

論文の内容の要旨

論文題目： 非線形レオロジーの微視的理論

氏名： 大槻 道夫

1. 背景

レオロジー特性とは、物質の変形と流動の関係を表す性質である。レオロジー特性は物質ごとに大きく異なり、様々な興味深い現象の原因となっている。その典型的な例は、図1に示されている、ペーストの乾燥破壊で見られる記憶効果である。この現象は、粉と水を混ぜたペーストを容器に入れて、容器を揺すってから乾燥させると、ペーストが乾燥前に加えられた揺すりを記憶して、図1のように、揺すり方に応じた亀裂パターンが形成される、というものである。この現象では、降伏応力を持つという、ペーストのレオロジー特性が、その原因となっている。

従来のレオロジー研究の多くでは、物質の応力と剪断速度の關係に、現象論的な式を適用することで、現象の解析を行っている。だが、それらの研究が対象としている物質は、分子などの粒子によって構成されているのだから、それらの粒子の微視的な挙動から、その応力と剪断速度の間の關係を導くことが出来るはずである。そこで、本論文では、特に降伏応力を持つガラス状物質などに注目し、その非線形レオロジー特性の微視的モデルからの導出を目的としている。

同様の目的を持った先行研究も、少数ではあるが存在する。それらの先行研究では、動的な量である密度の時間相関関数を計算することで、非線形レオロジー特性の計算が行われている。しかし、本来、応力は静的な量である粒子の配置から求まる量である。そこで、本論文では、2粒子間の距離の分布を表す2体分布関数を計算することで、非線形レオロジー特性を記述する式の導出を目指すことにした。

2. 内容

本論文は、7つの章から構成されている。第1章で本論文の背景と目的が述べられていて、第2章では従来の現象論的なレオロジー特性の研究の例として、図1に示されている乾燥破壊での記憶効果に関する研究が紹介されている。第3章では、本論文のメインの内容である、ガラス状物質の非線形レオロジー特性の微視的モデルからの導出が行われている。第4章と第5章では、第3章で得られた知見と成果を応用した、小さな空間に閉じ込められた流体と、粉体のレオロジー特性の解析が行われている。これらの、第3章の成果を応用し

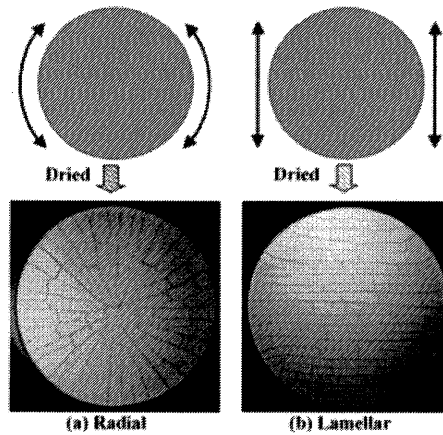


FIG. 1: ペーストの密度が高く、ゆすりを記憶した場合の乾燥破壊の亀裂パターン。乾燥前に、ペーストが入った容器を図の矢印の方向に揺ると、その方向に応じた亀裂パターンが形成される。

た解析に成功から、第3章の成果の有用性が示されている。また、第6章では、第3章で用いた手法をさらに発展させた解析が行われている。最後に、第7章では本論文のまとめと展望が述べられている。

以下では、そのうち、第2章から第6章までの内容を、それぞれの章ごとに述べる。

第2章

第2章では、従来の、マクロなレオロジー特性を現象論的に仮定することで現象の解析を行う研究の例として、図1に示されている、乾燥破壊の記憶効果に関して筆者が行った研究を紹介している。乾燥破壊の記憶効果は、前に述べたように、ペーストの降伏応力と密接な関係があることが知られている。しかし、ペーストが揺すりを記憶し、揺すりに応じた亀裂が形成される機構は、理解されていなかった。

筆者は、降伏応力以上の力を受けると発生する塑性変形が原因となって、揺すりに応じた亀裂が形成されると推測した。この推測の妥当性を示すために、降伏応力を持ったペーストのレオロジー特性を現象論的に仮定した乾燥破壊のモデルを提案した。そして、このモデルの数値計算において、筆者の推測した機構によって、揺すり方に応じた亀裂が形成されることを示した。さらに、このモデルの解析から、筆者が推測した記憶効果の機構の検証実験を提案した。

第3章

第3章では本論文のメインの内容である、ガラス状物質のレオロジー特性の微視的なモデルからの導出が行われている。まず、微視的なモデルから、2体分布関数の時間発展方程式を求めた。ただし、この方程式は、3つの粒子の位置の分布を表す3体分布関数を含む。そこで、2体分布関数の閉じた時間発展方程式を得るために、平均場的なカークウッド近似を用いて、3体分布関数を2体分布関数の積として表現した。この近似によって、2体分布関数の閉じた時間発展方程式が得られる。

次いで、この2体分布関数の時間発展方程式をもとに、平衡状態での2対分布関数 $g_{eq}(r)$ の線形安定性を数値計算によって調べた。ただし、この際に、計算を簡単にするために、 $g_{eq}(r)$ に対する摂動の形に制限を加えている。この数値計算の結果、 $g_{eq}(r)$ が低温高密度状態で不安定化することが示された。

最後に、 $g_{eq}(r)$ が不安定化する温度、密度の近傍の状態での2体分布関数の剪断速度 γ に対する依存性を、分岐解析により求めた。この解析により、ガラス状物質のレオロジー特性を記述する秩序変数方程式が導出される。この秩序変数方程式が表すレオロジー特性は図2に示されている。高温低密度状態でニュートン則が成

立し、低温高密度状態で降伏応力が発生する。また、降伏応力の発生点の近傍で、剪断応力 σ_{xy} と剪断速度 γ の間の $\sigma_{xy} \sim \gamma^{1/3}$ というべき乗則が成立する。これらのレオロジー特性は、図 3 に示されているガラス状物質のシミュレーションの結果を良く表している。特に、降伏応力の発生点の近傍での $1/3$ 乗則が、シミュレーションでも成立している。

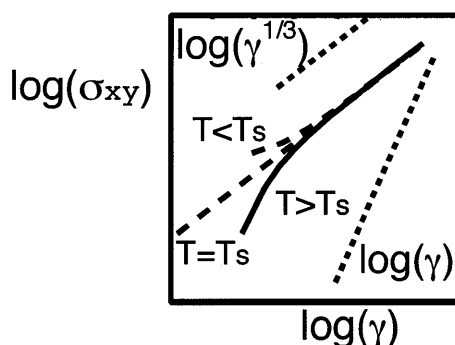


FIG. 2: 解析によって得られた秩序変数方程式が記述する、剪断応力 σ_{xy} と剪断速度 γ の関係

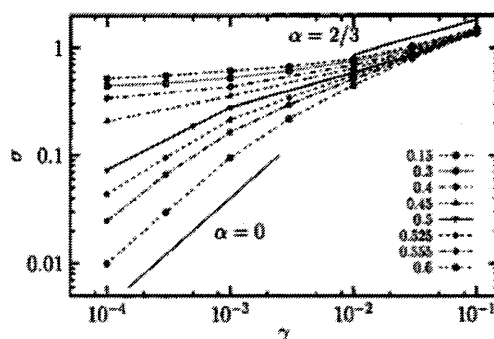


FIG. 3: ガラス状物質のシミュレーションで得られる、剪断応力 σ_{xy} と剪断速度 γ の関係

第4章

第4章では、第3章の結果を応用して、小さな空間に閉じ込められた流体のレオロジー特性の研究を行っている。通常の流体は、剪断応力と剪断速度の線形則（ニュートン則）が成立するので、 $\eta = \sigma_{xy}/\gamma$ で定義される粘性係数は γ に依存せず常に一定の値を持つ。ところが、このような通常の流体でも、分子数個程度の大きさの小さな空間に閉じ込められると、レオロジー特性が大きく変化して、 γ の増大に対して η の現象などの非線形レオロジー特性が見られるようになる。この現象の原因は、流体を構成する粒子の協同的な運動の相関長と、系の大きさが同程度になっていることが、小さな空間に閉じ込められた流体のレオロジー特性の変化の原因ではないかと推測される。

そこで、この推測の妥当性を検証するために、まず小さな空間に閉じ込められた流体の分子動力学シミュレーションを行い、温度 T 、剪断速度 γ 、系の大きさ L の状態での粘性係数 $\eta(T, \gamma, L)$ を計測し、レオロジー特性のサイズ依存性を確認した。次に、このシミュレーションで得られた粘性係数 $\eta(T, \gamma, L)$ が、第3章のコロイド分散系のレオロジー特性の計算から得られるスケーリング則に従うことが示した。具体的には、粘性係数 $\eta(T, \gamma, L)$

が、その $\gamma \rightarrow 0$ の極限での値 $\eta_0(T, L)$ によって、 $\eta(T, \gamma, L) = \eta_0(T, L)G(\gamma\eta_0(T, L)^{3/2})$ とスケールされることを示している。最後に、 $\eta_0(T, L)$ が粒子の協同的な運動の相関長 $\xi(T)$ によって $\eta_0(T, L) = \eta_I(T)H(\xi(T)/L)$ とスケールされることを示した。ここで、 $\eta_I(T)$ は $L \rightarrow \infty$ の極限という熱力学極限での粘性係数である。これらのスケーリング則から、小さな空間に閉じ込められた流体で見られるレオロジー特性の変化の原因が、粒子の協同的な運動の相関長と系の大きさの拮抗であることが示されている。

第5章

第5章では、第3章で得られた知見を用いて粉体系のレオロジー特性の解析を行っている。砂や粉などを含む粉体のレオロジー特性は、密度が低い状態において、剪断応力 σ_{xy} と圧力 p が剪断速度の2乗に比例するバグノルド則が成立することが知られている。一方、密度が高い状態で、レオロジー特性に関しては最近の波多野のシミュレーションによって、一定圧力を加えられた高密度の粉体において、剪断速度が剪断速度の1/5乗に比例するということが示されている。

この、高密度状態で観測される1/5乗則の理論的理解を目指して、一定体積条件での粉体系のシミュレーションを行った。このシミュレーションによって、体積分率 ν に臨界値 ν_c が存在し、 $\nu < \nu_c$ の低密度状態ではバグノルド則が成立し、 $\nu > \nu_c$ の高密度状態では降伏応力の発生が観測されることが示される。また、 ν が臨界値 ν_c に非常に近い場合は、 $\sigma \sim \gamma^\alpha$ 、 $p \sim \gamma^\beta$ というべき乗則が成り立つことが示される。このような、低密度状態で成立する基本的なレオロジー特性が、高密度状態になると成立しなくなり、降伏応力が発生するようになるというレオロジー特性の変化は、コロイド分散系のレオロジー特性と非常に良く似ている。この類似性から、粉体でもレオロジー特性を記述する、何らかの秩序変数が存在すると推測される。そこで、この推測をもとにした次元解析を行うことで、臨界点の近傍で見られるべき乗則の指数 α と β の値を理論的に導出した。最後に、一定体積条件のレオロジー特性の成果をもとに、一定圧力のシミュレーションで観測される1/5乗則の解釈を行った。

第6章

第6章では、第3章で行った、 $g_{eq}(r)$ に対する摂動の関数系の制限を外した解析を行った。基本的な解析方法は第3章と同様である。まずは、カークウッド近似を用いて得た、2体分布関数の閉じた時間発展方程式を用いて、 $g_{eq}(r)$ の線形安定性を調べた。この解析で、低温高密度状態で、5つの固有モードが同時に不安定化することが示される。ついで、固有モードが不安定化する臨界点の近傍で、レオロジー特性を記述する秩序変数方程式を導出した。この秩序変数は臨界モードに対応して5つあり、それぞれが剪断応力 σ_{xy} 、 σ_{yz} 、 σ_{zx} と法線応力差 $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz} - (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$ に比例する。

導出された秩序変数方程式には、これらの剪断応力と法線応力差のカップリングを表す項が存在する。このカップリング項の係数が0の場合は、第3章で導出される秩序変数方程式と同様のレオロジー特性を表す。このカップリング項の係数が有限の場合でも、剪断速度がある程度大きい領域では、そのレオロジー特性は第3章のものとは変わらない。ところが、剪断速度が極端に低い領域は、このカップリング項のために、剪断速度 γ の上昇による粘性係数 $\eta = \sigma_{xy}/\gamma$ の増大が見られるようになる。この、極端に剪断速度が低い領域で見られる粘性係数の増大が、剪断速度が極端に低い領域で見られる、シミュレーションと第3章の結果の食い違いの原因である可能性がある。