

接触角の温度依存性に関する研究 —過熱面上の接触角測定を試み—

永井 二郎* 竹内 正紀* 木村 照夫* 金島 長規**

Study on the Temperature Dependence of Contact Angles — Attempts for Measuring Contact Angles on Superheated Walls —

Niroh NAGAI, Masanori TAKEUCHI, Teruo KIMURA
and Takenori KANASHIMA

(Received Aug. 29, 1997)

In this report, we tried to measure the temperature dependence of contact angles, especially focusing on contact angles on superheated walls, by two kinds of experiments. One is liquid droplet method in which the temperature of surrounding Ar gas atmosphere was controlled equal to superheated walls, and the contact angles of liquid droplet were measured. The other one is highly-subcooled semi-two-dimensional boiling experiments, and the contact angles of semi-two-dimensional bubbles were measured. The obtained results indicate that equilibrium, advancing and receding contact angles slightly decreases with the temperature increases under the saturation temperature. We could measure contact angles on superheated walls by the subcooled boiling method, showing little temperature dependence.

Key Words : Contact Angle, Wetting, Boiling, Surface Chemistry

1. 研究の背景と目的

本報告は、接触角の温度依存性、特に沸点以上の接触角を測定した結果および考察を報告したものである。

まず、沸点以上の接触角を測定する意義について述べる。

* 機械工学科

** 大学院工学研究科機械工学専攻

沸騰熱伝達は工業的に広く用いられており、その伝熱特性（沸騰曲線）の予測及び制御方法の確立が重要であるが、未解決点の1つに固体面濡れ性の評価方法の問題がある。沸騰曲線に強く影響を及ぼす濡れ性は、今のところ常温で測定された平衡接触角によって表される場合が多い⁽¹⁾が、沸騰現象は沸点以上に過熱された固体面上でおこる動的な現象であり、常温での平衡接触角により固体面濡れ性を評価することは本来は妥当ではない。従って、沸点以上の（動的な）接触角を常温での平衡接触角から推算する方法を確立することが重要となる。

また、ヒートパイプ、熱交換器、電子部品の冷却機器などに広く用いられる液膜蒸発伝熱に関しては、液膜が破断しドライパッチが生じると伝熱性能が著しく低下する事が知られている。これまでの液膜蒸発伝熱に関する研究⁽²⁾により、その破断機構解明のため沸点以上の動的な接触角およびその温度依存性を知る事が重要であることが知られている。

このように、静的・動的な接触角の温度依存性、特に沸点以上の接触角を知ることが重要であることが分かるが、沸点以上では不可避免的に液体の蒸発・液体中の発泡が発生するため測定が困難とされてきた。Table.1はこれまでの接触角温度依存性の測定例⁽³⁾⁻⁽⁸⁾である。表は左列から測定者、固体面材料、液体の種類、そして平衡・前進・後退接触角を縦軸に温度を横軸にとったときのグラフの傾き、および沸点以上の接触角測定の有無を示している。表からも分かるように、沸点以上の接触角測定例は1つあるのみであり、沸騰熱伝達や液膜蒸発伝熱で重要な金属固体面

Table.1 Measured values of temperature dependence of contact angles

	固体	液体	$d\theta_e/dT$	$d\theta_{ad}/dT$	$d\theta_{rd}/dT$	沸点以上の接触角
Petke and Ray (3)	ポリエチレン ポリスチレン ポリアセタル ポリカーボナイト ポリエステル フルオポリマー	水		-0.11	+0.02	↓
				-0.04	-0.01	↓
				-0.14	±0.00	↓
				-0.06	+0.06	↓
				-0.14	+0.06	↓
				-0.05	-0.04	↓
Tadros et al. (4)	銅 (Stearic acid のコーティング)	水		+0.408		
Ponter et al. (5)	銅	水	-0.135			
Neumann et al. (6)	PTFE (=テフ ロン)	n-デカン	-0.106			
		n-アンデカン	-0.057			
		n-ドデカン	-0.012			
		n-トリデカン	±0			
		n-テトラデカン	±0			
		n-ペンタデカン	±0			
		n-ヘキサデカン	±0			
Whalen and Lai(7)	ソーダガラス#1 ソーダガラス#2 ソーダガラス#3 ソーダガラス#4 ソーダガラス#5 ソーダガラス#6 ソーダガラス#7	水	+0.257			
			+0.170			
			+0.006			
			+0.003			
			±0			
			+0.458			
			+0.306			
庄司・張(8)	銅	水	-0.619	-0.563	-1.20	

上での測定例は見あたらない。また、沸点以下での接触角温度依存性は固体面と液体の組み合わせや測定者により異なっており、これらの結果を合理的に説明しうる解析はなされていない。

以上を背景として筆者らは、種々の固体面上での水滴の平衡・前進・後退接触角を測定し、その温度依存性、特に沸点以上の接触角測定を試みた⁽¹⁾。そこでは、沸点以上の接触角を可能にするため発泡開始温度を高くさせることを目指して、表面を鏡面仕上げ ($R_{a,1} \sim 0.03 \mu\text{m}$) した面を数種用意した。その結果、鏡面仕上げされたテフロン、石英ガラス、単結晶サファイア面上で沸点以上の接触角を測定できた。しかしこの実験は実験室雰囲気中で行ったため、(A) 液滴や雰囲気温度を固体面温度と等しくなるようにコントロールできていないことや、(B) 雰囲気の成分が日によって異なり、固体面表面の化学的性質をコントロールできていないなどの問題がある。

そこで本報告では、前報の実験を改良し、雰囲気をアルゴンガスで満たし、かつ液滴と雰囲気温度を固体面温度と等しくなる様にコントロールし、液滴の動的・静的な平衡・前進・後退接触角を種々の固体面上で温度を変えながら測定した。さらに、特に沸点以上の固体面上での接触角を測定するために、高サブクール疑似二次元沸騰中の気泡形状から接触角を測定する事を試みた。

2. 液滴の接触角の測定

2.1 実験装置及び方法

Fig.1に示すように実験装置は加熱装置、液滴供給装置から構成されている。加

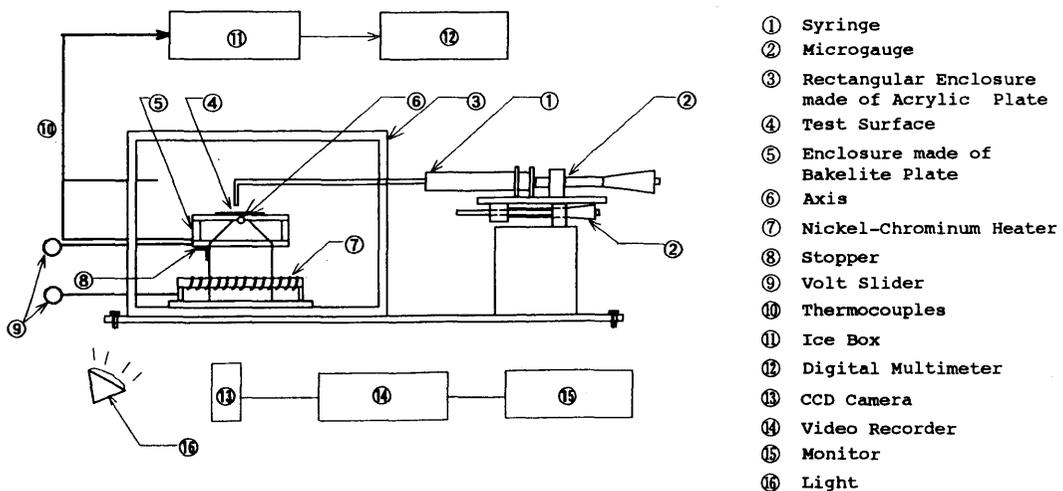
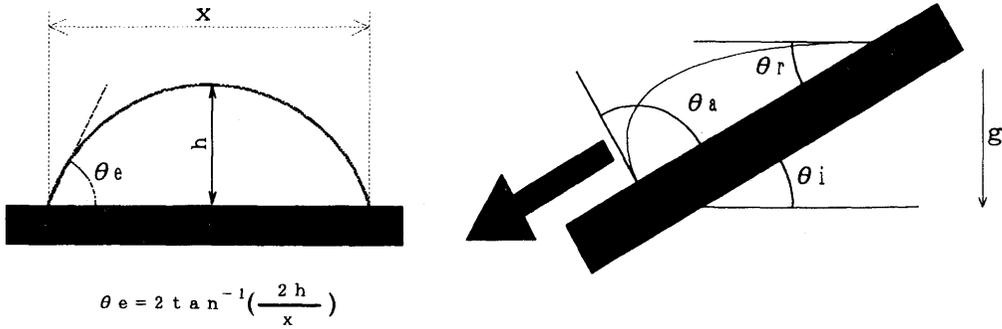


Fig.1 Experimental apparatus of liquid droplet method



$$\theta_e = 2 \tan^{-1} \left(\frac{2h}{x} \right)$$

Fig.2 Method of measuring equilibrium, advancing and receding contact angles

熱装置はヒータを組み込んだ銅ブロック、固体面及びベークライト樹脂製容器で構成され、6種類の固体面（銅、アルミニウム、ステンレス鋼[SUS304]、石英ガラス、単結晶サファイア、テフロン）はシリコン接着剤で銅ブロックに接着した。また銅ブロック内部と固体面表面に熱電対を設置し固体面表面温度を測定した。ベークライト樹脂製容器上部には軸が挿入してあり傾けることができる。これにより、容器が水平であるときの平衡接触角、および容器を傾けるにより液滴が動き始める前の静的な前進・後退接触角、さらに液滴が動き始めた時の動的な前進・後退接触角を測定した。液滴供給装置はマイクロゲージにより固体面上に少量のイオン交換・蒸留水滴を供給することができる。固体面は一辺40mm厚さ2mmの正方形板であり、テフロンについては熱伝導性が非常に低いため、銅板の上に厚さ0.1mmのテフロンシートを接着した物を使用した。また、装置周辺をアクリル板で囲み内部をアルゴンガスで満たしてヒータを設置して雰囲気温度と固体面温度を等しくなるようにコントロールした。実験は固体面温度を常温から20℃の間隔で上昇させて、発泡・蒸発のため接触角の測定が出来なくなるまで測定を行った。銅、アルミ、ステンレスの金属面については、温度を常温から上昇させる前に、エメリー紙#1200により研磨して表面を仕上げた。また、各温度において測定を行う前にアセトンで表面を洗浄した。測定方法については、Fig.2に示すようにビデオカメラで液滴形状を横から記録したものをテレビモニタ上に再生し、方眼紙をコピーしたOHPシートを当てて液滴形状が球の一部であると仮定し液滴の高さ h と液滴の直径部分 x を測定し次式により平衡接触角 θ_e を求めた。

$$\theta_e = 2 \tan^{-1} (2h/x) \quad (1)$$

この式(1)による測定方法は、同一条件下ではばらつきがほとんど見られず（ $\pm 1^\circ$ 以内）、また測定者の違いによる差異も無く、良好な測定方法である。一方、静的および動的な前進後退接触角の測定は接線を予測しOHPシートに分度器を拡大コピーした計測用紙で測定した。この方法は、同一条件下においてばらつきが見られ、測定者の違いによる誤差も含めると $\pm 5^\circ$ 程度の誤差を有している。

2. 2 実験結果及び検討

Fig.3は各温度における6種類の固体面における平均平衡接触角の測定結果である。この図より、固体面により平衡接触角の値に違いはあるものの、温度に対する接触角の依存性については、固体面によらず温度の上昇に伴いわずかに減少する傾向を有することが分かる。この結果とTable.1を比較すると、金属面（銅）については同様の傾向を示しているが、ガラスについては温度依存性が異なっている。その理由としては、本実験とTable.1のガラスの実験とを比較すると、雰囲気温度を固体面温度と等しくなるようコントロールしている点では同じであるものの、雰囲気気体が異なることが考えられる。また、この液滴法による測定では、液滴と固体面の界面で発泡するため液滴形状が一定にならず、沸点以上では接触角を測定できなかった。

参考のために雰囲気を制御しなかった場合、すなわち前報⁽¹⁾と同様に雰囲気が実験室雰囲気の場合の結果をFig.4に示す。この図を見ると明らかに雰囲気を制御したFig.3の結果と温度依存性が異なることがわかる。このことは研究の背景と目的で述べた(A)液滴や雰囲気温度を固体面温度と等しくなるようにコントロールできていないために液滴表面の表面張力に大きな分布が見られることや、(B)雰囲気の成分が日によって異なり、固体面表面の化学的性質をコントロールできていないなどの問題があったことが考えられる。

Fig.3の結果から界面張力の平衡接触角に対する影響を考える。実験では固体面を取り換える事によって固気界面張力 γ_{sv} 、固液界面張力 γ_{sl} が変化している。また、系の温度を上昇させると気液界面張力 γ_{lv} は減少する。ここで以下のヤングの式

$$\cos\theta_e = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2)$$

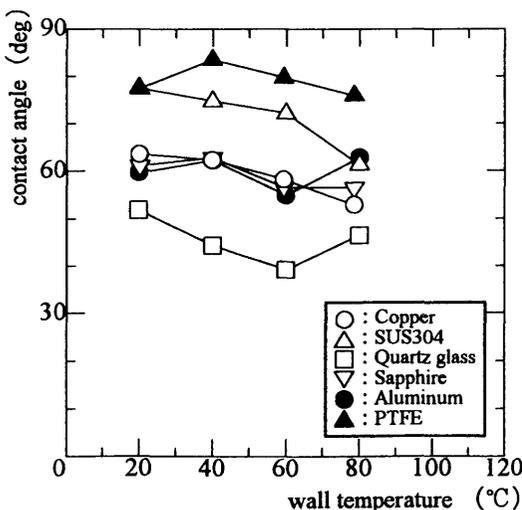


Fig.3 Equilibrium contact angles (surrounding temperature controlled)

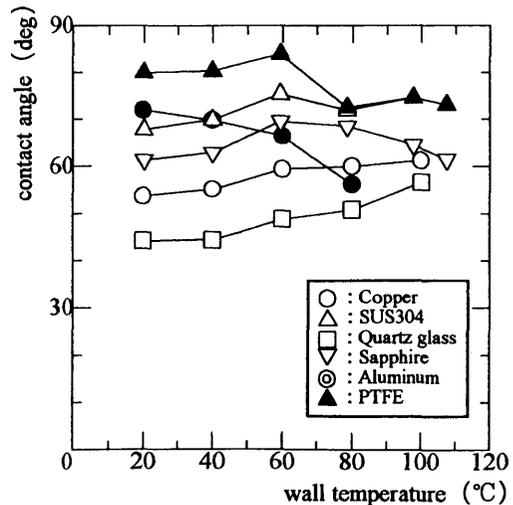


Fig.4 Equilibrium contact angles (surrounding temperature uncontrolled)

が成り立つものと仮定すると、温度上昇に伴い平衡接触角 θ_e が減少するには、温度上昇とともに式(2)の右辺の分子が一定あるいは増加しなければならない。また γ_{sv} が本実験のような温度範囲ではあまり変化しないと考えられる⁽¹⁰⁾ため、固液界面張力 γ_{sl} が温度上昇とともに一定もしくは減少すると考えられる。固液界面張力が温度上昇とともに増大するかあるいは減少するかは、沸騰現象における濡れ限界を決定する際に重要な点である。今後、沸点以下の温度範囲における接触角の測定により、沸点以上における濡れ限界温度を推定できるような物理モデルの検討を行う予定である。

次に、サファイアの場合を例にとり、平衡接触角、動的・静的な前進・後退接触角の測定結果をFig.5に示す。この図より、前進および後退接触角は平衡接触角とほぼ同じ温度依存性の傾向を示し、また静的・動的接触角の値にあまり大きな差は見られないことがわかる。この傾向は、その他すべての固体面についても同様であった。この前進・後退接触角の温度依存性が平衡接触角とほぼ同じであることは、測定が比較的困難な前進・後退接触角を平衡接触角より予測できる可能性を示している。

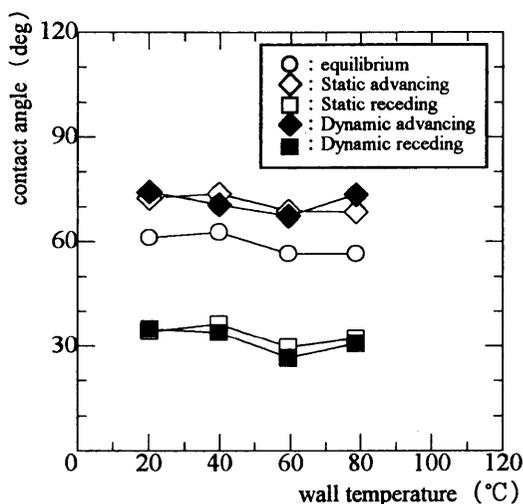


Fig.5 Equilibrium, advancing and receding contact angle (Sapphire)

3. 高サブクール沸騰気泡の接触角測定

3.1 実験装置及び方法

実験装置の概略をFig.6に示す。実験装置はヒータを内蔵した銅ブロック及び固体面、ベークライト樹脂製容器及び撥水加工を施した側面ガラスで構成され、液滴法の実験と同様の6種類の固体面をそれぞれ接着剤で銅ブロックに接着した。固体面として幅3mmのものを使用し、これを撥水加工がほどこされたガラスではさみ発生する気泡が2次元的に観察できるようにした。また固体面で発生した気泡がなる

べく上昇せず固体面上で静止するようにするため冷却管に6°Cの冷水を流した。こうする事により、高サブクール沸騰が実現し、発生した気泡の下部で蒸発、上部で凝縮が起きて気泡が静止するという状況を目指した。試験液体にはイオン交換・蒸留水を使用した。実験は固体面下部の温度が100°Cの状態から5°Cの間隔で上昇させて行い、表面温度は固体面下部の温度と核沸騰整理式⁽¹¹⁾を用いて求めた。気泡形状の接触角の測定は液滴の接触角の測定方法と同様にビデオカメラで記録したものをモニタ上に再生し分度器を拡大コピーした計測用紙で測定した。

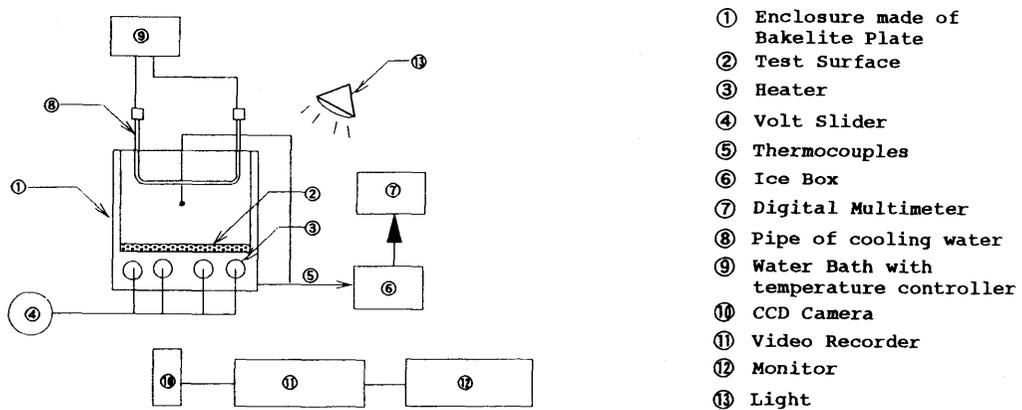


Fig.6 Experimental apparatus of subcooled boiling experiment

3. 2 実験結果及び検討

Fig.7,8にそれぞれサファイア、銅の測定結果を示す。Fig.8にはFig.7にはプロットされていない動的な前進・後退接触角の測定結果がプロットされているが、これは銅の場合には前進・後退接触角も測定出来たことを示しており、銅以外の金属面（アルミ、ステンレス）においても測定された。これらの結果から、まず、平衡接触角については固体面によらず沸点以上では温度依存性があまり見られないことがわかる。また、測定された動的な前進・後退接触角はほぼ平衡接触角測定値の延長線上にあることもわかる。これらの結果は、従来の沸騰研究においては未確認の情報であり、今後の検討を必要とするものの以下のことを示唆しているものと思われる。

(I) 沸点以上での接触角は、平衡・前進・後退接触角すべてが温度によらずほぼ同じ値を持つことから、固体面表面濡れ性は一つの値で示すことが出来る。

次に、Fig.9,10にそれぞれサファイア、テフロンの場合について、高サブクール沸騰気泡の接触角測定結果と液滴の接触角測定結果を同時にプロットした結果を示す。サファイアの結果を見ると、沸点以下の平衡接触角測定値の延長線上に沸点以上の接触角測定値があることが分かる。他に、銅、アルミ、ステンレスも同様の傾向を示した。一方、テフロンの結果を見ると、沸点以上の測定値は沸点以下の測定

値の延長線上にはない。他に、石英ガラスも同様の傾向を示した。テフロンと石英ガラスは熱伝導性が低いという共通点があるが、熱伝導性が接触角にどのようにして影響を及ぼしうるのかは不明であり今後の検討を要する。ここで、熱伝導性の良い金属面に限定して考えると、これらの結果は以下のことを示唆しているものと思われる。

(II) 沸点以下での平衡接触角の温度依存性が分かれば、沸点以上の接触角を推算することができる。

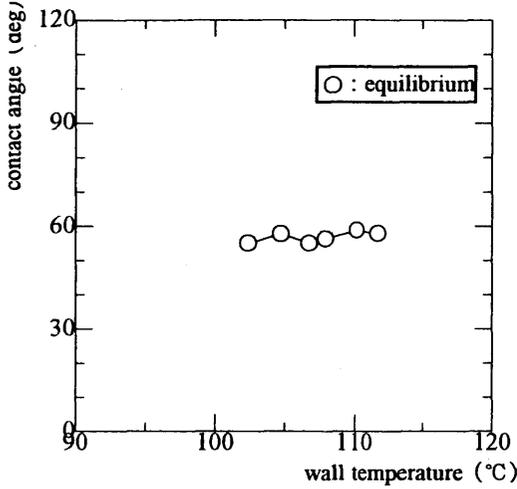


Fig.7 Contact angles (Sapphire)

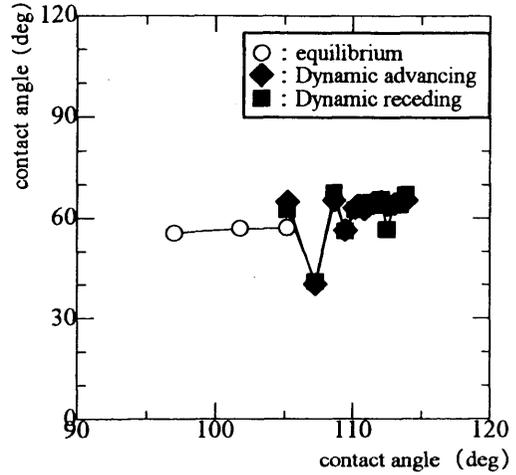


Fig.8 Contact angles (Copper)

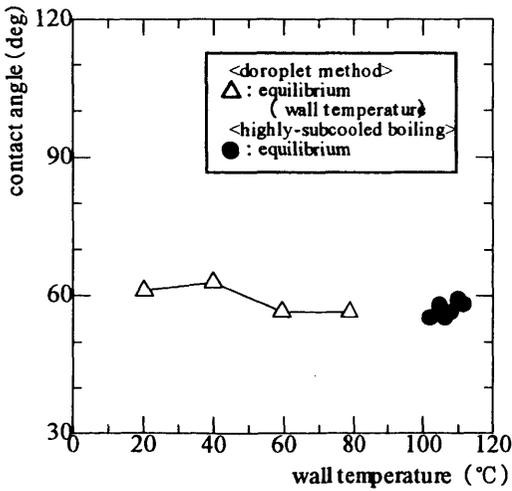


Fig.9 Equilibrium contact angle (Sapphire)

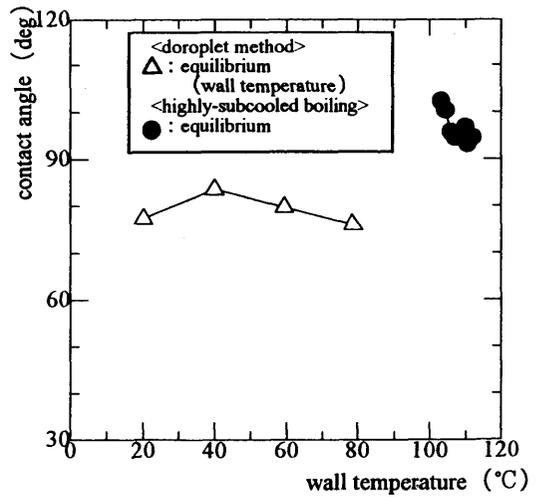


Fig.10 Equilibrium contact angle (PTFE)

以上の二つの仮説(I),(II)が正しいとすれば、沸点以下の温度範囲において平衡接触角を測定すれば、沸点以上の接触角が推定され、さらに沸騰現象における表面濡れ性を評価できることになる。これを立証するには、さらに実験データを得るとともに、これらの結果を表現する物理モデルを構築する必要があるものと思われる。

4. 結言

液滴法の実験において、沸点以下の温度では平衡接触角は固体面の材質によらず同じ傾向を示し温度上昇と共に減少し、前進・後退接触角の温度依存性の傾向は平衡接触角とほぼ同じであることが分かった。また、沸点以上では平衡・前進・後退接触角はほぼ同じ値を示し、その温度依存性は小さいことがわかった。さらにこれらの結果から、沸点以上の固体面表面濡れ性の評価方法について検討した。

次のステップとして、液滴法により沸点以上の接触角を測定するために出来るだけ蒸発・発泡を抑えることを目指しアルゴンガスのかわりに水蒸気を容器内に充満させ測定することを試みている。また、得られた結果を表現できる物理モデルを検討している。

参考文献

- (1) Chowdhury, S.K.R. and Winterton, R.H.S., *Int.J.Heat Mass Transfer*, 28(1985), pp.1881-1889.
- (2) 平沢・Hauptmann, *機論(B編)*, 53-439(1987), pp.2842-2848.
- (3) Petke, F.D. and Ray, B.R., *J.Colloid Interface Sci.*, 31(1969), pp.216-227.
- (4) Tadros, M.E., Hu, P. and Adamson, A.W., *J.Colloid Interface Sci.*, 49(1974), pp.184-195.
- (5) Ponter, A.B., Davies, G.A., Beaton, W. and Ross, T.K., *Int.J.Heat Mass Transfer*, 10(1967), pp.1633-1636.
- (6) Neumann, A.W., Haage, G. and Renzow, D., *J.Colloid Interface Sci.*, 35(1971), pp.379-385.
- (7) Whalen, J.W. and Lai, K.Y., *J.Colloid Interface Sci.*, 59(1977), pp.483-489.
- (8) 庄司・張, *機論(B編)*, 58-550(1992), pp.1853-1859.
- (9) 永井ら, 第15回混相流シンポ講論集, (1996), pp.323-326.
- (10) Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., (1990)
- (11) Kutateladze, S.S., AEC-tr-3770, p.129.

謝辞

本研究を行うにあたって、実験装置の製作および測定を行ってくれた卒論生の野々山真人君、藤川聖君、および内園達也君、小川誠君に対し、ここに御氏名を記し謝意を表します。

