

伝 熱

Journal of the Heat Transfer Society of Japan

ISSN 1344-8692

Vol. 46, No. 194
2007. 1

HJSJ

◆特集：固液界面の濡れ性の機構と制御◆



(1997 年 10 月 4 日 筆者撮影：右上の写真で黒い点は水遊びをしている人影)

(地図は <http://www.town.kumejima.okinawa.jp/kumejima%20no%20iti%20rekisi.html> より)

久米島の畳石 Tatami-Ishi in Kume Island

吉田 英生 (京都大学) Hideo YOSHIDA (Kyoto University) e-mail: yoshida@mbox.kudpc.kyoto-u.ac.jp

泡盛の愛飲家の方には“久米仙”のふるさとと説明すると早いでしょう。那覇の西方約 80km, 那覇から飛行機や高速船でアクセスできる久米島は, “続日本紀” [1] にも記録されている歴史ある島です。その久米島の東端 (奥武島) には, “畳石” と呼ばれる写真のような安山岩の溶岩の固まった痕が多数残されています。個々の大きさは 1~2m 程度の五角形や六角形で, 南北 50m, 東西 250m の範囲に 1,000 個以上分布しています。これは, 地学の分野で柱状節理と説明されるそうです [2, 3]。

筆者は, 伝熱の視点から Bénard cell の一種と理解できるのではないかと長年思ってきましたが, どうもそうではないようです。というのは, 本号でネイチャーQ を執筆いただいた地球物理学者の入船先生から溶岩の動粘性係数と体膨張率のおおよその値を教えていただいたところ, 畳石に関する Ra 数は 1 のオーダー以下と推算されるためです。やはり, 構造形成に関する文献 [4] 等で取り上げられている “mud crack” のように, 自然対流ではなく熱物質輸送の結果生じる物質収縮の点から理解すべき現象であるようです。

ともあれ, この巨大な畳石の上に立ってエメラルドグリーンの海を眺めていると, この美しくかつ神秘的な地球に生きることのできる感動に満たされます。皆様も沖縄を訪問される際には, ぜひ久米島にもどうぞ!

[1] 宇治谷 孟, 続日本紀 (上) 全現代語訳, 講談社学術文庫 (1992) の “巻第六 元明天皇 和銅六年正月一靈
亀元年八月” に以下のような記述がある: 和銅七年 (七一四年) 十二月五日 少初位下の太朝臣遠建治ら
が, 南 嶋 の奄美・信覚 (石垣)・球美 (久米) などの島民五十二人を率いて南嶋から帰った。

[2] 沖縄地学会編著, 沖縄の島じまをめぐる [増補版], 日曜の地学 14, 築地書館 (1997), 124.

[3] 火山学者に聞いてみよう トピック編一, <http://www.soc.nii.ac.jp/kazan/J/QA/topic/topic133.html>

[4] Bejan Adrian, *Shape and Structure, from Engineering to Nature*, Cambridge University Press (2000).

伝 熱

目 次

〈新春特別講談〉

エネルギーの黎明，薩摩集成館物語……………清水 昭比古（九州大学）……………1

〈追悼：内田秀雄先生〉

内田秀雄先生を偲んで……………齋藤 孝基，飛原 英治（東京大学）……………9

〈Journal of Thermal Science and Technology 編修委員会より〉

Journal of Thermal Science and Technology (JTST)への論文投稿お願い
……………高田 保之（Editor-in-Chief）……………10

〈特集：固液界面の濡れ性の機構と制御〉

「固液界面の濡れ性の機構と制御」特集にあたって……………近久 武美（北海道大学）……………11
分子動力学的視点からみた固液界面の濡れ機構……………長山 暁子，鶴田 隆治（九州工業大学）……………12
接触角履歴と傾斜板上の液滴の転落について……………加藤 健司（大阪市立大学）……………20
放射線誘起表面活性による濡れ性の機構とその制御……………賞雅 寛而（東京海洋大学）……………28
プラズマ照射による濡れ性改善と相変化伝熱への応用……………高田 保之（九州大学）……………34
フラクタル構造による濡れの制御……………辻井 薫（北海道大学）……………40
表面微細構造による濡れ性の制御……………諸貫 信行（首都大学東京）……………46

〈特別寄稿〉

沸騰の科学（9）……………甲藤 好郎（東京大学名誉教授）……………52
清酒造りと「熱」……………秦 洋二（月桂冠）……………58

〈ネイチャーQ〉

地球深部の高温高压状態をつくる……………入船 徹男（愛媛大学）……………63

〈プロジェクトQ〉

極低温機器の開発……………中込 秀樹（千葉大学）……………68

〈International Letter〉

ミュンヘン便り……………小林 健一（明治大学）……………77

〈シンポジウム・セミナー報告〉

キッズ・エネルギー・シンポジウム 2006 報告	青木 和夫（長岡技術科学大学）	81
九州伝熱セミナーin 武雄 報告	光武 雄一（佐賀大学）	83

〈Heat Transfer〉

伝熱と季語	前野 一夫（千葉大学）	84
-------------	-------------------	----

〈Library〉

花火学入門（吉田 忠雄，丁 大玉）	永井 二郎（福井大学）	85
-------------------------	-------------------	----

〈巻頭グラビア：heat-page〉

久米島の畳石	吉田 英生（京都大学）	表紙裏
--------------	-------------------	-----

〈行事カレンダー〉

87

〈お知らせ〉

第 44 回日本伝熱シンポジウムのご案内.....	88
事務局からの連絡.....	91
編集出版部会ノート：.....村上 幸一（愛媛大学）.....	96

CONTENTS

< **Special Storytelling for New Year** >

- Dawn of Modern Energy Use in Japan: Satsuma Shusei-kan Story
Akihiko SHIMIZU (Kyushu University).....1

< **Memorial** >

- In Memory of the Late Professor Hideo Uchida
Takamoto SAITO, Eiji HIHARA (The University of Tokyo).....9

< **Announcement on Journal of Thermal Science and Technology** >

- Invitation of Submission for Journal of Thermal Science and Technology
Yasuyuki TAKATA (Editor-in-Chief).....10

< **Mechanism and Control of Surface Wettability in Solid-Liquid Interface** >

- Special Issue on Mechanism and Control of Surface Wettability in Solid-Liquid Interface
Takemi CHIKAHISA (Hokkaido University).....11
- Wetting Behavior of the Solid-Liquid Interface Based on Molecular Dynamics Studies
Gyoko NAGAYAMA, Takaharu TSURUTA (Kyushu Institute of Technology).....12
- On the Contact Angle Hysteresis and the Sliding Down of a Liquid Droplet on Inclined Surfaces
Kenji KATOH (Osaka City University).....20
- Mechanism and Control of Surface Wettability using Radiation Induced Surface Activation
Tomoji TAKAMASA (Tokyo University of Marine Science and Technology)28
- Wettability Change by Plasma Irradiation and Its Applications to Phase Change Phenomena
Yasuyuki TAKATA (Kyushu University).....34
- Wetting Control with Fractal Structures
Kaoru TSUJII (Hokkaido University)40
- Wettability Control with Surface Micro-Structure
Nobuyuki MORONUKI (Tokyo Metropolitan University).....46

< **Contribution** >

- Science of Boiling (9)
Yoshiro KATTO (Professor Emeritus of the University of Tokyo).....52
- “Heat” in Sake Brewing
Yoji HATA (Gekkeikan Sake Co., Ltd.).....58

< **Nature Q** >

- Generation of Pressure and Temperature of the Earth’s Deep Interior
Tetsuo IRIFUNE (Geodynamics Research Center, Ehime University)63

< Project Q >

Development of Cryogenic Temperature Apparatus

Hideki NAKAGOME (Chiba University)68

< International Letter >

Grüß Gott aus München

Kenichi P. KOBAYASHI (Meiji University)77

< Symposium/Seminar Report >

Report on the Kids Energy Symposium 2006

Kazuo AOKI (Nagaoka University of Technology)81

Report of Kyushu Heat Transfer Seminar in Takeo

Yuichi MITSUTAKE (Saga University)83

< Heat Transfer >

Heat Transfer and Season Phrase

Kazuo MAENO (Chiba University)84

< Library >

Hanabi-Gaku Nyuumon (Introduction to Firework)

By Tadao YOSHIDA, Daigyoku TEI

Niro NAGAI (University of Fukui)85

< Gravure: heat-page >

Tatami-Ishi in Kume Island

Hideo YOSHIDA (Kyoto University)Opening Page

< Calendar >87

< Announcements >88

Note from the Editorial Board: Mechanism and Control of Surface Wettability in Solid-Liquid Interface

Koichi MURAKAMI (Ehime University)96

エネルギーの黎明、薩摩集成館物語

Dawn of Modern Energy Use in Japan: Satsuma Shusei-kan Story

清水 昭比古 (九州大学)
Akihiko SHIMIZU (Kyushu University)
e-mail: shimizu@ence.kyushu-u.ac.jp

新春特別企画として、清水昭比古先生のご協力を得て、以下の『くれない講談』から加筆・修正して本誌に掲載させていただきました。

と き 平成十四年十二月七日
ところ 鹿児島市中央公民館
講 談 神 田 紅
台 本 清水 昭比古
九州経済産業局主催、エネルギー
カレッジフォーラム 2002 にて初演

(編集出版部会)

※暗闇、城山から見下ろす月明
かりの錦江湾が浮かび上がる。

木の間隠れに漏る月の
影も清けき城山に
霜は凜冽地を覆い
風は蕭蕭肌を刺す
南洲翁の洞窟の
傍への小徑踏み分けて
やがて開ける薩摩潟
月影冴えて鎮まれる
鏡の海の只中に
四方を圧して動かざる
地肌も荒き岩塊は
これぞ雄々しき櫻島
おりから起こる咆哮は
兵馬の響き地の唸り
頂き近き噴煙に
きらりと光る稲妻は
薩摩隼人の一閃の
太刀の火花の様に似て

思ひは遠く幕末の
志士の雄叫び世の乱れ
げに日の本の躍動は
ここ鹿児島に発したり
それより既に星霜は
流れ流れて百余歳
眼下に望む鹿児島の
街の灯火家々の
窓にこぼれて数知れず
なかでもネオン輝きて
昼と見まがふ明るさに
行き交ふ人のさざめきの
喧しきの賑わひは
天文館のその辺り

時しも頃は癸丑嘉永六年六月
三日、突如浦賀沖に現れました
るは、ペリー提督座上の旗艦サ
スケハナ号以下四隻の日本遠征
アメリカ東インド艦隊。のまね
ば砲弾の雨を降らして江戸をば
焼き尽くさむとの恫喝を以て幕
府に開国を迫りました。

太平の眠りを覚ます上喜撰
たった四杯で夜も寝られず

以来十有五年、六十余州の国
論は尊王攘夷佐幕開国と真っ二
つに分かれ、ついに幕府瓦解と
相成り、明治維新を迎えるので
ございます。

そしてご当地鹿児島こそは、

長州とともに、その動乱を収束
なさしめたる維新回転大事業の
中心地となったのでございます。

その力の源やいかにと尋ねれ
ば、言わずと知れた勇猛果敢の
薩摩武士。慶長五年は九月十五
日、かの天下分け目の関ヶ原。
西軍敗色濃厚と見るや惟新公島
津義弘、死中に活を求めんとて
敵中突破の大博打。爾来、薩摩
兵子の剽悍ぶりは六十余州に遍
く轟き、三成ごときに荷担して
矛を向けたる憎つき島津なれ
ど、その討伐には百万の大軍を
要するならんと見たる家康公、
あえて敵対を咎めず島津家に薩
摩大隅日向三州を安堵し、以来
二百数十余年、幕府は島津を遇
するに腫れ物に触るようにした
のでございます。

この薩摩武士の尚武の気風、
徳川幕藩の世も連綿と受け継が
れ、開闢以来の動乱に臨んで薩
摩が、臆せず、怯まず、過たず、
我が国を列強の重圧から守り維
新を成功させる原動力となった
のでございます。然しながら、
その実力の源はそれだけではご
ざいせんでした。

今、鹿児島ご城下のはずれ磯
邸の庭に佇めば、眼前に迫るは
飽くまで勇壮無比の桜島。薩摩
武士ならずともふつつと血潮

のたぎるのを覚えますが、その傍らの一角に一棟の石造りの西洋館。これぞ英明並びなき名君、薩摩二十八代島津^{なりあきら}斉彬公が興せし我が国初の近代工場群集成館の址でございます。集成館こそは、薩摩藩が、他に先んじて兵備を整え、国難に際して幕府とも列強とも対等にわたり合うを可能ならしめたる実力の、隠れた鍵でございました。集成館あればこそ鹿児島は、当時紛れも無き日本の最先進地域であったのでございます。



島津斉彬肖像（黒田清輝筆）
（尚古集成館蔵）

本日はエネルギーカレッジフォーラムでございます。城山から天文館のネオンサインを見下ろせば、我が日の本の今の世がエネルギー無くしては成り立たぬこと、なかでも膨大な量の電気を使っておりますことは“火を見るよりも”明らか。そして、なんとこの集成館、意外にも、我が国の発電の歴史においても^{さきがけ}魁の栄を担ったのでございます。

斯く申す私神田紅、見てきた

ような嘘を言うとして世間様にはとかくの評判の講釈師。

「ちょいと待った。薩長同盟も明治維新も知ってるけど、電気も鹿児島から始まった？そんなこと教わってませーん」

そのご不審はごもっとも。でも、本当なんです。本日会場を埋め尽くすのは日頃勉学に余念の無い学生さんの千二千。何ぼ嘘八百の講釈師でも、学生さんに嘘をいうては講談の神様に申し開きができません。

てなわけで、本日のお題はエネルギーの黎明、薩摩集成館の一席、お時間までしばらくお付き合いのほどを願ひ上げます。

幕末維新の動乱には、下級武士の中から幾多の草莽の士が澎湃と出でました。一方肝心の殿様とは言えば、錦糸を纏い御殿女中にかしづかれ、

「苦しゅうない、近う寄れ」と鼻の下を伸ばしている御仁ばかりと思いきや、これがそうでもないんですね。そもそも藩と申すもの、お家騒動と言えつづぶされる。時々起こる大飢饉。一揆が起こってもつづぶされる。たちまち藩士は路頭に迷い、食うに事欠く傘張り浪人。さりとて武士は食わねど高楊枝、プライドだけは捨てられません。士農工商身分の上下は、ふところぐあいに於いては丁度さかさま。大小帯びたお侍が上方辺りの^{あきんど}商人に、

「そこを、なんとか、曲げて、頼む」、と金策に駆けずり回るありさま

は、まるで手形の切れない中小企業の社長さん。殿様稼業も楽じゃない。げに求められるは、リーダーシップと不退転の改革の決意。とても馬鹿には勤まりません。

というわけで、時代は人を呼びます。幕末に天下の四賢公と謳われた名君は、まず土佐に山内容堂公、越前福井は松平春嶽侯、伊予宇和島には伊達宗城公、そして我らがスーパースター島津斉彬公。ペリーの恫喝に右往左往と腰の定まらぬ幕閣は次第に信を失い、天下の耳目は一斉にこれら四賢公のご発言に集まったのでございます。今言うオピニオンリーダーでございますね。

なかでも幕末史に燦然と輝く名君中の名君、斉彬公の事跡は群を抜いておりました。公は、的確に時代を見抜き、幕府に国防の要を説き、洋式兵備を整え、藩内に学問武芸を奨励し、中でも自然科学の研究を勧め、ついに我が国初の近代工場群集成館を興したのでございます。

また、門閥に囚われず身分の低い武士の中から西郷吉之助、大久保一蔵ほか幾多の俊英を見出して思う存分活躍させました。

「西郷吉之助とやら。鹿児島だけを見るな、日本を見よ。日本だけを見るな、世界を見よ。学問を怠るまいぞ」

「ははっ」

人一倍感激屋の西郷さんの一生は、実に斉彬公の直接の薫陶によって定まったのでございます。

さて、英明並びなき名君斉彬公も突然変異でお生まれになったのではございません。薩摩に暗君無し。公を語るときに忘れてならないのが公の曾おじいさん、二十五代南山公島津重豪でございます。この重豪公、大藩島津のご当主となられましたのは、江戸中期は宝暦五年西暦千七百五十五年、ご隠居なされたのは天明七年西暦千七百八十七年。その直接の治世だけでも三十二年に及びますが、ご隠居の後も二十六代斉宣公、二十七代斉興公の御後見として政務に関与なさり、その実質治世は、天保四年西暦千八百三十三年までの実に七十八年の長きに及びました。



島津重豪肖像
(鹿児島黎明館蔵)

実は、重豪公が薩摩藩をお継ぎになったときの台所は凄まじい借金地獄。その前々年の宝暦三年、藩は幕府の外様いじめの標的となり、「お手伝い」と称して薩摩から遠く離れた尾張の国は木曾川、長良川、揖斐川三河川の治水工事を命ぜられ、そのときの借財が二十二万両。それまでの分と併せて享和元年、借金は百二十万両に達し、これは

その後なんと五百万両にまで膨れ上がりました。

そこで重豪公、切れ者調所^{ずしよ}ひろさと^{ひろさと}を起用して、構造改革なくして経済成長無し、とばかりに藩政改革に着手。殖産興業に努めるとともに半ば強引な不良債権処理を行い、藩は公の死後天保六年西暦千八百三十五年、巨額の借財の二百五十年年賦返済という途方も無い策を以って財政再建に突破口を開き、以後薩摩藩は、後顧の憂い無く内外に積極策をとることが可能となったのでございます。

重豪公はまた、学問、教育の振興で後世に大きな足跡を残しました。まず安永二年、幕府の湯島聖堂を範として、鹿児島城下に聖堂を開いて学業を勧め、身分を問わず、学問の志ある多くの子弟を教育なさいました。また、薩摩武士は文武両道たるべしと、聖堂隣りに武芸稽古所を設けて武術を奨励。聖堂と武芸稽古所は天明六年、それぞれ造士館、演武館と改称され、造士館は維新後第七高等学校に受け継がれ、さらに戦後、鹿児島大学に至っております。また、医学院を設けて医学教育に努め、安永八年には現在の吉野小学校の地に菓草園を開いて数々の薬用植物を栽培なさいました。これだけではございません。この年には、明時館を設置して天文観測を行い、藩独自のいわゆる薩摩暦を発行。この明時館はその後天文館と改められ、現在の繁華街天文館の名の由来となりました。

重豪公の凄いところはこれだけではございません。制度を整え藩士に学問を勧めるだけでなくおん自ら語学、博物学の研究に携わり、多くの著書を刊行なさっております。中でも『南山俗語考』は、わが国初の中国語の辞書で、公が四十五年の歳月をかけて編纂させたもの。その第六巻は公自らご執筆なさっております。

どうです、会場の学生さんたち？テレビの水戸黄門に出てくるお殿様のイメージとはあまりにかけ離れているじゃありませんか？ご自分と重豪公とどちらが余計勉強していると思います？科学は年々進歩しますが、人間は必ずしも進歩ばかりするとは限らないんですよ。ちょっと意地悪でしたっけ？

さて斉彬公。文化六年、江戸は芝高輪の薩摩藩邸にて二十七代斉興公のご長男としてお生まれになりました。ご幼名を邦丸君と申し上げました。このとき重豪公六十五才。文字通り目の中に入れても痛くない曾孫のご誕生に重豪公、飛び上がらんばかりに喜ばれたことは想像に難くありません。きっと、火鉢をはさんでお餅を焼きながら、聡明な斉彬公に多くのことどもをご伝授なさったことではございましょう。何しろ幼い時から、梅檀は双葉より芳しの譬えどおり、一を聞いて十を知り、十を聞いて百を知り、百を聞いて千万億を知り、奥の隣は台所。これは

私の家の場合でございます。

「ひいおじいさま。オランダ語を教えてください」

「あいわかった。この透き通った物がガラス、この器がコップ、そしてこれがビールという飲み物じゃ」

「はい。わかりました」

「うん。このガラスのコップにビールをつぐがよい」

「はい」

(トクトクトクとつぐ)

「ウイー (酔っ払って)。邦丸、次のゾンダッハには、わしはカバスを持って、そなたはランセルを持って、遊びに行こう」

ゾンダッハは日曜日休日の意味で、これが博多のお祭り「どんたく」になり、カバスはカバン、ランセルはリュックのことでランドセルとしてお馴染の言葉になりました。

有名な医師シーボルトは、来日三年目の文政九年江戸を訪れ、芝高輪の薩摩藩邸に程近い大森の宿で重豪公に拝謁しています。この時すでに八十二歳の重豪公は、弱冠十八歳の初々しい斉彬公をその場に同席させました。

「始メマシテ御意ヲ得マス。殿様ニハゴ機嫌ウルワシウゴザリマス」

「ウム、長崎からの長旅、ご苦労でござった。ごゆるりとなされよ。これはひい孫の斉彬と申す。斉彬、こちらはシーボルトさまじゃ」

「ハッ、雑巾をシーボルトと覚えます」

「ハハハ、それでよい。シーボルトどの、この斉彬はとにかく

負けず嫌いだな。オンテムバールでござる」

「オウ、オンテムバールねえ」

このオンテムバールが、おてんばの語源だそうで。

ご一同は、夜の更けるのも忘れ、オランダ語を駆使して学問の話に打ち興じられたというところでございます。

若き日の斉彬公は、このような環境の中でお育ちになったのでございます。実に集成館事業を準備したものは、藩財政がそれまでに立て直されていたこと、薩摩藩に上下を問わず学問武芸を奨励する気風のあったこと、中でも蘭学を中心とした西洋文明が浸透していたことなどによるもので、そのいずれもがスーパー殿様島津重豪公の開明政策によるところが大きいのでございます。

さて集成館でございます。

天保十三年西暦千八百四十二年、清国阿片戦争に敗るの報はまもなく日本にもたらされ、幕府、諸大名に大きな衝撃を与えました。斉彬公も弘化三年、『清国阿片戦争始末ニ関スル聞書』という記録を残し、詳細な情勢分析をおこなっておられます。そうして、次に何が起こるかを敏感に察知された斉彬公。薩摩一国なりとも富国強兵、殖産興業策をとり、強力な海軍を作り、その力を背景として諸外国と対等に貿易することが、清国の轍を踏まない唯一の道であるとお考えになったのでございます。



反射炉、礎石と想像図
(尚古集成館蔵)

ペリー来航に先立つこと二年の嘉永四年、公は四十三歳にして家督を継ぐと、堰を切ったように諸事業に着手なさいました。その最大の目玉が集成館でございます。

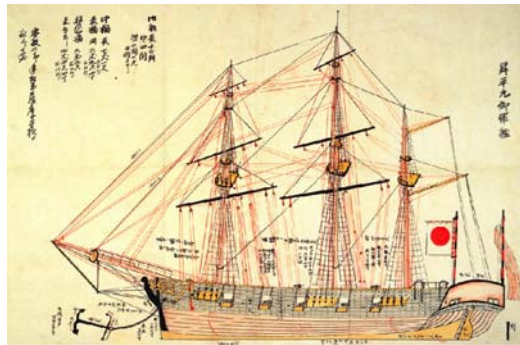
公はまず反射炉の研究に着手するとともに、鹿児島城北の地、島津家磯別邸の海辺に造船所を設置しました。反射炉は、高温で銑鉄を溶解して鋳型に流し込む施設でございます。鶴丸城内の製錬所で実験が繰り返されたあと、反射炉は嘉永五年、磯邸の隣接の地に着工され、数々の改良ののち安政三年、遂に完成を見ました。またこの間、銑鉄を作る日本初の熔鋳炉が築かれたほか、ガラス製造所、陶磁器

製造所、製薬所、紡績工場、大砲の砲身をくりぬく鑽開台、などなどの施設が次々に設置されました。また日本で初めて銀板写真の撮影に成功し、おん自ら被写体となっております。



島津斉彬銀板写真
(尚古集成館蔵)

さらに公は、長く幕府の祖法となっていた大船建造の禁を解くよう幕府に願い出て許され、日米和親条約締結の安政元年、早くも日本初の洋式軍艦昇平丸を建造し、幕府に献上しております。昇平丸は、集成館で製造された大砲十門、臼砲二門ほかを備えておりました。



昇平丸 (松平文庫蔵: 福井県立図書館保管)
筆者註: 造られたのは磯の造船所でなく、桜島瀬戸村の造船所である。

集成館は、新技術を研究し、その成果を即実践に応用する理化学総合研究所と工場が直結したような施設でございました。従業員の総数、実に千二百名に達したと言われております。まさに我が国初の総合コンビナートでございます。これらの新しい技術導入は、ほとんど薩摩藩の自前で行われ、洋書を入手してこれを翻訳し、技術者と職人の集団が研究と実験を繰り返して、幾多の失敗を重ねながらも次々に成果をあげていったのでございます。当時の薩摩人のポテンシャルの高さは驚嘆に値します。学生さんたち、負けちゃあいられませんよ。



薩州鹿兒島見取絵図 (集成館古図 (部分)、佐賀県武雄市歴史資料館蔵)

筆者註: 夙に日本全体を視野に入れていた斉彬は、開発した技術を薩摩藩で独占せず広く諸藩に公開した。この絵図は、安政四年七月に見学に来た佐賀藩の調査団が写生したもの。左上から急勾配で下っているのが水車用導水路で、その入る先が鑽開台を格納する機械工場である。機械工場の下が硝子工場。さらに、機械工場の右に外階段の見えるのが高炉 (溶鉱炉) で、図中央の櫓が反射炉である。水路は緩勾配のものがもう一系統あり、各工場の冷却水、洗浄水、一般生活水などに用いられた。絵図の実物は、多くの部分図を貼り合わせて横長に繋いであり、この図の右には、高炉や反射炉で用いた耐火煉瓦を焼いたと見られる登り窯が描かれている。

では、集成館で用いられた数々の機械類の動力には何が用いられたのでございましょうか。斉彬公、初めは蒸気動力の導入を考えて開発に着手しましたが、技術の未成熟からこれは断念いたしました。そこで考えましたのが水車でございます。稲荷川の上流から水路がひかれ、集成館裏山から各工場の水車に導水されました。磯の地が選ばれたのは水の落差を利用しやすいその地形にあったものと思われれます。



三連水車

(灌漑用、福岡県朝倉市)

水車は日本にも古くからございまして、粉引き、米搗き、田畑の灌漑などに広く用いられておりました。いまご覧頂いているのは、私のふるさと福岡市の南郊朝倉というところがございます名高い三連水車でございます。しかし、それまでの粉引き水車は、木製の軸に取り付けられた鍵状の突起で杵を上げては落とす簡単なもので、到底大砲の砲身の中繰りに用いる強い力を得ることはできません。それを可能にしたのは歯車でございました。工学部の機械工学科では今でも歯車の設計は大切なテーマと伺っております。集成館で使われた歯車をだれがどのように設計製作したかは、残念な

がら資料が残っておらずよく分かっておりません。しかし、維新以前の薩摩藩で、確かに歯車が作られ、今で言う旋盤やボール盤が動いていたことは凄いことといってよいでしょう。

さて、斉彬公の死はあまりにも突然やってまいりました。安政五年夏、天保山での軍事演習を自ら指揮されたあと俄かに病を得、僅か八日の後に慌しくこの世を去っておしまいになりました。享年五十歳。その報に接した西郷さんは人目も憚らず男泣きに泣き、殿のあとを追って自害すると言って周りに止められ、ついに、

「亡き殿の御遺志ば継ぐ！」と堅く誓ったと伝えられております。

そして、集成館。

亡き斉彬公が心血を注いで創建された集成館は、無残にも文久三年の薩英戦争で悉く灰燼に帰してしまいました。皮肉にも、斉彬公が危惧した西欧列強との武力衝突が当の薩摩で現実となり、斉彬公の夢ははかなく潰え去ったかに思われました。然しながら、跡を襲った二十九代忠義公、よく斉彬公の遺志を受け継ぎ、直ちに再建に着手。維新前夜の慶應元年、再び蘇ったのでございます。ただいま残る石造りの集成館はこのとき再建されたものでございます。

薩摩集成館の物語、これにて読みきり読みきり。

あれ？ 我が国初の発電はどうなったの？

そうそう、忘れてはいけませんね。これにありまするは、現在磯邸に残る石造りタンクなる構造物でございます。これは明治二十五年、島津忠義公が集成館事業を一部引継いで建設した就成所の水力発電のための施設として造られました。



石造りタンク

(大水桶、松尾千歳氏撮影)



そこで、時代は一気に飛んで昭和三十年。

忠義公のご長男、島津家第三十代島津忠重さんは、磯別邸で育った子供の頃の回想録を南日本新聞に連載なさいました。その中に次の記事がございました。

「磯邸の東の地は今は電柱会社になっているが、嘗て、明治三十年頃まで活動していた就成所があったとき、ここで自家用発電をやっている、始めは蒸気を動力としていたがのちに水力に改められたことがあった。今から考えるとこれは一種の水力タービンであった。古くから花倉道^{けくらみち}の山よりのやや高いところに石造りの大水桶があって、それから来る相当な圧力を持った水力で、小型で粗末ではあったが、だいたい鋳物の水車を高速度で回転させて発電させるので、これは相当進んだ設備であったと思う」

さらに、略図を載せてこのようなことも記しておられます。

「明治二十五年いよいよ集成館の事業が廃止されるに先立ち、父忠義はこのような面でも斉彬の遺志を継ぎ、なにか一面科学的な、しかも他面生産的な仕事をしようとして、さてこそ新たに就成所の設置を思い立ったものと思う。磯邸の東に隣接して、現在電柱会社の工場がある。あの用地がほとんど全部そのまま往年の就成所のあった跡である。そのような趣旨で、集成館の

事業のうちから父が就成所に移した仕事は、第一に発電、第二に鉱山に使用する器具の製造ならびにその修繕、次に小銃、刀剣などの製作、陶器（お庭焼）製作、その他小器具（金属製、木製）製作などであった。その規模においてはとても集成館のそれに及ばなかったが、明治の半ばにこのような設備を個人で始めた人はあまり多くは無かつたろう。発電に関しては前にも触れたが、磯邸の照明は、最初集成館からの送電で邸内全部に点灯していて非常に明るかったが、明治二十五年、就成所からの送電に改められた際、急に暗くなったことをかすかに記憶している。当時女中達が『暗い、暗い』と毎夜のようにいっていたのをよく記憶している」

集成館の発電は、実はこの忠重さんの回想と石造りタンクの遺構のほかには記録が一切残っていないのでございますが、略図が添えられていることや年代、事業内容などの技術的な項目についても詳しく記されていることから、その記述は相当信頼ができると考えられます。

この記述から水力発電に関しては以下のことがわかります。

（１）明治二十五年、集成館事業を引き継いで就成所が建設された。そのときに石造りタンクも水力発電用として建設された。

（２）最初は蒸気を動力としていた。

（３）就成所以前にも集成館では発電を行っていた。さらに集成館の発電のほうが高電圧であった。

我が国最古の水力発電所としては様々な説がございすが、最も確実なものは明治二十五年完成の京都市蹴上発電所でございます。これは、いわゆる営業用発電として一般公衆に電気を販売した最初のものでございすとともに、京都に走った日本最初の路面電車の電源に使われました。それより古い事業用発電としては明治二十三年、足尾銅山の坑内機械の動力のために水力発電所が設けられておりました。

この古い写真は、明治二十四年、後に皇帝ニコライ二世となるロシア皇太子が鹿児島を訪れた際に磯邸で撮影されたもので、この写真の右上に庭園灯が写っているのがご覧いただけますね。



ロシア皇太子記念アルバムと磯邸の写真（尚古集成館蔵）

筆者註：左は、集成館に残されるロシア皇太子の来日記念アルバムで『思いでのアゾヴァ（皇太子の乗った軍艦の名）』とある。右はその中に収められた磯邸の写真。皇太子の鹿児島・磯訪問は明治二十四年五月六日で、その日に撮影されたことは間違いない。日本を震撼させた大津事件の五日前のことである。

つまり、集成館と就成所の発電が、京都の発電所の電気よりも早い。ということは集成館の発電が、我が国最初の発電だったわけです。

集成館はまさに時代に先駆けた夢の工場。独学で道を切り開いた人々の英知の産物でございました。集成館を支えた薩摩の人々は、夢の実現に燃え、それぞれの人生をかけたのではないのでしょうか。電気だって自分で作れるんですね。

さて、お時間も迫ってまいりました。電気発祥の地、薩摩集成館の一席、これにて読み切りと致します。

(完)

筆者註

本稿では、尚古集成館 副館長松尾千歳氏のご教示を得て、元の台本にあった講談特有の「見てきたような嘘」の数々を修正し、写真蒐集についてもご協力頂いた。薩州鹿児島見取絵図の掲載は、武雄市歴史資料館学芸員 川副義敦氏のご協力による。記して謝意を表す。また、台本中、重豪、斉彬、シーボルトの会話部分は、神田紅師匠ご自身の創作による。



現在の集成館



神田紅 師匠

関連 URL

- [1] 尚古集成館 HP
<http://www.shuseikan.jp/>
- [2] 神田紅 HP
<http://www.asahi-net.or.jp/~kg3a-unzw/index.htm>

内田秀雄先生を偲んで

In Memory of the Late Professor Hideo Uchida

齋藤 孝基, 飛原 英治 (東京大学)

Takamoto SAITO, Eiji HIHARA (The University of Tokyo)

東京大学名誉教授、原子力安全委員会元委員長で本会会長を務められた内田秀雄先生には病氣ご療養のところ、去る平成 18 年 8 月 11 日にご逝去されました。享年 87 歳でした。

先生は昭和 17 年東京帝国大学第一工学部機械工学科を卒業され、東京帝国大学講師、海軍技術科士官、東京帝国大学工学部助教授を経て、昭和 32 年に工学博士の学位を授与され、東京大学工学部機械工学科教授に任ぜられました。その後、昭和 54 年東京大学を停年により退官されるまで、空気調和、熱工学、原子力安全の分野において、数多くの独創的な研究業績を挙げられました。

日本伝熱学会では、法人化前の日本伝熱研究会において第 3, 4 期（昭和 39, 40 年度）副会長、第 12 期（昭和 48 年度）会長を務められ、会の発展に尽していただきました。

先生は研究において、室内環境を制御する工学としての空気調和を取り上げられ、空気調和に関する啓蒙的な書物を執筆されるとともに、湿り空気線図を作成されました。先生の研究室で作成された湿り空気線図は近年まで広く使われ続けてきました。また、先生はわが国の原子力利用の黎明期において、原子力発電施設の空気調和について専門家の立場から関与されたのがきっかけとなって、原子炉の安全評価の研究に携わってこられました。中でも冷却材喪失事故時の非常用炉心冷却装置など、原子力の安全利用に関連して、非定常熱流動の重要性を認識され、精力的に研究を進め、数多くの画期的な成果を上げられました。

先生は科学技術庁や通産省などの委員会を通じて原子力発電の振興と安全の確保に尽力され、国の原子力安全行政の着実な推進に多大な貢献をされました。特に軽水炉の運転開始後しばらくの間、いろいろな問題が生じ、先生はその解決に尽されましたが、私共に基礎となる研究と技術の重要性を説かれ、大学教官や研究者は十分な実力をつけ



て国の委員会などに対応すべきだと言っておられました。『ねじは緩むもの』という当たり前のことをわかっていない技術者が増えているとため息交じりで語られたことが印象に残っています。

先生は原子力安全委員会の発足と共に委員になりました。大学を退官される時に米国スリーマイル島（TMI）原子力発電所事故が発生し、退官どころではなかったと伺っています。その後、原子力安全委員会の委員長という重責を担われ、ソ連チェルノブイリ原子力発電所事故後のわが国の原子力発電所の安全確保の進め方について指導的役割を果たされました。

先生は、これらの業績、功績によって、日本原子力学会技術賞、日本冷凍空調学会学術賞など、数々の賞を受賞されたほか、昭和 52 年には厚生大臣表彰、平成 5 年には勲 2 等旭日重光章を受けられました。

わが国の科学技術、中でも環境エネルギー問題への原子力の寄与が益々重要になって来ている今日、大所高所から進むべき道を指し示される先生を失うことは、わが国にとって大きな損失であり、誠に痛惜の念に耐えません。どうぞ安らかに眠りください。

Journal of Thermal Science and Technology (JTST) への論文投稿お願い

Invitation of Submission for Journal of Thermal Science and Technology

高田 保之 (Editor-in-Chief)

Yasuyuki TAKATA (Editor-in-Chief)

e-mail: takata@mech.kyushu-u.ac.jp

日本伝熱学会は、2006 年 6 月に日本機械学会熱工学部門と合同編修で、電子英文ジャーナル Journal of Thermal Science and Technology (以下 JTST と略す)の発行を開始いたしました。

これまで、日本伝熱学会発行の Thermal Science and Engineering (TSE)では英文の論文を主体に「伝熱」とは別冊で年に 6 冊発行していましたが、論文掲載数、サーキュレーション、インパクトファクター、発行経費などの点で解決し難い問題を抱えておりました。日本機械学会の JSME International Journal においても同様の悩みを抱えていたため、当時の TSE チーフエディターの西尾茂文先生を中心に種々の検討がなされました。その結果、日本伝熱学会と日本機械学会熱工学部門が合同で編修・発行し、オンライン英文ジャーナルを発行しようという結論に至りました。西尾先生が伝熱 2005 年 9 月号にその結論に至るまでの経緯を、また現 TSE チーフエディターの河村洋先生が 2005 年 11 月号に合本 TSE の発刊について書いておられます。

他学協会との合同出版のメリットは、論文の奪い合いがなくなり、質量ともに充実した論文誌に成長することが期待できるということです。サーキュレーションやインパクトファクターが向上すれば、投稿論文数も自然に増え、厳正・迅速な査読システムにより掲載論文の質も向上し、国際的に名の通った英文ジャーナルへ発展していくことが期待されます。

JTST は J-STAGE で誰でも自由に閲覧することができます。オンライン投稿・校閲・出版システムの導入により、論文投稿から掲載までの処理を迅速に行うことが可能です。校閲が完了した論文は、論文単位で順次 J-STAGE にアップロードしております。これにより速報性も大いに向上しました。2006 年 12 月現在で、Vol.1, No.1, No.2 に合計 13 編の論文が掲載されておりますが、最短のもの

では投稿からわずか 50 日で掲載されております。

掲載料については、第 1 著者が本会会員の場合は、1~12 ページが 20,000 円、12 ページ以上は 1 ページあたり 10,000 円加算というように低額に設定してあります。

日本機械学会と合同で組織した編修委員会の構成は以下の通りです。7 名の編修委員のうち、5 名は日本機械学会熱工学部門推薦、2 名が日本伝熱学会の推薦です。

Editor-in-Chief 高田 保之 (九州大学)

Editors 小原 拓* (東北大学), 門脇 敏 (長岡技術科学大学), 小林 秀昭 (東北大学), 佐藤 勲* (東京工業大学), 山田 幸生 (電気通信大学), 吉田 英生 (京都大学) (五十音順)

*日本伝熱学会推薦の編修委員

また、JTST を閲覧できる J-STAGE のホームページおよびテンプレートや投稿規程が掲載されているホームページは以下の通りです。

J-STAGE のホームページ (閲覧用)

<http://www.jstage.jst.go.jp/browse/jtst/-char/ja/>

JTST のホームページ (テンプレート等を掲載)

<http://www.i-product.biz/jsme/index.html>

JTST はまだ刊行を開始したばかりであり、国際的な電子ジャーナルに育てるためには、何よりも質の高い、読者の興味を引き付ける論文を数多く掲載していくことが肝要であると考えております。伝熱学会派遣のエディターによる審査を経ることにはなりますが、TSE からの再録も可能となっております。会員諸氏の積極的な投稿をお願いする次第です。まずは、J-STAGE のホームページで掲載されている論文をご覧いただきたく存じます。どうぞよろしくお願い申し上げます。

「固液界面の濡れ性の機構と制御」特集にあたって

*Special Issue on Mechanism and Control of Surface Wettability
in Solid-Liquid Interface*

近久 武美 (北海道大学)

Takemi CHIKAHISA (Hokkaido University)

e-mail: takemi@eng.hokudai.ac.jp

蓮の葉の上に落ちた水滴は水銀球のようころと転がるのに対して、自動車の窓ガラスに落ちた雨滴はガラスにくっつき、液滴となって流れた後にもナメクジの這った後のように液膜を残す。こうした固体表面に液体が付着する性質は「濡れ性」と呼ばれており、特に伝熱の分野では凝縮や沸騰伝熱特性の改善等においてこの固液の接触状態は極めて重要であり、多くの研究がなされてきた。また、従来の化学的または物理的な表面処理による濡れ性の制御に加えて、最近では半導体プロセスの微細加工技術を応用した制御も新たに登場している。こうした技術により、各種熱交換器性能が格段に向上している他、建材表面の汚れ付着防止などへ応用がなされている。

このように濡れ性に関して多くの研究が蓄積されており、また冒頭の例のように私どもが日常よく目に見えている現象であるが、特別の注意を払うことなく生活している人は多い。筆者もその一人であり、正直なところこれまで特に濡れ性に関心を持っていなかった。ところが、PEM 形燃料電池内の水分管理問題を対象として研究をはじめたところ、炭素繊維で構成されている拡散層 (GDL) 内の凝縮水挙動問題に当然ながら遭遇することとなった。拡散層は多くの場合、疎水性処理がなされているが、親水性の方が良好な性能を示すという報告もあったりして、この度合いの制御は極めて重要である。また、拡散層は多孔質構造であるためにガス流路に比べて気体が流動しにくいと想像していたが、凝縮水の量によってはむしろ疎水性の高い拡散層内の方が水が少なく、流路よりも拡散層内を気体が流動していると思われる現象が見出されたりしている。

こうした私個人の最近の興味から編集委員会において本特集号の提案を行ったところ、今回寄稿頂いた7名の方に執筆をお願いすることとなった。

まず、濡れ機構に関する基礎的な解説として、

九州工業大学の長山先生および鶴田先生に、接触角に対する従来の巨視的記述の他、近年進められている分子動力学法による研究を紹介頂いた。また併せて、固液界面の濡れ性がマイクロ・ナノスケールの熱・物質輸送に及ぼす影響についても解析例を紹介頂いた。つづいて、大阪市立大学の加藤先生に、接触履歴の重要性ならびに前進接触角と後退接触角に関する基礎的な理論について解説頂いた。また接触角よりも計測の容易な転落角について研究結果を紹介頂き、様々な表面の性状評価法として期待できることを解説頂いた。

次に、濡れ性を制御する手法および応用技術として、まず東京海洋大学の賞雅先生に放射線照射による濡れ性の制御手法について解説頂いた。この技術は濡れ性の制御のみならず、金属材料の防食にも利用されている。九州大学の高田先生は超親水面や超撥水面における液膜や液滴の蒸発・沸騰に関する一連の研究を行っており、今回、プラズマ照射による濡れ性制御手法について解説頂いた。また、北海道大学の辻井先生には微細なフラクタル表面形状によって超撥水性の実現が可能であることを解説頂き、その応用によって汚れの付かない屋根や壁、あるいは自動車や航空機の実現が可能であることを説明頂いた。最後に、首都大学東京の諸貫先生に半導体プロセスを応用した微細加工技術による濡れ性の制御について解説頂いた。現在行われている転写の原理に基づくトップダウン的なプロセスから、将来は自己組織的ボトムアッププロセスによる安価で大規模な表面処理技術の可能性についても言及頂いた。

以上、濡れ性に関する理論と応用技術を本特集にまとめましたので、読者の関心を引くことができれば幸いです。最後になりましたが、年末のご多忙の中にもかかわらず、快くご執筆いただきました皆様に心よりお礼申し上げます。

分子動力的視点からみた固液界面の濡れ機構

Wetting Behavior of the Solid-Liquid Interface Based on Molecular Dynamics Studies

長山 暁子, 鶴田 隆治 (九州工業大学)

Gyoko NAGAYAMA, Takaharu TSURUTA (Kyushu Institute of Technology)

e-mail: nagayama@mech.kyutech.ac.jp

1. はじめに

固液界面における濡れ問題は、固体・液体・気体の三相複合現象であり、固体表面に液体が付着する性質、いわゆる固液界面の濡れ性は、接触角という巨視的なパラメータで表される。その値は、液体と固体の組み合わせによって変化し、また、同じ組み合わせでも表面の状態に大きく依存する。これは液体が固体に接触すると、界面条件に応じてエネルギー的に一番安定な状態になるように接触角が変化するためである[1-5]。これをミクロな視点からみれば、液体分子の配置が固体分子と液体分子の相互作用によって変化する空間のエネルギー分布に関連して決まるものと考えられる[6-8]。

界面を化学的または物理的に処理することによって接触角、すなわち、固液界面の濡れ性を制御する手法が多く報告されている。そのうち、藤島らが発見した酸化チタンコーティングによる超親水化現象[9, 10]や、辻井らが開発したフラクタル構造表面の撥水効果がよく知られている[11-13]。また、近年では、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術や微細加工技術の普及によって、固体表面に微細な凹凸構造を形成し、その空間スケールをミクロまたはナノオーダーで制御することにより、表面の濡れ性を変化させる技術が注目されている。たとえば、諸貫らはシリコン基板表面上に種々の規則的なテクスチャ構造を形成し、接触角のヒステリシスに及ぼす影響を示した[14]。高橋はシリコン表面に作成したランダムなポラス構造による疎水性の強化を確認した[15]。また、細野らはガラス基板上に作製したナノピンを用いた超撥水性面を形成することによって、 178° の接触角を得ている[16]。

固液界面の濡れ性制御技術の新しい進展とともに、応用技術への期待と関心が高まっている。沸騰伝熱においては、高田らは超親水面や超撥水面における液膜や液滴の蒸発・沸騰に関する一連の

実験研究を行い、興味深い知見を得ている[17, 18]。同じく、永井[19]や光武・門出[20]などの研究もある。一方、対流伝熱に関し、ナノ多孔質層による伝熱促進効果が功刀らにより報告されている[21, 22]。筆者らはナノ微細構造によって界面の濡れ性が変化することに注目し、伝熱促進効果とナノスケールの濡れ現象との関連について調べている。

本稿では、固液界面の濡れ機構について、接触角に対する従来の巨視的記述を概説し、近年進めている分子動力学法 (Molecular dynamics: MD) による研究を紹介する。また、固液界面の濡れ性がマイクロ・ナノスケール熱・物質輸送に及ぼす影響についてもいくつかの解析例を紹介したい。

2. 平滑面の接触角に関する記述法

2.1 Young の式

図1に示す平坦な固体面の濡れ性については、液滴の接触角を用いたマクロな評価方法として、1805年に発表された Young の式が知られている[23]。

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta_y = 0 \quad (1)$$

ここで、 γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} は、それぞれ固気、固液、気液の間の表面張力あるいは界面エネルギーを表し、接触角は固・気・液の界面エネルギーのつりあいで表現される。「ぬれと表面張力」については、本誌2004年1月号「伝熱学・熱流体力学における

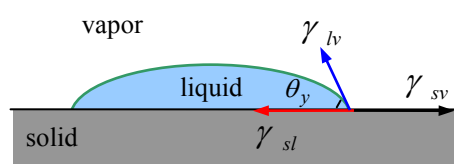


Fig. 1 Young's equation of contact angle.

『のどの小骨』を流し込む」特集に高田が明快に解説している[4].

2.2 分子動力学による接触角の表現法

分子動力学の視点からの濡れ性についての検討は、濡れ現象のメカニズムに対する本質的な理解を与えることができると考える。

まず、先駆的な分子動力学解析を行った丸山らの研究を紹介したい[6-8]. 図1に示す固体面に液滴が付着した場合を分子動力学シミュレーションの計算系と考える. 最も単純なレナード・ジョーンズ (Lennard-Jones : LJ) ポテンシャルを用いた場合、固体面における液滴の接触角はポテンシャル関数のパラメータで表現することができる. 用いた固液間ポテンシャル関数に依存するが、接触角は1つの液体分子が固体面から受ける積分表面ポテンシャルの深さに比例することを明示した. また、より現実的な場合として、プラチナ固体表面上の水の液滴の分子動力学シミュレーションを行っている. 水分子間に SPC/E (Extended Simple Point Charge) ポテンシャル、水分子とプラチナ原子の間には Zhu-Philpott らが作成したポテンシャルを用いた. プラチナ表面に一層の水分子が吸着されて液膜となり、その液膜の上に水の液滴が接触していることを示した. このように吸着層の上に形成された液滴の接触角については、ミクロスケールにおける理論構築が今後必要であろう.

筆者らは、次式に示す擬レナード・ジョーンズポテンシャル関数で固液間の相互作用を表現した[24, 25].

$$\phi_{sl}(r_{ij}) = 4\alpha\epsilon_{sl} \left[\left(\frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^{12} - \beta \left(\frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

ここで、 ϕ_{sl} は固液分子間ポテンシャル、 r_{ij} は分子iとj間の距離、LJポテンシャルパラメータの σ_{sl} と ϵ_{sl} は、液体と固体分子のそれぞれの値を Lorentz-Berthelot 則に基づき、 $\sigma_{sl} = (\sigma_l + \sigma_s)/2$ (the Lorentz rule), $\epsilon_{sl} = \sqrt{\epsilon_l \epsilon_s}$ (the Berthelot rule) で与えた. なお、ポテンシャル井戸の深さを Berthelot 則で表す際、過大に評価されることが知られているため[26, 27], 係数 α を用いて調整する. $\alpha = 0.14$ ($= \sqrt{\epsilon_l/\epsilon_s}$) にすると、固液分子間ポテンシャル井戸の深さは液・液分子と同様になる. また、係数 β を用いて固液分子間ポテンシャルの斥力項を調整するのも非常に有効な方法である[28-30]. そこで、式(2)に係数 α と β の両方を用いることにした. 液体に Ar 分子、固体に Pt 原子を用いた場合、図2に示すように、超親水面から超撥水面まで、異なる固液界面エネルギーを実現できる. α と β を小さく設定することは、固液間の相互作用が弱まる方向に向かうことになる. 液滴が完全に固体面に濡れて液膜となるのは、(a)から(c)の場合であり、中でも、(a)が最も強い固液相互作用を持ち、超親水面とみなすことができる. (d)の場合は、固液界面に液滴が形成され、部分濡れとなったが、接触角が 90° より小さく、従来の定義に従えば親水面となる. なお、(e)は撥水面、(f)は濡れない表面を現している.

3. 表面構造を持つ固液界面の接触角

3.1 Wenzel の式

Young の式は理想的な平滑面における接触角の表現法であり、実際の表面は粗さを持つため、固液界面の接触角を評価・制御するには、表面構造による形状変化の影響を考慮する必要がある.

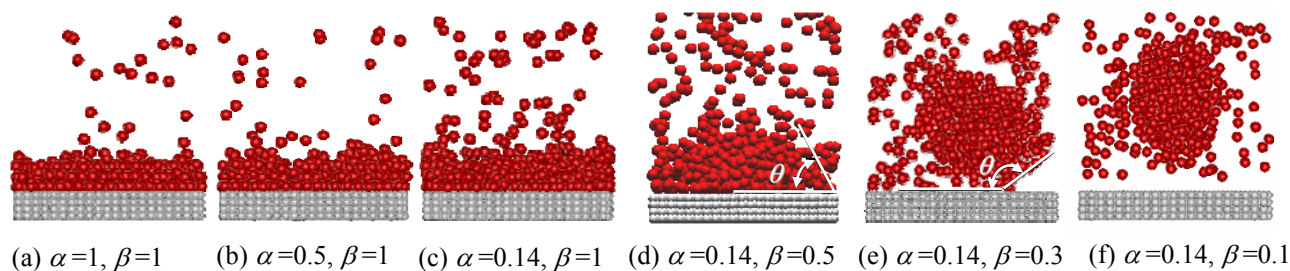


Fig. 2 Solid-liquid interface wettability and potential parameters α and β of Eq. (2).

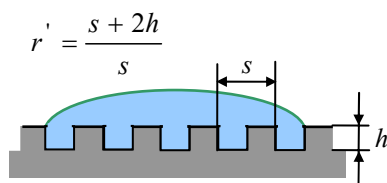


Fig. 3 Wenzel's equation of contact angle.

図3に示すのは、1936年にWenzelが提案したモデルである。表面に物理的な凹凸が存在している場合を対象とする。ここでは、液体が表面凹凸の隙間を完全に濡らすと考え、接触角は表面構造のパラメータ r' を用いてYoungの接触角を修正する形となる。

$$\cos \theta_w = r' \cos \theta_y \quad (3)$$

ここで、 $r' = \frac{s+2h}{s}$ は構造表面と平滑面の表面積

の比率を表し、固液界面の増大割合を示す。 s は表面構造のピッチで、 h はその高さである。 r' が最小値1になる場合は、Youngの式に帰着する。 r' が1より大きい場合は、接触角が 90° 以下である親水面では、親水性がもとより増す傾向になり、 90° 以上の疎水面では疎水性をさらに強化することになる。すなわち、Wenzelモデルによれば、表面構造による表面積の増加率を増やせば、もとの親水性あるいは疎水性を強化することになる。

3.2 Cassie-Baxter の式

Wenzelの式に対して、化学的に不均一な表面構造を対象としたモデルに、1944年に発表されたCassie-Baxterモデルがある。Cassie-Baxterモデルは、もともと異なる材質が混在する凹凸のない平坦な複合表面を対象とするが、撥水性を高める条件の一つとして、表面構造の空隙に空気をトラップし、空気と固体の複合表面を対象とする場合を想定して、次式がしばしば用いられる。

$$\cos \theta_c = \Phi \cos \theta_y + (1 - \Phi) \cos 180^\circ \quad (4)$$

図4に示すように、Cassie-Baxterの式は表面構造の隙間の割合を $\Phi = b/s$ で表し、液体は隙間に濡れない状況にある。式(4)に基づいて、微細構造の先端をできるだけ小さくして(Φ を減少させることによって右辺第一項の影響を小さくする)作成

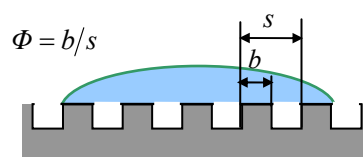


Fig. 4 Cassie-Baxter's equation of contact angle.

したポーラスシリコン[15]やナノピン[16]のような超撥水面が開発されている。

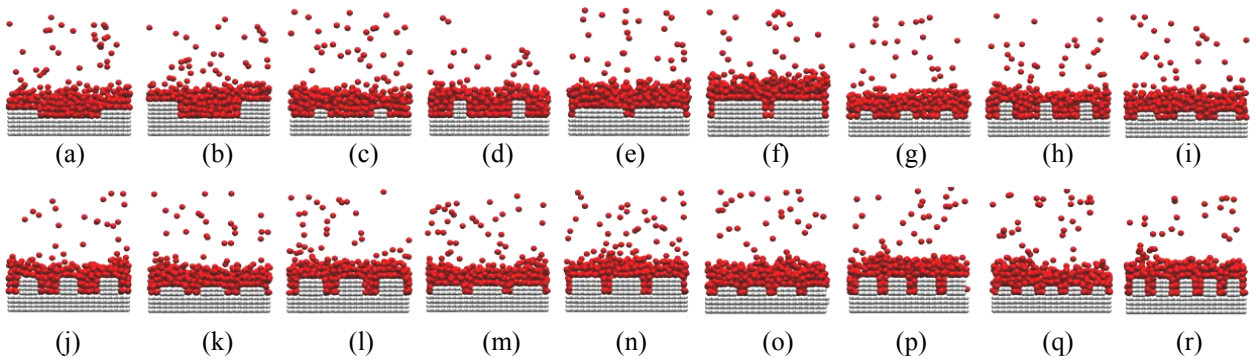
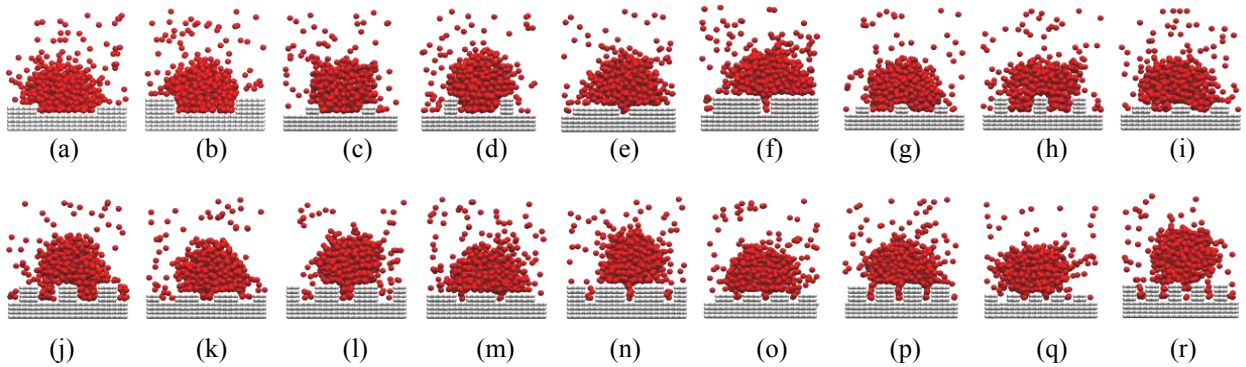
ここで、Cassie-Baxterの式では構造の高さ h の影響を考慮していないことと、Wenzelの式は表面構造の凸部の幅 b の影響を考慮していないことに注意したい。また、式(3)の r' と式(4)の Φ は表面構造の寸法の比であり、 b 、 s と h はマクロスケールであろうが、ナノスケールであろうが、接触角度が変化しないこととなる。さらには、実際の表面には、液体が表面構造の空隙に完全に濡れる状況(図3)と濡れない状況(図4)との中間にあることも考えられる。

3.3 分子動力学法によるナノ構造面 [33]

ナノ微細構造の寸法と固液界面の濡れ性の関連を明らかにするため、筆者らは、凸幅・ピッチ・高さをパラメータとしたナノ微細構造面における液滴を対象としたMDシミュレーションを行った。計算条件として、凸幅はおおよそ0.6~2.8nm、ピッチは1.1~5.8nm、高さは0.5と0.9nmを設定した。なお、解析方法は2.2節で述べた筆者らの方法とほぼ同様であるため、ここでは省略する。

平面では完全に濡れる条件(図2(c))に対して、界面をナノ構造化した場合のスナップショットを図5に示す。ナノ微細構造を持つ固体壁面のいずれも平滑面の場合とほぼ同じく、液体分子が完全に固体面を濡らす結果となった。ナノ構造物間の凹幅は異なっているにもかかわらず、液体分子が隙間なく浸透している。これらの場合は、接触角がすべて0となり、ナノ微細構造による接触角の変化が顕著に現れないものとする。この特徴はWenzelおよびCassie-Baxterの式では表現できない。

部分濡れ面(図2(d))をナノ構造化した場合のスナップショットを図6に示す。平面の液滴の接触角は 60° 前後であるが、ナノ微細構造面の接触角がいずれも平滑面より大きくなり、固液界面が疎水化される結果となった。特に、凹幅 $s-b$ や凸


 Fig. 5 Snapshots of the structured surface with $\alpha=0.14$, $\beta=1$ (hydrophilicity).

 Fig. 6 Snapshots of the structured surface with $\alpha=0.14$, $\beta=0.5$ (hydrophobicity).

幅 b が液体分子直径と同じ程度になると、接触角が最も大きくなりやすい状況になることが分かった。ここで、前述の Wenzel の式によれば、ナノ構造化することによって、接触角がさらに小さくなることから、Wenzel の式との不一致は明白である。また、構造物の隙間にある液体の存在を含め、Cassie-Baxter の式との不一致が図 7 より確認できる。すなわち、構造物の凸部がピッチの半分以下を占める ($\Phi < 0.5$) 場合、Cassie-Baxter モデル

と MD 結果とが一致せず、MD 結果は $\Phi = 0.5$ に対して左右対称になる。なお、 Φ が 0 および 1 の場合は表面構造がなく、MD 結果が平面と同じ接触角になることが確認できる。

以下に、MD の解析結果を用いて新たな接触角の表現法への試みを紹介する。凹部内の液体分子の充填率 f を用いて凹部における液体分子の濡れ度合いを表す。凸部と凹部を合わせた液体分子が固体に接触した面の割合が Φ_s で、液体が固体に接触しない面の割合が Φ_v とすると、

$$\Phi_s = \frac{b + (s - b + 2h)f}{s} \quad (5-a)$$

$$\Phi_v = \frac{(s - b + 2h)(1 - f)}{s} \quad (5-b)$$

接触角に関する次の修正式を得る。

$$\cos \theta_r = \Phi_s \cos \theta_y + \Phi_v \cos 180^\circ \quad (6)$$

式(6)は、図 7 のように、MD 結果とよく一致しているが、凹部内の分子充填率 f に基づいた半経験的な表現であり、より一般的な表現法の構築が今後の課題である。

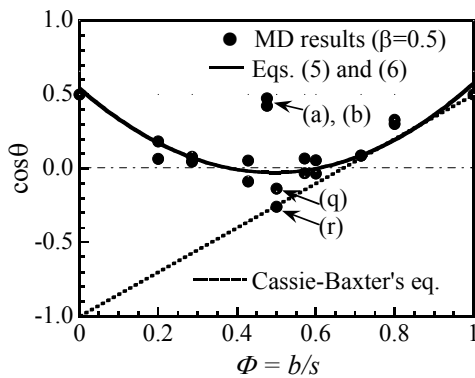


Fig. 7 Comparisons between MD results and the Cassie-Baxter's equation.

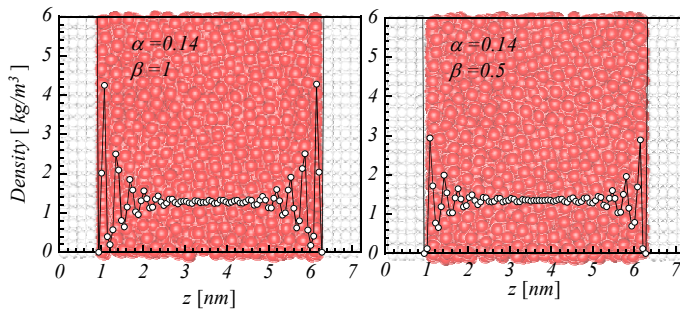


Fig. 8 Snapshots and density distribution of nanochannel flow in equilibrium states.

4. 固液界面の濡れ性と界面抵抗

4.1 固液界面の濡れ性と界面構造

近年の半導体製造技術をベースにした微細加工技術の進歩は、 μm または nm オーダの流体機械や流体センサの製作を可能にし、それらの代表寸法は、固液界面の分子間相互作用の影響が現れる極めて小さいスケールに近づいている。このような小さな系では、固液界面の濡れ性が重要な役割を果たす。これまでに、ナノ空間における流動現象の分子動力学シミュレーション研究は数多く行われた[34-44]が、固液界面濡れ性との関連に注目した研究は少なく、ここでは、筆者らの研究例[24, 25]を中心に紹介する。

2.2 節と同様の分子間ポテンシャルモデルを用いて、間隔約 5.5nm のナノチャンネルに飽和状態に近い L-J 流体を満たした。図 8 には、完全濡れ面 (図 2(c): $\alpha=0.14, \beta=1$) と部分濡れ面 (図 2(d): $\alpha=0.14, \beta=0.5$) の例ではあるが、解析系のスナップショットとともに密度分布を示す。完全濡れ面の壁面近傍では、流体分子が規則的に並んだ solid-like な性質[34, 35]を示し、バルク域より数倍も大きい密度のピークを繰り返すような特徴が見られる。部分濡れ面の場合は、同じ界面構造が見られるが、密度のピークが比較的低くなっている。この Solid-like 液体構造は、界面親水性が強ければ強いほど顕著に現れ、固液界面層の厚みを増す効果となる。

4.2 固液界面における流動抵抗

図 8 の解析系のナノチャンネルの一端から駆動力を加えて流れを生じる解析を行った。なお、駆動力を加えて流れが生じて、4.1 節で述べた界面構造が維持されることを確認している。

同じ駆動条件において、異なる界面濡れ性を持

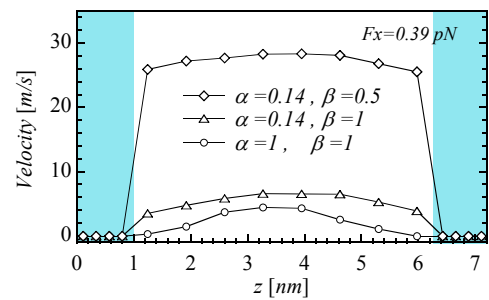


Fig. 9 Effect of surface wettability on velocity profiles of pressure driven flow.

つナノチャンネル内流動の速度分布を図 9 に示す。最も流速が低いのは、超親水面 (図 2(a): $\alpha=1, \beta=1$) であり、速度分布の形状は従来の放物線状となっている。流路中心部に比較的低い流速となるが、固液界面においては速度が 0 となり、すべりなし (no-slip) 境界条件が成り立っている。中間にあるのは、親水性が比較的弱い完全濡れ面 (図 2(c): $\alpha=0.14, \beta=1$) である。流路中心部の流速は超親水面より大きくなっており、固液界面にすべり速度が生じていることが確認できる。また、すべり速度および中心部流速が最も大きいのは、部分濡れ面 (図 2(d): $\alpha=0.14, \beta=0.5$) であり、その形状は平坦な速度分布となっている。図 9 より、固液界面を疎水化することによって、流動抵抗を低減できることが分かった。これは、実験結果とも定性的に一致している[45-48]。

4.3 固液界面における熱抵抗

図 8 の解析系の固体壁を異なる温度に制御し、高温面と低温面を設けることによって、ナノチャンネルに熱流 (Heat flow) が生じる解析を行った。同じ温度差に対して、異なる界面濡れ性を持つナ

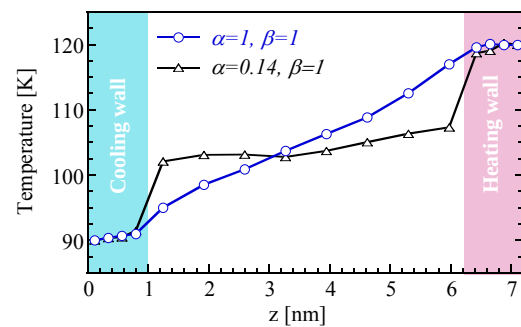


Fig. 10 Comparisons of surface wettability on temperature profiles of heat flow for hydrophilic surfaces (surface with $T_H=120\text{K}$ and $T_C=90\text{K}$).

ノチャンネル内の温度分布を図 10 に示す。超親水性面（図 2(a): $\alpha=1, \beta=1$ ）と親水性が比較的弱い完全濡れ面（図 2(c): $\alpha=0.14, \beta=1$ ）との比較より、固液界面における熱抵抗が親水性を強化すればするほど低減できることが分かる。特に、固液界面の境界条件について、超親水面では速度・温度ともに連続することとなるが、親水性が弱まる方向になると、速度・温度ともに不連続的に変化することとなる。

4.4 固体面上における気液界面の界面抵抗

沸騰を含め、蒸発や凝縮現象においては、気液界面での輸送機構が主たる因子となることは少なく、液体側の熱伝導抵抗や、気体側の拡散抵抗が中心であることが多い。核沸騰の限界熱流束や遷移沸騰現象においても、界面輸送機構が影響を及ぼすことは少ないと考えられる[49]。しかし、対象がナノ・マイクロスケールへとシフトしていくと、例えば、図 11 に示す極薄液膜が対象になると、その輸送機構については気液界面の重要性は高くなると考えられる。非常に薄い液膜が固体面から受ける影響を記述するために、Hamaker 定数を導入して表される *disjoining pressure* が良く用いられているが、なかなか理解しにくい面がある。

図 12 に示す解析系に、4.3 節と同様な手法で壁面に温度差を与え、下部の加熱面上の液膜の蒸発挙動に注目した。固体壁を超親水性面（図 2(a): $\alpha=1, \beta=1$ ）とした場合、流体分子（Ar）直径で無次元化した液膜厚みに対する蒸発の質量流束を図 12 の右側に示す。3~4 分子層よりも厚い液膜であれば固体壁の影響がなく、これまでのマクロ域に対応した界面輸送量から推定できるが、これより薄い液膜になると固体壁からの影響を強く受け、

蒸発量も減少することになる。固体壁と吸着状態にある液膜については、蒸発に必要な活性化エネルギーと液体の蒸発潜熱に加えて[50]、脱着するためのエネルギーがエネルギー障壁に加わり、気液界面の蒸発輸送量を減少させることと考えられる。その機構を明らかにして、新たな気液界面輸送に関する理論に構築できればと考えている。

5. おわりに

固液界面の濡れ機構について、接触角の古典的理論モデル、および分子動力学シミュレーションの最近の研究を紹介した。また、固液界面の濡れ特性が界面近傍のミクロスケール輸送機構に及ぼす影響について、筆者らの初歩的な分子動力学的研究例を挙げた。今後は、濡れ制御の視点のみならず、その幅広い応用分野からも、固液界面の濡れ現象のミクロレベルの機構解明が期待され、ミクロからマクロへの橋渡しとなる理論構築が必要であると考えているところである。

参考文献

- [1] 小野周, 表面張力, 共立出版 (1976).
- [2] 丸井智敬, 村田逞詮, 井上雅雄, 桜田司, 表面と界面の不思議, 工業調査会 (1995).
- [3] 吉田英生, 表面張力, 日本機械学会熱工学講演会講演論文集, (2001) 657.
- [4] 高田保之, むれと表面張力, 伝熱, **43-178** (2004) 43.
- [5] Blossey, R., Self-cleaning surfaces - virtual realities, *Nature Mater.*, **2** (2003) 301.
- [6] <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/papers/papersj.html>

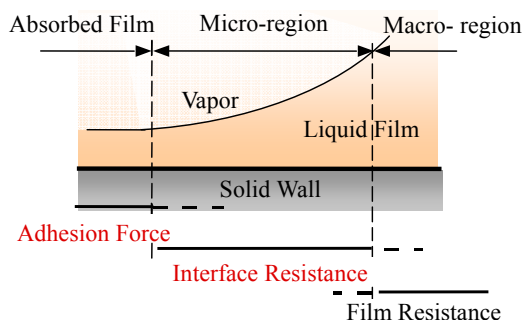


Fig.11 Macroscopic sketch of liquid film on solid surface.

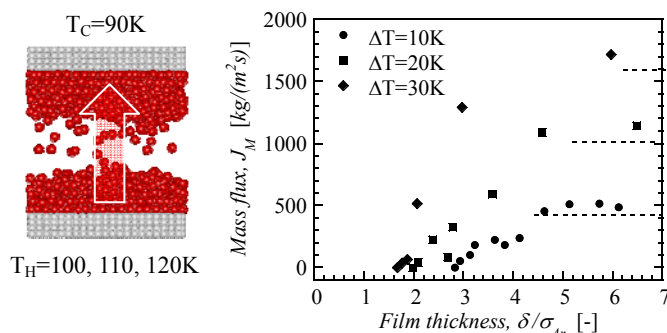


Fig.12 Effects of solid surface on interface mass transfer of ultra thin liquid film.

- [7] 丸山茂夫, 木村達人, 泡のマイクロシミュレーション (分子動力学法による気泡核発生および成長), 泡のエンジニアリング, (2005) 349.
- [8] 木村達人, 丸山茂夫, 固体面上の凝縮核生成の分子動力学シミュレーション, *Therm. Sci. Eng.*, **9-3** (2000) 7.
- [9] Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., *TiO₂ Photocatalysis*, BKC, Inc. (1999).
- [10] 橋本和仁, 藤島昭, 酸化チタン光触媒のすべて, *CMC* (1998).
- [11] 辻井薫, 固体表面の濡れとフラクタル構造, *トライボロジスト*, **44-12** (1999) 941.
- [12] Shibuichi, S., Onda, T., Satoh, N. and Tsujii, K., Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 19512.
- [13] Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N. and Tsujii, K., Super-water-repellent fractal surfaces, *Langmuir*, **12-9** (1996) 2125.
- [14] 諸貫信行, 高山明典, 金子新, 濡れ性制御のためのテクスチャ設計, 日本機械学会論文集 B 編, **70 - 693** (2004) 1244.
- [15] Takahashi, K., Porous silicon as a superhydrophobic microchannel surface, *Proc. 1st Int. Symp. Micro Nano Tech.*, (2004) No. XXX I -2-03.
- [16] Hosono, E. et al., Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process, *J. Am. Chem. Soc.*, **127-39** (2005) 13458.
- [17] 日高澄具, 山下秋満, 高田保之, 濡れ限界温度に及ぼす接触角の影響, 日本機械学会論文集 B 編, **71 - 709** (2005) 2309.
- [18] 高田保之, 日高澄具, 山本弘志, 中村匡亨, 増田正孝, 伊藤猛宏, 液滴の蒸発に関する接触角の効果, 日本機械学会論文集 B 編, **68 - 671** (2002) 1911.
- [19] 永井二郎, 濡れ性と沸騰現象の関連性について, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, **III** (2006) 759.
- [20] 光武雄一, 門出政則, スプレーによる高温面の濡れ開始温度特性, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, **III** (2006) 767.
- [21] Kunugi, T., Heat transfer enhancement by nano-scale structure formed on surface: experimental and molecular dynamics study, *Proc. 1st Int. Symp. Micro Nano Tech.*, (2004) No. XXV II -3-01.
- [22] Kunugi, T. and Muko, K., New heat-exchange and heat-transfer methods between solids and fluids, Patent# 2002-297088 (2002), JP.
- [23] Young, T., An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Trans. Royal Soc. London*, **95** (1805) 65.
- [24] Nagayama, G. and Cheng, P., Effects of interface wettability on microscale flow by molecular dynamics simulation, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **47** (2004) 501.
- [25] Nagayama, G., Tsuruta, T. and Cheng, P., Molecular dynamics simulation on bubble formation in a nanochannel, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **49** (2006) 4437.
- [26] Yezdimer, E.M., Chialvo, A.A. and Cummings, P.T., Examination of chain length effects on the solubility of alkanes in near-critical and supercritical aqueous solutions, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 841.
- [27] Delhommelle, J. and Millie, P., Inadequacy of the Lorentz-Berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation, *Mol. Phys.*, **99-8** (2001) 619.
- [28] Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B. and Wakeham, W. A., *Intermolecular forces*, Clarendon Press, Oxford (1981).
- [29] Barrat, J. and Bocquet, L., Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface, *Phys. Rev. Lett.*, **82-23** (1999) 4671.
- [30] Cieplak, M., Koplik, J. and Banavar, J. R., Boundary conditions at a fluid-solid interface, *Phys. Rev. Lett.*, **86-5** (2001) 803.
- [31] R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.*, **28-8** (1936) 988.
- [32] Cassie, A. B. D. and Baxter, S., Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944) 546.

-
- [33] 椎木誠一, 長山暁子, 鶴田隆治, ナノ微細構造面の濡れ挙動と接触角, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, **III** (2005) 763.
- [34] Bitsanis, I., Magda, J. J., Tirrell, M. and Davis, H. T., Molecular dynamics of flow in microscopes, *J. Chem. Phys.*, **87-3** (1987) 1733.
- [35] Ruckenstein, E. and Rajora, P., On the no-slip boundary condition of hydrodynamics, *J. Colloid Interface Sci.*, **96** (1983) 488.
- [36] Sokhan, V. P., Nicholson, D. and Quirke, N., Fluid flow in nanopores: An examination of hydrodynamic boundary conditions, *J. Chem. Phys.*, **115-8** (2001) 3878.
- [37] Somers, S. and Davis, H. T., Microscopic dynamics of fluids confined between smooth and atomically structured solid surface, *J. Chem. Phys.*, **96-7** (1992) 5389.
- [38] Travis, K.P. and Gubbins, K.E., Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores, *J. Chem. Phys.*, **112-4** (2000) 1984.
- [39] Ding, X.D. and Michaelides, E.E., Kinetic theory and molecular dynamics simulations of micro- scopic flows, *Phys. Fluids*, **9-12** (1997) 3915.
- [40] Khare, R., Keblinski, P. and Yethiraj, A., Molecular dynamics simulations of heat and momentum transfer at a solid-fluid interface: Relationship between thermal and velocity slip, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **49** (2006) 3401.
- [41] Voronov, R., Papavassiliou, D. V. and Lee, LL., Boundary slip and wetting properties of interfaces: Correlation of the contact angle with the slip length, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 204701.
- [42] Galea, T. M. and Attard, P., Molecular dynamics study of the effect of atomic roughness on the slip length at the fluid-solid boundary during shear flow, *Langmuir*, **20** (2004) 3477.
- [43] Ohara, T. and Torii, D., Molecular thermal phenomena in an ultrathin lubrication liquid film of linear molecules between solid surfaces, *Microscale Thermophysical Eng.*, **9** (2005) 265.
- [44] Ohara, T. and Torii, D., Molecular dynamics study of thermal phenomena in an ultrathin liquid film sheared between solid surfaces: The influence of the crystal plane on energy and momentum transfer at solid-liquid interfaces, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 214717.
- [45] Tretheway, D. C. and Menhart, C. D., Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls, *Phys. Fluids*, **14-3** (2001) L9.
- [46] Zhu Y. and Granick S., Rate-dependent slip of Newtonian liquid at smooth surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 096105.
- [47] Watanabe, K., Yanuar and Udagawa, H., Drag reduction of Newtonian fluid in a circular pipe with a highly water-repellant wall, *J. Fluid Mech.*, **381** (1999) 225-238.
- [48] Hasegawa, M., Yabe, A., Matsumoto, S. and Nariai, H., Drag reduction and thermal behavior of nanoscale concave-convex surfaces, *Therm. Sci. Eng.*, **7-6** (1999) 133.
- [49] Zhao, Y. H., Masuoka, T. and Tsuruta, T., Unified theoretical prediction of fully developed nucleate boiling and critical heat flux based on a dynamic micro layer model, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **45** (2002) 3189.
- [50] Nagayama, G. and Tsuruta, T., A general expression for the condensation coefficient based on transition state theory and molecular dynamics simulation, *J. Chem. Phys.*, **118-3** (2003) 1392.
-

接触角履歴と傾斜板上の液滴の転落について

On the Contact Angle Hysteresis and the Sliding Down
of a Liquid Droplet on Inclined Surfaces

加藤 健司 (大阪市立大学)

Kenji KATO (Osaka City University)

e-mail: kato@mech.eng.osaka-cu.ac.jp

1. はじめに

固体と液体のぬれは、凝縮や沸騰伝熱を始め、様々な分野の問題に影響を及ぼす因子の一つである。特にマイクロスケールの流動や伝熱の問題では、表面張力や界面現象の重要度が増すため、ぬれ機構の正確な把握が望まれる。固液のぬれやすさは、一般に固液間の接触角の値を用いて評価される。通常の固体面では、あらさや汚れなどの不均質が原因となり、液体の移動方向に依存する 2 つの接触角、すなわち前進接触角と後退接触角が現れることが知られている。ぬれ挙動が関連する現象を具体的に考察するには、こうした接触角の履歴現象を考慮に入れる必要がある。ここでは、履歴現象の機構を、ぬれ挙動に伴う不可逆的な消散に着目したモデルに基づいて説明する。また、履歴現象が影響をもつ力学現象の例として、傾斜平板上の液滴の転落を取り上げ、転落の生じるメカニズムについて考察を行う。

2. 接触角の履歴現象

2.1 Young-Dupre の方程式と見かけの平衡接触角 図 1 は、液滴の接触角を模式的に表したものである。接触角 $\theta_E (0^\circ \sim 180^\circ)$ は、固気液 3 相の接触線(図の C)上において、固体面と液体表面の間の角度として定義される。接触線 C 上には、固体、液体の表面張力 σ_S , σ_L ならびに固液の界面張力 σ_{SL} が、それぞれの表面・界面の面積を小さくする方向に作用する。紙面に垂直方向単位長さ当たりの、固体面接線方向への力の釣り合いから、次式が導かれる。

$$\sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cos \theta_E \quad (1)$$

上式を Young-Dupre の方程式と呼び、式(1)を満たす θ_E を平衡接触角という[1]。式(1)は、エネルギー平衡の立場からも導かれる。図 2 は、接触線 C が Δx だけ可逆的に右方に移動した場合の各界面

積の変化を模式的に表したものである。界面張力が単位面積当たりの自由エネルギーであることに注意すると、 Δx の移動による、紙面に垂直方向単位長さあたりの系のエネルギー変化 ΔE は次式のように書ける。

$$\begin{aligned} \Delta E &= (\sigma_S - \sigma_{SL}) \Delta x - \sigma_L \cdot \Delta x \cos \theta_E \\ &= (\sigma_S - \sigma_{SL} - \sigma_L \cos \theta_E) \cdot \Delta x \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、液体表面積は $\Delta x \cos \theta_E$ だけ減少することに注意されたい。系が平衡状態にあるとき、上式の $\Delta E=0$ となることから、再び式(1)を得ることができる[2]。エネルギー的な観点から Young-Dupre の方程式(1)を考えたとき、左辺は接触線が移動して、単位面積の固液界面を乾かして固気界面に置き換えた際のエネルギー変化(浸漬仕事)を表しており、その値が右辺の液体の表面張力と接触角より計算できることを示している。

Young-Dupre の式(1)が成立するのは、化学的に均一(異分子の吸着等がない)かつ分子レベルで滑らかな理想的な固体表面に限られている。我々が日常扱う固体面には、あらさや汚れなどの不均質部分が必ず存在するため、式(1)を直接用いること

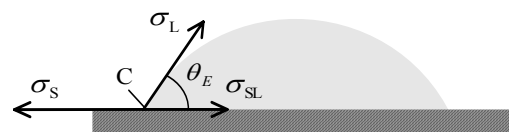


図 1 平衡接触角と界面張力

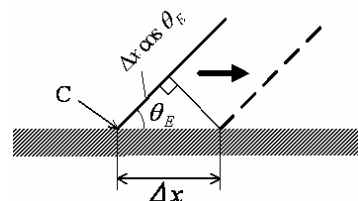


図 2 接触線の移動による界面積の変化

はできない．ここでは，平衡接触角 θ_E が位置によって変化する一般的なあらさ面を考える．接触線の移動が可逆的に起こる場合には，上と類似のエネルギー平衡の観点から，次の見かけの平衡接触角 θ_{Ea} を考えることができる．

$$\cos \theta_{Ea} = \iint \cos \theta_E ds = r \sum_i A_i \cos \theta_{Ei} \quad (3)$$

式(3)最初の等号後の積分は，あらさ面の各微小面積要素 ds について，見かけの単位面積にわたる総和を表す． r は滑らかな面に対するあらさ面の面積増加率($r>1$)， A_i は，表面を覆う種々の化学種のうち， i 番目のものが占める面積割合を表している．式(1)を参照すれば，上式に液体の表面張力 σ_L を乗じた値が，見かけの単位面積あたりの浸漬仕事となることが理解できる．すなわち，ぬれに伴う可逆的なエネルギー変化を，式(1)の θ_E の代わりに θ_{Ea} を用いて求めることができる．式(3)において，固体面が均質な材質(θ_{Ei} が一定)で覆われている場合の見かけの接触角を Wenzel の接触角といい， $r=1$ の滑らかな面の場合を Cassie の接触角と呼んでいる[3]．

2.2 接触角の履歴現象 式(3)は，接触線の移動に伴う歪みや不可逆性がない場合に成り立つ関係であり，通常は式(3)の接触角は観察されない．一般に，接触線の移動方向に依存して，図3のような2種類の接触角が現れる．図3(a)のように，注射針からの液の注入で液滴が膨張し，接触線が広がって周囲固体面をぬらしていく場合に観察される接触角を接触角を前進接触角 θ_A ，逆に図3(b)のように，乾かす方向のものを後退接触角 θ_R と呼ぶ．

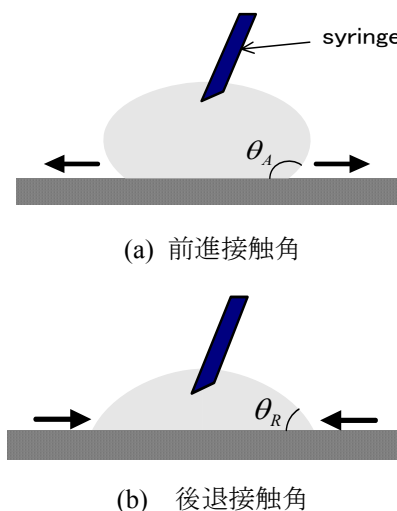


図3 接触角の履歴現象

この現象を，接触角の履歴現象と言う．液滴を固体面上に適当に置いたとき，接触角は上記2つの間の任意の角度を取ることができる．前進(後退)接触角は，接触線が移動を開始するときに現われる最大(最小)の接触角と考えることができる．

接触角の履歴現象は，固体面に付着した液滴や気泡の運動に対し，決定的な役割を及ぼす．例えば後述する傾斜平板上の液滴の転落を考えた場合，液滴が動き出す瞬間において，図7のように液滴の先端および後端にはそれぞれ前進接触角 θ_A および後退接触角 θ_R が現われる．このとき，図中の表面張力 σ_L (N/m)の斜面接線方向成分が，液滴にかかる重力を支えている．容易にわかるように，履歴現象がなく $\theta_A=\theta_R$ のときには，液滴は斜面にとどまることができず，微小な傾斜角度でも転落してしまう．接触角履歴の大きさが，液滴や壁面に付着した気泡の力学を支配している．こうしたぬれの力学的な現象を対象とする場合には， θ_A ， θ_R 両者の値を知る必要がある．

2.3 履歴現象のメカニズム 接触角の履歴現象は，固体面上に存在するあらさや不均質の影響によると考えられており，いくつかのモデルが提案されている．しかしながら，実験結果を完全に説明できるものはまだ完成されていない．ここでは，接触線が固体面上を移動する時に生じる不可逆的な消散に基づいた考え方について概説する[4]～[7]．

図4は，平板を液中よりゆっくり引き上げたとき，板に対し相対的に下方に移動する接触線の様子を模式的に示したものである．通常，接触線は3次元的に歪み，全体が一樣に準静的な連続運動をするのではなく，局所的に不連続なスティックスリップ(stick-slip)運動が観察される．すなわち，あらさの山や谷といった，接触線の移動に対して

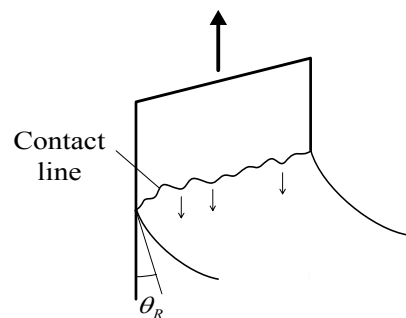


図4 接触線のスティックスリップ運動

抵抗の大きい箇所を通過するとき、局所的に接触線が一旦静止して変形した後、急激に解放されるような現象が現れる。接触線が3次的に変形すると、液体表面積が増加するため、余分な仕事量が必要となる。そのエネルギーは、上記のように接触線の移動に伴い、不可逆的に消散される。接触線の移動には、このような不可逆性に基づいた余分なエネルギーが必要となるため、可逆的な仕事量を基にした式(3)の接触角と異なる値が現われると考えられる。

図4のように平板を上向きに引き上げる場合を対象として、系のエネルギー平衡条件を考察する。このとき、接触線は平板に対して後退方向に移動するため、見かけの巨視的な接触角として後退接触角 θ_R が観測される。表面張力による下向きの力に逆らい、単位面積だけ板を引き上げるのに必要な仕事量は $\sigma_L \cos \theta_R$ で与えられる。系に与えられたこのエネルギーが使われる内訳を考えると、次の関係を書くことができる。

$$\begin{aligned} \sigma_L \cos \theta_R &= \sigma_L \iint \cos \theta_E ds + W_R \\ \therefore \cos \theta_R &= \iint \cos \theta_E ds + \frac{W_R}{\sigma_L} \end{aligned} \quad (4)$$

上式において、1行目右辺第1項は、式(3)で述べた可逆的な浸漬仕事である。また第2項 W_R は単位面積あたり、接触線の歪みを形成する仕事量を表す。接触線の歪みがもつ平均的なエネルギーは、接触線の移動中、変化しないと考えられる。言い換えれば、接触線の歪みは絶えず生成され、同時に同じ量だけ消滅している。したがって、上式右辺第2項は、単位面積あたり歪みが解放されるエネルギー消散量と考えることもできる。図4は、接触線が後退する場合であるが、前進時にも不可逆的に消散される正の W_A が存在する。後退・前進という接触線の移動1サイクルを考えたとき、どちらの移動方向でも起こる正の消散量の合計により、接触角履歴の大きさが決定される。接触角履歴について、次の関係が成立する。

$$\cos \theta_R - \cos \theta_A = \frac{1}{\sigma_L} (W_A + W_R) \quad (5)$$

Jansons および de Gennes らは、図5に示すように、固体面上にあらさや不均質部といったスポット状の欠陥領域を通過する接触線の移動を仮定し、

欠陥にピン止めされ接触線が歪むときの仕事量を算出した[4] [5]。具体的に上記 W_A や W_R の値を示したものとして意義深いものがあるが、欠陥がランダムかつ無数に存在する実際の表面で、こうしたエネルギーの評価を行うのは困難であり、見かけの前進・後退接触角を求めるには至っていない。

著者らは、接触線が移動するときの局所平衡条件を考え、系の平均的なエネルギー収支について検討した[6] [7]。図6のように、平衡接触角 θ_E が位置の任意関数であるあらさ面を対象とする。座標系として、 x , y および z 軸を、それぞれ平板に沿って上方向、平板に垂直方向およびスパン方向に取り、あらさ面の表面形状を $h(x, z)$ で表す。図6中の θ は、見かけの接触角 θ_R に対する局所の真の接触角である。 θ と局所平衡接触角 $\theta_E(x, z)$ の大小関係は、あらさ面上の位置によって変化する。このとき、あらさ面全体を次の2つの領域 I, II

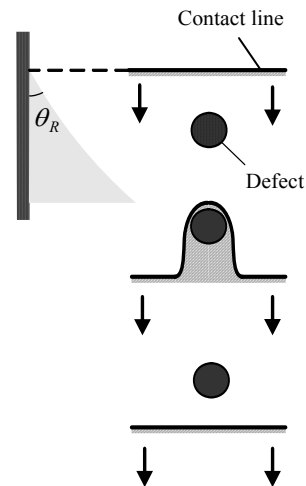


図5 接触線の移動に伴う歪みの形成と不可逆消散

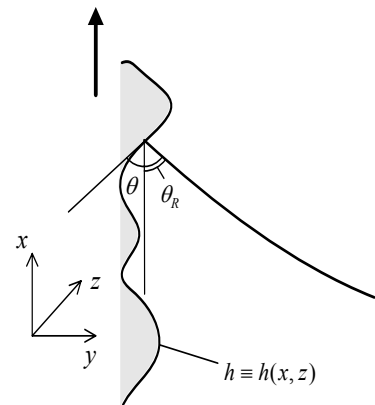


図6 接触線の付着状況

に分けて考える．

$$\theta \geq \theta_E \quad (\text{領域 I}) \quad (6a)$$

$$\theta < \theta_E \quad (\text{領域 II}) \quad (6b)$$

式(6)で表される領域 I および II を接触線が通過するときの仕事量，すなわち式(4)右辺の値について考察する．領域 I では，接触線は準静的に移動する． $\theta > \theta_E$ の場合には，接触線は一旦平板に対して静止し，平板とともに上方に引き上げられる．そして $\theta = \theta_E$ になった後，接触線は準静的な運動を開始する．したがって，接触線が領域 I を移動するとき，可逆的な浸漬仕事と歪み形成の仕事を考えることができる．一方，領域 II では，接触線の後退方向に式(1)の力の平衡条件が成り立たないため，接触線が有限速度で移動する場合がある．領域 II の接触線は領域 I に先行して後退移動するので，あらさ面接線方向の力 $\sigma_L \cos \theta$ による仕事の一部は，領域 I と II の間の接触線の歪みを形成するのに用いられる．領域 II を通過するとき，接触線がなす仕事量は，次式のように書くことができる．

$$\begin{aligned} \sigma_L \iint_{\text{II}} \cos \theta ds = \\ \sigma_L \iint_{\text{II}} \cos \theta_E ds + \sigma_L \iint_{\text{II}} (\cos \theta - \cos \theta_E) ds \end{aligned} \quad (7)$$

積分は，領域 II の微小面積要素 ds に対する総和を表す．上式右辺第 2 項が，可逆的な浸漬仕事を表す第 1 項からの付加量で，歪み形成に使用できる仕事量を表す．

接触線の移動に伴う上述の仕事量を考慮すると，式(4)のエネルギー平衡条件として，次式を得ることができる．

$$\begin{aligned} \sigma_L \cos \theta_R = \sigma_L \iint_{\text{II}} \cos \theta_E ds \\ + \sigma_L \iint_{\text{II}} (\cos \theta - \cos \theta_E) ds - W_n + W_{\text{dis}} \end{aligned} \quad (8)$$

上式右辺第 1 項は，領域 I, II 全体の浸漬仕事，第 2 項は領域 II における付加的な仕事量である．実際には，付加的な仕事がすべて歪み形成に使われるわけではない．式(8)右辺の W_n は，使用されない分を表している．また，右辺第 4 項は歪み形成に伴う全仕事量のうち，領域 II の付加的な仕事量以外の分を表す．式(8)より，式(4)で示した歪み形成に使われる仕事量 W_R は，次式のように表される．

$$W_R = \sigma_L \iint_{\text{II}} (\cos \theta - \cos \theta_E) ds + W_{\text{dis}} - W_n \quad (9)$$

ここで，図 6 のような θ と θ_R の幾何学的な関係から，次式を導くことができる．

$$\cos \theta ds = \left(\cos \theta_R - \sin \theta_R \frac{\partial h}{\partial x} \right) dx dz$$

$$\therefore \iint \cos \theta ds = \iint \cos \theta_R dx dz \quad (10)$$

上式中， $ds = \sqrt{1 + (\partial h / \partial x)^2 + (\partial h / \partial z)^2} dx dz$ である．

また，式(10)において， $\iint \frac{\partial h}{\partial x} dx dz = 0$ を用いている．式(10)より，式(8)は結局次式のように書くことができる．

$$\iint_{\text{I}} \cos \theta_R dx dz = \iint_{\text{I}} \cos \theta_E ds + \frac{1}{\sigma_L} (W_{\text{dis}} - W_n) \quad (11)$$

式(11)において， $(W_{\text{dis}} - W_n)$ の具体的な算出はなかなか困難な問題である．しかしながら，式(11)の検討から，実際に観察される見かけの後退接触角 θ_R について，いくつかの知見を得ることができる．まず， $W_{\text{dis}} > W_n$ の場合，領域 I に対する式(6a)の関係と式(10)より，左辺 < 右辺となり，エネルギー平衡は成り立たない．これは，歪みを形成する式(9)の仕事量 W_R は，領域 II の付加的な仕事量の最大値以上にはならないことを意味している．次に， $W_{\text{dis}} = W_n$ のときを考える．これは，式(9)より，領域 II における仕事が，ちょうど歪み形成の仕事量に等しくなる場合である．このとき，式(11)が成立するためには，両辺の積分値が零，すなわち平板全体が領域 II で覆われる必要がある．平板の一部で局所平衡条件が成り立たないと，接触線の留まる位置がないことから，後退接触角として次の値が考えられる．

$$\theta_R = \text{MIN}[\theta_a | \theta = \theta_E] \quad (12)$$

式(12)は，局所平衡条件 $\theta = \theta_E$ を満足する見かけの接触角 θ_a の中で，最小のものが後退接触角として観察されることを意味している．

上と同様な議論を接触線が前進する場合に適用すると，前進接触角として次の値が考えられる．

$$\theta_A = \text{MAX}[\theta_a | \theta = \theta_E] \quad (13)$$

局所平衡条件を満足する見かけの角度のうち，最

大値が前進接触角として観察される．式(12)と式(13)の結果は，静的なエネルギー平衡条件から導かれた理論結果ならびに実験結果と一致する[8] [9]. 式(12)および式(13)は，接触線が移動するとき，最大の抵抗を示す部分の平衡接触角の見かけの値が，前進・後退接触角として観察されることを意味している．

最後に，式(11)において， $W_{\text{dis}} < W_n$ の場合には，後退接触角は式(12)の値より大きくなる． W_n が大きくなると，接触角履歴の原因となる式(9)の W_R が小さくなるため，後退接触角 θ_R は，見かけの平衡接触角を表す式(3)の値に近づいていく．これは，領域Ⅱにおける付加的な仕事量が小さくなることに対応する．すなわち，接触線の移動における不可逆性が小さくなるため，接触角履歴も小さくなると解釈できる．

3. 傾斜平板上の液滴の転落

3.1 液滴が転落する臨界条件 前章で述べた接触角の履歴現象が大きな役割を及ぼす力学現象の例として，傾斜平板上の液滴の転落について考察する．この現象は，凝縮や塗装などの問題，また最近では，超はっ水面などの表面性状の評価への利用が試みられている[10]．しかしながら，実験結果を精度よく説明する理論モデルはこれまで構築されていない．ここでは，液滴の転落機構について考察するとともに，転落現象を利用した表面性状評価法の可能性について述べる[11] [12]．

転落が生じる臨界条件について考察する．図 7 は，傾斜平板上を転落する瞬間の液滴に対する模式図である．座標系として， x ， y および z 軸を，それぞれ平板に沿って上方向，平板に垂直方向および平板面内スパン方向に取る． ϕ は平板の傾斜角度， b は液滴の付着面の最大幅を表す．液滴が転落する臨界状態では，接触線上に作用する表面張力 σ_L の斜面方向成分と重力の釣り合いより，次式が成り立つ．

$$-\sigma_L \oint_C \cos \beta \cdot \cos \alpha da = \rho g V \sin \phi \quad (14)$$

ここで， ρ は液体の密度， g は重力加速度で， V は液滴体積である．左辺の積分は，接触線 C 上にとっている． β は接触線上で，液体表面と固体表面のなす局所の接触角である．また， α は，図 7 に示すように，接触線の線素 da に対する平板内法線

ベクトル $\mathbf{n}$ と重力成分方向とのなす角度である．最大幅 b より下方(上方)の周囲のすべての位置で，前進(後退)接触角が現れると仮定すれば，接触線の形状に関わらず，式(14)の積分を容易に行うことができ，次の関係が成立する[13]．

$$\sigma_L (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \cdot b = \rho g V \sin \phi \quad (15)$$

他方，接触角は液滴両端で観測される θ_A や θ_R から，接触線周上で徐々に変化すると見なす報告もある．式(15)は，接触角履歴($\theta_A - \theta_R$)が小さいか，長く伸びた液滴形状について成り立つ近似式であると指摘されている[14] [15]．しかしながら，液体が固体面上を移動するとき，固体面をぬらす(乾かす)場合には，接触角として前進(後退)接触角が観察される．図 7 の平面図のように，最大幅より下方(上方)の接触線の運動を考えれば，下方(上方)周囲には，すべて θ_A (θ_R) が現れると考えられる． $\theta_A \sim \theta_R$ への変化は，最大幅の平行部で起こる．このような β の周方向変化は，液滴形状の数値計算結果からも認められる[16]．

ここでは，式(15)を液滴の転落に対する厳密な臨界条件と見なす．式(15)が成立するとき，液滴の幅 b がわかれば，所定の体積の液滴が転落する角度 ϕ や所定の傾斜角度における転落体積 V が計算できる．ここでは，水平板上に液滴を設置した後，傾斜角度を増加させる場合を対象とし，具体的に b を求める方法を述べる．その結果を用いて転落角度を算出し，実験結果との比較を行うとともに，式(15)の厳密性について検討する．

3.2 液滴の転落角度の計算 水平状態から平板の傾斜を増加させるとき，液滴はポテンシャルエネルギーとぬれによるエネルギー変化を小さくするよう，水平状態での幅を一定に保ち，平板下向きに徐々に伸張すると予想される．実際，液滴の挙動を観察すると，傾斜板上の液滴の幅が変化

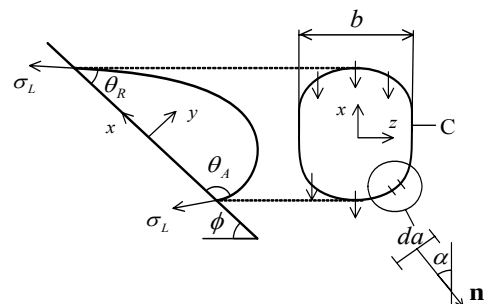


図 7 転落時の液滴の模式図

しないことが確認できる．このとき，水平平板上に設置したときの軸対称液滴形状を求め，その径を最大幅 b として式(15)に用いれば，転落角度 ϕ が計算できる．

水平平板上の軸対称液滴形状は，従来，種々の条件下で数値解が得られている．図 8 のように，液滴の中心軸を z 軸とし， z 軸から液滴表面までの距離を r で表す．図 8 の液滴形状は，気液界面での力の釣り合いを表す，次の軸対称ラプラスの方程式より決定できる[17]．

$$\sigma_L \left[-\frac{(d^2 z / dr^2)}{\{1 + (dz / dr)^2\}^{3/2}} - \frac{dz / dr}{r \sqrt{1 + (dz / dr)^2}} \right] = -\rho g z + \Delta P \quad (16)$$

ここで， ΔP は固体面 $z=0$ における液滴内圧力と大気圧との差圧である．式(16)の境界条件として，半径 $r=0$ で $dz/dr=0$ を考える．また，シリンジなどで所定の体積まで増加させて液滴を設置するとして，液体は固体面と前進接触角 θ_A で付着する条件を考える．これらの境界条件ならびに所定の体積 V の条件の下に，式(16)中の未知パラメータ ΔP を決定し，液滴形状を数値的に求めることができる．その結果から求めた液滴径を式(15)の幅 b に用い，転落角度 ϕ_c を算出した．

3.3 実験結果との比較 3 種類の供試液体(エチレングリコール 50%水溶液，グリセリン 50%水溶液，蒸留水)と試料平板(塩化ビニル，アクリル，テフロン)の組合せについて転落角度の測定を行った．ここでは，エチレングリコール 50%水溶液 ($\rho=1067\text{kg/m}^3$ ， $\sigma_L=57.0\text{N/m}$)の結果について示す．各平板に対する接触角の測定値を表 1 に示す．接触角の精度を良好にするため，測定は 2 通りの方法で行い，平均値を採用した[11][18]．表 1 より，テフロンは他の試料平板より液体とぬれにくく，接触角は大きい．同時に接触角履歴も他のものより大きいことがわかる．

図 9 に，液滴体積による転落角度 ϕ_c の変化を示す．液滴の転落が起こるとき，その転落速度は

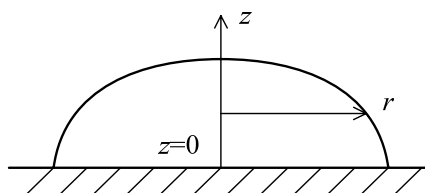


図 8 軸対称液滴の座標系

かなり小さく[0.1mm/(分)程度]，転落角度 ϕ_c の判断には特に留意が必要である．今回の測定では，10 倍の拡大画像から液滴の先端・後端を交互に観測し，全体が数分間連続して移動している状況を確認し，転落角度を決定した．図 9 より，転落角度の測定値は，前節の方法で求めた図中の理論曲線とよく一致しており，転落角度がほぼ正確に予測できることがわかる．試料板ごとの結果を見ると，接触角の大きいテフロンの転落角度が最大となっている．通常予想されるように，ぬれにくく，玉状の液滴は転落しやすそうに思える．しかしながら，転落角度は接触角履歴にも大きく依存していることがわかる．

液滴が転落する臨界条件を表す式(15)の厳密性を調べてみる．3 種類の供試液体と試料平板に対するすべての実験値について，式(15)で示される力の釣り合いが正確に成立するかどうかを調べた．式(15)との比較のため，式(14)左辺において，接触角 β が，液滴先端や後端の θ_A や θ_R から，最大幅 b の位置まで周方向に線形的に変化すると仮定する．ここでは，(θ_A ， θ_R)から(θ_A-5° ， θ_R+5°)まで変化する場合(a)と， θ_A ， θ_R ともに($\theta_A+\theta_R$)/2 まで変化する場合(b)を考える．液滴周囲曲線を円弧で近似し，式(14)左辺の積分を行うことにより，それぞれの表面張力の合力を算出した．

図 10 は，横軸に ϕ_c の測定値から求めた式 (14)，(15)の右辺，すなわち液滴に作用する重力 $\rho g V \sin \phi_c$ を用い，縦軸に式(14)および式(15)左辺の表面張力

表 1 接触角の測定値(エチレングリコール 50%水溶液)

	θ_A°	θ_R°
Vinyl chloride	75.4	50.1
Acryl	65.7	46.1
Teflon	110.9	71.7

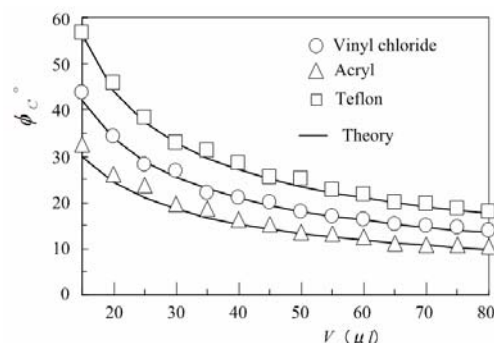


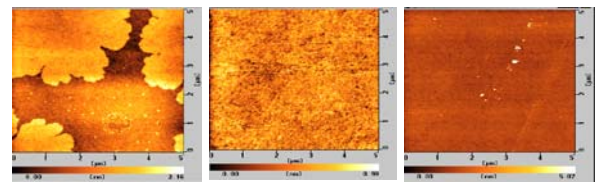
図 9 液滴の転落角度の体積による変化

の合力を用いてプロットした結果である。実験値 $\rho g V \sin \phi_C$ が、表面張力の合力の計算値に一致するならば、各プロットは、図中に示した 45° の直線に乗るはずである。図からわかるように、式(15)左辺を用いた各点は、ほぼ直線上に分布しているが、他の2つは、直線から下方にずれている。式(15)左辺と横軸の実験値との差の平均は $\pm 2\%$ である。一方、上記(a), (b)の場合、縦軸と横軸のずれの平均は、それぞれ -17% および -32% であった。以上の結果から、式(15)は、液滴が転落する正確な臨界条件を表しているといえる。

3.4 転落角度を利用した表面性状の評価 前節の結果から、接触角履歴と転落角度の関係を理論的に求めることができた。この方法の応用として、近年注目されている自己組織化単分子膜(Self Assembled Mono-layers, 以下 SAMs と略す)表面の性状評価を考える。SAMs 分子は、アルキル鎖の両端にシリル基と機能性官能基をもつ構造をとる。機能性官能基を変えることにより、電気伝導性や撥水・親水性など種々の特性を表面に課すことができ、電子デバイスやバイオセンサ等、様々な分野への応用が期待されている。本実験で用いた試料板は、日本曹達(株)が開発した浸漬法により、シリコンウェハー基板上に単分子膜を施したものである[19]。SAMs 分子として、撥液性を示す CH_3 を機能性官能基にもつオクタデシルシラン単分子膜を用いた。表面の性状を変化させるため、4種類の浸漬時間(2, 3.5, 5, 長時間)で膜を生成した試料板を用いた。図 11 に、原子間力顕微鏡(AFM)による試料板表面の観測結果を示す。図 11(a)の浸

漬時間 2 分では、浸漬時間が充分でないため、中央下部に基板の露出した部分が現われている。図 11(b)の浸漬時間 5 分(標準膜)では、表面の凹凸は 1nm 程度で、ほぼ様な膜が生成されている。標準膜より浸漬時間を長くすると、単分子膜の上に結合の弱い膜が重なって形成され、多層構造となる。図 11(c)の長時間膜では、スポット的に膜厚の大きい多層構造の存在が見受けられる。

図 12 は、供試液体として、ブチルカルビトールアセテート(以下 BCA と記す、 $\rho = 975.1[\text{kg/m}^3]$, $\sigma_L = 29.9[\text{N/m}]$)を用い、上述の SAMs 試料板に対する接触角を測定した結果を示している。表 2 は、接触角履歴($\theta_A - \theta_R$)を表している。浸漬時間の増加とともに、SAMs 膜の形成が進み、撥液性を示す機能性官能基の表面占有率が増加する。その結果、接触角の値は増加するが、浸漬時間 5 分を超え、多層膜を形成し始めると、機能性官能基以外の部位が表面に露出する。このような影響により、図



(a) 2分 (b) 5分 (c) 長時間

図 11 SAMs 表面の AFM 画像

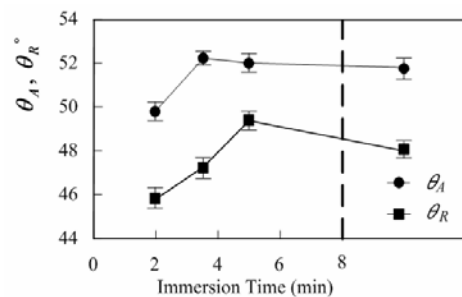


図 12 浸漬時間による SAMs 膜接触角の変化

表 2 浸漬時間による接触角履歴の変化

Immersion time (min)	2	3.5	5	long time
$(\theta_A - \theta_R)^\circ$	3.9	4.9	2.6	3.7

表 3 SAMs 膜の液滴転落角度

Immersion time (min)	2	3.5	5	long time
ϕ (Exp.)	20.8	25.6	14.2	20.3
ϕ (Theory)	20.6	26.0	13.8	19.8

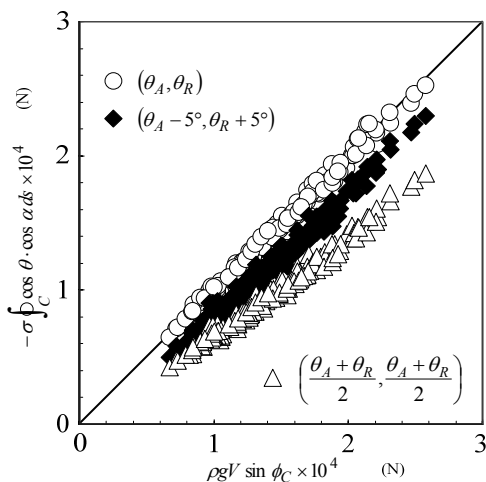


図 10 表面張力と重力の釣り合い状況

12 のように後退接触角が若干減少傾向を示すものと考えられる。接触角履歴の大きさは、均質な表面で小さく、欠陥が増すと大きくなることが知られている。表 2 からわかるように、接触角履歴は一樣な構造をとる浸漬時間 5 分の標準膜で最小となっている。しかしながら、他の膜との差は小さく、欠陥膜を判別するには、精度のよい接触角の計測が必要となる。

表 3 は、体積 1 μ l ($\equiv$ 1mm³)の液滴の転落角度の測定値と理論値を比較した結果である。表中の理論値は、前節の方法で算出したものである。理論値は測定値と 0.5° 以内の差で一致している。転落角度は、接触角履歴の最も小さい 5 分の標準膜で最小となっており、その値は他の欠陥膜と比して 6° 以上小さくなっている。この値は接触角履歴の差よりも顕著であり、転落角度を用いた簡便な膜質判別が可能である。

4. おわりに

ぬれ性を表す接触角には、履歴現象というやっかいな問題がある。実際の接触角の計測では、液滴を固体面上に注射針などで適当に設置し、現われた接触角をそのまま採用する例がしばしば認められる。このときの接触角は、前進接触角と後退接触角の間のある値を取り、再現性や測定値の信頼性が乏しい場合も多い。また、単一の接触角を用いた議論は、ぬれやすさの定性的な比較に留まる場合はよいが、液滴や気泡の力学的な挙動を考える際には、履歴現象を無視した議論は成り立たない。接触角の計測に当たっては、前進・後退接触角両者を求めるのが望ましい。

接触角の履歴現象は表面上の不均質が原因となつて引き起こされるが、現象が複雑であるため、正確なメカニズムは未だ知られていない。しかしながら、実際のぬれ挙動を観察すると、接触線の 3 次元的な歪みやスティックスリップ運動が現れる。履歴現象には、接触線の移動に伴う不加速運動が関与している可能性が高いと思われる。接触角の履歴現象が大きな影響を及ぼす液滴の転落角度や転落体積については、近似的な整理式や多くの計測例が報告されている。転落角度の計測方法を見ると、転落開始時を詳細に観察して判断した例はほとんどないように思われる。転落開始時の液滴の移動速度はかなり小さく、転落の判別には注意が必要である。このような点に留意して

も、転落角度は接触角の高精度の計測より容易であり、様々な表面の性状評価法として期待できる。

参考文献

- [1] Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, (1990), 385-389.
- [2] ドウジェンヌ 他 2 名 (奥村剛訳.), 表面張力の物理学—しずく, あわ, みずたま, さざなみの世界—, 吉岡書店, (2003), 16-17.
- [3] 小野周, 表面張力, 共立出版(1980), 74-76.
- [4] Jansons, K., *J. Fluid Mech.*, 154 (1985), 1-28.
- [5] 文献[2]の 74-77 頁.
- [6] 加藤健司, 東恒雄, 日本機械学会論文集, 67-654, B (2001), 501-507.
- [7] 加藤健司, 東恒雄, 日本機械学会論文集, 67-659, B (2001), 1793-1800.
- [8] Li, D. and Neumann, A. W. (Neumann, A. W. and Spelt, J. K., ed.), *Surfactant Sci. Ser.*, Marcel Dekker, Inc., New York, 63 (1996), 110-168.
- [9] Katoh, K. et al., *Proc.15th Int. Symp. Transport Phenomena* CD-ROM (2004), Paper No. 79.
- [10] Miwa, M., et al., *Langmuir*, 16 (2000), 5754-5760.
- [11] 加藤健司 他 3 名, 日本機械学会論文集, 72-717, B (2006), 1287-1294.
- [12] 加藤健司 他 3 名, 日本機械学会論文集(B 編), 投稿中.
- [13] Dussan, V. E. B. and Chow, R. T. P., *J. Fluid Mech.*, 137 (1983), 1-29.
- [14] Furmidge, C. G. I., *J. Colloid Sci.*, 17 (1962), 309-324.
- [15] ElSherbini, A. I. and Jacobi, A. M., *J. Colloid Interface Sci.*, 273 (2004), 556-565.
- [16] Dimitrakopoulos, P. and Higdon, J. J. L., *J. Fluid Mech.*, 395 (1999), 181-209.
- [17] 文献[1]の 1-52 頁.
- [18] Katoh K., (Edited by Hartland, S.), *Surfactant Science Ser.*, Marcel Dekker, Inc., New York, 119 (2004), 375-423.
- [19] Fujita Y., et al., *Materials Research Society Fall Meeting. Symp. Proc.*, 847 (2005), EE9.16.1.

放射線誘起表面活性による濡れ性の機構とその制御

Mechanism and Control of Surface Wettability using Radiation Induced Surface Activation

賞雅 寛而（東京海洋大学）

Tomoji TAKAMASA (Tokyo University of Marine Science and Technology)

e-mail: takamasa@kaiyodai.ac.jp

1. はじめに

1.1 壁面濡れ性と伝熱流動

気液二相流熱流動の適切なモデル化は、われわれ伝熱工学研究者の究極の目的のひとつであり、長年にわたり、国内外の多くの研究者の絶え間ない実験的・解析的研究が行われてきている。例えば気液二相流動の代表的モデルである二流体モデルには多くの気液相間構成方程式が提唱されまた発展してきている。一方、管内気液二相流の境界条件である管壁面条件については多くの場合、流動条件によって、液もしくは気相の単相流粘性底層モデルがそのまま使用されていることが多い。しかしながら、気液二相流動は気液両相が管内を同時に流れる流れであり、本来気液両相の壁面接触を勘案した境界条件を用いなければ伝熱及び流動現象の正確な模擬は難しいことは自明である

（例えばチャーン流、液滴環状流がそうであるが、ミクロ的には通常の気泡流やスラグ流も気泡の壁面衝突やスラグ液膜破断を考えると単相流壁面条件の適用が適切でない事象は少なくないだろう）。

ここで、本来の気液二相流の壁面の境界条件を壁面に接触する気液相の割合すなわち濡れ性の割合 ξ を用いてあらためて整理してみよう[1]。

$$\xi = \frac{\langle A_{ls} \rangle}{A} \quad (1)$$

ここで、 A は壁面面積、 $\langle A_{ls} \rangle$ は、時間平均の液相と壁面の接触面積である。

液単相流のとき ξ は 1 であり、ガス単相流の時には ξ は 0 になる（図 1）。しかしながら二相流の場合には、チャーン流、液滴環状流はもちろん気泡流やスラグ流でも気相が壁面に触れる確率は 0 ではありえないために、液単相流の境界条件を適用することは基本的に正しくない。また噴霧流の場合にも、液滴の壁面衝突を考えなければならずガス粘性底層モデルをそのまま流動の境界条件にすることは不適切であるといえる。したがって、

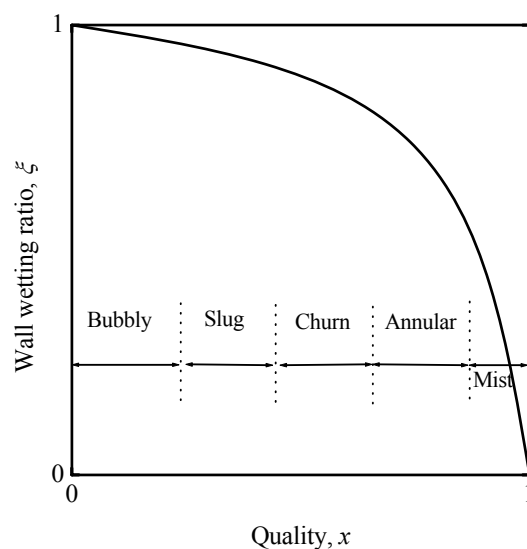


図 1 管内気液二相流動の壁面境界条件

気液そして管壁面固相の 3 相を考慮した境界条件、すなわち壁面の濡れの問題は、加熱系のみならず断熱系においても気液二相流のシミュレーションにとって非常に重要な研究課題であることはここで重ねて強調しておきたい。この重要性については多くの識者によってこれまでも指摘されている[2]が、濡れ性が表面化学因子を考慮しなければならず工学的に取り扱いが難しいために、実用的な研究はほとんどなされていないといって良い。気液二相流は多くの流動パラメータによって支配され、各現象の支配パラメータは無次元数整理されている。しかしながら、一般的に濡れ性を表す無次元数は未だ提唱されておらず、すなわち濡れ性を持ってマクロに流動を表す構成方程式がほとんどないことから、この分野の研究の未発達性がわかる。

1.2 放射線誘起表面活性

濡れ性は表面化学因子によって制御が可能であり、たとえば酸化チタンなどの半導体材料を用い

た光触媒反応は良く知られている気液接触面の濡れ性向上技術の一つである。酸化チタンの励起エネルギーは紫外線のエネルギーとほぼ等価であり、従って酸化チタンは紫外線に対して反応し、また酸化チタン以外に安定した光触媒反応を起こす金属材料が無いとの理由から、光触媒反応は紫外線と酸化チタンの組み合わせで利用されている[3]。前述のように気液二相流熱流動は壁面の濡れ性に大きく影響され、沸騰現象においては沸騰気泡下のマイクロ液膜の挙動も、表面張力や固体表面の濡れ性に大きく影響される。一般的に濡れ性が良いほど液膜が形成されやすくなり、高熱伝達率の安定した核沸騰が生じ[4]、従って、伝熱面に光触媒壁面を用いることにより、核沸騰熱伝達率と限界熱流束の向上が達成できることになる。高田らは、紫外線照射による酸化チタン塗布沸騰面の核沸騰熱伝達率の向上を確認している[5]。この研究結果は光触媒反応による表面化学反応、特に濡れ性の向上が沸騰熱伝達の向上に寄与していることを示唆している。しかしながら、この光触媒を利用した沸騰熱伝達改善の実用化には次のようないくつかの問題が残されている。

- 1) 伝熱部に紫外線を外部から照射することが難しい。透明配管などの特殊な設備が必要。
- 2) 酸化チタン塗布伝熱面は、物理的・化学的に不安定であり、長期の使用が難しい。
- 3) 伝熱面に一般的に使用される酸化金属被膜が使用できない。

ここで、放射線（ γ 線）による表面触媒反応は、 γ 線のエネルギーが紫外線より5～6桁大きい（従って酸化チタンのみならず、どの酸化金属の励起エネルギーよりもはるかに大きい）、 γ 線の強い透過性のために表面で反応を生じる確率が著しく小さいとの理由から、ほとんど研究が行われていなかった。しかしながら、十分な γ 線の照射により、放射線による表面化学反応が生じる可能性があるという考えから、筆者らの研究グループによる基礎研究が行われた。その結果、プラズマ溶射された酸化金属被膜を用いることにより、放射線照射による電気化学反応及びその効果による表面濡れ性の向上と伝熱特性の改善が γ 線照射によって生じることを、世界で初めて確認した（図2）。この放射線による表面活性は放射線誘起表面活性（Radiation Induced Surface Activation: RISA）と呼

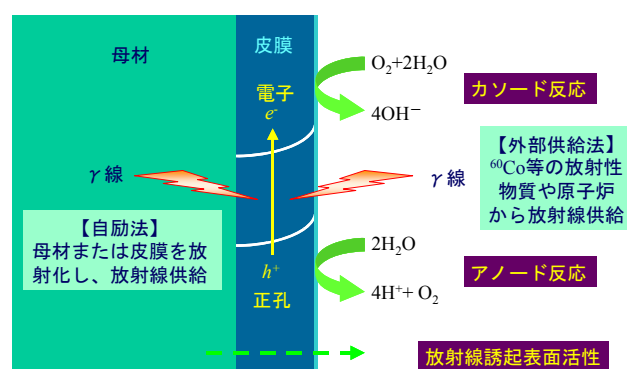


図2 放射線誘起表面活性の原理

ばれている。

ここでは、放射線誘起表面活性（以下 RISA）による表面濡れ性と伝熱向上研究の現状を解説する。

2. RISA による表面濡れ性向上

室温濡れ性は、RISA により濡れ性は非常に良くなり、放射線強度や酸化金属被膜の種類などの条件にもよるが、およそ 250 kGy から 300 kGy の積算照射で接触角測定不能なおよそ 8 度以下の超親水性状態になる。またこの濡れ性向上は暗所放置（ γ 線非照射）によって元の値に戻る、すなわち光触媒同様の電気化学反応であることが確認されている[6-8]。ここではボイラや沸騰水型原子炉への適応を確認するために行われた、圧力 14 MPa、温度 280℃までの高温高圧環境における液滴濡れ性研究を紹介しよう[9]。図3に、 γ 線照射前後における液滴接触角の温度依存性実験結果を示す。アルミおよびステンレスとも、 γ 線照射前の液滴接触角は、常温から 120℃の範囲で温度の上昇に伴って緩やかに減少し、150℃を超えたあたりから急激に減少する傾向を示している。Bernardin らは、250℃以上の高温環境において、分子力モデルから、液滴接触角が 0 となる超親水性状態になることを予想しているが、250℃以上の温度域でも超親水性状態にはならず、接触角は 30-40° でほぼ一定に推移する。これは水イオン乖離定数が 250℃でピークを持ちこれ以上の温度での親水化が進まないためであると推定される。一方、 γ 線照射後の液滴接触角は、常温から 200℃温度域において積算照射量の増加に伴い大きく減少し、2070 kGy の照射で接触角が 0 となる超親水性状態になっている。

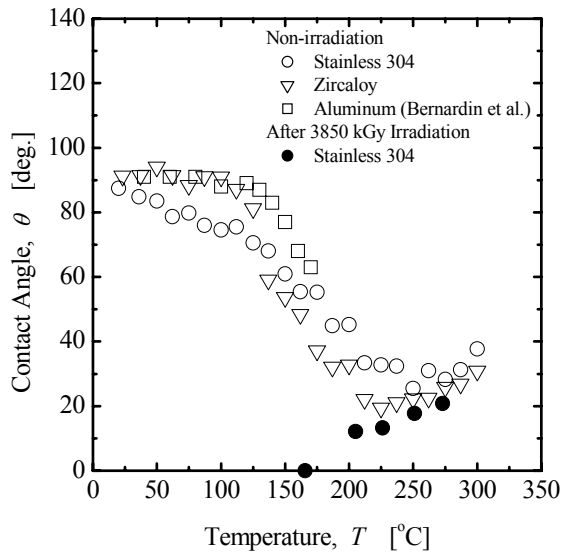


図3 高温高压下の液滴接触角と RISA 効果
($P=15$ MPa, Bernardin は 0.64 MPa)

200°Cを超えると超親水性状態にはならず、液滴接触角は温度の上昇に伴い徐々に増加し、照射前の値に近づく傾向を示している。いずれの試験片も250°C以上では γ 線照射により濡れ性は向上するが、その程度は低温域と比較して小さく、 γ 線照射前に対する接触角の低減率は30-50%であった。これらの結果は、RISA効果は高温高压環境下でも生じるが室温状態と比較して小さくなることを示している。

3. RISAによる沸騰伝熱向上

RISAによる高温伝熱面の濡れ性の向上すなわちライデンフロスト温度は、試験片への液滴落下後再付着が生じる温度を濡れ限界温度とし、この濡れ限界温度の変化により濡れ性の変化が評価されており、この結果積算照射線量の増加に伴い濡れ限界温度が向上すること、また室温で接触角の小さい試験片ほど濡れ限界温度が高いということが確認されている[6]。また前述のようにRISA効果によって大気圧条件のプール沸騰限界熱流束が向上することが基礎研究により確認されている。図4に放射線照射下のプール沸騰曲線例を示す[10]。照射直前後を比較すると、両者はほとんど変化が無く、 γ 線照射により水の分解が生じて沸騰曲線に影響がないことを示している。また積算線量の増加に伴い沸騰曲線が低熱流束部から高過熱度側に移行し、熱伝達率が劣化していること

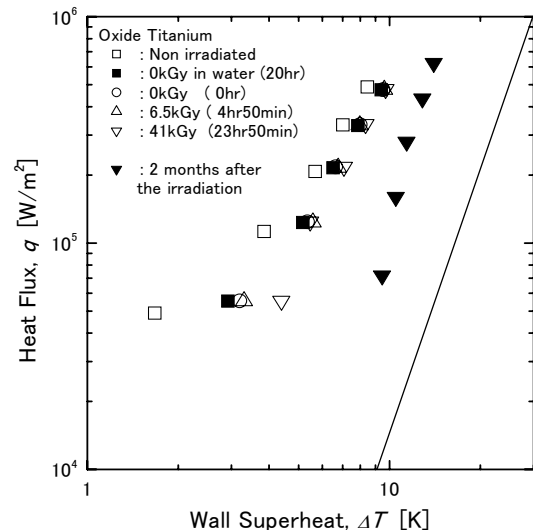


図4 RISA 沸騰曲線

がわかる。観察結果から、 γ 線照射により、明らかに発泡点密度が減少していることが確認できた。同じ熱流束で加熱している状況で、発泡点密度が減少しているため、壁面過熱度が上昇し、この熱伝達の劣化を生じている。またITO膜を使った可視化沸騰実験から、RISA効果により発泡点密度が減少しても、伝熱面の濡れ性がよくなることで非照射時と比較して離脱気泡割合が増加することで、乾き面が減少し伝熱面の除熱量が促進され、限界熱流束が向上していることが確認された。

図5にRISA限界熱流束(CHF)向上研究の一例として、日本原子力研究開発機構の材料試験炉

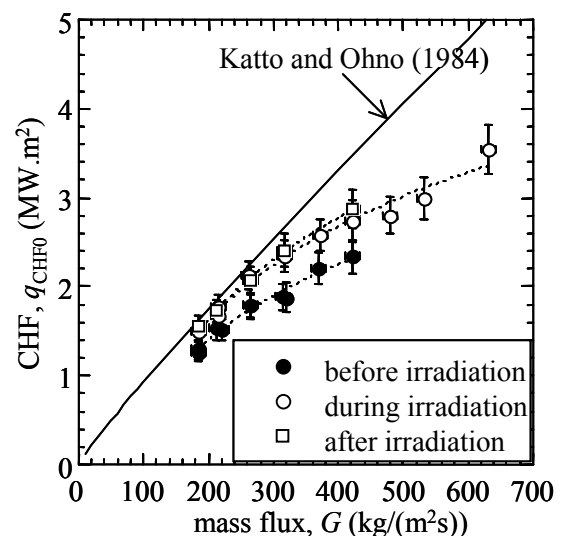


図5 JMTRにおけるCHF試験

(JMTR) を用いた炉内照射環境下の流動場における試験結果を示す。この試験部は直径 2 mm×長さ 100 mm のステンレス製円管であり、圧力 420 kPa、質量流束 180~630 kg/(m²s)、入口サブクール度は 230~530 kJ/kg である。推定放射線量は 540 kGy/h であり、この値は従来 RISA 関連実験で使用されている ⁶⁰Co γ 線照射施設の 10~100 倍の強度となる。図より、原子炉での照射により限界熱流束が平均約 17% 程度上昇していることがわかる。

またリフラッシングへの RISA 効果として、図 6 に示されるように 20-30% の再冠水速度の上昇が確認されている[7]。このように、ある限定された試験範囲であるが、伝熱特性が RISA 効果により向上することが示されており、この技術を実用化するために、より実機運転条件（温度圧力、放射線強度など）に近い RISA 効果実証試験が必要な段階に来ている。

4. RISA のメカニズム

前述のように RISA 効果は光触媒機能に類似し

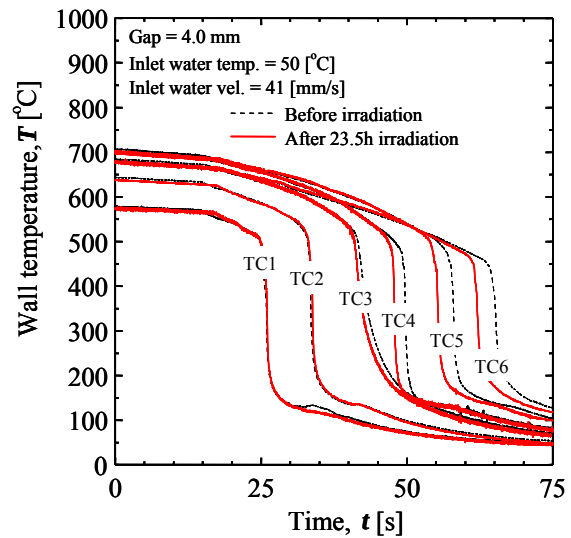
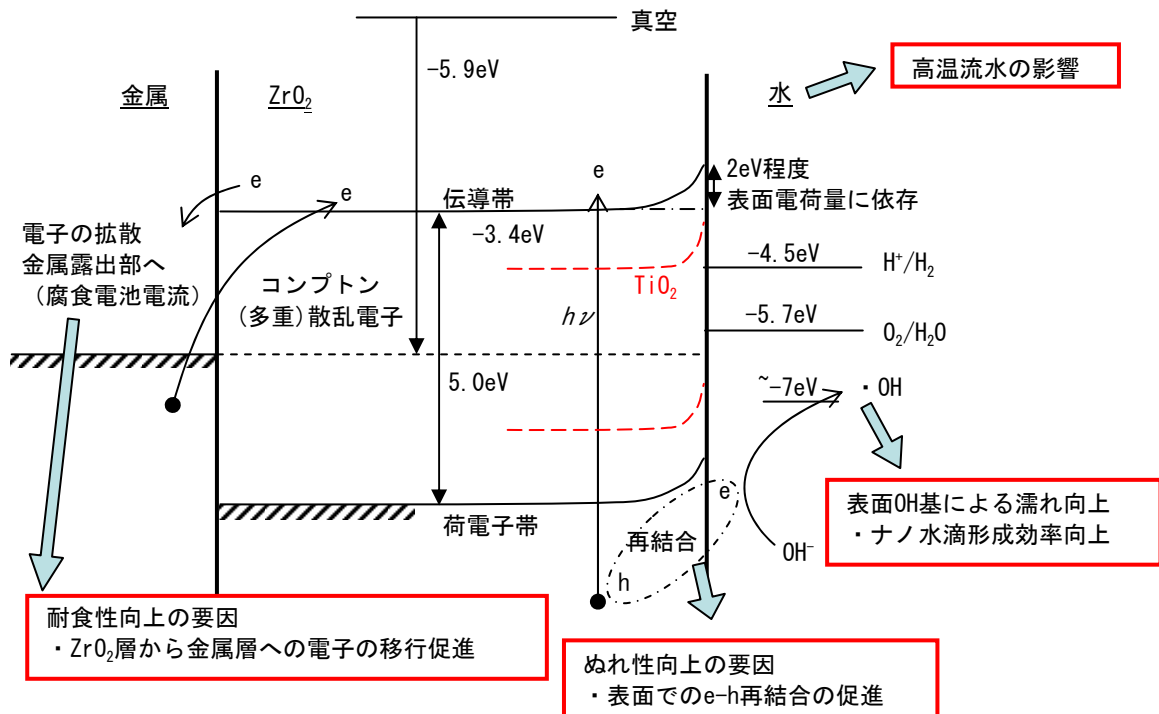


図 6 リフラッシングへの RISA 効果

たものであり、阿部らによれば図 7 のように説明される[11]。すなわち、γ 線や紫外線照射により酸化被膜中に励起された正孔と電子が、それぞれ酸化被膜表面と酸化被膜金属界面に拡散し、アノ



酸化物層のバンド構造については実際に含有される不純物準位や欠陥準位等を反映させていない模式的なものである。

図 7 RISA 効果のモデルと問題点

ード反応とカソード反応が生じ、表面は親水化する。

しかしながら光触媒効果同様、RISA 効果の機構は明らかになっていない。素過程ごとに疑問点を整理すると、「(A) 放射線照射による励起過程に及ぼす被膜・基板及び水の効果」、「(B) 放射線種の効果」、「(C) 表面反応電荷」、「(D) 放射線照射によって励起し親水化に寄与する物質とその形態」、「(E) 高温における RISA」等がある。これらのうち(A)-(D)は基礎的な親水化の機構論の観点だけでなく、被膜材料開発の観点からも重要であり、さらに(A),(B),(E)は実機適用性を議論するうえで重要な知見となる。

まず「(D)放射線照射によって励起し親水化に寄与する物質とその形態」について述べよう。水、親水性溶媒、及び疎水性溶媒の液滴を用いて濡れ性を調べると、親水性溶媒の場合は水と同様に線量増加に伴い濡れ性が向上するが、疎水性溶媒の場合は照射前には疎水性を示したものが照射後には疎水性が低下した(図 8)。照射により親水化した表面には、nm スケールの親水化領域が高密度に分布することが、試料表面の摩擦力分布を得られる摩擦力顕微鏡 (Frictional Force Microscope (FFM)) 像の観察及び表面粘着力計測からわかった(図 9)。これらの結果から、RISA による親水化現象は、酸化チタン同様[12]、電気化学的变化によるものであって、照射により表面に存在する nm スケールの水クラスタが高濃度化してマクロな親水化を誘引したものであり、放射線照射による物理的变化(表面凹凸の変化など)ではない。

次に「(C)表面反応電荷」であるが、 γ 線照射試料を酸化剤溶液及び還元剤溶液中に浸漬した後に

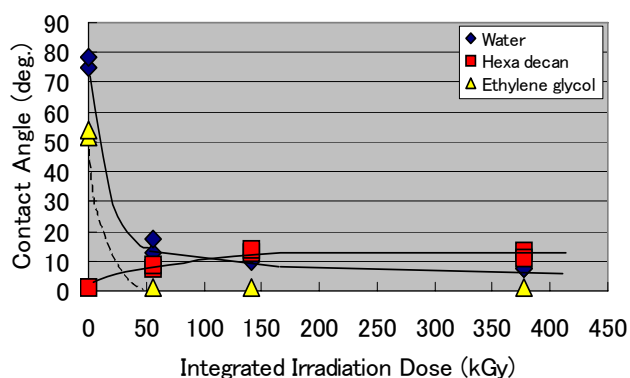


図 8 液滴接触角の液種依存性

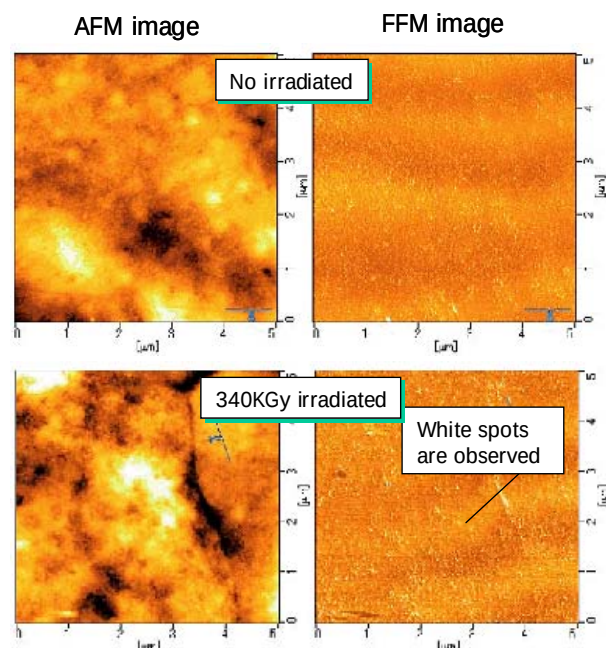


図 9 照射による水クラスタの生成

純水を用いて、付着液滴表面が試料表面となす角(接触角)を調べると、酸化剤ではほぼ影響が無いのに対し、還元剤では親水性が低下した。これは、還元剤により酸化被膜表面に蓄積した正孔が消費され、RISA により生成された正孔が親水化に寄与していることを意味している。

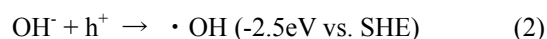
また、「(A)放射線照射による励起過程に及ぼす被膜・基板及び水の効果」に関しては、 ZrO_2 と比較してバンドギャップの小さい酸化物を含む試料では親水化速度が高いこと、及び γ 線照射後に pH3~pH11 の酸、アルカリ水溶液中に浸漬した後の親水性は維持することが確認された。この結果は、上段で述べたメカニズムを支持している。

「(B)放射線種の効果」については、 γ 線及び紫外線照射による接触角の変化を、照射による親水化とその減衰の速度論から導いた接触角と表面張力との関係の理論式[13]と比較した結果、RISA により表面に生じる親水化因子には、短寿命成分と長寿命成分の二種類あり、 γ 線照射では長寿命成分が比較的多く、よって RISA では紫外線照射より親水性が長時間保持されることが確認された。 γ 線照射下では原子のより内核の電子励起やイオン化が生じやすいことに関係すると考えられる。

実機適用性を考慮するうえで重要な「(E)高温における RISA」については、高温高压水ループを用いた接触角計測試験から、非照射の場合でも高

温環境 (285°C) では親水化するが、追照射 (γ線線量 378 kGy, 大気中) によりさらに親水化した結果を得、第 2 章で述べた結果と合わせて、実炉温度環境においても濡れ性向上に対し RISA 効果が有効であることが確認された。

総じて RISA 効果による親水化モデルは次のように記述される。すなわち、放射線照射によって形成された正孔は酸化被膜表面に拡散し溶液中の電子と再結合消滅し、適切な不純物準位や欠陥準位が存在すると励起効率は向上する。この時の電気化学反応は酸化ジルコニウムの荷電子帯上端の水素基準電位 (Standard Hydrogen Electrode (SHE)) に対する電位 (-3.9eV vs. SHE) と表面におけるバンドの褶曲を考えると



であると考えられ、形成された OH 基によって表面の水ナノクラスターが励起され、これが親水化に寄与する。また γ線照射下の親水化因子は光触媒で生じる因子より長寿命であり、従って、例えば原子炉内においては RISA 効果が長時間保持されるだろう。

5. まとめ

以上、RISA による表面濡れ性及び沸騰熱伝達向上に関する研究の現状を概説した。序章で述べたように RISA は我国で初めて確認された現象であり、原子炉ばかりでなく多くの工業的利用を目指した研究開発例えば外部照射ではなく金属母材を放射化して非放射線環境下でも濡れ性を向上させる研究 (図 2) などが鋭意進められている[14]。

RISA の研究は、伝熱流動のみならず、放射線材料、電気化学等多数の基礎工学分野にまたがって行われる境界領域研究である。気液二相熱流動現象には、このような境界領域にここで示した表面濡れ性の問題を含めて今もって多くの不明点が

累積している。従って、気液二相熱流動に関連する研究課題は未だ無限であり、これからの若い研究者のチャレンジングな取り組みを期待したい。

参考文献

- [1] 賞雅寛而, 日本混相流学会年会講演会 2004 講演論文集, (2004) 107-112.
- [2] 庄司正弘, 第 39 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2002) 572-573.
- [3] Fujishima, A. and Honda, K., *Nature*, **238** (1972) 37.
- [4] Liaw, S. P. and Dhir, V. K., *Proc. 8th Int. Heat Transfer Conference*, **4** (1986) 2031-2036.
- [5] Takata, T. et al., *Thermal Science & Engineering*, **8-6** (2000) 33-41.
- [6] Takamasa, T. et al., *Thermal Science & Engineering*, **12-2** (2004) 39-44.
- [7] Takamasa, T. et al., *Experimental Thermal and Fluid Science*, **29-3** (2005) 267-274.
- [8] 経産省資源エネルギー庁「革新的実用原子力技術開発費補助事業」, 「放射線誘起表面活性効果による高性能原子炉に関する技術開発」, 平成 16 年度成果報告書, 神戸製鋼所 (2004).
- [9] 廣瀬由典, 他 3 名, 第 11 回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集, (2006) 223-224.
- [10] *Proc. Int. Symp. Mechanism and Applications of Radiation Induced Surface Activation 2005, Tokyo* (2005).
- [11] 賞雅寛而, 阿部弘亨, 他 2 名, 日本原子力学会誌解説, 1 月号掲載予定 (2007).
- [12] Wang, R. et al., *Nature*, **388** (1997) 431.
- [13] Seki, K. and Tachiya, M., *J. Phys. Chem.*, **B108** (2004) 4806.
- [14] 深町典博, 他 2 名, 日本混相流学会年会講演会 2002 講演論文集, (2002) 239-240.

プラズマ照射による濡れ性改善と相変化伝熱への応用

Wettability Change by Plasma Irradiation and Its Applications to Phase Change Phenomena

高田 保之 (九州大学)

Yasuyuki TAKATA (Kyushu University)

e-mail: takata@mech.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

伝熱面の濡れ性が相変化伝熱系に及ぼす効果については、近年活発に議論が行われており、日本伝熱シンポジウム、日本機械学会、混相流シンポジウムなどで毎年のようにオーガナイズドセッションやワークショップなどが組まれている。

沸騰、蒸発などの気液相変化系で濡れ性の効果を正確に議論するには、伝熱面の濡れ性のみを変化させて実験を行う必要があるが、これはなかなか難しいことである。従来は、伝熱面表面に何かをコーティングすることにより、接触角を変化させていたが、浸漬冷却実験などにおいてはコーティング層をミクロンオーダーにまで薄くしてもコーティング層自体の熱物性の影響を排除できず、濡れ性のみの効果を抽出することが困難であった。

1995 年に酸化チタンの超親水化現象が発見されて以来、紫外線の照射によって表面の濡れ性のみを変化させることが可能となり、著者はこの現象を利用して一連の実験的研究^[1]を行った。賞雅らはガンマ線により金属酸化物表面の濡れ性が改善する効果(RISA 効果^[2])を発見し、原子炉の燃料棒表面の伝熱促進や限界熱流束の向上への利用を計画している。

紫外線や放射線以外で表面の濡れ性を変化させる方法として、プラズマ照射が利用されている。例えば、印刷、接着、ハンダ付けなど工程では、プラズマ照射による濡れ性改善が実用化されている^[3]。著者らはプラズマ照射を利用した相変化伝熱の促進を提案し、接触角の変化や液滴蒸発などの一連の実験的研究を行ってきた。ここでは、プラズマ照射による濡れ性改善の特性、相変化伝熱への適用例などを紹介する。

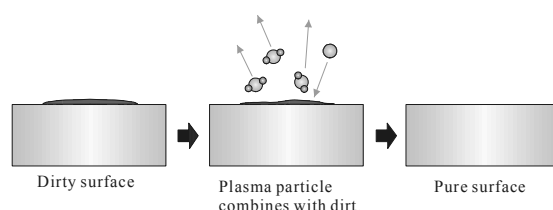
2. プラズマ照射による親水化特性

2.1 親水化のメカニズム

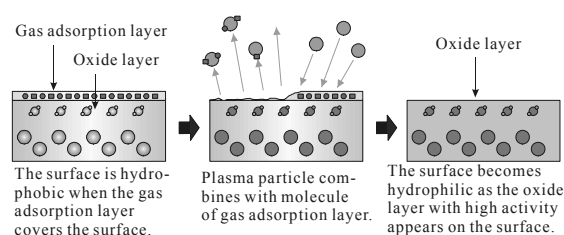
プラズマ照射による表面改質や洗浄に関しては

従来から多くの研究がなされている。表面改質の場合、プラズマ照射により固体表面に生成するラジカルを利用して重合反応をさせて表面を種々の物質で修飾する場合と、物質との反応はさせずに発生するラジカルを利用する場合とがある^[4]。著者の場合は後者を利用している。

プラズマを照射すると表面にどのような影響があるのかについてはいくつか研究報告^[5-7]がある。最近 Liu らはプラズマ照射前後のポリマー表面に存在する分子を XPS で分析した結果を報告している^[8]。それによると、照射前に観察されなかった水酸基、カルボシキル基、アミド基などの極性基がプラズマ照射後の固体表面で検出されている。これらの極性基は表面エネルギーが大きく、濡れ性が向上する。彼らはポリアクリロニトリル表面における水とグリコールの接触角の値を報告している。いずれの液体もプラズマ照射後の接触角は減少しているが、その値は 18~35°程度であり、超親水状態までには至っていない。



(a) Effect of rinse and cleaning of grease



(b) Effect of surface activation

Figure 1: Reaction of the surface by plasma irradiation

金属表面には通常 $30\sim 40\text{\AA}$ の酸化皮膜と $2\sim 3\text{\AA}$ の気体吸着層が存在する。さらに、その上には有機物などの汚れが付着しており、表面のエネルギーは低い状態にある。プラズマを照射すると、プラズマ粒子と表面の汚れが結合して除去され図 1(a)のように洗浄された表面が現れる。さらに、図 1(b)のように気体吸着層とプラズマ粒子が結合することにより、非常に親水性の高い酸化層が現れる。このようなプラズマ粒子と表面物質との相互作用により、当然ミクロなレベルで表面の凹凸が作られることになる。

しかしながら、このような親水性の表面は永久的ではなく、時間の経過とともに元の状態に回復していく。伝熱促進の立場からは永久に親水性の表面が望ましいが、残念ながらプラズマ照射の場合は長時間表面を親水化させることは難しい。したがって、この方法を伝熱促進に利用できる場面は限定されることになる。

2.2 プラズマ照射器

著者らが使用したプラズマ照射器はキーエンスの濡れ性改善プラズマ照射装置 ST-700[§] (図 2(a)) という製品で、接着やコーティングの前処理に使用するものである。タングステン電極(図 2(b))で放電させ空気をプラズマ化して空気で固体表面に吹きつける構造である。出力は 200W であり、10～90 秒の間で照射時間を設定できる。図 2(c)は金属表面にプラズマを吹きつけている様子である。

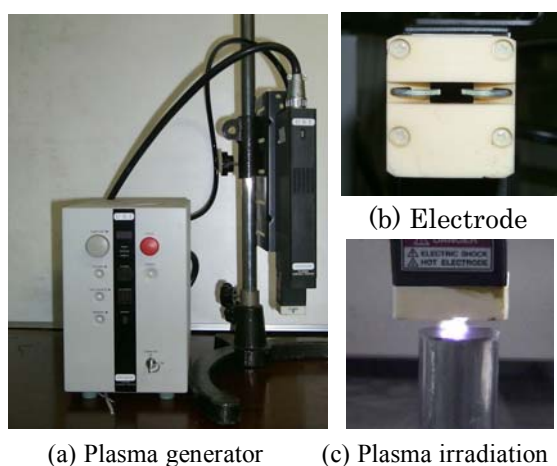


Figure 2: Irradiation to aluminum and the electrode of plasma irradiator

[§]本製品は現在では生産中止となっている。

2.3 表面粗さ、親水化および疎水化特性

プラズマ照射による固体表面の親水化は手軽ではあるが、永久に親水化される訳ではなく、一定の時間が経つと元の疎水状態に回復する。親水化および疎水化特性は対象となる固体の材質によって異なる。また、非常に微細なレベルでは照射により、表面の粗さが変化する。したがって、各々の物質に対して照射時間と、表面粗さ、親水化および疎水化の関係を予め把握しておく必要がある。

図 3 はプラズマ照射による表面粗さの変化の一例である。横軸は表面仕上げ(エメリー紙の番号)、縦軸は表面粗さである。表面の材質は銅およびアルミニウムである。#600 および鏡面仕上げの表面に対してプラズマ照射を行い、前後の粗さを調べた。図から#600 のアルミニウムに対してはプラズマ照射後の粗さが増加しているが、他の材質、鏡面仕上げ面に対しては影響が見られない。

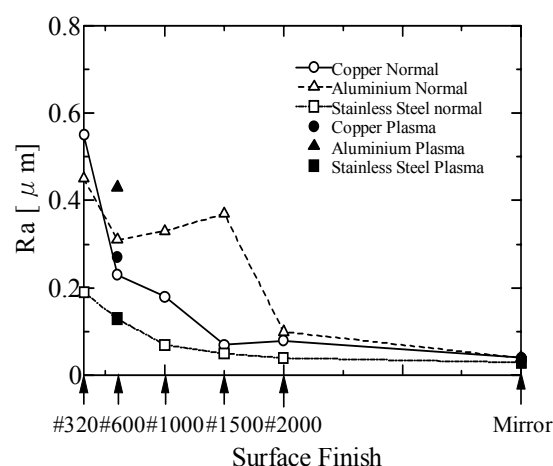
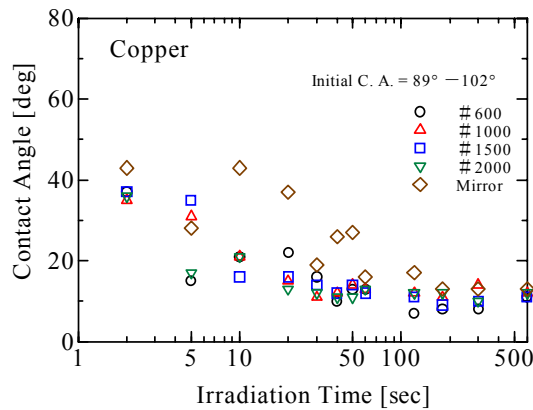


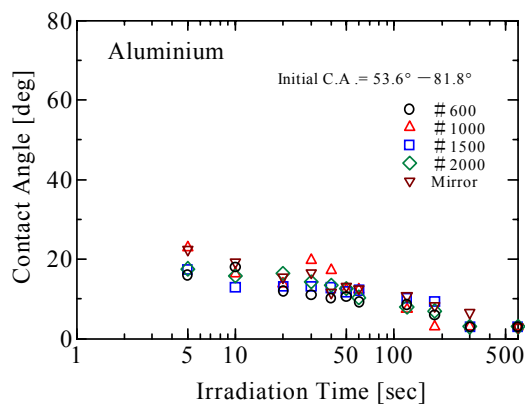
Figure 3: Change in surface roughness^[9]

図 4 は銅およびアルミニウムに対するプラズマ照射による親水化特性である。横軸は照射時間、縦軸は接触角である。図中に初期接触角も示してある。照射数秒後には接触角が大幅に減少し、照射時間とともに徐々に減少していく。材質による違いは明白で、例えば銅は初期接触角 102° から徐々に減少するものの最終到達接触角は 10° 程度である。エメリー紙による表面の仕上げに対してもバラつきが大きい。一方、照射により最も優れた親水性を示すのはアルミニウムであり、最終到

達接触角は2~3°の超親水状態である。#600のエメリー紙仕上げ面が最も安定なようである。図には示していないが、ステンレスに対する測定も行っている。



(a) Copper

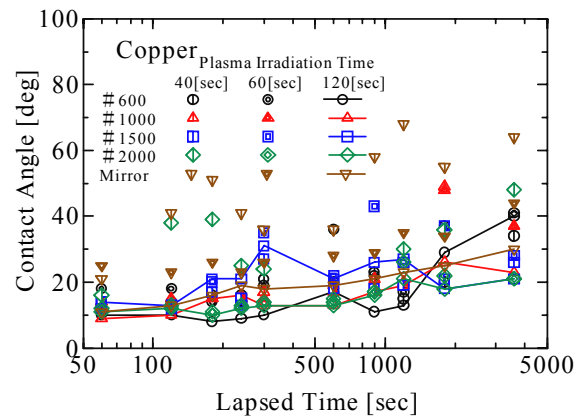


(b) Aluminium

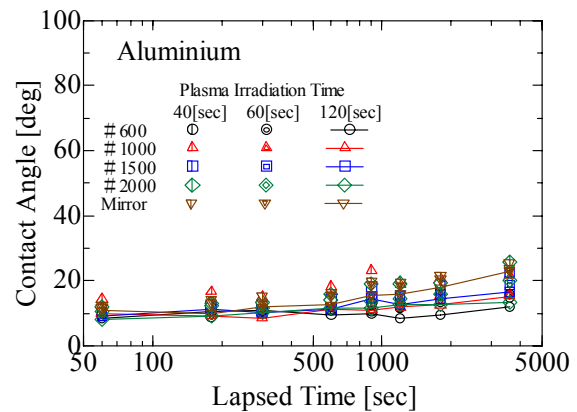
Figure 4: Change in contact angle with irradiation time^[9]

前述のように、プラズマ照射による親水化は永久ではなく、時間が経つと徐々に元の疎水状態に戻る。図5は照射を停止してから接触角が時間とともに上昇の様子を示す。図4と対応して見るとよい。一見して、銅はバラつきが大きく、また接触角の戻りも速い。アルミニウムは比較的疎水化が遅く、1時間経過しても30°以下である。全般的にエメリー紙#600が親水性維持の点で最も優れている。また、照射時間が長いほど接触角の回復が遅い。図には3600秒までのデータしか示していないが、初期の接触角まで戻るのは2~3日を

要する。



(a) Copper

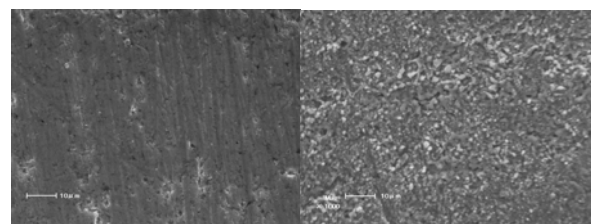


(b) Aluminium

Figure 5: Change in contact angle with lapsed time^[9]

2.4 超親水から超撥水へ変化するアルミ表面

図5で示したように、プラズマ照射面の接触角は比較的短時間で上昇する。伝熱促進へ利用する立場からは長期間に渡って親水性を維持できる表面が望ましい。まったく、偶然の産物ではあるが、研究室の学生が作成したアルミ改質面を紹介する。



(a) normal

(b) plasma-reformed

Figure 6: SEM picture of aluminum surface

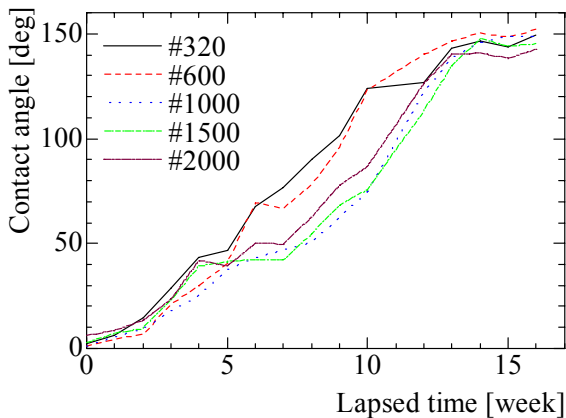


Figure 7: Change in contact angle of plasma-reformed aluminum surface

この表面は、アルミニウムをエメリー紙で研磨した後、プラズマ照射により研磨粉とアルミ基材とを溶着させて表面に粗さをつけたものである。図 6 にその表面の SEM 写真を通常面とともに示す。プラズマ改質面は適度な粗さを持っており、これが濡れ性を強調する。図 7 に接触角の時間変化を示すが、この表面は約 15 週間で超親水から超撥水へと変化するのである。初期状態では超親水性を示すが、非常に低い接触角の期間が長時間続く。図 5 の横軸が秒であるのに対して、図 7 のそれは週である。疎水化に向かう途中で、プラズマを照射すれば瞬時に超親水性に戻る。現象としては非常に面白いが、このように変化する原因や応用先の開拓などは未解決のままである。

3. プラズマ照射を利用した相変化伝熱促進

3.1 浸漬冷却

プラズマ照射により親水化した表面は時間の経過とともに元の疎水状態に回復するため、その利用方法は限定される。図 8 は鉄鋼の冷却プロセスの前段に用いるというアイデアである。高温鋼板が水冷ゾーンに入る前に、プラズマ照射により表面の濡れ性をコントロールして冷却速度を制御しようというものである。

この効果を確認するために、銅サンプルを用いて浸漬冷却実験を行った。図 9 が実験により得られた冷却曲線である。電気炉でサンプルを加熱し、プラズマを照射してから浸漬冷却を行ったところ、照射しない場合よりも速く冷却が完了した。図ではプラズマ照射したサンプルが 25 秒で冷却が完

了しているのに対し、照射しない通常面は冷却に 34 秒かかっている。

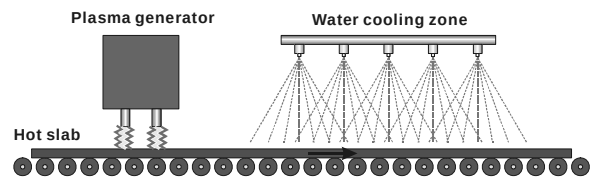


Figure 8: Water cooling of hot slab controlled by plasma irradiation

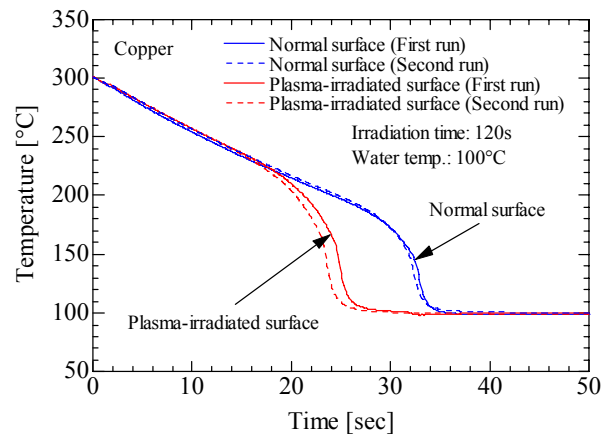


Figure 9: Immersion cooling curve

3.2 液滴の蒸発

固体面上での液滴の蒸発現象には表面の濡れ性が大きく影響する。一般に、濡れやすい表面の場合は液滴が薄く広がり、伝熱面と液滴の接触面積が増大するので、短時間で蒸発を完了する。逆に、撥水性表面の場合は液滴が球状になるために接触面積が小さくなり、蒸発に要する時間が長くなる。固体面上での液滴の蒸発においては、濡れ性の他に、伝熱面の比熱、熱伝導率、密度などの熱物性も影響パラメータとなる。旧来、濡れ性を変化させる場合は、表面に何らかのコーティングを行うことが多く、このコーティング層の熱物性変化の影響を排除して、濡れ性のみの効果を抽出した実験を行うことが困難であったが、酸化チタンの光励起超親水現象や本稿で紹介しているプラズマ照射により、濡れ性のみを変化させることが可能となった。液滴蒸発現象における濡れ性の効果を系統的に実験できる環境が整ったということが出来る。

図 10 は $0 \sim 170^\circ$ の接触角のアルミ表面上における液滴の蒸発曲線である。液滴の直径は 1.64mm である。接触角 $0 \sim 90^\circ$ はアルミ表面にプラズマ照射をすることで接触角を変化させている。 $110 \sim 170^\circ$ は超撥水コーティングを施した表面にプラズマ照射を行って接触角を変化させている。したがって、純粋に接触角のみを変化させているのは $0 \sim 90^\circ$ のデータであることに注意が必要である。

図 10 から分かるように、 120°C 以下の低温領域では、接触角が小さくなるとともに、蒸発時間が短くなっており、濡れ性の向上による伝熱促進効果が確認できる。ライデンフロスト点よりも高温領域においても接触角ゼロの面の蒸発時間が一番短い。

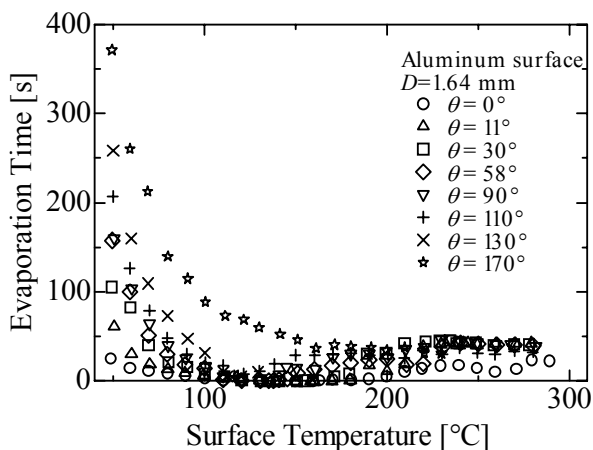


Figure 10: Evaporation curve for various contact angles^[10]

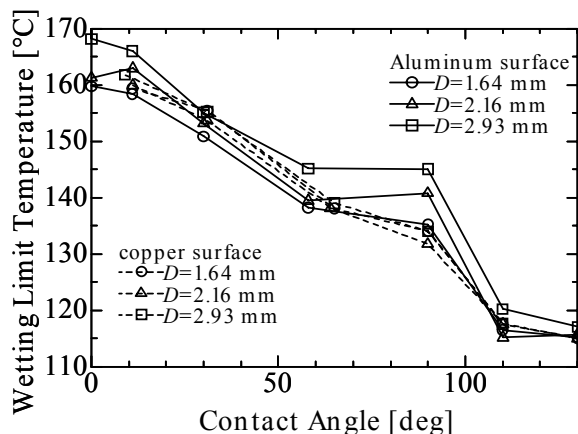


Figure 11: Wettability effect in wetting limit temperature^[10]

図 11 は濡れ限界温度に及ぼす接触角の影響を示したものである。材質はアルミニウムと銅である。いずれの場合も接触角 130° では濡れ限界温度は約 115°C であるが、接触角 0° では $160 \sim 170^\circ\text{C}$ まで上昇している。接触角 110° と 130° の面には超撥水コーティングが施してあるので、本来比較すべきは接触角 $0 \sim 90^\circ$ のデータである。この範囲のデータを見てもやはり接触角の減少とともに濡れ限界温度が上昇していることが分かる。

4. おわりに

プラズマ照射による濡れ性の制御は非常に手軽であり、照射開始から瞬時に親水化できるのは魅力的である。しかしながら、本稿でたびたび述べているように、その効果は永久的ではなく、伝熱促進への応用は限定的であると言わざるを得ない。しかしながら、濡れ性のみを変化させられることから、濡れ限界温度、ライデンフロスト温度などの基礎的なデータを測定する上では強力なツールである。

最後に、本研究を遂行するにあたり、熱流体物理研究室の日高澄具氏に多大なるご協力をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- [1] Y. Takata, Surface Wettability Effects in Heat and Fluid Flow, Proceedings of the 4th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels, Paper No. ICNMM2006-96031 (Keynote), 2006
- [2] 賞雅寛而, 放射線誘起表面活性による濡れ性の機構とその制御, 伝熱, Vol.46, No.194, pp.28-33, (2007)
- [3] 水町浩, 鳥羽山満 監修, 表面処理技術ハンドブックー接着・塗装から電子材料まで, エヌ・ディー・エス, (2000)
- [4] 石井淑夫, 小石真純, 角田光雄 監修, ぬれ技術ハンドブックー基礎・測定評価・データ, テクノシステム, (2001)
- [5] 山本俊昭, 吉崎淳人, 黒木智之, 大久保雅章, 非平衡プラズマプロセスによる乾式アルミ表面処理, 静電気学会誌, Vol. 28, No.1, pp.53-58, (2004)
- [6] 山本俊昭, 大久保雅章, 今井範和, 松本喜行,

森泰直, 非熱プラズマ処理によるガラス表面の親水・撥水性能の向上, 静電気学会誌, Vol.25, No.2, pp.105-106, (2001)

- [7] T. Yamamoto, M. Okubo, N. Imai and Y. Mori, Improvement on Hydrophilic and Hydrophobic Properties of Glass Surface Treated by Nonthermal Plasma Induced by Silent Corona Discharge, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.24, No.1, pp.1-12, (2004)
- [8] Y. C. Liu and D. N. Lu, Surface Energy and Wettability of Plasma-treated Polyacrylonitrile

Fibers, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.26, pp.119-126, (2006)

- [9] 日高澄具, 高田保之, 山本弘志, 山下秋満, 伊藤猛宏, プラズマ照射した金属表面の濡れ性変化と液滴蒸発, 日本機械学会論文集(B), 第69巻, 678号, pp.437-444, (2003)
- [10] 日高澄具, 山下秋満, 高田保之, 濡れ限界温度に及ぼす接触角の影響, 日本機械学会論文集(B), 第71巻, 709号, pp. 2309-2315, (2005)
-

フラクタル構造による濡れの制御

Wetting Control with Fractal Structures

辻井 薫 (北海道大学)

Kaoru TSUJII (Hokkaido University)

e-mail: tsujik@es.hokudai.ac.jp

1. はじめに

本号の特集「固液界面の濡れ性の機構と制御」では、濡れの原理や各種の制御方法について解説される。本稿では、制御方法の一つとして、微細なフラクタル構造が原因となる、超撥水／超（高）撥油表面について述べよう。フラクタルとは言うまでもなく、B. B. Mandelbrot が提唱した幾何学の概念である[1]。フラクタル幾何学には、非整数次元と自己相似という二つの特徴がある。非整数次元とは、1次元、2次元、3次元以外に、その間の中途半端な次元を持つという意味であり、複雑な構造ほど高い次元を有することになる。一方自己相似とは、ある構造の一部がもとの全体構造をそっくり含むという入れ子構造のことである。例えば、大きな凹凸構造の中に小さな凹凸構造があり、更にその小さな凹凸構造の中にもっと小さな凹凸構造があり…、といった構造である。この様なフラクタル概念は、いち早く表面科学、コロイド科学に取り入れられ、応用されてきた[2,3]。初期におけるその応用は、一種の分類学としての応用であり、構造の複雑さを表現する物指しにフラクタル次元が使用されてきた。例えば、コロイド粒子の凝集構造や多孔質材料の構造の複雑さを、フラクタル次元を用いて定量化するといった使い方である。

自己相似の入れ子構造は、それが表面であれば、大変大きな表面積を与えるという結果をもたらす。事実、表面が2次元と3次元の中間の次元を持つということは、通常の2次元表面の観点からみればその表面積は無限大であるということの意味する。実際の物理世界は数学の世界とは異なり、無限小までフラクタル構造が続くことはない。従って表面積が無限大になることはないが、それでも非常に大きな表面積になるであろうことは容易に理解できる。この大きな表面積を固体表面の濡れに応用して、筆者らは超撥水・超親水表面、更には超（高）撥油表面の実現に成功している[4-12]。フラクタル概念を、複雑さの分類学としてではな

く、機能性材料開発のツールに利用した結果である。

本稿では、その超撥水／超（高）撥油性発現の原理、その実現、そして実用化への課題について述べる。更に、その膜を実用化に近づけるために最近行った、耐久性に優れた超撥水／高撥油性プラスチック膜の開発についても触れたい。

2. 濡れを支配する二つの因子

濡れは、化学的因子と表面の微細な構造因子の二つに支配されている。先ず、その説明から始めよう。濡れを定量的に表わす物理量として、接触角が使われる。図1に、液滴が固体表面上にのっている様子を示す。接触角（ θ ）とは、固体と液体が接する点における液体表面に対する接線がなす角で、液体を含む方の角度で定義する。この接触角は、固体と液体の表面張力および固／液の界面張力の釣り合いによって決まる。よく知られて

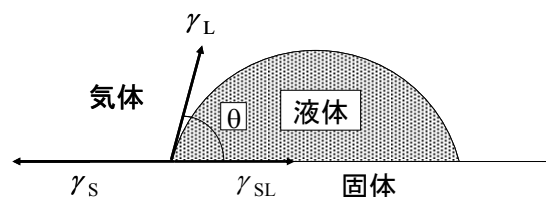


図1：固体表面上の液滴の濡れは接触角 θ で表わされる

いる様に、この釣り合いを表わす式として、次のYoungの式が成り立つ。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad \text{又は} \quad \cos \theta = (\gamma_S - \gamma_{SL}) / \gamma_L \quad (1)$$

ここで、 γ_S , γ_L , γ_{SL} は各々固体、液体の表面張力および固／液の界面張力である。テフロンのようなフッ素系材料は表面張力が小さく、水との界面張力大きい。それ故によく水をはじき、撥水性材料によくフッ素材料が使われる。以上の説明は、平らな表面の濡れであり、濡れの二つの因子のうち

の化学的因子に関するものである．この因子を支配するのは物質そのものであり，固体を構成する物質と，その表面を濡らす液体の組み合わせによって決まる．

蓮や里芋は決してフッ素材料を利用している訳ではないが，その葉の上ではほぼ完全に水をはじく．その原理は，表面の微細な凹凸構造にある．上述の化学的因子は平らな表面上の接触角を決めるが，表面の微細な凹凸構造は実表面積を増大させ，その接触角を強調する．表面張力とは，単位表面積あたりの過剰表面自由エネルギーのことであるから，もし微細な凹凸構造によって表面積が r 倍大きくなったとすると，(1) 式中の固体の表面張力と固／液の界面張力に r を乗じる必要がある．

$$\cos \theta_f = r(\gamma_s - \gamma_{SL}) / \gamma_L = r \cos \theta \quad (2)$$

ここで， θ_f は粗い表面上での接触角である． r は常に 1 より大きな正の数であるから， $\cos \theta$ が正 ($\theta < 90^\circ$) か負 ($\theta > 90^\circ$) かによって， $\cos \theta_f$ はより大きな正又は負の値となる．つまり表面が粗くなることによって，濡れる表面はより濡れる様になり，はじく表面はよりはじく様になるのである．従って，本稿で言う「濡れの制御」とは，極端に濡らしたり，極端にはじかせたりする意味であることをお断りしておきたい．

3. フラクタル表面の濡れと超撥水／超撥油表面の実現

3.1 フラクタル表面の濡れ

実表面積を増大させて，濡れの傾向を強調するという観点からみれば，フラクタル表面は一つの理想的な表面である．フラクタル構造では，先に述べた様に，凹凸構造が入れ子になっており，大変大きな表面積を与えるからである．もし表面をフラクタル構造にすることが出来れば，極端に濡れたりはいじたりする性質が期待できるであろう．この様な発想を基に，我々は先ずフラクタル表面の濡れを理論的に解析し，次いでその理論によって得られた結果を実験的に実証した[4-12]．

表面の凹凸構造がフラクタルである場合には，(2)式の表面積増倍係数 r は $(L/l)^{D-2}$ と書くことができる．従ってフラクタル表面上での接触角は(3)式で表される[6,7]．

$$\cos \theta_f = (L/l)^{D-2} \cos \theta \quad (3)$$

ここで L と l はフラクタル（自己相似）構造が成り立つ最大および最小の大きさで， D はフラクタル次元である．(3)式から，自己相似性の成り立つ

範囲が広い (L が大きく， l が小さい) 程，またフラクタル次元が大きい程，濡れに対する効果が大きいことが理解できる．さて(3)式は近似式であり，式の導出の際に，固／液界面では固体表面と液体は完全に接触していると仮定している．しかし，例えば疎水性表面上での水の接触の場合には，毛管現象によって微細な凹みの奥にまで水は侵入することができず，空気が吸（付）着して残る．また親水性表面では，固体表面上の窪みに水の吸（付）着が起こる（毛管凝縮）．これらの効果を考慮した理論が必要である．これまで固／液界面として扱っていた部分は，本当はそれ以外に気体および液体の表面を複雑に含むことになる．それら総ての表面および界面の自由エネルギーの和，つまり全界面張力が最小になる様に，空気や水の付着が起こるのである．この様な考察から，図 2 の結果が導かれる[6]．この図から，ある程度撥水性や親水性を示す物質であれば，表面をフラクタル構造にすることによって，接触角が殆ど 180° や 0° の超撥水表面や超親水表面を作製することが可能であることが解る．

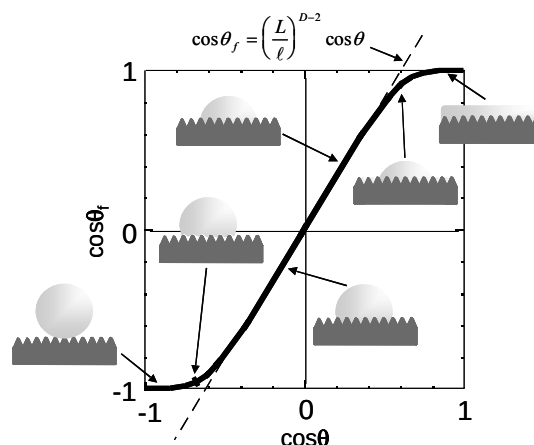


図 2：理論的に予測されたフラクタル表面上での濡れ

3.2 アルキルケテンダイマー（AKD）の超撥水表面

フラクタル構造を利用すれば，フッ素材料を使わなくても超撥水表面の出来る可能性のあることが理論的に示された．そこで我々は実験的にそれを実現することに着手した．製紙用中性サイズ剤の原料は，アルキルケテンダイマー（AKD：構造式は図 3）と呼ばれる一種のワックスである．このワックスを融液から結晶化させて SEM 観察す

ると、大きな凹凸の中に更に小さな凹凸の形状が見え、構造がフラクタル的であることが分かった（図4）。図4の写真から、大きな30 - 40 μm 程度の丸い凹凸の中に小さな板状の凹凸があるという、紫陽花の花の様な入れ子構造が見取れる。そこで上記の理論の結果を実現するための材料として、このAKDを選択した。AKDの精製、結晶化の条件等を工夫することにより、程無く水滴がころころと表面を転がる超撥水材料を開発することに成功した。図5（a）に示した写真は、AKD表面上に接触角174°で置かれた直径約1 mmの水滴である[6,7]。この写真の超撥水性が表面の凹凸構造に由来することは、剃刀で切って平らな面にすると、109°程度の接触角しか示さないことから理解できる（同図b参照）[6,7]。

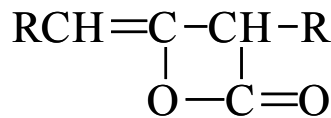


図3： AKDの構造式
($\text{R} = n-\text{C}_{16}$)

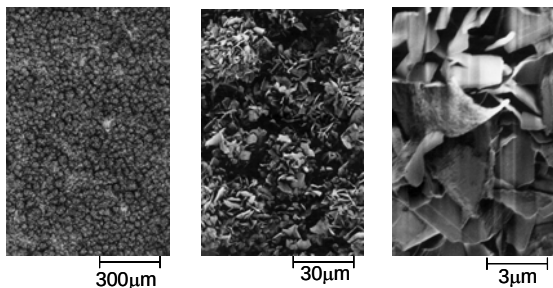


図4： 自発的に形成されるAKDのフラクタル構造の電子顕微鏡写真

このAKD表面を使って、上記のフラクタル表面の濡れの理論の妥当性を実験的に検証してみよう。そのためには、平らな表面とフラクタル表面の両方の接触角を測定して $\cos\theta$ と $\cos\theta_f$ の関係を実験的に求めることと、それとは独立に表面のフラクタル次元(D)および(3)式の L と l を測定することが必要である。前者の実験を水とジオキサンとの混合溶媒を用いて（つまり液体の表面張力を種々変化させて）実行した。AKD表面のフラクタルパラメータの決定は、図4の断面を種々の倍率でSEM観察し、ボックスカウンティング法を適用することによって行った。その結果、(3)

式におけるパラメータが、 $L = 34 \mu\text{m}$, $l = 0.2 \mu\text{m}$, $D = 2.29$ であることが分った。因みに、 L は図4のSEM像の紫陽花の花状の大きな凹凸構造に、 l は板状結晶の厚さにほぼ対応している。これらの数値を使って $\cos\theta$ 対 $\cos\theta_f$ の勾配 $(L/l)^{D-2}$ を計算すると4.43となる。図6に、 $\cos\theta_f$ 対 $\cos\theta$ のプロットと、理論的勾配4.43を描いた。両者の勾配は良く一致しており、理論による予測が実験的に証明された[6,7]。

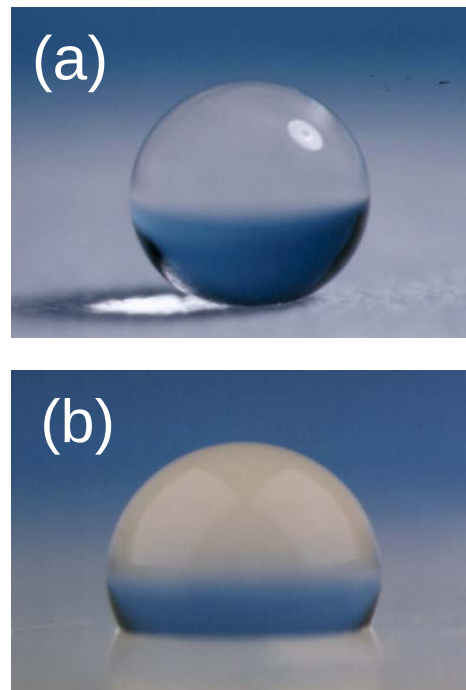


図5： 超撥水性AKD表面上の水滴（a）と、その表面を平らにした場合の水滴（b）。

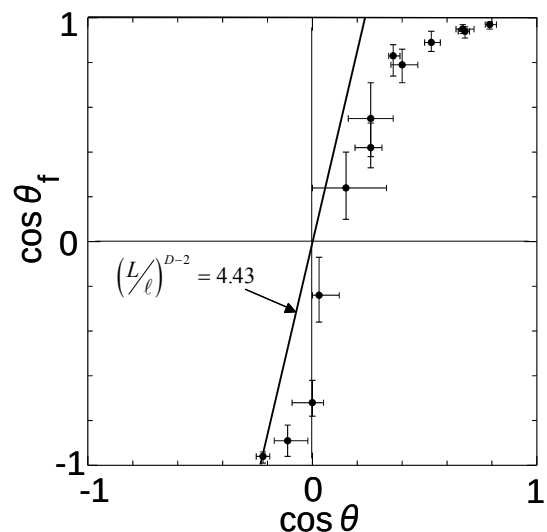


図6： フラクタル表面の濡れの理論と実験結果の一致

3.3 超撥油表面の実現

もし平らな表面上での油の接触角が 90° 以上の固体表面を作ることが出来たなら、同じ原理を使って超撥油表面の実現も可能であると思われる。平らな時に油に対する接触角が 90° 以上になるためには、どの程度の低表面張力の固体表面が必要であろうか？ それを見積もってみよう。接触角が 90° になる条件は、(1)式より $\gamma_S = \gamma_{SL}$ である。固／液の界面張力 γ_{SL} は、固体および液体の表面張力を使って近似的に次式で表わせる。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S \gamma_L} \quad (4)$$

上記の条件式 $\gamma_S = \gamma_{SL}$ に(4)式を代入すると、 $\gamma_S = \gamma_L/4$ という結果が得られる。油の表面張力は $20 \sim 30 \text{ mN/m}$ であるから、その油の接触角が 90° になる固体の表面張力は $5 \sim 7 \text{ mN/m}$ ということになる。この様に低い表面張力は、現在 CF_3 -基 ($\sim 6 \text{ mN/m}$) しか知られていない。もしフラクタル表面上に CF_3 -基を隙間無く並べることが出来れば、超撥油表面が実現されるであろう。

その試みが、陽極酸化アルミニウムの表面をフッ化モノアルキルリン酸($n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_m\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OP(=O)(OH)}_2$; $m = 7 \text{ or } 9$)で処理することによって行われた[8,9]。表面処理されたアルミニウム上における、菜種油の写真を図7に示す。接触角は 150° 程度となり、超撥油表面を得ることが出来た。各種の油(溶剤)に対する接触角を測定した結果、表面張力が $24 \sim 25 \text{ mN/m}$ 程度の油まで、 120° 以上の接触角が得られることが分かった。しかし、この表面の臨界表面張力はまだ $14 \sim 15 \text{ mN/m}$ であり、 CF_3 -基の値 $\sim 6 \text{ mN/m}$ から距離がある。また、この陽極酸化アルミニウム表面のフラクタル次元は $2.16 \sim 2.19$ であり、それほど大きくはない。もしフラクタル次元をもっと大きくし、 CF_3 -基をもっと密に並べる工夫が出来れば、より



図7： 超撥油性酸化アルミニウム表面上における菜種油。接触角は 150°

理想的な超撥油表面が実現されることが予想される。

4. 耐久性超撥水／高撥油表面への挑戦

我々の研究に端を発して、表面の微細凹凸構造が濡れに大きな効果を発揮することが理解され、その後数多くの超撥水表面に関する研究がなされた。最近では lotus effect (蓮の葉効果) と呼ばれて、世界中で研究が盛んになっている。しかし残念ながら、まだ超撥水表面が実用化された例はない。その最大の理由は、超撥水表面の耐久性にある。例えば、先の AKD ワックスの場合には、融点が高い(約 65°C) こと、有機溶媒に溶けること、脆いこと等が原因で、2～3ヶ月で超撥水性を失ってしまう。他の材料に関しても、それぞれ何らかの耐久性の問題を有しており、それが実用化を阻んでいる。

筆者らは極最近、AKD ワックスの耐久性を向上する目的で、耐熱性と耐溶剤性を有するポリマー(ポリアルキルピロール)を電解酸化重合法で合成し、少なくともこれら2つの項目に関する耐久性を有するフラクタル表面を得ることに成功した[10,11]。ポリアルキルピロール膜の電気化学的合成は、1-*n*-オクタデシルピロールと *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムのアセトニトリル溶液を用いて、種々の反応条件下で行った。最も撥水性の高いポリアルキルピロール膜に対しては、電子顕微鏡(SEM)観察とラマン分光測定を行った。耐熱性・耐溶剤性試験は、膜を高温で長時間エージングしたり、有機溶媒や油に浸した後、再び膜の接触角を測定することによって行った。

ポリアルキルピロール表面の電子顕微鏡写真と、表面上の水滴を図8に示す。この膜上の水の接触角は 154° であった。またその膜の構造は、突起物が緻密に並ぶ興味深い表面形状を持つことが分かった。更に、膜の断面をボックスカウンティング法で解析したところ、表面のフラクタル次元は 2.18 であった。この膜のラマンスペクトルでは、 980 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} にラジカルカチオン、 C-N 伸縮、 C=C 伸縮による、ポリピロールの骨格で見られるラマンバンドが観測され、この超撥水性膜はポリアルキルピロールであることが確認された。

このポリアルキルピロール膜の、耐熱性と耐溶剤性試験を行った。図9に、耐熱性試験の結果を示す。 90°C の高温に2時間放置しても、 80°C で6時間エージングしても、初期の接触角から変化し

ないことが分かる．また，アセトンやサラダ油などの有機溶媒や油に 10 分間浸しても，接触角に変化は見られなかった（図 10 参照）．これらの結果から，ポリアルキルピロール膜は優れた耐久性の超撥水性を示すことが分かる．しかし，このポリマーの薄膜はまだ機械的に脆く，引っ掻きなどの刺激に弱い．実用化するためには，この弱点の克服が必要である．現在は，その改良の研究を続けている．

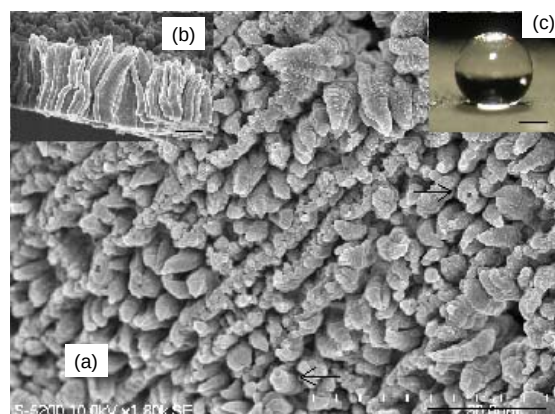


図 8： 超撥水性ポリアルキルピロール表面の電子顕微鏡写真 (a) とその断面写真 (b)，および超撥水性表面上の水滴（接触角は 154°）(c)

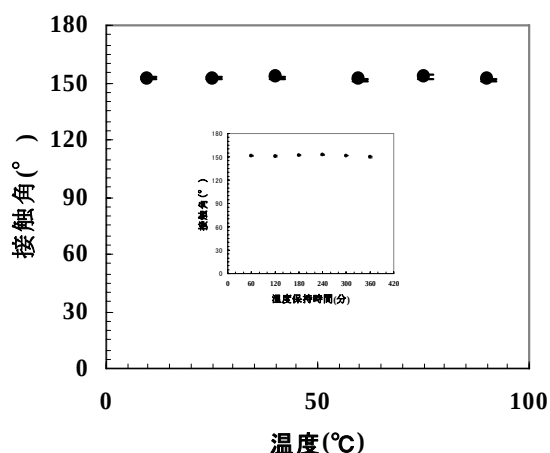


図 9： 超撥水性ポリアルキルピロール膜の耐熱性．各温度における試験時間＝2 時間；挿入図における試験温度＝80°C

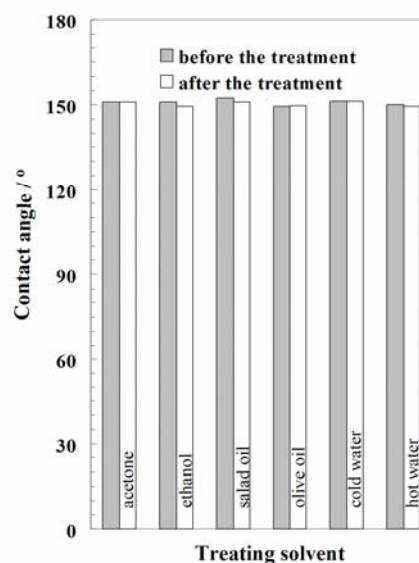


図 10： 超撥水性ポリアルキルピロール膜の耐溶剤試験の結果．各種の溶剤や油の処理によっても超撥水性は保たれている

次に、このポリアルキルピロール膜の表面を、フッ化アルキルシランカップリング剤（heptadecafluorodecyltri-*iso*-propylsilane：HDFDTPS）で撥油処理することによって、撥油性を付与することを試みた[12]．処理の模式図を図 11 に示す．HDFDTPS のアセトニトリル溶液を作り，ポリアルキルピロール膜表面に塗布した．その後，室温で一夜乾燥してアセトニトリルを除去した．この様にシランカップリング剤処理された表面の電子顕微鏡像は，処理前と同様に，突起物が緻密に並んだ構造を示していた（図 11）．HDFDTPS の各種濃度の処理を試みたところ，0.3 mmol/L の時に最も撥水／撥油性能が高かった．この様にして，サラダ油に対する接触角が 136°で，水の接触角が 154°の超撥水／高撥油表面を作製することに成功した．ポリアルキルピロール表面には，シランカップリング剤と共有結合する官能基は存在しない．従って，シランカップリング剤分子同士が—Si—O—Si—の様な結合で高分子化し，表面に固定化されたものと考えられる．XPS や FT-IR による分析結果は，この分子間結合の仮説を支持している．

この膜の耐熱性／耐溶剤性試験も，先と同様の方法で行った．今回は，耐熱性を 120°Cまで試験

したが、膜は安定であった。耐溶剤試験も、先と同様に良好であった。超撥水性／高撥油性ともに、高温処理や溶剤処理によって変化しなかった。

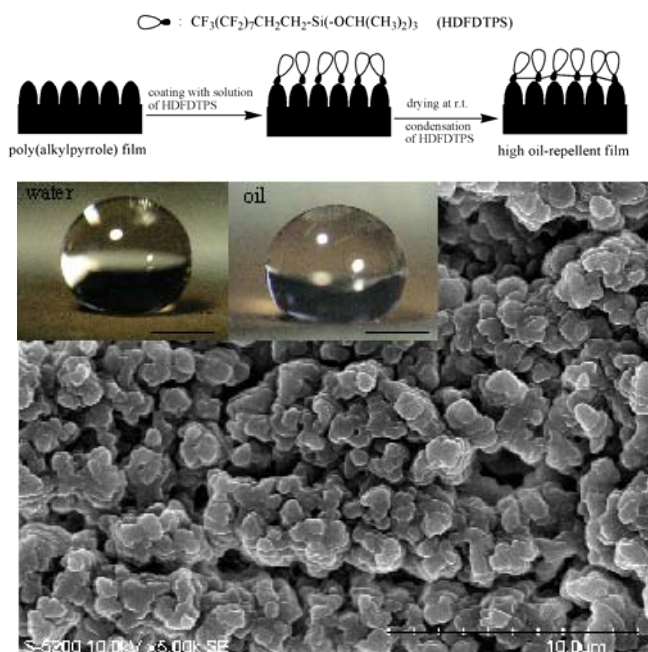


図 11：フッ化アルキルシランカップリング剤 (HDFDTPS) によるポリアルキルピロール膜のコーティング（上図）と、その電子顕微鏡写真、およびその上の水滴と油滴（サラダ油）

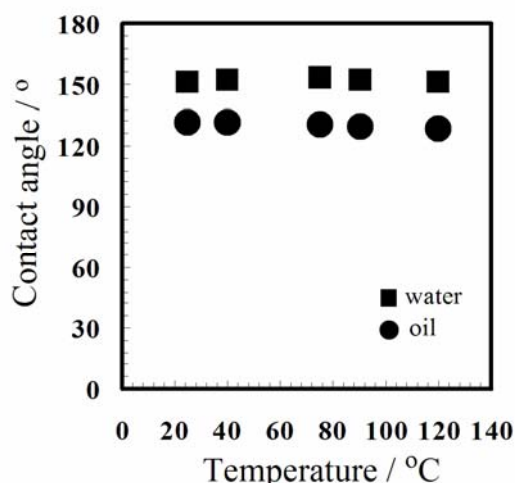


図 12：超撥水／高撥油ポリアルキルピロール膜の耐熱性試験結果。各温度における試験時間＝1 時間

5. 終わりに

水も油も完全にはじく表面が出来たら！ その技術的／社会的インパクトの大きさは計り知れないであろう。それは汚れの付かない表面になるはずであるから、壁／屋根材、自動車／電車／航空機等の車体材料、台所の流し周辺材料などの構造材から、傘／衣服／テーブルクロスなどの日用品に至るまで、大変幅広い応用が期待される。少なくとも原理的には、微細なフラクタル表面形状によって、その様な表面の作製は可能であることを本稿で示した。これまで超撥水表面の研究は数多くなされているが、超撥油表面の研究は極めて少ない。我々は今後、耐久性に優れた超撥水／超撥油表面を開発したいと考えている。これらの研究を出来るだけ早く完成し、実用化するのが筆者らの夢である。

6. 参考文献

- [1] Mandelbrot, B. B., *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, (1982).
- [2] Avnir, D., ed., *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., (1989).
- [3] 金子克美, 表面科学, **12** (1991) 34.
- [4] 辻井薫, 表面, **35** (1997) 629.
- [5] 辻井薫, 固体物理, **33** (1998) 404.
- [6] Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N. and Tsujii, K., *Langmuir*, **12** (1996) 2125.
- [7] Shibuichi, S., Onda, T., Satoh, N. and Tsujii, K., *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 19512.
- [8] Tsujii, K., Yamamoto, T., Onda, T. and Shibuichi, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36** (1997) 1011.
- [9] Shibuichi, S., Yamamoto, T., Onda, T. and Tsujii, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **208** (1998) 287.
- [10] Yan, H., Kurogi, K., Mayama, H. and Tsujii, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005) 3453.
- [11] Kurogi, K., Yan, H., Mayama, H. and Tsujii, K., *J. Colloid Interface Sci.* (2007) in press.
- [12] Yan, H., Kurogi, K. and Tsujii, K., *Colloids Surfaces A*, **292** (2007) 27.

表面微細構造による濡れ性の制御

Wettability Control with Surface Micro-Structure

諸貫 信行（首都大学東京）

Nobuyuki MORONUKI (Tokyo Metropolitan University)

e-mail: moronuki-nobuyuki@c.metro-u.ac.jp

1. はじめに

半導体プロセスを応用した微細加工技術によってサブミクロンオーダーの微細形状を再現性よく製作できるようになり、いわゆる MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム) の開発とセンサへの適用、さらには微小化学分析機器への適用等が行われてきた。一方で、微細構造と表面機能の関連が広く議論されるようになった[1]。

表面機能は身近な自然の中にも見られる。図 1 はハスの葉の表面微細構造と水滴を示す。微細な表面構造を持つ表面は強い疎水性を示して水滴が球状になるだけでなく、接触面積を小さくすることで固形汚れの付着力も弱めるため、自浄作用を生むことになる[2]。自然界の表面機能として光学機能もある。例えば蛾の目は無反射機能を構造によって得ており、モルフォ蝶は色素によらず同じく構造によって発色している。このように自然界には表面機能に関する多くの手本がある。

固体表面の粗さと濡れに関する理論については、古典的な理論[3,4]に新たな修正が加えられつつあり[5,6]、静止した流体だけでなく流体力学的視点からの検討も進みつつある[7]。濡れ性を制御する方法としてコーティングを含めた表面修飾技術[8]に加え、表面微細形状による濡れ性の制御が最近の研究にも見られる[9-11]。さらには電気濡れ[12]やマランゴニ圧[13]を用いた液滴の動的な制御も検討されている。液滴の流動や付着挙動は伝熱分野との関連も深く[12]、今後の新たな発展が期待されている。

図 2 は、加工方法によって形成される空間波長の違いとその名称、および応用との接点を示している。切削や研削等の古典的加工法で形成される「うねり」や「粗さ」の波長は mm レベルであり、機械的な構造としての機能を果たす一方で、リソグラフィなどを用いた特殊加工ではサブミクロン

程度までの微細周期構造が形成できるため、光学を含めた多様な機能が発現できる。筆者らは、これらの多様な機能と構造の関係に着目し、摩擦、光学、濡れなどの機能設計と応用を検討している。本稿では表面微細形状による濡れ性の制御について概説するが、濡れについては浅学の部分があることを予めお断りしておきたい。なお、以降で扱う液滴は一部を除き純水を対象とした。

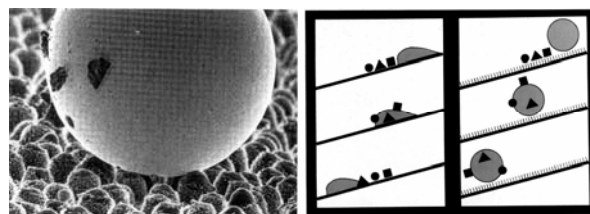


図 1 ハスの葉の表面構造と水滴[2]

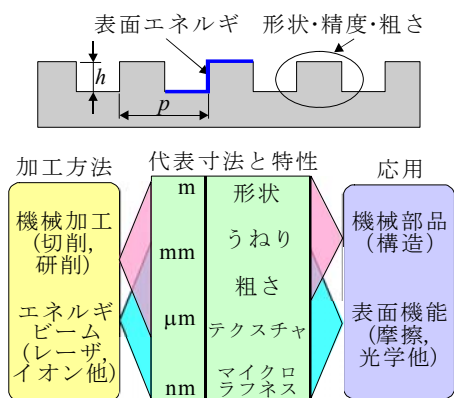


図 2 加工技術と表面特性および応用機能の関係

2. 接触角の制御とその応用

2.1 理論

Wenzel は、粗さを有する表面の接触角を接触線が移動する際の仕事を最小化する条件から下式のように導いた[3]。

$$\cos \theta^* = r \cos \theta$$

ここで θ はヤングの接触角（平滑面上）を示し、 r

は実表面積と見かけの面積の比で算出される粗さを示す。この式は粗さによって元の表面の性質（親水／疎水）が強まることを示すが、その適用範囲は限られる。

Cassie らは、表面が 2 つの異なる接触角 θ_1 , θ_2 を持つ部分で構成されるモデルを提案した[4]。

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

ここで、 θ^* は見かけの接触角、 f_1 は接触角 θ_1 の領域割合、 f_2 は接触角 θ_2 の領域割合で $f_1 + f_2 = 1$ の関係にあり、2 つの部分の平均的な性質が現れることを示している。構造の周期がミクロンオーダーで深い（アスペクト比の大きい）構造をつくと底部に空気がトラップされて前式右辺の一項が小さくなるため、接触角が大きく疎水的になることを示す。このモデルも良く参照されるが、すべての場合に適用できるわけではなく、さらに複雑なモデルが提案されてきている[5,6]。

2.2 接触角制御のための実験的アプローチ

微細加工技術を適用した実験的研究も多く行われてきている。図 3 は、化学分析機器で課題となる流動抵抗を低減する試みとして製作された表面構造を示す[14]。同図の左および中央は DRIE と呼ばれるドライエッチングにより製作された微細壁とピラー構造を示す。同図右はいわゆるブラックシリコンの表面である。サブミクロンの針状構造が密集した構造は光の反射が少なく、黒く見えるためこのように呼ばれる。このような表面構造に、さらに PTFE を約 20nm の厚さでコーティングすることにより、接触角 175 度以上まで大きくし、流動抵抗も低減している。

図 4 は、微細構造寸法と接触角の関係を体系的に示すために筆者らが製作したピラー構造を示す[9]。フォトリソグラフィとドライエッチングにより、シリコン基板上に異なる直径・高さを持つ円柱を製作した。図 5 上部には、製作した基板上に 5 μ l の液滴を形成するときの前進角とその後縮小させた時の後退角を測定した結果を示す。グラフの下部には前進角と後退角の差（ヒステリシス）を示す。ヒステリシスの大きさは、傾いた斜面上を液滴が転落し始めるときの角度（転落角）と関連がある。

自然酸化膜で覆われたシリコン平滑面の接触角は約 30 度で親水的であるが、ピラー高さが 4 μ m までの範囲ではピラー間隔が小さいか、あるいは

高さが増すにつれて前進角は大きく、また、後退角は小さくなった。ピラー高さが 8 μ m の場合には親水から疎水的な状況に変わった。このような劇的な変化はピラーの間に空気がトラップされた結果と考えられる。図中にはシリンジの先端に形成された液滴の形状も示してあるが、表面の状態で液滴形状が大きく変わることがわかる。

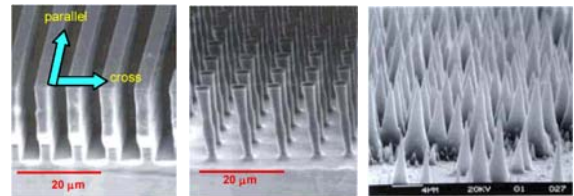


図 3 DRIE による構造（左、中）とブラックシリコンの表面構造（右）[14]

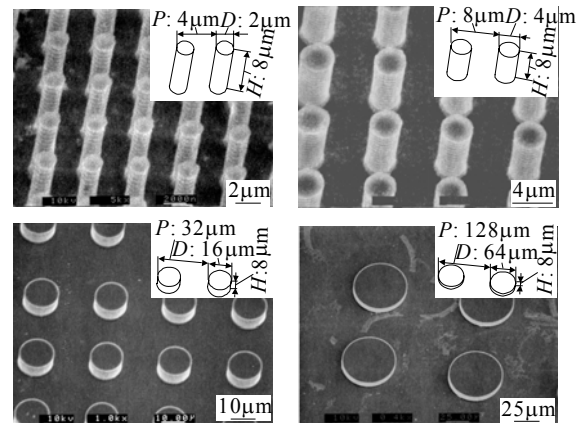


図 4 濡れ性制御のためのマイクロピラー構造

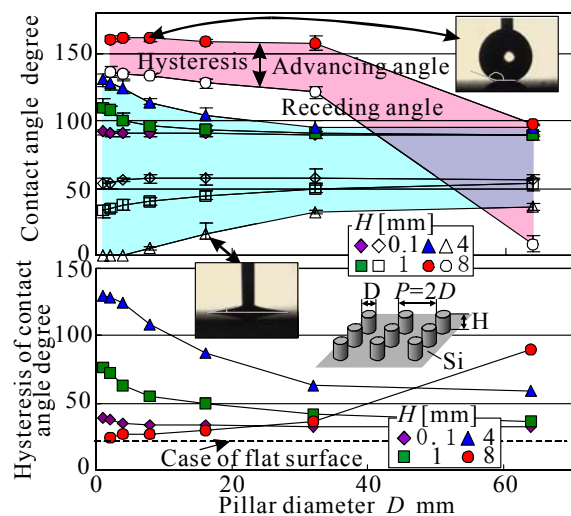


図 5 ピラー寸法によるシリコン表面の接触角および接触角ヒステリシスの制御

同図下を見ると、ピラー高さが $4\mu\text{m}$ より低い場合に直径の減少とともにヒステリシスが大きくなり、液滴が斜面上を落ちにくくなるのに対し、高さが $8\mu\text{m}$ の場合は直径の減少とともにヒステリシスが小さくなり、表面上を動きやすくなっていることが示唆される。空気のトラップは液滴の流動性とも強い関係を持つことがわかる。なお、転落角の制御については後述する。

図 5 と同一寸法の構造に PTFE をスパッタ付着させたものも製作し、接触角を評価したところ、全体が疎水的な性質に寄るものの、ピラー寸法の影響としては同様の傾向が得られた[9]。すなわち、低いピラーによって疎水的な表面を親水的にもできることがわかった。まだ十分な精査はできていないものの、このような資料は接触角設計のための指針になると考えられる。

2.3 接触角制御の応用

液滴の形状は表面の接触角によって大きく変化し、所望の三次元形状を得られるようになると、マイクロレンズその他の様々な応用が期待できる。

図 6 は縞状の微細凹凸を設けた基板上での液滴の歪みを測定した結果を示す。横軸は溝のピッチを示し、縦軸は液滴の縦横比を示す。ピッチを細かくするにつれて液滴が細長く歪み、寸法比が大きくなり、この場合はその比が 2 程度まで大きくなった。この結果では溝深さ H を変えた結果も示しており、 H が $1\mu\text{m}$ より小さい範囲では溝が深いほど寸法比が大きくなる傾向が見られるものの、深さ H が $4\mu\text{m}$ の場合には逆に寸法比が小さくなった。これは図 5 と類似の状況と考えられ、溝内部に空気がトラップされた結果、状況が大きく異なると考えられる。

図 7 には、微細凹凸形状を縞状から多角形状の閉じたものに変え、この上に液滴を落とした結果を示す。同図上部には高倍率の観察画像を示し、ピッチ $5\mu\text{m}$ の縞模様が三角および四角形を描いている様子がわかる。明るい部分が凸部を、暗く見える部分がエッチングで加工された凹部をそれぞれ示し、溝の深さは $0.8\mu\text{m}$ である。同図下部には液滴を滴下した後に形状を観察した結果を示す。溝と直角方向には濡れ広がるのが容易でなく、溝と平行には容易に濡れ広がる。このような濡れの異方性によって液滴形状がそれぞれ三角、四角になっていることがわかる。角部が丸くなる

のは液滴の表面張力によるものである。

図 8 には、図 7 左側の三角パターン液滴の三次元形状を光切断法で測定した結果と、Surface Evolver[15]を用いて三次元形状を予測した結果を重ねて示してある。無視し得ない誤差も含まれるが、ほぼその形状を推定可能であることがわかる。

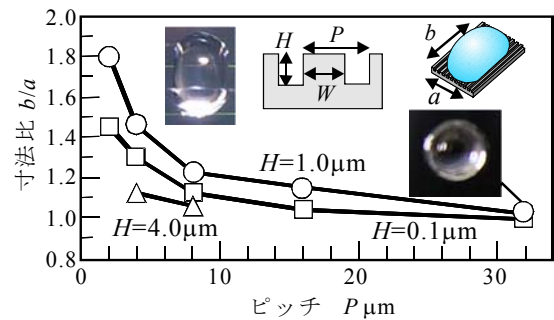


図 6 ラインアンドスペース・パターン仕様が液滴の縦横比に及ぼす影響

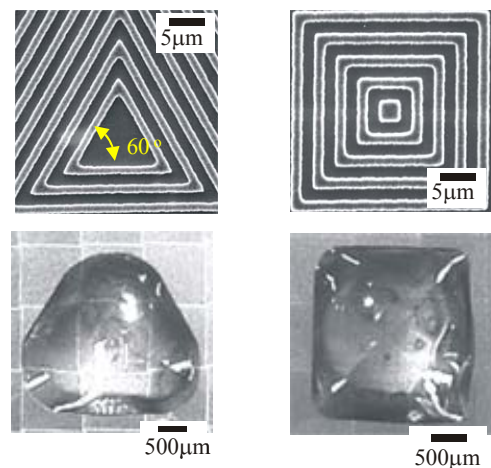


図 7 三角および四角パターン上での液滴形状

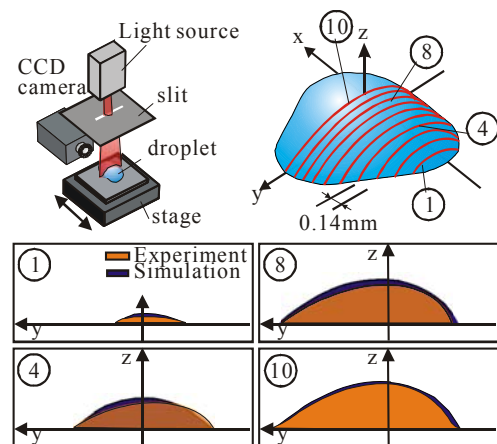


図 8 液滴の三次元形状評価結果

なお、ここでは観察を容易にするために純水ではなく紫外線硬化樹脂を用いた。時間とともに形状が変化することはないため、屈折率などの条件が許せばレンズなどへの適用も可能と考えられる。

3. 転落角・濡れ広がり制御とその応用

3.1 転落角の制御

固体壁上での液滴の付着や移動を考えた場合、静止した液滴の接触角よりも転落角、すなわち液滴が斜面を滑り落ち始めるときの角度の方が重要と考えられる。図9は液滴の体積と転落角の関係を示しており、体積が小さくなると転落角は大きくなる傾向があることを示す。図中のパラメータは濡れ性パターンの影響を示す。ここでの濡れ性パターンはピラー等の微細構造等ではなく、親水部と疎水部を縞状に配置したものである。親水部は酸化膜付きシリコン基板そのものであり、疎水部はPTFE（四フッ化エチレン）をスパッタ附着してパターンを形成した。図を見ると、親水部幅が大きい場合は、疎水部幅が広い場合よりも転落角が小さくなり、表面微細形状の仕様で転落角を調整できることがわかる。

液滴は縞状（ライン・アンド・スペース）の親水部複数をまたぐ形で落ち着くため、図10に示すような複雑な形状をなす。図9中の N_{br} は、またいだ親水部の縞数を示し、この場合は5あるいは6となった。この数を事前に予測することは難しく、決定論的な議論は難しい。また、疎水部をまたぐのに付加的なエネルギーが必要となるため、パターンに沿った転落角とパターンを横切る転落角は異なる。パターンに沿った転落であれば親水部および疎水部各部での転落に必要な力を積算することで推定を行うことができ、図9中にはその結果も示してある。一部では誤差が含まれるものの、実験結果とよく一致することがわかる。

図10は、濡れ性パターン上を滑り落ちる液滴（紫外線硬化樹脂）の観察写真を示す。親水部では液滴が基板上に濡れ広がろうとするのに対し、疎水部では液滴が縮まろうとする結果、図のような親水パターンに沿った複雑なひだ形状ができる。ひだ部の局所的な接触角は測定が困難なほど小さく、また液滴全体あるいは疎水部の接触角と大きく異なることがわかる。

図11は、ピラー状構造（直径0.1mm、ピッチ

0.17mm、高さ50 μ m）が設けられている斜面を滑り落ちる液滴（体積90 μ l）を上方から撮った写真である。転落角は平滑面に比べ大きくなる一方で、液滴は転落の後方に大きく濡れ広がって（残っている）ことがわかる（幅約7mm）。同一体積の液滴でも表面積を大きくできるということは、基板での反応性や伝熱効率などを高めるだけでなく、液滴の乾燥速度を速めるなどの効果が期待される。

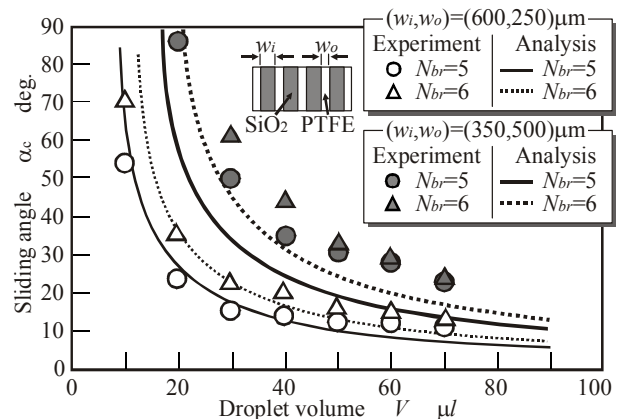


図9 液滴体積と転落角の関係に及ぼす濡れ性パターン（親水部／疎水部の縞）の影響

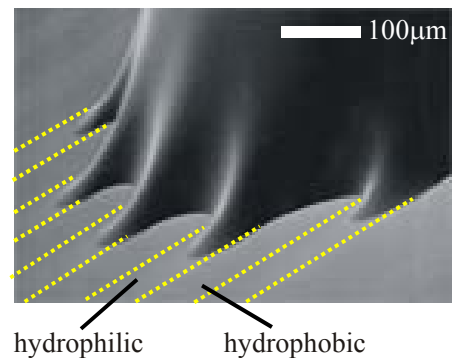


図10 縞状濡れ性パターン上での液滴形状

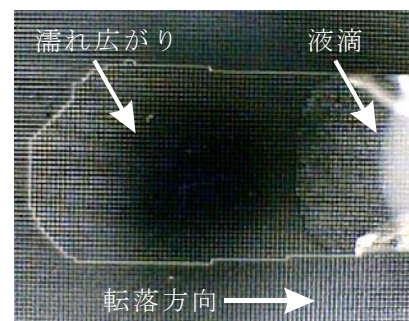


図11 ピラー構造で転落時に広がった液滴（ピラー直径0.1mm、ピッチ0.17mm、高さ50 μ m）

3.2 濡れ広がり制御の応用

図 12 は微細溝を設けた基板を水に浸けた場合の濡れ広がり挙動を示す。基板には幅 $2\mu\text{m}$ 、深さ 120nm の溝がピッチ $4\mu\text{m}$ で並んでいる。毛管現象により溝部を濡れ広がって上昇し、この場合は引上げ高さ L が $15\mu\text{m}$ 程度となった。液滴を選択的に濡れ広がらせることができると、これを利用して微粒子の選択的な配置を行うことができる。

図 13 はその概念図を示す。微粒子を分散させた水溶性懸濁液に基板を浸けてから引上げる際、親水部（溝でも同様）には懸濁液が濡れ広がり、溶媒の蒸発に伴って微粒子間に液架橋力が作用し、お互いを引き付け合いながら乾燥することによって自律的に最密構造を形成する[16]。図は概念図を示したものであり、実際には懸濁液から連続的に引上げる場合が多く、逐次場所を変えながら整列が進むため大面積の構造を作ることもできる。移流集積法として知られるこの方法に選択的な濡れ広がりを用いることで、所望の場所に微粒子を整列させ、この構造によってフォトニック結晶や種々の機能を発現させることが期待される。

図 14 は微細溝による自己整列結果の例を示す。同図左は、幅 $8\mu\text{m}$ 深さ 120nm の溝底部に直径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン微粒子が最密構造をとりながら自己整列している様子を示す。同図右は溝幅を $1\mu\text{m}$ まで小さくした場合の結果を示す。微粒子直径と溝幅が同一であるものの溝深さが 120nm しかないため、微粒子がジグザグ状に並んでいる。

図 14 のような例は、外的な制御を加えることなく自己組織的に製作された微細周期構造であるが、欠陥の無い整列が行われる領域は通常限定され、その大面積化が検討されている。これが実現できれば大面積と微細の両方を兼ね備えた構造の形成も可能である。

4. まとめと今後の展望

浅学・精査不十分を省みず、表面微細構造による濡れ性の制御法と幾つかの事例について解説した。要点をまとめると以下ようになる。

- ・ 表面微細構造によって接触角が制御でき、さらに方向性を付与することで液滴形状の制御等が行える
- ・ 表面微細構造によって転落角や濡れ広がりを制御することができ、微粒子の選択的配

置等に適用することができる

今後の展望として、微細な周期構造を如何に安価に製作するかという課題がある。微細なパターンの製作にはリソグラフィのような特殊プロセスを必要とするため、成果が実験室レベルに留まりがちであることは否めない。しかし、転写の原理に基づくトップダウン的なプロセスから、本稿でも紹介したような自己組織的ボトムアッププロセスに転じることでこの問題を解決できる可能性がある。例えば、フェリチンという鉄を含むたんぱくを自己組織的に整列（結晶化）させた後にたんぱく質を分解して鉄のナノドットを形成し、さらにデバイスに展開するバイオ技術との融合が進んでいる[17]。このように学際的な研究開発が今後、さらに重要になると考えられる。

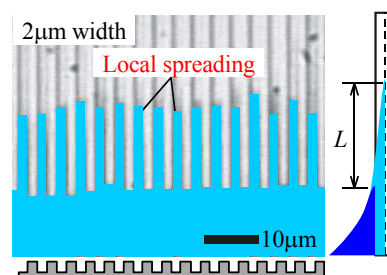


図 12 毛管現象による微細溝への濡れ広がり (写真に一部加筆を行っている)

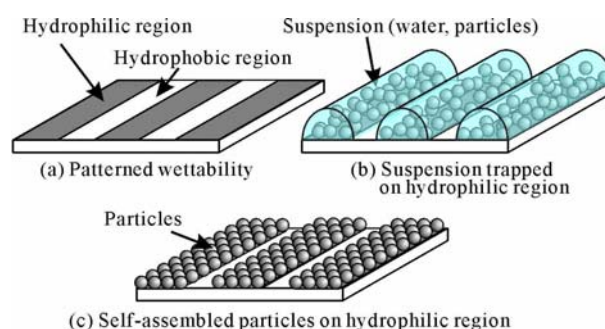


図 13 濡れ性パターンによる選択的な濡れ広がりを利用した微粒子の自己整列

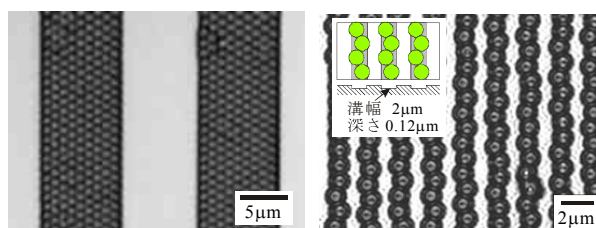


図 14 微細溝による濡れ広がり制御を利用した微粒子の選択的自己整列結果

参考文献

- [1] Evans C. J., Bryan J. B., “Structured”, “textured” or “engineered” surfaces, *Annals of CIRP*, **48**, 2 (1999) 541.
- [2] Barthlott W., Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **202** (1997) 1.
- [3] Wenzel R. N., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, **988** (1936).
- [4] Cassie A. B. D. and Baxter S., Wettability of Porous Surface, *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944) 546.
- [5] ドウジェンヌ, ブロシヤール - ヴィアール, ケレ, 表面張力の物理学, 吉岡書店 (2003).
- [6] Shibuichi et al., Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 19512.
- [7] 渡辺敬三, 小方 聡, 廣瀬 敦, 木村彰宏, 抵抗減少効果を生ずる機能性壁面の流動特性に関する研究, 日本機械学会論文集 B 編, **71**, **712** (2005) 2843.
- [8] 辻井 薫, 微細フラクタル構造による超撥水性の発現, 砥粒加工学会誌, **50**, **4** (2006) 185.
- [9] 諸貫信行, 高山明典, 金子 新, 濡れ性制御のためのテクスチャ設計, 日本機械学会論文集 B 編, **70**, 693 (2004) 1244.
- [10] Jeong H. E. et al., Nanoengineered Multiscale Hierarchical Structures with Tailored Wetting Properties, *Langmuir*, **22** (2006) 1640.
- [11] Porcheron F. and Monson P. A., Mead-Field Theory of Liquid Droplets on Roughened Solid Surfaces: Application to Superhydrophobicity, *Langmuir*, **22** (2006) 1595.
- [12] Aggarwal J. et al, Liquid transport on electrostatic deformation of liquid interfaces, *Journal of Applied Physics*, **99**, (2006) 104904.
- [13] Sur J., Witelski T. P., Behringer R. P., Steady-Profile Fingering Flows in Marangoni Driven Thin Films, *Physical Review Letters*, **93**, 247803(2004).
- [14] Kim J. and Kim CJ, Nanostructured Surfaces for Dramatic Reduction of Flow Resistance in Droplet-Based Microfluidics, MEMS Conf., IEEE (2002) 479.
- [15] <http://www.susqu.edu/brakke/>
- [16] 諸貫信行, 小木曾淳一, 金子 新, 濡れ性パターンを用いた微粒子の自己整列 (第 1 報), 精密工学会誌, **72**, **9** (2006) 1113.
- [17] <http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/heisei17/pdf/a14/f03/s010.pdf>

甲藤好郎先生ご遺稿
「沸騰の科学（９）」
Science of Boiling (9)

甲藤 好郎（東京大学名誉教授）

Late Yoshiro KATTO (Professor Emeritus of The University of Tokyo)

9. 奇妙な沸騰アラカルト

加熱なしの蒸発や沸騰の不思議

前章まで、私たちは一般に加熱面のある（もっと広く言えば外部からの加熱のある）沸騰現象を見て来ました。この沸騰は気体と液体の二相がからみ、なかなか複雑な現象ですが、これまでの説明でその大切なポイントは一応わかって頂けたと思います。そこで本章では少し気楽になって、加熱がまるで無いとか、あるいは有ってもほとんど無いに等しいような状態で起こるなど、一見、奇妙な形の沸騰の話を2, 3追加して、全体の結びにしたいと思います。

さて液体が蒸発して気体になる時、蒸発熱の必要なことはすでに1章で話しました。そしてこの蒸発熱は普通、加熱面などを通して液体を外部から加熱する形で液体に与えられており、前章まで述べて来た沸騰でもずっとそうでした。なお読者の皆さんの中には、電子レンジの中でものを加熱する時、加熱面が無いのに温度が上がるのは何故かと疑問を抱く人がいるかも知れません。しかしこの時はレンジ内に置かれた食物にマイクロ波をあて、食物内の分子と分子をこすり合わせることで内部から加熱をしているのであって、加熱に必要なエネルギーがやはり食物の外から与えられているのです。また曇りの日であっても、濡れた洗濯ものが自然に乾くのは、実は洗濯ものの温度が周囲の気温より少し低くなり、周囲からの伝熱で蒸発熱を貰っているのであって、その状況は、湿度を計るのに使う乾湿球温度計の温度の様子を見ればすぐ分る事です。つまり二本ついている温度計のうち、球部の乾いた温度計（乾球温度計）の方は周囲の気温を示しているのに対し、水に濡れたガーゼに球部を包まれた温度計（湿球温度計）

の方は常に気温より低い温度を示します。

そしてこのように見て来ると、液体が蒸発するのは、外から何等かの方法で液体に熱やエネルギーが与えられる場合だけに限られるように見えます。しかしここに一つ、外からエネルギーを与えることなしに蒸発や沸騰をさせる方法があるのです。そしてその基礎になるのは、液体と蒸気が同じ圧力、温度で平衡する飽和状態では、圧力に応じて飽和温度がひとりでにきまるという性質（2章「発泡の開始」の項参照）です。

①「加熱なしの蒸発」

いま、水について圧力と飽和温度の対応する様子を、圧力が350ミリバールから50ミリバールの間で見てみますと次のようになります。

飽和圧力 (mbar)	350	300	250	200	150	50
飽和温度 (°C)	72.7	69.1	65.0	60.1	54.0	32.9

そして、いま大気圧（1013ミリバール）のもとに仮に温度70°Cの水があつて、この水を圧力200ミリバールの低圧容器内にノズルを通して連続的に流し込んでいるとします。この時、容器内に流入した水に接するまわりの圧力は200ミリバールですから、水はその圧力における飽和温度60.1°C（前の表参照）で平衡することになります。従って、水は最初の温度70°Cの状態から60.1°Cの状態に移り、そのぶんだけ余分のエネルギーを放出、それは水自身の蒸発に使われる結果、水の一部がひとりでに蒸気になります。これを普通「フラッシュ蒸発」または自己蒸発と言いますが、ここでフラッシュ蒸発と言うのは、写真のフラッシュ（閃光）と同じような感じで瞬間的な蒸発という意味です。言うまでもなく、水自身が内部に持つエネルギー（俗に言う熱）を使って蒸発しているのです。

このフラッシュ蒸発は、今から少し以前、海水から塩をとるとか、真水を作るなどに利用されたものです。つまり「多段フラッシュ蒸発法」と言っていて、いくつかの段に分けて圧力を順次下げて行くようにし、各段で発生する水蒸気（前の表に見るように圧力の高い段ほど蒸気温度が高い）を順次利用して海水を次第に加熱（海水を通す管の外面上に蒸気を凝縮させ、その凝縮熱で海水を加熱）して行くのです。そして十分に温度の高くなった海水を、最後に燃料で所定の温度（現在の例では70℃）まで加熱、この海水を最初の段に流し込むようにするので、燃料の使用量が少なく済み、非常に経済的です。

②「加熱なしの沸騰」

次は沸騰の話に移りましょう。いま圧力 P_1 、温度 T_1 の液体を貯蔵するタンクがある時、タンク内の圧力を P_2 に急に低下させたとしましょう。この際、圧力が P_2 （これに対応する飽和温度は T_{2s} とします）に低下した瞬間、タンク内の液体の温度はもとの温度 T_1 のままですから、もしそれが現在の飽和温度 T_{2s} より高い場合は、タンク内の液体全体が過熱度 $T_1 - T_{2s}$ の過熱液体になるわけです。

従って、もし液体の中に微細なゴミなどがあれば、その気泡核を中心に発泡する形で液体が起こり得るでしょうし、また液体に触れているタンク内壁面上の凹み内の気泡核からの沸騰も起こり得ます。この両者のうち、どちらの沸騰が生じるか、あるいは先行するかは気泡核の条件次第ですが、いずれにせよ、現在は壁面が外部から加熱するのでなく、タンク内の液体全体が過熱状態になるのですから、普通の沸騰とは多少様子の違う沸騰になる筈です。

なおタンク内に、もし前述のような気泡核が少ないときは、突発的な沸騰（2章「少し変わった状態の核沸騰」の項参照）を生じることも考えられますし、また仮に減圧後の圧力 P_2 にある液体において、その過熱限界（その値は少なくとも圧力 P_2 によって変わるでしょう）を越えた過熱液体の状態が出現するようなことがある時は、6章（「接触面温度および液体の過熱限界温度」の項参照）で話をした自発核生成（液体中の高エネルギー分子の作用で液中に自然に気泡核が出来る現象）に基づく沸騰が生じる可能性もあり得ます。

③「非常に急激な減圧の場合」

本項の以上の説明では、流体の圧力変化後、その流体の飽和温度は変化後の流体圧力に対応して自然にきまるものとして来ました。しかし技術上の問題いかんによっては、圧力の降下速度がきわめて大きい場合があります。そしてこのような場合には、その急激な変化期間中、液体内できわめて大きい場合があります。そしてこのような場合には、その急激な変化期間中、液体内で圧力や温度が均一の値を取り得ず、圧力振動などを起こす他、圧力降下中の液体内にフラッシュ蒸発が生じれば発生蒸気のため流体はかなりの圧縮性を持つことになったりします。

また液体のまわりを完全に断熱した上で減圧して行く場合を考えると、その最終圧力は②の項目に記した液体の初期温度 T_1 に対応する飽和圧力 P_{1s} にほぼ落ち着く筈ですが、しかしもし非常に急激に減圧した直後には、系の圧力が一時的に前記の圧力 P_{1s} より低下（圧力アンダーシュートと言います）してしまうことがあるでしょう。

火山の爆発的噴火

火山の噴火は非常に複雑な現象ですから、問外漢があまり軽率なことも言えませんが、大まかに言って3種類に分けられているようです。すなわち第1は、地下のマグマが関係して生じる「マグマ噴火」、第2は、地下水が加熱されて水蒸気となり、表層を吹き飛ばす「水蒸気爆発」、そして第3は、1章の終わりにちょっと触れた「マグマ水蒸気爆発」です。しかし、なんと言っても主流は最初にあげたマグマ噴火のようで、以下の話もそれを中心に考えて行きましょう。

①「噴火の様相」

マグマは地下の深いところで岩石のある部分が、何等かの原因で熱せられて融けて出来た流動体で、無水珪酸 (SiO_2) を多く含んでいます。そしてその成分組成の違いによって、粘りけの少ないものから多いものまであり、その順に言って玄武岩質マグマ、安山岩質マグマ、デーサイト質マグマ、流紋岩質マグマ（これらが地表に出て固まれば、それぞれ玄武岩、安山岩、デーサイト（石英安山岩）、流紋岩になるものです）などと分類されています。なおマグマが地表に吹出した時の温度は、マグマの種類によって多少差があり、玄武岩質マグマが高く、安山岩質マグマ、デーサイト質マグマ

マ、流紋岩質マグマの順に減って行くようですが、この全体を通してほぼ 1200℃から 800℃にわたっています。

一方、噴火の形態は多様かつ複雑ですが、爆発的噴火に関し、大まかにはマグマの種類によって次のような違いが出るようです。すなわち、流動性に富んだ玄武岩質マグマが比較的小さな爆発噴火を繰り返すストロンボリ式噴火（三原山など）、次いで安山岩質マグマが引き起こすところの、少し激しいヴルカノ式噴火（浅間山、桜島など）、それか粘りけの多いデーサイト質マグマや流紋岩質マグマが引き起こすところの、激しいプリニ式噴火（ポンペイで有名なベスビオ火山など）、およびもっと激しいプレ式噴火（西インド諸島のマルチニック島のプレ火山など）などがあります。

さてここで重要な問題は、こうした爆発的噴火を引き起こす原動力が一体どこから来るかです。普通の火山の解説書や科学便覧などには、次のようなことが書かれています。すなわち、マグマが地表近くに上がるにつれて、圧力の低下や結晶作用の進行などから水分（またその他の揮発成分）が分離し、水は高温のため水蒸気となり、その急激な体積膨張による力が、上から押さえつける力に打ち勝つ時に噴火が起こる。また粘りけの多いマグマのときは、それだけ大きな噴火圧力が必要であって、噴火までに十分なエネルギーを蓄える時間が必要であると言ったようなことです。

②「噴火を惹き起こすもの」

もちろん、噴火発生の静的な解釈としては、恐らく前述のような枠組みになろうかと思われまふ。しかし動的な本当のメカニズムとなると、いろいろのプロセスが多様に組み合わせたものに違いありません。例えば、観察の結果によると、爆発噴火の前に火口など開口部から赤熱の溶岩が見えることもあり、これはマグマの上に強固な蓋が無い場合でも爆発的噴火が起こり得ることを意味しています。また地下のマグマの圧力は、必ずしも徐々に上昇して来るものでなく、噴火の前に急速な上昇が観測されることもあるようです。

そこで最近では噴火の引き金の一つとして、「沸騰」による急速な蒸気発生も考えられているようです（下鶴大輔著、火山をとらえる、東京大学出版会）、これは読者の皆さん方にとって、大変興味ある事柄だろうと思います。しかし噴火を起こす前

に、マグマその他が地下で起こす物理的プロセスの詳細が現状では必ずしも明確ではありませんし、また噴火の門外漢が勝手なモデルを考えても有害無益でありましょう。ただそれにしても、火山の中で水の沸騰があると仮定すると、大まかにどんな状況になるか位のことは考えられます。

さて一般に、流体には臨界圧力、臨界温度と言って、それらを越えた圧力、温度では液体と気体の区別が無くなる値が決まっています、水の場合は、それぞれ 218.3 気圧、および 374℃です。つまり、少なくとも圧力、温度がそれぞれ、これらの値以下の水でないと沸騰は起こり得ないこととなります。前にマグマの温度は 1200℃から 800℃位と述べましたが、このマグマと同じ温度の水（例えばマグマから分離し、マグマ溜まりに閉じ込められている水など）では沸騰は決して起こらず、そのような水はすでに蒸気の状態にあるのです。

③「沸騰の発生状態」

一方、圧力が 218 気圧以下、温度が 374℃以下の水であれば沸騰が可能になります。そして、このような水が地下にあって、それを外部から加熱する形の沸騰としては、地下の深い所から高温のマグマが上がって来て、この水に接触するような場合が考えられます。この時、マグマが比較的ゆっくり水に接触するなら、多くの場合、初め「膜沸騰」を生じ、やがて接触部近傍のマグマ温度の低下によって「核沸騰」に移り、比較的急速な蒸気発生が始まるでしょう。またもし、水（特にサブクール水）のなかに融けたマグマが貫入する形なら、6 章（「蒸気爆発の起こる状態」の項参照）でお話した「蒸気爆発」のようなものが生じる可能性がない訳ではなく、この時は突発的な形の沸騰になり、また多分、火山灰を生成するでしょう。

次に、圧力 218 気圧以下、温度 374℃以下の水が地下にあって、それが何らかの原因で急速に減圧されることがあるとすると、これは前項の②「加熱なしの沸騰」の状況、つまり減圧沸騰を起こし得る状態になります。この時、もし圧力、温度が高い所に大きな圧力低下があったりすると、過熱度の大きな過熱水が出現します。従って、このような時は、6 章で述べた「自発核生成」によって水中に自ら多数の発泡点を発生させ、各発泡点周囲の過熱度の大きな過熱水から、非常に急速な沸騰を起こす可能性があり、この時も突発的な形の

沸騰になります。

ただここで忘れてならぬことが2つあります。第1に、もしこの沸騰が臨界圧力に近い高圧力で起こる時は、蒸気の体積は水のそれに近いので、それほど大きな体積膨張の効果は期待出来ません。第2に、もし発生蒸気が地中に閉じこめられて218気圧以上に圧力上昇をきたせば、沸騰は停止してしまいます。従ってこれらのことを考えると、もし水の沸騰が引き金の時は、爆発圧力が218気圧より相当低い状態の噴火になると思われる。

なおついでながら、地下のマグマ溜まりなどで発生する蒸気やガスが、熔融マグマなどと共に長い火道を通して火口に達し、噴出するような場合、その火道の流れは随分複雑だとしても、その基本では7章や8章で述べた二相流の流れと関係を持っています。また噴火口外の問題としても、例えば噴火口から流れ出る火砕流（かさいりゅう）も気体、液体、固体の3相が混在する流れです。そしてそんな訳で、沸騰や二相流に関する実験室内の基礎的な研究が、火山の噴火というような巨大な自然現象とかかわりを持ち得るということは大変興味あることではないでしょうか。

潜水艦のプロペラの音

読者の皆さんは、航空機の翼の形が流線形で、そして上側の面が少しふくらんだような独特の断面形になっているのを知っておられるでしょう。このような形の翼が水平に近い姿勢（普通、前の方が上がるように少し傾け、その傾き角度を「迎え角」と言います）で空気中を進む時、翼の上側に沿って流れる空気の流速は、下側面に沿う空気の流速より速くなるので、翼面に働く空気の圧力は上側面の方が下側面より低くなります。そしてそのため翼を上を持ち上げようとする揚力が生じて、航空機を空中に浮かすことが出来るのです。

①「船舶のプロペラとキャビテーション」

一方、船舶を動かすには、もちろん特殊なものは別として、普通は水中でプロペラを回転させています。そしてこの船舶プロペラは普通、回転軸から放射状に何枚かの翼が付いていて、プロペラの回転に伴い、これらの翼が水中を動く時、前述の航空機の翼と同じような原理で力が生じ、その力によって船を前進させているのです。このプロペラは回転しながら、船と共に前進しますからプ

ロペラ翼の先端は水中にらせん形の軌跡を描きます。従ってプロペラの近くの水は少し複雑になるでしょうが、いずれにせよプロペラ翼の背面の水圧が周囲より低くなる現象を伴っているわけです。そして船の推進力を大きくするため、プロペラの回転数を上げたり、翼の迎え角を大きくしたりすると、翼背面における水圧の低下が大きくなります。

さて、いま船の周囲の水の圧力を P_1 、温度を T_1 としましょう。そしてその水がプロペラ翼まで流れて来て翼背面で圧力 P_2 （これに対応する飽和温度を T_{2s} とします）にまで低下するとしますと、この場所の水の状況は、前項で述べた減圧タンク内の状況と同じことになります。つまり、この場所の水は $T_1 > T_{2s}$ であれば過熱水になって、 $T_1 - T_{2s}$ だけの大きさの過熱度を持つわけです。従って、ここでもやはり加熱なしに沸騰が起こり、そのため翼背面が微小な蒸気泡群に覆われたり、時には翼面上に蒸気による大きな空洞部分が定常的に出来たりすることになります。そしてこの現象を「キャビテーション」と言いますが、ここで蒸気泡群が出来るものは核沸騰（2章参照）、蒸気空洞が定常的に出来るものは膜沸騰（6章参照）にたとえられるかも知れません。

ところで、こうして翼の背面で作られた蒸気（温度は T_{2s} ）が水に流されて、再び圧力の高い所に来ると、蒸気は過飽和蒸気（その温度 T_{2s} に対応する飽和圧力 P_2 より高い圧力にある蒸気のこと）の状態になります。そして過飽和蒸気は安定に存在出来る状態ではありませんから急につぶれ、その圧力変動がプロペラ翼に激しい衝撃を与え、翼を腐食させたり、音を発生させたりします（圧力低下域で発生した蒸気泡が、後流の圧力回復域で崩壊するときの現象は複雑で、例えば一度収縮した気泡が再膨張し衝撃波を発生したりします）。話がやや古くなりましたが少し以前（1987年）、2本の高性能工作機械で旧ソ連の原子力潜水艦のプロペラ音が減少したというようなことがアメリカで問題にされ、キャビテーションという言葉がマスコミにも登場したことは皆さんも知っておられる所でしょう。

それにしても、このキャビテーション現象は、前々項でお話して減圧タンク内の沸騰などに比べると、きわめて複雑です。例えばプロペラ翼背面

にある水の圧力は、遠方の圧力 P_1 から流れに伴い次第に低下した後、再びもとの圧力 P_1 へ回復するという動的な変化を見せるだけでなく、蒸気が水中に発生すると流れの様式が変わるので圧力変化も前とは違ったものになります。また海や河川には一般に空気が溶解していますから、その析出の問題もあります。

②「キャビテーションの気泡核」

しかし、沸騰という立場から見る場合、キャビテーションで特に留意すべきは、これが普通、低温の液体中で起こっているということです。例えば海の表面の水温 T_1 を調べてみますと、世界中、年間を通して 30°C 以下（東京天文台編纂，理科年表参照）であり、こうした水温ではそれに対応する飽和圧力の値が随分低くなります。実際、いま通常の水温 T_1 に対応する飽和圧力 P_{1s} の値を例示してみますと

水温 T_1 ($^\circ\text{C}$)	5	10	15	20	25	30
飽和圧力 P_{1s} (mbar)	8.7	12.3	17.0	23.3	31.6	42.4

この圧力の値は、前に2章（「少し変わった状態の核沸騰」の項参照）で述べた「低圧沸騰」で例示した圧力 101 ミリバールより、さらにまだ低い値です。従って「低圧沸騰」の特徴である不安定、不規則な発泡などの性格がさらに増幅されて現れるわけですが、それはそれとしてキャビテーションの場合は、温度ではなく水圧変化で問題を考えるのが便利です。

すなわちいま、水圧 P_1 、温度 T_1 の水が周囲からプロペラの所に流れて来て翼背面で水圧 P_2 まで下がるとしましょう。そして、この水圧 P_2 が前の表の温度 T_1 の飽和圧力 P_{1s} の値より低くなると、水は過熱水の状態になるわけですが、しかしそれだけでは気泡が発生することにはなりません。すでに2章（「発泡の開始」の項参照）で見たように、ここで半径 r の気泡核から泡が成長出来るためには、気泡内の蒸気圧力 P_{1s} と気泡まわりの水圧 P_2 の差 $P_{1s} - P_2$ が、表面張力による $2\sigma/r$ の値より高くなければならないからです。ところで前表のような狭い水温範囲内で表面張力 σ の値はあまり変化しませんから、いま仮に水温を平均的に 17.5°C として、その時の $2\sigma/r$ の値を計算してみますと

気泡核半径 r (μm)	1	50	100	150	200
$2\sigma/r$ (mbar)	1460	29.2	14.6	9.7	7.3

従って例えば半径 r が 100 マイクロメートル（すなわち 0.1 ミリメートル）の気泡核から蒸気泡の成長が起こるためには、気泡核内外の圧力差 $P_{1s} - P_2$ がこの表の $2\sigma/r$ の値 14.6 ミリバールより高くなければならないことになります。そして、このようなことを考慮しながら前記の二つの表を眺めてみると、条件にもよりけりですが、大まかに言って半径 r が 100 マイクロメートル程度ないしそれ以上のかかなり大きい気泡核でないと泡の成長が起こりそうにないことが分ります。もちろん以上の計算は近似的（2章参照）なものですが、それでも普通のキャビテーションで泡を作る気泡核は、普通の沸騰に比べると随分大きいものに限ると言えましょう。

③「その他のこと」

それから、もう一つ忘れてならないことは、普通のキャビテーションで発生する蒸気は、前々表のように非常に低い飽和圧力のものです。従って例えば飽和圧力が 17.0 ミリバールの時を考えると、水のなんと約 77,900 倍の体積の蒸気が生じ、これはごく僅かな量の水が蒸発しても、流れの状況にきわめて大きな影響をもたらすことを意味します。

ともあれここでは、船舶のプロペラを例にして来ましたが、キャビテーションの現象はそれだけでなく、水車、ポンプ、管路、弁など液体を扱ういろいろの装置の中で、液体が高速で流れ、そのため非常に低圧になる場所に発生しますし、また流体潤滑すべり軸受の隙間をまわっている油の中にさえ起こることがあるのです。

海洋の温度差による発電

われわれの家庭や工場に電気を送っている発電所のうち火力発電所では普通、低い温度 T_L の水をポンプで加圧してボイラーに入れ、加熱沸騰させて温度 T_H の蒸気にした後、この高圧高温の蒸気で発電用タービンをまわします。そして仕事を終ってタービンから出て来る低圧蒸気を海水などで冷やして元の水の状態（温度は T_L ）に戻し、それからあとと同じ循環を繰り返させています。このように動力設備（または装置）の中を循環し仕

事をさせる流体のことを「作動流体」と言い、普通はそれに広く水を使っている訳です。そして、この作動流体の加熱のために通常は燃料の燃焼熱を使い、また原子力エネルギーも利用されたりしているわけですが、なお太陽熱や地下熱源で加熱してもよく、また原理の面からだけ言えば実は混合熱（例えば硫酸に水を混ぜると温度が上がることを皆さんは知っておられるでしょう）、その他、温度が上げられるものなら何でもいいのです。

①「海洋温度差発電の原理」

ところで、地球の北半球側で言えば、北極から冷たい水が海洋の底の方を南方へ流れて来る一方、赤道の方からの暖かい海水が海面近くを北方へ流れて来て、海の深い所と海面近くの間に温度差が自然に作られています。そして日本では沖縄あたり、アメリカではハワイ島付近などの海では、一年を通して十数℃くらいの温度差が得られるので、これを使って発電をしようとする研究や実験が行われています。その原理自体は普通の火力発電所と同様ですが、ただ海面近くの暖かい海水で作動流体を加熱して蒸気を作り、またタービンから出た蒸気を深海（数百ないし千メートル位の深さ）から吸い上げた冷たい海水で冷却することになります。

そこで、もし太陽熱などの補助熱源を使わず、海面近くの暖かい海水だけによる時は、その海水の温度、つまり 15 ないし 20℃位の大変低い温度で作動流体を沸騰蒸発させて蒸気にせねばならぬという問題が生じます。そして、普通の発電所のように、仮に水を作動流体に使うとすると、前項の最初の表からもすぐ分るように、20 ミリバール（つまり大気圧の約 50 分の 1）程度という驚くほど低圧の水蒸気でタービンをまわさねばなりません。もちろんこれは極めて困難なことです。そこで、もし作動流体に水以外の物質、例えばアンモニアを使うとすれば、前と同じ温度条件で大気圧

の 8 倍位の圧力アンモニア蒸気でタービンをまわすことが出来るようになります（アンモニアの使用に伴う環境問題は別として）。

②「高性能加熱面」

また普通の火力発電所では作動流体の働く温度の範囲 $T_H - T_L$ が 300℃位の広い幅であるのに対し、現在の海洋温度差発電所の温度範囲は、前述のように最大でも僅か十数℃しかなく、なお現実にはまだそれより小さな値になってしまいます。なぜなら、作動流体を海水で加熱し、また冷却するのに、それぞれ作動流体と海水の間に温度差がどうしても必要だからです。従って作動流体を加熱や冷却する時、その伝熱に必要な温度差を極力小さくすることが至上命令の一つになって来ます。

そこでいま、海水を使って作動流体を加熱沸騰させる蒸気発生器の加熱面について考えてみましょう。この場合、核沸騰は一般に優れた熱伝達性能を持つものですが、それでも加熱面が沸点以上に過熱されて十分な沸騰にならないと熱伝達は強くないことです。そしてその必要過熱度は普通の加熱面では 5, 6℃位になりますが、海洋温度差発電の場合、そんな温度差をとる余裕がありません。どうしても 1℃以下の僅かな過熱度で沸騰し、しかも熱伝達の優れた高性能加熱面を人工的に作り出すことが必要になります。

そしてそういう加熱面としては、作動流体として使用する流体が前述のような小さな過熱度で、十分な沸騰を起こすように適当な寸法の微小の凹み（2 章参照）を加熱壁面上に人工的に作り出す他ありません。そして凹みの形状、凹み内の気泡核の保持、凹みへの液体侵入あるいは凹み内の蒸気の凝縮防止、壁面上の凹みの分布密度、その他、すべて壁面上の微細（ミクロ的）な構造にかかわるもので、その設計に必要な伝熱機構、またその製作に必要な加工技術などを組織的に研究することが大切になります。

（終わり）

清酒造りと「熱」

“Heat” in Sake Brewing

秦 洋二 (月桂冠)

Yoji HATA (Gekkeikan Sake Co., Ltd.)

e-mail: y_hata@gekkeikan.co.jp

1. はじめに

我が国で最初にお酒が造られた正確な年代は定かではないが、「清酒造り」は少なくとも 2000 年以上の歴史を持つと言われている。3 世紀の中国の史書「魏志倭人伝」は、卑弥呼の邪馬台国の記述で有名だが、その他に当時の日本人（倭人）の生活習慣が幾つか書かれている。お酒に関しては、「・・・歌舞飲酒す。父子男女別なし。人性酒を嗜む。」とあるように、我々の祖先もお酒をこよなく愛していたことが示されている。

ただ、現在我々が嗜んでいる清酒が当時から飲まれたいたわけではない。2000 年の歴史のなか、様々な技術革新を経て、現在のような「美味しいお酒」を造ることができている。まさしく清酒造りとは、我々の先人達の長年の技術が結晶した貴重な技術遺産である¹⁾。

清酒醸造とは、酵母や麹菌を用いた微生物醗酵によって造られるため、一見「伝熱」とは無関係に見える。ところが、清酒を造るためには「熱」は欠かせない。まず、原料である白米は、加熱して、酵母や麹菌の分解・醗酵が起こりやすいように処理しなければならない。次に、できあがったお酒を「火入れ」と呼ばれる

加熱処理にて殺菌し、保存性を高め、香味を調える工程も重要である。さらにお酒を温めて飲む「お燗」にも、熱が必要である。清酒のように暖めて飲む酒類は、世界中でも例は少なく、これも我々の先人が見出した貴重な飲酒スタイルである。清酒は様々な酒類の中でも、最も「熱」と関



図 1 伝統技術で造られる清酒

わり合いが深いお酒なのかもしれない。

ここでは「酒造り」工程を概説しながら、「お酒造り」と「熱」との関係について述べてみたい。

2. お酒の造り方

2.1 世界 3 大醸造法

我が国の酒税法では、お酒とは「アルコール分 1 度以上の飲料」と定められている。酒屋さんやスーパーマーケットに出向くと、様々なお酒が店頭をにぎわしている。ただもともと地球上にはアルコール（エタノール）という分子は、ほとんど存在せず、これら酒類のアルコールは、全て酵母の醗酵によって、人間が生み出したものである。このアルコールを、何から、どのように作るかによって様々な酒類の分類ができる。

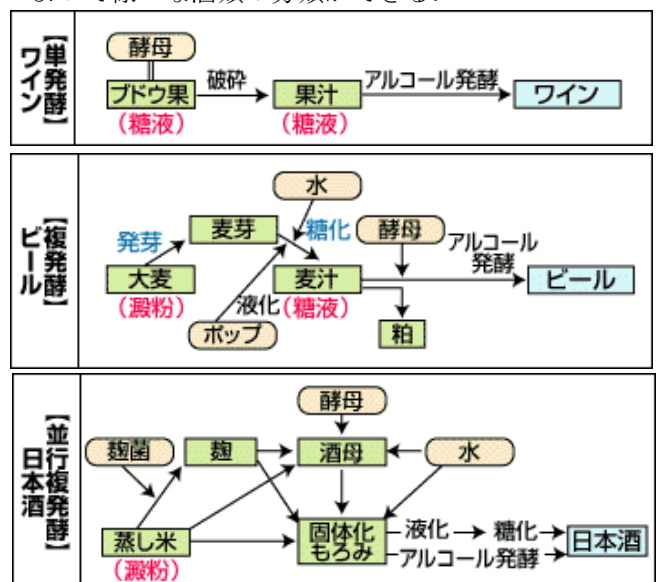


図 2 世界三大醸造酒の造り方

図 2 には、代表的な醸造酒の製造方法の概略を記載する²⁾。酵母は糖分をアルコールに変換することによってエネルギーを獲得するため、糖分を含む原料を酵母に与えるとお酒ができる。例え

ばワインなどの果実酒では、原料中に糖分が含まれているため、果汁に酵母を混ぜるだけでアルコール発酵ができる。ビールの原料である大麦中のデンプンはそのままではアルコール発酵できないので、あらかじめ麦芽の酵素によってデンプンを糖分に分解させてから酵母によってアルコール発酵を行う。一方清酒では、原料の米デンプンを麹菌というカビの酵素を用いて糖分に分解して、アルコール発酵を行う。清酒醸造の複雑な点は、このデンプンから糖分へ分解する工程と酵母によるアルコール発酵の工程を同時に並行して行うことである。どちらかの工程が進みすぎても、正常な醗酵ができず、麹菌と酵母の働きを上手くバランスをとることが重要である。このように清酒醸造は、他の醸造酒に比べて、製造法が複雑であることが分かる。ワインでは美味しさの秘訣は、「良いブドウ（原料）」であるのに対し、清酒では「良い杜氏（製造者）」が美味しいお酒を造るとされていることにもそのポイントが表されている。

3. お酒を造るための「熱」

3.1 原料米処理と加熱

清酒の製造法を図3に示す。清酒造りは、まず米を精白する工程からはじまり、発酵工程・熟成工程・ビン詰工程と、約1年間かけて造られる。その間、酵母と麹菌という2種類の微生物を巧みに操りながら、香味のバランスの取れた清酒が生み出される。純米酒でたとえるなら、白米1kgから一升瓶一本の清酒を造ることできる。実はお酒とは、お米を贅沢に使用した飲料なのである。

先に述べたとおり、原料米は加熱してデンプンを「やわらかく」しないと麹菌の酵素による分解ができない。デンプン質は生（非加熱）の状態では、

酵素の分解を非常に受けにくい結晶化構造をとっている。これを加熱処理し、結晶構造をアルファ化状態に変えることにより、酵素とデンプン分子の接触が可能となり、デンプンを糖分に分解することができる。我々が生米を食べても消化されないが、炊飯した米を食べると唾液のアミラーゼなどの酵素で分解されて栄養分になることと同じ理屈である。ただ、清酒造りでは、米は「炊く」のではなく、「蒸す」ことによりアルファ化する。そして、この「蒸す」技術が非常に重要で、なおかつなかなか難しい。

3.2 お米を「蒸す」

蒸した米（蒸米）は、清酒造りの基本原料である。この蒸米に麹菌というカビを生育させて、デンプンの分解などに必要な酵素を生産する。また仕込みに必要な酵母を純粋に調製する「酒母」工程にも蒸米を使用する。そして、蒸米のほとんどは、もろみ発酵工程にて、主原料として投入され、蒸米中のデンプンが分解されアルコールが作られる。この蒸米の出来は、水分含量に大きく影響される。水分が多すぎると、柔らかい蒸米になり、仕込み工程で溶けすぎたり、麹菌の酵素が上手く生産されなかったりする。一方硬すぎる蒸米は、仕込みで溶けにくいだけでなく、「生蒸」と呼ばれて生デンプンが残ってしまう危険性もある。酒造りは、「外硬内軟」が理想の蒸米と呼ばれ、外側が硬く、内側が柔らかい蒸米が望まれている。そのためには、あらかじめ白米に吸収させる水分を調整し、また蒸米時間や蒸気量などを調整しながら、まさしく「経験」と「勘」をもとに理想の蒸米を目指した酒造りが行われる。職人達は、できたての蒸米を手でこねながらその硬さ・粘り気・水分などを感触で判断する。図4のように蒸したての熱い蒸米の感触をみて、さらに「ぶんじ」と呼ばれる木製の板を使って、手のひらでこねながら餅状にしていく。これを「ひねり餅」と呼び、蒸米の出来を判断する方法として現在も受け継がれている。

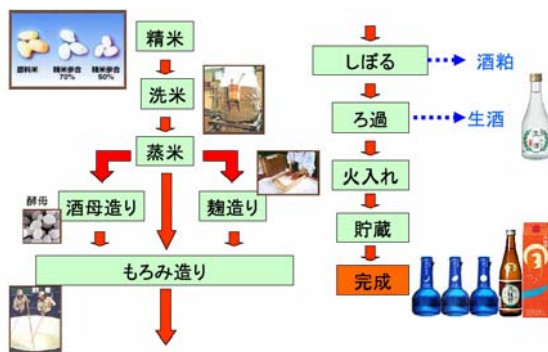


図3 清酒の製造工程



図4 蒸米の評価

3.3 お米を「融かす」^{3),4)}

一方、我々は、米を「蒸す」代わりに「融かす」方法の開発に成功している。まず白米を粉碎し、耐熱性のアルファ化酵素を用いて、加熱処理と酵素処理を同時に行い、米デンプンを一気にスラリー状にまで分解する技術である。図5に示すように、米を融かしても、デンプンは完全に分解されるわけではなく、グルコースが数個繋がったオリゴ糖が生成されるため、清酒醸造の特徴である糖分の分解とアルコールの発酵が同時に行われる「並行複発酵」を行うことができる。この米を溶かす仕込みの特徴は、(1)蒸米のような固形分が含まれないため、仕込み槽内を均一にすることができる。(2)その結果、非常に精密な温度管理・サンプリング可能となり、制御品質が向上する。(3)白米の溶解度が非常に高いため、デンプンの利用率が向上する。などがあげられる。

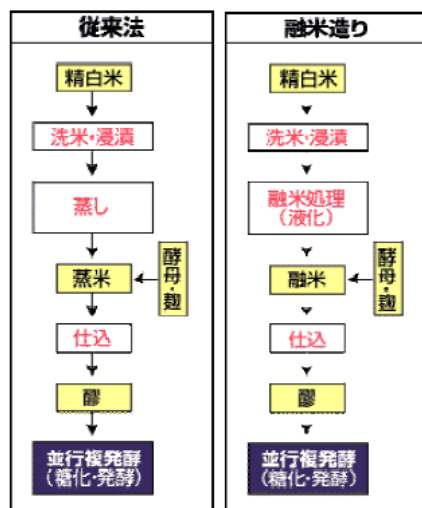


図5 融米造りの特徴

お酒を融かす技術が開発されて、清酒造りも大きく様変わりしている。図6は、弊社の屋外大型発酵槽である。従来の蒸米を使った酒造りでは、このような大型発酵槽で仕込みを行うことはできない。固形分が混ざった状態では、混合・攪拌はできないからである。しかし、米を融かすことにより、このような大型発酵槽であっても、槽内の原料分布を均一にでき、緻密な制御を行いながら、目的の品質の清酒を造ることができる。従来の職人（杜氏）の経験と勘と現在の食品加工技術を融合させて生み出された新たな清酒醸造技術である。



図6 大型発酵タンク

4. お酒の品質を保つ「熱」

4.1 お酒の殺菌「火入れ」

清酒造りの発酵工程でのもろみはまだお酒ではなく、もろみを搾って固形分を分離して初めて清酒が生まれる。その後、ろ過工程により、搾り工程では取り除けなかった酵母などの微生物が除去され原酒ができあがる。ちなみにこの段階の原酒のアルコール度数を調整したものが生酒である。ただこの原酒中には、麹菌の酵素はまだ残っており、保存中に様々な酵素反応により酒質が変化する可能性がある。また乳酸菌などが混入して、お酒が腐ることも考えられる。乳酸菌の中にはアルコールが10%以上含まれる清酒でも生育できる火落菌が存在し、過去には多くの清酒がこの菌により腐造した経験を持つ。

清酒を加熱して微生物を殺菌し、麹の酵素の働きを止める操作を「火入れ」と呼ぶ。火入れは、清酒の品質を安定させるだけでなく、加熱後の熟成によってお酒を「まろやか」にする効果もある。一般的にこの火入れ操作は、65度くらいの温度で20分程度行う。いわゆる低温殺菌法である。これは、1862年にパスツールがワインの殺菌方法として開発したパストリゼーションと同じ方法である。しかし清酒の場合は、室町時代の多聞院日記（興福寺）に「酒を煮て樽に入れおわる」などの記述が残されているように、パスツールを遡ること300年前から低温殺菌法が実施されていた。この点においても、先人たちの努力と発想に頭が下がる思いである。

このようにお酒の品質を保つためにも「熱」は欠かせない。

5. お酒を美味しくする「熱」

5.1 お燗のお酒をいかが

清酒を温めて飲む「燗酒」は、日本独特の飲酒文化である。赤ワインを温めて飲むグリュウワインもあるが、これはワインに香辛料やシロップなど加えた「ホット専用」の飲み物である。清酒のように同じお酒を、低温・常温・暖温のように幅広い温度帯で飲む習慣は、あまり例はない。図7に飲酒温度とお酒の呼び名の一覧を示す。なるほど、様々な呼び名がつけられていると感心してしまう。

お酒を温めて飲むことは、カラダを暖めるばかりか、アルコールの吸収が早くなり、さらにお鍋などの暖かい料理との相性が高まるなどの効果がある。弊社のHPでも、「燗酒のすすめ」が公開されているので、ぜひ一度ごらんいただきたい⁵⁾。

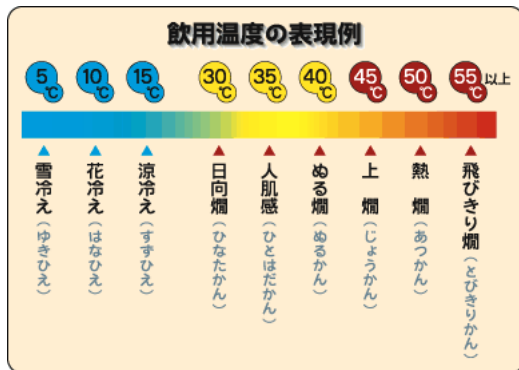


図7 清酒の飲用温度の表現例

5.2 お燗のつけかた

お燗のつけかた（暖め方）は様々である。料飲店などでは、酒燗機のような専用機によって、一升瓶のお酒から瞬時に暖かいお酒を徳利に注ぐことができる。また「ちろり」と呼ばれる錫製の容器にお酒を入れて、これを湯煎で暖める方法でも美味しいお燗ができあがる。一方家庭で燗をつけるには、電子レンジを利用することが圧倒的に多い。著者も含めて「レンジでチン」にお世話になっている左党も多数いるのではないだろうか。

図8に電子レンジにおける加熱時間とお酒の品温との関係を示す。伝熱のご専門の方には当然であるが、加熱時間に比例して温度が上昇する。季節によって最初のお酒の品温が異なるので、季節ごとに加熱時間を決めておけば、いつでも一定の温度の燗酒が得られる。しかし徳利にお酒を入れて加熱する場合に、大きな問題点がある。加熱ム

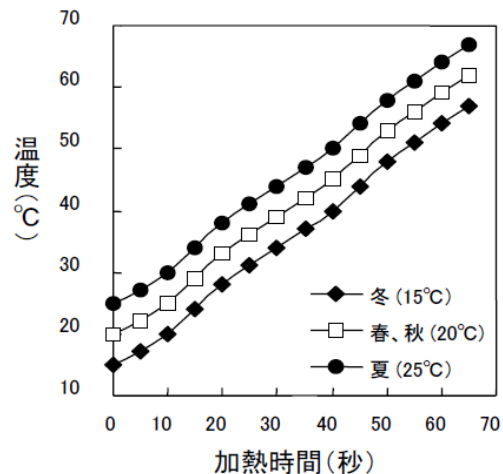


図8 電子レンジ加熱による品温上昇経過

ラである。図9に一合徳利を市販電子レンジで加熱した場合の温度分布を示すが、首部分が極度に過加熱されていることがわかる。80°Cにまでも加熱されていれば、首部を持って火傷をする恐れもある。この過加熱現象は、首部の電力密度が高くなることが原因（エッジランナウェイと呼ばれる現象）で、マイクロ波の効果を集中させないような形状に変更する必要がある。

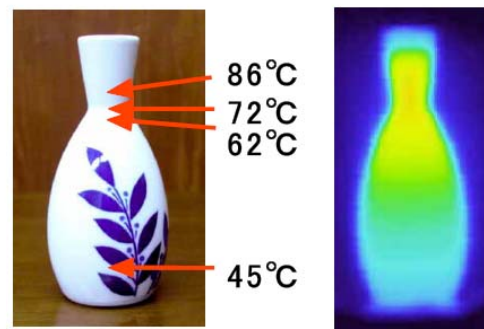


図9 電子レンジ加熱した徳利の温度分布

5.3 電子レンジ専用徳利の開発⁶⁾

そこで三洋電機電化事業部の協力を得て、電子レンジで加熱ムラのおきにくい徳利の開発を行った。三洋電機のスーパーコンピューターにより電子レンジ庫内の電磁波分布をシミュレーションし、加熱ムラが起こりにくい形状を推定し、図10に示すA～Cの形状の徳利を試作し、評価した。これらいずれも容器内の温度差は非常に少なく、目的の加熱ムラの起こりにくい徳利の要件を満足した。しかし、徳利には加熱特性のような機能面だ

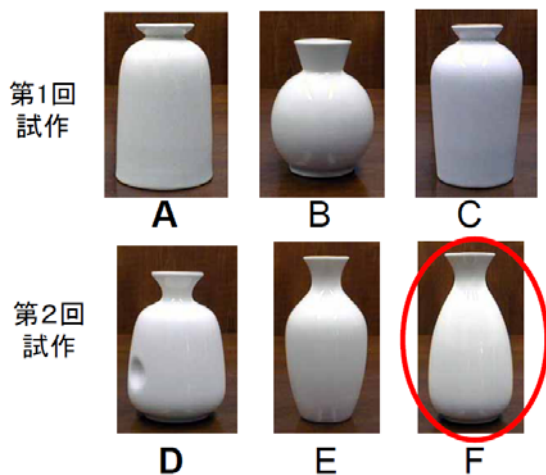


図10 徳利の試作品の形状

けでなく、注がれた酒を美味しく感じる「感性」も必要である。これら人間の感性を含めて再度デザインを検討して試作を行った徳利が、D～Fである。その中で最も加熱適性の良好であったタイプFを「電子レンジ用徳利」として商品化した。徳利の販売自体に大きな利益があるものではないが、お客様にお酒をより美味しく味わっていただくことに貢献できればと考える。図11に完成した電子レンジ用徳利の形状を示す。



図11 電子レンジ専用徳利（月桂冠）

6. おわりに

先にも述べたように、清酒と熱との関係は意外と深い。熱がなければ、美味しい清酒いや清酒自体を造ることはできないだろう。ただこのようなお酒と加熱との関係は、一朝一夕にできあがったわけではなく、先人たちの多くの試行錯誤の結果生み出されたものである。火入れ技術の発見の項で述べたように、我々の伝統技術の中には、西洋技術を先んずるものが多数存在している。ただ、その技術の根拠を科学的に証明する習慣が薄く、

西洋の近代自然科学に先行発明を譲ってしまっている。

実は著者の専門は、醸造微生物の分子生物学である。遺伝子を中心とした分子生物学によって、清酒醸造のメカニズムを解明し、その貴重な技術資産に科学的証明を与えることに喜びを感じている。既に、米麴のような固体基質に微生物が生育する際の遺伝子発現を明らかにし、清酒造りの米麴培養がいかにか「理にかなった」ものであることの証明に成功している。今回投稿させていただいた「伝熱」は我々の業界とは、全くの異分野である。醸造技術の素晴らしさに多少なりともご共感をいただき、これらの科学的証明にお力をお貸しいただける伝熱研究者の方を希望しています。

最後になりましたが今回の特別寄稿をご推奨いただきました京都大学大学院・吉田英生先生に厚く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 秋山裕一, 日本酒, 岩波書店 (1994)
- [2] 日本醸造協会編, 改訂清酒入門, 醸造協会 (1995).
- [3] 今安聰 杉並孝二, 安部康久, 川戸章嗣, 大石薫: 新しい清酒製造法の開発 生物工学 71 (1993) 29.
- [4] Oishi, K. et al: Application of Fuzzy Control to Sake Brewing Process, ICE, Feb / Mar (1992) 10.
- [5] 月桂冠ホームページ:
<http://www.gekkeikan.co.jp/enjoy/encyclopedia/index.html>
- [6] 中野真知, 秦洋二: 徳利の電子レンジ適性について 醸造協会, 98, (2003) 168-174.



秦 洋二

1960年12月 生まれ
1983年 京都大学農学部
農芸化学科卒業
同年 大倉酒造 (現 月桂冠) (株)
入社
1988年～1991年
(財) 醸造資源研究所出向
1993年 農学博士 (京都大学)
1997年 総合研究所 主任研究員
製品開発課長
現在 総合研究所 所長
奈良女子大学客員教授

地球深部の高温高压状態をつくる

*Generation of Pressure and Temperature
of the Earth's Deep Interior*

ネイチャーQ

入船 徹男 (愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター)

Tetsuo IRIFUNE (Geodynamics Research Center, Ehime University)

e-mail: irifune@dpc.ehime-u.ac.jp

1. 地球内部の構造と圧力・温度

地球内部は大きく分けて3つの層からできており、それぞれ深さ約 30km までを地殻、2900km までをマントル、また深さ 6400km の中心に至る部分を核と称する(図1)。岩石でできているマントルは、深さ 660km 付近で上部マントルと下部マントルにわかれている。また、主に金属鉄を主成分とする核も、深さ 5150km を境に外核と内核に区分されている。地球内部はどろどろに溶けた溶岩がつまっているイメージが一般的だが、深さ 2900-5150km の外核を除いて地球内部はほとんど固体状態にある。

深さに伴う圧力の変化は、地球内部が静水圧状態であると仮定し、また地震波速度から得られる地球内部の弾性的性質をもとにして、比較的高い精度(およそ $\pm 1-2\%$)で決定されている。それによると、地殻とマントルの境界である深さ 30km が約 1GPa(約 1 万気圧)、2900km のマントル-核境界で 136GPa、地球中心部の 6400km の深さでは 364GPa という高い圧力条件下にある([1], 図1)。

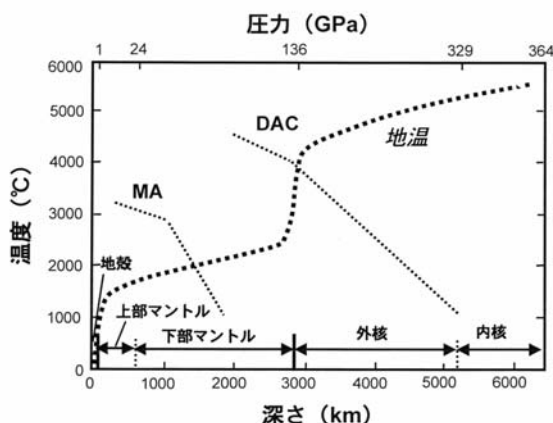


図1 地球内部の温度変化と2種類の高圧装置(DAC, MA)の発生温度圧力限界

一方、地球内部の温度はあまりよくわかってい

ない。地表付近の地温勾配はおよそ $30^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 程度であるが、このまま温度が上昇すると例えば深さ 660km の上部・下部マントル境界では 20000°C 程度の高温ということになる。しかし、マントルを構成する岩石は 2000°C くらいで完全に融けてしまうことが、実験によりわかっている。マントルが固体状態であることは、地震波の S 波を通すことから明らかであり、地表の温度勾配に基づくマントルや核の温度の見積もりは高すぎることになる。

2. 地球深部の温度の見積もり

それでは、地球深部の温度はどのようにして見積もられているのだろうか。地球の表面に近い深さ 100km 程度までのいわゆる“プレート(リソスフィア)”の温度は、伝導による熱輸送が実現されていると考えられている。従ってこの程度の深さまでは、深さを変数とした熱伝導方程式を、地表の温度や熱流量を境界条件として解くことにより制約される。このような計算結果によれば最上部マントルは、平均およそ $5-6^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 程度の温度勾配を持つ。この結果、大陸下や海洋下など地殻の厚さによっても異なるが、深さ 100km の温度は $1000-1200^{\circ}\text{C}$ 程度と考えられている。

一方、マントル起源の岩石を用いて、それが生成したマントルの温度と圧力を推定することができる。ある種のマグマの噴出にともない、マントルを構成する岩石が地表にもたらされることがあり、これを捕獲岩と称する。マントル捕獲岩はその大部分がかんらん岩であるが、それを構成するかんらん石、輝石、ざくろ石などの鉱物の化学組成は圧力・温度によって変化する。このことを利用する“地質学的温度・圧力計”を用いると、マントル岩石が生成した温度と圧力を知ることができる。この方法により推定されるマントルの最上部の温度は、上記の熱伝導方程式による見積もり

とあまり矛盾しない。

より深いマントルや核の温度は、各層の境界部を除いて対流による熱の輸送が卓越していると考えられており、断熱圧縮温度勾配 $(dT/dr)_s = -\alpha g T / C_p$ に近いと考えられている。マントル物質の適当な比熱 (C_p) と熱膨張率 (α) を与えることにより、マントル中の温度勾配として $0.3\text{--}0.5^\circ\text{C}/\text{km}$ 程度の値が得られる (g は重力加速度, r は地球の中心からの距離)。この値は、上記の最上部マントルの温度勾配より 1 桁小さく、マントル最下部の 2900km 付近でもその温度は $2000\text{--}2500^\circ\text{C}$ 程度であると考えられる。

構成物質がケイ酸塩を中心とした岩石から、鉄を主体とした金属に変わるマントル-核境界では、地表付近と同様に伝導が熱輸送の主要なメカニズムである。この付近では、温度が $1000\text{--}2000^\circ\text{C}$ 程度急に上昇する熱境界層が存在すると考えられる。外核は熔融鉄、内核はそれが固化してできた鉄の多結晶体であると考えられており、内核-外核境界の深さに対応する約 330GPa で地球の温度と鉄の融解曲線が交差するはずである。このことは核の温度を推定する重要な制約になるが、現在のところこのような高い圧力で鉄の融点を正確に決定することは困難である。

このように、地球内部の圧力は比較的精度よく決まっているのに対して、温度はあまり正確にわかっていない。マントル中の温度の不確かさは、 $5\text{--}10\%$ 程度あると考えていいだろう。また、地球中心部の温度は $5000\text{--}6000^\circ\text{C}$ 程度と推定されているが、その不確かさは $\pm 10\text{--}20\%$ 程度にも達するのが現状である ([2], 図 1)。

3. 高温高压実験

地球深部に対応する圧力は、衝撃波を利用する動的圧縮や、プレスを用いて機械的に圧縮する静的圧縮により実現される。前者では地球全体をカバーする超高压の発生が可能であるが、その継続時間の短さなどの理由から、特に反応速度の遅いケイ酸塩鉱物の相転移や物性の研究にはあまり適していない。従って現在では、主に後者の静的圧縮法が地球内部の物質科学的研究に用いられている。

静的圧縮による高温高压発生装置としてよく利用されているのは、対向する 2 個の単結晶ダイヤ

モンドにより、微小な試料を加圧するダイヤモンドアンビル装置 (Diamond Anvil Cell, DAC : 図 2) と、多数の超合金製のアンビルを組み合わせる大型プレスで試料を加圧するマルチアンビル装置 (Multianvil Apparatus, MA : 図 3) である (アンビル=高圧力を発生させる硬い金属などの塊)。MA のうち、特に 6 個の第 1 段アンビルと 8 個の第 2 段アンビルを用いる 6-8 型装置は[3], その最初の開発者である大阪大学の故川井直人教授に因んで Kawai 型 MA と称される。

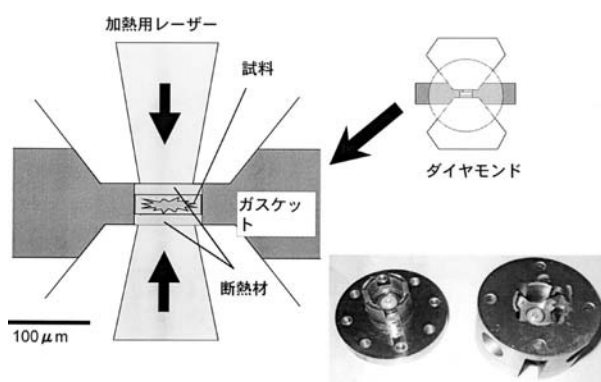


図 2 ダイヤモンドアンビル装置 (DAC)

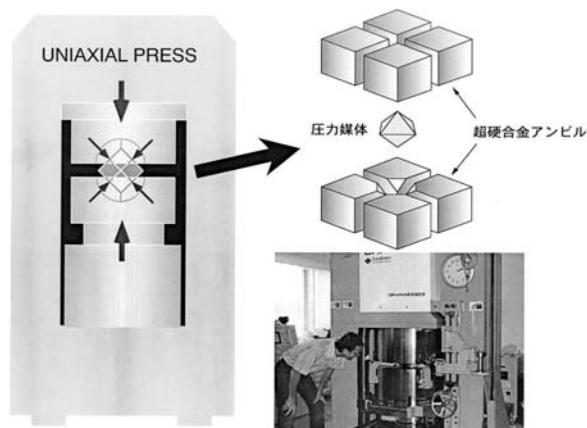


図 3 マルチアンビル装置 (MA)

これら 2 種類の静的圧縮装置はそれぞれ下記のような特徴があり、目的に応じて使い分けられている。通常は高温高压下で試料を合成した後、温度を急速に下げることにより高压相を凍結し、常温常圧下に取りだして分析する“急冷回収法”が

用いられる。しかし元素の拡散速度が遅く、結晶構造が凍結可能なケイ酸塩などのマントル鉱物も、特に数十 GPa の高压下では急冷凍結が困難なものが多い。そのような高压相の分析には、高温高压下での X 線その場観察が重要な手段となる。特にこの 20 年間で大きな発展を遂げた第 2・第 3 世代の放射光実験施設における X 線その場観察は、今や地球内部の物質科学的研究に欠かせないものとなっている[4, 5]。

4. DAC による高温高压発生

DAC は装置全体が掌に乗るくらいの小さなサイズであるが、最高 400GPa 程度の発生が可能である。ただし、200GPa を超える圧力下ではダイヤモンドの塑性変形が顕著になり、圧力を発生する先端面の径を極端に小さくしたり様々な形状に加工する必要がある。この結果特にこの程度の圧力では、試料のサイズは直径・厚みとも 20-30 μ m 程度と、非常に小さくなってしまう。

ダイヤモンドは広範な波長の光に対して透明なので、YAG や YLF といった固体発振レーザーを用いて試料部の加熱が可能である。一方でダイヤモンドは高い熱伝導率を持つため、上記のような超高压領域では試料が非常に薄くなり効率的な加熱が困難になる。圧力の点では地球のほぼ全域をカバーしている DAC ではあるが、図 1 に示すように核領域に対応する数千 $^{\circ}$ C の加熱は難しい。また、微小な試料を均一に加熱することも大変困難である。発生温度は、試料からの放射光の波長変化から見積もることができるが、普通試料内部に大きな温度勾配があるため精度の高い実験は困難である。また、試料からの放射光の検出が困難な 1000 $^{\circ}$ C 程度以下の温度の測定も難しい。

一方、発生圧力は試料付近におかれたルビーの薄片に Ar レーザー等を照射し、その蛍光線の圧力変化に基づいて評価される。放射光 X 線を用い、Pt や Au などの状態方程式を利用して、その格子体積変化から圧力を見積もることも可能である。しかしながら特に高温実験の圧力評価には、後者の方法を用いるのが一般的である。試料の容積が極端に小さいため、一般に試料中の温度勾配とともに圧力勾配も無視できない。

DAC における温度勾配の問題は、試料を両面からレーザー加熱したり、試料に接した金属箔を加

熱することにより軽減される。また、圧力勾配も適切な媒体を試料周りに配することにより、その影響を小さくすることができる。しかし特に 100GPa を大きく越える領域では、これらの問題は深刻であり、現在のところ地球の下部マントル最下部一核領域の高温高压実験は、予察的な段階にあるとみなすべきであろう。

DAC を用いた実験は、現在のところこのような精度上の問題はあるが、その高い圧力発生能力により、様々な新しい高压相の発見もたらした。マントル内部の不連続面の形成は、このような高压相転移と深く関係していることが多い。最近では、マントル最下部に対応する 120GPa 付近の圧力下で、下部マントルの主要な鉱物高压相であるペロブスカイト型 MgSiO_3 が新しい高压相（ポストペロブスカイト相）に相転移することが発見され、地球深部科学上の大きな話題となっている[6]。

5. MA による高温高压発生

MA による実験では、DAC に比べて数桁大きい比較的大容量の試料部に、均一な温度・圧力を発生することができる。このような利点を生かして、MA は精度の高い相境界や状態方程式の決定や、試料合成、また弾性波速度や電気伝導率などの物性測定に用いられてきた。また、試料部の酸素分圧など揮発性成分を制御したり、現実の地球物質に近い多成分系物質の研究においてもその優位性を発揮する。しかしながら MA では、アンビルの硬度により発生可能圧力が制約され、超硬合金を用いた Kawai 型装置では通常下部マントルの上部に対応する 30GPa 程度が限界である。

MA による高温発生では、ヒーターに電流を流しジュール熱により試料を加熱するのが一般的である。LaCrO₃, TiC, Re などのヒーターを用いて、3000 $^{\circ}$ C 程度までの安定的加熱ができ、反応速度の遅い多成分系ケイ酸塩鉱物の相平衡実験も可能である。温度は熱電対を用いて精度良く測定され、加熱部の構成を工夫することにより、温度勾配や圧力勾配が小さく精度の高い実験をおこなうことができる。

圧力の測定は、相転移圧力が精度良く決定されている金属の固相相転移や半導体の金属化などを利用する。これらの物質の電気抵抗測定により相転移を検出し、高压プレスの荷重を同時に測定す

る。複数の物質に対してこのような測定をおこない、荷重と発生圧力の関係を示す圧力校正曲線を決定し、これを用いて加えた荷重から発生圧力を推定する。また DAC と同様に、状態方程式が既知の圧力標準物質を用い、X 線その場観察により高温高压下で圧力を決定することも広くおこなわれている。

このように MA ではその大容量と高い圧力・温度決定精度を利用して、特に上部マントルから下部マントル最上部に至る条件での精密な実験がおこなわれてきた。この結果、マントル物質の相転移の詳細な解明や沈み込んだプレートのゆくえ、またマグマの発生条件や揮発性成分の影響の解明など、多様な地球科学的研究がおこなわれてきた。近年では超合金アンビルに代えて、より硬度が高い焼結ダイヤモンドアンビルを用いることにより、圧力発生領域の拡大が試みられている。この結果、図 1 に示すように従来の超合金アンビルを用いた場合の 2 倍以上に相当する、70GPa 程度の圧力発生も可能になりつつある[7]。

6. ナノ多結晶ダイヤモンドの高温高压実験への応用

筆者らは MA を用いた直接変換実験により、初めて純粋な立方晶ダイヤモンド多結晶の合成に成功した。住友電工エレクトロニクス・材料研究所の研究グループとの共同研究により、これが数 10nm 程度の微細結晶からなる特異なナノ組織を有し、またその硬さが通常の単結晶をも凌ぐことが明らかになった(図 4, [8])。ひき続きこのダイヤモンド(Nano-Polycrystalline Diamond, NPD)の大型化と良質化に取り組み、最近では直径約 4mm、厚さ 2mm 程度の高い透光性をもつ良質な NPD の合成が可能になっている。NPD は単結晶や従来のバインダー入りの焼結ダイヤモンドに比べて、高温でも高い硬度を維持することが明らかになっている。また、通常の単結晶に比べて時間がかかるものの、様々な形状への加工が可能であることもわかってきた(図 5)。我々の研究グループでは、このような高压装置用の大型 NPD を特に HIME-DIA (Highly Incompressible and Mechanically Endurable Diamond) と称し、その高温高压発生への応用を試みている。

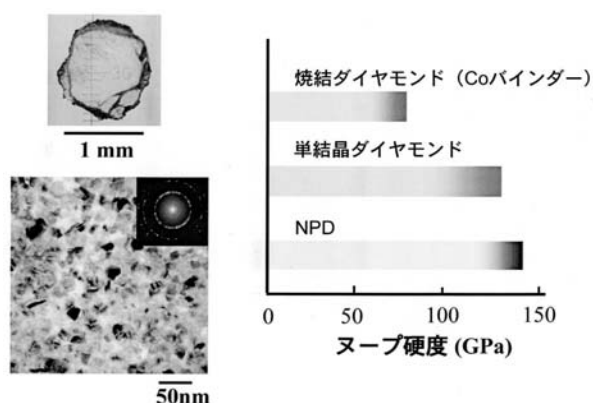


図 4 ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) の特徴

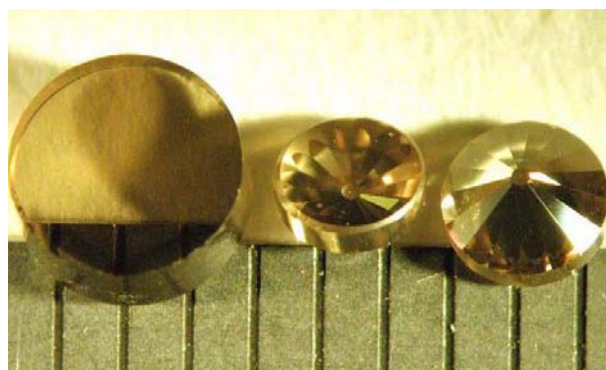


図 5 様々な形状に加工した NPD

HIME-DIA の MA への応用として、Kawai 型装置の八面体内に 2 個の対向アンビルを組み込む 6-8-2 型加圧システムによる高温高压発生に取り組んでいる。その第一歩として第 3 段アンビル材に単結晶ダイヤモンド、多結晶焼結体、HIME-DIA の 3 種類を用い、放射光 X 線その場観察により発生圧力を評価した。この結果、いずれも常温下で 80-90GPa 程度の高压発生が確認されたが、前者 2 種類のアンビルを用いた場合、500℃程度以上の高温下では発生圧力が著しく低下した[9]。一方で、HIME-DIA を用いたアンビルでは、1000℃近い温度までこの圧力が保持できることがわかった。この結果は HIME-DIA の高温硬度特性とも調和的であり、高压セルの改良により高い圧力・温度の発生が可能であると思われる。

一方、HIME-DIA を DAC 用アンビルとして用いる試みが、大阪大学極限量子科学研究センターや、上記住友電工などの研究グループとの共同研究として開始されつつある。単結晶を用いた DAC に

よる圧力限界はその塑性変形や割れに起因するが、HIME-DIA の高い硬度や靱性を利用すれば、このような限界を大きく打破できる可能性がある。また、HIME-DIA は高い透光性があることから、波長によってはレーザー加熱も可能であると見込まれる。さらにその熱伝導率が単結晶に比べて低いことも、高温の保持には有利である。筆者らのグループではHIME-DIA のさらなる大型化にも取り組んでいる。これらの試みがうまくいけば、従来にない試料容積を持つ DAC 中に、地球の中心核に対応する高温・高圧状態を実現することもあながち夢ではないかもしれない。

参考文献

- [1] A. M. Dziewonski and D. L. Anderson, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 25, 297-356 (1981)
- [2] 入船徹男, 小室裕明, 鈴木尉元, 多田堯, 西村敬一, *地球内部の構造と運動*, 東海大学出版 (1995)
- [3] N. Kawai and S. Endo, *Review of Scientific Instruments* 41, 1178-1181 (1970)
- [4] T. Irifune, *Mineralogical Magazine* 66, 769-790 (2002)
- [5] 八木健彦, *超高压の世界*, 岩波書店 (2002)
- [6] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata and Y. Ohishi, *Science* 304, 855-858 (2004)
- [7] E. Ito, T. Katsura, Y. Aizawa, K. Kawabe, S. Yoshii, A. Kubo, A. Nozawa and K. Funakoshi, *Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications*, Elsevier Sci. Publ., pp. 451-460 (2005).
- [8] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya, *Nature* 421, 599-600 (2003)
- [9] 國本健広, 入船徹男, 角谷均, *高圧力の科学と技術* 16, 67 (2006)

入船徹男



1954 年三重県生まれ。京都大学理学部卒業、名古屋大学大学院理学研究科（博士前期）、北海道大学理学研究科（博士後期）修了後、オーストラリア国立大学研究員、北海道大学理学部助手、愛媛大学理学部助教授・教授を経て、現在愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター長・教授。専門は高圧地球科学。

極低温機器の開発

Development of Cryogenic Temperature Apparatus

プロジェクト Q

中込 秀樹 (千葉大学)

Hideki NAKAGOME (Chiba University)

e-mail: nakagome@tu.chiba-u.ac.jp

1. はじめに

筆者は大学院の博士課程を修了後の 1979 年 4 月に東京芝浦電気株式会社 (現株式会社東芝) に入社した。その後、数ヶ月の新入社員教育を経て総合研究所エネルギー機器研究所超電導グループに配属になった。本稿は東芝在籍時代の筆者自身の極低温機器に関する研究開発の経験を纏めたものである。

本論に入る前にもうひとつはっきりさせておかなければならない事がある。それは「極低温」を「きょくていおん」と読むか、「ごくいていおん」と読むかである。これに関しては荻原宏康氏 (入社当時のエネルギー機器研究所所長) と共著の「極低温のはなし」(テクノライフ選書) [14] の中に以下のように書かれている。

極低温の「極」をキョクと読むかゴクと読むかはっきりさせてからでないと、極低温なんて文字の出てくる本は読めないという人のために、このページを捧げる。とはいいいながら、あまり厳密な言い方でないので気がとがめるが・・・・・・

極という字を頭にいただくことばはけっこう多い。確かに極とか超とかを頭につけようと思えば何にでもつけることができるという面がある。使う人間仲間の許容度の問題という面があるので、極オンチとか超ボケというような間に合わせことばを省かせてもらうことにしても、キョクという読みで出発することばもゴクという読みで出発することばも、『広辞苑』ではどちらも四〇語前後ある。

ただ、春遍雀来 (Jack Halpern) 氏編、研究社刊の『新漢英字典』では圧倒的にキョクが多い。『理化学辞典』(岩波書店)でも同じようにキョクが多い。キョクのほうが科学技術にはよく似合う、ということなのだろう。

2. 研究開発のスタート

2.1 超電導磁気浮上列車

当時の超電導グループは超電導材料・線材、超電導コイル、冷凍・冷却技術の三つの開発チームから構成されていた。つまりそれぞれ材料・物質工学、電気・電子工学、機械工学の専門家が集まってひとつのグループを構成していた。私は当然のごとく、冷凍・冷却技術チームの一員となった。

さらに私の入社した時期は、丁度 JNR(現在の JR)による超電導磁気浮上列車が宮崎実験線の走行実験の最盛期であった。79 年に無人実験車両 ML-500 で最高時速 517km/h を達成後、有人車両 MLU001 の走行実験が開始されようとしていた。図 1 は 001 の改良型である MLU002 の実験走行中の写真である。

浮上用の超電導磁石の開発を担当していた研究



図 1 超電導磁気浮上列車 (MLU002)

所のメンバーも入れ替わり立ち代り宮崎の実験線〔宮崎駅から北へ約 50km, 東都農（ひがしつの）と美々津（みみつ）の両駅の間にあった〕に泊り込んで作業を行っていた。博士課程を卒業して、研究生生活はもう飽きた事を自認していた私としては、生まれて初めて経験する大きな実験プロジェクトに参加できることに大いに魅力を感じていた。おまけに作業終了後は毎晩のように日向の飲食店街に繰り出していたことも、魅力を倍増させていた。しかし、ちょうどその頃当時の研究所幹部は私には別のことをやらせようと密かに作戦を練っていたようである。

2.2 極低温システム

順序が逆になったが、ここで超電導マグネット用の極低温システムに関して少し説明をしておく。

表 1 に代表的な低温液化ガスの沸点を示した。この中で良く出てくるのは、液体窒素（77K）、液体水素（20K）、液体ヘリウム（4.2K）である。液体ヘリウムは主に超電導マグネットの冷却用に用いられる。図 2 に示すように、超電導マグネットはクライオスタットと呼ばれる真空断熱容器の中に収められている。従って液体ヘリウム槽への熱侵入としては、ふく射と伝導のふたつの経路がある。77K と 20K のふく射シールド板は、液体ヘリウム槽への熱侵入量を低減するために装備される。また極低温冷凍機（Cryocooler）はふく射シールド板の冷却や、蒸発したヘリウムガスの再凝縮のために用いられる。従って冷凍・冷却技術の研究開発課題としては、クライオスタットの低熱侵入化、極低温冷凍機の高効率化、新たな冷却システムの実現、などが挙げられる。

表 1 代表的な低温液化ガスの沸点

Boiling point of a typical liquefied gas	Temperature		Remarks
	Centigrade	Absolute temperature	
	°C	K	
(Freezing point)	0	273.15	
Krypton	-153.4	119.74	
Natural gas (methane)	-161.5	111.67	
Oxygen	-183	90.188	
Argon	-185.9	87.26	
Nitrogen	-195.8	77.348	77K: Nitrogen temperature, liquid nitrogen temperature
Neon	-246	27.102	
Hydrogen (normal)	-252.8	20.397	20K: Hydrogen temperature, liquid hydrogen temperature
Helium	-268.9	4.2	4.2K: Helium temperature, liquid helium temperature

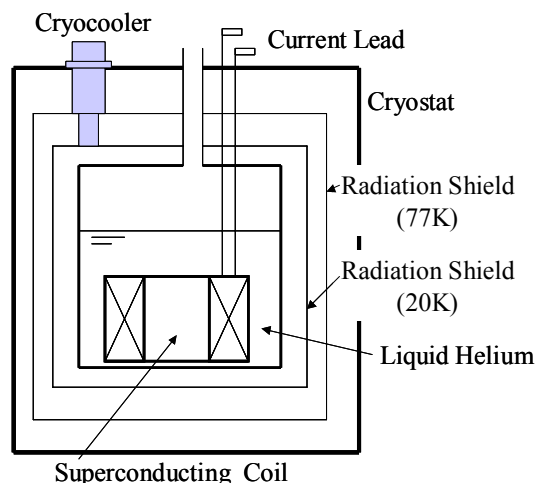


図2 クライオスタットの構造例

図 3 は超電導 MRI（磁気共鳴を用いた断層診断装置）である。1970 年代後半に初めて MRI による人体の映像化に成功してから急速に研究開発が進み、1980 年代半ば頃から超電導 MRI が世の中に出回り始めた。MRI では超電導マグネットを用いることにより均一な磁場空間をつくることが可能となった。一方磁気浮上列車では、超電導磁石のつくる強力な磁場により安定した浮上走行を可能とする。

超電導 MRI や磁気浮上列車の超電導磁石を収めているクライオスタットの構造は、基本的には図 2 に示すものと同等である。

極低温システムの重要なキーコンポーネントのひとつである極低温冷凍機に関して、少し説明をしておこう。表 2 は逆カルノーサイクルの成績



図 3 超電導 MRI

表 2 逆カルーサイクルの成績係数
 $T_H=300\text{K}$, T_c :それぞれの冷凍温度

	Boiling point (T_c K)	$\text{COP}_{\text{Carnot}}$	$1/\text{COP}_{\text{Carnot}}$
(Freezing point)	273.15		
Krypton	119.74	0.664	1.51
Natural gas (methane)	111.67	0.593	1.69
Oxygen	90.188	0.43	2.33
Argon	87.26	0.41	2.44
Nitrogen	77.348	0.347	2.88
Neon	27.102	0.099	10.07
Hydrogen (normal)	20.397	0.073	13.71
Helium	4.2	0.0142	70.4
(Reference)			
Refrigerator	255 (cooling temperature)	5.7	0.176
Air-conditioner	280 (cooling temperature)	14	0.0714

係数 (COP) を示したものである。常温近くで動作する冷蔵庫やルームクーラーの COP は 5.7~14 と高い。実際のシステムでは熱・機械的なロスが生ずるために、COP はこの値の半分から 1/3 程度に下がる。一方水素温度レベル (20K) やヘリウム温度レベル (4.2K) の極低温冷凍機では、理想的な COP ですら 0.073~0.0142 と非常に低いことが分かる。実際のシステムではさらに一桁程度値が悪くなるため、極低温冷凍機の高効率化は重要な課題となる。

3. 磁気冷凍機

日向で遊んでばかりいた私に、程なくして研究所長の荻原さんから新たな指令が下った。それは磁気冷凍機の開発であった。

ある種の磁性体に磁場を加えたり切ったりすると、磁気熱量効果により磁性体が発熱したり吸熱したりする。つまり気体を圧縮、膨張させる効果と同等の働きを、磁性体に磁場を印加したり、取り去ったりすることにより行わせるものである。図 4 に磁気冷凍機の動作原理を示す。磁性体に磁場を加えて発熱させた状態で、高温側の熱スイッチをつないで排熱を行わせる。次に熱スイッチを切って磁場を下げることで、断熱的に磁性体の温度を下げる。低温側の温度まで磁性体の温度が下がったところで、さらに磁場を下げながら低温側の熱スイッチを入れて等温的に熱交換させる。熱スイッチを切って磁場を上げると、磁性体が断熱的に温度上昇して最初の状態に戻る。このようなサイクルを連続的に行わせることにより、磁気冷凍機が動作する。

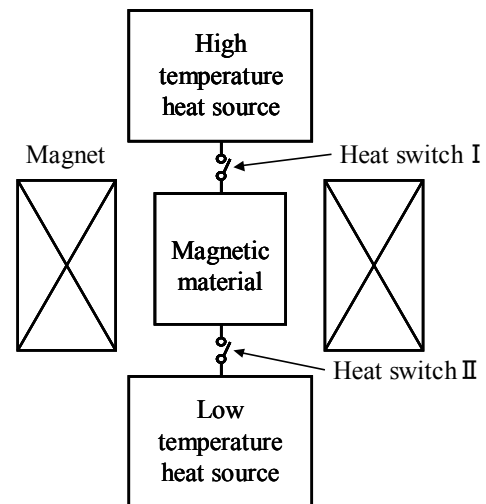


図 4 磁気冷凍機の動作原理

磁気冷凍機はカルノーサイクルを描くことができるため、高効率化が見込まれる。一方、固体の磁性体から吸発熱を素早く行うには、伝熱の向上が重要な課題となった。

このテーマを進めるにあたっては、多くの方々への援助に恵まれることとなった。まず磁性の専門家である東工大応用物理学科の橋本魏洲(たかす)先生(故人)との共同研究がスタートした。社内的には総合研究所金属セラミック研究所の佐橋政司氏(現在東北大)が逸早く磁気冷凍機の研究のスタートを聞きつけて、はせ参じてくれた。橋本研の大学院一期生の沼澤健則氏(現在物質・材料研究機構)始め多くの優秀な学生達が関わってくれた。研究所内では堀上徹氏(当時のグループ長、

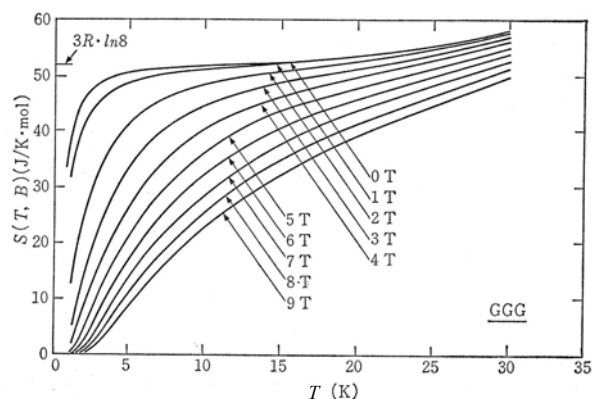


図 5 GGG (ガドリニウム・ガリウム・ガーネット)の温度エントロピー線図

現在超電導工学研究所) が社外向けの技術展の候補に挙げてくれたため、いきなりかなりの研究費を確保することができた。さらに1982年から1986年までの五年間にわたり科学技術庁より振興調整費を得ることでき、実用化に向けて研究開発を進めた。

伝熱の観点からの開発ポイントはたいへん明確であった。つまり熱伝導率の高い磁性材料の開発と、磁性体表面からの熱伝達率の向上である。図5に磁性体として用いたGGG(ガドリニウム・ガリウム・ガーネット)の温度エントロピー線図を示す。この材料を用いて、印加磁場0~6テスラ、温度15~20Kからスタートして液体ヘリウム温度(4.2K)まで冷却可能な磁気冷凍機の開発を行った。

図6はピストン内に埋め込まれた円筒状のGGG単結晶を、ソレノイド型の超電導磁石の中心磁場とゼロ磁場を往復運動させる方式のピストン駆動方式冷凍機である。この他にも、超電導磁石側の磁場を上げ下げする静止型、磁場空間をルーレット状に配置されたGGG単結晶が回転しながら出入りする回転型、等を試作した。

図7はピストン型に用いたGGG単結晶を示す。図8の熱伝導率の違いを見れば、単結晶の熱伝導率が充分大きいことが分かる。低温側の熱

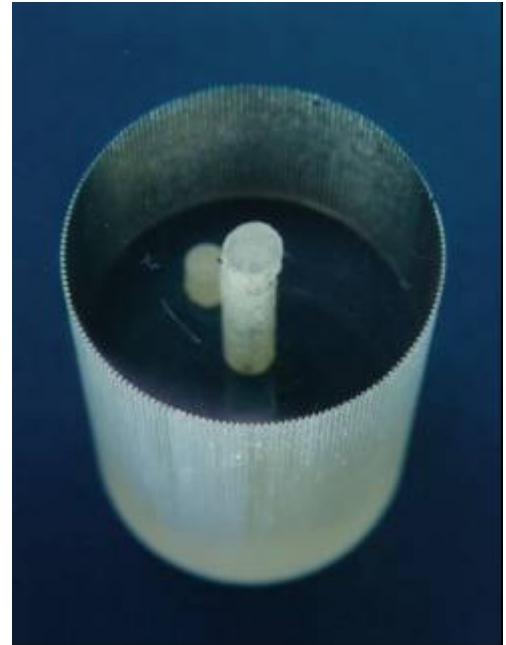


図7 GGG (ガドリニウム・ガリウム・ガーネット)単結晶

スイッチとしてはヘリウムガスの凝縮熱伝達、つまり一種のサーモサイホンの原理を用いた。一方、高温側はGGG表面とヒートシンクの隙間を狭く



図6 ピストン駆動方式磁気冷凍機

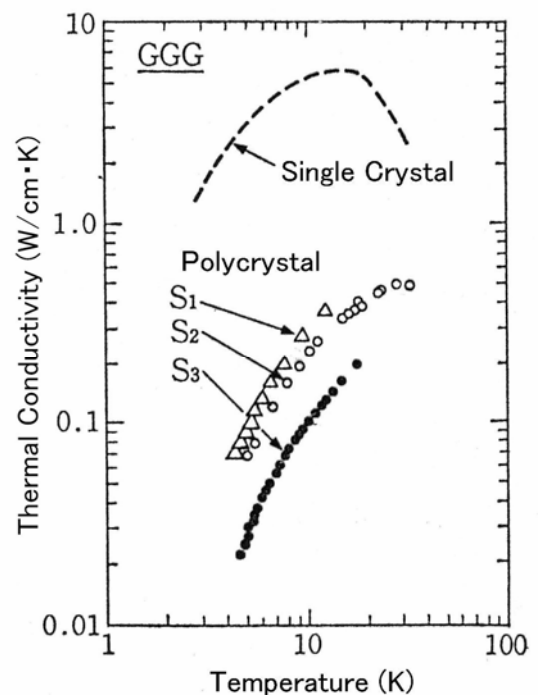


図8 GGG (ガドリニウム・ガリウム・ガーネット)の熱伝導率

保つことにより（概ね 50 ミクロン以下），ごく薄いヘリウムガス層を経由して単位表面積あたりの熱流束を高く保つことで排熱を行わせた。

これらの工夫により，動作温度範囲では対カルノー効率に対して 50% 程度の効率を達成することができたが，より早いサイクルでは熱のはげが追いつかなくなる事，超電導磁石が必要となること，などがネックとなり実用化までには至らなかったため，1979 年より開始した研究を 1987 年に終了させた。

4. 磁性蓄冷材式極低温冷凍機

次に何をやるかというような事を，橋本先生や佐橋さんと相談していた。磁気冷凍は磁性材の磁気エントロピー変化を利用したが，そこで開発したいくつかの材料はゼロ磁場でも大きな磁気比熱を持っていることが認められた。橋本先生のアイデアであったと思う。次は極低温域の蓄冷材の開発を行ったらどうかという事になった。さらに幸運なことには，1984 年より強力な新人である栗山透氏（現在東芝電力・社会システム技術開発センター）が我々のチームに入って入社三年目となっていた。

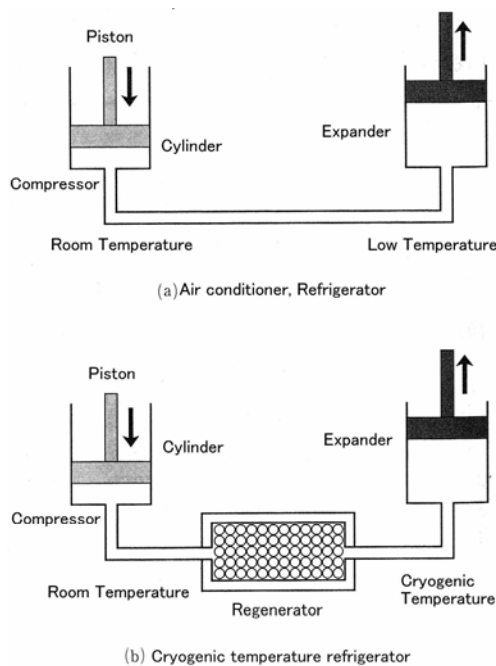


図9 クーラー，冷蔵庫と極低温冷凍機の動作原理の比較

もう少し順序だてて詳しく説明すると以下のようになる。当事，汎用の小型極低温冷凍機は GM（ギフォード・マクマホン）サイクル冷凍機であった。図9にクーラー・冷蔵庫と極低温冷凍機の動作原理の比較を示す。前者ではコンプレッサで圧縮された冷媒ガスが膨張機（実際には膨張弁）に導かれて膨張仕事を行う際に周囲から熱を奪う。一方，極低温冷凍機では常温のコンプレッサに対して，膨張機の温度は 77K（一段膨張機），20K（二段膨張機）となるため，膨張した極低温の冷媒ガスをそのままコンプレッサに戻すことは効率が悪い。従って圧縮機と膨張機の間に蓄冷型の熱交換器を置く。蓄冷材としては常温～77K レベルには銅メッシュ，77K～20K レベルには鉛の小球（200～300 μ ）を用いた（図10）。また冷媒はヘリウムガスを用いる。

ここで注目すべきは，20K 以下では鉛の比熱（格子比熱）が急激に減少してしまうことである。従って二段膨張式の GM 冷凍機でも 10K 以下まで到達することはできなかった。橋本先生はこの温度レベルでも大きな磁気比熱を有する磁性体を鉛の代わりに用いたらどうかとおっしゃったわけである。もちろんこのようなアイデアや試行例は従来もあったが，どれもあまりうまくいってはいなかった。また我国の小型極低温冷凍機研究の第一人者である日大の松原洋一先生は否定的な見解を持たれた。しかしプロジェクトは「駄目でもともと」というような軽い気持ちで 1987 年よりスタート

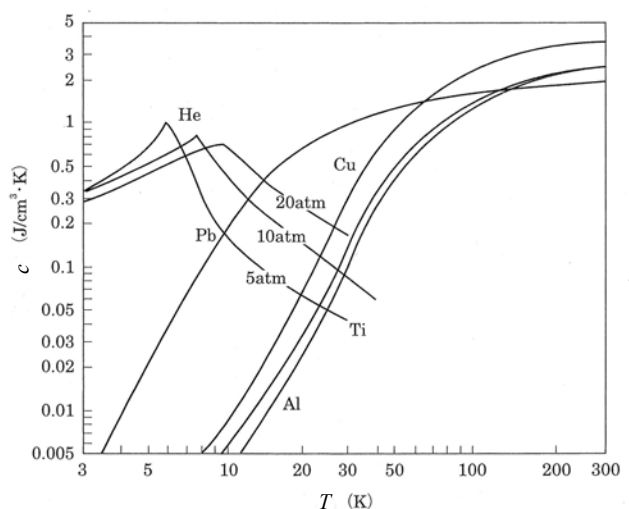


図10 各種金属とヘリウムガスの体積比熱の温度特性

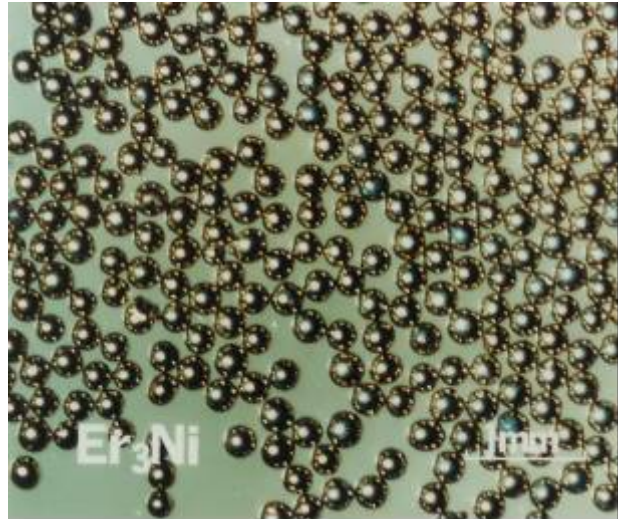


図 11 二段膨張式極低温冷凍機

した。

磁気冷凍時代の磁性体の探索データがあったためか、佐橋さんのアイデアに基づく最初の材料であるエルビウム 3 ニッケル (Er_3Ni) は比較的早く特定された。しかし金属間化合物で堅く、脆く、融点が高いため球状化の加工が難しかった。最初は金槌で塊を砕いたものを冷凍機 (図 11) の二段蓄冷器につめて実験をしたが、細かな微粉が出て冷凍機が止まってしまうため、とても性能を確認できる状況にはならなかった。

RDP (Rotating Disk Plate) 法という方法が有効であった。雨の日に傘を回転させると、雪が飛び散ると同様に、高速で回転している円板上に溶けたエルビウム 3 ニッケルをたらすと、細かな液滴となって飛び散る。飛んでいる間に自己の表面張力で丸くなるとともに、冷えて固まる。この方法で生成された球を図 12 に示す。一方、我々冷凍チームは実際に冷凍試験を繰り返しながら、蓄冷器内の冷媒流れの最適化、ピストンとシリンダー間の極低温シールの開発、バルブタイミング等の動作サイクル条件の最適化、などを行った。開発開始から一年半あまり、1988 年の 11 月 18 日 (秋の学会の前日) に二段 GM 冷凍機で 5.15K に到達したとの新聞発表を行った。さらに驚いたことに、

図 12 磁性蓄冷材エルビウム 3 ニッケル (Er_3Ni)

同日三菱電機の極低温チームも同様の考え方に基き、三段の GM 冷凍機で 3.6K に到達したとの新聞発表を行った。三菱電機側の開発責任者の吉村秀人氏 (現在京大) 始めメンバーはたいへん紳士的な方たちばかりにて、お互いにライバルであるにもかかわらず、その後長く技術的な交流を続けることとなった。

1990 年には佐橋さんのところにも斉藤明子氏 (現在東芝研究開発センター) という強力な新人が入り、エルビウム 3 ニッケルから始まり、各種磁性材を組み合わせることにより (図 13)、冷凍機の性能は向上していき、到達温度 2K レベル、1W 以上のヘリウム温度 (4.2K) での冷凍能力を

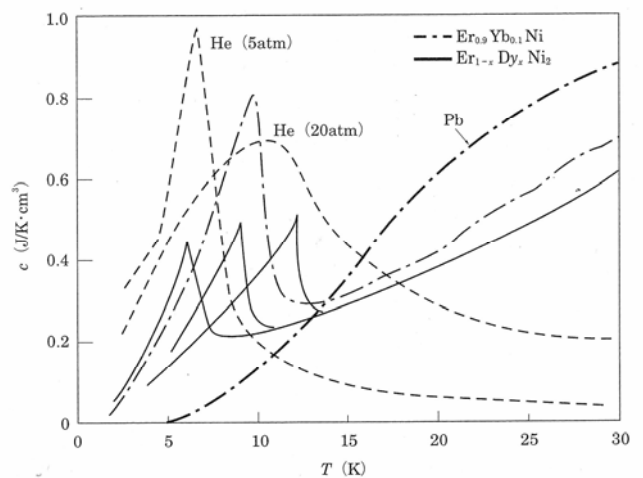


図 13 各種磁性蓄冷材と鉛、ヘリウムガスの体積比熱の温度特性

得られるような実用レベル（1993 年）に到達していった。現在は住友重機が超電導 MRI 用の 4K 冷凍機として年間千台以上を世界中に供給するようになっている。残念ながら三菱電機も東芝も冷凍機自身の商品化はうまくいかなかったが、東芝は住友重機へ磁性蓄冷材料を独占的に供給している。

5. 冷凍機冷却方式超電導マグネット

磁性蓄冷材式 4K-GM（ギフォード・マクマホン）サイクル冷凍機の実用化に伴って、その冷凍機を用いたいろいろな新製品が生み出された。冷凍機冷却方式超電導マグネットもそのひとつである。

日大の松原先生の研究室でのやりとりが発端であった。松原先生の研究室はステンレスや銅のパイプや板が、足の踏み場も無いくらいに置かれていた。門外漢にはガラクタの山に見えるかもしれないが、我々から見ると宝の山である。先生はそれらの素材をご自分で加工、ロウ付けをして、いとも簡単に実験用の冷凍機をつくりあげる。

小さな銅製のボビンにテープ状の超電導線を巻いた手作りのコイルを先生が指し示していた。液体ヘリウムを使わずに、冷凍機でダイレクトに冷やすのだと言う。GM 冷凍機が 10K 位までしか冷えないので、ニオブ 3 スズ線（ニオブチタン線より超電導化する臨界温度の高い線材、ただし脆い



図 15 1 段パルスチューブ冷凍機

金属間化合物なので扱いにくい）を使っているのだと。そこでこう申し上げた。今うちで 4K まで冷える GM 冷凍機を開発した。是非それを使ってください。線材もニオブチタン線にしましょう。これが冷凍機冷却方式超電導マグネットのスタートであった。コイルが直径 10cm 程度の小さなものであったため、この実験は成功裏に終わった。次に試作した本格的なマグネット（磁場強度 6 テスラ、常温ボア 18cm）が図 14 である（1993 年）。

その後、取扱が複雑な液体ヘリウムを扱うこと無しに、冷凍機の起動スイッチを入れるだけで超電導マグネットを使える冷凍機冷却方式は世界の超電導マグネットの定番となっていった、もちろん MRI にも、全てでは無いがこの方式は取り入れられている。

松原先生は何でも包み隠さず丁寧に教えてくださった。金属製のパイプに冷媒ガスを出し入れするだけで冷えるパルスチューブ冷凍機（図 15）の研究は先生の最も得意とするところであった。現在は 4K-GM 冷凍機と並んで、パルスチューブ方式は小型極低温冷凍機の主流となっている。

基礎的な現象の解明に関する冷凍機のシャトルロス、ドリームパイプ、ループ式ヒートパイプなどの研究は、東大生研の西尾茂文先生（現在東大副学長）に大いにお世話になった。当事大学院生であった稲田孝明氏（現在産総研）はパルスチューブ冷凍機やシャトルロスの実験と解析を行い、基礎的な知見の積み重ねや、ロス量の定量化のために大いに役立った。

6. 最近の開発状況

1998 年から 2004 年までは私が東芝内の環境関



図 14 冷凍機冷却方式超電導マグネット

係のセクションに移動となっていたため、極低温機器の研究開発から一時遠ざかっていたが、千葉大に移った 2004 年から再び研究に携わる事ができるようになった。

その間に特に常温域と液体水素温度域の磁気冷凍技術に関して進展があった。常温域では①1 テスラ以下の低い磁場で大きな磁気エントロピー変化が見込まれるランタン・鉄・シリコン系材料の発見、②永久磁石の高性能化による 1 テスラレベルの磁場の達成、③能動的蓄冷方式磁気冷凍法 (AMR, Active Magnetic Regenerator) の実現、などにより冷蔵庫やエアコンを磁気冷凍法で行えないかという機運が出てきた。現在 JST (科学技術振興機構) からの予算により東芝研究開発センターの斉藤さんと千葉大が協力して常温磁気冷凍の原理実証試験に取り組んでいる。

図 16 は AMR サイクルの概念図である。この場合磁性蓄冷材と同様に、磁性材（ここではガドリニウム）の小球をケースに詰めて蓄冷効果を持たせる。しかし磁性材は蓄冷作用を行うのみで無く、永久磁石の磁場の印加、除去に伴って同時に温度変化も生ずる。つまり磁性材は蓄冷材と磁気作業物質の役割を併せ持つ。磁場の変化と同調して冷却用の水を往復動させることにより、高温端と低温端の間に温度勾配が生ずる。現状では 1 テスラの永久磁石を用いて最大 25°C の温度差を生じさせることができる。

一方来るべき水素社会の実現のためには、水素に関連するさまざまな技術の研究開発が急がれている。図 17 は BMW 社の進めているレシプロエン

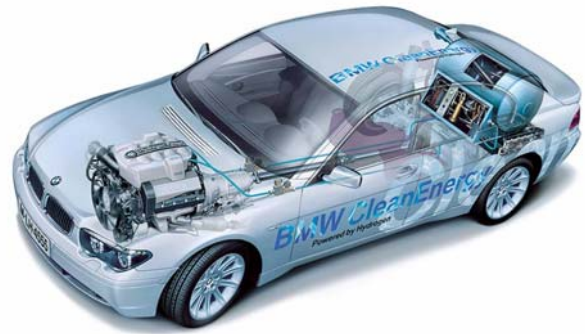


図 17 水素自動車 [25]

ジンを用いた水素自動車である。燃料を容積効率の良い液体水素の状態で貯蔵することが特徴となる。BMW 社はこの乗用車を日本でも来年からリリースを行うそうである。

水素に関連する研究開発は、大きく製造方法、輸送方法、貯蔵方法などに分類できる。例えば国外で製造した水素を日本に運ぶことを考えると、一旦液化水素にしてタンカーに載せて運ぶ方法が現実的となる。そのためには、水素の液化効率の大幅な向上が必要となる。このような観点から、物質・材料研究機構の沼澤さんと金沢大、大阪大、千葉大の協力の下、NEDO-エネ総研からの予算により、水素液化磁気冷凍機の研究に取り組んでいる (図 18)。現在は実際に水素の液化を行いカルノー効率の 60%程度の効率を確認している。

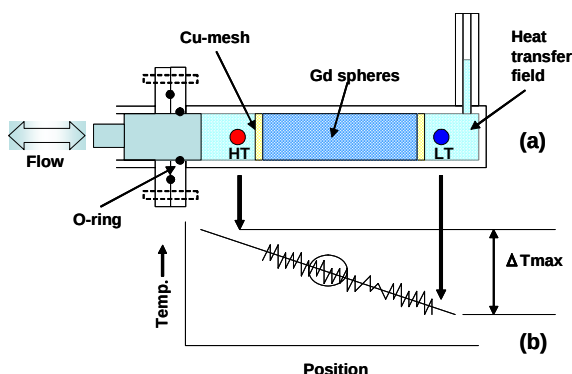


図 16 AMR (Active Magnetic Regenerator) 方式常温磁気冷凍機



図 18 水素液化磁気冷凍機

7. まとめ

大きなマーケットを持つ領域では無いが、超電導システムへの応用を中心とする極低温システムの研究開発から事業化へ至る状況をまとめた。

磁気冷凍に関しては、ヘリウム冷却用のカルノー型小型冷凍機の開発を行い、技術的にもある程度のレベルに到達したが、更なる技術的かつ経済的な障壁の存在により事業化には至らなかった。しかし、20年近くの歳月を経て、新たに常温域での能動的蓄冷方式（AMR）の適用、水素液化用冷凍機への適用、などが試みられている。

磁性蓄冷材を用いた4K-GM冷凍機に関しては、開発から事業化まで到達することができた。ただし自社での冷凍機の商品化にまでは至らなかった。当時を思い起こすと、開発はうまくいったが、製造や販売に関するノウハウ、経験が全く無いところでいきなり商品化する事はなかなか難しかったという気がする。反対に住友重機にこれらの蓄積があったことこそが、現在の4K-GM冷凍機のナンバーワン企業となった要因ではないであろうか。

冷凍機冷却方式超電導マグネットは、従来の超電導マグネットの使い勝手を革新的に良くするものであったが、残念ながら新たに大きなマーケットを生み出すものでは無かった。やはりMRIに続く、超電導マグネットの新たな応用製品の出現が望まれる。

最後に文中ではあえて実名で関係者をご紹介したが、研究開発においても人と人の繋がりや信頼関係が如何に大切であったかという事を、本稿を書きながら改めて痛感した。佐橋さんが昔「同じ志のあるなしが最も大切である」というような事を言われていた。ここにご紹介したメンバーはいずれも同じ志を持っている方々ばかりにて、だからこそ20年の歳月を経ても、すぐさま開発チームを再度組めたのではないだろうか。お互いに目標は常に共通なのである。橋本先生の早いご逝去が、かえすがえす残念である。

参考文献

[1] W.F. Giauque: J. Amer. Chem. Soc., 49, 1864 (1927).
 [2] G.V. Brown: J. Appl. Phys., 47, 3673 (1976).
 [3] 信貴豊一郎ほか：低温工学ハンドブック，内田老鶴圃新社，(1982)

[4] 長谷田泰一郎，橋本魏洲：夢の磁気冷凍技術，工業調査会 (1983).
 [5] 大塚泰一郎，橋本魏洲：磁気冷凍，未踏加工技術協会 (1984).
 [6] H. Nakagome, et al.: Adv. Cryog. Eng., Vol.29, 581 (1984).
 [7] 中込秀樹，他：駆動方式磁気冷凍機，低温工学 Vol.20, No.5, 288 (1985).
 [8] H. Nakagome, et al.: Adv. Cryog. Eng., Vol.31, 753 (1986).
 [9] 橋本魏洲：磁気冷凍と磁性材料の応用，工業調査会 (1987).
 [10] 永野弘ほか：冷凍，第63巻，第733号，28-137 (1988)
 [11] T. Hashimoto, et al.: Adv. Cryog. Eng., Vol.33, 733 (1988).
 [12] 松原洋一：日本大学博士論文，(1990)
 [13] T. Kuriyama, et al.: JJAP, Vol.31, L1206 (1992).
 [14] 荻原宏康ほか：極低温のはなし，オーム社，(1994)
 [15] T. Kuriyama, et al.: Adv. Cryog. Eng., Vol.41, 1615 (1996).
 [16] 荻原宏康，他：低温工学概論，東京電機大学出版局 (1999).
 [17] 中込秀樹，他：新編伝熱工学の進展，第3巻，極低温における伝熱：養賢堂 (2000).
 [18] 坪内崇典：修士論文，東京工業大学 創造エネルギー専攻，(2000)
 [19] H.J. Mter Brake: Cryogenics, 42, 705 (2002).
 [20] C. Zimm, et al.: 1st International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux (2005).
 [21] 小林忠彦，他：第73回秋季低温工学・超電導学会講演概要集，176 (2005).
 [22] 小林忠彦ほか：Gd球を用いた磁気冷凍サイクルによる熱分離，第29回日本応用磁気学会学術講演会概要集，(2005)
 [23] 沼澤健則：まぐね，Vol.1, No.7, 316 (2006).
 [24] 斉藤明子，小林忠彦，辻秀之：まぐね，Vol.1, No.7, 308 (2006).
 [25] BMW 社ホームページ
 (http://www.bmw.co.jp/jp/ja/index_highend.html).

ミュンヘン便り

Grüß Gott aus München

小林 健一 (明治大学)
Kenichi P. KOBAYASHI (Meiji University)
e-mail: ken@isc.meiji.ac.jp

1. はじめに

2006年4月より一年間、在外研究の機会を得て、ドイツ南部バイエルン州ミュンヘンにあるミュンヘン工科大学 (Technischen Universität München : TUM) 熱力学研究室 (Lehrstuhl für Thermodynamik) にお世話になっています。これを機会にドイツの大学や周辺の最新の事情を紹介させていただきます。

2. ミュンヘン

(München, 英語表記では Munich)

ミュンヘンというと、まず思い出されるのがビール、「ミュンヘン、札幌、ミルウォーキー (古い!)」、そして美術や音楽です。いきなりビールの話からでは先が思いやられますが、ビールと芸術で有名なミュンヘンは、本場のアルプスの麓に位置し、BMW やジーメンスといったドイツを代表する企業の本拠地で、ドイツの中では経済的にも大変潤っている都市です。

アルプスを代表する自然にも恵まれ、町の中心に流れるイザール川や多くの湖、そしてなんと



2006年サッカーワールドカップ開会式



市庁舎前のクリスマスマルクト

っても多くのビヤガーデンが憩いの場を提供し、ドイツ人の住みたい町 No.1 だそうです。このため、アパート探しは、至難を極めるといふ弊害もあります。日本からも9月に開催されるビール祭り「オクトーバーフェスト」や12月のクリスマス市、また、ディズニーランドのモデルといわれるノイシュバンシュタイン城とロマンティック街道巡りやオーストリアチロル地方への拠点として、多くの日本人が訪れます。2006年にはドイツにてサッカーのワールドカップが開催され、ミュンヘンでは開幕戦を始め多くの試合が行われました。

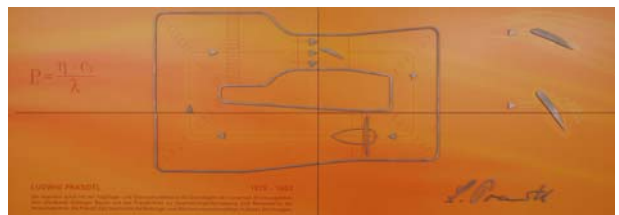
ミュンヘンはまた、学術都市としての側面もあり、学生数がドイツ最大級の総合大学（Ludwig Maximilians Universität : LMU）や音楽大学、トップレベルの研究所（Max Planck Gesellschaft : 教育などの義務から解放し研究のみに専任出来る研究者の天国）などがあり、約 10 万人の学生・研究者が暮らしています。総合大学の LMU には工学部はなく、ノイシュバンシュタイン城を建てたルートヴィッヒ二世が設立したミュンヘン工科大学が、工学系の教育・研究を担っています。

ミュンヘンの気候は、夏は暑くなるものの乾燥していて過ごしやすしい一方、冬は -20 度まで下がることもあるそうです。よく、北海道のような気候とたとえられます。ミュンヘン市内では、電気・水道・お湯・スチームが市内 2 カ所の工場から各家庭に供給されています。このため、各家庭でボイラーを持つ必要がなく、スチームのバルブを調整してさえおけば部屋の中は快適に過ごせます。ドイツ人は環境対策の一環として、部屋の断熱にはたいへん気をつけているようで、法律で壁の厚さや二重窓ガラスの利用が決められているそうです。また上水には、アルプスの天然水が消毒せずに供給されているようで、多少硬いもののおいしい水を飲むことができます。このおいしいアルプスの天然水のおかげで、おいしいビールも造られるようで、市内には多くのビール工場があり、まさに工場直送のビールを提供しています。

ドイツ人に人気のあるミュンヘンですが、外国人も多く住んでいます。日本の企業も多数進出し二千人を超える日本人が近辺に住み、日本人学校や日本食材店もあります。このため、渡独前は学生時代にドイツ語で苦労したので、どうなることかと心配していたのですが、役所への手続きや大きめのお店での買い物、アパートの契約に至るまで、英語だけで何とか対応できました。怪しげなドイツ語で話していると、相手から英語で答えが返ってくるくらいです。

3. ミュンヘン工科大学

前置きがずいぶん長くなってしまいましたが、本題の大学を紹介したいと思います。ミュンヘン工科大学のキャンパスは、ミュンヘンの町中心部にあるメインキャンパスと、20km ほど北に位置しマックスプランク研究所の研究用原子炉がトレ



地下鉄駅構内のパネル プランクトルのパネルも

ードマークのガーヒン（Garching）の二カ所に分かれています。全部で 12 の学科を擁し、機械工学科は 1997 年に現在のガーヒンへ移ってきました。プラズマ物理の研究所のそばのためか、市街地からは離れており、周辺には大学と研究所しかありません。昨年の 10 月には、ミュンヘンの中心マリエンプラッツ（Marienplatz）から地下鉄 U6 が直通で開通し（約 30 分）便利になりました。地下鉄の終着駅、Garching-Forschungszentrum の駅構内は、ミュンヘンゆかりの研究者たち、アインシュタイン（Albert Einstein）、ディーゼル（Rudolf Christian Karl Diesel）、オーム（Georg Simon Ohm）、レントゲン（Wilhelm Conrad Röntgen）らの功績をたたえるプレートで飾られています。

初めてミュンヘン工科大学機械工学科を訪れた時、その規模にびっくりしたのを覚えています。

（今でも、驚きますが。）なんでも、BMW が建ててそれを安く州が借り受けているとのこと。こんなところにもドイツにおける大学と企業との密接な関係が表れています。研究分野ごとに分かれた 7 つの建物・27 の研究室が、背骨のような通路で接続され全体として大きな一つの建物になっています。通路には、ジェット機の操縦席や自動車のフレームなどが展示され、学科の卒業パーティーやシンポジウムの懇親会、美術展なども開催されます。



校舎の中にも、様々な展示があります

機械工学科の新入生は、約 800 人。一年生対象の科目では、授業する側もとても疲れると言っています。これらの学生が、全員スムーズに卒業できるわけではなく、3 分の 1 ぐらいしか卒業できないようです。近年中国からの留学生が急増し、学科では 100 人ぐらいいるのではとのことです。これに比べ、ドイツへ渡る日本人留学生はほとんどが音楽、美術関係をめざし、理工系の留学生が減少しているそうです。一つには、言葉の問題（ドイツ語）が大きいのだと思いますが、研究室内の会話は英語だけでも問題なく、なんとと言っても学費がほとんど無料（事務経費だけ）で、非常に良い環境で勉強できるので、積極的に留学を勧められてはいかがでしょうか。

4. 伝熱の殿堂？

ヌッセルト、シュミット、プラントル... これらの単語から伝熱関係者に連想されることといえ、無次元数ではないでしょうか。実はこれらの無次元数を考え出した人は、いずれもミュンヘンにゆかりがあり、ヌッセルト (Wilhelm Nußelt) とシュミット (Ernst Schmidt) は、ともに今お世話

になっているミュンヘン工科大学熱力学研究室の教授でした。こちらに来るまで知らなかったのですが、研究室の壁にヌッセルトやシュミットの写真と銘板があるのを見つけた時には、びっくりしました。

この研究室は、液化器で有名なリンデ社の創始者リンデ (Carl von Linde) が初代教授、その後、ヌッセルト、シュミットと続き、昨年 75 歳を迎え盛大に誕生パーティーが開催されたマインガー (Franz Mayinger)、そして、現在のサテルマイヤー (Thomas Sattelmayer) と約 140 年の歴史があり、研究室の入り口には、1920 年にヌッセルトが実験に利用した装置が展示されています。

ドイツの大学における研究室の体制は研究室毎に異なるので一概にはいえませんが、現在の研究室は、教授 (Lehrstuhlleitung) 2 名、教員 (Oberingenieure) 2 名、研究室で研究に従事しているスタッフ (Mitarbeiter) 約 30 名、ワークショップ 10 名という大所帯で、このほかに、日本の修士号に相当する Diplom を取得するため研究室に来て研究をする学生が相当数います。

研究スペースは、大変ゆったりと設定されていて、各スタッフには、二～三人で一部屋、広い共有スペース、キッチンまで提供されています。研究室内に、機械工作と電子工作の専任スタッフがいて、まるで一つの学科ぐらいの規模があります。

研究スタッフは、Diplom 取得後各教授が公募するプロジェクトに応募して採用されます。このため、日本流でいうと、修士から博士に進学する際に、自分の取り組みたい研究内容に応じて研究室や大学までもを移籍する場合があります。研究スタッフの給料や研究費は、当初は教授の紹介で調達できるのですが、研究が進むに従い、自ら外部資金を獲得しさらに研究を進めるという形をとっています。



歴代教授の肖像

(左から順に Carl von Linde, Moritz Schröter, Wilhelm Nußelt, Ernst Schmidt, Ulrich Grigull, Franz Mayinger)

研究テーマは、燃焼、反応流、混相流、建物まわりのエネルギーバランスに関するものと広範囲にわたり、いろいろな企業とテーマ毎に共同で、実験・数値シミュレーションとも最新の設備と環境で研究が実施されています。

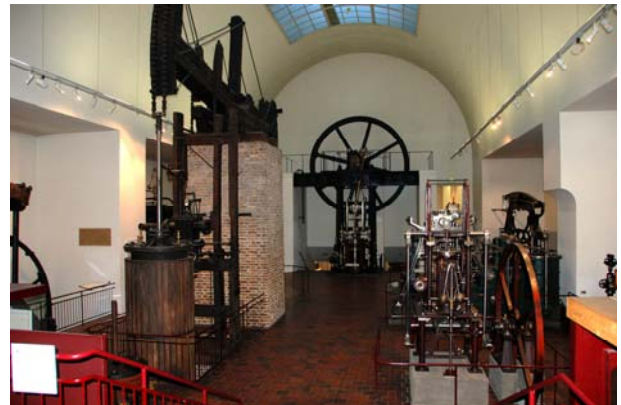
このような環境において、筆者はドイツに多く見られる建築様式である二重ガラス外壁を持つ建物のエネルギーシミュレーションを、CFD ソフトとエネルギーシミュレーションソフトを連携させることにより高精度化する研究に取り組んでいます。

5. 最近のドイツ事情

昨年から今年にかけてのヨーロッパは、温暖化の影響だと考えられる異常気象続きで、なんでも1300年ぶりの暖冬だそうです。アルプスでさえ雪不足のため人工雪の設備のあるところでしかスキーをできません。雪の季節が2ヶ月ぐらい短くなっているそうで、アルプス名物の氷河の衰退も顕著です。このままでは、アルプスでスキーができなくなるのではと真剣に心配されています。寒くて天気の良い秋・冬に身構えていた雪国新参者にとって、少し拍子抜けしています。

このようなこともあって、ドイツでは環境問題に関する関心が非常に高く感じます。日本同様エネルギー資源の乏しいドイツでは、環境負荷の少ない再生可能エネルギーの利用やコジェネレーションの活用が積極的に進められています。たとえば自然エネルギーによる電力買い取り価格が高く設定され、自宅に設置した太陽電池で発電した電力を全て電力会社に売り、自宅で使う電力を電力会社から購入することにより、あっという間に設備投資の元が取れ、利益を生み出すようになるそうです。

日本において昨年末、メルセデス・ベンツがディーゼル車を導入し話題になりました。日本に入ってくるヨーロッパ車を見ていると、自然吸気でガソリンエンジンの高級車が目に付きますが、ヨーロッパでは、軽油の値段が安いわけではなくガソリンとほとんど同じ価格であるにもかかわらず、ターボディーゼル+多段ATの組み合わせの車に人気が集まり、ガソリン車は下取り価格も低くなっています。BMWのシルキー6も、最新のターボディーゼルの前には魅力が無いようで、メルセデスだけでなく、どのメーカーの乗用車の販売においてもディーゼル車が圧倒的なシェアを握ってい



ドイツ博物館の熱機関コーナー

ます。また、多くの日本車メーカーが、日本では未発表のディーゼル車をこちらでは販売しています。研究や開発の軸足も、ディーゼルエンジンやターボ機器に移っているようです。

ディーゼルエンジンというと、日本ではペットボトルに入った黒い粉を振り回した衝撃的会見のためか、環境問題の悪玉につるし上げられてしまいましたが、ヨーロッパでは燃費が良く環境負荷が少ないと、むしろ積極的に評価されています。道路事情が日本と異なり、加減速が少なく走行距離が長いので、そのまま適用できるかはわかりませんが、日本でも近い将来ターボディーゼルの時代が来るかもしれません。

6. おわりに

ドイツで活躍した技術者たちの功績を調べるには、ミュンヘン中心部にあるドイツ博物館をお勧めします。ここは科学技術に関する博物館で、鉱業から宇宙まで、科学技術をさわって学べるような工夫が凝らされています。博物館を訪れると、蒸気機関やディーゼルエンジンなどの熱機関、飛行機や船などの実物が展示されていて、そのほとんどに触れることができます。ゆっくり見学するには一日ではとても足りません。

参考 Web サイト

- [1] ミュンヘン工科大学
<http://www.tum.de/>
- [2] 熱力学研究室
<http://www.td.mw.tum.de/>
- [3] ドイツ博物館
<http://www.deutsches-museum.de/>

キッズ・エネルギー・シンポジウム 2006 報告

Report on the Kids Energy Symposium 2006

青木 和夫 (長岡技術科学大学)

Kazuo AOKI (Nagaoka University of Technology)

e-mail: aoki@mech.nagaokaut.ac.jp

1. はじめに

日本伝熱学会主催で、科学研究費（研究成果公開促進費）の補助のもとで開催されている「キッズ・エネルギー・シンポジウム」も今回で8回目を迎え、各支部順送りの最後として北陸信越支部での開催となりました。一巡を機にこれまでの開催経過を表1に示します。

今回は長岡技術科学大学が担当することになったが、スタッフが少ないこともあり北陸信越支部の大学・高専の先生方からもご協力いただき、さらに、東京電力との共催で柏崎発電所の方々のご協力も得ることができ充実した内容となりました。

本学会主催で行なっている行事であり、簡単な報告を書いてはとの要望があり、昨今の子供向けのイベントに対する一助にもなればここに内容を報告するものです。

2. プログラムと概要

今回は平成18年11月18日(土)に開催された。プログラムは表2に示すように、(1)お話と公開実験、(2)公開実験・体験コーナー、(3)工作実習の3つのセッションに大きく分けられている。

(1)お話と公開実験

午前中のこのセッションには、「エネルギーとは」「地球温暖化はなぜ起こる?」「生活の中の熱」の3つのテーマが設定され、実験をまじえながらそれぞれのテーマについて話が展開されました。

最初の「エネルギーとは」では、瀧本先生（金沢大）の代理として寺西先生（富山高専）がエネルギーの意味、くらしとの係わり、重要性について、子供に興味を持たせながらクイズをまじえて楽しく展開され、話の進め方は出色でした。

「地球温暖化はなぜ起こる?」では、山田先生（長岡技科大）が地球温暖化と都市温暖化のメカニズムと現状について、二酸化炭素による温暖化実験と電球を用いた都市の温暖化実験を巧みに挿

表1. 開催経過

開催年度	開催日	シンポジウム名	担当支部	開催場所
平成11年	8/27(土)	キッズ・エネルギー・シンポジウム	関西	大阪大学コンベンションセンター
平成12年	11/11(土)	キッズ・エネルギー・シンポジウム2000	九州	九州大学筑紫キャンパス
平成13年	11/10(土)	キッズ・エネルギー・シンポジウム2001	東海	中部電力でんきの科学館
平成14年	10/12(土)	キッズ・エネルギー・シンポジウム2002	東北	米沢市置賜総合文化センター
平成15年	11/ 8(土)	キッズ・エネルギー・シンポジウム2003	関東	川崎市東芝科学館
平成16年	11/13(土)	キッズ・エネルギー・シンポジウム2004	中国四国	中国電力うさぎ電気ビル
平成17年	9/24(土)	キッズ・エネルギー・シンポジウム2005	北海道	北海道大学工学部
平成18年	11/18(土)	キッズ・エネルギー・シンポジウム2006	北陸信越	長岡技術科学大学

表2. プログラム概要

10:00~10:15	受付
10:15~10:30	一日の予定と進め方の説明
10:30~12:00	お話と公開実験 1) エネルギーとは何? 2) 地球温暖化はなぜ起こる? 3) 生活の中の熱
12:00~13:00	昼食
13:00~15:00	公開実験・体験コーナー A室: 実験教室「大気圧」 B室: いろいろな発電 「水力発電」「火力発電」「原子力発電」 「燃料電池発電」「熱電発電」「光発電」その他 C室: 熱の玉手箱(熱のおもしろ実験とクイズ) 「液体窒素と風船による気体の収縮・膨張実験」 「ポンポン船」「太陽風車」その他
15:00~16:00	工作実習「ソーラーカー」

入されながらお話を展開された。図1に示す光による二酸化炭素を充填した容器内の温度上昇実験は、簡単ではあるが二酸化炭素の温室効果が実感できるものであった。

「生活の中の熱」では、青木が電子レンジとの関連でマイクロ波加熱の原理と利用について水分含有が加熱に及ぼす影響を含めてお話した。さらに、乾湿球温度計と関連させて水飲み鳥の原理を簡単に説明した。子供達より、マイクロ波加熱は料理の関連でお母さんに、水飲み鳥は昔なつかしいお父さんに受けたようだった。

(2)公開実験・体験コーナー

午後からのこのセッションは、A「実験教室」B「いろいろな発電」、C「熱の玉手箱」の3つの部屋からなり、参加者も3つのグループに分かれて少人数でそれぞれの実験および機器を順々に体験してもらった。

A室は大気圧の実験教室で、東京電力柏崎発電所の方々が担当された。図2に示すようにクイズをまじえながら、減圧による大気圧に関係する6つの実験が楽しく紹介された。容器に入れたマシユマロや風船が減圧により大きくなる様子が示され、大気圧を実感するとともに子供たちの興味をそそった。

B室は発電を主テーマにし、水力発電、火力発電、原子力発電、燃料電池発電、熱電発電、光発電の6つの発電模型を準備した。前3つの発電模型は東京電力からの提供によるもので、実際的な模型を用いて現状の発電メカニズムを平易に説明された。後3つは今後の新しい発電方式であり、大学院生にそれぞれの原理を説明してもらうとともに、小型模型を用いた発電によりプロペラを回して、子供たちに発電を実感してもらった。

C室は熱の玉手箱で、永井先生（福井大）、寺西先生（富山高専）、松原先生（新潟大学）が担当された。液体窒素と風船による気体の収縮・膨張、ポンポン船、太陽風車、その他種々の熱のおもしろ実験を夜店風に展開して楽しんでもらった。液体窒素冷却による風船の収縮・膨張実験は単純であるが子供たちの興味をそそるものであり、太陽風車は切り取り図面が添付されており、子供たちは帰宅後にも製作して楽しんだようです。

(3)工作実習

最後の工作実習では、ソーラーカーの製作と試走を行なった。ソーラーカーをドライバーとニッパを用いて作るもので、その様子を図3に示す。子供たちには簡単すぎるのではと危惧したが、低学年の子供たちも多かったせいか、手ごろな工作となった。日が暮れて太陽の光では無理なので、ハロゲンランプの照射によりソーラーカーを走らせた。太陽電池の働きを実感するとともに、自分で作ったものが動いたことの満足感から大騒ぎのうちに時間が過ぎた。アンケートからも、工作実習が一番楽しかったとの意見が多く聞かれた。

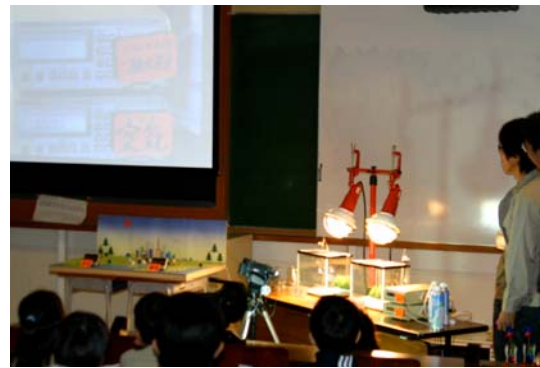


図1．二酸化炭素の温室効果実験



図2．実験教室「大気圧」



図3．ソーラーカーの工作状況

3. 終わりに

長岡でのキッズ・エネルギー・シンポジウム2006の概要を簡単に紹介しました。開催の準備や参加者の確保に幾分苦労しましたが、このようなイベントを毎年実施してほしいとの暖かい言葉も多く戴き、関係者一同満足しているところです。

最後に、北陸信越支部、東京電力、長岡技術科学大学の関係された皆様に深く感謝いたします。

九州伝熱セミナー in 武雄 報告

Report of Kyushu Heat Transfer Seminar in Takeo

光武 雄一 (佐賀大学)

Yuichi MITSUTAKE (Saga University)

伝熱学会九州支部主催の九州セミナーが11月10日(金)と11日(土)の2日間の日程で佐賀県の武雄温泉で開催されました。今回は、「巧みの世界—この道一筋：次世代に託す」と題して、長年伝熱研究に携われてきた3名の先生方にこれまでの研究の回顧、後進に対する期待などについて語っていただく特別講演会を初日に実施しました。翌日は伊万里市にある佐賀大学海洋エネルギーセンターの研究施設の見学会と伊万里焼の窯元巡りの小旅行の企画を実施しました。なお、特別講演会の講演題目および概要は、最後にまとめて記しておきます。

当初参加申し込みの出足が鈍く、目標の参加者数に届くか幹事として心配しましたが、幸いにも支部の評議員の先生方をはじめの多数の方々のご協力もあり、特別講演者を含めた一般34名、学生20名の合計54名の参加者となり、セミナーを盛会のうちに終えることができました。この紙面をお借りして、特別講演を快く引き受けていただいた先生方、見学会にご協力いただいた海洋エネルギーセンターおよび参加者各位に改めてお礼申し上げます。

【特別講演】

「熱サイフォン及びヒートパイプの研究40年」

熊本大学工学部知能生産システム工学科

井村 英昭 教授

熱サイフォンおよびヒートパイプの作動原理とその歴史についての概説に続いて、一連の研究テーマの中から、開放型熱サイフォンの沸騰熱伝達率、二相密閉型熱サイフォンの沸騰熱伝達・凝縮熱伝達・限界熱流束・ガイセリング現象、トップヒート型熱サイフォン、平板型ヒートパイプについて、それぞれの研究内容と成果についての講演があった。特に、浸透圧や蒸気圧を利用して重力と逆方向への熱移動に限定されている熱サイフォンの常識を打ち破るトップヒート型熱サイフォン

の研究では、その作動原理と構造について参加者の興味を引いていました。

「熱物性測定へのこだわり」

九州大学先端物質化学研究所融合材料部門

藤井 丕夫 教授

液体・固体の熱物性値測定についての研究内容と成果について、時代を追いながら説明がありました。講演では、T字一体型センサーによるカーボンナノチューブの熱物性値測定をはじめ大きな成果を上げられた研究のみならず、液体の熱伝導率測定用微小球センサー製作の苦労話、微小重力下での熔融炭酸塩の物性値測定での挫折（注：後年、その経験に基づき反応性と電気伝導性に富む熔融塩の熱物性測定法を確立されている）などの貴重な経験談を聞くことができました。

「界面現象：大学：これまでと今後」

九州大学先端物質化学研究所所長

今石 宣之 教授

気液界面および固気界面で生じる様々な現象についての研究内容とその成果について講演がありました。熱・物質伝達が生じている気液界面上でのマランゴニ対流の発生条件、表面活性剤を添加したLiBr水溶液界面への水蒸気吸収過程の不安定流動発生メカニズム、チョコラルスキー法によるシリコン単結晶成長プロセスの熔融シリコン内で生じる振動流などのトピックスが取り上げられた。ビデオ映像やシミュレーション結果のアニメーションを用いた講演は、学生だけでなく一般の参加者に対しても複雑な界面現象の理解に役立ったようです。最後に、大学において管理運営する立場から研究費獲得、教員の人材育成、業績評価、伝熱学会への期待などについての意見も述べられました。

伝熱と季語

Heat Transfer and Season Phrase

Heat Transfer

前野 一夫 (千葉大学)

Kazuo MAENO (Chiba University)

e-mail: maeno@faculty.chiba-u.jp

伝熱現象が人間の生活環境と密接に結びついたところから研究されはじめ、伝熱学が 18 世紀頃までのヨーロッパにおける物理数学的理論解析法の進展を背景に、産業革命と共に最初の花を開かせたことを思うと、現代の発達した科学技術社会においても、人間が生活をしている限り伝熱現象と伝熱工学は人間の感覚や生活観と密接に繋がっていると言えよう。このコラム (heat transfer) では、これまで様々な方々が興味深い記事を書いてこられたので、私は昨年四月号で高津先生がご執筆された記事に触発されて、一寸工学から離れた視点から日本人の生活観と伝熱とのかかわりを記してみようと思う。未熟ながら私自身が数年前からインターネットで俳句を齧りはじめた事もある。日本の定型俳句において通常用いられ、日本人の季節感を表していると言われる俳句歳時記 (季語で構成される語彙) の中から、伝熱に関連すると思われる季語をピックアップしてみた。

その結果、伝熱現象における、熱伝導、対流熱伝達 (凝縮や凝固などの相変化を含む)、熱放射の大きな 3 分類に対応しており、かつ人間の皮膚感覚や生活季節感覚と密接に結びついた季語がかなり見出された。春夏秋冬の順にそれらを俳句例と共に記してみたい。

まず春の季語では、やはり氷や雪が解けたり (流水、雪解)、熱伝導や輻射で暖かさを感じたり (春日、暖か)、寒さをまだ感じたり (冴返る)、温度境界層と自然対流の存在により光が屈折する現象を人間が感じたりする言葉 (陽炎、逃げ水、蜃気楼) が見受けられる： 流水のへりより氷柱垂れぬたり (林 徹)、雪解雪教室に鳩飼つてゐる (沢木欣一)、どの箱も番の兎あたたかし (大平栄子)、春日吸う石にすはりて石屋の子 (柏 禎)、冴返る止まりしままの古時計 (中川雅雪)、陽炎の彼方ビル建つ彼方のこと (原子公平)

夏の季語においては、太陽放射や暑さに関連した言葉 (炎天、炎昼、炎暑、灼く) や、水滴による光の屈折 (虹)、あるいは暑さへの対策としての季語 (打ち水、冷房、氷水) などがある。それぞれ猛暑が身に迫ってくるものが多い： 暑き故ものをきちんと並べをる (細見綾子)、炎昼の杉刈るほかは匂ひなし (石沢蟹城子)、夾竹桃灼くるローマの闘技場 (堀 古蝶)、群青のニライカナイへ

虹の橋 (西脇順二郎)、不忍池より水汲みて打ちにけり (棚山波朗)、一本の木もなき街の氷水 (細見綾子)

秋は意外に伝熱に関連する季語が少ないようである。空や木や鳥など他のものに秋を感じる人が多いためであろうか。大気温度の低下に伴う凝縮などの相変化を表す季語 (霧、白露、露) などがいくつか見受けられた： 霧深き浜に昆布を引きし跡 (稲川静江)、寒露けふ蟻の曳きゆく蝶の翅 (牛島美知子)

これに対し、冬はやはり寒さが身にしみる季節であるため、伝熱に関連する季語が多く見受けられる。温度を端的に表す言葉 (寒し、冷たし) では、寒しは大気の温度が中心で熱通過を漠然と表しているのに対し、冷たしは膚に感ずる感覚で皮膚への熱伝導を表現しているように思われる： 寒少しゆるびし町で紅を買ふ (池田幸子)、冷たさよ仰臥の涙耳に入る (森崎はつ子)。また、相変化を表す言葉も多い (息白し、霜、霜除、霧氷、凍る、霜柱、氷、氷柱、雪、地吹雪)、さらに凍結乾燥を表す言葉 (凍豆腐) も見受けられる： 白き息いれて折鶴蘇る (浅野長江)、音のして家引き締る霜夜かな (滝沢伊代次)、鹿の径凍りしままに日の暮るる (飯隈球子)、鴨らしづかに氷のふちに乗りならぶ (西垣 脩)、凍豆腐産着と並び干されをり (小島美恵子)。

一方、これらの言葉が表す冬の寒さに対しては、ストーブ、ペチカ、温突 (オンドル)、手焙 (てあぶり)、行火 (あんか)、湯婆 (ゆたんぼ)、暖房や着衣など断熱・防寒手段を表す言葉も見受けられ、昔から寒さに対して日本人が工夫を重ねてきたことがわかる。もちろん、寒さ対策の有効手段の一つはアルコールであろう (熱燗、寝酒)： 妻をらぬ寝酒を猫に見られをり (広瀬一朗)

伝熱工学は、これからも電子集積回路や生物工学に関連するナノテクノロジーの研究開発進展に伴って、次の飛躍的發展段階を迎えることは間違いないと考えているが、将来そこから生まれる新しい言葉が、人間社会に認められフィードバックし、新しい生活感覚と結びついて新しい季語となってくることを思うと、今から楽しみである。炎帝や裸眼の翡翠研磨工 (前野一夫)

花火学入門

編著：吉田忠雄、丁大玉

発行：プレアデス出版

総ページ：265 ページ

本体価格：2,500 円



永井 二郎 (福井大学)

Niro NAGAI (University of Fukui)

e-mail: nagai@mech.fukui-u.ac.jp

1. 経緯と花火大学院（足利工業大学）紹介

本誌前号に、私は青木先生（長岡技科大）との共著で、花火の原理の解説と長岡大花火の紹介記事を執筆しました（詳しくは、“花火 ―その原理と大玉紹介―”，伝熱 Vol.45, No.193 (2006), pp.71-74. を参照）。執筆前に何冊か花火の専門書をざっと読み、自分では花火の原理をおおまかに把握したつもりで執筆しました。心のどこかでは不安を感じつつ・・・。

11 月下旬、足利工業大学・学長の吉田忠雄先生より、上記花火原稿の感想と温かい励ましのお言葉をメールで頂きました。同時に、私は初めて以下のことを知りました。

- ①足利工業大学が2006年4月から通称「花火大学院」を開設したこと。正式には、工学研究科機械工学専攻の煙火学専修（花火は正式には煙火という）。日本で唯一の煙火学専修大学院で、世界でも例がない。花火についての科学的・工学的・社会的知識と実務資格をもった煙火技術者やマネージャーを育成することを目的とする。詳しくはホームページ <http://www2.ashitech.ac.jp/fireworks/> 参照。
- ②吉田先生と丁大玉先生の編著で、（ここでご紹介する）花火学全般を網羅した専門書「花火学入門」が2006年10月に発刊されたこと。



「花火学入門」表紙

私は、「花火大学院」という世界的な教育研究組織が日本にあることを知らず花火の原稿を執筆したわけで、背中に少々冷汗が流れました。吉田先生にお詫びの返信をしたことは言うまでもありません。

2. 概要紹介

肝心の「花火学入門」の紹介です。吉田先生は巻頭で、本書は花火学の高度な専門書と花火鑑賞手引きの類の本の中間をいく本である、と書かれています。確かに花火の専門家にとっては文字通り入門書なのかも知れませんが、専門外の人間にとってはこの本一冊で花火の全てが分かります。以下、目次の章タイトルを抜粋しました。

＜目次より＞ 概説、花火の歴史、花火の種類と形、花火の色彩学（色の芸術、花火の発光・発色）、花火の音と煙、花火の製造、火薬類と花火の法令、花火の燃焼、花火の弾道（筒内弾道、筒外弾道）、花火の安全、花火の写真撮影

後半の燃焼や弾道解析の章では、熱力学の基本的な解説に始まり、燃焼解析、筒内の圧力・温度変化の熱力学的解析、筒外弾道の運動力学的解析（風や空気抵抗の影響を含む）が解説されており、伝熱屋にとっても大変親近感のある興味深い部分です。もちろん、前半の花火の仕組みや歴史、製造方法等も普通の人は知らないことばかりで、一気に読み進むのではないのでしょうか。

何事も、その仕組みや背景を知っているかどうかで、楽しみも違ってきます。例えば、自動車の構造や原理を知っているかどうかは、ドライブの楽しみ方やいざ故障という時の対処方法に大きな違いが生じます。この本を通じて、花火の仕組みや製造方法さらには歴史的な背景等を理解すれば、夏の夜空の風物詩「花火」をこれまでより10倍は楽しむことができるでしょう。

行事カレンダー

行事カレンダー

本会主催行事

開催日	行事名(開催地, 開催国)	申込締切	原稿締切	問合先	掲載号
2007 年					
5 月 22 日(火) ～ 25 日(金)	第 44 回日本伝熱シンポジウム 長崎ブリックホール	'07.1.19	'07.3.12	第 44 回日本伝熱シンポジウム実行委員会 長崎大学工学部 機械システム工学講座内 Tel & Fax: 095-819-2527, E-mail: nhts44@celcius.mech.nagasaki-u.ac.jp http://nhts44.mech.nagasaki-u.ac.jp 委員長 茂地 徹, 庶務幹事 桃木 悟	2006.10 2007.1

本会共催, 協賛, 後援行事

開催日	行事名(開催地, 開催国)	申込締切	原稿締切	問合先	掲載号
2007 年					
1 月 3 日(水) ～ 6 日(土)	International Conference on Thermal Issues in Emerging Technologies: Theory and Applications (ThETA)	'06.7.3	'06.9.4	http://www.thetaconf.org 国内連絡: 中山 恒 E-mail: watnakayama@aol.com	2006.4
1 月 23 日(火)	第 35 回ガスタービンセミナー	'06.10.31		Gas Turbine Society of Japan 〒160-0023 新宿区 西新宿 7-5-13-402 Tel 03-3365-0095, Fax 0387, E-mail: igt@rainbow.dti.ne.jp, http://www.soc.nii.ac.jp/gtsj/igt	
1 月 23 日(火) ～ 25 日(木)	自動車空調技術総合レビュー2007	web にて申 込 http://www.js ae.or.jp/event _01.php		自動車空調総合レビュー2007 事務局 (株)相鉄 エージェンシーコンベンション課内 〒 221-0052 横浜市神奈川区栄町 5-1 YCSSF TEL045-450-1831 Fax045-441-8444 E-mail: jsae2007-mac@soag.co.jp	
2 月 1 日(木), 2 日(金)	Mate 2007 13th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" パシフィコ横浜	'06.9.4 (専用申込 書有)	'06.11.20	〒101-0025 東京都千代田区神田佐久間町 1-11(社)溶接学会 MATE2007 事務局 Tel 03-3253-0488, Fax 3059, E-mail: s_kogure@tt.rim.or.jp, http://www.soc.nii.ac.jp/jws/research/micro/Mate20 07.html	
3 月 7 日(水) ～ 9 日(金)	第 56 回理論応用力学講演会			〒106-8555 港区六本木 7-22-34 日本学術会議事 務局参事官(審議第二担当)付佐野和子・藤井真 木子・佐伯真奈美 Tel 3403-1056 Fax 1640 E-mail: s253@scj.go.jp	
4 月 4 日(水) 6 日(金)	国際会議 ICCM 2007			ICCM2007 実行委員会事務局 岡澤重信 広島 大学大学院工学研究科 社会情報システム専 攻内 〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1 E-mail: iccm2007@hiroshima-u.ac.jp Fax: 082-422-7194 Web : http://home.hiroshima-u.ac.jp/iccm2007/	
5 月 22 日(火) ～ 24 日(木)	第 12 回 日本計算工学会講演会		'07.1.31	〒101-8449 千代田区神田錦町 3-24 住友商事神 保町ビル(株)ICS コンベンションデザイン気付 日本計算工学会講演会事務局 TEL03-3219-3541 FAX03-3292-1811 E-mail: jsces@ics-inc.co.jp	
8 月 6 日(月) ～ 8 日(水)	日本実験力学会 2007 年度年次講演会	'07.4.16	'07.6.8	〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 225 埼玉大学大学院理工学研究科富岡了 TEL048-858-3459, FAX9197, E-mail: toyooka@env. gse.saitama-u.ac.jp	
9 月 23 日(日) ～ 26 日(水)	No. 07-201 国際会議 第 13 回国際スター リングエンジン会議	'07.2.15	'07.5.15	担当 エンジン部門滝本真也 〒160-0016 新 宿区信濃町 35 番地信濃町煉瓦館 5 階 Tel 03-5360-3500, Fax 3508, http://jsme.or.jp	
12 月 2 日(日) ～ 7 日(金)	第 9 回国際ガスタービン会議 (京王プラザホテル 東京都新宿区)	'06.12.31		Gas Turbine Society of Japan Fax: +81-3-3365-0387, E-mail: igt@rainbow.dti.ne.jp, http://www.soc.nii.ac.jp/gtsj/2006/IGTC2007.pdf	

第 44 回日本伝熱シンポジウムのご案内

開催日： 平成 19 年 5 月 22 日（火）～ 5 月 25 日（金）

5 月 22 日（火）16:00 参加者受付開始, 17:00～20:00 ウェルカムパーティー

5 月 24 日（木）19:00～21:00 懇親会（会場：グラバー園）

会場： 長崎ブリックホール（〒852-8104 長崎市茂里町 2-38, TEL:095-842-2002）

シンポジウムホームページ： <http://nhts44.mech.nagasaki-u.ac.jp>

シンポジウムの形式：

- ・今回のシンポジウムでは、特別にオーガナイズされたセッションを除いて、**すべての一般講演発表をポスターセッション形式**で実施します。
- ・1つのセッションの基本的な構成は以下の通りです。
15 件の発表を A,B 2 つのグループに分け、A グループ（8 件）のショートプレゼンテーション（各 3 分）、A グループの総合討論（8 分）、B グループ（7 件）のショートプレゼンテーション（各 3 分）、B グループの総合討論（7 分）を実施します。その後 90 分のポスター発表を実施します。ポスター発表の前半の 45 分では、A グループの発表者は必ずポスターの前で質問・討論に対応して頂きますが、B グループの発表者は同一セッション内の研究発表者に対して質問・討論を行う事ができます。後半の 45 分では、B グループの発表者は必ずポスターの前で質問・討論に対応して頂きます。

研究発表申込締切： 平成 19 年 1 月 19 日（金）

論文整理費払込締切： 平成 19 年 2 月 2 日（金）

論文原稿締切： 平成 19 年 3 月 12 日（月）

参加事前申込締切： 平成 19 年 4 月 13 日（金）

講演登録および参加費用等：

- ・論文整理費：3,000 円
- ・シンポジウム参加費：
一般（事前申込：8,000 円、会場申込：10,000 円）
学生（事前申込：4,000 円、会場申込：5,000 円）
- ・講演論文集：
伝熱学会会員：無料（CD-ROM 版、冊子版共にシンポジウム参加者に当日手渡しいたします。参加されなかった会員へは、後日、CD-ROM 版のみを郵送いたします。）
非会員：8,000 円（CD-ROM 版＋冊子版、会場受付で伝熱学会に入会申込される場合は無料になります。）
- ・懇親会参加費：
一般（事前申込：8,000 円、会場申込：10,000 円。夫婦同伴者 1 名無料）
学生（事前申込：4,000 円、会場申込：5,000 円）

交通と宿泊について：

- ・シンポジウム開催時期の長崎は、修学旅行シーズンと重なるため、直前の宿の予約が困難になると予想されます。お早めに宿を手配されることをお勧めいたします。
- ・交通と宿泊につきましては本シンポジウムのホームページをご参照ください。

研究論文原稿の執筆要領、提出方法など：

【講演論文集について】

- ・ 講演論文集として、オフセット印刷版（白黒）と CD-ROM 版を作製します。
- ・ オフセット印刷版の講演論文の長さは、1 題目あたり A4 サイズで 2 ページとします。論文の作成フォーマットは前回と同様、「2 段組×片側 26 字×60 行」です。MS-Word 用のテンプレートを作成してホームページへ掲載しますので、MS-Word を使用される場合はこのテンプレートのご利用をお願いします。
- ・ **CD-ROM 版**には、オフセット印刷版と同じものか、または **8 ページ以内**のフルペーパーを掲載することができます。様式はオフセット印刷版と同じですが、カラーの使用が可能です。ファイル容量は最大で 2 MB までとし、アニメーションを挿入することはできません。
- ・ 本シンポジウムの CD-ROM 版に掲載された論文を、本学会の論文集“Thermal Science and Engineering”（以下 TSE）へそのまま投稿できます。希望される場合は、原稿提出時にその旨お知らせください。その際、TSE の投稿規定をご一読願います。査読は、CD-ROM 版に掲載された講演論文をもとに、TSE 編集委員会において担当エディターを定め、通常の手順に従って行われます。オフセット印刷版の講演論文（2 ページ）のままで TSE 投稿原稿として受け付けられますが、8 ページ以内でより詳しく執筆されるほうが、その後の査読がより円滑に進みます。掲載可となった後に、TSE のテンプレートに従って書き直しの指示があります。なお、本システムで TSE へ投稿された場合、論文受理日は伝熱シンポジウム実行委員会での受付日になります。
- ・ 論文原稿は、シンポジウムホームページより PDF ファイルで提出していただきます。PDF ファイルで提出できない場合には、論文整理費のほかに別途変換作業料（1 件につき 3,000 円）を申し受けて、実行委員会が PDF 化を代行します。
- ・ **原稿提出締め切りは厳守してください。**締め切りまでに提出されなかった論文は講演論文集および CD-ROM に掲載されませんので、十分ご注意ください。
- ・ PDF ファイルを作成する際は、フォントや画像などを PDF ファイルに完全に埋め込み、どのパソコンでも同様に表示・印刷できるように PDF 変換ソフトウェアを設定して下さい。講演論文集掲載時の諸問題については原則として著者の責任とします。
- ・ 論文題目と著者名が、講演申込データと論文とで相違しないように特にご注意ください。

【講演論文集の発行日】

- ・ 事前参加登録された方を対象に、シンポジウム開催日 1 週間程前からシンポジウム開催期間中まで、CD-ROM 版と同等の内容をシンポジウムホームページで閲覧できるようにします。
- ・ 特許に関わる講演論文につきましては、公知日はシンポジウム開催期間よりも 1 週間程前となりますのでご注意ください。

【ポスターおよびショートプレゼンテーション】

- ・ ショートプレゼンテーション用のスライドは **PDF ファイル**でご用意ください。ショートプレゼンテーション用の液晶プロジェクタとパソコンは実行委員会で用意します。講演を円滑に実施するため、ショートプレゼンテーション用の PDF ファイルを予め提出していただきます。
- ・ ポスターおよびショートプレゼンテーションの詳細はシンポジウムホームページに掲載します。

【その他】

- ・ 研究発表申込の取消、および締め切り後の論文原稿の差替は、準備と運営に支障をきたしますのでご遠慮ください。
- ・ 論文原稿の返却、別刷の配布はいたしません。
- ・ 参加登録費、懇親会費等は取消の場合でも返金いたしません。
- ・ その他ご不明な点がありましたら、実行委員会まで FAX または E-mail でお問い合わせください。

【JST データベース用講演論文集抄録提出のお願い】

本シンポジウムで発表される論文は、すみやかにかつ広く引用されることを目的として、その抄録が科学技術振興機構（JST）のデータベースに収録されます。つきましては、研究発表論文入稿の際に、シンポジウムのホームページ上から JST 提出用情報の入力をお願いします。この際、新たに和文抄録の作成が必要となりますが、ご協力をお願いいたします。

【研究発表論文原稿の書き方】

研究発表論文は以下に示す要項に従って作成してください。また、詳細はシンポジウムホームページをご参照ください。

表題パート：表題パートは、下図に示すように和文表題、和文副題、英文表題、英文副題、和文著者名（会員資格、著者名、所属の略記）、英文著者名、英文所属機関・所在地、英文アブストラクト、英文キーワードを、段組せず幅 150mm に収まるようにレイアウトしてください。連名者がある場合には、後援者の前に *印をつけてください。英文の所属機関・所在地は、複数の場合には上付き数字で区別してください。論文表題および著者名は、申し込みデータと同じものを同じ順序でお書きください。申し込みデータと異なる場合は目次や索引に反映されないことがあります。

第 44 回伝熱シンポ原稿の書き方（和文表題：Gothic 14 ポイント）

MS-Word の場合（和文副題：Gothic 12 ポイント）

The rules for the manuscripts (English Title: Times New Roman 12pt)

The case of MS-Word (English Subtitle: Times New Roman 12pt)

(1 行あける)

伝正 *伝熱太郎（長崎大）（会員資格 著者名[発表者には*印]（所属略称）：明朝体 12 ポイント）

(1 行あける)

Taro DENNETSU (English Authors : Times New Roman 10pt)

Dept. of Mech. Eng., Nagasaki Univ., 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521

(1 行あける)

(5 文字あける) English abstract. (英文アブストラクト：Times New Roman 10pt, 100 語程度)

(1 行あける)

Key Words : Heat Transfer (英文キーワード：Times New Roman 10pt, 3～5 個程度)

(1 行あける)

本文パート（9 ポイント，2 段組）

表題パートの見本

本文パート：本文は 1 ページ目を 9 ポイント明朝体の 2 段組（片側 1 行 26 文字程度）で作成してください。

2 ページ目は、先頭から 2 段組とし、片側 60 行程度を目安として作成してください。

図表：図表中の記号およびキャプションは英語でお書きください。CD-ROM 版はカラーですが、オフセット印刷版は白黒になることを考慮して作成してください。

文献：文献を引用する場合には、本文中の引用箇所右肩に小括弧をつけた番号⁽¹⁾で表し、本文の末尾に下記のようにまとめて文献を列記してください。

(引用番号) 著者名、雑誌略称、巻-号(発行年)、先頭ページ番号。

例：(1) 伝熱・他 2 名、機論(B), 12-345(2006), 1234.

お問い合わせ先：

〒852-8521 長崎市文教町 1-14、長崎大学工学部 機械システム工学講座内

第 44 回日本伝熱シンポジウム実行委員会 庶務幹事 桃木 悟

Fax: 095-819-2527 / E-mail: nhts44@celcius.mech.nagasaki-u.ac.jp

入会手続きについて

学会HP <http://www.htsj.or.jp/index-j.html>

から申込み用紙をダウンロードして下さい。詳細はHPを参照願います。

事務局

《業務内容》

- i) 入会届, 変更届, 退会届の受付
- ii) 会費納入の受付, 会費徴収等
- iii) 会員, 非会員からの問い合わせに対する応対, 連絡等
- iv) 伝熱シンポジウム終了後の「講演論文集」の注文受付, 新入会員への学会誌「伝熱」, 論文集「Thermal Science and Engineering」発送, その他刊行物の発送
- v) その他必要な業務

《所在地》

〒113-0034 東京都文京区湯島2-16-16

社団法人 日本伝熱学会

Tel/Fax: 03-5689-3401, E-mail: office@htsj.or.jp, HP: <http://www.htsj.or.jp>

(土日, 祝祭日を除く, 午前10時～午後5時)

(注意)

- 1. 事務局への連絡, お問い合わせには, 電話によらず, できるだけ郵便振替用紙の通信欄やファックス・E-mail等の書面にてお願いします。
- 2. 学会事務の統括と上記以外の事務は, 下記(総務担当副会長)にて行っております。

〒152-8550

東京都目黒区大岡山2-12-1-11-54

東京工業大学大学院理工学研究科

機械宇宙システム専攻

宮内 敏雄

Tel/Fax: 03-5734-3183, E-Mail: tmiyauch@mes.titech.ac.jp

45期新入会員 (2006. 10. 11～2007. 1. 9) 正4名・学生2名

資	氏名	所属	資	氏名	所属
正	下池 正一郎	(株)安川電機	正	大平 勝秀	東北大学
正	坂本 仁	日本電気(株)	学	木村 肇	名古屋工業大学
学	福江 高志	東京農工大学	正	川口 達也	東京工業大学

45期寄付会費 (2006. 10. 11～2007. 1. 9) 2名 4,000円

資	氏名	所属	資	氏名	所属
正	鈴木 康一	東京理科大学	正	久野 勝美	(株)東芝

広告

センサテクノス

広告

テクノオフィス

広告

日本カノマックス

編集出版部会ノート：固液界面の濡れ性の機構と制御など

Note from the Editorial Board: Mechanism and Control of Surface Wettability in Solid-Liquid Interface

近年、マイクロやナノオーダーの微細構造表面の生成技術、放射線やプラズマ照射による固体表面の改質技術などが開発されている。この技術は超撥水・超親水性面をもつ壁、汚れにくい壁、流動抵抗の減少、伝熱促進などの機能性壁面の創製技術として、伝熱、流体など多くの分野で注目されている。2006年の日本伝熱シンポジウムでも遷移沸騰に関連する諸問題のオーガナズドセッションの中で濡れ性の観点から沸騰伝熱の促進が議論されており、多くの学会において濡れ性による技術革新が話題として取り上げられている。

前回の特集は生産技術と熱と題して、生産現場で遭遇する身近な伝熱問題を取あげている。今回の特集では、伝熱と直接関係する問題ではないが、濡れ性について取り上げている。濡れ性の機構については、固体面に付着する液滴について分子動力学のミクロな観点からとマクロの観点から、接触角の基本から表面の粗さやナノ微細構造が濡れ性に及ぼす影響についての先端研究まで分かり易く解説頂いている。沸騰や混相流動の分野で注目されている放射線あるいはプラズマの壁への照射が、濡れ性と伝熱促進に及ぼす効果と展望について実証的な解説を頂いている。近年マイクロ、ナノオーダーの精密加工技術を用いて、濡れ性を意図したフラクタル構造や表面の微細な構造が創製されている。この先端技術の開発者に、その濡れ性制御の原理と技術の一端を解説して頂いた。

濡れ性について個々の解説は多くみられるが、濡れ性のメカニズム、照射技術による濡れ性の制御と伝熱促進、精密加工技術による濡れ性を意図した表面の作成まで、まとめた解説は珍しい。

この企画記事が、多くの研究者、技術者の濡れ性に対する理解と関心を少しでも深めることができれば、また読者が今回の特集から生産装置の開発や研究のヒントが得られれば、この特集を企画した甲斐があります。さらに、伝熱、流体に関連した技術革新のきっかけとなれば編集者の一員として望外の喜びです。

今回の特集以外の記事についても触れておきます。表紙の裏ページに写真、簡単な解説付き<heat-page>が、出版部会長の発案で新しくスタートします。第一回は「久米島の畳石（吉田英生）」ですが、読者の積極的な話題提供を期待しております。<新春特別講談>「薩摩集成館物語（清水昭比古）」は、薩摩藩主島津斉彬が藩内に海外技術を導入、独自に工場群を造り、工業化を進めた幕末文明開化のお話です。

<特別寄稿>「沸騰の科学（甲藤好郎）」の連載は最終回を迎え、庄司先生を中心にまとめたものの出版を検討中とのことです。<ネイチャーQ>「地球深部の高圧状態を作る（入船徹男）」は、Nature (2003) に掲載されたものを更に発展させ、80万気圧、1300Kの地球深部の状況を人工的に作り超硬度ダイヤモンドの大型化に成功した著者の地底探検、いや地底模擬のお話です。新春にふさわしい日本酒の醸造と温度管理などなど……、多くの話題が提供されており、読者に堪能いただけるものと思います。

村上 幸一（愛媛大学）

Koichi MURAKAMI (Ehime University)

e-mail: kmura@eng.ehime-u.ac.jp

副会長 牧野俊郎（京都大学） 部会長 吉田英生（京都大学）

委員

（理事）辻 俊博（名古屋工業大学） 村上幸一（愛媛大学）

小山 繁（九州大学）

（評議員）近久武美（北海道大学）

丸田 薫（東北大学）

杉山智之（日本原子力研究開発機構）

中込秀樹（千葉大学）

加藤之貴（東京工業大学）

黒坂俊雄（神戸製鋼所）

永井二郎（福井大学）

加賀邦彦（三菱電機）

TSE チーフエディター 河村 洋（東京理科大学） TSE 編集幹事 佐竹信一（東京理科大学）

編集出版事務局：京都大学大学院 工学研究科 航空宇宙工学専攻 吉田英生・犬山健二

〒606-8501 京都市左京区吉田本町 Tel/Fax：075-753-5255 yoshida@mbox.kudpc.kyoto-u.ac.jp

複写される方に

本誌に掲載された著作物を複写したい方は、日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業の従業員以外は、著作権者から複写権等の委託を受けている次の団体から許諾を受けて下さい。なお、著作物の転載・翻訳のような複写以外許諾は、直接本会へご連絡下さい。

〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 3F
学術著作権協会 (Tel/Fax : 03-3475-5618)

アメリカ合衆国における複写については、次に連絡して下さい。

Copyright Clearance Center, Inc.(CCC)
222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA
Tel : +1-978-750-8400 Fax : +1-978-750-4744

Notice about photocopying

In order to photocopy any work from this publication, you or your organization must obtain permission from the following organization which has been delegated for copyright for clearance by the copyright owner of this publication.

Except in the USA

The Copyright Council of the Academic Societies (CCAS)
41-6 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan
Tel / Fax : +81-3-3475-5618

In the USA

Copyright Clearance Center, Inc. (CCC)
222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA
Tel : +1-978-750-8400 Fax : +1-978-750-4744

伝 熱

ISSN 1344-8692

Journal of the Heat Transfer Society of Japan

Vol. 46, No. 194

2007 年 1 月発行

THERMAL SCIENCE AND ENGINEERING

ISSN 0918-9963

(日本伝熱学会論文集)

Vol. 15, No. 1

January, 2007

発行所 社団法人 日 本 伝 熱 学 会

〒113-0034 東京都文京区湯島 2-16-16

Tel : 03-5689-3401, Fax : 03-5689-3401

郵便振替 00160-4-14749

Published by The Heat Transfer Society of Japan

16-16, Yushima 2-chome, Bunkyo-ku,

Tokyo 113-0034, Japan