

固形粉体の破壊とガラス転移との類似性について

化学技術部 材料化学チーム 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

固形粉体は、粒度が大きくなるにつれて亀裂から粉砕に破壊パターンが変化する。最近、我々はこの変化が非晶性の低分子や高分子で見られるガラス転移と類似した現象ではないかと報告した。本研究では、シミュレーションの系を大きくすることで、より詳細にガラス転移との類似性を検討した。この結果、自己中間散乱関数を調べることによって、固形粉体がガラス転移の初期過程で見られる β 緩和と同じベキ的な減衰挙動を示すことが分かった。

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、 β 緩和

1 はじめに

粉体を固めて作った固形粉体を破壊させると様々な形状に壊れる。例えば、同じ砂山でも、水分が多いときには亀裂が生じて破壊するが、水分が少ない時は全体が崩れる様に破壊する。この場合、明らかに水分量の違いによって粉体間に働く付着力の大きさが変わること、破壊パターンが変化している。また、水分量が同じでも砂に小石が混ざっていれば、やはり砂山は崩れるように破壊するだろう。従って、破壊パターンを決める主要因として砂の付着力と粒度の2つが考えられる。

これまで、我々は固形粉体が破壊する際に粒度や付着力の大きさでどの様に破壊パターンが変化するかをDEMシミュレーションで調べてきた¹⁾²⁾。この結果、粒度の大きさ σ を変えるとある点(σ_g)を境に破壊パターンが亀裂から粉砕に変化することが分かった。 σ_g の値は付着力によって変わる。

さらに我々は、自由体積分率 S_f の σ 依存性はガラス転移における S_f の温度 T 依存性と似ていることから、固形粉体の破壊パターンの変化がガラス転移と類似した機構である可能性を示した。

実際、以前からガラス転移と粉体の運動性には、類似性が指摘されている³⁾⁷⁾。ガラス転移は、分子がガラス転移温度付近になると運動性が急激に遅くなりアモルファス状態で実質的に動けなくなる現象である。これに対して、粉体系でも濃度が希薄の場合には気体のように自由に粒子が動けるが、ある濃度に達すると運動性が極端に落ちるとい現象(ジャミング転移)が知られている。ガラス転移とジャミング転移は、考えている対象や系のサイズは全く異なるものの、多くの性質が似ている。例えば、粉体を揺すったときの自己中間散乱関数を計算すると、ガラス転移と酷似した時間緩和曲線が得られる⁵⁾⁷⁾。

一方、我々が考えている固形粉体は、ガラス転移を示す分子やジャミング転移を示す粉体とは大きく異なっている点がある。それは、固形粉体では粉体同士が付着しているために粉体の運動はせいぜい粒径程度の局所的なものに限られることである。従って、固形粉体では粉体の巨視的な運動がないために、熱力学的な意味での固-液相転移は起こさない。

しかしながら、 S_f などのミクロな意味での動きやすさは粒度によって変化する¹⁾²⁾。 S_f が十分に大きければ亀裂が生じにくくなり、この結果、ある閾値を境にして破壊パターンが粉砕に変化することは十分に考えられる。それに対して、ガラス転移は温度が上がることによって S_f が大きくなり、ある閾値を境にして巨視的な分子運動が可能になる現象であった。従って、 S_f を共通要素として両者は似た点があることが分かる。分子、粉体、固形粉体の関係をまとめると表1のようになる。

表1. 分子、粉体、固形粉体の相違

	相互作用	運動性	パラメタ
分子	ソフト引力	あり	温度
粉体	斥力	あり	密度
固形粉体	ソフト引力	なし	粒度

本研究では、上記の結果を踏まえて、さらに固形粉体の破壊パターン変化とガラス転移の類似性について追求する。まず、以前の研究では粒子数が約8千個であったが、今回は約3万個に増やして精度を高める。これによって、 S_f と亀裂のフラクタル次元 D での相関をよりはっきりと見ることができた。また、ガラス転移の研究でよく用いられる自己中間散乱関数を計算し、ガラス転移との類似点および相違点を動的な立場から調べた。

2 シミュレーション方法

シミュレーションは、前報と同様に2次元のDEM法で行う。詳しい計算方法や物性パラメタ値は文献1)に譲り、ここでは我々のモデルで導入した付着力の説明をおこなう。我々は付着力の簡単な発生方法として、粒子同士が近づいているときと離れるときに法線方向の力が異なるとした。具体的には、2粒子間の距離を δ としたとき、近づくときの力 $e_n^{in}(\delta)$ は通常のDEM法と同様にHertzの弾性接触理論から計算するが、離れるときの力 e_n^{out} はこれから付着力の分を差し引いておく(図1参照)。差し引く量は、 δ が d で $e_n=0$ になるように次式で定める。

$$e_n^{out}(\delta) = e_n^{in}(\delta) - e_n^{in}(d) \quad (1)$$

d の値は2つの粒子 i と j の組毎に次式の χ が一定になるように選ぶ。

$$\chi = 100d_y / (r_i + r_j) \quad (2)$$

ここで、 r_i 、 r_j はそれぞれ粒子の半径である。 χ は付着力を表すパラメタで、大きいほど付着力は強くなる。

破壊シミュレーションの手順は、以下の通りである。まず、両端を周期境界、下底を固定壁とする箱の中に約3万個の粒子を入れて上から一定の圧力で圧縮を加える。次に、固形粉体の上面の1層のみを一定速度で横方向に動かして破壊させる。生じた亀裂のフラクタル次元をボックスカウント法で求め、破壊パターンを定量的に調べる。

亀裂は、個々の粒子毎に自由体積分率 S_f を計算し、ある一定値(今回は0.1を使った)以上の粒子群を抽出することで作製する。 S_f の計算には、重み付きボロノイ分割を用いる。詳しい計算方法は、文献1)を参照して欲しい。

前回のシミュレーションでは、粒径を矩形分布でランダムに発生させた。今回は、さらにガウス分布でも粒径分布をつくり、亀裂の破壊パターンに粒度分布関数による違いが無いかを調べた。両者は、平均粒径 r_0 と標準偏差が同じになるようにする。ここでは、標準偏差を r_0 で割ってさらに100をかけた値 σ [%]を粒度を表すパラメタとする。

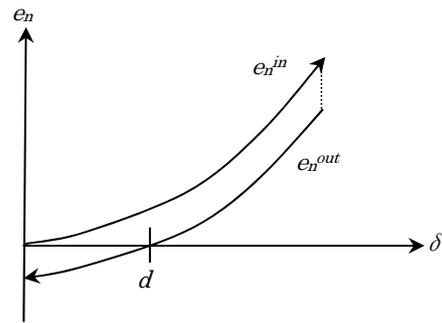


図1. 付着力のモデル

3 結果

図2(a)-(d)に、ガウス関数で粒径分布を発生させた時の破壊パターンの粒度 σ 依存性を示す。 χ の値は、1.5で固定にしている。図中の黒い点は、自由体積分率が0.1以上の粒子で亀裂と判断される粒子である。

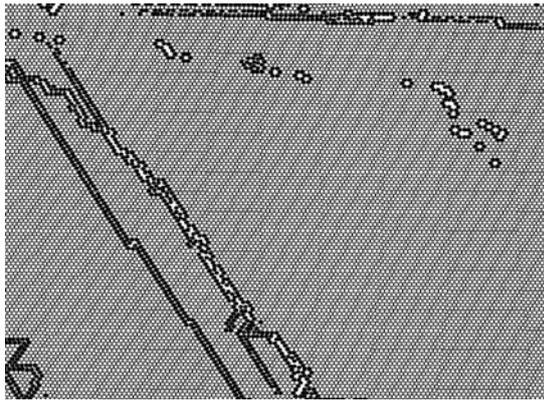
破壊パターンは、 σ の僅かな違いでも大きく変化している。 $\sigma=0$ (粒径が均一の場合)は、亀裂は直線的であるのに対して、 σ が大きくなるにつれて亀裂の形状が複雑になる。さらに σ が1.7になると、亀裂はほとんど消滅し、崩れるように破壊されることが分かる。

図3と4に亀裂のフラクタル次元 D および破壊前の固形粉体の平均自由体積分率 $\langle S_f \rangle$ の σ 依存性を示す。白抜きのは矩形分布、塗りつぶされた点はガウス分布で粒度を発生させたときの値である。これらの図より、亀裂の破壊パターンは分布関数にほとんど寄らないことが分かる。

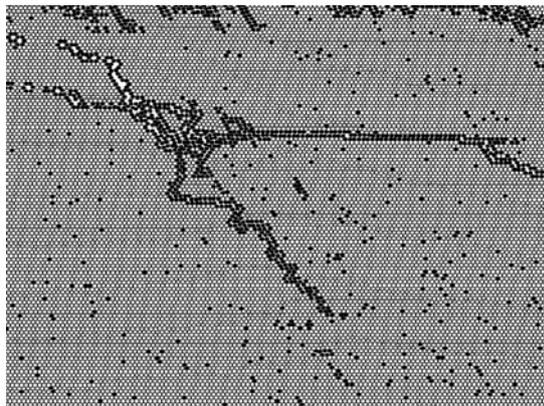
前回の結果に比べて、粒子数が多くなったことで、よりはっきりと D の σ 依存性が分かるようになった。興味深いことは、 χ によらず σ が0の時は D は1.5程度で、 σ が大きくなってこの値がほぼ変わらない平坦な領域があることである。そして、ある点を境にして D が大きくなり、2の値に漸近する。

図3の D が大きくなり始める σ と図4の S_f の傾きが変わる σ はほとんど一致している(この σ の値を σ_g とする)。これより、 $\langle S_f \rangle$ と破壊パターンとは強く相関していることが分かる。

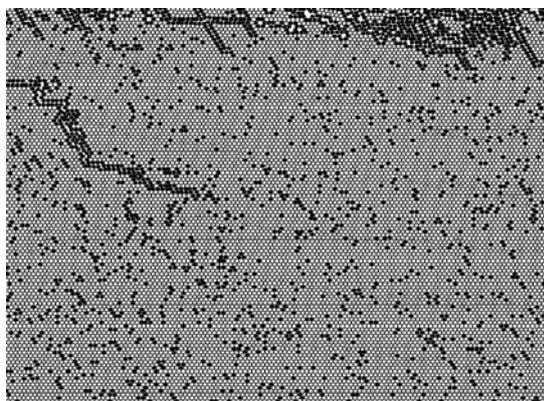
図5に σ_g の χ 依存性を示す。 D は $\langle S_f \rangle$ に比べるとばらつきが大きいので、 σ_g は $\langle S_f \rangle$ の傾きの変化する点から求めた。 σ_g は χ の単調増加であるが、今回のデータからは関数形までは求めることができなかった。



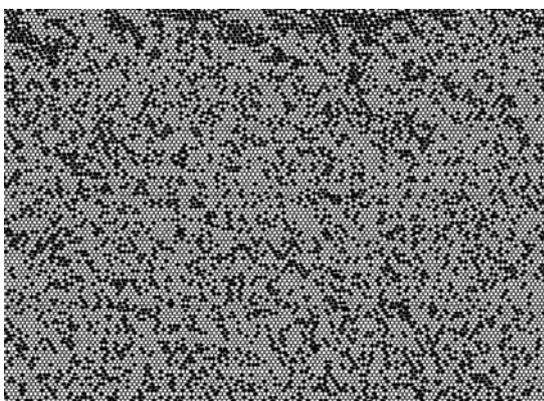
(a) $\sigma=0$



(b) $\sigma=0.7$



(c) $\sigma=1.0$



(d) $\sigma=1.7$

図2 粒度の違いによる破壊パターンの変化。(a)-(d)にそれぞれ $\sigma=0.0, 0.7, 1.0, 1.7$ の時の破壊パターンを示した。

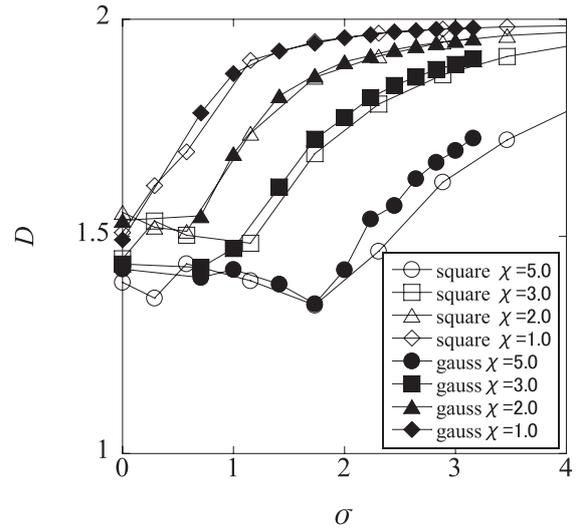


図3 フラクタル次元と粒度分布, 付着力の関係

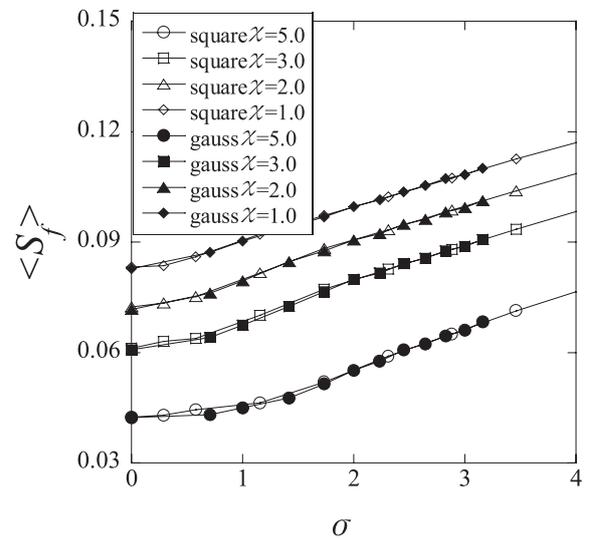


図4 粒度分布 σ と自由体積分率との関係

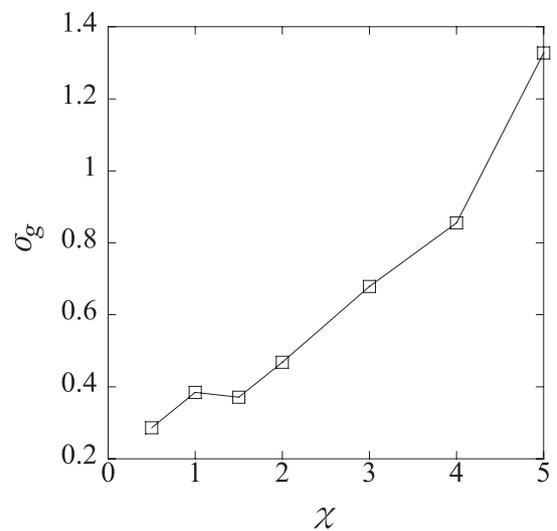


図5 図4から求めた σ_g の χ 依存性

4. 考察

ここでは破壊パターン変化とガラス転移との類似性について動的な立場から検討する。ガラス転移の研究では、粒子の運動性を調べるために、自己中間散乱関数(Self Intermediate Scattering Function: SISF)が良く用いられる。

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))) \right\rangle \quad (3)$$

ここで、 \mathbf{r}_j は j 番目の粒子の位置、 t は時間、 N は粒子数、 $\langle \rangle$ はサンプル平均を表す。

一般に、ガラス転移を示す物質は分子レベルの大きさのため、実験では直接 SISF を求めることは難しい。そこで、文献 4)では鉄球を使って以下のような方法で SISF を求めた。まず、粒径の異なる 2 種類の鉄球を箱に詰め、上面を左右に振動させ、マークした球の軌跡をビデオカメラで記録する。次に、振幅が 0 の瞬間に鉄球の位置座標から次式を計算して SISF を計算する。

$$F_s(\mathbf{k}, t_c) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j(T_c \times t_c) - \mathbf{r}_j(0))) \right\rangle \quad (4)$$

ここで、 T_c は振動の周期、 t_c は振動の回数である。

我々は、文献 4)の実験を模擬して、固形粉体の上面を振動させて SISF を求めた。歪みは 1%，振動の周期は 8 万ステップとした。また、初期振動の 100 回は、平均から除いた。

付着力が $\chi=1.5$ で、 σ が 3.0 と 6.3 の SISF を図 6 と図 7 に示す。ここで、図中の数字は平均粒径を r_0 としたときの kr_0 の値である。

SISF のフッティング関数として、次の 2 式を試みた。

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & F_s(\mathbf{k}, t_c) = 1 - (t/\tau)^b \\ \text{(II)} \quad & F_s(\mathbf{k}, t_c) = \exp(-(t/\tau)^b) \end{aligned} \quad (5)$$

図 6 と図 7 の実線は、(I)でフィッティングした曲線である。フィッティングパラメータである b は、 $\sigma=3.0$ では 1.2、 $\sigma=6.3$ では 1.3 を用いた。また、この時の τ の kr_0 依存性を図 8 に示す。両者とも、 τ は kr_0 に対して中的に振る舞うことが分かる。

(I)は(II)の低次の項であるため、 $t_c < \tau$ では両者はほとんど一致する。実際、今回のシミュレーションでは $t_c < \tau$ であったため、どちらの関数を用いてもデータには良く合わせる事ができた。しかしながら、両者の物理的な意味は大きく異なる。(I)はガラス転移の早い緩和 (β 緩和)を表す von Schweidler タイプの巾乗則であり、(II)は遅い緩和 (α 緩和)を表す Kohlroush-Williams-Watts (KWW)タイプの引き延ばされた指数関数である。KWW 式での b は、緩和時間の分布幅を表しており、理論的には 1 以下となるはずである。しかしながら、結果は $b > 1$ であったことから(I)をフィッティングに採用した。

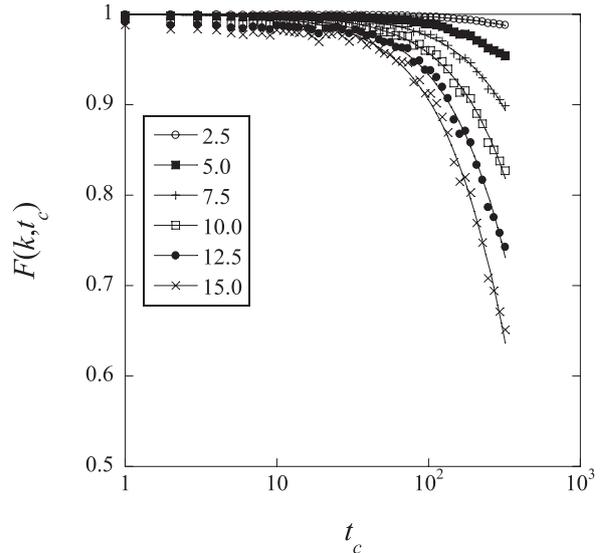


図 6 $\chi=1.5$, $\sigma=3.0$ での SISF のプロット

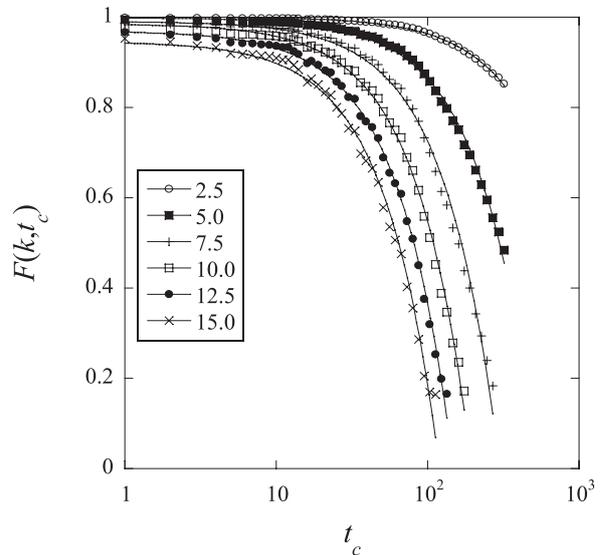


図 7 $\chi=1.5$, $\sigma=6.3$ での SISF のプロット

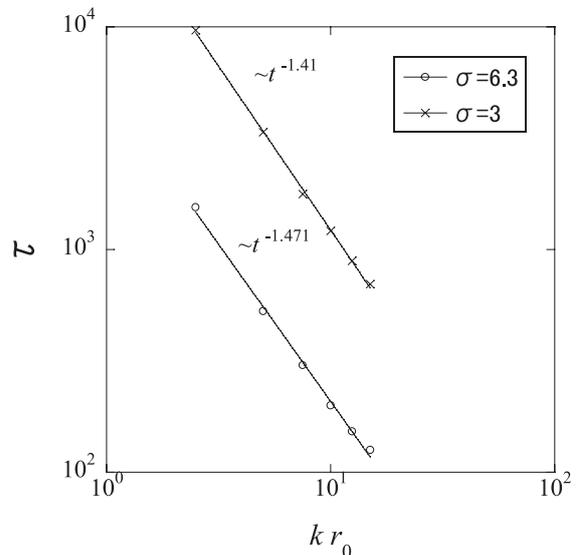


図 8 緩和時間 τ の kr_0 依存性

一般的に、 β 緩和は高分子の側鎖の様な小さなクラスターの運動に起因するのに対して、 α 緩和は高分子の主鎖などの大きなクラスターが運動するために生じると言われている。固形粉体では、粒子同士が付着力でくっついているために、巨視的なクラスター運動は起こらない。従って、 β 緩和が主な緩和で α 緩和が現れないというのは合理的と考えられる。

5. まとめ

我々は、固形粉体の破壊パターンの変化を付着力と粒度分布に注目して調べた。前回の研究に比べて系を大きくしたことで、破壊パターンの変化の様子をよりはっきりと見ることができた。また、このおかげでフラクタル次元が大きく変化する粒度 σ の付着力依存性を求めることができた。

さらに、ガラス転移との類似性を調べるために、自己中間散乱関数を用いて固形粉体の動的な性質を調べた。この結果、ガラス転移と類似の緩和が得られたが、フィッティングの結果から KWW 式よりも β 緩和における von Schweidler タイプの中乗則でフィットした方がより自然であると結論した。

今後の課題としては、ガラス転移で最近よく言われている構造不均一性^{6),8)}が固形粉体でも見られるかを調べることが挙げられる。

文献

- 1) 津留崎恭一, 松井俊樹, 白崎良演; 神奈川県産業技術センター研究報告, Vol. 13, p.20 (2008).
- 2) 津留崎他; 物理学会予稿集, Vol. 66, p.697 (2008).
- 3) A.J. Liu and S.R. Nagel; *Nature*, Vol. 396, p.21 (1998).
- 4) G.Marty and O.Dauchot; *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 94, p. 015701-1 (2005).
- 5) T. Kawasaki, T. Araki and H. Tanaka; *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 99, p. 215701-1 (2007).
- 6) T. Watanabe and H. Tanaka; *Phys. Rev. Lett.*, Vol.100, p.158002-1 (2008).
- 7) G.Marty et. al; cond-mat/0507152v3.
- 8) T. Hamanaka and A. Onuki; *Phys. Rev. E*, Vol. 74, p.011506-1 (2006).

Similarity between Transition of Crack Pattern in Powder Solid and Glass Transition

Kyoichi TSURUSAKI, Toshiki MATSUI and Ryoen SHIRASAKI

We consider how the fragile solids consisting of a lot of adhesive powders, powder solids, are broken by DEM simulation. The destruction pattern of the powder solid is changed from cracking to crumbling as increasing the standard deviation of the particle size distribution, σ . We have reported that this change may be related to the phase transition like the glass transition. In this paper, we saw the transition more clearly by extending the simulation system size and determined the dependence of a critical value of σ , where the transition starts, on the strength of the adhesive force. By calculating the self intermediate scattering function (SISF) of the powder solids, we also found that the relaxation curves of SISF are well-fitted by the power function rather than the stretched exponential function. This means that the short time relaxation like the β transition appears in the relaxation process of the powder solid.