

# コロイド分散系シミュレーター KAPSEL を用いた

## ペーストの剪断の記憶の数値実験

### Numerical simulation for memory of flow in paste using colloidal suspension simulator KAPSEL

- 石川諒馬, 日大院理工, 千葉県船橋市習志野台 7-24-1, E-mail:csry14002@g.nihon-u.ac.jp
- 高橋秀典, 日大理工, 千葉県船橋市習志野台 7-24-1
- 松尾洋介, 日大理工, 千葉県船橋市習志野台 7-24-1
- 村松旦典, 日大理工, 千葉県船橋市習志野台 7-24-1
- 中原明生, 日大理工, 千葉県船橋市習志野台 7-24-1, E-meil:nakahara@phys.ge.cst.nihon-u.ac.jp
- Ryoma Ishikawa, Nihon Univ, Narashinodai 7-24-1, Funabashi-shi, Chiba, 274-8501, Japan
- Hidenori Takahashi, Nihon Univ, Narashinodai 7-24-1, Funabashi-shi, Chiba, 274-8501, Japan
- Yousuke Matsuo, Nihon Univ, Narashinodai 7-24-1, Funabashi-shi, Chiba, 274-8501, Japan
- Akinori Muramatsu, Nihon Univ, Narashinodai 7-24-1, Funabashi-shi, Chiba, 274-8501, Japan
- Akio Nakahara, Nihon Univ, Narashinodai 7-24-1, Funabashi-shi, Chiba, 274-8501, Japan

It is found that a paste remembers the direction of the applied external force by its plasticity. For example, a paste remembers the direction of flow motion and, when it is dried, the desiccation cracks propagate parallel to the flow direction. However the mechanism of memory of flow is still unknown. In this study, we intend to reproduce the memory effect of flow by the simulator for dynamics of colloidal dispersions called KAPSEL. As a result, we understand that spatial distribution of velocity of particles becomes like sinusoidal waves in the span direction of the flow. At the same time, it is shown that an anisotropic network of particles is formed along the flow direction. It is also confirmed that the anisotropic network of particles survives even after the shear flow motion is stopped, as is shown in real experiments.

#### 1. 緒言

干上がった沼地などでは等方的でランダムな乾燥亀裂パターンを見ることができる。近年の報告では、この亀裂を自在に制御し、異方的なパターンに変えることができるとされている<sup>[1-2]</sup>。この発見は科学として大変興味深く、工学への応用も期待されている。泥のような高濃度の固液混合液(ペースト)は塑性という性質を有することで、乾燥前に加えられた外力の方向を記憶することができる。まさに、これこそが亀裂パターンを制御する一つの重要な要素である。例えば、炭酸水酸化マグネシウム(平均粒子径数 $\mu\text{m}$ )と純水から成るペーストの場合、乾燥前に1分だけ水平加振をしておくだけで、加振中につくられた剪断による流れの流線の方向を記憶し、流線に平行に亀裂が走る(剪断の記憶)<sup>[3-4]</sup>。

ペーストが剪断を記憶できるメカニズムは解明されていない。顕微鏡で覗いても濁りで何が起きているのか観察できない。そこで今回我々は、異方的な亀裂の種となるのは粒子配置の疎密構造であろうと仮定し、シミュレーションで液体と相互作用する粉粒子の動きを追跡することで、メカニズム解明を試みた<sup>[5]</sup>。

はじめに我々は、粒子の体積比率、ポテンシャルエネルギー、剪断速度を変数として、粒子の構造形成を観察し、形態相図を作成することで、粒子同士が構造を作りやすい領域を確認した。次に、特徴的な構造を観やすくするために、ひとつの奥行方向にだけシステムサイズを拡張し、得られた結果の速度分布や粒子密度分布も調べた。最後に、加えていた剪断を途中で停止させ、その場合にも特徴的な構造は残されているのかを確かめた。

本研究のシミュレーションには、KAPSEL というコロイド・微粒子分散系の動的現象を計算するために開発されたものを利用した<sup>[6-7]</sup>。

#### 2. KAPSEL の特徴と基礎方程式

KAPSEL は OCTA (Open Computational Tool for Advanced material technology) のインターフェースを一部利用している<sup>[8]</sup>。OCTA は高分子などのソフトマターからなる機能材料の開発を目的として開発されたもので、現在一般に公開されており、KAPSEL は OCTA のエンジンのひとつに位置づけされる。KAPSEL は微粒子の沈殿ダイナミクスやコロイド分散系のレオロジー、荷電コロイド粒子の電気泳動など、微粒子分散系の複雑な動きを直接数値計算することを高効率で実現している。シミュレーションの立場から見た微粒子分散系の特徴は、計算の対象となる空間・時間のスケールが原子や分子のマイクロなスケールと比べて桁違いに大きいことである。

KAPSEL は、コロイドと溶媒の運動を連動させるモデルとして、Fig.1 にあるようにコロイド表面に近接する格子点状上に表面からの距離に応じた補助変数を置いて界面位置を指定する方法で粗視化し計算の効率化を図っている(補助関数  $\phi = \sum_{i=1}^N \phi_i$  (粒子領域で  $\phi = 1$ , 溶媒領域で  $\phi = 0$ ))。

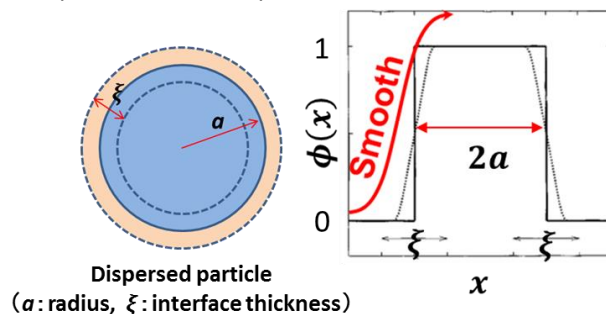


Fig.1 Definition of interface profile

基礎方程式としてはでは粘性率  $\eta$ , 密度  $\rho$  のニュートン流体中に分散した,  $N$ 個の半径  $a$  の球状粒子の運動を考える. 溶媒は非圧縮として Navier-stokes 方程式に従って流速ベクトル  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  の時間変化を追跡し, 微粒子は Langevin 方程式<sup>[9]</sup>に従うものとして並進座標  $\mathbf{R}_i(t)$ , 並進速度  $\mathbf{V}_i(t)$ , 回転座標  $\mathbf{Q}_i(t)$ , 角速度  $\mathbf{\Omega}_i(t)$  の時間変化を追跡する (粒子番  $i = 1, \dots, N$ ).

溶媒の運動方程式

$$\rho(\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \phi \mathbf{f}_p \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2)$$

ここで,  $P(\mathbf{x}, t)$  は溶媒の圧力であり,  $\phi \mathbf{f}_p$  は分散粒子表面での境界条件を満たすための拘束力である.

微粒子の運動方程式

$$M_p \dot{\mathbf{V}}_i = \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^{other} + \mathbf{G}_i^V \quad (3)$$

$$\mathbf{I}_p \cdot \dot{\mathbf{\Omega}}_i = \mathbf{N}_i^H + \mathbf{N}_i^{other} + \mathbf{G}_i^\Omega \quad (4)$$

$i$ 番目の粒子の運動が, 粒子の質量  $M_p$ , 慣性モーメント  $\mathbf{I}_p$  として上式に従い,  $\mathbf{F}_i^H, \mathbf{N}_i^H$  は微粒子が流体から受ける力とトルクであり, 流体・微粒子間で運動量が保存するように  $\phi \mathbf{f}_p$  と関連づけられている.  $\mathbf{F}_i^{other}, \mathbf{N}_i^{other}$  は流動による力以外による力とトルクであり, コロイド粒子間での引力と斥力, 重力, などを表し,  $\mathbf{G}_i^V, \mathbf{G}_i^\Omega$  は熱揺らぎにより粒子に働くランダム力とトルクである.

### 3. シミュレーション条件と結果

実験による亀裂の観察は真上から二次元的な状態を観る. シミュレーションでも粒子配置の観察は同様に行う. また, 剪断を加えた時の粒子に特徴的な動きが観られたため, この動きを捉える方法として, 速度の正負で色分けをしている (Fig.2). 境界条件としては, 本研究の対象となる, 剪断の記憶の元となる粒子構造ができていないかを確認するため, 剪断を与える工夫がなされた Lees-Edwards 周期境界条件<sup>[10]</sup>を用いている. そして今回は重力と熱揺らぎは考慮しないものとする.

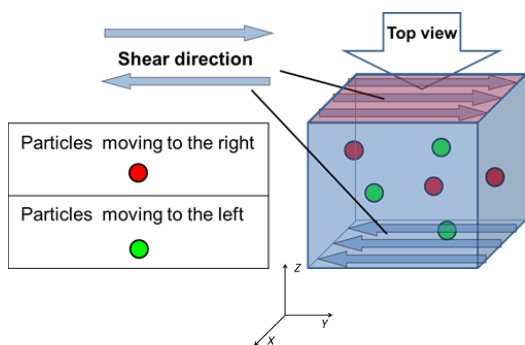


Fig.2 Numerical setup

はじめに行うシミュレーションのシステムサイズは  $2^6 \times 2^6 \times 2^6$ , それに対して一つの粒子の直径は 3 としている. 実験と対応させるための主要なシミュレーションでのパラメータとして以下のものを考える必要がある. 一つ目に, 実験ではペーストが塑性性を有するように粉の体積比率が割合高い必要がある. 二つ目に, ペーストが降伏応力以上の剪断を受ける必要がある. 三つ目に, コロイドがクラスターをつくるために粒子間引力により相互に引き合う必要がある. 加えて, 実験結果によると剪断の方向を記憶できるコロイドサスペンションは流体中でコロイド粒子が帯電し

ていない場合に限定されている. 以上を踏まえて, システム全体に対する粒子の体積比率  $\rho = 5, 10$  および  $15$ , 剪断速度  $\dot{\gamma} = 10, 100$  および  $1000$  とした相図を粒子間のポテンシャルエネルギー  $\varepsilon = 10^6$  と  $10^7$  について Fig.3 に示す.

次に, 得られた相図の特徴的な条件の中の 1 点の  $\rho = 5, \dot{\gamma} = 1000, \varepsilon = 10^6$  をピックアップし, 粒子構造を確認しやすくするためにシステムサイズを  $2^8 \times 2^5 \times 2^5$  と各軸方向に対し  $x$  方向に長くした場合のシミュレーションを行うとともに,  $y$  方向の速度の  $x$  空間分布と粒子密度の  $x$  空間分布を調べた (Fig.4).

さらに Fig.4 の時点 ( $t = 0.1$ ) で剪断を停止させた場合に速度の空間分布と粒子密度の空間分布はどのように変化していくのかをシミュレーションし,  $t = 0.25$  の時点の結果を Fig.5 に示す. ここで剪断を停止させたのは, 実験で剪断を加えるのはたかだか数十秒であり, 亀裂が生じるまで加え続けているわけではないからである. 特徴的な粒子構造が剪断を止めても残されていないと, 特徴的な亀裂も発生しないだろうと考えられるため, こうした確認が必要とされた.

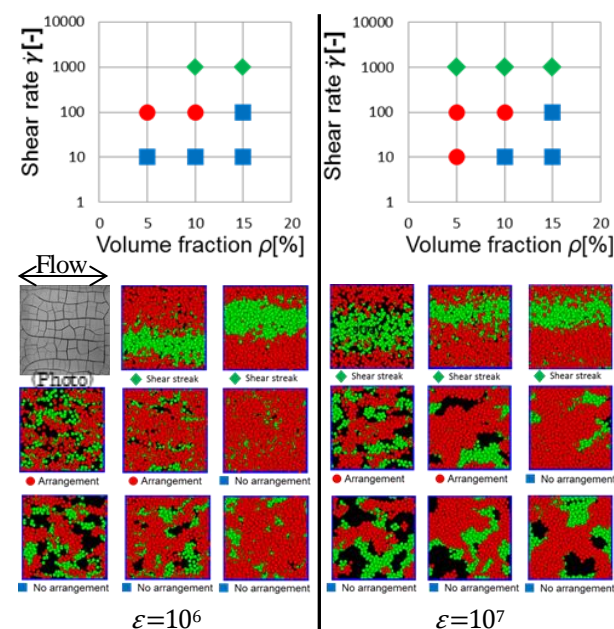


Fig.3 Morphological phase diagrams of spatial patterns of colloidal suspension as functions of volume fraction of colloidal particles and shear rate at potential energy of  $\varepsilon = 10^6$  and  $10^7$ . Each snapshot is taken as a top view. (Photo shown as gray scale) Crack pattern of memory of flow obtained by experiment, ● Elongated clusters along flow direction, ◆ Shear streak, ■ No arrangement.

Fig.3 からポテンシャルエネルギーによりクラスターを作り剪断方向に引き伸ばされている領域が確認できる (●). 剪断速度が小さい場合と体積比率が大きい場合にはクラスターはつくることができても, 引き伸ばされてはならず, 異方的な構造は観られないと判断した (■). そして注目すべきなのは, 剪断速度が大きい  $\dot{\gamma} = 1000$  ではないずれにおいても同様に, 剪断の速度方向によって色分けした粒子が縞模様の対向流を作っていることである (◆). 我々は◆に観られる縞模様が剪断の記憶の縞模様と一致するならば, 水平方向にシステムを拡張すれば縞の組数も増えると考えシミュレーションをし, 期待通り縞の組数は増加することを確認した. また,  $y$  方向の粒子速度の空間分布は正弦波状になり, 粒子密度 (density) の空間分布に異方的なネットワークが作られてい

ることもわかった (Fig.4). 最後に剪断を縞模様が形成されている  $t = 0.1$  で停止させた場合のシミュレーションにおいてであるが, Fig.5 の結果から速度も減衰し, 色分けをした粒子の縞の数も減ってはいるが, この状態でも疎密構造は確認することができる. よって, 剪断を止めても塑性により異方的な構造が残されることがわかった.

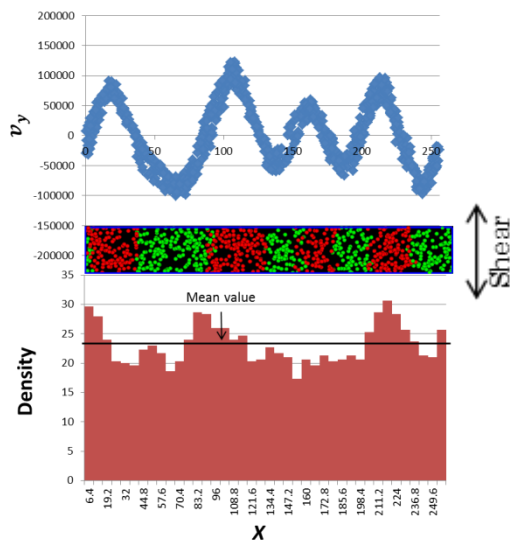


Fig.4 Snapshot of particle configuration under shear taken as a top view and spatial distributions of velocity of particles and density at  $t = 0.1$ .

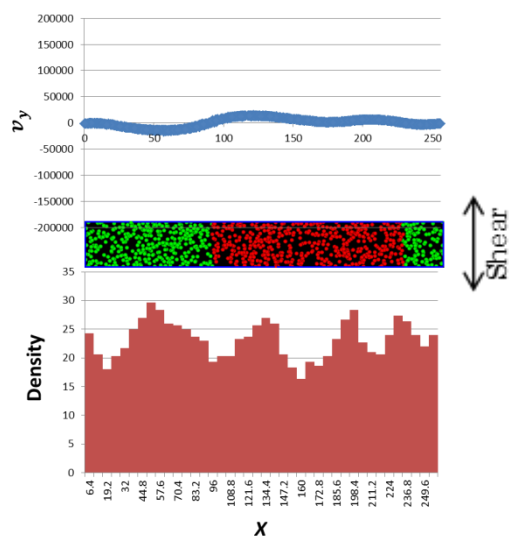


Fig.5 Snapshot of particle configuration at  $t = 0.25$  after the shear motion is stopped at  $t = 0.1$ . The figure is taken as a top view and spatial distributions of velocity of particles and density.

#### 4. まとめ

本研究により以下の結果が得られた.

- ・適度な粒子体積比率, 剪断速度, ポテンシャルエネルギーにより剪断方向に引き伸ばされたクラスターがつかられる
- ・剪断速度が大きいと対向流による縞模様がつくられ, 剪断のスペン方向にシステムを広げることで縞の組数も増える
- ・つくられた対向流による異方的な粒子の空間密度分布は剪断を途中で停止させても残される

我々は実験で異方的な亀裂破壊が生じるのは, 加えられる外力の方向に応じて粉粒子が疎密構造をつくるためであると考えている. そして亀裂が進展するのは, 疎密構造の疎の部分であると予想していた. 今回シミュレーションにより, 剪断によって対向流がつかられることと同時に疎密構造が形成され剪断停止後も残されることが確認されたので, ペーストの剪断の記憶を説明するモデルの解明に一歩近づけたのではないだろうか.

今後実験で対向流の存在を検証することにも取り組み, 剪断の記憶のメカニズムの解明にさらに近づきたい.

#### 参考文献

- (1) 中原明生, 松尾洋介, 大信田丈志, 「ペーストの記憶効果と破壊の制御への応用」日本物理学会誌 第 70 巻 (2015 年) 第 3 号 179-187.
- (2) A. Nakahara and Y. Matsuo, "Imprinting Memory Into Paste and Its Visualization as Crack Patterns in Drying Process", J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1362-1365.
- (3) A. Nakahara and Y. Matsuo, "Transition in the pattern of cracks resulting from memory effects in paste", Phys. Rev. E, **74** (2006) 045102(R).
- (4) Y. Matsuo and A. Nakahara, "Effect of interaction on the formation of memories in paste", J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 024801.
- (5) 石川諒馬, 高橋秀典, 松尾洋介, 大竹智久, 村松旦典, 中原明生 「コロイド分散系シミュレーター KAPSEL を用いたペーストのメモリー効果の数値実験」第 58 回日本大学理工学部学術講演会 (2014 年) .
- (6) <http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp>
- (7) Y. Nakayama, R. Yamamoto, Phys. Rev. E **71**, 036707 (2005).
- (8) <http://octa.jp>
- (9) 岩波講座 現代物理学の基礎 6 第 5 章 (久保亮五) .
- (10) Lees, A. W., and S. F. Edwards. "The computer study of transport processes under extreme conditions." Journal of Physics C: Solid State Physics **5.15** (1972): 1921.