

## 乾燥記憶破壊：ペーストの揺れと流れの記憶

日本大学 理工学部 中原 明生<sup>1</sup>, 松尾 洋介

我々は高濃度のコロイド・サスペンション（ペースト）を乾燥前に揺ることによってその後の乾燥過程において発生する亀裂パターン<sup>1</sup>の形状を制御できることを見出した。この現象は、揺ることによってペーストの内部に粉の不均一・非等方的なネットワーク構造が引き起こされ、ペーストの塑性ゆえにその構造がメモリーとして記憶されて、その記憶により乾燥破壊時の亀裂パターンが決まる、というものである。ペーストの記憶にはいくつかの種類があり、「揺れの記憶」だけではなく「流れの記憶」も存在することもわかった。

### 1 はじめに

粉と水を混ぜて作ったペーストを容器に入れ温度・湿度一定の条件下で乾燥させると、干上がった沼地で見られるような空間的に等方的なセル状のひび割れ（亀裂）パターンが発生する。これまでの研究により、亀裂のサイズはペーストの厚さにほぼ比例することが報告されている [1, 2, 3, 4]。乾燥によりペースト内の水分は蒸発しペースト自体も収縮していく。ペーストが容器の底に張り付いている場合は水平方向の収縮が自由にできないので、そのひずみは亀裂の発生によってのみ解放される。そのため、乾燥が進むにつれ亀裂が次々に発生し、最終的な亀裂のサイズはペーストの厚さ程度となるのである。

我々はこのペーストを乾燥前に水平に揺すっておくと、ペーストはその塑性ゆえに揺すった方向を記憶し、乾燥時に発生する亀裂パターンは揺すった方向に依存した縞状パターンになることを実験的に得た [5, 6]。まず最初の実験では炭酸カルシウムなどの粉末を使い、縞状亀裂パターンの方向が揺すった方向に垂直になることを見出し、それがペーストへの「揺れの記憶」の刷り込みの結果であることを突き止めた [6, 7, 8, 9, 10]。ところが、その後、炭酸水酸化マグネシウムの粉末を用いた実験をしたところ、「ペースト中の粉の体積比」を減少させていくに従い縞状亀裂パターンの方向が初期振動の方向に対し垂直方向から平行方向へと転移する現象が観察された [11]。縞状亀裂の方向が転移する現象のメカニズムを調べることにより、この転移がペースト内の「揺れの記憶」から「流れの記憶」への転移に基づいていることがわかったので、これら一連の実験について解説する。

<sup>1</sup>E-mail: nakahara@phys.ge.cst.nihon-u.ac.jp

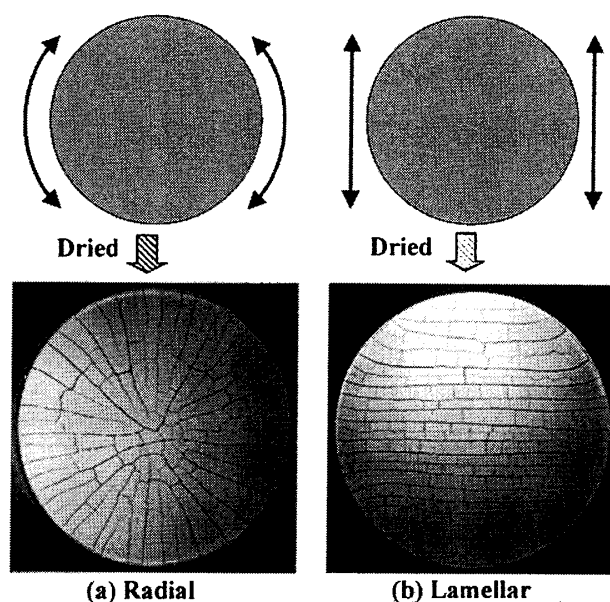


図 1: 異方的な亀裂パターン。粉は炭酸カルシウム。(a) 放射状 (b) 縞状 (垂直縞)。円形容器の直径はともに 500mm [6, 10]。

## 2 ペーストの揺れの記憶

まず最初に、炭酸カルシウムの粉末と水を混ぜ、ペースト（高濃度のコロイド・サスペンション）を用意する。このとき、ペースト内の粉の体積比 (solid volume fraction)  $\rho$  が  $\rho = 44\%$  の高濃度状態になるように調整しておく。ペーストを円形容器に入れるとその塑性ゆえ容器の中で一様には広がらないので、入れた直後 60 秒間だけ円形容器を回転方向に振動させて広げてから乾燥破壊をさせると、図 1(a) のような放射状の亀裂パターンを得た。最初は円形の容器の影響で放射状亀裂が発生したと思ったが、ふと考えを改め、水平方向に一方向だけ揺すって乾燥破壊をさせたところ、発生する亀裂パターンは図 1(b) のような縞状亀裂になることがわかった。すなわち、縞状亀裂の方向と初期に揺すった方向には垂直の関係があるのである。実際、図 1(a) の放射状亀裂においても、振り返って見れば、亀裂の方向と振動方向には垂直関係が成立することが見てとれる [5, 6, 10]。

この縞状亀裂形成メカニズムを解明するために、我々はペースト内の粉の体積比  $\rho$  と初期振動の加速度をパラメーターとした亀裂パターンの形態相図を作成した。図 2 において、等方的なセル状亀裂は○、亀裂の方向が初期振動の方向に垂直な縞状亀裂は■（垂直縞）、セル縞混合パターンは△▲、で表わしてある。 $\rho = 25\%$  にて上下に鉛直に引かれた点線直線は液性限界（それ以下では降伏応力 0 の粘性流体）、 $\rho = 54\%$  にて上下に鉛直に引かれた一点鎖線直線は塑性限界（それ以上では半固体）を表わす。

実線はペーストの降伏応力と初期振動の加速度の大きさが同じになるところを表わし、降伏応力以下ではペーストが流動化しないことから結果的に領域 A（セル状亀裂・揺れない・記憶なし）と領域 B（垂直縞・揺れる・記憶する）を分けるという役割を果たす。また、破線は領域 B と

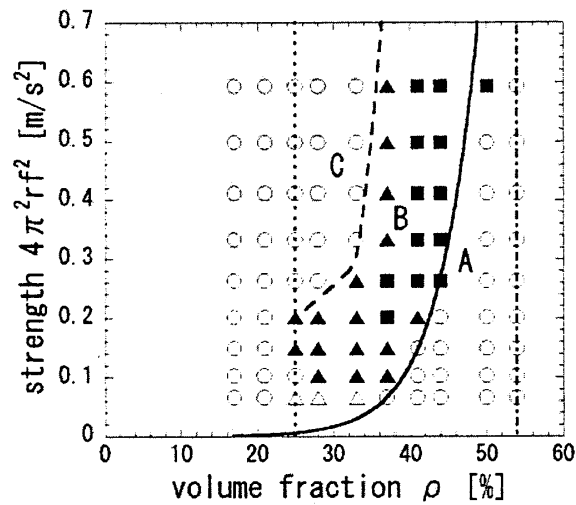


図 2: 亀裂パターンの形態相図。粉は炭酸カルシウム。横軸は粉の体積比  $\rho$ 、縦軸は初期振動の加速度  $4\pi^2 r f^2$ 。○: 等方的なセル状亀裂、■: 垂直縞、△▲: セル縞混合パターン [6, 10]。

Cを分けるが、その線を引く際の基準は、初期に揺すったときのペーストの流動性を観察したときに領域Bでは揺すった方向に揺れが生じ、領域Cでは波や乱流が生じた、と区別する。

ではなぜこのような縞状亀裂が形成されるのであろうか？縞状亀裂の形成のためには、揺すられる際のペースト内の粉の体積比率が非常に高くペーストが塑性を持つ状態にしなければならない [12, 13]。ペースト内に高密度で一様に分散していたコロイド粒子は初期振動の際に強制的に非弾性衝突させられ、結果として縦波的な粗密構造が形成される [14, 15]。この縦波的な粗密構造がペーストのメモリー効果で生き残り、乾燥破壊という弱肉強食的な生きるか死ぬかの極限状態では「どこがより弱くて割れざるをえないか」を決める基準となってしまう、その結果揺すった方向に垂直に割れる縞状亀裂が発生するのである。

### 3 揺れの記憶から流れの記憶へ

では、ペースト内の記憶は常に揺すった方向を覚えるものであり、その結果発生する縞状亀裂の方向は常に揺すった方向に垂直になるのであろうか？我々は、粉体として炭酸水酸化マグネシウムを用いてペーストを作り、炭酸カルシウムと同じ実験をしたところ、驚くべき結果を得た。

図 3 では、粉密度の高いペーストと粉密度が中程度のペーストをそれぞれサイズの等しい正方容器に入れ同じ矢印の方向に水平に揺すってから乾燥破壊をさせた。図 3(a) と図 3(b) ではどちらも縞状亀裂を得たものの、粉密度が高い図 3(a) では縞状亀裂の方向が揺すった方向に垂直（垂直縞）、一方、粉密度が中程度の図 3(b) では縞状亀裂の方向が揺すった方向に平行（平行縞）、と粉密度を減少させていくと縞状亀裂の方向に垂直から平行への転移が見られた。

この縞状亀裂の方向の転移のメカニズムを解明するために、我々は炭酸水酸化マグネシウムのペーストについても図 2 と同様にペースト内の粉の体積比  $\rho$  と初期振動の加速度をパラメーター

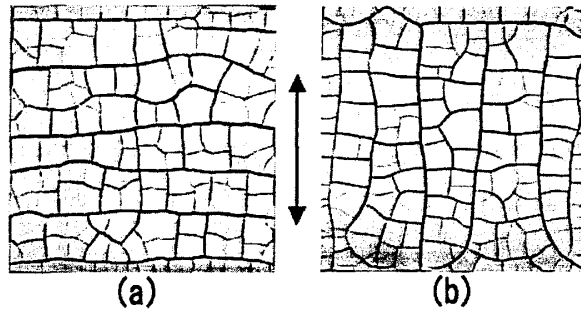


図 3: 縞状亀裂の方向の転移。粉は炭酸水酸化マグネシウム。初期振動の方向は矢印で示され、その加速度の大きさ  $4\pi^2rf^2$  は  $2.4\text{m/s}^2$ 。正方容器のサイズはどちらも縦横 200 mm。(a) 垂直縞。粉の体積比は  $\rho = 12.5\%$ 。(b) 平行縞。粉の体積比は  $\rho = 6.7\%$  [11]。

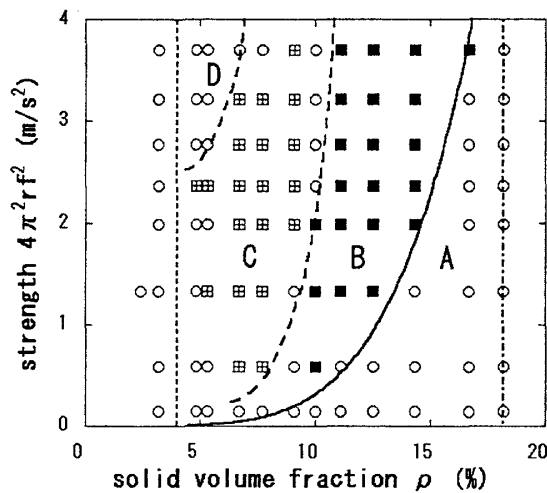


図 4: 亀裂パターンの形態相図。粉は炭酸水酸化マグネシウム。横軸は粉の体積比  $\rho$ 、縦軸は初期振動の加速度  $4\pi^2rf^2$ 。○: 等方的なセル状亀裂、■: 垂直縞、田: 平行縞 [11]。

とした亀裂パターンの形態相図を作成した。図 4 において、等方的なセル状亀裂は○、縞状亀裂のうち亀裂の方向が初期振動の方向に垂直なのは■（垂直縞）、平行なのは田（平行縞）、で表わしてある。 $\rho = 4\%$  にて上下に鉛直に引かれた点線直線は液性限界、 $\rho = 18\%$  にて上下に鉛直に引かれた一点鎖線直線は塑性限界を表わす。

実線はペーストの降伏応力と初期振動の加速度の大きさが同じになるところを表わし、降伏応力以下ではペーストが流動化しないことから結果的に領域 A（セル状亀裂・揺れない・記憶なし）と領域 B（垂直縞・揺れる・記憶する）を分けるという役割を果たす。また、二つの破線はそれぞれ領域 B と C および領域 C と D を分けるが、その線を引く際の基準は、初期に揺すったときのペーストの流動性を観察したときに領域 B では揺すった方向に揺れが生じ、領域 C では揺すった方向に流れが生じ、領域 D では乱流が生じた、と区別する。

図 4 に示された炭酸水酸化マグネシウムの相図より分かることは、まず、領域 B の高密度状態

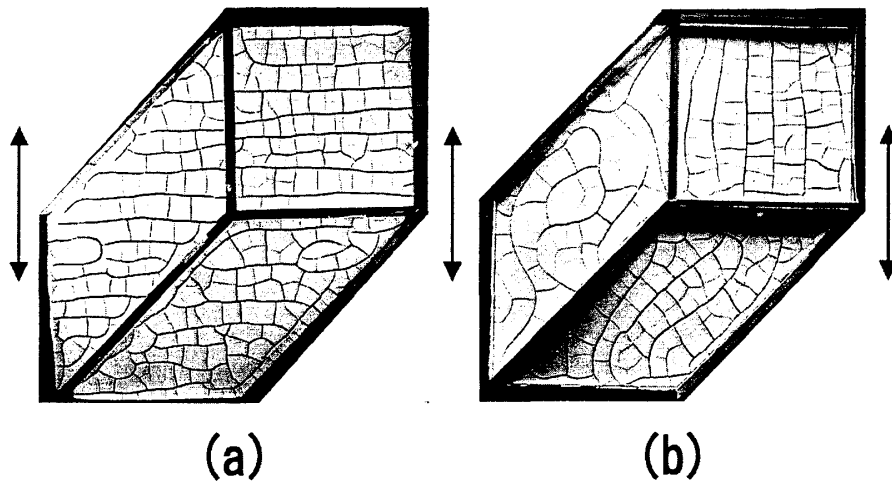


図 5: 記憶の分類。粉は炭酸水酸化マグネシウム。初期振動の方向は矢印で表す。正方容器のサイズはどちらも縦横 200 mm。(a) 図 4 の領域 B の垂直縞。「揺れの記憶」。粉の体積比は  $\rho = 12.5\%$ 、初期振動の加速度の大きさは  $4\pi^2 r f^2 = 2.4\text{m/s}^2$ 。亀裂パターンはすべて揺すった方向に対し垂直になる。(b) 図 4 の領域 C の平行縞。「流れの記憶」。 $\rho = 7.7\%$ 、 $4\pi^2 r f^2 = 0.6\text{m/s}^2$ 。亀裂パターンの方向は、揺すった方向ではなく、正しくは初期振動によって発生した流れの方向に平行であることがわかる [11]。

で揺るとペーストは揺れを記憶しその後乾燥破壊で発生する縞状亀裂の方向は炭酸カルシウムの結果と同様に初期振動の方向に垂直となることである。ところが、領域 C の中密度状態で揺すった場合は亀裂の方向と初期振動の方向が平行な関係になった。我々は、この時、初期振動時のペーストの流動性として一方向に流れが生じていたことに注意する必要がある。このことより、領域 C は（平行縞・流れる・記憶する）、領域 D は（セル状・乱れる・記憶喪失）と整理できる。

では、図 3 と図 4 で得られた新たな縞状亀裂パターンの出現はいったいどういう記憶の発現を示唆しているのだろうか？我々はこれまでの考察と図 5 に示す実験により、領域 C に現れたこの記憶は「揺れの記憶」ではなく「流れの記憶」であることを突き止めた。図 5 では容器の形として正方形のもの以外に二つの平行四辺形の容器も用意し、しかも揺する方向に対してそれぞれの平行四辺形が別の方向を向くように配置した。図 5(a) では領域 B の状態のペースト、図 5(b) では領域 C の状態のペーストが各容器内に用意してある。乾燥破壊時に発生する亀裂パターンをよく見ると、平行四辺形の容器内に発生した亀裂は図 5(a) 内ではすべて揺すった方向に垂直に割れ、「揺れの記憶」に対応していることがわかる。一方、図 5(b) 内のペーストでは必ずしも揺すった方向に平行に割れているわけではないこと、正しくは、揺すった際に生じた流れの方向に平行に亀裂が走っていることより、「流れの記憶」に対応することを見出すことができる。

ではなぜ炭酸水酸化マグネシウムのペーストは炭酸カルシウムのペーストと違って、揺れの記憶だけでなく流れの記憶もできるのだろうか？その違いは粉の性質の違いにある。まず、コロイド・サスペンションとしての水中での粉粒子間に働く力の違いである。どちらの粉もファン・デル・ワールス力が働き、その引力が粉を引き合わせ粉の密度が比較的高い時にペーストと呼ばれ

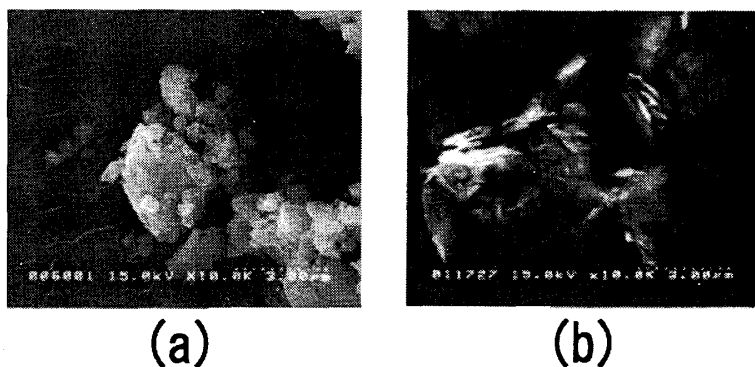


図 6: 粉のSEM画像。画像サイズは横  $10\mu\text{m}$ 。(a) 炭酸カルシウム、粒状 [10] (b) 炭酸水酸化マグネシウム、板状。

るネットワーク構造を作り出す。そのため、一定の密度以上ではどちらのコロイド・サスペンションも塑性を持つ。ところが、炭酸カルシウムの粒子は水中で帯電しクーロン斥力をも及ぼしあうので、中低密度では粉粒子同士が反発してしまいネットワークを組むことができない。一方、炭酸水酸化マグネシウムはクーロン斥力を及ぼしあわないので、働く力は引力だけである。

また、それぞれの粉を比較すると形状の違いもある。図 6(a) のように炭酸カルシウムの粉は球状なので高密度に詰め込むことができるが、炭酸水酸化マグネシウムの粉は図 6(b) のように板状なので、中密度でもカードハウス状のスカスカなネットワーク構造を組むことができる。

これらのことを総合的に考えよう。炭酸カルシウムの粉は高密度でのみネットワークを組んで記憶を保持できるので、可能な記憶方式は高密度で揺らされた時の粉同士の非弾性衝突が作る揺れの方向に垂直な縦波的な粗密構造のみである。一方、炭酸水酸化マグネシウムは高密度で同様に揺れの方向に垂直な縦波的な粗密構造を作るだけでなく、中密度でもスカスカなネットワーク構造が存在でき、しかも流れに引き伸ばされた上に板状粒子の配向も流れに平行に揃うことによって流れに平行な粗密構造を作ることができるので、このマイクロな構造の転移がペーストの記憶の転移と乾燥破壊時の亀裂方向の転移を生んだと考えることができる。

#### 4 まとめ

ペーストを事前に揺ることにより、ペーストに「揺れの記憶」や「流れの記憶」を刷り込ませて乾燥破壊時の亀裂パターンを制御できるようになった。この制御法にはペーストの塑性によるメモリー効果が大きな役割を果たしており、事前にペーストを揺ることによってペースト内にマイクロな不均一・非等方的な構造を作ることが記憶の形成要因になっている。また、「揺れの記憶」だけではなく「流れの記憶」もできるということは、セル状・縞状・放射状だけではなく、リング・螺旋などの流線で表わされる様々な曲線状の亀裂パターンも作成できることを意味するので、この手法による破壊の制御に汎用性があることが示された [11]。

## 謝辞

この研究を遂行するにあたり、元中央大学理工学部 of 植松英隆氏、東京大学総合文化研究科の佐々真一助教授・大槻道夫氏・小松輝久氏、鳥取大学工学部の大信田丈志助手には有意義な議論をしていただき、感謝いたします。レオロジー測定の際は山形大学工学部機能高分子工学科とVBLの小山清人教授・谷口貴志助教授・杉本昌隆助手の指導と協力をお願いしました。また、SEMを用いたミクロな測定の際は日本大学理工学部電子情報工学科と先端材料科学センターの伊藤彰義教授・中川活二教授・青柳雄大氏・田口暁彦氏の指導と協力をお願いしました。重ねて感謝いたします。

## 参考文献

- [1] A. Groisman and E. Kaplan, *Europhys. Lett.* **25** (1994), 415.
- [2] C. Allain and L. Limat, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 2981.
- [3] T. S. Komatsu and S. Sasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997), 391.
- [4] S. Kitsunozaki, *Phys. Rev. E* **60** (1999), 6499.
- [5] 中原 明生, 松尾洋介, *物性研究* **74** (2000), 650; **81** (2003), 184; **83** (2004), 91 & 361.
- [6] A. Nakahara and Y. Matsuo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005), 1362.
- [7] A. Nakahara and Y. Matsuo, in *Slow Dynamics in Complex Systems*, M. Tokuyama and I. Oppenheim eds., (AIP Conference Proceedings 708, AIP, New York, 2004) p. 432.
- [8] A. Nakahara and Y. Matsuo, in *Powders and Grains '05*, Garcia-Rojo, H. J. Herrmann and S. McNamara eds., (Balkema, Rotterdam, 2005), p. 1081.
- [9] A. Nakahara and Y. Matsuo, in *Traffic and Granular Flow '05*, R. Kühne, T. Pöschel, A. Shadschneider, M. Schreckenberg, and D. E. Wolf eds., (Springer, Berlin, 2006), p. 181.
- [10] A. Nakahara and Y. Matsuo, *J. Stat. Mech.* (2006), P07016.
- [11] A. Nakahara and Y. Matsuo, *Phys. Rev. E*, **74** (2006), 045102(R).
- [12] T. Ooshida and K. Sekimoto, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005), 108301.
- [13] M. Otsuki, *Phys. Rev. E* **72** (2005), 046115.
- [14] A. Nakahara and T. Isoda, *Phys. Rev. E* **55** (1997), 4264.
- [15] M. P. Ciamarra, A. Coniglio, and M. Nicodemi, *J. Phys: Condens. Matter* **17** (2005), S2549.