

ガラス形成液体におけるシアシニング現象のメカニズム

東京大学生産技術研究所

古川 亮

Mechanism of shear thinning in glass-forming liquids

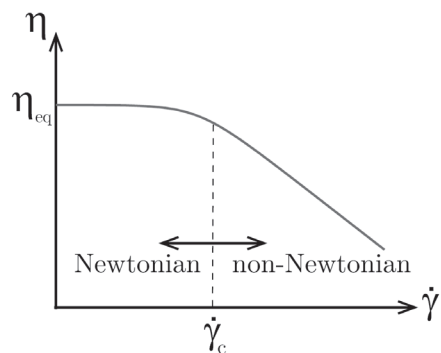
Akira Furukawa

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

1. はじめに：ガラス形成液体・溶融体におけるシアシニング現象

シアシニングはソフトマター系において普遍的に発現する非ニュートンのレオロジー現象である：閾値 $\dot{\gamma}_c$ 以下の剪断率 $\dot{\gamma}$ においては、流動効果に比べ、平衡緩和のメカニズムが優勢であり、観測される粘性係数 η は平衡状態の粘性係数 (η_{eq}) と同値である。すなわち、観測される粘性係数は剪断率に依存せず、線形（ニュートンの）応答が実現される。一方、閾値以上の剪断率において、流動効果が平衡緩和のメカニズムを凌駕すると、粘性係数は一般に剪断率に依存し、レオロジー応答は非線形（非ニュートンの）となる。その際、剪断率の増大とともに粘性係数が単調に減少する現象がシアシニングである

(図1)。ガラス形成液体では、多くの場合に、シアシニングは破壊、シアバンド、疲労といった複雑な不均一性や非線形性を伴うが、これらの発生の有無はガラス材料の力学特性に強く影響する。そのため、シアシニングの発生機構を理解し制御することは、ガラス材料を扱う生産・加工の現場において本質的に重要であろう。これまでにも、ガラス形成液体におけるシアシニング現象の理解を目指して、幾多の理論モデルが提案されてきた。特に有名な微視的アプロー

図1 シアシニングを示す $\dot{\gamma}$ - η 曲線。

チとして、自由体積理論 [1] (あるいはその派生の STZ 理論 [2, 3]) やモード結合理論 [4, 5] がある。しかし、現象が有する高度な非線形・非平衡性は我々の理解を今なお強く阻んでおり、ガラス形成液体におけるシアシニング現象の物理描像について、そのコンセンサスすら得られていない。前述のモード結合理論では、レオロジー緩和時間 τ_α に対して、その逆数程度の剪断率 ($\dot{\gamma}\tau_\alpha \geq 1$) を有する流れを与えると、熱力学的な力による緩和 (時間スケール: τ_α) ではなく、流れによる緩和 (時間スケール: $\dot{\gamma}^{-1}$) が優勢となり、その結果として緩和が促進 (= シアシニング) されることを予測する。このシアシニングの発生機構は多くのソフトマター系に見られる伝統的なものであり、自然な物理描像のように思われる。しかし、これに反し、ガラス形成液体のほとんどすべての実験、シミュレーションでは、緩和時間の逆数よりも桁違いに小さな剪断率 ($\dot{\gamma}\tau_\alpha \ll 1$) で、シアシニングが既に観測されることが報告されている (例えば、文献 [6-9])。このことは、上記のモード結合理論による伝統的な理解は、ガラス形成液体の場合には有用でないことを強く示唆している。さらに、(特に低分子) ガラス系では、密度揺らぎの増幅やシアバンドなどの不均一化現象はシアシニングのオンセットよりもさらに大きな剪断率で生じることが知られている [9]。この事実は、シアシニングの発生機構自体は、何らかの相転移や不均一化に付随するものではないことを示唆している。本稿では、このような観測事実を踏まえた上で、定量的な予測を可能にする新しい理論モデル [10] を紹介する。

2. シアシニングの発生機構に関する新しいメカニズムの提案

本稿では“fragile”と称される高密度ガラス形成液体を対象とする。一般性を損なわず、平均流速が

$$\langle v \rangle = \dot{\gamma} \lambda \quad (1)$$

で与えられる単純剪断流れを考える。ここで、

x 軸方向に流れ方向、 y 軸方向に剪断方向を取った。さらに、流れ下の緩和時間を t_α とする。 t_α は Newton 領域では平衡状態の緩和時間 τ_α に一致する。粒子の平均的な配置構造は、その緩和時間 ($=t_\alpha$) 程度の間にはわたって保たれる。つまり、式 (1) の下では、系は t_α 程度の時間に $\dot{\gamma}$ の剪断率で単純剪断変形を受けた状態にあり、その変形の度合い (= 歪み) は

$$\Gamma = \dot{\gamma} \times t_\alpha \quad (2)$$

で与えられる: 式 (1) の単純剪断変形下では、平均的な粒子構造は 45 度方向 ($x = y$; 伸長軸) と -45 度方向 ($x = -y$; 圧縮軸) に Γ 程度、それぞれ伸長および圧縮されることになる。すなわち、伸長軸-圧縮軸に関して変形は“対称”であり、密度変化はない。これは流れの対称性の直接的な反映であるが、粒子そのものに対する流れ効果の対称性を結論するものではない。粒子配置 (位置相関) は与えられた流れの対称性を反映して方向依存性を持つが、相互作用ポテンシャルの関数形自体は、流れの有無に関わらず等方的であり変化しない。この mismatchこそが現象を理解する鍵であると考え: 熱揺らぎ下では、与えられた相互作用ポテンシャルの影響下で、粒子は互いに熱エネルギー分のオーバーラップが許される (このオーバーラップは実効的な粒子サイズを規定する)。式 (1) で与えられる剪断流が加わると、圧縮軸 ($x = -y$) 方向には平均の力学的ストレスを支えるために、平衡状態よりも (この平均ストレスが寄与する分だけ) オーバーラップは増す。つまり、圧縮軸方向に粒子のサイズは有効的に減ぜられる。他方、伸長軸方向 ($x = y$) には、わずかに希薄化され粒子のオーバーラップは小さくなるが、これは伸長軸方向の粒子サイズの有効的な増大を意味しない。このような粒子レベルでの流れ効果の非対称性は、粒子の有効サイズ、ひいては有効密度 ρ_{eff} の減少を導く。簡単な計算により、この減少の度合いは歪 (= Γ) 程度であることを見積もることができる [10]。

$$\rho_{eff} = \rho(1 - a\Gamma) \quad (3)$$

(ここで、 ρ は観測密度 (実際の密度) であり、 α は粒子形状の詳細に依存する 1 のオーダーの定数である。 $\Gamma \ll 1$ (変形度合いが微小) では、式 (3) で与えられる有効密度の変化は極めて小さく、緩和ダイナミクスはほとんど等方的である [6]。これらのことに基づき、流動下での緩和時間の関数形 $\hat{\tau}_\alpha$ を平衡状態での緩和時間 τ_α の関数形に次のようにマップすることができる (図 2 に模式図) :

$$\hat{\tau}_\alpha(\rho, T, \dot{\gamma}) = \tau_\alpha(\rho_{eff}, T). \quad (4)$$

右辺において、剪断流れの効果 ($\dot{\gamma}$ -依存性) は有効密度 ρ_{eff} を通じて反映される。式 (4) を $\Gamma \ll 1$ の条件で展開する :

$$\hat{\tau}_\alpha(\rho, T, \dot{\gamma}) \cong \tau_\alpha(\rho, T) - a\Gamma\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \tau_\alpha(\rho, T). \quad (5)$$

上式の辺々を整理すると、オンセット近傍では緩和時間の剪断率依存性は以下のように表現される :

$$\hat{\tau}_\alpha(\rho, T, \dot{\gamma}) = \frac{\tau_\alpha(\rho, T)}{1 + a\dot{\gamma}\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \tau_\alpha(\rho, T)}. \quad (6)$$

式(6)から、Newtonian 領域から non-Newtonian 領域のクロスオーバーを与える剪断率は

$$\dot{\gamma}_c \cong \left[\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \tau_\alpha(\rho, T) \right]^{-1} \quad (7)$$

と見積もられる。fragile ガラス形成物質の場合、緩和時間の密度依存性は極めて急峻であり、 $\dot{\gamma}_c$ は $[\tau_\alpha(\rho, T)]^{-1}$ よりも桁違いに小さくなりうる。fragile ガラス形成物質の緩和時間の振る舞いをよく記述する Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 則 (正確には密度換算したもの)

$$\tau_\alpha(\rho, T) = \tau_0 \exp \left[\frac{D\rho}{\rho_{VFT}(T) - \rho} \right] \quad (8)$$

を適用すると、

$$\dot{\gamma}_c = \frac{(\rho_{VFT} - \rho)^2}{D\rho\rho_{VFT}} \frac{1}{\tau_\alpha} \quad (9)$$

を得る。ここで、 D はフラジリティ (指標) で 1 程度の無次元数、 ρ_{VFT} は VFT 換算密度である。ガラス転移点近傍 ($\rho \sim \rho_{VFT}$) では $\dot{\gamma}_c \tau_\alpha \ll 1$ を得る。実際に、式 (7) の予測は、分子動力学シミュレーション [10] や金属ガラス実験 [6]

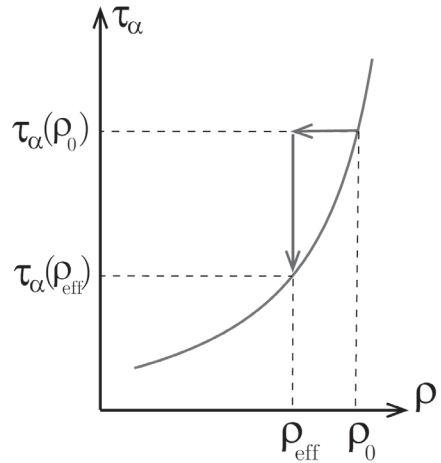


図 2 流動下では式 (3) に従って、有効密度は減少する。流動下での緩和時間は平衡状態での緩和時間に有効密度を通じてマップすることができる (図 2 に模式図) と考える。

で観測されるシアシニングのオンセット剪断率をよく記述する。

3. まとめと展望

本稿で紹介した理論モデルは主に以下の 3 点から構成される: (i) 変形流れ下では、平均粒子配置は (緩和時間 $\hat{\tau}_\alpha \times$ 変形率 $\dot{\gamma}$) の歪を定常的に受ける。(ii) 流れの持つ空間対称性は、粒子配置 (または流体モードや相関関数) に直接的に反映される。しかし、相互作用ポテンシャル自体は不変であるため、粒子に対する流れの効果は非対称に作用する。このミスマッチは有効密度の減少を導く。(iii) fragile 液体において、緩和時間の密度依存性は極めて顕著である。そのため、有効密度の減少はそれが微小であっても、きわめて大きな緩和時間 (粘性) の減少をもたらす。本理論モデルは、シアシニングのオンセットにおいて (a) 緩和時間の逆数よりも桁違いに小さな剪断率 ($\dot{\gamma}_c \tau_\alpha \ll 1$) (b) 相転移・不均一化を伴わない、という特性を満たしている。今後は非線形領域を含めた拡張を見込む。本稿では fragile ガラス形成液体を対象として、議論を展開してきた。他方、strong ガラス形成

液体の緩和メカニズムは fragile の場合と著しく異なることが知られている [11]。シアシニングは strong と fragile に共通して観測されるが、その発生機構は両者で異なるということは十分に考えられる。この点についても、現在、研究を進めている。

参考文献

- [1] F. Spaepen, *Acta Metal.* 25, 407 (1977).
- [2] A.S. Argon, *Acta Metal.* 27, 47 (1979).
- [3] M.L. Falk and J.S. Langer, *Phys. Rev. E* 57, 7192 (1998).
- [4] M. Fuchs and M.E. Cates, *Phys. Rev. Lett.* 89, 248304 (2002).
- [5] K. Miyazaki and D.R. Reichman, *Phys. Rev. E* 66, 050501 (R) (2002).
- [6] R. Yamamoto, and A. Onuki, *Phys. Rev. E* 58, 3515 (1998).
- [7] A. Furukawa, et al., *Phys. Rev. Lett.* 102, 016001 (2009).
- [8] J. Chattoraj, C. Caroli, and A. Lemaetre, *Phys. Rev. E* 84, 011501 (2011).
- [9] J. Lu, G. Ravichandran, and W.L. Johnson, *Acta. Mater.* 51, 3429 (2003).
- [10] A. Furukawa, *Phys. Rev. E*, 95, 012613 (2017).
- [11] A. Furukawa and H. Tanaka, *Phys. Rev. E*, 94, 052607 (2016).