

# SPM を利用したナノスケール場での氷の冷却面への付着力に関する研究

Fundamental study on ice adhesion force to cooling solid surface in nano-scale field by using SPM

精密工学専攻 24号 腰塚 真

Makoto Koshizuka

## 1. 緒論

氷の付着に伴う諸問題の例として、ビルや橋梁等の建築物からの落氷や、車両や航空機をはじめとした輸送機器への着氷、路面凍結などが挙げられる。これらはすべて、人的損失をもたらす重大事故の原因となる恐れがあり、着氷現象の解明、制御方法の確立は急務である。着氷現象、特に氷の付着力に関しては、著者らの研究も含め様々な報告がされてきた<sup>(1)-(2)</sup>。しかし、これまで行われてきた氷の付着力に関する研究は、そのほとんどがマクロスケール場における検討である。しかし、氷の付着力が冷却固体面の表面エネルギーに強く影響を受けることを考慮すると、表面エネルギーを決定する分子間力を引き起こす表面分子に対応した、ナノスケールにおける検討が不可欠であると考えられる。そこで本研究では、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: 以後、SPM と記述)を利用した微小領域における氷の付着力の測定方法<sup>(2)</sup>を元に実験を行い、試験板材質の影響を含めた従来のマクロスケール場での結果<sup>(1)</sup>との関連について考察することで、より精度の高い氷の付着力の測定を行うことを目的とする。

## 2. 実験装置

### 2.1 SPM

本研究では、SPM(島津製作所, SPM-9600)を使用して実験を行う。実験装置の概略図を Fig.1 に示す。SPM 本体は温度、湿度、圧力が制御可能なチャンバー内に設置されている。チャンパー内湿度は、乾燥窒素ガス及び乾燥窒素ガスに純水を含ませた湿潤ガスのチャンパーへの流入量を制御し、ファンで循環させることで任意の湿度に保たれる。チャンパー内の圧力は乾燥窒素ガス及び真空ポンプにより制御される。本研究では試験板として銅板及び硬質ガラス板(以後、ガラスと記述)を用いた。それらの寸法は共に 10×10×1mm である。試験板は底面に熱伝導グリスを塗布し、試料台上に設置した。試験板の温度は、試料台下のセラミックヒータによる加熱と液体窒素の冷熱を併用することにより制御される。なお、ヒータの設定温度と試験板表面温度は多少のずれがあるため、予備実験において両者の関係を求め、表面温度を決定した。

### 2.2 測定モード

本研究では、カンチレバーを共振周波数近傍で振動させて試料と間欠的に接触させるダイナミックモード、カンチレバーを任意の押付力で押しつけた状態で走査させる LFM モードの二種類の測定モードを使用する。前者は氷へのダメージが少ないと考えられることから形状測定に、後者は氷-試験

板界面からの氷の剥離が可能であることから付着力測定に用いる。なお、ダイナミックモードでは試料表面の高さ分布、LFM モードでは、試験板表面における水平力に加え付着物剥離直後の高さ分布が得られる。

### 2.3 プローブ

本研究で対象とする氷の付着力は、氷と試験板表面との界面で働く力であることから、氷を破壊することなく一度の走査で完全に試験板から除去しなければならない。よって、氷径以上のプローブ先端幅を有し、かつ先端の凹凸が可能な限り平坦なプローブ底面を持ったカンチレバーを用いる必要がある。そこで、低湿度条件(絶対湿度 4.13-4.95g/m<sup>3</sup>)で先端曲率半径 10nm 以下のプローブ (Fig.2(a)) を有するカンチレバーで硬質ガラス(以下、ガラスと記述)上を LFM モードで走査し、プローブ先端を摩耗させ、所定の条件になる様に加工した (Fig.2(b))。次に、摩耗させたプローブの底面状態を詳細に確認するために、標準試料(以下、TGT1 と記述)を用いて所定の方法でプローブ底面形状を観察した<sup>(1)</sup>。TGT1 によるプローブ底面形状における、走査方向に垂直な最長の断面形状を確認したところ、その底面は 2°程度の傾きを持った平坦な形状となっており、その接触幅が約 800nm である

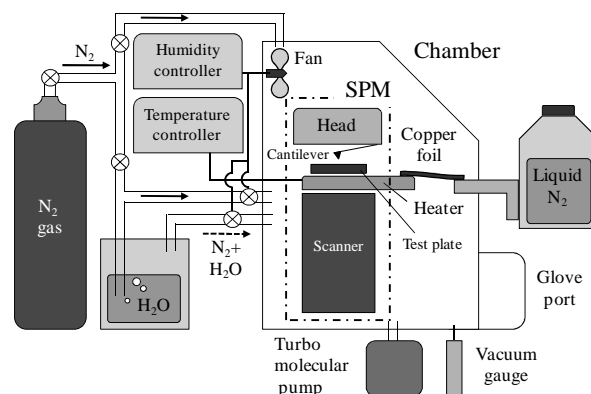


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

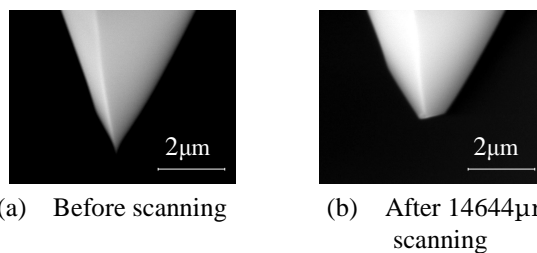


Fig.2 SEM image of probe tip observed from side view

ことがわかった。よって、LFM モード時に押し付けて走査することを考慮すると、氷を一度で剥離可能なほどに試験板と広い範囲で接触できていると判断できる。なお、本研究で測定対象とする氷の付着面直径（以下、氷直径と記述）は、プローブ底面長さを考慮して 800nm 以下とした。

### 3. 実験方法

#### 3.1 氷の形状測定実験

本研究では付着力測定実験において氷の形状測定及び氷の付着力測定を連続して行う。その際、氷を一度の走査で除去する必要があるため、Fig.2(b)の摩耗させたプローブを用いる。しかし、Fig.3(a)に示すように、摩耗プローブを用いて氷の形状測定を行った場合、先端が鋭利でないことから走査方向の測定に影響を与え、Fig.3(b)に示すように拡大された見掛けの直径が検出される。付着力は氷-試験板界面の付着面積に強く影響を受けることから、正確な氷直径を得ることは不可欠である。そこで、本研究では氷を球の一部と仮定し、以下の手法を用いて正確な氷形状を推算した。

Fig.3(b)を見ても明らかなように、形状が拡大して検出されるのは走査方向（X 方向）であり、垂直 Z 方向の氷頂点高さ（以後、氷高さとして記述）に関しては摩耗プローブであっても精度良く測定可能である。したがって、測定された氷高さ  $h$  をもとに正確な氷の直径  $d$  を算出する。Fig.3(b)より、両者には式(1)の関係が成り立つ。

$$d = 2r = \frac{2h}{\tan \theta} \quad (1)$$

ここで、 $\theta$  は氷頂点-氷端部を結ぶ線分と試験板とのなす角である。ここで、SPM を用い、3.2 節で後述する付着力測定実験と同条件において、冷却した試験板上に湿潤ガスの水蒸気を過冷却液滴として凝縮・凍結させ、先端曲率半径 10nm の

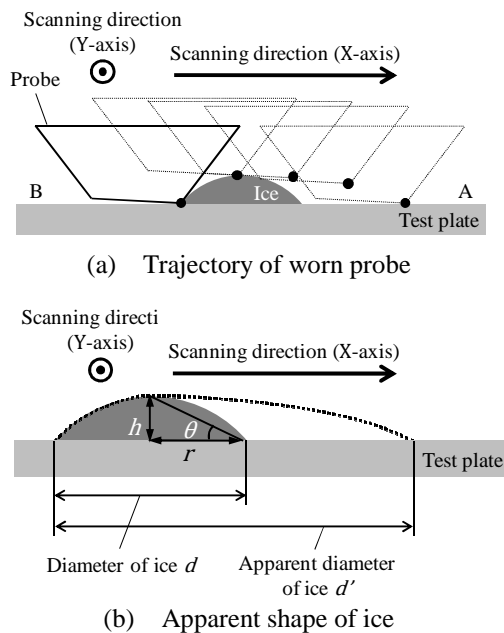


Fig.3 Contact model between worn probe and ice in dynamic mode

プローブを用いて大小様々な氷の形状測定を行った。この実験により氷の直径  $d$  及び氷の高さ  $h$  が得られ、式(1)を用いてその氷の  $\theta$  が算出される。これより、測定対象の氷における高さ  $h$  と  $\theta$  の関係が明らかになり、式(1)により付着力測定実験時に得られた氷高さから氷直径の推算が可能となる。

#### 3.2 氷の付着力測定実験

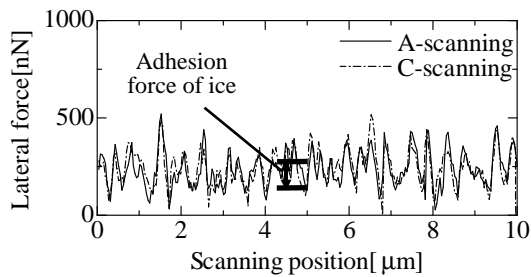
##### 3.2.1 付着力測定実験方法

試験板表面温度  $-5^{\circ}\text{C}$ 、チャンバー内湿度  $2.12\text{g}/\text{m}^3$ 、プローブ走査範囲  $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 、走査速度  $20\mu\text{m}/\text{s}$ 、測定点数  $256\times 256$ 、LFM モードでの押付力  $1000\text{nN}$  で氷の付着力測定を行う<sup>(2)</sup>。試験板は銅板及びガラス板を用いた。銅板は#2000、#4000の研磨紙を用いて研磨した後、エタノールで洗浄し温風乾燥したものを使用した。また、ガラス板は純水及びエタノールで洗浄したものを温風乾燥して使用した。

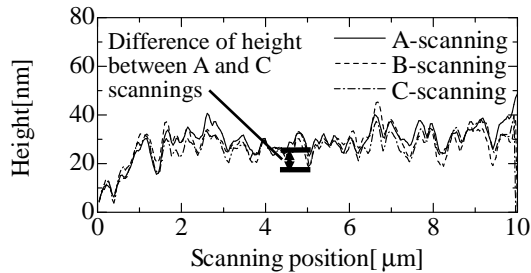
詳細な氷の付着力測定手順については著者らの論文<sup>(2)</sup>に記述してあるため、ここでは簡略して説明する。まず、試験板を所定の温度まで冷却する。次に、所定の温度に達した時点でダイナミックモードにより走査を開始し、測定対象となる直径 800nm 以下の氷の一つを選択する。続いて、選択した氷が付着力測定位置になるよう走査位置を移動し、再度氷の形状測定を行う（以後、 $\alpha$  走査と記述）。形状測定終了後、LFM モードに変更して連続して 2 回の走査を行う。1 回目のトレース走査（以後、A 走査と記述）によって氷を除去し、氷除去時の水平力及び氷除去直後の高さ分布を同時に測定する。その直後に同一ラインを再び走査（そのトレース走査を以後、B 走査と記述）し、同様に水平力及び氷除去直後の高さ分布を同時に測定する。次に、一度試験板を加熱して氷を完全に融解・蒸発させた後に試験板表面温度を  $20^{\circ}\text{C}$  に設定し、A、B 走査と同一ラインにおけるトレース走査（以後、C 走査と記述）によって摩擦力及び高さ分布を測定する。最後にダイナミックモードに変更し、 $20^{\circ}\text{C}$  で C 走査と同位置にて走査を行い、氷付着位置下における試験板表面形状を測定する（以後、 $\beta$  走査と記述）。

##### 3.2.2 付着力評価方法

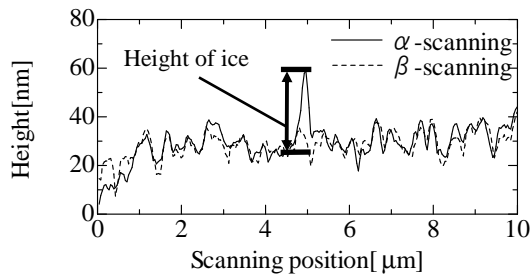
銅板における付着力測定結果の一例を Fig.4 に示す。Fig.4(a)は氷を剥離した際の A 走査及び同位置における摩擦力を測定した C 走査の各水平力波形を示している。また、Fig.4(b)は、A、B 及び C 走査時に水平力と同時に測定される氷除去直後の各高さ分布を示している。また、Fig.4(c)は、氷付着時の  $\alpha$  走査と、常温時の  $\beta$  走査の各試験板の表面形状を示している。Fig.4(c)より、走査位置  $4.5\text{-}5.0\mu\text{m}$  付近に氷の付着が確認できる。ここで同位置における Fig.4(a)を見ると、A 走査の水平力が C 走査と比較して大きくなっているが、本研究ではこの氷付着位置における A 走査と C 走査の水平力波形の差を氷の付着力と定義する。また、Fig.4(b)により氷が氷-試験板界面で剥離されているか確認を行う。このとき、氷付着位置における A(B)及び C 走査の高さ分布の差が 10nm 未満の場合、残氷なしと判断した。なお、Fig.4(a)における氷頂点位置での  $\alpha$  走査と  $\beta$  走査の差を氷高さとして定義し、その値をもとに 3.1 節で得られた結果を利用して氷直径を算出する。



(a) Lateral force (LFM mode)



(b) Surface profile (LFM mode)



(c) Surface profile (Dynamic mode)

Fig.4 Measurement example of ice adhesion force on copper

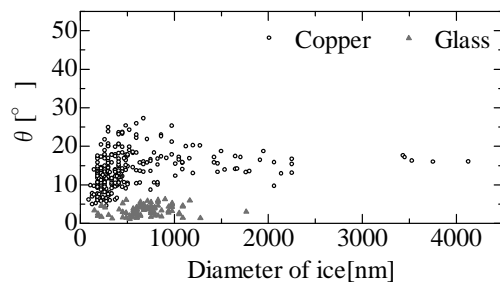
## 4. 実験結果及び考察

### 4.1 氷の形状測定

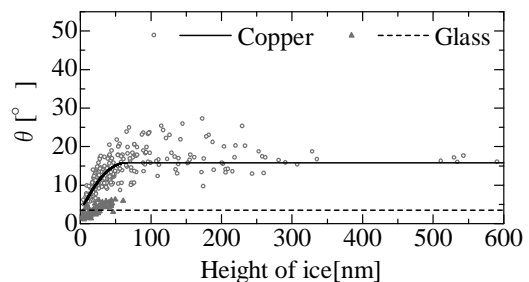
銅板及びガラス板の3.1節の形状測定結果をFig.5に示す。Fig.5(a)より、銅板においては氷直径450nm前後を境に、微小側では $\theta$ が減少、大きい側では一定値となり、傾向が異なる現象が見られた。ガラス板については、直径に依らず概ね一定値であった。この現象がみられる要因については後述する。次に、横軸を氷高さに変更した結果をFig.5(b)に示す。図中の実線及び破線は、氷高さ $h$ と $\theta$ の関係を近似した値を示しており、両試験板とも一定値に収束する。本研究では、各実験条件に該当するこれらの近似値と式(1)を利用し、付着力測定実験時に得られた氷高さ $h$ から氷直径 $d$ を推算した。

ここで、Fig.5(a)の銅板で見られた氷直径450nm前後における $\theta$ の傾向の変化について考察する。前述の通り、氷直径が大きい領域では $\theta$ は一定値、小さい領域では氷直径の減少に伴い $\theta$ の減少が見られるが、これは銅板固有の表面状態に起因するものと考えられる。銅板は金属であるため、研磨直後であってもその表面は酸化膜の生成が瞬時に開始される。本研究では試験板を温風乾燥していることから、酸化速度がさらに早まり試験板表面の全域が酸化膜で覆われると考えられる。一般に酸化膜は大気中の水蒸気を容易に化

学吸着することが知られており、そのため酸化膜表面はヒドロキシ基で被覆される<sup>(3)</sup>。ヒドロキシ基は水と高い親和性を持つことから、酸化膜上には水膜が形成される。ナノスケールで見ると、この水膜は試験板表面に隙間なく均一に形成されるのではなく、酸化膜が微小に露出したままの領域が点在した状態であることが報告されている<sup>(4)</sup>。また、大気中の有機汚染物の親水基は、一般に金属酸化物と比較して水と高い親和性を持つことから水膜上に有機汚染物が吸着し、酸化膜が露出したままの箇所にはほとんど存在しないと推測される。以上より、銅板表面はFig.6に示す状態であると推測される<sup>(4)</sup>。XPS分析により、金属上の有機汚染物においてC-C、C-O、C=Oが検出され、極性を持ち比較的親水性の高いC=Oは基盤側に、一方でC-C、C-Oの疎水性の官能基は大気側に配列されていることが報告されている<sup>(4)</sup>。したがって、銅板最表面の大部分は疎水性の有機汚染物層に覆われ、その中で親水性の高い酸化膜層が微小に露出した箇所が点在する状態となっている。ここで、水蒸気の凝縮は、より表面エネルギーの高い箇所から優先的に生じることが考慮されるため、Fig.6(a)のように後に濡れた初期の微小液滴は、親水性の高い酸化膜上に生成されることから、それが凍結した微小な氷は $\theta$ が小さくなる。一方でFig.6(b)のように未凍結のまま液滴が

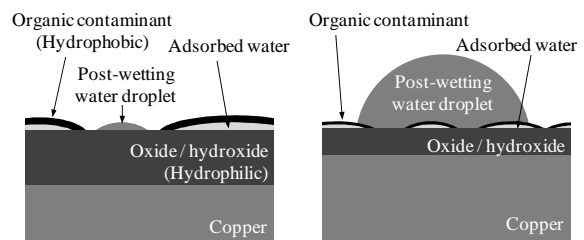


(a) Diameter and  $\theta$  of ice



(b) Height and  $\theta$  of ice

Fig.5 Measurement result of ice shape



(a) Micro-wetting (b) Macro-wetting

Fig.6 Schematic surface structure of copper

成長すると付着面下に疎水性の有機汚染物層が存在し、液滴の成長により付着面下の有機汚染物層の影響が支配的になる。この段階で凍結した氷は初期と比較して $\theta$ が増加し、一定値になると考えられる。また、ガラス板においては酸化膜が形成されず、銅板のような親水性・疎水性の分布が生じる表面状態とはならないため、氷直径による $\theta$ の変化が現れなかったと考えられる。

#### 4.2 氷の付着力測定

推算した氷直径から求めた付着面積で除した付着力（以後、付着力と記述）と氷直径の関係を Fig.7 に示す。なお、図中の直線は試験板温度 $-5^{\circ}\text{C}$ におけるマクロスケール場（以後、マクロ場と記述）の付着力測定結果<sup>(1)</sup>の中央値を示している。

Fig.7 より、銅板の付着力の傾向は氷直径 600nm 前後で変化している。すなわち、直径 600nm 以上の氷の付着力は小さく一定値に近づく傾向を示しており、一方でより微小な直径の氷は、氷径が小さくなるほど単位面積当たりの付着力が増加している。また、ガラス板については氷直径による付着力の変化がほとんど見られなかった。ここで、銅板におけるマクロ場と微小領域（以後、マイクロ場と記述）での実験結果を比較すると、氷直径が拡大するにつれてマイクロ場の結果がマクロ場に収束していく様子が確認できる。この傾向は、氷付着面下における残氷に起因していると考えられる。3.2.2 項で前述した通り、本研究では実験装置の都合で両走査の高さの差が 10nm 未満の場合を残氷なしと評価しているが、その 10nm の誤差内に残氷が存在する可能性は否定できない。そこで、A 及び C 走査の氷除去直後の高さ分布の差を Fig.8 に示す。銅板の結果を見ると、氷直径と高さの差には正の相関が確認できる。一方でガラスは氷直径の変化による高さの差の変化が見られず、その値は概ね 0 であることがわかる。この結果から判断すると、本研究における銅板上の付着力の測定結果において残氷が発生していた可能性があり、その確率は氷直径の増加に応じて高くなると推測される。なお、残氷は付着面の表面形状の凹凸が大きく構造が複雑なほど発生しやすいと考えられ、マクロ場で見ると表面が粗い場合であっても、その谷や山の一部をマイクロ場で観察した場合はほとんど凹凸がないことは容易に推測できる。したがって、付着面直径の縮小に伴い付着面下の表面の凹凸が減少して平滑面に近づくため、Fig.8 の結果は妥当であると考えられる。

なお、残氷発生時の氷構造をせん断する力は、氷を界面で剥離させる力より小さいことを確認している（ $-5^{\circ}\text{C}$ の銅板において中央値 0.135MPa）。以上より、Fig.7 の銅板における氷直径 600nm 以上の領域では、氷直径の拡大に伴って試験板の凹凸が増大し、残氷が発生して測定される力が低下することから、マクロ場の結果に収束していったと考えられる。一方で 600nm 未満の領域では、氷直径の減少とともに付着面下の凹凸が平滑化し残氷の発生なく氷-試験板界面で剥離できる可能性が上昇するため、本来の付着力に近い値として測定されたと考えられる。また、ガラス板ではスケール差による表面の凹凸の差異が見られず概ね平滑であることから、氷直径に依らず残氷なく剥離できるためマイクロ場とマクロ場で

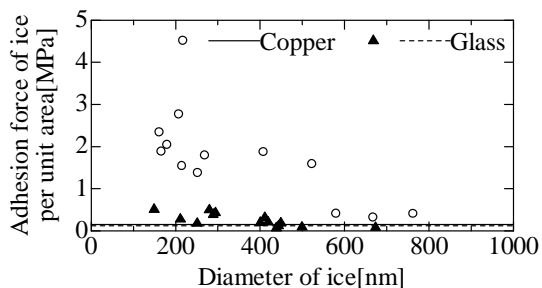


Fig.7 Relationship between diameter of ice and ice adhesion force per unit area

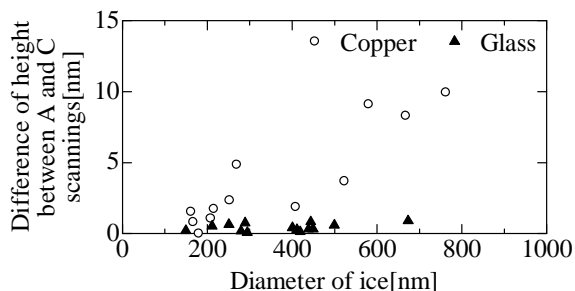


Fig.8 Relationship between diameter of ice and difference of height of A and C scanning

概ね同様の付着力が測定されたと考えられる。なお、銅板はガラス板と比較して微小氷の付着力が非常に大きい、これは銅板が金属であり、高い表面エネルギーを持ち分子間引力が大きいことから付着力の増加に繋がったと考えられる。

## 5. 結論

- [1] ミクロスケール場の氷形状における $\theta$ は、液滴を凝縮・凍結して試験板上に製氷した場合、氷直径により変化し、それは試験板の表面状態に依存する。
- [2] 試験板から氷を剥離させる際は、付着面の大きさにより残氷量に変化する。真の氷の付着力測定のためには氷直径が小さいほど適しており、その値は同条件のマクロスケール場における結果と比較して非常に高い。
- [3] ミクロスケール場における氷の付着力は、高い表面エネルギーを持つ試験板であるほど大きい。

## 参考文献

- (1) K. Matsumoto, T. Kobayashi, Fundamental study on adhesion of ice to cooling solid surface, *Int. J. Refrigeration*, **30-5** (2007) pp.851-860.
- (2) K. Matsumoto, M. Akaishi, Y. Teraoka, H. Inaba, M. Koshizuka, Investigation of method for measuring adhesion force of ice in nano/micro scale by using SPM, *Int. J. Refrigeration*, **35-1** (2012) pp.130-141.
- (3) 近澤正敏, 田嶋和夫, 基礎化学コース 界面化学, 丸善, 東京 (2001) p.13
- (4) R. Wang, M. Kido, N. Morihira, An XPS and atomic force microscopy study of the micro-wetting behavior of water on pure chromium, *The Japan Institute of Metals*, **44-3** (2003) pp.389-395.