

二相系格子ボルツマン法を用いた
流れ場中の微粒子分散化過程の研究

西山 卓哉

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の目的と背景	1
1.2 本論文の概要	8
参考文献	9
第2章 微粒子分散系シミュレーション方法	15
2.1 緒言	15
2.2 二相系格子ボルツマン法	15
2.3 色の付け替え	21
2.4 粒子間力	24
2.4.1 van der Waals 力	24
2.4.2 静電反発力	25
2.4.3 Born 斥力	27
2.4.4 立体障害	27
2.4.5 表面粗度	29
2.4.6 van der Waals ポテンシャルのカットオフモデル	30
2.5 ブラウン揺動力	34
2.6 数値計算例	35
2.7 結言	37
参考文献	37
第3章 せん断流れ場における単分散	41
3.1 緒言	41
3.2 粒子間力	42
3.3 計算条件	42

3.4	計算結果および考察	48
3.4.1	36粒子凝集体	48
3.4.2	6粒子凝集体	57
3.4.3	既往研究との比較	63
3.5	結言	66
	参考文献	67
第4章	せん断流れ場における多分散	71
4.1	緒言	71
4.2	粒子間力	73
4.3	計算条件	73
4.4	計算結果および考察	78
4.4.1	大きな凝集体	78
4.4.2	小さな凝集体	87
4.4.3	既往研究との比較	90
4.4.4	単分散系との比較	92
4.5	結言	93
	参考文献	93
第5章	伸長流れ場における分散	97
5.1	緒言	97
5.2	伸長流れ	99
5.2.1	圧力差のある境界条件	100
5.2.2	オリフィス流れ	101
5.3	粒子間力	104
5.4	計算条件	104
5.5	計算結果および考察	107
5.5.1	6粒子凝集体	107
5.5.2	既往研究との比較	114
5.5.3	せん断流れ場との比較	115

5.6 結言	116
参考文献	117
第6章 総括	121
付録	125
A 球形液滴に作用する流体抗力	125
B 色付け替えアルゴリズム	128
C ブラウン運動による微粒子の自由拡散	131
参考文献	131
出版	135
謝辞	137

第 1 章

序論

1.1 研究の目的と背景

マイクロ・ナノサイズの微粒子分散技術は、微粒子の高濃度分散により材料単体では達成できない機能を付加できることから、電子材料、高分子材料、セラミックスなどの新素材の製造において極めて重要な技術である。例えば、電子材料の分野ではキャパシタ内蔵基板向けの層間絶縁材料として、誘電率の大きな BaTiO_3 粒子をエポキシ樹脂に高濃度で分散させることで比誘電率 130 (1MHz) という高誘電率の樹脂を作製できることが報告されている [1]。さらに、新素材の製造に微粒子分散技術が積極的に利用される理由として、加工の容易さがあげられる。微粒子を分散化した複合材料は微細な形状に加工することが可能であり、感光性樹脂に種々の機能を持つ無機粒子を分散させることで、感光性を利用した微細なパターン形成が可能であり、かつ、導電性や絶縁性、高誘電率、高透磁率といった新しい機能を兼ね備えた多彩な電子材料を作製可能になることが報告されている [2]。また、Feynman は 1959 年の講演 [3] で、物質のスケールを小さくしてゆくことで種々の新しい物理現象が観察される可能性に言及しているが、材料を微粒化してその粒子径が小さくなると、単にサイズが小さくなったというだけでなく、バルクとは異なった種々の光学的、電磁気的あるいは機械的特性を発現するようになるため、ナノサイズの微粒子を利用することで新しい機能を有する新素材を製造することができる [4-7]。ナノスケールの物質の特異的な物性について以下にその例をあげて説明する。

例えば、金はバルク状態では金属光沢を示すが、ナノメートルオーダーの微粒子（ナノ粒子）になると表面プラズモン共鳴に起因して赤色の蛍光を発するようになる [4]。

この現象は、古くからガラスの着色などに利用されている。また、例えば、強磁性体である鉄はバルク状態ではその保磁力は小さいが、微粒化して径が単磁区構造に対応する大きさになると高い保磁力を示すようになる [5]。このような高保磁力の微粒子を用いて良好な磁気特性の永久磁石を作ることができる。また、微粒子の直径が電子の de Broglie 波程度になると電子の波動関数が粒子内に閉じ込められ、一般にバンドギャップエネルギーが大きくなる。この現象は量子サイズ効果と呼ばれ、半導体ナノ粒子では直径を制御することで発光波長を変化させることができる [6]。さらに、粒子サイズが可視光より小さくなると、微粒子による光の散乱は Rayleigh 散乱が主体となる。この領域の散乱は粒子径の 6 乗に比例するため、粒子径が小さくなると散乱が非常に小さくなり可視光に対して透明にすることができる [8,9]。また、ナノメートルオーダーの金属微粒子の比熱や磁化率は伝導帯準位の離散化に伴ってバルクから大きく変化することが久保効果として知られている [10]。このように、ナノ粒子はバルクにはない特異な性質を示すことから、機能性材料を作製する上で極めて重要である。

以上のように、微粒子を分散化させることで非常に高機能な新素材を作製することが可能である。とりわけ、ナノサイズのナノ粒子の分散技術は、21 世紀を支える新技術として注目を集める“ナノテクノロジー” [11] と関連して非常に重要であり、近年ますますその重要性は増してきている。

しかしながら、ナノ粒子を用いても微粒子が凝集していればナノ粒子特有の性質は発現しない。通常ナノ粒子はマトリクス材（固相あるいは液相）に分散化されて使用されるが、ナノ粒子特有の新機能を発現した機能性材料の製造においては微粒子を高濃度で均一に分散化することが極めて重要である。なお、固相に分散化する場合も、例えば樹脂に微粒子を練りこむ場合は、樹脂用の有機分散媒に微粒子を分散化した後、樹脂を溶かし込むなどの方法がとられており、マトリクス材にナノ粒子を分散化させた複合材料作製においては液中で微粒子を分散化する工程が含まれている。しかしながら、微粒子には分子間力に起因する相互作用が働き凝集体を形成しやすいため、微粒子を高濃度で均一に分散することは非常に困難である。電解質溶液中の微粒子の分散安定性については、DLVO 理論で解釈が可能とされているが [12–14]、凝集状態にある微粒子群を外力により分散化する、その動的挙動・メカニズムについては不明な点が多く、経験的な知見をもとに試行錯誤して分散化の条件を見出しているのが現状で

ある。従って、微粒子分散技術を用いた新素材開発を加速し、材料特性を向上させるにあたっては、分散系の現象解明を行い、分散化技術を深化させてゆくことには大きな意義があり、また、分散技術向上に向けた微粒子の分散化現象の解明は大きな課題である。

微粒子を分散化した機能性複合材料の製造過程においては、例えば、ビーズミルやボールミルといった分散装置を用いて、液中で機能性微粒子を分散化する工程が広く利用される。特にナノ粒子の分散化ではビーズミルが用いられることが多いため、以下では分散機としてビーズミルに着目する。湿式ビーズミルは、分散媒で満たした容器の中に微粒子凝集体を多数のビーズと共に配置し、アジテーターを高速回転してビーズを攪拌し、そのビーズの運動によって微粒化する分散装置である (Fig. 1.1) [15]。アジテーターを回転させるとビーズの運動に伴いシリンダー内には複雑な流れ場が生成される。ビーズは衝突を繰り返すが、その衝突時に微粒子凝集体には強い流れが作用し、凝集体は部位によって異なる流体抗力を受けて分解される。ビーズや装置壁面との衝突による凝集体の破壊も考えることができるが、液中では微粒子の慣性力は非常に小さいので、これらの影響は小さく、流体抗力に起因する分散化が支配的であると推定される。

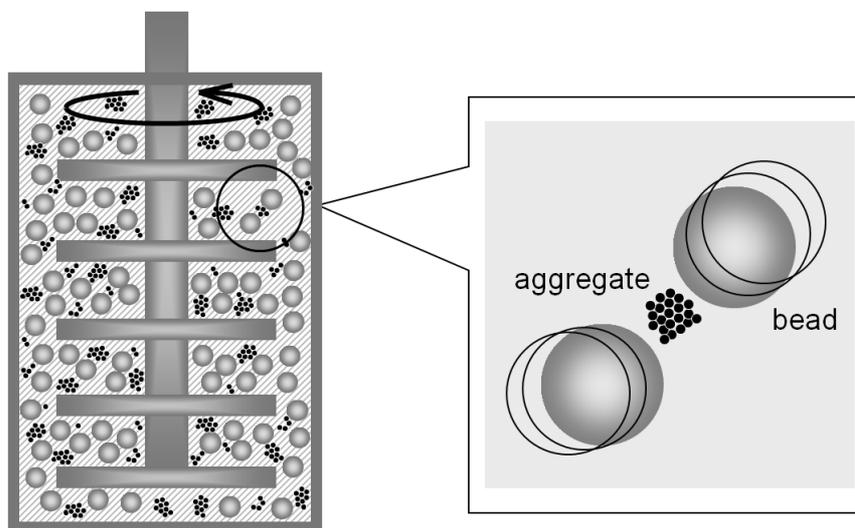


Fig. 1.1: bead mill.

湿式ビーズミルのように流体力によって分散化する分散装置において、分散化時に凝集体に作用する流れ場は、せん断流れと伸張流れが組み合わさった複雑な流れ場である。Fig. 1.2にはビーズミル内の代表的な流れ場であるせん断流れと伸張流れがビーズの運動により生成される様子を模式的に示した。二つのビーズが互いに逆向きにすれ違う時、Fig. 1.2 (a)の位置にある微粒子凝集体にはせん断流れ場が作用する。また、二つのビーズが正面から衝突する場合には、ビーズ間にある微粒子凝集体にはFig. 1.2 (b)に示すような伸長流れ場が作用する。本研究では分散化工程で微粒子凝集体に作用する複雑な流れ場の基礎をなすものとして、せん断流れと伸長流れをとり上げて、これらの流れ場中における微粒子凝集体の分散化過程を詳細に調べることを目的とした。

これまで、微粒子凝集体の分散挙動に関係して種々の実験的および基礎理論的な研究が行われている。Bagster & Tomi (1974) [16]は微粒子凝集体を一つの球体に見立てて、分散化条件に対する考察を行っている。せん断流れ中の球体を切断する任意の平面に対し、その切断面に作用するせん断応力と伸長応力が求められ、Mohr-Coulombの破壊包絡線 [17]から分散化に必要なせん断流の大きさが議論されている。一方、Adler & Mills (1979) [18]は微粒子凝集体を多孔質の球体に見立てて、せん断流れ場に置かれた際の球体内部のMises応力を算出し、球体の降伏応力から分散化に必要なせん断力を求めている。Batchelor & Green (1972) [19]は二つの球形粒子の流体力学的な相互作用について基礎理論的な解析を行っている。彼らの解析では粒子間の相互作用として純粋に流体力学的な相互作用のみが考慮される。Zeichner & Schowalter (1977) [20]は二つの同一粒子径の球形粒子について、Batchelor & Greenの提示した流体力学的な相互作用に加えて、粒子間の引力・斥力相互作用を含む場合の2粒子の相対軌道について理論的な解析を行っている。その理論は“軌道理論”と呼ばれ、二つの粒子間の相対速度は、流れ場の中で流体力学的な相互作用のみが作用した場合の相対速度と、静止流体中で粒子間の引力・斥力相互作用のみが作用した場合の相対速度の和で与えられる。Zeichner & Schowalterは軌道理論に基づき、同一粒子径の2粒子凝集体の分散化に必要なせん断力、伸長力を定式化している。しかしながら、任意の多粒子凝集体の流れ場中の分散化過程を軌道理論で解析することはほとんど不可能である。

実験的研究としては、種々の報告がなされているが、例えばHunter & Frayne (1980) [21]はせん断流れ場において流体力を作用させた後の凝集体サイズがせん断速度とベ

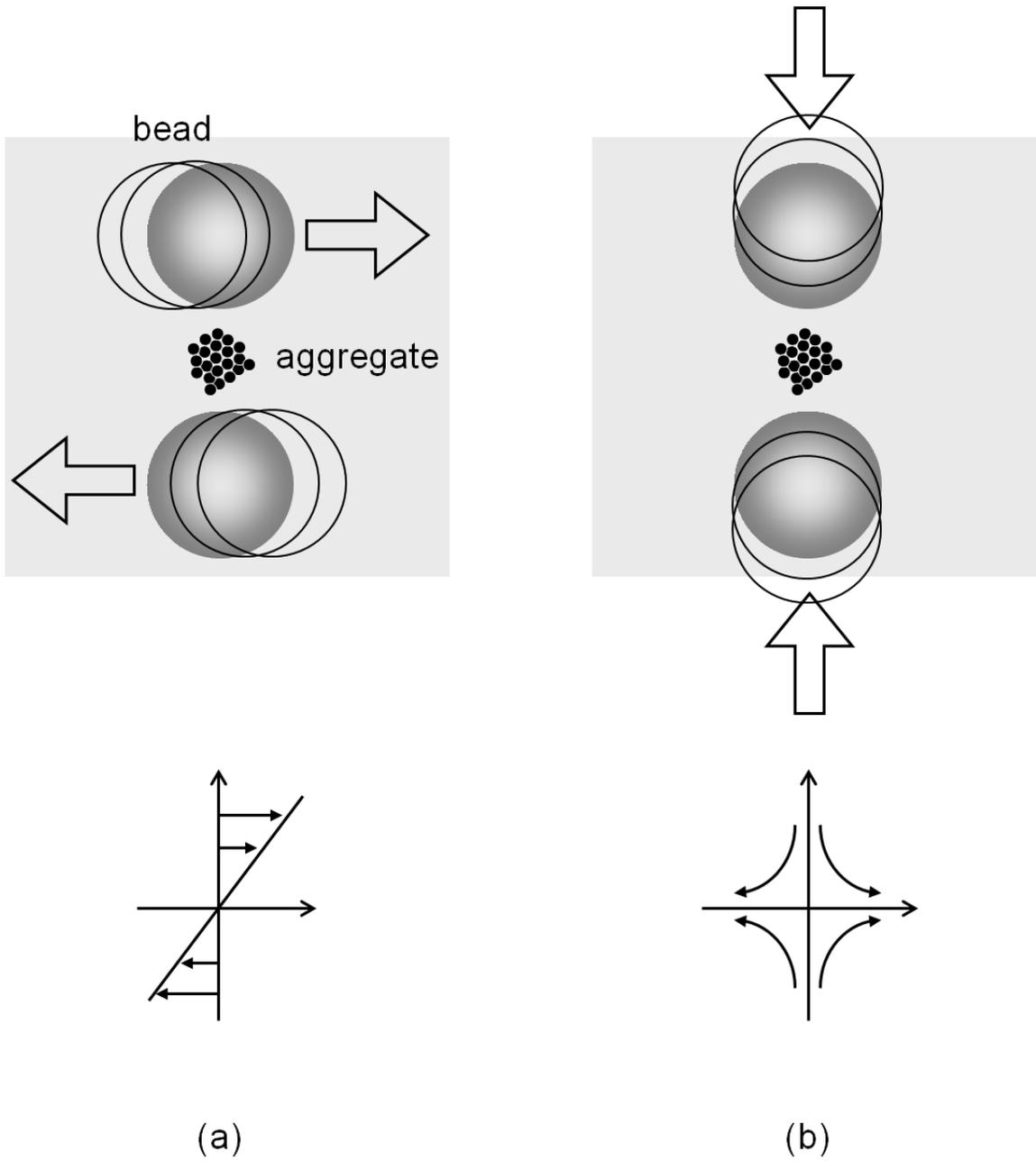


Fig. 1.2: Aggregate and typical flow fields in a bead mill. (a) Shear flow, (b) elongational flow.

き乗則の関係にあることを報告している。Lu & Spielman (1984) [22] はせん断流れ場における安定な凝集体サイズを、微粒子の分散と凝集の平衡状態として議論している。Sonntag & Russel (1986, 1987) [23,24] は小角光散乱を用いてポリスチレン粒子の凝集体の分解・分散を調べ、流れ場のひずみ速度と凝集体サイズとの関係を導いている。また、Higashitani *et al.* (1990, 1992) [25,26] はオリフィスにより微粒子凝集体が分散化される様子をストロボ写真およびCoulter counterを用いて調べ、伸長速度とオリフィス通過後の凝集体サイズの関係を求めている。

しかし、微粒子の分散過程は複雑であり、上記に示したような実験的および基礎理論的な研究だけでは分散化現象の詳細な解明は困難である。個々の微粒子の挙動や、分散化過程の詳細は未だ解明されてはいない。そのため、数値計算による研究は重要であり、これまでにいくつかの微粒子分散系の数値計算法が提案されている。なお、微粒子分散系の数値解析は、分子動力学に代表される分子スケールの数値解析と、固液界面を無視する巨視的なマクロスケールの数値解析との間にある“メゾスケール”な数値解析である。微粒子分散系に代表されるソフトマテリアルのメゾスケールシミュレーションは、その手法および応用の今後の発展が大きく期待されており、新素材開発の立場から極めて重要であると言える [27]。本研究では数値計算を用いて微粒子凝集体の分散化現象の解析を行うが、以下に微粒子分散系に対してこれまで提案されている数値計算法を概観し、本研究で用いる二相系格子ボルツマン法を用いた微粒子分散系のシミュレーションモデルについて説明する。

粒子間の流体力学的な相互作用を精確には求めずに、多数の微粒子からなる微粒子凝集体の分散化を計算した例としては、Higashitani *et al.* (2001) [28] による、離散要素法 (discrete element method) を用いた研究が挙げられる。離散要素法はCundall (1979) [29] によって提案された、粒子間の相互作用をばねと dashpot が並列に配置された Kelvin-Voigt model で表現する数値計算法である。Higashitani *et al.* は離散要素法を用い、微粒子凝集体が流れに露出している表面からのみ流体抗力を受け、また、各微粒子の流体抗力を近隣微粒子の存在を考慮して補正するよう独自に修正した数値計算法を構築している。せん断流れおよび伸長流れ中に置かれた微粒子凝集体について、流れ場の大きさと分散化後の凝集体サイズについて考察が行われている。しかしながら、Higashitani *et al.* のモデルは、微粒子の分散化過程において、粒子間の流体力学

的な相互作用に起因する現象を精確に研究しようとする際には問題が生じる。

粒子間の流体力学的な相互作用を考慮するモデルとしては以下のような既往研究が挙げられる。Bossis & Brady (1984) [30] は微粒子分散系に対して“Stokesian dynamics”によるモデルを提案している。Stokesian dynamics では分散媒の運動をあらわには解かず、粒子間の流体力学的な相互作用を、微粒子の相対速度ベクトルから流体抵抗として表現する。Harada *et al.* (2006) [31] は Stokesian dynamics により微粒子分散の数値計算を行っている。しかしながら、Stokesian dynamics は複雑な境界を持つ領域での微粒子分散系の挙動を調べようとする際には工夫が必要である。また、そのアルゴリズムは非常に複雑でありコーディングの複雑さなどの点で問題が多い。また、Stokesian dynamics と同様の着想で、微粒子の存在に起因する流れ場の擾乱を表わす多重極モーメントを低次で用いる force coupling method (FCM) が Maxey & Patel (2001) によって提案されている [32]。しかしながら、FCM では微粒子同士が近接している場合には扱いに工夫が必要である。一方、Navier-Stokes 方程式の外力項を通して移動境界に対する条件を満足させる埋め込み境界法 [33] が提案されている。Nakayama & Yamamoto (2008) [34], Fujita & Yamaguchi (2007) [35], Takeuchi (2008) *et al.* [36] はいずれも埋め込み境界法を用いた微粒子分散系の数値計算法を提案している。また、Feng & Michaelides (2004) [37], Melchionna (2011) [38] は微粒子と流体の相互作用を扱うために埋め込み境界法と格子ボルツマン法 [39] を組み合わせたモデルを提案している。これらの埋め込み境界法は時間とともに移動する固液界面を取り扱う有効な手法のひとつである。しかしながら、固定された格子に対して様々な配置をとる微粒子に作用する流体力とトルクの精確な評価には明確に確立された手法は未だ存在せず、その評価法には課題が残されている。一方、Tanaka & Araki (2000) [40] は微粒子を高い粘度を持つ流体として扱う手法 (fluid particle dynamics) を提案している。この手法は固液境界の取り扱いに起因する問題を取り除くことが可能であるが、微粒子 (実際には液滴) の粘度を高く設定するだけで形状を長時間球形に保つためには工夫が必要である。また、Ladd (1994) [41] は微粒子分散系に対して格子ボルツマン法によるモデルを提案している。Ladd のモデルでは微粒子に作用する流体力は運動量の交換に基づいて計算される。このように、一般に微粒子分散系の数値計算においては周囲の流体に対して固体微粒子を動く壁として扱う際に生じる問題、すなわち時間とともに移動する固

液の境界条件（移動境界問題）の取り扱いが困難であるなど、問題が残されている。

上記のような背景の下、近年、Inamuro & Ii (2006) [42] は、時間とともに移動する固液界面を境界条件として設定して解くことは行わず、微粒子を (i) 密度が等しく、(ii) 粘性が大きく、(iii) 表面張力が大きく、(iv) 互いに合一することのない硬い液滴として近似し、液液二相系格子ボルツマン法 [43] を適用する新しい微粒子分散シミュレーション法を提案している。格子ボルツマン法は、流体を微視的立場からとらえようとする気体分子運動論をアナロジーとする数値計算法で、流体を有限個の速度を持つ多数の仮想粒子の集合体で近似し、仮想粒子の衝突と並進とを速度分布関数を用いて逐次計算し、その速度分布関数のモーメントから巨視的流れ場を求める数値計算法である [39]。そのアルゴリズムは簡単であり、並列計算に非常に適している。

以上の経緯を踏まえて、本研究では、移動境界問題を解く必要がなく、簡単なアルゴリズムで計算可能であることから、Inamuro & Ii の液液二相系格子ボルツマン法を用いた微粒子分散シミュレーション法 [42] を利用し、微粒子分散の現象解明を行うことを目的とした。数値計算を行うにあたり、Inamuro & Ii のモデルを現実の系に近づけるべく、“色付けした”識別関数の取り扱いを工夫する新たなアルゴリズムを追加し、多数の微粒子の取り扱いが可能になるように改良した。また、ナノ粒子の分散挙動を明らかにするために微粒子のブラウン運動を考慮できるように改良した。液中での微粒子凝集体の分散化過程を考察するにあたり、凝集体を分散する代表的な流れ場として、せん断流れ場および伸長流れ場をとりあげ、その流れ場中の微粒子凝集体の分散化現象の解明を試みた。

1.2 本論文の概要

本論文は6つの章から構成される。第1章である本章では、本研究の目的および既往研究との関連性と問題点を述べ、本研究について概観した。

第2章では、微粒子分散化現象の解明にあたり、二相系格子ボルツマン法による微粒子分散系の数値計算法について述べる。多数の微粒子を取り扱うための“色付け替え”アルゴリズム、粒子間力として van der Waals ポテンシャルのカットオフモデル、Langevin model による微粒子のブラウン運動の実装について説明する。

第3章では、第2章で構築した数値計算法を用い、同一粒子径の微粒子から構成される微粒子凝集体のせん断流れ場における分散化について調べる。分散化に必要なせん断力、ブラウン運動の分散化に対する影響について議論する。

第4章では、多分散系を単純化したモデルとして、直径比0.5の大粒子および小粒子からなる微粒子凝集体のせん断流れ場における分散化について調べる。分散化に必要なせん断力、ブラウン運動の分散化に対する影響について議論し、第3章で得られた単分散系との比較を行う。

第5章では、同一粒子径の微粒子から構成される微粒子凝集体の伸長流れ場における分散化について調べる。分散化に必要な伸長力、ブラウン運動の分散化に対する影響について議論し、第3章で得られたせん断流れ場における分散化現象との比較を行う。

第6章では、本研究を通して得られた知見を総括し、本研究の今後の進展ならびに将来の研究課題について言及する。

参考文献

- [1] 原義豪, 野中敏央. エンベデッドキャパシタ用高誘電率有機層間絶縁材料の開発. エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 8, pp. 573–579, 2005.
- [2] 草野一孝, 野中敏央. 感光性機能材料「RAYBRID」の技術と特徴. *JETI*, Vol. 57, pp. 1–4, 2009.
- [3] Feynman, R. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, Vol. 23, pp. 22–36, 1960.
- [4] 永島圭介. 表面プラズモンの基礎と応用. *J. Plasma. Fusion. Res.*, Vol. 84, pp. 10–18, 2008.
- [5] 近角聡信. 強磁性体の物理 上. 裳華房, 1978.
- [6] Alivisatos, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science.*, Vol. 271, pp. 933–937, 1996.
- [7] Niihara, K. New design concept of structural ceramics (ceramic nanocomposites). *J. ceram. Soc. Japan.*, Vol. 99, pp. 974–982, 1991.
- [8] 斉藤光正. セラミックス超微粒子の特性と応用. 粉体と工業, Vol. 30, pp. 35–40, 1998.
- [9] Bohren, C. F. and Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pp. 82–104. John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- [10] Kubo, R. Electronic properties of metallic fine particles. I. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 17, pp. 975–986, 1962.
- [11] ナノテクジャパン. <https://nanonet.nims.go.jp/>.

- [12] Verway, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948.
- [13] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition*. Academic Press, 2011.
- [14] Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science, Second edition*. Oxford University Press, 2001.
- [15] Inkyo, M., Tahara, T., Iwaki, T., Iskandar, F., Hogan, C. J. Jr., and Okuyama, K. Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 304, pp. 535 – 540, 2006.
- [16] Bagster, D. F. and Tomi, D. The stresses within a sphere in simple flow fields. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 29, pp. 1773–1783, 1974.
- [17] Yu, M. Advances in strength theories for materials under complex stress state in the 20th Century. *Appl. Mech. Rev.*, Vol. 55, pp. 169 – 218, 2002.
- [18] Adler, P. M. and Mills, P. M. Motion and rupture of a porous sphere in a linear flow field. *J. Rheol.*, Vol. 23, pp. 25–37, 1979.
- [19] Batchelor, G. K. and Green, J. T. The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 56, pp. 375–400, 1972.
- [20] Zeichner, G. R. and Schowalter, W. R. Use of trajectory analysis to study stability of colloidal dispersions in flow fields. *A. I. Ch. E. Journal*, Vol. 23, pp. 243–254, 1977.
- [21] Hunter, R. J. and Frayne, J. Flow behavior of coagulated colloidal sols. V. Dynamics of floc growth under shear. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 76, pp. 107 – 115, 1980.

- [22] Lu, C. F. and Spielman, L. A. Kinetics of floc breakage and aggregation in agitated liquid suspensions. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 103, pp. 95 – 105, 1985.
- [23] Sonntag, R. C. and Russel, W. B. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses. I. Shear experiments. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 113, pp. 399–413, 1986.
- [24] Sonntag, R. C. and Russel, W. B. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses. III. Converging flow. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 115, pp. 390–395, 1987.
- [25] Higashitani, K., Inada, N., and Ochi, T. Floc breakup along centerline of contractile flow to orifice. *Colloids. Surfaces.*, Vol. 56, pp. 13–23, 1991.
- [26] Higashitani, K., Tanise, N., Yoshiba, A., Kondo, A., and Murata, H. Dispersion of coagulated particles by contractile flow to orifice. *J Chem. Eng. Jap.*, Vol. 25, pp. 502–507, 1992.
- [27] Doi, M. OCTA (Open computational tool for advanced material technology). *Macromol. Symp.*, Vol. 195, pp. 101–107, 2003.
- [28] Higashitani, K., Iimura, K., and Sanda, H. Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, pp. 2927–2938, 2001.
- [29] Cundall, P. A. and Strack, O. D. L. Discrete numerical-model for granular assemblies. *Geotechnique*, Vol. 29, pp. 47–65, 1979.
- [30] Bossis, G and Brady, J. F. Dynamic simulation of sheared suspensions. I. General method. *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, pp. 5141–5154, 1987.
- [31] Harada, S., Tanaka, R., Nogami, H., and Sawada, M. Dependence of fragmentation behavior of colloidal aggregates on their fractal structure. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 301, pp. 123–129, 2006.

- [32] Abbas, M., Climent, E., Simonin, O., and Maxey, M. R. Dynamics of bidisperse suspensions under Stokes flows: Linear shear flow and sedimentation. *Phys. Fluid.*, Vol. 18, p. 121504, 2006.
- [33] Peskin, S. The immersed boundary method. *Acta Numerica*, Vol. 11, pp. 479–517, 2002.
- [34] Nakayama, Y. and Yamamoto, R. Simulation method to resolve hydrodynamic interactions in colloidal dispersions. *Phy. Rev. E.*, Vol. 71, p. 036707, 2005.
- [35] Fujita, M. and Yamaguchi, Y. Multiscale simulation method for self-organization of nanoparticles in dense suspension. *J. Comput. Phys.*, Vol. 223, pp. 108–120, 2007.
- [36] Takeuchi, S., Morita, I., and Kajishima, T. Motion of particle agglomerate involving interparticle force in dilute suspension. *Powder. Technol.*, Vol. 184, pp. 232–240, 2008.
- [37] Feng, Z-G and Michaelides, E. E. The immersed boundary-lattice Boltzmann method for solving fluid-particles interaction problems. *J. Comput. Phys.*, Vol. 195, pp. 602–628, 2004.
- [38] Melchionna, S. Incorporation of smooth spherical bodies in the Lattice Boltzmann method. *J. Comput. Phys.*, Vol. 230, pp. 3966–3976, 2011.
- [39] 稲室隆二. 「物性研究者のための計算手法入門」格子ボルツマン法 —新しい流体シミュレーション法. *物性研究*, Vol. 11, pp. 197–232, 2001.
- [40] Tanaka, H. and Araki, T. Simulation method of colloidal suspensions with hydrodynamic interactions : Fluid particle dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, pp. 1338–1341, 2000.
- [41] Ladd, A. J. C. Numerical simulations of particulate suspensions via a discretized Boltzmann equation. Part 1. Theoretical foundation. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 271, pp. 285–309, 1994.

- [42] Inamuro, T. and Ii, T. Lattice Boltzmann simulation of the dispersion of aggregated particles under shear flows. *Math. Comput. Simul.*, Vol. 72, pp. 141–146, 2006.
- [43] Inamuro, T., Tomita, R., and Ogino, F. Lattice Boltzmann simulations of drop deformation and breakup in shear flows. *Internat. J. Modern. Phys. B*, Vol. 17, pp. 21–26, 2003.

第 2 章

微粒子分散系シミュレーション方法

2.1 緒言

第 1 章で述べたように本研究での微粒子分散シミュレーション法は二相系格子ボルツマン法による Inamuro & Ii (2006) [1] のモデルを用いる。本数値計算においては、時間とともに移動する固液境界を境界条件で設定することは行わず、微粒子を (i) 密度が等しく、(ii) 粘性が大きく、(iii) 表面張力が大きく、(iv) 互いに合一することのない硬い液滴として近似し、液液二相系格子ボルツマン法 [2] を適用する。本手法では移動境界問題をあらわに解く必要がなく、また、表面張力を利用するため液滴形状を球形に保つために他の人工的な力を必要としない。固液界面（実際には液液界面）は系の自由エネルギーが最小となるように自律的に決定される。さらに、液滴同士が衝突しても合一することのないよう、衝突する液滴同士には互いに独立な“色付けした”識別関数を用いる。液滴の界面形状は“各色”独立に自律的に決定されるため、色の異なる液滴が衝突しても合一しない。このようにして、領域に多数の微粒子を配置した場合においても固液の境界条件を設定することなく単純なアルゴリズムで計算することができる。

2.2 二相系格子ボルツマン法

以下の物理量は全て、Inamuro *et al.* (2004) [3] の記載と同様にして、代表長さ L 、仮想粒子の代表速さ c 、時間スケール $t_0 = L/U$ (U : 流れの代表速さ) および代表密度 ρ_0 を用いて無次元化したものである。粒子速度モデルとしては 3 次元 15 速度モデ

ル [4] を用いる．速度ベクトル \mathbf{c}_i ($i = 1, 2, \dots, 15$) を以下に示す．

$$[\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{c}_3, \mathbf{c}_4, \mathbf{c}_5, \mathbf{c}_6, \mathbf{c}_7, \mathbf{c}_8, \mathbf{c}_9, \mathbf{c}_{10}, \mathbf{c}_{11}, \mathbf{c}_{12}, \mathbf{c}_{13}, \mathbf{c}_{14}, \mathbf{c}_{15}] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

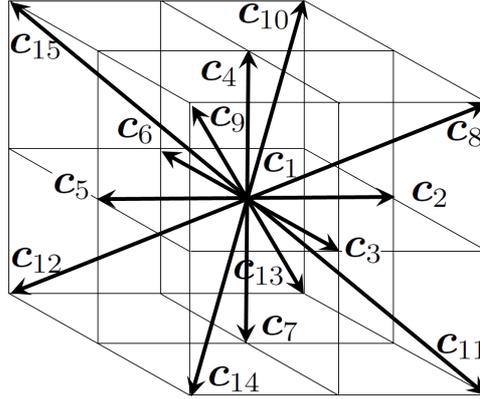


Fig. 2.1: 3D15V model.

物理空間を立方体格子に分割し，各格子点における速度分布関数の時間発展を計算する．速度分布関数として， f_i, g_i の二種類を用いる．速度分布関数 f_i を用いて固相（実際には硬い液相）と周囲の流体との境界を識別する識別関数 ϕ を計算し，速度分布関数 g_i を用いて流体の流速および圧力を計算する．さらに本数値計算では，多数の微粒子を取り扱う場合に，微粒子（硬い液滴）が衝突しても合一することのないよう， N 個（色）の識別関数 ϕ_l ($l = 1, 2, \dots, N$) を導入し微粒子に色をつけて区別する．なお，識別関数のことを便宜上“色”と呼んでいる．すなわち，速度分布関数 f_i を用いて色 l の固相（実際には硬い液相）と周囲の流体との境界を識別する識別関数 ϕ_l を計算し，流れ場は全色の微粒子に関して共通とし，速度分布関数 g_i を用いて流体の流速および圧力を計算する．時刻 t で格子点 \mathbf{x} 上の粒子速度 \mathbf{c}_i をもつ仮想粒子の速度分布関数 $f_{li}(\mathbf{x}, t)$ ， $g_i(\mathbf{x}, t)$ の時間発展を下記の方程式で計算する．

$$f_{li}(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x, t + \Delta t) = f_{li}(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{\tau_f} [f_{li}(\mathbf{x}, t) - f_{li}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)], \quad (2.2)$$

$$g_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x, t + \Delta t) = g_i(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{\tau_g} [g_i(\mathbf{x}, t) - g_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)]. \quad (2.3)$$

ここで, f_{li}^{eq} および g_i^{eq} は局所平衡分布関数, τ_f および τ_g は無次元緩和時間, Δx は格子間隔, Δt は時間刻み (仮想粒子が隣の格子点まで移動する時間) である. 界面を識別する識別関数 ϕ_l , ならびに巨視的変数である圧力 p , および流速 \mathbf{u} は, それぞれ f_{li} および g_i を用いて次式で定義される.

$$\phi_l = \sum_{i=1}^{15} f_{li}, \quad p = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{15} g_i, \quad \mathbf{u} = \sum_{i=1}^{15} \mathbf{c}_i g_i. \quad (2.4)$$

格子ボルツマン法は速度分布関数を用いるため一般に多くのメモリーを使用する. そこで, 本計算においては, 格子ボルツマン法の発展型である Lattice Kinetics スキーム (以下 LKS) [5] を用いる. LKS では, Eq. (2.2) および Eq. (2.3) の $\tau_f = \tau_g = 1$ とし, $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} - \mathbf{c}_i \Delta x$ と置き換えることで巨視量のみから求められる局所平衡分布関数 f_{li}^{eq} および g_i^{eq} のみを用いて, 次の時刻の巨視的変数である識別関数 $\phi_l(\mathbf{x}, t)$ ($l = 1, 2, \dots, N$), 圧力 $p(\mathbf{x}, t)$, および流速 $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ を次式のように求めることができる. すなわち, LKS では, 巨視的変数は速度分布関数を使用せずに求めることができるので, 速度分布関数の値をメモリーに保存する必要がなく使用メモリーを削減することができる.

$$\phi_l(\mathbf{x}, t + \Delta t) = \sum_{i=1}^{15} f_{li}^{\text{eq}}(\mathbf{x} - \mathbf{c}_i \Delta x, t), \quad (2.5)$$

$$p(\mathbf{x}, t + \Delta t) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{15} g_i^{\text{eq}}(\mathbf{x} - \mathbf{c}_i \Delta x, t), \quad (2.6)$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t + \Delta t) = \sum_{i=1}^{15} \mathbf{c}_i g_i^{\text{eq}}(\mathbf{x} - \mathbf{c}_i \Delta x, t). \quad (2.7)$$

式中の局所平衡関数 f_{li}^{eq} , g_i^{eq} は次式で定義される.

$$\begin{aligned} f_{li}^{\text{eq}} = & H_i \phi_l + F_i \left[p_0(\phi_l) - \kappa_f \phi_l \nabla^2 \phi_l - \frac{\kappa_f}{6} |\nabla \phi_l|^2 \right] \\ & + 3E_i \phi_l c_{i\alpha} u_\alpha + E_i \kappa_f G_{\alpha\beta}(\phi_l) c_{i\alpha} c_{i\beta}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} g_i^{\text{eq}} = & E_i \left[3p + 3c_{i\alpha} u_\alpha + A \Delta x \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \right) c_{i\alpha} c_{i\beta} \right] \\ & + E_i \kappa_g G_{\alpha\beta}(\phi_0) c_{i\alpha} c_{i\beta} \\ & + 3E_i c_{i\alpha} \Delta x \sum_{l=1}^N F_{l\alpha} \Phi_l. \end{aligned} \quad (2.9)$$

ここで,

$$\begin{aligned}
E_1 &= 2/9, E_2 = E_3 = E_4 = \cdots = E_7 = 1/9, \\
E_8 &= E_9 = E_{10} = \cdots = E_{15} = 1/72, \\
H_1 &= 1, H_2 = H_3 = H_4 = \cdots = H_{15} = 0, \\
F_1 &= -7/3, F_i = 3E_i \ (i = 2, 3, 4, \cdots, 15).
\end{aligned} \tag{2.10}$$

また,

$$G_{\alpha\beta}(\phi) = \frac{9}{2} \frac{\partial\phi}{\partial x_\alpha} \frac{\partial\phi}{\partial x_\beta} - \frac{3}{2} \frac{\partial\phi}{\partial x_\gamma} \frac{\partial\phi}{\partial x_\gamma} \delta_{\alpha\beta} \tag{2.11}$$

ここで $\{\alpha, \beta, \gamma\} = \{x, y, z\}$ を表わし添え字 α, β, γ は総和規約に従う. $\delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーのデルタ, κ_f は界面の厚さを決めるパラメータ, κ_g は界面張力を決めるパラメータ, A は粘度に関係する定数である. $\phi_0 = \max_{l \in \{1, 2, \dots, N\}} \phi_l$ はその座標における ϕ_l の最大値である. $p_0(\phi)$ は二相を分離するための関数であり次式で与えられる (van der Waals 方程式に相当).

$$p_0(\phi) = \phi T_\phi \frac{1}{1 - b\phi} - a\phi^2 \tag{2.12}$$

a, b , および T_ϕ は識別関数の最大値 ϕ_{\max} および最小値 ϕ_{\min} を決める任意の定数である. 液滴に調節可能な表面張力を実装する格子ボルツマン法としてはいくつかのモデルが提案されているが [6–9], 本数値計算では自由エネルギーを用いた Swift *et al.* (1995) のモデル [6] を利用する. なお, 粒子径が小さいため, 流れ場は Stokes 流れを仮定し, 本数値計算の f_i^{eq} (Eq. (2.8)) は Swift *et al.* のモデルから u_α の 2 次の項 $E_i \phi_l (-3u_\alpha u_\alpha + 9c_{i\alpha} c_{i\beta} u_\alpha u_\beta) / 2$ を除いている. 同様に g_i^{eq} (Eq. (2.9)) は Inamuro *et al.* (2003) [2] に記載の局所平衡分布関数 (非圧縮性 Navier-Stokes 方程式を満足させる) から u_α の 2 次の項 $E_i (-3u_\alpha u_\alpha + 9c_{i\alpha} c_{i\beta} u_\alpha u_\beta) / 2$ を除いている. Eq. (2.9) の右辺最終項は微粒子に作用する粒子間引力とブラウン揺動力を表すために追加した項であり, 次式で表わされる.

$$\mathbf{F}_l = \sum_{m=1}^N \mathbf{F}_{A,lm} + \mathbf{F}_{Br,l} \tag{2.13}$$

ここで $\mathbf{F}_{A,lm}$ は粒子 m から粒子 l へ働く単位質量あたりの van der Waals 引力を表す (詳細は 2.4 節). $\mathbf{F}_{Br,l}$ は粒子 l に作用する単位質量あたりのブラウン揺動力を表す (詳

細は 2.5 節) . Φ_l は外力の有無を識別するためのパラメータであり, 以下の式で表わされる.

$$\Phi_l = \begin{cases} 1, & \phi_l \geq \phi_B, \\ 0, & \phi_l < \phi_B. \end{cases} \quad (2.14)$$

ϕ_B は二相界面の位置を決定する閾値であり, 次式で表わされる.

$$\phi_B = \frac{\zeta \phi_{\min} + \phi_{\max}}{\zeta + 1} \quad (2.15)$$

ここで ζ は重みパラメータである. すなわち, 微粒子が占有している領域として認識される場合のみ, 粒子間力の合力およびブラウン揺動力がその格子点上に外力として働く. 本数値計算では二相界面の位置を決定する閾値として $(\phi_{\max} + \phi_{\min})/2$ を用いる. すなわち, (2.15) 式の $\zeta = 1$ として微粒子の直径は $D_{1/2}$ を用いる ($D_{1/2}$ の定義は Appendix A で与えられる.) Appendix A で示すように微粒子の直径は $D_{1/4}$ を用いる方が好ましいが, 本研究においては簡単のため $D_{1/2}$ を用いる. なお, 式にある 1 階微分および 2 階微分は, それぞれ次式で近似する.

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha} \approx \frac{1}{10\Delta x} \sum_{i=1}^{15} c_{i\alpha} \psi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x), \quad (2.16)$$

$$\nabla^2 \psi \approx \frac{1}{5(\Delta x)^2} \left[\sum_{i=2}^{15} \psi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x) - 14\psi(\mathbf{x}) \right]. \quad (2.17)$$

曾根の漸近展開 (S 展開) [10] を Eqs. (2.5)-(2.15) に適用すると巨視的変数 (識別関数 ϕ_l および圧力 p と流速 \mathbf{u}) は非圧縮粘性二相流体に対する Cahn-Hilliard 方程式 (Eq. (2.18)) [11], 連続の式 (Eq. (2.19)), 対流項を消去した Navier-Stokes 方程式 (Eq. (2.20)) を $O[(\Delta x)^2]$ の誤差で計算できることが確認できる (Inamuro *et al.*, 1997 [12]). なお, Cahn-Hilliard 方程式は識別関数 ϕ_l に関する保存式である.

$$\text{Sh} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial \phi_l}{\partial x_\alpha} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P_{l\alpha\beta}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}, \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0, \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \text{Sh} \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} &= -\frac{\partial p}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left[\mu \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \right) \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left[\kappa_g \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \phi}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \phi}{\partial x_\gamma} \frac{\partial \phi}{\partial x_\gamma} \delta_{\alpha\beta} \right) \right] + \sum_l^N F_{l\alpha} \Phi_l. \end{aligned} \quad (2.20)$$

ここで, $Sh = U/c$ は Strouhal 数である. また, $P_{l\alpha\beta}$ は次式で与えられる.

$$P_{l\alpha\beta} = \left(p_0 - \kappa_f \phi_l \nabla^2 \phi_l - \frac{\kappa_f}{2} |\nabla \phi_l|^2 \right) \delta_{\alpha\beta} + \kappa_f \frac{\partial \phi_l}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \phi_l}{\partial x_\beta} \quad (2.21)$$

動粘性係数 ν は次式で与えられる.

$$\nu = \left(\frac{1}{6} - \frac{2}{9} A \right) \Delta x \quad (2.22)$$

したがって, A を変化させることにより二相の動粘性係数を変化させることができる. また, 界面における粘性係数は次式を用いて変化させる.

$$\nu = \nu_c + \frac{\nu_p - \nu_c}{2} \left[\sin \left\{ \frac{\phi_0 - \phi_B}{\phi_{\max} - \phi_{\min}} \pi \right\} + 1 \right] \quad (2.23)$$

ここで, ν_p, ν_c はそれぞれ微粒子を近似する液滴, 分散媒の動粘性係数である. 本研究では微粒子を表す液滴と周囲の分散媒との粘度比は $\nu_p/\nu_c = 10$ とした. Hadamard-Rybczynski の法則 (Leal, 2007) [13] から, 粘度比 10 の球形液滴の流体抗力は剛体球の流体抗力の 0.970 であり, Stokes の抵抗法則は 3% の誤差で満たされる. 色 l の相の界面張力 σ_l は次式で与えられる.

$$\sigma_l = \kappa_g \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \phi_l}{\partial \xi} \right)^2 d\xi \quad (2.24)$$

ここで ξ は界面に垂直な座標である. なお, 強い界面張力を液滴に適用すると, 液滴の周囲に小さな疑似流動が発生する. 数値計算においては, 物理的な流れ場と比べて疑似流動は十分に小さく設定することが必要である. 本数値計算で用いられるパラメータは Eq. (2.12) の $a = 9/49$, $b = 2/21$, $T_\phi = 0.55$ とし, Eq. (2.8) の $\kappa_f = 0.01 \Delta x^2$, Eq. (2.9) の $\kappa_g = 0.01 \Delta x^2$ と設定した. 流れ場の大きさを決定するパラメータは計算条件を記した各節で与える.

以上の方法を用いることで, 固体微粒子をモデル化した, 粘性が大きく表面張力の大きな硬い液滴を多数扱うことができる.

2.3 色の付け替え

微粒子毎に異なる識別関数（色）を用いると微粒子の合一を防ぐことができるが、微粒子数が増えると必要な色の数が増加し、計算負荷が増大してしまう。そこで、Fig. 2.2 (a) に示すように互いに離れた微粒子には同じ色を与え、計算途中で合一しそうな微粒子の色を自動的に変えるアルゴリズムを用いる。例えば、微粒子の色を ϕ_1 から ϕ_2 に変更するには Fig. 2.2 (b) に示すように微粒子の重心から一定の距離内の識別関数 ϕ_1 と ϕ_2 の値を入れ替える（例えば微粒子の重心から粒子半径の 1.6 倍の範囲内）。

識別関数の値を入れ替える球形領域の適切な半径について以下に例をあげて説明する。Fig. 2.3 (a) に示すように直方体領域中に直径 $D=20\Delta x$ の 6 粒子凝集体を配置する。初期に識別関数の値として微粒子内部には ϕ_{\max} を、微粒子外部には ϕ_{\min} を与える。Eq. (2.9) の $\kappa_g=0$ とおき、局所平衡分布関数 f_i^{eq} のみを用いて時間発展させると、やがて識別関数の空間的な分布は平衡状態に到達する。微粒子 4 を識別するための識別関数 ϕ_4 の二相界面を Fig. 2.3 (b) に、微粒子 4 の重心 (x_4, y_4, z_4) を通り y 軸の正の方向に向かう軸上の識別関数 ϕ_4 の値を Fig. 2.3 (c) に示す。Fig. 2.3 (c) から、重心から半径およそ $14\Delta x$ 以上の位置では $\phi_4 \approx \phi_{\min}$ と見なせることがわかる。流れ場中での微粒子（硬い液滴）はわずかに変形する可能性があるため、本論文の数値計算では、色を付け替える際には該当する二つの識別関数において、微粒子の重心から半径 $16\Delta x$ （微粒子の半径の 1.6 倍）の範囲を入れ替える。色付け替えアルゴリズムを用いた場合の計算精度については Appendix B を参照されたい。

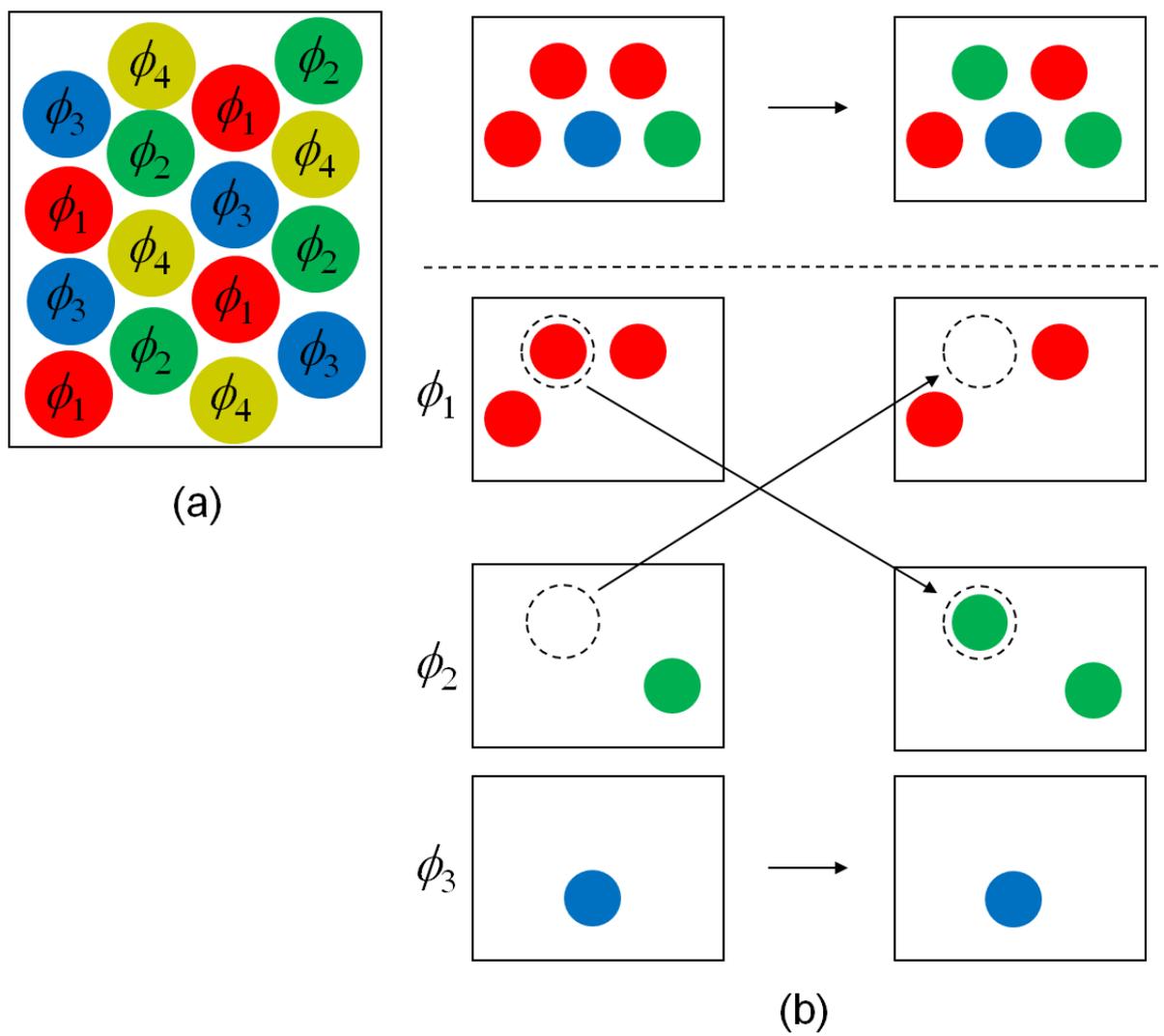


Fig. 2.2: Color reassignment. (a) The same color is assigned to the separated particles. (b) Exchange of the order parameters.

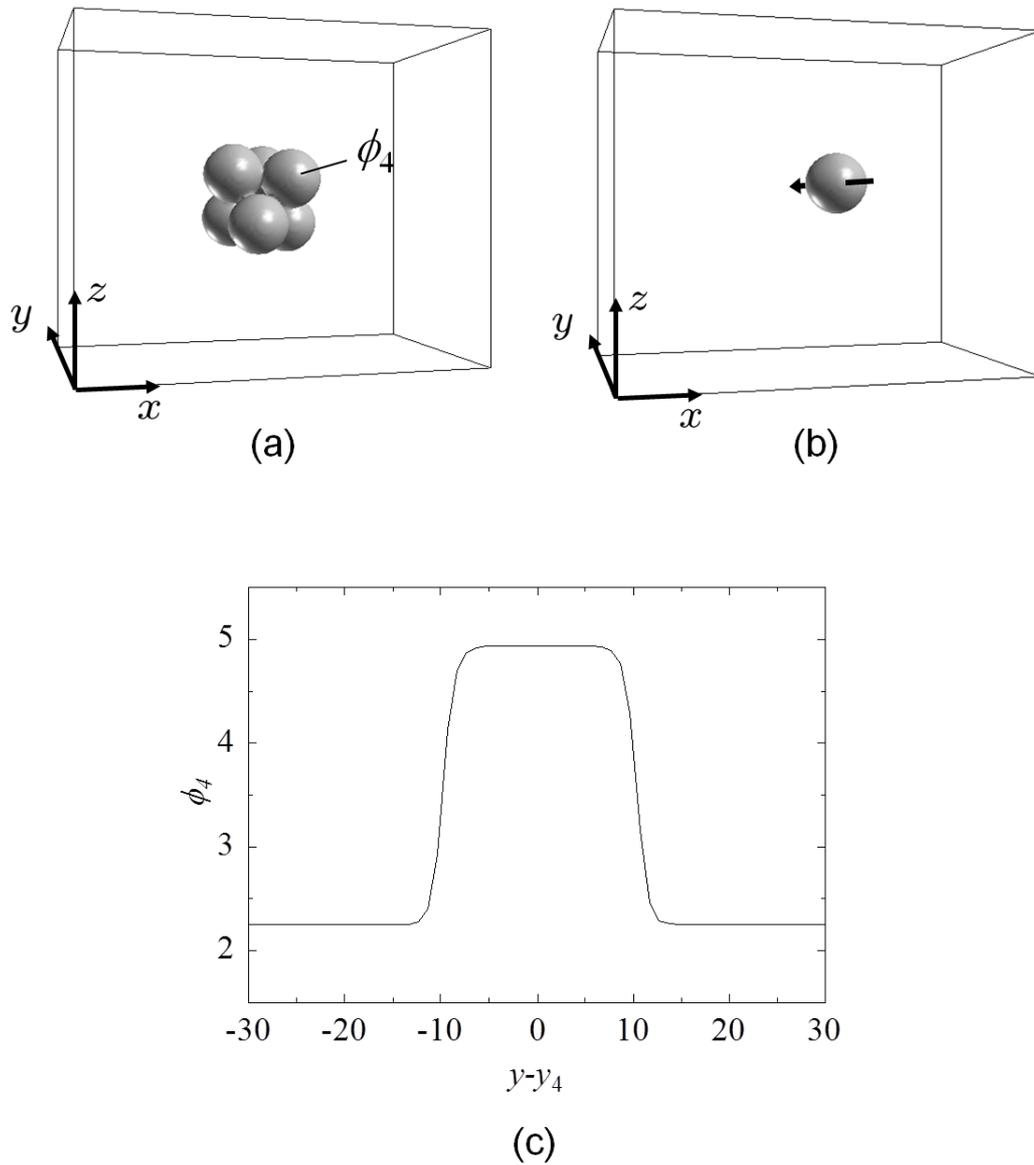


Fig. 2.3: Profile of the order parameter. (a) Aggregation of six particles. (b) Boundary for the order parameter ϕ_4 . (c) The distribution of ϕ_4 along the arrow in Fig. 2.3 (b).

2.4 粒子間力

全ての粒子間には静電相互作用に基づく引力が働き、近接した粒子間には種々の斥力が作用する。一般に電解質溶液中の微粒子の分散安定性は Derjaguin-Landau-Verway-Overbeek 理論（略して DLVO 理論）で解釈が可能とされている [14–16]。DLVO 理論では、微粒子間に働く力を van der Waals 力と静電反発力および微粒子が非常に接近した際に発生する Bohr 斥力の和であるとする。以下では DLVO 理論で用いられる van der Waals 力、静電反発力、Bohr 斥力についてその詳細を説明し、微粒子表面の立体障害による斥力および表面の粗度による影響について述べた後、本数値計算で用いる van der Waals 力のカットオフモデルについて説明する。

2.4.1 van der Waals 力

van der Waals 力は、分子または原子間において、双極子や多極子間の相互作用（配向相互作用）、双極子と誘起双極子の相互作用（誘起相互作用）、誘起双極子間の相互作用（分散力）に由来する弱い粒子間力である。誘起双極子は、電子の分布の量子論的なゆらぎによって瞬間的にできる双極子のことであり、電氣的に中性な分子にも生じる。上記の三つの相互作用の中で分散力は van der Waals 力に最も重要な寄与をしており、London (1937) [17] により示されたため London 力とも呼ばれる。London の理論では、電氣的に中性で対称な分子または原子間に生じる分散力は、分子間距離の 6 乗に反比例する。Hamaker (1937) [18] は、微粒子のように多数の分子または原子からなるマクロな物体間の van der Waals 力を、物体を構成するすべての分子または原子間の相互作用を加算して求めた。Hamaker の理論に従い、直径 D_l の粒子 l と D_m の粒子 m 間の van der Waals ポテンシャル $V_{A,lm}$ は次式のように定式化される [19]。

$$V_{A,lm} = -\frac{A_h}{6} \left[\frac{2\frac{D_l}{2}\frac{D_m}{2}}{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}\right)^2} + \frac{2\frac{D_l}{2}\frac{D_m}{2}}{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} - \frac{D_m}{2}\right)^2} + \ln \frac{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}\right)^2}{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} - \frac{D_m}{2}\right)^2} \right], \quad (2.25)$$

ここで、 A_h は Hamaker 定数、 r_{lm} は粒子 l の重心と粒子 m の重心の距離である。なお、粒子間距離が大きくなると相互作用を媒介する電場の速度が有限であることに起

因して相互作用が弱くなる（遅延効果）が，粒子間距離が大きい場合は相互作用そのものが極端に小さくなるため，本研究では遅延効果を無視した Eq. (2.25) を用いる．Hamaker 定数は微粒子の材料と，周囲の溶媒の種類によって決定される定数である．Hamaker 定数の計算方法，実験的な測定方法，ならびに種々の物質の Hamaker 定数の値が文献 [19,20] に記載されている．

2.4.2 静電反発力

次に，微粒子間の静電反発力の発生メカニズムについて説明し，直径 D_l の粒子 l と D_m の粒子 m 間の静電反発ポテンシャル $V_{R,lm}$ の定式を示す [16]．一般に，電解質溶液中では微粒子の表面はプラスかマイナスのどちらかの電荷を帯びている．溶質が陽イオンと陰イオンに電離しているため，微粒子表面の電荷を打ち消すように，固液界面の溶液側には反対符号のイオンが静電的に引き付けられ，Fig 2.4 に示すように微粒子はイオンに取り囲まれる．微粒子表面の電位を ψ_s で示す．静電的に引き寄せら

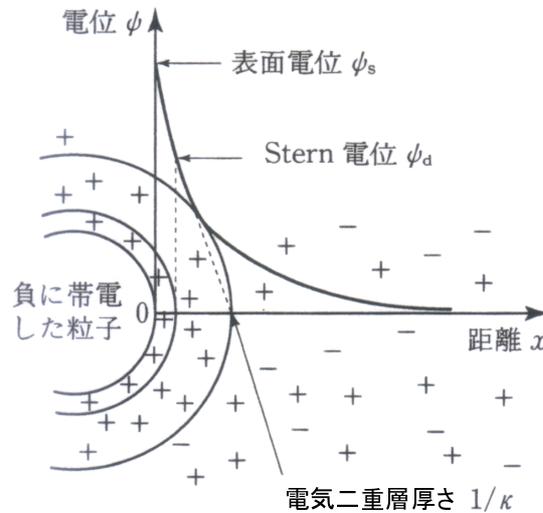


Fig. 2.4: Electric double layer [21].

れた対イオンが吸着された第1層は Stern 層と呼ばれ，対イオンが固定的に特異吸着している．Stern 層は一般に吸着イオンの半径程度の厚みであり，例えば Na^+ の場合 0.2nm 程度 [15] であり，通常の微粒子（直径 10nm 程度～）と比較して小さい．Stern 層の外表面の電位を Stern 電位 ψ_d と呼ぶ．その外側の対イオンは熱運動をしており，

拡散電気二重層を形成する。なお、微粒子が移動する際には Stern 層の外側の一部のイオンも微粒子とともに移動する。この微粒子とともに移動するイオン層とその外側のイオンとの境界面は“すべり面”と呼ばれ、すべり面における電位を ζ 電位と呼ぶ。通常実測されるのはこの ζ 電位である [22]。微粒子の表面電位 ψ_s や Stern 電位 ψ_d を測定することは困難であるため、多くの場合、代わりに ζ 電位が用いられる。拡散電気二重層内の電位 ψ は、Stern 電位が小さい場合 ($ze\psi_d \ll k_B T$) は Debye-Hückel の近似 [14] を用いると、

$$\psi = \psi_d \exp(-\kappa r) \quad (2.26)$$

と、Stern 面から離れるにしたがって指数関数的に減衰する。ここで、 z はイオンの価数、 e は電気素量、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 r は Stern 面からの距離である。また、 κ は

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}}, \quad (2.27)$$

で表わされる電解質濃度の尺度である。 n_0 はイオン濃度、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は溶媒の比誘電率である。Stern 表面から κ だけ離れると電位は ψ_d/e に減衰し、 κ^{-1} の長さは“電気二重層の厚さ”の目安と解釈され、Debye 長と呼ばれる。 κ^{-1} は、イオン濃度 n_0 とイオンの価数 z の関数となり、イオン雰囲気の高がりに対応する。25 °C の水溶液の場合には κ^{-1} は次式で与えられる。

$$\kappa^{-1} = \frac{0.3}{z\sqrt{C}} \quad [\text{nm}] \quad (2.28)$$

ここで C はイオンのモル濃度 (単位 [M]) である。通常のイオン濃度 ($10^{-1} \sim 10^{-5}$ M) の範囲においては、1 価のイオンの水溶液の Debye 長は 1~100nm となる。

電気二重層が形成された微粒子は遠方からは電氣的に中性と見なせるため、離れた粒子間には静電反発は発生しない。しかし、電気二重層が形成された微粒子同士が近づくと二つの電気二重層が重なり、重なり合った部分ではイオン濃度 (および電位) の増加が起こる。濃度の高いイオンは拡散して濃度を下げようとするため、結果として微粒子間には斥力が働く。直径 D_l で表面電位 ψ_l の粒子 l と直径 D_m で表面電位 ψ_m の

粒子 m 間の静電反発ポテンシャル $V_{R,lm}$ は次式のように定式化される [16].

$$V_{R,lm} = \frac{\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{D_l D_m}{2} \left[2\psi_l\psi_m \ln \frac{1 + \exp \left[-\kappa \left\{ r_{lm} - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2} \right) \right\} \right]}{1 - \exp \left[-\kappa \left\{ r_{lm} - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2} \right) \right\} \right]} + (\psi_l^2 + \psi_m^2) \ln \left\{ 1 - \exp \left\{ -2\kappa \left(r_{lm} - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2} \right) \right) \right\} \right\} \right]}{\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}}, \quad (2.29)$$

表面電位 ψ_l, ψ_m と電気二重層の厚み (Debye 長) κ^{-1} により静電反発ポテンシャルが決定されるが、表面電位は静電反発の強度に、電気二重層の厚みは静電反発力の及ぶ範囲に関係する。

2.4.3 Born 斥力

さらに、二つの微粒子が近づいて表面間距離が非常に小さくなると、互いの電子雲が重なりあい、Pauli の排他律に起因して Born 斥力と呼ばれる非常に強い斥力が現れる。Born 斥力ポテンシャル $V_{B,lm}$ の粒子間距離依存性を示す一般的な式はないが、粒子表面間距離が 0.4nm 以内では無限大になるとして表現されることが多い [23]。van der Waals 力と静電反発力に加えて Born 斥力を考慮すると、直径 D_l の粒子 l と D_m の粒子 m 間の全ポテンシャル $V_{T,lm}$ は van der Waals ポテンシャル $V_{A,lm}$ 、静電反発ポテンシャル $V_{R,lm}$ 、Born 斥力ポテンシャル $V_{B,lm}$ の和として次式で与えられる (DLVO 理論)。

$$V_{T,lm} = V_{A,lm} + V_{R,lm} + V_{B,lm} \quad (2.30)$$

全ポテンシャル $V_{T,lm}$ を $V_{A,lm}, V_{R,lm}, V_{B,lm}$ とともに、微粒子の表面間距離 $h (= r_{lm} - (\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}))$ の関数として模式的に Fig. 2.5 に示す。一般に Fig. 2.5 のエネルギー障壁が高いほど分散系は安定であり凝集しにくい。エネルギー障壁がない場合、時間の経過とともに微粒子は 1 次極小に入り込んで凝集する。

2.4.4 立体障害

一方、電気二重層による静電反発以外に微粒子の分散化を安定させる方法として、Fig. 2.6 のように、微粒子の表面に高分子を吸着させ、立体障害により反発させる方法がある [24]。特に有機溶媒中では水中の場合と異なり、一般に、微粒子表面の電位は小さいためしばしば利用される。

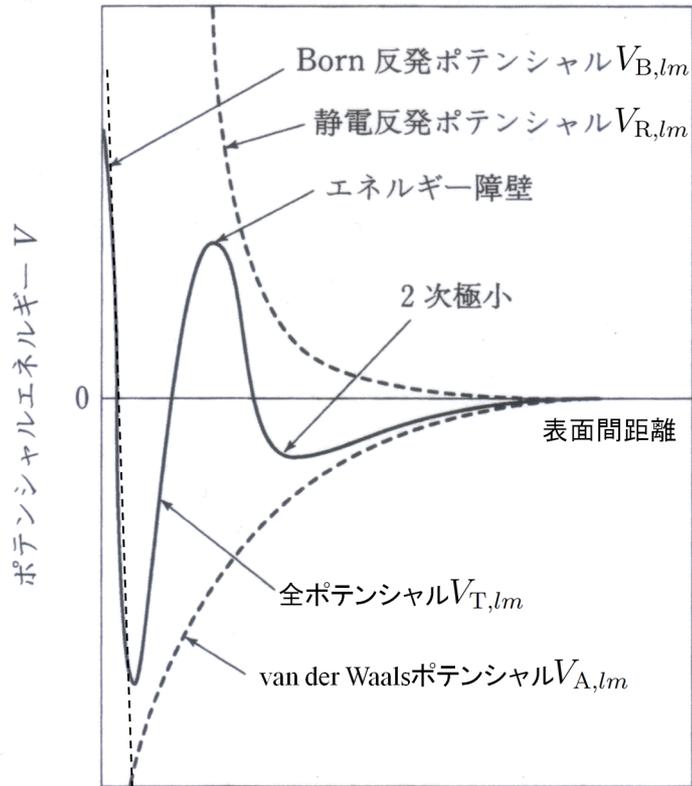


Fig. 2.5: Inter-particle potential by DLVO theory [21].

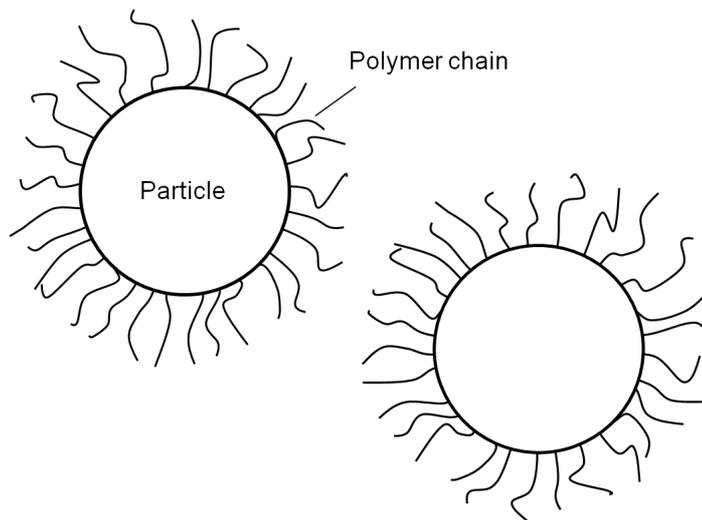


Fig. 2.6: Steric repulsion of particles by polymer chain.

2.4.5 表面粗度

さらに、微粒子の表面が平滑でなく凹凸がある場合、接触した微粒子間には間隙が存在し、粒子表面間距離が増大した場合と同様の効果が発生する. Fig. 2.7のように直径 D_l の粒子 l のランダムな表面粗度を b_l , 直径 D_m の粒子 m のランダムな表面粗度を b_m で示すと、二つの微粒子が接近した際の van der Waals ポテンシャル $\tilde{V}_{A,lm}$ は、微粒子表面間距離を h , 表面粗度が0の時の van der Waals ポテンシャルを $V_{A,lm}$ として、

$$\tilde{V}_{A,lm} \approx \frac{h}{h + (b_l + b_m)/2} V_{A,lm} \quad (2.31)$$

と表すことができ、粒子間の van der Waals 力 $\tilde{f}_{A,lm}$ は

$$\tilde{f}_{A,lm} \approx \frac{h}{h + (b_l + b_m)/2} \frac{-dV_{A,lm}}{dr} - \frac{(b_l + b_m)/2}{\{h + (b_l + b_m)/2\}^2} V_{A,lm} \quad (2.32)$$

となる [19, 23]. ここで tilde 付きの変数は表面粗度がある場合のパラメータであることを示す. 従って、例えば、二つの微粒子の表面間距離が 0.4nm であると仮定すると、

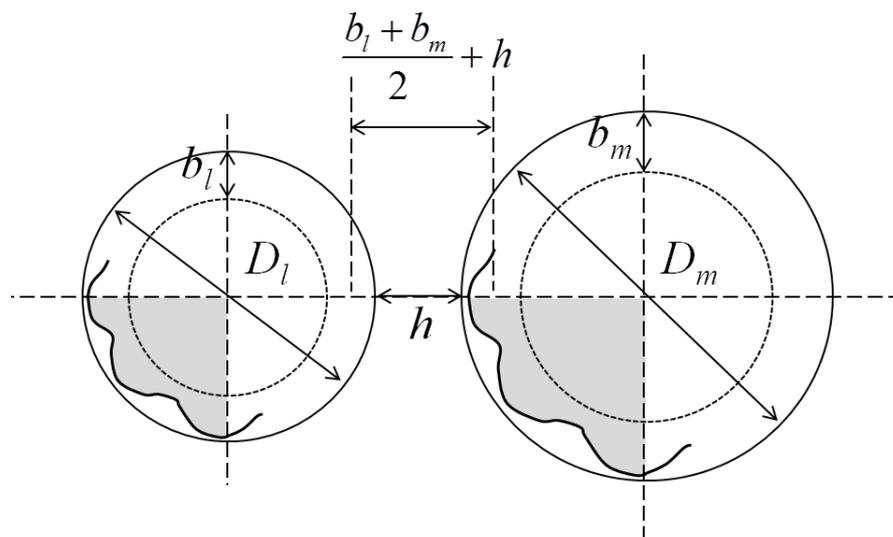


Fig. 2.7: Surface roughness of the particle.

直径 100nm の微粒子間に働く van der Waals 力の最大値はランダムな表面粗度 b が 0 から 10nm へ変化するにつれて Fig. 2.8 (a) に示すように、直径 10nm の微粒子間に働く van der Waals 力の最大値はランダムな表面粗度 b が 0 から 1nm へ変化するにつれて Fig. 2.8 (b) に示すように、ダイナミックに減少する. ここで van der Waals 力 $\tilde{f}_{A,lm}$

(最大値) は表面粗度がない場合の van der Waals 力 $f_{A,lm}$ (最大値) で規格化して示した. 0.4nm は Bohr 斥力によりそれ以上の互いの接近が禁止される一般的な表面間距離であり, 微粒子間の最大粒子間引力 (付着力) は微粒子表面が滑らかでない場合にはダイナミックに変化することがわかる.

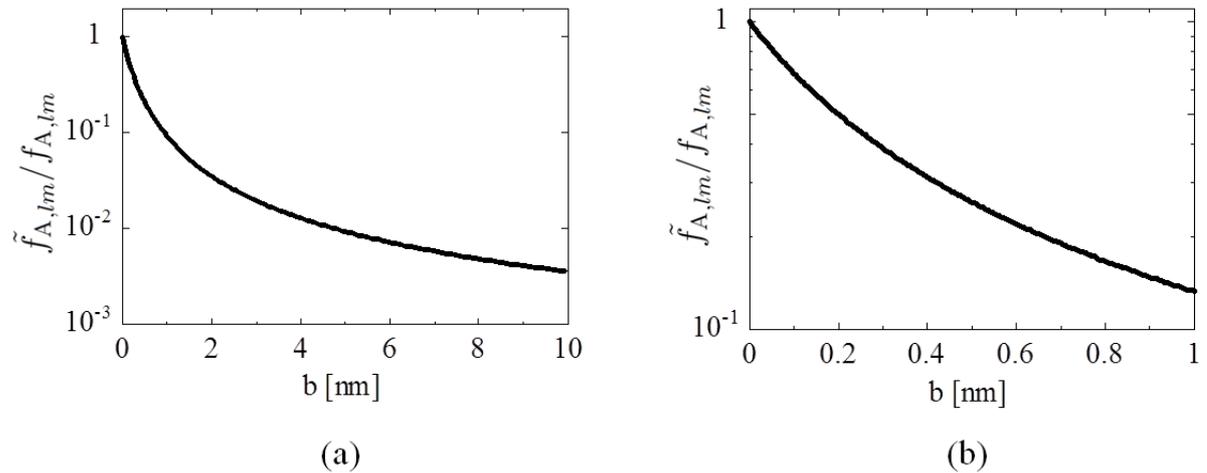


Fig. 2.8: Maximum van der Waals force between two particles. b is the surface roughness of the particle. (a) Diameter of each particle is 100 nm. (b) Diameter of each particle is 10 nm.

2.4.6 van der Waals ポテンシャルのカットオフモデル

以上のように, 微粒子間に働く力は引力である van der Waals 力に加えて, 斥力として種々の力が働く. Fig. 2.5 に示した静電反発ポテンシャルは微粒子の表面電位と電気二重層厚さ (Debye 長) に応じて種々の形状をとりえる. また, 微粒子表面の立体障害による反発は吸着高分子の膜厚によって, その力のおよぶ範囲が変動する. さらに, 微粒子の表面が滑らかでない場合には, 表面粗度に応じて最大粒子間引力が大きく変化する. すなわち, 近接した粒子間力のポテンシャルは非常に多様である.

Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$, 直径 $D=100\text{nm}$ の酸化チタン粒子間のポテンシャルについて, van der Waals 力と表面間距離 0.4nm で無限大となる Born 斥力を仮定し, Table 2.1 に示す相互作用を追加した Case A~D に対する具体的なポテンシャル形状

を Fig. 2.9 に示す. また, 次に, ポテンシャルを微分し, Case A~D に対応した粒子間力を粒子間距離 r_{lm} の関数として Fig. 2.10 示す.

Table 2.1: Additional conditions for inter-particle potential. Van der Waals force and Born repulsive force are applied to every case.

Case A	なし
Case B	表面電位 $\phi = 100\text{mV}$, Debye 長 $1/\kappa = 1\text{nm}$ に対応する静電反発力が働く
Case C	微粒子表面が 0.75nm の高分子立体障害層で覆われている
Case D	微粒子表面が 1.5nm の表面粗度を有する

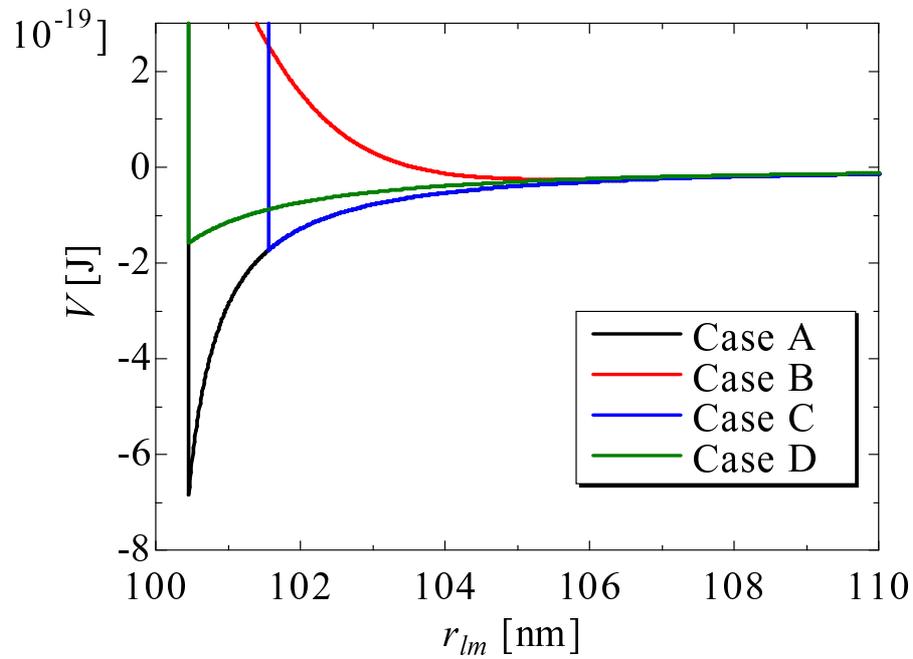


Fig. 2.9: Inter-particle potential between two TiO_2 particles for Case A–D. The diameter of the particle is 100 nm , and Hamaker's constant is $8.0 \times 10^{-20}\text{ J}$.

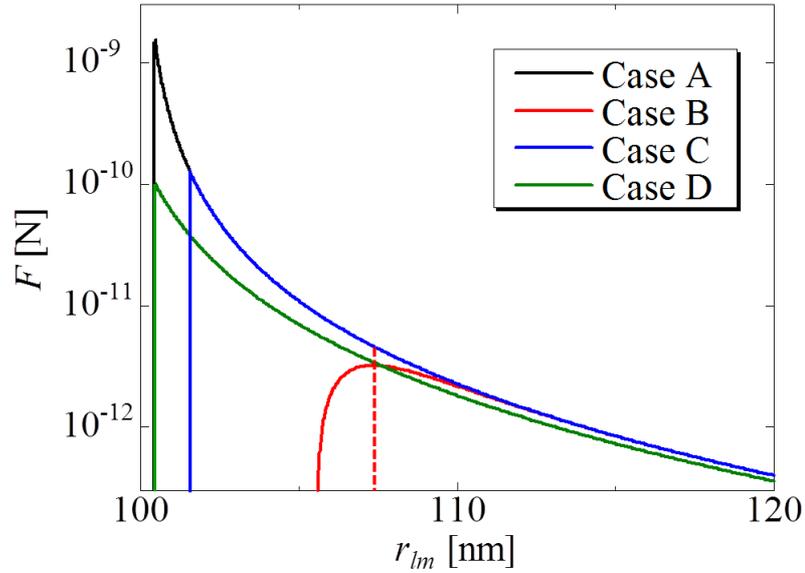


Fig. 2.10: Inter-particle force between two TiO_2 particles for Case A–D. The diameter of the particle is 100 nm, and Hamaker's constant is 8.0×10^{-20} J.

Higashitani *et al.* [25] や Harada *et al.* [26] の数値計算では van der Waals 力のあるカットオフ距離で 0 とする粒子間力モデルが用いられているが、Case A～D 何れの条件においても、van der Waals 力のある表面間距離 L_D でカットオフするモデルで近似できることを以下に示す。Case A ではカットオフ長は Born 斥力に起因して $L_D = 0.4\text{nm}$ である。Case B では表面間距離約 7nm で最大粒子間力が作用し、表面間距離が 7nm より小さい場合は引力は急激に弱くなるため、 $L_D = 7\text{nm}$ と近似する。Case C では微粒子表面の高分子立体障害層の膜厚でカットオフ長が決定され、 $L_D = 1.5\text{nm}$ である。Case D は、粒子間距離に 1.1nm の誤差が生じるが表面粗度が直径より十分小さい場合は誤差は小さいため、Case C ($L_D = 1.5\text{nm}$) で代用する (Case D \approx Case C)。以上のように、Case A～D のポテンシャルは、van der Waals ポテンシャルのみを適用し、各条件に対応した最大粒子間力を示す適切な表面間距離 L_D を求め、表面間距離が L_D より小さい場合は粒子間力が働かないように設定することで、統一的に扱うことができる。本研究では、種々の粒子間斥力ポテンシャルについて、その各々の場合に対する数値計算は行わず、Higashitani *et al.* や Harada *et al.* と同様に、粒子間には van der Waals ポテンシャルのみが作用するとし、Fig 2.33 に示すように微粒子の表面

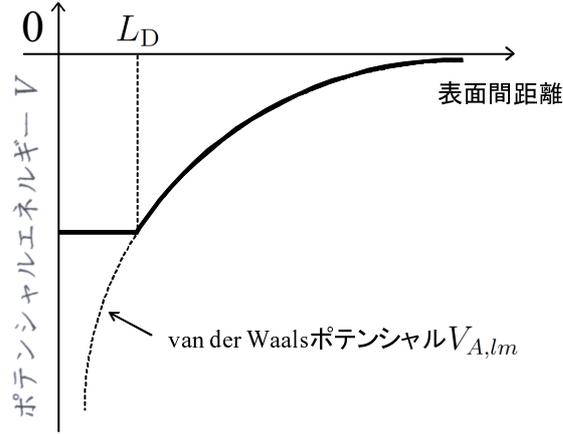


Fig. 2.11: Inter-particle potential in the present numerical simulation. Van der Waals potential is constant when the distance between particle surfaces is less than L_D .

間距離が L_D より小さい場合にはポテンシャルが一定になるように設定し、種々のメカニズムにより生じる近接粒子間のポテンシャルを一般化した。すなわち、本数値計算では直径 D_l の粒子 l と D_m の粒子 m 間の粒子間ポテンシャル V_{lm} は次式のように定式化される。

$$V_{lm} = \begin{cases} -\frac{A_h}{6} \left[\frac{2\frac{D_l}{2}\frac{D_m}{2}}{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}\right)^2} + \frac{2\frac{D_l}{2}\frac{D_m}{2}}{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} - \frac{D_m}{2}\right)^2} + \ln \frac{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}\right)^2}{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} - \frac{D_m}{2}\right)^2} \right], & \text{for } \frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2} + L_D \leq r_{lm}, \\ -\frac{A_h}{6} \left[\frac{2\frac{D_l}{2}\frac{D_m}{2}}{\left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2} + L_D\right)^2 - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}\right)^2} + \frac{2\frac{D_l}{2}\frac{D_m}{2}}{\left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2} + L_D\right)^2 - \left(\frac{D_l}{2} - \frac{D_m}{2}\right)^2} \right. \\ \left. + \ln \frac{\left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2} + L_D\right)^2 - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}\right)^2}{\left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2} + L_D\right)^2 - \left(\frac{D_l}{2} - \frac{D_m}{2}\right)^2} \right], & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (2.33)$$

2.5 ブラウン揺動力

液中の微粒子は通常ブラウン運動をしており、粒子径が小さくなるほどブラウン運動は激しくなる。特にナノ粒子の分散化においてはブラウン運動が大きな影響を及ぼす可能性がある。本数値計算においては微粒子のブラウン運動を微粒子にランダムな揺動力を与える Langevin model により実装する。溶媒ではなく微粒子に揺動力を与える Langevin model の利点は、その単純さと計算効率にある。外力が存在しない場合、分散媒中の微粒子の運動方程式は以下のように記述できる [27] (Langevin equation) .

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -m\gamma\mathbf{u} + \mathbf{R}(t) \quad (2.34)$$

m は微粒子の質量、 \mathbf{u} は微粒子の速度、 γ は摩擦係数、 $\mathbf{R}(t)$ はランダムな力である。右辺の第 1 項は粘性抵抗力、第 2 項はブラウン揺動力である。ランダムな力 $\mathbf{R}(t)$ の統計的性質は、定常ガウス白色雑音を仮定し以下のように表すことができる。

$$\begin{cases} \langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \\ \langle R_\alpha(t)R_\beta(t') \rangle = 2D_u\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t') \end{cases} \quad (2.35)$$

ここで D_u はランダムな力の強さを表し、 $\delta_{\alpha\beta}$ は Kronecker delta である。速度の二乗平均は長時間の極限で次式のようにになる。

$$\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle \rightarrow \frac{3D_u}{m^2\gamma} \quad (2.36)$$

分散媒の温度が T の時、平衡状態では微粒子の平均運動エネルギーは $3/2k_B T$ で表されるから、次式の関係がある。

$$\frac{1}{2}m \left(\frac{3D_u}{m^2\gamma} \right) = \frac{3}{2}k_B T$$

ここで、 k_B はボルツマン定数である。Stokes 流れでは粘性抵抗力は

$$m\gamma\mathbf{u} = 3\pi\rho_c\nu_c D\mathbf{u} \quad (2.37)$$

で与えられるから、ランダムな力の強さ D_u は次式で表わされる。

$$D_u = 3\pi\rho_c\nu_c Dk_B T \quad (2.38)$$

ここで、 ρ_c は分散媒の密度、 ν_c は分散媒の動粘度、 D は微粒子の直径である。

数値計算では離散的な時間で現象を扱うため、時刻 t から有限の時間間隔 Δt における揺動力の平均値を計算し、 Δt の間は一定の力が作用するとする。微粒子に毎 step 作用する単位質量あたりのブラウン揺動力 $\mathbf{F}_{\text{Br}}(t)$ は次式で表される。

$$F_{\text{Br}\alpha}(t) = \frac{6}{\pi\rho_p D^3 \Delta t} \int_t^{t+\Delta t} R_\alpha(t') dt' \quad (2.39)$$

ここで ρ_p は微粒子の密度である。ただし、本数値計算では微粒子（硬い液滴）と周囲の分散媒の密度は同じである ($\rho_p = \rho_c$)。 $\mathbf{F}_{\text{Br}}(t)$ の統計的性質は次式のようになる。

$$\begin{cases} \langle \mathbf{F}_{\text{Br}}(t) \rangle = 0 \\ \langle F_{\text{Br}\alpha}(t) F_{\text{Br}\beta}(t) \rangle = \left(\frac{6}{\pi D^3 \rho_p} \right)^2 \frac{6\pi\rho_c \nu_c D k_B T}{\Delta t} \delta_{\alpha\beta} \end{cases} \quad (2.40)$$

従って、直径 D_l の微粒子 l に毎 step 作用する単位質量あたりの揺動力 $F_{\text{Br}l,\alpha}(t)$ は、平均 0、分散 $\left(\frac{6}{\pi D_l^3 \rho_p} \right)^2 \frac{6\pi\rho_c \nu_c D_l k_B T}{\Delta t}$ の正規分布に従い、

$$F_{\text{Br}l,\alpha}(t) = \frac{6}{\pi D_l^3 \rho_p} \sqrt{\frac{6\pi\rho_c \nu_c D_l k_B T}{\Delta t}} X_\alpha(t) \quad (2.41)$$

と定式化される。ここで、 X_α は平均が 0、分散が 1 の正規標準分布に従う乱数である。なお、乱数 X_x 、 X_y および X_z はそれぞれ独立に選択される。以上のように、本数値計算では Langevin model で定式化した揺動力を微粒子に与えることにより分散媒の温度 T を表現する。厳密には、温度 T は、無限領域で Langevin equation に従うひとつの微粒子の温度であり、多数の微粒子が相互作用しながら存在する現実の系の分散媒の温度ではないが、本数値計算では、温度 T を分散媒の基準温度としている。なお、温度 T と、本数値計算法による微粒子の自由拡散から見積もられる温度 T_c との関係を Appendix C に示す。

2.6 数値計算例

本数値計算法による微粒子分散系の計算例を Fig. 2.12 に示す。なお、Fig. 2.12 は 3.4.2 節で述べられる数値計算の結果である (Fig. 3.19 (a) の $t^*=25$ に対応する)。計算条件の詳細は 3.4.2 節を参照されたい。Fig. 2.12 (b) は、Fig. 2.12 (a) に緑で示した断面における、流れ場と識別関数の値を示したものである。流れ場と識別関数はそれぞれベクトルと色付けした等高線で示した。Fig. 2.12 (b) から、液滴で近似された微粒子の断面はほぼ円形を保ち、局所的な流れ場が求められていることが確かめられる。

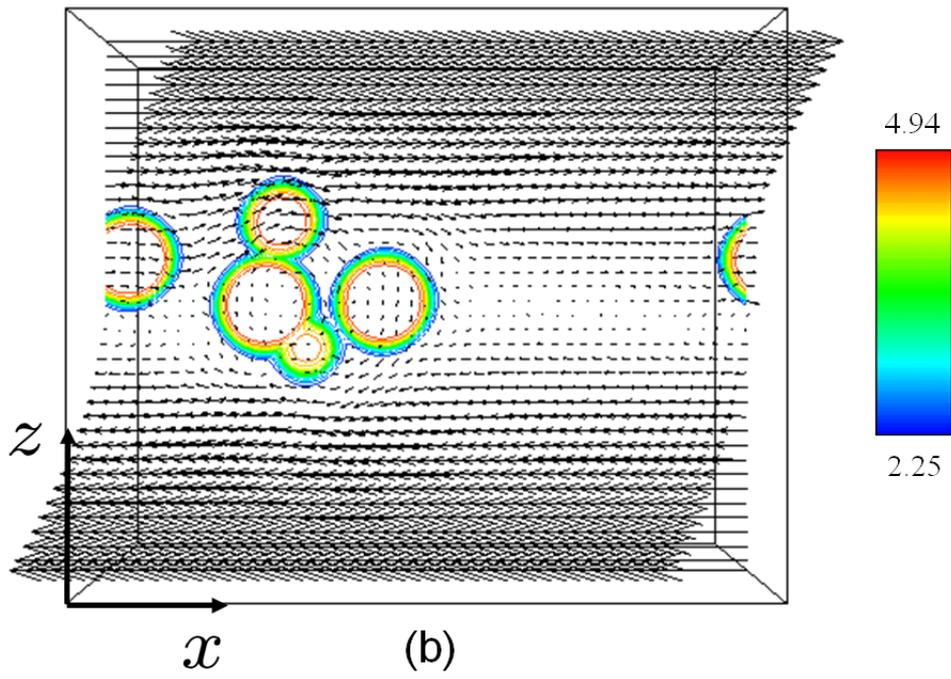
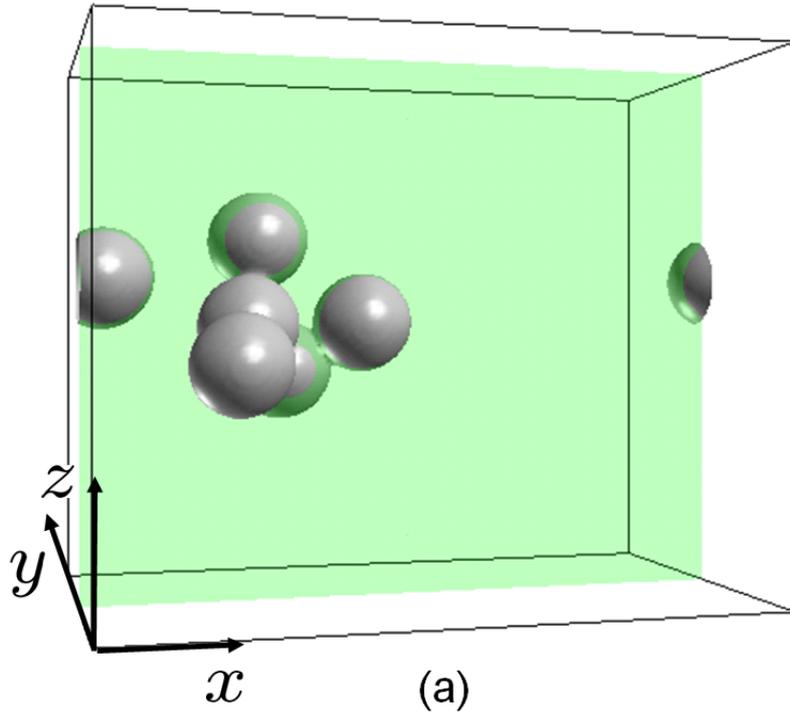


Fig. 2.12: Example of calculated result using the present method. This result is for six randomly aggregated particles under a shear flow for Case A at $t^*=25$. The detailed description for this simulation is given in Sec 3.4.2. (a) 6 particles and cross section at $t^*=25$. (b) Vector field and contour of the order parameter ϕ_0 on the cross section.

2.7 結言

微粒子分散系の数値計算を行うにあたり、時間とともに移動する固液境界を境界条件で設定することは行わず、微粒子を (i) 密度が等しく、(ii) 粘性が大きく、(iii) 表面張力が大きく、(iv) 互いに合一することのない硬い液滴として近似し、液液二相系格子ボルツマン法を適用する Inamuro & Ii のモデルを用い、以下の改良を行った。

1. 少ない識別関数（色）で多数の微粒子を扱うために、微粒子の“色付け替え”アルゴリズムを提案し、計算負荷を抑えながら多数粒子の挙動の安定した計算を可能にした。球形領域の識別関数を異なる“色”同士で入れ替えることにより色の付け替えを実現した。
2. 粒子間力として、粒子間の種々の斥力ポテンシャルを一般化した van der Waals ポテンシャルのカットオフモデルを実装した。
3. Langevin の揺動モデルにより微粒子のブラウン運動を実装した。

以上の方法により、粒子間に van der Waals 力および一般化された斥力を有し、ブラウン運動する多数の微粒子が Stokes 方程式に従って運動する微粒子分散系の挙動を、固液の境界条件を設定することなく単純なアルゴリズムで計算することが可能になった。

参考文献

- [1] Inamuro, T. and Ii, T. Lattice Boltzmann simulation of the dispersion of aggregated particles under shear flows. *Math. Comput. Simul.*, Vol. 72, pp. 141–146, 2006.
- [2] Inamuro, T., Tomita, R., and Ogino, F. Lattice Boltzmann simulations of drop deformation and breakup in shear flows. *Internat. J. Modern. Phys. B*, Vol. 17, pp. 21–26, 2003.
- [3] Inamuro, T., Ogana, T., Tajima, S., and Konishi, N. A lattice Boltzmann method for incompressible two-phase flows with large density differences. *J. Comput. Phys.*, Vol. 198, pp. 628–644, 2004.
- [4] Qian, Y. H., d’Humières, D., and Lalleman, P. Lattice BGK models for Navier-Stokes equation. *Europhys. Lett.*, Vol. 17, pp. 479–484, 1991.
- [5] Inamuro, T., Tomita, R., and Ogino, F. A lattice kinetic scheme for incompressible viscous flows with heat transfer. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 360, pp. 477–484, 2002.
- [6] Swift, M. R., Osborn, W. R., and Yeomans, J. M. Lattice Boltzmann simulation of nonideal fluids. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 75, pp. 830–834, 1995.
- [7] Sbragaglia, M., Benzi, R., Biferale, L., Succi, S., Sugiyama, K., and Toschi, F. Generalized lattice Boltzmann method with multirange pseudopotential. *Phys. Rev. E*, Vol. 75, p. 026702, 2007.

- [8] Falcucci, G., Bella, G., Chiatti, G., Chibbaro, S., Sbragaglia, M., and Succi, S. Lattice Boltzmann models with mid-range interactions. *Commun. Comput. Phys.*, Vol. 2, pp. 1071–1084, 2007.
- [9] Falcucci, G., Ubertini, S., and Succi, S. Lattice Boltzmann simulations of phase-separating flows at large density ratios: the case of doubly-attractive pseudo-potentials. *Soft Matter*, Vol. 6, pp. 4357–4365, 2010.
- [10] Sone, Y. *Molecular Gas Dynamics*, pp. 73–167. Birkhäuser Boston, 2007.
- [11] Cahn, J. W. and Hilliard, J. E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J. Chem. Phys.*, Vol. 28, No. 2, pp. 258–267, 1958.
- [12] Inamuro, T., Yoshino, M., and Ogino, F. Accuracy of the lattice Boltzmann method for small Knudsen number with finite Reynolds number. *Phys. Fluids.*, Vol. 9, pp. 3535–3542, 1997.
- [13] Leal, L. G. *Advanced Transport Phenomena: Fluid Mechanics and Convective Transport Processes*, pp. 482–483. Cambridge University Press, New York, 2007.
- [14] Verway, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948.
- [15] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition*. Academic Press, 2011.
- [16] Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science, Second edition*. Oxford University Press, 2001.
- [17] London, F. The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 33, pp. 8–26, 1937.
- [18] Hamaker, H. C. The London - van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, Vol. 4, pp. 1058–1072, 1937.

- [19] 奥山喜久夫, 増田弘昭, 東谷公, 近沢正敏, 金沢孝文. 2粒子間相互作用. 粉体工学
会誌, Vol. 22, pp. 451–475, 1985.
- [20] Visser, J. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and
Lifshitz-van der Waals constants. *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 3, No. 4, pp.
331 – 363, 1972.
- [21] 柳田博明. 微粒子工学大系 第I巻 基本技術, 第2章. 株式会社フジ・テクノシス
テム, 2001.
- [22] 古澤邦夫. ゼータ電位の測定. *ぶんせき*, Vol. 5, pp. 247–254, 2004.
- [23] Krupp, H. Particle adhesion theory and experiment. *Adv. Colloid. Interface. Sci.*,
Vol. 1, pp. 111 – 239, 1967.
- [24] Napper, D. H. Steric stabilization. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 58, pp. 390 –
407, 1977.
- [25] Higashitani, K., Imura, K., and Sanda, H. Simulation of deformation and breakup
of large aggregates in flows of viscous fluids. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, pp. 2927–
2938, 2001.
- [26] Harada, S., Tanaka, R., Nogami, H., and Sawada, M. Dependence of fragmenta-
tion behavior of colloidal aggregates on their fractal structure. *J. Colloid. Inter-
face. Sci.*, Vol. 301, pp. 123–129, 2006.
- [27] 北原和夫. 非平衡系の統計力学. 岩波書店, 1997.

第 3 章

せん断流れ場における単分散

3.1 緒言

第 1 章で述べたように、ビーズミル分散機に代表される分散機内にはビーズの運動により生成される種々の複雑な流れ場が存在する。Fig. 3.1 は、二つのビーズがそれぞれ速度 u_w , $-u_w$ で距離 L をおいてすれ違い (Fig. 3.1 (a)), ビーズ間にある微粒子凝集体にせん断流れ場が作用する様子を示したものである (Fig. 3.1 (b)). 本章では,

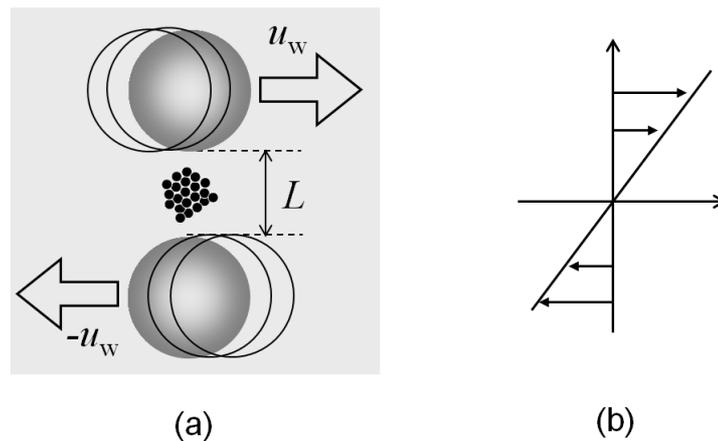


Fig. 3.1: (a) Aggregate and shear flow generated by the motion of beads in a bead mill. (b) Shear flow field.

分散機内の代表的な流れ場のひとつであるせん断流れをとりあげ、せん断流れ場における微粒子凝集体の分散挙動について調べる。微粒子凝集体の分散化に必要なせん断力を定量的に見積もり、また、凝集体を構成する微粒子の数、領域サイズ、初期粒子配置と分散化に必要なせん断力の関係、およびブラウン運動が分散化に対して与える

影響について考察する．分散化に必要なせん断力に関しては，本数値計算による結果と既往研究 [1–4] の結果とを 3.4.3 節で比較する．せん断流中の微粒子分散系に対するブラウン運動の影響については，Phung *et al.* (1987) [5] の Stokesian dynamics [6] を用いた数値計算や，Fujita & Yamaguchi (2007) [7] の埋め込み境界法による数値計算 (2次元) が報告されているが，せん断流動による微粒子の凝集が研究対象であり，分散過程におけるブラウン運動の影響については明らかにされていない．

3.2 粒子間力

2.4 節で述べたように，粒子間ポテンシャルは van der Waals ポテンシャルのカットオフモデルを用いる．直径 D の粒子 m から粒子 l へ働く単位質量あたりの van der Waals 力 $\mathbf{F}_{A,lm}$ は次式で与えられる [8]．

$$\mathbf{F}_{A,lm} = \begin{cases} \frac{A_h}{\pi D^3 \rho_p} \left[\frac{D^2 r_{lm}}{(r_{lm}^2 - D^2)^2} + \frac{D^2}{r_{lm}^3} - \frac{2r_{lm}}{r_{lm}^2 - D^2} + \frac{2}{r_{lm}} \right] \frac{\mathbf{r}_{lm}}{r_{lm}}, & \text{for } D + L_D \leq r_{lm} \leq 2D, \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (3.1)$$

ここで A_h は Hamaker 定数， D は微粒子の直径， ρ_p は微粒子の密度， \mathbf{r}_{lm} は粒子 l の重心から粒子 m の重心に向かうベクトルを表わし， $r_{lm} = |\mathbf{r}_{lm}|$ である． L_D はカットオフ長で微粒子表面から引力が働かない厚みを表している．すなわち，粒子表面間距離が L_D 以下になると粒子間力は 0 になるよう設定する．また，遠く離れた粒子間の van der Waals 引力は非常に弱い．計算効率の観点から全粒子間力の力の計算は避け，重心間距離 r_{lm} が $2D$ より大きい場合は van der Waals 引力の計算は行わず引力は 0 になるように設定した．

3.3 計算条件

直径 D の同一粒子径の微粒子で構成された微粒子凝集体を直方体領域中に配置する．凝集体を構成する微粒子の数の影響を調べるために 2 つの異なるサイズの凝集体を用いる．ひとつの凝集体は 36 個の微粒子を六方最密充填で配置して構成し，もうひとつ

は6個の微粒子で構成する。また、領域サイズの影響を調べるため、6粒子凝集体については、2つの異なる領域における分散挙動を調べる。さらに、構成する微粒子の初期配置の影響を調べるため、6粒子凝集体については、六方最密充填で配置した凝集体と、ランダムに配置した凝集体についてその分散挙動を調べる。

Fig. 3.2に示すように、分散媒で満した $L_x=240\Delta x$, $L_y=100\Delta x$, $L_z=200\Delta x$ の直方体領域中に、直径 $D=20\Delta x$ の微粒子を六方最密充填で36個配置して36粒子凝集体を構成する。計算時間を短縮するため、微粒子の個数より少ない18~20個の識別関数を用い、微粒子の色は必要に応じて付け替える。また、6粒子凝集体については、分散媒で満した $L_x=132\Delta x$, $L_y=80\Delta x$, $L_z=110\Delta x$ の直方体領域と、 $L_x=198\Delta x$, $L_y=120\Delta x$, $L_z=165\Delta x$ の直方体領域中に、直径 $D=20\Delta x$ の微粒子を Fig. 3.3に示すように、六方最密充填で6個配置して6粒子凝集体を構成する。なお、第一の領域を“domain A”, 第二の領域を“domain B”と呼ぶ。また、分散媒で満した“domain A”の領域中に、Fig. 3.4に示すように、6個の微粒子をランダムに配置して初期構造の異なる6粒子凝集体を構成する。

時刻 $t = 0$ に上下の壁をそれぞれ速度 u_w および $-u_w$ で x 方向に動かす。すなわち、せん断速度 $\dot{\gamma}$ は次式で表わされる。

$$\dot{\gamma} = \frac{2u_w}{L_z} \quad (3.2)$$

36粒子凝集体に対しては、 $u_w=0.1$ とし、6粒子凝集体に対しては、“domain A”で $u_w=0.055$, “domain B”で $u_w=0.0825$ と設定した。境界条件は上下の壁で滑りなし条件、その他の境界では周期境界条件を用いる。

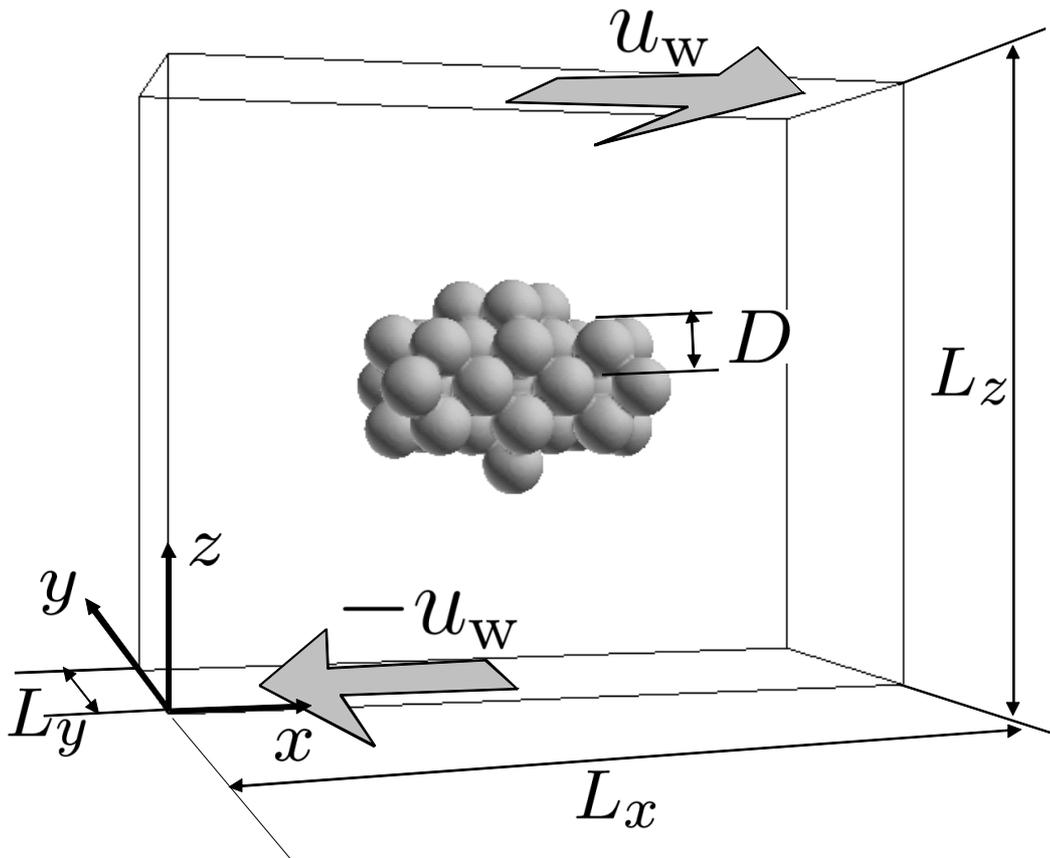


Fig. 3.2: Computational domain and aggregated 36 particles.

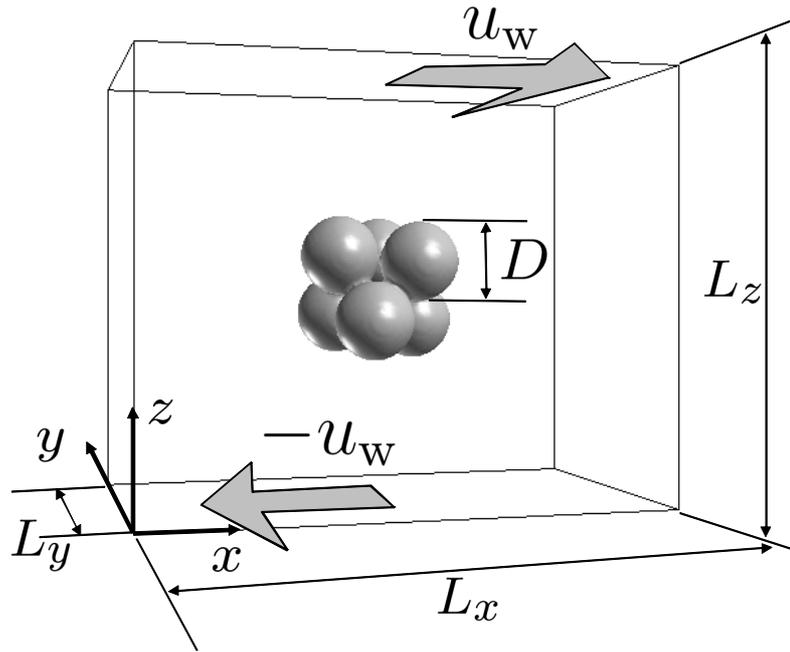


Fig. 3.3: Computational domain and aggregated 6 particles.

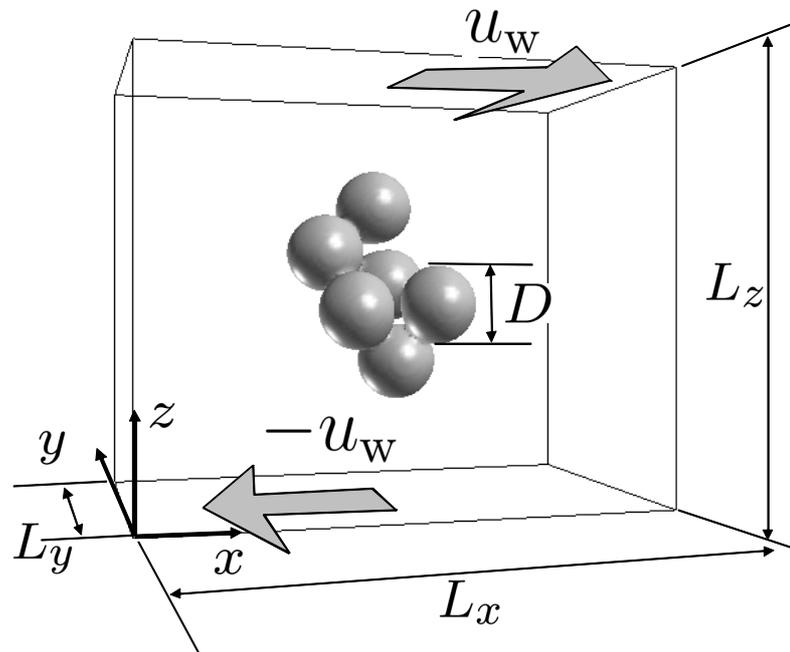


Fig. 3.4: Computational domain and six randomly aggregated particles.

計算結果を整理するために以下の無次元パラメータを提案する.

(a) せん断流による流体力 [$\propto \rho_c \nu_c (u_w D/L_z) D$] と粒子間引力 [$\propto A_h/D$] の比:

$$I = \frac{\rho_c \nu_c u_w D^3}{A_h L_z} \quad (3.3)$$

(b) カットオフ長 L_D と微粒子の直径 D の比:

$$s = L_D/D \quad (3.4)$$

(c) せん断流による流体力 [$\propto \rho_c \nu_c (u_w D/L_z) D$] と粒子間最大引力 [$\propto A_h/s^2 D$ for $s \ll 1$] の比:

$$Y = \frac{\rho_c \nu_c u_w D^3 s^2}{A_h L_z} = I s^2 \quad (3.5)$$

(粒子間引力は Eq. (3.1) の $r_{lm} = D + L_D$ の時最大になる.)

(d) せん断流による移動速度 [$\propto 2u_w D/L_z$] と自己拡散による移動速度 [$\propto k_B T/3\pi\rho_c \nu_c D^2$] の比, Péclet 数:

$$\text{Pe} = \frac{6\pi\rho_c \nu_c u_w D^3}{k_B T L_z} = \left(\frac{6\pi A_h}{k_B T} \right) I \quad (3.6)$$

Table 3.1 に計算条件を示す. 36 粒子凝集体については Table 3.1 に示す Case A~O 全ての条件での計算を行う. 一方, 6 粒子凝集体については Case A~K に示す条件の計算を行う. Case A~K ではブラウン運動を考慮していない. Case A~C ではせん断流の強さの影響を, Case C~E ではカットオフ長 L_D の大きさの影響を, Case F~K ではせん断流の強さと L_D の大きさが種々に変化した場合を調べる. Case L~O ではナノ粒子の分散化について調べるため, ブラウン運動を考慮する.

実験との対応関係として, 例えば Case A は, 物質として, 微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$, 直径 $D=1\mu\text{m}$, $L_D=5\text{nm}$ の酸化チタン粒子を, 分散媒に密度 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の水を選んだとき, $10\mu\text{m}$ の隙間を上下壁速度 $u_w = 0.8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で動かしたことに相当する. Case C は, 物質として, 微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$, 直径 $D=1\mu\text{m}$, $L_D=5\text{nm}$ の酸化チタン粒子を, 分散媒に密度 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の水を選んだとき, $10\mu\text{m}$ の隙間を上下壁速度 $u_w = 0.008 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で動かしたことに相当する. さらに, Case N は,

物質として、微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$ 、直径 $D=100\text{nm}$ 、 $L_D=5\text{nm}$ の酸化チタン粒子を、分散媒に密度 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、温度 308K の水を選んだとき、 $1\mu\text{m}$ の隙間を上下壁速度 $u_w = 0.8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で動かしたことに相当する。

Table 3.1: Computational conditions for the dispersion of aggregated particles under shear flow.

	I	s	Y	Pe
Case A	1000	0.005	0.025	∞
Case B	100	0.005	0.0025	∞
Case C	10	0.005	0.00025	∞
Case D	10	0.016	0.0025	∞
Case E	10	0.05	0.025	∞
Case F	1000	0.016	0.25	∞
Case G	100	0.05	0.25	∞
Case H	100	0.016	0.025	∞
Case I	0.625	0.2	0.025	∞
Case J	10	0.01	0.001	∞
Case K	2.5	0.01	0.00025	∞
Case L	1000	0.005	0.025	350000
Case M	100	0.016	0.025	35000
Case N	10	0.05	0.025	3500
Case O	0.625	0.2	0.025	220

3.4 計算結果および考察

3.4.1 36 粒子凝集体

Case A, C, E, および N の条件で計算した 36 粒子凝集体の分散化の様子を Fig. 3.5 および Fig. 3.6 に示す. 図中の $t^* = 2u_w t/L_z$ は無次元時間である. これらの計算において, 色の付け替えを, Case A では 72 回, Case C では 39 回, Case E では 73 回, Case N では 64 回行った. Fig. 3.5 および Fig. 3.6 から以下のことがわかる. Case A ではせん断流が大きく時間の経過に従い微粒子が分散する. 一方, Case C ではせん断流が小さく時間が経過しても微粒子は分散しない. (Case C の I の値は Case A の 100 分の 1 である.) しかしながら, Case E では I の値は Case C と同じであるにもかかわらず, 微粒子は分散する. これは, Case E では s の値が Case C より 10 倍大きいからである. Case N ではブラウン運動を考慮するが (従って Pe は有限値となる), 他の条件は Case E と同一である. Case N でも微粒子は分散化するが, Case E と比較して分散化しにくいことがわかる.

分散の様子を定量化するために, 微粒子の質量中心 \mathbf{x}_l と微粒子群全体の質量中心 $\bar{\mathbf{x}}$ との距離の標準偏差 σ を計算し, 分散化過程においてその時間発展を求める.

$$\bar{\mathbf{x}} = \frac{1}{N} \sum_l^N \mathbf{x}_l \quad (3.7)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_l^N |\mathbf{x}_l - \bar{\mathbf{x}}|^2} \quad (3.8)$$

ここで N は全微粒子数である. Fig. 3.7 に Case A, B, C の, Fig. 3.8 に Case C, D, E, J の, Fig. 3.9 に Case A, B, D, E の標準偏差 σ の時間発展を示す. Fig. 3.7, Fig. 3.8, および Fig. 3.9 は, それぞれ σ の時間発展に対する I , s , および Y 依存性を表わしている. 図中の σ_0 は初期の粒子配置における標準偏差である. Fig. 3.7 および Fig. 3.8 から, I と s が大きくなるに従い, 微粒子凝集体は分散化しやすくなることがわかる. これは, I が大きくなるとせん断流れが大きくなり, s が大きくなると粒子間の最大引力が小さくなるためである. また, Fig. 3.9 から, I と s の値によらず, Y が同じ場合には σ の時間発展は同様になることがわかる. すなわち, I と s を組み合わせた無次元パラメータである Y が微粒子凝集体の分散化の鍵となるパラメータであることがわか

る。従って、多数の微粒子からなる凝集体においても、凝集時の最大粒子間引力（付着力）をせん断力が上回るかどうかで分散化の有無が決定され、表面間距離が L_D より大きな粒子間の van der Waals 力は分散化の有無に対して大きな寄与をしないことが判明した。ブラウン運動を考慮しない全条件（Case A～O）に対して、 $140 \leq t^* \leq 164$ で時間平均した標準偏差 σ の I 依存性および Y 依存性を Fig. 3.10 および Fig. 3.11 に示す。Fig. 3.10 から σ は I と相関がなく、Fig. 3.11 から Y が 0.001 より大きいと分散化することがわかる。なお、 σ の時間発展に凝集体の回転にともなう周期的な揺らぎが観測されたため、凝集体が一回転するおよその時間 $24\Delta t^*$ で平均した標準偏差を bar 付きで示して整理した。

次にブラウン運動の効果について考察する。Fig. 3.12 に Case A, L の、Fig. 3.13 に Case H, M の、Fig. 3.14 に Case E, N の、Fig. 3.15 に Case I, O の標準偏差 σ の時間発展を示す。それぞれ、ブラウン運動の効果の有無（無次元パラメータ Pe ）以外は同じ条件の計算結果を並べて示している。Fig. 3.12 に示す Case L ($Pe=350000$) ではブラウン運動の効果はほとんど観察されないが、Fig. 3.13～Fig. 3.15 に示す Case M, N, O（それぞれ $Pe=35000, 3500, 220$ ）では凝集体は分散化するが、ブラウン運動を考慮しない場合より σ の増大に時間を要することが明らかである。すなわち、ブラウン運動は微粒子の分散化を遅延し、ナノ粒子の分散化はブラウン運動に起因して一層困難となるメカニズムが存在していることが判明した。ブラウン運動を考慮した全ケース（Case L～O）に対して、Péclet 数と $140 \leq t^* \leq 164$ で時間平均した標準偏差 σ との関係を示す Fig. 3.16 に示す。なお、Fig. 3.16 では標準偏差 σ をブラウン運動を考慮しない場合の標準偏差 $\bar{\sigma}_{(Pe=\infty)}$ で規格化して示している。Fig. 3.16 から、ブラウン運動の分散化遅延効果は Péclet 数が 10^5 より小さい場合に著しくなることがわかる。実際との対応として、例えば微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$ の酸化チタン粒子を、分散媒に密度 $1.0 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、温度 308K の水を選び、 $1\mu\text{m}$ の隙間を上下壁速度 $u_w = 0.8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で動かす場合、直径 D が 306nm より小さな微粒子ではブラウン運動の分散化遅延効果が著しくなる。

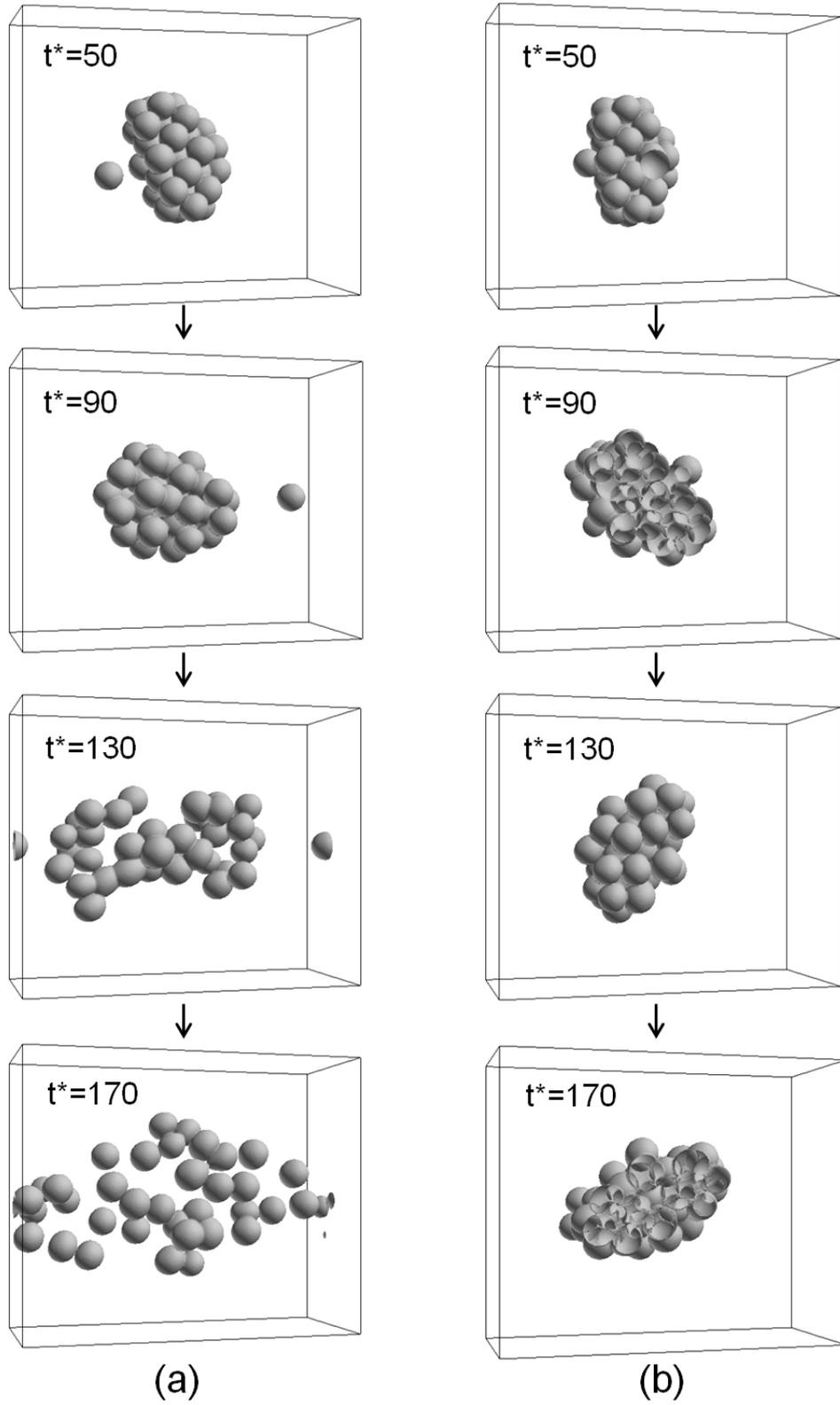


Fig. 3.5: Time evolution of an aggregate under shear flows for (a) $I=1000, s=0.005, Y=0.025, Pe=\infty$ (Case A) and (b) $I=10, s=0.005, Y=0.00025, Pe=\infty$ (Case C). $t^* = 2u_w t / L_z$.

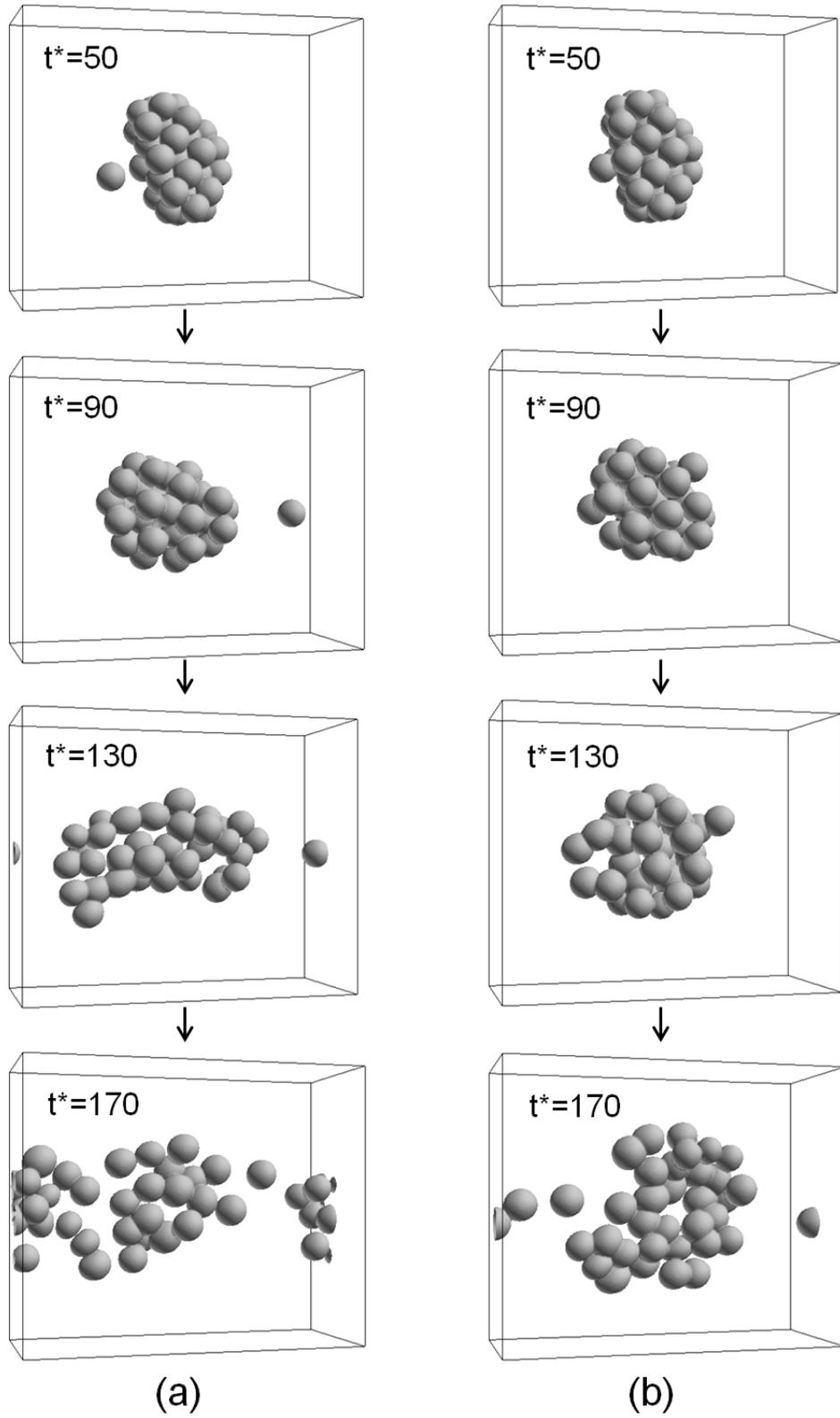


Fig. 3.6: Time evolution of an aggregate under shear flows for (a) $I=10$, $s=0.05$, $Y=0.025$, $Pe=\infty$ (Case E) and (b) $I=10$, $s=0.05$, $Y=0.025$, $Pe=3500$ (Case N). $t^* = 2u_w t / L_z$.

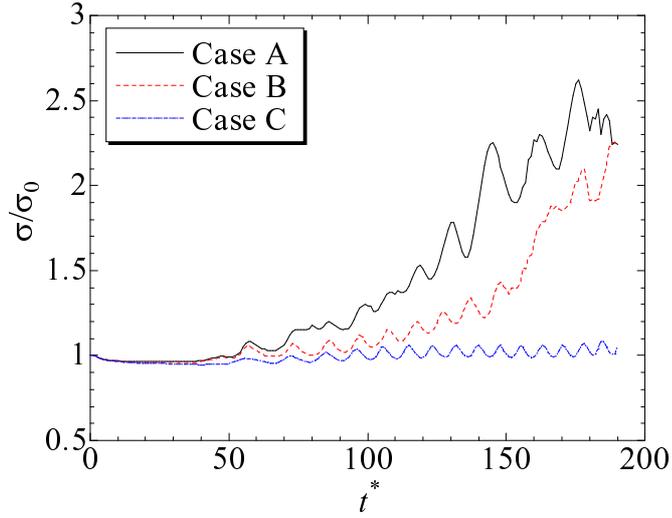


Fig. 3.7: Time evolution of standard deviation σ at $Pe=\infty$ for (a) $I=1000$, $s=0.005$, $Y=0.025$ (Case A), (b) $I=100$, $s=0.005$, $Y=0.0025$ (Case B), and (c) $I=10$, $s=0.005$, $Y=0.00025$ (Case C). σ is normalized by initial standard deviation σ_0 . $t^* = 2u_w t/L_z$.

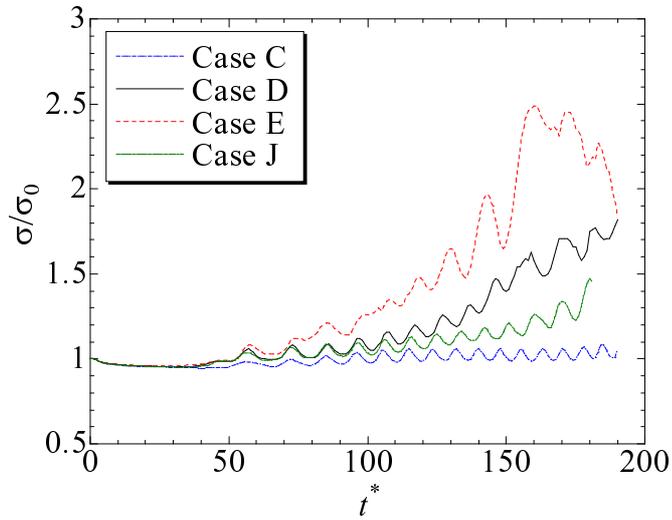


Fig. 3.8: Time evolution of standard deviation σ at $Pe=\infty$ for (a) $I=10$, $s=0.005$, $Y=0.00025$ (Case C). (b) $I=10$, $s=0.016$, $Y=0.0025$ (Case D), (c) $I=10$, $s=0.05$, $Y=0.025$ (Case E), and (d) $I=10$, $s=0.01$, $Y=0.001$ (Case J). σ is normalized by initial standard deviation σ_0 . $t^* = 2u_w t/L_z$.

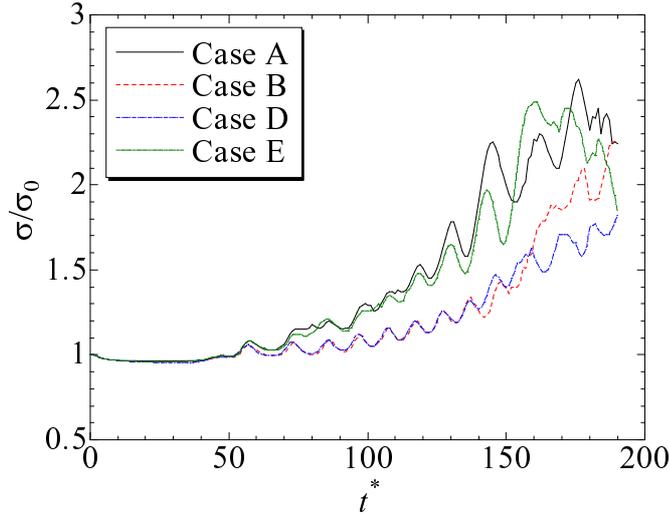


Fig. 3.9: Time evolution of standard deviation σ at $Pe=\infty$ for (a) $I=1000$, $s=0.005$, $Y=0.025$ (Case A), (b) $I= 100$, $s=0.005$, $Y=0.0025$ (Case B), (c) $I= 10$, $s=0.016$, $Y=0.0025$ (Case D), and (d) $I= 10$, $s=0.05$, $Y=0.025$ (Case E). σ is normalized by initial standard deviation σ_0 . $t^* = 2u_w t/L_z$.

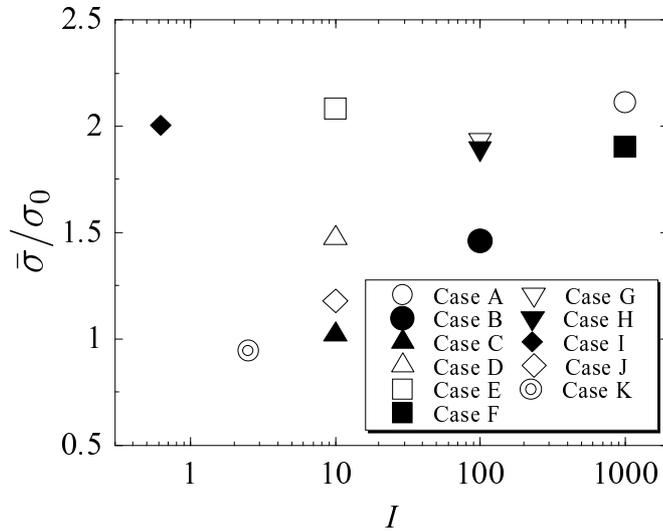


Fig. 3.10: Time-averaged standard deviation $\bar{\sigma}$ versus I for the aggregation of 36 particles for $Pe=\infty$. $\bar{\sigma}$ is the time-averaged value for $140 \leq t^* \leq 164$, and σ_0 is the initial standard deviation.

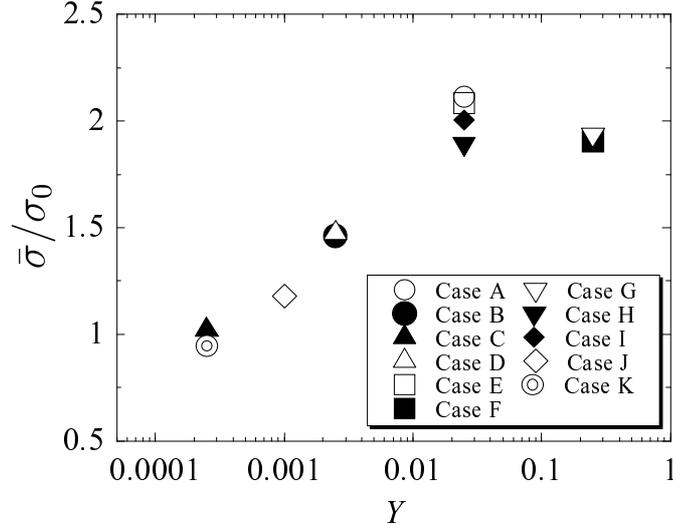


Fig. 3.11: Time-averaged standard deviation $\bar{\sigma}$ versus Y for the aggregation of 36 particles for $Pe=\infty$. $\bar{\sigma}$ is the time-averaged value for $140 \leq t^* \leq 164$, and σ_0 is the initial standard deviation.

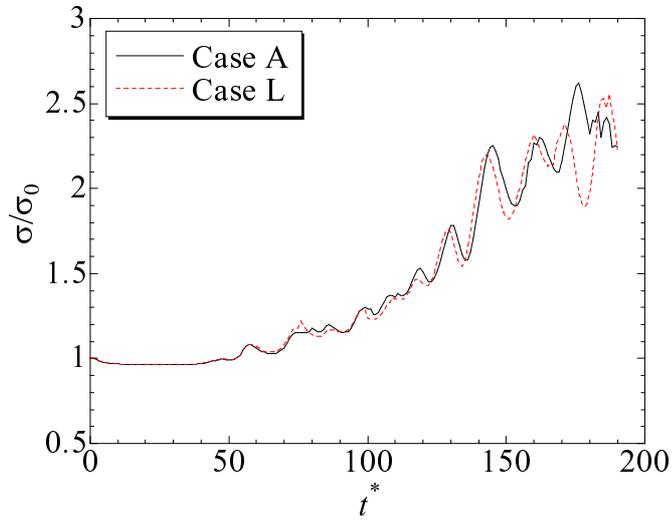


Fig. 3.12: Time evolution of standard deviation σ at $I=1000$, $s=0.005$, $Y=0.025$ for non-Brownian case ($Pe=\infty$ for Case A) and Brownian case ($Pe=350000$ for Case L). σ is normalized by initial standard deviation σ_0 . $t^* = 2u_w t/L_z$.

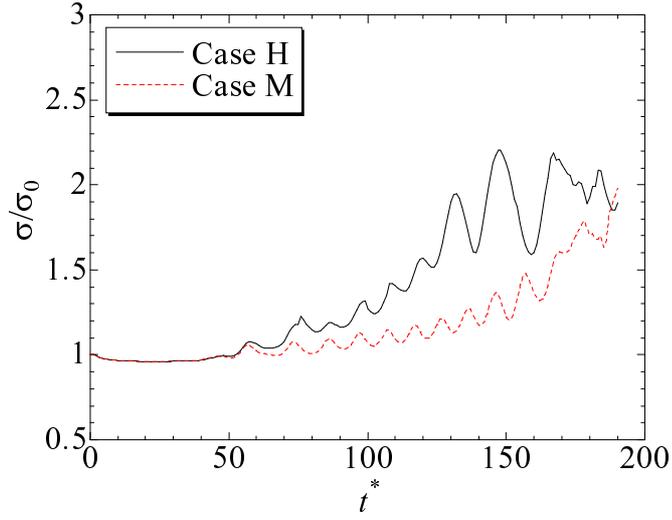


Fig. 3.13: Time evolution of standard deviation σ at $I=100$, $s=0.016$, $Y=0.025$ for non-Brownian case ($Pe=\infty$ for Case H) and Brownian case ($Pe=35000$ for Case M). σ is normalized by initial standard deviation σ_0 . $t^* = 2u_w t/L_z$.

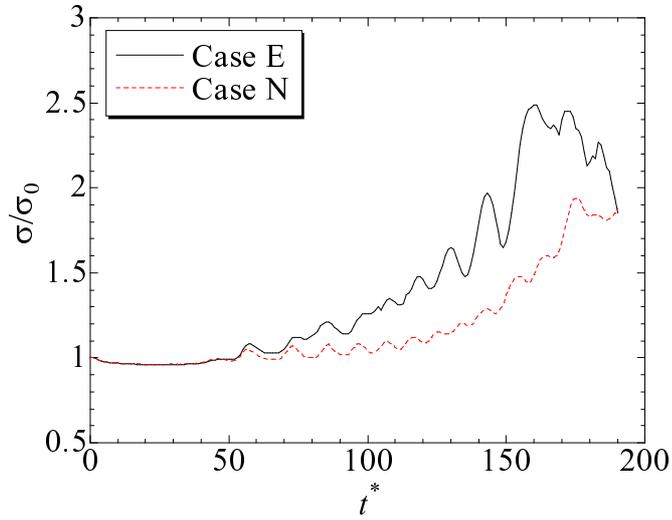


Fig. 3.14: Time evolution of standard deviation σ at $I=10$, $s=0.05$, $Y=0.025$ for non-Brownian case ($Pe=\infty$ for Case E) and Brownian case ($Pe=3500$ for Case N). σ is normalized by initial standard deviation σ_0 . $t^* = 2u_w t/L_z$.

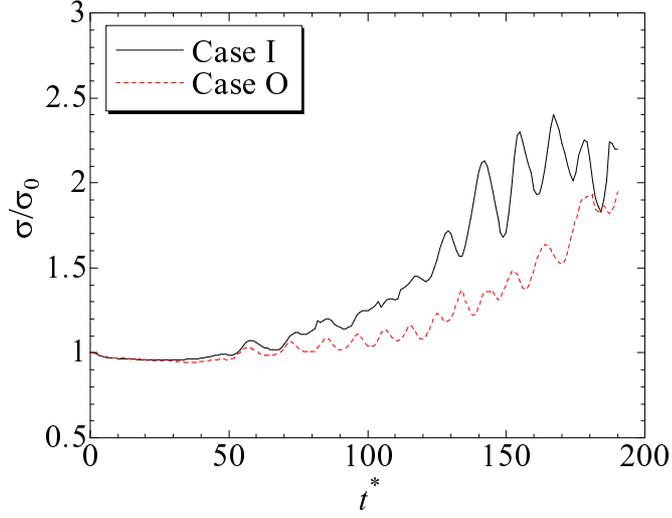


Fig. 3.15: Time evolution of standard deviation σ at $I=0.625$, $s=0.2$, $Y=0.025$ for non-Brownian case ($Pe=\infty$ for Case I) and Brownian case ($Pe=220$ for Case O). σ is normalized by initial standard deviation σ_0 . $t^* = 2u_w t/L_z$.

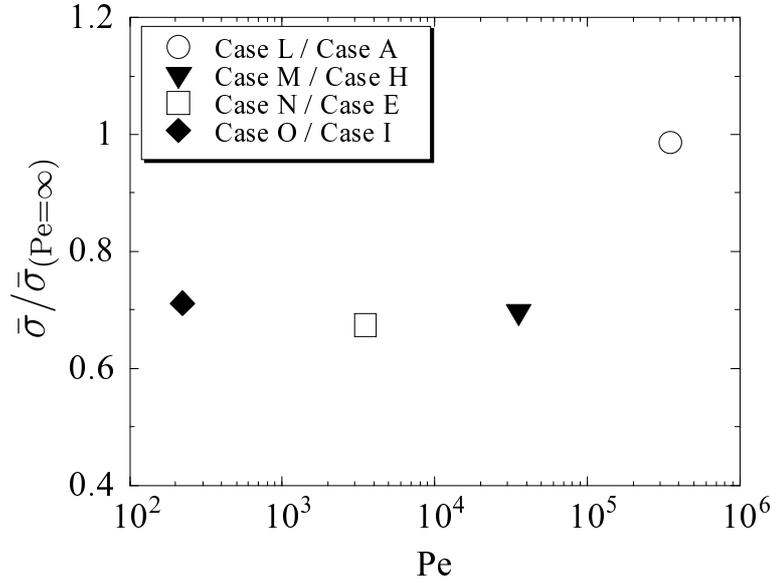


Fig. 3.16: The ratio of time-averaged standard deviation of Brownian case $\bar{\sigma}$ to that of non-Brownian case $\bar{\sigma}_{(Pe=\infty)}$ at $Y=0.025$ for the aggregation of 36 particles. $\bar{\sigma}$ and $\bar{\sigma}_{(Pe=\infty)}$ are time-averaged quantities for $140 \leq t^* \leq 164$.

3.4.2 6粒子凝集体

本節では6粒子凝集体の分散化の計算を行い、前節の36粒子凝集体の分散挙動と比較して、凝集体を構成する微粒子の数の影響について考察する。また、領域サイズの影響を調べるために、領域サイズの異なる二つの領域 (“domain A” および “domain B”) での計算を行う。凝集体は構成する微粒子が六方最密充填で配置されたもの (Fig. 3.3) を用いるが、さらに、凝集体を構成する微粒子の初期配置の影響を調べるために、“domain A” においてはランダムに配置された凝集体 (Fig. 3.4) の分散化についても調べる。以上の計算を Table 3.1 の Case A~K に記載されたブラウン運動を考慮しない場合について行う。

六方最密充填で初期配置した6粒子凝集体の分散化の様子を Case A および C について Fig. 3.17 および Fig. 3.18 に示す。Fig. 3.17 は “domain A”, Fig. 3.18 は “domain B” における計算結果である。“domain A” においても “domain B” においても、Case A ではせん断流の大きく時間の経過に従い微粒子が分散する。一方、Case C ではせん断流が小さく時間が経過しても微粒子は分散化しない。次に、構成する微粒子がランダムに初期配置された凝集体の分散化の様子を Case A および C について Fig. 3.19 に示す。六方最密充填で初期配置した凝集体の場合と同様に、Case A ではせん断流の大きく時間の経過に従い微粒子が分散する。一方、Case C ではせん断流が小さく時間が経過しても微粒子は分散化しない。ただし、構成する微粒子の配置は初期の配置から変化している。

前節の36粒子凝集体の場合と同様に、微粒子の質量中心 \mathbf{x}_i と微粒子群全体の質量中心 $\bar{\mathbf{x}}$ との距離の標準偏差 σ を計算し、分散化過程においてその時間発展を求める。六方最密充填で初期配置した凝集体に対し、“domain A” における標準偏差の時間発展を Fig. 3.20 に、“domain B” における標準偏差の時間発展を Fig. 3.21 に示す。また、ランダムに初期配置した凝集体に対し、“domain A” における標準偏差の時間発展を Fig. 3.22 に示す。“domain A” および “domain B” どちらに領域においても、また初期配置がランダムであっても、Case C と Case K を除き、 Y が 0.001 より大きい場合に分散化することがわかる。すなわち、6粒子凝集体においても分散化する Y の閾値は36粒子凝集体の場合と同じであり、分散化に必要な Y の閾値は凝集体を構成する微粒子の数、領域サイズ、初期の粒子配置によらないことがわかった。なお、“domain B” にお

いては領域が小さい“domain A”と比べると分散化に時間を要しているが，初期に静止している分散媒に対して，せん断流の発達領域の高さ L_z に依存するためである．

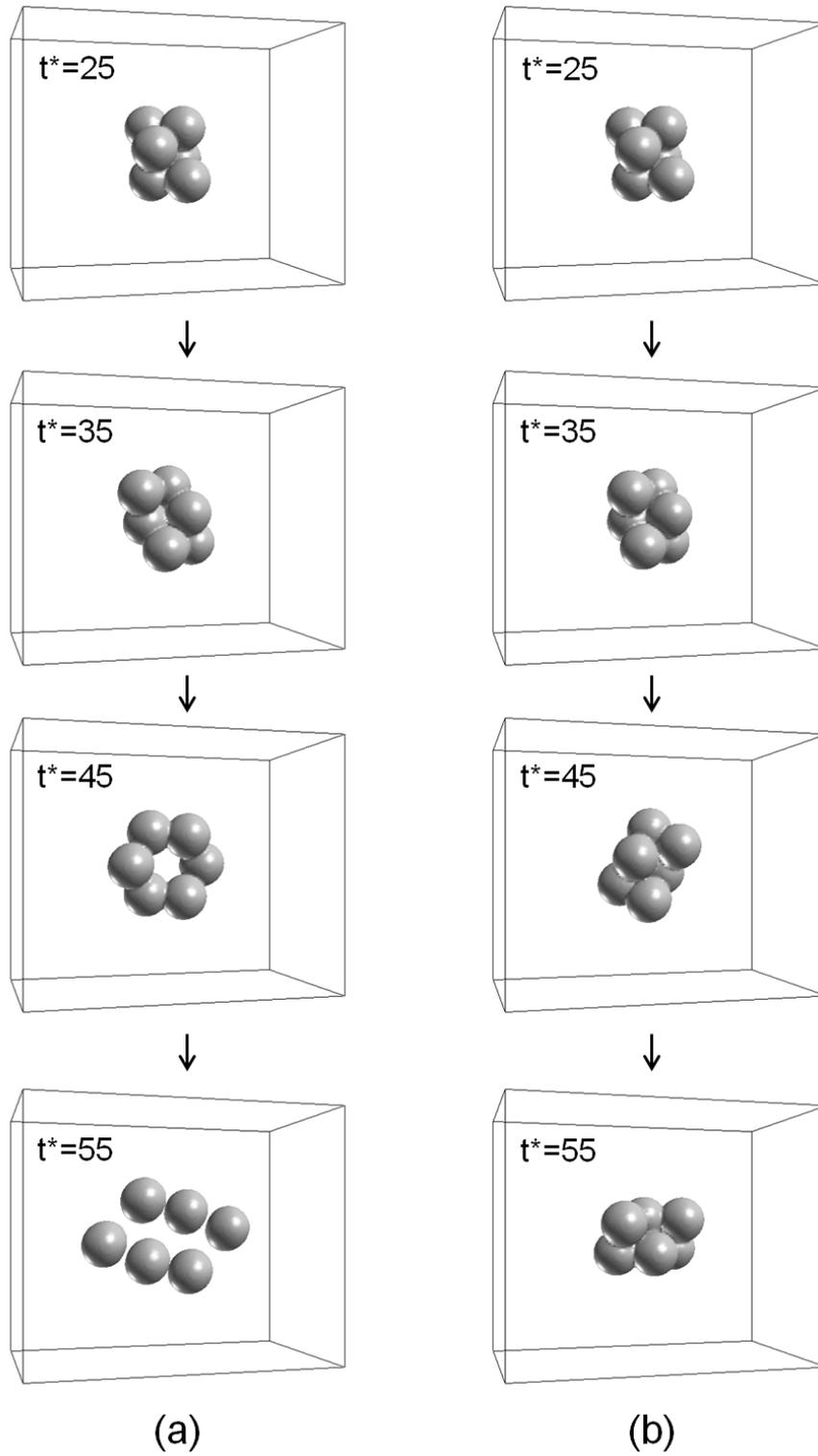


Fig. 3.17: Time evolution of an aggregate under shear flows for (a) $I=1000$, $s=0.005$, $Y=0.025$, $Pe=\infty$ (Case A) and (b) $I=10$, $s=0.005$, $Y=0.00025$, $Pe=\infty$ (Case C) in “domain A”. $t^* = 2u_w t / L_z$.

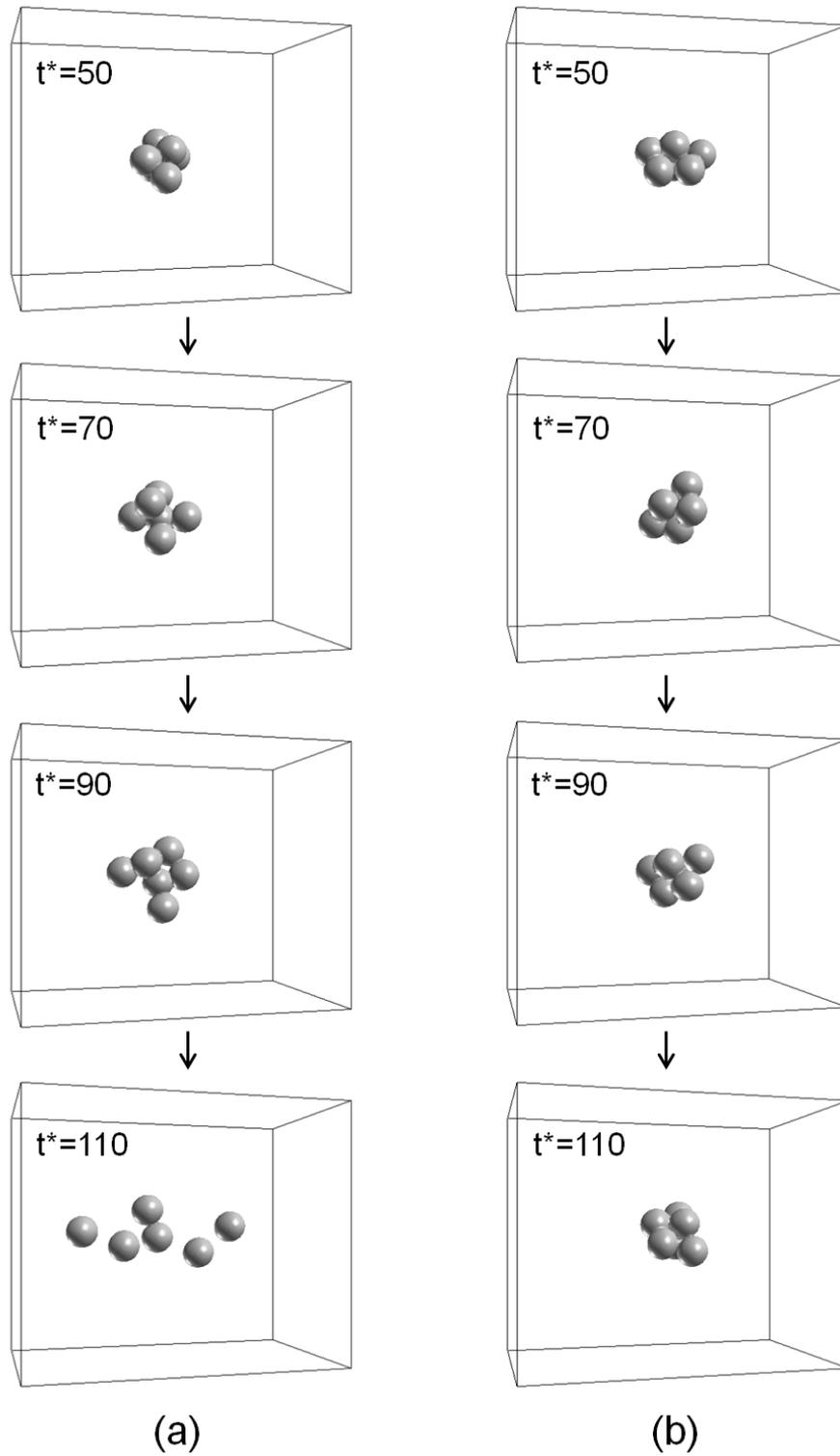


Fig. 3.18: Time evolution of an aggregate under shear flows for (a) $I=1000$, $s=0.005$, $Y=0.025$, $Pe=\infty$ (Case A) and (b) $I=10$, $s=0.005$, $Y=0.00025$, $Pe=\infty$ (Case C) in “domain B”. $t^* = 2u_w t / L_z$.

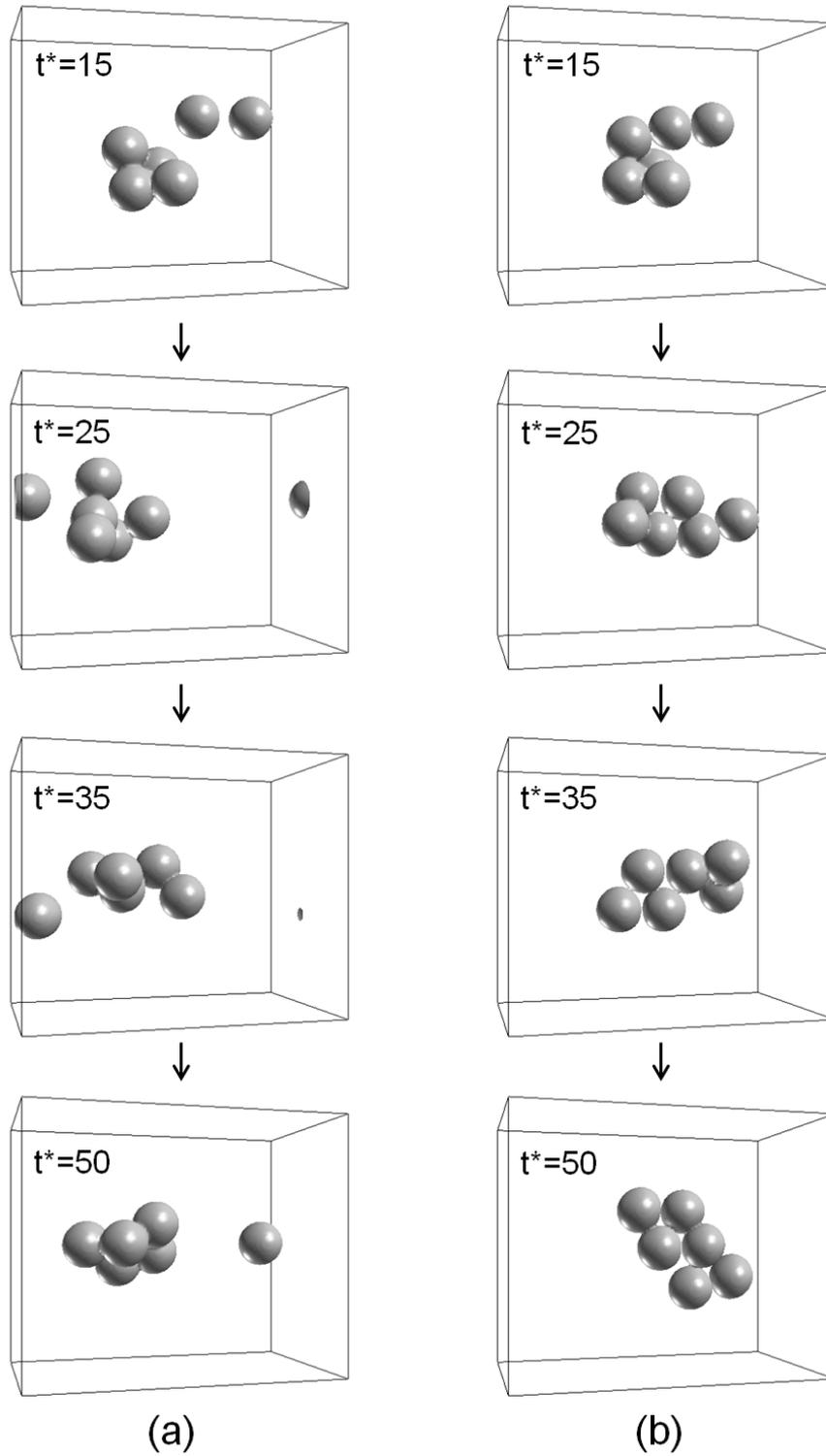


Fig. 3.19: Time evolution of six randomly aggregated particles under shear flows for (a) $I=1000, s=0.005, Y=0.025, Pe=\infty$ (Case A) and (b) $I=10, s=0.005, Y=0.00025, Pe=\infty$ (Case C) in “domain A”. $t^* = 2u_w t/L_z$.

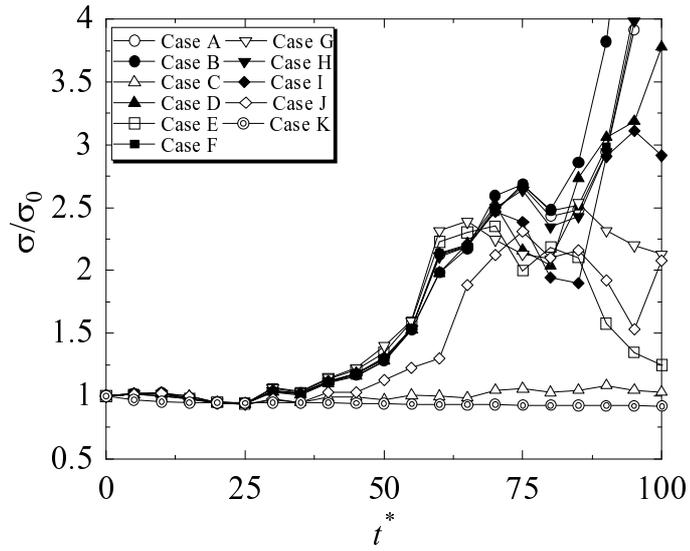


Fig. 3.20: Time evolution of the standard deviation σ for the aggregation of 6 particles in “domain A”. σ_0 is the initial standard deviation. $t^* = 2u_w t/L_z$.

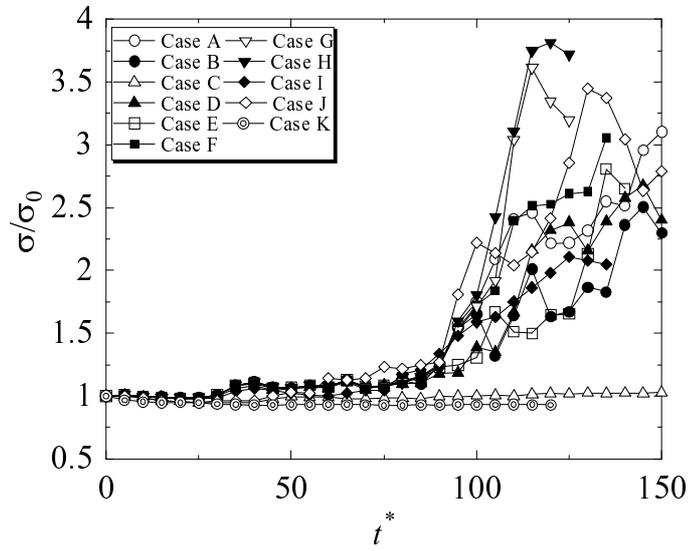


Fig. 3.21: Time evolution of the standard deviation σ for the aggregation of 6 particles in “domain B”. σ_0 is the initial standard deviation. $t^* = 2u_w t/L_z$.

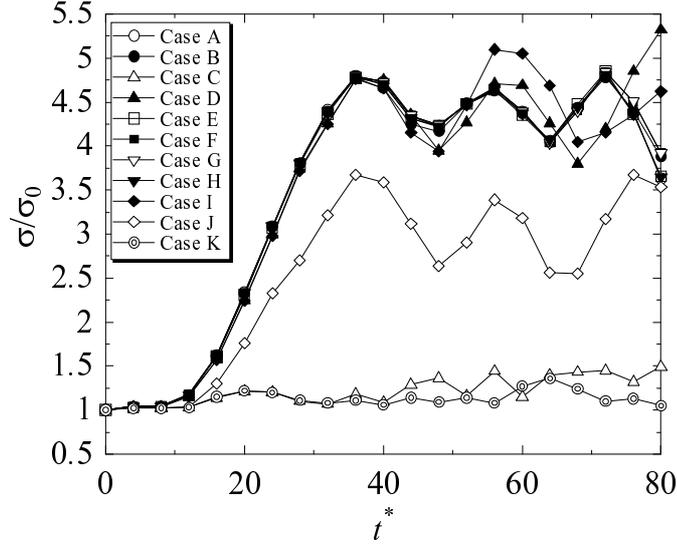


Fig. 3.22: Time evolution of the standard deviation σ for six randomly aggregated particles in “domain A”. σ_0 is the initial standard deviation. $t^* = 2u_w t/L_z$.

3.4.3 既往研究との比較

Adler & Mills (1979) [1] は微粒子凝集体を多孔質の一つの球体に見立てて、せん断流れ場に置かれた際の球体内部の Mises 応力を算出し、降伏応力と比較して分散化に必要なせん断力を求めている。Bagster & Tomi (1974) [9] も凝集体を球体近似した研究を行っているが、本数値計算の結果と比較するためには、微粒子凝集体の Mohr-Coulomb の破壊包絡線 [10] (破壊に至るせん断応力と伸長応力の組み合わせ) を求める必要があり、比較は困難である。ここでは、Mises 応力を用いて評価した Adler & Mills の分散化条件を本数値計算の結果と比較する。なお、Adler & Mills の結果を本研究の無次元パラメータ Y に換算するにあたり、Bagster & Tomi が結果の考察の際に用いたのと同様に、球体内の降伏応力 σ_{yield} を Thomas (1963) [11] の方法で求めた。Thomas の方法では均一な微粒子凝集体の降伏応力は次式で表わされる。

$$\sigma_{\text{yield}} = \beta n_c F_A^{\text{max}} D \quad (3.9)$$

ここで、 $\beta \approx 1/3$ [11], n_c は微粒子凝集体の単位体積当たりの接点数, F_A^{\max} は最大粒子間力 (付着力) である. n_c は微粒子の体積充填率 ϵ と配位数 η を用いて,

$$n_c \approx \frac{\eta/2}{\pi D^3/6\epsilon} = \frac{3\epsilon\eta}{\pi D^3}. \quad (3.10)$$

と近似でき, また, 本研究の van der Waals ポテンシャルのカットオフモデル (3.2 節) を用いた場合には,

$$F_A^{\max} \approx \frac{A_h}{24Ds^2} \quad (\text{for } s \ll 1) \quad (3.11)$$

と近似できるので, 降伏応力 σ_{yield} は次式のように表わせる.

$$\sigma_{\text{yield}} \approx \frac{\epsilon\eta A_h}{24\pi D^3 s^2} \quad (3.12)$$

Eq. (3.12) を用いると半径 a_0 , ポアソン比 ν , 固有透過度 k の多孔質の球体で近似した微粒子凝集体の Adler & Mills による分散化条件は,

$$Y > \frac{\sqrt{2}\epsilon\eta\Omega_c(\xi_1, \nu)}{240\pi} \quad (3.13)$$

となる. ここで, Ω_c は Adler & Mills によって定義された $\xi_1 = a_0/\sqrt{k}$ と ν の関数であり, 数種の ν に対応した関数形が文献 [1] に示されている. $\xi_1 \rightarrow \infty$ の極限值は次式で与えられる.

$$\Omega_c \rightarrow \sqrt{2} \frac{7 + 5\nu}{9 + \nu} \quad (3.14)$$

以下では六方最密充填の微粒子凝集体について考察する. 固有透過率 k は微粒子の体積充填率 ϵ と比表面積 S_0 を用いて以下の Kozeny-Carman の式 [12] で表すことができる.

$$k = \frac{(1 - \epsilon)^3}{K\epsilon^2 S_0^2} \quad (3.15)$$

ここで, K は Kozeny 定数 ($K \approx 5$ [12]) である. N 個の微粒子からなる微粒子凝集体に対しては, $\epsilon = \pi/3\sqrt{2}$, $S_0 = 6/D$, $4\pi a_0^3/3 = N\pi D^3/(6\epsilon)$ を用いて,

$$\xi_1 = a_0/\sqrt{k} \approx 40N^{\frac{1}{3}} \quad (3.16)$$

となり, 文献 [1] に記載された $\nu = 0.25$ に対応する Ω_c の ξ_1 依存性を確認すると, $\nu = 0.25$ の場合は微粒子数によらず $\xi_1 \rightarrow \infty$ の極限值を利用できることがわかる. 従って, Adler & Mills のモデルでは, Thomas の方法で降伏応力を見積もり, 凝集体のポアソ

ン比に一般的な値 $\nu = 0.25$ を仮定すると、六方最密充填の微粒子凝集体の分散化条件は、 $Y > 0.021$ と算出される。本数値計算で得られた多数の微粒子からなる微粒子凝集体の分散化条件は $Y > 0.001$ であり、Adler & Mills の方法から導かれる値よりひと桁以上小さいことがわかる。

Zeichner & Schowalter (1977) [2] は二つの球形粒子に対して、流体力学的な相互作用に加えて、DLVO 理論 [13] による粒子間相互作用をも含む場合の微粒子の軌道について“軌道理論”を用いた理論的な解析を行っている。軌道理論による 2 粒子凝集体の分散化条件は、

$$\frac{3}{2}\pi I > -2 \min \left[-\frac{D^2}{4A_h r} \frac{dV_T}{dr} \frac{\mathcal{C}}{1-\mathcal{A}} \right] \quad (3.17)$$

で表わされる。ここで r は微粒子の重心間距離、 V_T は DLVO 理論に基づく粒子間の全ポテンシャルである。また、 \mathcal{A} および \mathcal{C} は粒子径で無次元化された粒子間距離 r/D の関数であり、その値は Zeichner & Schowalter の文献 [2] に記載されている。min は bracket 内の最小値をとることを表す。本研究の van der Waals ポテンシャルのカットオフモデルを用いた場合には、 L_D が粒子径 D より小さく、 $s \ll 1$ であれば、最小値を与える $r/D = 1 + s$ となる。また、この時、次式のように近似できる。

$$\frac{\mathcal{C}}{1-\mathcal{A}} \approx 1 \quad (\text{for } s \ll 1). \quad (3.18)$$

従って、

$$\text{右辺} = -2 \min \left[-\frac{D^2}{4A_h r} \frac{dV_T}{dr} \frac{\mathcal{C}}{1-\mathcal{A}} \right] \approx \frac{1}{48s^2} \quad (3.19)$$

と近似できる。すなわち、軌道理論による 2 粒子凝集体の分散化条件は、およそ、

$$Y > \frac{1}{72\pi} \doteq 0.004 \quad (3.20)$$

となる。本数値計算で得られた多数の微粒子からなる微粒子凝集体の分散化条件は $Y > 0.001$ であり、軌道理論による 2 粒子凝集体の分散化条件と近い値であるが、やや小さいことがわかる。

また、Higashitani *et al.* (2001) [3] は微粒子に作用する流体力を簡易評価し、離散要素法を用いて、256～1024 粒子凝集体の分散化について計算を行い、せん断速度と分散化後の小凝集体を構成する平均粒子数との関係を求めている。Higashitani *et al.* の

結果では N 個の微粒子からなる微粒子凝集体は、本研究の無次元パラメータ Y が次式を満たす場合に分散化する。

$$Y > \frac{1}{72\pi} \left(\frac{27.9}{N} \right)^{\frac{1}{0.872}} \quad (3.21)$$

36 粒子凝集体に対しては分散化条件は $Y > 0.003$ となる。本数値計算による分散化条件は Higashitani *et al.* の条件よりやや小さい。

また、Harada *et al.* (2006) [4] は Stokesian Dynamics [6] を用いて、100 粒子凝集体の分散化について計算を行い、せん断速度と分散化後の小凝集体を構成する平均粒子数との関係を求めている。微粒子のブラウン運動は考慮されていない。Harada *et al.* の計算条件は無次元パラメータ $s = 0.00154$ だけに対応するものであるが、分散化条件を本研究の無次元パラメータ Y に換算すると、36 粒子凝集体は Y が 0.001~0.002 より大きい場合に、6 粒子凝集体は Y が 0.003 より大きい場合に分散化する。本数値計算の結果は Harada *et al.* の結果に近い。

以上のように、凝集体を球形近似する Adler & Mills のモデルを除くと、他の既往研究の結果からも、微粒子凝集体の分散化に必要なせん断力は $Y > 0.001$ のオーダーであることが確認される。なお、ブラウン運動が分散化過程に及ぼす影響についての既往の研究はない。

3.5 結言

第 2 章で述べた液液二相系格子ボルツマン法を適用した微粒子分散シミュレーション法を用いて、同一粒子径の微粒子で構成された凝集体の、せん断流れ場における分散化について調べた。せん断流による流体力と粒子間引力との比である I 、せん断流による流体力と粒子間最大引力との比である Y 、せん断流による移動速度と自己拡散による移動速度の比である Péclet 数という重要な無次元パラメータを導入し、種々の条件下での計算を行った結果、以下の知見を得た。

1. 無次元パラメータ Y が分散化の鍵となる因子である。凝集体は Y が 0.001 より大きい場合に分散化する。

2. 凝集体を構成する微粒子の数, 領域サイズ, 初期の微粒子の配置が変化しても, 分散化に対する Y の閾値は同じである.
3. ブラウン運動は分散化を遅延し, 分散化に要する時間を増大させる. すなわち, 粒子径が小さくなるほどブラウン運動に起因して分散化はより困難である. Péclet 数が 10^5 より小さい場合にブラウン運動の効果は顕著である.

参考文献

- [1] Adler, P. M. and Mills, P. M. Motion and rupture of a porous sphere in a linear flow field. *J. Rheol.*, Vol. 23, pp. 25–37, 1979.
- [2] Zeichner, G. R. and Schowalter, W. R. Use of trajectory analysis to study stability of colloidal dispersions in flow fields. *A. I. Ch. E. Journal*, Vol. 23, pp. 243–254, 1977.
- [3] Higashitani, K., Imura, K., and Sanda, H. Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, pp. 2927–2938, 2001.
- [4] Harada, S., Tanaka, R., Nogami, H., and Sawada, M. Dependence of fragmentation behavior of colloidal aggregates on their fractal structure. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 301, pp. 123–129, 2006.
- [5] Phung, T. N., Brady, J. F., and Bossis, G. Stokesian Dynamics simulation of Brownian suspensions. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 313, pp. 181–207, 1996.
- [6] Bossis, G and Brady, J. F. Dynamic simulation of sheared suspensions. I. General method. *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, pp. 5141–5154, 1987.
- [7] Fujita, M. and Yamaguchi, Y. Multiscale simulation method for self-organization of nanoparticles in dense suspension. *J. Comput. Phys.*, Vol. 223, pp. 108–120, 2007.
- [8] 奥山喜久夫, 増田弘昭, 東谷公, 近沢正敏, 金沢孝文. 2粒子間相互作用. 粉体工学会誌, Vol. 22, pp. 451–475, 1985.

- [9] Bagster, D. F. and Tomi, D. The stresses within a sphere in simple flow fields. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 29, pp. 1773–1783, 1974.
- [10] Yu, M. Advances in strength theories for materials under complex stress state in the 20th Century. *Appl. Mech. Rev.*, Vol. 55, pp. 169 – 218, 2002.
- [11] Thomas, D. G. Transport characteristics of suspensions VII. Relation of hindered-settling floc characteristics to rheological parameters. *A. I. Ch. E. Journal*, Vol. 9, pp. 310 – 316, 1963.
- [12] Carman, P. C. Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng., London*, Vol. 15, pp. 150–166, 1937.
- [13] Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948.

第 4 章

せん断流れ場における多分散

4.1 緒言

第 3 章では同一粒子径の微粒子から構成される微粒子凝集体のせん断流れ中の分散化（単分散）について調べ、無次元パラメータ Y が 0.001 より大きい場合に分散化すること、Péclet 数が 10^5 より小さい場合にブラウン運動により分散化が遅延されることを示した。しかし、微粒子は自然に存在する場合も、人工的に製造される場合も、大きさの分布（粒度分布）を持っていることが多い。Fig. 4.1 (a) は市販されているエポキシ樹脂の微粒子（“トレパール” EP [1]）の SEM 像である。Fig. 4.1 (a) では、異なる粒子径の微粒子が確認される。また、この微粒子群の粒度分布は Fig. 4.1 (b) のように表わされる。さらに、微粒子の充填率を高める等、機能性を高めるために、大きさの異なる微粒子からなる分散系が積極的に用いられる場合もある。

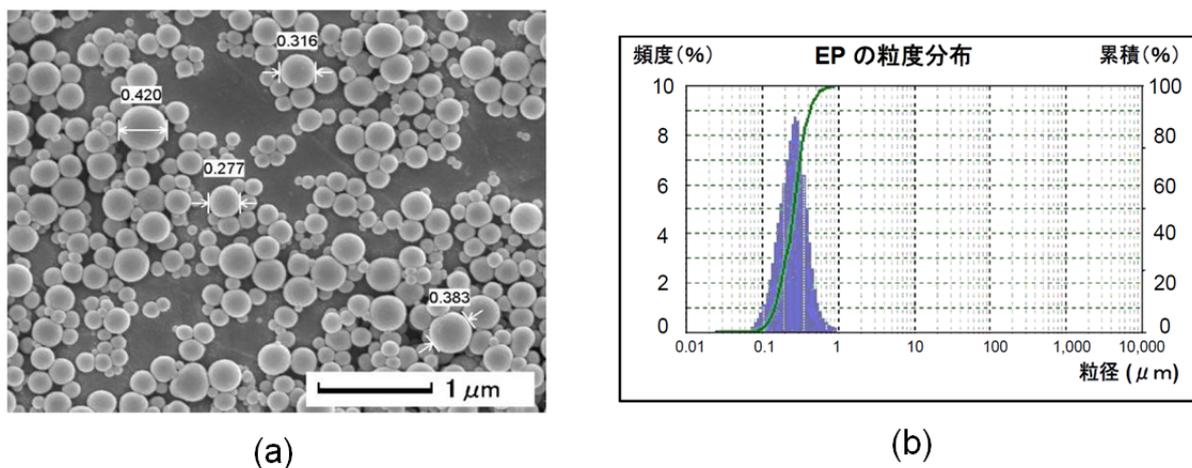


Fig. 4.1: (a) SEM image of epoxy resin particles. (b) Particle size distribution. [1]

以上のように、実際の分散化工程では大きさが異なる微粒子からなる分散系（多分散）が扱われることが多いが、多分散系は単分散系と比較して、対象とした既往研究は数少ない。流体力学的に相互作用する直径比の異なる二つの球形粒子に対する基礎理論的な研究としては、Batchelor & Green (1972) [2] による二つの球形粒子に対して流体力学的な相互作用のみを考慮した解析的な研究や、Jeffrey & Onishi (1984) [3] からの多重極展開による二つの球形粒子の相互作用の解析等が挙げられる。Higashitani *et al.* (1982) [4] は Batchelor & Green の解析解を基に、せん断流中で、粒子間力が作用する大きさの異なる 2 粒子の相対軌道を定式化し、近似軌道理論によりせん断凝集について議論している。Higashitani *et al.* によって定式化された 2 粒子の相対速度ベクトルから、軌道理論により、2 粒子凝集体の分散化に必要なせん断力を見積もることができる。軌道理論による理論値は 4.4.3 節で示す。大きさの異なる多数の微粒子からなる多分散系を扱った研究としては、Abbas *et al.* (2006) [5] の force coupling method による数値計算が挙げられる。Abbas *et al.* はブラウン運動を考慮しない大粒子および小粒子からなる分散系において、分散状態にある微粒子がせん断流中で示す挙動が単分散系での挙動と異なる事を指摘している。流れ場の中で微粒子間には流体力学的な相互作用が働くため、微粒子の運動には揺動が生じる。大粒子と小粒子の直径比を 1 から 0.4 まで変化させてゆくと、小粒子の揺動が大きく強められることが報告されている。

Abbas *et al.* の研究からも、多分散系の微粒子凝集体の分散化工程は単分散系のそれとは異なる可能性が考えられる。そこで、本章では多分散系を単純化したモデルとして直径比が 0.5 の大粒子と小粒子からなる凝集体を構成し、せん断流れ中の分散挙動を調べ、第 3 章で述べた単分散系での挙動との比較を行う。

4.2 粒子間力

2.4節で述べたように、粒子間ポテンシャルは van der Waals ポテンシャルのカットオフモデルを用いる。直径 D_m の粒子 m から直径 D_l の粒子 l に働く単位質量あたりの van der Waals 力 $\mathbf{F}_{A,lm}$ は次式で与えられる [6].

$$\mathbf{F}_{A,lm} = \begin{cases} \frac{2A_h}{\pi D_l^3 \rho_p} \left[\frac{2r_{lm} \frac{D_l}{2} \frac{D_m}{2}}{\left(r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}\right)^2\right)^2} + \frac{2r_{lm} \frac{D_l}{2} \frac{D_m}{2}}{\left(r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} - \frac{D_m}{2}\right)^2\right)^2} \right. \\ \quad \left. - \frac{r_{lm}}{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2}\right)^2} + \frac{r_{lm}}{r_{lm}^2 - \left(\frac{D_l}{2} - \frac{D_m}{2}\right)^2} \right] \frac{\mathbf{r}_{lm}}{r_{lm}}, & \text{for } \frac{D_l}{2} + \frac{D_m}{2} + L_{D,lm} \leq r_{lm} \leq D_l + D_m, \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (4.1)$$

ここで A_h は Hamaker 定数、 D_l および D_m は粒子 l および粒子 m の直径、 ρ_p は微粒子の密度、 \mathbf{r}_{lm} は粒子 l の重心から粒子 m の重心に向かうベクトルを表わし、 $r_{lm} = |\mathbf{r}_{lm}|$ である。 $L_{D,lm}$ はカットオフ長で、粒子 l と粒子 m の間で、粒子表面から引力が働かない厚みを表している。すなわち、粒子表面間距離が $L_{D,lm}$ 以下になると粒子間力は0になるよう設定する。また、遠く離れた粒子間の van der Waals 引力は非常に弱い。計算効率の観点から全粒子間力の力の計算は避け、重心間距離 r_{lm} が $D_l + D_m$ より大きい場合は van der Waals 引力の計算は行わず引力は0になるように設定した。

また、本章の数値計算においては、微粒子表面の電位や表面粗度等が微粒子の大きさによって異なる場合を想定し、粒子 l と粒子 m の間の粒子間力のカットオフ長 $L_{D,lm}$ が粒子 l の直径 D_l と粒子 m の直径 D_m に依存する場合についても調べる。

4.3 計算条件

以下では小粒子と大粒子の直径を、上付き添え字を用いそれぞれ D^1 と D^2 で表す。直径比 0.5 の微粒子が混在する分散系を考え、直径 D^1 の小粒子と直径 $D^2 (= 2D^1)$ の大粒子で構成された微粒子凝集体を直方体領域中に配置する。凝集体サイズの影響を調べるために2つの異なるサイズの凝集体を用いる。ひとつの凝集体は小粒子 20 個と大粒子 4 個とからなる“大きな凝集体” (Fig. 4.2) で、もうひとつの凝集体は小粒子 8

個と大粒子2個とからなる“小さな凝集体”である (Fig. 4.3). また, “小さな凝集体”は分散化の過程で生じた凝集体の断片としても考察する. Fig. 4.2 に示すように, 分散媒で満した $L_x=248\Delta x$, $L_y=110\Delta x$, $L_z=220\Delta x$ の直方体領域中に, 直径 $D^1=20\Delta x$ の小粒子を20個, 直径 $D^2=40\Delta x$ の大粒子を4個配置して“大きな凝集体”を構成する. 大粒子には4個の識別関数を用いる. 計算時間を短縮するため, 小粒子には大粒子とは独立な12~14個の識別関数を用い, 小粒子の色は必要に応じて付け替える. また, Fig. 4.3 に示すように, 分散媒で満した $L_x=200\Delta x$, $L_y=85\Delta x$, $L_z=175\Delta x$ の直方体領域中に, 直径 $D^1=20\Delta x$ の小粒子を8個, 直径 $D^2=40\Delta x$ の大粒子を2個配置して“小さな凝集体”を構成する. 各微粒子にはそれぞれ独立な識別関数を用いる. 時刻 $t=0$ に上下の壁をそれぞれ速度 u_w および $-u_w$ で x 方向に動かす. “大きな凝集体”, “小さな凝集体” どちらに対しても $u_w = 0.1$ と設定した. 境界条件は上下の壁で滑りなし条件, その他の境界では周期境界条件を用いる.

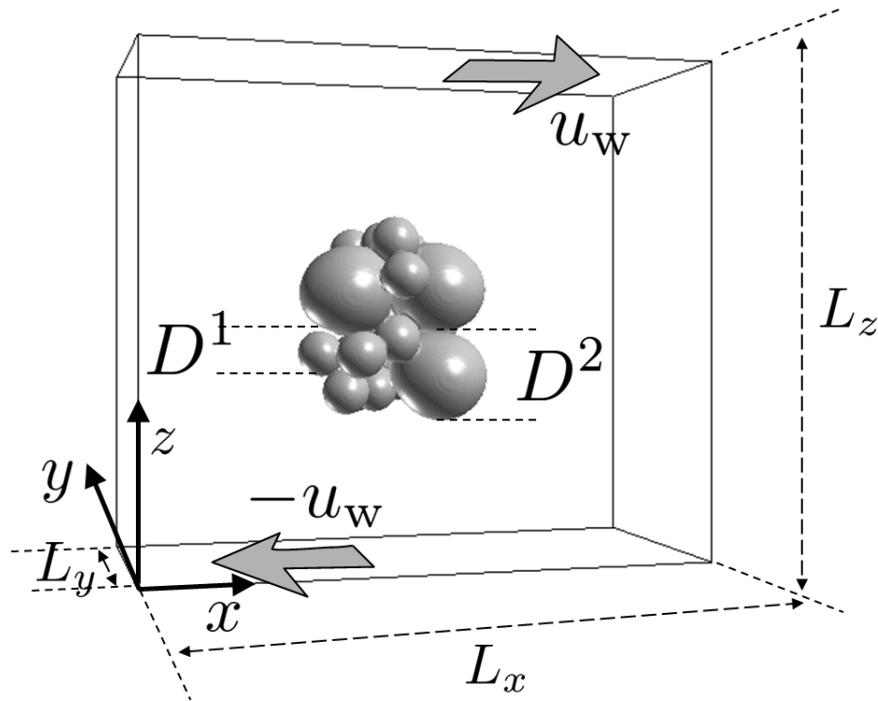


Fig. 4.2: Computational domain and a large aggregate.

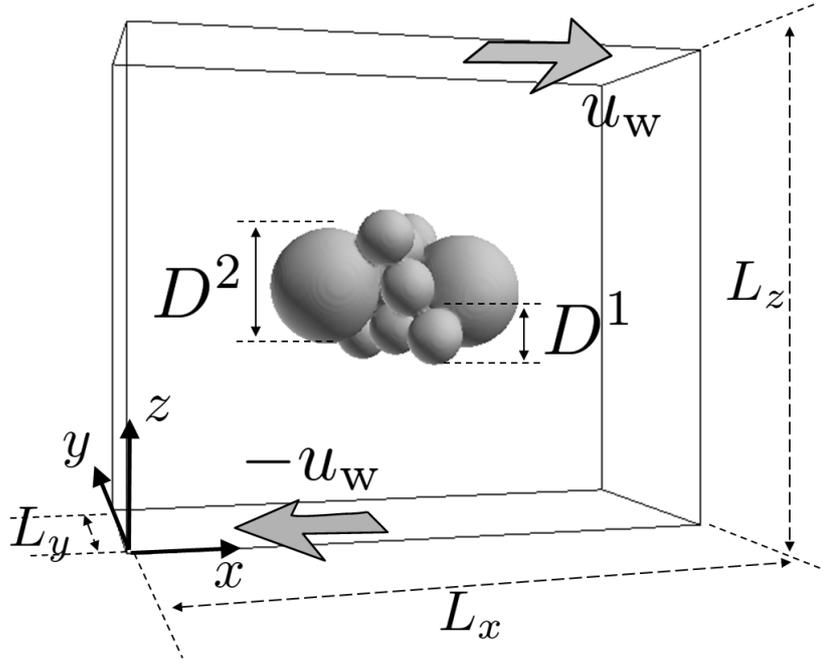


Fig. 4.3: Computational domain and a small aggregate.

計算結果を整理するために以下の無次元パラメータを提案する．なお，添え字 j, k は微粒子の大きさを示し，添え字 1 は小粒子を，添え字 2 は大粒子を表す．考察の対象とする直径 D^j の微粒子と直径 D^k の微粒子に対して，平均直径を \bar{D}^{jk} ，直径比を $\gamma^{jk} = D^j/D^k$ ，粒子間力のカットオフ長を L_D^{jk} とする．

- (a) 同一直径 D^j の粒子間に定義される，せん断流による流体力 $[\propto \rho_c \nu_c (u_w D^j / L_z) D^j]$ と粒子間引力 $[\propto A_h / D^j]$ の比:

$$I^{jj} = \frac{\rho_c \nu_c u_w D^{j3}}{A_h L_z} \quad (4.2)$$

- (b) 直径 D^j と直径 D^k の粒子間に定義される，カットオフ長 L_D^{jk} と平均直径 \bar{D}^{jk} の比:

$$s^{jk} = \frac{L_D^{jk}}{\bar{D}^{jk}} \quad (4.3)$$

- (c) 直径 D^j と直径 D^k の粒子間に定義される，

せん断流による流体力 $[\propto (\rho_c \nu_c (u_w D^j / L_z) D^j + \rho_c \nu_c (u_w D^k / L_z) D^k) / 2]$ と粒子間最大引力 $[\propto (4\gamma^{jk} / (1 + \gamma^{jk})^2) (A_h / (s^{jk})^2 \bar{D}^{jk}) \text{ for } s^{jk} \ll 1]$ の比:

$$Y^{jk} = \frac{1 + (\gamma^{jk})^2}{2\gamma^{jk}} \frac{\rho_c \nu_c u_w (\bar{D}^{jk})^3 (s^{jk})^2}{A_h L_z} \quad (4.4)$$

(d) 直径 D^j の微粒子に定義される，せん断流による移動速度 $[\propto 2u_w D^j / L_z]$ と自己拡散による移動速度 $[\propto k_B T / 3\pi\rho_c\nu_c(D^j)^2]$ の比，Péclet 数:

$$\text{Pe}^j = \frac{6\pi\rho_c\nu_c u_w D^{j3}}{k_B T L_z} = \left(\frac{6\pi A_h}{kT} \right) I^{jj} \quad (4.5)$$

“大きな凝集体” に対しては Table 4.1 に示す Case A~Y の条件の計算を行う。なお，Case A~P ではブラウン運動を考慮していない。Case A~M ではどの大きさの粒子間においても粒子間力のカットオフ長が一定の場合 ($L_D^{11} = L_D^{12} = L_D^{22}$) を扱い，Case N~P ではカットオフ長が粒子間で微粒子の大きさに応じて変化する場合を扱う。Case Q~Y ではナノ粒子の分散挙動を調べるためにブラウン運動の効果を加えている。“小さな凝集体” に対しては Table 4.2 に示すブラウン運動を考慮しない Case I~IX の条件の計算を行う。Case VIII, IX ではカットオフ長が粒子間で微粒子の大きさに応じて変化する場合を扱う。

実験との対応関係として，例えば Case B は，物質として，微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$ ，直径 $D^1=1\mu\text{m}$ および $D^2=2\mu\text{m}$ ， $L_D^{11} = L_D^{12} = L_D^{22}=5\text{nm}$ の酸化チタン粒子を，分散媒に密度 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の水を選んだとき， $10\mu\text{m}$ の隙間を上下壁速度 $u_w = 0.8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で動かしたことに相当する。また，Case F は，物質として，微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$ ，直径 $D^1=1\mu\text{m}$ および $D^2=2\mu\text{m}$ ， $L_D^{11} = L_D^{12} = L_D^{22}=5\text{nm}$ の酸化チタン粒子を，分散媒に密度 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の水を選んだとき， $10\mu\text{m}$ の隙間を上下壁速度 $u_w = 8 \times 10^{-4} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で動かしたことに相当する。さらに，Case W は，物質として，微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$ ，直径 $D^1=100\text{nm}$ および $D^2=200\text{nm}$ ， $L_D^{11} = L_D^{12} = L_D^{22}=5\text{nm}$ の酸化チタン粒子を，分散媒に密度 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ，温度 308K の水を選んだとき， $1\mu\text{m}$ の隙間を上下壁速度 $u_w = 0.8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で動かしたことに相当する。

Table 4.1: Computational conditions for the dispersion of a large aggregate composed of large particles and small particles under shear flow. The radius ratio of the particle is 0.5.

	I^{11}	I^{22}	s^{11}	s^{12}	s^{22}	Y^{11}	Y^{12}	Y^{22}	Pe^1	Pe^2
Case A	10000	80000	0.005	0.0033	0.0025	0.25	0.47	0.5	∞	∞
Case B	1000	8000	0.005	0.0033	0.0025	0.025	0.047	0.05	∞	∞
Case C	400	3200	0.005	0.0033	0.0025	0.01	0.019	0.02	∞	∞
Case D	100	800	0.005	0.0033	0.0025	0.0025	0.0047	0.005	∞	∞
Case E	10	80	0.005	0.0033	0.0025	0.00025	0.00047	0.0005	∞	∞
Case F	1	8	0.005	0.0033	0.0025	0.000025	0.000047	0.00005	∞	∞
Case G	100	800	0.016	0.011	0.008	0.025	0.047	0.05	∞	∞
Case H	100	800	0.05	0.033	0.025	0.25	0.47	0.5	∞	∞
Case I	10	80	0.05	0.033	0.025	0.025	0.047	0.05	∞	∞
Case J	4	32	0.05	0.033	0.025	0.01	0.019	0.02	∞	∞
Case K	0.1	0.8	0.05	0.033	0.025	0.00025	0.00047	0.0005	∞	∞
Case L	0.1	0.8	0.158	0.105	0.079	0.0025	0.0047	0.005	∞	∞
Case M	1	8	0.158	0.105	0.079	0.025	0.047	0.05	∞	∞
Case N	4	32	0.05	0.018	0.0025	0.01	0.0057	0.0002	∞	∞
Case O	4	32	0.005	0.018	0.025	0.0001	0.0057	0.02	∞	∞
Case P	4	32	0.05	0.0034	0.0025	0.01	0.0002	0.0002	∞	∞
Case Q	10000	80000	0.005	0.0033	0.0025	0.25	0.47	0.5	3.5×10^6	2.8×10^7
Case R	1000	8000	0.005	0.0033	0.0025	0.025	0.047	0.05	3.5×10^5	2.8×10^6
Case S	400	3200	0.005	0.0033	0.0025	0.01	0.019	0.02	1.4×10^5	1.12×10^6
Case T	100	800	0.005	0.0033	0.0025	0.0025	0.0047	0.005	35000	2.8×10^5
Case U	100	800	0.016	0.011	0.008	0.025	0.047	0.05	35000	2.8×10^5
Case V	100	800	0.05	0.033	0.025	0.25	0.47	0.5	35000	2.8×10^5
Case W	10	80	0.05	0.033	0.025	0.025	0.047	0.05	3500	28000
Case X	4	32	0.05	0.033	0.025	0.01	0.019	0.02	1400	11200
Case Y	1	8	0.158	0.105	0.079	0.025	0.047	0.05	350	2800

Table 4.2: Computational conditions for the dispersion of a small aggregate composed of large particles and small particles under shear flow. The radius ratio of particle is 0.5.

	I^{11}	I^{22}	s^{11}	s^{12}	s^{22}	Y^{11}	Y^{12}	Y^{22}	Pe^1	Pe^2
Case I	1000	8000	0.005	0.0033	0.0025	0.025	0.047	0.05	∞	∞
Case II	100	800	0.005	0.0033	0.0025	0.0025	0.0047	0.005	∞	∞
Case III	10	80	0.005	0.0033	0.0025	0.00025	0.00047	0.0005	∞	∞
Case IV	1	8	0.005	0.0033	0.0025	0.000025	0.000047	0.00005	∞	∞
Case V	10	80	0.05	0.033	0.025	0.025	0.047	0.05	∞	∞
Case VI	10	80	0.05	0.018	0.0025	0.025	0.014	0.0005	∞	∞
Case VII	1	8	0.05	0.033	0.025	0.0025	0.0047	0.005	∞	∞
Case VIII	1	8	0.05	0.018	0.0025	0.0025	0.0014	0.00005	∞	∞
Case IX	1	8	0.158	0.018	0.0025	0.025	0.0014	0.00005	∞	∞

4.4 計算結果および考察

4.4.1 大きな凝集体

Case D, F, M および Y の条件で計算した“大きな凝集体”の分散化の様子を Fig. 4.4 および Fig. 4.5 に示す. 図中の $t^* = 2u_w t/L_z$ は無次元時間である. Fig. 4.4 に示すように, Case D ではせん断流が大きく時間の経過に従い微粒子が分散する. 一方, Case F ではせん断流が小さく時間が経過しても微粒子は分散しない. また, Fig. 4.5 に示すように, Case M では時間の経過に従い微粒子が分散してゆく. Case Y はブラウン運動を考慮している場合であり, 他の条件は Case M と同じである. Case Y でも時間の経過に従い微粒子が分散してゆくが, ブラウン運動によりその分散化過程での微粒子の挙動には違いが表れることがわかる. ただし, Fig. 4.5 からはその詳細は明

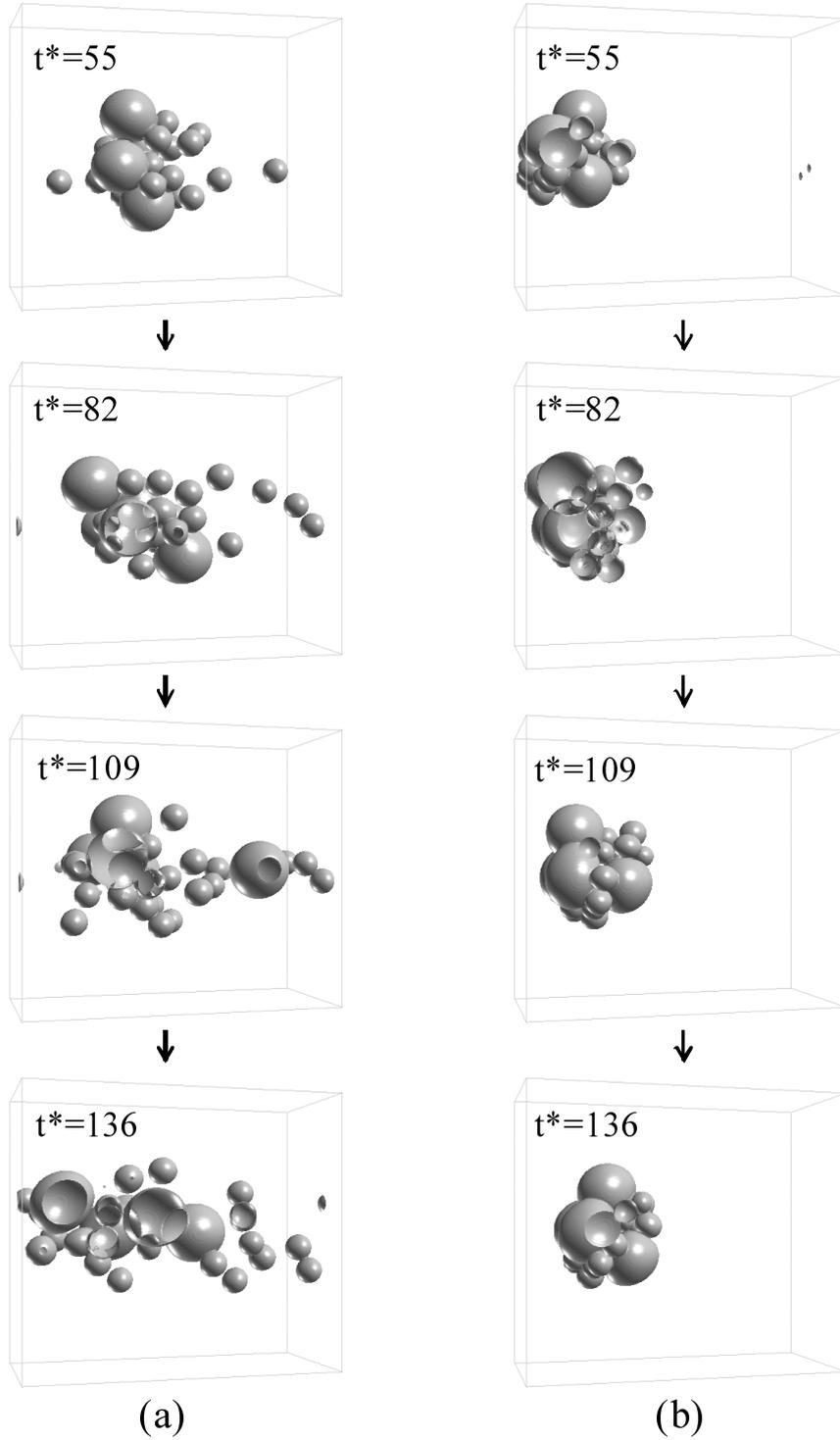


Fig. 4.4: Time evolution of a large aggregate under shear flows for (a) $I^{11}=100$, $I^{22}=800$, $s^{11}=0.005$, $s^{12}=0.0033$, $s^{22}=0.0025$, $Y^{11}=0.0025$, $Y^{12}=0.0047$, $Y^{22}=0.005$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case D) and (b) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.005$, $s^{12}=0.0033$, $s^{22}=0.0025$, $Y^{11}=0.000025$, $Y^{12}=0.000047$, $Y^{22}=0.00005$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case F). $t^* = 2u_w t/L_z$.

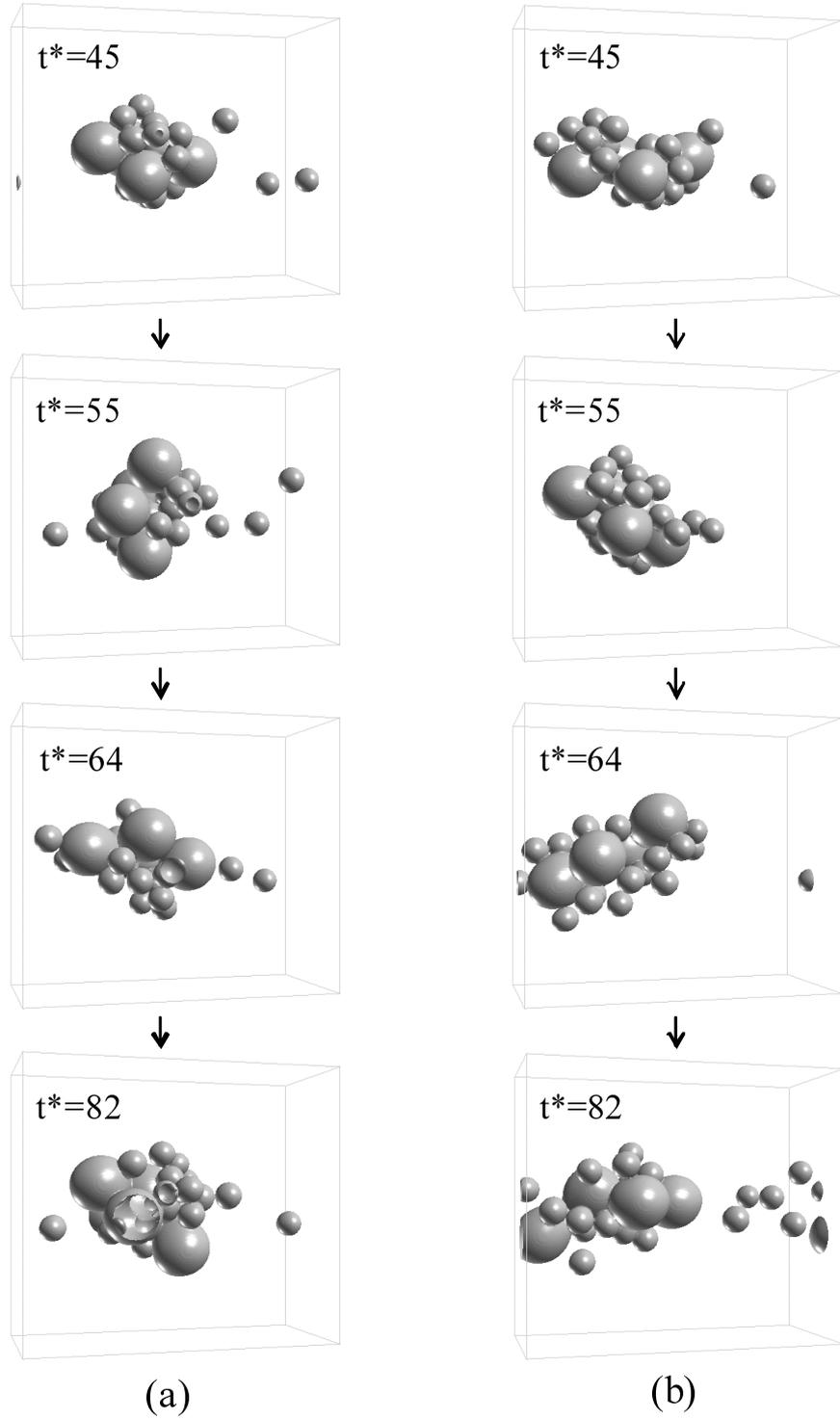


Fig. 4.5: Time evolution of a large aggregate under shear flows for (a) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.158$, $s^{12}=0.105$, $s^{22}=0.079$, $Y^{11}=0.025$, $Y^{12}=0.047$, $Y^{22}=0.05$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case M) and (b) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.158$, $s^{12}=0.105$, $s^{22}=0.079$, $Y^{11}=0.025$, $Y^{12}=0.047$, $Y^{22}=0.05$, $Pe^1=350$, $Pe^2=2800$ (Case Y). $t^* = 2u_w t/L_z$.

らかでない。

分散の様子を定量化するために、微粒子の質量の標準偏差 σ を、微粒子の質量中心 \mathbf{x}_l と微粒子群全体の質量中心 $\bar{\mathbf{x}}$ との距離に微粒子の体積 $\pi D_l^3/6$ を乗じた値の標準偏差として計算し、その時間発展を求める。

$$\bar{\mathbf{x}} = \frac{\sum_l^N \frac{\pi D_l^3}{6} \mathbf{x}_l}{\sum_l^N \frac{\pi D_l^3}{6}} \quad (4.6)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_l^N \left(\frac{\pi D_l^3}{6} |\mathbf{x}_l - \bar{\mathbf{x}}| \right)^2}{\sum_l^N \frac{\pi D_l^3}{6}}} \quad (4.7)$$

ここで N は全微粒子数、 D_l は粒子 l の直径である。Fig. 4.6 に Case D, F, M および Y の標準偏差 σ の時間発展を示す。図中の σ_0 は初期の粒子配置における標準偏差である。Fig. 4.6 からせん断流の大きさによる分散化の有無の違い (Case D と F の比較)、ブラウン運動の有無による分散化挙動の違い (Case M と Y の比較) が確認できる。Fig. 4.7 および Fig. 4.8 はそれぞれ、ブラウン運動を考慮しない全条件 (Case A~P) に対して、 $115 \leq t^* \leq 137$ で時間平均した標準偏差 $\bar{\sigma}$ の Y 依存性および Y 依存性である。なお、標準偏差は凝集体が一回転するおよその時間 $22\Delta t^*$ で平均した値を bar 付きで示した。ここで、 Y^{\min} はその条件下での Y^{11} , Y^{12} , Y^{22} の最小値であり、 Y^{\max} は最大値である。Fig. 4.8 では例えば Case A について、 $(Y^{jk}, \bar{\sigma}/\sigma_0) = (0.25, 2.83)$ の点に標準偏差の Y^{11} 依存性が \triangle で、 $(0.47, 2.83)$ の点に Y^{12} 依存性が \times で、 $(0.5, 2.83)$ の点に Y^{22} 依存性依存性が ∇ で示される。また、 Y^{11} , Y^{12} , Y^{22} の最小値は Y^{11} であり、 \triangle には \circ が重ねられる。同様に Y^{11} , Y^{12} , Y^{22} の最大値は Y^{22} であり、 ∇ には \square が重ねられる。Fig. 4.7 および Fig. 4.8 から、 Y^{\max} が分散化との相関を示すことがわかる。また、Case E では $Y^{\max} = 0.0005$ に対し、 $\bar{\sigma}/\sigma_0 = 1.22$ と 1 を超えているが、凝集体表面の小粒子が数個分離した状態であり、全体の傾向を踏まえて、分散化に対する Y^{\max} の閾値は 0.0005 と 0.005 の間にあり、相乗平均をとることにより約 0.002 と推定した。

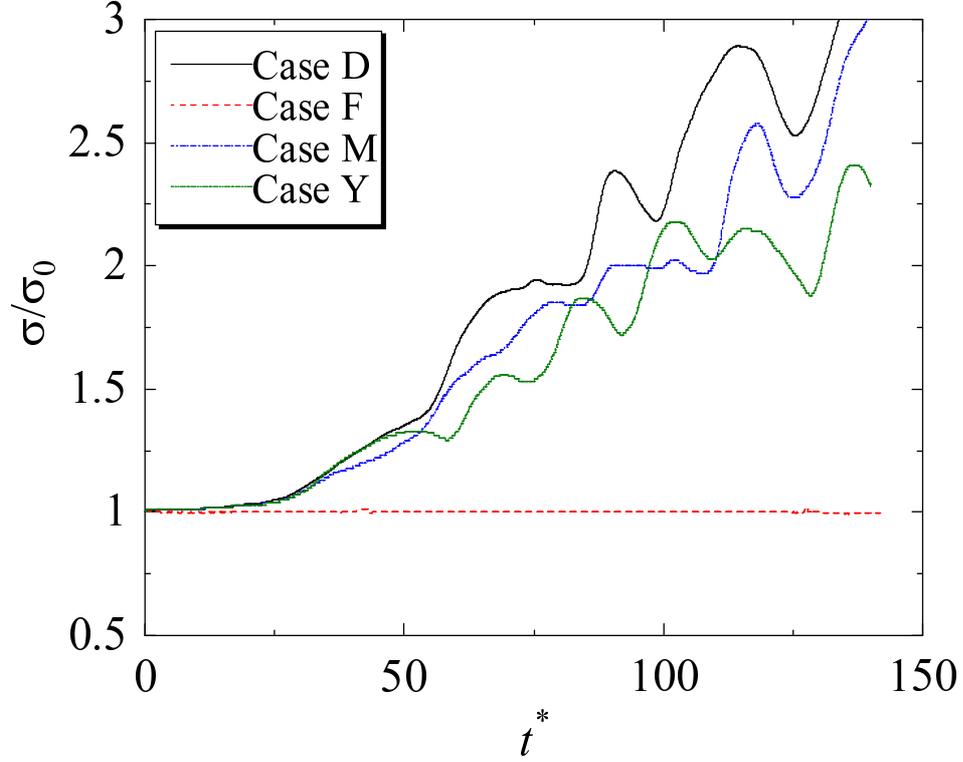


Fig. 4.6: Time evolution of standard deviation σ for a the large aggregate for (a) $I^{11}=100$, $I^{22}=800$, $s^{11}=0.005$, $s^{12}=0.0033$, $s^{22}=0.0025$, $Y^{11}=0.0025$, $Y^{12}=0.0047$, $Y^{22}=0.005$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case D), (b) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.005$, $s^{12}=0.0033$, $s^{22}=0.0025$, $Y^{11}=0.000025$, $Y^{12}=0.000047$, $Y^{22}=0.00005$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case F), (c) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.158$, $s^{12}=0.105$, $s^{22}=0.079$, $Y^{11}=0.025$, $Y^{12}=0.047$, $Y^{22}=0.05$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case M), and (d) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.158$, $s^{12}=0.105$, $s^{22}=0.079$, $Y^{11}=0.025$, $Y^{12}=0.047$, $Y^{22}=0.05$, $Pe^1=350$, $Pe^2=2800$ (Case Y). σ_0 is the initial standard deviation. $t^* = 2u_w t/L_z$.

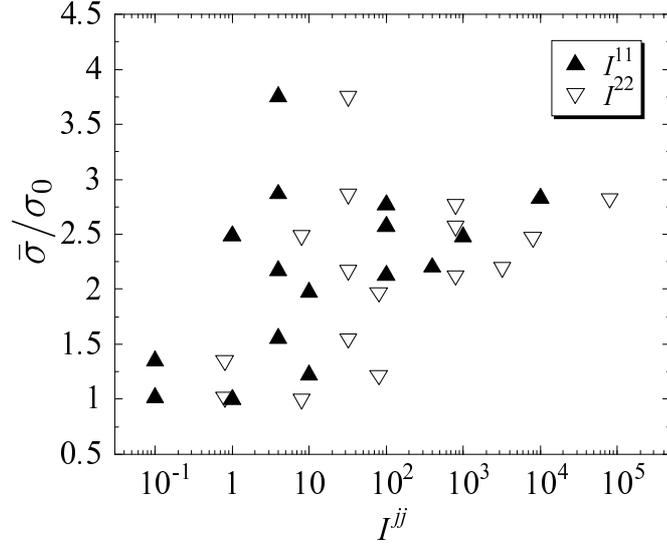


Fig. 4.7: Time-averaged standard deviation $\bar{\sigma}$ versus I^{jj} for a large aggregate for $\text{Pe}^1=\text{Pe}^2=\infty$. $\bar{\sigma}$ is the time-averaged quantity for $115 \leq t^* \leq 137$, and σ_0 is the initial standard deviation. $t^* = 2u_w t/L_z$.

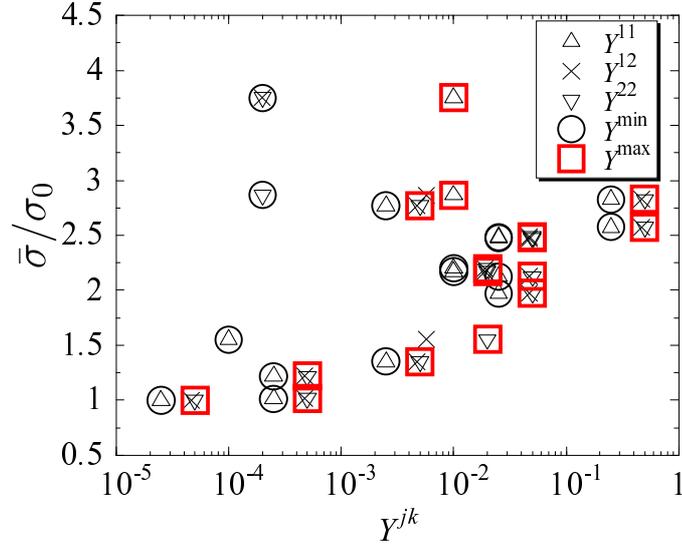


Fig. 4.8: Time-averaged standard deviation $\bar{\sigma}$ versus Y^{jk} for a large aggregate for $\text{Pe}^1=\text{Pe}^2=\infty$. Y^{\min} is the smallest among Y^{11} , Y^{12} , and Y^{22} . Y^{\max} is the largest among Y^{11} , Y^{12} , and Y^{22} . $\bar{\sigma}$ is the time-averaged quantity for $115 \leq t^* \leq 137$, and σ_0 is the initial standard deviation. $t^* = 2u_w t/L_z$.

次にブラウン運動の効果について考察する。ブラウン運動の有無で分散化挙動が異なることが Fig. 4.6 からわかるが、その詳細を調べるために、小粒子群の位置の標準偏差 σ^1 と、大粒子群の位置の標準偏差 σ^2 を、それぞれの粒子群全体の質量中心を中心として σ と同様に計算し、その時間発展を求める。Fig. 4.9 に Case M および Y における小粒子群の標準偏差 σ^1 の時間発展を示す。同様に、Fig. 4.10 に Case M および Y における大粒子群の標準偏差 σ^2 の時間発展を示す。図中の σ_0^1 および σ_0^2 はそれぞれ初期の粒子配置における小粒子群および大粒子群の標準偏差である。Fig. 4.9 および Fig. 4.10 から、分散化の過程において $t^* < 95$ の範囲では、小粒子はブラウン運動により分散化を遅延され、一方、大粒子はブラウン運動により分散化を促進されることがわかる。Fig. 4.11 はブラウン運動を考慮した全ケース (Case Q~Y) について、Péclet 数と $64 \leq t^* \leq 86$ で時間平均した標準偏差 $\bar{\sigma}^j$ との関係をブラウン運動を考慮しない場合の標準偏差 $\bar{\sigma}^j_{(Pe=\infty)}$ で規格化して示したものである。小粒子の Péclet 数 (Pe^1) に対して小粒子の位置の標準偏差 $\bar{\sigma}^1$ を、大粒子の Péclet 数 (Pe^2) に対して大粒子の位置の標準偏差 $\bar{\sigma}^2$ を示している。Fig. 4.11 から、ブラウン運動による小粒子の分散化遅延の効果は Pe^1 が 10^4 より小さい場合に著しくなること、ブラウン運動による大粒子の分散化促進の効果は Pe^2 が 10^4 より小さい場合に著しくなることがわかる。実際との対応として、例えば微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$ の酸化チタン粒子を、分散媒に密度 $1.0 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、温度 308K の水を選び、 $1\mu\text{m}$ の隙間を上下壁速度 $u_w = 0.8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で動かす場合、直径が 142nm より小さな微粒子ではブラウン運動の効果が著しくなる。

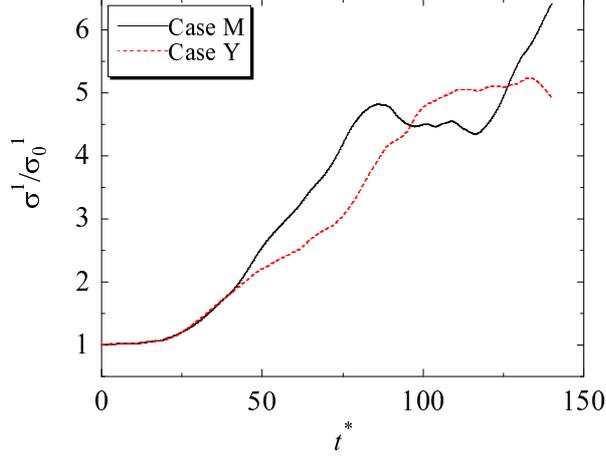


Fig. 4.9: Time evolution of standard deviation σ^1 for a large aggregate for (a) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.158$, $s^{12}=0.105$, $s^{22}=0.079$, $Y^{11}=0.025$, $Y^{12}=0.047$, $Y^{22}=0.05$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case M) and (b) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.158$, $s^{12}=0.105$, $s^{22}=0.079$, $Y^{11}=0.025$, $Y^{12}=0.047$, $Y^{22}=0.05$, $Pe^1=350$, $Pe^2=2800$ (Case Y). σ^1 is the standard deviation only for small particles. σ_0^1 is the initial standard deviation. $t^* = 2u_w t/L_z$.

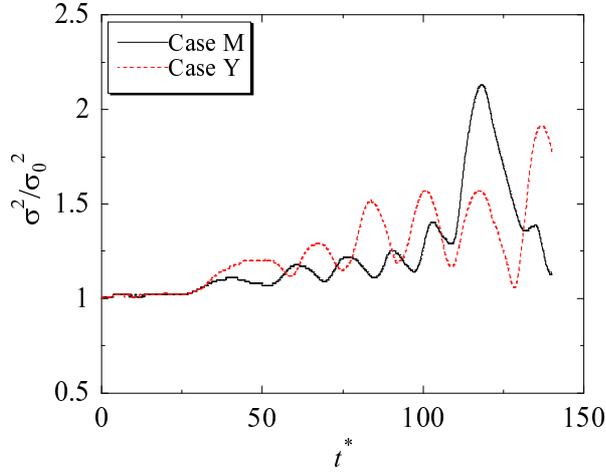


Fig. 4.10: Time evolution of standard deviation σ^2 for a large aggregate for (a) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.158$, $s^{12}=0.105$, $s^{22}=0.079$, $Y^{11}=0.025$, $Y^{12}=0.047$, $Y^{22}=0.05$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case M) and (b) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.158$, $s^{12}=0.105$, $s^{22}=0.079$, $Y^{11}=0.025$, $Y^{12}=0.047$, $Y^{22}=0.05$, $Pe^1=350$, $Pe^2=2800$ (Case Y). σ^2 is the standard deviation only for large particles. σ_0^2 is the initial standard deviation. $t^* = 2u_w t/L_z$.

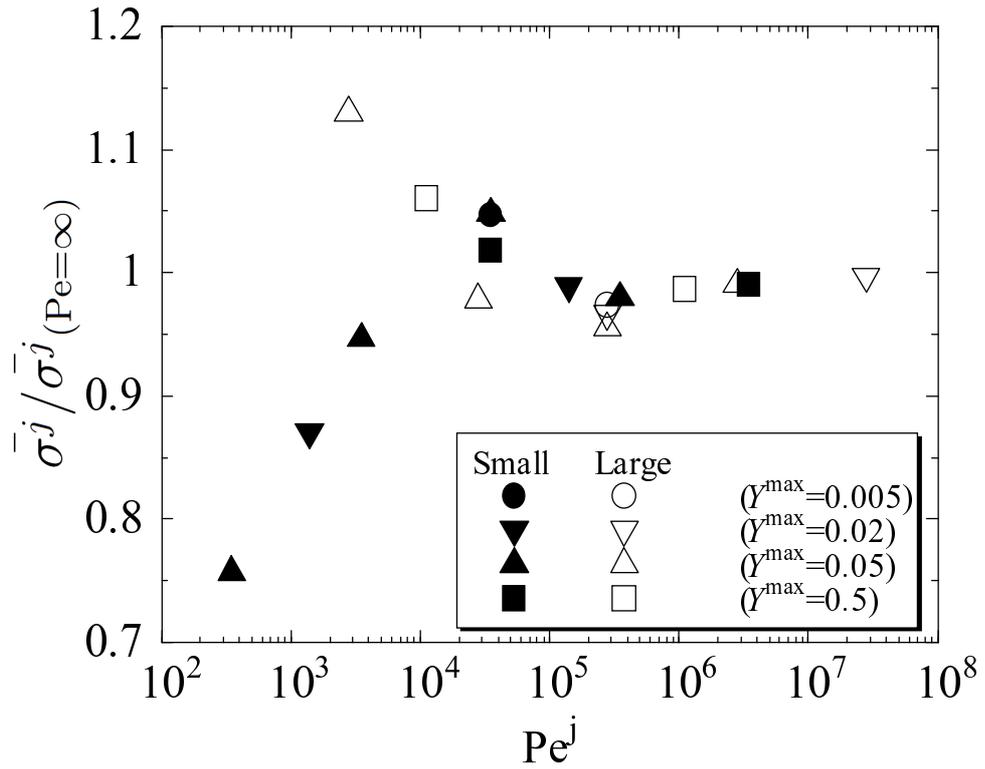


Fig. 4.11: The ratio of standard deviation of Brownian case $\bar{\sigma}^j$ to that of non-Brownian case $\bar{\sigma}^j_{(Pe=\infty)}$ for a large aggregate. $\bar{\sigma}^j$ and $\bar{\sigma}^j_{(Pe=\infty)}$ are time-averaged quantities for $64 \leq t^* \leq 86$.

4.4.2 小さな凝集体

凝集体サイズの影響を調べるため、ブラウン運動を考慮しない場合について、“小さな凝集体”の分散挙動を調べる。Fig. 4.12に Case Iおよび Case IVの条件で計算した微粒子凝集体の分散化の様子を示す。Case Iではせん断流が大きく時間の経過に従い微粒子が分散する。一方、Case IVではせん断流が小さく時間が経過しても微粒子は分散しない。

Fig. 4.13およびFig. 4.14は、それぞれ $t^*=45$ における全粒子の標準偏差 σ の I 依存性および Y 依存性である。なお、初期に大粒子間には間隙があるため、 Y^{22} での整理は行っていない。 Y^{\min} が分散化との相関を示し、 Y^{\min} がおよそ0.002より大きい場合に分散化することがわかる。

すなわち、“大きな凝集体”では Y^{\max} が0.002より大きいと分散化し、“小さな凝集体”では Y^{\min} が0.002より大きいと分散化する。ここで、Fig. 4.4(a)に示す“大きな凝集体”の $t^* = 136$ における粒子配置と、Fig. 4.12(a)に示す“小さな凝集体”の $t^* = 46$ における粒子配置とを比較すると、“大きな凝集体”では個々の微粒子に至るまでは分散化されていないのに対し、“小さな凝集体”は十分に個々の微粒子にまで分散化されていることがわかる。“大きな凝集体”の計算では分散化の過程で周期境界をまたぐ微粒子の存在が時間の経過とともに無視できなくなってゆくため、個々の微粒子に至るまでの分散化について調べるのが困難である。“大きな凝集体”の分散化の過程で生じた凝集体の破片を“小さな凝集体”として考察すると、凝集体は Y^{\max} が0.002より大きい場合に分散化するが、 Y^{\min} も0.002より大きい場合は個々の微粒子に至るまで分散化すると考えられる。

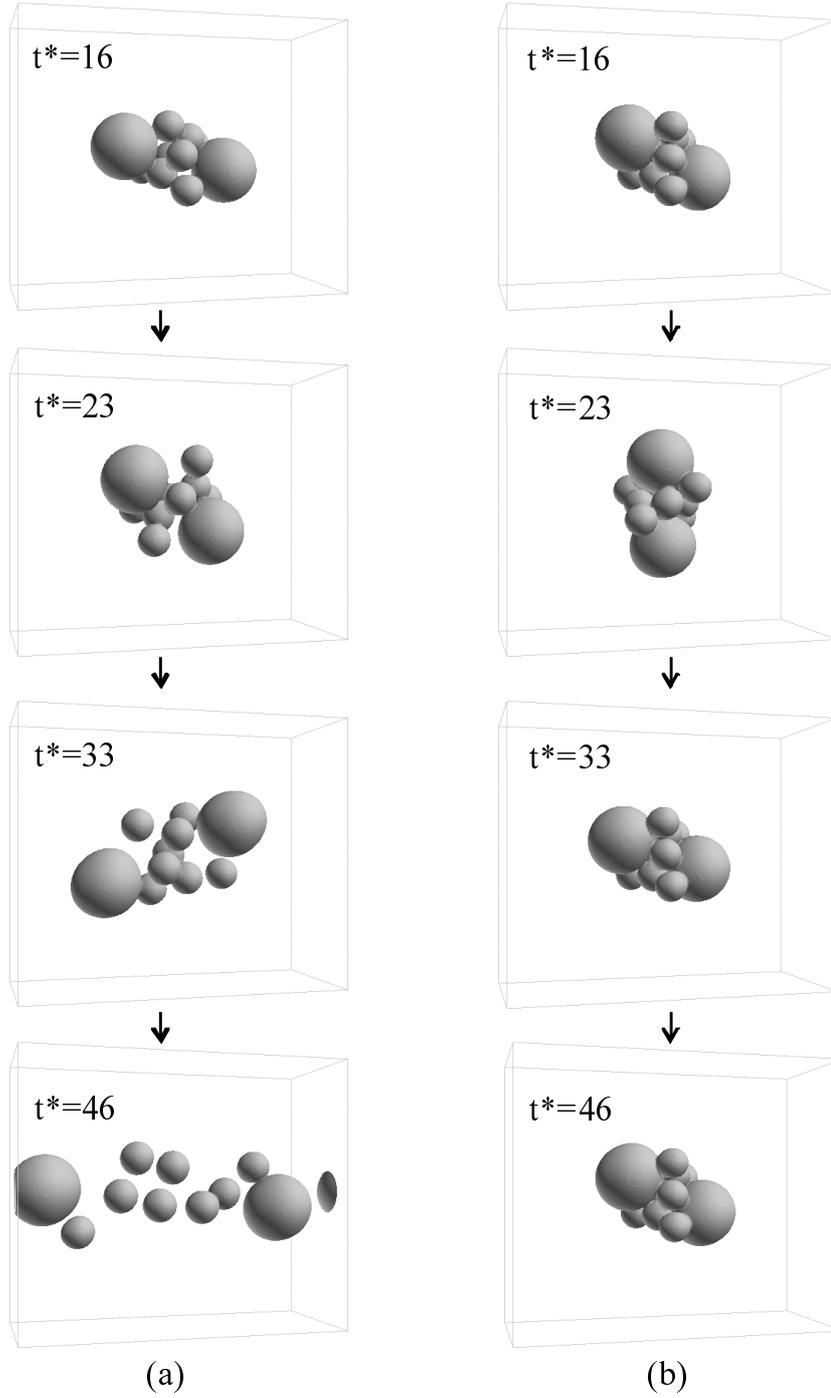


Fig. 4.12: Time evolution of a small aggregate under shear flows for (a) $I^{11}=1000$, $I^{22}=8000$, $s^{11}=0.005$, $s^{12}=0.0033$, $s^{22}=0.0025$, $Y^{11}=0.025$, $Y^{12}=0.047$, $Y^{22}=0.05$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case I), (b) $I^{11}=1$, $I^{22}=8$, $s^{11}=0.005$, $s^{12}=0.0033$, $s^{22}=0.0025$, $Y^{11}=0.000025$, $Y^{12}=0.000047$, $Y^{22}=0.00005$, $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ (Case IV). $t^* = 2u_w t/L_z$.

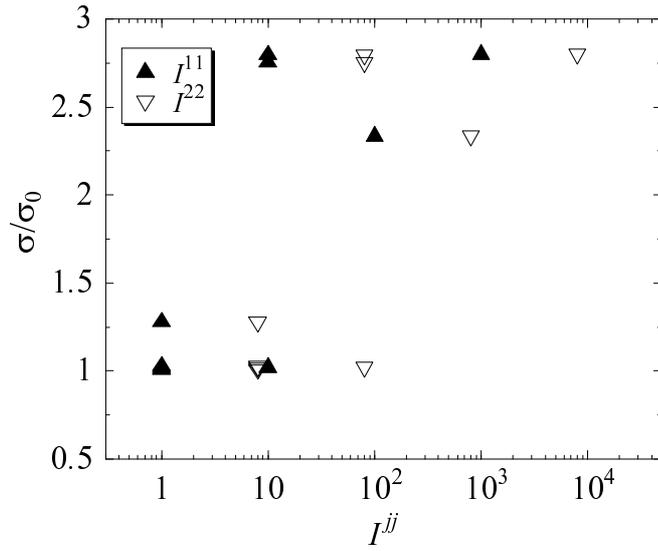


Fig. 4.13: Standard deviation σ versus I^{jj} for a small aggregate at $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ for $t^*=45$. σ is normalized by initial standard deviation σ_0 . $t^* = 2u_w t/L_z$.

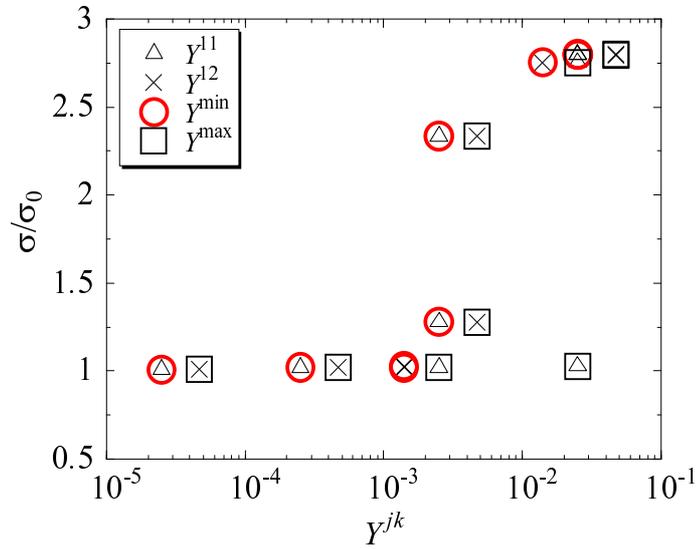


Fig. 4.14: Standard deviation σ versus Y^{jk} for a small aggregate at $Pe^1=\infty$, $Pe^2=\infty$ for $t^*=45$. σ is normalized by initial standard deviation σ_0 . $t^* = 2u_w t/L_z$.

4.4.3 既往研究との比較

3.4.3節で述べたように、軌道理論による同一粒子径の2粒子凝集体のせん断流中の分散化条件は Zeichner & Schowalter (1977) [7] によって示されている。直径比の異なる球形2粒子凝集体について、Higashitani *et al.*(1982) [4] の報告で定式化されているせん断流中の2粒子の相対速度ベクトル (Eq. (4.9)) から、軌道理論によるせん断流中の分散化条件を求めることができる。直径 D^1 の粒子1と直径 D^2 の粒子2に対して、平均直径を \bar{D}^{12} 、直径比を $\gamma^{12} = D^1/D^2 \leq 1$ 、粒子1の重心から粒子2の重心に向かうベクトルを \mathbf{r}^{12} 、粒子1の重心から見た粒子2の重心の相対速度ベクトルを \mathbf{V}^{12} とする。相対速度ベクトル \mathbf{V}^{12} を次式のように極座標表示で表す (Fig. 4.15 を参照)。

$$\mathbf{V}^{12} = V_r^{12} \mathbf{e}_r + V_\theta^{12} \mathbf{e}_\theta + V_\phi^{12} \mathbf{e}_\phi \quad (4.8)$$

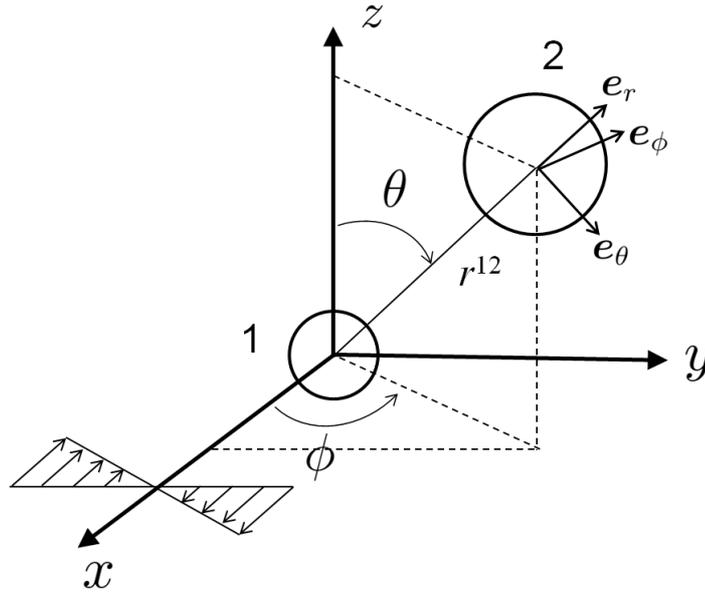


Fig. 4.15: Rectangular and spherical coordinate.

ここで、 \mathbf{e}_r 、 \mathbf{e}_θ 、および \mathbf{e}_ϕ は極座標系の単位ベクトルである。せん断流れ場をデカルト座標系の $\mathbf{u}(\mathbf{x}) = (\dot{\gamma}y, 0, 0)$ で与えると、動径方向の相対速度は、

$$V_r^{12} = \frac{dr^{12}}{dt} = \dot{\gamma}(1 - \mathcal{A})r^{12} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi - \frac{\mathcal{C}}{3\pi\rho_c\nu_c\bar{D}^{12}} \frac{dV_T}{dr^{12}} \quad (4.9)$$

で表わされる [4]. ここで, $\dot{\gamma}$ はせん断速度, V_T は粒子間ポテンシャルである. \mathcal{A} および \mathcal{C} は無次元粒子間距離 r^{12}/\bar{D}^{12} と直径比 $\gamma^{12} = D^1/D^2$ の関数であり, $r^{12} \approx \bar{D}^{12}$ の場合は次式で近似される.

$$\mathcal{A} \approx 1 - \left(\frac{r^{12}}{\bar{D}^{12}} - 1 \right) \left(1 + (\gamma^{12})^2 \right) h(\gamma^{12}) \quad (4.10)$$

$$\mathcal{C} \approx \left(\frac{r^{12}}{\bar{D}^{12}} - 1 \right) \frac{(1 + \gamma^{12})^4}{2(\gamma^{12})^2} \quad (4.11)$$

ここで, $h(\gamma^{12})$ は $\gamma^{12} (\leq 1)$ の関数であり, Goren (1971) [8] によって値が求められている (Table 4.3 参照). 粒子間ポテンシャルとして, 本研究の van der Waals ポテンシャルのカットオフモデル (4.2 節参照) を用いた場合には, L_D^{12} が \bar{D}^{12} より十分小さく, $s^{12} \ll 1$ であれば, 最大粒子間力は, $r^{12}/\bar{D}^{12} = 1 + s^{12}$ の時に,

$$\frac{dV_T}{dr^{12}} \approx \frac{\gamma^{12}}{6(1 + \gamma^{12})^2} \frac{A_h}{\bar{D}^{12}} \frac{1}{(s^{12})^2} \quad (4.12)$$

と近似できる. また, Eq. (4.9) で,

$$\sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi \leq \frac{1}{2} \quad (4.13)$$

であり, 最も分散化しやすいのは 2 粒子が $\sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi = 1/2$ の相対配置をとる場合である. $V_r^{12} > 0$ の時, 二つの粒子は分離するので, 分散化条件は無次元パラメータ Y^{12} を用いて近似的に次式のように表わせる.

$$Y^{12} > \frac{1 + (\gamma^{12})^2}{36\pi(1 + \gamma^{12})^2} \frac{\mathcal{C}}{1 - \mathcal{A}} \approx \frac{1 + (\gamma^{12})^2}{72\pi(\gamma^{12})^2 h(\gamma^{12})} \quad (4.14)$$

直径比 $\gamma^{12} = 0.5$ の場合は Table 4.3 の $h(0.5) = 3.04$ を用いて,

$$Y^{12} > 0.007 \quad (4.15)$$

となる. この値は, 3.4.3 節で述べた軌道理論による同一粒子径の 2 粒子凝集体の分散条件 ($Y > 0.004$) より少し大きい. 本数値計算では直径比 0.5 の多数の微粒子からなる微粒子凝集体の分散化について, 分散化に必要な Y の閾値を求めたが, その閾値 ($Y > 0.002$) は, 同一粒子径の 2 粒子凝集体に対する軌道理論による理論値 ($Y > 0.004$), および直径比 0.5 の 2 粒子凝集体に軌道理論による理論値 ($Y > 0.007$) よりもやや小さいがオーダーは近い.

軌道理論による直径比 γ^{12} の 2 粒子凝集体の分散化に必要な Y^{12} の閾値を Goren の関数 $h(\gamma)$ とともに Table 4.3 に示す. 直径比が小さくなるに従い, 分散化に必要な Y の閾値が大きくなることがわかる. 直径比が 0.5 より小さい多数の微粒子からなる微粒子凝集体の分散化の数値計算は今後の課題である.

Table 4.3: Function $h(\gamma^{12})$ [8] and threshold value of Y^{12} for the dispersion of the aggregation of two particles from trajectory analysis.

γ^{12}	1	0.794	0.630	0.5	0.397	0.25	0.125	0.0625
$h(\gamma^{12})$	2.04	2.48	2.83	3.04	3.1	2.85	2.03	1.23
Y^{12}	0.0043	0.0046	0.0055	0.0073	0.0105	0.0264	0.142	0.924

なお, 大きさの異なる微粒子からなる凝集体の分散化に関しては, 3.4.3 節で述べた Higashitani *et al.* の離散要素法によるモデル [9] および Stokesian Dynamics [10, 11] による計算例は報告されていない. また, ブラウン運動が分散化過程に及ぼす影響についての既往の研究はない.

4.4.4 単分散系との比較

同一粒子径の微粒子凝集体において (単分散系) は, Y が 0.001 より大きい場合に分散化することを第 3 章で述べたが, 直径比が 0.5 の微粒子凝集体において (多分散系) は, Y^{\max} が 0.002 より大きい場合に分散化し, Y^{\min} も 0.002 より大きい場合には個々の微粒子に至るまで分散化する. すなわち直径比が 0.5 の多分散の場合でも分散化に必要なせん断力は単分散系の場合と同じオーダーである.

一方, 分散化に対するブラウン運動の影響については, 単分散系と直径比が 0.5 の多分散系で違いが確認される. 単分散系では, Pe が 10^5 より小さい場合にブラウン運動の分散化遅延効果が顕著であるが, 本章で調べた直径比が 0.5 の多分散系では, Pe^j が 10^4 より小さい場合に小粒子に対してはブラウン運動の分散化遅延効果が顕著になり, 大粒子に対しては, 逆にブラウン運動の分散化促進効果が顕著になる. 従って, ブラウン運動の影響を大きく受けるナノ粒子凝集体の分散化においては, 相対的に多分散

系の方が容易であり，単分散系の分散化は，多分散系の分散化と比べて，ブラウン運動に起因してより困難であると考えられる．ブラウン運動の効果が単分散系と異なるのは，多分散系においては，その流れ場が単分散系と比較してより複雑になることが原因と推定されるが，詳細な解析は今後の課題である．

4.5 結言

多分散系を単純化したモデルとして，直径比 0.5 の大粒子および小粒子からなる微粒子凝集体を構成し，せん断流れ場における分散挙動を調べ，第 3 章で述べた単分散系の場合と比較した．以下に，得られた知見を示す．

1. 同一粒子径の微粒子凝集体の分散化（単分散系）の場合と同様に，せん断流による流体力と粒子間最大引力との比 (Y) が分散化の鍵となる因子である．
2. 小粒子間，小粒子－大粒子間，大粒子間の Y を表す Y^{11} ， Y^{12} ， Y^{22} を導入し，その最大値を Y^{\max} ，最小値を Y^{\min} とすると，微粒子凝集体は Y^{\max} が 0.002 より大きい場合に分散化する． Y^{\min} も 0.002 より大きい場合には個々の微粒子に至るまで分散化する．分散化に必要な Y の値は単分散系の場合と同じオーダーである．
3. 単分散系の場合と同様に，ブラウン運動は小粒子の分散化を遅延し，分散化に要する時間を増大させるが，大粒子に対しては逆に分散化を促進する．ブラウン運動の効果は Péclet 数が 10^4 より小さい場合に顕著である．単分散は多分散と比較して，ブラウン運動に起因して分散化はより困難であると考えられる．

参考文献

- [1] 東レ株式会社. “トレパール” EP. http://www.toray.jp/chemical/polymer/pol_004b.html.
- [2] Batchelor, G. K. and Green, J. T. The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 56, pp. 375–400, 1972.
- [3] Jeffrey, D. J. and Onishi, Y. Calculation of the resistance and mobility functions for two unequal rigid spheres in low-Reynolds-number flow. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 139, pp. 261–290, 1984.
- [4] Higashitani, K., Ogawa, R., Hosokawa, G., and Matsuno, Y. Kinetic theory of shear coagulation for particles in a viscous fluid. *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 15, pp. 299 – 304, 1982.
- [5] Abbas, M., Climent, E., Simonin, O., and Maxey, M. R. Dynamics of bidisperse suspensions under Stokes flows: Linear shear flow and sedimentation. *Phys. Fluid.*, Vol. 18, p. 121504, 2006.
- [6] 奥山喜久夫, 増田弘昭, 東谷公, 近沢正敏, 金沢孝文. 2粒子間相互作用. 粉体工学雑誌, Vol. 22, pp. 451–475, 1985.
- [7] Zeichner, G. R. and Schowalter, W. R. Use of trajectory analysis to study stability of colloidal dispersions in flow fields. *A. I. Ch. E. Journal*, Vol. 23, pp. 243–254, 1977.

- [8] Goren, S. L. The hydrodynamic forces on touching spheres along the line of centers exerted by a shear field. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 36, pp. 94 – 96, 1971.
- [9] Higashitani, K., Iimura, K., and Sanda, H. Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, pp. 2927–2938, 2001.
- [10] Bossis, G and Brady, J. F. Dynamic simulation of sheared suspensions. I. General method. *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, pp. 5141–5154, 1987.
- [11] Harada, S., Tanaka, R., Nogami, H., and Sawada, M. Dependence of fragmentation behavior of colloidal aggregates on their fractal structure. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 301, pp. 123–129, 2006.

第 5 章

伸長流れ場における分散

5.1 緒言

第 3 章, 第 4 章ではせん断流れ中の微粒子凝集体の分散挙動について述べた. 第 1 章で述べたように, ビーズミル分散機に代表される分散機内には種々の複雑な流れ場が存在する. Fig. 5.1 は, 二つのビーズがそれぞれ速度 u_w および $-u_w$ で正面から衝突する際に (Fig. 5.1(a)) ビーズ間にある微粒子凝集体に伸長流れ場が作用する様子を示したものである (Fig. 5.1(b)). ビーズミル内ではせん断流と並んで代表的な流れ場である伸長流も生成されており, 伸長流中の分散挙動を明らかにすることは重要である.

伸長流中の微粒子凝集体の挙動についての既往研究には, オリフィスを用いた種々の実験的な研究がある [1-4]. オリフィスにより微粒子凝集体が分散化される様子を, Sonntag & Russel(1986) [1] は小角光散乱を用いて, Higashitani *et al.* (1990, 1992) [2,3] はストロボ写真および Coulter counter を用いて調べ, 伸長速度とオリフィス通過後の凝集体の大きさの関係を求めている. Kobayashi (2004) [4] は同様の実験から, 伸長速度と凝集体を構成する微粒子間の付着力 (隣接微粒子同士) の関係を考察した. その結果, 微粒子間の付着力は微粒子凝集体を構成する微粒子数に依らないこと, およびオリフィス流による分散化実験から微粒子間の付着力が評価できる可能性を示した.

基礎理論的な研究としては, Zeichner & Schowalter (1977) [5] が, 2 粒子凝集体の分散化に関して, せん断流の場合と同様に軌道理論により分散化に必要な伸長流の大きさを推定している. Zeichner & Schowalter の報告では, 伸長流においては, 2 粒子凝集体の分散化に必要な流体のひずみ速度はせん断流の場合の 4 分の 1 であり, 伸長流はせん断流よりも分散化に有効である. 多数の微粒子からなる微粒子凝集体の分散化

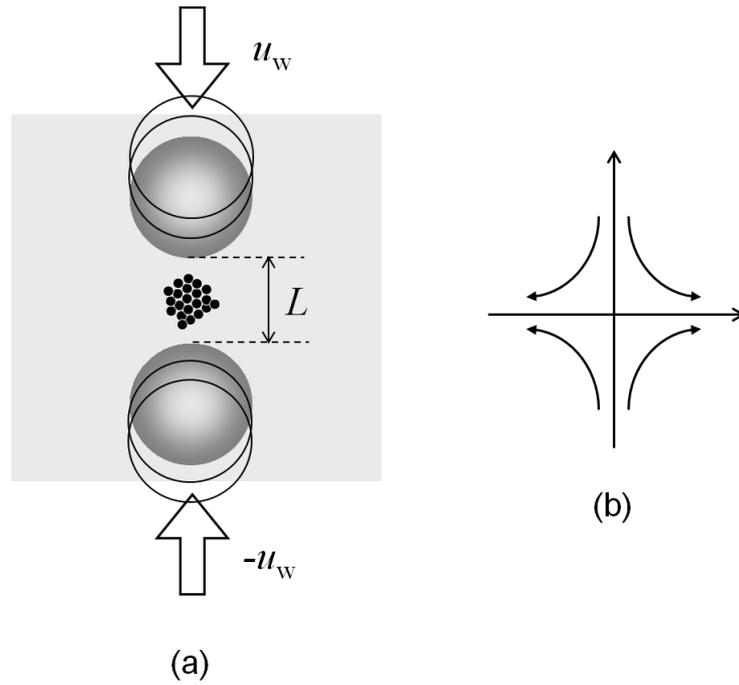


Fig. 5.1: (a) Aggregate and elongational flow generated by motions of beads in a bead mill. (b) Elongational flow field.

に対する数値計算による研究としては、Higashitani *et al.* (2001) [6] による離散要素法を用いた研究が挙げられる。Higashitani *et al.* のモデルは微粒子と流体の相互作用を簡素な手法で扱うが、微粒子数の多い大規模計算を行い、せん断流よりも伸長流の方が分散化に有効であることを報告している。

以上のように、伸長流れにより微粒子凝集体を分散化することは可能であり、また、簡素なモデルにより分散化に必要な伸長力が評価されている。しかしながら、流体力学的に相互作用する多数の微粒子からなる微粒子凝集体の伸長流中の分散化挙動の詳細については、未だ不明な点が多い。そこで、本章では、分散機内の代表的な流れ場のひとつである伸長流れをとりあげ、伸長流れ場における微粒子凝集体の分散挙動について詳細に調べ、せん断流れ場における凝集体の分散挙動と比較する。

5.2 伸長流れ

Fig. 5.1に示すように上下方向からビーズが接近する場合、時間の経過とともに微粒子凝集体は流れと共に、Fig. 5.1(b)の左右どちらかに移動する．二つのビーズが u_w および $-u_w$ で上下方向から正面衝突する際の流れ場の様子をFig. 5.2に示すように半径 r 、高さ L の円柱領域を用いて説明する．上下方向からビーズが接近する場合、微粒子に対してビーズは非常に大きいため、ビーズ表面は平面と近似することができ、ビーズに挟まれた領域には、円柱領域の上面と下面から流速 u_w および $-u_w$ で分散媒が流入し、円柱領域の側面から流出する場合と類似した流れが生じる．中心から r 離れた位置の平均流速 $u(r)$ は円柱の側面と垂直に次式で表すことができる．

$$u(r) = u_w r / L \quad (5.1)$$

すなわち、伸長速度は $\partial u(r) / \partial r = u_w / L$ である．また、平均流速 $u(r)$ は中心から離れるほど速くなることがわかる．

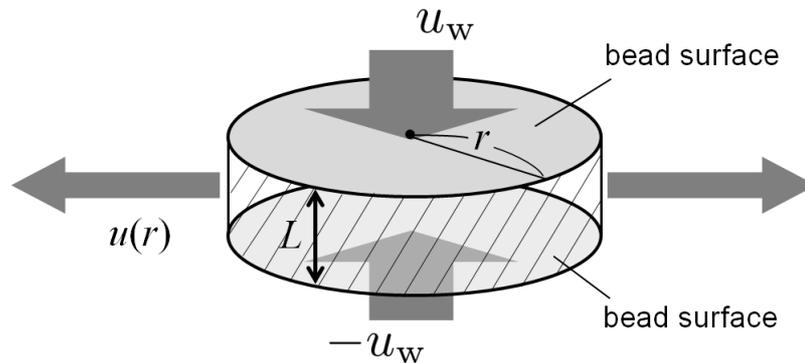


Fig. 5.2: Cylinder domain between the two close bead surfaces.

有限の計算領域中では、微粒子が流れと共に移動すること、流速が時間の経過とともに速くなることから、Fig. 5.1(b)の流れ場をそのまま用いて、伸長流れ中の微粒子凝集体の挙動を調べることは困難である．そこで、本研究で行う数値計算では、伸長流に対する実験的な検討 [1-4]と同様に、オリフィスを用いて伸長流を生成し、オリフィス流れ内での微粒子凝集体の分散化について解析を行う．

5.2.1 圧力差のある境界条件

次節に述べるように、オリフィス流れを生成する際に、圧力差のある境界条件を用いるため、ここで圧力差の設定方法を述べる．2.2節で述べたように、圧力 p は速度分布関数 g_i を用いて次式で求められる．

$$p = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{15} g_i \quad (5.2)$$

直方体領域の入口 ($x = 0$) と出口 ($x = L_x$) の間に圧力差 Δp を設定することを考える．Fig. 5.3は入口および出口の速度分布関数 g_i を2次元断面に投影したものである．実線の矢印は既知の分布関数で、破線の矢印は未知の分布関数である．入口での

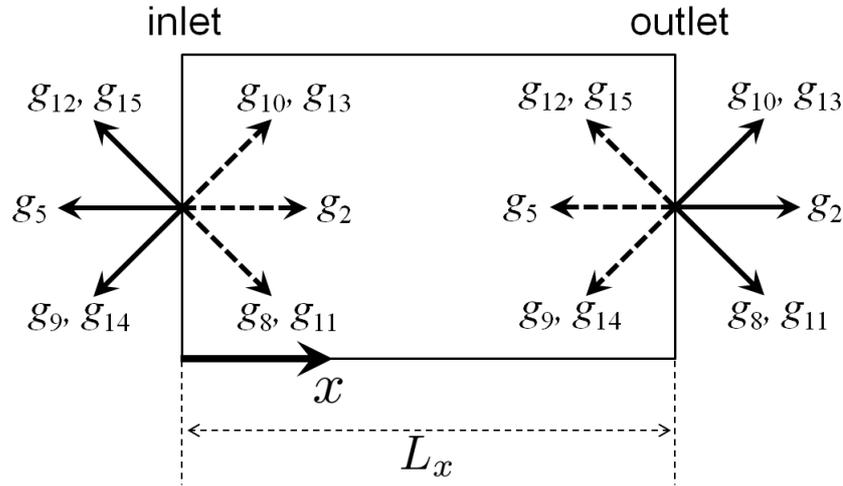


Fig. 5.3: Particle distribution functions g_i at the inlet and outlet of the domain.

未知の速度分布関数 $g_2(0)$, $g_8(0)$, $g_{10}(0)$, $g_{11}(0)$, $g_{13}(0)$ を，出口の速度分布関数 $g_2(L_x)$, $g_8(L_x)$, $g_{10}(L_x)$, $g_{11}(L_x)$, $g_{13}(L_x)$ を用いて次式のように仮定する [7].

$$\begin{aligned} g_2(0) &= g_2(L_x) + C, \\ g_i(0) &= g_i(L_x) + \frac{1}{8}C, \quad \text{for } i = 8, 10, 11, 13 \end{aligned} \quad (5.3)$$

ここで、 C は以下で決まる定数である．一方，出口での未知の速度分布関数 $g_5(L_x)$, $g_9(L_x)$, $g_{12}(L_x)$, $g_{14}(L_x)$, $g_{15}(L_x)$ も同様に，入口の速度分布関数 $g_5(0)$, $g_9(0)$, $g_{12}(0)$,

$g_{14}(0)$, $g_{15}(0)$ を用いて次式のように仮定する.

$$\begin{aligned} g_5(L_x) &= g_5(0) - C, \\ g_i(L_x) &= g_i(0) - \frac{1}{8}C, \quad \text{for } i = 9, 12, 14, 15 \end{aligned} \quad (5.4)$$

入口と出口の圧力差が Δp となるように, Eq. (5.3) および Eq. (5.4) を Eq. (5.2) に代入して整理すると, C は次式のように決定される.

$$\begin{aligned} C = \Delta p - \frac{1}{3} (g_1(0) - g_1(L_x) + g_3(0) - g_3(L_x) + g_4(0) - g_4(L_x) \\ + g_6(0) - g_6(L_x) + g_7(0) - g_7(L_x)) \end{aligned} \quad (5.5)$$

5.2.2 オリフィス流れ

本数値計算で用いるオリフィス流れについて以下で具体的に述べる. 矩形のオリフィスを含む $L_x=228\Delta x$, $L_y=100\Delta x$, $L_z=180\Delta x$ の直方体領域を分散媒のみで満たす (Fig. 5.4 (a)). 矩形のオリフィスは, その開口部分が $L_{o,x}=100\Delta x$, $L_y=100\Delta x$, $L_{o,z}=60\Delta x$ の直方体であり, 直方体領域の中心に配置する. 図中の $L^{\text{ext}}=64\Delta x$ である. 境界条件は上下面およびオリフィス壁面で滑りなし条件を, その他の境界では周期境界条件を用いる. 時刻 $t=0$ において $x=0$ 面と $x=L$ 面に $\Delta p=5 \times 10^{-5}$ の圧力差を前節に述べた方法で設定する. 圧力差によって流れが生じ, その流れ場は時間の経過とともに平衡状態に近づいてゆく. 領域の重心 $(x, y, z)=(114\Delta x, 50\Delta x, 90\Delta x)$ の流速 $u_x(x)$ は, $\Delta p=5 \times 10^{-5}$ の時に Fig. 5.5 に示すような時間発展を示し, 150000 step 程度で平衡状態に達する. 200000 step における流れ場を, 次節で微粒子凝集体を配置した計算を行う際の初期流速分布とする.

Fig. 5.4 (a) には 200000 step (平衡状態) の流速分布を示している. Fig. 5.4 (b) は, 200000 step において, オリフィスの中心を通り x 方向へ向かう軸 (中心線) 上の流速 $u_x(x)$ をプロットしたものである. 中心線の初期流速 $u_x(x)$ は, $x=0$ 面からオリフィス開口 ($x=L^{\text{ext}}$ 面) 付近までは増加する. 従って, この領域では流れと平行に伸長する力が作用する. $0 \leq x \leq L^{\text{ext}}$ を “area 1” と呼ぶ. オリフィス内では流速はほぼ一定に保たれる. $L^{\text{ext}} \leq x \leq L^{\text{ext}} + L_{o,x}$ を “area 2” と呼ぶ. オリフィス出口 ($x=L^{\text{ext}} + L_{o,x}$ 面) 付近から $x=L_x$ 面までは流速は減少する. 従って, この領域では流れと垂直に伸

長する力が作用する． $L^{\text{ext}} + L_{o,x} \leq x \leq L_x$ を “area 3” と呼ぶ． すなわち，本研究のオリフィス流れでは，微粒子凝集体に対して，流れに対して平行な伸長（area 1）と，流れに対して垂直な伸長（area 3）が交互に作用する．

Higashitani *et al.* [2] は，オリフィス流れにおいてオリフィス中心線に沿った流速 u_x を流れ方向（ x 方向）に微分することにより伸長速度（ du_x/dx ）を求めている． Higashitani *et al.* の実験ではオリフィスの開口が非常に小さく，伸長速度はオリフィスの開口直前で急激に大きくなることが示され，最大伸長速度と分散化の相関が考察されている．本数値計算による Fig. 5.4 においても中心線に沿った流速はオリフィスの開口付近で大きくなる傾向が確認されるが，Higashitani *et al.* の文献 [2] に示された結果と比較して流速の位置依存性はかなり小さく，伸長速度は大きくは変動しない．これは，本数値計算におけるオリフィスの開口率が Higashitani *et al.* の実験装置より相対的に大きいためである．そこで，本数値計算における伸長速度を $\dot{\gamma}^{\text{ext}}$ は，中心線上の流速の最小値と最大値の差 $u^{\text{ext}} \equiv u_x(L_x/2) - u_x(0)$ および， $x=0$ 面からオリフィス開口までの距離 L^{ext} を用いて，次式のように平均した値で定義する．

$$\dot{\gamma}^{\text{ext}} \equiv \frac{u^{\text{ext}}}{L^{\text{ext}}} \quad (5.6)$$

Fig. 5.2 に示した，幅 L の隙間に対して上下面から速度 u_w および $-u_w$ で分散媒が流入する場合とは，伸長速度を通して次式の関係がある．

$$\frac{u_w}{L} = \frac{u^{\text{ext}}}{L^{\text{ext}}} \quad (5.7)$$

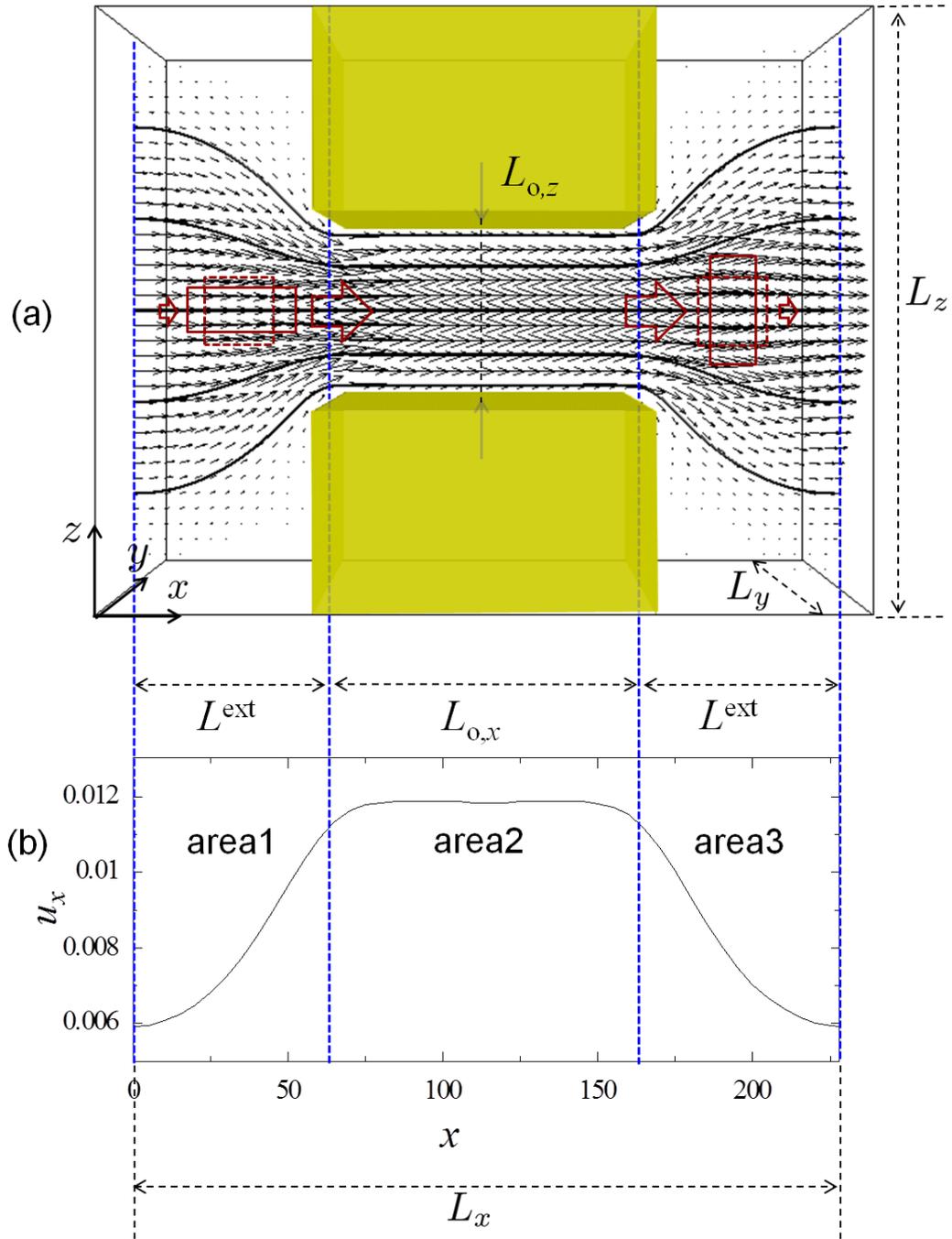


Fig. 5.4: (a) Computational domain and flow field at 200000 step. (b) Flow velocity along x -axis through the center of the domain.

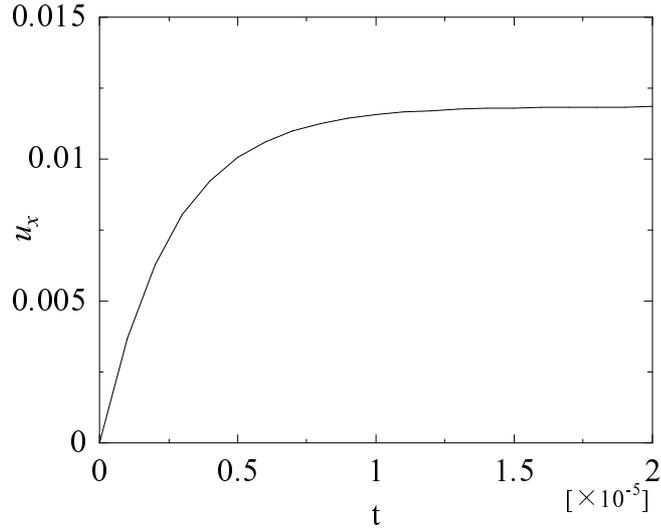


Fig. 5.5: Time evolution of flow velocity at the center of domain when liquid is initially at rest and particles are not placed.

5.3 粒子間力

せん断流の場合と同様に，粒子間ポテンシャルは van der Waals ポテンシャルのカットオフモデルを用いる．粒子間には van der Waals 力が働くとし，粒子表面間距離がカットオフ長 L_D 以下になると粒子間力は 0 になるよう設定する．また，遠く離れた粒子間の van der Waals 引力は非常に弱いため，重心間距離が $2D$ より大きい粒子間では引力は 0 になるように設定した．詳細は 3.2 節を参照されたい．

5.4 計算条件

矩形のオリフィスを含む $L_x=228\Delta x$ ， $L_y=100\Delta x$ ， $L_z=180\Delta x$ の直方体領域中に直径 $D=20\Delta x$ の微粒子を Fig. 5.6 に示すように 6 個配置して凝集体を構成する．残りの領域は分散媒で満たす．微粒子は六方最密充填で配置する．矩形のオリフィスは，その開口部分が $L_{o,x}=100\Delta x$ ， $L_y=100\Delta x$ ， $L_{o,z}=60\Delta x$ の直方体であり，直方体領域の中心に配置する．微粒子凝集体が配置された以外は 5.2.2 節と同じ計算領域である．境

界条件は上下面およびオリフィス壁面で滑りなし条件を，その他の境界では周期境界条件を用いる．

時刻 $t = 0$ において，5.2.2 節の Fig. 5.4 (a) に示す流速分布を分散媒および微粒子を構成する硬い液滴に与える． $x = 0$ 面と $x = L$ 面には $\Delta p = 5 \times 10^{-5}$ の圧力差を設定し，計算の間中保持する．

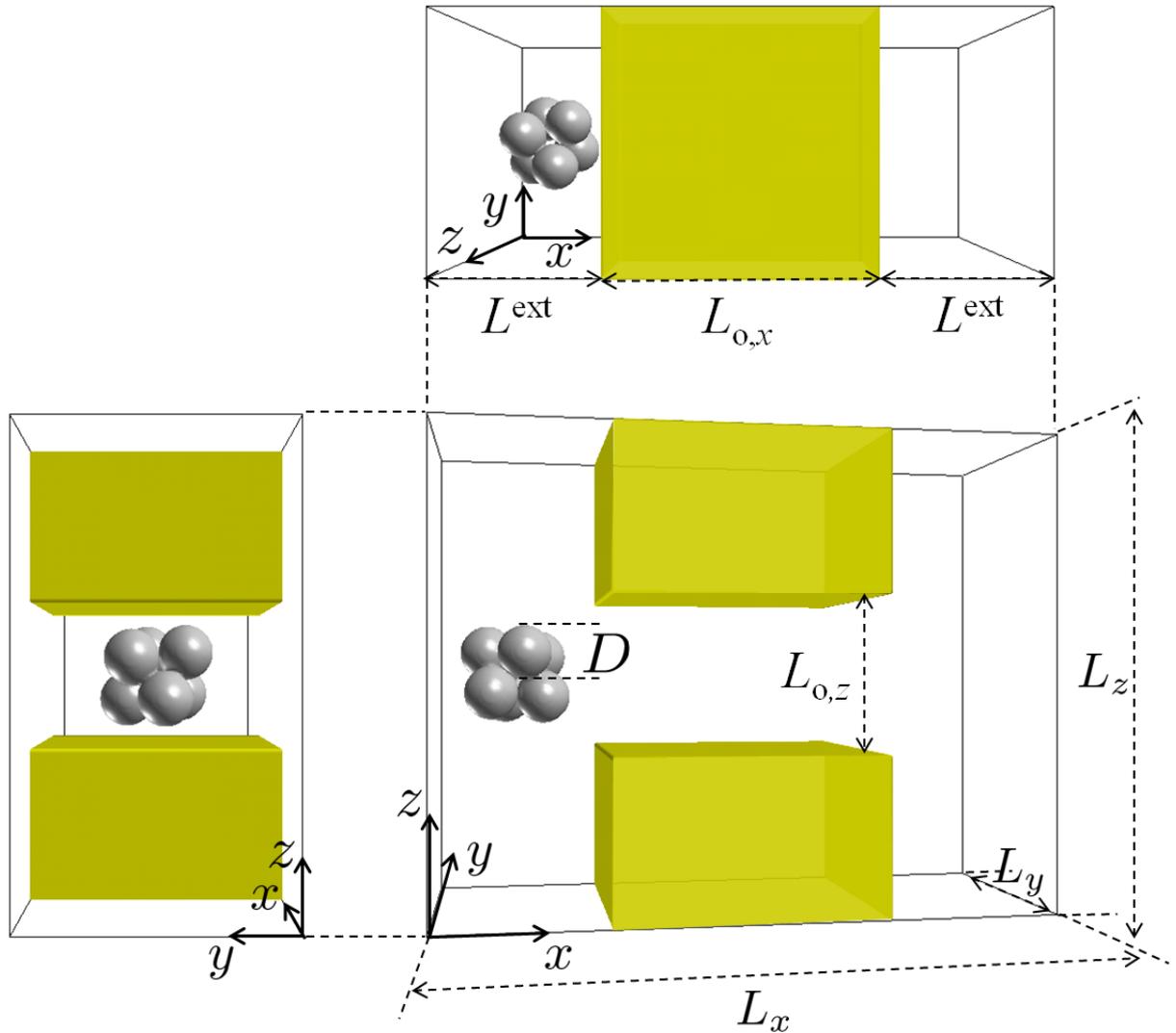


Fig. 5.6: Computational domain and particle aggregate for elongational flow.

せん断流れ場の分散化の場合と同様に，計算結果を整理するための無次元パラメータを提案する．5.2.2節で定義した伸長速度 Eq. (5.6) を用い，ひずみ速度が同じであれば，伸長流においてもせん断流においても対応する無次元パラメータの値が同じになるように， u^{ext} および L^{ext} を用いて以下のように無次元パラメータを定義する．なお，せん断速度 $\dot{\gamma}$ の定義については3.3節の Eq. (3.2) を参照されたい． s はせん断流の場合 (3.3節) と同じパラメータである．

(a) 伸長流による流体力 [$\propto \rho_c \nu_c (u^{\text{ext}} D / 2L^{\text{ext}}) D$] と粒子間引力 [$\propto A_h / D$] の比:

$$I^{\text{ext}} = \frac{\rho_c \nu_c u^{\text{ext}} D^3}{2A_h L^{\text{ext}}} \quad (5.8)$$

(b) カットオフ長 L_D と微粒子の直径 D の比:

$$s = L_D / D \quad (5.9)$$

(c) 伸長流による流体力 [$\propto \rho_c \nu_c (u^{\text{ext}} D / 2L^{\text{ext}}) D$] と粒子間最大引力 [$\propto A_h / s^2 D$ for $s \ll 1$] の比:

$$Y^{\text{ext}} = \frac{\rho_c \nu_c u^{\text{ext}} D^3 s^2}{2A_h L^{\text{ext}}} = I^{\text{ext}} s^2 \quad (5.10)$$

(粒子間引力は Eq. (3.1) の $r_{lm} = D + L_D$ の時最大になる.)

(d) 伸長流による移動速度 [$\propto u^{\text{ext}} D / L^{\text{ext}}$] と自己拡散による移動速度 [$\propto k_B T / 3\pi \rho_c \nu_c D^2$] の比，Péclet 数:

$$\text{Pe}^{\text{ext}} = \frac{3\pi \rho_c \nu_c u^{\text{ext}} D^3}{k_B T L^{\text{ext}}} = \left(\frac{6\pi A_h}{k_B T} \right) I^{\text{ext}} \quad (5.11)$$

Table 5.1 に計算条件を示す．Case A~R の条件での計算を行う．なお，Case A~K ではブラウン運動を考慮せず，伸長流と粒子間引力との拮抗する種々の条件での計算を行っている．Case L~R ではナノ粒子の分散挙動を調べるためにブラウン運動の効果を加えている．

実験との対応関係として，Fig. 5.2 に示したように幅 L の隙間に対して上下面から速度 u_w および $-u_w$ で分散媒が流入する場合を考えると， $\dot{\gamma}^{\text{ext}} = u_w / L = u^{\text{ext}} / L^{\text{ext}}$ の関係を用いて無次元パラメータは以下のように換算できる．例えば，Case E は，物質として，微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$ ，直径 $D = 1 \mu\text{m}$ ， $L_D = 15.8 \text{nm}$ の酸化チ

タン粒子を、分散媒に密度 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の水を選んだとき、 $10\mu\text{m}$ 離れた隙間に上下面から分散媒が速度 $u_w = 0.012 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で流入したことに相当する。また、Case G は、物質として、微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$ 、直径 $D=1\mu\text{m}$ 、 $L_D=15.8\text{nm}$ の酸化チタン粒子を、分散媒に密度 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の水を選んだとき、 $10\mu\text{m}$ 離れた隙間に上下面から分散媒が速度 $u_w = 1.2 \times 10^{-4} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で流入したことに相当する。さらに、Case Q は、物質として、微粒子に Hamaker 定数 $A_h = 8.0 \times 10^{-20} \text{J}$ 、直径 $D=100\text{nm}$ 、 $L_D=5\text{nm}$ の酸化チタン粒子を、分散媒に密度 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、動粘性係数 $\nu_c = 1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、温度 308K の水を選んだとき、 $1\mu\text{m}$ 離れた隙間に上下面から分散媒が速度 $u_w = 0.12 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で流入したことに相当する。

5.5 計算結果および考察

5.5.1 6 粒子凝集体

Case E, G, I および Q の条件で計算した凝集体の分散化の様子を Fig. 5.7 および Fig. 5.8 に示す。図中の t は計算 step である。Fig. 5.7 および Fig. 5.8 から以下のことがわかる。Case E では伸長流が大きく時間の経過に従い微粒子が分散する。一方、Case G では伸長流が小さく時間が経過しても微粒子は分散しない。(Case G の I^{ext} および Y^{ext} の値は Case E の I^{ext} および Y^{ext} の 100 分の 1 である。) Case I では時間の経過に従い微粒子が分散する。一方、Case Q でも時間の経過に従い微粒子は分散するが、Case I に比べると分散化に時間を要することがわかる。Case Q ではブラウン運動を考慮するが、他の条件は Case I と同一である。Fig. 5.8 から単分散系ではせん断流れ中の場合と同様に、伸長流れ場においてもブラウン運動は分散化を遅延することがわかる。

Table 5.1: Computational conditions for the dispersion of aggregated particles under elongational flow.

	I^{ext}	s	Y^{ext}	Pe^{ext}
Case A	7.7	0.005	0.00019	∞
Case B	0.77	0.005	0.000019	∞
Case C	0.077	0.005	0.0000019	∞
Case D	77	0.016	0.019	∞
Case E	7.7	0.016	0.0019	∞
Case F	0.77	0.016	0.00019	∞
Case G	0.077	0.016	0.000019	∞
Case H	7.7	0.05	0.019	∞
Case I	0.77	0.05	0.0019	∞
Case J	0.077	0.05	0.00019	∞
Case K	0.077	0.158	0.0019	∞
Case L	7.7	0.005	0.00019	2700
Case M	77	0.016	0.019	27000
Case N	7.7	0.016	0.0019	2700
Case O	0.77	0.016	0.00019	270
Case P	7.7	0.050	0.019	2700
Case Q	0.77	0.050	0.0019	270
Case R	0.077	0.158	0.0019	27

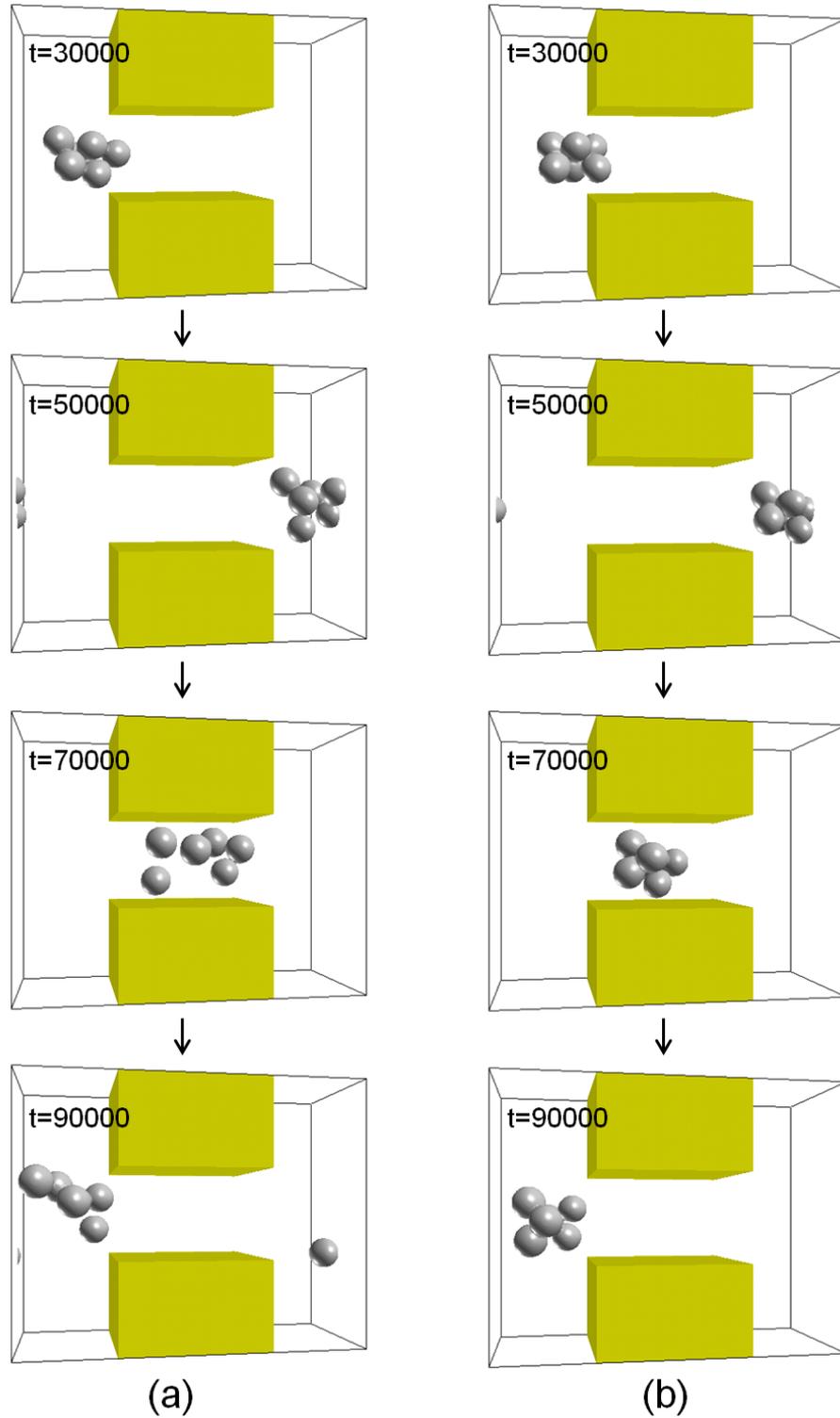


Fig. 5.7: Time evolution of an aggregate under orifice flows for (a) $I^{\text{ext}}=7.7$, $s=0.016$, $Y^{\text{ext}}=0.0019$, $Pe^{\text{ext}}=\infty$ (Case E) and (b) $I^{\text{ext}}=0.077$, $s=0.016$, $Y^{\text{ext}}=0.000019$, $Pe^{\text{ext}}=\infty$ (Case G). t is time step.

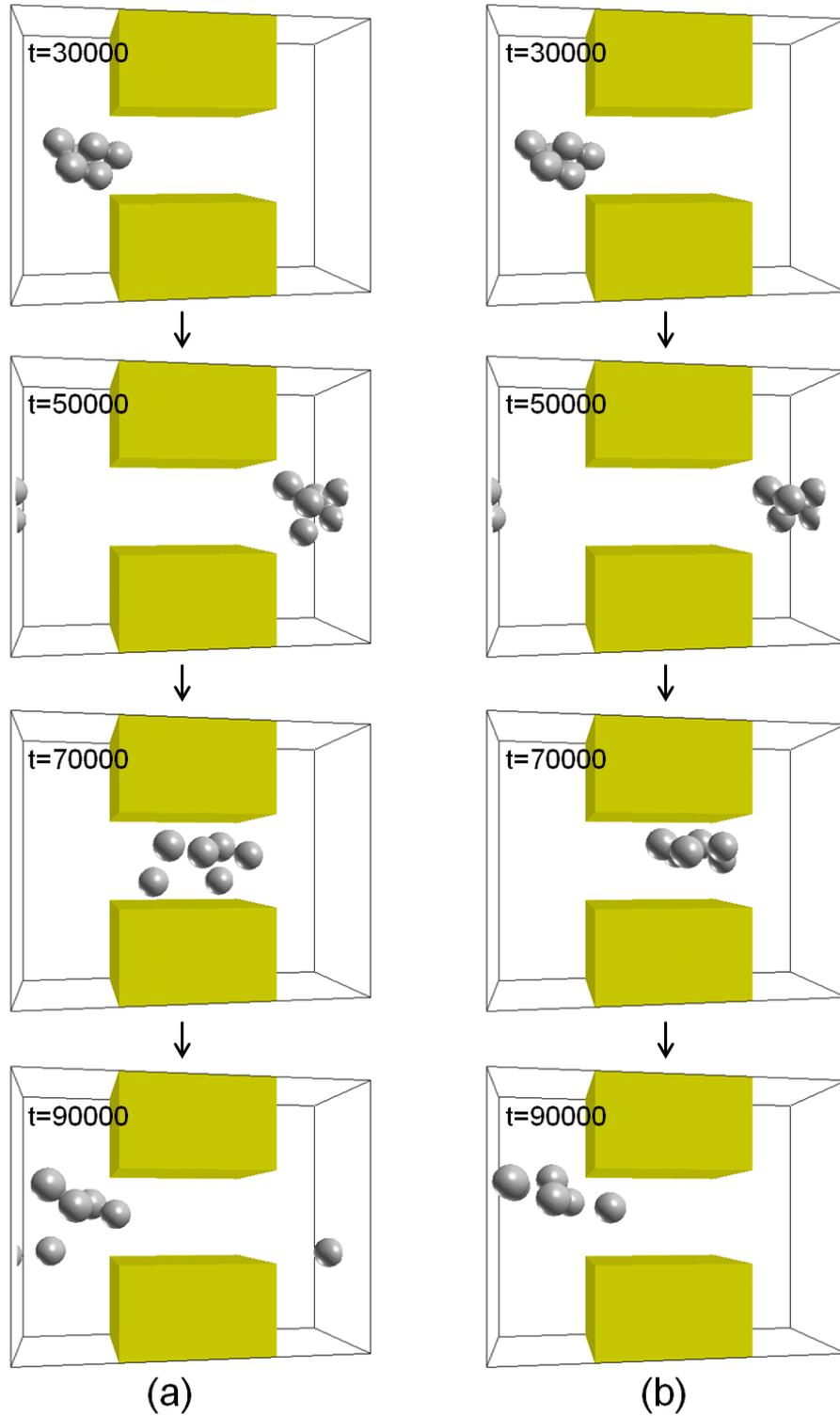


Fig. 5.8: Time evolution of an aggregate under orifice flows for (a) $I^{\text{ext}}=0.77$, $s=0.05$, $Y^{\text{ext}}=0.0019$, $Pe^{\text{ext}}=\infty$ (Case I) and (b) $I^{\text{ext}}=0.77$, $s=0.05$, $Y^{\text{ext}}=0.0019$, $Pe^{\text{ext}}=270$ (Case Q). t is time step.

3.4.1 節の Eq. (3.7) および Eq. (3.8) と同様に，分散の様子を定量化するために，微粒子の質量中心 \mathbf{x}_i と微粒子群全体の質量中心 $\bar{\mathbf{x}}$ との距離の標準偏差 σ を計算し，分散化過程においてその時間発展を求める．Fig. 5.9 に Case E, G, I および Q の標準偏差 σ の時間発展を示す．図中の σ_0 は初期の粒子配置における標準偏差である．また，標準偏差は，粒子群全体の質量中心 $\bar{\mathbf{x}}$ が，“area 1” ($0 \leq \bar{x} \leq L^{\text{ext}}$) にある場合は太い実線で，“area 2” ($L^{\text{ext}} \leq \bar{x} \leq L^{\text{ext}} + L_{o,x}$) にある場合は点線で，“area 3” ($L^{\text{ext}} + L_{o,x} \leq \bar{x} \leq L_x$) にある場合は通常の実線で示した．

Fig. 5.9 から，Case E と Case I の標準偏差はその時間発展がよく似ていることがわかる．Case E と Case I の Y^{ext} は同じであり，せん断流れ中の分散化の場合と同様に， I^{ext} と s を組み合わせた無次元パラメータである Y^{ext} が微粒子が分散化の鍵となるパラメータであることを示している．Fig. 5.10 および Fig. 5.11 はそれぞれ，ブラウン運動を考慮しない Table 5.1 記載の全条件 (Case A~K) に対して， $t=90000$ における標準偏差 σ の I^{ext} 依存性および Y^{ext} 依存性をプロットしたものである．伸長流れ場においても， I^{ext} ではなく Y^{ext} が分散化の鍵となる因子であること，分散化に対する Y^{ext} の閾値はおよそ 0.0002 であることがわかる．

次にブラウン運動の影響について考察する．Fig. 5.9 から Case Q では Case I と比較して標準偏差 σ の増大に時間を要することが明らかである．すなわち，伸長流れ場においても，ブラウン運動が微粒子の分散化を遅延することがわかる．Fig. 5.12 はブラウン運動を考慮した全ケース (Case L~R) について Péclet 数と $t=60000$ における標準偏差 σ との関係ブラウン運動を考慮しない場合の標準偏差 $\sigma_{(\text{Pe}=\infty)}$ で規格化して示したものである．Fig. 5.12 から，ブラウン運動の分散化遅延効果は Péclet 数が 2700 より小さい場合に著しくなることがわかる．

一方，Fig. 5.9 から， $t \leq 60000$ では，微粒子凝集体の重心がオリフィスの外にあり伸長力が作用する時に分散化が進行し，凝集体がオリフィス内にある場合にはほとんど分散化が進行しないことがわかる．なお， $t > 60000$ では，オリフィス内でも分散化は進行するが，それまでに微粒子の分散化はある程度進行し，粒子間に働く引力は弱まっている．すなわち，本数値計算のオリフィス流れにおいては，微粒子凝集体は主としてオリフィスの外で伸長流れ場によって分散化され，オリフィスを用いて伸長流れ場における分散化現象を評価することが可能であることが確認できた．計算 step の

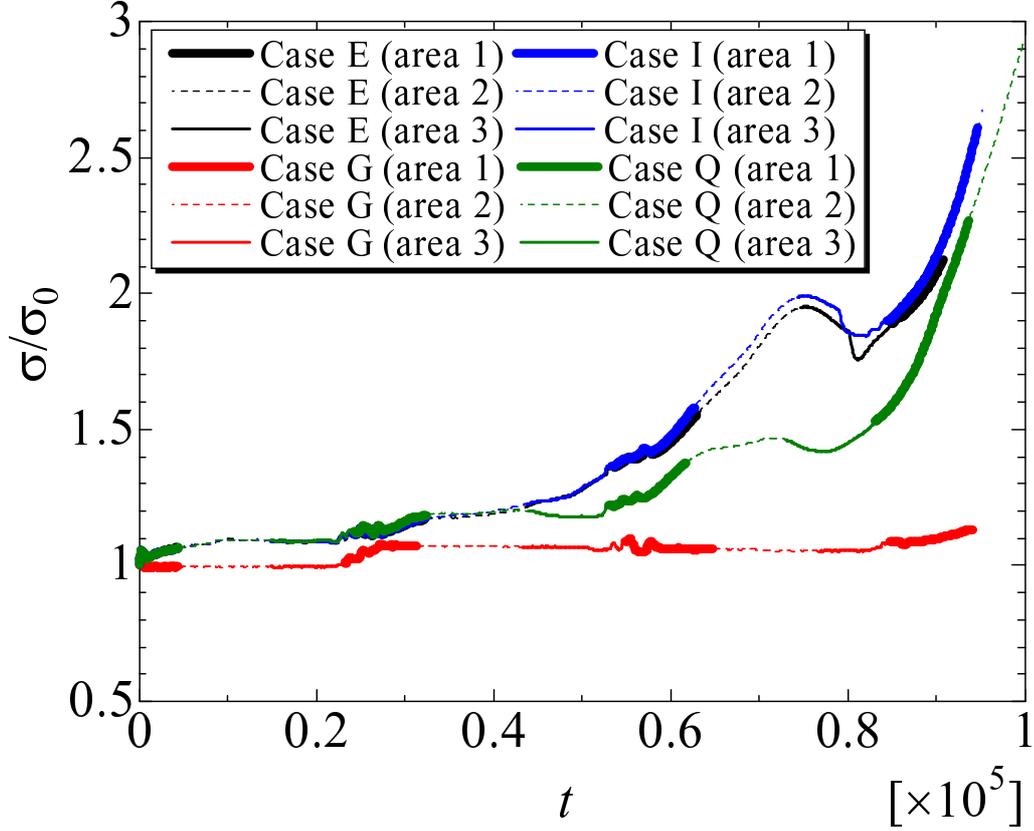


Fig. 5.9: Time evolution of standard deviation σ for (a) $I^{\text{ext}}=7.7$, $s=0.016$, $Y^{\text{ext}}=0.0019$, $\text{Pe}^{\text{ext}}=\infty$ (Case E), (b) $I^{\text{ext}}=0.077$, $s=0.016$, $Y^{\text{ext}}=0.000019$, $\text{Pe}^{\text{ext}}=\infty$ (Case G), (c) $I^{\text{ext}}=0.77$, $s=0.05$, $Y^{\text{ext}}=0.0019$, $\text{Pe}^{\text{ext}}=\infty$ (Case I), and (d) $I^{\text{ext}}=0.77$, $s=0.05$, $Y^{\text{ext}}=0.0019$, $\text{Pe}^{\text{ext}}=270$ (Case Q). “area 1” indicates $0 \leq \bar{x} \leq L^{\text{ext}}$. “area 2” indicates $L^{\text{ext}} \leq \bar{x} \leq L^{\text{ext}} + L_{o,x}$. “area 3” indicates $L^{\text{ext}} + L_{o,x} \leq \bar{x} \leq L_x$. \bar{x} is the center of the aggregation. t is time step.

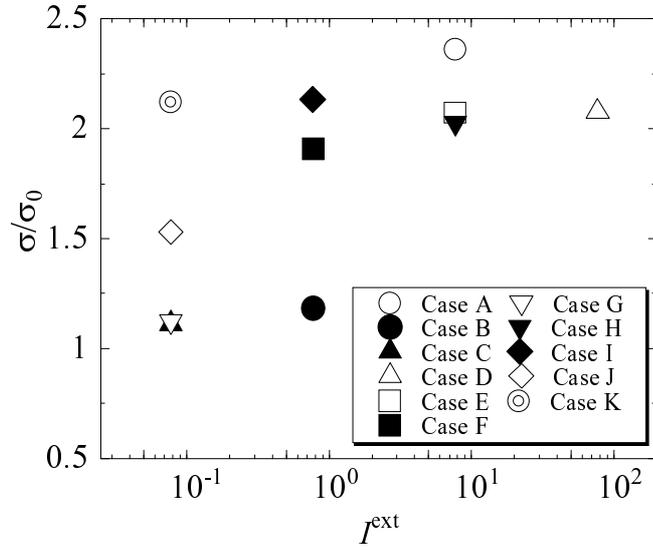


Fig. 5.10: Standard deviation σ versus I^{ext} for $\text{Pe}=\infty$ at $t=90000$. t is time step. σ_0 is the initial standard deviation.

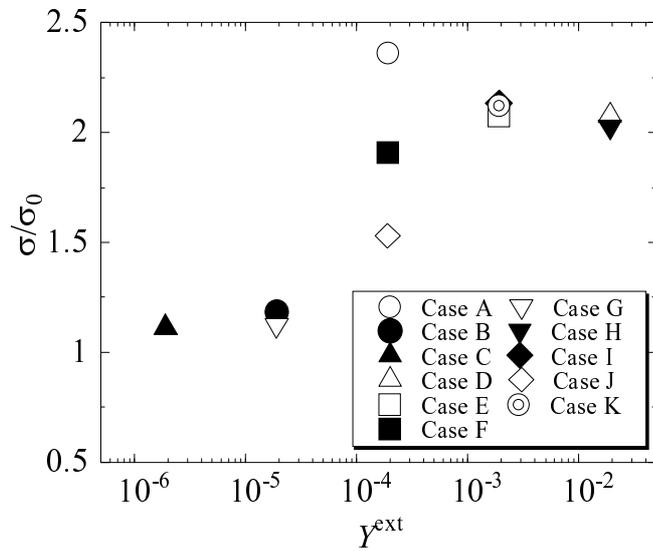


Fig. 5.11: Standard deviation σ versus Y^{ext} for $\text{Pe}=\infty$ at $t=90000$. t is time step. σ_0 is the initial standard deviation.

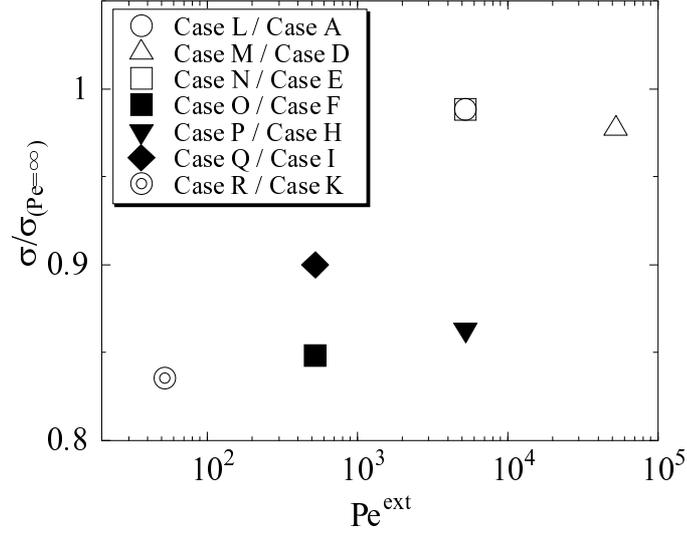


Fig. 5.12: The ratio of standard deviation of Brownian case σ to that of non-Brownian case $\sigma_{(Pe=\infty)}$ at $t=60000$. t is time step.

うち、凝集体の重心がオリフィスの外に存在している累計 step を \tilde{t} とする。例えば、Case E では $t=60000$ は、凝集体がオリフィス内に存在した時間を除いて、 $\tilde{t}=38300$ となる。そこで、 $t \leq 60000$ に対して無次元時間 t^* を次式で定義することができる。

$$t^* \equiv \dot{\gamma}^{ext} \tilde{t} \quad (5.12)$$

例えば、Case E における $t=60000$ は、 $t^* = 3.55$ である。このようにして実験系の実時間と本数値計算の時間とを対応させることができる。

5.5.2 既往研究との比較

3.4.3 節で述べた 2 粒子凝集体に対する Zeichner & Schowalter (1977) の軌道理論 [5] は伸長流れ場においても適用が可能である。軌道理論によれば、伸長流では、2 粒子凝集体の分散化に必要な流体のひずみ速度はせん断流の場合の 4 分の 1 である。van der Waals ポテンシャルのカットオフモデル (5.3 節) を用いた場合には、 $s \ll 1$ であれば、3.4.3 節と同様にして、2 粒子凝集体の分散化条件は、

$$Y^{ext} > \frac{1}{288\pi} \doteq 0.001 \quad (5.13)$$

となる．本数値計算で得られた6個の微粒子からなる微粒子凝集体の分散化条件は $Y^{\text{ext}} > 0.0002$ であり，軌道理論による2粒子凝集体の分散化に必要な Y^{ext} の閾値の5分の1程度である．

また，Higashitani *et al.* (2001) [6] は流体力を簡易評価し，離散要素法を用いて，512粒子凝集体の分散化について計算を行い，伸長速度と分散化後の小凝集体を構成する平均粒子数との関係を求めている．計算条件は無次元パラメータ $s = 0.002$ だけに対応するものであるが，Higashitani *et al.* の結果を本研究の無次元パラメータ Y^{ext} に換算すると， N 個の微粒子からなる微粒子凝集体の分散化条件は次式で表わされる．

$$Y^{\text{ext}} > 1.23 \times 10^{-6} \left(\frac{1.11 \times 10^5}{N} \right)^{\frac{1}{1.6}} \quad (5.14)$$

伸長速度と平均粒子数の関係式のみが報告されており，Eq. (5.14) を本研究の6粒子程度の凝集体へ適用するのは不適切である可能性もあるが，6粒子凝集体の分散化に必要な Y^{ext} の閾値は0.00057と算出される．本数値計算により見積もられた分散化に必要な Y^{ext} の閾値は0.0002であり，Higashitani *et al.* の関係式からの見積もりより少し小さい．

なお，伸長流れ場における微粒子凝集体の分散化については，Adler & Mills (1979) [8] の球体近似モデルは適用されておらず，また，Stokesian Dynamics [9, 10] による計算例は報告されていない．また，ブラウン運動が分散化過程に及ぼす影響についての既往の研究はない．

5.5.3 せん断流れ場との比較

同一粒子径の微粒子から構成される微粒子凝集体のせん断流れ中の分散化について，第3章で述べた．せん断流れ中の微粒子凝集体は，せん断流による流体力と粒子間最大引力との比である無次元パラメータ Y が0.001より大きい場合に分散化する．伸長流れ中の微粒子凝集体は，同様に定義された，伸長流による流体力と粒子間最大引力との比である無次元パラメータ Y^{ext} が0.0002より大きい場合に分散化する．すなわち，伸長流はせん断流と比較して，微粒子分散化に必要なひずみ速度は5分の1程度ですみ，微粒子の分散化に対して非常に有効であることがわかる．これは軌道理論に

よる, 2 粒子凝集体の分散化に必要な流体のひずみ速度に対する結果や, Higashitani *et al.* の離散要素法による計算結果と定性的に一致する.

次に, ブラウン運動の影響について述べる. せん断流れ中では, せん断流による移動速度と自己拡散による移動速度の比である Péclet 数 (Pe) が 10^5 より小さい場合にブラウン運動による分散化遅延効果が現れる. 伸長流中では, 同様に定義された, 伸長流による移動速度と自己拡散による移動速度の比である Péclet 数 (Pe^{ext}) が 2700 より小さい場合にブラウン運動による分散化遅延効果が表れる. すなわち, せん断流においても, 伸長流においても, 流れによる移動速度が遅い場合にはブラウン運動による分散化遅延効果が現れるが, ブラウン運動の効果が現れる流れによる移動速度の閾値は, 伸長流の方が 40 倍程度小さく, ブラウン運動による分散化遅延の影響を受けにくいことがわかる. ブラウン運動の影響の観点からも伸長流れは分散化に対して有効であると考えられる.

5.6 結言

同一粒子径の微粒子で構成された凝集体の, 伸長流れ場における分散化について調べた. 流路中にオリフィスを配置することで伸長流れ場を生成した. 伸長流による流体力と粒子間引力との比である I^{ext} , 伸長流による流体力と粒子間最大引力との比である Y^{ext} , 伸長流による移動速度と自己拡散による移動速度の比である Pe^{ext} (Péclet 数) という重要な無次元パラメータを導入し, 種々の条件下での計算を行った結果, 以下の知見を得た.

1. 無次元パラメータ Y^{ext} が分散化の鍵となる因子である. 凝集体は Y^{ext} が 0.0002 より大きい場合に分散化する. この値はせん断流れ場において定義された分散化に対する Y の閾値の 5 分の 1 であり, 伸長流はせん断流より分散化に効果的である.
2. 伸長流れ場においても, せん断流れ場の場合と同様にブラウン運動は分散化を遅延し, 分散化に要する時間を増大させる. すなわち, 粒子径が小さくなるほどブラウン運動に起因して分散化はより困難である. Pe^{ext} が 2700 より小さい場合に

ブラウン運動の効果は顕著である。ただし、ブラウン運動による分散化遅延の効果が顕著に現れる、流れによる移動速度の閾値は、せん断流の場合の40分の1程度であり、せん断流中よりも分散化遅延効果は弱い。

参考文献

- [1] Sonntag, R. C. and Russel, W. B. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses. III. Converging flow. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 115, pp. 390–395, 1987.
- [2] Higashitani, K., Inada, N., and Ochi, T. Floc breakup along centerline of contractile flow to orifice. *Colloids. Surfaces.*, Vol. 56, pp. 13–23, 1991.
- [3] Higashitani, K., Tanise, N., Yoshiba, A., Kondo, A., and Murata, H. Dispersion of coagulated particles by contractile flow to orifice. *J Chem. Eng. Jap.*, Vol. 25, pp. 502–507, 1992.
- [4] Kobayashi, M. Breakup and strength of polystyrene latex flocs subjected to a converging flow. *Colloids. Surfaces. A. : Physicochem. Eng. Aspects.*, Vol. 235, pp. 73–78, 2004.
- [5] Zeichner, G. R. and Schowalter, W. R. Use of trajectory analysis to study stability of colloidal dispersions in flow fields. *A. I. Ch. E. Journal*, Vol. 23, pp. 243–254, 1977.
- [6] Higashitani, K., Imura, K., and Sanda, H. Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, pp. 2927–2938, 2001.
- [7] Inamuro, T., Yoshino, M., and Ogino, F. Lattice Boltzmann simulation of flows in a three-dimensional porous structure. *J. Numer. Meth. Fluids*, Vol. 29, p. 737, 1999.

- [8] Adler, P. M. and Mills, P. M. Motion and rupture of a porous sphere in a linear flow field. *J. Rheol.*, Vol. 23, pp. 25–37, 1979.
- [9] Bossis, G and Brady, J. F. Dynamic simulation of sheared suspensions. I. General method. *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, pp. 5141–5154, 1987.
- [10] Harada, S., Tanaka, R., Nogami, H., and Sawada, M. Dependence of fragmentation behavior of colloidal aggregates on their fractal structure. *J. Colloid. Interface. Sci.*, Vol. 301, pp. 123–129, 2006.

第 6 章

総括

本論文では、液液二相系格子ボルツマン法を用いた数値計算により、液中の微粒子凝集体を分散化させる際に必要なせん断力および伸長力を求めた。また、微粒子のブラウン運動が分散化の過程で系に及ぼす影響を評価した。

第 1 章では、本研究の目的およびその重要性について述べ、既往研究との関連性について概説した。

第 2 章では、微粒子凝集体の分散化の数値計算方法について述べた。数値計算は、時間とともに移動する固液境界を境界条件で設定することは行わず、微粒子を (i) 密度が等しく、(ii) 粘性が大きく、(iii) 表面張力が大きく、(iv) 互いに合一することのない硬い液滴として近似し、液液二相系格子ボルツマン法を適用する Inamuro & Ii のモデルを用いた。少ない識別関数（色）で多数の微粒子を扱うために、微粒子の“色付け替え”アルゴリズムを提案し、計算負荷を抑えながら多数粒子の挙動の安定した計算を可能にした。球形領域の識別関数を異なる“色”同士で入れ替えることにより色の付け替えを実現した。また、粒子間力として、粒子間の種々の斥力ポテンシャルを一般化する van der Waals ポテンシャルのカットオフモデルを実装した。さらに、ナノ粒子の分散挙動を明らかにするために、Langevin の揺動力モデルにより微粒子のブラウン運動を実装した。以上の方法により、粒子間に van der Waals 力および一般化された斥力を有し、ブラウン運動する多数の微粒子が Stokes 方程式に従って運動する微粒子分散系の挙動を、固液の境界条件を設定することなく単純なアルゴリズムで計算することが可能になった。

第 3 章では、第 2 章で構築した数値計算法を用い、同一粒子径の微粒子で構成された微粒子凝集体の、せん断流れ場における分散化について調べた。せん断流による流

体力と粒子間引力との比である I ，せん断流による流体力と粒子間最大引力との比である Y ，せん断流による移動速度と自己拡散による移動速度の比である Péclet 数という重要な無次元パラメータを導入し，種々の条件下での数値計算を行った．その結果，無次元パラメータ Y が分散化の鍵となる因子であり，凝集体は Y が 0.001 より大きい場合に分散化することがわかった．凝集体を構成する微粒子の数，領域サイズ，初期の微粒子の配置が変化しても，分散化に対する Y の閾値は同じであった．また，微粒子のブラウン運動を考慮した場合と，しない場合の計算結果を比較することにより，ブラウン運動は分散化を遅延し，分散化に要するせん断流の作用時間を増大させることが明らかになった．すなわち，粒子径が小さくなるほどブラウン運動に起因して分散化はより困難になるメカニズムが存在することが判明した．Péclet 数が 10^5 より小さい場合にブラウン運動の効果は顕著である．

第 4 章では，粒径分布を有する多分散系を単純化したモデルとして，直径比 0.5 の大粒子および小粒子からなる微粒子凝集体を構成し，せん断流れ場における分散挙動を調べ，第 3 章で述べた単分散系の場合と比較した．小粒子間，小粒子－大粒子間，大粒子間の I および Y を表す I^{11} ， I^{12} ， I^{22} および Y^{11} ， Y^{12} ， Y^{22} ，ならびに小粒子，大粒子に対する Péclet 数を表す Pe^1 ， Pe^2 という重要な無次元パラメータを導入し，種々の条件下での数値計算を行った．その結果，単分散系の場合と同様に，せん断流による流体力と粒子間最大引力との比 (Y) が分散化の鍵となる因子であることが明らかになった． Y^{11} ， Y^{12} ， Y^{22} の最大値を Y^{\max} ，最小値を Y^{\min} とすると，微粒子凝集体は Y^{\max} が 0.002 より大きい場合に分散化し， Y^{\min} も 0.002 より大きい場合には個々の微粒子に至るまで分散化することがわかった．分散化に必要な Y の値は単分散系の場合と同じオーダーである．また，単分散系の場合と同様に，ブラウン運動は小粒子の分散化を遅延し，分散化に要する時間を増大させるが，大粒子に対しては逆に分散化を促進することがわかった．ブラウン運動の効果は Péclet 数が 10^4 より小さい場合に顕著である．従って，単分散は多分散と比較して，ブラウン運動に起因して分散化はより困難であると考えられる．ブラウン運動の効果が単分散系と異なるのは，多分散系においては，その流れ場が単分散系と比較してより複雑になることが原因と推定されるが，詳細な解析は今後の課題である．

第 5 章では，同一粒子径の微粒子で構成された凝集体の，伸長流れ場における分散

化について調べた。流路中にオリフィスを配置することで伸長流れ場を生成した。せん断流の場合と同様に、伸長流による流体力と粒子間引力との比である I^{ext} 、伸長流による流体力と粒子間最大引力との比である Y^{ext} 、伸長流による移動速度と自己拡散による移動速度の比である Pe^{ext} (Péclet 数) という重要な無次元パラメータを導入し、種々の条件下での数値計算を行った。その結果、せん断流れ場の場合と同様に、無次元パラメータ Y^{ext} が分散化の鍵となる因子であることが明らかになった。凝集体は Y^{ext} が 0.0002 より大きい場合に分散化する。この値は、せん断流れ場において定義された分散化に対する Y の閾値の 5 分の 1 であり、伸長流はせん断流より分散化に効果的であることが明らかになった。また、伸長流れ場においても、ブラウン運動は分散化を遅延し、分散化に要する伸長流の作用時間を増大させることがわかった。ブラウン運動の効果は Pe^{ext} が 2700 より小さい場合に顕著である。ただし、ブラウン運動による分散化遅延の効果が顕著に現れる、流れによる移動速度の閾値は、せん断流の場合の 40 分の 1 程度であり、せん断流中よりも遅延効果は弱いことがわかった。すなわち、ブラウン運動の分散化遅延効果の観点からも伸長流はせん断流より分散化に効果的である。

以上、本論文では、液液二相系格子ボルツマン法を用いた数値計算により、液中の多数の微粒子からなる微粒子凝集体を分散化させる際に必要なせん断力および伸長力を求め、微粒子のブラウン運動が分散化の過程で系に及ぼす影響を評価した。将来の研究課題は以下に示すとおりである。

1. 第 5 章では 6 個の微粒子からなる凝集体の伸長流れ場における分散化について調べたが、第 3 章のせん断流れ場における分散化の場合と同様に、構成粒子数の多い微粒子凝集体の分散化についての大規模計算を行い、結果の精度を高めることが望まれる。
2. 第 2 章で構築した微粒子分散系の数値計算法は、初期に凝集状態にあり隣接した微粒子同士が接触している微粒子群の分散化挙動を調べることを目的としており、その効果が弱いと考えられることから、非常に接近した微粒子間に作用する潤滑力を考慮していない。しかしながら、例えば、分散状態にある微粒子が流れ場やブラウン運動によって再凝集する現象を調べる際には、潤滑効果を考慮した数値計算が適切であり、微粒子分散系の数値計算法として本手法を一般化すべ

く，潤滑効果をもとり入れた数値計算法の確立が望まれる．

付録

A 球形液滴に作用する流体抗力

3次元で周期的に配置された球列を過ぎる Stokes 流について, Zick & Homsy (1982) [1] は Hashimoto (1959) [2] の周期的基本解に基づいて, 積分方程式による解法を提案している. 本数値計算法の妥当性を確認するため, 周期的に配置された球形液滴の列を過ぎる Stokes 流の計算を行い, 球形液滴に作用する流体抗力の計算値を行い, Zick & Homsy による結果と比較を行った. Fig. A.1 に示すように, 初期直径 D の硬い液滴を一辺 L の立方体領域に配置する. なお, 初期に識別関数の値として直径 D の球の内部には ϕ_{\max} を, 直径 D の球の外部には ϕ_{\min} を与える.

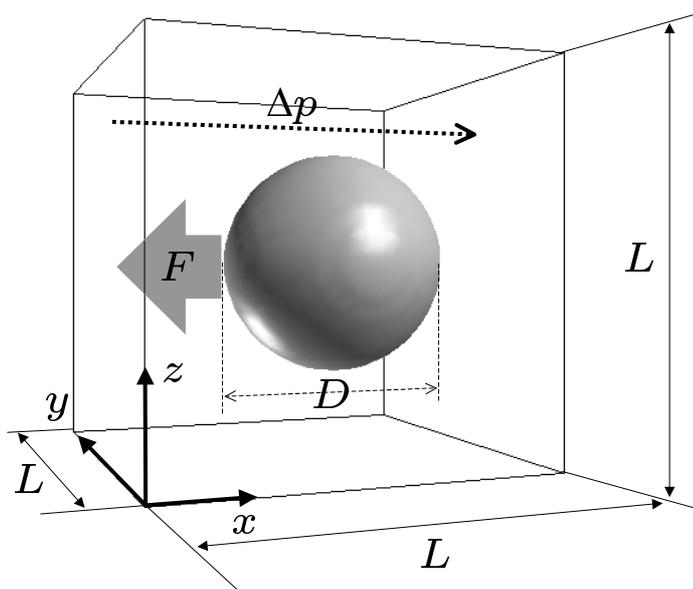


Fig. A.1: Computational domain for a measurement of the Stokes drag on a particle.

初期は液滴界面の幅は0であるが, 時間の経過とともに液滴界面 (識別関数が ϕ_{\min} と ϕ_{\max} の間の値である格子点) は $3\Delta x$ 程度の厚みを有する平衡状態になる. 液滴の直径は Eq. (2.15) に記載したように, 閾値 ϕ_B で定義される. 重みパラメータ ζ に対

応した液滴の直径を $D_{1/1+\zeta}$ で示す. 立方体領域の全ての側面に通常の周期境界条件を課し, $x = 0$ 面と $x = L$ 面には Δp の圧力差を設定する. 圧力差によって生じる流れによって, 硬い液滴は x 方向へ動く. これに対し, 液滴内部に均一な体積力を作用させて, 液滴が静止状態になるように調整する. 体積力は $\phi > (9\phi_{\max} + \phi_{\min})/10$ の領域に作用させる. 液滴が静止し定常状態になった後, 全体積力 F と $x = 0$ 面における流速の平均値 U を計算する. 計算条件と計算結果を Table A.1 に示す. 表中には変形度 $\lambda_{1/1+\zeta}$ も併せて示している. 流れ場の中で液滴は球形からわずかに変形するため, 変形度を次式のように定義してその値を求める.

$$\lambda_{1/1+\zeta} = \sqrt{\left(\frac{D_{1/1+\zeta}^I}{D_{1/1+\zeta}} - 1\right)^2 + \left(\frac{D_{1/1+\zeta}^{II}}{D_{1/1+\zeta}} - 1\right)^2} \quad (\text{A.1})$$

ここで $D_{1/1+\zeta}^I$ は x 軸方向への, $D_{1/1+\zeta}^{II}$ は z 軸方向への直径である.

Table A.1: Computational conditions and calculated results for the measurement of the Stokes drag.

	L	Δp	U	F	$D_{1/10}$	$D_{1/4}$	$D_{1/2}$	$\lambda_{1/10}$	$\lambda_{1/4}$	$\lambda_{1/2}$
Case I	31	1.3×10^{-3}	0.067	1.25	22.6	21.2	19.9	5.6%	5.4%	5.3%
Case II	35	7.5×10^{-4}	0.066	0.919	22.5	21.0	19.7	2.6%	3.1%	2.4%
Case III	41	4.0×10^{-4}	0.066	0.671	22.4	21.0	19.6	1.7%	1.9%	1.1%
Case IV	45	2.5×10^{-4}	0.069	0.607	23.4	20.8	19.5	1.3%	1.2%	1.1%
Case V	60	7.0×10^{-4}	0.070	2.52	43.2	41.8	40.5	2.5%	3.2%	2.6%
Case VI	70	3.5×10^{-4}	0.067	1.71	43.4	42.3	40.9	1.3%	0.92%	1.0%
Case VII	90	1.5×10^{-4}	0.066	1.19	44.7	43.4	42.1	0.32%	0.66%	0.34%

Table A.1 から $\lambda_{1/1+\zeta}$ は最も小さい領域が設定された Case Iにおいて5%を超えるが, 他の条件においては非常に小さいことがわかる. Fig. A.2 は, 次式で定義される無次元化した流体抗力 Q と充填率 C_t との関係について, 計算結果をプロットしたものである.

$$Q = \frac{3\pi\rho_c\nu_c D_{1/1+\zeta} U}{F} \quad (\text{A.2})$$

$$C_t = \frac{\pi D_{1/1+\zeta}^3 / 6}{L^3} \quad (\text{A.3})$$

Fig. A.2 から, $D_{1/4}$ を用いて定義された界面を用いた結果が, 液滴の大きさによらず Zick & Homsy の結果とよく一致することがわかる.

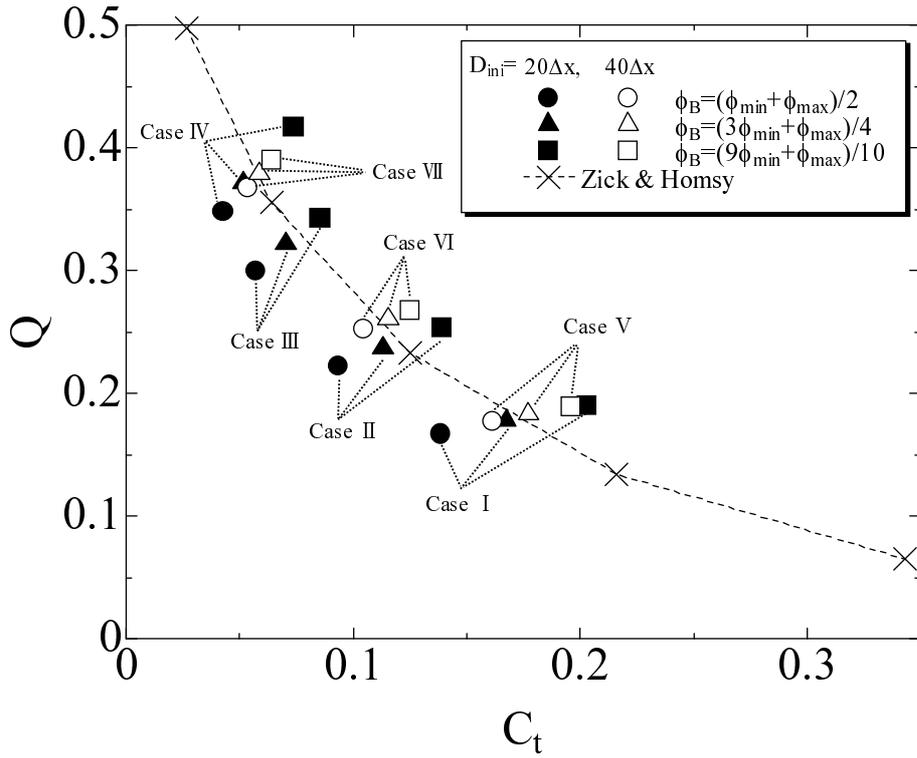


Fig. A.2: The comparison between the result from Zick & Homsey [1], and present method for various ϕ_B . Q is the dimensionless drag force. C_t is the filling factor.

B 色付け替えアルゴリズム

6粒子凝集体の分散化を7色（7種類）の識別関数と色付け替えアルゴリズムを用いて計算し、6色の識別関数を用い色付け替えを行わない場合の結果と比較した。計算領域は3.3節の“domain A”（ $132\Delta x \times 80\Delta x \times 110\Delta x$ ）と同じであり、初期に6個の微粒子は六方最密充填で配置される。計算条件は3.3節のCase Aと同じである。初期の配色（番号）は微粒子の番号と同じである。6番目の微粒子は100 step毎に6番か7番の色に順次付け替えられる。他の微粒子の色付け替えは行わない。色付け替えの際、6番目の微粒子の重心から $16\Delta x$ の範囲について、識別関数 ϕ_6 と ϕ_7 の値が入れ替えられる。Fig. B.1に6粒子凝集体の時間発展を示す。Fig. B.1 (a)は色付け替えアルゴリズムを用いずに6色の識別関数を用いて計算した結果であり、Fig. B.1 (b)は色付け替えアルゴリズムを用いて7色の識別関数により計算した結果である。図中の t はtime stepであり、 $t^* = 2u_w t / L_z$ は無次元時間である。これら二つの結果はほとんど同じであることがわかる。識別関数 ϕ_6 および ϕ_7 の全計算領域に亘る積分値（全質量）の時間発展をFig. B.2に示す。100 step毎の色の付け替えに伴って微粒子ひとつ分の質量が変化する (Fig. B.2 (a)) ことを除いて、全質量は良好に保存されている (Fig. B.2 (b)) ことがわかる。

なお、6粒子凝集体の色付け替えの際には、全粒子が互いに接近しているため、7色の識別関数が必要である。色付け替え時に識別関数の入れ替えが行われる球形の領域は、同色の別の微粒子（液滴）を含まないことが必要である。そうでなければ、色付け替え時に微粒子の“欠け”が発生する。また、6個の微粒子に対して7色の識別関数を用いているが、本節の数値計算は色付け替えアルゴリズムの精度を確認するためだけのものである。微粒子の数が多くなると、必要な色の数は微粒子の数よりも少なくなる。

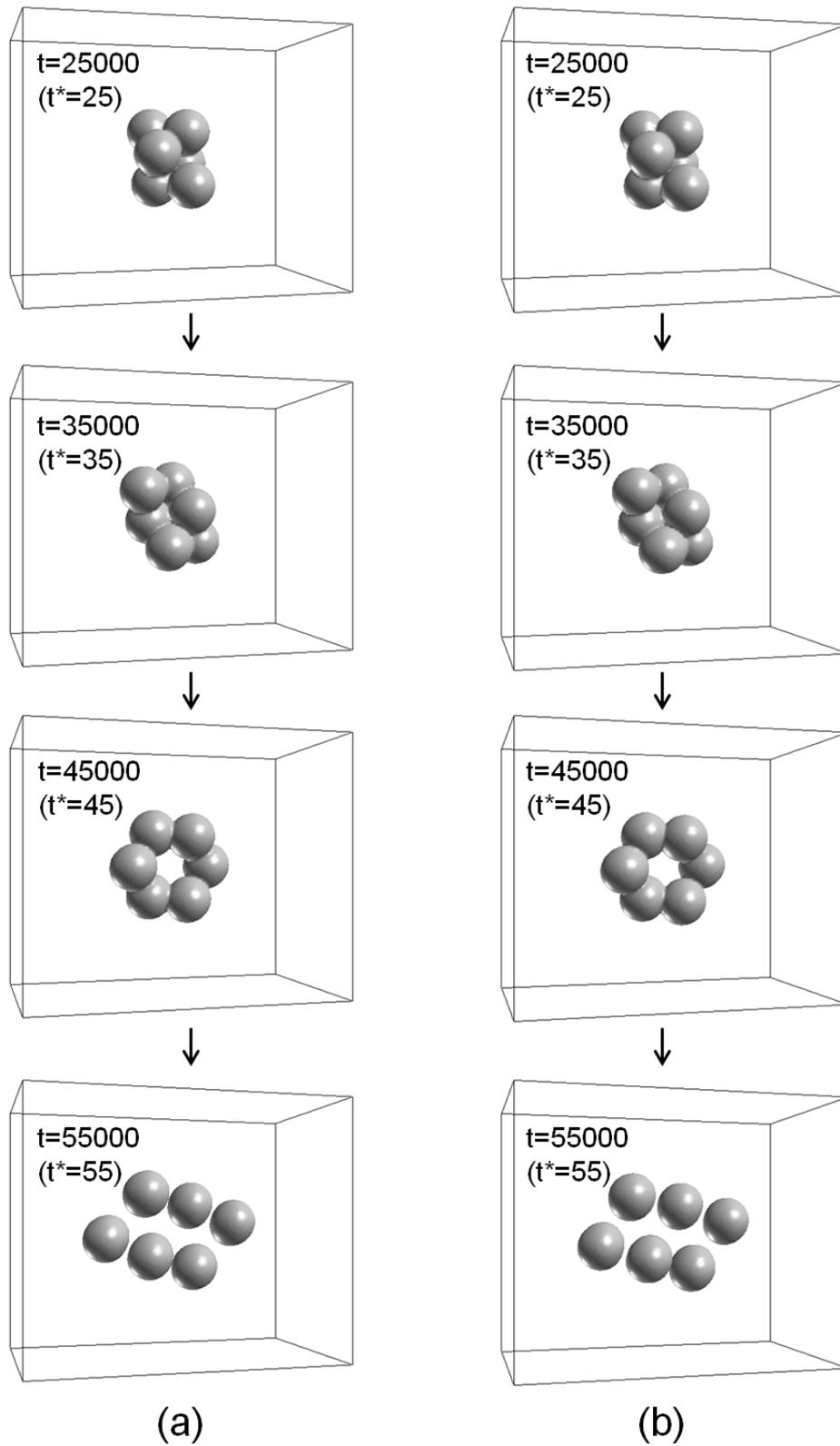
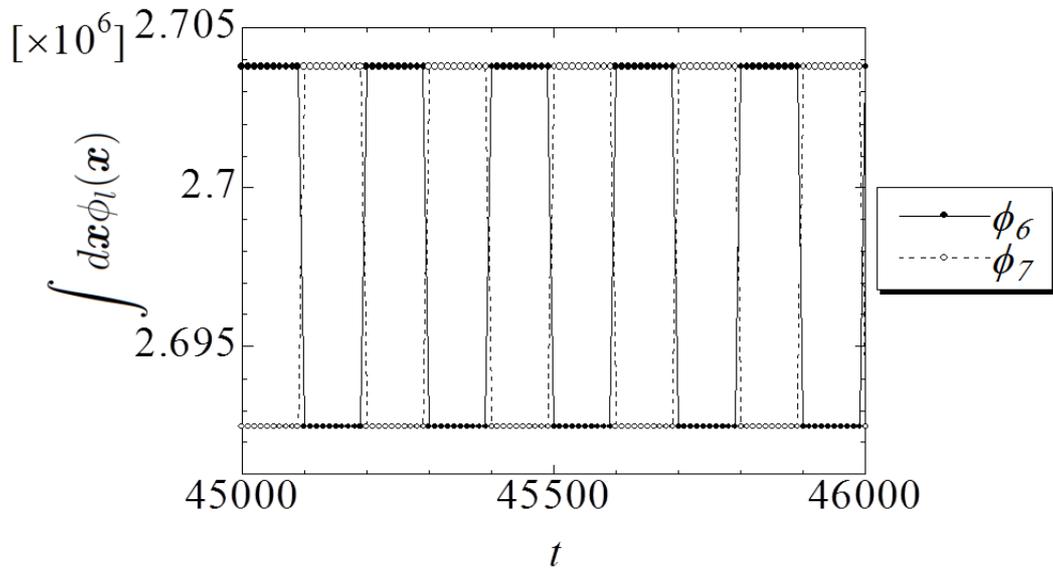
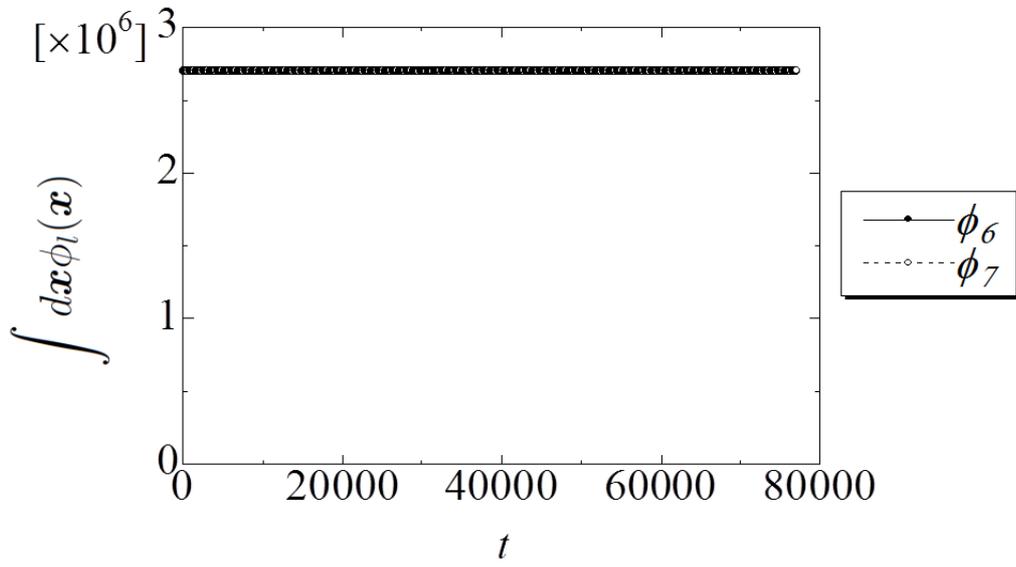


Fig. B.1: Time evolution of aggregated 6 particles under shear flows using (a) 6 colors and (b) 7 colors with color reassignment. t is a time step. $t^* = 2u_w t / L_z$.



(a)



(b)

Fig. B.2: Time evolution of total densities of ϕ_6 and ϕ_7 when the color reassignment scheme is used. (a) 45000–46000 step. (b) 0–80000 step. t is a time step.

C ブラウン運動による微粒子の自由拡散

立方体領域におかれた球形粒子のブラウン運動を計算し、拡散係数から推定される T^c を、揺動散逸定理 [3] が成り立つと仮定した場合の系の温度 T (Given) と比較した。直径 $D = 21\Delta x$ ($D_{1/4}$) の硬い液滴を一辺 $L = 160\Delta x$ の立方体領域の中心に配置する。通常の周期境界条件を立方体領域の全ての側面に課する。Eq. (2.41) (Q を除く) と同じランダムな単位質量あたりの揺動力を毎 step 微粒子に与える。

$$F_{\text{Brl},\alpha} = \frac{6}{\pi D^3 \rho_p} \sqrt{\frac{6\pi\rho_c\nu_c D k_B T}{Q\Delta t}} X_\alpha, \quad (\text{C.1})$$

計算時の条件は $k_B T = 4.4 \times 10^{-3}$, $\rho_c = \rho_p = 1$, $\nu_c = 0.0167$, および $Q = 0.815$ である。ここで Q は Eq. (A.2) で定義された、微粒子の周期境界領域における流体抗力と無限領域における流体抗力との比である。また、Eq. (C.1) において Eq. (2.41) から追加された Q は Iwashita *et al.* (2008) [4] と同様に導入したものである。ただし、微粒子分散の数値計算においては Eq. (2.41) に示されるように $Q = 1$ を仮定して計算した。Fig. C.1 に平均二乗変位 $\langle |\mathbf{x}_{\text{Br}}|^2 \rangle$ の時間発展を示す。平均二乗変位は $t > 3 \times 10^4$ の範囲において time step t に比例することがわかる。すなわち、本数値計算から求めた拡散係数は $D_0^c = 1.2 \times 10^{-3}$ である。Stokes-Einstein の関係式から見積もられる系の温度 T^c は $k_B T^c = 3\pi\rho_c\nu_c D D_0^c / Q = 4.9 \times 10^{-3}$ である。したがって、揺動散逸定理はほぼ満足されることがわかる。なお、推定される系の温度 T^c は与えられた温度 T より 12% 大きい。

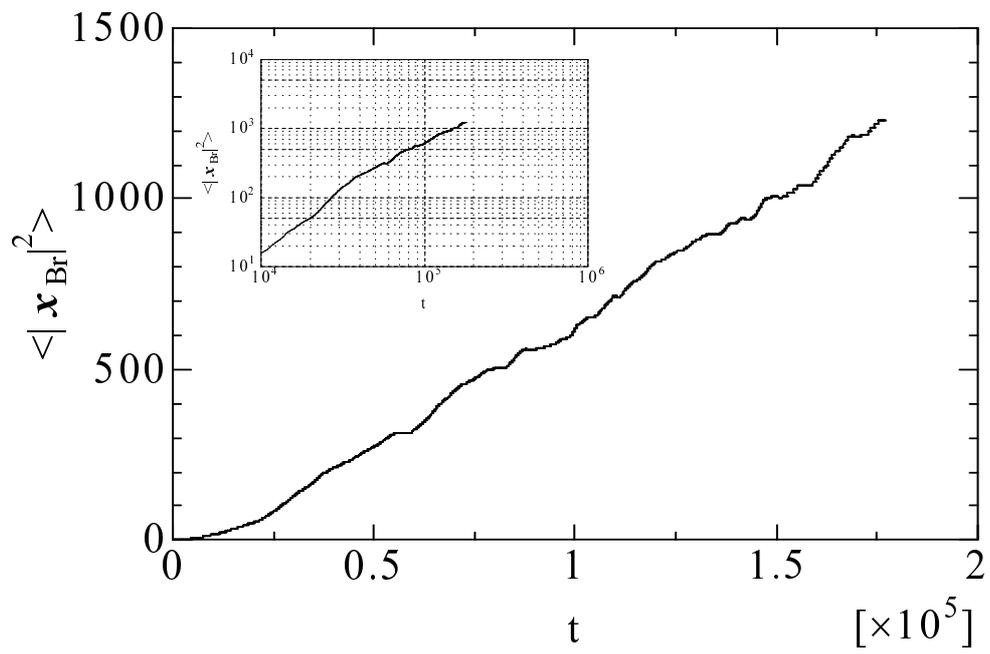


Fig. C.1: Time evolution of mean square displacement $\langle |\mathbf{x}_{\text{Br}}|^2 \rangle$. t is a time step.

参考文献

- [1] Zick, A. A. and Homsy, G. M. Stokes flow through periodic arrays of spheres. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 115, pp. 13–26, 1982.
- [2] Hashimoto, H. On the periodic fundamental solutions of the Stokes equations and their application to viscous flow past a cubic array of spheres. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 5, pp. 317–328, 1959.
- [3] Kubo, R. The fluctuation-dissipation theorem. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 29, pp. 255 – 284, 1966.
- [4] Iwashita, T., Nakayama, Y., and Yamamoto, R. A numerical model for Brownian particles fluctuating in incompressible fluids. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 77, p. 074007, 2008.

出版

査読付き論文

- [1] Nishiyama, T., Yasuda, S., and Inamuro, T. Lattice Boltzmann simulation of the dispersion of aggregated Brownian particles under shear flows. *Eur. Phys. J. Special Topics*, Vol. 171, pp. 145–149, 2009.
- [2] 西山 卓哉, 稲室 隆二. 二相系格子ボルツマン法によるせん断流れ場における微粒子分散化過程の数値計算 (直径比 0.5 の場合). 化学工学論文集, Vol. 38, pp. 212–220, 2012.
- [3] Nishiyama, T., Yasuda, S., and Inamuro, T. Numerical simulation of the dispersion of aggregated Brownian particles under shear flows. *Computers & Fluids*. Conditionally accepted.
- [4] Nishiyama, T. and Inamuro, T. Numerical simulation of the dispersion of aggregated Brownian particles under elongational flows using orifice. *J. Chem. Eng. Jap.* Manuscript in preparation.

国際会議発表

- [1] Nishiyama, T., Yasuda, S., and Inamuro, T. Lattice Boltzmann simulation of the behavior of aggregated Brownian particles under shear flows *16th Discrete Simulation of Fluid Dynamics*, Banff, July 2007.
- [2] Yasuda, S., Nishiyama, T., and Inamuro, T. Lattice Boltzmann simulation of the dispersion of aggregated Brownian particles in shear flows *The YITP workshop on “New Frontiers in Colloidal Physics : A Bridge between Micro- and Macroscopic Concepts in Soft Matter”*, Kyoto, July 2007.

- [3] Nishiyama, T. and Inamuro, T. Numerical simulation of the dispersion of aggregated particles with unequal sizes under shear flows *18th Discrete Simulation of Fluid Dynamics*, Beijing, July 2009.

国内発表

- [1] 安田 修悟, 西山 卓哉, 稲室 隆二. 格子ボルツマン法によるせん断流れ場における微粒子凝集体の挙動シミュレーション, 第20回数値流体力学シンポジウム, 名古屋, December 2006.
- [2] 安田 修悟, 西山 卓哉, 稲室 隆二. 格子ボルツマン法によるせん断流れ場における微粒子凝集体の分散化シミュレーション, 非平衡ソフトマター物理学の創成第2回領域研究会, 仙台, July 2007.
- [3] 西山 卓哉, 安田 修悟, 稲室 隆二. 二相系格子ボルツマン法を用いたせん断流れ場における微粒子分散シミュレーション, 第20回計算力学講演会, 京都, November 2007.
- [4] 西山 卓哉, 安田 修悟, 稲室 隆二. 二相系格子ボルツマン法を用いたせん断流れ場における微粒子分散シミュレーション, 第21回数値流体力学シンポジウム, 東京, December 2007.
- [5] 西山 卓哉, 稲室 隆二. 大きさの異なる微粒子で構成された微粒子凝集体の分散化シミュレーション, 日本混相流学会年会講演会 2008, 会津若松, December 2008.
- [6] 西山 卓哉, 稲室 隆二. 二相系格子ボルツマン法によるせん断流れ場における微粒子分散シミュレーション, 第23回数値流体力学シンポジウム, 仙台, December 2009.

謝辞

本研究は京都大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻 稲室隆二教授の御指導の下に行いました。稲室教授には、本研究を行う機会、ならびに終始適切な御指導と御鞭撻を賜りました。ここに記して深甚なる感謝の意を表します。また、同学 大和田拓准教授には、本研究を遂行する上で有益な御助言をいただき、杉元宏講師には計算機環境について数々の御支援をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。また、本研究の遂行に共同研究者として多大な御協力をいただきました安田修悟氏（現 兵庫県立大学 准教授）に心から御礼申し上げます。研究に関して有用な情報交換をしていたいただいた社会人博士の棟方稔久氏（豊田中央研究所）、盛山浩司氏（本田技研）、よき相談相手となっていたいただいた榊原文平氏（現 JR 西日本）、佐藤亘氏（現 関西電力）、計算機環境の御支援をいただいた博士後期課程2年 鈴木康祐氏に厚く御礼申し上げます。

東レ株式会社の大林元太郎顧問、種市正四朗理事、後藤哲哉理事、姫島義夫所長、野中敏央主幹研究員、富永剛主任研究員、朝日昇主任研究員には、本研究の遂行にあたり多大なご協力を頂きました。ここに記して深く感謝の意を表します。

最後に、終始変わらず私を支え励ましてくれた両親に心より感謝いたします。