product quality assurance in an inactive high-level waste vitrification plant by using instrumental analysis
223884r Development of a radiotracer method for measuring the mixing quality in the solidification of simulated o concentrates in ceramic materials
223902v Glass furnace project April-September 1982
223905y The dimensional changes of a 24 inch diameter vessel during a campaign of successive glass-making runs
73 224682k X-ray spectral study of the state of aluminum in crystals and glasses
75 225381y Chemical vapor deposition of Group IVB, VB and VIB elements with nonmetals A literature review
76 225906v Ionic conductivity of lithium oxide-lithium chloride $(LiCl)_2$-boron oxide aluminum oxide glasses
225907z Electric properties of glasses and glass ceramics containing manganese(IV) oxide
226027z Using liquid crystals to detect electrical resistance inhomogeneities in electroceramics
226261w Effect of 90° domain structure on physical properties of the piezoceramics barium titanate(IV) and lead zirconate titanate
226301j Phase composition and dielectric properties of samples of the antimony niobate ($SbNbO_4$)-titanium dioxide system
77 226651y On the magnetic properties of boron oxide-lead monoxide ferric oxide potassium oxide and boron oxide lead monoxide ferric oxide-calcium oxide glasses
226692n Sintering of glass bonded ceramic barium hexaferrite magnetic powders
226698u EPR of heat treated glass of the silicon dioxide aluminum oxide titanium dioxide-RO system
226712u Effect of quenching rate and annealing on ESR of copper(2+) and γ-induced cadmium(1+) in low alkali borate glasses
78 226806c Synthesis and stability of glassy materials in oxynitride and II-IV-$V_2$ semiconducting systems
79 227100e Ion chromatographic determination of boron in borosilicate glasses
**For patents of related interest see also Section**
38 216735q Carbon head shells for phonographs
216760u Mold for refractories
216814q Two-layer carbon head shells for phonographs
216831t Polymer-concrete mix for structural products
216840v Cationically modified poly(vinyl alcohol) dispersing agents
42 217229q Coating plastics with inorganic films
217281a Coatings for optical fibers
217342w Coating laminated surfaces to make them abrasion resistant
217353a Etch resist transfers.
217359g Manufacture of transfers
48 217969f Treatment of suspensions and liquids of a nonfood character
217997p Process and device for improving fiber mat formation conditions
49 218059w Granulated carbon filler
218067x Diamond and cubic boron nitride compacts
218087d Magnesite with a decreased calcium content
56 220397y Refractory coatings for foundry use applied by immersion
220418f Soft glass sealing with nickel-iron alloys
220459v Noble metal composite containing palladium and platinum
220481w Activated pastes for electroless metal coating
58 220874b Charge for producing heat resistant material
220884e Gypsum plates
220895j Binder
220938a Hard, decorative coating materials for building material
61 221590t Wastewater treatment
67 222658h Bridged clays and applications of these clays
71 223953n Nuclear fuel sinter
223971s Crystalline inclusion compounds of silicon dioxide and their use
223975w Modular glass container for radioactive wastes from nuclear reactors
223976x Method and apparatus for solidifying radioactive wastes in ceramics
223983x Multistage method for decontaminating radioactive materials and/or nuclear waste
76 226433d Vitreous enamel resistor composition
226530h Piezoceramic material for a monolithic frequency filter
226531j Piezoelectric ceramics with a higher manufacturing tolerance-independent constant
226551r Etchant and method for etching chromium
226561u Heat sink for ceramic support in electrical apparatus

# 58—CEMENT, CONCRETE, AND RELATED BUILDING MATERIALS

W. J. McCoy

This section includes the preparation, composition, analysis, properties, and uses of cement, mortar, concrete, and building materials. Building materials included here are semifinished and finished materials such as boards, walls, thermal insulators, sound insulators, roofing, and pavement. Chemicals and compositions used in construction are covered here. Soil stabilization is included here, but encapsulation and burial of toxic wastes is placed in Section 59. Cementitious refractories are included in Section 57. Mortar, concrete, and related compositions containing polymer binders in place of cement are included in Section 37.

98 220771u **Polyelectrolyte cements.** Prosser, Havard J., Wilson, Alan D. (Lab. Gov. Chem., London, UK) *Dev. Ionic Polym.* 1983, 1, 217-67 (Eng). A review with 96 refs.

98 220775v **A review of the literature on brick/mortar bond.** Goodwin, J. F., West, H. W. H. (Br. Ceramic Res. Assoc., UK) *Proc. Br. Ceram. Soc.* 1982, 30(Load-Bear. Brickwork), 23-37 (Eng). A review with 59 refs.

98 220776w **Solid-phase interaction in the calcium oxide-aluminum oxide system.** Zabotina, L. N., Voronin, A. P., Lvakhov, N. Z. (Inst. Khim. Tverd. Tela Pererab. Miner. Syr'ya, Novosibirsk, USSR) *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* 1983, (2), 92-101 (Russ). A review with 49 refs. on the kinetics, mechanism and conditions of solid-phase reactions in a $CaO-Al_2O_3$ system.

98 220777x **Flow properties of concentrated suspensions.** Hattori, Kenichi, Izumi, Kaichi (Chem. Div., Kao Corp., Tokyo, Japan 103) *Seramikkusu* 1983, 18(2), 103-11 (Japan). A lecture article on interpretation of viscosity and flow behavior of concd. suspension, with sp. emphasis on fresh concrete contg. superplasticizer, based on Newton's law of viscosity, with 17 refs. H. Einaga

98 220778y **Development and properties of expanding polymer cement compositions made of butadiene-acrylic latexes.** Atamaseva, L. N., Dunko, N. V., Upolovnikova, L. K. (USSR) *Sintet. Lateksy, Ikh Primenenie v Nar. Kh-ve, Materialy 6 Vses. Lateks. Konf., M.* 1982, 103-8 (Russ). From *Ref. Zh., Khim.* 1982, Abstr. No. 24T659. Title only translated.

98 220779z **Role of fused salts in deposit formation.** Vogel, E., Chipczynska, E.; Kalla, E., Alberto, A. (VEB Zementwerke, Bernburg, Ger. Dem. Rep.) *Baustoffindustrie* 1982, 25(6), 165-7 (Ger). The formation of deposits in furnaces for cement clinker manuf. is described in relation to formation of fused salt eutectic mixts.

98 220780t **Effect of the chemical composition of raw materials on coating properties and clinker burning conditions.** Kraplya, A. F., Gnedina, I. A., Sokolinskaya, Ch. A. (Gos. Inst. Proektn. Predpr. Tsem. Prom., Leningrad, USSR) *Tsement* 1983, (1), 12-13 (Russ). The formation of protective coatings on the refractory linings of a cement rotary kiln (4.5 × 170 m) and the burning regimes in the manuf. of $C_3S$ clinkers were studied as a function of the satn. factor (SF) and the $SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ ratio (SM) of the raw mixes. The SF and SM were changed from 0.90 to 0.95 and from 2.5 to 3.0, resp. The max. thickness of the coating (~80 mm), max. stability of the burning regime, and clinker activity 48-50 MPa were attained using raw mixes with SF 0.90-0.92 and SM 2.8-3.0.

で製品化される．

⑧実際の成形に当たっては①～⑦以外に成形機のタイプ，大きさ，金型設計 [illegible]
がある．図 1[illegible]
して図 19 に[illegible]
ったものと，[illegible]
板状のものの[illegible]
（窒化ケイ素）
よる成形性．脱[illegible]
表 10 に示す[illegible]
検討しているが
（又はメタクリ
ルとアクリル酸
し，補助的にポ

図

表 9 電子材料の

| | | |
|---|---|---|
| | | 材 |
| プレス成形 | 顆粒を用いた粉末（3t/cm²）による成形体密度 | |
| | 焼結密度 | |
| 射出成形 | 射出成形②による成形体の密度 | |
| | 焼結密度 | |

① バインダー量約 3%
② バインダー量約 15%
180℃

| | |
|---|---|
| | 特 |
| ポリエチレン-APP 系 | |
| ポリスチレン-ポリエチレン | |
| アクリル-ポリスチレン-EV | |
| ポリスチレン-アクリル*-E | |
| パラフィンワックス-EVA | |
| パラフィンワックス | |

* 特殊グレードゴム状，7

ニル共重合体，ポリメチルメタクリレート，スチレン-メタクリル樹脂，ポリプロピレンを加
脱バインダー性を考
そのエステル，炭化
系可塑剤，低融点の
のを使用して アル
で図 19 のコマ型を
～26 時間）し，焼
値が得られた．非
雰囲気中で（28 時
焼結させ理論密度


コセス", No 1～3, 技
5 (1979).
978).
術講習会テキスト，窯
1981).
術講習会テキスト，窯
スの最新技術", シー
6, 273 (1981)
28 [3] 1 (1981)
365.
4
49.
10, 34 (1975).
(1976).
講習会テキスト，窯
の最新技術", シー
] 7 (1981).



とう かつよし）
に生まる．同 33 年
卒業．同 36 年京
入り現在に至る．
の射出成形の
市村賞受賞 同55
着に関する研究」
技術賞受賞．


| | |
|---|---|
| | 他 |
| 部にクラック発生 | |
| にクラック発生 | |


NOTICE: This material may be protected by copyright law (Title 17, U.S. Code)

# 高濃度サスペンジョンの流動特性

服部 健一・和泉 嘉一

## 1. はじめに

セラミック工業における泥漿鋳込みや，土木建築工事におけるコンクリートの打設などでは，材料である高濃度サスペンジョン(分散系)の流動特性が重要な役割を果たしている．最近では磁性塗料，磁性流体，複写機用塗料（インク）やファインセラミックスの原料として，サスペンジョンの用途は一層拡大しつつある．しかし，急速な科学技術の進歩の中にあって，粘性と流動性の理論は，Newton が 1687 年に粘性の法則を発見して以来あまり進展していないようである．Newton の発見後 150 年以上たった 19 世紀の中ごろ，Maxwell が Newton の粘性法則と Hooke の弾性法則とを結合した Maxwell の運動方程式を提案し，これが現在のレオロジー（粘弾性）理論の一つの基礎となっているが，最初に述べた高濃度サスペンジョンの実務に役立っているとは言いがたい．

「水の粘度」とか「アルコールの粘度」という表現が日常使用されていることからもわかるように，粘度は物質固有の性質であるという一面を持っている．一般に低分子液体はニュートン流体であるとされており，この粘度は温度が一定であれば一定であり，物質名と粘度が対応しているため，「水の粘度」という表現に意味がある．しかし泥漿やセメントペースト等の混合物の粘度は，条件により大きく変化するため，「泥漿の粘度」という表現は「変化する特性」という意味でしか使用できない．混合物であっても混合比が指定されれば単一の物質と見なすことができるが，液体と固体粒子の混合物の粘度は，混合比と温度が一定でも通常は一定とならないので，このような流体を非ニュートン流体と呼び，その粘度を「見掛け粘度」として，水やアルコールの粘度と区別しているのが現状であり，ニュートン流体と非ニュートン流体の統一理論は完成されていなかった．

コンクリートを打設したり，セラミック原料を成形する場合には，流動性が高いほど輸送に要する動力が少なくてすみ，型への充てん性がよいので複雑な形状を正確に再現できるが，打設又は注型の終了後は急速に粘度が上昇して硬化するほうが早期脱型と作業能率の向上のためには好ましい．サスペンジョンの粘度が作業工程の必要に応じて自由に調節できることは極めて好ましいことであるが，粘度が変化するメカニズムが解明されなければこのようなことは不可能である．現在でも粘度が変化する流体と変化しない流体とがあることは知られており，この差は流体構造の差に起因すると説明されているが，Newton の法則は流体の構造に言及しておらず，非ニュートン流体を適用の対象から除外しているわけではない．純液体とサスペンジョンとでは構造が異なるかも知れないが，いずれも流体であることにはかわりない．流体と弾性体でさえ Maxwell の方程式で統一されるのであるから，同じ流体であるニュートン流体と非ニュートン流体が理論的に統一されてもよさそうなものである．

Kenichi HATTORI and Kaichi IZUMI (Chemicals Division, Kao Corporation) : On the Flow Properties of Concentrated Suspensions

一般にサスペンジョンの粘度は放置すると上昇し，激しくかくはんすると急速に低下する．かくはんがゆるくても分散剤を十分に添加すれば粘度は大幅に低下し，最高粘度と最低粘度の比が，粒子濃度と粒子サイズが同じでも，100をこえることがめずらしくない．従来のレオロジーにおいては流動曲線（せん断応力とせん断速度の関係グラフ）の形によって流動特性を分類して流体構造を推定しようとしているが，流動曲線の座標系には時間軸がないから，放置された系（せん断速度が0で一定）の粘度の経時変化を流動曲線で表現することはできない．

上に述べたことをまとめると，「流動」という現象を説明するためにはまずNewtonの法則を使用し，この法則で説明できない異常粘性に対しレオロジーでは流動曲線の分類を適用している．それでもなお粘度の経時変化という重要な現象が説明できないのが現状である．

筆者らは長年セメント分散剤の研究に従事し，硬化前のコンクリートの流動性には特に関心を持っていたが，最近になって，Newtonの法則を現代的に解釈し，この法則により非ニュートン流動を説明することに成功した．本稿においてはこの新しい理論の概要を解説してみたい．

## 2. 流体のモデル

力学では物体の運動を説明するために質点の概念を利用することが多い．流体力学における流線は，流体内の質点の軌跡であると考えてよい．よく知られているように質点は質量のみで大きさがない点である．質点を利用すると分子の回転や変形を考えないでよいため，流体力学では好都合であるが，Newtonの法則を解釈する場合には，分子間摩擦を考えねばならないから，物質内部に質点を想定するだけでは不十分であり，物質（分子）表面に摩擦力の作用する点（摩擦点）を考えねばならない．

Newtonの法則は「流体中に速度差があると流動方向に平行な面に力が作用し，この力（せん断応力，$\tau$）が流体の粘度（$\eta$）と速度差（せん断速度，$\gamma$）に比例する」というもので，式で表すと次のようになる．

$$\tau=\eta\cdot\gamma \qquad (1)$$

先に述べたように$\eta$が物質固有定数であれば，(1) 式は直線のみを表現する1次式で，曲線を表現しようとすると (1) 式の形式を変更せねばならず，両辺の物理的次元が一致しなくなるいわゆる「次元問題」が発生する．この問題は現在のレオロジーでは解決されていない．

流体中に速度差が発生する理由は次のように説明することができる．まず流体でできた立体（例えば立方体）を仮定し，この立体が平板を積み重ねた構造であると考えよう．この平板のうち1枚を板の面に平行に移動させた時に，平板の間に摩擦がなければ他の板には力が作用せず，残された板の間には速度差が発生しないが，摩擦が存在するために，移動する板に隣接する平板に摩擦力が作用してこの板もやや遅れて移動を始め，次々に隣接する板に運動が伝ぱして速度差が発生するのであろう．この平板が

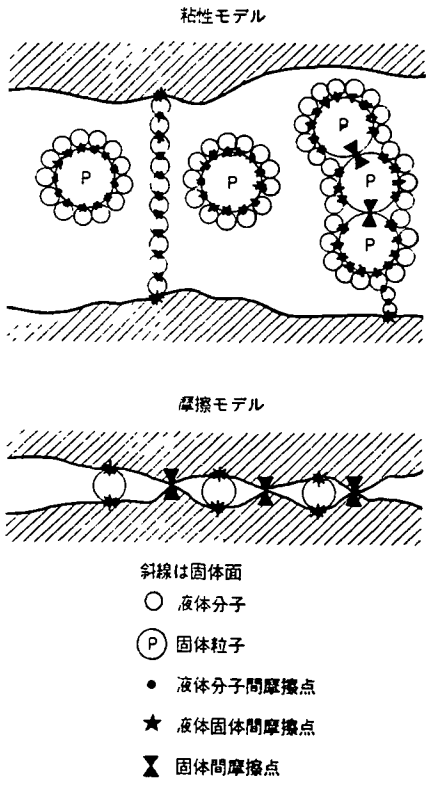



図1 粘性と摩擦のモデル

液体の単分子膜でできていると考えることができるから，液体中の速度差は液体分子間の摩擦が原因で発生すると考えることができる．

図1は Newton の法則を解釈し直すために考えた粘性と摩擦のモデルで，これについては順次説明するが，まず従来から教科書等でよく使われていたモデル（図2）との差に注目していただきたい．

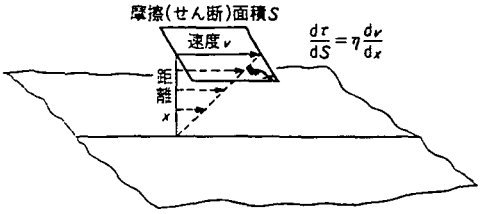



図2　従来の粘性モデル

図2に示した微分方程式は(1)式と同等である．Newton の時代における分子の概念が現代とどのように異なっていたかよくはわからないが，Newton の法則においては図2に示すように流線がせん断面に平行であり，液体が均質であるから，せん断面がどこでも同じであり，粘度（ニュートン粘性）が支障なく定義できる．しかし流体が混合物で均質でない場合には，摩擦の発生する点が平面上にあるとは限らないから，図2のような単純なモデルから粘性を定義することができない．また大きさのない質点には表面がないから，分子と質点を同一視すると，分子表面の摩擦点を定義できなくなる．図1は図2を改良したモデルで，固体粒子も液体分子もすべて有限な大きさであり，系内の物質がすべて点で接触していることを示している．

図1において両側の固体面の間に速度差があれば，この間にある固体粒子Pの流線に直角な軸の両端にも速度差が生ずるから，固体粒子が回転し，この表面全体が摩擦（せん断）面となることが明らかである．

図1においてまず固体粒子がない純液体の場合を考えると，固体面（粘度計の固定子と回転子の表面）と液体分子，液体分子と液体分子の2種類の摩擦が存在する．先に述べたように，液体は液体単分子膜の積み重ねであり，各膜の間がせん断面となっているから，単位せん断面上の分子数と接触（摩擦）点の数が等しいと考えてよい．単位体積中の分子数は液体の比重，分子量，アボガドロ数から計算でき，これを $n$ ($cm^{-3}$) とすると，単位せん断面上の摩擦点の数は $n^{2/3}$ ($cm^{-2}$) となる．またせん断面の数は単位長当たり ($n^{1/3}+1$) で，このうち ($n^{1/3}-1$) が液体分子間せん断面，残りの2面が液体分子固体壁間せん断面である．多くの液体分子では $n^{1/3}=10^{6\sim7}$ であるから液体固体間摩擦面の数は液体分子間摩擦面の数に対して無視することができるので，粘度測定においては粘度計材質の影響が現れない．粘度は単位せん断面1枚当たりの摩擦抵抗であるから，摩擦点1個当たりの摩擦抵抗を $B$ とすると，粘度が(2)式で表される．

$$\eta=B\cdot n^{2/3} \qquad (2)$$

図2のせん断面の上に多くの点があると考えれば，純液体に関する限り図1上と図2のモデルは全く等しいことが理解されよう．しかし図2のモデルでは混合物の粘度を説明するのが難しい．

粘度測定においては前述のように，固体材質の影響は現れないが，固体面間距離が短くなるにつれて，液体間せん断面の数が減少してこの影響が相対的に減少し，図1下のように固体壁の接触がおきるようになる．固体摩擦の測定においては，固体壁の間隔が極めて小さいため，図1下のような状態となり，このため液体（潤滑油）の影響ばかりではなく，固体材質の組み合わせの影響がはっきりと観測される[1,2]．

以上のように，図1のモデルによれば Newton の粘性と固体摩擦の2法則が統一的に説明できる．

## 3．サスペンジョンの粘度

図1上のモデルから（固体壁の影響を無視して）サスペンジョンに対しては液体分子間摩擦，液体固体粒子間摩擦，固体粒子間摩擦の3種類を考えねばならないことが明白である．そして各々の摩擦に対して $B$ 値を定義することが

できる．この値それぞれを $B_1$, $B_2$, $B_3$ とする．液体分子数と固体粒子数は一定であるから，それぞれ $n_1$, $n_2$ で表すことができるが，この場合には $B_2$ は液体1分子と固体粒子表面の1分子との摩擦ではなく，粒子1個とこれを取り囲む全液体分子との摩擦である．サスペンジョン中では，粒子が分散したり凝集したりするので固体粒子間結合（摩擦点，接触点）の数は一定ではなく，粒子が完全に分散していればこの数は0となる．粒子が凝集する場合に主として鎖状凝集体が形成される[3),4)]と仮定すれば，完全凝集状態における粒子間摩擦点の数は粒子数とほぼ等しくなるから，0と1の間で変化する無次元変数 $U_3$ を使用して（粒子数を $n_2=n_3$ として），粒子間摩擦点の数を $n_3U_3$ で表すことができ，サスペンジョンの粘度は (3) 式で表すことができる．

$$\eta=B_1n_1^{2/3}+B_2n_2^{2/3}+B_3(n_3U_3)^{2/3} \quad (3)$$

表現を統一するために，(3) 式の右辺第1,2項にも無次元数 $U$ を導入して $U_1=U_2=1$ とすれば，(4) 式が得られる．

$$\eta=B_1(n_1U_1)^{2/3}+B_2(n_2U_2)^{2/3}+B_3(n_3U_3)^{2/3} \quad (4)$$

(3) 式と (4) 式は図1のモデルに対応する系（サスペンジョン）の粘度計算式であるが，もっと複雑な混合物に対しては (4) 式を一般化して次のように表現すればよい．

$$\eta=\sum B_{ij}(n_{ij}\cdot U_{ij})^{2/3} \quad (5)$$

前に述べたように，Newton の法則では分子と質点が明確に区別されず，分子の概念もはっきりしなかったため，流体構造を図2のようにモデル化する以外に粘性法則を導く方法がなかったのかもしれない．しかし分子に有限の大きさを認め，質点と摩擦点を区別すれば，図1のモデルを想定することができ，その結果 (1) 式を書き改めずに (2)～(5) 式を得ることができる．(3)～(5) 式から明らかなように，$B$ 値と $n$ 値はすべて定数であるから，$U$ 値がすべて定数ならば粘度が一定であり，$U$ 値のうちに変数が一つでもあれば粘度が変化する．したがって，(3)～(5) 式はニュートン粘性と非ニュートン粘性の両方を表現することができ，このように表現される粘度を (1) 式（Newton の法則）に代入すれば，Newton の法則によりニュートン流体と非ニュートン流体の両方の流動特性が表現できるようになる．

## 4. 分散剤の効果

前章までで粘度計算の一般式が提示され，この式が得られる理由が説明されたが，実際に粘度を計算したり，粘度変化に寄与する要因を調べるためには，無次元変数 $U_3$ の具体的な形式が決定されねばならない．サスペンジョンを調製する時には，通常粉末と液体を混合するのでかくはんが必要である（以後初期かくはんと呼び粘度計による測定中のかくはんと区別する）が，調製終了後は，かくはんされる場合もされない場合もある．分散剤の粘度に与える影響を検討するには，かくはんがないほうが条件が単純なので都合がよい．かくはんされずに静置されたサスペンジョンに対する無次元変数 $U_3$ は次のような形式を持つ．

$$U_3=Pt/(Pt+e^x) \quad (6)$$

(6) 式は凝集速度論[5)]から導かれる．(6) 式の誘導方法と $P$ 値，$x$ 値の意味は既報[6)~9)]に詳しく説明されているので，本稿では紙数の都合もあり，省略させていただきたい．$x$ 値は粒子間反発ポテンシャルエネルギーの極大値で，分散剤の種類と濃度により定まる界面科学的定数であり，水を分散媒とするサスペンジョンに対しては通常10から25の範囲となる（分散剤濃度が0でも粒子は多少の表面電荷を持っているから $x$ は通常0とはならない）．$P$ 値は，セメントペーストのように粒子が比較的大きく（比表面積から計算すると半径 2～3 μm），粒子数が少ない（$10^{9\sim10}$）系に対しては 150～500 の範囲となるが，顔料のような微粒子（例えば半径 0.5 μm 以下のチタン白）の高濃度サスペンジョンに対しては $3\sim10\times10^3$ 程度である．$P$ 値と $x$ 値は理論的に計算できる[7)]が，このうち $x$ は無かくはん放置されたサスペンジョンの実測粘度からも，$B_3$ の値とともに計算することができる．

$P$ 値と $x$ 値とを上の範囲で任意に定め，$B_3$ 値を $4\times10^{-4}$ 程度として[7]，$t$ を 0 から $10^{1.4}$ 秒の範囲で変化させると，図 3 に示すような曲線が得られる．ただし図 3 には粒子が完全分散 ($U_3=0$) している時の粘度を考慮しているから，$t=0$ でも粘度は 0 とならない．$B_3$ が $4\times10^{-4}$，時間の単位が秒であれば，粘度の単位はポアズで，完全分散粘度は通常 0.03～0.15 ポアズとなる．

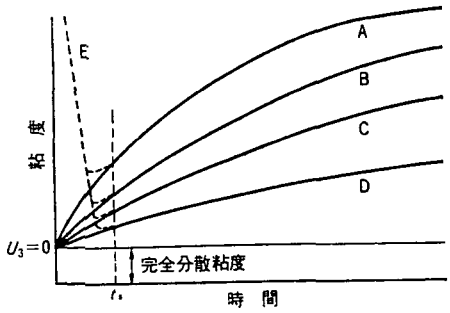



図 3　放置したサスペンジョンの粘度

計算においては $x$ 値の大小に応じて図 3 の A, B, C, D のような曲線が得られるが，実験ではサンプル調製の時にかくはんせねばならないから（この時の粘度は測定できないが），液体と粒子が接触した直後には点線 E で示すような曲線となっている．したがって，粘度を 5～30 分間隔で測定してプロットすると，曲線 A, B, C, D の $t_s$ 以後の形が観察される．$x$ が小さいと粘度上昇が速く（曲線A），$x$ が大きいと粘度上昇が遅い（曲線D）．$x$ の大小は実験する時には分散剤濃度を変えて調節すればよい．分散剤濃度が高ければ常に $x$ が大きくなるとは限らないが，通常は高濃度ほど $x$ が大きくなる．(4) 式の右辺第 1, 2 項の和は完全分散粘度であるから，分散剤を十分添加して激しくかくはんしたサスペンジョンの粘度を，可能な限り高せん断速度で測定することにより，近似的に実測できる．次に分散剤を添加しない系の粘度をできるだけ低せん断速度で経時的に 2 回測定し，(4) 式の各項に測定値（粘度と時間）と計算値（$P$ 値）を代入して連立方程式を解けば，$B_3$ と $x$ 値が計算できる．$B_3$ が計算されたならば，分散剤濃度の異なる系に対して粘度を 1 回測定して，(4) 式に代入すれば，分散剤濃度に対応する $x$ 値が計算できる．分散剤濃度が高く粘度の低い系に対する実測粘度から連立方程式により $B_3$ と $x$ を計算すると，完全分散粘度の誤差と測定誤差が大きくなるため好結果が得られない．

(6) 式は無かくはん系に対する粘度計算式であるから，粘度を測定する時にはかくはん効果を最小限にするため，可能な限り低せん断速度で短時間に測定することが，理論と実験の差を少なくするために必要である．ただし時間 0 においては完全分散状態でなければならないから，試料調製の初期かくはんは 1 次粒子の破壊が起こらぬ限り強いほうがよい．

## 5. かくはんの影響

粒子間結合がかくはんにより破壊されて粘度が低下するという考え方は著者らの独特なものではなく，従来からレオロジー理論における主要な考え方であった．

一方では，サスペンジョンの内部エネルギーは絶対 0 度以外では 0 とならないので，無かくはんで放置される系に対してはもちろん，かくはんされている系に対しても，粘度計算式を誘導するに当たっては内部エネルギーの影響を考慮せねばならない．内部エネルギーの影響を無視して外部から与える機械エネルギー（せん断速度）の影響を記述しても，実用的に有意義な計算式は得られない．これが，従来のレオロジーが流動現象を十分説明できなかった理由の一つであろうと思われる．

著者らの理論は既存の凝集速度論[5]を粘性理論に応用したもので，粒子間相互作用のエネルギー ($x$) は無次元化されている．内部エネルギーと機械エネルギーの相互の関係を論ずるためには両方の次元が等しいことが望ましいので，本理論では，全機械エネルギー ($E_m$) をボルツマン定数 $k$ と温度 $T$(K) の積で割って無次元化し，単位時間当たりの機械エネルギー $q$ を次のように定義する．

$$qt=E_m/kT \qquad (7)$$

機械かくはんエネルギー $q$ と時間 $t$ の積が無

次元量であるから，$q$ の次元は時間の逆数であり，せん断速度の次元と等しい．したがってせん断速度と機械エネルギーの関係が (7) 式により明確に定義される．以下本稿ではせん断速度を $q$ で表す．

機械かくはんエネルギーと内部ポテンシャルエネルギーの両方の影響を含む粘度計算式は，条件に応じて非常に多くの種類があるが[9]，ここでは最も実用的価値が高いと思われる初期凝集系（$t=0$ において $U_3=1$）に対する式を示すに止める．

$$U_3=1-\frac{e^x qt}{(Pt+e^x)(qt+1)} \qquad (8)$$

サスペンジョン中においては，凝集すべき粒子数が多いほど凝集速度が大であり，破壊されるべき粒子間結合数が多いほど機械的分散速度が大きくなるから，凝集と分散とは互いに反対方向への変化を促進するように作用する（凝集が進むと粒子間結合数が増加するので分散速度が大きくなる）．このため分散と凝集の間には平衡が存在し，平衡に達した後は粘度（$U_3$）が一定となる．平衡に達する時間 $t_E$ は (8) 式の微係数を 0 とする条件から計算され次のようになる．

$$t_E=\sqrt{e^x/Pq} \qquad (9)$$

$t_E$ を (8) 式に代入することにより平衡粘度が計算できる．

(8) 式を実験的に証明するのは，この式から理論的に予言される平衡（一定）粘度の存在を証明すればよいので，(6) 式の証明よりも容易である．この式は初期凝集系に対するものであるから，試料調製時のかくはんに対しても適用でき，かくはん機のトルクが表示できる装置でさえあれば，液体と粉末が混合されるにつれてトルクが次第に低下して，やがて一定値に落ち着くことが観察でき，(8) 式の妥当性が証明される．

## 6. 流動曲線

前章までの説明では，$x$ と $q$ が一定の場合の粘度の経時変化を扱ってきた．従来のレオロジーでは，Newton の法則により非ニュートン流体の流動曲線を表現できなかったが，これは非ニュートン流体の粘度が変化するためであった．前章までの説明で，図 1 のモデルを想定することにより，変化する粘度も変化しない粘度も共通の形式（(3)～(5)式）で表現されるようになったから，この粘度から流動曲線が計算できるようになった．

流動曲線を計算するためには $q$ を変化させねばならないが，次式のようにすれば $q$ が時間に比例して増加する状態が表現できる．

$$q=G\cdot t \qquad (10)$$

(10) 式を (8) 式に代入して粘度を計算し，粘度と $q$ の積をせん断応力としてグラフ上に $q$ と $\tau$ の関係をプロットすると流動曲線が得られる．この一例を **図 4** に示す．ただし $G$ はせん断速度の増加率を定める任意の定数である．せん断速度が増加する場合にも，せん断速度が一定の場合と同様に平衡時間が存在し，この時間以後粘度が一定となるので，流動曲線の一部分は原点を通る直線と一致する．

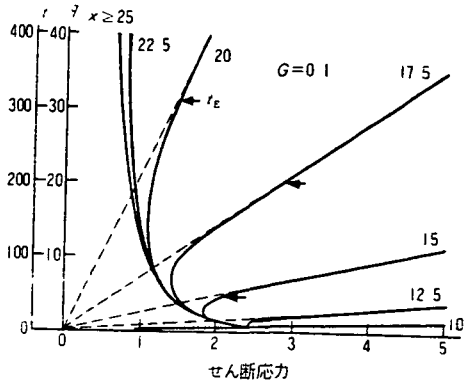



**図 4** 流動曲線の例（せん断速度増加）

流動曲線を求める場合には，粘度又はトルクを測定するために粘度計を始動した時を $t=0$ とするが，(8) 式によればこの時に $U_3=1$ となっていなければならない．しかし実験においては，初期かくはんにより低下した粘度が，$U_3=1$ に対応する値にまで回復しているとは限らないので，$U_3=1$ の時を $t=0$ とする理論上の時間と，粘度計の始動時を起点とする実験上の時間とに差が生じ，$t=0$ において $q=0$ とな

ない．理論時間と実験時間の差を $\Delta t$ とすると，(11) 式によりこの時間差が補正され，実験的に得られる流動曲線が計算できるようになる．

$$q=G\cdot(t-\Delta t) \qquad (11)$$

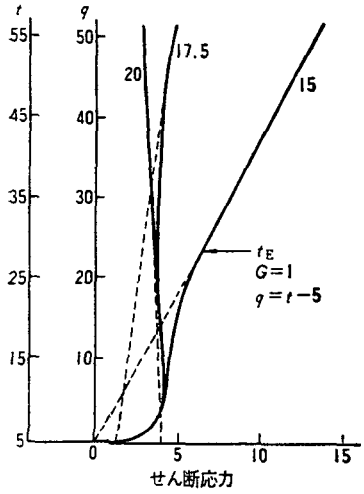



図 5　$\Delta t$ 補正とオストワルド曲線

図 5 は $\Delta t$ 補正の結果計算される流動曲線の例であり，実験が平衡時間 $t_E$ をこえて継続されると，どの曲線も Ostwald が約半世紀前に発見した流動曲線（オストワルド曲線）と一致する．以上の説明から，著者らの理論によれば，(1), (4), (8), (11) 式の組み合わせによりオストワルド曲線(非ニュートン流動曲線)が Newton の法則から計算できることが理解いただけたと思う．

## 7. ヒステリシス曲線

せん断速度が減少する場合にも，時間とせん断速度の関係を規定することにより，前章と同様に流動曲線が計算できる．しかしヒステリシス曲線を描く場合には，測定期間の前半でせん断速度を増加させ，後半に減少させるから，全測定期間 $T$ のうち $T/2<t<T$ の区間がせん断速度減少区間である．この区間における $q$ と $t$ の関係は次のようにすればよい．

$$q=H\cdot(T-t) \qquad (12)$$

(10) 式の $G$ と (12) 式の $H$ は任意の定数であるが，ヒステリシス曲線を描く場合には通常 $G=H$ とする．図 6 に，せん断速度減少に対する流動曲線の例を示す．

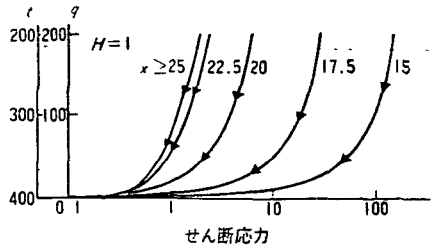



図 6　せん断速度減少に対する流動曲線

図 4 又は 5 の流動曲線と図 6 の曲線を，$t=T/2$ において接続するとヒステリシス曲線が得られる．(10) 式と (12) 式から，$G=H$ であれば $t=T/2$ におけるせん断速度が等しくなるから，このせん断速度を (8) 式に代入して計算される粘度が等しくなることがわかる．しかし前に述べたように，せん断速度が増加する時には平衡が存在するため，$t_E$ 以後の粘度が (8) 式と (10) 式から計算される値と一致しないので，$t_E<T/2$ となるような条件下では，せん断速度増加と減少の流動曲線が $T/2$ において一致しない．(8) 式と (12) 式から計算される粘度は上昇粘度であるから，平衡の存在により低下を続けるべき粘度が一定値に止まるのは (12) 式から見れば一致粘度に達する時間が延長されたことになり，(10) 式から見れば一致粘度に速く到達したことになる．ヒステリシス実験の時間軸は，(10) 式により規定されるから，$t>T/2$ 以後の時間軸も前半と同じでなければならない．したがって平衡の存在のためにおこる粘度上昇の時間遅れを $t_d$ で表すとすれば，上昇粘度を計算する時には (8) 式の $t$ の代わりに $(t-t_d)$ を使用する必要がある．ただし，せん断速度に関する時間軸は前半も後半も共通でなければならないから (8) 式中の $q$ に (12) 式を代入することと，$\tau$ の計算に (12) 式を使用することにはかわりない．(12) 式における $t$ を，$(t-t_d)$ としてはならない．

図 7 に，せん断速度の増加と減少に対する流動曲線を $t=T/2$ において接続して得られるヒステリシス曲線の例を示す．

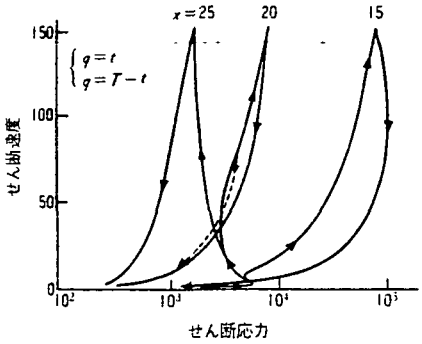



図 7　ヒステリシス曲線の例

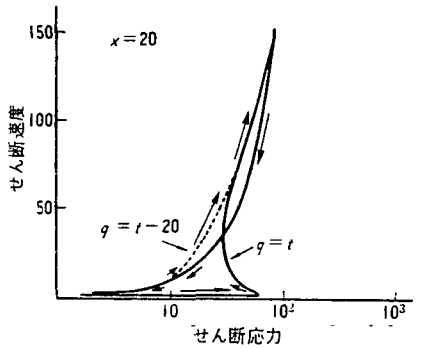



図 8　$\Delta t$ 補正とヒステリシス曲線

図 8 は前に述べた $\Delta t$ 補正によりヒステリシス曲線が変化することを示した例である．

図7と8の例から，著者らの理論によれば4種類のヒステリシス曲線が計算できることがわかる．ただし，$q$ と $t$ の関係は (10)～(12) 式のように1次式でなければならないという理由はなく，任意の形式によりせん断速度を変化させてよいから，本理論による流動曲線は上の4種類に限定されるものではない．サスペンジョンに振動を与えるような場合には，せん断速度と時間の関係は (13) 式のようになるものと考えられる．

$$q=G\sin wt \qquad (13)$$

実験において (10)～(13) 式で示すようなせん断速度の変化条件が厳密に再現できるのであれば，実験で得られるヒステリシス曲線はすべて理論的に計算できるが，実際には試料と測定器の慣性モーメントの影響により，理論的に定めたせん断速度の変化プログラムが再現されないことがあり，理論的に計算された曲線と異なるヒステリシス曲線が観察されることがある．慣性モーメントの影響は，せん断速度が増加から減少に転ずる時に観察されやすく，図 9 に示すように，実線のようになるべきヒステリシス曲線が，点線で示したように変化する．

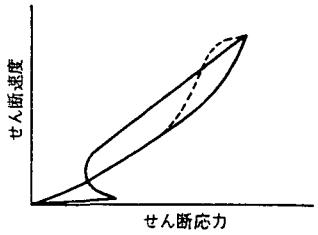



図 9　慣性モーメントの影響

慣性モーメントの影響以外に，セメントペーストのように水和反応や化学的凝結反応が起こる試料においては，実験に時間をかけすぎるとセメント粒子自体が変質し，一定であるべき $B_3$ と $n_3$ が変化する可能性があるため，本理論では予測できない形状を持つヒステリシス曲線が得られる可能性がある．しかし多数発表[10)～15)]されているセメントペーストのヒステリシス曲線のほとんどが，図 7～9 に示した曲線のいずれかと一致している．

## 8. おわりに

分散剤を添加することによりサスペンジョンの粘度が変化することと，放置されたサスペンジョンの粘度が低下することは古くから知られていたが，この上昇を定量的に記述できる理論は完成されていなかった．著者の一人が発明したコンクリート減水剤[17)]の実用的な流動性向上効果は分散理論[16)]により説明され，商品としても成功を収めてきたが，分散効果と粘度との定量的関係は長い間解明されなかった．その後，従来漠然と考えられていた水和反応による粘度の上昇という考え方を捨て，セメントと水を混合した直後の水和反応がほとんど起こらない期間(ドルマント期)における物理的凝集により粘度変化を説明[6)]しようと試みたのが幸いして，サスペンジョンの流動性に関する多くの現象を統一的に説明することができた．著者らの理論

はセメントペースト等の高濃度サスペンジョンの流動特性を説明するためのものではあるが，その基礎となっているのはNetwonの法則であるから，適当なモデルを想定すれば，サスペンジョン以外の流体にも広く適用し得るものと思われる．

### 文　献


1) 和泉嘉一，潤滑，**20**，150 (1975).
2) Ibid., **20**, 705 (1975).
3) M. von Smoluchowski, *Phys. Z.*, **17**, 557, 585 (1916).
4) N. Casson, "Rheology of Disperse Systems", Pergamon Press (1959) p, 84.
5) E.J.W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier Publishing Co., Ltd. (1948) p. 139, 169.
6) 服部健一，材料，**29**，240 (1980).
7) K. Hattori and K. Izumi, *J. Dispersion Sci. Tech.*, "A Rheological Expression of Coagulation Rate Theory", Part 1, **3** [2] 129 (1982).
8) Ibid., Part 2, **3** [2] 147 (1982).
9) Ibid., Part 3, **3** [2] 169 (1982).
10) P.F.G. Banfill and D.C. Saunders, *Cement & Concrete Res.*, **11**, 363 (1981).
11) Y. Otsubo, S. Miyai and K. Umeya, ibid., **10**, 631 (1980).
12) D.M. Roy and K. Asaga, ibid., **9**, 731 (1979).
13) Ibid., **10**, 287 (1980).
14) Ibid., **10**, 387 (1980).
15) M. Ish-Shalom and S.A. Greenberg, *Proc. 4th Int. Symposium on Chemistry of Cement*, National Bureau of Std. Monograph, **43**, 731 (1960).
16) 服部健一，コンクリート工学，**14** [3] 12 (1976).
17) 服部，谷野，辻，特公昭 41-11737.


### [筆 者 紹 介]

服部　健一（はっとり　けんいち）
昭和22年東京帝国大学農学部(農化）卒業．同年花王石鹸（株）入社．ペニシリン，界面活性剤の研究，生産部門の品質管理に従事．同37年高性能減水剤「マイティ」発明，以後この研究，開発を担当．同37年工博．同49年同社理事．高性同能減水剤の発明と応用の業績に対して，農芸化学技術賞，市村賞，セメント協会論文賞受賞．他にカナダCAMET，メキシコヌエボ大学より表彰．

和泉　嘉一（いずみ　かいち）
昭和32年東京大学農学部（林産）卒業．同年花王石鹸（株）入社．主として研究部門に在籍．潤滑剤，潤滑油添加剤，金属加工油剤の研究に従事．同50年工博．同48年より本社化学品本部．

---

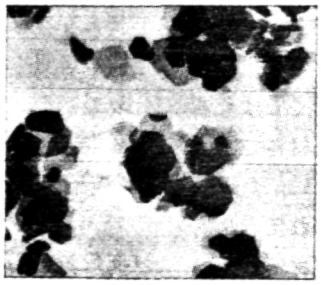
## コンクリート用混和剤にJIS 制定

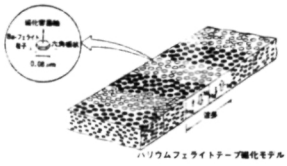
コンクリート用混和剤（AE剤，減水剤，AE減水剤）にこのほど初の日本工業規格（JIS）が制定された．従来はJIS規格がなく，土木学会，建築学会，住宅公団などの規格を準用してきた．

今回コンクリート用化学混和剤協会のJIS原案作成委員会が中心となって制定されたコンクリート用化学混和剤（JIS A-6204）は，AE剤，減水剤，AE減水剤について，①減水率，②ブリージング量比，③圧縮強度比，④凝結時間など細かい規格値を表示している．

## 東芝_塗布型垂直磁化VTRテープ開発

東京芝浦電気はバリウムフェライトの超微粒子（粒径 0.08 μm，$H_c$ 900 Oe，$M_s$ 120 emu/cc）を塗布し配向させることで現行の針状メタル磁性粉塗布VTRテープに比べ約2倍の記録密度を達成した垂直磁化VTRテープを開発した．バリウムフェライト磁性粒子の合成はガラス相からの結晶析出という新方式を採用した結果，形状が整い磁気特性がよくコントロールされた超微粒子を得る






ことができた．更に超微粒子の分散塗料化および塗布，配向等の各工程で同社の化学プロセス技術が生かされている．

（東芝総合技術展カタログ）

## 戸田工業が記録密度メタルの2倍の磁性材料開発

戸田工業はVTRやコンピューター磁気ディスク用新磁性材，「垂直磁化記録用超微粒子バリウム・フェライト」を開発したことを発表，あわせて，従来の月産数百gの試験設備から同数kgの中規模試作設備に切り替え，関連業界にサンプル提供のできる体制を整えたと発表した．

同社の開発したバリウムフェライトは，0.07～0.2 μm の微粒子で六角板状の形状．$H_c$ 700～1600 Oe，$M_s$ 60 emu/cc前後の範囲でコントロールできる可能性を持つ．これを塗料のようにベースフィルムに塗付し磁気テープを作る．従来のγ-酸化鉄，コバルト酸化鉄，メタルなどのテープがテープに水平（長平）方向に磁気記録するのに対し，このテープはテープに垂直（テープの厚さ方向）に磁化させて記録できるのが特徴．現在，高密度に記録できるとされるメタルテープに比べても，2倍以上の密度で記録でき，価格はメタルの半分程度．

同社は昭和40年代後半から京都大学化学研究料新機能材料研究部門（高田利夫教授）の指導を受けて超微粒子バリウム・フェライトの研究を進めてきた．