この章の内容

この章では、いよいよレオロジーの主たる対象である粘性と弾性を併せ持った粘弾性という性質について議論を進めていきます。具体的には、粘性と弾性についての基本的なモデルであるフック固体とニュートン流体をベースとして、その組み合わせとして時間に伴い変化していく複雑な現象である粘弾性へとつなげていくことを目指します。

具体的に列記すると、以下のような事項となります。

- 粘性と弾性についての再確認
  - 固体と液体の応答について振り返り、
  - その組み合わせとして粘弾性
- 粘弾性のモデル化
  - 粘弾性の単純なモデルをつくって、
  - 応力緩和と緩和時間
- 少しだけ実事象に近づけると
  - 複数の緩和時間を一般化マックスウェルモデルで
  - 応力緩和で見た固体と液体

1　粘性と弾性についての再確認

まず、レオロジーのやり方についての再確認から始めていきましょう。

レオロジーとは、物質に刺激を与えてその応答を評価観察することで、その特性を評価する手法でした。力学的な刺激を考えた場合、それに対する応答は、固体であれば弾性率という変形の容易さに応じた応力の発生であり、また、流体では粘度という指標で示される抵抗を持って流動するというような応答が得られることになります。

そして、それぞれの特性についての評価が、比較的に単純なモデル（固体としてはバネモデル、液体に対してはダッシュポットモデル）で表現できることをこれまでに示してきました。

しかしながら、実際の測定においては、それほど単純なわけでは有りません。ここでは、レオロジーの主たる対象である粘性と弾性を併せ持った粘弾性という性質についての議論へと進んでいきましょう。

- 力学的な刺激
  - 外力による物質の変形
  - あるいは、力の印加
- 変形の結果として
  - 固体として応力が発生
  - 抵抗しながら流動
- 弾性と粘性

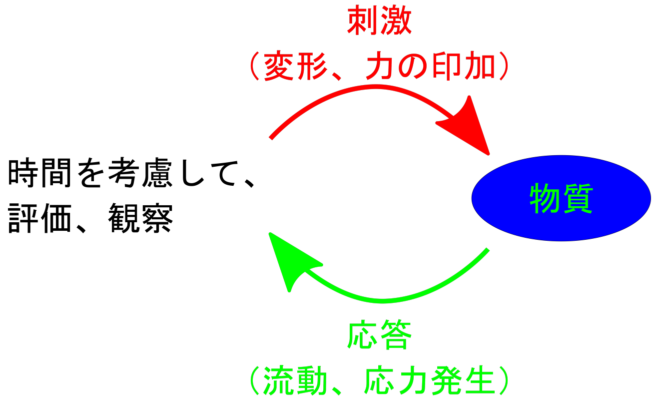


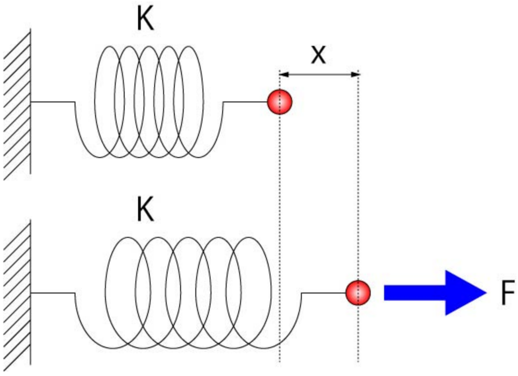
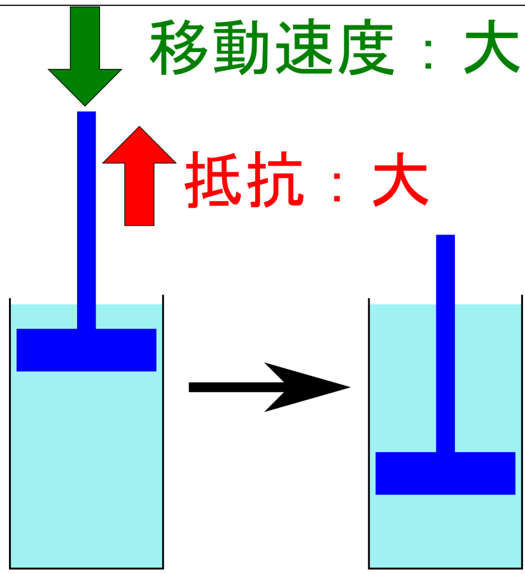
図 1 レオロジーのやり方

1.1　固体と液体の応答について

固体と液体の応答について、再度簡単にまとめました。（表 1）

表 1 固体と液体の応答

tab:kotaiekitai2

固体のモデル	液体のモデル
応力はひずみに比例 応力 ＝ 弾性率 × ひずみ	応力はひずみ速度に比例 応力 ＝ 粘度 × ひずみ速度
比例定数が弾性率 弾性率の単位は、[Pa]	比例定数が粘度 粘度の単位は、[Pa·s]
	
力の釣り合い	時間の因子が重要

固体において応力は付与した「ひずみ」に比例するのですが、液体では「ひずみ速度」に比例することに注意してください。固体では力の釣り合いという静的な現象として捉えることができますから、比較的単純に応答をイメージできることになります。一方、流れるという応答においては時間の因子が重要になってきますので、その理解はそう単純ではなく複雑になってきます。

1.2　実事象は複雑

我々の身の回りにある実際の物質の応答は、固体と液体とに簡単に二分されるわけでありません。

図 2 に、レオロジーという言葉の創始者であるビンガム先生が作成した、物質の力学的な応答について整理したものを示しました[*1]。

図の左半分が弾性変形という固体的な応答を示すグループであり、右側が流れるという液体的な応答を示すグループに分けられています。それらの中に、更に様々な応答挙動の分類がされています。

結局、我々の身の回りにある物質の力学的な応答は、固体と液体と言うように単純に二分されるわけでもなく、粘性と弾性を併せ持ったものが多く存在することがわかります。

[*1] Nature 1942 v149-3790, p702

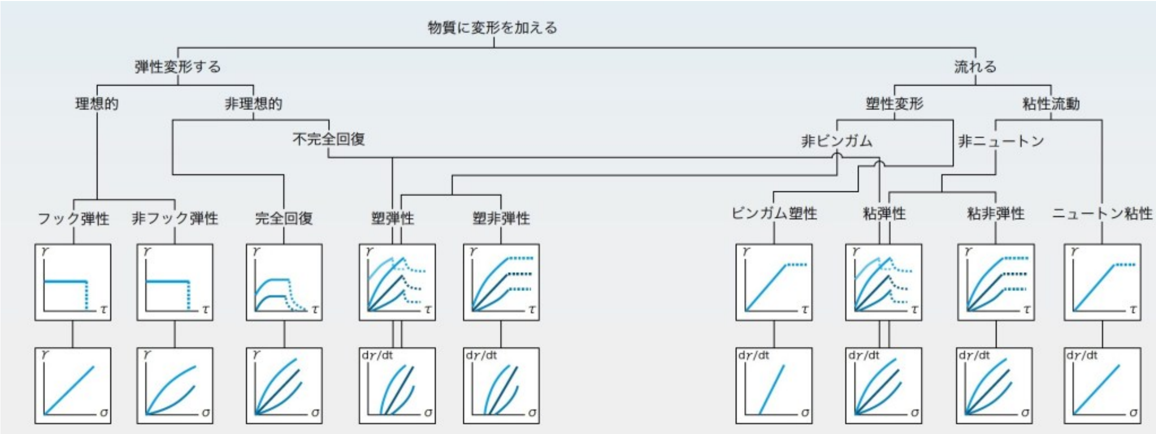


図 2 物質の力学的な応答

fig:outou_bingum

1.3 粘弾性について考えてみましょう

では、ここから、粘性と弾性を併せ持った、粘弾性という性質について考えていきましょう。

物理モデルとしては、弾性を表すバネを用いたモデルと、粘性を表すダッシュポットを用いたモデルとの、2 つを組み合わせたモデルということになります。

粘弾性という性質は？

- 液体の流れる性質「粘性」と、
- 固体の変形する性質「弾性」を
- 合わせ持つ複雑な性質が、
- 「粘弾性」という性質です。

物理モデルとしては

- 弾性を表すバネを用いたモデル
- 粘性を表すダッシュポットを用いたモデル
- 2 つを組み合わせたモデル

図 3 粘弾性とは

2 粘弾性のモデル化

2.1 粘弾性の単純なモデル

粘弾性を物理モデルとして表現するときに基本となるものは、弾性を表すバネと粘性を表すダッシュポットを直列に連結したモデルであるマックスウェルモデルになります。

このモデルにおいては、外部からの刺激に対して、それぞれのユニットが錬成して応答することになります。その内容について、詳しく考察していきましょう。

マックスウェルモデルをそれぞれのユニットごとの表式の和として表し、「応力が共通」で、「ひずみはそれぞれのものの和」という二つの拘束条件を考慮して解くと、図 5 に示した微分方程式を得ることができます。

2.2 応力緩和

2.2.1 応力緩和現象のイメージ

粘弾性挙動を、直感的に理解できるような実験として、応力緩和という実験があります。

マックスウェルモデルの数式

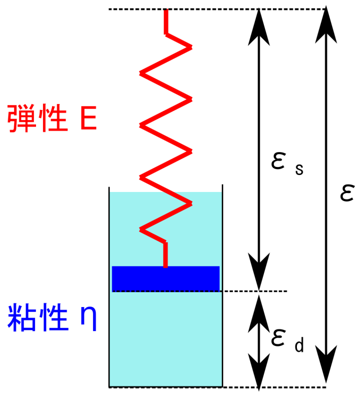
- 弾性モデル

$$\sigma_s(t) = E\varepsilon_s(t)$$

- 粘性モデル

$$\sigma_d(t) = \eta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_d(t)$$

- 直列に連結だから、
  - 応力は共通
  - ひずみはそれぞれの和



$$\begin{cases}\sigma = \sigma_s = \sigma_d \\ \varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_d\end{cases}$$

図 4 マックスウェルモデルとは

fig:maxwell

マックスウェルモデルの数式について

$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_d$ を微分して、

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_s + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_d$$

一方、弾性モデルの $\sigma_s(t) = E\varepsilon_s(t)$ を微分して、

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sigma = E\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_s$$

これらを、粘性モデルの $\sigma_d(t) = \eta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon_d(t)$ に代入することで、以下に示した微分方程式として、マックスウェルの方程式を得る。

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{E}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} + \frac{\sigma}{\eta}$$

図 5 マックスウェルの方程式

fig:maxwell_eq

これは、時刻 0 において、物質に瞬間的に歪を与えてそのまま保持します。そうすると、付与したひずみに対応して物質中に生じていた応力が、時間の経過に従って、次第に減少（緩和）していくという現象です。イメージ図を、図 6 に示しました。

この応力緩和現象は、ミクロには以下のように考えることができます。

ミクロに見た応力緩和現象

- 巨視的な変形を受けたために、居心地のいい状態にいた粒子が、突然、居心地が変化。
- その環境下で、少しずつ、居心地を改善していく。
- その結果として、局所的な応力が消失し、その積分として巨視的な応力が緩和。

つまり、物質の内部では、ほんのわずかですが、粒子が居心地のいい状態へと移動することにより、巨視的な応力が少しずつ消失していくわけです。この応力が次第に減少していく過程を、緩和していると表現しま

マクロな変形

- 物質に、(瞬間的に) ひずみを与えて、
- その状態に維持。
- 応力が次第に減少。

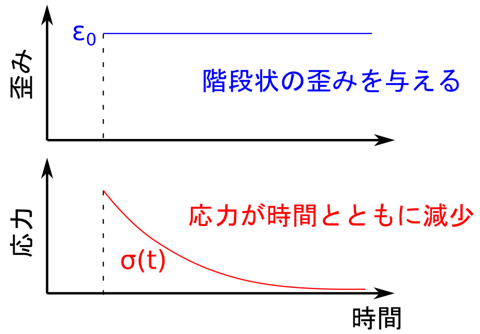


図 6 応力緩和

fig:stress_relux

す。なお、緩和するという言葉自体は特殊な科学用語というわけでもなく、普段の生活においても使用しますし、その対象は応力だけには限りません。癌による苦痛を和らげることも緩和ケアと呼びますし、応力であれ、何であれ、任意の時刻に存在していたものが時間の経過に伴って、次第に霧のように消えていくことを緩和すると呼ぶわけです。

そして、粘弾性という現象においては、緩和していく挙動を理解することにより物質の成り立ちや振る舞いを理解できることになります。

2.2.2 マックスウェル方程式での応力緩和

応力緩和現象を、マックスウェル方程式を用いて解いていきましょう。

応力緩和では、時刻 0 で瞬間的にひずみを印加して、その状態を保持します。したがって、測定中はひずみ一定となりますので、ひずみの微分が 0 となります。この条件をマックスウェル方程式に代入して、変数を移行した後に、両辺を積分します。

その後に、$t = 0$ での初期応力 σ_0 を代入して変形します。更に、対数を指数に変換し、$\tau = \dfrac{\eta}{E}$ と書き換えて、応力緩和に関する構成方程式を得ます。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{1}$$

なお、ここで、突然現れた τ という変数の正体については後ほど議論しますが、指数関数の引数は無次元であるため、分子と同じ時間の次元を持っていることだけは書いておきます。

2.2.3 応力緩和の挙動

図 8 に、マックスウェルの方程式により導出した応力緩和挙動を表す式をグラフに表したものを示しました。

この式は、時刻 $t = 0$ での初期応力 σ_0 が時間の経過とともになめらかに減少していく過程を表しています。その減少過程を記述しているのが、指数関数 $\exp(-t/\tau)$ ということになります。

ここで、指数関数の性質を思い出すと、引数が -1 であるときに、$1/e$ になるわけでしたから、τ だけ時間が経過することにより $1/e$ がくり返し生じることが理解できるはずです[*2]。したがって、指数関数に従って応力が減少していく過程を記述するのに、τ という時間の単位はとても便利に使えるわけです。この τ を、緩和時間と呼びます。

[*2] 2τ 時間が経過したときには、指数関数の引数は -2 ですから、応力は $1/e^2$ に減少しています。

マックスウェル方程式で応力緩和を

応力緩和ではひずみ一定（ひずみの微分が 0）なので、$\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varepsilon = 0$ をマックスウェル方程式に代入して、

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{E}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \\
&\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} = -\frac{E}{\eta}\sigma \quad \text{（上式の第一項を右辺に移行）} \\
&\int \frac{1}{\sigma}\mathrm{d}\sigma = -\frac{E}{\eta}\int \mathrm{d}t \quad \text{（変数を振り分けてから、両辺を積分）} \\
&\ln\sigma = -\frac{E}{\eta}t + C \quad \text{（積分の公式に従い、積分定数を追加）}
\end{aligned}
$$

$t = 0$ での初期応力を σ_0 とすると、$C = \ln\sigma_0$ となり、

$$
\begin{aligned}
&\ln\sigma = -\frac{E}{\eta}t + \ln\sigma_0 \\
&\ln\sigma - \ln\sigma_0 = -\frac{E}{\eta}t \\
&\ln\frac{\sigma}{\sigma_0} = -\frac{E}{\eta}t \quad \text{（対数の引き算は、真数の割り算）}
\end{aligned}
$$

対数を指数に変換して、$\tau = \dfrac{\eta}{E}$ と書き換えて、

$$
\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)
$$

図 7 マックスウェル方程式で応力緩和

2.3　緩和時間

緩和時間について、もう少し詳しく考察を勧めましょう。

2.3.1　緩和時間について

マックスウェル方程式からの式展開においては、粘度 η と弾性率 E との比として緩和時間 τ を定義しましたから、このことからも時間の単位を持つことは理解できます。そして、弾性率という固体の特徴を表す比例定数と、粘度という液体の特徴を表すものとの比ですから、注目している物質の特徴が、固体的であるか、あるいは、液体的であるかという度合いを表現していると捉えることもできるわけです。

2.3.2　対数プロット

緩和時間の視覚的なイメージを持つためには、対数プロットも非常に有効です。

図 10 に、片対数プットと両対数プロットを合わせて示しました。プロットする軸のスケールのとり方で、見た目も大きく変化することがわかります。

片対数グラフにプロットした場合には、傾きが緩和時間に対応することになります。一方、両対数グラフでは、緩和時間の少し前まではグラフの変化は非常に小さいものであり、緩和時間近傍で応力が急激に低下

指数関数的減少とは

- 下式をグラフに表すと、右図となる。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

- 時間経過に伴い応力が減少し $t = \tau$ において

$$\begin{aligned}\sigma(\tau) &= \sigma_0 \exp(-1) \\ &= \frac{\sigma_0}{e}\end{aligned}$$

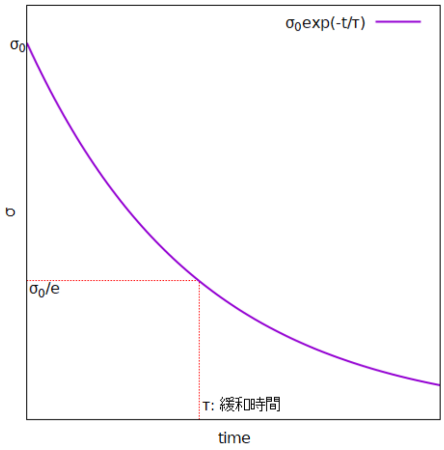


図 8 応力緩和の挙動

fig:stress_relux3

緩和時間とは

$$(\text{緩和時間})\ \tau = \frac{\eta}{E}\left(\frac{\text{粘度}}{\text{弾性率}}\right)$$

- 緩和時間とは
  - 弾性モデルにおける弾性率 E の単位は Pa、
  - 粘性モデルにおける粘度 η の単位は Pa·s、
  - その比である τ は時間の次元 [T] を持ち、緩和時間と呼ばれる。
  - 緩和時間とは、物質のひずみに対する力学応答が、指数関数的に減少するさまを表す特徴的な時間。
- 緩和時間の振る舞い
  - 弾性応答の性質を表す弾性率に反比例し、
  - 粘性応答の度合いを表す粘度に比例する。
  - 注目している物質の特徴が、固体的であるか、あるいは、液体的であるかという度合いを表現

図 9 緩和時間について

fig:tau

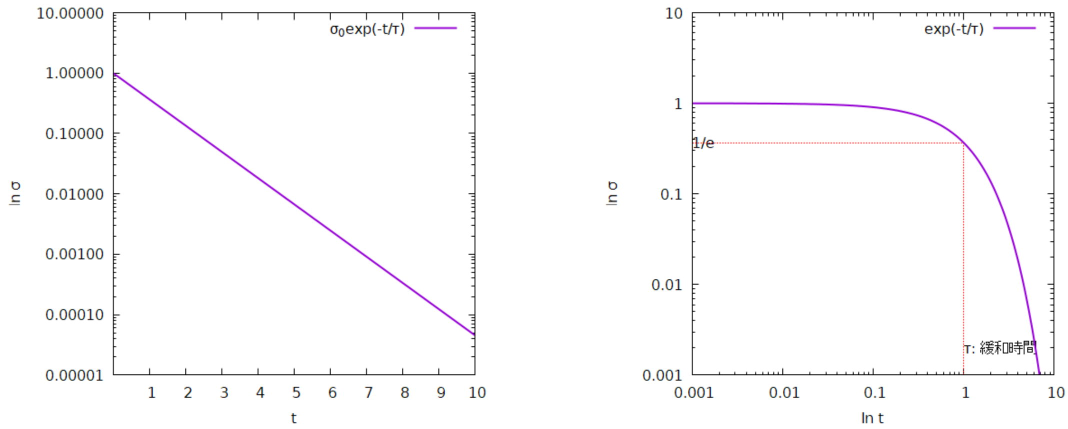
するような挙動を見せることがわかります。

なお、注意していただきたいのは、対数プロットしたからと言って事象が変化しているわけではなくて、その見え方が異なっているだけだということです。

3 少しだけ実事象に近づけると

前節では、マックスウェルモデルという非常に単純なモデルであっても、一応、粘弾性という挙動を表現することが可能であることを示しました。

緩和時間という特徴的な時間を用いることで、物質が固体的であるのか、液体的であるのかという粘弾性体としての特徴をざっくり分類することはできそうです。しかしながら、実際の物質は、マックスウェルモ



片対数グラフ：
傾きが緩和時間に対応

両対数グラフ：
緩和時間近傍で応力が急激に低下

図 10 応力緩和関数の対数プロット

fig:log_plot_relux

デルだけで記述できるほど単純なわけは有りません。ここでは、マックスウェルモデルを応用することで、もう少しだけ実事象に近づけていくことを検討してみます。

3.1　複数の緩和時間

実際の物質の内部は、大抵の場合、均一とは言えないことが多い[*3]わけであり、その結果として、マクロには複雑な緩和挙動を示すことになります。

ここで、仮想的に、物質の内部に複数の緩和時間があるようなモデルを考えてみると、図 11 のようにモデル化して考えることができます。

複数の緩和時間

- 実際の物質の内部は、大抵の場合、均一とは言えないことが多い。
- その結果として、マクロには複雑な緩和挙動を示す。
- 仮想的に、内部に複数の緩和時間を考えよう。
- 右図のようにモデル化できる。

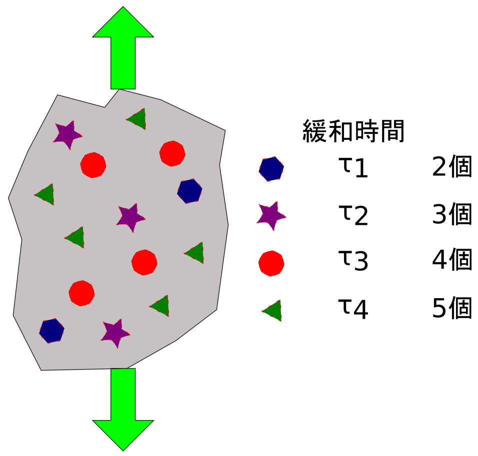


図 11 実際の物質中の複数の緩和時間

fig:relux_multi

3.2　一般化マックスウェルモデルについて

前述のように、物質中に複数の緩和時間が存在するようなモデルを考えたとします。

[*3] 材料力学等においては、問題の簡略化のために、均質な連続体モデルとして記述する場合が多く、弾性体についてはそれで十分となります。しかしながら、粘弾性体においては、そのような記述は理解の妨げになるかもしれません。

それぞれの緩和時間に対応するように緩和時間の異なる複数のマックスウェルモデルを想定して、すべてを並列に連結したモデルを一般化マックスウェルモデルと呼びます。

3.2.1 一般化マックスウェルモデルのイメージ図

イメージ図として、図 12 に示しました。

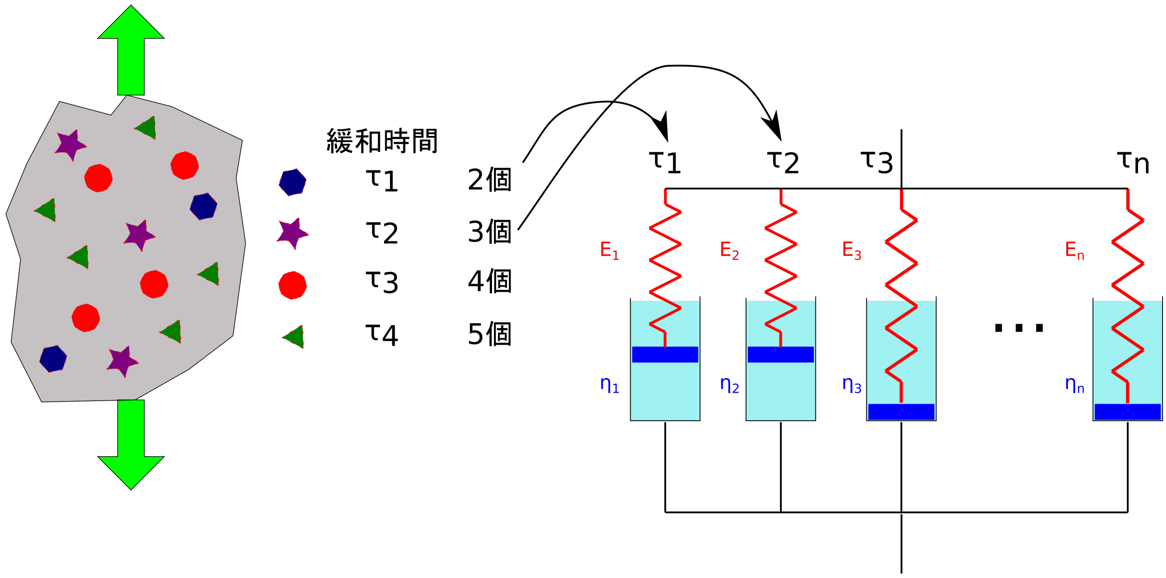


図 12 一般化マックスウェルモデル

fig:gen_maxwell

このとき、マックスウェルモデルを並列に連結したのですから、応力 σ はそれぞれのマックスウェルモデルごとに発生しているものの総和であり、ひずみ ε はそれぞれに共通ということになります。

このことを利用して総和の形で書いた表式から誘導することで、結局、緩和時間の異なるそれぞれのマックスウェルモデルごとの弾性率の緩和挙動の総和として書き下すことができるようになります。

一般化マックスウェルモデルの数式展開

- マックスウェルモデルを並列に連結したのだから、
  - 応力はそれぞれのものの総和

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \sigma_i = \sum_{i=1}^{n} \sigma_{0,i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

  - ひずみ ε はそれぞれに共通なので、両辺を除して、

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\sigma_{0,i}}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

$$\therefore\ E(t) = \sum_{i=1}^{n} E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

- 結局、緩和時間の異なるそれぞれのモデルごとの、弾性率の緩和の総和で表せる。

図 13 一般化マックスウェルモデルの考え方

fig:kanngae_gen_max

3.2.2　一般化マックスウェルモデルの緩和のイメージ

この一般化マックスウェルモデルの緩和現象をイメージ図として表すと、初期状態と変形直後は図 14 のように、すべてのものが同様な変形挙動を受けることになります。

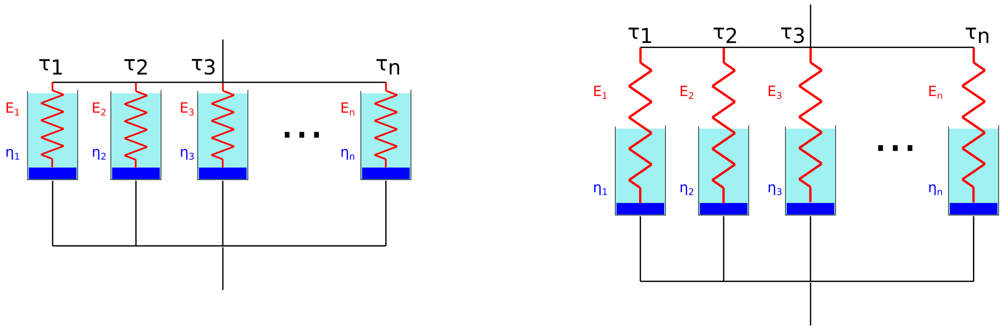


図 14 緩和のイメージ（初期状態と変形直後）

fig:img_gen_max_0

そして、時間の経過に伴って、図 15 のように、緩和時間の短いものから順次緩和が進行していくことになるわけです。

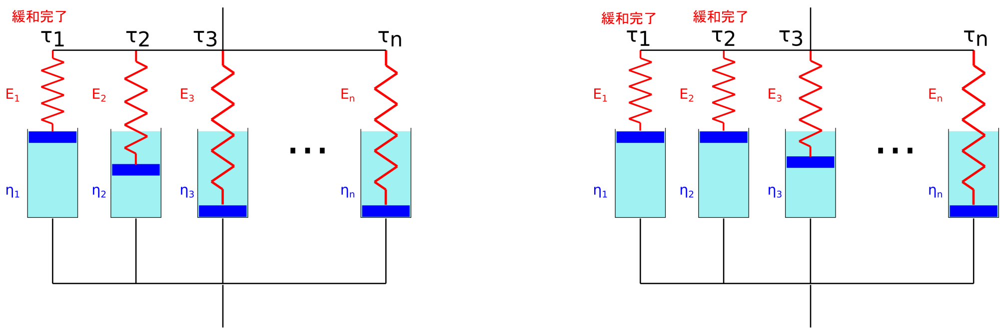


図 15 緩和のイメージ（任意の時間経過）

fig:img_gen_max_1

3.2.3　緩和のプロット

一般化マックスウェルモデルの緩和挙動

- 個々のマックスウェルモデルの緩和挙動の和の形で記述され、
- 仮に緩和強度が同一とすると、右図のように単純な和となり、
- 時間の経過に従って、緩和時間の短いものから順次緩和していく。

図 16 に、その緩和挙動をプロットしたイメージを示しました。

3.3　固体と液体の判断

最後に、固体と液体とを判断する一つの基準について考えてみましょう。

3.3.1　応力緩和での固体と液体

応力緩和を観察するということは、ステップひずみを物質に付与してから長時間領域での緩和挙動を見ることになります。このとき、図 17 に示したように、任意の観察時間において緩和しきれない弾性率（応力）成分が残存している場合、その観察においては固体として振る舞っているということになるわけです。

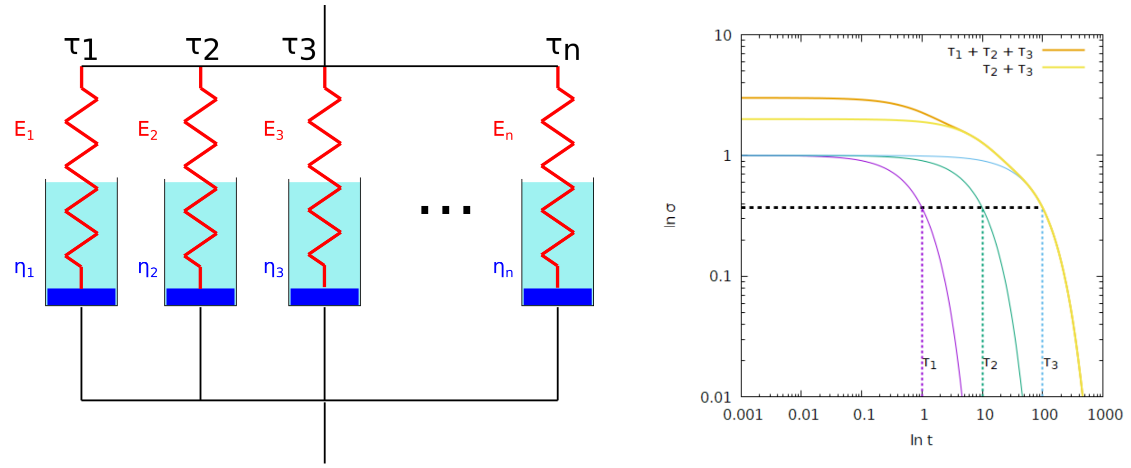


図 16 緩和のプロット

fig:plot_gen_max

一方、その観察時間において、応力が残存しないのであれば、それは液体として取り扱うことができます。

粘弾性体の特徴

- ステップひずみの長時間の緩和で、
- $E \to 0$
  流動する粘弾性液体
- 固体は緩和しない成分が残存

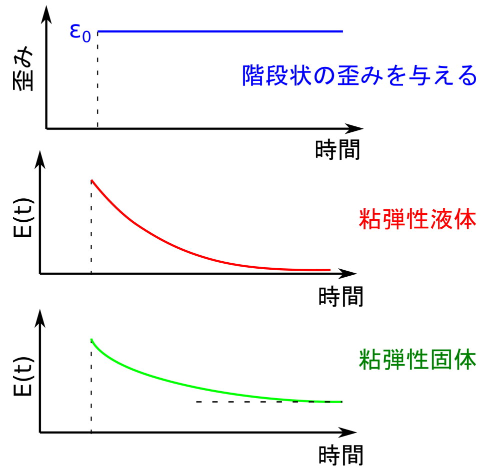


図 17 応力緩和で見た固体と液体

fig:kotaitoekitai

3.3.2 デボラ数

物質の持つ緩和時間と観察時間との関係は、デボラ数 D_e と呼ばれる無次元量で直感的に理解することができます。

$$D_e = \frac{\text{緩和時間}}{\text{観察時間}}$$

結局、固体と液体の区別は相対的なものであり、レオロジーて気には以下のように定義されます。

デボラ数での区別

- $D_e << 1$ ならば、緩和時間が小さいので流動し、液体。
- $D_e >> 1$ ならば、観測時間において物質は緩和しないので、固体。

この章のまとめ

この章では、粘性と弾性についての基本的なモデルであるフック固体とニュートン流体をベースとして、その組み合わせとして時間に伴い変化していく複雑な現象である粘弾性へとつなげていく議論を行いました。

- 粘性と弾性についての再確認を行い、
  - 固体と液体の応答について振り返ったうえで、
  - その組み合わせとしての粘弾性を議論しました。
- 粘弾性のモデル化は、
  - 粘弾性の単純なモデルであるマックスウェルモデルにより、
  - 応力緩和と緩和時間を考えました。
- 少しだけ実事象に近づけるために、
  - 複数の緩和時間を一般化マックスウェルモデルを用いて議論することで、
  - 粘弾性的に固体と液体の違いが、応力緩和で理解できることを示しました。