粘弾性の基礎から少しだけ複雑な事象へ

佐々木裕

目次

第 1 章

粘弾性の基礎

この章の内容

この章では、いよいよレオロジーの主たる対象である粘性と弾性を併せ持った粘弾性という性質について議論を進めていきます。具体的には、粘性と弾性についての基本的なモデルであるフック固体とニュートン流体をベースとして、その組み合わせとして時間に伴い変化していく複雑な現象である粘弾性へとつなげていくことを目指します。

具体的に列記すると、以下のような事項となります。

- 粘性と弾性についての再確認
  - 固体と液体の応答について振り返り、
  - その組み合わせとして粘弾性
- 粘弾性のモデル化
  - 粘弾性の単純なモデルをつくって、
  - 応力緩和と緩和時間
- 少しだけ実事象に近づけると
  - 複数の緩和時間を一般化マックスウェルモデルで
  - 応力緩和で見た固体と液体

1.1 粘性と弾性についての再確認

まず、レオロジーのやり方についての再確認から始めていきましょう。

レオロジーとは、物質に刺激を与えてその応答を評価観察することで、その特性を評価する手法でした。力学的な刺激を考えた場合、それに対する応答は、固体であれば弾性率という変形の容易さに応じた応力の発生であり、また、流体では粘度という指標で示される抵抗を持って流動するというような応答が得られることになります。

そして、それぞれの特性についての評価が、比較的に単純なモデル（固体としてはバネモデル、液体に対してはダッシュポットモデル）で表現できることをこれまでに示してきました。

しかしながら、実際の測定においては、それほど単純なわけでは有りません。ここでは、レオロジーの主たる対象である粘性と弾性を併せ持った粘弾性という性質についての議論へと進んでいきましょう。

- 力学的な刺激
  - 外力による物質の変形
  - あるいは、力の印加
- 変形の結果として
  - 固体として応力が発生
  - 抵抗しながら流動
- 弾性と粘性

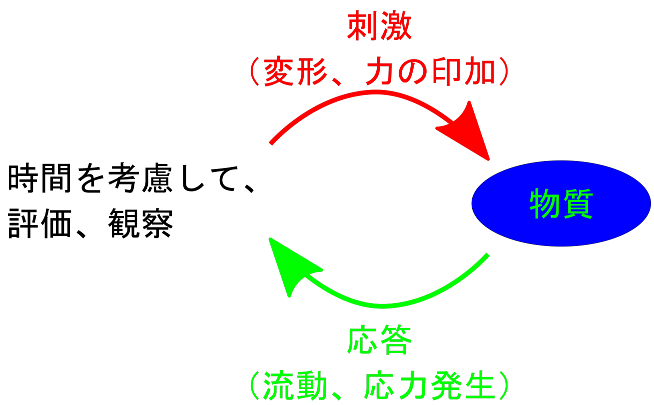
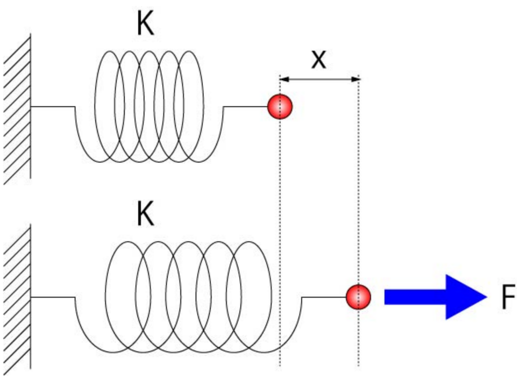
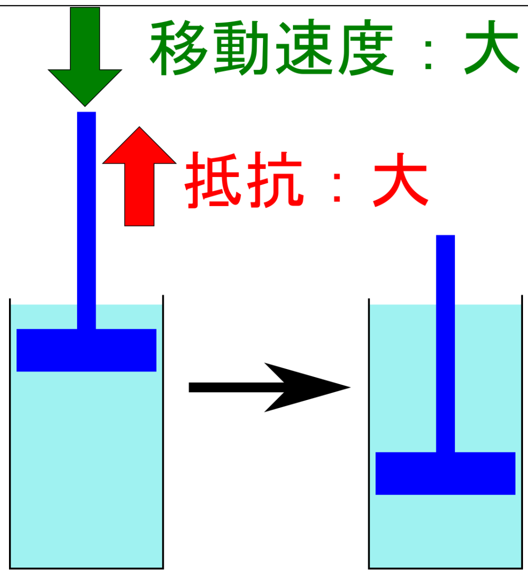


図 1.1 レオロジーのやり方

1.1.1 固体と液体の応答について

固体と液体の応答について、再度簡単にまとめました。（表 1.1）

表 1.1 固体と液体の応答

<table>
<tr><th>固体のモデル</th><th>液体のモデル</th></tr>
<tr><td>応力はひずみに比例
応力 ＝ 弾性率 × ひずみ</td><td>応力はひずみ速度に比例
応力 ＝ 粘度 × ひずみ速度</td></tr>
<tr><td>比例定数が弾性率
弾性率の単位は、[Pa]</td><td>比例定数が粘度
粘度の単位は、[Pa·s]</td></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td>力の釣り合い</td><td>時間の因子が重要</td></tr>
</table>

固体において応力は付与した「ひずみ」に比例するのですが、液体では「ひずみ速度」に比例することに注意してください。固体では力の釣り合いという静的な現象として捉えることができますから、比較的単純に応答をイメージできることになります。一方、流れるという応答においては時間の因子が重要になってきますので、その理解はそう単純ではなく複雑になってきます。

1.1.2　実事象は複雑

我々の身の回りにある実際の物質の応答は、固体と液体とに簡単に二分されるわけでありません。

図 1.2 に、レオロジーという言葉の創始者であるビンガム先生が作成した、物質の力学的な応答について整理したものを示しました[*1]。

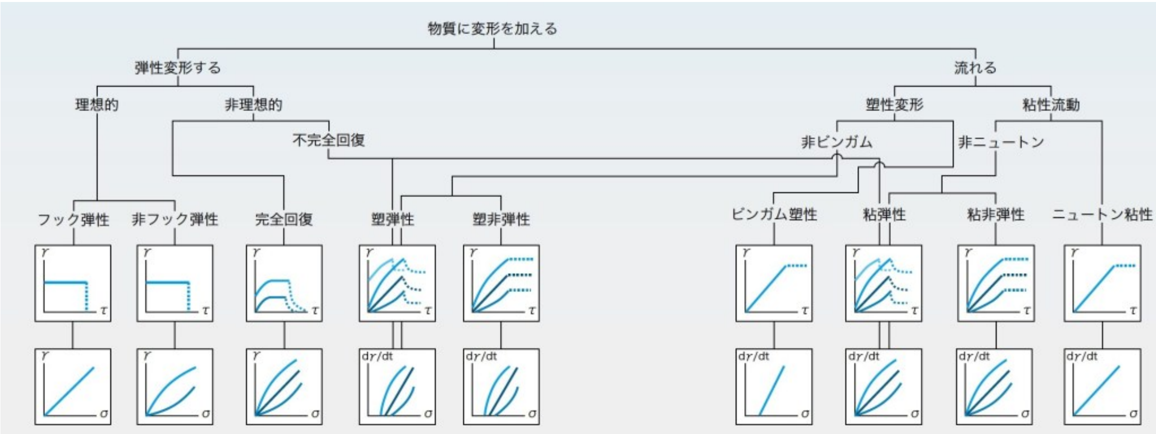


図 1.2 物質の力学的な応答

図の左半分が弾性変形という固体的な応答を示すグループであり、右側が流れるという液体的な応答を示すグループに分けられています。それらの中に、更に様々な応答挙動の分類がされています。

結局、我々の身の回りにある物質の力学的な応答は、固体と液体と言うように単純に二分されるわけでもなく、粘性と弾性を併せ持ったものが多く存在することがわかります。

1.1.3　粘弾性について考えてみましょう

では、ここから、粘性と弾性を併せ持った、粘弾性という性質について考えていきましょう。

物理モデルとしては、弾性を表すバネを用いたモデルと、粘性を表すダッシュポットを用いたモデルとの、2 つを組み合わせたモデルということになります。

粘弾性という性質は？

- 液体の流れる性質「粘性」と、
- 固体の変形する性質「弾性」を
- 合わせ持つ複雑な性質が、
- 「粘弾性」という性質です。

物理モデルとしては

- 弾性を表すバネを用いたモデル
- 粘性を表すダッシュポットを用いたモデル
- 2 つを組み合わせたモデル

図 1.3 粘弾性とは

[*1] Nature 1942 v149-3790, p702

1.2　粘弾性のモデル化

1.2.1　粘弾性の単純なモデル

粘弾性を物理モデルとして表現するときに基本となるものは、弾性を表すバネと粘性を表すダッシュポットを直列に連結したモデルであるマックスウェルモデルになります。

このモデルにおいては、外部からの刺激に対して、それぞれのユニットが錬成して応答することになります。その内容について、詳しく考察していきましょう。

マックスウェルモデルの数式

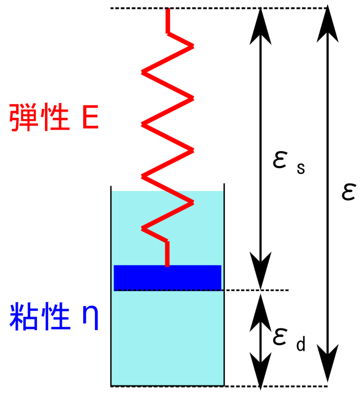
- 弾性モデル

$$\sigma_s(t) = E\varepsilon_s(t)$$

- 粘性モデル

$$\sigma_d(t) = \eta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_d(t)$$

- 直列に連結だから、
  - 応力は共通
  - ひずみはそれぞれの和



$$\begin{cases} \sigma = \sigma_s = \sigma_d \\ \varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_d \end{cases}$$

図 1.4 マックスウェルモデルとは

マックスウェルモデルをそれぞれのユニットごとの表式の和として表し、「応力が共通」で、「ひずみはそれぞれのものの和」という二つの拘束条件を考慮して解くと、図 1.5 に示した微分方程式を得ることができます。

マックスウェルモデルの数式について

$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_d$ を微分して、

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_s + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_d$$

一方、弾性モデルの $\sigma_s(t) = E\varepsilon_s(t)$ を微分して、

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sigma = E\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_s$$

これらを、粘性モデルの $\sigma_d(t) = \eta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_d(t)$ に代入することで、以下に示した微分方程式として、マックスウェルの方程式を得る。

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{E}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} + \frac{\sigma}{\eta}$$

図 1.5 マックスウェルの方程式

1.2.2 応力緩和

応力緩和現象のイメージ

粘弾性挙動を、直感的に理解できるような実験として、応力緩和という実験があります。

これは、時刻 0 において、物質に瞬間的に歪を与えてそのまま保持します。そうすると、付与したひずみに対応して物質中に生じていた応力が、時間の経過に従って、次第に減少（緩和）していくという現象です。イメージ図を、図 1.6 に示しました。

マクロな変形

- 物質に、（瞬間的に）ひずみを与えて、
- その状態に維持。
- 応力が次第に減少。

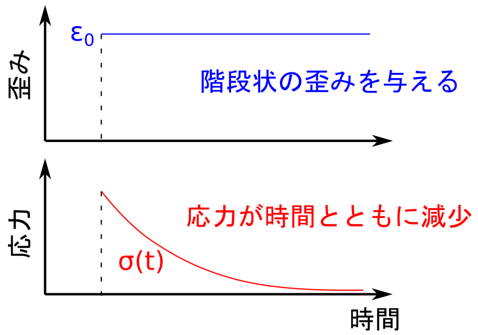


図 1.6 応力緩和

この応力緩和現象は、ミクロには以下のように考えることができます。

ミクロに見た応力緩和現象

- 巨視的な変形を受けたために、居心地のいい状態にいた粒子が、突然、居心地が変化。
- その環境下で、少しずつ、居心地を改善していく。
- その結果として、局所的な応力が消失し、その積分として巨視的な応力が緩和。

つまり、物質の内部では、ほんのわずかですが、粒子が居心地のいい状態へと移動することにより、巨視的な応力が少しずつ消失していくわけです。この応力が次第に減少していく過程を、緩和していると表現します。なお、緩和するという言葉自体は特殊な科学用語というわけでもなく、普段の生活においても使用しますし、その対象は応力だけには限りません。癌による苦痛を和らげることも緩和ケアと呼びますし、応力であれ、何であれ、任意の時刻に存在していたものが時間の経過に伴って、次第に霧のように消えていくことを緩和すると呼ぶわけです。

そして、粘弾性という現象においては、緩和していく挙動を理解することにより物質の成り立ちや振る舞いを理解できることになります。

マックスウェル方程式での応力緩和

応力緩和現象を、マックスウェル方程式を用いて解いていきましょう。

応力緩和では、時刻 0 で瞬間的にひずみを印加して、その状態を保持します。したがって、測定中はひずみ一定となりますので、ひずみの微分が 0 となります。この条件をマックスウェル方程式に代入して、変数を移行した後に、両辺を積分します。

その後に、$t = 0$ での初期応力 σ_0 を代入して変形します。更に、対数を指数に変換し、$\tau = \dfrac{\eta}{E}$ と書き換えて、応力緩和に関する構成方程式を得ます。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{1.1}$$

なお、ここで、突然現れた τ という変数の正体については後ほど議論しますが、指数関数の引数は無次元であるため、分子と同じ時間の次元を持っていることだけは書いておきます。

マックスウェル方程式で応力緩和を

応力緩和ではひずみ一定（ひずみの微分が 0）なので、$\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon = 0$ をマックスウェル方程式に代入して、

$$\frac{1}{E}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$
$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} = -\frac{E}{\eta}\sigma \quad \text{（上式の第一項を右辺に移行）}$$
$$\int \frac{1}{\sigma}\mathrm{d}\sigma = -\frac{E}{\eta}\int \mathrm{d}t \quad \text{（変数を振り分けてから、両辺を積分）}$$
$$\ln\sigma = -\frac{E}{\eta}t + C \quad \text{（積分の公式に従い、積分定数を追加）}$$

$t = 0$ での初期応力を σ_0 とすると、$C = \ln\sigma_0$ となり、

$$\ln\sigma = -\frac{E}{\eta}t + \ln\sigma_0$$
$$\ln\sigma - \ln\sigma_0 = -\frac{E}{\eta}t$$
$$\ln\frac{\sigma}{\sigma_0} = -\frac{E}{\eta}t \quad \text{（対数の引き算は、真数の割り算）}$$

対数を指数に変換して、$\tau = \dfrac{\eta}{E}$ と書き換えて、

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

図 1.7 マックスウェル方程式で応力緩和

応力緩和の挙動

図 1.8 に、マックスウェルの方程式により導出した応力緩和挙動を表す式をグラフに表したものを示しました。

この式は、時刻 $t = 0$ での初期応力 σ_0 が時間の経過とともになめらかに減少していく過程を表しています。その減少過程を記述しているのが、指数関数 $\exp(-t/\tau)$ ということになります。

ここで、指数関数の性質を思い出すと、引数が -1 であるときに、$1/e$ になるわけでしたから、τ だけ時間が経過することにより $1/e$ がくり返し生じることが理解できるはずです[*2]。したがって、指数関数に従って応力が減少していく過程を記述するのに、τ という時間の単位はとても便利に使えるわけです。この τ を、緩和時間と呼びます。

[*2] 2τ 時間が経過したときには、指数関数の引数は -2 ですから、応力は $1/e^2$ に減少しています。

指数関数的減少とは

- 下式をグラフに表すと、右図となる。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

- 時間経過に伴い応力が減少し $t = \tau$ において

$$\begin{aligned}\sigma(\tau) &= \sigma_0 \exp(-1)\\ &= \frac{\sigma_0}{e}\end{aligned}$$

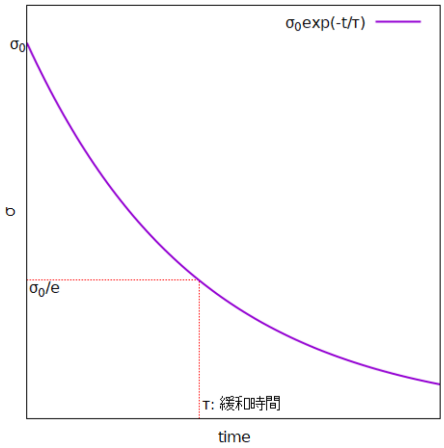


図 1.8 応力緩和の挙動

1.2.3 緩和時間

緩和時間について、もう少し詳しく考察を勧めましょう。

緩和時間について

マックスウェル方程式からの式展開においては、粘度 η と弾性率 E との比として緩和時間 τ を定義しましたから、このことからも時間の単位を持つことは理解できます。そして、弾性率という固体の特徴を表す比例定数と、粘度という液体の特徴を表すものとの比ですから、注目している物質の特徴が、固体的であるか、あるいは、液体的であるかという度合いを表現していると捉えることもできるわけです。

緩和時間とは

$$(\text{緩和時間})\ \tau = \frac{\eta}{E}\left(\frac{\text{粘度}}{\text{弾性率}}\right)$$

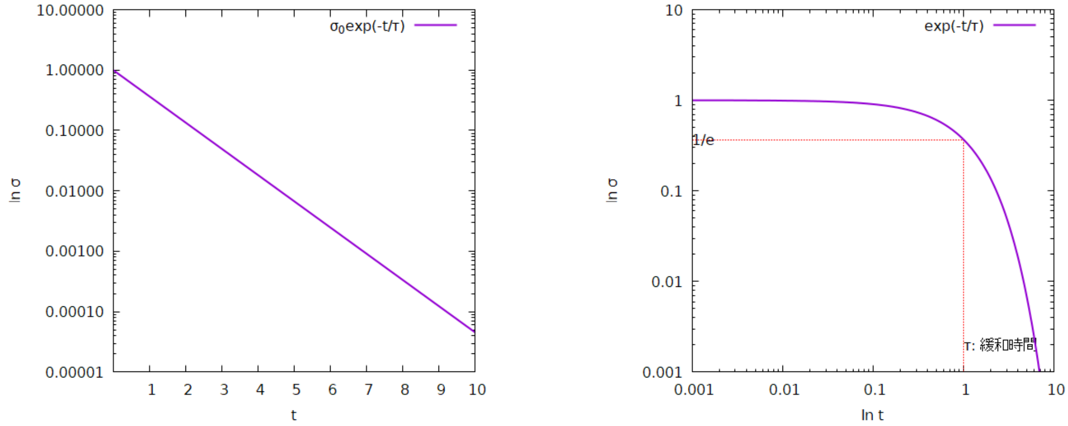
- 緩和時間とは
  - 弾性モデルにおける弾性率 E の単位は Pa、
  - 粘性モデルにおける粘度 η の単位は Pa·s、
  - その比である τ は時間の次元 [T] を持ち、緩和時間と呼ばれる。
  - 緩和時間とは、物質のひずみに対する力学応答が、指数関数的に減少するさまを表す特徴的な時間。
- 緩和時間の振る舞い
  - 弾性応答の性質を表す弾性率に反比例し、
  - 粘性応答の度合いを表す粘度に比例する。
  - 注目している物質の特徴が、固体的であるか、あるいは、液体的であるかという度合いを表現

図 1.9 緩和時間について

対数プロット

緩和時間の視覚的なイメージを持つためには、対数プロットも非常に有効です。

図 1.10 に、片対数プットと両対数プロットを合わせて示しました。プロットする軸のスケールのとり方で、見た目も大きく変化することがわかります。



片対数グラフ：
傾きが緩和時間に対応

両対数グラフ：
緩和時間近傍で応力が急激に低下

図 1.10 応力緩和関数の対数プロット

片対数グラフにプロットした場合には、傾きが緩和時間に対応することになります。一方、両対数グラフでは、緩和時間の少し前まではグラフの変化は非常に小さいものであり、緩和時間近傍で応力が急激に低下するような挙動を見せることがわかります。

なお、注意していただきたいのは、対数プロットしたからと言って事象が変化しているわけではなくて、その見え方が異なっているだけだということです。

1.3　少しだけ実事象に近づけると

前節では、マックスウェルモデルという非常に単純なモデルであっても、一応、粘弾性という挙動を表現することが可能であることを示しました。

緩和時間という特徴的な時間を用いることで、物質が固体的であるのか、液体的であるのかという粘弾性体としての特徴をざっくり分類することはできそうです。しかしながら、実際の物質は、マックスウェルモデルだけで記述できるほど単純なわけは有りません。ここでは、マックスウェルモデルを応用することで、もう少しだけ実事象に近づけていくことを検討してみます。

1.3.1　複数の緩和時間

実際の物質の内部は、大抵の場合、均一とは言えないことが多い[*3]わけであり、その結果として、マクロには複雑な緩和挙動を示すことになります。

ここで、仮想的に、物質の内部に複数の緩和時間があるようなモデルを考えてみると、図 1.11 のようにモデル化して考えることができます。

[*3] 材料力学等においては、問題の簡略化のために、均質な連続体モデルとして記述する場合が多く、弾性体についてはそれで十分となります。しかしながら、粘弾性体においては、そのような記述は理解の妨げになるかもしれません。

複数の緩和時間

- 実際の物質の内部は、大抵の場合、均一とは言えないことが多い。
- その結果として、マクロには複雑な緩和挙動を示す。
- 仮想的に、内部に複数の緩和時間を考えよう。
- 右図のようにモデル化できる。

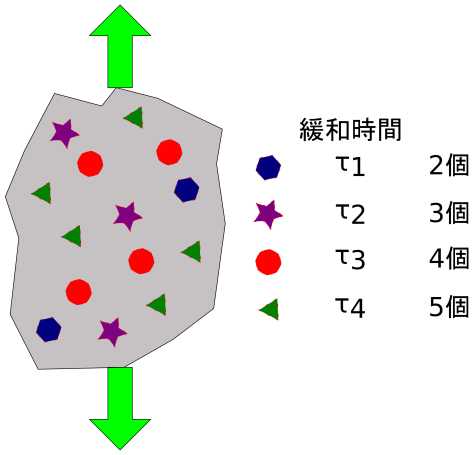


図 1.11 実際の物質中の複数の緩和時間

1.3.2 一般化マックスウェルモデルについて

前述のように、物質中に複数の緩和時間が存在するようなモデルを考えたとします。

それぞれの緩和時間に対応するように緩和時間の異なる複数のマックスウェルモデルを想定して、すべてを並列に連結したモデルを一般化マックスウェルモデルと呼びます。

一般化マックスウェルモデルのイメージ図

イメージ図として、図 1.12 に示しました。

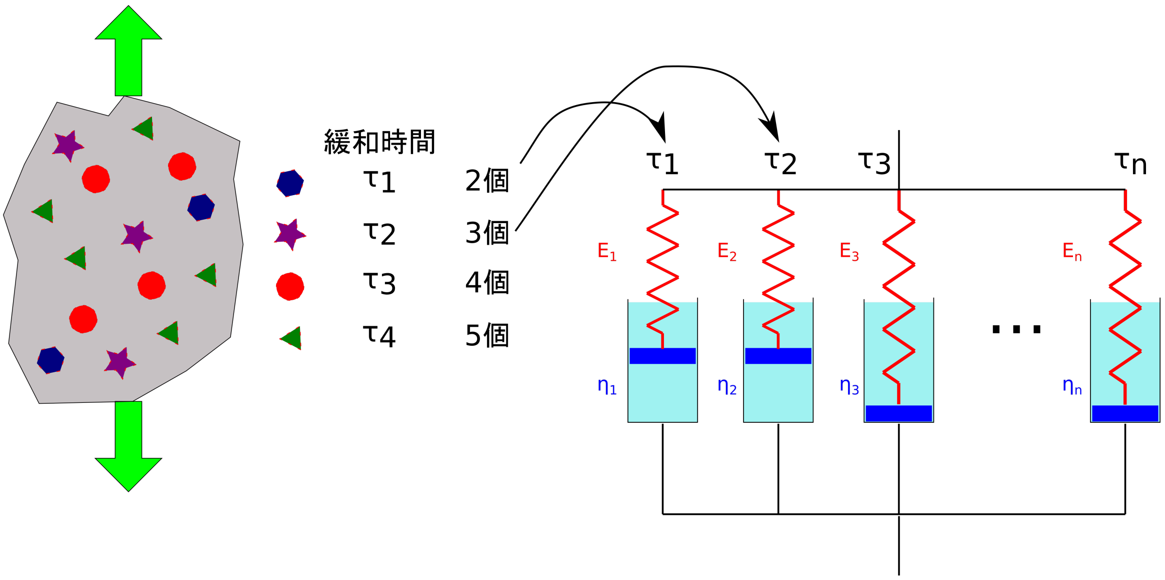


図 1.12 一般化マックスウェルモデル

このとき、マックスウェルモデルを並列に連結したのですから、応力 σ はそれぞれのマックスウェルモデルごとに発生しているものの総和であり、ひずみ ε はそれぞれに共通ということになります。

このことを利用して総和の形で書いた表式から誘導することで、結局、緩和時間の異なるそれぞれのマックスウェルモデルごとの弾性率の緩和挙動の総和として書き下すことができるようになります。

一般化マックスウェルモデルの数式展開

- マックスウェルモデルを並列に連結したのだから、
  - 応力はそれぞれのものの総和

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \sigma_i = \sum_{i=1}^{n} \sigma_{0,i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

  - ひずみ ε はそれぞれに共通なので、両辺を除して、

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\sigma_{0,i}}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

$$\therefore\ E(t) = \sum_{i=1}^{n} E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

- 結局、緩和時間の異なるそれぞれのモデルごとの、弾性率の緩和の総和で表せる。

図 1.13 一般化マックスウェルモデルの考え方

一般化マックスウェルモデルの緩和のイメージ

この一般化マックスウェルモデルの緩和現象をイメージ図として表すと、初期状態と変形直後は図 1.14 のように、すべてのものが同様な変形挙動を受けることになります。

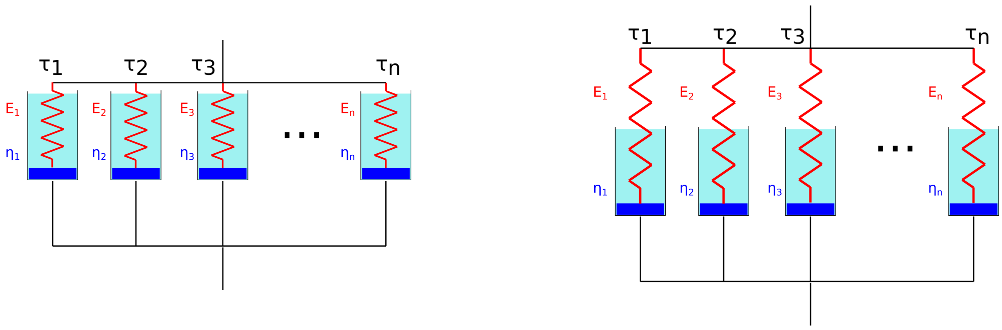


図 1.14 緩和のイメージ（初期状態と変形直後）

そして、時間の経過に伴って、図 1.15 のように、緩和時間の短いものから順次緩和が進行していくことになるわけです。

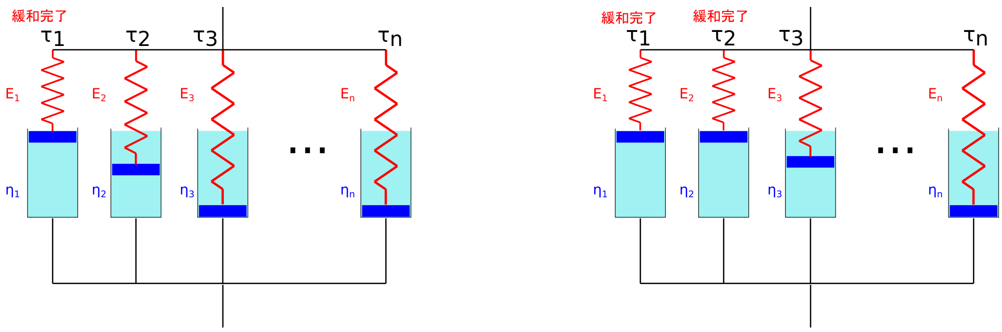


図 1.15 緩和のイメージ（任意の時間経過）

緩和のプロット

一般化マックスウェルモデルの緩和挙動

- 個々のマックスウェルモデルの緩和挙動の和の形で記述され、
- 仮に緩和強度が同一とすると、右図のように単純な和となり、
- 時間の経過に従って、緩和時間の短いものから順次緩和していく。

図 1.16 に、その緩和挙動をプロットしたイメージを示しました。

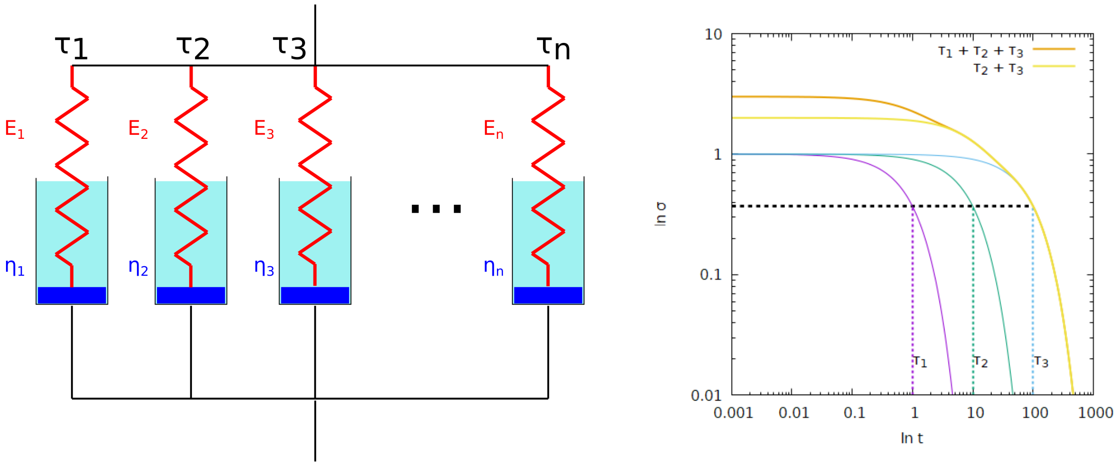


図 1.16 緩和のプロット

1.3.3 固体と液体の判断

最後に、固体と液体とを判断する一つの基準について考えてみましょう。

応力緩和での固体と液体

応力緩和を観察するということは、ステップひずみを物質に付与してから長時間領域での緩和挙動を見ることになります。このとき、図 1.17 に示したように、任意の観察時間において緩和しきれない弾性率（応力）成分が残存している場合、その観察においては固体として振る舞っているということになるわけです。一方、その観察時間において、応力が残存しないのであれば、それは液体として取り扱うことができます。

デボラ数

物質の持つ緩和時間と観察時間との関係は、デボラ数 D_e と呼ばれる無次元量で直感的に理解することができます。

$$D_e = \frac{緩和時間}{観察時間}$$

結局、固体と液体の区別は相対的なものであり、レオロジー的には以下のように定義されます。

デボラ数での区別

- $D_e << 1$ ならば、緩和時間が小さいので流動し、液体。
- $D_e >> 1$ ならば、観測時間において物質は緩和しないので、固体。

粘弾性体の特徴

- ステップひずみの長時間の緩和で、
- $E \to 0$
  流動する粘弾性液体
- 固体は緩和しない成分が残存

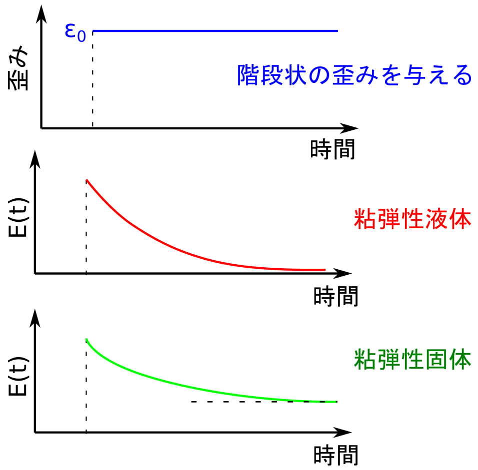


図 1.17 応力緩和で見た固体と液体

この章のまとめ

この章では、粘性と弾性についての基本的なモデルであるフック固体とニュートン流体をベースとして、その組み合わせとして時間に伴い変化していく複雑な現象である粘弾性へとつなげていく議論を行いました。

- 粘性と弾性についての再確認を行い、
  - 固体と液体の応答について振り返ったうえで、
  - その組み合わせとしての粘弾性を議論しました。
- 粘弾性のモデル化は、
  - 粘弾性の単純なモデルであるマックスウェルモデルにより、
  - 応力緩和と緩和時間を考えました。
- 少しだけ実事象に近づけるために、
  - 複数の緩和時間を一般化マックスウェルモデルを用いて議論することで、
  - 粘弾性的に固体と液体の違いが、応力緩和で理解できることを示しました。

コラム：応力とストレス

レオロジーを学ぶ人達は、かなり最初の段階で説明される連続体力学という形で、変形と応力について教えられます。あの「棒を引っ張って伸ばして、その内部に応力という逆向きの 2 つの矢印を書いた」絵のことです。そこでは、応力とは、「外部から変形を付与」したときに、その刺激に「応じて（物体の内部で）生じる力」というように表現されます。

応力という言葉には、「力」という文字が入っているので、応力と力が同じものだと考えてしまいがちなんですが、この勘違いが、結構、応力の理解を難しくしているのかもしれません。

普段の日常会話でストレスと言えば、「心理的ストレス」を指します。この文脈でのストレスという言葉は、自分たちにとって望ましくない状態を引き起こす「要因」を指すこともあれば、それによって引き起こされた望ましくない「状態」を指すこともあり、「原因と結果の 2 つの意味合い」で使用されています。これが、また、混乱を招いているのかもしれません。

この心理的ストレスという考え方は、Seyle というカナダの生理学者が定義したものとされています。彼の定義において、ストレスは「生体に影響を及ぼす外的刺激によって引き起こされる生体が示す反応」とされています。そして、ストレスの原因となる刺激を「ストレッサー」と呼び、心理面、身体面、行動面の反応として現れる生体の反応を「ストレス反応」と呼びます。彼が、心理的状態に持ってきたこの考え方は、オリジナルとなる力学的作用を心理に焼き直したものであり、きれいな対応となっています。

ということで、余計なことは考えずに、素直に、「応力とは、外部から変形を付与したときに、その刺激に応じて（物体の内部で）生じる」ということに力点をおいて、捉えればいいと思います。具体的な振る舞いを考えると、単位面積あたりの力になっているということです。

第 2 章

複雑な事象について

この章の内容

この章では、これまでに行ってきた簡略化したモデルでの議論をベースとして、少しだけ複雑な事象について議論を進めていきましょう。

ここでは、実事象に少しだけ近づくために、流れるということをもう少し詳しく理解することから始めます。粒子の振る舞いをベースとしたミクロなモデルから、流体の層を切り分けた中間的な大きさのメゾスケールに注目したモデルへとつなげることで、単純な挙動であるニュートン流動を記述してみます。

その理解に基づいて、非ニュートン流体という、実事象でよく見受けられる複雑な事象を少しだけ理解できるようにつなげていきます。

ここでのお話を具体的に列記すると、以下のような事項となります。

- 流れるということについて、もう少し
  - ニュートン流体を見直しましょう
  - 流動を表すモデル
  - 局所的な応力と粘度
- 非ニュートン流体
  - 身近な液体とその分類
  - 非ニュートン流体とは
  - 非ニュートン性の発現について
- 非ニュートン性と実事象
  - 簡単な分類
  - シア・シニングについて
  - シア・シックニングについて

2.1 流れるということについて、もう少し

この節では、流れるということについて、もう一度振り返ってみます。まず、流動現象のモデルとして説明したニュートンの流体モデルについて、中間的なスケールに着目して成り立ちを考えます。

2.1.1 ニュートン流体を見直しましょう

まず、流動を記述するための基本的なモデルであるニュートンの法則についての振り返りから始めていきましょう。

ニュートンの法則とは、以下に示したようなものでした。

- せん断応力はせん断速度に比例。
- 比例定数の粘度は、せん断速度によらずに一定。

これを、数式で書けば、単純な一次方程式の形となるわけです。

$$\text{せん断応力} = \text{粘度} \times \text{せん断速度}$$
$$\tau = \eta\dot{\gamma} \tag{2.1}$$

具体的な測定においては、図 2.1 に示したような二重円筒のような測定装置で流動特性を評価した場合に、右に示したように、「せん断速度」の変化に対して、せん断応力は比例し、その比例定数である粘度は一定というグラフになるわけです。

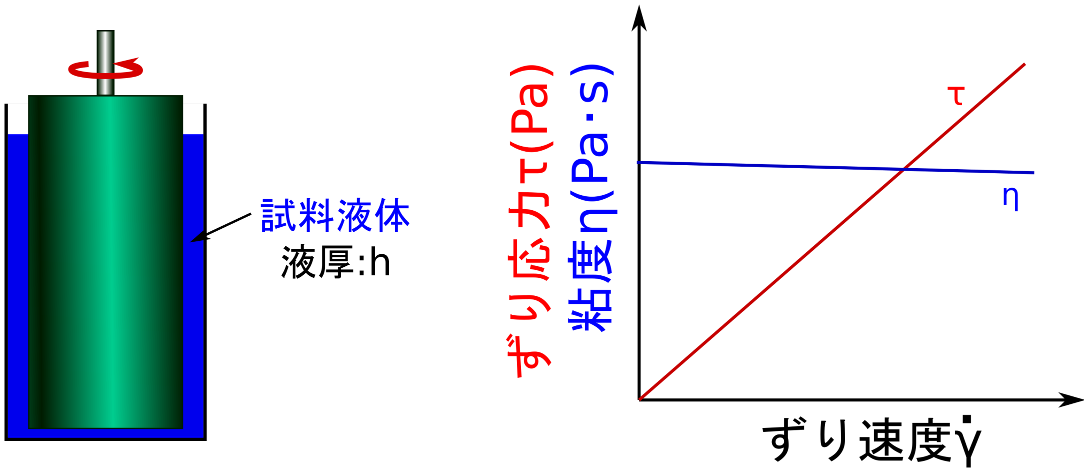


図 2.1 ニュートンの法則

2.1.2 流動を表すモデル

液体の流動を表すモデルとして、よく書かれているものは図 2.2 に示した、水面に板を浮かべた状態を想定したものとなります。水深方向に n+1 層に分割して、水面の板との境目を 0 とし、水底との境目を n とします。

このとき、注意すべきポイントは、「固体と接している液体は、その相対的な移動速度が同じ」と考えることです。したがって、「移動する板と接している層 0 は板と同じ速度 v で流れ」、「地面に接している層 n は流れない」ということになります。

そのようなモデルにおいて液体の内部で、それぞれの層ごとに水深に応じて流れる速度、すなわち、仮想的な層の移動速度を考えます。そして、その層ごとの移動速度がどのように変化するかについて、水深との関係から記述したものが速度勾配というものになります。最も単純な状態が、その速度分布の勾配が一定の状態となります。

なお、速度勾配は、それぞれの層の速度 v の水深 y への依存性を見たものですから、微分の形で以下の

ように書くことができます。

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}y} \tag{2.2}$$

また、せん断変形を記述する無次元量であるせん断ひずみ γ の時間変化はせん断速度とも呼ばれますが、これは、以下のようにせん断ひずみを時間で微分したものです。

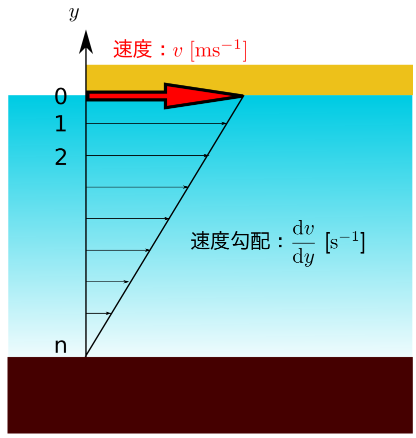
$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} = \dot{\gamma}[s^{-1}] \tag{2.3}$$

じつは、この二式は同一のものであり、式 (2.2) は、以下のように微分の順番を変えることで同一になります。

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}y} = \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y} = \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}y}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} = \dot{\gamma}[s^{-1}] \tag{2.4}$$

水面に板を浮かべたモデル

- 水深方向に n+1 層に分割
  - 水面の板との境目を 0
  - 水底との境目を n
- 液体の内部では、
  - 水深に応じて流れる速度の分布
  - 最も単純な状態：
    速度勾配が一定



注意すべきポイント

- 固体と接している液体は、その相対的な移動速度が同じ。
  - 移動する板と接している層 0 は板と同じ速度 v で流れ、
  - 地面に接している層 n は流れない。
- 評価の対象である液体の内部では、
  - 水深に応じて、流れる速度の分布が生じる。
- 液体の流れる速度は、
  - 水深 y の関数として $v(y)$
  - 速度勾配と呼ばれ、その単位は [s^{-1}]

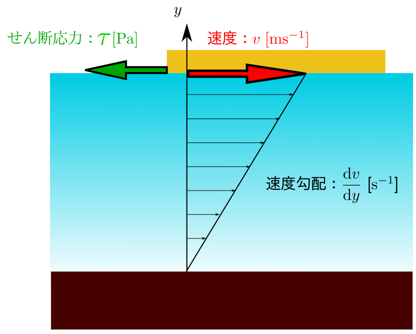
図 2.2 液体の流動のモデル

式 (2.1) に示した、ニュートン流体の式においては、上記のモデルで示したように、速度分布の勾配が一定になっている最も単純な場合と考えることができます。

これらの事項を全部考慮して、結局、液体の力学モデルは図 2.3 に示したように書くことができます。繰り返しになりますが、この速度勾配が傾き一定の定数になっていなければ、その液体はニュートン流動をしないということになります。

- せん断速度 $\dot{\gamma}$ に比例し、
- せん断応力 τ が生じ、
- 比例定数が粘度 η

上記の比例関係が成立する液体が
ニュートン流体



ニュートン流体の特徴

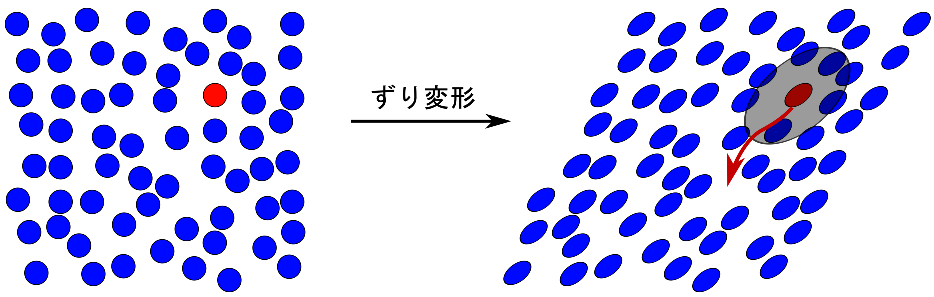
- 速度勾配に従って、各層ごとにせん断応力が発生
  - その値は、局所的なせん断速度に比例して変化。
  - 逆に言えば、せん断速度によらずに粘度が一定。

図 2.3 液体の力学モデルとニュートン流体

2.1.3 局所的な応力と粘度

ミクロに見た液体の流動のモデルを再び

つぎに、このようなニュートン流動を示す液体のミクロな描像を考えてみましょう。
以前に示した、「液体の応力のミクロな描像」を図 2.4 に再掲しました。



液体の応力のミクロな表現

- マクロな変形（例えば、せん断変形）を付与
  - ミクロにも粒子近傍の並び方が変化
- 一粒子に着目すると、
  - その粒子を取り巻く周りの粒子とのポテンシャル場が変化して、「歪んだかご」
  - 「歪んだかご」の中で、居心地が悪くなる。
  - その結果として局所的な応力が発現
- その積分値として、マクロな応力
  - 「歪んだかご」からの脱出 $\Leftrightarrow$ ミクロな応力が消失
  - マクロにも流動

図 2.4 液体の応力のミクロな描像

マクロな変形が付与されたとき、ミクロな環境においても粒子近傍の並び方は変化するのでした。
このとき、一粒子に着目すると、その粒子を取り巻く周りの粒子とのポテンシャル場が変化してしまい、

「歪んだかご」の中にとらわれているようになります。そして、「歪んだかご」の中で、居心地が悪くなった結果として局所的な応力が発現し、その積分値として、マクロな応力が生じます。さらに、その注目する粒子が「歪んだかご」から脱出すれば、ミクロな応力が消失してマクロな流動が生じていると考えてきました。

これは、マクロな変形による流動は、流体の構成要素である粒子が局所的な場における居心地の悪さから脱出することによって生じていると考えるモデルです。このとき、発生する応力は粒子間の相互作用に起因すると考えることができ、温度が一定ならば変化しないものと考えることができます。

結局、ニュートン流体とは

ここまで示してきたメゾスケールでの仮想的な層ごとの速度を考えるモデルと、ミクロスケールでの粒子の居心地を想定したモデルとを合わせて考えてみましょう。ニュートン流体においては、隣接する粒子間の相互作用がマクロなせん断速度やせん断応力に依存しないと考えられ、その結果として、マクロな粘度が一定になっているものと捉えることができます。

ニュートン流体では

- 隣接する粒子間の相互作用が、せん断速度やせん断応力に非依存。
- 結果、粘度が一定。
- ただし、変形速度が適正な範囲で成立。

逆に言えば、そのような状態が成立しなくなってくると、線形な応答であるニュートン流動は見られなくなると考えることができます。

粒子が共存した場合

ニュートン流体に球状粒子が入った場合については、あの有名なアインシュタインが理論的に導出しています。具体的には、剛直な球を希薄に懸濁した溶液を想定して、以下のような仮定条件を定めて議論しています。

- 球の半径は、液体粒子より遥かに大きい。
- 球状粒子間の相互作用はない。
- 液体粒子は球状粒子に固着している。

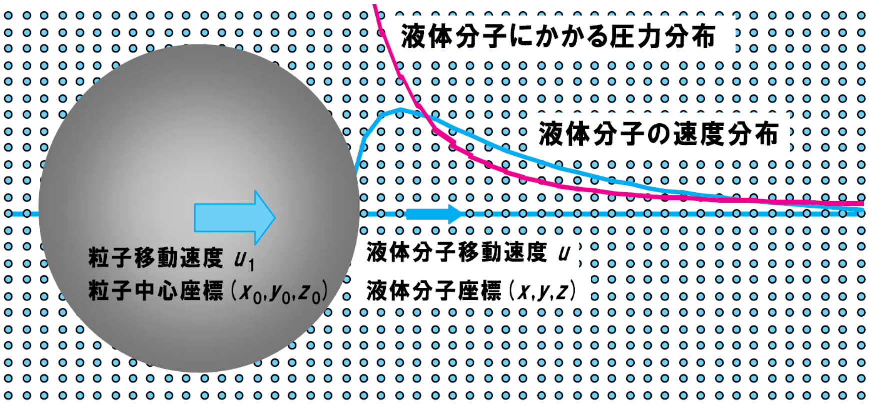
このような条件が成り立つのであれば、ニュートン流動の特徴である線形性を維持しながら濃度が上昇することになります。

アインシュタインは、砂糖水の濃度と粘度との関係から、下式を使って砂糖分子の大きさと分子数を概算しています。

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi)$$

η_0 は液体の粘度、ϕ は球状粒子の体積分率

この導出の過程においては、以下のように考えているようですが、詳細は難解ですので省略します。



アインシュタインの水中を移動する砂糖粒子モデル (大球：砂糖分子，小球：水分子).

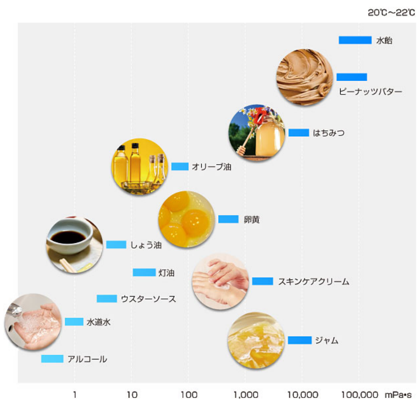
1. すべての水分子の水平変位は、その相対位置を保ちながら起こる。
2. 水分子の回転は、その相対位置を保ちながら起こる。
3. 水の膨張・収縮は三次元で起こる。

図 2.5 アインシュタインのモデルについて

2.2 非ニュートン流体について

2.2.1 身近な液体とその分類

ここでは、身近な液体について振り返ることで、実際には非ニュートン流体が多いことを再確認していきましょう。



身近な液体の粘度

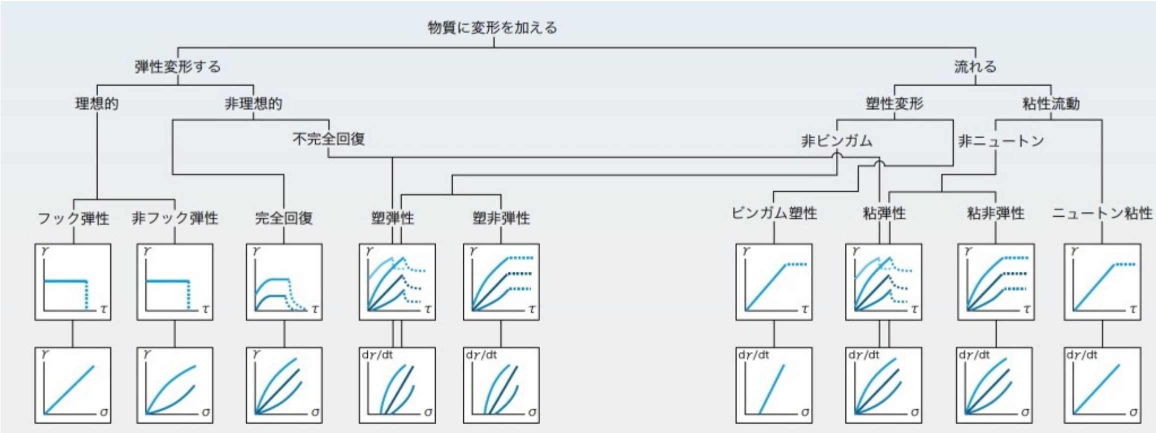
- 一般的には左図のように、流れやすさを一覧に表す。
- 一応は、粘度の順番で並べて比較している。
- それで十分なのだろうか？
- 実は、測り方によっては順位は前後する場合も多い。

図 2.6 身の回りにある各種の液体の粘度

一般的には、流れやすさを粘度という数値で捉えて、数字の大きさで流れやすさを比較しています。でも、本当にそんなに単純に流れやすさを比べることができるのでしょうか。実は、測り方によっては流れやすさの順位が前後する場合も多いのです。

また、それぞれの物質ごとに流れ方も大きく異なってくることがよく知られています。以前に示した、ビンガム氏が作成した流動特性の分類図を、再度よく見てみましょう。

- 図の左側が固体的な弾性応答を表していて、右側が液体的な流動特性を示している。
- ここに記されたように、固体と液体に単純に二分されるわけでもなく、粘性と弾性を併せ持ったものが多く存在することがわかる。



Nature 1942 v149-3790, p702

図 2.7 ビンガム氏が作成した流動特性の分類図

2.2.2 非ニュートン流体とは

非ニュートン流体を簡単に定義すると、ニュートン流動と異なる流動特性を示すもの全部ということになります。

- せん断速度とせん断応力との関係が線形ではない。
- 変形状態（せん断速度や加える力が変化）に依存して、粘度が変化する。

そのような流動特性を示す原因は多数ありますが、基本的に内部に構造を有する物質で多くの場合生じる事が知られています。なお、具体的な内容については、次の節で説明を行います。

非ニュートン流体とは？

- 簡単に言えば、ニュートン流動と異なる流動特性を示すもの。
  - せん断応力が線形ではない。
  - 変形状態（せん断速度や加える力が変化）に依存して、粘度が変化する。
- その原因は多数あるが、基本的に内部に構造を有する物質で生じる。

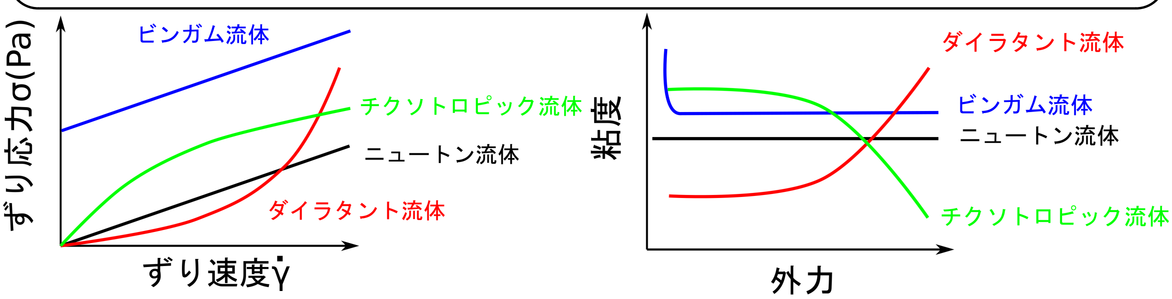


図 2.8 非ニュートン流体とは

2.2.3 非ニュートン性の発現

非ニュートン性の直感的理解

流動特性の非線型性について、直感的な理解を目指しましょう。

様々な物質の流動特性は、物質の内部構造に由来して応力（粘度）が、増加したり、減少したりすることに起因しています。このとき、以下のように、系の挙動を支配する特徴的な時間が存在すると考えてみましょう。

系の挙動を支配する特徴的な時間

- 物質の内部構造に由来する特徴的時間が存在し、
- これは、内部構造が崩壊、再構築するための特徴的な時間と考える。

そのとき、外部からの変形に関わる時間（変形に関与する時間）と、この系固有の特徴的な時間との比が大事になってくるわけです。すなわち、物質中の内部構造が持つ特徴的な時間よりも短い時間（速い速度）で変形しようとすると、非ニュートン性が発現すると考えることができます。

非ニュートン性の発現

- 内部構造が変化するため巨視的な粘度が変化し、
- 非ニュートン性が発現する。

一方、内部の特徴時間よりゆっくり変形した場合には、その範囲では、粘度は変形速度に依存しないことになり、線形として応答してニュートン流動特性を示すと考えることができます。

様々な事象のせん断速度

以下に様々な工程における大体のせん断速度の範囲を、簡単にまとめました。外部からの変形が異なってきた場合に、対象となる物質の持つ特徴的な時間との関係に応じて非ニュートン性が発現してくることになります。

表 2.1 様々な事象のせん断速度

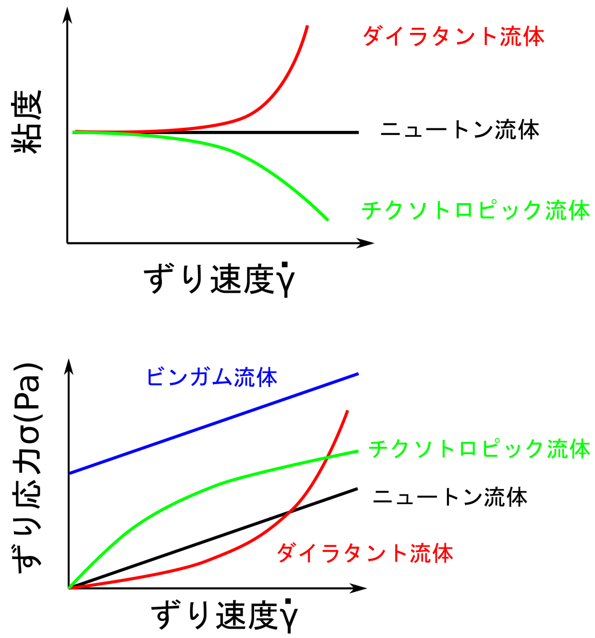
工程	せん断速度
粒子の沈降	$10^{-6} \sim 10^{-3}$
表面張力によるレベリング	$10^{-2} \sim 10^{-1}$
重力による液垂れ	$10^{-1} \sim 10^{1}$
押し出し	$10^{0} \sim 10^{3}$
ボトルからの流れ出し	$10^{1} \sim 10^{2}$
噛む、飲む	$10^{1} \sim 10^{2}$
混合攪拌	$10^{1} \sim 10^{3}$
塗工	$10^{0} \sim 10^{4}$

2.3　実事象についても少しだけ考えましょう。

2.3.1　簡単な分類

ひずみ速度を変化させた場合の、粘度やせん断応力の依存性について簡単に分類すると、図 2.9 に示したように、粘度が上昇するものをシア・シックニングと呼び、ダイラタント流体をその例としてあげることができます。一方、低下するものをシア・シニングとして、チクソトロピック流体が典型的な例となります。

なお、このような記述において、粘度がせん断速度に依存しないものがニュートン流体となりますが、せん断速度が上がれば応力は増加することに注意してください。



- ひずみ速度の変化に対して、以下の 2 つに大まかに分類
  - シア・シニング
    - チクソトロピック流体
    - せん断速度の増加により粘度低下
  - シア・シックニング
    - ダイラタント流体
    - せん断速度の増加により粘度上昇
- （参考）ニュートン流体
  - 粘度がせん断速度に依存しない。
  - せん断速度が上がれば、応力は増加することに注意。

図 2.9 せん断速度依存性による分類

2.3.2　シア・シニングについて

チクソトロピック流動

せん断速度の上昇に従って粘度が低下する事象がシア・シニングであり、チクソトロピック流動とも呼ばれています。この挙動は、図 2.10 に示しましたように、外部からのせん断が付与されていない状態において液体内部では添加粒子が比較的大きな構造を形成することで粘度が高くなっており、せん断変形が付与されたときには、その内部構造が崩壊することで粘度が低下します。一旦、内部構造が崩壊しても、再度、静置することで内部構造が再形成されて粘度が上昇します。

塗膜の液垂れ防止

このような挙動は、例えば、塗装工程等で重要であり、この特性を上手に設計することで塗膜の液垂れを防止することができるようになります。具体的には、生地状態に復帰したときの内部構造の再構築に必要な特徴的な時間を短くすることが大事になります。

ビンガム流体

チクソトロピック流動と類似のシア・シニング挙動として、ビンガム流体と呼ばれるものもあります。

シア・シニングの挙動

- 静置状態では内部構造が形成されて高粘度。
- 高せん断速度が付与されると、
  - 内部構造が崩壊し粘度低下。
- せん断速度の低下により、粘度が再上昇。

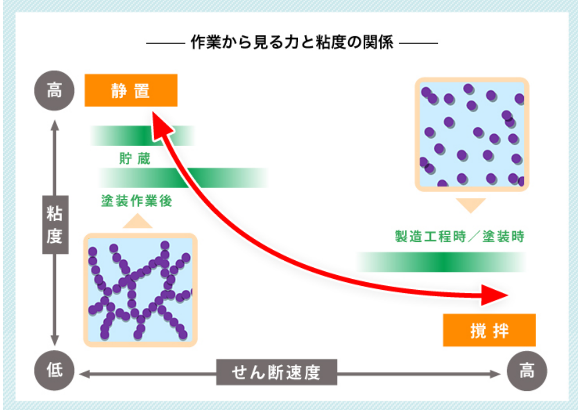


図 2.10 シア・シニングについて

塗膜の液垂れ

- 塗布後に低せん断速度に復帰したときに、
  - 内部構造の再形成が遅くて、
  - 塗料の粘度が低すぎた場合、
- 塗膜の液垂れが生じる。

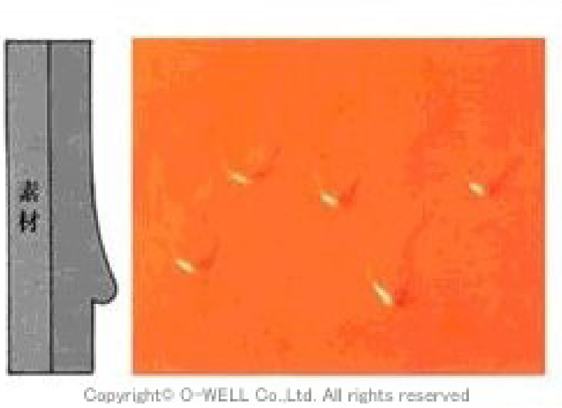


図 2.11 塗膜の液垂れ

これは、ある一定の力がかかるまでは固体として振る舞いますが、一定以上の応力（降伏値）を超えると流動を始めるものであり、固体と液体との境目のような挙動を示すものとなります。

その挙動の物理的なメカニズムは、チクソトロピック流体とほぼ類似であり、内部構造が一旦崩壊すると、相互作用が一気に小さくなって、液体として振る舞うことになるわけです。

具体的な実例としては、バターや歯磨き粉を挙げることができます。

ビンガム流体

- 降伏値を有する流体
  - ある一定の力がかかるまでは固体。
  - 降伏値を超えると流動
- チクソトロピック流体とほぼ類似の挙動
  - 内部構造が一旦崩壊すると、相互作用が一気に小さく。

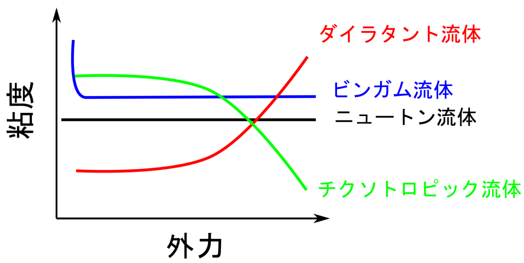
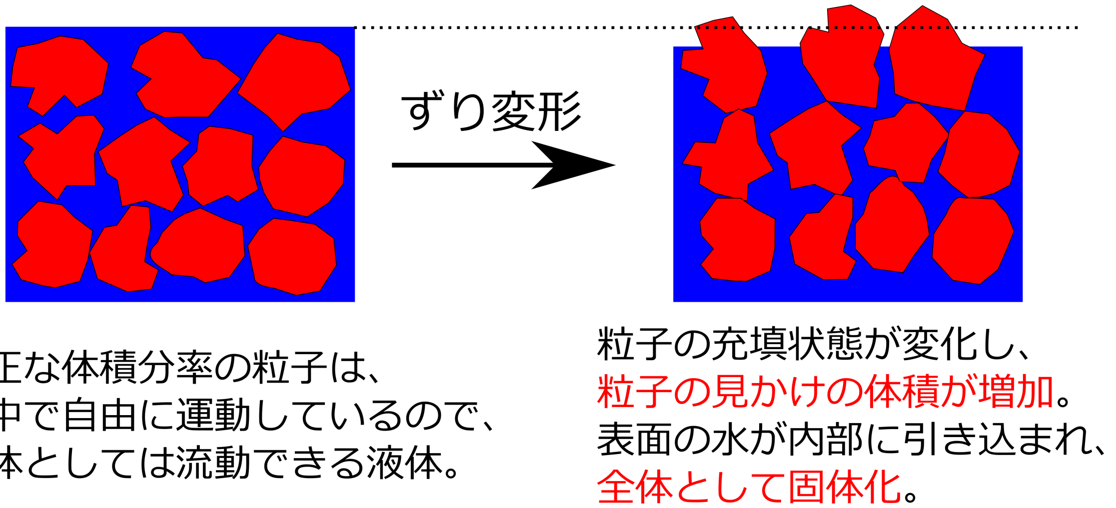


図 2.12 ビンガム流体について

2.3.3　シア・シックニングについて

シア・シックニング現象として、最もよく知られているものはダイラタンシーと呼ばれるものです。

これは、チクソトロピー流体とは逆の挙動として、遅いせん断変形には液体のように振る舞い、より速いせん断変形に対してはあたかも固体のような抵抗力を発揮する性質となります。



ダイラタンシーのメカニズム

- おなじ大きさの球形粒子の水を吸った状態を考える。
- 最密充填では空隙率は 26 %で、これ以上の水があれば流動。
- 急激な外力により単純立方格子になると空隙率は 48 %になるため、水は全部内部へ吸いこまれる。
- こすり合う粒子ができ、体積が幾分膨張し、もろい固体となる。

図 2.13 ダイラタンシーについて

ダイラタンシーは、片栗粉を水に適正量を分散したものをプールに充填して、その上を走り抜けるようなおもしろ実験としてよく知られています。

工業的利用はそれほど報告されていませんが、一つの可能性として、「リキッドアーマー」という名称で検討が行われているようです。これは、ケブラーに適当なフィラーを充填した分散液を含浸することで、銃弾による急激な衝撃を広い面積で受け止める防弾チョッキ等への応用も検討されているようですが、未だ実用化には至っていないようです。

この章のまとめ

この章では、これまでに行ってきた簡略化したモデルでの議論をベースとして、少しだけ複雑な事象について議論を進めてきました。

実際の事象は非常に複雑なものとなっています。ここでは、実事象に少しだけ近づくために、流れるということをもう少し詳しく理解することから始めて、最もシンプルなニュートン流体の流動を表すモデルを振り返りました。

そして、それとの相違という形で、実事象でよく見受けられる複雑な事象を少しだけ理解できるように検討を進めました。

- 流れるということについて、
  - ニュートン流体を見直すために、
  - 流動を表すモデルをメゾスケールとミクロスケールで見直しました。
- 非ニュートン流体を理解するために、
  - ニュートン流体との相違点に着目して、
  - 非ニュートン性の発現への理解を深めました。
- 最後に、実事象の例を挙げて、以下の振る舞いについての説明を行いました。
  - シア・シニングについて
  - シア・シックニングについて

コラム：流れることは変わること

「ゆく河の流れは絶えずして、しかももとの水にあらず。」という方丈記の言葉にもあるように、水に変形を与えようとするとサラサラと流れていきます。河の場合は、地形的な高低差に基づいて高いところから低地へと水は流れていきます。すなわち、「いづかたより来たりて、いづかたへか去る。」というように、一箇所に止まって見ている人間にとっては新しい水が絶えず上流から来て下流へと去っていきます。

このことをレオロジーとして考えると、高低差という与えられたポテンシャルエネルギーを、流れるという変化で消費して無かったことにしてしまっているとも考えることができます。

固体の場合は、そうは行きません。外部から変形を与えられると、物質の内部に応力というものを溜め込んで、その変形に耐えようとするわけです。

ですから、流れるということは、外部からの刺激を自らが変わることにより受け流しているようなものかもしれません。なお、この過程において、流れる際の内部粒子の摩擦によりわずかながらでも熱を発生しているので、刺激に伴って為された仕事が消えているわけではありません。

参考文献

[1] 村上鎌吉 著, レオロジー基礎論
[2] 増渕雄一 著, おもしろレオロジー
[3] 尾崎邦弘 著, レオロジーの世界
[4] 日本レオロジー学会 編, 新講座・レオロジー
[5] 吉田武 著, オイラーの贈物
[6] 名畑嘉之 著, 化粧品のレオロジー

索引