

2019（令和元）年度 修士学位論文

液滴のライデンフロスト挙動を利用した
新動力源の開発に関する基礎研究

Basic study on the development of a new power source
using the Leidenfrost behavior of droplets

2020年3月9日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
知能機械システム工学コース

1225009 岡田 雄哉

指導教員 川原村 敏幸

目次

第1章	序論.....	1
1.1	背景.....	1
1.2	論文構成.....	3
第2章	ライデンフロスト効果.....	4
2.1	ライデンフロスト効果とは.....	4
2.2	ライデンフロスト効果の応用例.....	4
2.3	平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト効果.....	5
2.4	非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト効果と理論式.....	6
第3章	ライデンフロスト液滴の実験～水平～.....	10
3.1	実験概要.....	10
3.2	実験機器.....	10
3.3	実験に使用した波板基板について.....	14
3.4	実験手順.....	15
3.5	実験条件.....	16
3.6	実験結果・考察.....	17
3.6.1	B形状での挙動.....	17
3.6.2	C形状での挙動.....	21
3.6.3	液種変(メタノール)による挙動.....	24
3.6.4	液滴径変更(液量変更)による挙動.....	26
3.7	まとめ.....	31
第4章	ライデンフロスト液滴の実験～基板傾斜込み～.....	32
4.1	実験概要.....	32
4.2	実験手順.....	32
4.3	実験条件.....	32
4.4	実験結果・考察.....	33
4.4.1	B形状での挙動.....	33
4.4.2	C形状での挙動.....	35
4.4.3	C3形状について.....	38
4.5	まとめ.....	40
第5章	波板基板上を走るライデンフロスト液滴と基板間の実験.....	41
5.1	概要.....	41
5.2	実験方法.....	41
5.3	実験条件.....	42
5.4	実験結果・考察.....	43

第6章	波板基板上を走るライデンフロスト液滴の理論式.....	45
6.1	概要.....	45
6.2	滴下した液滴挙動の分類.....	45
6.3	式の導出.....	46
6.3	導出結果・考察.....	48
第7章	ライデンフロスト液滴を用いた動力源.....	50
7.1	概要.....	50
7.2	ライデンフロストを用いた動力源の構想.....	50
7.3	ライデンフロスト回転動力基板の試作.....	52
7.3.1	作製条件.....	52
7.3.2	作製方法.....	53
7.4	試作基板によるライデンフロスト状液滴の挙動実験・考察.....	55
第8章	結論.....	57
8.1	まとめ.....	57
8.2	今後の展望.....	57
付録	58
Apx.1	ミスト CVD 排気処理及びエネルギー回収.....	58
Apx.2	ミスト CVD 内のガス流れ(速度分布)の検討.....	61
Apx.2.1	概要.....	61
Apx.2.2	SOLIDWORKS によるモデルの作製.....	61
Apx.2.2.1	噴霧器のモデル作製.....	61
Apx.2.2.2	流体領域の設定.....	62
Apx.2.2.3	ガラスパイプ位置の設定.....	63
Apx.2.3	実験条件.....	64
Apx.2.4	実験結果.....	65
Apx.2.5	考察.....	73
Apx.2.6	最適液面高さでの解析結果.....	74
Apx.2.7	噴霧器の上下方向の流れについて.....	77
Apx.3	噴霧量安定化の検討.....	79
Apx.3.1	概要.....	79
Apx.3.2	実験方法.....	79
Apx.3.3	実験条件.....	80
Apx.3.4	実験結果.....	81
Apx.3.5	考察.....	84
Apx.3.6	補足(超純水 H ₂ O).....	85

Apx.4	粒径計測	87
Apx.4.1	概要	87
Apx.4.2	実験方法	87
Apx.4.2.1	スプレーテックによる測定方法	87
Apx.4.2.2	顕微鏡と接着剤を用いた液滴径の測定方法	88
Apx.4.3	実験条件	89
Apx.4.4	実験結果	90
Apx.4.4.1	スプレーテックによる測定結果	90
Apx.4.4.2	顕微鏡と接着剤を用いた液滴径の測定結果	92
Apx.4.5	考察	94
Apx.4.5.1	スプレーテックでの測定について	94
Apx.4.5.2	マイクロスコープでの測定について	94
Apx.4.5.3	2種類の測定結果と理論計算結果を踏まえた考察	95
Apx.4.6	補足(スプレーテックによるその他の濃度の溶液の測定結果)	97
Apx.5	結論	99
	参考文献	100
	謝辞	101

第1章 序論

1.1 背景

全人類の生活において欠かせないものが「エネルギー」である。世の中の発展は常にエネルギー利用の多様化・高度化と共にある。それに伴い、エネルギーの消費量も拡大し、現在は主として化石燃料(石油、石炭、天然ガス)が世界のエネルギー事情を支えている。しかし、この化石燃料は有限であり、再生速度に対し消費速度が速すぎるため、いつの日か枯渇してしまう。今日、世界人口は増え続けており、必要とされるエネルギー量はさらに増加することが想定される。

現在エネルギーは、「電気」という形で我々の生活の中にある。朝起きて、まず一日の予定を確認するために手に持ったスマートフォン。朝食を食べるために調理をしようとした時、食材を保管しておいた冷蔵庫。この食材が私たちの手元に届くまでの物流。歯を磨きに行こうと点けた廊下の電気。家を出る前に着替えた衣類を作るため稼働している工場。今日の我々の生活のほんの一部を見ただけでも、「電気」があるからこそ快適な生活が送れているのである。したがって、エネルギー供給の安定性や持続性が非常に重要なのである。

我々の生活にこれほど重要なエネルギーであるが、作り出されたエネルギーが 100% 使用されることなく、無駄になっている部分があるのもまた事実である。中でも工場等から排出される「廃熱」はまだ利用できる可能性がある。現在、無駄なものとして処理されているが、水の特殊な状態を利用して熱を運動エネルギーに変換し回収することが出来るかもしれない。この特殊な状態とは「ライデンフロスト効果」である。詳しくは後述するが、ライデンフロスト効果とは、1756 年に J.G.Leidenfrost¹⁾によって報告され、液滴がその沸点よりも高温な固体壁面に近づいた時、液滴表面に薄い蒸気膜が形成されることによって浮遊、熱伝達が阻害されることで、液滴の蒸発時間が大幅に上昇する現象である。この効果を応用し工場の廃熱を利用することで、液体を動かし発電機構等に繋げていけるのではないかと考えた。

参考までに、工場には廃熱の他に、鉄鋼系の工場施設だと排水が出る。ライデンフロスト効果に必要な「熱」と「水」が揃っており、工場に対してライデンフロスト液滴を用いた動力源を開発して導入することは相性が良い。一方、この現象をよく観察すると液滴が無秩序に移動している様子が見られた。もしこの液滴の移動を一方向に制御することが出来るのなら、熱から返還された運動エネルギーをさらに電気へと効率よく変換させることが出来るのではないかと考えられる。しかし、ライデンフロスト効果の詳細についてはまだまだ未知な部分が多く、現象解明にはほど遠いのが今日の現状である。

したがって、本論では、ライデンフロスト効果の現象解明に向けた LF 液滴の挙動の本質に迫っていく。

1.2 論文構成

本論文の構成を述べる。

- 第1章 本研究に取り組むに至った経緯、現状の問題点と改良後の最終目標について述べる
- 第2章 ライデンフロスト効果の基本について述べる。
- 第3章 水平基板上でのライデンフロスト液滴の挙動について、実験結果、考察について述べる。
- 第4章 波板基板本体に傾斜をつけ、ライデンフロスト液滴の登坂についての実験結果、考察について述べる。
- 第5章 波板基板上を走るライデンフロスト液滴の液滴と基板間の状況、液滴の形状について述べる。
- 第6章 水平基板上を走るライデンフロスト液滴のモデル式の導出について述べる。
- 第7章 ライデンフロスト液滴を用いた動力源の開発の第一歩として、ライデンフロスト液滴を回転させエネルギーを得るための回転動力基板の作製について述べる。
- 第8章 本論の結論を述べる。

第2章 ライデンフロスト効果

2.1 ライデンフロスト効果とは

熱したフライパンの上に液滴を垂らすと、その液滴はすぐに蒸発することなく玉のように転がる現象を見たことがあると思う。これは、液滴がその沸点よりも高い温度の物体に接触もしくは近接すると、蒸発成分が液滴と高温物体の間に形成され、液滴と物体が直接接することなく、結果的に蒸発時間が通常よりも飛躍的に延長される効果である。この現象は、1756年にヨハン・ライデンフロスト^[1]により報告、研究されたため、一般的にライデンフロスト効果と呼ばれている。

このライデンフロスト効果は、燃料(噴霧粒)が壁面に接触した時など、エンジンの一連の燃焼過程においても影響を及ぼしているのではないかと考えられている。

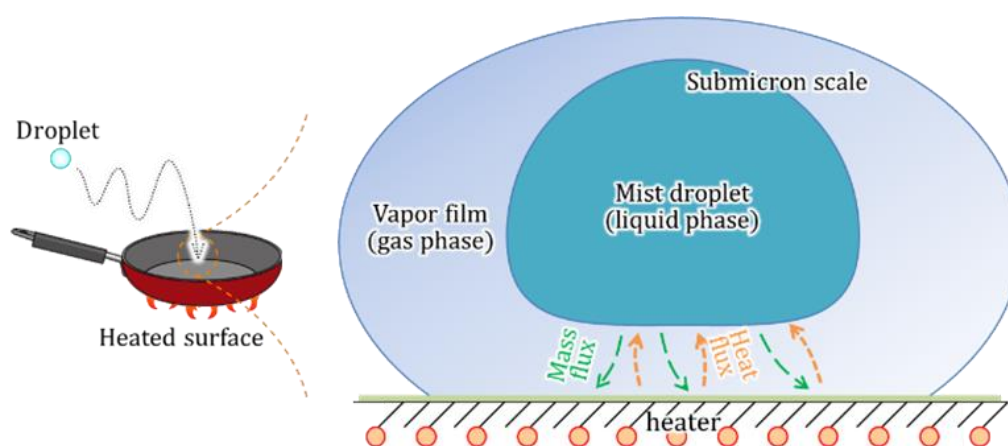


図 2.1 ライデンフロスト効果

2.2 ライデンフロスト効果の応用例

ライデンフロスト効果の最も大きな特徴は、液体と高温壁面が非接触であり、液滴の蒸発時間が飛躍的に向上することにある。この現象が関わっている技術は各種存在するが、本研究室では、この現象を利用することによって、均一かつ高品質な機能性薄膜の作製方法を可能としている「ミスト CVD 法」と呼ばれる技術の開発を行っている。ミスト CVD 法とは、超音波などを用いて溶液を霧状にし、生成されたミストをキャリアガスによって基板の上に搬送し、反応炉内において化学反応などにより基板の上に膜を形成したり、微粒子の連続合成を行う手法である。これまでの手法と違い、真空環境や特殊で大掛かりな機材などを必要とせず、比較的簡単な装置と環境で、安全かつ低コストで

薄膜を作製する手法である。本手法は 50 年近い歴史を持つが、2003 年頃より大面積に亘り均一で原子レベルで高品質な膜を形成させるための技術として京都大学で開発が始まり、本研究室において主体的な研究が行われている。その中でもこの技術において最も重要なポイントの 1 つがライデンフロスト状液滴の利用であり、本研究室ではライデンフロスト状液滴に関する研究開発も行っている。

2.3 平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト効果

平衡ポテンシャルにおけるライデンフロスト効果は、液体をその沸点よりも高温に加熱された高温個体表面に滴下すると、液体の周りに蒸気膜が形成され、この膜によって熱伝導が阻害されることによって、液体が瞬時に蒸発することなく、蒸発時間が飛躍的に向上する現象である。

さて、ライデンフロスト効果による蒸発時間の変化は、高温固体側の温度変化に応じて変化することが知られている。この蒸発時間の変化は、1966 年に B.S.Gottfried^[2] らによって行われた研究において詳しく報告されている。この研究では、高温壁面(ステンレスプレート)に滴下した直径数 mm のライデンフロスト状態の液滴の蒸発時間に関して実験を行い、高温壁面の温度(プレート温度)と液滴蒸発時間の関係式を導き出した。液体の密度(液体)、気体の密度(蒸気)、液滴サイズ、重力加速度、熱伝導率(液滴の蒸気)、拡散係数、気化熱、比熱、動粘度、実験での高温壁面の温度と液滴蒸発時間などのパラメータから次元解析を行いモデル式が導出された。

Gottfried が導出した、ライデンフロスト状態にある液滴の蒸発時間モデル式を以下に示す。

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} = 37.8 \left(\frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{-0.735} \left(\frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{0.407} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{-0.874} \left(\frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{0.714} \left(\frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{-1/3} \quad (1)$$

表 2.1 モデル式に使用されている各種パラメータ

液体の密度	ρ_l	[kg/m ³]
気体の密度	ρ_v	[kg/m ³]
液滴サイズ	r_0	[m]
重力加速度	g	[m/s ²]
熱伝導率(液滴の蒸気)	k	[W/(m·K)]
気化熱	λ	[J/kg]
拡散係数	D	[m ² /s]
比熱(蒸気)	C_p	[J/(kg·K)]
動粘度	μ	[kg/(m·s)]
プレート温度と液滴の沸点との温度差	ΔT	[K]

2.4 非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト効果と理論式

非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴は、平衡ポテンシャルの場合とはまた違った動きを見せる。

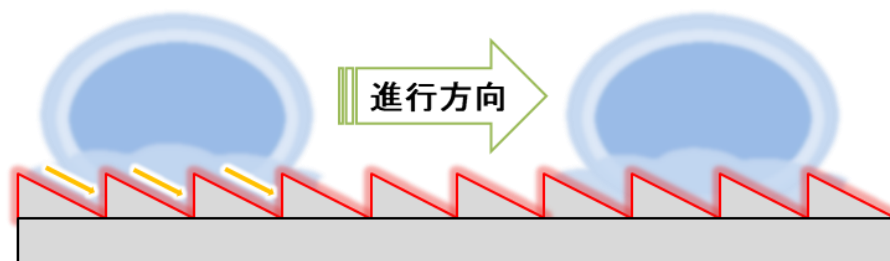


図 2.2 非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の挙動



図 2.3 平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の挙動

液滴表面に対し高温壁が平衡なポテンシャルを有する位置関係にある時、液滴から噴出した蒸気は特に指向性を持たず、液滴および高温壁の表面状態や熱伝導、密度の揺らぎなどによって無秩序に噴射されるため、どちらに動くのか予想したり操作することは困難である。一方、液滴表面に対して高温壁が平衡なポテンシャルを有する位置にない時、液滴の周りに形成された蒸気膜が斜面方向に向かって流れ込むなどにより、液滴本体を指向的に動かすことが出来る。

ところで、非平衡ポテンシャルにおいて液滴がライデンフロスト状態となっている時、どのような挙動をするのかに関して理論的に考察した¹³⁾。これに関して以下に示す。

滴下された液滴が波板表面に及ぼす単位面積当たりの運動量を、質量流量、速度などから算出すると、

$$\frac{mv}{l_p w} \quad (2)$$

となる。液滴がライデンフロスト状態にあり液滴の周りに形成される蒸気膜が非平衡ポテンシャル構造の高温壁面と完全弾性衝突を起こすと仮定した場合(ここでは、突沸等

の影響は無視する)、力の働く方向を図 2.6(※後述するが、ここでは B 形状を例として)に示す。

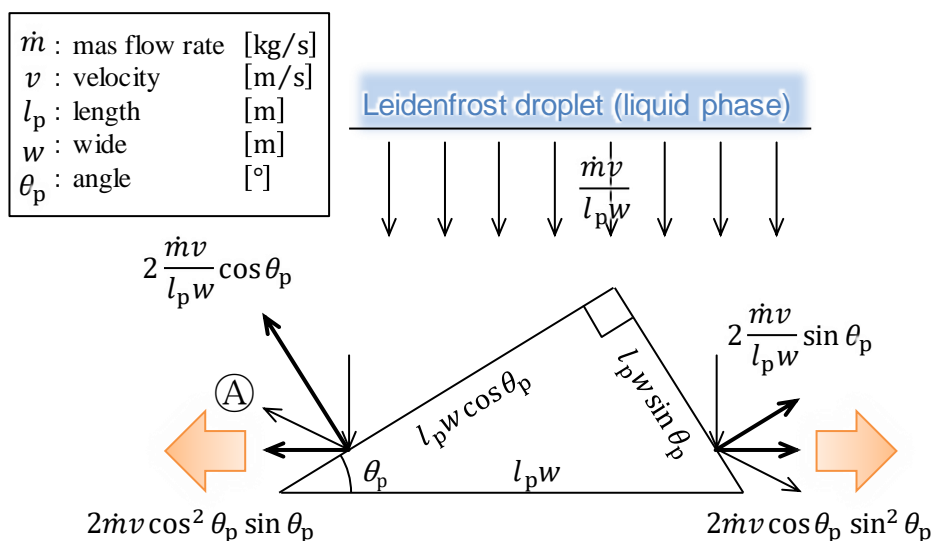


図 2.6 非平衡ポテンシャル上でのライデンフロスト効果の運動量の関係式

非平衡ポテンシャルが図に示すような直角三角形の時、長辺側斜面上に完全弾性衝突して反射する蒸気はⒶ(図 2.6 示す)だけ力を受け取る。このうち、液滴下面とポテンシャル構造間を流れる流体(主に蒸気)に対し、水平方向の力として伝達し、その運動量は(3)式で表される。

$$2\dot{m}v \cos^2 \theta_p \sin \theta_p \quad (3)$$

一方で、逆水平方向にも同様に計算を行い水平方向の最大の力を算出すると、

$$2\dot{m}v \cos \theta_p \sin^2 \theta_p \quad (4)$$

となる。これらの運動量の和が液滴下面とポテンシャル構造間に存在する流体に伝えられる。非平衡ポテンシャルの構造に伴い、その流体へ伝達する運動量は異なる。ここでは、後述する本実験で実験対象となる B 形状($\theta_p = 20$ or 30)と C 形状($\theta_p = 20$ or 30)について比較する。

まず B 形状(直角が液滴に最も近くにある)は、

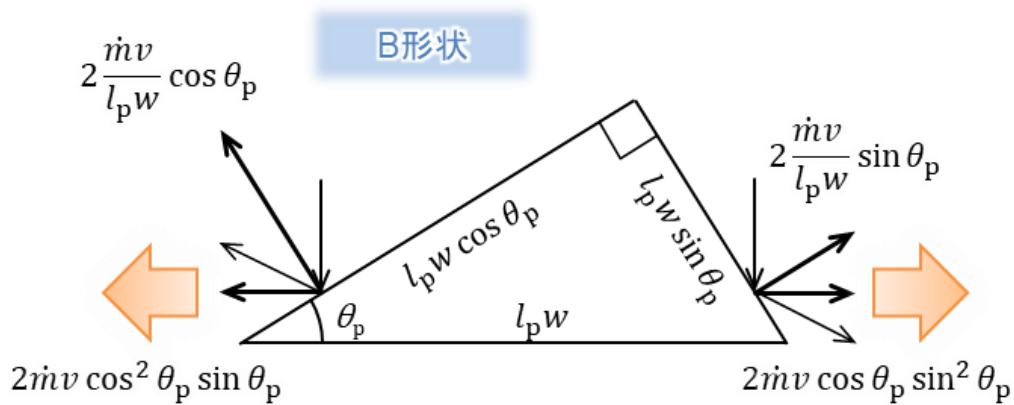


図 2.7 B 形状の力の関係図

$$2\dot{m}v \cos^2 \theta_p \sin \theta_p > 2\dot{m}v \cos \theta_p \sin^2 \theta_p \quad (5)$$

となり、長編方向への力の方が大きくなり、液滴下面と非平衡ポテンシャル間に存在する流体は全体的に本図においては左方向へ進む。ここで、もしこの液滴下面と非平衡ポテンシャル構造間に存在する流体が液滴の進む方向を決定している要素だとすると、例えば、流体の動きに引きずられて液滴も動いているとするならば、ライデンフロスト液滴も本図の左方向へライデンフロスト液滴が進むと考えられる。しかし、右方向にも力が生じているため、液滴サイズや滴下ポイントの変化など実験の条件によって、液滴は液滴下面と非平衡ポテンシャル構造間に存在する流体の流動に単純には従わず、逆方向に進むことも十分に考えられる。

次に、C 形状(直角が底面の一方の角)については、

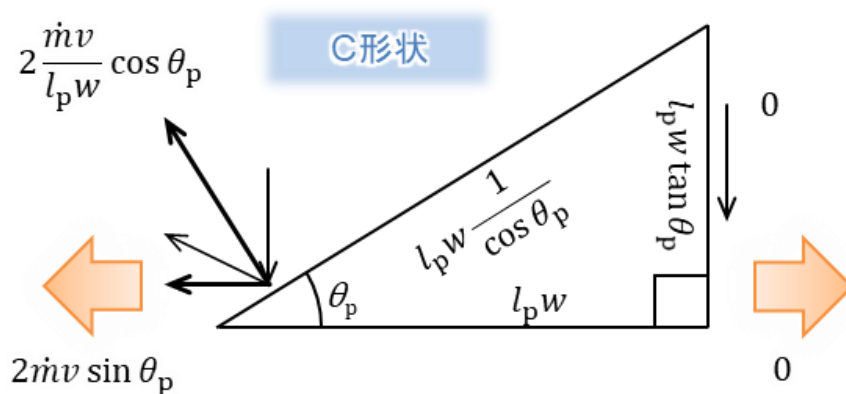


図 2.8 C 形状の関係図

$$2\dot{m}v \sin \theta_p \quad (6)$$

となり、右方向は壁面が垂直であることから力が 0 であり、B 形状の時と同様に考えれば液滴下面と非平衡ポテンシャル構造間に存在する流体に対して、左方向にのみ力が働く。つまり、液滴に対しても無駄なく力を伝達でき、一方向(斜面方向)にのみ動かすことが出来ると考えられる。

しかし、この理論だけで非平衡ポテンシャルにおけるライデンフロスト液滴動きを説明することは困難である。実際には蒸気膜の運動量のみでライデンフロスト液滴が動いているわけではなく、液体と高温壁面が接触して起こる突沸と呼ばれる現象や、先に説明したように、単純に液滴下面と非平衡ポテンシャル構造間に存在する流体の動きに液滴が連動しない場合、液滴下面と非平衡ポテンシャル構造間に存在する流体において流れが乱れたり等様々な現象が関係し液滴の進行方向は決定される。よって、本論ではこの関係式に加え、様々な観点から考察を行い、非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト液滴の挙動の現象解明に迫る。

本論においてここで推定したモデル通りに液滴が進む場合を順方向、逆になる場合を逆方向とする。

第3章 ライデンフロスト液滴の実験～水平～

3.1 実験概要

形の異なる波板基板を用い、非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の挙動に関する観測実験を行った。波板の形状、歯の傾斜角度、表面温度など様々なパラメータを変更し、非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の速度を計測した。これより、非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の速度にどのようなパラメータが関係しているのか、その関係性を明らかにする。

3.2 実験機器

本実験に用いた機器の構成と各説明を以下に示す。

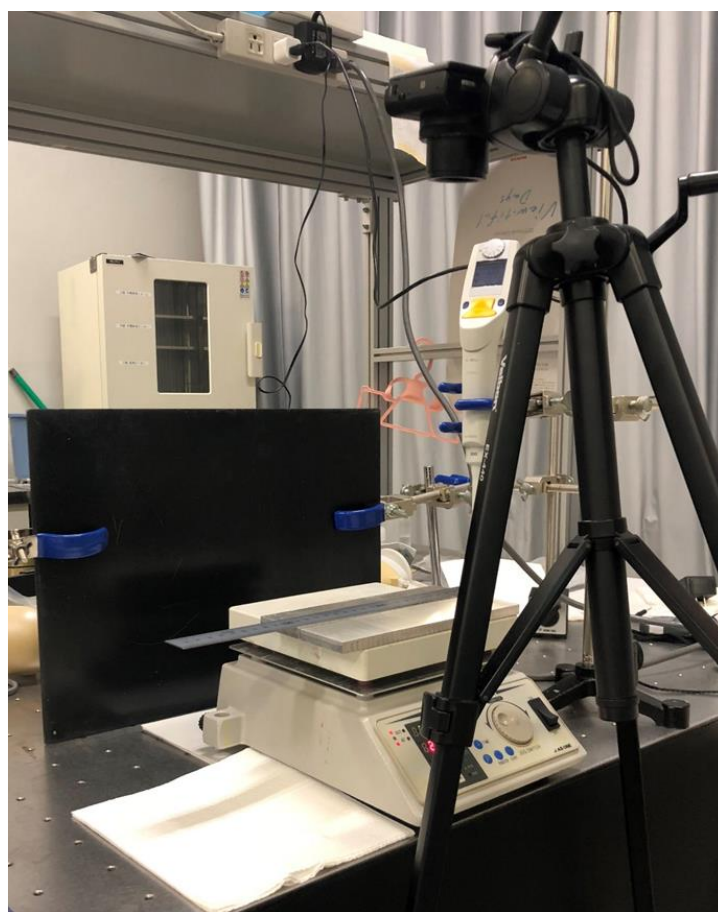


図 3.1 実験環境

まず、デジタル角度計を用いて実験系本体の水平を確認。次に、液滴をライデンフロスト状態にするために、プログラムホットプレート(アズワン HP-2SA)を用いて波板基板の加熱を行った。ここで、実際に重要となるのはホットプレートの設定温度ではなく、ライデンフロスト状液滴を走らせる基板表面温度である。そこで実験では、別途デジタル温度計(YOKOGAWA TX10)を用意し、波板基板温度を測定し、指定温度になるようにホットプレートの温度を調節した。



図 3.2 プログラムホットプレート(アズワン HP-2SA)



図 3.3 MYZOX デジレベルコンパクト

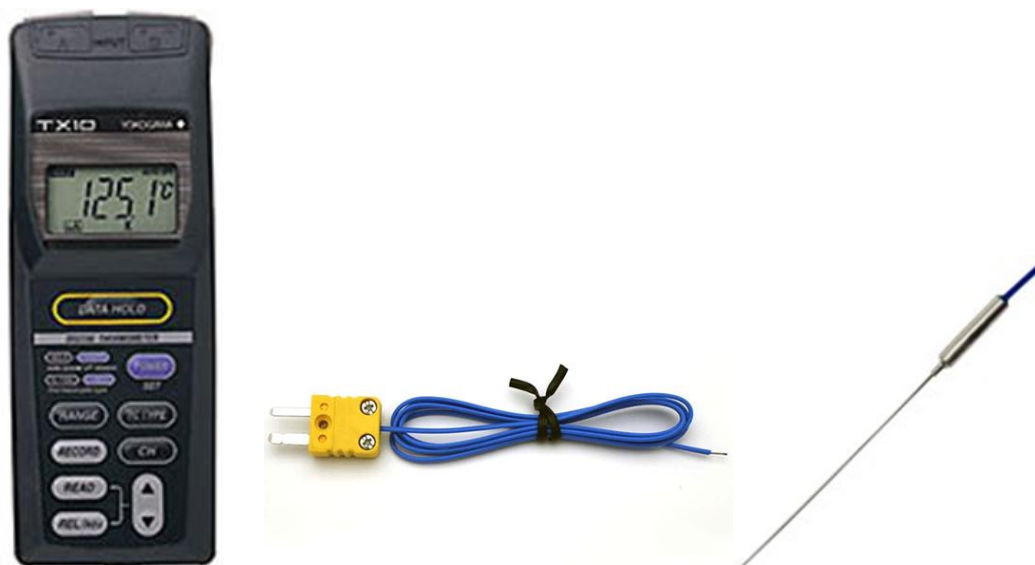


図 3.4 デジタル温度計(YOKOGAWA TX10)と使用熱電対

次に、基板上に指定量の液滴を滴下するため、2種類の電子ピペットを用いた。液滴径(液量)を変更した際に対応させるためと、用いた液種によって粘性が異なるため、チップを変更する必要があったためである。



図 3.5 電子ピペットと使用チップ

(左 : Eppendorf xplorer 右 : Eppendorf multipipette E3)

ライドンフロスト液滴の挙動記録には、コンパクトデジタルカメラ (SONY、DSC-RX100M4) を用いた。通常モードのままでは液滴像がぶれてしまい、鮮明な像をとることが出来なかったため、8倍スローモーション機能を用いて記録を行った。



図 3.6 コンパクトデジタルカメラ (SONY、DSC-RX100M4)

最後に、撮影したデータは windows media player を用いて、指定時間間隔 (0.0625 s) ごとに液滴の移動距離を計測し、中心差分法を用いて速度の算出を行った。

3.3 実験に使用した波板基板について

本実験では、2 パターンの形状をもった波板を用いて実験を行った。その中でも形状は固定したまま、角度[angle[°]]やピッチ(歯幅) [pitch[mm]]、高さ(height[mm])といったパラメータを変更した波板基板を計 12 種類用意(B1~6、C1~6)し、これらのパラメータによってライデンフロスト液滴の挙動にどのような変化が現れるのかに関して調査した。

まず、B 形状は三角形上部の角の角度(直角が液滴に最も近くにある)を 90° と固定した左右非対称形状のものであり、C 形状は三角形の底面の一角を 90° と固定した形状のものとなっている。それぞれの波板の形状を図 3.7、各パラメータを表 3.1 に示す。

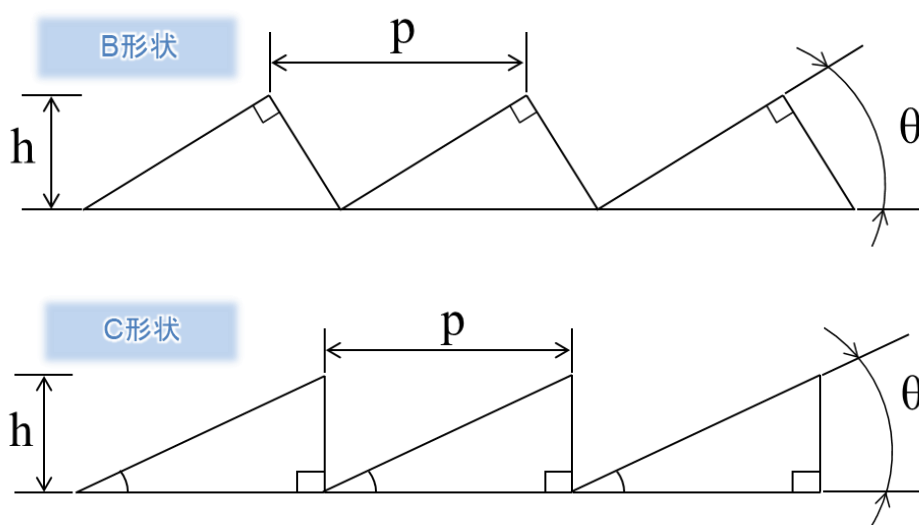


図 3.7 波板形状 2 パターン(B & C 形状)

表 3.1 波板基板の各種パラメータ

	pitch [mm]	height [mm]	angle [°]
B1	0.50	0.161	20
B2	0.75	0.241	20
B3	1.0	0.321	20
B4	0.50	0.217	30
B5	0.75	0.325	30
B6	1.0	0.433	30
C1	0.50	0.182	20
C2	0.75	0.273	20
C3	1.0	0.364	20
C4	0.50	0.289	30
C5	0.75	0.433	30
C6	1.0	0.577	30

3.4 実験手順

実験環境は既に図 3.1 に示したが、改めて測定概念図を合わせて図 3.8 に示し、実験手順を以下に示す。

1. ヒーターの上に実験対象となる波板基板をセットし、指定温度まで加熱する。この時、必要となる温度は波板基板の温度であるため、デジタル温度計にて波板基板の温度を測定し、それに合わせるようにヒーターの温度を調整する。
2. 指定温度まで達したら、電動ピペットで指定液量の液滴を滴下する。
3. カメラのスローモーション機能(8 倍スローモーション)を用い、波板基板上を走るライデンフロスト液滴を撮影する。
4. 撮影した動画より、液滴の移動距離を動画編集ソフト(windows media player)を用いて液滴滴下位置から液滴位置の距離を 0.0625 s ごとに記録し、このデータを元に中心差分法を用いて指定時間間隔ごとの速度を算出する。

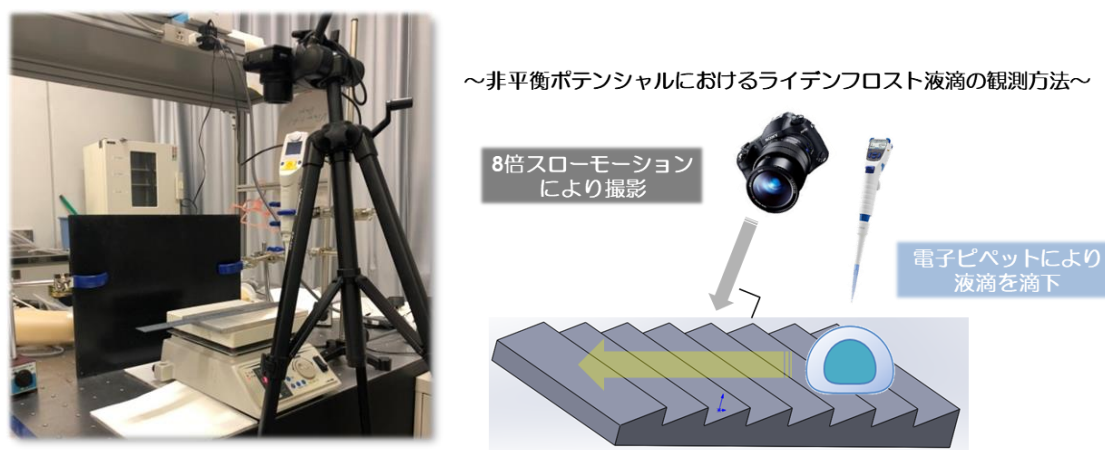


図 3.8 非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の実験環境

3.5 実験条件

本実験での実験条件を表 3.2 に示す。

表 3.2 非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の挙動観測の実験条件

Base type	B1～6, C1～6
Liquid type	D.I.water or methanol
Liquid volume [μl]	33.6 or 14.1
Droplet diameter [mm]	4 or 3
Surface temperature [$^{\circ}\text{C}$]	200～400
Measurement temperature interval [$^{\circ}\text{C}$]	25
Drip distance [mm]	10
Number of measurements [times]	5 (D.I.water 14.1 μl & methanol : 3)

液種は、超純水(33.6 μl 、直径4 mm)^[4]を基本として実験を行った。波板の温度は、平衡ポテンシャル上において超純水のライデンフロスト現象が起こる温度を基準に、200～400 $^{\circ}\text{C}$ までの間で 25 $^{\circ}\text{C}$ 間隔に実験を行った。必要に応じて液種をメタノールへ変更したり、液量(液滴直径)を変更させて非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の挙動観測を行った。

3.6 実験結果・考察

3.6.1 B形状での挙動

B形状の波板基板を用いての実験を行い、順方向に進んだデータより算出した各波板基板における速度を図3.9に示す。縦軸が速度、横軸が経過時間である。

まず、どの波板基板においても低温域(200℃～200℃後半)では速度が速い結果となり、特に初期加速が強いことがわかる。これは、「突沸」と呼ばれる現象に起因しているのではないかと推測する。突沸とは、液体の過熱現象により、沸騰が急激に発生して液体が飛び散る現象などのことである。非平衡ポテンシャル上における液滴の状態について、突沸が生じる場合と完全にライデンフロスト状となる場合に関する概念図を図3.10に示す。低温域ではライデンフロストが未完成で蒸気膜が薄いため、液滴を完全に浮遊させることが難しく、液滴の液体部分と波板基板表面が直接接触してしまい突沸が起こる。実際、低温域での実験では、液滴が壁面に直接接触し突沸が起こっているように、プツプツと音を立てながら少し跳ねるような様子で波板基板上を液滴が走っていた。

一方、300℃付近を超えてくると初期加速は低温域よりも低くなっており、高温になるほど速度が落ちついてくると見える。高温域では、ライデンフロストが完成し蒸気膜が厚く形成されるため、液滴を波板表面からより大きく離れて浮遊させることが可能となる。このため、液滴の液体部分と波板基板表面が直接接触しにくくなり、必然的に突沸が発生しにくくなる。実際の実験でも低温域の場合と異なり音を立て跳ねながら進んでいる様子もなく、滑らかに走っていた。

また、角度やピッチを変えた際にも液滴の速度に大きな変化があり、これらのパラメータがライデンフロスト状液滴の挙動に大きな影響を与えていることが分かる。基本的には、ピッチが大きくなるにつれて速度が減速。一方、角度を20°から30°に変更したB4～6に関しては、それぞれあまり相関した挙動が見られず、上述したように突沸の有無、ピッチ長、角度の他にも液滴の挙動に影響を及ぼすパラメータの存在が示唆され、さらなる調査、考察が必要である。

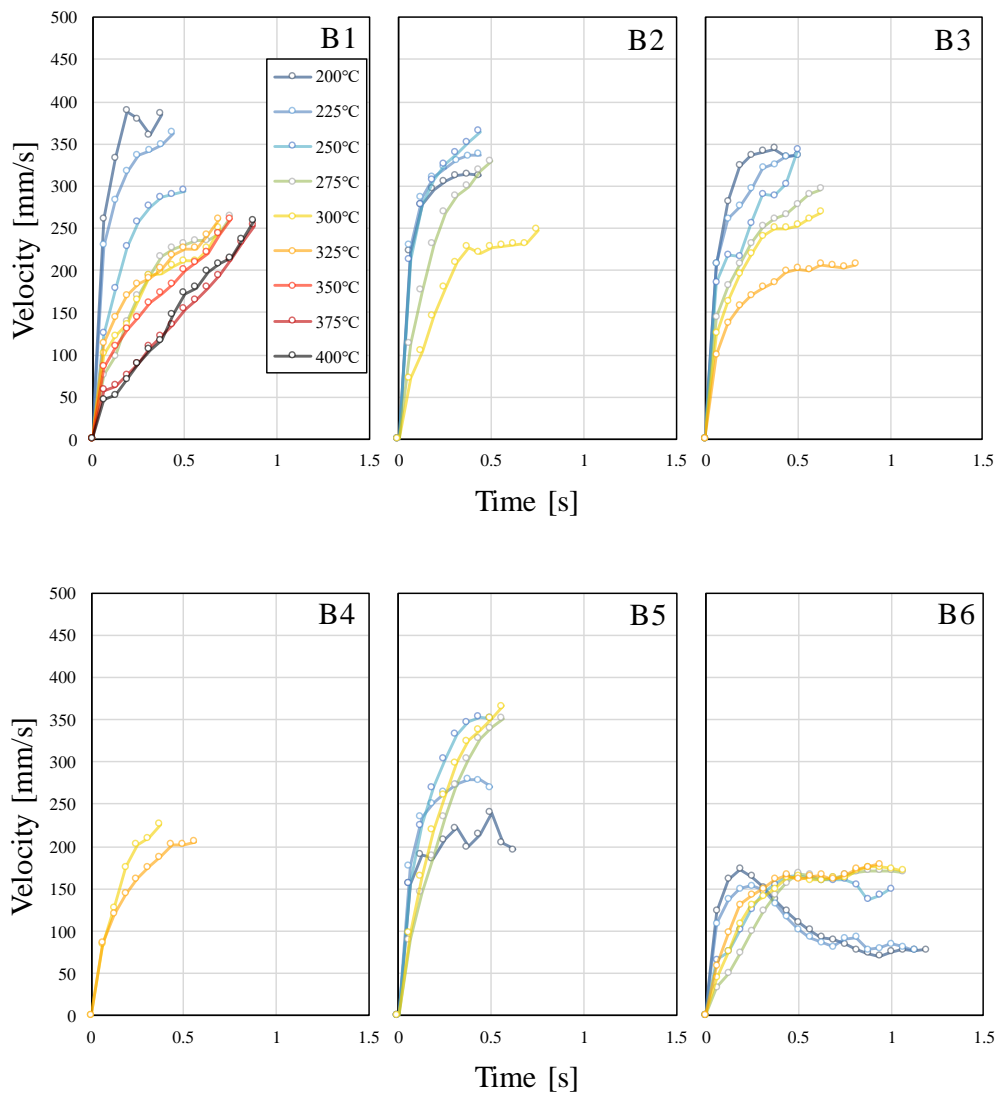


図 3.9 B1~6 の実験結果



図 3.10 突沸によるライデンフロスト液滴と波板基板の関係

次に、逆方向に進んだ結果を以下の図 3.11 に示す。

B1 に関しては、逆に進むことなく順方向のみだったため本節では対象としない。B4 を除いて、高温域でのみ逆方向に進む結果となった。これは第 2 章で前述したものも含めて、B 形状の場合、何らかの影響により、液滴に対して順方向に進もうとする力だけでなく、逆方向に進もうとする力が強まってしまうからであると推測できる。B4 を除いた波板基板において、300 °C 付近以降の高温域でのみこの現象が見られる。つまり、低温域においてこの現象が見られないということは、蒸気膜の厚さに応じて本現象が生じているといえ、温度変化による蒸気膜の厚さ変化について、詳しくは第 5 章で記述する。

ところで、B4 に関しては低温域においても液滴が逆方向に進むことが観測された。B1~3 に比べ角度が増し、非平衡ポテンシャルに対して液滴が接触する部分の左右の割合が同割合に近づいたことなどが原因だと考えられる。つまり、一方向への駆動力が小さくなり、滴下時の液滴本体の揺れや滴下位置によって逆へ進むことになった可能性などが考えられる。ピペットは固定しているものの、ピペット本体のボタンを押すと同時に液滴が滴下される。よって、今後はボタンのリモートやタイマー式を用いた滴下によって、液滴滴下時の揺れ等を軽減して実験出来るようにしていくべきである。

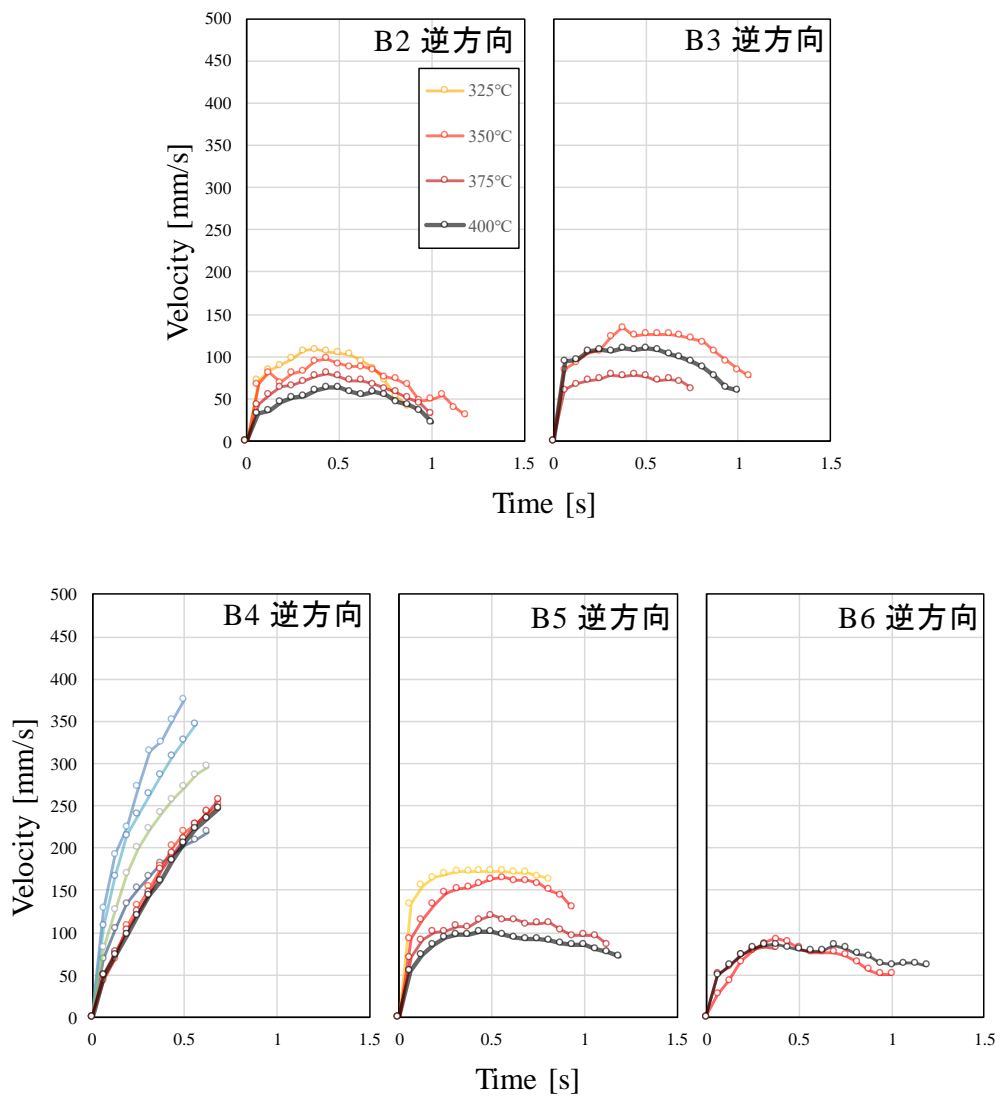


図 3.11 B2~6 の実験結果(逆方向)

3.6.2 C形状での挙動

次に、C形状の波板基板を用いて実験を行った。まず、順方向に進んだデータより算出した各波板基板における速度を以下の図 3.12 にまとめた。

まず、B形状の場合と同様に、どの波板基板においても低温域(200 °C~200 °C中盤)では、突沸の影響により初期段階における加速が非常に大きく、速度が一気に上昇している。この点に関してはB形状と同様なことから、どのような非平衡ポテンシャルであっても同じ現象が見られるのではないかと推測される。

次に、中温度域(200 °C後半)を超えてくると速度変化の傾向に違いが出始め、高温域(300 °C付近以降)では速度が落ちついてきている。これも、基板温度が上昇することによって、蒸気膜が厚くなり基板と液滴の直接的な接触の機会が減ったことから、突沸が原因と考えられる。

これらの現象が顕著に見られるのが C3 形状を用いた時である。低温域では突沸により滴下直後一気に加速し、この形状を用いた時の最高速度を記録した。また、温度が上昇するに伴って、ライデンフロストが発達し、突沸の影響が無くなり、速度が低下している様子がよく分かる。

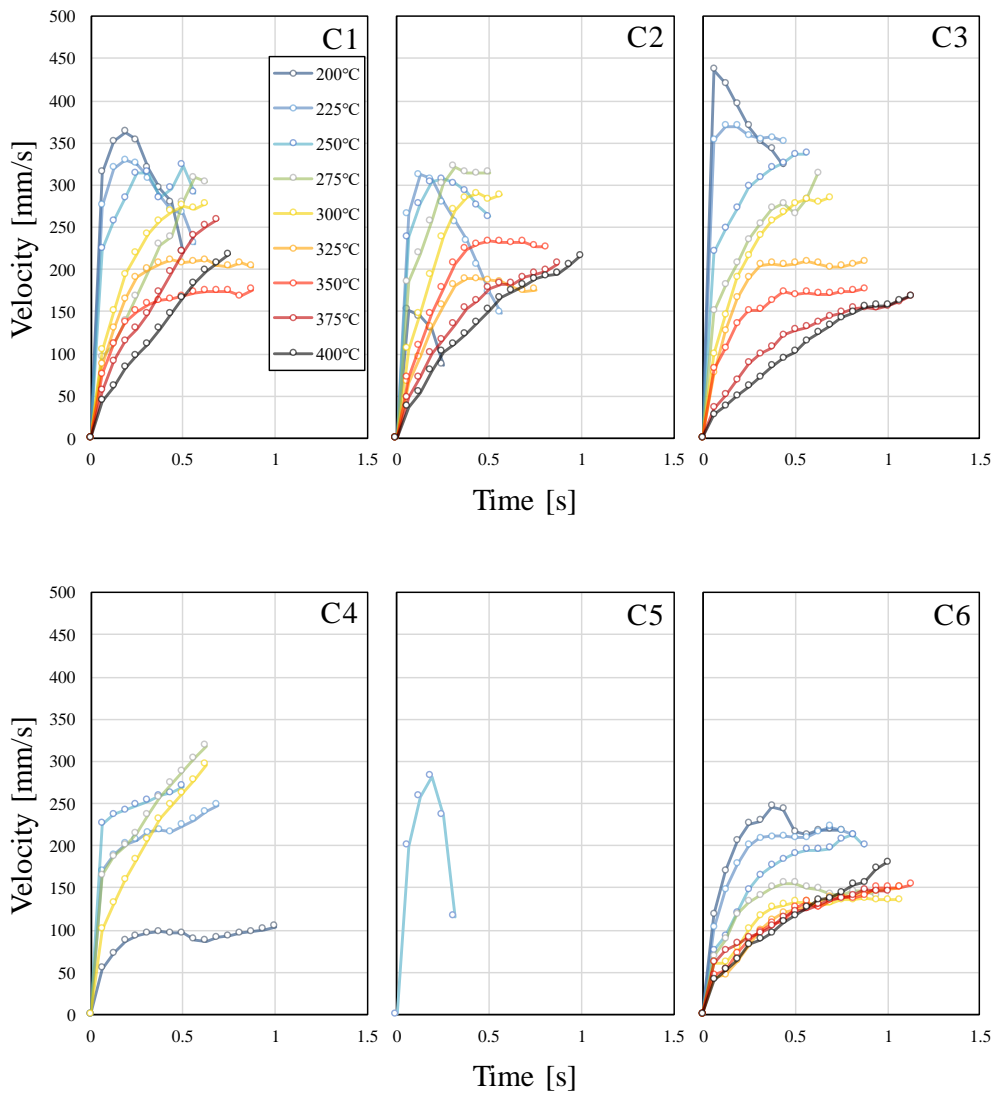


図 3.12 C1~6 の実験結果

次に、C形状の中でも例外として逆方向に進んだ結果のものを以下の図 3.13 に示す。C形状において逆方向に進んだのは、C4,C5 の 2 基板であった。特に C5 に関しては全温度域で逆方向に進む結果となった。

まず、C4 基板について。本基板で逆方向に進んだのは高温域のみであった。つまり、蒸気膜が十分に厚く形成された時のみ液滴が逆方向に進む力が働いていることが分かる。したがって、C4 形状を用いた時、液滴と非平衡ポテンシャル間に存在する蒸気は、単純に力を得て長辺方向へ流動せず、例えば、渦巻き、液滴下面で逆方向へ向くなどして、それに伴って液滴も進行方向が逆になるのではないかと考えている。

そして、C5 基板について。本基板では、全温度域において逆方向に液滴が進んだ。しかし、後述するが液種をメタノールに変更して実験した際に逆方向に進むことはなかった。つまり、液種違いによる液滴の質量や、形成される蒸気膜の成分の違いが関係していると考えられ、今後調査が必要である。

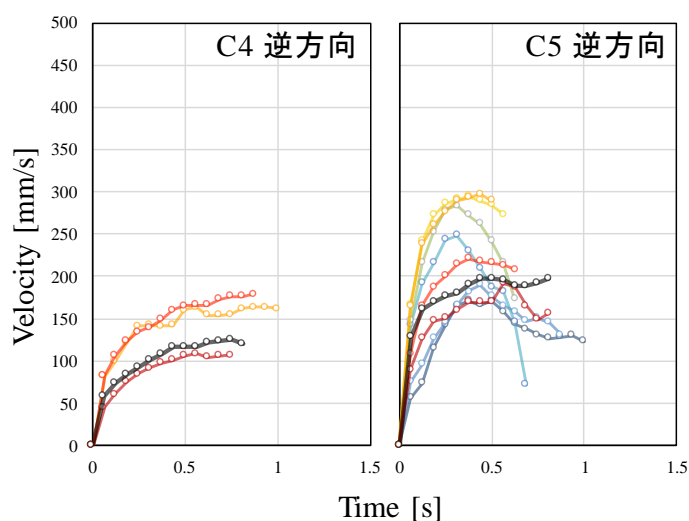


図 3.13 C4,C5 の実験結果(逆方向)

3.6.3 液種変(メタノール)による挙動

ここでは、液種によって高温に加熱された非平衡ポテンシャル上に滴下した液滴がどのような挙動を示すのかに関して調査した結果を図 3.14 に示す。波板基板は B2,B3、C2,C3,C5,C6 を用い、超純水を用いた実験において突沸による影響が少ない温度域を基準に、実験温度範囲を 225 °C~275 °Cに絞り、液滴直径(液量)を 4 mm に固定して実験を行った。

まず、この実験結果から、超純水を用いた場合と異なり突沸による急激な加速が見られないことが分かる。これは、メタノールが超純水に比べ沸点が低く、また密度が小さいため軽く、ライデンフロスト開始温度が低いからであると考察する。沸点が低いと、測定温度との差を大きくすることが出来るため蒸発量が多くなる。また、密度が小さいと、同じ体積の液滴であっても軽くなり浮遊しやすくなる。つまり、メタノールを用いた場合、水を用いる場合よりも液滴下面と非平衡ポテンシャル間の蒸気膜が厚くなり、当初予測した通りの挙動(2.4)となり、緩やかな加速を得られた速度変化を示していると考えられる。

また、どの波板基板においても温度変化に対してあまり速度変化が見られない。これは、前述したとおり、滴下した液滴は既に十分な厚さの蒸気膜が形成されたライデンフロスト状態にあり、波板基板からの温度の影響を受けづらくなっていることが原因として考えられる。

ところで、C5 形状では他のパラメータの基板とは少し違った挙動が確認された。C5 形状は超純水を用いた時、全温度域において逆方向に進む結果となった基板である。超純水とは違い順方向に進むものの、すぐに減速してしまうことから、順方向に進んでいるが逆方向への力が加わっている可能性が考えられる。さらに長い区間での実験を行うことで、いずれ速度がゼロになり、最終的には逆方向に進むこともあり得るのではないかと考えている。本実験系の関係で、現状はこれ以上の区間での計測が不可能なため、今後、実験系を整え改めて調査したい。

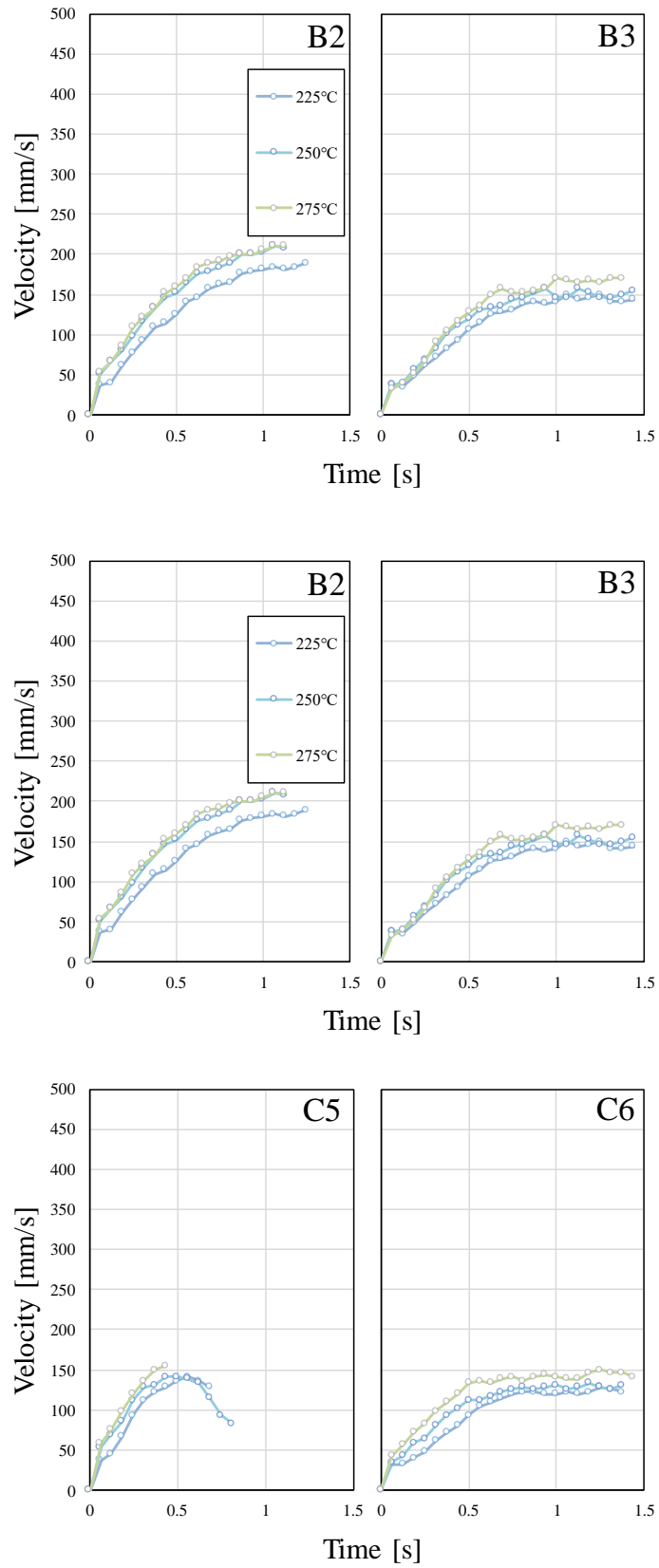


図 3.14 B2,B3,C2,C3,C5,C6 の実験結果(メタノール 直径 4 mm)

3.6.4 液滴径変更(液量変更)による挙動

ここでは、異なる径の液滴を非平衡ポテンシャル上に滴下するとどのような挙動が見られるかについて議論する。

超純水の径違い(3 mm)の結果を図 3.15、メタノールの径違い(3 mm)の結果を図 3.16 に示す。実験条件は液種違い時と同条件である。

まず、超純水についてグラフを見てみると、液滴径が 4 mm の時と比較しても全体的に速度にそこまで大きな差は生じていないことが分かる。しかし、B2、B3 形状については 3 mm 時の方が初期加速が強く、初速度変化に違いが見られた。また、温度ごとの速度変化も大きな違いが見られた。これは、液滴径が小さくなると低温では、液滴下面と非平衡ポテンシャル構造が接触する面積は相対的に小さくなり(面積比 9/16)、受け取るエネルギーも小さくなる可能性が高いが、体積比は小さくなり(体積比 27/64)重さも軽くなるため大きく加速される。一方、基板温度が高くなり、ライデンフロスト効果により液滴下面と非平衡ポテンシャル間の蒸気膜が発達してくると、その液滴の軽さのため、蒸気膜厚さは液滴径が大きい時よりも小さい時の方が厚くなると考えられる。そのため、このような挙動が見られたのではないかと推察される。

次に、メタノールについてグラフを見てみると、液滴直径を 3 mm に変更したことで、どの基板においても速度が遅くなり、加速も緩やかになっている様子が見られる。これは超純水の時と同様であるが、液滴径(液量)が小さくなることで、液滴本体が軽量化されたために見られるのではないかと考えられる。ただし、メタノールでは超純水の時と異なり、ライデンフロストが十分に発達している温度域であるため、基板温度の上昇により蒸気膜による浮遊高が高くなることで熱の移動が阻害され、速度が遅くなっているのではないかと考えている。

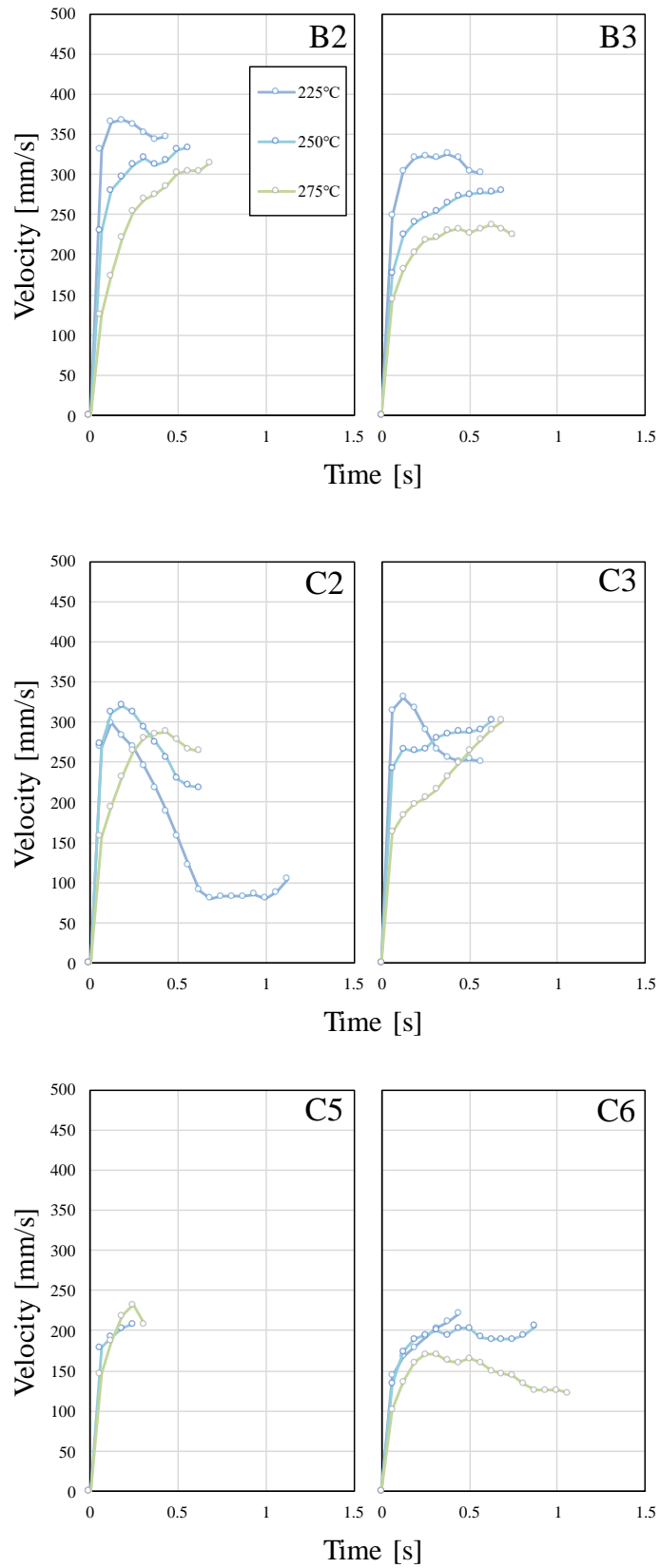


図 3.15 B2,B3,C2,C3,C5,C6 の実験結果(超純水 直径 3 mm)

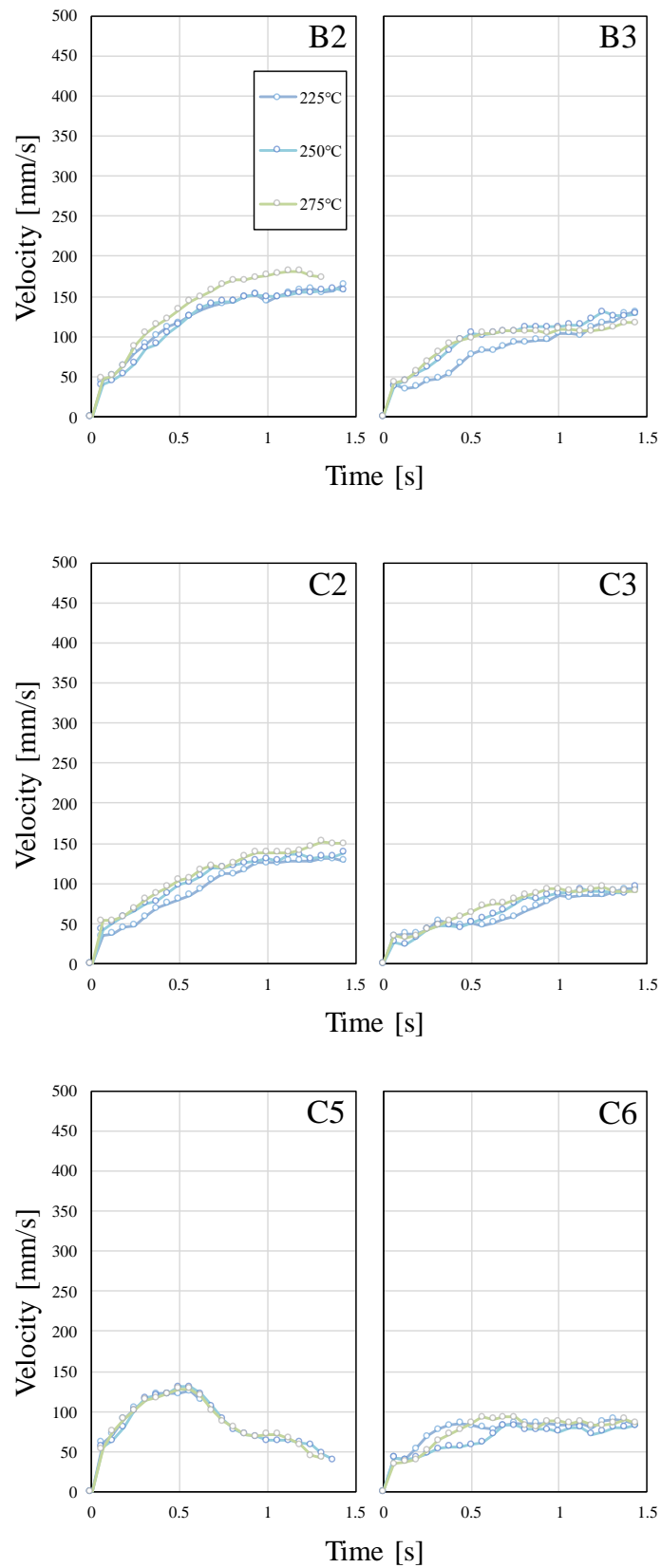


図 3.16 B2,B3,C2,C3,C5,C6 の実験結果(メタノール 直径 3 mm)

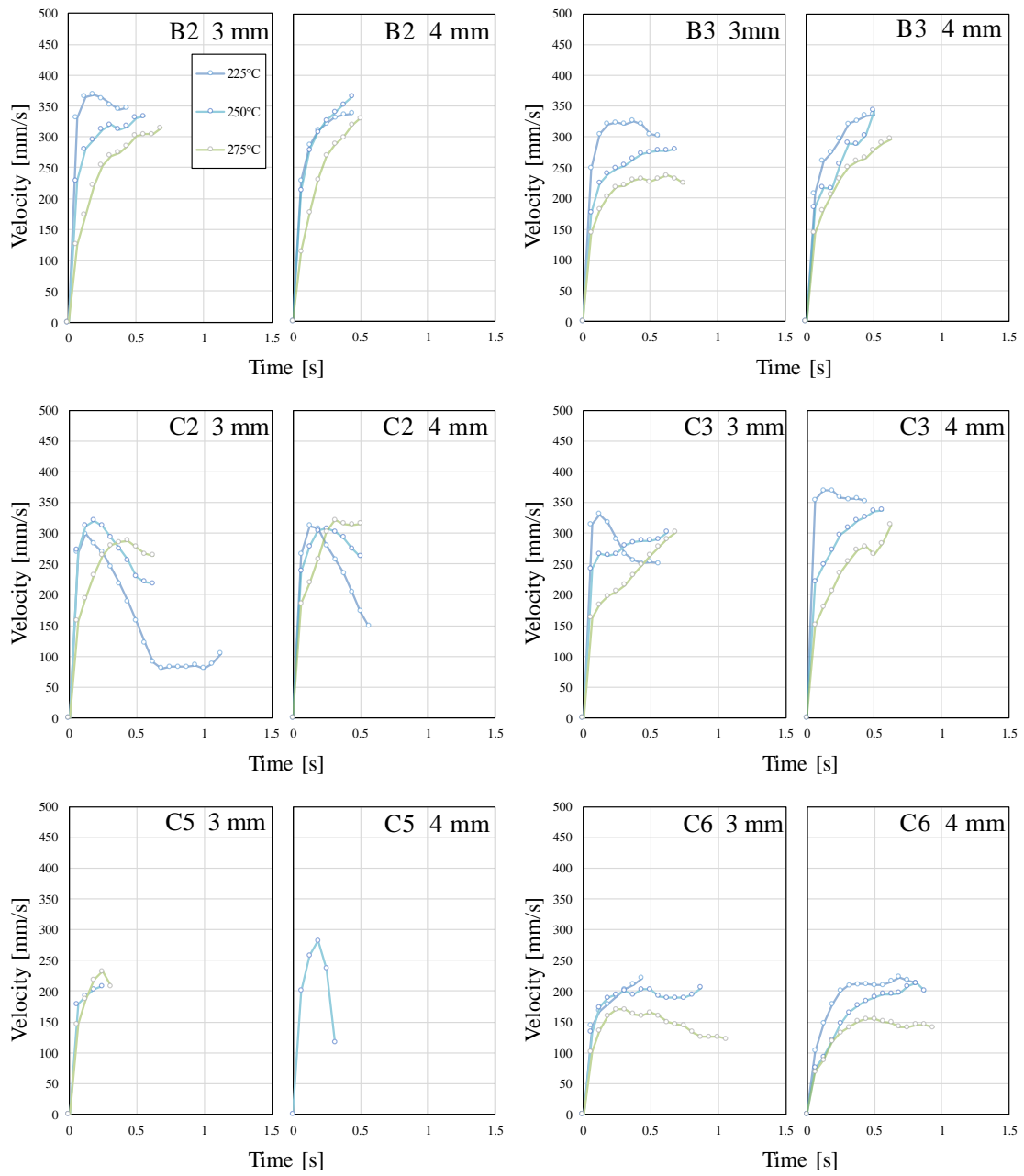


図 3.17 B2,B3,C2,C3,C5,C6 の実験結果(超純水 直径 3 mm と 4 mm の比較)

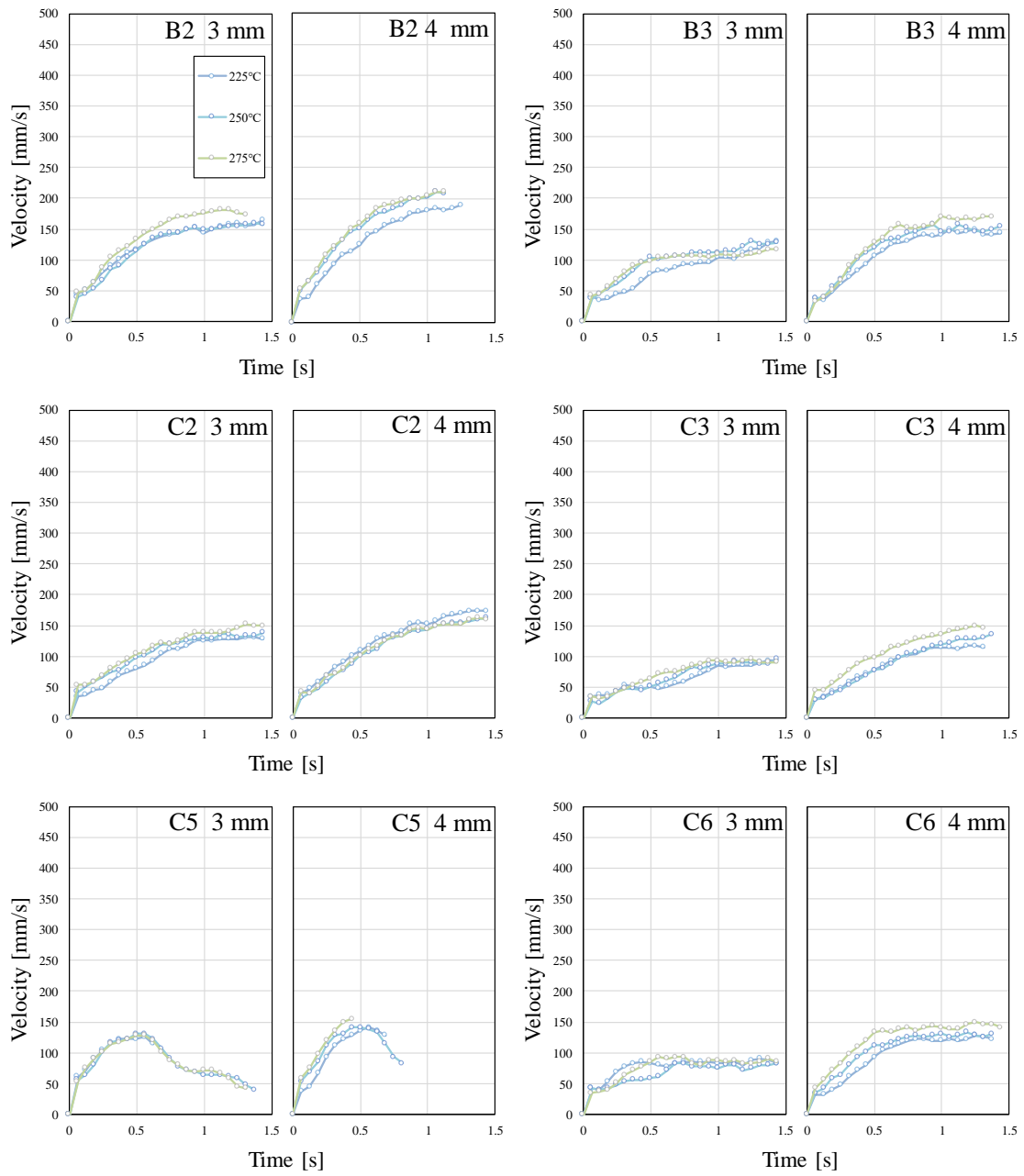


図 3.18 B2,B3,C2,C3,C5,C6 の実験結果(メタノール 直径 3 mm と 4 mm の比較)

3.7 まとめ

本章では、基板、液種、液滴径(液量)、温度等を変更し、水平時の高温に加熱された非平衡ポテンシャルに対し液滴を滴下した際の挙動について調査を行った。まず、超純水 4 mm について B 形状においては、特に高温域で逆方向に進むこと現象が顕著に表れ、この現象解明が非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト現象の解明に向けた重要なカギとなってくると考えている。C 形状においては、例外はあったものの、基本的には順方向へ進む結果となり、我々が構想した理論(2.4)に沿った動きが確認できた。また、どの形状においても低温域において突沸の影響が非常に大きく関係しており、鋸歯面状非平衡ポテンシャルと突沸の関係性を深く追求していく必要がある。

一方、液種や液滴径(液量)を変更して実験を行った場合、液量や密度による液滴本体の質量の変化によって、非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の挙動に違いが出ることを確認され、さらに他の液種等を用いて実験を行うことで、さらなる発見があることが期待される。

第4章 ライデンフロスト液滴の実験～基板傾斜込み～

4.1 実験概要

実験系本体に傾斜角をつけることによって、ライデンフロスト状液滴の登坂時における速度算出と登坂可能角度の検討を行った。基本的概要は水平時と同様とし、非平衡ポテンシャル上におけるライデンフロスト状液滴の速度や挙動にどのようなパラメータが関係しているのか、その関係性を導く。

4.2 実験手順

まず、実験系本体に傾斜角をつける。この際、ヒーターをデジタル角度計を用いて測定した指定角度にした。その後の方法は水平時と同様として実験を行った。

4.3 実験条件

本実験での実験条件を表 4.1 に示す。液種は、超純水とメタノールを用いて行ったが、メタノール液滴では登坂が出来ないことが判明した。そのためここでは、超純水(33.6 μl 、直径4 mm)に限定して報告する。波板の温度は、平衡ポテンシャルにおいて超純水のライデンフロスト現象が起こる温度を基準に、200 $^{\circ}\text{C}$ ～375 $^{\circ}\text{C}$ までの間で 25 $^{\circ}\text{C}$ 間隔に実験を行った。そして、最も登坂の可能性のあった C3 形状については傾斜角 6 $^{\circ}$ まで実験を行った。

表 4.1 非平衡ポテンシャルにおけるライデンフロスト液滴の実験条件(傾斜込み)

Base type	B1～6, C1～6
Liquid type	D.I.water
Liquid volume [μl]	33.6
Droplet diameter [mm]	4
Surface temperature [$^{\circ}\text{C}$]	200～375
Measurement temperature interval [$^{\circ}\text{C}$]	25
Drip distance [mm]	10
Number of measurements [times]	5
Corrugated board angle [$^{\circ}$]	1~3 (C3:1~6)

4.4 実験結果・考察

4.4.1 B形状での挙動

B形状での実験結果を図4.1に示す。B形状ではB4~6は登坂しなかったため、B1~3のみの結果となっている。

まずB1形状について、この形状の時のみ傾斜角1°時に高温領域による登坂が確認できた。傾斜角1°では200℃と225℃を除いて加速し続けていた。つまり、傾斜に対して液滴が持つ駆動力の方がまだ勝っており、さらに長い区間の登坂も期待できる。2°、3°になると高温領域での登坂が確認できなくなり、速度も傾斜が急になるにつれて減速していたことが分かる。

次にB2形状について、どの傾斜角においても高温域での登坂は確認されなかった。またこの形状を用いた時、低温域の中で、200℃の挙動が他の形状を用いた時と異なり、初速度それほど速くならないことが確認された。これは、基板パラメータの変更に伴い、基板と液滴接触面に違いが生じ、駆動力が得られなくなったことが考えられる。

最後に、B3について、高温域を除いた温度域で登坂は可能であった。しかし、B1形状と比較すると、どの傾斜角においても低温度域での減速が緩やかであった。加えて、突沸による加速も緩やかであった。また、B2形状ほど顕著ではないが同様に、低温域において200℃は、225℃や250℃に比べ初速度が小さいことが確認できる。

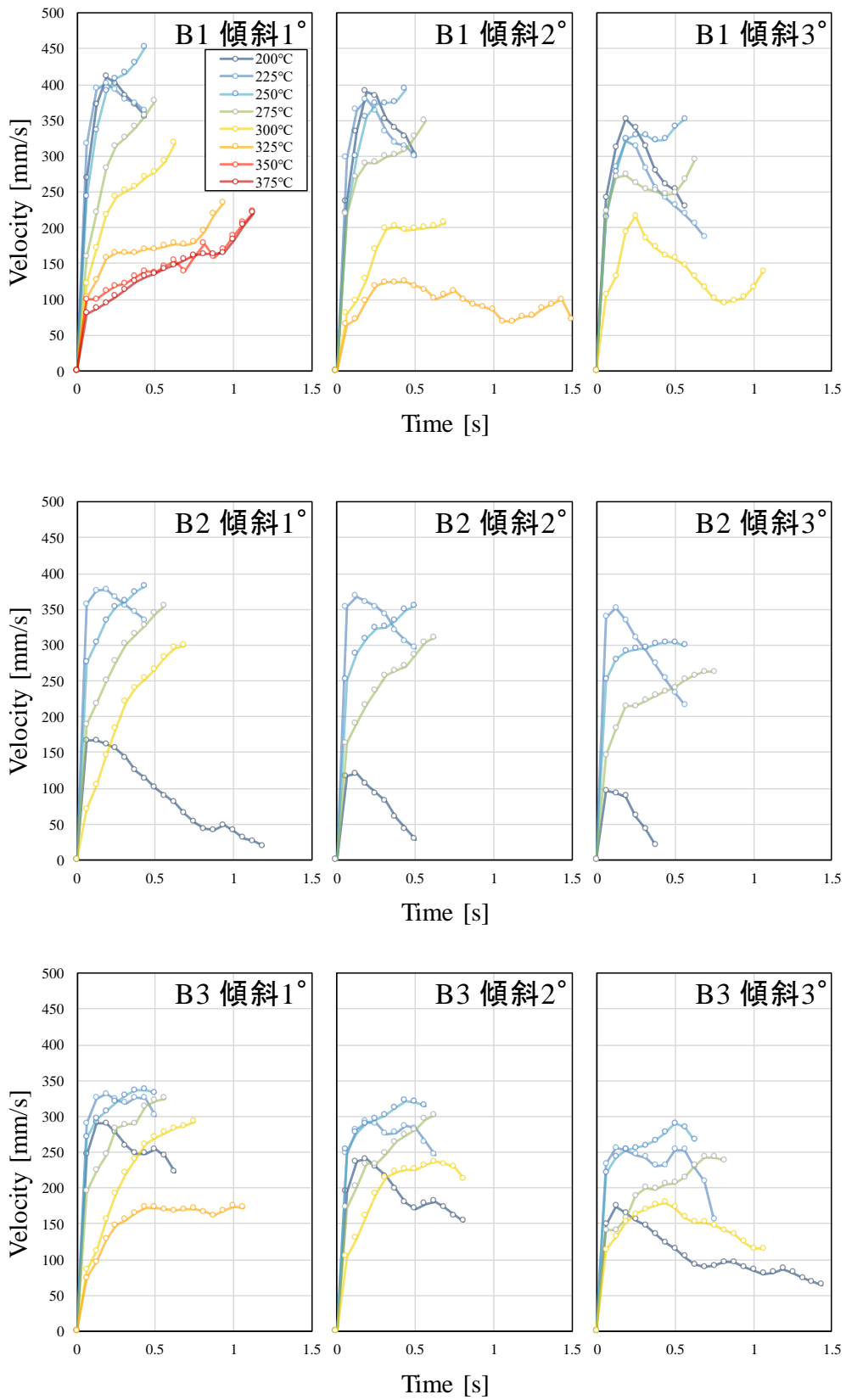


図 4.1 B1~3 の実験結果(傾斜込み)

4.4.2 C形状での挙動

C形状での実験結果をC1~3までを図4.2、C4~6までを図4.3に示す。

C1形状では、高温域での登坂は不可能であった。どの傾斜角においても登坂しているといえたのは275°の時のみであった。低温度域では登坂はしたものの、突沸後にすぐ減速を始めており、登坂しているとは言い難いものであった。

次にC2形状でも、低温域での登坂はC1と同様なものであった。違いは275℃の時に、速度と速度変化のパターンに大きな違いがあった。初期加速が大きく、その後減速といった変化であった。したがって、B2形状では275℃時にも突沸の影響が大きく表れているのではないかと考えられる。つまり、形状によって、突沸が起こる温度に違いが出てくることが推測される。

C3形状は、全基板中どの傾斜に対しても最もよく登坂する結果であった。傾斜角1°時、高温域ではほぼ等速に近く、傾斜角2°時でも中温度域での加速や速度維持が見られた。これは、基板に関する各パラメータと液滴のパラメータがうまくマッチし、蒸気膜の移動がスムーズに行われているからであると考えられる。

C4形状の場合は、200℃ではほぼ登坂せず、275℃のみで登坂が見られた。初期加速後は直線的な速度変化であり、他の基板とは違った速度変化パターンとなった。つまり、基板と液滴のエネルギー収支のパターンに違いが出ていると考えられる。

C5形状については、この基板ではどの温度域でも登坂しなかった。

C6形状については、突沸の影響は小さく、速度変化は放物線を描くような変化であった。

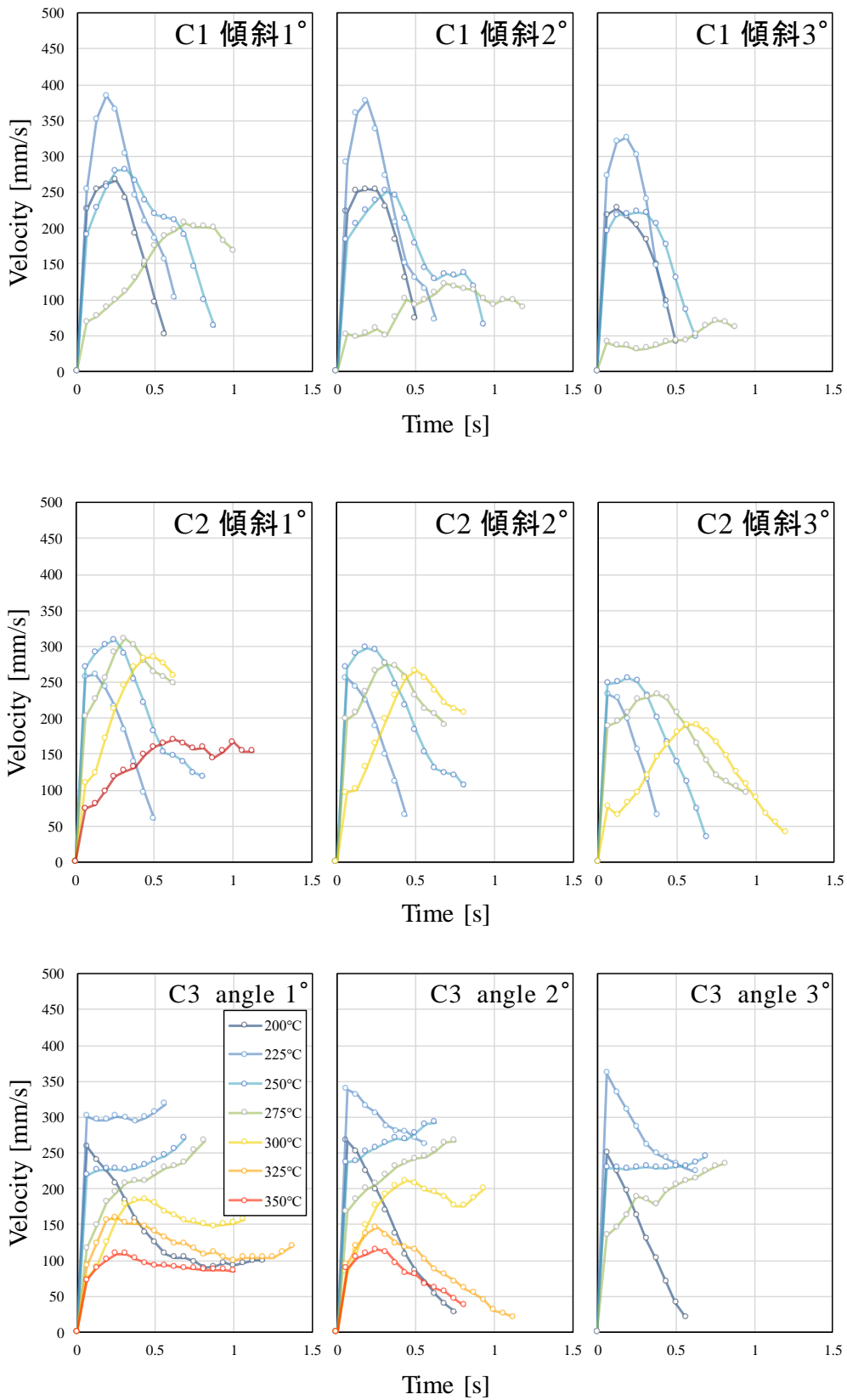


図 4.2 C1~3 の実験結果(傾斜込み)

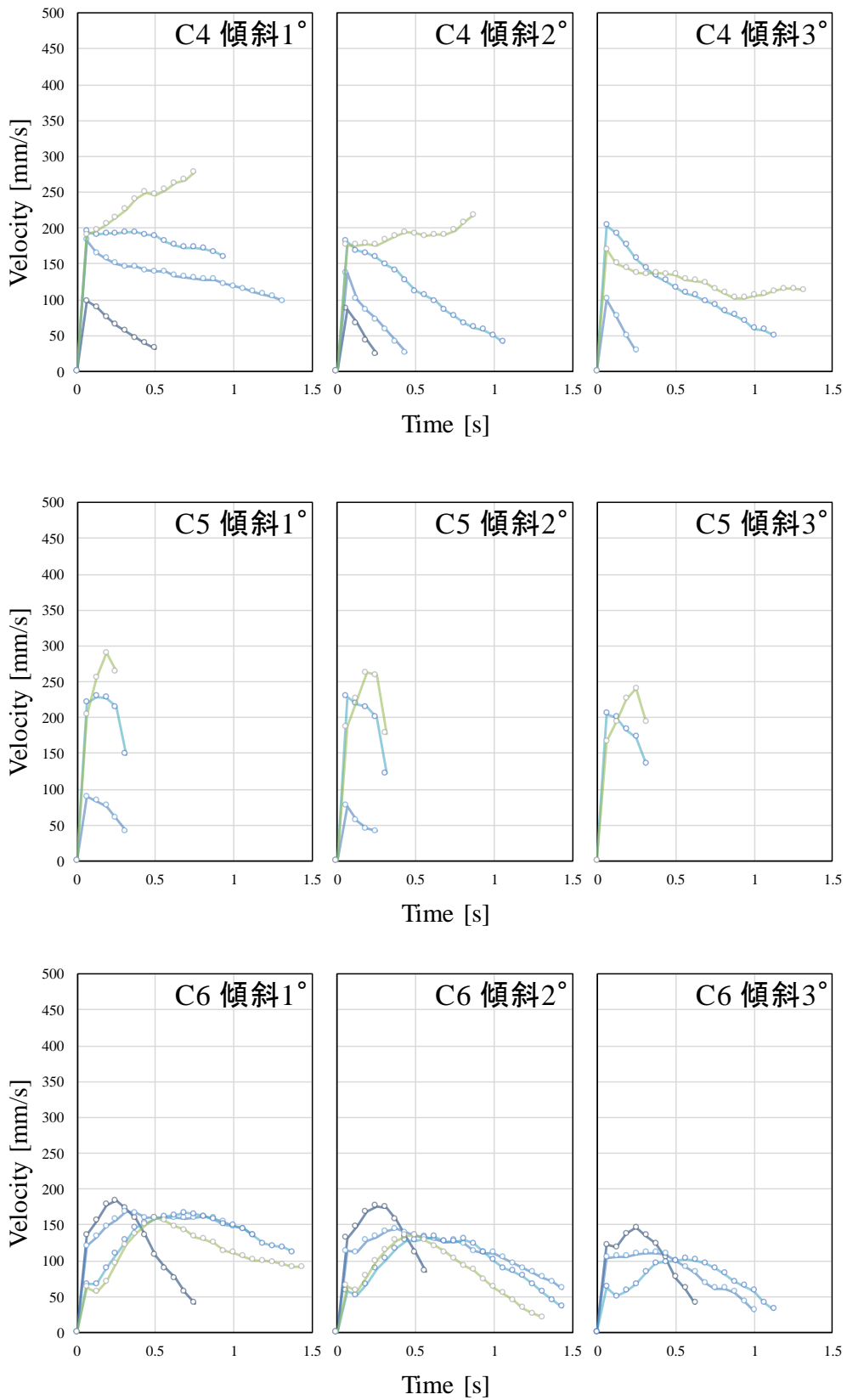


図 4.3 C1~3 の実験結果(傾斜込み)

4.4.3 C3 形状について

最も登坂の可能性を感じた C3 形状についてさらに傾斜角をつけて実験を行った。C3 形状の傾斜角 1~6° の実験結果を図 4.4 に示す。登坂は 6° まで確認することが出来た。速度に関しては、傾斜角がある分速度が遅くなる結果となった。高温域で登坂可能だったのは 2° までであった。これは先と同様、高温域ではライデンフロストが十分に発達しており、蒸気膜が厚く完全に浮遊しているため、傾斜に対して滑り落ちてしまっていることが考えられる。また、全体的に特にしっかりと登坂していたのは中温度域の 275 °C の場合であり、6° では登坂出来なかったものの、突沸の影響が少ないながら登坂していた。つまり、この温度付近では低温域でみられるような液滴が基板に接触して突沸し登坂するようなことはなく、この温度付近が最もライデンフロスト効果から最も強く登坂力を得られ、登坂可能角度を大きくすることが出来るということが分かる。加えて、傾斜角 4°、5° 時、275 °C では液滴がほぼ等速で登坂しており、この条件近傍でエネルギー収支のバランスが取れているのではないかと考えられる。

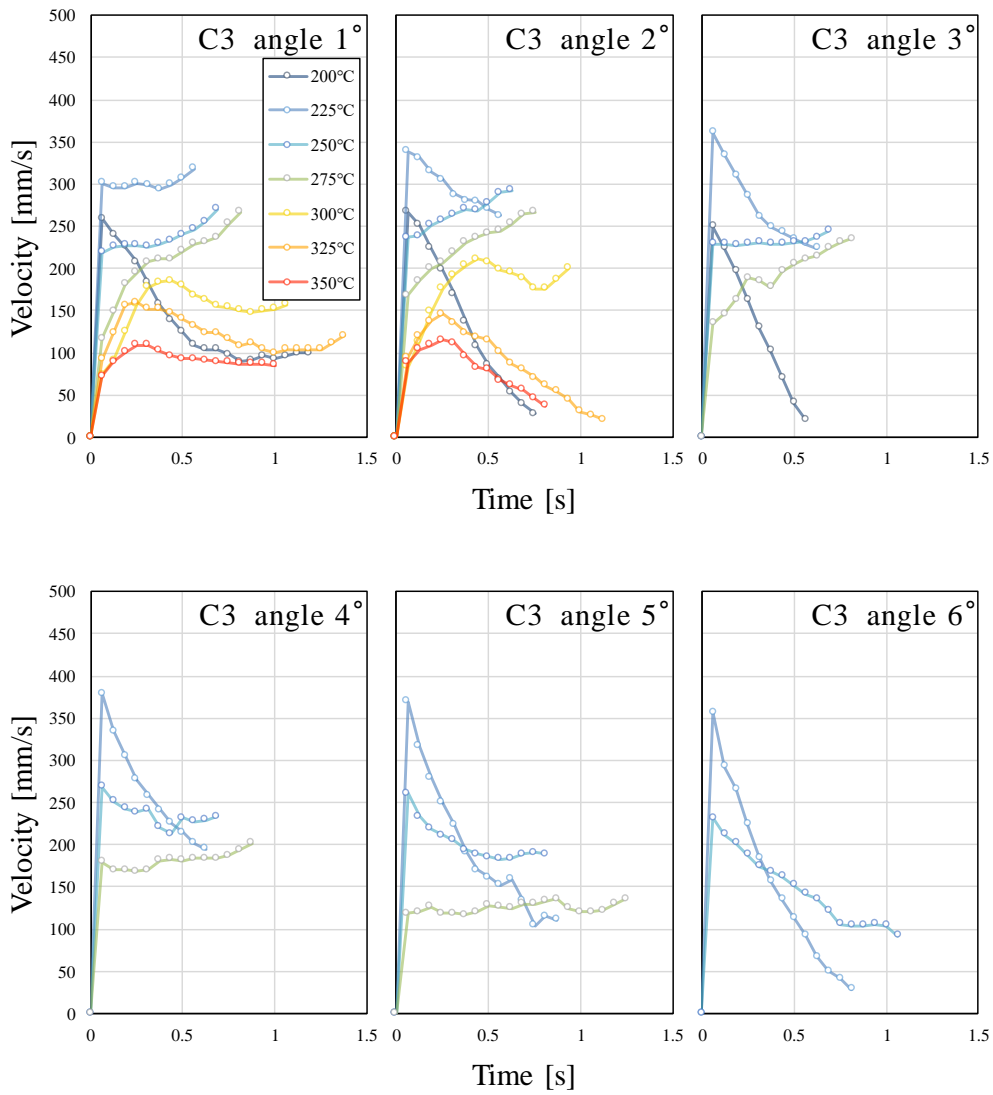


図 4.4 C3 の実験結果(傾斜 1~6°)

4.5 まとめ

本章では、基板傾斜をつけた際の高温に加熱された非平衡ポテンシャルに対し液滴を滴下した際の挙動について調査を行った。B形状においては、温度変化に伴った規則性のある挙動というものはあまり確認されず、逆方向への力を踏まえて考えていくことが重要であることが分かった。C形状においては、特にC3形状において登坂の可能性が感じられ、実際に本実験条件で6°まで登坂を確認することが出来た。基板本体に傾斜をつけることによって、滴下した液滴下面と接触する基板表面の接触角が変わったことと、流動していく蒸気が衝突するであろう壁面(三角形の短辺側)との接触角が変わったこと等が、水平時とは少し異なる挙動を見せた要因の一つとして考えることができ、これらの関係性を解明していくことが今後必要である。

第5章 波板基板上を走るライデンフロスト液滴と基板間の実験

5.1 概要

これまで、高温の非平衡ポテンシャルを有する基板上に液滴を滴下した時、低温域では突沸、つまり液滴と基板が直接壁面に接触することで液滴が駆動し、高温域ではライデンフロスト効果による影響、つまり液滴下面と基板間に蒸気膜が形成され、その流動に影響されるように液滴が駆動するということが予想出来るような実験結果を得られた。そこで本章では、これらについて実際に液滴が非平衡ポテンシャル上をどのような状態で挙動しているのかを観測した。

5.2 実験方法

接触角計上にヒーターと基板をセットし、角度計を用いて系本体が水平であることを確認後、指定温度まで加熱する。この時、先の実験同様、重要となるのは基板表面温度であるため、温度計にて基板表面温度を測定し、それに合わせる形でヒーターの温度を設定した。加熱後、基板上に電子ピペットを用いて液滴を滴下し、基板上を走るライデンフロスト液滴の様子を、接触角計に搭載されたカメラを用いて撮影した。接触角計のカメラは基板側面に配置し、液滴と基板の間を横から撮影した。

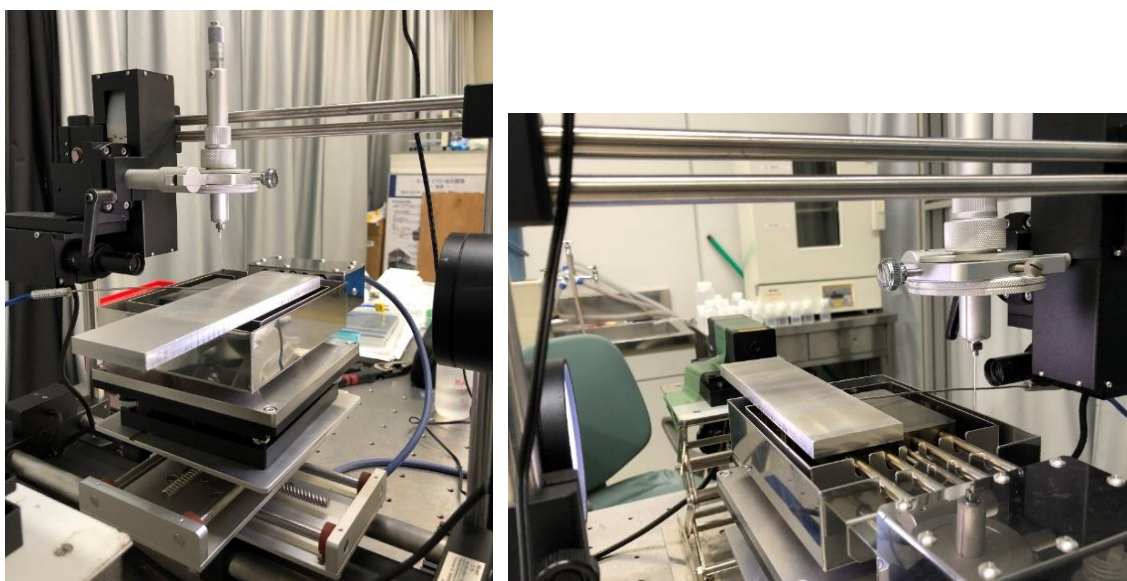


図 5.1 接触角計を用いた実験系

5.3 実験条件

本実験では、高温の非平衡ポテンシャル基板に対し滴下した液滴の挙動に関して、温度変化に伴う速度変化が最も大きく見られ、我々が非平衡ポテンシャル上に滴下した液滴がどのような挙動を示すのかに関して構想した理論(2.4)、つまり、蒸気膜の厚さが最も関係しているのではないかとすることを最もよく反映している C3 形状の波板基板を用いて実験を行った。液種は超純水(液滴径 4 mm、液量 33.6 μl)を用い、200 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$ まで 50 $^{\circ}\text{C}$ 間隔(低温域では 25 $^{\circ}\text{C}$ 間隔)で実験を行った。実験条件を表 5.1 に示す。使用した波板基板を図 5.2 に示す。

表 5.1 実験条件

Base type	C3
Liquid type	D.I.water
Liquid volume [μl]	33.6
Droplet diameter [mm]	4
Surface temperature [$^{\circ}\text{C}$]	200~400
Measurement temperature interval [$^{\circ}\text{C}$]	50 or 25



図 5.2 使用した波板基板(C3 形状)

5.4 実験結果・考察

実験では、200 °C～400 °Cの温度域で観測したが、低温域(225 °C)と高温域(400 °C)でそれぞれ特徴的な挙動が見られた。低温時と高温時における実験結果を図 5.3、拡大図を図 5.4 に示す。

まず、低温時は液滴の形状は基板の鋸歯面に液体が入り込むように変形していることが分かる。球体形状を維持することなく基板上を走っている。また、画像よく見ると、低温時の液滴の浮遊高の低さも見て取れる。つまり、ライデンフロストが未完成で蒸気膜が薄く、液滴が完全に浮遊しきれておらず、液滴が基板の形状に沿った変形起きているといえる。

つまり、液滴の液体部と基板との接触面積が大きく、多くの熱が液滴に伝わり、熱の伝熱量が多いため突沸が起これ、非平衡ポテンシャル構造の形状に反発した方向へ力が加速され、また、熱の伝わりの偏りなどにより、液滴が振動しているのではないかと考えられる。

次に、高温時の液滴は比較的丸い形状を保ったまま基板上を走っていることが分かる。低温時と比較して液滴の浮遊高も非常に高い。液滴の液体部と基板との接触部分は鋸歯面の頂点付近のみとなっており、基板形状に液滴が入り込むといったことはない。つまり、基板と液滴の液体部分の接触面積が非常に小さく、熱の伝熱量は低温時より格段に少なくなっている。したがって、低温時と比較して、液滴に対して直接エネルギーが伝達することはないため、ライデンフロスト液滴の速度が遅くなっていることが考えられる。このことから、蒸気膜が十分に形成された時、ライデンフロスト状液滴は蒸気膜の流動からエネルギーを受け取り、駆動していることが分かる。つまり、高温な非平衡ポテンシャル上のライデンフロスト状液滴の挙動は、我々が構想した通り、液滴下面と非平衡ポテンシャル構造間にある流体がキーであるのではないかと分かった。

本実験により、温度による蒸気膜厚さの違いや、それに伴うライデンフロスト液滴の挙動や形状の違いが明確となった。今後は、他形状の基板や液種、液滴径を変更してのライデンフロスト状液滴と基板間の状態を明確にしていきたい。

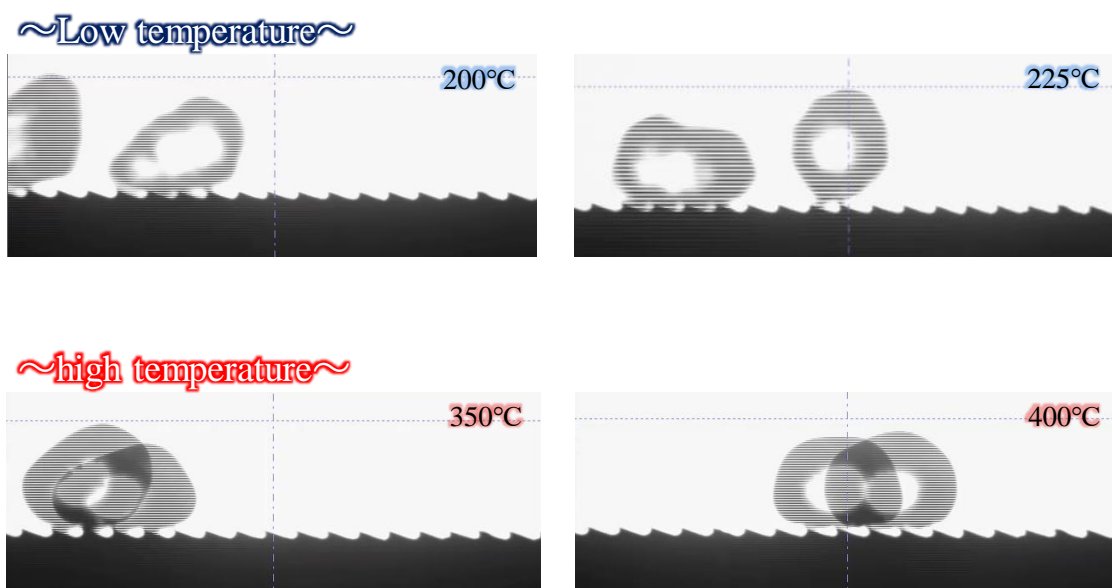


図 5.3 低温時と高温時におけるライデンフロスト液滴と基板間の様子

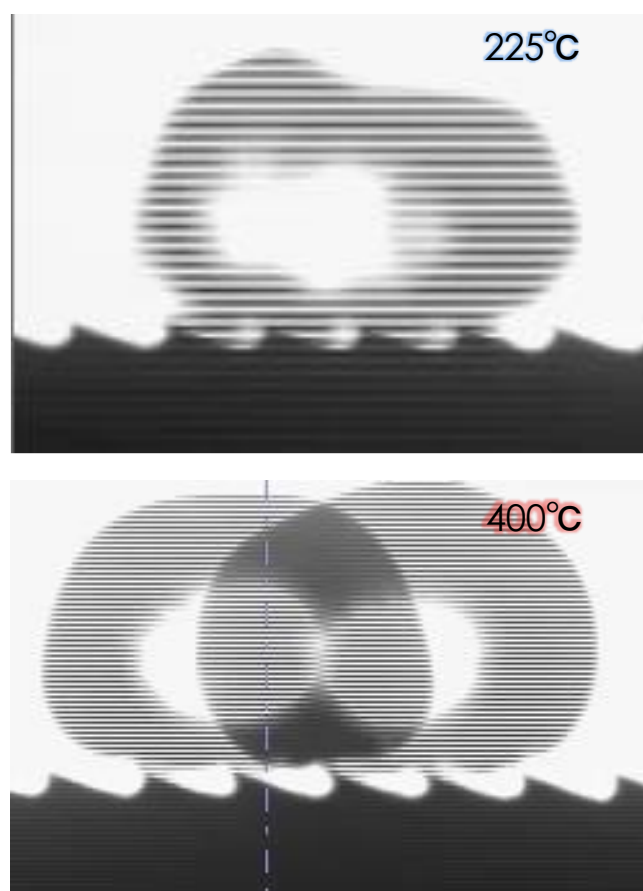


図 5.4 低温時と高温時の拡大図

第6章 波板基板上を走るライデンフロスト液滴の理論式

6.1 概要

本章では、高温の非平衡ポテンシャル基板上に滴下した液滴の挙動について式の導出に挑んだので報告する。

6.2 滴下した液滴挙動の分類

ここまで実験結果を踏まえると、液滴の速度は、大きく分けて4つのパターンで変化することが分かった。

1. 温度変化に同調して速度が変化するもの。
2. 突沸の影響を非常に受け速度変化するもの。
3. 徐々に加速するものの後半失速し、速度が放物線を描くように変化するもの。
4. 減速傾向にあるもの。

以上の4つのパターンに分類することが出来た。そこで、波板上を走るライデンフロスト状液滴の挙動を式化するにあたって、温度変化に最も同調した速度変化が見られたC3形状の、ライデンフロスト温度域に対して式化を行った。当初、全基板、全傾斜角に対応したもので導出を試みたが、実験値との相関が取れなかったため、C3に絞った式化を行った。

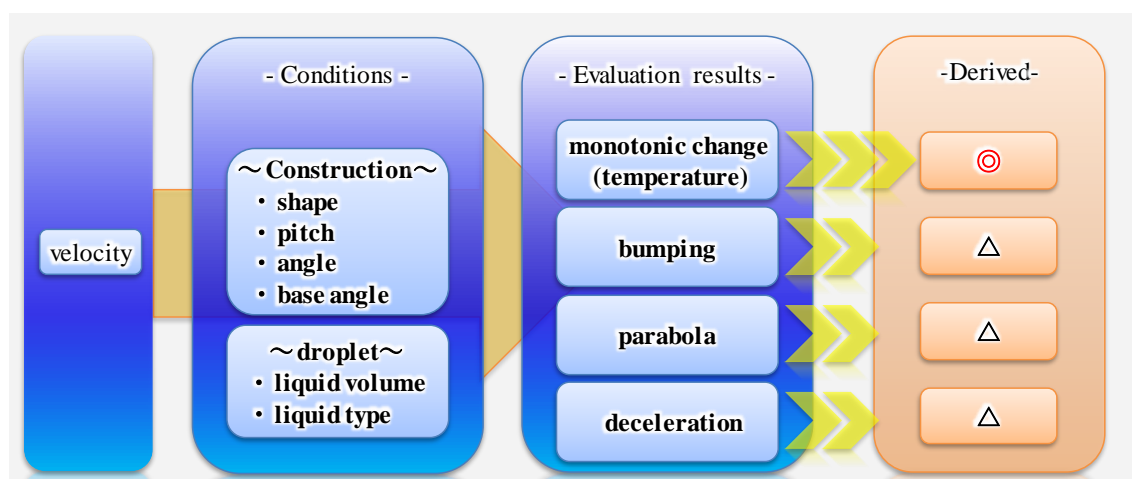


図 6.1 液滴の挙動の分類

6.3 式の導出

式の導出に際し、まずは物理モデルを立てて導出しようと試みた。しかしながら、あまりにも複雑になると考えられたので、ライデンフロスト状液滴の寿命を導出した例に倣い、次元解析による導出を試みた。ここでは、液滴が何かしらの操作変数や物性値からエネルギーを受け取って運動のためのエネルギーに変換されることから、速度に対して関係性の高い以下のパラメータ 10 個を挙げ、これらの操作変数を次元解析することによって相関関数を構築し式を導出した。用いたパラメータを表 6.1 と図 6.2 に示す。基本的には、ライデンフロスト液滴に関係した気体と液体の密度、蒸気の熱伝導率や粘度、これに加えて、使用する液種の沸点と基板温度の差や、滴下後液滴が挙動し始めてからの経過時間等を用いている。

$$v = v(T_b, \rho_v, \rho_l, g, \lambda, \Delta T, C_p, k, \mu, t) \quad (7)$$

表 6.1 式導出に用いたパラメータ

液体の密度	ρ_l	[kg/m ³]
気体の密度	ρ_v	[kg/m ³]
液滴サイズ	r_0	[m]
重力加速度	g	[m/s ²]
熱伝導率(液滴の蒸気)	λ	[W/(m·K)]
気化熱	k	[J/kg]
比熱(蒸気)	C_p	[J/(kg·K)]
粘度(蒸気)	μ	[kg/(m·s)]
プレート温度と液滴の沸点との温度差	ΔT	[K]
液滴の速度	v	[m/s]
滴下後液滴が挙動し始めてからの経過時間	t	[s]

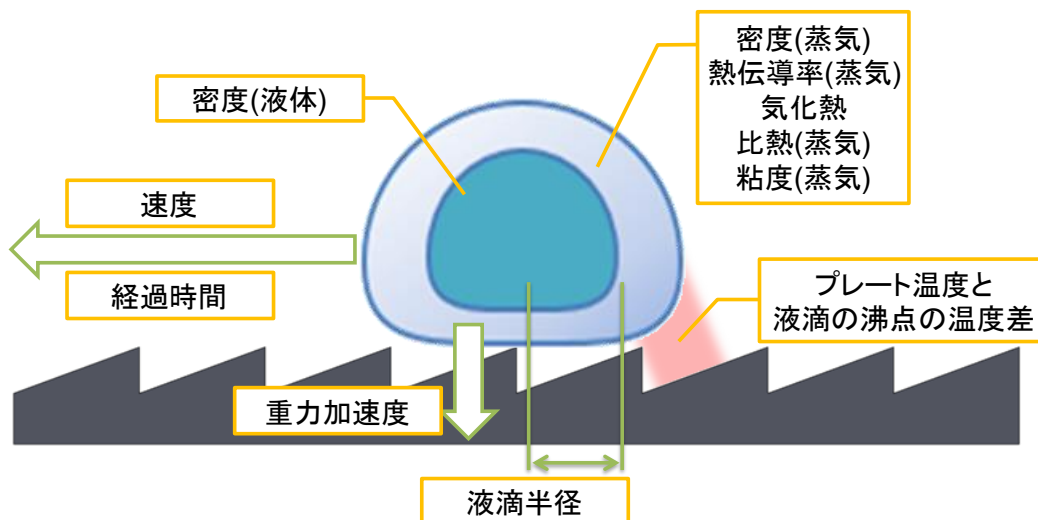


図 6.2 式導出に用いたパラメータの関係図

まず、これらのパラメータを元に、バッキンガムのπ定理⁵⁾を用いて次元解析を行い、以下の相関関数を構築した。

$$\left(\frac{v\rho_v r}{\mu}\right) \propto \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{C_1} \left(\frac{gr^3}{\mu^2} \rho_l^2\right)^{C_2} \left(\frac{\Delta T \lambda}{k\mu}\right)^{C_3} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda}\right)^{C_4} \left(\frac{t\mu}{\rho_v r^2}\right)^{C_5} \quad (8)$$

次に、この式を最小二乗法によって $C_1 \sim C_5$ の指数を調整する。計算過程を簡潔にするため、各項を以下のように置き換える。

$$A = \left(\frac{v\rho_v r}{\mu}\right), \quad B_1 = \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right), \quad B_2 = \left(\frac{gr^3}{\mu^2} \rho_l^2\right), \quad B_3 = \left(\frac{\Delta T \lambda}{k\mu}\right), \quad B_4 = \left(\frac{c_p \mu}{\lambda}\right), \quad B_5 = \left(\frac{t\mu}{\rho_v r^2}\right)$$

これらの式を回帰分析できるように両辺を対数化し、その結果を以下に示す。

$$\log_{10} A = \log_{10} \alpha + C_1 \log_{10} B_1 + C_2 \log_{10} B_2 + C_3 \log_{10} B_3 + C_4 \log_{10} B_4 + C_5 \log_{10} B_5 \quad (9)$$

$\log_{10} A$ を目的変数、 $\log_{10} B_1 \sim \log_{10} B_5$ を説明変数、 $\log_{10} \alpha$ を切片とすることで、実験でのライデンフロスト液滴の速度や液滴の物性値等の各パラメータ⁶⁾を加味して $C_1 \sim C_5$ を求めた。

その結果、 α と $C_1 \sim C_5$ は、

$$\alpha = 4.30 \times 10^{17}, \quad C_1 = -4.37, \quad C_2 = 0.988, \quad C_3 = 2.42, \quad C_4 = 64.9, \quad C_5 = 0.458$$

となり、式は、

$$\left(\frac{v\rho_v r}{\mu}\right) = 4.30 \times 10^{17} \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{-4.37} \left(\frac{gr^3}{\mu^2} \rho_l^2\right)^{0.988} \left(\frac{\Delta T \lambda}{k\mu}\right)^{2.42} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda}\right)^{64.9} \left(\frac{t\mu}{\rho_v r^2}\right)^{0.458} \quad (10)$$

となった。

6.3 導出結果・考察

本論では、温度変化に対し最も顕著な変化の確認された C3 形状についての式の導出を試みた。本式では、突沸の影響を加味していないため、突沸の影響が少なくなってくるライデンフロスト温度領域以降に対してのみ速度の導出が可能となっている。導出の例として、図 6.3 にメタノール(液滴径 3 mm)と超純水(液滴径 4 mm)の実験値と理論値の比較、図 6.4 にライデンフロスト未完全領域での導出結果を示す。図 6.2 に示す通り、導出可能温度域では、理論値と実験値がほぼ一致しており、速度の導出が可能となっている。一方で、ライデンフロスト未完全領域では、全く相関が取れていない。これは、この温度域(超純水の場合)では、突沸等の影響が非常に大きいことが理由で、本式の適応外領域だからである。

また、実験系の関係で測定可能距離に制限があるため、実験値の取得が可能なのが、滴下から 1 秒前後が限界である。よって、液滴の蒸発が考慮出来ていないことや、その後の液滴の挙動がどうなるのかがまだ不明なままであり、これ以降に相関があるのかが未知である。したがって、今後さらに長い距離でのデータ収集をしていく必要がある。

さらに、本来は全種(角度や形状も含め)の基板に対応したものが理想ではあるが、本式に基板のパラメータを含めただけでは、実験値との相関が全く取れず、導出までには至れなかった。よって、全基板対応にさせるためには、基板のパラメータの追加方法を接触面積に置き換えて追加することや、突沸や他の現象等さらに他のパラメータを含めての検討を行う必要がある。

加えて、現状の実験方法だと、突沸の影響を少なくとも受けてしまっている。低温域ではもちろんのこと、高温域においても小さいながら突沸の影響を受けた速度となっている。他にも液滴滴下時には、重力による加速度が大きいため、どうしても基板に少なくとも一度は接触してしまうなどである。したがって、今後はこの突沸の影響を受けていないライデンフロスト液滴の速度等のデータを取得する方法について考えていく必要があると考えている。

また、式の切片や指数が非常に大きくなってしまっていることについては、データがまだまだ不足していることや、基板上で起きている現象を全て考慮しきれていないことなどが原因として挙げられ、まだまだ式の改良の必要がある。

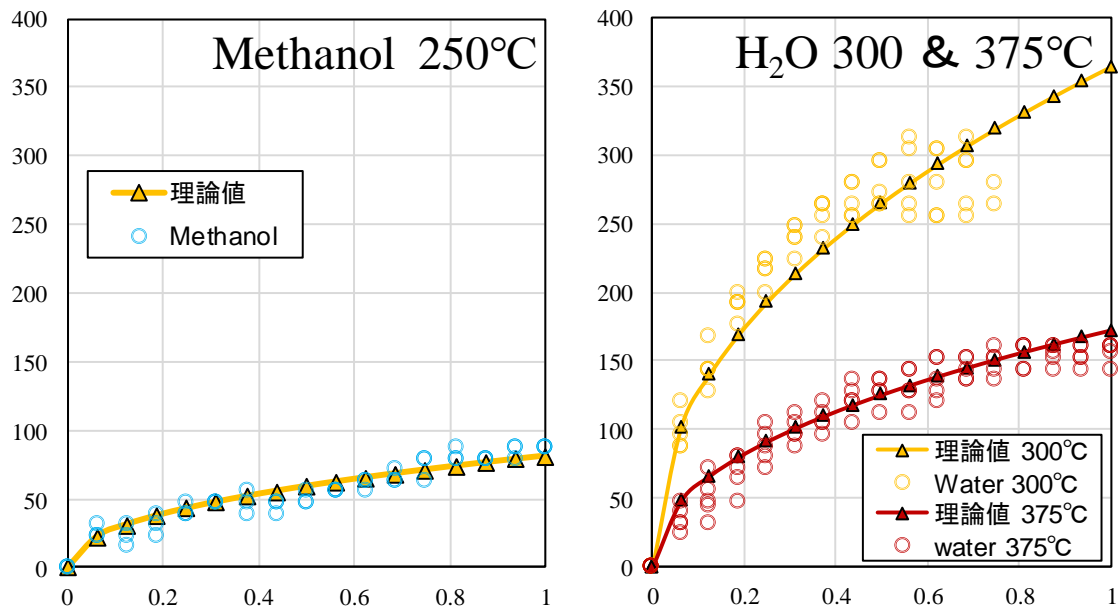


図 6.3 メタノール(液滴径 3 mm)と超純水(液滴径 4 mm)についての導出例

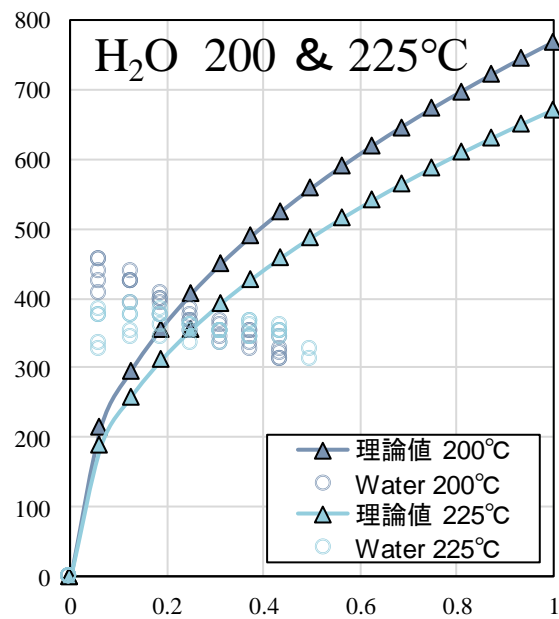


図 6.4 ライデンフロスト未完全温度領域

第7章 ライデンフロスト液滴を用いた動力源

7.1 概要

ライデンフロスト状液滴が高温の鋸歯面状非平衡ポテンシャル構造を持つ基板上を一方向に進むことを応用し、液滴を回転させる機構を作製することとした。これは、例えば、ライデンフロスト状液滴を回転させる回転機構を作り出すことにより、熱を液滴の運動エネルギーに変換し、そこから回転エネルギーを取り出す動力源の開発に繋がる。そこで本章では、本件に関する検証を行うため回転動力基板を作製し実験を行うこととした。序論で述べたように、これまで捨てられていた排熱を有効活用することが可能になるかもしれない。

7.2 ライデンフロストを用いた動力源の構想

まず鋸歯面をタービンのように配置することによって、液滴を回転させることが出来るのではないかと考えた。この回転機構を用いて液滴を回転させ、そこに回転発電機構を組み合わせるにより発電するという仕組みである。以下の図 7.1 に構想した機構を示す。しかし、この受け側の形状のものを金属から切削して削り出すことは非常に困難であることが分かった。そこで、作製方法を切削ではなく casting で行うこととした。

また、図 7.2 のような構造のものも考案したが、3D プリンターによる作製までしか到達できず、実際のライデンフロスト液滴を用いた実験までは行えなかったため、本論では、図 7.1 の構造の回転基板の作製について説明する。

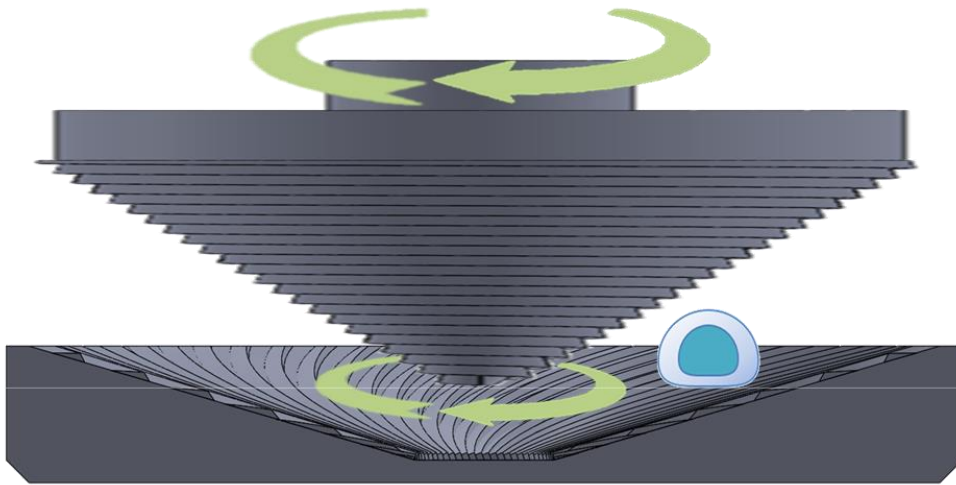


図 7.1 ライデンフロスト動力源の構想 1

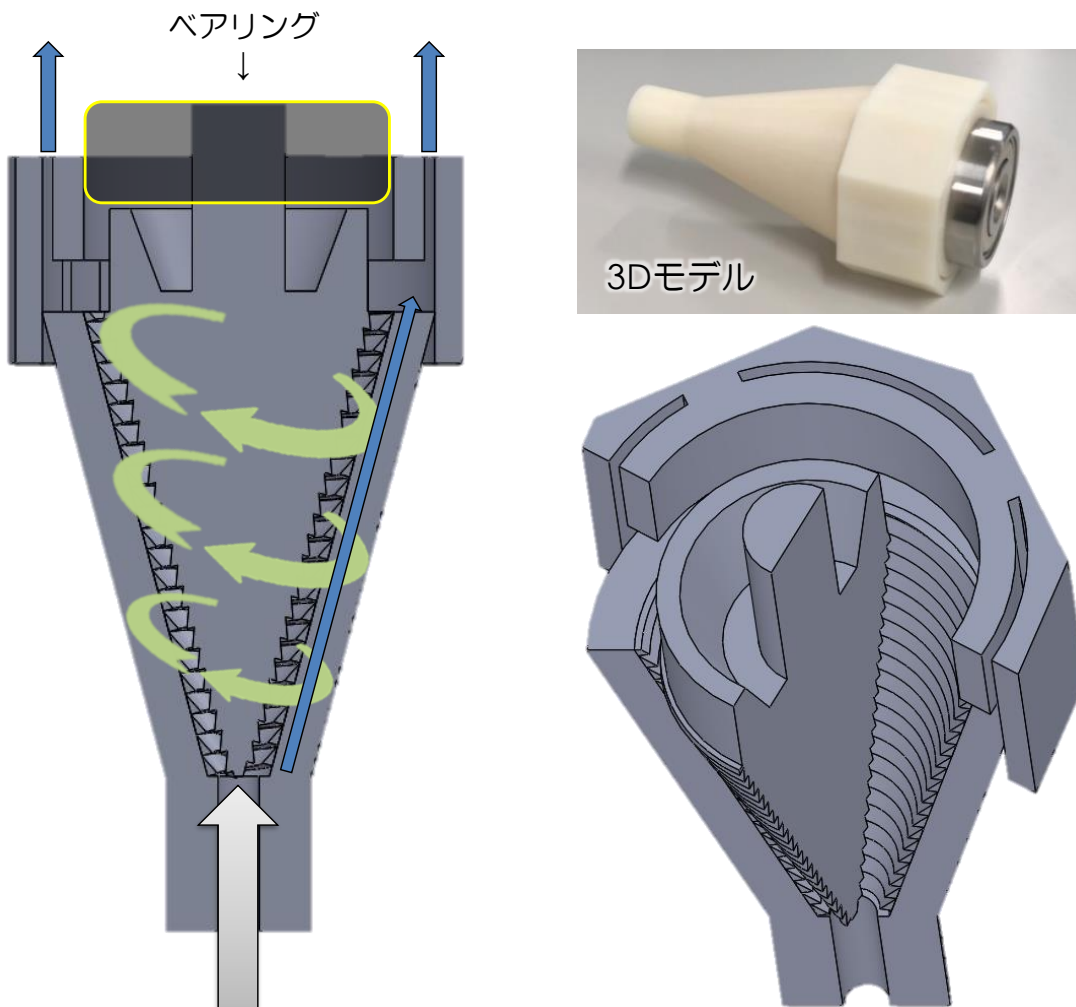


図 7.2 ライデンフロスト動力源の構想 2

7.3 ライデンフロスト回転動力基板の試作

7.3.1 作製条件

基板の作製に関して、8つのバージョンを考えた。表 7.1 にその詳細を示す。角度の選定については、B 形状は理論式より両方向への力を比較し最も順方向に進みやすいとされる 21° 、C 形状は C4~6 よりもさらに角度をつけた 35° として作製を試みた。また、歯数に関しては、鋸歯間の間隔を開けないように数を決定している。その他に関しては、中心部分を凹ませたコンケーブ形状とし、鋸歯も直線ではなく曲線を描くように配置して設計した。そしてこの中でも、作製に向いていると判断した Ver.1(B 形状)と Ver.5(C 形状)を作製することとした。

表 7.1 作製条件

Ver.	1	2	3	4	5	6	7	8
形状	B	B	B	B	C	C	C	C
角度	21°	21°	21°	21°	35°	35°	35°	35°
ピッチ [mm]	1	2	3	4	1	2	3	4
歯数	60	60	40	30	60	60	40	30
直径(全体) [mm]	42	42	42	42	42	42	42	42
直径(加工範囲) [mm]	40	40	40	40	40	40	40	40
厚み [mm]	10	10	10	10	10	10	10	10

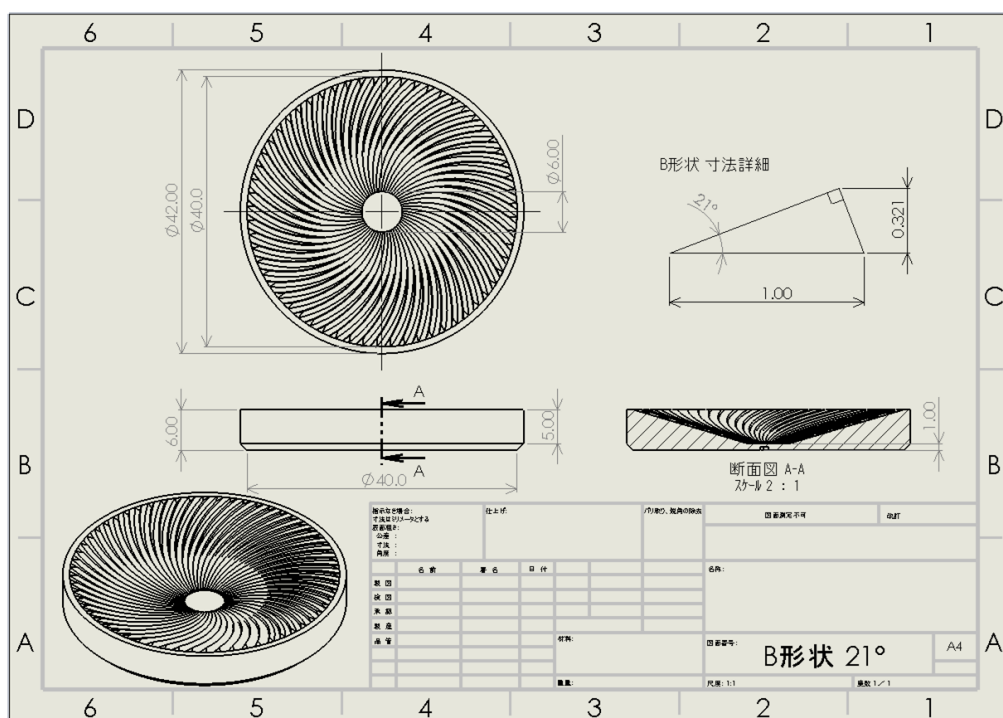


図 7.3 作製基板の設計図例(Ver.1)

7.3.2 作製方法

1. SOLIDWORKS でモデルを作製。
2. 作製したデータを元に、3D プリンター(ANYCUBIC photon)を用いて 3D モデルを作製。
3. この 3D モデルを元として、耐熱石膏で鑄造用の型を作製。型は 3D モデルを外した後、ヒーターにて完全に乾燥させた。
4. 卓上小型電気炉(NHK-170 型)を用いて金属を溶かし(550 °Cで約 15 分)、型に流し込むことで回転基板を作製した。
 ※当初、1000 or 5000 番台のアルミニウム(Al 融点：約 660 °C)を用いていたが、細かい型が取れなかったため、今回は亜鉛(Zn 融点：約 420 °C)を使用した。

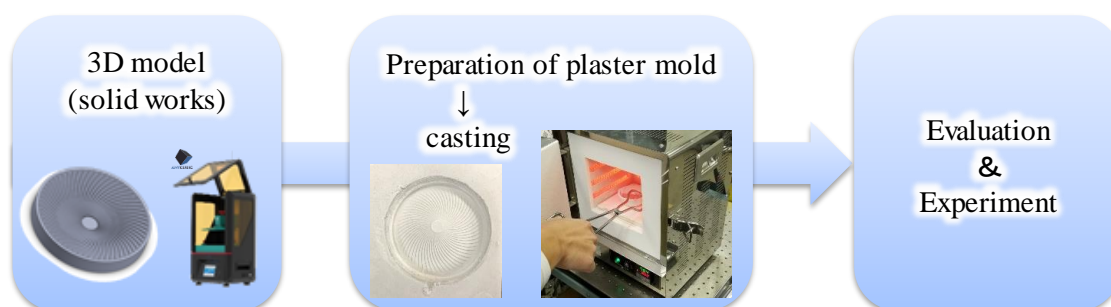


図 7.2 回転動力源の作製方法

表 7.1 3D プリンターの設定

使用材料	ANYCUBIC純正(White)
レイヤーの高さ [mm]	0.05
初期積層数	8
露光時間 [s]	8
初期層の露光時間 [s]	60
消灯遅延時間 [s]	6.5



図 7.3 使用した 3D プリンター(ANYCUBIC photon)



図 7.4 卓上小型電気炉(NHK-170 型)

7.4 試作基板によるライデンフロスト液滴の挙動実験・考察

まず、完成した回転基板について。耐熱石膏で型を作製する段階で、Ver.5(C形状)の鋸歯面のエッジ部分が完全に再現しきれなかったため、実際に完成にまで至ったのはVer.1(B形状)であった。

完成した回転基板上でのライデンフロスト状液滴の挙動については、200℃後半(約275℃)の基板表面温度において、想定通り回転する結果となり、液滴上にアルミニウム板(30 mm×30 mm×0.3 mm)を載せて回転させること(約 60 rpm)にも成功した。しかし、回転方向が想定とは逆に回転する結果となった。これは、液滴のみの場合、アルミニウム板を載せた場合のどちらの場合においても逆方向に回転する結果となった。この原因の一つとして、今回作製した回転基板は、液滴と接する鋸歯面の表面状態が非常に荒いため、想定とは逆の方向に進んだことが考えられる。しかし、実際には、何が原因なのか明確ではない。よって今後、基板表面が綺麗な基板を作製してより詳細に調査する必要がある。

加えて、形状、鋸歯の各パラメータの変更、コンケーブの度合いの変更等を行った基板を作製し、さらなるデータ収集を進めていく。

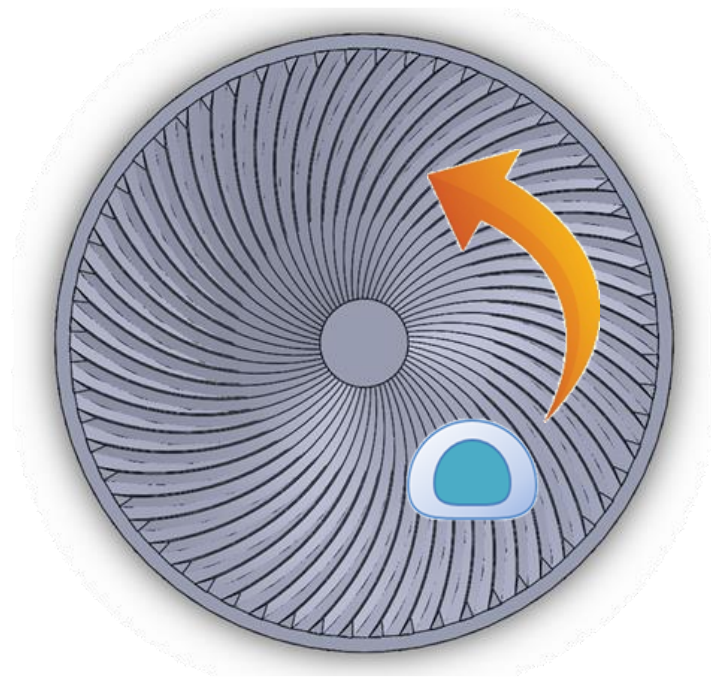


図 7.5 推定していた回転方向



図 7.6 作製した基板で回転するライデンフロスト液滴



図 7.7 液滴上にアルミニウム板を載せての回転

第8章 結論

8.1 まとめ

本研究では、3~4章において鋸歯面状非平衡ポテンシャル構造上のライデンフロスト状液滴の挙動観測および登坂可能限界角度や速度の算出等を行った。また5章において、温度による蒸気膜厚さの違いや、液滴の形状の違いを明確にした。加えて、6章ではこれらのデータを元に、基板上を走るライデンフロスト状液滴の速度に注目した式の導出を行った。また、7章では排熱などの低温を利用した高効率な動力源開発のために回転基板の作製を行い、その可能性を示した。今後は、突沸の影響度合いを検討していくことや、 H_2O や Methanol 以外の液種や液量を変更したデータ収集を行うことで、さらなる現象解明や法則性を導き出してしていきたい。そして、ライデンフロスト動力源の開発も進めて行けたらと考えている。

8.2 今後の展望

本研究において、高温な鋸歯面状非平衡ポテンシャル上に滴下した液滴の挙動を明確にするには、さらに長い距離での実験を行い、データを集めていくことが非常に重要であることが分かった。よって、長区間での実験が可能な新たな実験系の構築が最優先だと考える。また、現在データ処理がすべて手作業であり非常に効率が悪い。したがって、実験からデータ処理まで一貫した実験系の構築が必要である。加えて、現状とは異なるパラメータの基板や、超純水やエタノール以外(例：ベンゼン)の液種を用いたデータ収集を進めることで、さらなる発見があると信じている。

一方、動力源の開発に関しては、回転基板の作製方法を見直すことにより、基板表面の状態の精度をさらに向上させた物を作製し、実験を行っていく必要がある。その際には、鋸歯の形状、角度、ピッチ、歯数を変更し、コンケーブ等の深さも変えていくことにより、各条件におけるライデンフロスト液滴の挙動から最適条件の選定を行っていくことが必要である。

付録

ApX.1 ミスト CVD 排気処理及びエネルギー回収

ミスト法とは、超音波などを用いて溶液を霧状にし、生成されたミストをキャリアガスによって基板上まで搬送し反応路内での化学反応により成膜を行う方法である(図 ApX.1.1)。本研究では、本質的に環境負荷の小さな機能膜作製法の開発としてこの「ミスト CVD 法」の技術開発を行っている。ミスト CVD 法は大気圧下で溶液を用いて機能性薄膜を作製する技術であり、1970 年代より開発が始まり、現在では、大面積でも均質かつ原子レベルで高品質な機能性薄膜の作製が行えるように研究が進められている。しかし、現時点では完璧な機能薄膜の作製には至っておらず、品質、再現性、安全性の向上のため装置が抱える問題点の解決を必要としている。ミスト CVD 装置のミスト生成から成膜、排気までの流れを図 ApX.1.2 に示す。

この技術は、2003 年頃から面積均一かつ高品質な機能膜を作製しようと成膜部に関する研究が進められてきた。一方で、従来の技術とはまったく異なる技術のため、バルブや排ガス処理も従来の技術を単純にそのまま適用させるだけではあまりよくないことが判明している。そこで私は、排ガス処理の問題点に注目しその解決を行いたいと考えた。ミスト CVD システムのこれまでの開発対象と未開発部分について図 ApX.1.3 に示す。

ミスト CVD 法では、成膜後に排出される排気ガスは汎用の排気処理装置によって処理されている。しかしながら、溶質、溶媒、およびそれらを供給するためのガスが用いられ、溶媒にメタノール等の揮発性物質、HCl 等の酸、アンモニア等の塩基等を利用しており、排気ガスには、気体だけでなく微粒子、反応物、未反応物、酸、アルカリ、有機物、無機物などが混入しているため、単純にフィルターやスクラバーだけでは処理が完全ではない。また、利用するメタノールなどの炭化水素類は、処理をして廃棄するだけでなく再生可能エネルギーとしての利用方法も考えられる。そこでこうした問題点を解決すべく、排気を燃焼させ有害物質を減らし、加えて、その燃焼熱を利用してエネルギーを有効活用する、排気処理とエネルギー回生を同時に可能とする新システムを作ることとを目的とした。

本目的を達成するためには、1.排ガス成分、状態の特定(ミスト導入に関する検討)、2.排ガス回収手段、3.熱回収機(エンジン)の設計が必要である。本研究では、1 の排ガス成分の特定(ミスト導入に関する検討)をメインに行った。

まず、装置から出てきた排気を燃料として使用可能かどうかについて検討を行っている。排気はミストとガスが混ざった混合気であり、使用する溶液によっても成分が異なる。薄膜の成膜条件としては様々なものがあるが、まずはメタノール 100%を用いて身近な小型エンジンを使用し、ミストでエンジンが動くのかどうかについて検討していく。

検討を進めていくに際して、流体解析ソフト(ANSYS Fluent)などを用いる。メタノール 100%を溶液として使用した場合を想定し、噴霧器内でのミストおよびガスの流れを

可視化し、ミストの生成から排出までの流れがどのようになっているのか、条件を変え流れ方がどのように変化するのかについて検討する。

また、メタノールミストを動力のエネルギー源として使用するには、エネルギーを安定的に供給していく必要がある。しかし、ミストの発生から排気までを見ると、ミストの供給量はあまり安定しておらず、そのまま動力源として使用した場合、安定稼働が見込めない。通常であれば、動力源に取り入れる際に燃料の取り入れる量を調整する方法をとるが、排気処理が目的なことから、全ての排気ガスを取り込んで稼働、処理を行うべく、排気ガスの排出量を安定化させるべきである。その為には噴霧の安定化を図る必要があり、噴霧安定条件の検討を行った。この安定化は、成膜の再現や将来的な連続したプロセスへの適応を検討した際などにも必要である。

排気は成膜部直後より排出され、すぐに排気装置にて処理されている。成分としては大きく分けて液体(気液)と個体である。液体の主成分は N_2 などの不活性物質で、他は水分や炭化水素分である。個体は数 μm のパーティクルであり、その大部分は生成物であり、部分的には未反応物も含まれる。今後は、スクラバーなどを介してパーティクルなどの除去を行い、その後、未反応燃料分だけをうまくエンジンに取り込み動力として再利用していくことを検討している。スクラバーを介すことや、溶液の変化に伴いエンジンに取り込まれる排気の状態が変化するので、利用可能な状態を検討していく。将来的には、ミストで稼働するエンジンの設計を行い、有害物質の除去とともに、現在捨ててしまっているエネルギーを再利用するという形で、エネルギーの無駄を省いていこうという目標をたてて開発に取り組んだ。



図 Apx.1.1 ミスト CVD

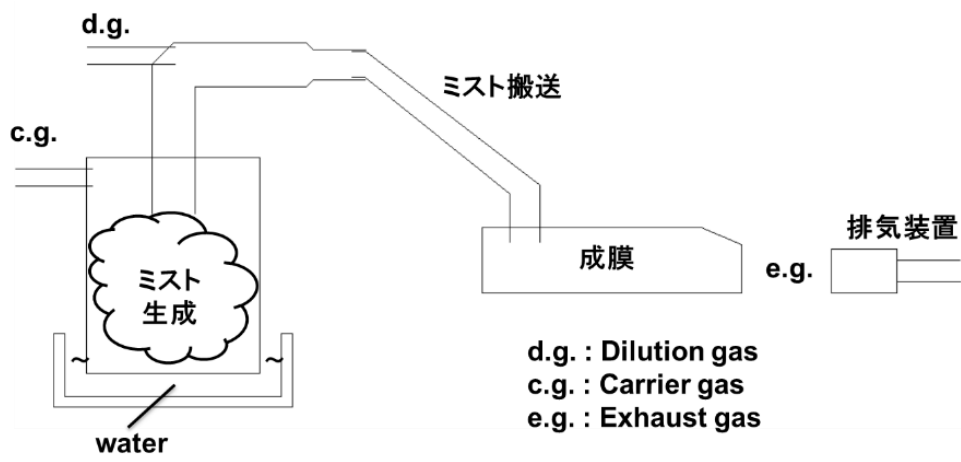


図 Apx.1.2 ミスト CVD の模式図

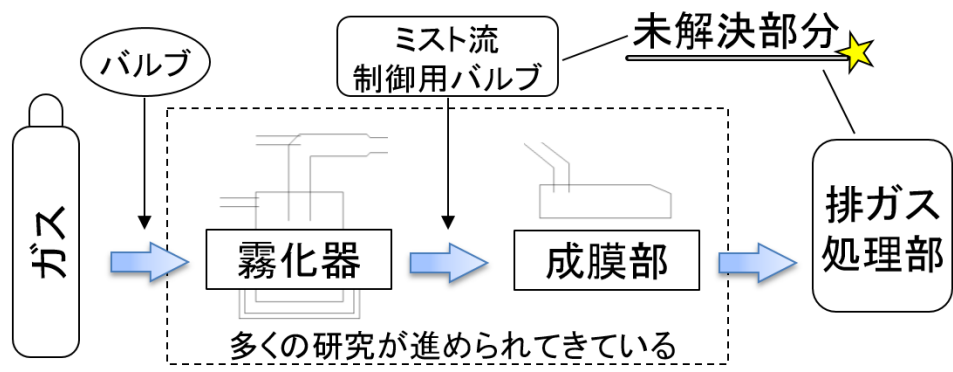


図 Apx.1.3 ミスト CVD システムのこれまでの開発対象と未開発部分

Apx.2 ミスト CVD 内のガス流れ(速度分布)の検討

Apx.2.1 概要

ミスト CVD からの排気ガス利用に関して、まずは噴霧量の安定化(排気量の安定化)が重要となる。現状、一般的な(本研究室の)ミスト CVD システムを用いた時生成され搬送されるミストの量は、噴霧器稼働時間によって変化している。この変化の原因は数種類挙げられるが、ここでは2つ挙げる。ガラスパイプの位置(ミスト取り出し口)と噴霧器内の溶液の液面高さ(溶液の残量)である。ガラスパイプの位置は噴霧器内の流体の動きを変化させ、その配置により巻き込むミストの量が増減すると考えられる。液面の高さ変化に伴い超音波振動に伴う噴霧量、噴霧器内のガスの流れももちろん変化し、搬送されるミストの量にも変化を与えてしまうと考えられる。安定した噴霧を行うため、ANSYS を用いて噴霧器内の流体解析(ガス流れ、速度分布の可視化)を行い、ガスの流れ方がミストの搬送にどのように影響しているのかを検討する。

Apx.2.2 SOLIDWORKS によるモデルの作製

Apx.2.2.1 噴霧器のモデル作製

ANSYS(Fluent)で解析するにあたり、噴霧器の設計図とノギスによって実測した各 부품の寸法をもとに SOLIDWORKS で噴霧器の 3D モデルを作製した。全体図を図 Apx.2.1、側面を図 Apx.2.2、底面を図 Apx.2.3 に示す。解析に必要な部分はある程度簡易化した形で作製し、寸法は 0.1 mm 単位にて作製を行った。

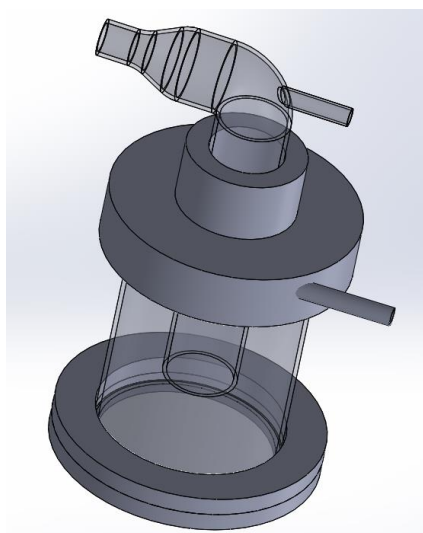


図 Apx.2.1 噴霧器の全体図

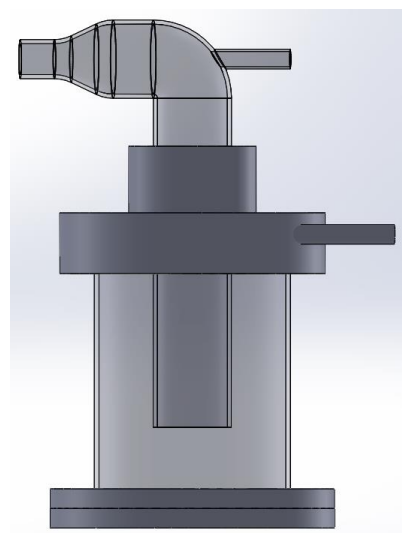


図 Apx.2.2 噴霧器の側面

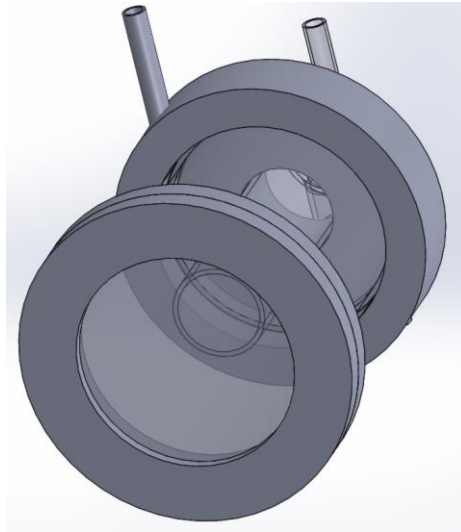


図 Apx.2.3 噴霧器の底面

Apx.2.2.2 流体領域の設定

ミストの流れを推測するには、流体解析ソフトウェアに対し 3DCAD で描いた設計図を単純に入れたらよいが、ミストの発生において熱はなく、固体領域を検討する必要はない。そこで、簡略化すべく、流体領域のみの 3D モデルを SOLIDWORKS で作製した。流体領域は、c.g.(Carrier gas)、d.g.(Dilution gas)の搬送路、ガラス管内、ガラスパイプ内であり、まずはこの流体領域を物体として 3D モデルで作製した後、ANSYS Fluent 側で物体を流体領域として定義した。作製した 3D モデルを図 Apx.2.4 に示す。この流体領域の 3D モデルは 3 つのパーツをアセンブリによって作製したもの(ものによっては、2 つのパーツで作製)であり、このアセンブリを 1 ボディ(1 パーツ)として編集したものを図 Apx.2.5 に示す。



図 Apx.2.4 流体領域(3 パーツ)



図 Apx.2.5 流体領域(1 パーツ)

Apx.2.2.3 ガラスパイプ位置の設定

ミストの噴霧量は、c.g.、d.g.の量だけでなく、噴霧器内の溶液の液面の高さ、およびガラスパイプの位置によっても変化する。よって、今回はガラスパイプの位置により流体領域内の流れにどれだけの違いがあるのかを見るため、40～100 mm の間を 10 mm 単位でガラスパイプ位置を変化させ、ANSYS により解析を行った。

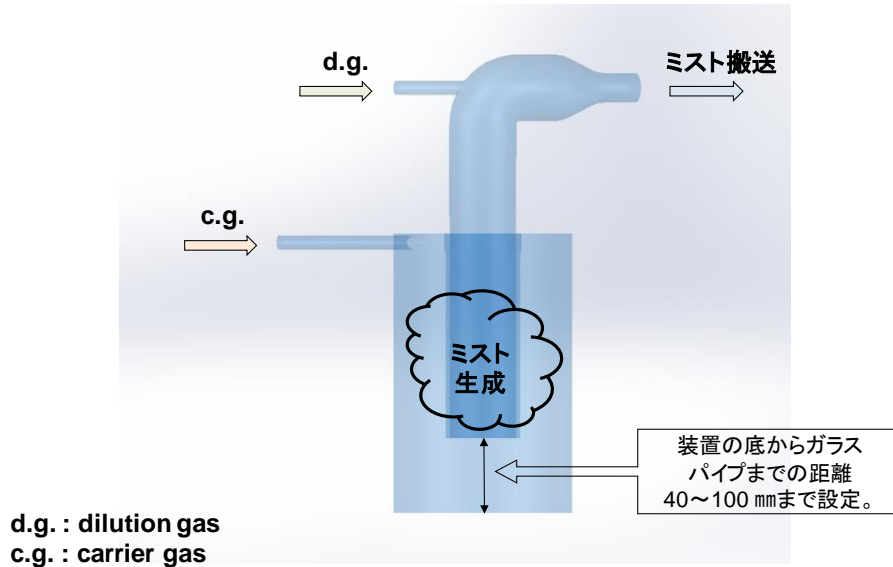


図 Apx.2.6 パイプ位置について

図 Apx.2.6 に示すように、噴霧器の底からガラスパイプの下端までの距離を変化させたモデルを作製した。40～100 mm までで 10 mm 単位で変化させ、計 7 つのモデルを使用する。(図 Apx.2.7)

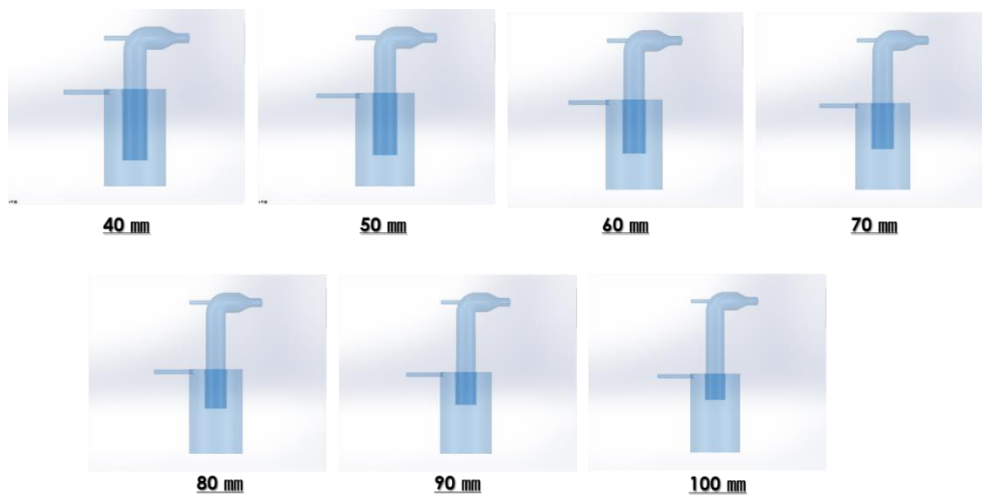


図 Apx.2.7 各条件におけるモデル

Apx.2.3 実験条件

解析の条件を含めた各条件を Fluent 解析条件を表 Apx.2.1、メタノール物性値を表 Apx.2.2、メッシュ作成条件を表 2.3 に示す。

表 Apx.2.1 Fluent 解析条件

位置 [mm]	40	50	60	70	80	90	100
c.g. [l/min]				4.5			
d.g. [l/min]				2.5			
溶液				メタノール			
状態				水蒸気(ミストと仮定)			
物理モデル				層流			
入口境界条件				速度入口			
出入口以外の境界条件				壁タイプ			
出口境界条件				流出			
時間				定常			

表 Apx.2.2 メタノール物性値

密度	kg/m ³	785
比熱	j/(kg · k)	2534
熱伝導率	w/(m · k)	0.2022
粘度	kg/(m · s)	0.00055
分子量	kg/kmol	32.032
潜熱	j/kg	1100301
気化温度	k	257
沸点	k	338
揮発性成分分率	%	100
二元拡散	m ² /s	1.32 × 10 ⁻⁵
飽和蒸気圧	pascal	13289
液滴の表面張力	n/m	0.022266

表 Apx.2.3 メッシュ作成条件

要素数	509000~510000
Sコントロール	固定
最大面サイズ [m]	0.002
最大サイズ [m]	0.0026~0.0029

今回の流体解析において、ミストの発生位置、溶液の温度変化、ミストによる気化熱、発生するミスト量、超音波振動子による溶液の動き、液柱による溶液の表面積の変化と吸収されるミスト量、また全てを踏まえた上での溶液の全表面積の時間変化など考慮す

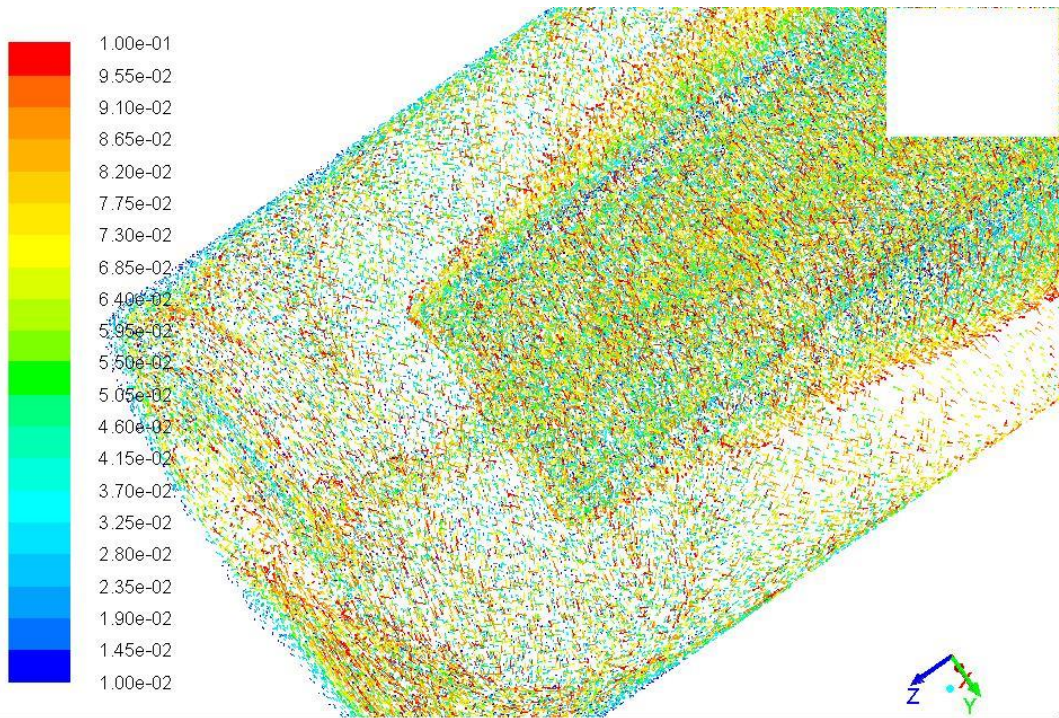
る項目は数多くあるが、ANSYS において全ての条件を考慮しての解析には限界があり不可能であることから、これらの要素に関して今回は無視し、噴霧器に流入するガス流れだけを可視化、速度分布を出すことだけに特化したものとなる。c.g.、d.g.は 4.5 l/min、2.5 l/minとして固定。使用溶液はメタノールとし、物性値は ANSYS 内のメタノールの数値を使用した。出口境界条件に関しては、搬送路において発達流れがある場合を想定し、境界カテゴリーを流出(outflow)として解析を行った。

Apx.2.4 実験結果

今回、上記の条件により解析を行うにあたって、パイプ位置を変更したことによる流体領域体積の増減はあるものの、計算能力限界のためメッシュ数を 50.9 万代(51 万メッシュ以下)でメッシュを生成した。また、c.g.、d.g.の部分より気体状態のメタノールが流入し、outlet に向けて流れるようになっている。

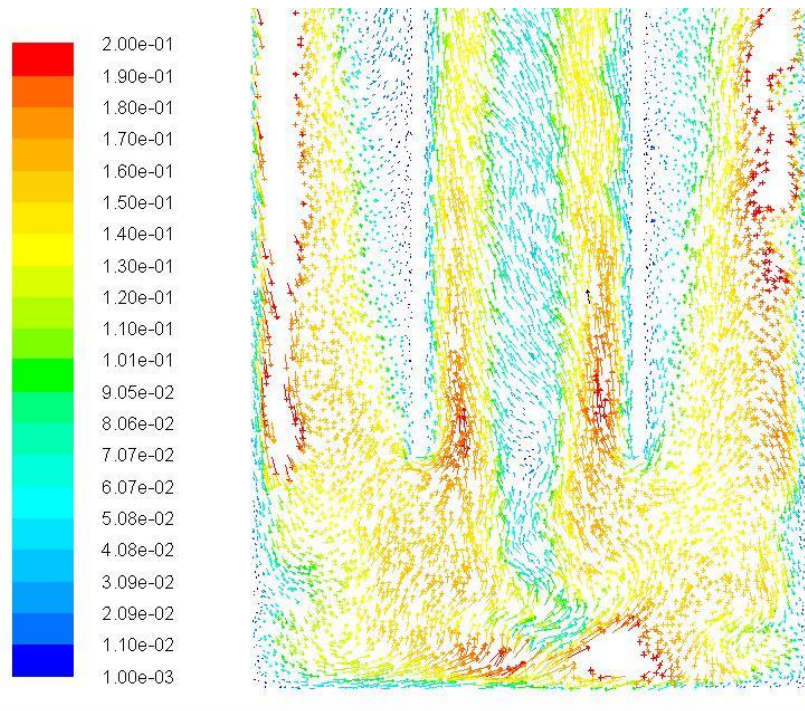
解析により、噴霧器内の流体の様子が見ることができる。図からみてとれるように、c.g.が噴霧器内に入ったのち、噴霧器に沿って回転するように流れている様子がみられる。この回転の流れはガラスパイプ底面と底の距離が変化すると大きく変化していることが分かる。また、回転した後、ガラスパイプに入り流体が渦を巻くような形で上に上昇し、d.g.と交わって出口へ向かっている様子も見られる。

使用したモデル 40~100 mm までの速度分布の解析結果を以下の図に順に示す。



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

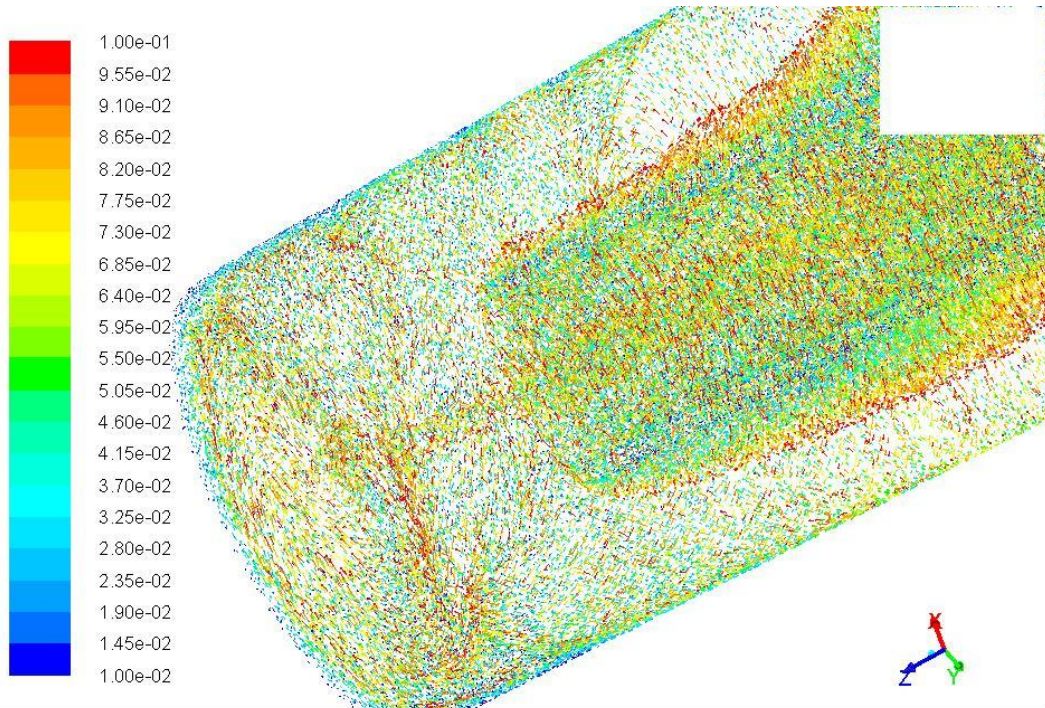
Aug 08, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

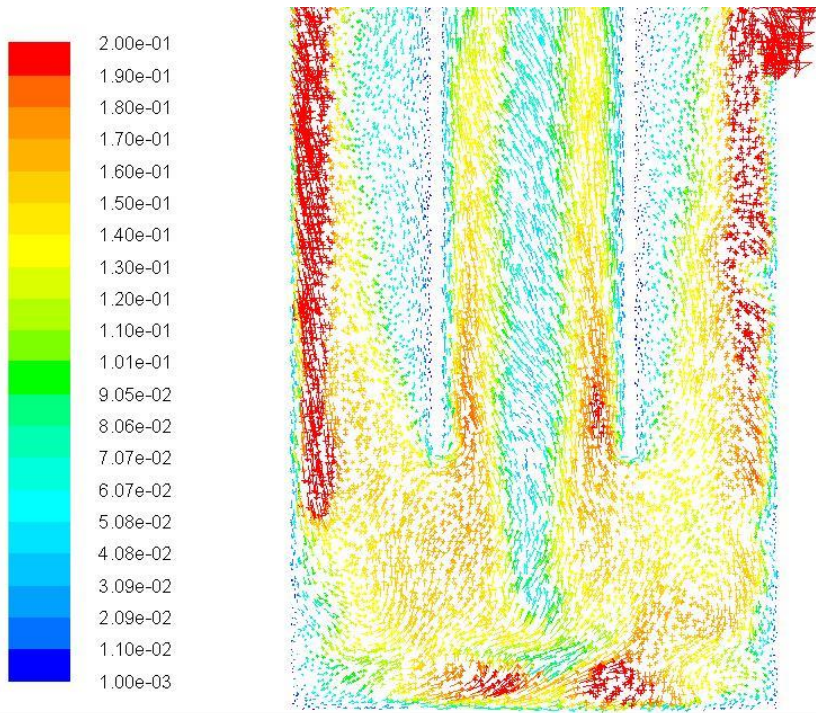
Aug 19, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)

図 Apx.2.8 パイプ位置 40 mm における速度分布



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

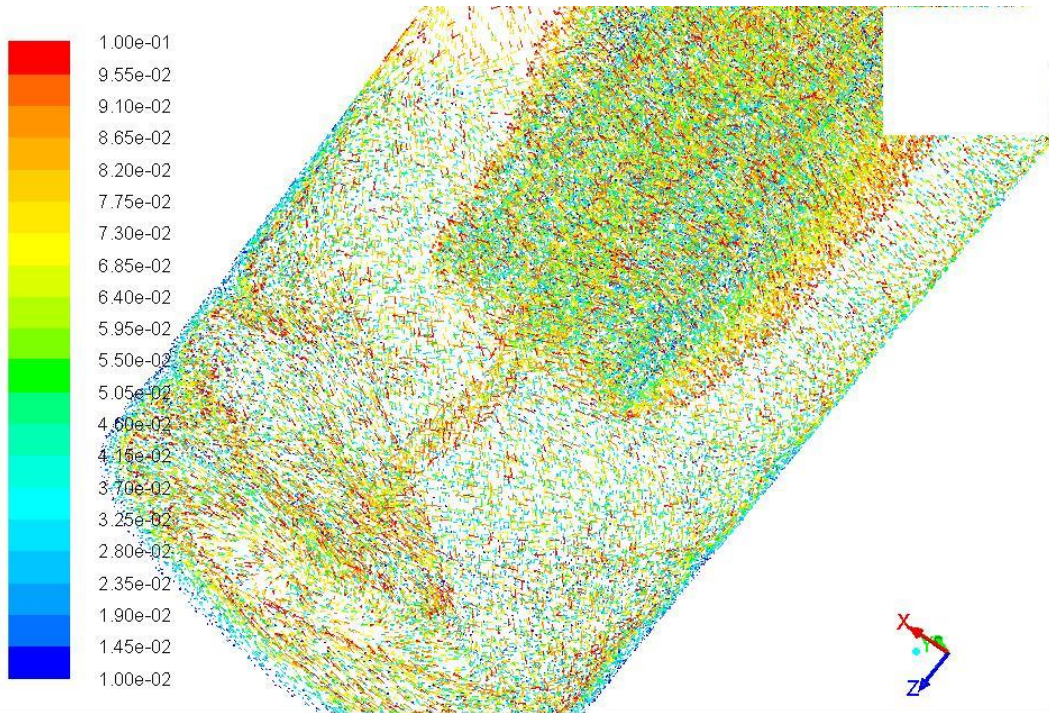
Aug 08, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

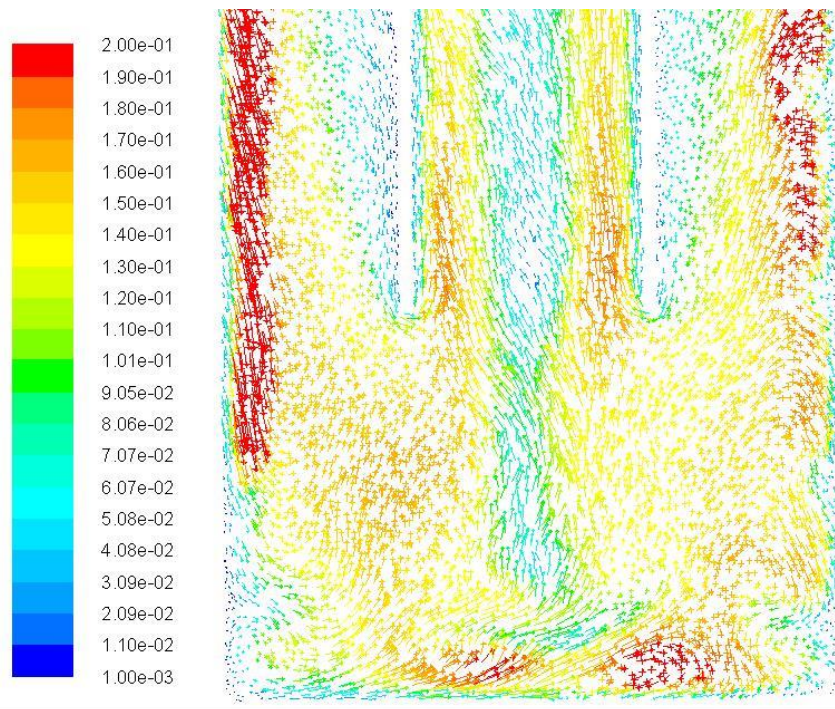
Aug 19, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)

図 Apx.2.9 パイプ位置 50 mm における速度分布



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

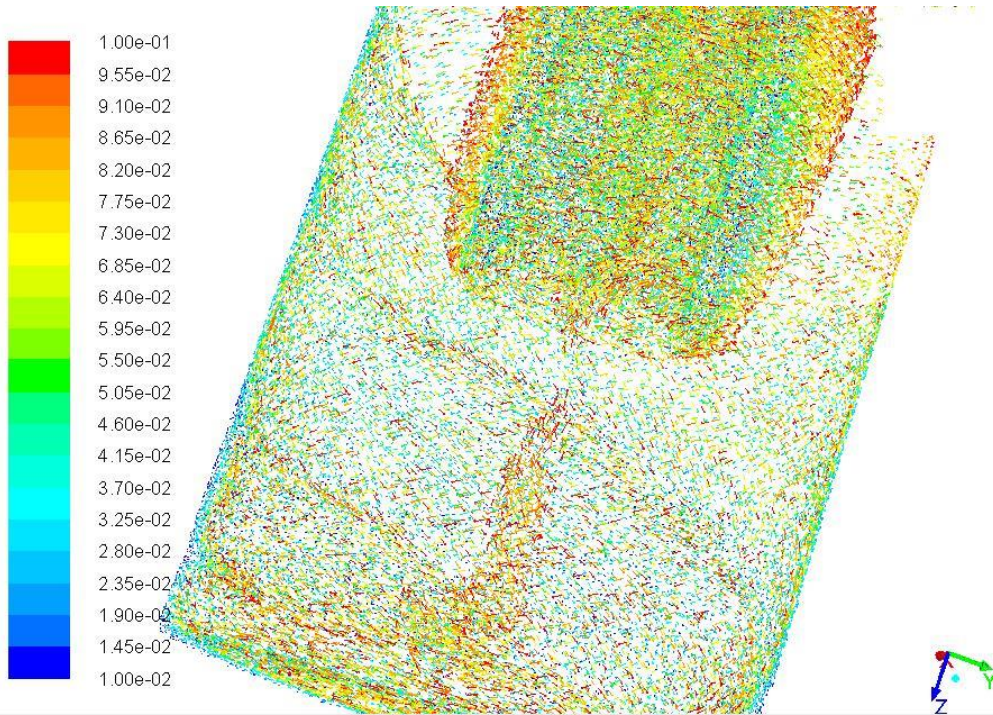
Aug 08, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

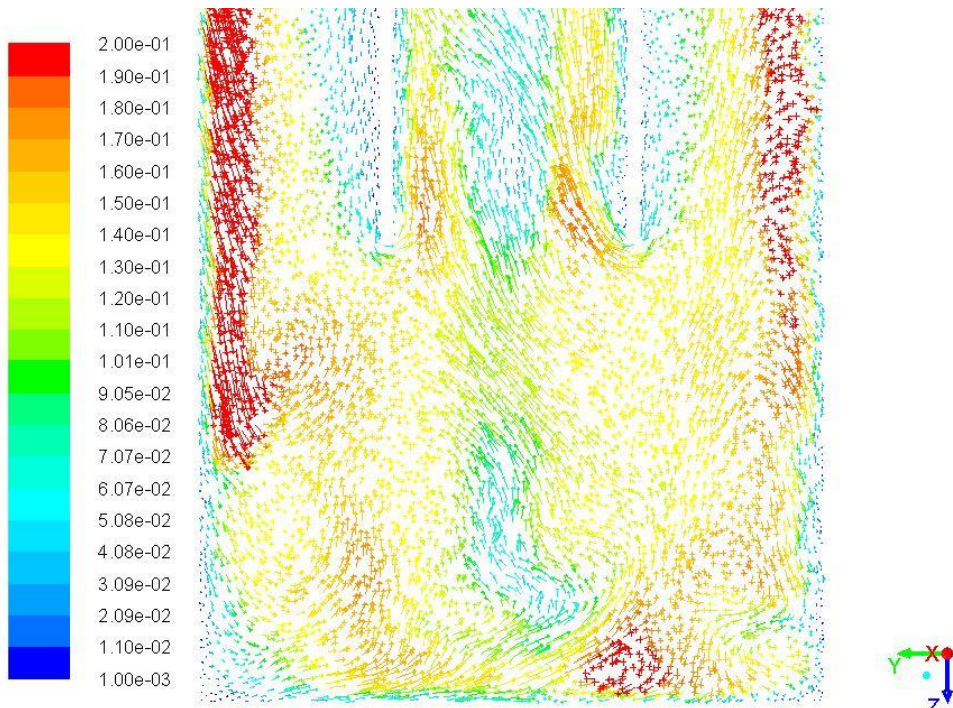
Aug 19, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)

図 Apx.2.10 パイプ位置 60 mm における速度分布



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

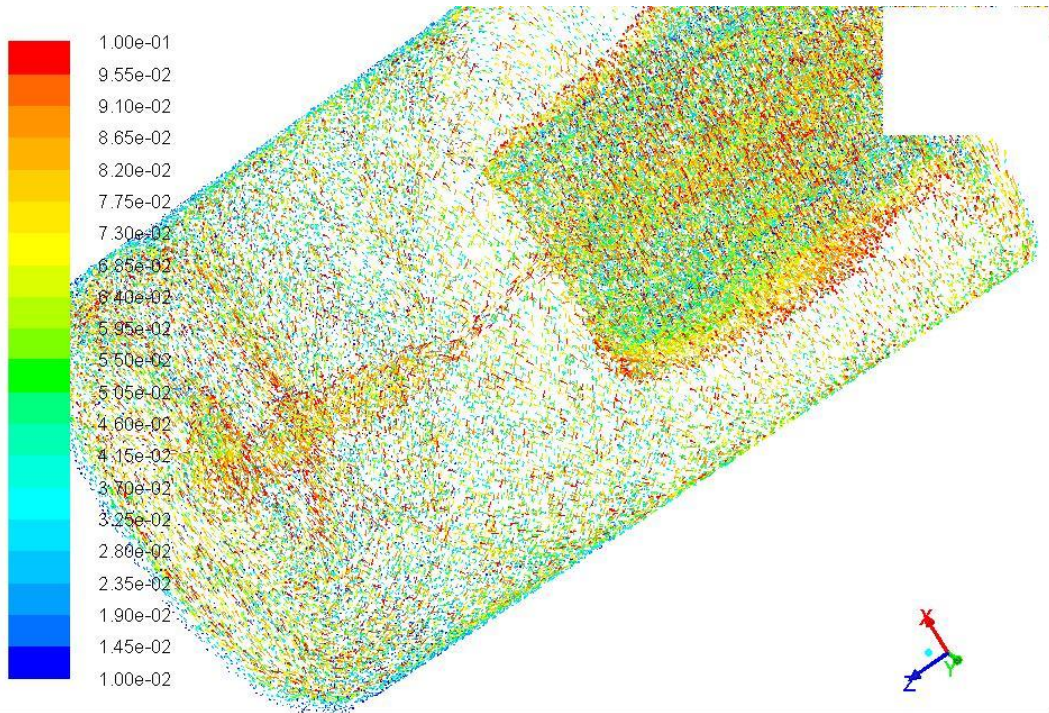
Aug 08, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

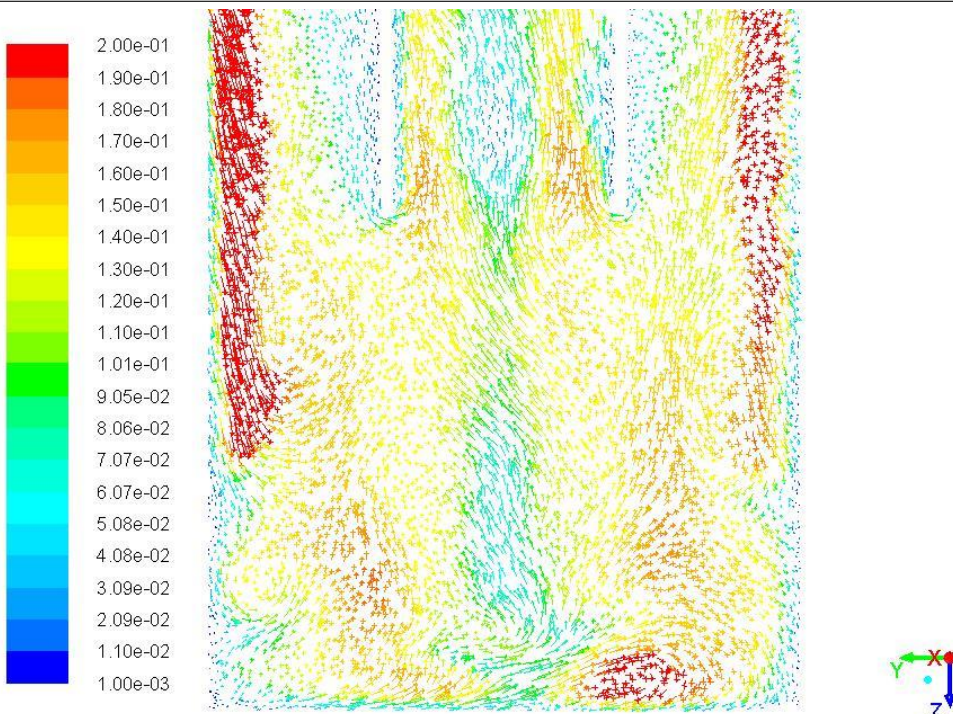
Aug 19, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)

図 Apx.2.11 パイプ位置 70 mm における速度分布



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

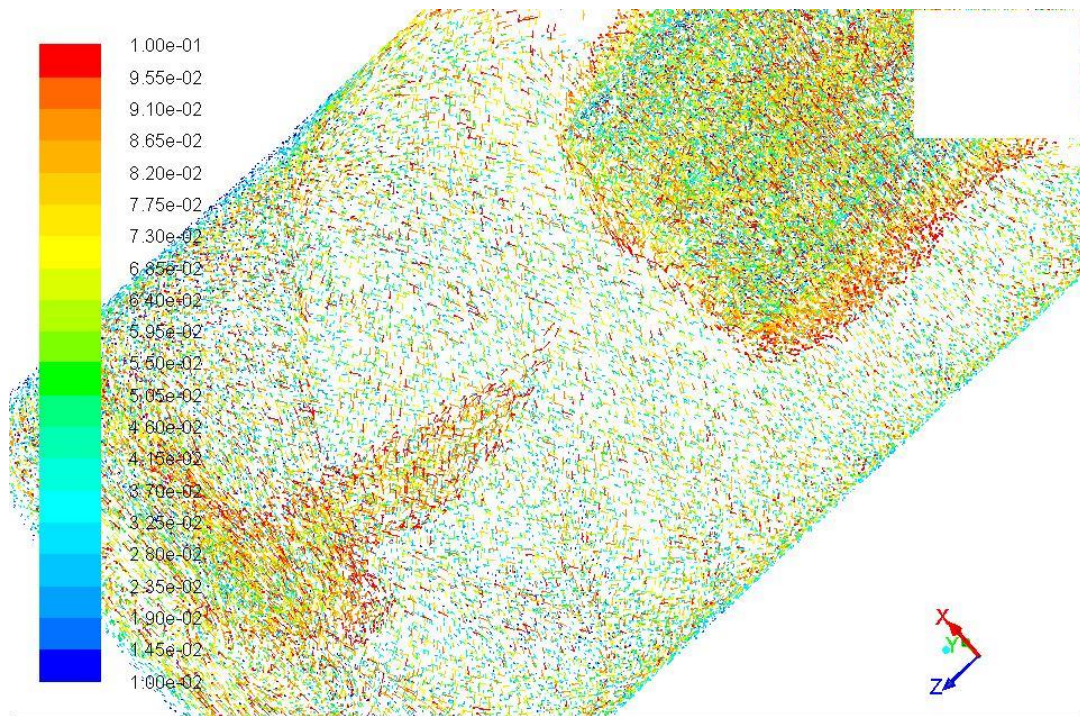
Aug 08, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

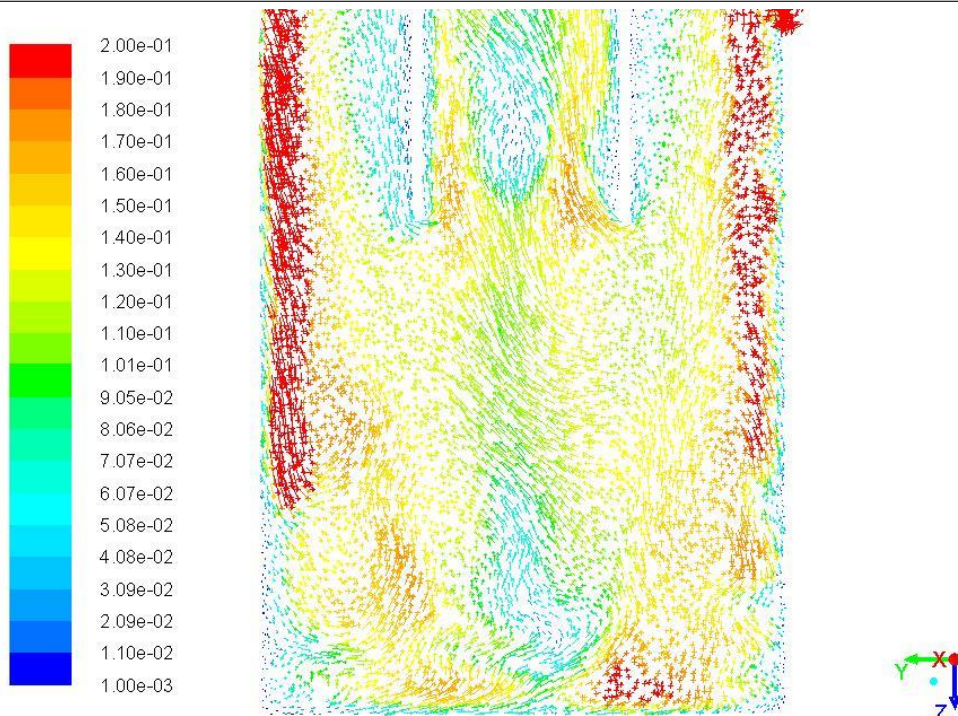
Aug 19, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)

図 Apx.2.12 パイプ位置 80 mm における速度分布



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

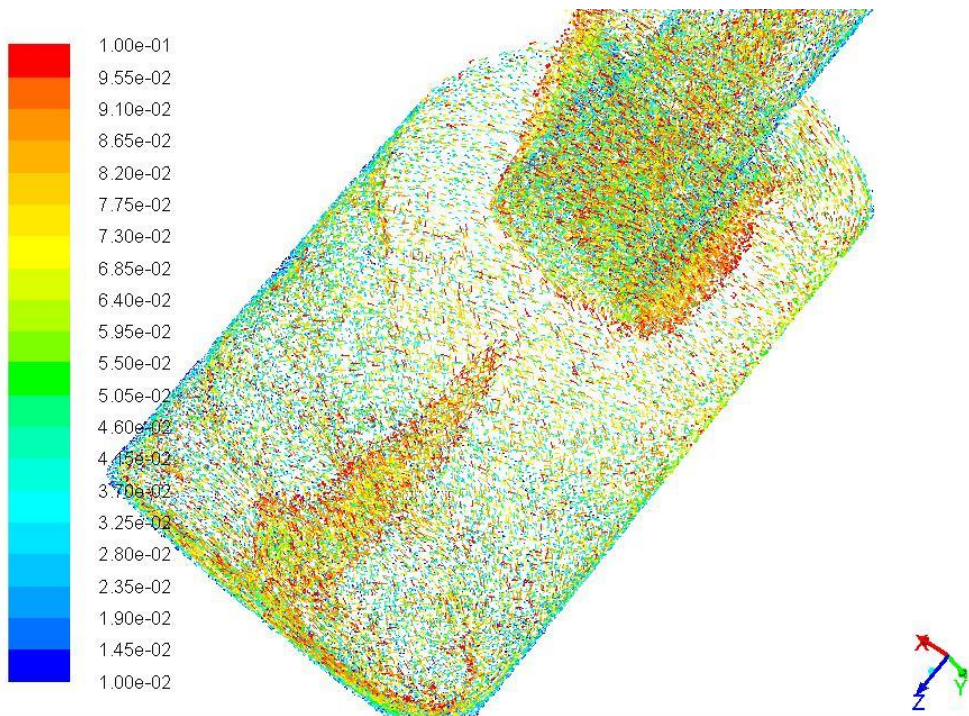
Aug 08, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

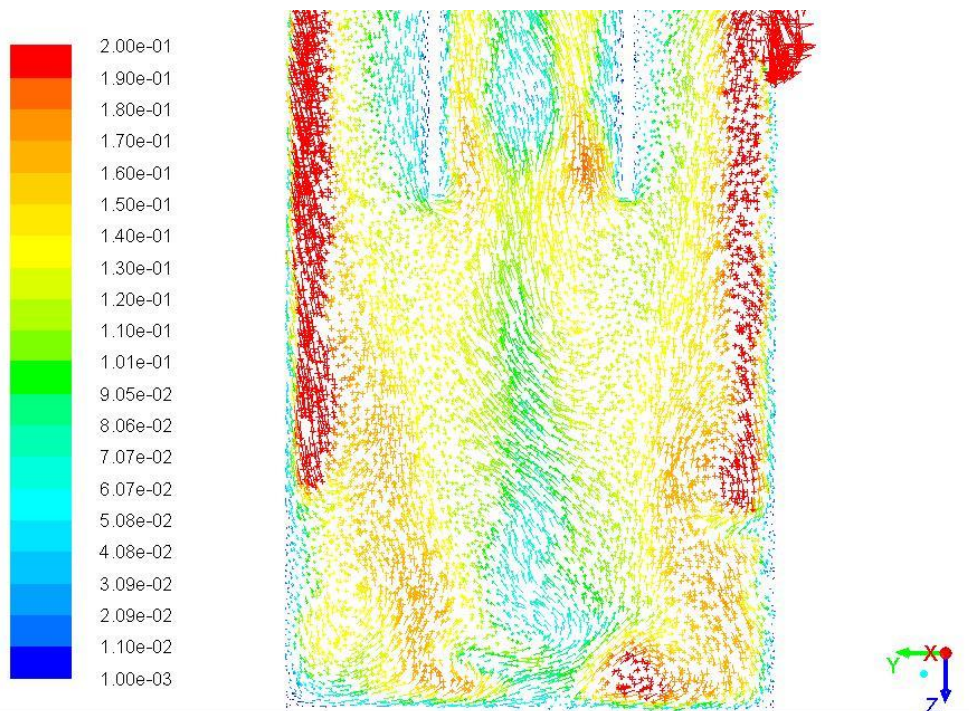
Aug 19, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)

図 Apx.2.13 パイプ位置 90 mm における速度分布



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

Aug 08, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

Aug 19, 2017
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)

図 Apx.2.14 パイプ位置 100 mm における速度分布

Apx.2.5 考察

今回の解析結果より、ある程度の噴霧器内のガスの流れが分かった。噴霧器内では渦を巻くような形でガスが流れているが、この流れは一種類ではない。c.g.入口より、ガラスパイプ(噴霧器内に挿入されているガラス製の管)を伝って渦を巻く流れとパイレックス管(噴霧器外側のガラス管)を伝って渦を巻く流れの2種類が存在する。ガラスパイプを伝う流れは、伝った後に吸い込まれるような経路をたどり、パイレックス管を伝う流れは底面(実際では液面)に着地後に、上下を反転させた竜巻のように渦を巻き上昇する経路をたどる。この2種類の流れが存在することはどの条件でも同じであるが、この2種類の流れが合わさり、ガラスパイプ内に入る際にはガラスパイプの配置に伴い違う流れを見せる。

最も顕著な例として、パイプ位置 40 mmと 100 mmを比べた際の結果を比べると明らかな差が見られる。40 mmの方では、パイレックス管を伝う流れとガラスパイプを伝っての流れが一つになって上昇していく。一方で、100 mmの方ではパイレックス管を伝う流れとガラスパイプを伝う流れの向かう先は同じであるが、合わさって一つの流れになってというわけではない。ガラスパイプへ流れが流入する直前では2つの流れは別物であり、流入後上昇中に合わさり一つの流れになるといった形である。

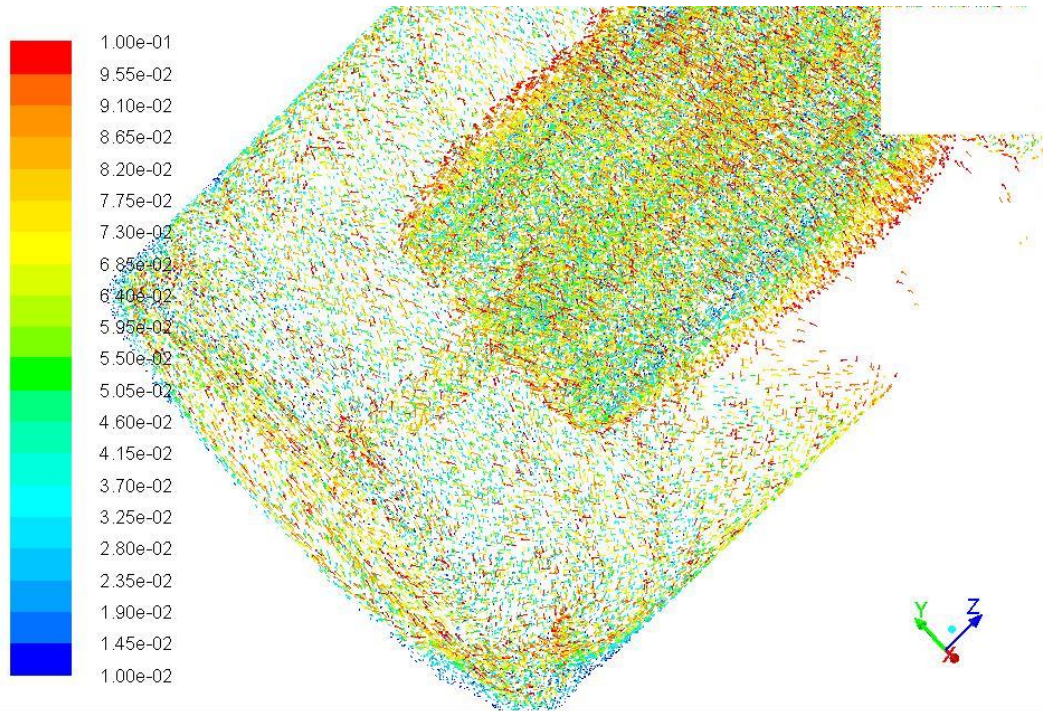
この差がもたらす影響として考えられるのは、「生成されたミストの搬送量の差を生み出す」ことである。40 mmのように流れが合わさってガラスパイプ内に侵入するのであれば、c.g.は噴霧器内全体を流れるので、生成後噴霧器内で生成されたミストは噴霧器外に搬送される。一方で、100 mmのような流れの場合だと、ガラスパイプを伝う流れにより、一部生成されたミストが噴霧器内に滞留してしまうため、生成されたミストがすぐに搬送されない。生成後すぐに噴霧器外にミストが搬送されないとすると、噴霧器内のミストはそのまま沈降したり、超音波振動子による溶液の液柱に飲まれてしまう可能性や、メタノールなどのアルコール系、またはアルコール色の強い溶液の場合、ミスト径が小さいことも相まって蒸発時間が短いことによって揮発(気化又は蒸発)してしまい、ミストとしての搬送が困難になってしまうなど様々な影響が考えられる。したがって、ガラスパイプの配置は非常に重要であることが分かる。

Apx.2.6 最適液面高さでの解析結果

後述するが、Apx.3で行った噴霧量測定などの実験結果(Apx.3)より、メタノール100%の溶液を噴霧させる場合、噴霧器内の溶液残量約50 ml時より約5分間、つまり17.5 ml(50~35 mlまでの間)分の変化においては、比較的安定供給が可能だということが導かれた。液面の高さを約7 mm以下(ガラスパイプを噴霧器内に105 mm挿入した場合であり、ガラスパイプ底面から液面の距離を37.0~39.1 mm)程度に保つことにより、比較的安定した噴霧を行うことが可能である。この結果を元に比較的安定噴霧が可能な配置における容器内の条件での速度分布の解析結果を図Apx.2.15に示す。そして、比較対象として、最適条件でないかもしれないがよく利用されている条件における噴霧器内の流れの様子、例えば、噴霧器内の溶液量100 mlの時の解析結果を図Apx.2.16に示す。

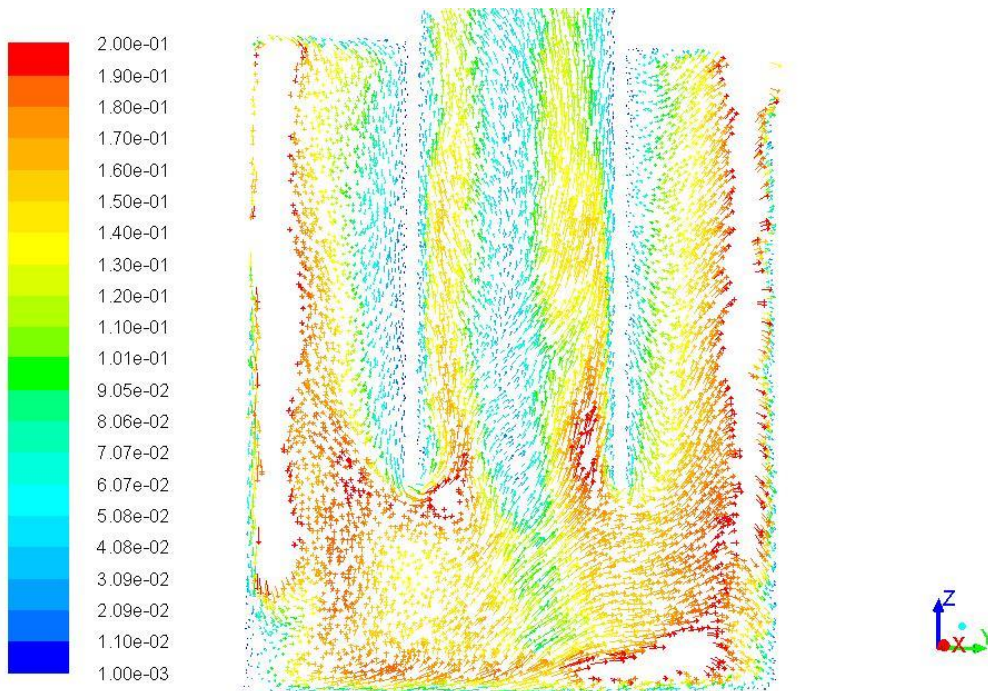
この速度分布から、どちらの場合も2種類の流れがバランスよく液面とガラスパイプの間で合わさり、ガラスパイプ内を上昇して上がっていることが分かる。流体もガラスパイプ内を上昇する速度も速く、しっかりと噴霧器外にミストを送り出す流れが出来ていることが推察される。特に最適液面高さの場合、液面とガラスパイプの間にみられる上昇する流れが速く、底面(液面)から上昇する一連の流れに勢いがあることがわかる。液面からの上昇する流れが途切れることなく存在することで、生成されたミストがより効率よく噴霧器外に送り出されていると考えられる。

ところで、パイレックス管とガラスパイプは直径が全く異なるが、速度分布が非常に似ている。そこでZ方向のみで見ると興味深いことが分かったので次項にて説明する。



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

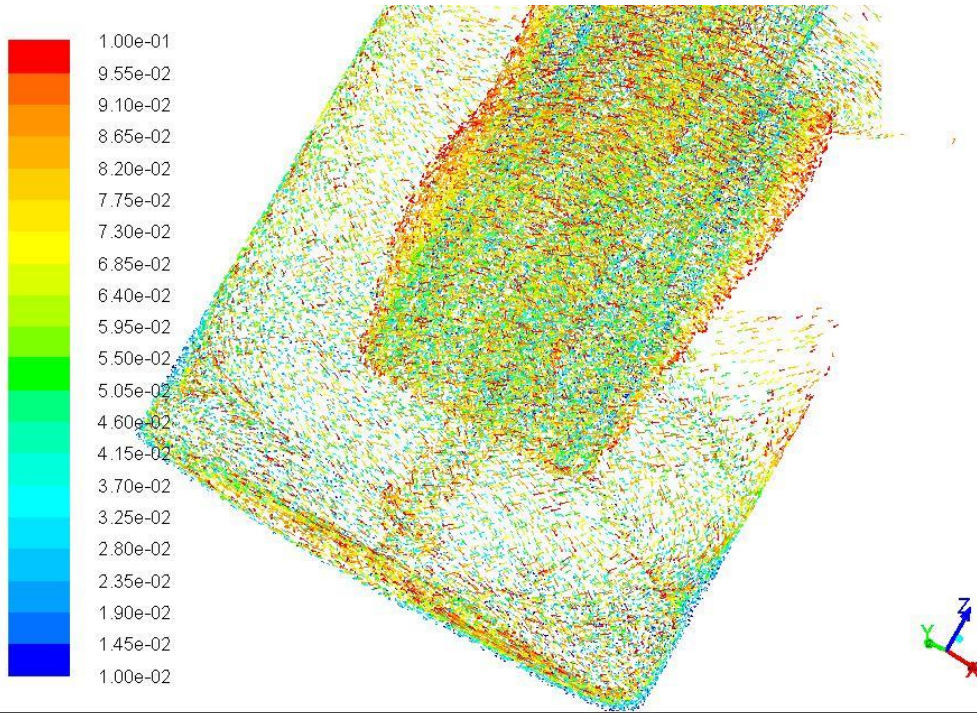
Feb 03, 2018
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

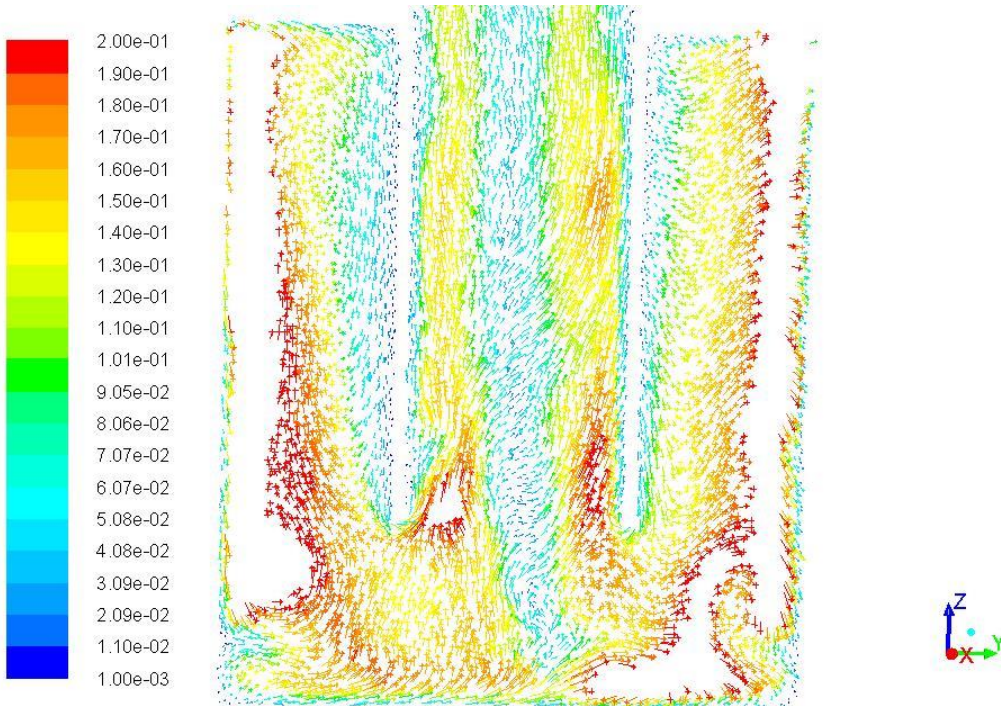
Feb 03, 2018
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)

図 Apx.2.15 比較的安定噴霧が可能な設定での速度分布(50 ml)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

Feb 03, 2018
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

Feb 03, 2018
ANSYS Fluent Release 16.2 (3d, pbns, lam)

図 Apx.2.16 最適なガラスパイプ位置での methanol 100 ml

Apx.2.7 噴霧器の上下方向の流れについて

解析結果は以下のような結果であった。図 Apx.2.17 に最適条件時(50 ml)の下向きの流れ、図 Apx.2.18 に最適条件時(50 ml)の上向きの流れを示す。

まず、下向きの流れについてだが、上述した通りパイレックス管を伝う流れと、ガラスパイプを伝う流れの 2 種類が存在する。ミスト搬送に関して 2 種類の流れが存在することについては大きな問題はないと考える。しかし、ここで問題となってくるのは上向きの流れである。ガラスパイプの外、噴霧器内の間を見て頂きたい。上向きの流れはガラスパイプ内を上昇する流れのみだと考えられていたが、この流れ以外にも噴霧器内を再度上昇する流れが存在してしまっている。上記で最適条件では生成されたミストがうまく搬送されていると述べたが、この流れが存在してしまっている以上、生成されたミストは無駄に噴霧器内を上昇し、その間に蒸発したり、壁面に付着したりする確率が上がってしまい、せっかく生成したミストが 100%全ては搬送されない可能性があることが分かる。実際、現在使用している超音波振動子は 1 つにつき 100l/min のミストを生成できるとされており、装置にはこの振動子が 3 つ搭載されている。よって、100～300l/min のミスト生成能力があると考えられるが、メタノールの場合(溶液、c.g、d.g.の流量によっても変化はある)、約 3l/min と数%の搬送量しかない。全ての原因がこの上向きの流れにあるとは考えにくいだが、一要因としては十分に考えられる。したがって、今後は噴霧器本体の改良も視野に入れて研究を行っていかなくてはならない。

しかし、最初に述べた通り、この解析結果は速度分布のみに特化した結果であり、実際には噴霧量の増減に影響を及ぼす原因となる要素が他にも多く存在していると考えられる。液面の調整だけでは完全に噴霧量の制御を行っていくことは困難であると考えているが、薄膜作製に用いられる溶液の種類は非常に多く、すべてを完璧に制御するとなると現状では時間とデータが圧倒的に不足しており困難である。よって、どの溶液に対しても大きな影響を及ぼす液面の変化をなくすことを安定化の第一歩とし、今後も引き続き検討を行っていく。

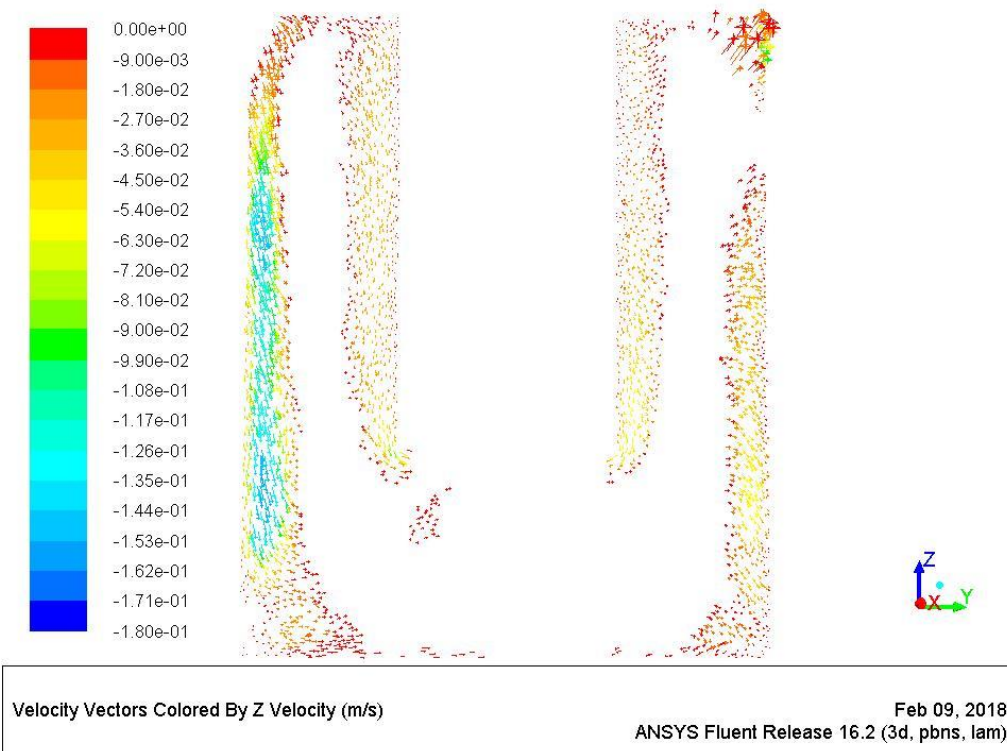


図 Apx.2.17 最適条件時(50 ml)の下向きの流れ

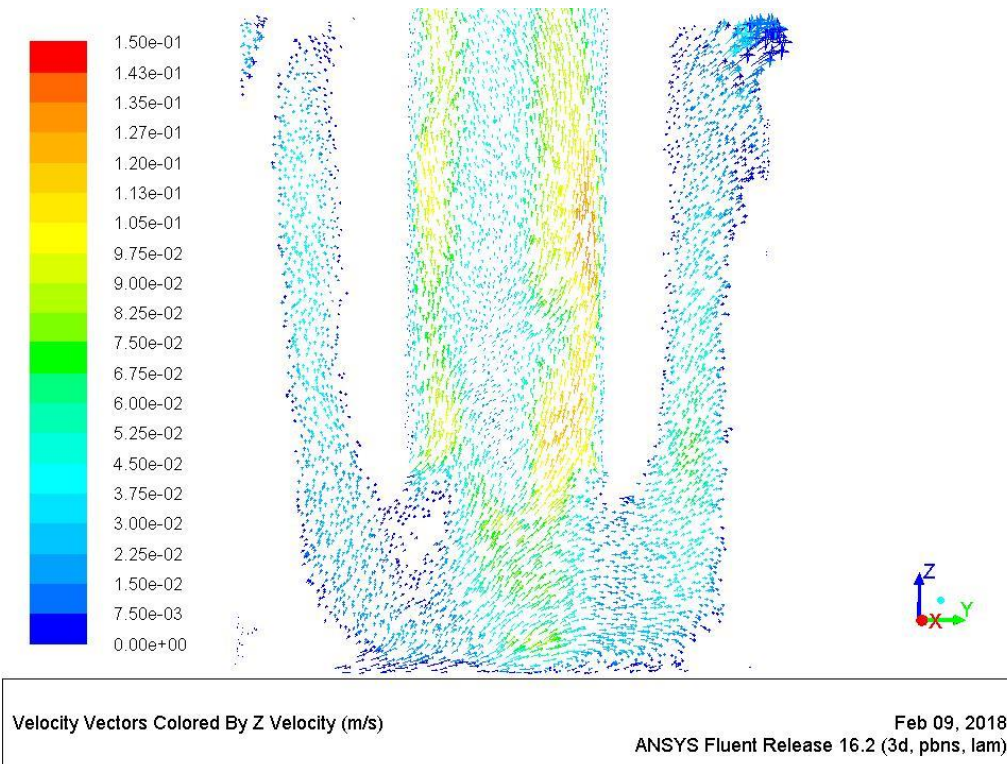


図 Apx.2.18 最適条件時(50 ml)の上向きの流れ

Apx.3 噴霧量安定化の検討

Apx.3.1 概要

ミストをエンジン(熱機関)の燃料として投入、加えて、薄膜をできる限り薄く均一に作製することにおいて、ミストを時間当たり常に一定量を供給することは非常に重要なことである。無駄な空燃比の制御を省き、成膜時の搬送ガス量を変えずに燃料として安定的な使用が可能であり、成膜時に関しては、一定の速度で成膜が行えることによって、現状よりさらに高品質な薄膜の成膜が可能だと考えられる。しかし、現状は噴霧量はそこまで安定しておらず、成膜時も噴霧量は刻々と変化しているようである。噴霧量は噴霧器内の溶液がなくなることでの噴霧量減少を省けば、装置稼働から徐々に噴霧量が増加し、例えば、メタノール 100%の場合だとピーク時ともなると開始時の約 50%増となっている。この変化量を少なくとも約 10%以内に抑えたいと。そこで、本章では、現行噴霧器の安定性について調査したので報告する。

Apx.3.2 実験方法

まず噴霧器を用いて実際に噴霧を行い(実験風景を図 Apx.3.1、図 Apx.3.2 に示す)、AND 製(エー・アンド・デイ製)の校正用分銅内蔵型 防塵・防水型中量級天びん(GX-K シリーズ)GX-10K を使用し、重量差を計測することによって噴霧量の測定を行った。この重量計は最小表示 0.01 g となっており、反応速度も約 1 秒の計量センサーシステム SHS (Super Hybrid Sensor) を搭載していることから、常に精密な計量が可能となっている。天びん GX-10K を図 Apx.3.3 に示す。実験環境としては、周りの風の影響を避けるため風防を準備するなど、外部からの力により計量結果に影響するようなことがないように配慮を行った上で実験を行った。

実験の全体の流れとしては、まずはこれまで行われてきた成膜実験より、噴霧量にある程度めどを立てたうえで、噴霧器内に一定量の溶液を入れた状態から噴霧を開始し、中の溶液がほとんどなくなる時間まで噴霧を行い、噴霧量のデータを取得。このデータを元に最適な条件を探り出すこととした。

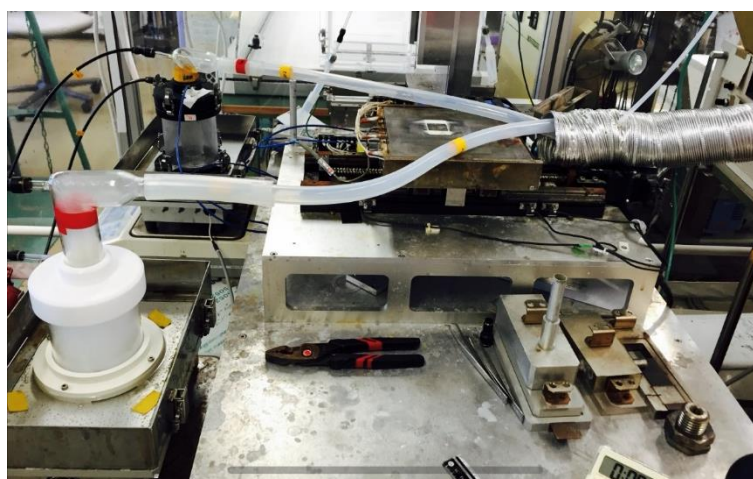


図 Apx.3.1 実験風景 全体



図 Apx.3.2 実験風景 拡大写真



図 Apx.3.3 GX-10K

Apx.3.3 実験条件

噴霧量測定 conditions を表 Apx.3.1 に示す。

表 Apx.3.1 噴霧量測定条件

液種	メタノール & 超純水
量 [ml]	~100
c.g. [l/min]	4.5
d.g. [l/min]	2.5
電圧 [V]	24
電流 [A]	1.8

本実験では、成膜実験に合わせ c.g. と d.g. を合わせて計 7 l/min (c.g. 4.5 l/min、d.g. 2.5 l/min) としている。ミストによる気化熱、超音波振動子の発熱に伴う液温の上昇を考えれば、使用する溶液の温度についても制御する必要があるかもしれないが、どの実験においても約 20 °C 前後で実験を開始している。使用したメタノールは、和光純薬工業(株)製、試薬特級、純度 99.8% の物を使用した(図 Apx.3.4)。本論では、メタノール 100% とは、他の溶液と混ぜることなく、このメタノール(純度 99.8%)のみを使用したこととする。



図 Apx.3.4 和光純薬工業(株)製メタノール

Apx.3.4 実験結果

まず、メタノール 100% 時の実験結果を図 Apx.3.5、図 Apx.3.6 に示す。本実験では、溶液はメタノール 100% の物を 100 ml 使用し、30 分間噴霧させることにより実験を行っている。25 分を過ぎたあたりで噴霧量が著しく低下しているが、噴霧器内の溶液はほぼなくなっているためである。噴霧量に関しては、噴霧開始より後半に向けて徐々に噴霧量が増加しているのがわかる。噴霧量に増減があり完璧な安定とは言えないものの、16 分 30 秒を過ぎたあたりから 23 分までの間で比較的安定した噴霧となり、平均値から考えると約 ±10~15% 程度の増減に収まって安定している時間帯が存在した。また、噴霧量が減少し始める手前では必ず一度噴霧量がピークを迎えている。このピークの原因は、溶液が減ったことによって噴霧器内の溶液の液柱が小さくなっていることが考えられる。液柱が小さくなることによって、生成されたミストが液柱に飲み込まれてしまうこと、c.g. の流れを妨げる影響が小さくなることによって一時的に噴霧量(重量差)が増加しているものと考えられる。また、装置サイズに対し液柱が大きいため、普段は壁面に当たっており霧化が部分的に損なわれているように見えるが、液柱が小さくなるとその影響が避けられるのではないかとすることも考えられる。加えて、噴霧量がピークを

迎えている時、振動変動の最も激しい部分と液面が重なっているということも十分に考えられる[Apx.1]。これらのことが原因となり、減少前には決まってピークを迎える現象が起きているのではないかと考えている。

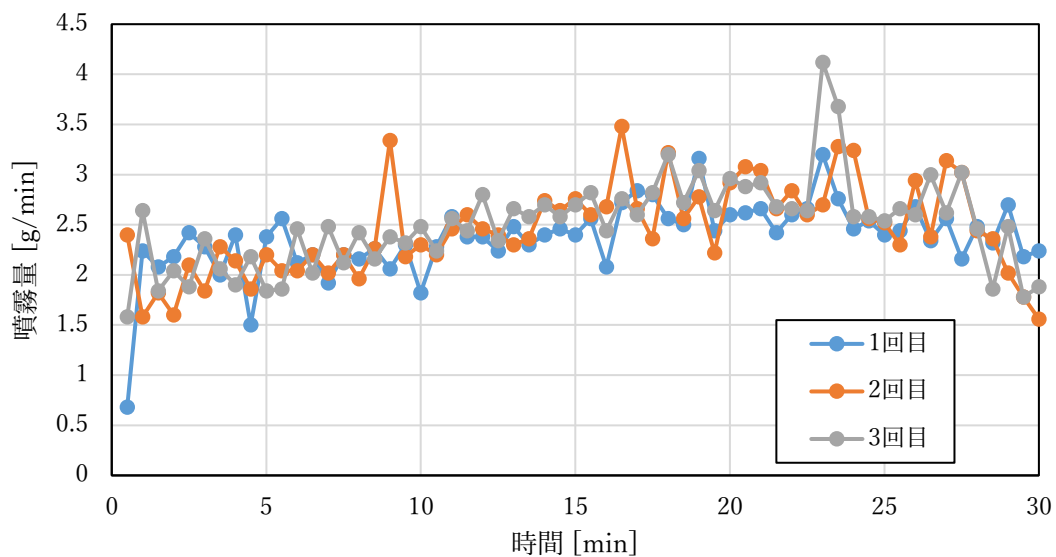


図 Apx.3.5 メタノール 100% 100 ml

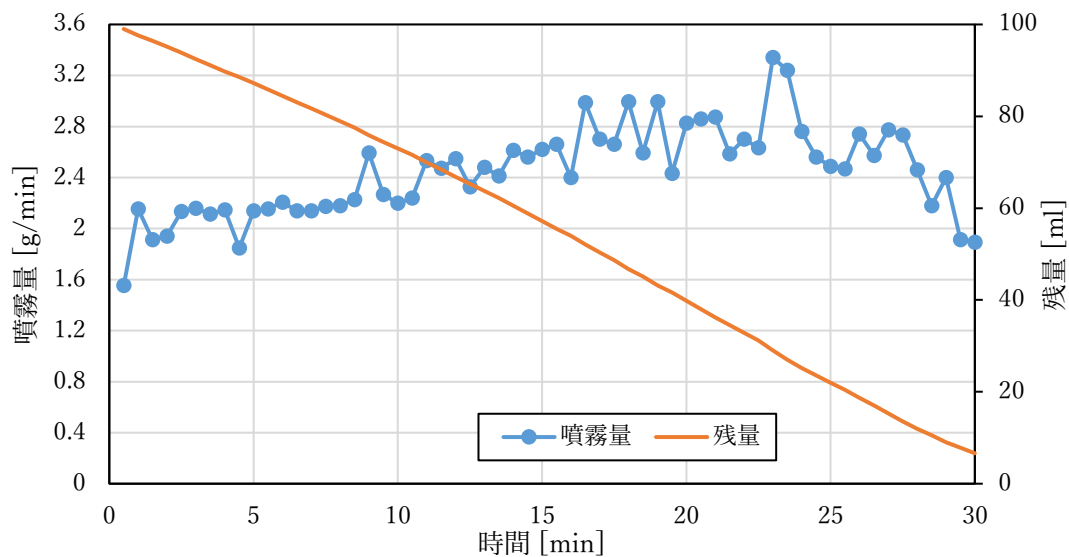


図 Apx.3.6 メタノール 100% 100 ml 平均値

先の実験を踏まえて、メタノール 100%の溶液 50 ml を用いて実験した結果を図 Apx.3.7、図 Apx.3.8 に示す。条件は 100 ml の時とは液量以外は何も変えずに実験を行っている。100 ml の時と同様、実験終盤における噴霧量の減少は噴霧器内の液量がほぼなくなっているためであり、液面位置の変化とは別の要因の変化である。

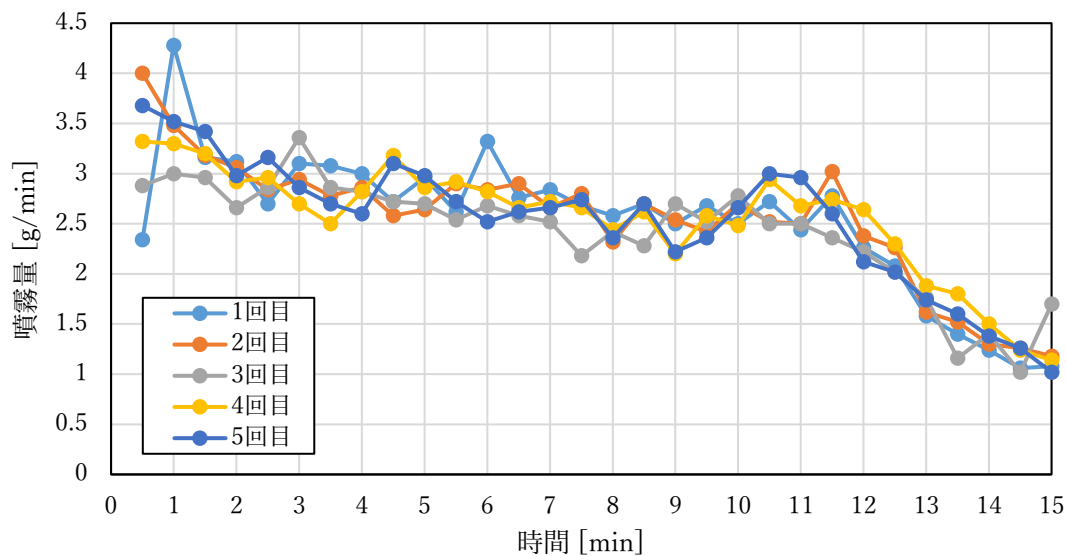


図 Apx.3.7 メタノール 100% 50 ml 平均値

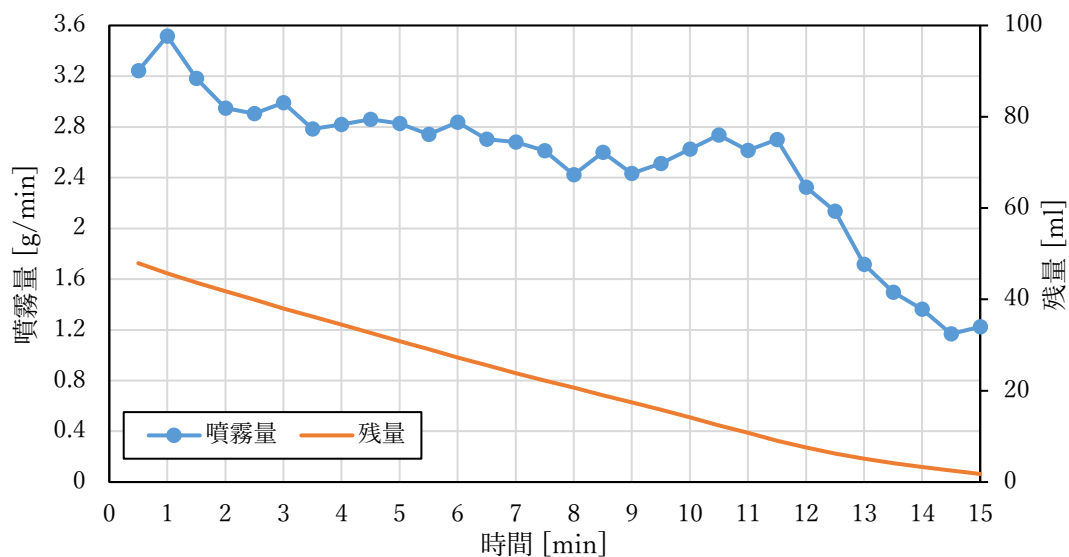


図 Apx.3.8 メタノール 100% 50 ml 平均値

Apx.3.5 考察

50 ml の場合 100 ml の時に比べ、明らかに実験開始直後の噴霧から多くのミストを噴霧している。初期の噴霧量が違うことにより、100 ml の場合と 50 ml の場合を単純に実験時間で比較することはできないが、噴霧器内の溶液の残量から考えると、50 ml の開始時は 100 ml 時の 17 分当たりの溶液残量とほぼ等しく、100 ml の終了時(30 分)は 50 ml の 11 分 30 秒当たりの溶液残量と等しくなっている。この 2 つの結果を比べた際、100 ml の溶液を入れての実験では、残量約 50 ml、17~22.5 分あたりで噴霧が安定している。この安定が液面の影響によるものなのかについては、50 ml での実験結果と比較することでわかる。実験開始直後のため噴霧又は水面が乱れていること、重量計での計測に限界もあるため最初の 2 分間は乱れが大きく、安定し始めるのは 2 分~6 分あたりのように見える。100 ml の場合と比較してもこの付近では重量変化が安定しているため、100 ml 時でも 50 ml 時でも結局のところ同じ液面高さの時安定して噴霧が行われていることが分かる。液量に関しては 50 ml 時では 2 分~6 分において霧化した量約 14.5 ml 分、100 ml 時では 17 分~22.5 分において霧化した量約 19 ml 分の変化であれば比較的安定を保つことが可能である。つまり、安定的な噴霧は初期容量はあまり関係なく液面高さが重要であることが分かった。

以上の結果を重ね合わせ、安定の中でも終始を除き総合的に判断すると、今回使用した噴霧器の場合、「溶液量約 50 ml 時より約 5 分間、17.5 ml 相当の変化」の中であれば安定噴霧が可能であると導き出された。液面高さにして 4.92~7.02 mm の間である。液面高さをこの約 2 mm の間に収めることが現状最も効率的な安定噴霧方法だと考えられる。

また、もちろん噴霧量に変化を与える原因として、液面高さやガス流れ以外のことも十分に考えられるため、その部分については今後検討が必要である。

Apx.3.6 補足(超純水 H₂O)

薄膜の作製では超純水(H₂O)もしくは混合溶液を使用する場合があります、メタノールなどのアルコール系の液体とは違い燃料としての使用は難しいが、超純水単体の溶液での噴霧量も参考データになり得ると思ひ実験を行った。条件は液量が 50 ml となっており、その他はメタノール実験と同様の条件での実験となっている。実験結果を図 Apx.3.9、図 Apx.3.10 に示す。

メタノールの結果を参考とし安定した噴霧が行える液面高さで実験を行ったが、メタノールとは全く異なった結果となった。メタノールと比較し、噴霧は圧倒的に超純水の方が安定しているが、噴霧量自体はメタノールの約 4 分の 1 といったところである。この原因としてはいくつか考えられる。まず 1 つ目としては、密度そして粒径の違いである。後に述べるが、H₂O のミストはメタノールに比べて粒径が大きく、加えて密度も大きいいため、ミスト 1 つ当たりの質量が大きくなっている。超音波振動によって生成されたミストは速度を持っておらず、搬送ガスによって速度が与えられ成膜部まで運ばれる仕組みになっている。よって、メタノールミストに比べ粒径も質量も大きい H₂O ミストは空中を飛びにくいいため、ミストは噴霧器外に出にくく、もう一度噴霧器内の溶液に取り込まれるなどして、噴霧量(重量差)が小さくなるのではと推察される。2 つ目として、気化速度の違いである。メタノールはアルコール系であり気化速度が H₂O と比較しても非常に速いといえる。また、粒径が小さいことによる蒸発速度が速いことも考えられる。つまり、メタノールは装置稼働中においても気化し続けており、メタノールの噴霧量は H₂O と比較し多くなっていると考えられる。本実験の結果より、メタノールと H₂O のように使用溶液が変わることにより噴霧状況は変化することが分かった。

一方、排気処理エンジンにおいて、基本的にはメタノールがほとんどの割合を占める溶液の使用を想定しているが、成膜においてはメタノールや H₂O だけでなく様々な溶液を扱う。そのため、様々な溶剤について安定条件を導き出す必要がある。これは強いでは、ミスト CVD においてさらなる薄膜の高品質、均一化のにも繋がる。

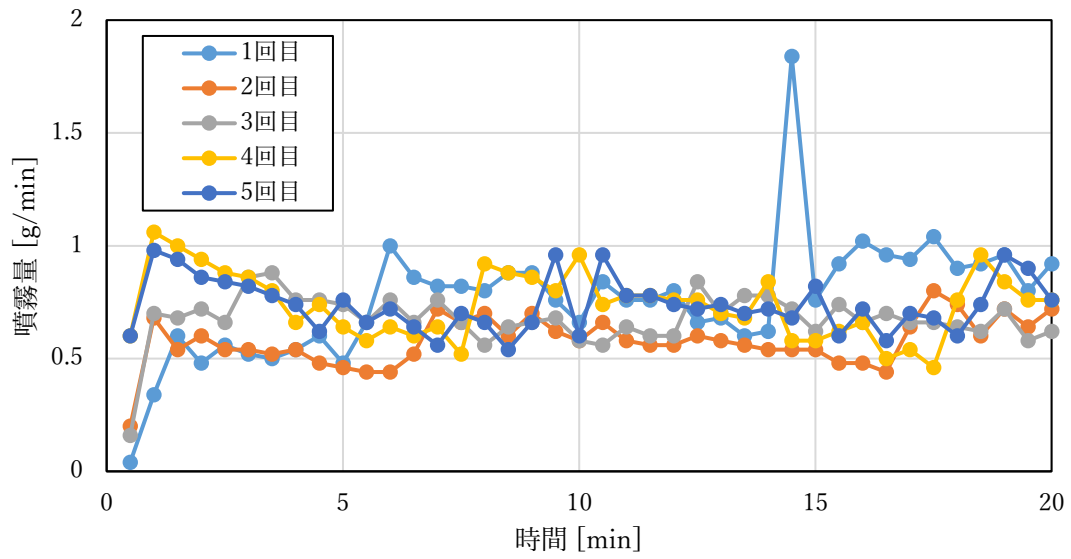


図 Apx.3.9 超純水 100% 50 ml

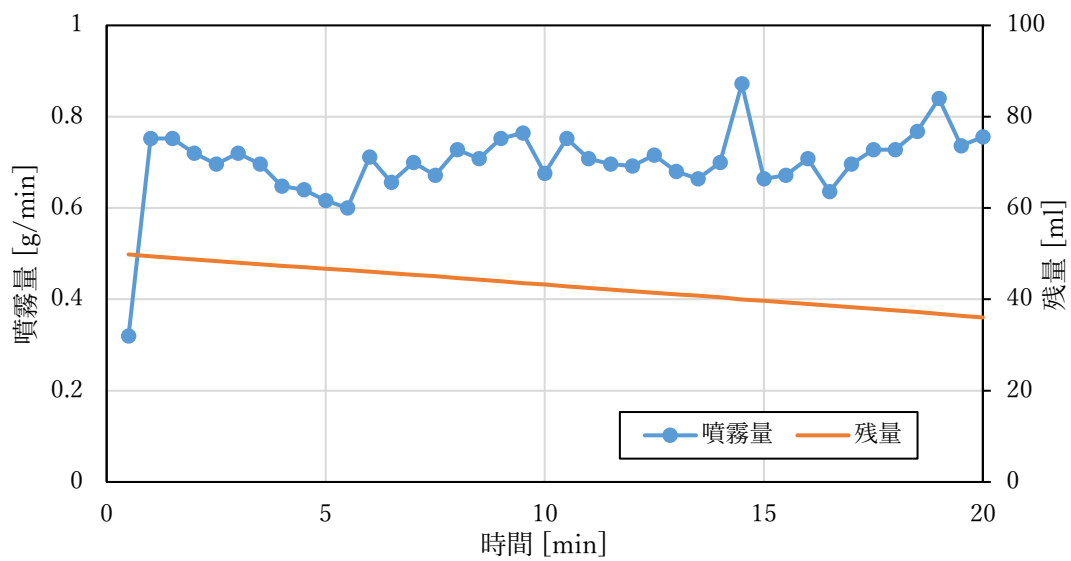


図 Apx.3.10 超純水 100% 50 ml 平均値

Apx.4 粒径計測

Apx.4.1 概要

ミスト CVD 法では超音波振動子などを用い、装置内の溶液を液体からミストの状態に変化させている。このミストの大きさは溶液によって様々であり、例えば、水(H₂O)の場合だと1つのミストの直径は約10 μm以下と考えられている。しかし、明確な大きさはわかっておらず、液滴径にどれほどのばらつきがあるのかといったことも不明である。粒径(液滴径)およびその分布を理解することにより、反応炉の様子、ライデンフロスト効果の影響具合など、エンジンに燃料として投入した際の検討材料としたい。

Apx.4.2 実験方法

Apx.4.2.1 スプレーテックによる測定方法

Malvern 社製のスプレーテックと呼ばれる噴霧粒子およびスプレー液滴径測定器により測定を行った。この測定器(スプレーテックレーザー回析システム)では、噴霧粒子およびスプレー液滴径の分布をリアルタイムで測定することが可能となっている。レーザーが液滴を通過した際の散乱光のパターンを解析することにより、粒度分布や液滴径の計算を可能としている。本実験では実際に噴霧を行い、1測定につき10秒間の測定を行った。測定回数は5~10回行っている。散乱光パターンの出方や光量などの関係で解析が出来ない時もあり、データの正確性を増すことを目的とし、5~10回の測定値を利用している。解析の原理を図Apx.4.1に示す。

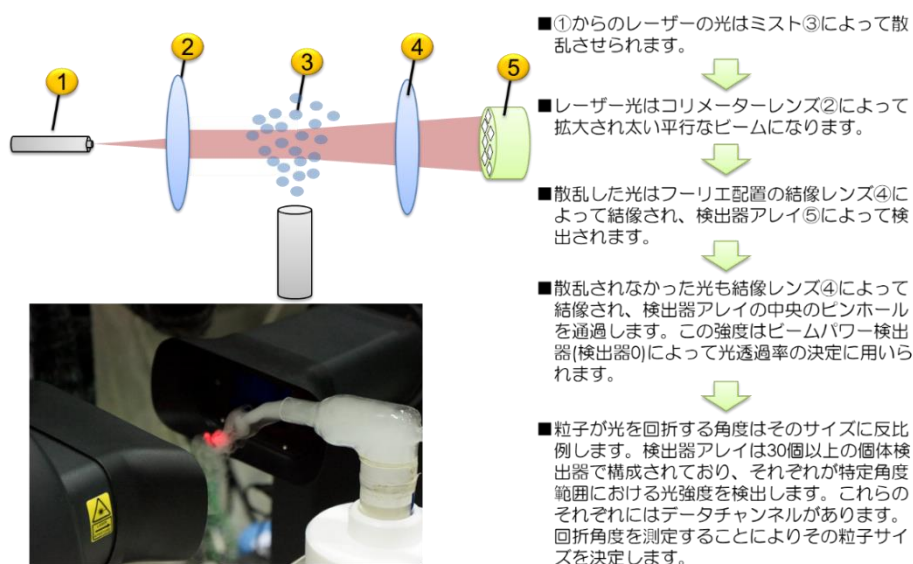


図 Apx.4.1 スプレーテックの解析原理

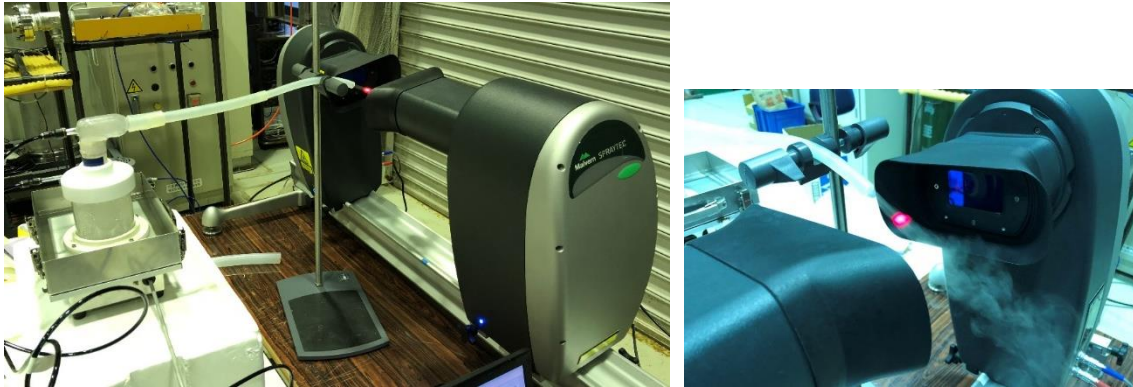


図 Apx.4.2 スプレーテックによる実験

Apx.4.2.2 顕微鏡と接着剤を用いた液滴径の測定方法

接着材を表面に付けたガラスプレートにミストを吹き付けてミストの型を取り、顕微鏡にてミストの型のサイズ測定を行う方法である。接着剤は α -シアノアクリレートを主成分とするものを使用し、本実験ではアロンアルファを用いた。 α -シアノアクリレートは水分によって瞬間的に重合を開始し硬化接着が起こる。この特性を生かすことで、液滴の型を取ることが出来る。使用した機器は、デジタルマイクロ스코プ VHX-900(図 Apx.4.3)、レンズは高解像度ズームレンズ VH-Z500R/Z500W(図 Apx.4.4)を使用した。



図 Apx.4.3(左) デジタルマイクロ스코プ VHX-900

図 Apx.4.4(右) 高解像度ズームレンズ VH-Z500R/Z500W

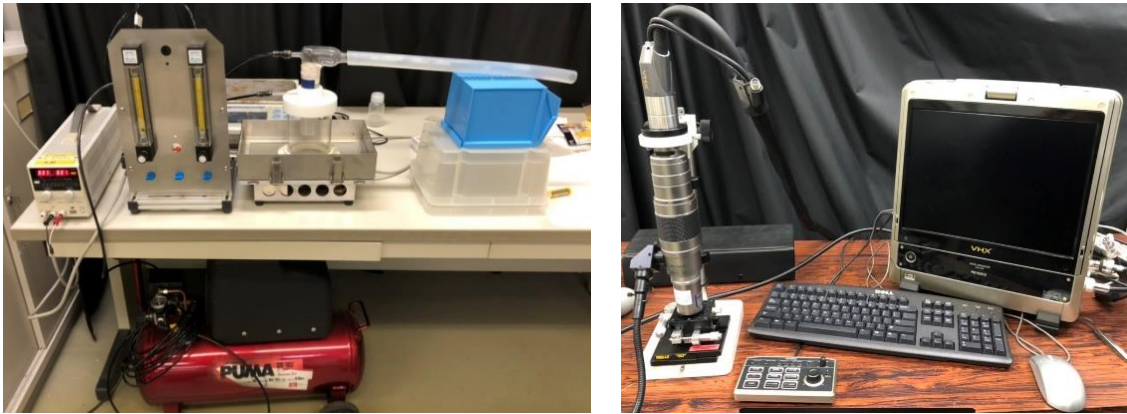


図 Apx.4.5 実験風景

Apx.4.3 実験条件

結果を比較するため、スプレーテックによる非接触液滴径測定、顕微鏡と接着剤による測定、双方の実験における噴霧条件は統一した。この時の実験条件を表 Apx.4.1 に示す。また、スプレーテック側の設定は表 Apx.4.2 に示す。

表 Apx.4.1 噴霧条件

液種	メタノール & 超純水
量 [ml]	100
C.G [l/min]	4.5
D.G [l/min]	2.5
電圧 [V]	24
電流 [A]	1.8
排気 [l/min]	7
パイプ位置	105 mm挿入

表 Apx.4.2 スプレーテック設定

屈折率	1.33
計測時間 [s]	10
周波数 [Hz]	500

Apx.4.4 実験結果

Apx.4.4.1 スプレーテックによる測定結果

スプレーテックによる粒径計測の結果について、測定結果を成膜状況にできる限り近づけるべく使用したノズルを図 Apx.4.6、メタノール 100%の結果を表 Apx.4.3、図 Apx.4.7、超純水(H₂O)100%の結果を表 Apx.4.4、図 Apx.4.8 に示す。



図 Apx.4.6 スプレーテックによる測定に使用したノズル

表 Apx.4.3 メタノール 100%の測定結果

Title	Average	σ	Min	Max
<i>Trans</i> (%)	60.609	6.5442	45.070	74.632
<i>Dv</i> (10) (μm)	3.5828	0.0924	3.1732	3.7709
<i>Dv</i> (50) (μm)	5.7990	0.1627	5.2567	6.1806
<i>Dv</i> (90) (μm)	9.2112	0.3797	8.2477	10.277
%V < 10 μ (%)	93.611	1.6237	88.652	96.852
<i>D</i> [4][3] (μm)	6.1550	0.2075	5.5936	8.0932
<i>D</i> [3][2] (μm)	5.3968	0.1415	4.8735	5.7231
<i>Cv</i> (PPM)	8.0277	1.9687	4.5203	13.385
<i>Span</i>	0.9694	0.0424	0.8700	1.1380

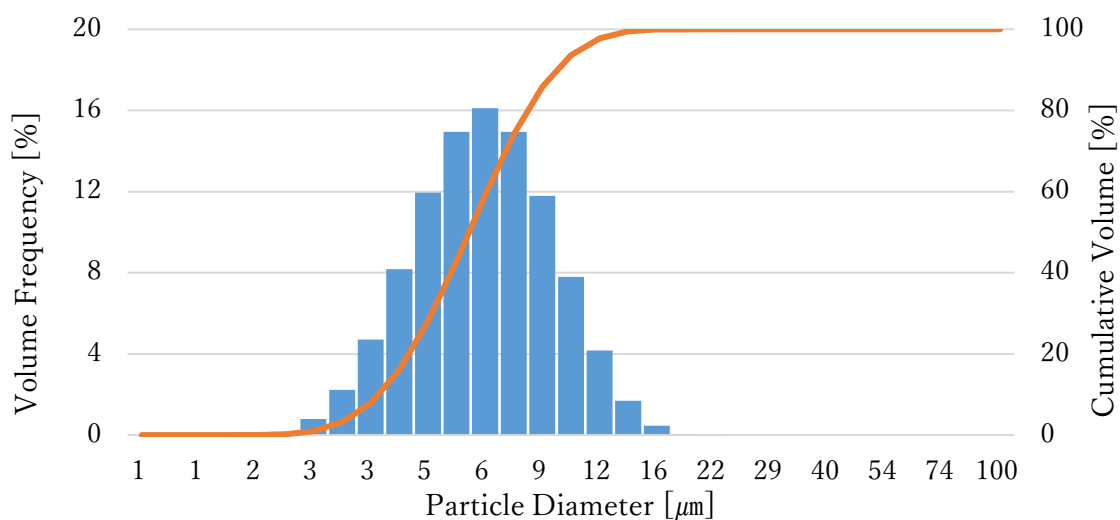


図 Apx.4.7 メタノール 100% 平均粒径 (統計分布)

表 Apx.4.4 H₂O(超純水)100%の測定結果

Title	Average	σ	Min	Max
<i>Trans</i> (%)	63.955	4.3473	52.829	73.206
<i>Dv</i> (10) (μm)	3.5586	0.0900	3.3364	3.8659
<i>Dv</i> (50) (μm)	6.3481	0.1821	5.9520	6.8486
<i>Dv</i> (90) (μm)	10.997	0.4468	9.9572	12.183
%V < 10 μ (%)	85.109	2.1384	80.044	90.060
<i>D</i> [4][3] (μm)	6.8935	0.4242	6.4249	9.6137
<i>D</i> [3][2] (μm)	5.7356	0.1533	5.4000	6.2071
<i>Cv</i> (PPM)	7.6572	1.2934	5.3553	11.738
<i>Span</i>	1.1702	0.0419	1.0312	1.2804

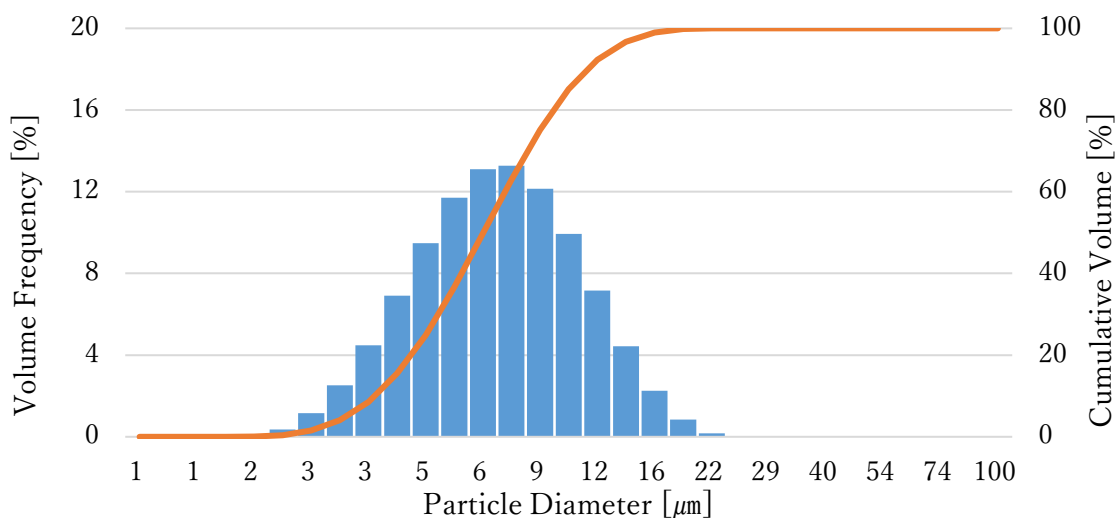


図 Apx.4.8 H₂O(超純水)100% 平均粒径 (統計分布)

スプレーテックでの測定における平均粒径とは、エンジンへの投入のこと考慮し *D*[3][2]のこととする。*D*[3][2]とはザウター平均粒径のことであり、全粒子の全表面積に対する全粒子の全体積と同じ表面積対体積率を有する粒子径である。スプレーパターンの表面積で粒子の細かさを表示する方法であり、ある粒子群全ての粒子体積の合計をすべての粒子の表面積で割ることより導き出される。

計測結果は、メタノールの平均粒径は約 5.40 μm 、H₂O は約 5.74 μm となった。メタノールの方が若干ではあるが H₂O と比較して粒径が小さい結果となったが、2 種類とも予想していた粒径よりも大きな測定結果となった。また、メタノールは全体の約 93%、H₂O は全体の約 85%が 10 μm 未満の粒径となっており、2.4 MHz の超音波振動子によって生成されたミストがスプレーにより生成(>10 μm)される液滴よりも小さいものであることは確かである。

また、ノズルの形状を変えること、ノズルなしにすることによって、測定結果に若干の違いや、測定エラーが多く起こることなどがあり、ノズル(搬送路)が変わることによって、搬送後のミストの粒径に多少なりとも影響があると考えられる。よって、今後はこのあたりの検討も含めて行っていく必要がある。

Apx.4.4.2 顕微鏡と接着剤を用いた液滴径の測定結果

次に顕微鏡による液滴径の測定結果について 実際にプレートにアロンアルファを塗り、ミストの型を取ったものを図 Apx.4.9 に示す。また、超純水、およびメタノールから型をとらせ、顕微鏡によりプレート表面を撮影した像を、それぞれ図 Apx.4.10、図 Apx.4.11 に示す。

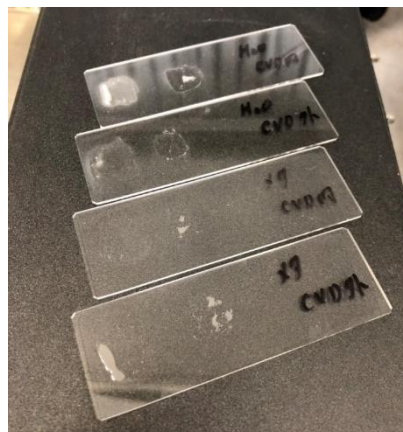


図 Apx.4.9 ミスト型を取ったプレート

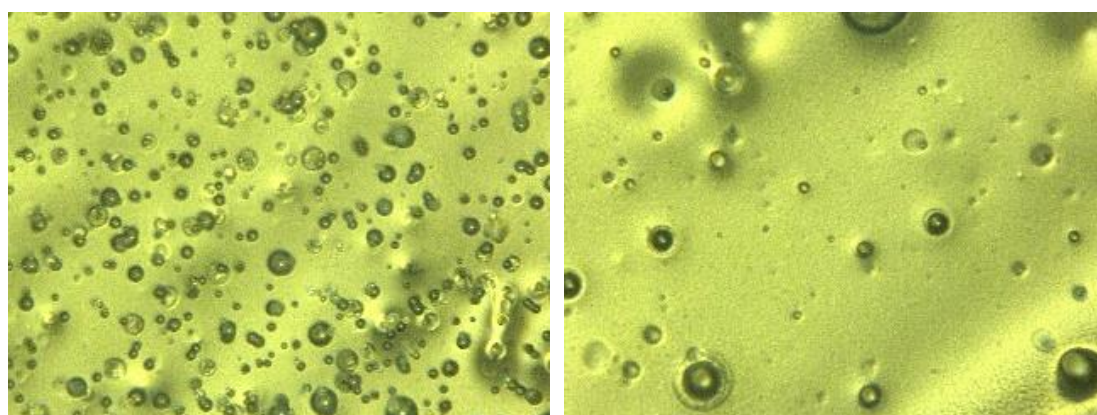


図 Apx.4.10 超純水(左：噴霧器内 右：搬送後)

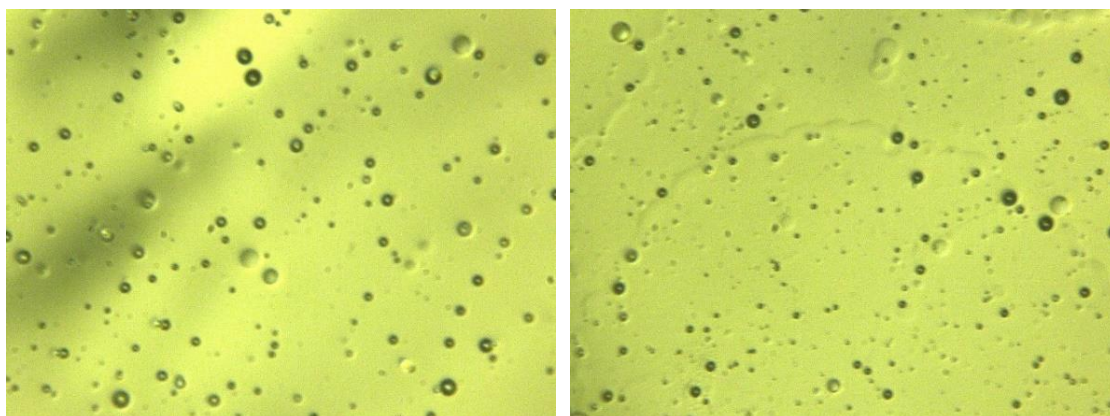


図 Apx.4.11 メタノール(左：噴霧器内 右：搬送後)

ガラスプレートにミストの型が無数についているのが見てとれる。このミスト型の中から複数のミストが重なっているなどして、形の崩れたといった以外のミスト型を選定し粒度分布評価を行った。測定結果を表 Apx.4.5 に示し、各測定における粒度分布を図 Apx.4.12～4.15 に示す。

表 Apx.4.5 マイクロスコープ測定による平均粒径

	methanol	deionized water
in mist generator	4.120	4.615
after transfer	4.339	7.421

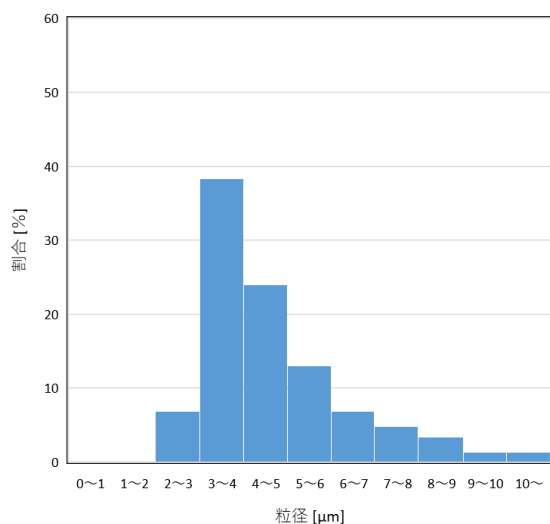


図 Apx.4.12 超純水 噴霧器内

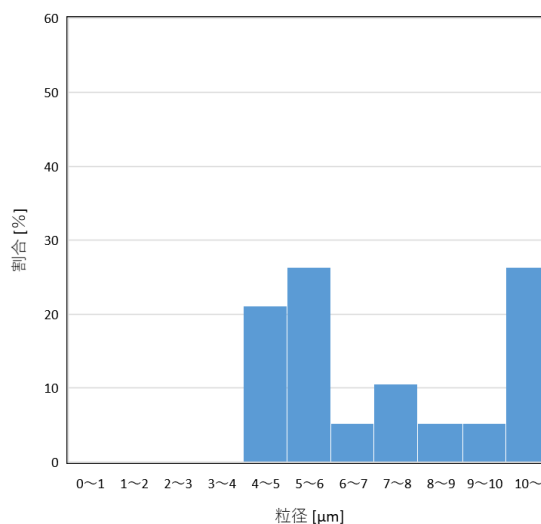


図 Apx.4.13 超純水 搬送後

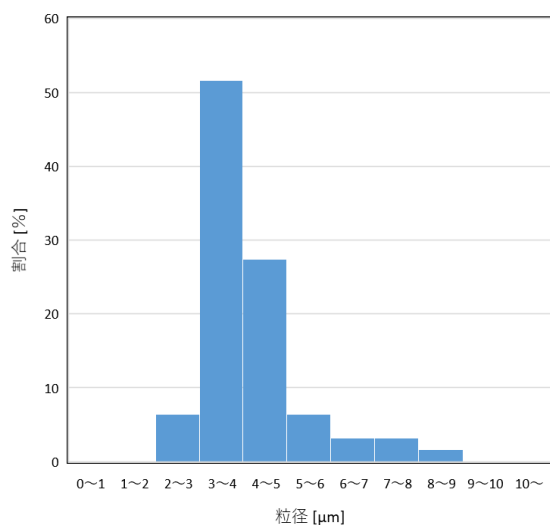


図 Apx.4.14 メタノール 噴霧器内

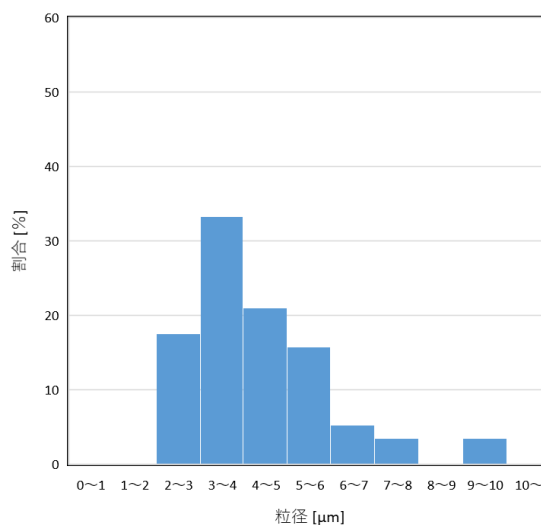


図 Apx.4.15 メタノール 搬送後

搬送後の超純水を除いては、3~4 μm が最も多くの割合を占めており、ここをピークとして径の増加に伴い徐々にその数が減少していることが分かる。そして、基本的には大半のミストが 10 μm 以下にあるという結果であった。

搬送後の超純水の結果に関しては、他の結果とは違った結果を見せており、10 μm 以上のミストが比較的多い結果となった。

Apx.4.5 考察

Apx.4.5.1 スプレーテックでの測定について

この計測結果についてだが、メタノールが約 5.70 μm 、 H_2O (超純水)が約 5.74 μm となっており、若干メタノールミストの方が粒径は小さいもの予想していたものより非常に大きな値であった。大きな値となってしまった原因として、スプレーテックでの測定における多重散乱などが考えられるが、今回の実験条件、実験環境では多重散乱の影響は非常に考えにくい。これ以外の要因として、例えば、スプレーテックで測定されるミストは簡単に述べると「搬送後のミストであり、生成直後のミストではない」ということである。一般には、ミスト同士がぶつかるといったことはそれほど短い期間で発生しないと考えられているが、c.g.、d.g.によって速度を与えられたミストが搬送中にぶつかって合わさり大きくなってしまふといったことが発生し、予想よりも大きな粒径になってしまったことも考えられる。スプレーテックの測定では搬送中の影響を考慮することができないので、こういったことも考慮しなければならない。つまり、搬送後のミストの粒径として、この測定結果は信頼できるデータとして取り扱っても問題ないのではないかとと思われる。

しかし、逆に搬送中にミストが蒸発してしまい、生成直後に比べて搬送後のミストの方が粒径は小さくなってしまふといった可能性もある。生成されてから搬送中にミストに加えられる影響はどういったものなのかについてなど今後考慮しなければならない。

Apx.4.5.2 マイクロスコープでの測定について

まず、この計測結果の値に関して、球状のミストの最大直径が取れていない可能性がいくつか存在する。

1. 搬送ガスにより速度を持ったミストがアロンアルファ表面に衝突した時の衝撃により、ミスト型が本来のサイズとは異なる型に変形してしまっている。
2. ミストがアロンアルファ表面に衝突した際ミストがつぶれ、その潰れた形が型取られてしまっている。
3. ミストがアロンアルファ表面に衝突しても硬化起こる時間が必要であり、例えば、早すぎれば液滴の中心よりも手前の型となり、本来の大きさよりも小さな型となってしまう。

4. ミストがアロンアルファと反応し硬化する際に体積変化が起こり、ミストの型が本来のサイズと異なってしまう。

以上のような可能性が考えられるが、今回は測定可能な型を測定し算術平均にて平均粒径を出した。

また、ミスト生成直後(噴霧器内)での測定結果と搬送後の測定結果には大きな違いが存在し、搬送後の結果の方が大きな粒径となっている。原因としては、搬送後のミスト型は、c.g.、d.g.に乗って搬送され速度を持ったミストが衝突することによって生じたからであると考えられる。つまり、型が衝突時の衝撃によって拡大し、実際よりも大きな型となっている可能性が高い。また、ミスト搬送中にミスト同士がぶつかり液滴サイズそのものが大きくなっている可能性もある。したがって、噴霧器内の生成直後のミストをとらえた型が、搬送中、又は衝突による型の拡大といった影響がなく、実サイズに近いのではないかと推測している。

これらを踏まえると、メタノールミスト約 4.12 μm、H₂O ミスト約 4.62 μm となり、スプレーテックでの測定同様メタノールの方が若干ではあるが小さい粒径となった。

スプレーテックでの測定に比べると、噴霧器内、つまり生成後間もないミストの粒径を測定できているが、先に記したように、しっかりと型が取れているのかといった懸念はある。しかし、外部からの影響も少なく、こちらの結果の方がスプレーテックでの測定に比べて実サイズに近いのではないかと考えられる。

Apx.4.5.3 2種類の測定結果と理論計算結果を踏まえた考察

超音波振動によって生成されるミストの粒径は式(1)により与えられている [Apx.1]。この時用いたそれぞれの物性値は表 Apx.4.6 に示す。これを用いて、メタノールおよび超純水の液滴径を算出した。全ての測定結果とともに表 Apx.4.7 に示す。

$$d = 0.68 \left(\frac{\pi \sigma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

表 Apx.4.6 理論式に使用したメタノールおよび超純水の物性値

	Methanol	H ₂ O
周波数 [MHz]	2.4	2.4
表面張力 [N/m]	0.0221	0.07275
密度 [kg/m ³]	785	998

表 Apx.4.7 スプレーテック、マイクロ스코ープ、理論による測定結果

	Methanol	H ₂ O
Spraytec	5.40 μm	5.74 μm
マイクロ스코ープ	4.12 μm	4.62 μm
理論	1.69 μm	2.32 μm

今回のスプレーテックとマイクロスコープでの測定結果は、理論の値よりも平均粒径は大きいという結果であった。しかし、これは平均粒径の話であり、理論値に近い大きさのミストも確かに存在した。

また、測定方法の違いにより測定値に多少のばらつきがあることについてだが、スプレーテックでの測定方法の場合、ミスト生成から測定までの間に「搬送プロセス」が含まれており、マイクロスコープでの測定方法においても、噴霧器内の測定ではあるが、生成直後のミストの粒径を測定できているとは言えない。以上のように、各測定方法により測定されるミストの状況が異なるため、測定結果に多少のばらつきが出ているといえる。

生成されてから測定されるまで何らかの影響があるなど、これら全てのことを踏まえると、スプレーテックよりも生成後早い段階で測定されたマイクロスコープでの測定結果の方が信頼性は高く、ミスト 1 つ 1 つの粒径はマイクロスコープでの測定結果と理論による値に近い粒径であるのではないかと考えている。総合的に判断しても、生成時のミストの粒径は平均約 5 μm 以下であるのは確実なのではないかと考えている。しかし、実際に成膜などに使用されるミストは搬送後の状態である。したがって、搬送中にミストにどのような変化があるのか、生成されてから蒸発するまでにどのような変化を見せるのかといった部分については今後検討していく必要がある。

確実に述べられることとして、搬送後に関してもほとんどのミストが 10 μm 以下の粒径にあり、インジェクターによる燃料噴霧と比較しても非常に粒径は小さく、超音波振動子により生成された液滴を燃料としての使用するメリットは十分にあると考えられる。

Apx.4.6 補足(スプレーテックによるその他の濃度の溶液の測定結果)

スプレーテックの測定において、メタノールと水を混合した液滴についても測定した。混合率は80：20、60：40、40：60、20：80である。測定した結果を表Apx.4.8～4.12に示す。測定条件はメタノール100%、超純水(H₂O)100%を測定した条件と同じであり(表Apx.4.1、表Apx.4.2)、ノズルも上記の実験と同じ形状のノズルを使用している。各濃度における測定結果についてだが、今回の濃度を徐々に変えての実験では大きな規則性などは見られなかった。しいて言うのであれば、メタノールと超純水を混ぜた溶液のみを見ると、メタノールの濃度が低くなるほど粒径が大きくなっているといった感じはある。しかし、メタノール100%の方がメタノール80%の時よりも1 μ m程度大きな粒径であったので、今後、溶液の種類や濃度を変えることによってどのような粒径の変化があるのかといった部分も検討していく必要がある。

表 Apx.4.8 各測定結果のまとめ

	<i>D_v</i> (50) (μ m)	<i>D</i> [3][2] (μ m)
Methanol-100 %	5.80	5.40
Methanol-80 %(H ₂ O-20 %)	5.07	4.63
Methanol-60 %(H ₂ O-40 %)	4.93	4.48
Methanol-40 %(H ₂ O-60 %)	5.43	4.88
Methanol-20 %(H ₂ O-80 %)	6.14	5.69
H ₂ O-100 %	6.34	5.74

表 Apx.4.9 メタノール-80%(H₂O-20%) の測定結果

Title	Average	σ	Min	Max
<i>Trans</i> (%)	56.060	5.0976	44.548	68.353
<i>Dv</i> (10) (μm)	2.9121	0.2347	0.8578	3.2022
<i>Dv</i> (50) (μm)	5.0722	0.1233	4.6360	5.4125
<i>Dv</i> (90) (μm)	8.6842	0.2867	7.9316	9.5702
% <i>V</i> < 10 μ (%)	95.181	1.0454	91.740	97.531
<i>D</i> [4][3] (μm)	5.4987	0.4682	4.8707	8.9570
<i>D</i> [3][2] (μm)	4.6288	0.2732	2.3177	4.9734
<i>Cv</i> (PPM)	7.9021	1.3856	4.7226	11.545
<i>Span</i>	1.1376	0.0695	0.9957	1.6665

表 Apx.4.10 メタノール-60%(H₂O-40%) の測定結果

Title	Average	σ	Min	Max
<i>Trans</i> (%)	61.918	2.3485	57.115	66.379
<i>Dv</i> (10) (μm)	2.7953	0.1071	2.0359	3.0370
<i>Dv</i> (50) (μm)	4.9335	0.0701	4.7552	5.1748
<i>Dv</i> (90) (μm)	8.5464	0.1322	8.1735	8.9480
% <i>V</i> < 10 μ (%)	95.546	0.4953	93.963	96.956
<i>D</i> [4][3] (μm)	5.3660	0.2796	5.1480	7.2687
<i>D</i> [3][2] (μm)	4.4831	0.1314	3.2656	4.7338
<i>Cv</i> (PPM)	6.3185	0.5317	5.2480	7.6838
<i>Span</i>	1.1654	0.0417	1.0358	1.3740

表 Apx.4.11 メタノール-40%(H₂O-60%) の測定結果

Title	Average	σ	Min	Max
<i>Trans</i> (%)	60.855	3.5072	54.073	68.644
<i>Dv</i> (10) (μm)	2.9675	0.1560	0.8709	3.1528
<i>Dv</i> (50) (μm)	5.4346	0.1333	4.9525	5.7965
<i>Dv</i> (90) (μm)	9.7880	0.3210	8.9433	10.961
% <i>V</i> < 10 μ (%)	90.869	1.3017	86.271	93.971
<i>D</i> [4][3] (μm)	5.9857	0.3483	5.3012	10.813
<i>D</i> [3][2] (μm)	4.8843	0.2029	2.4436	5.2168
<i>Cv</i> (PPM)	7.1682	0.9037	4.7363	9.1030
<i>Span</i>	1.2540	0.0443	1.1698	1.7766

表 Apx.4.12 メタノール-20%(H₂O-80%) の測定結果

Title	Average	σ	Min	Max
<i>Trans</i> (%)	64.529	5.8751	48.320	74.695
<i>Dv</i> (10) (μm)	3.3683	0.3169	0.9192	3.7531
<i>Dv</i> (50) (μm)	6.4141	0.2787	5.6857	7.3840
<i>Dv</i> (90) (μm)	11.994	1.8045	10.320	44.393
% <i>V</i> < 10 μ (%)	81.308	3.2744	70.519	88.565
<i>D</i> [4][3] (μm)	7.6774	2.0923	6.1569	18.045
<i>D</i> [3][2] (μm)	5.6928	0.4568	2.4195	6.5769
<i>Cv</i> (PPM)	7.4379	1.6412	4.5550	12.824
<i>Span</i>	1.3444	0.2370	1.1803	6.0398

Apx.5 結論

付録では、噴霧量の安定化、発生した液滴径の測定をメインに行った。噴霧量の安定化では、噴霧器内の流れのシミュレーション、液面の影響について研究を行い、現在使用している超音波振動による液滴発生は、液面をコントロールすることで比較的安定しての噴霧が可能であることが分かった。液面の変化が噴霧量変化の一番の原因であると考えられ、噴霧器自体の改良、液面調整機の開発を視野に入れ、さらなる長時間の安定化を図りたいと考えている。しかし、その他シミュレーションしきれていない部分も多くあるため、その他の噴霧量に影響を与える原因についても検討を行っていく必要がある。また、発生した液滴径の測定に関しては、スプレーテックによる測定、顕微鏡と接着剤による測定、理論と3種類の方法で測定比較を行った。測定方法により結果に多少のばらつきがあったが、これは各測定方法における測定されるミストの測定状況が異なるためだと考えている。いずれにしても、多少のばらつきはあるもののミストの粒径は数 μm であり、平均としては $5 \mu\text{m}$ 以下、大半が $10 \mu\text{m}$ 以下であることが分かった。総合的に判断して、生成時のミストの粒径は $5 \mu\text{m}$ 以下である可能性が高い。粒径が小さいことはエネルギー回生のためのエンジン開発(エンジン内での燃焼)に対して、大きなメリットでもあり、今後の研究に生かしていきたいと考えている。

参考文献

- [1] J.G.Leidenfrost, “De Aquae Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus translation of portions to appear in Intern J Heat Mass Transfer (1756)
- [2] B.S. Gottfried, K.J. Bell, “FILM BOILING OF SPHEROIDAL DROPLETS” , I & EC Fundamentals 5, 561 (1966)
- [3] 高木 耕平, “ライデンフロスト効果を用いた動力源技術の開発に関する基礎研究”, 高知工科大学大学院 工学研究科 基板工学専攻 知能機械システム工学コース 修士論文 (2017)
- [4] 宮田 翔生, “高温鋸歯面上におけるライデンフロスト液滴の挙動実験”, 高知工科大学 システム工学群 機械工学専攻 卒業論文 (2020)
- [5] 五十嵐 保, 杉山 均, “流体工学と伝熱工学のための次元解析活用法”, 共立出版株式会社 (2013)
- [6] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [Apx.1] 川原村 敏幸, “ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究”, 京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 博士論文 (2008)

謝辞

本修士論文は、高知工科大学 システム工学群 基板工学専攻 知能機械システム工学コース 修士過程において、川原村敏幸 教授のもと行った研究をまとめたものである。

川原村敏幸 教授には、本研究を遂行、論文の執筆にあたり、様々なご支援とご指導をいただきました。自身が研究を始めるにあたり、新たなテーマ、研究への考え方、何不自由なく集中し研究に臨める環境、様々なアドバイス等々を与えてくださり、終始暖かく見守ってくださったこと、心より厚く御礼申し上げます。楽しく研究に臨め、充実した時間を過ごすことが出来ました。本研究室に所属してから 3 年半、本当にお世話になりました。誠にありがとうございました。

当研究室に所属している Giang Thai Dang さん、Ellawala Kankanamge Chandima Pradeep さん、劉 麗さん、Phimolphon Rutthongjan さんには、英語でのコミュニケーションでしたが、いつも笑顔で話しかけてくださり、心より感謝しております。

研究室の先輩である佐藤翔太さんには、研究会・勉強会、実験をする際に多くのアドバイス、論文の添削など様々なご指導を頂きました。また、日々の研究室での生活において、常日頃から笑顔で明るく接して頂き、充実した楽しい日々を送ることが出来ました。心より感謝しております。

研究室の同期である、上田真理子さん、狩野大輝君、鈴鹿紅音さん、秦暦君、宮地啓太君、田頭侑貴君には、研究でお互いに切磋琢磨しあう仲間として、とても良い刺激となりました。また、一緒に研究を行ったり、遊んだり、たくさん笑いあったりと楽しい時間をありがとうございました。

研究室の後輩である M1 の石井和磨君、尾崎珠子さん、安岡龍哉君、和仁原季也君、学部 4 回生の朝子幹太君、石川祐奈さん、福江雅さん、松阪康永君、宮田翔生君、学部 3 回生の市川怜司君、亀岡正樹君、川西善郎君、草下圭太君、高井友輝君、学部 2 回生の須佐美大夢君には、研究会等でのアドバイスや研究室での楽しい時間をありがとうございました。研究や残りの学生生活を思いっきり楽しんで頑張ってください。

最後になりますが、本大学に入学して 6 年間、数多くの場面で支えてくださった、家族、友人、全ての人に心より深く感謝申し上げます。