

ペーストへの記憶の刷り込みと乾燥破壊時の亀裂の制御

日本大学理工学部 中原明生 (Akio Nakahara)
松尾洋介 (Yousuke Matsuo)

Laboratory of Physics, College of Science and Technology
Nihon University

ペーストを乾燥させると収縮に伴い通常は等方的なセル状亀裂パターンが発生するが、乾燥前にペーストを揺すっておくと乾燥破壊後に発生する亀裂の方向を制御することができ、その結果縞状パターンなどの異方的な亀裂パターンを作成できることがわかった。ここで、制御され発生した亀裂の方向と事前の揺すりの方向がいつも垂直な関係にあることから、ペーストは初期に揺すった方向をその後も記憶していることになる。ペーストのレオロジー測定と亀裂パターンの形態相図を作成することにより、ペーストのメモリー効果には塑性が重要な役割を果たしていることが分かった。

1章「はじめに」

本実験を進めるにあたり、我々は二つの目的を掲げた。一つは理学的な側面として最近話題の「ソフトマターのレオロジー」の基礎研究、特に「ペーストのメモリー効果」の探求であり、もう一つは工学的な応用面としての「破壊の制御」である。

これら二つの目的を達成するテーマとして、我々は「ペーストの乾燥破壊の実験」を選んだ。ペーストとして炭酸カルシウムの粉と水の混合液を用意し、アクリル容器に流し込んで温度 25°C・湿度 30%の一定環境下で乾燥させた。

乾燥が進むにつれ通常は図1のような等方的でセル状の亀裂パターンが発生する [1] が、本研究ではこれらの亀裂の進行方向を制御し異方的な亀裂パターンを作成することができたので、報告する。

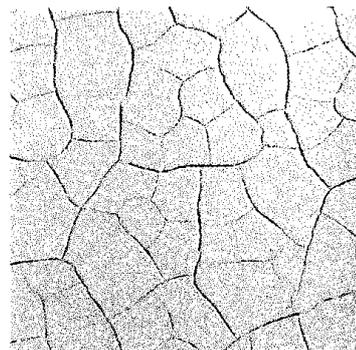


図1：セル状亀裂パターン

2章「異方的な亀裂パターンの出現」

最初の実験的な結果として、図2のような異方的な亀裂パターンを作成できたことを報告する。ここでは、3,000 gの炭酸カルシウムの粉を 1,500 の水と混ぜてペーストを用意し、直径 500mmの円状のアクリル容器に流し込んで乾燥破壊の実験をお

こなった。

ペーストを流し込んだ直後に 60 秒ほど容器を水平のまま角度方向に回す形で振動させてペーストを容器内に一様に広げてから乾燥させると、乾燥を開始してから 3 日後に図 2 (a) のような放射状の亀裂パターンを得た。最初は容器の形状による効果で放射状の亀裂パターンが発生したのかと思ったが、すぐにこのアイデアは間違いであることが分かった。というのは、次の実験では揺る方向を変え、容器を水平に一方向に振動させてから乾燥させたところ、今度は図 2 (b) のような縞状亀裂パターンが発生したのだ。

異方的な亀裂パターンの発生原因を見極めるために図 2 の (a) と (b) を注意深く見ると、「初期に揺らした方向」と「その後発生する亀裂の方向」が垂直な関係にあることが分かる。すなわち、ペーストは初期に揺らされた方向を記憶しており、このメモリー効果がその後発生する亀裂の進行方向に影響を及ぼしていることが分かった [2]。

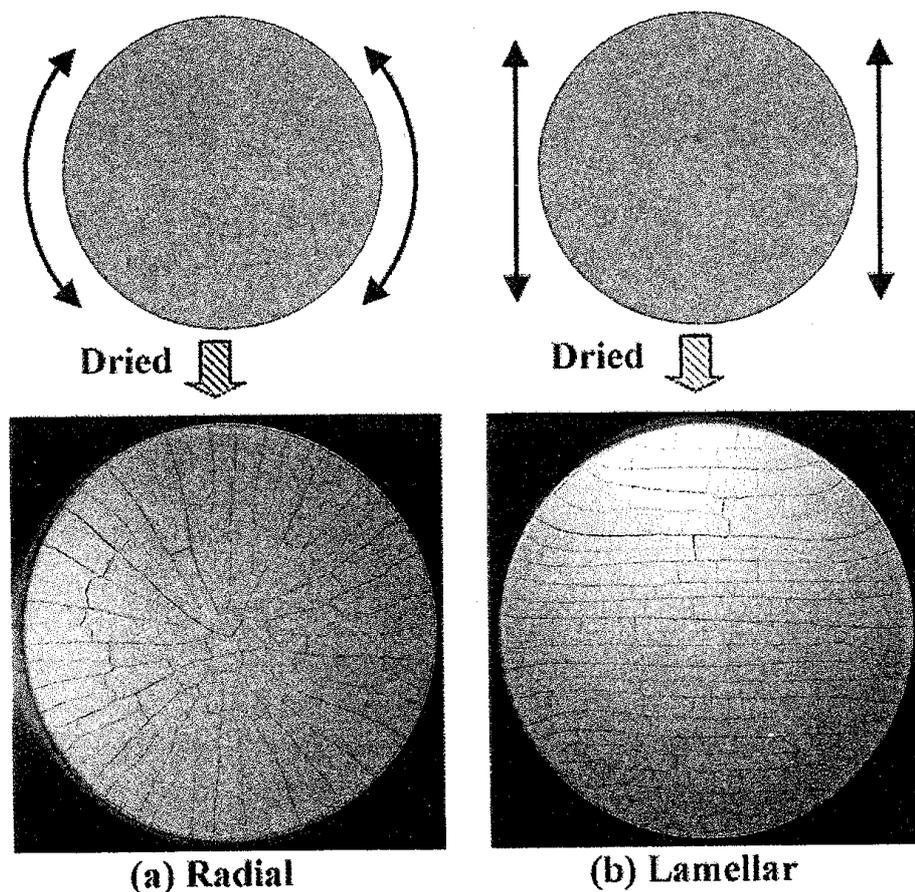


図 2 : 異方的な亀裂パターン [2] (a) 放射状の亀裂パターン。初期に回転方向に振動させて作成。(b) 縞状の亀裂パターン。初期に一方向に振動させて作成。

異方的な亀裂パターンの成長過程も調べてみよう。図3は図2(b)で示された縞状亀裂の成長プロセスである。図3(a)に示された破壊の初期段階では、初期に揺すった方向に垂直な縞がまばらに発生することがわかる。時間とともに、すでにできた縞と縞の間に新たな縞ができ(図3(b))、その後新たな縞の発生は縞間の距離がだいたいペーストの厚さ程度に減少するまで続く。破壊の最終段階では「縞状亀裂パターンの形成にともなって発生した横長の長方形形状の破片」のそれぞれが図3(c)のように切断されて多数の短い長方形となり、最後にはアミダくじを横にしたようなパターンが得られた。

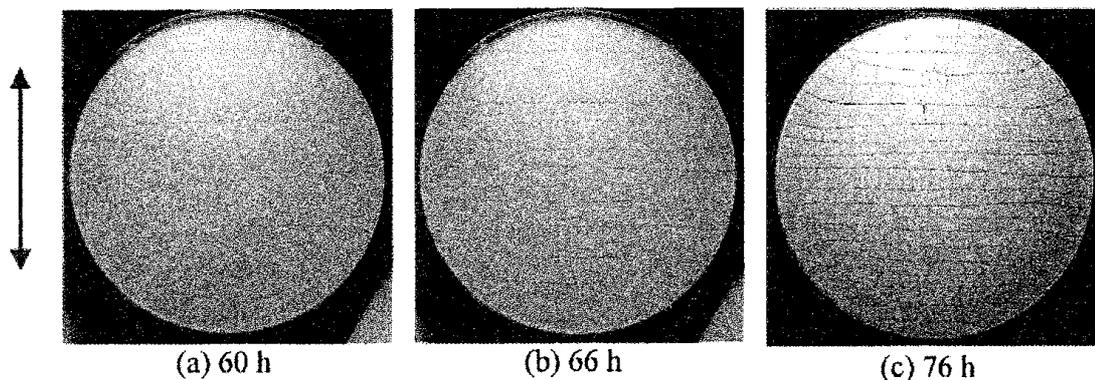


図3：縞状亀裂パターンの成長 [3]。矢印は初期振動外力の方向を示す。(c)で示された最終的なパターンは図2(b)に対応。

3章「レオロジー測定」

ペーストのメモリー効果の成因について調べるために、応力制御型のレオロメーターを用いてレオロジー測定をおこなった。図4は「炭酸カルシウムと水の混合液」の降伏応力 σ_y [Pa] を混合液中の粉の体積比 (volume fraction) ρ [%] で表したものである。

図中の点線は液性限界 ($\rho = 25\%$) であり、このライン以下では降伏応力がなく混合液は粘性流体と見なせる。一方、一点破線は塑性限界 ($\rho = 54\%$) を表し、このライン以上では混合液が半固体状態となり流動性を失う。そして、液性限界と塑性限界の間の領域でのみ、混合液はゼロではない有限の降伏応力を持つ塑性流体として扱うことができ、このとき降伏応力の値は体積比の増加に伴い単調にそして急激に増加する。

以上の結果より、本実験では塑性限界以下の体積比を持つ混合液に対して体積比を系統的に変えながら乾燥破壊の実験を行い、混合液のレオロジー特性がその後のメモリー効果にどのように影響を及ぼしているのか調べていく。

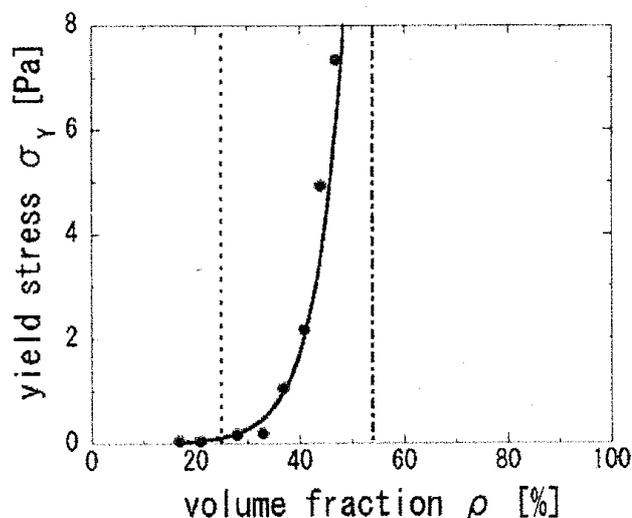


図4：炭酸カルシウムと水の混合液の降伏応力 σ_Y [Pa] を体積比 ρ [%] の関数として実線で表した図。点線は液性限界、一点破線は塑性限界。

4章「亀裂パターンの形態相図」

この章では、ペーストが初期の外力を記憶してその後の亀裂パターンが異方的になる条件を求めるために、ペースト内の粉の体積比 ρ [%] と初期振動外力の強さを系統的に変化させた実験を行い、形態相図を作成した。ここで初期振動外力の強さとは初期振動の加速度を意味し、振動の振幅を r [m]、周波数を f [1/s] で表したときには、 $4\pi^2 r f^2$ [m/s²] で表現される。以下の一連の実験では、初期外力の振幅を $r = 15$ [mm] に固定し、振動数を $f = 20 \sim 60$ [rpm] に変化させて実験をおこなった。

容器としては一辺の長さが 200 [mm] の正方形の亚克力製容器を用いた。各容器に入れる炭酸カルシウムの粉の量を 360 [g] に固定し、水の量を変化させることによって混合液中の粉の体積比を変化させた。粉の量を一定にした理由であるが、最終的な亀裂パターンの特徴的なサイズは粉の量によって決まるため、パターンのサイズを合わせて形態相図を作りたいからである。ちなみに、粉の量が 360 [g] の場合は最終的な乾燥後のペーストの厚みは 7 [mm] 程度になり、そのため亀裂パターンの特徴的なサイズは 10 [mm] 程度になっている。

最初に、亀裂パターンの体積比依存性を調べる実験結果を図5に示す。ここでは、初期振動外力の振動数は $f = 40$ [rpm] に固定しているので、初期振動外力の強さとしては $4\pi^2 r f^2 = 0.26$ [m/s²] に相当する。図5 (a) は $\rho = 28$ [%] と体積比が低く図4を見ると降伏応力がほとんどない場合の結果に相当するが、ここでは等方的なセル状亀裂パターンが得られている。ここから体積比を増加させていくと、図5 (b) の $\rho = 41$ [%] で見られるようにパターンが縞状亀裂パターンに変化していることがわか

る。ここで、図4より体積比 $\rho=41$ [%] は混合液がゼロではない有限な値の降伏応力を持つペーストと見なせること、また、図5 (b) より縞状亀裂パターンの方が初期振動外力の方向と垂直な関係にあること、に注目しよう。ここからさらに体積比を増加させると、図5 (c) の $\rho=50$ [%] の結果に示されたように、今度はなんとまた亀裂パターンがふたたび等方的なセル状パターンに戻る事がわかる。この一連の変化は、以下図7に記す形態相図の全体像を見ることによって理解されることになる。

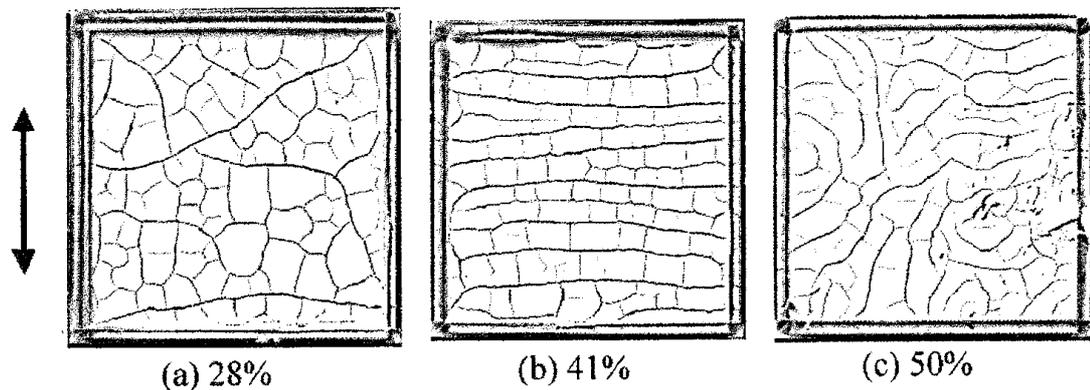


図5：亀裂パターンの体積比依存性。ここで初期振動外力の振動数は $f=40$ [rpm] に固定しているので、初期振動外力の強さとしては $4\pi^2 r f^2 = 0.26$ [m/s^2] に相当。矢印は初期振動振動の方向を示す。(a) 28 [%]、等方的なセル状パターン、(b) 41 [%]、縞状パターン、(c) 50 [%]、等方的なセル状パターン。

次に、初期振動外力の強さ $4\pi^2 r f^2$ [m/s^2] を系統的に変化させた場合に現れる亀裂パターンの変化を図6に示す。図6では粉の体積比を $\rho=41$ [%] に固定している

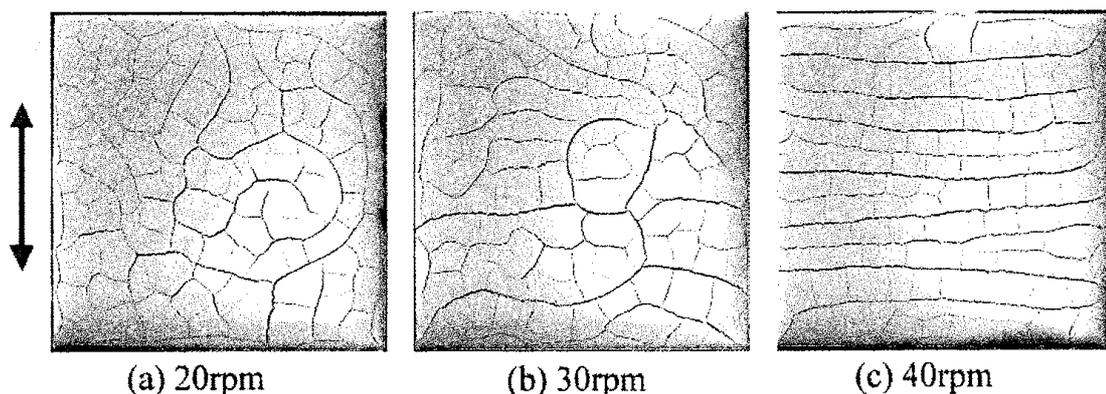


図6：亀裂パターンの初期振動外力の強さ依存性。ここで粉の体積比は $\rho=41$ [%] に固定。矢印は初期振動の方向を示す。初期振動の振幅は $r=15$ [mm] に固定されているので、対応する外力の強さ $4\pi^2 r f^2$ [m/s^2] は (a) 0.07 [m/s^2]、等方的なセル状パターン、(b) 0.15 [m/s^2]、等方的なセル状パターン、(c) 0.26 [m/s^2]、縞状パターン。

が、この体積比は図4によると混合液がゼロではない有限な値の降伏応力を持ち塑性を示すペーストと見なせる場合に相当する状況であることが分かる。図6 (a) と (b) で示されたように外力の強さが弱い場合は例え混合液が塑性を持つとしても現れる亀裂パターンは等方的なセル状パターンとなることがわかる。ここから外力の強さを増加させていくことにより、図6 (c) に見られるような「初期の外力の方向」に対し垂直な方向にそろった縞状亀裂パターンが出現することになる。

以上の結果は図7の形態相図にまとめることができる。ここでは、体積比 ρ [%] と初期振動外力の強さ $4\pi^2 r f^2$ [m/s²] をパラメーターとして系統的に変化させたときの亀裂パターンの変化が表されている。等方的なセル状亀裂は○、縞状亀裂は■、セル状亀裂と縞状亀裂の混合パターンは△と▲で示すことにする。

図7から、液性限界 ($\rho = 25\%$ 、点線で示す) より体積比の大きさが小さい領域では等方的なセル状亀裂しか出現しないことが分かる。これは液性限界より下では混合液は降伏応力を持たない粘性流体なので、初期に揺すったとしてもその結果を記憶することができない、と理解される。また、塑性限界 ($\rho = 54\%$ 、一点破線で示す) よりも体積比の大きさが大きい領域では、粉と水を一様に混ぜることができず、その結果乾燥破壊の実験自体ができないことを述べておこう。

液性限界と塑性限界の間の領域は、領域 A、B、C と三等分されることが図7よりわかる。領域 A と C では等方的なセル状亀裂しか出現せず、唯一領域 B においてのみ初期外力を記憶した縞状亀裂パターンが出現する。液性限界と塑性限界の間の領域ということは領域 A、B、C ともに同じように塑性を持つペーストでありながら、ではなぜ領域 B の状況でしかペーストは初期外力を記憶しなのだろうか？その答えは、「領域 A と B を隔てる実線」と「領域 B と C を隔てる破線」の持つ意味を知ることによって理解されることになる。

領域 A と B を隔てる実線は実は図4のレオロジー測定の結果得られた混合液の降伏応力の値を用いて「降伏応力の大きさ」と「初期振動外力の最大値の大きさ」が等しい状態を描いた線である。そのため、実線より下の領域 A では初期外力の強さが降伏応力の値よりも常に小さい場合に該当するので、例え初期に容器は揺すられたとしても容器内のペーストは相対的にはいっさい動いていないことになる。ペーストは揺すられたと言う経験自体をしていないので、その記憶は存在しない。一方、実線よりも上の領域 B では初期外力の強さは降伏応力よりも大きくなるので、ペーストは揺れを感じ「ずり運動」をする。このずり運動の方向をペーストは記憶するわけで、その後発生する縞状亀裂の方向はつねにずり運動の方向とは垂直な関係になっている。

では、実線よりも上の領域 B と C のどちらにおいてもペーストは揺れを経験しているのに、その揺れを記憶してその後縞状亀裂が発生するのはなぜ領域 B のみなのであろうか？その答えは、初期にペーストを揺すったときのペーストの流動性を観察することによって理解される。領域 B と C を隔てる破線であるが、この破線よりも下の領域 B ではペーストは「ずり運動」していたが、この破線より上の領域 C では

初期外力の強さが大きいため「波」が発生したり「乱流状態」になっている。すなわち、領域 C ではペーストが揺すられすぎて乱れが生じたため、せっかく揺れを経験したのにその記憶がかき消されてしまったことがわかった。

最近の理論的な研究により、塑性を持つペーストが受けた外力を記憶する理論的なモデルが大志田・関本両氏によって提案され [4]、その後大槻氏により乾燥破壊に応用されて実際に初期外力の方向とは垂直な方向に縞状亀裂が発生することが示された [5]。

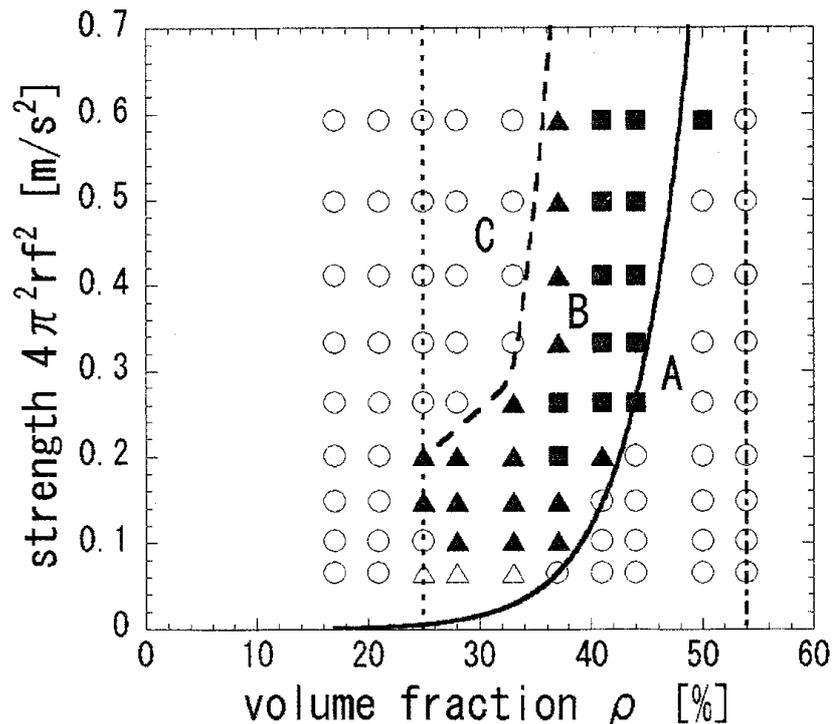


図7：亀裂パターンの形態相図。パラメーターとしては、体積比 ρ [%] と初期振動外力の強さ $4\pi^2 r f^2$ [m/s²] を系統的に変化させた。○：セル状亀裂、■：縞状亀裂、▲と△：セル状亀裂と縞状亀裂の混合パターン。点線：液状限界、一点破線：塑性限界。実線：降伏応力の大きさと初期振動外力の最大値の大きさが等しいライン、領域 A と B の境界に対応。破線：領域 B と C の境界、揺すったときの混合液の流動性で判別され、破線より下はざり運動、破線より上は波や乱流の発生、に対応。

補足：▲と△の違いは容器のサイズの依存性を意味し、▲：容器のサイズが 200 [mm] のときも 300 [mm] のときも「セル状亀裂と縞状亀裂の混合パターン」だが、△：容器のサイズが 200 [mm] のときは「セル状亀裂」だが 300 [mm] のときは「セル状亀裂と縞状亀裂の混合パターン」、を意味する。これは、容器のサイズが相対的に小さいときは容器の横壁の影響でペーストの流動性が相対的に抑えられ初期外力の効果が弱められたため、本来混合パターンが出るところをセル状亀裂が出たと考えられる。

5章「まとめ」

我々はペーストを事前に揺すって「ずり運動」を与えることによりその後の乾燥破壊時に現れる亀裂パターンを制御することができることを実験的に見出した。この制御においては、ペーストが加えられた外力を記憶するメモリー効果が利用されている。本来破壊はおこっては欲しくないことだが、この実験のようにたとえ破壊は止められなくても代わりに事前の操作で壊れ方を制御できるのであれば、工学的な応用範囲は広いと考えられる。

謝辞

この研究を遂行するにあたり、元中央大理工学部の植松英隆氏、東大総合文化研究科の佐々真一助教授・大槻道夫氏、学習院大理工学部の小松輝久助手、鳥取大工学部の大信田丈志助手に有意義な議論をしていただき、感謝いたします。また、レオロジー測定の際は山形大工学部機能高分子工学科とVBL(Venture Business Laboratory)の小山清人教授・谷口貴志専任講師・杉本昌隆助手の指導と協力をお願いしました。重ねて感謝いたします。

引用文献

- [1] A. Groisman and E. Kaplan, "An experimental study of cracking induced by desiccation", *Europhys. Lett.*, 25 (1994) 415.
- [2] A. Nakahara and Y. Matsuo, "Imprinting the memory into paste and its visualization as crack patterns in drying process", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 (2005) 1362.
- [3] A. Nakahara and Y. Matsuo, "Imprinting memory into paste to control crack patterns in the drying process", in: *Powders and Grains 2005*, ed. by R. Garcia-Rojo, H.J. Herrmann and S. McNamara (A.A.Balkema, Rotterdam 2005) pp. 1081-1085
- [4] T. Ooshida and K. Sekimoto, "Internal stress in model elasto-plastic fluids", *Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005) 108301.
- [5] M. Otsuki, "Memory effect on the formation of drying cracks", *Phys. Rev. E*, 72 (2005) 046115.