解 説

粒子分散材料におけるマイクロ構造形成過程のシミュレーション

山 本 智*

1. は じ め に

樹脂にガラス繊維やタルクなどを含有した粒子分散材料では、その機械強度などの材料物性が、分散粒子の形状、サイズ、剛性、充填率、分散状態などに強く依存する。含有された粒子が凝集したり、配向することにより内部にミクロな構造を形成しているためである。このようなミクロな構造は、ほとんどが材料を成形加工する時の流動に起因するものである。例えば、繊維強化樹脂を射出成形するときには、繊維配向によって機械的性質に異方性が生じたり、流動中に繊維が破断して所望の機械強度が得られないことがよく問題となる。粒子分散材料の物性が内部構造に依存していることから、材料中に粒子のミクロな構造が形成される機構を解明すれば材料物性を推定する手がかりとなり、さらに流動条件を制御することにより所望の物性をもった材料を創製することも可能となる。したがって、流体中の粒子の運動を理解し、その結果としてどのようなミクロ構造が形成されるかを予測することは重要である。

筆者らは、粒子分散流体のミクロ構造とレオロジー特性を予測することをねらいとして粒子シミュレーション法の開発を進めている¹⁻¹⁰⁾。この方法は、繊維や板状粒子など様々な形状の粒子を球の集合体としてモデル化し、流動場において各球の運動方程式を解くことにより粒子全体の運動を解析する方法である。隣接する球をバネで結合することにより、剛直あるいは柔軟な粒子、さらには脆性な粒子の運動を解析することが可能である。粒子内および粒子間に流体力学的相互作用を考慮することにより、多数の粒子が分散した濃厚系の解析を行うことができる。

ここでは、粒子シミュレーション法の内容と、本方法を用いて繊維および板状粒子分散流体のミクロ構造とレオロジー解析、射出成形における充填材の運動解析を行った内容について紹介する。

2. 方 法

2.1 粒子モデル

粒子シミュレーション法では、アスペクト比 N の繊維、あるいは縦：横：厚さの比が $N_1:N_2:1$ ($N_1 \times N_2 = N$) の板状粒子を図1のように N 個の球 (半径 a) を用いてモデル化する。隣り合う球どうしは、引張り・曲げ・ねじりの3種類のバネで結合されており、図2(a)~(c)に示すような各変形が可能である。各変形に対して、変形量に比例した復元力 F^s あるいは復元トルク T^b , T^t が式 (1)~(3) によって各球に働く。このとき、各変形に対する粒子の剛性を表す定数 k_s , k_b および k_t は粒子の縦弾性係数 (ヤング率) E あるいは横弾性係数 (剛性率) G を用いて表すことができる。

$$F^s = -k_s r_s \quad (1)$$

$$T^b = -k_b \theta_b \quad (2)$$

$$T^t = -k_t \theta_t \quad (3)$$

ただし、 $k_s = \frac{\pi a}{2} E$, $k_b = \frac{\pi a^3}{8} E$, $k_t = \frac{\pi a^3}{4} G$ で、 r_s は結合長、 θ_b は結合角、 θ_t はねじり角の各変位を表す。

2.2 支配方程式

ここでは、せん断流動場における繊維状粒子の運動を例にして、計算方法を述べる。多数の粒子が分散した系を表すために図3に示すように、一辺の長さ L の基本セル (体積 $V = L^3$) を考えて、粘度 η の分散媒中に N 個の球で構成される粒子 M 個をランダムに分散する (図3は繊維分散流体の場合)。このとき、体積分率は次式で定義される。

$$\phi = \frac{4}{3} \pi a^3 N M / L^3 \quad (4)$$

そこへ、図3に示したせん断流動場 (せん断速度 $\dot{\gamma}$) を次式で与えて、周期境界条件を考慮して粒子の運動を計算する。

$$v_x = -\dot{\gamma} y, \quad v_y = 0, \quad v_z = 0 \quad (5)$$

粒子を構成する各球の位置を $\mathbf{r}_i$ 、配向角を θ_i 、速度を $\mathbf{v}_i$ 、角速度を $\boldsymbol{\omega}_i$ で表すと、各球の並進運動と回転運動の方程式および結合した球との間で滑りが無い条件は次のようになる。

* Satoru YAMAMOTO: (株)豊田中央研究所 フロンティア研究第5グループ (480-1192 愛知県長久手町長湊横道 41-1)

(a) 繊維モデル

(b) 板状粒子モデル

図 1 繊維および板状粒子モデル

図 2 変形による結合球間の配置の変化：(a) 引き張り，(b) 曲げ，(c) ねじり

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum \mathbf{F}_i^s + \sum \mathbf{f}_{ij} + \mathbf{F}_i^h + \sum \mathbf{F}_{ij}^p \quad (6)$$

$$\frac{2}{5} m a^2 \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} = \sum \mathbf{T}_i^b + \sum \mathbf{T}_i^t + \sum (\mathbf{f}_{ij} \times a \mathbf{n}_{ij}) + \mathbf{T}_i^h \quad (7)$$

(13)

流れ方向

図 3 セン断流動場におかれた繊維分散流体

$$\mathbf{v}_i + a\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{n}_{ij} = \mathbf{v}_j + a\boldsymbol{\omega}_j \times \mathbf{n}_{ji} \quad (8)$$

ただし， $\mathbf{n}_{ij}$ は隣り合う球の中心を結ぶ方向の単位ベクトル

$$\mathbf{n}_{ij} = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) / |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| \quad (9)$$

であり， m は球の質量， $\mathbf{F}_i^h$ と $\mathbf{T}_i^h$ は各球が流体から受ける粘性力と粘性トルクである．また， $\mathbf{F}_i^s$ は引張り変形に対する復元力， $\mathbf{T}_i^b$ は曲げ変形に対する復元トルク， $\mathbf{T}_i^t$ はねじり変形に対する復元トルク， $\mathbf{f}_{ij}$ は結合した球の間に働く摩擦力であり，総和記号は両側の球との間の力およびトルクを考えることを意味する． $\mathbf{F}_{ij}^p$ は粒子間の流体力学的相互作用を表す項であり，球 i と他の粒子を構成する球との間の力を考慮する．式 (6)～(8) を連立させて各球の運動すなわち粒子全体の運動を計算する．

2.3 粒子分散流体の応力

粒子分散流体の応力の各成分は，球と流体との摩擦による散逸エネルギーに基づいて求めることができ，例えばせん断応力 σ_{xy} と法線応力 σ_{xx} は次のように表される．

$$\sigma_{xy} = \left(1 + \frac{5}{2}\phi\right)\eta(\kappa_{xy} + \kappa_{yx}) + \Delta\sigma_{xy} \quad (10)$$

$$\sigma_{xx} = P + \Delta\sigma_{xx} \quad (11)$$

ただし， $\boldsymbol{\kappa}$ は速度勾配テンソル， P は圧力である．式 (10) の第 1 項は粒子を分散したことによる寄与であり，式 (10) と (11) における第 2 項が粒子間の相互作用による寄与である．これらは次のように表すことができる．

$$\Delta\sigma_{xy} = \frac{1}{V} \left(\sum_i F_{ix}^h r_{iy} - \frac{1}{2} \sum_i T_{iz}^h \right) \quad (12)$$

$$\Delta\sigma_{xx} = \frac{1}{V} \sum_i F_{ix}^h r_{ix} \quad (13)$$

2.4 粒子間相互作用

一般に、粒子分散系の流体力学的相互作用は多体問題として扱われるが、本方法においてそれを用いることは計算量から考えて現実的ではない。そこで、流体力学的相互作用を粒子内と粒子間に分けて扱うこととし、粒子間については潤滑近似を用いて近距離の相互作用のみを考慮し、遠距離のものについては無視した。

はじめに粒子内の流体力学的相互作用について述べる。粒子を構成する各球が流体から受ける粘性力 $\mathbf{F}_i^a$ と粘性トルク $\mathbf{T}_i^a$ については、粒子内の流体力学的相互作用を考慮して、次のように N 個の球の間の多体問題として取り扱う。すなわち、各球が流体から受ける力 $\mathbf{F}_i^a$ とトルク $\mathbf{T}_i^a$ は次のように表される。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{F} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix} = -\mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{V} - \mathbf{V}_0 \\ \boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\Omega}_0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

ここで、 $\mathbf{F}$, $\mathbf{T}$ は各球に働く力とトルクを表すベクトル ($3N$) であり、 $\mathbf{V}$, $\mathbf{V}_0$, $\boldsymbol{\Omega}$, $\boldsymbol{\Omega}_0$ は各球と流体の速度と角速度を表すベクトル ($3N$) である。また、 $\mathbf{M}$ は流動性マトリックスと呼ばれる $6N \times 6N$ の行列である。各時刻における粒子を構成する各球の配置から行列 $\mathbf{M}$ を計算し、その逆行列を求めた後、式 (14) から各球に働く粘性力と粘性トルクを計算する。この操作を全ての粒子について行う。

次に、粒子間の流体力学的相互作用については、ここでは潤滑近似を用いて球と球との間の2体問題として取り扱うこととする。すなわち、球 i が他の粒子を構成する球 j に接近したときに、次の力 $\mathbf{F}_{ij}^p$ が球 i に働くものとした。

$$\mathbf{F}_{ij}^p = -\frac{3}{2} a^2 \pi \eta \frac{(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{n}_{ij}}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| - 2a} \mathbf{n}_{ij}, \quad |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| < 3a \text{ のとき} \quad (15)$$

式 (15) から分かるように、2つの球が接近するときには斥力が働き、離れようとするときには引力が働く。また、2球が接触すると力は無限大になることから、この力を考慮するだけで球どうしの重なり合いを防ぐことができることになる。しかし、実際の計算では誤差によって僅かな重なりが生じてしまう。そこで、重なったときには剛体反発力を作用させて球どうしの重なりを防ぐこととした。

3. 応 用

3.1 繊維分散流体のレオロジー解析

図3で示した基本セルを用いて、アスペクト比5および10の剛直な繊維が分散した濃度0.1~25 vol%の流体

図4 剛直な繊維分散系のマイクロ構造；(a) ひずみ10, (b) ひずみ1000 (平衡状態)

を作り、そこへせん断流動場を与えたときのマイクロ構造とレオロジー挙動を計算した。

基本セル内に100本の繊維をランダムに分散した状態を初期条件とし、繊維の濃度は基本セルのサイズを変えることによって調整する。繊維の剛性は、流動場のせん断応力 $\eta \dot{\gamma}$ と繊維のヤング率 E との比で定義することができ、繊維が十分に剛直であるように $\eta \dot{\gamma} / E = 0.0002$ と設定した。

繊維の形成するマイクロ構造の一例として、アスペクト比10の繊維が分散した5 vol%の場合を図4(a)および(b)に示す。それぞれ、ひずみ10のときのマイクロ構造とひずみ1000のときのものである。いずれの場合にも視点を変えた2つの図を示した。せん断流動場を与えた直後のマイクロ構造では、繊維が全体にせん断方向 (x 方向) に強く配向している。この状態から繊維は z 軸に垂直な面内もしくはそれに近い軌道で回転運動をしようとするが、繊維どうしが互いに相互作用するため、繊維どうしの衝突を避けるように次第に z 軸に近い軌道で

図 5 剛直な繊維（アスペクト比 5）分散系の相対粘度の変化。破線は平滑化したデータ

図 6 剛直な繊維分散系の相対粘度と濃度の関係。データは最後のひずみ 100 についての平均値

運動するようになる。その結果、図 4(b) に見られるように繊維は y 軸に垂直な面内で運動する構造へと変化する。

種々の繊維濃度について同様の計算を行った結果、準希薄系から濃厚系にかけての濃度領域で繊維が面内配向するようにマイクロ構造が変化し、それに伴って粘度のオーバーシュートが見られた（図 5）。

相対粘度と濃度の関係をプロットした図 6 では、マイクロ構造の変化の起こる濃度領域において平坦部が見られ、さらに濃厚になると粘度が急激に大きくなった。

一方、繊維が柔軟な場合 ($\eta \dot{\gamma}/E=0.004$) には図 7 に示すように、繊維が変形しながらせん断方向へ配向するマイクロ構造になる。このとき、繊維の変形により第一法線応力差が現れ、繊維分散流体に弾性的な性質が現れる。

3.2 板状粒子分散流体のマイクロ構造解析

板状粒子分散流体の例として、粒子が正方形の場合と長方形の場合についてマイクロ構造を解析した。その結果、一般に板状粒子は面配向することが明らかになった

図 7 柔軟な繊維分散系のひずみ 1000 におけるマイクロ構造

図 8 長方形板状粒子分散系のひずみ 1000 におけるマイクロ構造

が、粒子が長方形の場合には繊維分散流体の性質も合わせて発現することが分かった。すなわち、図 8 は長方形 (5:2:1) の粒子が分散した濃度 5 vol% の流体のマイクロ構造であるが、粒子が z - x 面に平行に面配向すると同時に板の長軸がせん断方向 (x 軸方向) に配向したマイクロ構造となり、板と繊維の両方の性質が現れた。

3.3 射出成形における充填材の運動解析

3次元樹脂流動解析プログラム Remylop¹¹⁾ を用いて求めた樹脂流動場において粒子の運動を計算することにより、射出成形中の充填材の運動を解析することができる。Remylop では、多面体要素分割モデルを用いて、有限体積法により射出成形時の樹脂流動を解析する。樹脂は、非等温非圧縮性の非ニュートン流体を仮定し、疑似濃度法により自由表面を計算する。解析結果として、各要素中心の流動場の時系列データが得られる。

射出成形中の繊維の運動解析例として、自動車用ハンドルの部分モデルについて、樹脂成形時の繊維の運動を計算した。直径 $10 \mu\text{m}$ 、長さ $500 \mu\text{m}$ の繊維 10,000 本

図9 自動車用ハンドル成形時の繊維の運動；
(a) 0.6 s, (b) 1.2 s, (c) 1.8 s, (d) 2.4 s

をゲートから順次充填したときの運動の様子を図9に示す。ただし、図中の繊維は5倍のサイズで表示した。メルトフロントに平行に繊維が配向することなど成形品全体について繊維配向の特徴を見ることができる。

また、タルクを含有したポリプロピレン樹脂を用いて試験片を射出成形し、タルクの配向を観察して、シミュレーションの結果と比較した⁹⁾。計算で求めた中央断面におけるタルクの配向の変化を図10に示す。表面近傍では表面に平行になるように面配向していることが分かるが、この傾向は実験による観察結果と一致するものである。

4. ま と め

球を結合したモデルで粒子を表し、流動場において各球の運動を計算するという粒子シミュレーション法を用いて粒子分散流体のマイクロ構造とレオロジー特性を解析する方法を提案した。流体力学的相互作用を粒子内と粒子間に分けて考慮することにより、多数の粒子が分散した流体の粒子シミュレーションが可能になった。

この方法を繊維分散流体に適用した結果、準希薄系から濃厚系にかけての濃度領域で繊維が面内配向するようにマイクロ構造が変化し、それに伴って粘度のオーバーシュートが見られた。また、板状粒子分散流体では粒子が面配向し、長方形粒子の場合にはさらに長軸が流れ方向に配向することが分かった。

樹脂流動解析で得られた流動場で粒子の運動を計算することにより、射出成形時の充填材の運動解析に適用で

図10 ダンベル状射出成形試験片とA-A断面における板状粒子の配向の様子(計算)

きることを確認した。

ここでは、粒子の形状として繊維および板のみであったが、球の結合様式を変えることによってこれら以外の形状にも応用可能であり、本方法を様々な粒子分散材料のマイクロ構造予測に適用していきたい。

参 考 文 献

- 1) S. Yamamoto & T. Matsuoka : *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 644-650.
- 2) S. Yamamoto & T. Matsuoka : *J. Chem. Phys.*, **100** (1994), 3317-3324.
- 3) S. Yamamoto & T. Matsuoka : *Polym. Eng. Sci.*, **35** (1995), 1022-1030.
- 4) 松岡孝明, 山本 智 : 日本レオロジー学会誌, **23** (1995), 139-144.
- 5) S. Yamamoto & T. Matsuoka : *J. Chem. Phys.*, **102** (1995), 2254-2260.
- 6) 山本 智, 松岡孝明 : 日本レオロジー学会誌, **23** (1995), 95-101.
- 7) S. Yamamoto & T. Matsuoka : *Polym. Eng. Sci.*, **36** (1996), 2396-2403.
- 8) S. Yamamoto & T. Matsuoka : *J. Chem. Phys.*, **107** (1997), 3300-3308.
- 9) 山本 智, 井上良徳, 東 智美, 松岡孝明 : 日本機械学会論文集 (A 編), **65** (1999), 506-513.
- 10) 山本 智, 松岡孝明 : 成形加工, **11** (1999), 510-516.
- 11) 井上良徳, 松岡孝明 : 日本レオロジー学会誌, **21** (1993), 175-180.