

# Numerical analysis of fracture and mixing process of fine particle aggregate under simple shear flow

O. Koike<sup>\*</sup>, R. Tatsumi<sup>†</sup>, Y. Yamaguchi<sup>\*</sup>

\* PIA, † UTokyo

単純剪断場における微粒子凝集体の  
解砕と混合過程の数値解析

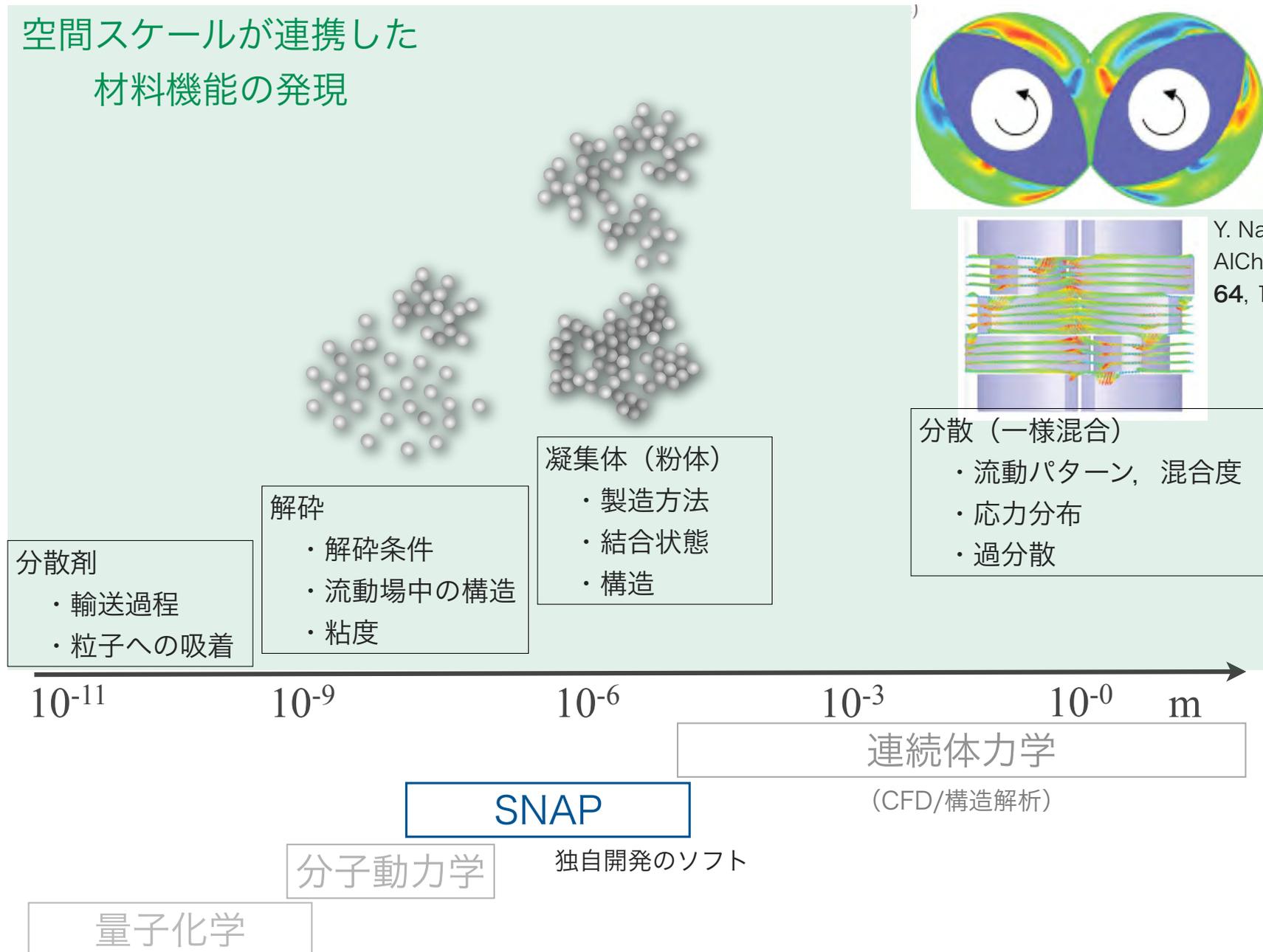
小池 修<sup>\*</sup>・辰巳 怜<sup>†</sup>・山口 由岐夫<sup>\*</sup>

# 本日の概略

- 材料機能の獲得には、前工程である、  
混練分散プロセスの重要性を認識している
- 混練分散を「プロセス-構造-機能」で理解することを念頭に、  
低粘度系から高粘度系まで意識している。
- 単純剪断場での凝集体の解砕条件を導出、及び混合過程を考察
- そのアプローチにはSNAPによるシミュレーションを実施

# 本テーマの位置

空間スケールが連携した  
材料機能の発現



# 凝集状態と発現特性

-シミュレーションによる推算-

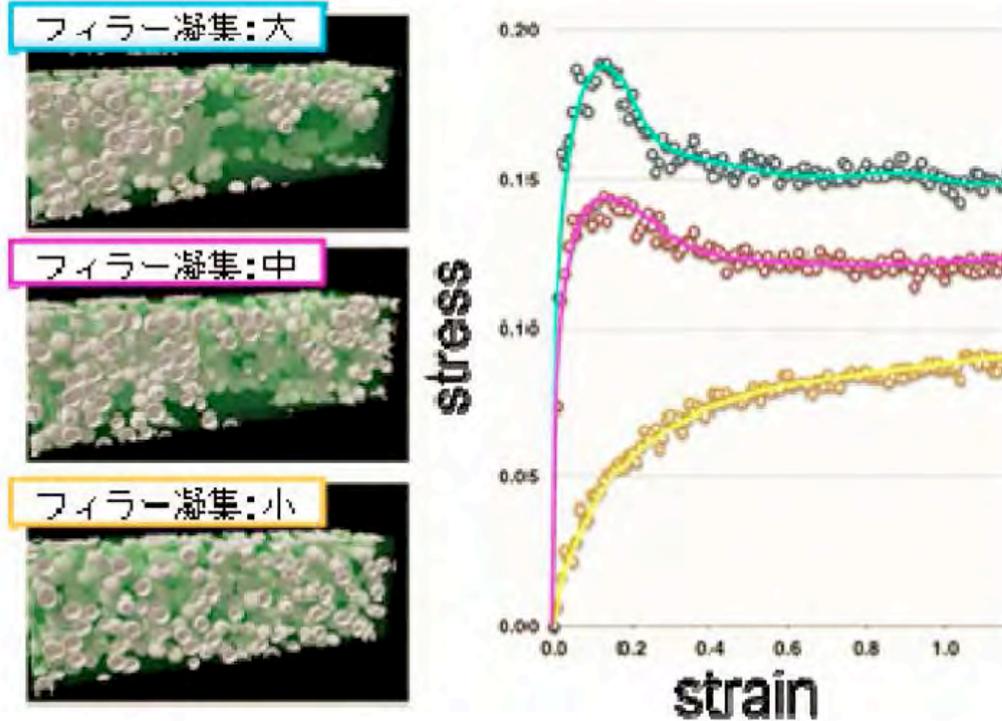
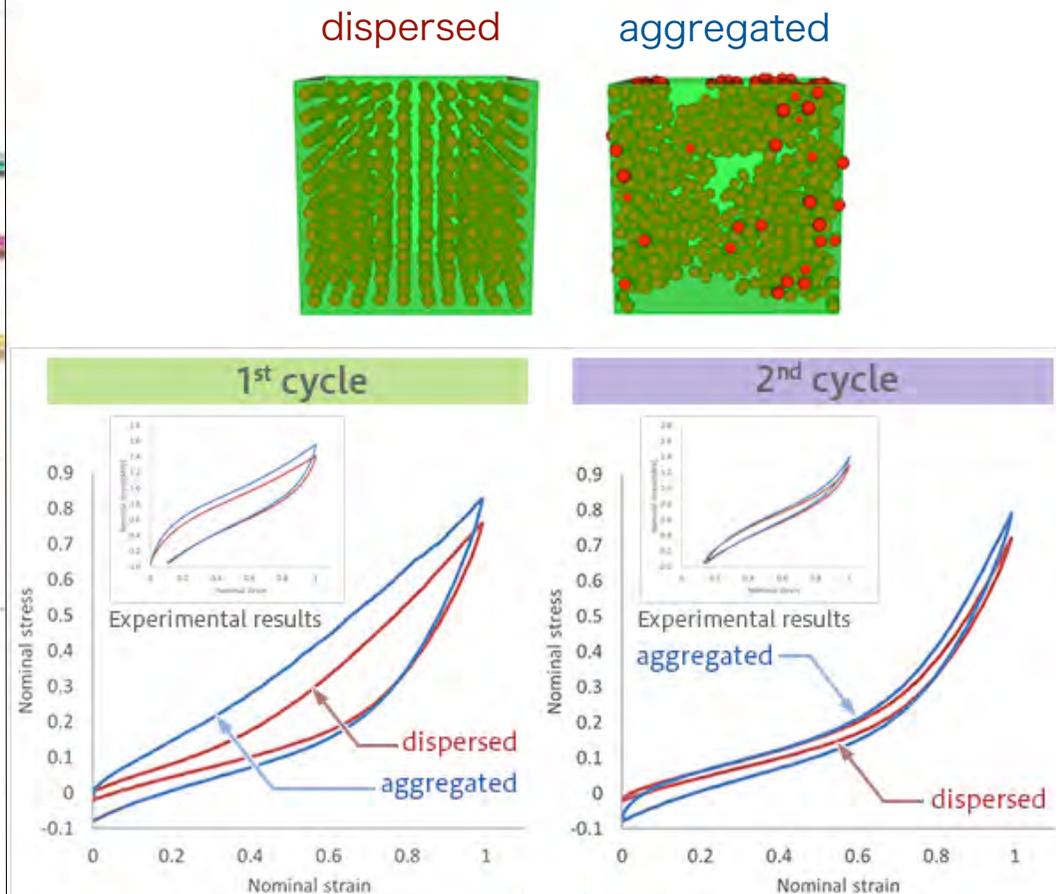


図 1. ナノ粒子充填高分子材料の応力歪み曲線評価  
 粒径 10 nm



森田 裕史「フィラー充填系高分子の粗視化分子動力学解析の連携型HPC活用研究」学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点 H26年度共同研究 最終報告書

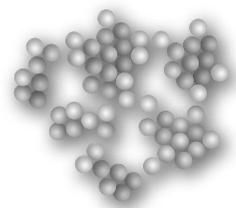
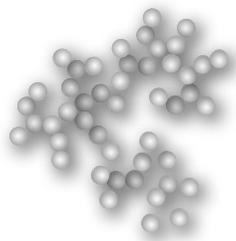
株式会社JSOL, CAEソリューション, 横浜ゴム解析事例

# 凝集体の構造

- 内的条件 -

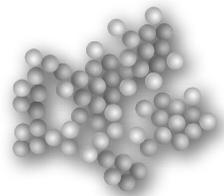
DLA

拡散律速凝集



RLA

反応律速凝集



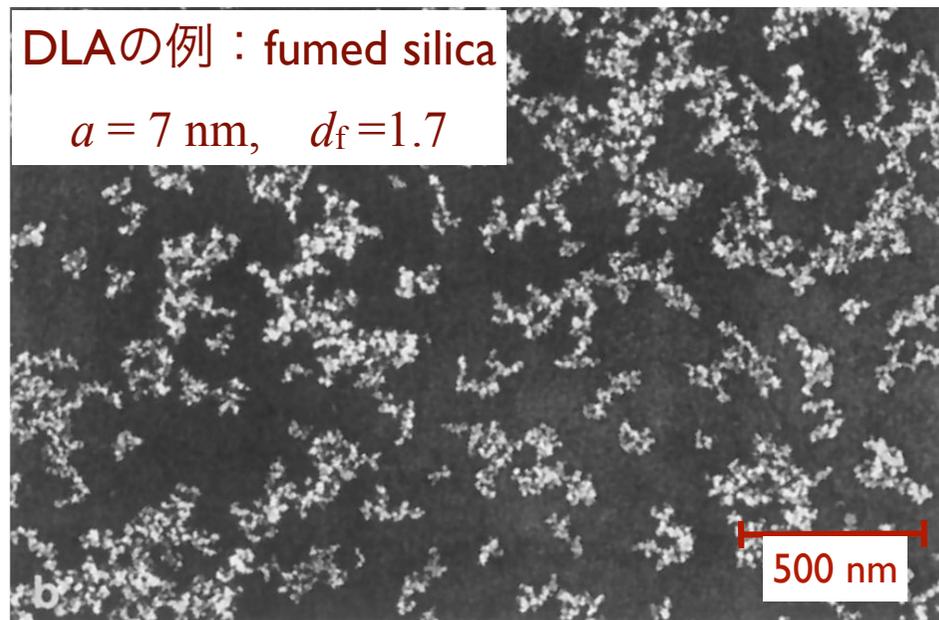
凝集体構造：

製造方法に依存

物理/化学結合にも依存

DLAの例：fumed silica

$a = 7 \text{ nm}$ ,  $d_f = 1.7$



\* S. R. Raghavan & S. A. Khan,  
Journal of Colloid and Interface Science, 185 (1997) 57

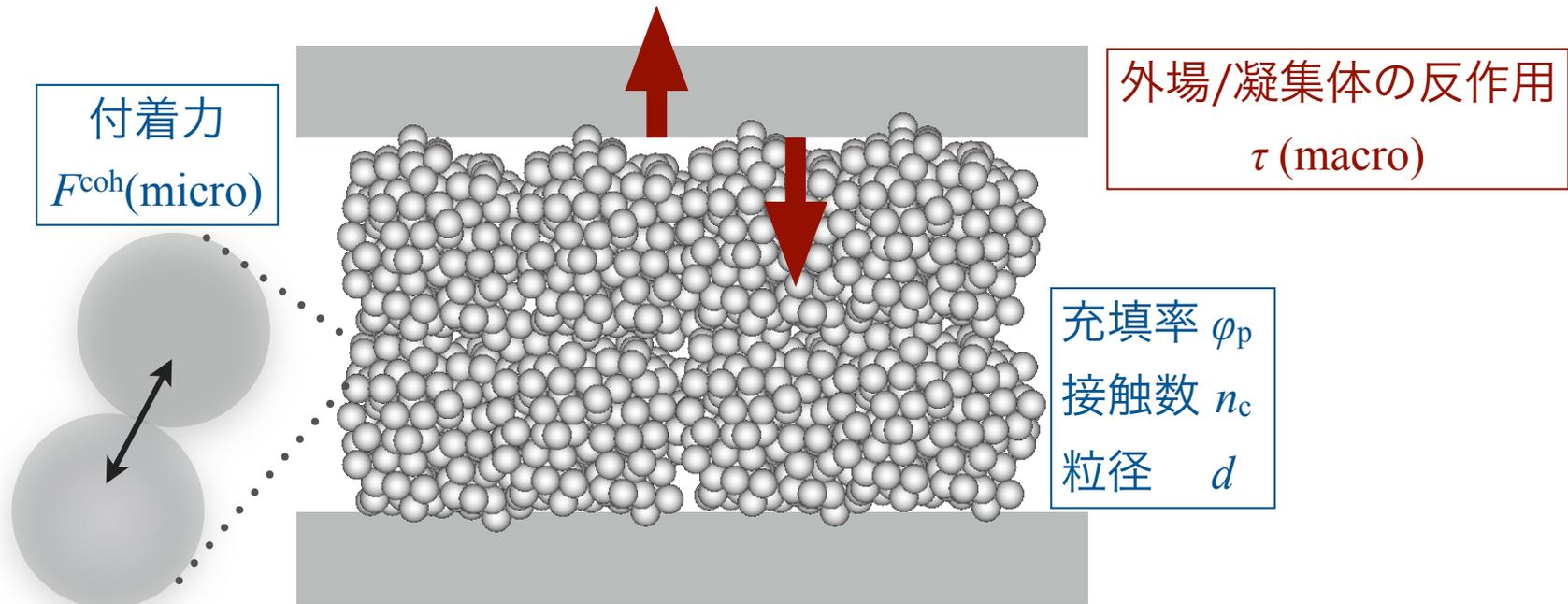
凝集体半径

$$\left( \frac{R_g}{a} \right) \propto N^{1/d_f}$$

$d_f$  フラクタル次元

# 凝集体の強度

- 内外条件の関係 -



Rumpfの式

$$\tau = \frac{\varphi_p n_c F^{\text{coh}}}{\pi d^2}$$

式から推測される検討要素

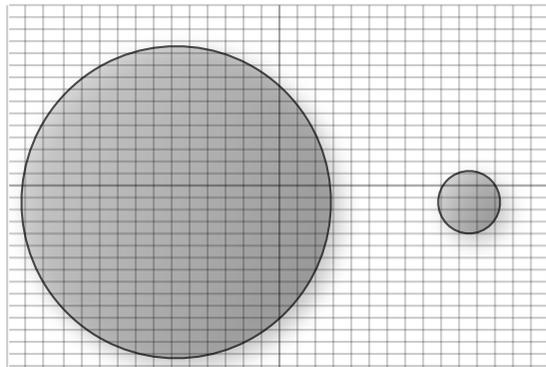
- ・凝集体構造
- ・付着力
- ・剪断応力

# 計算方法と流体領域の解像

解像度



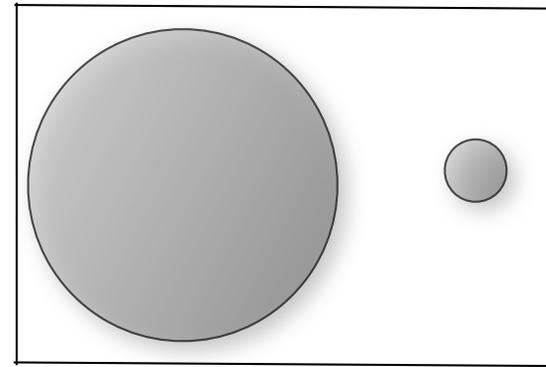
直接計算法 (SNAP-F)



流体力・流体トルク→  
粒子周辺内部の流体情報をそのまま積分して得る

充填率の高い領域における  
粒子に働く力・トルクを高精度に  
計算できる

モデル法 (従来法)



流体力・流体トルク→  
1格子中の粒子数と  
流体・粒子速度の関数で与える

充填率の高い領域における  
粒子運動の精度は粗いが大きな領域  
を計算出来る：流動床など

# 運動方程式：流体（連続描像）

質量保存（非圧縮）

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

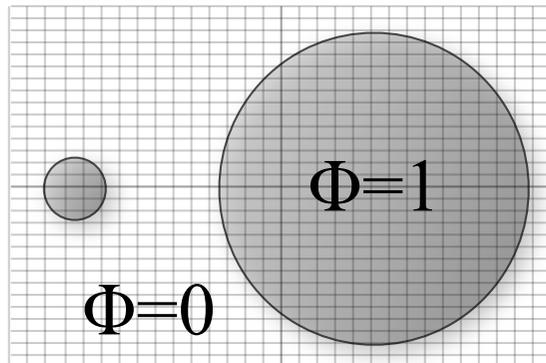
運動方程式

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

$\text{Re}_p = ud/\nu$   
 $\rightarrow 0$

$\text{Pe}_p^{-1} = D_p/ud$   
 $\rightarrow 0$

\* 高粘度では、粘度一定のStokes方程式（線形）にして解き易く  
 \* 非Newton性（剪断率依存、粘弾性・・・）は考慮しない



粒子-流体連成項

→ 流体力/トルク計算へ

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

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

# 運動方程式：粒子（離散描像）

並進運動

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

接触力      付着力      流体力

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

回転運動

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

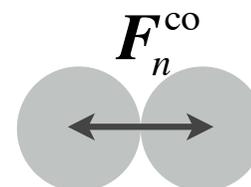
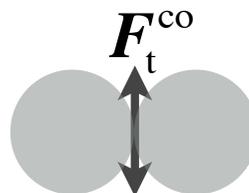
接触トルク      流体トルク

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

接触相互作用：離散要素法DEMのモデルを採用

- 接触力：粘弾性
- 摩擦則：アモントン-クーロン則

$$|\mathbf{F}_t^{\text{co}}| = \min(|\mathbf{F}_t^{\text{co}}|, \mu |\mathbf{F}_n^{\text{co}}|)$$



# 準備①：剪断応力を無次元化

流体

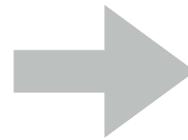
$$\tau_f = \mu \dot{\gamma}$$

粒子

$$\tau_p = \frac{F^{\text{coh}}}{d^2} = \frac{A}{24\delta^2} \cdot \frac{1}{d}$$

\*付着力；  
van der Waals力型を想定

$$\tau_p = 4.2 \times 10^5 \left( \frac{A_{-20}}{\delta_{-10}^2 d_{-7}} \right) \text{ [Pa]}$$



$$\tau^* = \frac{\tau_f}{\tau_p} = \frac{24\mu\dot{\gamma}\delta^2 d}{A}$$

無次元剪断応力 $\tau^*$ を定義：

発生させる剪断応力を相対的に捉え、  
解砕計算をする

# 準備②：応力範囲の見積もり

流体

$$\tau_f = (1-10) \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

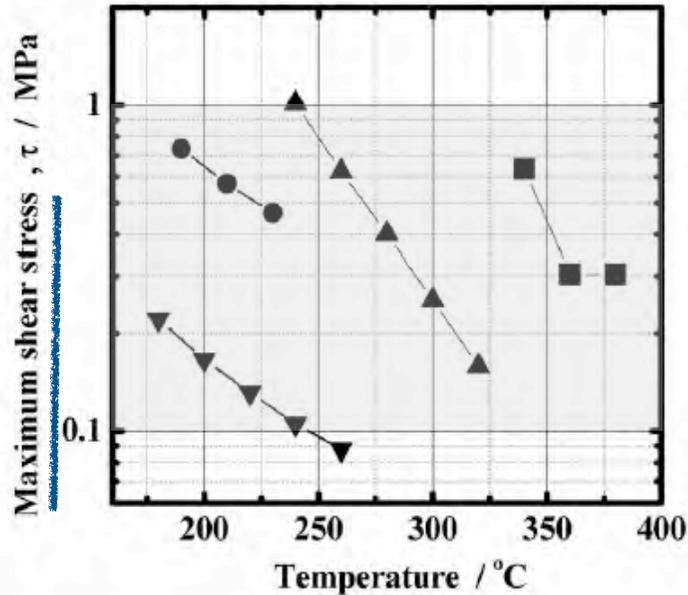
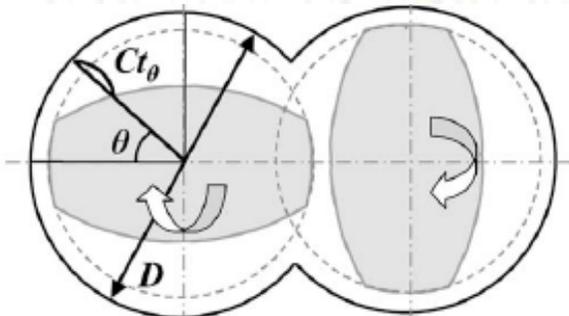


Figure 5. Maximum shear stress acting on EVOH, PC, PS and PFA during their melt-compounding under present experimental conditions as a function of temperature of polymer melt: ●, EVOH (at  $N=200$  rpm); ▲, PC (at  $N=180$  rpm); ▼, PS (at  $N=200$  rpm); ■, PFA (at  $N=240$  rpm).



渡邊, 棚橋, 武田,  
高分子論文集,  
63, 737 (2006)

粒子

$$\tau_p = 1.1 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$A = 1 \times 10^{-20} \text{ [J]} \quad (A_{-20} = 1)$$

$$\delta = 2 \times 10^{-10} \text{ [m]} \quad (\delta_{-10} = 2)$$

$$d = 1 \times 10^{-7} \text{ [m]} \quad (d_{-7} = 1)$$

$$\tau_p = 4.2 \times 10^5 \left( \frac{A_{-20}}{\delta_{-10}^2 d_{-7}} \right) \text{ [Pa]}$$

$$\tau^* = \tau_f / \tau_p = 1 - 10$$

# 準備③：分散度の評価指標

## Nondimensional Boundary Area: NBA

定義

$$\text{NBA} = \frac{1}{N} \left[ \frac{1}{c_{\max}} \sum_{c=0}^{c_{\max}} (c_{\max} - c) n(c) \right]$$

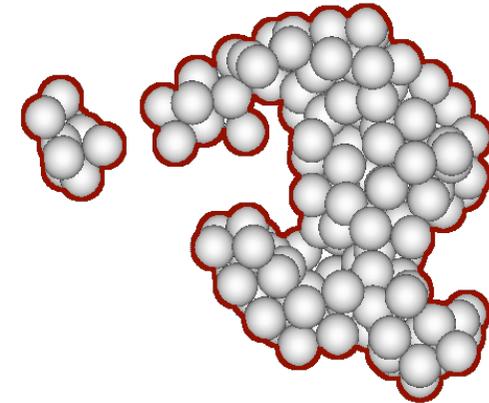
$c$  : 配位数 ( $c_{\max} = 12$ )

$n(c)$  : 配位数  $c$  の粒子数

$N$  : 全粒子数

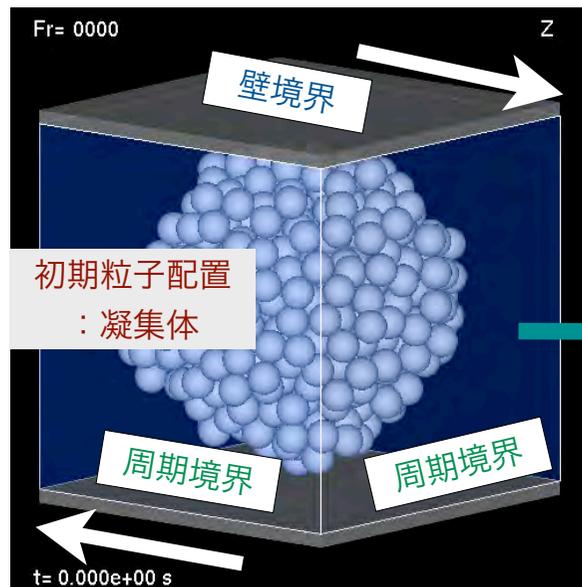
➔ NBA = 1 : 完全分散  
NBA = 0 : 最密充填

幾何学的意味



$$\text{NBA} : \frac{\text{凝集体の表面積}}{\text{粒子の表面積の和}}$$

# 計算条件の設定



?

計算領域 :  $11d \times 11d \times 11d$   
粒子数 : 500  
体積率 : 0.2  
凝集体径 :  $\sim 10d$   
剪断応力  $\tau^*$  : 0.01 - 5.0  
付着力 : van der Waals力型  
印加ひずみ  $\varepsilon$  :  $\dot{\gamma}t = 100$

実際の入力値

剪断応力 $\tau_f$ :	$10^5$		[Pa]
- 剪断率 $\dot{\gamma}$ :	$10^8$	$10^7$	[s <sup>-1</sup> ]
- 粘度 $\mu$ :	$10^{-3}$	$10^{-2}$	[Pa s]
粒径 $d$ :	100	1000	[nm]

# 計算結果

$d = 100$

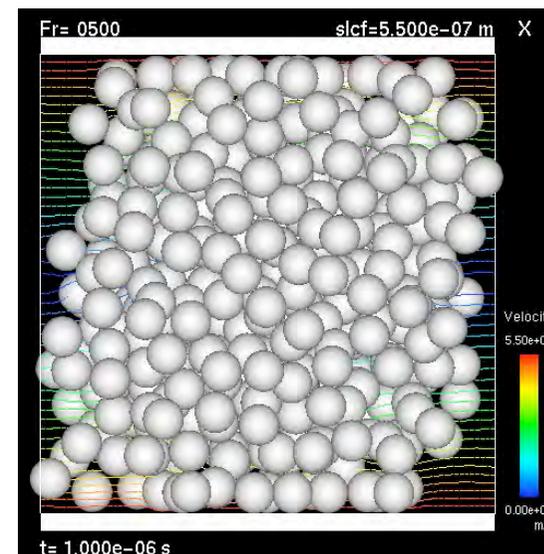
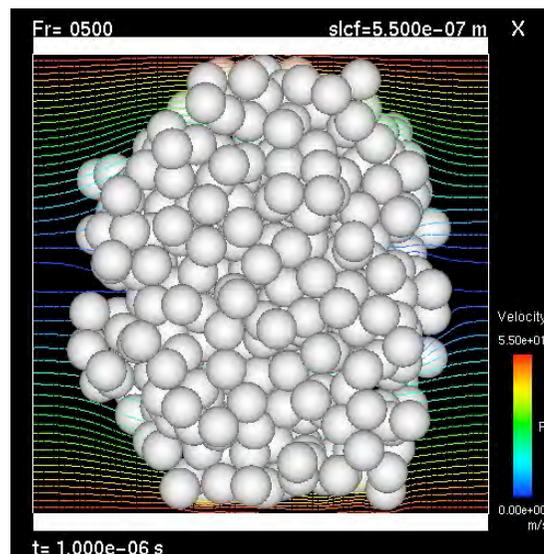
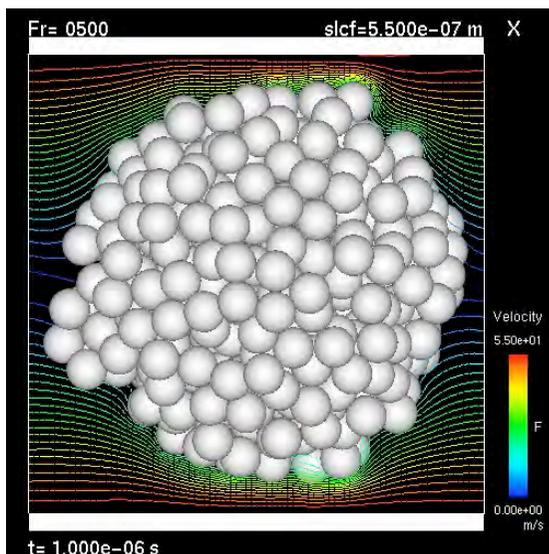
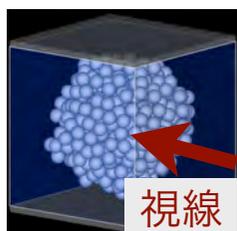
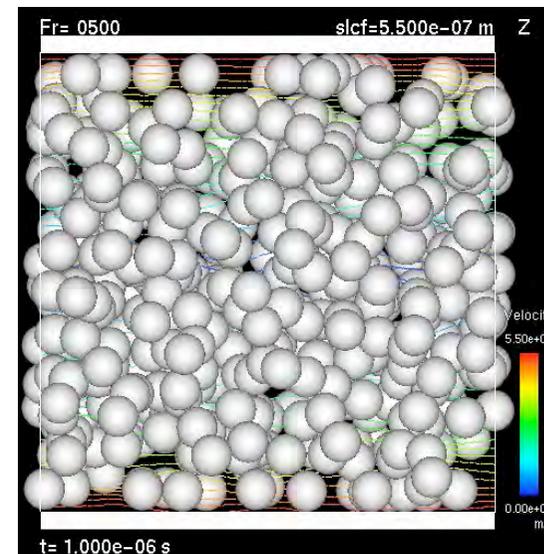
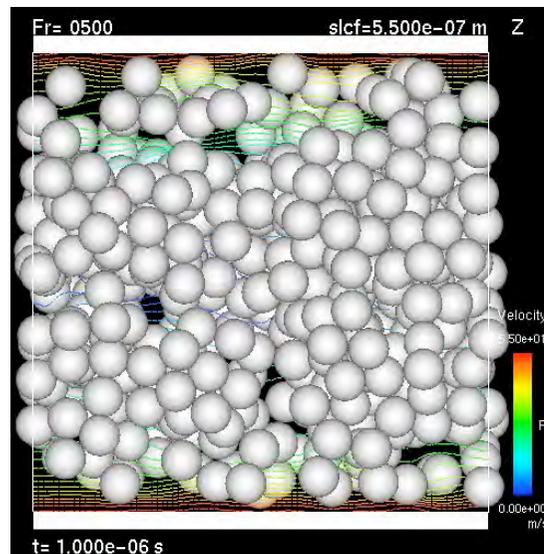
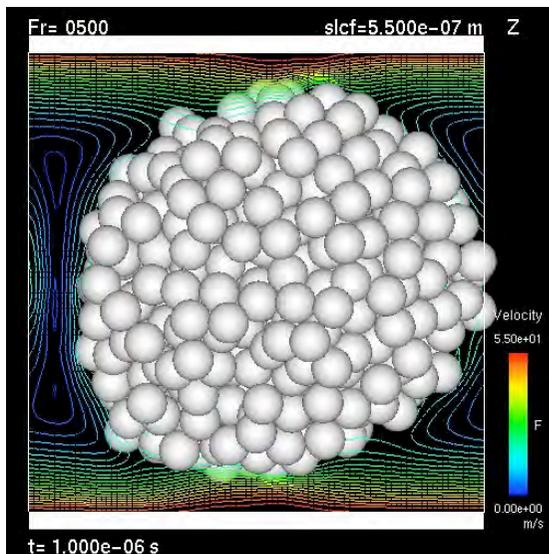
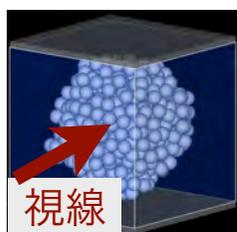
- 粒子分布 -

0.01

0.1

1.0

$\tau^*$



# 計算結果

$d = 100$

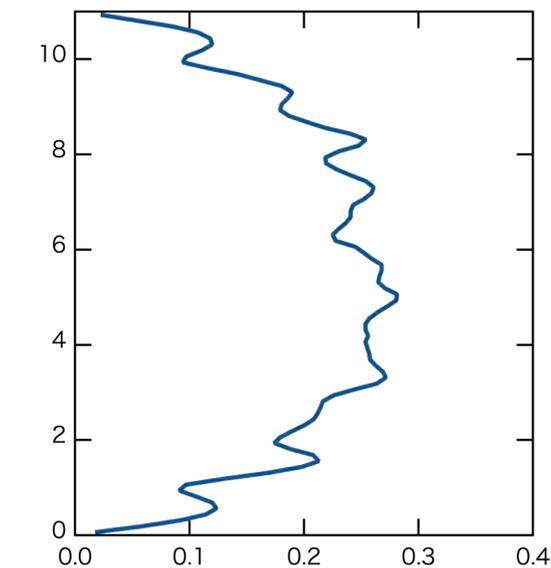
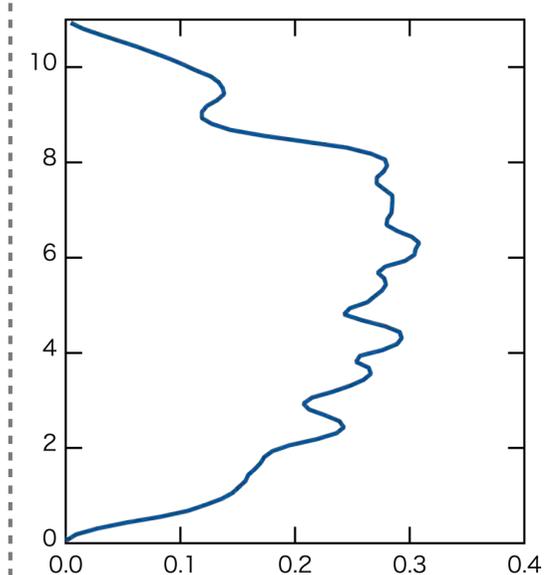
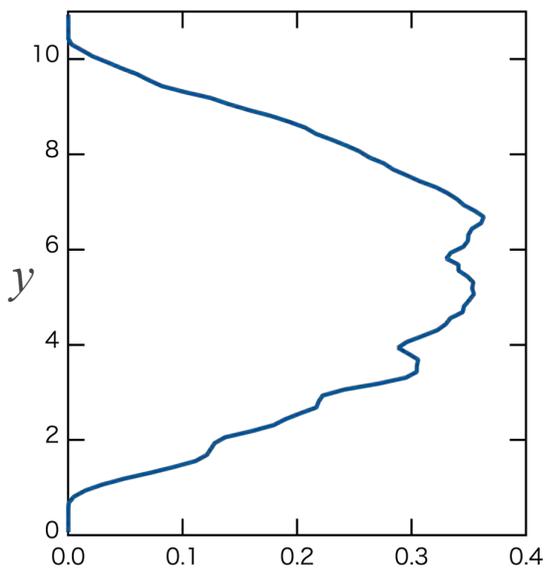
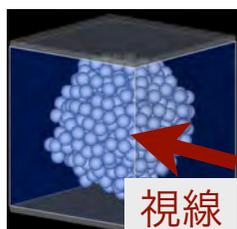
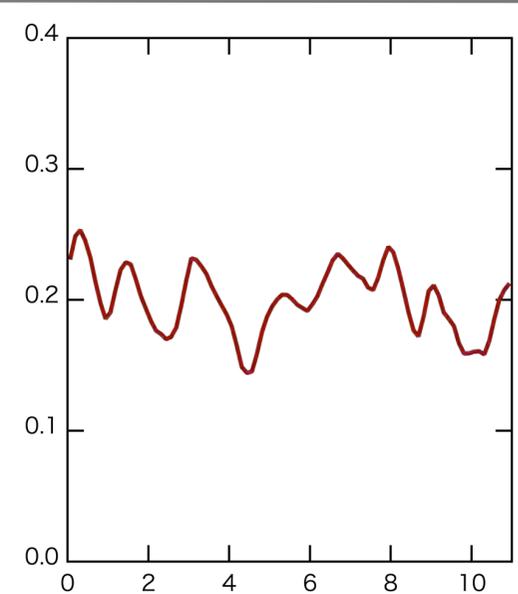
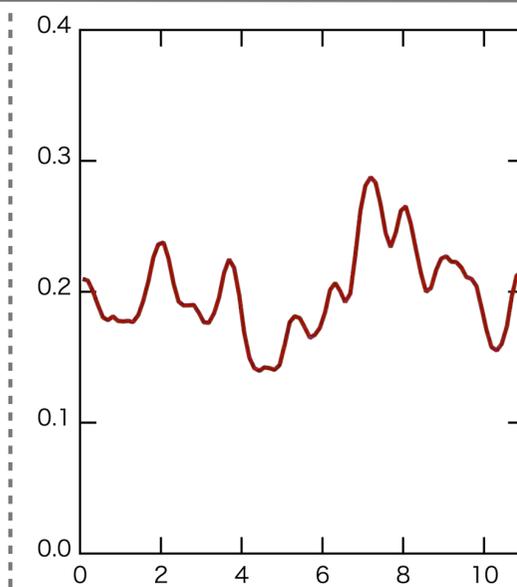
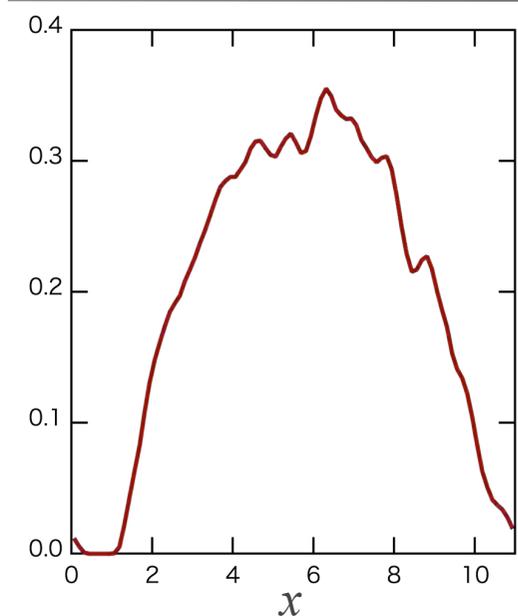
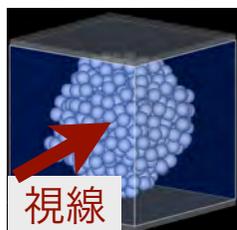
- 体積率分布 -

$\tau^*$

0.01

0.1

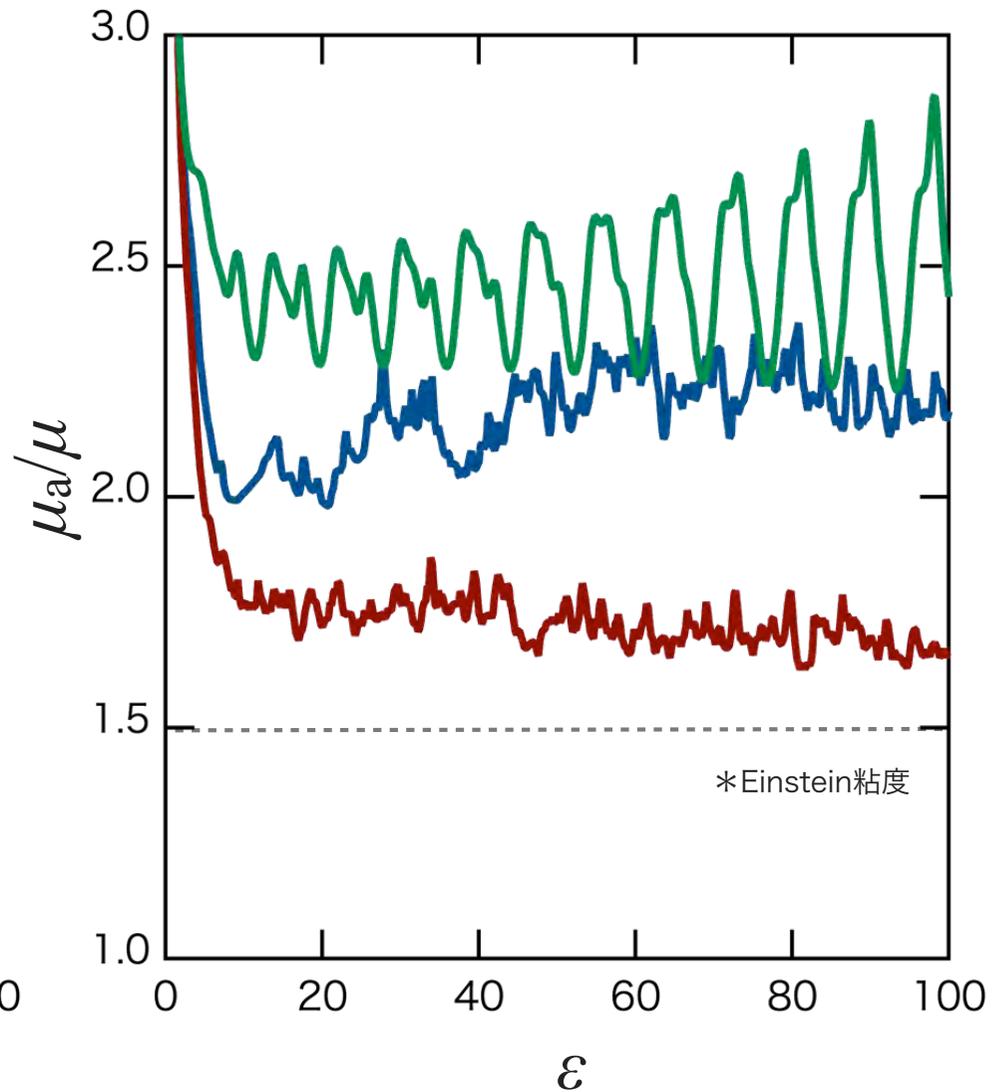
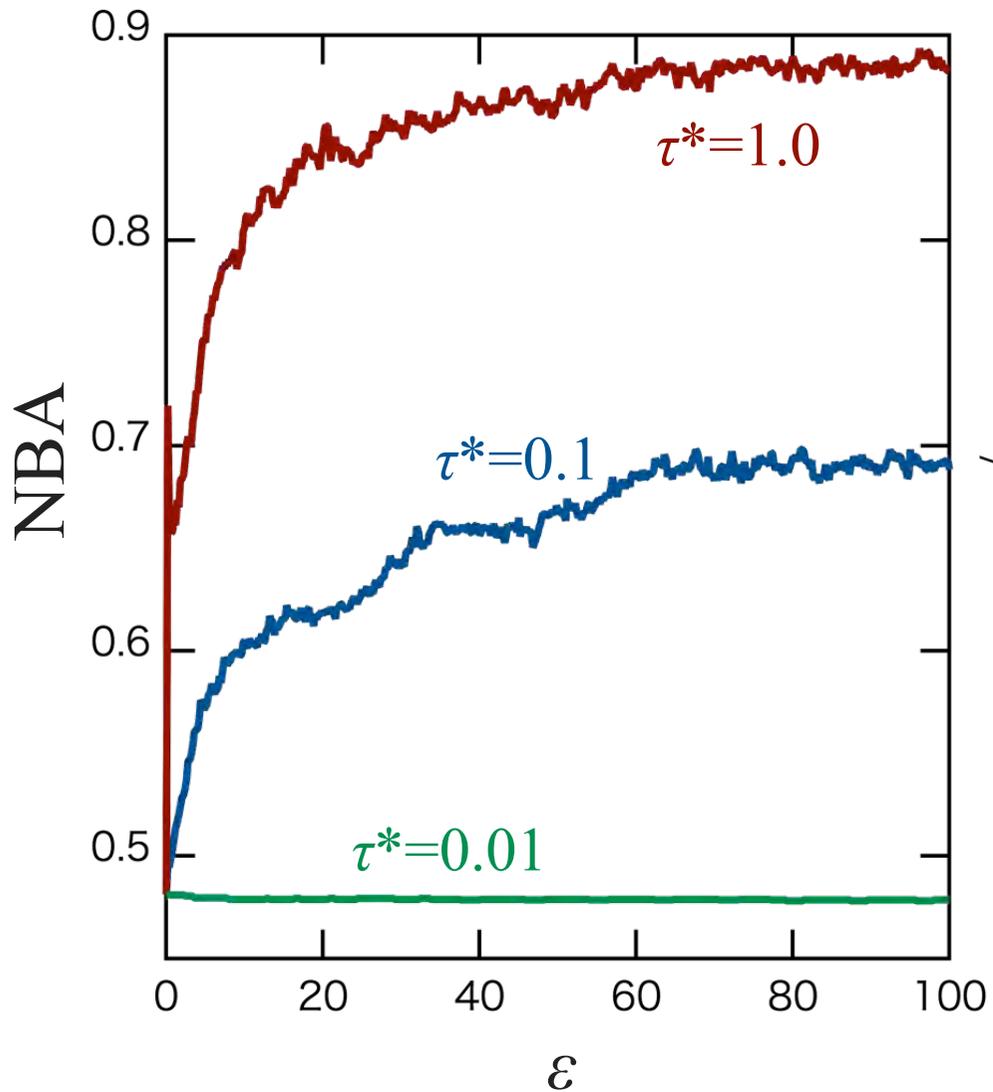
1.0



# 計算結果

$d = 100$

- 解砕過程とNBA・みかけ粘度-

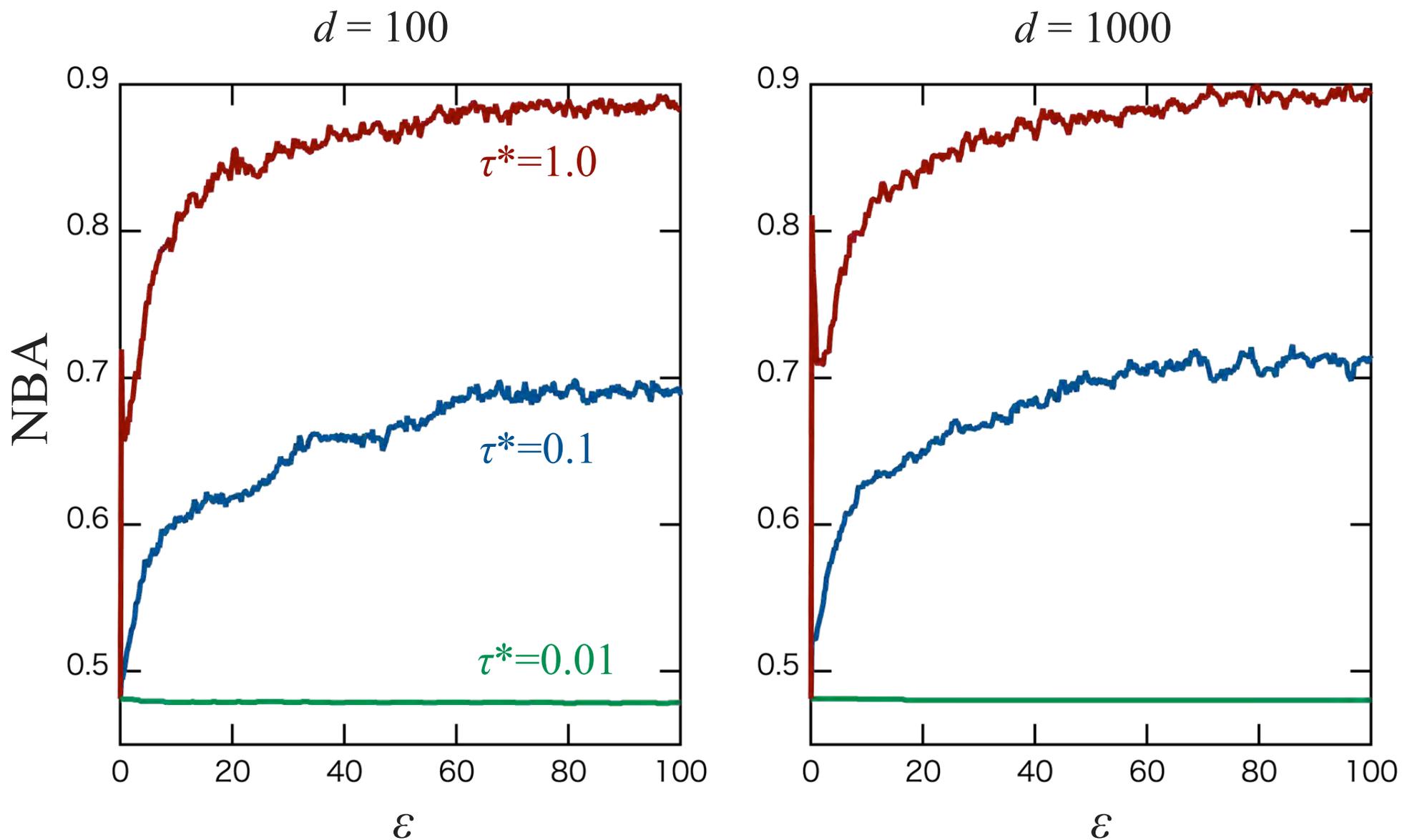


\*壁の応力  $\tau_w$

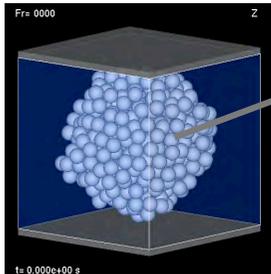
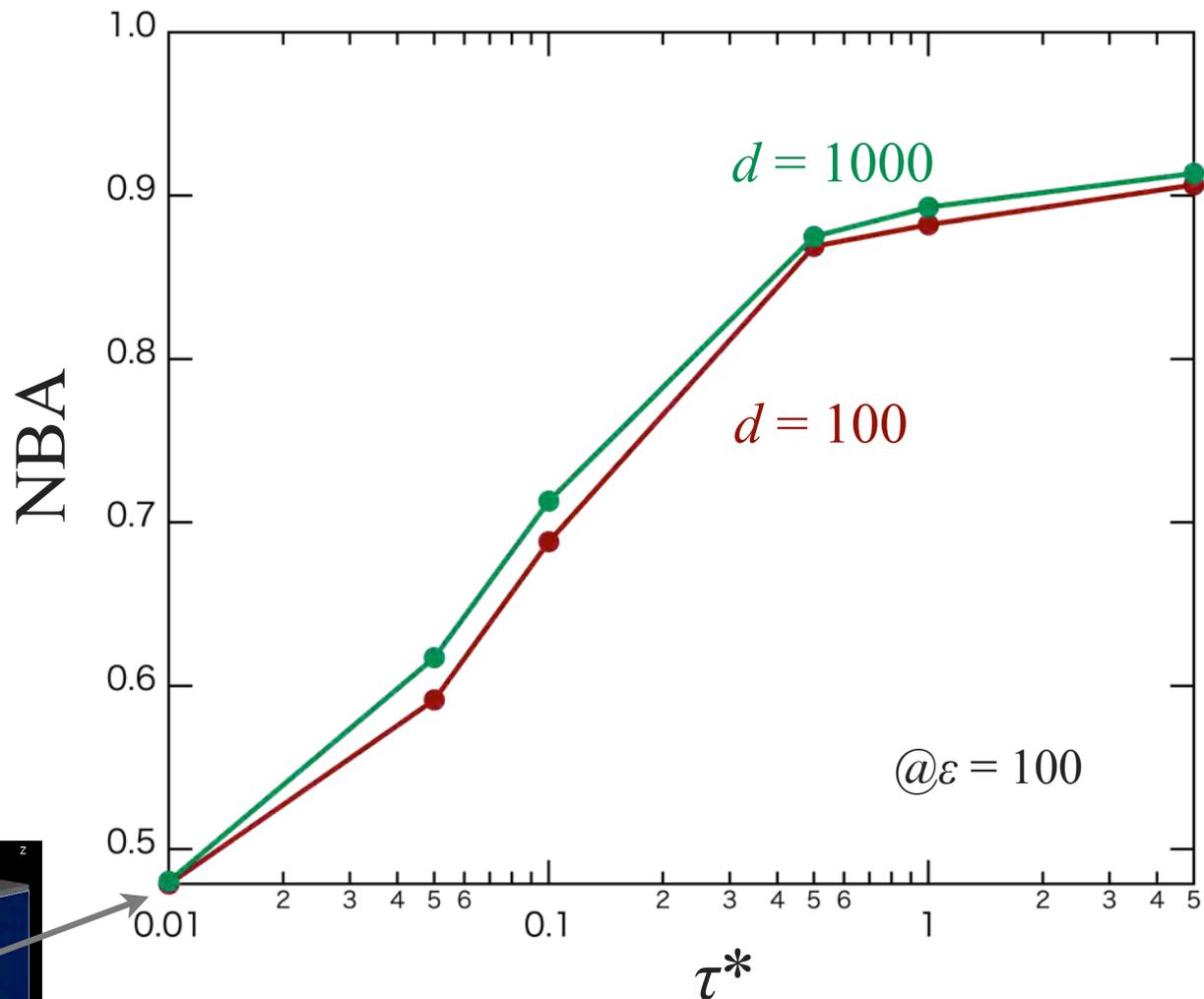
みかけ粘度  $\mu_a = \tau_w / \dot{\gamma}$

# 計算結果

-粒径の違いとNBA-



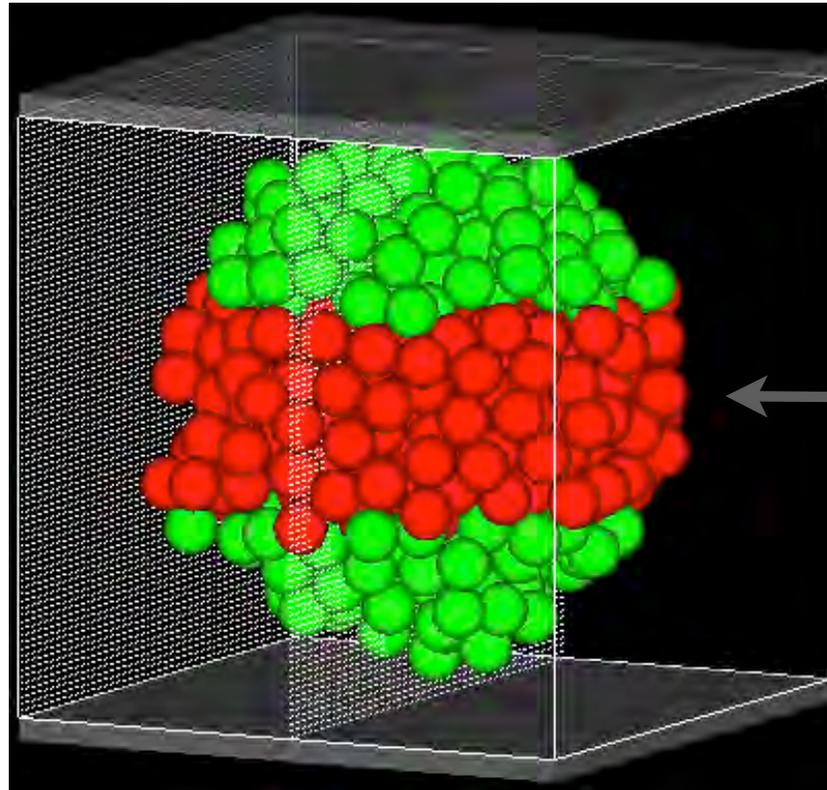
# 無次元剪断応力とNBA



- $\tau^*$  の対数変化に対して, NBAがS字状に変化
- $\tau^*$  の導入によって, 解砕条件を議論可能

# 混合度：粒子・トレーサー軌道

- 微視的な混合過程の可視化 -



粒子に色付けして  
流動場中の混合度を観察

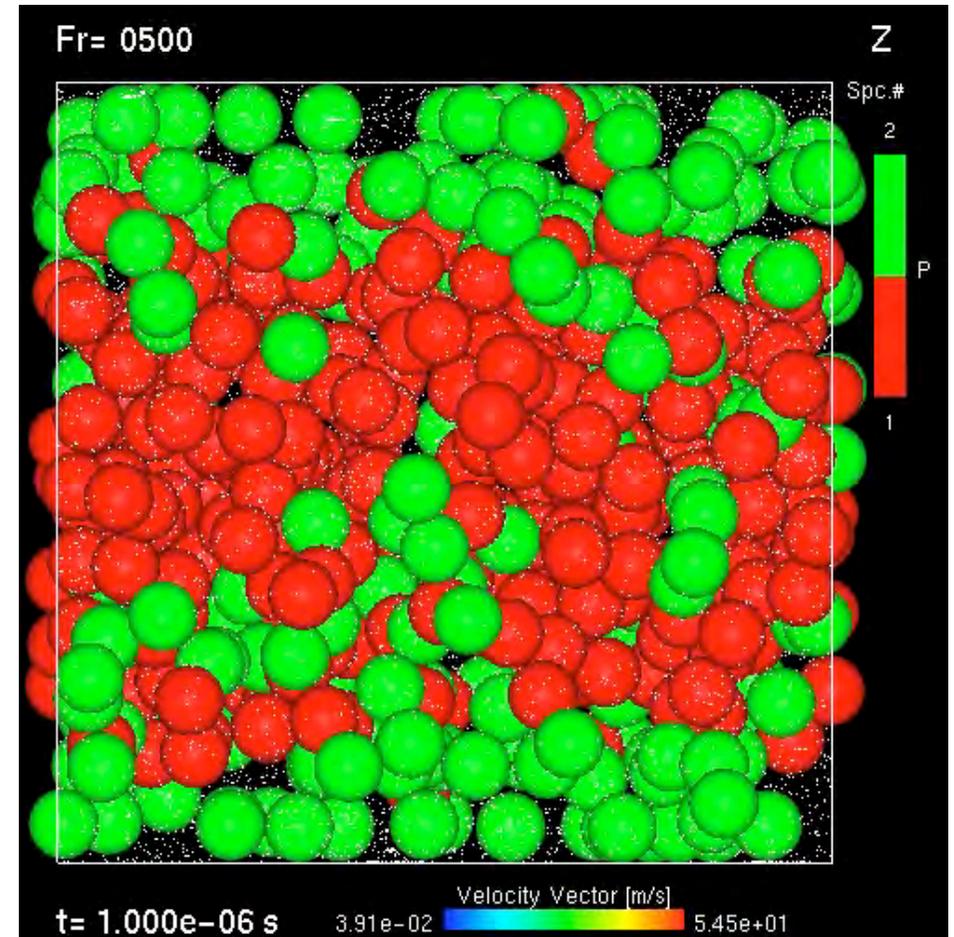
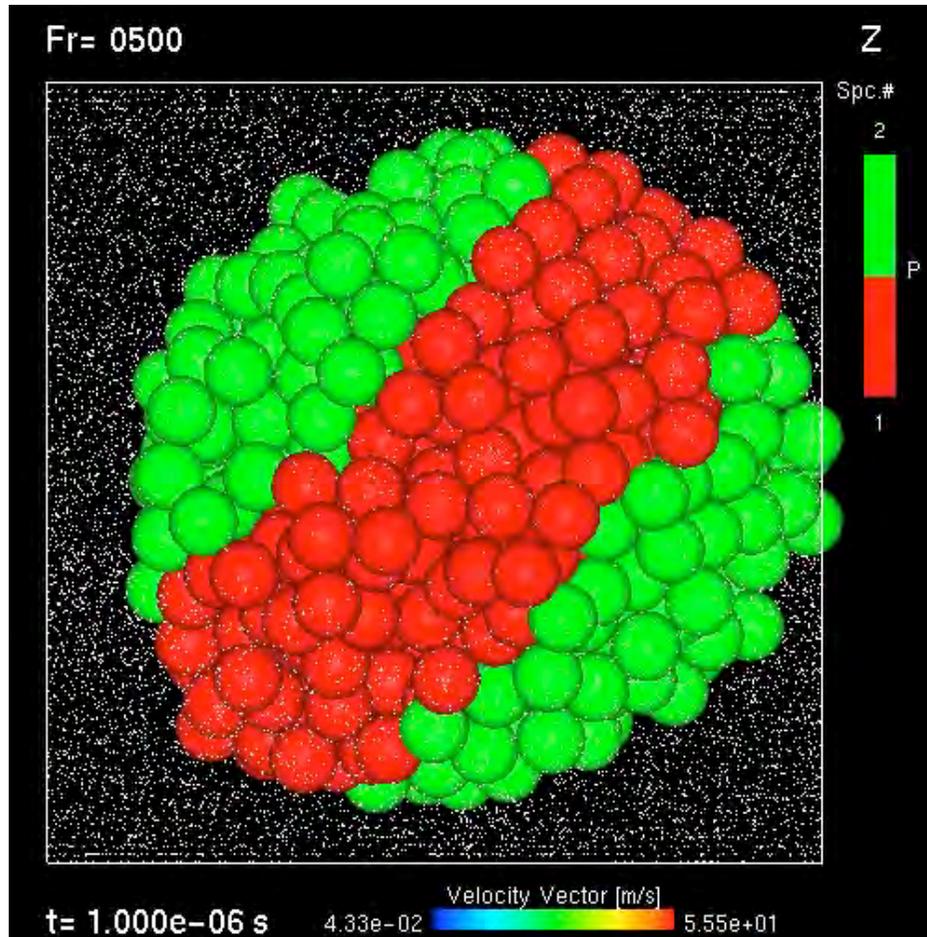
凝集体外部にトレーサー：  
移流輸送される分散剤とみなす

# 混合度：粒子・分散剤

- 粒子可視 -

$\tau^*=0.01$

$\tau^*=1.0$



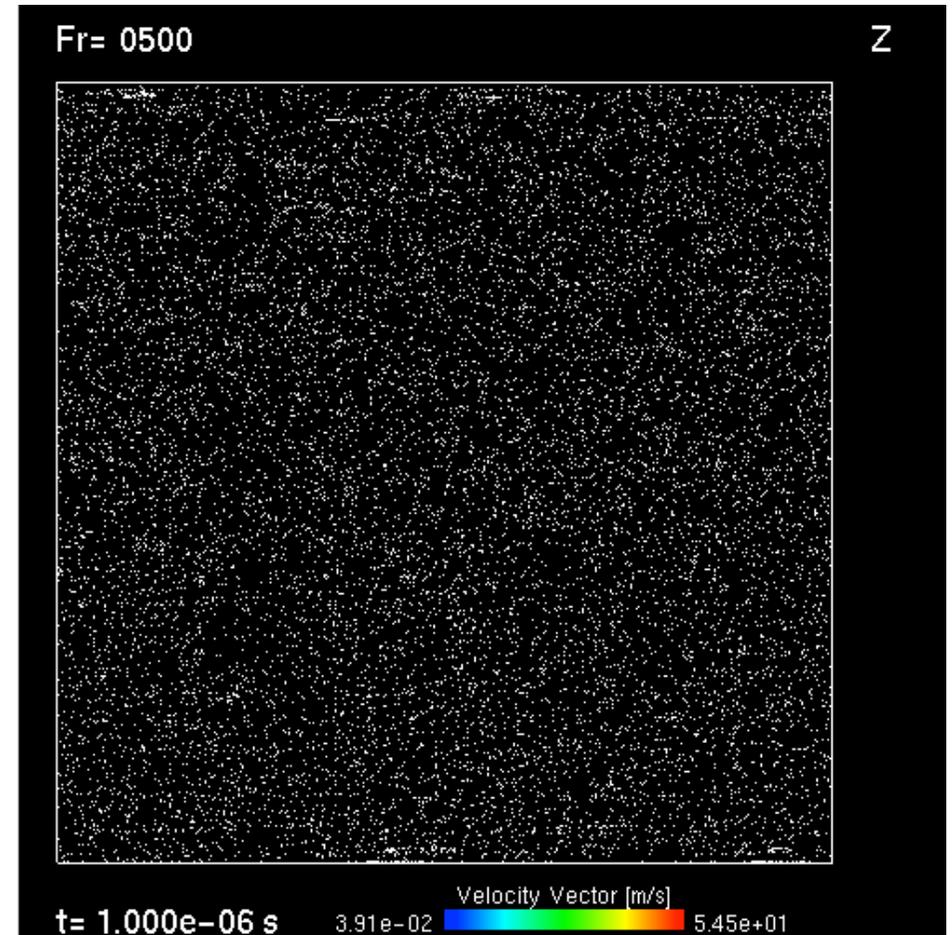
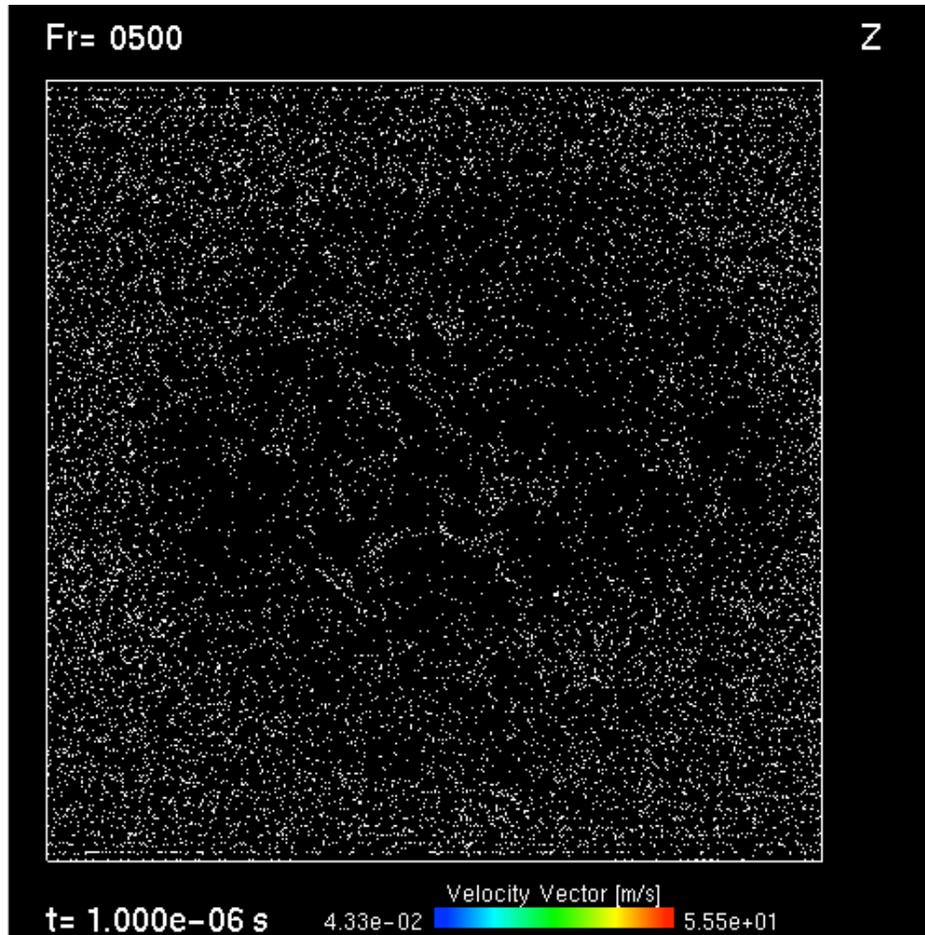
粒子：緩やかに混合，層状化する  
分散剤：解砕すれば速やかに混合

# 混合度：分散剤

- 粒子不可視 -

$\tau^*=0.01$

$\tau^*=1.0$



- 粒子サイズ以下のスケールでは不均一
- 解砕しない場合，分散剤が凝集体内に入りにくい
- 粒子と共に移動，粒子周辺の分散剤が分散を促すだろう

# まとめ

- 各物性値から”無次元剪断応力”を定義すると解砕条件が議論可能
- 分散過程は”歪み”と”無次元化剪断応力”で記述可能だと考えられ、分散の実速度は”解砕に必要な歪み”と”実際の剪断率”で展開

- 分散過程の考察には、印加する変形モードの特徴が肝要
- 例えば、単純せん断場での分散は非等方的
- 粒子とトレーサー軌道と可視化は、分散剤輸送吸着の最適化やモデル構築の近道になり得る