Award Lecture Article

Development of New Rheology Measurement Systems Using Electro-Magnetic Interaction

Keiji SAKAI[†]

Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan

In this paper, I introduce some kinds of measurement methods of mechanical properties of liquids utilizing electro-magnetic interaction. In the conventional methods of viscosity measurement, almost all of the apparatus employ mechanical probes in touch with the sample materials, which is directly driven through the mechanical shaft. For the remote measurement of the rheological properties, my laboratory developed some methodology using electric and magnetic forces. First, I introduce the electric tweezers system to observe local mechanical information near the sample surface. A metal electric needle set just above the surface applies a local electric field, which slightly picks up the sample surface with the Maxwell stress. Second, I explain the high-speed measurement of the surface tension and the viscosity, in which a non-contact handling technique of the trajectory and shape of the flying micro liquid droplets are employed. Some related topics concerning the molecular dynamics are also given. Finally, the electro-magnetically spinning system is shown, in which an electrically conductive rotation probe is driven by inducing a temporally modulated magnetic field. Some industrial application utilizing the feature of remote sensing are also shown.

Key Words: Rheometry / Remote sensing / Electromagnetic interaction

電磁力を利用した新規高精度レオロジー計測手法の開発

酒井 啓司[†]

(原稿受理：2020年9月21日)

1. 緒言

筆者が初めてレオロジー学会に参加したのは、実はそれほど古いことではなく2005年に豊橋で開催されたレオロジー討論会であった。とはいっても申し訳ないことにその当時はまだ学会員ではなく、新しく試作した「非接触で表面近傍の粘性を測定する装置」をメーカーの担当者とともに企業展示会場で宣伝するために参加させていただいた。その後すぐにレオロジー学会に入会して（「学会に入会」は「頭痛が痛い」と同じで変だろうか？）、以来、粘弾性をはじめとする流体の力学物性を計測するさまざまな装置作りに励んできた。自分なりに毛色の異なる多様な装置作りをしてきたつもりであった…のではあるが、さて今回、賞をいただいたその題目は「電磁力を利用した新規高精度レオロジー計測手法の開発」というもので、なるほどすべて電磁力を利用していたのかと自分でも感心した。

「ニュートン粘性」、という言葉があるくらいであるから、粘性の歴史は少なくともニュートンの17世紀くらいまでは遡るはずである。しかしその測定法の歴史は意外と浅く、例えばキャノンフュンスケ型の粘度計が文献に登場するのは

1938年¹⁾、粘性が重要な役割を果たすEinsteinのブラウン運動の理論²⁾（1905）よりもだいぶ新しい。言い換えれば現代の技術をもってすればレオロジーの計測技術にはまだまだ新しい開拓の余地があるはずで、我々も微々たる速度ではあるがその「余地」を探して今日に至った。

もちろんその中で「電磁力を利用する」という統一感や使命感をもって何かを考えてきたわけではなく、結果としてそうなっただけなのであるが、せっかく教えていただいたので、それでは遠慮なく「電磁力を利用した」という特色を強調しながら、これまでに作製してきたレオロジー計測法について振り返らせていただく。一方で、オリジナルの成果はその当時の発表文献をご覧頂けるため、それらには掲載されていない研究の「レオロジー的な」側面についても紹介させていただく。

2. Maxwell応力を利用したレオロジー顕微鏡

まず最初に先に触れた「非接触で表面近傍の粘性を測定する装置」である電場ピックアップ法について紹介する³⁾。実はこの装置の前に、同じような原理を用いた「レーザーピックアップ」という手法を開発していた^{4,5)}。これをごく簡単に紹介する。光が空中（屈折率 ≈ 1 ）から媒質中（屈折率 > 1 ）に入射すると、波長 λ が縮むことに伴って光子の運動量（ $=h/\lambda$ ）が増加する。この増加分を獲得するために光子

[†] 東京大学生産技術研究所
〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1
E-mail: ksakai@iis.u-tokyo.ac.jp, Tel: 03-5452-6121

は界面を後方に蹴飛ばして進むのだが、この際に界面が受ける反作用により界面の形がわずかに歪む。この歪を計測して表面張力を求めるという原理で、加える力が非常に小さいために、水油間の界面が相溶する臨界現象などの観察に用いることができる。この手法の欠点は試料が透明でなければならぬ点で、このため一般的なレオロジー計測には不向きである。この欠点を、同様の原理を採用しながら解決しようと開発したのが、我々が「電場ピックアップ」と呼ぶ手法である。

空間に電場があると、空間には電気力線を縮めようとする向きに、また隣り合う電気力線力が反発しあう向きに力が働く。これを Maxwell 応力と呼ぶ。誘電率が異なるふたつの媒質の界面では一般に電気力線が折れ曲がるため、この Maxwell 応力が不連続に変化し、このため界面にはその差分の力が働く。媒質が流体であるとき、この応力を利用してその表面を変形させ、変形の大きさから表面張力を、さらに変形に要する時間から粘性を求めることができる。電場印加時の最終的な形状では、この Maxwell 応力と、界面の変形によってもたらされるラプラス圧が釣り合っている。この手法の特徴は、界面そのものに力が加わるため、例えば塗装後の塗料など表面の近傍の粘性測定が可能になることである。

ところで上記の説明では、Maxwell 応力は当然、界面に垂直にのみ働くような記述がされているがそれは正しいのだろうか？ 応力であるからそれはテンソルであって、Maxwell 応力の場合、その正しい記述は、

$$T_{ij} = E_i D_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} \quad (1)$$

である。仮に界面が x - y 平面であったとすると T_{xx} や T_{yy} は、界面に沿って働くずり応力となる。このずり応力が界面を挟んで不連続になると、例えば気液界面の場合には厚みゼロの界面でこの応力の不連続を持ちこたえなければならず、釣り合いの式が成立しない。しかし安心してほしい。二つの領域 1 と 2 に挟まれた界面における接線方向の境界条件は、 $E_{1,x} = E_{2,x}$ 、また法線方向の境界条件は、 $D_{1,z} = D_{2,z}$ となって、この条件を (1) に代入するとうまいことに応力テンソルの非対角項は界面を挟んで一致し、このため界面が持ちこたえるべきずり応力といったものは生じず、物質が液体であっても流れ続けずにすむ。しかしこの結果は「液体の表面は面に沿った方向の力を持ちこたえられない」という力学的な、あるいはモノの性質的な事情とは全く関係なく、予定調和的に保証されていることはちょっと不可思議に思える。

さて電場ピックアップ法の動作を示す模式図と、表面の典型的な挙動を Fig. 1 に示す。電圧を印加する電極は初期のころは針状であり、この場合、針の先端部に点電荷が置かれていると近似してよい。電場の大きさは針先端からの距離の 2 乗に反比例するため、Maxwell 応力が加わる範囲はほぼ針と試料表面間の距離 w と同程度となる。このため針を上下させて w を変化させれば、測定の横方向の空間分解能が変化することになる。もちろん空間分解能は高い方がよいのだが、以下のようにこの w の掃引は別の情報を与える。

応力の印加に伴って液体試料が流動変形するとき、その速度が十分に遅く、具体的には音速より小さいときには液体は非圧縮性を持つと考えてよい。電場によって誘起される変形が渦なしであれば、速度ベクトル (v_x, v_z) は速度ポテンシャ

Fig.1 Surface deformation induced by the electric tweezers. The abscissa is normalized by the characteristic time of $\tau = w\eta/\sigma$, where w is the gap between the needle tip and the surface, η and σ are the viscosity and surface tension of the samples.

ル ϕ を用いて $v_x = \partial\phi/\partial z$, $v_z = \partial\phi/\partial x$ と記することができる。さらに面に沿った方向には波に形の関数形 $\sim \exp(ikx)$ を仮定し、これを非圧縮条件 $\partial v_x/\partial x + \partial v_z/\partial z = 0$ に代入すれば、 ϕ の z 方向の関数形は $f(z) \sim \exp(kz)$ あるいは $\sim \exp(-kz)$ であることがわかる。つまり非圧縮条件下では表面現象はその横方向の空間サイズ程度に、深さ方向にも局在する（局在するから表面現象というのだが…）。

つまり針と試料表面の距離を変化させると、横方向の分解能に加えて粘性測定を行おうとする表面からの試料深さも変えることができる。例えばペンキのような材料が、塗布後に表面から徐々に硬化して皮張りなどの現象が起きているとき、針を十分に離して振動変形を誘起すると「どんぶらこ」と流体が動いているように見えるが、針を近づけてゆくにしたらがって固体の薄膜が「びくっ」と折れ曲がるような現象に変化する。以上、非常に学術的でない説明と表現であるが、ご容赦いただきたい。

基本的な使い方は、例えば矩形波の電圧を印加してその後の変形の指数関数的な変化から、表面張力と粘性の比を求めるというものである。変形の大きさは表面張力に反比例するので、原理的には応答の大きさと速度から表面張力と粘性を独立に求めることができる。Fig. 1 にはほぼ同じ表面張力を持つが、粘性が 10 倍異なる粘度標準液を試料として得られた、応答の時間変化のグラフを示されている。横軸は時刻を粘性と針と表面との距離で規格化している。

その後、針を板に替えて 2 次元的な変形を測定する手法や、基板側に電極をパターン化して描く手法など、さまざまな亜種が生まれている^{6,7)}。詳しくは参考文献などをご覧ください。

3. 微小液滴制御による物性計測

レオロジーではもっぱら粘弾性を扱うことが多いが、流れを調べる上でその表面の形態を支配する表面張力もまた一つの重要な物理量である。特に液体の空間的なサイズが小さくなると（慣性エネルギーや粘性損失は大きさの 3 乗に比例するが、表面エネルギーは大きさの 2 乗に比例するので）表面の効果がより顕著に現れる。例えば直径 10 μm の液滴が、インクジェットプリンターでの射出速度 10 m/s で撃ち出されるとき液滴の運動エネルギーと表面エネルギーはほぼ同程度である。逆にこの「2 つの自由度にエネルギーが等分配される」ことが、インクジェットとして液滴を最も打ち出し

やすい条件となる。サイズの微小化は同時に現象の高速化につながる。以下に紹介する高い時間分解能を持つ表面張力測定では、この液滴の微小化による変形の固有振動数の高周波化がカギとなっている。

さてインクジェット印刷のインクには実にさまざまな成分が含まれている。家庭用のプリンターでは溶剤が水であることが多いが、その水にまずは色を付けるための顔料や染料を入れる。その顔料が凝集しないように、親水性のポリマーを添加し、さらに紙に着弾したときに速やかに浸み込むように（と信じて）、界面活性剤を混ぜる。これに粘性を調整する親水性の溶媒を加える。これらの成分それぞれにレオロジー的に解決すべき問題があるのだが、ここでは界面活性剤の挙動について考える。

界面活性剤は両親媒性分子であって一分子中に親水部と疎水部を有しており、表面では親水部を水中に疎水部を空中に向けて吸着し、表面エネルギーを下げる。ではこの吸着に要する時間を概算してみる。表面張力を十分に下げするためには表面にほぼびっしりと分子が吸着する必要がある。ここで分子の断面積を A とすれば、十分な単位面積当たりの吸着量は $\Gamma \sim 1/A$ の程度である。界面活性剤の濃度を c とすれば、この面密度 Γ の分子膜を形成するためには深さ $l \sim \Gamma/c$ のところまでの界面活性剤分子が表面にやってこなければならない。ここで分子の拡散係数を D とすれば、分子が距離 l を拡散で移動するために必要な時間は $\tau \sim l^2/D$ の程度となる。典型的な界面活性剤として例えばドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を考えると、 $A \sim 50 \text{ \AA}^2$ 、 $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ の程度であり、また濃度として臨界ミセル濃度を用いると、吸着時間 τ は $100 \text{ }\mu\text{s} \sim 1 \text{ ms}$ の程度となる。ちなみに臨界ミセル濃度を越えた量の界面活性剤を仕込んでも、ミセルが崩壊する時定数の方が一般的な表面への吸着時間に比べはるかに長いので、吸着時間の短縮の役には立たない。

実際にインクジェットの液滴が、紙に到達するまでにかかる時間は $100 \text{ }\mu\text{s} \sim 1 \text{ ms}$ の程度であり、こうなると紙に浸み込むために仕込んだはずの界面活性剤が、ちゃんと液滴の表面に届いて濡れ性の改善に役に立っているのかは微妙である。しかも上記の概算は最も小さい部類の、すなわち最も拡散が速いと考えられる分子について、その実効的な最大濃度を仮定しているのだから、一般には吸着時間はこれより大きくなる。

このため溶液に新しい表面が形成された後、分子吸着量が時間的にどのように増加するか、あるいは表面張力が時間に対してどのように減少するか、を知ることが重要になる。ここでは例としてインクジェットを上げたが、例えばスプレーで塗装をする場合や、水と油を混合して乳化させる場合など、この動的表面張力はさまざまな工業プロセスを支配する重要な物理量である。

ではこれまでの高速の表面張力測定について述べる。現在、最も広く用いられている動的表面張力の測定法は最大泡圧法である。この方法では試料液体中に置かれたノズルに空気を送り込んでその先端に気泡を発生させる。その際の最大圧力は気泡の曲率半径がノズル半径と同じになるまで成長したときに現れ、これがラプラス圧の表式を通して表面張力を与える。送り込む空気の流量を増加させると、泡の発生頻度が大きくなり、この頻度の逆数が動的表面張力の時間軸の値を与える。

しかしこの手法による表面張力測定の時間分解能はカタク

グスベックで 1 ms 、実際には 10 ms 程度が限界である。ノズル径を小さくすれば、泡の発生頻度が上昇して時間分解能が改善するように思えるが、径の微小化に伴い最大泡圧がそれに逆比例して増加し、ノズル内部に溜まる気体の量が増えて、いったん泡を放出した後初期状態に落ち着くまでの時間が増加してしまう。この手法の良い（？）ところは、泡の吐出の高速化に伴い試料液体の慣性と粘性の効果で、一見するとより早い時間領域ではより大きな（見かけの）表面張力が現れるところで、このため本来は非常に高速の吸着を示す液体表面であっても、測定可能な時間領域に表面張力の（正しい方向の）時間変化らしきものが現れる点にある。

このような装置の特性もさることながら、やはり時間分解能が ms ではものたりない。そこで我々は、 $100 \text{ }\mu\text{s}$ の時間分解能で、正しく表面張力の時間変化を追跡する手法を考案した⁸⁻¹³⁾。

この手法ではノズル先端から試料液体のジェットを吐出し、それを周期的に分裂させて微小液滴列を生成する。Fig. 2 にその様子を示す。吐出された瞬間が新しい表面が生成された時刻になり、その後、空中を飛翔しながら表面形成後の時間が経過する。この液滴列の生成には Rayleigh の不安定性を利用する。2次元の表面では上に凸の部分は曲率によるラプラス圧の分だけ圧力が上昇し、逆に凹の部分は圧力が減少する。このため凸部から凹部に流れが生じて表面は水平に戻る。一方、1次元すなわち液体のジェットの場合は、くびれた部分ではジェットに沿った方向の凹の効果よりも円周方向の曲率半径が減少する効果の方が大きくなり、このためジェットの半径の揺らぎはむしろ成長する。この成長速度は軸方向の周期構造がジェットの直径程度のときがいちばん大きく、これを利用してジェットの射出圧力に変調を与えることで、周期的な液滴列を生成することができる。この印加周波数が既知であるため、液滴生成後の時間すなわち液滴の年齢は、ノズルからの液滴の個数を数えることで容易にわかる。

液滴の表面張力は、液滴の固有振動周波数を測定して決定する。表面張力は液滴を真球に戻す方向に働くばねであり、いったん変形した液滴はこのばねを復元力として振動する。この角振動数 ω および時間減衰 Γ は液滴の半径を R 、液体の密度を ρ 、表面張力を σ 、粘性を η として次式で与えられる。

$$\omega = \sqrt{l(l-1)(l+2) \frac{\sigma}{\rho R^3}}, \quad \Gamma = \frac{5\eta}{\rho R^2} \quad (2)$$

問題は飛んでいる液滴をいかに振動させるかである。この研究のもっとも初期の段階では、対抗するノズルから2個の液滴を同時に射出し、それらを正面衝突させることで変形を誘起してその後の振動を観察していた。このとき使用するノズルは上に述べた連続射出型ではなく、ガラスノズルを圧電素子で押して液滴を飛ばすいわゆるオンデマンド型であり、これもまた我々の研究室が開発した自作品である。しかしこの

Fig. 2 High speed generation of air-borne liquid droplets. The diameter of the droplets is about $30 \text{ }\mu\text{m}$.

正面衝突の場合、それぞれの液体の位置を $0.1\ \mu\text{m}$ の精度で調整する必要があり、極めて熟練と忍耐を要する実験となる。このため実験を行う学生からはいたって不評をかこった。

そこで射出した後の液滴に空中で力を与える技術を考案した。従来から、空中の液滴に力を与えてその飛跡を制御する技術は工業プロセスでもよく用いられていた。いわゆる連続型インクジェットとして今でも利用されているこの技術とその欠点を紹介しよう。まず液滴の材料としては電解質を含む導電性の液体を用いる。さらに射出ノズルを金属製にして、ノズルから試料の液中を射出して、これが分裂して液滴になる位置に対抗する電極で挟み、ここに（無限大を電位ゼロとして）電圧を印加する。このとき液体の導電性により、千切れる直前の液中の表面は対抗電極による電位のために帯電し、そのすぐ後にちぎれて液滴になる際に電荷が残留し、結果として液滴が帯電する。

この後はいわゆるブラウン管と同じ原理で液滴を制御する。コンデンサー状の対抗電極により空中に電界を作り、クーロン力により液滴の飛跡を曲げる。連続型のインクジェットではインクを対象に向かって射出したいときには電界をかけて飛跡を曲げて射出孔を通し、オフのときには電界を切って液滴を直進させ、ガターと呼ばれる障害物にわざとぶつけてその後インクを回収する。

この手法には致命的な欠陥がある。それは液滴が帯電するために材料にそこそこの導電性が必要になる点である。つまり導電性のない油その他の有機液体には適用できない。そこで我々が提案したのが誘電力を利用した液滴への力の印加である。この原理はいたって簡単なもので、これを Fig. 3 に従って説明する。Fig. 3(a) は液滴の進行方向を曲げる配置であり、液滴の飛跡のごく近傍に細針上の電極を配置する（ここでは等間隔の液滴列から三・三・七拍子を切り出している。）。このとき飛跡を横切って電場の大きさに大きな勾配ができる。電界 E により生じる液滴の電気分極を P とすれば電気感受率を χ として $P = \chi E$ であり、このときの静電エネルギーは $W = -P \cdot E/2$ となって、電場の大きさの 2 乗に比例する。電場に空間勾配があれば、液滴の静電エネルギーが位置に依存するため、その空間微分として力が生じる。これが誘電制御である。

Fig. 3(b) では、液滴を挟んで対の電極が配置されている。この場合、液滴の重心位置は変化せず、液滴が電極方向に引っ張られることにより縦に伸びる。この場合はほぼ回転楕円体形状へと変化するため、その後の振動は近似的に(2)式におけるモード $l=2$ の振動となる。同じ配置で液滴が対電

Fig. 3 Non-contact manipulation of air-borne liquid droplets. (a) selective deflection of droplets, (b) deformation of a droplet, and (c) capture of a flying droplet, using dielectric interaction.

極に近づくときにだけ電界を印加し、その隙間を通り過ぎた瞬間に電界を切れば、液滴を加速することができる。タイミングを逆転すれば液滴の減速も可能である。さらに Fig. 3 (c) には特別に作製されたトラップ電極により、射出された液滴を空中で捕捉し静止させる様子を示す。

では実際の計測を紹介する。先端の細孔直径が数 μm ～数 $10\ \mu\text{m}$ 程度のガラスノズルから、コンプレッサーによる圧力で試料液体をジェット状に噴出させる。ノズルには圧電振動子を取り付けられており、これがコンプレッサーによる DC 圧力にわずかな正弦の変調を与える。この変調周波数を調整すると液体のジェットはレイリーの不安定性により等間隔で飛行する液滴列に自発的に分裂する。試料液体の表面はノズルからジェットが吐出する際に新たに生成されたものであり、この時刻が表面の年齢の基準となる。低粘性液体ではこの分裂はただちに進行するため、ノズルからの液滴の個数と生成周波数からある地点を飛ぶ液滴（表面）の年齢が割り出せる。

この液滴列を挟んで両側に針状の電極を置き、液滴が通過するタイミングに合わせて電圧パルスを印加し、誘電力によって液滴を変形させる。その後の液滴の振動状態は動画で記録され、その変形の周期から表面張力が、また減衰係数から粘性が求められる。ノズルを電極から徐々に遠ざけてノズルから観察位置までの距離を大きくしてゆけば、徐々によってお年寄りの液滴の表面張力を測定することになる。この計測の様子を Fig. 4 に示す。

Fig. 5 はこのようにして得られた界面活性剤水溶液の表面張力の時間変化である。試料は界面活性剤としては比較的低分子量の、すなわち水中での拡散係数が大きいドデシル硫酸ナトリウムである。また濃度は臨界ミセル濃度の数倍であり、すなわち体積当たりのモノマー濃度は可能な限りの上限である。ちなみにこの分子のミセルの会合-崩壊の緩和時間は、今注目している時間領域よりはるかに大きいことが知られて

Fig. 4 View of measurement software of dynamic surface tension.

Fig. 5 Dynamic surface tension of aqueous solution of 20 mM SDS. The circles are the experimental result and the solid line shows the simulation.

おり、すなわちミセルはこの高速の表面張力の緩和現象には寄与しない。図からわかるように 1 ms 以下の時間で表面張力が緩和していることがわかる。

その後の改良により現在では、長い時間領域へも測定範囲が拡張され、従来の最大泡圧法の時間領域とオーバーラップするまでになっている。この詳細については新しい報文をご覧ください。

4. 気体中を飛行する微小液滴列の軌跡安定化

この方法により、数 10 μs 域という超高速の表面張力測定が可能になった。さらにこの高い時間分解能を保ったまま、従来法と接続する 100 ms 程度までの超時間領域まで測定域を拡張できればあらゆる分子の吸着現象を追跡することが可能になる。

さらにこの誘電力を利用した微小液滴の変形ならびに飛翔制御技術は、液体の高速力学物性計測だけでなく、複数の微小液滴の衝突・融合過程を用いた微細構造を持つ機能性微粒子の作製などにおいて重要な役割を果たす。この過程では異種の液滴が融合した後、それが構造を形成するまである程度の時間を要することから、できる限り長い距離にわたって液滴列がその飛跡と距離間隔を安定に保ちつつ飛行することが望ましい。そこでここでは連続して飛行する液滴列の位置の安定化技術の一つについて紹介する。この話題は実は、気体の流れの安定性というレオロジー的な側面を持つ。

ではここで気体の粘性を高校の物理の範囲内で計算してみよう。一辺が L の立方体の中に質量 m の分子が N 個入っており、この分子は一方向に速さ c_0 で（すなわち 3 次元的には速さ $\sqrt{3}c_0$ で飛び回っている。一つの分子が一つの壁に単位時間あたりに衝突する頻度は $c_0/2L$ であり、また箱の中に置いた仮想的な面積 S を通過する分子の数は毎秒 $K = (c_0/2L) \cdot N \cdot (S/L^2)$ 個である。ここで分子数密度を $n = N/L^3$ とすれば、 $K = c_0 n S/2$ となる。さて、Fig. 6 のように気体中にずり流れがある場合を考えよう。速度勾配は z 方向に $(\partial v/\partial z)$ である。

面積 S を通過するすべての分子は、図のように平均自由行程 l だけ離れたところからやってくるものとする。上からやってくる分子は右向きの運動量 $m(\partial v/\partial z)l$ を持って面を通過し、また下からやってくる分子は逆に左向きの運動量 $-m$

$(\partial v/\partial z)l$ を持って面を通過する。このため面積 S を横切って単位時間あたりに上から下の通過する全運動量 M は

$$M = K \times 2 \times m(\partial v/\partial z)l = c_0 n S m(\partial v/\partial z)l \quad (3)$$

となる。さて、分子を球に近似してその半径を σ とすれば、平均自由行程と分子密度の関係は $nl = 1/4\pi\sigma^2$ で与えられ、面積 S を通過する単位時間あたりの運動量 M は

$$M = c_0 m(\partial v/\partial z) S / 4\pi\sigma^2 \quad (4)$$

となる。この運動量はまさに面 S に加わっている単位時間あたりの力積であり、このため S にはずり応力 $T = M/S = c_0 m(\partial v/\partial z) / 4\pi\sigma^2$ が加わっていることになる。これをずり速度とずり応力の関係を示す式

$$T = \eta(\partial v/\partial z) \quad (5)$$

と比べれば、気体の粘性は

$$\eta = c_0 m / 4\pi\sigma^2 \quad (6)$$

と計算できる。

ここで注目すべきは、気体の粘性は密度すなわち圧力には依存しないという点にある。野球中継で、たまに「この球場は高地にあるため空気が薄く、球がよく飛ぶ。」という解説者の言を聞くと、これは気体のレオロジー的には完全に誤りである。しかしその解説者は、後で述べるような気体の流体力学の奥深いところを解説しようとしているのかもしれない。一方で粘性が分子速度に比例するため、エネルギー等分配則 $m(\sqrt{3}c_0)^2/2 = (3/2)k_B T$ の関係から、温度に対してはその平方根に比例して増加する。（温度に対する依存性は液体の粘性と、その傾向は逆である。）

さてこのような気体の粘性の基礎知識を踏まえた上で、連続生成される液滴列の飛翔状態を安定化させるアイデアを説明しよう。これまで気体の粘性は圧力すなわち密度に比例しない、ということを説明してきた。つまり圧力を下げても気体のレオロジー的な性質は変化しない。この上で気体中を飛翔する微小液滴列の位置を安定化させるため、周囲の雰囲気気を排気して圧力を下げるのである。Fig. 7 に連続射出した液滴列がノズルから 100 mm の位置で飛行する様子をストロボ撮影したものである。液滴の生成周波数は 100 kHz であり、図では直径 30 μm の液滴が間隔約 100 μm で飛行している。Fig. 7(a) は大気中での様子であるが、液滴の位置が不安定なためにその像はボケており、また途中の衝突箇所以降は軌跡がいくつも見られる。一方で Fig. 7(b) は 1/50 気圧に減圧した場合であり、それぞれの液滴は明瞭に区別でき、また衝突による融合も確認できる。

先に述べたような、さながらベルトコンベアに乗せて次々に製品を製造するような液滴のプロセスにあっては、長距離又は長時間の工程を実現することが必要であり、さらに「動いてはいるが時間的には定常」な雰囲気の状態が望ましい。このためにはただ圧力を減じて乱れた気流の影響を排除することのみを考慮するだけでは不十分であり、これに加えて定常状態を早期に実現するための条件、及び気流の乱流化を防

Fig. 6 Schematic view of momentum transportation by gas molecules.

Fig. 7 Stabilization of flying droplets by pressure reduction. Flight in (a) atmosphere and (b) 1/50 atm observed for 100 mm apart from the emission nozzle.

止するための条件が必要になる。

それでは気体雰囲気中を慣性で飛翔する微小液滴の飛行の安定性について考えよう。ノズルから射出された後、液滴の形状は表面張力によってほぼ真球に保たれ、重力を受けながら慣性によって飛翔する。飛翔中の液滴の軌道を決定するのは、液滴に与えられた初速、重力及び周囲の雰囲気の流れであり、これは流体の運動方程式である次のナビエーストックス方程式に従う。

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} - \text{grad } p + \nu \Delta \mathbf{v} + \xi \quad (7)$$

ここで、 $\mathbf{v}$ の大きさは液滴の飛翔速度の程度であり、 ρ 、 η 、 p 、 ξ はそれぞれ雰囲気（空気）の密度、粘性、圧力、 ξ は外力である。上式において、飛翔する液滴の軌道の変動に寄与する項は右辺の4つの項である。このうち、液滴の軌道に最も大きな影響を与えるのは第2項、すなわち圧力の空間的な不均一に起因する圧力の空間勾配に関する項である。これはいわゆる風の影響であり、液滴の射出装置及び液滴の飛翔する空間を密閉することによって外気の影響、すなわち風の影響を排除することができる。一方、液滴を連続的に射出する場合、液滴の列はいわば一本の棒状の物体のように空間を進み、これにより空間を密閉する容器サイズの雰囲気の流れが生じる。ここで、雰囲気の圧力を低下させれば圧力 p の大きさそのものが減少するので、その空間勾配である $\text{grad } p$ の大きさも減少し、液滴の軌道の揺らぎを抑制することができる。これは、気圧の低い高山では風速が非常に大きくなりうるが（例えば、チョモランマ山頂では100 [m/s]）、気圧が低いために（例えば、同所では約0.3気圧）、人間の体が風から受ける力は、同じ風速における地上よりはるかに小さくなる、という事例と同じ原理である。

次に、気流の安定化に要する時間について考えよう。液滴の射出を開始してから雰囲気の流れが安定化するまでの時間は、前式によっておおよそ評価することができる。空間のサイズを L とすると、対流が安定化するまでの時間 τ は、式(7)における左辺の項と右辺第3項との比によって決まり、

$$\tau \sim L^2 \rho / \eta \text{ の程度となる。}$$

ここで、空間の大きさ L は、液滴の射出装置を収容し、かつ液滴の飛翔する飛翔軌道を含むもので、典型的には $L = 0.1$ [m]程度の大きさである。例えば雰囲気を大気圧の空気と仮定し、 $L = 0.1$ [m/s]、 $\eta/\rho = 10^{-5}$ [m²/s]であるとする、 $\tau = 1000$ [s]程度となる。これは、通常のインクジェット装置の稼働時間に比べ非常に長い。このように、液滴の射出を開始してから対流が安定するまでの時間は、数十分程度と非常に長くなる。この時間の間は雰囲気の流れは安定せず、液滴を長距離にわたって輸送する場合に大きな実用上の問題となる。

一方、前述のように気体の粘性は気圧によってほとんど変化しないが、気体の密度は気圧に比例する。このため気圧を下げ気体の密度を減少させることにより動粘性を増加させ、安定化に要する時間が減少する。別の言い方をすれば、運動量の拡散係数である動粘性係数を大きくして、容器内の運動量密度を平均化するための時間を減らす、ということになる。例えば気圧を1/50程度まで低下させれば対流が安定化するまでの時間は数十秒程度となり、実際の工業プロセスにおいてもこのくらいなら待つことができる。

次に飛翔する液滴の軌道の安定性に寄与する別の効果について考える。これは式(3)における右辺第1項であって、これは一般には移流項と呼ばれる。この項は、式(3)における他の項と異なり速度の2乗に比例する項であり、流体の運動が予測不可能な乱流となる原因となる。この項と第3項の大きさとの比をレイノルズ数と呼び、この値が約1,000を超えると流れが周期的に振動し、約10,000を超えると流れが乱流となることが知られている。

大気圧の空気の粘性及び密度をそれぞれ、 2×10^{-5} [Pa·s]、 1.2 [kg/m³]、液滴の飛翔する空間の大きさを $L = 0.1$ [m]、液滴の飛翔速度を 1.0 [m/s]とすると、レイノルズ数の大きさはほぼ10,000となり、乱流領域となる。一方前述のように、気体の粘性は大気圧から1/10,000気圧までの範囲では気圧に依存しない（系の典型的なサイズが分子の平均自由行程より小さくなると、分子の運動がballisticになって、「見かけの」粘性が減少する。しかしこれはむしろ気体が流体ではなくなり、粒々の集まりとなる現象と考えるべきである。）。このため系の大きさ及び速度が一定であれば、レイノルズ数は気体の密度に比例する。したがって排気によって雰囲気の圧力を減じて気体の密度を減少させれば、液滴の運動を記述するレイノルズ数は減少する。例えば、気圧を1/100気圧にまで減少させれば、レイノルズ数は100程度になり、飛翔する液滴の周囲の雰囲気の流れは乱流になることなく安定した層流の状態にとどまる。これにより射出された液滴は乱流による不規則な運動をすることなく、一定の軌道に沿って安定に飛翔することになる。このように、液滴の飛翔において、その雰囲気の流れを減少させることは、液滴の飛翔の軌道の安定性に大きく貢献する。

5. 電磁相互作用により遠隔で回転子へのトルクを伝達する粘弾性測定法の開発

数多くのレオロジー測定の方法論のうち、現在最も多く用いられているのは回転型の粘度計であると思われる。それらは回転子の形状により2重円筒型や平行平面型、コーン

レート型などに分類されるが、その測定原理は回転子を駆動するトルクとその回転速度のいずれかを制御し他方を計測するというものであり、回転子はトルク印加機構（例えばモーターとドライブシャフト）に機械的に接続されている。このため例えば試料の一部（平行平板型の側面など）が外気に触れるという欠点が生じ、また高温・低温や高圧・真空といった極端な環境での操作が困難であるという制約が生じる。また精度よく作製された（それゆえにかなり高価な）回転子が直接、試料に触れるため、例えばバイオハザードの対象となる試料を測定する場合、その洗浄にかかる経済、環境、安全性面でのコストは無視できない。

これらの問題を解決するために我々が開発したのが、電磁相互作用により遠隔で回転子を駆動する EMS (Electro-Magnetically Spinning) 方式の粘弾性計測法である¹⁴⁻²²⁾。回転子は一部あるいは全部が常磁性の金属でできており、これが試料に接して配置される。これに永久磁石を回転させ、あるいは電磁石により時間的に変動する磁場を印加すると、回転子の金属部分に誘導電流が生じ、この電流と磁場とのローレンツ相互作用により回転子には磁場の回転に追従する方向に力が働く。磁場が回転する場合には回転子にはトルクが働くが、試料の粘性による抵抗のために回転子は磁場に完全には追従できず、粘性の大きさに比例する回転速度の遅れが生じる。磁場の回転速度は既知であるため、回転子の回転数を計測すれば試料の粘性が決定できる。

技術的にはこの回転子の形態が工夫のしどころである。初期の EMS では回転子に微小な球を用いていた。球の場合、これをサンプル管の底の凹部に転がし入れれば回転子のセッティングができるという簡便性があるが、10 mPa・s 以下の低粘性領域での精度が保証できず、また計測時のずり速度が一意に決められないといった問題があった。このため現在、高精度測定を行う場合には自立型と呼ぶ回転子を用いている。このあたりの技術的な進化はすでにさまざまな場で紹介しているので、ここでは最近開発した EMS ならではの周辺技術について紹介したい。

5-1 粘性のインライン測定

以下では EMS 法の遠隔測定という特徴を活かした応用例について紹介する。現在の粘度測定は、試料をサンプリングしてそれを粘度計にセットし、測定終了後は廃棄して機器を洗浄するというものであり、これは粘度管でも回転式粘度計でも変わらない。研究室で合成した物質をその都度、測定するのであればこれは大した作業ではない。一方で、材料を混合・攪拌して加熱等の処理を施してさらに熟成させる、といった工業プロセスを考えると、大量の製品に対して各工程ごとに粘度を測定する作業は膨大なものになる。この過程において、反応炉あるいは貯蔵槽からチューブで材料の一部をサンプリングし、大気などに暴露させることなく粘度計に導入し、計測後には再び槽内に戻すことができれば、これまでの粘度測定に要していたコストは大幅に軽減できる。

この目的のために新たに開発されたのが、試料中で安定して自立回転する EMS の新たなプローブである。その原理はいたって簡単なものであり、特許の請求項としてかいつまんでいえば、「回転子の重心が浮心より下にある」ということであり、この構造により回転子は試料中で垂直に自立する。

Fig. 8 にこの自立型回転子及び連続粘性測定システムと、異

Fig. 8 Example of in-line measurement of viscosity. The auto balancing rotor (a) and the results obtained by replacing viscosity standard liquids (b).

なる粘性を持つ試料を連続的に送りながら粘性を連続測定した結果を示す。測定の試料室は試料の循環を容易にするためパイプ形状をしており、これに対応して回転子も円筒形、すなわち粘度計のタイプとしては二重円筒型となっている。

回転子下部の回転中心を凸状にすることで回転に対する摩擦は十分に低減でき、水の粘度 (1 mPa・s) に対して 1 % 以上の測定精度が実現できる。試料は標準粘度液の JS2.5, JS5 および JS10 であり、導入側でコックを切り替えることにより粘性試料を順次入れ替えている。図から低粘性試料に対しても十分な精度で粘性が測定できていることがわかる。粘度測定の時間分解能はセル内の試料の入れ替えに要する時間で決まるが、二重円筒の回転に影響を与えない程度の流量という制約から約 1 分の程度である。この方法により、例えばタンクの内部に貯槽された試料の状態を年間にわたって計測して測定することも可能になる。

5-2 粘性の量子標準化への挑戦

つい最近の 2019 年 5 月、ついに質量の標準としてのキログラム原器が廃止され、質量の定義はプランク定数が担うこととなった。これによりすべての物理量が「量子標準」により再定義されたことになる。なんとこのご時世に、レオロジーは一步遅れをとった。いまだに粘性の標準は 20 °C の水であり、その計測法は粘度管なのである。

粘性係数の単位は [Pa・s] すなわち、[kg m⁻¹ s⁻¹] とちょっとややこしいが、気体の粘性のところでも述べたようにこれを密度で割った動粘性係数はそもそも運動量の拡散係数であり、その単位も [m² s⁻¹] といったってシンプルである。メートルと秒はキログラムの再定義よりはるかに早く、セシウム 133 の原子のひとつの遷移周波数と光速により量子標準化されている。粘性の標準がいつまでもこのままでよいわけがない。

ということで多少僭越ではあるが、EMS 方式がこの任に当たることができるかどうか検討しよう。まず必要なのは何かといっても精度である。EMS 方式ではトルクの伝達と回転検出を非接触で行うため、回転子の姿勢の保持に必要な機構による機械的な損失が実質的に誤差要因となる。現在のシステムでは、純水程度の低粘性の測定における精度が 1 % 以上となるようにその支持部に工夫が凝らされているが、いっそこれをなくしてしまえば機械的な損失は完全に排除されて測定精度はさらに飛躍的に向上する。

これを実現したのが磁気浮上式 EMS である。ここでは回

Fig. 9 Pressure dependence of the air viscosity measured by Magnetically levitated EMS method.

転子の素材として導電性があり、さらに反磁性物質であるグラファイトを用いる。回転子の下部に配置された磁石の静磁場によりグラファイト円板をトラップして浮上させ、さらにこれを動磁場で回転させる。このシステムを使えば、気体の粘性（水の粘性の1/100程度）も精度良く測定可能であり、さらに排気により気体の分子数密度を下げることによって現れる「見かけの粘性の減少」という現象を観察することもできる。

先にも記述したとおり気体の粘性は気圧によって変化しないが、特徴的な長さ、今の場合は円板とその下の底板の距離が、減圧によって大きくなる気体分子の平均自由行程より大きくなると、気体の分子運動の「弾丸性」があらわになって「見かけ」の粘性が減少する。これを実際に測定した結果をFig. 9に示す。現在測定されている最小の粘性は、真空ポンプの性能で決まる最小圧力で制限されており、これが数10 nPa·sと純水の粘性の数万分の一程度である。より小さい粘性を測定するためには（例えば駆動磁石を遠ざけて）磁場強度を下げればよく、原理的には測定限界はない。

もっとも計測の標準であるためには精度だけでなく、トレーサビリティも要求される。現在は大気圧下における20℃における蒸留水の粘性を1.00207 mPa·sとしてトレースの起点としているが、いわゆる量子標準ではこのような規定は許されない。必要となるのは測定時において回転子に加わっているトルクの大きさと、回転子周りの試料流体の流れ場である。EMS方式では回転子の形状と導電率ならびに磁場の大きさが分かればトルクは計算によって求めることができる。さらに回転子の形状とその周辺の境界条件をできるだけ単純化することにより、流れ場の精密な計算も可能である。このように原理的には「水の粘性」という現在の「粘性の原器」を廃してレオロジーが扱う物理量を量子標準化することは十分に可能である。今後はこのような視点からもレオロジーの発展に尽くしたいと考えている。

6. 結 言

本稿では、筆者がこれまでに開発した電磁力を利用したいくつかの測定法を紹介させていただいた。現在もさまざまな新規レオロジー計測法を考案してその実用化のために格闘中であるが、今回、賞をいただいたことで、いったん立ち止まって過去を振り返る貴重な機会をいただいた。

レオロジーは目的の物質や環境に応じてさまざまな測定法を使い分けるが、いまだに精度よくは計測できない対象も多い。お困りの方がいたら、ぜひご相談を頂ければ幸いである。

謝 辞

本稿は単著で執筆いたしましたが、もちろん紹介したすべての研究の成果は研究室のスタッフ、元スタッフ、共同研究者の方々の努力により得られたものであります。ここに深く感謝の意を表します。またこれらの実験装置に対して貴重なご助言をいただいた土井正男先生に深くお礼申し上げます。さらに考案した装置を製品として完成させ、これを市場に出すことで社会に貢献する手助けをいただいております（株）トリプル・アイの諸氏にお礼申し上げます。最後に、著者をレオロジー学会へとお誘いいただきました故・上田隆宜・元レオロジー学会会長に改めて、深く感謝の意を表します。

REFERENCES

- 1) Viswanath D S, Ghosh T K, Prasad D H L, Dutt N V K, Rani K Y, “*Viscosity of Liquids*”, (2007), Springer, Netherlands.
- 2) Einstein A, *Annalen der Physik*, **17**, 132 (1905).
- 3) Sakai K, Yamamoto Y, *Appl Phys Lett*, **89**, 211911 (2006).
- 4) Mitani S, Sakai K, *Phys Rev E*, **66**, 031604 (2002).
- 5) Sakai K, Mizuno D, Takagi K, *Phys Rev E* **63**, 046302 (2001).
- 6) Shimokawa Y, Sakai K, *Phys Rev E*, **87**, 063009 (2013).
- 7) Shimokawa Y, Kajiya T, Sakai K, Doi M, *Phys Rev E* **84**, 051803 (2011).
- 8) Kutsuna H, Sakai K, *Appl Phys Express* **1**, 027002 (2010).
- 9) Takeuchi A, Yamada T, Sakai K, *J Appl Phys* **49**, 07HB12 (2010).
- 10) Ishiwata T, Sakai K, *Appl Phys Lett* **101**, 244102 (2012).
- 11) Yamada T, Sakai K, *Phys Fluids* **24**, 022103 (2012).
- 12) Yokota, R, Hirano T, Mitani S, Sakai K, *Appl Phys Express* **13**, 017001 (2020).
- 13) Ishiwata T, Sakai K, *Appl Phys Express*, **7**, 077301 (2014).
- 14) Sakai K, Hirano T, Hosoda M, *Appl Phys Express* **3**, 016602 (2010).
- 15) Sakai K, Hirano T, Hosoda M, *Appl Phys Express* **5**, 036601 (2012).
- 16) Hirano T, Mitani S, and Sakai K, *NIHON REOROJI GAKKAISHI*, **46**, 53 (2018).
- 17) Hosoda M and Sakai K, *Jpn. J Appl Phys* **53**, 126602 (2014).
- 18) Hirano T, Mitani S, Sakai K, *Jpn. J Appl Phys* **59**, SKKA01 (2020).
- 19) Hirano T, Mitani S, Sakai K, *Jpn. J Appl Phys* **58**, SGGA03 (2019).
- 20) Abumiya T, Furukawa K, Sakai K, Hirano M, Osanai T, Shichinohe H, Nakayama N, Kazumata K, Aida T, Houkin K, *J Stroke Cerebrovasc Dis* **25**, 2762 (2016).
- 21) Hosoda M, Hirano T, Yamakawa Y, Sakai K, *Jpn J Appl Phys* **58**, SGGA01 (2019).
- 22) M. Hosoda, Y. Yamakawa and Sakai K, *Jpn J Appl Phys* **59**, SGGA01 (2020).