

寒天ゲルの破断強度の確率分布

前田 敏輝¹・佐藤 心²

Statistical Distribution of Fracture Strength of Agar gels

Toshiteru MAEDA¹ and Shin SATO²

¹*Department of Food and Environmental Sciences, Faculty of Science and Engineering,
Ishinomaki Senshu University, Miyagi 986-8580, Japan*

²*JA Tendo Foods Co.Ltd, Rice Division*

Abstract

The breaking properties of agar gels were investigated by analyzing stress-strain (σ - ε) curves. The σ - ε measurements were performed with uniaxial compression at a constant compression rate. We calculated characteristic parameters (Young modulus E , fracture stress σ_b) for a rather large number of samples. Statistical analysis for the set of these parameters showed that fracture stress and strain data was fit to the Weibull distribution.

1. はじめに

食品の分野では、私たちが感覚器で知覚する物理的な特性（レオロジー的性質と構造由来の特性）を総称してテクスチャーとよぶ⁽¹⁾。テクスチャーは、食物の美味しさや機能性を規定する重要な因子である。

食品のテクスチャーの評価において、食品のレオロジー特性の測定は重要である。固形食品に対しては、一定速度で変形を加えながら力を測定する応力-ひずみ特性や、一定の力を加えた際の変形の時間変化を測定するクリープ特性など、微小変形領域での粘弾性を議論することが多い。しかし、咀嚼から嚥下にいたる過程や、調理や加工で食材を捏ねたり、伸ばしたり、切ったりすることを考えれば、食品の大変形・破壊・破碎のプロセスの解析が重要であることは明らかである。

ここでは、脆性に起因する特徴的な食感を持つ寒天ゲルをモデル系として圧縮破断実験を行い、基礎的な物性値として、ヤング率、破断応力、破断エネルギーなどを求めた。また、これらの物性値の“ばらつき”について統計的な解析を行い、破壊という確率的現象との関連性やその物理的意味について考察した。

2. 実験方法

寒天ゲルをモデル系として、定速圧縮下で破断特性を測定し、弾性率と破断応力および破断ひずみとの相関などについて解析を行った。

2.1 寒天ゲル試料

寒天ゲルには市販の業務用みつ豆寒天缶詰（千秋農産加工株式会社）を使用した。市販品を使用する利点として、同一ロット内で寒天試料の均一性が期待できること、製造から十分な時間が経過して物理的・化学的に安定であること、数100～数千個の大量の試料が容易に入手できること、などが挙げられる。

寒天ゲルの濃度は、乾燥重量の測定から1.5%と見積もった。寒天ゲルが浸漬されていたシロップの糖度（Brix 値）は4.7%であった。寒天ゲルの糖度はこの値より低いと考えられるため、寒天ゲルの力学的特性への影響は最大でも約2%と推測される⁽²⁾。

試料形状は一辺12～16 mmの直方体である。試料の大きさ（圧縮面の面積 A および高さ H ）にはばらつきがあるが、その影響は応力、ひずみに換算することで基本的には排除できる。しか

¹石巻専修大学理工学部食環境学科

²（株）ジェイエイトんどうフーズ米穀事業部

し、例えば応力－ひずみ特性に著しい非線形性が認められる場合などには、各種の物性値に試料サイズ依存性が観測される可能性がある。このことを調べる上で、試料サイズに広がりがあるのは好都合である。

今回使用した市販缶詰の寒天ゲルでは、製造工程で生じたキズ、亀裂、ひずみなどが物性に影響している可能性がある。しかし、その影響も含めて、実際に私たちが食品を口にしたときに感じるテクスチャーである。寒天ゲルの物性研究のために実験室で調製された一様・均一な試料とは違う振る舞いが期待される。したがって、この試料をあえてそのままの状態で実験に用いた。

2.2 破断特性の測定

破断特性の測定には、山電製クリープメータ RE2-33005B を用いた。試料台に置いた試料に、試料台と平行な面を持つ円形プランジャー（直径 30 mm）を押し当て、一定速度で一軸性の圧縮ひずみを加える。

圧縮に伴う試料高さの変化を x [m]、試料上下面に加わる力を F [N] として、応力とひずみはそれぞれ、 $\sigma = \frac{F}{A}$ [Pa]、 $\varepsilon = \frac{x}{H}$ で定義される。ただし、圧縮過程における試料形状の変化は考慮せず、初期の面積 A を用いて応力を算出する。したがって、上記の応力 σ やこれから算出されるヤング率は見かけの量であることに注意されたい。

すべての測定において圧縮速度は 0.10 mm/s とし、印加する最大ひずみは 60% とした。測定時の試料温度は $24.5 \pm 0.7^\circ\text{C}$ であった。

本実験では 140 個の寒天ゲル試料について応力－ひずみ特性を測定し、独自のソフトウェアを用いて解析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 応力－ひずみ特性

観測された応力－ひずみ特性の一例を図 1 に示す。曲線はひずみ 0% 付近で緩やかに立ち上がり、最大勾配点を経てピークを迎え、そのあと急激に応力が低下する。この S 字型の曲線は、脆性を有する寒天などのソフトマテリアルにみられる典型的な振る舞いである。

ここでは、応力－ひずみ曲線の頂点を破断点とみなした。この破断点における応力とひずみをそれぞれ破断応力 σ_b 、破断ひずみ ε_b とよぶ。また、この曲線の $\varepsilon=0$ における接線の傾きから（微分）初期ヤング率 E_0 、最大勾配から（微分）最大ヤング率 E_m を算出する。さらに、この応力 $\sigma(\varepsilon)$ を $\varepsilon=0 \sim \varepsilon_b$ の区間で積分することで、単位体積当りの破断エネルギー U_b が求められる。図 1 の試料の各物性値は、 $E_0=22.2$ kPa、 $E_m=188$ kPa、 $\varepsilon_b=0.287$ 、 $\sigma_b=28.6$ kPa、 $U_b=3.04$ kJ/m³ であった。これらの値は大村らの報告と概ね一致する⁽²⁾。

図 2 はすべての試料の応力－ひずみ曲線を重ね

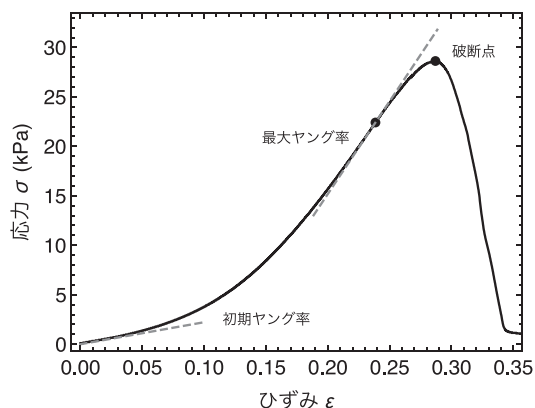


図 1 寒天ゲルの応力－ひずみ特性
応力が最大値をとる点を破断点とした。ひずみ 0% 付近の曲線の傾きから初期ヤング率 E_0 、曲線の最大勾配から最大ヤング率 E_m をそれぞれ求めた。

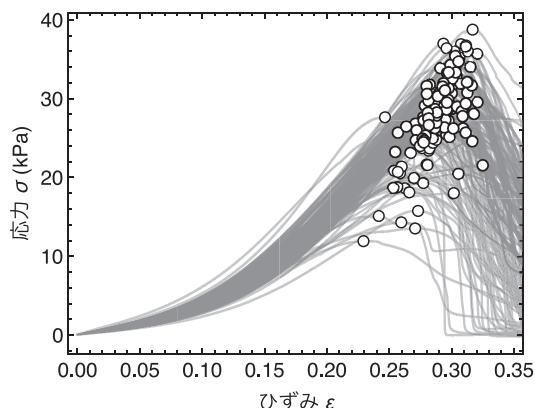


図 2 すべての試料 ($n=140$) 応力－ひずみ特性を重ねたグラフ
白丸は各曲線の破断点を示す。

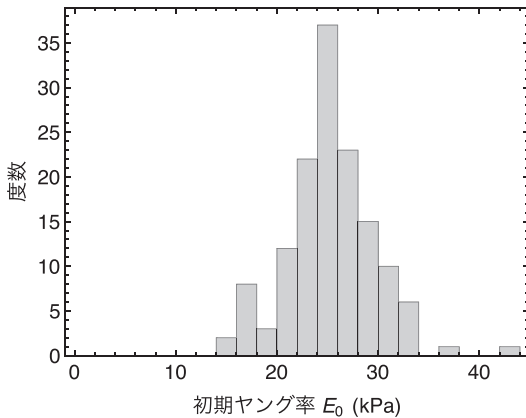


図3 初期ヤング率の分布

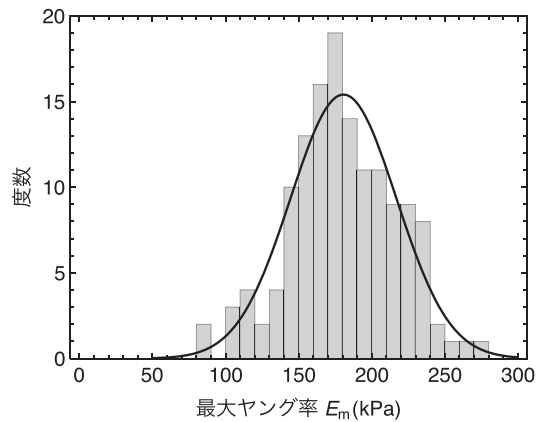


図4 最大ヤング率の分布 (ヒストグラム)

実線は最尤法により求めた正規分布 ($\mu=181$ kPa, $\sigma=36.3$ kPa)

て描いたものである。各曲線の破断点（ピーク位置）には丸印のマークを記した。観測された応力－ひずみ曲線は、試料ごとのばらつきが非常に大きい。寒天は一般に比較的均一性が高く再現性の高い実験が行いやすいとされてことから、このばらつきは、前述の通り缶詰の製造工程や輸送過程で生じたキズやひずみなどが影響している可能性が高い。しかし、そのばらつきは完全に乱雑ではなく、破断点（白丸）の分布からもわかるように、一定の傾向を持っている。つまり、応力－ひずみ曲線のばらつきは、試料の不良や測定の変定性によるものでだけではなく、破壊現象の確率性に起因するものが含まれている。後の節で、統計的手法によりこのばらつきの振る舞いを検討する。

3.2 初期ヤング率と最大ヤング率

図3に全測定試料の初期ヤング率のヒストグラムを示す。初期ヤング率は、試料の線形弾性領域 ($\epsilon < 0.05$) における弾性率であり、試料の寒天ゲルの物性を反映した特性値である。25 kPa 付近にピークを持ち、ほぼ左右対称の分布を示す。分布の広がりがやや大きいのは、微小圧縮力の測定にともなう AD 変換器のデジタル化ノイズと、プランジャ接触面の平行精度に起因する誤差が混入（粗い見積もりで 10% 程度）しているためである。

最大ヤング率の分布をヒストグラムに示したのが図4である。初期ヤング率と同様、一つ山のほぼ左右対称の分布である。最尤推定により求めた正規分布 ($\mu=181$ kPa, $\sigma=36.3$ kPa) を実線で示

した。 E_m は応力－ひずみ曲線の変曲点における接線の勾配である。この変曲点からさらに圧縮すると試料の見かけのヤング率は低下し、見かけ上の「軟化」がすすむ。これは、試料内部で破断の前兆としての亀裂や欠陥が発生し、応力を局所的に緩和しているためと考えられる。つまり、この変曲点を境に、これより小さいひずみ領域では試料のレオロジー性を主として観測し、大きいひずみ領域では破断過程の影響を強く観測しているといえる。

3.3 破断応力、破断ひずみの分布

図2に示した通り、破断点の分布の広がり大きい。図5に破断応力 σ_b のヒストグラムを示す。 σ_b の最小値、最大値はそれぞれ 11.9 kPa、38.7 kPa であり、標準偏差 5.25 kPa を平均値 27.8 kPa で除したいわゆる変動率は 18.9% であった。

一方、破断ひずみ ϵ_b については、最小値 0.229、最大値 0.325、平均値 0.290、標準偏差 0.0176、変動率 6.06% であった。変動率は破断応力、破断ひずみとも、上市らの報告より 2～3 倍大きい⁽³⁾。

破断応力 σ_b のヒストグラムは明らかに左右非対称であり、低応力側に長い裾をもっている。破断ひずみ ϵ_b の分布にも同様の傾向があり、低ひずみ側に裾が広がっている。ひずみ 0.23、応力 10 kPa 程度の低応力で破断する確率が増え始め、破断確率は 30 kPa 前後でピークとなり 40 kPa で

寒天ゲルの破断強度の確率分布

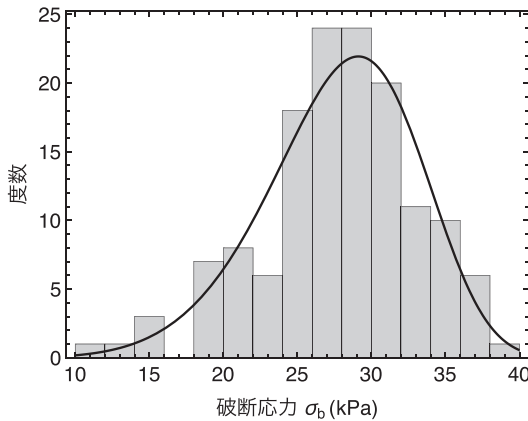


図5 破断応力の分布 (ヒストグラム)
実線は最尤法により求めたワイブル分布 ($\alpha=6.29$, $\beta=29.9$)

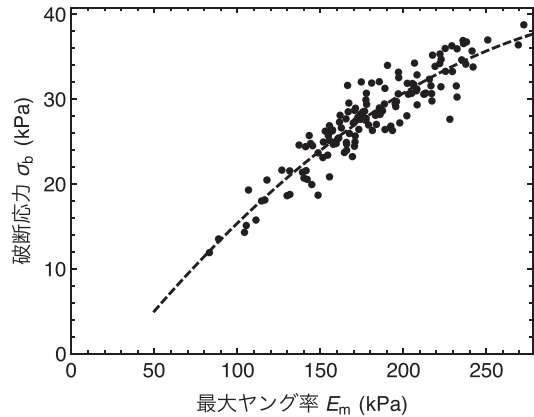


図6 最大ヤング率と破断応力の関係
破線は2次曲線による最小自乗フィット

ほとんどすべての試料が破壊する。

このような振る舞いは工業製品の故障率などによく見られるもので、稼働時間に対する故障率は、寿命に相当する時間前後にピークを持つ非対称の確率分布になることが知られている。このような確率変化のモデル化によく用いられるのが、ワイブル (Weibull) 分布である⁽⁴⁾。その確率分布密度 $f(x; \alpha, \beta)$ 、累積確率分布 $P(x; \alpha, \beta)$ は次式で与えられる⁽⁵⁾。

$$f(x; \alpha, \beta) = \frac{\alpha}{\beta} x^{\alpha-1} e^{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha}$$

$$P(x; \alpha, \beta) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha}$$

ここで、 α はワイブル係数 (形状パラメータ)、 β は尺度パラメータと呼ばれる母数である。図5の実線は最尤推定法により求めたワイブル分布 ($\alpha=6.29$, $\beta=29.9$) である。

ワイブル分布は、物体の脆性破壊に対する強度を統計的に記述する場合などに広く利用されている。セラミックスやコンクリートなどが典型的な適用例である。ワイブル係数 α は材料の種類や性状によって決まり、 α が大きいものは強度のばらつきが小さく、一定の応力まで強度を保持する傾向を示す。破断確率がワイブル分布にしたがうならば、寒天ゲルの破断メカニズムとして最弱リンクモデル (weakest link model) が示唆される。最弱リンクモデルでは破断応力の試料サイズ依存性が予想される⁽⁶⁾。

本節では、応力-ひずみ特性から算出したいくつかの物性値 (ヤング率、破断応力など) の確率分布をみた。そこでは寒天ゲルの物性に起因する物性値 (初期ヤング率) の分布には非対称性は見られず、寒天の不均一性あるいは測定誤差に由来とみられる分布の広がり観測された。一方、破断応力、破断ひずみの分布には顕著な非対称性が観測され、統計分析によってワイブル分布で記述されることが示唆された。これは、破断現象が本質的に確率過程であることの反映と考えられる。

3.4 応力-ひずみ特性と破断特性の相関

前節では各種特性値の分布を見たが、それらの特性値間にどのような関係があるかを調べる。図6に最大ヤング率 E_m と破断応力 σ_b のプロットを示す。両者間には強い正の相関がある (相関係数 0.92)。前述したように、最大ヤング率の大きさは、試料に内在し破断現象のタネとなりうる微小な亀裂や欠陥に依存していると推測できる。それらが少ない試料では、最大ヤング率、破断応力ともに大きな値を取りうる。

一方で、初期ヤング率 E_0 と破断応力 σ_b の間には、ほとんど相関がみられなかった (相関係数 0.13)。同様に E_0 と E_m 、 E_0 と ε_b の間にもほとんど相関はなかった。寒天の弾力の大小は、破断強度あるいは破断現象の発展プロセスにほとんど影響を与えていない。

破断応力の分布がワイブル分布で記述できると

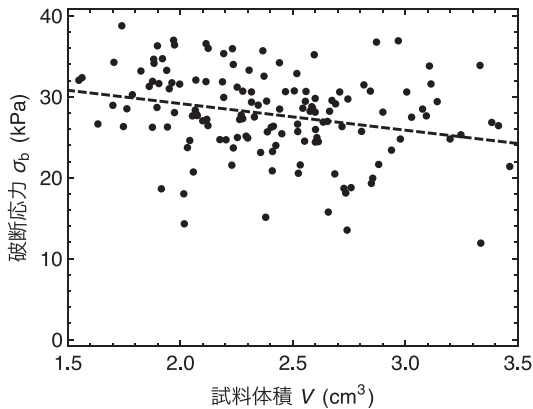


図7 試料体積と破断応力の関係

みられることから、破壊のメカニズムとして最弱リンクモデルが候補に挙げられる。最弱リンクモデルによれば、破断強度の試料サイズ依存性の観測が示唆される。図7に試料体積 V と破断応力 σ_b の関係を示す。両者間の相関 (-0.27) は弱く、明確なサイズ依存性は認められない。

4. まとめ

本研究ノートでは、市販の缶詰みつ豆用寒天を試料として、多数の応力-ひずみ特性を測定し、そこから算出したいくつかの特性値（ヤング率、破断応力など）の確率分布を検討した。寒天本来の物性に起因する特性値（初期ヤング率）の分布には非対称性は見られず、寒天の不均一性や測定誤差に由来する分布の広がり観測された。一方、破断に関わる諸量（破断応力、破断ひずみ）

の分布には顕著な非対称性が観測され、統計学的な推定によってワイブル分布で記述しうることが示された。これは、破断現象が本質的に確率過程であることの反映と考えられる。しかしながら、ワイブル分布の生成モデルの一つとされる単純な最弱リンクモデルは、本実験の破断現象を説明するには不十分であった。また、本実験のサンプル数では、ワイブル分布以外の確率分布関数が棄却されたわけではないことにも注意が必要である。

ワイブル分布による記述の統計的妥当性と、破壊の物理的メカニズムの検証が今後の課題である。

5. 謝辞

本研究は石巻専修大学研究助成を受けて行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

- (1) 大辞林によればテクスチャーとは「①織物の織り方。生地。②物の手ざわり・感触。」
- (2) 大村公仁子, 赤羽ひろ, 中浜信子, 家政学雑誌, **29**, 22 (1978).
- (3) 上市康子, 大村公仁子, 赤羽ひろ, 中浜信子, 家政学雑誌, **31**, 643 (1980).
- (4) W. Weibull, J. Appl. Mech. **18**, 293 (1951).
- (5) H Rinne, *The Weibull Distribution — A Handbook*, CRS Press, New York (2008).
- (6) C. Lu, R. Danzer, and F. D. Fischer, Phys. Rev. E, **65**, 067102 (2002).