

二峰性分布を有するナノ粒子分散液の 高ペクレ数レオロジーシミュレーション

小池修*・植村文香[†]・辰巳怜[#]・山口由岐夫*

* 東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

† 東京大学工学部 化学システム工学科

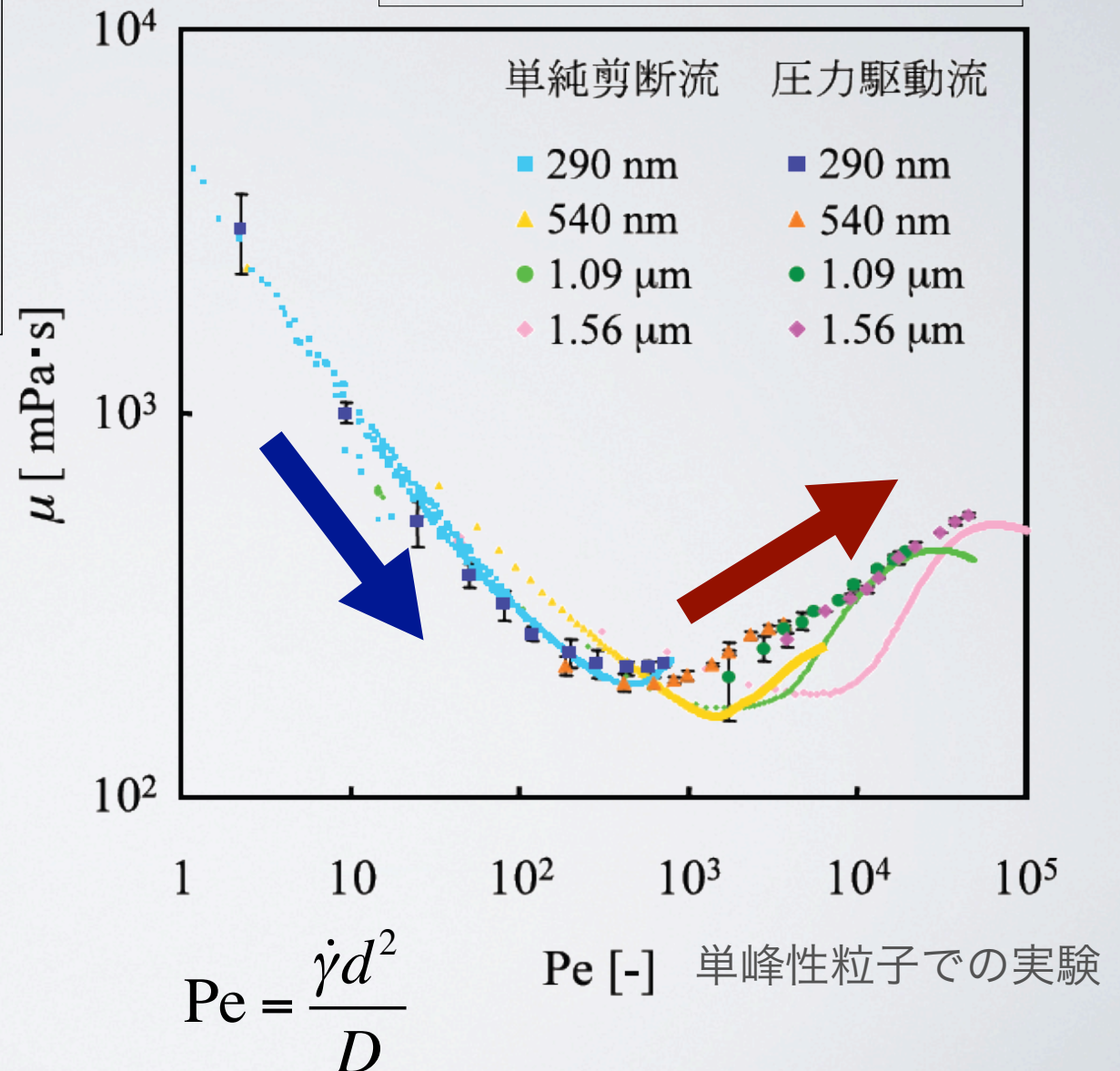
東京大学 環境安全研究センター

背景①

微粒子分散液＋流れ場
→非ニュートンの流れ
Shear-thinning
Shear-thickening

みかけ粘度：
せん断率に対して非線形

山口研, 真野涼平, 2008年度修論



背景②

みかけ粘度：
混合率や粒径比に対して
非線形

高せん断率に対して、
十分なデータは少ない

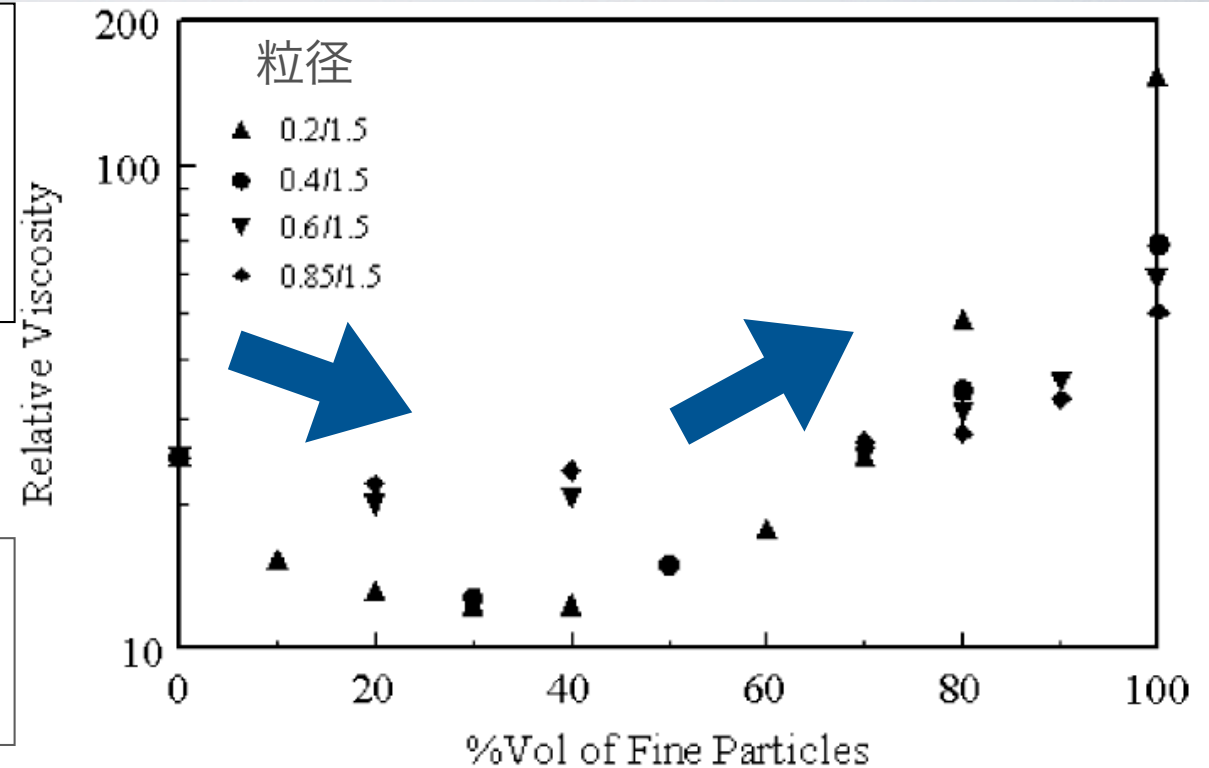


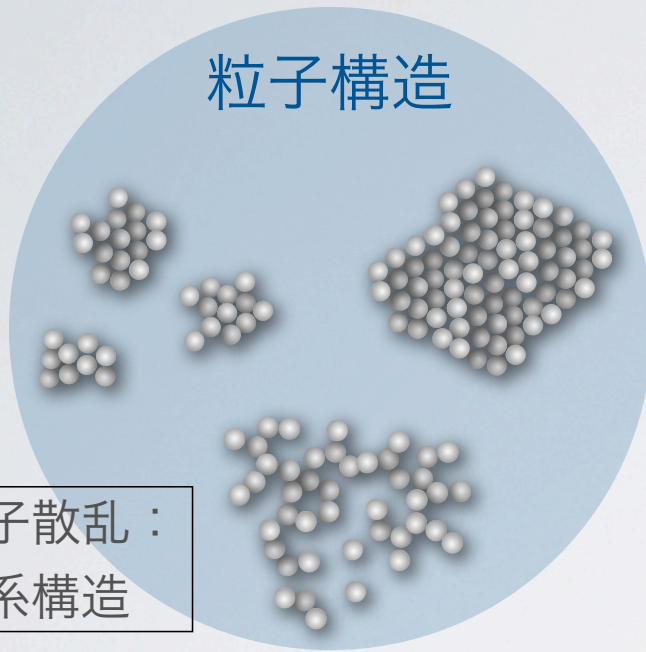
Fig. 10. Relative viscosity as a function of the amount of fine particles in bidisperse suspensions of silica particles at 55 vol% containing 1.5 μm coarse particles (25°C, pH = 9.5, 0.01M NaCl).

二峰性粒子での実験, せん断率 $10^3 \text{ [s}^{-1}\text{]}$

A. A. Zaman & C. S. Dutcher,
J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 422

背景③

粒子構造



中性子散乱：
粒子系構造

実験

粘度挙動の要因：

粒子系構造 粒子間相互作用
と推定されている

目指すこと

混合系が示す非線形性（粘度挙動）の機構解明

→ 粒子系構造の形成過程の直接観察が必要

→ 直接的シミュレーションでアプローチ

→ 非線形性を踏まえ、製造プロセスの提案へ

目的

- 高ペクレ数領域で二峰性を有する微粒子分散液の粒子系構造-粘度との相関を獲得する

手段と条件

- SNAP-Fでの 固液連成 直接数値シミュレーション
- 平行平板流路の微粒子分散液に圧力印加

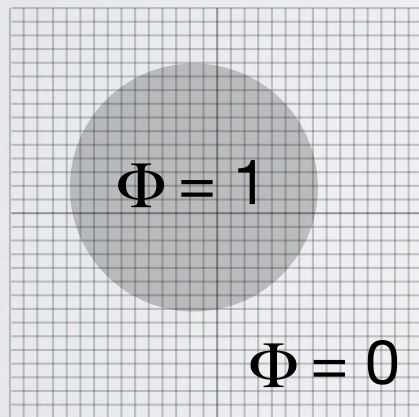
SNAP-Fのモデル方程式

Immersed boundary法 + DEM

質量保存（非圧縮） $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$

運動方程式

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{1}{\rho_f} \nabla \cdot \mathbf{S} + \Phi \alpha$$



流体加速度 $\alpha = \frac{\mathbf{v}_p - \mathbf{v}}{\Delta t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} - \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \frac{1}{\rho_f} \nabla \cdot \mathbf{S}$

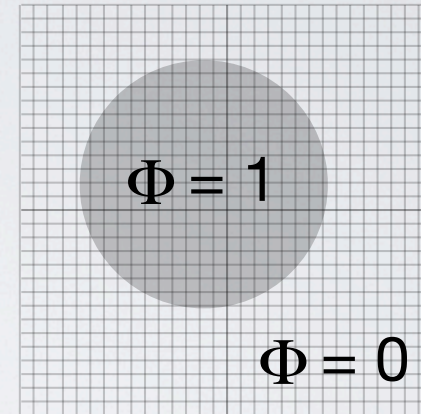
粒子運動と連成させる役割を持つ

粒子内部 $\frac{\mathbf{v}^{n+1} - \mathbf{v}^n}{\Delta t} = \frac{\mathbf{v}_p - \mathbf{v}^n}{\Delta t}$

流体力と流体トルク

粒子体積率

$$\phi_p(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \left\{ \tanh \left(\frac{a - |\mathbf{x} - \mathbf{r}_p|}{\xi} \right) + 1 \right\}$$



流体力と流体トルク

$$\mathbf{F}^h = - \int_V \rho_f \phi_p(\mathbf{x}) \alpha(\mathbf{x}) dV$$

$$\mathbf{T}^h = - \int_V \left\{ \mathbf{r}_p(\mathbf{x}) \times \rho_f \phi_p(\mathbf{x}) \alpha(\mathbf{x}) \right\} dV$$

この定式化：
濃厚系で有利

粒子の運動方程式



$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}^{\text{co}} + \mathbf{F}^{\text{D}} + \mathbf{F}^{\text{h}}$$

DLVO 力



$$I \frac{d\omega}{dt} = \mathbf{T}^{\text{co}} + \mathbf{T}^{\text{h}}$$

$$\mathbf{F}^{\text{h}} = - \int_V \rho_{\text{f}} \phi_{\text{p}}(\mathbf{x}) \alpha(\mathbf{x}) dV$$

$$\mathbf{T}^{\text{h}} = - \int_V \{ \mathbf{r}_{\text{p}}(\mathbf{x}) \times \rho_{\text{f}} \phi_{\text{p}}(\mathbf{x}) \alpha(\mathbf{x}) \} dV$$

接触力 + Coulomb 摩擦則

$$\mathbf{F}_{\text{t}}^{\text{co}} = \min(\mathbf{F}_{\text{t}}^{\text{co}}, \mu \mathbf{F}_{\text{n}}^{\text{co}})$$

噛み合い／すべり：

粒子並進と回転の
結合度の強さ

計算条件

粒子

大粒子径 d : 150 nm

小粒子径 : 50 nm

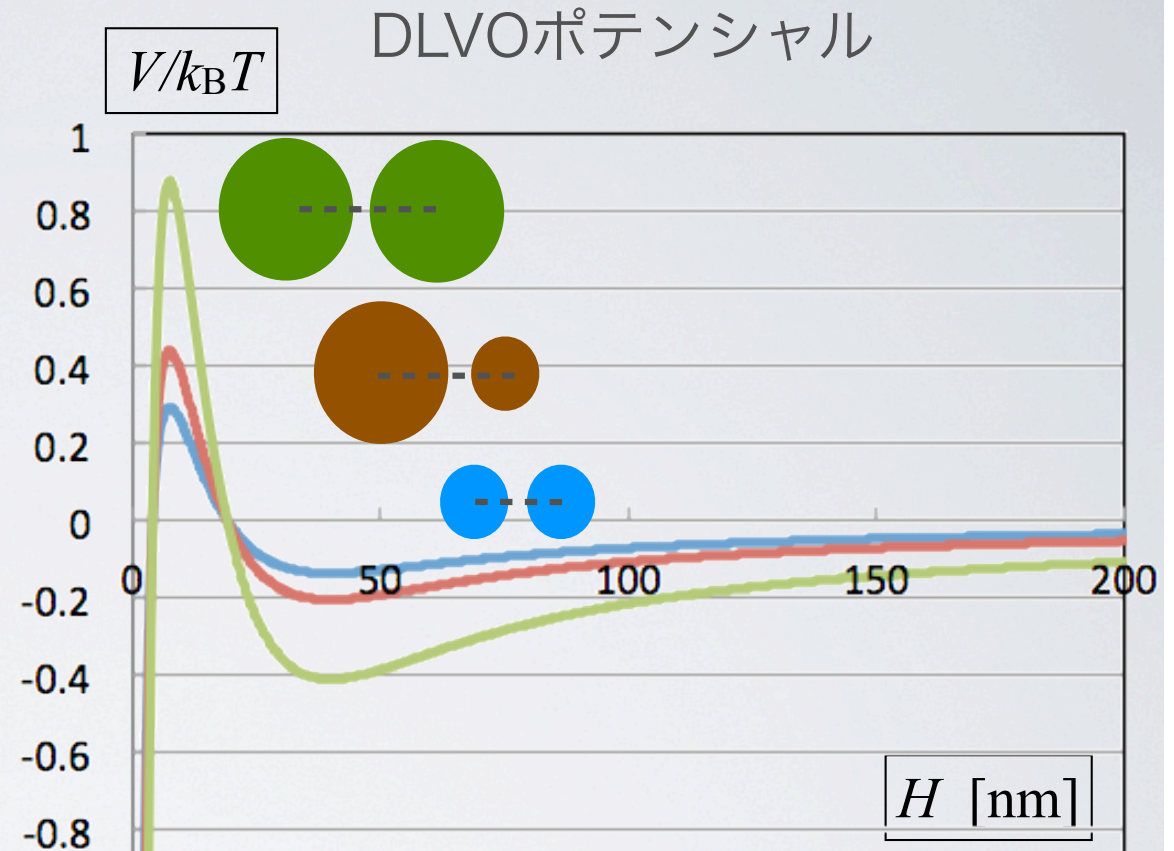
総体積率 : 0.3

ζ 電位 : -10 mV

溶媒 (水)

温度 : 20 °C

電解質濃度 : 1 mM/l



壁面間距離 : $10d$, 流れ方向 : $10d$ 奥行 : $3d$

Pe : $1.25 \times 10^{(3-5)}$ (大粒子で定義)

Pe : $4.63 \times 10^{(1-3)}$ (小粒子が感じる Pe 数)

みかけ粘度と摩擦係数

みかけ粘度

$$\eta = \frac{Q_{\phi=0}}{Q} \eta_s$$

$$Q_{\phi=0} = \frac{h^3 w |\nabla P|}{12 \eta_s}$$

摩擦係数

$$f = \frac{\Delta P / \Delta L \cdot R}{2K}$$

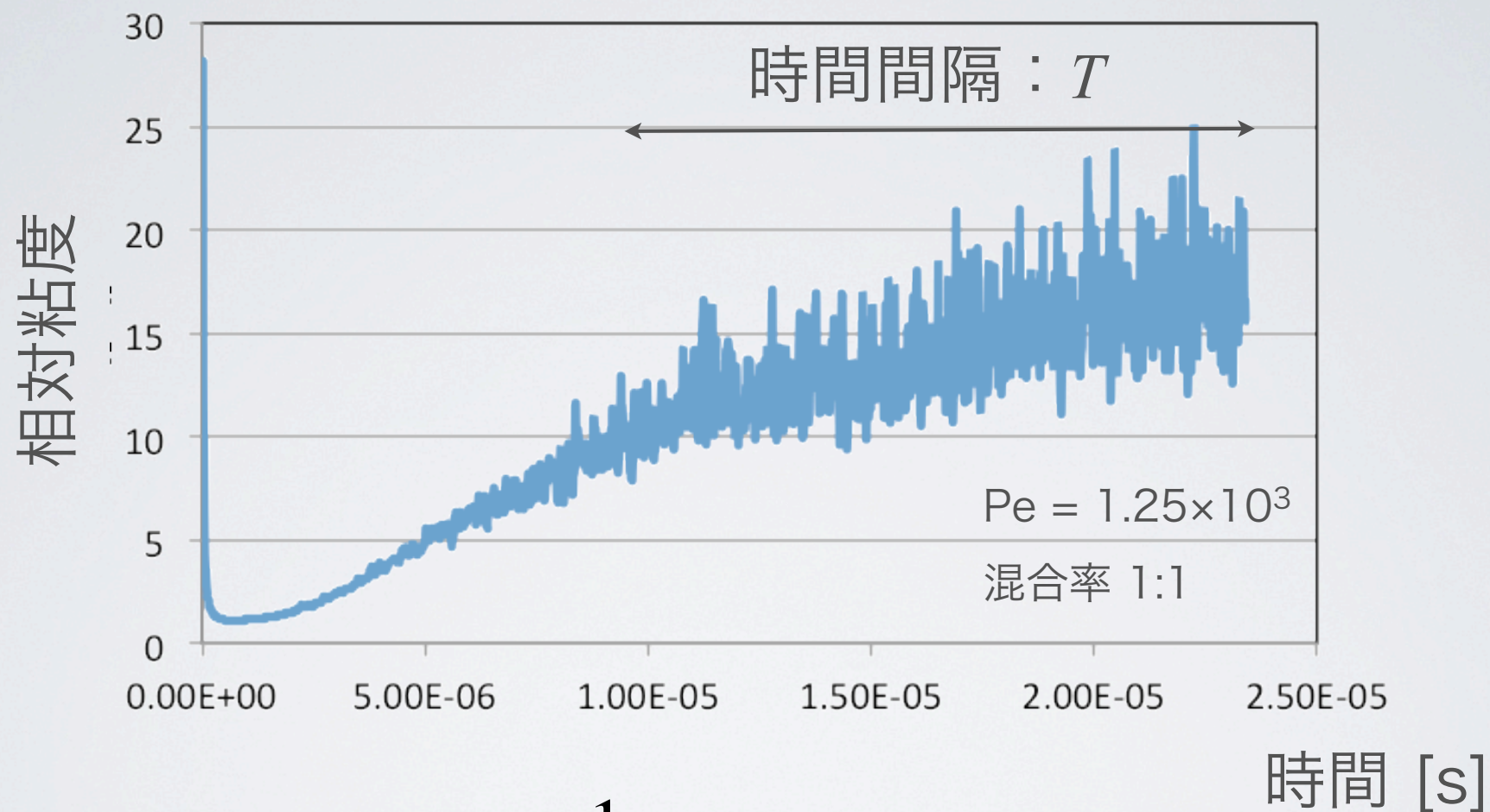
みかけの運動エネルギー

$$K = \frac{\rho}{2} \bar{v}^2$$

$\bar{v}$: 断面平均速度

$$\rho = (1 - \varphi) \rho_1 + \varphi \rho_s$$

みかけ粘度の時間平均



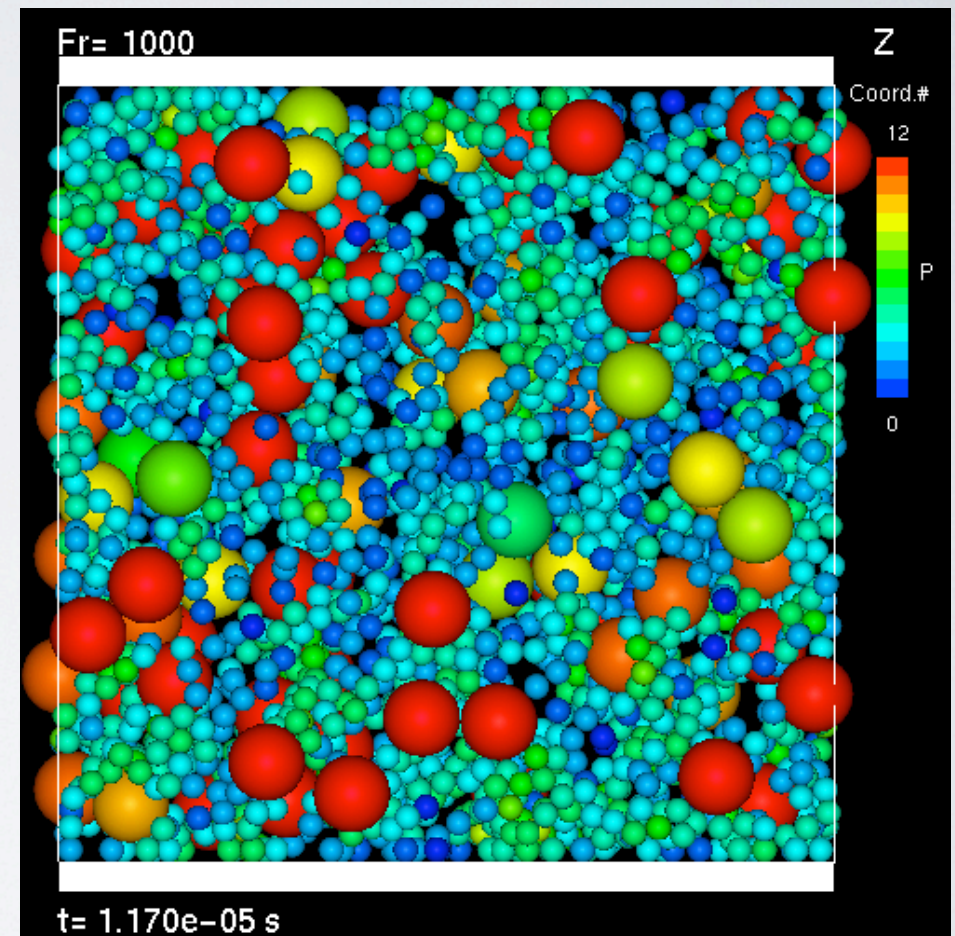
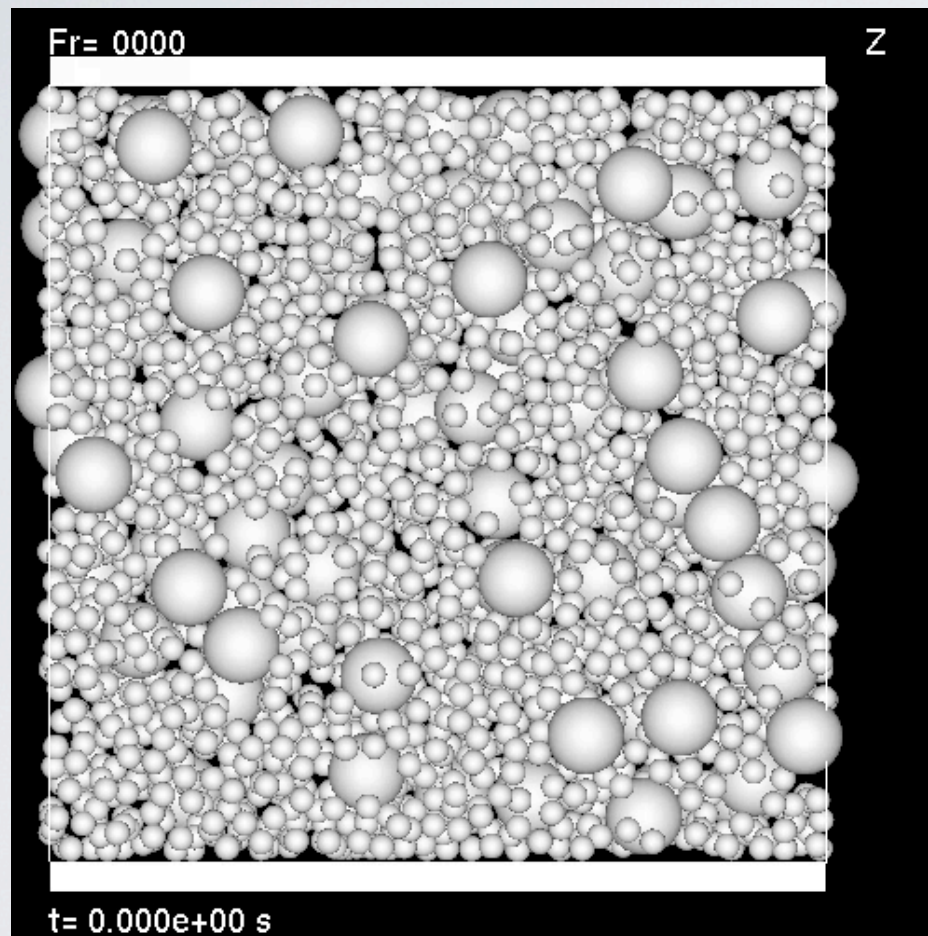
$$\bar{\eta} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \eta(t) dt$$

計算結果①

$Pe = 1.25 \times 10^3$

混合率 1:1

配位数



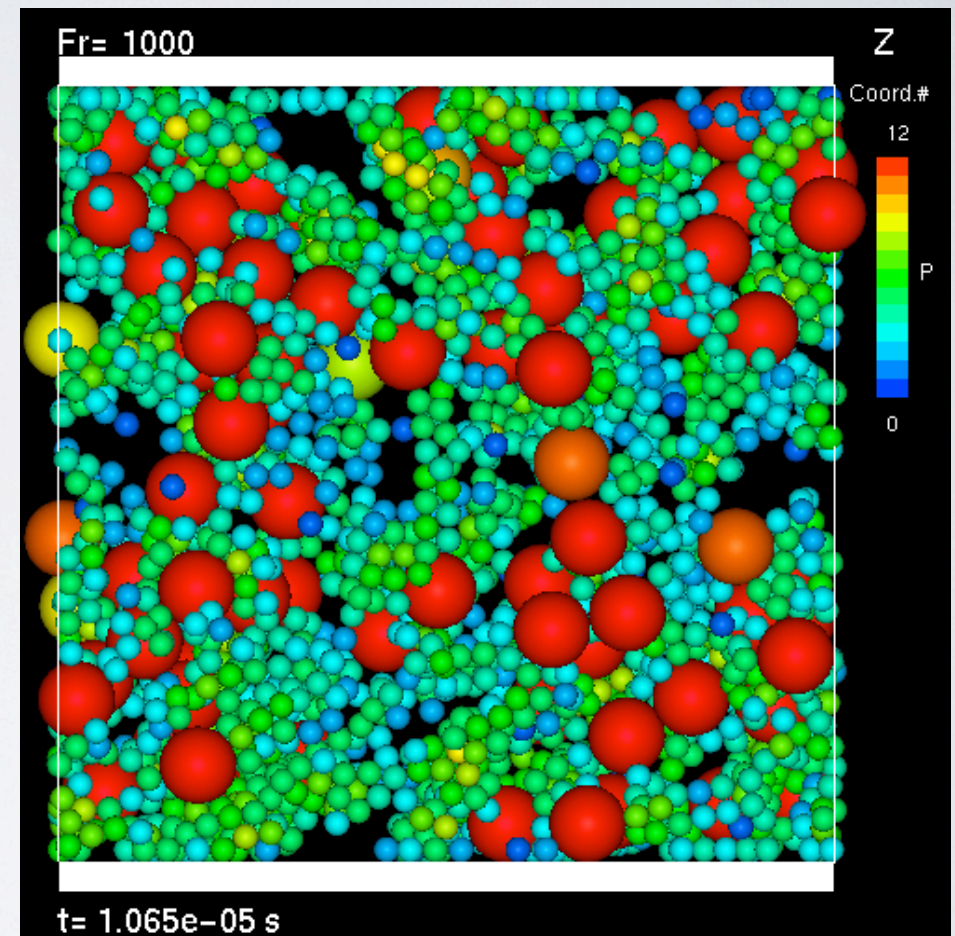
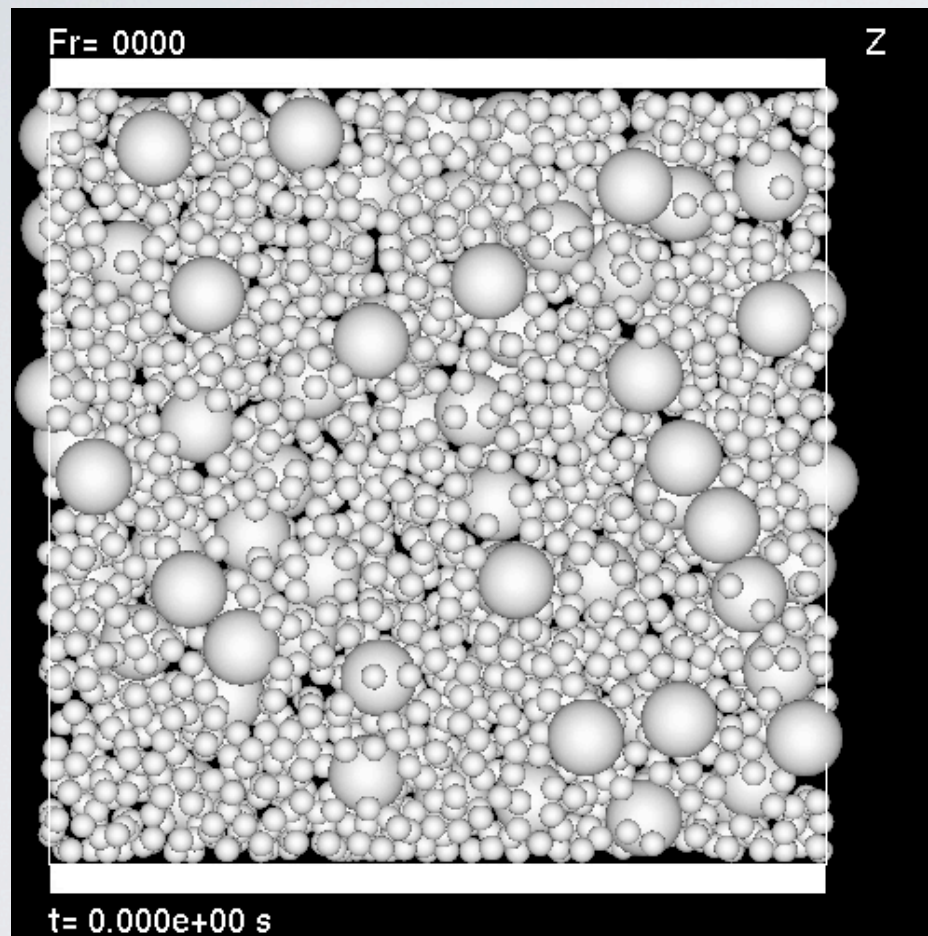
細かい粗密構造, 小粒子: 網目状

計算結果②

$Pe = 1.25 \times 10^4$

混合率 1:1

配位数



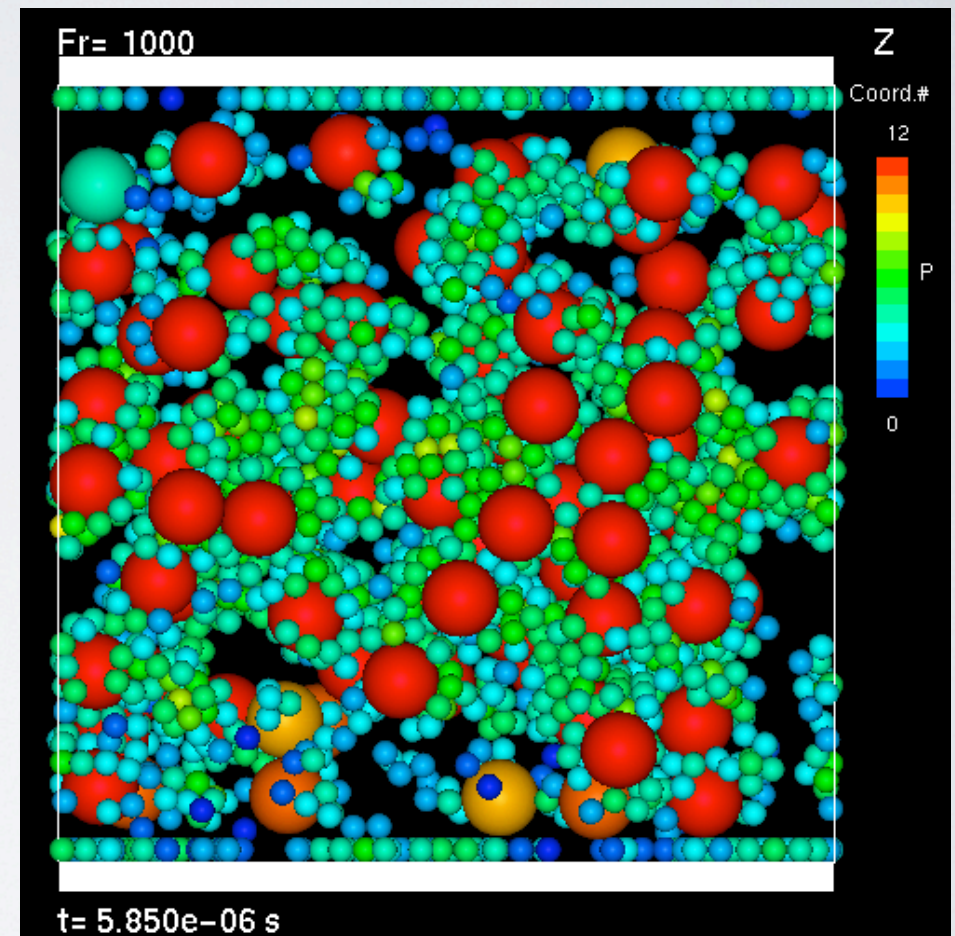
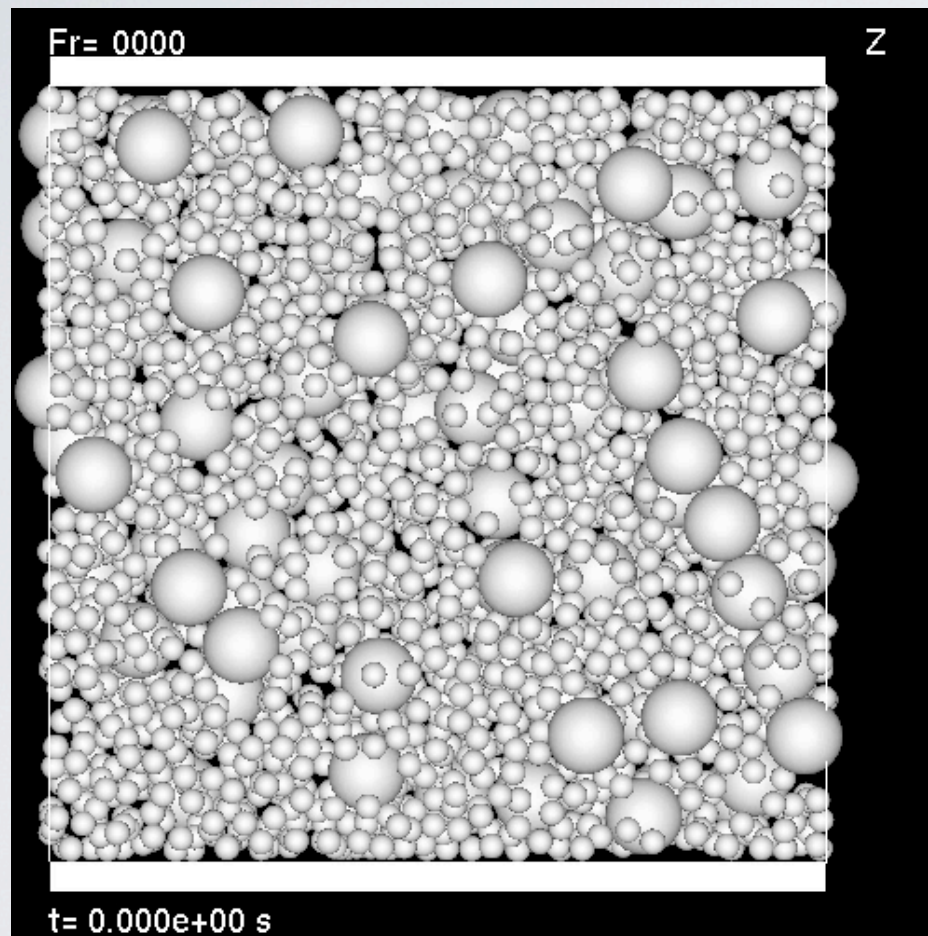
大きな粗密構造, 小粒子: 束状

計算結果③

$Pe = 1.25 \times 10^5$

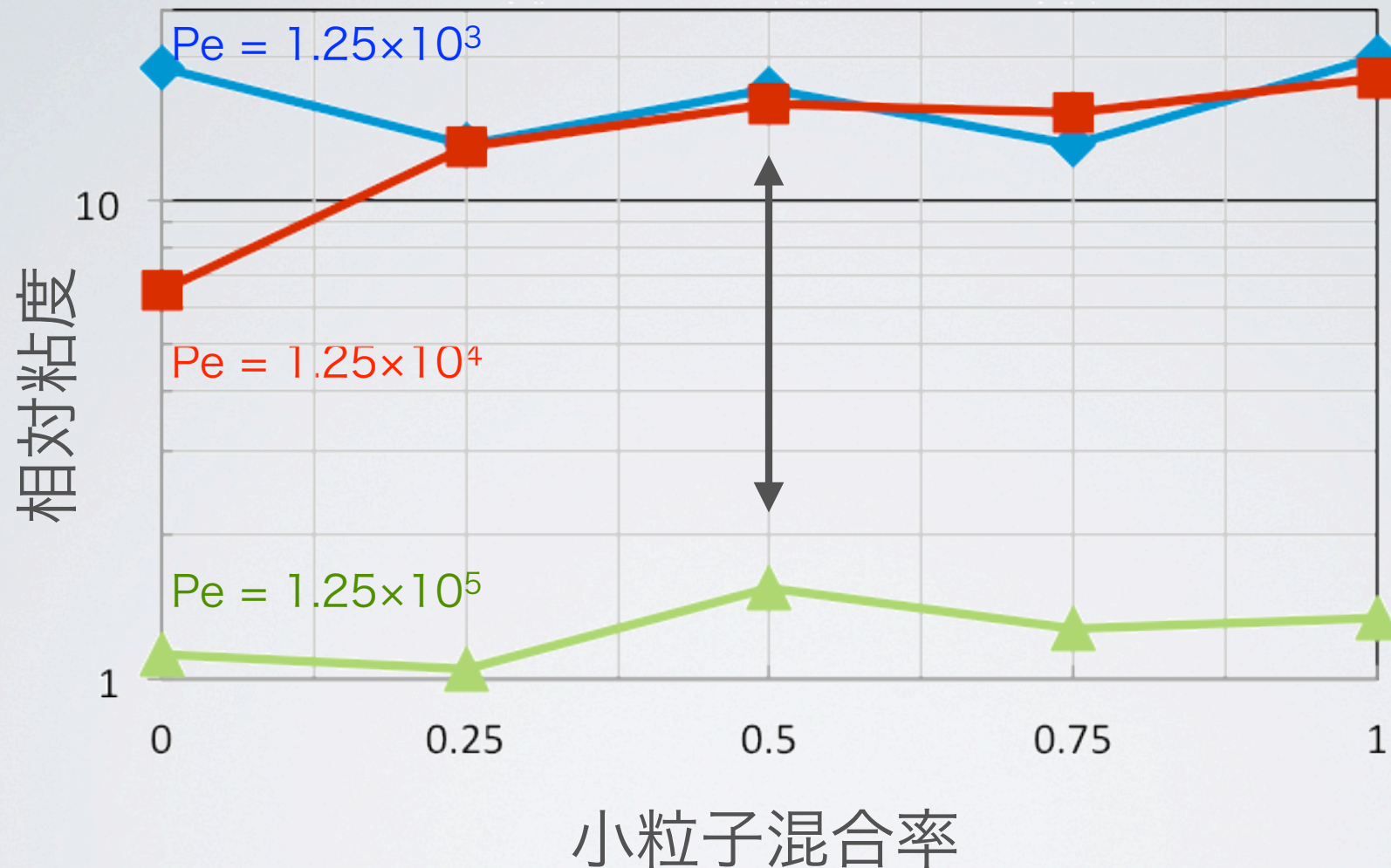
混合率 1:1

配位数



中央に集中構造, 小粒子: 塊状, 大粒子周りに付着

みかけ粘度の挙動



粘度が等しくとも、必ずしも構造は一致しない
大小粒子、小小粒子の凝集構造が影響

まとめ

- 二峰性微粒子分散液のレオロジーシミュレーションを高ペクレ数領域で行った.
- みかけ粘度 vs. 粒子配合率①
流体力・DLVO力が競合する系では（高次な）非線形性が存在しうる.
- みかけ粘度 vs. 粒子配合率②
流体力が優勢な系では，非線形性が消失しうる.