



非一様せん断場におかれたサスペンション内の微粒子凝集・分散挙動に関する研究

増田, 興司

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2013-09-25

(Date of Publication)

2014-09-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第5934号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005934>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

非一様せん断場におかれたサスペンション内の 微粒子凝集・分散挙動に関する研究

平成 25 年 7 月

神戸大学大学院 工学研究科

増田 興司

目次

| | |
|---------------------------------------|----------|
| List of Figures | vii |
| 第 1 章 序論 | 1 |
| 1.1 研究背景 | 1 |
| 1.1.1 複合材料とポリマーコンポジット | 1 |
| 1.1.2 製造プロセス中の微粒子の挙動 | 3 |
| 1.2 既存の研究 | 4 |
| 1.2.1 せん断場中の微粒子挙動 | 4 |
| 1.2.2 複雑流体の数値解析 | 5 |
| 1.2.3 チキソトロピーモデル | 6 |
| 1.3 研究の目的および手法 | 7 |
| 1.4 本論文の構成 | 8 |
| 第 2 章 非一様せん断場での微粒子分散・凝集挙動解析モデル | 9 |
| 2.1 緒言 | 9 |
| 2.2 非一様せん断での微粒子挙動 | 10 |
| 2.3 流動場の解析 | 12 |
| 2.4 サスペンション粘度の算出 | 13 |
| 2.5 微粒子分散・凝集挙動解析と流動解析の連成 | 14 |

| | | |
|--------------|---------------------------------|-----------|
| 2.6 | 結言 | 16 |
| 第 3 章 | バックワードステップ流れ中の微粒子分散・凝集特性 | 17 |
| 3.1 | 緒言 | 17 |
| 3.2 | 実験手法 | 18 |
| 3.3 | 計算手法 | 24 |
| 3.4 | 結果と考察 | 25 |
| 3.5 | 結言 | 35 |
| 第 4 章 | 平行平板間流れ中の微粒子分散・凝集特性 | 37 |
| 4.1 | 緒言 | 37 |
| 4.2 | 計算手法 | 37 |
| 4.3 | 結果と考察 | 39 |
| 4.3.1 | 分散媒粘度が与える影響 | 39 |
| 4.3.2 | レイノルズ数が与える影響 | 45 |
| 4.3.3 | 固体体積分率が与える影響 | 51 |
| 4.3.4 | 壁面せん断応力とバルク速度 | 57 |
| 4.4 | 結言 | 60 |
| 第 5 章 | 同軸二重円筒内流れ中の微粒子分散・凝集特性 | 61 |
| 5.1 | 緒言 | 61 |
| 5.2 | 計算手法 | 62 |
| 5.3 | 結果と考察 | 65 |
| 5.3.1 | 平均凝集粒子数の時間変化 | 65 |
| 5.3.2 | 凝集体サイズ分布の評価 | 67 |
| 5.3.3 | 特性時間を用いた規格化 | 73 |
| 5.4 | 結言 | 75 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| 第 6 章 結論 | 77 |
| References | 81 |
| Nomenclature | 95 |
| List of Publications | 97 |
| 謝辞 | 99 |
| 補遺 A 回転楕円板が誘起するせん断場中の微粒子分散・凝集特性 | 101 |
| A.1 緒言 | 101 |
| A.2 計算手法 | 101 |
| A.3 結果と考察 | 105 |
| A.4 結言 | 107 |

List of Figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Twin screw continuous kneading extruder. | 4 |
| 3.1 | Geometry of microchannel. | 19 |
| 3.2 | Micro channel (xy plane). | 19 |
| 3.3 | Microflow apparatus. | 19 |
| 3.4 | Optical microscope KH-1300 (Hirox). | 20 |
| 3.5 | Observed area of micro flow experiment. | 22 |
| 3.6 | Stress controlled Rheometer MCR-301 (Anton Paar). | 24 |
| 3.7 | Computational domain for the backward-facing step flow. | 26 |
| 3.8 | Staggered grid. | 27 |
| 3.9 | Velocity vector field in the backward-facing step flow obtained by the numerical analysis. | 28 |
| 3.10 | Velocity vector field in the backward-facing step flow obtained by the micro-flow experiment. | 29 |
| 3.11 | Velocity profile in the backward-facing step flow. | 30 |
| 3.12 | Mean cluster size in the backward-facing step flow. | 32 |
| 3.13 | Cumulative frequency of the mean cluster size in the backward- facing step flow. | 33 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.14 | Cumulative frequency of the mean cluster size in the backward-facing step flow. | 34 |
| 4.1 | Computational domain for the flow between parallel plates. | 38 |
| 4.2 | Effect of solvent viscosity on the velocity profiles. | 40 |
| 4.3 | Effect of solvent viscosity on the mean cluster size profiles. | 40 |
| 4.4 | Effect of solvent viscosity on the cumulative frequency of the mean cluster size. | 42 |
| 4.5 | Effect of solvent viscosity on the suspension viscosity profiles. | 43 |
| 4.6 | Effect of solvent viscosity on the relative viscosity at the central region and the near-wall region. | 44 |
| 4.7 | Effect of Reynolds number on the velocity profiles. | 45 |
| 4.8 | Effect of Reynolds number on the mean cluster size profiles. | 46 |
| 4.9 | Effect of Reynolds number on the cumulative frequency of the mean cluster size. | 48 |
| 4.10 | Effect of Reynolds number on the suspension viscosity profiles. | 49 |
| 4.11 | Effect of Reynolds number on the relative viscosity. | 50 |
| 4.12 | Effect of solid volume fraction on the velocity profiles. | 51 |
| 4.13 | Effect of solid volume fraction on the mean cluster size profiles. | 52 |
| 4.14 | Effect of solid volume fraction on the cumulative frequency of the mean cluster size. | 54 |
| 4.15 | Effect of solid volume fraction on the suspension viscosity profiles.: $\phi_0 = 0.10, 0.15$ and 0.25 | 55 |
| 4.16 | Effect of solid volume fraction on the relative viscosity.: $\phi_0 = 0.10, 0.15$ and 0.25 | 56 |
| 4.17 | Effect of solid volume fraction on the local solid volume fraction profile. | 56 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.18 | Relationship between the wall shear stress and the mean number of particles in a cluster. | 58 |
| 4.19 | Relationship between the mean velocity and the mean number of particles in a cluster. | 59 |
| 5.1 | Computational domain for the flow between two coaxial cylinders. | 64 |
| 5.2 | Time dependence of the mean number of particles in a cluster . . . | 66 |
| 5.3 | Viscosity profiles in the flow between two coaxial cylinders. | 69 |
| 5.4 | Mean cluster size profiles in the flow between two coaxial cylinders. | 70 |
| 5.5 | Cumulative frequency of mean cluster size in the flow between two coaxial cylinders. | 71 |
| 5.6 | Velocity profiles in the flow between two coaxial cylinders. | 72 |
| 5.7 | Time variation of the mean number of particles in a cluster normalized by the characteristic time t_{char} | 74 |
| A.1 | Computational domain for the flow between two coaxial cylinders with elliptical rotor. | 104 |
| A.2 | Time variation of the velocity distribution in the flow between two coaxial cylinders with elliptical rotor(200 RPM). | 106 |
| A.3 | Time variation of distribution of the mean number of particles in a cluster in the flow between two coaxial cylinders with elliptical rotor(200 RPM) | 108 |
| A.4 | Time variation of the mean number of particles in a cluster(200 RPM). | 109 |
| A.5 | Time variation of distribution of the mean number of particles in a cluster in the flow between two coaxial cylinders with elliptical rotor(300 RPM). | 110 |
| A.6 | Time variation of the mean number of particles in a cluster(300 RPM). | 111 |

第 1 章

序論

1.1 研究背景

1.1.1 複合材料とポリマーコンポジット

材料の用途が複雑・多様化している近年の工業分野において、複合材料に対する注目は増すばかりである。中でも高分子複合材料は、その分子構造や高次構造に依存してゴムのような特性を示す材料や、金属のような特性を示す材料など、その性質は幅広く多くの産業で広く利用されている。中でも合成高分子材料は金属や天然高分子と比べると歴史が浅いものの、その利用用途は幅広く、自動車・高分子・エレクトロニクス・情報通信・医療用品など、枚挙にいとまがない。このことは、合成高分子材料がその材料や製造法によって多種多様な物性を示すことと大きく関わっている。このように、市場が要求する仕様に対し柔軟に対応可能であったからこそ、今日の普及があると言っても過言ではない [1]。

高分子複合材料の中には、複数のポリマーを混合させたポリマーアロイ (polymer alloy) やポリマーブレンド (polymer blend) と呼ばれるものや、ポリマー中に固体材料などを分散させて複合化したポリマーコンポジット (polymer composite) と呼ばれるものなどがあり、これらはまとめてポリマー ABC などとも呼ばれている [2]。こういっ

た複数の素材を組み合わせることで複合材料を作成する際には、それらの分散状態・混合状態が材料の品質に大きく影響することが知られている。

複合材料においてフィラーとは、無機あるいは有機の微粒子であったり繊維であったりするが、その歴史は古く、合成樹脂が開発された初期の 1900 年代前半頃から増量剤として用いられてきたことが知られている（第一世代のフィラー）。1950 年代にはプラスチックの力学的・熱的補強を目的として登場した繊維状、針状、板状あるいは扁平状のフィラーが用いられるようになった（第二世代のフィラー）。また、この頃から人工的に作られたフィラーも用いられるようになった。1970 年代になるとフィラーに機能性の発現を期待して材料中に分散・混合されるようになる。これらは機能性フィラーともよばれ、ゴムやポリマーの高性能化に大きく貢献することとなった（第三世代のフィラー）。また、ポリマーコンポジットの最近の傾向として、フィラーのナノサイズ化が挙げられる [3,4,5,6,7]。フィラーがナノサイズになることでわずかな添加であっても材料物性が大きく改良されるなど、フィラーがマクロサイズの場合と異なる特性が知られている。このことはフィラーサイズがナノ化することによって粒子の比表面積が増大することよるとされている（第四世代のフィラー）。例えば、カーボンナノチューブは強度や熱伝導性、電気伝導性などを有する新材料として期待され、機能性フィラーとしても注目を集めている。このようにフィラーに対する要求はますます大きくなり、その物性の向上・構造や機能の制御の重要性は増すばかりである [1]。

複合化材料の複合化目的としては、引張・曲げ耐性などの「力学特性強化」、導電性・難燃性などの「機能性付与」、その他には寸法安定性や二次加工性の向上などが挙げられる [2]。これらの効果を達成、最適化するためには、ポリマーの物性・フィラーの物性はもちろん、フィラーの分散状態にも十分に注意を払う必要がある。例えば、力学特性に最も影響を与える因子はフィラーの形状やその配合量である。繊維状のフィラーは引張・曲げ強度などが大きく向上する反面、衝撃強さ・成形品外観が低下し、さらに異方性によるそり変形が発生しやすいなどといった欠点がある。板状フィラーは寸法安定性に優れ、剛性・衝撃のバランスも良好であるが、外観に注意を要する。また、粒状のフィラーは外

観は良好で衝撃特性にも優れるが、耐熱性や剛性などの向上効果は小さいとされている。ただし、これらはいくまでも一般的な傾向であり、複合化させる目的によって最適な材料の選定・製造法の構築などを行う必要がある。

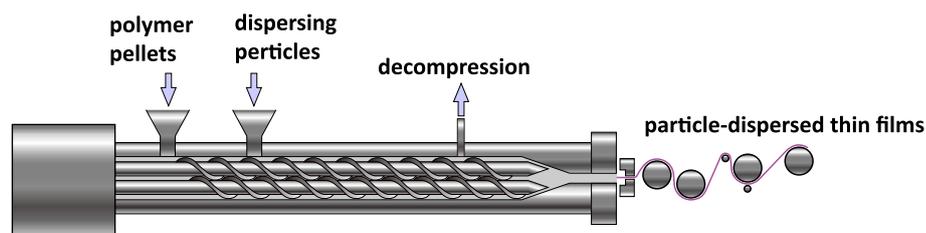
また、導電性などの機能性にはフィラーの分散状態（モルフォロジー）が大きく影響を与えることが知られている^[8]。例えば、Schuelerら^[9]はモルフォロジーが複合材料の電気伝導性に与える影響についての調査を行っている。従って、機能性の付与を目的として複合材料を開発する際には、材料の選定はもちろん、適切な分散状態を得ることができるような製造プロセスの構築が必要不可欠である。

しかしながら、微細化された粒子は比表面積が上昇し反応活性があがることによって、粒子同士が容易に凝集して凝集体を形成することがよく知られている^[10]。こういった凝集体が製品中に存在すると、製品性能に影響を与えるだけではなく、そういった微粒子が偏在することで製品の歩留まりが悪化するなどの点でも大きな課題となっている。こういった凝集体の生成を防ぐ、あるいは生成された凝集体を破壊するために、一般的には溶融高分子と分散粒子を混練することで微粒子分散スラリーにせん断が印加されるが、装置の運転条件や混練翼と微粒子凝集体の分散挙動との関係は明確ではなく、過去の経験に頼っている部分も多く見られる^[11]。このためせん断場における凝集体の分散挙動を明らかにすることは工学的に非常に重要であると考えられる。

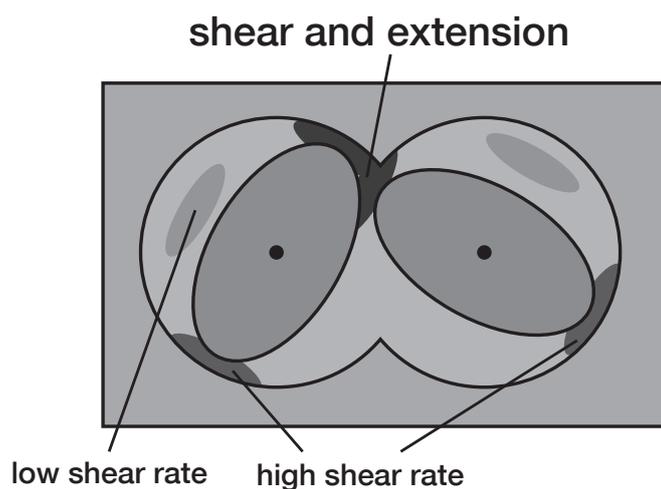
1.1.2 製造プロセス中の微粒子の挙動

ポリマーコンポジットなどの複合材料を作製する際には、Figure 1.1 (a) に示した二軸押し出し機のように複数のスクリーが絡み合った形状の混練装置が広く用いられている。この装置では、複合材料の原料である溶融ポリマーおよび分散粒子を装置内に投入、回転するスクリー間および壁-スクリー間で強いせん断が印加されることで凝集体が破壊される。またこれらの装置の断面は Figure 1.1 (b) の様になっており、強せん断による凝集体の破壊と、流体の引き伸ばしが繰り返されることでフィラーは均一に溶融ポリ

マー中に分散される．このように製造装置内のせん断場は不均一であり，またその局所のせん断速度は周期的に変化する．このため，製造プロセス中の微粒子の挙動を考えるためには，ポリマーの流動はもちろん，複雑なせん断場の中での微粒子の挙動を考えることが非常に重要であると考えられる．



(a) Overview



(b) Cross-sectional view

Figure 1.1 Twin screw continuous kneading extruder.

1.2 既存の研究

1.2.1 せん断場中の微粒子挙動

せん断場での微粒子の挙動としては古典的には Smoluchowski^[12] によるせん断場における微粒子の分散・凝集挙動の研究があり，Swift らによって^[13] 実験的な検討が行

われた。また、これらの理論をもとに Higashitani ら [14, 15, 16] は流体中の微粒子のブラウン運動や流体の流動に起因する微粒子の凝集に関するモデルの構築および実験的な検討を行っている。一方、Parker ら [17] らはせん断場での凝集体の破壊プロセスには表面侵食破壊や分裂破壊など複数のメカニズムがあることを明らかにし、Sonntag ら [18, 19, 20] は微粒子凝集体のサイズと破壊速度の関係について実験的な検討を行っている。さらに、Komoda ら [21, 22] は、SEM 観察によるポリマーコンポジット中の微粒子凝集特性の解析や、一度強いせん断を印加して破壊した微粒子凝集体が、せん断を取り除いた際に再度凝集するメカニズムの検討などを行った。Gualtieri ら [23] は、均一せん断場での粒子の秩序構造の構築に対する検討を行い、Schaer ら [24] は、シリコンポリマー中へのシリカ粒子の分散モデルを提案し、Tanahashi ら [25] はシリカ粒子の凝集挙動と混練プロセスの関係の検討を行っている。

流れ場の中での微粒子の挙動の研究としては、Frank ら [26] は流れ場の中の微粒子の固体体積分率を予測するモデルを提案し、流路中央部分の微粒子の固体体積分率が上昇することを確認し実験と比較検討を行っている。また、複雑流体の流動という視点では、Anderson ら [27] は Carreau モデルに従う非ニュートン流体の流動に関する研究を行い、Tretyakov ら [28] は、ポリマーの流動やその際の固液界面での相互作用を検討するなど、多くの研究が行われている [29]。分子動力学法を用いた研究としては、Iwashita ら [30] 高濃度サスペンションの直接数値計算によるサスペンションの凝集構造の解析や、Kalra ら [31] による微粒子凝集体の形成挙動解析などが行われている。

1.2.2 複雑流体の数値解析

数値解析による研究としては、離散要素法 (Discrete Element Model, DEM) [32, 33] を用いた研究が広く行われている。DEM では、解析対象を球体などの要素の集合体として考え、各要素間の相互作用を逐次解析することで、その挙動を解析する手法であり、粉体や固気混相流 [34] や固液混相流の解析に広く用いられている。DEM を用いた研究とし

ては, Fanellia ら [35, 36], Higashitani ら [37, 38], Barbot ら [39], Akcora ら [40], Aarons �ら [41], Zeidan ら [42], Eggersdorfer ら [43], Fujita ら [44] によって DEM を用いたせん断流動場での微粒子の凝集挙動を解析的な検討が行われている。

また, その他の多相系の数値計算手法としては格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method, LB 法) が広く知られている [45, 46, 47, 48]。LB 法を用いた研究としては, 非ニュートン流体の流動や [49, 50] や相転移を取り扱ったもの [51] などがある。また, 多相系の界面の挙動を取り扱ったものとしては, せん断場での液滴の変形・分裂・破壊挙動などの解析 [52, 53, 54, 55, 56] も多く行われている。さらに, これらの液滴を剛体球のようにみなすことで, せん断場での微粒子凝集体の破壊挙動の予測 [57] などにも応用されている。

製造プロセス中でのポリマーの挙動に関する研究では, Fukutani ら [58], Bravo ら [59], Zhang ら [60], Vyakaranam ら [61] によって二軸押出混練機中の流れ場の解析 [62, 63, 64, 65] や混練ディスクの形状が熔融ポリマーに与える影響の検討 [66, 67, 68, 69, 70] などが行われている。しかし, これらの研究は熔融ポリマーの流動特性の検討であり, ポリマー中に分散している粒子の分散・凝集特性の予測は行われていない。

1.2.3 チキソトロピーモデル

せん断速度と微粒子凝集体の関係を予測する研究としては, Usui ら [71, 72] によって一定せん断速度場におけるクラスターサイズを予測する研究がなされた。この研究では, Smoluchowski^[12], Higashitani ら [14, 15, 16], Sonntag ら [18, 19, 20] の研究をもとに, 一定せん断速度場においてはクラスターサイズの平均値はある一定値に収束するとの仮定のもと, ブラウン凝集項, せん断凝集項およびせん断破壊項をバランスさせることでスラリー粘度を予測できることを示した。このモデルはその後 Usui ら [73], Mustafa ら [74] によって実験による検証が行われた。また, Yoshiba ら [75] は Usui らのモデルを用いてスピンコートプロセスにおける粒子の分散・凝集挙動への適応性を検討し, 薄膜の構造制御における Usui らのモデルの有効性を示した。また, Komoda ら [76] は Usui らのモデ

ルの固気スポンジへの適応性を検討する実験を行い、Nakashima ら^[77] は固気スポンジにおいても、固液スポンジと同様の粒子間結合エネルギーを用いて微粒子の凝集性を評価できることを示すなど、様々な系に拡張可能であることが示されている。

また、このモデルは Hasegawa ら^[78,79] によって修正が加えられ、サイズに分布をもった凝集体の凝集・破壊特性を一定せん断場において予測することが可能となった。しかしながら、これらのモデルは一様せん断場での分散特性を検討したものであり、系内のせん断速度が局所的に変化するような分散系について論じたものではない。しかし、複合材料の製造において広く用いられているミルや押し出し混練機等の様々な分散装置は複雑な流動場を持ち^[62,63,64,65]、系内の流体の流速やせん断速度は局所的に大きく変化する。このことから実際の製造工程における微粒子の凝集・破壊挙動を予測するためには、せん断速度が局所的に変化するような流動場での流れ解析と凝集挙動解析を同時に行う必要があり、工学的にも大変意義があるものと考えられる。

そこで本研究では、これまで行われてきたせん断場での微粒子凝集モデルを非一様せん断流動場に拡張することで実際の製造工程でみられるようなせん断流動場での凝集体の生成機構をモデル化することを試みた。

1.3 研究の目的および手法

本研究では、一様せん断場で行われてきた微粒子凝集挙動予測モデルを非一様せん断場に拡張したモデルを作成し、非一様せん断場での微粒子の挙動について解析・検討を行う。また、これまでの研究ではせん断速度と凝集体の大きさとの関係はレオメーターを用いた実験によって解析・検討されていたが、本研究では非一様せん断場での凝集特性を求めるため、マイクロ流路を用いた流動実験を行い、微小流動場における流動と凝集挙動を測定し、数値計算の結果と比較することで計算の妥当性の検討を行った。

1.4 本論文の構成

本論文の各章の構成は以下のとおりである。

第2章においては、Hasegawa ら [78,79] が開発したせん断場における微粒子分散・凝集モデルを流動場に拡張した。

第3章においては、第2章で提案したモデルの検証を行った。バックワードステップ流れにおける流動と凝集特性の解析を行うとともに、マイクロ流路を用いた流動実験を実施し数値計算の結果と比較検討を行うことで、モデルの妥当性の検証を行った。

第4章においては、平行平板間での流動解析と凝集挙動解析を行い、流動条件を変化させることで各種因子が凝集体の分布特性に与える影響についての検討を行った。

第5章においては、一様せん断場における微粒子分散・凝集の非定常挙動を解析し、せん断場の中で時間経過とともに破壊される微粒子の挙動に関する検討を行った。

最終章である第6章では総括として、全体の結論について述べる。

第2章

非一様せん断場での微粒子分散・凝集挙動解析モデル

2.1 緒言

Hasegawa ら [78,79] が提案したせん断場における微粒子の分散・凝集モデルを非一様せん断流動場に拡張し、その検証を行う。

本章では、非一様せん断流動場での凝集体の生成・破壊モデルの構築を行う。Hasegawa らのモデルを非一様せん断場に拡張することによって、非一様せん断場と局所凝集挙動を連立させた計算を行った。これまでの Usui^[71,72] らや Hasegawa らのモデルではせん断速度は一定であったため、せん断速度条件と初期凝集条件をモデル式に直接適用して凝集体分布を得ていた。しかし、この手法は非一様せん断場中の微粒子分散・凝集挙動解析には用いることができない。そのため本研究では、SIMPLE 法^[80] をベースとする数値流体力学によるアプローチの中に Hasegawa らのモデルを組み込み、流体の流動計算と凝集体の分布特性を交互に解くことによってサスペンションの流動と微粒子の分散・凝集挙動の同時解析を行った。サスペンション中の微粒子の分散・凝集挙動とサスペンションの流動特性は粘度を介してカップリングを行った。

また、本モデルでは重力や浮力などによる三次元的な影響は無視出来ると仮定し、流動場は二次元領域に限定して計算を行った。

2.2 非一様せん断での微粒子挙動

本研究で用いたせん断場での微粒子分散・凝集モデルは Hasegawa ら^[79]が開発したモデルを用いている。このモデルの基礎となる高濃度サスペンションにおける微粒子の挙動を予測モデルは、薄井^[71]が提案したチキソトロピーモデルである。薄井は微粒子凝集体の凝集速度はブラウン凝集・せん断凝集およびせん断破壊によって支配されると仮定し、次のようなモデルを導いた。

$$\frac{dk}{dt} = \frac{4\alpha_b k_b T N_0}{3\eta_0} + \frac{4\alpha_s \phi k \dot{\gamma}}{\pi} - \frac{3\pi d_0^3 k}{4F_0 N_b} \left(\frac{k}{1-\varepsilon} - 1 \right) \eta \dot{\gamma}^2 \quad (2-1)$$

ここで、 k [-], t [s], k_b [J·K⁻¹], T [K], N_0 [m⁻³], ϕ_0 [-], ε [-], d_0 [m], η [Pa·s], η_0 [Pa·s], および $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] はそれぞれクラスターに含まれる粒子数, 時間, ボルツマン定数, 絶対温度, 単位体積あたりに含まれる粒子の個数, 見かけの固体体積分率, クラスター内におけるボイド率, 一次粒子径, サスペンション粘度, 分散媒粘度, およびせん断速度を表わす。なお, α_b (= 0.58) [-], α_s (= 0.60) [-] はそれぞれブラウン凝集, せん断凝集に関する速度定数であり, Higashitani ら^[14, 15, 16]によって得られた。また, F_0 [J], N_b [-] は粒子間凝集エネルギーおよび, クラスターが破壊されるときに, 切断される粒子鎖の数であり, N_b は次のように表わされる。

$$N_b = \frac{k d_0}{2d_k} \quad (2-2)$$

なお, d_k [m] は k 個の粒子をによって構成されるクラスターのクラスター径である。

Usui らのモデルにおいては, せん断によって球形クラスターが2つの等しい体積を持つクラスターへ分裂する過程を仮定している。Hasegawa ら^[78, 79]のモデルでも同様の分裂過程を考慮しており, 奇数個の微粒子が凝集したクラスターの破壊を説明するために, k 個の微粒子が凝集したクラスターが $(k+1)/2$ 個と $(k-1)/2$ 個のクラスターに分

裂する場合を考慮すると以下の式が得られる.

$$\begin{aligned}
\frac{dn_k}{dt} = & -\frac{3\pi\cdot\dot{\gamma}^2}{4F_0N_b}\frac{\eta\cdot d_0^3}{(k-1)}\left(\frac{k}{1-\varepsilon}-1\right)n_k \\
& +\frac{3\pi\cdot\dot{\gamma}^2}{2F_0N_b}\frac{\eta\cdot d_0^3}{(2k-1)}\left(\frac{2k}{1-\varepsilon}-1\right)n_{2k} \\
& +\frac{3\pi\cdot\dot{\gamma}^2}{4F_0N_b}\frac{\eta\cdot d_0^3}{(2k-2)}\left(\frac{2k-1}{1-\varepsilon}-1\right)n_{2k-1} \\
& +\frac{3\pi\cdot\dot{\gamma}^2}{4F_0N_b}\frac{\eta\cdot d_0^3}{2k}\left(\frac{2k+1}{1-\varepsilon}-1\right)n_{2k+1}
\end{aligned} \tag{2-3}$$

この式にせん断凝集とブラウン凝集による凝集項式とせん断破壊項を考慮して次の式を導いた [79].

$$\begin{aligned}
\frac{dn_k}{dt} = & \frac{1}{2}\alpha_b\sum_{i=1}^{i=j-1}\frac{2k_bT}{3\eta_0}(r_i+r_j)\left(\frac{1}{r_i}+\frac{1}{r_j}\right)n_in_j \\
& -\alpha_b\sum_{i=1}^{\infty}\frac{2k_bT}{3\eta_0}(r_i+r_j)\left(\frac{1}{r_i}+\frac{1}{r_j}\right)n_in_j \\
& +\frac{1}{2}\alpha_s\sum_{i=1, l+j=k}^{i=j-1}\frac{4\dot{\gamma}}{3}(r_i+r_j)^3n_in_j-\alpha_s\sum_{i=1, l+j=k}^{i=j-1}\frac{4\dot{\gamma}}{3}(r_i+r_j)^3n_in_j \\
& -\frac{3\pi\cdot\dot{\gamma}^2}{4F_0N_b}\frac{\eta\cdot d_0^3}{(k-1)}\left(\frac{k}{1-\varepsilon}-1\right)n_k+\frac{3\pi\cdot\dot{\gamma}^2}{2F_0N_b}\frac{\eta\cdot d_0^3}{(2k-1)}\left(\frac{2k}{1-\varepsilon}-1\right)n_{2k} \\
& +\frac{3\pi\cdot\dot{\gamma}^2}{4F_0N_b}\frac{\eta\cdot d_0^3}{(2k-2)}\left(\frac{2k-1}{1-\varepsilon}-1\right)n_{2k-1}+\frac{3\pi\cdot\dot{\gamma}^2}{4F_0N_b}\frac{\eta\cdot d_0^3}{2k}\left(\frac{2k+1}{1-\varepsilon}-1\right)n_{2k+1}
\end{aligned} \tag{2-4}$$

本研究では上式に二次元の対流項を付与した式を用いた.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n_k}{\partial t}+u_x\frac{\partial n_k}{\partial x}+u_y\frac{\partial n_k}{\partial y} = & \frac{1}{2}\alpha_b\sum_{i=1}^{i=j-1}\frac{2k_bT}{3\eta_0}(r_i+r_j)\left(\frac{1}{r_i}+\frac{1}{r_j}\right)n_in_j \\
& -\alpha_b\sum_{i=1}^{\infty}\frac{2k_bT}{3\eta_0}(r_i+r_j)\left(\frac{1}{r_i}+\frac{1}{r_j}\right)n_in_j
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \alpha_s \sum_{i=1, I+j=k}^{i=j-1} \frac{4\dot{\gamma}}{3} (r_i + r_j)^3 n_i n_j \\
& - \alpha_s \sum_{i=1, I+j=k}^{i=j-1} \frac{4\dot{\gamma}}{3} (r_i + r_j)^3 n_i n_j \\
& - \frac{3 \pi \cdot \dot{\gamma}^2}{4 F_0 N_b} \frac{\eta \cdot d_0^3}{(k-1)} \left(\frac{k}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_k \\
& + \frac{3 \pi \cdot \dot{\gamma}^2}{2 F_0 N_b} \frac{\eta \cdot d_0^3}{(2k-1)} \left(\frac{2k}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k} \\
& + \frac{3 \pi \cdot \dot{\gamma}^2}{4 F_0 N_b} \frac{\eta \cdot d_0^3}{(2k-2)} \left(\frac{2k-1}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k-1} \\
& + \frac{3 \pi \cdot \dot{\gamma}^2}{4 F_0 N_b} \frac{\eta \cdot d_0^3}{2k} \left(\frac{2k+1}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k+1} \tag{2-5}
\end{aligned}$$

なお、本モデルでは、微粒子の凝集・破壊挙動は二次元領域においてのみおこり、重力や浮力などによる三次元的な影響は無視出来ると考えた。後述するモデルの検証においても重力や浮力を無視出来る条件下での実験を行った。

2.3 流動場の解析

数値計算領域としては二次元の領域を仮定した。座標系は計算する流路形状によってデカルト座標系・円筒座標系を採用した。

流体挙動の計算には Patankar^[80] によって提案された Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations (SIMPLE) 法を採用した。計算に用いた基礎式を以下に示す [81]。

連続の式

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0 \tag{2-6}$$

Cauchy の運動方程式

$$\rho \left(\frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) = - \frac{\partial P}{\partial x} + \left(\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \right)$$

$$\rho \left(\frac{\partial u_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) = -\frac{\partial P}{\partial y} + \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} \right) \quad (2-7)$$

なお、応力テンソル τ_{xx} , τ_{yx} , τ_{yy} はそれぞれ以下のとおりである。

$$\begin{aligned} \tau_{xx} &= 2\eta \frac{\partial u_x}{\partial x} \\ \tau_{yx} &= \eta \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) \\ \tau_{yy} &= 2\eta \frac{\partial u_y}{\partial y} \end{aligned} \quad (2-8)$$

なお、 u_x [m/s], u_y [m/s] はそれぞれ x 方向の速度成分, y 方向の速度成分である。また、 ρ [kg/m³] は分散媒密度である。

2.4 サスペンション粘度の算出

サスペンションの粘度に関しては、古くは Einstein^[82] が提案した粘度式が広く知られている。粘度が η_0 [Pa·s] の分散媒中に球形微粒子が分散した系の粘度 η [Pa·s] は

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (2-9)$$

で与えられる。なお、 ϕ [-] は固体体積分率であり、単位体積中に分散粒子が占める割合を表わしている。この理論式では無限希釈された系を想定しており、周囲の粒子および壁による流動場の乱れがないことを仮定している。なお、この理論式を導くにあたり 1 個の粒子がサスペンションの粘性に与える影響を表わす固有粘度 $[\eta]$ [cm³/g]

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad (2-10)$$

を考え、計算することで

$$[\eta] = 2.5 \quad (2-11)$$

を導いている。ここで c [g/cm³] は高分子の重量濃度であり、固有粘度の逆数となる。

しかしながら上記の粘度式は希薄系サスペンションにおいては成立するものの、高濃度のサスペンションに適用することは出来ない。これを受けて高濃度サスペンション

の粘度を予測する研究として、理論的なアプローチ [83, 84] や様々な実験式 [85, 86, 87] が提案されている。例えば、Thomas^[87] は単一球形粒子分散系の相対粘度データを分析し、次の実験式を導いた。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + A \exp(B\phi) \quad (2-12)$$

また、セルモデルと呼ばれるアプローチによる研究も多く行われている [88, 89, 90]。このセルモデルでは粒子の周りに仮想的なセルを想定し、高濃度サスペンションの粘度を予測するモデルである。その中の一つに、Simha^[89] のセルモデルがある。このモデルでは均一な球形粒子の分散系に対して、粒子間相互作用を考慮して各球形粒子の周囲に仮想的なセルを考え、セル内の速度分布から粘性消散による粘度上昇分を見積もることでサスペンション粘度が予想されており、以下の式をもって表される。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\lambda(\gamma)\phi \quad (2-13)$$

ここで、 γ [-] はセルの半径と粒子の半径の比であり、 $\lambda(\gamma)$ は次のような関数として表わされる。

$$\lambda(\gamma) = \frac{4(1 - \gamma^7)}{4(1 + \gamma^{10}) - 25\gamma^3(1 + \gamma^4) + 42\gamma^5} \quad (2-14)$$

Einstein や Thomas らの粘度式は低固体体積分率ではよく実験値と一致するものの、高固体体積分率では実験値との差異が大きくなることが知られている。また、Hasegawa^[78] らは高固体体積分率・高粘度のサスペンション中の微粒子分散・凝集モデルを開発する際に、Simha のセルモデルを採用している。そこで本研究でも、高固体体積分率の場合にも適用することを考慮し、微粒子凝集体のサイズ分布から局所的な粘度を算出する際には、Simha のセルモデルを用いた。

2.5 微粒子分散・凝集挙動解析と流動解析の連成

Hasegawa ら^[79] のモデルでは一様なせん断場における微粒子の分散・凝集挙動を予測するものであった。このモデルを流動場に適用するにあたり、流体の変形と微粒子

凝集体に印加される変形を関連付ける必要がある。

ここで、流体の速度ベクトルを (u_x, u_y) で表したとき、二次元の直交座標系における流体の微小要素における速度勾配テンソル (velocity gradient tensor) を以下に示す [91]。

$$L_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_x}{\partial y} \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (2-15)$$

また、二次元の円筒座標系では、流体の速度ベクトルを (u_r, u_θ) とすると、以下のように表される。

$$L_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_r}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta}{r} \\ \frac{\partial u_\theta}{\partial r} & \frac{u_r}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \end{bmatrix} \quad (2-16)$$

ここで変形速度テンソル L_{ij} を以下のように、対称成分と反対称成分に分離する。

$$L_{ij} = \frac{1}{2}(L_{ij} + L_{ji}) + \frac{1}{2}(L_{ij} - L_{ji}) \quad (2-17)$$

ここで、 L_{ji} は L_{ij} の転置行列である。さらに L_{ij} を以下のように表す。

$$L_{ij} = D_{ij} + W_{ij} \quad (2-18)$$

ここで、 D_{ij} は変形速度テンソル (deformation rate tensor)、 W_{ij} は回転速度テンソル (rotation rate tensor) である。この時 D_{ij} および W_{ij} は直交座標系では以下のように表される。

$$D_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) & \frac{\partial u_y}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (2-19)$$

$$W_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} - \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) & 0 \end{bmatrix} \quad (2-20)$$

また、円筒座標系での D_{ij} および W_{ij} は以下のように表される。

$$D_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_r}{\partial r} & \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) & \frac{u_r}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \end{bmatrix} \quad (2-21)$$

$$W_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} - \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) & 0 \end{bmatrix} \quad (2-22)$$

ここで、せん断速度 $\dot{\gamma}$ を以下のように与える。

$$\dot{\gamma}_{ij} = 2D_{ij} \quad (2-23)$$

流体の微小要素中に含まれている微粒子凝集体も流体と同じだけのひずみを受けているとみなすと、流体中の微粒子凝集体がうけるせん断速度の大きさは

$$\left(\frac{|\dot{\gamma}_{km}\dot{\gamma}_{mk}|}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-24)$$

として与えられる。

2.6 結言

本章では、せん断場での凝集体の生成・破壊モデルの非一様せん断速度場への拡張を行った。Hasegawa ら^[79]のモデルでは単一のせん断速度を条件として与え、微粒子凝集体の生成・破壊速度を予測するものであった。非一様せん断場に拡張するにあたって、流体の変形速度から微粒子凝集体がうけるひずみを算出して、せん断速度として与えることで過去のモデルを流動場に適用した。

以降の章では、まず本章で開発した非一様せん断場におけるモデルの検証を行い、続いて本モデルを用いてせん断場における微粒子凝集体の分布挙動の解析を行う。

第3章

バックワードステップ流れ中の微粒子分散・凝集特性

3.1 緒言

前章では Hasegawa らのモデルを非一様せん断場に拡張したモデルを開発した。本章では、せん断速度が局所的に変動する流動場に関して、同一形状の流路内を流動するサスペンションを対象とした流動実験と数値計算を行い、それぞれから得られた結果を比較検討することでモデルの検証を行った。

解析する領域としては流路下部にリブが配置された流れ場、いわゆるバックステップ流れを対象とした。流動実験においては、マイクロ流路中にサスペンションを流動させて微視的観察を行い、速度場および分散・凝集挙動を同時に解析した。数値計算においては、マイクロ流路と同一形状の計算領域を与え、流動実験より得られた結果と比較検討することで、モデルの検証を行った。

3.2 実験手法

流れ場を計算するために、流路内に障害物を設置したマイクロ流路を作製して（マイクロ化学技研社製）流動実験を行った。流動実験に用いたマイクロ流路の模式図を Figure 3.1 に示す。流路を作製するにあたり、材質にはシリコンの一種である Polydimethylsiloxane (PDMS) を採用した。流路は PDMS を白板ガラスに圧着することによって作製された。なおその際、PDMS 基板表面をプラズマで活性化してガラスと接合するパーマネントボンディング加工（恒久接着）を施した。流路形状は流路幅、流路深さがそれぞれ 400, 100 μm 、流れ方向の長さが 60 mm であった。また、流路深さの精度は樹脂を流し込む鋳型の精度と収縮率に依存し、15~20% 程度となる。さらに、流路入り口から 20 mm の箇所を断面方向幅 200 μm 、流れ方向長さ 5 mm のリブを配置した。すなわち、リブ上方の狭流路部分の流路幅は 200 μm となる。また配管は、流路に外径 1 mm、内径 0.5 mm のシリコンチューブを直接接続したものを作製する。Figure 3.2 に作成されたマイクロ流路の急拡大部分を光学顕微鏡を用いて 350 倍で撮影したものを示す。

実験装置全体の概略図を Figure 3.3 に示す。調製したサスペンションはシリンジ内に封入され、シリンジポンプを用いて押し出される。押し出されたサスペンションは外径 5 mm の Polyetheretherketone (PEEK) 製のチューブを介してシリコンチューブの中に注入され、マイクロ流路内に導入される。

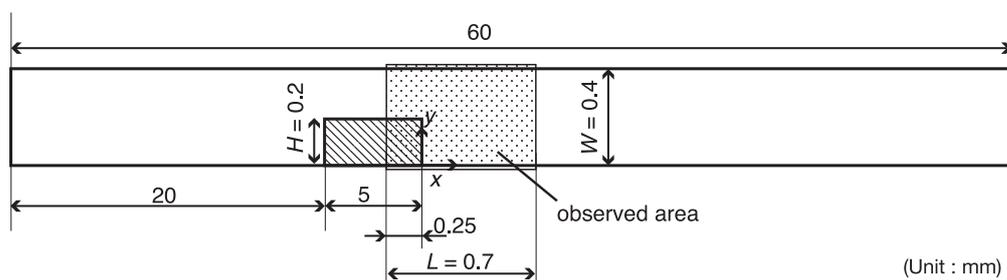


Figure 3.1 Geometry of microchannel.

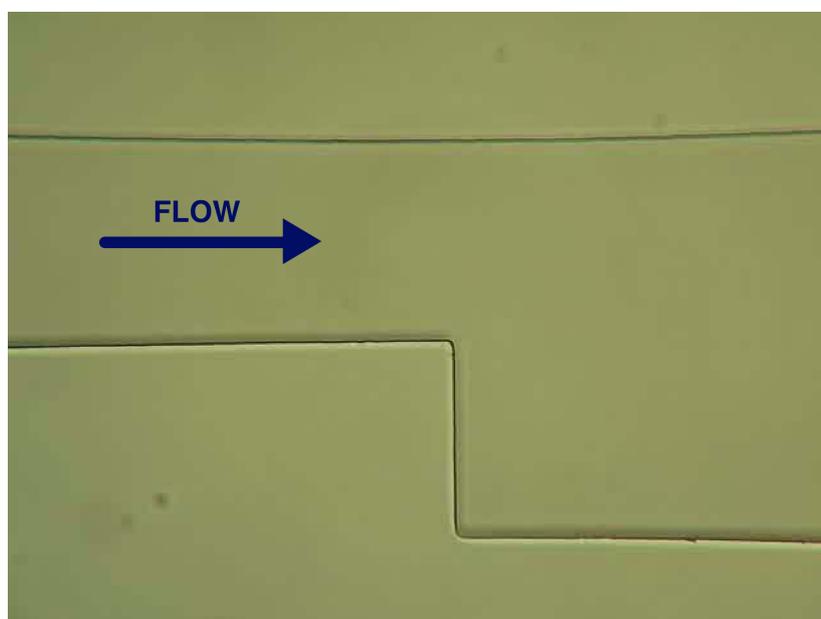


Figure 3.2 Micro channel (xy plane).

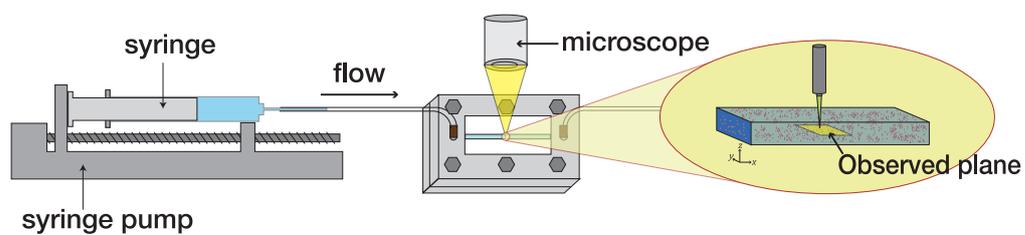


Figure 3.3 Microflow apparatus.

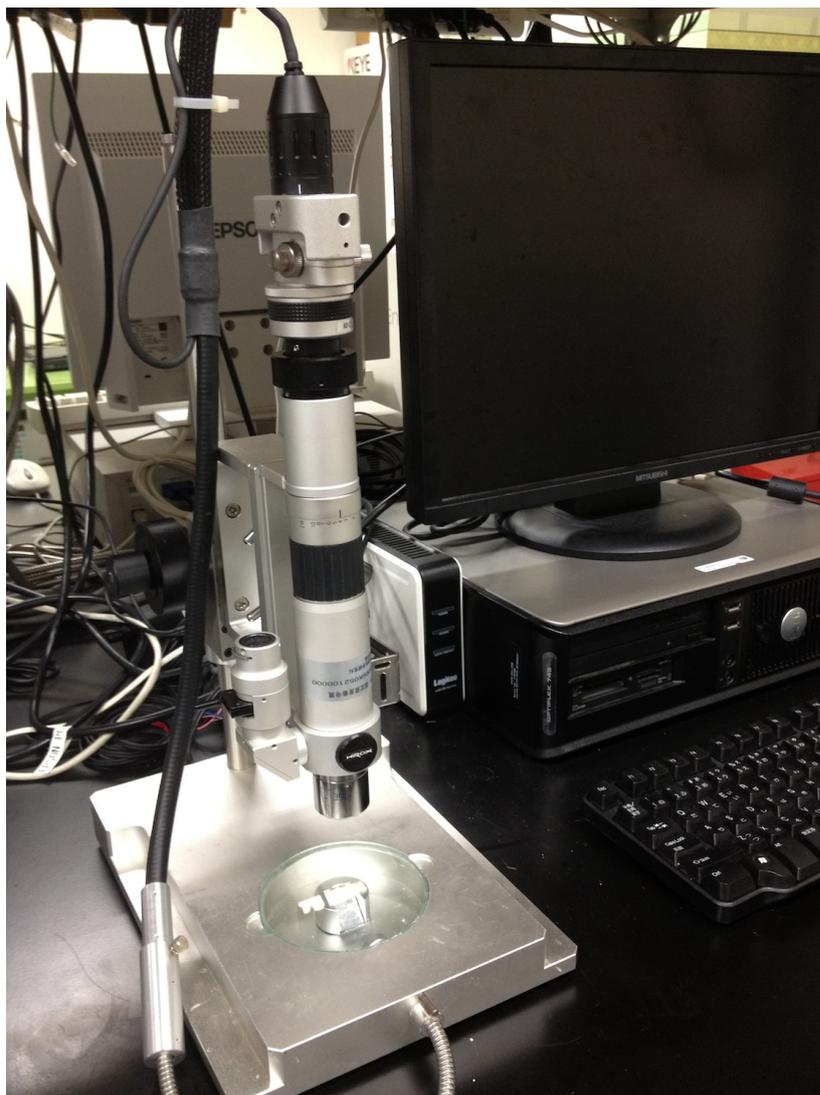


Figure 3.4 Optical microscope KH-1300 (Hirox).

マイクロ流路内を流動するサスペンションの流動特性および微粒子分散・凝集特性の観測は光学顕微鏡 KH-1300 (Hirox 社製, Figure 3.4) を用いて行った。観測領域、および座標系は Figure 3.5 に示す。座標系は流れ方向を x , 流れ断面方向を y , 奥行き方向を z とした。観測位置に関しては, $x = 20 \text{ mm}$ 付近の急拡大部分を観測位置として採用することで, 断面方向の凝集体の分布が流れ場の中でどのような変化を示すのか観測した。また, 奥行き方向については, 奥行き方向の中間点, すなわち $z = 50 \text{ }\mu\text{m}$ の位置を観測位置として採用した。光学顕微鏡の焦点は上部壁面に焦点が合う位置と下部壁面に焦点が合う位置の中間点として与え, 光学顕微鏡に固定された CMOS レーザアナログセンサ (IA-030, Keyence) を用いて設定した。

ここで光学顕微鏡において, 一点に焦点を合わせたとき, 同時に焦点の合っている上下の厚みを焦点深度といい, 以下の式で表される。

$$d_f = 1.45 \cdot \frac{\lambda}{2 \times \text{NA}^2} \quad (3-1)$$

ここで, d_f は焦点深度 [m], λ [nm] は光源の波長である。今回の実験では光源として, メタルハライドランプを用い, その波長は 550 nm として計算した。グリセリン溶液の屈折率は 1.45 として計算した。NA [-] は対物レンズの開口値であり下の式で表される。

$$\text{NA} = \frac{1}{2 \cdot F} \quad (3-2)$$

F [-] は対物レンズの F 値である。今回は NA が 0.50 相当のレンズを用いた。これより, 今回行った光学顕微鏡での焦点深度は $1.59 \text{ }\mu\text{m}$ だと計算され, 分散粒子径よりも小さい値であることが確認された。

ここで, 流体中の粒子の沈降速度に関してはストークスの式が知られている。ストークスの式は, 以下の式で表される。

$$v_s = \frac{d_0^2(\rho_p - \rho)g}{18 \cdot \eta_0} \quad (3-3)$$

v_s [m/s] はストークスの終末沈降速度, ρ_p [g/cm^3] は粒子密度, g [m/s^2] は重力加速度である。これらより $v_s = -2.53 \times 10^{-3} \text{ }\mu\text{m}/\text{s}$ と算出された。このことから流路内の分散粒

子は浮力をもつことがわかる。

今回行った流動実験では流入流量は $1 \mu\text{l/s}$ でありその平均流速は $2.0 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ であるから、光学顕微鏡による撮像範囲内上流から下流まで 5 秒程度で移動する。その間の粒子の上昇長さは $0.0125 \mu\text{m}$ であった。これは分散粒子径の 0.01 倍以下の長さである。このため、今回の実験条件においては、十分に観察を行えることを確認した。

また、観察は深さ方向の中間部分を対象として行った。せん断速度は壁面近傍で最大・中間部でゼロとなるため、今回の観察領域においては、奥行方向のせん断速度は無視できるものとし、微粒子は xy 平面のせん断のみが印加されるとした。

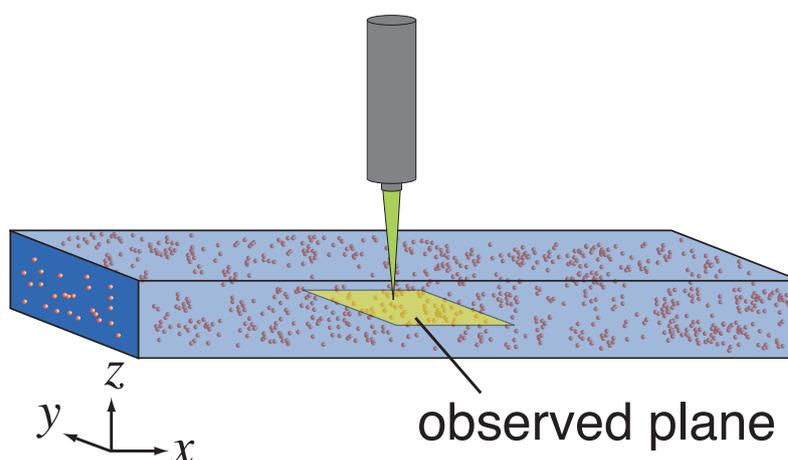


Figure 3.5 Observed area of micro flow experiment.

実験と計算の流動挙動を比較するにあたり、マイクロ流路内の速度場は Particle Image Velocimetry 法 (PIV 法) ^[92, 93] を用いた。PIV 法とは流動場に粒子を混入させて、連続撮影された可視化画像から、粒子の変位ベクトルを算出する方法である。PIV 法の中でも微視的な速度場の算出に用いられるものをマイクロ PIV といい多くの研究が行われている ^[94, 95, 96, 97]。粒子の変位ベクトルを算出する方法としては画像相関法、粒子追跡法などが挙げられるが、今回は FFT 相互相関法を用いて解析を行った。まず流動挙動を撮影し、得られた動画を 1 フレームごとの静止画に変換する。なお、流動画像の撮影にはハイスピードカメラ (EX-F1, CASIO) を用いた。今回は 600 fps で撮影したため、

1 秒あたり 600 枚の静止画が得られた。次に得られた写真の中から、連続する 2 つのフレームの同じ位置、同じ大きさの領域を検査領域として切り出した。さらにそれらの検査領域の画像をそれぞれフーリエ変換した後に掛け合わせ、クロススペクトル（フーリエ変換の積）を求めた。こうして得られたクロススペクトルを逆フーリエ変換することで相互相関関数を得た。以上のプロセスを撮影画像の全領域に対して行うことで、それぞれの点における瞬間的な速度ベクトルを算出した。なお、撮影された静止画は 512×384 ピクセル、検査領域は 16×16 ピクセルであった。

分散媒としては、グリセリン溶液を採用した。純粋なグリセリンでは圧力損失が大きくなり、マイクロ流路内を流れなかったため、少量のイオン交換水を加え、97% のグリセリン溶液を作製し分散媒とした。なお、溶液の密度は 1.25 g/cm^3 で粘度は $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。分散粒子には粒径 $3.5 \mu\text{m}$ 、密度 1.06 g/cm^3 のポリスチレン粒子（テクポリマー、積水化成工業社製）を用いた。

サスペンションの作製においては、ポリスチレン粒子を純水に分散させ、グリセリン溶液を加え、マグネチックスターラーを用いて攪拌することでサスペンションを得た。この際の固体体積分率は 0.010 であった。

得られたサスペンションを応力制御型レオメーター MCR-301（Anton Paar 社製、Figure 3.6）を用いてレオロジー特性の測定を行った。せん断試験を行う際にはサンプルに均一せん断を与えるために、コーンプレートを用いた。コーンプレートは直径 50 mm、角度が 1° のものを用いた。測定温度は 25°C で行った。せん断速度は 1 から 1000 s^{-1} まで変化させた。

なお、調製したサスペンション粘度は $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ほぼ一定の値を示し、ニュートン流体であることが確認された。このことは、サスペンション中にポリスチレン粒子を分散させているものの、その割合が小さいため、Shear-thinning 挙動を示すまでにいたらなかったと考えられる。



Figure 3.6 Stress controlled Rheometer MCR-301 (Anton Paar).

3.3 計算手法

Figure 3.7 に示すバックステップ流れを対象として計算を行った。なお、流路形状としてはリブ高さ H 、流路幅 W はそれぞれ 200, 400 μm のような流路を対象として行っ

た。流路長さ L は 0.7 mm とした。平均流速としては断面方向平均で 380 $\mu\text{m/s}$ の速度を与えた。なお、この際のリブ高さ基準のレイノルズ数は 1.45×10^{-4} であった。凝集挙動に関しては、Hasegawa らのモデル^[79] を基に微粒子の移流を考慮した輸送方程式を用いた。

局所の凝集体分布から局所粘度を算出し流れの運動方程式に代入して計算を行った。凝集挙動については、流れの運動方程式と凝集体の輸送方程式を繰り返し計算して解いた。流動場を計算するに際し、各格子点における速度場、圧力場を計算する必要があるが、全てのパラメーターを同一格子点で計算すると、振動解が生じる。それを解消するため、速度場と圧力場を異なる格子点で計算する、Figure 3.8 の様なスタッガードグリッド(くい違い格子)が広く用いられている。本研究においては、速度場と、圧力場および微粒子凝集挙動の計算を異なる格子点を用いて計算した。拡散項の離散化に関しては二次の中心差分を用い、対流項には三次の風上差分である Quadratic Upstream Interpolation for Convective Kinetics (QUICK)^[98] スキーム、圧力補正項の計算には SIMPLE^[80] を用い、時間進行は完全陰解法を用いた。格子としては、 52×34 個の格子点を計算領域内に配置して計算を行った。境界条件としては流入部においては放物線状の速度分布を初期条件として与え、凝集体の初期状態に関しては Komoda^[21] らによるせん断速度 0.1 s^{-1} における実験結果を用いた。分散粒子としてはシリカ粒子(粒径 $3.5 \mu\text{m}$)として、その固体体積分率 ϕ_0 は 0.010 とした。温度は 293 K とし、分散媒粘度は 195~1950 Pa·s まで変化させ比較検討を行った。分散媒基準のレイノルズ数は 0.1 とした。

3.4 結果と考察

Figure 3.9 に数値計算によって得られたバックステップ流れの速度ベクトルを示す。また、Figure 3.10 には実験結果を PIV 解析することによって得られた速度ベクトルを示す。数値計算と実験によって得られた速度ベクトルの両方において、ステップ上面の狭い流路領域からステップ後の広い流路領域に遷移するに伴って平均流速は低下し、また

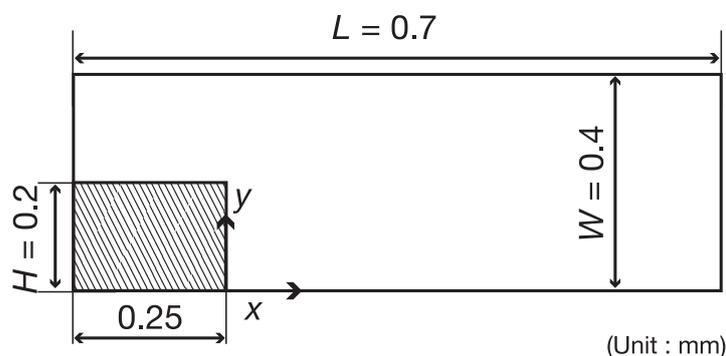


Figure 3.7 Computational domain for the backward-facing step flow.

それぞれの流路の中央部分で速度は大きくなっている様子が確認された。このことから、せん断速度が計算領域内において局所的に大きく変動していることがわかる。

Figure 3.11 には $x/H = -0.6, 0.6, 1.2$ における断面方向の速度分布を示す。数値計算より得られた速度分布と実験によって得られた速度分布をそれぞれプロットした。ステップの上流域において、数値計算の結果と流動実験による速度分布の結果は良好な一致を示していることが確認された。

ステップ下流域においては速度分布のピーク位置が $y/H = 1.5$ から 1.4 へと移動している様子が確認された。ピーク位置においては $x/H = 0.6$ の箇所に低速度領域が存在していることが Figure 3.10, 3.11 より確認された。この領域では、流動実験による速度分布は数値計算による速度分布よりもわずかに大きな値をとることが確認された。また、 $x/H = 1.2$ の箇所では、速度分布のピーク位置は $y/H = 1.2$ 近傍に移動していることが確認され、ピーク位置が低い位置に移動していることが確認された。このことから、数値計算に速度分布は壁近傍領域においては低く見積もられ、流路中央のピーク位置付近では流動実験よりも大きく見積もられることがわかった。これらの数値計算と流動実験の結果の際は実験における三次元効果による影響であると考えられる。つまり、流動実験では低速度域においては流体と粒子は深さ方向に移動する傾向があるため、その影響を考慮していない数値計算との間にいくらかの差異が生じたと考えられる。このような

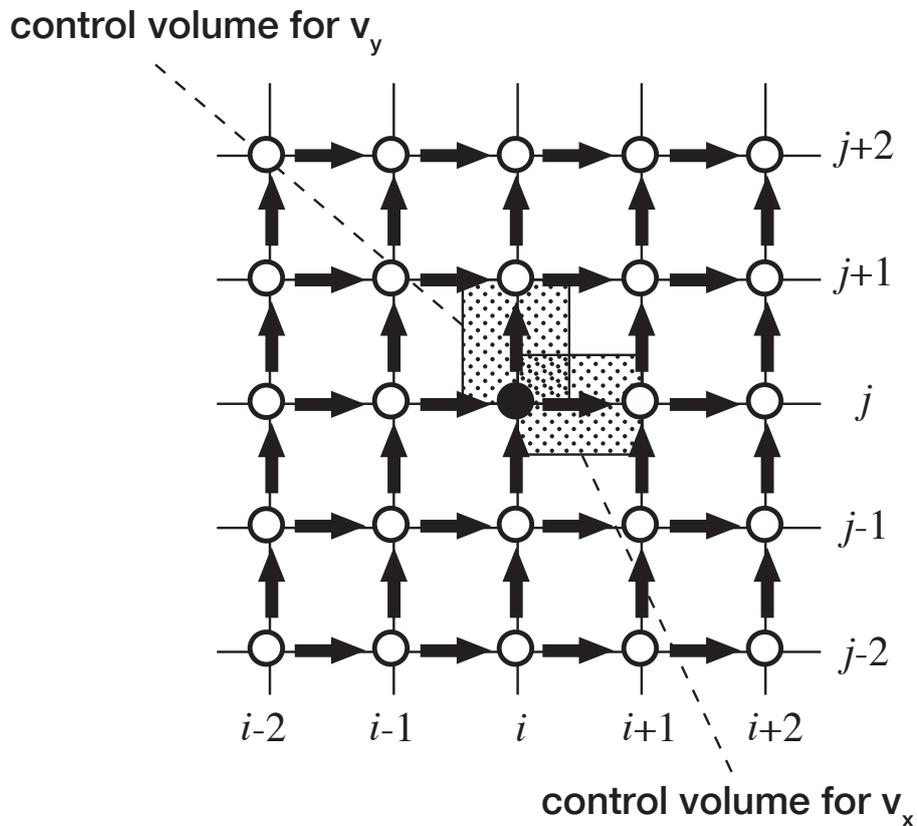


Figure 3.8 Staggered grid.

三次元効果は壁面近傍での流れの加速を引き起こすが、それと対照的に中央部分での速度の低下を引き起こす。しかしながら、今回行った数値計算は二次元領域での計算のため、こういった三次元効果は考慮されていない。このことが上記のような流動実験と数値計算の間の差異を引き起こしたと考えられる。

また、今回行った数値計算より得られた結果では、流れの再付着点は $x/H = 0.51$ であった。Biswas ら^[99] はステップ高さが流路幅に対して 0.5 であるような今回と同様のバックステップ流れにおいて、水力相当径基準のレイノルズ数が 1 より小さい場合は、剥離した流れは $x/H = 0.42$ で再付着することを示している。このことから、今回の数値計算の結果より得られた結果は妥当性のあるものであることが示された。

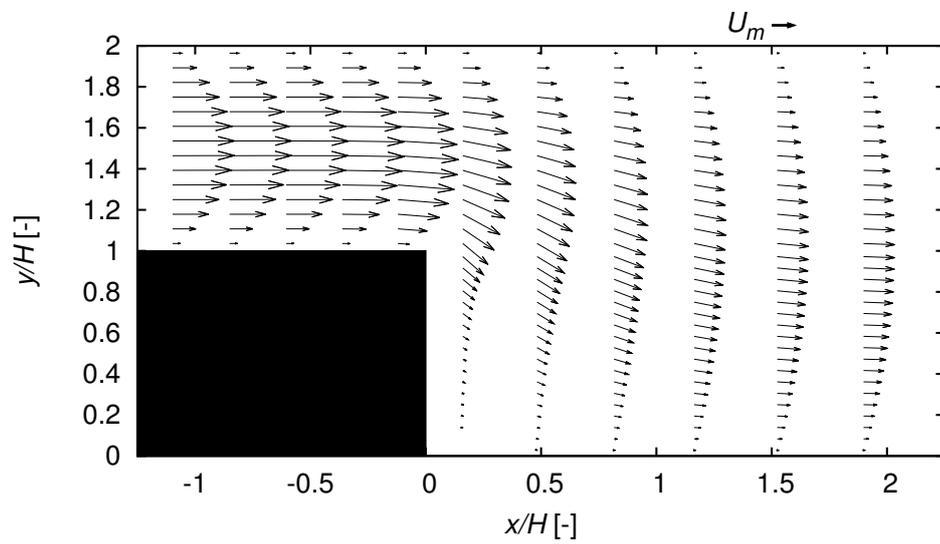


Figure 3.9 Velocity vector field in the backward-facing step flow obtained by the numerical analysis.

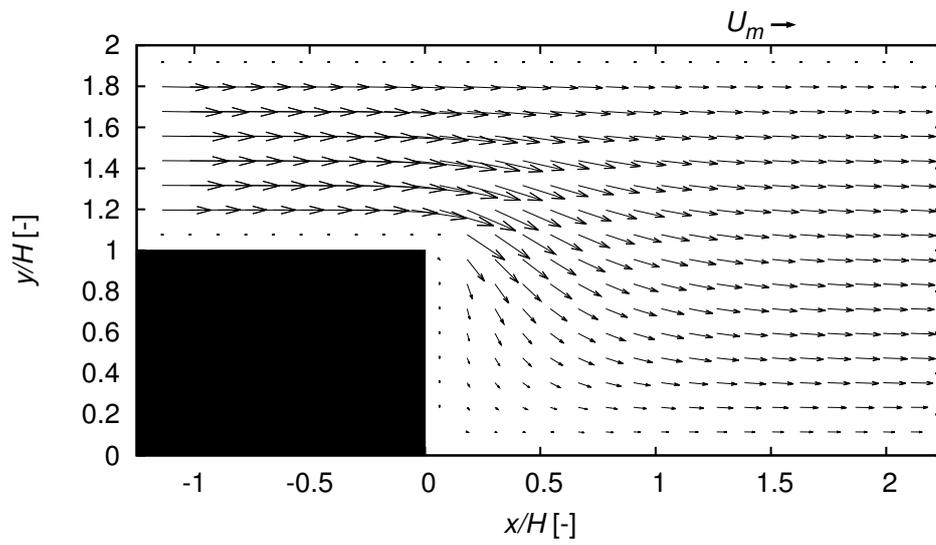


Figure 3.10 Velocity vector field in the backward-facing step flow obtained by the micro-flow experiment.

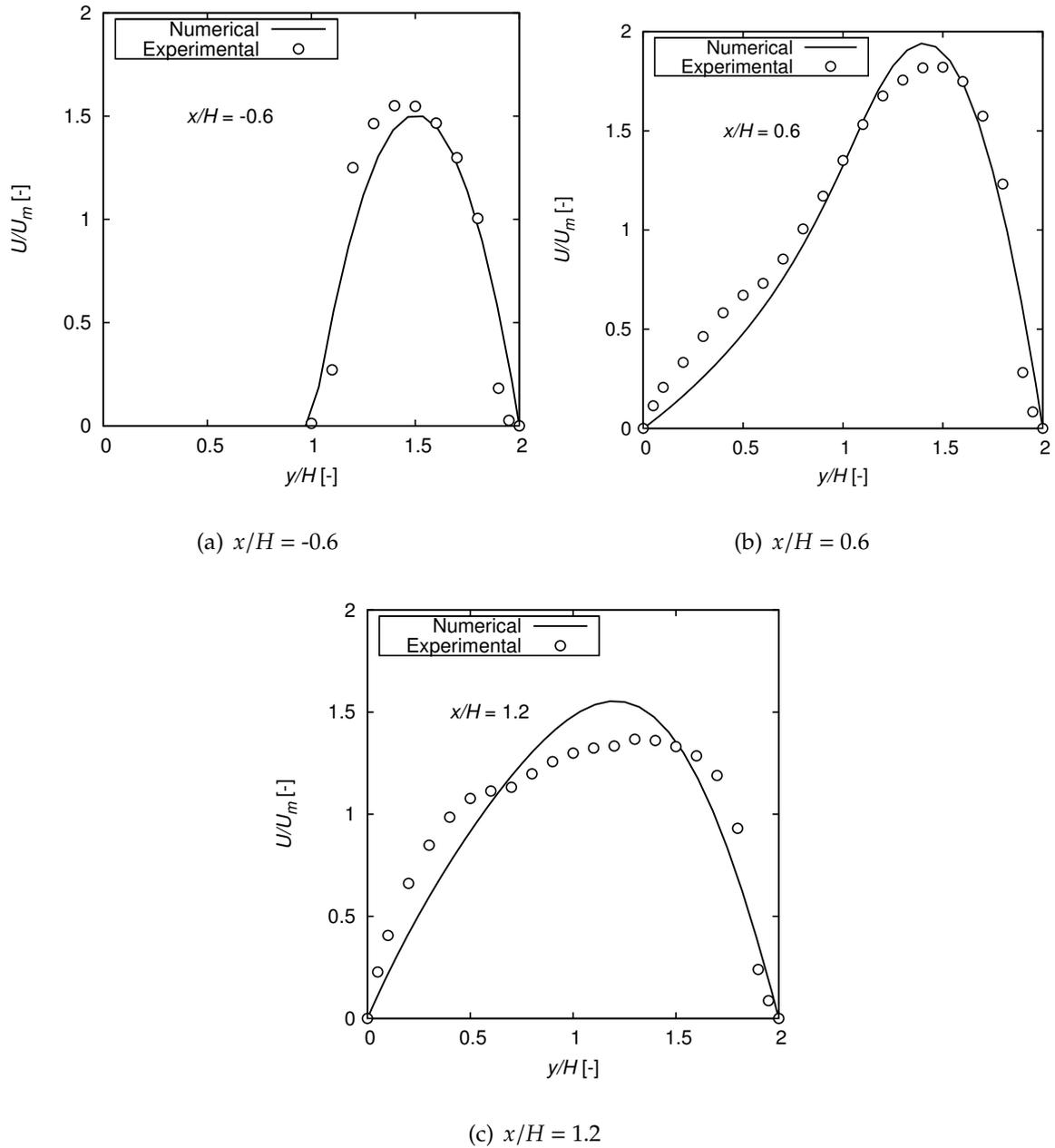
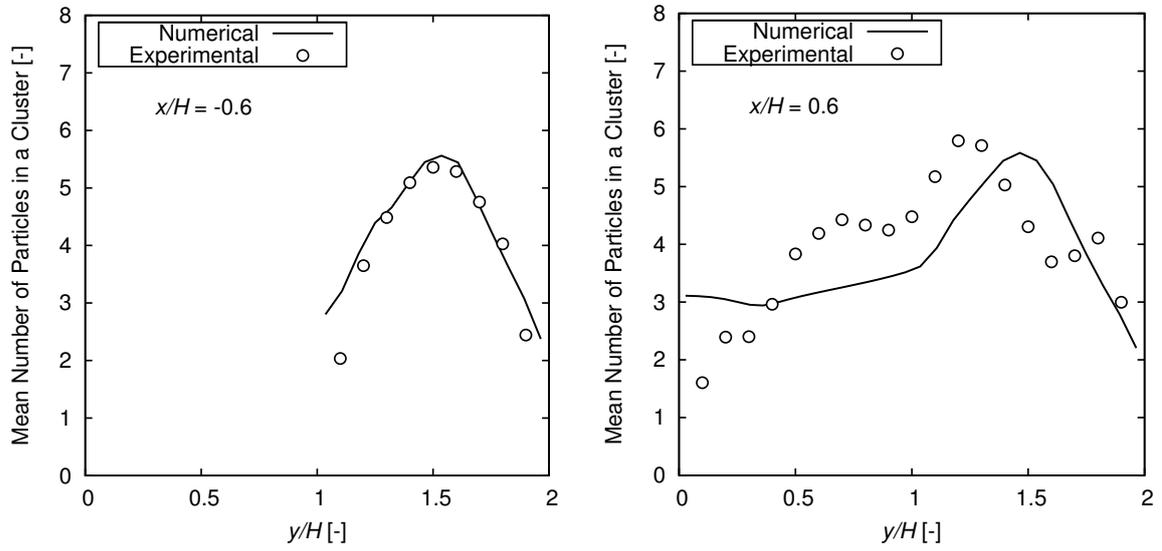
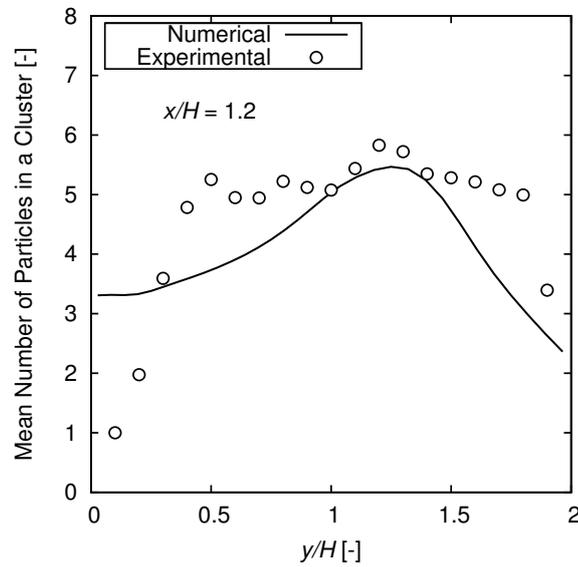


Figure 3.11 Velocity profile in the backward-facing step flow.: $x/H = -0.6, 0.6, 1.2$.

Figure 3.12 に $x/H = -0.6, 0.6, 1.2$ の時の平均凝集粒子数をそれぞれ示す。また Figure 3.13 には $y/H = 0.2, 0.5, 0.8$ での凝集体の積算分布を示す。

上流域では、平均の凝集体の大きさにおいて、数値計算の結果は実験結果と良好な一致を示した。また積算分布に関しても同様に良好な一致を示している。

$x/H = 0.6$ の位置において、数値計算の結果は $y/H = 1.4$ に大きなピークを示した。この点はせん断速度がゼロになる点である。一方、せん断速度が大きくなる壁面近傍ではクラスターサイズは小さくなっていることが確認された。これらの結果は流れ場のせん断速度などの条件と比べると妥当性のある結果である。また、ステップ下流域においては、実験の結果は数値計算の結果と比較するといくつかの差異が見られた。その差異はステップ下流域の下部壁面の近傍で特に大きくなっていることが確認された。

(a) $x/H = -0.6$ (b) $x/H = 0.6$ (c) $x/H = 1.2$ Figure 3.12 Mean cluster size in the backward-facing step flow.: $x/H = -0.6, 0.6, 1.2$.

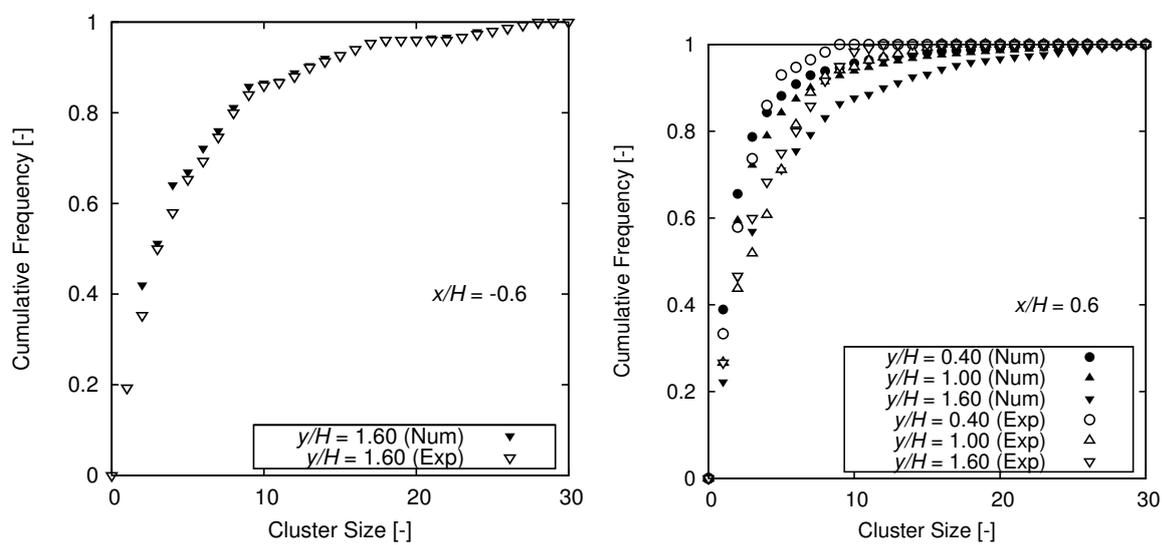
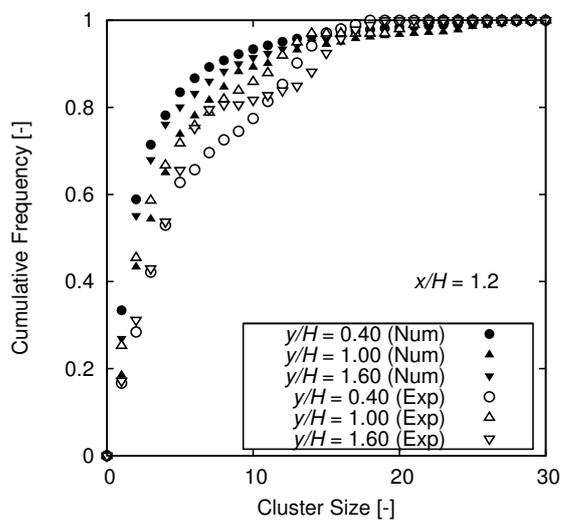
(a) $x/H = -0.6$ (b) $x/H = 0.6$ (c) $x/H = 1.2$

Figure 3.13 Cumulative frequency of the mean cluster size in the backward-facing step flow.: $x/H = -0.6, 0.6, 1.2$.

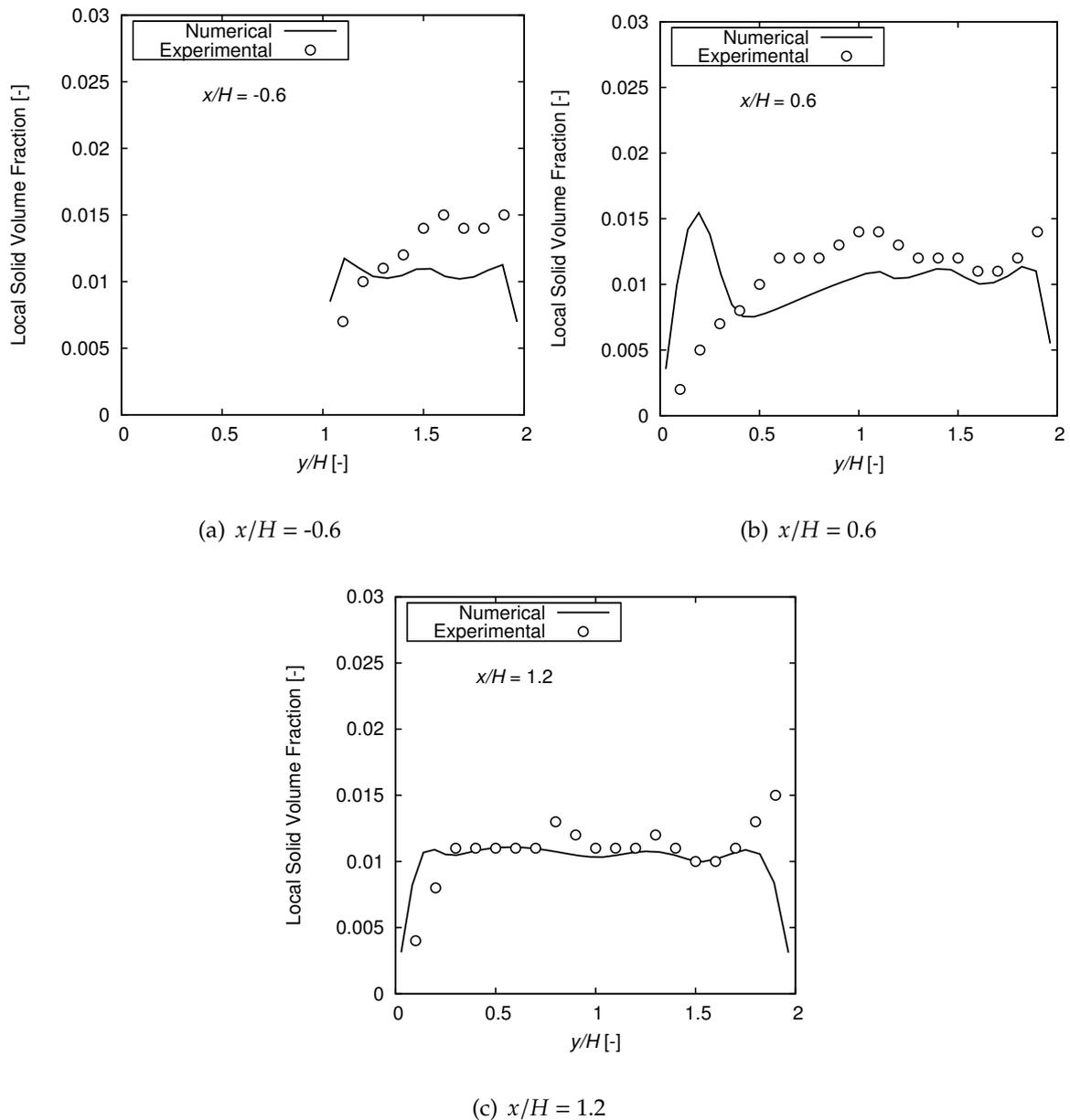


Figure 3.14 Cumulative frequency of the mean cluster size in the backward-facing step flow.: $x/H = -0.6, 0.6, 1.2$.

Figure 3.14 に、 $x/H = -0.6, 0.6, 1.2$ における固体体積分率の分布を示す。

3.5 結言

本章では、非一様せん断場における微粒子の分散・凝集挙動を予測するモデルの開発研究において、開発したモデルの検証を行った。検証手法としては、バックステップ流れを対象とした数値計算と、マイクロ流路を用いた流動実験を行いそれぞれの結果を比較検討することでモデルの検証を行った。

その結果、流動場や凝集特性において、再付着点近傍において実験結果と数値計算結果に差異が見られたが、これは数値計算を二次元領域によって行ったために、三次元方向の流動挙動が実験と一致しなかったためだと考えられる。しかしながら、再付着近傍以外の領域においては流動実験と数値計算の結果は良好な一致を示した。このことから、本モデルは非一様せん断での流動挙動および微粒子分散・凝集挙動を予測することが可能であることが示された。以降の章では本モデルを様々な計算領域に適用することで非一様せん断場でのサスペンションの定常・非定常挙動の解析と検討を行う。

第 4 章

平行平板間流れ中の微粒子分散・凝集特性

4.1 緒言

3 章では流路形状が急激に変化する流路における微粒子分散・凝集挙動の解析を行った。また、マイクロ流路を用いた流動実験もあわせて行い、比較することで、モデルの検証を行った。その結果、二次元領域においてはサスペンションの流動特性・および微粒子分散・凝集特性を予測できることが示された。

本章では二次元の平行平板間流れを対象とした流動解析および微粒子分散・凝集特性解析を行う。またサスペンション条件や流動条件を変化させた計算を行い、各種条件が分散・凝集特性に与える影響について検討した。

4.2 計算手法

計算領域としては、Figure 4.1 の様な二次元の平行平板流れを対象として計算を行った。流路高さ H [m]、流路長さ L [m] はそれぞれ 50 mm, 200 mm として計算を行った。座標系および原点の位置は Figure 4.1 に示したとおりである。

計算スキームには SIMPLE^[80] を用いて計算を行った。差分手法としては、拡散項の離散化に関しては二次の中心差分を、対流項には QUICK スキーム^[98] を、時間差分は完全陰解法を用いて差分した。格子にはスタッガード格子を採用し 51×21 個の主格子点を計算領域内に配置して計算を行った。計算するサスペンションは、一次粒子径 $d_0 = 2.5 \mu\text{m}$ 、固体体積分率 $\phi_0 = 0.10$ とし、分散媒粘度を 195 から 1950 Pa·s まで変化させた。流動の条件は、レイノルズ数 $Re = 0.10$ として計算を行った。なおレイノルズ数は以下のように定義した。

$$Re = \frac{\rho U_m D_H}{\eta_0} \quad (4-1)$$

ここで、 U_m [m/s]、 D_H [m] および η_0 [Pa·s] はそれぞれ平均流速、水力相当直径 (= $2H$)、分散媒粘度である。境界条件としては流入部においては放物線状の速度分布を初期条件として与え、凝集体の初期条件に関しては、Komoda^[21] らによるせん断速度 0.1 s^{-1} における実験結果を用いた。

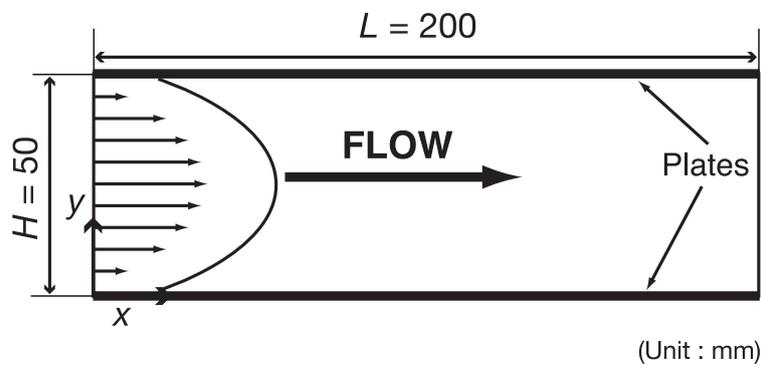


Figure 4.1 Computational domain for the flow between parallel plates.

4.3 結果と考察

4.3.1 分散媒粘度が与える影響

Figure 4.2 に分散媒粘度 η_0 を 195, 395, 595 および 1950 Pa·s と変化させた時の $x/L = 0.50$ における断面方向の速度分布を示す。速度分布はそれぞれの条件における平均流速 U_m で規格化を行った。その結果、全ての分散媒粘度条件において放物線状の速度分布が得られた。なお、今回行った計算では助走区間は十分に短い（助走区間： $x/L = 0.02$ ）ため、 $x/L = 0.50$ において流れは十分に発達していると考えた。また、Figure 4.3 に分散媒粘度 η_0 を 195, 395, 595 および 1950 Pa·s と変化させた時の、 $x/L = 0.50$ における平均凝集体構成粒子数の断面方向の分布を示す。図より、全ての分散媒粘度条件において流路断面方向の中央部分（ $y/H = 0.5$ ）でもっとも大きくなり、壁際で凝集体が破壊されている様子が確認された。このことは、Figure 4.2 で示したように速度分布は放物線状であるため、流路中央部分ではせん断速度がゼロになるため、凝集体の破壊が進まず、比較的大きな凝集体が存在しているものと考えられる。さらに、壁面近傍ではどの分散媒粘度条件においても凝集体が破壊され、 $\eta_0 = 395, 595$ および 1950 Pa·s においては、ほぼ単分散に漸近している様子が確認された。また凝集体の大きさは、分散媒粘度が上昇するに伴って流路断面方向全域で減少していることが確認された。このことは、分散媒粘度・溶液粘度が上昇することで凝集体に印加される応力が上昇したことによると考えられる。また、分散媒粘度が上昇するに伴って、流路中央部の速度がわずかに減少し、壁近傍の速度が上昇している様子が確認された。このことは凝集体が破壊されることで局所的な粘度が変化し、運動量の拡散挙動が変化したことにより起きていると考えられる。

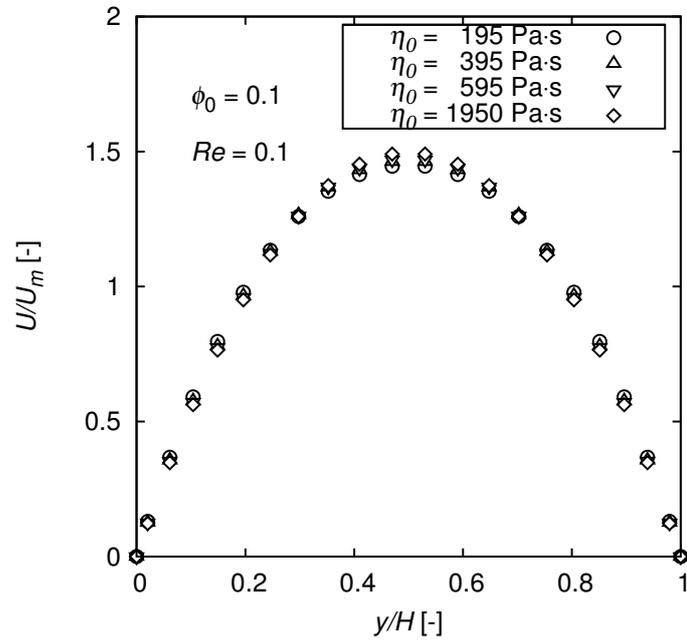


Figure 4.2 Effect of solvent viscosity on the velocity profiles.: $\eta_0 = 195, 395, 595$ and 1950 Pa·s.

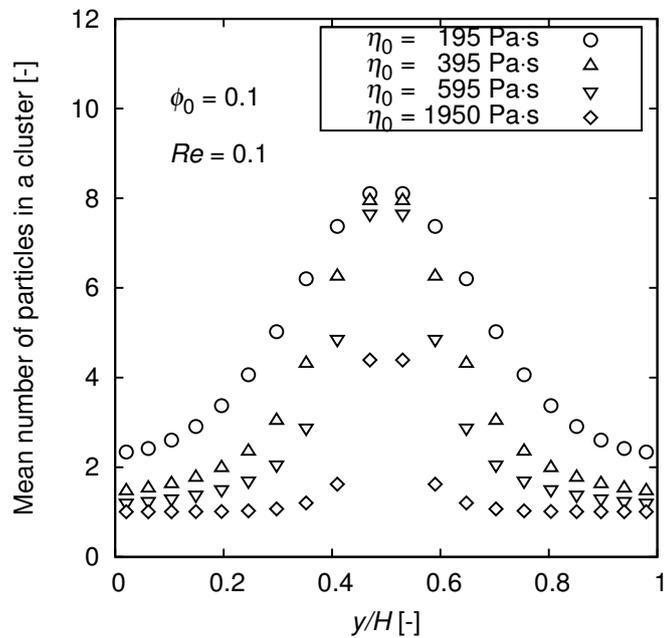


Figure 4.3 Effect of solvent viscosity on the mean cluster size profiles.: $\eta_0 = 195, 395, 595$ and 1950 Pa·s.

Figure 4.4 (a), (b), (c) および (d) にはそれぞれ分散媒粘度 η_0 を 195, 395, 595 および 1950 Pa·s と変化させた時の $x/L = 0.50$ における平均凝集粒子数の積算分布を示す。また、入口で与えた凝集体の初期条件を点線で与えた。図より、大きな凝集体は壁面近傍で破壊されていることがわかる。また、 $\eta_0 = 1950$ Pa·s の時には、完全に凝集体が破壊され、完全分散状態になっている様子が確認できた。流路中央部分、 $y/H = 0.47$ の領域においては、分散媒粘度が大きい場合であっても、 η_0 が 195 Pa·s の時と同様の凝集体分布を示すことが確認された。

Figure 4.5 に分散媒粘度 η_0 を 195, 395, 595 および 1950 Pa·s と変化させた時の $x/L = 0.50$ における断面方向の粘度分布を示す。それぞれの分散媒粘度条件に対応して異なる粘度分布が得られたが、分散媒粘度が大きくなるほど粘度分布がシャープなものに変化している様子が確認された。このことは、Figure 4.3 に示したように、高粘度条件下では凝集体に印加される応力が増大し、平均の凝集体のサイズ分布がシャープな分布になることと対応している。また、Figure 4.6 に分散媒粘度 η_0 を変化させた時の、流路中央部分と壁際の相対粘度 (η/η_0) を示した。なお相対粘度算出に用いた局所サスペンション粘度は壁面最近傍の粘度である。また Simha^[89] のセルモデルによって算出した相対粘度もあわせて示した。相対粘度は分散媒粘度の増加とともに流路中央部においても壁面近傍においても、減少していることがわかる。

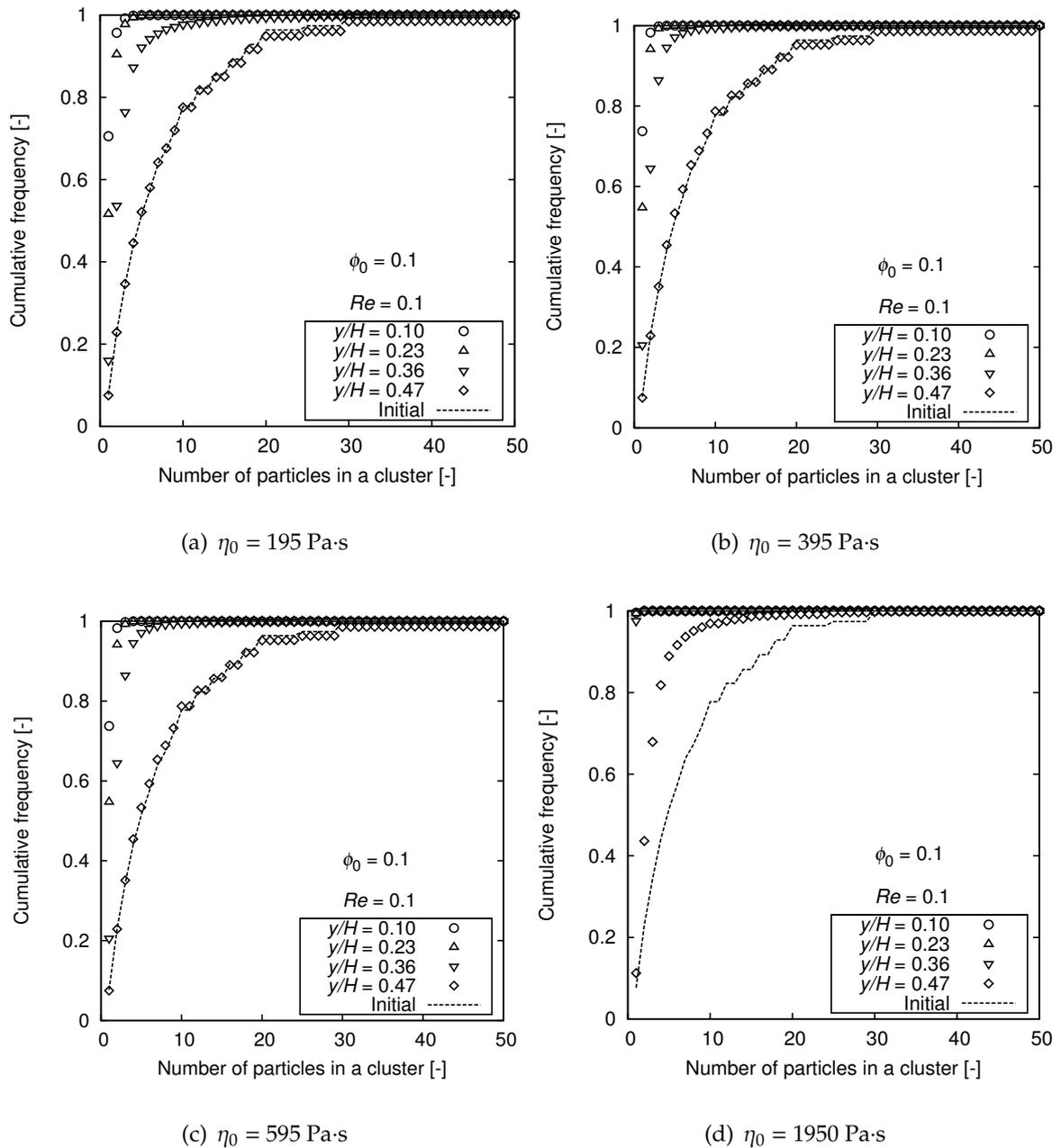


Figure 4.4 Effect of solvent viscosity on the cumulative frequency of the mean cluster size.: $\eta_0 = 195, 395, 595$ and $1950 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

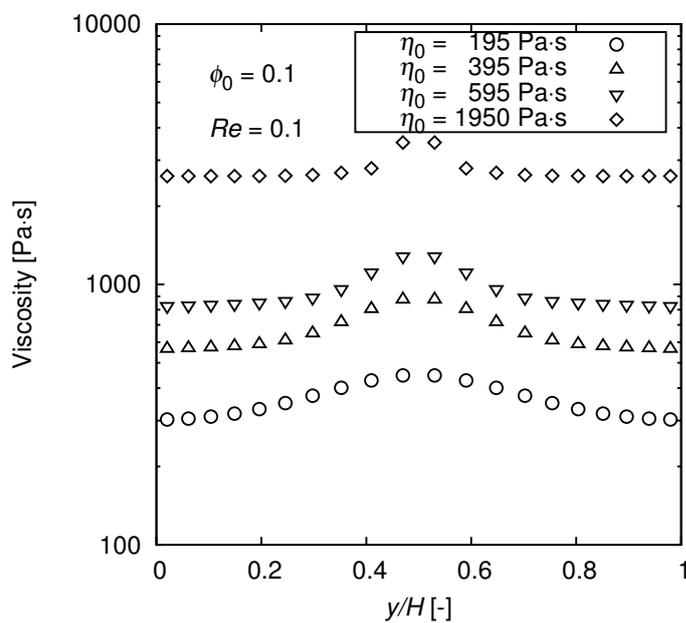


Figure 4.5 Effect of solvent viscosity on the suspension viscosity profiles.: $\eta_0 = 195, 395, 595$ and 1950 Pa·s.

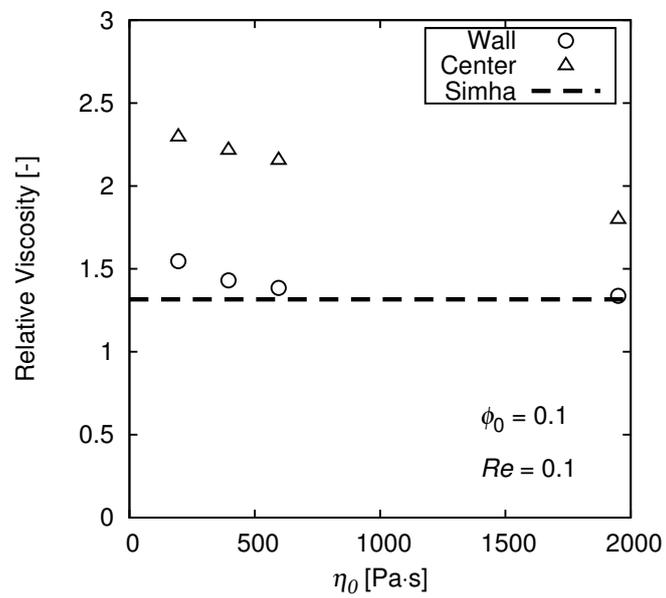


Figure 4.6 Effect of solvent viscosity on the relative viscosity at the central region and the near-wall region. Dashed line: Relative viscosity estimated by Simha's cell model^[89]

4.3.2 レイノルズ数を与える影響

Figure 4.7 にレイノルズ数 Re を変化させた時の速度分布を示す．なお，これらの速度分布はそれぞれの場合の断面平均流速 U_m で規格化している．また，ニュートン流体の速度分布の理論値もあわせてしめした．すべての速度分布は放物線状の速度分布ではあったが，流路中央部 ($y/H = 0.5$ 付近) では速度が低下し，ニュートン流体の速度分布との間に差異が生じることが確認された．また，固体体積分率 ϕ_0 や分散媒粘度 η_0 が同じであっても流動条件が異なれば微粒子凝集特性も異なることが示され，ニュートン流体の速度分布との差異はレイノルズ数が小さいほど大きくなることがわかった．また Figure 4.8 にレイノルズ数 Re を変化させた時の平均凝集体構成粒子数の分布を示す．すべての条件において流路中央部 ($y/H = 0.5$) が最大となる分布が得られた．しかしながら，流路中央部分以外の領域に関しては凝集体のサイズは条件によって大きく異なる． $Re = 0.1$ では断面方向全領域に大きな凝集体が存在しているが，他の条件では流路中央以外の凝集体は破壊されていることが確認された．

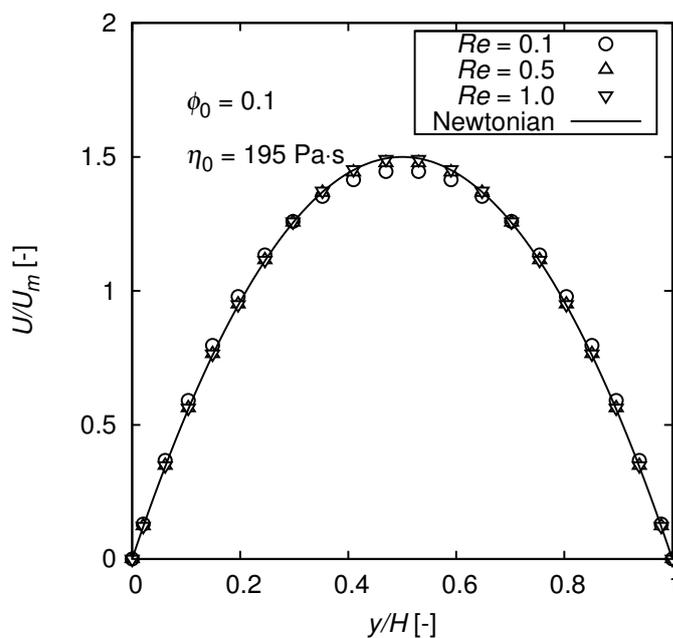


Figure 4.7 Effect of Reynolds number on the velocity profiles.: $Re = 0.1, 0.5$ and 1.0 .

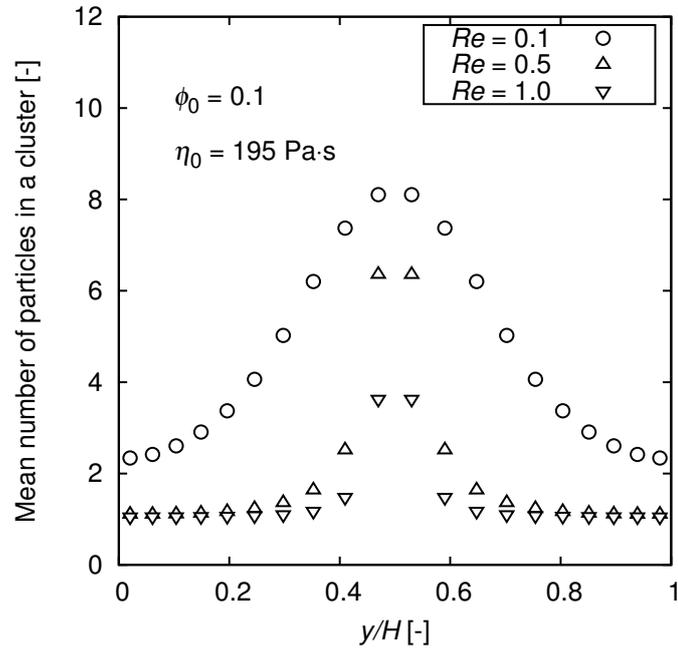


Figure 4.8 Effect of Reynolds number on the mean cluster size profiles.: $Re = 0.1$, 0.5 and 1.0.

Figure 4.9 に $Re = 0.1, 0.5$ および 1.0 における凝集粒子数の積算分布を示す。また、数値計算の初期条件の積算分布を点線であわせて示した。すべての条件において、流路中央部では凝集体が壊れにくく、壁面近傍では壊れやすいという結果が得られた。また、 $Re = 0.1$ では流路中央部分 ($y/H = 0.47$) では初期状態からほぼ壊れずにそのままの分布を示すことが確認された。 $Re = 0.5$ および 1.0 においては、流路中央部以外の領域では凝集体はほぼ破壊されていることがわかった。なお、これらの結果は Figure 4.8 で得られた結果とも対応するものである。

Figure 4.10 にレイノルズ数 Re を変化させた時の断面方向の粘度分布の結果を示す。レイノルズ数が高くなるにしたがい、粘度分布がシャープな分布へと変化している様子が確認された。Figure 4.7 に示したように、レイノルズ数が増加するに従って流路中央部分の速度は低下する。この事は、中央部分の粘度が増加したことで運動量の拡散が促進されたことに起因すると考えられる。また、高レイノルズ数域で粘度が上昇する挙動は Figure 4.8 に示した凝集体のサイズ分布と対応したものであり、凝集粒子数の増加が粘度上昇を引き起こしたものと考えられる。Figure 4.11 にレイノルズ数 Re を変化させた時の相対粘度 (η/η_0) を示す。また、固体体積分率 ϕ_0 と Simha^[89] のセルモデルより算出した相対粘度を点線であわせて示す。なお相対粘度算出に用いた局所サスペンション粘度は壁面最近傍の粘度である。レイノルズ数 Re の上昇とともに相対粘度が低下し $Re = 0.5$ および 1.0 では壁近傍の相対粘度は 1.35 程度まで低下し、Simha の式に漸近することがわかった。

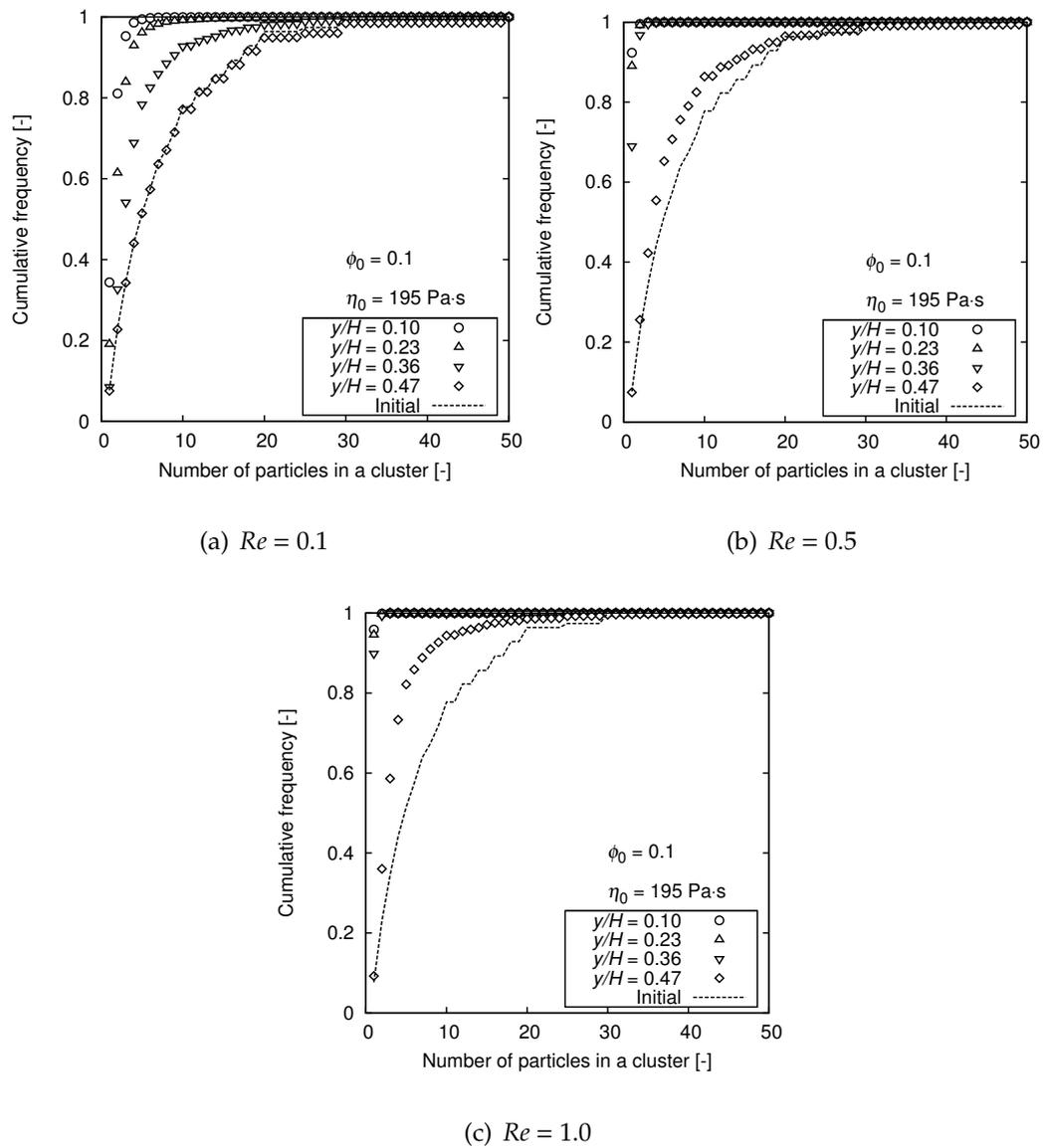


Figure 4.9 Effect of Reynolds number on the cumulative frequency of the mean cluster size.: $Re = 0.1, 0.5$ and 1.0 .

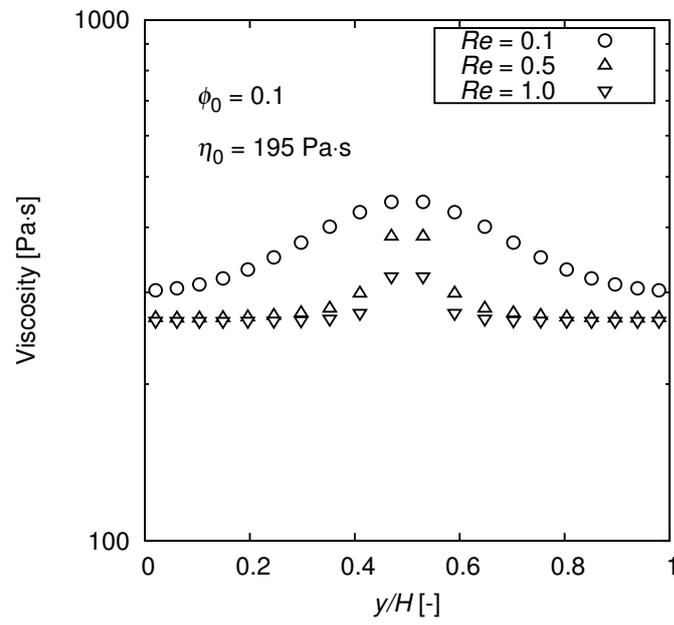


Figure 4.10 Effect of Reynolds number on the suspension viscosity profiles.: $Re = 0.1, 0.5$ and 1.0 .

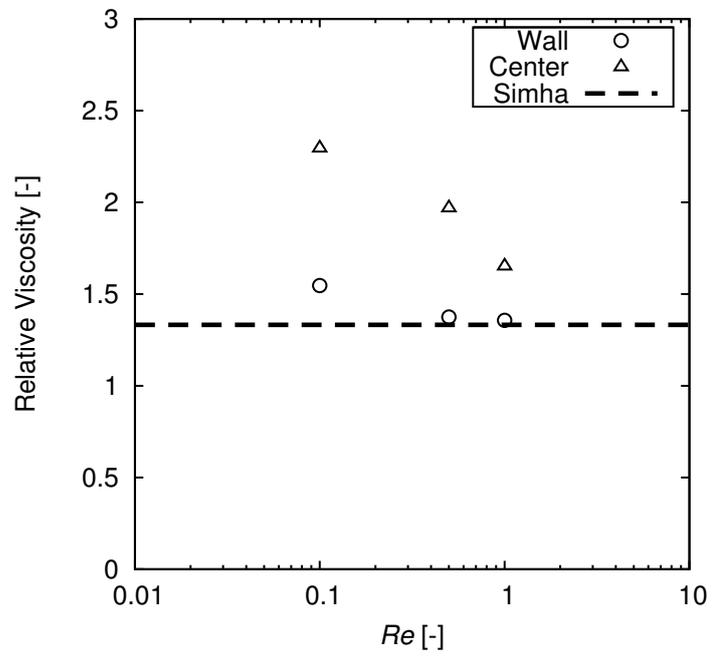


Figure 4.11 Effect of Reynolds number on the relative viscosity.: $Re = 0.1, 0.5$ and 1.0 .

4.3.3 固体体積分率が与える影響

Figure 4.12 に固体体積分率 ϕ_0 を 0.10, 0.15 および 0.25 と変化させた時の速度分布を示す。全ての条件において放物線状の速度分布が得られ、固体体積分率 ϕ_0 が上昇するに伴って流路中央部分の速度が低下する挙動が確認された。また、Figure 4.13 に平均凝集体構成粒子数の分布を示す。平均凝集体粒子数は中央部分ではほぼ変化はなかったが、中央部以外の領域では壁面に近いほど破壊が進行する様子が確認された。また固体体積分率 ϕ_0 が上昇すると共に、平均凝集体粒子数の分布はシャープに変化することがわかった。Figure 4.12 で流路中央部分の速度が低下するのは、平均の凝集体サイズは変わらないものの、固体体積分率 ϕ_0 が上昇したことによるサスペンション粘度が上昇し、運動量の拡散が促進されたことに起因するものと考えられる。

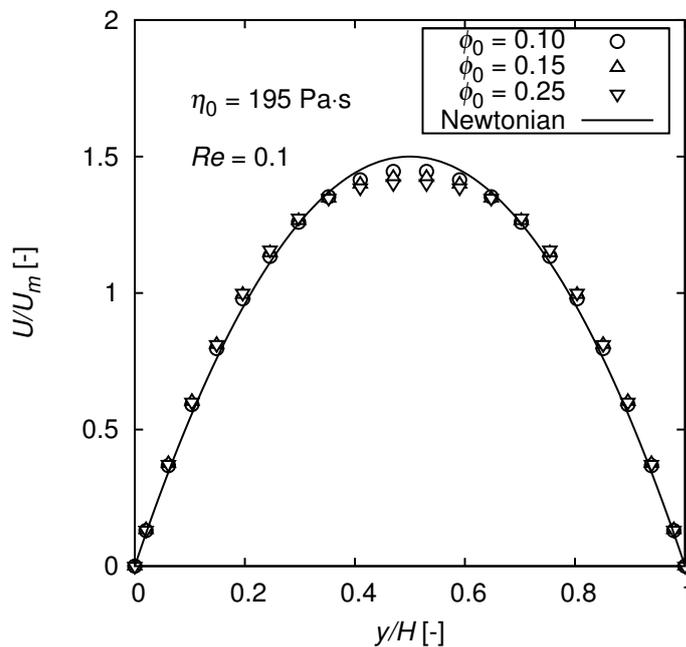


Figure 4.12 Effect of solid volume fraction on the velocity profiles.: $\phi_0 = 0.10, 0.15$ and 0.25 .

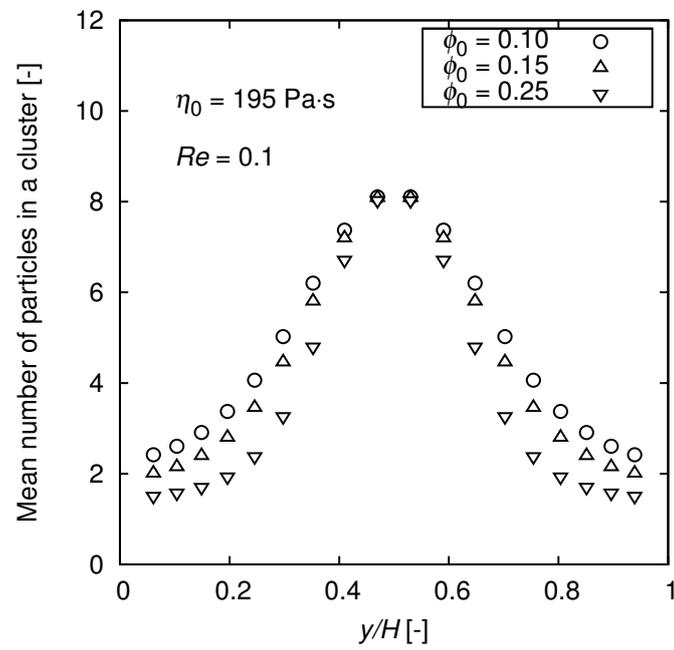


Figure 4.13 Effect of solid volume fraction on the mean cluster size profiles.: $\phi_0 = 0.10, 0.15$ and 0.25 .

Figure 4.14 に固体体積分率 $\phi_0 = 0.10, 0.15$ および 0.25 を変化させた場合の凝集体構成粒子数の積算分布を示す。 $y/H = 0.47$ の位置ではどの条件であっても凝集体は破壊されておらず、初期条件のまま維持されていることが確認された。 また、 $y/H = 0.10, 0.23$ の位置の分布どの条件であっても大きくは変わらず、単分散に近い状態であることがわかった。

Figure 4.15 に固体体積分率 ϕ_0 を変化させた時の粘度分布の結果を示す。与えた固体体積分率の条件に対応して粘度が変化し、また固体体積分率が大きくなるほど粘度分布がシャープになる様子が確認できた。このことは Figure 4.13 に示したように平均凝集体粒子数の分布が固体体積分率が高くなるほどシャープな分布になることと対応している。 Figure 4.16 はそれぞれ相対粘度に与える固体体積分率の影響 ϕ_0 を示す。なお相対粘度は壁面での局所サスペンション粘度を分散媒粘度で除したものとした。入口で与えた固体体積分率が大きな値を取る時には、相対粘度は Simha の式から離れた結果を示した。特に $\phi_0 = 0.25$ の際には Simha の式よりも大きな値をとっていることが確認された。壁面ではどの固体体積分率条件でもほぼ完全分散に近い状態であるが、 Figure 4.17 に示したように壁面近傍の局所固体体積分率は ϕ_0 よりわずかに高くなる。 Simha のモデル式では固体体積分率に鋭敏に粘度変化するため、サスペンションの局所固体体積分率と ϕ_0 の差が最大となる $\phi_0 = 0.25$ の時に壁面の相対粘度と Simha の式の差異が最も大きくなったのだと考えられる。

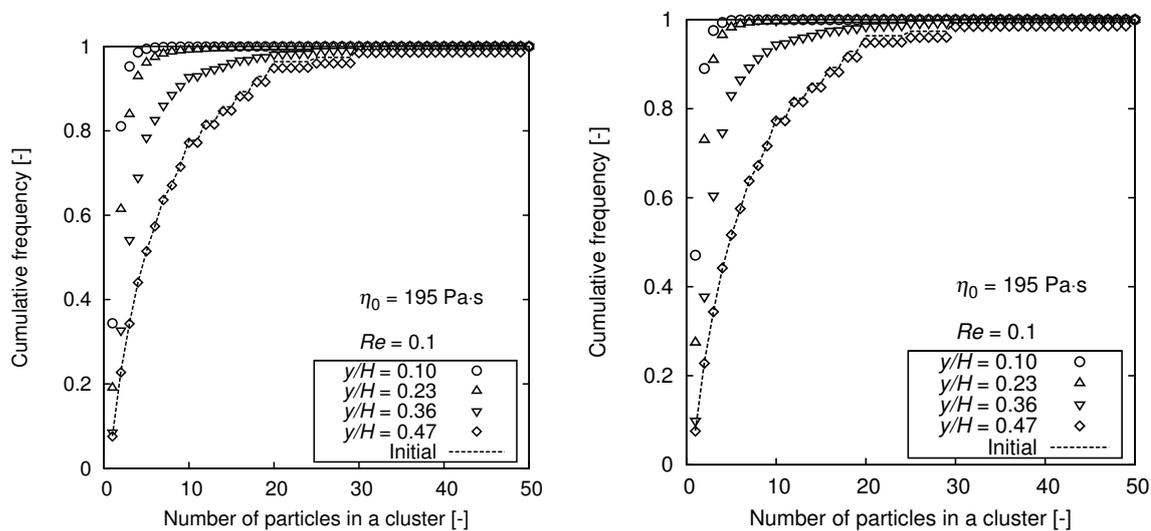
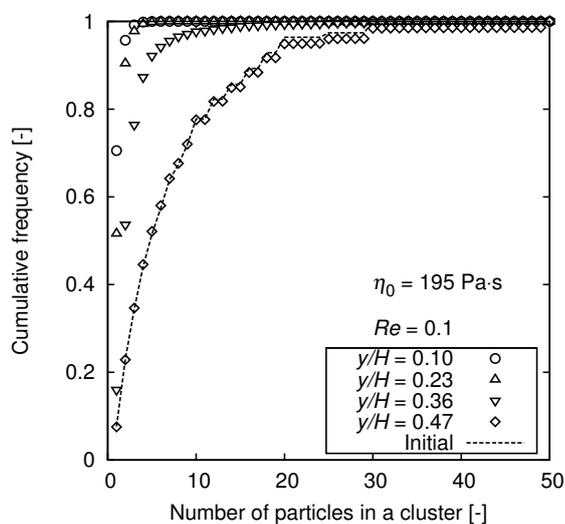
(a) $\phi_0 = 0.10$ (b) $\phi_0 = 0.15$ (c) $\phi_0 = 0.25$

Figure 4.14 Effect of solid volume fraction on the cumulative frequency of the mean cluster size.: $\phi_0 = 0.10, 0.15$ and 0.25 .

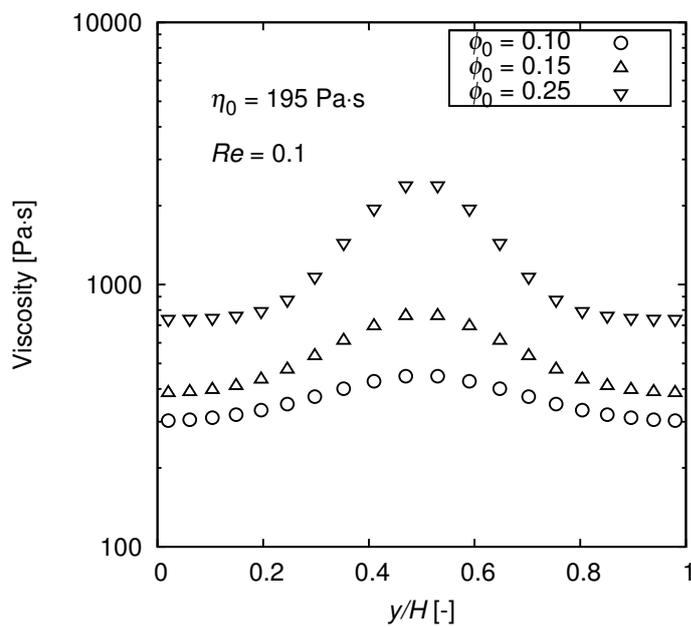


Figure 4.15 Effect of solid volume fraction on the suspension viscosity profiles.: $\phi_0 = 0.10, 0.15$ and 0.25 .

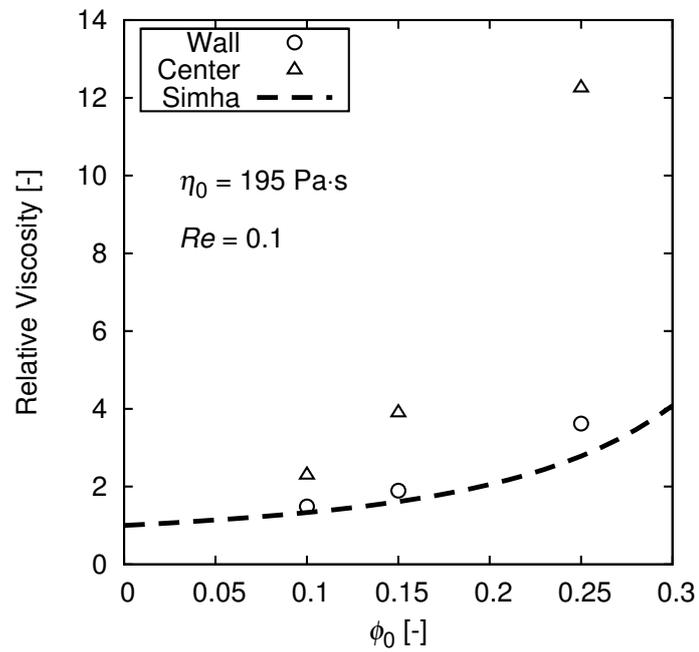


Figure 4.16 Effect of solid volume fraction on the relative viscosity.: $\phi_0 = 0.10$, 0.15 and 0.25.

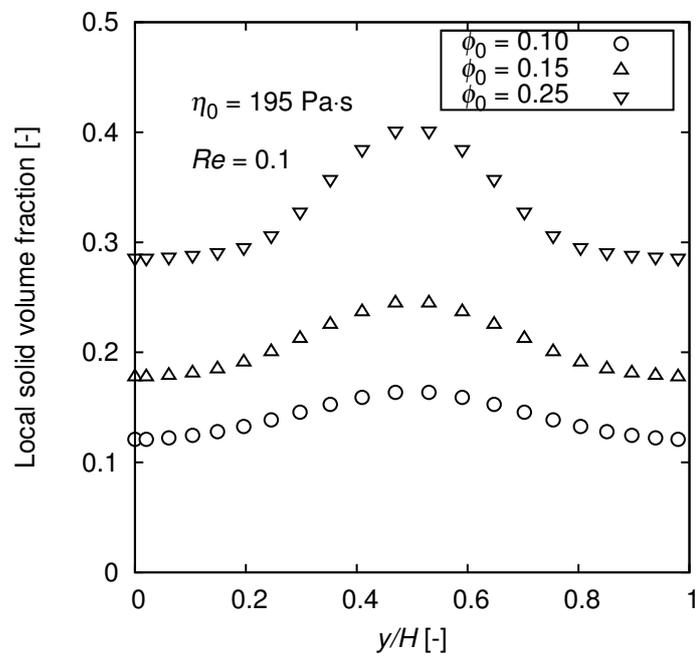


Figure 4.17 Effect of solid volume fraction on the local solid volume fraction profile.: $\phi_0 = 0.10$, 0.15 and 0.25.

4.3.4 壁面せん断応力とバルク速度

分散媒粘度，レイノルズ数および固体体積分率を変化させた時の各条件が微粒子の分散・凝集特性に与える影響を検討してきたが，2章で示したように凝集体の破壊特性にはこれらの因子が複数絡み合ったものである．そこで，これまでに示したそれぞれの結果において壁面のせん断応力を算出し，Figure 4.18 に示す．壁近傍の平均凝集粒子数と，断面方向に平均した平均凝集粒子数を合わせて示している．壁面のせん断応力の増加とともに壁近傍の凝集体サイズも断面平均した凝集体サイズも減少している様子が確認でき，応力を用いて整理することで各計算条件の結果を整理できることがわかった．また，壁面のせん断応力が高くなるほど，壁近傍の凝集体サイズと断面平均した凝集体サイズの差が小さくなっており，断面方向に凝集体サイズの均一化が進んでいることが確認できた．

これまでに示した結果をバルク速度で整理して Figure 4.19 に示す．バルク速度が上昇するのに伴い，壁近傍の凝集体サイズと断面平均した凝集体サイズが減少していることが確認された．このことから，分散媒粘度，レイノルズ数および固体体積分率などの各条件によって凝集体サイズが受ける影響は各条件でのバルク速度で整理することで一元的に比較することができることがわかった．

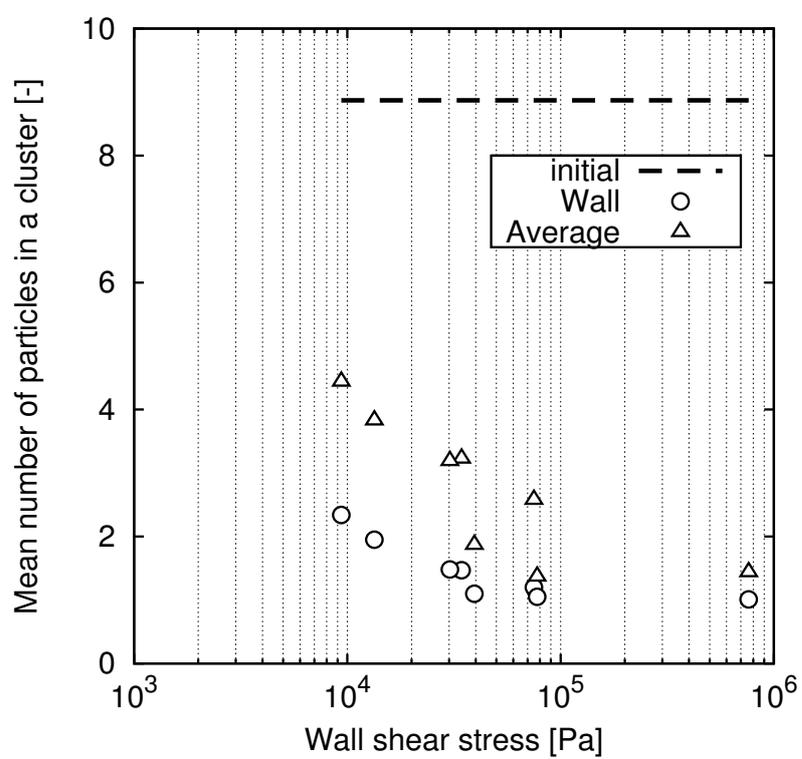


Figure 4.18 Relationship between the wall shear stress and the mean number of particles in a cluster.

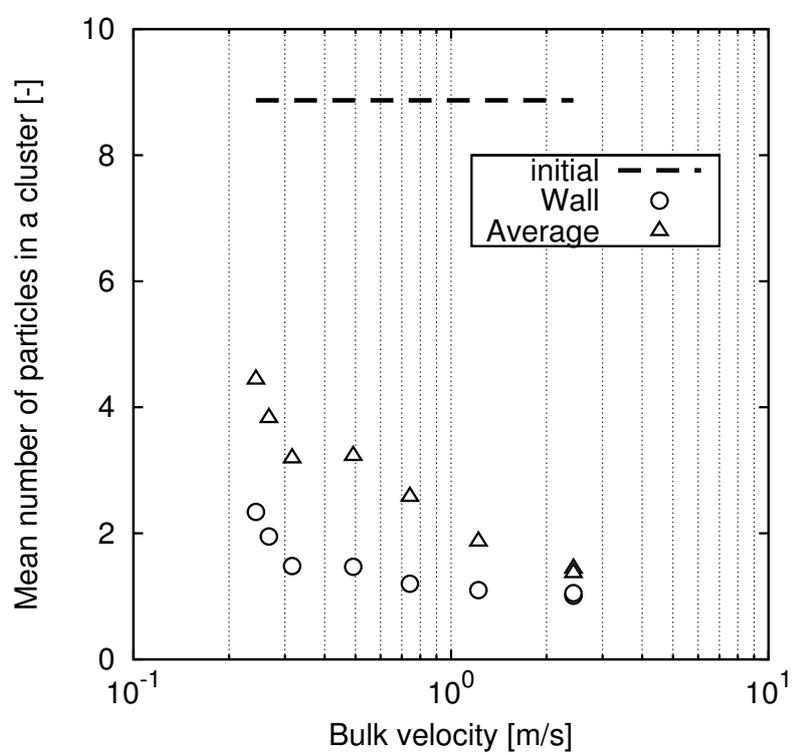


Figure 4.19 Relationship between the mean velocity and the mean number of particles in a cluster.

4.4 結言

前章までで、非一様せん断場中の分散・凝集挙動を予測するモデルの開発と、そのモデルの検証が行われた。その結果、本研究において開発されたモデルは十分にサスペンション中の微粒子分散・凝集特性を予測できるものであることが示された。

本章では二次元の平行平板間流れを対象とした数値計算を行い、流動条件やサスペンション条件によって凝集特性がどのように変化するか検討を行った。計算条件としては、分散媒粘度、固体体積分率、レイノルズ数を変化させて流動条件を変動させて、その結果の検討を行った。その結果、高せん断が印加される壁面近傍では凝集体が破壊され、凝集体の大きさが小さくなって行く様子が確認された。さらに、分散媒粘度やレイノルズ数や固体体積分率などが高い場合には、壁面近傍の凝集体は全て破壊されて完全分散状態に達していることが確認された。このことから壁面近傍においては平均凝集粒子数は壁面せん断応力による影響が支配的であることがわかった。また、流路中央部においては凝集体は初期条件から大きく破壊されることなくその大きさを維持していた。このことは、放物線状の速度分布を示す平行平板流れでは、流路中央部においてはせん断速度が小さくなるため、凝集体が破壊されずに維持していることに起因する。しかしながら、平均凝集粒子数は断面方向の平均凝集粒子数とは相関を示さなかった。これは、流路中央のクラスターは壁面せん断特性によりわずかに影響を受けることに起因する。断面方向の平均凝集粒子数分布は平均流速との相関のほうが強いことがわかった。平均速度もまた壁面近傍ではクラスターサイズと相関があった。バルク速度は容易に計測できるので、実プロセスにおける分散・凝集特性の予測の際には予測パラメータとしてはバルク速度を用いるのが適切であると思われる。

第 5 章

同軸二重円筒内流れ中の微粒子分散・凝集特性

5.1 緒言

前章までで、非一様せん断場における微粒子の分散・凝集挙動を予測するモデルの開発とモデルの検証が行われた。さらに二次元の平行平板間流れを対象とした数値計算を行い、流動条件やサスペンション条件によって凝集特性がどのように変化するのか検討が行われた。これらの結果より、二次元の範囲内における微粒子の分散挙動の定常解が得られた。

しかしながら、実際の製造プロセスにおいては、凝集体の挙動は時間経過とともに大きく変化する。そこで本章では、本研究において開発したモデルを非定常場に適応して計算を行い、せん断が印加された中で時間経過とともに凝集体が破壊されていく様子の計算を行った。

5.2 計算手法

同軸二重円筒内流れの数値計算を行うにあたり，座標系を円筒座標系に変更した計算を行った．円筒座標系での微粒子の分散・凝集モデルは以下のように表される．

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial n_k}{\partial t} + u_r \frac{\partial(n_k)}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial n_k}{\partial \theta} = \\
& \frac{1}{2} \alpha_b \sum_{i=1, i+j=k}^{i=k-1} \frac{2k_b T}{3\eta_0} (r_i + r_j) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) n_i n_j \\
& - \alpha_b \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2k_b T}{3\eta_0} (r_i + r_k) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_k} \right) n_i n_k \\
& + \frac{1}{2} \alpha_s \sum_{i=1, i+j=k}^{i=j-1} \frac{4\dot{\gamma}}{3} (r_i + r_j)^3 n_i n_j \\
& - \alpha_s \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4\dot{\gamma}}{3} (r_i + r_k)^3 n_i n_k \\
& - \frac{3\pi \cdot \dot{\gamma}^2}{4 F_0 N_b} \frac{\eta \cdot d_0^3}{(k-1)} \left(\frac{k}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_k \\
& + \frac{3\pi \cdot \dot{\gamma}^2}{2 F_0 N_b} \frac{\eta \cdot d_0^3}{(2k-1)} \left(\frac{2k}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k} \\
& + \frac{3\pi \cdot \dot{\gamma}^2}{4 F_0 N_b} \frac{\eta \cdot d_0^3}{(2k-2)} \left(\frac{2k-1}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k-1} \\
& + \frac{3\pi \cdot \dot{\gamma}^2}{4 F_0 N_b} \frac{\eta \cdot d_0^3}{2k} \left(\frac{2k+1}{1-\varepsilon} - 1 \right) n_{2k+1} \tag{5-1}
\end{aligned}$$

ここで u_r ， u_θ は，それぞれ半径方向・回転方向の速度である．また連続の式・および運動方程式は以下のように表される．

連続の式

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(ru_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} = 0 \tag{5-2}$$

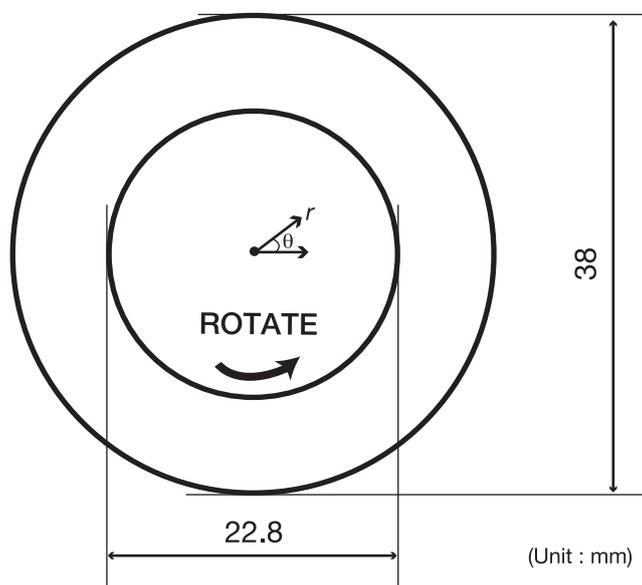
Cauchy の運動方程式

$$\rho \left(\frac{\partial u_r}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta^2}{r} \right) =$$

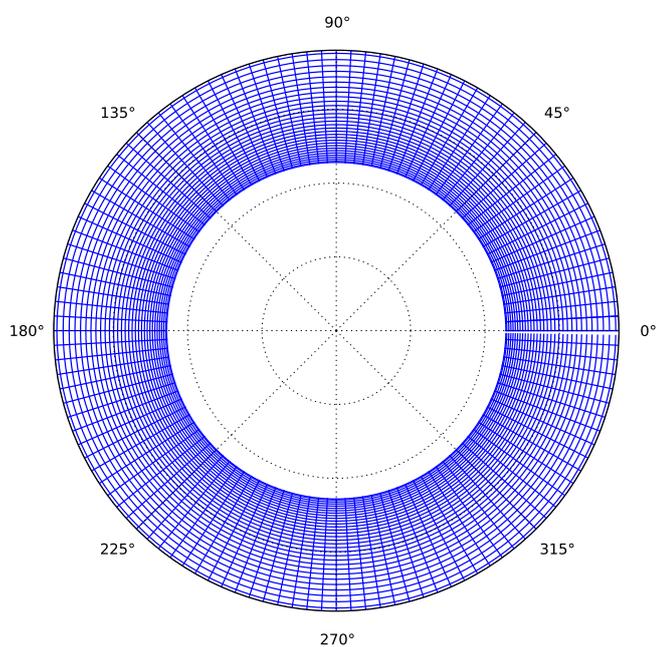
$$\begin{aligned}
& -\frac{\partial P}{\partial r} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rr}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \right] \\
& \rho \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r u_\theta}{r} \right) = \\
& -\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} \right] \\
& \tau_{rr} = 2\eta \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad \tau_{r\theta} = \eta \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right), \\
& \tau_{\theta\theta} = 2\eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} \right)
\end{aligned} \tag{5-3}$$

ここでは Figure 5.1 (a) に示したような円筒形状の計算領域を作成した。内筒が時計回りに回転することで流体にせん断が与えられる。計算領域としては外筒径は 38 mm, 内筒径は 22.8 mm とした。将来的に混練機内の流動・微粒子分散凝集挙動解析に拡張することを考慮し、外筒径は一般的に用いられている混練機の内径と一致させた。格子点としては半径方向に 32 点、回転方向に 122 点の格子を配置した。与えた格子点の配置を Figure 5.1 (b) に示す。半径方向には内側で格子間隔が密になるように与え、回転方向には等間隔に（格子間隔：3°）与えた。なお、回転方向の格子点は 0° 位置で重なりを持つような配置を与えた。

せん断を与えられる流体としては、分散媒粘度 $\eta_0 = 195 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、密度 $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ の分散媒に粒径 $d_0 = 2.5 \text{ }\mu\text{m}$ のシリカ粒子を固体体積分率 $\phi_0 = 0.15$ で分散させたサスペンションを対象とした。流動条件は、静止状態を初期条件として与え、角速度 $\omega = 0.066 \text{ rad/s}$ の予備せん断を 5 s 印加した後に角速度を 10 倍の 0.66 rad/s に変化させることで、急激なせん断の印加が速度場・平均凝集粒子数分布に与える影響を調べた。なおこの時のせん断速度は予備せん断時が 0.1 s^{-1} 、本せん断時が 1 s^{-1} である。また、サスペンション中の微粒子凝集体のサイズ分布に関しては、Komoda^[21] らによる実験結果を初期条件として用いた。境界条件としては内筒および外筒壁面部分にすべり無し条件を与えた。さらに、粒子間結合エネルギー F_0 を変化させた計算を行い、粒子間の相互作用の大きさとせん断場での凝集体の破壊挙動との関係を調査した。



(a) Geometry



(b) Grid used for computation

Figure 5.1 Computational domain for the flow between two coaxial cylinders.

5.3 結果と考察

5.3.1 平均凝集粒子数の時間変化

Figure 5.2 に平均凝集粒子数の時間変化を示す。また, Hasegawa ら^[78] がレオメーターを用いて行った実験結果および Hasegawa らのモデルを用いた数値計算によって得られた平均凝集粒子数の時間変化特性もあわせて示す。過去の Hasegawa らのモデルを用いた計算では平均凝集粒子数はなだらかに減少し, その破壊速度はせん断印加時間によって大きな差はなかった。しかし, 実験より得られた凝集粒子数の時間変化はせん断印加直後に大きく減少し, その後一定値に収束し, せん断印加時間 100 s で平均凝集粒子数は 3.5 程度まで減少する。本モデルを用いた解析結果では, 平均凝集粒子数はせん断印加開始直後に減少し, 印加時間 40 s でほぼ定常値に達しており, 実験値と同様の凝集体破壊特性を示すことが確認された。このことから, 本モデルは高濃度系のサスペンション中の微粒子凝集体の破壊挙動にも適用できることが示された。

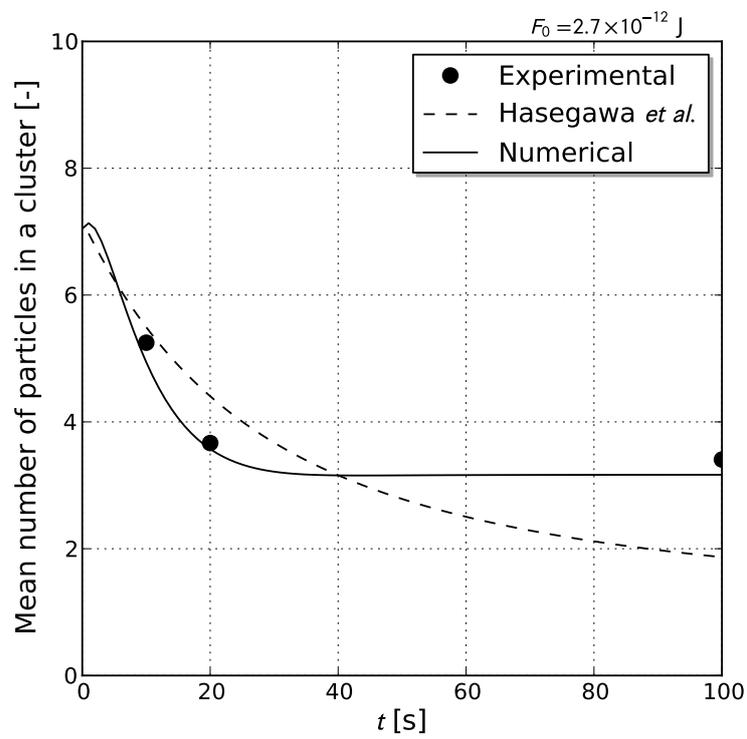


Figure 5.2 Time dependence of the mean number of particles in a cluster.:Experimental, Hasegawa *et al.*'s model and Present model.

5.3.2 凝集体サイズ分布の評価

Figure 5.3 には対応する時間における局所粘度の半径方向分布を、対応する時間における凝集体を形成する平均凝集粒子数の半径方向分布を Figure 5.4 に示す。また、Figure 5.5 に凝集体を形成する粒子数積算分布の時間変化を、内筒壁近傍 ($r/R = 0.61$) と外筒壁近傍 ($r/R = 0.95$) の 2 点について示す。(a)-(c) はそれぞれ $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}$, 2.7×10^{-12} および 2.7×10^{-11} J の結果である。 $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}$ J における粘度は内筒近傍から徐々に減少しており、 $t = 100$ s ではその分布はほぼ平坦になっていることが確認された。また、 $F_0 = 2.7 \times 10^{-12}$, 2.7×10^{-11} J では、粘度分布は外筒近傍で一時的に上昇した後減少に転じていることが確認された。このような挙動は一般的なニュートン流体では見られないものであり、サスペンションに急激にせん断が印加された際の非定常挙動の特異性は粘度に依存する可能性が示唆された。平均凝集粒子数の分布では、全ての粒子間結合エネルギー条件において、凝集体が破壊される様子が確認できたものの、その破壊プロセスは異なり、もっとも粒子間結合エネルギーが小さい $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}$ J では、内筒壁面近傍から徐々に破壊が進行するが、その他の粒子間結合エネルギー条件では一度外筒壁面近傍で凝集がわずかに進行した後に、速度場の発達とともに破壊が進行する様子が確認された。この挙動は粘度の分布の時間変化に対応するものである。また、 $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}$ J の時の凝集粒子の積算分布では凝集粒子数が 10 程度の比較的小さい凝集体はせん断印加とともに破壊されている様子が確認されたが、10 以上の比較的大きな凝集体の割合がわずかに増加していることが確認された。また、粒子間結合エネルギーが大きくなるにしたがって、凝集が進む粒子の割合が増加していることも確認された。

次に半径方向の速度分布の発達挙動を Figure 5.6 に示す。 $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}$ J の時の速度分布は時間経過とともに発達していく様子が確認できたが、その他の条件下では、 $t = 10$ s において一度発達した速度分布がその後わずかに減少に転じていることが確認された。このことは速度分布が発達するまでにかかる時間と、凝集粒子数分布が発達する

までにかかる時間が異なり，それに伴い粘度分布が変動するため，速度場の発達挙動が不均一になるものと考えられる．

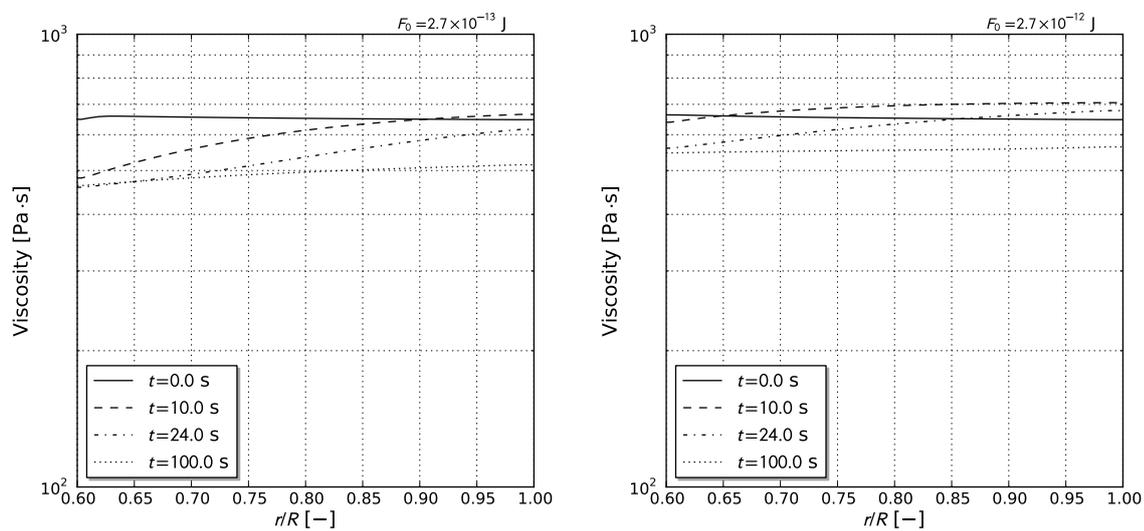
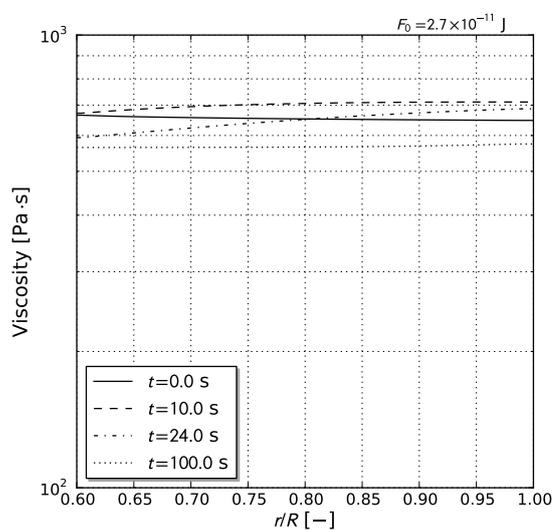
(a) $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}$ J(b) $F_0 = 2.7 \times 10^{-12}$ J(c) $F_0 = 2.7 \times 10^{-11}$ J

Figure 5.3 Viscosity profiles in the flow between two coaxial cylinders.: $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}, 2.7 \times 10^{-12}$ and 2.7×10^{-11} J.

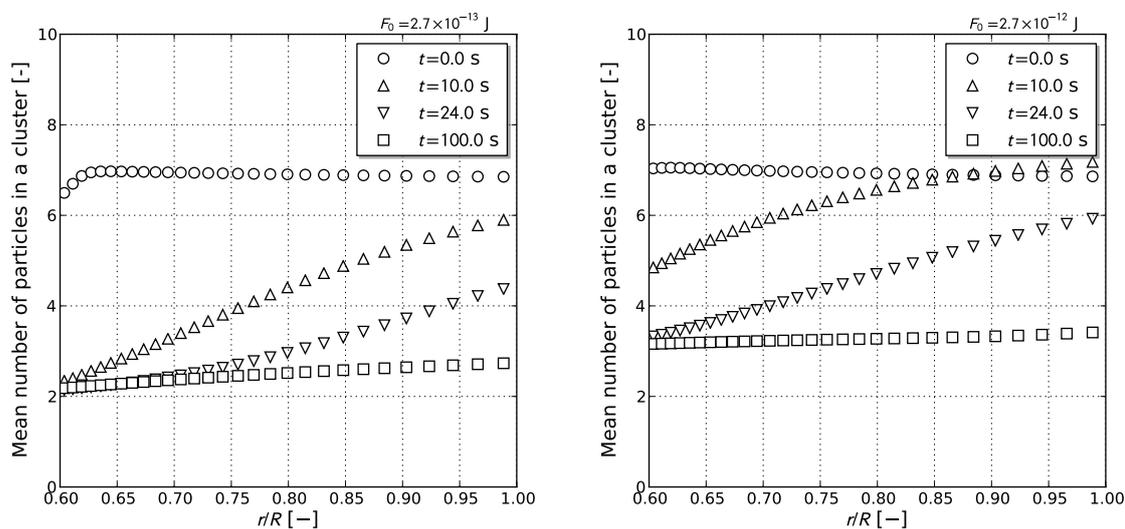
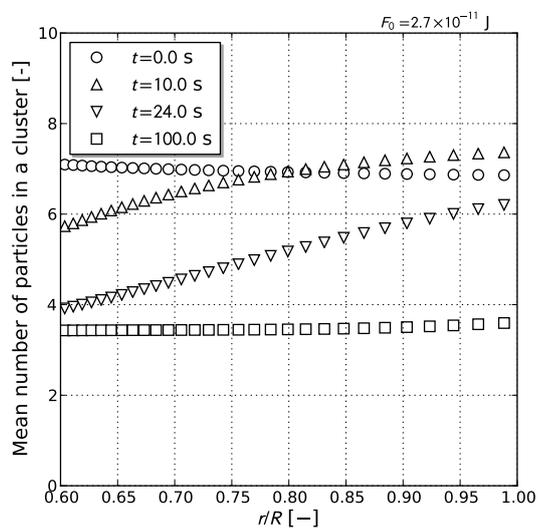
(a) $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}$ J(b) $F_0 = 2.7 \times 10^{-12}$ J(c) $F_0 = 2.7 \times 10^{-11}$ J

Figure 5.4 Mean cluster size profiles in the flow between two coaxial cylinders.:
 $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}, 2.7 \times 10^{-12}$ and 2.7×10^{-11} J.

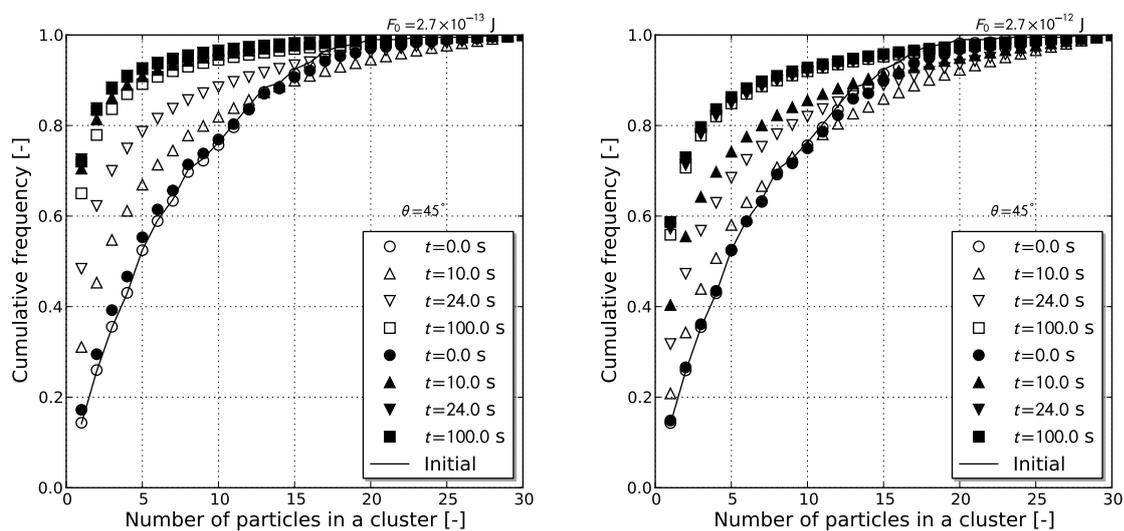
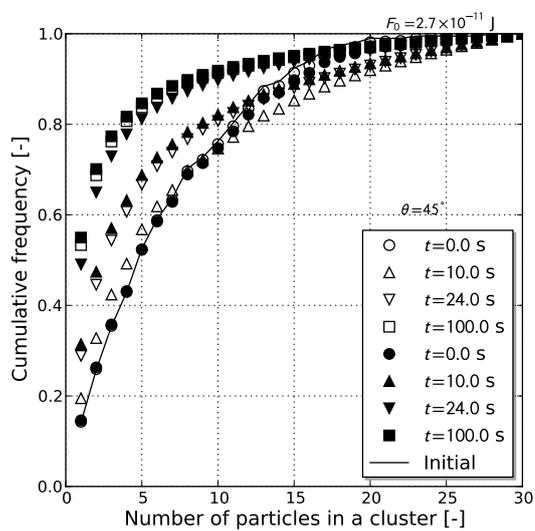
(a) $F_0 = 2.7 \times 10^{-13} \text{ J}$ (b) $F_0 = 2.7 \times 10^{-12} \text{ J}$ (c) $F_0 = 2.7 \times 10^{-11} \text{ J}$

Figure 5.5 Cumulative frequency of mean cluster size in the flow between two coaxial cylinders.: $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}$, 2.7×10^{-12} and $2.7 \times 10^{-11} \text{ J}$.

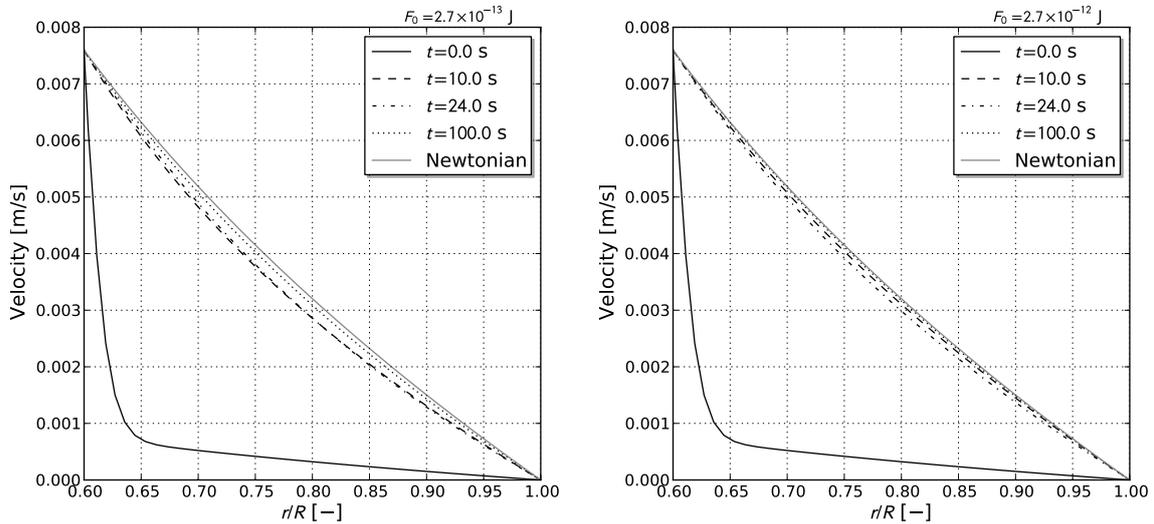
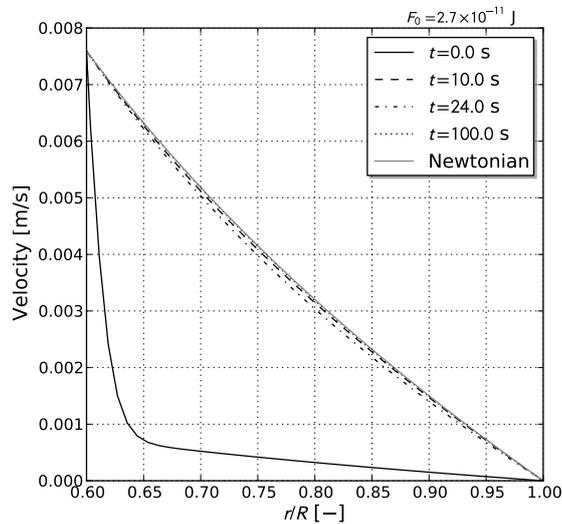
(a) $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}$ J(b) $F_0 = 2.7 \times 10^{-12}$ J(c) $F_0 = 2.7 \times 10^{-11}$ J

Figure 5.6 Velocity profiles in the flow between two coaxial cylinders.: $F_0 = 2.7 \times 10^{-13}, 2.7 \times 10^{-12}$ and 2.7×10^{-11} J.

5.3.3 特性時間を用いた規格化

分散・凝集の時間変化挙動を記述する特性時間について議論する。本研究で用いた数理モデルにおいて、凝集体の破壊速度は粒子間結合エネルギーに比例する。すなわち破壊を支配する特性時間 t_{char} [s] は以下のように与えられる。

$$t_{\text{char}} = \frac{F_0}{d_0^3 \eta_0 \dot{\gamma}^2} \quad (5-4)$$

なお $\dot{\gamma}$ および η_0 はニュートン流体の場合に与えられる r 方向平均せん断速度および分散媒粘度として求めた。Figure 5.7 に $F_0 = 5.0 \times 10^{-16}$, 1.0×10^{-15} および 3.0×10^{-15} J の時の平均凝集体構成粒子数 N_{ave} の時間変化を示す。横軸は実時間を特性時間で除した規格化時間とした。図より各半径位置での平均凝集数変化の時間依存性は特性時間による規格化でほぼ一致していることがわかる。特に r/R が 0.68 の場合にはほぼ完全に一致しており、特性時間が凝集体の破壊を決める第一義的因子であることがわかる。しかしながら詳細に見ると、半径位置が $r/R = 0.61$ の場合には F_0 が小さい方が平均凝集数が小さくなるのに対し、 r/R が 0.79 以上では逆に F_0 が小さい方の凝集体の破壊が遅れている。このように凝集体の破壊・凝集挙動は単純ではなく、局所の粘度特性やそれに伴うせん断速度の相違が関係していることがわかる。

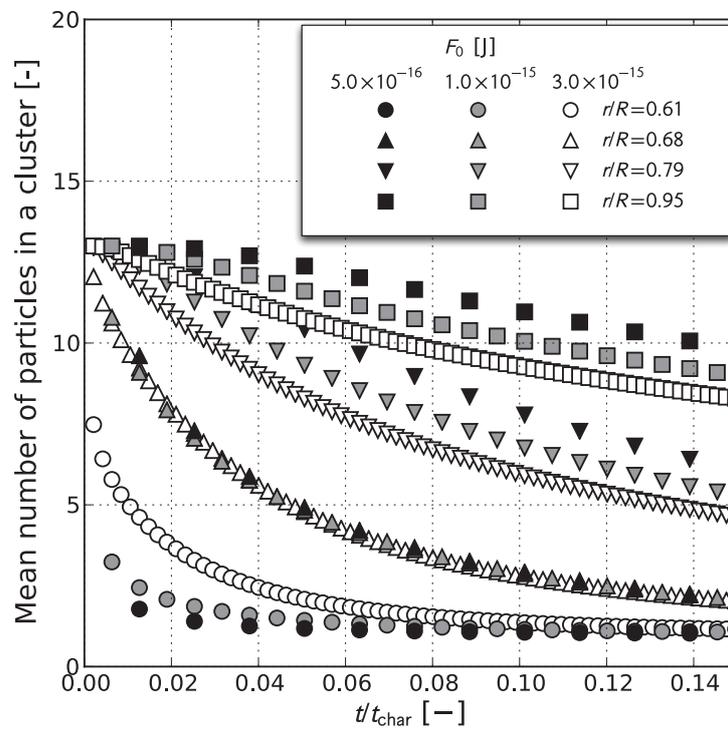


Figure 5.7 Time variation of the mean number of particles in a cluster normalized by the characteristic time t_{char} .

5.4 結言

本章では，本研究において開発したモデルを非定常場に適用した計算を行い，せん断が印加された同軸円筒内で時間経過とともに凝集体が破壊されていく計算を行った。

結果としては，凝集体の破壊は内部円筒近傍から順に進んでいくことが確認され，円筒の内側と外側では異なる破壊挙動を示すことが確認された。また，速度場が発達するまでにかかる時間と，微粒子凝集体分布が発達するのにかかる時間は異なるため，それに起因して一度発達した速度分布がわずかに減少するなど，ニュートン流体では見られない挙動が確認され，粒子間結合エネルギーによって速度分布の発達挙動および微粒子凝集体分布の発達挙動は異なることがわかった。また，凝集体の破壊挙動の時間変化は，印加されたせん断の履歴によって整理できることが明らかにされた。

第6章

結論

本研究では、これまでに行われてきた一様せん断場における凝集体分布の予測モデルを非一様せん断場に拡張して、流動場における凝集体の生成・破壊挙動を記述するモデルを開発した。また、これまでの研究ではせん断速度と凝集体の大きさとの関係はレオメーターを用いた実験によって解析・検討されていたが、本研究では非一様せん断場での凝集特性を求めするため、マイクロ流路を用いた流動実験を行い、微小流動場における流動と凝集挙動を測定し、数値計算の結果と比較することで計算の妥当性の検討を行った。

第2章では、非一様せん断流動場での凝集体の生成・破壊モデルの開発において、そのモデルの構築を行った。既存のモデルを非一様せん断場に拡張し、同時間ステップごとに流体の計算と分散・凝集挙動の計算を交互に行うことで、流れ場と局所凝集挙動を連立させたモデルを開発した。

第3章では、非一様せん断場における微粒子の分散・凝集挙動を予測するモデルの開発研究において、開発したモデルの検証を行った。検証手法としては、バックステップ流れを対象とした数値計算と、マイクロ流路を用いた流動実験を行いそれぞれの結果を比較検討することでモデルの検証を行った。

その結果、流動場や凝集特性において、再付着点近傍において実験結果と数値計算結果に差異が見られたが、これは数値計算を二次元領域によって行ったために、三次元方

向の流動挙動が実験と一致しなかったためだと考えられる。しかしながら、再付着近傍以外の領域においては流動実験と数値計算の結果は良好な一致を示した。このことから、本モデルは非一様せん断での流動挙動および微粒子分散・凝集挙動を予測することが可能であることが示された。

第4章では二次元の平行平板間流れを対象とした数値計算を行い、流動条件やサスペンション条件によって凝集特性がどのように変化するか検討を行った。計算条件としては、分散媒粘度、固体体積分率、レイノルズ数を変化させて流動条件を変動させて、その結果の検討を行った。その結果、高せん断が印加される壁面近傍では凝集体が破壊され、凝集体の大きさが小さくなって行く様子が確認された。さらに、分散媒粘度やレイノルズ数や固体体積分率などが高い場合には、壁面近傍の凝集体は全て破壊されて完全分散状態に達していることが確認された。このことから壁面近傍においては平均凝集粒子数は壁面せん断応力による影響が支配的であることがわかった。また、流路中央部においては凝集体は初期条件から大きく破壊されることなくその大きさを維持していた。このことは、放物線状の速度分布を示す平行平板流れでは、流路中央部においてはせん断速度が小さくなるため、凝集体が破壊されずに維持していることに起因する。しかしながら、平均凝集粒子数は断面方向の平均凝集粒子数とは相関を示さなかった。これは、流路中央のクラスターは壁面せん断特性によりわずかに影響を受けることに起因する。断面方向の平均凝集粒子数分布は平均流速との相関のほうが強いことがわかった。平均速度もまた壁面近傍ではクラスターサイズと相関があった。バルク速度は容易に計測できるので、実プロセスにおける分散・凝集特性の予測の際には予測パラメータとしてはバルク速度を用いるのが適切であると考えられることが示された。

第5章では、計算を非定常プロセスに拡張した数値計算が行われた。同軸二重円筒の内部円筒の回転によって一様なせん断が印加され、凝集体が破壊されていくプロセスについての検討が行われた。その結果、内部円筒近傍と外部円筒近傍では違った凝集体の破壊挙動を示すことが明らかになり、与えられたせん断の履歴によって凝集体の分布が局所的に異なってくることを示された。また凝集体破壊の特性時間と与えられたひず

みで整理できることも示された。これらのことから本モデルは定常プロセスだけではなく非定常な凝集体の破壊挙動も予測することが可能であることが示された。

これらの結果より，本研究において開発されたモデルは，流動実験における分散・凝集挙動と定量的な比較を行うことでその妥当性が確かめられ，平行平板間流れでの定常プロセス，回転楕円体による凝集体の破壊の非定常プロセスなどにおいても適用可能であることが示され，本手法が微粒分散系を含む製造プロセスにおける局所的な微粒子の分散・凝集挙動を予測するための手法として有用である可能性が示唆された。

References

- [1] 堂山昌男, 山本良一. 複合材料. 東京大学出版会, 1984.
- [2] 高分子学会 高分子 ABC 研究会. ポリマー ABC ハンドブック. エヌ・ティー・エス, 2001.
- [3] W. Krawiec, L.G. Scanlon, J.P. Fellner, R.a. Vaia, S. Vasudevan, and E.P. Gianelis. Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries. Journal of Power Sources, Vol. 54, No. 2, pp. 310–315, April 1995.
- [4] F Croce, R Curini, A Martinelli, L Persi, F Ronci, B Scrosati, and R. Caminiti. Physical and Chemical Properties of Nanocomposite Polymer Electrolytes. The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 103, No. 48, pp. 10632–10638, December 1999.
- [5] Jeffrey Jordan, Karl I Jacob, Rina Tannenbaum, Mohammed A Sharaf, and Iwona Jasiuk. Experimental trends in polymer nanocomposites -a review. Materials Science and Engineering A, Vol. 393, pp. 1–11, 2005.
- [6] Jiahua Zhu, Suying Wei, Jongeun Ryu, Mahesh Budhathoki, Gang Liang, and Zhanhu Guo. In situ stabilized carbon nanofiber (CNF) reinforced epoxy nanocomposites. Journal of Materials Chemistry, Vol. 20, No. 23, p. 4937, 2010.
- [7] Tatiana Glaskova, Mauro Zarrelli, Andrey Aniskevich, Michele Giordano, Laima Trinkler, and Baiba Berzina. Quantitative optical analysis of filler dis-

- persion degree in MWCNT—epoxy nanocomposite. Composites Science and Technology, Vol. 72, No. 4, pp. 477–481, February 2012.
- [8] Karl-Michael Jäger and Douglas H. McQueen. Fractal agglomerates and electrical conductivity in carbon black polymer composites. Polymer, Vol. 42, No. 23, pp. 9575–9581, November 2001.
- [9] Ruediger Schueler, Juergen Petermann, Karl Schulte, and Hans-Peter Wentzel. Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 63, No. 13, pp. 1741–1746, March 1997.
- [10] 粉体工学会. 液相中の粒子分散・凝集と分離操作. 日刊工業新聞社, 東京, 2010.
- [11] 日本粉体工業技術協会. 微粒子工学-分散の基礎と応用. 朝倉書店, 東京, 1998.
- [12] Marian von Smoluchowski. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 92, pp. 129–168, 1917.
- [13] David L Swift and S.K Friedlander. The coagulation of hydrosols by brownian motion and laminar shear flow. Journal of Colloid Science, Vol. 19, No. 7, pp. 621–647, September 1964.
- [14] Ko Higashitani, Toshio Tanaka, and Yoshizo Matsuno. A kinematic interpretation on coagulation mechanism of hydrophobic colloids. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 63, No. 3, pp. 551–560, March 1978.
- [15] Ko Higashitani, Shigemitsu Miyafusa, Tomoyoshi Matsuda, and Yoshizo Matsuno. Axial Change of Total Particle Concentration in Poiseuille Flow. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 77, No. 1, pp. 21–28, September 1980.
- [16] Ko Higashitani, Ryuji Ogawa, Gijiro Hosokawa, and Yoshizo Matsuno. Kinetic Theory of Shear Coagulation For Particles in a Viscous Fluid. Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 15, No. 4, pp. 299–304, 1982.

-
- [17] Denny S. Parker, Warren J. Kaufman, and David Jenkins. Floc Breakup in Turbulent Flocculation Processes. Journal of the Sanitary Engineering Division, Vol. 98, No. 1, pp. 79–99, 1972.
- [18] Richard C Sonntag and William B Russel. Structure and Breakup of Floccs Subjected to Fluid Stresses I . Shear Experiments. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 113, No. 2, pp. 399–413, 1986.
- [19] Richard C Sonntag and William B Russel. Structure and Breakup of Floccs Subjected to Fluid Stresses II. Theory. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 115, No. 2, pp. 378–389, February 1987.
- [20] Richard C Sonntag and William B Russel. Structure and Breakup of Floccs Subjected to Fluid Stresses III. Converging Flow. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. I, No. 2, pp. 390–395, 1987.
- [21] Yoshiyuki Komoda, Kanako Kameyama, Emi Hasegawa, Hiroshi Suzuki, Hiromoto Usui, Yoshiyuki Endo, and Atsushi Syudo. Behavior of Fine Particle Agglomerates in a Newtonian Molten Polymer Under a Shear Flow. Advanced Powder Technology, Vol. 19, No. 6, pp. 507–521, November 2008.
- [22] Yoshiyuki Komoda, Kanako Kameyama, Emi Hasegawa, Hiroshi Suzuki, and Hiromoto Usui. Agglomeration Behavior of Particles in a Molten Polymer in a Steady Shear Flow. Nihon Reoroji Gakkaishi, Vol. 37, No. 3, pp. 135–141, 2009.
- [23] P. Gualtieri, F. Picano, and C. M. Casciola. Anisotropic clustering of inertial particles in homogeneous shear flow. Journal of Fluid Mechanics, Vol. 629, p. 25, June 2009.
- [24] Eric Schaer, Samd Guizani, and Lionel Choplin. Model development for the description of silica particles dispersion in silicone polymer. Chemical Engineering Science, Vol. 61, No. 17, pp. 5664–5677, September 2006.
- [25] Mitsuru Tanahashi, Masaki Hirose Jeong-Chang Lee, and Kunihiko Takeda.

- Organic/inorganic nanocomposites prepared by mechanical smashing of agglomerated silica ultrafine particles in molten thermoplastic resin. Polymers for Advanced Technologies, Vol. 17, pp. 981–990, 2006.
- [26] Martin Frank, Douglas Anderson, Eric R. Weeks, and Jeffrey F. Morris. Particle migration in pressure-driven flow of a Brownian suspension. Journal of Fluid Mechanics, Vol. 493, pp. 363–378, October 2003.
- [27] Patrick D. Anderson, Bert J. Keestra, and Martien A. Hulsen. On the streamfunction-vorticity formulation in sliding bi-period frames: Application to bulk behavior for polymer blends. Journal of Computational Physics, Vol. 212, No. 1, pp. 268–287, February 2006.
- [28] Nikita Tretyakov and Marcus Müller. Correlation between surface topography and slippage: a Molecular Dynamics study. Soft Matter, Vol. 9, No. 13, p. 3613, 2013.
- [29] Jeffrey F. Morris. A review of microstructure in concentrated suspensions and its implications for rheology and bulk flow. Rheologica Acta, Vol. 48, No. 8, pp. 909–923, March 2009.
- [30] Takuya Iwashita and Ryoichi Yamamoto. Direct numerical simulations for non-Newtonian rheology of concentrated particle dispersions. Physical Review E, Vol. 80, No. 6, p. 061402, December 2009.
- [31] Vibha Kalra, Fernando Escobedo, and Yong Lak Joo. Effect of shear on nanoparticle dispersion in polymer melts: A coarse-grained molecular dynamics study. The Journal of Chemical Physics, Vol. 132, No. 2, p. 024901, January 2010.
- [32] P A Cundall. A computer model for simulating progressive, large-scale movements in blocky rock systems. In Symposium Inteternational Society for Rock Mechics, Vol. 1, 1971.
- [33] P A Cundall. A Discrete Numerical Model for Granular Assemblies.

-
- Geotechnique, Vol. 29, No. 1, pp. 47–65, 1979.
- [34] Dalibor Jajcevic, Eva Siegmann, Charles Radeke, and Johannes G. Khinast. Large-scale CFD—DEM simulations of fluidized granular systems. Chemical Engineering Science, Vol. 98, pp. 298–310, July 2013.
- [35] Maddalena Fanelli, Donald L Feke, and Ica Manas-Zloczower. Prediction of the dispersion of particle clusters in the nano-scale Part I: Steady shearing responses. Chemical Engineering Science, Vol. 61, pp. 473–488, 2006.
- [36] Maddalena Fanelli, Donald L Feke, and Ica Manas-Zloczower. Prediction of the dispersion of particle clusters in the nano-scale Part II: unsteady shearing responses. Chemical Engineering Science, Vol. 61, pp. 4944–4956, 2006.
- [37] Ko Higashitani and Kenji Iimura. Two-Dimensional Simulation of the Breakup Process of Aggregates in Shear and Elongational Flows. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 204, No. 2, pp. 320–7, August 1998.
- [38] Ko Higashitani, Kenji Iimura, and Hiroko Sanda. Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids. Chemical Engineering Science, Vol. 56, pp. 2927–2938, 2001.
- [39] E. Barbot, P. Dussouillez, J.Y. Bottero, and P. Moulin. Coagulation of bentonite suspension by polyelectrolytes or ferric chloride: Floc breakage and reformation. Chemical Engineering Journal, Vol. 156, No. 1, pp. 83–91, January 2010.
- [40] Pinar Akcora, Hongjun Liu, Sanat K Kumar, Joseph Moll, Yu Li, Brian C Benicewicz, Linda S Schadler, Devrim Acehan, Athanassios Z Panagiotopoulos, Victor Pryamitsyn, Venkat Ganesan, Jan Ilavsky, Pappanan Thiyagarajan, Ralph H Colby, and Jack F Douglas. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. Nature materials, Vol. 8, No. 4, pp. 354–9, April 2009.

- [41] Lee Aarons and Sankaran Sundaresan. Shear flow of assemblies of cohesive and non-cohesive granular materials. Powder Technology, Vol. 169, No. 1, pp. 10–21, October 2006.
- [42] M. Zeidan, B. H. Xu, X. Jia, and R. a. Williams. Simulation of Aggregate Deformation and Breakup in Simple Shear Flows using a Combined Continuum and Discrete Model. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 85, No. 12, pp. 1645–1654, December 2007.
- [43] M L Eggersdorfer, D Kadau, H J Herrmann, and S E Pratsinis. Fragmentation and restructuring of soft-agglomerates under shear. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 342, No. 2, pp. 261–8, February 2010.
- [44] Masahiro Fujita and Yukio Yamaguchi. Simulation model of concentrated colloidal nanoparticulate flows. Physical Review E, Vol. 77, No. 2, February 2008.
- [45] Long-Sheng Kuo and Ping-Hei Chen. A unified approach for nonslip and slip boundary conditions in the lattice Boltzmann method. Computers & Fluids, Vol. 38, No. 4, pp. 883–887, April 2009.
- [46] Salvador Izquierdo and Norberto Fueyo. Momentum transfer correction for macroscopic-gradient boundary conditions in lattice Boltzmann methods. Journal of Computational Physics, Vol. 229, No. 7, pp. 2497–2506, April 2010.
- [47] Long-Sheng Kuo, Wen-Pin Chou, and Ping-Hei Chen. Effects of slip boundaries on thermal convection in 2D box using lattice Boltzmann method. International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 54, No. 7-8, pp. 1340–1343, March 2011.
- [48] Oldřich Švec and Jan Skoček. Simple Navier’ s slip boundary condition for the non-Newtonian Lattice Boltzmann fluid dynamics solver. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, June 2013.

-
- [49] Hossein Hamed. Numerical Simulation of Non-Newtonian Pseudo-Plastic Fluid in a Micro-Channel Using the Lattice Boltzmann Method. World Journal of Mechanics, Vol. 01, No. 05, pp. 231–242, 2011.
- [50] L.W. Rong, K.J. Dong, and a.B. Yu. Lattice-Boltzmann simulation of fluid flow through packed beds of uniform spheres: Effect of porosity. Chemical Engineering Science, Vol. 99, pp. 44–58, August 2013.
- [51] Michael R Swift, W R Osborn, and J M Yeomans. Lattice Boltzmann Simulation of Nonideal Fluids. Physical Review Letters, Vol. 75, pp. 830–833, 1995.
- [52] Takaji Inamuro, Masato Yoshino, and Fumimaru Ogino. Lattice Boltzmann Simulation of Flows in a Three-Dimensional Porous Structure. International Journal for Numerical Methods in Fluids, Vol. 29, pp. 737–748, 1999.
- [53] Haowen Xi and Comer Duncan. Lattice Boltzmann simulations of three-dimensional single droplet deformation and breakup under simple shear flow. Physical Review E, Vol. 59, No. 3, pp. 3022–3026, 1999.
- [54] Takaji Inamuro, Ryuji Tomita, and Fumimaru Ogino. Lattice Boltzmann simulation of drop deformation and breakup in shear flow. The Japan Society of Mechanical Engineers, Vol. 2003, No. 81, pp. 203–208, 2003.
- [55] Takaji Inamuro, Shuichi Tajima, and Fumimaru Ogino. Lattice Boltzmann simulation of droplet collision dynamics. International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 47, pp. 4649–4657, 2004.
- [56] Bumpei Sakakibara and Takaji Inamuro. Lattice Boltzmann simulation of collision dynamics of two unequal-size droplets. International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 51, No. 11-12, pp. 3207–3216, 2008.
- [57] Takaji Inamuro and T Ii. Lattice Boltzmann simulation of the dispersion of aggregated particles under shear flows. Mathematics and Computers in Simulation, Vol. 72, pp. 141–146, 2006.

- [58] 福谷和久, 山田紗矢香. 二軸押出機における VCMT セグメントの混練特性. 神戸製鋼技報, Vol. 58, pp. 96–99, 2008.
- [59] V. L. Bravo, A. N. Hrymak, and J. D. Wright. Study of particle trajectories, residence times and flow behavior in kneading discs of intermeshing co-rotating twin-screw extruders. Polymer Engineering and Science, Vol. 44, No. 4, pp. 779–793, April 2004.
- [60] Xian-ming Zhang, Lian-fang Feng, Wen-xing Chen, and Guo-hua Hu. Numerical Simulation and Experimental Validation of Mixing Performance of Kneading Discs in a Twin Screw Extruder. Polymer Engineering and Science, Vol. 49, No. 9, pp. 1772–1783, 2009.
- [61] Kiran V. Vyakaranam, Bharani Kumar Ashokan, and Jozef L. Kokini. Evaluation of effect of paddle element stagger angle on the local velocity profiles in a twin-screw continuous mixer with viscous flow using Finite Element Method simulations. Journal of Food Engineering, Vol. 108, No. 4, pp. 585–599, February 2012.
- [62] Shaffiq A Jaffer, Victor L Bravo, Philip E Wood, Andrew N. Hrymak, and Joseph D Wright. Experimental validation of numerical simulations of the kneading disc section in a twin screw extruder. Polymer Engineering and Science, Vol. 40, No. 4, pp. 892–901, April 2000.
- [63] Robin K. Connelly and Jozef L. Kokini. 2-D numerical simulation of differential viscoelastic fluids in a single-screw continuous mixer: Application of viscoelastic finite element methods. Advances in Polymer Technology, Vol. 22, No. 1, pp. 22–41, 2003.
- [64] Robin K. Connelly and Jozef L. Kokini. Mixing simulation of a viscous Newtonian liquid in a twin sigma blade mixer. AIChE Journal, Vol. 52, No. 10, pp. 3383–3393, October 2006.

-
- [65] C Teixeira, J A Covas, T Stützle, and A Gaspar-Cunha. Engineering an efficient two-phase local search algorithm for the co-rotating twin-screw extruder configuration problem. International Transactions in Operational Research, Vol. 18, No. 2, pp. 271–291, 2010.
- [66] Takeshi Ishikawa, Tarou Amano, Shin-Ichi Kihara, and Kazumori Funatsu. Flow patterns and mixing mechanisms in the screw mixing element of a co-rotating twin-screw extruder. Polymer Engineering and Science, Vol. 42, No. 5, pp. 925–939, May 2002.
- [67] Robin K. Connelly and Jozef L. Kokini. 3D numerical simulation of the flow of viscous newtonian and shear thinning fluids in a twin sigma blade mixer. Advances in Polymer Technology, Vol. 25, No. 3, pp. 182–194, January 2006.
- [68] Robin K. Connelly and Jozef L. Kokini. Examination of the mixing ability of single and twin screw mixers using 2D finite element method simulation with particle tracking. Journal of Food Engineering, Vol. 79, No. 3, pp. 956–969, April 2007.
- [69] X.Z. Zhu, H.Q. Yuan, and W.Q. Wang. Numerical simulation of flow characteristics in new co-rotating triangle arrayed triple screw extruders. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 209, No. 7, pp. 3289–3299, April 2009.
- [70] Yasuya Nakayama, Eiji Takeda, Takashi Shigeishi, Hideki Tomiyama, and Toshihisa Kajiwara. Melt-mixing by novel pitched-tip kneading disks in a co-rotating twin-screw extruder. Chemical Engineering Science, Vol. 66, No. 1, pp. 103–110, January 2011.
- [71] Hiromoto Usui. Rheological Model for Agglomerative Slurry of Mono-modal Silica Particles. Kagaku Kogaku Ronbunshu, Vol. 25, No. 3, pp. 459–465, 1999.
- [72] Hiromoto Usui, Lei Li, Shigeru Kinoshita, and Hiroshi Suzuki. Viscosity Prediction of Dense Slurries Prepared by Non-Spherical Solid Particles. Journal

- of Chemical Engineering of Japan, Vol. 34, No. 3, pp. 360–368, 2001.
- [73] Hiromoto Usui, Keisuke Kishimoto, and Hiroshi Suzuki. Non-Newtonian viscosity of dense slurries prepared by spherical particles. Chemical Engineering Science, Vol. 56, No. 9, pp. 2979–2989, May 2001.
- [74] Mustafa, Hiromoto Usui, Ibuki Shige, Hiroshi Suzuki, Tetsuhiko Kobayashi, Yoshinori Miyazaki, Tsutomu Ioroi, and Kazuaki Yasuda. Dispersion Control of Nano-Particles and the Effect of the Coating Condition on the Performance of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 37, No. 1, pp. 31–39, 2004.
- [75] Hiroshi Yoshiba, Yoshiyuki Komoda, Hironobu Imakoma, and Hiromoto Usui. Structure Control of Agglomerative Slurry of Mono-modal Particles by Spin Coating. Nihon Reoroji Gakkaishi, Vol. 33, No. 5, pp. 279–283, 2005.
- [76] Yoshiyuki Komoda, Kazuhiro Nakashima, Hiroshi Suzuki, and Hiromoto Usui. Viscosity measuring technique for gas—solid suspensions. Advanced Powder Technology, Vol. 17, No. 3, pp. 333–343, May 2006.
- [77] Kazuhiro Nakashima, Yoshiyuki Komoda, Hiroshi Suzuki, and Hiromoto Usui. Correlation of Fluidity between Solid—Liquid and Solid—Gas Suspensions. Kagaku Kogaku Ronbunshu, Vol. 33, No. 4, pp. 315–318, 2007.
- [78] Emi Hasegawa, Hiroshi Suzuki, Kanako Kameyama, Yoshiyuki Komoda, and Hiromoto Usui. Model Analysis on Dispersion Characteristics of Fine Particles in Newtonian Molten Polymer. Advanced Powder Technology, Vol. 20, No. 2, pp. 139–144, March 2009.
- [79] Emi Hasegawa, Hiroshi Suzuki, Yoshiyuki Komoda, and Hiromoto Usui. Improvement of Thixotropy Model Analyzing Dispersion Characteristics of Fine Particles in Newtonian Molten Polymer. Nihon Reoroji Gakkaishi, Vol. 37, No. 4, pp. 191–198, 2009.

-
- [80] Sahas V. Patankar. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. Hemisphere, Washington, 1980.
- [81] 岩浪繁蔵, 平山直道. 基礎力学演習流体力学. 実教出版, 1975.
- [82] Albert Einstein. Investigation on the Theory of the Brownian Movement. Dover, New York, 1956.
- [83] H. C. Brinkman. The Viscosity of Concentrated Suspensions and Solutions. The Journal of Chemical Physics, Vol. 20, No. 4, p. 571, 1952.
- [84] P Mills. Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions. Journal de Physique Lettres, Vol. 46, No. 7, pp. 301–309, 1985.
- [85] Melvin Mooney. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. Journal of Colloid Science, Vol. 6, No. 2, pp. 162–170, 1951.
- [86] Irvin M. Krieger and Thomas J. Dougherty. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. Journal of Rheology, Vol. 3, No. 1, p. 137, 1959.
- [87] David G Thomas. Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles. Journal of Colloid Science, Vol. 20, No. 3, pp. 267–277, March 1965.
- [88] von H. Eilers. Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration. Colloid and Polymer Science, Vol. 97, No. 3, pp. 313–321, 1941.
- [89] Robert Simha. A Treatment of the Viscosity of Concentrated Suspensions. Journal of Applied Physics, Vol. 23, No. 9, pp. 1020–1024, 1952.
- [90] John Happel. Viscosity of Suspensions of Uniform Spheres. Journal of Applied Physics, Vol. 28, pp. 1288–1292, 1957.
- [91] 中村喜代次. 非ニュートン流体力学. コロナ社, 1997.
- [92] R Adrian. Particle-Imaging Techniques For Experimental Fluid-Mechanics.

- Annual Review of Fluid Mechanics, Vol. 23, No. 1, pp. 261–304, 1991.
- [93] C E Willert and M Gharib. Digital particle image velocimetry. Experiments in Fluids, Vol. 10, No. 4, pp. 181–193, 1991.
- [94] Kyosuke Shinohara, Yasuhiko Sugii, Arata Aota, Akihide Hibara, Manabu Tokeshi, Takehiko Kitamori, and Koji Okamoto. High-speed micro-PIV measurements of transient flow in microfluidic devices. Measurement Science and Technology, Vol. 15, No. 10, pp. 1965–1970, October 2004.
- [95] Gonçalo Silva, Nuno Leal, and Viriato Semiao. Determination of microchannels geometric parameters using micro-PIV. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 87, No. 3, pp. 298–306, March 2009.
- [96] JaeSung Park, ChangKyoung Choi, and Kenneth Kihm. Optically sliced micro-PIV using confocal laser scanning microscopy (CLSM). Experiments in Fluids, Vol. 37, No. 1, March 2004.
- [97] C. D. Meinhart, S. T. Wereley, and J. G. Santiago. PIV measurements of a microchannel flow. Experiments in Fluids, Vol. 27, No. 5, pp. 414–419, October 1999.
- [98] B.P. Leonard. A stable and accurate convective modelling procedure based on quadratic upstream interpolation. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, Vol. 19, No. 1, pp. 59–98, June 1979.
- [99] G. Biswas, M. Breuer, and F. Durst. Backward-Facing Step Flows for Various Expansion Ratios at Low and Moderate Reynolds Numbers. Journal of Fluids Engineering, Vol. 126, No. 3, pp. 362–374, 2004.
- [100] Charlds S. Peskin. Flow patterns around heart valves: A numerical method. Journal of Computational Physics, Vol. 10, No. 2, pp. 252–271, 1972.
- [101] Rajat Mittal and Gianluca Iaccarino. Immersed Boundary Methods. Annual Review of Fluid Mechanics, Vol. 37, No. 1, pp. 239–261, January 2005.

- [102] Petri Fast and Michael J Shelley. A moving overset grid method for interface dynamics applied to non-Newtonian Hele—Shaw flow. Journal of Computational Physics, Vol. 195, No. 1, pp. 117–142, March 2004.
- [103] D.V. Le, J. White, J. Peraire, K.M. Lim, and B.C. Khoo. An implicit immersed boundary method for three-dimensional fluid-membrane interactions. Journal of Computational Physics, Vol. 228, No. 22, pp. 8427–8445, December 2009.
- [104] Takeo Kajishima, Satoshi Takiguchi, Hiroyuki Hamasaki, and Yutaka Miyake. Turbulence Structure of Particle-Laden Flow in a Vertical Plane Channel Due to Vortex Shedding. JSME International Journal Series B, Vol. 44, No. 4, pp. 526–535, 2001.

Nomenclature

| | | |
|------------|--|----------------------|
| D_{ij} | : deformation rate tensor | [-] |
| d_k | : diameter of clusters include k particles | [m] |
| d_0 | : diameter of primary particles | [m] |
| d_f | : depth of focus | [m] |
| F_0 | : Bonding energy | [J] |
| F | : F-number of lens | [-] |
| g | : acceleration of gravity | [m/s ²] |
| H | : channel width | [m] |
| k | : number of particles in a cluster | [-] |
| k_b | : Boltzman number | [J·K ⁻¹] |
| L_{ij} | : velocity gradient tensor | [-] |
| N_b | : Number of bonds to be broken | [-] |
| n_k | : particle concentration include k particles | [m/s ³] |
| N_{ave} | : mean number of particles in a cluster | [-] |
| r_i, r_j | : radius of particle i, j | [m] |
| r | : radial direction | [m] |

| | | | |
|---|---|--|----------------------|
| R | : | radius of external cylinder | [m] |
| T | : | temperature | [K] |
| t | : | time | [s] |
| t_{cyc} | : | actual time | [s] |
| t_{char} | : | characteristic time of the cluster breakup | [s] |
| U_{m} | : | mean velocity | [m] |
| u_x | : | streamwise velocity components | [m/s] |
| u_y | : | normal velocity components | [m/s] |
| u_r | : | radial velocity components | [m/s] |
| u_{θ} | : | rotational velocity components | [rad/s] |
| W_{ij} | : | rotation rate tensor | [-] |
| W | : | width of channel | [m] |
| x, y | : | streamwise and normal coordinates | [m] |
| θ | : | rotational direction | [rad] |
| $\alpha_{\text{b}}, \alpha_{\text{s}}$ | : | coefficients for Brownian and for shear coagulation | [-] |
| $\dot{\gamma}$ | : | shear rate | [s ⁻¹] |
| γ | : | strain | [-] |
| η, η_0 | : | slurry and solvent viscosities | [Pa·s] |
| ρ | : | density | [g/cm ³] |
| $\tau_{rr}, \tau_{\theta r}, \tau_{\theta\theta}$ | : | components of shear stress | [Pa] |
| ϕ, ϕ_0 | : | apparent and actual solid volume fraction | [-] |

List of Publications

原著論文

1. Koji Masuda, Hiroshi Suzuki, Yoshiyuki Komoda, and Ruri Hidema. Particle Dispersion/Aggregation Model in a Non-Uniform Shear Flow. Nihon Reoroji Gakkaishi, 41(2), pp. 75-81, 2013.
2. Koji Masuda, Hiroshi Suzuki, Yoshiyuki Komoda, and Ruri Hidema. Model Analysis of Aggregational and Dispersing Behavior of Fine Particles in a Shear Flow. Journal of Chemical Engineering of Japan, 46(8), pp. 524-529, 2013.
3. 増田興司, 鈴木洋, 菰田悦之, 日出間るり, 石神徹. 同軸二重円筒内サスペンションの微粒子凝集・分散非定常挙動. 日本レオロジー学会誌, 投稿中

国際学会（査読あり）

1. Koji Masuda, Hiroshi Suzuki, and Yoshiyuki Komoda. Numerical Study on Dispersion Behavior of Particles in Shear Flow. Proc. of 5th Pacific Rim Conference on Rheology, Sapporo, Japan, 2010.
2. Koji Masuda, Hiroshi Suzuki, and Yoshiyuki Komoda. Particle Dispersion Analysis In A Non-Uniform Shear Flow. Proc. of XVIth International Congress on Rheology, Lisbon, Portugal, 2012.

国際学会（査読なし）

1. Koji Masuda, Hiroshi Suzuki, and Yoshiyuki Komoda. Particle Dispersion Model for a Suspension in a Flow between Parallel Plates. Proc. of 13th. Asia Pacific Confederation of. Chemical Engineering Congress, Taipei, Taiwan, 2010.
2. Koji Masuda, Hiroshi Suzuki, and Yoshiyuki Komoda. Particle Dispersion Model For Suspension In Polymer Processing. Proc. of Asian Workshop on Polymer Processing, pp. 142–145, Hanoi, Vietnam, 2010.
3. Koji Masuda, Hiroshi Suzuki, and Yoshiyuki Komoda. Particle Dispersion Model for a Suspension in a Non-Uniform Shear Flow. Proc. of Asian Coating Workshop 2012, Taipei, Taiwan, 2012.

国内学会

1. 増田興司, 鈴木洋, 菰田悦之. 流動場における微粒子分散挙動に関する数値計算. 化学工学会年会, 鹿児島, 2010.
2. 鈴木洋, 増田興司, 菰田悦之. 非一様せん断流動場における微粒子分散特性の数値計算. 日本機械学会流体工学部門講演会, 第 2010 巻, pp. 459–460, 米沢, 2010.
3. 増田興司, 鈴木洋, 菰田悦之. 溶融ポリマー内の微粒子分散挙動に関する数値計算. 成形加工シンポジウム, 神戸, 2010.

謝辞

本研究を進めるにあたり，終始熱心にご指導を頂き，本論文の完成に導いてくださった神戸大学大学院 工学研究科 応用化学科教授 鈴木洋先生に心より感謝申し上げます。

本論文を作成するにあたって，有益で的確なご助言を賜りました神戸大学大学院 工学研究科 機械工学科教授 富山明男先生，神戸大学大学院 工学研究科 応用化学科教授 大村直人先生，神戸大学大学院 工学研究科 応用化学科准教授 菰田悦之先生に深く感謝申し上げます。

研究室配属当時より，お忙しい中的確なご助言を賜りました神戸大学 名誉教授 薄井洋基先生に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行に際して，有用な助言を賜りました神戸大学 自然科学系先端融合研究環 助教 日出間るり先生，神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 助教 石神徹先生に深く感謝申し上げます。

また，本研究の遂行に終始深いご理解とご支援と賜りました神戸市立工業高等専門学校 校長 伊藤文平氏，副校長 赤対秀明氏，副校長 橋本好幸氏，副校長 大淵真一氏，応用化学科 根津豊彦氏，応用化学科 杉廣志氏，他教職員の方々に対しても併せて深く感謝いたします。

本研究はここに記した方々以外からも多くのご支援とご協力を頂いたため遂行できたものです。改めて皆様に心より感謝いたします。

最後に本課程への進学を理解して，支えてくれた両親に感謝いたします。

補遺 A

回転楕円板が誘起するせん断場中の 微粒子分散・凝集特性

A.1 緒言

前章までで、せん断場における微粒子の分散・凝集挙動の開発と実験による検証と、平行平板間での微粒子の挙動の解析が行われた。また、前章では同軸二重円筒内のサスペンションを対象とした一様せん断場での非定常の凝集体破壊挙動の解析が行われた。

しかし、実際のプロセスではせん断速度が一様であることは少なく、経時的に変化するものが多い。そこで本章では計算領域の形状が経時的に変化する条件での計算を行い、せん断速度が非定常に変化するせん断場での微粒子の分散・凝集挙動の数値計算を行った。

A.2 計算手法

本章で行った計算領域中に障害物が存在するような計算に用いる格子を生成するにあたり、重畳格子や構造格子などの格子生成法が知られているが、重畳格子は格子点が密になるような領域で誤差が大きくなりやすく、また構造格子の場合は障害物を回転さ

せた場合に格子間の結合が切断されてしまうなどの、不具合が生じる。このため回転運動を伴う流路形状の変化や、二軸混練機などでの非定常計算に適用するには課題がある。これらの課題を解消するため、埋め込み境界法 (Immersed Boundary 法)^[100] と呼ばれる手法を用いて計算を行った。Immersed Boundary 法は境界条件を格子点で直接与えるのではなく、運動方程式に体積力を与えることで境界条件を満足させる手法で、複雑形状流れ^[101] や、流路形状の変形を伴うような流れ場の計算^[102] や、混相流の計算^[103] などに用いられている。本研究では Kajishima^[104] らによって開発された体積平均速度強制法を用いて計算を行った。本研究で用いた二次元の連続の式および運動方程式を以下に示す。

連続の式

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(ru_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} = 0 \quad (1-1)$$

運動方程式

$$\begin{aligned} & \rho \left(\frac{\partial u_r}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta^2}{r} \right) = \\ & - \frac{\partial P}{\partial r} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rr}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \right] - f_r \\ & \rho \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r u_\theta}{r} \right) = \\ & - \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} \right] - f_\theta \\ & \tau_{rr} = 2\eta \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad \tau_{r\theta} = \eta \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right), \\ & \tau_{\theta\theta} = 2\eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} \right) \end{aligned} \quad (1-2)$$

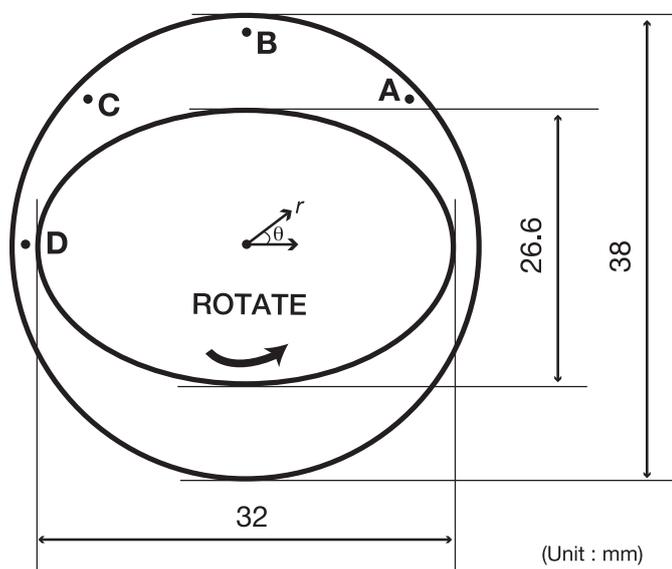
また、 f_r 、 f_θ は Immersed Boundary 法に用いられる体積力であり、ナビエ・ストークスの運動方程式に外力項として導入される。ここで、 f は以下のように表される。

$$f = \frac{\alpha(u_p - u_f)}{\Delta t} \quad (1-3)$$

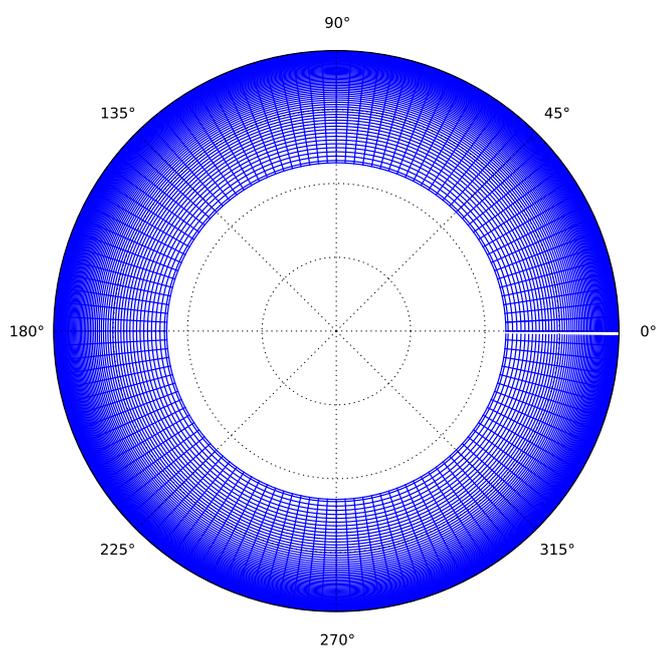
ここで、 α [-] はコントロールボリューム内の固体相の体積占有率であり、 u_p [m/s] は固体相の移動速度、 u_f [m/s] は流体連続相の速度であり、 Δt [s] はタイムステップである。Immersed Boundary 法では、最初にコントロールボリューム内が全て流体で満たされていると仮定して計算を行い、この時の速度を u_f とする。次に α を算出し、 u_p とともに Eq. (1-3) に適用し、固体相が存在している時の体積力を算出して、外力項としてナビエ・ストークス方程式に与えることで固体相の境界条件を満足させる解を得る。この時実際の流体速度は以下の形で与えられる。

$$u = (1 - \alpha)u_f + u_p \quad (1-4)$$

前章で行った円筒座標系の計算領域に、楕円形上のローターを配置して計算を行った。今回用いた計算領域を Figure A.1 に示す。計算領域の形状としては外部円筒径は 38 mm とした。回転体としては、長径 32 mm、短径 26.6 mm の楕円状の回転体を外部円筒と同心状に配置した。格子点数は前回と同様に半径方向に 81 点、回転方向に 122 点であるが、外側の円筒付近で格子間隔が密になるような配置とした。楕円体の回転速度は 200, 300 RPM と変化させた計算を行った。また、各条件においてローターが 360° 回転するのに所要する時間を t_{cyc} とした。



(a) Geometry



(b) Grid used for computation

Figure A.1 Computational domain for the flow between two coaxial cylinders with elliptical rotor.

A.3 結果と考察

Figure A.2 (a), (b), (c), (d) に回転速度 200 RPM の時の, $t/t_{\text{cyc}} = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5 [-]$ における速度分布を示す. 角度位置によって速度分布が異なる, 非一様せん断場が得られていることが確認された. 最狭部においては高せん断が印加され, その他の箇所では小さなせん断が印加され, その局所的なせん断速度は経時的に変化することが確認された.

つづいて, $t/t_{\text{cyc}} = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5 [-]$ のときの平均の凝集体構成粒子数を Figure A.3 (a), (b), (c), (d) に示す. 楕円体の回転とともに, 高せん断が印加された箇所から凝集体の破壊が進行し, 計算領域内に非一様な凝集体分布が存在していることが確認された. $t/t_{\text{cyc}} = 0.5$ においては回転体が 180° 回転し, 系内の凝集体の分布が一様になっていることが確認された.

さらに, 局所的な凝集体のサイズ分布についての経時変化を示す. Figure A.4 に点 A, B, C, D における平均凝集体構成粒子数の経時変化を示す. ここで, 点 A, B, C, D は半径位置は $r = 18.89 \text{ mm}$, 角度位置がそれぞれ $45, 90, 135, 180^\circ$ であり, その位置は Figure A.1 にあわせて示した. 点 A, B, C, D 各点においてせん断が印加され凝集体が破壊されていく経過が確認された. それぞれの凝集体の破壊挙動において, 低破壊速度領域と高破壊速度領域が交互に現れることが確認された. この高破壊速度領域はそれぞれの点において回転楕円体の長径部分が通過する時刻に対応しており, 高せん断が印加された時に凝集体の破壊がより進行することが確認された.

つづいて, 楕円体の回転速度が凝集体の破壊挙動に与える影響を示す. 回転速度が 300 RPM の際の, $t/t_{\text{cyc}} = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5 [-]$ のときの平均の凝集体構成粒子数を Figure A.5 (a), (b), (c), (d) に示す. 200 RPM (Figure A.3) の時と比較して凝集体の破壊がすみやかに進行している様子が確認された. さらに Figure A.6 に, 回転速度が 300 RPM の際の点 A, B, C, D における平均凝集体構成粒子数の経時変化を示した.

200 RPM (Figure A.4) の時と比較すると、どちらも低破壊速度領域と高破壊速度領域が交互に繰り返す挙動であり、さらに回転速度によって凝集体の破壊速度が異なっていること様子が確認された。

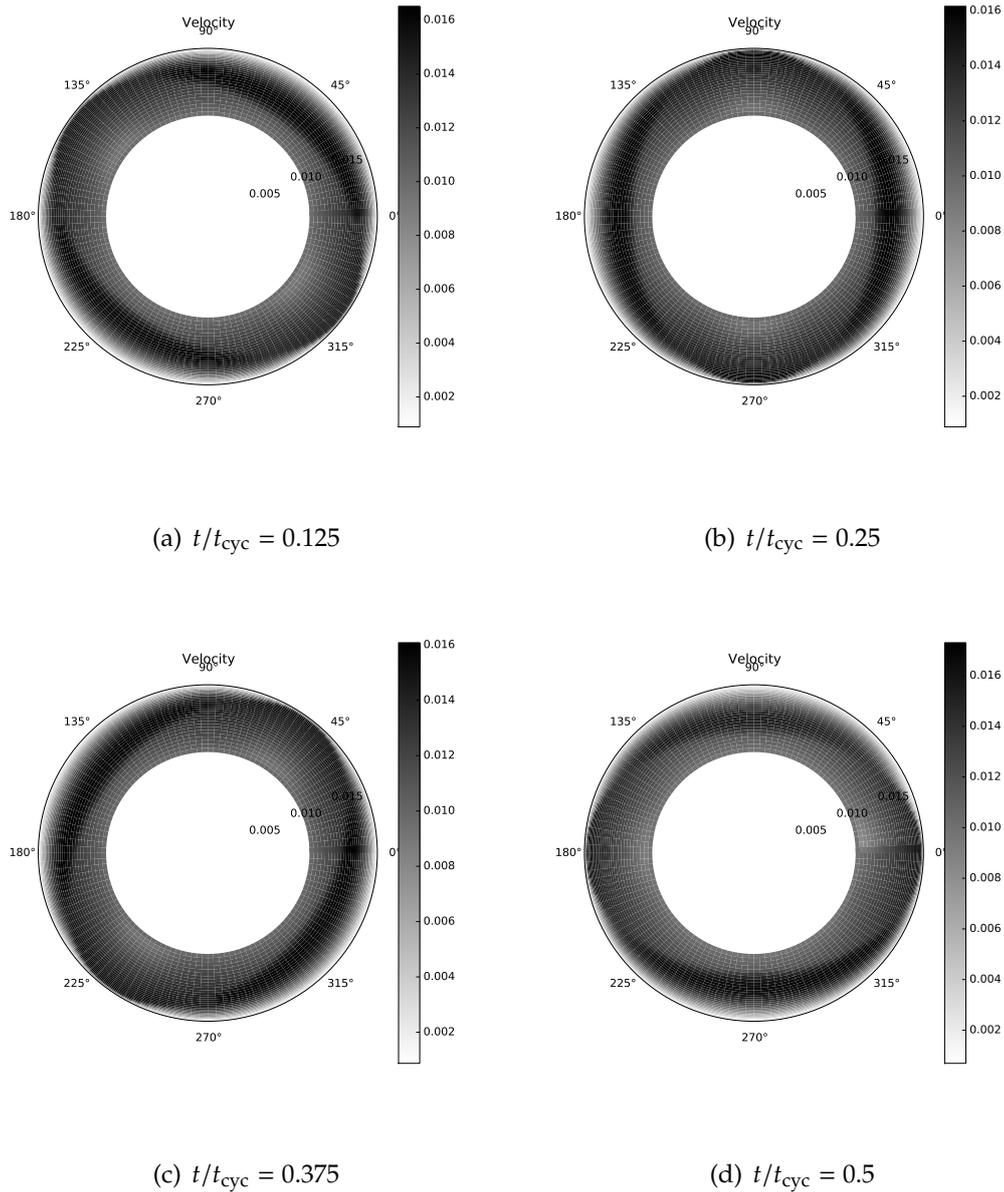


Figure A.2 Time variation of the velocity distribution in the flow between two coaxial cylinders with elliptical rotor(rotational speed: 200 RPM): $t/t_{\text{cyc}} = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$.

A.4 結言

本章では計算領域の形状が経時的に変化する条件での計算を行い、せん断速度が非定常に変動するせん断場での微粒子の分散・凝集挙動の数値計算を行った。また計算領域を円筒内の流れ場に拡張した計算を行い、座標系も円筒座標系を採用して計算を行った。

結果としては、流動場内のせん断速度は楕円板の長軸先端と外部円筒の間で最大となるため、凝集体の破壊は楕円板の長軸先端部が通過した領域から進行するが、回転方向の位置によって楕円板が通過するタイミングは異なるため、凝集体の破壊挙動の経時変化は回転方向の位置によって異なった特性を示すことが確認された。また、このような非一様せん断場ではスタートアップ時に楕円板の長軸先端部において逆流する様な流れ場が発生するため、印加されるせん断の履歴が回転位置によって異なり、結果として凝集体の破壊挙動の時間特性にも大きな影響を与えることが明らかになった。さらに楕円板の回転速度を変化させた計算を行い、せん断印加条件の違いによって凝集体の破壊特性が異なることを示し、製造プロセスの設計に対して有用な知見を与えるツールとなりうる可能性を示した。

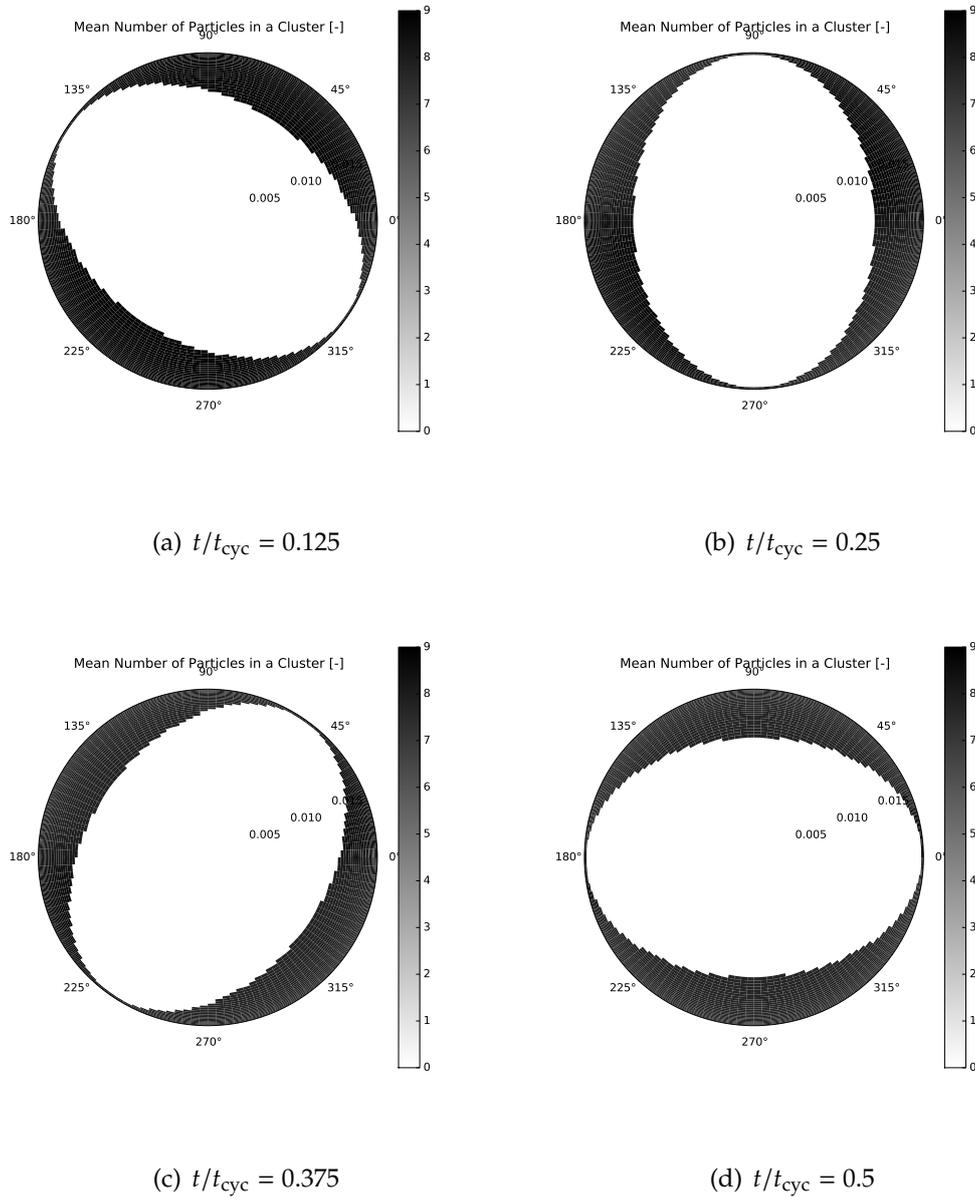


Figure A.3 Time variation of distribution of the mean number of particles in a cluster in the flow between two coaxial cylinders with elliptical rotor (rotational speed: 200 RPM): $t/t_{cyc} = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$.

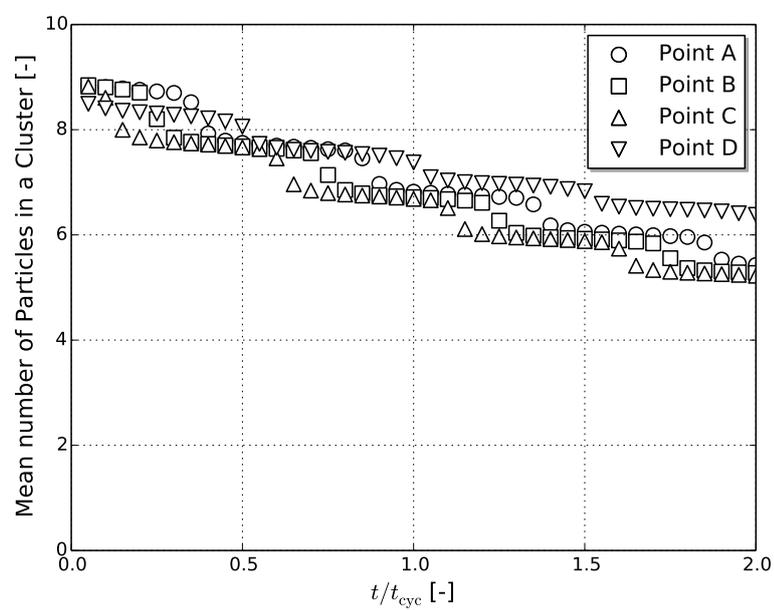


Figure A.4 Time variation of the mean number of particles in a cluster at Point A, B, C, D (rotational speed: 200 RPM).

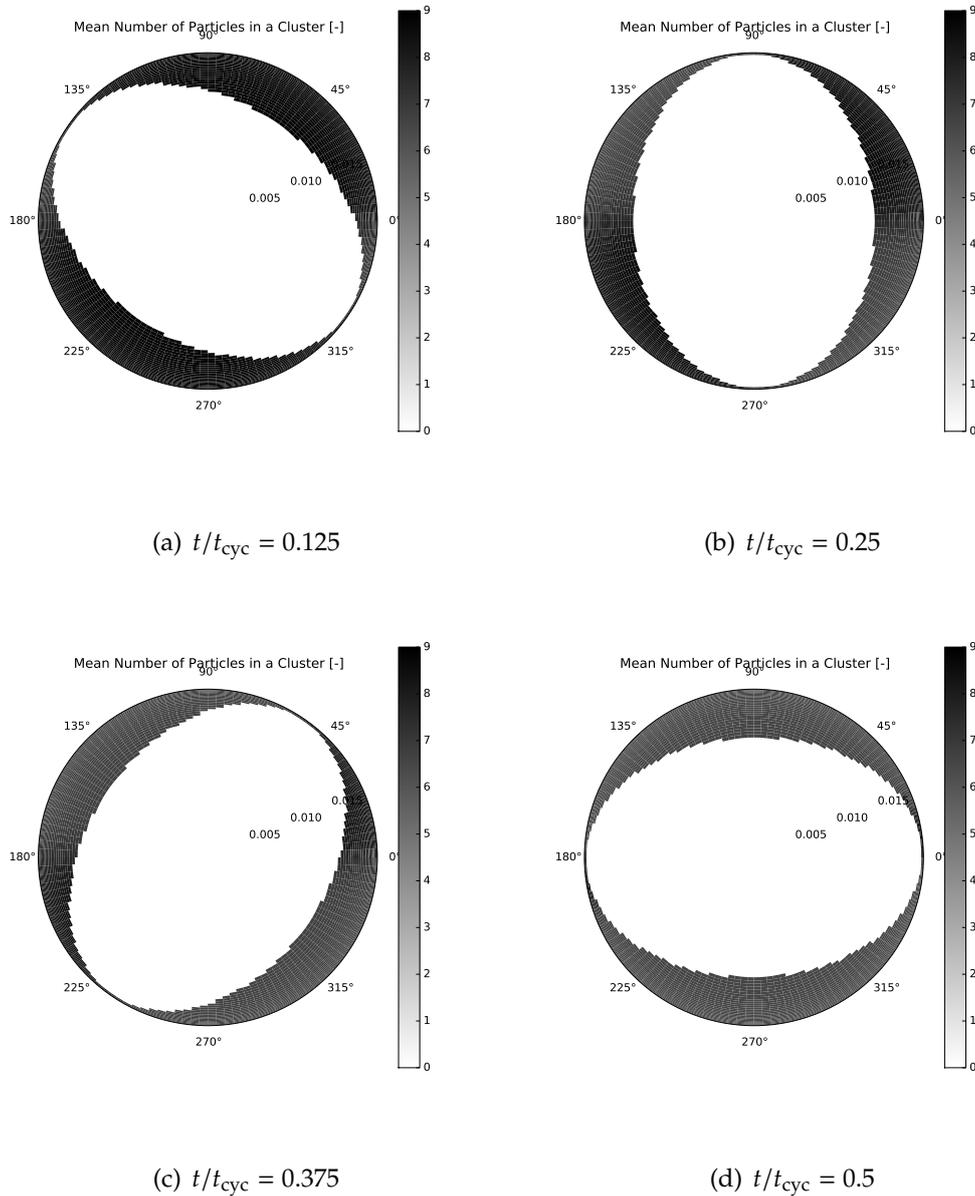


Figure A.5 Time variation of distribution of the mean number of particles in a cluster in the flow between two coaxial cylinders with elliptical rotor (rotational speed: 300 RPM): $t/t_{cyc} = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$.

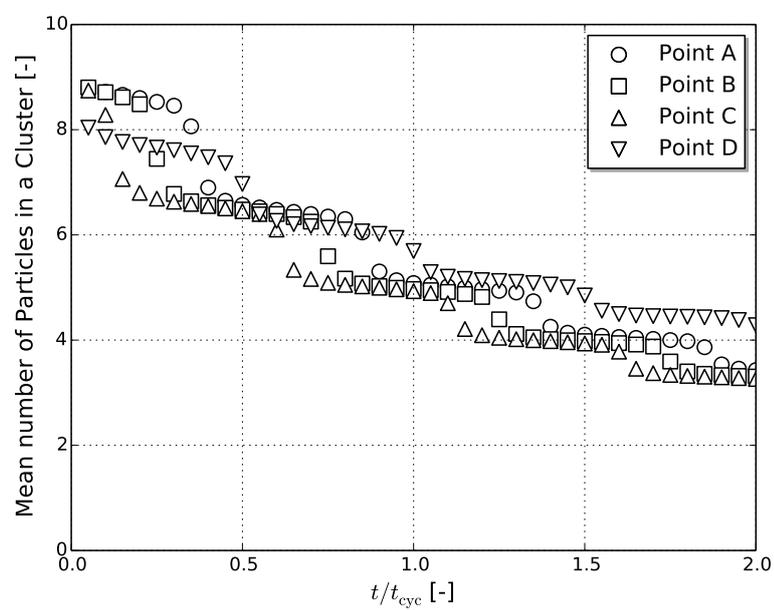


Figure A.6 Time variation of the mean number of particles in a cluster at Point A, B, C, D (rotational speed: 300 RPM).