

固形粉体の粒度分布と破壊パターンに関する研究

化学技術部 高分子物性チーム 津留崎 恭一
横浜国立大学工学府 松井 俊樹
横浜国立大学工学研究院 白崎 良演

剪断応力によって破壊した固形粉体の破壊断面のモルフォロジーを、DEM シミュレーションによって調べた。粉体の粒度分布と付着力を変えたときの亀裂のフラクタル次元 D の変化は、粒度の分布幅 Δ が 5% 以下では Δ が大きくまた付着力 χ が小さいほど D は大きくなった。一方、 Δ が 5% を超えると、付着力の大きさにかかわらず細かい空隙は生じたが大きな亀裂は発生しなかった。この原因を探るために、自由体積分率の Δ 依存性を調べたところ、非晶性高分子のガラス転移における自由体積分率の温度依存性と類似していることが分かった。このことから、破壊パターンの変化は固-液転移と関係づけることができ、固形粉体は $\Delta \leq 5\%$ では固体状態であるため剪断によって亀裂を生じるが、 $\Delta < 5\%$ では液体状態に対応するために剪断力を加えても粒子が流動して亀裂が発生しないと考えられる結果が得られた。

キーワード：固形粉体，破壊形状，フラクタル解析，ガラス転移，自由体積分率，重み付きボロノイ解析

1 はじめに

我々の生活は食品，化粧品，医薬品，セラミックス，セメントなど様々な固形粉体でできた製品に囲まれており，これらが破壊される現象は日常的に経験するところである。破壊された固体の亀裂は一見複雑で法則性がないと思われがちだが，よく見るとその物質に特有の破壊パターンが現れていることが多い。

最初に固体の破壊パターンについて考察したのは寺田寅彦と言われている¹⁾。しかし，その取り扱いの難しさ故，研究の発展は最近までほとんどなかった。破壊パターンは，大まかに直線，振動，フラクタル，ランダムなどに分類することができる。このうち，直線と振動についてはガラスを使った実験および理論解析によって発生メカニズムの理解がある程度得られている²⁾。しかしながら，実際の系では破壊パターンはフラクタルやランダムになることが多い³⁾。この様な複雑なパターンを理論的に扱うことは非常に難しく，あまり多くの知見は得られていない⁴⁾。また，シミュレーションにおいては，粉体の挙動の解明や力学的な物性に多くの注力が払われており，破壊のモルフォロジーに着目したものはほとんど無い⁵⁾。

我々は，前回の研究で粒子間の付着力を考慮した DEM (Distinct Element Method) 法によるシミュレーションを用いて固形粉体の付着力と破壊断面のフラクタル次元との関係について調べた⁶⁾。この結果，付着力が小さくなるに従って，亀裂のパターンは細かく枝分かれし，フラクタル次元は大きくなる事が分かった。この際，粒子の粒径は均一とした。

亀裂のパターンを決める要因としては，付着力の他に粒子の粒度分布がある。本研究では，粉体粒子にランダムな粒度を与えることで，粒度分布の広がりや破壊断面のモルフォロジーとの関係について調べる。

2 シミュレーション方法

シミュレーションは，2次元の DEM 法で行う⁷⁾。固形粉体では粒子はほとんど動かないため，回転運動は無視することにする。運動方程式は，法線方向に働く内力を \mathbf{F}_n ，接線方向に働く内力を \mathbf{F}_s とすると次のように与えられる。

$$m \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} = \mathbf{F}_n + \mathbf{F}_s - m\mathbf{g} \quad (1)$$

ここで， \mathbf{u} ， m は粉体粒子の変位ベクトルと質量である。粒子に働く力としては，粒子同士に働く力（内力）の他に外力として重力が働くとする。

\mathbf{F}_n と \mathbf{F}_s は，弾性と粘性が並列に並んだ Voigt モデルによって表す。但し，法線方向の弾性項 \mathbf{e}_n については粒子間に付着力が働くことを考慮し，粒子同士が近づく時とお互いに離れる時で力が変わるようにする（粒子同士が近づくとき：図1の上線，遠ざかる時：図1の下線）^{6,8)}。

粒子同士が近づくときの弾性項を e_n^m ，離れるときを e_n^{out} とする。 e_n^m は，粉体の物性値からヘルツの弾性接触理論に基づいて計算する。一方， e_n^{out} は2粒子間の距離 d が d で $e_n=0$ になるように $e_n^m(d)$ を引いておく。

$$e_n^{out}(\delta) = e_n^m(\delta) - e_n^m(d) \quad (2)$$

すると， $\delta < d$ では $e_n < 0$ となるので引力（付着力）が発生する。

今、 d を2つの粒子 i と j の半径の和で規格化した値 χ をパラメータとする。すなわち、次式の χ が一定になるように d_{ij} を選ぶ。

$$\chi = 100d_{ij} / (r_i + r_j) \quad (3)$$

ここで、 r_i, r_j はそれぞれ粒子の半径である。 χ が大きいほど、付着力は強くなる。

各粒子の半径 r は、中心粒径 r_0 に対して幅 Δ [%] の一様乱数によって与える。 Δ は、粒度の分布幅である。

$$|r - r_0| \leq (\Delta/100)r_0 \quad (4)$$

その他の物性パラメータは、表1に示す。

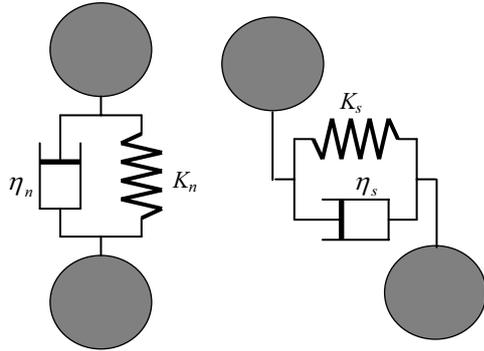


図1. 力の計算 (右: 鉛直方向, 左: 剪断方向)。

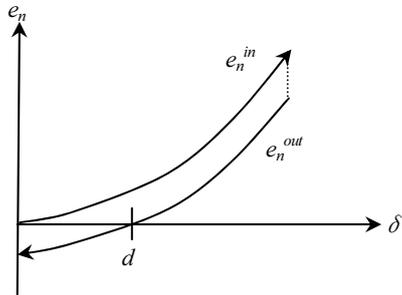


図2. 付着力のモデル。

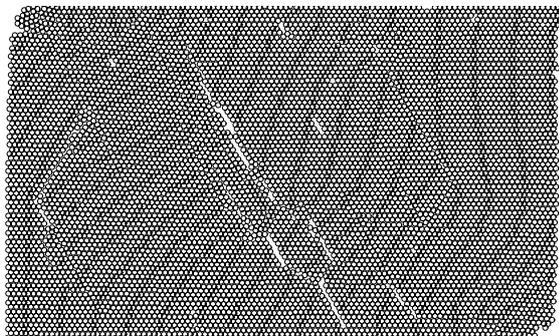


図3 剪断によって破壊された固形粉体。

表1 粒子の物性パラメータ

パラメータ	単位	値
r_0	m	1.0 E-4
ρ	Kg/m ³	2.48 E3
E	Pa	4.9 E9
μ	-	0.25
ν	-	0.23

初めに、両端と下底を固定壁とする箱の中に約8千個の粉体粒子を詰め、上から一定の圧力で圧縮を加える。付着力があるために、粉体同士は少し歪んだ状態でくっつき固定化される。これを固形粉体のモデルとする。

次に、箱の境界を除いて、固形粉体の上面の1層のみを一定速度で横方向に動かす。これによって、固形粉体に剪断力がかかり、破壊が起きる。この際、固形粉体の下面が滑らないように圧力はかけたままにしておく。

今回の研究では、 Δ を0から20、 χ を0.5から2.0まで変化させる。図3に、 $\Delta=0.5$ 、 $\chi=1.5$ における破壊された固形粉体の状態を示す。様々な大きさの亀裂が多数できていることが分かる。

3 亀裂の抽出方法

破壊断面における亀裂の複雑さを幾何学的に特徴付ける為に、亀裂の形状からフラクタル次元を計算する。このため、破壊された固形粉体から亀裂部の粒子群を選び出す必要がある。前回の研究では、粉体粒子の粒子径が一定だったため、最近接の粒子間の距離がある一定以上である場合に亀裂に含まれると判定することができた^{6,8)}。しかし、粒度に分布がある場合には粒径の違いでも粒子間の距離が変わってしまうため、この方法では亀裂を判定することができない。そこで、粉体粒子が自由に動き得る空間を相対的に表す自由体積分率の大きさによって亀裂部を抽出することにする⁸⁾。

自由体積は、高分子や潤滑油などのレオロジーを議論するために古くから用いられている概念である⁹⁾。自由体積分率 f は、自由体積を体積で規格化したもので、次式で与えられる。

$$f = \frac{V - V_c}{V} \quad (5)$$

ここで、 V は系の体積、 V_c は系に含まれる全粒子の体積の総和である。分子の $V - V_c$ は、自由体積である。今は、個々の粒子が自由に動ける空間について知りたいので、自由体積の考え方を個別の粒子についても拡張する。

$$f_i = \frac{V_i - S_i}{V_i} \quad (6)$$

ここで、 V_i は粒子が2次元空間中に占める体積、 S_i は2次元の粒子の体積 ($S_i = \pi r_i^2$) である。 V_i で規格化する理由は、 S_i が大きくなると自由体積もそれに比例して大きくな

るため、それを補正するためである。亀裂がある場所では、粒子同士の隙間があるため、自由体積分率は大きくなると考えられる。

粒子座標から V_i を計算するため、ボロノイ分割を用いる⁸⁾。ボロノイ分割とは、空間に点（母点とよぶ）が分布しているときに、各粒子が占める“縄張り”を現したものである。

通常のボロノイ分割では、最近接の点を結ぶ直線に垂直二等分線を引き、この線群で境界を定める。しかし、この方法では粒子径が異なる場合には、粒子が接近していると大きい粒子の中に境界が引かれ、自由体積分率が負になることがある（図4左図）。

そこで、補助線を中点ではなくそれぞれの半径の大きさに応じた位置にとる。すなわち、隣り合う二つの粒子に対して、それぞれの中心と境界の距離の比が粒径の比となるようにする（図4の右図）。すると、境界が粒子の中に入り込むことを避けることができ、自由体積分率は正となる。ここでは、各セグメントの粒径をボロノイ細胞のウェイトと見なし、これをウェイト付きボロノイ分割と呼ぶ。ウェイト無とウェイト付きのボロノイ分割による領域の比較を図5に示す。

図6と図7に $\Delta=15$ の破壊前における固形粉体の自由体積分率の分布を粒子径の大きさ毎に3つの領域に分けて示す。ウェイトがない場合には、負の体積分率ができ、また粒径が小さいほど大きな体積分率となってしまうことが分かる。一方、ウェイトがある場合には粒径によらずほぼ同じ分布関数になっている。従って、ウェイト付きボロノイ分割を用いることで、自由体積分率の粒子径依存性が無くなり、亀裂に含まれる粒子かどうかを正当には評価することができる。

亀裂は、 $f_i > 0.1$ である粒子を選ぶことで抽出した。図8にこの条件によって抽出した粒子群（黒丸）の Δ による変化を示す。抽出した亀裂のフラクタル次元 D は、密度線り込み法によって求めた。

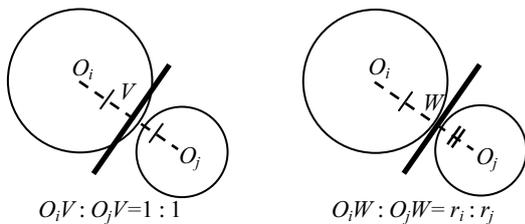


図4 通常のボロノイ分割（左図）と重み付きボロノイ分割（右図）による境界線（太線）の違い。

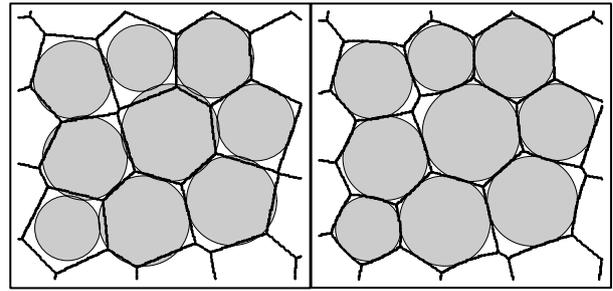


図5 ウェイト無しボロノイ分割（左図）とウェイト付きボロノイ分割（右図）の境界の比較。灰色の球は粒径の異なる様々な粒子。

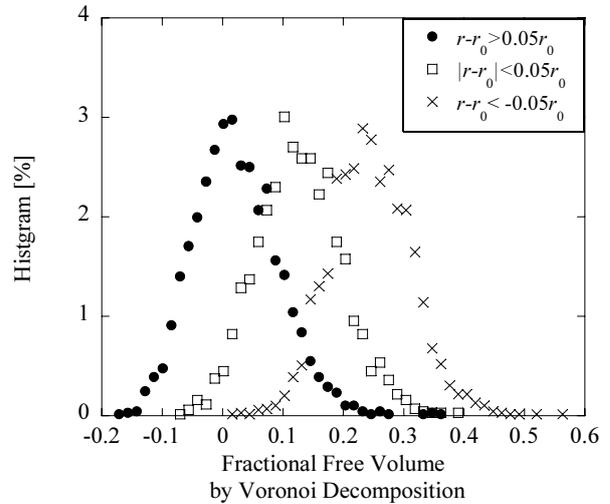


図6 ボロノイ分割を用いて自由体積分率を計算したときのヒストグラム。

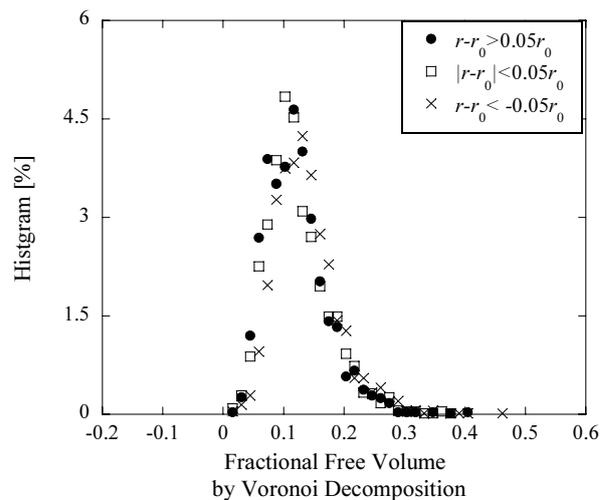
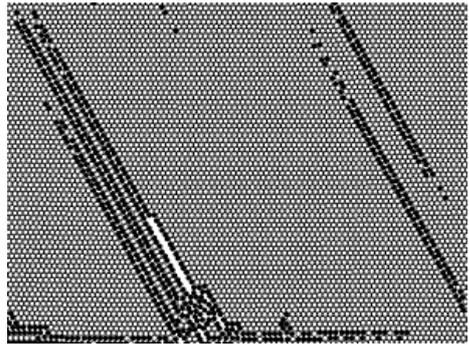
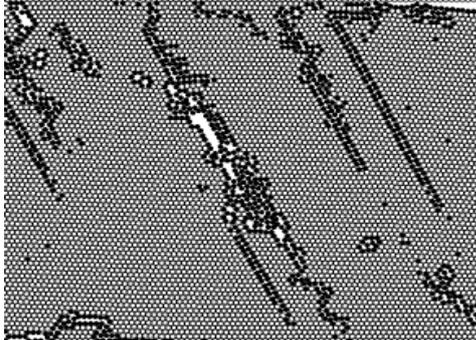


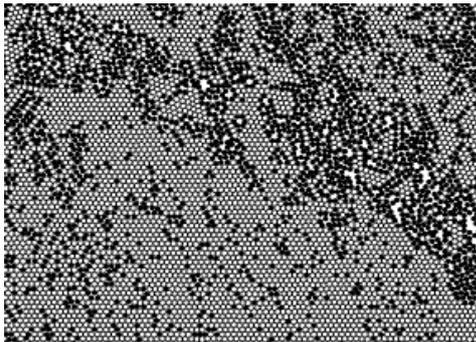
図7 粒子径で重み付けを行ったボロノイ分割による自由体積分率のヒストグラム。



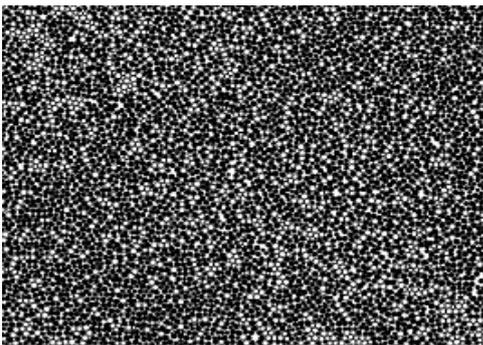
Δ=0



Δ=1



Δ=5



Δ=20

図8 $\chi=1.5$ の破壊した固形粉体から $f>0.1$ の条件で抽出した粒子群(黒丸)。上から $\Delta=0, 1, 5, 20$ 。

4 結果と考察

フラクタル次元と粒度分布、付着力の関係を図9に示す。ここで、 Δ が5を超えると χ によらずほぼ2で一定となっていることに注意する。この様なフラクタル次元の変化は、定性的には次のように考えることができる。 $\Delta=0$ では、

粒子は圧縮によって細密構造である三角格子状に並んでいる。このため、亀裂は格子の異方性を反映した単調なものになり、 D は1に近くなる。 $\Delta \leq 5$ では、各粒子の平均位置は格子構造を保っているが、亀裂の方向性は失われるためパターンが複雑になり、 D は1より大きくなる。 Δ が5を超えると、格子構造は完全に崩れて至る所に隙間がある。このため、小さな亀裂が発生しても空隙で成長が止まり、大きな亀裂にまで発展しにくいと考えられる。小さな亀裂は、系全体に一樣に発生し連続的につながっていないため、 D は空間の次元2に近い値になる(図8の最下図)。

この結果を、非晶性高分子における固-液相転移のアナロジーによって考察してみる。図10に、 f の Δ 依存性を示す。 f は Δ に比例しているが、5付近で傾きを大きく変える。これは、 Δ を温度 T に置き換えれば、非晶性高分子におけるガラス転移と似た振る舞いである。

この類似性は、次のように考えると理解することができる。高分子における自由体積理論によると、 T がガラス転移温度 T_g 以下では分子の持つ自由体積が小さいためにセグメント同士が別々に動くことができず、実質上、固体となる。 $T>T_g$ では、セグメントが十分な大きさの自由体積分率を持ち自由に動けるため、液体として振る舞う。つまり、 T_g はセグメント同士が協調した運動から独立な運動に移り変わる温度といえる。一方、粉体においても Δ が小さいところでは f が小さいため運動は協調的になるが、 Δ が大きいところでは独立に動けると考えられる。自由体積分率の大きさをコントロールするのは、高分子では温度(熱揺らぎ)であり、粉体では粒径分布である。

以上の様な考察が成り立つとすれば、 Δ が5付近を境にして固形粉体の破壊パターンが変化する原因は、固-液転移を起こすためと考えることができる。即ち、固体状態においては粒子が自由に動けず剪断力によって亀裂が生じるが、熔融状態では粒子が流動し剪断力を吸収するため亀裂が発生しないという簡単な描像が描ける。

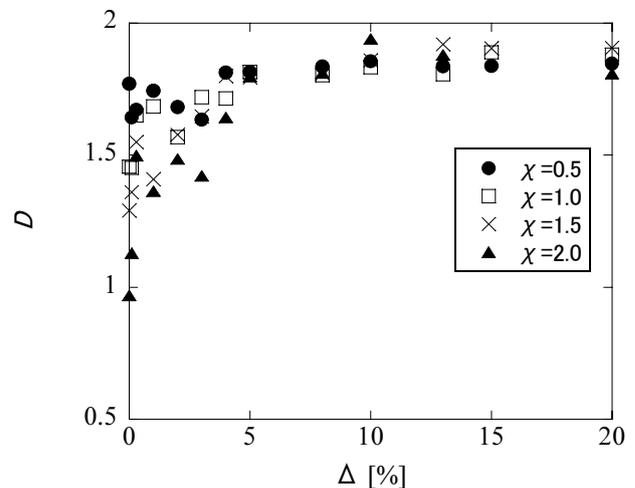


図9 フラクタル次元と粒度分布、付着力の関係。

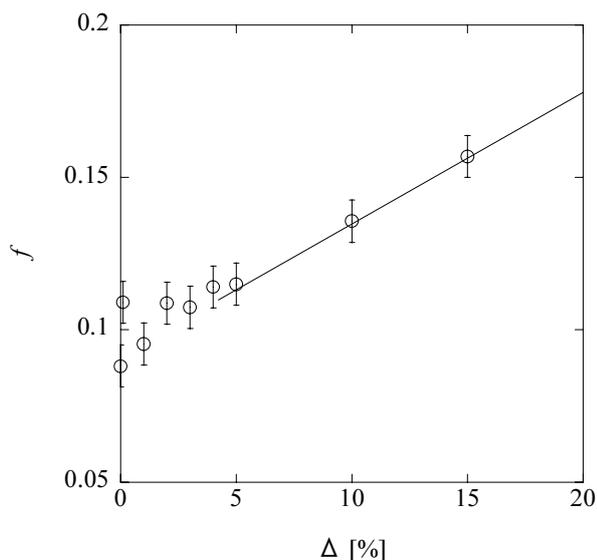


図10 粒度分布 Δ と自由体積分率との関係。

5 まとめ

付着性を考慮した粉体粒子の DEM シミュレーションを用いて、固形粉体における破壊パターンと粒径分布の関係について検討した。この結果、 $\Delta \leq 0.5$ では亀裂が発生し Δ が大きくなるにつれてフラクタル次元は大きくなるが、 $\Delta > 0.5$ では大きな亀裂は発生せずフラクタル次元はほぼ2となった。破壊の様子が変わる理由は、固形粉体の破壊と高分子のガラス転移とのアナロジーによると、固形粉体には $\Delta \leq 0.5$ では固体状態、 $\Delta > 0.5$ では熔融状態に対応する

ためと考えられることが分かった。

今後は、亀裂のダイナミクスについても検討することで、ガラス転移との類似性がさらに明らかになると期待される。

謝辞

前横浜国立大学大学院修士課程の古川雄一氏には、本研究の基礎プログラムの作成と多くの議論をしていただいた。ここに感謝する。

文献

- 1) 寺田寅彦；科学，Vol. 3, p.77 (1933).
- 2) 佐野雅己；“割れ目”，科学，Vol. 66, p.697 (1996).
- 3) 種谷真一等編；“マテリアル破壊応用ハンドブック”，サイエンスフォーラム (1997).
- 4) 早川尚男；“散逸粒子系の力学”，岩波書店 (2003).
- 5) 例えば，伯野元彦；“破壊のシミュレーション”，森北出版 (1997). 椿潤一郎他著；“粒子・粉体工学”，日刊工業新聞社 (2002). など
- 6) 津留崎他；“粉体の付着力と破壊断面に関する研究”，粉体工学会誌，Vol. 44, p.212(2007).
- 7) 粉体工学会編；“粉体シミュレーション入門”，産業図書 (1998).
- 8) 古川雄一；横浜国立大学工学部知能物理学科修士論文，(2007).
- 9) J. D. Ferry；“Viscoelastic Properties of Polymers 3 rd. Edition”，John Wiley & Sons (1980).

Dependence of Crack Patterns of Broken Solid on Particle Size Distribution

Kyoichi TSURUSAKI, Toshiki MATSUI and Ryoen SHIRASAKI

We investigate the dependence of the morphology of the cracks in broken powder solids on the width of the size distribution of particles and the strength of the adhesion force between particles. When the width of the distribution of the particle radii Δ is smaller than 5%, the fractal dimension of the crack increases as Δ becomes large. When $\Delta > 5\%$, however, the cracks disappear in the solid. By analyzing the dependence of the free volume rate on Δ , we find that it is very similar to that on the temperature when the amorphous polymers occur the glass transition. According to this analogy, we suggest that the reason why the cracks occur at $\Delta \leq 5\%$ is that the powders are in the solid state. On the other hand, when $\Delta > 5\%$, no crack occurs since the powders will flow in the melt state.