

定容積せん断試験法による  
粉体力学特性評価に関する研究

2022 年

島田 泰拓



## 目 次

第 1 章 序 論	1
1.1 はじめに	1
1.2 既往の研究	2
1.2.1 粒子の付着特性	2
1.2.2 粉体層の摩擦特性	11
1.2.3 粉体の流動性測定法	23
1.2.4 粉体の力学特性と操作性	29
1.3 本論文の目的と構成	29
第 2 章 定容積せん断試験装置を用いた粉体流動性の新しい評価方法	32
2.1 緒 言	32
2.2 新しいせん断試験法の提案	32
2.2.1 定荷重せん断試験法と定容積せん断試験法	32
2.2.2 セル内部応力とせん断面垂直応力	35
2.2.3 圧密崩壊線と破壊包絡線の連続測定法	39
2.3 実験方法	42
2.3.1 試料と試験装置	42
2.3.2 評価パラメータとその解析法	44
2.4 実験結果および考察	46
2.4.1 応力緩和率と応力伝達率	46
2.4.2 破壊包絡線, 圧密崩壊線, 限界状態線	48
2.4.3 せん断応力の三次元表示	48
2.4.4 モールの応力円による力学的解析とフローファンクション	51
2.5 結 言	54
第 3 章 セル内部応力の精密測定に基づくせん断試験結果の解析	55
3.1 緒 言	55
3.2 実験方法	55
3.2.1 試料と試験装置	55
3.2.2 セル内部応力の測定と解析法	57
3.3 実験結果および考察	59
3.3.1 応力伝達率	59
3.3.2 せん断試験結果に及ぼす粉体層高さの影響	62
3.3.3 せん断試験結果に及ぼすセル内径の影響	64

3.3.4	ミクロンサイズの粒子径の影響	66
3.3.5	フローファンクション	67
3.4	結 言	68
第 4 章	ナノ粒子から成る粉体層の力学特性の評価	69
4.1	緒 言	69
4.2	実験方法	69
4.2.1	試料と試験装置	69
4.2.2	ナノ粒子の流動性評価項目	73
4.3	実験結果および考察	74
4.3.1	応力緩和率と応力伝達率	74
4.3.2	粒子の疎水性と親水性が力学特性に及ぼす影響	76
4.4	結 言	82
第 5 章	結 論	83
Nomenclature		86
References		90
謝辞		99
発表論文		100

## Figure contents

Figure 1.1	Principles of adhesive force measurements for single particles.
Figure 1.2	Principles of adhesive force measurements for multiple particles.
Figure 1.3	Schematic of the AFM colloidal probe method.
Figure 1.4	Relationship between interaction force and distance measured by AFM (force curve).
Figure 1.5	Classification of testers for powder shearing characterization.
Figure 1.6	Mohr's stress circle.
Figure 1.7	Constant load shear test.
Figure 1.8	Triaxial and uniaxial compression testers.
Figure 1.9	Jenike's shear tester.
Figure 1.10	Rotational shear tester.
Figure 1.11	Direct shear tester with movable lower cell.
Figure 1.12	Parallel-plate shear tester.
Figure 1.13	Determination of wall friction with shear tester.
Figure 1.14	Hall flowmeter.
Figure 1.15	Vibrating tube method.
Figure 1.16	Ranges of different flowability categories.
Figure 2.1	Two types of shear test methods. (a) Constant-load method. (b) Constant-volume method.
Figure 2.2	Effect of shear displacement $\delta x$ on shear stress $\tau$ and normal displacement $\delta y$ . (1) Constant-load method, (a) Increase in volume ( $\delta y > 0$ ), (b) decrease in volume ( $\delta y < 0$ ), (c) constant volume ( $\delta y = 0$ ). (2) Constant-volume method ( $\delta y = 0$ ).
Figure 2.3	Schematic diagram showing the two types of shear cells used for constant-volume shear tests.
Figure 2.4	Stresses in cylindrical powder bed.
Figure 2.5	Schematic of measuring yield loci (A→E→C) and (D→E→C). PYL: powder yield locus (C-E), CYL: consolidation yield locus (D-E), CSL: critical state line (B-E).

- Figure 2.6 A three-dimensional diagram showing the mechanical properties of a powder bed.
- Figure 2.7 Structure of the constant-volume shear tester.
- Figure 2.8 Schematic of normal stresses measured by the shear tester.
- Figure 2.9 Effect of normal stress  $\sigma_{U0}$  on dimensionless normal stress  $\sigma^*_{U1}$  and stress relaxation ratio  $\gamma_{RU}$ .
- Figure 2.10 Effect of normal stress  $\sigma_{U1}$  on stress transmission ratio  $\gamma_T$ .
- Figure 2.11 Effect of void fraction on yield loci (PYL and CYL).
- Figure 2.12 Three-dimensional diagrams of yield loci and critical state line.
- Figure 2.13 Analysis of Mohr circles and yield loci (PYL and CYL).
- Figure 2.14 Flow functions of powders and lines of constant flowability.
- Figure 3.1 Schematic diagram showing the experimental apparatus for the constant-volume shear tests.
- Figure 3.2 Time sequence of the shear test.
- Figure 3.3 Effect of powder bed height  $H_{PU}$  in the upper section of the shear cell on the stress transmission ratio  $\gamma_T$  between the top and shear planes at point D.
- Figure 3.4 Effect of the shear cell diameter  $D_C$  on the stress transmission ratio  $\gamma_T$ .
- Figure 3.5 Effect of the shape of the powder bed  $H_{PU}/D_C$  on the stress transmission ratio  $\gamma_T$ .
- Figure 3.6 Shear test results ( $\tau_S-\sigma_U$  plots) at different powder bed heights  $H_{PU}$ .
- Figure 3.7 Shear test results ( $\tau_S-\sigma_S$  plots) at different powder bed heights  $H_{PU}$ .
- Figure 3.8 Shear test results ( $\tau_S-\sigma_U$  plots) at different shear cell diameters  $D_C$ .
- Figure 3.9 Shear test results ( $\tau_S-\sigma_S$  plots) at different shear cell diameters  $D_C$ .
- Figure 3.10 Shear test results ( $\tau_S-\sigma_S$  plots) at different void fractions  $\varepsilon$ . (a)  $D_{p50} = 10 \mu\text{m}$  and (b)  $D_{p50} = 48 \mu\text{m}$ .
- Figure 3.11 Flow functions ( $f_c-\sigma_1$  plots) of powders and lines of constant flowability  $ff_c$ .

Figure 4.1	Structure of the constant-volume shear tester.
Figure 4.2	Time sequence of the shear test.
Figure 4.3	Stress relaxation ratio of powder beds.
Figure 4.4	Stress transmission ratio of powder beds.
Figure 4.5	Shear test results ( $\tau_s - \sigma_s$ plots) at various void fractions ( $\epsilon$ ): (a) hydrophilic $\text{Al}_2\text{O}_3$ and (b) hydrophobic $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
Figure 4.6	Shear test results ( $\tau_s - \sigma_s$ plots) at various void fractions ( $\epsilon$ ): (a) hydrophilic $\text{SiO}_2$ and (b) hydrophobic $\text{SiO}_2$ .
Figure 4.7	Shear test results ( $\tau_s - \sigma_s$ plots) at various void fractions ( $\epsilon$ ): (a) hydrophilic $\text{TiO}_2$ and (b) hydrophobic $\text{TiO}_2$ .
Figure 4.8	Shear cohesion of hydrophilic and hydrophobic nanoparticles.
Figure 4.9	Flow functions ( $f_c - \sigma_1$ plots) of hydrophilic and hydrophobic nanoparticles and lines of constant flowability $ff_c$ . The broken lines represent $ff_c = 1, 2, 4,$ and $8$ .

## Table contents

Table 2.1	Powder properties.
Table 2.2	Summary of experimental results.
Table 3.1	Powder properties.
Table 3.2	Summary of experimental results for shear tests of powders.
Table 4.1	Powder properties.
Table 4.2	Summary of experimental results.

## 第1章 序 論

### 1. 1 はじめに

近年，工業粉体は原料から最終製品にいたるまで微細化が進んでいる。粉体を微細化すると，サイズ効果および比表面積の増加により特別な機能が加わる。例えば，チタン酸バリウム・ナノ粒子を用いて成膜・積層したセラミックコンデンサの使用により，電子機器の小型化を実現している。また，リチウムイオン電池の電極材料にナノ粒子を用いることによって，リチウムイオンの貯蔵・放出効率を高めている。医薬品分野ではナノ粒子のサイズ効果を利用してドラッグデリバリーシステムが進展している。このように，微粒子は電子部品，化成品，医薬品など，多くの分野で利用されているが，粒子径の減少とともに粉体の付着性・凝集性が強くなり，生産工程における操作性が低下する。粉体の操作性を解析・評価するには，粒子径，粒子密度，粒子形状などの一次粒子の影響を考慮するとともに，力学特性に関係する情報が必要であり，安息角，かさ密度，圧縮度，せん断強度，引張強度などが評価項目として使用されてきた。

粉体の貯蔵，排出，供給，搬送などの基本的な単位操作では，外力によって空間率や粒子の配列が変化し，粉体層の局所崩壊によって流動化が始まる。粉体操作を円滑に行うには，外力と流動性の関係の評価する必要がある。

外力の大きさの違いによって，多数の流動性評価法が提案されてきたが，圧密下における流動性の評価では，高応力から低応力まで任意の応力を負荷できる粉体せん断試験法が必要とされている。

粉体せん断試験は，粉体層に作用する応力を制御する方法と粉体層の空間率を制御する方法の二つに大別できる。前者は，定荷重せん断試験法と呼ばれており，装置の機構が単純で広く普及している。ジェニケセル法に代表されるように，分銅を用いて粉体層上部に垂直荷重を負荷した状態で，せん断応力を測定するものが多いが，電動プレスによる荷重法も提案されている。後者は，定容積せん断試験法と呼ばれており，圧密時の空間率を任意に定めることができるが，分銅を用いる定荷重せん断試験法に比べると機構が少し複雑であり，研究の報告例は少ない。

これまで，せん断試験法は装置構成や試験条件によって，測定結果が異なることが指摘されている。垂直応力が粉体層とセル側壁との摩擦の影響を受けることや，せん断応力が上下のセルの接触に伴う摩擦の影響を受けることがその原因と考えられている。また，ナノ粒子は工業粉体として注目されているが，ミクロンサイズの粒子に比べてかさ高く，空間率が非常



に大きいので、既存のせん断試験装置による評価はほとんど行われていなかった。

本研究では、試験装置や試験条件に依存しない粉体力学特性評価法を確立するために、定容積せん断試験法に着目し、せん断面に作用する垂直応力を厳密に測定する機構を考案するとともに、その効果を検証する。また、ミクロンサイズの粒子だけでなく、ナノサイズの粒子にも適用可能な、信頼性、実用性、多様性を考慮した新しい流動性評価法の開発に取り組む。さらに、セル内粉体層の応力緩和率、応力伝達率を実験的および理論的に解析するとともに、粉体層の空間率をパラメータとして、1回のせん断操作で、垂直応力とせん断応力の変化を連続かつ同時に測定でき、圧密崩壊線と破壊包絡線を得る方法も開発する。

## 1. 2 既往の研究

本節では、粉体の力学特性に関する既往の研究を以下の4項に分けて紹介する。第1項では粉体の最も基本的な力学特性である付着力を発現する因子と代表的な測定法を、第2項では粉体層の摩擦特性と代表的な測定法、第3項では粉体の流動性評価法を紹介する。最後に、第4項として産業への応用という観点で、粉体の力学特性と操作性に関する研究を紹介する。

### 1. 2. 1 粒子の付着特性

粉体を取り扱う場合、粒子の付着力が粉体操作に影響することが多い。重力に比べて付着力が過大の場合、架橋構造による閉塞など、粉体操作が困難になる。逆に、過小では成形体の強度が不足するなどの問題が生じやすい。本項では、付着力に影響を与える因子を記したのち、付着力測定法を体系的にまとめる。付着力測定法は単一の粒子を対象とする方法と多数の粒子を対象に測定する方法に大別できる。

#### (1) 付着力に影響を与える因子

##### (1. 1) ファンデルワールス力

ファンデルワールス力 (**van der Waals force**) は、分子間力の一種であり、接触した固体表面間には、ファンデルワールス引力が作用する。特に、粒子間の引力を取り扱う場合には次式が適用される。

$$F_v = \frac{Ad}{12z^2} \quad (1.1)$$

$A$  はハマーカー一定数 (Hamaker, 1937) であり,  $d$  は換算粒子径,  $z$  は粒子表面間距離である。なお, 換算粒子径  $d$  は次式で与えられる。

$$d = \frac{D_{p1}D_{p2}}{D_{p1} + D_{p2}} \quad (1.2)$$

$D_{p1}$  と  $D_{p2}$  は 2 球の粒子径である。ハマーカー一定数は, 大気下でも真空下でも同じ値として取り扱える。ファンデルワールス力は, 粒子表面間距離を近づけると大きくなるが, 大気下では最接近距離として  $z = 0.4 \text{ nm}$  が用いられている (Krupp, 1967)。表面間距離が  $0.4 \text{ nm}$  以下になると斥力が発生する。なお, ハマーカー一定数は一般に, 炭化水素系物質の場合は,  $(4 \sim 10) \times 10^{-20} \text{ J}$ , 酸化物系物質の場合は,  $(6 \sim 15) \times 10^{-20} \text{ J}$ , 金属系物質の場合は,  $(15 \sim 50) \times 10^{-20} \text{ J}$  である (Visser, 1972)。

また, 粒子表面に粗さがある場合には, ファンデルワールス力は大きく減少するので, 粒子の表面状態を考慮する必要がある。数  $10 \text{ nm}$  以下の微小粗さに起因するみかけの表面間距離の増分を  $b$  とおくと, 表面粗さを考慮したファンデルワールス力  $F_{vb}$  は次式で表される (Czarnecki and Dąbroś, 1980; Czarnecki and Itschenskij, 1984)。

$$F_{vb} = -\frac{Ad}{12(z+b)^2} \quad (1.3)$$

接触する表面の平均粗さは  $b$  として次式で与えられる。

$$b = \frac{b_1 + b_2}{2} \quad (1.4)$$

ここで,  $b_1, b_2$  は接触する粒子表面の微小粗さである。

なお, 表面改質などの操作により, 粉体表面が元の粒子と違う物質で覆われている場合には, 表面に存在する物質のハマーカー一定数を用いて求められる。

### (1.2) 液架橋力

粒子間，または粒子－壁間に液体が保持される場合に働く引力を液架橋力(liquid bridge force)という。液架橋の形成は粒子表面の状態に大きく依存し，疎水性の表面では液架橋は形成されにくい (Israelachvili, 2011)。親水性粒子表面の毛管負圧に起因する液架橋は換算粒子径  $d$  と液表面張力  $\gamma_c$  を用いると次式で表される。

$$F_c = 2\pi\gamma_c d \quad (1.5)$$

球と液との接触部外周の表面張力も粒子間に引力を与えるが，毛管負圧に比べて小さいので無視することが多い。液架橋に影響を及ぼす因子は多く，架橋の形状 (Fukunishi and Mori., 2004)，粒子の表面粗さ (Rabinovich et al., 2002)，吸着量 (Fuji., 2003)，凝縮液中の不純物 (Endo et al., 1992) などが挙げられる。

### (1.3) 静電気力

粒子は接触，分離あるいは電子やイオンがその表面に付着して帯電する。帯電した粒子は電界を形成し，その近傍に別の帯電粒子が存在すると粒子間に静電気力(electrostatic force)が働く。空気中での放電限界を  $3 \times 10^6$  kV/m とおくと，粒子の最大表面電荷密度は， $26.5 \mu\text{C}/\text{m}^2$  となるが，表面電界密度  $\sigma_e$ ，粒子の比誘電率  $\epsilon_r$ ，真空の比誘電率  $\epsilon_0$  とすると2粒子間に働く静電気力は次式で表される。

$$F_e = \frac{\pi\sigma_e^2 d^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1.6)$$

なお，微粒子では粒子径の減少とともに放電限界値は高くなる (Nakajima and Sato, 1999)。帯電粒子が金属壁に近づくと電界は歪められ，粒子と壁との間にも引力が働くが，これを鏡像力(image force)という。

### (1.4) 付着力の主要な因子の比較

付着力の主要な因子として，ファンデルワールス力，液架橋力，静電気力に取り上げられるが (Krupp, 1967; Massimilla and Domsis, 1976)，接触面が滑らかで球形粒子を仮定すると，液架橋力が最も大きく，次にファ

ンデルワールス力であり，静電気力は他の力に比較して小さい。液架橋力とファンデルワールス力は粒子径に正比例するが，静電気力は表面電荷密度を一定と仮定すると粒子径の2乗に比例する。重力は粒子径が1 mm以下では粒子間付着力に比べて小さい。付着力は，粒子が存在する周辺環境に大きな影響を受ける。例えば，高湿度環境下では液架橋力の影響が大きくなり，低湿度環境下では，液架橋力の影響は受けにくくなる。しかし，低湿度環境下では静電気力の大きな影響を受ける場合があり，環境条件を指定しただけで単純な付着力の評価はできない。一方，粒子径が小さくなると，粒子に働く付着力が重力よりも支配的になり，粉体の付着性や凝集性が強くなるので，粉体操作に大きな影響を与えることは理論的にも経験的にもいえる。

## (2) 付着力測定法

付着力測定法には，単一粒子を対象とする方法と複数の粒子を対象とする方法がある (Higashitani et al., 2019)。それぞれの方法には長所と短所があるので，測定対象となる粒子と評価項目を検討し，適切な測定法を選択する必要がある。

### (2.1) 単一粒子を対象とした方法

**Fig. 1.1** に，単一粒子を対象とした付着力測定法を模式的に示す。

#### (a) 振り子法 (同図 (a))

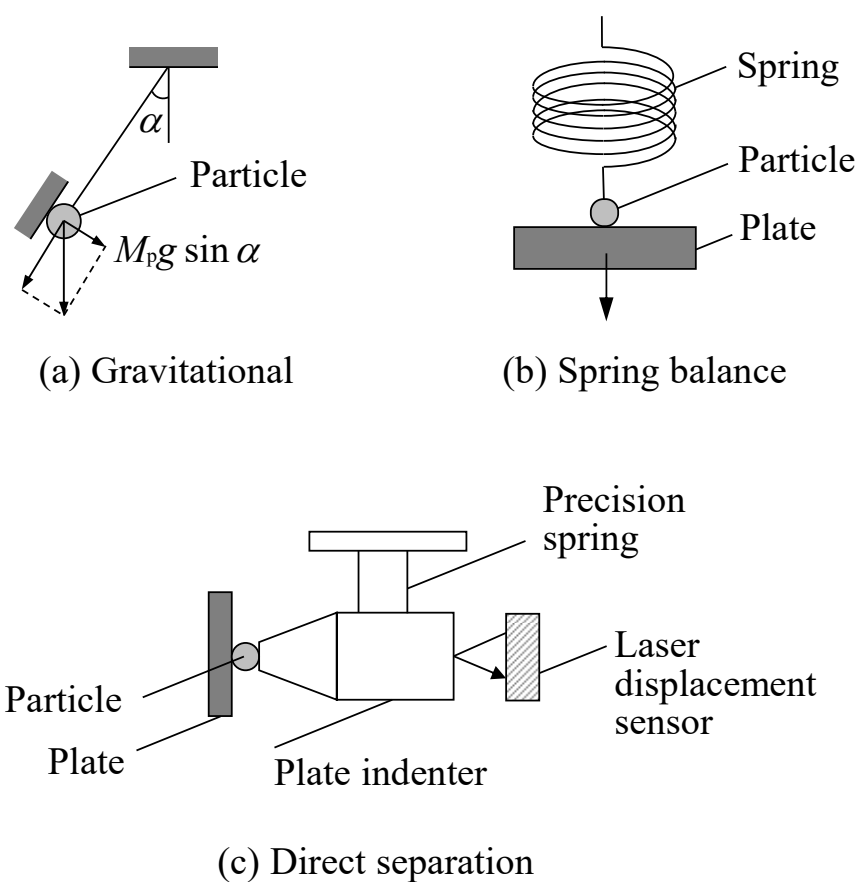
粒子の回転運動が発生しないようにファイバーに接着した粒子を垂直壁に付着させたのち，壁を傾けて分離し，付着力と逆向きの重力成分に対する力バランスから付着力を求める方法である。装置および方法は単純であるが，分離力として重力を用いるので，付着力よりも重力が小さい微粒子には不適である。

#### (b) スプリングバランス法 (同図 (b))

粒子を壁から分離する力としてバネの復元力を利用するので，付着力に比べて重力が小さい微粒子にも適用できる。バネの形状および復元力は，検出部のバネ定数 (N/m) として対象に合わせて任意に選ぶことが可能である。粒子の付着力は粒子を壁等に接触させて法線方向に引き離す力として求める。

(c) 接触針法 (同図 (c))

スプリングバランス法を発展させた方法として、精密な 2 枚の板バネに装着した接触針を用いて機械的に粒子を分離させ、発生するバネの復元力により付着力を測定する。高分解能なレーザー変位計を用いるので、数 nN の検出が可能であり、粒子表面の改質や粒子の帯電量による付着力への影響が検討されている (Kato et al., 2005)。



**Fig. 1.1** Principles of adhesive force measurements for single particles.

## (2.2) 複数の粒子を対象とした方法

**Fig. 1.2** に、複数の粒子を対象とした付着力測定法を模式的に示す。

### (a) 遠心法 (同図 (a))

複数の粒子を基板に付着させたのち、高速遠心機を用いて粒子を分離することにより、付着力を算出する方法である (Asakawa and Jimbo, 1967; Emi et al., 1977; Iida et al., 1992; Podczek and Newton, 1995; Podczek et al., 1997)。付着力は遠心分離力に等しいものとし、粒子質量と遠心加速度の積で求められる。平均付着力は、分離率 50% に対応する遠心分離力として算出する。また、付着力分布に及ぼす粒子径依存性も解析できる。実用的な付着力測定法として工業分野では多用されており、2021 年に JIS 規格が制定された (JIS Z8845, 2021)。超遠心機を使用すると  $10^6$  G を越える遠心加速度も可能である。大粒子は、重量の影響が大きいので、鉛直方向に設置した平板には付着しないので、水平方向に設置した平板に粒子を付着させて測定を行う。なお、鉛直平板と水平平板を用いて粒子の遠心分離を行い、力のモーメントを用いて、付着力と接触半径を算出する方法もある (Matsusaka et al., 1997)。

### (b) 振動法 (同図 (b))

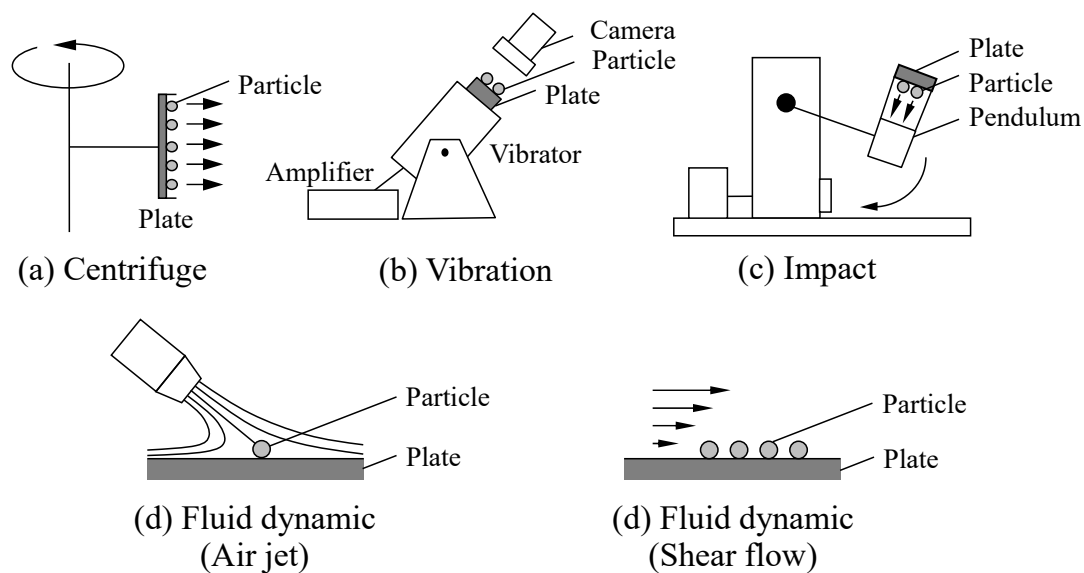
振動法は、最大の加速度と粒子質量の積から分離力を測定する方法で、遠心法と同様な計算手法により付着力を定量できる (Mullins et al., 1992)。粒子径を小さくすると分離のための振動加速度を大きくする必要があり、超音波振動を用いることもある。振動数を高くすると振動エネルギーが局所に集中して高温になるので冷却が必要な場合がある。トナーの付着力測定で報告が見られる (Inaba et al., 2017)。

### (c) 衝撃法 (同図 (c))

粒子が付着している平板の背面から振り子などの物体を衝突させて粒子を衝撃により分離する方法である (Otsuka et al., 1983, 1985, 1988)。装置の構造は比較的簡単であり、衝撃の大きさを容易に変えることができるが、粉体が付着する平板に対して衝撃が適切に伝達されていることを確認するために、加速度センサーの設置方法に工夫が必要である。遠心法に比べると衝撃法で得られる加速度は小さいので、付着力の測定範囲が限定される。

(d) 気流法 (同図 (d))

流体抵抗を利用して粒子を平板から分離する。粒子の飛散特性の評価に適している。1回の試験で流速と飛散粒子量との関係が得られるので、付着強度分布が求められる。温度、湿度、静電場、磁場などを個別に変更すると、各影響因子を定量的に評価することが可能である。エアージェットを用いる方法と管内せん断流を用いる方法がある (Matsusaka et al., 1997; Jiang et al., 2006b, 2008; Toizumi et al., 2010)。

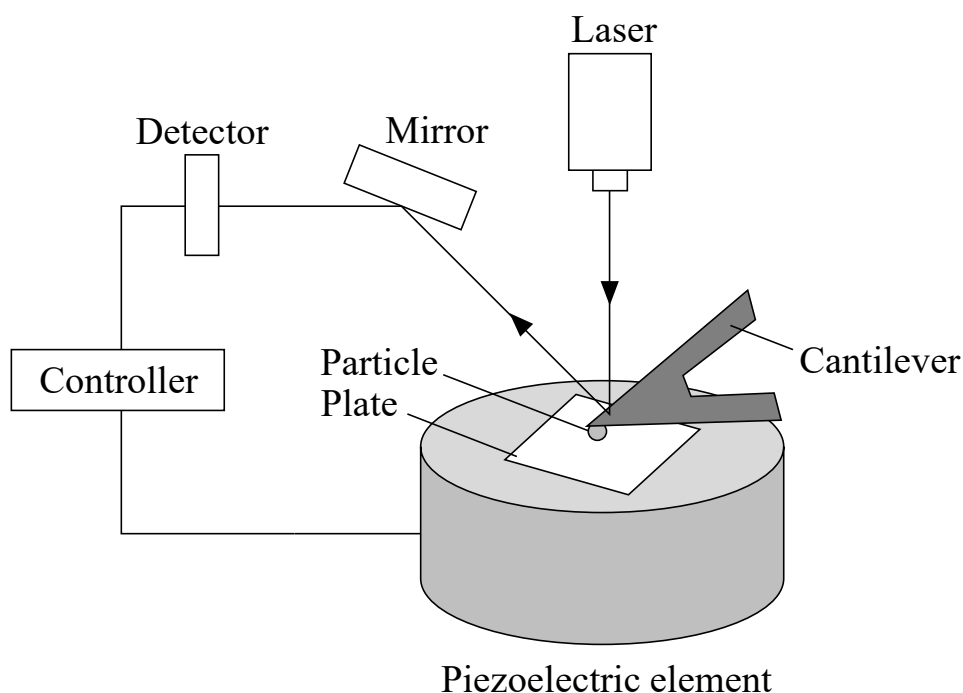


**Fig. 1.2** Principles of adhesive force measurements for multiple particles.

### (2.3) AFM法 (原子間力顕微鏡法)

スプリングバランス法の一つであるが、粒子-平板間の相互作用力の表面距離依存性を厳密に測定できる。大気中や真空中だけでなく液中でも付着力の測定が可能であり、数多くの報告がみられる (Ducker et al., 1991; Claesson et al., 1996; Bowen et al., 1998; Cappella and Dietler, 1999; Bowen and Doneva, 2000; Mizes et al., 2000; Kappl and Butt, 2002)。

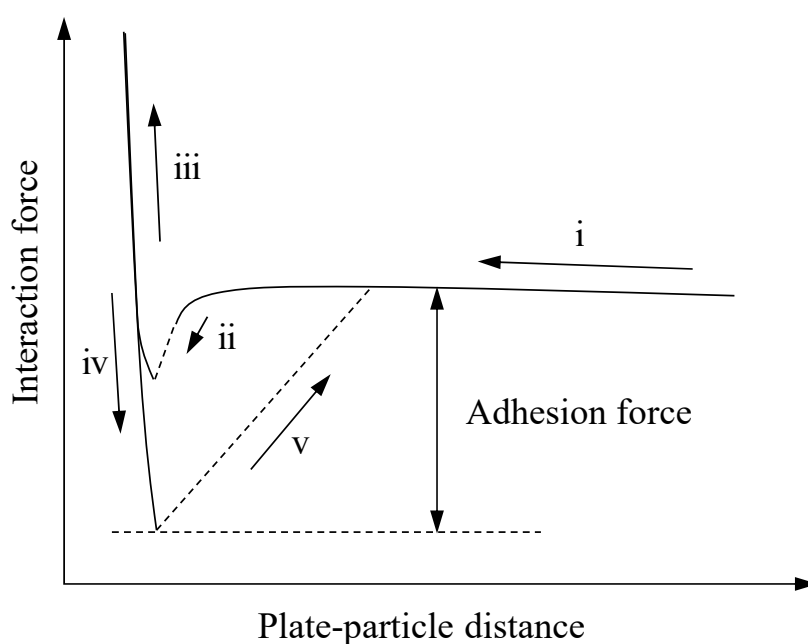
**Fig. 1.3** に測定装置の概要を示す。粒子をカンチレバーと呼ばれる微小なバネの先端に接着してコロイドプローブを作成する必要がある、熟練した技術を要する。試料平板の位置はピエゾ素子のステージによって制御でき、平板と粒子の距離を近づけるとカンチレバーは相互作用力に応じて変位する。カンチレバーの上面にはレーザー光が照射されており、その反射光からカンチレバーの変位を求め、カンチレバーのバネ定数を乗じて復元力から粒子-平板間の相互作用力を算出する。



**Fig. 1.3** Schematic of the AFM colloidal probe method.



**Fig. 1.4** に AFM 法で得られる測定結果を模式的に示す。ステージを上昇することにより、粒子—平板間を接近させる（行程 i）。粒子—平板間の距離が非常に近くなると引力が働き、粒子は平板に接触する（ジャンプイン）（行程 ii）。さらに、ステージを上昇させると粒子と平板は押しつけられて反発力が検出される（行程 iii）。ステージを降下させると（行程 iv）粒子は分離する（ジャンプアウト）（行程 v）。分離時の相互作用力が付着力に相当する。



**Fig. 1.4** Relationship between interaction force and distance measured by AFM (force curve).

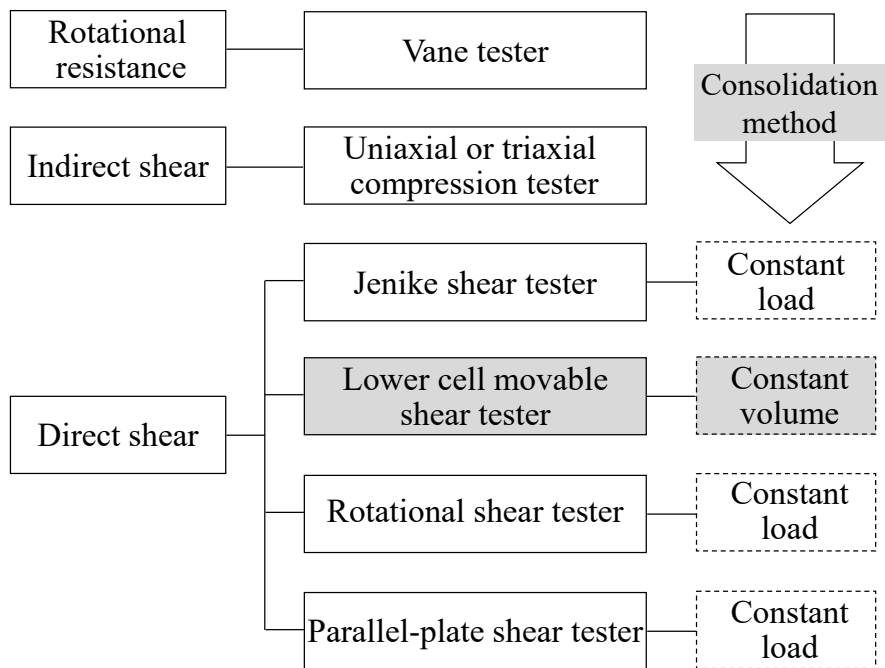
## 1. 2. 2 粉体層の摩擦特性

### (1. 1) 試験装置の分類

**Fig. 1.5** に示すように、せん断試験法は垂直荷重の負荷方法により、定荷重せん断試験法と定容積せん断試験法の二つに大別される。

定荷重せん断試験法は、粉体層の垂直荷重を一定に保った状態でせん断するものであり、粉体を充填するセルには、ジェニケセル、平行平板型セル、回転セルなどがある。

定容積せん断試験装置は、粉体層の容積を一定に保った状態でせん断するものであり、簡便で複雑な制御を伴わないせん断法として下部セル直動法が提案されている。せん断時には、垂直応力が減少または増加することが知られている (Terashita et al., 1978, 1980a, 1980b)。せん断操作時の粉体層の空間率が一定でありながら、連続的な垂直応力とせん断応力の変化を同時に測定できるので、1回のせん断操作で圧密崩壊線と破壊包絡線を得ることができる。定容積せん断試験法に関する論文は、定荷重せん断試験法に比べて非常に少ないが、粉体の力学特性を評価する上で、簡便で実用的な評価手段として期待されている。また、上記の各種測定法を比較した報告や (Carson and Wilms, 2006; Koynov et al., 2015; Salehi et al., 2017), 予圧密応力の違いに注目した報告もある (Wang et al., 2016b)。2016年には、せん断試験に関する JIS 規格 (JIS Z8835, 2016) が制定され、さらに高精度で実用的な試験装置の開発が医薬や食品の分野で期待されている (Wang et al., 2016a; Nakamura et al., 2016; Rudén et al., 2018; Teunou and Fitzpatrick, 2000)。



**Fig. 1.5** Classification of testers for powder shearing characterization.

## (1.2) 破壊包絡線と内部摩擦

空間率  $\varepsilon$  の粉体層に垂直応力を負荷した状態で、せん断応力を徐々に大きくしていくと、粉体層は局所的に崩壊する。

崩壊の開始に対応するせん断応力は垂直応力に依存し、この関係は、**Fig. 1.6** に示すように、破壊包絡線 (Powder Yield Locus, PYL) として表せる。垂直応力を大きくすると、粉体層の崩壊に必要なせん断応力も大きくなるが、付着性の低い粉体の PYL は線形関係で近似できることが多く、その傾きを内部摩擦係数  $\mu_i$  とおくと次式が得られる。

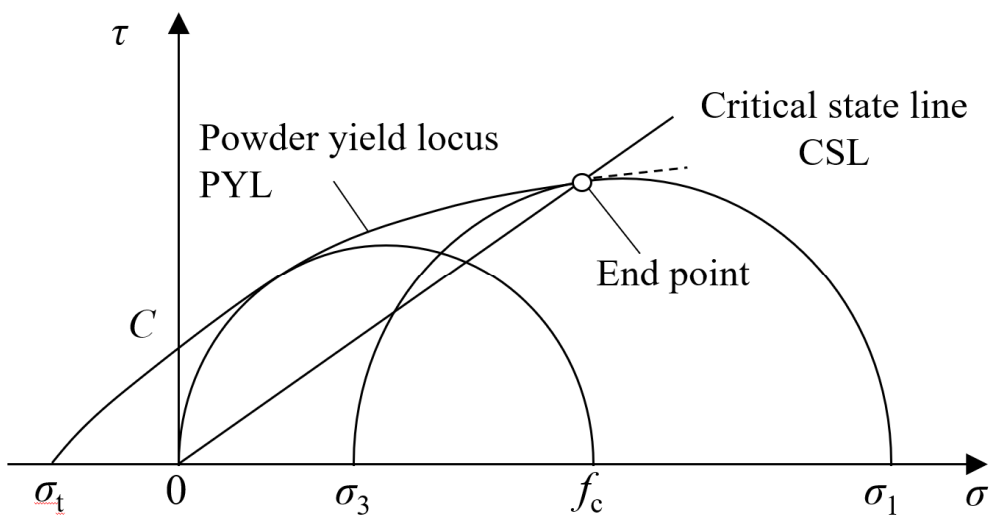
$$\tau = \mu_i \sigma + C = \tan \phi_i \sigma + C \quad (1.7)$$

ここで、 $\phi_i$  は内部摩擦角、 $C$  はせん断付着力である。なお、せん断付着力  $C$  が無視できる粉体をクーロン粉体と呼ぶ。

付着性の強い微粉体では  $C$  値は大きくなり、PYL は曲線になり、次式で表される (Ashton et al., 1965; Stainforth and Berry, 1975)。

$$\left(\frac{\tau}{C}\right)^n = \frac{\sigma}{\sigma_c} + 1 \quad (1.8)$$

ここで、 $n$  はせん断指数であり、 $n = 1$  のとき Eq. (1.7) と同型となる。 $\sigma_c$  は引張り破断応力を示す。PYL は、崩壊が始まる応力状態であり、静止摩擦に関係する。せん断崩壊が定常的に進行するときには、動摩擦に関係する応力状態になり、せん断応力は垂直応力に正比例する。すなわち、 $\tau$  と  $\sigma$  の関係は原点を通る直線で表され、限界状態線 (Critical State Line, CSL) と呼ばれている。PYL と CSL の交点が PYL の終点 (End point) となる。特に、原点を通るモールの応力円の最大主応力を単軸崩壊応力  $f_c$ 、終点を通る応力円の最小主応力を  $\sigma_3$ 、最大主応力を  $\sigma_1$  という。

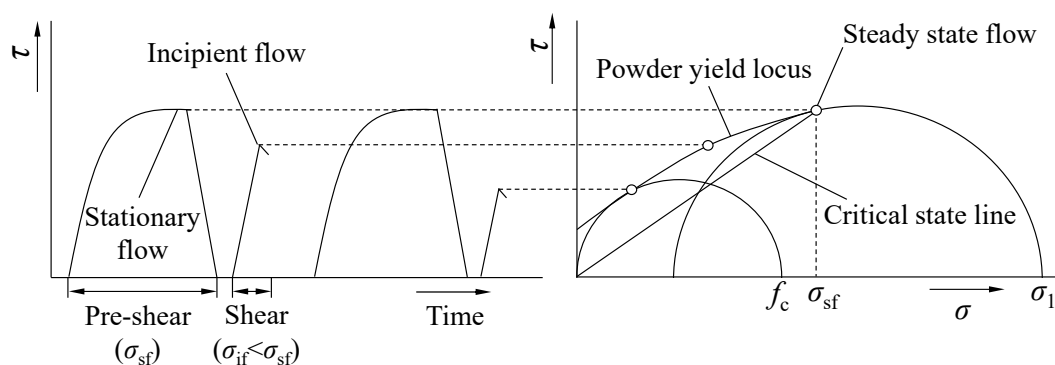


**Fig. 1.6** Mohr's stress circle.

### (1.3) 破壊包絡線の測定

せん断試験で実際に **PYL** を得るには，粉体層の条件を統一するために一定の空間率で応力を測定する必要がある。**Fig. 1.7** に示すように，定荷重せん断試験では，目的とする垂直応力よりも高い垂直応力（予圧密応力）を設定して予備せん断（**Pre-shear**）を行い，定常流動（**Stationary flow**）を確認後，予圧密応力よりも小さい複数の垂直応力を設定して流動開始時（**Incipient flow**）の応力を測定する。複数の  $\tau-\sigma$  の結果から得られた実験線が破壊包絡線 **PYL** になる。限界状態線 **CSL** は予備せん断で定常流動状態に達した  $\tau-\sigma$  と原点とを通る直線として求める。

定荷重せん断試験は上記の操作が必須となるが，定容積せん断試験は粉体層の空間率が一定であるため，予備せん断が不要となり，操作手順の大幅な簡略化が期待される。



**Fig. 1.7** Constant load shear test.

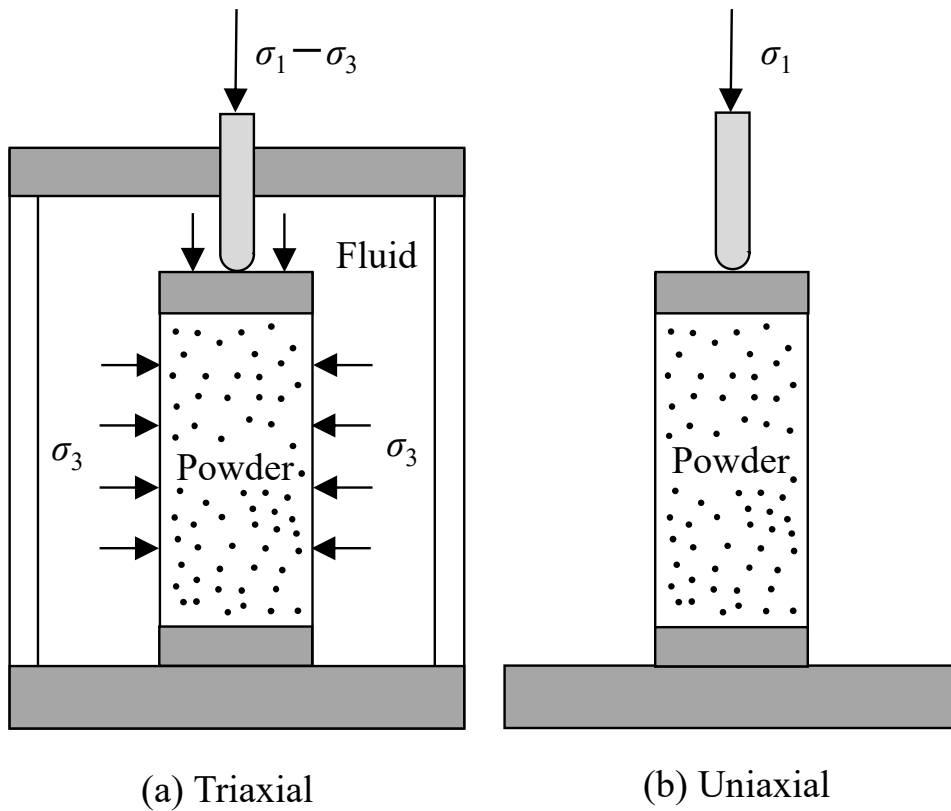
#### (1.4) 粉体圧縮試験

##### (a) 三軸圧縮試験法

**Fig. 1.8 (a)** に、三軸圧縮試験装置を模式的に示す。主に土質試験として汎用される試験法である。成形した粉体層をゴム製の薄い円筒膜内に静置し、水圧により粉体層側面から任意の最小主応力  $\sigma_3$  を負荷した状態で、鉛直方向に圧縮応力を作用させて粉体層を崩壊させる。粉体層の破壊時の圧縮応力が最大主応力  $\sigma_1$  である。本法では、最小主応力と最大主応力が得られるので、モールの応力円が確定する。最小主応力を変化させて、複数の最大主応力を得ると、複数の応力円が描かれ、これらに包絡する曲線として PYL が得られる (**Fig. 1.6** 参照)。得られた PYL から内部摩擦角、せん断付着力を求めることも可能である。

##### (b) 一軸圧縮試験法

三軸圧縮試験法と同様に土質試験で汎用される試験法であり、あらかじめ圧縮成形された粉体層を供試体として測定する試験法である。**Fig. 1.8 (b)** に一軸圧縮試験装置を模式的に示す。粉体層側面に加圧を行わない解放状態において、鉛直方向の圧縮応力にて粉体層を破断させる。側面拘束圧を作用させないので、最小主応力  $\sigma_3$  は 0 であり、モールの応力円は原点を通る。粉体層に垂直応力を負荷し、粉体層が破断する最大主応力を測定する。この操作により、 $\tau-\sigma$  図上に原点を通るモールの応力円を求めることができ、単軸崩壊応力を求めることができる。近年では、試験装置の計器が高度化され、電子部品、化成品、医薬品などの分野にて本試験法による粉体層の力学特性評価が注目されている。



**Fig. 1.8** Triaxial and uniaxial compression testers.

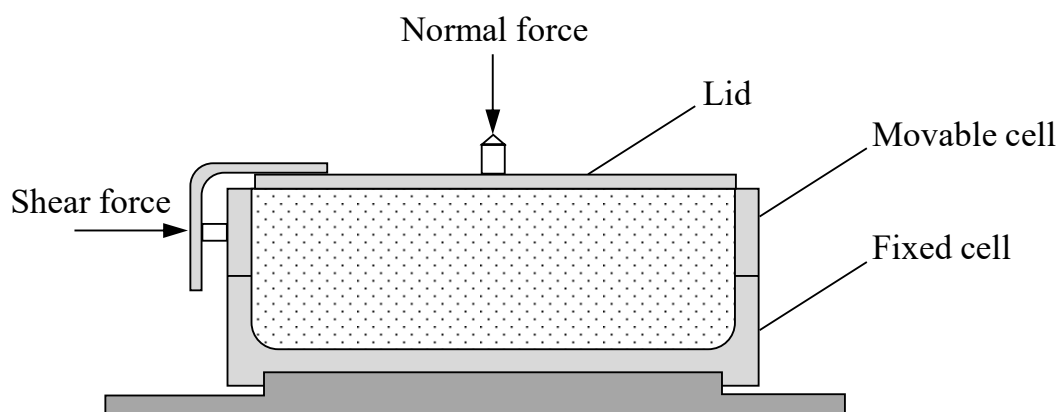


### (1.5) 直接せん断試験

直接せん断試験は、一面せん断試験とも呼ばれているが、測定方法の違いによって次の四つに分類される。

#### (a) 上部セル直動法（ジェニケセル法）

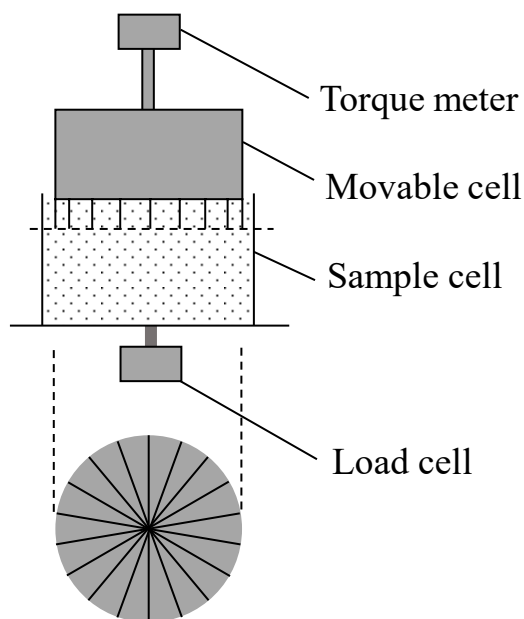
本法は、粉体層の破壊包絡線、内部摩擦角、およびせん断付着力を求める方法として、A. W. Jenike らによって開発された手法である（Jenike, 1967）。**Fig. 1.9** に模式図を示す。下部セルを固定した状態で上部セルを水平方向に直動させて、粉体層のせん断特性を評価する方法である。垂直荷重は分銅で行い、せん断応力はロードセルで検出する。固定された下部セルの真上に同じ内径の可動する上部セルを載せて試料を充填する。上部セルを左右に 30 回程度、回転させて試料の充填状態を均質化する。本試験に先立って垂直応力を負荷しながら、せん断応力が定常値になるまで予備せん断操作を行う。その後、予備せん断時の垂直応力より小さい値に設定し、上部セルを十分に低速で移動させてせん断応力を測定する。



**Fig.1.9** Jenike's shear tester.

(b) 回転セル法（リングセル法）

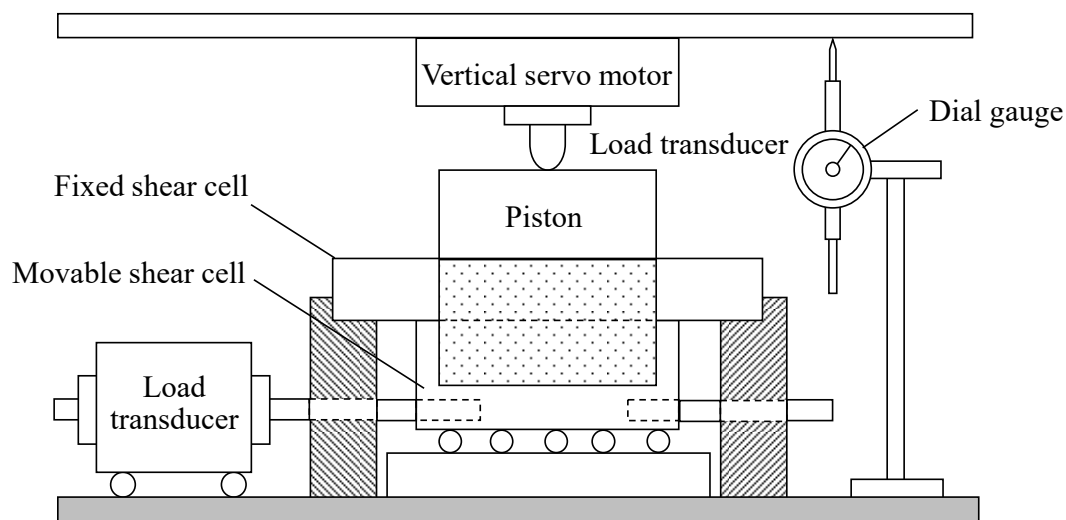
本法は，下部の試料セルを固定し，上部のせん断セルを回転させる方法である。**Fig. 1.10** に模式図を示す。予圧密には専用の円柱形ピストンを用いる。試料セル下部のロードセルで垂直荷重を検出し，所定の垂直応力に達するまでピストンを降下させる。せん断セルは，複数枚のブレードが取り付けられた円柱形状であり，このブレードによって粉体を捕捉し，せん断セルを回転させることによって直下の粉体層との間にせん断面を形成させる。回転セル法は，せん断セルを回転させてせん断応力を求めるため，測定中にせん断面積が変化しないという利点がある。また，試料を入れ替えることなく，連続して異なる垂直応力下でのせん断応力を得ることができる（Schweddes and Schulze, 1990; Berry and Bradley, 2007; Freeman, 2007; Macri et al., 2017; Nan et al., 2017a,2017b; Forte et al., 2018）。



**Fig. 1.10** Rotational shear tester.

(c) 下部セル直動法

ジェニケセル法は下部セルを固定するが，本法は下部セルを直動させる（Tsunakawa and Aoki 1974, 1982b; Tsunakawa, 1980, 1982a; Hatano et al., 2010）。**Fig. 1.11** に装置の構成を示す。ジェニケセル法では分銅を何度も交換して，複雑な手順により測定を実施する必要がある。本法では，所定の垂直荷重で粉体層を圧密した後，せん断応力が一定値に達したのち，垂直荷重を少しずつ除去することが可能であり，1回のせん断操作で破壊包絡線が得られる。下部セル直動法は，定容積せん断試験とも呼ばれる。垂直応力はロードセルで測定する。せん断応力は，リニアアクチュエータ側のロードセルで測定する。また，壁面崩壊線の測定も可能であり，限界状態線の測定における下部可動セルを平板に取り換え，限界状態線と同じ方法で測定を行うことができる。



**Fig. 1.11** Direct shear tester with movable lower cell.

(d) 平行平板セル法

本法は、可動板と固定板の間に粉体を充填して、せん断する方法である (Hirota et al., 1983, 1984)。Fig. 1.12 に模式図を示す。粉体と接する板の表面には、試験粉体の粒子径よりも十分に大きい切り欠きの加工が施されている。分銅を用いて予備せん断を行うが、過剰に垂直応力が加わると空間率が著しく減少して、破壊包絡線又は壁面崩壊線の結果に影響するので注意を要する。動摩擦力を反映する限界状態線は、空間率にかかわらず同じ結果を示す。粉体層に加わるせん断応力は、ロードセルで検出されて記録される。せん断力が静止摩擦力を超えるとときに粉体層内部にせん断面が形成され、せん断応力は最大値を示す。この値から破壊包絡線を求める。さらに、可動板をせん断方向に移動させるとせん断応力は減少し、動摩擦力に対応する一定値（限界状態値）を示しながらせん断操作が進行する。

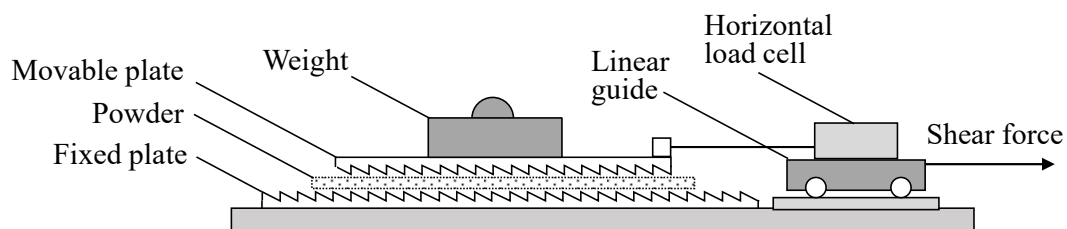
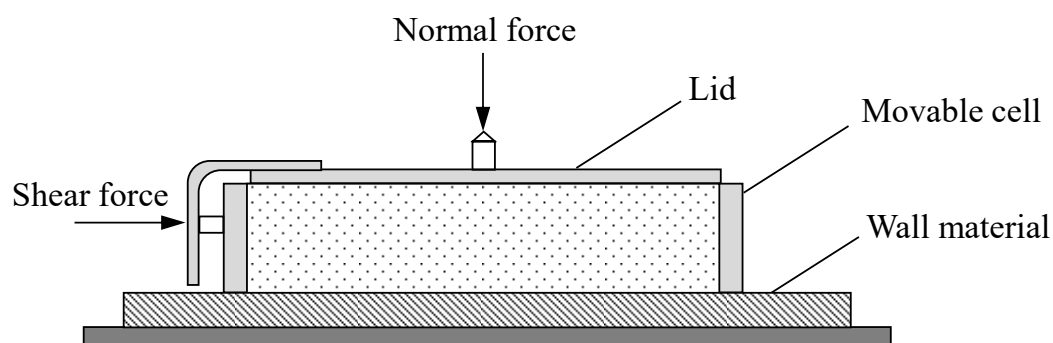


Fig. 1.12 Parallel-plate shear tester.

### (1.6) 壁面摩擦応力

壁面摩擦応力は、粉体層と固体平面間の摩擦応力であり、せん断試験用セルの上下いずれか一方に平面材料を用いて、粉体層と壁間でのせん断応力と垂直応力の関係から壁面崩壊線 WYL (Wall yield locus) を評価する。**Fig. 1.13** に測定装置を模式的に示す (Carson and Wilms, 2006)。測定精度を高めるには、粉体層と平板との接触状態を均一にする必要がある。壁面崩壊線は、壁面の性質に異存するが、壁と粉体の間で静電気などの相互作用を考慮する必要がない場合には、壁面摩擦角は粉体層の内部摩擦角より小さくなる傾向がある。壁面摩擦角は、平面の粗さの増加とともに大きくなるが、平面の粗さが粒子径より十分に大きい場合には、粗さの凹みに粒子が埋まり、粒子同士の接触と同じ状況となるので配慮が必要である。



**Fig. 1.13** Determination of wall friction with shear tester.

### 1. 2. 3 粉体の流動性測定法

粉体は固体粒子の集合体であり，程度に違いはあるが，重力下で流れるので，任意の容器に貯蔵できる。粉体の流れやすさはその種類によって異なり，この特性を流動性という（Matsusaka, 2010）。粉体層に外力を加えると粒子相互の位置が変わり，粒子間の微小なずれが粉体層の崩壊を誘発すると，連続的な流動現象として捉えられる。粉体の流動性は，貯蔵，排出，供給，搬送，攪拌，充填，分散など，多くの操作に影響を及ぼす。粉体の流動性には付着性と摩擦性が関係する。静止している粉体が流動し始める場合，静止摩擦に支配されることになり，流動状態の粉体では動摩擦に支配される。また，粒子が個々に単一粒子として移動する場合と，凝集粒子として移動する場合では，運動の状況が異なる。

#### (a) 安息角

安息角は最も簡便な流動性の評価値であり，安息角の測定装置は構造が単純で，その意味が直感的で理解しやすいため，一般に広く用いられている（Endo and Alonso, 2002）。安息角の測定法として，三つの方法が提案されている。注入法は，漏斗などを用いて粉体を自然落下させて円錐状に堆積させ，堆積した粉体の表層の傾斜角を測定する方法である。一定の直径の平板に粉体を堆積させる方法を用いることが多いが，安息角は平板の直径に依存するので注意を要する。微粒子は付着性が強く，傾斜角の形状が複雑になることもある。最近では，ビデオカメラの映像により，傾斜角を測定する装置も市販されている。排出法は，鉛直に設置した円筒容器に粉体を均一に充填し，底面の中心から粉体を流出させて，残留した粉体層表面の角度を測定する方法である。傾斜法は，粉体を容器に充填したのち，容器ごと傾斜させて表層の傾斜角を測定する方法である。

#### (b) 圧縮度

流動しにくい粉体は密に充填しにくく，かさ体積が大きくなる傾向がある。この粉体層を加圧するとかさ体積は減少する。流動しやすい粉体は，はじめから高い密度に充填されているので，加圧後のかさ体積の減少は小さい。この違いを利用すると流動性を評価できる。容器に一定の力で連続して衝撃を加えるタッピング操作を行ったときに見られるかさべり度とタッピング回数から圧縮度を求めると流動性を評価できる。

#### (c) Carr の流動性指数

粉体の流動性は、測定法の違いによって結果が異なるので、幾つかの簡便な試験を行い、総合的に評価する方法が提案されている。Carr の流動性指数 (Carr's flowability index) は、安息角、圧縮度、スパチュラ角、凝集度 (または均一度) の 4 項目から算出される (Carr, 1965)。安息角は注入法で評価し、スパチュラ角は、粉体層内に水平に挿入した金属製のスパチュラを静かにもち上げて、その上に堆積した粉体の表層の傾斜角を測定したのち、一定の衝撃を加えて粉体層の表層をすべり落としてから測定した傾斜角との算術平均値として求める。凝集度は所定の三段の篩を用いて、一定の振動を加えることにより、各篩に残留する粒子の割合から求める。

#### (d) 回転抵抗法

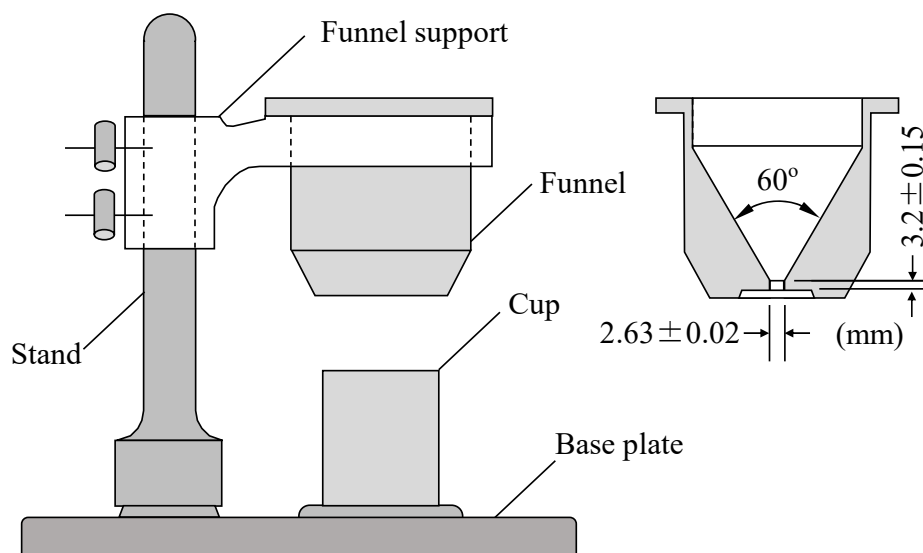
円筒容器内に粉体を入れてブレードや円錐ロータを回転し、軸に加わるトルクを測定することによって流動性を評価する方法である (Sato et al., 1994)。粉体層内のブレードの位置、回転速度等を変えて動的な流動状態を解析でき、垂直応力を同時に測定する装置も市販されている。また、粉体層を加圧したり、逆に通気によって空間率を高めたりできるように工夫されたものもある。土質試験では、土壤に回転翼を挿入して回転トルクを実測するブレード法と呼ばれる方法があるが、原理は本法と同様である。

#### (e) 回転ドラム法

ドラムを回転させながら、側方の透明板から内部を観察すると、粉体の傾斜角は徐々に大きくなって限界状態に達したのち、表層の粒子が崩れるというスティック・スリップ運動を繰り返す様子が観察される (Lavoie et al., 2002; Bhattachar et al., 2004; Hancock et al., 2004)。傾斜角の最大値と最小値および両者の差を用いて流動性を評価することも可能である。また、ドラム内の粉体層の流動化に伴って空間率が変わるので、粉体層の体積膨張や沈静時のかさ体積の減少率から流動性を評価することも可能である。

(f) 重力流動

本法は、ホールフローメータを用いて、重力による自然落下により流動性を評価する。**Fig. 1.14** に模式図を示す。流動性が比較的良好な粉体を前提に考えられた測定方法で、オリフィスから流出しない粉体には使用できない。粉末冶金に用いられる金属原料を対象に考案されたものであり、日本工業規格(JIS Z2502, 2012)および国際規格(ISO 4490, 2008)に規定されている。50 g の粉体が落下するのに要する時間で流動性を評価する。

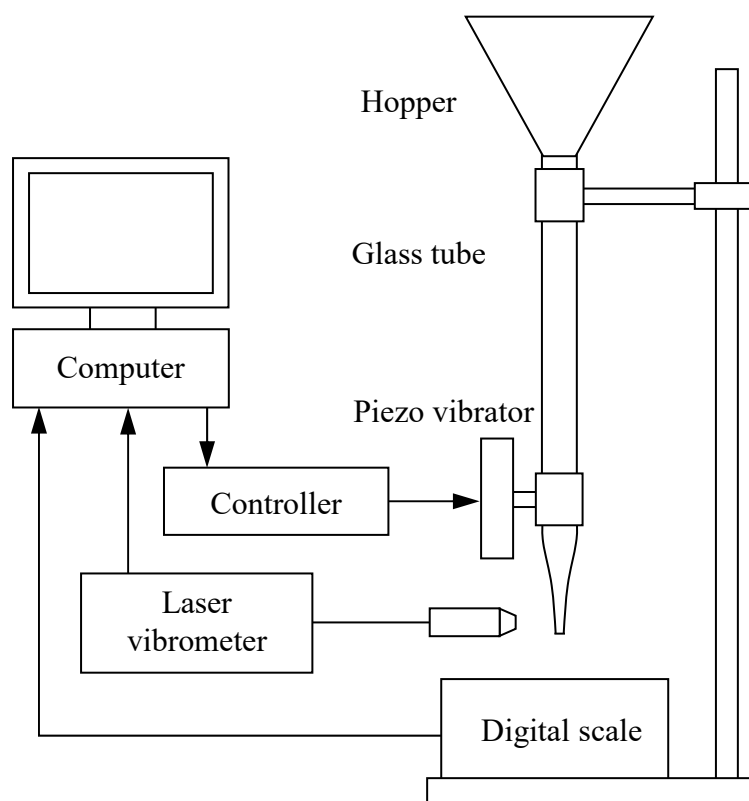


**Fig. 1.14** Hall flowmeter.



(g) 振動細管法

トナーや医薬品粉体などでは、僅かな流動性の違いを検出する必要があり、検出感度の高い測定方法が求められている。一般に、微粉体を細管から重力で排出させることはできないが、外力として振動を加えると排出は可能になる (Horio et al., 2013, 2014; Jiang et al., 2006a; Zainuddin et al., 2012; Kudo et al., 2020)。粉体の排出に必要な振動強度および、振動強度に対する流出量は粉体によって異なるので、この違いを利用して流動性を評価する。**Fig. 1.15** に装置の模式図を示す。圧電素子への入力信号により、振幅、振動数を変更できる。振動強度に対する流動開始条件および粉体流量プロファイルを元に解析するものであり、振動加速度の増減に伴う流動ヒステリシスも得られる。装置の構造は簡単で、測定時間は短く、検出エリア（粉体の排出孔）が小さいので感度が高いという特長をもつ。



**Fig. 1.15** Vibrating tube method.

(h) せん断試験法

粉体層の崩壊現象に基づく流動性の評価には、 $ff_c$  (Jenike, 1967), および  $FI$  (流動度: flow index) などがある (Tsunakawa, 1982a)。 $ff_c$  は次式で定義される。

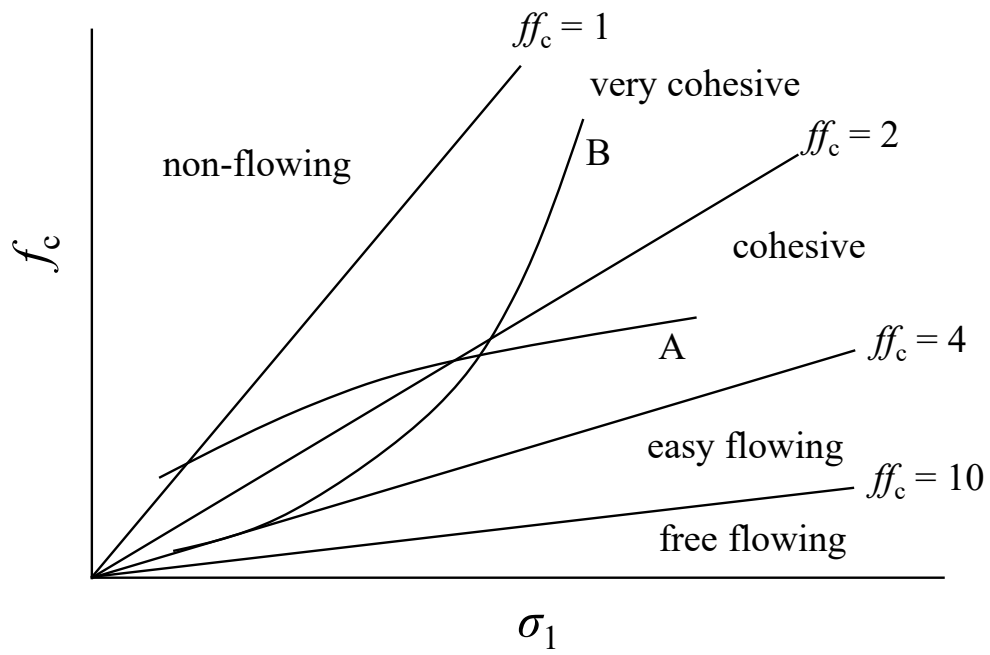
$$ff_c = \frac{\sigma_1}{f_c} \quad (1.9)$$

ここで、 $\sigma_1$  は粉体層の破壊包絡線  $PYL$  の終点で  $PYL$  に接するモールの応力円の最大主応力であり、 $f_c$  は原点を通り  $PYL$  と接するモールの応力円の最大主応力 (すなわち、単軸崩壊応力) である。**Fig. 1.16** に示すように、垂直荷重を変化させて測定したすべての  $ff_c$  を、 $f_c - \sigma_1$  図にプロットして得られる曲線を  $FF$  (フローファンクション: flow function) という。流動性の目安として  $1 < ff_c < 2$ : 非常に流れにくい,  $2 < ff_c < 4$ : やや流れにくい,  $4 < ff_c < 10$ : 流れやすい,  $ff_c > 10$ : 非常に流れやすいに分類される (Schwedde, 2003)。A の曲線で示すように最大主応力  $\sigma_1$  の増加に対して  $f_c$  の増加率が小さくなるものと B の曲線で示すように  $f_c$  の増加率が大きくなるものがある。

$FI$  は流動度 (flow index) と呼ばれており、重力による粉体層の崩壊現象に基づく指標として、次式で定義される。

$$FI = \frac{f_c}{\rho_b g} \quad (1.10)$$

ここで、 $\rho_b$  は粉体層のかさ密度、 $g$  は重力加速度である。 $FI$  は、重力下で直立しうる最大の粉体層高さを表しており、 $FI$  値が大きくなるほど流動性は低い。



**Fig. 1.16** Ranges of different flowability categories.

#### 1. 2. 4 粉体の力学特性と操作性

粉体の操作性は、粉体の付着特性、摩擦特性、およびこれらの作用が総合して現れる流動性に関係している。粉体の製造や処理の工程では、プロセスの安定性を確保しなければならない。各工程で粉体の諸現象を考えると、力学特性の解析・評価の意義は大きい。例えば、電池材料では、原料となる粒子の付着性が大きく粉体の流動性が低い場合、均質な薄膜電極の製造は困難である。化粧品に用いられる原料の付着性が大きいときには、製品の使用感に関する改善の要求が高まる。このように、粉体物性に及ぼす諸因子において、粒子の力学物性である付着力と体の力学物性である摩擦特性をせん断応力として測定し、総合的な現象として現れる流動性を評価することは重要である。粉体材料は、粒子径を小さくすると比表面積および表面活性の増加を見込めるので、成形体の強度の向上、製剤の溶解性の向上、ガスの吸着剤の性能の向上など、多くの効果が期待できる。しかし、粒子間の接触面積の増加に伴って流動性が低下し、混合性の低下や付着による操作上の問題が生じる。このように力学特性に関係する現象に対して、産業界では粉体せん断試験等による流動性の評価の必要性が広く認められている (Kamath et al., 1994; Karde et al., 2017)。例えば、せん断試験法に関する標準規格として、アメリカでは ASTM D6128 で、日本では JIS Z8835 (2016) で詳細に記されている。医薬品分野では、日本薬局方に「せん断セル法」として記載されている。最近では、AI 技術を用いて粉体物性の予測を行うデータベースにせん断試験の結果を用いる提案がされている。今後、さらに粉体の力学特性とその操作性に対する関心が高まると考えられる。

#### 1. 3 本論文の目的と構成

本研究では、信頼性、実用性、多様性を考慮した新しい粉体の流動性評価法として、定容積せん断試験に着目して装置を開発する。せん断面に作用する垂直応力を厳密に測定できる機構を考案し、せん断セルの内径および粉体層の高さに依存しない内部応力解析法を検討する。開発した試験装置を用いて、破壊包絡線、圧密崩壊線、限界状態線、せん断付着力、および粉体層空間率を同時に取得する方法を確立する。ミクロンサイズの粒子だけでなく、ナノサイズの粒子を対象として力学特性を評価する。

以下に、本論文の各章の概要を記す。

- 第 1 章 本研究の背景および既往の研究をまとめ、本論文の目的と構成を示す。
- 第 2 章 粉体充填セルの内径や粉体層の高さの影響を受けない新しい定容積せん断試験装置を考案する。粉体層の内部応力に関する微分方程式を立て、任意の粉体層高さにおける垂直応力を定式化するとともに、セル側壁の摩擦による影響を考慮して、せん断面に作用する垂直応力を正確に測定できるセル構造を開発する。ミクロンサイズで材質が異なる粒子を用いて、粉体層の上部、せん断面の各垂直応力ならびにせん断応力を同時測定し、応力緩和率、応力伝達率、破壊包絡線、圧密崩壊線、限界状態線、せん断付着力、および粉体層空間率を効率的に取得する手法を確立する。また、粉体層の高さを正確に測定する非接触レーザー変位計を取り付けて、従来のせん断試験装置では得られなかった圧密崩壊と膨張崩壊における垂直応力とせん断応力の空間率依存性を解析する。
- 第 3 章 内径が異なる粉体充填セルを定容積せん断試験装置に組み込み、粉体層の上部とせん断面に作用する垂直応力の応力緩和率に及ぼすセル内径と粉体層高さの影響を詳細に解析するとともに、理論式との比較によって検証する。また、粉体層上部垂直応力とせん断面垂直応力に基づくせん断試験結果を比較検討し、せん断面垂直応力に基づくせん断試験結果の優位性を検証する。さらに、せん断試験の測定結果からフローファンクションを求めて、ミクロンサイズで粒子径が異なる試料の粉体流動性を評価する。
- 第 4 章 ナノ粒子は付着性が非常に大きいので、粉体層とセル側壁との摩擦による垂直応力の減衰が大きく、粉体層上面に作用する垂直応力を基準とした従来のせん断試験装置では正確な評価が難しい。また、ナノ粒子は空間率が非常に大きいので、装置に充填できる最大容積の粉体量をセルに投入しても、せん断試験を実施できる粉体層の高さを確保できる測定装置が少ない。開発した定容積せん断試験装置によるせん断面垂直応力による評価法と、セル内径と粉体層高さの適切な組み合わせにより、ナノ粒子から成る粉体層の力学特性を正確に測定する。また、親水

性と疎水性という表面物性の違いから生じる力学特性について、アルミナ、シリカ、チタニアのナノ粒子を用いて検討を行う。破壊包絡線，圧密崩壊線，限界状態線，せん断付着力を取得して，モールの応力円の解析に基づき，フローファンクションを算出する。

第 5 章 本論文の結論を各章ごとにまとめて述べる。

## 第2章 定容積せん断試験装置を用いた粉体流動性の新しい評価方法

### 2.1 緒言

第1章では、粒子の付着特性と粉体の摩擦特性の評価法を紹介し、粉体の流動性測定法を分類して整理した。粉体は外力を受けて、空間率や粒子の配列状態が変化すると流動化する。粉体の機械的単位操作を円滑に行うには、粉体流動性に及ぼす外力の影響を解析する必要がある。また、粉体に作用する応力の大きさおよび状態によって測定法を適切に選択する必要がある。粉体が圧密される場合には、せん断試験が最も適した測定法と考えられる。

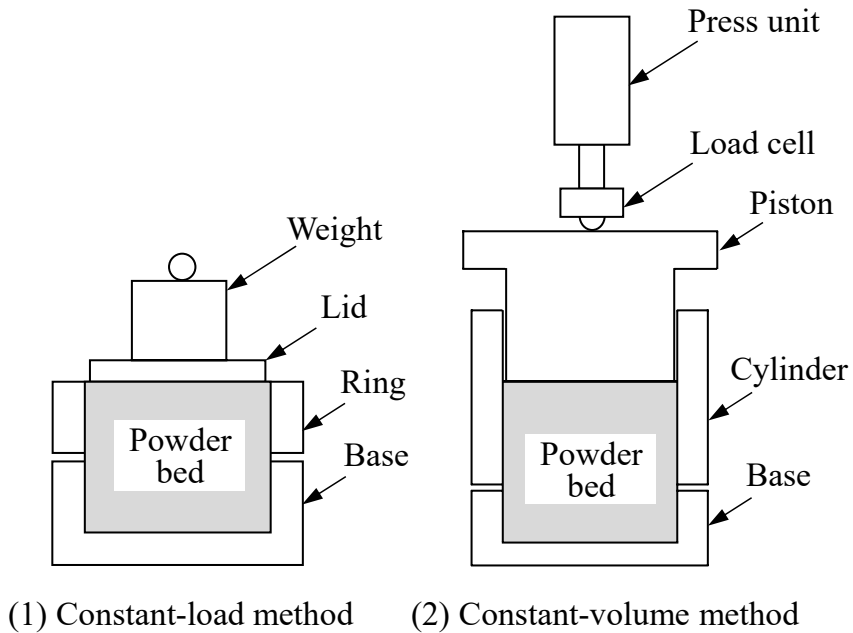
既往の粉体せん断試験法では、粉体層上部に作用する垂直応力を基準としてせん断応力を解析しており、セル側壁との摩擦による垂直応力の減衰は考慮されていなかったため、せん断試験の測定精度に影響を与えてきた。しかし、せん断面に作用する垂直応力を基準として解析する技術は開発されていなかった。

本章では、粉体充填セルの内径や粉体層の高さの影響を受けない新しい定容積せん断試験装置を考案する。粉体層の内部応力に関する微分方程式を立て、任意の粉体層高さにおける垂直応力を定式化するとともに、セル側壁の摩擦による影響を考慮して、せん断面に作用する垂直応力を正確に測定できるセル構造を開発する。粉体層の上部、せん断面の各垂直応力ならびにせん断応力を同時測定して、応力緩和率、応力伝達率、破壊包絡線 (Powder Yield Locus, PYL)、圧密崩壊線 (Consolidation Yield Locus, CYL)、限界状態線 (Critical State Line, CSL)、せん断付着力、および粉体層空間率を効率的に取得する手法を確立する。

### 2.2 新しいせん断試験装置の提案

#### 2.2.1 定荷重せん断試験法と定容積せん断試験法

**Fig. 2.1** に、定荷重せん断試験法および定容積せん断試験法を模式的に示す。定荷重せん断試験法は、分銅等を用いて粉体層上部に一定の垂直応力を加えた状態で粉体層をせん断し、垂直応力とせん断応力の関係を取得する。定容積せん断試験法は、プレス装置等でピストンの位置を決めて、粉体層の容積を一定に保った状態で粉体層のせん断操作を行い、垂直応力とせん断応力の関係を取得する。定荷重せん断試験では、せん断操作により粉体層に圧密や膨張が生じて、粉体層の容積（空間率）が変動する（詳細は **Fig. 2.2** に記す）。定容積せん断試験でも圧密や膨張に関係する現象が生じるが、容積が変わらないので垂直応力が変化する。



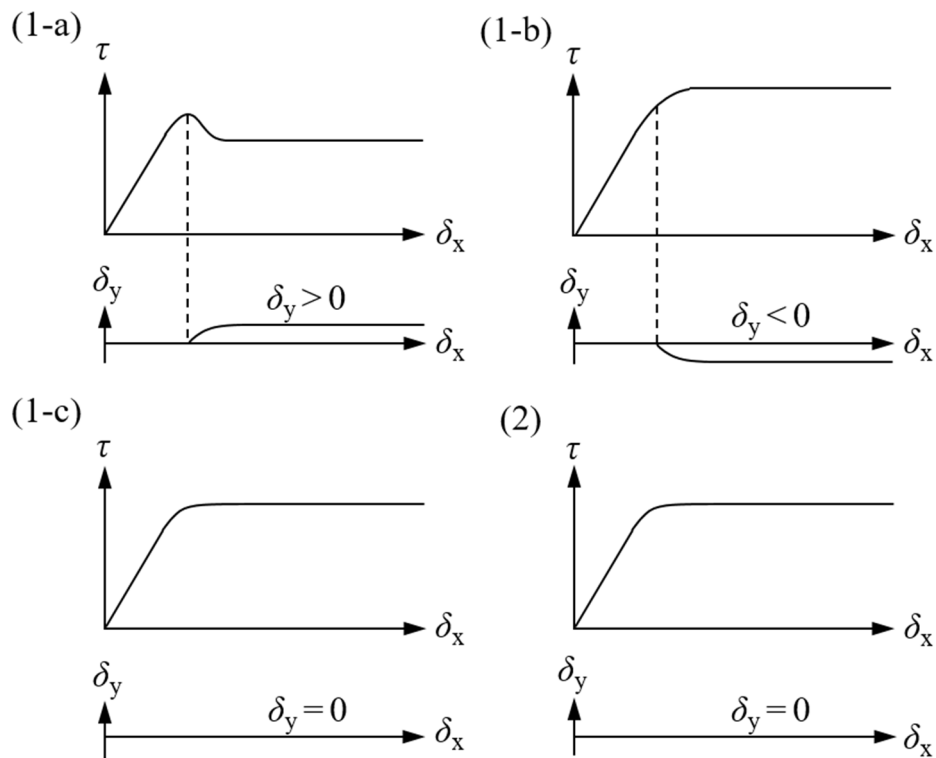
**Fig. 2.1** Two types of shear test methods. (a) Constant-load method.  
(b) Constant-volume method.

**Fig. 2.2** に，定荷重せん断試験法および定容積せん断試験法の測定例を模式的に示す (Miyunami et al., 1979)。ここでは，水平せん断距離  $\delta_x$  に対するせん断応力  $\tau$  および粉体層の高さの変位  $\delta_y$  を示す。定荷重せん断試験では，せん断試験を実施する前に，比較的高い垂直荷重で予備せん断操作を行い，圧密により粉体層内の状態を均一にする作業が必要である。

せん断試験時の垂直応力が粉体層形成時の予圧密応力に比べて十分に小さいとき， $\delta_y$  はせん断崩壊後に正の値をとり，粉体層は膨張しながらせん断崩壊して定常状態に達する (同図 (1-a))。せん断試験時の垂直応力が予圧密応力より小さいが，その差が十分でない場合， $\delta_y$  は負の値をとり，粉体層は圧密されながらせん断崩壊する (同図 (1-b))。上記 2 例の間には，粉体層の高さが変化せずに，せん断崩壊する領域もある (同図 (1-c))。

定容積せん断試験 (同図 (2)) では，装置の構造上，粉体層の高さは変化しないので，同図 (1-c) と同じ傾向を示すが，定荷重せん断試験のように予備せん断操作の垂直応力に依存性はない。





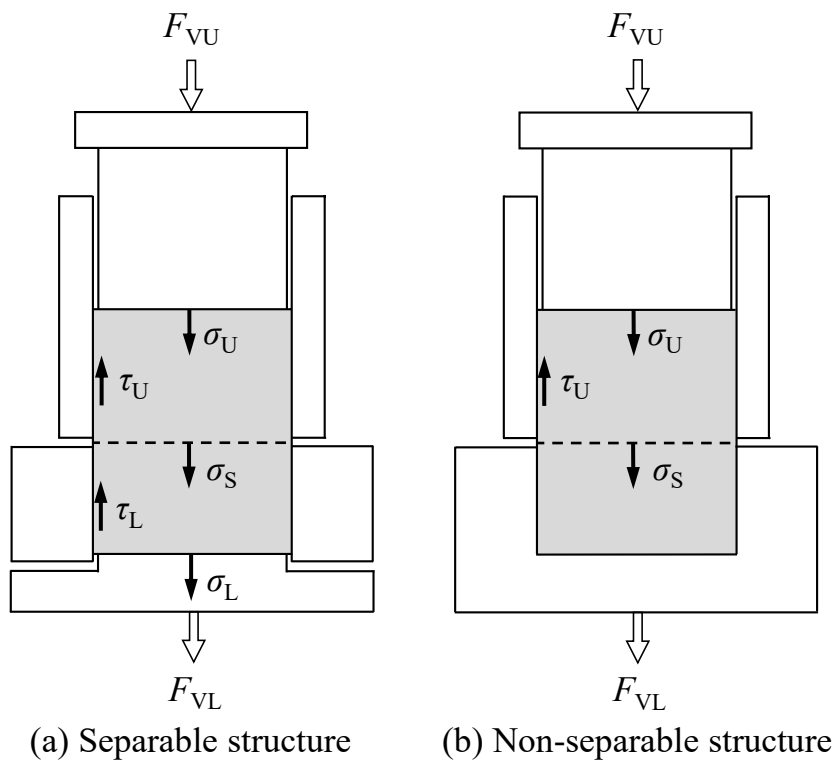
**Fig. 2.2** Effect of shear displacement  $\delta_x$  on shear stress  $\tau$  and normal displacement  $\delta_y$ . (1) Constant-load method, (a) Increase in volume ( $\delta_y > 0$ ), (b) decrease in volume ( $\delta_y < 0$ ), (c) constant volume ( $\delta_y = 0$ ). (2) Constant-volume method ( $\delta_y = 0$ ).

## 2. 2. 2 セル内部応力とせん断面垂直応力

**Fig. 2.3** に，せん断試験装置のセル構造と垂直荷重時に粉体層内に作用する応力を模式的に示す。同図 (a) は，底板がせん断セルの側壁と分離している構造を示しており，同図 (b) は両者を一体とした構造を示している。いずれも，セルの上部と下部にロードセルが配置されており，上部に作用する垂直方向の力 ( $F_{VU}$ ) と，底板に作用する垂直方向の力 ( $F_{VL}$ ) を測定できる。

底板が下部セルと分離している場合，  $F_{VL}$  は次式で表される。

$$F_{VL} = F_{VU} + (M_{PU} + M_{PL} + M_{BP})g - \tau_U A_U - \tau_L A_L \quad (2.1)$$



**Fig. 2.3** Schematic diagram showing the two types of shear cells used for constant-volume shear tests.

ここで、 $M_{PU}$  と  $M_{PL}$  は、上部セルと下部セルにそれぞれ充填された粉体の質量、 $M_{BP}$  は底板の質量、 $g$  は重力加速度、 $\tau_U$  と  $\tau_L$  は上部セルと下部セルのそれぞれに作用する壁面摩擦応力、 $A_U$  と  $A_L$  は、上部セルと下部セルのそれぞれの壁面に粉体が接している面積である。また、 $\tau_U$  と  $\tau_L$  は被測定項目であり未知数である。

底板が下部セルと一体構造の場合、垂直応力 ( $F_{VL}$ ) は次式で表される。

$$F_{VL} = F_{VU} + (M_{PU} + M_{PL} + M_B)g - \tau_U A_U \quad (2.2)$$

ここで、 $M_B$  は下部セルの質量である。Eq. (2.2) の  $\tau_U$  は、被測定項目であり未知数であるが、その他の値はすべて既知であるため、 $\tau_U$  の算出は可能である。せん断試験において最も重要な垂直応力は、粉体層の上面と下面に作用する応力ではなく、せん断面に作用する応力である。せん断面垂直応力 ( $\sigma_s$ ) は次式で表される。

$$\sigma_s = \frac{F_{VU} + M_{PU}g - \tau_U A_U}{A_p} \quad (2.3)$$

ここで、 $A_p$  は粉体層の水平断面積である。Eq. (2.3) に Eq. (2.2) を代入すると、次式が得られる。

$$\sigma_s = \frac{F_{VL} - (M_{PL} + M_B)g}{A_p} \quad (2.4)$$

すなわち、底板が下部セルと一体構造の場合、下段ロードセルで測定した垂直方向の力から  $\sigma_s$  を算出できるので、粉体層のせん断応力 ( $\tau_s$ ) との関係を正確に解析できる。本研究では、この構造を試験装置に採用することにした。

粉体せん断面より上部に位置する垂直応力をさらに詳しく解析する。**Fig. 2.4** は、粉体層内の微小高さにおける応力を模式的に示したものである。内径  $D_c$  の円筒容器に、見かけ密度  $\rho_b$  の粉体が均一に充填されており、高さ  $h$  における垂直応力を  $\sigma$ 、せん断面における垂直応力を  $\sigma_s$ 、粉体上部（すなわち、高さ  $H_{PU}$ ）における垂直応力を  $\sigma_U$ 、粉体とセル側壁との摩擦係数を  $\mu_w$  とおくと、微小高さ  $dh$  の上下面の力、粉体層の自重、壁面摩擦力より次式が得られる。

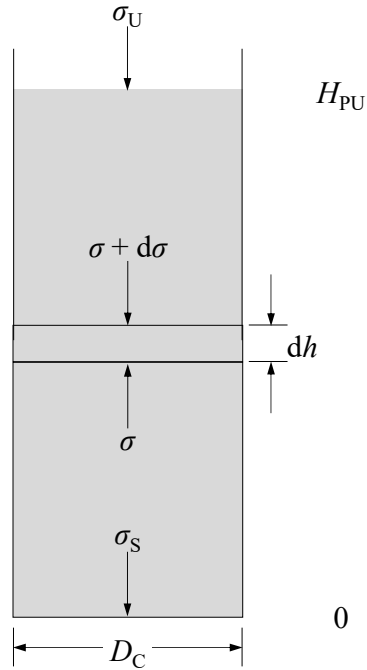


Fig. 2.4 Stress in cylindrical powder bed.

$$\frac{\pi}{4} D_C^2 \sigma - \frac{\pi}{4} D_C^2 (\sigma + d\sigma) = \frac{\pi}{4} D_C^2 \rho_b g dh - \pi D_C \mu_w K \sigma dh \quad (2.5)$$

ここで、 $\mu_w$  は壁面摩擦係数、 $K$  はランキン定数である。Eq. (2.5) を整理すると、

$$\frac{d\sigma}{dh} - \frac{4\mu_w K}{D_C} \sigma = -\rho_b g \quad (2.6)$$

微分方程式を解くと、

$$\sigma = C \exp\left(\frac{4\mu_w K}{D_C} h\right) + \frac{\rho_b g D_C}{4\mu_w K} \quad (2.7)$$

ここで、 $C$  は積分定数である。せん断面  $h = 0$  における垂直応力  $\sigma_s$  は次式

となる。

$$\sigma_s = C + \frac{\rho_b g D_C}{4\mu_w K} \quad (2.8)$$

また、粉体層の上面（すなわち、高さ  $H_{PU}$ ）に加わる垂直応力  $\sigma_U$  は次式となる。

$$\sigma_U = C \exp\left(\frac{4\mu_w K}{D_C} H_{PU}\right) + \frac{\rho_b g D_C}{4\mu_w K} \quad (2.9)$$

Eqs. (2.8) , (2.9) より

$$\sigma_s = \sigma_U \exp\left(-\frac{4\mu_w K}{D_C} H_{PU}\right) + \frac{\rho_b g D_C}{4\mu_w K} \left\{1 - \exp\left(-\frac{4\mu_w K}{D_C} H_{PU}\right)\right\} \quad (2.10)$$

$\sigma_U = 0$  のとき、粉体層の自重だけが影響するので次式となる。

$$\sigma_s = \frac{\rho_b g D_C}{4\mu_w K} \left\{1 - \exp\left(-\frac{4\mu_w K}{D_C} H_{PU}\right)\right\} \quad (2.11)$$

$\sigma_U$  に対して粉体層の自重の影響が無視小のとき次式となる。

$$\sigma_s = \sigma_U \exp\left(-\frac{4\mu_w K}{D_C} H_{PU}\right) \quad (2.12)$$

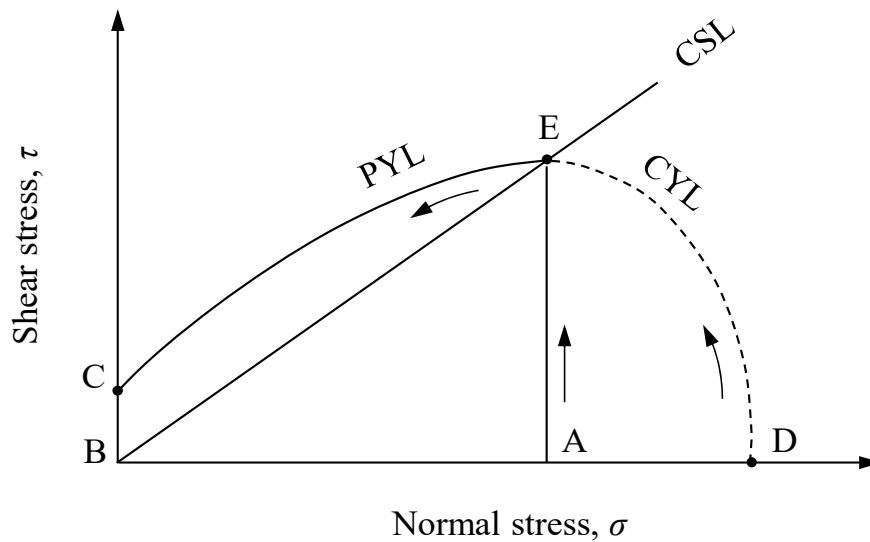
垂直応力から壁面摩擦応力への変換係数の 4 倍を  $k (= 4\mu_w K)$  とおくと、応力伝達率は次式となる。

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_U} = \exp\left(-k \frac{H_{PU}}{D_C}\right) \quad (2.13)$$

### 2. 2. 3 圧密崩壊線と破壊包絡線の連続測定法

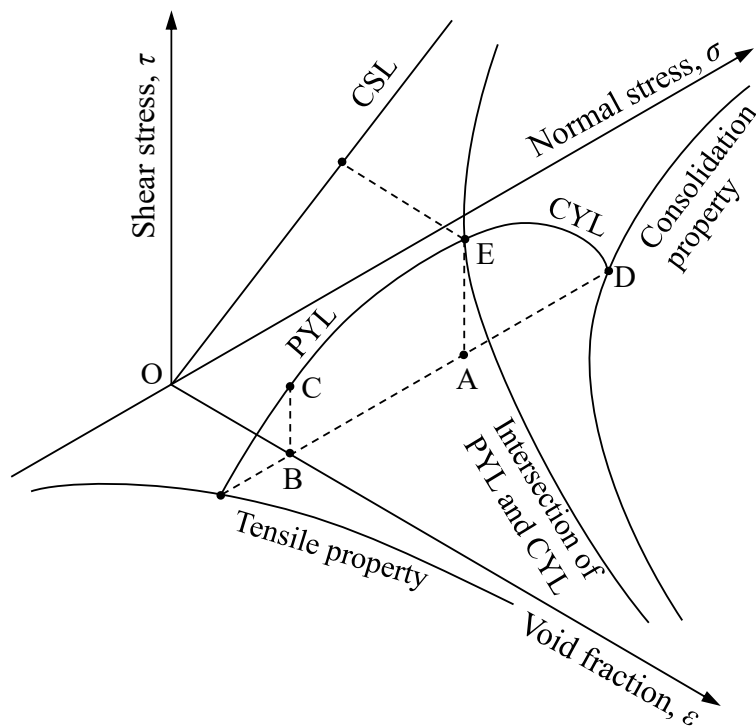
定荷重せん断試験は、ひとつの垂直応力に対してせん断応力を測定するので、垂直応力を変更するたびにせん断試験を行う必要がある。定容積せん断試験は、容積が一定（空間率が一定）であるので、せん断崩壊時の圧密や膨張に関係する現象に伴う垂直応力の変化を利用するとせん断応力と垂直応力の関係を効率的に取得できる。

綱川ら（Tsunakawa and Aoki 1974, 1982b; Tsunakawa, 1980, 1982a）は定容積せん断試験装置を用いて、1回のせん断試験でPYLを簡便に取得する方法を提案した。Fig. 2.5は、綱川らによる測定方法を模式的に示したものである。粉体層は、せん断に伴って垂直応力 $\sigma$ が減少するので、A点の応力を一定に保つようにプレス装置を操作しながらE点に移行させる。その後、せん断操作を継続し、粉体層の空間率にほとんど影響しない範囲でプレス装置の負荷を緩めると垂直応力は低下し、E点からC点に移行する。この過程において、垂直応力とせん断応力の値を連続して測定すると、PYLに相当する曲線が得られる。PYLは、粉体層のせん断過程において膨張崩壊に基づく力学特性を表すが、圧密崩壊に基づく力学特性は、CYL（曲線D-E）によって表される。すなわち、高垂直応力下での圧密崩壊と低垂直応力下での膨張崩壊との二つの結果によって粉体層の力学特性は完結することになる。綱川らは、定容積法と定荷重法の測定結果を比較する報告において、CYLに相当する曲線も得ていたが、詳細な解析は行っておらず、PYLとCYLを連続して得てはいなかった。本研究では、PYLとCYLを1回のせん断試験で簡便に取得するために、予圧密および応力緩和後、D点からせん断試験を開始する方法を用いた。粉体層がせん断崩壊するとき、垂直応力は減少し、せん断応力は増加するが、時間の経過とともに垂直応力およびせん断応力の変動が小さくなり、一定値とみなせる限界状態になる。これがE点であり、CSL上に位置する。その後、綱川らと同様の方法でPYLに相当する曲線を得る。上述の方法により、圧密崩壊線と破壊包絡線を連続して取得できる。



**Fig. 2.5** Schematic of measuring yield loci (A→E→C) and (D→E→C).  
 PYL: powder yield locus (C-E), CYL: consolidation yield locus (D-E),  
 CSL: critical state line (B-E).

また、粉体層に荷重をかけると空間率の減少に伴ってかさ密度が増加するが、荷重を取り除くと粉体層は膨張する。しかし、元の状態に完全には戻らないので、実際の限界応力状態は垂直応力とせん断応力だけでは決まらず、**Fig. 2.6** に示すような空間率  $\varepsilon$  を加えた三次元図となる (Roscoe et al., 1958)。定容積せん断試験では空間率が一定であり、同図の D-E-C 点を通過する曲線 (CYL と PYL に相当する曲線) が直ちに得られる。せん断面垂直応力の測定が可能な定容積せん断試験装置を用いて、異なる空間率で CYL と PYL を取得すると、E 点を含めて三次元表示に必要な情報を簡便に取得できる。



**Fig. 2.6** A three-dimensional diagram showing the mechanical properties of a powder bed.



## 2. 3 実験方法

### 2. 3. 1 試料と試験装置

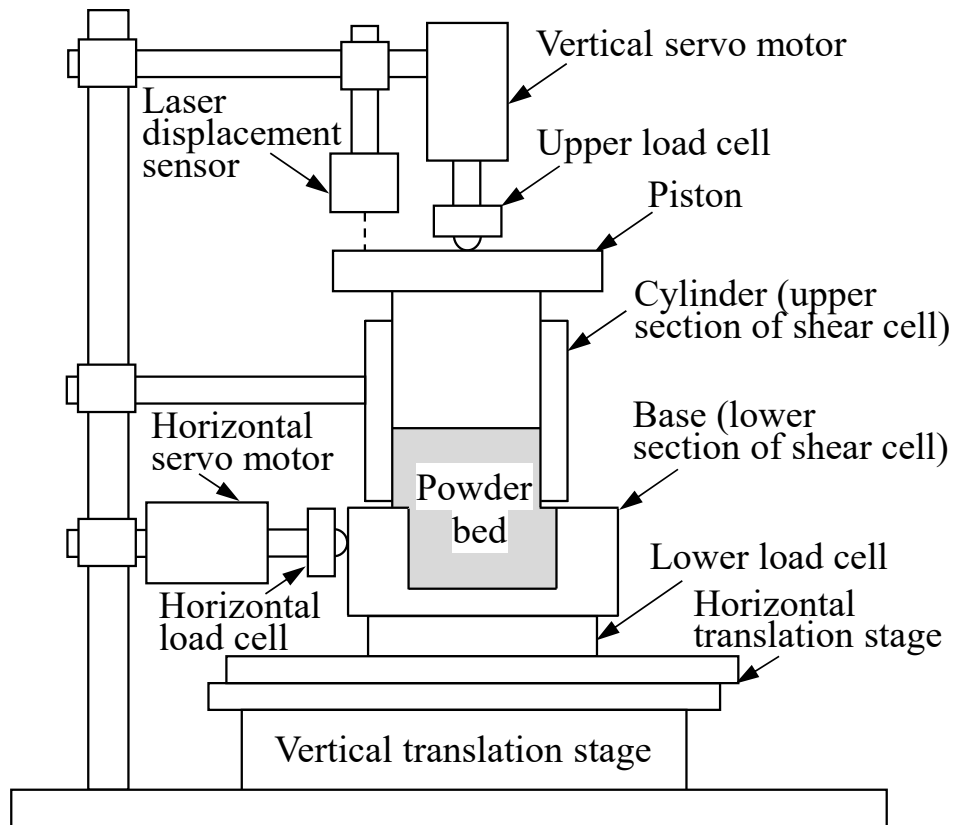
試料として JIS 試験用粉体 1 (3 種 : けい砂, 17 種 : 重質炭酸カルシウム) および白色アルミナ質研磨剤 (Fujimi Incorporated 製 WA#1200) を使用した。Table 2.1 に, 試料の粒度分布 (代表値) および粒子密度の測定結果をまとめて示す。なお, 粒子の形状は, いずれも不規則である。

Fig. 2.7 に, 新規に開発した下部セル直動型定容積せん断試験装置の構成を示す。上下分割式円筒セルはステンレス鋼製であり, 上部セルを固定し, 下部セルを水平に移動させて粉体層をせん断崩壊させる。上部セルと下部セルの端面が接しないように微小間隙 (0.2 mm) を設けており, 粉体を充填していない状態では, 水平移動時の下部セルの摩擦は極めて小さく (0.3 kPa 以下), せん断に必要な力と比べて無視小である。装置の上部には, 粉体層上部のピストンを上下に動かすサーボモーターおよび粉体層上部垂直応力を測定するロードセルがあり, 下部セルの側方および底部に, せん断応力および下部セル垂直応力を測定するロードセルがそれぞれ取り付けられている。なお, 底部に位置するロードセルの測定値から下部セルおよび下部セル内粉体重量を差し引いた値を粉体層の水平断面積で除すと, せん断面垂直応力  $\sigma_s$  が得られる。内径 43 mm の上下分割式円筒セルに, 圧密後の粉体層がせん断面 (下部セルの粉体充填深さ : 5 mm) より十分に高くなることを考慮して, 40 g の粉体を均一に充填したのち, サervoモーターでピストンを降下させて粉体層に所定の予圧密応力を加えた。予圧密応力は 5 条件とし, 下部セルの水平移動は十分に遅い速度 (10  $\mu\text{m/s}$ ) で一定とした。適切な方法でせん断試験を行うと, 必ずしも試料を毎回交換する必要がないことが報告されており (Berry et al., 2015), 本定容積せん断試験装置は, 粉体層に過度な垂直応力が加わらない機構であることを踏まえて, 同様の簡便法を採用した。

せん断試験では, 粉体層上部垂直応力, せん断面垂直応力, せん断応力, 粉体層の高さ, せん断距離のデータを 0.1 秒ごとに取得したが, 通常 of 解析および表示では, 1 秒ごとのデータで十分に解析が可能であり, 10 点のデータの平均値を求め, データ数を 1/10 に減らして 1 秒間隔で表示した。三次元描画の作成には, RINEARN Graph 3D, Ver.5.5 を使用した。

**Table 2.1** Powder properties.

Materials	$d_{20}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{80}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_p$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
Quartz sand (JIS Z 8901, Class 3)	2	7	25	2600
Calcium carbonate (heavy) (JIS Z 8901, Class 17)	1	2	4	2700
Fused alumina (Fujimi Incorporated, #1200)	7	10	15	3900



**Fig. 2.7** Structure of the constant-volume shear tester.

### 2. 3. 2 評価パラメータとその解析法

破壊包絡線  $PYL$ ，圧密崩壊線  $CYL$ ，限界状態線  $CSL$ ，せん断付着力  $C$ ，応力緩和率  $\gamma_{RU}$ ，応力伝達率  $\gamma_T$ ，フローファンクション  $FF$ ，粉体層空間率  $\varepsilon$  を評価項目とした。 $\gamma_{RU}$  および  $\gamma_T$  は，予圧密後，上部およびせん断面垂直応力の変化に基づいて算出した。

**Fig. 2.8** に，上部およびせん断面垂直応力の経時変化を模式的に示す。粉体層は多数の粒子で構成されており，外部応力を受けるとその応力を最小限にするように粒子の位置および配向を変えようとするので，時間とともに応力は緩和する。したがって，応力緩和は粉体の圧密特性のひとつになりえる。応力緩和は，上部垂直応力またはせん断面垂直応力のいずれを用いても算出できるが，ここでは外力に直接連動する上部垂直応力で評価した。応力緩和後の上部垂直応力  $\sigma_{U1}$  を予圧密時の上部最大垂直応力  $\sigma_{U0}$  で除して得られた無次元上部垂直応力  $\sigma^*_{U1}$  を用いると，応力緩和率  $\gamma_{RU}$  は次式で定義される。

$$\gamma_{RU} = 1 - \sigma^*_{U1} = 1 - \frac{\sigma_{U1}}{\sigma_{U0}} \quad (2.14)$$

また，せん断面垂直応力は，粉体層と粉体充填セルの側壁との間で生じる摩擦によって，上部垂直応力よりも小さくなるので，応力伝達率も評価した。応力伝達率  $\gamma_T$  は，上部垂直応力  $\sigma_{U1}$  とせん断面垂直応力  $\sigma_{S1}$  を用いると次式で定義される。

$$\gamma_T = \frac{\sigma_{S1}}{\sigma_{U1}} \quad (2.15)$$

Eq. (2.15) に Eq. (2.13) を代入すると，

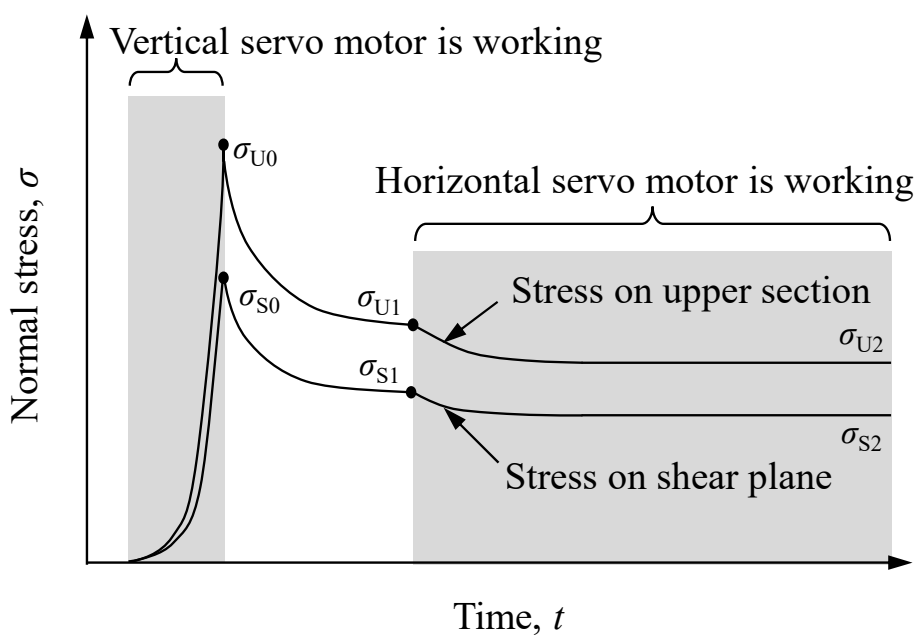
$$\gamma_T = \exp\left(-k \frac{H_{PU}}{D_C}\right) \quad (2.16)$$

フローファンクション  $FF$  による粉体流動性の評価も行った。 $FF$  は，単軸崩壊応力  $f_c$  と最大主応力  $\sigma_1$  の関係を表しており，次式で与えられる最大

主応力  $\sigma_1$  と単軸崩壊応力  $f_c$  の比の値  $ff_c$  で評価できる。

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{f_c} \quad (2.17)$$

流動性の目安は、次のとおりである。  $1 < ff_c < 2$  : 非常に流れにくい,  $2 < ff_c < 4$  : やや流れにくい,  $4 < ff_c < 10$  : 流れやすい,  $ff_c > 10$  : 非常に流れやすい (Schwedes, 2003)。



**Fig. 2.8** Schematic of normal stresses measured by the shear tester.

## 2. 4 実験結果および考察

### 2. 4. 1 応力緩和率と応力伝達率

Fig. 2.9 に、応力緩和後（100 秒経過後）の無次元上部垂直応力  $\sigma^*_{U1}$  の実験結果を示す。右側縦軸には、応力緩和率の目盛りを併記する。応力緩和後の上部垂直応力に及ぼす予圧密時の上部最大垂直応力  $\sigma_{U0}$  の影響は粉体によって異なる。アルミナとけい砂は  $\sigma_{U0}$  の増加とともに  $\sigma^*_{U1}$  は大きくなり、応力緩和率  $\gamma_{RU}$  は減少したが、重質炭酸カルシウムには大きな変化が見られなかった。また、アルミナは応力緩和率の値が小さく、重質炭酸カルシウムおよびけい砂は比較的大きかった。

粉体層内に応力勾配が形成されると、粒子を移動させようとする駆動力が生み出されるが、粒子間および粒子-壁間には付着と摩擦が作用するので、それ以上の駆動力が得られたときに粒子は再配列し、粉体層内に塑性変形をもたらす。圧密時の上部最大垂直応力を大きくすると、応力勾配が大きくなり、粒子の再配列が急速に進むので、時間遅れを伴う応力緩和の割合は相対的に減少する。重質炭酸カルシウムおよびけい砂は、アルミナと比較して微粒子の割合が多く、付着・凝集性が強いので、粒子の再配列

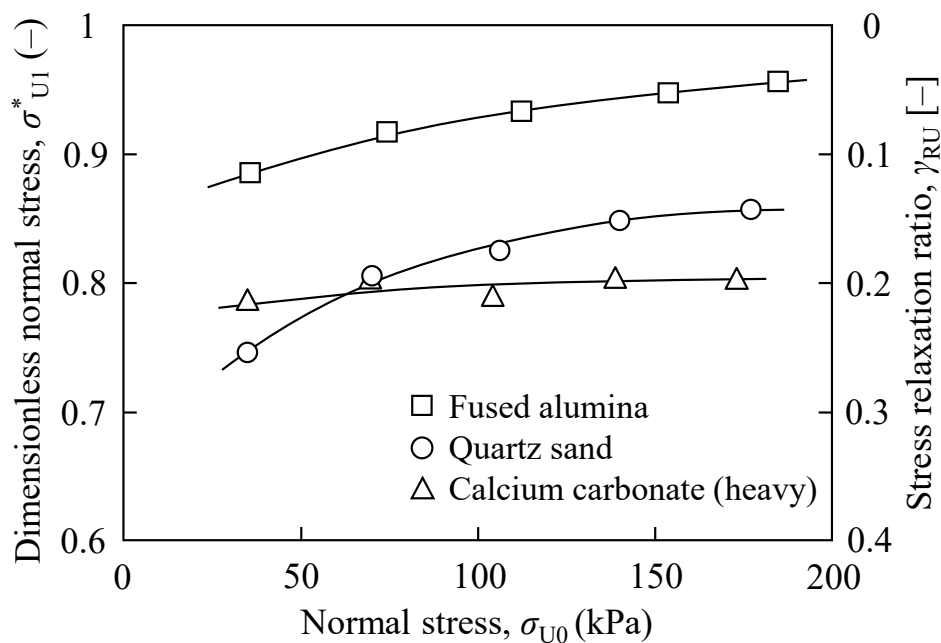
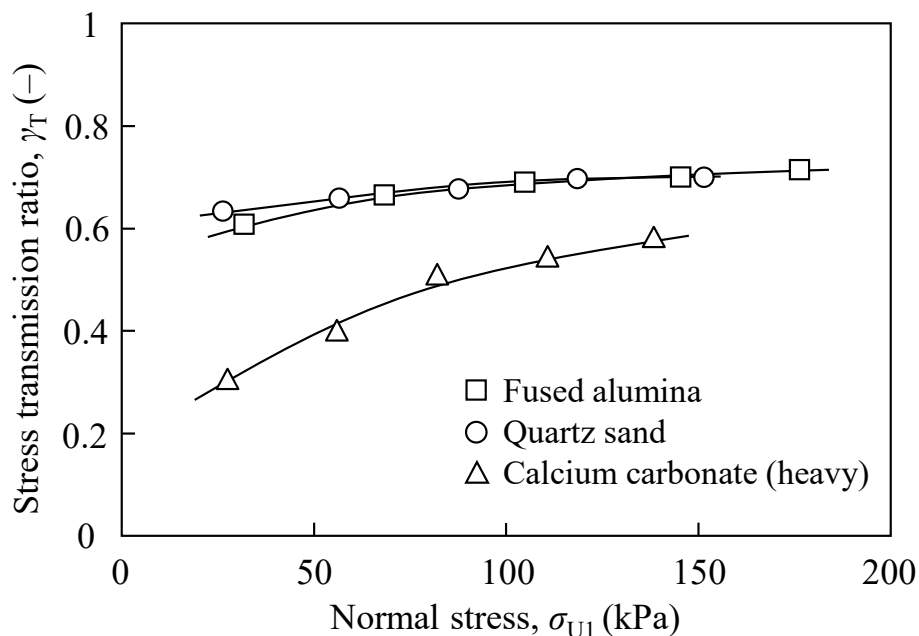


Fig. 2.9 Effect of normal stress  $\sigma_{U0}$  on dimensionless normal stress  $\sigma^*_{U1}$  and stress relaxation ratio  $\gamma_{RU}$ .

に時間を要することになり，応力緩和率が大きな値を示したと考えられる。また，付着・凝集性を引張強度と単位面積あたりの重力の比として捉えると，粒子密度が小さく，空間率が大きい粉体層は，かさ密度が小さくなる。結果として，重力よりも付着・凝集の影響が強くなり，流動性が低下した粉体は，応力緩和率が大きくなると予想される。

**Fig. 2.10** に，応力緩和後の応力伝達率  $\gamma_T$  と上部垂直応力  $\sigma_{U1}$  との関係を示す。応力伝達率は上部垂直応力の増加とともに大きくなるが，応力伝達率の上限に近づくと増加率は低下した。上部垂直応力を大きくすると粉体層の空間率は減少し，剛体の性質が強くなって応力伝達率が増加したと考えられる。本実験では，重質炭酸カルシウムの空間率は  $\varepsilon = 0.54 \sim 0.66$ ，アルミナは  $\varepsilon = 0.51 \sim 0.57$ ，けい砂は  $\varepsilon = 0.46 \sim 0.53$  であり，空間率の減少とともに応力伝達率は増加した。なお，応力伝達率  $\gamma_T$  が 1 より小さくなるのは，粉体層内の垂直応力が部分的に水平方向の応力（すなわち，側壁の法線方向の応力）になって，粉体と壁の摩擦の影響が現れるためであり，空間率が大きい粉体層は水平方向の応力の割合が増えて摩擦の影響が強くなる。



**Fig. 2.10** Effect of normal stress  $\sigma_{U1}$  on stress transmission ratio  $\gamma_T$ .

#### 2. 4. 2 破壊包絡線，圧密崩壊線，限界状態線

Fig. 2.11 に，3種類の試料粉体を用いて，5条件の予圧密応力のせん断試験で得られたPYLとCYLの結果を示す。操作条件は予圧密応力であるが，定容積せん断試験を行っているので，粉体層の空間率 $\varepsilon$ をパラメータにすることが可能である。なお，応力緩和率および応力伝達率の値が粉体によって異なるので（Figs. 2.9, 2.10 参照），本実験におけるせん断開始時のせん断面垂直応力 $\sigma_{s1}$ の範囲は，アルミナ>けい砂>重質炭酸カルシウムの順である。 $\sigma_{s1}$ を小さくすると $\varepsilon$ は大きくなり，PYLとCYLのせん断応力の値は減少するが，垂直応力に対するせん断応力の変化を連続して表すことができた。Fig. 2.11の丸印は限界状態（定常せん断状態）を表しており，5条件の限界状態から最小二乗法を適用してCSLを求めた。CSLの傾斜角（粉体動摩擦角）は，アルミナ： $\varphi_{CSL} = 25^\circ$ ，けい砂： $\varphi_{CSL} = 33^\circ$ ，重質炭酸カルシウム： $\varphi_{CSL} = 32^\circ$ であり，アルミナの流動性が高いといえる。

従来，せん断試験は多くの労力を要するものと考えられていたが，定容積せん断試験装置を用いれば，簡便な操作で容易に粉体の力学特性を評価できた。

#### 2. 4. 3 せん断応力の三次元表示

Fig. 2.12 は，3種類の試料粉体のせん断応力，垂直応力，空間率の関係を三次元で表示したものである。同図の丸印は，5条件で得られた限界状態を表しており，これらを通る曲線を破線で示した。3種類の粉体に共通する曲線の傾向は，空間率が低下して充填率が増加すると垂直応力およびせん断応力が急激に大きくなる傾向であり，せん断応力の三次元表示は，空間率の影響を視覚的に表せるので効果的な方法といえる。

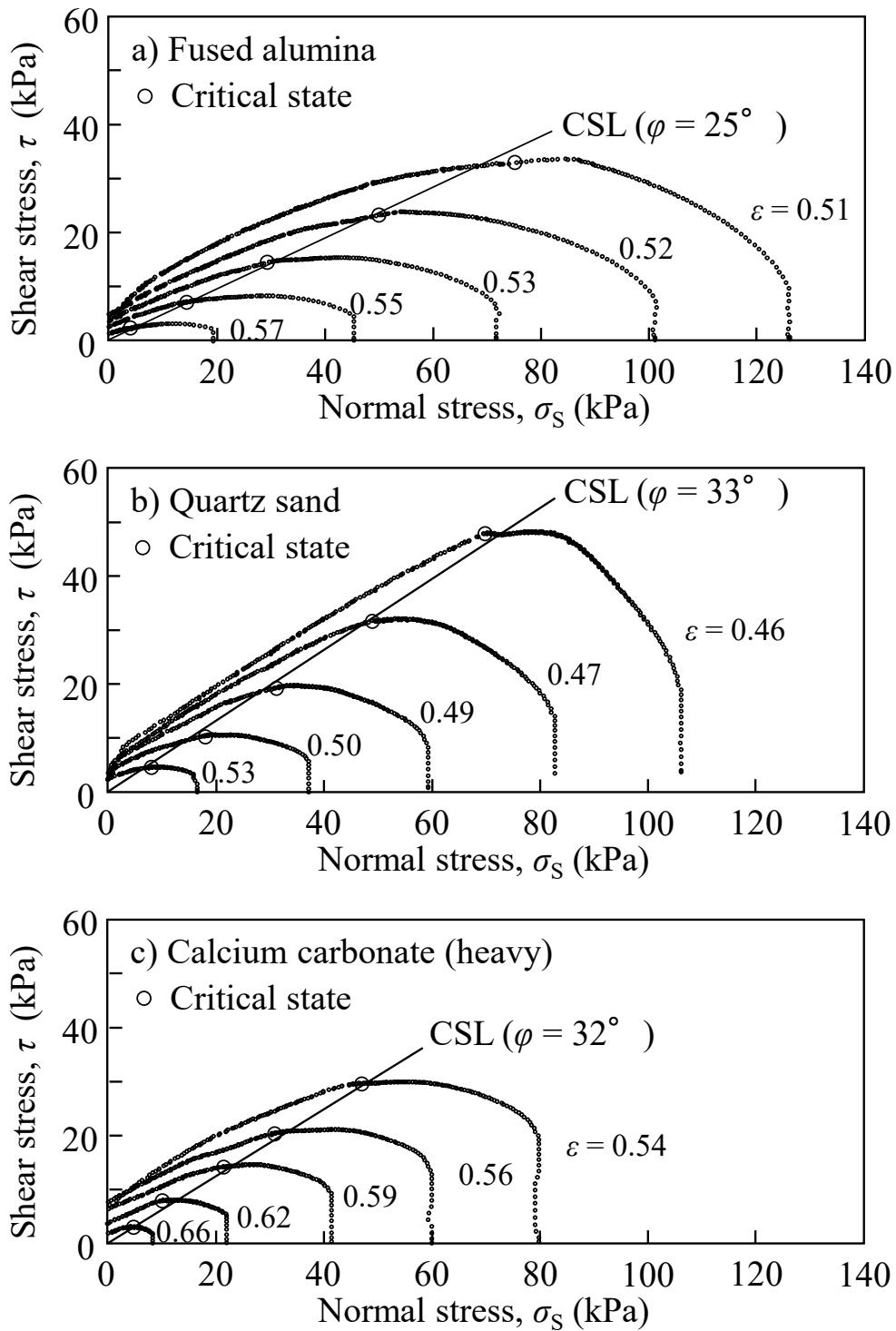
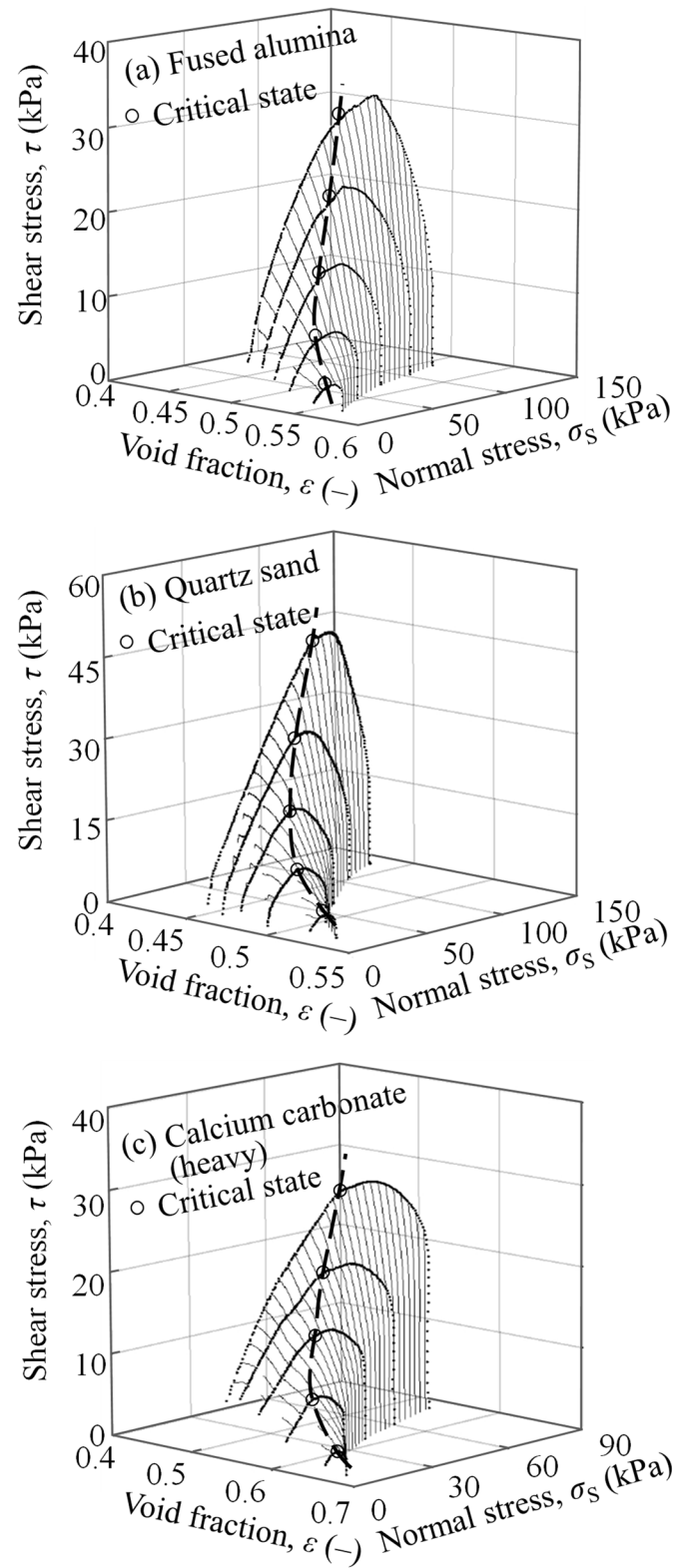


Fig. 2.11 Effect of void fraction on yield loci (PYL and CYL).





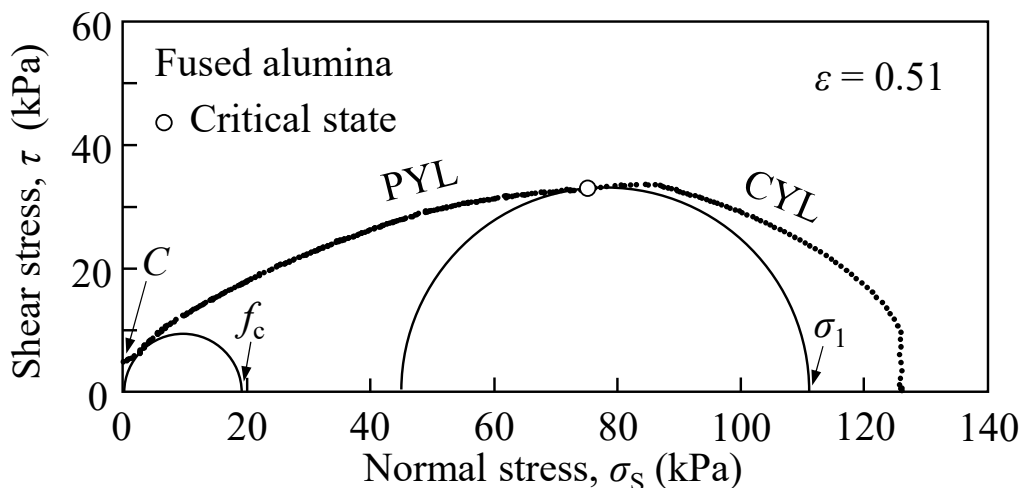
**Fig. 2.12** Three-dimensional diagrams of yield loci and critical state line.

#### 2. 4. 4 モールの応力円による力学的解析とフローファンクション

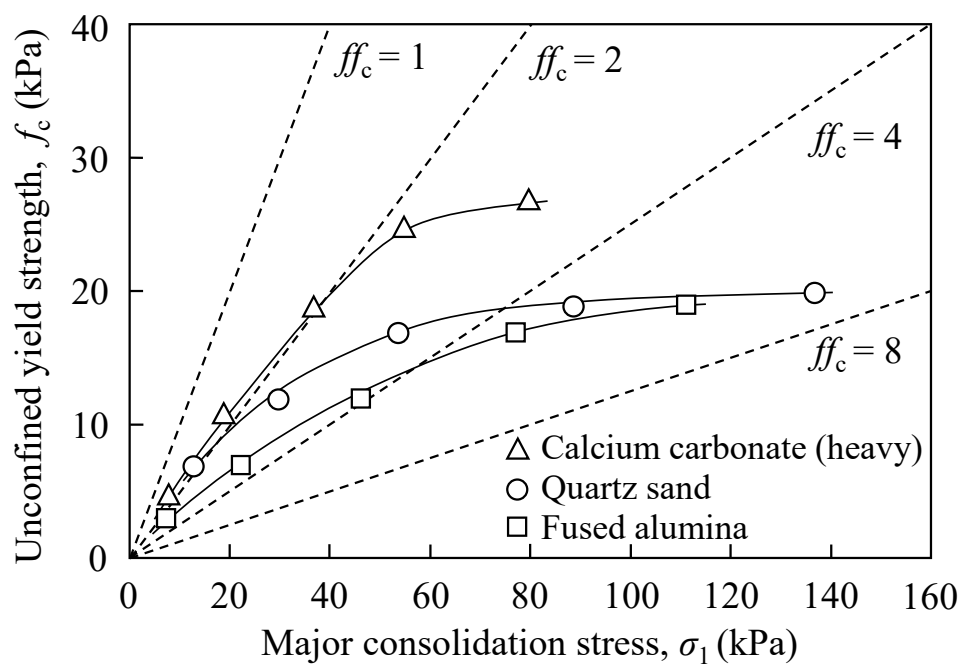
モールの応力円により流動性を評価するには、限界状態に関係する最大主応力  $\sigma_1$  と単軸崩壊応力  $f_c$  の値を必要とする。**Fig. 2.13** に、実験で得られた  $\tau-\sigma_s$  の関係から  $\sigma_1$  および  $f_c$  を求める方法を示す。同図の丸印は限界状態を表しており、y 切片はせん断付着力  $C$  である。限界状態を通り、PYLに接するモールの応力円から  $\sigma_1$  の値を求め、原点を通り、PYLに接するモールの応力円から  $f_c$  の値を求めた。同様の方法により、すべてのせん断試験（3種類の粉体×5条件の予圧密）の結果から  $\sigma_1$  および  $f_c$  を求めた。

**Fig. 2.14** に、3種類の試料粉体のフローファンクション  $FF$ （曲線）および  $ff_c = 1, 2, 4, 8$ （直線）を示す。 $f_c$  の実験値は  $\sigma_1$  の増加とともに大きくなるが、その増加率は減少する傾向が見られた。この傾向は、多くの粉体に共通することが知られている（Schwedes, 2003）。使用した試料粉体の中では、アルミナは  $ff_c$  の値が大きいので流動性は良好であり、重質炭酸カルシウムは小さいので流動性は低く、けい砂はこれらの中に位置することが分かった。

主要な実験結果（すなわち、応力緩和後のせん断面垂直応力  $\sigma_{s1}$ 、かさ密度  $\rho_b$ 、空間率  $\varepsilon$ 、せん断付着力  $C$ 、粉体動摩擦角  $\varphi_{CSL}$ 、最大主応力  $\sigma_1$ 、単軸崩壊応力  $f_c$ 、および  $\sigma_1$  と  $f_c$  の比の値  $ff_c$ ）を **Table 2.2** にまとめておく。



**Fig. 2.13** Analysis of Mohr circles and yield loci (PYL and CYL).



**Fig. 2.14** Flow functions of powders and lines of constant flowability.

**Table 2.2** Summary of experimental results.

Materials	$\sigma_{S1}$ (kPa)	$\rho_b$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\varepsilon$ (-)	$C$ (kPa)	$\varphi_{CSL}$ (°)	$\sigma_1$ (kPa)	$f_c$ (kPa)	$ff_c$ (-)
Quartz sand (JIS Z 8901, Class 3)	17	1230	0.53	2.5		13	7	1.9
	37	1300	0.50	2.4		30	12	2.5
	59	1340	0.49	3.6	33	54	17	3.2
	83	1370	0.47	2.3		89	19	4.7
	106	1400	0.46	3.5		137	20	6.9
Calcium carbonate (heavy) (JIS Z 8901, Class 17)	8	910	0.66	2.0		8	5	1.6
	22	1030	0.62	3.8		19	11	1.7
	41	1120	0.59	6.3	32	37	19	1.9
	60	1180	0.56	7.7		55	25	2.2
	80	1230	0.54	7.1		80	27	3.0
Fused alumina (Fujimi Incorporated, #1200)	19	1700	0.57	1.5		7	3	2.3
	46	1770	0.55	2.6		22	7	3.1
	72	1820	0.53	3.6	25	46	12	3.8
	102	1860	0.52	4.0		77	17	4.5
	126	1900	0.51	4.9		111	19	5.8

## 2. 5 結言

粉体充填セルの内径や粉体層の高さの影響を受けない新しい定容積せん断試験装置を開発し、効率的なせん断試験法を検討した。粉体層の上部垂直応力は、上部セル内壁と粉体の摩擦によって減衰するが、下部セルに取り付けたロードセルにより、せん断面に作用する垂直応力の正確な測定が可能となった。また、重力下で粉体層の微小高さにおける応力の差に関して、セル側壁と粉体層の摩擦応力を考慮して微分方程式を立て、セルの内径と粉体層の高さを変数としてせん断面に作用する垂直応力の厳密解を得た。上部および下部セルに取り付けた二つのロードセルによって、予圧密後の粉体層の応力緩和率および応力伝達率を測定し、粉体層とセル側壁の摩擦および粒子の付着・凝集性との関係を考察した。粉体層の空間率をパラメータとする破壊包絡線と圧密崩壊線ならびに限界状態線を1回のせん断操作で取得できるようになり、垂直応力と空間率を2変数とするせん断応力を、圧密崩壊と膨張崩壊を含めて三次元図で表示できた。さらに、フローファンクションによる粉体流動性の評価を効率的に行えるようにした。

## 第3章 セル内部応力の精密測定に基づくせん断試験結果の解析

### 3.1 緒言

前章では、新しい定容積せん断試験装置を開発した。せん断面垂直応力を正確に測定できる機構を考案し、セル上部とせん断面の垂直応力の実測値から、粉体層の応力緩和率と応力伝達率を求めることが可能になった。また、粉体せん断試験により得られる破壊包絡線、圧密崩壊線、限界状態線、せん断付着力、および粉体層空間率を整理し、三次元図で表示できた。しかし、せん断試験装置は装置のセル内径と粉体層の充填高さの違いによる内部応力の変化およびせん断試験への影響を定量評価し、装置および操作条件に依存しないせん断試験法の効果を検証する必要がある。本章では、前章で開発した定容積せん断試験装置を用いて垂直応力を実測し、応力伝達率を詳細に解析する。また、粉体層上部垂直応力とせん断面垂直応力に基づくせん断試験結果を比較検討し、せん断面垂直応力に基づくせん断試験結果の優位性を検証する。

### 3.2 実験方法

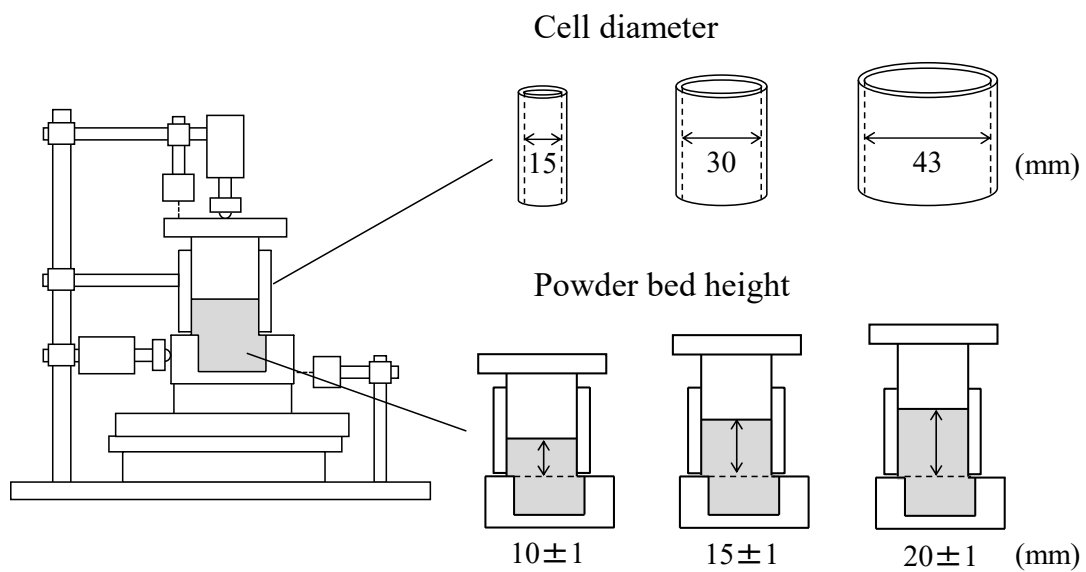
#### 3.2.1 試料と試験装置

白色アルミナ質研磨材 (WA, Fujimi Incorporated 製) を試料として使用した。本試料は、熔融アルミナを粉砕して整粒したものである。Table 3.1 に、試料の質量規準中位径および幾何標準偏差をまとめて示す。なお、粒子の形状はいずれも不規則である。

Fig. 3.1 に、実験に使用した装置の構成および内径が異なる3種類の粉体充填セルを示す。粉体充填セルはステンレス鋼製で、上下分割式円筒形であり、内径は  $D_c = 15, 30, 43$  mm である。せん断開始時の上部セルの粉体層高さの設定値は  $H_{PU} = 15, 20, 25$  mm である。上部セルを固定し、下部セルを水平に移動させて粉体層をせん断崩壊させる。上部セルと下部セルの端面が接しないように微小間隙 (0.2 mm) を設けており、粉体を充填していない状態では、水平移動時の下部セルの摩擦は極めて小さく (0.3 kPa)、せん断応力と比べて無視小である。装置の上部には、ピストンを下方に動かして粉体層を圧密する垂直サーボモーターおよび上部垂直応力  $\sigma_U$  を測定するロードセルがあり、下部セルの底部および側方に、せん断面垂直応力  $\sigma_S$  およびせん断応力  $\tau$  を測定するロードセルがそれぞれ取り付けられている。なお、粉体層高さ  $H_{PU}$  とせん断距離は、非接触レーザー変位計を用いて測定した。

**Table 3.1** Powder properties.

Materials	$D_{p50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_g$ (-)
Fused alumina #3000	4	1.3
Fused alumina #1200	10	1.2
Fused alumina #280	48	1.2



**Fig. 3.1** Schematic diagram showing the experimental apparatus for the constant-volume shear tests.

### 3. 2. 2 セル内部応力の測定と解析法

**Fig. 3.2** に、 $D_{p50} = 10 \mu\text{m}$  の試料を用いてせん断試験で得られた上部垂直力  $F_{VU}$ 、下部垂直力  $F_{VL}$ 、粉体層高さ  $H_{PU}$ 、せん断力  $F_H$ 、下部セル水平変位  $\Delta L_H$ 、の経時変化に基づいて測定手順を示す。同図から分かるように (i) 試料充填後の垂直サーボモーターによる圧密、(ii) 応力緩和、(iii) 水平サーボモーターによる粉体せん断、(iv) 下部のステージの僅かな降下を伴うせん断の四つに大別される。i では粉体層の圧密により鉛直方向の力が増加する。ii では粉体層の応力緩和により鉛直方向の力が少し減少する。iii では下部セルを  $10 \mu\text{m/s}$  で移動させており、せん断時に圧密崩壊が生じるので鉛直方向の力はさらに減少する。一方、水平方向の力は一度増加するが、時間の経過とともに減少して定常（限界）状態になる。これが E 点であり、CSL 上に位置する。iii におけるせん断応力と垂直応力の関係が CYL に相当する。その後、下部ステージを降下させることによって、鉛直および水平方向の力をともに低下して C 点に至る。iv におけるせん断応力と垂直応力の関係が PYL に相当する。

応力伝達率 ( $\gamma_T$ ) は、応力緩和後 (D 点) のせん断面の垂直応力 ( $\sigma_{s1}$ ) と粉体層上面の垂直応力 ( $\sigma_{u1}$ ) から求めた。すなわち、

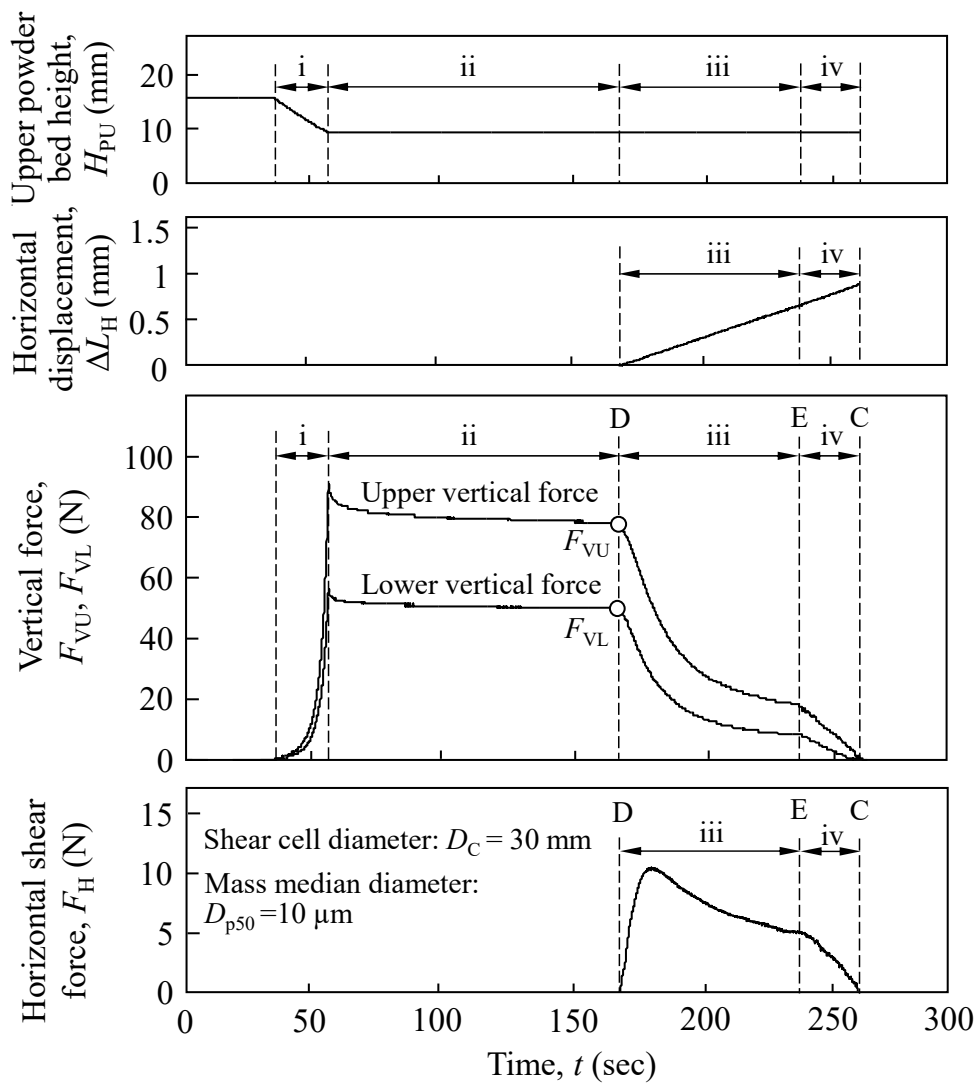
$$\gamma_T = \frac{\sigma_{s1}}{\sigma_{u1}} \quad (3.1)$$

2. 2 節で記したように、 $\sigma_U$  に対して粉体層の自重の影響が無視小のとき (本実験では 1% 未満)、応力伝達率は次式で表される。

$$\gamma_T = \exp\left(-k \frac{H_{PU}}{D_C}\right) \quad (3.2)$$

ここで、 $k$  は定数、 $H_{PU}$  はセル上部の粉体層高さ、 $D_C$  はセル内径である。





**Fig. 3.2** Time sequence of the shear test.

### 3. 3 実験結果および考察

#### 3. 3. 1 応力伝達率

Fig. 3.3 に、質量基準中位径  $D_{p50}$  が異なる 3 種類の試料の応力伝達率  $\gamma_T$  と粉体層高さ  $H_{PU}$  の関係を示す。ここでは内径  $D_C$  が 43 mm の粉体充填セルが使用されている。 $H_{PU}$  の増加に伴って  $\gamma_T$  は減少しており、粉体層とセル側壁との接触面積の増加によって摩擦の影響が大きくなったと考えられる。同図の破線は Eq. (3.2) の理論線を示しており、パラメータ  $k$  は  $2 \pm 0.3$  であった。なお、粒子径依存性は見られなかった。

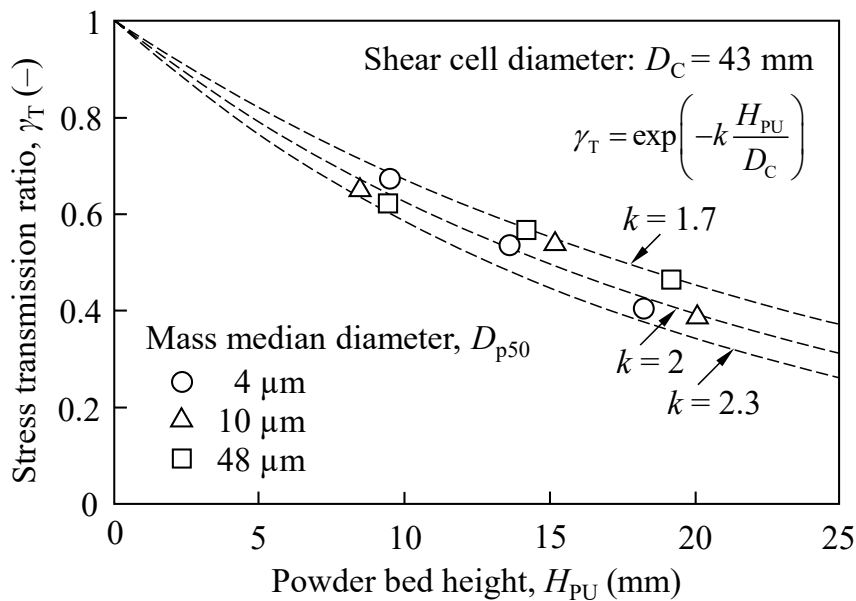
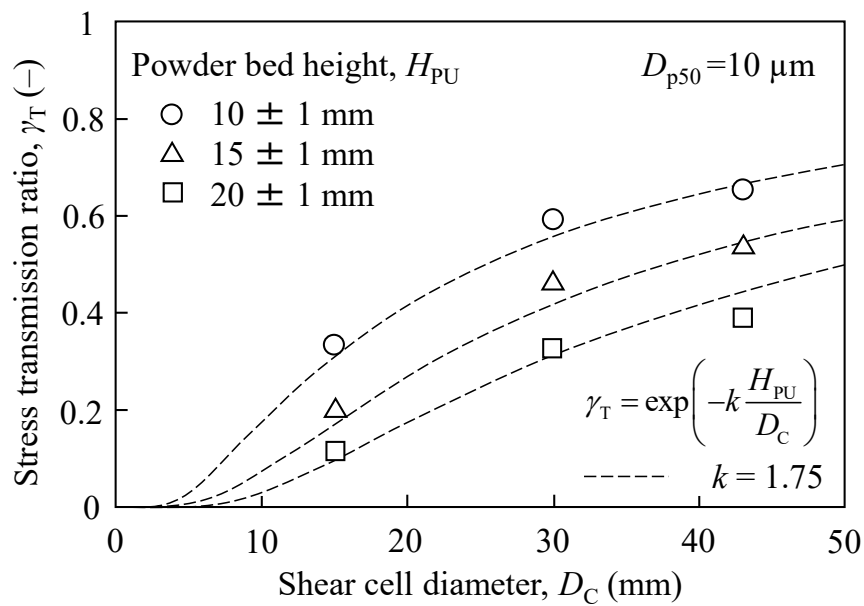


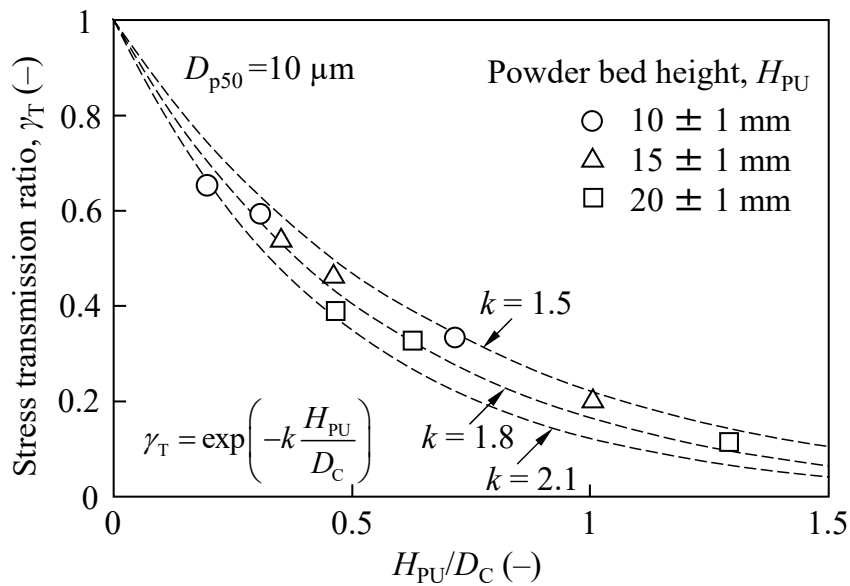
Fig. 3.3 Effect of powder bed height  $H_{PU}$  in the upper section of the shear cell on the stress transmission ratio  $\gamma_T$  between the top and shear planes at point D.

**Fig. 3.4** に、 $H_{PU}$  をパラメータとして  $\gamma_T$  に及ぼす  $D_C$  の影響を示す。ここでは、 $D_{p50} = 10 \mu\text{m}$  の試料が用いられており、 $D_C$  の増加に伴って、 $\gamma_T$  は大きくなった。これは、粉体層のセル側壁での摩擦の影響が相対的に小さくなったためと考えられる。逆に、 $D_C$  を小さくし、 $H_{PU}$  を大きくすると、壁面摩擦の影響が大きくなり、 $D_C = 15 \text{ mm}$ 、 $H_{PU} = 20 \text{ mm}$  の場合には  $\gamma_T$  は 0.1 まで減少した。したがって、せん断試験装置において、 $D_C$  と  $H_{PU}$  の組み合わせに対して、十分に考慮する必要があるといえる。なお、同図には Eq. (3.2) の理論線を破線で併記しているが、実験結果と理論線は良好に一致していることが分かる。



**Fig. 3.4** Effect of the shear cell diameter  $D_C$  on the stress transmission ratio  $\gamma_T$ .

**Fig. 3.5** に  $\gamma_T$  に対する  $H_{PU}/D_C$  の関係を示す。 $H_{PU}/D_C$  の増加とともに  $\gamma_T$  は小さくなった。上部垂直応力  $\sigma_U$  をできるだけ減衰させずにせん断面に伝達するには、 $H_{PU}$  を小さくして  $D_C$  を大きくすればよいことを示している。特に比率  $R$  が 0.2 付近で応力伝達率  $\gamma_T$  が大きく変化することが分かった。 $H_{PU}/D_C$  は  $\gamma_T$  に対する試験装置の重要な因子であり、試料の充填量に対して十分な配慮が必要といえる。なお、同図には Eq. (3.2) の理論線を破線で併記しているが、実験結果と理論線は良好に一致していることが分かる。

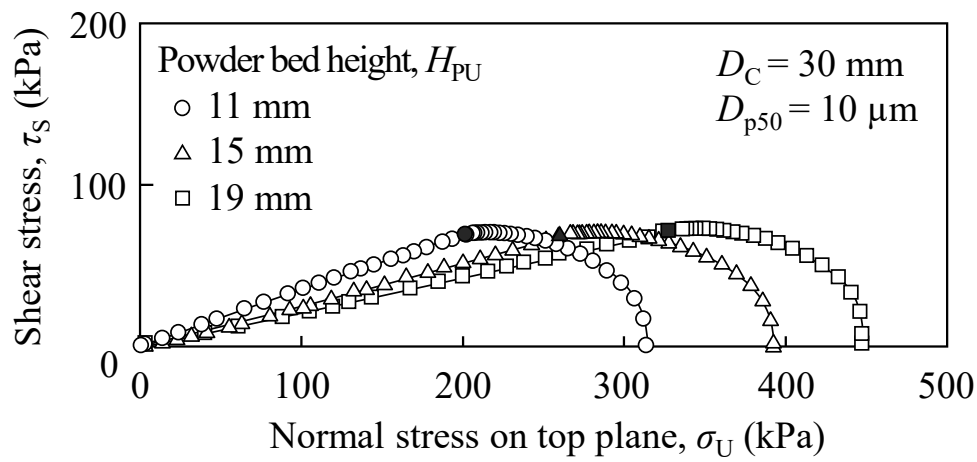


**Fig. 3.5** Effect of the shape of the powder bed  $H_{PU}/D_C$  on the stress transmission ratio  $\gamma_T$ .

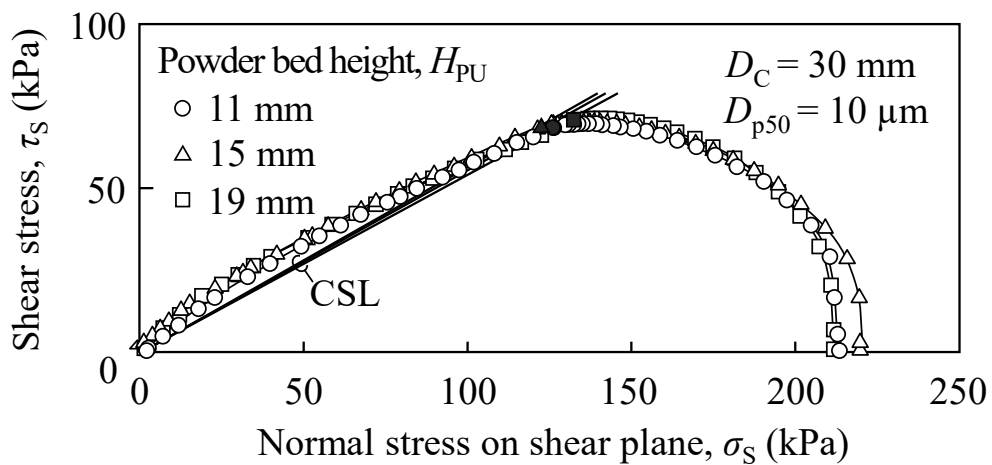
### 3. 3. 2 セン断試験結果に及ぼす粉体層高さの影響

**Fig. 3.6** に、 $D_{p50} = 10 \mu\text{m}$  の試料のせん断応力  $\tau_s$  と上部垂直応力  $\sigma_U$  の関係を粉体層高さ  $H_{PU}$  をパラメータとして示す。一般に、せん断試験の結果は、 $\tau_s - \sigma_U$  で表示されており、同図はこれに準拠したものである。 $H_{PU}$  の増加とともにせん断開始時の  $\sigma_U$  が大きくなっているのは、せん断開始時のせん断面垂直応力の値を揃えたためであり ( $\sigma_s = 215 \pm 5 \text{ kPa}$ )、前項で述べた応力伝達率に及ぼす  $H_{PU}$  の関係が考慮されている。3 つの実験結果は明らかに異なるが、 $\tau_s$  の限界状態 (黒印) は同程度の値 (約  $70 \text{ kPa}$ ) を示した。これは、せん断開始時の  $\sigma_s$  の値を揃えたためであり、重要な因子は  $\sigma_U$  ではなく  $\sigma_s$  といえる。すなわち、従来行われてきたせん断試験の結果の表示として  $\tau_s - \sigma_U$  では適切に評価できず、新しい表示法を提案する必要がある。

**Fig. 3.7** は、せん断応力  $\tau_s$  とせん断面垂直応力  $\sigma_s$  の関係を  $H_{PU}$  をパラメータとして示したものである。試験条件として  $\sigma_s = 215 \pm 5 \text{ kPa}$  としており、3 つの結果は  $H_{PU}$  に依存せず YL (実験値) および CSL (実験線) がほぼ同じになった。すなわち、 $H_{PU}$  が異なる条件でも、 $\tau_s - \sigma_s$  の関係を求めれば、せん断試験の結果を適切に評価できることが検証された。



**Fig. 3.6** Shear test results ( $\tau_s$ - $\sigma_U$  plots) at different powder bed heights  $H_{PU}$ .

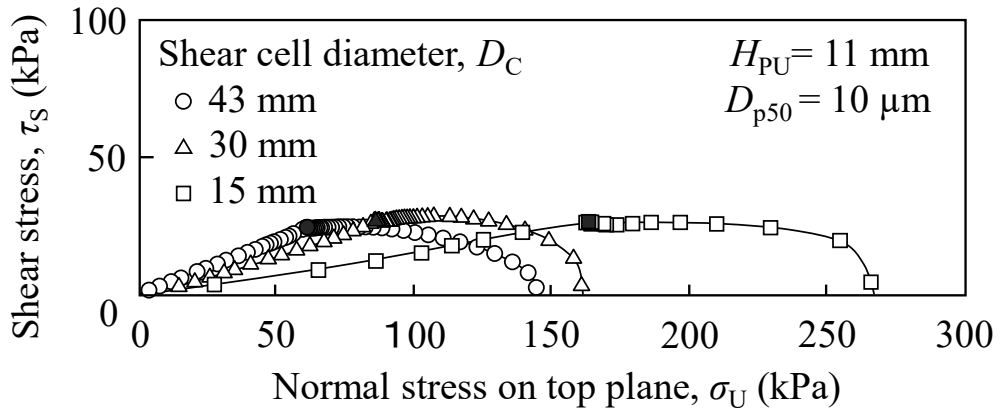


**Fig. 3.7** Shear test results ( $\tau_s$ - $\sigma_s$  plots) at different powder bed heights  $H_{PU}$ .

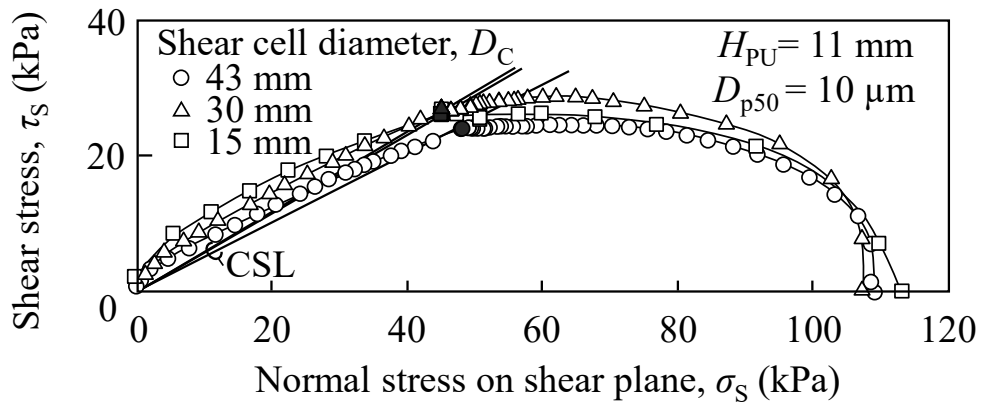
### 3. 3. 3 セン断試験結果に及ぼすセル内径の影響

**Fig. 3.8** に、 $D_{p50} = 10 \mu\text{m}$  の試料のせん断試験に及ぼすセル内径  $D_C$  の影響を示す。Fig. 3.6 と同様に、まず従来法に準拠してせん断試験の結果を  $\tau_s - \sigma_U$  で表示する。せん断開始時のせん断面垂直応力の値を揃えたために ( $\sigma_s = 110 \pm 3 \text{ kPa}$ )、応力伝達率に及ぼす  $D_C$  の影響を考慮して、 $D_C$  の減少とともにせん断開始時の  $\sigma_U$  が大きくなっている。3 つの実験結果は明らかに異なるが、 $\tau_s$  の限界状態 (黒印) は同程度の値 (約 25 kPa) を示した。これは、せん断開始時の  $\sigma_s$  の値を揃えたためであり、重要な因子は  $\sigma_U$  ではなく  $\sigma_s$  であることが再確認された。

**Fig. 3.9** は、せん断応力  $\tau_s$  とせん断面垂直応力  $\sigma_s$  の関係を  $D_C$  をパラメータとして示したものである。試験条件として  $\sigma_s = 110 \pm 3 \text{ kPa}$  としており、3 つの結果は  $D_C$  に依存せず YL (実験値) および CSL (実験線) がほぼ同じになった。3 つの結果は  $H_{PU}$  に依存せず YL (実験値) および CSL (実験線) がほぼ同じになった。すなわち、 $D_C$  が異なる条件でも、 $\tau_s - \sigma_s$  の関係を求めれば、せん断試験の結果を適切に評価できることが検証された。



**Fig. 3.8** Shear test results ( $\tau_s$ - $\sigma_U$  plots) at different shear cell diameters  $D_C$ .



**Fig. 3.9** Shear test results ( $\tau_s$ - $\sigma_s$  plots) at different shear cell diameters  $D_C$ .



### 3. 3. 4 ミクロンサイズの粒子径の影響

Fig. 3.10 に、粒子径の異なる二つの試料 ( $D_{p50} = 10, 48 \mu\text{m}$ ) のせん断面垂直応力  $\sigma_s$  とせん断応力  $\tau_s$  の関係を粉体層の空間率  $\varepsilon$  をパラメータとして示す。 $\varepsilon$  は、せん断開始時の  $\sigma_s$  の増加とともに減少する。YL の  $\tau_s$  は、 $\varepsilon$  の減少に伴って大きくなるのが分かる。定常状態を示す CSL の傾斜角は、 $D_{p50} = 10 \mu\text{m}$  では  $\varphi_{\text{CSL}} = 30.7^\circ$ 、 $D_{p50} = 48 \mu\text{m}$  では  $\varphi_{\text{CSL}} = 25.2^\circ$  であり、粒子径が増加すると傾斜角は小さくなる（すなわち、動的摩擦が小さくなる）ので流動性は高いといえる (Rohilla et al., 2018)。

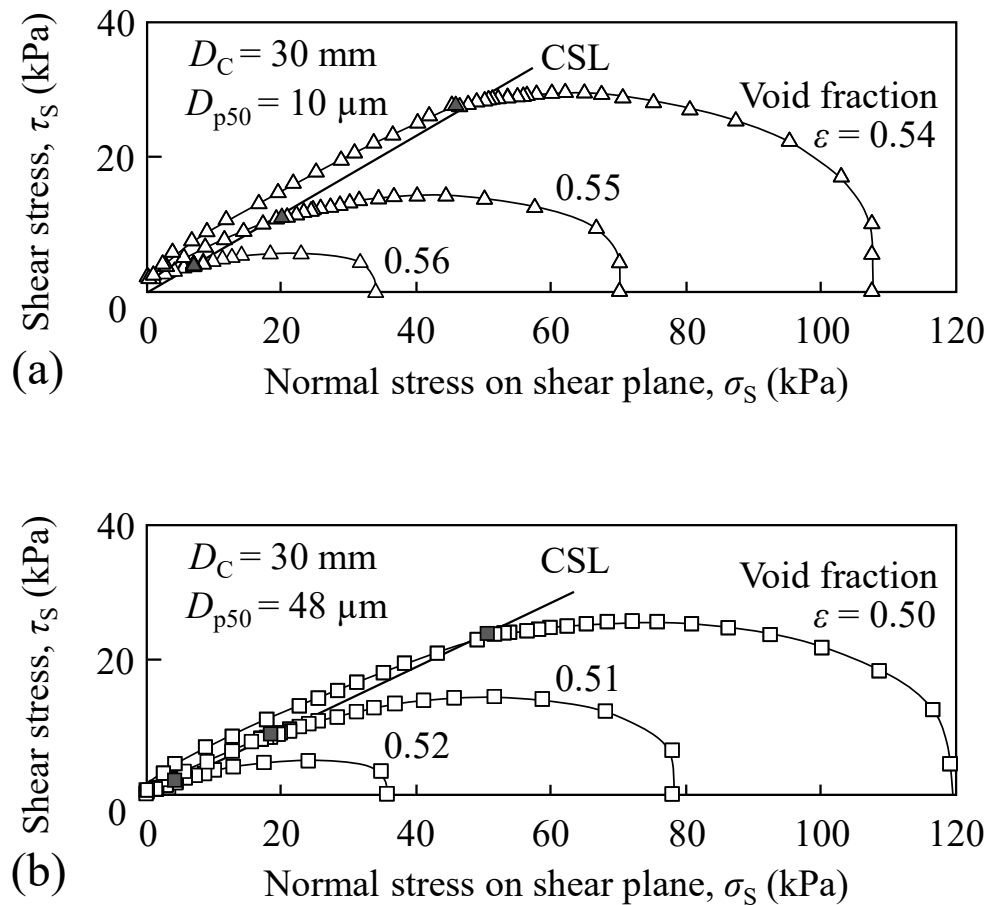


Fig. 3.10 Shear test results ( $\tau_s$ - $\sigma_s$  plots) at different void fractions  $\varepsilon$ . (a)  $D_{p50} = 10 \mu\text{m}$  and (b)  $D_{p50} = 48 \mu\text{m}$ .

### 3. 3. 5 フローファンクション

Fig. 3.11 に、Fig. 3.10 の 2 種類の試料の結果から求めたフローファンクション  $FF$  (実線) を示す。同図には、 $ff_c = 1, 2, 4, 8$  (破線) も併記する。 $D_{p50} = 48 \mu\text{m}$  の試料は  $10 \mu\text{m}$  の粒子と比較して  $ff_c$  値が大きく流動性が良好であることが、フローファンクションの評価でも認められた。

最後に、第 3 章で得られた主要なせん断試験の結果 (すなわち、かさ密度  $\rho_b$ 、空間率  $\varepsilon$ 、せん断付着力  $C$ 、粉体動摩擦角  $\varphi_{CSL}$ 、最大主応力  $\sigma_1$ 、単軸崩壊応力  $f_c$ 、および  $\sigma_1$  と  $f_c$  の比の値  $ff_c$ ) を Table 3.2 にまとめておく。

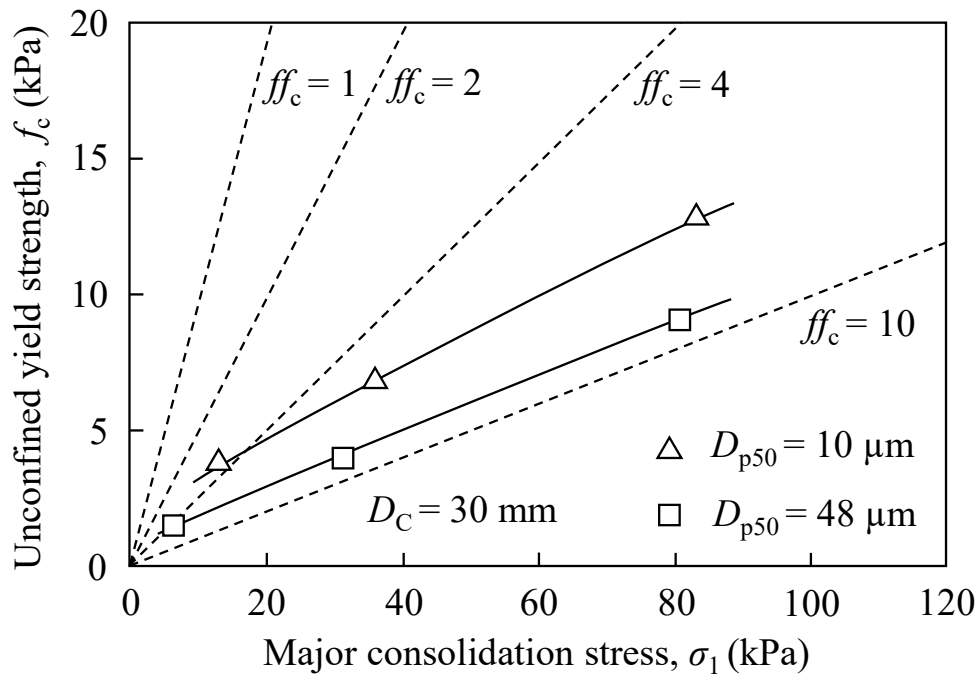


Fig. 3.11 Flow functions ( $f_c$ - $\sigma_1$  plots) of powders and lines of constant flowability  $ff_c$ .

**Table 3.2** Summary of experimental results for shear tests of powders.

	$\rho_b$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\varepsilon$ (-)	$C$ (kPa)	$\varphi_{CSL}$ (°)	$\sigma_1$ (kPa)	$f_c$ (kPa)	$ff_c$ (-)
Fused alumina (#1200)	1700	0.56	2.3		11	8	1.4
$D_{p50} = 10 \mu\text{m}$	1750	0.55	1.8	31	42	13	3.2
	1790	0.54	2.0		97	18	5.4
Fused alumina (#280)	1860	0.52	0.8		8	3	2.7
$D_{p50} = 48 \mu\text{m}$	1910	0.51	0.8	25	35	8	4.4
	1950	0.50	0.7		97	12	8.1

### 3. 4 結言

定容積せん断試験装置のセル内径，粉体層高さ，粒子径を変更して力学特性を解析した。粉体層上部の垂直応力がせん断面に伝達される割合として定義した応力伝達率の測定結果は，垂直応力から壁面摩擦応力への変換係数をパラメータとして導出した理論式と良好に一致した。また，ロードセルの測定値に基づいて，せん断応力とせん断面垂直応力の関係を解析した結果，セル内径および粉体層高さに依存しない破壊包絡線および圧密崩壊線を得ることができた。これは，せん断試験結果に及ぼす粉体層とセル側壁との摩擦の影響を取り除くことが可能になったためである。従来，異なるせん断試験装置で得られた試験結果は一致しないと言われてきたが，この問題を本試験評価法によって解決した。さらに，せん断試験の測定結果から求めたフローファンクションを解析することによって，粒子径が異なるミクロンサイズの粒子の粉体流動性の違いを評価することに成功した。

## 第4章 ナノ粒子から成る粉体層の力学特性の評価

### 4.1 緒言

第2章で考案した新しい定容積せん断試験法を第3章で検証し、せん断面垂直応力に基づく厳密なせん断試験結果を得ることができるようになった。近年、ナノ粒子が機能性材料として電子部品、化成品、医薬品など、多くの分野で注目を集めている (Zheng et al., 2018)。しかし、ナノ粒子の付着性は非常に高いので、壁面と粉体の摩擦による内部応力の減衰が大きく、粉体層上面に作用する垂直応力を基準とした従来のせん断試験装置では正確な評価が難しかった。また、ナノ粒子は空間率が非常に大きいので、装置に充填できる最大容積の粉体量をセルに投入しても、予圧密によってせん断試験を実施できる粉体層の高さを確保できなかった (Tomas, 2003; Xanthakis et al., 2015; Fulchini et al., 2017)。

本章では、第2章と第3章で開発した定容積せん断試験装置を用い、セル内径と粉体層高さの適切な組み合わせにより、ナノ粒子から成る粉体層の力学特性を解析する。特に、粒子表面の親水性と疎水性の違いから生じる力学特性について、アルミナ、シリカ、チタニアのナノ粒子を用いて検討する。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 試料と試験装置

親水性と疎水性のアルミナ、シリカ、チタニアのナノ粒子 (エボニック製) を試料として使用した。Table 4.1 に、試料粒子の基本特性を示す。各試料はいずれも気相反応を用いて製造されており、通常、凝集した状態にあり、粒子径は公称値を記している。

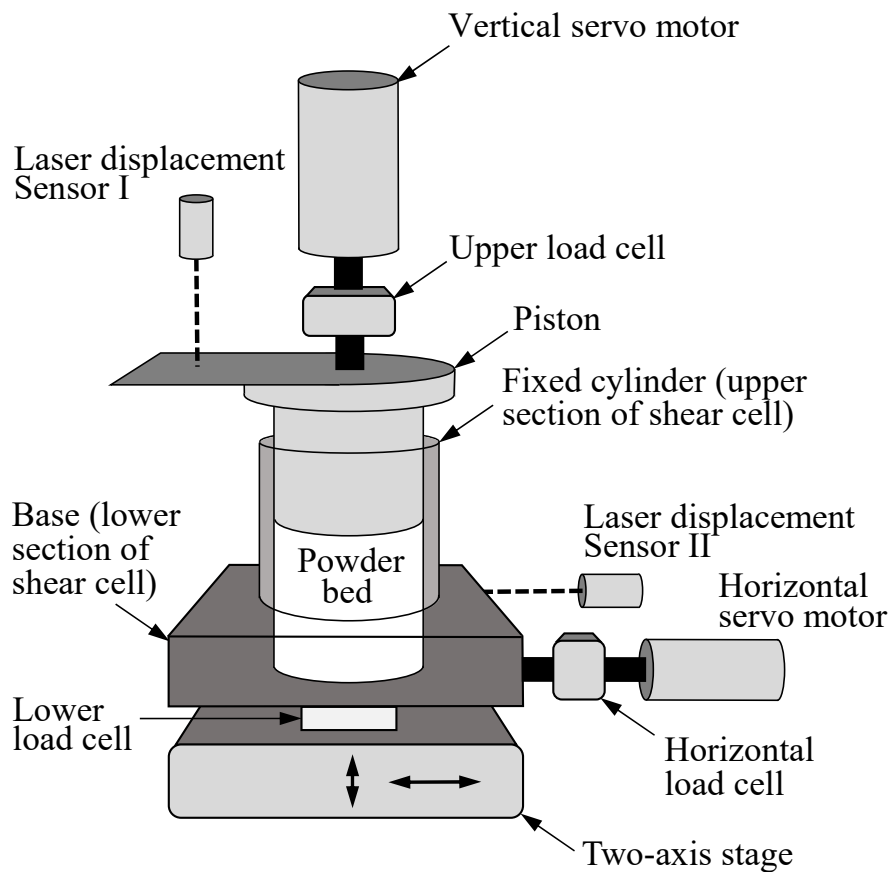
Fig. 4.1 に、使用した定容積せん断試験装置の構成を示す。前章で使用した装置と基本的な構成は同じであるが、設定条件は多少異なる。粉体充填セルはステンレス鋼製で、上下分割式円筒形である。装置の上部には、ピストンを下方に動かして粉体層を圧密する垂直サーボモーターおよび上部垂直応力  $\sigma_U$  を測定するロードセルがあり、下部セルの底部および側方に、せん断面垂直応力  $\sigma_S$  およびせん断応力  $\tau$  を測定するロードセルがそれぞれ取り付けられている。上部セルは本体に固定されており、下部セルは2軸可動ステージに設置されている。このステージを水平サーボモーターにより一定速度 (10  $\mu\text{m/s}$ ) で動かして粉体層をせん断した。粉体層高さとお

**Table 4.1** Powder properties.

Surface modification	Material	$D_p$ (nm)*	$\rho_p$ (kg/m <sup>3</sup> )	Moisture (mass%)**
Hydrophilic	SiO <sub>2</sub>	16	2200	≤1.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	3900	≤5.0
	TiO <sub>2</sub>	21	4200	≤1.5
Hydrophobic	SiO <sub>2</sub>	16	2200	≤0.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	3900	≤2.0
	TiO <sub>2</sub>	21	4200	≤1.0

\* Nominal particle diameter

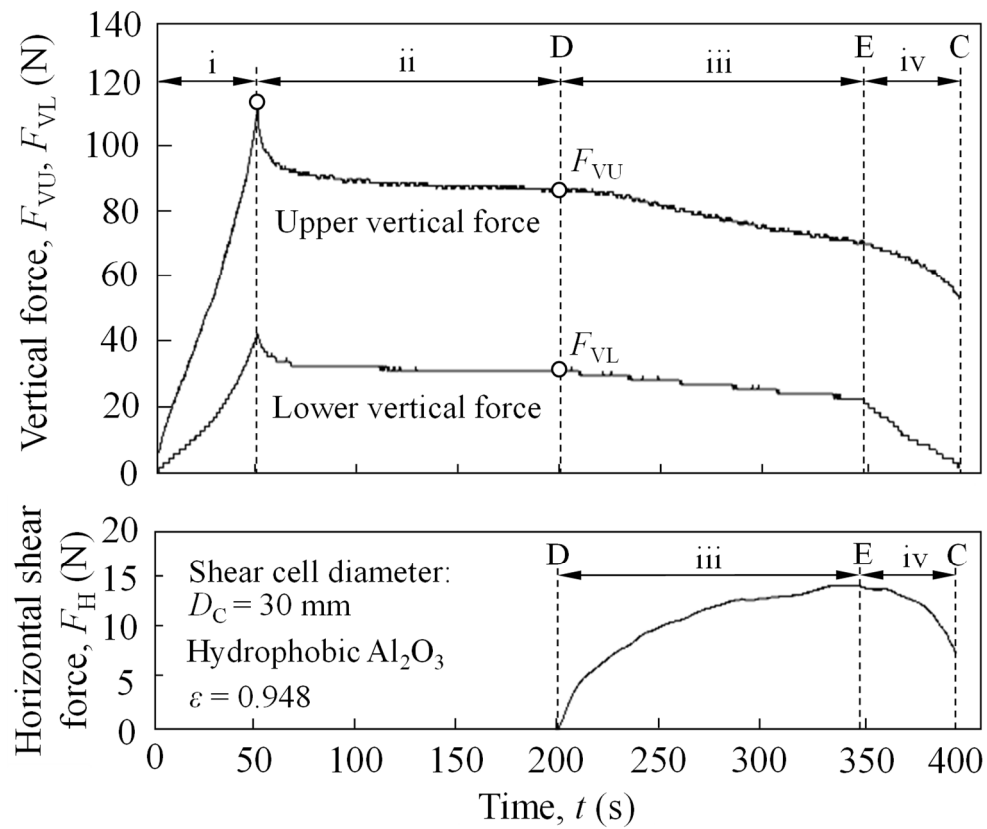
\*\* Loss on drying after 2 h at 105 °C



**Fig. 4.1** Structure of the constant-volume shear tester.

平せん断距離は、非接触レーザー変位計を用いて測定した。上下セル間には 0.05 mm の間隙が設けられており、上部セルと下部セルは接しておらず独立系である。粉体を充填していない状態では、水平移動時の下部セルの摩擦は極めて小さく (0.3 kPa 以下)、せん断応力と比較して無視小である。せん断セルの内径は 30 mm とし、試料を充填後、垂直サーボモーターを 0.2 mm/s で降下させて圧密した。充填する粉体量は粉体層の高さが  $20 \pm 1$  mm となるように調整した。また、本実験では試験開始時におけるせん断面垂直応力  $\sigma_s$  として 3 条件を設定した。実験の環境として、室温  $18^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $40 \pm 10\% \text{RH}$  にて実施した。

**Fig. 4.2** に、ナノ粒子のせん断試験で得られた上部垂直力  $F_{VU}$ 、下部垂直力  $F_{VL}$ 、水平せん断力  $F_H$  の経時変化に基づいて測定手順を示す。同図から分かるように粉体層は垂直サーボモーターによって圧密されるが、 $F_{VU}$  と  $F_{VL}$  は粉体層とセル側壁との摩擦によって異なる値を示す (i)。圧密後、粉体層の応力緩和のために 150 秒間静置した (ii)。次に、一定の速度でせん断を開始すると垂直力はさらに減少し、せん断力が増加して粉体層は圧密崩壊するが、時間の経過とともに水平せん断力  $F_H$  は一定値 (限界状態) に暫近する (iii)。この過程のせん断応力  $\tau$  とせん断面垂直応力  $\sigma_s$  の関係が CYL に相当し、限界状態に対応する内部応力から CSL が求められる。垂直方向の負荷を緩めながら、せん断試験を行うと粉体層は膨張崩壊し、E 点から C 点に移行する (iv)。この過程のせん断応力  $\tau$  とせん断面垂直応力  $\sigma_s$  の関係が PYL に相当する。すなわち、1 回のせん断試験で高垂直応力下での CYL と低垂直応力下での PYL が一度に得られる。



**Fig. 4.2** Time sequence of the shear test.

#### 4. 2. 2 ナノ粒子の流動性評価項目

粉体層を鉛直方向に圧密すると内部に応力勾配が形成される。その応力勾配を低減するように内部の粒子が移動するので応力が緩和する。ここでは、応力緩和にかかわる粉体力学特性を評価するために、圧密後の最大せん断面垂直応力  $\sigma_{s0}$  と応力緩和後におけるせん断面垂直応力  $\sigma_{s1}$  を用いて応力緩和率  $\gamma_{RS}$  を定義した。すなわち、

$$\gamma_{RS} = 1 - \frac{\sigma_{s1}}{\sigma_{s0}} \quad (4.1)$$

また、粉体層の上面に加えられた上部垂直応力  $\sigma_{U1}$  は、セル内壁と粉体の摩擦の影響により粉体層の下方では減衰する。ここでは、せん断開始時における応力伝達率  $\gamma_T$  を、せん断面垂直応力  $\sigma_{s1}$  および上部垂直応力  $\sigma_{U1}$  を用いて応力伝達率を定義した。すなわち、

$$\gamma_T = \frac{\sigma_{s1}}{\sigma_{U1}} \quad (4.2)$$

せん断試験によって得られた **PYL** と **Y** 軸の交点がせん断付着力  $C$  である。 $C$  値は粉体層の密度に依存しやすく、単軸崩壊応力  $f_c$  と相関性がある。

**PYL** からフローファンクション  $FF$  も求められる。 $FF$  は、単軸崩壊応力  $f_c$  と限界状態に関する最大主応力  $\sigma_1$  の関係を表しており、次式で定義される  $ff_c$  で評価できる (Schwedde, 2003)。

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{f_c} \quad (4.3)$$

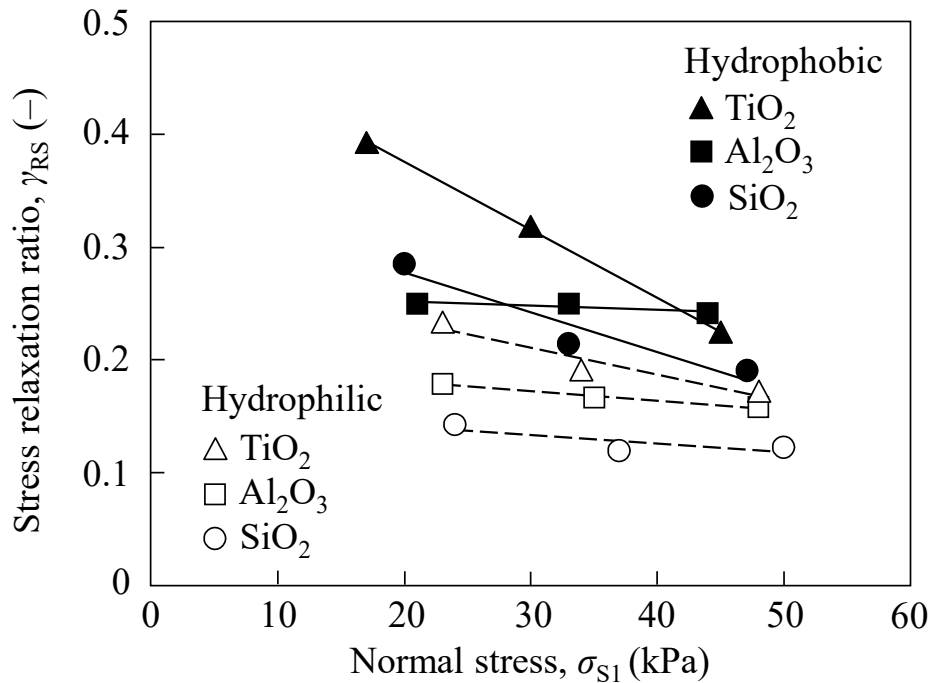


#### 4. 3 実験結果および考察

##### 4. 3. 1 応力緩和率と応力伝達率

**Fig. 4.3** に、応力緩和率  $\gamma_{RS}$  とせん断面垂直応力  $\sigma_{S1}$  の関係を示す。 $\sigma_{S1}$  を大きくすると  $\gamma_{RS}$  が小さくなる傾向が見られた。これは、 $\sigma_{S1}$  の増加とともに粉体層内の応力勾配が大きくなり、粒子の再配列が急速に進むので、粉体層の圧密中に応力緩和が生じ、時間遅れを伴う応力緩和の割合が相対的に減少するためと考えられる。また、 $\sigma_{S1}$  の増加による  $\gamma_{RS}$  の減少傾向は  $\gamma_{RS}$  値が大きいものほど顕著であり、 $\gamma_{RS}$  値の減少とともに  $\sigma_{S1}$  依存性が小さくなった。これは、 $\gamma_{RS}$  値が小さい粉体は  $\sigma_{S1}$  を大きくしても粒子の再配列に関する自由度が大きくなるためである。

親水性ナノ粒子（白抜き印）は疎水性ナノ粒子（黒印）に比べて  $\gamma_{RS}$  は明らかに小さかった。これは、表面に吸着した水分子によって粒子間相互作用が強められ、粒子の再配列が阻害されるためと考えられる (Karde et al., 2017)。



**Fig. 4.3** Stress relaxation ratio of powder beds.

Fig. 4.4 に、応力伝達率  $\gamma_T$  とせん断面垂直応力  $\sigma_{s1}$  の関係を示す。せん断面垂直応力は上部垂直応力の 40~65% であり、垂直応力が水平応力に変換されて、粉体層とセル側壁との摩擦の影響が現れている。また、いずれのナノ粒子においても  $\gamma_T$  は  $\sigma_{s1}$  の増加とともに大きくなった。これは垂直応力を大きくすると粉体層の空間率が減少して剛体の性質が強くなり、垂直応力から水平応力への変換率が低下したためと考えられる。なお、本実験結果では、親水性ナノ粒子は疎水性ナノ粒子と有意な差は認められなかった。

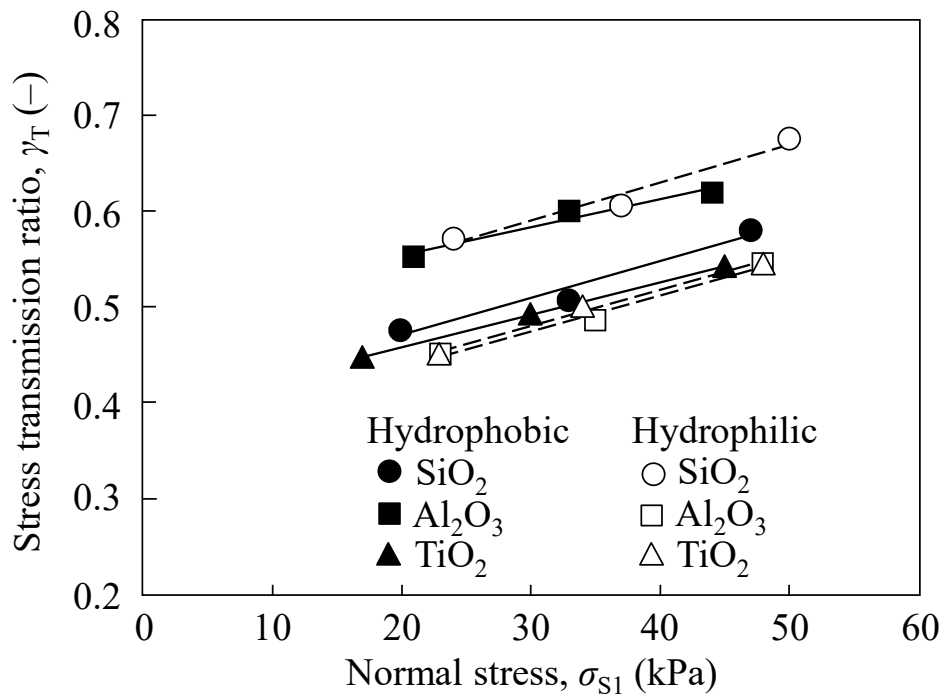
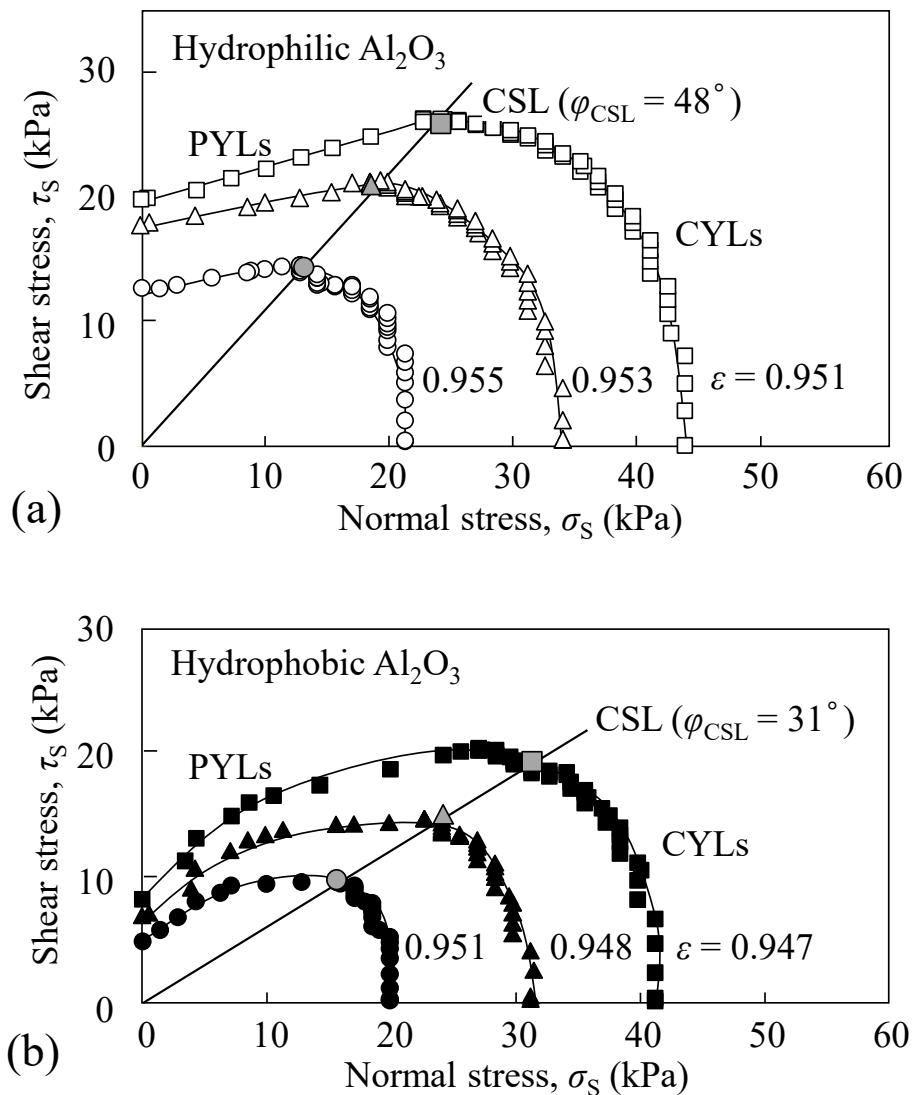


Fig. 4.4 Stress transmission ratio of powder beds.

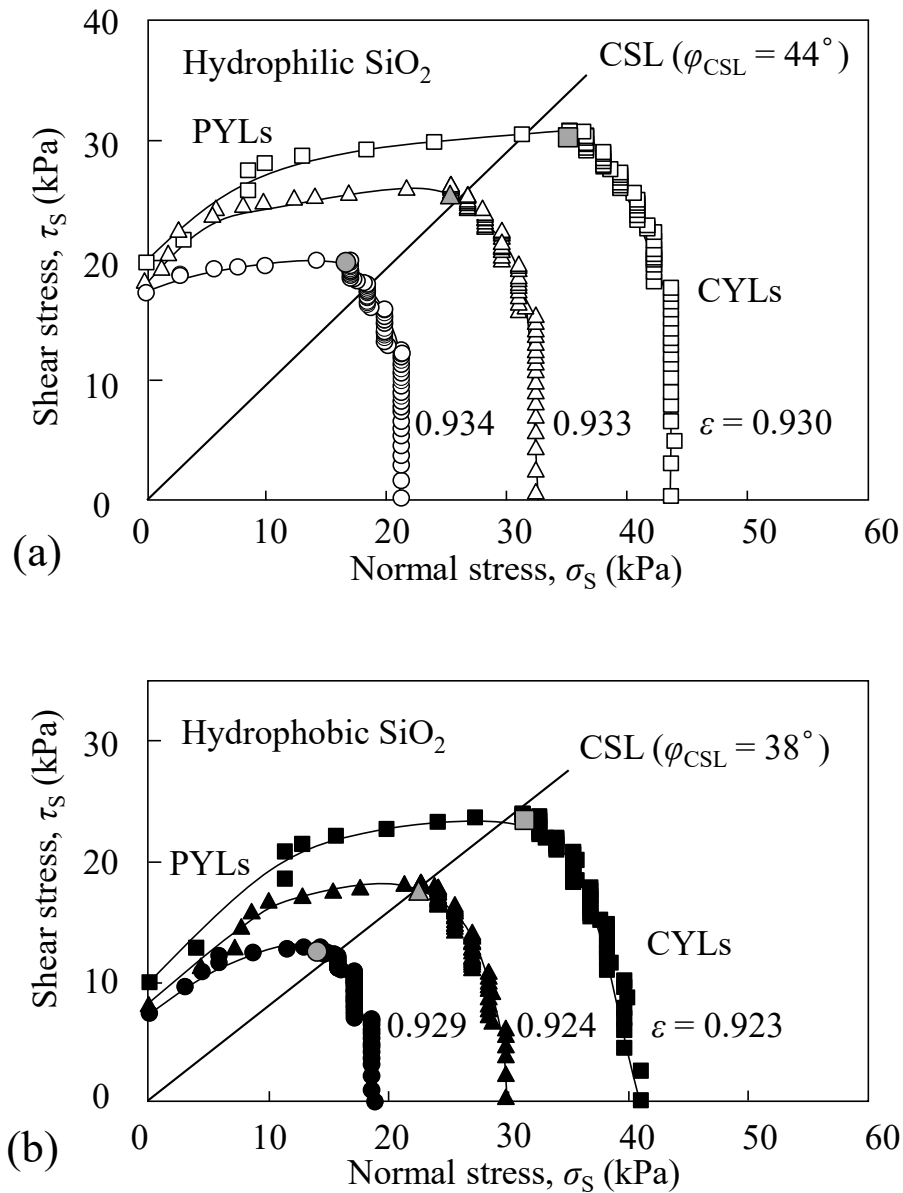
#### 4. 3. 2 粒子の疎水性と親水性が力学特性に及ぼす影響

**Fig. 4.5** に、アルミナナノ粒子の PYL と CYL を示す。親水性粒子と疎水性粒子の CSL の傾きは、それぞれ  $48^\circ$  と  $31^\circ$  であり、明らかに親水性粒子の動摩擦角が大きく、流動性は低いといえる。PYL と Y 軸の切片であるせん断付着力  $C$  は、親水性粒子の方が疎水性粒子と比べて約 2 倍大きく、粒子間付着力の影響が顕著に見られた。また、ナノ粒子は強い付着性を有するので、40 kPa 以上の垂直応力を粉体層に加えても空間率  $\varepsilon$  は約 0.95 の高い値を示した。



**Fig. 4.5** Shear test results ( $\tau_s$ - $\sigma_s$  plots) at various void fractions ( $\varepsilon$ ): (a) hydrophilic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b) hydrophobic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Fig. 4.6** にシリカナノ粒子の PYL と CYL を示す。アルミナナノ粒子と同様に、親水性粒子の方が、疎水性粒子よりも流動性が低く、CSL の傾きは  $44^\circ$  と  $38^\circ$  であった。また、親水性シリカ粒子の CYL の立ち上がりが他の粒子と比べて急峻であり、粉体層が圧密崩壊しにくいことが示唆される。また、親水性粒子は疎水性粒子に比べて、約 2 倍のせん断付着力  $C$  を示しており、水分の影響が強いと考えられる。



**Fig. 4.6** Shear test results ( $\tau_s$ - $\sigma_s$  plots) at various void fractions ( $\varepsilon$ ): (a) hydrophilic SiO<sub>2</sub> and (b) hydrophobic SiO<sub>2</sub>.

Fig. 4.7 に、チタニアナノ粒子の PYL と CYL を示す。親水性粒子の方が、疎水性チタニア粒子よりもせん断付着力  $C$  の値が大きい傾向は他の粒子と同様であったが、CSL の傾きは  $38^\circ$  と  $36^\circ$  であり、明確な違いは示さなかった。すなわち、チタニア粒子では、動摩擦に及ぼす親水性と疎水性の影響は小さいことが分かった。空間率  $\varepsilon$  は 0.88 以上の高い値ではあるが、他の試料と比較すると小さい方であった。これは、粒子径が他の粒子と比べて大きかったことが一因と考えられる。

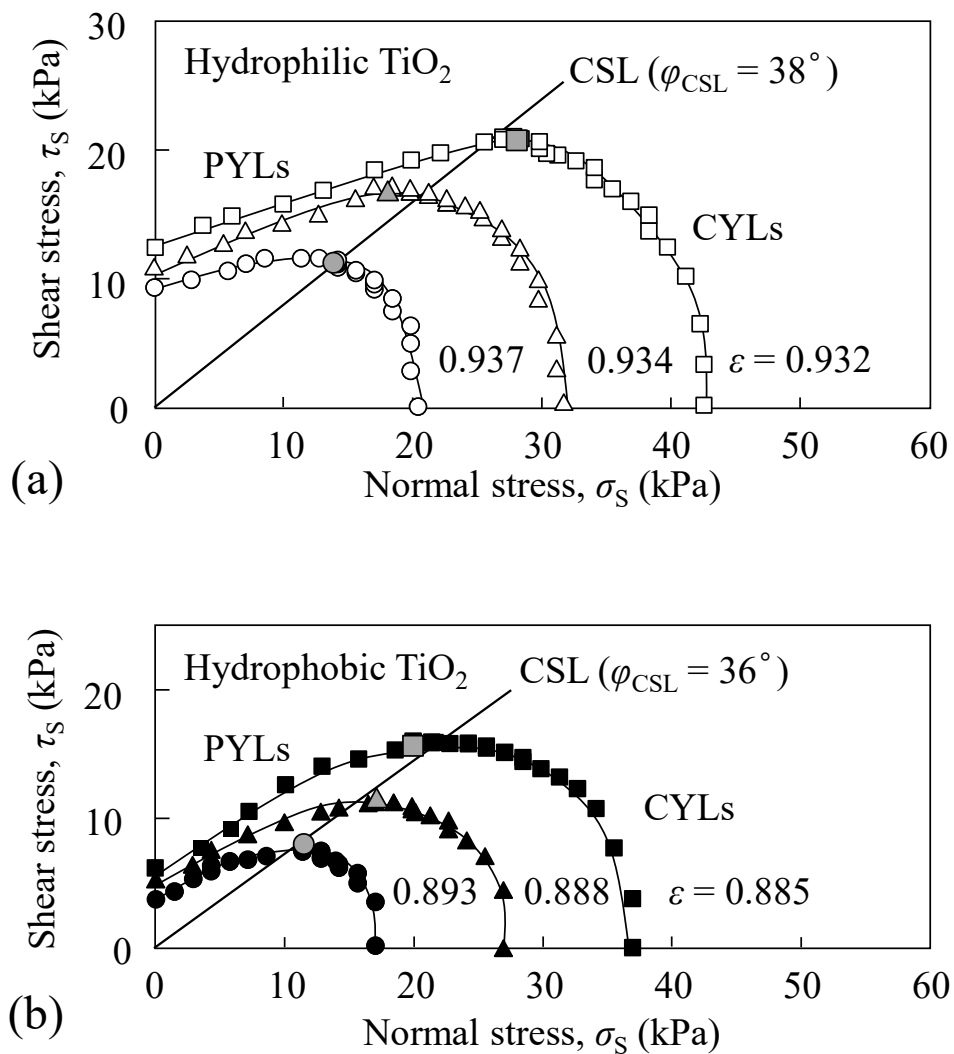
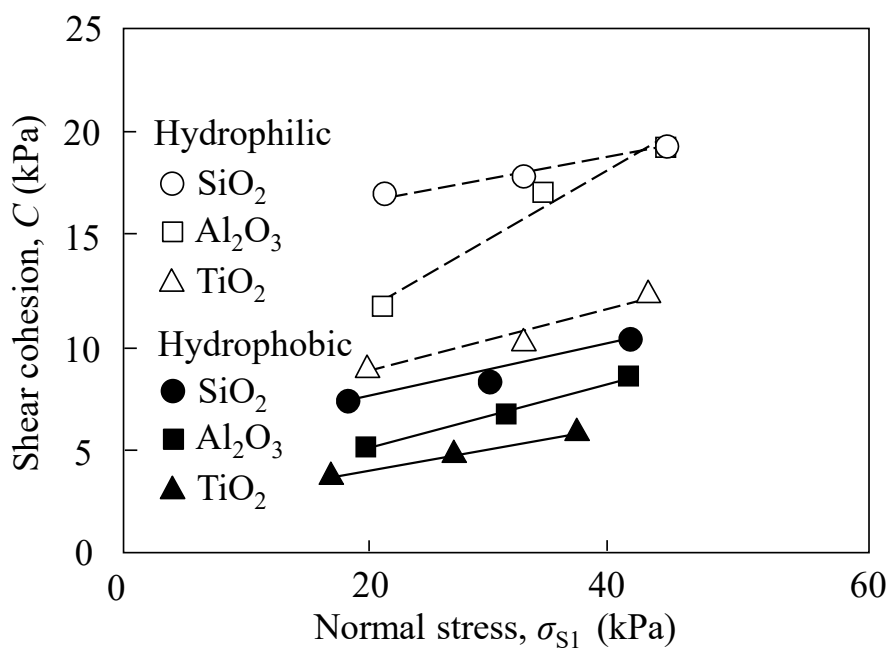


Fig. 4.7 Shear test results ( $\tau_s$ - $\sigma_s$  plots) at various void fractions ( $\varepsilon$ ): (a) hydrophilic  $\text{TiO}_2$  and (b) hydrophobic  $\text{TiO}_2$ .

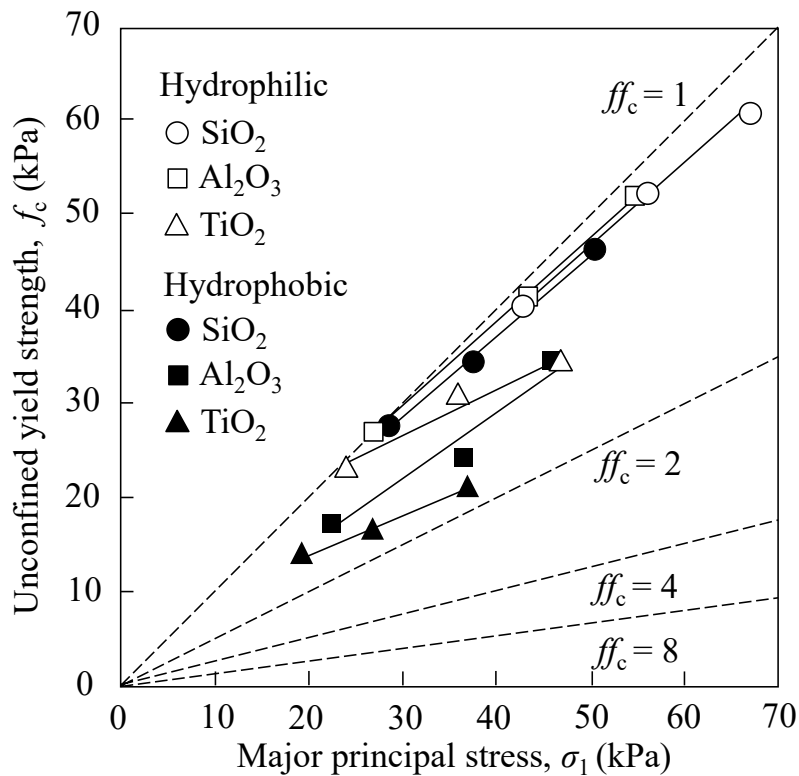
**Fig. 4.8** に、使用したナノ粒子のせん断付着力  $C$  を示す。 $C$  値は、せん断面垂直応力の増加とともに大きくなった。せん断面垂直応力の増加によって空間率  $\varepsilon$  が低下して、粒子間距離が小さくなり相互作用力が強くなることが一因と考えられる。表面特性の違いに着目すると、 $C$  値は親水性粒子の方が疎水性粒子より大きく、シリカ>アルミナ>チタニアの順であった。前述のように、水分の影響により粒子の付着性が強くなることが考えられる。



**Fig. 4.8** Shear cohesion of hydrophilic and hydrophobic nanoparticles.

**Fig. 4.9** に、ナノ粒子の全試料の PYL から単軸崩壊応力  $f_c$  と限界状態に  
 関係する最大主応力  $\sigma_1$  を求めて得たフローファンクション  $FF$  を示す。同  
 図の破線は  $ff_c = 1, 2, 4, 8$  を表している。すべての測定結果が  $ff_c = 1 \sim$   
 $2$  の間に存在し、流動性はかなり低いことが明らかとなった。フローファ  
 ンクションによる流動性の評価は広く行われているが、本装置では1回の  
 せん断操作で PYL が得られるので、従来の試験装置と比べて容易にフロー  
 ファンクションが得られることに特長がある。

最後に、本せん断試験で得られた全試料の主要な結果（すなわち、せん  
 断面垂直応力  $\sigma_{s1}$ 、空間率  $\varepsilon$ 、せん断付着力  $C$ 、粉体動摩擦角  $\varphi_{CSL}$ 、単軸崩  
 壊応力  $f_c$ 、最大主応力  $\sigma_1$ 、および  $\sigma_1$  と  $f_c$  の比の値  $ff_c$ ）をまとめて **Table**  
**4.2** に示しておく。



**Fig. 4.9** Flow functions ( $f_c$ - $\sigma_1$  plots) of hydrophilic and hydrophobic  
 nanoparticles and lines of constant flowability  $ff_c$ . The broken lines  
 represent  $ff_c = 1, 2, 4,$  and  $8$ .

**Table 4.2** Summary of experimental results.

Surface modification	Material	$\sigma_{S1}$ (kPa)	$\varepsilon$ (-)	$C$ (kPa)	$\varphi_{CSL}$ (°)	$f_c$ (kPa)	$\sigma_1$ (kPa)	$ff_c$ (-)	
Hydrophilic	SiO <sub>2</sub>	21.2	0.934	17.5		40.2	42.9	1.0	
		32.5	0.933	18.2	44	52.0	56.0	1.0	
		43.9	0.930	20.0		60.8	66.4	1.1	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.2	0.955	12.1		26.9	27.2	1.0	
		34.0	0.953	17.4	48	41.1	43.3	1.0	
		43.9	0.951	19.9		51.8	54.7	1.0	
	TiO <sub>2</sub>	19.8	0.937	8.9		22.7	23.8	1.1	
		32.5	0.934	10.2	38	30.5	35.9	1.3	
		42.4	0.932	12.6		33.9	46.9	1.5	
	Hydrophobic	SiO <sub>2</sub>	18.4	0.929	7.4		27.3	28.4	1.0
			29.7	0.924	8.3	38	34.3	37.5	1.2
			41.0	0.923	10.4		46.1	50.4	1.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		19.8	0.951	5.1		17.4	22.6	1.1	
		31.1	0.948	6.6	31	23.9	36.8	1.3	
		41.0	0.947	8.5		34.2	45.8	1.4	
TiO <sub>2</sub>		17.0	0.893	3.7		13.4	19.1	1.7	
		26.9	0.888	4.7	36	16.1	26.8	1.5	
		36.8	0.885	5.8		20.7	36.7	1.6	



#### 4. 4 結言

ナノ粒子は付着性が非常に高く、粉体層の空間率も極端に大きいことが特徴として挙げられるが、セルを高くすることによって、せん断試験を実施するための粉体層の高さを確保できた。親水性および疎水性のアルミナ、シリカ、チタニアのナノ粒子を用いて力学特性を検討した結果、親水性粒子は疎水性粒子と比較して低い応力緩和率を示した。これは、親水性粒子では表面に吸着した水分子によって粒子間相互作用が強くなり、粒子の動きが阻害されたためと考えられる。応力伝達率は40～65%であったが、せん断面に作用する垂直応力を用いることによって、正確にせん断付着力と摩擦特性を評価できた。親水性粒子は疎水性粒子と比べて、約2倍のせん断付着力を有しており、動摩擦角も大きかった。使用したナノ粒子の圧密時の空間率は0.88～0.96であったが、破壊包絡線、圧密崩壊線を正確に取得でき、モールの応力円に基づいてフローファンクションによる流動性評価を行うことができた。

## 第5章 結 論

工業製品に用いられる粉体材料は微細化が進んでおり、サイズ効果および比表面積の増加によって、新たな機能性材料が創出されている。しかし、粒子径の減少とともに粉体の付着性・凝集性が強くなり、流動性が低下して取り扱いが難しくなる。粉体の貯蔵、排出、供給、搬送などの基本的単位操作では、粉体は常に外力を受けており、圧密下における流動性の評価では、せん断試験が適しているが、従来のせん断試験法には多くの課題が残されていた。

本論文は、信頼性、実用性、多様性を考慮した新しい定容積せん断試験法の開発に関するものであり、せん断面に作用する垂直応力を厳密に測定できる機構を考案し、せん断セルの内径および粉体層の高さに依存しない内部応力解析法を検討するとともに、開発した試験装置を用いてミクロンサイズの粒子だけでなく、ナノサイズの粒子を対象として力学特性を評価した結果をまとめたものである。各章で得られた成果は以下の通りである。

第1章では、粒子の付着力の発現機構と測定法および粉体のせん断試験法ならびに流動性評価法を体系的に分類するとともに、粉体操作性を評価する上で、粉体の力学特性を正確かつ詳細に解析する技術の必要性を指摘し、本研究の目的と研究の位置づけを示した。

第2章では、新しい粉体流動性評価法として、定容積せん断試験装置を開発した。せん断試験は、粉体層のせん断面に加わる垂直応力とせん断応力を解析・評価するものであるが、せん断面は粉体層の内部にあるので、垂直応力を直接測定することは難しく、粉体層上部の垂直応力が代用されてきた。ここでは、セルの構造および応力の検出機構を検討し、ロードセルを上部に加えて下部にも取り付け、任意の高さにおける粉体層内せん断面の垂直応力を正確に測定する方法を考案した結果、応力の経時変化（すなわち、応力緩和率）ならびに粉体層上部の垂直応力がせん断面に伝達される割合（すなわち、応力伝達率）の解析を可能とした。また、粉体層の微小高さにおける応力の差に関して、セルの側壁と粉体層の摩擦応力を考慮して微分方程式を立て、任意の高さのせん断面に作用する垂直応力を定式化した。さらに、粉体層の高さを正確に測定するために非接触センサーを取り付けて、粉体層の空間率を変数とする破壊包絡線、圧密崩壊線、限界状態線、せん断付着力を1回のせん断操作で取得する方法を確立した。従来の定荷重せん断試験装置では取得できなかった圧密崩壊線を破壊包絡線と連結するとともに、せん断応力、垂直応力、空間率の3つの関係を明

快に示すことに成功した。

第3章では、内径が異なる複数の粉体充填セルを定容積せん断試験装置に組み込み、粉体層の高さ、粒子径を変更して粉体力学特性を解析した結果、粉体層の応力伝達率の測定値は、垂直応力から壁面摩擦応力への変換係数をパラメータとして導出した理論式の値と良好に一致することを明らかにした。また、せん断面垂直応力とせん断応力の関係を用いることにより、セルの内径と粉体層の高さの影響を受けない破壊包絡線および圧密崩壊線が得られることを実証した。さらに、せん断試験の測定結果からモールの応力円に基づいて求めたフローファンクションを解析することによって、粒子径が異なるミクロンサイズの粒子の粉体流動性を評価することに成功した。

第4章では、近年注目されているナノ粒子の力学特性を解析した。ナノ粒子はかさ高く、粉体層の空間率が非常に大きいので、せん断試験の要件を満たすために改良したセルを用いることにより、応力緩和率、応力伝達率、摩擦特性の解析を可能にした。また、せん断試験の新たな応用として、アルミナ、シリカ、チタニアのナノ粒子の力学特性に及ぼす親水性と疎水性の表面物性の違いに着目しており、親水性粒子は疎水性粒子と比べて応力緩和率は低い、せん断付着力および動摩擦角は大きくなることを明らかにした。さらに、使用したナノ粒子の圧密時の空間率は0.88~0.96であったが、破壊包絡線、圧密崩壊線を正確に取得でき、フローファンクションによる流動性評価にも有効であることを実証した。

以上、本研究で得られた成果を述べた。粉体せん断試験は圧密粉体の流動性を評価するための有効な方法であり、多種多様な粉体の測定が可能である。工業製品に用いられる粉体材料は微細化していることを踏まえ、本研究の成果が果たすべき役割は大きく、付着・流動性に対する改善のための指標となることが期待される。本研究では、定容積せん断試験について詳細な検討を行ったが、定荷重せん断試験との比較・検討には至らなかった。定荷重せん断試験装置は、分銅を用いて垂直荷重を負荷するので、装置構造が単純であり、装置の価格が安価なため普及しやすい傾向にある。本研究で得られた知見を応用して、定荷重せん断試験装置にせん断面垂直応力を正確に測定できる機構を導入すれば、測定結果の信頼性の向上が得られるので、近い将来、定容積せん断試験と定荷重せん断試験の比較検討を行っていく必要がある。

また、せん断セル側壁の応力分布を正確に測定することが可能になると、粉体層の内部応力について、さらに精度の高い解析が可能であるが、超小

型応力センサーの今後の開発状況に依存する。

化粧品や医療の分野では、皮膚や粘膜の表面上で粘弾性を伴う材料の付着・摩擦特性に関する解析の要求が多くなっている。本研究で取り組むことはできなかったが、高分子、コロイド、ゲルなどの材料を対象としたせん断試験による力学特性の解析も今後の課題と考える。これらの材料は、外部応力に対して大きな内部自由度を持ち、応答が緩やかで、変形速度に物性が依存しやすいので、時間的な応力の伝達特性や応力の緩和特性が重要になると考えられる。

電池材料のように、高分子やゲルと金属などの剛性の強い材料が混合された中間的な性質を持つ材料も増加している。しかし、現状よりもさらに精密なセル構造や高精度なセンサーが求められるので、これらの材料に対応する装置機構の改良とセンサー精度の進歩が要求される。

本研究により信頼性の高い粉体の力学特性評価の技術を確立できた。様々な産業分野で実用性が高く、多様性のある材料の開発が期待されている。材料の高機能化の手段の一つが微細化であり、微細化による材料特性の変化に応じて、関連する技術の適応も求められる。このような場面において、粉体の力学特性評価の重要性はさらに高まっており、本研究成果の活用が数多くの産業分野から期待されている。また、今後は本研究成果に留まらず、上述したさらなる発展研究を継続して推進したいと考えている。

## Nomenclature

$A$	Hamaker constant	(J)
$A_P$	horizontal cross-sectional area of powder bed	(m <sup>2</sup> )
$A_L$	area of side of powder bed in lower section of shear cell	(m <sup>2</sup> )
$A_U$	area of side of powder bed in upper section of shear cell	(m <sup>2</sup> )
$b$	surface roughness	(m)
$C$	shear cohesion	(Pa)
$d$	particle diameter	(m)
$d_{20}$	particle diameter at 20% of the sample's mass	(m)
$d_{50}$	particle diameter at 50% of the sample's mass	(m)
$d_{80}$	particle diameter at 80% of the sample's mass	(m)
$D_C$	inner diameter of shear cell	(m)
$D_p$	nominal particle diameter	(m)
$D_{p50}$	mass median diameter of powder	(m)
$F$	force	(N)
$F_v$	van der Waals force	(N)
$F_{vb}$	van der Waals force (surface roughness)	(N)
$F_c$	liquid bridge force	(N)
$F_e$	electrostatic force	(N)
$F_H$	horizontal shear force	(N)
$F_{vL}$	lower vertical force	(N)
$F_{vU}$	upper vertical force	(N)
$FF$	flow function	(-)

$FI$	flow index	(m)
$f_c$	unconfined yield strength	(Pa)
$ff_c$	$= \sigma_1 / f_c$	(-)
$g$	acceleration due to gravity	(m/s <sup>2</sup> )
$h$	powder bed height	(m)
$H_{PU}$	powder bed height in upper section of shear cell	(m)
$K$	Rankine coefficient	(-)
$k$	$=4\mu_w K$	(-)
$\Delta L_H$	horizontal shear displacement	(m)
$M_B$	mass of base	(kg)
$M_{BP}$	mass of base plate	(kg)
$M_P$	mass of powder	(kg)
$M_{PU}$	mass of powder in upper cell	(kg)
$M_{PL}$	mass of powder in lower cell	(kg)
$R$	$=H_{PU}/D_C$	(-)
$t$	time	(s)
$z$	distance between surfaces	(m)
$\gamma_c$	surface tension of liquid	(-)
$\gamma_{RU}$	stress relaxation ratio based on upper surface of powder bed	(-)
$\gamma_{RS}$	stress relaxation ratio based on shear plane in powder bed	(-)
$\gamma_T$	stress transmission ratio of powder bed	(-)

$\delta_x$	shear displacement	(m)
$\delta_y$	normal displacement	(m)
$\epsilon_r$	relative dielectric constant of particles	(-)
$\epsilon_0$	dielectric constant of vacuum	(F/m)
$\epsilon$	void fraction	(-)
$\mu_i$	internal friction coefficient	(-)
$\mu_w$	wall friction coefficient	(-)
$\rho_b$	bulk density	(kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_p$	particle density	(kg/m <sup>3</sup> )
$\sigma_e$	surface charge densities of particles	(C/m <sup>2</sup> )
$\sigma$	normal stress	(Pa)
$\sigma_{sf}$	normal stress (steady state flow)	(Pa)
$\sigma_{if}$	normal stress (incipient flow)	(Pa)
$\sigma_1$	major principal stress given by the Mohr stress circle	(Pa)
$\sigma_g$	geometric standard deviation of particle diameter distribution	(-)
$\sigma$	normal stress	(Pa)
$\sigma_{s0}$	maximum normal stress on shear plane	(Pa)
$\sigma_{s1}$	normal stress on shear plane after stress relaxation	(Pa)
$\sigma_h$	wall stress	(Pa)
$\sigma_U$	upper normal stress	(Pa)
$\sigma_{U0}$	maximum upper normal stress	(Pa)
$\sigma_{U1}$	upper normal stress after stress relaxation	(Pa)
$\sigma^*_{U1}$	dimensionless normal stress	(-)

$\sigma_t$	tensile strength	(Pa)
$\tau$	shear stress	(Pa)
$\tau_U$	wall friction stresses of upper cell	(Pa)
$\tau_L$	wall friction stresses of lower cell	(Pa)
$\varphi_{CSL}$	angle of critical state line	(°)
$\varphi_i$	angle of internal friction	(°)

*Subscripts*

B	base
C	cell
H	horizontal
L	lower
P	powder
S	shear plane
U	upper
V	vertical



## References

- Asakawa S., G. Jimbo; “Measurement of adhesion force of powder particles to solid surfaces by centrifugal method,” *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **16**, 358–363 (1967)
- Ashton M.D., D.C.-H. Cheng, R. Farley, F.H.H. Valentin; “Some investigations into the strength and flow properties of powders,” *Rheologica Acta*, **4**, 206–218 (1965)
- ASTM D6128-16; “Standard test method for shear testing of bulk solids using the Jenike shear tester” (2016)
- Berry R.J., M.S.A. Bradley; “Investigation of the effect of test procedure factors on the failure loci and derived failure functions obtained from annular shear cells,” *Powder Technol.*, **174**, 60–63 (2007)
- Berry R.J., M.S.A. Bradley, R.G. McGregor; “Brookfield powder flow tester – results of round robin tests with CRM-116 limestone powder,” *J. Process Mech. Eng.*, **229**, 215–230 (2015)
- Bhattachar S.N., D.B. Hedden, A.M. Olsofsky, X. Qu, W.Y. Hsieh, K.G. Canter; “Evaluation of the vibratory feeder method for assessment of powder flow properties,” *Int. J. Pharm.*, **269**, 385–392 (2004)
- Bowen W.R., N. Hilal, R. W. Lovitt, C.J. Wright; “A new technique for membrane characterization: direct measurement of the force of adhesion of a single particle using an atomic force microscope,” *J. Membrane Sci.*, **139**, 269–274 (1998)
- Bowen W.R., T.A. Doneva; “Atomic force microscopy studies of nanofiltration membranes: surface morphology, pore size distribution and adhesion,” *Desalination*, **129**, 163–172 (2000)
- Cappella B., G. Dietler; “Force-distance curves by atomic force microscopy,” *Surf. Sci. Rep.*, **34**, 1-104 (1999)
- Carr R.L.; “Evaluating flow properties of solids,” *Chem. Eng.*, (January 18), 163–168 (1965)

- Carson J.W., H. Wilms; “Development of an international standard for shear testing,” *Powder Technol.*, **167**, 1–9 (2006)
- Claesson P.M., T. Ederth, V. Bergeron, M.W. Rutland; “Techniques for measuring surface forces,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, **67**, 119–183 (1996)
- Czarnecki J., T. Dąbroś; “Attenuation of the van der Waals attraction energy in the particle/semi-infinite medium system due to the roughness of the particle surface,” *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 25–30 (1980)
- Czarnecki J., V. Itschenskij; “van der Waals attraction energy between unequal rough spherical particles,” *J. Colloid Interface Sci.* **98**, 590–591 (1984)
- Ducker W.A., T.J. Senden, R.M. Pashley; “Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope,” *Nature*, **353**, 239–241 (1991)
- Emi H., S. Endo, C. Kanaoka, S. Kawai; “Measurement of forces due to liquid bridge between spherical particles by centrifugal method,” *Kagaku Kogaku Ronbun.* **3**, 580–585 (1977)
- Endo T., Y. Kousaka, Y. Nishie; “Liquid bridge formation between two particles-Bridge formation by water containing soluble impurity,” *Kagaku Kogaku Ronbun.* **18**, 950–955 (1992)
- Endo Y., M. Alonso; “An estimate of hopper outlet size and slope for mass flow from the flowability index,” *Chem. Eng. Res. Des.*, **80**, 625–630 (2002)
- Forte G., P.J. Clark, Z. Yan, E.H. Stitt, M. Marigo; “Using a freeman FT4 rheometer and electrical capacitance tomography to assess powder blending,” *Powder Technol.*, **337**, 25–35 (2018)
- Freeman R.; “Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders - a comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell,” *Powder Technol.*, **174**, 25–33 (2007)

- Fuji M.; “Influence of moisture on surface properties of particle and adhesional force between particles,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **40**, 355–363 (2003)
- Fulchini F., U. Zafar, C. Hare, M. Ghadiri, H. Tantawy, H. Ahmadian, M. Poletto; “Relationship between surface area coverage of flow-aids and flowability of cohesive particles,” *Powder Technol.*, **322**, 417–427 (2017)
- Fukunishi A., Y. Mori; “Adhesion force between particle and substrate in humid atmosphere studied by atomic force microscope,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **41**, 162–168 (2004)
- Hancock B.C., K.E. Vukovinsky, B. Brolley, I. Grimsey, D. Hedden, A. Olsofsky, R.A. Doherty; “Development of a robust procedure for assessing powder flow using a commercial avalanche testing instrument,” *J. Pharm. Bio. Anal.*, **35**, 979–990 (2004)
- Hamaker H.C.; “The London-van der Waals attraction between spherical particles,” *Physica*, **4**, 1058-1072 (1937)
- Hatano S., L. Wang, Y. Shimada; “Evaluation of fine powder properties for pharmaceutical formation by the powder bed shear stress analyzer NS-S series,” *J. Pharm. Machinery Eng.*, **19**, 62–67 (2010)
- Higashitani K., H. Makino, S. Matsusaka; *Powder Technology Handbook*, 4<sup>th</sup> ed., CRC Press, 113–120 (2019)
- Hirota M., T. Kobayashi, T. Oshima; “Proper test conditions for measurement by a direct shear tester with parallel plates,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **20**, 493–498 (1983)
- Hirota M., T. Kobayashi, O. Sano, T. Oshima; “Expansion and contraction behavior of a powder bed in a shear process,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **21**, 137–142 (1984)
- Horio T., M. Yasuda, S. Matsusaka; “Measurement of flowability of lubricated powders by the vibrating tube method,” *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **39**, 1063–1069 (2013)
- Horio T., M. Yasuda, S. Matsusaka; “Effect of particle shape on

- powder flowability of microcrystalline cellulose as determined using the vibration shear tube method,” *Int. J. Pharm.*, **473**, 572–578 (2014)
- Iida K., A. Otsuka, K. Danjo, and H. Sunada; “Measurement of adhesive force between particles and polymer films,” *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 189–192 (1992)
- ISO 4490; “Metallic powders- Determination of flow rate by means of a calibrated funnel (Hall flowmeter)” (2008)
- Inaba N., M. Akiyama, S. Inaba; “Simultaneous measurement of electrical charges and adhesion forces”, *Nihon Gazo Gakkaishi*, **56**, 87–91(2017)Israelachvili J.; “Intermolecular and Surface Forces,” *Academic Press* 456–460 (2011)
- Jenike A.W.; “Quantitative design of mass-flow bins,” *Powder Technol.*, **1**, 237–244 (1967)
- Jiang Y., S. Matsusaka, H. Masuda, T. Yokoyama; “Evaluation of flowability of composite particles and powder mixtures by a vibrating capillary method,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **39**, 14–21 (2006a)
- Jiang Y., S. Matsusaka, H. Masuda, T. Yokoyama; “Characterizing the effect of surface morphology on particle-wall interaction by the airflow method,” *J. Soc. Powder Technol.*, **17**, 413–424 (2006b)  
Translated in *Powder Technol.*, **183**, 199–205 (2008)
- JIS Z2502; “Metallic powders- Determination of flow rate by means of a calibrated funnel (Hall flowmeter)” (2012)
- JIS Z8835; “Direct shear testing method for critical state line (CSL) and wall yield locus (WYL) of powder bed” (2016)
- JIS Z8845; “Determination of particle adhesion force by centrifugal method” (2021)
- JIS Z8901; “Test powders and test particles” (2006)
- Kamath S., V.M. Puri, H.B. Manbeck; “Flow property measurement using the Jenike cell for wheat flour at various moisture contents and consolidation times,” *Powder Technol.*, **81**, 293–297 (1994)

- Kappl M., H.-J. Butt; “The colloidal probe technique and its application to adhesion force measurements,” *Part. Part. Syst. Char.*, **19**, 129–143 (2002)
- Karde V., D. Dixit, C. Ghoroi; “Adhesion force approximation at varying consolidation stresses for fine powder under humid conditions,” *Adv. Powder Technol.*, **28**, 346–355 (2017)
- Kato Y., M. Ohkuma, Y. Shimada, H. Sunada, “Evaluation of the flowability of surface-modified preparations by the measurement of the inter-particle adhesive force,” *J. Drug Del. Sci. Tech.*, **15**, 217–221 (2005)
- Koynov S., B. Glasser, F. Muzzio; “Comparison of three rotational shear cell testers: Powder flowability and bulk density,” *Powder Technol.*, **283**, 103–112 (2015)
- Krupp H.; “Particle adhesion theory and experiment,” *Advan. Colloid Interface Sci.*, **1**, 111-239 (1967)
- Kudo, Y., Yasuda, M., and Matsusaka, S.; “Effect of particle size distribution on flowability of granulated lactose.” *Adv. Powder Technol.*, **31**, 121–127 (2020)
- Lavoie F., L. Cartilier, R. Thibert; “New methods characterizing avalanche behavior to determine powder flow,” *Pharm. Res.*, **19**, 887–893 (2002)
- Macrì D., D. Barletta, P. Lettieri, M. Poletto; “Experimental and theoretical analysis of TiO<sub>2</sub> powders flow properties at ambient and high temperatures,” *Chemical Engineering Science*, **167**, 172–190 (2017)
- Massimilla L., G. Donsi; “Cohesive forces between particles of fluid-bed catalysts,” *Powder Technol.*, **15**, 253–260 (1976)
- Matsusaka S., M. Koumura, H. Masuda; “Analysis of adhesive force between particle and wall based on particle reentrainment by airflow and centrifugal separation,” *Kagaku Kogaku Ronbun.* **23**, 561–568 (1997)

- Matsusaka S.; “Flowability tests for powders,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **47**, 545–553 (2010)
- Miyunami K., K. Terashita, T. Ozaki, T. Yano; “Shearing-failure process of powder bed in a direct shear tester with constant vertical load,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **16**, 173–178 (1979)
- Mizes H., M. Ott, E. Eklund, D. Hays; “Small Particle Adhesion: Measurement and Control,” *Colloids and Surfaces A*, **165**, 11–23 (2000)
- Mullins M.E., L.P. Michaels, V. Menon, B. Locke, M.B. Ranade; “Effect of geometry on particle adhesion,” *Aerosol Sci. Technol.*, **17**, 105–118 (1992)
- Nakajima Y., T. Sato; “Estimation of Maximum charge sustainable for a spherical particle in normal air,” *J. Inst. Electrostat. Jpn.*, **23**, 81–87 (1999)
- Nakamura S., N. Otsuka, Y. Yoshino, T. Sakamoto, H. Yuasa; “Predicting the occurrence of sticking during tablet production by shear testing of a pharmaceutical powder,” *Chem. Pharm. Bull.*, **64**, 512–516 (2016)
- Nan W., M. Ghadiri, Y. Wang; “Analysis of powder rheometry of FT4: Effect of air flow,” *Chemical Engineering Science*, **162**, 141–151 (2017a)
- Nan W., M. Ghadiri, Y. Wang; “Analysis of powder rheometry of FT4: Effect of particle shape,” *Chemical Engineering Science*, **173**, 374–383 (2017b)
- Otsuka A., K. Iida, K. Danjo, H. Sunada; “Measurement of the adhesive force between particles of powdered organic substances and a glass substrate by means of the impact separation method. I, Effect of temperature,” *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 4483–4488 (1983)
- Otsuka A., K. Iida, K. Danjo, H. Sunada; “Measurements of the adhesive force between particles of powdered organic substances and a glass substrate by means of the impact separation method. II. Effect of addition of light anhydrous silicic acid on the adhesive force of

- potato starch,” *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 4054–4056 (1985)
- Otsuka, A., K. Iida, K. Danjo, H. Sunada; “Measurement of the adhesive force between particles of powdered materials and a glass substrate by means of the impact separation method. III, Effect of particle shape and surface asperity,” *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 741–749 (1988)
- Podczeck F., J.M. Newton; “Development of an ultracentrifuge technique to determine the adhesion and friction properties between particles and surfaces,” *J. Pham. Sci.*, **84**, 1067–1071 (1995)
- Podczeck F., J.M. Newton, M.B. James; “Influence of relative humidity of storage air on the adhesion and autoadhesion of micronized particles to particulate and compacted powder surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 484–491 (1997)
- Rabinovich Y.I., J.J. Adler, M.S. Esayanur, A. Ata, R.K. Singh, B.M. Moudgil; “Capillary forces between surfaces with nanoscale roughness,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, **96**, 213–230 (2002)
- Rohilla L., V. Garg, S.S. Mallick, G. Setia; “An experimental investigation on the effect of particle size into the flowability of fly ash,” *Powder Technol.*, **330**, 164–173 (2018)
- Roscoe K.H., A.N. Schofield, C.P. Wroth;” On the yielding of soils,” *Géotechnique*, **8**, 22–53 (1958)
- Rudén J., G. Frenning, T. Bramer, K. Thalberg, G. Alderborn; “Relationships between surface coverage ratio and powder mechanics of binary adhesive mixtures for dry powder inhalers,” *Int. J. Pharm.*, **541**, 143–156 (2018)
- Salehi H., D. Barletta, M. Poletto; “A comparison between powder flow property testers,” *Particuology*, **32**, 10–20 (2017)
- Satoh M., N. Kondo, T. Iwasaki, K. Miyanami, Y. Okudaira, H. Ando; “The Development of a rotary-intrusion-type rheometer for a powder bed and the measurement of the dynamic physical properties of powders,” *J. Soc. Powder Technol.*, **31**, 783–788 (1994)
- Schwedes J., D. Schulze; “Measurement of flow properties of bulk

- solids,” *Powder Technol.*, **61**, 59–68 (1990)
- Schwedes J.; “Review on testers for measuring flow properties of bulk solid,” *Granul. Matter*, **5**, 1–43 (2003)
- Stainforth P.T., R.E.R. Berry; “Flow property analysis of irregular powders,” *Powder Technol.*, **12**, 29–36 (1975)
- Terashita K., K. Miyanami, T. Yano, Y. Yamamoto; “A proper method for measuring internal friction factors of powder by direct shear test,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **15**, 583–593 (1978)
- Terashita K., K. Miyanami, T. Yano, A. Iwazawa; “Internal friction factors and normal stress distribution of fine powder by constant vertical shear load test,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **17**, 374–382 (1980a)
- Terashita K., K. Miyanami, T. Yano, Y. Yamamoto; “Internal friction factors of powder by constant volume shear test,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **17**, 427–434 (1980b)
- Teunou E., J.J. Fitzpatrick; “Effect of storage time and consolidation on food powder flowability,” *J. Food Eng.*, **43**, 97–101 (2000)
- Toizumi K., Y. Shibai, T. Nakamura, S. Matsusaka; “Measurement of adhesive strength distribution between toner and carrier particles by airflow method,” *Imaging Soc. Japan*, **49**, 154–158 (2010)
- Tomas J.; “Flow properties of cohesive nanopowders,” *China Particuology*, **1**, 231–241 (2003)
- Tsunakawa H., R. Aoki; “A direct shear test for powders and granular materials,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **11**, 263–268 (1974)
- Tsunakawa H.; “Influence of consolidation stress upon yield loci of cohesive powders,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **17**, 61–67 (1980)
- Tsunakawa H.; “Evaluating flowability of cohesive powders,” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **19**, 516–521 (1982a)
- Tsunakawa H., R. Aoki; “Measurements of the failure properties of granular materials and cohesive powders,” *Powder Technol.*, **33**, 249–



256 (1982b)

Visser J.; “On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331–363 (1972)

Wang Y., R.D. Snee, W. Meng, F.J. Muzzio; “Predicting flow behavior of pharmaceutical blends using shear cell methodology: a quality by design approach,” *Powder Technol.*, **294**, 22–29 (2016a)

Wang Y., S. Koynov, B.J. Glasser, F.J. Muzzio; “A method to analyze shear cell data of powders measured under different initial consolidation stresses,” *Powder Technol.*, **294**, 105–112 (2016b)

Xanthakis E., J.R. van Ommen, L. Ahrné; “Flowability characterization of nanopowders,” *Powder Technol.*, **286**, 156–163 (2015)

Zainuddin I.M., M. Yasuda, T. Horio, S. Matsusaka; “Experimental study on powder flowability using vibration shear tube method,” *Part. Part. Syst. Charact.*, **29**, 8–15 (2012)

Zheng Y.-N., H.-F. Lu, X.-L. Guo, X. Gong; “Study on the effect of nanoparticles on the bulk and flow properties of granular systems,” *Fuel Process. Technol.*, **177**, 30–38 (2018)

## 謝辞

本研究にあたり、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 松坂 修二 教授には、懇切丁寧な御指導を賜りました。真理の探求という研究者のあり方について、深く学ばせて頂きました。先生の微に入り細を穿つ妥協ない研究姿勢と研究に対する情熱に触れて何度も自身の意欲を新たにしました。心より深甚なる感謝の意を表します。

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 宮原 稔 教授ならびに京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 山本 量一 教授には、本論文を御高覧頂き貴重な御指摘と御助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

研究室において、一緒に実験を共にした川田拓夢氏、山村海氏、ならびに研究を支えて頂いた研究室の各位に御礼を申し上げます。また、技術的な御指導と御助言を頂きました安田正俊氏に厚く御礼申し上げます。

同時期の博士後期課程の学生として研究室でお世話になりました工藤洋造氏、庄山瑞季氏に御礼申し上げます。

博士後期課程の研究期間中に多々の協力を頂きました株式会社ナノシーズの羽多野重信技術顧問，研究員，関係者の各位に深く感謝致します。

最後に、研究を続ける私を応援してくれた家族と母親に心から感謝致します。

## 発表論文

### 本論文に関連する原著論文

1. 島田 泰拓, 羽多野 重信, 松坂 修二  
「定容積せん断試験装置を用いた粉体流動性の新しい評価法」  
粉体工学会誌, **54**, 90–96 (2017)  
(第2章に相当)
2. Yasuhiro Shimada, Takumu Kawata, Shuji Matsusaka  
“Analysis of constant-volume shear tests based on precise  
measurement of stresses in powder beds”  
Advanced Powder Technology, **29**, 1372–1378 (2018)  
(第3章に相当)
3. Yasuhiro Shimada, Kai Yamamura, Shuji Matsusaka  
“Evaluation of mechanical properties of nanoparticles using a  
constant-volume shear tester”  
Advanced Powder Technology, **31**, 1007–1012 (2020)  
(第4章に相当)

### 論文賞受賞翻訳論文

1. Yasuhiro Shimada, Shigenobu Hatano, Shuji Matsusaka  
“A new method for evaluating powder flowability using constant-  
volume shear tester”  
Advanced Powder Technology, **29**, 3577–3583 (2018)