

## 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 Numerical simulation of memory effect of paste using colloidal suspension simulator KAPSEL

○石川諒馬<sup>1</sup>, 高橋秀典<sup>2</sup>, 松尾洋介<sup>3</sup>, 大竹智久<sup>4</sup>, 村松旦典<sup>4</sup>, 中原明生<sup>5</sup>

\*Ryoma Ishikawa<sup>1</sup>, Hidenori Takahashi<sup>2</sup>, Yousuke Matsuo<sup>3</sup>, Tomohisa Ohtake<sup>4</sup>, Akinori Muramatsu<sup>4</sup>, Akio Nakahara<sup>5</sup>

It is found that a paste remembers the direction of the applied external force and the memory of such force is visualized as the direction of crack propagation which appears in the drying process (memory effect of paste). Two types of memories are reported, one is the memory of flow and the other is the memory of vibration, but the mechanism of each memory effect 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, by taking into account the paste shows the memory of flow only when it is visco-plastic but with a relatively low solid volume fraction which can flow and colloidal particles are not charged in water and attract each other via van der Waals interaction.

### 1. 緒言

ペーストが乾燥・収縮により破壊した際に発生する亀裂の制御は、物理現象として興味深い。近年は幅広い分野での工学的応用に向けた研究が進められている。

ある特定のペーストは乾燥前に加えた外力の影響に応じて、乾燥後、わかっているだけで3つの亀裂パターンを表す。通常の、乾燥前に加振されていない場合は、干上がった沼地のような等方的なセル状の亀裂パターンが発生する。一方で、塑性を持つが比較的低密度状態のペーストが加振時にペースト全体が流れる挙動を示す場合、流れに平行な縞状の亀裂が発生する。また高密度状態のペーストが加振時に揺れる挙動を示す場合、揺れに垂直な亀裂が発生する(図1)。粉の体積比率と加振の強さをパラメーターとした相図に表すとそれぞれの領域・境界がよくわかる<sup>[1-2]</sup>。

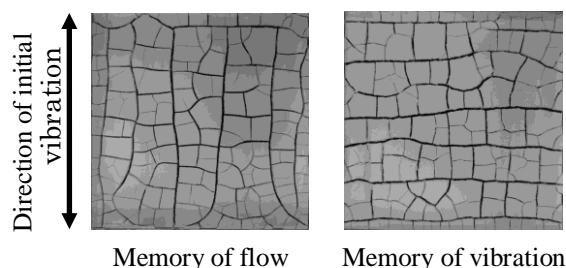


Fig.1 Crack patterns induced by memory effects<sup>[2]</sup>

この2つのパラメーターに関わらず、粉や溶媒の種類や組み合わせ、粉の帯電状態等によって、残すことができる記憶は決まっているとされている。例えば、

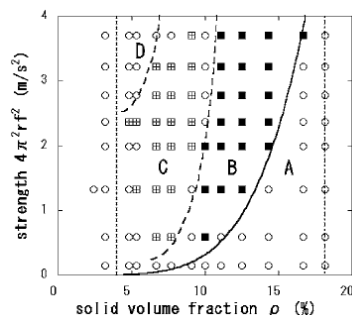


Fig.2 Morphological phase diagram of the crack patterns that appear in the drying process of pastes made of magnesium carbonate hydroxide. (○:isotropic cellular crack patterns, ■:lamellar cracks with the direction perpendicular to the direction of the initial vibration, 田:lamellar cracks with the direction parallel to the direction of flow motion.)<sup>[3]</sup>

炭酸カルシウムと水のペーストは揺れの記憶のみを残す。炭酸水酸化マグネシウムと水のペーストは状況に応じて揺れの記憶と流れの記憶の両方を残す(図2)<sup>[3]</sup>。

さて、こうしたペーストの記憶は、ペースト内の粉が加えられた外力によってある法則をもって配置変えをすることで残っているはずである。この配置換えの際に記憶を決定づける重要な条件とは、いったいどんなものだろうか。これを探るため、もしくは、これまでの研究の中で重要であろうと考えられてきたものが本当に重要であるか確認するため、この研究ははじまる。濁ったペーストの中の、配置変えをする粉を観察

することは大変難しい。よってシミュレーションによって研究を進め、ペーストの記憶(本研究では乾燥効果を踏まえない粉の配置)を再現することを達成することで記憶に重要な条件を見つけ出す。

本研究では、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シミュレーターに適宜改良を加えながら利用する<sup>[4-5]</sup>。KAPSEL は、OCTA (高分子等のソフトマテリアルからなる機能材料の設計を目的に開発されたシミュレーションシステム)のインターフェースを一部利用している。

## 2. KAPSEL によるシミュレーション

微粒子分散系の、シミュレーションの立場から見た特徴は、注目する空間と時間のスケールが原子・分子のミクロなスケールに比べはるかに大きいことである。そのため、微粒子自身の運動に加え、周囲流体による協調運動が起こるため長時間の緩和時間を示す。ミクロな粒子のシミュレーションだけでは十分な時間のシミュレーションはできないため、いくつかの粗視化が試みられてきた。KAPSEL では、鍵となる分散粒子と溶媒の運動を連動させるモデルとして、粒子表面に近接する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をとっている。

粘性率 $\eta$ 、密度 $\rho$ を持つ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とする。溶媒は非圧縮としてNS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<sup>[6]</sup> 方程式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(粒子番号は $i = 1, \dots, N$ )。この連成問題を固定直交格子上で高速かつ正確に解くためになめらかな補助関数 $\phi = \sum_{i=1}^N \phi_i$ (粒子領域で $\phi = 1$ 、溶媒領域で $\phi = 0$ )を用いて溶媒と粒子の境界を記述している。

・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。 $\mathbf{F}_i^{other}, \mathbf{N}_i^{other}$  は流体以外からの力とトルクを表し、微粒子間の相互作用や重力、浮力に当たるものである。 $\mathbf{G}_i^V, \mathbf{G}_i^\Omega$  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。

これまでの実験から、例えば流れの記憶をシミュレーションで再現するには、クーロン斥力は働かずファンデルワールス引力が働く塑性を持つが比較的低密度のコロイド分散系に対してせん断を加える必要があると予想される。現在は塑性を持つが比較的低密度状態の流れの記憶の再現を目標に研究を進めている。

## 3. 展望

シミュレーションによりペーストの記憶のメカニズムの解明に近づくことで、未だ実験されていないペーストにおいても、粉の必要な特徴がわかれば、ペーストの記憶によって、ある程度破壊を制御できるようになるだろう。そしてそれは工学的応用に拍車をかける成果になるかもしれない。

## 参考文献

- [1] 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.
- [2] A. Nakahara and Y. Matsuo, "Transition in the pattern of cracks resulting from memory effects in paste", Phys. Rev. E **74** (2006) 045102(R).
- [3] Y. Matsuo and A. Nakahara, "Effect of interaction on the formation of memories in paste", J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 024801.
- [4] <http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/kapsel/>
- [5] 公益社団法人新化学技術推進協会編 高分子材料シミュレーション—OCTA活用事例集— (2014).
- [6] 岩波講座 現代物理学の基礎 6 第5章(久保亮五)