表面微細加工を施したステンレス板の接触角に関する研究

木元 祐之介*1, 留目 拓真*1, 小山 幸平*1

Study of Contact Angle on a Stainless Steel Plate with Micro Cavities

Yunosuke KIMOTO *1, Takuma TODOME *1 and Kohei KOYAMA *1

*1 Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Tokyo College 1220-2, Kunuguda, Hachioji, Tokyo, 193-0997, Japan

Abstract

This study investigates hydrophobic phenomena on a micro-structured stainless steel plate. Circular dimples are manufactured on the plate by machining center. Contact angle on the processed surface is measured and compared with that of a plane surface. The result shows hydrophobicity on the structured plate. The visualization result shows curved surface of a water droplet along micro-structure. This result explains that pinning effect dominates characteristics of a droplet on a structured surface as well as hydrophobicity. Experimental result of contact angle is compared with that of well-known correlations presented in former study. The result of this study does not agree with that of the correlations. The visualization result explains that pinning effect should be considered for modeling of hydrophobicity on a micro-structured surface. A new correlation to predict contact angle on a structured surface is developed by classifying for three cases of a droplet on the surface. The correlation agrees well with experimental result.

Key words: Wettability, Hydrophobic, Contact angle, Pinning effect

1. 緒 言

近年、再生可能エネルギー発電が注目されていることは周知のとおりである。しかし、風力や太陽光等を利用した既存の再生可能エネルギー発電では、発電能力を改善したとしても、24時間安定的に発電し続けることは不可能である。したがって、安定的な再生可能エネルギー発電が今後求められている。そこで近年、海洋温度差発電(Ocean thermal energy conversion: OTEC)が注目されている。ここで、OTEC は、海洋の温度差、すなわち海洋における表層と深層の温度差を用いて、作動流体を蒸発および凝縮させタービンを回し発電する発電方法である。OTEC の熱交換機には主にプレート式熱交換機が用いられており、現在、蒸発器(熱交換器)の伝熱性能向上に向け、様々な方法が検討されている(小山、2015)。

ここで、熱交換器で使用される金属材料の表面特性に着目し、本研究では特に、濡れ性に着目する.濡れ性は、材料表面の粗さ、すなわち微細な表面形状に大きく影響される.また同時に、沸騰特性にも影響を与えることが知られており、核沸騰域内の低熱流東域において撥水性表面のほうがよい熱伝達を与えると報告している(Jo, 2011).

表面形状は、表面の濡れ性に大きく影響することから、表面形状と濡れ性に大きな関係性がある。加えて、表面形状と濡れ性の関係性をモデル化することができれば、表面形状と伝熱性能の関係性も、濡れ性というパラメータを通して理解できると予想される。そこで本研究では、供試体表面の表面形状を変化させて濡れ性を制御し、液滴の接触角を測定することで、表面形状と濡れ性の関係を調査した。なお、濡れ性の制御法として、微細加工やコーティング法が挙げられるが、後者はコーティング材が剥がれることが懸念されるため、本研究では、供試体表面に微細加工を施し、濡れ性を制御することとした。

^{*1} 東京工業高等専門学校(〒193-0997 東京都八王子市椚田町 1220-2)

2. 実験

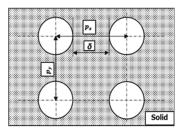
2·1 試験片作成

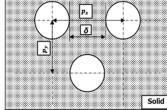
本研究では、平滑な SUS304 板材の表面にキャビティを多数加工したものを供試体とする。SUS304 板材表面を 1200 番のサンドペーパーで研磨し、 $10\times10~\mathrm{mm}$ の領域にキャビティを加工する。キャビティの配列は、図 1 に示すように、正方配列および千鳥配列とする。ここで、 p_x はキャビティの横方向ピッチ、 p_y は縦方向ピッチ、 δ はキャビティ間のギャップとする。加工には、マシニングセンタ(FANUC、ROBODORILL α -D21L i A5)を用いる。超硬 V 溝エンドミル(2 枚刃、両角 90°)を使用し、主軸回転数は 13000 rpm とした。加工を行ったキャビティのピッチの組み合わせを p (p_x , p_y)と表し、表 1 に加工寸法を示す。なお、キャビティ半径 R はいずれの場合も 165 μ m である。

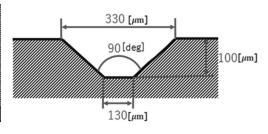
図2に微細加工を行った供試体表面を顕微鏡で観察した画像を示す。エンドミルによる加工痕とともに、キャビティの外縁には、加工で生じたバリが見られる。

2-2 接触角の測定

供試体表面における接触角は、接触角測定装置(エキシマ、SImage mini)を用いて測定した。供試体表面をアセトンで脱脂した後、マイクロシリンジにより清水を 3μ L 滴下し、側面からデジタルカメラで撮影する。得られた画像から、 $\theta/2$ 法により接触角を算出する。測定は各供試体に対して 10 回測定し、その平均値を各ピッチp における測定接触角y とした。







(a) Square arrangement.

(b) Staggered arrangement.

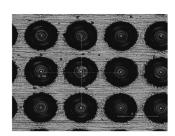
(C) Cross section of a cavity.

Fig.1 Schematic image of cavity.

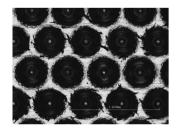
Table 1 Dimensions of cavity.

Test piece	1	2	3	4	5	6	7	8
$p(p_x, p_y)$	Plain surface	334, 334	370,370	400, 400	430, 430	460, 460	334, 289	400, 347

Unit: µm



(a) Square arrangement.



(b) Staggered arrangement.

Fig.2 Microscopic picture of machined surface.

3. 結果および考察

3 - 1 接触角

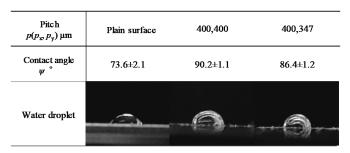
本研究で加工したピッチごとの測定接触角 ψ を表2に示す。いずれの場合も、未加工のSUS304平滑板表面上での接触角を上回っている。一方、ギャップの違いが接触角に与える影響は、顕著には表れていないといえる。表3に、接触角を測定するために水滴を供試体表面に滴下した際に水滴を側面から観察した画像を示す。平滑なSUS304 板材の水滴形状と比較し、微細加工を行った材料表面の水滴形状は、表面張力により球状に近づき、接触角が増加している様子が見て取れる。これは、ロータス効果によるものと考えられる。

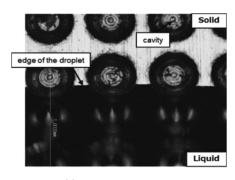
ここで、微細加工を行った供試体表面上に滴下した水滴の縁を顕微鏡で観察し得られた画像を図3に示す.なお、画像の下部が水滴である.水滴外縁がキャビティに沿って湾曲しており、水滴の広がりが抑制されている.このため、表3に示したように、接触角が増加したものと考えられる.また、このように水滴の広がりが抑制される現象は、ピン止め効果と呼ばれ、接触角が見掛け上増大し撥水性となった要因であると考えられる(辻井、2009).そのため、微細加工を施した面上の接触角を整理するためには、ピン止め効果を考慮する必要があるといえる.本報では、キャビティを正方配列に加工した場合に着目し、ピン止め効果を考慮したモデル化を行う.

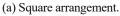
370,370 400,400 430, 430 460,460 Pitch $p(p_x, p_y)$ [µm] Plain surface 334, 334 334, 289 400, 347 Measured contact angle 73.6±2.1 93.9±1.1 90.8±1.3 90.2 ± 1.1 91.3±1.8 92.4±1.3 90.6±1.8 86.4 ± 1.2 ψ [°]

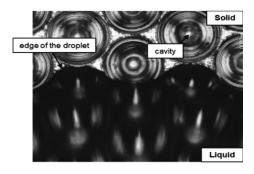
Table 2 Experimental results of contact angle.

Table 3 Picture of water droplet on test surface.









(b) Staggered arrangement.

Fig.3 Microscopic picture of interface between water droplet and atmosphere.

3・2 Cassie-Baxter の式

図4に固体平面上で見られる液滴の概略を示す.この時,エネルギーの安定性より,以下の式が成り立つ.

$$\gamma_{\rm SV} = \gamma_{\rm LV} \cos \theta + \gamma_{\rm SL} \tag{1}$$

ここで、 γ_{LV} は液-気表面張力、 γ_{SV} は固-気表面張力、 γ_{SL} は固-液界面張力である。また、接触角 $\theta < 90^{\circ}$ の表面を親水性、 $\theta > 90^{\circ}$ の表面を撥水性と呼ぶ。固体面が粗く、液滴が固体面に完全に接触しないような系の時、 f_{L} を接触面積比とすると、以下の式が成り立つ(小野、1980)。

$$\cos \psi = f_1(\cos \theta + 1) - 1 \tag{2}$$

ここで、 θ は平滑な固体面上での接触角、 ψ は粗い面上の接触角である。また、式(2)は Cassie-Baxter の式(以下 CB 式)と呼ばれる。式(2)は、固体面上のキャビティに空気が存在していると仮定されているが、 θ < 90°であれば、Laplace 圧によってキャビティ内に液滴が侵入し、仮定が成立しない。したがって、式(2)は θ > 90°の場合に限られ、 θ > 90°の場合、以下の式が用いられる。

$$\cos \psi = f_1(\cos \theta - 1) + 1 \tag{3}$$

3・3 モデル化

図 5 は、液滴、材料表面形状および接触角を模式的に表したものである。モデル化においては、ピン止め効果が生じていない系(図 5(a))、生じている系(図 5(b))および実験で実際に観測する系(図 5(c))に分類する。また、それぞれの系における液滴の接触角をそれぞれ φ 、 ϕ および ψ と置き、屈曲角を Φ 、 Ψ とする。屈曲角が異なる理由として、実際に観測する接触角は、ピン止め効果が生じていない系と生じている系を同時に観測しているためである。また、供試体面はバリ等を無視した理想的な面とする.

ところで、式(1)を表面および界面張力の釣合いと捉えると、表面および界面張力は単位長さ当たりの力とも記述できる。そこで、単位ピッチ上に働く力を液滴の縁のある 1 点に働くと仮定すれば、長さを掛けることで力の釣合いとして議論できる。そこで、図 5(a)および図 5(b)における表面および界面張力に、各々の長さ(平滑な供試体面の長さ(=ギャップ δ)およびピッチ p_x からギャップ δ を引き、釣合い方向に射影した長さ(=2R))を掛ければ以下の 2 式が求まる。

$$\delta \gamma_{\rm SL} = \delta(-\gamma_{\rm LV} \cos \varphi + \gamma_{\rm SV}) \tag{4}$$

$$2R\gamma_{\rm SL} = 2R(-\gamma_{\rm LV}\cos\phi + \gamma_{\rm SV}\cos\Phi) \tag{5}$$

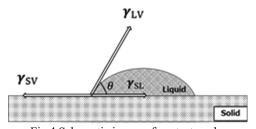
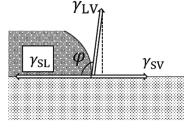
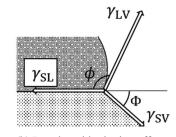


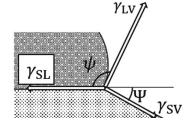
Fig.4 Schematic image of contact angle.



(a) Droplet without pinning effect.



(b) Droplet with pinning effect.Fig.5 Classification of pinning effect.



(c) Observed droplet.

式(4)および式(5)の各項はスカラー量であるが、表面および界面張力を力とすれば向きを持つためベクトル量である。ところで、式(4)および式(5)について、 $\cos \varphi$ について解くと以下のようになる。

$$\cos \varphi = -\frac{\gamma_{\rm SL}}{\gamma_{\rm LV}} \left(1 + \frac{2R}{\delta} \right) - \frac{2R}{\delta} \cos \phi + \frac{\gamma_{\rm SV}}{\gamma_{\rm LV}} \left(1 + \frac{2R}{\delta} \cos \Phi \right) \tag{6}$$

式(6)中では ψ の項は存在せず、また、係数 $-\gamma_{SL}/\gamma_{LV}$ が未知である。なぜなら、固-液界面張力 γ_{SL} というのは、界面を作り出す仕事量が関係してくるため、平板上で成り立つ式(1)は使えないと考えたためである。また、この時、 $\gamma\delta=\delta\gamma_{SV}$ 、 $\gamma 2R=2R\gamma_{SV}$ とおくと、2 つのベクトルの合成ベクトル $\gamma_p=(2R+\delta)\gamma_{SV}$ とがとの内積 $(\gamma_p,\gamma\delta)$ を用いて、 $\cos\Psi$ は以下のように求まる。

$$\cos \Psi = \frac{(\boldsymbol{\gamma}_p, \ \boldsymbol{\gamma}_\delta)}{\|\boldsymbol{\gamma}_p\| \|\boldsymbol{\gamma}_\delta\|} \tag{7}$$

図 5(c)において、上述のように表面および界面張力の釣合いを考えれば、式(7)を用いて未知係数 $-\gamma_{SL}/\gamma_{LV}$ は求まる。図 5(a)および図 5(b)においても $-\gamma_{SL}/\gamma_{LV}$ は記述可能であるが、それでは ψ の項が現れず予測式が導かれない。また、係数 $-\gamma_{SL}/\gamma_{LV}$ を式(6)に代入し整理するとピン止め状態の接触角 ψ における関係式は以下のようになる。

$$\cos \psi = \cos \phi + \Gamma \left(1 - \frac{2R}{2R + \delta} \right) \tag{8}$$

ただし、 $\Gamma = (\gamma_{SV}/\gamma_{LV})(1-\cos\Phi)$ である。本研究では、式(8)をピン止め効果を考慮した接触角の予測式として提案する。

式(8)を見ると、右辺第2項は非負実数であるから、 $\cos \Psi \geq \cos \phi$ となる。特に、 $\phi \neq 0$ かつ $\delta \neq 0$ であれば $\psi < \phi$ である。本実験においては $\psi < \phi$ であるが、この誤差は図 4(a)に示す系が存在するためである。ここで、 ψ および ϕ の余弦の誤差 $v(\delta) = \cos \phi - \cos \psi$ は式(8)から以下のようになる。

$$v = -\Gamma \left(1 - \frac{2R}{2R + \delta} \right) \tag{9}$$

ここで、式(9)を用いて測定接触角 ψ と ϕ との差異を求めたところ、ギャップ δ が増加する程差異も増大し、ギャップ δ = 4 μ m の時 ϕ = ψ + 0.3°程度であるが、ギャップ δ = 130 μ m において ϕ = ψ + 2.7°であった。したがって、表 1 から ϕ = 92~95° と考えられるが、本実験の測定数では ϕ の推定は困難である。そこで、 ϕ は大きな変動はしないと仮定し、 ϕ = 93°とする。

3・4 比較

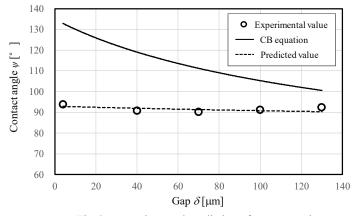


Fig.6 Comparison and prediction of contact angle.

図 δ に測定接触角 ψ に対する ϕ = 93° において求めた提案式の理論値と δ CB 式の理論値との比較を示す. ただし、横軸はギャップ δ とし、 δ CB 式中の接触面積比 δ は、液滴の底面が隣り合う 4 つのキャビティの中心線で囲まれた矩形領域の集合であると近似し、以下のようにした.

$$f_1 = p_x^2 - \pi R^2 / p_x^2 \tag{10}$$

本研究で得られた測定接触角 ψ の挙動は、CB式では整理できない、一方、本研究で提案した式(8)は測定結果とよく一致している。また、CB式と実験結果が異なる要因として、ピン止め効果が生じるのは液滴の縁に限られ、液滴の内部は親水性と同様に液体がキャビティの内部に侵入しており、このことがCB式の仮定に反するためと考えられる。

4. 結 言

SUS304 板の表面上に微細加工を施し、濡れ性を調査した結果、以下の知見が得られた.

- (1) 平滑状態で親水性であった SUS304 板に微細加工を施したことで、ピン止め効果が現れ、撥水性を示した.
- (2) ピン止め状態の接触角はピッチの影響をあまり受けず、Cassie-Baxter の式で予測される値とは大きく異なる.
 - (3) ピン止め効果を考慮した接触角の予測式を提案し、実験結果とよく一致した.

謝辞

本研究の一部は、佐賀大学海洋エネルギー研究センター共同利用研究(18A02)により行われた.ここに記して 謝意を示す.

文 献

小野周, 表面張力, 共立出版, (1980), pp.76-78.

小山幸平ら,並流型および向流型プレート熱交換器の流動沸騰特性の比較,佐賀大学海洋エネルギー研究センター報告 OTEC, Vol.20, (2015), pp.15-19.

Jo H. J., Ahn, H. S., Kang, S. H., and Kim, M. H., A Study of Nucleate Boiling Heat Transfer on Hydrophilic, Hydrophobic and Heterogeneous Wetting Surfaces, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 54 (2011), pp.5643-5652. 辻井薫,超撥水と超親水,米田出版,(2009),pp.49-54.