

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：43105

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560189

研究課題名(和文) マイクロチャネルを通る流れによる水の異常流動現象の実験的解明

研究課題名(英文) Experimental Study of Anomalies of Waters Flowing through Micro Channels

研究代表者

長谷川 富市 (hasegawa, tomiichi)

新潟工業短期大学・その他部局等・その他

研究者番号：80016592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：直径20マイクロメートルのマイクロオリフィスを通る種々の水について50～1000Paの圧力下で流量を測定した結果、流れは時間と共に減少し最終的に停止した。この停止は超純水の方が水道水よりも短時間で生じた。停止後のオリフィス内には膜が存在する場合が多く、この膜は空気中の無機物から生じた有機物から成り立つことをラマン・IR分析および紫外線照射から明らかにし、流れにより水中に生じた電荷が膜の生成に関わっていることも見出した。纏めると、マイクロオリフィスを通る水は、流れにより生じた電荷の作用により、水中に溶解した空気中の無機物から有機物を合成することが分かった。これは生命の起源に関わるかも知れない。

研究成果の概要(英文)：We report anomalies in water flows through micro-orifices using several kinds of water at applied pressures of 50-1000 Pa. The flow decreased with elapse time and stopped finally. The flow velocities were smaller on average for ultra pure water than for tap water. Membranes were frequently formed when the flow stopped. Electrically grounded orifices provided higher flow rates and smaller rates of membrane formation. The membrane was found to come from the air dissolved in water. It was clarified by Raman and IR spectroscopy that the membrane was composed of organic matters. It was suggested by UV-irradiation that the organic matter was synthesized from inorganic matters of the air dissolved in water through micro-orifices.

In conclusion, organic matters were synthesized in micro-orifices from the inorganic components which came from the dissolved air, by the action of the charges which were generated in the flow. This result may have implications for the origin or evolution of life.

研究分野：流体工学

キーワード：マイクロチャネル 水 流動停止 膜 電荷 空気 合成 有機物

### 1. 研究開始当初の背景

筆者らはこれまでの研究によって、マイクロサイズの短管（以下、マイクロオリフィスという）を通る水の流れは、高速では圧力損失が理論的に計算される値（以下、予測値という）に比べ、100分の1近くに減少するという実験結果を得た。一方で、別の実験における同流れについて、低速において圧力損失が予測値よりも増大するという結果も得た。上記二つの実験は、その方法が互いに異なっているけれども流速が同じであれば理論的に同一の結果を与えるはずである。この違いの原因が実験方法の違いに因るものか、水の特性に因るものか、今までは明確ではなかった。特に低速流については実験値の集積が必要と思われた。

### 2. 研究の目的

本研究は、マイクロオリフィスを通る水の流動特性（圧力損失と流量）を、特に実験データが比較的少なかった低速領域を中心に、同一の方法・装置を用いて実験的に明らかにし、従来の低速領域と高速領域における実験結果の違いの原因を明らかにすることを目的とする。このため、各種の水を用いて流動特性の実験を行い、化学分析等も視野に入れた研究を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 流動実験

実験装置の概略を図1に示す。図の左側の容器内に貯えられた水は流路の途中に設けられたマイクロオリフィスを通り右側のカップに流入する。カップは流量測定のために電子天秤上に置かれている。流量は容器の高さを変える（ヘッドつまり圧力を与える）ことにより変化させ、重量法により求める。使用したオリフィスは孔径  $20\mu\text{m}$  である。オリフィスの材質はニッケルまたはチタンで、ニッケル製オリフィスは、入口側角が丸形状（ラッパ状）で出口側角が直角な ns 型と入口側出口側が共に

直角な s 型の 2 種類であり、チタン製オリフィスは s 型のみである。例えば、Ni20ns は孔径  $20\mu\text{m}$  のニッケル製 ns 型のオリフィスを示す。流量の算定にはカップ内水の測定時間内の蒸発量に対する補正を行っている。与えるヘッド（圧力  $p$ ）は、50, 100, 200, 500, 1000 Pa の 5 種類である。使用した水は、水道水（Tap Water）、超純水（UPW）、脱気超純水である。液温は室温（20 ~ 25 度 C）の範囲である。

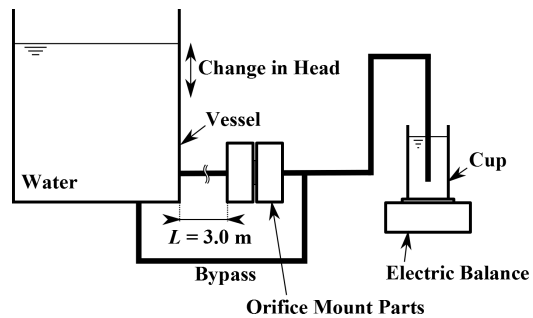


図1 実験装置概要

#### (2) 膜の化学成分・化学組成の特定

流動実験で得られた膜について、EPMA による化学成分分析、ラマンシフト、IR スペクトロスコピーによる解析を行い、化学成分・化学組成の特定をする。

### 4. 研究成果

#### (1) 流動特性

図2にニッケル製オリフィス (Ni20s) を用いた UPW の流動特性の例をあげる。グラフの縦軸は流量  $Q$  をオリフィス断面積  $d^2/4$  で除して求めた平均流速  $V$  を、流体の基礎方程式 (Navier-Stokes 方程式) による予測値  $V_{th}$  で除した無次元流速  $V/V_{th}$  である。横軸は実験開始時からの経過時間  $t[h]$  を示す。この図によれば、 $V/V_{th}$  は  $t=0.3[h]$  と  $6[h]$  において圧力が低いほど小さな値をとっている。また、例えば  $P=1000\text{Pa}$  について見ると、 $V/V_{th}$  は  $t$  と共に約  $0.8(t=0.2h)$  から  $0(t=30h)$  まで徐々に減少し、 $t=30h$  以降はほぼ零、つまり、流

れが停止する。(他の p について見られる負値については今後検討の余地がある)。

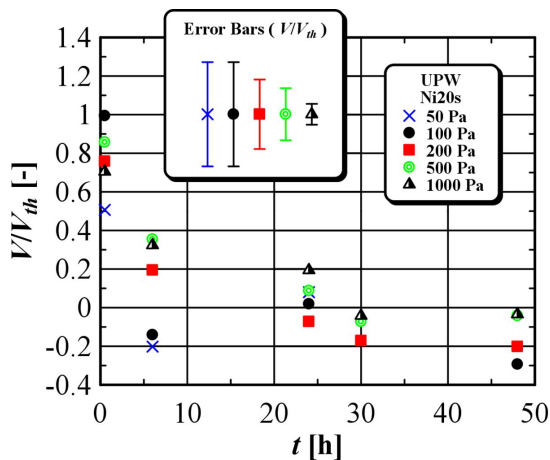


図2 流動特性の例

実験によれば、 $V/V_{th}$  はオリフィス種類や  $t$  や  $p$  が同じでも同じ値をとるとは限らず実験ごとに異なる(再現性が良くない)。従って、 $t=0\sim 25$ [h]間の  $V/V_{th}$  の平均をとり、さらに、3種類のオリフィスについて平均した値を  $\{V/V_{th}\}_{25}$  とする。実験回数を  $N$  とおく。表1はUPWとTap Waterの流動特性の違いを  $\{V/V_{th}\}_{25}$  を用いて示したものである。これによれば、UPWについては0.59でありTap Waterについては0.84であり、UPWはTap Waterよりも流動性が悪いことが分かる。実験では、 $t=100$ [h](約4日間)経過しても流動停止が生じなかった場合もある。表1の右側半分は、流動停止が起きた場合のみ取り出して上記諸量を記したものである。これによってもUPWはTap Waterよりも流動性が悪い。

表 1

		UP W	Tap water	UPW Flow stoppe d	Tap water Flow stoppe d
$\{V/V_{th}\}_{25}$	-	0.59	0.84	0.54	0.63

$N$	-	48	25	39	15
				39/48	15/25
				=0.81	=0.6

## (2) 膜の化学成分

孔内の膜の化学成分を電子線マイクロアナライザー(EPMA)写真により調べた。図4はNi20s, UPWによる膜を示す(流動特性は図2に示されている)。Niが孔全面にあるが、これはNiが水に溶解しその後は膜となったものであろう。他にC、N、O、K、Pが検出されていることが分かる。

### UPW, Ni20s

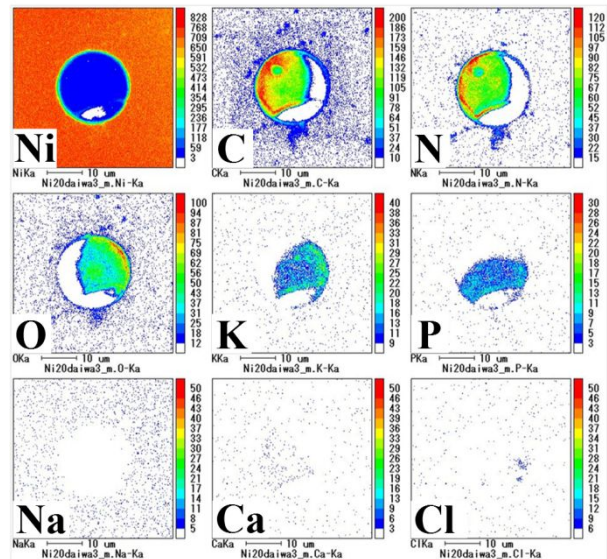


図4 膜の化学成分

## (3) 膜生成の原因物質の由来および膜生成のメカニズム

図4に示すような膜の成分は何に由来するのであろうか。あるいは、膜は原因物質からどのようなメカニズムで生成されるのであろうか。この疑問に答えるために次に示す実験を行った。

### (3) - 1 膜の化学成分とUPWの蒸発後に得られた残留物の化学成分の比較

表2はUPWを80以下の温度で加熱し蒸発させて得られた、残留物質の化学成分比率をEPMAで調べ、それをUPWに

より生成された膜と比較したものである。

表2 膜とUPWの化学成分比率の比較

	C	N	Ni	O	P	K	Si	S	Fe	Mg	Ca	Cl	Na
Memb	60.7	30.6	2.5	3.8	0.9	0.3	0.4	0.3	0.1	0.3	0.1	0.1	-
UPW	2.7	3.6	-	54.7	-	1.2	8.3	4.7	2.9	2.5	4.4	8.5	6.3

これによれば、膜ではCとNの割合がそれぞれ60.7%と30.6%と高い。これに較べ、UPW(残留物)では、C、Nの割合はそれぞれ2.7%、3.6%と低く、代わりにOが54.7%と高くなっている。このことは、膜が単純にUPW中の不純物が堆積してできたものではないことを意味している。それでは原因物質は何処からやってきたのであろうか。蒸留中に蒸気と共にUPW中に溶けていた空気も泡となって多く排出されたことを考えると水中に溶存している空気が膜の原因物質となっている可能性がある。このことを調べるために以下の実験を行った。

(3) - 2 空気が溶解したUPW、空気の溶解を阻止したUPW、および、空気の溶解を阻止した後にアルゴンを混入したUPWによる膜生成割合の比較

表3に、UPW採取後空気との接触が有る状態で1日以上放置し空気が溶解したUPW(UPW(空気溶解))、UPW採取後空気との接触を絶ったUPW(UPW(空気溶解阻止))、UPW採取後空気との接触を絶ち更にアルゴンガスを吹き込んだUPW(UPW(空気溶解阻止とアルゴン混入))を用いて流動実験を行った結果を示す。mは膜が生成された実験数、Nは実験の全体数である。表の最下行には膜生成割合(m/N)が記されている。このm/Nから分かるように、UPW(空気溶解)は、UPW(空気溶解阻止)およびUPW(空気溶解阻止とアルゴン混入)に較べ、著しく膜生

成割合が高いことが分かる。以上の結果から、膜の生成には空気の存在が大きな役割を果たしていることが分かる。

表3 空気溶解の膜生成におよぼす影響

	UPW (空気溶解)	UPW (空気溶解阻止)	UPW (空気溶解阻止とアルゴン混入)
m	35	1	0
N	48	6	12
m/N	0.73	0.17	0

(3) - 3 水中電荷の影響

流れに係る帯電は、水の噴出、液柱の液滴への分裂、超高压純水洗浄等に伴って生じることが知られている。本実験ではオリフィスを通る水の流速Vが0.01~1m/sであり、従来帯電が問題とされてきた事例に比べ流速が小さいが、ひずみ速度の目安となるV/Dは $10^3 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ の桁(オーダー)となるため帯電の可能性がある。この予想の元、オリフィスにアースを取り付けて流動実験を行い膜の生成割合を調べた。その結果を表4に示す。

表4 アースの有無の影響

	アース無し のオリフィス を通るUPW	アース付オ リフィスを通 るUPW
m	35	8
N	48	18
m/N	0.729	0.444

この表から、m/Nは、アース無しのオリフィスでは0.729、アース付オリフィスでは0.444となり、アースを付けたオリフィスでは膜生成割合が下がることが分かる。これはオリフィス周辺の水の帯電が膜生成にある役割を担っていることを意味する。

以上を纏めると、水中に溶解している空気が、水のオリフィス通過に伴って生じた電荷の作用によって固体化し、オリフ

イス内に膜となっている可能性が高い。

#### (4) 膜形成物質の特定

膜を形成している物質が何であるかを調べるために、膜をラマンシフトと赤外線吸収スペクトル(IR スペクトル)により調べた。図5はその代表的例であり、空気を溶解した UPW から得られた膜の (a) ラマンシフト、(b) IR スペクトルを示す。本図には種々の有機物に特徴的な波数が見られる。特にラマンシフトで見られる一連の波数 1000、1150、1510  $\text{cm}^{-1}$  の鋭いピークはカロテノイドに特有の波数である。カロテノイドは炭素元素の単結合 C-C と二重結合 C=C が交互に連なった長鎖の分子構造を有している。また、IR スペクトルでは、糖、アミド、エステルと思われる有機物に特有な波数も見られる。このことから、膜はカロテノイドを始めとする幾種類かの有機物を成分に有していることが分かる。

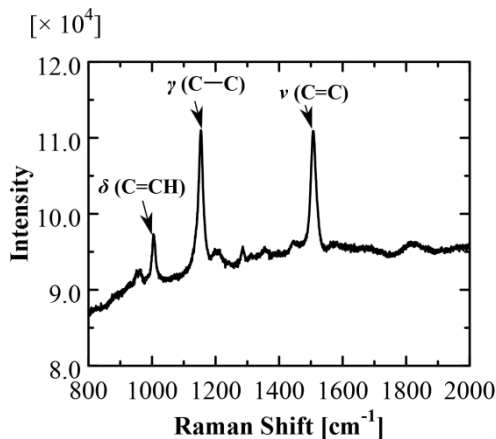


図5 (a) UPW を用いて得られた膜のラマンシフト

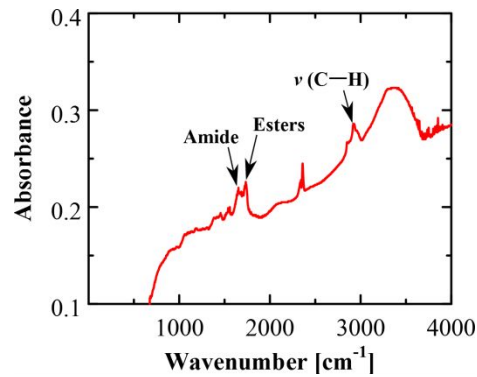


図5 (b) UPW を用いて得られた膜の IR スペクトル

#### (7) 紫外線 (UV) 照射

前節までの実験により、膜の形成物質は水中に溶解した空気に由来し、それは有機物を含むことが示された。ここで、その有機物は空気中に元々存在していた有機物が膜として固定化されたものか、あるいは新たに合成されたものか、という疑問が生じる。特に実験環境内にはカロテノイドがほとんど存在しないと思われたため、後者の可能性が考えられた。そこで、実験試料(空気が溶解した UPW)中に存在すると思われる有機物を予め紫外線 (UV) 照射により分解し、その後に流動実験を行い、得られた膜についてラマンシフトと IR スペクトル検査をした。紫外線の照射条件は以下の通りである。(紫外線照射ランプ: 40W、主波長; 185nm および 254nm、16mm 直径×200mm 長さの U 型。照射条件: 直径 18mm のシリカガラス製チューブに UPW を封じ込め、上記 2 本の紫外線照射ランプを該シリカガラス製チューブにほぼ密着させて挟み 30 分間照射。)

まず、予備実験として特定の界面活性剤水溶液および高分子水溶液を用い、この紫外線照射によって C-C 結合が分解したことを確認した。次に、空気が溶解した UPW に UV 照射を行った後、それを用いた流動実験により得られた膜についてラマンシフトと IR スペクトルを得た(図7)。この図

の特徴は図5に示された特徴とよく似ている。このことは、膜内の有機物は水中に溶解した空気の中の無機物から合成された可能性の高いことを示している。

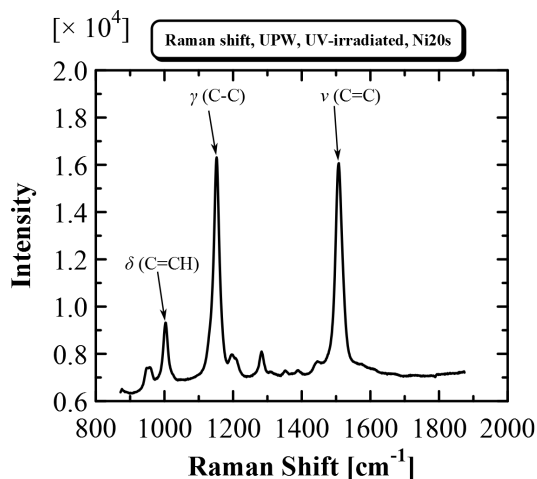


図7(a) UV照射したUPWから得られた膜のラマンシフト

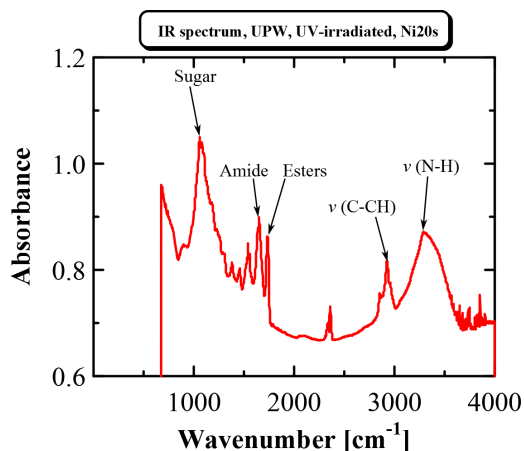


図7(b) UV照射したUPWから得られた膜のIRスペクトル

(8) 結言

本文前文の「研究成果の概要」に同じ。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計4件)

長谷川富市、鳴海敬倫、牛田晃臣、  
「マイクロオリフィスを通る水の流量低下現象と動的膜形成」、日本レオロジー学会 第59回レオロジー討論会(2011年9月、桐

生市)

長谷川富市、鳴海敬倫、牛田晃臣、  
「マイクロオリフィスを通過する水の異常現象」、日本機械学会 2012年度年次大会(2012年9月、金沢市)

長谷川富市、鳴海敬倫、牛田晃臣、  
「水流による細孔内有機膜合成の可能性 紫外線照射の影響」、日本レオロジー学会 第61回レオロジー討論会(2013年9月、米沢市)

長谷川富市、鳴海敬倫、牛田晃臣、  
「微細孔を通過する種々の水の流動特性」、日本レオロジー学会 第62回レオロジー討論会(2014年10月、福井市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tomiichi-hasegawa.com/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 富市 (HASEGAWA TOMIICHI)

新潟工業短期大学・学長

研究者番号：80016592

(3)連携研究者

鳴海 敬倫 (NARUMI TAKATSUNE)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：20143753

牛田 晃臣 (USHIDA AKIOMI)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：10582976