

放射光と衝撃せん断セルによる高速流動現象の時間分解構造解析 Synchrotron radiation measurements of fast rheological phenomena

JASRI (正) *赤田 圭史

Keishi Akada

*Japan Synchrotron Radiation Research Institute

1. 背景

濃厚懸濁液に高いせん断を印加すると、粘度が急増する不連続シアシックニング (DST) が発生する。この現象はスラリー塗布プロセスや 3D プリンタでの詰まりの要因となる一方、衝撃により硬化する特性を活かした衝撃吸収材料への利用が提案されており、特性制御のための機構解明が望まれる。そのメカニズムとして粒子間接触に伴う潤滑から摩擦への変化という理論モデルが提唱されており、実験的な検証が求められる。しかしその変化は 1 秒以下の短時間で進行するため、数秒～数十秒の時間を要する従来のレオロジー計測での観測は困難であった。

我々は小角X線散乱とレオロジー測定を同時に行うRheo-SAXSを利用してDST現象の観察を行っている[1]。μmサイズのコロイド粒子を高濃度で分散させると、静電反発力により整列して高配向なコロイド結晶を形成する。このコロイド懸濁液への強いせん断応力印加は、結晶の溶解 (shear melting) を伴いながら粘度が急増するシアシックニング相転移を引き起こす[2]。この変遷に要する時間は数秒であり、従来のレオロジー測定では観測不可能である。そこで本研究ではSPRING-8の高輝度放射光と高速カメラを利用した高速時間分解Rheo-SAXSを測定し、ms時間分解での構造変化を調べた。

2. 実験

Fig. 1に実験の概要を示す。サンプルは粒径500 nmのシリカ (KEP50, 日本触媒) をEG溶液に分散させて準備した。レオメーター (MCR302e Anton Paar) に、ポリカーボネート製のX線透過二重円筒型セルを組み合わせて、粘度とSAXSを同時測定した。～100 nmと～1 μmまでの構造をそれぞれ、SPRING-8のBL40XUの小角X線散乱測定 (SAXS) と、BL19B2の極小角散乱測定 (USAXS) で調べた。入射X線はカメラと同期したガルバノシャッターで切り出している。得られた散乱スペクトル像は回転円筒の速度成分と渦度成分に分け、散乱ベクトルQに対してプロットする。

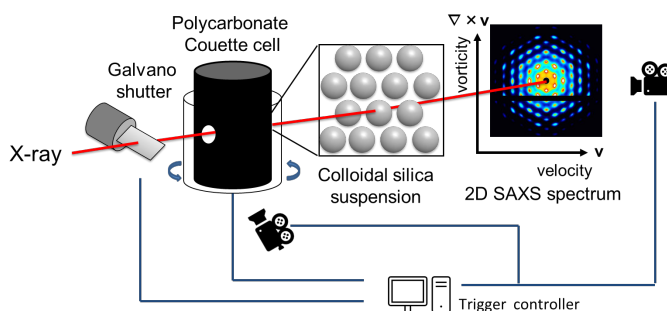


Fig. 1 Schematics of a time-resolved Rheo-SAXS system.

3. 結果

シアシックニングを示すシリカコロイド溶液の粘度測定結果と、定常回転中に取得したUSAXSスペクトルの2次元像をFig. 2に並べる。初期状態のコロイド懸濁液はランダムな配向の多結晶構造を有し、2Dスペクトルは等方的なデバイ・シェラー環を与える。せん断速度 100 s^{-1} までは粘度の減少 (シアシニング) が続き、せん断に誘起されたコロイド結晶の最密充填層が整列し、高い結晶性の6回対称ブラッグピークを示す。せん断速度が 360 s^{-1} を越えると急激に粘度が増大し、shear meltingに伴うブラッグピークの消失とデバイ・シェラー環の出現が観測される。結晶化には数十秒の時間を要するが、shear meltingの過程は数秒以内に完了する。

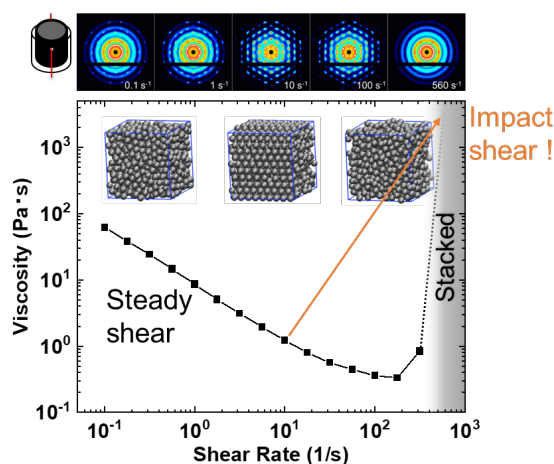


Fig. 2 Viscosity versus shear rate of colloidal silica suspension. Inset shows corresponding USAXS 2D diffraction patterns.

shear melting の過渡現象を明らかにするため、高速の時間分解測定を行った。せん断速度 10 s^{-1} で結晶を整列させた後に、最大トルクの回転を衝撃的に加えて shear melting を引き起こし、結晶構造の時間発展を観察した。Fig. 3 の 2D スペクトル連続画像が示すように、500 ms 後にはブラッグピークがブロードになり、shear melting が開始しているのがわかる。

速度方向のスペクトル強度プロファイルを、回転開始から100 ms毎にプロットしたのがFig. 3である。時間経過に伴いデバイ・シェラー環が増大すると共に、 $Q = 0.02 \text{ nm}^{-1}$ のブラッグピークが速やかに減少している。この変化は時間分解1 msのSAXS測定でも確認でき、コロイド結晶のshear meltingがms以下の時間スケールで進行することを示す。急激なせん断印加に伴う粒子の構造変化は、高速で進行するDSTが発生する粒子間隔の減少と、disorder化を明らかにした。

レオメーターを使ったせん断印加では、モーター出力の限界からサブミリ秒のDSTが限界である。我々はより高速なDST現象を解明するため、ピエゾ素子を使って薄膜サンプルに衝撃せん断を与える、高速せん断セル(Fig. 4)を開発し、 10^6 s^{-1} の高速せん断を印加した。高速時間分解SAXS測定から得られた結果は、マイクロ秒で発生するDSTに伴う粒子構造の変化を明らかにした。

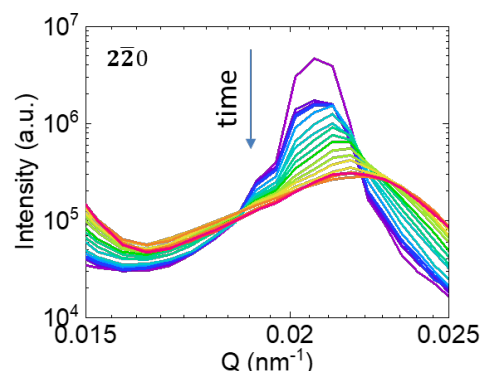
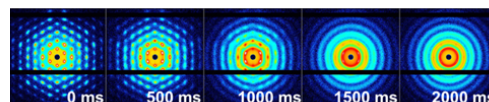


Fig. 3 Time-resolved USAXS 2D diffraction patterns and intensity profiles in velocity direction.

文献

- [1] K. Akada, *et al.*, *Colloids and Surfaces A*, 658, 5, 130727 (2023)
- [2] J. Lee, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 120, 028002 (2018)

謝辞：本研究は科研費（23K1324, 25K01164），並びにJST ACT-X（JPMJAX24D2）の支援を受けて実施した。

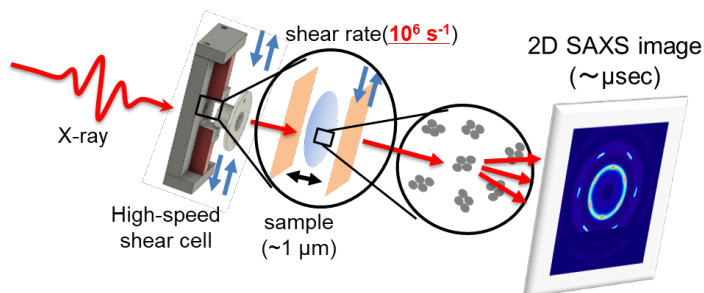


Fig. 4 High-speed shear cell for μs time-resolution rheo-SAXS.