

濡れた粉体の履歴に依存したレオロジー特性

吉井究, 大槻道夫

大阪大学 基礎工学研究科 機能創成専攻

概要

摩擦のある濡れた粉体のレオロジー特性を離散要素法により調べた。せん断応力が非常に小さい低せん断速度の状態からせん断速度を段階的に上げると、せん断応力が急激に大きくなるシアシックニングが観測された。さらに、その応力が大きい状態からせん断速度を段階的に下げると、せん断速度 0 の極限においても有限の大きさのせん断応力が残る履歴に依存した応力変化が発生することを確認した。また、その状態変化が接触点数の変化と対応することを発見した。

History-dependent rheological property of wet granular materials

Kiwamu Yoshii, Michio Otsuki

Department of Mechanical Science and Bioengineering,
Graduate School of Engineering Science, Osaka University

Abstract

We numerically investigate the rheological property of wet granular materials. As the shear rate sequentially increases, the granular materials exhibit shear thickening, where the shear stress abruptly increases. As the shear rate sequentially decreases from the high shear rate state, the rheological property shows a hysteresis, where the shear stress remains even in the limit of $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. It is also shown that the history-dependent shear stress corresponds to the change in the coordination number.

1 はじめに

粉や砂のような巨視的なサイズの粒子の集合体である粉体は、粒子の密度が閾値より高いと、剛性を有し固体的に振る舞う一方、その閾値より低い場合は剛性を示さず流体的に振る舞う。この力学的特性の変化はジャミング転移と呼ばれ、近年盛んに研究されている [1, 2]。特に、粒子間に接触による反発相互作用だけが働く乾いた粉体系の転移点近傍の振る舞いについては、多くのことが明らかになっている。例えば、粒子間摩擦がない場合、ジャミング密度より低い密度では、せん断応力 σ_{xy} がせん断速度 $\dot{\gamma}$ の 2 乗に比例する流体的なバクノルド則が成り立つ [3]。一方、ジャミング密度より高密度の場合は、 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限においても有限のせん断応力が残る

固体的な振る舞いが発現する [4]。また、粒子間摩擦がある粉体系では低密度状態において、あるせん断速度でせん断応力が急激にジャンプする不連続シアシックニングが発生する [5, 6]。

ところが、現実の粉体は濡れを伴う場合が多く、そのような系で乾いた粉体の挙動がそのまま観測されるかは不明である。実際、粉体は少量の水を加えるだけで、応力ひずみ曲線などのレオロジー特性が大きく変化することが知られている [7]。これは粒子間に入り込んだ液体が表面張力によって架橋を形成し、実行的な引力相互作用を与えることに起因する [8, 9]。この引力は液体架橋が切れると、粒子同士が再び接触するまでは再び働かないという履歴依存性を示す。従来の濡れた粉体の研究では、そのような履歴効果がレオロジー特性にどのような影響を与え

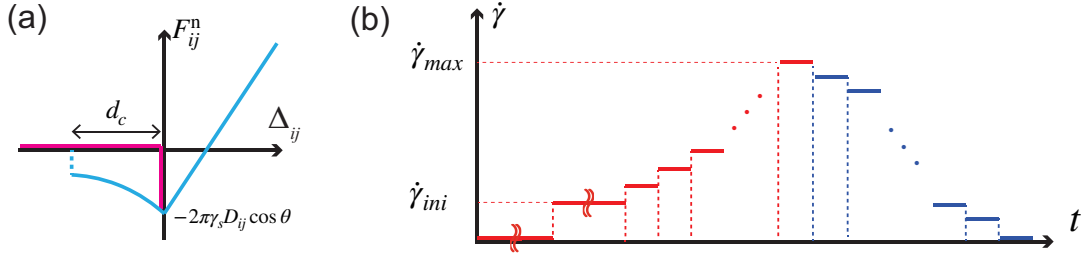


図 1: (a) 法線方向の相互作用力 F_{ij}^n . 初め粒子同士が接触しておらず液体架橋がない場合、引力は働かない (薄紅線). 粒子同士が接触すると液体架橋の形成によって引力が働き、粒子間距離が架橋が切れる距離 d_c を超えて粒子が離れるまでは引力が働く (青線). (b) せん断の与え方のプロトコル. $\dot{\gamma} = 0$ の静止状態から、せん断速度 $\dot{\gamma}_{ini}$ で十分歪みを加えた後、段階的にせん断速度を増加させる. $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{max}$ に達した後、今度は段階的にせん断速度を $\dot{\gamma} = 0$ まで下げる.

るかはほとんど調べられていない.

そこで、濡れた粉体のレオロジー特性を調べるため、濡れによる引力を取り入れた粒子シミュレーションを実施した. 具体的には、一定体積容器中に封入した粉体にせん断を加え、せん断速度を段階的に変化させた際の履歴に依存した力学的応答を調べた.

2 設定

本研究では、 N 個の濡れた摩擦のある 3 次元粉体粒子の離散要素法によるシミュレーションを行った [10]. 長さ L の立方体に充填率 ϕ で、直径 $1.0d_0$ と $1.4d_0$ の粒子を 1:1 の比率で封入した. 各々の粒子の質量密度は一定とした.

粒子 i, j 間の法線方向の力 $F_{ij}^{n,tot}$ は、反発力 F_{ij}^n と濡れによる引力 F_{ij}^{cap} によって $F_{ij}^{n,tot} = F_{ij}^n + F_{ij}^{cap}$ で与えられる. F_{ij}^n は弾性の寄与 $F_{ij}^{n,el} = k_n \Delta_{ij}$ と粘性の寄与 $F_{ij}^{n,diss} = -\eta_n (\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij})$ によって $F_{ij}^n = (F_{ij}^{n,el} + F_{ij}^{n,diss}) \Theta(\Delta_{ij})$ で表される. ここで、法線方向の弾性定数を k_n 、粘性係数を η_n として、 $\Delta_{ij} = d_{ij} - r_{ij}$, $d_{ij} \equiv (d_i + d_j)/2$, $\mathbf{v}_{ij} \equiv (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) \cdot \mathbf{n}_{ij}$, $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ とした. $d_i, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i$ は粒子 i の直径, 位置, 速度である. $\Theta(x)$ は、ヘヴィサイドの階段関数であり、 $x \geq 0$ では $\Theta(x) = 1$, それ以外では $\Theta(x) = 0$ の値をとる. 液体架橋が形成されている場合の濡れによる引力 F_{ij}^{cap} は

$$F_{ij}^{cap} = \begin{cases} -2\pi\gamma_s D_{ij} \cos \theta & (\Delta_{ij} \geq 0), \\ \frac{-2\pi\gamma_s D_{ij} \cos \theta}{1 + 1.05\hat{s}_{ij} + 2.5\hat{s}_{ij}^2} & (-d_c \leq \Delta_{ij} < 0), \\ 0 & (\Delta_{ij} > -d_c) \end{cases} \quad (1)$$

と表される [11]. ここで $D_{ij} = 2d_i d_j / (d_i + d_j)$, $\hat{s}_{ij} = s_{ij} \sqrt{D_{ij}/V_b}$, $s_{ij} = -\Delta_{ij}$ とした. また θ は液体架橋と粒子表面との接触角, γ_s は表面張力係数, d_c は液体架橋の切れる距離, V_b は粒子間に含まれている水分量とした. 粒子同士が十分に離れて接触していない時は、粒子間に液体架橋が形成されず $F_{ij}^{cap} = 0$ とする. その状態から粒子間距離が狭まり、 $\Delta_{ij} > 0$ となって粒子同士が接触すると液体が粒子間に架橋を形成し、 $\Delta_{ij} < -d_c$ となって架橋が再び切れるまで F_{ij}^{cap} は式 (1) で与えられる. 図 1(a) に F_{ij}^n の振る舞いを示した. また、接線方向の摩擦力 F_{ij}^t は、 $F_{ij}^t = \min(|\tilde{\mathbf{F}}_{ij}^t|, \mu F_{ij}^{n,tot}) \Theta(\Delta_{ij})$ で与えられる. ここで、 $\tilde{\mathbf{F}}_{ij}^t$ は、 $\tilde{\mathbf{F}}_{ij}^t = k_t \boldsymbol{\xi}_{ij} - \eta_t \mathbf{v}_{ij}^t$ とした. μ は粒子間の摩擦係数である. k_t は接線方向の弾性定数, η_t は接線方向の粘性係数である. 接線方向の変位 $\boldsymbol{\xi}_{ij}$ は、接線方向の速度差 $\mathbf{v}_{ij}^t = \mathbf{v}_{ij} - \mathbf{n}_{ij} (\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) - 1/2 (d_i \boldsymbol{\omega}_i + d_j \boldsymbol{\omega}_j) \times \mathbf{n}_{ij}$ を用いて、 $\boldsymbol{\xi}_{ij}(t) = \int \mathbf{v}_{ij}^t(t') dt'$ で与えられる. この積分は $|\tilde{\mathbf{F}}_{ij}^t| < \mu F_{ij}^{n,tot}$ が満たされている間実行される. $\boldsymbol{\omega}_i$ は粒子 i の角速度ベクトルである. また、各々の時間ステップで $\boldsymbol{\xi}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} = 0$ を満たすために、 $\boldsymbol{\xi}_{ij}(t) - (\boldsymbol{\xi}_{ij}(t) \cdot \mathbf{n}_{ij}) \mathbf{n}_{ij} \rightarrow \boldsymbol{\xi}_{ij}(t)$ と更新した [10]. したがって、粒子 i の運動方程式は

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} (F_{ij}^{n,tot} \mathbf{n}_{ij} + F_{ij}^t \mathbf{t}_{ij}) \quad (2)$$

と書ける. ここで m_i は粒子の質量である. また接線方向ベクトルは $\mathbf{t}_{ij} = \tilde{\mathbf{F}}_{ij}^t / |\tilde{\mathbf{F}}_{ij}^t|$ とした.

初期状態として、目標の充填率 ϕ より低い充填率 $\phi_{ini} = 0.40$ のランダムな粒子配置を用意した. その後、系の充填率を $\Delta\phi$ ずつ段階的に増加させ、各段階で力学的に安定な状態に緩和させ、目標の充填率 $\phi = 0.48$ まで系を圧縮する. ここで粉体温度を $T = (\sum_i m_i |\mathbf{v}_i|^2 / 2) / N$ として、 $T < T_{th}$ を満たしたとき

を力学的安定状態と定義した. また, $\Delta\phi = 0.00005$, $T_{\text{th}} = 10^{-8}k_n d_0^2$ とした. Lees-Edwards 境界条件と SLLOD 法を用いることで, xy 平面にせん断速度 $\dot{\gamma}$ で特徴づけられる一様せん断状態を実現する [12]. 今回は履歴依存性を調べるためにせん断速度を図 1(b) に示すように段階的に変化させる. はじめ, $\dot{\gamma} = 0$ の静止状態からせん断速度 $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{ini}}$ として十分なせん断歪みを加え, その後, 段階的にせん断速度を増加させる. $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{max}}$ に達した後, 今度は段階的にせん断速度を $\dot{\gamma} = 0$ まで下げる. この各々の過程をそれぞれ UP と DOWN と呼ぶ. 各々のせん断速度で, せん断ひずみ γ は $\gamma \simeq 10$ 程度加えており, 物理量の計測には後半の $\gamma \geq 7$ のデータを用いた. 粒子数 $N = 1000$, 摩擦係数 $\mu = 1.0$ として, $k_t = (2/7)k_n$, $\eta_t = (2/7)\eta_n\sqrt{mk_n}$, $\theta = \pi/9$, $\gamma_s = 3.0 \times 10^{-2}/k_n$, $d_c = 5.0 \times 10^{-6}d_0$, $\dot{\gamma}_{\text{ini}} = 1.0 \times 10^{-6}(m/k_n)^{1/2}$, $\dot{\gamma}_{\text{max}} = 4.47 \times 10^{-5}(m/k_n)^{1/2}$ と設定した. 粒子の時間発展は, 位置を速度アダムス・モルトン法の 2 段法, 速度をアダムス・バッシュホース法の 2 段法を用い, 時間刻みは $\Delta t = 0.005(m/k_n)^{1/2}$ を用い計算した.

3 結果

3.1 せん断応力の履歴依存性

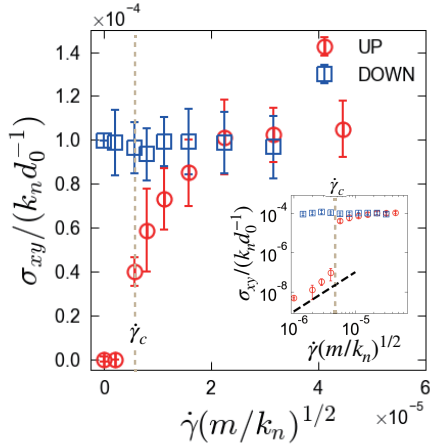


図 2: せん断応力 σ_{xy} の $\phi = 0.48$ における $\dot{\gamma}$ 依存性. 赤のシンボルは UP, 青のシンボルは DOWN のプロセスに各々対応する. せん断応力が急に増大する閾値 $\dot{\gamma}_c$ を点線で示す. 内挿図は, 両対数プロットでの振る舞いを示す. また破線は $\dot{\gamma}^2$ の傾きを表す.

図 2 に, $\phi = 0.48$ におけるせん断応力 σ_{xy} のせん

断速度 $\dot{\gamma}$ 依存性を示した. ϕ の値は, せん断を加える前の濡れた粉体系で剛性が発生するジャミング転移点 $\phi_c \simeq 0.52$ より低く設定している. また, せん断応力 σ_{xy} は以下の式

$$\sigma_{xy} = -\frac{1}{L^3} \sum_i \sum_{i < j} (r_{ij,x} F_{ij,y} + r_{ij,y} F_{ij,x}) \quad (3)$$

から求めた [13]. ただし, $\mathbf{F}_{ij} = F_{ij}^{\text{n,tot}} \mathbf{n}_{ij} + F_{ij}^{\text{t}} \mathbf{t}_{ij}$ とした. UP の過程で $\dot{\gamma}$ が低い領域においては, せん断応力 σ_{xy} が $\dot{\gamma}^2$ に比例する流体的なバグノルド則が観測される. しかし, せん断速度を上げていくと, ある閾値 $\dot{\gamma}_c$ で応力が急激に増大し, その後, せん断速度を上げてせん断応力はほとんど変化しないことが確認された. また, せん断速度をさらに上げ, $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{max}}$ に達した後, せん断速度を $\dot{\gamma} = 0$ まで段階的に下げる DOWN の過程では $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ においても有限のせん断応力が残ることが確認された. この結果, 同じせん断速度でも UP と DOWN の過程で応力が大きく異なる履歴依存性がみられる. 乾いた摩擦のある粉体系でも類似の履歴依存性がみられるが, $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限ではせん断応力の残らない流体的な領域に戻るという点で, 今回の濡れた粉体系での結果とは大きく異なる [6].

3.2 接触点数と応力鎖

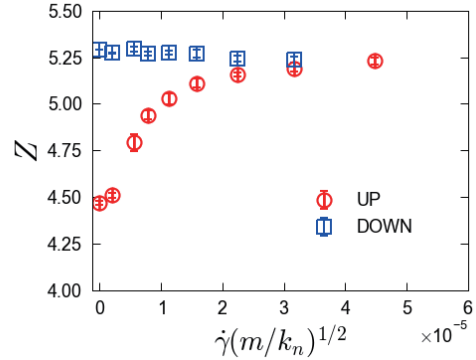


図 3: 接触点数 Z のせん断速度 $\dot{\gamma}$ 依存性. 赤のシンボルは UP, 青のシンボルは DOWN のプロセスに各々対応する.

図 3 の履歴依存性から, せん断によって系の構造も変化すると予想し, 構造を反映する粒子の接触点数の変化を調べた. 図 3 に $\phi = 0.48$ における接触点数 Z のせん断速度依存性を示す. 接触点数は, $\Delta_{ij} \geq -d_c$ かつ液体架橋が存在している粒子ペアを接触点とし

求めた。UP の過程において接触点数 Z は増加し、その変化はせん断応力 σ_{xy} の増加に対応しているように見える。また、DOWN の過程においては、一度増加した接触点数が $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ においても高せん断速度での接触点数と同程度に保たれている。この結果から、せん断によって誘起された構造変化が、せん断速度を下げても粒子間引力によって保持され、その結果 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ においてもせん断応力が残ると推察出来る。また、充填率を濡れた粉体系でのジャミング転移点 $\phi_c \simeq 0.52$ より低く設定したが、接触点数は理論的に剛性が発生するとされる下限値 $Z_{\text{iso}} = 4$ よりも大きい値を示す [2]。この結果は、引力の働く粒子系の先行研究と定性的に一致する [14, 15]。

同様に、構造の変化をみるため、図 4 に UP(a) と DOWN(b) のプロセスにおけるせん断速度 $\dot{\gamma} = 0$ での粒子配置と応力鎖の構造を示す。ここでは応力鎖として、接触粒子間の力の大きさに応じた色の線を接触粒子間に引いている。どちらの場合でも粒子の接触はあるものの、せん断を加える前後で、粒子間力の大きさが変化することがわかる。

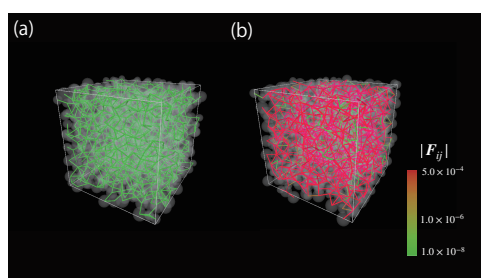


図 4: $\phi = 0.48$ における粒子配置と応力鎖。(a)UP のプロセス中と (b)DOWN のプロセス中の $\dot{\gamma} = 0$ の結果を示す。応力鎖の色が粒子間の力の大きさを表す。

4 まとめ

本研究では、摩擦のある濡れた粉体系におけるせん断応力の履歴依存性を示した。せん断速度を段階的に上げることで誘起された粒子間接触の変化が、せん断速度を下げた後も粒子間引力によって保持され、それに対応して $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限において有限のせん断応力が残ること示した。この結果は、濡れた粉体系の履歴依存性を系統的に理解するのに有効なプロトコルを提案した事を意味する。今後は、充填率の依存性や、せん断に誘起される構造についてより詳細を明らかにする必要がある。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 19K03670, 21H01006, 21J13720 及びホソカワ粉体工学振興財団の支援を受けた。また、本研究を行うにあたり京都大学基礎物理学研究所の計算機システムを利用した。

参考文献

- [1] A. J. Liu, and S. R. Nagel, *Nature* **396**, 21 (1998).
- [2] M. van Hecke, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 033101 (2009).
- [3] N. Mitarai, and H. Nakanishi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 128001 (2005).
- [4] T. Hatano, M. Otsuki, and S. Sasa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 023001 (2007).
- [5] M. Grob, C. Heussinger, and A. Zippelius, *Phys. Rev. E* **89**, 050201 (2014).
- [6] M. Otsuki and H. Hayakawa, *Phys. Rev. E* **83**, 051301, (2011).
- [7] S. Herminghaus, *Wet granular matter: a truly complex fluid*. (World Scientific, Vol. 6. 2013).
- [8] G. Lian, C. Thornton, and M. J Adams, *J. Colloid Interface Sci.* **161**,138, (1993).
- [9] C. D Willett, M. J Adams, S. A Johnson, and J. PK Seville, *Langmuir* **16**, 9396, (2000).
- [10] S. Luding, *Granular matter* **10**, 235, (2008).
- [11] S. Roy, S. Luding, and T. Weinhart, *Phys. Rev. E* **98**, 052906, (2018).
- [12] D.J Evans and G.P Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* 2nd ed. (Cambridge University Press, 2008).
- [13] M. Doi, and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, 1986).
- [14] E. Irani, P. Chaudhuri, and C. Heussinger, *Phys. Rev. E* **94**, 052608, (2016).
- [15] W. Zheng, H. Liu, and N. Xu, *Phys. Rev. E* **94**, 062608 (2016).