液中に侵入する固体球後方に形成される残留気泡体積*

Residual Bubble Volume Formed behind a Sphere Plunging into Liquid Bath

加藤 健 司**

KATOH Kenji

南 亮 輔**

MINAMI Ryosuke

脇 本 辰 郎**

WAKIMOTO Tatsuro

植 田 芳 昭***

UEDA Yoshiaki

井 口 学†

IGUCHI Manabu

Abstract An air cavity is formed behind a spherical particle plunging into a liquid bath. The residual bubble attached to the sphere has an important effect on the performance of CaO particle used for desulfurization of melted iron. Based on the water model with the same kinematic viscosity as the melted iron, the behavior of air cavity was observed for the spheres coated by two kinds of water repellent preparations. In this report, the volume of residual bubble was theoretically estimated for the quasi-static immersion of sphere as a reference condition. First the critical depth at which the axi-symmetric meniscus breaks is obtained by using Laplace equation. Then the bubble volume was obtained from a simple energy minimum principle in which we considered the effect of the interfacial energy including the wetting behavior and the liquid potential energy. The calculated volumes can approximate fairly well the measured results for two kinds of contact angles of 115° and 162° .

Keywords: Air cavity, Spherical particle, Wettability, Residual bubble, Contact angle

1. 緒 言

鉄鋼精錬プロセスでは、溶融鉄中に存在する硫黄を取り除くため、不活性ガスとともに、CaOを主成分とした脱硫剤を投入するインジェクション法がよく用いられる[1]。しかしながら、CaO粒子は溶融鉄とのぬれ性が悪く、溶鉄内への侵入時に粒子上部にキャビティ（気柱）が形成され、一部が気泡として付着する。その結果、流動抵抗が増加して溶鉄内部まで脱硫剤を投入するのが困難になるとともに、粒子表面の気膜が化学反応を阻害するといった悪影響を及ぼす[2]。粒子が液体中に侵入する際の挙動の正確な把握は、装置の

設計上重要な因子となる。

本研究では、動粘性係数が溶鉄とほぼ等しい水モデルを使用し、球粒子が水中へ侵入する際のキャビティ生成機構を実験的・理論的に検討することを目的としている。液中に侵入する固体球回りのキャビティの挙動については、これまで多くの報告が認められるが[3-6]、残留気泡体積を正確に見積もった例はほとんど認められない。本研究では、残留気泡体積を決める基準条件として、まず速度 ≈ 0 の準静的状態を対象として、気泡体積を理論的に評価する方法を考察する。その結果を測定値と比較して、ぬれ性の違いによる残留気泡体積

* 2014.11.18 受付

** 大阪市立大学大学院工学研究科 〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

TEL: (06) 6605-2665 FAX: (06) 6605-2769 E-mail: katoh@mech.eng.osaka-cu.ac.jp

*** 摂南大学工学部

† 大阪電通大学工学部

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

への影響について検討を行う。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置概要

本実験で用いた装置の概要をFig. 1に示す。供試液体として、ここでは $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の水(表面張力 $\sigma=0.0723 \text{ N/m}$ 、動粘度 $\nu=0.890 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、密度 $\rho=998.9 \text{ kg/m}^3$)を用いた。球粒子を準静的に沈降させるため、水槽③中に球粒子②(半径 $R_s=0.5 \sim 9.9 \text{ mm}$)を固定し、タンクからの注水により水面をゆっくりと上昇させた。通常、固体表面上で固気液3相の接触線が有限の速度で移動するとき、接触角が速度に応じて変化する動的ぬれの現象が観察される。ここでは、経験的に動的な効果の現れない、 1 mm/min 以下の速度で水面を上昇させた[7]。球上方の液体メニスカスの形状、ならびにメニスカスが不安定となって自発的に崩壊して残留気泡が生成される過程を、高速度ビデオカメラ(キーエンス、VW-9000)により観察した。得られた画像を用い、2.3節に示す方法で残留気泡⑦の体積を測定した。

2.2 接触角

本実験では、撥水剤として、①(フロロテクノロジー社製FS-1060TH-0.5)、②(NTT製HIREC 1450NF)の2種類を用い、ぬれ性を変化させて実験を行った。球粒子が液中を沈降する場合、固気液3相接触線が固体面上をぬらす方向に移動するため、前進接触角がぬれ性の指標となる。Fig. 2は、本実験で用いたポリプロピレン球粒子を、 1 mm/min 以下の速度で水中に沈降させたときの、気液界面形状の写真例である。得られた画像の輝度値分布から、気液界面の位置を決定した。その座標から球近傍のメニスカス曲線を多項式近似して、

Fig. 2 Measurement of advancing contact angle (repellent ①).

Table 1 Measured advancing contact angles.

Solid surface	Advancing contact angle θ_A
Poly-propylene	$93 \pm 1^\circ$
Repellent ①	$115 \pm 2^\circ$
Repellent ②	$162 \pm 5^\circ$

球面上での勾配より接触角を求めた。この方法における接触角の測定精度は $\pm 1^\circ$ である[8]。しかしながら、撥水剤を塗布する際、表面に若干のむらが生じること、ならびに上述の撥水剤②には $10 \mu\text{m}$ 程度の微粒子が混入されており、固体面に凹凸が発生し、場所による接触角のばらつきがやや大きくなった。以上のことより、撥水剤に応じて接触角の不確かさが若干大きくなる結果となった。Table 1に、ポリプロピレン粒子表面、ならびに2種類の撥水剤を塗布した表面に対する前進接触角 θ_A の測定結果を示す。

2.3 残留気泡体積

Fig. 3は、球粒子に付着した残留気泡の模式図を示している。本実験の範囲内では、気泡体積は球に比してかなり小さく、また接触角が大きい場合には膜状に広がって固体面からの判別がやや困難となる場合があった。ここでは、測定結果の信頼性を高めるため、得られた画像から2通りの方法で気泡体積を測定した。まず、気液界面の位置を画像内の輝度値分布より求め、気泡体積を単純な回転体の体積として求めた。Fig. 3の系において、気泡体積 V は幾何学的に次式より算出できる。

$$V = \int_0^z \pi r(z)^2 dz - \pi R_s^3 \left[\frac{2}{3} - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{R_s} \right)^2} \left\{ \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{R_s} \right)^2 \right\} \right] \quad (1)$$

Fig. 3 Schematic of residual bubble on sphere.

z は高さ方向の座標で、 $z=0$ が付着位置、 z_0 は頂部の高さである。 $r(z)$ は z の位置で測定された半径、 r_0 はFig. 3のように付着位置の半径を表す。上述したように、接触角が大きい場合には気泡は膜状に固体球面に張り付くため、回転体の計算精度が劣化する。ここでは、Fig. 3のように、気泡を固体面に接触角 θ_A で付着した球の一部と仮定して、体積を次式からも算出した。

$$V = \pi \left(\frac{r_0}{\sin \theta_A} \right)^3 \left(\frac{2}{3} + \cos \theta_A - \frac{1}{3} \cos^3 \theta_A \right) - \pi R_s^3 \left[\frac{2}{3} - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{R_s} \right)^2} \left\{ \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{R_s} \right)^2 \right\} \right] \quad (2)$$

式(1)と式(2)の計算結果を比較し、いずれの実験条件においても、両者のずれが本実験の測定精度である $\pm 10\%$ 以内になることを確認した。測定は実験条件ごとに6回以上行い、その平均値を採用した。

3. 理論的考察

3. 1 残留気泡の形成過程

本研究では、準静的に球が沈降する場合の、球に付着する残留気泡体積を理論的に求めるモデルを考察する。Fig. 4は、準静的に球が沈降する際の、球粒子上方のメニスカスの挙動を示した模式図である。球粒子が臨界の深さに達するまでは、Fig. 4(a)のように、球粒子に前進接触角で付着した軸対称メニスカスが形成される。このときの静的な気液界面形状は、軸対称ラプラスの方程式の解より求められる。Fig. 4(b)のようにある臨界深さ H_{CR} に達すると、メニスカスは不安定となり、Fig. 4(c)のように自然に収縮し、Fig. 4(d)のような残留気泡を生成する。ここで、残留気泡が形成される瞬間の様子について、観察結果を簡単に述べ

Fig. 4 Behavior of axis-symmetric meniscus on sphere.

ておく。Fig. 5、Fig. 6は、高速度ビデオカメラにより撮影した、残留気泡が形成される瞬間での連続写真を示している。キャプション中の時刻 T は、球が臨界深さ H_{CR} に到達し、接触線の移動が始まってからの経過時間を表している。Fig. 5が撥水剤①の $\theta_A=115^\circ$ の場合、Fig. 6が撥水剤②の $\theta_A=162^\circ$ の場合である。Fig. 5より、メニスカスが不安定となり、接触線が固体面上を有限の速度で移動すると、動的ぬれの効果により、接触角が θ_A

Fig. 5 Photograph of high-speed video camera just when residual bubble is formed ($R_s=2$ mm, repellent ①).

Fig. 6 Photograph of high-speed video camera just when residual bubble is formed ($R_s=2$ mm, repellent ②).

よりも大きくなる様子が認められた。この傾向は θ_A が小さいほど顕著であり、Fig. 5 の $\theta_A=115^\circ$ の場合には、接触角の増加は $10\sim 15^\circ$ 、Fig. 6 の $\theta_A=162^\circ$ では、接触角の変化は 5° 程度であった。なお、接触線の平均速度 U_S は球粒子の大きさとともに大きくなり、 $\theta_A=115^\circ$ では、 $U_S=0.01\sim 0.03$ m/s、 $\theta_A=162^\circ$ では、 $U_S=0.002\sim 0.01$ m/s であった。

本研究では、まず準静的なメニスカスが不安定となる Fig. 4(b)の臨界深さ H_{CR} を求める。ついで、接触線の移動が生じた後に形成される Fig. 4(d)の残留気泡体積を求める手法について考察する。残留気泡を形成する Fig. 4(c)の状態について、系の自由エネルギー最小の原理を仮定して、メニスカスの球面への付着位置を決定する。その際、動的ぬれの効果による接触角の変化を考慮に入れた考察を行う。

3. 2 球の臨界深さ

H_{CR} を求める手法を簡単に説明する。Fig. 4(a)のメニスカス形状は、気液界面での表面張力と静水圧の釣り合いを表す、次の軸対称ラプラスの方程式より決定される[9]。

$$\sigma \left[-\frac{d^2 z / dr^2}{\{1 + (dz/dr)^2\}^{3/2}} - \frac{dz/dr}{r\sqrt{1 + (dz/dr)^2}} \right] = -\rho g z \quad (3)$$

ここで、 r はメニスカスの半径、 z は静止液面を $z=0$ とした鉛直方向の座標である。また、 g は重力加速度を表す。球頂部の静止液面からの深さが H のとき、メニスカスの球面上での付着位置 z における境界条件は以下になる。

$$z = -H - R_S(1 - \cos\alpha);$$

$$r = R_S \sin\alpha, \quad dz/dr = \tan(\theta_A - \alpha) \quad (4)$$

ここで、 α は Fig. 4(a)に示すように、付着位置における球の中心角であり、予め決定できない未知量である。 α を様々に変化させて式(3)の解をルンゲ・クッタ法より求め、 $r \rightarrow \infty$ において、 $z=0$ ならびに $dz/dr=0$ を満足するものを選択する。どのような α を選択しても、上記の $r \rightarrow \infty$ における条件が満足されないときの深さを、臨界深さ H_{CR} として決定した。長さの次元をもつ毛細定数 ($\equiv \sqrt{\sigma/\rho g}$) で無次元化した球半径 $\bar{R}_S$ に対する無次元臨界深さ $\bar{H}_{CR}$ を計算した結果を Fig. 7 に

Fig. 7 Critical depth at which axis-symmetric meniscus becomes unstable.

Fig. 8 Schematic of residual bubble generation.

示す。なお、水の場合、毛細定数は 2.7 mm 程度である。図より、臨界深さは毛細定数程度であり、その値は接触角とともに増大する。接触角が 90° 程度大きくなると、臨界深さは約 2 倍増加することがわかる。

3. 3 残留気泡体積

臨界深さ H_{CR} においてメニスカスが崩壊し、残留気泡を形成するまでの液体の挙動は、動的ぬれを含む複雑な現象であり、数値解析でも困難な問題である[10]。ここでは、できるだけ単純なモデルとして、エネルギー最小の原理に着目し、近似的に残留気泡体積を求める手法を検討する。

Fig. 8 のように、メニスカス曲線のくびれた部分が接触し、残留気泡が形成される瞬間の状況を

考える。簡単のため、メニスカス曲線を半径 R の円弧で近似して系のエネルギーを算出する。ここでは静的なエネルギーとして、気液界面のもつ表面エネルギー E_S 、液体のポテンシャルエネルギー E_P ならびにぬれに伴うエネルギー E_W を考える。静止水面と乾いた球の状態をエネルギーの基準として、上記の合計から系のエネルギー E_{TOT} を求める。 E_{TOT} が最小となるよう、付着位置における球の中心角 α を決定して、気泡体積を算出する。

それぞれのエネルギーを求める。まず、 E_S はメニスカスの表面積と静止水面面積の差に表面張力 σ を乗じることで、次のように求められる。

$$E_S = 2\pi R^2 \sigma \left(\frac{\pi}{2} + \beta - 1 - \sin \beta \right) - \pi R^2 \sigma \quad (5)$$

β は、Fig. 8 に示すように、水平軸と付着位置のメニスカス半径がなす角度で、 H_{CR} 、 R_S と α から幾何学的に決定できる。メニスカスの半径 R と β について、以下の2式を書くことができる。

$$R(1 + \sin \beta) = H + R_S(1 - \cos \alpha) \quad (6)$$

$$R(1 - \cos \beta) = R_S \sin \alpha \quad (7)$$

式(6)と(7)より、 R と β を α の関数として表すことができる。

次に、静止水面を基準としたポテンシャルエネルギーは、空気が押しのけた水のエネルギー増分から計算できる。Fig. 8 中のメニスカス曲線上の中心角 δ に対する次の積分から、 E_P が求められる。

$$E_P = \rho g \pi R^4 \int_{-\beta}^{\pi/2} (1 - \cos \delta)^2 (1 - \sin \delta) \cos \delta d\delta - \rho g \pi R_S^3 \int_0^\alpha \{H_{CR} + R_S(1 - \cos \delta)\} \sin^3 \delta d\delta \quad (8)$$

積分を実行すると、ポテンシャルエネルギーが次のように求められる。

$$E_P = \rho g \pi R^4 \left[\frac{5}{3} - \frac{\pi}{2} + 2 \sin \beta - \frac{1}{3} \sin^3 \beta - \frac{1}{2} \sin 2\beta - \beta - \frac{1}{4} \cos^4 \beta + \frac{2}{3} \cos^3 \beta - \frac{1}{2} \cos^2 \beta \right] - \rho g \pi R_S^3 \times$$

$$\left[(H + R_S) \left(\frac{1}{3} \cos^3 \alpha - \cos \alpha + \frac{2}{3} \right) - \frac{1}{4} R_S \sin^4 \alpha \right] \quad (9)$$

ぬれのエネルギー E_W は、球粒子のぬれた面積に、単位面積当たりの固体面と固液界面のエネルギー差を乗じて求めることができる。ヤングの方程式中の接触角に前進接触角を用いることにより、単位面積当たりのエネルギー e_W は次式で計算できる[7]。

$$e_W = -\sigma \cos \theta_A \quad (10)$$

上式にぬれた部分の面積を乗じることで、 E_W が次のように求められる。

$$E_W = -2\pi \sigma R_S^2 \cos \theta_A (1 + \cos \alpha) \quad (11)$$

式(5)、(9)、(11)の3つのエネルギーの和より、Fig. 8 の系のエネルギー E_{TOT} を求めることができる。

$$E_{TOT} = E_S + E_P + E_W \quad (12)$$

前述したように、高速度ビデオによる観察から、メニスカスが不安定となった後、付着点が球面上を前進して Fig. 8 の状況に到達する間、動的接触角 $\theta \geq \theta_A$ となることが認められた。ここでは、式(12)のエネルギー E_{TOT} が、 $\theta \geq \theta_A$ の条件下で最小値をとる α を求めた。その値を用い、Fig. 8 の気液界面と球表面で囲まれた部分の体積として、次式より残留気泡体積を求めた。

$$V = \pi R^3 \left(\frac{1}{12} \sin 3\beta_{\min} - \frac{1}{2} \sin 2\beta_{\min} + \frac{7}{4} \sin \beta_{\min} - \beta_{\min} \right) - \pi R_S^3 \left(\frac{1}{3} \cos^3 \alpha_{\min} - \cos \alpha_{\min} + \frac{2}{3} \right) \quad (13)$$

ここで、 $\beta_{\min}$ 、 $\alpha_{\min}$ は、エネルギー最小の状態に対応する値である。

様々な接触角の値に対し、残留気泡体積の無次元量 $\bar{V}$ の、球半径 R_S に対する変化の計算結果を Fig. 9 に示す。図より、残留気泡体積は球半径の小さい領域で急増する。 $\bar{R}_S$ が毛細定数程度になると ($\bar{R}_S \sim 1$)、増加割合は緩やかとなり、やがて

Fig. 9 Non-dimensional volume of residual bubble for various contact angles.

平板上の値へと漸近する様子が認められる。接触角に着目すると、接触角が 90° 変化すると、体積は2桁程度増加することがわかる。

4. 実験結果および考察

残留気泡体積の実験値を示すに先立ち、球に付着したメニスカスが不安定となる直前での気液界面形状を測定した結果を示す。Fig. 10は、臨界深さにおけるメニスカス形状の計算結果と、測定値を比較した一例である。図より、球面への付着位置ならびに気液界面形状ともに、実験値は計算値とよく一致するのがわかる。他の実験条件においても、Fig. 10と同様の一致が確認できた。

3.2節の方法により計算した残留気泡体積を、測定値と比較した結果をFig. 11に示す。ここでは、有次元で比較を行っている。図中には、接触角が 115° ならびに 162° の場合について、それぞれの測定結果ならびに理論曲線が示されている。Fig. 11より、 $\theta_A=115^\circ$ と 162° の結果を比較すると、接触

Fig. 10 Comparison of meniscus profile between solution of Laplace equation and experiment.

角の違いにより、体積には1桁程度の差が現れており、ぬれ性が顕著な影響を及ぼすことがわかる。実験値と理論値を比較すると、 R_s が大きくなるにつれ、 $\theta_A=115^\circ$ の実験結果が、やや理論値より大きくなる傾向が認められた。3.1節で述べたように、接触線の平均速度 U_s は $\theta_A=162^\circ$ より $\theta_A=115^\circ$ の方が大きく、 $R_s=4\text{ mm}$ で $U_s \sim 0.03\text{ m/s}$ 程度となる。このとき、ウェーバー数 $We(\equiv \rho U_s^2 R_s / \sigma) \sim 0.05$ 程度である。 R_s が大きくなると、慣性の影響が増加して、Fig. 11中で実験値は理論値よりも大きくなるものと思われる。すなわち、Fig. 5で示した残留気泡生成直前において、メニスカスのくびれ部の速度は接触線の速度を上回るが、 R_s が大きくなると両者の差はより顕著となる。その結果、くびれ部同士の合体が相対的に早まり、付着半径の大きな気泡が生成されたためと考えられる。しかしながら、粒子半径 R_s が 4 mm より小さい領域では、実験値は理論値とよく一致している。実際の脱硫剤の大きさは 0.01 mm の程度であり、慣性の影響が小さい範囲では、本モデルにより、残留気泡体積の近似値を求めることが可能と考えられる。

5. 結 言

ぬれ性が異なる球粒子が水中に侵入する問題を対象に、ここでは主に準静的な沈降について、残留気泡体積を求める理論モデルを提案し、実験値との比較を行った。主な結論は以下のようにまとめられる。

準静的な沈降に対し、球に付着したメニスカスが不安定となる臨界深さを理論的に求めた。その

Fig. 11 Comparison of residual bubble volume between experiment and theory proposed in this study.

状態から接触線が動的接触角で球面上を前進し、メニスカス曲線同士が合体すると、球面とメニスカス曲線で囲まれた部分の残留気泡が生じる。メニスカスの合体が生じる瞬間を対象として、液体の表面エネルギー、ポテンシャルエネルギーならびにぬれの仕事量を考慮して、系のエネルギーを求めた。その値が最小となる条件より、残留気泡体積を決定した。実験では、2種類の撥水剤を塗布し、前進接触角 115° と 162° の場合について、球半径 $0.5\sim 6.5\text{ mm}$ に対して気泡体積を測定した。その結果を計算値と比較したところ、本実験範囲内においては、球半径が 4 mm より小さい領域で、測定した気泡体積が理論モデルによりよく近似できる結果が得られた。残留気泡体積には接触角の値が大きな影響を及ぼし、 47° の接触角差に対し、気泡体積は1桁以上変化する結果が得られた。

Nomenclature

E_P	: potential energy	[J]
E_S	: energy of liquid surface	[J]
E_W	: energy change due to wetting	[J]
E_{TOT}	: total energy of system	[J]
g	: gravitational acceleration	[m/s ²]
H	: depth of sphere top	[m]
H_{CR}	: critical depth	[m]
R	: radius of meniscus curve	[m]
R_S	: radius of sphere	[m]
r	: coordinate in radial direction	[m]
r_0	: radius of residual bubble at sphere	[m]
U_S	: slip velocity of contact line	[m/s]
V	: volume of residual bubble	[m ³]
z	: coordinate in vertical direction	[m]

Greek letters

α	: center angle of sphere	[rad]
β	: center angle of circular meniscus curve	[rad]
ν	: kinematic viscosity	[m ² /s]
θ	: contact angle	[$^\circ$]
θ_A	: advancing contact angle	[$^\circ$]
ρ	: density	[kg/m ³]
σ	: liquid surface tension	[N/m]

Subscripts

— : non-dimensional value

参考文献

- [1] Sakai, K., Tokoro, T. and Hirata, T., Improvement of Injection Method Used for Desulfurization of Melted Iron (in Japanese), *Tetsu To Hagane*, Vol. 81, T21-T24 (1995).
- [2] Tanaka, T., Hashimoto, M., Tsujino, R. and Iguchi, M., Behavior of a Poorly Wetted Low-density Sphere Penetrating into a Water Bath, *Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics*, Vol. 8, 201-205 (2008). (doi.org/10.11395/jsem.8.201).
- [3] Duclaux, V., Caille, F., Duez, C., Ybert, C., Bocquet, L. and Clanet, C., Dynamics of Transient Cavities, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 591, 1-19 (2007).
- [4] Duez, C., Ybert, C., Clanet, C., Bocquet, L. and Clanet, C., Making a Splash with Water Repellency, *Nature Physics*, Vol. 3, 180-183 (2007).
- [5] Aristoff, J.M. and Bush, J.W.M., Water Entry of Small Hydrophobic Spheres, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 619, 45-78 (2009).
- [6] Truscott, T.T., Epps, B.P. and Belden, J., Water Entry of Projectiles, *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol. 46, 355-378 (2014).
- [7] Katoh, K., (Edited by Hartland, S.), *Contact Angle and Surface Tension Measurement*, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, Inc., New York, Vol. 119, 375-423 (2004).
- [8] Katoh, K., Wakimoto, T., Yamamoto, Y. and Ito, T., Dynamic Wetting Behavior of a Triple-phase Contact Line in Several Experimental Systems, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 60, 354-360 (2015). (doi.org/j.expthermflusci.2014.05.006).
- [9] Katoh, K., Iyota, H., Inoue, T. and Tsujino, T., Volume of a Liquid Drop Detaching from a Sphere, *Heat Transfer Asian Research*, Vol. 39, 396-409 (2010).
- [10] Yamamoto, Y., Tokieda, T., Ito, T., Wakimoto, T. and Katoh, K., Modeling of the Dynamic Wetting Behavior in a Capillary Tube Considering the Macroscopic-Microscopic Contact Angle Relation and Generalized Navier Boundary, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 52, 106-112 (2014).