

分子動力学を用いた接触角温度依存性の評価

福島 啓悟*

Molecular Dynamics Simulation for Temperature Dependence of Contact Angle

Akinori FUKUSHIMA*

(Received February 1, 2021)

The temperature dependence of the liquid-solid surface tension coefficient of Fe-water is evaluated by molecular dynamics simulations. The dynamics of the droplet highly affect the cooling process of the steel, and thus it should be clarified to obtain the basic insight to improve the cooling process. From our simulations, the magnitude correlation between the contact angles of Fe-water depends on the temperature. It means that the dynamics of the water droplet on the high-temperature Fe surface may be different from that on the low-temperature Fe surface.

Key Words : Contact angle of Fe-water, temperature dependence of contact angle, molecular dynamics,

1. 緒言

高品質な鋼材の生産は幅広い工学分野で重要な役割を果たしており、材料作成の効率化や高性能化に関する研究が広く行われている。その一つが冷却プロセスに関する研究である。鋼材はその作成過程で材料に液体を吹き付けて冷却し、液体が気相に変化する際の潜熱で冷却される。しかし、不均一な冷却が発生すると材料のばらつきや形状不良が発生することが知られている。工程の効率化を図るためには、不均一冷却工程の改良が重要である。不均一冷却の原因として考えられている要因の一つが、膜沸騰と核沸騰との沸騰モードの変化である。膜沸騰では固体と液体の間に蒸気膜が形成されるが、核沸騰では、液体が固体に直接接触しており、この違いにより両者の熱伝達量に大きな違いが生じている。このような沸騰遷移による熱伝達量の減少は非常に複雑な現象でありまだ多くの未知の問題が存在する。Ashraful らは膜沸騰から核沸騰への移行過程で液体が固体壁に接触し始める条件を実験的に調べた[1]。また永井らは透明な単結晶サファイア上に液滴を噴霧し沸騰モードの変化を高速度カメラで可視化している[2]。しかし液体と固体が接触する条件の詳細は不明である。そこで我々は高温鋼表面上の液滴のダ

イナミクスを解析し、数値計算を用いて鋼の冷却過程における濡れ挙動を明らかにする。また固体壁と液体の間の自由エネルギーの温度依存性を評価し、評価した自由エネルギー値と固体-液体間の熱伝達方程式を組み合わせることで液滴の挙動を再現し濡れ挙動を決定するマクロ要因を特定する事を目的とする。その為の第一段階として、本研究では固体壁の濡れ性に着目した。固体壁の濡れ性は固体-液体の接触状態に重要であると言われているが、高温の固体壁の濡れ性については詳細には知られていない。そこで本研究では分子動力学計算を用いて固体と高温の固体壁との濡れ性を評価した。

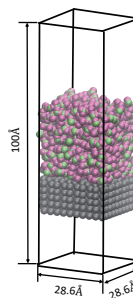


Fig.1 Simulation model of this study. Gray spheres show iron atoms, purple spheres show oxygen atoms, and green spheres show hydrogen atoms.

*機械工学講座

* Department of Mechanical Engineering

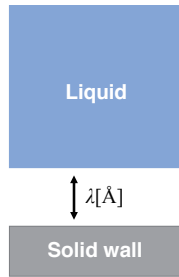


Fig.2 Schematic diagram of the free energy calculation. The distance between the liquid and the solid is used as the parameter, λ .

2. 計算方法

計算に使用した系を Fig.1 に示す. Fig.1 において, 黒で鉄原子, 赤で酸素原子, 紫で水素原子, 緑で水分子における酸素原子を表す. 固体表面は fcc の (001) 面を表面とした. 計算セルは $28.6\text{\AA} \times 28.6\text{\AA} \times 100\text{\AA}$ とし, x 及び y 方向には周期的境界条件を、z 軸方向には上面には完全弾性壁を配置した. 初期構造は水分子 800 個をランダムに配置して作成した. 水分子には SPC/E^[3]モデルを用いた. また, 固体壁面には電荷を与えず, 水との相互作用は Lennard-Jones ポテンシャルのみとした. クーロン相互作用は Fennel 法^[4]で計算し, 相互作用のカットオフ距離は 10\AA とした. 自由エネルギーの計算方法を以下に示す. 本研究では熱力学的積分法を用いて固液界面の自由エネルギーを計算し, 得られた自由エネルギーから接触角を求める. Fig.2 に示すように水スラブと固体壁が接している状態を $\lambda=0$ とし, 相互作用が無い状態を $\lambda=10$ とした. λ が 0-3 の間は 0.5 ずつ変化させ 3-10 の間は 1 ずつ変化させる. それぞれの λ で, λ を一定に保ち水スラブ-固体壁間に発生する力を計算する. 得られた力を積分することで気液界面と固液界面の自由エネルギー差を求めた. 温度を 300K, 350K, 373K, 450K, 500K, 及び 550K とした.

3. 結果と考察

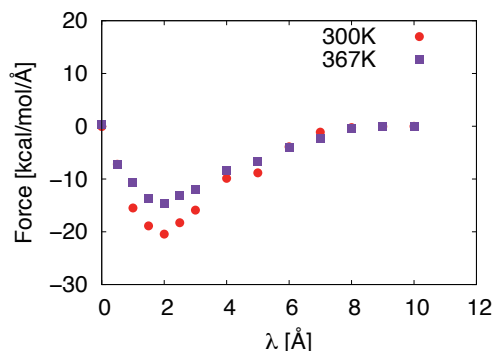


Fig.3 Temperature dependence of force of each distance

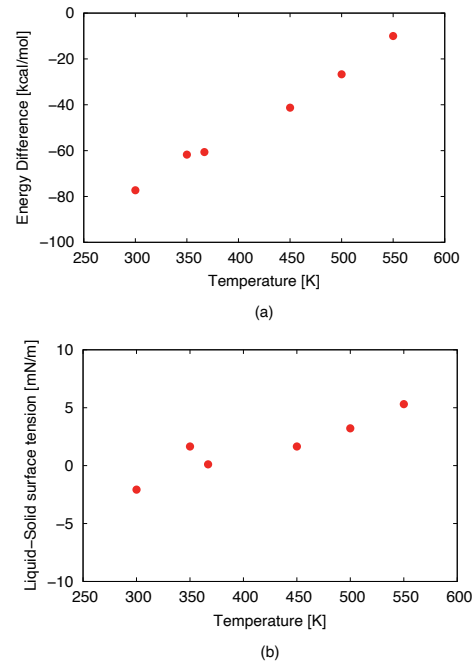


Fig.4 Temperature dependence of energy difference and liquid-solid surface tension coefficient.

Fig.3 に 300K と 367K におけるそれぞれの距離における水スラブに働く力を示す. 負の力は水スラブに固体壁面方向への力が働いている事を表している. $\lambda=0$ は水スラブが壁面に吸着して安定している状態を表し, $\lambda=10$ は水スラブと固体壁面が相互作用していない状態を表す. 300K と 367K の場合を比較すると, 温度の上昇で力の最大値が小さくなっている事がわかる. この力を積分してエネルギーを求めると 300K の場合は -77.3 [kcal/mol]となり, 367K の場合は -60.6 [kcal/mol]となる. このエネルギーが気液界面と固液界面のエネルギー差となる. 自由エネルギー差の温度依存性及び固液界面の界面張力の温度依存性を Fig.4 に示す. 横軸は温度を示し, 縦軸はエネルギー差を表す. Fig.4(a)に示されたようにエネルギー差は温度の上昇に対して減少していくことが分かる. 本研究で用いた SPC/E 水モデルの気液界面の表面張力係数は Ref.5 から引用し, 固液界面の表面張力係数を計算した. その結果を Fig.4(b)に示す. 固液界面の界面張力は温度が上昇すると大きくなる事がわかる. しかし, 温度依存性の大きさは先のエネルギー差と比較して小さい. これは, 気液界面の表面張力計数が温度上昇によって小さくなる事が原因である. 最後に, Fig.5 に接触角の温度依存性を示す. 300K から 500K の間では接触角が大きく変化していないことが分かる. また, 温度が 550K になると接触角が増加する. この事から, 固液界面の表面張力係数は温度に依存して変化するが, 気液界面

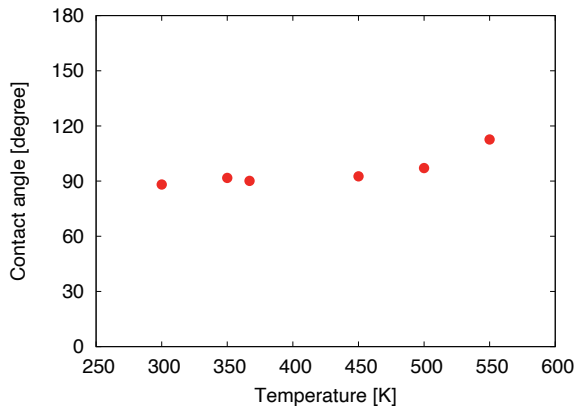


Fig.5 Temperature dependence of the contact angle of the water droplet on the solid wall

の表面張力計数も同様に低下する為、接触角の温度依存性は小さくなる事を意味している。

4. 結 言

本研究では分子動力学シミュレーションを用いて鉄表面上における水の接触角の温度依存性を評価した。その結果、固液界面の表面張力は温度の影響で変化するが、接触角は温度が低い領域では変化せず、温度が 550K 程度まで上昇すると大きくなることが分かった。これにより、高温壁面上における液滴の挙動は低温の場合における挙動と比較して大きく変化する可能性があることを示唆している。

- [1] Md. Ashraful Islam, Masanori Monde, Peter Lloyd Woodfield, Yuichi Mitsutake , *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **51-5**, 1226-1237 (2008).
- [2] Niro Nagai, *Int. J. Transport Phenomena*, **14**, 307-313, (2017).
- [3] H.J.C.Berendsen et al., *J. Phys. Chem.*, 91, 6269, (1987)
- [4] C. J. Fennell, J. D. Gezelter, *J Chem Phys*, **124**, 234104 (2006).
- [5] C. Vega and E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* **126**, 154707 (2007)