

博士論文（要約）

マイクロスケールの固体-流体問題の
直接数値シミュレーションに関する研究
Numerical studies on micro-scale solid–fluid dynamics
using the direct numerical simulation

鵜殿 寛岳

博士論文

マイクロスケールの固体-流体問題の
直接数値シミュレーションに関する研究
Numerical studies on micro-scale solid–fluid dynamics
using the direct numerical simulation

2020年3月

指導教員

酒井 幹夫 准教授

東京大学大学院工学系研究科

原子力国際専攻

鵜殿 寛岳

目次

目次	i
図目次	iii
表目次	v
1 緒言	1
1.1 研究の背景	1
1.2 本研究の目的	37
1.3 本論文の構成	39
2 固体-流体問題の直接数値シミュレーション	40
2.1 本テーマに関わる数値計算	40
2.2 マイクロスケールの固体-流体問題の直接計算	41
2.3 埋込境界法の概要	44
2.4 DEM-DNS 法	51
2.5 局所体積平均法との比較	58
3 慣性流れにおける粒子列形成のメカニズム	60
4 慣性流れにおける強い粘性擾乱の効果	61
5 1 粒子系におけるリフト・フォースの評価	62
5.1 序論	62
5.2 数値計算手法	62
5.3 物性値および計算条件	63
5.4 結果および考察	65

5.5 結論.....	68
付録	68
6 凝集体懸濁液のレオロジー特性評価.....	69
6.1 序論.....	69
6.2 数値計算手法	73
6.3 物性値および計算条件	74
6.4 結果および考察	78
6.5 結論.....	86
7 結言	88
謝辞	89
参考文献.....	90

図目次

図 1-1	せん断流れにおける近接粒子の挙動.	1
図 1-2	マイクロ流路を流れる粒子の慣性集約挙動.	4
図 1-3	サフマン揚力.	6
図 1-4	流路を流れる粒子から見た流体の速度プロファイル.	7
図 1-5	大小粒子から見た流体の速度プロファイル.	8
図 1-6	集約粒子間の循環流れ.	10
図 1-7	ストークス流れでの粒子周りの流れ場.	11
図 1-8	流体の慣性作用がある流れでの粒子周りの流れ場.	11
図 1-9	せん断粘度のせん断速度依存性に応じた流体の区分.	12
図 1-10	せん断流れにおける近接粒子の相互作用.	14
図 1-11	粒子の体積分率と粘度変化の関係に関する解析モデル.	14
図 1-12	レナード-ジョーンズ・ポテンシャル.	17
図 1-13	分子-表面間の相互作用.	19
図 1-14	粒子-表面間の相互作用.	20
図 1-15	弦の定理.	21
図 1-16	表面間の相互作用.	22
図 1-17	Derjaguin 近似.	24
図 1-18	様々な物体間の van der Waals 相互作用.	25
図 1-19	Stern 層および拡散電気二重層.	26
図 1-20	電解質水溶液におけるデバイ長.	28
図 1-21	様々な物体間の電気二重層相互作用.	31
図 1-22	DLVO 相互作用.	33
図 1-23	枯渇力の発生メカニズム.	35

図 1-24 コロイド懸濁液内部で粒子が形成する構造体.	36
図 2-1 埋込境界上の速度の計算.	46
図 2-2 2次元スタaggerド格子上のゴースト・セル.	49
図 2-3 セル内の流体ノード数が4未満のミラー・ノード.	50
図 2-4 埋込境界法における計算空間のグリッド分割.	52
図 2-5 DEMによる粒子間の接触力評価.	56
図 5-1 リフト・フォース評価に使用した計算体系. (a) 俯瞰, (b) 正面.	64
図 5-2 リフト・フォースのプロファイル. (a) $Re = 20$, (b) $Re = 80$, (c) $Re = 320$	65
図 5-3 粒子周りの流れ場の可視化.	66
図 5-4 粒子ストリームラインの集約度合い. (a) $Re = 50$, (b) $Re = 250$	67
図 6-1 凝集体の実効体積分率.	70
図 6-2 分散懸濁液の初期条件. (a) 400個, (b) 338個.	76
図 6-3 凝集懸濁液の初期配置. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.	77
図 6-4 せん断を加えた分散懸濁液. せん断速度 (a) 10 s^{-1} , (b) 2500 s^{-1}	79
図 6-5 せん断速度に対する分散懸濁液の粘度.	80
図 6-6 低せん断速度での凝集体. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.	81
図 6-7 低せん断速度でのせん断粘度. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.	82
図 6-8 高せん断速度でのせん断変形. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.	83
図 6-9 高せん断速度でのせん断粘度. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.	84
図 6-10 凝集体構造の違いによる shear thinning の分岐.	84

表目次

表 5-1 流体の物性値.	64
表 5-2 粒子の物性値.	64
表 6-1 流体の物性値.	75
表 6-2 粒子の物性値.	75
表 6-3 凝集体の物性値.	77

1 緒言

1.1 研究の背景

せん断流れにある微粒子が，流体との相互作用を通じて，興味深い振る舞いをすることがある．線形せん断流れにある近接する2つの粒子は，配置，せん断速度に応じて，流れ方向に沿って位置を交換する，螺旋状に接近するなど，興味深い挙動を示すことが知られている[1-3]．図 1-1 は，線形せん断流れにおいて近接する2個の粒子が，初期位置から螺旋状に徐々に接近し，最後は反対方向に離れて流れていく挙動を示している．各粒子の軌跡がそれぞれ赤線および青線で描かれている．1粒子だけだと，自由回転を伴う流下が見られるにすぎないが，複数粒子間に流体力学的相互作用を与えることで，このようなユニークな挙動が可能となる．このように，せん断流れ内の粒子が流体力学的な相互作用を通じて，1粒子系では実現されないダイナミクスが生じる．そのダイナミクスは，流れ場の境界条件，流れ条件，粒子の物性値など多岐にわたる要因に左右される．

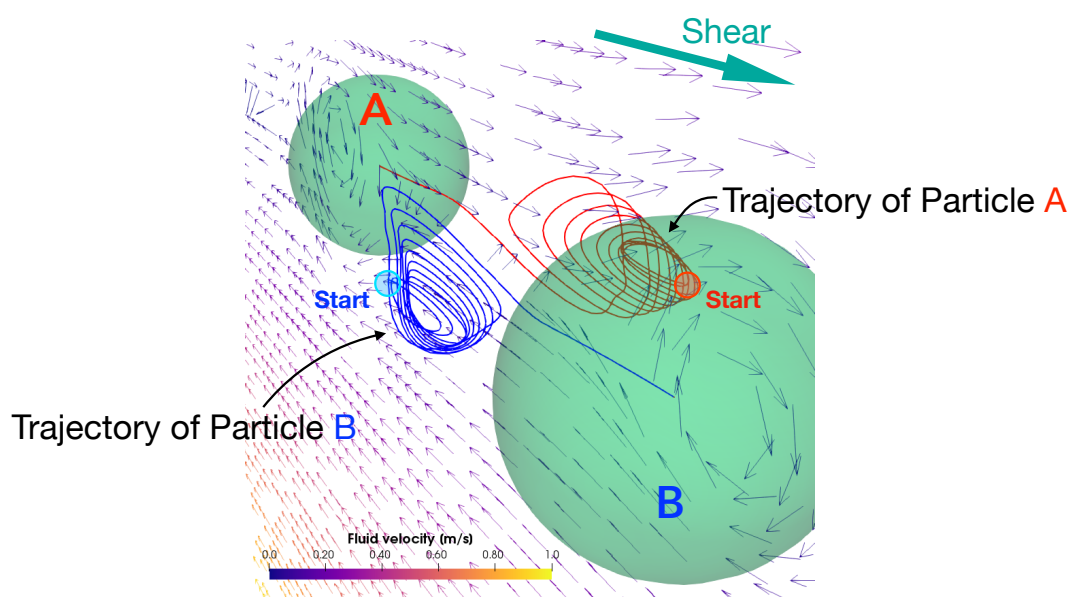


図 1-1 せん断流れにおける近接粒子の挙動.

近年、マイクロ・ナノスケールでの微粒子操作技術が向上するにつれて、流体内部での粒子同士の相互作用が引き起こす現象が、物理現象としても、また、産業応用の面でも、とくに重要になっている。

断面のサイズが数十マイクロメートル程度のマイクロ流路に、微粒子が分散した懸濁液を圧送ポンプで流し込むと、分散状態にある粒子は、流れ方向とは直角をなす径方向に移動・集約し、粒子列を形成することが知られている。この現象を利用して、電気泳動など外部の操作に頼らずに、希釈化された血液内部の細胞を高スループットで分離・濃縮する微粒子操作技術への応用が近年着目されている。この現象は、粒子および流体の流体力学的な相互作用が原因である。流路内の流れ場はよく知られたポアズイユ流れであるが、粒子列内で整列した微粒子の間には粒子と同程度かそれより小さなオーダーを持つ循環流れが形成され、系全体で複雑な流れ場が形成される。流路という閉じた境界条件のもと粒子間に相互作用が生じると、線形せん断流れ内の1粒子系とは大きく異なる粒子挙動が実現される。

また、線形せん断流れ内に充填する粒子数を大幅に増加させると、懸濁液の粘度というバルクの物性値が変化する、いわゆるレオロジー的側面が問題となる。この現象は、食品、印刷、材料成形など、様々な産業分野に関わる。例えば、レオメータを用いたサンプルの粘度測定は、サンプルに接触したプレートに回転トルクを与えることで行う。サンプル内部の高分子の特性、粒子充填量、付加するせん断速度に応じて、測定されるせん断応力が変化し、その値からサンプルの粘度を評価し、サンプルの物性を把握する。また、インクジェットプリンターは、溶剤に染料あるいは顔料を混ぜたインクを用いるが、その流れやすさは、搬送、吐出などの過程に関わるため、プリンターの設計上、きわめて重要な要素となる。このように、懸濁液のレオロジー特性は産業面で重要な関心事項であるが、粘度変化の原因は粒子同士の流体力学的相互作用である。粒子濃度が低い懸濁液では、粒子同士の相互作用

がバルクの流体に影響を与えるほど強くない。しかし、充填量を大幅に増加させると、粒子同士の相互作用が強くなる結果、エネルギー散逸が顕著になり、流体の流れやすさが変化する。

マイクロスケールの粒子・流体間相互作用および粒子同士の流体力学的相互作用は、ユニークな粒子挙動を引き起こし、懸濁液全体の物性も変化させる。本研究は、せん断流れ内にある粒子が相互作用を通じて示す粒子挙動およびマクロの物性変化を対象とするものである。本研究は、大きく分けて2つのテーマから構成され、一つがマイクロ流路内での微粒子挙動、もう一つが高粒子濃度懸濁液のレオロジー特性に関するものである。以下、順番に背景を述べる。

1.1.1 慣性集約挙動

2000年代以降、生物学、医学、化学工学など様々な分野において、数十～数百マイクロメートルのディメンションを持つマイクロ流体デバイス[4,5]を用いた、マイクロ流体力学（microfluidics）と呼ばれる一連の研究が、さかんに行われている[6-9]。その背景には、①細胞などの微粒子および血液などの流体を、高精度に制御することで、微小な長さスケールを活かした分析、分離処理などを容易かつ安価に実施できる点[9-11]、②分析、操作に使用する試料および試薬の量を微量にとどめることができる点[9]、③マイクロ流体デバイス上の小さなフットプリント内で完結する点[12]など、マイクロ流体デバイスがもたらす多くのアドバンテージがある。

マイクロ流体デバイスへの着目とともに、これまで知られていた伝統的な流体力学上の諸問題（例えば、コロイド科学[13-17]、低流速場中の粒子付近の流体ダイナミクス[18]、近接する2粒子系の相互作用[1]など）が改めて取り上げられた[19]。それだけでなく、マクロスケールで知られていた流体力学上の現象が、マイクロ流路内で微小スケール特有の興味深い挙動を示すことから、改めて着目されたトピック

クもある。その一つが、慣性マイクロ流体力学 (inertial microfluidics) [20]と呼ばれる一連の研究である。

2007年、マイクロ流路内で微粒子を数メートル毎秒以上の高い流速で流すと、粒子は流路断面内の離散的な領域に移動、集約し、等間隔に並ぶストリームラインを形成することが報告された[21](図 1-2)。その後、慣性集約挙動 (inertial focusing) と呼ばれるこの現象を利用して、細胞の分離・濃縮[22-25]、細胞の可変性測定による病変の診断[26]、整列液滴中への粒子の連続的カプセル化[27,28]などへの応用が多数報告され、医学、生物学、バイオエンジニアリングから材料工学[29]に至る幅広い分野での応用が期待されている。

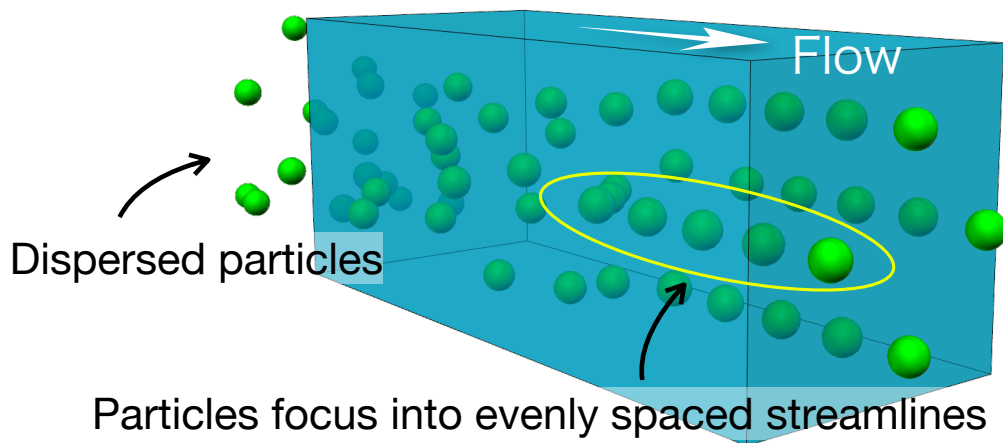


図 1-2 マイクロ流路を流れる粒子の慣性集約挙動。

慣性集約挙動の起源は古く 1961 年まで遡る。Segré および Silberberg は、1 センチメートル程度の円管に懸濁液を数十センチメートル毎秒程度以上の速度で流すと、粒子が中心から約 $0.6R$ (R : 円管半径) の領域に集約し、リング状の分布を示すことを報告した[30]。その後、pinched flow effect と呼ばれるこの興味深い現象に関して、径方向の移動を促すメカニズムの研究がさかんに行われた[31,32]。

慣性集約挙動は、粒子に作用するリフト・フォースにより駆動される。リフト・

フォースとしては、マグナス揚力やサフマン揚力がある。マグナス揚力は、流体中を角速度 $\boldsymbol{\Omega}_r$ で回転しながら移動する球状粒子に対して作用する揚力で、

$$\mathbf{F}_{\text{mag}} = \frac{\pi}{8} a^3 \rho_f \mathbf{U}_r \times \boldsymbol{\Omega}_r \quad (1)$$

で与えられる[33]。ただし、 a は粒子直径、 ρ_f は流体密度、 \mathbf{U}_r は流体に対する粒子の相対的速度である。仮に流路を流れる粒子にマグナス揚力が作用していると仮定すると、粒子の回転ベクトルと速度場から粒子は必ず流路中心に向かう。しかし、流路中心に粒子が整列する現象は観察されておらず、壁面方向に向かう粒子が存在することを考えると、マグナス揚力だけでは集約挙動を正しく説明できない。

サフマン揚力は、図 1-3 に示すように、 u_f の速度を持つ線形せん断流れの中を、速度 u_p で移動する粒子に作用する揚力で、

$$\mathbf{F}_{\text{Saff}} = 1.615 \rho_f^{0.5} \mu_f^{0.5} a^2 (u_f - u_p) \left| \frac{du_f}{dy} \right|^{0.5} \text{sgn} \left(\frac{du_f}{dy} \right) \mathbf{e}_y \quad (2)$$

で記述される[34]。ただし、 μ_f は流体の粘度、 \mathbf{e}_y は流れの向きに対して直角をなす単位ベクトルである。図 1-3 で示したように、粒子は、流体との速度差が大きい領域に向かう力を受ける。この式から明らかなように、流体・粒子間の速度差が生じないとき、リフト・フォースは作用しない。しかし、集約挙動は両者の速度差に依存しないので、サフマン揚力だけでは十分に慣性集約挙動を説明できない[35]。

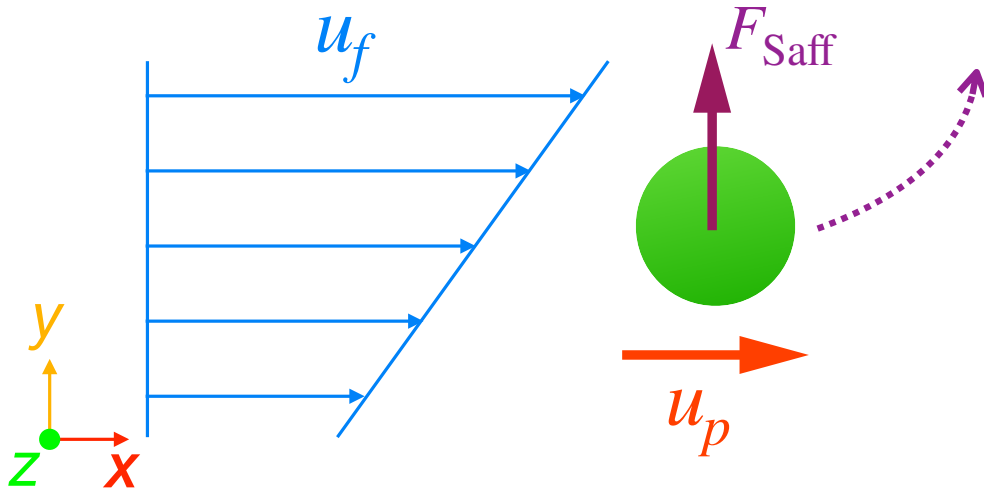


図 1-3 サフマン揚力.

最後に、最も支持されている説明は、粒子周りのせん断勾配の中で生じる粒子のサイズ効果にもとづくものである。図 1-4 のように、粒子が流路内を流れているとする。流速のプロファイルは、ポアズイユ流れの特徴である曲率を持っているため、粒子表面周りでは流路中心サイドよりも壁面サイドの方が流速（粒子から見た相対的な速度）は速くなる。したがって、ベルヌーイの定理から粒子表面の圧力分布は壁面側で小さくなり、表面付近の圧力不均衡の結果、粒子は壁面に向かう力を受ける[31]。この力は、せん断勾配揚力（shear-gradient lift）と呼ばれる。そして、粒子が壁面に近づくと、壁側の粒子表面で圧力が増加し、壁面から遠ざける力である壁面近傍揚力（wall-induced lift）を受ける。粒子に対して反対向きに作用する両揚力の正味の力が慣性集約挙動を引き起こすリフト・フォースであり、両者が釣り合う場所が、粒子が安定して集約する平衡位置となる[36]。マグナス揚力およびサフマン揚力の存在も否定できないが、集約挙動への寄与はきわめて小さいとされる[35,36]。

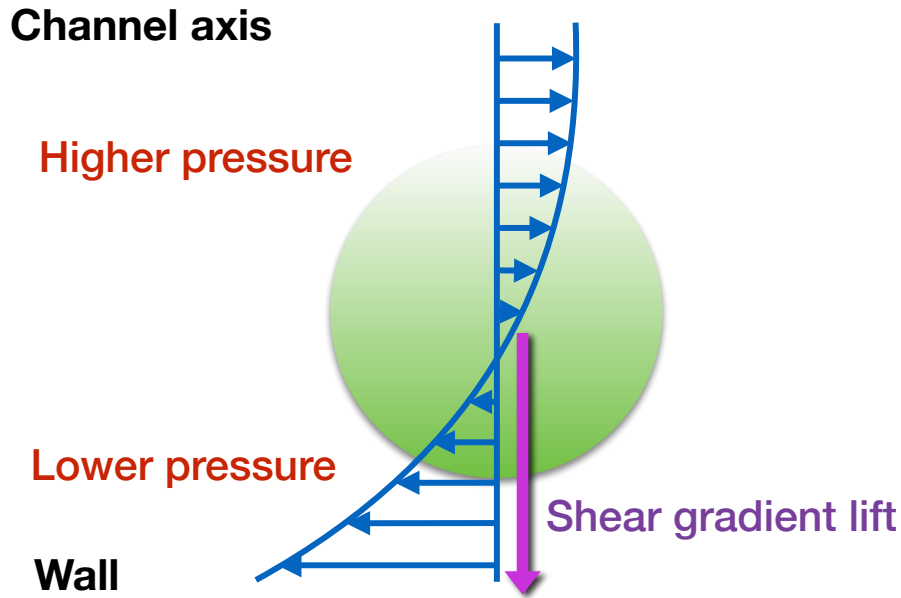


図 1-4 流路を流れる粒子から見た流体の速度プロファイル.

平板に挟まれた流路を流れる粒子に作用する正味のリフト・フォースに関して、解析モデルは次のように記述される[32]:

$$\mathbf{F}_L = f_L(Re, \mathbf{r}) \frac{\rho_f u_{\max}^2 a^4}{D_h^2} \mathbf{e}_y. \quad (3)$$

ただし、 u_{\max} は流路内最大速度、 D_h は流路の水力直径で、矩形流路（幅および高さがそれぞれ W 、 H ）では

$$D_h = \frac{2HW}{H + W} \quad (4)$$

と定義される。 f_L は、粒子位置 \mathbf{r} とレイノルズ数 Re に依存する値を持つ係数である。

レイノルズ数 Re は、流れにおける慣性力と粘性力の比を表す無次元数であり、本研究では次のように定義する:

$$Re = \frac{\rho_f u_{\max} D_h}{\mu_f}. \quad (5)$$

単位ベクトル \mathbf{e}_y の向きは、粒子の位置に応じて、流路中心または壁面の方向を向い

ている。もっとも、解析モデルの導出にあたっては無限平板の間を流れる点状粒子が仮定されており、現実の3次元流路内空間にそのまま適用することはできず、現実の流路体系での係数 f_L は不明である[20]。

慣性集約挙動の原因となるリフト・フォースが、粒子のサイズ効果にともなう表面の圧力不均衡に由来することから、リフト・フォースが作用する最低限の粒子サイズが存在する。すなわち、流路径に対してきわめて小さい粒子で考えると、粒子から見た速度場のプロファイルは直線に近似される(図 1-5)。このとき、粒子表面の上下には偶力がはたらくのみでその場で回転を続け、せん断勾配揚力は作用しない。下限の粒子サイズは流路系に対し約 7%程度とされている[37]。この特徴を利用して、サイズが異なる2種類の粒子(一つは十分に大きくリフト・フォースが作用する粒子, もう一つは十分なサイズを持たずリフト・フォースが作用しない粒子)を分離する実験が報告されている[37]。

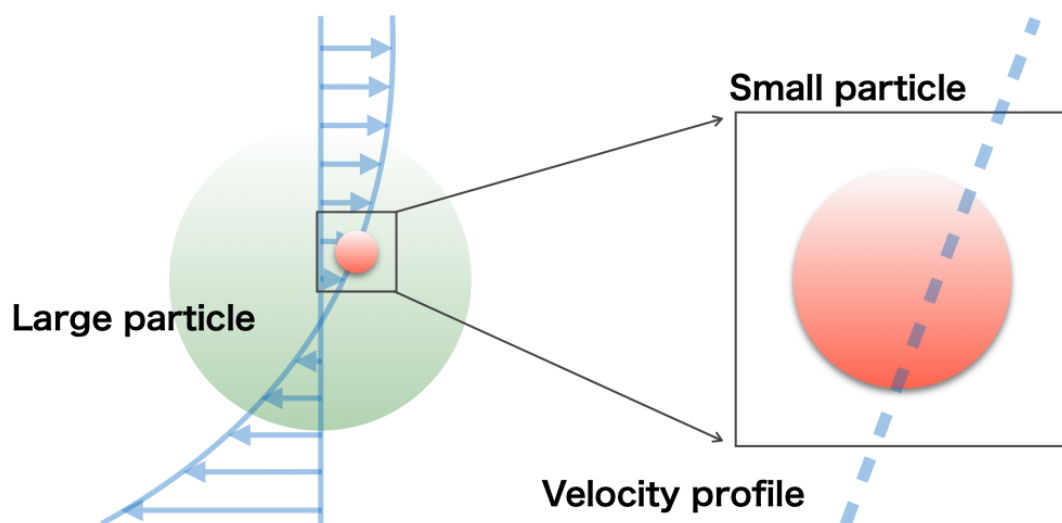


図 1-5 大小粒子から見た流体の速度プロファイル。

このことをふまえて、粒子サイズも考慮したレイノルズ数 Re_p (粒子レイノルズ数) が定義される[20]:

$$Re_p = Re \left(\frac{a}{D_h} \right)^2. \quad (6)$$

慣性集約挙動は、 $Re_p \sim 1$ 程度を超える流れ領域で観察されることが知られており [21]、この定義式を用いることで、この現象が流体の慣性作用が無視できないときに見られる粒子のサイズ効果であることがより明確になる。

慣性集約挙動に関する物理に関するこれまでの説明は、円管内流れを想定した議論であったが、ほとんどの実験は断面が矩形のマイクロ流路を用いる。集約挙動がせん断勾配揚力および壁面近傍揚力のバランスだけであれば、流路断面の形状に関わらず断面内に円環状の領域に粒子が集約するはずである。しかし、実際には離散的な領域で平衡位置が形成されるので、向き合う2つの力のバランスだけでは説明できない。そこで、壁面に向かうせん断勾配揚力の他に、壁面の中心線（面心線）に向いた（壁面方向に平行な）リフト・フォースである面心線揚力（cross-lateral lift）が作用すると考えられている。面心線揚力が作用することで、壁面中心へと向かい面心線に沿って集約列を作ることが可能になる。先行研究では、矩形流路内を流れているとき、粒子はまず壁面と直角をなす揚力を受け、速い移動を行い、次に壁面に近づくと面心線揚力が顕著となり、粒子は壁面に沿ってゆっくりと移動し、最終的に離散的な平衡位置に集約すると説明されている[38]。

慣性集約挙動は、流路壁面に向かう径方向の移動に関するものであったが、整列している集約粒子間では流れ方向についても興味深い相互作用が生じる。リフト・フォースの影響で径方向に移動した複数の粒子は、流れ方向に等間隔で整列することが知られている[21,39]。この流体力学的自己組織化作用は、矩形流路内の流れ場だけではなく、円管流れでも見られる[40]。粒子間距離と粒子レイノルズ数との間には明確な関係があり、粒子同士の表面間距離 d_x を粒子サイズ a で無次元化した距離 d_x/a は、粒子レイノルズ数に対してプロットすると一つのカーブでフィットさ

れ、粒子レイノルズ数の増加に対して減少傾向を示す[40].

流れ方向に整列した粒子間の流れ場を可視化した研究によると[39,41,42], 粒子への接近および反発を繰り返す循環流れが生じることが知られている (図 1-6). このリバーシング・フロー (reversing flow) と呼ばれる流れは, 流体の慣性作用が強い流れだけでなく, 慣性作用が無視できるような低スループットの流れでも観察され, 流路流れのように周囲を壁面で囲まれた流れ場 (confined flow) に特有の流れであることが分かっている[2,43].

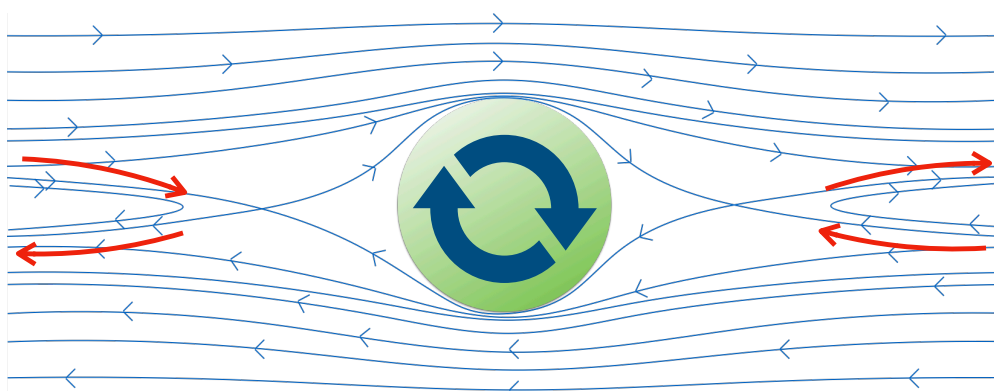


図 1-6 集約粒子間の循環流れ.

これまででは, 流路内を流れる粒子, あるいは粒子間の流れ場の挙動に着目して論じてきたが, 集約挙動を行う粒子がバルクの流れ場に与える影響についても, 慣性作用を持つ流れの特徴が報告されている[44]. 一つの粒子が流路内を流れている状況を考える. まず流体の慣性作用が無視できる遅い流れ (ストークス流れ) においては, 粒子に押しのけられた流体は粒子表面を回り込んで再び同じレベルに戻り, 粒子位置に関して対称性が保存される (図 1-7). 一方, 慣性作用が無視できない速い流れにおいては, 粒子表面を回り込んだ流体は, 元の位置よりも壁面に近いレベルまで戻り, 対称性が保存されないことが知られている (図 1-8). この結果, 粒子の前後で見ると, 粒子に押しのけられる流体の質量よりも, 粒子側に向かう質量が

大きくなり、質量保存則から、これを補うように流路断面において循環流れが発生する[44]。この循環流れは、流路中心から粒子に向かい、そこから離れて反対側の壁面に向かう。その強さは、粒子濃度に依存するだけでなく、流速の約2乗にも比例することが分かっている[44]。その応用として、流路内流れでの物質拡散に利用することができる。通常、高流速場中では拡散効果と慣性作用の比であるペクレ数が高く、物質拡散は弱くなる。高濃度粒子を充填し循環流れを断面内に発生させることで、効果的な混合が可能となる[44]。

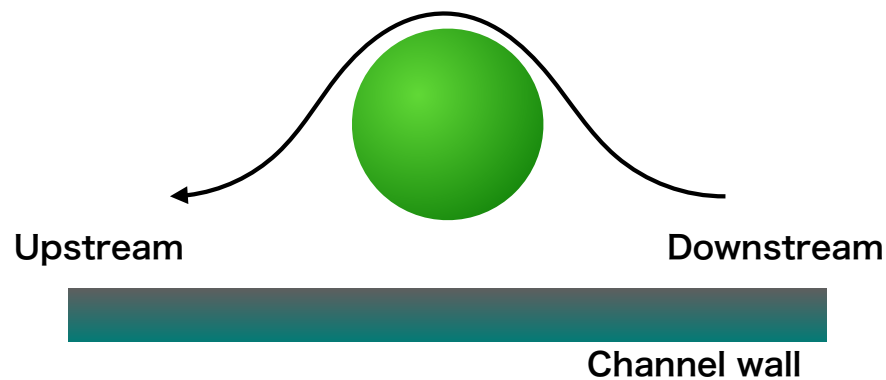


図 1-7 ストークス流れでの粒子周りの流れ場。

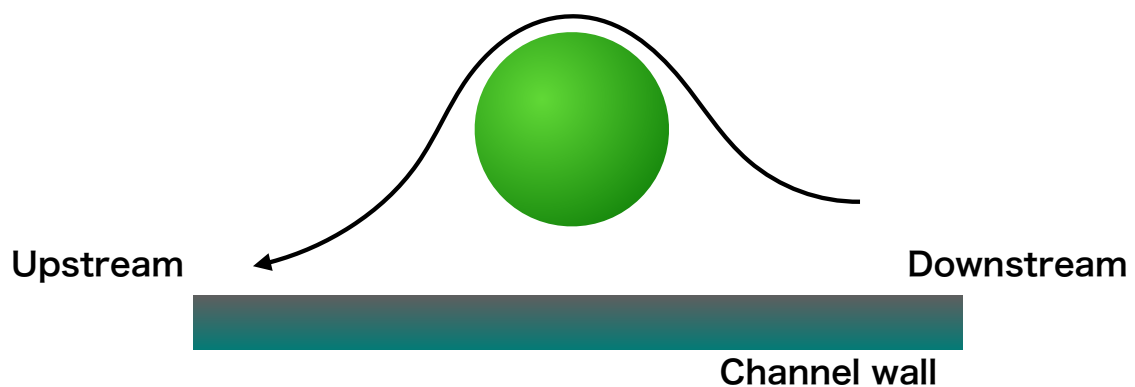


図 1-8 流体の慣性作用がある流れでの粒子周りの流れ場。

1.1.2 凝集体懸濁液のレオロジー

もう一つ、マイクロスケールでの固体粒子・流体間の相互作用が問題となる分野

が、コロイド懸濁液の粘度変化を扱うレオロジー[45]である。コロイド懸濁液とは、数ナノメートルから数マイクロメートル程度の大きさを持つ微粒子の懸濁液を指す[13,46]。せん断を加えられた懸濁液のレオロジー応答は、粒子濃度、粒子間相互作用、流体の物性値など多数の要因に依存する。コロイド懸濁液にせん断を作用させて測定されるせん断応力 σ_m および既知のせん断速度 $\dot{\gamma}$ から、懸濁液のせん断粘度 μ_m を評価できる (図 1-9(a))。せん断速度に対するせん断粘度の応答によって、大きく3つに分類することができる。せん断速度に対して粘度変化を示さないニュートン流体、粘度が減少する shear thinning 流体および粘度が増加する shear thickening 流体に分けられる (図 1-9(b))。非線形のレオロジー特性を示す流体は、自然界[47,48]から工業過程[49,50]にわたり様々な局面で遭遇する。応用面では後二者の非ニュートン流体が重要で、医療、食品、軍事など幅広い分野での活用が進んでいる。

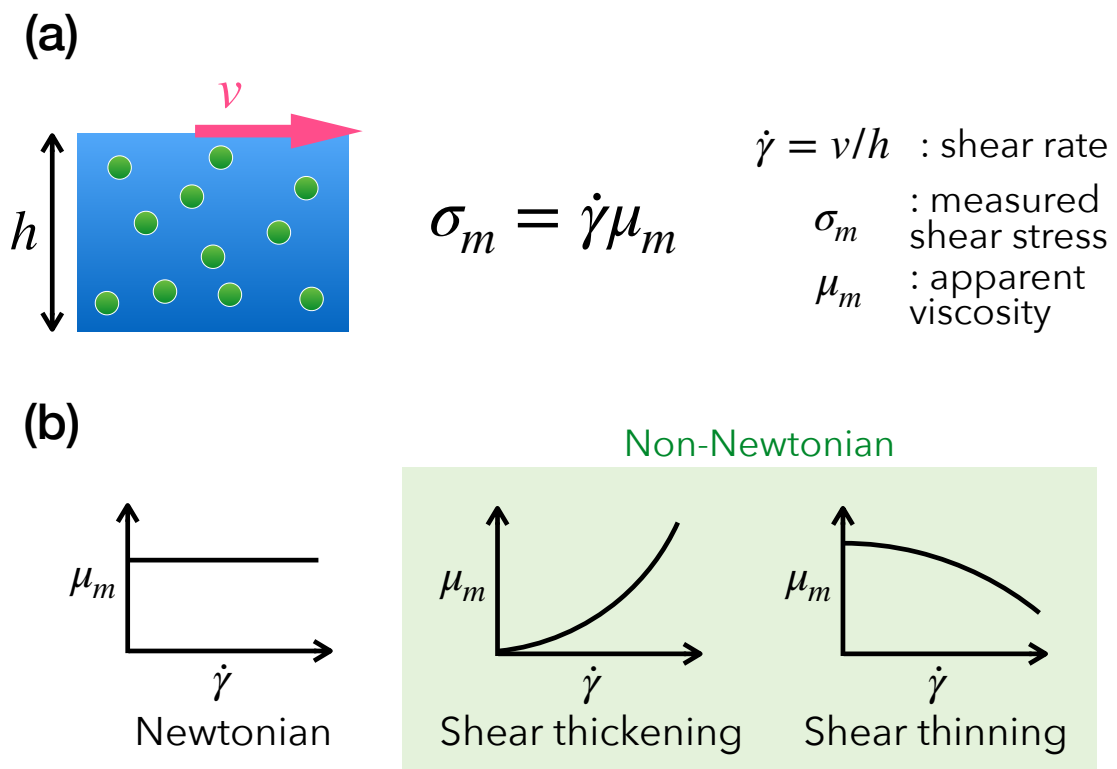


図 1-9 せん断粘度のせん断速度依存性に応じた流体の区分。

Shear thinning については、近年、特に細胞工学、ドラッグデリバリーなどへの応用が期待されている。例えば、細胞などの *in vivo* サイトにドラッグデリバリーを行うさい、搬送流体に加わるせん断が除去されると内部粒子ネットワークの再組織化により粘弾性が変化することを利用して、高い可注入性 (injectability) [51]を持つハイドロゲルの開発が研究されている[51,52]。Shear thickening については、高いせん断が作用したときに粘度が急激に増加する点がショックアブソーバとして優れており、スポーツ素材、軍事用の防弾ベストなどの開発が進められている[53,54]。

これまで、コロイド懸濁液中の粒子濃度に対する粘度変化に関して、いくつかの解析モデルが示されてきた。せん断を与えた分散懸濁液では、近接する粒子同士の流体力学的な相互作用によるエネルギー散逸が生じ (図 1-10)、せん断粘度が上昇する[55,56]。粘度の増加は、流体の粘度 μ_f に対する懸濁液の見かけ粘度 (測定値) μ_m の比である相対粘度 $\mu_r = \mu_m/\mu_f$ で評価される。相対粘度は、固体粒子相の体積分率 ϕ に依存し、Krieger-Dougherty 式 (以下、「KD モデル」とする) で記述される [57,58]:

$$\mu_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-[\eta]\phi_{\max}}. \quad (7)$$

ただし、 ϕ_{\max} はランダム配置での最大充填率 ($\phi_{\max} \sim 0.63$ [56])、 $[\eta]$ は粒子の固有粘度 (通常、2.5 の値を使う) を表している (図 1-11)。もう一つが、Einstein が提案したモデル[59]で、体積分率の増加に対して粘度が線形に変化する (図 1-11)。粒子濃度が十分に低いとき、KD 式は Einstein モデルに漸近する。KD モデルが導出された背景には、10%程度以下の低粒子濃度条件では、せん断速度の増加に対して、非ニュートン流体的な非線形の粘度変化ではなく、線形のニュートン流体的な粘度変化が観察されていた事実があった。このことから、それ以上の濃度条件での非線形な粘度増加は、近接粒子同士の流体力学的な混雑効果であると仮定して、モ

デルが導出された。

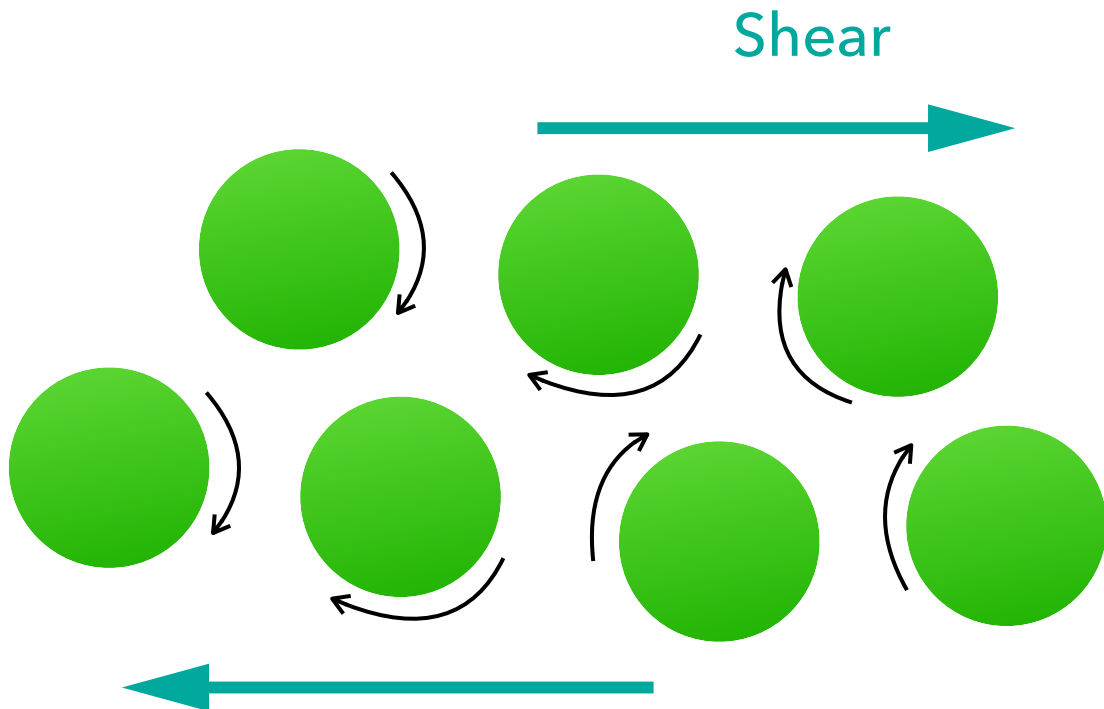
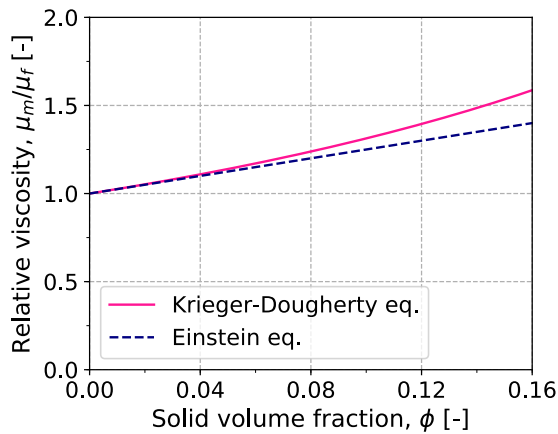


図 1-10 せん断流れにおける近接粒子の相互作用。



Einstein eq.

$$\mu_m/\mu_f = 1 + [\eta]\phi$$

Krieger-Dougherty eq.

$$\mu_m/\mu_f = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-[\eta]\phi_{\max}}$$

図 1-11 粒子の体積分率と粘度変化の関係に関する解析モデル。

粒子濃度が十分に低いとき、分散懸濁液のせん断粘度は、せん断速度依存性はな
い。一方、粒子濃度が十分に高いとき ($\phi > \sim 0.4$)、せん断速度に応じて3つのモ

ードが現れる: 低せん断速度では粘度は一定になり (ニュートン流体), 中間レベルのせん断速度では shear thinning 挙動, さらに高いせん断速度では shear thickening 挙動が生じる[60,61].

分散系とは異なり, 粒子の凝集体が懸濁液に存在するときは, せん断に対する粘度変化はさらに複雑となる. せん断の作用により, 流体内部での粒子同士の相互作用および粒子・流体間の相互作用が複雑に組み合わさり, 粒子の空間的配置がダイナミックに変化する. これまでの shear thinning 流体の研究では, 多くがフラクタル状の凝集体を前提としていた[58,62]. 懸濁液のレオロジー特性は, フラクタル状のネットワーク構造のせん断変形に影響される[63,64]. Shear thinning の発生は, 懸濁液に加えられたせん断による凝集体の変形, 再編成の反映である[62]. しかし, 著しく大きな shear thinning はそれだけでは説明できず, 懸濁液内部に存在する凝集体がせん断の作用によって変形, 解砕し, 凝集体内部に閉じ込められていた流体が解放されることによるものであると説明されてきた[65,66].

コロイド粒子の運動には 3 種類の作用が関わる. 流体との相互作用, ブラウン運動およびコロイド粒子間の相互作用である[62]. 流体との相互作用は, 周りの流体との運動量交換により生じる運動のことである. ブラウン運動は, コロイド粒子が数十マイクロメートル程度以下の大きさを持つため, 熱的な揺動力が顕著になることから生じる. コロイド粒子間の相互作用は, van der Waals ポテンシャル, 電気二重層斥力などのポテンシャル力を指す. これらの力には大きく分けて引力および斥力が存在し, 引力は, van der Waals 力, 静電気力, 疎水力, 液架橋力[67,68], 枯渴力[69-71]などがあり, 斥力は, 静電気力, 立体斥力[72], 水和斥力[73]等がある. 粒子間の相互作用は 3 種類の作用 (流体との相互作用, 揺動力およびコロイド粒子間の相互作用) の総和であり, どれが支配的な作用であるかは, 粒子サイズに依存する. 粒子サイズがナノメートル程度のサイズより小さいと, ブラウン運動および

粒子間相互作用が支配的になる。一方、数マイクロメートル以上であると、流体との相互作用が支配的になる。その中間領域（ナノメートル～数マイクロメートル）では、これらの作用はどれも十分に強く、その組み合わせで粒子挙動が決まる。懸濁液内部で個別の粒子が安定的に分散していることは稀で、粒子間相互作用を通じて構造体を形成する。

ここで、コロイド粒子間の相互作用について説明を加える。コロイド粒子間の相互作用は分子間相互作用に起源を持ち、粒子を構成する分子の相互作用の総和である。電荷を持たず、双極子モーメントも持たない中性の原子あるいは分子であっても、瞬間的には分子内の電荷分布が対称にならない。例えば、ヘリウムのような非極性原子の場合、双極子モーメントの時間平均はゼロであるが、瞬間的には原子核中の陽子の周りの電子の各瞬間の位置によって決まる双極子モーメントが存在する。この瞬間的な双極子のつくる電場が近くの中性原子を分極させ、その内部に双極子モーメントを誘起する。これら誘起双極子間の相互作用が2個の原子間に瞬間的な引力を生み、この力の時間平均はゼロとはならない。極性分子間の長距離相互作用には3つの異なる型の力（誘起、配向および分散）が関与して、いずれの相互作用も分子間距離 r の6乗に反比例する[74]。結局、分子間の相互作用エネルギーは、

$$w_{\text{vdw}}(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (8)$$

となる。ただし、 C は各分子の分極率、媒質の比誘電率などで決まる定数である。非常に小さい原子間距離では原子の電子雲が重なり、強い斥力が現れる。この分子がどこまで近づけるかを定める到達可能な最近接距離を反映した分子半径は、van der Waals 充填半径と呼ばれ、きわめて近接した分子間には斥力が作用する。引力および斥力を合わせた全分子間対ポテンシャルは、引力ポテンシャルおよび

斥力ポテンシャルを合わせたもので、次のレナード-ジョーンズ・ポテンシャルがもっともよく知られている:

$$w(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (9)$$

ただし、 ϵ および σ はパラメータで、最小エネルギーは $r = 2^{1/6}\sigma$ で与えられる。ポテンシャルの概形は図 1-12 に示している。 $r = \sigma$ において $w = 0$ と交差し、 $r = 2^{1/6}\sigma$ において極小値 $-\epsilon$ が得られる。

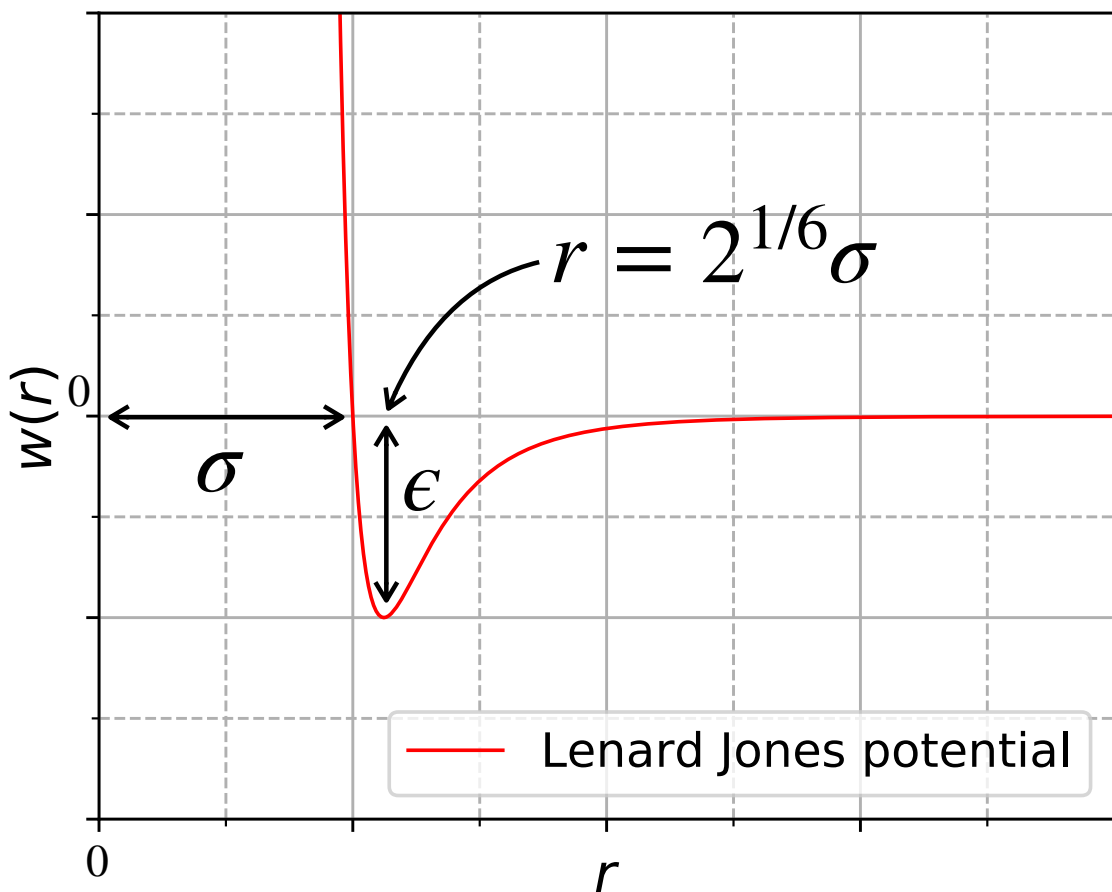


図 1-12 レナード-ジョーンズ・ポテンシャル。

van der Waals 力は分子間力が関与する全ての現象に関わり、短距離でも長距離でも無視することはできない。分子間の対ポテンシャルが式(8)のように $w(r) =$

$-C/r^n$ の形式を持つ場合，一つの物体中の全ての分子と他の物体中の全ての分子間のエネルギーの総和を積分で求めることで，2つの物体間の2体ポテンシャルが得られる．例えば，1分子と表面間，球状粒子と表面間，2つの表面間など様々な組み合わせがある．

分子間の対ポテンシャルから微粒子などの巨視的な物体間の相互作用ポテンシャルを導いてみる．対ポテンシャルの形式 $w(r) = -C/r^n$ および加算性を仮定する．すなわち，分子と要素体積との間の相互作用を積分することで巨視的な物体間の相互作用が導かれることを仮定する．いま，図 1-13 に示したように， $z = 0$ にある分子と距離 D だけ離れた表面との間の相互作用を考える．半径 x ，断面積 $dx dz$ の円環中の分子数は $2\pi\rho x dx dz$ となる（ただし， ρ は分子数密度である）．分子との相互作用エネルギー $W(D)$ は，積分

$$\begin{aligned} W(D) &= -2\pi C\rho \int_{z=D}^{z=\infty} dz \int_{x=0}^{x=\infty} \frac{x dx}{(z^2 + x^2)^{n/2}} \\ &= -2\pi C\rho / (n-2)(n-3) D^{n-3} \quad (n > 3) \end{aligned} \quad (10)$$

で与えられる． $n = 6$ のとき，すなわち，van der Waals 力の場合，

$$W(D) = -\pi C\rho / 6D^3. \quad (11)$$

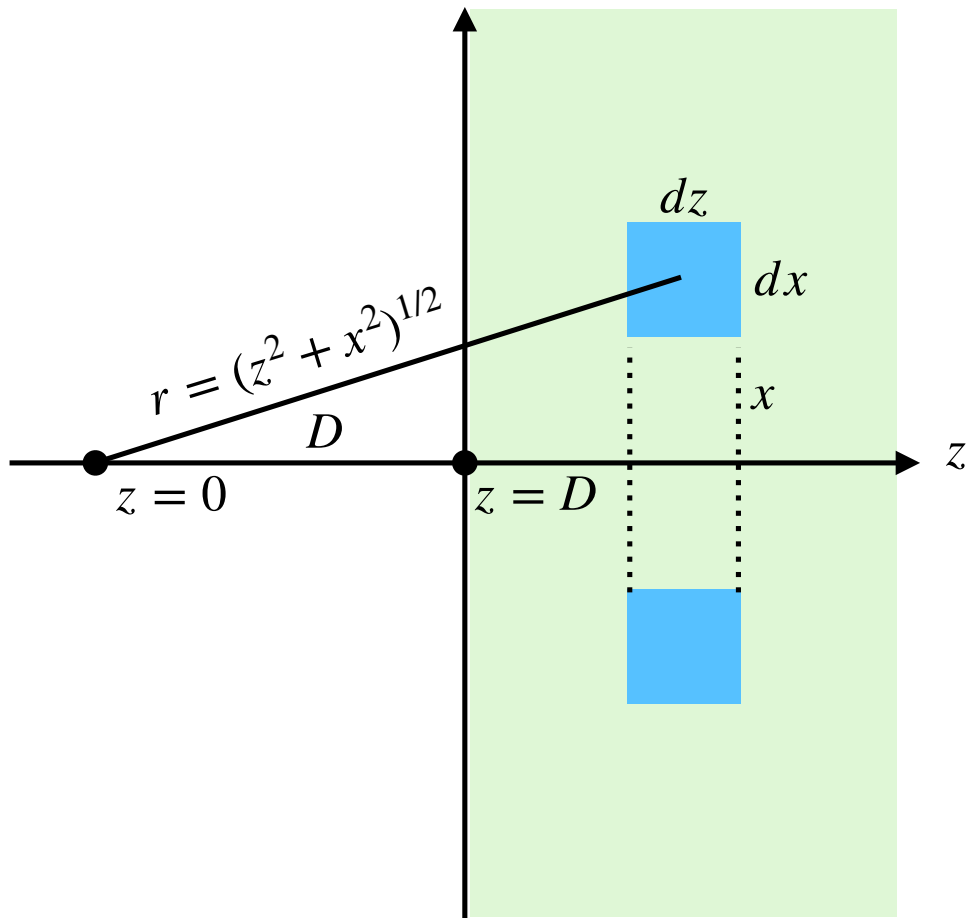


図 1-13 分子-表面間の相互作用.

次に、球状粒子-表面間の相互作用を求める。いま、図 1-14 に示したように、表面から D だけ離れた位置に球状粒子（半径 R ）があるとする。 $z = 0$ は表面に対する最近接点に相当する。弦の定理 (chord theorem) [74] から $x^2 = (2R - z)z$ が成り立つ。ここで弦の定理とは、2 つの半径 R の巨視的な球状粒子が付着接触しているときの、有効接触面積に関する定理である。図 1-15 で示した半径 R の 2 つの粒子から半径 a の小粒子が排除される面積を求める。ピタゴラスの定理から、

$$r^2 = (2R - a)a \approx 2Ra \quad (R \gg a \text{ のとき}) \quad (12)$$

が成立する。相互作用の説明に戻ると、断片内に含まれる分子数は $\pi \rho x^2 dz =$

$\pi\rho(2R - z)zdz$ なので、式(10)を使って、

$$\begin{aligned}
 W(D) &= -\frac{2\pi^2 C\rho^2}{(n-2)(n-3)} \int_{z=D}^{z=2R} \frac{(2R-z)z dz}{(D+z)^{n-3}} \\
 &= -\frac{2\pi^2 C\rho^2}{(n-2)(n-3)} \int_{z=0}^{z=\infty} \frac{2Rz dz}{(D+z)^{n-3}} \quad (R \gg D \text{ のとき}) \\
 &= -\frac{4\pi^2 C\rho^2 R}{(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)D^{n-5}}.
 \end{aligned} \tag{13}$$

この式は、van der Waals 力 のとき ($n = 6$),

$$W(D) = -\pi^2 C\rho^2 R/6D. \tag{14}$$

この式から、相互作用のエネルギーは球の半径に比例し、さらに、分子間対ポテンシャルの $1/r^6$ 依存性と比較して、距離に対する減衰が遅いことが分かる。

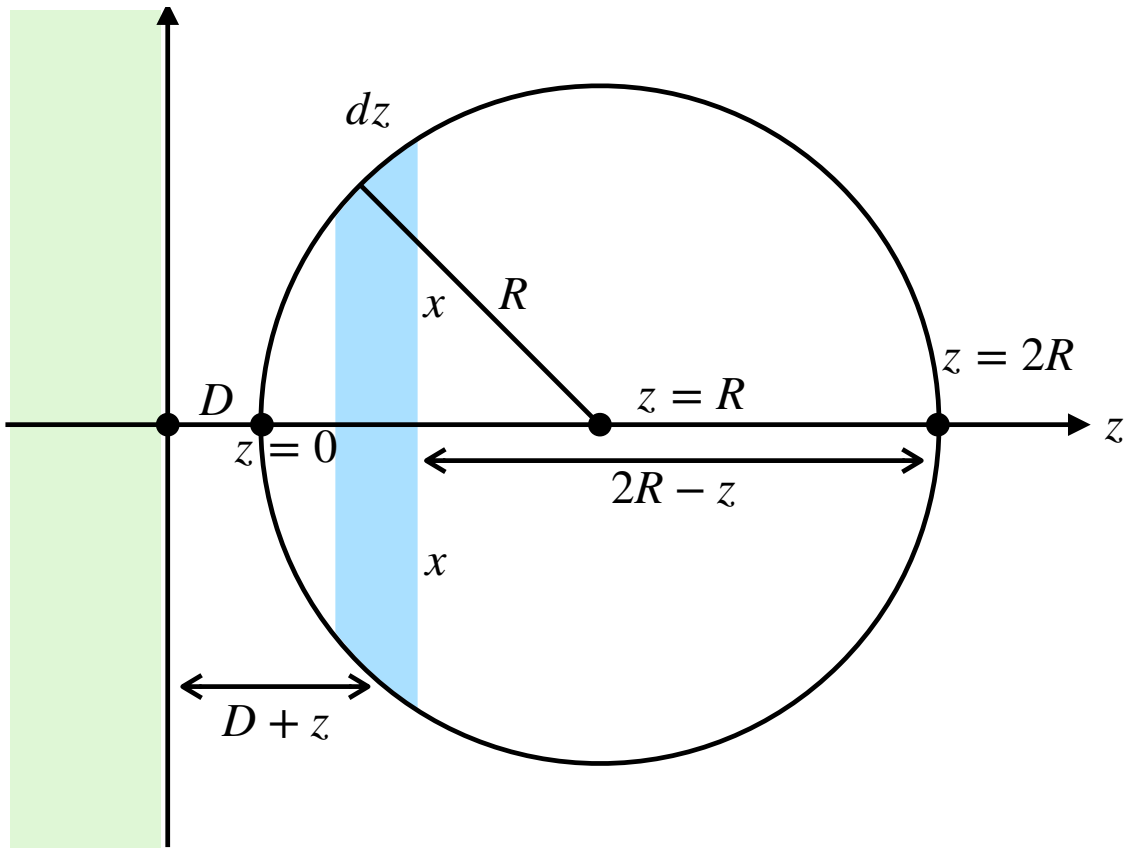


図 1-14 粒子-表面間の相互作用.

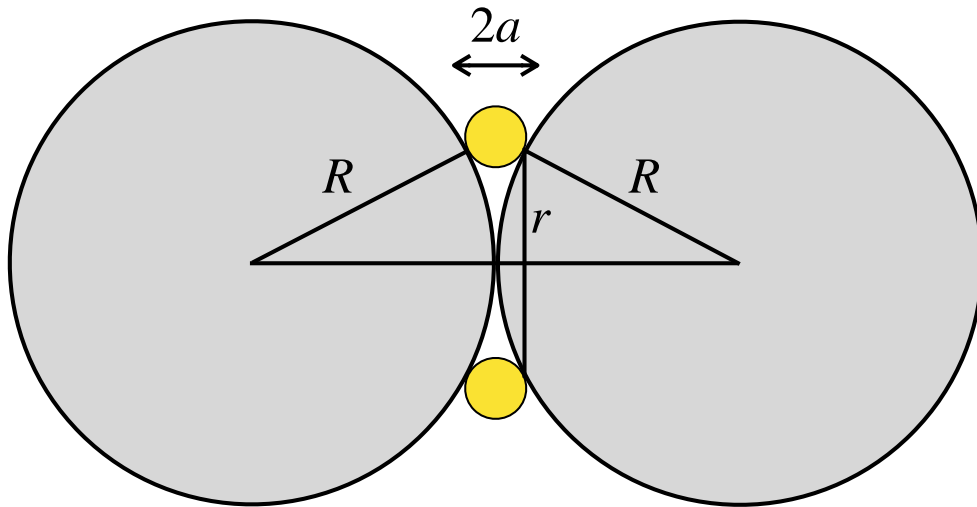


図 1-15 弦の定理.

さらに、図 1-16 に示したような表面間相互作用を同じように計算することができる。距離 D だけ離れた表面の積分では、積分領域を無限大まで広げると結果が発散するため、単位面積あたりのエネルギーを考える。単位面積を持ち厚さ dz の分子シートを考える。シートは、それよりも大きな面積を持つ広がった表面から距離 z だけ離れているものとする。式(10)から、シートと表面の相互作用エネルギーは $-2\pi C\rho(\rho dz)/(n-2)(n-3)z^{n-3}$ であるから、2つの表面間では、

$$W(D) = -\frac{2\pi C\rho^2}{(n-2)(n-3)} \int_0^\infty \frac{dz}{z^{n-3}} = -\frac{2\pi C\rho^2}{(n-2)(n-3)(n-4)D^{n-4}}. \quad (15)$$

van der Waals 力の場合 ($n = 6$)、単位面積あたり

$$W(D) = -\pi C\rho^2/12D^2 \quad (16)$$

となる。

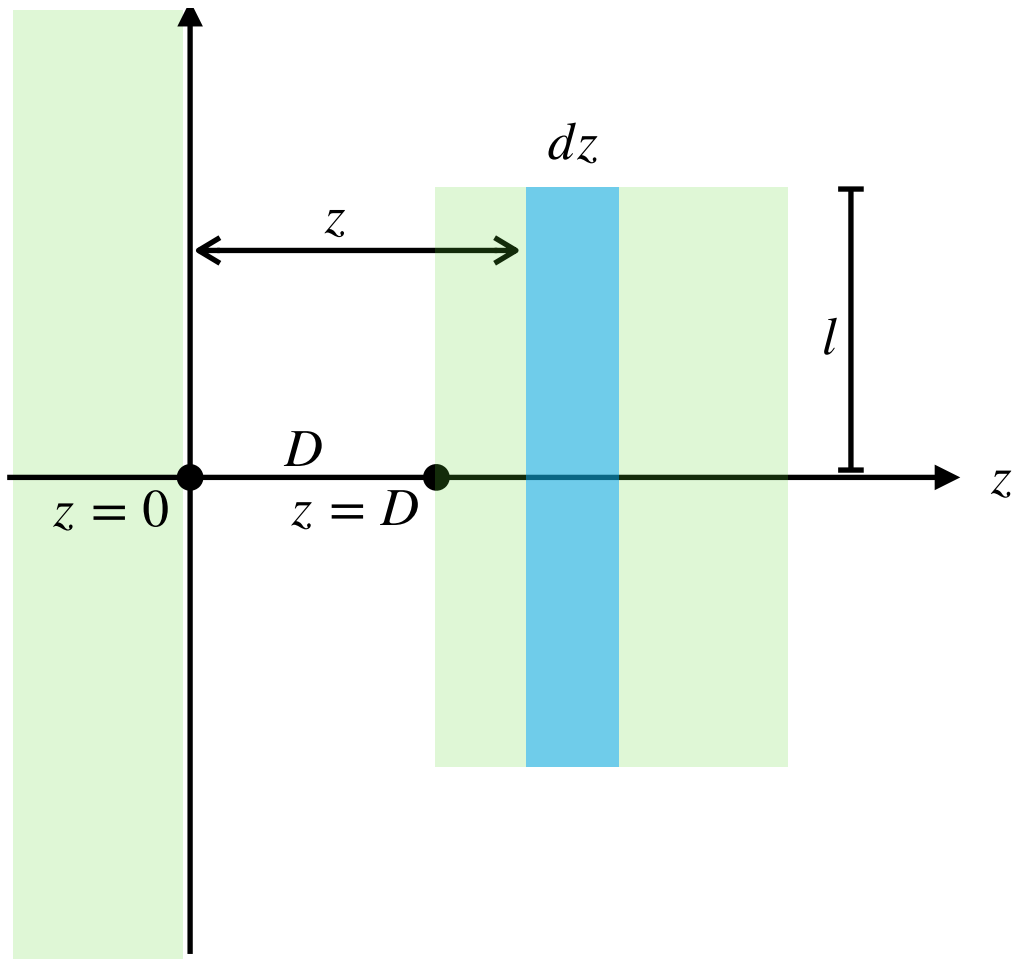


図 1-16 表面間の相互作用.

これまでの議論は主に分子間あるいは小粒子同士の相互作用エネルギーを対象としてきたが、ナノ粒子などの巨視的な粒子間では、測定可能性という点で、相互作用エネルギーよりも力の方が扱いやすく、原子間力顕微鏡を使った粒子間の相互作用の評価が重要となる。そこで、粒子など2曲面間の力 $F(D)$ と2つの平らな表面間の相互作用エネルギー $W(D)$ を関係付けることができれば非常に便利である。式(13)から、球と平らな面に作用する力 $F_{\text{sphere-plane}}(D)$ は、

$$F_{\text{sphere-plane}}(D) = -\frac{\partial W(D)}{\partial D} = -\frac{4\pi^2 C \rho^2 R}{(n-2)(n-3)(n-4)D^{n-4}}. \quad (17)$$

これを平面間の相互作用 $W_{\text{plane-plane}}(D)$ と関連付けると、

$$F_{\text{sphere-plane}}(D) = 2\pi R W_{\text{plane-plane}}(D) \quad (18)$$

の関係が得られる。この関係式を、距離 D だけ離れた半径 R_1 および R_2 の2つの巨視的な粒子という一般化されたケースで考える(図 1-17)。2粒子間に作用する力は、球表面上の面積 $2\pi x dx$ の小さな円環領域の間の力を積分することで得られる。このとき、2つの球の間に作用する z 方向の力は、

$$F(D) = \int_{z=D}^{z=\infty} 2\pi x dx f(Z) \quad (19)$$

である。ただし、 $f(Z)$ は2平面間の単位面積あたりの法線方向の力である。図および弦の定理から $x^2 \sim 2R_1 z_1 = 2R_2 z_2$ だから、

$$Z = D + z_1 + z_2 = D + \frac{x^2}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (20)$$

が成り立ち、変数変換

$$dZ = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) x dx \quad (21)$$

が得られる。したがって、式(19)は

$$F(D) = \int_D^{\infty} 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) f(Z) dz = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) W_{\text{planes}}(D) \quad (22)$$

となる。この式は、2つの球の間に作用する力を、同じ距離 D だけ離れた2平面間の単位面積あたりのエネルギーで与えるものである。この関係式は、Derjaguin 近似[75]と呼ばれている。

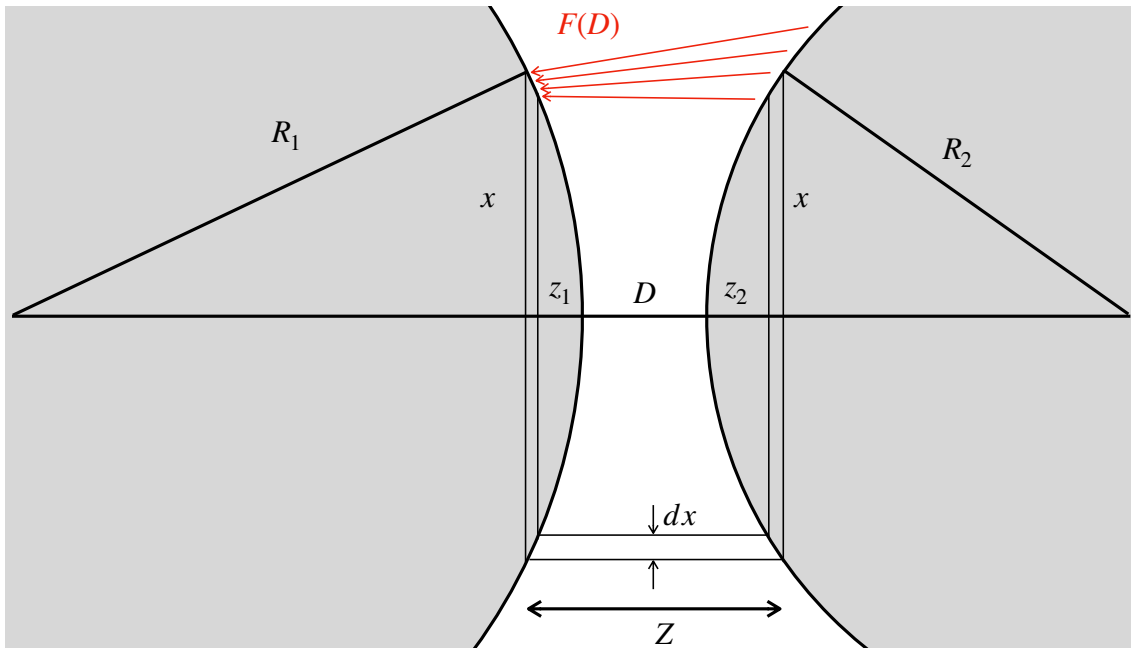


図 1-17 Derjaguin 近似.

このように、様々な形状の物体間での相互作用を対ポテンシャルの積分から求めることができる。各物質の分子数密度 ρ_1 , ρ_2 および定数 C から構成される Hamaker 定数

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (23)$$

を使って表される物体間相互作用は、図 1-18 のようにまとめられる[74]。典型的な Hamaker 定数の値は真空中で約 10^{-19} J である。この値を使って、半径 $R = 1$ cm の2つの球が $D \approx 0.2$ nmだけ離れて接近した場合、それらの付着エネルギーは、

$$F = -\frac{AR}{12D^2} = -2 \times 10^{-3} \text{ N} \quad (24)$$

と評価できる。表面間距離が $D = 10$ nmまで離れると力は 1/2,500 まで減衰する。このように、粒子間に作用する付着力は、きわめて近接した粒子間でのみ顕著となることが分かる。

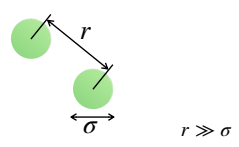
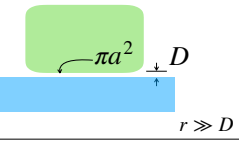
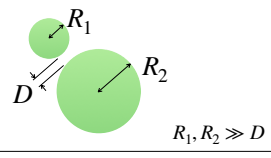
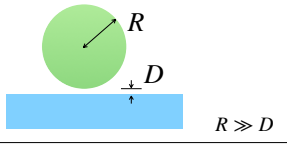
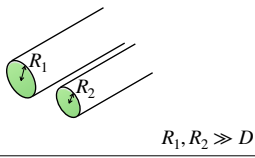
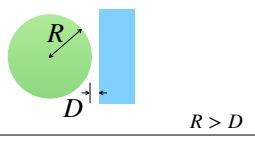
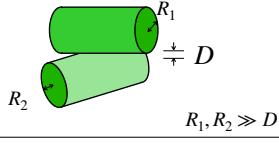
Geometry of bodies with surfaces D apart ($D \ll R$)		van der Waals interaction	
		Energy, W	Force, $F = -dW/dD$
Two atoms or small molecules		$-\frac{C}{r^6}$	$-\frac{C}{r^7}$
Two flat surfaces (per unit area)		$W_{\text{flat}} = -\frac{A}{12\pi D^2}$	$-\frac{A}{6\pi D^3}$
Two spheres or macromolecules of radii R_1 and R_2		$-\frac{A}{6D} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$	$-\frac{A}{6D^2} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$ or $F = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) W_{\text{flat}}$
Sphere or macromolecule of radius R near a flat surface		$-\frac{AR}{6D}$	$-\frac{AR}{6D^2}$ or $F = 2\pi R W_{\text{flat}}$
Two parallel cylinders or rods of radii R_1 and R_2 (per unit length)		$-\frac{A}{12\sqrt{2}D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$	$-\frac{A}{8\sqrt{2}D^{5/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$
Cylinders of radius R near a flat surface (per unit area)		$-\frac{A\sqrt{R}}{12\sqrt{2}D^{3/2}}$	$-\frac{A\sqrt{R}}{8\sqrt{2}D^{5/2}}$
Two cylinders or filaments of radii R_1 and R_2 crossed at 90°		$-\frac{A\sqrt{R_1 R_2}}{6D}$	$-\frac{A\sqrt{R_1 R_2}}{6D^2}$ or $F = 2\pi\sqrt{R_1 R_2} W_{\text{flat}}$

図 1-18 様々な物体間の van der Waals 相互作用.

粒子間の相互作用が van der Waals 力のみで決定される系は、きわめて限定的である。媒質中における同種粒子間の van der Waals 力は常に引力であるから、もし van der Waals 力のみが作用しているならば、溶解している粒子は全て凝集し沈殿するはずである。しかし、水などの大きな誘電率を持つ液体中に分散した粒子は、通常、帯電しているため、静電力が作用し互いに合一することが妨げられる。粒子表面の帯電は、表面基のイオン化または解離を通じて生じるだけでなく、もともと帯電していない粒子表面への溶液からのイオンの結合・吸着によっても、正または負に帯電する(図 1-19)。粒子表面上にある副イオン (co-ion) は、溶液からの対イオン (counterion) の雰囲気とつり合い Stern 層 (または Helmholtz 層) を形成する。一方、それ以外の対イオンはその外側で熱運動を行い、拡散電気二重層を形成する。この電気二重層が媒質中の粒子間における相互作用に大きく寄与し、van der Waals 力と並び懸濁液中の凝集体形成に大きく影響する。この電気二重層に関して、以下説明を加える。

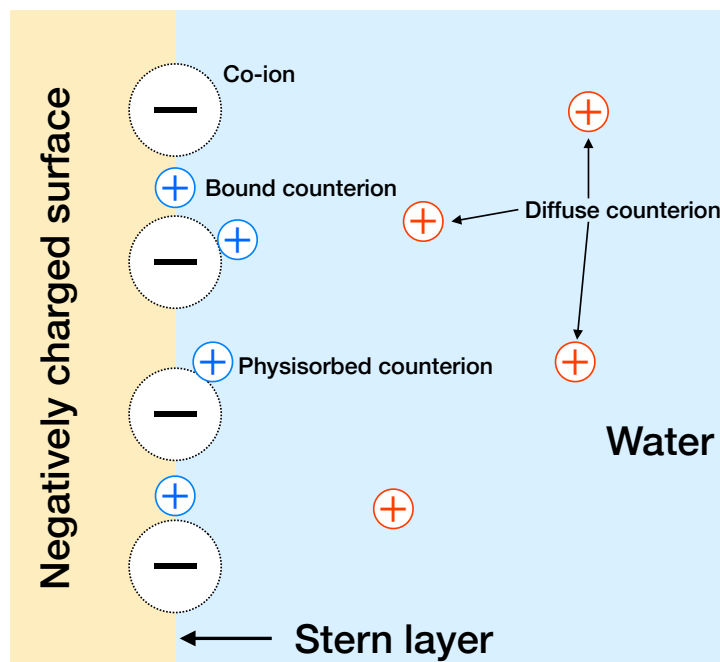


図 1-19 Stern 層および拡散電気二重層。

水中で帯電していない2つの平面を考える。表面基が解離するとクーロン引力が対イオンを表面に引きつけるように作用する一方、対イオン間の浸透圧斥力が顕著になる。対イオン配置のエントロピーが増加するように対イオンは表面から遠ざけられ、対イオン同士も互いに遠ざけられる。このように、電気二重層の存在がエントロピー的な斥力を粒子に作用させる。密閉した空間における2つの平面に作用する静電的な引力およびエントロピー的な斥力は解析的に導かれ、トータルでは斥力が上回り、距離 D だけ離れた平面に作用する圧力 $P(D)$ は、

$$P(D) = kT[\rho_s(D) - \rho_s(\infty)] \quad (25)$$

で与えられる[74]。ただし、 k および T はそれぞれボルツマン定数および温度で、 $\rho_s(x)$ は距離 x だけ離れた平面表面のイオン濃度である。すなわち、圧力は2つの表面の接近によってもたらされる表面でのイオン濃度の増加と対応している。

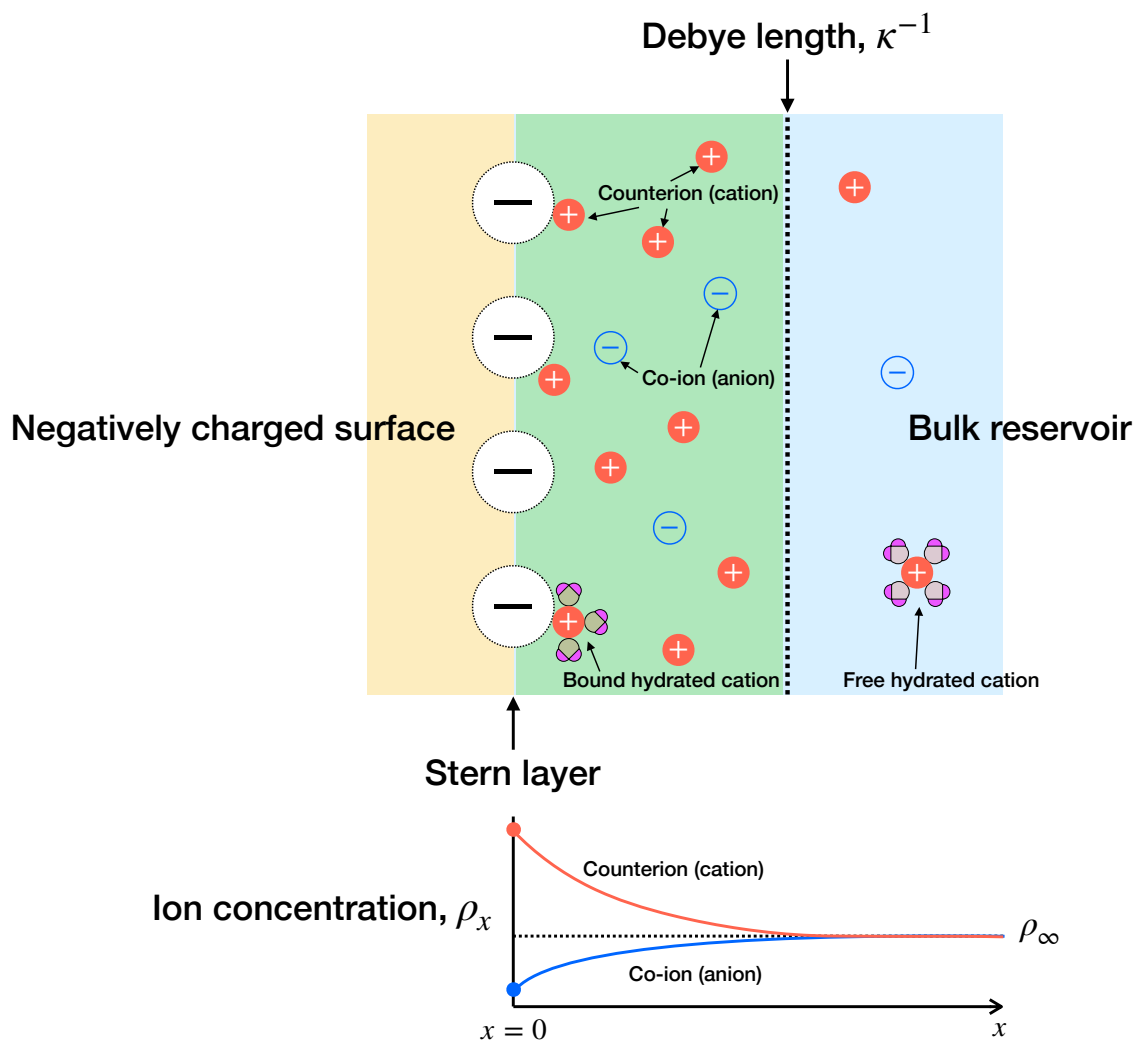


図 1-20 電解質水溶液におけるデバイ長.

ここで、電解質水溶液における電気二重層の代表的な厚さであるデバイ長 (Debye length) に触れる必要がある。電解質を含む溶液における粒子の相互作用の方が一般的で、様々な型のイオン i (価数 z_i) が溶液中に含まれている。図 1-20 に示すように、負に帯電した表面の近傍に Stern 層が存在し、その周りに対イオンが電気二重層を形成している。電解質溶液と接する表面付近でのイオン分布に関して、負に帯電した表面近くでは、対イオンが蓄積し、副イオンは涸渇する。十分離れた位置にあるバルク領域では、両イオンの濃度分布は等しくなる (図 1-20 下)。2 平面の間の中央面での電位が約 25 mV 以下の低電位の場合、表面電荷密度 σ は次のような

式で得られることが知られている:

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon \kappa \psi_m. \quad (26)$$

ただし, ε_0 および ε はそれぞれ真空および媒質の誘電率で, ψ_m は 2 つの平面の中央面での電位である. ここで,

$$\kappa = \left(\sum_i \rho_{\infty i} e^2 z_i^2 / \varepsilon_0 \varepsilon kT \right)^{1/2}. \quad (27)$$

ただし, $\rho_{\infty i}$ はバルクにおけるイオン i の濃度, e は電気素量で, κ の単位は m^{-1} である. 式(26)の形式は, 極板間距離 $1/\kappa$, 電荷密度 $\pm\sigma$, 電位差 ψ_m のコンデンサに対する式に相当する. したがって, 帯電表面近傍のイオン雰囲気である拡散電気二重層の特徴的な厚さは $1/\kappa$ となり, デバイ長として知られている. デバイ長は溶液の性質にのみ依存し, 電荷や電位のような表面の性質には依拠しない. また, 図 1-20 下に示したように, 帯電表面がつくる電場の影響が及ぶ空間サイズを特徴づけ, デバイ長よりも外側の空間では電場は打ち消され遮蔽される.

電解質溶液中において帯電した 2 つの同種平面間に作用する相互作用圧力は, 次のような表式で与えられる:

$$P(D) = kT \left[\sum_i \rho_{0i}(D) - \sum_i \rho_{0i}(\infty) \right] = kT \left[\sum_i \rho_{mi}(D) - \sum_i \rho_{mi}(\infty) \right]. \quad (28)$$

ただし, $\rho_{0i}(x)$ および $\rho_{mi}(x)$ は, それぞれ各表面および 2 平面の中央面におけるイオン i のイオン濃度である. この式から, 圧力 P は, バルクの浸透圧に対して相対的な中央面における過剰浸透圧に相当することが分かる. 例えば, NaCl のような 1:1 電解質の場合, 式(28)は次のように計算される:

$$\begin{aligned}
P &= kT\rho_{\infty}\{\exp(-e\psi_m/kT) - 1\} + [\exp(+e\psi_m/kT) - 1]\} \\
&= 2kT\rho_{\infty}[\cosh(e\psi_m/kT) - 1] \\
&\approx e^2\psi_m^2\rho_{\infty}/kT \quad (\psi_m < 25 \text{ mV のとき}). \tag{29}
\end{aligned}$$

ただし、第1式において、第1, 2項はそれぞれ陽イオンおよび陰イオンに関するものである。さらに、中央面での電位 ψ_m が各表面から $x = D/2$ の距離における電位の和であると仮定して得られる $\psi_m \approx 2(4kT\gamma/e)\exp(-\kappa D/2)$ を代入して、

$$P = 64kT\rho_{\infty}\gamma^2\exp(-\kappa D) \tag{30}$$

が得られる。ただし、 $\gamma = \tanh(e\psi_m/4kT)$ である。単位面積あたりの相互作用エネルギー W_{flats} は距離 D に関して積分することで与えられる:

$$W_{\text{flats}} = (64kT\rho_{\infty}\gamma^2/\kappa)\exp(-\kappa D). \tag{31}$$

さらに、van der Waals 力に関する式(22)で行ったように、Derjaguin 近似から求まる関係式 $F = \pi RW$ を用いて、粒子間の電気二重層を介した相互作用 W_{spheres} を

$$W_{\text{spheres}} = (64\pi kTR\rho_{\infty}\gamma^2/\kappa^2)\exp(-\kappa D) \tag{32}$$

で表すことができる。この表式から、粒子間の電気二重層相互作用は距離とともに指数関数的に減衰することが分かり、その特性減衰距離はデバイ長 $1/\kappa$ となる。図 1-18 で van der Waals 力に関して種々の形状を持つ物体間の相互作用およびエネルギーを求めたように、様々な巨視的物体間にはたらく電気二重層相互作用力およびエネルギーに対する表式を次の相互作用定数 Z (単位は J m^{-1} あるいは N) を用いて与えることができる (図 1-21) :

$$Z = 64\pi\epsilon_0\epsilon(kT/e)^2 \tanh^2(ze\psi_m/4kT). \tag{33}$$

相互作用定数 Z は、van der Waals 力における Hamaker 定数 A に相当し、電解質の価数 z を別にすると表面の性質に依存していることが分かる。

Geometry of bodies with surfaces D apart ($D \ll R$)		Electric double layer interaction	
		Energy, W	Force, $F = -dW/dD$
Two ions or small charged molecules		$\frac{+z_1 z_2 e^2 \exp[-\kappa(r - \sigma)]}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r (1 + \kappa\sigma)}$	$\frac{+z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \frac{1 + \kappa r}{1 + \kappa\sigma} \exp[-\kappa(r - \sigma)]$
Two flat surfaces (per unit area)		$W_{\text{flat}} = (\kappa/2\pi)Z \exp(-\kappa D)$	$(\kappa^2/2\pi)Z \exp(-\kappa D)$
Two spheres or macromolecules of radii R_1 and R_2		$\left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) Z \exp(-\kappa D)$	$\kappa \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) Z \exp(-\kappa D) \quad \text{or}$ $F = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) W_{\text{flat}}$
Sphere or macromolecule of radius R near a flat surface		$RZ \exp(-\kappa D)$	$\kappa RZ \exp(-\kappa D) \quad \text{or}$ $F = 2\pi R W_{\text{flat}}$
Two parallel cylinders or rods of radii R_1 and R_2 (per unit length)		$\frac{\kappa^{1/2}}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2} Z \exp(-\kappa D)$	$\frac{\kappa^{2/3}}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2} Z \exp(-\kappa D)$
Cylinders of radius R near a flat surface (per unit area)		$\kappa^{1/2} \sqrt{\frac{R}{2\pi}} Z \exp(-\kappa D)$	$\kappa^{2/3} \sqrt{\frac{R}{2\pi}} Z \exp(-\kappa D)$
Two cylinders or filaments of radii R_1 and R_2 crossed at 90°		$\sqrt{R_1 R_2} Z \exp(-\kappa D)$	$\kappa \sqrt{R_1 R_2} Z \exp(-\kappa D) \quad \text{or}$ $F = 2\pi \sqrt{R_1 R_2} W_{\text{flat}}$

図 1-21 様々な物体間の電気二重層相互作用.

2つの表面間の全相互作用エネルギーは、van der Waals 引力に電気二重層斥力を合わせたものとなる。距離が十分に小さいとき ($D \sim 0$)、van der Waals 引力が電気二重層斥力を上回る。これは、van der Waals 引力がべき法則に従う相互作用に対して、電気二重層斥力は $D \rightarrow 0$ でそれよりも遅く増加するためである。図 1-22 に、1:1 電解質中において等しく帯電した2つの表面間またはコロイド粒子間に生じる相互作用を模式的に示している。電解質濃度、表面電荷密度または表面電位に応じて、次の現象が生じる。

第一に、希薄電解質中（大きなデバイ長）において強く帯電した表面の場合、強い長距離斥力がはたらく。これは通常、1-5 nm でピークに達し、エネルギー障壁をつくり、熱エネルギー kT よりも高くなることが多い。

第二に、高濃度電解質溶液中では、エネルギー障壁の手前（3 nm を超えた位置）に2次極小が存在する。一方、粒子間接触に相当するエネルギーの極小は1次極小と呼ばれる。コロイド懸濁液の場合、粒子が接触し1次極小にいることが熱力学的な平衡状態であっても、エネルギー障壁が高く合理的な時間内に粒子が障壁を超えられないことがある。この場合、粒子は弱い2次極小に落ち着くか、溶液中に分散する。

第三に、電荷密度または電位が低い表面では、エネルギー障壁は低くなる。その結果、緩慢凝集が生じる。臨界凝集濃度と呼ばれる電解質濃度以上では、エネルギー障壁のピークが $W = 0$ 軸より下に来る。このとき、コロイド粒子は急速凝集を示す。

第四に、表面電荷または電位がゼロに近づくと、全相互作用曲線は van der Waals 曲線に漸近し、2つの面はあらゆる距離で互いに強く引き合う。

以上の現象は定量的に示すことが可能で[74]、コロイド安定性に関するよく知られた DLVO 理論の基礎となっている。

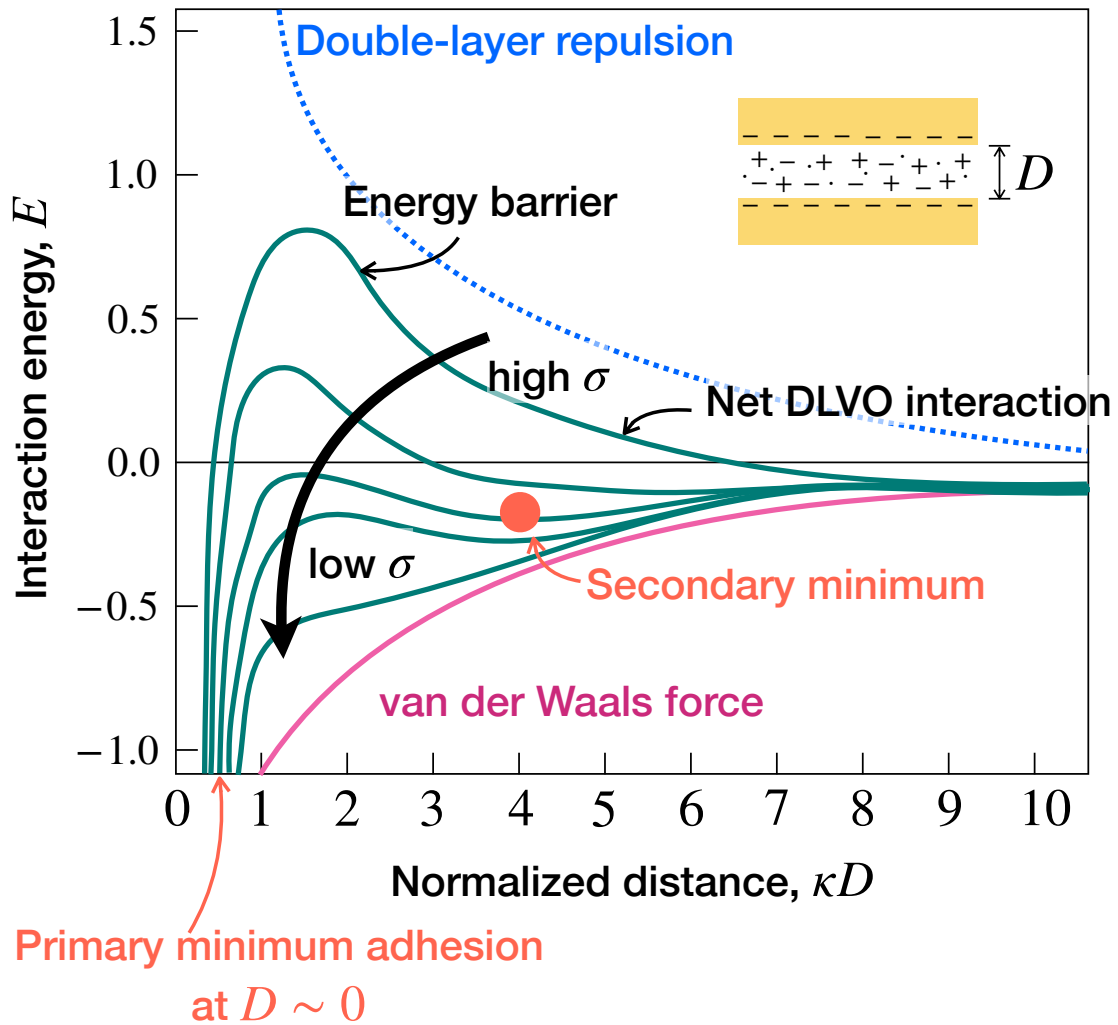


図 1-22 DLVO 相互作用.

van der Waals 力および電気二重層斥力をのぞき、コロイド粒子間に生じる相互作用のうち説明を要するものは、立体斥力、水和斥力および枯渴力である。立体斥力とは、高分子で覆われた 2 つの表面が接近する場合、表面から突起した高分子鎖が表面に押し付けられる際に生じるエントロピー的な浸透圧による斥力のことである。通常、この斥力は自然界の系で問題となり、工業的には分散媒に少量の高分子添加剤を加えることで安定化されるため、問題となることは少ない[74]。

水和斥力は、水および塩水溶液中における表面間の近距離力である。シリカの分散系やコロイド懸濁液が非常に高い塩濃度を持つとき、DLVO 理論からは粒子の急

速凝集が期待されるどころ、長時間にわたり安定する現象が観測されている[74]. この斥力は水和斥力として知られ、さかんに研究されているにも関わらず十分に理解されていない. 水和斥力には2つのタイプが存在し、一つは、脂質二重層、石鹼膜などの親水性基を持つ表面が接近したときに生じるエントロピー的な斥力である. 熱的擾乱のため表面から励起して突き出した高分子鎖が、表面の接近により閉じ込められることで斥力が生じる. この点で、立体斥力に近い特徴を持つ. もう一つのタイプは、モンモリトナイトのような水中で自発的に膨潤する粘土で見られるものである. 雲母表面間およびシリカ表面間でも水和斥力が測定されている[76]. 高塩濃度条件で、水和陽イオンが負に帯電した表面に結合し、水和水の一部を保持するようになるが、これを脱水するために必要なエネルギーに起因する水和斥力が生じると考えられている[74].

枯渴力は、小さいコロイド粒子に囲まれた大粒子間に作用する引力である[69]. 図 1-23(a)の模式図で示したように、閉じた系の中で少数の大粒子が存在し、その周りを多数の小粒子が囲んでいるとする. 熱的擾乱による小粒子の大粒子への断続的な衝突が矢印で示されている. 大粒子が相互に接近すると、小粒子は浸透圧に相当する力を2粒子の反対側から作用させ、大粒子間の接触を維持させる. このことは、小粒子の排除体積の増加によるエントロピー増加として理解することができる. 系における排除体積を除いた小粒子の到達可能領域に関して、大粒子の接触時(図 1-23(b))と非接触時(図 1-23(c))を比較すると、オーバーラップしている分だけ接触時の方が大きい. このため、エントロピー的には大粒子が接触している方が有利であり、小粒子に囲まれた大粒子には浸透圧に相当する引力が作用する. 涸渴引力自体は弱い、生体コロイドなど一部の系で特に顕著となる[74].

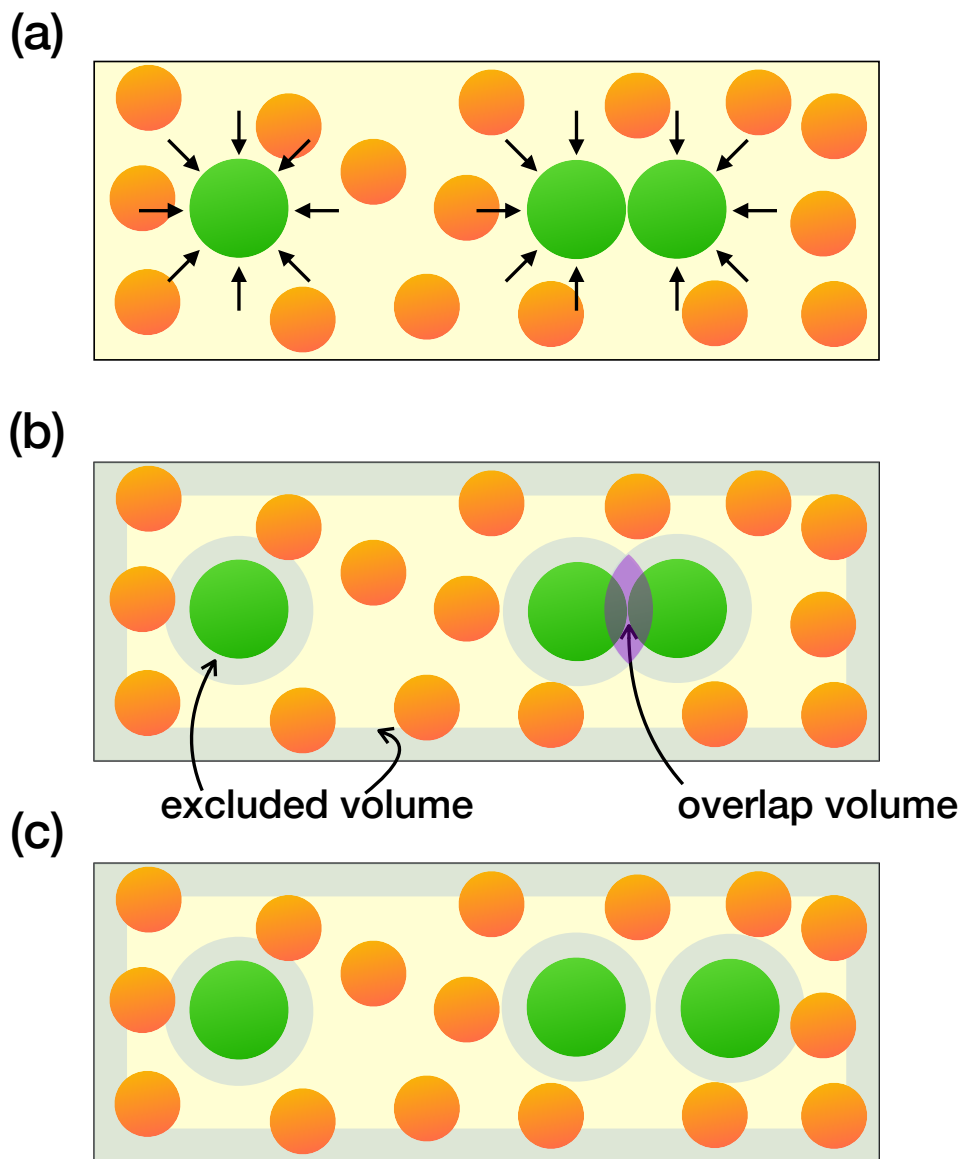


図 1-23 枯渇力の発生メカニズム.

- (a) 閉じた系の中で，小粒子が大粒子に熱的揺動力による衝突を繰り返す．
- (b) 大粒子は浸透圧による引力を通じて接触を維持する．灰色の部分の小粒子中心が到達できない排除体積，紫色の部分排除体積の重複箇所．
- (c) 大粒子の非接触時の場合，重複する排除体積が存在しない分，小粒子が到達可能な領域は(b)よりも小さく，エントロピー的には不利になる．

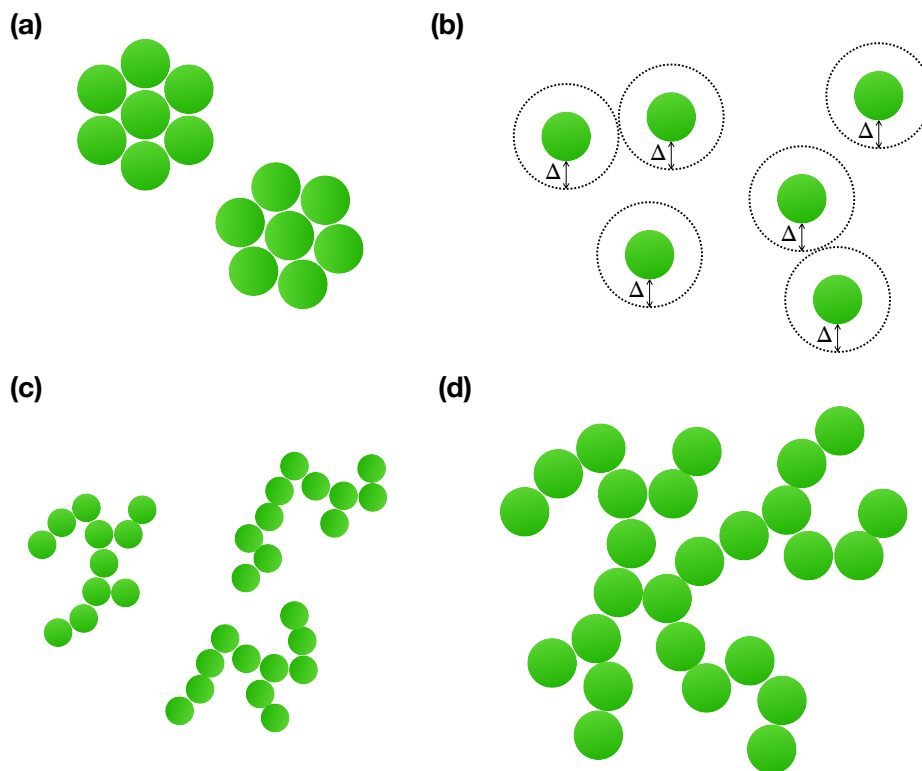


図 1-24 コロイド懸濁液内部で粒子が形成する構造体.

- (a) 粒子が引力ポテンシャルを通じて結晶構造を形成.
- (b) 粒子が互いに一定の距離をとり安定化.
- (c) 粒子がフラクタル状の構造体を形成し、それらが相互に孤立.
- (d) 高粒子濃度では、凝集体が空間全体に広がりネットワーク構造を持つ.

以上の各種粒子間相互作用, 流体力学的相互作用およびブラウン運動の組み合わせに応じて, 様々な凝集体構造が形成される. 図 1-24 に懸濁液内部で粒子が形成する代表的な構造を示している. (a)では, 粒子が引力ポテンシャルを通じて, 結晶構造を形成している. (b)では, 粒子間距離がポテンシャルの谷に相当するため, 粒子が互いに距離をとり安定している. (c)では, 複数粒子がフラクタル状の構造体(凝集体)を形成し, それらが相互に孤立している. (d)では, 粒子濃度が十分に高いとき, フラクタル状の凝集体が空間全体に広がりネットワーク構造を持つ. このとき, 懸濁液全体でゲル化が生じる. ゲル化の態様に応じて, 次のように分類され

る。第一に、凝集が弱いゲル状構造体は、凝析（floculation）と呼ばれる[62,77]。このとき、粒子は直接結合せず分散媒を通じて構造化されているので、攪拌などにより一度構造体が壊れてもその後十分な時間だけ静置すると再び構造体が現れるため、可逆的な構造体[62]である。第二に、凝集が強く粒子同士が直接に結合している場合で、強凝集（coagulation）と呼ばれる[62,77]。通常、「凝集体」と呼ばれるものは、この強凝集体を指している。

1.2 本研究の目的

マイクロ流路内を流れる粒子の集約挙動に関して、実験的アプローチは、直接観察における解像度および定量的評価の限界があった。この分野の多くではイメージング技術により粒子の挙動および流れ場の観察が行われてきたが、空間的解像度が必ずしも十分とは言えなかった。光量を高くしつつ露出時間を短くすると、撮影した流路全体にわたり白くぼやけてしまう、あるいは、逆に光量を下げ露出時間を長くすると、粒子列が縞状に撮影され、個別の粒子挙動が把握できなくなるなどの問題が見られた[78,79]。また、解析的なアプローチは、リフト・フォースの解析解（式(3)）を構成する係数 f_L が不明で、現実の体系を想定した粒子挙動の把握が困難であるという問題がある。懸濁液のレオロジー特性の理解には、マクロな懸濁液の粘度変化だけでなく、懸濁液内部にある多数粒子の挙動およびその結果である凝集構造の変化も重要な役割を果たすため、これらを合わせて把握し関連付けることが求められる。実験は懸濁液濃度のせん断粘度を容易に測定できるが、高濃度の懸濁液内部におけるマイクロスケールでの粒子挙動および構造体の変化を直接観察することは、イメージング技術の限界を超えている。さらに、実験で凝集体の初期配置を手技で制御することは物理的に不可能である。

以上の問題点を背景に、本研究では以下の点に関して研究を行う。

マイクロ流路内の慣性集約挙動に関して、(1) 集約粒子列の秩序形成に関するメカニズムを詳細に明らかにする。集約粒子列の相互作用に関する直接観察によると、流れ方向に粒子の振動が観察され、そこから粒子列の形成メカニズムが提案されていたが、イメージングの解像度限界から十分な情報が提示されていなかった。本研究では、数値計算により粒子列の相互作用の詳細を明らかにすることで、粒子列形成のメカニズムを説明する。(2) 他粒子からの擾乱が集約挙動に与える影響を評価し、集約挙動が崩れるメカニズムを明らかにする。粒子濃度を高くすると直線状の集約列は消失することが知られている。この現象は、粒子同士の強い相互作用が原因であると説明され、実験でも示されてきたが、その根拠が不十分で正しく示されたとは言えなかった。そこで、本研究では、実験では実現不可能な方法で粒子に強い擾乱を与えることで、集約挙動に与える強い擾乱の効果を実証する。(3) 粒子に作用するリフト・フォースの粒子径依存性を評価する。(1)および(2)では、粒子径の効果を検討しなかったが、現実の微粒子操作ではサイズが異なる粒子の分離・濃縮が行われるため、リフト・フォースに対する粒子サイズの影響は重要である。粒子サイズの効果は、これまで十分に調べられていなかったため、本研究でこれを評価する。

懸濁液のレオロジーに関して、(4) 凝集体懸濁液にせん断を与えたときに生じる凝集体変形によるレオロジー特性の影響を評価する。凝集体懸濁液にせん断を与えると、著しく大きな *shear thinning* 現象が生じることがよく知られている。様々な工業過程で扱う懸濁液に見られる大きな *shear thinning* は、処理の安全性、効率性などに関わる重要な問題である。しかし、これまでそのメカニズムに関して、凝集体のせん断変形と関連付けて十分に調べられていなかった。これまで、内部流体の解放が大きな *shear thinning* の原因であると解析的に示唆されていたが、この点に

関する十分な実証がなかった。

1.3 本論文の構成

本論文は、全7章から構成される。第1章では、研究の背景と目的を述べた。第2章では、本研究の目的を達成するために、数値計算手法によるアプローチが必要であることを述べ、使用した数値計算手法に関して説明する。本研究で使用する手法が、マイクロスケールでの固体-流体問題を解決するのに最適であることを説明する。第3章では、上記(1)に関して、2粒子系を用いて、流路内を流れる粒子が集約し、整列するメカニズムを明らかにする。第4章では、上記(2)に関して、多数粒子系および2粒子系を対象にして、強い擾乱が粒子挙動に与える影響を綿密に評価する。また、流路流れの数値計算では流れ方向に周期境界条件が付されるが、流路長が粒子挙動に与える影響を明らかにすることで、適切な流路長の提案も行う。第5章では、上記(3)に関して、サイズが異なる1粒子系を対象として、粒子に作用するリフト・フォースを数値計算で評価し、その粒径依存性を評価する。第6章では、凝集体懸濁液のレオロジーに関する上記(4)を取り上げ、凝集体構造の違いが懸濁液のレオロジー応答に与える影響を数値計算により評価する。外観が等しいが内部構造が異なる2種類の構造体（一つは内部が密に充填された構造、もう一つは中空の構造）を考える。両者を比較することで、内部流体の解放が大きな *shear thinning* につながることを実証する。第7章では、本研究の結語を述べ、マイクロスケールでの固体-流体問題で果たした本研究の寄与を総括する。

2 固体-流体問題の直接数値シミュレーション

2.1 本テーマに関わる数値計算

数値シミュレーションを用いることで、粒子挙動を模擬し、得られた詳細なデータから高解像度での定性的・定量的評価が可能となる。また、凝集体の配置は計算条件のインプットに置換されるから、手技に比べはるかに高い可制御性および精度が期待できる。

マイクロ流路内の粒子挙動に関しては、粒子に作用するリフトフォースの評価[80-82], 粒子周りの流れ場の可視化[41,83]など数値シミュレーションの実績がいくつか報告されており、実験結果と組み合わせることで、マイクロ流路内での粒子挙動の物理的理解が大きく進んだ。先行研究の多くは、主に1粒子懸濁液を対象とした計算[41,80,81,84]で、複数粒子懸濁液を対象としたものは少ない[82,85]。複数粒子を対象としたものは、粒子列形状のレイノルズ数依存性評価[82], 流路断面における粒子の分布密度評価[86]がある。1粒子懸濁液を用いた計算は、1粒子レベルでの挙動を詳細に把握するだけでなく[81], 断面内でのリフト・フォース場の可視化[81], リフト・フォースの粒子径依存性の評価[80]などが可能となる。

懸濁液のレオロジー評価も、数値シミュレーションを用いることで、懸濁液全体の粘度変化と粒子挙動を効果的に関連付けることができる[87-89]。流体の粘度評価に関する固体-流体問題を取り上げた数値シミュレーションの実績は数多くあり、流体中の熱対流にともなう粒子の挙動と粘度の評価[90], 棒状に連結した粒子凝集体懸濁液の粘度評価[91]などがある。逆に粘度が粒子挙動および流体の流れ場に与える影響に関しては、粘度が温度依存性を持つ流体のキャビティにおけるダイナミクス[92], プラスチック成形時の粘度およびせん断速度の最適組み合わせの研究[93] などがある。この背景には、格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method,

“LBM”)[94–96], Stokesian Dynamics[97,98]など, 流体内部での多数粒子の挙動を解く数値計算手法の長年に渡る開発の歴史がある.

2.2 マイクロスケールの固体–流体問題の直接計算

このように, 汎用計算機を用いたシミュレーション技術は, 物理現象の正しい理解に欠かせなくなってきた. 本節では, このような実績の背景にある計算技術全般を概観する. もっとも, 一般に数値シミュレーションといっても, 集積回路支援のための半導体シミュレーション, 化学・生物学分野における分子設計シミュレーションなども, シミュレーション技術の大きな分野を形成しているが, ここでは, 連続体を対象とする力学シミュレーションに話を絞る. 代表的な手法には, 有限要素法[99,100], 有限差分法[101,102], 有限体積法[103,104]がある. これらの手法は, 構造物, 流体などの連続体に対して, 連立偏微分方程式の初期値問題あるいは境界値問題で表される場の問題を離散化して解く工学シミュレーションであり, 連続体力学を数理モデルで表現し, 汎用計算機を用いて再現, 予測を行う手法である. これらの手法は共通して, 計算対象の領域を格子や要素と呼ばれる小領域に分割し, 支配方程式を離散化して数値計算を実行する, いわゆる格子法に分類される. 結果の精度は, 計算格子の切り分け方に大きく依存し, 対象物の形状へのフィッティングや格子サイズの細かさが重要な考慮要素となる. このため, 計算精度の向上と引き換えに計算時間が長くなり, さらに, 格子の切り分け方が手法に携わる技術者のノウハウに大きく依存する問題が生じる.

一方で, 計算格子を使用しないメッシュフリー粒子法[105–107]が注目を集めている. 格子の代わりに有限個の粒子(計算点)を用いて連続体を分割し, 粒子によって支配方程式を離散化する手法である. このため, 数値解析の前段階では, 複雑なメッシュ生成が粒子の数および配置の入力に置き換わる. この手法は, 複雑な境

界形状への適応性が高く，移動境界問題の計算を行うときに大きなアドバンテージが発揮される．粒子法の代表例としては，SPH (Smoothed Particle Hydrodynamics) 法[108,109]，MPS (Moving Particle Semi-implicit) 法[107,110]が挙げられる．流体の運動をどのような視点で追跡するかに関して，一般に，計算格子を使用する手法をオイラー型，計算点の移動により追跡する手法をラグランジュ型と呼ばれる．

本研究が対象とする固体-流体問題を解く手法では，粒子および流体の界面を移動させる相互作用の評価が主要な問題となる[87]．従来の数値計算手法のほとんどは，粒子をラグランジュ的に扱い，流体の扱いに関して大きく2つに分かれる．一つは，流体もラグランジュ的に扱う手法があり，代表例として **Brownian Stokesian Dynamics (BSD)**[111–114]がある．もう一つが，流体はオイラー型として扱う手法[87,115–117]である．前者は，対象とする系の運動方程式から粒子追跡を行う手法で，例えば，微粒子の流体内部でのブラウン運動が問題となる系では，揺動項であるランジュバン方程式を粒子挙動の支配方程式に導入する必要がある．しかし，対象とする系の解析モデルが不在のケースには適用できないだけでなく，解析解あるいは経験式が存在するケースでも，毎ステップの計算で流体からの抵抗を計算することは計算負荷が高くなることが指摘されている[87]．

粒子サイズ程度の流れ場の変化が系の特徴である，マイクロスケールでの固体-流体問題に関しては，ほとんどがハイブリッド・モデルである[81,87,118,119]．これは，離散的な粒子の挙動を運動方程式で追跡し，流体の運動を計算格子上の流体の運動方程式で解く手法であり，多数の実績を誇っている[115–117,120–124]．中でも，埋込境界法 (Immersed Boundary Method, “IBM”) は，粒子と流体の相互作用を，流体の運動方程式中に含まれる相互作用項 (フォーシング・ターム) により評価し，フォーシング・タームを固体粒子内部で合計することで粒子の追跡を行う．この手法は，LBM[94–96] などとともに，「直接計算法」 (Direct Numerical Simulation, “DNS”)

と呼ばれる。ジオメトリーに関して、流体格子と固体粒子の表面が対応していないため、粒子表面に存在するセル上でフォーシングタームを加えることで、粒子表面上の滑りなし条件が満たされる[122]。IBM の主なアドバンテージとして、メッシュ生成が不要であること、使用メモリおよび CPU の節約に優れていること、流れ場の表現が大幅に簡素化されること、任意形状の物体をリーズナブルな計算コストで扱うことができる点にある[117,125]。

マイクロ流体中における微粒子の挙動は、粒子径よりも微細なスケールでの粒子同士の流体力学的な相互作用により支配される。このため、粒子よりもはるかに大きなスケールで変化する流体を想定して導出された、抗力、揚力の解析モデルの使用は現実的ではない。よって、粒子および流体の相互作用から直接的に粒子挙動を計算する DNS が適切である。懸濁液のレオロジー評価に DNS を用いた例としては、赤血球凝集体の変形と懸濁液の粘度評価[126]、粘弾性流体の乱流におけるポリマーの相互作用にともなう摩擦降下現象の計算[127,128]、温度場における対流と付随する粒子移動による熱伝導率の変化の計算[118]など多数実績が存在している。マイクロ流路内の粒子挙動を扱った数値計算では、LBM[85,129]、IBM[86,130]を用いた研究が存在する。マイクロ流路内での集約挙動が報告される以前に、矩形流路内に懸濁液を流すと粒子が集約し、粒子列を形成することがシミュレーションを通じて報告されていた[85]。しかし、断面内に 8 つの粒子列が観察され、その後の実験でも確認されていなかった。筆者は先行研究において、後で示す計算手法を用いることで、マイクロ流路における複数粒子の集約挙動を正しく模擬することに成功していた[130]。

本研究では、IBM が最適な選択肢であると判断したが、その理由は次の 2 点である。第一に、IBM は、粒子の大きさが無視できないマイクロスケールでの固体-流体問題を適切に計算できる。第二に、同じ DNS である LBM は、陽解法をベースと

するため、固体-流体間の密度差が大きいケースでは計算が発散しやすく[131]、汎用性に欠ける。第三に、物体形状に合わせた頻繁な再メッシュ[117]は、計算コストが非現実的に大きくなるため、固定したカーテシアン座標系のもとで、固体-流体間の相互作用を評価するソース・タームを支配方程式に加える手法が妥当であるからである[121].

2.3 埋込境界法の概要

ここでは、代表的な IBM の概要を述べる。最初の IBM は、Peskin[132]が提案したモデルで、心臓の弁膜付近の血流をシミュレーションするために開発された。境界面で連結されたラグランジアン的なノードが、オイラー的な固定点であるメッシュ中を移動すると想定してモデル化された。境界点の連結は、弾性力でモデル化される。支配方程式は、連続の式およびナビエ・ストークス方程式それぞれ、

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (34)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (35)$$

と記述される。ここで、 \mathbf{u} および p は、それぞれ無次元化された速度および圧力である。 \mathbf{F} は、固体-流体の境界に作用する相互作用項で、

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{x}_s \in B} \mathbf{f} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_s) ds \quad (36)$$

と表現され、力 \mathbf{f} を境界 B で面積分することで得られる。 \mathbf{x}_s は、境界点の位置である。

ここで、 \mathbf{f} は、

$$\mathbf{f} = M(\mathbf{x}) \quad (37)$$

で境界上の弾性に関する非線形の演算子から計算される。ここでは、弁膜のような

可動性境界が想定されている。問題は、式(35)の右辺で特異的な作用項 \mathbf{F} が導入されている点である。この項はデルタ関数を含むため周囲への数値拡散のおそれがあり、手法の効率性がデルタ関数の定義に依存するという問題がある。

そこで、提案されたのが、Feedback method (あるいは Virtual Boundary Method) [123]である。境界面上の要素に作用する力をフィードバックループ

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}_s, t) = \alpha \int_0^t [\mathbf{u}(\mathbf{x}_s, t') - \mathbf{V}(\mathbf{x}_s, t')] dt' + \beta[\mathbf{u}(\mathbf{x}_s, t) - \mathbf{V}(\mathbf{x}_s, t)] \quad (38)$$

で定義する。 α および β は、それぞれ次元 $[\text{s}^{-2}]$ および $[\text{s}^{-1}]$ を持つ負のパラメータである。 $\mathbf{V}(\mathbf{x}_s, t)$ は境界面上の速度で、空間および時間依存性を持つ。式から明らかのように、想定する局所的な速度からのずれが、境界面に反作用を生じさせ、想定する値へ戻す役割を持つ。その結果、境界面上では、滑りなし条件 $\mathbf{u} = \mathbf{V}$ が強制的に成立する。あたかも、仮想的なバネとダンパーが境界点に取り付けられているように見えることから、virtual boundary と呼ばれている。しかし、問題は式の定義から明らかで、相互作用力が自由パラメータに依存している点にある。このため、問題となる系ごとにパラメータを決める必要が生じ、汎用性がきわめて低い。

この問題を解決するために、Direct Forcing Method[133] (“DFM”)が提案された。時間に関して離散化した次の式

$$\frac{\mathbf{u}^{n+1} - \mathbf{u}^n}{\Delta t} = \text{RHS}^{n+1/2} + \mathbf{f}^{n+1/2} \quad (39)$$

を考える。 $\text{RHS}^{n+1/2}$ は、時間 n および $n+1$ の中間時点で、対流項、粘性項および圧力項をまとめた式である。埋込境界上で、滑りなし条件 $\mathbf{u}^{n+1} = \mathbf{V}^{n+1}$ を満たす式は、単純な式変換

$$\mathbf{f}^{n+1/2} = -\text{RHS}^{n+1/2} + \frac{\mathbf{V}^{n+1} - \mathbf{u}^n}{\Delta t} \quad (40)$$

で与えられる。想定する速度を直接的に強制させるという意味で、**direct forcing** と呼ばれる。これにより、問題とする系ごとに変わるパラメータ依存性がなくなる。

未知数のグリッド上での位置が埋込境界の点と一致している限りでは、式(40)は基本的に正しい。しかし、境界面がグリッドからずれていると、この式はそのままでは成立しない。特に、スタaggerド格子が用いられているときは、たとえ境界面とグリッドが一致していても、成立しなくなる。そこで、重要となるのが、線形補間の手続きである。

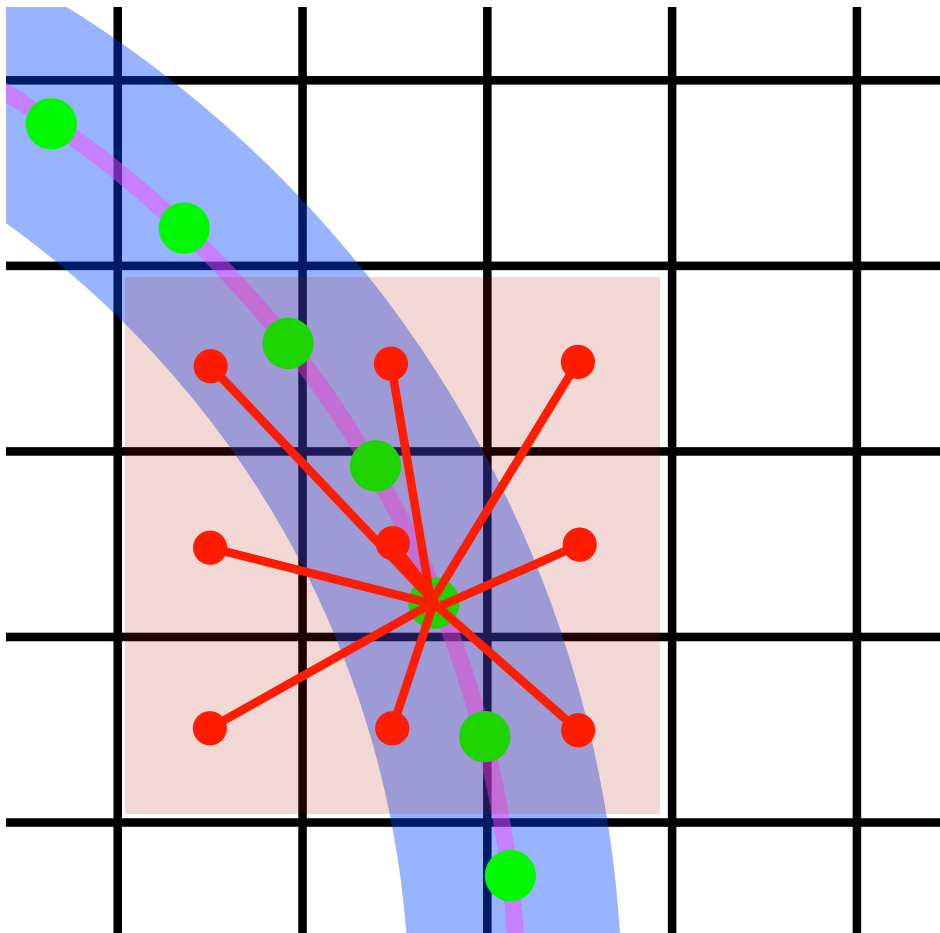


図 2-1 埋込境界上の速度の計算.

いま、格子空間上に埋込境界が存在し、境界面上のラグランジュ点での速度を決

める (図 2-1). このとき, グリッド上のオイラー点での速度を用いて, 補間式

$$\mathbf{V}_{ib} = \sum_{i,j,k} \mathbf{u}_{i,j,k} \delta(\mathbf{x}_{i,j,k} - \mathbf{x}_{ib}) h^3 \quad (41)$$

を通じて, 境界面上の速度 \mathbf{V}_{ib} を得る[133,134]. ただし, $\mathbf{x}_{i,j,k}$ は近傍セルの位置 $(x_{i,j,k}, y_{i,j,k}, z_{i,j,k})$, \mathbf{x}_{ib} は境界面上にあるラグランジュ点の位置 (x_{ib}, y_{ib}, z_{ib}) , h はセルサイズである. 図 2-1 で示したように, 対象としているラグランジュ点の近傍セルでの仮の速度 $\mathbf{u}_{i,j,k}$ から, 線形補間を通じて境界面上の速度 \mathbf{V}_{ib} を求める. ただし, 離散化されたデルタ関数 $\delta(\mathbf{x}_{i,j,k} - \mathbf{x}_{ib})$ は,

$$\delta(\mathbf{x}_{i,j,k} - \mathbf{x}_{ib}) = \frac{1}{h^3} d_h\left(\frac{x_{i,j,k} - x_{ib}}{h}\right) d_h\left(\frac{y_{i,j,k} - y_{ib}}{h}\right) d_h\left(\frac{z_{i,j,k} - z_{ib}}{h}\right) \quad (42)$$

である[134]. ただし, d_h は, 次のように定義される[135]:

$$d_h(r) = \begin{cases} \frac{1}{8} (3 - 2|r| + \sqrt{1 + 4|r| - 4r^2}) & (0 \leq |r| < 1) \\ \frac{1}{8} (5 - 2|r| - \sqrt{-7 + 12|r| - 4r^2}) & (1 \leq |r| < 2) \\ 0 & (2 \leq |r|) \end{cases} \quad (43)$$

フォーシング・ターム \mathbf{f}_{ib} は,

$$\mathbf{f}_{ib} = \frac{\mathbf{u}_d - \mathbf{V}_{ib}}{\Delta t} \quad (44)$$

で与えられる. ただし, \mathbf{u}_d は想定する速度である. もっとも, 次ステップの値は未知数であるから, 既知の値を用いて,

$$\mathbf{f}_{ib} = \frac{\mathbf{u}_d^{n+1} - \mathbf{V}_{ib}}{\Delta t} \sim \frac{\mathbf{u}_d^n - \mathbf{V}_{ib}}{\Delta t} \quad (45)$$

とする. 最終的に, 得られたフォーシング・タームから, オイラー的なグリッドで定義された流体への作用を外挿する[121,133,134]:

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^N (f_{ib})_i \delta[(\mathbf{x}_{ib})_i - \mathbf{x}_{i,j,k}] \Delta V_i. \quad (46)$$

ただし、 ΔV_i は、境界面でのノードと関連した要素体積を指す。ただし、この手法でもデルタ関数の採用から数値拡散のおそれがある。境界付近で近接するノードに対するフォーシング・タームの計算において、デルタ関数を前提とする内挿および外挿の計算により、近接するノード間で相互に影響を及ぼす結果、想定する境界条件が満たされない可能性が指摘されている[134]。また、粉体を含む流れ場など、物体の接触が頻繁に生じる系では、数値振動を招きやすいことが分かっている[121,136]。このため、凝集体を扱う本テーマのようなケースでは特に問題となる。

この点を考慮して、デルタ関数を使用せずに埋込境界での境界条件を決めるDFMが存在する。これは、境界付近にあるセル（ゴースト・セル）に基づいて境界条件を決めることから [125,137,138]、ゴースト・セル手法（Ghost Cell Method, “GCM”）と呼ばれている。ここでは、Luoらが開発したGCM[137]を紹介する。

いま、図 2-2 に示すように、2次元のスタaggerド格子に埋込境界があるとす。境界外部にある流体のノードは青色の四角で囲み、境界線から内部に向かって3層分のノードをゴースト・ノードとし赤色の丸で囲んでいる。それより内部のノード（緑色の四角形）は、計算には使用しない。境界条件である、ゴースト・セルとして定義された箇所のノードでの速度を、流体ノードの値から内挿を通じて求めることを考える。

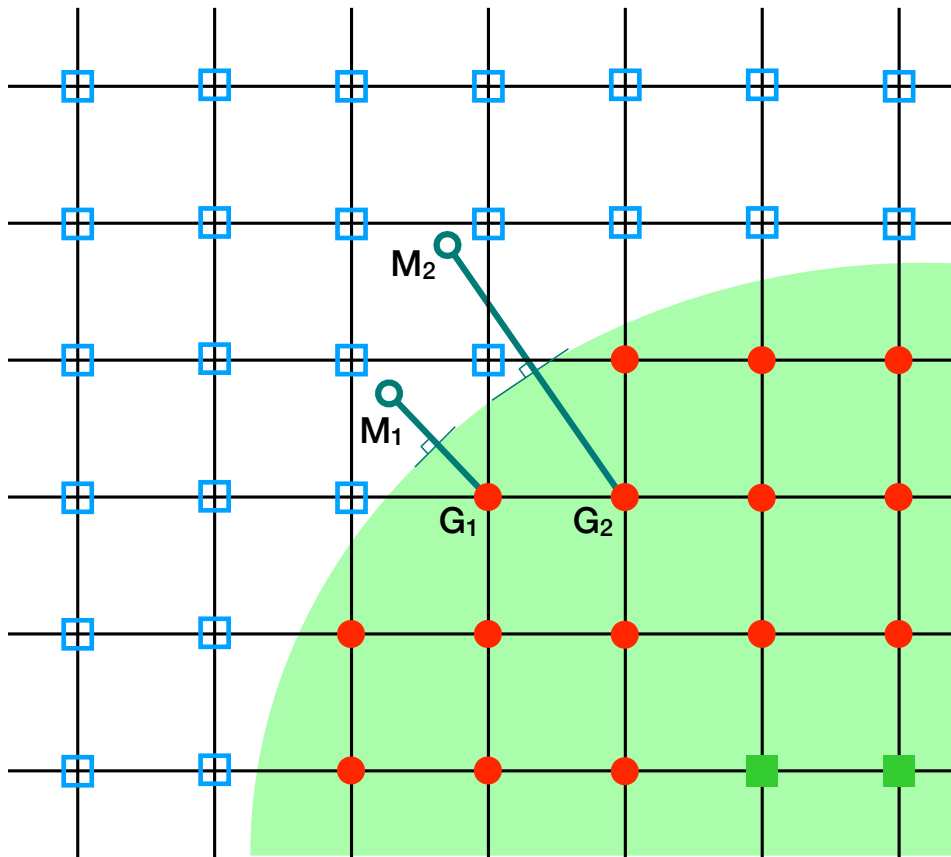


図 2-22 次元スタガード格子上のゴースト・セル.

ゴースト・ノードで想定される値 ϕ の具体的な計算は次のように行う。まず、ゴースト・ノードから境界線に法線を引き、交点に関してゴースト・ノードと対称な位置にミラー・ノードを仮想的に定義する。図中では、ゴースト・ノード G_1 および G_2 に対して、それぞれミラー・ノード M_1 および M_2 が描かれている。次に、位置 (x, y) にあるミラー・ノードでの値 ϕ_M を、周囲の流体ノード4点から次に示す双線形補間を通じて求める:

$$\phi_M(x, y, z) = C_1xy + C_2x + C_3y + C_4. \quad (47)$$

ただし、未知の係数

$$C^T = [C_1, C_2, C_3, C_4] \quad (48)$$

は，周囲の流体ノード 4 点の値から次の式で与えられる：

$$C = V^{-1}[\phi]. \quad (49)$$

ただし， $[\phi]$ は，流体ノードの値を要素とするベクトルで，

$$[\phi]^T = [\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4]. \quad (50)$$

行列 V は，流体ノードの座標を使って

$$V = \begin{bmatrix} x_1 y_1 & x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 y_2 & x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 y_3 & x_3 & y_3 & 1 \\ x_4 y_4 & x_4 & y_4 & 1 \end{bmatrix}. \quad (51)$$

もっとも，ゴースト・ノードが図 2-2 に示した G_1 のように埋込境界に近いときは，ミラー・ノード M_1 の計算に使用できる流体ノードの数が 4 個に満たないことがある．その場合，図 2-3 に示すように，流体ノードならびに交点の値に基づいて，3 点の補間を行う．

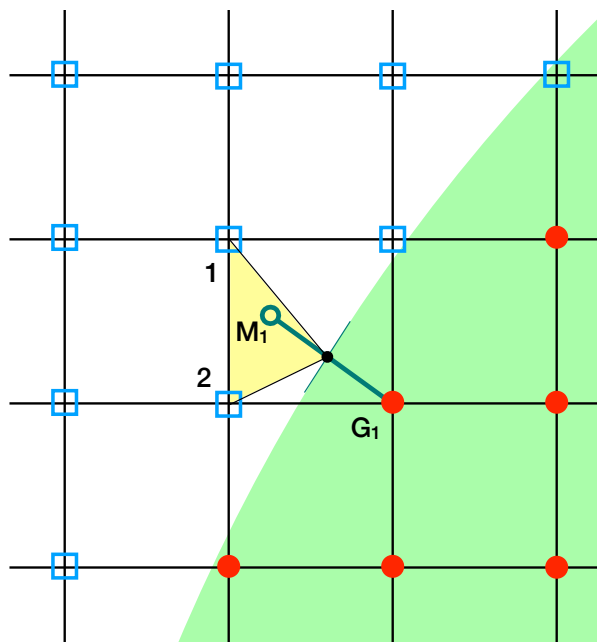


図 2-3 セル内の流体ノード数が 4 未満のミラー・ノード.

最後に、境界上の値 ϕ_{IB} は既知であるから、ゴースト・ノードでの値は、最終的に次の式で与えられる:

$$\phi_G = 2\phi_{IB} - \phi_M. \quad (52)$$

以上の記述は、境界上の値 ϕ_{IB} が与えられるディレクレ条件に関するものであったが、速度勾配が与えられるノイマン条件のときでもゴースト・ノード上の値を計算することができる[125,137]. もっとも、本研究のように粒子挙動を計算する場合は、ゴースト・ノードおよびミラー・ノードの特定ならびに補間計算に関して計算負荷が大きくなるだけでなく、凝集体のように粒子が接触している体系では、値の振動が顕著になるおそれがある.

2.4 DEM–DNS 法

本研究の全体を通じて、DNSに粒子の接触力評価を扱う離散要素法[139](Discrete Element Method, “DEM”)を連成させた手法[130,140](以下、「DEM–DNS 法」とする)を用いた。以下、DNS および DEM について、順番に説明する。

2.4.1 DNS

物理上、流体相の支配方程式は、連続の式およびナビエ・ストークス方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_f = 0, \quad (53)$$

$$\rho_f \left(\frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{u}_f \mathbf{u}_f \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \mu_f \left[\nabla \mathbf{u}_f + (\nabla \mathbf{u}_f)^T \right] \quad (54)$$

である。ただし、 \mathbf{u}_f は流体の速度、 p は流体中の圧力、 ρ_f は流体密度、 μ_f は流体粘度を示している。粒子の並進運動 \mathbf{u}_p および回転運動 $\boldsymbol{\omega}_p$ は、それぞれ面積分

$$\frac{d(m_p \mathbf{u}_p)}{dt} = - \int_{S_p} \boldsymbol{\tau}_f \cdot \mathbf{n} dS, \quad (55)$$

$$\frac{d(I_p \boldsymbol{\omega}_p)}{dt} = - \int_{S_p} \mathbf{r} \times (\boldsymbol{\tau}_f \cdot \mathbf{n}) dS \quad (56)$$

で表される．ただし， m_p は粒子質量， I_p は粒子の慣性モーメント， S_p は粒子表面の積分領域， \mathbf{n} は法線ベクトル， \mathbf{r} は粒子中心からの位置ベクトルを示し，

$$\boldsymbol{\tau}_f = -p\mathbf{I} + \mu_f [\nabla \mathbf{u}_f + (\mathbf{u}_f)^\top] \quad (57)$$

である．慣性モーメント I_p は，粒子質量 m_p および粒子半径 r_p を用いて

$$I_p = \frac{2}{5} r_p^2 m_p \quad (58)$$

で計算される．

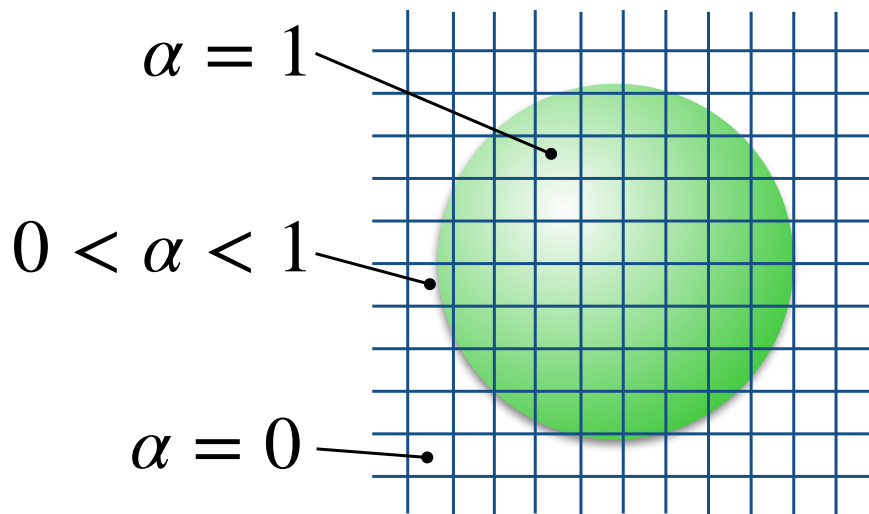


図 2-4 埋込境界法における計算空間のグリッド分割.

本研究で直接計算として採用した DNS は，梶島らが開発した埋込境界法[141]である．この手法では，全計算空間を，固体粒子相・流体相の区別なく，直交座標系にしたがって等間隔にグリッド分割する (図 2-4)．生成された各セルのサイズを，粒子径に比べて大幅に小さくすることで，粒子・流体間相互作用を正確に評価でき

る.

埋込境界法の計算手順を説明する. まず細かく等分割された各セルに含まれる固体粒子相の局所体積分率 α を計算する (図 2-4). 固体粒子相が充填されたセルでは (すなわち, セルが粒子内部にあるときは) $\alpha = 1$ となり, 流体相で充填されたセル (粒子の外部) では $\alpha = 0$ となり, 固体相と流体相の界面に相当するセルでは $0 < \alpha < 1$ となる.

この局所体積分率 α をもとにした加重平均である合成速度

$$\mathbf{U} = (1 - \alpha)\mathbf{u}_f + \alpha\mathbf{u}_s \quad (59)$$

を各セル内部で定義する. ただし, \mathbf{u}_s は固体粒子の速度を計算空間に投影した速度

$$\mathbf{u}_s = \mathbf{u}_p + \boldsymbol{\omega}_p \times \mathbf{r} \quad (60)$$

である. この手法では, 線形補間を行わない代わりに重み付きの速度を用いることが特徴である. これにより, モデリングがきわめてシンプルになる[121].

この合成速度をもとに, 流体相の支配方程式が定義される. 連続の式

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (61)$$

およびナビエ・ストークス方程式

$$\rho_f \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{U} \mathbf{U} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\mu}_f [\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T] + \rho_f \mathbf{f} \quad (62)$$

である. \mathbf{f} は, 流体相と固体相の相互作用に関する評価項である. 埋込境界法は, 全空間が流体で占められていると仮定して計算することから, 以下に示すように固体粒子相の存在する領域について合成速度を補正する役割を持つ. まず, 相互作用項を次のように定義する:

$$\mathbf{f} = \frac{\alpha(\mathbf{u}_s - \hat{\mathbf{U}})}{\Delta t}. \quad (63)$$

$\hat{\mathbf{U}}$ は次に述べる離散計算の過程で得られる仮の値である.

まず第 n ステップで圧力項 p および相互作用項 \mathbf{f} を考慮しないで, 仮の速度

$$\mathbf{U}^* = \mathbf{U}^n + \Delta t \left(-\nabla \cdot \mathbf{U}^n \mathbf{U}^n + \frac{1}{\rho_f} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^n \right) \quad (64)$$

を求める. ただし, $\boldsymbol{\tau}$ は

$$\boldsymbol{\tau} = -p\mathbf{I} + \mu_f [\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^\top] \quad (65)$$

である. 圧力項 p は, ポアソン方程式

$$\nabla^2 p^{n+1} = \frac{\nabla \cdot \mathbf{U}^*}{\Delta t} \quad (66)$$

を計算することで得られる. 圧力補正後の合成速度 $\hat{\mathbf{U}}$ は,

$$\hat{\mathbf{U}} = \mathbf{U}^* - \Delta t \nabla p^{n+1} \quad (67)$$

で与えられる. 最終的に更新される合成速度は, \mathbf{f} を使って

$$\mathbf{U}^{n+1} = \hat{\mathbf{U}} + \Delta t \mathbf{f} \quad (68)$$

となる. このとき, セル内部に固体相が存在しないとき ($\alpha = 0$), $\mathbf{U}^{n+1} = \mathbf{u}_f^{n+1}$ と

なり, 固体粒子相で充填されているとき ($\alpha = 1$), $\mathbf{U}^{n+1} = \mathbf{u}_s^{n+1}$ となる. すなわち,

$$\mathbf{U}^{n+1} = \begin{cases} \mathbf{u}_f^{n+1} & (\alpha = 0) \\ \mathbf{u}_s^{n+1} & (\alpha = 1) \end{cases}. \quad (69)$$

このように, 流体と固体粒子の相互作用を評価する項を導入することで, 同一の基本式を用いながら各相についてそれぞれ矛盾なく速度を得ることができる.

粒子の並進運動および回転運動は, 相互作用項の定義から, 面積分の式(55)およ

び(56)をそれぞれ体積分

$$\frac{d(m_p \mathbf{u}_p)}{dt} = - \int_{V_p} \rho_f \mathbf{f} dV, \quad (70)$$

$$\frac{d(I_p \boldsymbol{\omega}_p)}{dt} = - \int_{V_p} \mathbf{r} \times \rho_f \mathbf{f} dV \quad (71)$$

に置換する．ただし， V_p は積分領域である粒子内部を表している．以上が，流体の相互作用に基づき計算される粒子挙動である．

2.4.2 DEM

粒子挙動に寄与する接触力を DEM で計算し，流体との相互作用から粒子挙動を計算する式(70)および(71)に足し合わせる．粒子の並進および回転それぞれに関して，DEM-DNS 法の最終的な式は次の通りである：

$$\frac{d(m_p \mathbf{u}_p)}{dt} = - \int_{V_p} \rho_f \mathbf{f} dV + \sum \mathbf{F}_C, \quad (72)$$

$$\frac{d(I_p \boldsymbol{\omega}_p)}{dt} = - \int_{V_p} \mathbf{r} \times \rho_f \mathbf{f} dV + \sum \mathbf{T}_C. \quad (73)$$

\mathbf{F}_C および \mathbf{T}_C は，それぞれ DEM で評価される粒子に作用する接触力および回転トルクである．

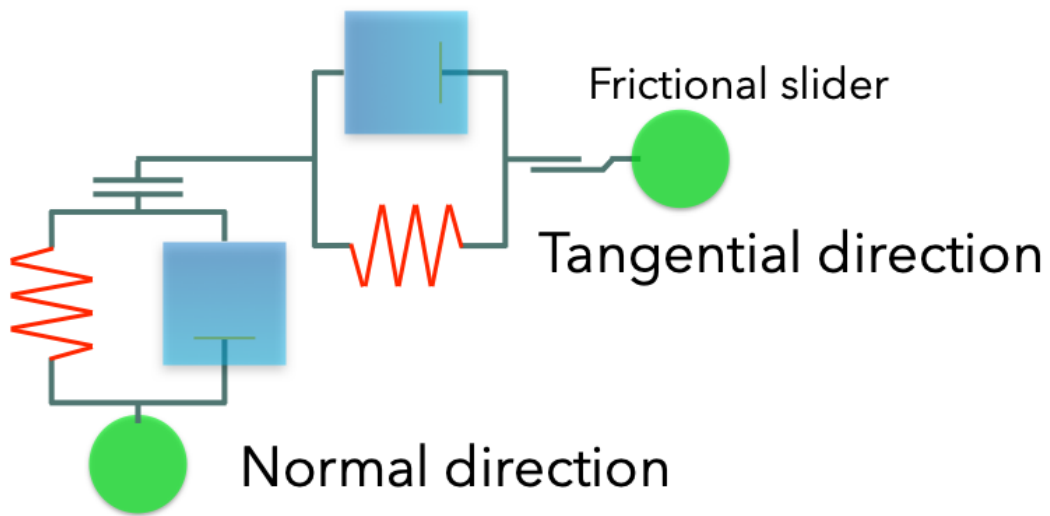


図 2-5 DEM による粒子間の接触力評価.

まず, \mathbf{F}_C の説明を行う. DEM は, 粒子間の接触力をバネ-ダッシュポット系でモデル化する (図 2-5). ダッシュポットは, 固体粒子の接触により生じるエネルギー減衰を模擬している. いま 2 個の粒子を考え, 粒子 1 (位置 \mathbf{x}_1 , 速度 \mathbf{v}_1) および粒子 2 (位置 \mathbf{x}_2 , 速度 \mathbf{v}_2) とし, 粒子 1 に作用する接触力を考える. \mathbf{F}_C は, 粒子の接触面に対して法線方向に作用する \mathbf{F}_{C_n} および接線方向に作用する \mathbf{F}_{C_t} に分解できる:

$$\mathbf{F}_C = \mathbf{F}_{C_n} + \mathbf{F}_{C_t}. \quad (74)$$

\mathbf{F}_{C_n} は,

$$\mathbf{F}_{C_n} = -k_n \delta_n - \eta_n \mathbf{v}_n \quad (75)$$

で記述される. ただし, k_n および η_n はそれぞればね定数および粘性減衰係数である. δ_n および \mathbf{v}_n は, それぞれ法線方向に沿った接触粒子間の変位および相対速度である. それぞれ,

$$\delta_n = [L_{1,2} - (r_1 + r_2)] \mathbf{n}_{1,2}, \quad (76)$$

$$\mathbf{v}_n = [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}_{1,2}] \mathbf{n}_{1,2} \quad (77)$$

で与えられる。ただし、 $L_{1,2}$ は粒子1および粒子2間の中心間距離、 r_1 および r_2 はそれぞれ粒子1および粒子2の半径である。法線ベクトル $\mathbf{n}_{1,2}$ は、

$$\mathbf{n}_{1,2} = \frac{\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \quad (78)$$

で与えられる。DEMでは、接触粒子間で仮想的なオーバーラップを許すことで変位を考慮する。粘性減衰係数 η_n は、接触の反復によるエネルギー減衰を想定し、反発係数 e と関係づけて、

$$\eta_n = -2 \ln e \sqrt{\frac{m_s^* k_n}{\pi^2 + (\ln e)^2}} \quad (79)$$

で与えられる。 m_s^* は、粒子1（質量 m_1 ）および粒子2（質量 m_2 ）の接触では、

$$m_s^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (80)$$

で定義される。

一方、接触面に対して接線方向に作用する \mathbf{F}_{C_t} は、接触面での粒子すべりが起こるかどうかに応じて、次の式で計算される:

$$\mathbf{F}_{C_t} = \begin{cases} -k_t \boldsymbol{\delta}_t - \eta_t \mathbf{v}_t & \text{without particle slip} \\ -\mu |\mathbf{F}_{C_n}| \mathbf{t} & \text{with particle slip} \end{cases} \quad (81)$$

ただし、 μ は摩擦係数、 \mathbf{t} は接触面の接線ベクトル、 k_t および η_t はそれぞれバネ定数および粘性減衰係数、 $\boldsymbol{\delta}_t$ および \mathbf{v}_t はそれぞれ接線方向に沿った粒子間の変位および相対速度の接線方向成分である。変異ベクトルの接線方向成分 $\boldsymbol{\delta}_t$ は、

$$\boldsymbol{\delta}_t = \int_{t_{\text{on}}}^{t_{\text{off}}} \mathbf{v}_t dt \quad (82)$$

で与えられる。粒子1が粒子2に接触した時点 t_{on} から離れる時点 t_{off} までの間、相

対速度に時間刻みをかけたものを積算することで得られる。具体的には、次の離散式の更新を繰り返す:

$$\boldsymbol{\delta}_t^n = \boldsymbol{\delta}_t^{n-1} + \boldsymbol{v}_t^n \Delta t. \quad (83)$$

接線ベクトル \boldsymbol{t} は、相対速度の接線方向成分 \boldsymbol{v}_t^n を用いて、次の式で計算される:

$$\boldsymbol{t} = \begin{cases} \frac{\boldsymbol{\delta}_t^{n-1}}{|\boldsymbol{\delta}_t^{n-1}|} & (\boldsymbol{v}_t^n = 0) \\ \frac{\boldsymbol{v}_t^n}{|\boldsymbol{v}_t^n|} & (\boldsymbol{v}_t^n \neq 0) \end{cases}. \quad (84)$$

相対速度の接線方向成分 \boldsymbol{v}_t は、

$$\boldsymbol{v}_t = (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2) - \boldsymbol{v}_n + (r_1 \boldsymbol{\omega}_1 + r_2 \boldsymbol{\omega}_2) \times \boldsymbol{n}_{1,2} \quad (85)$$

で与えられる。これにより、相対速度ベクトルからその法線方向成分を引くことで、相対速度の接線方向成分を抽出する。滑りが生じる場合は、滑りが発生する以前から変位は変わらない。そのため、 $\boldsymbol{\delta}_t^n$ は次式で求める:

$$\boldsymbol{\delta}_t^n = \boldsymbol{\delta}_t^{n-1}. \quad (86)$$

最後に、粒子の回転に寄与するトルクは、 \boldsymbol{F}_{c_t} を使って

$$\boldsymbol{T}_c = \boldsymbol{r}_c \times \boldsymbol{F}_{c_t} \quad (87)$$

で計算される。ただし、 \boldsymbol{r}_c は粒子から接触点への位置ベクトルである。

2.5 局所体積平均法との比較

グリッド分割のサイズに関して埋込境界法と対照的なのが、DEM-CFD 法 (the Discrete Element Method coupled with Computational Fluid Dynamics) である[142–144].

この手法は、各セルで気相の占める割合に応じて、局所的に体積平均した速度、圧力を用い、局所体積平均法として分類される。そのため、セルサイズが固体粒子のサイズよりも十分に大きくする必要があるのであるため、計算の効率性が高まる。その反面、粒子サイズよりも小さなスケールで複雑に流れ場が変化するマイクロスケールの流体を扱う場合、粒子と流体の相互作用を正確に評価できない。このため、DEM-CFD 法を、マイクロ流路内を流れる複数粒子のシミュレーションに用いるのは適切ではない。

3 慣性流れにおける粒子列形成のメカニズム

限定公開のため非公開とする.

4 慣性流れにおける強い粘性擾乱の効果

限定公開のため非公開とする.

5 1 粒子系におけるリフト・フォースの評価

5.1 序論

これまでは、同一粒子径を前提にして計算を行ってきた。しかし、現実の流路デバイスを用いた分離プロセスでは、サイズを異にする粒子が混在している。そのため、粒子サイズが粒子挙動に与える影響は、応用上重要である。これまで、DNSを用いてリフト・フォースが測定されたことはあったが[81,145]、粒径依存性は十分に調べられていなかった。流路内を流れる粒子が見せる慣性集約挙動は、径方向にはたらくリフト・フォースに支配される。このリフト・フォースの解析モデルは式(3)で記述されるが、無限平板間を流れる大きさを無視できる粒子を仮定して導かれたものである[32]。このため、無視できないサイズを持つ粒子が四方を壁面で囲まれた閉じた流路を流れる現実の体系に適用することは適切ではない。したがって、流路を流れる粒子に作用するリフト・フォースを評価するには、数値解析が不可欠である[80,81,145]。

本研究では、数値シミュレーションを用いて、マイクロ流路内を流れる1粒子に作用するリフト・フォースを評価する。それにより、リフト・フォースに与える粒子サイズの効果を評価する。

5.2 数値計算手法

DEM-DNS法を用いた。ただし、ここでは1粒子系を用いるのでDEMによる接触力評価は行われなため、計算に必要な支配方程式は式(55)および(56)となる。再掲すると：

$$\frac{d(m_p \mathbf{u}_p)}{dt} = - \int_{S_p} \boldsymbol{\tau}_f \cdot \mathbf{n} dS, \quad (88)$$

$$\frac{d(I_p \boldsymbol{\omega}_p)}{dt} = - \int_{S_p} \mathbf{r} \times (\boldsymbol{\tau}_f \cdot \mathbf{n}) dS. \quad (89)$$

粒子に作用するリフト・フォースを測定するために、断面方向の移動の自由度をなくして、流れ方向の並進運動および自由回転のみを計算する。これは、径方向の移動を固定させ、定常状態で粒子に作用するリフト・フォースを測定するために必要である。具体的には、各計算ステップで、断面方向の移動 (y, z 成分) に関する速度を常にゼロとした。径方向の位置を固定してリフト・フォースの値を評価するという手順を、流路中心から壁面に向かう面心線上で繰り返して、リフト・フォースのプロファイルを求めた。

5.3 物性値および計算条件

これまでの計算と同様に、粒子はポリスチレン粒子、流体は水を想定した。物性値は、粒子径以外は前章までと同じである。粒子径は、1.25 μm および 1.75 μm の 2 種類を対象とした。流体の物性値は

表 5-1 に、粒子の物性値は表 5-2 に掲げている。

図 5-1 に、計算領域を示している。1 粒子が 10 セル相当になるようにグリッド分割した。前章の計算と同じく、流れ方向に周期境界条件、それ以外の壁面はすべりなし条件とした。

表 5-1 流体の物性値.

項目	シンボル	値	単位
密度	ρ_f	0.998	g cm^{-3}
粘度	μ_f	1.002	mPa s

表 5-2 粒子の物性値.

項目	シンボル	値	単位
直径	a	1.25, 1.75	μm
密度	ρ_p	1.05	g cm^{-3}
ばね定数	k_n, k_t	1.0	N m^{-1}
摩擦係数	μ	0.3	-
反発係数	e	0.9	-

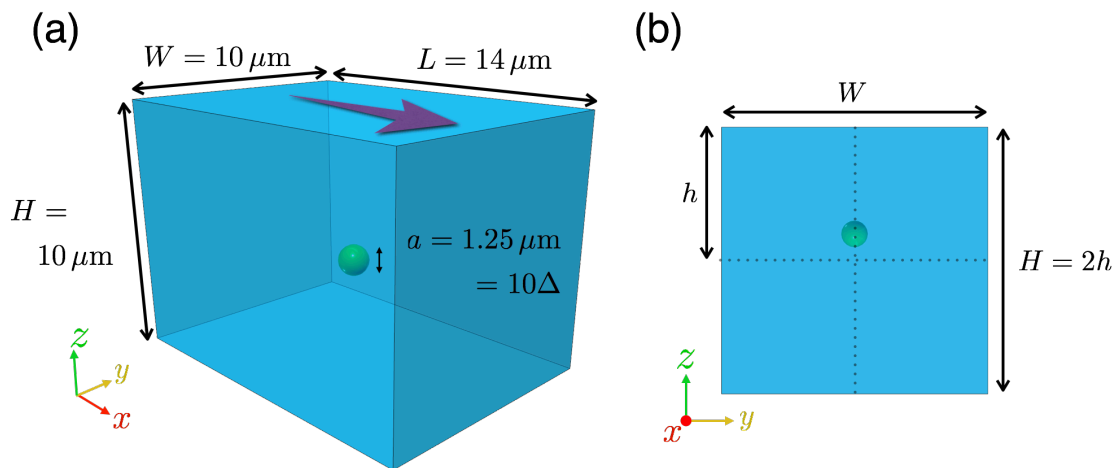


図 5-1 リフト・フォース評価に使用した計算体系. (a) 俯瞰, (b) 正面.

5.4 結果および考察

図 5-2 に、流路中心から壁面に向かう直線上でのリフト・フォースのプロファイルを示している。符号に関して、正の値は流路中心から壁面へ向かう力に相当し、負の値は壁面から流路中心に向かう力に対応している。

$Re = 20, 80, 320$ の流れ領域ごとに、大小 2 種類の粒子の比較を行った。粒子径の影響と流れのスループットの影響に関して、次の 2 点を指摘できる。第一に、プロファイルがゼロ値と交差する ($F_L = 0$ となる) 径方向の位置が、粒子が安定集約する平衡位置であるが、これは、粒子サイズの増加とともに流路内側に移動したことが分かる。 z_{eq}/h (ただし、 z_{eq} はプロファイルがゼロと交差する位置、 h は流路高さの半分) の変化は、 $Re = 20$ のとき: $0.58 \rightarrow 0.54$, $Re = 80$ のとき: $0.65 \rightarrow 0.55$, $Re = 320$ のとき: $0.65 \rightarrow 0.59$ となった。第二に、リフト・フォースのプロファイルの傾きは、粒子径が大きいほど急になったことが分かる。第三に、スループットが高いほど、 z_{eq} は壁面サイドに移動し、傾きも急になった。以上の点について、考察を加える。

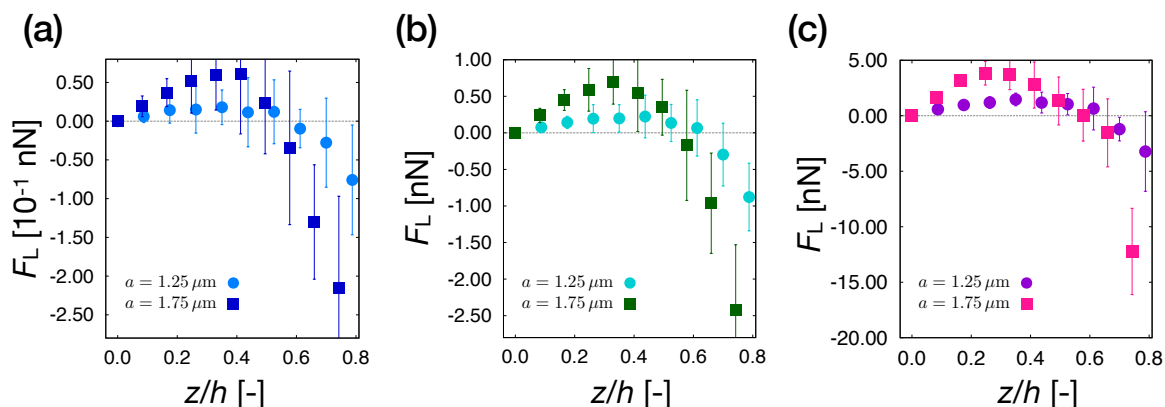


図 5-2 リフト・フォースのプロファイル。(a) $Re = 20$, (b) $Re = 80$, (c) $Re = 320$ 。

粒子径の増加とともに、平衡位置が流路中心側にシフトすることは報告されてい

たが[80], 埋込境界法においてもこの傾向が確認された. 既に述べたように, 慣性集約挙動は, せん断勾配揚力と壁面近傍揚力のバランスで決まるが, 粒子径が大きいほど平衡位置が流路中心側にシフトしたことは, 壁面近傍揚力の粒径依存度が大きいことを示唆している. 実際, 流路中心付近ではリフト・フォースは粒子径の3乗に, 壁面付近では粒子径の6乗に依存していることが報告されており, 場所による粒径依存性の変化が本研究でも確認された[80].

リフト・フォースのプロファイルに寄与するせん断勾配揚力を生じさせる流れ場を, 図 5-3 に可視化した. $Re = 320$ において, 径方向の移動を固定されて流れる粒子 ($a = 1.25 \mu\text{m}$) の周りの流れ場が示されている. 流路中心側よりも壁面側の方で, より大きな速度場が観察された. したがって, 粒子位置に関して速度場の非対称性から生じるせん断勾配揚力が生じていることが示唆される. 粒子周りの流れ場に関して, 慣性流れに特有の断面内2次流れの存在が報告されている[44]. この流れ場の可視化は付録に示した.

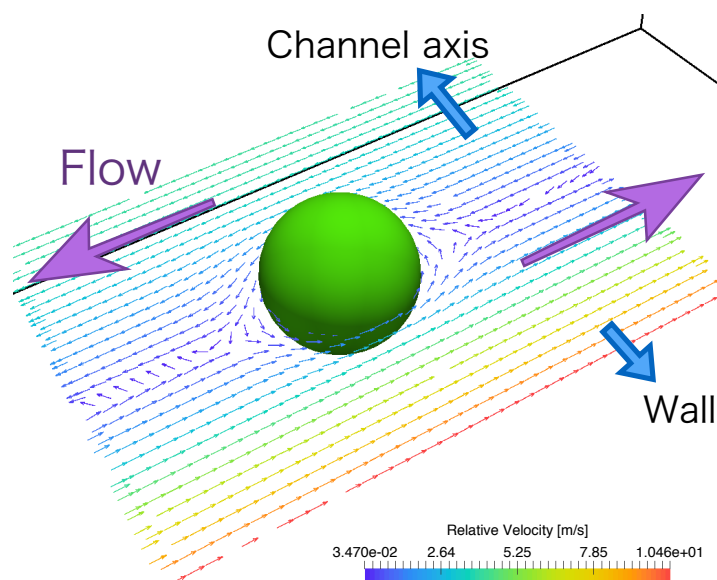


図 5-3 粒子周りの流れ場の可視化.

粒子径の増加とともにリフト・フォースのプロファイルの平衡位置付近で傾きが急になったことは、リフト・フォースの粒径依存性と関係している。リフト・フォースの解析モデル・式(3)では粒子径の4乗[32]、数値解析解では3~6乗[80]の粒径依存性が報告されている。プロファイルの傾きは、粒子が集約するアトラクターの安定性、集約の強さの指標となるが[81]、この傾きが大きくなったことは、粒子サイズが大きいほど集約が強くなり、アトラクターの安定性が高まることを意味する。

スループットの増加により z_{eq} が壁面側にシフトしたことは、平衡位置のレイノルズ数依存性と関連している。レイノルズ数の増加とともに、平衡位置は壁面にシフトすることは知られており[21,146]、今回の計算結果はこの傾向を示している。スループットの増加に対するプロファイルの傾きの増加は、リフト・フォースの流速依存性($\propto u_f^2$)の顕れである。レイノルズ数の増加につれて集約粒子のストリームラインがよりタイトになることは実験で知られていた[21]。DEM-DNS法で複数粒子の集約挙動をシミュレーションした結果(粒子径は $1.0\ \mu\text{m}$ 、流路断面は $10.0\ \mu\text{m}$ の正方形、流路長さ $20.0\ \mu\text{m}$)をみると、レイノルズ数が減少すると、集約が弱くなり、粒子ストリームラインが緩くなることを示すことができる(図5-4)。

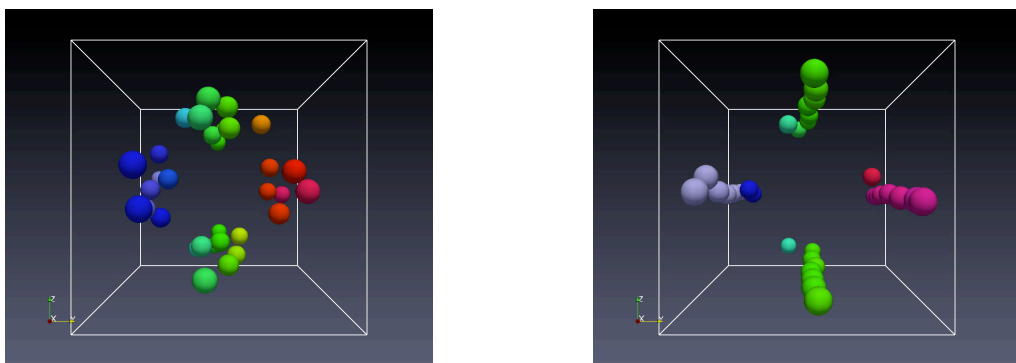


図 5-4 粒子ストリームラインの集約度合い. (a) $Re = 50$, (b) $Re = 250$.

5.5 結論

DEM-DNS 法を用いて、流路を流れる粒子に作用するリフト・フォースを測定した。断面上の位置に応じた粒径依存性の変化、スループット依存性、アトラクターの安定性の変化を示すことができ、DEM-DNS 法で流路内を流れる粒子に作用するリフト・フォースを正しく測定できることを示すことができた。本研究は、ベーシックな矩形の流路を対象としたが、本手法は任意形状の断面を持つ流路を扱うことが可能であるので、将来的には三角形の流路など様々な形状の流路[147]でのリフト・フォース測定も可能となることが分かった。

付録

限定公開のため非公開とする。

6 凝集体懸濁液のレオロジー特性評価

6.1 序論

せん断速度に対する非線形の粘度変化が、懸濁液の処理上、問題となることがある。例えば、shear thinning は、原子力工学における高レベル放射性廃棄物の処理の安全運転で問題となる。高レベル放射性廃棄物は、ガラス・ビーズと共に熔融炉内に投入後、電極からのジュール熱で加熱され、熔融する。生成された熔融スラリー上には、白金族粒子の凝集体が形成され[50,148]、その凝集体懸濁液のレオロジー特性は、せん断速度に対して著しく大きな shear thinning 挙動を示すことが知られている[148]。熔融スラリーの著しい大きな shear thinning 挙動は、炉底からの排出を阻害する要因となる。このため、高温・高粘性の流体の安全な制御という見地から、そのメカニズムの理解がきわめて重要となる。しかし、この点に関して十分な説明は与えられていなかった。また、球形のガラス・ビーズ周りに微粒子が凝集することから、白金族粒子の凝集体がシェル状の構造を持つ可能性があり、それが大幅な shear thinning と関係している可能性がある。しかし、シェル状の凝集体が大幅な shear thinning を生じるかについて調べられていなかった。

様々な懸濁液中の凝集体（図 1-24 参照）の懸濁液にせん断を加えると、構造体に変形する結果、せん断粘度はせん断速度に応じて変化する。Shear thinning 流体に特有のせん断にともなう粘度減少は、複雑なネットワーク構造を持つ凝集体の構造的な変化を反映している。せん断により、凝集体の構成粒子は凝集体から引き剥がされ別の凝集体に付着する、あるいは、凝集体自体が大きく変形し、強いせん断のもとでは不可逆的に解砕する。このような凝集体のせん断変形は、凝集体の構造、付着力、せん断の強さ、流体の物性など様々な要因に依存し[56,62]、懸濁液全体の粘度を変化させる。

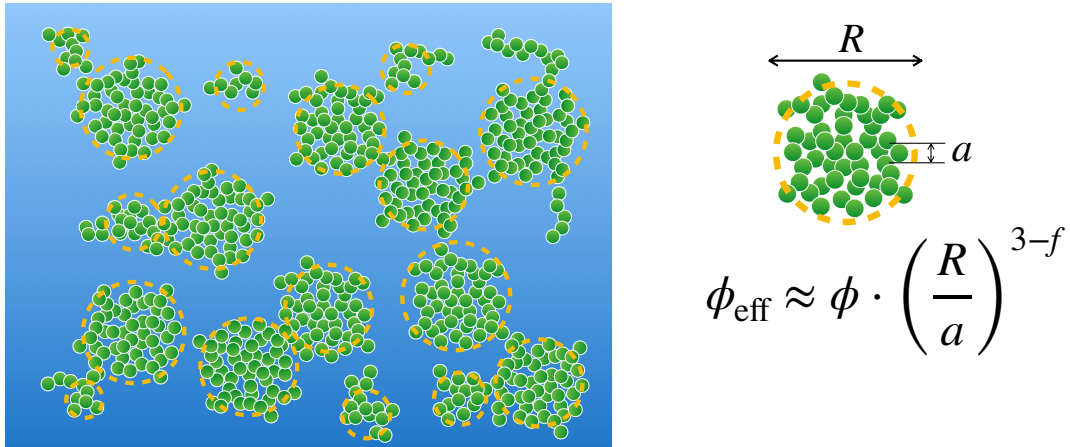


図 6-1 凝集体の実効体積分率.

粒子濃度が十分に高いと、懸濁液内部で凝集体が付着力を通じて形成され、空間全体に及ぶネットワーク構造が生まれる (図 6-1). その結果、せん断粘度のせん断速度依存性は複雑になる[56]. 十分に弱いせん断速度のもとでは、凝集体は構造上の変化はほとんどない[149]. このとき、流体の一部はこの凝集体の内部に閉じ込められて外部の流体と隔離され、粒子と一体的に振る舞う. その結果、凝集体懸濁液のせん断粘度は、この一体的に振る舞う凝集体の間での流体力学的相互作用で生じるエネルギー散逸に支配される[56,63,150]. さらにせん断速度を強くすると、凝集体は変形、解砕し、空間全体にわたる構造的な変化が生じる. 凝集体は、凝集構造および強度、せん断速度等によって決まるサイズ、形態に落ち着く[151–153]. 平衡状態での懸濁液粘度は、この最終的に形成される凝集体の間で生じる相互作用に伴う粘性散逸で決まる. したがって、凝集体懸濁液のせん断粘度を求めるには、この一体的に振る舞う凝集体の、流体から見える見かけの体積をもとにした実効体積分率 ϕ_{eff} (effective volume fraction)[56]を考慮する必要がある (図 6-1)[62,151,152,154].

平衡状態における凝集体の実効体積分率 ϕ_{eff} は次式で与えられる:

$$\phi_{\text{eff}} \sim \phi \left(\frac{R}{a}\right)^{3-f}. \quad (90)$$

ただし， R は一塊として振る舞う凝集体のサイズ， f は構造体のフラクタル次元である．凝集体のサイズ R は，次のように見積もられる[62,151,155]:

$$\frac{R}{a} \sim 1 + \left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^m. \quad (91)$$

ただし， σ_c は凝集体の解砕が生じる臨界せん断応力， σ は懸濁液に作用するせん断応力， m は凝集体の弾性応力の伝えやすさに応じて決まる定数（構造体が柔らかいときは $m = 1/2$ ，固いときは $m = 1/3$ ）である．このため，実効体積分率 ϕ_{eff} は名目値 ϕ よりも大きくなる．最終的に，一塊として振る舞う凝集体の体積分率を KD 式の中の名目値体積分率 ϕ と置き換えた修正 KD モデルは，

$$\mu_r = \left\{ 1 - \frac{\phi}{\phi_{\text{max}}} \left[1 + \left(\mu_r \frac{\mu_f \dot{\gamma}}{\sigma_c} \right)^{-m} \right]^{3-f} \right\}^{-2} \quad (92)$$

で評価できる[63,149,150,154]．このモデルを適用すると，等しい名目値体積分率のもとでも，せん断速度によっては異なる粘度が得られることがある．また，異なる名目値体積分率から出発しても，同じ粘度に達することがある[62,150]．この違いは，実効体積分率の特質を考えることで説明できる．せん断速度が低いときは，どちらの凝集体においても構成粒子の構造的な変化はなく，凝集体に閉じ込められた流体は凝集体外部の流体からは見えないことから，異なる構造体間で実効体積分率の違いはない．しかし，せん断速度を十分に高くすると，凝集体は大きく変形し解砕する．凝集体内部に閉じ込められていた流体は解放され，実効体積は名目値に近づく．その結果，凝集体構造の違いに応じた **shear thinning** が得られる[62,150]．また，この解析モデルを使うと，実行体積分率が名目値よりも数十倍も大きくなることもあり[62,151]，測定でしばしば見られる劇的な **shear thinning** を，内部流体の解放に伴う大幅な実効体積分率の減少[50,58,60,156]として説明することができる

[140]. しかし、凝集体の内部構造の違いが *shear thinning* の差を生むことは、これまで解析的に示されるのみで、実験あるいは数値シミュレーションでも実証がなかった[140]. そもそも、凝集体の変形、解砕そのものに関する研究は、実験あるいは数値シミュレーションによってさかんに行われてきたにも関わらず [89,153,154,157–160], 微視的な凝集体構造のせん断変形と巨視的な懸濁液のレオロジー特性を有機的に連関させる研究は、筆者が知る限り存在していなかった[140].

マイクロスケールで複雑な挙動を示す粒子および流体の観察ならびに巨視的な懸濁液粘度の測定を同時に行うには、数値シミュレーションが不可欠である. 凝集体のせん断変形で見られる構造体の伸展および解砕は、凝集体構成粒子同士の粒子・粒子間相互作用（接触力および付着力）および粒子・流体間相互作用を伴い、数値計算のモデリングではこれらを考慮する必要がある[140,159,161]. 粒子間相互作用に関しては、凝集体の解砕には粒子間の付着力だけでなく接触力も重要な役割を果たしている[162,163]. これまでの数値計算研究には、固液二相流のシミュレーションを行うのに粒子間の付着力を考慮しないもの[119,164,165], 接触力を評価しないもの[164,166,167]が散見される. また、粒子・流体間相互作用に関して、せん断を作用させた懸濁液のレオロジー応答を得るためには、単に予め計算した流れ場を与えて粒子挙動を求める *one-way* な手法[159]ではなく、粒子が周辺の流れ場に与える影響も加味した *two-way* のアプローチを採用する必要がある. マイクロスケールでの、粒子間相互作用と流体力学的な相互作用を同時に解くには、ラグランジアン的手法とオイラー的手法を連成させたモデルが適切である[87]. これは、DEM でモデリングした粒子運動を、フォーシング・ターム（粒子・流体間相互作用項）により、流体方程式で求めた流れ場と連成させる手法である. フォーシング・タームを導入することにより、凝集体の解砕のモデリングがシンプルになる. これまで、局所体積平均法で凝集体の解砕をシミュレーションした研究[161]があった

が、粒子運動にドラッグ・モデルを用いるため、モデリングがきわめて複雑化するという問題があった。

本研究では、凝集体の内部構造が懸濁液のレオロジー特性に与える影響を数値的に評価する。特に、外観が等しく、内部構造のみが異なる2種類の球状凝集体を扱い、懸濁液のレオロジー挙動を比較することで、凝集体内部構造が異なる **shear thinning** につながることを数値的に実証する。また、球状のシェル状凝集体による大きな **shear thinning** を実証することで、ガラス溶融炉内部で白金族粒子がシェル状凝集体を形成している可能性を示す。分散媒の粘度 μ_f と比較したせん断粘度 μ_m の増加度合いを示す無次元数である相対粘度 $\mu_r = \mu_m/\mu_f$ に着目することで、ガラス溶融炉の問題に限定せず様々な凝集体懸濁液で生じる大きな **shear thinning** 現象のメカニズムを説明する。数値計算手法には、粒子間相互作用（粒子間付着力および接触力）および粒子・流体間相互作用を同時に評価できる手法である DEM-DNS 法を用いる。

6.2 数値計算手法

凝集体のせん断変形は、構成粒子同士の粒子・粒子間相互作用および粒子・流体間相互作用を伴い、モデリングにあたってはこれらを同時に解く計算手法が求められる。特に、構成粒子の挙動を計算するだけでなく、懸濁液のせん断粘度も評価する必要があるため、粒子間の流体間相互作用に伴うエネルギー散逸が粘度の上昇として反映されるように[55,57]、粒子が流体に及ぼす作用を考慮した **two-way** の手法[87,117]が不可欠である[140]。そこで、本研究においても、DEM-DNS 法を採用した。粒子の並進および回転は、それぞれ次式で得られる：

$$\frac{d(m_p \mathbf{u}_p)}{dt} = - \int_{V_p} \rho_f \mathbf{f} dV + \sum \mathbf{F}_c + \sum \mathbf{F}_a, \quad (93)$$

$$\frac{d(I_p \boldsymbol{\omega}_p)}{dt} = - \int_{V_p} \mathbf{r} \times \rho_f \mathbf{f} dV + \sum \mathbf{T}_c. \quad (94)$$

ただし、 \mathbf{F}_a は接触粒子の付着力であり、接触力と合わせて、粒子・粒子間相互作用を構成する。粒子間付着力 F_a は、van der Waals 力

$$F_a = - \frac{Aa}{24h^2} \quad (95)$$

で計算される。相互作用の van der Waals 力には、分子間レベルと微粒子レベルの両方で存在するが、ここでは後者の方である[74,168]。ただし、 A は Hamaker 定数、 h は粒子の表面間距離である。もっとも、粒子の接触時においても表面間距離が厳密にゼロになることはなく、原子・分子程度の間隔は必ず生じ、無限大への発散は抑えられる。そこで、通常、van der Waals 力の計算ではカットオフ距離 h_0 が導入され、 $h < h_0$ のとき、 h は h_0 で置き換えられる[169]。

6.3 物性値および計算条件

粒子配置がランダムに分散した懸濁液および凝集体の懸濁液に対して、DEM-DNS 法を適用した。粒子はガラス・ビーズ、流体は高粘性のものを想定した。流体の物性値は、密度 0.996 g cm^{-3} 、粘度 8.5 mPa s とした (表 6-1)。この粘度は、水の粘度の約 10 倍である。粒子の物性値は、密度 2.5 g cm^{-3} 、直径 $1.0 \mu\text{m}$ 、Hamaker 定数 0.1 zJ 、バネ定数 (法線方向および接線方向) 1.0 N m^{-1} 、摩擦係数 0.3 、反発係数 0.9 、カットオフ距離は 0.4 nm とした (表 6-2)。時間刻みは、 0.1 ns とした。van der Waals 力を与えることで接触粒子の付着力を模擬し、DEM で評価される接触力と合わせて、粒子・粒子間相互作用を構成した。

表 6-1 流体の物性値.

項目	シンボル	値	単位
密度	ρ_f	0.996	g cm^{-3}
粘度	μ_f	8.5	mPa s

表 6-2 粒子の物性値.

項目	シンボル	値	単位
直径	a	1.0	μm
密度	ρ_p	2.5	g cm^{-3}
Hamaker 定数	A	0.1	zJ
カットオフ距離	h_0	0.4	nm
ばね定数	k_n, k_t	1.0	N m^{-1}
摩擦係数	μ	0.3	-
反発係数	e	0.9	-

図 6-2 は、計算領域内における分散懸濁液を図示している。濃度は 2 種類を用意し、一方は粒子数 400 個（体積分率 $\phi = 0.12$ ），もう一方は 338 個（ $\phi = 0.1$ ）とした。それぞれ、後述する 2 種類の凝集体の構成粒子数と対応している。計算領域は一辺 H が $12.0 \mu\text{m}$ の立方体とした。懸濁液にせん断を作用させるために、計算領域の上面および底面に等しい速度 (u_{wall}) を x 軸方向に沿って対称に与えた。境界条件は、上面および底面が滑りなし条件、それ以外の面は周期境界条件とした。せん断速度 $\dot{\gamma}$ ($= u_{\text{wall}}/h$, h は高さ H の半分) は、 $10\text{-}2500 \text{ s}^{-1}$ の幅広い範囲で与えた。

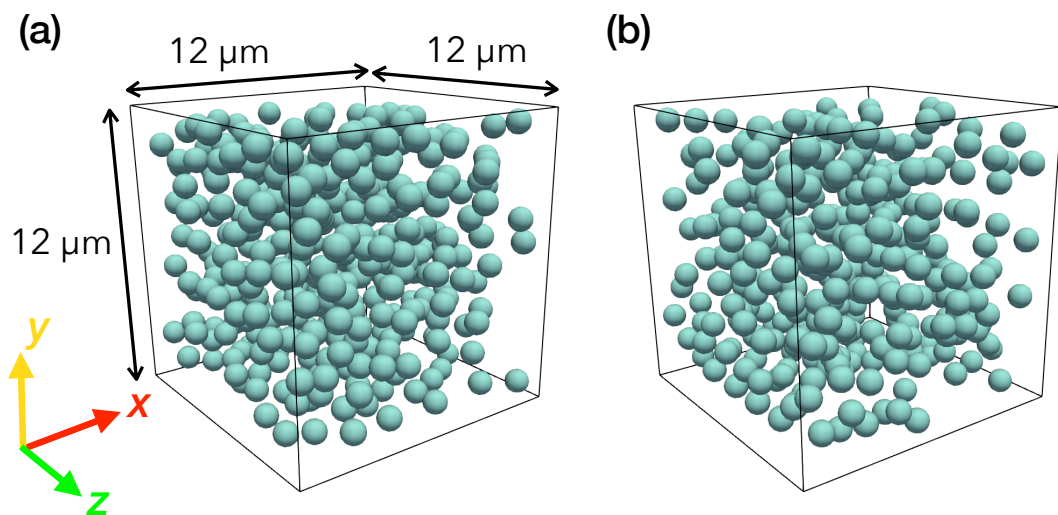


図 6-2 分散懸濁液の初期条件. (a) 400 個, (b) 338 個.

図 6-3 は、同じ計算領域内での球状凝集体の初期配置である。一つは、ランダムに粒子がパッキングされた密充填凝集体で、粒子数は 400 個（ $\phi = 0.12$ ），外径 $8.66 \mu\text{m}$ とした。もう一つは、外観が密充填凝集体と同じであるが、内部に中空領域（内径 $4.58 \mu\text{m}$ ）をもうけた中空凝集体を作成した。それぞれの凝集体の情報は、表 6-3 に掲載している。

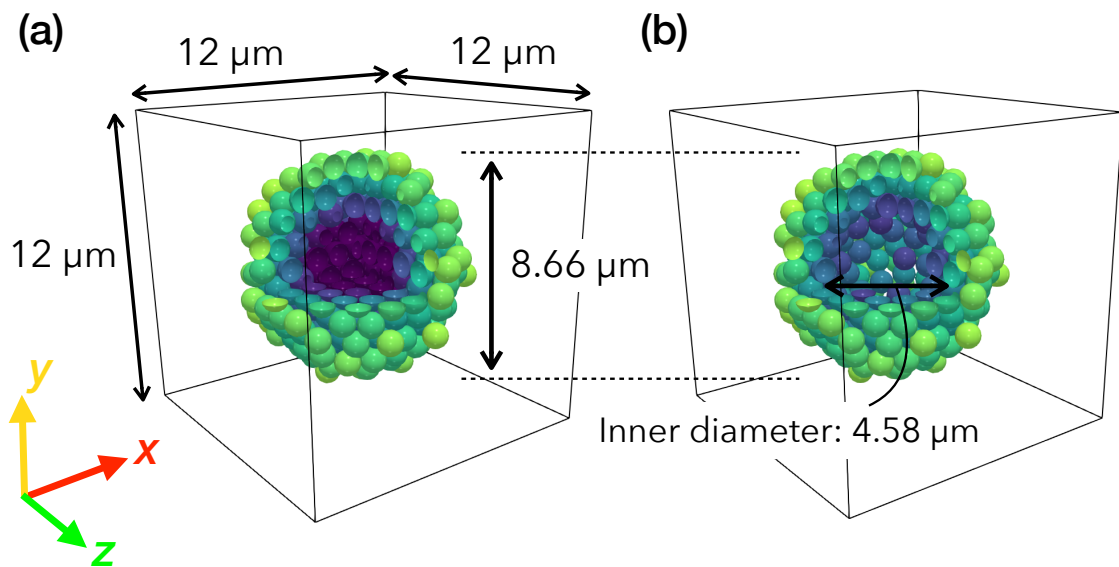


図 6-3 凝集懸濁液の初期配置. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.

表 6-3 凝集体の物性値.

構造	項目	値および単位
密充填	外径	8.66 μm
	内径	-
	粒子体積分率 ϕ	0.12
	構成粒子数 N	400
中空	外径	8.66 μm
	内径	4.58 μm
	粒子体積分率 ϕ	0.1
	構成粒子数 N	338

凝集体の作成方法について簡単に説明する。まず、流体を入れない計算領域内に十分な数の粒子を重力降下させ、ランダムな配置を作った。次に、その粒子層から凝集体の外径に相当する直径を持つ球状領域にある粒子をくり抜いた。最後に、流体を含めた計算領域中央に凝集体を配置し、付着力も与えた上で、十分な時間だけ静置させて密充填凝集体を得た。中空凝集体は、コピーされた密充填凝集体の重心から内径内部にある粒子をくり抜いて、同じように静置させた。十分な時間だけ静置させたのは、付着力の作用で粒子を密に接触させ、中空凝集体の中空部分に外部から流体が浸透しないようにし、外部の流体から十分に隔離するためである。これにより、初期状態における両凝集体の見かけの実効体積分率は等しくなった。また、十分な不浸透性を確保するという観点からは、粒子3個程度の厚みを持たせた。

6.4 結果および考察

6.4.1 分散懸濁液のせん断粘度

与えられた計算条件のもと DEM-DNS 法が正しく粘度評価を行えることを検証するために、分散懸濁液のせん断流れに同手法を適用し、KD モデル(7)で得られる値と比較した。2つの濃度の懸濁液は、それぞれ密充填凝集体および中空凝集体の体積分率に対応している。図 6-4 は、分散懸濁液（粒子数 $N = 338$ ）の流れの様子である。速度に応じて、粒子表面を色付けしている。どちらのせん断速度でも、粒子がレイヤー状[45]にせん断方向に流れる様子が示されている。

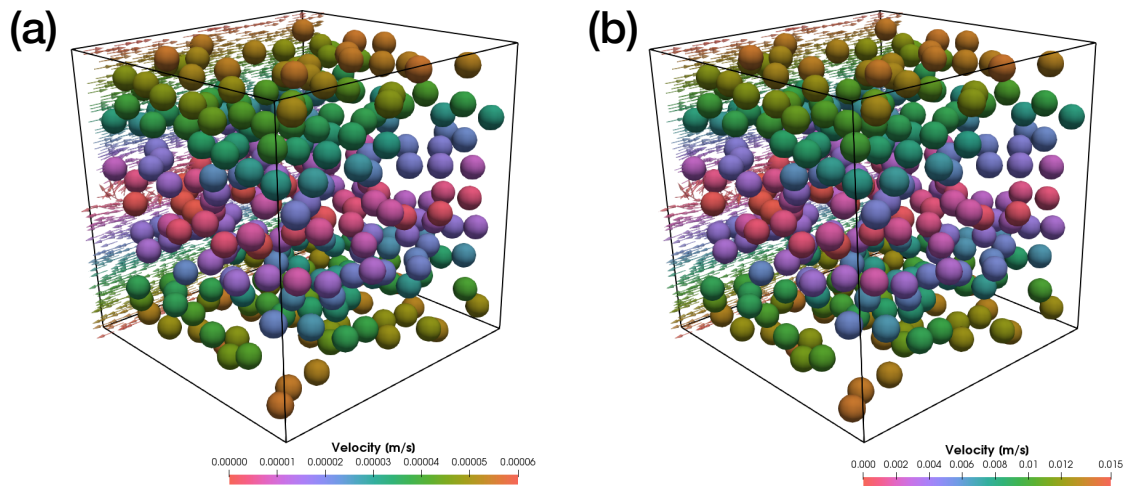


図 6-4 せん断を加えた分散懸濁液. せん断速度 (a) 10 s^{-1} , (b) 2500 s^{-1} .

図 6-5 は、せん断速度 $\dot{\gamma} = 10\text{--}2500 \text{ s}^{-1}$ の範囲で得られた分散懸濁液のせん断粘度 μ_c を示している. せん断粘度 μ_c は、流体が感じるせん断応力 σ との関係式

$$\sigma = \dot{\gamma} \mu_c \quad (96)$$

を用いて計算した. どちらの濃度 ($\phi = 0.12, 0.1$) でも、幅広いせん断速度に対して一定の値が得られた. 粒子濃度が低いとき ($\phi < \sim 0.2$), 分散懸濁液はニュートン流体として振る舞い、せん断粘度はせん断速度の影響を受けない[45,60]という事実と一致していた. また、KD 式(7)と比較しても、シミュレーションで得られた粘度は良い一致を示した (誤差 2.5%程度以内). 以上の結果より、DEM-DNS 法は上記計算条件のもと懸濁液の粘度評価を正しく行えることが確認された.

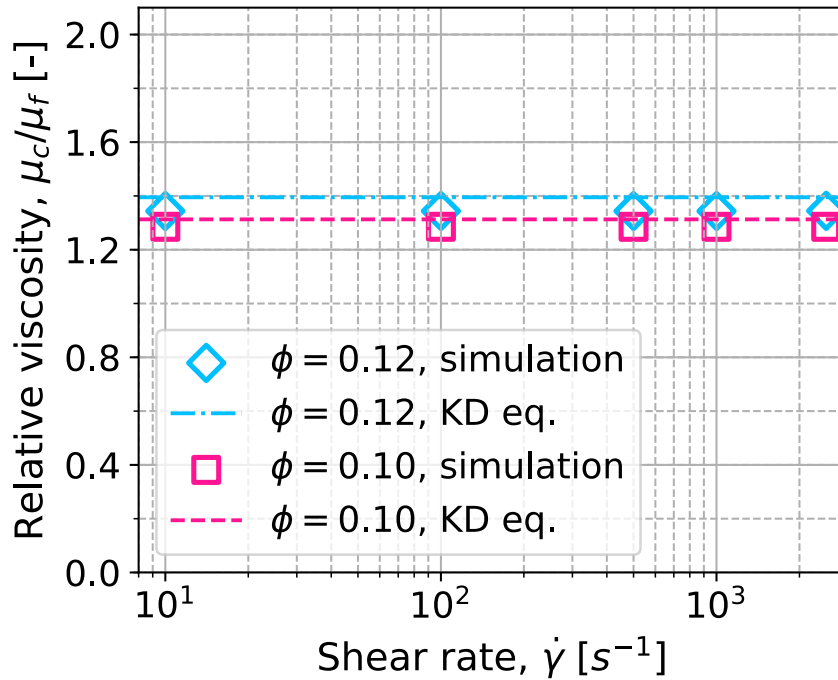


図 6-5 せん断速度に対する分散懸濁液の粘度。

6.4.2 凝集体懸濁液のせん断粘度

凝集体構造がコロイド懸濁液のレオロジー特性に与える影響を評価するために、異なる内部構造を持つ凝集体（密充填凝集体および中空凝集体）の懸濁液に DEM-DNS 法を適用し、凝集体のせん断変形をシミュレーションした。対象としたせん断速度は、 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ から $\dot{\gamma} = 2500 \text{ s}^{-1}$ までとした。密充填凝集体および中空凝集体は異なる名目体積分率 ϕ を持つが（それぞれ 0.12 および 0.1）、初期状態では内部構造が凝集体外部にある流体から見えないため、実効体積分率が等しいことを改めて指摘する。

$\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ の弱いせん断速度では、いずれの凝集体でも構成粒子の構造的な変化は見られなかった。図 6-6 は、 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ での流れ場（開始から 2.0 ms^{-1} 経過後、定常状態）を示している。カラー・バーは、スライス上の流速に対応している。どちらの凝集体もせん断の作用により剛体回転を行い、結合構造の変化は見られなか

った。これは、凝集体の構造的強度に比較して、せん断がきわめて弱かったためである。

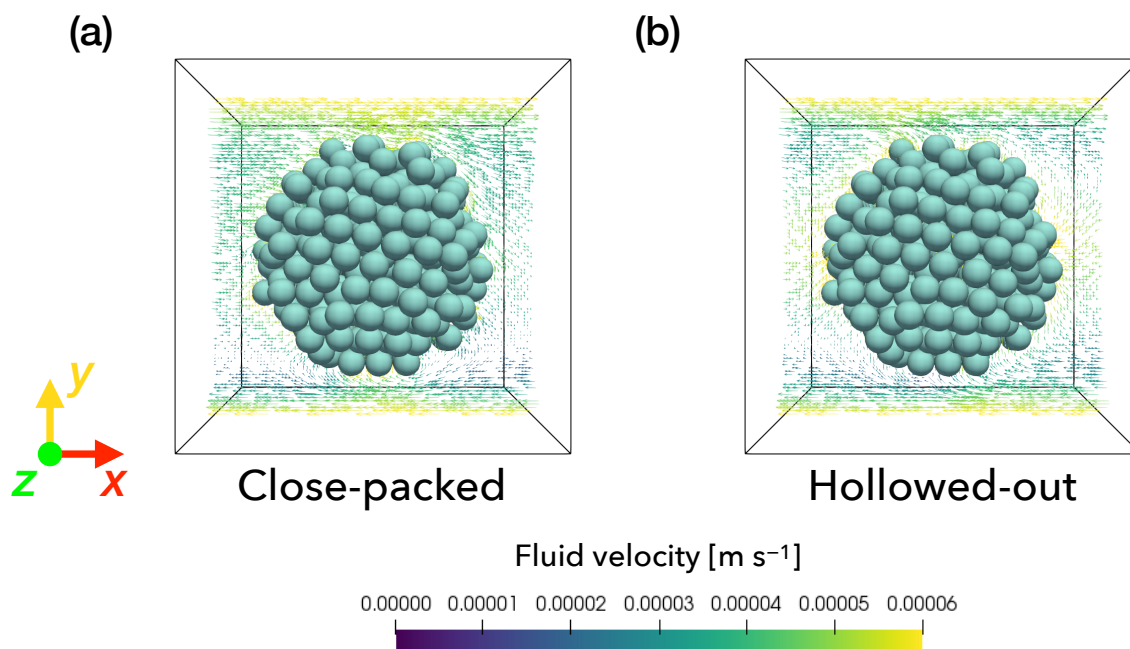


図 6-6 低せん断速度での凝集体. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.

得られた凝集体の挙動を懸濁液のせん断粘度と関連付けるために、懸濁液に作用したせん断粘度 μ_c を計算した。図 6-7 は、 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度のもとで、定常状態 (1.0 ms 間) でのせん断粘度を示している。どちらの凝集体でも粘度に差は見られなかった。特に、両凝集体の外径と等しい 1 粒子 (直径: $8.66 \mu\text{m}$) を仮定したときの KD モデルからの予測値 (図中点線) と等しい値であった。これは、凝集体の変形が起きないとき、見かけの体積は外径が等しい 1 粒子のそれと等しくなり、懸濁液の粘度はこの実効体積分率で得られるものに相当するからである。

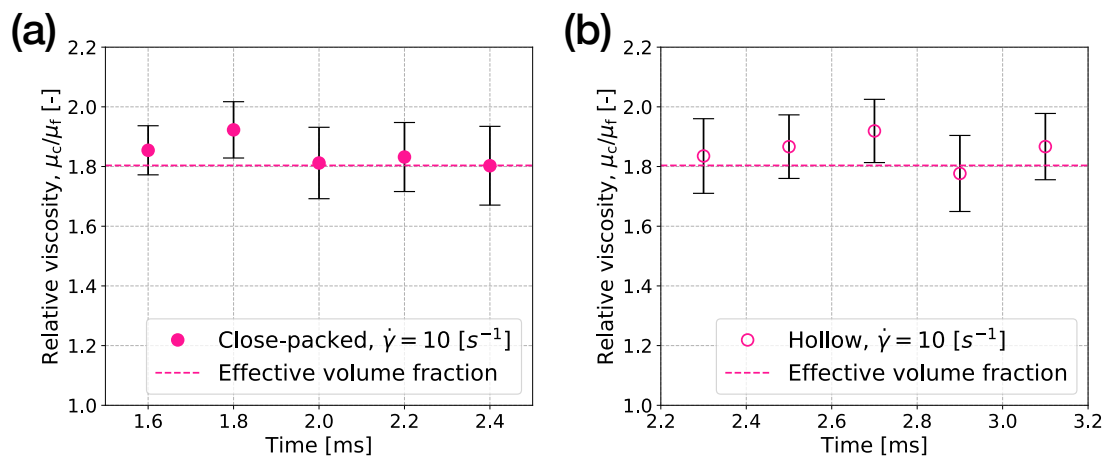


図 6-7 低せん断速度でのせん断粘度. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.

これに対して、強いせん断速度を与えると、どちらの凝集体も大きく解砕した。

図 6-8 は、 $\dot{\gamma} = 2500 \text{ s}^{-1}$ でのせん断変形の時間発展を示している。スタートから 0.9 ms 経過後、密充填凝集体は大きなせん断の作用により構造的な強度を失い、砕け始めた。一方、中空凝集体は、流れ方向とは 45 度の角度方向に大きく伸展した。定常状態に至ると、どちらの凝集体も解砕し、他粒子との結合を失った粒子はせん断方向へ流れた。興味深いことに、中空凝集体の方では凝集体はほぼ完全に解砕し、自由に流れる様子が見られたが、密充填凝集体の方では、結合が緩んだものの凝集構造として残った一部の粒子がなお回転を続け、結合が断ち切れたその他の粒子は流れ方向に流れた。これは、密充填凝集体の構造上の結合強度が中空凝集体よりも強いためである。

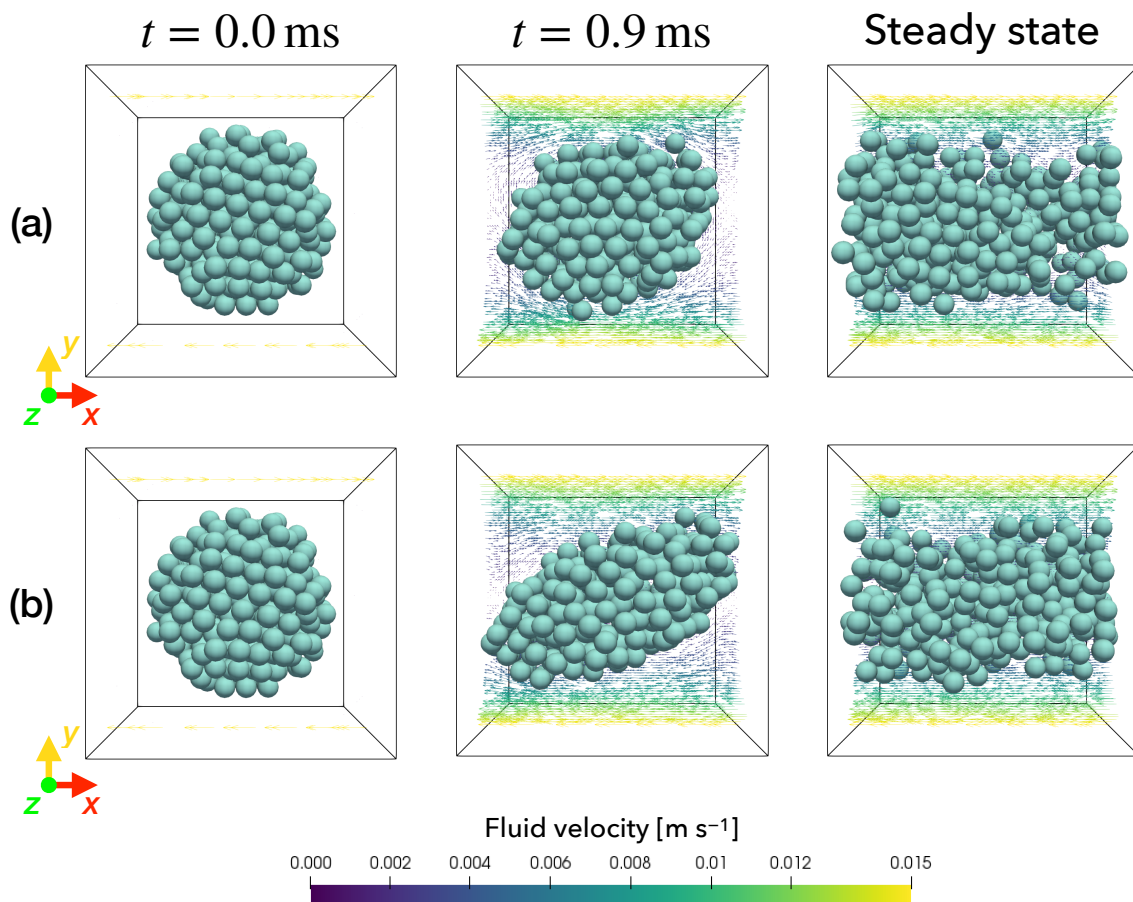


図 6-8 高せん断速度でのせん断変形. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.

凝集体の解砕挙動と懸濁液のレオロジー応答を関連付けるため、同じように懸濁液に作用したせん断応力 σ を測定し、粘度 μ_c を評価した。図 6-9 は、 $\dot{\gamma} = 2500 \text{ s}^{-1}$ での粘度 μ_c （定常状態，1.0 ms 間）を示している。どちらも、 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ の場合よりも粘度が減少する *shear thinning* 挙動が見られた。また、密充填構造よりも中空構造の方でより大きな粘度減少が観察され（密充填構造: 20%減少，中空構造: 26%減少），*shear thinning* の程度が大きかったことが分かった。

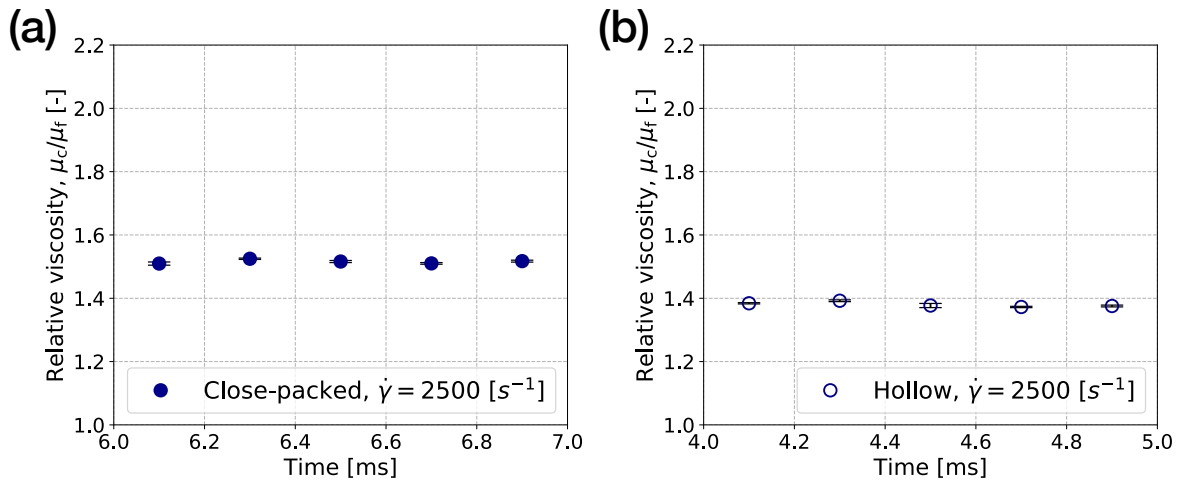


図 6-9 高せん断速度でのせん断粘度. (a) 密充填凝集体, (b) 中空凝集体.

図 6-10 に $\dot{\gamma} = 10\text{-}2500 \text{ s}^{-1}$ での各懸濁液のせん断粘度の変化を示している. 最もせん断速度が低くせん断変形が見られなかった $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ では粘度に差は見られなかったが, せん断速度が増加し凝集体の変形が顕著となるにつれて中空凝集体懸濁液の方でより大きな shear thinning が生じたことが示されている.

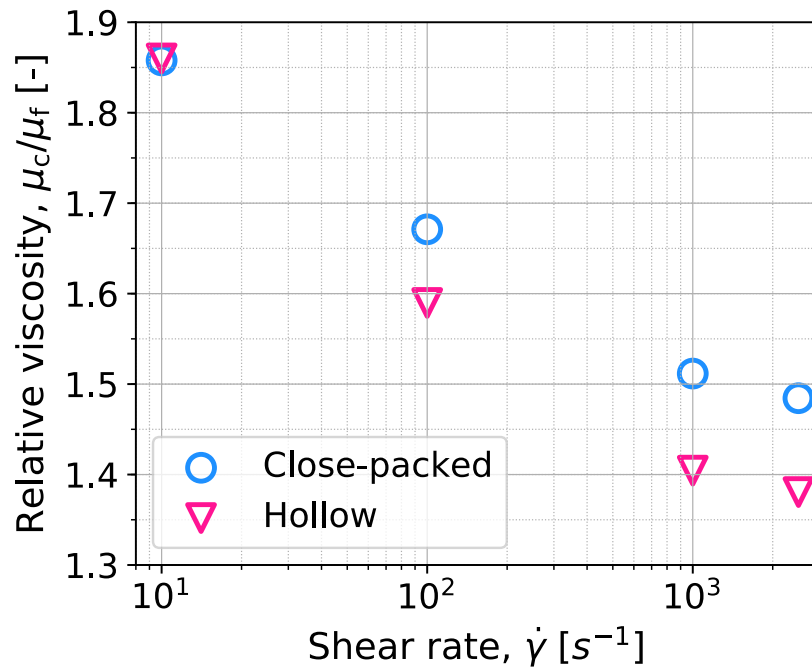


図 6-10 凝集体構造の違いによる shear thinning の分岐.

中空構造凝集体の方で観察された大きな *shear thinning* は、凝集体懸濁液でしばしば見られる著しく大きな *shear thinning* のメカニズムを反映している。凝集体に作用するせん断が弱いと、凝集体は内部に閉じ込められている流体と一体になり、あたかも一つの粒子であるかのように振る舞う。懸濁液のせん断粘度は、凝集体同士の流体力学的な相互作用に伴う粘性散逸に支配されるため、一体的に振る舞う凝集体の実効体積分率で決まる。したがって、せん断が弱く凝集体の変形がないと粘度の差はほとんど見られない。このため、本結果で、密充填凝集体および中空凝集体いずれにおいても、外径が等しい1粒子で置き換えたときの予測粘度と一致していた。一方、凝集体に強いせん断が加わると、変形、解砕が進み、内部に閉じ込められていた流体が解放される結果、外部の流体に見えていた凝集体の実効体積分率は減少し、名目体積分率へと近づく。すなわち、名目体積分率と実効体積分率とのギャップが大きいほど、より大きな *shear thinning* が生じる。本研究は、外観が等しく、内部構造のみが異なる2種類の凝集体を扱うことで、凝集体のせん断変形にともなう実効体積分率の変化が大きな *shear thinning* を引き起こすことを、きわめて効果的に実証することができた。また、球状の中空凝集体の方で、より大きな *shear thinning* が生じたことから、ガラス熔融炉内部で白金族粒子が球形のシェル状凝集体を形成している可能性が示唆された。さらに、本計算は、無次元数である相対粘度に着目したことから、様々な凝集体懸濁液で生じる大きな *shear thinning* のメカニズムも説明することができる。

実際の凝集体懸濁液では、粒子表面での疎水性あるいは親水性が問題となる。仮に、粒子間の付着力と比較して、疎水性あるいは親水性が支配的な体系では、疎水性あるいは親水性は凝集体の崩れやすさに関わる。例えば、親水性であれば、凝集体の間隙に流体が侵入しやすく、解砕が生じやすい。しかし、加えるせん断速度が十分に低いと、凝集体のせん断変形が無視できるほど小さくなるので、今回得られ

た *shear thinning* の分岐挙動と同じ傾向は得られると考える。

本研究は、DEM-DNS 法を適用することで凝集体のせん断変形をシミュレーションすることができた。個々の構成粒子の挙動を模擬できただけでなく、懸濁液の粘度変化も同時に評価することができ、微視的な凝集体構造の変化と巨視的な懸濁液のレオロジー応答を関連付けることに成功した。このことは、DEM-DNS 法が粒子・粒子間相互作用（付着力および接触力）と双方向的な粒子・流体間相互作用の計算を同時に扱えることを改めて示した。

6.5 結論

本研究は、数値シミュレーションを使って、分散懸濁液および凝集懸濁液のレオロジー特性を評価した。分散懸濁液について、DEM-DNS 法が KD モデルで予測される粘度評価を正しく再現できることを示した。また、同手法を用いて、凝集体構造の違いが懸濁液のレオロジー特性に与える影響を評価した。特に、外観が同じで内部構造が異なる、不浸透性の高い凝集体を扱うことで、凝集体の解砕に伴う閉じ込められた流体の解放が *shear thinning* の原因であることを数値的に実証することができた。また、ガラス溶融炉内部で生成される白金族粒子凝集体が球形構造を持つ可能性が示された。今後は、流体の計算に温度のパラメータを入れ、それによる対流なども計算することで凝集体構造を評価することが期待される。応用面への示唆としては、実行体積分率と名目値体積分率の開きが大きいほど、大きな *shear thinning* が生じることが示されたことから、高レベル放射性廃棄物の処理過程ではこの開きをより小さくするための素材開発が望ましいと考える。

DEM-DNS 法による凝集体変形の高解像度観察および粘度評価を通じて、凝集体のせん断変形および懸濁液の粘度変化を効果的に関連付けることができた。凝集体

構造の初期配置作成に関しても, 外観が等しく内部構造が異なる球状凝集体の作成は実験では不可能で, 数値シミュレーションを活用することではじめて著しく大きな **shear thinning** のメカニズムを実証できた. 本研究は, 様々な粒子の初期配置に対して, せん断に伴う粒子挙動のシミュレーションと懸濁液の粘度評価を同時に達成することができる DEM-DNS 法の洗練された機能を改めて示した.

7 結言

限定公開のため非公開とする.

謝辞

本研究を進めるにあたり、丁寧かつ熱心なご指導を頂きました東京大学大学院工学系研究科 レジリエンス工学研究センター 酒井幹夫 准教授に心から感謝いたします。マイクロ流路のテーマを認めていただいた上に、研究の進め方、論文の書き方、プレゼンテーションの技術など多岐にわたり、ご助言、ご鞭撻を賜り、言葉に尽くせないほど多くのことを学ばせていただきましたこと、ここに深く感謝いたします。

学位審査で本論文を査読いただき、貴重なアドバイスを下さった東京大学大学院工学系研究科 システム創成学専攻 越塚誠一 教授、東京大学大学院工学系研究科 原子力国際専攻 山口彰 教授および千葉大学大学院工学系研究科 共生応用化学専攻 山田真澄 准教授に感謝申し上げます。特に、山田 准教授とは学会発表および3 大学交流会などで有益な議論の機会があり、**microfluidics** の興味を深めることができました。

学術振興会特別研究員 (DC2) に採用されるまで、ホソカワ粉体工学振興財団 様には多大な研究費をサポート頂きました。ここに謝意を表します。

学会参加の手続き、宿泊の手配、スケジュール管理など、研究室内の事務手続きに関して、きめ細やかにサポートして下さった秘書/学術支援職員 飯島由江 様、秘書/技術補佐員 牧田みか 様、学術支援職員 市瀬多鶴子 様には厚くお礼を申し上げます。

学部以来の研究室同期として、励まし合い、助けていただいた高畑和弥 様その他研究室の諸先輩・後輩方にも、この場を借りてお礼申し上げます。

最後に、長年にわたり私を温かく応援し、励ましてくれた母に心から感謝します。

参考文献

- [1] G.K. Batchelor, J.T. Green, The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field, *Journal of Fluid Mechanics*. 56 (1972) 375–400.
<https://doi.org/10.1017/S0022112072002927>.
- [2] G. Subramanian, D.L. Koch, Centrifugal forces alter streamline topology and greatly enhance the rate of heat and mass transfer from neutrally buoyant particles to a shear flow, *Physical Review Letters*. 96 (2006) 4–7.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.134503>.
- [3] P.M. Kulkarni, J.F. Morris, Pair-sphere trajectories in finite-Reynolds-number shear flow, *Journal of Fluid Mechanics*. 596 (2008) 413–435.
<https://doi.org/10.1017/S0022112007009627>.
- [4] Y. Xia, G.M. Whitesides, Soft lithography, *Annual Review of Materials Science*. 28 (1998) 153–184.
- [5] V. Linder, S.K. Sia, G.M. Whitesides, Reagent-loaded cartridges for valveless and automated fluid delivery in microfluidic devices, *Analytical Chemistry*. 77 (2005) 64–71.
<https://doi.org/10.1021/ac049071x>.
- [6] H.A. Stone, Microfluidics: Tuned-in flow control, *Nature Physics*. 5 (2009) 178–179.
<https://doi.org/10.1038/nphys1213>.
- [7] T.M. Squires, S.R. Quake, Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale, *Reviews of Modern Physics*. 77 (2005) 977–1026. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.977>.
- [8] D.J. Beebe, G.A. Mensing, G.M. Walker, Physics and Applications of Microfluidics in Biology, *Annual Review of Biomedical Engineering*. 4 (2002) 261–286.
<https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.4.112601.125916>.
- [9] G.M. Whitesides, The origins and the future of microfluidics, *Nature*. 442 (2006) 368–373. <https://doi.org/10.1038/nature05058>.
- [10] J. Shim, G. Cristobal, D.R. Link, T. Thorsen, S. Fraden, Using Microfluidics to Decouple Nucleation and Growth of Protein Crystals, *Crystal Growth & Design*. 7 (2007) 2192–2194. <https://doi.org/10.1021/cg700688f>.
- [11] E.M. Lucchetta, J.H. Lee, L.A. Fu, N.H. Patel, R.F. Ismagilov, Dynamics of *Drosophila* embryonic patterning network perturbed in space and time using microfluidics, *Nature*.

434 (2005) 1134–1138. <https://doi.org/10.1038/nature03509>.

- [12] D.B. Weibel, M. Kruithof, S. Potenta, S.K. Sia, A. Lee, G.M. Whitesides, Torque-Actuated Valves for Microfluidics, *Analytical Chemistry*. 77 (2005) 4726–4733. <https://doi.org/10.1021/ac048303p>.
- [13] W.B. Russel, W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, *Colloidal dispersions*, Cambridge university press, 1991.
- [14] S.A. Khan, A. Günther, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, Microfluidic synthesis of colloidal silica, *Langmuir*. 20 (2004) 8604–8611. <https://doi.org/10.1021/la0499012>.
- [15] K.N. Nordstrom, E. Verneuil, P.E. Arratia, A. Basu, Z. Zhang, A.G. Yodh, J.P. Gollub, D.J. Durian, Microfluidic Rheology of Soft Colloids above and below Jamming, *Physical Review Letters*. 105 (2010) 175701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.175701>.
- [16] C.J. Pipe, G.H. McKinley, Microfluidic rheometry, *Mechanics Research Communications*. 36 (2009) 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2008.08.009>.
- [17] T.A. Waigh, Microrheology of complex fluids, *Reports on Progress in Physics*. 68 (2005) 685–742. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/3/R04>.
- [18] J. Happel, H. Brenner, *Low Reynolds number hydrodynamics: with special applications to particulate media*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] H.A. Stone, A.D. Stroock, A. Ajdari, Engineering Flows in Small Devices: Microfluidics Toward a Lab-on-a-Chip, *Annual Review of Fluid Mechanics*. 36 (2004) 381–411. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.36.050802.122124>.
- [20] D. Di Carlo, Inertial microfluidics, *Lab on a Chip*. 9 (2009) 3038–3046. <https://doi.org/10.1039/b912547g>.
- [21] D. Di Carlo, D. Irimia, R.G. Tompkins, M. Toner, Continuous inertial focusing, ordering, and separation of particles in microchannels, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 104 (2007) 18892–18897. <https://doi.org/10.1073/pnas.0704958104>.
- [22] S.S. Kuntaegowdanahalli, A.A.S. Bhagat, G. Kumar, I. Papautsky, Inertial microfluidics for continuous particle separation in spiral microchannels, *Lab on a Chip*. 9 (2009) 2973. <https://doi.org/10.1039/b908271a>.
- [23] S.C. Hur, H.T.K. Tse, D. Di Carlo, Sheathless inertial cell ordering for extreme throughput flow cytometry., *Lab on a Chip*. 10 (2010) 274–280.

<https://doi.org/10.1039/b919495a>.

- [24] J. Zhang, S. Yan, R. Sluyter, W. Li, G. Alici, N.-T. Nguyen, Inertial particle separation by differential equilibrium positions in a symmetrical serpentine micro-channel., *Scientific Reports*. 4 (2014) 4527. <https://doi.org/10.1038/srep04527>.
- [25] Z. Wu, B. Willing, J. Bjerketorp, J.K. Jansson, K. Hjort, Soft inertial microfluidics for high throughput separation of bacteria from human blood cells, *Lab on a Chip*. 9 (2009) 1193–1199. <https://doi.org/10.1039/b817611f>.
- [26] D.R. Gossett, H.T.K. Tse, S.A. Lee, Y. Ying, A.G. Lindgren, O.O. Yang, J. Rao, A.T. Clark, D. Di Carlo, Hydrodynamic stretching of single cells for large population mechanical phenotyping, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 109 (2012) 7630–7635. <https://doi.org/10.1073/pnas.1200107109>.
- [27] J.F. Edd, D. Di Carlo, K.J. Humphry, S. Köster, D. Irimia, D.A. Weitz, M. Toner, Controlled encapsulation of single-cells into monodisperse picolitre drops., *Lab on a Chip*. 8 (2008) 1262–1264. <https://doi.org/10.1039/b805456h>.
- [28] T.P. Lagus, J.F. Edd, High Throughput Single-cell and Multiple-cell Micro-encapsulation, *Journal of Visualized Experiments*. (2012) 5–11. <https://doi.org/10.3791/4096>.
- [29] A. Kumar, P. Lewis, M. Balonis, D. Di Carlo, G. Sant, On the Application of Inertial Microfluidics for the Size-Based Separation of Polydisperse Cementitious Particulates, *Frontiers in Materials*. 2 (2015) 1–15. <https://doi.org/10.3389/fmats.2015.00048>.
- [30] G. Segré, A. Silberberg, Radial Particle Displacements in Poiseuille Flow of Suspensions, *Nature*. 189 (1961) 209–210. <https://doi.org/10.1038/189209a0>.
- [31] B.P. Ho, L.G. Leal, Inertial migration of rigid spheres in two-dimensional unidirectional flows, *Journal of Fluid Mechanics*. 65 (1974) 365. <https://doi.org/10.1017/S0022112074001431>.
- [32] E.S. Asmolov, The inertial lift on a spherical particle in a plane Poiseuille flow at large channel Reynolds number, *Journal of Fluid Mechanics*. 381 (1999) 63–87. <https://doi.org/10.1017/S0022112098003474>.
- [33] S.I. Rubinow, J.B. Keller, The transverse force on a spinning sphere moving in a viscous fluid, *Journal of Fluid Mechanics*. 11 (1961) 447–459.
- [34] P.G. Saffman, The lift on a small sphere in a shear flow, *Journal of Fluid Mechanics*. 22

(1965) 385–400.

- [35] J.M. Martel, M. Toner, Inertial focusing in microfluidics, *Annual Review of Biomedical Engineering*. 16 (2014) 371–96. <https://doi.org/10.1146/annurev-bioeng-121813-120704>.
- [36] J.P. Matas, J.F. Morris, E. Guazzelli, Lateral Forces on a Sphere, *Oil and Gas Science and Technology*. 59 (2004) 59–70. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004006>.
- [37] A.A.S. Bhagat, S.S. Kuntaegowdanahalli, I. Papautsky, Inertial microfluidics for continuous particle filtration and extraction, *Microfluidics and Nanofluidics*. 7 (2009) 217–226. <https://doi.org/10.1007/s10404-008-0377-2>.
- [38] J. Zhou, I. Papautsky, Fundamentals of inertial focusing in microchannels., *Lab on a Chip*. 13 (2013) 1121–32. <https://doi.org/10.1039/c2lc41248a>.
- [39] W. Lee, H. Amini, H.A. Stone, D. Di Carlo, Dynamic self-assembly and control of microfluidic particle crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 107 (2010) 22413–8. <https://doi.org/10.1073/pnas.1010297107>.
- [40] J.-P. Matas, V. Glezer, É. Guazzelli, J.F. Morris, Trains of particles in finite-Reynolds-number pipe flow, *Physics of Fluids*. 16 (2004) 4192–4195. <https://doi.org/10.1063/1.1791460>.
- [41] K.J. Humphry, P.M. Kulkarni, D.A. Weitz, J.F. Morris, H.A. Stone, Axial and lateral particle ordering in finite Reynolds number channel flows, *Physics of Fluids*. 22 (2010) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.3478311>.
- [42] Z. Pan, R. Zhang, C. Yuan, H. Wu, Direct measurement of microscale flow structures induced by inertial focusing of single particle and particle trains in a confined microchannel, *Physics of Fluids*. 30 (2018) 102005. <https://doi.org/10.1063/1.5048478>.
- [43] M. Zurita-Gotor, J. Blawdziewicz, E. Wajnryb, Swapping trajectories: a new wall-induced cross-streamline particle migration mechanism in a dilute suspension of spheres, *Journal of Fluid Mechanics*. 592 (2007) 447–469. <https://doi.org/10.1017/S0022112007008701>.
- [44] H. Amini, E. Sollier, W.M. Weaver, D. Di Carlo, Intrinsic particle-induced lateral transport in microchannels, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 109 (2012) 11593–11598. <https://doi.org/10.1073/pnas.1207550109>.
- [45] N.J. Wagner, J.F. Brady, Shear thickening in colloidal dispersions, *Physics Today*. 62

(2009) 27–32. <https://doi.org/10.1063/1.3248476>.

- [46] K. Qin, A.A. Zaman, Viscosity of concentrated colloidal suspensions: comparison of bidisperse models, *Journal of Colloid and Interface Science*. 266 (2003) 461–467. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00615-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00615-5).
- [47] L. Caricchi, L. Burlini, P. Ulmer, T. Gerya, M. Vassalli, P. Papale, Non-Newtonian rheology of crystal-bearing magmas and implications for magma ascent dynamics, *Earth and Planetary Science Letters*. 264 (2007) 402–419. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.09.032>.
- [48] T. Bodnár, A. Sequeira, M. Prosi, On the shear-thinning and viscoelastic effects of blood flow under various flow rates, *Applied Mathematics and Computation*. 217 (2011) 5055–5067. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2010.07.054>.
- [49] V.K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O.I. Asensio, Non-vacuum processing of CuIn1-xGaxSe2 solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks, *Thin Solid Films*. 431–432 (2003) 53–57. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00253-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00253-0).
- [50] K. Uruga, T. Usami, T. Tsukada, S. Komamine, E. Ochi, Viscoplasticity of simulated high-level radioactive waste glass containing platinum group metal particles, *Journal of Nuclear Materials*. 452 (2014) 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.062>.
- [51] M. Guvendiren, H.D. Lu, J.A. Burdick, Shear-thinning hydrogels for biomedical applications, *Soft Matter*. 8 (2012) 260–272. <https://doi.org/10.1039/C1SM06513K>.
- [52] C. Yan, A. Altunbas, T. Yucel, R.P. Nagarkar, J.P. Schneider, D.J. Pochan, Injectable solid hydrogel: Mechanism of shear-thinning and immediate recovery of injectable β -hairpin peptide hydrogels, *Soft Matter*. 6 (2010) 5143–5156. <https://doi.org/10.1039/c0sm00642d>.
- [53] C. Fischer, S.A. Braun, P.-E. Bourban, V. Michaud, C.J.G. Plummer, J.-A.E. Månson, Dynamic properties of sandwich structures with integrated shear-thickening fluids, *Smart Materials and Structures*. 15 (2006) 1467–1475. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/5/036>.
- [54] Y.S. Lee, E.D. Wetzel, N.J. Wagner, The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid, *Journal of Materials Science*. 38 (2003) 2825–2833. <https://doi.org/10.1023/A:1024424200221>.

- [55] S. Mueller, E.W. Llewellyn, H.M. Mader, The rheology of suspensions of solid particles, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 466 (2010) 1201–1228. <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0445>.
- [56] D. Quemada, Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle, *Rheologica Acta*. 16 (1977) 82–94. <https://doi.org/10.1007/BF01516932>.
- [57] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, *Transactions of the Society of Rheology*. 3 (1959) 137–152. <https://doi.org/10.1122/1.548848>.
- [58] B. Lee, S. Koo, Estimation of microstructure of titania particulate dispersion through viscosity measurement, *Powder Technology*. 266 (2014) 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.06.014>.
- [59] A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Annalen Der Physik*. 324 (1906) 289–306. <https://doi.org/10.1002/andp.19063240204>.
- [60] H.M. Laun, Rheological properties of aqueous polymer dispersions, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 123 (1984) 335–359. <https://doi.org/10.1002/apmc.1984.051230115>.
- [61] H.A. Barnes, Shear-Thickening (“Dilatancy”) in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids, *Journal of Rheology*. 33 (1989) 329–366. <https://doi.org/10.1122/1.550017>.
- [62] D.B. Genovese, Shear rheology of hard-sphere, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites, *Advances in Colloid and Interface Science*. 171–172 (2012) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.12.005>.
- [63] R. Lapasin, M. Grassi, S. Pricl, Rheological modeling of fractal and dense suspensions, *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. 64 (1996) 99–106. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(96\)03107-7](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(96)03107-7).
- [64] C. Kranenburg, The fractal structure of cohesive sediment aggregates, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 39 (1994) 451–460. [https://doi.org/10.1016/S0272-7714\(06\)80002-8](https://doi.org/10.1016/S0272-7714(06)80002-8).
- [65] E.J. Windhab, Fluid immobilization—a structure-related key mechanism for the viscous flow behavior of concentrated suspension systems, *Applied Rheology*. 10 (2000) 134–144.

- [66] J.W. Zhang, H. Fang, J.W. Wang, L.Y. Hao, X. Xu, C.S. Chen, Preparation and characterization of silicon nitride hollow fiber membranes for seawater desalination, *Journal of Membrane Science*. 450 (2014) 197–206.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.042>.
- [67] K. Mühle, Particle adhesion in coagulation and bridging flocculation, *Colloid & Polymer Science*. 263 (1985) 660–672. <https://doi.org/10.1007/BF01419891>.
- [68] I.U. Vakarelski, K. Ishimura, K. Higashitani, Adhesion between Silica Particle and Mica Surfaces in Water and Electrolyte Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*. 227 (2000) 111–118. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6884>.
- [69] S. Asakura, F. Oosawa, On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules, *The Journal of Chemical Physics*. 22 (1954) 1255–1256.
<https://doi.org/10.1063/1.1740347>.
- [70] D. Marenduzzo, K. Finan, P.R. Cook, The depletion attraction: an underappreciated force driving cellular organization, *The Journal of Cell Biology*. 175 (2006) 681–686.
<https://doi.org/10.1083/jcb.200609066>.
- [71] B. Götzelmann, R. Evans, S. Dietrich, Depletion forces in fluids, *Physical Review E*. 57 (1998) 6785–6800. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.6785>.
- [72] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cement and Concrete Research*. 27 (1997) 37–50. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00207-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00207-4).
- [73] Q. Sun, M. Zhang, S. Cui, The structural origin of hydration repulsive force, *Chemical Physics Letters*. 714 (2019) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.10.066>.
- [74] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Elsevier, Amsterdam, 2011.
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-21560-1>.
- [75] B.V. Derjaguin, V.M. Muller, Y.P. Toporov, Effect of contact deformations on the adhesion of particles, *Journal of Colloid and Interface Science*. 53 (1975) 314–326.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1).
- [76] J. Israelachvili, R. Pashley, The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance, *Nature*. 300 (1982) 341–342.
<https://doi.org/10.1038/300341a0>.
- [77] H. Stechemesser, B. Dobiáš, *Coagulation and flocculation*, Taylor & Francis, Boca

Raton, 2005.

- [78] E.J. Lim, T.J. Ober, J.F. Edd, S.P. Desai, D. Neal, K.W. Bong, P.S. Doyle, G.H. McKinley, M. Toner, Inertio-elastic focusing of bioparticles in microchannels at high throughput, *Nature Communications*. 5 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms5120>.
- [79] E.J. Lim, T.J. Ober, J.F. Edd, G.H. McKinley, M. Toner, Visualization of microscale particle focusing in diluted and whole blood using particle trajectory analysis, *Lab on a Chip*. 12 (2012) 2199–2210. <https://doi.org/10.1039/c2lc21100a>.
- [80] D. Di Carlo, J.F. Edd, K.J. Humphry, H.A. Stone, M. Toner, Particle segregation and dynamics in confined flows, *Physical Review Letters*. 102 (2009) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.094503>.
- [81] C. Liu, G. Hu, X. Jiang, J. Sun, Inertial focusing of spherical particles in rectangular microchannels over a wide range of Reynolds numbers, *Lab on a Chip*. 15 (2015) 1168–1177. <https://doi.org/10.1039/C4LC01216J>.
- [82] H. Udono, M. Sakai, A numerical study on dynamic inertial focusing of microparticles in a confined flow, *Granular Matter*. 19 (2017) 79. <https://doi.org/10.1007/s10035-017-0758-x>.
- [83] D. Vigolo, S. Radl, H.A. Stone, Unexpected trapping of particles at a T junction, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 111 (2014) 4770–4775. <https://doi.org/10.1073/pnas.1321585111>.
- [84] N. Nakagawa, T. Yabu, R. Otomo, A. Kase, M. Makino, T. Itano, M. Sugihara-Seki, Inertial migration of a spherical particle in laminar square channel flows from low to high Reynolds numbers, *Journal of Fluid Mechanics*. 779 (2015) 776–793. <https://doi.org/10.1017/jfm.2015.456>.
- [85] B. Chun, A.J.C. Ladd, Inertial migration of neutrally buoyant particles in a square duct: An investigation of multiple equilibrium positions, *Physics of Fluids*. 18 (2006) 031704. <https://doi.org/10.1063/1.2176587>.
- [86] H.T. Kazerooni, W. Fornari, J. Hussong, L. Brandt, Inertial migration in dilute and semidilute suspensions of rigid particles in laminar square duct flow, *Physical Review Fluids*. 2 (2017) 084301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.2.084301>.
- [87] M. Fujita, Y. Yamaguchi, Simulation model of concentrated colloidal nanoparticulate flows, *Physical Review E*. 77 (2008) 1–14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.026706>.

- [88] T. Iwashita, R. Yamamoto, Short-time motion of Brownian particles in a shear flow, *Physical Review E*. 79 (2009) 031401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.031401>.
- [89] D. Chen, M. Doi, Microstructure and Viscosity of Aggregating Colloids under Strong Shearing Force, *Journal of Colloid and Interface Science*. 212 (1999) 286–292. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6011>.
- [90] C.J. Ho, M.W. Chen, Z.W. Li, Numerical simulation of natural convection of nanofluid in a square enclosure: Effects due to uncertainties of viscosity and thermal conductivity, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 51 (2008) 4506–4516. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.12.019>.
- [91] S. Yamamoto, T. Matsuoka, Viscosity of dilute suspensions of rodlike particles: A numerical simulation method, *The Journal of Chemical Physics*. 100 (1994) 3317–3324. <https://doi.org/10.1063/1.466423>.
- [92] Z. Guo, T.S. Zhao, Lattice Boltzmann simulation of natural convection with temperature-dependent viscosity in a porous cavity, *Progress in Computational Fluid Dynamics, An International Journal*. 5 (2005) 110. <https://doi.org/10.1504/PCFD.2005.005823>.
- [93] C.Y. Khor, Z.M. Ariff, F.C. Ani, M.A. Mujeebu, M.K. Abdullah, M.Z. Abdullah, M.A. Joseph, Three-dimensional numerical and experimental investigations on polymer rheology in meso-scale injection molding, *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 37 (2010) 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.08.011>.
- [94] A.J.C. Ladd, Short-time motion of colloidal particles: Numerical simulation via a fluctuating lattice-Boltzmann equation, *Physical Review Letters*. 70 (1993) 1339–1342. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.1339>.
- [95] A.J.C. Ladd, Numerical simulations of particulate suspensions via a discretized Boltzmann equation. Part 1. Theoretical foundation, *Journal of Fluid Mechanics*. 271 (1994) 285–309. <https://doi.org/10.1017/S0022112094001771>.
- [96] A.J.C. Ladd, Numerical simulations of particulate suspensions via a discretized Boltzmann equation. Part 2. Numerical results, *Journal of Fluid Mechanics*. 271 (1994) 285–309. <https://doi.org/10.1017/S0022112094001771>.
- [97] J. Brady, G. Bossis, Stokesian Dynamics, *Annual Review of Fluid Mechanics*. 20 (1988) 111–157. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.20.1.111>.

- [98] G. Bossis, A. Meunier, J.F. Brady, Hydrodynamic stress on fractal aggregates of spheres, *The Journal of Chemical Physics*. 94 (1991) 5064–5070.
<https://doi.org/10.1063/1.460543>.
- [99] O.C. Zienkiewicz, R.L. Taylor, P. Nithiarasu, J.Z. Zhu, *The finite element method*, McGraw-hill London, 1977.
- [100] R.W. Lewis, P. Nithiarasu, K.N. Seetharamu, *Fundamentals of the finite element method for heat and fluid flow*, John Wiley & Sons, 2004.
- [101] G.D. Smith, *Numerical solution of partial differential equations: finite difference methods*, Oxford university press, 1985.
- [102] M. Griebel, T. Dornseifer, T. Neunhoeffler, *Numerical simulation in fluid dynamics: a practical introduction*, Siam, 1997.
- [103] H.K. Versteeg, W. Malalasekera, *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*, Pearson education, 2007.
- [104] F. Moukalled, L. Mangani, M. Darwish, others, *The finite volume method in computational fluid dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM® and Matlab*, Springer. (2016).
- [105] K. Shibata, S. Koshizuka, Numerical analysis of shipping water impact on a deck using a particle method, *Ocean Engineering*. 34 (2007) 585–593.
<https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2005.12.012>.
- [106] Y. Chikazawa, S. Koshizuka, Y. Oka, A particle method for elastic and visco-plastic structures and fluid-structure interactions, *Computational Mechanics*. 27 (2001) 97–106.
<https://doi.org/10.1007/s004660000216>.
- [107] S. Koshizuka, Y. Oka, Moving-Particle Semi-Implicit Method for Fragmentation of Incompressible Fluid, *Nuclear Science and Engineering*. 123 (1996) 421–434.
<https://doi.org/10.13182/NSE96-A24205>.
- [108] M.B. Liu, G.R. Liu, Smoothed particle hydrodynamics (SPH): an overview and recent developments, *Archives of Computational Methods in Engineering*. 17 (2010) 25–76.
- [109] L.B. Lucy, A numerical approach to the testing of the fission hypothesis, *The Astronomical Journal*. 82 (1977) 1013–1024.
- [110] S. Koshizuka, A. Nobe, Y. Oka, Numerical analysis of breaking waves using the moving

- particle semi-implicit method, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*. 26 (1998) 751–769. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0363\(19980415\)26:7<751::AID-FLD671>3.3.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0363(19980415)26:7<751::AID-FLD671>3.3.CO;2-3).
- [111] D.L. Ermak, J.A. McCammon, Brownian dynamics with hydrodynamic interactions, *The Journal of Chemical Physics*. 69 (1978) 1352–1360. <https://doi.org/10.1063/1.436761>.
- [112] S.R. Rastogi, N.J. Wagner, Massively parallel non-equilibrium brownian dynamics simulations for complex fluids: The rheology of brownian suspensions, *Computers & Chemical Engineering*. 19 (1995) 693–718. [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(94\)00076-X](https://doi.org/10.1016/0098-1354(94)00076-X).
- [113] M. Das, S. Ramaswamy, A.K. Sood, G. Ananthakrishna, Brownian-drag induced particle current in a model colloidal system, *Physical Review E*. 73 (2006) 061409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.73.061409>.
- [114] A. Sierou, J.F. Brady, Rheology and microstructure in concentrated noncolloidal suspensions, *Journal of Rheology*. 46 (2002) 1031–1056. <https://doi.org/10.1122/1.1501925>.
- [115] N. Sharma, N.A. Patankar, Direct numerical simulation of the Brownian motion of particles by using fluctuating hydrodynamic equations, *Journal of Computational Physics*. 201 (2004) 466–486. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2004.06.002>.
- [116] N. Sharma, N.A. Patankar, A fast computation technique for the direct numerical simulation of rigid particulate flows, *Journal of Computational Physics*. 205 (2005) 439–457. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2004.11.012>.
- [117] H.H. Hu, N.A. Patankar, M.Y. Zhu, Direct Numerical Simulations of Fluid–Solid Systems Using the Arbitrary Lagrangian–Eulerian Technique, *Journal of Computational Physics*. 169 (2001) 427–462. <https://doi.org/10.1006/jcph.2000.6592>.
- [118] Z. Yu, X. Shao, A. Wachs, A fictitious domain method for particulate flows with heat transfer, *Journal of Computational Physics*. 217 (2006) 424–452. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2006.01.016>.
- [119] T. Araki, H. Tanaka, Colloidal aggregation in a nematic liquid crystal: Topological arrest of particles by a single-stroke disclination line, *Physical Review Letters*. 97 (2006) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.127801>.
- [120] C.S. Peskin, The immersed boundary method, *Acta Numerica*. 11 (2002) 479–517.

- [121] M. Uhlmann, An immersed boundary method with direct forcing for the simulation of particulate flows, *Journal of Computational Physics*. 209 (2005) 448–476.
<https://doi.org/10.1016/j.jcp.2005.03.017>.
- [122] D. Kim, H. Choi, Immersed boundary method for flow around an arbitrarily moving body, *Journal of Computational Physics*. 212 (2006) 662–680.
<https://doi.org/10.1016/j.jcp.2005.07.010>.
- [123] D. Goldstein, R. Handler, L. Sirovich, Modeling a No-Slip Flow Boundary with an External Force Field, *Journal of Computational Physics*. 105 (1993) 354–366.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1993.1081>.
- [124] E.M. Saiki, S. Biringen, Numerical Simulation of a Cylinder in Uniform Flow: Application of a Virtual Boundary Method, *Journal of Computational Physics*. 123 (1996) 450–465. <https://doi.org/10.1006/jcph.1996.0036>.
- [125] Y.H. Tseng, J.H. Ferziger, A ghost-cell immersed boundary method for flow in complex geometry, *Journal of Computational Physics*. 192 (2003) 593–623.
<https://doi.org/10.1016/j.jcp.2003.07.024>.
- [126] Y. Liu, W.K. Liu, Rheology of red blood cell aggregation by computer simulation, *Journal of Computational Physics*. 220 (2006) 139–154.
<https://doi.org/10.1016/j.jcp.2006.05.010>.
- [127] C.D. Dimitropoulos, Y. Dubief, E.S.G. Shaqfeh, P. Moin, S.K. Lele, Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow, *Physics of Fluids*. 17 (2005) 011705. <https://doi.org/10.1063/1.1829751>.
- [128] C.-F. Li, R. Sureshkumar, B. Khomami, Influence of rheological parameters on polymer induced turbulent drag reduction, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 140 (2006) 23–40. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2005.12.012>.
- [129] H. Haddadi, D. Di Carlo, Inertial flow of a dilute suspension over cavities in a microchannel, *Journal of Fluid Mechanics*. 811 (2017) 436–467.
<https://doi.org/10.1017/jfm.2016.709>.
- [130] H. Udono, M. Sakai, A numerical study on dynamic inertial focusing of microparticles in a confined flow, *Granular Matter*. 19 (2017) 79. <https://doi.org/10.1007/s10035-017-0758-x>.
- [131] Y.Y. Yan, Y.Q. Zu, A lattice Boltzmann method for incompressible two-phase flows on

partial wetting surface with large density ratio, *Journal of Computational Physics*. 227 (2007) 763–775. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2007.08.010>.

- [132] C.S. Peskin, Flow patterns around heart valves: A numerical method, *Journal of Computational Physics*. 10 (1972) 252–271. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(72\)90065-4](https://doi.org/10.1016/0021-9991(72)90065-4).
- [133] E.A. Fadlun, R. Verzicco, P. Orlandi, J. Mohd-Yusof, Combined Immersed-Boundary Finite-Difference Methods for Three-Dimensional Complex Flow Simulations, *Journal of Computational Physics*. 161 (2000) 35–60. <https://doi.org/10.1006/jcph.2000.6484>.
- [134] K. Luo, Z. Wang, J. Fan, K. Cen, Full-scale solutions to particle-laden flows: Multidirect forcing and immersed boundary method, *Physical Review E*. 76 (2007) 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.066709>.
- [135] B.E. Griffith, C.S. Peskin, On the order of accuracy of the immersed boundary method: Higher order convergence rates for sufficiently smooth problems, *Journal of Computational Physics*. 208 (2005) 75–105. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2005.02.011>.
- [136] M. Uhlmann, First Experiments with the Simulation of Particulate Flows, Technical Report No. 1020, CIEMAT, Madrid, Spain, 2003.
- [137] K. Luo, Z. Zhuang, J. Fan, N.E.L. Haugen, A ghost-cell immersed boundary method for simulations of heat transfer in compressible flows under different boundary conditions, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 92 (2016) 708–717. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.09.024>.
- [138] N.E.L. Haugen, S. Kragset, Particle impaction on a cylinder in a crossflow as function of Stokes and Reynolds numbers, *Journal of Fluid Mechanics*. 661 (2010) 239–261. <https://doi.org/10.1017/S0022112010002946>.
- [139] P.A. Cundall, O.D.L. Strack, A discrete numerical model for granular assemblies, *Géotechnique*. 29 (1979) 47–65. <https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47>.
- [140] H. Udono, K. Uruga, T. Tsukada, M. Sakai, Numerical study on rheological properties for dispersed and aggregated particle systems, *Powder Technology*. 21 (2019) 102072. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.041>.
- [141] T. Kajishima, S. Takiguchi, H. Hamasaki, Y. Miyake, Turbulence Structure of Particle-Laden Flow in a Vertical Plane Channel Due to Vortex Shedding, *JSME International Journal Series B*. 44 (2001) 526–535. <https://doi.org/10.1299/jsmeb.44.526>.

- [142] M. Sakai, Y. Shigeto, X. Sun, T. Aoki, T. Saito, J. Xiong, S. Koshizuka, Lagrangian-Lagrangian modeling for a solid-liquid flow in a cylindrical tank, *Chemical Engineering Journal*. 200–202 (2012) 663–672. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.080>.
- [143] M. Sakai, Y. Shigeto, G. Basinskas, A. Hosokawa, M. Fuji, Discrete element simulation for the evaluation of solid mixing in an industrial blender, *Chemical Engineering Journal*. 279 (2015) 821–839. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.130>.
- [144] M. Sakai, M. Abe, Y. Shigeto, S. Mizutani, H. Takahashi, A. Viré, J.R. Percival, J. Xiang, C.C. Pain, Verification and validation of a coarse grain model of the DEM in a bubbling fluidized bed, *Chemical Engineering Journal*. 244 (2014) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.029>.
- [145] K. Miura, T. Itano, M. Sugihara-Seki, Inertial migration of neutrally buoyant spheres in a pressure-driven flow through square channels, *Journal of Fluid Mechanics*. 749 (2014) 320–330. <https://doi.org/10.1017/jfm.2014.232>.
- [146] J.-P. Matas, J.F. Morris, É. Guazzelli, Inertial migration of rigid spherical particles in Poiseuille flow, *Journal of Fluid Mechanics*. 515 (2004) 171–195. <https://doi.org/10.1017/S0022112004000254>.
- [147] J. Kim, J. Lee, C. Wu, S. Nam, D. Di Carlo, W. Lee, Inertial focusing in non-rectangular cross-section microchannels and manipulation of accessible focusing positions, *Lab on a Chip*. 16 (2016) 992–1001. <https://doi.org/10.1039/c5lc01100k>.
- [148] C. Krause, B. Luckscheiter, Properties and behavior of the platinum group metals in the glass resulting from the vitrification of simulated nuclear fuel reprocessing waste, *Journal of Materials Research*. 6 (1991) 2535–2546. <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.2535>.
- [149] A. Chougnet, T. Palermo, A. Audibert, M. Moan, Rheological behaviour of cement and silica suspensions: Particle aggregation modelling, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 1297–1301. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.07.001>.
- [150] P. Snabre, P. Mills, I. Rheology of Weakly Flocculated Suspensions of Rigid Particles, *Journal de Physique III*. 6 (1996) 1811–1834. <https://doi.org/10.1051/jp3:1996215>.
- [151] I.R. Collins, On the Viscosity of Concentrated Aggregated Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*. 178 (1996) 361–363. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0125>.
- [152] R. Wessel, R.C. Ball, Fractal aggregates and gels in shear flow, *Physical Review A*. 46

(1992) R3008–R3011. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.46.R3008>.

- [153] R.C. Sonntag, W.B. Russel, Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses, *Journal of Colloid and Interface Science*. 113 (1986) 399–413. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90175-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90175-X).
- [154] A.A. Potanin, On the Computer Simulation of the Deformation and Breakup of Colloidal Aggregates in Shear Flow, *Journal of Colloid and Interface Science*. 157 (1993) 399–410. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1202>.
- [155] J. Chun, D.L. Koch, S.L. Rani, A. Ahluwalia, L.R. Collins, Clustering of aerosol particles in isotropic turbulence, *Journal of Fluid Mechanics*. 536 (2005) 219–251. <https://doi.org/10.1017/S0022112005004568>.
- [156] J.C. Chang, F.F. Lange, D.S. Pearson, Viscosity and Yield Stress of Alumina Slurries Containing Large Concentrations of Electrolyte, *Journal of the American Ceramic Society*. 77 (1994) 19–26. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb06952.x>.
- [157] S. Blaser, Flocs in Shear and Strain Flows, *Journal of Colloid and Interface Science*. 225 (2000) 273–284. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6671>.
- [158] C. Selomulya, G. Bushell, R. Amal, T.D. Waite, Aggregation mechanisms of latex of different particle sizes in a controlled shear environment, *Langmuir*. 18 (2002) 1974–1984. <https://doi.org/10.1021/la010702h>.
- [159] Y.M. Harshe, M. Lattuada, M. Soos, Experimental and modeling study of breakage and restructuring of open and dense colloidal aggregates, *Langmuir*. 27 (2011) 5739–5752. <https://doi.org/10.1021/la1046589>.
- [160] M. Zeidan, B.H. Xu, X. Jia, 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*. 85 (2007) 1645–1654. [https://doi.org/10.1016/S0263-8762\(07\)73208-2](https://doi.org/10.1016/S0263-8762(07)73208-2).
- [161] K. Higashitani, K. Iimura, H. Sanda, Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids, *Chemical Engineering Science*. 56 (2001) 2927–2938. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00477-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00477-2).
- [162] C. Heussinger, Shear thickening in granular suspensions: Interparticle friction and dynamically correlated clusters, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 88 (2013) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.050201>.

- [163] M. Otsuki, H. Hayakawa, Critical scaling near jamming transition for frictional granular particles, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 83 (2011) 5–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.051301>.
- [164] T. Iwashita, R. Yamamoto, Direct numerical simulations for non-Newtonian rheology of concentrated particle dispersions, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 80 (2009) 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.061402>.
- [165] J.T. Padding, A.A. Louis, Hydrodynamic interactions and Brownian forces in colloidal suspensions: Coarse-graining over time and length scales, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 74 (2006) 1–29. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.031402>.
- [166] R. Yamamoto, Y. Nakayama, K. Kim, A method to resolve hydrodynamic interactions in colloidal dispersions, *Computer Physics Communications*. 169 (2005) 301–304. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2005.03.067>.
- [167] J.J. Molina, K. Otomura, H. Shiba, H. Kobayashi, M. Sano, R. Yamamoto, Rheological evaluation of colloidal dispersions using the smoothed profile method: Formulation and applications, *Journal of Fluid Mechanics*. 792 (2016) 590–619. <https://doi.org/10.1017/jfm.2016.78>.
- [168] J.P.K. Seville, C.D. Willett, P.C. Knight, Interparticle forces in fluidisation: a review, *Powder Technology*. 113 (2000) 261–268. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00309-0](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00309-0).
- [169] D. Leckband, J. Israelachvili, Intermolecular forces in biology, *Quarterly Reviews of Biophysics*. 34 (2001) 105. <https://doi.org/10.1017/S0033583501003687>.