接触角の履歴現象に及ぼす表面あらさの影響*

加藤 健 司^{*1}, 藤田 秀 臣^{*2}, 山 本 匡 美^{*3}

Effect of Surface Roughness on Contact Angle Hysteresis

Kenji KATOH, Hideomi FUJITA and Masayoshi YAMAMOTO

The effect of surface roughness on the solid-liquid wetting behavior was investigated experimentally. For the solid test piece on which regular surface grooves with various inclination angles ϕ were manufactured by a NC lathe, the advancing and receding contact angles θ_{VA} and θ_{VR} of water and ethanol-water solution were measured using a photograph. The experimental results showed that θ_{VA} (θ_{VR}) increased (decreased) linearly with ϕ , which agrees with the theoretical model obtained by Johnson and Dettre, and Eick et al. The magnitude of the contact angle hysteresis (i. e., the difference between θ_{VA} and θ_{VR}) was expressed well by the equation in which the effect of infinitesimal roughness smaller than the regular grooves was taken into consideration.

Key Words: Wetting, Contact Angle Hysteresis, Surface Roughness, Surface Tension, Experimental Study, Thermodynamics

1. 緒 言

固液界面のぬれの現象は、今日、工業におけるさまざまな分野において重要な問題となっている。ぬれ挙動における特徴的な現象として、液体が固体面をぬらして前進していくとき観察される前進接触角と乾かして後退していくときの後退接触角とが異なる、いわゆる接触角の履歴現象が観察される。接触角の履歴現象の物理的機構について、これまで多くの報告がなされてきた。著者らは、以前、巨視的に観察されるぬれ挙動について理論的な検討を行い、また前進、後退接触角のもつ物理的な意味について考察を行った^{(1)~(3)}。しかしながら、一般の固体表面には、あらさや汚れなどによる不均質な部分が存在し、それらが巨視的なぬれ挙動に複雑な影響を与えるため^{(4)~(6)}、接触角の履歴現象の機構の詳細は、いまだ完全には解明されていない。

本研究は、接触角の履歴現象に及ぼす固体表面のあらさの影響を実験的に検討することを目的としている。履歴現象に及ぼすあらさの影響を定量的に把握す

るためには、固体面上に既知の形状をもつ規則的なあらさを設置して、接触角への影響を検討する方法が考えられる。Bayramli-Mason⁽⁹⁾は、規則的な細かい溝を切った固体面試料について接触角を測定し、履歴現象に及ぼすあらさの影響について検討を行っている。彼らの実験は、ぬれ挙動に及ぼすあらさの影響について興味深い結果を与えているものの、得られた測定結果が少ないため、系統的な結論を得たとはいえないように思われる。そこで、本研究では、系統的なデータを得るため、形状をさまざまに変化させた規則的なあらさ面試料を製作し、数種類の液体に対し、前進、後退接触角の測定を行う。次いで、得られた測定結果を利用して、接触角の履歴現象に及ぼすあらさの影響について考察する。

2. あらさのある固体面上でのぬれ挙動

Johnson-Dettre⁽⁴⁾, Eick ら⁽⁵⁾は、規則的なのかぎり刃状の二次元的なあらさ曲線をもつ固体面を仮定して、あらさの接触角の履歴現象に及ぼす影響を熱力学的見地から理論的に考察している。彼らの解析結果によれば、前進接触角 θ_{VA} および後退接触角 θ_{VR} は、あらさ面の傾斜角 ϕ に依存し、次式のように、 θ_{VA} は、理想的に滑らかで均質な面に対して観察されるヤング

* 原稿受付 平成3年5月22日。

^{*1} 正員、大阪市立大学工学部 (〒558 大阪市住吉区杉本3-3-138)。^{*2} 正員、名古屋大学工学部 (〒464 名古屋市千種区不老町)。^{*3} 日本碍子(株) (〒467 名古屋市瑞穂区須田町2-56)。

の接触角 α_Y に ϕ を加えた値となり、 θ_{YR} は、 α_Y から ϕ を差引いた値となることが示されている。

$$\theta_{YA} = \alpha_Y + \phi$$

$$\theta_{YR} = \alpha_Y - \phi \quad \dots\dots\dots (1)$$

Joanny-de Gennes⁽⁷⁾, Raphaël-de Gennes⁽⁸⁾ は、より現実的な三次元的な表面性状について、接触角の履歴現象について考察している。滑らかな固体表面の一部に、あらしなどによる不均質な微小領域を仮定し、その位置における固気液界面での力の釣合いを考察することにより、履歴現象のメカニズムについて一つのモデルを提唱している。しかしながら、上述の Johnson-Dettre や Eick らの解析結果との関連や、具体的な接触角履歴の大きさについては、未解決の問題を残しているように思われる。

固体表面上のあらしの履歴現象に及ぼす影響を実験的に調べた例としては、Oliver-Mason⁽¹⁰⁾ および Bayramli-Mason⁽⁹⁾ の報告がある。Oliver-Mason は、旋削や研削を施した一般的なあらし面上でのぬれ挙動の観察を行っている。また、Bayramli-Mason は、上述の Johnson-Dettre, Eick らの仮定したような、のこぎり波状の規則的な溝を設置した固体表面を対象として、履歴現象の検討を行っている。彼らは、前進接触角に対して、Johnson-Dettre, Eick らの解析結果を裏付けるような実験結果を示している。しかしながら、実験に用いた固体面の試料は 1 種類であり、また、後退接触角については測定が行われていない。したがって、接触角の履歴現象に及ぼすあらしの影響を系統的に把握するには至っていない。

本研究では、規則的なあらし曲線をもつ表面として、NC 旋盤により製作した円柱試料および回折格子を用い、あらしの大きさや傾斜角を種々変化させ、より詳細なデータを得ることを試みた。

3. 実験装置および方法

3.1 規則的なあらしをもつ固体表面

3.1.1 NC 旋盤により製作した規則的なあらし面
本実験では、表面に規則的なあらしをもつ円柱表面を NC 旋盤を用いて製作した。固体面試料として、被削性のよい黄銅を用いた。規則的なあらし面を製作するため、製作条件を種々検討した結果、刃先半径 $R=0.2$ mm のダイヤモンドバイトを用い、旋盤の周速 (0.94 m/s)、切込み量 (0.15 mm) として、旋盤の送り P を 0.01~0.24 mm の間で変化させることにより、種々のあらし形状をもつ試料を製作した。なお、本研究では、接触角の履歴現象に及ぼすあらしの影響を検討するため、各試料において、あらし以外の表面性状は同一な

ものとしなければならない。したがって、加工効果の違いなどによる変化が生じないように、上述の旋盤の周速および切込み量を一定とし、試料の製作を行った。

本実験で用いた円柱表面のあらし曲線の例を図 1 に示す。切削が理想的に行われた場合には、表面の形状は、円弧の集合となることが予想されるが、製作されたあらしの山は、先端がわずかに丸みを帯び、図 1 中に矢印で示した旋盤の送り方向に多少傾斜しているのが認められた。したがって、接触角の履歴現象に大きな影響をもつと予想されるあらし曲線の最大傾斜角 ϕ は、切削が理想的に行われた場合とは異なる値となる。ここでは、各あらし曲線を拡大し、異なるあらしの山 10 箇所程度で最大傾斜角を実測し、その平均値を ϕ として用いた。その際の標準偏差は 2° 程度であった。本実験で用いた各試料表面のあらしのピッチ P 、最大傾斜角 ϕ 、あらしの高さ h を表 1 に示す。表 1 からわかるように、 ϕ の増加とともにあらし高さも増加している。なお、旋盤の送りすなわちあらしのピッチを小さくしすぎると、隣り合うあらしの山同士が接触して、規則的なあらし面とならないため、 $\phi < 8^\circ$ のような小さな ϕ をもつ試料を製作することはできなかった。

3.1.2 回折格子 回折格子は、光スペクトルの分解に用いられるもので、その表面には図 2 のように、

図 1 試料表面のあらし曲線

規則的な細かい溝が切ってある。本実験では、図2中のピッチ P が 0.8, 1.7 μm , 角度 ϕ が 7° および 14° の2種類の回折格子 (Edmund Scientific 社製) を用い、接触角の測定を行った。なお、回折格子表面は、図2のように2種類の異なる角度をもつ傾斜面より構成されているため、液体の前進、後退の方向を変えることにより、 $\phi=7, 83, 14, 76^\circ$ の4種類の傾斜角について接触角を測定することができる。

3.2 供試液体 供試液体として、水およびエタノール 15, 30% 水溶液の3種類を用い、3.1節で述べた規則的なあらしをもつ固体面上での接触角の値を測定した。各供試液体の物性値を表2に示す。

3.3 固体面試料の保存および洗浄方法 本実験では、測定結果の信頼性を確保するため、一つの条件に対し、接触角は、数日にわたり、数十回の測定を行った。その際、接触角の履歴現象への表面あらし以外の影響を除去するため、表面の変質をできるかぎり防ぐ必要がある。したがって、固体面試料の保存、洗浄方法には十分留意した。金属表面の保存、洗浄には種々の方法がある⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。ここでは、保存方法として、ベンゾトリアゾールやクロム酸により、表面に皮膜を形成して保存する方法、真空中で試料を保存する方法、油膜を塗布して保存する方法について検討し、洗浄方法については、酸洗い、中性洗剤による洗浄などを考え、

表1 表面あらしの諸特性

No.	$P(\mu\text{m})$	$\phi(^{\circ})$	$h(\mu\text{m})$
1	0.01	8.1	0.24
2	0.02	8.2	0.41
3	0.04	12.4	1.08
4	0.06	12.8	2.48
5	0.08	17.0	3.91
6	0.10	20.8	5.89
7	0.12	22.4	8.73
8	0.14	22.5	12.0
9	0.16	23.2	15.9
10	0.18	30.5	20.1
11	0.20	32.5	25.5
12	0.22	33.8	31.7
13	0.24	37.9	38.2

図2 回折格子の表面形状

それぞれの組合せについて検討した。その結果、油膜により保存を行い、実験前に中性洗剤により油膜を洗い流すという比較的単純な方法が、接触角の測定値の再現性の点で最も良好であった。

上述の保存、洗浄方法を用いて接触角の日ごとの変化を測定した一例を図3に示す。図3より、接触角の値は、試料製作後、2日程度の間変化を続けるが、その後はほぼ一定の値を保った。最初の数日間は、表面に化学的な吸着などが起こり、接触角が変化するが、吸着現象が飽和した後は表面性状は変化しなくなることがわかる。この結果、表面に皮膜などを形成させて保存したり、酸洗いにより、吸着分子などを除去したりするのは、かえって表面性状を一定に保ちにくく、むしろ吸着を起こさせて飽和させた後に測定を行うほうが、表面性状を一定に保ちやすい。

3.4 接触角の測定方法

3.4.1 NC 旋盤により製作したあらし面

(1) 前進接触角 θ_{VA} の測定方法 前進接触角の測定法を図4に示す。図4中のS, L, Vはそれぞれ固相、液相、気相を表す。図4のように、鉛直に置かれた円柱試料の側壁に液滴を付着させる。その体積を注射針により増加させ、液滴があらしの溝に直交する方向に前進を始める直前の角度 θ_{VA} を、カメラにより撮影した。撮影したネガを万能投影器により10倍に拡大し、前進接触角の測定を行った。

(2) 後退接触角 θ_{VR} の測定方法 後退接触角 θ_{VR} は、前進接触角とは逆に、図4の液滴の体積を減

表2 供試液体の物性値

Liquid	Temperature($^{\circ}\text{C}$)	Density(kg/m^3)	Surface Tension(N/m)
Water	20 ± 1	998 ± 2	0.0743 ± 0.0004
Ethanol 15%	20 ± 1	975 ± 2	0.0444 ± 0.0004
Ethanol 30%	20 ± 1	954 ± 2	0.0342 ± 0.0004

図3 前進接触角の日ごとの変化

少させ、液滴が固体面に対し後退するときに観察されると予想される。しかしながら、今回の実験では、液滴はあらさの溝に沿って収縮してしまい、あらさの影響を受ける溝に直交する方向への液滴の移動は観察されなかった。そこで、ここでは、図5のように、鉛直に設置した円柱を液体に浸し、持ち上げていくときに現れる角度を側方より写真撮影することにより、後退接触角 θ_{YR} の測定を行った。

上述の接触角の測定では、図6のようにあらさの山の頂点を結んだ線上での角度 θ'_{YR} が観測されるため、図6中の実際の接触角 θ_{YR} とは若干異なる値が測定される。今回用いたあらさの山は比較的大きく、図6中のメニスカス曲線の曲率により、 θ_{YR} と θ'_{YR} の差が無視できなくなる場合があった。ここでは、軸対称メニスカスの形状を数値計算により算出し⁽¹⁾、メニスカス曲線を固体面に接する位置まで延長して、実際の角度 θ_{YR} の値を求めた。この方法により、写真撮影によって求めた接触角の測定値に対し、最大3.9°、平均で1.5°の補正を行った。なお、前進接触角の場合には、測定に用いた液滴表面の形状は、固体面付近ではほぼ直線状であり、上述の補正は行わなかった。

3.4.2 回折格子 回折格子は平板であるため、

接触角計(協和界面科学社製、CA-D形接触角計)を用いて接触角の測定を行った。測定の原理は、3.4.1項で述べた方法とまったく同じである。

4. 実験結果および考察

4.1 あらさ面上のぬれ挙動の観察 本実験で使ったあらさ面のうち、肉眼で確認できる、あらさのピッチが0.2 mm以上の試料について、ぬれ挙動の観察を行った。固気液三相の境界となる接触線は、固体面上の一つのあらさの山に沿って、直線的な形状となっていることが確認された。本実験の範囲では、Schwartz-Garoff⁽⁶⁾が示すような、接触線の一部がステップ状に次のあらさの山に接するような状態は観察されなかった。接触線があらさ面上を前進、後退するときには、あらさの山から次の山への接触線の不連続な飛移⁽⁹⁾が観察された。

4.2 NC旋盤により製作したあらさ面上でのぬれ挙動 あらさ曲線の最大傾斜角 ϕ (8.0~37.9°) に対する、水、エタノール15%、エタノール30%水溶液の前進接触角 θ_{YA} と後退接触角 θ_{YR} の測定結果を図7に示す。図7中に記した各測定値は、6日間にわたり測

図4 前進接触角の測定方法

図5 後退接触角の測定方法

図6 接触角の補正方法

定した 36 個のデータの算術平均値を示している。測定値の標準偏差は、前進接触角に対しては 5° 程度、後退接触角では 2° 程度であった。図 7 中には、測定値の 95% 信頼度に対応する不確かさの幅が示してある。なお、エタノール 30% 水溶液に対する後退接触角 θ_{YR} の値は、すべての試料において 0° となったため、図 7 には示されていない。

図 7 中には、各液体に対する測定値を傾き 1 の直線で近似した結果が示してある。各測定値は、直線の上に分布しており、前進接触角 θ_{YA} および後退接触角 θ_{YR} の値は、あらさ面の最大傾斜角 ϕ に比例して増加 (θ_{YA})、減少 (θ_{YR}) していることがわかる。この測定結果は、2 章で述べた Johnson-Dettre⁽⁴⁾、Eick⁽⁵⁾ らの解析結果を表す式 (1) とよく一致している。本実験の範囲内では、接触角の履歴現象は、あらさ面の最大傾斜角 ϕ のみに依存しているといえる。表 1 より、傾斜角 ϕ の増加に伴い、表面あらさのピッチおよび高さも増加しているが、それらの直接的な影響は見られなかった。

次に、接触角履歴の大きさ ($\theta_{YA} - \theta_{YR}$) について検討してみる。2 章で述べた Johnson-Dettre や Eick らの解析結果によれば、式 (1) より、あらさの最大傾斜角 $\phi = 0$ に対して接触角の履歴現象はなくなり、同一の液体に対して、 $\theta_{YA} = \theta_{YR} = \alpha_Y$ の関係が成立しなければならない。ここに、 α_Y はヤングの接触角である。しかしながら、図 7 中に示した各測定値を結ぶ直線を外

挿すると、 $\phi = 0$ において $\theta_{YA} = \theta_{YR}$ とはならず、 θ_{YA} と θ_{YR} には、 60° 前後の大きな差がある。これは、実際の固体面には、旋盤により製作したあらさ以外に、あらさ計では読取れない微小なあらさが存在するためと考えられる。したがって、実際のあらさ面の最大傾斜角は、製作した ϕ に上述の微小なあらさのもつ傾斜角 β を加えたものと考えられる。以上のことから、前進接触角 θ_{YA} および後退接触角 θ_{YR} に対し、次のような関係を仮定することができる。

$$\theta_{YA} = \alpha_Y + \phi + \beta \cdots \cdots \cdots (2)$$

$$\theta_{YR} = \alpha_Y - \phi - \beta \cdots \cdots \cdots (3)$$

上式から、ヤングの接触角 α_Y は、 θ_{YA} と θ_{YR} を用いて次のように書ける。

$$\alpha_Y = (\theta_{YA} + \theta_{YR}) / 2 \cdots \cdots \cdots (4)$$

図 7 中の、前進接触角 θ_{YA} と後退接触角 θ_{YR} に対する直線から、 $\phi = 0^\circ$ に対応する θ_{YA} と θ_{YR} の値を求め、式 (2) ~ (4) に代入することにより、ヤングの接触角 α_Y および微小なあらさの傾斜角 β を算出することができる。その結果を表 3 に示す。なお、エタノール 30% 水溶液の場合、後退接触角 θ_{YR} がすべての条件に対し、 0° となったため、 α_Y 、 β は計算できなかった。表 3 より、水とエタノール 15% 水溶液に対する β の値は、 29° および 26° とほぼ同じような値となっている。これらの値は、摩耗面上のあらさに対する測定値 $20 \sim 30^\circ$ ⁽¹³⁾ と大体一致しており、微小あらさの傾斜角と推定できる。なお、 $\phi = 0^\circ$ における接触角履歴には、 β の影響のほか、試料表面の不均質性の影響も考えられる。3.3 節で述べたように、本実験では、表面への異分子の吸着が飽和した後に測定を開始しており、こうした影響は小さいと予想されるが、水とエタノール 15% 水溶液における β の値の若干の差には、こうした表面の不均質の影響も現れているものと予想される。

上述の水、エタノール 15% 水溶液に対して求めた α_Y 、 β の値を式 (2)、(3) に代入すると、次式が成立する。

水：

$$\theta_{YA} = 56^\circ + \phi + 29^\circ$$

$$\theta_{YR} = 56^\circ - \phi - 29^\circ \cdots \cdots \cdots (5)$$

エタノール 15%：

$$\theta_{YA} = 43^\circ + \phi + 26^\circ$$

$$\theta_{YR} = 43^\circ - \phi - 26^\circ \cdots \cdots \cdots (6)$$

前述したように、図 7 中の各測定値は、これらの直線とよく一致している。

4.3 回折格子表面上でのぬれ挙動 回折格子に対する接触角の測定値には、4.2 節で述べたような系

図 7 接触角の測定値

表 3 α_Y および β の計算値

Liquid	α_Y	β
Water	56°	29°
Ethanol 15%	43°	26°

統的な結果は得られなかった。すなわち、あらさの傾斜角に対して接触角はあまり変化せず、4・2節のようにあらさの顕著な影響は認められなかった。回折格子表面には、異分子などの吸着による汚れの付着が観察された。上述の測定結果の原因は、回折格子上のあらさが非常に細かいため、表面に付着した汚れの影響があらさと同程度になってしまったためと考えられる⁽⁹⁾。したがって、あらさの接触角履歴への影響を把握するためには、本実験で製作したような機械加工面のように、むしろあらさの大きい表面を用いるほうがよいと考えられる。

5. 結 言

表面あらさの接触角の履歴現象への影響を明らかにするため、表面に規則的なあらさを設けた固体面試料を製作し、前進接触角 θ_{YA} 、後退接触角 θ_{YR} の測定を行った。その結果、本実験で用いたようなあらさ面については、 θ_{YA} 、 θ_{YR} の変化は、あらさの最大傾斜角 ϕ のみに依存し、 $\theta_{YA} = \alpha_Y + \beta + \phi$ 、 $\theta_{YR} = \alpha_Y + \beta - \phi$ (α_Y : ヤングの接触角, β : 規則的なあらさよりもスケールの小さいあらさの傾斜角) により整理できることを示した。この結果は Johnson-Dettre や Eick らの解析結果とよく一致した。

終わりに、本研究を行うに当たり、固体円柱試料の製作にご尽力いただいた名古屋大学工学部実験実習工場 立花一志技官、ならびに名古屋大学工学部機械学科 白木尚康技官に深く感謝の意を表す。

文 献

- (1) Katoh, K., Fujita, H. and Sasaki, H., Macroscopic Wetting Behavior and a Method for Measuring Contact Angles, *Trans. ASME, J. Fluid Eng.*, **112**(1990), 289.
- (2) 加藤・藤田・佐々木, 固液界面のぬれの挙動に関する研究 (平板下に形成された二次元メニスカスの場合), *機論*, **54**-507, B(1988), 3187.
- (3) 加藤・藤田, 水平平板下に形成された二次元メニスカスのぬれ挙動(固体面の微小あらさを考慮した微視的見地からの解析), *機論*, **55**-516, B(1989), 2397.
- (4) Johnson, R. E. and Dettre, R. H., Contact Angle Hysteresis I, Study of an Idealized Rough Surface, *Adv. Chem. Ser.*, No. 43(1964), 112.
- (5) Eick, J. D., Good, R. J. and Neumann, A. W., Thermodynamics of Contact Angles II, Rough Solid Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**-2(1975), 235.
- (6) Schwartz, L. W. and Garoff, S., Contact Angle Hysteresis and the Shape of the Three-Phase Line, *J. Colloid Interface Sci.*, **106**-2(1985), 422.
- (7) Joanny, J. F. and de Gennes, P. G., A Model for Contact Angle Hysteresis, *J. Chem. Phys.*, **81**-1(1984), 552.
- (8) Raphaël, E. and de Gennes, P. G., Dynamics of Wetting with Nonideal Surfaces. The Single Defect Problem, *J. Chem. Phys.*, **90**-12(1989), 7577.
- (9) Bayramli, E. and Mason, S. G., Tensiometric Studies on Wetting II, Some Effects of Surface Roughness (experimental), *Can. J. Chem.*, **59**(1981), 1962.
- (10) Oliver, J. F. and Mason, S. G., Liquid Spreading on Rough Metal Surfaces, *J. Mater. Sci.*, **15**(1980), 431.
- (11) 間宮, 腐食抑制剤と応用技術, (1977), 47, 横書店.
- (12) 大木(田島編著), 表面処理ハンドブック(1963), 64, 産業図書.
- (13) Labinobiz, *Friction and Wear of Materials*, (1965), 168, John Wiley & Sons.