

コーヒーリング現象のシミュレーション

大橋遼子 (指導教員: 工藤和恵)

1 はじめに

基板上的液滴の乾燥は日常的によく観察される現象であり、その一つにコーヒーリング現象というものがある。コーヒーリング現象とは、テーブルなどの上に溢れたコーヒーが乾燥し、粒子が外側に向かって動き、縁が濃く中心が薄くなりリング状になる現象のことである。これは、空気に触れている表面積が大きい縁の方では乾燥が速く、減少した液を補うため液滴の外側に向かって力が働く時、粒子も縁の方に運ばれ堆積するため起きる。このコーヒーリング現象は塗装やインクジェットなどムラなく均一に乾燥することが必要とされる分野への貢献が期待されている。

本研究では、複数の粒子を含む液滴が作るコーヒーリング現象発生仕組みを理解し抑制することを目的としてシミュレーションを行う。

2 先行研究

コーヒーリング現象は 1997 年に初めて発表された [1]。その後、コーヒーリング現象についての研究は急速に発展している。例えば、文献では液滴中の粒子の形を楕円状にすることにより、楕円状粒子同士の相互作用を発生させ、コーヒーリングの発生を抑制させた [2]。また、別の文献では、界面活性剤を加えることによりコーヒーリングの発生を制御している [3]。

3 実験と観察

様々な液滴を観察するため、コーヒー、コーヒー牛乳、牛乳、緑汁の液滴を十分に乾燥させた後観察した。また、牛乳を含む液滴を乾燥させる際には膜が出来てしまわないよう常温の牛乳を用いて観察した。コーヒー、コーヒー牛乳、牛乳はそれぞれコーヒーリングは現れたが、コーヒー牛乳と牛乳にはシワが観察された (図 1a-c)。また、ミドリムシや植物の粉末を含む緑汁では縁の方まで流れ堆積している物質と中心で沈んでいる物質が見られた (図 1d)。

以上より、牛乳を含む液滴に見られた結果は、液滴の粘度が高くなると粒子の堆積の仕方に変化が見られるためと考え、また緑汁の結果からは液滴に含まれている粒子の大きさや質量により堆積の仕方に変化があると考え、これらを再現するプログラムを考える。

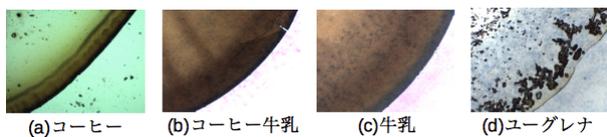


図 1: 観察画像

4 モデル

モデルには Diffusion-Limited Cluster Aggregation (DLCA) model [3] を用いる。まず、図のような球状キャップの形の液滴を考える (図 2)。そしてこの液滴の示す円上に格子を配置し、この格子上を粒子が動くとする (図 3)。一定時間おきに一定数の粒子が降り、ス

トップが進むごとに粒子は上下左右にランダムに動くとする。

$$P_{move}^{(0)} = \left\{ \frac{1}{2} - \frac{x}{4R}, \frac{x}{4R}, \frac{y}{4R}, \frac{1}{2} - \frac{y}{4R} \right\} \quad (1)$$

式 (1) は粒子が格子状を左、右、上、下に動く確率分布である。この x, y はそれぞれ 0 以上 $2R$ 以下の粒子の座標、 R は円の半径を表す。このような確率分布を設定することにより、縁に近い粒子がより外側に向かって移動しやすい状況を再現している。粒子は粒子同士が接触すると一定の確率でクラスタを生成する。この確率を P_{stick} とする。これが大きいほど粒子同士は結合しやすくなる。このように生成されたクラスタは大きな粒子として、重心座標の速度で動く。1つの格子以上に異なる 2 つ以上の粒子が同時に存在できないことにする。一定時間ごとに降らせる粒子の分布を液滴の内側と外側で液の高さが違うことを考慮し、液面の高さに比例させ内側を多く外側を少なくしている。さらに本研究では、このモデルに 2 種類の粒子によるシミュレーションを行うための仕様や重さ効果、乾燥スピードなどを追加した。まず、2 種類の粒子によるシミュレーションを行うため、今まで使っていた粒子モデル (粒子 1) に加え縦横に 2 倍の大きさの 2 つ目の粒子 (粒子 2) を追加した。またそれぞれの接着率を P_{11}, P_{22} とする。この時粒子 1 と粒子 2 同士の接着率 P_{12} は接着率の大きい方に等しいとする。2 粒子の粒子数比は基本的に 10:2 とした。次に重さ効果は、 n を 1 つのクラスタに属する粒子数として

$$P_{move} = \left(\frac{a}{n} - a + 1 \right) P_{move}^{(0)} \quad (2)$$

とおき、パラメーター a を大きく設定すると粒子が大きければ大きいほど粒子の移動スピードが落ちやすいようにした。最後に乾燥スピードは、液面の高さの最大値を h_{max} 、 h_{max} の初期値を h_0 、 $\lambda = 0.00001$ 、 t は時間として、

$$h_{max} = h_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

とおき、 h_{max} がある程度 0 に近づいたらシミュレーションを停止するようにした。

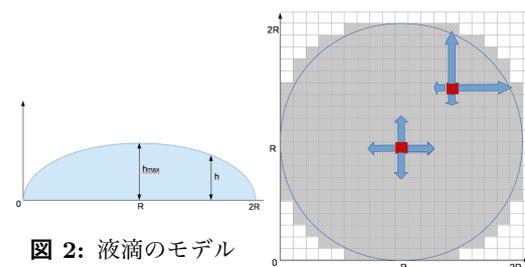


図 2: 液滴のモデル

図 3: 液滴と粒子のモデル

5 結果

前節のモデルを元に、重さ効果 a 、 P_{11} 、 P_{22} にそれぞれ様々な値を入れシミュレーションを行った。まず、 a を変化させることでパターンがどのように変化したか考察する。 P_{11} 、 P_{22} をそれぞれ 5.0 とし、 a の値を $a = 0.1$ と $a = 1.0$ としてシミュレーションを行った。すると、 $a = 1$ の時に多くの粒子は液滴の縁にたどり着く前に沈殿し、全体に散らばった (図 4a)。逆に、 a の値が小さいほど粒子は縁の方に集中しコーヒーリング現象を発生させた (図 4b)。さらに、 P_{11} の値を小さくすると大きな粒子は縁にたどり着く前に沈殿するため全体に散らばり、小さな粒子は縁に堆積した (図 4c)。

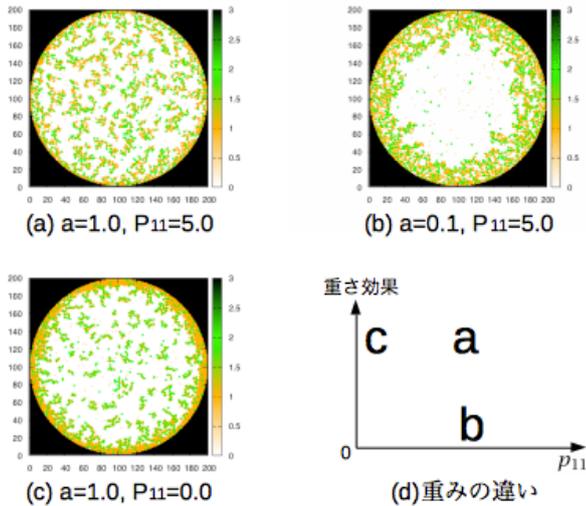


図 4: 重みによる違い

以上より、粒子の質量が重く小さな方の粒子の接着率が高い時に緑汁のように沈殿する粒子と縁に堆積する粒子に分かれることがわかった。次に、コーヒー牛乳や牛乳を観察した時に見られたシワを作ることを目指して、 a を 0.1 に固定し P_{11} 、 P_{22} を変化させる。ここで牛乳を想定するため大きい方の粒子 2 の接着率が高いとしてシミュレーションを行った (図 5)。

以上の結果から、大きな粒子だけの接着率を大きくしてもコーヒーリングは見られたが、両方の粒子の接着率を 25% とするとコーヒーリングはほとんど見られなくなった。また、 $P_{22}=100$ のとき、 P_{11} を 1% や 5% とした時も、同様にコーヒーリングが現れた。 P_{11} 、 P_{22} ともに 15% とした時は若干コーヒーリングは見られたが $P_{11}=15$ 、 $P_{22}=100$ とした時とほぼ変わらない結果が出た (図 6)。

ここから、2種類の粒子が混在する液滴では、一方の粒子の接着率が低ければコーヒーリングを発生させる効果を持つのではないかと考えた。しかし、シワを発見することはできなかった。

6 まとめと今後の課題

本研究では、4種類の液滴の乾燥を実際に観察し、2種類の粒子を含む液滴の乾燥過程のシミュレーションを行った。そこから、粒子の接着率や重さの変化による結果を考察した。大きな粒子より小さな粒子の接着率が小さく、重み効果が大きいとき、緑汁に似た結果を得られた。

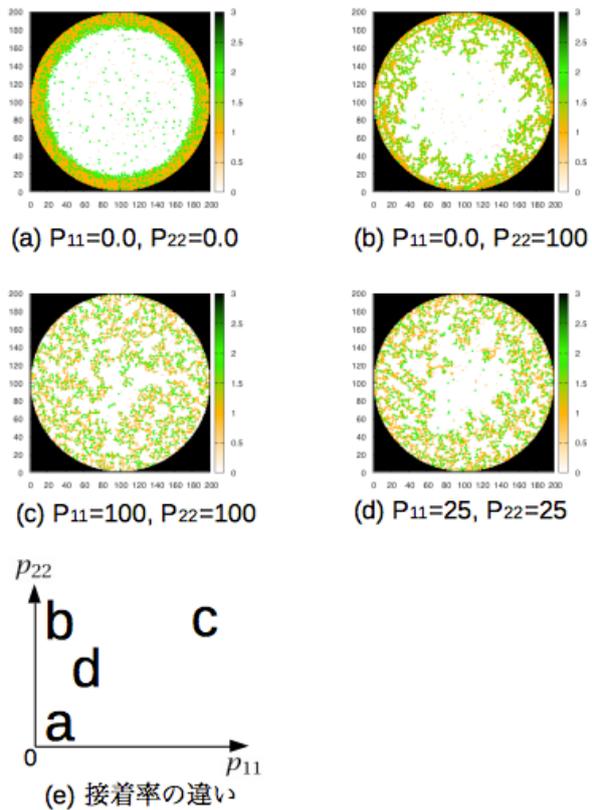


図 5: 接着率による違い結果

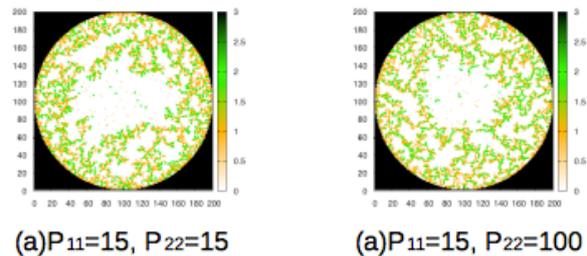


図 6: $P_{11}=15$ の比較

しかし、液滴に牛乳が含まれているときに出来たシワをシミュレーションで再現することができなかった。よって、今後はどのようにシワが生成されたのかについて、接着率や重み効果以外の様々な視点でも検証していきたい。

参考文献

- [1] R.D.Deegan, O.Bakajin, T.F.Dupont, G.Huber, S.R.Nagel, T.A.Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* **389**, 827 (1997)
- [2] Peter J.Yunker, Tim Still, Matthew A.Lohr and A.G.Yodh, Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions, *Nature* **476**, 311 (2011)
- [3] A.Crivoi and Fei Duan, Amplifying and attenuating the coffee-ring effect in drying sessile nanofluid droplets, *Phys. Rev. E* **87**, 042303 (2013)