

ペーストの乾燥による亀裂成長とパターン形成

Crack Growth and Pattern Formation Induced by Desiccation in Paste

狐崎 創
So Kitsunezaki*

概要

The method of using a spring network model with a breaking threshold is successful for the pattern formation of cracks in the drying process, in which paste is assumed as an elastic material. However recent researches reveal that the porous and rheological properties of paste influence the fracture process. After reviewing the formation of a crack pattern both in a thin layer of uniformly dried paste and in a directionally dried system, we describe the memory effect found by Nakahara and the drying-rate dependence of crack growth, which are distinctive features different from those in normal solids.

Key Words: Mud crack pattern, Drying fracture, Paste rheology, Wet granular

1 はじめに

粘土やペンキのような粉体のペースト^{*1)}が乾燥してできる亀裂パターン (mud crack pattern) は子供の頃から誰もが何度も見てきたはずだが、成長している途中の亀裂を見た経験がある人は意外に少ない。気づいた時には割れていたというのが当たり前になっている現象だがここでは改めて亀裂のでき方に注目してみたい。始めに断っておくが本稿は「どうしたら乾燥破壊を防げるか」といった実用上重要な問に答えるものではない。その理由は私が物理屋で「割れてこそ面白い」と思っていることもあるが、まだ明快な解答を出せるほどペーストの破壊の物理が成熟していないせい大きい。以下では発展途上の現状を著者がかかわった研究を中心に報告したい。

破壊力学は物理では Griffith による基礎理論や寺田寅彦や平田森三らによる先駆的研究があるが、その後しばらくは工学の世界を中心に発展してきた。破壊の物理が非平衡統計力学や非線形動力学の発展の中で「材料としての終わり」から「新しい動きと構造の出現

*奈良女子大学大学院人間文化研究科 (〒 630-8506 奈良市北魚屋西町 奈良女子大学理学部物理科学科) Tel 0742-20-3988. (Graduate School of Human Culture, Nara Women's University, Nara 630-8506, Japan) (著者紹介): 1992年京都大学理学部卒, 1997年同理学博士取得, 1997年より奈良女子大学助教。専門: 非線形動力学

^{*1)}乾燥破壊を生じる物質は種類、粒子サイズとも多様なので、ここでは厳密な区別をせず colloid, slurry, wet granular, granular paste などと呼ばれているものをまとめてペーストと呼ぶことにしたい。



Fig. 1: Typical mud crack pattern in a thin layer of calcium carbonate (CaCO_3) paste. The thickness was about 4 mm after drying. The width of this photograph corresponds to 10 cm.

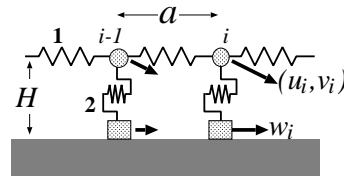


Fig. 2: 1-dimensional spring network model.

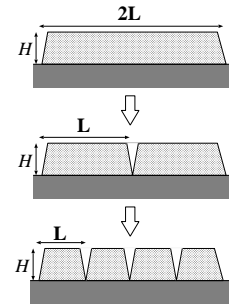


Fig. 3: Schematic picture of the division process of a thin layer of paste.

という立場で興味深いテーマとして復権したのは比較的最近のことである。化学、生物、粉体など従来の物理の対象に拘らず数理を調べようとする流れに加え、強い非平衡状態を介したミクロとマクロの相互作用として破壊過程が認識されたことによる。

このような流れの中の1つのトピックスとしてスタートした乾燥破壊の研究では亀裂によるパターン形成の特徴を調べ、簡単な数理モデルでそれを再現することがまず目標とされた。多くの研究でペーストを弾性体とみなして適当な破壊条件を組み合わせるいわゆるバネ切りモデルが使われ、種々の条件での亀裂パターンを比較的よく再現できることがわかった。その一方で研究が進むにつれて、乾燥破壊にはペーストの多孔質やレオロジーとしての性質が反映し、通常の固体の破壊に見られない特徴があることも明らかになってきている。パターンの問題を入り口にして、ペーストの物性と破壊過程についてのより本質的な問題が見え始めているという現状である。

本稿では2節でバネ切りモデルを用いた乾燥破壊のパターン形成の理論研究をいくつかを紹介し、3節ではペーストのレオロジーに関連すると思われる破壊現象の特徴を述べる。

2 乾燥破壊によるパターン形成

2.1 一様乾燥する薄層の亀裂パターン

薄いペースト層を自由表面から乾燥すると表面に対してほぼ垂直な破断面を持つ亀裂が入り、Fig. 1のように試料をセル状に分割する準2次元的なパターン (mud crack pattern) ができる。ここで「薄い」とはペーストがほぼ一様に乾燥収縮すること意味し、同様の亀裂パターンは干上がった湖の底の厚さ数十 cm の粘土層から数 μm の微粒子の monolayer まで広いスケールで観察することができる¹⁾。Groisman & Kaplan の実験はコーヒー粉と水のペーストを用いた初期の素朴な実験であるが薄層の乾燥破壊について (1) 亀裂は逐

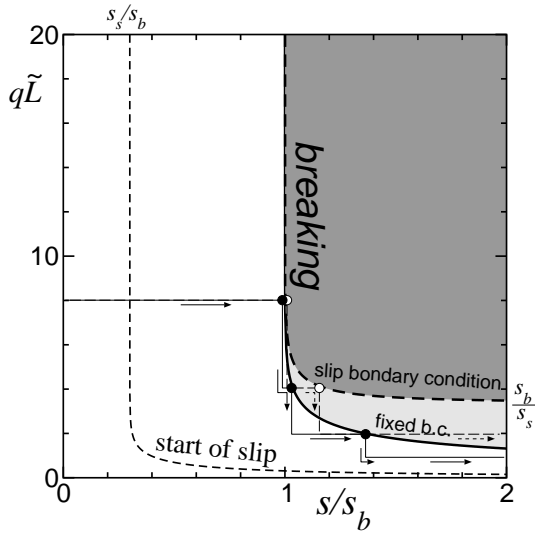


Fig. 4: The shrinking rate at the first breaking is plotted for the system size.³⁾ Arrows indicate the change of the system size in a division process as in Fig. 3. • and ○ are the breaking points for the fixed bottom and a slippery bottom, respectively.

次的に形成され主に T 型に交わってセルを作る、(2) 典型的なセルサイズは層厚に比例しペースト層底面での容器との摩擦が小さいほど大きい、(3) 層厚が小さくなると Y 字型の交差が多いパターンに変化する、(4) 亀裂ごとの速度のばらつきは大きいが個々の亀裂は境界や他の亀裂の近傍を除いてほぼ一定の遅い速度で成長する、という主要な特徴を報告している²⁾。

このうち (1),(2) の特徴は破壊時のペーストを弾性体と仮定するバネ切りモデルで説明することができる³⁾。最も単純な 1 次元バネ切りモデルは **Fig. 2** のようにペースト層を水平方向に等間隔 a で繋いだ線形バネの鎖で置き換え、底の効果を別の線形バネで表したもので、乾燥収縮をバネの自然長の収縮率 s の増加として導入する。長さ $2L$ 、厚さ H のペースト層内部の変位をバネの各結節点の水平方向の変位 u_i と底での滑り変位 w_i で表すと、この系の弾性エネルギーは $E = (1/2) \sum_i [K_1(u_{i+1} - u_i + sa)^2 + K_2(u_i - w_i)^2]$ となるが^{*2)}、線形弾性体の離散化であることを考慮してバネ定数を H, a に依らない定数 k_1, k_2 で $K_1 \equiv (H/a)k_1, K_2 \equiv (a/H)k_2$ と書く。座標を $x \equiv ia$ として連続極限 $a \rightarrow 0$ をとり、厚さ H が 1 となるように長さを無次元化して $x \equiv H\tilde{x}, u \equiv H\tilde{u}, w \equiv H\tilde{w}, E \equiv k_1 H^2 \tilde{E}$ とおくと、

$$\tilde{E} = \frac{1}{2} \int_{-\tilde{L}}^{\tilde{L}} d\tilde{x} \left[\left(\frac{d\tilde{u}}{d\tilde{x}} + s \right)^2 + q^2 (\tilde{u} - \tilde{w})^2 \right], \quad q^2 \equiv \frac{k_2}{k_1} \quad (1)$$

である。 q^2 はペーストの物性を表す無次元の定数でずり弾性係数に比例する。与えられた境界条件と $s, \tilde{w}(x)$ に対して弾性変形 \tilde{u} は \tilde{E} を最小にする関数として求まるが、 \tilde{E} を決

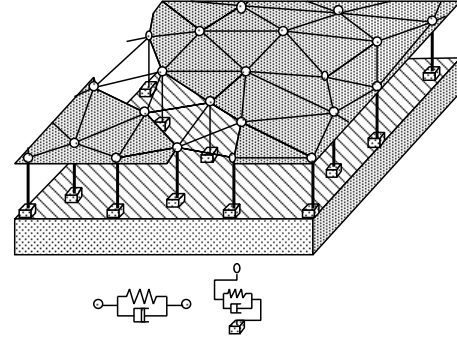


Fig. 5: Schematic picture of a 2-d spring network model. The 2-d elastic layer is discretized to a random lattice composed of triangular tiles, which are removed if their elastic energy exceeds a breaking threshold. We introduced the viscous relaxation equivalent to adopting Voigt elements (springs and dashpots), as shown in the bottom of the figure.

*2) このモデルの範囲では厚み方向の変位 v_i は常に自然長に従って収縮するので E に含めなくてよい。

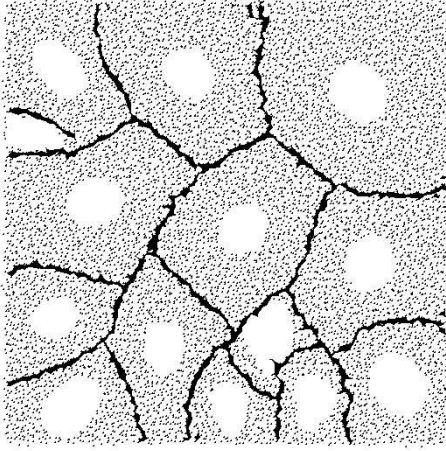


Fig. 6: Crack pattern obtained from a numerical simulation.³⁾ Broken tiles are indicated with black color, and slip occurs in the dotted region of each cell.

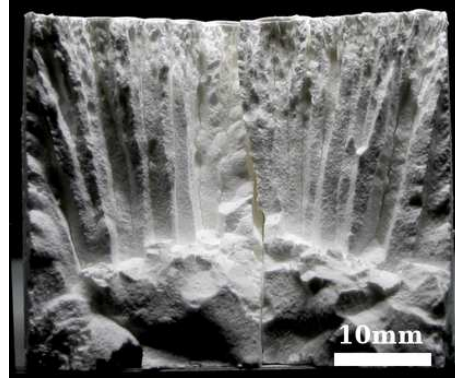


Fig. 7: Columnar structure of cracks developed in cornstarch paste. This sample was dried from the top surface in a cylindrical container, and then broken by hand in the middle of drying.

める幾何学的要素はペースト層の断面の形状 $\tilde{L} \equiv L/H$ のみで弾性変形の特徴的な長さは H/q になる。

Fig. 3 のような亀裂によるセルの分割は亀裂が生成して試料を横断する過程であり次節で見ると未解明の点が多い。しかし亀裂パターンそのものの形成に比べて個々の亀裂成長にかかる時間が無視できるほど短い場合が多く、適当なセル分割条件と底での滑りの条件を仮定することでセルサイズの時間発展を調べることができる。ここでは分割条件として水平方向の応力に閾値を設け $d\tilde{u}/d\tilde{x} + s$ が s_b 以上になることを課してみよう。

ペースト層の底が固定されていて滑りが無い $w(x) = 0$ の場合には、両端で自由境界条件を課すと \tilde{E} の最小状態は $\tilde{u} = -(s/q) \sinh q\tilde{x} / \cosh q\tilde{L}$ である。水平方向の応力の大きさは中央 $\tilde{x} = 0$ で最大になるから形状が \tilde{L} のセルが割れる収縮率は $s = s_b(1 - 1/\cosh q\tilde{L})^{-1}$ で与えられグラフは **Fig. 4** のようになる。収縮に伴う段階的なセルサイズの変化は矢印で示した例のようになり、適当な s で乾燥が終了した時の $q\tilde{L}$ は定数、すなわち典型的なセルサイズ L は H/q に比例する。底が摩擦を受けながら滑る場合については、底にかかる応力を考慮して $q^2|\tilde{u} - \tilde{w}|$ が s_s を越えないように滑り \tilde{w} が生じると仮定すれば少し煩雑だが同様の解析ができる。Fig. 4 の2本の点線の曲線はセルの底に両端から滑りが始まる時とセル分割が起きる時の収縮率を示す。この場合は収縮が進んでもサイズ L の減少は一定値 $(s_b/s_s)H/q$ 程度に留まる。

このようなバネ切りモデルは容易に2次元に拡張できる。詳細は省略するが、**Fig. 5** のようにペースト層を適当に離散化した2次元弾性体の板と、板の各点と底に置かれた要素を繋ぐバネで近似し、弾性板の各離散要素に破壊条件を設定すればよい。ただしこれだけでは破壊が瞬時に連鎖的に起きてしまいゆっくりした亀裂の成長が再現されないので^{*3)}、粘性散逸を伴うように各要素を変更する必要がある。**Fig. 6** は1つの緩和時間 τ をもつ Voigt 型の粘性緩和を入れて行った数値計算結果の1例である。ここでは変位 \mathbf{u} とすべり

*3) これは完全弾性体の脆性破壊に対応する。慣性力を考慮すれば亀裂は音速で決まる速度まで加速する。

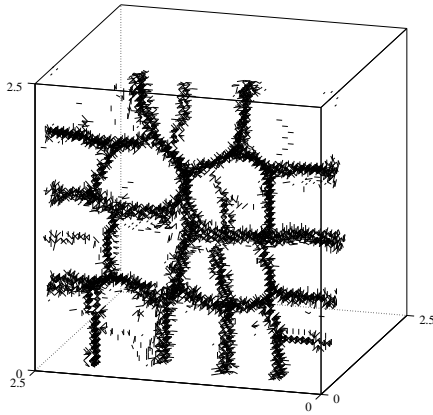


Fig. 8: Typical crack pattern obtained from a numerical simulation by Nishimoto using a spring network model with non-linear water transportation.¹¹⁾ A columnar structure of cracks develops with drying from the front surface.

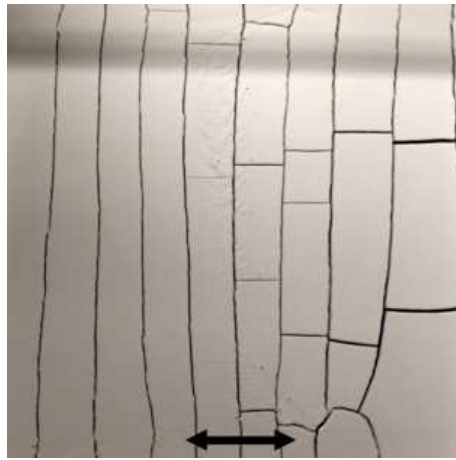


Fig. 9: Nakahara effect for a thin layer of CaCO_3 paste. Before drying, the sample was shaken for about 2 min at 140 rpm in the direction indicated by the arrow. The size and the drying condition were approximately the same as those in Fig. 1.

\mathbf{w} の代わりに $\mathbf{U} \equiv (1 + \tau \partial / \partial t) \mathbf{u}$, $\mathbf{W} \equiv (1 + \tau \partial / \partial t) \mathbf{w}$ に対して 1次元モデルと同様の弾性エネルギーを与えた。各時刻で境界条件と \mathbf{W} に対して \mathbf{U} を極小状態として決め、各位置で常微分方程式を解いて \mathbf{u} を \mathbf{U} に向かって緩和させながら破壊と滑りをさせる。このような数理モデルで逐次的な亀裂形成や、乾燥後に各セルの中央に残る丸い付着領域など亀裂パターンの主要な特徴を再現できる。また 2次元弾性板のずり弾性係数を小さくすると、軟らかいペーストでは亀裂がギザギサになり直線性が減ることがわかる。

特徴 (3) のパターンの変化は 2種類の粉を混ぜる実験等でも確かめられており、粉体のサイズが層厚に比べて相対的に大きくなり粒子サイズの不均一性が影響するようになった結果だと考えられる^{4,5)}。不均一性についてはバネ切りモデルでいくつかの理論的研究があるが、粉体のサイズ分布などとの関係を明確に示した研究は著者の知る限りではまだない。これは 3節で扱う特徴 (4) と伴にペースト中の亀裂成長の基礎に関連する問題だろう。

2.2 方向性のある乾燥での亀裂パターン

ペースト内部の乾燥が一樣でないと亀裂成長が試料内部のゆっくりした含水量勾配の変化に律速される場合がある。このとき亀裂は基本的に Griffith 条件が成り立つように準静的に成長するが*⁴⁾、新たにペースト内の水の移動と亀裂との相互作用が問題となる。

準静的な亀裂成長を反映して、形成されるパターンは規則的で秩序あるものが多い。Allain & Limat は薄いペースト層を 2枚の板で挟んで片側の隙間から蒸発させる準 2次元的な設定で実験を行い、乾燥に伴って複数の亀裂がほぼ並んで平行に形成されていくことを報告している⁶⁾。同様の実験はその後多く行われ、亀裂自身が蒸発を促進して含水量勾配を形成しながら成長する可能性 (self-driven crack) も指摘されている¹⁾。

*⁴⁾通常、熱力学的に可逆ではないので亀裂生成エネルギーに散逸を含めた拡張した Griffith 条件を指す。

この3次元版に対応するのが、Müllerによって報告された澱粉粒子のペーストの厚い試料を表面から乾燥させる実験である⁷⁾。面白いことに今のところ澱粉粒子のペーストでしか見つかっておらずその理由も未解明だが、この設定で深さ方向に Fig. 7のような角柱状の亀裂パターンが発達する。この現象は冷えた溶岩が割れてできる柱状節理地形の室内実験としても注目され、著者も含むいくつかのグループで研究されている⁸⁻¹⁰⁾。これらの亀裂の柱は一様な乾燥の後にペーストの表面付近に形成される乾燥フロントが奥へと進むのに伴って形成されることがわかっており、数値的にも土壌学で使われている多孔質中の水および水蒸気の移動式とバネ切りモデルを組み合わせることで Fig. 8のように乾燥フロントと角柱状亀裂の両方を再現することができる^{9,11)}。この問題に興味がある方は西本・水口・狐崎による解説を御覧頂きたい¹²⁾。

3 ペーストの破壊の特徴

ペーストは蒸発に伴って流動的な状態から固体的な凝集状態へと変化する。破壊は基本的には固体の性質であるが、ペーストではレオロジー的性質が強く影響し通常の固体とはかなり違う特徴を示すことが明らかになってきている。最初に中原らによって発見され研究が進められている記憶効果(以下中原効果と呼ぶ)を紹介し¹³⁾、後半で著者が最近行っている薄層の亀裂の成長速度を調べた実験について述べる。

3.1 ペーストの記憶効果(中原効果)

乾燥前のペーストに振動等の外力を短時間与えると、乾燥後にできる亀裂の方向を制御できる。これは与えた外力の情報がペーストに記憶されて起きる現象で、蓋をして数週間～1ヶ月静置してから乾燥させても確認できる。例えば Fig. 1と同様の実験で初期に一方方向の水平振動を加えると、Fig. 9のようにこの振動に垂直な方向の亀裂が最初に形成される^{*5)}。

中原らはこのような記憶効果が現れるのは、振動外力による剪断応力がペーストの降伏応力を越える場合であることを見出し、乾燥前の流動状態でのペーストの塑性が乾燥後の破壊の仕方に影響することを示した。また、同じペーストでも振動が強くなり大きな流動が生じると振動方向に水平に亀裂が入る場合があることや、ペーストを作る粉体粒子の形状やサイズによる違いも報告している¹³⁾。初期の外力の情報はミクロな形でペーストに記憶されていると考えられているが、粉体粒子の微視的状态との関係はまだ明かでない。中原効果に対する理論的アプローチとして、大信田は現象論的に少数の仮定から構成した弾塑性流体の構成則を用いて記憶効果が説明できることを示している¹⁴⁾。

3.2 乾燥速度に依存する遅い亀裂成長

薄層の乾燥破壊では亀裂は乾燥途中の生乾きの状態で形成されるためペーストの粘塑性が破壊過程そのものに強く関与している可能性が高い。以前から羽毛状の模様をもつ特徴

*5) 2.2節で紹介した方向性のある亀裂形成とは異なり、個々亀裂の成長は逐次的で方向も揃っていない。

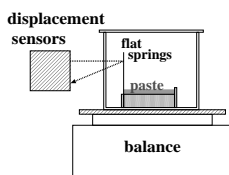


Fig. 10: Measurement of stress.

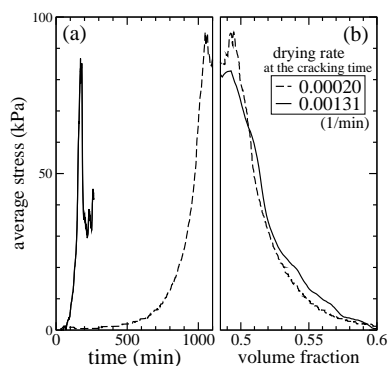


Fig. 11: Stresses arising in a layer of paste for two drying conditions are plotted with respect to (a) time and (b) the volume fraction of water.¹⁶⁾ Cracks first appear near the peak of stress.

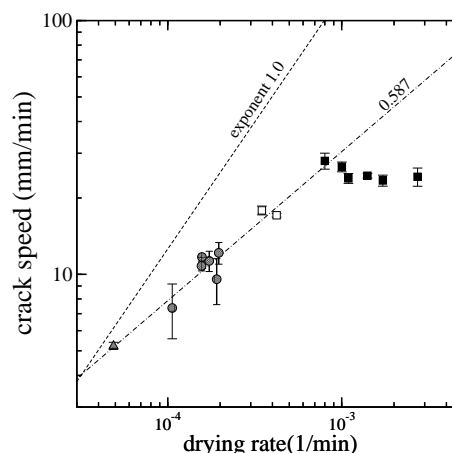


Fig. 12: Dependence of crack speed on the drying rate. A thin layer of CaCO_3 paste was dried at $40 \pm 1^\circ\text{C}$ for various drying conditions.¹⁶⁾

的な破断面 (plumose structure) を作ることは知られていたが^{*6)}、亀裂パターンの実験に比べて亀裂成長そのものを調べる実験はまだ少ない。先行研究としては、2.1 節で紹介したコーヒー粉を使った実験と、Müller & Dahm によるコーンスターチ粉を使った実験の2つで亀裂速度を実測した報告がある^{2,15)}。2つの実験の測定結果は前者は0.2–2mm/min程度、後者が2–200mm/sとペーストを作る粉体の種類によって亀裂速度が著しく違うことを示唆するが、通常の固体の破壊との比較という意味では2.1節の特徴(4)は共通している。薄層の乾燥破壊は一樣な引っ張り応力の増加によって生じるのでこれは強い粘性散逸を伴う動的破壊の特徴である。

一方、著者が炭酸カルシウム (CaCO_3) ペーストの薄層で実験を行ったところ、容器に蓋をして乾燥を止めると亀裂成長が止まるという“準静的破壊”とも見える乾燥速度依存性があることがわかった¹⁶⁾。以下はその実験結果を紹介したい。

ペーストに生じる応力は実測してみると確かに乾燥とともに増加し、乾燥速度(体積含水量の減少率)による違いはほとんどない。**Fig. 10**のようにペーストの容器の側面に垂直に板バネを取り付け、収縮したペーストに引っ張られることによる板バネの微小変形をレーザー変位計で測定して応力を見積ってみると^{*7)}、**Fig. 11**のように応力は乾燥速度が違ってても含水量の関数としてみると事実上一致しており、破壊時の値も乾燥速度に依存しない。これは破壊開始時の含水量が乾燥速度によらず48–50%程度であり、ほとんど空気が侵入していない capillary 状態にあることとも整合性がある。

これに対し亀裂速度は破壊時点の乾燥速度に依存して決まる。実験では乾燥前に振動を与え中原効果によってほぼ直線的な亀裂ができるように工夫している。乾燥速度は除湿機の送風と水蒸気を通す薄いフィルムを蓋として利用することでコントロールした。**Fig. 12**は様々な乾燥条件で実験を行い、画像解析により試料の中央付近に最初に形成された亀裂

*6) 模様ができるメカニズムはまだわかっていないが、多くの種類のペーストで観察され地質分野では亀裂がどのように成長したかを特定するのに利用されている。

*7) ペーストの引っ張り応力を層厚まで一樣であると仮定して計算しているため Fig. 11 の縦軸の目盛は実際の応力の目安と考えるべきである。

の速度を求めた結果である。このように亀裂速度は乾燥速度の非線形な増加関数になる。

これらの結果を総合すると炭酸カルシウムペーストの場合、亀裂成長は応力そのものよりむしろその変化率が駆動力の役割を果していることになる。このような亀裂成長のメカニズムはまだ明らかでないが塑性緩和が原因であると推測している。一般に塑性のない粘弾性体であれば、亀裂成長は層内に蓄積された弾性エネルギーが解放され粘性散逸と釣合って消費される過程であり、十分広い薄層中に一様な引っ張り応力で生じた亀裂は応力が減少しない限り成長を止めることはない。現在、塑性緩和と破壊過程が同程度の時間スケールで競合していると考え、破壊メカニズムを数理モデルを用いて検討中である。

4 最後に

バネ切りモデルは破壊過程を簡単な破壊条件に置き換えることで亀裂パターンの基本的な特徴を再現することに成功したが、これは乾燥収縮が遅くパターン形成に比べて個々の亀裂成長にかかる時間がごく短いか、逆に亀裂が準静的に成長する場合であった*⁸)。一方、記憶効果や亀裂速度の乾燥速度依存性を解明するにはペーストの物性に正面から向き合う必要がある。ペーストを作る粉体の種類と破壊との関連はまだほとんど手がついていないテーマであるが、これはミクロな粒子状態からレオロジーの構成則を解明するという粉体の物理の大きな目標の1つにも繋がっている。

最後にこのような解説を書かせて頂いたが、ペーストの物性や破壊は粉体工学はもちろん、土壌学、地質学など広い分野でそれぞれの研究の蓄積があり著者はまだまだ勉強不足である。こんな研究が関連あるのではと心当たりをご一報頂けたら幸いである。

[謝辞] 水口毅氏、西本明弘氏、占部千由氏にはこの解説を書くに当たってデータおよび助言を頂きました。なお3.2節の研究は科研費(19740240)の助成を受けたものです。

引用文献

- 1) Boeck, T., H. -A. Bahr, S. Lampenscherf and U. Bahr. : “Self-Driven Propagation of Crack Arrays: A Stationary Two-Dimensional Model”, *Phys. Rev. E*, **59**, 1408–1416 (1999).
- 2) Groisman, A., and E. Kaplan : “An Experimental Study of Cracking Induced by Desiccation”, *Europhys. Lett.*, **25**, 415–420 (1994).
- 3) Kitsunozaki, S. : “Fracture Patterns Induced by Desiccation in a Thin Layer”, *Phys. Rev. E*, **60**, 6449–6464 (1999).
- 4) Ito, H. and Y. Miyata : “Experimental Study on Mud Crack Patterns (in Japanese)”, *J. Geol. Soc. Japan*, **104**, 90–98 (1998).

*⁸) 日常、成長する途中の亀裂を見ることはほとんどないか、あるいは見えていても気づかない理由でもある。

- 5) Bohn, S., J. Platkiewicz, B. Andreotti, M. Adda-Bedia and Y. Couder : “Hierarchical Crack Pattern as Formed by Successive Domain Divisions. II. From Disordered to Deterministic Behavior” *Phys. Rev. E*, Vol. 71, No. 4, p. 046215, 2005.
- 6) Allain, C. and L. Limat. : “Regular Pattern of Cracks Formed by Directional Drying of a Colloidal Suspension”, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2981–2984 (1995).
- 7) Müller, G. : “Starch Columns: Analog Model for Basalt Columns”, *J. Geophys. Res.*, **103**, 15239–15253 (1998).
- 8) Toramaru, A. and T. Matsumoto : “Columnar Joint Morphology and Cooling Rate: a Starch-Water Mixture Experiment”, *J. Geophys. Res.*, **109**, B02205 (2004).
- 9) Mizuguchi, T., A. Nishimoto, S. Kitsunezaki, Y. Yamazaki and I. Aoki : “Directional Crack Propagation of Granular Water Systems”, *Phys. Rev. E*, **71**, 056122 (2005).
- 10) Goehring, L., S. W. Morris and Z. Lin : “Experimental Investigation of the Scaling of Columnar Joints”, *Phys. Rev. E*, **74**, 036115 (2006).
- 11) Nishimoto, A., T. Mizuguchi and S. Kitsunezaki : “Numerical Study of Drying Process and Columnar Fracture Process in Granule-Water Mixtures”, *Phys. Rev. E*, **76**, 016102 (2007).
- 12) Nishimoto, A., T. Mizuguchi and S. Kitsunezaki : “Columnar Structure in Desiccation Cracks (in Japanese)”, *J. Geol. Soc. Japan* (in press); “Starch Columnar Joints (in Japanese)”, *BUTSURI* (in press).
- 13) Nakahara, A. and Y. Matsuo : “Imprinting Memory into Paste and Its Visualization as Crack Patterns in Drying Process”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 1362–1365 (2005); “Transition in the Pattern of Cracks Resulting from Memory Effects in Paste”, *Phys. Rev. E*, **74**, 045102R (2006).
- 14) Ooshida, T. : “Continuum Theory of Memory Effect in Crack Patterns of Drying Pastes”, *Phys. Rev. E*, **77**, 061501 (2008).
- 15) Müller, G. and T. Dahm : “Fracture Morphology of Tensile Cracks and Rupture Velocity”, *J. Geophys. Res.*, **105**, 723–738 (2000).
- 16) Kitsunezaki, S. : “Crack Propagation Speed in the Drying Process of Paste”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78** (2009) (in press).