

濡れない液体



はじめに

同じ種類の液体がふれあったときに何が起こるか?? 普通は合体して一つになるが、条件によっては、お互いがはじきあって一つにならないことがある。例えば、ドリップ式のコーヒーをいれるとき、ポットに落ちるコーヒーの液滴がしばらく下に溜まった液面に乗ることがある。この現象はコーヒーに限らず、普通の水でも起こることがあるし、墨汁などではとくに起こりやすい。

この「濡れない液体」の現象は 19 世紀にはすでに知られていたが、詳しく調べられたのは最近のことである。下の文献 2 について、おおむね論文に沿って紹介して行くことにする。

参考文献

[1]パリティ, Vol.13, No.10, P8(1998), "濡れない液体"

Pasquale Dell'Aversana, G. Paul Neitzel

総説です。日本語訳なので、とっつきやすいと思います。

[2]*Phys. Fluids* 8, 15 (1996), "Suppression of coalescence by shear and temperature gradients"

Pasquale Dell'Aversana

Mars Center, Via Comunale Tavernola, 80144 Napoli, Italy,

Jayanth R. Banavar

Department of Physics and Material Research Laboratory, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802

Joel Koplik

Benjamin Levich Institute and Department of Physics, City College of the City University of New York, New York, New York 10031

この文献を紹介します。

[3]*Phys. Fluids* 8, 2475, "Suppression of coalescence and of wetting: The shape of the interstitial film"

P. Dell'Aversana, V. Tontodonato, and L. Carotenuto

Mars Center, Via Comunale Tavernola, 80144 Napoli, Italy,

(MARS: microgravity advanced research and support center)

レーザー光を使って、液滴-ガラス間、液滴-液滴間の距離を測定しています(干渉パターンの観察)。

概要

熱対流や等温すれ流動により、液体同士が合体しなくなる現象を、ミリメートルサイズの液滴で実験的に調べた。ナノメートルサイズの液滴について、すれ流動のシミュレーションをおこない、実験と定性的に同じ結果を得た。スペースシャトル内での微小重力実験

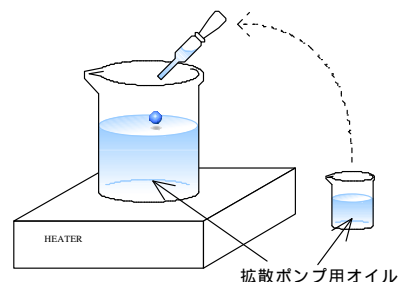


図 0 : 表紙の写真の概略図。温めた拡散ポンプオイルに、室温の拡散ポンプオイルを滴下した。

では、もっと大きな液滴がなかなか一体化しない現象がある。我々はこの現象に対し、潤滑理論(？)と流体力学に基づいた実験的な説明を与え、相補的に molecular simulation でミクロな視点からも説明を与えた。

導入

「同じ液体なのに混ざらない」という現象は長い間科学者の好奇心を駆り立ててきた。

1879, Lord Rayleigh : 噴出する水が水面ではね返る現象を調べた。

一世紀後, Walker : この現象を「科学の骨董品 (scientific curiosity)」と呼んだ。一般的には同種の液体が接触したときは、ある時間の後、(二つの液体を隔てている流体が排出されて)液体は合体するものと思われる。この実験は、様々な液体で、 μm から cm までのスケールで行われてきた。

この論文では同種、異種の液体が触れたときに一体化する時間を制御する可能性について論じる。地上の実験は、Sounding Rockets (MAXUS) と Spacelab (D-2) でマランゴニ対流の研究をするための準備だったが、温度勾配が二つの液滴の一体化を妨げ、液滴の形がゆがむほど押しつけても一体化しないことをみつけた。最初の実験は、物質を精製するための micro-floating-zone で行われた。D-2 ミッション中に、もっと大きなスケールでこの現象が確認された。・・・

実験

地上実験の装置 : Fig. 1

実験装置は、熱キャピラリー対流の測定に使用したものをそのまま用いた。

銅の円柱 : 直径 $2 \sim 5\text{ mm}$ 。ペルチエ素子で温度制御 ($-20 \sim +94$)。上下の円柱を独立に温度制御できる。上の円柱から液体を出し入れでき、体積をモニターできる。

流れの可視化のため、ガラスビーズ (直径 $2\text{--}20\ \mu\text{m}$) を入れた。横からレーザーで照明した。上の円柱は微動装置で上下に移動できる。

熱キャピラリー対流があるときの一体化阻害 : Fig. 2, Fig.3, Fig.4

Sounding Rocket や Spacelab の実験の再現。温度の違う二つの液滴を押しつけたときの様子をしらべた。

マランゴニ対流

表面張力差によって起きる対流。温度が低い方が表面張力は大きくなる。表面張力の小さい方から大きい方へ、すなわち温度の低い方へ向かって流れが生じる。

$$Ma = ((\gamma_T \Delta T) * H) / (\mu * \alpha) = Re * Pr$$

(注); γ_T は表面張力の温度による変化を表し、表面張力の温度係数と呼ぶ。 ΔT は温度差。 H は代表長さ。 μ は粘性係数。 α は温度拡散係数。 Re はレイノルズ数。 Pr はプラントル数。

Ma (マランゴニ数) は無次元数であり、これがある臨界値を越えると流れは不安定が増大して流れの非線形が増大していき、最終的にはカオス的な状態に遷移する。

試料 : シリコンオイル、エタノール、fluorinert FC75、epthane など。

典型的な条件

液滴の半径：a = 0.15 cm

温度： 上の液滴：45

下の液滴：15

空気 : 22

成功した実験例：Fig. 2

液滴を近付け、変形するまで押しつけてからいったん離れた。(図中 a-f) 再び液滴を押しつけて、1 時間放置した。液滴の温度差を小さくしていった、一体化が起こった温度 ΔT_c を決めた (g-i)。5 cSt のシリコンオイルを使ったとき $\Delta T_c = 3.0 \pm 1.0$ だった。図の a-g の現象は何度でも同じ結果で繰り返させた。二つの液滴に温度差がないときには、40 ms 以内に一体化が起こった。

この実験 "t" でのキャピラリ数とレイノルズ数

$$Ca_t = \frac{mU_M}{g} = \frac{g_T \Delta T}{g} = 0.0525 \quad Re_t = \frac{U_M a}{n} = 68$$

(cgs 単位系)

$g = 19.7 \text{ dyn cm}^{-1}$: 表面張力

$g_T = 0.0689 \text{ dyn cm}^{-1} \text{K}^{-1}$: 表面張力の温度変化分

$n = 5 \text{ cSt}$: 動粘度

$r = 0.910 \text{ g cm}^{-3}$: 密度

$m = \rho v$: 粘度

$\Delta T = 15$: 典型的な温度差

$U_M = g_T \Delta T / m$: マランゴニ速度

注意：a には液滴の大きさを代入したが、これは液滴間の流れを表すのには適さない。(岡林注：液滴間の流れを知りたいなら、粘度とかも空気に対するものを使うべき。ここでは液滴内部の流れに着目している。)

キャピラリ数：粘性と表面張力の比 (二相流を扱う際に重要)

レイノルズ数：慣性力と粘性力の比

液体がくっつかないのは表面の汚れのせいでは？

青い色素を片方の液滴 (上でも下でも) に入れて実験した。

= > 青い色素は移動しなかった。しきい温度は色素の影響を受けなかった。

液滴間の質量の移動はない (蒸発、液化のプロセスを除いて)。

液滴と平らな液面の接触 : Fig. 5

20 mm のビーカー (15) に 30 の液滴を押しつけた。一体化は起こらず、液滴は前の実験よりずっと大きくすることができた。温度差を小さくしていくと、しきい値以下で一体化した。

等温、すれ運動があるときの一体化の阻害 : Fig.6, Fig.7

一体化の阻害の原因が、熱的な効果ではなくて、表面の流れにあることを確認する実験。

平皿に液体を入れて回転 (35 cm s^{-1} @ へり) し、そこに液滴を接触させた。

$$Ca_s = \frac{\mu U}{g} = 0.081 \quad Re_s = \frac{Ua}{\nu} = 105$$

一体化は起こらなかった。=>大事なのは液体と気体の動きで、温度差ではない。前の実験では、温度差によって生じるマランゴニ効果が重要だった。

実験中の観察で、液滴を回転液面に近付けただけで、液滴中に流れが生じるのが認められた。

二つの液橋 :Fig. 8

前に述べた実験：速度差に注目

本当に速度差が大事なのか？=>液橋で実験

液橋を支える皿：直径 2.5 mm

液橋の高さ：2 mm

二つの皿は 0.4 mm 離れている。

$T_2 < T_1$ なら対流が発生するが、同じ高さでは温度差、速度差はないはず。

結果は、 $T_1=50$ 、 $T_2=20$ で、接触するくらい体積を大きくしても一体化は起こらなかった。ただし、体積を大きくしていくと簡単に一体化が起こった。

小まとめ

- ・ $\Delta v = 0$ は必ずしも安定な非一体化の条件ではない。
- ・ $\Delta v = 0$ なら機械的ストレスに対して安定度が増す。

ほかの液体について :Table 1

ほかの液体（粘度の高いシリコンオイル、水、Ephane, Isopropanol, Fluorinert FC-75, Tetracosane）について調べた。

水が等温条件でも一体化する => 表面張力が強いから、離れていても気体の潤滑作用に勝ってくっついちゃう？

水、tetracosane ではマランゴニ対流が起こらない => 表面の不純物が、表面張力の温度依存性と競争するから？

粘度が高いシリコンオイルも、温度を高くするとマランゴニ対流が起こって、一体化障害が起こった。

微小重力下の非一体化 :Fig. 9

いままでの実験はどれも小さなスケールだった。大きなスケールでは違うことが起こるかもしれない。=> 微小重力実験（STS 55 Space Shuttle D2 mission in April 1993）

5 cSt のシリコンオイル

上の皿：100 mm(液滴の曲率は 70-80 mm)

下の皿：30 mm

温度差：25

微小重力下でのこの現象は以前からよく知られていたが、電気的な力や、液滴間の空気の粘性のせいではないかと思われていた。しかし、著者たちは、気-液界面の流れによって一体化がコントロールできると信じている。

シミュレーション

レナード・ジョーンズポテンシャル

$$V_{ij}(r) = 4e \left[c_{ij} \left(\frac{r}{s} \right)^{-12} - d_{ij} \left(\frac{r}{s} \right)^{-6} \right]$$

ニュートン方程式。

$$m_a \frac{d^2 \mathbf{r}_a}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \sum_{ab \neq a} V(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|)$$

・ 始状態：Fig. 10

液滴、液浴、気体（混じらない）が含まれる。

・ 平衡化：Fig. 11(a)

さらに時間がたつと一体化した（ファンデルワールス力）。Fig. 11(b) ~ (f)

正確には、引力は 2.5 で切ってる。気体中にある分子の引力が足し合わされて、液滴を落とす力になってる。（はレナードジョーンズポテンシャルの距離パラメータ。Ar なら 3.4 ）

・ 基板を移動：Fig. 12(a) ~ (c)

レイノルズ数 0.14

キャピラリ数 0.3

640 で基板の移動をストップ => 落下 Fig. 12(d)

（：時間パラメータ。Ar なら 2.2 ps。計算のステップは 0.005 ）

液滴は、液浴につられて回転した。速度、最初の液滴-液浴間距離を少し変えても同等の結果になった。

液滴を取り囲む層を液体にした。（ガス層の分子数を 446 から 4371 に増やした。）：Fig. 14, Fig. 15

流れがあると、流れがない場合に比べて、一体化に 5 倍の時間がかかった。

流体力学の視点

MD 計算はこのような系には不適である！！

二つの液体の間の流れについて、流体力学の視点から浮かせる力の大きさを概算してみよう！

液-液間距離：1 μm（この距離でレイノルズ数を計算すると、0.07 になった）と仮定。

無限平面の上で、わずかに傾いた平面が運動するときの力の

式（Batchelor）

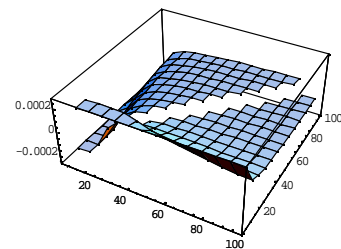
$$F_1 = \frac{6m_{air}UL^2W}{(h_1 - h_2)^2} \left[\log \frac{h_1}{h_2} - 2 \frac{h_1 - h_2}{h_1 + h_2} \right]$$

L, W: 大きさ

h_1, h_2 : 縁でのギャップの高さ

$L=W=0.15$ cm、 $h_1=2$ μm、 $h_2=1$ μm とすると、 $F_1=330$ dyn

となる。（液滴の重量は 13 dyn）



もう一つの計算方法 (Cameron)

$$F_2 = 0.02864 \frac{12m_{air} U a^2}{ph^2} W$$

(いろいろな仮定の下で) $F_2 = 230$ dyn。

これらの計算はあまり信用性が高くないが、ファン・デル・ワールス力の届かない距離でも反発力は生み出せることは言える。