接触線の過渡運動時における動的接触角の決定機構*

Primary Mechanism on the Determination of the Dynamic Contact Angle on an Accelerating Contact Line

伊藤 高 啓**
ITO Takahiro

横 井 健 太**
YOKOI Kenta

辻 義 之**
TSUJI Yoshiyuki

加 藤 健 司***
KATOH Kenji

脇 本 辰 郎***
WAKIMOTO Tatsuro

山 本 恭 史†
YAMAMOTO Yasufumi

Abstract Estimation of the contact angle on a moving contact line is one of the important factors for the prediction of the liquid surface geometry contacting with solid. In this study the dynamic contact angle on an accelerating vertical glass rod is investigated both experimentally and numerically to elucidate the effect of the acceleration of the contact line. The experiment was held by using ethylene-glycol and its aqueous solution as test fluid. The measured contact angle in the transient state clearly deviated from that for the steady state, depending on the acceleration of the rod. Numerical simulation shows that the acceleration and the gravity terms in the momentum equation, which are relatively remarkable in macroscopic scale, are not responsible for such deviation in the contact angle. Rather, the dependence of the microscopic contact angle on the acceleration, estimated with the viscous bending model, should be the primary factor on the deviation of the contact angle.

Keywords: Dynamic wetting, Contact line, Contact angle, Surface tension, Viscous bending

1. 緒 言

2 流体の界面と固体面の交線である接触線の運動やそこでの界面と固体面のなす角度（接触角）は界面形状の境界条件となるため、それらの予測は固体面に接する流体の界面運動の予測に極めて重要である。接触線は工業的にもさまざまな状況で見られるが、表面張力が単位体積の流体へ与える力の大きさが代表長さの1乗に比例する（慣性力は3乗）ことから特に小さな体系、たとえば半導体洗浄やマイクロチャンネル内混相流といった場面においてより重要となる。

接触線が固体面上を運動するときの接触角（動

的接触角と呼ぶ）は多くの場合静止時の値（静止接触角）とは異なった値を示す。動的接触角の静止接触角からのずれは多くの実験的[1,2]、理論的[3-5]研究によって調べられており、一般にキャピラリー数 Ca ($=\mu V_{CR}/\sigma$; μ : 粘度、 V_{CR} : 接触線の固体面に対する相対速度（以後液体が前進する場合を正とする）、 σ : 表面張力）で整理される[6,7]。

動的接触角の振る舞いの物理メカニズムについては接触線近傍の粘性応力による界面の湾曲[3,4,8]や分子運動論[5]に基づいて説明することができる。粘性湾曲モデルでは、接触線のごく近傍で接触線からの距離に逆比例して増加する粘

* 2015.11.18 受付

** 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

TEL: (052)789-5427 FAX: (052)789-4692 E-mail: takaito@nucl.nagoya-u.ac.jp

*** 大阪市立大学大学院

† 関西大学

性応力の界面での垂直方向成分と界面が湾曲することによるラプラス圧 ($= \sigma/\kappa$, κ は界面の曲率) とが釣り合うことに基づく。Cox[4]は Stokes 近似の仮定のもと、流れ場の境界条件の主要な因子が接触線からの距離に応じて変わることに着目し、スケールを「微視的スケール」、「巨視的スケール」、それらの間の「中間領域」の3つの領域に分け、それぞれについて上記の粘性湾曲を Ca 数に基づく漸近展開で接続することにより動的接触角に関する精緻なモデルを導出した。ここで「微視的スケール」とは接触線からの分子スケール近傍が想定され、接触線での応力の発散を回避するために導入される「壁面すべり境界条件」の影響が出得る領域である。一方、「巨視的スケール」は静止時における界面湾曲やバルク運動による界面変形が有意となる領域が想定される。

一方、Voinov[3]は Cox[4]よりも前に、気液界面を対象として (すなわち気相側の応力を無視して)、上記の領域分割を考慮することなく気液界面での粘性応力から求まる界面曲率を界面に沿って積分し、 $\theta < 135^\circ$ の条件のもとでの近似式を用いることにより次式

$$\theta(x) = \sqrt[3]{\theta_m^3 + 9Ca \ln(x/l_m)} \quad (1)$$

を得た。ここで $\theta(x)$ は固体面から界面までの距離 x の位置における界面および壁面の法線ベクトルの成す角度であり、これ以降単に「接触角」と呼ぶ。また、 θ_m は微視的接触角と呼ばれる角度で、固体面からきわめて近い距離 l_m の点での接触角である。 l_m はすべりなし条件が適用できる最小距離と考えられる。この式は、Cox のモデルにおいて、 $Ca \rightarrow 0$ としたときの「中間領域」での表式と同様であり、巨視的領域での境界条件に起因する界面曲率が無視できる大きさの場合には、上式にて x に巨視的領域の代表スケール (たとえば重力下ではラプラス長さ $= \sqrt{\sigma/\rho g}$ など) を代入することにより「巨視的接触角」が求められる。

このように、動的接触角については、その速度依存性への主要なメカニズムが理論、実験両面から明らかにされつつある。しかしながら、これらの議論はすべて定常を仮定したものである。高速の液滴が壁面に衝突した場合や、固体が界面に接

Fig. 1 (a) Schematic of the experimental arrangement and (b) coordinate system.

触した直後のメニスカス形成時などには、接触線が大きな加速度を伴って運動する。そのようなときには界面の曲率に寄与する因子が粘性応力だけではなく、慣性力やその他の物理化学的プロセスが無視できなくなる可能性がある。実際これまでに、著者ら[9]や Xu ら[10]は接触線が加速運動する際の接触角が定常時のものと異なり、加速度に依存することを示している。また、Carlson ら[11]は接触線での分子作用を想定したフェーズフィールド法に基づく数値計算モデルを提案し、通常の接触角モデルでは再現が困難な固体平面へ液滴が接触した直後の過渡的濡れ拡大現象の再現に成功した。しかし、それらで示されたデータは過渡時の接触角変化の要因を論ずるには不足しており、そのメカニズムは不明のままである。

これらの背景より、本研究では、複数の加速度および流体粘性での実験を行うことにより、過渡接触角の定常時からのずれのパラメータ依存性を明確にするとともに、その発生要因のスケールを数値解析も併用して明らかにすることを目的として行った。

2. 実験および数値解析手法

2.1 実験手法

実験は Fig. 1 に示すような、試料液体の界面と交差するように鉛直に設置された、下端を密封した石英ガラス円管 (以下単にガラス棒と呼ぶ) が

Table 1 Properties of the test liquids.

	EG100	EG80	EG60
σ [mN/m]	48.5	51.3	53.7
μ [mPa·s]	20.3	12.7	8.7

重力により加速下降することにより過渡的な接触線運動を作り出す体系を用いて行った。なお、これ以後、座標軸は Fig. 1(b)に示すように初期の接触線位置を原点として水平方向および鉛直方向に x 、 y 軸をとる。

ガラス棒はリニアベアリングで支持された金属シャフトに固定されており、下降時における水平方向の運動や回転運動が抑えられる構造となっている。また、ガラス棒の上端にはリニアベアリング支持構造の上部を経て測定水槽の背面にとどく糸が取り付けられている。この糸に錘をつけることにより下降加速度が調節される。ガラス棒下降前は錘（錘を用いない場合にはガラス棒上端に取り付けられたフランジ）が電磁石により保持され、その電磁石への通電を切ることによってガラス棒の下降が開始される。

試料液体を保持する水槽の水平断面の内寸（60 mm × 56 mm）はガラス棒直径（ $D_G=3$ mm）よりも十分大きく、ガラス棒の下降による液面上昇は無視できる。接触式粗さ計で測定されたガラス棒の算術平均粗さ(Ra)は0.01 μm 程度であった。試料液体にはエチレングリコールおよびその水溶液を用いた。水溶液の体積濃度は 80 vol%および 60 vol%とした。以下ではエチレングリコールの濃度に応じて EG100、EG80 および EG60 と呼ぶ。各試料液体の物性値は Table 1 に示すとおりである。温度は室温（21℃～24℃）で行った。

ガラス棒は実験前に超音波洗浄機を用いてよく洗浄した後、試料液体に数十分浸し、取り出したのちに不織布により表面に付着した試料液体を払拭した。最後に静電気除去を行った。これらのプロセスは再現性がもっとも高くなる様に決められたが、表面は完全にドライな状態ではなく一部の微小なキャビティ等に試料液体が残った状態になっていると考えられる。

測定は測定部後方から光を照射し、その光が界面で屈折されて作られた影の境界を高速度カメラで捉えて界面位置を検出するバックライト法で行った。撮影速度は 10000 fps、シャッター時間は 10^{-4} s とした。また、撮影空間分解能は 8.6 μm

Fig. 2 Geometry of the simulation system.

とした。界面位置は、界面近傍の輝度値の空間分布を多項式近似して得られた関数の最急勾配位置とした。ガラス棒表面の位置も同様の手法で測定した。ガラス棒の鉛直方向の運動はガラス棒内部に 0.5 mm 刻みの目盛りをもつゲージを封入し、その目盛りの移動を上記と同様の方法で求めることで測定した。接触線の位置は、接触線近傍の界面を 3 次関数で近似し、得られた関数とガラス棒表面の交点とした。また、接触角は接触線から 1 ピクセルだけ離れた位置での上記近似関数の勾配値から算出した。なお、測定手法の制約のため、測定は概ね $\theta < 70^\circ$ の範囲で行った。接触線の速度は接触線位置の時間変化の差分から求めたが、データのばらつきが激しかったため、あらかじめ接触線位置の時間変化のデータを平滑化してから速度を求めた。

また、上記の過渡実験と比較するために、定常状態における動的接触角 θ_d も測定した。測定はガラス棒をリニアアクチュエータを用いて一定の速度で下降させることによって行った。測定値は 125fps の撮影速度で 1~3 秒間にわたって得られたデータを平均化して得た。撮影の空間分解能および界面検出法等は過渡実験と同様である。

各実験は各条件に対して異なるガラス棒およびガラス棒位置で複数回行った。

2.2 数値解析手法

数値解析は Fig. 2 に示すような、ガラス棒軸を半径方向座標の原点とする管軸対称の 2 次元円筒座標体系を境界適合座標系で模擬して行った。

Fig. 3 Typical back-light image obtained in steady state experiment with the velocity of the rod of 10 mm/s for EG100.

解析体系の大きさは水平方向、鉛直方向とも 14 mm とした。この値は本実験体系におけるラプラス長さ (~2.1 mm) よりも十分大きく、体系端がメニスカスの形状や接触角に与える影響は無視できる。基本方程式は液体に対する非圧縮の運動量保存および質量保存式であり、上部気相による応力は無視した。対流項は KK スキーム[12]、粘性項は 2 次精度の中心差分法でスタガード格子状に離散化した。メッシュサイズは接触線近傍で最も細かく (過渡計算: ~0.25 μm 、定常計算: ~1.8 μm) となるような不等間隔配置とした。方程式は Simplified Marker And Cell (SMAC) 法[13]を用いて解いた。時間刻みは過渡計算は 2×10^{-10} s、定常計算は 5×10^{-9} s とした。

接触線の位置は計算領域外 (ガラス棒内部) に設けられた仮想メッシュにおける液面位置とガラス棒表面 (y 軸) に接する実メッシュでの液面位置とを結んだ直線とガラス棒表面の交差する位置とし、接触角はその直線と y 軸とのなす角度とした。この定義の場合、接触角は $x=0$ の点での値と見なされるが、予備計算の結果から、理論との比較等に際してはガラス棒最近接メッシュの x 方向中心となる位置での値と見なすこととした。

仮想メッシュの液面位置の時間発展は、実験での接触角と V_{CR} の関係を多項式近似して得られた式に各時間ステップにおける接触角の値を代入して求められる V_{CR} の値と、仮想液面の変位から求められる接触線移動速度とが一致するように求めた。なお、本研究の場合、実験と数値解析における接触角の定義位置は一致しない。この差を解消するため、ここではこれらの定義位置が動的接触角モデルの「中間領域」に相当すると考え、実験における動的接触角から解析で用いるべき動的接触角を式(1)を変形した以下の式で求めた。

Fig. 4 Steady state dynamic contact angle θ_d for EG100.

$$\theta_N = \sqrt[3]{\theta_E^3 + 9Ca \ln(x_N/x_E)} \quad (2)$$

ここで添え字の N および E はそれぞれ数値計算および実験における接触角定義位置での値であることを示す。

ただし、式(2)において静止時の界面曲率 (本計算の場合は静水圧とラプラス圧から得られる曲率) による寄与項[8]は無視した。

3. 結果と考察

3.1 定常実験

Fig. 3 に、試料液体に EG100 を使い、ガラス棒を 10 mm/s の一定の速度で下降させた実験における取得画像の一例を示す。Fig. 4 にはこれらの画像から得られた定常接触角を V_{CR} および対応する Ca 数に対してプロットしたものを示す。この実験では接触線はほぼ実験室系に対して静止するため、接触線の相対速度 V_{CR} はガラス棒の下降速度と等しくなる。図には 3 本の異なるガラス棒での結果がプロットされているが、3 本の間偏差はきわめて小さく、いずれも θ_d は V_{CR} の増加にともなって単調に増加している。なお、個々のプロットを得る際の時間平均処理での標準偏差は 1.5° 程度であった。

図中の実線はこれらのプロットに対して、実験的に得られた定常動的接触角の関数形としてしばしば用いられる Hoffman-Voinov-Tanner の半経験式[14]

Fig. 5 Obtained back-light image for the transient experiment for EG100 with the acceleration of glass rod of 9760 mm/s^2 at (a) $t=0 \text{ ms}$ (initiation of the rod motion), (b) 6 ms and (c) 12 ms .

Fig. 6 Time trends of vertical position of the contact line, glass rod, V_{CR} and θ obtained from the experiment shown in Fig. 5 (EG100 with the acceleration of glass rod of 9760 mm/s^2).

Fig. 7 Transient dynamic contact angle vs V_{CR} for EG100.

$$\theta_d = \sqrt[3]{\theta_0^3 + K \cdot Ca} \quad (3)$$

を K を未定定数としてフィッティングした結果である。本実験では $K = 235 \text{ (rad}^3\text{)}$ のとき、図に示すように実験値に非常に良く追従した。EG80、EG60 の場合も同様の傾向であり、それぞれ $K = 182, 107$ でよくフィッティングされた。以後過渡実験との比較はこのフィッティングで得られた曲線を用いて行う。

3.2 過渡実験

Fig. 5 には、試料液体に EG100 を用い、ガラス棒下降加速度が 9760 mm/s^2 の実験における取得画像のうち、 $t=0 \text{ ms}$ および 6 ms 、 12 ms のときのものを示す。時間とともに接触線位置が下降し、界面の勾配が小さく（水平に近く）なっていくのがわかる。Fig. 6 は Fig. 5 に示した実験で得られた接触線およびガラス棒の高さ（いずれも $t=0$ のときに $y=0$ とする）、接触角 θ および接触線相対速度 V_{CR} の時間変化である。図に示すようにガラス棒位置はほぼ 2 次関数で変化しており、一定の加速度で落下していることがわかる。接触線はガラス棒とほぼ同じ高さを示しているが 5 ms 以降はガラス棒よりもやや時間変化割合の大きさが小さい。 V_{CR} はこれらの位置の時間変化から得られるが、 5 ms 以降正の値をとっており、これ以降接触線がガラス棒に対して相対的に前進運動をしていることがわかる。接触角 θ は V_{CR} の増加とともに増加した。

同様の実験を異なるガラス棒・ガラス棒位置で複数回にわたって行って得られた過渡動的接触角 θ_t の平均値を V_{CR} の関数として表したのが Fig. 7 である。なお、実験では接触角だけでなく、加

Fig. 8 Transient dynamic contact angle vs V_{CR} for EG60.

Fig. 9 Transient dynamic contact angle vs V_{CR} in the case of $A_G = 9000 \text{ mm/s}^2$.

速度にもばらつきがみられた。そこで Fig. 7 では実験を 3 つのガラス棒加速度 A_G (2000~4000 mm/s^2 (以下「3000 mm/s^2 」と呼ぶ)、4000~8000 mm/s^2 (同「6000 mm/s^2 」)、8000 mm/s^2 以上 (同「9000 mm/s^2 」)) ごとに分類し、それを V_{CR} について 1 mm/s 刻みで平均化したものをプロットした。プロットの誤差棒は平均化した際の各データの標準偏差を表す。また、図中には定常実験で得られた接触角のフィッティング値 θ_d も実線で示す。この図から、ガラス棒加速時の過渡接触角 θ_t がガラス棒の加速度に依存していることが明確にわかる。すなわち θ_t はガラス棒加速度が大きくなるにしたがって定常値から離れて小さくなっており、定常と過渡時の偏差は最大で約 20° に達している。なお、 $V_{CR} < 10 \text{ mm/s}$ の領域での θ_t は V_{CR} が 10 mm/s 以上の領域とやや傾向が異なるが、これは実験開始前の静止状態を作る際に発生した液面の微小な揺動によって接触線が一時的に最終静止位置よりも僅かに上がりガラス棒表面を濡

らした部分があったためと考えられる。

Fig. 8 は同様の実験を EG60 で行ったときの結果である。これをみると EG100 の結果 (Fig. 7) と定性的に同様の傾向を示しているが、定常値と過渡値の偏差は最大でも 10° 未満と EG100 の場合に比べて小さく、ガラス棒加速度に対する依存性も小さい。EG60 と EG100 とでは表面張力は 10% 程度しか異ならないが粘度は EG60 が EG100 の半分以下であることから、この違いは主に粘度の差によってもたらされたものと考えられる。

試料液体による差をより明確にするために、 $A_G = 9000 \text{ mm/s}^2$ のケースについての比較を行った。その結果を Fig. 9 に示す。図には各液体の定常時の θ_d も示すが、 θ_t は θ_d に比べ、試料液体への依存性がかなり小さくなっていることがわかる。

3.3 巨視的スケール現象の過渡効果

これらの接触角に対する過渡の効果の発生メカニズムを検証するために、測定分解能 (8.6 μm) よりも壁面に近い領域と遠い領域とに分けて、そのいずれの領域での効果が大きいかを検証した。本節では測定分解能よりも外側の領域およびさらに接触線から離れた領域での流体力について検討する。

この領域では過渡時の接触角のずれに寄与する可能性がある流体力は粘性のほか、過渡項 ($\rho \partial u / \partial t$) および遠方の静止界面形状の違いによる静水頭 (重力項) である。これらの効果は界面での曲率

$$\kappa = \frac{h''}{(1 + h')^{3/2}} + \frac{h'}{(x + D_G/2)(1 + h')^{1/2}} \quad (4)$$

に表れるものと考えられる。ここで h は自由表面の鉛直方向位置を、 h' および h'' は dh/dx および d^2h/dx^2 を表す。しかしながら実験で得られる界面形状から上式に含まれる高次の微分量を得るのは測定精度上困難であるため、ここでは数値解析を用いて評価することとした。

まず、数値解析の精度を検証するため、定常計算の実施および理論値との比較を行った。計算は 3.1 節で示した定常実験での V_{CR} と θ_d の関係式を式(2)で変換したものを接触角に関する境界条件として行った。 V_{CR} は 10 mm/s とし、計算の物理

Fig. 10 Curvature on the surface for steady state condition ($V_{CR}=10$ mm/s).

時間は 1 s とした。なお、鉛直ガラス棒の運動は計算開始から 0.05 s 間で 10 mm/s まで加速させ、その後は 10 mm/s 一定とした。着目する $x < 1$ mm での界面形状は概ね 0.2 s 以内に定常に達した。

一方、理論値における曲率分布は、界面での垂直応力のバランスから得られる曲率の式

$$\kappa = \frac{-2Ca \sin \theta(x)}{x[\theta(x) - \sin \theta(x) \cos \theta(x)]} - \frac{\rho gh(x)}{\sigma} \quad (5)$$

と式(4)とから κ を消去して得られる h についての常微分方程式を 4 次のルンゲクッタ法で $x=1$ mm から数値積分することで求めた。なお、式(5)は第 1 項が粘性力、第 2 項が重力による寄与を表しており、第 1 項は接触線近傍を模したくさび状流れを Stokes 近似下で流れ関数を用いて解くことから導かれる[15]。

Fig. 10 に得られた界面曲率の分布を示す。 x が 0 に近づくにしたがって曲率が大きくなっていることがわかる。図から本数値計算は理論値とよく一致しており、こののちの解析に十分な精度を有していることが確認された。計算結果のプロットのうち x の小さい方から 2 点は理論値からのずれがやや大きい、これは体系端近傍で各物理量の微分を差分式で求める際の数値誤差によると考えられる。

過渡実験を模擬した数値解析も同様の手法で行った。ここでは EG100 を用いた実験のうち $A_G = 9000$ mm/s² に分類される実験結果の一つを選びだし、その実験での $V_{CR} - \theta_t$ の関係を多項式で近似したものを接触角の境界条件として用いた。

Fig. 11 Time trends of (a) the contact line position relative to the initial height (b) contact angle.

Fig. 12 Profiles of the surface obtained in the experiment and numerical simulation for $A_G = 9000$ mm/s² with EG100.

また、ガラス棒の運動については実験でのガラス棒の速度変化の測定値を線形近似したものを用いた。Fig. 11 に得られた接触線位置および接触角の時間変化を実験結果と併せて示す。図に示すように、数値計算の方がやや接触線の下降が速いが、概ね数値計算は実験を再現している。この計算における静止時および $V_{CR}=10$ mm/s、20 mm/s となったときの界面形状を Fig. 12 に示す。図には実験結果も併せて示すが、 $V_{CR}=20$ mm/s の時の $x < 0.5$ mm の領域において計算結果が実験結果をやや下回っているほかは両者はきわめてよく一致しており、過渡状態についても本計算が実験を正しく再現することが示された。

この結果に基づき、過渡項が界面形状に与える影響の抽出を行った。抽出は、過渡実験を模擬し

Fig. 13 Curvature except contribution of the gravitational term for transient condition.

た数値計算から得られた界面形状の曲率のうち、静水頭による寄与分を引くことにより過渡項と粘性項の寄与のみとしたもの (κ_{tv} とする) を理論定常値と比較し、両者の偏差を検討することで行った。なお、理論定常値で用いる接触角は模擬している過渡実験における $V_{CR} - \theta$ の関係から得られる値を用いた。

Fig. 13 に $V_{CR}=10$ mm/s および 20 mm/s の時の κ_{tv} の分布を示す。いずれの結果とも x の減少に伴って x に逆比例して増加する粘性項の影響により増加している。数値計算結果は $x < 10^{-2}$ mm では理論定常値と非常に良く一致しているが $x > 10^{-2}$ mm の領域ではずれている。このずれは過渡項によるものであるが、ずれがこの領域 ($x > 10^{-2}$ mm) に限られていることは、ガラス棒が加速することによって発生する流体の加速 (過渡項) の影響は $x > 10^{-2}$ mm でしか顕著とならないことをも示している。また、 $x < 10^{-2}$ mm の領域で見られる数値計算と理論定常値のわずかな差異 ($V_{CR}=20$ mm/s のケースで $x=10^{-3}$ mm において約 0.5 mm $^{-1}$) は、定常時の接触角に基づいた理論定常値とこの図で示した理論定常値 (過渡時の接触角に基づく) との差 ($x=10^{-3}$ mm において約 5 mm $^{-1}$) よりも小さかった。すなわち、流体の過渡運動は実験における固体の (微視的スケールの) ごく表面から接触角測定点 ($x=8.6$ μ m) の間の界面形状 (そこでは粘性の効果が卓越) には影響を与えてはならず、過渡時の接触角の定常時からのずれの主要因と

Fig. 14 Microscopic dynamic contact angle for EG100.

はなっていない、ということがわかる。

また、図には示さないが、静水頭による寄与は $x < 10^{-2}$ mm では 10^{-1} mm $^{-1}$ のオーダーではほぼ一定であり、接触線近傍の形状にはほとんど影響を及ぼしていなかった。

これらのことから、過渡実験における接触角の定常値からのずれは、本数値計算モデルで考慮できていない要因、すなわち、微視的接触角の速度依存性などが変化したことが原因であることが示唆される。

3.4 微視的スケール現象の過渡効果

式(1)に基づけば微視的スケールでの挙動は微視的スケールの代表長さ l_m と微視的接触角 θ_m とで表される。しかし、これらの物理量については分子動力学を用いた解析的研究もおこなわれてはいるものの[16-18]、その詳細は未だ不明である。このため、多くの場合、便宜的に両者は一定の値とされ、特に θ_m については式(3)の経験式に倣って静止接触角に等しいと仮定されることが多い。しかし Ramé ら[19]が実験的に示しているように、 l_m と θ_m のどちらかもしくは両方が Ca 数に依存して変化することがある。そこで、ここでは l_m を分子スケールの大きさとして 1 nm で固定し、そのときの θ_m の振る舞いを調べることで微視的スケールにおける現象の把握を試みた。

θ_m の値は式(1)で θ に実験で測定された接触角を、 x に $x_E (=8.6$ μ m) を代入して求めた。Fig. 14 には EG100 を用いたときの θ_m を示す。これを見ると、微視的接触角もガラス棒加速度への依存性を示し、いずれも定常時の微視的接触角よりも小さな値となっている。また、 $A_G=9000$ mm/s 2 では $V_{CR}=18$ mm/s で、 $A_G=6000$ mm/s 2 および 3000 mm/s 2

Fig. 15 Microscopic dynamic contact angle for $A_G=9000 \text{ mm/s}^2$.

では $V_{CR}=10 \text{ mm/s}$ でそれぞれ θ_m の傾きが変化しているが、これは 3.2 節でも述べたようにこれよりも V_{CR} が低い領域では局所の液膜の影響があったためと考えられる。一方、それよりも V_{CR} の大きな領域については $A_G=3000 \text{ mm/s}^2$ のケースではほぼ定常値に近い値となっているが、それ以外のケースでは傾き、値とも定常値に比べて明らかに小さい。本実験では θ_t および θ_m は時間的にほぼ単調増加しているので、過渡実験における θ_m が定常時よりも小さくなったことは、瞬時の力学的バランス等の変化による接触角の減少のみでなく、 V_{CR} の増加から要求される θ_m の時間的増加に対して実際の θ_m の時間的増加が遅延した可能性も示唆される。

また Fig. 15 には 3 つの試料液体を用いたときの $A_G=9000 \text{ mm/s}^2$ の場合の θ_m を示す。これを見ると、 V_{CR} の大きな領域を除き、3 つの試料液体での結果はおおむね同じ値をとっている。一方、定常時の θ_m は同図中に破線で示すように流体の粘性によって大きく異なっているので、加速運動による θ_m の減少の程度は粘性に依存していることになる。このことから、 θ_m を加速度に依存させている因子は粘性に依存することが推察される。なお、ここで得られた θ_m の値は l_m の取り方に依存するため、Fig. 15 に示した θ_m の粘度への依存性は必ずしも普遍的とはいえないが、 l_m は根号内で対数関数となっていること、また、 θ_m が l_m を含む項の $1/3$ 乗となっていることから、 l_m の値の選び方の影響は小さいものと考えられる。

以上のことから、微視的接触角を接触線の加速度に依存させる要因は、粘性に依存し、かつ微視的接触角を低下させるか、または微視的接触角の

時間的变化(増加)を遅延させる現象であると考えられる。

過渡実験での時間スケールがミリ秒オーダーであることを考えると、そのような傾向に合致するものとして Ramé らが示した分子緩和時間モデルが挙げられる[19]。Ramé によれば、 l_m ないし θ_m が Ca 数へ依存する最低の Ca 数が存在し、そのときの V_{CR} と l_m の値から特性時間が定義される。この時間は分子の配列が緩和するのに要する時間と考えることができ、粘性に依存して増加する。本研究の様に接触線運動の加速が生ずると、 V_{CR} の増加にともなって接触線が l_m の距離だけ移動するのに要する時間は短縮されるが、緩和時間が V_{CR} が増加する前の値で一定のままであると、分子の緩和が追いつかず接触角の変化に遅延が生ずることになる。ただし、Ramé が行った実験では、緩和時間がミリ秒オーダーの時間となるのは 1000 cP 程度の高粘度液体を用いた場合であり、定量的には本研究には合致しない。

また、これとは異なるメカニズムとして、静止時に形成される部分的な濡れ膜の存在も考えられる。前進する接触線の前方に濡れ膜が存在する場合には(見かけの)接触角はゼロに漸近すると考えられ、実験結果において過渡実験時の θ_m が定常時よりも小さかったことと定性的に符合する。また、本実験での固体棒上での接触線の相対移動距離は 1 mm 未満であり、そのような短い距離であるならば全表面積に占める割合は小さくともごく部分的な濡れ膜が表面凹凸の溝部分での毛細管力により伸長した可能性は否定できない。しかしながら Fig. 7 や Fig. 14 などでは濡れ膜の先端を超えたことによると思われる θ_t の階段状変化が比較的明確に表れており、これよりさらに遠方(すなわち V_{CR} が大きくなってから接触線が通過する領域)にも濡れ膜が存在していたかどうかは今回の実験では確認できなかった。

今後これらの微視的スケールにおける詳細メカニズムが解明される必要がある。

4. まとめ

接触線が過渡運動する際の前進接触線における動的接触角挙動を明らかにするため、試料液体の自由界面と垂直に交差するように設置した鉛直棒の加速運動を用いた実験および数値解析を行った。以下に得られた知見をまとめる。

- (1) 鉛直棒が加速運動する際の接触角は定常動的接触角よりも小さな値となった。また、その傾向は加速度が大きくなるほど顕著となった。
- (2) 試料液体の粘度が小さくなると加速度の影響は小さくなった。
- (3) 数値計算から、流体が加速運動することによる接触角への寄与は小さいことが示された。また、重力の影響も小さかった。これらのことは、巨視的領域での流体運動や外力が接触角に与える影響は小さく、微視的領域での現象が過渡時の接触角のずれの原因である可能性が示された。
- (4) 微視的接触角も加速度への依存性を示した。また、微視的接触角に作用している因子は、粘性に依存し、かつ微視的接触角を低下させるか、または微視的接触角の時間的变化(増加)をミリ秒オーダーで遅延させる現象であると考えられる。しかしその詳細は明らかにされなかったので今後解明する必要がある。

謝 辞

本研究の一部は(公財)立松財団の援助を受けて行われた。ここに記して謝意を表す。

記 号

A_G	: acceleration of the glass rod	[m/s ²]
Ca	: capillary number	[-]
V_{CR}	: contact line velocity relative to the solid	[m/s]
x	: horizontal distance from the glass rod surface	[m]
y	: vertical distance from the contact line	[m]
g	: gravitational acceleration	[m/s ²]
l_m	: microscopic length scale	[m]

Greek letters

μ	: viscosity	[Pa · s]
ρ	: density	[kg/m ³]
σ	: surface tension	[N/m]
θ	: contact angle	[rad or degree]
θ_d	: steady-state dynamic contact angle	[rad]
θ_t	: transient dynamic contact angle	[rad]
θ_m	: microscopic contact angle	[rad]

参考文献

- [1] Katoh, K., Wakimoto, T., Yamamoto, Y., Ito, T., Dynamic Wetting Behavior of a Triple-Phase Contact Line in Several Experimental Systems, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, Vol. 60, 354-360 (2015).
- [2] Hoffman, R., A Study of the Advancing Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 50(2), 228-241 (1975).
- [3] Voinov, O., Hydrodynamics of Wetting, *Fluid Dyn.*, Vol. 11(5), 714-721 (1976).
- [4] Cox, R.G., The Dynamics of the Spreading of Liquids on a Solid Surface. Part 1. Viscous Flow, *J. Fluid Mech.*, Vol. 168, 169-194 (1986).
- [5] Blake, T. D., The Physics of Moving Wetting Lines, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 299, 1-13 (2006).
- [6] Snoeijer, J. H. and Andreotti, B., Moving Contact Lines: Scales, Regimes, and Dynamical Transitions, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 45, 269-292 (2013).
- [7] Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J., Rolley, E., Wetting and Spreading, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 81, 739-805 (2009).
- [8] Dussan V., E. B., Ramé, E., Garoff, S., On Identifying the Appropriate Boundary Conditions at a Moving Contact Line, *J. Fluid Mech.*, Vol. 320, 97-116 (1991).
- [9] Ito, T., Hiruta, S., Shimura, R., Katoh, K., Wakimoto, T., Yamamoto, Y. and Noda, S., Experimental Investigation on the Effect of Accelerating Motion of Contact Line on the Dynamic Contact Angle, *Trans. JSME*, Vol. 80(809), FE0004 (2013).
- [10] Xu, S.-H., Wang, C.-X., Sun, Z.-W., Hu, W.-R., The Influence of Contact Line Velocity and Acceleration on the Dynamic Contact Angle: An Experimental Study in Microgravity, *Int. J. Heat Mass Trans.*, Vol. 54, 2222-2225 (2011).
- [11] Carlson, A., Do-Quang, M., Amberg, G., Dissipation in Rapid Dynamic Wetting, *J. Fluid Mech.*, Vol. 682, 213-240 (2011).
- [12] Kawamura, T., Kuwahara, K., Computation of High Reynolds Number Flow around a Circular Cylinder with Surface Roughness, *AIAA Paper* 84-0340 (1984) (doi: 10.2514/6.1984-340).
- [13] Amsden, A. A. and Harlow, F. H., The SMAC Method: a Numerical Technique for Calculating Incompressible Fluid Flows, Los Alamos Scientific Report LA-4370 (1970).
- [14] Šikalo, Š., Wilhelm, H.-D., Roisman, I. V., Jakirlić, S. and Tropea, C., Dynamic Contact Angle of Spreading Droplets: Experiments and Simulations, *Phys. Fluids*, Vol. 17, 062103 (2005).
- [15] Huh, C. and Scriven, L. E., Hydrodynamic Model of Steady Movement of a Solid/Liquid/Fluid Contact Line, *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 35(1), 85-101 (1971).

- [16] Qian, T., Wang, X.-P. and Sheng, P., Molecular Scale Contact Line Hydrodynamics of Immiscible Flows, *Physical Review E*, Vol. 68, 016306 (2003).
 - [17] Ito, T., Hirata, Y., Kukita, Y., Molecular Dynamics Study on the Dependence of Contact Angle on the Speed of Contact Line, *J. Power and Energy Systems*, Vol. 2(2), 467-478 (2008).
 - [18] Ren, W., E, W., Boundary Conditions for the Moving Contact Line Problem, *Phys. Fluids*, Vol. 19, 022101 (2007).
 - [19] Ramé, E., Garoff, S., Willson, K. R., Characterizing the Microscopic Physics near Moving Contact Lines Using Dynamic Contact Angle Data, *Phys. Rev. E*, Vol. 70, 031608 (2004).
-