圧力発展格子ボルツマン法による多孔体表面の液滴挙動解析

Pressure evolution lattice Boltzmann simulation for droplet behavior on porous media

○ 杉本 真，大阪府大院, 堺市中区学園町 1 - 1 , E-mail：sugimoto@htlab.me.osakafu-u.ac.jp
金田 昌之，大阪府大, 堺市中区学園町 1 - 1 , E-mail：mkaneda@me.osakafu-u.ac.jp
須賀 一彦，大阪府大, 堺市中区学園町 1 - 1 , E-mail：suga@me.osakafu-u.ac.jp
Makoto Sugimoto, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531
Masayuki Kaneda, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531
Kazuhiko Suga, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

Droplet deposited on porous media is numerically investigated. In order to improve the phase volume conservation and the numerical stability at high density ratio two-phase flows, the pressure evolution lattice Boltzmann method is employed. To improve the contact angle representation, the cubic boundary condition is applied at the solid-fluid interface. In this study, Kelvin cell porous medium, which is a representative model of open cell porous media, is employed. It is confirmed that a droplet infiltrates into / remains on the porous media depending on the wettability. Moreover, it is confirmed that the droplet infiltration occurs at each unit cell intermittently. This results in the stepwise change of infiltrated droplet volume and superficial contact angle.

1. 緒論

多孔体上に配置された液滴は，表面での濡れ広がりや内部への浸潤といった様々な振る舞いを見せる．これらの現象の制御が可能となれば，様々なデバイスの性能向上につながる．例えばインクジェット印刷において，紙の表面に塗布されたインクジェット液滴の濡れ広がりを抑制することで，より高精細な印刷が可能となる．一方，血糖値測定に用いる試験紙の表面における血液の濡れ広がりないし内部への浸潤を促進することで，血糖値測定に必要な血液量を減らすことが可能となる．しかしながら，これらの現象は多孔体表面の形状や濡れ性，空孔に対する液滴のサイズといった様々な要因によって支配されていることが予想される．そこで本研究では，これらの要因が液滴の多孔体表面での濡れ広がりや内部への浸潤に及ぼす影響に関する調査を行った．

多孔体は複雑な構造を有するため，内部へと浸潤する液滴の挙動をつぶさに捉えるためには数値解析によるアプローチが必須となる．その際用いる数値解析手法には，①複雑な流れ場の解析に適していること，②液滴の変形・分離・合体が表現可能であること，③固相表面の濡れ性を適切に表現可能であることの 3 点が必要である．①を満足する手法として格子ボルツマン法（LBM）[1] が挙げられる．LBM では流体は仮想粒子の集合体とみなされ，それらの並進と衝突の繰り返し計算により巨視的な流れ場が解析される．このとき固相表面で仮想粒子を跳ね返す Bounce Back 条件を用いることで，多孔体のような複雑な流れ場を容易に解析できる．②および③を満足する手法としては Phase-field 法（PFM）[2] が挙げられる．PFM では自由エネルギー理論 [3, 4] に基づいて自律的に気液界面が決定されるため，界面捕獲ならびに表面張力の考慮が容易である．したがって，PFM は界面の大変形を伴う気液二相流解析に適している．また，固相表面において濡れ性の cubic 境界条件 [5, 6] を用いることで，固液の濡れ性を高精度に表現可能である．

そこで，本研究では LBM と PFM を組み合わせた Phase-field LBM の一種である圧力発展格子ボルツマン法 [6] を用いた．ここでは，界面捕獲に保存形 Allen-Cahn 方程式を採用し，圧力と速度の解析には圧力発展方程式ならびに Navier-Stokes 方程式を用いた．これらの支配方程式を格子ボルツマン方程式に離散化し解析を行うことで，従来の Phase-field LBM の弱点であった液相体積の保存性と高密度比解析における数値安定性が改善されている．

2. 数値解析手法

2.1 圧力発展格子ボルツマン法

保存形 Allen-Cahn 方程式，圧力発展方程式，ならびに非圧縮性気液二相流における Navier-Stokes 方程式は，それぞれ以下の式で表される．

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot (\phi \boldsymbol{u}) = \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[M \left(\boldsymbol{\nabla} \phi - \frac{4}{W} \phi (1-\phi) \frac{\boldsymbol{\nabla} \phi}{|\boldsymbol{\nabla} \phi|} \right) \right] \tag{1}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \rho c_{\mathrm{s}}^2 \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{u} = 0 \tag{2}$$

$$\rho \left(\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t} + \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{u} \right) = -\boldsymbol{\nabla} p + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\mu \left[\boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{u} + (\boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{u})^{\mathrm{T}} \right] \right) + \mu_\phi \boldsymbol{\nabla} \phi + \rho \boldsymbol{g} \tag{3}$$

ここで ϕ は相を区別する秩序変数であり，$\phi = 0$ は気相，$\phi = 1$ は液相を表す．$0 < \phi < 1$ は気液界面であり，厚さ W を有する．また M はモビリティである．μ_ϕ は化学ポテンシャルであり，秩序変数 ϕ を用いて以下の式で表される．

$$\mu_\phi = 4\beta\phi(\phi - 1)\left(\phi - \frac{1}{2}\right) - \kappa \boldsymbol{\nabla}^2 \phi \tag{4}$$

ここで定数 β,κ は表面張力係数 σ および界面厚さ W との間に $\beta = 12\sigma/W$，$\kappa = 3\sigma W/2$ の関係がある．

支配方程式 (1),(2),(3) を離散化して以下の格子ボルツマン方程式が得られる．

$$h_\alpha(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{e}_\alpha \delta_t, t + \delta_t) = h_\alpha(\boldsymbol{x}, t) - \frac{1}{\tau_h} \left[h_\alpha - h_\alpha^{\mathrm{eq}} \right]\big|_{(\boldsymbol{x},t)} \tag{5}$$

$$f_\alpha(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{e}_\alpha \delta_t, t + \delta_t) = f_\alpha(\boldsymbol{x}, t) - \frac{1}{\tau_f} \left[f_\alpha - f_\alpha^{\mathrm{eq}} \right]\big|_{(\boldsymbol{x},t)} + F_\alpha \tag{6}$$

ここで h_α と f_α はそれぞれ秩序変数と圧力の分布関数である．また $\boldsymbol{e}_\alpha$ は離散速度ベクトルであり，本研究では図 1 に示す 3 次元 27 速度（D3Q27）モデルを用いた．なお，図中の数字は離散方向 α を表す．また，τ_h および τ_f はそれぞれ分布関数 h_α と f_α の緩和時間であり，モビリティ M および動粘性係数 ν との間に以下の関係式が成り立つ．

$$M = c_\mathrm{s}^2 \left(\tau_h - \frac{1}{2}\right) \delta_t \tag{7}$$

$$\nu = c_\mathrm{s}^2 \left(\tau_f - \frac{1}{2}\right) \delta_t \tag{8}$$

ここで c_s は音速であり，D3Q27 モデルにおいて $c_\mathrm{s} = 1/\sqrt{3}$ である．また，δ_t は時間刻みであり，本研究において $\delta_t = 1$ とした．h_α^eq と f_α^eq はそれぞれ秩序変数と圧力の平衡分布関数であり，以下の式で表される．

$$h_\alpha^\mathrm{eq} = \phi \mathit{\Gamma}_\alpha + w_\alpha \frac{M}{c_\mathrm{s}^2} \left[\frac{4}{W}\phi\left(1-\phi\right)\right] \left(\boldsymbol{e}_\alpha \cdot \frac{\boldsymbol{\nabla}\phi}{|\boldsymbol{\nabla}\phi|}\right) \tag{9}$$

$$f_\alpha^\mathrm{eq} = p w_\alpha + \rho c_\mathrm{s}^2 \left(\mathit{\Gamma}_\alpha - w_\alpha\right) - \frac{1}{2} F_\alpha \tag{10}$$

$$\mathit{\Gamma}_\alpha = w_\alpha \left[1 + \frac{\boldsymbol{e}_\alpha \cdot \boldsymbol{u}}{c_\mathrm{s}^2} + \frac{\left(\boldsymbol{e}_\alpha \cdot \boldsymbol{u}\right)^2}{2c_\mathrm{s}^4} - \frac{\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{u}}{2c_\mathrm{s}^2}\right] \tag{11}$$

ここで w_α は重み係数であり，D3Q27 モデルにおいて以下の値で定義される．

$$w_\alpha = \begin{cases} 8/27 & (\alpha = 0) \\ 2/27 & (\alpha = 1-6) \\ 1/54 & (\alpha = 7-18) \\ 1/216 & (\alpha = 19-26) \end{cases} \tag{12}$$

また F_α は表面張力と重力を含む外力項であり，以下の式で計算される．

$$\begin{aligned} F_\alpha = \delta_t &\left[\left(\mathit{\Gamma}_\alpha - w_\alpha\right)\left(\rho_\mathrm{L} - \rho_\mathrm{G}\right) c_\mathrm{s}^2 + \mathit{\Gamma}_\alpha \mu_\phi\right] \\ &\cdot \left(\boldsymbol{e}_\alpha - \boldsymbol{u}\right)\cdot\boldsymbol{\nabla}\phi + \delta_t \mathit{\Gamma}_\alpha \left(\boldsymbol{e}_\alpha - \boldsymbol{u}\right)\cdot\rho\boldsymbol{g} \end{aligned} \tag{13}$$

ここで，ρ_G と ρ_L はそれぞれ気相と液相の密度である．格子ボルツマン方程式 (5),(6) によって得られた分布関数から巨視的変数は以下の式で求められる．また，密度は秩序変数を用いた線形補間により得られる．

$$\phi = \sum_\alpha h_\alpha \tag{14}$$

$$\rho = \phi\rho_\mathrm{L} + \left(1-\phi\right)\rho_\mathrm{G} \tag{15}$$

$$\boldsymbol{u} = \frac{1}{\rho c_\mathrm{s}^2} \sum_\alpha \boldsymbol{e}_\alpha f_\alpha + \frac{\delta_t}{2\rho}\left(\mu_\phi \boldsymbol{\nabla}\phi + \rho\boldsymbol{g}\right) \tag{16}$$

$$p = \sum_\alpha f_\alpha + \frac{\delta_t}{2}\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}\rho c_\mathrm{s}^2 \tag{17}$$

なお，巨視的変数は秩序変数，密度，速度，圧力の順で更新する．

2.2 濡れ性境界条件

本研究では固相-流体相界面で任意の濡れ性を付与するために，cubic 境界条件を用いた．Cubic 境界条件において，壁面自由エネルギー $\mathit{\Psi}_\mathrm{w}$ は壁面上の秩序変数 ϕ_w の 3 次の項までを用いて次式で表される．

$$\mathit{\Psi}_\mathrm{w} = \int_S \left(\gamma_0 - \gamma_1\phi_\mathrm{w} + \gamma_2\phi_\mathrm{w}^2 - \gamma_3\phi_\mathrm{w}^3\right) dS \tag{18}$$

ここで，$\gamma_0 = \gamma_1 = 0$，$\gamma_2 = \gamma_\mathrm{c}/2$，$\gamma_3 = \gamma_\mathrm{c}/3$ であり，定数 γ_c は任意の接触角 $\theta_\mathrm{c}^\mathrm{th}$ を用いて以下の式で得られる．

$$\gamma_\mathrm{c} = -\sqrt{2\kappa\beta}\cos\theta_\mathrm{c}^\mathrm{th} \tag{19}$$

式 (18),(19) より，cubic 境界条件は以下の式で表される．

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial n}\right|_\mathrm{w} = -\sqrt{\frac{2\beta}{\kappa}}\phi_\mathrm{w}\left(1-\phi_\mathrm{w}\right)\cos\theta_\mathrm{c}^\mathrm{th} \tag{20}$$

ここで，n は固相表面から流体相に向かう方向を表す．本研究では分布関数の境界条件として Half-way Bounce Back（HWBB）を用いた．HWBB では，図 2 に示すように固相表面が格子点の中間に位置するため，壁面上の秩序変数 ϕ_w およびその勾配 $\partial\phi/\partial n|_\mathrm{w}$ は，線形補間により壁面を隔てた 2 点 s,f における秩序変数 ϕ_s,ϕ_f を用いて表される．これらの結果を式 (20) に代入することで，未知である ϕ_s は以下の式で求められる．なお，式中の h は格子点 s,f 間の距離の 1/2 倍である．また，$\theta_\mathrm{c}^\mathrm{th} = 90^\circ$ $(a = 0)$ の場合，$\phi_\mathrm{s} = \phi_\mathrm{f}$ である．

$$\phi_\mathrm{s} = \frac{1}{a}\left(1 + a - \sqrt{\left(1+a\right)^2 - 4a\phi_\mathrm{f}}\right) - \phi_\mathrm{f} \tag{21}$$

$$a = -h\sqrt{\frac{2\beta}{\kappa}}\cos\theta_\mathrm{c}^\mathrm{th} \tag{22}$$

3. 多孔体モデル

本研究では発泡多孔体の代表的なモデルの一つである Kelvin セル多孔体 (7) を使用した．Kelvin セルは図 3(a) に示すような 6 つの正方形と 8 つの正六角形からなる 14 面体である．本研究では濡れ性境界条件の適用を簡単にするために図 3(b) に示すような円柱の組み合わせによりセルを作成した．

4. 解析結果

図 4 に示すように，直径 D の異なる 2 種類の液滴を多孔体上に配置し解析を行った．ここでは液滴直径 D と空孔直径 d の比を $D/d = 1.55, 3.10$ とし，それぞれ Case 1,2 と呼称する．共通の解析パラメータを表 1 に，Case ごとに異なる解析パラメータを表 2 にそれぞれ示す．ここで $\mathit{\Delta}$ は格子間隔を表し，本研究において $\mathit{\Delta} = 1$ である．このとき図中の $-z$ 方向に重力を考慮した．また，Ohnesorge 数は粘性力と表面張力の比を表す無次元数で $Oh = \mu_\mathrm{L}/\sqrt{\rho_\mathrm{L}\sigma D}$ と定義される．また，Bond 数は重力と表面張力の比を表す無次元数で $Bo = \left(\rho_\mathrm{L} - \rho_\mathrm{G}\right) g D^2/\sigma$ と定義される．本研究では $Bo < 1$ となる，表面張力が支配的な微小液滴について解析を行った．境界条件は固相表面において HWBB と cubic 境界条件を用い，計算領域の端面では周期境界条件を用いた．また，平板上における接触角を $30^\circ \le \theta_\mathrm{c}^\mathrm{th} \le 150^\circ$ と変化させて解析を行った．さらに，図 5 に示すような位相の異なる 3 種類のセル A,B,C を用いて多孔体を作成することにより，多孔体の表面形状が液滴浸潤に及ぼす影響を議論した．Case 1 において，セル A に液滴を配置した際のスナップショットを図 6 に示す．図 6 より，液滴は親液性の多孔体には完全に浸潤する一方，撥液性の多孔体上では表面の窪みに保持されることがわかった．

4.1 多孔体への液滴の浸潤体積

次に，多孔体内部への液滴浸潤に対する接触角の閾値の詳細な調査を行った．平板上接触角を変化させた際の浸潤液滴の体積割合を図 7 に示す．ここで V_{L} と V_{IFT} はそれぞれ液相全体の体積と多孔体に浸潤した液相体積を表す．したがって，$V_{\mathrm{IFT}}/V_{\mathrm{L}} = 1$ は液滴が多孔体内に完全に浸潤したことを示す．図 7 より，平板上接触角が $60^\circ \le \theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{th}} \le 90^\circ$ の区間において急激に浸潤体積が変化することがわかった．また浸潤体積は，図 7(a) ではある閾値を超えると急峻に変化する一方，図 7(b) では段階的に変化していることがわかる．この原因を明らかにするため，セル B を用いた Case 2 の解析において，$\theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{th}} = 60^\circ, 70^\circ, 75^\circ$ とした際の液滴のスナップショットを図 8 に示す．図 8 より，多孔体が親液性になるにつれて，液滴に隣接した空孔から順に液相で充填されていく様子が確認できる．この際，各空孔は液相で完全に充填されている状態と全く充填されていない状態のいずれかであった．したがって，任意の空孔への液相の流入は，一度開始するとその空孔が完全に充填されるまで持続することがわかる．これにより Case 2 では浸潤体積が段階的に変化したと考えられる．液滴が小さな場合においても同様の現象が発生するが，空孔径と液滴径が同程度の場合には少数の空孔に液相が充填されるのみで浸潤が完了するため，浸潤体積は一度に変化すると考えられる．

4.2 見かけの接触角

次に，撥液性の多孔体表面で液滴が保持された際の見かけの接触角について調査を行った．本研究では重力に対して表面張力が支配的な液滴を対象としているため，$\theta/2$ 法により見かけの接触角を算出した．この際，壁面の濡れ直径は図 9 に示すように多孔体表面における濡れ面積と等価な円の直径で近似した．平板上接触角 $\theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{th}}$ と見かけの接触角 $\theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{s}}$ の関係を図 10 に示す．図 10(a) より，Case 1 では $\theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{th}} \ge 90^\circ$ の領域において，見かけの接触角 $\theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{s}}$ と平板上接触角 $\theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{th}}$ との間に緩やかな線形関係があり，撥液性になるにつれて $\theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{s}} = \theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{th}}$ に漸近することがわかる．この原因として，Case 1 では液滴径が小さく，それに伴って多孔体との接触面積が小さいことが挙げられる．多孔体との接触面積が小さい場合，多孔体表面において複数のセルにまたがる濡れ広がりが生じにくい．したがって，濡れ性が変化した際の多孔体と液滴の接触部の形状変化が小さく，見かけの接触角に急激な変化が生じなかったと考えられる．また撥液性が高くなるにつれて，多孔体と液滴の接触面積がさらに減少するため，空孔による濡れ広がりの抑制効果が小さくなり，見かけの接触角が平板上接触角に漸近したと考えられる．

一方，図 10(b) より，Case 2 では見かけの接触角 $\theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{s}}$ が平板上接触角 $\theta_{\mathrm{c}}^{\mathrm{th}}$ の変化に伴って急激に変化する区間（破線で囲った部分）が存在することがわかる．この区間の前後におけるスナップショットを図 11 に示す．ここでは，多孔体を秩序変数 ϕ で着色しており，赤色が液滴との接触部を表す．図 11 より，見かけの接触角が急激に変化する区間では複数のセルにまたがる濡れ広がりが生じていることがわかる．したがって，液滴径が大きい Case 2 では多孔体の形状に応じて段階的に表面の濡れ広がりが変化することがわかった．

5. 結論

本研究では圧力発展格子ボルツマン法を用いて，多孔体上液滴の数値解析を行った．その結果，液滴は親液性の多孔体には完全に浸潤し，撥液性の多孔体上では表面の窪みに保持された．また多孔体への液滴の浸潤過程において，任意の空孔への液相の流入は一度開始されるとその空孔が完全に充填されるまで持続することがわかった．これにより，空孔に対して液滴が大きな場合には固相表面の濡れ性に応じて段階的に浸潤体積が変化することがわかった．さらに，空孔に対して液滴が大きな場合には多孔体表面の濡れ広がりが多孔体の形状に応じて段階的に変化することがわかった．

謝辞

本研究の一部は平成 30 年度学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点（jh180044）の支援を受けたものです．ここに記して謝意を表します．

参考文献

(1) 稲室，“格子ボルツマン法―新しい流体シミュレーション法―”，物性研究，77-2 (2001)，pp. 197-232.

(2) Niu, X. D., Munekata, T., Hyodo, S. and Suga, K., “An investigation of water-gas transport processes in the gas-diffusion-layer of a PEM fuel cell by a multiphase multiple-relaxation-time lattice Boltzmann model”, Journal of Power Sources, 172 (2007), pp. 542-552.

(3) van der Waals, J. D., “The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density” (translation of Dutch title), Translated by Rowlinson, J. S., Journal of Statistical Physics, 20 (1979), pp. 200-244.

(4) Cahn, J. W. and Hilliard, J. E., “Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy”, The Journal of Chemical Physics, 28 (1958), pp. 258-267.

(5) Liu, L. and Lee, T., “Wall free energy based polynomial boundary conditions for non-ideal gas lattice Boltzmann equation”, International Journal of Modern Physics C, 20-11 (2009), pp. 1749-1768.

(6) Fakhari, A., Li, Y., Bolster, D. and Christensen, K. T., “A phase-field lattice Boltzmann model for simulating multiphase flows in porous media: Application and comparison to experiments of CO_2 sequestration at pore scale”, Advances in Water Resources, 114 (2018), pp. 119-134.

(7) Thomson, W., “On the division of space with minimum partitional area”, Acta Mathematica, 11 (1887), pp. 121-134.

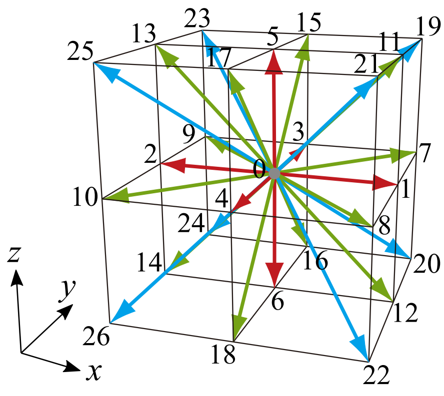


Fig. 1: D3Q27 model.

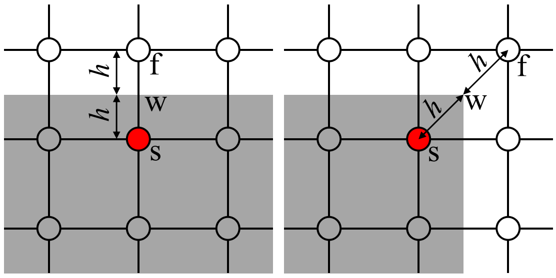
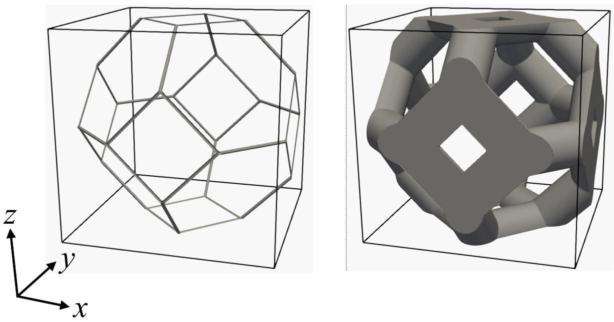
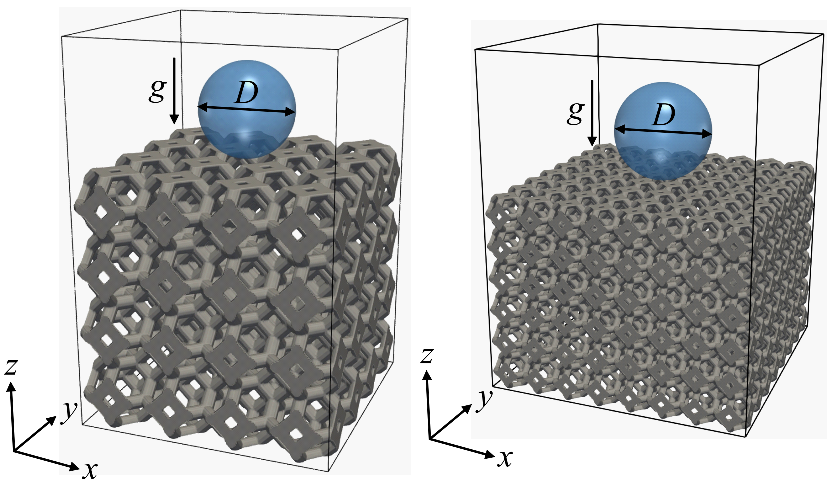


Fig. 2: Solid wall location.



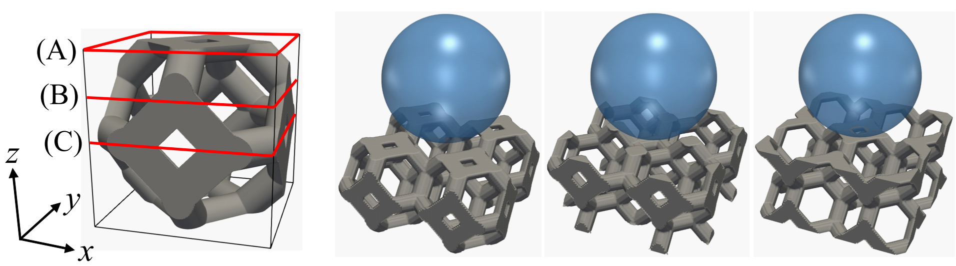
(a) Cell frame. (b) Unit cell (φ=0.792).

Fig. 3: Kelvin cell.



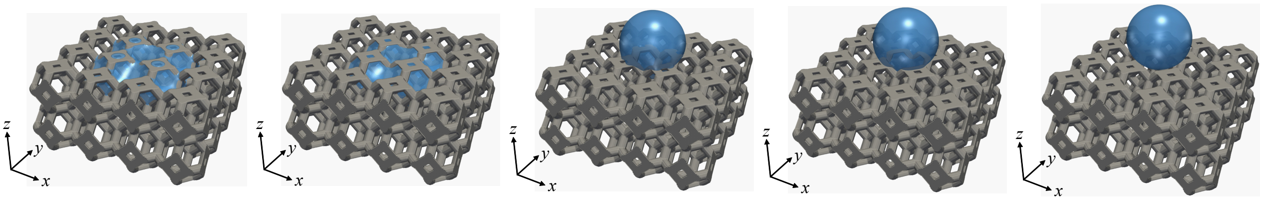
(a) $D/d = 1.55$. (b) $D/d = 3.10$.

Fig. 4: Initial conditions.



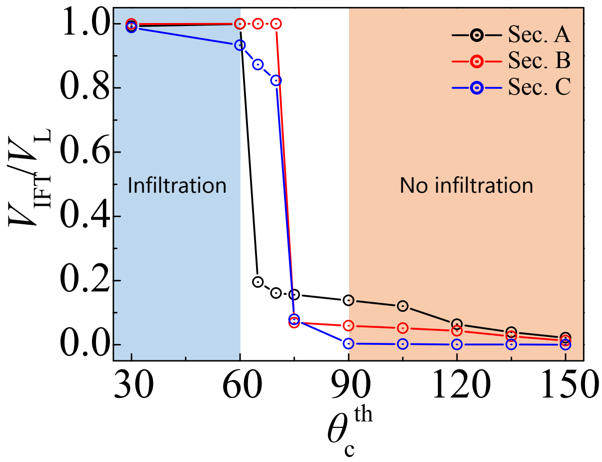
(A) (B) (C)

Fig. 5: Surface topology.

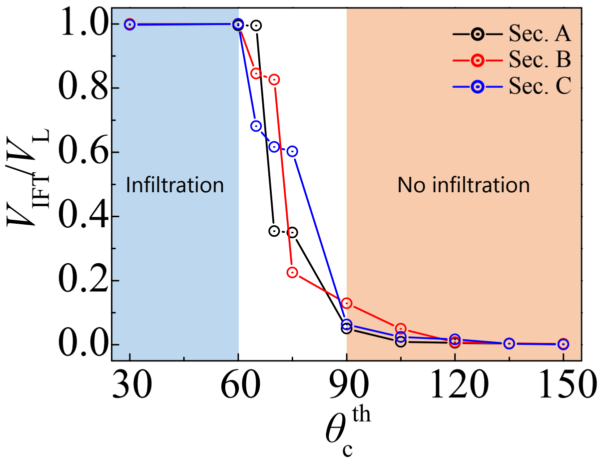


(a) $\theta_c^{th} = 30°$. (b) $\theta_c^{th} = 60°$. (c) $\theta_c^{th} = 90°$. (d) $\theta_c^{th} = 120°$. (e) $\theta_c^{th} = 150°$.

Fig. 6: Deposited droplet at different contact angles.

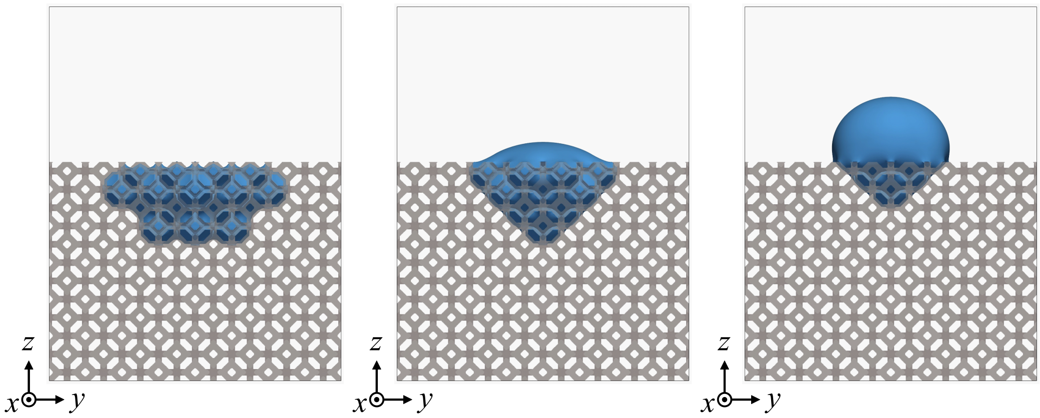


(a) $D/d = 1.55$.



(b) $D/d = 3.10$.

Fig. 7: Infiltrated volume ratio versus given contact angles.



(a) $\theta_c^{th} = 60°$. (b) $\theta_c^{th} = 70°$. (c) $\theta_c^{th} = 75°$.

Fig. 8: Droplets infiltrating into the porous medium at Case 2 and Sec. B.

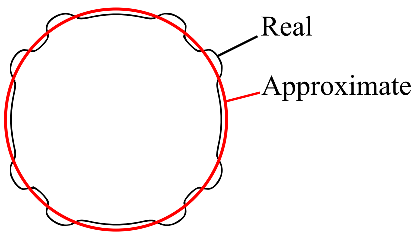
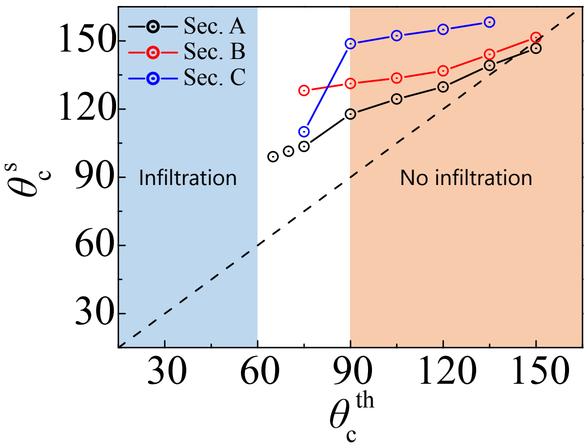
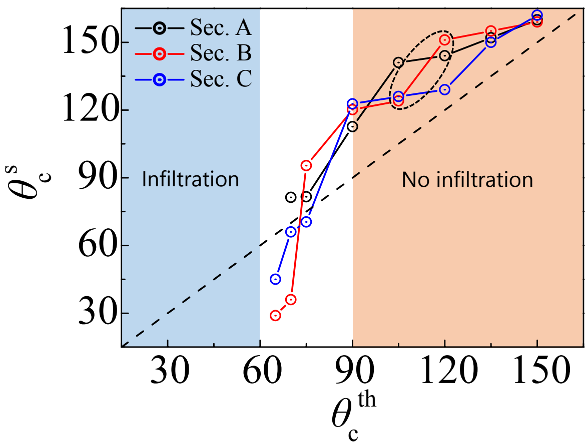


Fig. 9: Equivalent wetting diameter.

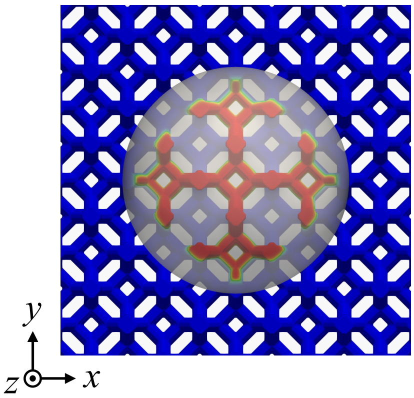


(a) $D/d = 1.55$.

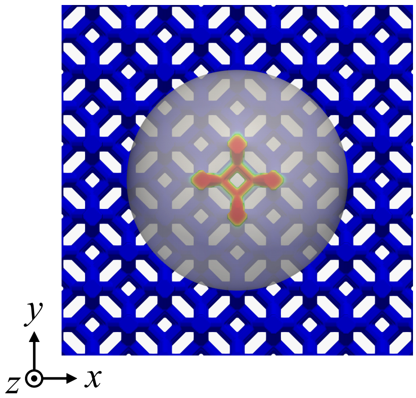


(b) $D/d = 3.10$.

Fig. 10: Superficial contact angles versus given contact angles.



(a) $\theta_c^{th} = 105°$.



(b) $\theta_c^{th} = 120°$.

Fig. 11: Snapshots of the porous media colored by the order parameter at Case 2 and Sec. B.

Table 1: Common computational parameters.

Size of a Kelvin cell a	$50\varDelta$
Porosity φ	0.792
Densities ρ_L/ρ_G	1/0.01
Viscosities μ_L/μ_G	$5.0 \times 10^{-3}/1.7 \times 10^{-3}$
Gravity acceleration g	5.0×10^{-8}
Surface tension σ	2.0×10^{-3}
Interface thickness W	$4\varDelta$
Mobility M	1.0×10^{-2}

Table 2: Computational parameters.

	Grid numbers (x, y, z)	Number of cells (x, y, z)	D	Oh	Bo
Case 1	$(200, 200, 300)$	$(4, 4, 4)$	$75\varDelta$	1.29×10^{-2}	1.39×10^{-1}
Case 2	$(400, 400, 512)$	$(8, 8, 6)$	$150\varDelta$	9.13×10^{-3}	5.57×10^{-1}