三次元ランダムな性状をもつ固体面上でのぬれ挙動* (エネルギー平衡条件と巨視的な接触角の関係について)

加藤 健 司^{*1}, 東 恒 雄^{*1}

Wetting on a Plate with Three-Dimensional Random Heterogeneity and Roughness (Equilibrium State and Contact Angle Observed Macroscopically)

Kenji KATOH^{*2} and Tsuneo AZUMA^{*2} Osaka City University, Dept. of Mechanical Engineering, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka, 558-8585, Japan

A theoretical study was conducted to investigate the wetting behavior of liquid meniscus on a vertical plate with three-dimensional random characteristics of heterogeneity and roughness. The thermodynamic stable condition was derived by considering the minimum of system free energy. The local stable condition leads to a result similar to that obtained for a plate with two-dimensional characteristics, i. e., the system has many meta-stable states. For the stable condition of the whole system, a relation was derived between macroscopically observed contact angle and the surface characteristics. The product of cosine of the contact angle and liquid surface tension is equal to the energy difference for the liquid to wet the plate by apparent unit area. If the liquid wets the solid surface reversibly, there is only one contact angle observed macroscopically. This fact suggests that the contact angle hysteresis is caused by the irreversible motion when the liquid advances or recedes on the solid surface. The well-known Cassie and Wenzel's contact angles are explained as those corresponding to thermodynamically stable condition when the liquid wets the solid reversibly.

Key Words: Surface Tension, Thermodynamics, Thermophysical Property, Wetting, Contact Angle, Roughness, Heterogeneity, Contact Angle Hysteresis

1. 緒 言

巨視的に観察される固液間のぬれ挙動には、液体が接する固体表面の粗さや汚れ等の不均質が大きな影響を与えることが知られている^{(1)~(7)}。従来の理論的考察では、おもに二次元でかつ規則的な粗さや不均質をもつ仮想的な固体表面上でのぬれ挙動について検討が行われてきた。その結果、接触角の履歴現象について、いくつかの興味深い結論が得られてきている。しかしながら、ぬれ挙動と固体面の微視的性状との関係にはいまだ不明な点が多い。実際に観察されるぬれ挙動を説明するためには、三次元かつランダムな粗さや不均質をもつ面を対象にした考察が不可欠であると思われる。

著者らは、これまで、実際に存在する複雑な固体面の微視的性状の詳細に触れることなく、巨視的に観察されるぬれ挙動のメカニズムを説明する試みを行ってきた^{(8)~(10)}。その際、巨視的に観察される固液間の接触角の物理的解釈として、以下のような仮定を行っ

た。すなわち、固体表面の微視的性状の影響は、すべて接触角の値に反映されると考え、巨視的に観察される接触角を用いて、ぬれ挙動に関するエネルギー変化を、拡張したヤングの方程式により算出した。この考え方を適用した理論的考察により、実際に観察されるぬれ挙動と一致する結果を得ることができた。既報の接触角に対する物理的解釈は、ぬれ挙動の一面を示唆するものと考えられる。

本研究では、三次元的に粗さおよび不均質が分布する一般的な固体面上でのぬれ挙動を対象とし、実際に観察される接触角の決定される条件について考察を試みる。系全体での熱力学的なエネルギー平衡条件から、固体面の性状と接触角の関係を導出するとともに、既報で行った仮定の妥当性について検討する。また、従来提案されている Wenzel-Cassie の接触角⁽¹¹⁾のもつ物理的意味についても考察を行う。

2. ランダムな性状の固体面に付着した メニスカスのもつエネルギー

2・1 三次元ランダムな平板上のメニスカス 従来、のこぎり波または正弦波状の粗さ面や、表面エネルギーの異なる面がしま状に分布した固体面など、規

* 原稿受付 1999年2月22日。

^{*1} 正員、大阪市立大学工学部 (☎ 558-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138)。

E-mail: katoth@mech.eng.osaka-cu.ac.jp

則的な二次元表面上でのぬれ挙動が考察されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。他の解析例においても、実際のランダムな表面性状に比べ、単純化を行った表面が扱われている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。また、これらの解析においては、粗さおよび不均質のぬれ挙動に及ぼす影響が、別々に検討されてきた。ここではより一般的な状況を検討するため、図1に示すように、表面が不均質、すなわち固体の表面エネルギーが場所によって異なり、かつ表面形状もランダムな垂直平板に付着した液体メニスカスを考える。図1において、S, V, Lは、それぞれ固相、気相、液相を表す。座標系は、 x を壁面に垂直な水平方向、 y を鉛直方向、 z を平板の幅方向にとる。 x 軸上、平板の粗さ曲線の平均高さを座標原点とする。三次元的な粗さをもつ固体表面の形状を $h(y, z)$ (h は任意関数)、また表面の不均一性を考慮するため、後述するヤングの接触角 $\alpha_Y \equiv \alpha_Y(y, z)$ も壁面上、場所の任意関数とする。接触角の履歴現象に対して、 $10 \text{ \AA} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度のスケールの粗さや不均質の影響が報告されている⁽³⁾⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。これらのスケールは、通常メニスカスの大きさ(数mm)より十分小さい。本研究においても、同程度のスケールを問題としてぬれ挙動の考察を行う。図1のようなランダムな表面にメニスカスが付

(a) Coordinate system

(b) Reference state

Fig. 1 Liquid meniscus attaching to vertical plate

着する場合、図2に模式的に示したように、壁面のごく近傍でメニスカス曲線はわずかにゆがむが、壁面より離れた位置では二次元的な形状となる⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾。滑らかで均質な垂直平板に付着する二次元メニスカスの形状 $f(y)$ は、周知のラプラスの方程式により決定される⁽¹⁶⁾。三次元的な性状をもつメニスカスは、 f からのずれを考慮して、 $f(y) + \delta(y, z)$ と表すことができる。ここに δ は、壁面近傍の微小なメニスカスのゆがみを表す。 δ は、上述した粗さや不均質の1/10程度のスケールと考えることができる⁽¹⁵⁾。本研究においては、微小な δ の影響を平均の f からの摂動として考察を進める。

図1(a)において、 β は $f(y)$ が固体面と接する角度を表す。同様に θ_M は、固体面上で $f(y)$ と鉛直線のなす角度である。 $f(y)$ はその位置の粗さ高さ $x=h$ で壁面と接するので、 θ_M は z の関数となる。巨視的な接触角、すなわち平板の側方より観察される平均の接触角 $\overline{\theta_M}$ は、平板の平均位置 $x=0$ と $f(y)$ が交わる角度とみなすことができる。厳密には δ の影響により $f(y)$ はゆがみ、 $\overline{\theta_M}$ は上記の値より若干変化することが予想される。しかしながら δ は小さく、また z 方向ランダムに正負の値をとることから、巨視的な角度として、上述の定義で差し支えないと思われる。

2・2 系のエネルギー z 軸のある位置で、液体が $y=0$ から固体面に沿ってある高さ y まで上昇したときの、ヘルムホルツ自由エネルギーの変化を考える。図1(b)のように、水平な静止液面と固体面からなる系を基準として、図1(a)の系のもつエネルギーを算出する。エネルギーの内訳は、固体面がぬらされて固液界面へ変化することによるエネルギー E_w 、メニスカスの形成に伴う液体のポテンシャルエネルギー E_P および気液界面の増加によるエネルギー E_{LV} とが考えられる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

上記各エネルギーの値について検討する。 E_w は、単位面積当たり、固体面と固液界面の表面エネルギー

Fig. 2 Three-dimensional corrugation of three-phase contact line

の差を表すヤングの方程式⁽¹⁷⁾

$$\begin{aligned}\sigma_{SV} - \sigma_{SL} &= \sigma_{LV} \cdot \cos \alpha_Y \\ &= \sigma_{LV} \cdot \cos \alpha_Y + \tau \cdot k \dots\dots\dots (1)\end{aligned}$$

を用いることにより計算できる。ここに、 σ_{SV} , σ_{SL} および σ_{LV} は、それぞれ、固気、固液および気液の界面張力を表し、式(1)の左辺は、単位面積当たり、固体面をぬらしたときに生じるエネルギー差に等しい。また、 α_Y はヤングの接触角を表す。式(1)最右辺は、線張力 τ を考慮した場合の、修正したヤングの方程式を表している。ここに、 k は固気液三相の接触線の曲率を表し、 k が零でないときには、ヤングの接触角は α_Y に変化する。式(1)中の α_Y は、三相の接触線が直線の場合に対応する接触角である。最近、線張力のぬれ挙動に及ぼす影響について考察がなされている。線張力 τ は、メニスカス曲線のゆがみ $\delta(y, z)$ に密接な影響を与えると考えられる⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。しかしながら、ここで問題とする、固体面をぬらすときのエネルギー変化 E_w は、式(1)からわかるように τ を使わず、 $\sigma_{LV} \cos \alpha_Y$ を用いて計算することができる。三次元的な固体表面の面積を考慮して、式(1)により図1(a)の系の E_w は、次の積分から計算される。

$$\begin{aligned}E_w &= -\sigma_{LV} \int_0^y \cos \alpha_Y \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2} dy \\ &\quad + \varepsilon_w \\ [\varepsilon_w &= -\sigma_{LV} \int_y^{y+\delta_y} \cos \alpha_Y \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2} dy] \\ &\dots\dots\dots (2)\end{aligned}$$

上式の y は、二次元メニスカス曲線 f が固体面と交わる位置を示している。実際にはメニスカスのひずみのため、液体と固体との接点は y より δ_y だけずれる。 ε_w は、このずれに伴う E_w の微小変化を表している。式(2)は、液体が準静的に固体面に沿って移動する場合のエネルギー変化を表しており、固体面をぬらしていく前進方向、あるいは乾かしていく後退方向といった液体の移動方向には依存しない、可逆的な E_w の仕事量を与えている。

メニスカスの形成に伴う液体のポテンシャルエネルギー E_P および表面エネルギーの増分 E_{LV} は、図1の系に対して、それぞれ次式により与えられる。

$$\begin{aligned}E_P &= \int_0^y \rho g (f - h) y dy + \varepsilon_P \\ (\varepsilon_P &= \int_0^y \rho g \delta y dy) \dots\dots\dots (3) \\ E_{LV} &= \sigma_{LV} \left[\int_0^y \sqrt{1 + (df/dy)^2} dy - \{f(0) - h(0, z)\} \right] \\ &\quad + \varepsilon_{LV} \\ [\varepsilon_{LV} &= \sigma_{LV} \int_0^y \frac{(df/dy)(\partial \delta / \partial y)}{\sqrt{1 + (df/dy)^2}} dy] \dots\dots\dots (4)\end{aligned}$$

ここに、 ρ は液体の密度、 g は重力の加速度である。式(3)および式(4)中の ε_P および ε_{LV} は、メニスカスのゆがみ δ からの寄与を表している。なお、 ε_P および ε_{LV} には、 δ の一次項のみ残してある。二次元メニスカス形状 $f(y)$ を決定するラプラスの方程式⁽¹⁶⁾

$$\sigma_{LV} \frac{d^2 f / dy^2}{\{1 + (df/dy)^2\}^{3/2}} = \rho g y \dots\dots\dots (5)$$

を用いることにより、 E_P は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}E_P &= \sigma_{LV} \int_0^y (f - h) \frac{d^2 f / dy^2}{\{1 + (df/dy)^2\}^{3/2}} dy + \varepsilon_P \\ &= \sigma_{LV} \left[f(0) - h(0, z) \right. \\ &\quad \left. - \int_0^y \frac{(df/dy)^2 - (df/dy)(\partial h / \partial y)}{\{1 + (df/dy)^2\}^{1/2}} dy \right] + \varepsilon_P \\ &\dots\dots\dots (6)\end{aligned}$$

ここで、メニスカスが固体面と接する位置 y において、 $f = h$ の関係を用いている。

式(2), (4), (6)の和として、系全体のエネルギー増分 E が求められる。

$$\begin{aligned}E &= \sigma_{LV} \int_0^y \left\{ \sqrt{1 + (df/dy)^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(df/dy)^2 - (df/dy)(\partial h / \partial y)}{\sqrt{1 + (df/dy)^2}} \right. \\ &\quad \left. - \cos \alpha_Y \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2} \right\} dy \\ &\quad + \varepsilon \\ (\varepsilon &= \varepsilon_w + \varepsilon_P + \varepsilon_{LV}) \dots\dots\dots (7)\end{aligned}$$

ε は、ゆがみによるエネルギー増分の総和である。図1(a)に示した、メニスカス曲線の鉛直方向となす角 θ を用いて式(7)を書き直すと、 E は次式で求められる。

$$\begin{aligned}E &= \sigma_{LV} \int_0^y \left\{ \cos \theta - \sin \theta \frac{\partial h}{\partial y} \right. \\ &\quad \left. - \cos \alpha_Y \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2} \right\} dy + \varepsilon \\ &= E_0 + \varepsilon \dots\dots\dots (8)\end{aligned}$$

ここで、 E_0 は、平均のメニスカス形状 f からの寄与を表している。

3. エネルギー平衡の条件

3・1 局所的な平衡条件 2章で求めたエネルギーを用い、系の熱力学的な平衡条件について考察する。まず、 z 方向任意の位置における局所的なエネルギー平衡について考える。式(8)で表される局所エネルギー E の、メニスカス高さ y に対する変化率

$$\frac{\partial E}{\partial y} = \frac{\partial E_0}{\partial y} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial y}$$

$$= \sigma_{LV} \left\{ \cos \theta_M - \sin \theta_M \frac{\partial h}{\partial y} - \cos \alpha_Y \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2} \right\} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \quad \dots\dots\dots (9)$$

について考える。ここに、 θ_M は、2・1 節で述べたように、二次元メニスカス $f(y)$ が固体面に接する位置 y での θ の値を表す。図 1(a) で示した角度 β と θ_M について、次の微分幾何学的な関係、

$$\cos \beta = \frac{\cos \theta_M - \sin \theta_M \frac{\partial h}{\partial y}}{\sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

を用いて式(9)を書き直すと、次式を得る。

$$\frac{\partial E}{\partial y} = \sigma_{LV} (\cos \beta - \cos \alpha_Y) \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \quad \dots\dots\dots (11)$$

上式中、まず ε を無視して考察を行う。この場合、 $\beta = \alpha_Y$ のとき、すなわちメニスカス曲線がその位置でのヤングの接触角 α_Y で固体面に接するとき、 $(\partial E / \partial y) = 0$ となり、局所的に系のエネルギーが極小となることがわかる。この関係は、メニスカス曲線が固体面とヤングの接触角 α_Y で接するとき、系が準安定な状態にあることを示している⁽¹⁾。メニスカスが固体面と $\beta = \alpha_Y$ で接する位置は複数存在することが予想され、種々のメニスカス高さ y が現れる可能性がある。

式(8)中の壁面性状を具体的に与え、局所エネルギー E を算出してみる。簡単のため、次の壁面形状 $h(y, z)$

$$h(y, z) = A \sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda_y}\right) \cdot \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda_z}\right)$$

に対して計算を行う。計算結果を見やすくするため、振幅 A は通常より若干大きめとし、長さの次元をもつ毛細定数 $a(\equiv \sqrt{2\sigma_{LV}/\rho g})$ ⁽¹⁶⁾ の $1/200$ 、 λ_y, λ_z として、それぞれ a の $1/20$ および $1/15$ を例として選んだ。式(8)を数値積分した結果を図 3 に示す。図 3 は、無次元化したメニスカスの付着高さ (y/a) に対する $(E/\sigma_{LV}a)$ の変化を表している。図 3(a) は、ヤングの接触角 α_Y を一定 ($\alpha_Y = \pi/3$) とした場合、図 3(b) は、

$$\alpha_Y = \frac{\pi}{3} + \frac{\pi}{12} \sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda_a}\right) \left(\lambda_a = \frac{1}{10}a\right)$$

の場合である。図 3(a)、(b) ともに、エネルギーには複数の極小値が存在する。また、図 3(a) の場合、 $(y/a) < 0.17$ および $(y/a) > 0.71$ 、図 3(b) では、 $(y/a) > 0.77$ の領域でエネルギー極小の状態がなくなり、メニスカス高さのある範囲内に準安定の状態に限られることがわかる。ここでは、比較的単純な壁面性状に対する計算例を示したが、任意の $h(y, z)$ および $\alpha_Y(y, z)$

(a) without heterogeneity

(b) with heterogeneity

Fig. 3 Free energy of system

に対しても類似の結果が得られる。図 3(a) のエネルギー曲線の形状は、規則的な二次元粗さ面や不均質をもつ面に付着したメニスカスのぬれ挙動を扱った、従来の解析結果^{(1)~(3)(7)}と同様である。図 3(b) は、図 3(a) と定性的に同じ結果を与えているが、粗さと不均質両者の影響を含んでいるため、エネルギー曲線の形状がやや複雑となっている。本解析では、任意の粗さおよび不均質をもつ壁面を扱っているが、その z 方向局所での平衡条件式(11) = 0 が、従来の二次元的な解析結果に対応するとみなすことができる。

上述の考察では、メニスカス曲線のゆがみによるエネルギー ε の影響を無視した。 ε の正確な算出には、ゆがみ δ の形状に影響を与える線張力 τ の値を知る必要がある⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。その正負や大きさについて、種々の報告があるが、いまだ信頼すべき測定値はないように思われる⁽¹⁵⁾。したがって、 ε の影響について現段階で正確に議論することはできない。 ε を考慮した場合、図 3 に見られる極小値の位置は変化しないが、隣り合う極小値間のエネルギー障壁の高さが減少するという報告がある⁽⁵⁾。この結果を信頼すれば、 ε を無視した解析でも、エネルギー極小の位置などについて、定性的には正しい結果が得られるものと推察できる。

3・2 系全体でのエネルギー平衡条件 3・1 節で

は、ある特定の z の位置における、局所的なエネルギー平衡について考察した。現実には、壁面性状の変化に伴い、式(8)のエネルギーも z 方向に変化する。したがって、実際に問題となる系全体の平衡状態は、式(8)を z 方向に積分したエネルギーが最小となる条件から決定されることが考えられる。系全体の平衡状態は次式により決定できる。

$$\frac{d\bar{E}}{d\bar{y}} = \frac{d}{d\bar{y}} \left(\frac{1}{l} \int_0^l E dz \right) = \frac{1}{l} \int_0^l \frac{\partial E}{\partial \bar{y}} dz = 0 \quad \dots (12)$$

ここに、 $\bar{E}$ は z 方向単位長さ当たりの平均エネルギーを表す。 $\bar{y}$ はメニスカス曲線の平均付着高さで、2・1節で述べた巨視的な接触角 $\bar{\theta}_M$ の定義と同様、 $f(y)$ が鉛直線 $x=0$ と交わる高さである。また、 l は積分平均を行う距離で、粗さ面の平均値が定義できる程度の長さである。式(12)のように z 方向への変化、すなわち三次元性を考慮すれば、3・1節で述べたような複数の準安定状態は現れないことも予想される。以下では、式(12)の条件によって決定されるメニスカスの付着高さおよび巨視的に観察される接触角の値について考察する。

図4に示すように、粗さ $h(y, z)$ により局所メニスカス高さ y は、式(12)中の z 方向平均値 $\bar{y}$ から Δy だけ変化する。幾何学的に、 Δy は次のように求められる。

$$y = \bar{y} + \Delta y$$

$$\Delta y = \frac{h}{(df/dy)|_{y=\bar{y}}} = -\frac{h}{\tan \theta_M} \quad \dots (13)$$

式(12)中の局所エネルギー E を、式(8)のように f からの寄与 E_0 とゆがみ δ からの寄与 ε に分けて考える。式(13)を考慮すれば、式(12)は次のように書き換えられる。

Fig. 4 Displacement of attachment point due to roughness

$$\frac{d\bar{E}}{d\bar{y}} = \frac{d}{d\bar{y}} \left[\frac{1}{l} \int_0^l \{E_0(\bar{y} + \Delta y) + \varepsilon\} dz \right]$$

$$= \frac{1}{l} \int_0^l \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \{E_0(\bar{y})\} dz + \frac{1}{l} \frac{d}{d\bar{y}} \int_0^l \left(\frac{\partial E_0}{\partial y} \Delta y \right) dz$$

$$+ \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{y}} \quad \dots (14)$$

ここで、 $\bar{\varepsilon}$ は ε の z 方向平均値である。式(14)中、最右辺の3項についてそれぞれ考察する。まず、第1項に式(9)の関係を代入すれば次式となる。

$$\frac{1}{l} \int_0^l \sigma_{LV} \left\{ \cos \bar{\theta}_M - \sin \bar{\theta}_M \frac{\partial h}{\partial y} \right.$$

$$\left. - \cos \alpha_V \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2} \right\} dz$$

$$= \frac{1}{l} \int_0^l \sigma_{LV} \left\{ \cos \bar{\theta}_M \right.$$

$$\left. - \cos \alpha_V \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2} \right\} dz \quad \dots (15)$$

ここで、 $\bar{y}$ における $\bar{\theta}_M$ を用いている。また、ランダム量 $(\partial h / \partial y)$ の平均 $= 0$ としている。次に、式(14)最右辺第2項に式(9)を代入し、微小項の二乗を無視すると、次式となる。

$$\frac{1}{l} \frac{d}{d\bar{y}} \int_0^l \left(\frac{\partial E_0}{\partial y} \Delta y \right) dz$$

$$= \frac{1}{l} \frac{d}{d\bar{y}} \int_0^l \left\{ \sigma_{LV} (\cos \bar{\theta}_M \cdot \Delta y - \sin \bar{\theta}_M \frac{\partial h}{\partial y} \Delta y \right.$$

$$\left. - \cos \alpha_V \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2} \Delta y \right\} dz$$

$$\quad \dots (16)$$

上式の右辺被積分関数中、第1項は Δy の z 方向平均 $= 0$ から零になる。第2項について、式(13)の関係を考慮すれば、次のように変形できる。

$$\frac{1}{l} \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \sin \bar{\theta}_M \int_0^l \frac{\partial h}{\partial y} \cdot \left(\frac{-h}{\tan \theta_M} \right) dz \right\} \quad \dots (17)$$

$$= -\frac{1}{2l} \frac{d}{d\bar{y}} \left(\cos \bar{\theta}_M \int_0^l \frac{\partial h^2}{\partial y} dz \right) = 0$$

ここで、ランダム変数 $(\partial h^2 / \partial y)$ の z 方向平均 $= 0$ を用いている。式(16)第3項についても、 $\{\cos \alpha_V \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2}\}$ と Δy には相関はなく、前者の同一の値に対して、等確率で Δy が正負になりうることから、積分平均はやはり零となる。以上のことから、式(14)中、最右辺第2項は無視することができる。

式(14)最右辺第3項について、3・1節で述べたように $\bar{\varepsilon}$ の正確な値を求めることは困難である。しかしながら、メニスカス曲線のゆがみは小さく、全体のエネルギー $\bar{E}$ に比して $\bar{\varepsilon}$ はごく小さな量と考えてよい⁽²⁾⁽⁷⁾。また、メニスカスの付着位置が微小な距離だけ移動したとき、局所的にはゆがみの形状は変化するが、全体で考えた場合、ゆがみ曲線の統計的な性質は変化しないと予想できる。ここでは積分距離 l にわた

った ε の平均値を考えているので、式(14)中、 ε の変化率 $(d\varepsilon/d\bar{y})=0$ を仮定しても差し支えないと思われる。

以上の結果から、式(14)の $(d\bar{E}/d\bar{y})$ への寄与は、式(15)のみを考慮すればよい。式(15)をさらに変形すれば、結局次の関係が成立する。

$$\frac{d\bar{E}}{d\bar{y}} = \sigma_{LV}(\cos \bar{\theta}_M - \bar{M} \cos \alpha_Y) \quad \cdots \cdots (18)$$

ここで、 $\bar{\theta}_M$ は z に依存しないことを用いている。また、 $\bar{M} = \sqrt{1 + (\partial h / \partial y)^2 + (\partial h / \partial z)^2}$ は、滑らかな面に対する粗さ面の局所面積増加率であり、 $\bar{M} \cos \alpha_Y$ は積分平均値を表す。

式(18)より、巨視的に観察される接触角 $\bar{\theta}_M$ は、平衡の条件 $(d\bar{E}/d\bar{y})=0$ から導かれる、

$$\sigma_{LV} \cos \bar{\theta}_M = \sigma_{LV} \cdot \bar{M} \cos \alpha_Y = \bar{e}_W \quad \cdots \cdots (19)$$

により決定される。上式の左辺は、メニスカスのポテンシャルエネルギーと気液界面エネルギーの和であり、それが $\bar{\theta}_M$ に依存することを示している。一方、右辺は $\bar{\theta}_M$ とは無関係で、 $\bar{e}_W = \sigma_{LV} \cdot \bar{M} \cos \alpha_Y$ は、見掛けの単位面積当たりの、固体面と固液界面との平均的なエネルギー差に等しい。したがって、式(19)は、平衡条件を満足する接触角 $\bar{\theta}_M$ において、 $(\sigma_{LV} \cos \bar{\theta}_M)$ は、メニスカスが固体面に沿って移動する際の、ぬれ挙動に関するエネルギー変化 $\bar{e}_W$ に等しいことを表している。式(19)は、巨視的なぬれ挙動を考察した一連の論文において、著者らが行ってきた仮定と一致している^{(8)~(10)}。式(19)の関係をを用いれば、実際に観察される接触角 $\bar{\theta}_M$ を用いて、粗さ等の複雑な微視的性状を考慮することなく、 $\bar{e}_W$ を求めることが可能となり、巨視的なぬれ挙動の解析を容易にすることができる。

式(19)で求めた系全体の平衡条件を満足する接触角として、壁面の性状に依存した一つの $\bar{\theta}_M$ を求めることができる。これは、3・1節で扱った局所平衡、あるいは二次元面で得られる複数の準安定状態とは異なっている。ここで行った解析では、可逆的に液体が固体面上を移動する場合を想定した式(2)に基づき $\bar{e}_W$ を求めた。実際のぬれ挙動では、液体が固体面をぬらししていく前進時と、乾かしていく後退時とで接触角の値が異なる接触角の履歴現象が観察される。上記の結果から、このような履歴現象は、液体の前進、後退に際し、 $\bar{e}_W$ が異なるような不可逆的な現象が起きているためと推察できる。実際、固体面上を液体が移動するとき、固気液三相の接触線は全体が一様に動くのではなく、領域ごとに不規則な 'stick-slip' 的な運動をすることが観察されている⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾。すなわち、接触線の移動は準静的ではなく、不可逆的な運動を含んでい

る。このようなぬれ挙動の不可逆性の、接触角の履歴現象に及ぼす影響については、次報で検討する。

式(19)において、固体表面性状が均質、すなわちヤングの接触角 α_Y が一定値をとる場合を考えると、平衡の条件として、

$$\cos \bar{\theta}_M = \bar{M} \cos \alpha_Y \quad \cdots \cdots (20)$$

この場合の接触角 $\bar{\theta}_M$ は、いわゆる Wenzel の接触角となる⁽¹¹⁾。また、表面が滑らかで、表面積の増加率が $M=1$ のとき、

$$\cos \bar{\theta}_M = M \cos \alpha_Y \quad \cdots \cdots (21)$$

となる。この場合の $\bar{\theta}_M$ は、Cassie が提案した接触角に等しくなる⁽¹¹⁾。本解析の結果から、Wenzel および Cassie の接触角の物理的意味を、以下のようにいい表すこともできる。すなわち、それらは、滑らかな固体面、もしくは α_Y が一定の均質な面の場合に、液体が固体面に沿って可逆的に移動するとき、巨視的に観察される接触角の値となっている。

4. 結 言

三次元的な微視的性状をもつ固体面、すなわち表面が不均質で、かつ形状がランダムな粗さをもつ平板上でのぬれ挙動について、熱力学的なエネルギー平衡の見地から考察を行った。得られた結果は以下のように要約できる。

(1) 平板の幅方向、局所的な位置でのエネルギー平衡条件を考えた場合、メニスカス高さのある範囲内で、系には準安定を示す多数の状態が存在する。この結果は、従来の規則的な二次元固体面で行われた解析結果と同じである。

(2) 平板の幅方向に積分したエネルギーの平均的な平衡条件を考慮した場合、(1)のような多数の準安定状態は現れない。液体が固体面上を準静的に移動すると仮定した場合、系全体の平衡条件から、一つの接触角 $\bar{\theta}_M$ が決定できる。このとき、気液界面張力 σ_{LV} と $\cos \bar{\theta}_M$ の積は液体が固体面上を見掛けの単位面積ぬらすときの平均的なエネルギー差 $\bar{e}_W$ に等しい。

(3) Wenzel および Cassie の接触角は、液体が任意形状の粗さおよび不均質のある固体面上を準静的に移動する際、巨視的に観察される接触角の値とみなすことができる。

文 献

- (1) Johnson, R. E. and Dettre, R. H. (Matijevic, E., ed), *Surface Colloid Sci.*, 2 (1969), 85-115.
- (2) Neumann, A. W. and Good, R. J., *J. Colloid Interface Sci.*, 38-2 (1972), 341-358.
- (3) Eick, J. D., ほか2名, *J. Colloid Interface Sci.*, 53-2

- (1975), 235-248.
- (4) Joanny, J. F. and de Gennes, P. G., *J. Chem. Phys.*, **81**-1 (1984), 552-562.
- (5) Schwartz, L. W. and Garoff, S., *J. Colloid Interface Sci.*, **106**-2 (1985), 422-437.
- (6) Defazio, J. A. and Dyson, D. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **135**-1 (1990), 58-78.
- (7) Li, D. and Neumann, A. W., (Neumann, A. W. and Spelt, J. K., eds.), *Surfactant Science Series*, **63** (1996), 110-168.
- (8) Katoh, K., ほか2名, *Trans. ASME, J. Fluids Eng.*, **112**-3 (1990), 289-295.
- (9) Katoh, K., ほか3名, *Trans. ASME, J. Fluids Eng.*, **114**-3 (1992), 460-463.
- (10) Katoh, K., ほか2名, *Trans. ASME, J. Fluids Eng.*, **117**-2 (1995), 303-308.
- (11) 小野周, 表面張力, (1980), 74-76, 共立出版.
- (12) Oliver, J. F. and Mason, S. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **60**-3 (1977), 480-487.
- (13) Bayramli, E., ほか3名, *Can. J. Chem.*, **59** (1981), 1954-1961.
- (14) 加藤健司・ほか2名, 機論, **57**-544, B(1992), 4124-4129.
- (15) Gaydos, J. and Neumann, A. W. (Neumann, A. W. and Spelt, J. K., eds.), *Surfactant Sci. Ser.*, **63** (1996), 169-238.
- (16) Chappius, J. (Hewitt, G. F., Delhay, J. M. and Zuber, N., eds.), *Multiphase Sci. Technol.*, **1** (1982), 403-409.
- (17) 文献(11)の72-74ページ.
- (118) Boruvka, L., ほか2名, *J. Colloid Interface Sci.*, **65** (1990), 307-326.
- (19) Lin, F. Y. H., ほか2名, *J. Colloid Interface Sci.*, **159** (1993), 86-95.
-