

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420161

研究課題名(和文)3次元レーザースペckル法と移動境界解析法との併用による瞬間発熱反応場の可視化

研究課題名(英文)Visualization of immediate exothermic reaction by three dimensional laser speckle method and moving boundary simulation

研究代表者

西村 龍夫(Nishimura, Tatsuo)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90136135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：反応フロントの可視化結果から、その進行過程は、アトウッド数と無次元反応速度によって分類でき、HCl-NaOH系では鋭角な微小擾乱を伴う反応面進行と水平方向に一樣な反応面進行とに分類されることが分かった。一方、CH₃COOH-NaOH系では、HCl-NaOH系で観測された鋭角な突起群ではなく、蒲鉾状の突起群が形成された。数値解析により、鉛直上向き強い浮力対流と鉛直下向き弱いソルトフィンガーが重畳することによって生じることを明らかにした。この蒲鉾状の突起群生成は、レーザースペckル法による屈折率分布測定結果からも観測された。

研究成果の概要(英文)：From visualization of reaction front, the progress of it was divided by the Atwood number and dimensionless reaction rate. For HCl-NaOH system, there were two progresses of the front with acute angled protuberances and without them, respectively. On the other hand, for CH₃COOH-NaOH system, some semicylindrical protuberances were formed at the reaction front due to the generation of salt finger between sodium acetate aqueous solution and NaOH solution by using numerical simulation. The formation of the semicylindrical protuberances was also observed by the refractive index distribution due to Laser Speckle Method.

研究分野：熱工学

キーワード：瞬間反応 密度分布 レーザースペckル法 レーリー-テラー不安定性 ソルトフィンガー

1. 研究開始当初の背景

近年、機械工学の熱工学分野においても、化学反応を伴う熱流動解析や装置設計が行われつつある。これは、工業装置では、対流・熱伝導・輻射といった、熱流動の基礎となるものだけでなく、実際は、何らかの化学反応を経ており、反応熱などのように、化学反応と熱流動が密接に結びついている場合の現象の把握および解析が必要になってきているためである。熱電対は、局所温度を定量的に測定するには適しているが、空間の温度分布を測定するには、それだけの測定回数が必要であり、さらには、熱電対の挿入が反応空間の温度場、濃度場に影響する可能性が高い。一般に化学反応を伴う移動現象は、瞬時に変化することが分かっており、熱電対で対応できるとは言い難い。従って、非接触できわめて短い瞬間の空間の温度分布または濃度分布を計測することが重要である。従って、半導体の単結晶成長の装置内で必ず出現する「発熱反応中におけるレーザレーザ不安定性」の本質をとらえるためには、濃度に依存する屈折率分布を非接触で計測することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、化学反応として2種類の中和反応を選び、反応フロント周りの熱・物質移動過程を明らかにすることを目的として、以下のことを行った。

- (1) 指示薬を添加することにより、反応中フロント周りの流動パターンについて詳細な実験を行い、無次元量によって整理を行った。
- (2) 酢酸-NaOH系における物質移動過程について、1次元解析を行い、フローパターンとの比較を行った。
- (3) レーザースペックル法を用いて、フローパターンとの比較を行い、さらに屈折率分布を求めた。
- (4) 多層型 Hele-Shaw cell を新規に作成し、反応フロント形成の時系列データについて検討を行った。

3. 研究の方法

- (1) 指示薬を用いた反応中のフローパターン観察

実験に使用する Hele-Shaw Cell は、高さ 50 mm × 幅 65 mm × 奥行き 20 mm であり、上層と下層の2つのアクリルで構成されている。各アクリル中央には溶液を注入するため、高さ 25 mm × 幅 25 mm × 奥行き 1 mm の空間が設けてある。用いる試料は Hele-Shaw Cell 上層に弱酸の CH_3COOH 水溶液、もしくは強酸の HCl 水溶液、下層に強塩基の NaOH 水溶液を使用した。反応流の可視化の為に、各水溶液にプロモチモールブルーまたはチモ

ールブルー溶液 2 g を添加した。また、試料の質量を測るため電子天秤を用い、水溶液の温度調整の為に 20 °C に設定した恒温槽で 30 min 冷却した。実験における初期条件は、上層の水溶液の初期密度 ρ_{T0} [kg/m^3] と下層の水溶液の初期密度 ρ_{B0} [kg/m^3] の関係を $\rho_{T0} < \rho_{B0}$ とした。上層と下層のアクリルに溶液を注入し上層のアクリルをスライドさせ、弱酸-強塩基、もしくは強酸-強塩基での反応を起こさせた。反応進行の様子を CCD カメラ (XCD-SX90CR, SONY) で撮影し、画像化することにより反応面の進行の様子を観察した。室温を 20 °C とした。また、反応面進行を理解するために、生成物である酢酸ナトリウム (CH_3COONa) 水溶液を用いた実験も行った。

(2) 拡散方程式の一次元非定解析

反応進行時における反応物および生成物間で生じる密度分布について検討するために、2成分系の拡散方程式を用いて検討した。成分 i, j の拡散方程式は、次の Eq.1)- Eq.2) で示される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \quad \text{Eq. 1)}$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_j \frac{\partial C_j}{\partial y} \right) \quad \text{Eq. 2)}$$

ここで、 t : 時間 [s], y : ヘレシヨウセルの高さ方向位置 [mm], D_i, D_j : 成分 i , 成分 j の水溶液中の 20 °C における拡散係数 [m^2/s] である。各水溶液の初期条件および境界条件は以下の Eq. 3), Eq. 4) のとおりである。

(初期条件)

$$\begin{cases} C_i = C_{i0}, C_j = 0 & \text{at } y \leq 0 \\ C_i = 0, C_j = C_{j0} & \text{at } y > 0 \end{cases} \quad \text{Eq. 3)}$$

(境界条件)

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial y} = \frac{\partial C_j}{\partial y} = 0 & \text{at } y = -H \\ \frac{\partial C_i}{\partial y} = \frac{\partial C_j}{\partial y} = 0 & \text{at } y = H \end{cases} \quad \text{Eq. 4)}$$

ここで、 C_{i0}, C_{j0} : 成分 i, j の初期濃度 [mol/L], $H = 25$ mm である。これらの基礎方程式、初期条件、境界条件を、コントロールボリューム法を用いて離散化を行い、トーマス法を用いて濃度分布を求めた。得られた濃度分布から水溶液の密度分布の予測を行った。

- (3) レーザースペックル法による屈折率分布測定

レーザースペックル法による屈折率分布測定は次のように行った。アルゴンイオンレーザー (DPGL-2100, Photop-Suwtech, 波長 532 nm) から照射されたレーザー光をすりガラスを介して散

乱させた。その散乱光を平凸レンズ(直径 100 mm)により平行光にし、Hele-Shaw Cell を通過させた。また、レーザー光が集光するように CCD カメラ(XCD-SX90CR, SONY)のレンズを調節し、スペckルパターンを CCD カメラで撮影した。

(4) 多層型ヘレショウセルの作成

これまで使用してきた 2 段式 Hele-Shaw Cell ではセルの境界線やグリースの影によって、実験開始直後の反応フロントの様子が観察できなかった。本研究では、Y. Shi らの論文を参考にして、新規に Hele-Shaw Cell を作成し、反応流の可視化実験をおこなった。

4. 研究成果

(1) 反応中のフローパターンおよび無次元量による評価

HCl (上層) - NaOH (下層) 系での、 $\rho_{T0} = 1046 \text{ kg/m}^3$ ($C_{T0} = 3.0 \text{ mol/L}$) , $\rho_{B0} = 1215 \text{ kg/m}^3$ ($C_{B0} = 6.0 \text{ mol/L}$) における反応液色の時間は、 $t = 0 \text{ min}$ において、上層は赤色、下層は青色をそれぞれ示している。黒色部分は上下の Hele-Shaw Cell のスライド面を示す。反応開始後、 $t = 10 \text{ min}$ において反応面が上部に進行しているのが確認された。その後、時間の経過とともに反応面は上部に進行し続け、 $t = 300 \text{ min}$ では、スライド面からの距離が約 2.2 mm まで進行した。これは単に、NaOH 水溶液の拡散速度が HCl 水溶液の拡散速度よりも大きいため起こった現象である。また、化学反応によって密度変化が生じても、安定な密度成層が形成されることにより、反応面は常に水平方向に様に形成される。よってこの条件は拡散支配であるといえる。

次に、 $\rho_{T0} = 1046 \text{ kg/m}^3$ ($C_{T0} = 3.0 \text{ mol/L}$) , $\rho_{B0} = 1056 \text{ kg/m}^3$ ($C_{B0} = 1.5 \text{ mol/L}$) における反応液色の時間変化を図 1 に示す。 $t = 1 \text{ min}$ において反応面に着目すると、反応面がスライド面より下部で波打っている様子が確認された。 $t = 5 \text{ min}$ ではこの波がスライド面より約 6.7 mm 下部に進行した。これは化学反応により反応ゾーンの温度が上昇し、反応ゾーンの密度が ρ_{T0} より低下したことで、反応面が不安定な状態となり、自然対流が発生したためである。よってこのパターンは自然対流支配であると言える。以上のことから、各可視化パターンはどのような条件下で起こるのかを考察するために、反応速度とアトウッド数の関係

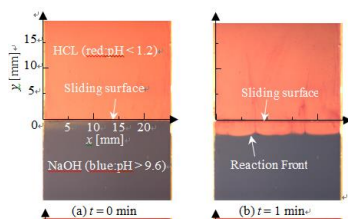


図 1 HCl-NaOH 系の可視化結果

を調べた。

反応速度は Eq. 5) で表される。

$$r = k [C_{T0}] [C_{B0}] \quad \text{Eq. 5)}$$

ここで r は反応速度 [mol/(L·s)] であり、 k [L/(mol·s)] は反応速度定数、 C_{T0} [mol/L]、 C_{B0} [mol/L] はそれぞれ上層流体、下層流体の初期濃度である。

Eq.5) を無次元化すると Eq. 6) で表される。

$$r^* = \frac{r}{r_0} = \frac{k C_{T0} C_{B0}}{k C_{T0,St} C_{B0,St}} = [C_{T0}]^* [C_{B0}]^* \quad \text{Eq. 6)}$$

ここで、 $C_{T0,St}$ [mol/L]、 $C_{B0,St}$ [mol/L] はそれぞれ上層流体、下層流体の基準濃度 1 mol/L である。

また、アトウッド数とは、Rayleigh-Taylor 不安定性の強度を決める無次元数であり Eq. 7) で表される。

$$A_t^* = \frac{\rho_{T0} - \rho_{B0}}{2(\rho_{T0,St} + \rho_{B0,St})} \quad \text{Eq. 7)}$$

ここで、 $\rho_{T0,St}$ [kg/m³]、 $\rho_{B0,St}$ [kg/m³] はそれぞれ上層流体、下層流体の基準濃度 1mol/L における密度である。

CH₃COOH - NaOH 系と、HCl - NaOH 系の中和反応速度とアトウッド数の関係を図 2、図 3 にそれぞれ示す。

図 2 より、HCl - NaOH 系においては反応速度が大きくなるにつれて、よりアトウッド数が小さい(密度差が大きい)領域まで自然対流支配となる傾向がみられた。また、この場合、拡散支配、及び自然対流支配(反応面下降)の 2 パターンのみとなった。

図 3 より、CH₃COOH - NaOH 系でも HCl

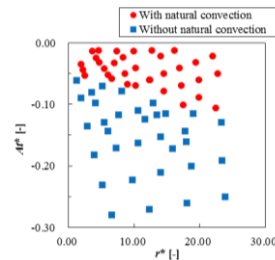


図 2 アトウッド数—無次元反応速度による反応フロント進行相関図 (HCl-NaOH 系)

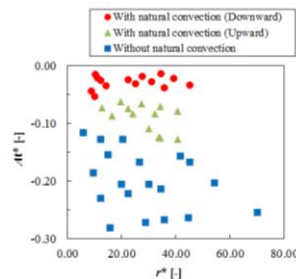
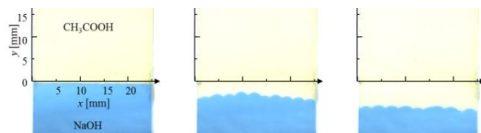


図 3 アトウッド数—無次元反応速度による反応フロント進行相関図 (CH₃COOH-NaOH 系)

—NaOH 系と同様に、反応速度が大きくなるにつれて、よりアトウッド数が小さい(密度差が大きい)領域まで自然対流支配となる傾向がみられた。自然対流支配条件は2種類存在し、一つは、反応面が下降していく条件、もう一つは、ゆっくりと反応面が進行し、ソルトフィンガーによって上昇する条件である。いずれの発生限界も、無次元反応速度によらず、アトウッド数のみによって決定されるといえる。

(2) CH₃COOH- NaOH 系のフローパターンの変化および拡散方程式の一次元非定解析との比較

図4に上層 CH₃COOH、下層に NaOH の反応面の時間経過を示す。初期濃度及び初期密度は $C_{T0} = 1.0 \text{ mol/L}$ ($\rho_{T0} = 1006 \text{ kg/m}^3$), $C_{B0} = 0.3 \text{ mol/L}$ ($\rho_{B0} = 1011 \text{ kg/m}^3$) である。これより、時間の経過とともに不安定な反応面が形成されていくことがわかる。通常の化学反応流のレーリーテラー不安定性が生じる系では、反応面近傍で温められて密度が低下し、自然対流が発生するため、反応面は、複数の突起形状が発生・消滅を繰り返しながら進行していくことが報告されている^{学会発表①}。しかし、本実験系では、反応面は蒲鉾型となった。本研究では、この理由について、反応進行時に形成される、CH₃COOH—CH₃COONa 間および CH₃COONa—NaOH 間の不安定性について考察を行った。



(a) $t = 0 \text{ min}$ (b) $t = 600 \text{ min}$ (c) $t = 1200 \text{ min}$

図4 CH₃COOH—NaOH 系の可視化結果

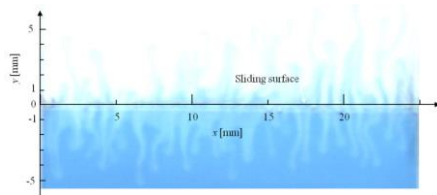


図5 CH₃COONa -NaOH 系の可視化結果

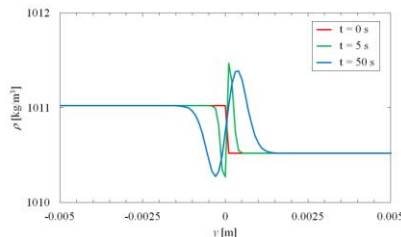


図6 CH₃COONa—NaOH 系における密度分布の数値計算結果

上層 CH₃COOH、下層 CH₃COONa の $t = 10 \text{ min}$ における可視化写真より、初期濃度及び初期密度は $C_{T0} = 1.0 \text{ mol/L}$ ($\rho_{T0} = 1006 \text{ kg/m}^3$), $C_{B0} = 0.3 \text{ mol/L}$ ($\rho_{B0} = 1010 \text{ kg/m}^3$) である。両水溶液の接触面は、ヘレシヨウセルの下層に安定に存在することが分かる。1次元解析により、安定な密度成層が形成されることが分かった。

図5に上層 CH₃COONa、下層 NaOH の $t = 60 \text{ sec}$ における可視化写真を示す。この時、上層・下層共に塩基性の水溶液であるため、CH₃COONa 水溶液には指示薬である BTB 溶液を添加していない。初期濃度及び初期密度は $C_{T0} = 0.3 \text{ mol/L}$ ($\rho_{T0} = 1010 \text{ kg/m}^3$), $C_{B0} = 0.3 \text{ mol/L}$ ($\rho_{B0} = 1011 \text{ kg/m}^3$) である。時間経過に伴い境界面は激しく波打っている様子が確認できる。また、境界面下方には白い筋状のものが観察された。この白い筋状のものをソルトフィンガーとする。密度分布の一次元解析を行った結果を図6に示す。これより、 $t = 0 \text{ s}$ では、安定な密度成層が形成されるが、時間の進行とともに、複雑な密度分布となることがわかる。 $t = 50 \text{ s}$ において、接触面近傍で密度逆転が生じることが分かった。 $y = -0.4 \text{ mm}$ 付近に密度の最小値は、上層のバルク密度よりも小さく、一方で、 $y = 0.4 \text{ mm}$ 付近に密度の極大値は、下層のバルク密度よりも大きい。したがって、接触面に対して鉛直上下方向のソルトフィンガーが生じたものと考えられる。以上のことから、図4の観察結果は、CH₃COONa—NaOH 間で生じる鉛直上方向のソルトフィンガーよりも、鉛直下向きのソルトフィンガーが支配的となり、蒲鉾形の反応面が形成されたものと考えられる。

(3) レーザースペックル法による屈折率分布測定結果

図7に CH₃COOH 1.0 mol/L—NaOH 0.3 mol/L における屈折率分布の画像を示す。これより、 $t = 0 \text{ min}$ では、初期濃度 0.3 mol/L での NaOH の屈折率の値となる。反応が進み $t = 15 \text{ min}$ では上層の屈折率の高い領域が観察できる。これより、この反応では反応が進行すると上層にはモル濃度が濃い層が現れることがわかった。しかし、一般的に反応が進むとモル濃度は減少する。このことについて、岩元ら^{雑誌論文①}は、CH₃COONa—NaOH 系の一次元解析を行い、時間経過とともに境界面近傍で密度変化がおき、境界面上側と下側でソルトフィンガー型対流が起きていることを提案した。これより、スライド面上側における CH₃COONa の濃度が濃くなり、スライド面下側では NaOH の濃度が薄くなったため、このような現象が起きたと考えられる。また、 $t = 20 \text{ min}$ においてプルーム状の物が観察できる。これより可視化では、観察できなかったが反応面不安定(SF)についてもプルー

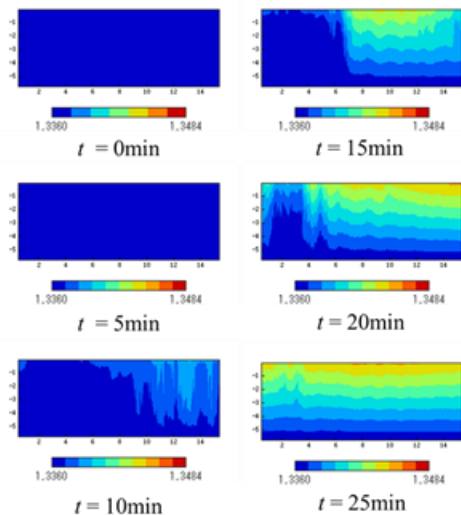


図7 CH₃COOH-NaOH系における屈折率分布の経時変化

ムが起きることがわかった。これは、NaOHとCH₃COONaで密度変化が起き $\rho_{\text{NaOH}} < \rho_{\text{CH}_3\text{COONa}}$ の関係ができ密度が不安定となり上下での密度変化がおきていると考えられる。また、図7全体をみると波が発生しているように見える。これは、プリュームの発生によりこのように反応面が波打ち、可視化で見られた蒲鉾状の形を形成したと考えられる。

(4) 多層型 Hele-Shaw cell による可視化実験

上述した可視化結果およびレーザーシフト法による屈折率測定結果は、いずれの場合も2段式 Hele-Shaw cell によるものである。この場合、肝心の反応初期における反応フロント近傍の状況を正確に把握することが困難であり、特に屈折率分布については、スライド面から下側しか測定できない。本研究では、新規に多層型 Hele-Shaw cell を作成した。多層型ヘレショウセルの全体の寸法は、高さ98 mm×幅80 mm×奥行き21 mmであり、パイレックス板(高さ74 mm×幅55 mm×厚さ3.3 mm)をはめ込むためのアルミ製外部フレーム(2枚)、パイレックス板(2枚)、スパーサー用のゴム板(1枚、厚さ1 mm)の5層構造となっている。フレームとパイレックス板の間にはテフロンシートをはさみ込んであり、液漏れ防止とネジ止めによる負荷が直接パイレックス板にかからないようする役割を担っている。また、溶液を注入・排出するためにパイレックス板に開けた4つの穴にガラス管を差し込み接着した。このガラス管(外形2 mm, 内径1 mm, 長さ20 mm)にそれぞれシリコンチューブ(外形3 mm, 内径1 mm)を介して溶液を注入・排出した。溶液の注入には注射器を用いた。

図8にHCl-NaOH系の $C_{\text{HCl},0} = 5.9 \text{ mol/L}$ ($\rho_{\text{HCl},0} = 1087 \text{ kg/m}^3$), $C_{\text{NaOH},0} = 3.0 \text{ mol/L}$ ($\rho_{\text{NaOH},0} = 1116 \text{ kg/m}^3$)

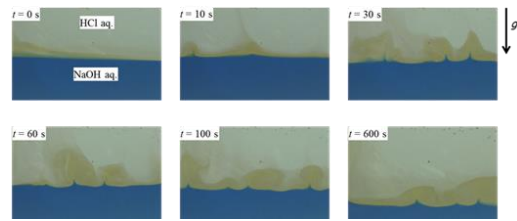


図8 多層型 Hele-Shaw cell を用いた反応フロント周りの可視化結果(HCl-NaOH系)

における反応流の可視化写真を示す。t=0 sにおいて、各水溶液の色は、HCl aq. (無色)、NaOH aq. (青色)であり、それらの反応フロントは水平方向にほぼ同様であることが分かる。t=30 sでは、反応フロントに、いくつかの鋭角をもつ擾乱が発生している。また、その上層に黄色の生成物層が見られる。これは、反応の進行によって、反応フロントでの濃度勾配が急激になり、主に生成物層の密度がHCl aq.の密度よりも小さくなることで、その結果、上昇流が生じたためである。時間の経過とともに擾乱の動きは遅くなり、生成物層の幅が広がっていくことが分かった。

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)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Y. Iwamoto, K. Tanoue, and T. Nishimura, Study on Propagation of Reaction Front during Exothermic Neutralization with Rayleigh Taylor Instability in Miscible Fluids, Proc. JCREN 2014, USB(IT-01), 1-4, 2014, 査読あり
- ② K. Tanoue, Y. Iwamoto, and T. Nishimura, Study on Propagation of Reaction Front with Semicylindrical Protuberances during 2 Step Reactions between Acetic Acid Aqueous Solution and Sodium Hydroxide one, Proc. JCREN 2015, USB(D32), 1-4, 2014, 査読あり

[学会発表] (計4件)

- ① 小野大輔, 田之上健一郎, 西村龍夫, 多層型 Hele-Shaw cell を用いた反応フロント周りのフローパターンの可視化および屈折率分布計測に関する研究, 機械学会中国四国学生会第46回学生員卒業研究発表講演会, 2016年3月8日, 愛媛大学工学部(愛媛県松山市)
- ② 田之上健一郎, 岩元祐健, 松本康平, 西村龍夫, 発熱反応中に生じるレーリー-テラー不安定性およびフィンガー型対流に関する研究, 第52

- 回伝熱シンポジウム，2015年6月3日，福岡国際会議場（福岡県福岡市）
- ③ 岩元 祐健，田之上健一郎，西村龍夫，ソルトフィンガー生成を伴う発熱中和反応の可視化に関する研究，熱工学コンファレンス 2014，2014年11月9日，芝浦工業大学（東京江東区）
- ④ 岩元 祐健，日裏 圭介，田之上 健一郎，西村 龍夫，pH 指示薬添加による発熱中和反応の可視化に関する研究，平成 25 年度日本機械学会中国四国支部講演会，2014年3月7日，鳥取大学（鳥取県鳥取市）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://energy.mech.yamaguchi-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西村 龍夫 (NISHIMURA TATSUO)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90136135

(2)研究分担者

國次 公司 (KUNITSUGU KOJI)

山口大学・大学院理工学研究科・助手

研究者番号：10253171

(3)研究分担者

田之上 健一郎 (TANOUE KENICHIRO)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：70293892