

2019（令和元）年度 修士学位論文

高温壁面近傍における液滴挙動と液滴消滅  
時間に関する研究

Behavior and life time investigation of droplet around  
high temperature wall.

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

1225043 秦 暦

指導教員 川原村 敏幸

# 目次

## 第1章 序論

1.1 はじめに	1
1.2 背景	2
1.3 目的	3
1.3.1 液滴蒸発時間について	3
1.3.2 ライデンフロスト点について	4
1.3.3 混合溶液の蒸発時間について	4
1.3.4 ライデンフロスト液滴の蒸気膜厚さについて	4

## 第2章 液滴挙動

2.1 ライデンフロスト効果	5
2.1.1 ライデンフロスト効果とは	5
2.1.2 液滴の蒸発時間の遷移	5
2.2 先人らの研究	7
2.2.1 B.S.Gottfried による蒸発時間モデル式の構築	7
2.2.2 松崎俊祐の研究での新モデル式の提案	9
2.2.3 B.S.Gottfried による蒸気膜厚さ理論式の導出	10
2.2.4 Bianco らによる実験と蒸気膜厚さのモデル式導出	12

## 第3章 液滴蒸発時間測定方法

3.1 実験系	17
3.2 実験機器	18
3.3 実験方法	24

## 第4章 液種、液滴径を変更してのモデル式の検討

4.1 概要	25
4.2 先行研究[2]の実験条件	25
4.3 先行研究[2]の実験結果	27
4.4 先行研究[2]でのモデル式の導出	29
4.5 データの追加と代入パラメータの変更	30
4.6 実験条件	31
4.7 実験結果	31
4.8 モデル式の導出	32

4.9 考察	35
第5章 基板粗さを変更してのモデル式の検討	
5.1 基板粗さのモデル式概要	36
5.2 基板の表面加工	36
5.3 基板表面粗さの測定結果	37
5.4 先行研究[2]の実験条件	38
5.5 先行研究[2]の実験結果	39
5.6 先行研究[2]の導出過程	41
5.7 モデル式の係数の修正	43
5.8 測定値との比較	43
5.9 考察	45
第6章 混合溶液のライデンフロスト現象	
6.1 概要	46
6.2 実験条件	46
6.3 実験結果	47
6.4 混合溶液のライデンフロスト点	48
6.5 ライデンフロスト液滴の一種の溶液と混合溶液の液滴内部温度	50
6.6 考察	51
第7章 ライデンフロスト現象の蒸気膜厚さ	
7.1 概要	52
7.2 ライデンフロスト液滴半径の蒸発による減少の測定と蒸気膜厚さの理論式	53
7.3 撮像による液滴蒸発過程の観測	56
7.4 レーザー光の干渉を利用した蒸気膜厚さ測定	61
7.5 実験機器	62
7.6 蒸気膜厚さ計算方法	67
7.7 実験条件	68
7.8 実験結果	68
7.9 他の文献との比較	72
7.10 考察	73

第 8 章 結論と展望	
液滴蒸発時間モデル式について	・ ・ ・ ・ ・ 75
混合溶液の蒸発時間について	・ ・ ・ ・ ・ 76
蒸気膜厚さについて	・ ・ ・ ・ ・ 76
参考文献	・ ・ ・ ・ ・ 77
付録	
APX.1 ギザトラップについて	・ ・ ・ ・ ・ 80
APX.2 蒸気膜厚さの理論式 拡散係数を除いた場合	・ ・ ・ ・ ・ 84
APX.3 本研究の物性値	・ ・ ・ ・ ・ 85
APX.3.1 物性値記号	・ ・ ・ ・ ・ 85
APX.3.2 本研究で使用した熱物性値の表	・ ・ ・ ・ ・ 86
参考文献	・ ・ ・ ・ ・ 90
謝辞	・ ・ ・ ・ ・ 91

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

我々が普段何気ない生活を送っているなかで、このような現象を見たことはないだろうか。熱した金属板の上に水滴を垂らすと、水はその面に沿って広がり、突沸がおきてすぐに蒸発する。これは一般的に蒸発という現象で皆が当たり前知っている現象である。金属板がある一定以上の温度になったとき、垂らした水がすぐに蒸発することなく小さな球体となり、縦横無尽に動き回る。料理をする際、フライパンの上に水滴を落としたときに、このような光景を誰もが見たことがあるように思う。この現象は1756年に Johann Gottlob Leidenfrost というドイツの医師によって報告されたため<sup>[1]</sup>、ライデンフロスト現象という名称がつけられた。同じような現象を、理科の実験教室などで見たことはないだろうか。白衣の講師が液体窒素を机にばらまいたとき、煙と一緒によく見ると水滴状の液体窒素が滑らかに滑っているのが見られる。部屋の室温は20℃ほど、液体窒素の沸点は-196℃と、液体窒素にとって室温は沸点よりもはるかに高い温度であるはずなのにもかかわらず、なぜ液体窒素はすぐに蒸発しないのだろうか。またこのような実験と同時に、度胸試しのように液体窒素に一瞬だけ手を入れるという実験も見たことがあるだろう。手を入れた本人は平気そうにしており、「液体に触った感覚がない。」「思っていたより冷たくない。」という。普通に考えたら-196℃という超低温に手を入れたら、すぐに凍ってしまい粉々になってしまうというイメージを描いてもおかしくないはずだ。この固体と液体間で熱が伝わりにくくなる現象は、液滴がその沸点よりもはるかに高温の壁面に触れることによって、固液間に液滴の蒸気が発生するために起こる。フライパンの上の水や、転がる液体窒素は蒸気により浮いている状態であり、液体窒素に入った手は、蒸気によりコーティングされているという仕組みだ。このライデンフロスト現象は身の回りで起きる少し不思議な現象という程度に思われがちである。実際、18世紀頃まではこの現象はあまり注目されてこなかった。しかし考えてみてほしい。現代ではガソリンなどの燃料噴射、冶金における噴霧急冷、核反応器の噴霧冷却など、工業において細かな水滴を高温壁面で蒸発させる場面はたくさんある<sup>[2-6]</sup>。さて、ここで液体窒素に手を入れる話に戻る。「液体に触った感覚がない。」「思っていたより冷たくない。」という言葉の通り、ライデンフロスト現象が起ると固液間における固液の直接的な接触がなくなる。そして、手が冷たいと感じないということは、手の熱がうまく液体窒素（噴霧急冷や噴霧冷却でいうと、冷却液にあたる）に伝わってないということになる。もしも、核反応器の冷却をするときライデンフロスト現象が起きているとすると、冷却の効率が悪くなってしまっているということになる。そこでこの場合には、ライデンフロスト現象をいかに避けるか、この現象が起きたと

してもどのような溶液を使ってどのくらいの温度なら冷却効率が良いかなど、ライデンフロスト現象を含めた液滴の蒸発現象を深く理解する必要がある。このような考えでライデンフロスト現象はあらゆる分野において無視できない現象となっており、20世紀頃から数多くの文献において議論が行われてきた。次の背景ではこの現象の歴史や、どのような場面で見られ、どのような関係で生じているかより具体的な例を挙げる。

## 1.2 背景

ライデンフロスト現象は Herman Boerhaave (1668–1738)によって初めて観察された。彼は高温の基板にアルコールを注いだ際に、火が付くことはなく“きらきら輝く水銀に似た液滴”になったと記述している<sup>[7]</sup>。その後この現象は Johann Gottlob Leidenfrost (1715–1794) が公開した水の一般的な特性について記述した論文<sup>[1]</sup>でより具体的に解明、説明されている。彼は高温基板上の液滴の後ろにろうそくを置くと、その光が固液間を通過することを観測した。このことからライデンフロスト液滴は浮上していることが明らかとなった。そしてこの液滴が蒸気膜によって浮遊する現象は、彼の名前からライデンフロスト現象と呼ばれることになる。しばらくしてこの現象は、身近に起こる不思議な現象という程度の認識となるが、20世紀に入りより高温を必要とするような技術が広がり、特に1.1で述べたように液滴の蒸発に関わる工業の分野で、その特性を解明することが必要とされてきた。

ライデンフロスト現象を考慮しなければならない具体的な例を挙げる。例えばアルミニウム合金の急冷を行う際合金の温度が、ライデンフロスト点(熱流束の値が極小になる状態)より低い場合は冷却速度の大きさから生じる熱応力によって反りや歪みが生じる。しかし合金の温度がライデンフロスト点より高い場合は、金属表面と冷却液の間に熱伝達率の低い蒸気膜の層が発生し、冷却速度は遅くなる。このライデンフロスト効果により、金属は望ましくない力が加わることなく冷却することが可能になる<sup>[8]</sup>。もう一つ例を挙げると、ガソリンエンジンなどで燃料を噴射したときもこの現象を考慮しなければならない。エンジンは気化した燃料に着火することによって、そこから発生するエネルギーでピストンを動かしている。そのため燃料の噴射は燃料の気化速度が速くなるようになるべく燃料粒径が小さくなるように供給される。これは周囲の熱を効率よく取り込めるように体積当たりの表面積が大きくなるようにし、粒径をなるべく小さくする目的で行われる。そしてその噴霧燃料はポート噴射型のエンジンでは気体と燃料が混ざり合った状態で流路に、直噴型のエンジンでは直接エンジンルームに噴射される。ここで問題となるのが、噴霧燃料が壁面へ付着することである。一部の燃料が気化しないことによって気体の濃度にむらができる、また理想的なタイミングで燃料の燃焼が行われなため、NO<sub>x</sub>の発生の原因となる。それを防ぐ一つの方法としてライデンフロスト現象を発生させ、直接燃料と壁面が接触しない状況を作り出すことが挙げられる。しかし壁面が燃料のライデンフロスト点に近

いと熱伝達の速度が遅くなり蒸発時間が何百倍にも伸びて、噴霧燃料の迅速な気化が行われなくなることが想定される。このように壁面温度によって変化する液滴の蒸発状況をきちんと考慮しなければ、理想的な燃焼を起こせなくなってしまう<sup>[9]</sup>。以上に記した例のように液体と物質間の熱伝達を理解しようとするとき、ライデンフロスト現象の特性を把握することは必須である。ではどのようにしてその特性を把握すればいいのだろうか。比較的簡単な方法として、液滴の蒸発時間を観測することが挙げられる。基材から液滴へ熱が伝わる時、その伝熱量に応じて液滴の蒸発時間は変化する。従って液滴の蒸発時間の変化を見ることで、ライデンフロスト現象が起きている場合とそうでない場合の熱伝達の具合を把握することができる。しかし、液滴の挙動を方程式によって表そうとするとき、特に液滴と基板間に蒸気膜が存在する場合はさまざまな状態量を考慮する必要があり、その導出は非常に難しいことが予測される。

### 1.3 目的

ライデンフロスト現象を研究することの最終的な目標は、液滴の挙動を数値解析することである。具体的に言えば、1.2 であげた噴霧燃料のような径の定まらない液滴におけるライデンフロスト現象を起こすタイミング、ライデンフロスト現象が起きている最中の液滴の熱伝達の様子や蒸発時間をシミュレーションによって解析することである。この数値解析を可能にするためには、ライデンフロスト現象に関係するパラメータを正確に把握し、ライデンフロスト効果を表すモデル式を構築することが重要となる。そこで本研究では、基礎研究として以下に示す4つのことについて研究を行った。

#### 1.3.1 液滴蒸発時間のモデル式について

過去の研究で、B.S.Gottfried らの研究チームによってライデンフロスト現象の起こった液滴の蒸発時間を予測するモデル式が作成された<sup>[10]</sup>。松崎俊祐による“狭差二平板間を走る微小液滴のモデル創出”<sup>[11]</sup>では、彼らのチームによって作成されたモデル式に基板表面のパラメータを追加して新たなモデル式が作成された。(以下ではこの研究を先行研究[1]と呼ぶ。)

しかし、新たなモデル式は作成の際に修士2年間という短い期間において行われたもので、1種類の液滴、1つのサイズで計測されたデータしか使用しておらず、従来のGottfriedの指数(2.2.1 記載の(4)式)をそのまま利用していた。そのため、液種や液滴サイズを変更してモデルの検証し、その整合性を確かめることを今後の研究者に託された。

そこで筆者は学士の時、液種、液滴径、基板粗さのパラメータを変更し液滴の蒸発時間を計測し、それらのデータと B.S.Gottfried によって作成されたモデル式と先行研究[1]で

作成されたモデル式を比較して整合性を確認した<sup>[12]</sup>。(これを以下では先行研究[2]と呼ぶ。)しかし、先行研究[2]で導出したモデル式にはいくつかの懸念点がある。使用した液種は B.S.Gottfried が使用していた数より少ない点と、モデル式にはライデンフロスト液滴の液体のパラメータを使用するが、密度や拡散係数の値に常温時のものを代入していた点だ。そこで本研究では、多くのデータを収集し温度毎の勾配を利用して、過去に導出した式よりも整合性のとれたモデル式の係数を導出した。

### 1.3.2 ライデンフロスト点について

ライデンフロスト点についての考察も行った。液滴の蒸発時間の極大点であるライデンフロスト点は、固液間の熱伝達速度が著しく遅くなるため必要なパラメータとされるが、それを特定するようなモデル式が導出されている例は少ない。先行研究[1][2]では基板粗さがライデンフロスト点に影響を与えるとの見解を得ているが、具体的に式として表すまでには至らなかった。本研究では基板粗さとライデンフロスト点の関係を実験から見出そうと模索した。また、遷移領域の蒸発時間に影響を与えるパラメータを模索した。

### 1.3.3 混合溶液の液滴蒸発時間について

これまでは純物質の液滴蒸発時間に注目してきたが、一般的に工業で使われる液滴は必ずしも純物質であるとは限らない。例えばガソリンは炭素数 4~10 の炭化水素の混合物である。そこで混合溶液の濃度を変更しながら液滴蒸発時間を測定し、傾向の考察や純物質の液滴蒸発時間モデルを利用した比較と、仮説の検証を行った。また濃度変化によってライデンフロスト点がどのように変化するかも考察している。

### 1.3.4 ライデンフロスト液滴の蒸気膜厚さについて

ライデンフロスト液滴には固体表面と液滴下面の間に蒸気膜が存在する。本研究ではその蒸気膜厚さのパラメータの導出に挑戦した。詳しくは 7.1 に示すが、液滴蒸気膜厚さの特定は、ミスト CVD 法<sup>[13]</sup>というミスト液滴を利用した成膜技術に重要だと考えられている。そこで蒸気膜厚さを特定するために 2つのアプローチを行った。1つ目は時間による液滴半径の減少からみた運動方程式、エネルギー保存則、物質収支の式からの算出である。2つ目は、レーザー光を利用した蒸気膜の直接算出である。そこから次元解析によって蒸気膜厚さのモデル式を算出した。



## 第2章 液滴挙動

### 2.1 ライデンフロスト効果

#### 2.1.1 ライデンフロスト効果とは

ライデンフロスト効果とは、液滴がその沸点よりも高温の固体壁面に接触、もしくは近づいた際に形成される薄い蒸気膜が、熱伝達を阻害することで高温壁面に浮遊したままの状態となり、結果として液滴の蒸発時間が大幅に増加する現象である。1756年に J.G.Leidenfrost<sup>[1]</sup>によって報告されており、現在でも様々な研究者が、この現象の追求している<sup>[14]~[18]</sup>。

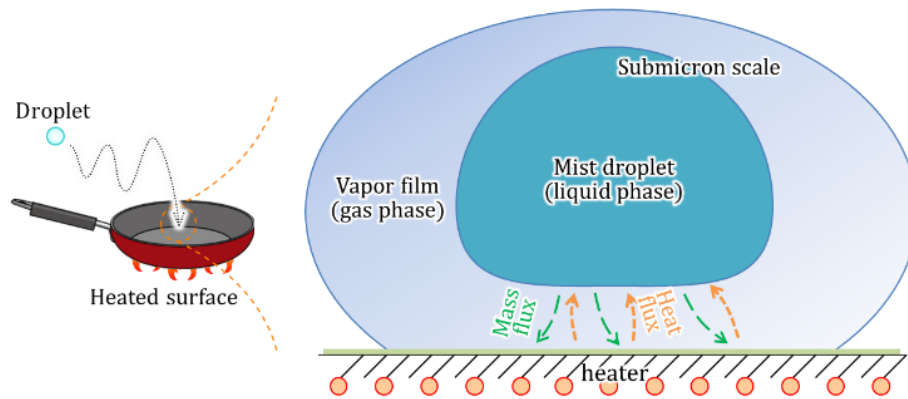


図 2.1 液滴のライデンフロスト効果

#### 2.1.2 液滴の蒸発時間の遷移

液滴を加熱された固体壁面に落とすことを考えると、その蒸発の推移は次のような四つの領域に分けられる。第一は、主に液滴の沸点以下の場合に当てはまる、液滴の表面からその蒸気が周囲の気体に蒸発していく領域、第二は主に液滴内に気泡が発生するが水滴が過熱面を濡らしながらすぐに蒸散する領域、第三は水滴が固体表面に衝突した瞬間にあらゆる方向に動き回り蒸散する領域、第四は固体壁面が比較的高温で水滴が安定して壁面上に浮遊し、比較的長い時間で蒸散していく領域である。

第一の領域では、液滴が固体表面に接した際、重力に従いその場で固体表面を濡らしながら広がり、液滴の表面からその蒸気が飽和蒸気量に達するまで蒸発する。第二の領域では、第一の領域と同じく固体表面を濡らしながら広がるが、熱流束の値が大きくなり、核沸騰と呼ばれる液滴の内部からも蒸気が生成される現象が起き液滴は速やかに蒸散する。この領域は、液滴の沸点から熱流束が極大となる温度まで続く。第三の領域では、液滴と

固体表面の初期接触時に発生する蒸気の力が大きくなることにより固体表面上の液滴の広がりや妨げる方向に力が働き、液滴が球に近い形状であらゆる方向に動き回る。この領域は第二の領域で見られる核沸騰と第四の領域で見られる膜沸騰が混在する遷移沸騰領域であり、固体表面においても濡れ面と乾き面が混在する。第四の領域では、液滴が蒸気膜によって固体表面と断絶され、熱伝達が阻害されることで高温壁面に浮遊したままの状態となる。この状態をライデンフロスト効果という。気体の熱伝導率は液体の熱伝導率に比べてはるかに小さいため、液滴の蒸発時間が大幅に増加する。またこの領域は、膜沸騰領域と呼ばれる。

ここで沸騰熱伝達に影響を与える因子を排除した、熱流束 $\dot{q}_w$ と伝熱面温度と飽和温度の差 $T_w - T_s$ の間に成り立つ典型的な沸騰曲線を図 2.2 に示す。液滴の沸騰挙動はこの図 2.2 のように推移する。また、液滴蒸発時間の伝熱面温度と飽和温度の差 $T_w - T_s$ に対する推移を表した概要図を図 2.3 に示す。

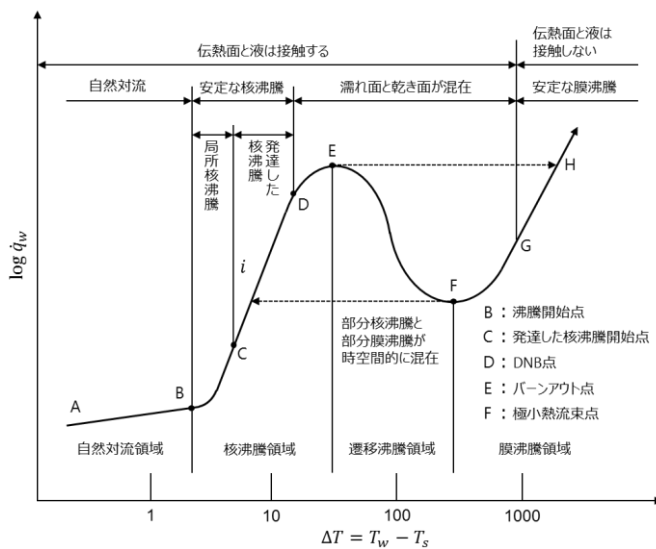


図 2.2 典型的な沸騰曲線<sup>[19]</sup>

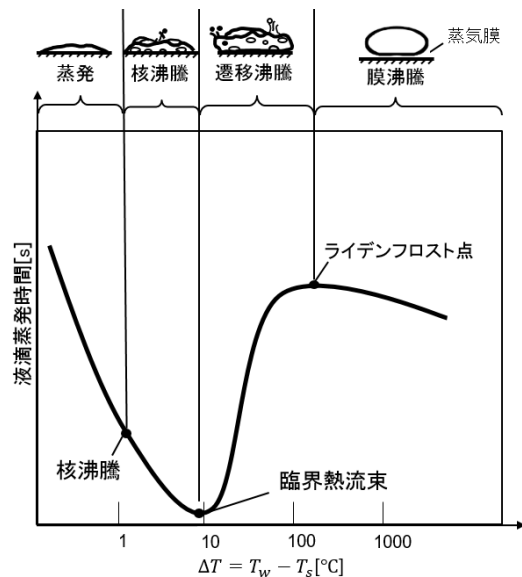


図 2.3 基板表面温度に対する液滴蒸発時間の推移<sup>[8]</sup>

上の図 2.3 でいうと、遷移沸騰領域と膜沸騰領域の間に液滴蒸発時間の極大点が存在する。このときの温度をライデンフロスト点と呼ぶ。

## 2.2 先人らの研究

### 2.2.1 B.S.Gottfried による蒸発時間モデル式の構築<sup>[10]</sup>

1966年に B.S.Gottfried らの研究チームでは、ライデンフロスト状態の液滴の蒸発時間を計算によって導出しようとする試みが行われた。B.S.Gottfried が記したライデンフロスト状態の液滴の概念図を図 2.4 に示す。

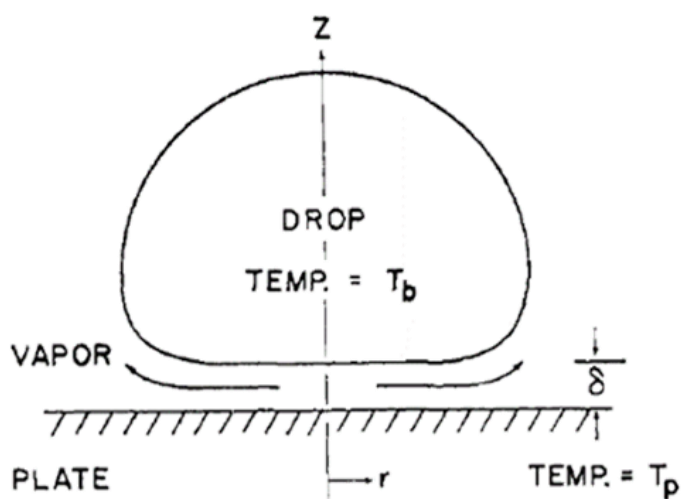


図 2.4 ライデンフロスト状態の液滴の概念図

まず B.S.Gottfried は、液滴をこのように底が平たい球体とみなし、連続の式や温度差などから次のような球状液滴の熱収支による理論式を導き出した。導出された式を以下に示す。これは液滴表面温度が設定温度であり、蒸発に伴い発生した気体が液滴表面の伝熱に影響せず、理想的に消失しているという仮定のもとに導き出された理論式である。

$$\tau_e = \left(\frac{12}{5\pi}\right) \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{7}{12}} \left[ \frac{9\mu\rho_1^3(\lambda^*)}{8k^3\Delta T^3\rho_v g} \right]^{\frac{1}{4}} V_0^{\frac{5}{12}} \quad (1)$$

次に彼らの研究チームでは、直径数 mm 径の蒸留水、エチルアルコール、ベンゼン、四塩化炭素を用いて、液滴の蒸発時間の測定実験が行われた。高度に磨かれた超高温のテストエリアに液滴を配置し、各温度における液滴の蒸発時間を測定するというものであった。そして液滴蒸発時間の測定結果と理論式(1)によって導き出された液滴蒸発時間を比較した。その一例として、使用溶液が蒸留水の場合の結果を図 2.5 に示す。横軸はヒーター温度から液滴の沸点の温度を引いた値、縦軸は蒸発時間である。図 2.5 中の EQUATION 33 は導出した理論式(1)の値であり、黒点が実際に実験をして得られた値である。

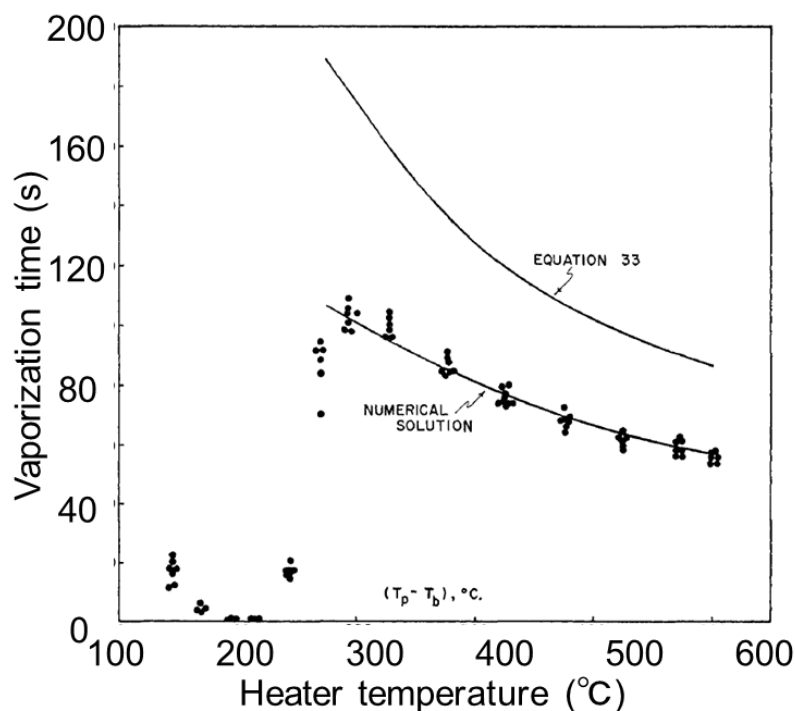


図 2.5 蒸留水蒸発時間の理論値と実験値

比較した結果、蒸発時間の測定値と先に仮定した理論によって導き出された理論式(1)で表される理論値とは大きく値が異なり、理論式(1)では実際の蒸発時間を表すのが困難であることが判明した。

そこで B.S.Gottfried は、液滴がライデンフロストを起こす際に関する物性値を基に次元解析を行い、厳密式を導出しようと試みた。液滴の密度、液滴サイズ、重力、液滴の蒸気の熱伝導率、密度、拡散係数、気化熱、比熱、粘度を操作変数とし、ライデンフロスト状態にある液滴の蒸発時間のモデル式を次元解析から導出した。導出された相関関数を以下に示す。

$$\tau = \tau(k, \Delta T, \rho_v, \rho_l, \lambda, \mu, C_p, D, r_0, g) \quad (2)$$

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} \propto \left( \frac{k \Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{c_1} \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{c_2} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{c_3} \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{c_4} \left( \frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{c_5} \quad (3)$$

この相関関数の指数 $c_1 \sim c_4$ は、方程式(3)を実験データとの最小二乗法により適合させることで得ることが可能である。Borishansky<sup>[20]</sup>によると、Pleteneva、Rebinder<sup>[21]</sup>は、固定されたプレート温度、与えられた流体での液滴の比  $\tau/r_0$  は一定のままであることを見出している。方程式(3)は、 $c_5 = -1/3$  であれば  $\tau/r_0 = \text{const}$  の条件を満たすことがわかる。水、エタノール、ベンゼン、四塩化炭素などを用いて数 mm 径の液滴に関する実験を行った。

結果として無次元相関関数は

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} = 37.8 \left( \frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{-0.735} \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{0.407} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{-0.874} \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{0.714} \left( \frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{-1/3} \quad (4)$$

が導出された。

## 2.2.2 松崎俊祐の研究（先行研究[1]）での新モデル式の提案<sup>[11]</sup>

先行研究[1]では、B.S.Gottfried らが行った実験系を再現し、実験結果の比較検討が行われた。そして、その結果をもとに基板の持つパラメータを操作変数に加えることが提案された。そこで、基板表面を三軸加工機で加工した異なる表面粗さを持つ基板が作製され、その実験結果から新たに基板の持つパラメータを加味しつつ、無次元化できる項の算出<sup>[19][22]</sup>が行われた。算出された新たな項を以下に示す。

$$\left( \frac{k_l C_l \rho_l}{k_s C_s \rho_s} \right)^{C_6} \quad (5)$$

$$\left( \frac{h_r L}{k_s} \right)^{C_7} = \left( \frac{4 \varepsilon \sigma T_m^3 \frac{\pi r^2}{S_z}}{k_s} \right)^{C_7} \quad (6)$$

(5)式は、固体基板と液滴の熱伝導率、比熱、密度の関係性を表すことを目的として導出された項であり、(6)式は、基板表面粗さが輻射などの伝熱に影響があるという考えから、無次元数であるヌセルト数をもとに液滴接触面と基板表面粗さの関係性を表すことを目的として導出された項である。この2つの項を新たに加えたモデル式が提案された。この際、基板表面粗さのパラメータには、計測範囲内の最も高い点から最も低い点での距離を表す最大高さ粗さ $S_z$ が採用されている。この実験では原子力顕微鏡を用いて基板の表面粗さが測定され、測定範囲が10  $\mu\text{m}$ のときの結果が使用された。作成された相関関数を以下に記す。

$$\tau = \tau(k_l, k_s, \Delta T, \rho_v, \rho_l, \lambda, \mu, C_p, C_l, C_s, D, r_0, g, \varepsilon, S_z) \quad (7)$$

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} \propto \left( \frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{C_1} \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{C_2} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{C_3} \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{C_4} \left( \frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{C_5} \left( \frac{k_l C_l \rho_l}{k_s C_s \rho_s} \right)^{C_6} \left( \frac{4 \varepsilon \sigma T_m^3 \frac{\pi r^2}{S_z}}{k_s} \right)^{C_7} \quad (8)$$

この(8)式に適切なパラメータの数値を代入し、実際に計測した蒸発時間と基板表面温度の関係性を最も表すことのできる係数 $\alpha$ 、指数 $C_6$ 、 $C_7$ を、最小二乗法により決定した。ただしこのとき実験条件が少なく、 $C_1 \sim C_5$ は(4)式のまま変更していない。

最終的に決定されたライデンフロスト効果を引き起こす液滴の蒸発時間を算出するため

の理論モデル式を以下に示す。

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} = 14.7 \left( \frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{-0.735} \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{0.407} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{-0.874} \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{0.714} \left( \frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{-1/3} \left( \frac{k_l C_l \rho_l}{k_s C_s \rho_s} \right)^{-0.198} \left( \frac{4 \varepsilon \sigma T_m^3 \pi r^2}{S_z k_s} \right)^{-0.224} \quad (9)$$

最終的な決定値は  $\alpha = 14.7$ 、 $C_6 = 0.198$ 、 $C_7 = 0.224$  と求められた。

### 2.2.3 B.S.Gottfried による蒸気膜厚さ理論式の導出

B.S.Gottfried は以下のような仮定の下蒸気膜厚さの導出を行った。

1. 液滴下部の流れは層流で粘性がある。
2. 液滴下部を流れている気体は、熱交換によって引き起こされた均密な蒸気でのみ構成されている。
3. 流れのパターンはおそらく、距離  $\delta$  によって分割された 2 つの並行平板間に流れる層流の流体のポワズイユ流れに近い。

これらの仮定の下、連続性と運動量の方程式を解くことによって式 (8) を得られるとした。

$$(\rho_l - \rho_v)V_g = \frac{3\pi\omega\mu r_0^4}{2\rho_v\delta^3} \quad (10)$$

方程式(8)は、液滴体積 $V$ 、蒸発速度 $\omega$ 、そして蒸気膜の厚さ $\delta$ という 3 つの未知数を含む。3 つの変数はすべて時間に依存する量である。これらの変数を含む、独立した方程式を得るために、様々な熱および物質移動現象を詳細に考慮する必要がある。

液滴の沸点温度を $T_b$ 、プレート温度を $T_p$ とした場合、液滴の全体的なエネルギー収支は次のようになる。

$$q + 3q' = \omega \left[ \lambda + \left( \frac{1}{2} \right) C_p (T_p - T_b) \right] + 3\omega'\lambda \quad (11)$$

$q$  と  $\omega$  がヒーターから液滴への伝熱面である液滴下面の面積  $\pi r_0^2$  に適用されるという仮定が生じた。したがって係数 3 は、 $q'$  と  $\omega'$  は、液滴下面以外の液滴領域である  $3\pi r_0^2$  に適用されなければならない。

液滴下部の熱流束は、蒸気の膜を通過する伝導と、液滴とヒータープレートとの間の放射

交換の両方に起因する可能性がある。したがって、 $q$ は次のように表すことができる。

$$q = \frac{k}{\delta}(T_p - T_b) + \sigma\epsilon(T_p^4 - T_b^4) \quad (12)$$

右辺第2項には、放射現象の形態係数 $\epsilon$ が含まれている。

液滴上部の熱流束は、輻射での熱交換のみに起因する。この場合、熱流束の式は、

$$q' = \sigma \frac{\epsilon(3 - \epsilon)}{3(1 + \epsilon)}(T_p^4 - T_b^4) \quad (13)$$

と表される。

液滴上部の蒸発速度が空気中の分子拡散によって引き起こされると考えた場合、拡散方程式を解くことによって、次のような式が導出される。

$$\omega' = -D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{DM_p^*}{r_0 RT_b} \quad (14)$$

最後に、液滴の蒸発速度を次のように示す。

$$\rho_l \frac{dV}{dt} = -\pi r_0^2 (\omega + 3\omega') \quad (15)$$

方程式(11)、(12)、(13)および(14)を方程式(10)および(15)に代入すると、

$$\frac{dr_0}{dt} = - \frac{\left( \frac{k}{\delta} + \frac{3C_p DM_p^*}{2r_0 RT_b} \right) (T_p - T_b) + \frac{4\sigma\epsilon}{(1 + \epsilon)} (T_p^4 - T_b^4)}{4\rho_l [\lambda + (1/2)C_p(T_p - T_b)]} \quad (16)$$

$$8\rho_v(\rho_l - \rho_v)g\delta^3$$

$$= \frac{9\mu r_0}{\lambda + (1/2)C_p(T_p - T_b)} \times \left[ \frac{k}{\delta} (T_p - T_b) + \frac{4\sigma\epsilon}{(1 + \epsilon)} (T_p^4 - T_b^4) - \frac{3\lambda DM_p^*}{r_0 RT_b} \right] \quad (17)$$

と表される。

液滴体積 $V$ は、 $4\pi r_0^3/3$ で置き換えられる。方程式(15)および(16)は液滴体積における蒸気圧の変化を無視しており、2つの時間依存変数である $r_0$ と $\delta$ を含む。

ここでB.S.Gottfriedは、熱放射および分子拡散項を無視しなければ時間関数として液滴サイズを解析的に解くことができないとしており、以下の導出ではそれらの計算を省いて蒸気膜厚さを算出している。

熱放射および分子拡散を無視し、 $r_0$ を $(3V/4\pi)^{1/3}$ と置き換えると、蒸気膜厚さ $\delta$ は

$$\delta = \left[ \frac{9\mu k \Delta T}{8\rho_v(\rho_l - \rho_v)\lambda^* g} \right]^{1/4} \left( \frac{3V}{4\pi} \right)^{1/12} \quad (18)$$

と表される。しかしながら、熱放射、分子拡散の項を無視することは正しくないと明言している。

## 2.2.4 Bianco らによる実験と蒸気膜厚さのモデル式導出<sup>[23]</sup>

Bianco らは以下のようにライデンフロスト液滴の熱伝達特性をその液滴サイズによって特徴づけ、蒸気膜厚さの理論式を導出した。

浮遊液滴は非濡れ性と見なすことができる。液滴半径 $r_{max}$ がキャピラリ長 $a$  ( $a = \sqrt{\gamma/\rho g}$ 、液体表面張力を $\sigma$ 、密度を $\rho$ と表す) より小さい場合、液滴はそれが平らになっている底部を除いてほぼ球形である。キャピラリ長は $\rho$ 、 $\sigma$ 、 $g$ ともに物質に依存する値なので $a$ とおいてもかまわない。Mahadevan と Pomeau は、接触面の半径 $r_{neck}$ は重力と表面張力のバランスによって与えられることを示した<sup>[24]</sup>。 $e$ を重心の下方への移動距離として表すと、この表面張力と重力のバランスは $\gamma e \sim \rho g r_{max}^3$ と書くことができる。幾何学的ヘルツの関係 $r_{neck} \sim \sqrt{e r_{max}}$ を用いれば、これは

$$r_{neck} \sim r_{max}^2/a \quad (19)$$

をもたらす。

単位時間当たりに液体にもたらされる熱 $Q$ は、接触領域の表面積 $\pi r_{neck}^2$ 、蒸気の熱伝導率 $k$ 、および温度勾配 $\Delta T/\delta$ に比例する。 $\delta$ は蒸気膜厚さである。蒸発潜熱 $\lambda$ を導入して、蒸発速度<sup>[25]</sup>を求める。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k \Delta T}{\lambda \delta} \pi r_{neck}^2 \quad (20)$$

第二に、液滴重量は層の外側に蒸気の半径方向ポアズイユ流を誘導する<sup>[26]</sup>。蒸気層の厚さが小さいため、潤滑近似を使用できる。したがって、流速は $\delta^3 \Delta P / \mu r_{neck}$ で表され、 $\Delta P$ は液滴によって加えられる圧力を表し、 $\mu$ はガス粘度を表す。 $(\Delta P = \rho g h$ は $10 \text{ Pa}$ 程度であるので、関連する濃度変動 $\delta\rho/\rho$ は $10^{-4}$ 程度であり無視することができる。) 単位時間当たりの質量は

$$\frac{dm}{dt} = \rho_v \frac{2\pi\delta^3}{3\mu} \Delta P \quad (21)$$

と表される。ここで、 $\rho_v$ は蒸気密度である。

液滴半径が減少しない液滴を仮定した場合、蒸気膜の質量は一定のままである。したがって、(20)式と(21)式からフィルムを推測することができる。液滴半径 ( $r_{max} > a$ ) の場合、接触と液滴半径は同程度 ( $r_{neck} \sim r_{max}$ ) であり、膜に作用する圧力は $2 \rho g a$ である。

これにより、

$$\delta = \left( \frac{3k\Delta T\mu}{4\lambda\rho_v\rho_l g a} \right)^{1/4} r_{max}^{1/2} \quad (22)$$



が得られる。

小さな液滴 ( $r_{max} < a$ ) の場合、同様の議論を使うことができます。接触は(19)式で与えられる。 $(r_{neck} \sim r_{max}^2/a)$ であり、フィルムに作用する圧力 $\Delta P$ はラプラス圧力、すなわち $2\sigma/r_{max}$ である。しかし非常に小さな液滴の場合、蒸気膜の影響は小さく液滴全体で熱伝達が行われるため、表面積が劇的に減少する。そのため、温度勾配は $\Delta T/R$ のオーダーであるべきであり、蒸発プロセスは液滴表面 $r_{max}^2$ 全体にわたって行われる。これは、蒸発速度について、

$$\frac{dm}{dt} \sim \frac{k}{\lambda} \frac{\Delta T}{r_{max}} r_{max}^2 \quad (23)$$

を与える。

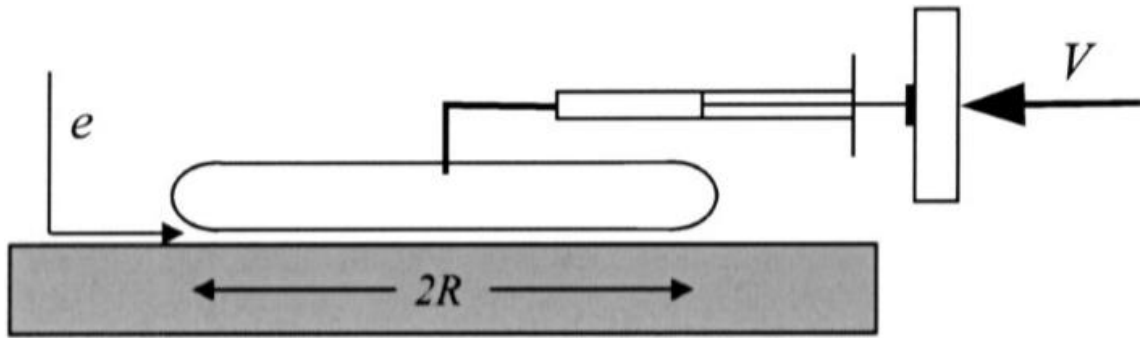


図 2.6 ライデンフロスト液滴を一定の速度で供給することは、液滴半径  $R$  (本論文では  $r_{max}$  と記述) および蒸気膜厚  $e$  (本論文では  $\delta$  と記述) が一定であることが観察される定常状態を提供する。

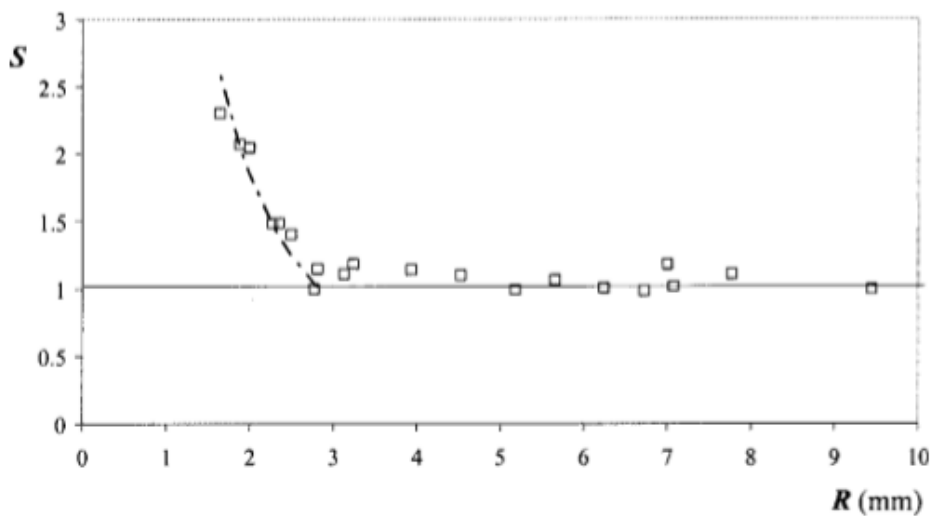


図 2.7 測定された蒸発速度 (図 2.6 に描かれている方法での液滴の供給速度によって与えられる) と(20)式によって予測されたフィルム内の蒸発速度の比較。(20)式から求められ

る値と実測した液滴蒸発量をこれら両方の速度の間の比  $S$  として表し、それを液滴半径  $R$  ( $r_{max}$ ) の関数としてプロットする。大きな液滴 ( $r_{max} > a$ ) の場合、 $S = 1$  が観察される。液滴は主にフィルムを介して蒸発するが、 $S$  は小さな液滴の場合は 1 より大きくなる。次に、データは点で表示され、(23)式で説明されているように、表面全体の蒸発が考慮される。

$r_{max}$  が  $(a^2\delta)^{1/3}$  より小さければ、すなわち実際にはミリメートル以下の液滴に対しては、この速度は(23)式により与えられる速度よりも大きい。蒸気層に供給する蒸気の割合は、表面積比  $r_{neck}^2/r_{max}^2$  として増減する。(21)式を使用して、フィルム厚さを最終的に推定することができる。

$$\delta \sim \left( \frac{k\Delta T \mu \rho_l g}{\lambda \rho_v \gamma^2} \right)^{\frac{1}{3}} r_{max}^{\frac{4}{3}} \quad (24)$$

概して、フィルムの厚さは液滴半径と共に単調に増加するが、液滴サイズによって異なることがわかった。対応するスケーリング則は、図 2.9 に報告された観察結果とよく一致することがわかった。

これらのモデルは、液体が蒸発する方法（表面または膜による）に大きく左右される。図 2.6 に記載された実験は、一定量の液滴を供給し、蒸発量が釣り合った時の液滴サイズを測定することで液滴サイズと蒸発量の関係を見ることができるシステムであり、液の供給速度を測定できることから蒸発速度を計算できる系である。このシステムを用いて所与の液滴サイズについて、(測定された) 供給速度  $dm/dt$  に等しい蒸発の直接測定を提供する。彼らは、 $S$  をこの速度と(20)式によって予測されるものとの間の比として表し、ここで全てのパラメータは既知であるか又は測定された。我々は蒸気のパラメータである  $k$ 、 $\mu$ 、及び  $\rho$  について液滴沸点と基板表面温度の平均温度（ここでは  $200^\circ\text{C}$ ）で値をとる。これにより、 $k = 0.032 \text{ W/m/K}$ 、 $\mu = 1.63 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$  および  $\rho = 0.5 \text{ kg/m}^3$  となる。 $100^\circ\text{C}$ における潜熱  $\lambda$  の値は  $2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}$  である。図 2.7 では、数  $S$  が液滴半径の関数としてプロットされている。

半径がキャピラリ長より大きいときは、液滴は実際に主に蒸気膜 ( $S = 1$ ) を介して蒸発することがわかり、これは(22)式を確立するための彼らの仮説を正当化する。しかし、それが小滴の場合には当てはまらない。図 2.7 では、 $a$  よりも小さい  $r$  の場合、 $S$  が 1 を超え、 $r$  が小さくなる。この偏差は、小滴の蒸発が主にフィルム内ではなく表面全体で起こる可能性が高いと予想された。より正確には、蒸発速度をモデル化するために、(20)式の代わりに(23)式をとる場合に予想される  $S$  の値を点線で図 2.7 に描いた。この線は、(23)式の(未知の)係数である調整可能なパラメータで、データをうまく適合させている。この数値係数に対して近似によって提供される値は 118 であることがわかった（これは、この限界を表すほぼ球形の液滴について式(7)の幾何学的係数  $4\pi$  を考慮することによって 9.3 に減少する）。

$$\frac{dm}{dt} = 118 \frac{k \Delta T}{\lambda r_{max}} r_{max}^2 \quad (23')$$

蒸気膜厚さを測定するために、彼らは液体と固体の間の間隔によって作られたスロットによる He-Ne レーザービームの回折を使用して直接計測を行っている。本発明者らは回折パターンを記録し、2つの最大値間の距離  $X$  はスクリーン上で約 1 cm であり、3 から 10 の最大値が観察され得る。したがって膜厚  $\delta$  を推定することができ、それは 10~100  $\mu\text{m}$  の範囲にあることが見出された。

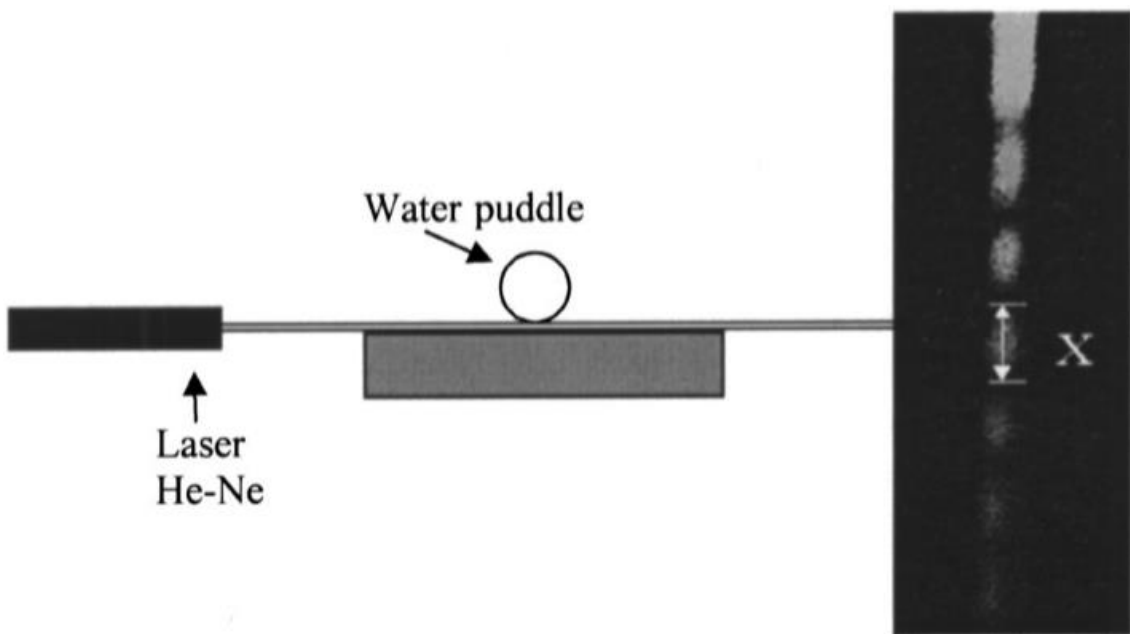


図 2.8 蒸気層の厚さを測定するための実験装置。右の写真は典型的な回折パターンを示しており、そこから蒸気膜の厚さを推定することができる。

ライデンフロスト液滴は蒸発するので、フィルムの厚さは時間とともに変化する可能性が高い。まず定常状態を特徴付けることを試みた。図 2.6 のように、彼らは液滴が一定サイズを保てるように絶えず規定の速度で液体を供給されている状況下での蒸気膜厚さを調べた。この実験では、供給速度を固定することで液滴半径が決定される。さらに、所与の液滴半径に対する蒸発速度の直接測定を提供する。

各速度について、彼らはフィルム厚さ  $\delta$  を測定し、そしてそれが時間の関数として確かに一定であることを観察した。しかし、それは図 2.7 に示すように、液滴半径によって異なる。図 2.7 の各点は 30~50 回の実験の平均値である。

この定常状態では、蒸気膜は液滴からの蒸発によって供給されるが、液滴の重さのために流動する。(20)式(23)式両方の対応する流速を評価することができる。

第一に、プレートからの熱が蒸気層を横切って拡散される。 $\Delta T$ はプレート温度と液体の沸点の差とする。水滴に直接熱電対をさし実際に  $100^{\circ}\text{C}$ であることを確認した。プレート温度も熱電対で測定し、各実験の $\Delta T$ を求めた。

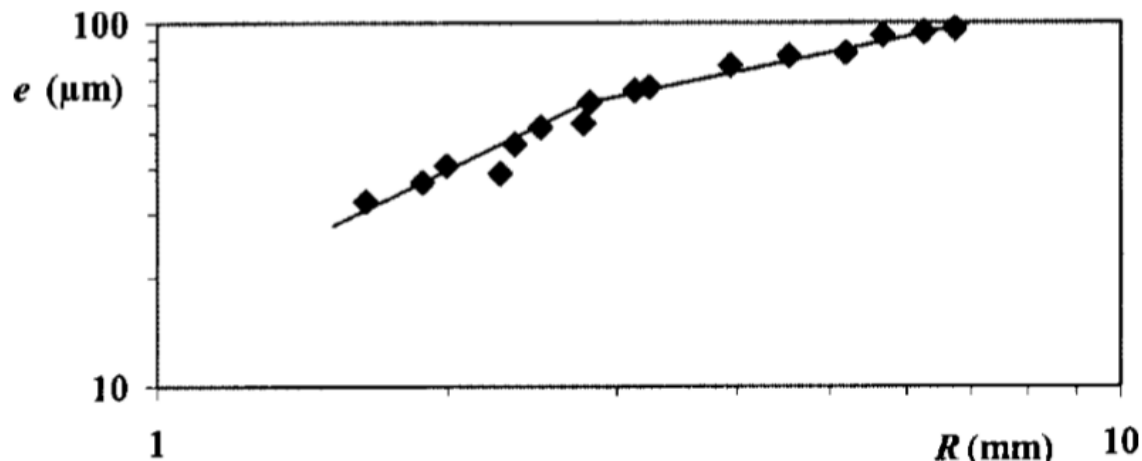


図 2.9 光干渉を用いて測定した ( $300^{\circ}\text{C}$ でジュラルミンプレート上に堆積され、水を供給された液滴) 半径と蒸気膜厚さの関係。液滴の供給速度を変えることによって  $R$  を変える。細線は傾斜 1.3 および 0.5 を連続的に示す。毛管長さ  $a = 2.5$  mm 付近にねじれが観察される。

本論文では、本研究の測定結果とこれらの過去の文献を比較する。2.2.1 は第 4 章で、2.2.2 は第 5 章で本研究の成果と比較している。2.2.4 は第 7 章で蒸気厚さを測定した結果や導出したモデル式の比較に使用している。

## 第3章 液滴蒸発時間測定方法

### 3.1 実験系

30 mm 角のアルミニウム基板を、温度を上げたヒーターの上に設置する。基板にはあらかじめその表面に液滴が飛び出さないように深さ 1 mm、直径 1 cm の円形のテストエリアを設けており、分注器を用いることでそこに一定量の液滴を滴下し、その蒸発時間を測定する。実験系の写真と概略図を図 3.1、3.2 に示す。

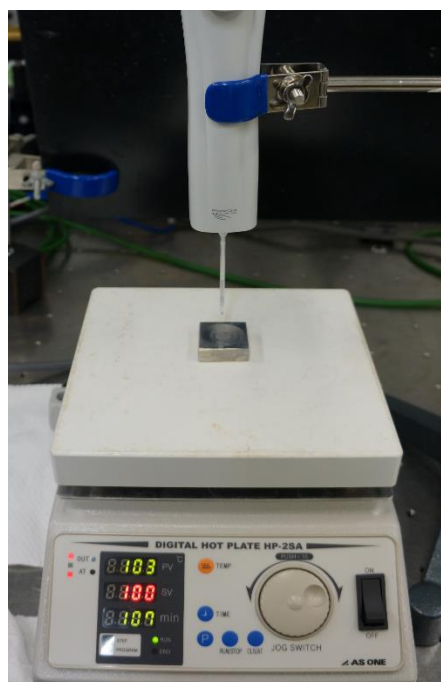


図 3.1 液滴蒸発時間の測定実験系

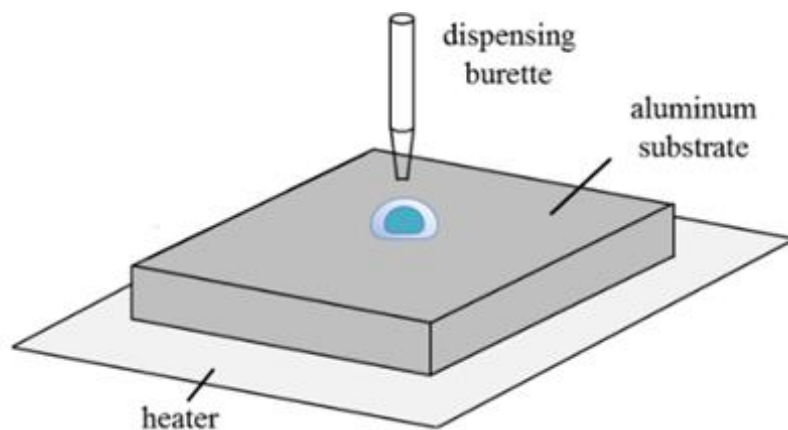


図 3.2 測定実験系の概略図

## 3.2 実験機器

ここでは、本実験で使用した機器についてまとめる。

### ・分注器（電動ピペット）

今回行った実験では、1種類の分注器では液種の粘度の違いにより適正な液量を落とすことができなかつたため、次の2種類の分注器を用いた。実験では水やメタノールなどの溶液を用いて実験を行ったが、少量のメタノールを滴下する際図 3.3 に示す分注器では、液量とピペットの直径の関係から1度の滴下で2つの液滴が落とされる、液滴が張力によってピペット側面に張り付き指定した液量が滴下されないなどの問題が発生した。この問題を解決するために液量、ピペット直径の関係をより小さく設定できる図 3.4 に示す分注器を採用した。

#### ①Eppendorf Xplorer K172250

可変容量範囲：15～300  $\mu\text{l}$

最少可変容量：0.2  $\mu\text{l}$

ピペットチップ容量：300  $\mu\text{l}$

・使用チップ：ワトソン 200  $\mu\text{l}$ 用

エッジレス・ラージボアチップ 113-743C



図 3.3 使用電動ピペット①



図 3.4 使用チップ

②Eppendorf Multipipette E3x R31409E

Advanced 0.1ml

可変容量範囲：1  $\mu$ L～50 mL

最少可変容量：0.1  $\mu$ L

チップはピストンのため様々な容量のものを取り付け可能。



図 3.6 使用ピストン

・使用ピストン：Eppendorf Combitips

図 3.5 使用電動ピペット②

・ヒーター：アズワン プログラムホットプレート HP-2SA

電源：100VAC 50/60Hz

基材を加熱するために、430°Cまで加熱可能なヒーターを用いた。



図 3.7 使用ヒーター

・熱電対：type k THERMOCOUPLE 90032  
材質：ナイクロベル

・温度計（表面温度用）：YOKOGAWA  
DIGITAL THERMOMETERS TX10  
基板やヒーターの表面温度を測定するために用いた。



図 3.8 使用熱電対



図 3.9 使用温度計

#### ・使用溶液

今回の実験では、水、メタノール、ベンゼンの3つの溶液を用いて実験を行った。以下に溶液の具体的な情報、表 3.1 に NISTchemistrywebbook からとりよせた 1 気圧下の温度変化に伴う液体及び気体の物性値データを記載する。温度毎の詳細な物性値は APX.3.2 で記載する。

超純水：Merck Pore 製 Direct-Q UV 18.2 MΩcm

メタノール：和光純薬工業株式会社製 99.8% 製造元コード 131-01826

ベンゼン：和光純薬工業株式会社製 製造元コード 021-12301

エタノール：和光純薬工業株式会社製 99.5% 製造元コード 057-00456



表 3.1 蒸発時間測定実験に使用した液滴のパラメータ<sup>[15]</sup>

		水	メタノール	ベンゼン
熱伝導率(液)	$k_l$ (W/(m·K)) :	0.679	0.203	0.144
熱伝導率(蒸気)	$k_v$ (W/(m·K)) :	0.029~0.055	0.019~0.053	0.015~0.035
密度(液)	$\rho_l$ (kg/m <sup>3</sup> ) :	958.37	748	813
密度(蒸気)	$\rho_v$ (kg/m <sup>3</sup> ) :	0.327~0.523	0.638~1.185	1.535~2.701
比熱(液)	$C_l$ (J/(kg·K)) :	4184	2825.7	1890.1
比熱(蒸気)	$C_p$ (J/(kg·K)) :	1985.6~2069.9	2132.8~3032.3	1329.3~2079.2
粘度(蒸気)	$\mu_v$ (Pa·s) :	$1.42\sim 2.45 \times 10^{-5}$	$1.12\sim 2.08 \times 10^{-5}$	$0.95\sim 2.26 \times 10^{-5}$
気化熱	$\lambda$ (J/kg) :	$2.25666 \times 10^6$	$1.10 \times 10^6$	$0.3939 \times 10^6$
基板温度	$T_b$ (K) :	423.15~673.15	373.15~613.15	343.15~623.15
初期温度	$T_0$ (K) :	373.15	373.15	343.15
重力	$g$ (m/s <sup>2</sup> ) :	9.80665	9.80665	9.80665
拡散係数	$D$ (m <sup>2</sup> /s) :	$4.07 \times 10^{-5}$	$2.01 \times 10^{-5}$	$1.11 \times 10^{-5}$

・使用基板

今回の実験で使用した基板の材質、物性値情報、形状を以下に示す。

材質：アルミニウム A5052

表 3.2 アルミニウム物性値

アルミニウム			
熱伝導率(固体)	$k_s$	(W/(m·K)) :	140
密度(固体)	$\rho_s$	(kg/m <sup>3</sup> ) :	2680
比熱(固体)	$C_s$	(J/(kg·K)) :	963
放射率(粗面)	$\varepsilon$	(-) :	0.04
放射率(研磨面)	$\varepsilon$	(-) :	0.2

放射率については、三軸加工機で表面を削ったままの基板は放射率(粗面)の値、研磨剤などで研磨した基板は放射率(研磨面)の値を使用した。

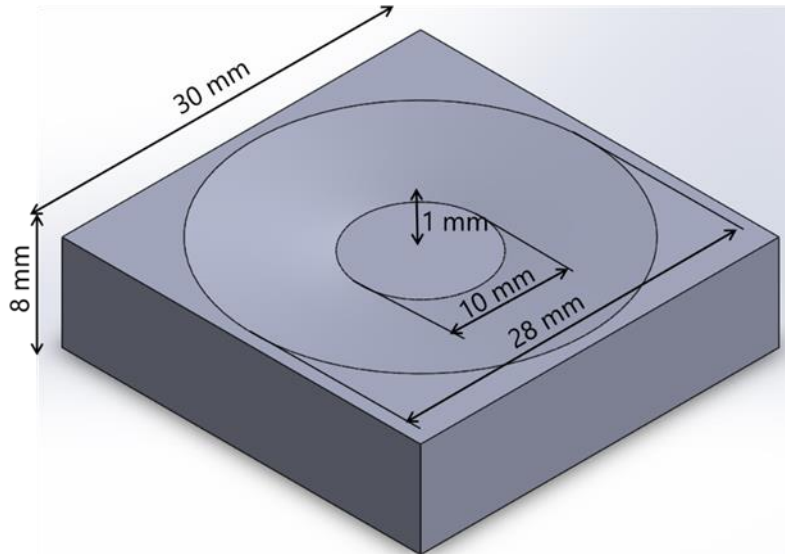


図 3.10 蒸発時間測定に使用した基板の形状

図 3.10 のように 30 mm×30 mm のアルミニウム基板に直径 28 mm、深さ 1 mm の傾斜が付いたサークルを作製した。中心から半径 5 mm のところには平坦な領域を作り、そこをテストサークルとした。当初は平板で実験を行っていたが、ライデンフロスト液滴は基板と液滴の間の摩擦がほとんどないと言ってもいいほどで、液滴が基板から外に出ないようにテストサークルを用意した。基板の加工には Roland 製の MDX-5000R を使用した。



図 3.11 三軸加工機 Roland 製の MDX-5000R

### 3.3 実験方法

基板表面温度を10°Cずつ上昇させてゆき、各温度で10回ずつ蒸発時間の測定を行った。測定は液滴が基板表面に接触した瞬間から蒸散し消失するまでを目視で確認し、その時間をストップウォッチで計測することで行った。また、滴下する液滴の直径を分注器で制御し、基板接触前の外乱を無くすために滴下高さを基板から4 mmの位置に固定して滴下を行った。

## 第4章 先行研究で導出したモデル式の修正

### 液種、液滴径を変更してのモデル式の検討

#### 4.1 概要

先行研究[2]では、B.S.Gottfriedらが次元解析によって導き出した(4)式の整合性を確かめる実験を行った。彼らは研究の際、超純水、エタノール、ベンゼン、四塩化炭素の溶液を用いて液滴蒸発時間を計測し、(4)式の導出を行っていた。しかし、これら以外の溶液を使用した際に、どの程度この理論式と整合性がとれるかわからない。そこで、液の熱物性値の情報が手に入りやすい水やベンゼン、そして新たにメタノールを用いて液滴蒸発時間を測定した。すると、図4.4に示すように、メタノールの蒸発時間と(4)式に差が生じる部分があった。そこで新たにこれら3つの溶液の蒸発時間の測定値を用いて回帰分析を行い、蒸発時間モデル式の係数を導出した。

しかし、先行研究[2]で導出した蒸発時間モデル式にはいくつかの懸念点があった。まず一つ目はB.S.Gottfriedらが使用した液種は4種類である点に対し、先行研究[2]で使用した液種は3種類であったことである。もしこの式が液種の数が多ければ多いほどより正確になってゆくのであれば、先行研究[2]で導出した式よりも、B.S.Gottfriedらが導出した(4)式のほうが多くの溶液の傾向を示すことができる式なのではないかとも考えられる。二つ目は、先行研究[1]や[2]ではモデル式導出の際に液滴の溶液部分のパラメータである密度 $\rho_l$ や、拡散係数 $D$ に常温時の値を代入していた点である。液滴の内部温度はほぼ液滴の沸点であるため（これは6.5で実際に測定して確認している。）、この2つのパラメータは沸点時の値を代入するのが適正である。この二つの懸念点を克服するために、今回は新たにエタノールの蒸発時間を測定し、先行研究[2]で測定したデータも含め新たに回帰分析を行って係数の導出を行った。その際に、液滴の密度、拡散係数には液滴温度がそれぞれの物質の沸点時の値を代入している。

#### 4.2 先行研究[2]の実験条件

液種や液滴径を変更してライデンフロスト状液滴の蒸発時間に関するモデル式を検証するため、超純水とメタノール、ベンゼンの溶液を用いて液滴蒸発時間を測定した。ここではそのとき行った実験のいくつかの例をあげる。超純水の場合は、基板表面温度を150℃～400℃、メタノールの場合は100℃～340℃、ベンゼンは60℃～340℃の間で10℃ずつ上昇させてゆき、各温度で10回ずつ測定を行った。表4.1に蒸留水、表4.2にメタノール、表4.3にベンゼンの詳しい実験条件を示す。実験で使用した基板の画像を図4.1、原

子間力顕微鏡(東洋テクニカ製 NanoRJ)を用いて観測した面像を図 4.2、基板表面粗さの値を表 4.4 に示す。

表 4.1 超純水を用いた測定の場合

液種	超純水 (H <sub>2</sub> O)
液滴径	半径 1.7 mm (液量 20.6 μℓ)
滴下高さ	基板上空 4 mm
測定回数	各温度 10 回ずつ
基板粗さ	$S_q = 92.1 \text{ nm}$

表 4.2 メタノールを用いた測定の場合

液種	メタノール (CH <sub>3</sub> OH)
液滴径	半径 1.4 mm (液量 11.4 μℓ)
滴下高さ	基板上空 4 mm
測定回数	各温度 10 回ずつ
基板粗さ	$S_q = 92.1 \text{ nm}$

表 4.3 ベンゼンを用いた測定の場合

液種	ベンゼン (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
液滴径	半径 1.6 mm (液量 17.2 μℓ)
滴下高さ	基板上空 4 mm
測定回数	各温度 10 回ずつ
基板粗さ	$S_q = 92.1 \text{ nm}$



図 4.1 使用基板

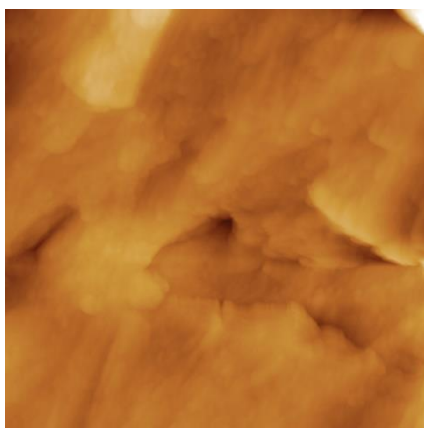


図 4.2 表面画像

表 4.4 基板表面粗さのパラメータ

測定範囲( $\mu\text{m}$ )	10×10
$S_a$ (nm)	65.6
$S_q$ (nm)	92.1
$S_z$ (nm)	926

#### 4.3 先行研究[2]の実験結果

超純水の液滴蒸発時間を図 4.3、メタノールの蒸発時間を図 4.4、ベンゼンの蒸発時間を図 4.5 に示す。図に示す青い丸点は 1 回の液滴の蒸発時間、橙色のラインは蒸発時間の平均値を結んだもの、灰色の三角点で結ばれたラインは B.S.Gottfried が作成した(4)式から算出した各温度における蒸発時間を表したものである。

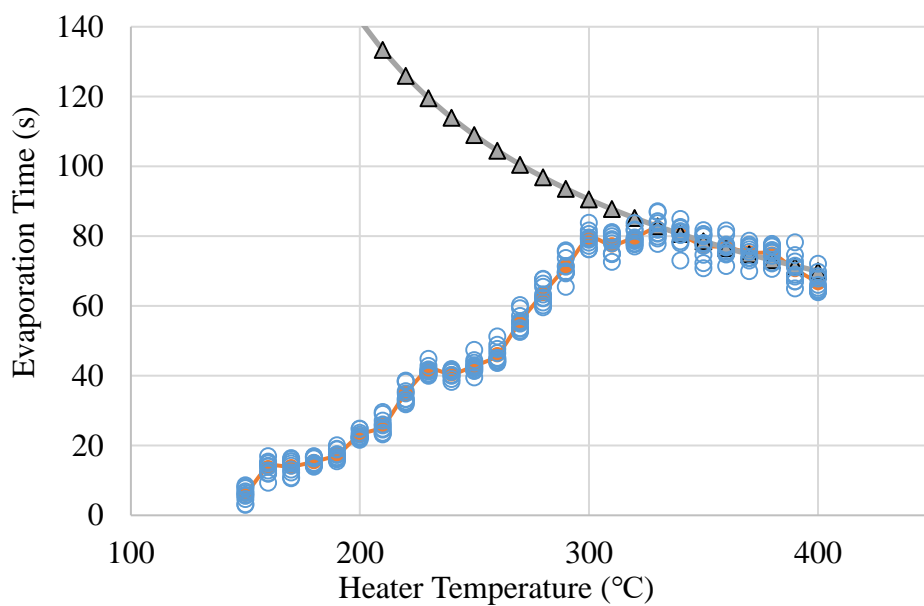


図 4.3 超純水蒸発時間とモデル式(4)の比較

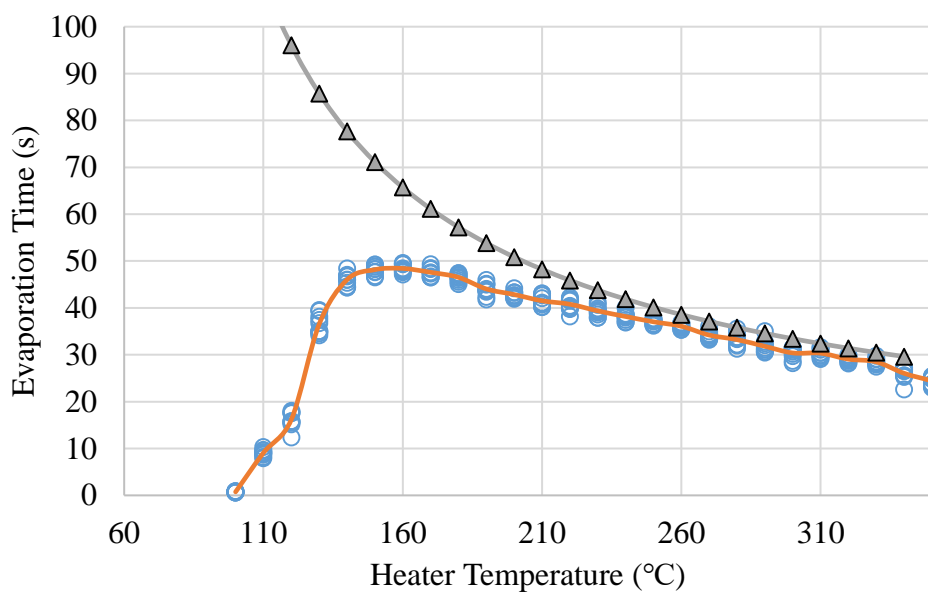


図 4.4 メタノール蒸発時間とモデル式(4)の比較

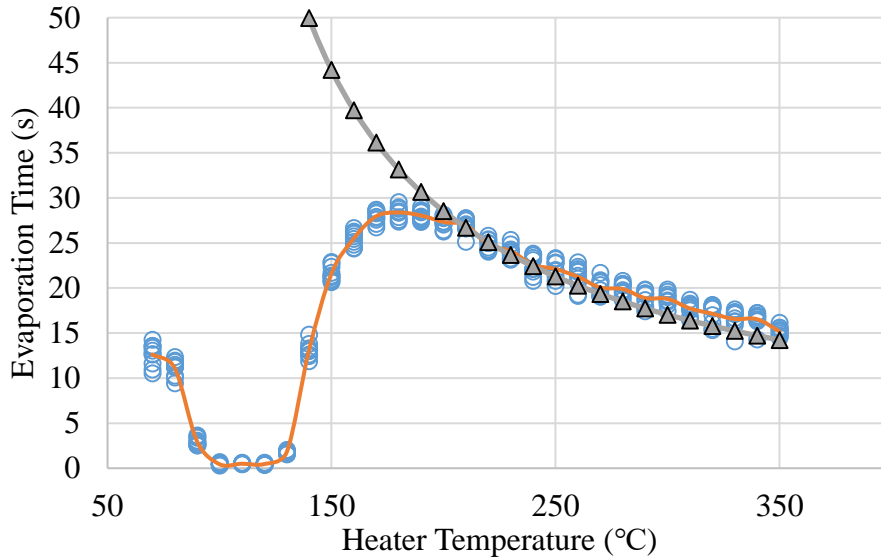


図 4.5 ベンゼン蒸発時間とモデル式(4)の比較

超純水の測定結果では 330°C、メタノールでは 160°C、ベンゼンでは 180°Cでライデンフロスト点を観測した。モデル式と測定した蒸発時間を比較すると、ライデンフロスト点以上の温度の液滴蒸発時間をほぼ表せていると言える。しかし、ライデンフロスト点付近ではメタノールの場合で 20 秒ほどの差が生じていた。

#### 4.4 先行研究[2]でのモデル式の導出

4.3のようにメタノールの蒸発時間と(4)式で表される液滴蒸発時間に 20 秒ほど差が見られる箇所があった。そこで先行研究[2]では上のデータを用いて(4)式の指数を以下の手順で調整した。

B.S.Gottfried らの研究では、液滴の蒸発時間は以下に示すような液滴自身の持つパラメータにのみ支配され、その推移が変化すると考えられている。

$$\tau = \tau(k, \Delta T, \rho_v, \rho_l, \lambda, \mu, C_p, D, r_0, g) \quad (2)$$

そこで彼らはこれらの操作変数を次元解析することによって、以下に示す相関関数を構築した。

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} \propto \left(\frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda}\right)^{c_1} \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{c_2} \left(\frac{C_p \mu}{k}\right)^{c_3} \left(\frac{\mu}{\rho_v D}\right)^{c_4} \left(\frac{D}{\sqrt{g r_0^3}}\right)^{c_5} \quad (3)$$

この式を最小二乗法によって $c_1 \sim c_4$ の指数を調整する。(3)式を変形し、以下のような並びになるようにする。



$$\alpha \left( \frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{C_1} \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{C_2} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{C_3} \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{C_4} = \left( \frac{\tau}{r_0} \right) (gD)^{\frac{1}{3}} \quad (25)$$

式を簡潔にするためにこれらの項を以下のように置く。

$$B_1 = \left( \frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right), \quad B_2 = \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right), \quad B_3 = \left( \frac{C_p \mu}{k} \right), \quad B_4 = \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right), \quad A = \left( \frac{\tau}{r_0} \right) (gD)^{\frac{1}{3}}$$

この式を重回帰分析できるように両辺を対数化した。その結果を以下に示す。

$$\log_{10} \alpha + C_1 \log_{10} B_1 + C_2 \log_{10} B_2 + C_3 \log_{10} B_3 + C_4 \log_{10} B_4 = \log_{10} A \quad (26)$$

$\log_{10} A$ を目的変数、 $\log_{10} B_1 \sim \log_{10} B_4$ を説明変数、 $\log_{10} \alpha$ を切片とすることでこれまで測定してきたデータ、そして新たに測定したベンゼンの蒸発時間と液滴パラメータを加味して $C_1 \sim C_4$ を求めた。

その結果 $\alpha$ と $C_1 \sim C_4$ は実験の測定データから

$$C_1 = -0.385, \quad C_2 = 0.911, \quad C_3 = -0.255, \quad C_4 = -0.217, \quad \alpha = 2.1034$$

と求められた。(26)式の指数を調整した式を以下に示す。

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} = 2.1034 \left( \frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{-0.385} \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{0.911} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{-0.255} \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{-0.217} \left( \frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{-1/3} \quad (27)$$

このモデル式は超純水、メタノール、ベンゼンの蒸発時間を表せていることが確認された。しかし検討する液種数の少なさから、また別の溶液を使用した場合にどの程度蒸発時間を示しているのかが今後検証すべきことだという結論に至った。

#### 4.5 データの追加と代入パラメータの変更

そこで本研究では、新たにエタノールの液滴蒸発時間の測定データを計測した。そして4.3のデータと今回の測定データを含めて重回帰分析を行い、係数の修正を行った。また、液滴密度と拡散係数の値を液滴温度が沸点のときの値に変更している。

## 4.6 実験条件

エタノールを用いて、基板表面温度を 70 °C~360 °C間で 10 °Cずつ上昇させてゆき、各温度で 10 回ずつ測定を行った。表 4.5 に詳しい実験条件を示す。また、エタノールの熱物性値を表 4.6 に示す。

表 4.5 エタノールを用いた測定の条件

液種	エタノール (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
液滴径	半径 1.4 mm (液量 11.4 μℓ)
滴下高さ	基板上空 4 mm
測定回数	各温度 10 回ずつ
基板粗さ	$S_q = 92.1$ nm

表 4.6 エタノールの物性値

		エタノール	
熱伝導率(液)	$k_l$ (W/(m·K))	:	0.151
熱伝導率(蒸気)	$k_v$ (W/(m·K))	:	0.022~0.054
密度(液)	$\rho_l$ (kg/m <sup>3</sup> )	:	735.815
密度(蒸気)	$\rho_v$ (kg/m <sup>3</sup> )	:	0.736~2.70
比熱(液)	$C_l$ (J/(kg·K))	:	2987
比熱(蒸気)	$C_p$ (J/(kg·K))	:	1687.02~2438.7
粘度(蒸気)	$\mu_v$ (Pa·s)	:	$1.09\sim 1.87 \times 10^{-5}$
気化熱	$\lambda$ (J/kg)	:	$0.8548 \times 10^6$
基板温度	$T_b$ (K)	:	343.15~633.15
初期温度	$T_0$ (K)	:	343.15
重力	$g$ (m/s <sup>2</sup> )	:	9.80665
拡散係数	$D$ (m <sup>2</sup> /s)	:	$1.65 \times 10^{-5}$

## 4.7 実験結果

エタノールの蒸発時間を図 4.6 に示す。図に示す青い丸点は 1 回の液滴の蒸発時間、橙色のラインは蒸発時間の平均値を結んだもの、灰色の三角点で結ばれたラインは B.S.Gottfried が作成した(4)式、黄色の三角点で結ばれたラインは先行研究[2]で作成した

(27)式から算出した各温度におけるライデンフロスト状液滴の蒸発時間を表したものである。

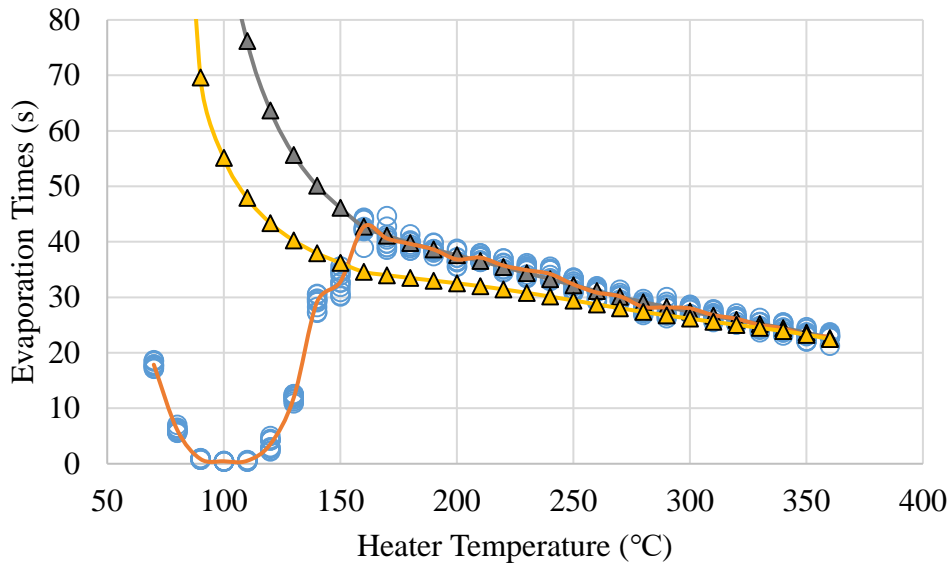


図 4.6 エタノール蒸発時間とモデル式(4)、(27)の比較

エタノールの測定結果では 170°C でライデンフロスト点を観測した。また B.S.Gottfried が作成した(4)式の値は、エタノールの蒸発時間の測定値とかなり一致する値を示していた。これは彼らが測定したデータにエタノールが含まれていたためだと考える。(26)式は、傾向自体は実際の蒸発時間と近いものがあり、温度が上がるにつれて値も近づいていくが、ライデンフロスト点付近で平均値とは 10 秒程の差が発生している。この結果からも、エタノールの測定データを含めてモデル式を導出することの重要性が説明できる。

#### 4.8 モデル式の導出

これまでの結果を使って、(4)式の回帰分析を 4.4 と同じ手順で行った。またここで、各溶液の密度や拡散係数の値に、適正なものを代入しなおしている。例えば、先行研究では水の液の密度を 998.203 kg/m<sup>3</sup>、拡散係数 2.22 × 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s としていたのに対し、水の密度を 958.37 kg/m<sup>3</sup>、拡散係数を 4.07 × 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s と修正している。

修正したモデル式を以下に示す。

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} = 1.76 \left( \frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{-0.325} \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{0.936} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{-0.501} \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{-0.423} \left( \frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{-0.333} \quad (28)$$

修正したモデル式と測定した液滴蒸発時間を比較したグラフを以下に示す。  
 図に示す青い丸点は1回の液滴の蒸発時間、オレンジ色のラインは蒸発時間の平均値を結んだもの、  
 黄緑の三角点で結ばれたラインは修正した(28)式を表したものである。

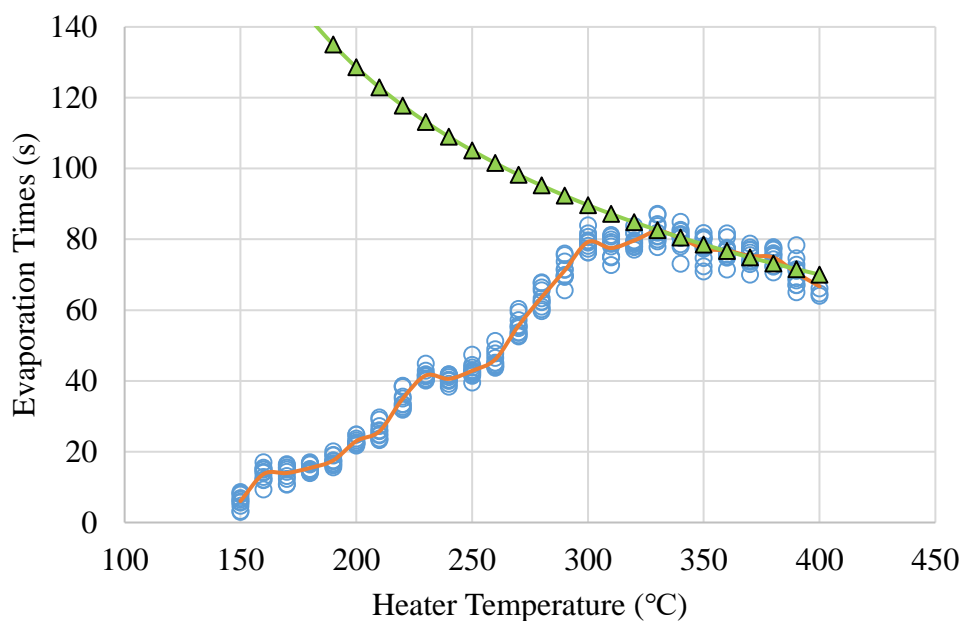


図 4.7 超純水蒸発時間とモデル式(28)の比較

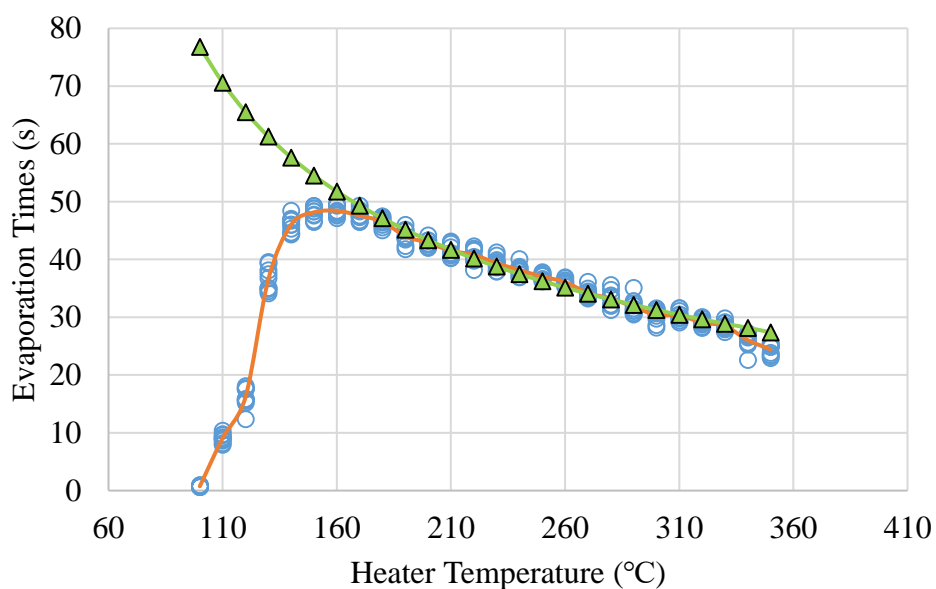


図 4.8 メタノール蒸発時間とモデル式(28)の比較

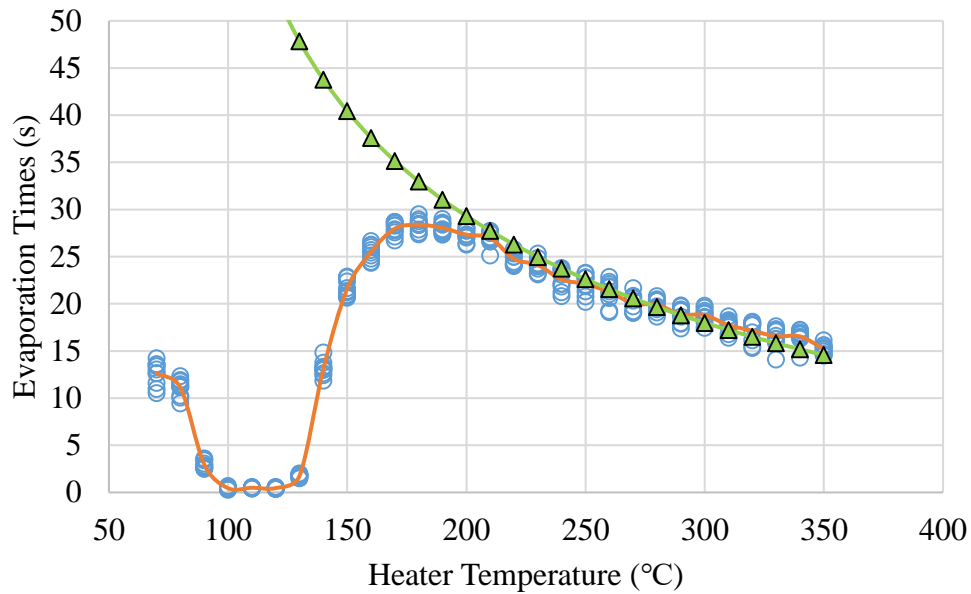


図 4.9 ベンゼン蒸発時間とモデル式(28)の比較

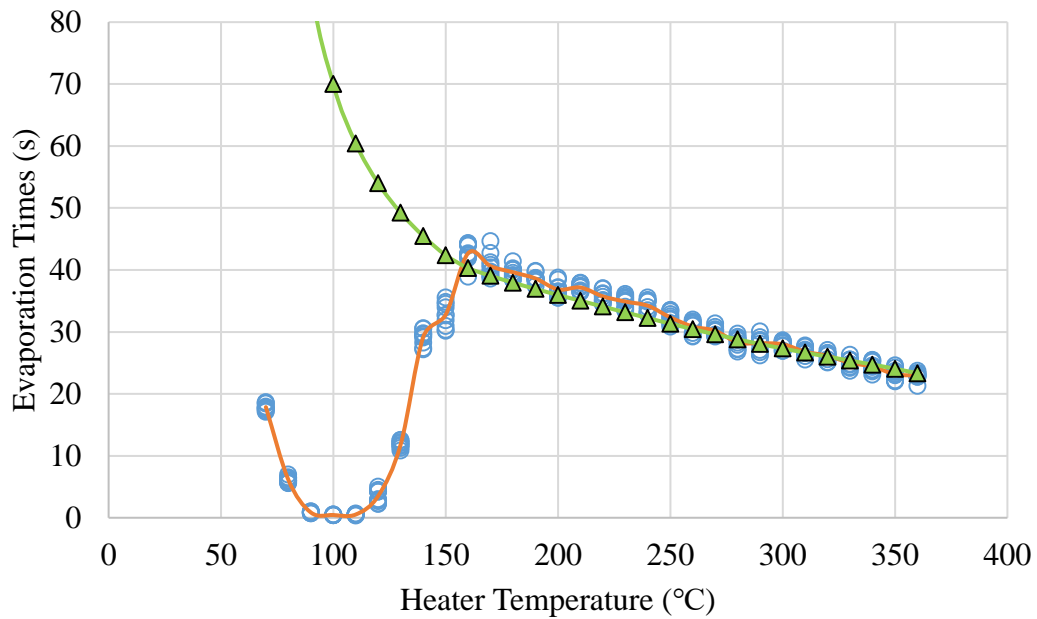


図 4.10 エタノール蒸発時間とモデル式(28)の比較

モデル式の指数を調整した結果、(28)式は液種の変化、液滴径の変化を考慮しながら測定で得た液滴蒸発時間を示すようなモデルを導出することができた。B.S.Gottfried の作製した(4)式は液種がメタノールの場合ライデンフロスト点付近の液滴蒸発時間を 20 秒ほどずれた値で表示していたが、改善することができた。(27)式でのエタノールの蒸発時間の

ずれも改善できている。しかし、ベンゼンのライデンフロスト点付近で5秒程のずれが見られたが、その他の点では精度よく示していると言える。ベンゼンやエタノールの測定結果では平均値と(28)式がずれていると思うが、偏差内には収まっている。また今回のモデルは正しい熱物性値が代入されているため、より適切な式であると言えよう。

#### 4.9 考察

液滴蒸発時間モデル式は、B.S.Gottfriedの(4)式、先行研究[2]で求めた(27)式共に傾向としては液滴蒸発時間の推移自体は近い物を示している。しかし(4)式ではメタノール、(27)式ではエタノールなど、これまで測定していない物質を扱くと、実際に次元解析の際に含んでいない液滴蒸発時間の値はライデンフロスト点付近でモデル式と実測値の間に誤差が出るのが分かった。(しかし逆に、基板温度が高い場合はこれらのモデルも良い精度を示している。)これは今後別の溶液の蒸発時間を計測した際にも言えることだろう。なので、多くの液の蒸発時間の情報を回帰分析の際に加えれば加えるほど、このモデル式のデータの精度は上がっていくと考えられる。よって、今回算出したモデル式(28)の係数でもまだまだ完璧なものではないかもしれない。

## 第5章 先行研究で導出したモデル式の修正 基板粗さを変更してのモデル式の検討

### 5.1 基板粗さのモデル式概要

先行研究[1]で導出された(9)式では、基板表面のパラメータをモデル式に加えた6,7項が追加された。6項は固体と液体の物性値の関係を表すための項、7項は基板表面粗さと輻射伝熱量の関係を表す項である。先行研究[2]では、これらのパラメータ変化の精度を確かめるために基板表面の粗さを変更して液滴蒸発時間を測定した。ここでは基板表面の高さ粗さに変化をつけるために、金属を加工できる機械を使ってアルミ表面を加工し、原子間力顕微鏡で算術平均粗さを測定し粗さパラメータを決定した。使用した溶液は先行研究[1]の(9)式作成時と条件を変え、メタノールで実験を行った。

しかし、ここでも四章と同じくモデル式導出の際に液滴の液層に関する物性値である密度 $\rho_l$ や、拡散係数 $D$ に常温時の値を代入していた。そこでそれらの物性値をそれぞれの液体における沸点の値に修正し、先行研究[2]で測定したデータから回帰分析を行って係数の修正をした。また、四章で新たに測定したエタノールのデータも、測定時の基板粗さのパラメータを含めて追加し、モデル式の改善を行っている。モデル式の改善をした際、第6項に大きな変化が見られたので、それも考察する。

### 5.2 基板の表面加工

基板の表面粗さに変化を持たせるため、図 3.11 の三軸加工機を用いて基板表面を加工した。この三軸加工機は八つのマガジンの先に異なる大きさのエンドミルを装着することで粗削りから仕上げを行う工程で刃先の選択ができる。この機能を使って、刃先、削り方を変更することで表面粗さに違いを生み出せるものと想定し加工を行った。また CAD 上で作成したデータを加工できる機能もある。

基板表面は第4章で使用した基板と同じように深みをつける加工を行った。

三軸加工機の加工条件を以下に示す。

表 5.1 三軸加工機の加工条件まとめ

加工条件	A	B	C
エンドミル刃先	Ball	Square	Square
刃先半径[mm]	R1.0	R2.0	R4.0
サークル直径[mm]	28	28	28
テストエリア直径[mm]	10	10	10
加工深さ[mm]	1	1	1
パス種類	走査線	等高線	等高線
切り込み量[mm]	0.08	0.04	0.04
パス間隔[mm]	0.1	0.1	0.1
スピンドル[rpm]	10000	10000	9000

加工条件 C で加工した基板は、ほかの基板との表面粗さの差を大きくしたかったので、液状金属磨き(日本磨料工業製 金属磨き剤研磨剤 20%)を用いて基板表面を研磨した。

### 5.3 基板表面粗さの測定結果

作成した基板のパラメータを(9)式に代入するために、加工部分の粗さの算術平均を評価した。評価には原子間力顕微鏡(東洋テクニカル製 NanoRJ)を使用した。この機械によって計測した基板表面粗さを表 5.2 に示す。また、条件 A,B,C の基板の画像と原子力顕微鏡の表面画像を図 5.1 から図 5.3 に示す。

表 5.2 基板表面粗さ

加工条件	A	B	C
測定範囲( $\mu\text{m}$ )	40 × 40	40 × 40	40 × 40
$S_a$ (nm)	408.4	128.6	16.6
$S_q$ (nm)	517.8	160.9	22.3
$S_z$ (nm)	3338.2	866.02	174.28



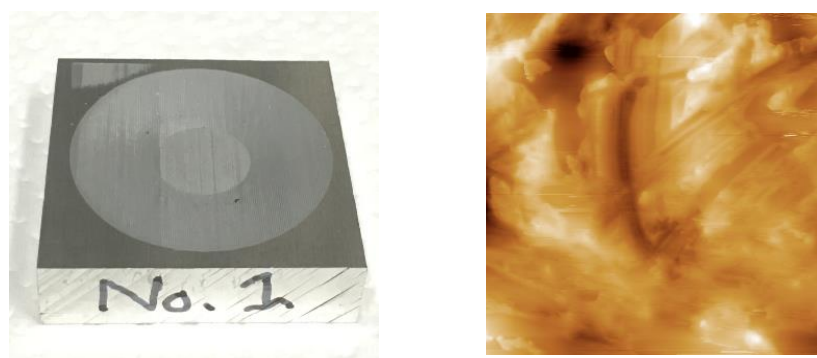


図 5.1 加工条件 A の基板と表面画像

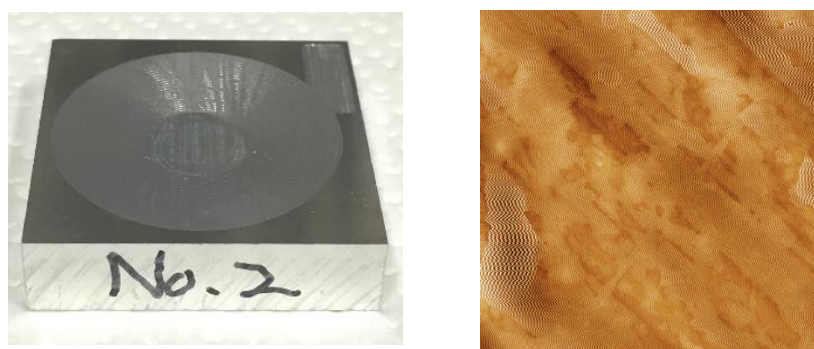


図 5.2 加工条件 B の基板と表面画像

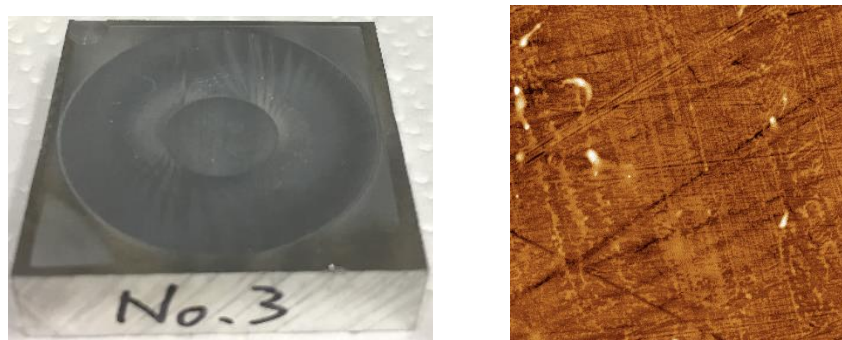


図 5.3 加工条件 C の基板と表面画像

#### 5.4 先行研究[2]の実験条件

ここでは基板粗さを変更してモデル式(9)を検証するため、メタノールを用いて液滴蒸発時間を測定した。基板表面温度を 60 ~ 340 °C の間で 10 °C ずつ上昇させてゆき、各温度で 10 回ずつ測定を行った。表 5.3 に詳しい実験条件を示す。

表 5.3 実験条件

液種	メタノール (CH <sub>3</sub> OH)		
液滴径	半径 1.4 mm (液量 11.4 μℓ)		
滴下高さ	基板上空 4 mm		
基板表面温度	60~340 °C (10 °C間隔)		
測定回数	各温度 10 回ずつ		
基板粗さ	$S_q = 22.3 \text{ nm}$	$S_q = 160.9 \text{ nm}$	$S_q = 517.8 \text{ nm}$

5.5 先行研究[2]の実験結果

メタノールの蒸発時間を図 5.4 から 5.6 に示す。図に示す丸点は 1 回の液滴の蒸発時間、丸点と同色のラインは蒸発時間の平均値を結んだもの、黄色の四角点で結ばれたラインは先行研究で導出された(9)式を表したものである。

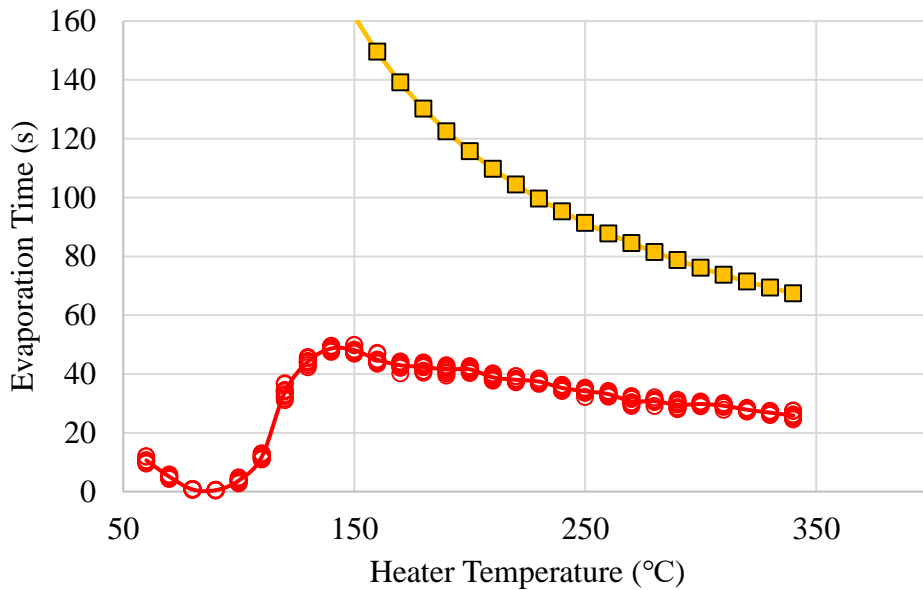


図 5.4  $S_q = 517.8 \text{ nm}$  基板の蒸発時間とモデル式の比較

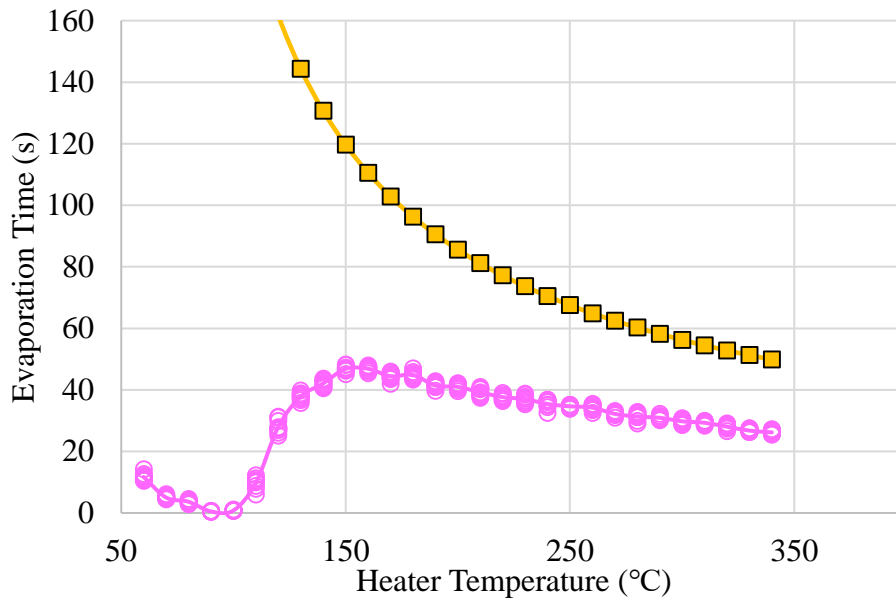


図 5.5  $S_q = 160.9$  nm 基板の蒸発時間とモデル式の比較

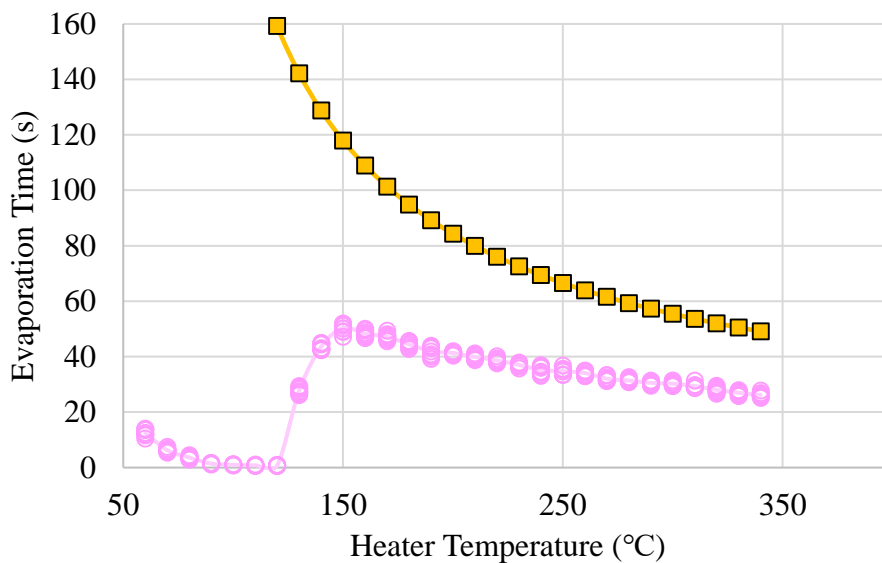


図 5.6  $S_q = 22.3$  nm 基板の蒸発時間とモデル式の比較

測定した結果、基板の最大高さ粗さが $S_q = 22.3$  nm~517.8 nm に変化していくにつれて、(9)式と測定した液滴蒸発時間の差は 20 秒から 40 秒と大きくなっていった。(9)式は基板の最大高さ粗さが増加するにつれて液滴蒸発時間との差が大きくなっていった。このことから、(9)式は基板の最大高さ粗さの影響を大きく反映しすぎていることを表している。先行研究[1]で(9)式を導出した際、使用溶液が水のみだったことや、 $C_1 \sim C_4$ の値をモデル式(4)から変更していないことから、式の係数が液滴蒸発時間をうまく表せないことを予想されており、液種や式の係数の変更は今後の研究に託されていた。

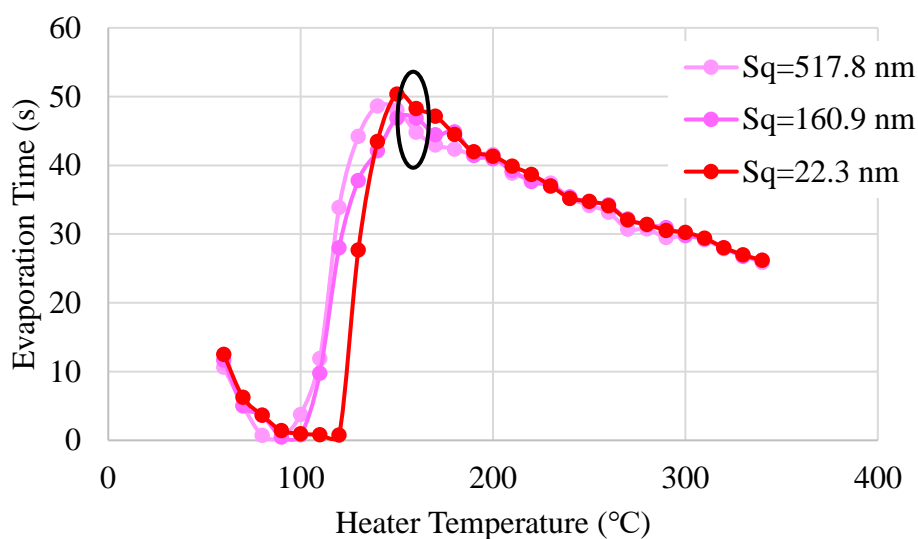


図 5.7 基板粗さを変化させたメタノールの蒸発時間

基板粗さの異なる基板におけるライデンフロスト状液滴の蒸発時間やライデンフロスト点の推移が見やすいように、それぞれの基材を用いた際の測定取得蒸発時間の平均値をまとめたので図 5.7 に表示する。全ての液滴がライデンフロスト現象を起こしている 160 °C に着目すると、基板表面粗さが変化した場合ライデンフロスト点付近では液滴蒸発時間に 5 秒ほどの差が見られ、基板粗さの値が小さいほど蒸発時間が長くなる結果となったが、温度が上昇するにつれて蒸発時間の変化は見られなくなった。

今回の実験は基板粗さを変えることで蒸発時間に変化が見られたのはライデンフロスト点付近の蒸発時間にたいして見られ、しかもその差は小さかった。作成するならこれに対応するような項を作成しなければならなかった。

補足：ライデンフロスト点の推移について

基板の最大高さ粗さが  $S_q = 22.3 \text{ nm}$  のときは 150 °C、 $S_q = 160.9 \text{ nm}$  のときは 160 °C、 $S_q = 517.8 \text{ nm}$  のときは 140 °C でライデンフロスト点を観測した。今回着目した基板の高さ粗さとライデンフロスト点（膜沸騰開始温度）の変化とは相関していないことがわかった。ライデンフロスト点の推移には、何か別のパラメータが関わっているものと推定される。

## 5.6 先行研究[2]の導出仮定

基板粗さを変更したメタノールの蒸発時間の変化を示すために、(9)式の指数をすべて調整したモデルの導出を行った。(9)式は基板粗さによる蒸発時間の変化を実際の蒸発時間の変化より大きく示していたため、指数の調整で改善し、実際に起こっている基板粗さによ

る蒸発時間の変化を表す式を算出するために行う。4.4で(27)式を算出した方法と同じ過程で算出を行う。しかし、基板の高さ粗さのパラメータについて1つ改良を行った。これまで基板の高さ粗さを項に組み込むのに基板の最大高さ粗さ $S_z$ の値を使用してきたがこの値ではエラーの数値も含んでしまうため、基板の二乗平方根粗さの $S_q$ の値を使用した。

$$\tau = \tau(k_l, k_s, \Delta T, \rho_v, \rho_l, \lambda, \mu, C_p, C_l, C_s, D, r_0, g, \varepsilon, S_q) \quad (7)$$

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} \propto \left(\frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda}\right)^{C_1} \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{C_2} \left(\frac{C_p \mu}{k}\right)^{C_3} \left(\frac{\mu}{\rho_v D}\right)^{C_4} \left(\frac{D}{\sqrt{g r_0^3}}\right)^{C_5} \left(\frac{k_l C_l \rho_l}{k_s C_s \rho_s}\right)^{C_6} \left(\frac{4\varepsilon \sigma T_m^3 \pi r^2}{S_q}\right)^{C_7} \quad (8)$$

方程式(3)は、 $C_5 = -1/3$ の場合にこの条件を満たす。

(8)式を変形し、以下のような並びになるようにする。

$$\alpha \left(\frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda}\right)^{C_1} \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{C_2} \left(\frac{C_p \mu}{k}\right)^{C_3} \left(\frac{\mu}{\rho_v D}\right)^{C_4} \left(\frac{k_l C_l \rho_l}{k_s C_s \rho_s}\right)^{C_6} \left(\frac{4\varepsilon \sigma T_m^3 \pi r^2}{S_q}\right)^{C_7} = \left(\frac{\tau}{r_0}\right) (gD)^{\frac{1}{3}} \quad (29)$$

式を簡潔にするためにこれらの項を以下のように置く。

$$B_1 = \left(\frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda}\right), \quad B_2 = \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right), \quad B_3 = \left(\frac{C_p \mu}{k}\right), \quad B_4 = \left(\frac{\mu}{\rho_v D}\right), \quad B_6 = \left(\frac{k_l C_l \rho_l}{k_s C_s \rho_s}\right),$$

$$B_7 = \left(\frac{4\varepsilon \sigma T_m^3 \pi r^2}{S_q}\right), \quad A = \left(\frac{\tau}{r_0}\right) (gD)^{\frac{1}{3}}$$

この式を重回帰分析できるように両辺を対数化した。その結果を以下に示す。

$$\log_{10} \alpha + C_1 \log_{10} B_1 + C_2 \log_{10} B_2 + C_3 \log_{10} B_3 + C_4 \log_{10} B_4 + C_6 \log_{10} B_6 + C_7 \log_{10} B_7 = \log_{10} A \quad (30)$$

$\log_{10} A$ を目的変数、 $\log_{10} B_1 \sim \log_{10} B_7$ を説明変数、 $\log_{10} \alpha$ を切片とすることでこれまで測定してきたデータ、そして新たに測定したベンゼンの蒸発時間と液滴パラメータを加味して $C_1 \sim C_4, C_6, C_7$ を求めた。

その結果 $\alpha$ と $C_1 \sim C_7$ は

$$C_1 = 0.077, \quad C_2 = 2.525, \quad C_3 = 1.116, \quad C_4 = -2.253,$$

$$C_6 = -0.415, \quad C_7 = 0.029, \quad \alpha = 6.859 * 10^{-6}$$

と求められた。(30)式の指数を調整した式を以下に示す。

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} = 6.859 * 10^{-6} \left( \frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{0.077} \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{2.525} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{1.116} \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{-2.253} \left( \frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{-1/3} \left( \frac{k_l C_l \rho_l}{k_s C_s \rho_s} \right)^{-0.415} \left( \frac{4 \varepsilon \sigma T_m^3 \frac{\pi r^2}{S_z}}{k_s} \right)^{0.029} \quad (31)$$

6章で計測した基板粗さを変更した蒸発時間やその他液滴パラメータ、そしてこれまで測定した液滴の蒸発時間やパラメータを考慮して重回帰分析を行ったところ、有意水準を5%未満とした場合、 $B_2 \sim B_7$ 、切片のP値は1%未満となり、 $B_1$ は約2%であったため $B_1 \sim B_7$ 、 $\alpha$ は有意であるといえる。

### 5.7 モデル式の係数の修正

5.6で導出した式も4.4で導出した(31)式と同様に、液の密度や拡散係数の値に常温時のものを代入していた。各溶液の密度や拡散係数の値に、適正なものを代入しなおして回帰分析を行った。また、4.7で新たに計測したエタノールの蒸発時間の値も、測定時の基板の粗さを含め、データに加えている。

修正したモデル式を以下に示す。

$$\tau \sqrt{\frac{g}{r_0}} = 2.09 \left( \frac{k\Delta T}{\rho_v D \lambda} \right)^{-0.338} \left( \frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{0.907} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{-0.386} \left( \frac{\mu}{\rho_v D} \right)^{-0.354} \left( \frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{-0.333} \left( \frac{k_l C_l \rho_l}{k_s C_s \rho_s} \right)^{0.008} \left( \frac{4 \varepsilon \sigma T_m^3 \frac{\pi r^2}{S_z}}{k_s} \right)^{0.027} \quad (32)$$

### 5.8 測定値との比較

新たに指数を調整した(32)式を、測定した液滴蒸発時間と比較した。グラフを図5.8に示す。図に示す丸点は1回の液滴の蒸発時間、三角点で結ばれたラインは(9)式の指数を調整した(32)式を表したものである。

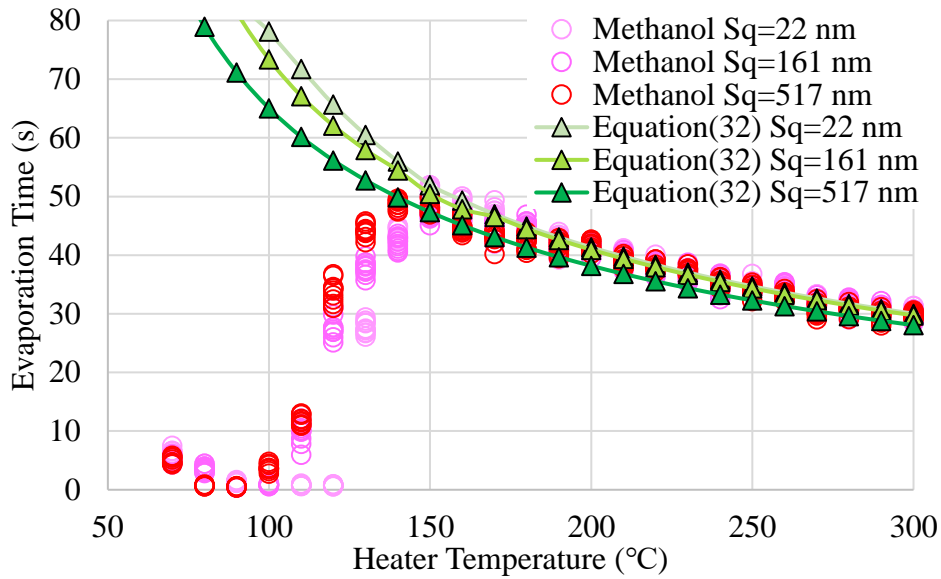


図 5.8 基板粗さを変更したメタノール蒸発時間とモデル式(32)の比較

モデル式(32)は基板粗さを変更した際の液滴蒸発時間をおおよそ表せていると言える。基板粗さの値が少ない $S_q = 22.3$ 、 $160.9$  nm の際はモデル式で算出した値にはほとんど変化は見られなかったが、 $517$  nm の場合にははっきり蒸発時間の差を表せている。

また次に、先行研究[1]で測定された、基板の表面高さ粗さが $S_q = 11$ 、 $110$  nm の蒸発時間と (32) 式の比較をした。

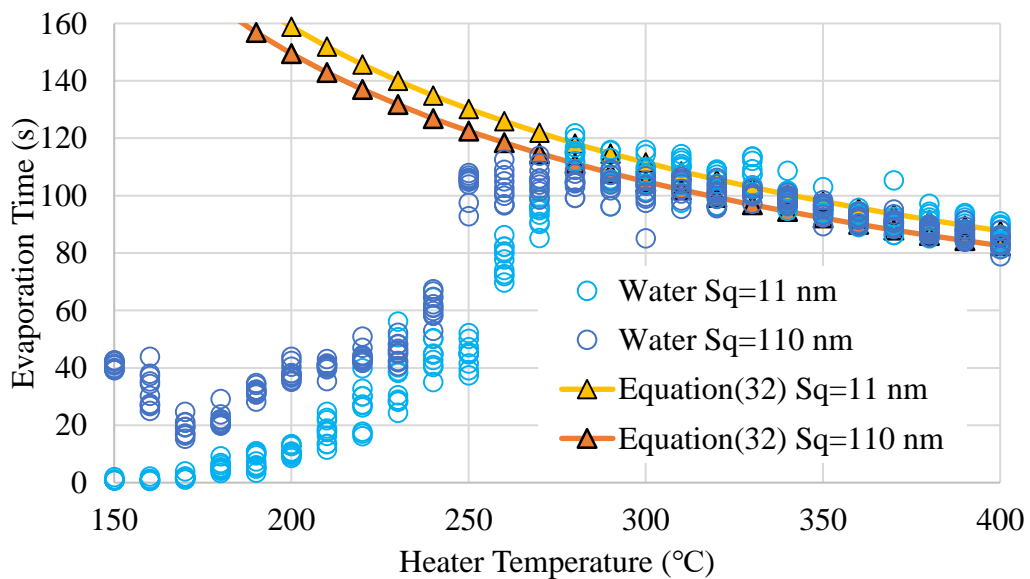


図 5.9 基板粗さを変更した超純水蒸発時間とモデル式(32)の比較

先行研究[1]では二つの基板粗さの蒸発時間測定結果を比べると、10秒ほどの差がある箇所が見られたが、(32)式はそれを表せていると言えるだろう。水はメタノールに比べて蒸発時間が長いので、基板表面粗さの差が小さくても液滴蒸発時間の差が表れやすいのだと考えられ、メタノールの場合でも今回は液滴半径1.4mmとかなり小さい径の液滴を用いて蒸発時間を測定したが、大きい径の液滴を使用すれば今よりも大きな差が表れるかもしれない。

## 5.9 考察

この章で基板の高さ粗さによって液滴蒸発時間の差が見られたことから、今回は基板の高さ粗さや、基板の液滴に対する輻射によって蒸発時間が変化すると仮定してモデル式の導出を行った。実際、(32)式の6項や7項のP値は1%以下を示しており、それらの値の変化は蒸発時間の変化に対して有意であると言える。しかし、(9)式の第7項において、基板の高さ粗さで輻射の関係を表現することは実際の物理的現象を表現できている確証は現時点ではない。基板表面の窪みの形状、角度や面積などが関わってくるのではないかと考えられるためである。しかし、今回そこまで検討することができなかった。今後もっと詳しく基板粗さと液滴蒸発時間の関係を調べることがあれば、粗さのパターンや形状に着目して実験を行うべきであろう。

また今回使用したメタノールの液滴径は、1.4mmとかなり小さい値で測定していた。基板粗さによって蒸発時間が変化するのであれば、大きい径の液滴を使用すればよりその影響は顕著に表れるだろう。ただし2.2.4でとりあげたBiancheらの主張の通り、大きい液滴と小さい液滴では、底面で固液間の熱伝達を行うか液全体で熱伝達を行うかという議論が必要になってくる。今回は比較的小きな液滴で蒸発時間の測定とモデル式の導出を行ったため、大きい液滴で蒸発時間の式を作成する際には今回のデータを含めず新たに大きい液滴の測定結果のみで蒸発時間を導出すべきだろう。

最後に()式の第6項についてだが、今回液の物性値に正しいパラメータをいれエタノールのデータも追加した場合、係数の値が-0.415から0.008となった。絶対値で見ると()式の係数のほうがかなり小さくなっている。係数が0に近付くとその項は1になってしまうため、これは固液間の接触の影響が少なくとも今回のデータではあまり大きくない結果となった。これは式を修正しなければ見落としていた大きな進展だろう。今回の測定では基板の種類をアルミニウムのみとしていたため、このような結果となった可能性もあり、今後は別の素材の基板を使用して液滴蒸発時間を測定してみるといいだろう。そうすると第6項の影響が大きく出るかもしれない。



## 第6章 混合溶液のライデンフロスト現象

### 6.1 概要

ここでは、混合溶液の液滴蒸発時間を測定した。噴霧燃料に使われるガソリンや、ミストCVDに使われる溶媒は必ずしも単物質ではなく、混合溶液であることも多い。そのため、混合溶液の蒸発メカニズムやモデル式を解明することは意味のあることだと考えた。そこでこの実験では混合溶液の蒸発時間を、濃度を変えて測定してこれまでのモデル式などと比較した。また混合溶液の液滴内部温度も測定した。今回液滴の濃度は体積濃度を変化させて実験を行っている。そのため混合溶液の蒸発時間は(28)式にそれぞれの体積濃度をかけた値で表現できるのではないかと予想した。そこでその値と実測した蒸発時間の比較も行った。

### 6.2 実験条件

水とメタノール、メタノールとベンゼンの混合溶液の液滴蒸発時間を測定した。液滴の溶液濃度によって蒸発の特徴が変化する可能性を考えて、液体の体積濃度を3:7~7:3のように変化させ、濃度と液滴蒸発時間の関係を調べた。ここでは同一の基板を使用し、基板粗さの変化を無視している。水とメタノールの混合溶液では基板表面温度を100℃~400℃、メタノールとベンゼンの場合は100℃~350℃の間で10℃ずつ上昇させてゆき、各温度で10回ずつ測定を行った。表6.1に超純水とメタノールの混合溶液、表6.2にメタノールとベンゼンの詳しい実験条件を示す。

表 6.1 混合溶液を用いた測定の条件

液種	超純水とメタノール
液滴径	半径 2.0 mm (液量 33.6 $\mu\ell$ )
滴下高さ	基板上空 4 mm
測定回数	各温度 10 回ずつ
液滴濃度	3:7,7:3

表 6.2 混合溶液を用いた測定の条件

液種	メタノールとベンゼン
液滴径	半径 1.6 mm (液量 20.6 $\mu\ell$ )
滴下高さ	基板上空 4 mm
測定回数	各温度 10 回ずつ
液滴濃度	5:5

### 6.3 実験結果

超純水とメタノールの混合溶液の液滴蒸発時間を図 6.1、メタノールとベンゼンの蒸発時間を図 6.2 に示す。図に示す丸点は 1 回の液滴の蒸発時間、三角点で結ばれたラインは 4 章で作成した(28)式の値や、(28)式の値に体積濃度をかけた値を表示したものである。

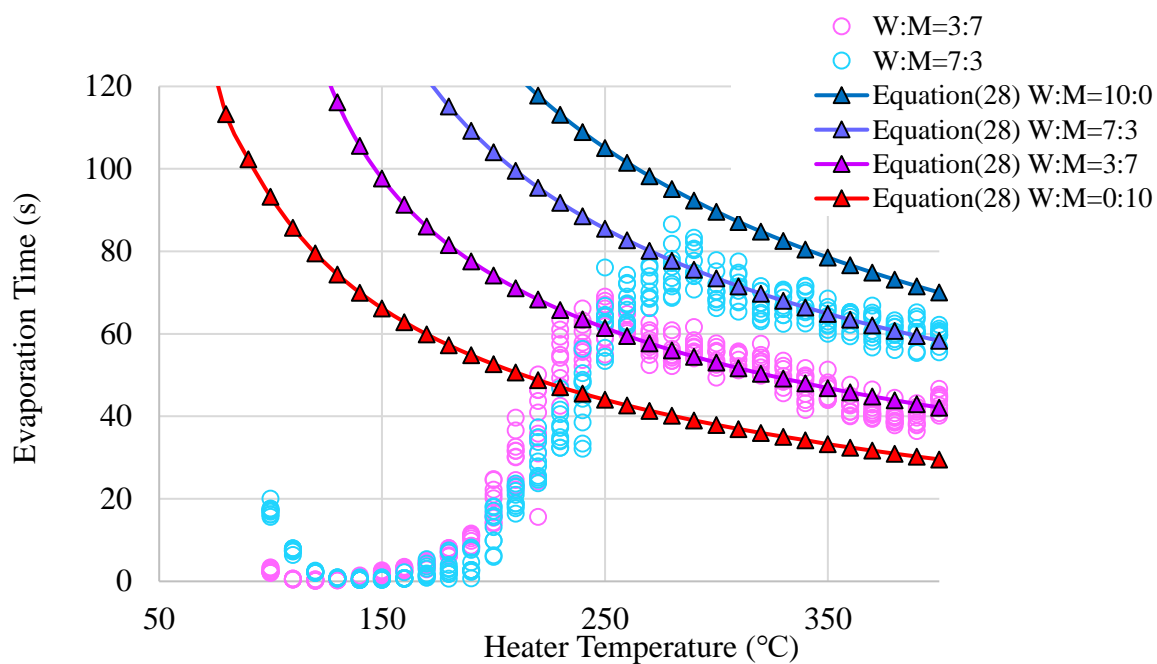


図 6.1 水とメタノールの混合溶液の液滴蒸発時間とモデル式(28)の比較

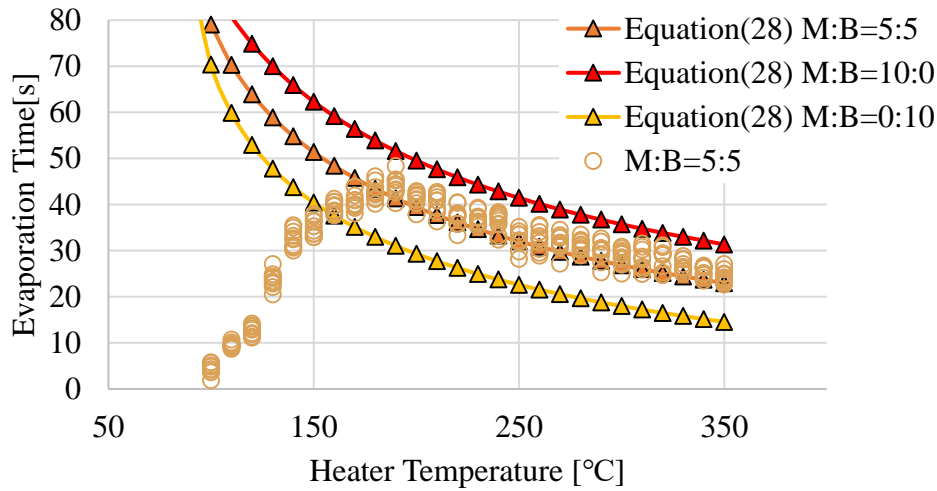


図 6.2 メタノールとベンゼンの混合溶液の液滴蒸発時間とモデル式(28)の比較

溶液 A の蒸発時間を $\tau_A$ ，溶液 B の蒸発時間を $\tau_B$ ，溶液 A の体積濃度を $x$ とすると，混合溶液の蒸発時間 $\tau_{AB}$ は

$$\tau_{AB} = x\tau_A + (1 - x)\tau_B \quad (33)$$

と表すことができるように見える。

しかしメタノールとベンゼンの混合溶液の結果を見ると、メタノール単体のモデル式の方に実験結果が寄っていることがわかる。この結果から、混合溶液は液滴蒸発時間が長いほうの液体の蒸発時間のモデル式に近づくことが予想できる。水とメタノールの混合溶液の場合は特にそのような傾向は見られなかったが、液滴サイズを大きくすればその傾向が見られるかもしれない。これらのことから、混合溶液の蒸発時間の式には切片を用いて調整すべきなのではないかと考えている。

$$\tau_{AB} = x\tau_A + (1 - x)\tau_B (+\beta x(1 - x)) \quad (34)$$

#### 6.4 混合溶液のライデンフロスト点

ここでは混合溶液のライデンフロスト点に着目してみる。図 6.1 で表した混合溶液の測定結果を図 6.3 に、また別の機会に測定した水とメタノール液滴半径 1.7 mm の純物質の蒸発時間測定データを図 6.4 に示す。これらの二つの結果を比較した。

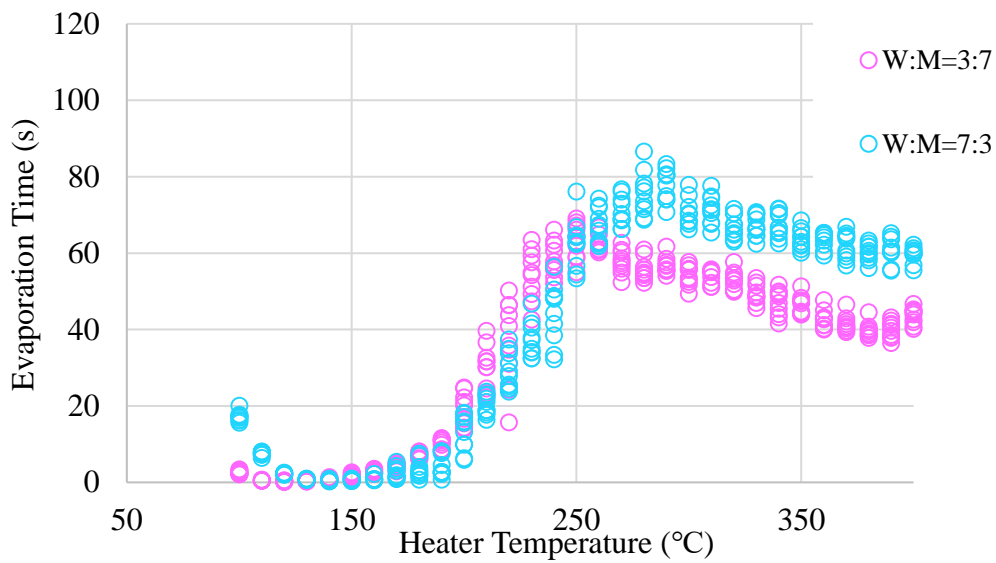


図 6.3 混合溶液の蒸発時間

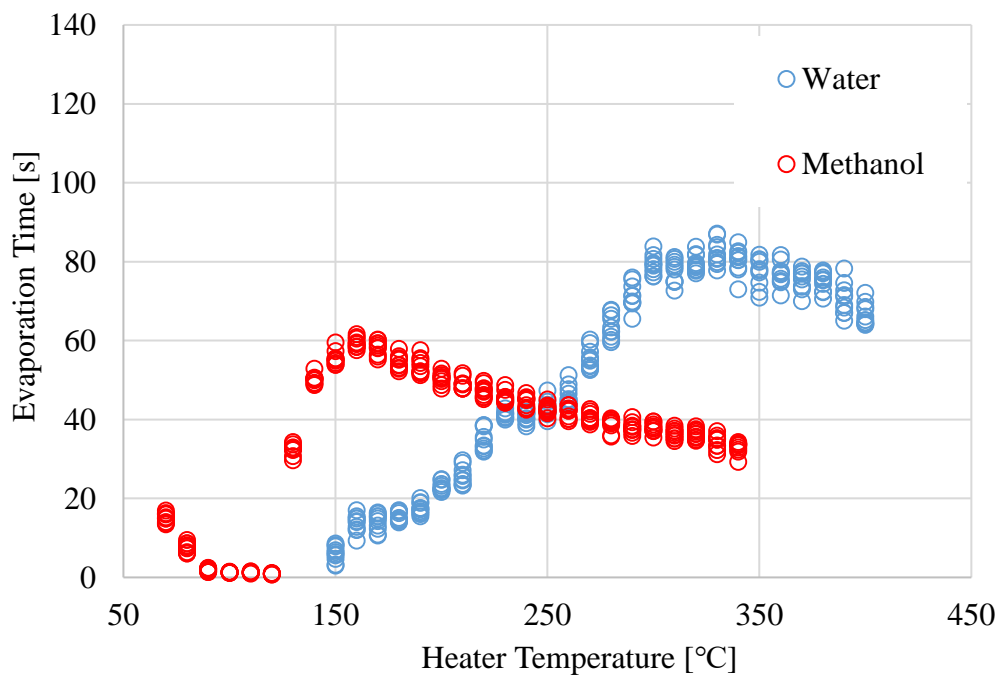


図 6.4 純物質の蒸発時間

メタノールのライデンフロスト点は  $160^{\circ}\text{C}$  付近、超純水のライデンフロスト点が  $330^{\circ}\text{C}$  に対し、混合溶液のライデンフロスト点は水とメタノールが 3:7 のとき  $250^{\circ}\text{C}$ 、7:3 のときは  $280^{\circ}\text{C}$  であった。水の濃度が増えるにつれてライデンフロスト点は高くなっていった。また、水対メタノールが 3:7 の場合でもライデンフロスト点が  $90^{\circ}\text{C}$  も上昇しているこ

とから、蒸発時間が長い液滴のライデンフロスト点に近付いていく結果が見られた。水の蒸発時間は経験則では 270°C~330°Cであったのでかなり水のライデンフロスト点に近いと言える。

### 6.5 ライデンフロスト液滴の一種の溶液と混合溶液の液滴内部温度

前の節で液滴の蒸発時間は気化熱が高い液の蒸発時間によるという予想がされた。そこでライデンフロスト液滴の温度は、その液の沸点になるという見解から、液滴内部温度を計測することによって液滴成分の混合状態がわかるのではないかと考えた。

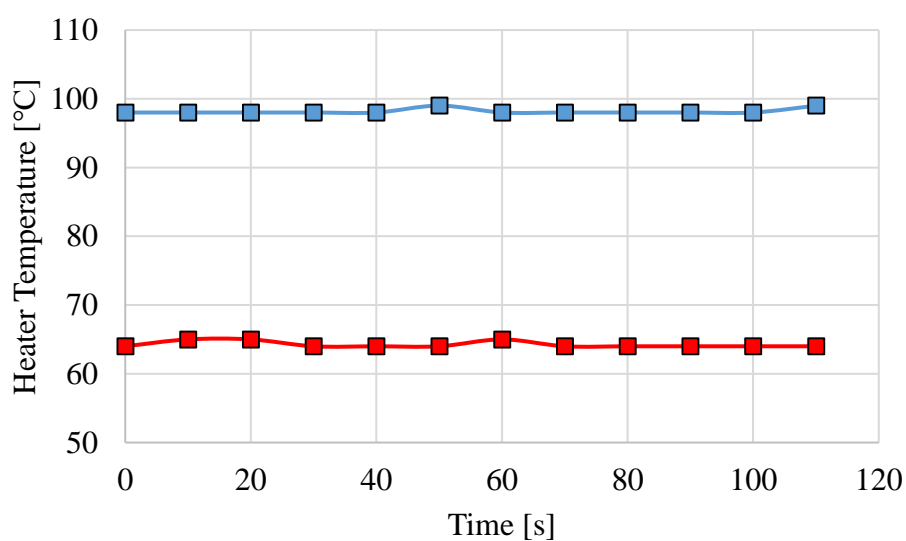


図 6.5 純物質の液滴内部温度

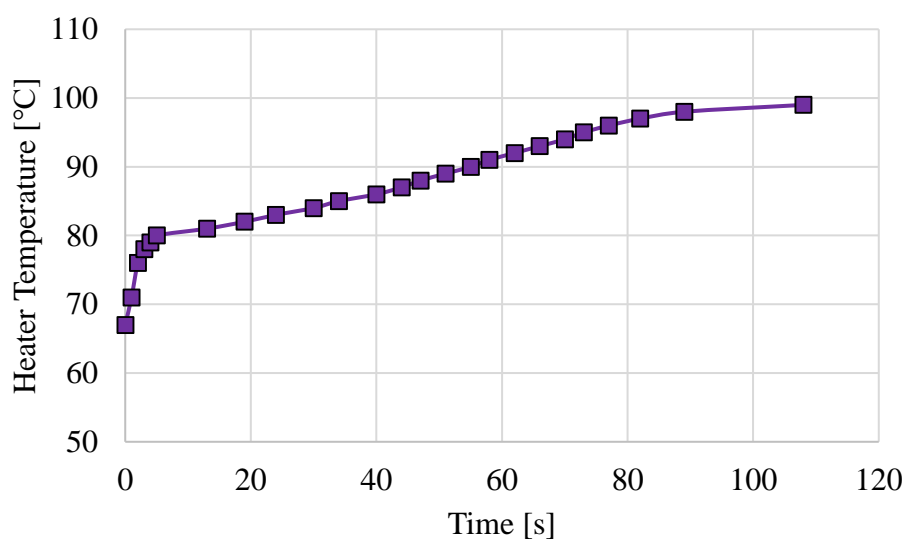


図 6.6 混合溶液の液滴内部温度

純物質の液滴内部温度は一定であるのに対し、混合溶液の内部温度は上昇してゆき、温度と時間の傾きが変化する点が存在した。これは、ライデンフロスト液滴の混合溶液の蒸発プロセスを示すことにつながると考えられる。液滴が基板についてすぐに液滴内部温度が80°Cまで上昇していることがわかる。これにより、序盤にメタノールが一気に蒸発している様子が予測できる。次に5秒から90秒にかけてだんだんと温度が上昇していく様子が見える。ここで残ったメタノールがだんだん蒸発し、最後は水だけになる様子が見える。このことから、液滴内部の濃度が常に一定ではないことが予想され、混合溶液の蒸発時間には切片が必要であることが予想できる。

## 6.6 考察

混合溶液の蒸発時間には、切片が必要だと予想した。それを確かめる手段の提案をする。まず一つ目は直径の大きなライデンフロスト状液滴の蒸発時間を測定することである。今回の測定では蒸発時間を測定した混合溶液が半径2 mmなど小さいサイズだった。大きいライデンフロスト液滴を使用して蒸発時間を計測すれば蒸発時間のずれも顕著に表れるのではないかと推測できる。しかしここでも2.2.4でとりあげたBianche<sup>[23]</sup>らの主張から、大きい液滴の蒸発時間は小さい液滴の時と違うと予想されるので、まずは混合溶媒ではなく純溶媒を用いた大きい液滴の測定結果のみで蒸発時間を導出し、そこから検討すべきだろう。二つ目は、混合溶液の液滴内部温度、液滴体積を測定しながら蒸発時間を測定する方法である。そうすることで、ラウールの法則によって液滴内部のモル濃度が推定できるのではないかと考えた。ラウールの法則とは、混合溶液の各成分の蒸気圧はそれぞれの純液体の蒸気圧と混合溶液中のモル分率の積で表されるという法則である。混合溶液の蒸気圧降下の具合を把握することができれば飽和蒸気圧に対する混合溶液の沸点が特定できる。逆に言えば、液滴内部温度をその混合溶液の沸点とすれば、液滴内部のモル濃度を特定できるということである。液滴内部温度を測ることで液滴として残った部分のモル濃度を把握することができる。元の混合溶液の液滴に含まれる2つの物質の液量から残った液滴の2つの物質の量を引けば、2つの物質がどのくらいの速度で蒸発しているかを把握することが可能となる。このような方法でより正確に混合溶液のライデンフロスト液滴の蒸発特性を把握することができるだろう。

混合溶液のライデンフロスト点については、2つの純物質を比べて元々ライデンフロスト点の高い方の純物質の特徴に近づくということが分かった。水とメタノールの混合溶液を例に挙げると、そのライデンフロスト点は水の純物質のときのものになり近づいた。原因としては、沸点の低いほうの液滴が沸点の高い液滴の質量を支える力が弱いと、お互いの蒸気がお互いの液滴の質量を支えることができる分の蒸気が流出できる温度に達するまで、ライデンフロスト点は高くなっていると考えられる。

## 第7章 ライデンフロスト液滴の蒸気膜厚さ

### 7.1 概要

この章では、ライデンフロスト液滴の蒸気膜厚さの算出に挑戦した。蒸気膜厚さの予測は、噴霧液滴などの熱伝達、蒸発状況の評価に有用である。その例を以下に挙げる。

蒸気膜厚さの値はミスト CVD 法の試料の拡散<sup>[27]</sup>について関わってくる。ミスト CVD 法とはミスト液滴を利用した成膜技術で、原料溶液を何らかの手法によりミスト化したものを、キャリアガスを利用して基板まで搬送し、熱分解等により反応させるプロセスを有するものである。特徴としては、装置に特殊な部品や真空を必要とせず簡単な構造で成り立ち、高純度試薬として一般に使用されるような毒性や危険性の小さい原料を用いることができるため、安全で安価、省エネルギーで環境に優しい成膜手法である<sup>[13]</sup>。そのミスト CVD 法で使用される装置内でライデンフロスト現象が発生していると考えられており<sup>[28]</sup>、その浮遊した液滴から試料が拡散されることにより均一な成膜が可能であるとの仮説が立てられている<sup>[29]</sup>。また、蒸気膜の厚さにより試料の拡散状況が変化すると考えられており、ライデンフロスト液滴の蒸気膜厚さを理論化することは重要となってくる。



図 7.1 ミスト CVD の全体像

今回ライデンフロスト液滴の蒸気膜厚さを測定するにあたり、2つのアプローチをとった。まず1つ目は液滴の蒸発状況を上から撮影し、半径の減少具合から様々なパラメータ

を計算することで蒸気膜厚さを算出した。しかしそこから導出した蒸気膜厚さの値は、過去の文献などの予測と比べると値が大きく違っていた。そこで2つ目に、液滴蒸気膜厚さをレーザーを使って光干渉の回折間隔を測定して算出した。そこから Biance らの予測した蒸気膜厚さの式と実測値の値<sup>[23]</sup>との比較や、次元解析によって蒸気膜厚さの理論式を算出した。

ここで、ライデンフロスト液滴の蒸気膜について説明する。ライデンフロスト液滴は液滴の質量と重力、液滴から蒸発した蒸気が液滴を下から押し返す力のつり合いで成り立つところに浮遊すると予想するが、もっと厳密に考えなければならない。もし重力がない場合に高温基板に液滴が接触した場合の蒸気膜厚さは、重力がある状況と同じであるだろうか。物質が希薄な空間でライデンフロスト現象が起きるようなことがあれば、液滴下面の密度は空気中で計測した液滴下面密度と同じになるだろうか。そうはならないだろう。そこで本研究で述べているライデンフロスト液滴の蒸気膜の定義を、「重力と空気が存在し、大気圧下で発生したライデンフロスト液滴下面の固液間の最小距離」と定めた。

## 7.2 ライデンフロスト液滴半径の蒸発による減少の測定と蒸気膜厚さの理論式算出

以下の方程式を連立することでライデンフロスト液滴の蒸気膜厚さを導出した。

① エネルギー収支の式 (近似ベルヌーイの定理)

$$\frac{1}{2}v^2 + \frac{P_b}{\rho_b} = \frac{P_0}{\rho_0} \quad (35)$$

② 物質収支

$$\dot{m} = 2\pi r_{neck} \delta v \rho' \quad (36)$$

③ 速度運動方程式

$$F = mg - P's = 0 \quad (37)$$

$$P' = \frac{4\pi r^3 \rho g}{3\pi r_{neck}^2} \quad (38)$$

① エネルギー収支の式

ここでは液滴下面から大気圧中に蒸気が流出すると仮定してベルヌーイの定理からエネルギー収支の式を立てた。蒸気の噴出圧力 $P'$ と大気圧 $P_0$ を足した値である液滴下面圧力 $P_b$ 、液滴蒸気の密度 $\rho'$ と空気密度 $\rho_0$ を足した値である液滴下面密度 $\rho_b$ の空間から、大気圧中に速度 $v$ で蒸気が流出すると仮定した式である。



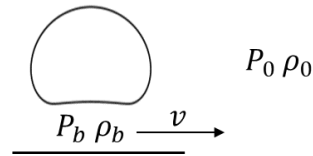


図 7.2 エネルギー収支の式のイメージ図

② 物質収支の式

蒸発した蒸気がすべて液滴下面から空気中に出ていくと考えて、物質収支の式を導出した。つまり蒸気膜を円柱とみなしその側面から蒸気が流出すると仮定する。液滴下面の円周  $2\pi r$  に蒸気膜厚さ  $\delta$ 、蒸気の流出速度  $v$  をかけることで体積流量が表される。それに液滴下面の蒸気の圧力  $\rho'$  をかけると液滴下面から流出する質量流速を表すことができると考えた。

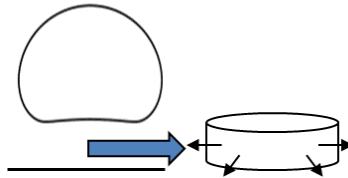


図 7.3 物質収支の式のイメージ図

③ 加速度運動方程式

液滴の質量と噴出する蒸気のつり合いで液滴が浮遊していると考え、加速度運動方程式をたてた。ここで  $s$  は液滴下面の面積を表す。そこから、液滴下面圧力  $P'$  を導出する。液滴下面の半径を  $r_{neck}$  とし、その値は J.C. Burton の理論から求める<sup>[30]</sup>。小さいサイズの液滴の場合は液滴内部のラプラス圧力は  $P_{in} = 2\gamma/r_{max}$ 、液滴下の圧力は  $P_{out} = P_{in} - 2\gamma\kappa_m$  である。ただし  $\kappa_m$  は蒸気層界面における液滴の平均曲率である。 $\kappa_m \ll 1/r_{max}$  の場合、 $P_{out} \approx P_{in}$  となるので、この場合も  $P_{out} = P_{in}$  と近似する。この圧力は、ネック領域上の重量を支持しなければならないため

$$\frac{4}{3}\pi r_{max}^3 \rho g = \pi r_{neck}^2 P_{in} \tag{39}$$

と表すことができる。よって液滴下面圧力は

$$P' = \frac{4\pi r_{max}^3 \rho g}{3\pi r_{neck}^2} \tag{40}$$

と表される。(P' = P<sub>out</sub>) また、液滴下面半径は

$$r_{neck} = \sqrt{\frac{2}{3}} r_{max}^2 / \lambda_c \approx 0.82 r_{max}^2 / \lambda_c \quad (41)$$

と表される。

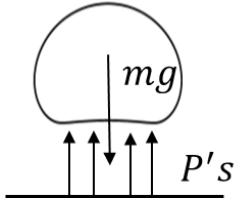


図 7.4 加速度運動方程式のイメージ図

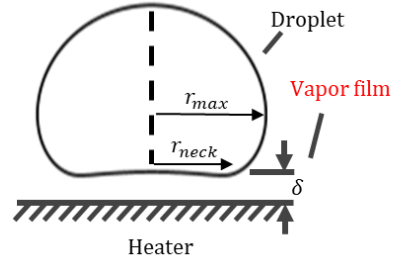


図 7.5 ライデンフロスト液滴の概要図

これらの方程式を連立して蒸気膜厚さを以下のように算出した。  
理想気体の状態方程式から液滴下面から流出する蒸気の体積  $\dot{V}'$  は

$$\dot{V}' = \frac{\dot{N}' RT}{N_A P_b} = \frac{\dot{m} RT}{MN_A P_b} \quad (42)$$

と表される。 $\dot{N}'$  は流出蒸気の子の個数、 $M$  は分子 1 つの質量、 $N_A$  はアボガドロ定数である。蒸気の流出速度  $v$  は

$$v = \frac{\dot{V}'}{2\pi r_{neck} \delta} \quad (43)$$

と表すことができる。(42)式を(43)式に代入すると

$$v = \frac{\dot{m} RT}{2\pi r_{neck} \delta MN_A P_b} \quad (44)$$

となる。これをエネルギー収支の式( )式に代入すると

$$\frac{1}{2} \frac{(\dot{m} RT)^2}{(2\pi r_{neck} \delta MN_A P_b)^2} = \frac{P_0}{\rho_0} - \frac{P_b}{\rho_b} \quad (45)$$

となる。

これを整理すると蒸気膜厚さの理論式は

$$\delta = \sqrt{\frac{(\dot{m}RT)^2}{8\pi^2 r_{neck}^2 M^2 N_A^2 P_b^2 \left(\frac{P_0}{\rho_0} - \frac{P_b}{\rho_b}\right)}} \quad (46)$$

と導出された。

(46)式を求めるにおいて、物性値以外の値として不明なパラメータがいくつかある。それが液滴半径やそこから導出される蒸発量、液滴下面の圧力、密度である。それを求めるために、以下のような測定実験を行った。

### 7.3 撮像による液滴蒸発過程の観測

上で述べたライデンフロスト液滴のパラメータ算出のために、液滴の蒸発過程を上空から撮影し、その動画から画像処理ソフト imageJ で液滴半径を測定した。初めに基板表面温度 350°C のアルミニウム基板上に超純水 33.5  $\mu\ell$  (半径 2.0 mm) の液滴を滴下し、その液滴径の経時変化を撮影した。その結果を以下に記す。参考までに超純水の沸点は 100 °C、ライデンフロスト点は 4.3 などに示したが自分の実験データでは 270 °C から 330 °C なので、今回の実験温度(350 °C)確実に膜沸騰を起こしている温度だと考える。

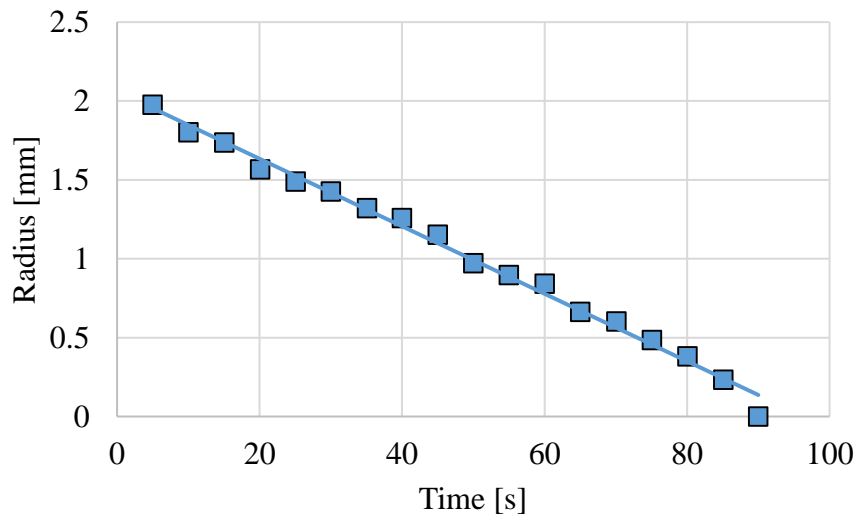


図 7.6 基板温度 350 °C 液滴半径 2 mm の超純水の蒸発による半径推移

測定の結果、液滴が基板表面に触れてからの経過時間と蒸発時間にはほぼ一次関数で表せる関係にあることが観測された。次にこの関係が、他の溶液でもライデンフロスト点を超えたあらゆる温度帯でいえる汎用的な事象であるかを確認するために、液滴径 1.6 mm のメタノールを使用し、基板表面温度を変更して撮影を行った。基板表面温度は 250°C、300°C、350°C に設定し撮影した。3つのデータには同じ傾向がみられたので、以下には

250 °Cと 350 °Cの結果を記す。メタノールの沸点は 64.7 °C、ライデンフロスト点は 5.5 °Cの実験データでは 140 °Cから 160 °Cなので、これも膜沸騰領域における実験である。

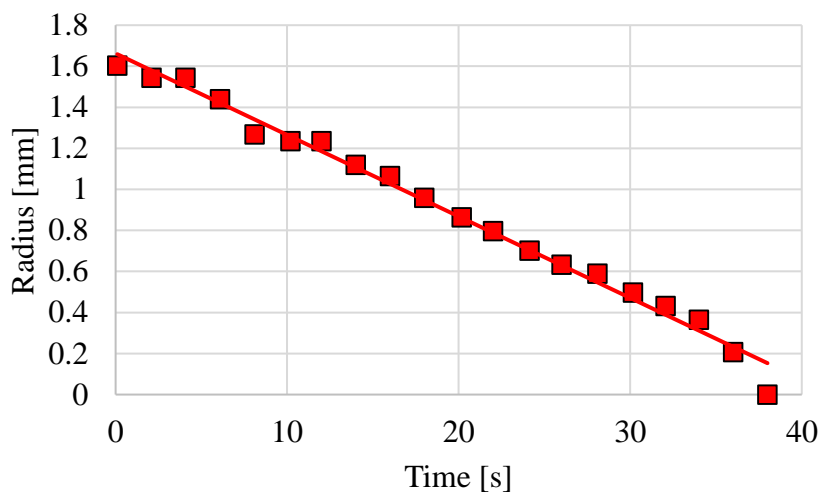


図 7.7 基板温度 250 °C液滴半径 1.4 mm のメタノールの蒸発による半径推移

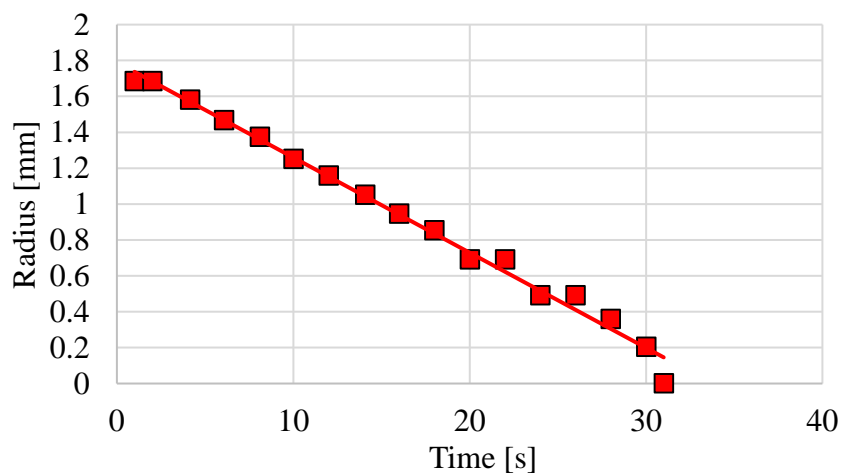


図 7.8 基板温度 350 °C液滴半径 1.4 mm のメタノールの蒸発による半径推移

これらの結果から、ライデンフロスト液滴半径と経過時間の関係が一次関数的に表せることは、普遍的な傾向であると予測できる。またこのような特性は、2.2.1 で示したが、B.S.Gottfried の論文にも液滴の初期半径と液滴蒸発時間の比は一定であるとの旨が記されている<sup>[25]</sup>。このことから液滴半径は

$$r = r_{max} - \frac{r_{max}}{\tau} t \quad (47)$$

と表すことができる。この液滴最大蒸発時間 $\tau$ は先行研究で求めた(28)式で算出することができる。この値からライデンフロスト液滴から蒸発した液体の体積や質量を推定し、時間当たりの蒸発量、液滴下面の圧力、密度を計算した。以下にこれら3つの物理量の式と図7.6で示した水の半径の測定結果から算出した値をグラフに示す。図7.6で示した半径の推移は、測定結果に偏差があるため、導出した3つの物理量にばらつきがみられる場所がある。なので、実測した値から導出した物理量のグラフに加え、(47)式で算出した液滴半径の式からばらつきがない場合の理想的な物理量も導出した。

### 液滴蒸発量

液滴蒸発量は以下のような式で算出した。

$$\dot{m} = \frac{4\pi\rho_l(r_1^3 - r_2^3)}{3(t_1 - t_2)} \quad (48)$$

図7.9と7.10に実測値からと、(47)式からの蒸発量を示す。

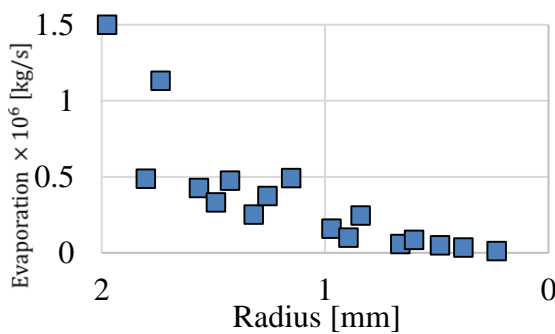


図 7.9 液滴蒸発量 (測定から)

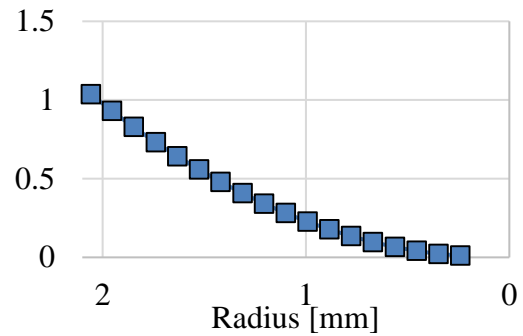


図 7.10 液滴蒸発量((47)式から)

### 液滴下面圧力

液滴蒸発量は以下のような式で算出した。

$$P_b = \frac{4\pi r^3 \rho g}{3\pi r_{neck}^2} + P_0 \quad (49)$$

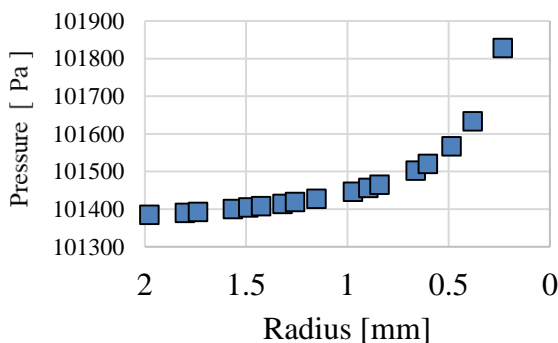


図 7.11 液滴下面圧力 (測定から)

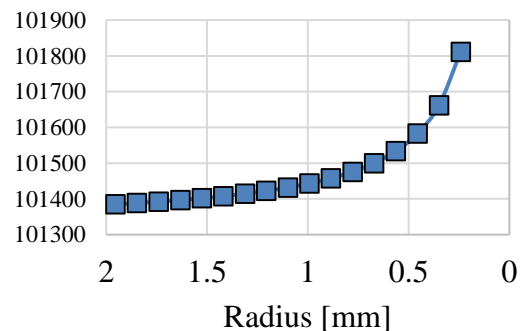


図 7.12 液滴下面圧力 ((47)式から)

液滴下面密度

液滴蒸発量は以下のような式で算出した。

$$\rho_b = \frac{MN_A}{RT} P_b + \rho_0 \quad (50)$$

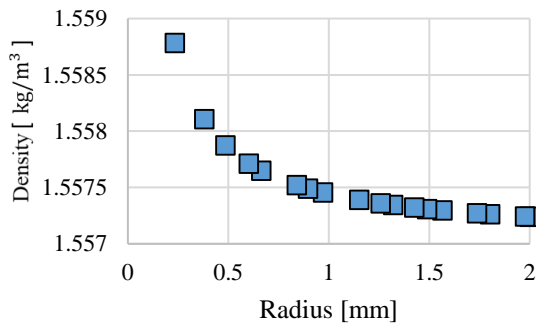


図 7.13 液滴下面密度（測定から）

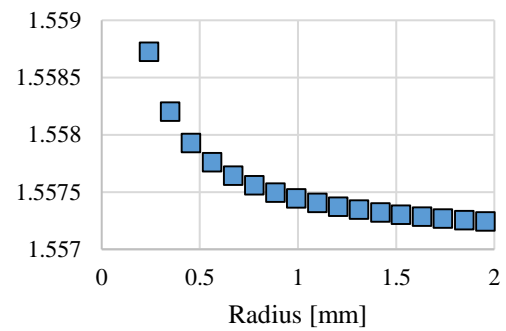


図 7.14 液滴下面密度（(47)式から）

これらの結果から蒸気膜厚さを算出した。以下に結果を示す。

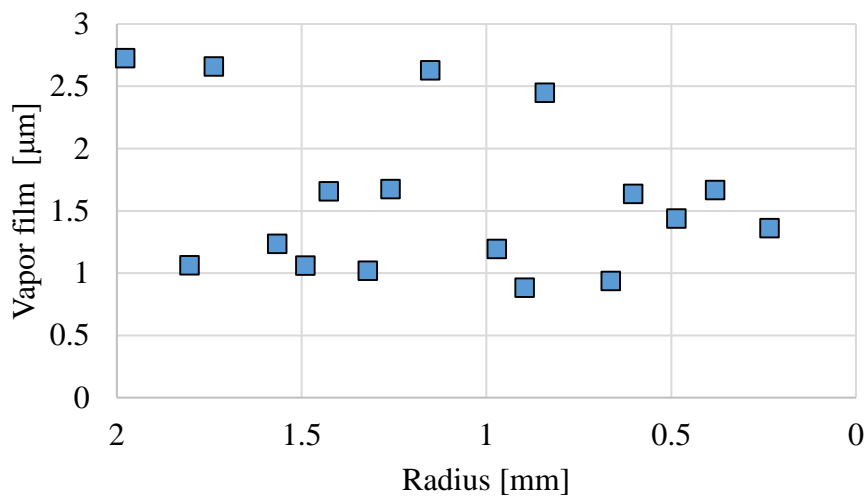


図 7.15 液滴半径と蒸気膜厚さ（測定から）の関係

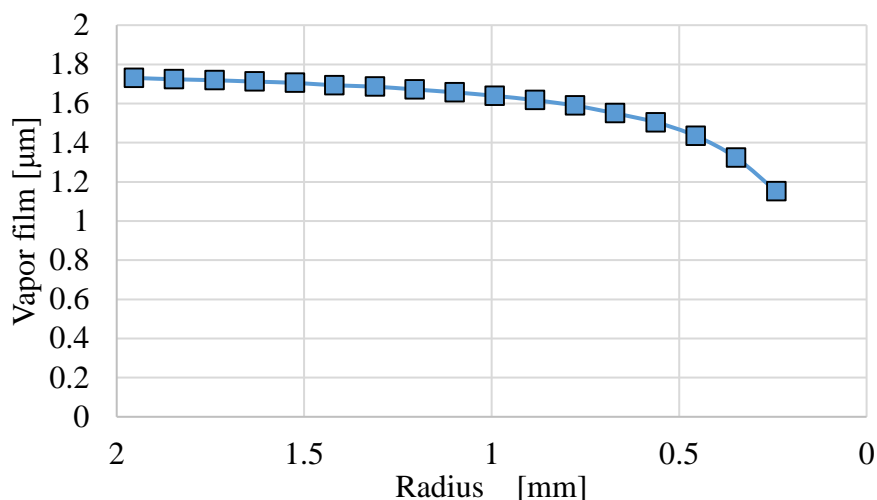


図 7.16 液滴半径と蒸気膜厚さ ((47)式から) の関係

実測した液滴半径変化の値から算出した蒸気膜厚さの数値には振動が見られた。上で説明したように測定値に偏差が生じたため単純に差分法を利用しているだけでは蒸気膜厚さにも差分法の関係でばらつきがみえてしまう。図 7.15 で示したような偏差が生じた理由はいくつか考えられる。

一つ目は撮影機器や液滴径を測定するソフトに問題がある場合である。今回は液滴を撮影して画像処理ソフトを使って液滴径を測定したが、この時手動で液滴の大きさを測定しなければならなかったため人為的ミスが発生している場合である。また液滴は透明であるため、液滴の影の大きさなどからも定量的に液滴径を判断することが難しくなっている。これは手動ソフトを使わない場合でも起こりうる状況なので、撮影環境の見直しが必要である可能性がある。

二つ目はそもそも液滴が垂直方向に振動していることである。ライデンフロスト液滴はある程度の小ささになると、とても速い周期で振動を始める。具体的にどの大きさからその振動が始まるかなどの理論化は私の知る限りは行われていない。しかし、これは目視で観測できる現象であり、J.C. Burton<sup>[30]</sup>の論文にも記されている。図 7.15 の結果はこの、液滴の垂直方向の振動を表せているのかもしれない。

算出の結果、今回の条件で水の場合だと実測値からは蒸気膜厚さは約 2.0 μm と予測された。液滴に垂直振動がないものとした近似線から算出した蒸気膜厚さは、約 1.6~1.8 μm だった。液滴半径が小さくなるにつれ蒸気膜厚さもわずかに小さくなっていった。

しかし、過去の文献では蒸気膜厚さは 10~100 μm オーダーと予測されてきた<sup>[23]</sup>。

そこで(47)式の整合性を確かめるために、レーザー光の干渉を利用した蒸気膜厚さの観測系を作成し、温度と液種、液滴径との関係を調べた。

#### 7.4 レーザー光の干渉を利用した蒸気膜厚さ測定

Bianceらの蒸気膜厚さの測定方法<sup>[23]</sup>を参考にし、本研究でもレーザーを使用して蒸気膜厚さの直接計測を試みた。ライデンフロスト液滴の下面と固体表面の間を単スリットとみなし、そこにレーザー光を通すことによって、光の干渉から蒸気膜厚さを直接的に測定した。詳しい実験手順を以下に記す。熱した基板表面に液滴を滴下し、直径0.75 mmの細い針で固定した。本来ライデンフロスト液滴は、その蒸気膜によって基板と固定表面の間に摩擦がほとんどないため、縦横無尽に動き回る。それではレーザー光の進路を液滴の中心にとらえることが難しくなるため針を用いて液滴を固定する方法をとった。固液間に青色レーザーの光を通して数メートル先に設置したスクリーンに映る干渉縞を撮影し、そのパターンから蒸気膜厚さを計算した。以下に概略図を示す。この計測と同時に液滴の蒸発状況をカメラでモニタリングすることによって、蒸気膜厚さと基板温度、最大液滴半径の関係を調べた。

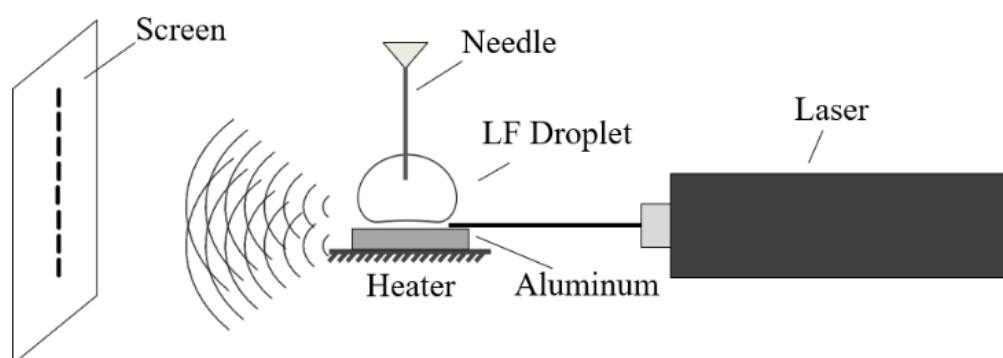


図 7.17 レーザーを使用した蒸気膜厚さ測定の実験系

#### Bianceらの実験との違い

今回計測をするにあたって、Bianceらの研究との変更点を述べる。まず1つ目は、液滴に液を注ぐかどうかである。Bianceらはライデンフロスト液滴の半径ごとの蒸気膜厚さを計測するために、液滴半径を定常化した。その手段は、液滴に一定量の液体を注ぎ、蒸発する量とつり合わせるというものである。本研究の測定では、液滴に液を注ぎつけることはせず、液滴径の減少過程における蒸気膜厚さを測定した。理由としては、本来工業でライデンフロスト液滴が発生する状況では液滴は独立しており、絶えず液が注ぎ込まれる状況は考えられないからだ。一般的なライデンフロスト液滴では起こらないような対流の発生や、液滴底面へ何かしらの力が加わることが想定され、外乱が加わる可能性をなるべく排除しようと検討した結果である。2つ目は蒸気膜厚さを測定する液滴の液種を増やしたことである。彼らの研究の報告では、蒸気膜厚さを測定した液種は水のみであり、温度



帯も限られていた。そこで本研究では、超純水、メタノール、ベンゼンの3種類の液を用意し、温度を変化させながら測定を行った。

## 7.5 実験機器

### ・基板について

今回は第4～6章で使用した基板とは違い、中心にテストサークルを設けていない基板を使用して実験を行った。これまでは液滴が基板から外に出ないようにテストサークルがある基板で実験を行っていたが、テストサークルはへこんでいるため固液間にレーザーを通すことはできない。そこで固液間にレーザーを通すため平らな基板を使用した。

### ・使用基板 A5052

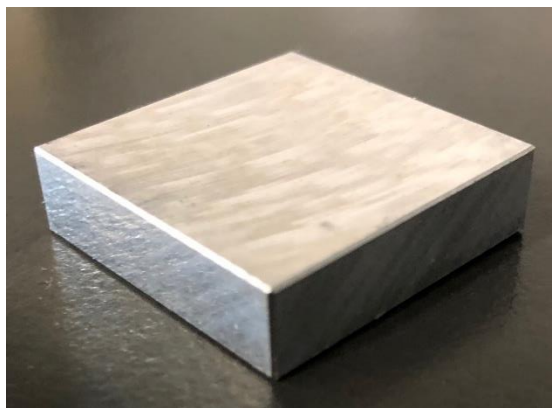


図 7.18 使用した基板

### ・SUWTECH LASER DPBL-9010F 432 nm



図 7.19 使用青色レーザー（波長 432 nm）

- ・ヒーター最高温度 600°C 80×80 mm プレート材質 C1100(耐熱ニッケルメッキ)

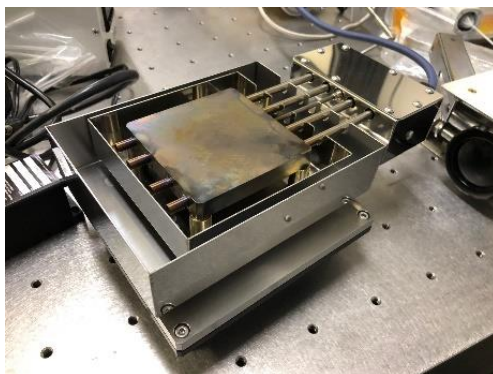


図 7.20 使用ヒーター

- ・ヒーター制御装置 MSA FACTORY PCC100G



図 7.21 ヒーター制御装置

- ・液滴像の撮影について

液滴径の蒸発状況は、下記の接触角計で撮影した。本来は液の表面張力などを測定する装置だが、今回は液滴像を映す機能を使用し、録画ソフトの AGMDecoder で蒸発状況を録画した。

・液滴径撮影装置 接触角計協和 DM300

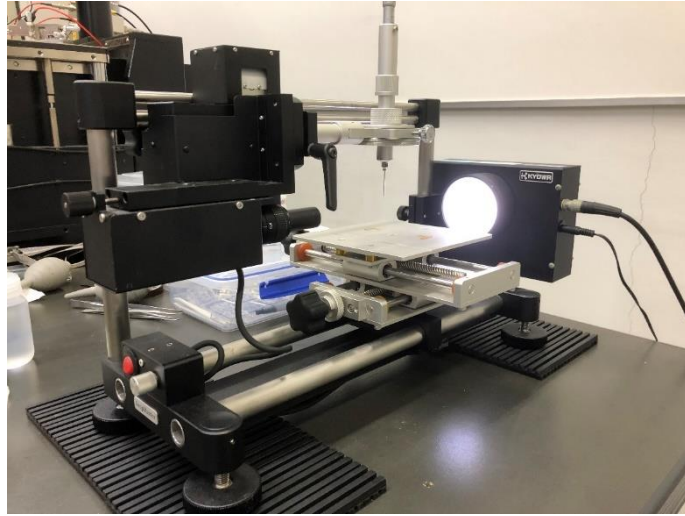


図 7.22 液滴径撮影装置

・カメラ SONY NEX-7



図 7.23 使用カメラ

これらの器具を使用して組み立てた系を下に示す。

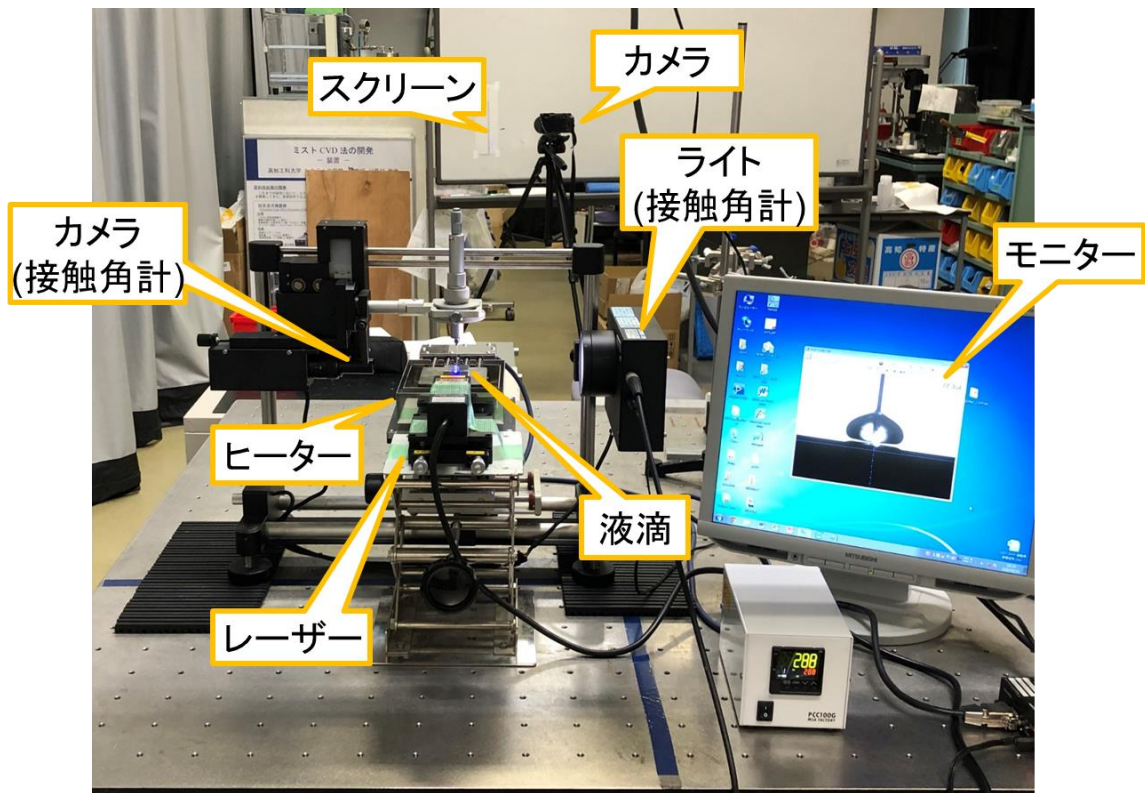


図 7.24 実験系

実際にはスクリーンに映った干渉縞をカメラで写しやすくするために、部屋の電気を消して測定を行った。



図 7.25 液滴の固定方法



図 7.26 のように液滴とアルミ基板の間に光を通し、スクリーンに映った干渉縞を撮影した。写真に写った干渉縞を画像処理ソフトの imageJ で解析し、暗線間のき距離を求めた。実際にスクリーンに映し出した干渉縞が下の図 7.26 である。このとき、液滴内部を通過した光も観測されるのだが、光の強度や投影される大きさから蒸気膜厚さの干渉縞とは明確な違いがあるため、無視して測定が行える。スクリーンにはホワイトボードを使用した。干渉縞の隣には iPhone を設置し時間を表示している。これにより計測した干渉縞がいつ撮影されたかを記録している。液滴径像の録画面でも時間を表示し、パソコン内の時計と iPhone に表示される時間にズレがないよう設定した。この 2つの時計によって、干渉縞の写真とそれが撮られた時間の液滴像の整合性を獲得している。録画面を図 7.27 に示す。

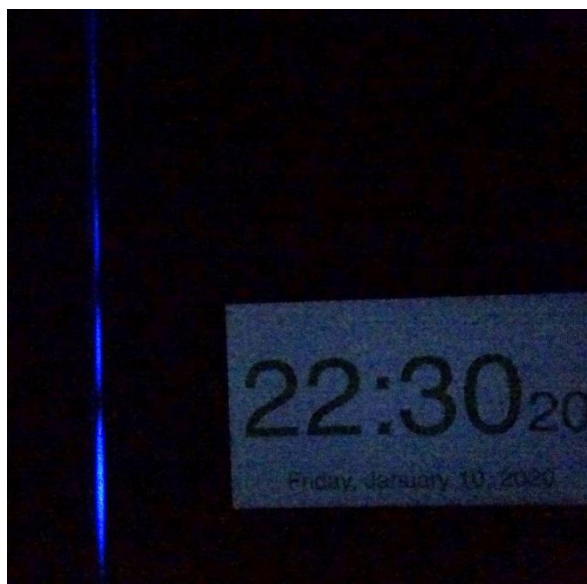


図 7.26 スクリーンに映し出された干渉縞

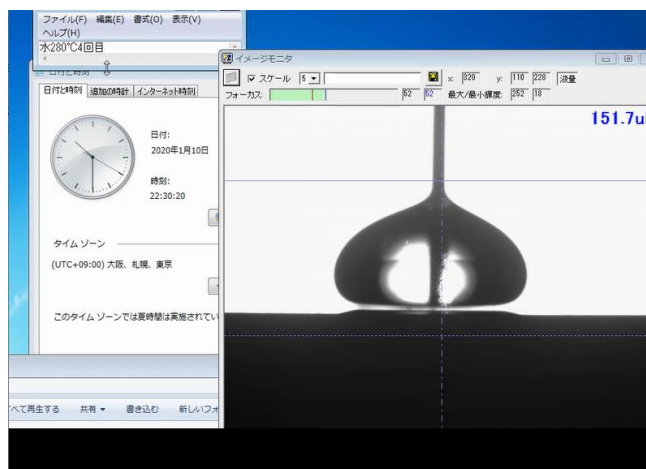


図 7.27 液滴蒸発過程録画面

## 7.6 蒸気膜厚さ計算方法

スクリーンに映し出されたレーザー光の干渉縞から、蒸気膜厚さを計算する方法を示す。今回干渉縞を計測するにあたって、暗線の中心間の距離を測定した。単スリットの場合暗線は

$$d \sin \theta = m \lambda \quad (51)$$

で表される。ここで $\lambda$ はレーザーの波長である。今回液滴下面からスクリーンまでの距離 $L$ は約3 m程であり、干渉縞の大きさは大きくても5 cm程度であった。 $\theta$ の値が小さいので

$$d \sin \theta \approx \tan \theta = m \lambda \quad (52)$$

と表すことができる。ここで $\tan \theta$ は光強度の最大点から暗線の位置 $X$ を使って $X/L$ と表され、

$$d \frac{X}{L} = m \lambda \quad (53)$$

と表すことができる。ここで、式(53)の隣の暗線は

$$d \frac{X + \Delta X}{L} = (m + 1) \lambda \quad (54)$$

と表される。

(54)式から(53)式を引くと

$$d \frac{X + \Delta X}{L} - d \frac{X}{L} = (m + 1) \lambda - m \lambda \quad (55)$$

$$d \frac{\Delta X}{L} = \lambda \quad (56)$$

これより、蒸気膜厚さは

$$d = \frac{\lambda L}{\Delta X} \quad (57)$$

と表される。

## 7.7 実験条件

蒸気膜厚さを測定した詳しい実験条件を以下の表に示す。

液滴径や温度の範囲については、温度が高く、径が大きくなるにつれて液滴が振動し星形のような形や楕円形に変形する場合があります、その場合蒸気膜厚さがスクリーンにうまく映し出されなかった。

これはレーリーテイラー不安定性からくる振動<sup>[31]</sup>だと言われている。そこで本研究の測定はその振動が始まらず、測定できる範囲での蒸気膜を観測した。

表 7.1 超純水を用いた測定の条件

液種	超純水 (H <sub>2</sub> O)
液滴径	$r < 10$ mm
基板温度	280~400 °C
測定間隔	40 °C毎
測定回数	各温度 3 回ずつ

表 7.2 メタノールを用いた測定の条件

液種	メタノール (CH <sub>3</sub> OH)
液滴径	$r < 8.5$ mm
基板温度	180~300 °C
測定間隔	40 °C毎
測定回数	各温度 3 回ずつ

表 7.3 ベンゼンを用いた測定の条件

液種	ベンゼン (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
液滴径	$r < 6$ mm
基板温度	200~320 °C
測定間隔	40 °C毎
測定回数	各温度 4 回ずつ

## 7.8 実験結果

ライデンフロスト現象を起こした超純水、メタノール、ベンゼンの蒸気膜厚さを、半径ごと、温度ごとに計測した。また測定結果と Bianco らが導出した(22)式と(24)式と比較した。図に示す丸点は蒸気膜厚さの計測結果、紫色の四角点で結ばれたラインは Bianco らが導出した式である。

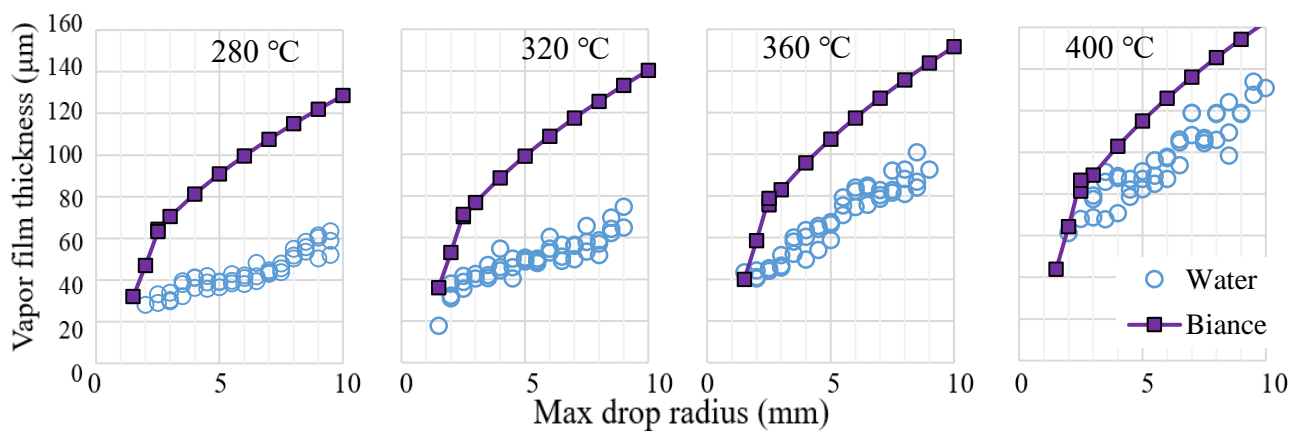


図 7.28 超純水の蒸気膜厚さと(22)式、(24)式の比較

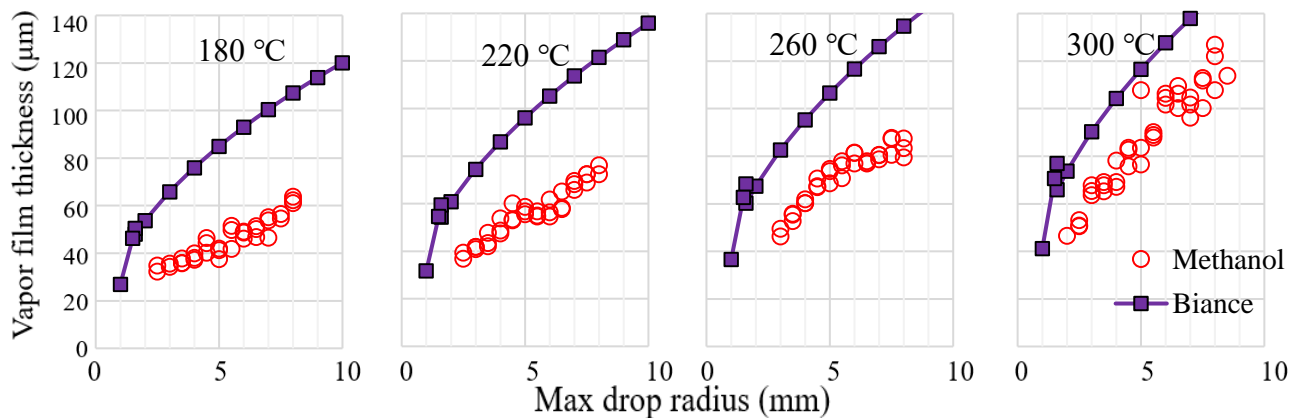


図 7.29 メタノールの蒸気膜厚さと(22)式、(24)式の比較

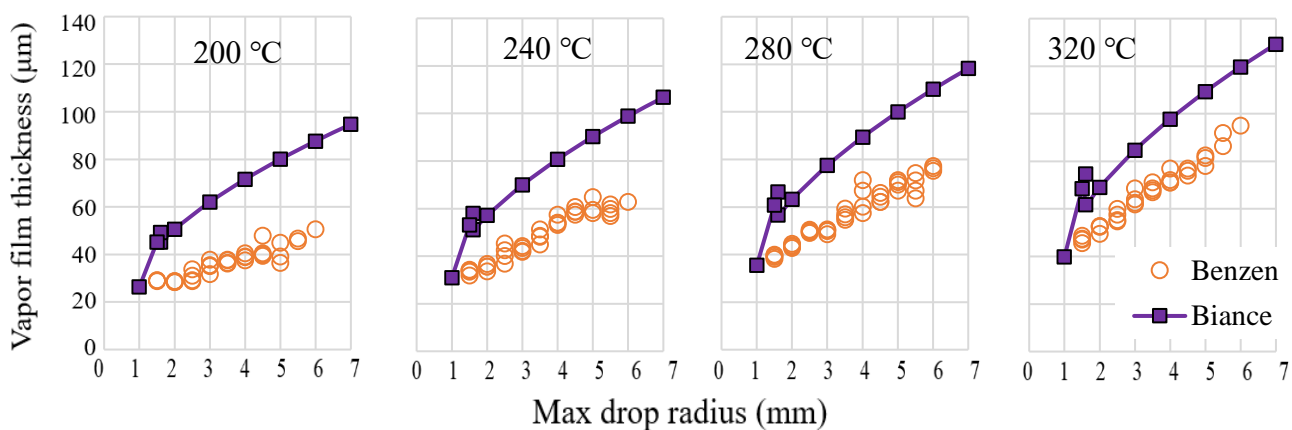


図 7.30 ベンゼンの蒸気膜厚さと(22)式、(24)式の比較



図 7.28~7.30 に示すように、ライデンフロスト蒸気膜の厚さは測定の結果、10~100  $\mu\text{m}$  オーダーであることが分かった。液滴径の増加や基板表面温度が上がるにつれて蒸気膜厚さは厚くなってゆき、基板温度が上がるにつれて液滴径に対する蒸気膜厚さの増加の傾きが大きくなってゆく傾向も見られる。また液種を変更させた場合、 $\Delta T$ (基板温度から溶液の沸点を引いた値)で比較すると、水よりメタノールやベンゼンの蒸気膜厚さのほうが大きかった。

Biance らの式と実測した蒸気膜の測定結果を比較すると数十 $\mu\text{m}$ 程の差があり、大きいところで 70  $\mu\text{m}$ 程の差が見られる箇所もあった。彼らの式は、少なくとも今回計測した実際の蒸気膜厚さを表せていないことが分かる。そこで新たに次元解析を用いて蒸気膜厚さの算出を試みた。ライデンフロスト蒸気膜には以下の 11 のパラメータが必要だと考えられる。今回は液滴蒸発時間のときと比べて新たに液滴の表面張力の値 $\sigma$ を加えている。理由としてライデンフロスト液滴は大きい滴の場合パンケーキ状になり、その底面は平面のように広がるが、液が小さくなるにつれて球状に近付いてゆくため、底面積が極端に小さくなる。底面の大きさは液滴への熱伝達に大きな影響をもたらすと考えられるため、表面張力によって液下方の曲率や底面積を表現するべきであり、表面張力が覆いに関わっているという判断のもと追加することにした。

$$\delta = \delta(k, \Delta T, \rho_v, \rho_l, \lambda, \mu, C_p, D, r_{max}, g, \gamma) \quad (58)$$

バッキンガムの $\pi$ 定理より、パラメータ数が 12 個、次元は 5 つで表されるので 7 項で蒸気膜厚さを表すことができる<sup>[32]</sup>。蒸気膜厚さは 4.4 と同じ手順で

$$\left(\frac{\delta}{r_{max}}\right) \propto \left(\frac{gr_{max}^3}{D^2}\right)^{C_1} \left(\frac{\rho_v \lambda D}{\Delta T k}\right)^{C_2} \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{C_3} \left(\frac{C_p \mu}{k}\right)^{C_4} \left(\frac{\mu}{\rho_v D}\right)^{C_5} \left(\frac{r_{max} \gamma}{\rho_v D^2}\right)^{C_6} \quad (59)$$

と表すことができる。

この式の指数を、蒸気膜厚さの測定値や液種ごとの熱物性値を代入し、回帰分析をすることによって導出した。以下にその式を記す。

$$\left(\frac{\delta}{r_{max}}\right) = 0.35 \left(\frac{gr_{max}^3}{D^2}\right)^{-0.691} \left(\frac{\rho_v \lambda D}{\Delta T k}\right)^{0.665} \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{-2.79} \left(\frac{C_p \mu}{k}\right)^{-2.75} \left(\frac{\mu}{\rho_v D}\right)^{3.822} \left(\frac{r_{max} \gamma}{\rho_v D^2}\right)^{1.582} \quad (60)$$

このモデル式から導出した蒸気膜厚さの値と実測した値を図 7.31~7.33 に示す。

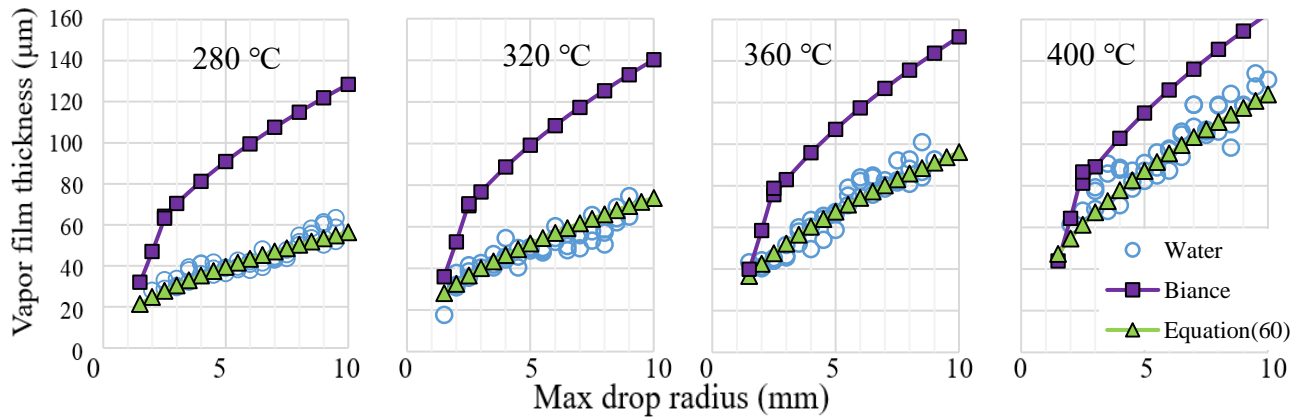


図 7.31 超純水の蒸気膜厚さと Bianca の式、(60)式の比較

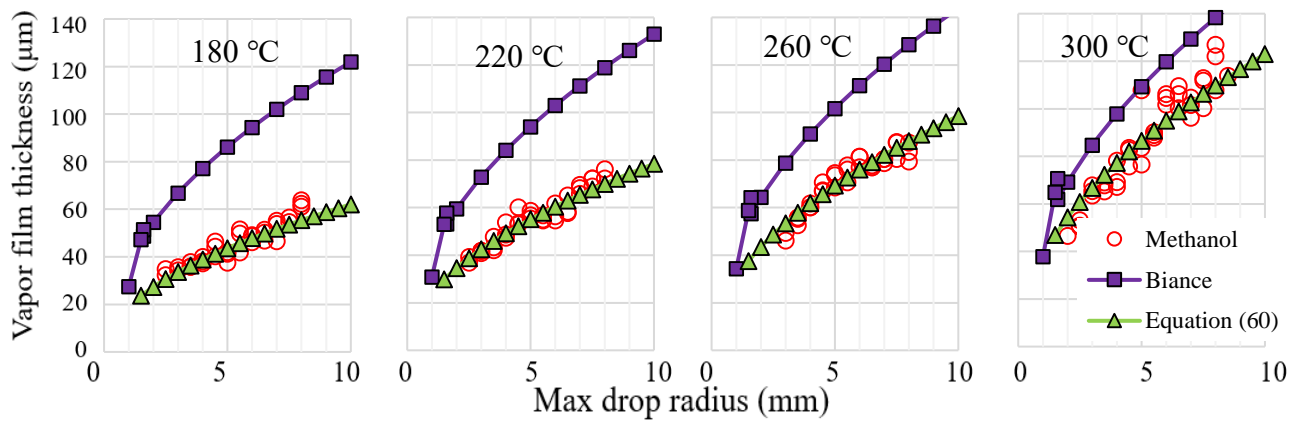


図 7.32 メタノールの蒸気膜厚さと Bianca の式、(60)式の比較

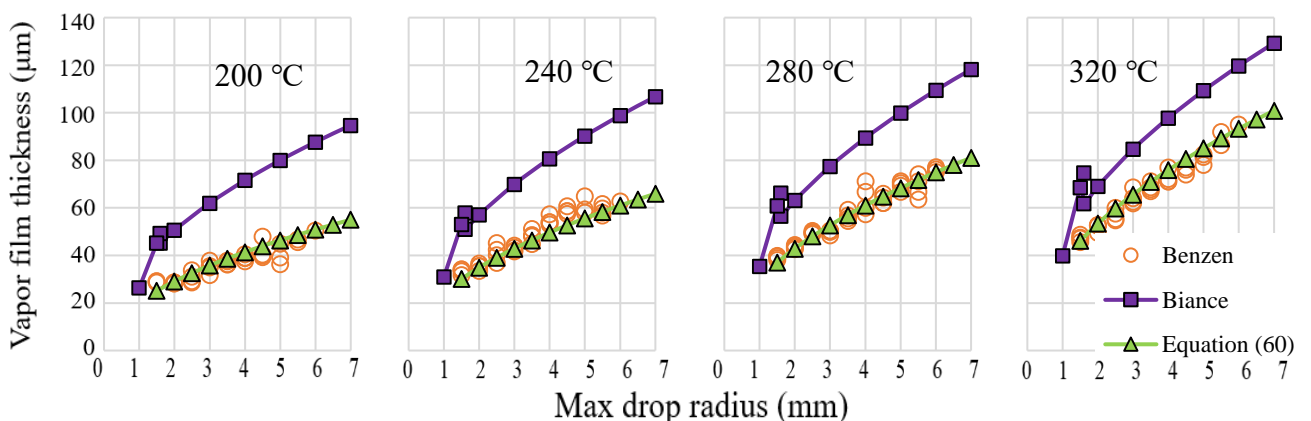


図 7.33 ベンゼンの蒸気膜厚さと Bianca の式、(60)式の比較

導出した(60)式によって、水、メタノール、ベンゼンの蒸気膜厚さの値を表せていることが分かる。また Bianca らが導出した式よりも、今回測定した半径 1.5~10 mm の溶液では

実際の蒸気膜厚さを精度良く表せていることもわかる。

## 7.9 他の文献との比較

Biance らの研究でもレーザーを使用してライデンフロスト液滴の蒸気膜厚さの計測が行われていた。彼らは水を使用し、基板表面温度が 300 °C の場合の蒸気膜厚さを測定していた。その結果は、Biance らが導出した(22)式と(24)式の値に近い値を示していた。しかしその値と本研究での蒸気膜厚さの測定結果、導出した(60)式との値に差があるので、第三者の実験の測定結果と比較してみる必要を感じた。そこで J.C.Burton がカメラで撮影した蒸気膜厚さの値と、Biance の式、(60)式を比較した。J.C.Burton は液滴の曲率を測定、理論化する研究をしており、その過程で水の蒸気膜厚さを断片的に測定している。図 7.34 に J.C.Burton が測定した、使用液滴が水で基板温度 370 °C の場合の、液滴半径と蒸気膜厚さの関係を測定したデータを示す。図 7.35 に水 370°C の場合の Biance の式と(60)式の値を示す。Biance の式は紫色の四角のラインで、(60)式は三角のラインで表している。

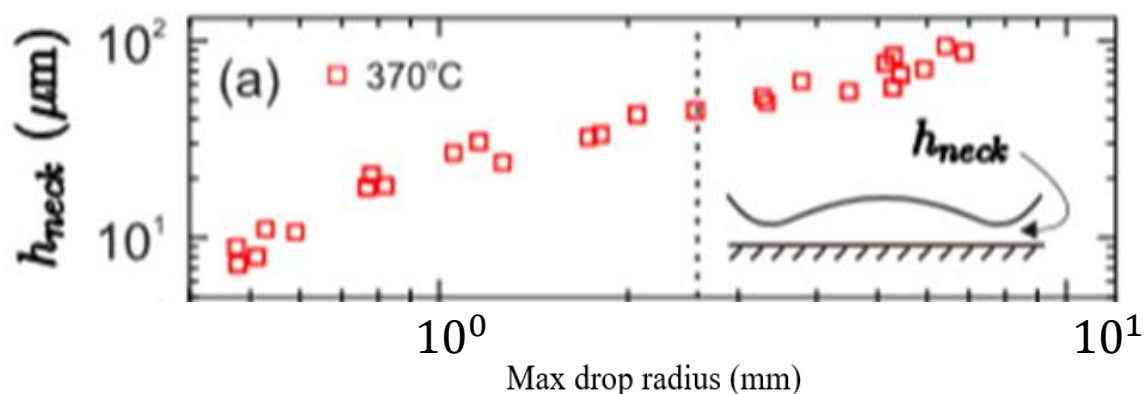


図 7.34 J.C.Burton が測定した液滴蒸気膜厚さのデータ

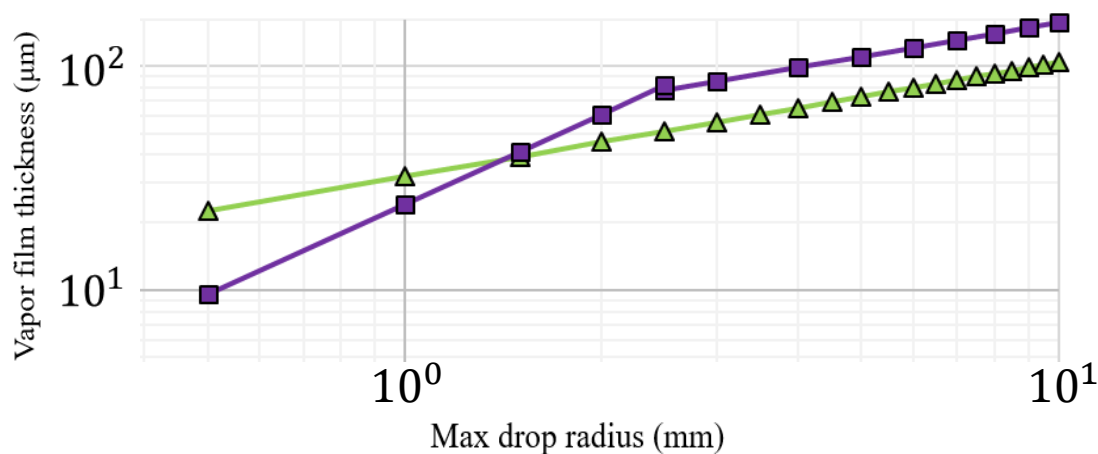


図 7.35 水 370°C 時 Biance の式と(60)式の比較

ここからは J.C.Burton の蒸気膜厚さの測定値を基準にして議論を進める。Burton の測定値と Biance の式、(60)式を比べると、液滴径が 7 mm の場合、測定値、(60)式が約 90  $\mu\text{m}$  を示しているのに対し、Biance の式では 130  $\mu\text{m}$  を示していた。また液滴径が 2.5~7 mm の場合、Biance の式は Burton の計測値と 25~40  $\mu\text{m}$  ほどの誤差が見られた。それに対し (60)式は 1~7 mm の場合ほぼ誤差なく蒸気膜厚さを表せていると言える。しかし液滴半径が 1 mm 未満の場合を見てみると、測定値と(60)式に最大 10  $\mu\text{m}$  程の誤差が見られる。対して Biance の式は液滴半径 1.5 mm 以下の蒸気膜厚さと近い値を示している。

## 7.10 考察

### (46)式について

(46)式では液滴の蒸発過程を単純な形で理論的に考察することで蒸気膜厚さの特定を試みたが、他の文献や実際の計測結果と比べて 2 桁程オーダーが小さかった。大きな理由としては、(35)式のベルヌーイの定理に問題があると思われる。液滴下面からの蒸気の流出を考える際に、流出速度の速度勾配を考えず、どの位置でも一定速度であると仮定して計算を行った。また液滴下面圧力や密度の仮定にも問題があると考えられる。下面圧力や下面密度は液滴を支える圧力や蒸気密度に単純に空気の圧力や密度を足しただけの値で実際に表すことができるのかいささか疑問に残る。

また(36)式の液滴蒸発量にも懸念点がある。現在蒸発した液がすべて液滴下面から流出すると仮定しているが、実際には液滴上面からの拡散もあると考えられる。以上の理由により(36)式は測定値との大きな差が生じたと思われる。

### Biance の蒸気膜厚さ測定結果と理論式について

まず Biance らの蒸気膜厚さの測定結果についてだが（彼らの測定したデータは液種、基板温度共に限定的なものであったが）、本研究の測定結果よりかなり大きな値を示していた。本研究と彼らの実験とはいくつかの相違点があり、計測結果の差が発生した理由を考えるならばその相違点に着目するべきであろう。まず一つ目は、彼らは液滴径を定常化するために液滴に液を注ぎ続けていたことである。これが原因で、液滴内部での不自然な対流の発生や、注入される液の勢いにより液滴に何かしらの力がかかっていたと考えられる。二つ目は使用した基板の違いが考えられる。本研究では A5052 の基板を使って実験を行っていたのに対し、彼らは研磨されたステンレス基板を使用していた。このことから、熱容量や熱伝導の差、基板の表面粗さや材質によって蒸気膜厚さの値が変わる可能性が考えられる。しかしここで疑問点に上がるのが J.C.Burton らが蒸気膜厚さ計測時に使用した基板はプリズムで

あるということだ。材質も、おそらく粗さの表面パターンも違う基板を使った J.C.Burton らの計測結果と本研究の計測結果の値が一致しているという点から、基板の材質や、よほどの粗さの変化がない限り、それが原因で蒸気膜厚さが変化するとは考えにくくもある。偶然の一致も考えられるので今後検討すべきことかもしれない。

次に Bianco らの蒸気膜厚さの理論式についてだが、本研究の結果と差があったことから(22)式や(24)式の仮定に間違いがあるとするなら、以下のことが挙げられる。2.2.4 で記したように、彼らは蒸気膜厚さの理論式を、液滴蒸発量を計測することによって導出していた。その過程で、上でも述べたように液滴に液を注入し続けていた。その結果液滴内部にかかる外乱から、液の蒸発量にも影響がある可能性が示される。図 2.7 で述べているように、彼らは液滴蒸発量の式である(22)式と(24)式を蒸発量計測結果からのフィッティングで求めている。蒸発量を表す係数に外乱の要素も含まれてしまったと考えられる。2つ目は蒸気の流出過程を表した(21)式である。この式はポワズイユ流で液滴下面から蒸気が流出すると仮定している。これも厳密に考えると、流出蒸気によって引き起こされる力で液滴下面が引っ張られている可能性が考えられる。

### 第三者の文献との比較について

J.C.Burton<sup>[30]</sup>らの蒸気膜厚さ計測結果と Bianco の式、(60)式を比較した場合、(60)式は液滴半径 1~7 mm のときほぼ誤差なく蒸気膜厚さを表せている。第三者の計測結果と一致したことから、(60)式はかなり信憑性があるだろう。しかし、液滴径が 1 mm 未満の場合(60)式は彼らの計測結果と一致しなかった。これは今回の測定で液滴半径 1.5 mm 未満のサイズの液滴蒸気膜厚さを測定できず、データに含められなかったからだと考えられる。この見解から、(60)式の精度を更に向上させていくには、今より小さいライデンフロスト液滴の蒸気膜厚さのデータを取得する必要がある。しかしレーザーによる蒸気膜厚さの計測には測定技術上の限界サイズがあり、実際 Bianco らの実験でも 1.5 mm 未満の液滴蒸気膜厚さは測定されていなかった。今後小さいサイズの液滴の蒸気膜厚さを測定するには、レーザーを固液間に通す仕組みとは別の系をつくる必要があるだろう。

一方 Bianco らの導出した式は、液滴半径 1.5 mm 以下で J.C.Burton らの計測結果と近い値を示している。この結果から(24)式は液滴半径 0.5~1.5 mm の範囲では(60)式より良い精度で蒸気膜厚さを表せているといえる。(24)式は液滴径が小さく、液滴全体から基板と熱伝達をしているという前提で立てられた。そしてその形式の熱伝達が始まる閾値は、2.5 mm だとしていた。しかし、今回の計測では液滴半径が 2.5 mm の場合でも実測した蒸気膜厚さとの間に差が生じていた。このことから液滴と基板表面間の熱伝達の支配的パラメータが、基板表面温度と蒸気膜厚さの関係 $\Delta T/e$ から基板表面温度と液滴半径 $\Delta T/R$ に切り替わる閾値は、2.5 mm より小さいと考えられる。今回の測定結果からは、水の場合 1.5 mm 程度だと考えられる。

## 第8章 結論と展望

### 液滴蒸発時間モデル式について

本研究では先行研究[2]で取得したデータと共に、新たにエタノールの蒸発時間のデータをサンプルに加え、液滴密度や拡散係数の値を修正したことにより、これまでの蒸発時間モデル式より更に精度の高い(28)式を導出することができた。今後さらにモデル式の精度を上げるには、より多くの溶液を使用して実験をしてみるといいだろう。例えば、これまで計測してきた溶液とは全く組成の違う、液体窒素や液体酸素を用いて蒸発時間を測定してみるのもいいかもしれない。これまでと性質の違う液体であると同時に、常温下で計測を行うと外気の温度が液滴の沸点より必然的に高い状況になるので、液滴から外気への拡散の影響がより強く表れるだろう。また、ミスト CVD 装置内の環境も流路内が液滴の沸点よりも高い状況が想定されることから、これらの液体でライデンフロスト液滴の蒸発について研究すると、ミスト CVD 装置内部と近い状況の蒸発現象を観測できるだろう。また現在操作変数として液滴径、液種、温度を変更して係数の導出を行っているが、まだ変更して実験をしていないパラメータがある。それが重力と圧力である。現在一般的な空間で計測を行っているため、これらの変数が変わったとき( )式は蒸発時間の変化を表現できるか疑問に残る。重力はまだしも、圧力の変化は拡散係数に影響を及ぼすので、今後検討したほうがよいパラメータである。エンジンルーム内やミスト CVD 装置内部は大気圧でないことが十分に想定されるため、このような観点での研究も有用である。

基板表面粗さを操作変数に含んだ液滴蒸発時間モデル式も同様に、先行研究[2]と比べてモデル式を改良することができた。しかし(32)式には改良できそうな課題がたくさんある。まず第6項についてだが、基板の材質を変更して液滴蒸発時間の測定を行い、材質によって液滴蒸発時間がどの程度変化するか検討する必要がある。また第7項の基板粗さについてだが、基板粗さと一概に言っても、高さ粗さのほかに孔の角度や面積など表面パターンやそれに伴う無次元数について考える余地はたくさんある。これについて研究するには相当根気が必要になると思うが、ぜひとも今後検討してみしてほしい。また本実験結果から基板の高さ粗さによる液滴蒸発時間の変化は少ないことが判明した。単純に液滴径が小さく変化が出ていないとも考えられるので、大きい液滴でも蒸発時間を計測する必要がある。

ライデンフロスト点についても同様である。今回は基板の高さ粗さについて着目し研究を行ったが、基板粗さとライデンフロスト点の相関は見られなかった。膜沸騰の開始には液滴下面の気泡の核生成が重要だと考えられており、基板の高さ粗さ以外にもより多くのパラメータが必要になると考えられる。核生成には基板の濡れ性と大きなかわりがあると考えられているため、今後着目して見るとよいだろう。また熱物性値を使用する研究全

体の懸念点を述べるが、現在研究で使用している熱物性値は Nist chemistry webbook や機械学会の発行する物性値表から断片的に取得したデータを近似して使用している。そのため、実際の物性値とは値が異なっていることも考えられる。今後これらの物性値が変更されたり、今より正確な物性値を取得することがあれば、モデル式の更新を望む。

#### 混合溶液の蒸発時間について

混合溶液の蒸発時間は (28) 式に体積濃度の値をかけることによって、単純にヴェガード則のように表すことができると分かった。しかしメタノールとベンゼンの混合溶液の結果や液滴内部温度を測った結果から、(34)式のように切片を付け加える必要があることが想定された。今後より詳しく混合溶液のライデンフロスト液滴の蒸発過程について調べるのなら、ラウールの法則を用いて液滴内部のモル濃度の変化を見ながら、正確な蒸発過程を調べべきだろう。また混合溶液は蒸発過程でその濃度が変化していることも考慮に入れると、液滴の蒸発パラメータを特徴づけるキャピラリ長の値などが時々刻々と変化することになるので、精密に理論化するときには注意すべきであろう。

混合溶液のライデンフロスト点は蒸発時間が長い液滴のライデンフロスト点に近付いていく結果が見られた。今後これを深く掘り下げ理論化してみたいが、うえでも述べたようにライデンフロスト点の変化には基板粗さが大きく関わると考えられるため、難解なものとなるだろう。そこでまずは基板の粗さの影響を無視し、単純に液滴濃度だけでライデンフロスト点がどう変化するかを考えることを勧める。

#### 蒸気膜厚さについて

液滴の蒸発過程を上から撮影し、液滴半径の減少した値から液滴蒸気膜厚さを表す(46)式を算出したが、実際の蒸気膜厚さの測定結果とは異なっていた。そこでレーザーで直接蒸気膜厚さを計測し、次元解析により理論式を導出するというアプローチをとった。実験では3種の液で液滴半径 1.5~10 mm のライデンフロスト蒸気膜を測定し、(60)式を求めた。これを第三者の結果と比べると、半径 1.0~10 mm の液滴の蒸気膜厚さを表すことができているが、それより小さい径では計測結果とずれが生じていた。そのため今後は小さい液滴の蒸気膜厚さの測定を行うべきである。本研究室には微小液滴の蒸発過程を観測する流路があるため、さらに精度を向上させて蒸気膜厚さを観測し、(60)式の精度を向上させることを期待している。

また他にも、今後は混合溶液の蒸気膜厚さを観測してみるのも面白いかもしれない。

## 参考文献

- [1] J.G.Leidenfrost,“De Aquae Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus“, (A Tract about Some Qualities of Common Water), translation of portions to appear in Intern J Heat Mass Transfer (1756)
- [2] Hall D D, Mudawar I, Morgan R E, Ehlers S L. Validation of a systematic approach to modeling spray quenching of aluminum alloy extrusions, composites, and continuous castings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1997, 6(1): 77–92
- [3] Rein M. *Interactions between drops and hot surfaces*. Springer Vienna, 2002, 456: 185–217
- [4] Vorster W J J, Schwindt S A, Schupp J, Korsunsky A M. Analysis of the spray field development on a vertical surface during water spray quenching using a flat spray nozzle. *Applied Thermal Engineering*, 2009, 29(7): 1406–1416
- [5] Zhang Y, Jia M, Liu H, Xie M, Wang T. Investigation of the characteristics of fuel adhesion formed by spray/wall interaction under diesel premixed charge compression ignition (PCCI) relevant conditions. *Atomization and Sprays*, 2015, 25(11): 933–968
- [6] Liang G T, Mudawar I. Review of drop impact on heated walls. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 106: 103–126
- [7] Herman Boerhaave. *Elementa chemiae*. Leiden, 1732
- [8] Bernardin and Mudawar, "A Cavity Activation and Bubble Growth Model of the Leidenfrost Point," *Transactions of the ASME*, (Vol. 124, Oct. 2002)
- [9] 嶽間沢秀孝, “高温壁面上における燃料の蒸発特性” 近畿大学工学部研究報告 (No.45, 2011年, pp.99-102)
- [10] B.S. Gottfried, K.J. Bell, “FILM BOILING OF SPHEROIDAL DROPLETS”, *I & EC Fundamentals* 5, 561 (1966)



- [11] 松崎 俊祐, “狭差二平板間を走る微小液滴のモデル創出” 高知工科大学大学院 知能機械システム工学コース 修士論文(2017)
- [12] 秦 暦, “高温壁面近傍における液滴挙動を表すモデル式の再検討” 高知工科大学システム工学群機械系 卒業論文(2018)
- [13] 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)
- [14] 西尾 茂文, 平田 賢, “ライデンフロスト温度に関する研究(第1報, ライデンフロスト温度の基本的性格に関する実験的検討)“, 日本機械学会論文集(第2部), 43巻374号 (1977)
- [15] 西尾 茂文, 平田 賢, “ライデンフロスト温度に関する研究(第2報, 固液接触面の挙動とライデンフロスト温度)“, 日本機械学会論文集(第2部), 44巻380号 (1978)
- [16] Y. Ding, J. Liu, “Dynamic interactions of Leidenfrost droplets on liquid metal surface“, Appl. Phys. Lett. 109, 121904 (2016)
- [17] H.M. Kwon, J.C. Bird, K.K. Varanasi, “Increasing Leidenfrost point using micro-nano hierarchical surface structures“, Appl. Phys. Lett. 103, 201601 (2013)
- [18] J. Cordeiro, S. Desai, “The Leidenfrost Effect at the Nanoscale“, The American Society of Mechanical Engineers, 49897, Vol.1 (2016)
- [19] 望月 貞成, 村田 章, “伝熱工学の基礎”, 日新出版株式会社 (1994)
- [20] V.M.Borishansky, “Heat Transfer to a Liquid Freely Flowing over a Surface Heated to a Temperature above the Boiling Point“, U.S. At.Energy Comm Translation Series, AEC-tr-3405, Problems of Heat Transfer during a Change of State (U.S.S.R.) : A Collection of Articles, ed., pp109-144, by S.S.Kutateladze, ed. (1953)
- [21] N.A.Pleteneva, P.A.Rebinder, “Certain Facts Concerning Evaporation of Liquid in the Spheroidal State“, Phys Chem pp961-973 (1946) ; Bull USSR Acad Sci, Div Tech Sci 12 (1946)

- [22] M.P. Nemeth, “Nondimensional Parameters and Equations for Buckling of Anisotropic Shallow Shells”, The American Society of Mechanical Engineers, J. Appl. Mech 61(3), pp664-669 (1994)
- [23] Bianca A L, Clanet C, Quéré D. Leidenfrost drops. *Physics of Fluids*, 2003, 15(6): 1632–1637
- [24] L. Mahadevan and Y. Pomeau, “Rolling droplets,” *Phys. Fluids* 11, 2449 (1999)
- [25] B. S. Gottfried, C. J. Lee, and K. J. Bell, “The Leidenfrost phenomenon: Film boiling of liquid droplets on a flat plate,” *Int. J. Heat Mass Transf.* 9, 1167(1966)
- [26] C. T. Avedisian and J. Koplik, “Leidenfrost boiling of methanol droplets on hot porous/ceramic surfaces,” *Int. J. Heat Mass Transf.* 30, 379(1987)
- [27] 西 美咲, “FC 式ミスト CVD による高品質酸化亜鉛の作製および反応メカニズムの解明” 高知工科大学大学院 知能機械システム工学コース 修士論文(2019)
- [28] T. Kawaharamura, T. Hirao, “Development and Research on the Mechanism of Novel Mist Etching Method for Oxide Thin Films”, *Japanese Journal of Applied Physics* 51, 036503 (2012)
- [29] T. Kawaharamura, “Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique”, *Japanese Journal of Applied Physics* 53, 05FF08 (2014)
- [30] Burton J C, Sharpe A L, van der Veen R C A, Franco A, Nagel S R. Geometry of the vapor layer under a Leidenfrost drop. *Physical Review Letters*, 2012, 109(7): 074301
- [31] Ma X, Liétor-Santos J J, Burton J C. Star-shaped oscillations of Leidenfrost drops. *Physical Review Fluids*, (2017), 2(3): 031602
- [32] 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)

## 付録

### APX.1 ギザトラップについて

ライデンフロスト液滴は平面上に滴下すると縦横無尽に移動する。そのため7.4で蒸気膜厚さを測定する際に、液滴に針を刺して液滴を固定した。しかし、ライデンフロスト液滴を実用する際には液滴内に対して針が刺されるようなことはあまりないので、7.4のような測定では自然な状態ではないと考える。そこで、鋸歯面上でライデンフロスト液滴の移動方向を制御できるという性質を利用して、液滴を基板中心方向に移動させ、固定できないかと考えた。

鋸歯面は以下に記述する B 形状と C 形状を用意し、鋸歯面上の液滴の挙動は基本的に以下のような理論で成り立つと予想される。これは液滴下面から拡散した蒸気が鋸歯面にあたり単純に弾性衝突をおこし、それに伴い液滴下面と鋸歯面間に存在する流体（主に蒸気）が流動し、その流体にひきずられて液滴も流動しているという仮定のもと立てられた理論である。詳細は[1]を参照のこと。

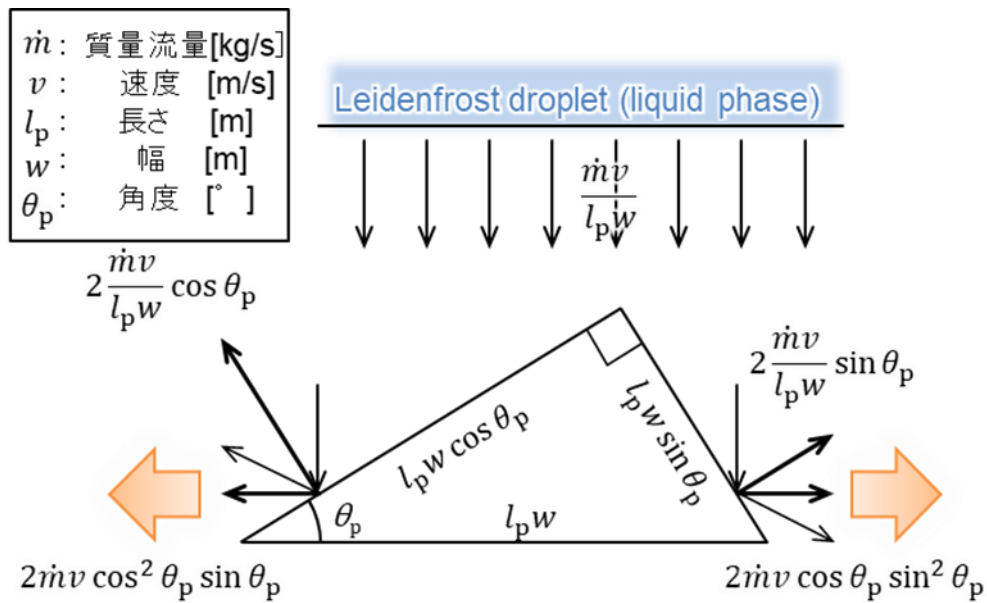


図 APX.1.1 非平衡ポテンシャル上でのライデンフロスト効果の運動量の関係式

液滴に加えられるとされる水平方向の最大の力は、

$$2\dot{m}v \cos^2 \theta_p \sin \theta_p \quad (1)$$

となる。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、

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

となる。そして、後述する B 形状、C 形状について、左右の力の大きさを比較する。  
 まず B 形状(直角が液滴に最も近くにある)は、

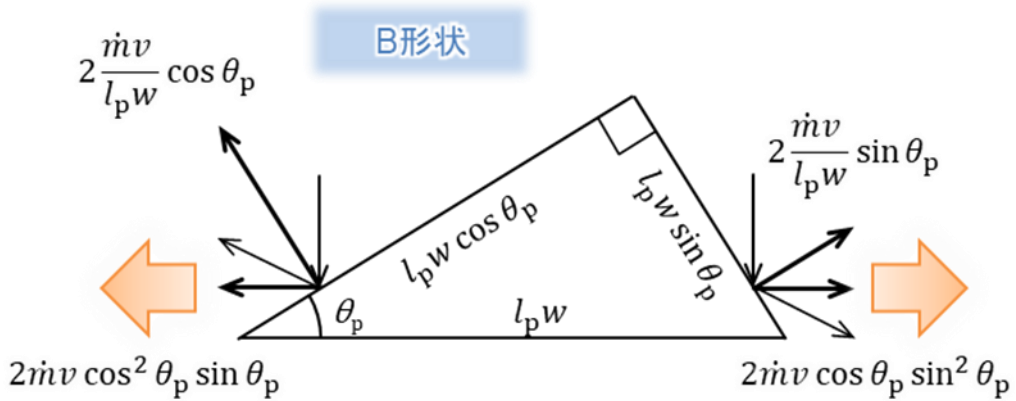


図 APX.1.2 B 形状の力の関係図

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

となり、接触面積が大きな左水平方向への力の方が大きくなり、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現象が起こる環境の変化などによって、右方向への力の方が大きくなり、右方向へ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、

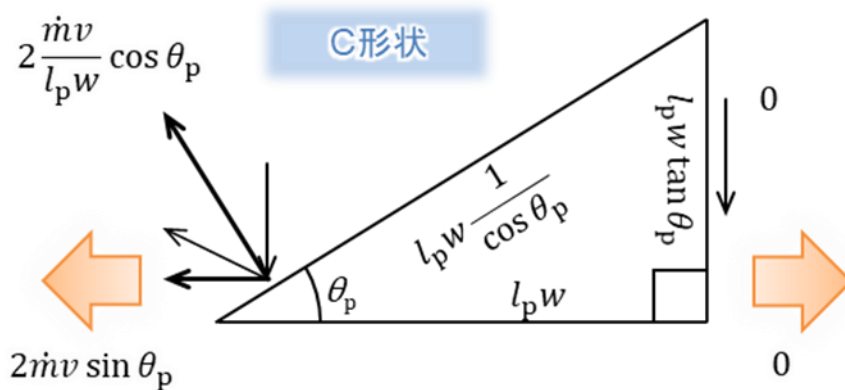


図 APX.1.3 C 形状の関係図

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

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、左方向にのみ力が働く。これに

より、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。

### ギザトラップの形状

上の理論から液滴が基板の中心に向かうように、基板に円形に鋸歯面加工をした。この際 B 形状と C 形状の基板を 1 つずつ作成した。今後はこれらをギザトラップと呼ぶ。



図 APX.1.4 B 形状ギザトラップ

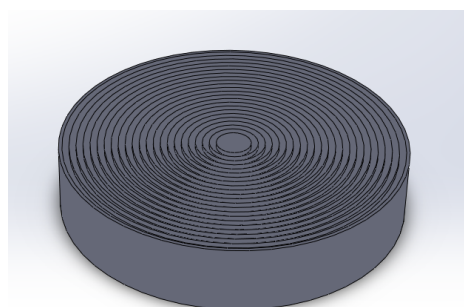


図 APX.1.5 C 形状ギザトラップ

図ではわかりにくいですが、基板にはそれぞれ B 形状の加工、C 形状の加工がしてある。今回作成した基板の形状の詳しいパラメータを以下に示す。高さを  $h$ 、ピッチを  $p$ 、角度を  $\theta$  と表す。

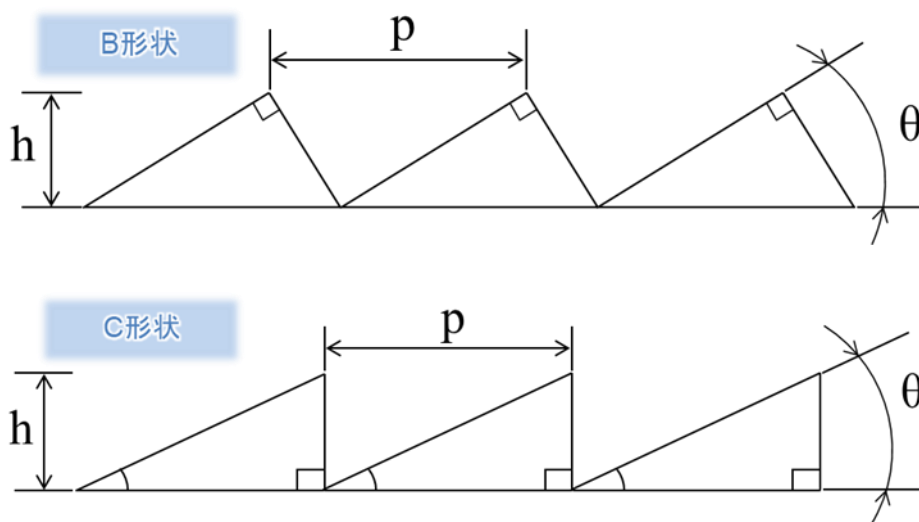


図 APX.1.6 基板形状のパラメータ

表 APX.1.1

	height [mm]	pitch [mm]	angle [° ]
B 形状	0.335	1	21
C 形状	0.7	1	35

基板の中心には、鋸歯のついていない直径 5 mm のテストサークルがある。

#### ギザトラップ上の液滴挙動

制作したギザトラップで液滴挙動を観測した。B 形状のギザトラップでは、液滴をほぼ基板中心に搬送することができたが、完全にとどめることはできなかった。液滴はテストサークルを小刻みに通過するような挙動をした。そのため当初はテストサークルに液滴が通過した瞬間の、固液間のレーザー干渉をスクリーンに映し、蒸気膜厚さを動画で測定しようとした。しかし中心を通過する時間があまりにも短く一瞬であることから、シャッタースピードなどの関係から動画で干渉縞をとらえることはできなかった。C 形状のギザトラップではそもそも液滴が基板の中心に向かうことはなく、基板の外に向かって出て行った。円形になっていない鋸歯面の B 形状の基板や C 形状の基板では、図 APX.1.6 でいう基本的に長辺方向に向かって液滴は進行する<sup>[2][3]</sup>。しかし、今回の実験の C 形状ではその傾向がどの温度帯でも見られなかった。この原因は追究できておらず、理論的にも筆者らの想像の範疇を超えている。鋸歯面上の液滴挙動にはまだまだ謎が多い。今後より良い状態で蒸気膜厚さを観測するためにも、鋸歯面上の液滴挙動の解明を期待している。

## APX. 2 蒸気膜厚さの理論式 拡散係数を除いた場合

液滴蒸気膜厚さを次元解析で導出した際、研究チーム内で拡散係数をパラメータに含むかどうかの議論が行われた。液滴は蒸気が液滴下面から噴出する力と液滴質量のつり合いで成り立つと考えられる。今回(60)式では時間のパラメータを含まなかったため、液滴上部からの拡散による液滴量の減少は影響していないのではないかと推測した。そこで拡散係数 $D$ を除く

$$\delta = \delta(k, \Delta T, \rho_v, \rho_l, \lambda, \mu, C_p, r, g, \gamma)$$

の10のパラメータから、蒸気膜厚さを

$$\left(\frac{\delta}{r}\right) \propto \left\{gr^3 \left(\frac{\rho_v}{\mu}\right)^2\right\}^{c_1} \left(\frac{k\Delta T}{\mu\lambda}\right)^{c_2} \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{c_3} \left(\frac{C_p\mu}{k}\right)^{c_4} \left(\frac{\gamma}{\mu r}\right)^{c_5} \quad (5)$$

と導出した。しかし測定値を含めて回帰分析を行ったところ、切片や第3項のP値が5%以上となり、有意性が得られなくなった。第3項に至っては水の密度が関わる項なので有意性がないということは考えられない。そこで拡散係数を含んだ(60)式を導出した結果、切片と全ての項のP値は5%未満となった。この結果から蒸気膜厚さのモデル式には拡散係数が必要不可欠であることが判明した。

拡散が蒸気膜に与える影響には次のことが予想される。まず1つ目は、液滴上面からの蒸気拡散によって、下方向の反作用がかかっている場合である。下面からの蒸気の噴出の反作用が液滴を支えるほどの力がかかっているように、上面からの蒸気もわずかに蒸気膜厚さに影響しているのではないかと想定される。2つ目は、蒸気の底面からの噴出である。ライデンフロスト現象では液滴下面から横向きに蒸気が噴出すると考えられるが、拡散係数の値がそれを表現していると考えられる。これらの理由により、時間のパラメータがない場合の液滴蒸気膜厚さの理論式にも、次元解析で式を導出する場合に拡散係数が必要になると推察する。

## APX.3 本研究の物性値

### APX.3.1 物性値記号

本研究で使用した物性値を以下に示す。

$C$	= 空気中の蒸気濃度, $\text{kg}/\text{m}^3$
$C_l$	= 液体の比熱, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
$C_p$	= 気体の比熱, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
$D$	= 分子拡散率, $\text{m}^2/\text{s}$
$g$	= 重力加速度, $\text{m}/\text{s}^2$
$k$	= 気体の熱伝導率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
$k_l$	= 液体の熱伝導率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
$M_p$	= 気体の分子量
$M$	= 分子一つの質量
$\Delta P$	= 蒸気膜に作用する圧力, Pa
$P'$	= 液滴の下面圧力, Pa
$P_0$	= 空気圧, Pa
$P_b$	= 液滴下面圧力と空気圧を足した値, Pa
$q$	= 液滴下面の熱流束, $\text{W}/\text{m}^2$
$q'$	= 液滴上面の熱流束, $\text{W}/\text{m}^2$
$R$	= 理想気体定数, $\text{mol}^{-1}$
$r_0$	= 液滴半径, m
$r_{neck}$	= 液滴下面半径, m
$r_{max}$	= 液滴最大半径, m
$T_b$	= 液滴の沸点温度, K
$T_p$	= プレート温度, K
$t$	= 時間変数, s
$V$	= 液滴体積, $\text{m}^3$
$\omega$	= 液滴下面の質量流量(蒸発速度), $\text{kg}/(\text{m}^2)(\text{s})$
$\omega'$	= 液滴上面の質量流量(蒸発速度), $\text{kg}/(\text{m}^2)(\text{s})$
$\gamma$	= 液体の表面張力, $\text{kg}/\text{s}^2$
$\delta$	= 蒸気膜の膜厚, m
$\varepsilon$	= 液体の熱放射率
$\lambda$	= 液滴の気化熱, $\text{J}/\text{kg}$
$\mu$	= 気体の粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\rho_l$	= 液滴密度, $\text{kg}/\text{m}^3$



- $\rho_v$  = 蒸気密度,  $\text{kg/m}^3$   
 $\sigma$  = ステファン・ボルツマン定数,  $\text{W}/(\text{m}^2)(\text{K}^4)$   
 $\tau$  = 液滴蒸発時間, s  
 $e$  = 液滴重心降下距離, m

### APX.3.2 本研究で使用した熱物性値の表

本研究で使用した蒸気の熱物性値を以下に示す。基本的に熱物性値を代入する式には下の表の値を使用している。しかし、これらは Nist chemistry webbook<sup>[4]</sup>や機械学会が発行する物性値表<sup>[5]</sup>、Dortmund data bank<sup>[6]</sup>などから断片的にデータを抽出し、足りないデータは近似によって求めているため、正確なデータではないかもしれない。今後研究で使用する場合、整合性の再確認と正確なデータへの更新を望む。

表 APX.3.1 水（蒸気）の温度毎の物性値

Temperature (°C)	Temperature (K)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Cp (J/g*K)	Viscosity (Pa*s)	Therm. Cond. (W/m*K)
270	543.15	0.40542	1.9981	1.90E-05	0.040238
280	553.15	0.39801	2.0027	1.95E-05	0.041288
290	563.15	0.39087	2.0075	1.99E-05	0.042351
300	573.15	0.38399	2.0126	2.03E-05	0.043426
310	583.15	0.37734	2.0178	2.07E-05	0.044512
320	593.15	0.37093	2.0232	2.11E-05	0.04561
330	603.15	0.36473	2.0287	2.15E-05	0.046719
340	613.15	0.35874	2.0343	2.20E-05	0.047839
350	623.15	0.35294	2.04	2.24E-05	0.048968
360	633.15	0.34733	2.0458	2.28E-05	0.050108
370	643.15	0.3419	2.0517	2.32E-05	0.051258
380	653.15	0.33663	2.0577	2.36E-05	0.052417
390	663.15	0.33153	2.0638	2.40E-05	0.053585
400	673.15	0.32658	2.0699	2.45E-05	0.054762

表 APX.3.2 メタノール（蒸気）の温度毎の物性値

Temperature (°C)	Temperature (K)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Cp (J/g*K)	Viscosity (Pa*s)	Therm. Cond. (W/m*K)
140	413.16	0.95538	1.7088	1.36E-05	0.0265202
150	423.16	0.93163	1.7248	1.4E-05	0.0276812
160	433.16	0.90915	1.7428	1.43E-05	0.0288506
170	443.16	0.88782	1.7623	1.46E-05	0.0300285
180	453.16	0.86755	1.7827	1.5E-05	0.0312147
190	463.16	0.84823	1.8038	1.53E-05	0.0324095
200	473.16	0.82981	1.8254	1.57E-05	0.0336126
210	483.16	0.81222	1.8473	1.6E-05	0.0348242
220	493.16	0.79539	1.8695	1.63E-05	0.0360443
230	503.16	0.77928	1.8918	1.67E-05	0.0372728
240	513.16	0.76383	1.9141	1.7E-05	0.0385097
250	523.16	0.74901	1.9365	1.74E-05	0.039755
260	533.16	0.73477	1.9588	1.77E-05	0.0410088
270	543.16	0.72107	1.981	1.81E-05	0.0422711
280	553.16	0.7079	2.0032	1.84E-05	0.0435417
290	563.16	0.6952	2.0252	1.87E-05	0.0448208
300	573.16	0.68297	2.0471	1.91E-05	0.0461084
310	583.16	0.67117	2.0688	1.94E-05	0.0474044
320	593.16	0.65978	2.0903	1.98E-05	0.0487088
330	603.16	0.64877	2.1116	2.01E-05	0.0500217
340	613.16	0.63813	2.1328	2.04E-05	0.051343
350	623.16	0.632024	2.164726	2.08E-05	0.0526727
360	633.16	0.622222	2.189383	2.11E-05	0.0540109
370	643.16	0.612688	2.214321	2.15E-05	0.0553575
380	653.16	0.603409	2.239544	2.18E-05	0.0567125
390	663.16	0.594371	2.265053	2.21E-05	0.058076
400	673.16	0.585562	2.290854	2.25E-05	0.059448

表 APX.3.3 ベンゼン（蒸気）の温度毎の物性値

Temperature (°C)	Temperature (K)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Cp (J/g*K)	Viscosity (Pa*s)	Therm. Cond. (W/m*K)
180	463.16	2.0822	1.6538	1.32E-05	0.02301174
190	473.16	2.0364	1.6839	1.36E-05	0.02377674
200	483.16	1.9926	1.7136	1.41E-05	0.02454174
210	493.16	1.9508	1.7428	1.46E-05	0.02530674
220	503.16	1.9108	1.7715	1.5E-05	0.02607174
230	513.16	1.8724	1.7998	1.55E-05	0.02683674
240	523.16	1.8356	1.8276	1.61E-05	0.02760174
250	533.16	1.8003	1.8549	1.66E-05	0.02836674
260	543.16	1.7663	1.8817	1.71E-05	0.02913174
270	553.16	1.7336	1.908	1.77E-05	0.02989674
280	563.16	1.7021	1.9339	1.83E-05	0.03066174
290	573.16	1.6718	1.9593	1.89E-05	0.03142674
300	583.16	1.6426	1.9842	1.95E-05	0.03219174
310	593.16	1.6144	2.0087	2.02E-05	0.03295674
320	603.16	1.5872	2.0326	2.09E-05	0.03372174
330	613.16	1.5608	2.0561	2.15E-05	0.03448674
340	623.16	1.5354	2.0792	2.23E-05	0.03525174
350	633.16	1.5108	2.1017	2.3E-05	0.03601674

表 APX.3.4 エタノール（蒸気）の温度毎の物性値

Temperature (°C)	Temperature (K)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Cp (J/g*K)	Viscosity (Pa*s)	Therm. Cond. (W/m*K)
160	433.16	2.48957	1.898985	1.27E-05	0.028850603
170	443.16	2.133126	1.931431	1.3E-05	0.030028452
180	453.16	1.844202	1.963154	1.33E-05	0.03121474
190	463.16	1.612651	1.994185	1.36E-05	0.032409465
200	473.16	1.429179	2.024552	1.39E-05	0.033612629
210	483.16	1.285336	2.054284	1.42E-05	0.034824231
220	493.16	1.173524	2.083407	1.45E-05	0.036044272
230	503.16	1.086994	2.111946	1.48E-05	0.037272751
240	513.16	1.019845	2.139923	1.51E-05	0.038509669
250	523.16	0.967025	2.16736	1.54E-05	0.039755024
260	533.16	0.924332	2.194277	1.57E-05	0.041008819
270	543.16	0.888413	2.220694	1.6E-05	0.042271051
280	553.16	0.856762	2.24663	1.63E-05	0.043541722
290	563.16	0.827725	2.2721	1.66E-05	0.044820831
300	573.16	0.800494	2.297123	1.69E-05	0.046108379
310	583.16	0.775113	2.321712	1.72E-05	0.047404365
320	593.16	0.752472	2.345883	1.75E-05	0.04870879
330	603.16	0.734312	2.369651	1.78E-05	0.050021652
340	613.16	0.723223	2.393027	1.81E-05	0.051342954
350	623.16	0.722643	2.416025	1.84E-05	0.052672693
360	633.16	0.73686	2.438657	1.87E-05	0.054010871

## 参考文献

- [1] 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知能機械システム工学コース 修士論文 (2017)
  
- [2] 岡田雄哉, “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” 高知工科大学大学院 知能機械システム工学コース 修士論文(2020)
  
- [3] 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)
  
- [4] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
  
- [5] 日本機械学会, “流体の熱物性値集” (1983)
  
- [6] Dortmund Data bank,

## 謝辞

本研究は、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 修士課程在学中に、材料革新サステイナブルテクノロジー研究室において、川原村敏幸教授の下で行われたものです。

川原村敏幸教授は研究の考え方、方法、伝え方など様々な面でご指導をしていただきました。自分で実験をして分析し、理論を組み立てるといふ、物事を探求することにおいてどの分野でも通用するような術や論理的思考を養っていただきました。また、研究成果を学会など人前で発表する機会を勧めいただき、それを通して研究者としても、一人の人間としても自分に自信を持てたと思っています。教授の下で過ごした3年半の期間は、私にとってかけがえのない財産になりました。素晴らしい環境や、体験をたくさん提供していただき、心より深く感謝申し上げます。

そして先輩、後輩共に、研究の具体的なアドバイス、プレゼンテーションの指導など自分一人では乗り越えられなかったことをたくさん指導していただきました。特に研究会、勉強会においては川原村敏幸教授含め研究室の全員がそれぞれ異なる研究を行っているにも関わらず、それぞれの視点から意見を交換することで、勉強になることがたくさんありました。議論では研究している本人では思考が凝り固まって見逃しているような事柄にも、純粋な目で見えた結果から指摘を受けることもあり、とても刺激を受けました。本修士卒業論文を完成させるにあたって、研究室の皆様には様々なご指導いただき、心より感謝申し上げます。

2016年度に修士課程を修了された研究室の先輩である松崎 俊祐さんには、本研究を行うにあたりすべての面でたくさんのご指導をいただきました。松崎 俊祐さんの著した論文や研究に臨む姿勢は今の自分の基盤となりました。研究の進め方や展望などたくさん具体的なアドバイスをしていただきました。また卒業してからも時々研究室にいらしていただき、相談に乗っていただいたり、鋭い指摘をしていただきました。心より感謝申し上げます。

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 さんは、自分があまり英語を話せないにも関わらず、笑顔でお話していただきました。今まで言語の異なる方との会話をあまりしてこなかった自分にとって、とても刺激のあることで英語に対する意識を変える大きな体験になりました。心より感謝申し上げます。

博士 3 年生の先輩である佐藤翔太さんには、研究室配属当初から研究会・勉強会での多くのアドバイス、論文の添削など様々なご指導を頂きました。また、自分の知らなかった実験機器の使用を提案していただき、使い方をご指導していただきました。接触角計の存在は本研究には欠かせない鍵となりました。研究以外の日々の研究室での生活において、明るく接していただき、楽しい日々を送ることが出来ました。心より感謝すると共に、新天地での益々のご活躍をお祈り申し上げます。

研究室の同期である上田真理子さん、岡田雄哉君、狩野大輝君、鈴鹿紅音さん、田頭侑貴君、宮地啓太君はいつも親しく接していただき、時にはお互いの研究内容について意見を交換し合い、とても良い環境で過ごせてきたと思います。時には授業や研究でしんどい思いをすることもありましたが、同じ環境で過ごす同期がいたことで共に頑張ることができたと思います。心より感謝すると共に、新天地での益々のご活躍をお祈り申し上げます。

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、研究会等でアドバイスを頂き心より感謝しております。特に同じ液滴班の宮田翔生君は、研究を始めて間もないにも関わらず M2 に混ざって議論を交わしたこともあり、よく頑張ったと思います。人数が少ないため引き継ぎの重圧などあるかもしれませんが、これからの活躍も期待しております。

私事ですが、修論発表会の前にぎっくり腰を患いました。たくさんの方にご心配、ご迷惑おかけしたことをお詫び申し上げます。そのときにご多忙にも関わらず発表練習の予定を変更してくださった川原村敏幸教授、送迎をしてくださった岡田雄哉君、発表資料の作成を手伝ってくださった宮地啓太君には、特に重ねてお礼申し上げます。また、隣人であり園部研の桧垣樹君にはたくさん助けていただきました。心より感謝申し上げます。

最後になりましたが、研究室の皆様、本大学に入学してから授業などをご指導をしてくださった先生方、就職の相談に乗ってくださった就職支援課の先生方、これまでともに過ごしてきた友人、そして自分を育ててくれた両親に心から感謝申し上げます。