研 究

分散系の比粘度に関するランダム抵抗網モデル

大迫 敏行

住友金属鉱山株式会社中央研究所, 〒272 市川市中国分3-18-5.

Random Resistor Network Model for the Relative Viscosity of Disperse Systems

Toshiyuki Osako

Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 3-18-5 Nakakokubun, Ichikawa 272.

Received June 23, 1995

SYNOPSIS

The Random Resistor Network Approach is applied to a modeling of the relative viscosity of disperse systems. A suspension that solid particles are dispersed in a liquid is represented by occupied or empty sites of cubic lattice. The resistivity of the heterogeneous system is equivalent to the viscosity of suspension according to the excitation-response theory. Monte Carlo simulation of zero-shear viscosity was conducted for the varied solids loading and solid/liquid bond resistance. The calculation results exhibit a good agreement with the experimental data obtained before. Bond Resistance and bond probability of particles introduced into the model enables the modeling of the dynamic viscous behavior of suspensions.

KEY WORDS

suspension, zero-shear viscosity, random resistor network, percolation, Monte Carlo simulation

1 はじめに

粉末射出成形などの粉末成形プロセスでは、粉末粒子をバインダに分散させた混練物を用いて成形を行うので、混練物の粘弾性の性質は成形時の流動に大きな影響を及ぼす。射出成形用混練物をはじめコロイド、懸濁液などの分散系では、内部構造が剪断の影響を受けるので、時間に独立なNewtonの粘性法則は一般に成立しない。分散系の粘性挙動を記述しようとする試みは古くから数多くなされている。特に零剪断粘度（剪断速度を0に近づけていったときの極限の粘度）については、Einstein¹⁾の式を始め、膨大な数の理論式、経験式が提案されている²⁾。現在では(1)に示すKrieger-Dougherty³⁾の式が、広い範囲の粒子体積率 ϕ に対してよく実験結果に合うとされる⁴⁾。

$$\eta_r = (1 - c \cdot \phi)^{-s}, \quad c, s; \text{定数} \quad (1)$$

ここで η_r は比粘度（分散系の粘度 η と媒体の粘度 η_0 の比）である。しかし、これらの式は内部構造や時間を変数として含まないので、動的な粘度の変化を記述できない。一方、懸濁液の粘度の時間および剪断速度依存性を記述しようとする試みもなされている。たとえば、Hattoriら⁵⁾は粒子クラスタを1次元の数珠型モデルで表し、懸濁液の粘度を構成要素間の摩擦、粒子の凝集速度および剪断速度などをパラメータとして時間

の関数として表現するモデルを提案している。このモデルは、粒子濃度が低く数珠型クラスタを形成しやすい系では有効であるが、一般には粘度の粒子濃度依存性が現実系と一致しない。

クラスタ形成に基づく物性の変化を取り扱うモデルとして浸透(percolation)理論がある。分散系に関しても、樹脂のゲル化現象を中心に浸透理論による研究は多くなされているが、粘度については明瞭な結果が得られていないようである⁶⁾。本研究では浸透理論の考え方を適用して分散系のジオメトリをモデル化し、粘度を表すモデルを提案した。またこのモデルを用いて、計算機実験により零剪断粘度に及ぼす粒子濃度および界面抵抗の影響を求めた。さらに粒子の結合確率を導入しクラスタの形成・分解のモデル化を試みた。

2 流動度、伝導度、拡散係数の類似

刺激応答理論によれば粘弾性挙動を記述する力学的モデルと電気的性質を表す諸法則には、形式的な類似性が存在する。たとえば、Newtonの粘性法則 $\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$ には、Ohmの法則 $V = R \cdot I$ が対応する。ここで応力 σ 、粘度 η 、剪断速度 $\dot{\gamma}$ には、電圧 V 、抵抗 R 、電流 I が対応する。本モデルではこの関係を用い、ジオメトリに依存する物性値である粘度 η と抵抗 R は等価である

と考える。また不規則媒体中の拡散係数は系の伝導度 Σ (抵抗 R の逆数) に等しいことが指摘されている⁷⁾。したがって、分散系の粘度を求めることは、対応するモデルにおいて系の伝導度または拡散係数を求めることに他ならない。このうち伝導度は系のジオメトリが決まれば一意的に求められ、拡散における酔歩実験のような多数回の試行を必要としないため、数値実験を行う場合には有利である。

3 ランダム抵抗網モデル

液相媒体中に固体粒子が分散している系を考える。各格子点を粒子体積率 ϕ に等しい確率で占有させることにより、液相中にランダムに粒子を分散させる。粒子の作るクラスタは、隣り合った粒子の結合確率 $p < 1$ である時はサイト浸透、 $p < 1$ の時はサイトーボンド浸透となる。一方、空格子点すなわち媒体に着目すると、媒体の結合確率は常に1である。ここでは粒子クラスタの形成・分解を扱うので、占有格子点のサイトーボンド過程における、空格子点の浸透を考える。

通常の浸透問題では異相間のボンドは考えない。しかし、粘性を考える場合には界面の摩擦抵抗も重要な役割を果たすと考えられる。また粒子間の摩擦は、すべりを生じる場合と、結合している場合とでは異なる。占有格子点のボンド-サイト過程では、格子点間のボンドは Fig. 1 に示すように、格子点の組み合わせによって、①液-液間ボンド、②固-液間ボンド、③固-固間ボンド (すべりを生じる場合) ④固-固間ボンド (結合している場合) の4種が考えられる。上記のように、力学モデルと電気モデルの形式的類似性から、これを電気的モデルとして解析してみることは可能であろう。それぞれのボンドの抵抗を R_1 , R_2 , R_3 , R_4 とすれば、各ボンドをそれぞれの大きさの抵抗をもった導体とし、液相の浸透を考えることにより、系はランダム抵抗網 (Random Resistor Network:RRN) に置き換えることができる。それぞれのボンドに抵抗値を与えれば、あるジオメトリをもつ系の抵抗は一意的に決まる。

Fig. 1 Random Resistor Network model of a suspension. Four variations of bond between sites have the resistance, $R_1 \sim R_4$, respectively.

このようなRRN問題を含めて3次元の浸透現象は一般に解析的に解くことができない。そこで計算機によるモンテカルロシミュレーションを行った。RRNの伝導度を計算する方法とはいくつか提案されているが、ここでは臨界緩慢化の生じない転送行列法を用い、Derridaら⁸⁾のアルゴリズムに基づいて計算を行った。

4 実験および考察

4.1 零剪断粘度

系を長時間放置し、粒子クラスタ構造が確立している状態 ($p=1$) で零剪断粘度について考える。結合した粒子間のボンドは流動に寄与しないから、 $R_4=\infty$ とし、液相間ボンドの抵抗値 $R_1=1$ とする。固-液界面の摩擦抵抗は、界面の性質によって変化するので、 $R_2=1 \sim \infty$ の範囲で変わり得る。また $p=1$ なので R_3 は考えなくてよい。ここでは $L \times L \times N = 16 \times 16 \times 200$ の大きさの立方格子について、粒子濃度 $\phi=0 \sim 1$ および $R_2=1 \sim \infty$ の範囲で計算を行った。Fig. 2 には、 $R_2=1, 10, 100, \infty$ の場合について、伝導度 Σ の計算結果を液相量 $y (=1-\phi)$ に対して示す。

Fig. 2 Calculated conductivity, Σ vs the amount of liquid of suspension, y . ϕ : solid loading, R_2 : resistance of particle/liquid bond.

y が小さいときには、空格子点クラスタの大きさは有限に止まり、系は絶縁性である。ある液相量 y_c (浸透閾値と呼ばれる) に達したとき、液相クラスタは無限遠までつながり、系は導電性となる。これは粘性挙動において流動が開始することに対応する。 $y > y_c$ で伝導度は y とともに大きくなり、 $y=1$ で $\Sigma=1$ となる。 y_c および Σ は R_2 の値によって異なる。 $R_2=1$ の場合、同じ y に対して著しく大きな Σ を示し、 y_c も小さな値を示す。 $R_2 > 100$ ではほとんど $R_2=\infty$ と等しい挙動を示す。

定義から、 $R_2=\infty$ の時、液相は単純なサイト浸透とな

る。伝導度 Σ は他の臨界物性と同様に y_c 近傍で、

$$\Sigma \propto (y - y_c)^t \quad (2)$$

と表される。立方格子のサイト浸透は詳しく調べられており、大規模な数値実験から浸透閾値 $y_c = 0.3117$ 、臨界指数 $t = 1.8 \sim 2.0$ であるとされている⁹⁾。臨界指数は広い組成範囲で適用されるものではないが、ここでは(2)式を仮定して、得られた結果を用い、 $y_c < y < 1$ で最小二乗法により浸透閾値 y_c および臨界指数 t を計算した。 $y = 1$ で $\Sigma = 1$ であるので、

$$\Sigma = (y - y_c)^t / (1 - y_c)^t \quad (3)$$

$y_c = 0.27 \sim 0.30$ の時、 $t = 1.82 \sim 1.68$ で、0.999以上の相関係数が得られた。ここで $\phi = 1 - y$ 、粒子の最大体積率 $\phi_m = 1 - y_c$ 、また抵抗 $R = 1 / \Sigma$ であるから、これらを(3)式に代入すれば、

$$R = 1 / \Sigma = (1 - \phi / \phi_m)^{-t}, \quad t = 1.68 \sim 1.82. \quad (4)$$

一方、Metzner⁴⁾によれば(1)式において、 $\phi \rightarrow \phi_m$ で $\eta \rightarrow \infty$ であるから、 $c = 1 / \phi_m$ であり、このとき s は2に近い値となるとされる。したがって、

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = (1 - \phi / \phi_m)^{-s}, \quad s \sim 2, \quad (5)$$

となり(5)式は(4)式とほぼ等しくなる。すなわち、伝導度の臨界挙動を示す(4)式と、零剪断粘度に関する経験式である(5)式は形式的に一致する。計算から得られた結果を $y_c = 0.280$ ($t = 1.80$)とし、 η_r と ϕ / ϕ_m の関係に直してFig. 3に示す。Krieger-Doughertyの式とよい一致が得られることが分かる。

Fig.3 Relative viscosity converted from the result of Monte Carlo simulation vs Relative solids loading. Maximum solids loading $\phi_m = 0.72$ ($y_c = 0.28$) was used. Solid line shows Krieger-Dougherty's phenomenological formula.

また(5)式を展開し、 $\phi \rightarrow 0$ の希薄濃度領域で1次項までとると、Einsteinの式¹⁾と同形の1次式が得られる。

$$\begin{aligned} \eta_r(\Delta \phi) &= \eta_r(0) + d\eta_r/d\phi(0) \cdot \Delta \phi \\ &= 1 + s \cdot \Delta \phi / \phi_m \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、上記の $s(t) = 1.80$ 、 $\phi_m = 1 - y_c = 0.720$ を用いれば、

$$\eta_r = 1 + 2.5 \Delta \phi \quad (7)$$

となり、Einsteinの式における2.5と等しい係数が得られる。

以上のように、ランダム抵抗網モデルに基づく粘性モデルは単純であるが、従来提出されている零剪断粘度の結果とよく一致する。なおここでは、粘性挙動と伝導度との類似性、および数値実験の有効性を検証するために、Krieger-Doughertyの式と伝導度の臨界挙動の形式および指数の比較を行った。しかし、本研究における数値実験は臨界指数を前提とするものではなく、むしろ y が y_c から遠く、解析的な議論ができない条件下でも粘度が求められることに特徴があると考えられる。

4.2 粘度に及ぼす粒子結合率の影響

分散系の粘度の時間的変化は、粒子間相互作用によるクラスタの形成および攪拌によるその分解などによって生じる。ランダム抵抗網モデルにおいて、結合確率 p を導入することにより、クラスタの形成・分解を表すことを試みた。

簡単のために、粒子の分布自身は時間平均的に一定(ランダム分布)であるとし、凝集・攪拌によって生じる近接粒子の「結合」⇌「すべり」の状態変化を粒子クラスタのボンド-サイト過程として表す。結合状態を表す R_4 ボンドの割合を結合確率 p として、粒子クラスタ分布に対して前節と同様に系の伝導度を計算することにより、比粘度 η_r を p の関数として求めることができる。ここでは、種々の粒子量に対して、 p を0~1の範囲で変化させて計算を行った。この場合には R_2 、 R_3 の値が必要となるが、Fig. 4には、 $y = 0.4$ 、 $R_2 = 100$ 、 $R_3 = 1, 10, 100$ として計算を行った結果を示す。

η_r は p とともに増加するが、その様子は R_3 の値によって大きく変わる。 $R_3 = 10, 100$ の場合には p による η_r の変化は小さく、また分散が非常に大きい。 $R_3 = 1$ では、 η_r は p とともに増加する。

次に、 $R_3 = 1$ として、 η_r に及ぼす p および y の影響を調べた結果をFig. 5に示す。 $y = 0.5$ と粒子量が少ないときには、 p による η_r の変化は小さいが、粒子量が多い $y = 0.3$ では、 p の増加と共に η_r は急激に大きくなる。分散系に剪断を加えることによって粘度が低下するチキソトロピー現象は、粒子クラスタ構造の分解によると考えられる。ランダム抵抗網モデルに結合確率 p を導入することによって、このような現象もモデル化できる可能性がある。なおFig. 4, 5において、 R_3 が小さい場合や粒子量が多い場合に計算結果の変動が大きくなった。これらの条件では計算結果である伝導度が非常に小さい値であり、逆数である粘度の変動が大きくなる。用いた格子が比較的小さいことによるのか、本質的なものなのか、アルゴリズムを含めて今後さらに検討する必要がある。

Fig. 4 The effects of bond probability on the relative viscosity at the amount of liquid, $y=0.4$. The resistance of the bond between slipping particles, R_3 was varied.

このモデルにおいて、粒子結合確率 p を粒子の凝集速度、剪断速度、時間の関数として表せば、分散系の動的粘性挙動を記述できると考えられる。凝集モデルについては、希薄系におけるSmoluchowskiの方程式を始め、多くの検討がなされている。Hattoriら⁵⁾は、攪拌による機械的エネルギーと粒子の表面エネルギーに基づいた凝集速度式を用いて、粒子結合数を時間の関数として表している。同様の議論が本モデルにも適用され得ると考えるが、その場合、本モデルで用いた準静的クラスタ配置の妥当性についても検証する必要がある。またここでは R_2 、 R_3 を適宜に決めたが、実際の分散系の粘度測定から R_2 、 R_3 を決定する方法などを確立する必要がある。

Fig. 5 The effect of bond probability, p and the amount of liquid, y on the relative viscosity for $R_3=1$.

5 まとめ

粉末プロセスとして広く用いられる分散系の粘性挙動を表すモデルとして、ランダム抵抗網を用いたモデルを検討した。

- (1) 固体粒子と液相媒体からなる分散系を浸透理論に基づいてモデル化した。各ボンドをサイトの種類に応じた抵抗を持つ導体と考えることにより、系の比粘度はランダム抵抗網の抵抗値問題に置き換えることができる。
- (2) このモデルを用いてモンテカルロ法により分散系の比粘度を求めた。得られた計算結果はこれまで知られている零剪断粘度式とよく一致した。
- (3) 界面抵抗と粒子結合確率を考慮することにより、系の内部構造を表すパラメータをモデルに導入した。系の伝導度は界面抵抗と粒子結合確率の値によって変わる。このモデルを用いることにより、分散系の動的な粘性挙動を記述できる可能性があると考えられる。

文 献

- 1) A. Einstein: Annal. Physik, **19** (1906), 289.
- 2) I. R. Rutgers: Rheol. Acta, **2**(1962), 202.
- 3) I. M. Krieger, T. J. Dougherty: Trans. Soc. Rheol., **52**(1959), 137.
- 4) A. B. Metzner: J. Rheology: **29** (1985), 739.
- 5) K. Hattori, K. Izumi: J. Dispersion Sci. Tech., **3**(1982), 129.
- 6) D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam: Adv. Poly. Sci., **44**(1982), 103.
- 7) P.G. de Gennes: La Recherche, **7**(1976), 919.
- 8) B. Derrida, J. Vannimenus: J. Phys. A, **15**(1982), L557.
- 9) J. G. Zabolitzky: Rhys. Rev. B, **30**(1984), 4077.