

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14590

研究課題名（和文）固体の表面性状を考慮した工学的実用性を具備する動的接触角予測式の構築

研究課題名（英文）Development of practical prediction model for dynamic contact angle including solid surface property

研究代表者

米本 幸弘 (Yonemoto, Yukihiro)

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授

研究者番号：70516418

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：液体と固体の物性から液滴の動的接触角を予測する理論式の構築を目指した実験及び理論検討を行った。固体の物性に関しては、粗さの異なる基板の臨界表面張力の評価方法を確立し、従来のモデルのように基板と液体間の濡れ性の違い（疎水や親水）に依存しないモデルの構築を行った。動的接触角の評価においては、主に液滴が固体基板に衝突する際の濡れ拡がり挙動に着目した実験を行い、滴下高さが低い場合、接触線の移動速度と接触角の関係は一部の既往の動的接触角の予測モデルと良い一致を示したが、落下高さが高くなると、どの既往のモデルでも予測は難しいことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体と固体の物性から液滴の動的接触角を予測する理論式の構築を目指した実験及び理論検討を行い、固体表面が滑らかな基板でなくとも固体の表面張力（臨界表面張力）を評価可能なモデルを構築した。また、動的濡れ性に着目した研究から、従来のモデルの適用条件が限定的であり、現象の詳細調査を含め抜本的な見直しが必要であることを明らかにした。本成果は表面物性の評価や材料評価において工学的・学術的に有用な知見である。

研究成果の概要（英文）：This study is to consider the development of the prediction model for dynamic contact angle of a droplet which includes liquid and solid physical properties. For the evaluation of the surface tension of a solid, analytical model that can evaluate the surface tension of a solid was developed. The model can be applied both hydrophilic and hydrophobic substrates. For the evaluation of the dynamic contact angle, experimental observation of a droplet impingement onto solid substrates was performed. From the results, it was revealed that the relationship between contact line velocity and the contact angle in the case of low falling height of a droplet can be predicted by one existing model. However, in the case of high falling height, there were no existing models that can predict the time variation of the contact angle of a droplet.

研究分野：流体工学

キーワード：動的濡れ性 接触角 臨界表面張力 液滴

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体表面上を濡れ広がる液体の動的濡れ性は、接触線（固体と液体表面が接触する線）の移動に伴い変化する接触角（動的接触角）で特徴づけられるが、本研究の目的は、固体表面上を濡れ広がる液体の濡れ性を、固体表面の性状を加味した上で定量的に予測する新しい動的接触角予測式を構築することである。既往の予測式は液体物性のみに着目し、動的接触角と接触線移動速度の関係を未知の実験定数を介して対応づけた半経験式のため、固体の種類や表面粗さの影響を考慮できない。この点を解決し、液体物性だけではなく固体物性（固体の表面エネルギーと表面粗さ）も加味した、複雑な理論式を必要としない新しい動的接触角予測式を構築することが、インクジェットプリントの品質向上、半導体プロセスでの薄膜形成や熱交換器内の二相流動の抵抗低減等の理解に重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、液体の物性（表面張力、密度や粘度）だけでなく固体表面の物性（表面張力や表面粗さ）を変数として加味した動的接触角予測式を構築するための実験・理論等の観点から検討を行うことである。

3. 研究の方法

本研究では、固体の表面張力と表面粗さの関係を明らかにし、そして、固体表面上に付着した液滴の動的濡れ挙動の詳細観察を行い、得られた結果を基に、既往の動的濡れモデルと比較することで動的接触角予測のためのモデルの構築に向けた検討を行う。特に、本研究では表面粗さを変化させることで、動的濡れ性への影響を調査している。

まず、固体の表面張力を評価するために、固体基板上に付着した静止液滴の観察実験を行った。液体には純水と濃度の異なるエタノール水溶液を用い、液滴の体積は 4.4 μL から 37.1 μL 固体基板には低表面エネルギー基板に分類される PC(Polycarbonate)基板を用い、表面粗さの異なる 4 種類の基板を用意した。そのうち 1 種類は購入時のまま表面加工を行わない基板 (bare 板と呼ぶ)、その他 3 種類はアメリカ規格の耐水研磨紙 (aqra 製 耐水研磨紙 #400 (以下 #400)、#240 (以下 #240)、#120 (以下 #120)) と研磨機 (BUEHLER 製 MetaServTM 250 Grinder-Polisher) を用いて基板表面の加工を行った。表面粗さ R_a は、bare 板、#400、#240 及び #120 でそれぞれ 0.03 μm 、0.33 μm 、0.99 μm 、1.25 μm となった。また液滴の接触角は FAMAS (協和界面 (株)) を用いて評価した。

動的濡れ挙動の把握に関しては、主に落下液滴の固体基板への衝突挙動に着目した観察実験を行った。液体は純水とし、液滴の体積は 4.5 μm であった。固体基板には、静止液滴で用いた基板と同じ表面粗さの異なる 4 種類の基板を使用した。滴下高さを変えることで、接触線の移動速度に変化を加え、衝突時の動的挙動を高速度カメラ (株式会社ナックイメージテクノロジー製 MEMRECAMHX-5) により撮影した。撮影速度は 20000fps とした。

4. 研究成果

(1) 表面粗さの異なる基板での液滴濡れ性

固体面上の液滴の濡れ性は主に以下のヤングの式により説明される。

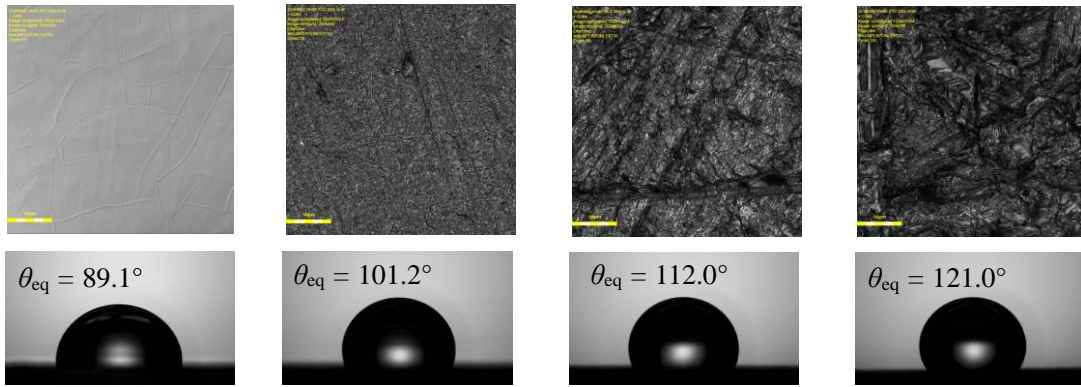
$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta_{eq} \quad (1)$$

上式において、 σ_{sg} 、 σ_{sl} 、 σ_{lg} 、 θ_{eq} はそれぞれ固気界面、固液界面、気液界面の表面張力 [N/m] として接触角 [rad] を表している。一般に、気液界面の表面張力と液体表面と固体表面との間の接触角は実験的に測定可能であるが、固気界面、固液界面の表面張力は測定ができない。そのため、固体の表面張力を評価することは難しい。また、式(1)は主に、理想的に平滑な表面を想定しているため、固体表面が滑らかでない場合には適用できない。そこで、本研究では、固体の表面張力の評価に関して、ジスマンの臨界表面張力の概念に基づいた評価を行った。特に、固体表面への液体分子の吸着を想定することで構築された以下の接触角予測式を基に臨界表面張力の評価を実施した[文献①]。

$$\cos \theta_{st} = -1 + 2 \frac{\sigma_c}{\sigma_{lg}} + \frac{\Gamma RT}{\sigma_{lg}} \ln \left(\frac{\sigma_{lg}}{\sigma_c} \right) \quad (2)$$

上式において、 σ_c 、 Γ 、 R 、 T 、 θ_{st} はそれぞれ臨界表面張力 [N/m]、液体分子の固液界面への吸着濃度 [mol/m²]、ガス定数 [J/(mol K)]、温度 [K]、静止液滴の接触角 [rad] を表している。本研究では、式(2)を表面粗さの異なる基板の濡れ性へと拡張することで σ_c と Γ を評価した。

図 1 は表面粗さの異なる基板の表面観察画像と純水を滴下した際の液滴の画像を示している。この図より、固体基板表面の粗さが増加するにつれ純水の接触角は大きくなっていることが分かる。



(a)Bare (Ra=0.03 μm) (b)#400 (Ra=0.33 μm) (c)#240 (Ra=0.99 μm) (d)#120 (Ra=1.25 μm)

図 1. 固体表面の顕微鏡イメージと各基板での液滴の濡れ性

(2) 粗い固体表面上の液滴濡れ性に関するモデル

表面粗さの影響を考慮するためには、見かけの面積に対する実際の表面積を評価する必要がある。しかしながら、微細加工技術などにより表面の構造が規則正しい場合は容易に表面積を算出することは可能であるが、ブラスト加工やヤスリを用いた加工で仕上げられた表面は、その表面の構造物が平均的には均一であっても周期的ではないため、構造体の寸法を一つ一つ測定して表面積を算出することは困難であり、そのようなモデルは存在していない。そこで、本研究では材料加工分野でも良く用いられる表面評価パラメータを用いた、表面積の算出方法のモデル化を行った。具体的には、算術平均粗さ Ra だけでなく、粗さ曲線要素の平均長さ Rsm を用いた。この Rsm は水平方向の構造体の周期的な凹凸を特徴づける長さとして解釈することができる。詳細は省略するが、図 2 は構築されたモデル (赤実線) と固体基板上の液滴接触角の比較を表している。本研究で構築されたモデル式は表面粗さが異なる基板上での液滴の接触角の実験結果の傾向を良く捉えていることが分かる。各基板の臨界表面張力は、bare 板、#400、#240 と #120 でそれぞれ 0.0208、0.0232、0.0256 と 0.0267[N/m]であった。

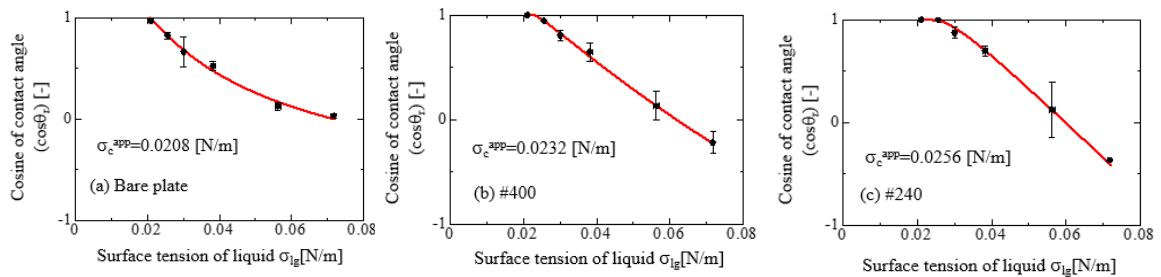


図 2 表面粗さの異なる基板上での液体の表面張力と接触角の関係

(3) 固体基板上液滴の動的濡れ性に関する実験と既往のモデルとの比較

図 3 は高さ $z=5, 50, 100$ mm から異なる表面粗さの基板に純水の液滴を衝突させた際の濡れ拡がり直径の時系列変化を示している。図中のプロット点はいずれも最大濡れ拡がり直径までを示している。このグラフから、どの基板も滴下高さが増加するにつれ、最大濡れ拡がり直径が増加している。同一の高さから落下した場合は、固体の表面粗さが大きくなるにつれ、最大濡れ拡がり直径の値及び到達時間が小さくなっていることがわかる。ただし、#240 と #120 の基板ではそれほど大きな違いは見られない。

図 4 は高さ $z=5, 50, 100$ mm から異なる表面粗さの基板に純水の液滴を衝突させた際の濡れ拡がり時の接触角の時系列変化を示している。落下高さ $z=5$ mm では、多少の変動はあるものの、どの基板においても、衝突時の接触角は 90° より大きく、濡れ拡がりが進むにつれて徐々に 90° に近づいていることがわかる。しかしながら、落下高さが大きくなると、どの基板においても衝突直後の液滴の接触角は 90° よりも大きな値をとっているが、その後減少し、 90° よりも小さくなり、ある角度で極大値を迎えたあと増加し 90° を超え、特異な挙動を示していることがわかる。

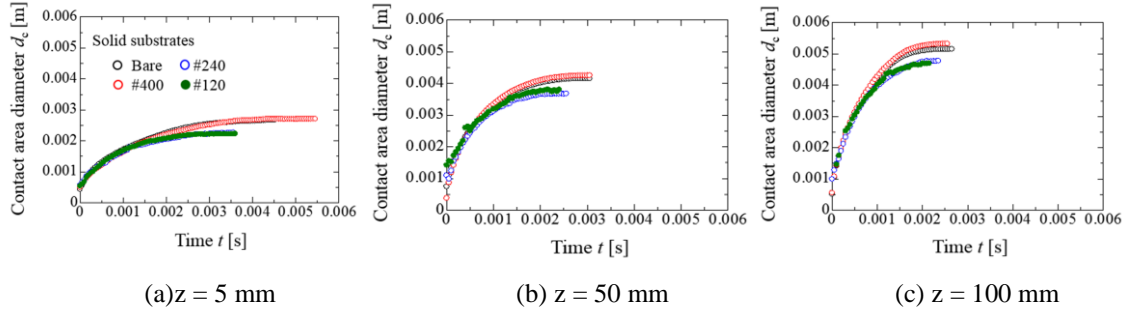


図3 各種固体基板上に異なる高さから落下・衝突した液滴の濡れ拡がり直径の時系列変化

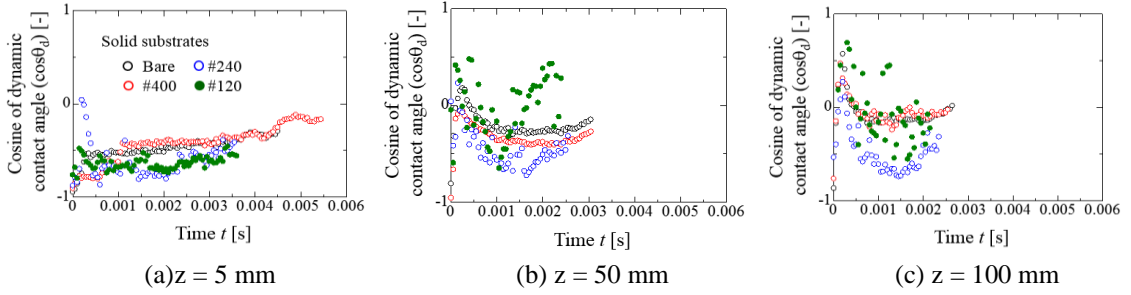


図4 各種固体基板上に異なる高さから落下・衝突した液滴の濡れ拡がり時の接触角の時系列変化

固体基板への液滴衝突実験により得られた図3及び図4の結果を基に、以下では動的接触角と接触線の移動速度に関する既往のモデルとの比較を行う。主に一般的によく使用されるHoffman-Voinov-Tanner (HVT)の法則、分子運動論のモデルと、近年数値解析で用いられる場面が増えてきたKistlerの動的接触角のモデルを用いた比較を行う。いずれも経験定数を含むモデルである。

HVTモデルは主にキャピラリー数と動的接触角を関連づけたモデルで以下のように表現される。

$$\theta_D^3 - \theta_0^3 = c_T Ca \quad (3)$$

式中のCaはキャピラリー数であり、 $\mu u_{CL} / \sigma_{lg}$ と表現される。 μ は液体の粘度[Pa s]、 u_{CL} は接触線の移動速度[m/s]、 σ_{lg} は表面張力[N/m]である。 c_T は経験定数であり72 rad³の値をとる[文献②]。 θ_0 は初期接触角であるが、本研究ではマイクロピペットを用いて固体基板上に滴下した際の静止液滴の接触角を用いている。

分子運動論のモデルはBlakeにより構築され、流体分子の壁面への吸着に基づき接触線の移動を考え、接触角と関連づけた。具体的には以下の式により表現される[文献③]。

$$u_{CL} = 2\kappa_w^0 l \sinh \left\{ \frac{\sigma_{lg} (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_D)}{2nk_B T} \right\} \quad (4)$$

ここで、 κ_w^0 [1/s]は三相領域内の分子のランダム運動に伴う変位の周期を表し、 l は距離の変位の平均値である。 n は固体表面上の単位面積あたりの吸着サイト数である。 κ_w^0 、 l と n は式(4)を実験結果にフィッティングさせて求める経験定数である。

Kistlerのモデルは以下の式により表現され、主に静止液滴の接触角とキャピラリー数を用いて動的接触角を予測する[文献③]。

$$\theta_D = f_H \left(Ca + f_H^{-1}(\theta_{eq}) \right) \quad (5)$$

式(5)中の f_H は関数を表し、Ca数を変数として持つ以下のような関数形となる。

$$f_H(Ca) = \cos^{-1} \left[1 - 2 \tanh \left\{ 5.16 \left(\frac{Ca}{1 + 1.31Ca^{0.99}} \right)^{0.706} \right\} \right] \quad (6)$$

ここで、式(5)と式(6)中の「-1」は逆関数を意味している。

図5は、Bare板上に衝突した純水液滴のCa数と動的接触角の関係を落下高さ別で示している。黒実線は式(3)のHVTモデルから得られた解、青実線は式(4)の分子運動論に基づき得られた解で、赤実線は式(5)のKistlerのモデルに基づき得られた解である。図中のプロット点は実験から得られた結果である。この図より、落下高さが低い(a)と(b)の場合では、Ca数が大きい衝突直後では、 $\cos\theta$ の値は小さい(接触角 θ が 90° よりも大きい)ことがわかる。そして、Ca数が小さくなるにつれ、 $\cos\theta$ の値は増加(接触角 θ が 90° に近づく)していることが分かる。三つの解析結果の中で、式(4)の分子運動論に基づくモデルが実験結果と比較的良好一致を示しているが、Ca数が大きい領域では予測精度が悪い。図5-(c)と(d)は、落下高さが低い(a)と(b)に比べて傾向が大きく異なっている。具体的には、Ca数が大きい領域では $\cos\theta$ の値は小さいものの、Ca数が減少するにつれ、 $\cos\theta$ は増加し接触角は 90° を越えている($\cos\theta > 0$)。そして、その後、Ca数の減少に伴い再度接触角が 90° より大きくなっている($\cos\theta < 0$)。図より、既往のモデルに基づく解析結果は実験結果を予測できていないことがわかる。特に、 $\cos\theta$ の値が負値と正値間を変動するこの実験結果に基づき式(4)を解釈すると、式(4)中の n は一定値でないことになり、これは式(4)の現状の概念ではうまく説明出来ないことを意味する。図中の比較から除外しているのはそのためである。

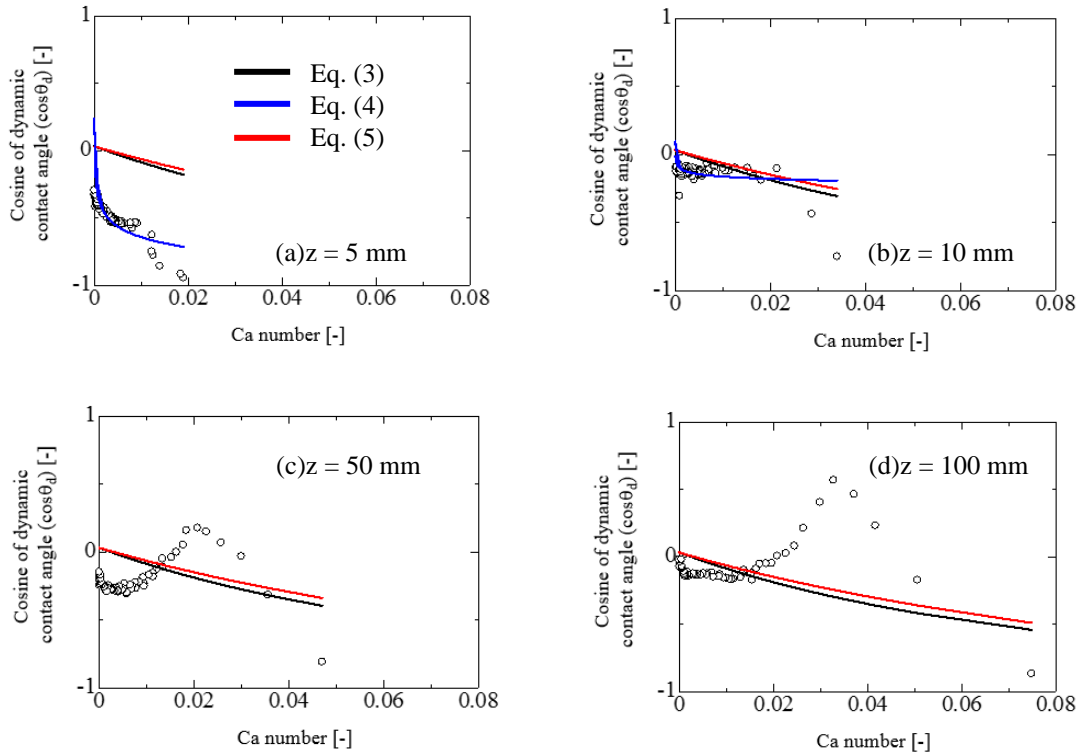


図5 Bare板上に異なる高さから落下・衝突した液滴のCa数と動的接触角の関係

本研究では、固体の表面物性を考慮可能な動的濡れの予測モデルの構築を目指し、表面粗さを持った基板の臨界表面張力の同定モデルの構築を行った。そして、液滴の固体面上への衝突現象、特に濡れ拡がり時の接触線の移動速度と動的接触角の挙動に着目した実験・解析を行った。特に、接触線の移動速度と動的接触角の関係に関して、液滴の落下高さが小さい場合では(接触線の濡れ拡がり時の初速度が小さい場合)では、一部の従来モデルで動的接触角を予測できることを確認した。しかしながら、落下高さが大きい場合(接触線の濡れ拡がり時の初速度が大きい場合)では、接触線の移動速度の減少に伴い、接触角が特異な挙動を示し、既往のモデルでは動的接触角を予測できないことがわかった。本研究から、動的接触角予測のためのモデル構築では、固体の表面物性だけでなく、接触線の初動の状態をより詳細に考慮したモデルの構築とより詳細な実験が必要不可欠であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yukihiko Yonemoto, Tomoaki Kunugi	4. 巻 8
2. 論文標題 Universality of droplet impingement: Low-to-high viscosities and surface tensions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 409-1, 409-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.3390/coatings8110409	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yonemoto Yukihiko, Suzuki Shosuke, Uenomachi Sae, Kunugi Tomoaki	4. 巻 120
2. 論文標題 Sliding behaviour of water-ethanol mixture droplets on inclined low-surface-energy solid	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Heat and Mass Transfer	6. 最初と最後の頁 1315 ~ 1324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.12.099	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yonemoto Yukihiko, Kunugi Tomoaki	4. 巻 384
2. 論文標題 Estimating critical surface tension from droplet spreading area	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physics Letters A	6. 最初と最後の頁 126218 ~ 126218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.126218	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 清水 一希, 米本 幸弘, 功刀 資彰
2. 発表標題 固体基板に衝突する液滴の分裂挙動に及ぼす表面粗さの影響調査
3. 学会等名 日本機械学会九州支部第50回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 亮成, 米本 幸弘, 功刀 資彰
2. 発表標題 平行平板間の液滴の付着挙動に関する実験的研究
3. 学会等名 日本機械学会九州支部第50回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井 洋輔, 米本 幸弘, 功刀 資彰
2. 発表標題 傾斜した低表面エネルギー基板上の液滴体積の影響に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会九州支部第50回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 E. Shono, Y. Yonemoto, S. Suzuki, S. Uenomachi, T. Kunugi
2. 発表標題 Semi-empirical model for sliding behavior of droplets on inclined low-surface-energy solid
3. 学会等名 The 11th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Yonemoto, T. Kunugi
2. 発表標題 Analytical consideration of droplet impingement behavior on solid srufaces
3. 学会等名 70 th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 河野陽輔、米本幸弘、功刀資彰
2. 発表標題 低表面エネルギー基板上に衝突する液滴の濡れ挙動に関する実験的研究
3. 学会等名 日本混相流学会、混相流シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉野芳樹、米本幸弘、功刀資彰
2. 発表標題 傾斜固体基板上を滑落する液滴の体積の影響
3. 学会等名 日本混相流学会、混相流シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富満一世、米本幸弘、清水一希、功刀資彰
2. 発表標題 固体面上に衝突する液滴の体積及び表面粗さの影響
3. 学会等名 日本混相流学会、混相流シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森駿介、米本幸弘、富満一世、清水一希、功刀資彰
2. 発表標題 固体基板に衝突する水-エタノール混合液滴の分裂挙動に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 九州学生会 第51回学生員卒業研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 向原涼馬, 米本幸弘, 田中亮成, 功刀資彰
2. 発表標題 低表面エネルギー基板間の液体付着挙動に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 九州学生会 第51回学生員卒業研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----