非混合液—液界面における表面張力の測定 Measurement of the Interface Tension of Immiscible Liquids Interface

○正 染矢 聡 (産総研)

正 宗像 鉄雄 (産総研)

Satoshi SOMEYA and Tetsuo MUNAKATA, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-2-1
Namiki, Tsukuba, Ibaraki

Interface tension and temperature coefficient of its gradient between silicone oil (KF96L-2cSt, 5cSt, KF96-10cSt, 20cSt) and fluorinert (FC-40, 3283) were measured. They are very important property when the flow affected by marangoni effect is investigated in a laboratory. Marangoni force due to the gradient of surface tension often affects a flow in a crystal growth process on the ground. In order to damp marangoni convection, applying a liquid encapsulation system has proposed. However, even with the encapsulant, marangoni convection may be still a big problem on the micro gravity condition.

The interface tension was measured by using a commercial interfacial tensiometer based on the pendant drop method at first. However, its measurement accuracy was not so high for our targets, that is, relatively small interface tension and its temperature dependency. Therefore, the interface tension was also measured with an image processing technique. The standard deviation of each measured value was less than 0.03 mN/m.

Key Words: Interface Tension, Pendant Drop, Immiscible Liquid, Temperature

1. はじめに

自由液面・界面上に温度(または濃度)分布が存在する場合,これらに起因して界面・表面張力分布が生じて,張力の弱い側から強い側へ,マランゴニ対流と呼ばれる流れが生じることがある。マランゴニ対流は微小重力環境などレーリー数の小さい条件下で特に顕在化し,その発生や強さは表面張力温度係数に強く影響されるマランゴニ数($Ma = \sigma \Delta T H / \mu \kappa$, (μ, ν, κ, β は粘性係数,動粘性係数,熱拡散係数,熱膨張率, ΔT は温度差で σ は表面張力温度係数の絶対値。))によって評価される。特に微小重力下では密度差に起因する浮力対流の代わりにマランゴニ対流が流れを支配する他,地上でも融液からの単結晶育成過程などで流れ場に大きな影響を与える。一方,マランゴニ対流を抑制する一手段として封止液体を用いる方法が提案され, GaSa, InPなどの単結晶製造分野では実用化されている。高品位結晶や新材料製造などの面で注目されている宇宙環境での結晶育成においては,材料(融液)の飛散を防止する効果も期待できるため Doi, T. ら⁽¹⁾が EFZ 法を提案するなどしている。しかしながら微小重力環境では浮力の効果がないため,封止液体によってある程度は抑制されるものの,液-液界面上での温度差に起因したマランゴニ対流が発生する。液-液界面でのマランゴニ対流についてはシリコンオイルとフロリナートを用いて地上でも基礎実験⁽²⁾⁽³⁾が行われており,これらの実験では作動液体の表面張力温度係数が非常に重要なパラメータとなるものの,これらに関する研究⁽⁴⁾はあまり多くない。

大坪ら⁽⁴⁾は3種類のフロリナート(FC-40(2.2cSt at 25°C), FC-43(2.8cSt), FC-70(14.0cSt))とシリコンオイル(KF96L-2cSt)との界面張力温度係数及びこれらの経時変化をウィルヘルミ法を利用した計器を用いて測定している。しかしウィルヘルミ法ではプレートに対する両液体の濡れ性が計測結果に大きく影響するため,フロラードなどを用いてシリコンオイルに濡れ難くしても計測の信頼性にやや不安が残る。また物性値計測という面では複数の手法を用いて同様の計測を行うことが望ましいと考えられる。そのため本研究ではペンダントドロップ法を採用してフロリナート(FC-40, FC-3283)とシリコンオイル(KF96L-2cSt, 5cSt, KF96-10cSt, 20cSt)との界面張力を計測した。

2. 実験装置

実験では市販されているペンダントドロップ式の界面張力計((株)協和界面科学, PD-X)と外径 15~32G までの注射針を採用し,測定用セルの周囲に恒温水を循環させて温度を制御した。シリコンオイルとフロリナートとの密度差は 1g/cm^3 と大きい上,フロラードなどを利用した場合でも低粘度のシリコンオイルの注射針(ステンレス製)によく濡れるため,鉛直下向きの針を用いて比重の大きなフロリナートの液滴を保持することは非常に難しい。各実験条件で安定した液滴保持をするため注射針は 1G ごとに内径の異なるものを 18 本用意し,これらを鉛直上向きにしてフロリナート中にシリコンオイルの液滴を形成することとした。また,針に沿った液滴の濡れあがりを抑制するため,注射針の外側には大坪ら⁽⁴⁾同様にフッ素系撥水撥油処理剤((株)INT スクリーン製 304H)を塗布した。なお,ペンダントドロップ法の場合,液滴と注射針との接触角や付着力は液滴の保持のし易さという点以外では計測に影響しない。

使用した界面張力計は 0~50mN/m の範囲における測定精度がカタログ値で $\pm 1\text{mN/m}$ とされており,界面張力が 3~10mN/m,その温度係数が $0.03\sim 0.05\text{mN/m}\cdot\text{K}$ と予想される⁽⁴⁾本研究に利用するには精度が不足している。そのため各液体・温度条件で 50 回ずつの測定を行い,これらの平均値として界面張力を求めた。更に PD-X で形成した液滴の画像を直接 PC に取り込み,画像処理によって独自に界面張力の評価を行った。

3. 測定結果

3.1 PD-X による計測結果

本研究で用いた液体の組み合わせの場合,形成できる液滴の幅は 1mm 程度であり,PD-X 上及びそこから PC へ出力される画像(640x480, 8bit_gray)上で 120pixel 程度である。PD-X ではこの画像をモニタ上で見ながら Fig.1 の A1, A2, P, B1, B2 をマウスで指定する。すなわち 1pixel 単位の大きさで液滴形状の代表パラメータ⁽⁵⁾を取得する。機器の表示分解能は 0.1mN/m である。界面張力計(PD-X)の校正は付属の専用シルエット(3 種類)を用いて行い,それぞれ誤差 $\pm 0.1\text{mN/m}$ 程度であった。PD-X による計測結果を Fig.2 に示した。直線は最小自乗近似で得たものであり,実線が

FC-40, 破線がFC-3283との界面張力を表し, 図の下方ほど動粘度の小さいシリコンオイルとの界面張力を示している. また, FC-40と空気との界面張力も計測した結果, 25℃におけるカタログ値16mN/mに対し, 平均15.65mN標準偏差は3%程度であった. Fig.2中の計測結果についても多くの場合, 標準偏差は計測値の3%程度であった. 機器の公称精度($\pm 1\text{mN/m}$)の10倍程度の確度で計測できたことになる. そこで本計測結果を大坪ら⁽⁴⁾の結果と比較すると, 空気-FC40, KF96L(2cSt)-FC40の組み合わせにおける界面張力温度係数は大坪ら⁽⁴⁾の場合それぞれ0.078, 0.044, 本研究(PD-X)ではそれぞれ0.094, 0.042であった. 後者は比較的良く一致しているが, 前者は20%弱の差がある. また, Fig.2の各直線の傾きを調べても特に一定の傾向もみられず係数値もばらついているため, 係数算出のための測定点が少ない点を考慮しても, 本計測はやや信頼性にかけられていると考えられる.

3.2 画像処理による算出結果

液滴の形成・保持などには市販の計測器の利用が適しているが, 液滴形状の検出手動かつ1pixel単位で行う点が計測器の信頼性低下につながっていると考えられるため, 観測カメラの出力を直接PCに取り込んで画像処理によって液滴形状を検出する. まず初めに0.5mm間隔の正方格子板を注射針と同じ位置に設置・撮影し, 画像上の座標と物理座標との関係を3次多項式に最小自乗近似する. これによってできるだけ画像の空間的ひずみを取り除く. 次に画像領域全体をスキャンし, Fig.1中のA1, A2や液滴頂点(P), 注射針の位置の初期値を与え, 液滴の中心軸(対称軸)を再帰的手法で算出する. 最後にFig.1中の5点と d_e , d_s を求め, Ambwani⁽⁶⁾らの式を利用して界面張力を得る.

本手法でFC-40と空気との界面張力を計測した結果, 平均16.62mN/m, 標準偏差はその0.8%であった. Fig.3は本手法による計測結果で, 標準偏差は最大で0.8%, ほとんどの場合で0.4%程度であった. 空気-FC40, KF96L(2cSt)-FC40の組み合わせにおける界面張力温度係数はそれぞれ0.0862, 0.0446であった. 界面張力温度係数は各フッロリナートに対してシリコンオイルの動粘度が大きくなるほど小さくなり, KF96L(2cSt)とFC-3283との間の張力温度係数が最大で0.0471であった.

経験式の利用などの他, 本手法の精度に決定的な影響を与えているのは撮像システムである. これにより現時点では解析方法によらず, 測定精度の向上はあまり期待できない. すなわち張力・粘度や密度などの関係により大きな液滴を形成することが困難である一方, バックライト撮影が可能な精密正方格子の作製が難しいため, 十分な精度で校正しつつ画像解像度を上げることが困難である. そのため経験式を利用しない手法に発展させつつ, 撮像系も独自のものを構築する予定である.

4. まとめ

市販の計測器と画像処理を用いてマランゴニ対流の基礎実験で重要となる非混合2液間の界面張力, 界面張力温度係数を計測した.

参考文献

- (1) Doi, T. et al., Phys. Fluids A, 5-8(1993), 1914.
- (2) Azuma, H. et al., IUTAM Symp. Bremen, 205.
- (3) 染矢, マイクログラビティ応用学会誌, 19-4(2002), 251.
- (4) 大坪, マイクログラビティ応用学会誌, 18-1(2001), 29.
- (5) Andreas, J.M. et al., J. Phys. Chem., 42(1938), 1001.
- (6) Ambwani, D.S. et al., Surface and Colloid Science, 2(1979), 93.

Fig.1 Shape parameter of a pendant-drop

Fig.2 Interface tension measured by PD-X tensiometer

Fig.3 Interface tension estimated with