

解 説 (3)

界面張力と流体現象

高 木 隆 司

東京農工大学一般教育部 〒183 府中市幸町 3-5-8

(1990年2月5日 受理)

Surface Tension and Fluid Phenomena

Ryuji TAKAKI

Faculty of General Education, Tokyo University of Agriculture and Technology
3-5-8, Saiwai-cho, Fuchu-shi, Tokyo 183

(Received February 5, 1990)

液体界面に働く界面張力は、流体の巨視的な運動に大きな影響を与える。特に、運動の代表的なスケールが小さい場合、界面張力の影響は顕著である。さらに、界面張力係数が温度や液体に溶けている溶質の濃度に依存する場合、液体は特異な挙動を示す。例えば、界面張力波の強い減衰、液滴の自発的な移動、液滴の重力による落下速度に対する補正、マランゴニー効果と呼ばれる対流の励起、界面の波動の励起、液滴の自励振動などがある。本論では、まず、界面張力に関する一般的な公式を説明し、次に、上記の特異な挙動について説明する。ただし、界面張力が一定の場合にも起きる特異な現象として、円柱状の液体が液滴の列に分断される現象も述べることにする。これらの現象は、流体力学の基礎方程式、界面での境界条件、および界面張力係数の変動を与える補助の式で解析される。しかし、ここでは、その数学的な手続きは省略し、結果を定性的に述べることにする。

1. は し が き

液体気体界面あるいは液体液体界面には、通常界面張力が働く。この力は、界面が単位面積当たり決まったエネルギーを持っていて、エネルギーの低い状態へ移ろうとして面積を減少させる作用から生じる。単位面積当たりの界面エネルギーを界面張力係数と呼ぶ。一般に、界面張力の作用は、物性諸科学や化学工学、あるいは物質の性質に関係するあらゆる分野で重要な問題を提供している。

界面張力は、さらに、液体の巨視的な流れに対してもしばしば大きな影響を与え、それが原因になって液体が特異な挙動を示すことがある。本論では、このような巨視的な挙動の内、特に界面付近で物質の拡散、対流、化学反応等が起きるような場合に現れるものを、いくつか選んで説明する。これらの現象は昔から知られていたが、最近になって流体運動の形態形成という観点から再び注目されたものである。

しかし、ここでは、その問題に入る前にまず界面張力

について一般的に説明し、そとあとで工学上重要で、基礎的な物理学の観点から興味ある問題点のいくつかを紹介することにしよう。

2. 界面張力に関する諸現象

2.1 界面張力の基礎式

界面の両側に、流体(1)、および流体(2)があり、界面の各点で法線ベクトル $\mathbf{n}$ 、主曲率半径 R_1, R_2 、界面張力係数 σ が定義されているとする。界面の両側の圧力を $p^{(1)}, p^{(2)}$ 、流速ベクトル $\mathbf{u}^{(1)}, \mathbf{u}^{(2)}$ 、粘性率を $\mu^{(1)}, \mu^{(2)}$ とする。このとき、界面における応力のつりあいから次の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} & \left[p^{(2)} - p^{(1)} + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \cdot \mathbf{n}_i \\ &= \left[\mu^{(2)} \left(\frac{\partial u_i^{(2)}}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k^{(2)}}{\partial x_i} \right) - \mu^{(1)} \left(\frac{\partial u_i^{(1)}}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k^{(1)}}{\partial x_i} \right) \right] \cdot \mathbf{n}_k \\ & \quad - \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \end{aligned} \quad (1)$$

ただし、界面内の流動に伴う粘性 (いわゆる表面粘性)

は考慮していない。

(1)式の法線成分, および接線成分をとると,

$$\begin{aligned} p^{(2)} - p^{(1)} + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \\ = 2\mu^{(2)} \frac{\partial u_n^{(2)}}{\partial n} - 2\mu^{(1)} \frac{\partial u_n^{(1)}}{\partial n} \quad (2) \\ \mu^{(2)} \left(\frac{\partial u_n^{(2)}}{\partial \tau} + \frac{\partial u_\tau^{(2)}}{\partial n} \right) - \mu^{(1)} \left(\frac{\partial u_n^{(1)}}{\partial \tau} + \frac{\partial u_\tau^{(1)}}{\partial n} \right) = \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \quad (3) \end{aligned}$$

となる。ただし, n, τ はそれぞれ流線方向, 接線方向を表す。(2)式は, 圧力のつりあいを表す式であり, 右辺は流れの粘性応力の寄与である。(3)式はずり応力のつりあいを表し, 界面張力係数が一樣なら (右辺=0), 単なるずり応力の連続性を意味する。 R_1, R_2 ともに, 界面が流体(2)の側に凸のとき正の値を持つとする (図1参照)。

一般に, 界面張力が重要かどうかは, 界面変形に伴う長さスケールによる。例えば, 界面に起きる波の場合, 波長 λ が,

$$\lambda < (\sigma / \Delta \rho g)^{1/2} \quad (4)$$

を満たすならば, 界面張力が重要である ($\Delta \rho$ は上下の密度差, g は重力加速度)。上が空気, 下が水の場合, (4)式は $\lambda < 2 \text{ cm}$ となるが, このような波は表面張力波, あるいはさざなみと呼ばれる。

以下に, いくつかの興味ある現象を, Levich らの解説を参考にしながら紹介しよう¹⁾。

一般に, これら流体現象を解析するための基礎方程式は, ナヴィエ・ストークス方程式, および連続の式と呼ばれる偏微分方程式である。場合によっては, 物質の生成輸送を支配する拡散反応方程式を追加する。これらを, (1)式を含む境界条件, および初期条件のもとで解くことになる。本論の目的は, 解の数学的な手続きを解説することではないので, それについては, 適当な参考書を参照して頂くことにし²⁻⁴⁾, ここでは結果の定性的

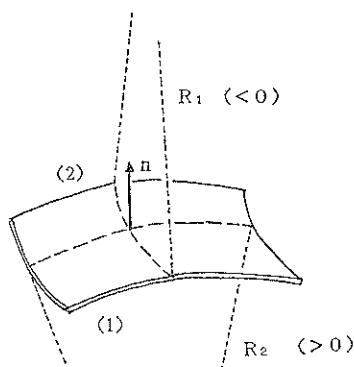


図1 曲率半径の定義。

な説明に限ることとする。

2.2 界面張力波の減衰

界面が界面活性剤に覆われている場合, それは, 界面に起きた波を減衰させる働きがある¹⁾。この現象の解析には, 流体の基礎方程式の他に, 界面上での界面活性剤の濃度 C の変動を支配する方程式, および σ と C の関係式

$$\sigma = \sigma(C) \quad (5)$$

を与えねばならない。一般に, σ は C の減少関数である。減衰の効果は, 界面活性剤が両側の流体に溶けるか, 溶けないかで大きく異なり, 後者の場合, 効果が大きい。ここでは, 界面振動を減衰させる仕組みを, 次のように定性的に説明するにとどめよう。

まず, 界面活性剤が溶けない場合について考えよう。界面活性剤が比較的希薄で, 界面を部分的に覆っている場合は, 界面の波動にともなって界面上にはその濃度の変動が生じる。たとえば, 上昇する部分は界面が伸ばされて界面活性剤が希薄になり, それに応じて界面張力が増加し, 界面の上昇を強く抑える。その一方で, 拡散によって周囲から界面活性剤が補給され, 界面張力は再び弱くなるので, 半周期後に界面を下側に突き出す力は失っている。こうして, 拡散が本質的な働きをして, 波を減衰させるのである (流体の粘性も副次的に作用する)。界面活性剤が豊富で, 界面を完全に覆っている場合は, 界面は均一な張力を持つ膜のように振舞う。このときは, 波の減衰は主として両側の流体の粘性から生じる。

界面活性剤が流体に溶ける場合は, 減衰の効果は流体中と界面間の拡散, 界面内での拡散, および流体の粘性によって支配される。しかし, 溶けない場合に比べて減衰の効果は小さい。

2.3 円柱の分断

円柱状の液体という配置は, 円形ノズルから高速で液体を噴射することによって作り出せる。ところが, この液体は, くびれが生じて数珠玉のように分断するということが昔から観察されていて, 工学上も重要な問題である (図2参照)^{5,6)}。Rayleigh による最初の理論解析は, 円柱からの変形が微小であると仮定し, それが増大する

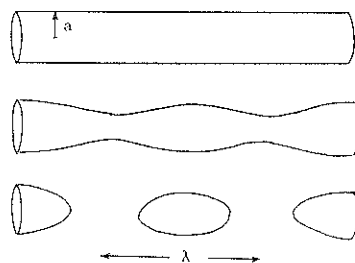


図2 液柱の分断。

かどうかを検討するいわゆる線形安定性理論であった。それによれば、波長 λ が円柱の周長 $2\pi a$ より長ければ不安定であり、最も不安定な波の波長は $\lambda = 9a$ である。非線形安定性理論によれば、不安定の最終段階の波長は線形理論と一致して $\lambda = 9a$ で与えられることが示されている⁹⁾。

3. 界面張力の非一様性による液体の運動

界面張力が界面にわたって一様でなく、場所によって異なっていると(3)式からわかるように液体中にずり応力が生まれ、それによって巨視的な運動が始まる。その代表はマランゴニー効果である。また、(2)式の法線応力が支配する現象においても、界面張力の変動が本質的な現象が観察されている。以下で、それらの代表的な例をいくつか解説する。

3.1 液滴の移動

図3に示すように、球形液滴が濃度勾配をもつ界面活性剤の溶液中に浮遊しているとしよう(温度勾配をもつ液体中でもよい)。すると、界面に沿って界面張力係数が変化するために、それが大きい方へ界面が引き寄せられ、界面の流れが始まる。それに応じて、(3)式で表されるようなずり応力が現れ、液滴の内外に図の点線で示すような流れを引き起こす。その結果、液滴は図の右側へ定常な速さで移動する¹⁾。

この動きは、アメーバの自己推進機構とよく似ている。アメーバでは、体表の組織が尾の方へ移動し、そこでゾル化して体内にもぐりこみ、反対に頭のところで体内から出てきた組織がゲル化している。この体表の移動によってずり応力を生み、それによって推進するのである。

液滴の半径を a 、濃度勾配を dC/dz 、とすると、液滴の移動速度 U は、

$$U = - \frac{(a + \delta_d) \frac{\partial \sigma}{\partial C} \cdot \frac{dC}{dz}}{2\mu + 3\mu' - \frac{2\Gamma_0 \delta_d}{Da} \frac{\partial \sigma}{\partial C}} \quad (6)$$

ただし、 μ 、 μ' はそれぞれ外部、内部液体の粘性率、 δ_d は液滴表面にわたって存在する拡散が支配的な領域(拡

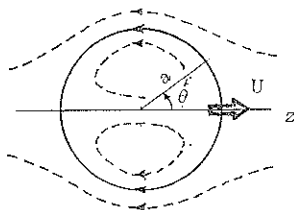


図3 球滴の自己推進。

散層)の厚さ、 Γ_0 は、濃度勾配がなく液滴が静止している場合の界面での活性剤の濃度、 D は拡散係数である。(6)式から想像されるように、この現象は、液体の粘性、活性剤の拡散と対流による輸送等がすべて関係している。また、負符号がついているのは、 $(d\sigma/dC) < 0$ だからであり、液滴は界面活性剤の濃い方へ移動する。

3.2 液滴の重力落下への影響

液滴の密度 ρ' が周囲の密度 ρ と異なる場合、重力の作用で液滴は落下(浮上)していく。このとき、もし界面活性剤が進行方向の前方から後方へ掃き寄せられると、張力係数が一様でなくなり、余分のずり応力が現れるので、落下速度 U はその影響を受けるはずである¹⁾。この効果は、落下速度をわずかに減少させる働きがある。もちろん、この作用には、活性剤の拡散、対流が関係してくる。液滴の半径を a 、重力加速度を g とすると、 U は一般に次のように表される。

$$U = \frac{2(\rho' - \rho)ga^2}{3\mu} \cdot \frac{\mu + \mu' + \gamma}{2\mu + 3\mu' + 3\gamma} \quad (7)$$

ここで、 γ は界面張力の非一様性を表すパラメーターであり、 $\gamma = 0$ の場合は通常の落下する液滴に対する公式と一致する⁴⁾。

γ の値は、何が律速段階かということによって異なる。例えば、界面活性剤が周囲から対流と拡散で補給される場合は、

$$\gamma = 2RT\Gamma_0^2 \delta_d / 3DaC_0 \quad (8)$$

となる。ただし、 R は気体定数、 T は絶対温度、 C_0 は周囲の流体内部での濃度、その他のパラメーターは前の定義と一致する。また、周囲温度の非一様が原因の場合は、

$$\gamma = 2\delta_T T / 3ak \cdot (d\sigma/dT)^2 \quad (9)$$

である。ただし、 δ_T は液滴近傍の温度境界層の厚さ、 k は熱伝導率である。

3.3 マランゴニー効果

界面張力の非一様性が原因となって、界面付近の静止した流体中に対流が生じる現象をマランゴニー効果という。例えば、浅い流体層が下側から加熱されていて、上側は空気に接している場合を考えてみよう。ここで、界面張力係数 σ が、温度の関数として次のように与えられているとする。

$$\sigma = \sigma_0(1 - \alpha(T - T_0)) \quad (10)$$

いま、図4に示すように、深さ d の液体に波長 λ の規則的な対流が生じたとしよう。このとき、界面のA点では下から熱い液体が上昇して来るので、B点に比べて高温であり、界面張力も小さい。したがって、界面はA点からB点へ引っ張られるが、これは対流を助長する働きがある。こうして、揺らぎによって微弱な対流が始まる

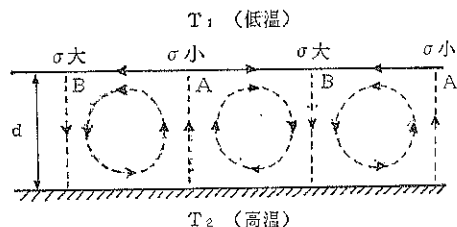


図4 マランゴーニ対流。

と、それが増大していき、やがて目で見えるような対流運動に成長するのである。実際には、液体の粘性や熱伝導のような散逸効果によって、この対流は押さえられる。流体の基礎方程式も考慮した解析によれば⁸⁾、対流の安定性は、界面張力の非一様な効果と散逸効果との比を表すマランゴーニ数

$$Ma = \alpha \sigma_0 d^2 (d T/dn) c_p / \nu \kappa \quad (11)$$

で表現される。ここで、 $d T/dn$ は界面での垂直温度勾配、 c_p は定圧比熱、 $\nu = \mu/\rho$ は動粘性率、 $\kappa = k/\rho c_p$ は温度拡散率である。もし、 $Ma > 80$ なら対流の発生に対して不安定であり、 $Ma < 80$ なら安定（流体は静止したまま）である。

マランゴーニ対流を簡単に観察するには、揮発性のある液体をシャーレーに入れて浅い液体層をつくってみるとよい。対流を可視化するために、アルミニウムの粉末を少し加えておくとよい。表面で蒸発が起きるために、冷えて温度勾配が生じ、六角形の規則的な対流セルが見られる。

4. 界面張力の非一様性によって生じる波動

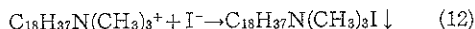
波長の伝搬、あるいは励起に対して、界面張力の非一様性が影響を与えていると思われる現象がいくつかある。

1つは、界面の上下に溶け合わない液体があり、それぞれに溶けている溶質が界面で化学反応を起こす場合である。このとき、界面は自然に波立ってくるのが観察されている。もう1つの例は、加熱された板の上に置かれた液滴が、自励振動を始めるというものである。以下の節で、これらの現象について説明しよう。

4.1 化学反応を伴う界面の波動

互いに溶け合わない液体の界面で化学反応が進行するとき、界面に自然に波が立つことがあることは、以前から知られていた⁹⁾。その実験はビーカーの中で行われ、生じた波もかなり不規則で乱雑であった。その後、2重円筒容器内に液体を入れると、かなり規則的な波が立つことが報告された¹⁰⁻¹²⁾。その実験では、上側の液体は、界面活性剤である TSAC (trimethylstearylammionium chloride) を溶かした水、下側の液体は、 I_2 と KI を溶

かしたニトロベンゼン（密度は水の1.3倍）である。界面では、次のような反応が起きている。



反応生成物の沈殿は、ニトロベンゼンの方に拡散していく。観察によれば、界面には進行波や定在波、孤立波や周期的な波等、種々の波が現れた（図5参照）。波の振幅 a は、壁の間隔 h_0 に依存し、 h_0^{-1} に比例した。また、溶液の濃度も重要な要素であり、上下の濃度が1:1のとき、波は最も活発であった。

最近筆者らは、流体力学に基づいてこの波動の解析を行った¹³⁾。以下に、その要点のみを述べよう。2重円筒の領域を、平面の平行板間の領域とみなす。狭い間隔の壁の間の粘性流には、ヘレ・ショウ流の近似と呼ばれる表現が適用できる。図6のように座標系を導入し、 z 方向に平均した2次元流速ベクトルを (u, v) とすると、流体内の圧力 p を用いて流速は次のように表せる。

$$(u, v) = -A \text{grad } p$$

$$A = h_0^2 / 12\mu \quad (13)$$

$$\Delta p = 0 \quad (14)$$

ただし、 μ は粘性率、 h_0 は板の間隔である。(14)式は、流体の非圧縮性を表す $\text{div } \mathbf{u} = 0$ と(13)式から導かれる。

界面の位置を $y = \eta(x, t)$ で表す。界面における境界条件は、圧力のつりあいの条件、運動学的な条件（流速の y 成分が界面の上下運動に関係する）である。

次に、界面張力係数の変動を与える式を考えねばならない。界面で活性剤が消費されると、上から拡散によって補給される。ところが、界面が動いていると、上下の流体内に対流が発生する。この流れは、能率のよい物質輸送を通して、界面での活性剤の濃度に大きく影響する。対流、拡散、反応を考慮して、界面における濃度を求める試みがなされたが¹⁴⁾、その結果によれば、界面の上昇速度 u_n が小さい限り、 σ は

$$\sigma = \sigma_0(1 - cu_n^2) \quad (c \text{ は定数}) \quad (15)$$

で近似できる。結局、(13)～(15)式に、界面での境界条

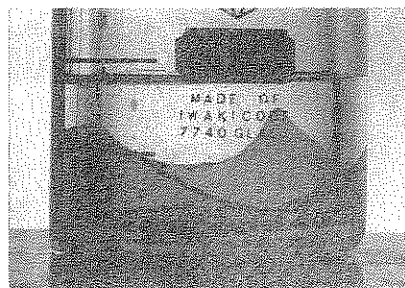


図5 二重円筒内の波動。外円筒内径 4.14 cm, 間隙幅 0.15 cm¹³⁾。

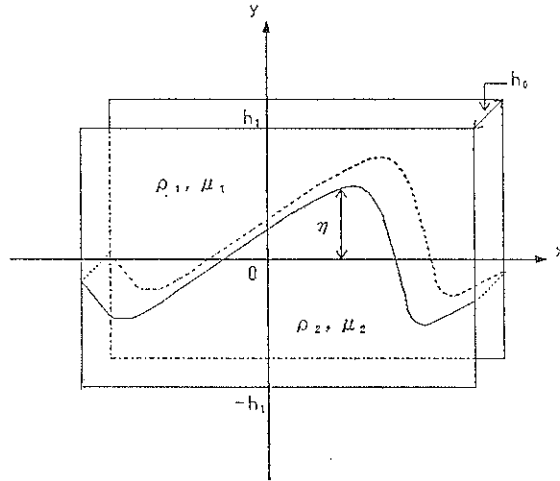


図 6 狭い平行板間の波動。

件を加えたものが、解析のための基礎方程式である。これらの方程式を基にして、非線形波動の数学的形式を適用することにより、界面の波形が求められている。その1例を図7に示す。

4.2 蒸発する液滴の自励振動

加熱した板の上に水滴を置いたとき、水滴は重力と表面張力の作用で円盤状になる。ところが、板との接触面から盛んに蒸発しているので、薄い蒸気の層ができ、ホーバークラフトのように浮き上がり、板の間に摩擦がなく自由に動けるようになる。この水滴は、決して静止せず、平面形が多角形に変形するような振動が、自然に始まることが報告された¹⁵⁾。その後、筆者らによって、室温の板の上に液体酸素や、液体窒素を置くことにより、同様の実験がおこなわれた¹⁶⁻¹⁸⁾。五角形の対称性を持つ振動モードの例を図8に示す。

蒸発する液滴が自励振動を始める機構は、表面の運動に影響されて、表面張力係数が変動することが関係していると思われるが、まだまったく解明されていない。液滴のサイズと振動数との関係については、非粘性流体の方程式を基にして、線形理論を用いて求められ¹⁹⁾、測定と一致する結果が得られている。

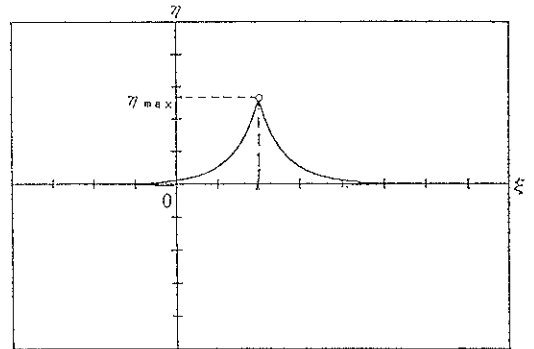
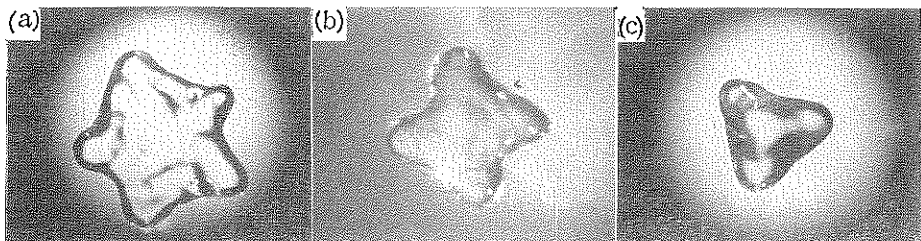


図 7 化学反応する界面の波動の特解。

この液滴の振動には、もう一つ特異な性質がある。蒸発によってサイズが減少するにつれて、いままでの振動モードが保てなくて、他のモードに突然変化する。その際、必ず角の数 n が少なくなる。ところが、このモードの変化に、物質による違いがあり、液体酸素では $n=5$ から1つずつ減少したのに対し、液体窒素では $n=5$ から $n=3$ へ跳んだ。筆者らは、モード変化の様子の16 mm フィルムを基にして画像解析を行い、いくつかの基準振動が非線形相互作用を行っていることを示した。し

図 8 蒸発する液滴の振動。(a)液体窒素, $n=5$; (b)液体酸素, $n=4$; (c)液体窒素 $n=3$

かしながら、モード変化の機構はまだ理論的に解明されていないし、なぜモード変化が物質に依るかも不明である。

5. おわりに

本論で説明した現象は、いずれも工学上重要な意味を持ち、従来まではそのような観点から研究されてきた。しかし、ここでは、これらの現象に対して、基礎的な物理学の立場から説明するよう努めた。最近、種々の物理的な系について、いかにして巨視的な形態が形成されるかという問題が関心をもたれている。参考までに、そのような観点から流体現象について説明した解説を、紹介しておこう²⁰⁾。流体界面の変動が関与する現象には、形態形成という観点から興味ある問題が多い。読者も、これらの現象を、一度基礎的な物理学の問題として眺めて頂ければ幸いである。

文 献

- 1) V.G. Levich and V.S. Krylov: *Ann. Rev. Fluid Mech.* **1**, 293 (1969).
- 2) 高木隆司: “流れの物理” (朝倉書店, 1989).
- 3) 巽 友正: “流体力学” (培風館, 1982).
- 4) G.K. Batchelor: “Introduction to Fluid Dynamics” (Cambridge Univ., 1967).
- 5) L. Rayleigh: *Proc. London Math. Soc.* **10**, 4 (1878); *Proc. Roy. Soc.* **29**, 71 (1879).
- 6) H. Lamb: “Hydrodynamics” (Cambridge Univ., 1932); “ラム流体力学 1, 2, 3”, 今井, 橋本訳 (東京図書, 1978, 1981, 1988).
- 7) M.-C. Yuen: *J. Fluid Mech.* **33**, 151 (1968).
- 8) J.R.A. Pearson: *J. Fluid Mech.* **4**, 489 (1958).
- 9) E. Nakache, M. Dypeyrat and M. Vignes-Adler: *J. Colloid Interface Sci.* **94**, 187 (1983).
- 10) S. Kai and S. Muller: *Sci. Form* **1**, 9 (1985).
- 11) S. Kai, E. Ooishi and M. Imasaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1274 (1985).
- 12) 甲斐晶一: *ながれ* **3**, 215 (1984).
- 13) R. Takaki and K. Sannomiya: *Forma* **4**, 35 (1989).
- 14) 三宮公江: 修士論文
- 15) N.J. Holter and W.R. Glasscock: *J. Acoust. Soc. Am.* **24**, 682 (1952).
- 16) K. Adachi and R. Takaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 4184 (1984).
- 17) R. Takaki, N. Yoshiyasu, Y. Arai and K. Adachi: *Proc. 1st Int. Symp. Sci. Form*, ed. by S. Ishizaka (KTK Publ., 1986).
- 18) R. Takaki, A. Katsu, Y. Arai and K. Adachi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 129 (1989).
- 19) R. Takaki and K. Adachi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2463 (1985).
- 20) 高木隆司, 佐野 理: *ながれ* **7**, 212 (1988).