粉体特性と時間・応力・歪関係

Stress-strain-time Behavior of Powders

岡本 廣祐*

Hirosuke OKAMOTO

Key Words : Self-organized Phenomena, Power Law, Creep

1. まえがき

粉粒体を扱うときに不便するのは、固体における弾性率、流体における粘性係数というような一義的にきまる物理常数が粉粒体では見い出されていないことである。現在使用できるのは装置によって決まる(装置)常数であり、合目的的に装置設計を行えない状態にある。弾性率が固体要素の集合状態を示す量であり、また流体要素の集合状態を粘性係数が反映しているとして、粒状体要素の結合状態を表現する量をどのように求めるかについて、さまざまな分野で多くの努力がなされてきた¹⁾。

ここでは時間を含めての粉の力学的特性が、力を伝達するつながり粒子の動きによると考え、モデル化と解析を行い実験と比較検討した結果について報告する。

2. 力伝達と粒子配列の要素としての連結粒子モデル

粉粒体に力が加わる時は、気体や液体のように一様に力が伝わるのではなく、多くの粒子接点のうち特定の接点を通じて力が伝わる。図1は、接合点のつながりを通して、作用反作用の法則に従って、力が次々と伝わっていく様子を示した二次元光弾性実験結果である²⁾。Horne³⁾は、図1に見られるような粒状体内の粒子接点を通る立体経路(mean projected solid path)の平均距離を単位要素として研究を進めた。また最近

図1 円盤の二次元圧縮光弾性測定例
(Durelli, A. J.²⁾)

ではCundallら⁴⁾による数値解析のなかにも、力の変化に伴う粒子結合線の変化の様態が見られるが、本報告では、粉粒体の主要な変形機構は粒子接点での滑動(すべり)および連結した粒子群のすべりにあるとの立場から、力を伝える接触点でつながった複数粒子(図2参照)を力学的挙動の単位要素として取り上げた。また、ここで考える連結粒子の大きさの単位は、物理的に意味のある大きさでなくてはならないだろう。結論からいって、それは粉粒体内で応力を考える範囲

図2 連結粒子モデル
●印は粒子接点、○印は粒子重心

1993年9月1日 受付

粉体工学会第29回夏期シンポジウム(1993年7月、函南)にて講演

* ホソカワミクロン(株)つくば粉体技術開発センター

(〒300-32 つくば市篠崎字東田 2345-1)

TEL. 0298-64-3961

の大きさとする。粉粒体中で応力を考えるときは、やはり単位面積当たりの力として扱うことになるが、固体の場合と異なり、あまり面積が小さいときには、その面積内の力はバラついてしまう。ではどの位の粒子数をとればよいのか。普通には、おおよそ1000個ぐらいと言われている⁵⁾。つまり粒子直径の約10倍ぐらいの長さを一辺とする立方体の容積を考えることに相当する。この大きさを持つ部分を単位とした容積要素の集まりとして粉粒体を考えるときには、近似的に連続体としての扱いが考えられる。

3. 2粒子接点での微少すべり発生と時間分布

3.1 2粒子接触モデル⁶⁾

2粒子接触領域は、Hill, Johnsonにならい図3のように、その中心円形部分(弾性域)とそれを取り囲むリング状の塑性域とからなっているものとする。この中心円部分は、塑性変形の発生・進行に伴ってだんだんに内部弾性域を縮めてゆき、遂にはマイクロすべりから粒子相互のすべりに進んでいき、ずれが生ずる。

3.2 接触領域内でのマイクロすべりの発生速度

2粒子接触領域という微少な領域で、はじめの力の釣合い状態が次の釣合い状態へ移行する過程は、連結粒子が一つの安定な姿勢から次の姿勢に移る過程でもある。このような過程は速度過程と呼ばれている⁷⁾。この概念はアーレニウスによって導入(1889)され、アイリング⁸⁾らによって定量的計算方法にまで発展された。この手法は固体の破壊に適用されて以来、物理・化学をはじめ工学⁹⁾の広い分野で効用を発揮してきた。

粒子接触領域の変形では、転位規模の動きが単位となるので(10^{-7}m のオーダー)¹⁰⁾、応力は局所的応力 σ_l を用い、また熱的效果も変形進行にあずかってくると考えられるから、そのすべり発生速度 v を応力依存型のアーレニウス型の式として次式のように与える¹¹⁾。

図3 荷重Nを受ける粒子間接触面(弾塑性領域)モデル図。
($T=\mu N$, μ : 摩擦係数)

$$v=A \cdot \exp [-\{U_0-\phi(\sigma_l)\} / k T] \quad (1)$$

ここに ϕ は局所応力 σ_l についての増加関数、 U_0 は微少すべり単位の結合力を表す活性化エネルギー、 k はボルツマン定数: $1.38 \times 10^{-6} \text{erg} / ^\circ \text{K}$ 、 T は絶対温度、 A は定数である。

変形が進むなかで次の平衡状態に移るまで、現在の平衡状態にとどまっていなければならないから遷移時間はあまり短くはならない。その平均的遷移時間は、

$$\lambda^0=1 / v \quad (2)$$

で表される。

3.3 接触領域でのすべり発生(遷移)時間分布

平均遷移時間 λ^0 をもつすべり遷移現象の時間分布について考える。図4は、アルミナ粉末の一軸圧縮で観測された圧力波スペクトルの時間経過の例であるが、そのときに観測されたのは、始めのすべりに誘発されて、より短期のすべりが多発し、その後しばらく安定し、また続いて似た繰り返しが生じているのが見受けられた。これを時間軸上にモデル化すると、図5のようにランダム配列の一種であるカントール集合型¹²⁾時間分布で近似される。このとき、平均すべり遷移時間 λ^0 をもつすべり発生時間 λ の分布関数 ψ は、次のように表される¹³⁾。

$$\psi(t)=\sum y_i \lambda_{ij} \exp (-t \lambda_{ij}) / \sum y_i \quad (3)$$

t が大きい時には、

$$\psi(t) \sim t^{(-1-\alpha)} \quad (4)$$

図4 一軸圧縮で発生した圧力波スペクトルの例(アルミナ粉末: 平均粒径 $4\mu\text{m}$)

図5 すべりの生起する時刻を直線上に示した図(カントール集合型発生時間分布)^{12,13)}

で与えられる¹¹⁾。ここに $\alpha = \log y / \log \lambda < 1$ 。

3.4 接触2粒子間での時間-変位関係

歪エネルギーの増加に伴い、粒子接触領域内でのすべり領域は徐々に拡大しj回の微小すべりで、2粒子が新しい位置関係になる境界までに達する確率を $n_j(r)$ とする。またそのj回のステップに必要な時間を、 $\psi_j(t)$ とおく、このとき時刻tに境界位置 r_0 に達する確率 $Q(r_0, t)$ は、

$$Q(r_0, t) = \sum \psi_j(t) n_j(r_0) \quad (5)$$

で与えられる。したがって、ここで粒子が0~t時刻の間に動かない確率 $\phi(t)$ は

$$\phi(t) = 1 - \int_0^t \psi(t') dt' = \int_t^\infty \psi(t') dt' \quad (6)$$

である。 $n(r, t)$ を時刻tに位置rにある存在確率とすると、 $n(r, t)$ は、 $\phi(t)$ と $Q(r, t)$ を用いて

$$n(r, t) = \int_0^t \phi(t-t') Q(r, t') dt' \quad (7)$$

で表される。 $n(r)$ を一回の滑りで移動するrの分布関数とする、すなわち $n(r) = n(r)$ として以下続けるとき、 $n_{j+1}(r)$ は次式で与えられる。

$$n_{j+1}(r) = \int n(r-r') n_j(r') dr' \quad (8)$$

上式のフーリエ変換から

$$n_j(q) = \{n(q)\}^j \quad (9)$$

をうる。 $\psi_j(t)$ についても同様に、 $\psi(t)$ のラプラス変換を $\psi(u)$ で表すと、

$$\psi_j(u) = \{\psi(u)\}^j \quad (10)$$

になる。このとき $Q(r, t)$ のラプラス変換 $Q(r, u)$ は、式(5)から次式で与えられる。

$$Q(r, t) = \sum_{j=0}^{\infty} [\psi(u)]^j n_j(r) \quad (11)$$

さらに、 $n(r, t)$ のラプラス変換と $Q(r, u)$ の間には、

$$n(r, u) = [1 - \psi(u) / u] Q(r, u) \quad (12)$$

の関係があり、これをさらにフーリエ変換すると次式

$$n(q, u) = \{1 - \psi(u) / u [1 - \psi(u) n(q)]\} \quad (13)$$

が導かれる。式(4)のラプラス変換は、

$$\psi(u) \sim 1 - Au^2 + Bu^{2\alpha} - \dots \quad (14)$$

これを式(13)に代入し、逆ラプラス変換を行うことで、 $n(q, t)$ が定まる。この $n(q, t)$ を、時刻tにおける平均移動距離 $\langle r(t) \rangle$ を求める式¹⁴⁾、

$$\langle r(t) \rangle = -[\nabla n_q(q, t)]_{q=0} \quad (15)$$

に代入することで、時刻tにおける平均移動距離 $R(t) = \langle r(t) \rangle$ が求められる。すなわち

$$R(t) = [R_0 / E\Gamma(1+\alpha)] t^\alpha \quad (16)$$

ここに R_0 は、一回の微小すべりで移動する距離、 α は定数である。

4. 連結粒子系モデルでの時間-変位関係

4.1 力伝達線上にある連結粒子のすべり遷移時間分布

いま力が伝わっていくn個粒子の連結した系を考え、そのうちのm個の接点ですべりが起こり、その連鎖の結果として起きた連結粒子系の変位について考える。ただしこの連鎖変位の個々のすべりの速度定数は時間に無関係に一定で、かつ等しいとする。これは数学的にはm次のPoisson過程を仮定することになる¹⁵⁾。

いま一回の粒子間のすべりが微小時間間隔(t, t+1)の間に起きる確率は、時間t以後に起こる確率を $P_i(t)$ とおくとき、

$$-\alpha P_i(t) = \lambda \cdot P_i(t) \cdot dt \quad (17)$$

で表される。これより

$$P_i(t) = e^{-\lambda \cdot t} \quad (18)$$

が得られる。すなわち個々のすべり発生までの時間は指数分布をとる。いまは力の伝達により、m個のすべりが連鎖して連結粒子系が変形するとしたのであるから、系の変形までの時間tは個々のすべりが発生するまでの時間 t_i の和となる。ここで指数分布は1次のガンマ分布であることを考えると、ガンマ分布の再生性に関する定理¹⁶⁾により、ガンマ分布に従うm個の時間の和

$$t = \sum_{i=1}^m t_i \quad (19)$$

は、m次のガンマ分布に従うことになる。したがって、連結粒子系全体の変位が起こるまでの時間tの確率

密度関数 $p(t)$ は、

$$p(t) = (\lambda^m / (m-1)!) t^{(m-1)} \cdot e^{-\lambda t} \quad (20)$$

で与えられる。

すなわち、個々粒子対(ミクロレベル)の場合と連結粒子(マクロレベル)の場合に時間分布型が同型であることになる。いわゆる時間に関する相似性と言われるものである¹¹⁾。

4.2 連結粒子系での時間-歪関係

粉粒体内で、ある主応力の組合せのもとで平衡状態にある粒子系が、つぎの別の主応力の組合せの状態に移るときに、すべりを生ずる接点角の方向の分布についての三次元的考察が徳江ら¹⁷⁾によってなされており、あらゆる方向にランダムに分布しているとみられている。ここでも、任意の時点を出発点として、そこからの粒子の動きは同じランダム性をもつとする。そうすると連続時間ランダムウォークの一般理論を用いることができる。連結粒子の一端から距離 l にある他端が、時刻 t に $(l, l+dl)$ にある存在確率 $G(l, t)$ のフーリエ・ラプラス変換 $G(k, u)$ は、

$$G(k, u) = [1 - \psi(u)] / u [1 - \psi(u) G(k)] \quad (21)$$

で与えられる。 $G(k)$ は一回のすべりで移動する距離の分布関数 $G(l)$ をフーリエ変換したものである。

以下前節とまったく同様な議論から、時刻 t における連結粒子端の平均変位 R は、

$$R = \langle l(t) \rangle \sim [G_0 / CF(1+\alpha)] t^\alpha \quad (22)$$

と求まる。ここに G_0 は一回のすべりで移動する距離の平均値である。

4.3 モデル解析結果のまとめ

個々粒子の時間変動分布と、そのような変動分布を持つ粒子の集合体としての連結粒子系の時間変動分布が同型となることが分かった。

また粒子対すべり機構と、その重ね合わさった変形を持つ連結粒子については、その時間と変位の関係については同じべき乗則の形が現れることが分かった。式(16)、(22)に見られた

$$R(t) \sim t^\alpha \quad (23)$$

の形は、観測の尺度を換える変換、すなわち

$$t \sim \lambda t \quad (24)$$

に対して

$$R(\lambda t) \sim \lambda^\alpha \cdot t^\alpha \propto t^\alpha \sim R(t) \quad (25)$$

であり、変換に対して分布型は変わらないことが分かる。

5. 実験データとの比較検討

粉粒体の時間-応力-歪関係を調べるために引っ張り、一軸圧縮、せん断など、多くの形式のクリープ実験がなされてきた¹⁸⁾。いまその内で、べき乗則の形にまとまったものについてを主な対象とした。この場合の結果は簡単に整理される。すなわち、

$$\phi(t) = t^\alpha \quad (26)$$

の形は、時間、変位量について対数を取り、両対数グラフにプロットするとき、べき数 α はグラフ上の勾配として求められる。図6に、いくつかの例を示した。けい砂(平均粒径: 0.1mm)のデータは文献¹⁹⁾からのもの、アルミナ粉(平均粒径: 0.5 μ m)のデータは、文献²⁰⁾からのもので、ミルク(平均粒径: 100 μ m)のデータは、文献²¹⁾からのものである。

いま §2 で述べたような連結粒子を単位とした容積要素が、弾性率 E 、粘性率 η を持つ粘弾性要素で互いに結び付いて集合体としての粉を表すとするとき、粘弾性論²²⁾に従って、応力 σ 、歪 ε 、時間 t の関係を表すと、

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= k(t) \cdot \sigma(t) \\ &= (1/E)\sigma(t) + (1/\eta) \int \sigma(\tau) d\tau + \int \chi(t-\tau) \cdot d\sigma(\tau) \end{aligned} \quad (27)$$

で記述される。 τ は $\tau = \eta/E$ なる量である。そして上式の第2項は、 t/η の形で変形が時間と共に増大する部分を表し、 $\chi(t)$ はそれ以外のクリープを表す。他方モデルにみる $R(t)$ なる量は、すべりが発生し新しい平衡に移るまでの有限な時間の範囲内で、生じた変位に比例した量となっているから、クリープ現象を表す上式の第1、2項の機構による変形の部分を除いた量、す

図6 クリープテストに見る歪-時間関係

なわち第3項に対応したものになる。したがって、

$$\chi(t)=[\sigma_0/EF(1+\alpha)] \cdot t^\alpha \quad (28)$$

と表す。 σ_0 は定応力、これを時間について微分すると

$$d\chi(t)/dt=\sigma_0/EF(\alpha) \cdot t^{\alpha-1} \quad (29)$$

これと、式(27)より

$$\varepsilon(t)=(1/E \cdot \Gamma(1+\alpha)) \int (t-\tau)^\alpha d\sigma(\tau) \quad (30)$$

これに部分積分を行うと、

$$\varepsilon(t)=(1/E \cdot \Gamma(\alpha)) \int \sigma(\tau) (t-\tau)^{\alpha-1} d\tau \quad (31)$$

を得る。ここで分数積分の定義²³⁾

$$D^{-n}f(t)=\int [(t-\tau)^{n-1}/\Gamma(n)] f(\tau) d\tau \quad (32)$$

を用いると、式(31)は

$$\varepsilon(t)=(1/E) \cdot D^{-\alpha}\sigma(t) \quad (33)$$

あるいは

$$\sigma=ED^\alpha\varepsilon \quad (34)$$

と表せる。これは、G. W. Scott-Blairら²⁴⁾によって示唆された応力・歪関係と同じ形である。以上のこと

から、クリープ実験に見る時間のべき数 α (定数)は、粉の内部構造とかかわりのある重要な指数であると考えられる。例えば、

$$\varepsilon(t) \propto t^\alpha$$

からは

$$d\varepsilon/dt \propto \alpha t^{\alpha-1}=(\alpha/t)t^\alpha=(\alpha/t)\varepsilon$$

が導かれるが、これは、べき形式がもつ特徴である変数分離の形である。すなわち

$$(1/\alpha)(d\varepsilon/\varepsilon) \propto (dt/t)$$

これは、ある時間増分(dt/t)が取られたときに、その粉特有の歪増分($d\varepsilon/\varepsilon$)(粉粒子配列の変化)が、どのようなものなかを、べき指数値 α が示すことを表している。

6. まとめ

変形と時間の関係がべき型式で表される時、そのべきの指数 α は、その粉の粒子の配列状態が力学的挙動に与える影響の特徴についての情報を提供するものであることが分かった。

引用文献

- 1) 最上武雄編著：“土質力学”，8章，技報堂出版(1982). 久保，水渡，中川，早川編：“粉体—理論と応用”丸善，(1962). 荒川正文：材料，**34**, 1245(1985). 水野光国，神保元二：粉体工学会誌，**28**, 555(1991). 梅屋薫，原隆一：“セラミックデータブック”’79”，工業製品技術協会(1979). 長尾高明：日本機械学会論文集，**33**, 229(’67)，**34**, 100(’68)，**43**, 4038(’77)，**44**, 1912(’78)，**44**, 2967(’78). Cooper, A. R. and L. E. Eaton. : *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 97(’62). Sokolovskii, V. V., : “Statics of Granular Media”, Pergamon(1965)
- 2) Durelli, A. J. and D. Wu : *Experimental Mech.*, : December 337(1984)
- 3) Horne, M. R. : *Proc. Roy. Soc. A* **286**, 62, (parts I and II), (1964). 同上, *A* **310**, 21(1969)
- 4) Cundall, P. A. and O. L. Strack : *Geotechnique*, **29**, 47(1979)
- 5) 千々岩健児，畑村洋太郎：日本機械学会誌，**74**, [631] 923(昭和 46-8)
- 6) Hill, R. : “The Mathematical Theory of Plasticity” : oxford(1950). Johnson, K. L. : *Proc. Roy. Soc. A* **230**, 531(1954)
- 7) 横堀武夫：“材料強度学”(第二版)，第9章，岩波全書(1974)
- 8) Glasstone, S., K. J. Laidler and H. Eyring : “The Theory of Rate Processes”, McGraw-Hill(1941)
- 9) 国井大蔵編：“移動速度論 I”，岩波基礎工学講座 17 (’68). 久保亮五：“統計力学”共立全書 11(’71). エム，エタ，ゴールドシュテイン(大草重康訳)：“新しい土質力学 I・理論的基礎”第6章，p.317，森北出版(1973)
- 10) 鈴木平編著：“転位のダイナミックスと塑性”裳華房(昭和60年)
- 11) Mitehell, J. K., A. Singh and R. G. Campanella, : *Proc., ASCE*, Vol. **95**, No. SM5, 1219(’69). Andersland, O. B. and A. G. Douglas : *Geotechnique*, **20**, 1(1970). 高橋実，鈴木傑，小林種雄：粉体工学会誌，**19**, 567(1982). 赤井浩一，足立紀尚，安藤信夫：土木学会論文報告集，**225**, 53(1974)
- 12) 高安秀樹編著：“フラクタル科学”第5章 7，朝倉書店(1987)
- 13) Schlesinger, M. F., : *J. Stat. Phys.*, **36**, 639(1984). および12)，高安秀樹著：“フラクタル”，4-2，朝倉書店(1986). 深井有：“拡散現象の物理”朝倉書店(1988)
- 14) Montroll, E. W., and M. F. Schlesinger, : “Studies in Statistical Mechanics” Vol. XI, North-Holland Physics Publishing, 1, (1984)
- 15) 国沢清典：“近代確率論”第6章 4，岩波全書(1951)
- 16) 宮沢光一：“近代数理統計学通論”，共立全書(1955)
- 17) 徳江俊秀：第10回(’75)，11回(’76)土質工学研究発表会講演集，第31回(’76)土木学会学術講演会講演要旨集. 龍岡文夫：土と基礎；**26-7**, 55(’78). 村山朗郎：土木学会論文

報告集, 236, 125(1975)

- 18) 伊藤富雄, 松井保: 土木学会論文報告集, 236, 71, 同 242, 41(1975). 村山朔郎, 紫田徹: 土木学会論文集, 40, 1 (1956). 栗原則夫: 京大防災研究所年報, 14, B, 565 (s-46). 水野光国, 神保元二: 粉体工学会誌, 29, 662 (1992). 原隆一, 梅屋薫: 粉体工学会誌, 19, 18(1982). Fleck, N. A., L. T. Kuhn and R. M. McMeeking: *J. Mech. Phys. Solids*, 40, 1139(1992). Bower, A. F., N. A. Fleck, A. Needleman and N. Ogbonna:

Proc. R. Soc. Lond. A 441, 97(1993)

- 19) 長尾高明: 日機論(第二部) 34, 100(昭43-1)
20) 長尾, 畑村, 松井, 三上: 日米 セミナー(1987)
21) 種谷真一, 曾根敏磨: 応用物理, 31, 465('62)
22) 斉藤信彦: “高分子物理学”, 裳華房(昭-33)
23) BLAND, D. R.: “The Theory of Linear Viscoelasticity”, p.54, Pergamon Press, (1960)
24) Scott Blair, G. W., et al: *J. Sci. Inst.*, 19, 88 (1942), *ibid*, 21, 149(1944)

新しい言葉

古い言葉

ナノ多結晶体 (nano-crystalline)

セラミックスはガラスのようなアモルファス構造のものを除けば, 通常は結晶粒子が多数集合した多結晶体構造になっている。結晶粒子の間には粒界と呼ばれる, 結晶粒子とは異なる構造の薄い界面が存在する。粒界の構造や厚さはセラミックスの製造条件により異なり, 結晶粒と結晶粒が完全に接していて粒界が原子一層分であるものから, 焼結を容易にするために添加した助剤により $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚さのアモルファス相である場合まで多様である。一方, 結晶粒子の大きさは, 理論密度の95%以上の緻密な焼結体では通常数 μm 程度の大きさで, $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な組織を持つ多結晶体はなかなか得られない。

ナノ多結晶体 (nano-crystalline) は, その名の通り結晶粒子径が数 nm 程度の多結晶体である。最初に作製に成功したのはドイツの Gleiter ら¹⁾ で, 図のような装置を用いた。作製法は最初に CVD (Chemical Vapor Deposit) 法あるいは, PVD (Physical Vapor Deposit) 法で粒子径が数 nm の超微粒子を合成し, 装置上部の液体窒素で冷却した棒に付着させる。次に合成時の高真空条件 (10^{-9} Torr) を保ったまま, 超微粒子は

ナノ多結晶体製造装置

棒からかき取られ下部の容器に充填後, そのまま 5 GPa の高圧でプレスされる。この高圧条件では粒子は再配列して最密充填に近い構造となり, 接触点でも変形を起こす。さらに, 合成時の高真空条件を保っていて超微粒子表面の活性が劣化しないため, 粒子接触点で原子拡散が起きて室温で疑似的な焼結現象がおこる。その結果, 室温で緻密な多結晶体となる。熱を加えないので粒子は成長せず, 原料の超微粒子とほぼ同じ数 nm 程度の結晶粒子径である。このナノ多結晶体は, 室温で塑性変形を起こすなど通常のセラミックスにない特性が観察されている。また, 誘電特性など電気的特性にも特異な挙動を示すことが予測されており, 新しい機能材料として期待されているが, 製造が大変難しいため現状では基礎研究が進められている段階である。

(東京農工大 神谷秀博)

文献 1) Karch, J., R. Birringer and H. Gleiter, *Nature*, 330, 556-58 (1987)