マイクロ流路内における均一乳化液滴生成範囲の予測*

片山 絵里香^{*1}, 宮本 哲郎^{*1}
富樫 盛典^{*1}, 遠藤 喜重^{*2}Predicting the Generation Range of Uniform Emulsified Droplets
in a Micro-ChannelErika KATAYAMA^{*3}, Tetsuro MIYAMOTO,
Shigenori TOGASHI and Yoshishige ENDO^{*3} Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd.,
832-2 Horiguchi, Hitachinaka-shi, Ibaraki, 312-0034 Japan

To simulate the emulsification process in a micro-channel, a computational fluid dynamics (CFD) technique, called the volume of fluid (VOF) method, was used. To improve computational accuracy, the mesh of the simulation model was divided finely enough and a parallel computation for a large-scale CFD simulation was executed to calculate the emulsified droplet generation process in a micro-channel. As a result, it was confirmed that the length of droplet position determined by the VOF method agrees well with the experimentally measured within an error of 5%. In accordance with that agreement between calculation and experiment, a map of the generation of uniform emulsified droplets was constructed by using the VOF method. The map is defined by two dimensionless parameters: Reynolds number (Re) and Capillary number (Ca). It is clear from the map that the generation of droplets peaks at Re of 3.0 to 4.0 and Ca of 10.0×10^{-3} . The map makes it possible to generate emulsified droplets experimentally within a coefficient of variation (C_v) of 5.0%.

Key Words: Micro-Channel, Multi-Phase Flow, Computational Fluid Dynamics, Liquid Droplet

1. 緒 言

乳化とは、水と油のように互いに混じり合わない液体の一方を微細化して液体中に分散させ乳化液の状態にすることをいい、化学品や食品、医薬品等各種産業において広く使用されている。これまでの主な乳化方式として、バッチ法と呼ばれる機械的攪拌によるものが一般的であった。しかし、攪拌による混合むらが原因で、乳化液滴径の制御は容易でなく、また、生成した乳化液滴径が不均一であることが課題であった⁽¹⁾。

これら課題を解決するために、近年、均一で微小な乳化液滴の生成技術としてマイクロ流体デバイスが注目されている⁽²⁾。直径数 μm から数百 μm の微細な流路を有するマイクロ流体デバイスは、(1)マイクロ流路内の安定した層流中で乳化液滴が生成するため、液滴径のばらつきが小さい、(2)水と油の流速を制御することにより、液滴径の制御が可能、(3)液滴の生成時間が短い、といった特徴を持つ⁽³⁾。

マイクロ流体デバイスの乳化に関して、現在までに以下のことが実験的に検討されている。西迫ら^{(4)~(6)}はT字型マイクロ流路で、粒子径の制御や多量処理の検討を行っている。また、Silva ら⁽⁷⁾は微細貫通孔を通して液滴を生成する貫通型流路を採用し、送液速度と液滴径の関係性について検討している。更に、村上ら⁽⁸⁾は、マイクロ流路を上流側から分岐し、分岐部で液滴を分割する液滴生成方法を確立した。

一方、流体解析による予測では、Davidson ら⁽⁹⁾がVolume of Fluid (VOF)法⁽¹⁰⁾で解析し、実験と解析結果の液滴形状の比較を行っている。同様に小林ら⁽¹¹⁾は、貫通型流路における流路断面のアスペクト比が乳化液滴生成のしやすさに関係することを、VOF法による解析で明らかにし、実験で検証している。更に、原田ら⁽¹²⁾⁽¹³⁾は、T字型マイクロ流路を対象として、生成した液滴径を予測するMoving Particle Semi-Implicit (MPS)法の三次元解析コードを開発した。

しかし、対象とする流体の物性値や二液合流部の流路幅が液滴生成条件に与える影響を、様々な条件で網羅的に検討することは、実験では困難である。また、これまでの流体解析において、マイクロ流路内の均一な乳化液滴生成の可否を評価し、設計に適用した事例は見当たらない。そこで本研究では、(1)大規模な並

* 原稿受付 2009年4月24日。

^{*1} 正員、(株)日立製作所機械研究所(〒312-0034 ひたちなか市堀口832-2)。^{*2} (株)日立プラントテクノロジー土浦研究所(〒300-0013 土浦市神立町603)。

E-mail: erika.katayama.vs@hitachi.com

列計算でVOF法による水と油の二相流解析を行い、マイクロ流路内の乳化現象を精度良く解析すること、(2)解析結果を基に、無次元数で整理し、様々な物性値や流路幅に対して汎用的に適用できる均一乳化液滴生成範囲の予測方法を確立すること、(3)予測した均一乳化液滴生成条件から実験条件を抽出し、均一な液滴を生成することを、研究の目的とした。

2. 記号・単位

C : 体積分率
C_v : 変動係数 %
D : 流路幅 m
f_{int} : 界面張力項 N/m ³
g : 重力加速度 m/s ²
p : 圧力 Pa
t : 時間 s
U : 速度 m/s
μ : 粘性係数 Pa・s
ρ : 密度 kg/m ³
σ : 標準偏差
γ : 界面張力 N/m
$\bar{\varphi}$: 平均液滴径 m
τ : 応力テンソル N/m ²
Re : レイノルズ数
Ca : キャピラリー数
添字
c : 連続相
d : 分散相

3. VOF法による二相流解析

3・1 解析手法 解析には、水と油のように明瞭な界面で分離された相互に混じりあわない自由表面流に適用可能なVOF法を用いた。VOF法では、分散相と連続相の界面を、計算しているメッシュ内部の流体の総体積に対する分散相の比率変数として解く。以下に、基礎方程式を示す。質量保存式は式(1)、運動方程式は式(2)で表される。運動方程式では、Brackbill⁽¹⁴⁾らの考案したCSF(Continuum Surface Force)モデルに基づく、界面張力で誘起された力を表す項 f_{int} を追加した⁽¹⁵⁾。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g} + f_{int} \quad \dots\dots\dots (2)$$

VOF(体積分率)の輸送方程式は式(3)で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (C \mathbf{U}) = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 C は体積分率を表し、連続相に対する値は $C=0$ 、分散相は $C=1$ となる。また、界面は $C=0.5$ となるメッシュの位置で表現される。基礎方程式(1)～(3)を解くことにより、解を導出する。

流体の密度 ρ と粘性係数 μ は、式(4)、(5)に示すように、体積分率 C を用いて算術平均で求められる。

$$\rho = \rho_c(1-C) + \rho_d C \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\mu = \mu_c(1-C) + \mu_d C \quad \dots\dots\dots (5)$$

VOF法は一般的に、輸送方程式を解く際の数値拡散が原因で、界面の位置が不明確となる。そこで、CIP(Cubic-Interpolated Propagation)法⁽¹⁶⁾のように数値拡散を抑える解析手法もあるが、本研究では、液滴生成部の短い領域を解析対象としており、後述する通り、液滴を捕らえるのに十分なメッシュ解像度を有しているため、数値拡散の影響は少ないと考え、VOF法を適用した。

3・2 解析モデルと解析条件 図1にT字型マイクロ流路の乳化液滴生成模式図を示す。本研究では以降、液滴となる油を分散相、水を連続相とする。マイクロ流路内では、スケールを小さくすることで体積に対し界面積の占める割合が大きくなる。そのため、慣性力(体積力)に比べ二液の界面に働くせん断力や界面張力(面積力)が支配的となり液滴が生成する。流路幅 D のマイクロ流路に連続相と分散相を種々の流量比で供給すると、二液の界面にはせん断力が掛かり、せん断された分散相は界面張力の効果で液滴となる。そこで、解析結果はせん断力と界面張力の効果を表す無次元数 Re (レイノルズ数)と Ca (キャピラリー数)で整理する。 Re と Ca の定義を式(6)、(7)に示す。

$$Re = \frac{\rho_c U_c D}{\mu_c} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$Ca = \frac{\mu_d U_d}{\gamma} \quad \dots\dots\dots (7)$$

計算条件は表1に示す通りである。西迫ら⁽⁹⁾の実験の結果より、マイクロ流路内で生成する主な乳化液滴

Fig. 1 Schematic of T-junction micro-channel

径の範囲は、流路幅の0.6～2.5倍程度になることが分かっている。そこで、流路幅の0.6倍の液滴を精度よく解析できるよう、液滴の体積の誤差を1%以内に抑える総メッシュ数 7.5×10^5 に決定した。また、更にメッシュを細かく分割した場合との結果を比較したところ、生成する液滴の形状や生成位置、大きさがほぼ一致しており、解析結果に影響が無いことが分かった。

計算には並列型スーパーコンピュータ SR 11000(日

Table 1 Analysis condition using VOF method

The number of meshes	7.5×10^5	
The number of time steps	100	
Time step (s)	$3.0 \times 10^{-5} - 3.0 \times 10^{-3}$	
Computational time (s)	500 - 1000	
Re	0.01 - 100	
Ca	$1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-1}$	
U_c/U_d	$3.4 \times 10^{-4} - 3.4 \times 10^3$	
Inlet boundary condition	Constant velocity	
Wall boundary condition	No-slip	
Outlet boundary condition	Free outlet	
Wall contact angle for dispersed phase [°]	180	
Interfacial tension [N/m]	0.01	
	Continuous phase	Dispersed phase
Density [kg/m ³]	997	1107
Viscosity [mPa·s]	1.00	0.17

(a) 180°

(b) 135°

(c) 90°

Fig. 2 Effect of wall contact angle for dispersed phase

立製、最大62.2 TFLOPS)の64 CPU(Central Processing Unit)のうち8 CPU(7.8 TFLOPS)を利用し、計算時間は1ケース当たり約500～1000 sとなる。

分散相の壁面に対する接触角について、解析により検討を行った。結果を図2に示す。接触角135、90°の条件では、壁面への濡れ性が強いいため、分散相が壁面に沿った流れを形成する。一方、接触角180°の壁面へ濡れない(親水性)条件では、分散相がせん断され、液滴となる。実際のマイクロ流体デバイスを作製する際にも、油滴を生成する場合には、油滴生成部の流路表面を親水性にすることが望ましく⁽⁴⁾、解析における接触角は180°と決定した。

境界条件は、入り口境界は一様流入(Constant velocity)条件、壁面境界はすべりなし(No-slip)条件とし、出口境界は自由流出(Free outlet)とした。

4. 解析結果と実験による解析の検証

4.1 解析結果 マイクロ流路内の乳化に、VOF法による二相流解析を適用した解析結果を図3に示す。ここで、 Re の値は連続相の流量に比例する。図3(a) $Re=2.0$ の条件では、分散相が連続相の流路に対し垂直方向から流入することで分散相がせん断され、液滴が生成する。一方、図3(b) $Re=0.1$ の条件では、分散相に対し連続相の流量が少なすぎるため、せん断の効果が小さく、液滴が生成しない。

4.2 可視化実験による解析の検証 VOF法による二相流解析の妥当性を確認するため、解析と可視化実験の結果比較を行った。なお、実験には、連続相としてアラビアガム水溶液、分散相としてシリコンオイルを用いた。アラビアガム水溶液の濃度は、2～9 wt%(質量パーセント)とした。実験に用いた液体の物性値を表2に示す。更に、可視化実験の模式図を図5に示す。実験方法は、シリンジポンプ(Harvard製、PHD 2000)にて二液を送液し、マイクロ流路内の乳化状態を顕微鏡(スカラ製、VL-11 SL)に接続したビデオ

Table 2 Physical properties of two liquids (298 K)

Properties	Continuous phase	Dispersed phase
Density [kg/m ³]	990 - 1030	875 - 915
Viscosity [mPa·s]	1.80 - 8.70	1.80 - 5.00
Wall contact angle for oil [°]	70 - 100	
Interfacial tension [N/m]	0.026 - 0.035

Fig. 3 VOF method results of two-phase flow pattern

Fig. 5 Experimental setup for visualization

Fig. 6 Schematic of the microfluidic device

Fig. 4 Experimental results of two-phase flow pattern

カメラにて観察した。ビデオカメラで撮影した画像はPCに取り込んで編集した。また、乳化液滴径の評価にはデジタルマイクロスコブ(キーエンス製, VHX-500 F)と画像処理ソフトを用いた。

可視化実験に用いたマイクロ流体デバイス(ガラス製)を図6に示す。図4では、静止した状態における連続相中の分散相のガラス壁面に対する接触角は 70° となる。しかし、実験では、予め連続相を送液して流

路内部を満たした後、分散相の送液を開始する。そのため、送液開始直後では、連続相が流路壁面に液膜を形成し、接触角は 180° になると考えられる。

図3に示す解析との比較のため、可視化実験結果を図4に示す。同時刻における解析と実験の結果は、液滴生成位置が良く一致している。具体的には、流路幅 D に対し、解析では $6.9D$ 、実験では $7.2D$ となり、誤差が4.3%となる。このことから、十分なメッシュ解像度の解析モデルを大規模な並列計算機を用いて計算することで、マイクロ流路内の乳化液滴生成現象を短時間で精度良く解析できることを確認した。

5. 無次元数による乳化マップ

5.1 無次元数による乳化マップの作成 4章でVOF法による二相流解析が実験結果と一致することを確認したため、様々な条件に適用可能な乳化液滴生成範囲の予測を行った。

乳化マップの作成プロセスを図7に示す。マイクロ流体デバイスでは代表長さが短いので、 Re は1を基準とし、 $0.01 \sim 100$ の範囲で解析を行った。また、 Ca は連続相と分散相の流量比が1程度となる 10^{-3} を基準とし、 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ の範囲で、各座標における網羅的な解析を行った。更に、解析結果を体積分率 $C \geq 0.5$ の分散相が存在する領域を表示し、画像処理により液滴生成可否の評価を行った。その結果、 Ca が 10^{-3} の範囲において、分散相がせん断され液滴となる領域と、

Fig. 7 Process of making the map from the VOF simulation results

Fig. 8 Map of the emulsified droplet generation area obtained by the results of VOF simulation

液滴とならず層流を形成する領域が存在することを明らかにした。更に、分散相がせん断された領域の座標点付近を細かく分割し、解析を行うことで、乳化領域の境界を決定した。

作成した乳化マップを図8に示す。図8より、乳化液滴が生成する領域2(Area-2)は、 $Re=3.0\sim4.0$ 、 $Ca=10.0\times10^{-3}$ をピークとする山型分布となることが分かった。

山型分布外部領域に着目すると、図8の領域1(Area-1)では分散相に対し連続相の流量が少ないため、連続相により分散相がせん断されることがなく、流路内部に層流を形成する。一方、図8の領域3(Area-

3)では分散相に対し連続相の流量が多いため、分散相が細い層流流れを形成する。このことから、液滴生成には連続相と分散相の流量バランスが重要なことが理解できる。

5.2 実験による乳化マップの検証 最後に、無次元数で整理した乳化マップの検証と生成する乳化液滴径の評価を行った。均一化の評価指標には、変動係数 C_v (Coefficient of variation) 値を用いた。 C_v 値とは標準偏差 σ と平均乳化液滴径 $\bar{\varphi}$ の比を百分率であらわしたものであり、式(8)で表される。

$$C_v = \frac{100\sigma}{\bar{\varphi}} \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 9 Photograph and size distributions of the emulsified droplets ($Ca=1.2 \times 10^{-3}$)

Fig. 10 Photograph and size distributions of the emulsified droplets ($Ca=7.1 \times 10^{-3}$)

生成する乳化の液滴写真と液滴径分布を図9, 10に示す。図9(a), (b)は図8の領域2内部 P_1 , P_2 に示す条件で検証した実験結果である。更に、図9(c)は液

滴写真をもとに画像処理ソフトで解析した液滴径分布である。このことから、領域2内部の条件では、生成する液滴径がシャープな分布となっており、また、 C_v 値が5%以内となることが分かった。

一方、図10は領域2の境界線付近の条件であり、図10(a)は図8の点 P_3 、図10(b)は図8の点 P_4 で作製した乳化液滴の写真である。図10(c)は図9(c)同様に評価した液滴径分布である。山型分布の境界線付近では C_v 値が20%を超え、生成する液滴径が大きくばらついていることが分かる。先述した通り、マイクロ流体デバイスにおける乳化では、体積力と面積力のどちらか一方の力が大きく働くことで液滴生成の可否が決定される。しかし、山型分布の境界領域では、それらの力が均衡状態にある。そのため、解析では体積力が支配的な二相に分かれた層流を形成する領域であっても、実験では不規則な揺らぎや乱れなどの外力が界面に加わることで、体積力と界面に働く面積力のバランスが崩れ、ばらつきながらも液滴が生成する。このことから、領域2の山型分布境界線に近づく程、体積力と面積力のバランスが不安定になり、均一な乳化液滴を得ることが困難となることが分かる。

以上より、VOF法による二相流解析結果から Re と Ca で体系化した乳化マップが、均一な乳化液滴生成範囲の予測に適用できる見通しを得た。

6. 結 言

マイクロ流路内における均一乳化液滴生成範囲の予測を対象に、VOF法による二相流解析を行い、実験による検証から以下の結論を得た。

- (1) 大規模な並列計算と、液滴形状を精度良く解析するのに十分なメッシュ解像度を有することで、マイクロ流路内の乳化液滴生成現象を誤差5%以内で精度良く解析できることを実験で確認した。
- (2) 無次元数で整理した乳化マップから、乳化液滴生成範囲は $Re=3.0-4.0$, $Ca=10.0 \times 10^{-3}$ をピークとする山型分布となることを明らかにした。
- (3) 乳化マップより均一な乳化液滴生成範囲内における条件でマイクロ流体デバイスを用いた実験的検証の結果、液滴径のばらつきを表す C_v 値が5%以内の均一乳化を実現した。

文 献

- (1) Graaf, S., Steegmans, M. L. J., Sman, R. G. M., Schroen, C. G. P. H. and Boom, R. M., Droplet Formation in T-Shaped Microchannel Junction: A Model System for Membrane Emulsification, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*

- Aspects*, Vol. 266 (2005), pp. 106-116.
- (2) Hessel, V., Hardt, S. and Lowe, H., *Chemical Micro process Engineering : Fundamentals, Modelling and Reactions*, (2004), p. 236, Kluwer Academic Publishers.
 - (3) Yoshida, J., *Microreactors, Epoch-making Technology for synthesis*, (2003), pp. 141-144, CMC.
 - (4) Nisisako, T. and Torii, T., Microfluidic Large-Scale Integration on a Chip for Mass Production of Monodisperse Droplets and Particles, *Lab on Chip*, Vol. 8 (2008), pp. 287-293.
 - (5) Nisisako, T., Torii, T. and Higuchi, T., Droplet Formation in a Microchannel Network, *Lab on a Chip*, Vol. 2 (2002), pp. 24-26.
 - (6) Nisisako, T., Torii, T. and Higuchi, T., Formation of Liquid Droplets in a Microchannel Network for Microreactor Applications, *Proceeding of the 19th Sensor Symposium*, (2002), pp. 131-134.
 - (7) Silva, L., Tonkovich, A. L., Lochhead, R. Y., Qiu, D., Pagnatto, K., Neagle, P., Perry, S. and Lerou, J., Advanced Emulsions: Enabling Advanced Emulsion with Microchannel Architecture, *American Chemical Society*, Vol. 961 (2007), pp. 83-96.
 - (8) Murakami, Y., Arakawa, T., Jeong, E. H., Go, J. S. and Shoji, S., High Generation Rate of Uniform oil-in-water Droplets Formed by Multi-Stage Divergence Microflow Device, *Proceeding of the 14th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, (2007-6), pp. 171-174.
 - (9) Davidson, M. R., Harvie, D. J. E. and Cooper-White, J. J., Flow Focusing in Microchannels, *ANZIAM Journal*, Vol. 46 (2005), pp. 47-58.
 - (10) Hirt, C. W. and Gavis, M., Volume of Fluid (VOF) Method for Dynamical Free Boundaries, *Journal of Computational Physics*, Vol. 39 (1981), pp. 201-224.
 - (11) Kobayashi, I., Mukataka, S. and Nakajima, M., CFD Simulation and Analysis of Emulsion Droplet Formation from Straight-Through Microchannels, *Langmuir*, Vol. 20, No. 22 (2004), pp. 9868-9877.
 - (12) Harada, T., Suzuki, Y., Koshizuka, S., Arakawa, T. and Shoji, S., Simulation of Droplet Generation in Micro Flow Using MPS Method, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 71, No. 711 (2005), pp. 2637-2641.
 - (13) Harada, T., Suzuki, Y., Koshizuka, S., Arakawa, T. and Shoji, S., Three-Dimensional Numerical Analysis of Micro Multiphase Flow Using MPS Method, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 73, No. 726 (2007), pp. 437-444.
 - (14) Brackbill, J. U., Kothe, D. B. and Zemach, C., A Continuum Method for Modeling Surface Tension, *Journal of Computational Physics*, Vol. 100 (1992), pp. 335-354.
 - (15) Hayashi, K., Sou, A. and Tomiyama, A., Qualitative Validity of Volume Tracking Simulation of Bubble Motion with Low Spatial Resolution, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 72, No. 722 (2006), pp. 2410-2417.
 - (16) Yabe, T. and Aoki, T., A Universal Solver for Hyperbolic-Equations by Cubic-Polynomial Interpolation, *Computer Physics Communications*, Vol. 66 (1991), pp. 219-232.