RAVASZ MÁRIA–NÉDA ZOLTÁN

ANIZOTRÓPFELÜLETEN SZÁRADÓ SZEMCSÉS ANYAGOK TÖREDEZÉSEI

1. Bevezető

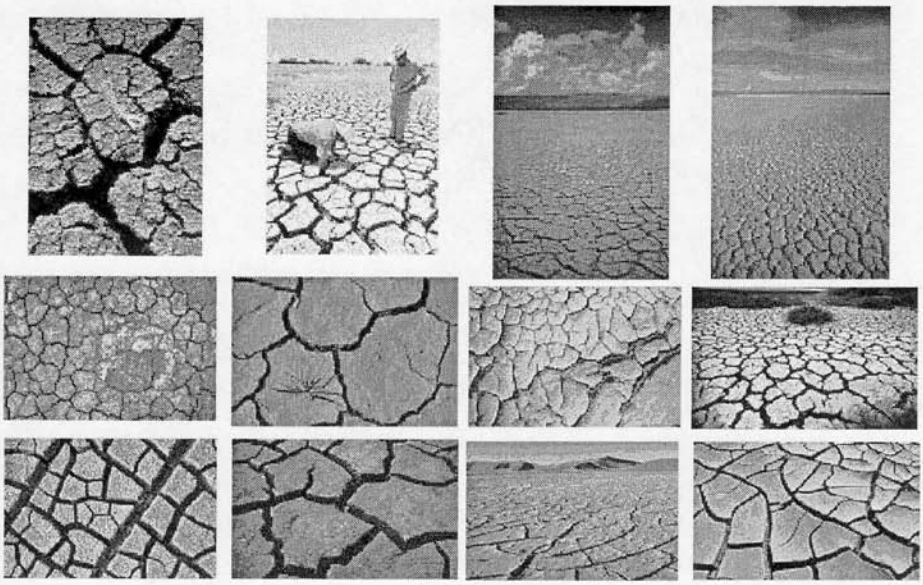
A töredezések során kialakuló mintázatok nagyon gyakoriak a természetben, és nap mint nap észleljük őket. Ismert jelenség, hogy a nedves szemcsés anyagok (pl. a föld, homok) a száradás során összetöredeznek. Az 1. ábrán látható fényképek ilyen kiszáradt tájakat, földeket, tavakat, pocsolyákat ábrázolnak.

Érdekes töredezések észlelhetők a kiszáradt festékrétegek esetén is (2a. ábra), a 2b. ábrán pedig néhány lenyűgöző fénykép látható a hóban és jégben keletkezett törésmintázatokról.

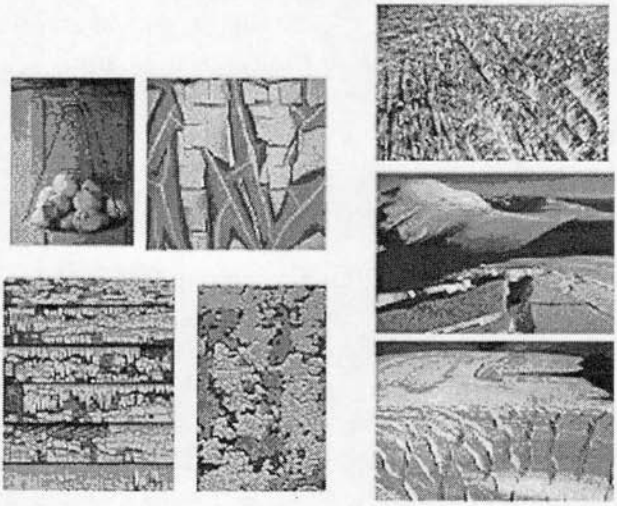
A szemcsés anyagokban megfigyelhető mintázatok önhasonló struktúrával rendelkeznek, amely invariáns a megfigyelési skálától, a mikrométerektől, egészen a több ezer kilométeres nagyságrendig (3. ábra). Ezen skálainvariancia arra utal, hogy egyszerű és aránylag változatlan törvények okozzák a különböző rendszerekben fellépő töredezések karakterisztikus struktúráját.

Ez az önhasonló tulajdonság felbátorít ugyanakkor bennünket arra is, hogy a granuláris anyagok töredezését a statisztikusfizika módszereivel vizsgáljuk.

A technológia egyik legrégibb problémáját az anyagokban keletkező feszültségek és a törések jelentik. Meg kell oldani, hogy az anyag kibírja az igénybevételt, ehhez azonban szükséges ismerni az anyagokban keletkező feszültség eredetét és a törések mechanizmusát. Annak ellenére, hogy ez régi probléma, a szilárd anyagok töréseinek vizsgálata ma nagyon aktív kutatási terület (lásd pl. Lawn 1993). Míg az egyedülálló törésvonalak dinamikája már eléggé jól ismert és gyakran tanulmányozott probléma, annál kevésbé tárgyalt és megértett téma a törések kollektív viselkedése, a törésmintázatok kialakulása rendezetlen, szemcsés anyagokban. Ennek az oka valószínűleg az, hogy a bonyolult, rendezet-

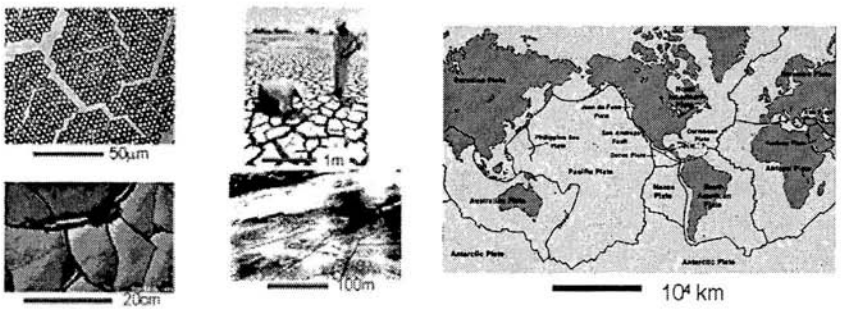


1. ábra. *A szemcsés (granuláris) anyagok karakterisztikus töredezése. Ezen az ábrán a kiszáradt földek és tavak során kapott mintákat szemléltetjük.*



a. b.

2. ábra. *a. Törésmintázatok festékrétegeken. b. Törésmintázatok hóban és jégben.*



3. ábra. *A töredezések skálainvarianciája.*

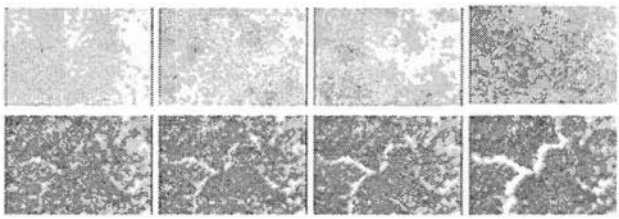
len rendszerek esete analitikusan nehezen tárgyalható. A számítógépes szimulációk és kísérletek egyeztetésével azonban több új eredmény született ebben a témában (Meakin 1987; Skjeltorp–Meakin 1988; Andersen et alii 1994; Horning et alii 1994; Crosby–Bradley 1997a; Crosby–Bradley 1997b; Andersen et alii 1997).

Mi a szemcsés anyagok töredezéseit vizsgáltuk speciális esetben, amikor a vékony rétegben lerakódott szemcsés anyag a felületen súrlódva mozoghat. A kísérletek során vegytiszta körülmények között előállított kémiai anyagokkal dolgoztunk, biztosítva a kísérlet reprodukálhatóságát, ellentétben az eddig ebben a témakörben végzett kísérletekkel, amelyeket mostanáig mind egyedi anyagokkal végeztek (pl. kukoricaliszt, föld, homok stb.). A szemcsés anyag töredezésének a leírására egy sejtautomata típusú diszkrét modellt alkottunk (Leung–Neda Z. 2000; Leung et alii 2001; Neda et alii 2002), és számítógépes szimulációval vizsgáltuk a jelenséget. Eddigi kutatásaink során összefüggést találtunk a réteg vastagsága és a keletkezett fragmensek mérete között. Ezen újabb tanulmányunk célja az, hogy a vékony rétegben lerakódott szemcsés anyagok törésmintázatait vizsgáljuk anizotrópfelületek esetén. Eddig csak ideális, izotrópfelületekkel dolgoztunk, amelyeken minden pontban és minden irányban ugyanolyan nagyságú tapadási súrlódási erő hat a felületre lerakott anyagra. Egyenletes, sima felületek viszont elég ritkák a természetben, sokkal gyakrabban találkozunk durva, súrlódás szempontjából anizotrópfelületekkel, amelyeken különböző irányban különböző mértékű súrlódást tapasztalunk. Ezért úgy gondoltuk, szükséges megvizsgálni, hogy mennyiben változnak a törésmintázatok, ha a száradó anyagot anizotrópfelületre helyezzük.

Szeretnénk meggyőződni ugyanakkor arról is, hogy az általunk bevezetett modell használható-e ezen komplexebb esetekben is, és sikeresen reprodukálja az észlelt struktúrákat.

2. A jelenség kvalitatív leírása

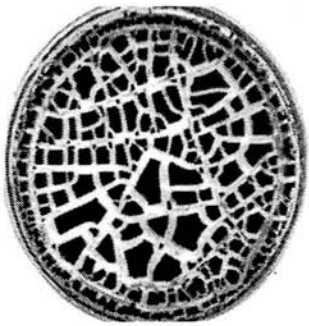
A száradó szemcsés anyag töredezésének a megértéséhez, vizsgáljuk meg először, hogy mi is történik az anyag száradásakor (Leung–Neda Z. 2000). Mikor egy vékony rétegű szemcsés anyagot megnedvesítünk, először a folyadék teljesen kitölti a szemcsék közti teret, a szemcsék „úsznak" a folyadékban. Elegendő idő múlva a folyadék nagy része elpárolog, ekkor a szemcsék között kis folyadékhidak alakulnak ki. A hidacskákban lévő feszültség hatására a rendszer összehúzódna, de a felülethez való tapadása megakadályozza ezt. A párolgás következtében a folyadékhidak vékonyodnak, egyre nő bennük a feszültség, és ezáltal a száradó réteg könnyebben csúszik meg a felületen. Így az anyag gyengén összehúzódik, majd ahogy az első folyadékhidacska elszakad, a körülötte lévőkben lavinaszerű újrarendeződés, illetve szakadási folyamat indulhat meg, amely törés kialakulásához vezethet. A 4. ábrán egy vékony, kukoricaliszt-réteg száradásakor keletkező törés különböző fázisait láthatjuk mikroszkóp alatt filmezve.



4. ábra. *Törés kialakulása a kukoricaliszt-réteg száradása során.*

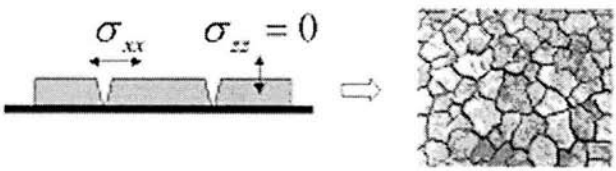
Idővel az egész réteg feltöredezik, és a keletkezett darabok tovább száradva még jobban összehúzódnak (5. ábra).

A modell megalkotása előtt még feltevődik egy, a jelenség teljes megértéséhez szükséges kérdés, hogy a törésvonalakat, törésmintázatokat két vagy három dimenzióban kell kezelnünk. Ez a vizsgált réteg vastagságától függ. Nagyon vékony rétegek esetén beszélhetünk kvázikétdimenziós törésmintázatokról. Ilyenkor a törésvonalak a réteget tel-



5. ábra. *Egy minta képe laboratóriumban előállított töredezési folyamat befejezése után.*

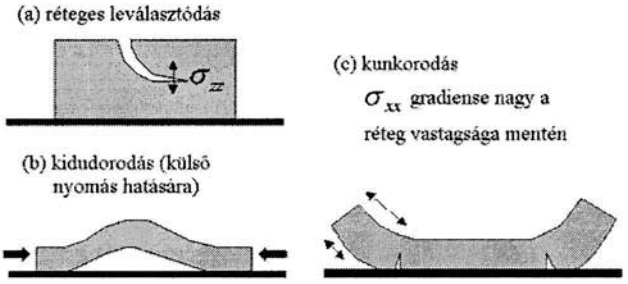
jes vastagságában széthasítják, a réteg felszínétől az aljáig, ahogy az 5. vagy 6. ábrán látható. Függőleges irányban a feszültség megközelítőleg nulla az egész rétegben, csak vízszintes irányban létezik feszültség. A réteg külön fragmensekre törik, és a törésvonalak egy kétdimenziós, síkbeli mintázatot alkotnak. Fontos azonban megjegyeznünk, hogy ennek ellenére a réteg vastagsága nagyon fontos szerepet játszik a mintázat kialakulásában, befolyásolván a fragmensek nagyságát.



6. ábra. *Vékony rétegek esetén síkbeli, kétdimenziós törésmintázatok keletkeznek.*

Vastagabb rétegek esetén már háromdimenziós törésvonalakról, illetve mintázatokról kell beszélnünk. A nagyon vastag rétegekben nem keletkeznek különálló fragmensek, hanem általában réteges elválasztódás történik (7a. ábra), ilyenkor a törések nem hatolnak le a réteg aljáig, és a réteg belsejében függőleges irányban megnő a feszültség. Ugyanakkor, ha a rétegre vízszintes irányban külső nyomás hat, akkor kidudorodások, kis púpok keletkezhetnek (7b. ábra). A harmadik ilyen jelenség azután következik be, miután a réteg már diszkrét darabokra töredezett, és a fragmens alján és tetején létező vízszintes feszültségek

közti különbség túl nagy. Így a réteg teteje jobban összehúzódik, és a fragmensek szélei felkunkorodnak (7c. ábra). Ilyenkor a réteg aljában, a felülethez tapadó rész határán, keletkezhetnek törések, ahol nagyon megnő a feszültség (Leung et alii 2001; Neda Z. et alii 2002).



7. ábra. *Vastagabb rétegek esetén a töredezési jelenséget három dimenzióban kell vizsgálnunk.*

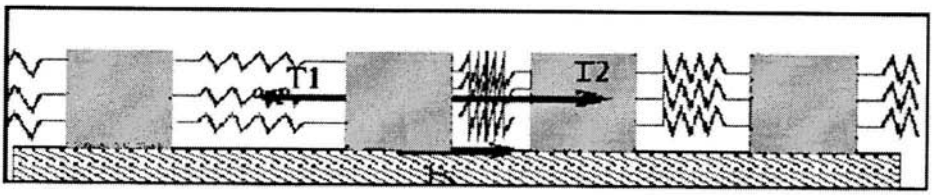
Mi a kísérletek során nagyon vékony rétegekkel dolgoztunk, és ugyancsak vékony rétegeket modellálva végeztük a számítógépes szimulációkat is.

3. A számítógép-szimulációs modell

A szimulációs modellünk egy kvázi-háromdimenziós sejtautomata modell. Nagyon vékony rétegek leírására alkalmas, amelyek száradása során síkbeli, kétdimenziós törésmintázatok alakulnak ki, de ugyanakkor figyelembe veszi a réteg vastagságát is, amelynek nagy szerepe van a mintázat kialakulásának és struktúrájának szempontjából.

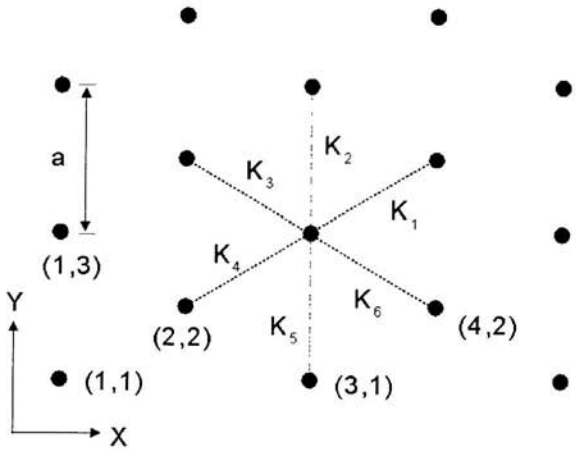
Belátható, hogy a szemcsés anyagok száradásának és töredezésének leírásában szerepet játszó alapelemeket a szemcsék és a folyadékhidak alkotják. Modellünkben (Leung–Neda Z. 2000) a szemcséket tömbök, a folyadékhidakat rugók helyettesítik. A szomszédos tömbök közti kötést H darab rugó alkotja, amelyek rugalmassági állandója k, és egyensúlyi hosszuk l. Egy kötés rugalmassági állandója eredetileg kH. (H a réteg vastagságát jelképezi). A modell alkotóelemeit szemléletesen a 8. ábrán mutatjuk be.

A modell megalkotása érdekében most tekintsünk egy kétdimenziós $L * L$ nagyságú rácsot, melynek rácspontjain tömbök találhatók. A tömbök eredeti egyensúlyi helyzete egy a állandójú háromszögrácsot alkot



8. ábra. *A szimulációs modell alkotóelemei és függőleges keresztmetszete.*

(9. ábra). Kezdetben a tömbök közti távolságot, vagyis az a rácsállandót a rugók nyugalmi hosszánál nagyobbnak vesszük ($a > l$), és ezáltal a rendszerben egy kezdeti feszültséget generálunk, amelyet a következő paraméter jellemez: $s = (a - l)/a$.



9. ábra. *A modell geometriájának vázlata.*

A rendszer állapotát a tömbök

$$\vec{R}_{i,j} = (X_{i,j}, Y_{i,j}) = (X^0_{i,j} + x_{i,j}, Y^0_{i,j} + y_{i,j}) \tag{1}$$

helyzetvektoraival írjuk le, ahol az

$$\vec{R}^0_{i,j} = (X^0_{i,j}, Y^0_{i,j}) \tag{2}$$

a tömbök egyensúlyi helyzete és $x_{i,j}$, illetve $y_{i,j}$ az ettől való elmozdulásuk. Kezdetben a tömbök véletlenszerűen ki vannak mozdítva egyensúlyi helyzetükből, az

$$\vec{r}^{\,0}_{i,j} = (x^0_{i,j}, y^0_{i,j}) \tag{3}$$

pozícióba, amelynek a nagyságrendje az a rácsállandónak egypár százalékával egyenlő. Ezen kezdeti állapot a rendszer kezdeti rendezetlenségét biztosítja.

Az $\vec{R}_{i,j}$ helyzetbe a tömbre egy $\vec{R}'$ helyzetű szomszédja $kH(|\vec{R}_{i,j} - \vec{R}'| - l)$ erővel hat. Az eredő erő nem függ lineárisan a koordinátáktól, de egy elég jó megközelítést kapunk, ha csak az elsőrendű tagokat vesszük figyelembe. Így a tömbre ható eredő erő komponenseire a következő összefüggéseket kapjuk:

$$F^x_{i,j} = \sum_{n=1}^{6} H_n \left[asC_n + (x_n - x)(sS_n^2 + C_n^2) + (y_n - y)(1-s)S_nC_n \right], \tag{4}$$

$$F^y_{i,j} = \sum_{n=1}^{6} H_n \left[asS_n + (y_n - y)(sC_n^2 + S_n^2) + (x_n - x)(1-s)C_nS_n \right], \tag{5}$$

ahol $C_n = \cos[(2n-1)\pi/6]$, $S_n = \sin[(2n-1)\pi/6]$ (n-nel az x, y koordinátákba lévő tömb szomszédait jelöltük a 9. ábra alapján).

Tehát, a tömbökre hatnak a kötésekben levő feszültségi erők (T), amelyek eredőjének komponenseit egy lineáris megközelítéssel már kiszámoltuk, és hat az alap részéről egy súrlódási erő. A kötéseket az F_c kritikus feszültség jellemzi. Amikor a kötésben a feszültség meghaladja ezt az értéket, egy rugó elszakad: $T > F_c \Rightarrow H \to H - 1$. A tapadási súrlódási erőnek a maximális értéke legyen F_s. Ha a tömbre ható erők eredője meghaladja ezt az értéket, akkor a tömb átcsúszik az új egyensúlyi helyzetbe. A csúszások és szakadások lesznek a szimulációnk alaplépései.

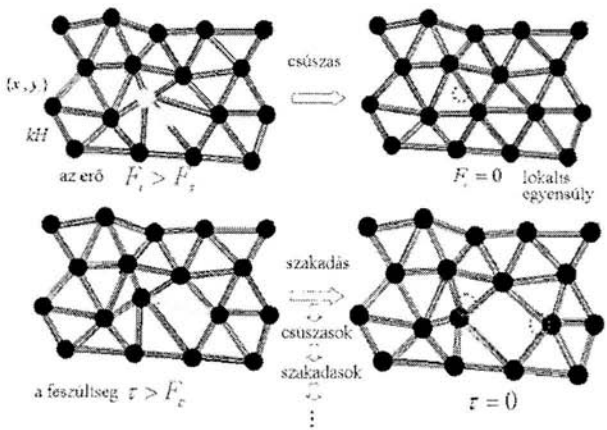
4. A modell dinamikája

Mint már említettük, a szemcsés anyag száradásakor a folyadék párolgása következtében a folyadékhidakban lévő feszültségek nőnek. Fizikailag ezt a rugók k rugalmassági állandójának a növekedésével modellálhatjuk. Ezzel ekvivalens az a megközelítés, amikor a k értéke állandó és F_c, illetve F_s folyamatosan csökken, úgyhogy a $\kappa = F_c/F_s$

arány állandó marad. A szimulációban a nyújtatlan hossz és a rugalmassági állandó értéke rögzített $l = 1$ és $k = 1$. Így négy változtatható paraméter marad: $\{L, H, s, \kappa\}$. Technikai okok miatt szimulációinkat $L < 300$ nagyságú rácsokra sikerült futtatnunk. Mivel a valóságban a rendszerben fellépő feszültség elég kicsi, az s értékét a $[0, 0.2]$ tartományba vesszük. Szimulációnkban szabad határfeltételekkel dolgoztunk, de jó eredményhez vezet a periodikus határfeltételek használata is.

Kezdetben az F_c és F_s értéket úgy állítjuk be, hogy az egész rendszer egyensúlyban legyen, vagyis a kötésekben lévő feszültség ne haladja meg a szakadási küszöbértéket, és a tömbökre ható eredő erő ne haladja meg a súrlódási erő értékét. Időlépésenként csökkentjük a küszöbértékeket, amíg vagy az F_s vagy az F_c el nem éri a rendszerben létező maximális erő, illetve maximális feszültség értékét. Bármelyik is történik hamarabb, egész sorozat csúszást és szakadást idéz elő:

- ha egy tömbre ható eredő erő $F > F_s$, a tömböt lokális egyensúlyi helyzetbe visszük;
- ha egy kötésben a feszültség meghaladja az F_c értékét, akkor egy rugó elszakad: $H \to H - 1$ (10. ábra).



10. ábra. *A szimuláció két alaplépésének vázlata.*

Amint már említettük, a csúszás és a szakadás a szimuláció két alaplépése. Ezeket addig ismételjük, amíg az egész rendszer ismét egyensúlyba kerül. Az egyensúly elérése után befejezünk egy szimulációs időlépést. Ezen szimulációs lépéseket addig folytatjuk, amíg a rend-

szer teljesen relaxálódik, a feszültség lecsökken egy minimális érték alá, és a rugók hossza az l nyújtatlan hossz értékéhez tart.

Szükséges volt bevezetnünk azt a feltételt, hogy egy időlépés alatt két tömb között maximum egy rugó szakadjon el, ellenkező esetben a valóságban nem létező, függőlegesen végtelen sebességgel terjedő és vízszintes irányba tűhegy alakú nem-realisztikus töréseket kapnánk.

A rendszer töredezésének dinamikája kvalitatív szempontból három fő fázisra tagolandó:

1. A rendszerben még nem jelennek meg a törések, csak csúszások vannak, a kötések még túl erősek ahhoz, hogy elszakadjanak.
2. Megjelennek a törések, csúszások és szakadások is vannak. A rendszer összetöredezik, a keletkezett poligonok még jobban összehúzódnak.
3. A töredezés megszűnik, ismét a csúszások dominálnak, és a tömbök közti távolság lassan tart az l értékhez.

Az első fázisban a csúszások során a rendszer lassan relaxálódik, és csökken a feszültség. A rendszer összehúzódik és a korreláció nő (Leung–Neda Z. 2000). Mivel szabad határfeltételeket használtunk, a szélső tömbökre sokkal nagyobb eredő erő hat, mint a rács közepében lévőkre, így a csúszások a rács szélén kezdődnek, folyamatosan haladva a rendszer középpontja felé. A korrelációs hossz ξ annak a perifériкus sávnak a szélessége, ahol a csúszások során feszültség szabadult fel. A feszültség a rács legszélén nulla, és folyamatosan nő a rács belseje felé haladva, ahol eléri az s értékét. Képzeljük el a modell egydimenziós változatát, mikor a tömbök egy sort alkotnak. Az i-edik tömbre ható eredő erő:

$$F_i = (a - l + x_{i+1} - x_i)\, H - (a - l + x_i - x_{i-1})\, H = (s_i - si - 1)\, H. \quad (6)$$

Ebből levonható az a következtetés, hogy egy tömbre ható eredő erő:

$$F \sim H \frac{ds}{du}, \quad (7)$$

ahol u a rendszer szélétől számított távolság. A rendszer szélén, ahol a feszültség a csúszások miatt már lecsökkent, és a tömbök új egyensúlyi helyzetben vannak, elmondhatjuk, hogy $F \approx F_s$, tehát

$$H\frac{ds}{du} \sim F_s. \tag{8}$$

Ez az összefüggés általánosítható kétdimenziós rácsra is. Integrálva azt kapjuk, hogy a korrelációs hossz:

$$\xi \approx \frac{\xi_0}{2}\frac{sH}{F_s}, \tag{9}$$

ahol ξ_0 egy egységnyi nagyságrendű állandó.

A törések megjelenésének a feltétele, hogy az $F_c = \kappa F_s$ elérje a rendszerben létező maximális feszültséget, vagyis az s értékét. A törés megjelenésekor a súrlódási erő, illetve a korrelációs hossz:

$$F_s^* = \frac{s}{\kappa},\ \xi^* = \frac{\xi_0}{2}\kappa H. \tag{10}$$

Így létezik egy kritikus rácsnagyság:

$$L_c = 2\xi^* = \xi_0 \kappa H. \tag{11}$$

Ha adott κ és H mellett $L < L_c$, a korrelációs hossz eléri az $L/2$ értéket, mielőtt megjelennének a törések, vagyis az egész rendszer relaxálódik még az első fázisban. A rendszer összehúzódik, és nem töredezik össze. Következésképpen elmondható, hogy egy adott L nagyságú rácsnál nem jelennek meg törések, ha $\kappa H > L/\xi_0$. Ez jól egyezik a kísérleti megfigyelésekkel, amelyek azt mutatják, hogy elegendően vastag vagy nagyon gyengén súrlódó rétegek nem töredeznek össze. A valóságban ilyenkor megtörténhet, hogy a réteg nem töredezik össze konkrét darabokra, de véletlenszerű, összevissza elágazó, keskeny, diffuzív törések jelennek meg.

Feltevődik a kérdés, hogy az $L > L_c$ esetben a rendszer meddig töredezik. Láthattuk, hogy ha a rács nagysága kisebb a kritikus értéknél, akkor a rendszer egyszerűen összehúzódik, és nem töredezik össze. Hasonlóan, ha a keletkezett poligonok elérik az L_c nagyságrendjét, már nem töredeznek tovább, hanem jobban összehúzódnak. A csúszások miatt sokkal gyorsabban esik a rendszerben a feszültség értéke, mint az időlépések során az F_c szakadási küszöbérték, így a törés megjelenésének a feltétele sohasem teljesül. Ennek alapján elmondhatjuk, hogy a

keletkezett poligonok területe megközelítőleg arányos a kritikus rácsnagyság négyzetével, ahonnan azonnal következik, hogy a vastagságtól is négyzetesen függ:

$$A \sim L_c^2 \propto (\kappa H)^2. \tag{12}$$

Ezáltal egy skálázási törvényhez jutottunk, amely két kísérletileg is és szimulációs úton is mérhető fizikai mennyiség (A, H) között teremt összefüggést, így lehetőséget ad, hogy a modellt ellenőrizhessük, összehasonlítva a kísérleti és a szimulációs eredményeket az analitikusan levezetett törvénnyel.

Ez a modell egypár újítást vezet be a téma eddig használt modelleihez képest:

- figyelembe veszi a réteg vastagságát (a régebbi modellekben $H = 1$). Láthattuk, hogy a réteg vastagságának fontos szerepe van a töredezések tárgyalásánál, hiszen a kritikus rácsnagyság függ a vastagságtól, a kritikus rácsnagyság pedig meghatározza, hogy a rendszerben keletkeznek-e törések, illetve ha a rendszer összetöredezett, akkor átlagosan mekkora fragmensek keletkeznek;
- háromszögrácsot használ a rendszer leírásánál. Az eddigi modellekben négyzetráccsal dolgoztak, amely sokkal kevésbé izotróp, mint az általunk használt háromszögrács, és nagyrészt az x, y tengelyekkel párhuzamos törésvonalakat eredményez, ami nem felel meg a valóságnak. Ezenkívül a háromszögrács használata egy másik szempontból is indokolt, hiszen ha képzeletben a szemcséket kis gömbökkel helyettesítjük, beláthatjuk, hogy a térkitöltés miatt sokkal közelebb áll a valósághoz az a modell, amelyben a szemcsék egy háromszögrácson helyezkednek el.

5. A kísérletek

A kísérletek során igyekeztünk olyan anyagokkal dolgozni, hogy reprodukálható eredményeket kapjunk. Vegyi úton sóoldatokból csapadékokat állítottunk elő. Ennek a módszernek több előnye volt a korábbi próbálkozásokkal szemben, amikor más egyszerű por formájú anyagokat nedvesítettek és szárítottak. Ilyen előny például az, hogy ismert az összetétel, a leválasztási körülmények, reprodukálható a szemcseméret,

könnyebb a jól kontrollált vastagságú rétegek lerakása. Csapadékformában előállított szemcsés anyagokat általánosan a következő egyenlet szerint nyertünk:

$$A + B \rightarrow C + D,$$

ahol az A, B és D anyagok jól oldódnak egy közös oldószerben, míg a C anyag oldékonysága az adott oldószerben több nagyságrenddel kisebb, mint az előzőeké. A nyert C csapadék szuszpendálva van a D anyag oldatában. Amennyiben a nyert szuszpenziót szárítanánk, a melléktermékként keletkező D anyag is kikristályosodna, ami hibát okozna a mérésekben. Ezért a szuszpenzió előkészítésébe beiktattunk még egy lépést, a csapadék mosását. Ez a legegyszerűbb módon úgy történik, hogy a heterogén termékelegyhez nagyobb mennyiségű oldószert adunk, ezáltal lecsökken a folyadékfázisban oldott D anyag koncentrációja. Miután a csapadék leülepedett, a felette lévő oldatot, az anyalúgot dekantálással távolítjuk el, majd a maradékot újra hígítjuk. Ezt a műveletet többször ismételve kellő tisztaságú, oldott anyagoktól mentes oldószerben szuszpendált granuláris anyaghoz jutunk. A hosszadalmas eljárás előnye, hogy a mosások ideje alatt (ami napokig, sőt hetekig eltarthat) a csapadéknak van ideje érlelődni és öregedni. A lecsapás pillanatában az oldatban sok ponton megindul a kristálygócok képződése. Ezt követi a gócok növekedése, amelynek eredményeként meglehetősen különböző méretű szemcsék keletkeznek. Öregedés alatt azt a hosszabb idő alatt lejátszódó folyamatot értjük, amely során az apróbb szemcsék újra feloldódnak, és kiválnak a nagyobbak felületén. Ily módon egy sokkal egyenletesebb szemcseméretű csapadékszuszpenzióhoz jutunk.

A gyakorlatban először ki kellett választani a kísérletekhez alkalmas csapadékokat. Azt, hogy egy csapadék alkalmas-e minták készítésére, több kritérium szerint bíráltuk el. A legfontosabb ezek közül az volt, hogy a termék kristályos formában váljon le. Azt sem lehetett azonban figyelmen kívül hagyni, hogy milyen színű a termék. A sötétebb színeket részesítettük előnyben, mert ezeknek a számítógépes digitalizálása, majd a nyert képek feldolgozása gyakorlatban könnyebben kivitelezhető. Arra is törekedtünk, hogy lehetőleg nem mérgező és könnyen beszerezhető, olcsó reagenseket használjunk. Ezeknek a paramétereknek a figyelembe vételével a következő anyagokat választottuk ki és használtuk: réz(II)-foszfát, nikkel(II)-foszfát, kobalt(II)-

foszfát, réz(II)-karbonát, kobalt(II)-karbonát, vas(III)-hidroxid, réz(II)-[hexaciano-ferrát(II)], vas(III)-[hexaciano-ferrát(II)]. A kationokat a megfelelő fémek szulfátjaiból vagy kloridjaiból az anionok alkálifémsóival választottuk le a következő reakcióegyenletek szerint:

$$
\begin{aligned}
3CuSO_4 + 2Na_3PO_4 &\rightarrow Cu_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4 \\
3NiSO_4 + 2Na_3PO_4 &\rightarrow Ni_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4 \\
3CoCl_2 + 2Na_3PO_4 &\rightarrow Co_3(PO_4)_2 + 6NaCl \\
CuSO_4 + Na_2CO_3 &\rightarrow CuCO_3 + Na_2SO_4 \\
CoCl_2 + Na_2CO_3 &\rightarrow CoCO_3 + 2NaCl \\
FeCl_3 + 3NaOH &\rightarrow Fe(OH)_3 + 3NaCl \\
2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] &\rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4 \\
4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] &\rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl
\end{aligned}
$$

A reakciókat vizes közegben hajtottuk végre, vízben jól oldódó reagensek különböző töménységű oldatainak a közvetlen elegyítésével. A felhasznált reagensek fizikai, kémiai, illetve technikai paraméterei az 1. táblázatban vannak összefoglalva.

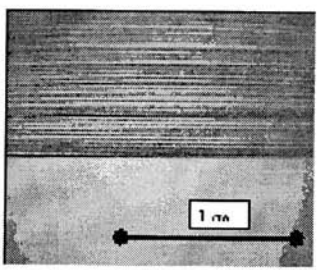
A valóságban a levált csapadékok összetétele nem pontosan felel meg a reakcióegyenletekben megadott képleteknek. Ennek egyik oka, hogy a reagensek koncentrációtól és hőmérséklettől függően különböző mértékben hidrolizálnak, így például az első öt reakcióban inkább a bázisos sók válnak le, mint a szabályosak. A hatodik reakcióban nyert vas(III)-hidroxid sem sztöchiometrikus, valójában különböző mértékben hidratált vas(III)-oxid keletkezik. A hetedik és nyolcadik példában a leváló hexaciano-ferrát(II) általában alkálifémekkel (esetünkben K^+) vannak szennyezve. Nem utolsósorban meg kell említenünk azt is, hogy mindenik csapadék több-kevesebb kristályvízzel válik le. A mi szempontunkból azonban ez a probléma nem okoz nagy hibát, mert az azonos körülmények között leválasztott csapadékok mindig egyenlő mértékben térnek el a megadott képletektől.

Mikor az izotrópfelületeken történő száradásokat akartuk vizsgálni, a mintákat üveg-, illetve műanyag tálkákban (Petri-csészékben) szárítottuk ki szobahőmérsékleten. Mivel az is érdekelt minket, hogy a réteg

1. táblázat. *A felhasznált reagensek*

Név	Összetétel	Oldékonyság (20°C)	Technikai adatok
Réz(II)-szulfát	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	20,7 g anh./ 100 g víz	p.a.; Reactivul
Nikkel(II)-szulfát	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	≈ 37 g anh./ 100 g víz	p.a.; Reactivul
Kobalt(II)-klorid	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	52,9 g anh./ 100 g víz	p.a.; Reactivul
Vas(III)-klorid	$FeCl_3 \cdot xH_2O$	91,9 g anh./ 100 g víz	techn.
Nátrium-foszfát	$Na_3PO_4 \cdot H_2O$	11 g anh./ 100 g víz	techn.
Nátrium-karbonát	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	21,5 g anh./ 100 g víz	p.a.; Reactivul
Nátrium-hidroxid	$NaOH$	109 g anh./ 100 g víz	p.a.; Merck
Kálium-[hexaciano ferrát(II)]	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	42,9 g anh./ 100 g víz	p.a.; Reactivul

vastagsága hogyan befolyásolja a mintázatot, mindig különböző vastagságú rétegekből álló sorozatokat készítettünk. Egy-egy sorozatot egyforma méretű és anyagú edényekbe raktunk le. A lerakott réteg vastagságától függően ezek a minták 2–10 nap alatt száradtak ki. Kiszáradás után a felvételeket számítógéphez csatlakoztatott kamerával vagy scannerrel rögzítettük. Nagyon vékony rétegek esetében (amikor a keletkező poligonok átmérője mikrométer nagyságrendű) a mintákat mikroszkóp



11. ábra. *Műanyagon készített anizotrópfelület.*

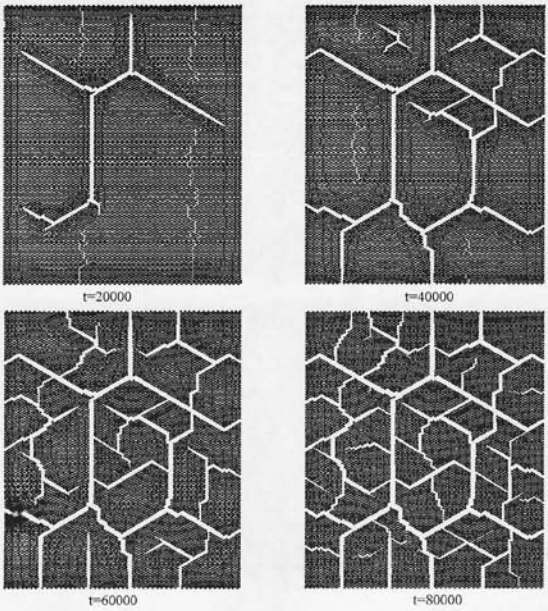
alatt figyeltük meg, a kamera objektívjét pedig a mikroszkóp okulárjához illesztettük.

Az anizotrópfelületek esete sokkal komplikáltabb volt. Az első nehézséget a jól kontrollált anizotrópfelületek beszerzése jelentette. Számunkra a legelfogadhatóbb megoldást végül is a saját készítésű felületek jelentették. Ilyen felületeket műanyag lapokból sikerült készítenünk, sávokat vésbe a felület egy jól meghatározott részébe, ahogyan ezt a 11. ábrán levő fénykép mutatja. A felületen így két tartományt sikerült elhatárolnunk, egy izotróp és egy anizotróp részt. A két domain együttes megfigyelhetősége lehetővé tette az anizotróp tartományban történő töredezési sajátosságok kimutatását.

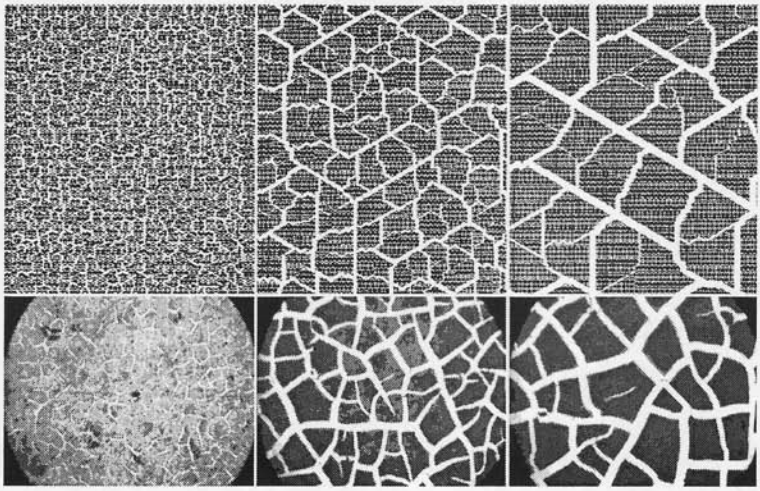
6. Szimulációs és kísérleti eredmények izotrópfelületek esetén

Izotrópfelületek esetén a leírt modell alapján megírt szimulációs program eredményei nagyon jól egyeznek a kísérletekkel és az analitikusan levezetett eredményekkel is. A 12. ábrán a szemcsés anyag töredezésének szimulációját láthatjuk különböző időlépésekben, a 13. ábrán pedig szimulációs és kísérleti képeket hasonlítunk össze különböző vastagságú rétegek esetén. Látható, hogy a szimuláció által létrehozott törésmintázatok nagyon hasonlítanak a valóságban létező mintázatokhoz, sőt a mintázat vastagság szerinti változását is nagyon jól visszaadják.

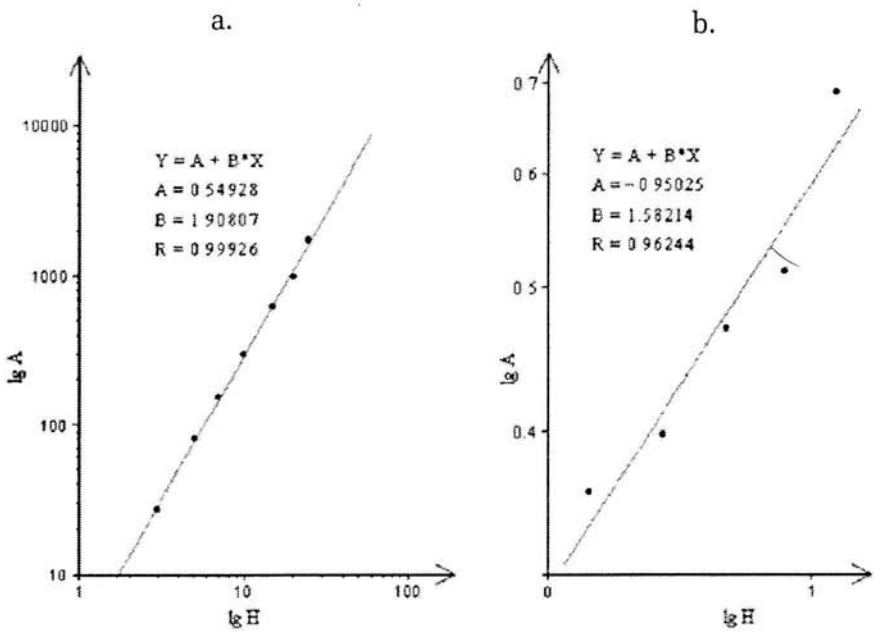
A szimulációs és kísérleti adatokat összehasonlítottuk az analitikusan levezetett skálázási törvénnyel is, mely szerint a keletkezett fragmensek területe a réteg vastagságának négyzetével adódott arányosnak. A szimulációs programban használt paraméterek értékei: $L = 100; s = 0,1; \kappa = 1$. A vastagság hét különböző értékén tanulmányoztuk a területek átlagát. A lefuttatott program minden vastagságra 100-szor végezte el a szimulációt, biztosítva, hogy a területátlagokra jó statisztikájú értékeket kapjunk. A területátlagokat ábrázoltuk a vastagság függvényében. A log-log ábrán egy $1,908$ iránytényezőjű egyenest kaptunk (14a. ábra), amely nagyon jól megközelíti az elméleti elvárásainkat. A kísérletek esetében a területek nagyságát a digitalizált képeket használva egy általunk írt számítógépes program segítségével mértük meg. A kísérleti értékekből kapott hatványkitevő 1,57, amely egy kissé jobban eltér a várt 2-es értéktől (14b. ábra). Ennek két főbb oka van: a réteg vas-



12. ábra. *A szemcsés anyag töredezésének számítógépes szimulációja izotróp-felület esetén, különböző t időlépésekben ($H = 5; L = 100; s = 0,1; \kappa = 1$).*



13. ábra. *Szimulációs (felső képsor) és kísérleti (alsó képsor) eredmények különböző vastagságú rétegek esetében. A szimuláció paraméterei: $L = 100; s = 0,1; \kappa = 1; H = 4, 8, 16$. A kísérleti minta anyaga réz(II)-foszfát, a minták vastagságának aránya $2 : 4 : 6$. Az alkalmazott nagyítás $125\times$.*

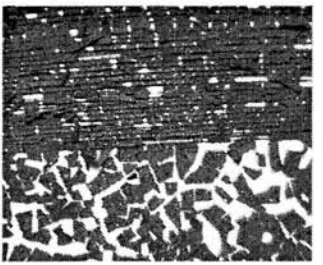


14. ábra. *a. Szimulációs eredményeket ábrázoló grafikon. b. Kísérleti eredményeket ábrázoló grafikon.*

tagságának mérésekor adódó hibák, és az a jelenség, hogy az összetöredezés után a fragmensek még jobban összehúzódnak. A töredezés utáni összehúzódást bizonyos mértékben a szimuláció is visszaadja, azonban mivel a fragmensek területét arányosnak vettük a hozzátartozó tömbök számával, a szimuláció esetén az általunk mért összterület értéke változatlan maradt.

7. Szimulációs és kísérleti eredmények anizotrópfelületek esetén

Láthattuk, hogy izotróp felületek esetében a szimulációs modell nagyon jó eredményeket ad, egyezik a kísérleti és az analitikusan levezetett eredményekkel, és a szimuláció során kialakuló mintázatok nagyon jól megfelelnek a természetben oly gyakran előforduló törésmintázatokkal. A természetben viszont nagyon gyakran találkozunk anizotrópfelületekkel, amelyeken különböző irányban különböző mértékű súrlódás hat.



15. ábra. *Az anizotróp- és izotrópfelületeken kialakult karakterisztikus törésmintázatok.*

Ezért megvizsgáltuk, milyen mintázatok alakulnak ki a valóságban, ha a szemcsés anyagot anizotrópfelületen szárítjuk, összehasonlítva az eddig tárgyalt, izotrópfelületek esetében kialakuló törésmintázatokkal.

Mint már említettük, a kísérletek során a szemcsés anyagot kis üveg-, vagy műanyag edényekben, Petri-csészékben szárítottuk. Az anizotrópfelületek vizsgálatakor a Petri-csészék aljába műanyag lemezt helyeztünk. A műanyag lemez egyik felébe párhuzamos vonalakat karcoltunk, kb. 2 vonalat milliméterenként, illetve egy másik módszerünk az volt, hogy a műanyag lemez egyik felét dróttal körbetekertük. Így a lemez egyik fele sima maradt (izotrópfelület) a másik felén viszont a karcolások, illetve a sűrűn egymás mellett elhelyezkedő drótszálak miatt egyik irányban nagyon megnőtt a súrlódási erő, tehát anizotrópfelületet kaptunk (11. ábra). Ez azért volt szükséges, hogy ugyanazon réteg törésmintázatát tudjuk összehasonlítani izotróp-, illetve anizotrópfelületek esetén. Ha külön edényekbe helyezzük el a két különböző felületet, az összehasonlítás nem lett volna elég hiteles, mivel a két réteg vastagsága között mindenképp adódik egy kis különbség, és már láttuk, hogy a réteg vastagsága nagyon befolyásolja a mintázatot. A kísérletek során kapott mintázatokat a 15. ábrán szemléltetjük. Megfigyelhetjük, hogy a próbaanyag egyik felében a szokásos, eddig észlelt struktúrájú mintázat alakult ki, míg a másik felében a mintázat, főleg a fragmensek mérete megváltozott. Itt a karcolásokkal párhuzamosan hosszú, egyenes törések alakultak ki, és ezeket rájuk merőleges, rövid törésvonalak kötik össze. Így a poligonok nagy része megközelítőleg téglalap alakú és a karcolásokkal párhuzamos irányban hosszabbak.

A kísérletek alapján össze tudtuk hasonlítani az izotróp, illetve anizotrópfelületek esetén kialakult törésmintázatokat. Feltevődik tehát az

a kérdés, hogy a szimulációs modellünk visszaadja-e ezeket a változásokat. A szimulációs modellt megpróbáltuk alkalmazni az anizotróp felületek tanulmányozására is. A kísérletben a műanyag lemezen a karcolások egyik irányban nagyon megnövelik a súrlódást. A szimulációban az x tengely irányában lesz maximális a súrlódás, az y tengely irányában pedig minimális. A kettő arányát a következő paraméter adja meg:

$$f = F_{sx}/F_{sy}. \tag{13}$$

Ez az állandó jellemzi a felület anizotrópiáját.

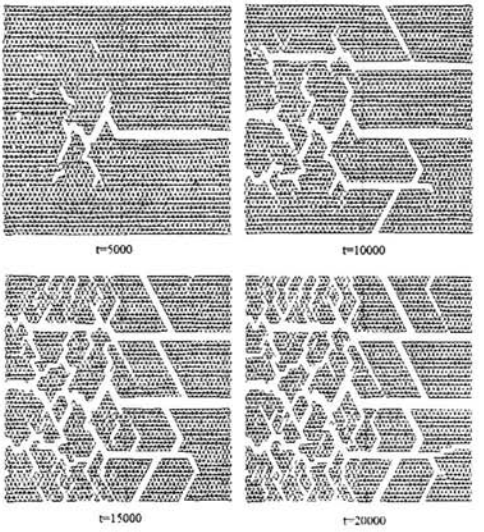
Egy α irányban a súrlódási erő értékét úgy határozzuk meg, mint egy F_{sy} kistengelyű és F_{sx} nagytengelyű ellipszis α irányú sugarát:

$$F_{s\alpha} = \frac{F_{sx}}{\sqrt{\cos^2\alpha + f^2 \cdot \sin^2\alpha}}. \tag{14}$$

A szimulációs modellben három fontos dolgot kellett megváltoztatnunk az anizotrópia miatt:

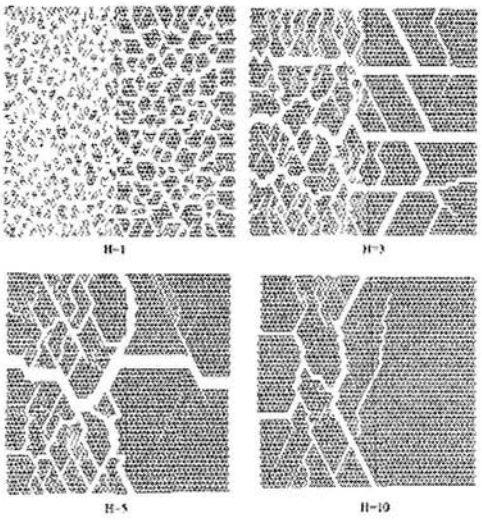
1. a $\kappa = F_c/F_s$ paraméterben a súrlódási erő most az F_{sy};
2. amikor meghatározzuk, hogy egy tömb elmozdul-e, ki kell számolni a tömbre ható eredő erőt és ennek az irányát, és az előbbi képlet alapján, az irány függvényében kell kiszámolni a tapadási súrlódási erő maximális értékét. Ha az eredő erő nagyobb, mint a kiszámított súrlódási erő, akkor teljesül a csúszás feltétele, és a tömb új egyensúlyi helyzetbe kerül;
3. mint már tárgyaltuk az időlépések elején mindig addig kell csökkenteni az F_s és az F_c értékét, amíg egy tömb megcsúszik (vagyis F_s eléri a rendszerben létező legnagyobb erő értékét), vagy egy rugó elszakad (vagyis az F_c eléri a rendszerben létező legnagyobb feszültség értékét). Most az F_s helyett az F_{sy} értékével kell dolgoznunk. Minden tömb esetében megnézzük, hogyha megcsúszna (vagyis a megfelelő irányba vett súrlódási erő éppen egyenlő a reá ható, a kötésektől származó eredő erővel), akkor az mekkora y irányú súrlódási erőt jelentene az ellipszis képlete alapján. Az így kapott értékek közül a maximális lesz az új F_{sy} értéke, ha nem a feszültségi küszöbérték éri el hamarabb a rendszerben létező legnagyobb feszültség értékét.

A kísérletekhez hasonlóan a szimulációban is úgy próbáltuk összehasonlítani az izotróp- és anizotrópfelületek esetén keletkező törésmintázatokat, hogy a vizsgált rendszer egyik felében bevezettük az anizotrópia feltételeit és a szükséges módosításokat, a másik felében pedig továbbra is izotrópfelületet alkalmaztunk. A 16. és 17. ábrán a felületek határát függőleges vonal jelzi, bal oldalt az anizotróp-, jobb oldalt az izotrópfelület mintázata látható. A izotrópfelületen a súrlódási erő értéke megegyezik az anizotrópfelületen alkalmazott y irányú súrlódási erővel. Ez a kísérleteknél is érvényes volt, hiszen a karcolások mentén megközelítőleg ugyanakkora a súrlódás, mint a sima felületen, csak a karcolásokra merőleges irányban nő meg. A 16. ábrán a számítógépes szimuláció időbeli evolúciója látható, a 17. ábrán pedig különböző vastagságú rendszerek töredezéseit láthatjuk. Az anizotrópfelületen a fragmensek mérete sokkal kisebb, mint az izotrópfelületen, ennek az oka valószínűleg az, hogy átlagosan jóval nagyobb ott a súrlódás.



16. ábra. *A szimuláció különböző t időlépésekben. Az ábrákon a függőleges vonal a bal oldali anizotróp- és a jobb oldali izotrópfelület határát jelzi. A szimuláció paraméterei: $L = 50; H = 3; s = 0,1; \kappa = 1,5$, az anizotrópfelületen pedig $f = 10$.*

A szimulációs eredmények alapján tapasztalható a fragmensek enyhe megnyúlása y irányban, ami, akárcsak a kísérleteknél, a karcolá-



17. ábra. *Szimulációs eredmények különböző vastagságú rendszerek esetén. A függőleges vonal bal oldalán anizotróp-, a jobb oldalán izotrópfelületet alkalmaztunk.*

sokkal párhuzamos iránynak felel meg, de a háromszögrács miatt nem észlelünk téglalap alakú poligonokat. Láthatjuk, hogy annak ellenére, hogy nagyon nagy anizotrópiájú ($f = 10$) felülettel dolgoztunk, a törésmintázat struktúrája nagyon enyhe változásokat mutat, és a mintázat vastagság szerinti változása is a megszokott. Így, akárcsak a kísérletek esetén, arra a következtetésre jutunk, hogy az anizotrópia hatása csak nagyon nagy anizotrópia esetén észrevehető.

8. Következtetések

A vékony rétegű szemcsés anyagok töredezésének vizsgálatára egy sejtautomata típusú modellt alkalmaztunk. A modellünk sok újítást tartalmaz az eddig alkalmazott modellekhez képest: a tömbök egy háromszögrácson helyezkednek el az izotrópia növelésének érdekében, és figyelembe veszi a réteg vastagságát is. Előző kutatásaink igazolták, hogy a modell tökeletesen működik izotrópfelületek esetén. Jelen célunk az volt, hogy megvizsgáljuk a szemcsés anyagok törésmintázatainak változását anizotrópfelületek használatakor, és ellenőrizzük, hogy a modellbe

bevezetve az anizotrópia feltételeit, visszaadja-e ezeket a változásokat. Következtetésünk az, hogy a modell eredményei jól egyeznek a valósággal. Azonfelül, hogy a háromszögrács miatt nem keletkeznek téglalap alakú fragmensek, észlelhető a fragmensek enyhe megnyúlása, illetve a poligonok méreteinek a lecsökkenése. A kísérletek és a szimuláció is azt mutatja, hogy a mintázat struktúrája nem sokat változik, még nagy mértékű anizotrópia esetén sem. Ezért van az, hogy a természetben észlelhető törésmintázatokat nagyon jól visszaadták az izotrópfelületeket modelláló szimulációk, habár legtöbb esetben a súrlódó felület komoly anizotrópiával rendelkezik.

SZAKIRODALOM

ANDERSEN, D.–SORNETTE, K. T.–LEUNG, J. V.
1997 *Phys. Rev. Lett.* 78. 2140.

ANDERSEN, Y.–BRECHET, H. J.–JENSEN, J. V.
1994 *Europhys. Lett.* 26. 13.

CROSBY, R. M.–BRADLEY, K. M.
1997a *Phys. Rev. E* 55. 6084.
1997b *Philos. Mag. B* 76. 91.

HORNING, I. M.–SOKOLOV, A.–BLUMEN, T.
1996 *Phys. Rev. E* 54. 4293.

LAWN, B.
1993 *Fracture of brittle solids*, 2nd ed., New-York, Cambridge Univ. Press

LEUNG, K. T et alii
2001 *Nature* 410. 166.

LEUNG, K. T.–NEDA, Z.
2000 *Phys. Rev. Lett.* 85. 662.

MEAKIN, P.
1987 *Thin Solid Films* 151. 165.

NEDA, Z. et alii
2002 *Phys. Rev. Lett.* 88. 095502.

SKJELTORP, P.–MEAKIN, A.T.
1988 *Nature* 335. 424.