

QCM を用いた液滴半径の測定とその理論解析 Measurements and analyses of droplet radius using QCM

鳥取大・工（学）*三宅 優汰

鳥取大・工（学）斎藤 千夏

鳥取大・工（正）石川 功

鳥取大・工（正）松岡 広成

Yuta Miyake, Chinatsu Saito, Takumi Ishikawa, Hiroshige Matsuoaka

Tottori University

1. はじめに

固体表面の濡れ性は、日常生活に関わる重要な性質である。濡れ性の制御には、固体表面上の液滴の動的挙動を理解する必要がある。従来、液滴の蒸発挙動の解析には動画による画像解析が用いられてきたが、液滴が微小になるにつれて測定が困難になるという課題があった。本研究では、課題克服のため高感度が特徴の水晶振動子マイクロバランス(QCM)法の利用を考えた。QCM は物質の付着する量に応じて共振周波数が変化する水晶振動子の特性を利用した微量質量測定装置である。

本研究では、液滴の蒸発過程を三段階に分類し、蒸発速度が気液界面の表面積に比例するという仮定に基づいたモデル¹⁾(以降、蒸発速度モデルと表記)を用いて、半径及び接触角の時間変化を理論的に解析し、実験結果と比較した。さらに、QCM の計測データを用いて蒸発過程における接触半径の変化を求めた。今回は共振周波数のみに着目したため、QCM から得られる情報は接触半径に限られ、接触角の評価には蒸発速度モデルとの組み合わせが不可欠である。本研究は QCM と理論モデルを融合することで、画像解析に依存せずに液滴蒸発挙動を高精度に解析する新たな手法を提案するものである。

2. 実験

本研究では接触角計(協和界面科学株式会社 FACE CA-DT 型)に QCM(QCM922A, SEIKO EG&G. Ltd.)を組み込み、あらかじめ注射針先端に形成した液滴を電極表面上に静かに滴下した。装置の概略図を Fig. 1 に示す。QCM は接触角計に固定し、アルミホイルで全体を覆い、風の影響を減らした。蒸発過程における共振周波数の変化を測定するとともに、蒸発の様子を録画する。録画した動画をもとに接触半径および接触角の測定を行った。液滴に用いる液体として、蒸留水を用いて計測を行った。また、室温は 24°C に設定して実験を行った。

実験の結果、Fig. 2 に示すように蒸発過程における液滴の接触角および半径変化については、金電極表面上では主に 3 つの挙動パターンが存在することが確認された。これは文献²⁾で報告されているものと同様の性質である。これらの蒸発挙動に基づき、接触角変化の傾向に応じて液滴の蒸発過程を Stage 1~Stage 3 の 3 つの領域に分類した。Stage 1 から Stage 2 への移行は、液滴の接触半径が変化し始め、接触角が一定となる時点に相当する。一方、Stage 2 から Stage 3 への移行は、一定であった接触角が再び変化し始める時点とする。さらに Fig. 3 に示すように、測定した周波数変化から Stage 1 から Stage 2 へ移行する時間 t_1 が測定可能であることが明らかとなった。

3. 理論解析

今回のモデルでは蒸発速度について、接触半径及び接触角に依存することから以下の関係式が成り立つと仮定する。

$$\frac{dV}{dt} = -kS \quad (1)$$

ここで V , S , k はそれぞれ液滴の体積、液滴の空気と接する表面積、蒸発係数である。また、式(1)は球冠形状を仮定することで、接触半径 $R(t)$ および接触角 $\theta(t)$ の関数として式(2)のように表すことができる。

$$R \frac{1}{(1 + \cos\theta)} \frac{d\theta}{dt} + \frac{(1 - \cos\theta)(2 + \cos\theta)}{\sin\theta} \frac{dR}{dt} = -2k \quad (2)$$

また、蒸発係数 k は次式で表される³⁾。

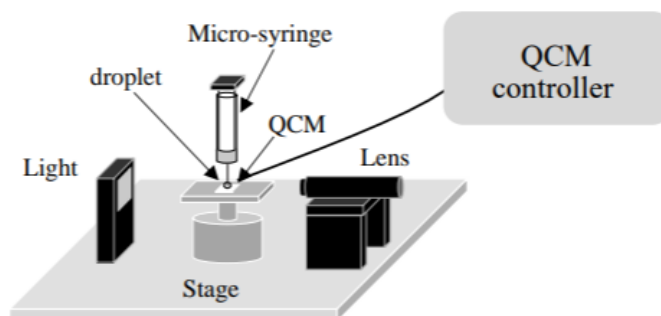


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

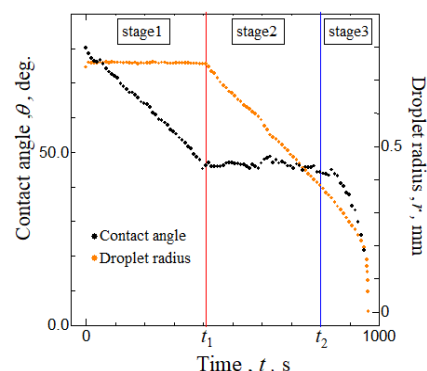


Fig. 2 Stagewise variations in the droplet radius and contact angle during evaporation

$$k = \frac{m\Delta c}{\rho_{\text{liq}}} \quad (3)$$

$$m = \frac{2D}{L} \left(1 + 0.30 \text{Re}^{\frac{1}{2}} \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \right) \quad (4)$$

ここで Re はレイノルズ数 ($\text{Re} = \rho_{\text{air}} u L / \mu_{\text{air}}$), Sc はシュミット数 ($\text{Sc} = \mu_{\text{air}} / (\rho_{\text{air}} D)$), m は物質移動係数, Δc は液滴—ガス界面付近の蒸気質量濃度 c_s と周囲の大気の蒸気濃度 c_∞ の差 ($\Delta c = c_s - c_\infty$), ρ_{liq} は液滴の密度, L は代表長さ(液滴の直径), D は拡散係数, μ_{air} は空気の粘度, u は流速, ρ_{air} は空気の密度である.

次に QCM を用いた接触半径の式を示す. QCM 感度を電極中心を最大とするガウス関数であると仮定した場合に, 電極と共に振動する液体の応答はこの感度分布により決まり, 中心から離れるほど小さくなる. この性質を利用して, 式(5)に示すように QCM の共振周波数変化と接触半径の関係式を導出することができる⁴⁾.

$$\Delta f = -f_0^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\rho_{\text{liq}} \mu_{\text{liq}}}{\pi \rho_q G_q}} \left(1 - e^{-\frac{2aR^2}{R_e^2}} \right) \quad (5)$$

ここで f_0 は基本周波数, ρ_q は水晶密度, G_q は水晶の剛性率, μ_{liq} は液体の粘度, R_e は電極の半径, a は QCM の固有定数である.

4. 結果

Figure 4 に Stage 1 における接触角の時間変化を式(2)に基づいて算出した結果を示す. Stage 2 では接触角は一定とした. 計算に用いた物性値として, 拡散係数 $D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 空気の粘度 $\mu_{\text{air}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 流速 $u = 0.01 \text{ m/s}$, 空気密度 $\rho_{\text{air}} = 1.0 \text{ kg/m}^3$, 蒸気濃度差 $\Delta c = 9.5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ を用いた. 図中には動画から得られた接触角の時間変化もあわせてプロットしており, 計算結果が実験値と良好に一致することが確認された.

次に Fig. 5 に Stage 2 における液滴半径の時間変化を式(2)に基づいて算出した結果を示す. Stage 1 では半径は一定とした. 物性値として, 水晶密度 $\rho_q = 2.65 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 水晶の剛性率 $G_q = 2.9 \times 10^{10} \text{ Pa}$, 液体の粘度 $\mu_{\text{liq}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, QCM 電極の半径 $R_e = 2.65 \times 10^{-3} \text{ m}$, QCM の固有定数 $a = 1.5$ を用いた. また, 同図には, 動画から得られた半径の時間変化データに加え, 式(5)を用いて QCM の共振周波数変化から算出した半径変化もプロットしている. その結果, Stage 2 における半径の時間変化は, いずれの手法においても実験値とよく一致することが確認された. よって, 本研究で用いた蒸発速度モデルは, 液滴の蒸発挙動を定量的に評価するうえで有効な手法であるといえる.

5. おわりに

本研究では, 液滴の蒸発挙動に対し QCM を応用することで, 画像解析に依存しない解析手法の確立を目指した. 液滴蒸発過程を Stage 1 ~ Stage 3 の 3 つの領域に分類し, Stage 1, 2 について蒸発速度の方程式に基づいて蒸発挙動を解析した. 実験では, 動画撮影による液滴形状の変化に加え, 水晶振動子マイクロバランス(QCM)を用いた半径変化の計測を行った. 解析の結果, 理論式で予測された接触角および半径の時間変化は, 実験結果と良好に一致し, 本モデルの妥当性が確認された. 本手法は, 濡れ性評価や三重線の移動特性の解明において有効な手段となることが期待される.

文献

- 1) C. B. M. Weon, J. H. Je, C. Poulard: Convection-enhanced water evaporation, AIP Advances, 1, (2011) 012102.
- 2) C. Bourges-Monnier, M. E. R. Shanahan: Influence of evaporation on contact angle, Langmuir, 11, (1995) 2820–2829.
- 3) 渡辺：粒子流体間の物質，熱および運動量移動のアナロジー，粉体工学会誌，21, 1 (1984) 25–31.
- 4) B. Murray, M. J. Fox, S. Narayanan: Quantifying the evaporation rate of sessile droplets using a quartz crystal microbalance, Journal of Applied Physics, 128, (2020) 035101.
- 5) T. W. G. van der Heijden, A. A. Darhuber, P. van der Schoot: Macroscopic Model for Sessile Droplet Evaporation on a Flat Surface, Langmuir, 34, (2018) 12471–12479.

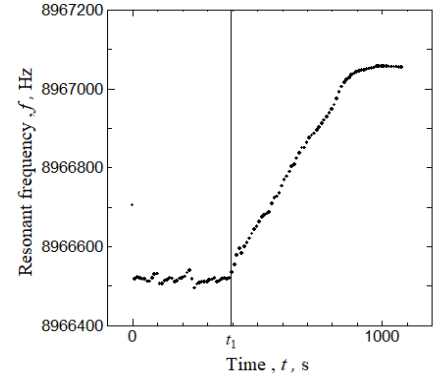


Fig. 3 Resonant frequency

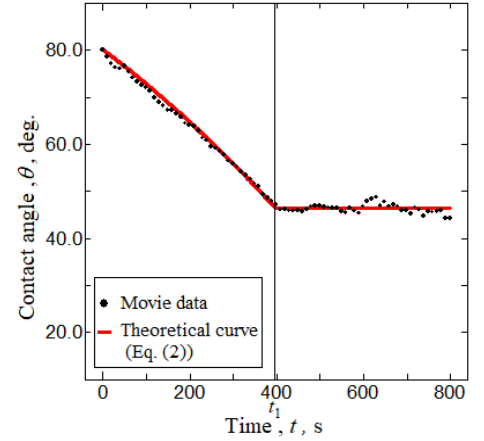


Fig. 4 Comparison of contact angle changes between movie data and theoretical prediction from Eq. (2).

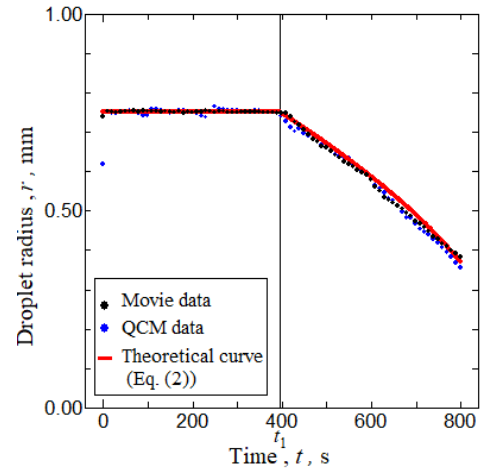


Fig. 5 Comparison of changes in droplet radius obtained from movie data, theoretical prediction from Eq. (2), and QCM data