

粘土の記憶の実験

日本大学 理工学部 一般教育（物理） 中原明生、松尾洋介

粉体と水を混ぜて混合液を作り、ガラスやアクリル製の容器に入れて温度・湿度一定の条件下で乾燥させると、その後発生する亀裂パターンは多くの場合図1のような「干上がった沼地に見られる一様なセル構造」となる。このセル・パターンについては「亀裂パターンの特徴的なサイズは容器に入れた混合液の深さに比例している」などの法則がすでに知られている[1]が、基本的に亀裂パターンは常に一様なセル構造と考えられていた。

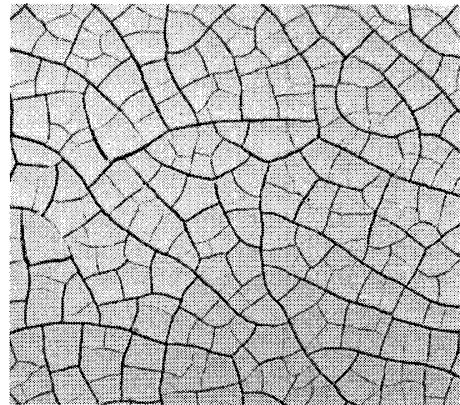


図1：一様なセル・パターン

ところが、混合液を容器に入れてすぐの段階で容器を揺するなどの外力を加えた場合、ある状況下ではセル構造以外の亀裂パターンが発生することが分かった[2]。例えば、炭酸カルシウムの粉末と水の混合液（質量比は2：1）を円形のシャーレ容器に入れた直後に、容器を異なる方向に1分間ほど揺すってから、乾燥破壊させてみよう。具体的には、図2では容器を縦に揺すり、また、図3では角度方向へ容器を振動させて、その後発生する亀裂パターンの違いを観察した（振動方向は図中の矢印が示す）。

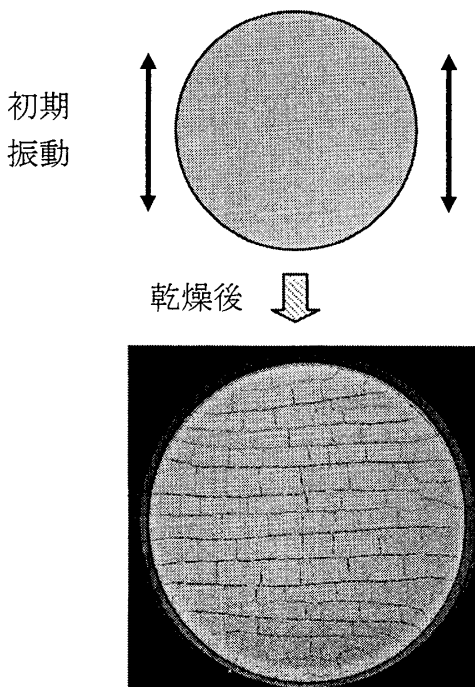


図2：横縞状の亀裂パターン

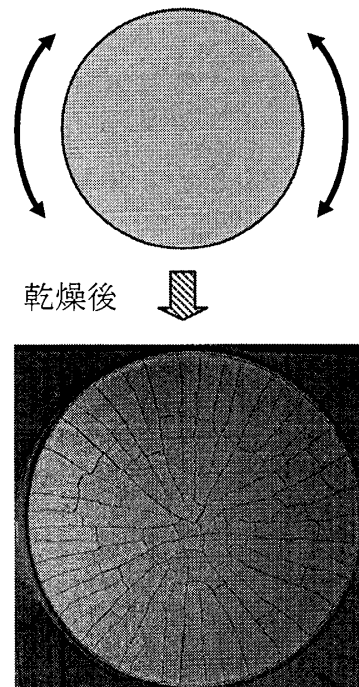


図3：放射状の亀裂パターン

実験の結果、容器を縦方向に揺すった図2では亀裂パターンは横縞になり、また、角度方向に揺すった図3では放射状の亀裂となった。図2と図3の揺すり方とその後の亀裂パターンを比較すると、「初期に容器を揺すった方向」と「その後の亀裂の向き」は常に垂直な関係にあることが見てとれる。このことは、混合液は初期に揺すられたことを記憶しており、「初期に外力の影響を受けたという記憶」が乾燥破壊時に「亀裂パターンの模様」となって出現していることを示唆している。

粉体と水の混合液に初期外力が記憶されるメカニズムを調べるために、まず粉自身のサイズと形状を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope (SEM)）（HITACHI 製、日本大学理工学部先端材料科学センター所有）で観察した。図4は炭酸カルシウムの乾いた粉末の SEM 画像であり、画像のサイズは縦が $10\mu\text{m}$ に該当する。図4より、炭酸カルシウムの粉末のサイズは $1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲であり、いわゆる粘土に分類されることがわかる。また、粉末の形状は粗くクラスター化も見られる。



図4：粉末の SEM 画像

粘土とはサイズが $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子を言い、水と混合させた時の混合液のレオロジー的性質は「粉の質量比」の値によって大きく異なることが知られている。例えば、粉と水の混合液は、「粉の質量比」が小さい時は液状だが、「粉の質量比」が大きくなるにつれて

液状（粘性流体） → 塑性状 → 半固体状 → 固体状
へと変化していく。そのため、「粉と水の混合液のレオロジー的性質」と「乾燥記憶破壊のメカニズム」との関連性を調べるために、まず「混合液内の粉の質量比」を変化させたときの混合液のレオロジーの変化を測定した。

「粉の質量比」が小さい状態は水が十分にあって流動性のすぐれた状態なので混合液はニュートン流体（通常の粘性流体）となるが、「粉の質量比」が増えるにしたがい混合液の流れは「粘性流動」から「降伏応力をもなった塑性流動」へと変化していく。図5は混合液内の「粉の質量比」を変えたときの降伏応力の変化で、Dynamic Stress Rheometer (DSR)（Rheomotics 社、山形大学工学部ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー (VBL) 所有）に直径 25mm 、角度 0.1rad の ConePlate を装着して測定した。

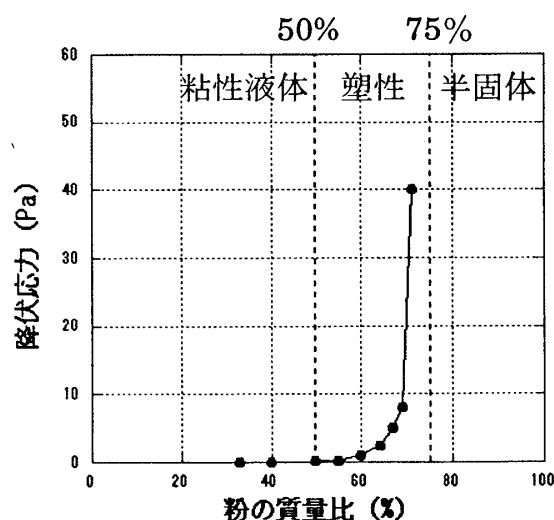


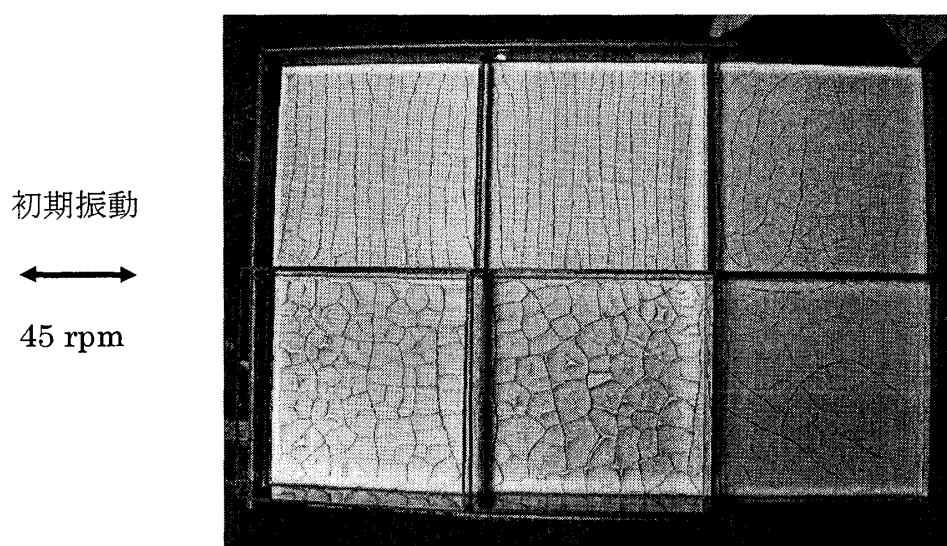
図5：降伏応力

図 5 より、「粉の質量比」が 50%以下では降伏応力がほとんど 0 (Pa) で粘性流動的であるが、50%以上になると塑性流動をおこし混合比が増加するにしたがい降伏応力が急激に増加していくことがわかる。さらに 75%以上では水分が少なすぎて流動性自身がほとんど失われてしまい、いわゆる半固体状態になっている。

混合液のレオロジー的な性質を踏まえた上で、「混合液内の粉の質量比」と「初期外力の強さ」を変化させた乾燥破壊の実験をおこなった。混合液（粉は 360 g に統一、水量は「粉の質量比」に依存）を容器（一辺の長さが 20 cm の正方形）に流し込んだ直後に、初期外力として 1 分間振とう器上で容器を一定の振幅（1.5 cm）と周波数で振動させ、その後一定の温度（ $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ）と湿度（ $26 \pm 3\%$ ）の状況下で乾燥破壊させた。本実験では、「粉の質量比」を 33% から 75% まで、初期外力の振動数を 20 rpm から 120 rpm まで変化させて、質量比と振動数で亀裂パターンの相図を作成した。

図 6 は初期外力の振動数を 45 rpm に固定して「粉の質量比」のみを変えたときの亀裂パターンの変化を表示している。ここで、初期外力の方向は図中に示されたように横方向である。「粉の質量比」が 50% より小さく粘性的なニュートン流体の場合は、初期に外力を加えて揺すってもその後の亀裂パターンは全く影響がない等方的なセル・パターンになっていることがわかる。一方、「粉の質量比」が増加していくに従い混合液は塑性流動化し、塑性流動化する 50% 以上では初期の外力が記憶されており「初期に容器を揺すった方向」とは垂直な方向に縞状亀裂が発生している。ただし、60% のように塑性流動していても降伏応力の値が小さい場合は、亀裂パターンは完全な縞状とはならず「縞とセルの中間」的なパターンになっていることがわかる。

(塑性流動、50%以上) 66 % ← 64 % ← 60 %
縞状 縞状 縞・セルの中間



(粘性流動、50%以下) 33 % → 40 % → 50 %
セル状 セル状 セル状

図6:「粉の質量比」を変えたときの亀裂パターンの変化

「外力の振動数」と「粉の質量比」を変化させたときの亀裂パターンの変化を相図として表したものが図7である。図6の振動数45rpmの時と同様に他の振動数の場合も、振動数を一定にして「粉の質量比」を増加させると混合液が塑性流動化されそれに伴い初期外力が記憶されて縞状パターンへと変化する。ところが、「粉の質量比」が多すぎ混合液の流動性が落ちて半固体状態なってくると逆に外力が

記憶しにくくなる。これは、半固体状態では降伏応力が非常に大きな値をとるため容器を揺すっても混合液が容器に張り付いたまま容器と一緒に動くだけで、実質的に混合液にはせん断応力がかけられていないのが原因である。

以上のことをまとめると、図7の相図より「初期外力を記憶する異方的な縞状パターン」は「粘性液体で揺すられたことを覚えられない領域」と「固くてそもそも十分に内部が揺すられていない半固体領域」の中間に位置する「適度な降伏応力をもった塑性流動をする混合液に適度な外力が加わった場合」に発生することがわかった[3]。

それでは、初期外力は「塑性流動を示す粉と水の混合液」にどのように記憶されているのであろうか？ひとつのメカニズムとしては、塑性流動をする混合液を揺すったときに表面にシワが発生しその異方的なシワを起源として縞状亀裂が発生するというシナリオが考えられるので、表面の観察をおこなった。

揺すられた後の混合液の表面にシワが発生していないか調べるために、まず揺すった直後の混合液の表面を観察したが、マクロな凹凸やシワは見られなかった。次に、実体顕微鏡とSEMによって乾燥破壊後の亀裂破片の観察をおこなった。図8はSEMで撮影した縞状亀裂の破片の表面であり、図中の矢印は初期に揺すった方向を表している。図8においても、表面における粉体の空間分布にはミクロな縞状構造やシワな

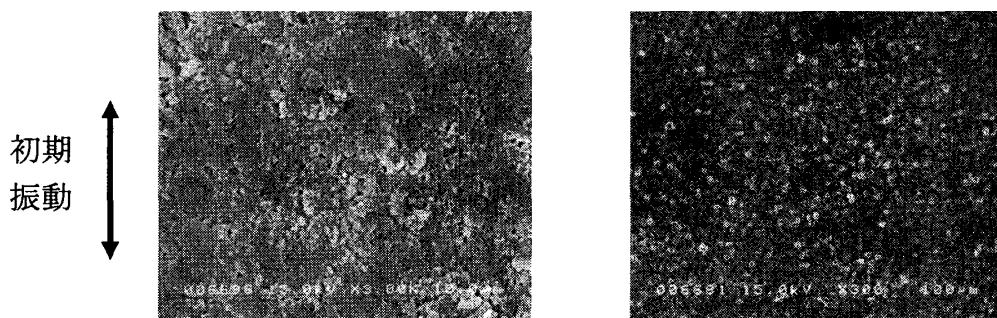


図8：電子顕微鏡による表面観察（画像の横幅は 左図 40 μ m、右図 400 μ m）

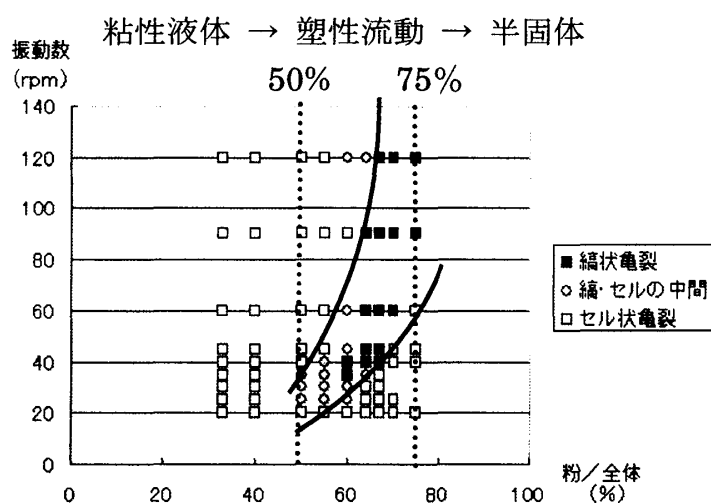


図7：亀裂パターンの相図

どのあきらかな空間的な異方性は見られなかった。

表面の影響を完全に取り除くために、揺すった後の混合液（「粉の質量比」67%で、66 粉の量を図 7 の相図を作成した時に用いた 360 g の倍の 720 g にして、混合液の深さを深めの 15mm に調整したもの）の表面 5mm 程度を切り取ってその後乾燥破壊をさせる実験もおこなった。具体的には、揺すって半日たち混合液がある程度乾燥して流動性がなくなった段階で表面を静かに切除したが、その後乾燥して発生する亀裂パターンは表面切り取り作業の影響を受けず「表面を切り取らない場合に出現する縞状パターンと同じ模様」になったので、記憶は混合液の表面ではなく内部に蓄えられていることが確認された。

本実験をまとめると、粉と水の混合液を乾燥破壊させた時の亀裂パターンは初期に加えられた外力の履歴に依存した異方性を示すことがあり、それは外力を加えられた時の混合液の「粉の質量比」が適度に大きく系のレオロジー的性質が塑性流動を示す時に限ることが分かった。初期外力の記憶がどこに保管されているかを調べるために、顕微鏡や SEM による観察をおこなったが、表面的な空間的な異方性は見られなかった。同時におこなったレオロジー測定では「粉の質量比」の増加に伴う降伏応力の増加などが見られ、あきらかに混合液内部にはミクロな構造が生じていることがうかがえる。履歴依存乾燥破壊とは、顕微鏡観察では見えないほどのミクロな不均一構造が、微弱であろうとも相対的に結合の弱いところは最終的には破壊されてしまうことにより、結果として異方的な亀裂パターンの出現として視覚化されたもの、と言える。

謝辞

実験を遂行するにあたり、元中央大学理工学部物理学科の植松英隆氏、東京大学総合文化研究科広域科学専攻の佐々真一助教授・大槻道夫氏、学習院大学理学部物理学科の小松輝久助手に有意義な議論をしていただきました。炭酸カルシウムの粉末等の SEM を用いた撮影では日本大学理工学部電子情報工学科および先端材料科学センターの青柳雄大氏・田口暁彦氏・中川活二助教授・伊藤彰義教授に、また、「炭酸カルシウムと水の混合液」の DSR を用いたレオロジー測定の際には山形大学工学部機能高分子学科および VBL の杉本昌隆助手・岡本健三助手・谷口貴志助教授・小山清人教授に、それぞれ測定装置をお借りするとともに測定法の指導や有意義な議論をしていただきました。以上、深く感謝いたします。

参考文献

- [1] G. Groisman and E. Kaplan, *Europhys. Lett.* 25 (1994) 415—420.
- [2] 中原明生、松尾洋介、*物性研究* 74 (2000) 650—653、81 (2003) 184—185.
- [3] A. Nakahara and Y. Matsuo (in preparation).