

スラリーの粘弾性挙動と構造の相関 -数値シミュレーションによる考察-

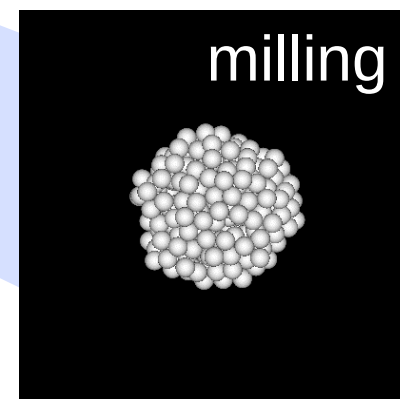
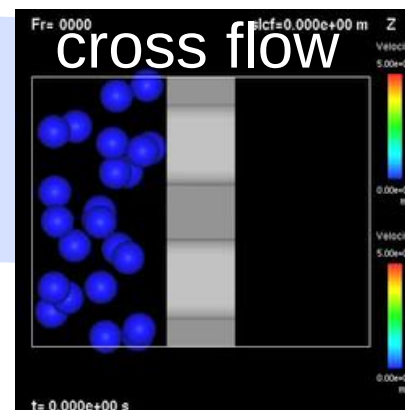
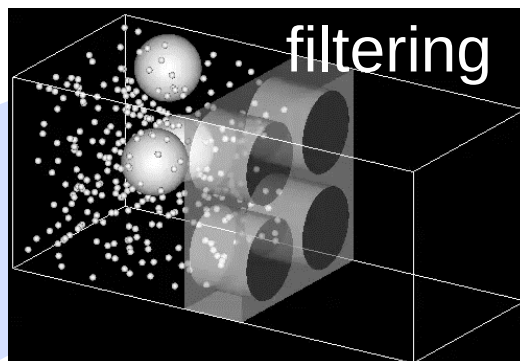
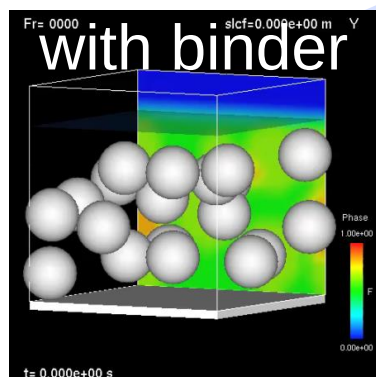
○ 辰巳 怜¹, 小池 修¹, 山口 由岐夫¹, 辻 佳子²

¹(一社)プロダクト・イノベーション協会

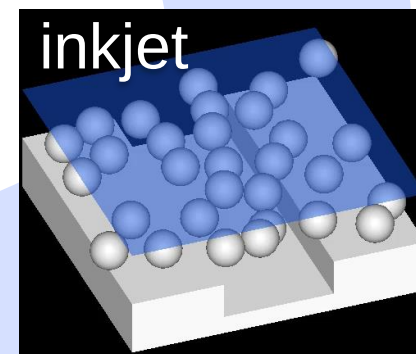
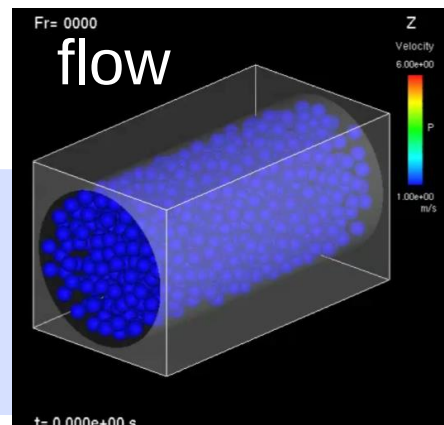
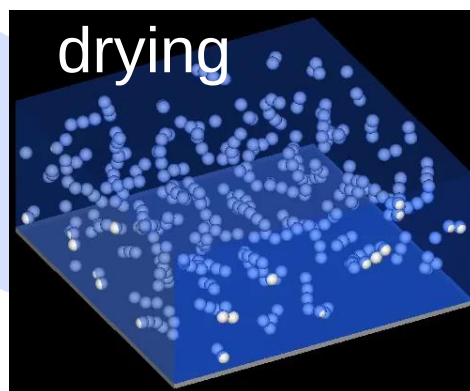
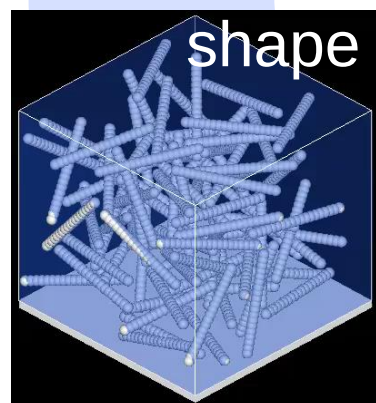
²東京大学 環境安全研究センター/大学院工学系研究科

SNAP研究会

原理に基づくプロセス最適化を目指して



Structure of NAno Particles

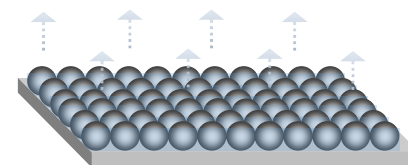
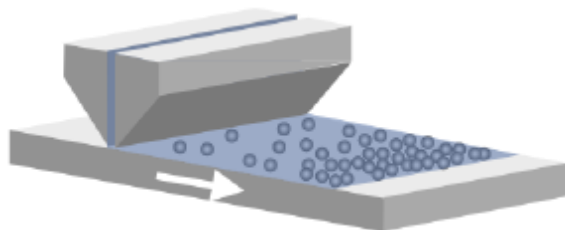
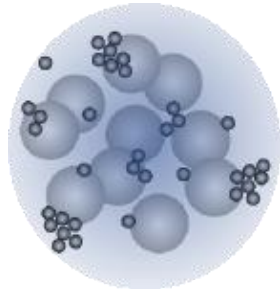


企業の入会を受付中

ものづくりとレオロジー

微粒子分散液

機能材料



分散

塗布

乾燥

食品
化粧品

塗料

電池電極
セラミックス

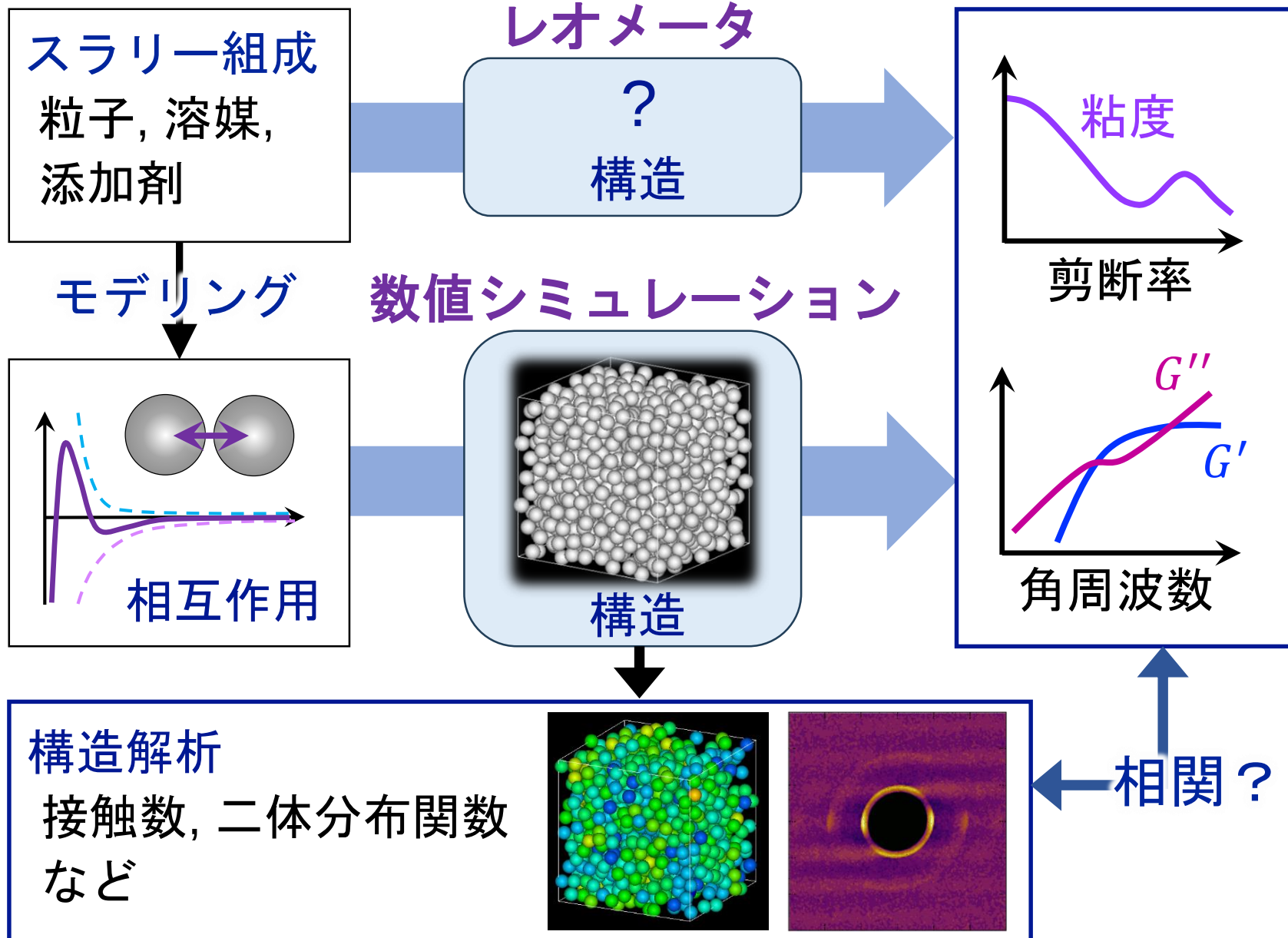
分散・凝集

塗布特性

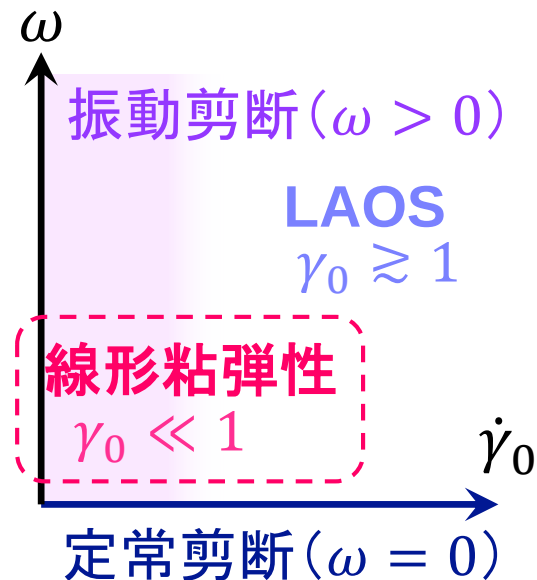
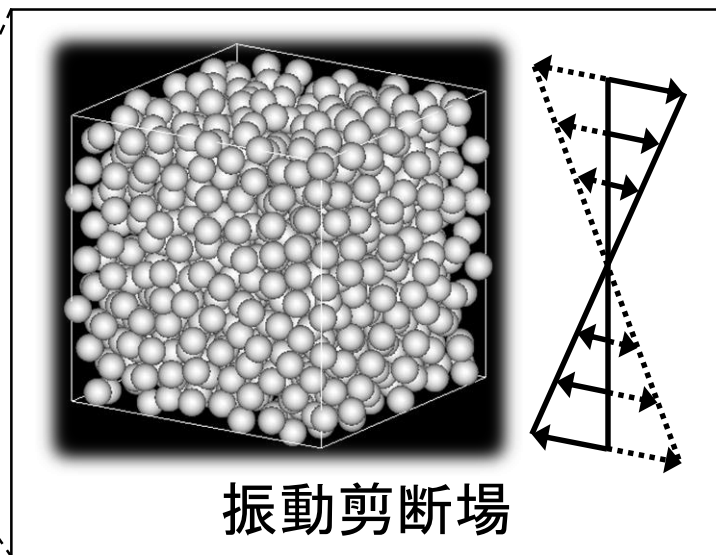
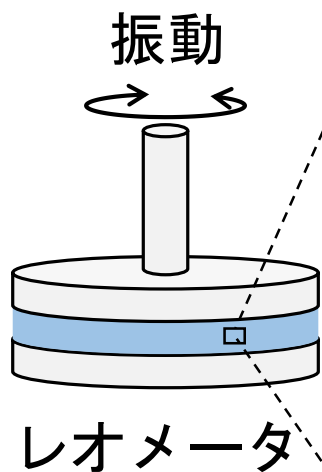
塗布流動による構造変化

レオロジー特性から評価したい

目的



粘弾性

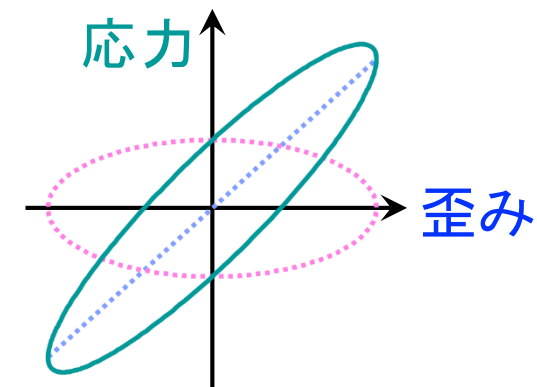
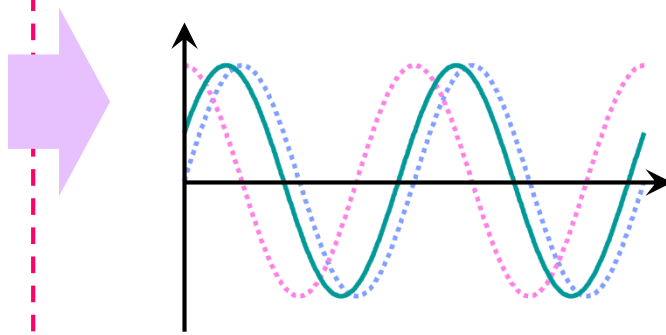
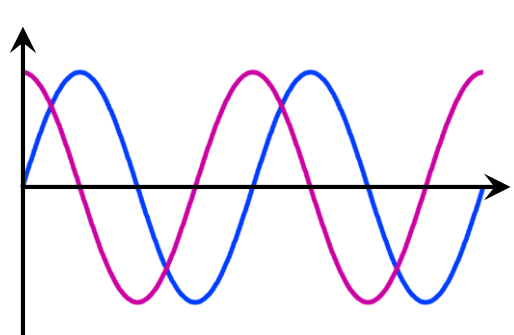


歪み: $\gamma_0 \sin \omega t$

剪断率: $\gamma_0 \omega \cos \omega t$

応力: $\sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t)$

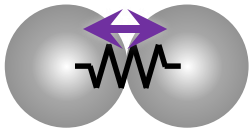
貯蔵弾性率: G' 損失弾性率: G''



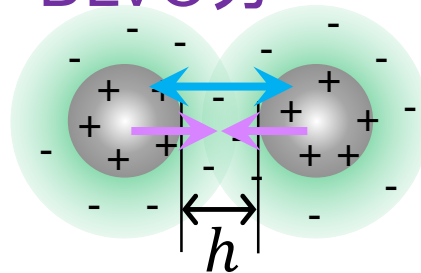
粒子の運動方程式

$$m\dot{\boldsymbol{v}} = -\underbrace{\zeta(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{V}_{\text{ex}})}_{\text{流体抗力}} + \underbrace{\boldsymbol{F}^{\text{P}}}_{\text{粒子間力}}$$

- 接触力



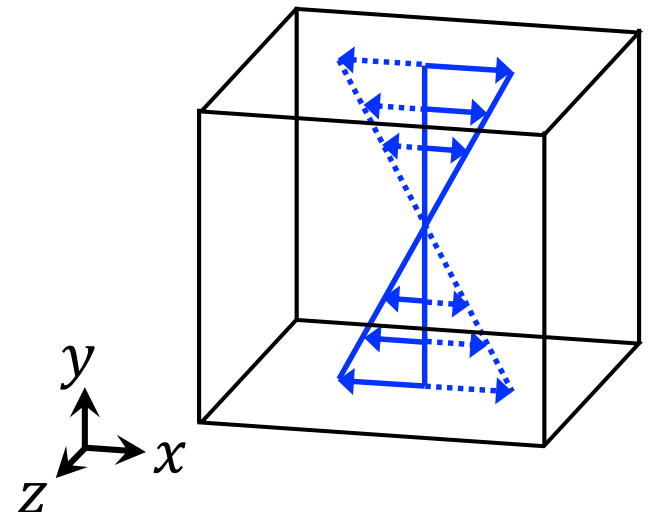
- DLVO力



- 振動剪断場

$$\boldsymbol{V}_{\text{ex}} = \dot{\gamma}(t)y \boldsymbol{e}_x \quad \dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos \omega t$$

- 剪断場に適合した周期境界条件
Periodic (x, z), Lees–Edwards (y)



粘弾性の評価

入力：振動剪断場

歪み： $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$

剪断率： $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos \omega t$

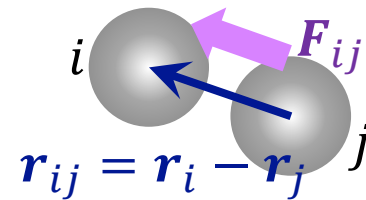


出力：剪断応力

評価式 $\sigma = \eta_f(\phi) \dot{\gamma} - \frac{1}{V} \sum_{i < j} F_{ij}^x R_{ij}^y$

流体 粒子

$$\eta_f(\phi) = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \phi \right)$$



貯蔵/損失弾性率

$$\begin{pmatrix} G'(\omega) \\ G''(\omega) \end{pmatrix} = \frac{\omega}{\pi \gamma_0} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma(t) \begin{pmatrix} \sin \omega t \\ \cos \omega t \end{pmatrix} dt$$

計算条件

粒子

- 直径 : $d = 100 \text{ nm}$
- 濃度 : 45 vol%
- ゼータ電位 : 0, -20, -28 mV

媒質 : 水

- イオン濃度 : 3.8 mM

剪断率 : $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos \omega t$

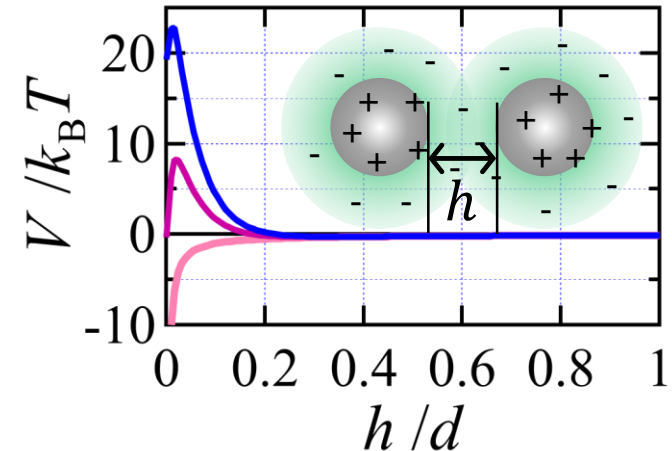
- 歪み振幅 : $\gamma_0 = 10^{-2}$
- 角周波数 : $\omega\tau \sim 10^{-3} - 10^3$

特性時間

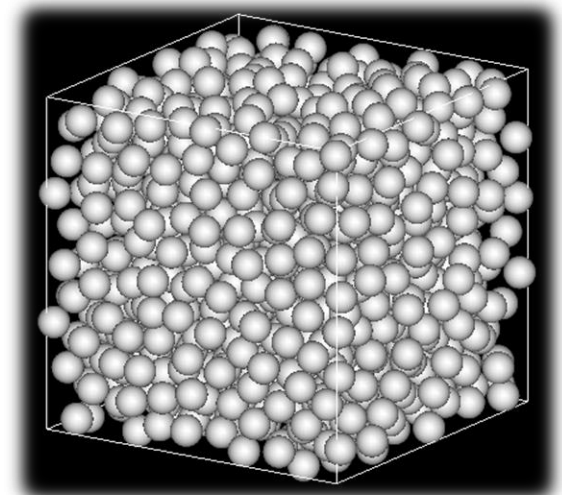
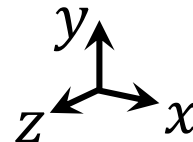
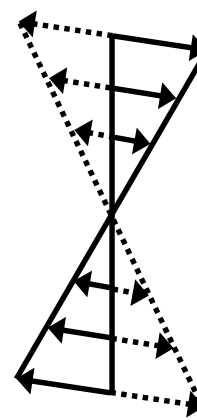
$$\tau = \frac{d}{U} = \frac{3\pi\eta d^2}{F} \leftarrow 3\pi\eta dU = F$$

流体抗力 = 粒子間付着力

DLVOポテンシャル



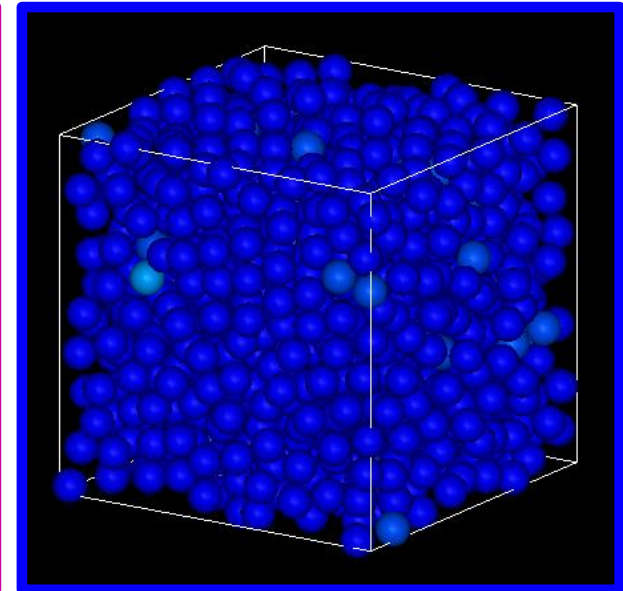
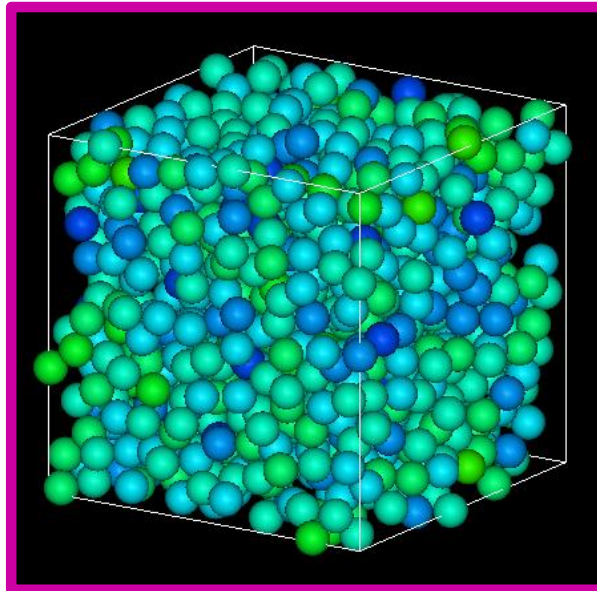
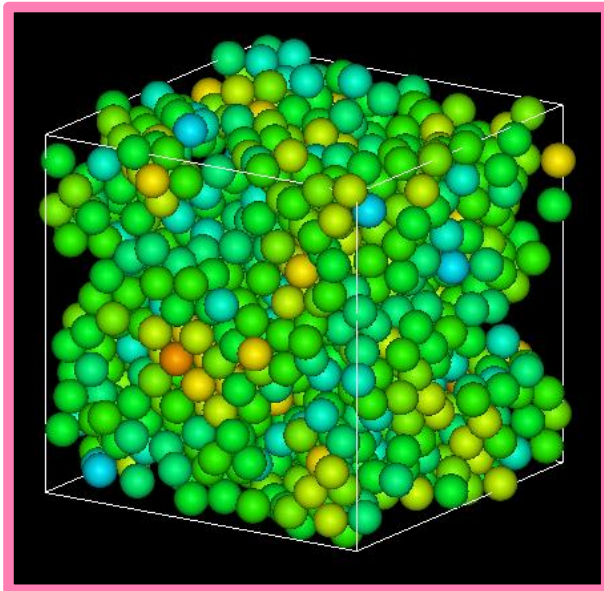
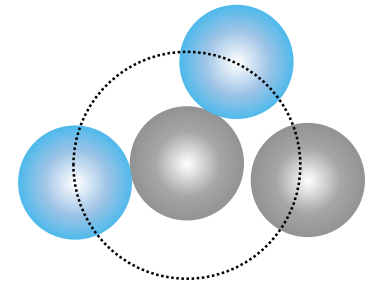
剪断場



計算領域長 : $10.5d$

初期構造

接触数 0  12



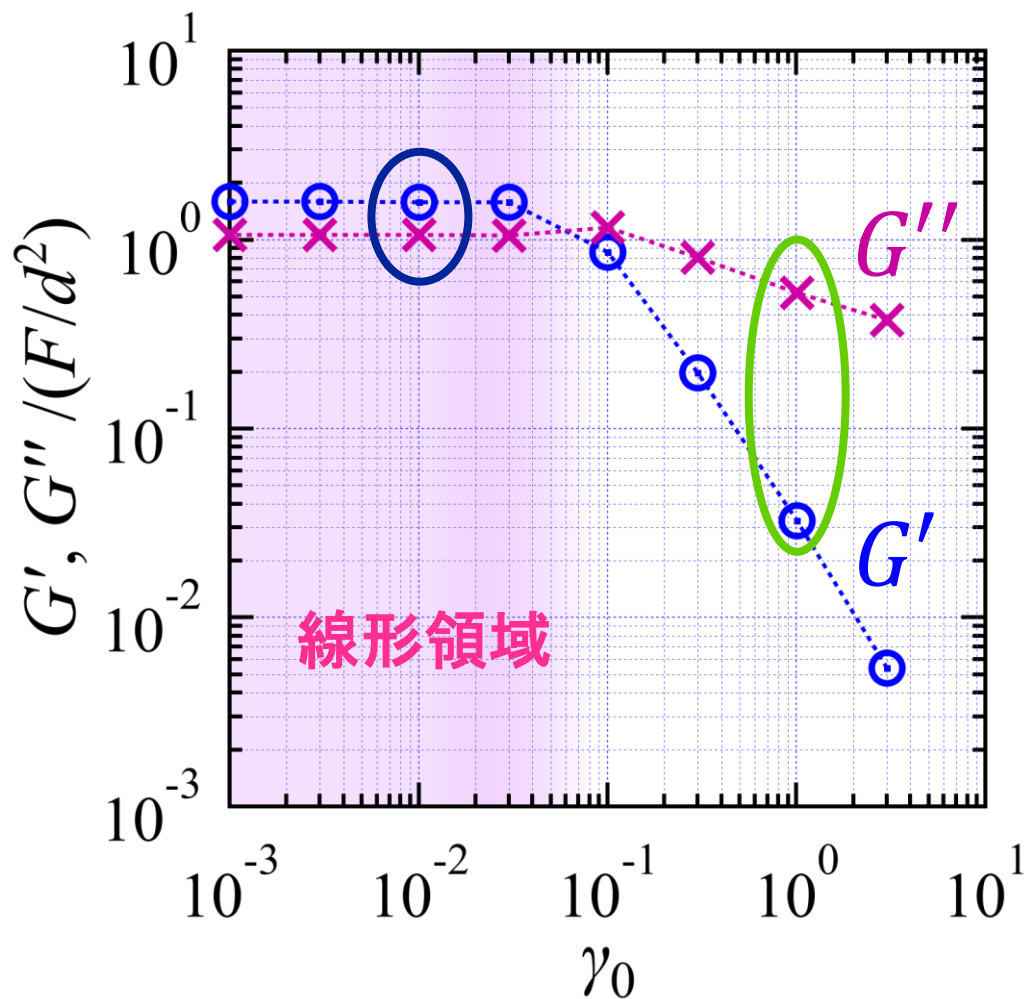
ゼータ電位 /mV	0	-20	-28
平均接触数	6.8	3.7	0.0

Brown運動により初期構造を形成 (Langevin方程式)

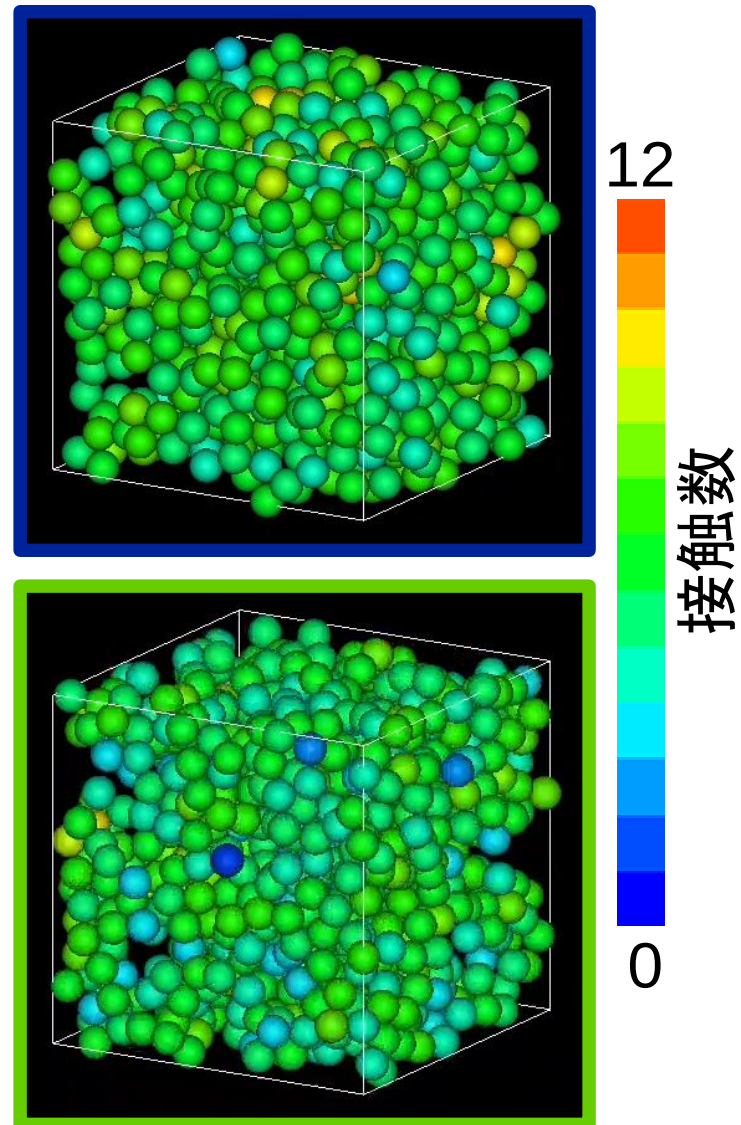
粘弾性の線形領域

0 mV

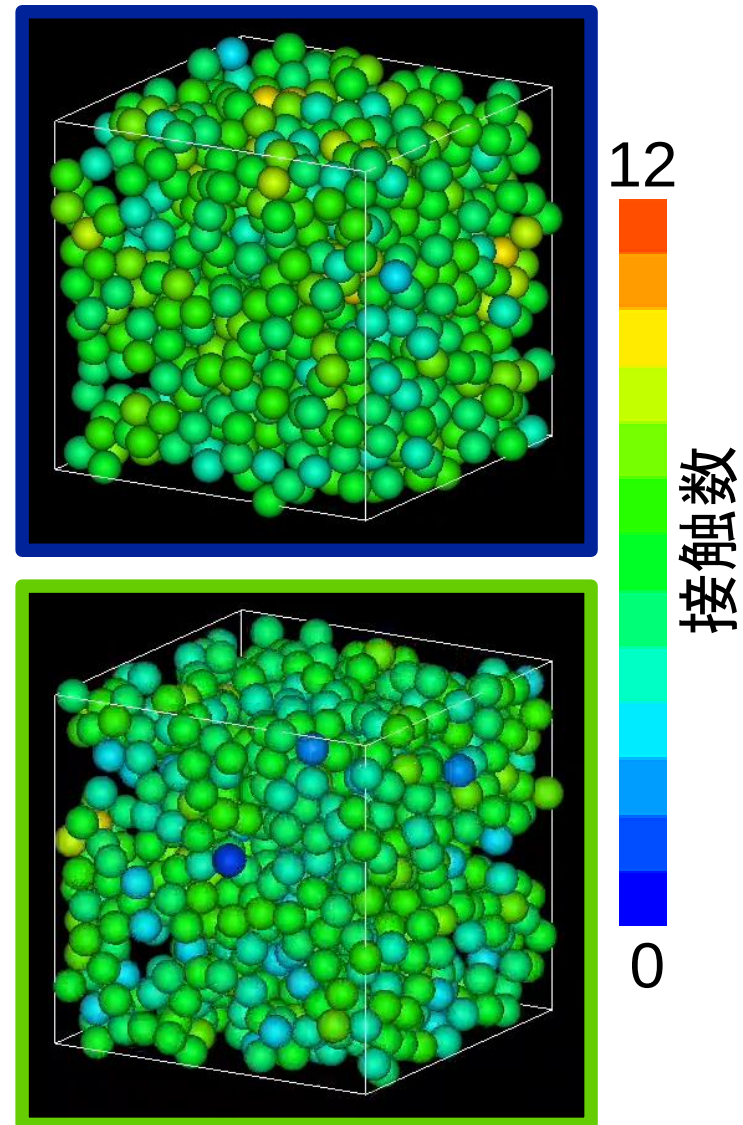
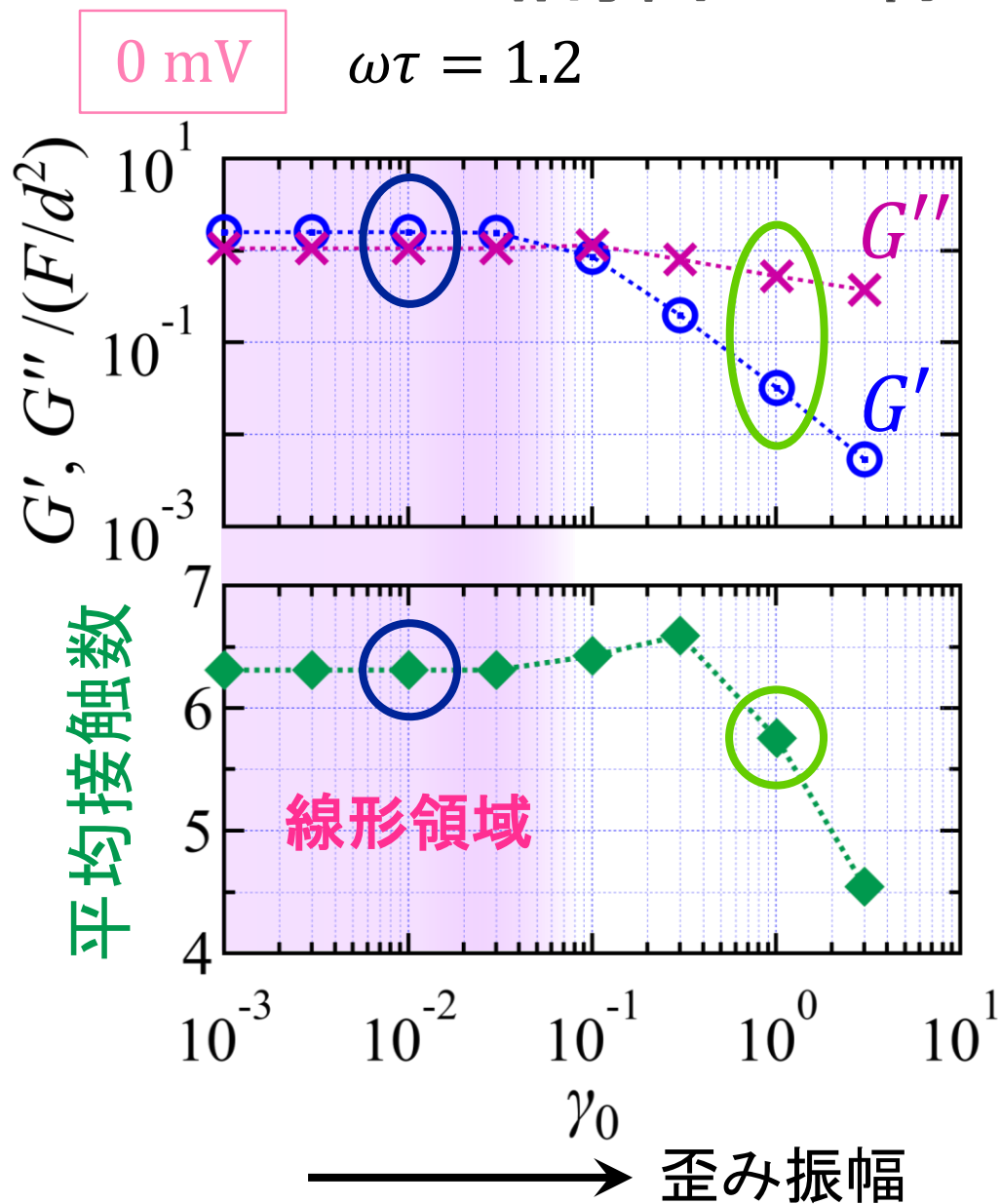
$$\omega\tau = 1.2$$



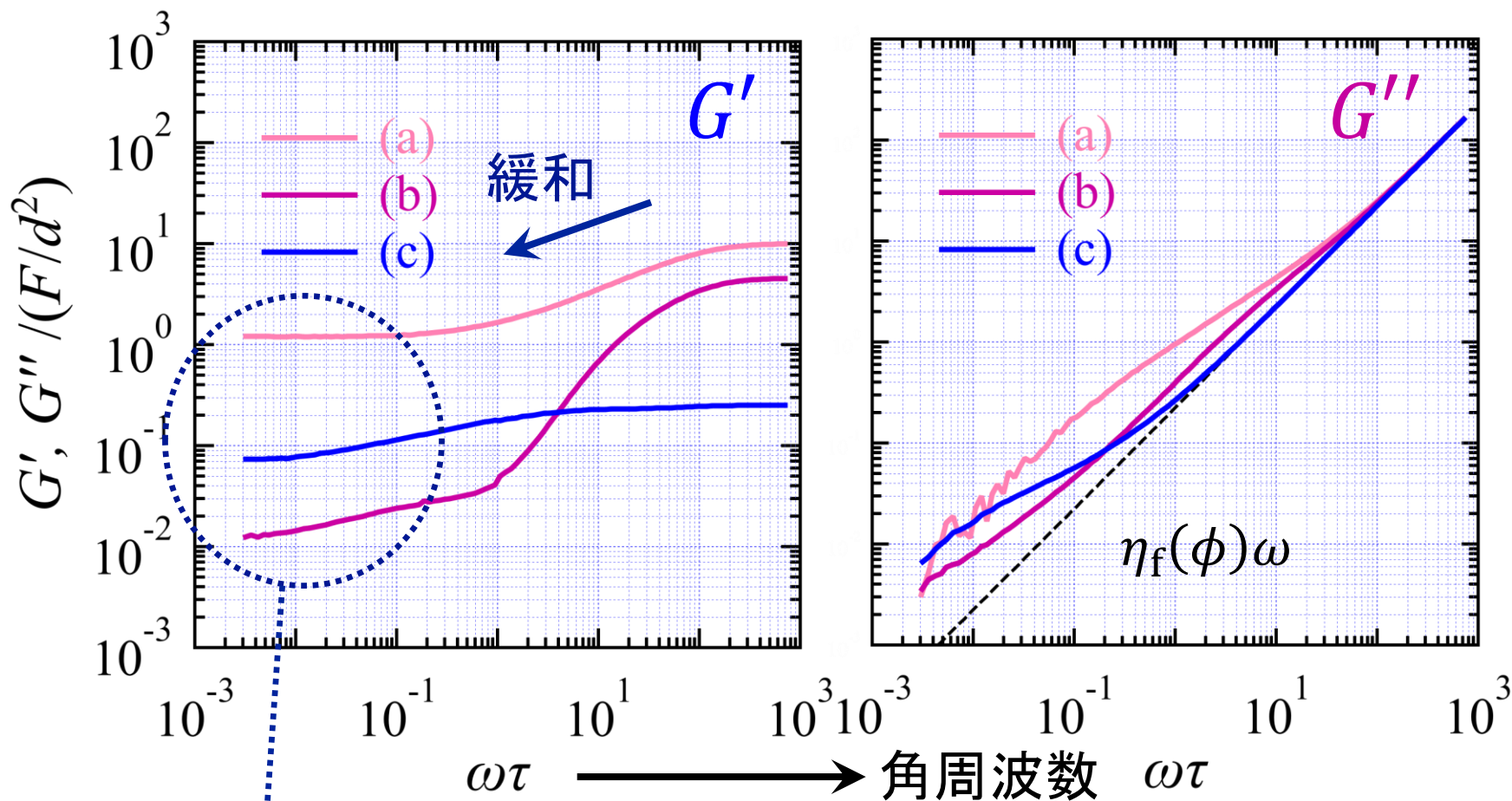
歪み振幅



粘弾性の線形領域

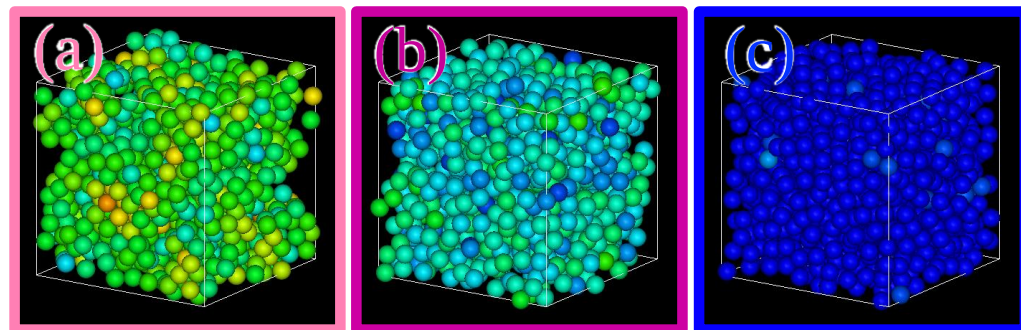


粘弾性：動的弾性率



静置状態での弾性

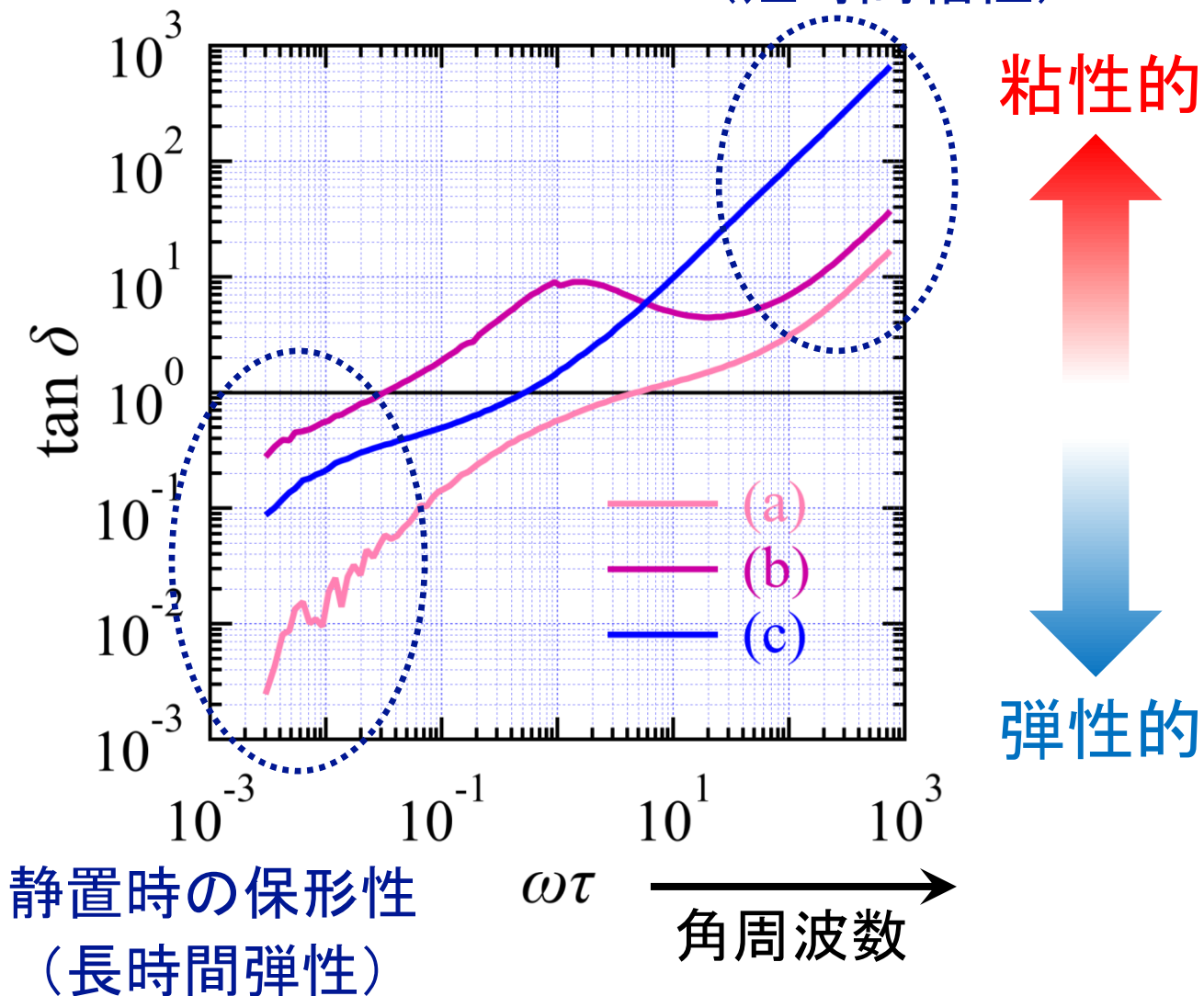
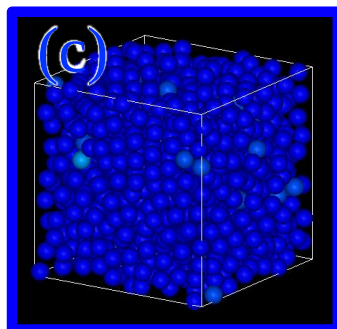
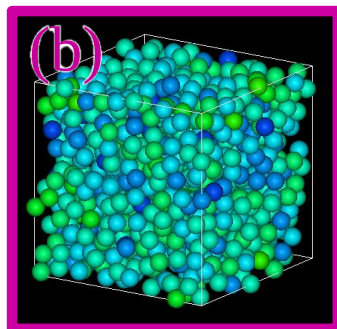
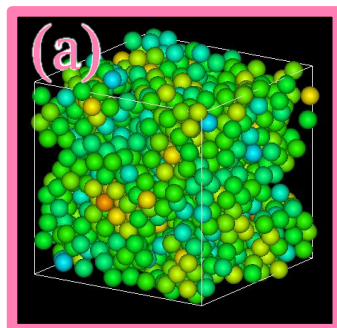
引力(a, b) / 斥力(c) に由来



粘弾性：損失正接

$$\tan \delta = G'' / G'$$

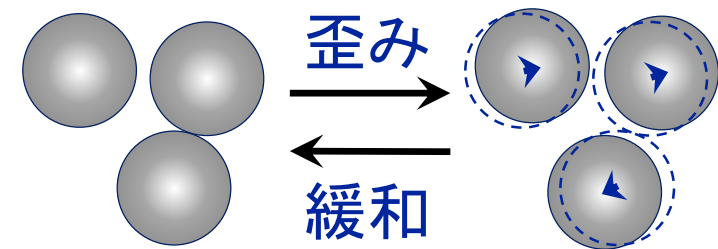
塗布時の初期流動性
(短時間粘性)



緩和時定数の評価

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\zeta\dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{F}_i \quad (i = 1, \dots, N)$$

流体抗力 粒子間力



平衡配置: $\mathbf{r}_0$

慣性項の無視, 線形化

$$\dot{\mathbf{r}} = \zeta^{-1} \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{r}_N \end{pmatrix} \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \cdots & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix}$$

$$H_{ij} = -\frac{\partial F_i}{\partial \mathbf{r}_j}$$

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}$$

Hessian matrix: $\mathbf{H}$

対角化

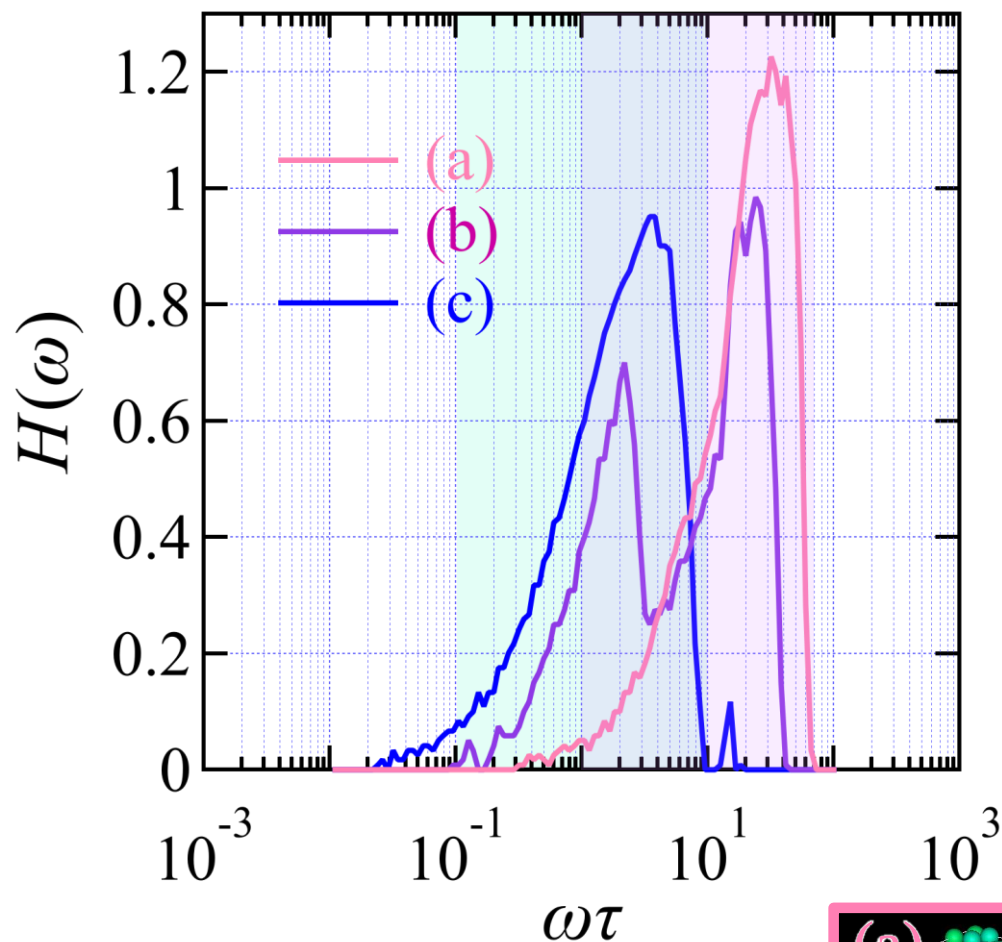
$$\dot{q}_k = -\frac{1}{\tau_k} q_k \quad (k = 1, \dots, 3N)$$

$$q_k = \mathbf{u}_k \cdot \mathbf{r}$$

緩和時定数: τ_k

固有ベクトル: $\mathbf{u}_k$

緩和周波数の分布



緩和周波数: $\omega_k = \tau_k^{-1}$

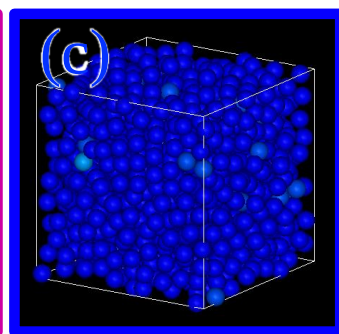
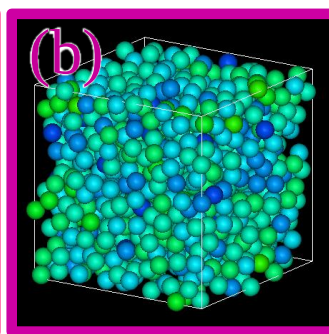
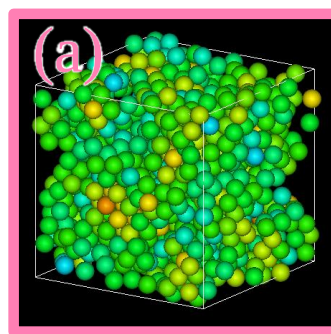
$\{\log \omega_k\}$ の分布: $H(\omega)$

(確率密度関数)

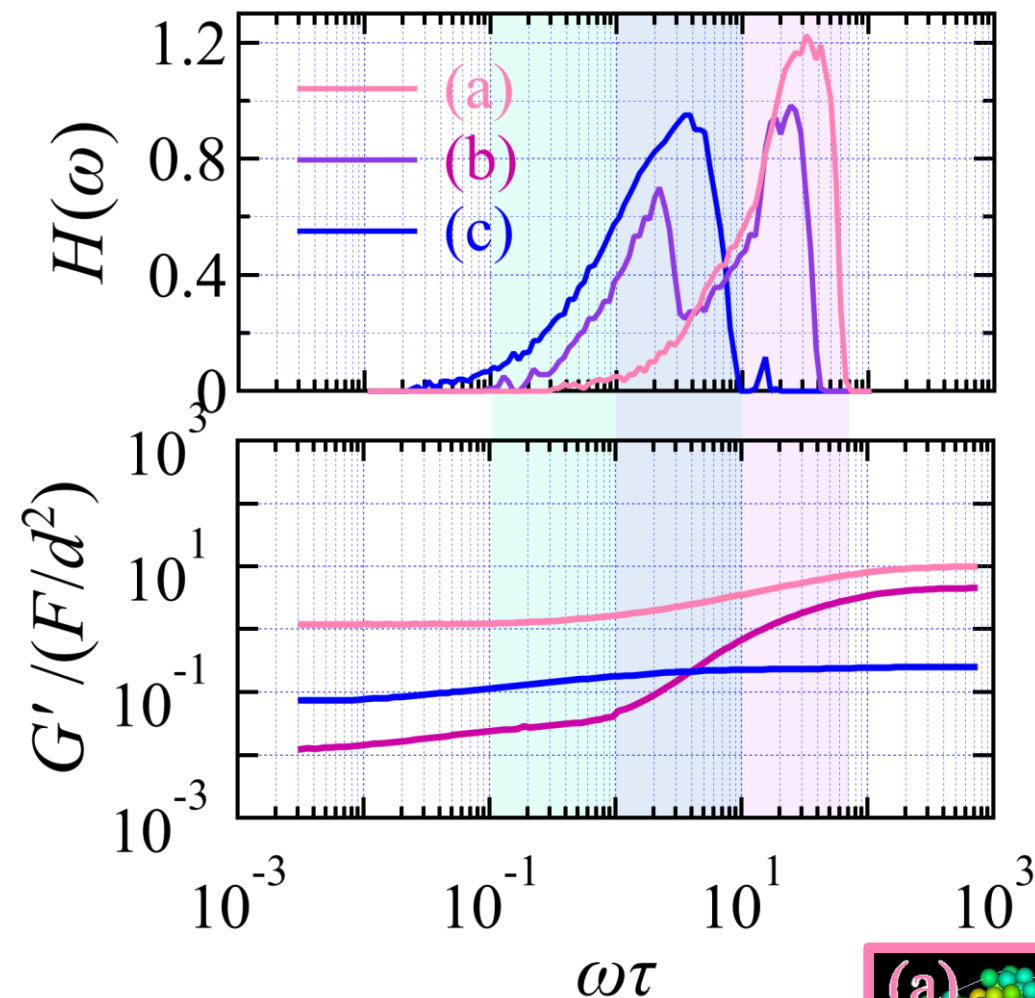
$$H(\omega)|d\log\omega| = D(\omega)|d\omega|$$

$$D(\omega) = \frac{1}{3N-3} \sum_k \delta(\omega - \omega_k)$$

斥力 / 引力 による
構造緩和



緩和周波数の分布



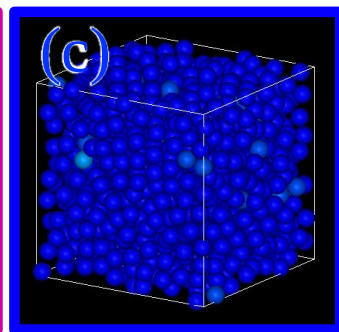
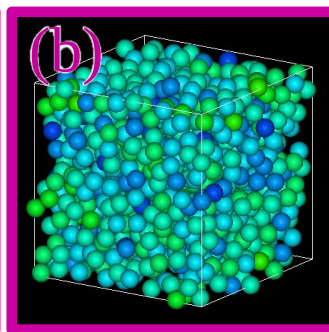
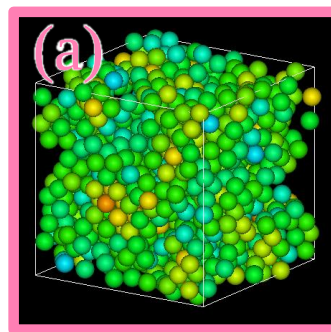
緩和周波数: $\omega_k = \tau_k^{-1}$

$\{\log \omega_k\}$ の分布: $H(\omega)$
(確率密度関数)

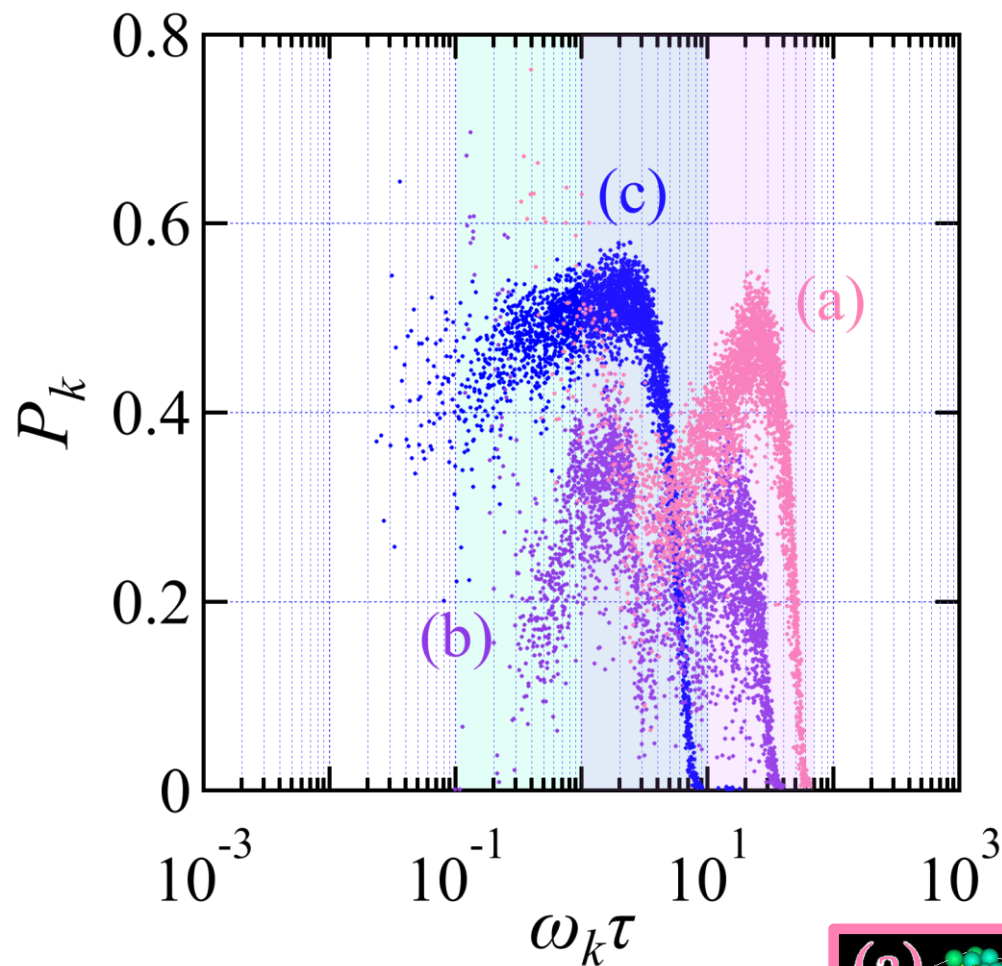
$$H(\omega) |d \log \omega| = D(\omega) |d \omega|$$

$$D(\omega) = \frac{1}{3N - 3} \sum_k \delta(\omega - \omega_k)$$

斥力 / 引力 による
構造緩和



粒子集団運動の固有モード



$$P_k = \frac{(\sum_i |\mathbf{u}_k \cdot \hat{\mathbf{r}}_i|^2)^2}{N \sum_i |\mathbf{u}_k \cdot \hat{\mathbf{r}}_i|^4}$$

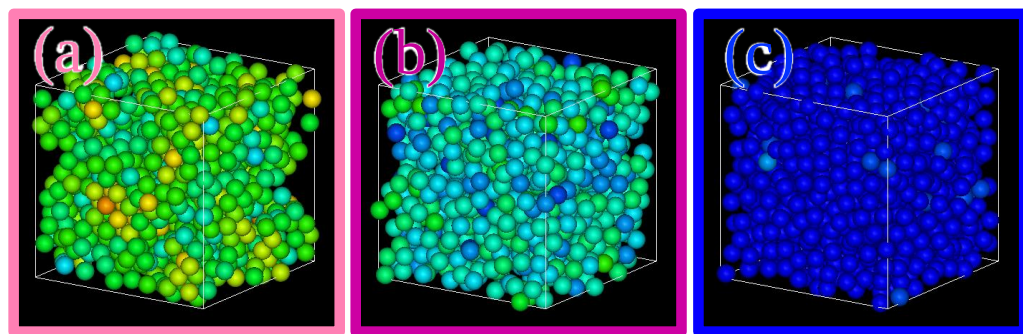
各固有モードに参加する
粒子数の割合

緩和周波数

斥力 < 引力

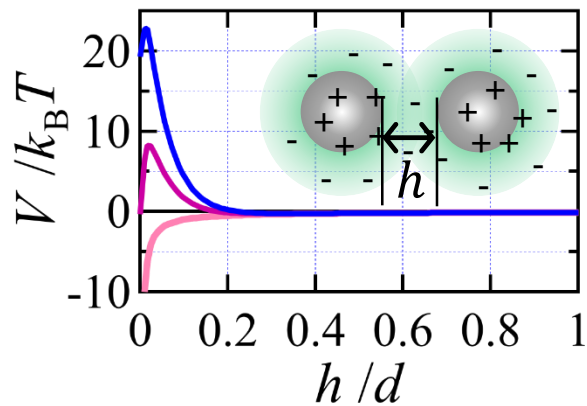
集団運動の範囲

斥力 > 引力

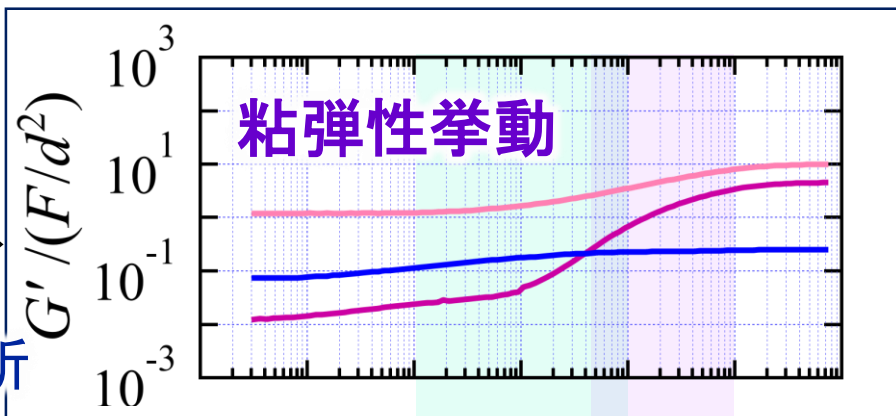


まとめ

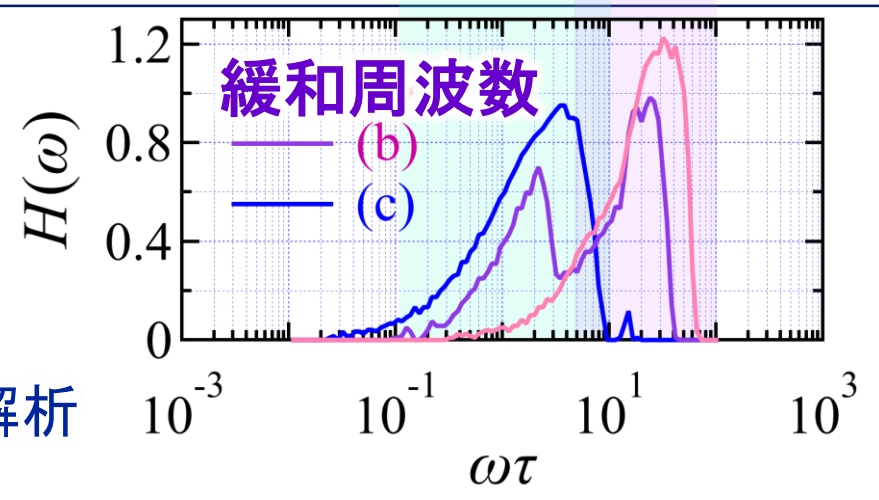
相互作用 (ゼータ電位)



粘弾性解析



粘弾性挙動



緩和周波数

(b)

(c)

構造

構造解析

粘弾性挙動：構造を支配する粒子間力を反映
 → 粘弾性制御のためのスラリー調製の知見へ