

論文の内容の要旨

論文題目 すず粒子の熱泳動現象に関する研究

氏名 鈴木 佐夜香

1 緒言

温度勾配のある場に微小な粒子が存在する場合、粒子は低温側に向かう力を受け移動する。この現象を熱泳動(Thermophoresis)という。この現象は、粒子に対して周囲の気体が連続気体とみなせなくなる場合(希薄気体の状態)に生じる。粒子が高温側の気体から受ける運動量が低温側の気体から受ける運動量よりも大きくなり、力が働く。この力を熱泳動力といい、このとき移動する粒子の終端速度を熱泳動速度という。温度勾配のある場で微小な粒子を扱う際には、粒子に働く熱泳動効果は無視できなくなる。特にすずは、その一次粒子のサイズが非常に小さく、大きな温度勾配のある燃焼場近傍で生成されるため、すずの発生、成長や燃焼場近傍での挙動において熱泳動効果が大きな影響をもつことが知られている[1-7]。球形粒子の場合、熱泳動効果は粒子径に依存し、粒径が小さくなるほど熱泳動効果は顕著になる。すなわち、粒子径を特性サイズとした希薄度に現象は依存する。一方、すず粒子は微小な一次粒子が凝集して形成された複雑な形状を持つため、熱泳動現象を考える上でのすず粒子の特性サイズをどのように決めるかが問題となる。

そこで本研究では、微小な1次粒子が多数凝集して形成されている、複雑な形状を有する凝集体に関して凝集体の形状が熱泳動効果に及ぼす影響を検討する。形状を表す因子として具体的な要因を検討し、熱泳動効果との定量的な関係を示すことを目的とする。

2. 実験

2-1 試料

本研究では、試料粒子の性質を一定とするため、製品として製造されているカーボンブラック(三菱化学社製)20種をすず粒子の代表として、および比較のためアクリル樹脂2種を、試料として用いた。これらの粒子は一次粒子径と凝集の構造が違うものを採用し、熱泳動速度との関連を検討することとした、試料の性質を表す数値はTable 1のようであった。

これらの特性値は、凝集体の幾何学的構造の違いを表していると考えられる。かさ密度は、全体的な凝集の構造を示すものと考えられ、今回の試料では、真密度に対して1/10程度であり、隙間の多い凝集体構造をしていることがわかる。また今回はかさ密度を真密度で割った無次元密度を凝集の程度を示す因子として用いている。

2-2 実験装置

温度の異なる 2 枚のアルミ製板 (90mm×90mm) の隙間に温度勾配のある場を形成し、その隙間で粒子試料を熱泳動させた。試料粒子は、空気中に分散し、気流とともに測定場に導入した。隙間を狭くすることで、流動を短時間で停止させ、静止気体中での粒子挙動を観察した。粒子試料の観察では、後方に照明を設置した状態で粒子試料を顕微鏡光学系を取り付けたデジタルビデオに録画することによって粒子挙動を記録する手法を確立した。この手法により、泳動する粒子の様子を顕微鏡光学系で拡大観察することができ、すすの凝集体サイズと熱泳動速度を同時に測定することを実現した。顕微鏡光学系での倍率を 150~450 倍に変化させながら拡大観察した。観察系の分解能は数 μm 程度である。

今回の実験は、重力のある場でおこなったので、粒子速度の測定値には重力による速度も含まれることになる。そこで、温度勾配を有する場合の測定値から温度勾配がない場合における重力のみによる終端落下速度を差し引いて熱泳動速度とすることにした。終端落下速度は、凝集体サイズが決まればほぼ一意的に定まることがわかり、このデータを用いて熱泳動速度を算出した。

3. 実験結果と考察

前述した試料 (Table 1) を用い、温度勾配 0.42 から 26.3K/mm の条件において熱泳動速度と凝集体サイズの同時測定の実験をおこなった。測定した熱泳動速度の結果を Fig.1 に示す。

熱泳動速度は一般的に

$$U_T = K_{th} \frac{v \nabla T}{T} \quad (1)$$

と示すことが出来る。ここで K_{th} は熱泳動係数であり、気体の希薄の程度によって分けられた領域ごとに様々な値や式が提案されている。すす粒子に関しては $K_{th} = 0.55$ とすると実測値と比較的合うということが知られている[10]。

自由分子領域の条件での球形単一粒子について適用される理論式は以下のようになる。

$$U_T = - \frac{3v}{4(1 + \frac{\pi}{8} \alpha_m)} \cdot \frac{\nabla T}{T} \quad (2)$$

ここに、 U_T は熱泳動速度、 v は空気の動粘性係数、 α_m は運動量に関する適応係数であり、0 から 1 までの任意の値をとる。上記の式における K_{th} は、 α_m を 1 であるとした場合およそ 0.53 をとる。尾野らの研究[8,9]では、空隙率の大きいすす粒子の熱泳動速度は、この式にほぼ従うことが示されている。

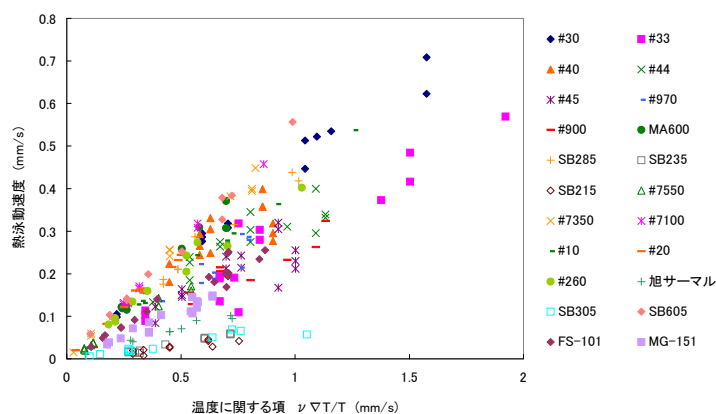


Fig. 1 Thermophoretic velocities

Fig.1 より、各々の粒子試料に対して熱泳動速度と温度に関する項の間に比例関係があることがわかり、さらに粒子の種類によって傾きが異なることがわかった。 K_{th} の違いは粒子の形状の影響を受けていると考えられるため、形状を表す因子との関連を検討した。そこで本研究では無次元密度に注目し解析を行った。無次元密度が大きくなるということは真密度に対してかさ密度が大きくなるということであり、これは全体的により隙間の少ない、密に凝集した構造をとることを示す。凝集体が隙間の少ない構造をとる場合には、周囲の気体との相互作用を考えると、個々の一次粒子の影響よりも全体としてひとつの大きな粒子とみなせる部分が多くなり、すなわち希薄の程度が小さくなっていくことを表すと考えられる。希薄の程度が小さくなれば、熱泳動の効果が小さくなるという形で粒子挙動に影響が現れると考えられる。

粒子の凝集の程度と無次元密度の関連を確認するため無次元密度と K_{th} の関係を Fig. 2 に示した。Fig.2 より無次元密度が小さくなると K_{th} が大きくなるという関係が見られた。またその関係は実験した試料の範囲において一次の負の相関関係となることがわかった。この関係は無次元密度が非常に小さくなると一定値に漸近しており、その値は理論値に近付いていることも確認できた。このように、無次元密度という比較的測定しやすい一つの指標で熱泳動速度を見積もることができることを見いだした。

4. 理論的検討

すす粒子を模した同一サイズの一次粒子で形成された凝集体に関して、その形状と熱泳動挙動に関して理論的検討を行った。形状による違いの影響をみるため一次粒子を様々な形状で配置して検討した。今回の検討では対象とした凝集体に関して非常にシンプルなモデル化を行い、その熱泳動速度等を計算した。

通常気体分子の速度分布式には Maxwell の速度分布式が用いられる。自由分子領域では Maxwell の速度分布式を簡略化した Chapman-Enskog を適用することができる。そこでこの速度式を用い、周囲

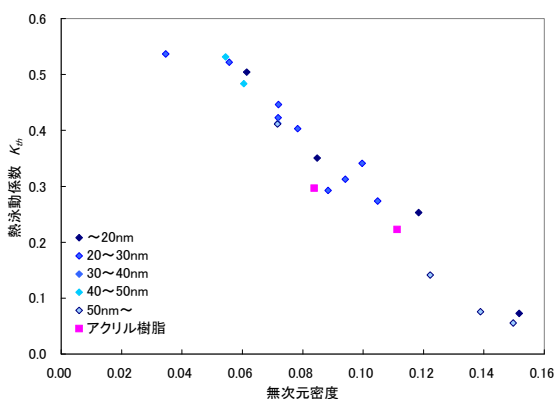


Fig. 2 Dimensionless density

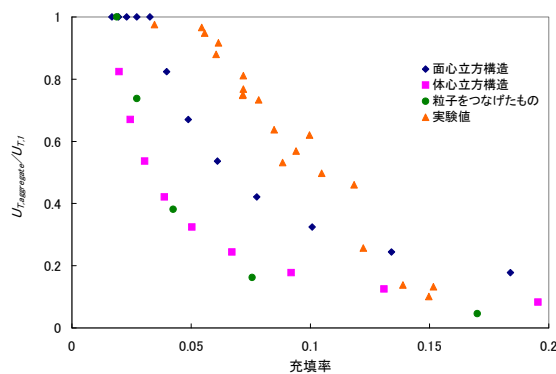


Fig. 3 Theoretical approach

気体分子から粒子への運動量輸送を計算し、幾何学的に簡単な形状を持つ凝集体に関してその形状の基本的な影響を検討した。

理論的検討においては充填率を様々に変化させて充填率と熱泳動速度の関係を検討することにした。充填率を計算する際、物理的に単純な形状を仮定するため、今回の検討では体心立方構造と面心立方構造、体心立方構造の対角線を一次粒子で結んだものを仮定した。導入する気体分子の体積から計算した熱泳動速度の比、 $U_{T,aggregate}/U_{T,1}$ と充填率の関係は Fig. 3 のようになった。ここで $U_{T,aggregate}$ は凝集体の熱泳動速度を示し、 $U_{T,1}$ は同じサイズの単一の球形粒子における熱泳動速度を示す。

Fig. 3 より、充填率と熱泳動速度の比にはほぼ反比例の関係が見られた。すなわち、充填率が大きくなると $U_{T,aggregate}/U_{T,1}$ は小さくなることがわかった。充填率が大きいということは凝集体内で一次粒子同士の隙間が小さいことを意味し、この結果は実験での測定結果と傾向が一致する。

充填率の定義より、充填率と(1-細孔率)の積が無次元密度に相当する。したがって、細孔率が一定の場合には、充填率と無次元密度は比例することとなる。さらに、今回使用した試料においては、細孔率は 1 より十分小さいといえるため、充填率と無次元密度はほぼ等しいと考えられる。実験における無次元密度を充填率と同じとして扱い、Fig. 3 において実験によるデータと比較したところ、理論解析で得られた充填率が大きくなると熱泳動速度の比が小さくなるという結果は、実験結果にほぼ一致した。このように今回の実験結果に一定の理論的解釈を与えることができたと考えられる。定量的な差異については、シンプルなモデルを使用したことによると推定される。

5. 結論

微小な一次粒子が凝集した構造を持つ粒子の熱泳動挙動について、その凝集体形状の影響を実験により検討した。形状を示す因子として無次元密度を提案し、これを用いて結果を整理し解析を行った。今回の試料では、無次元密度が大きくなるほど熱泳動速度は遅くなった。この関係は、試料によらず無次元密度のみで一意的に整理できることが見いだされた。また、無次元密度が非常に小さくなるとその熱泳動係数は自由分子領域の値に近づくことが分かった。すなわち、無次元密度という 1 つの指標で熱泳動速度が定量的に推算できることとなり、熱泳動速度の予測手法としての種々の活用可能性が期待できる。

実験結果の理論的検証のため、自由分子領域を仮定して、全て同じ大きさの一次粒子により構成される幾何学的に構造が簡単な凝集体の熱泳動挙動について理論的な解析を行った。このようなシンプルなモデルを用いて充填率を変化させて熱泳動速度との関係を計算した結果、充填率が大きくなると熱泳動速度が遅くなるという関係が見られた。今回の試料では、理論的解析で使用した充填率は無次元密度とほぼ等しくなると考えられ、シンプルなモデル化による解析ではあるが、理論的解析の結果が実験結果を支持していることが確認された。

6. 参考文献

- [1] 土橋律, 戸田顕, 大井洋介, 平野敏右, 燃焼の科学と技術, Vol 5, pp. 243-255 (1998).
- [2] Goren, S. L., *J. Colloid and Interface Sci.* 61:77-85 (1977).
- [3] Rosner, D. E., and Seshadri, K., *Proc. Comb. Inst.* 18:1385-1394 (1981).
- [4] Morse, T. F., and Cipolla, Jr., J. W., *J. Colloid and Interface Sci.* 97:137-148 (1984).
- [5] Sun, C. J., Law, C. K., and Axelbaum, R. L., *Combust. Flame* 105:189-201 (1994).
- [6] Dobbins, R. A., and Megaridis, C. M., *Langmuir* 3:254-259 (1987).
- [7] 藤田修, 井口祥伯, 竹内篤史, 伊藤献一, 第 34 回燃焼シンポジウム前刷集, pp517-519 (1996).
- [8] 尾野秀樹 東京大学修士論文(2002)
- [9] Ono, H., Dobashi, R., and Sakuraya, T., *Proceedings of The Combustion Institute*, Vol. 29 , p.2375 (2002)
- [10] Messerer, A., Niessner, R., and Poeschl, U., *Journal of Aerosol Science* 34:1009-1021(2003)

Table 1 Sample

	一次粒子径 (nm)	かさ密度 (g/cc)	真密度 (g/cc)	無次元密度
#30	30	0.13	1.81	0.07
#33	30	0.16	1.81	0.09
#40	24	0.14	1.79	0.08
#44	24	0.18	1.81	0.10
#45	24	0.19	1.81	0.10
#970	16	0.15	1.77	0.08
#900	16	0.20	1.69	0.12
MA600	20	0.11	1.79	0.06
SB285	26	0.13	1.81	0.07
SB235	78	0.26	1.87	0.14
SB215	80	0.28	1.87	0.15
#7550F	21	0.17	1.81	0.09
#7350F	28	0.10	1.80	0.06
#7100F	42	0.10	1.84	0.05
#10	75	0.13	1.82	0.07
#20	50	0.11	1.82	0.06
#260	40	0.13	1.81	0.07
旭サーマル	80	0.22	1.80	0.12
SB305	18	0.28	1.85	0.15
SB605	25	0.06	1.73	0.03
FS-101	80	0.10	1.19	0.08
MG-151	70	0.13	1.17	0.11