

東京大学大学院新領域創成科学研究科

人間環境学専攻

博士論文

機能性分子を用いた着氷防止コーティング面上の
過冷却水滴における静的・動的着氷現象の研究
(Study of Static- and Dynamic-Icing Phenomenon of
Supercooled-Water Droplet on Anti-Icing Coating
using Functional Molecules)

2013年3月

指導教員 岡本 孝司 教授

守田 克彰

目次

第1章 序論	1
1.1 背景.....	1
1.2 目的.....	7
第2章 研究背景	11
2.1 着氷による各分野への影響.....	11
2.2 着氷による航空分野への影響.....	13
2.3 航空機運航時の着氷条件.....	17
2.4 着氷防止技術の歴史.....	20
2.4.1 地上の着氷防止対策(防水液/除氷液方式).....	22
2.4.2 上空の着氷防止対策(ニューマティック方式).....	24
2.4.3 上空の着氷防止対策(電熱方式).....	24
2.4.4 上空の着氷防止対策(ブリードエアー方式).....	25
2.4.5 実験による着氷環境模擬(着氷風洞).....	28
2.5 濡れ・付着の原理.....	32
2.5.1 液体と固体の付着エネルギー.....	32
(ヤングの式, デュプレの式, ヤング・デュプレの式)	
2.5.2 表面エネルギーと接触角の温度依存性.....	39
2.5.3 表面組織依存性(ウェンゼルの式, カッシー・バクスターの式).....	41
2.5.4 液体の表面エネルギーと固体の界面エネルギーの実験的評価.....	45
2.5.5 濡れ・付着の実験的評価(接触角・転落角).....	48
2.6 温度分布計測の発光の原理.....	51
2.7 過冷却水の凍結の原理.....	57
2.7.1 氷の構造と生成.....	57
2.7.2 過冷却水の相転移.....	60

第 3 章 機能性分子を用いた着氷防止コーティングと評価法	63
3.1 新着氷防止コーティングの作成.....	66
3.2 超疎水性着氷防止コーティングの鉛筆硬度試験	80
3.3 超疎水性着氷防止コーティング評価モデルの構築	83
3.4 実験装置と方法	90
3.4.1 接触角試験装置	90
3.4.2 転落角試験装置	95
3.4.3 水噴霧試験装置	98
3.4.4 着氷風洞試験装置	101
3.5 実験結果.....	104
3.5.1 接触角試験	104
3.5.2 転落角試験	107
3.5.3 水噴霧試験	109
3.5.4 着氷風洞試験	113
3.6 まとめと考察.....	115
第 4 章 機能性分子を用いた過冷却水滴の温度分布計測法	119
4.1 感温性発光分子を用いた温度分布計測法.....	120
4.2 2色発光水とカラーカメラによる2色発光温度分布計測.....	123
4.3 2色発光水の作成	130
4.4 実験装置と方法	134
4.4.1 2色発光水の発光スペクトル評価装置	134
4.4.2 2色発光水の温度分布計測システム.....	136
4.5 実験結果.....	140
4.5.1 2色発光水の発光スペクトル.....	140
4.5.2 温度較正試験	144
4.5.3 温度分布計測	151
4.6 まとめと考察.....	155

第5章 着氷防止コーティング面上での過冷却水滴の凍結現象	157
5.1 実験装置と方法	161
5.1.1 静的過冷却解消試験	162
5.1.2 動的過冷却解消試験	164
5.1.3 動的過冷却水滴のコーティング面での接触試験	166
5.2 実験結果	167
5.2.1 静的過冷却解消現象	167
5.2.2 動的過冷却解消現象	173
5.2.3 動的過冷却水滴のコーティング面での接触時間	178
5.3 まとめと考察	181
第6章 結論	185
●参考文献, 出典	189
●謝辞	

第 1 章

序論

1.1 背景

空気中に浮遊する水（主に直径数 μm ～数 mm の水滴）が氷点以下に冷却され、氷結せずに過冷却水(Supercooled-water)となる。それが物体に衝突し、その衝撃をきっかけに過冷却水が氷結する現象を着氷という(Fig.1-1)。着氷は、主として寒冷地で問題となる。木々、電線、建築物、船、飛行機等、様々な分野に見られ、それにより引き起される倒壊、転覆、墜落等による事故は甚大である(Fig.1-2~1-6)。特に航空分野では、寒冷地で問題となる地上での着氷に加え、飛行中の気候条件、主に雲中で起こり、寒冷地に限らず着氷が生じる(2.3 節参照)。上空では、計器類の測定不能や翼の形状の変化により、飛行に必要な揚力を得られず失速、墜落する問題等がある。一回の事故による被害は、甚大である(2.2 節参照)。

航空分野では一度の着氷事故による被害の甚大さ(2.2 節参照)から、他分野と比較してより積極的に、着氷防止対策を行っている。現在では、グリコールに代表される化学物質を散布し氷の融点を下げて融解させる方法、ヒーター等熱により直接融解させる方法、着氷させたくない箇所にゴムブーツを設置し、着氷後そのブーツを膨らませることにより氷を破壊する方法等が用いられている。これら様々な防氷・除氷のシステムが 1920-1960 年代に開発、確立された(2.4 節参照)。それにより事故は減少したものの、システムが設置されている箇所に限定され、それ以外の箇所での着氷や、そのシステムを起動させる人的判断のミスによる着氷等、現在でも世界では毎年たくさんの着氷による事故が起こり問題となっている(2.2 節参照)。また、そのシステムによる、燃費の問題や化学物質の大量散布、それに関わる環境への影響、コストも問題となっている。

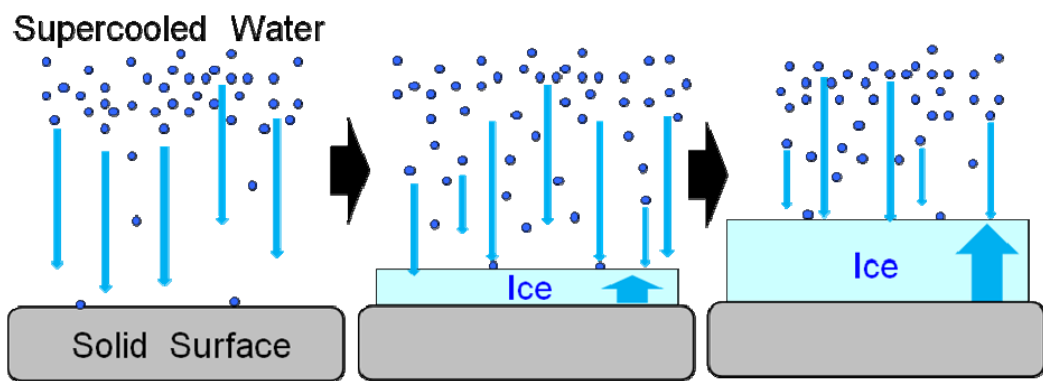


Fig.1-1 Schematic description of an icing process



Fig.1-2 Icing on plants⁽¹⁾



Fig.1-3 Icing on utility poles and power cables ⁽²⁾



Fig.1-4 Icing on a lighthouse ⁽³⁾



Fig.1-5 Icing on a ship⁽⁴⁾⁽⁵⁾

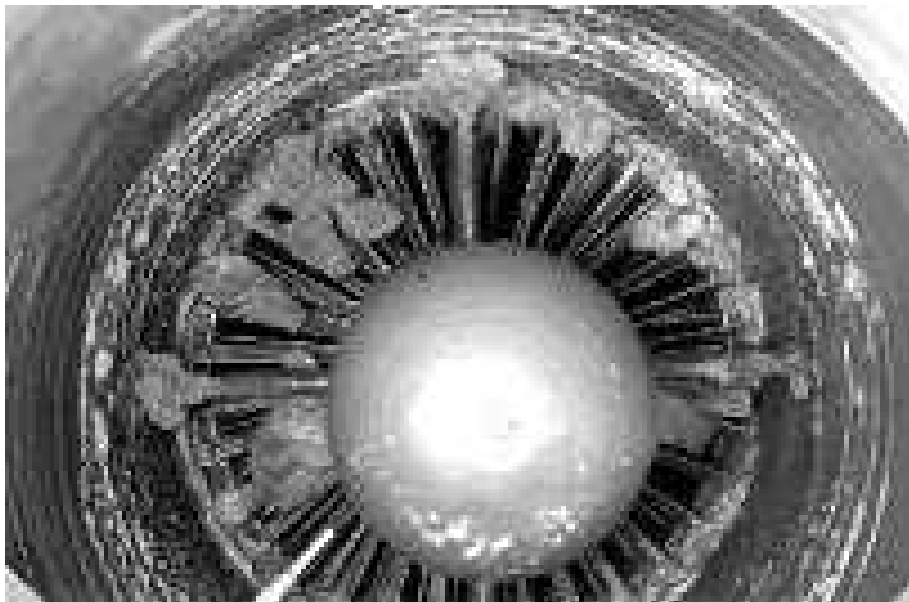


Fig.1-6 Icing on turbofan inlet ⁽⁶⁾⁽⁷⁾

1.2 目的

本研究は、着氷防止を行うために、特に積極的に対策を行っている航空分野に限定し、環境に負荷をかけず、機械的システムを利用しない、革新的な着氷防止コーティングを航空機に適用することを最大の命題とした。将来、これを航空機にコーティングすることにより、化学物質の散布、機械的システム、それに関わるコスト、環境問題、人的ミスをなくすことが可能となる。また、他分野への波及により着氷問題解決の大きな一歩となる。

本論においては、まず初めの段階として、上空での航空機の離着陸時における雲中突入条件となる、ウェーバー (We) 数(慣性力と表面張力の比を表す無次元数) 約 950、着氷領域内気温(約 -30°C)に突入した際に急速降下にてその領域を抜けることが可能な時間約 5 分間(大型機は急速降下速度約 $900\text{m}/\text{min}$ 以上であり、高度 100m 降下ごとに 0.65°C 気温が上昇することから)、航行に最も影響がある着氷を形成する温度約 $0 \sim -10^{\circ}\text{C}$ を防氷可能な着氷防止コーティングの研究開発を目的としてこれを試みた。

航空機の着氷防止コーティングは実用化されておらず、研究開発の段階で、現在、アメリカの Nusil Corporation が行っているのみである。日本においては、鉄塔や電線等の着氷防止コーティングとして、NTT アドバンステクノロジー株式会社の Hirec が用いられている。これらのコーティングは、氷付着後の剥がれやすさ(除氷能力)を評価指標として用いている。

本論においては、氷形成前の過冷却水滴を弾くことを目的とし、今まで行われていなかった過冷却水滴の除去能力(防氷能力)の温度依存性評価指標を提案した。開発した着氷防止コーティングは他と比べ、表面をより凸凹の強調した粗面とすることで、液滴とコーティングとの接触面積を少なくした。これを確立した評価指標にて評価し、その防氷効果を水噴霧試験 We 数 33-118 にて、着氷風洞試験 We 数約 950 にて検証した(第 3 章参照)。

またこれらの評価指標である水滴の評価だけでは、着氷防止コーティングを評価するには不十分であった。その為、より過冷却水滴に着目し、過冷却解消時の挙動や、着氷防止コーティング面上での動的挙動 (We 数約 131) の検証を試みた。その為に、温度により発光

が変化する発光分子を用いた非接触の温度分布計測システムを構築した。今まで行われてきた温度分布計測システムは、定常現象しか計測できなかった。本論ではこれを 2 色発光水とカラーカメラにより非定常現象の計測を可能とし、過冷却水滴の温度分布計測を行った(第 4 章参照)。

この過冷却水滴の現象と着氷防止コーティング面上の過冷却水滴の動的挙動を検証することにより(第 5 章参照)、よりよい評価法と着氷防止コーティングの開発を行うことを目指した(Fig.1-7)。よって本論文を以下の章にて構成した。

第 2 章：本研究を行うに当たって着氷についてまとめられた文献がない為、着氷による影響やその防止対策等についてまとめた。また本研究に伴う原理について記載した。

第 3 章：着氷防止を行う上で、今までの物理的システムでは、設置、メンテナンス等によるコストが非常にかかる。そこで化学コーティング即ち、機能性分子(疎水性分子)の特性を持ち合わせた新しい着氷防止コーティングを作成した。これにより着氷する前の過冷却水滴を防止することを試みた。またこの着氷防止コーティングを評価する手法が確立されていない為その評価法を提案した。その評価法に基づき、着氷防止コーティングの評価を行った。

第 4 章：第 3 章における評価基準だけでは、着氷防止コーティングの評価が不十分であった。それは、水を弾くコーティングとして評価しているためである。評価対象となる過冷却水滴自身がどの様に凍結するか、また着氷防止コーティング面上においてどのような動的挙動を示すかは、はっきりとわかっていない。また、着氷防止や着氷現象を研究する中で、着氷現象を再現することが可能な着氷風洞が用いられている。しかしながら噴霧される過冷却水滴の温度を計測する手法がない(2.4.5 項参照)。過冷却水滴の温度により着氷の氷の形状が異なることから、その温度情報は非常に重要なパラメータとなる。そこで、機能性分子(発光分子)である感温発光水とカラーカメラによる、温度分布計測システムを構築した。これを用い物理的に計測不可能な過冷却水滴の温度計測を行った。

第5章：防氷する上で重要な着氷環境下における過冷却水滴の凍結現象がわかっていない。第4章にて構築したシステムを用いて、より詳細に着氷環境下における着氷防止コーティング面上での過冷却水滴の静的・動的な過冷却解消の現象を確認し、着氷防止コーティングの影響や効果を検証した。

第6章：各章にて得られた知見の結論をまとめた。

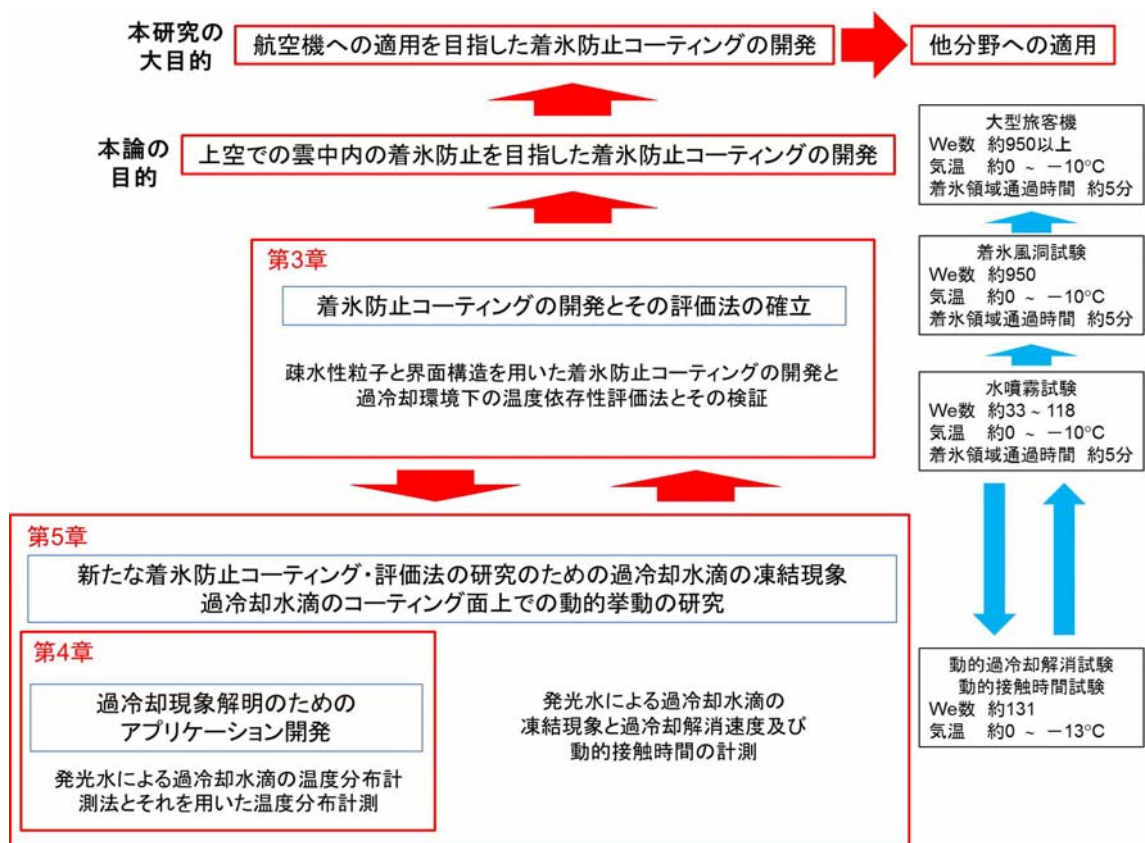


Fig.1-7 Flow chart of the study

第2章

研究背景

航空分野では地上の着氷に加え上空の着氷があり、それに対する防止技術が多いことから、本章は主に航空分野に焦点を当て、着氷条件、影響、被害、対策等について言及する。また、本研究を行う上での原理についても言及する。

2.1 着氷による各分野への影響

(1) 船舶

船舶は、主に極寒で航行する際に、過冷却水となった海水が飛沫となって海水飛沫着氷を起こす。これにより船舶に重量の偏りが発生し、最悪の場合沈没してしまう。

またアンテナ・レーダーに着氷することで電波の妨害となり、レーダー性能の低下が起こり、現在地等の情報が得られなくなる。救命ボートに付着すれば緊急時に使用不能になる(Fig.1-5)⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

(2) 鉄道

鉄道への着氷は、車両に着氷し肥大化した氷塊が剥離し敷石の上に落下することで、敷石を跳ね上げ車両を損傷する等の被害をもたらす。またパンタグラフに着氷すればその重みでパンタグラフが折りたたまれ、車両への電力供給不足、アーク損傷が発生する⁽¹⁰⁾。

(3) 電気・通信

電線や鉄塔等への着氷は、電線に着氷することで余分な重量が加わることによる切断や鉄塔の倒壊等の被害をもたらす。また通信会社においては、アンテナに着氷することで電波妨害等の被害をもたらす(Fig.1-3)⁽²⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

(4) 道路・その他

道路等への着氷は、着氷性の雨（雨氷）や、着氷性の霧（霧氷）が、路面に着氷して起る。これは、路面のスリップや、標識、信号等を見えなくすることで交通事故等の被害をもたらす。これらの問題は、凍結防止剤等を路面に撒いたりすることで凍結防止を行っている。また、自動車・バイク等への着氷は、それらに組み込まれているキャブレターが燃料の気化により急激に温度が下がり、周りの湿気を凍らせエンジン停止等を引き起こす。その他、橋桁、鉄塔、ビル、住宅等への着氷は、付着していた氷の落下等による人身事故等を引き起こす⁽¹³⁾。

2.2 着氷による航空分野への影響

(1) 機体表面への着氷

航空機が航行中に過冷却環境下における雲中に突入すると、機体表面に過冷却水滴が衝突し氷が形成される。翼先端での着氷は翼全体の形状が変化するため、空気の抵抗が増加しかつ飛行に必要な揚力が得られず失速し、最悪の場合、墜落を引き起こす。また着氷により重量、翼の振動も増加するため、飛行が不安定なものとなる(Fig.2-1 ~ 2.3)⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

(2) ターボファンエンジンへの着氷

機体表面、ターボファンエンジン内のファン、スピナー部に着氷が発生し、肥大化していくとやがて風力、自重により、氷が剥がれ落ちることがある。その氷がターボファンエンジン内部に入り込むと内部を損傷し、エンジン停止等を引き起こす(Fig.1-6)⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

(3) 計測機器への着氷

ピトー管等の速度、高度を計測する為の計測機器に着氷すると、管の圧力孔が塞がれ、圧力変動を測定することが出来なくなる。そのため速度、高度を計測することができなくなり、現在どの速度、高度で飛行しているのかわからなくなり、航空機同士の衝突等を引き起こす。

(4) 路面への着氷

地上では着氷性の雨（雨氷）が駐機された航空機に降り注ぎ氷を形成する。または路面に降り注ぎ着氷することで、路面を凍結させ滑走中の航空機を滑らせ、離着陸時のオーバーランを引き起こす。

以下に 1980 年以降の着氷が原因とされる中型機以上の墜落事故を記載する。これは大きな事故であるが、小さな事故は各国で毎年たくさん起っており報告されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。このことからわかる通り航空分野において着氷による事故は、1 回で甚大な被害をもたらすことがわかる。

●1980 年以降の中型機以上の着氷による墜落事故●⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾

- ・ 1982 年 : Air Florida 90 便 (Boeing Boeing737-222) 死者 78 名
- ・ 1987 年 : ATI Airlines (ATR ATR-42) 死者 37 名
- ・ 1994 年 : American Eagle Airlines 4184 便 (ATR ATR72-210) 死者 68 名
- ・ 1997 年 : Comair 3272 便 (Embraer EMB-120) 死者 29 名
- ・ 1997 年 : Air Canada 646 便 (Canadair CL-600) 死者 0 名 (ただし機体は大破)
- ・ 2004 年 : China Eastern Airlines 5210 便 (Bombardier CRJ-200) 死者 55 名
- ・ 2009 年 : Continental Airlines 3407 便(Bombardier DHC8-Q400) 死者 50 名



Fig.2-1 In-flight icing on nose of an aircraft ⁽¹⁴⁾

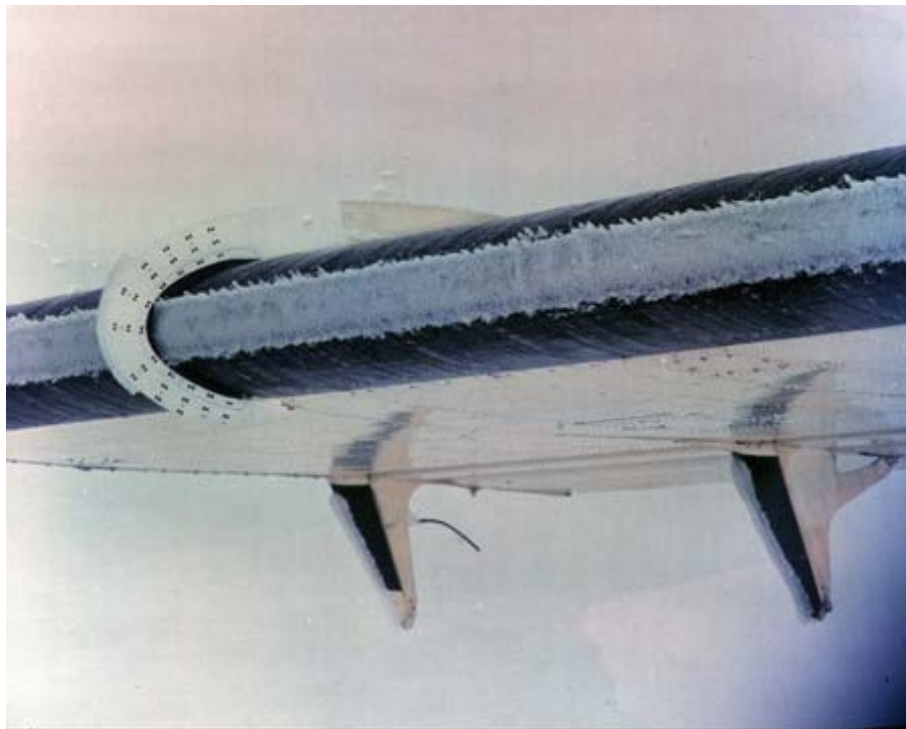


Fig.2-2 In-flight icing on leading edge of a wing ⁽¹⁵⁾



Fig.2-3 In-flight icing on propeller spinner ⁽¹⁶⁾

2.3 航空機運航時の着氷条件

航空分野における着氷現象は、地上においては他の分野と同様の現象がみられる。また、地上で氷を取り除く場合は、人の力により取り除くことが可能である。しかしながら航空分野では、それに加え上空における着氷があり、これは、人の力では取り除くことができない。上空で翼に着氷すると、失速、墜落の原因となる。

上空での着氷は、主に雲中に突入した際に起こる。その着氷の気象条件は、気温と高度と含水率 LWC (Liquid Water Content)(空気単位体積当たりの水滴の重量)と過冷却水滴の直径により左右される。「気温と高度」、「含水率と過冷却水滴の平均有効水滴直径(Mean Effective Drop Diameter)」の着氷する領域は、FAA (Federal Aviation Administration) Regulation の Part25-1419Ice Protection-Appendix C⁽²⁰⁾ によると、主に層雲突入時は、Fig.2-4 と Fig.2-5 (連続着氷気象条件)の条件が当てはまり、高度約 22,000FT (6706m)以下、華氏約-22°F (摂氏-31°C)以上、平均有効水滴直径 15 μ m 以上 40 μ m 以下、含水率 0.05 g/m³ 以上 0.8 g/m³ 以下の領域で起こっている。主に積雲への突入時は、Fig. 2-6 と Fig.2-7 (断続着氷気象条件) の条件が当てはまり、高度約 4,000FT (1219m)以上約 30,000FT (9144m)以下、華氏約-30°F (摂氏-34°C)以上、平均有効水滴直径 50 μ m 以下、含水率約 0.25 g/m³ 以上約 2.9 g/m³ 以下の領域で起こっている。またこれらの着氷気象条件以上の高度の気温になると過冷却水が存在しない為、着氷することがない(過冷却水は、約-42°C 以下の気温になると液体として存在することができないことが知られている)。他分野においても着氷する気温は、この範囲内である⁽²¹⁾。

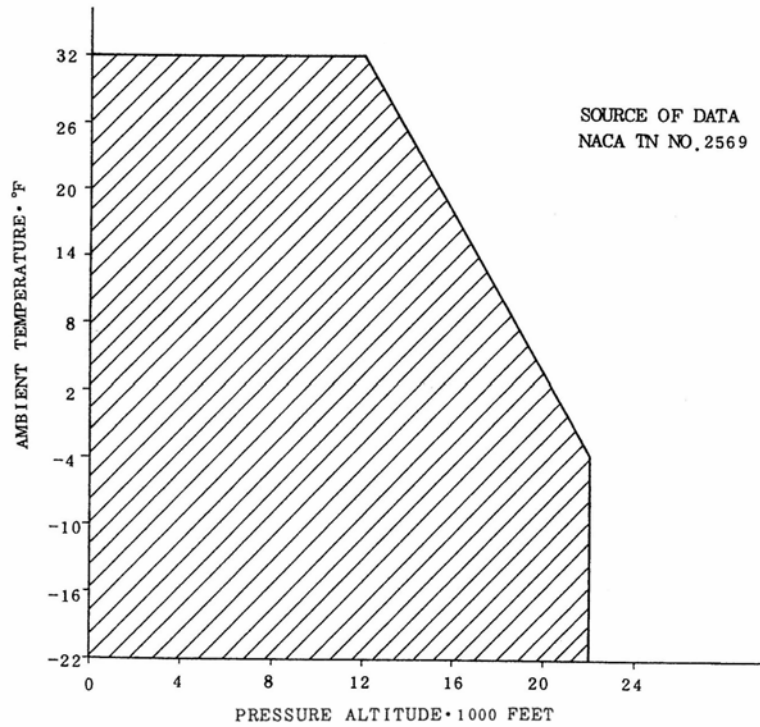


Fig.2-4 Continuous maximum (stratiform clouds) atmospheric icing conditions ambient temperature vs pressure altitude ⁽²⁰⁾

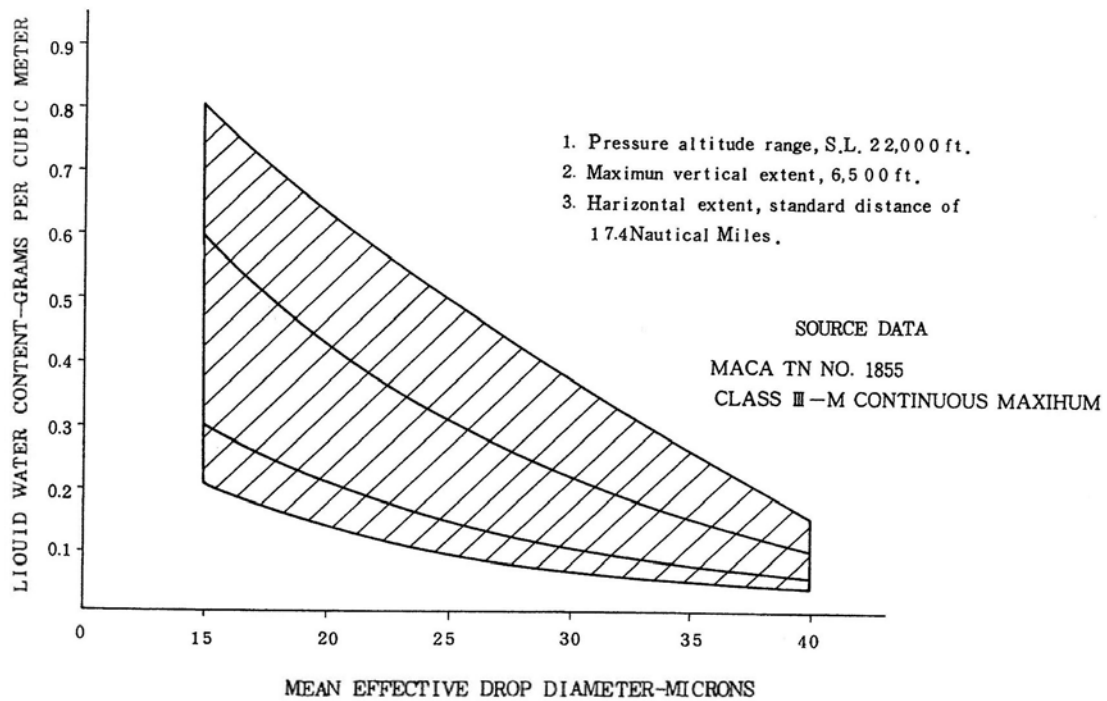


Fig.2-5 Continuous maximum (stratiform clouds) atmospheric icing conditions liquid water content vs mean effective drop diameter ⁽²⁰⁾

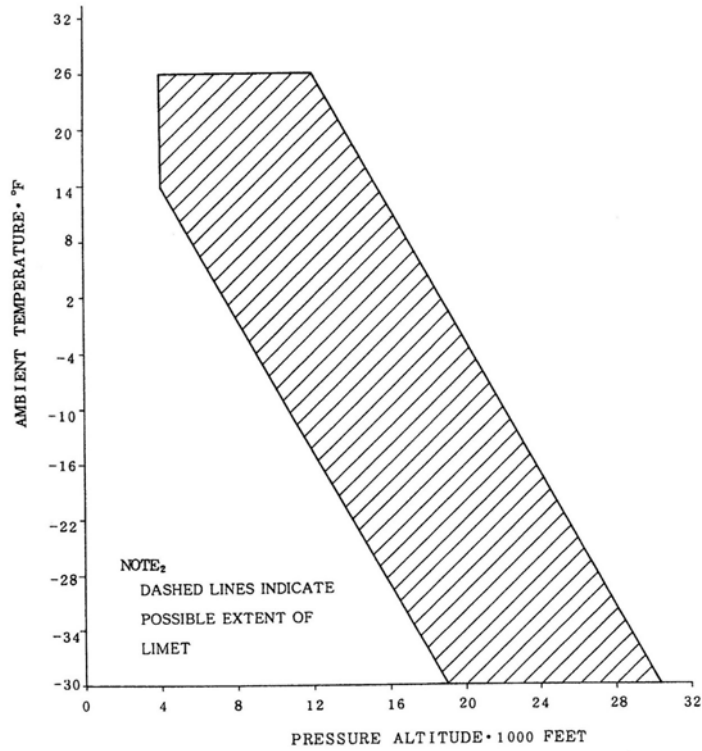


Fig.2-6 Intermittent maximum (cumuliform clouds) atmospheric icing conditions ambient temperature vs pressure altitude ⁽²⁰⁾

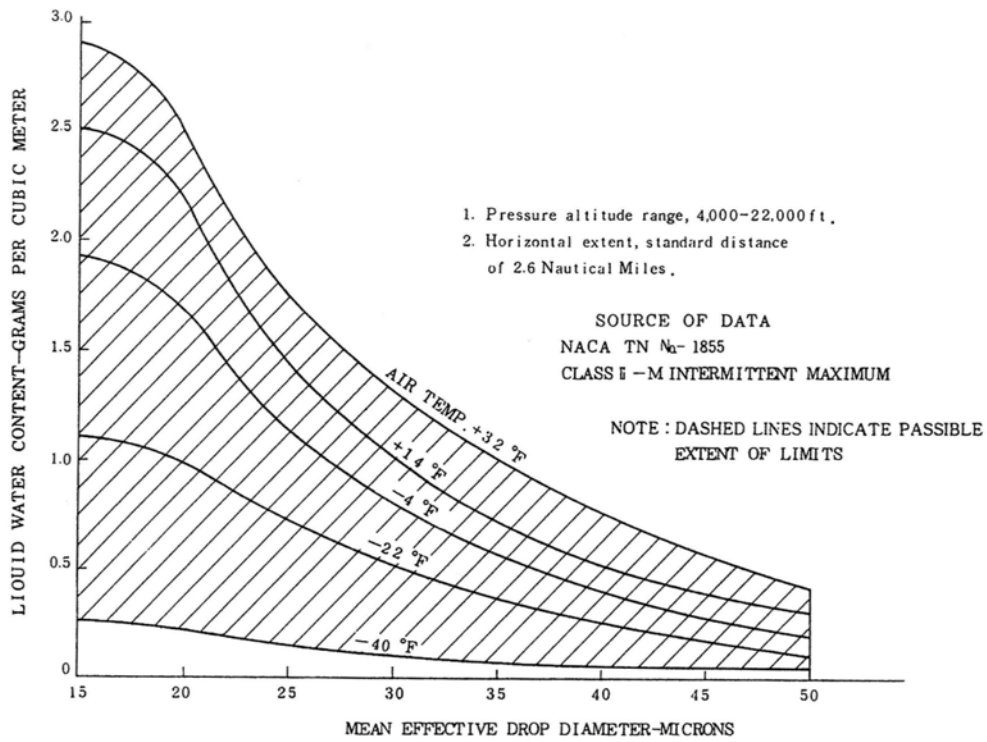


Fig.2-7 Intermittent maximum (cumuliform clouds) atmospheric icing conditions liquid water content vs mean effective drop diameter ⁽²⁰⁾

2.4 着氷防止技術の歴史

2.1 節から着氷による被害は、様々な分野で起こっていることがわかる。一般に物体に氷を付着させない、過冷却水を付着させないことを防氷(Anti-icing)と呼び、着氷後、物体についた氷を破壊したり、溶かしたりして取除くことを除氷(De-icing)と呼ぶ。防氷、除氷のシステムは、どの分野にも共通する方法が用いられる。特に航空分野では、着氷環境・条件が厳しい為、それを防止するシステムが多彩である。

航空機における防氷、除氷のシステムは、1920～1960年代に確立されており、現在でもこれらのシステムが用いられている(Fig.2-8)⁽²²⁾⁽²³⁾。これらのシステムは、大きく地上と上空に分かれており、その方法は次の2.4.1項～2.4.4項に記載する方法が主に行われている。

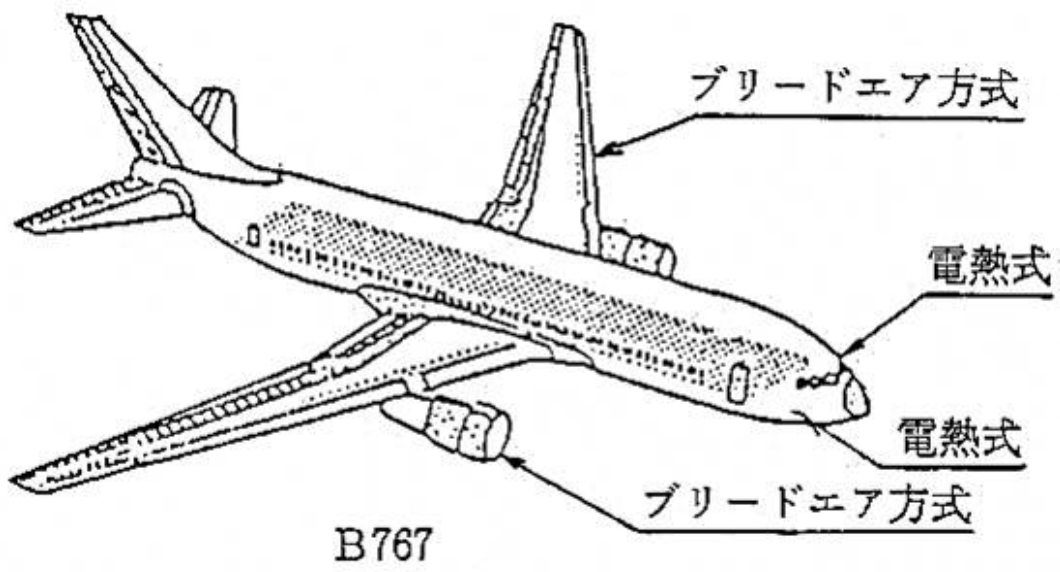


Fig.2-8 Anti- and de-icing system of B767⁽²³⁾

2.4.1 地上の着氷防止対策(防氷液/除氷液方式)

地上の着氷防止対策として、「除氷液/防氷液方式」は、古くから道路等を凍結させないための凍結防止剤として、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等による凝固点降下を利用した、除氷、防氷が行われており、現在でも利用されている。

航空機への適用は、1940年代に、主に地上での操縦席の風防やプロペラの除氷用に使われていたイソプロピルアルコール (Isopropyl alcohol) を、その後機体にも適用したのが始まりとされている。その後第二次大戦中に、エンジンの不凍液として使われてきたエチレングリコール (Ethylene glycol) を使用した⁽²⁴⁾。現在は、まず離陸直前の航空機の表面にエチレングリコール、プロピレングリコール (Propylene glycol) などの不凍液と水を混ぜた混合液(除氷液)を温めたのち機体に散布し、凝固点を下げ氷を溶かして除氷する。その後氷の再付着を防止するため、配合を変えた混合液(防氷液)を散布し、機体表面に保護膜を作ることによって離陸前に再付着、再凍結を防ぐ。

しかし、気候条件によりその液体の混合比、種類や温度を変更しなければならない。また飛行安全性の観点から散布後から離陸までの制限時間(Holdover time) が設けられており、使用した混合液と気候にもよるが、制限時間は約 20～60 分程度である。これを過ぎた場合、もう一度除氷、防氷処理を施さなければならない⁽²⁵⁾。

EPA (United States Environmental Protection Agency) の報告⁽²⁶⁾によると、コスト的にはアメリカにおける航空機を除氷・防氷するための除氷・防氷液の量は、500 米ガロン(U.S. Gallon)(1,900L)-1,000 米ガロン(3,800L)の間で消費されている。米ガロン当たり約 10 ドルかかることから、1機当たり最低約 5,000 ドルかかることになる。また年間の使用量は、約 25 万米ガロン(9,500 万 L)と推定されており、費用は最低 250 万ドルかかることになる。また、防氷/除氷液の成分であるエチレングリコールは有毒である。プロピレングリコールは粘度が大きく、少量では問題ない⁽²⁷⁾が、多量の場合 FDA (Food and Drug Administration)⁽²⁸⁾や MSDS (Material Safety Data Sheet) から環境、生態系への影響は無視できないと考えられる。



Fig.2-9 Anti- and de-icing operations on an aircraft before the departure ⁽²⁹⁾

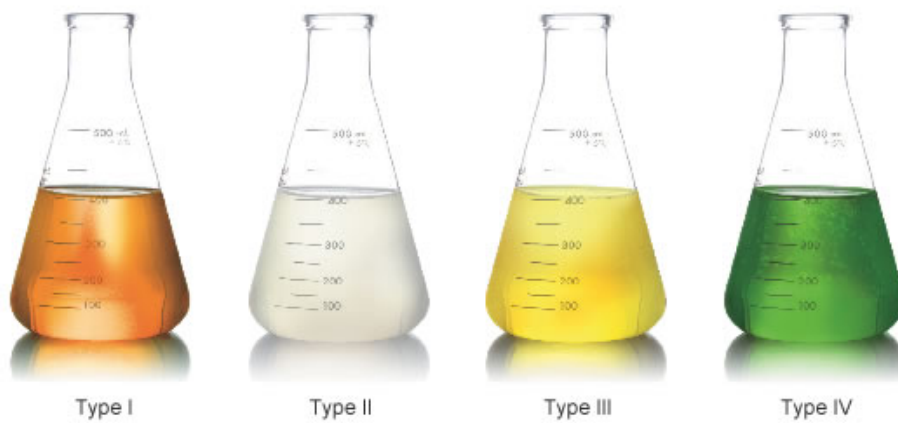


Fig.2-10 Anti- and de-icing fluids ⁽²⁹⁾

2.4.2 上空の着氷防止対策(ニューマティック方式)

ニューマティック方式は1923年に、Goodrich corporation が発明した⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。翼前面に伸縮自在なゴムブーツの膜を設置し、これを膨張、伸縮させることで氷を剥離、空気力によって飛ばして除氷を行う(Fig.2-11)。ゴムブーツを膨張させるための高圧空気源は、エンジンで駆動する空気ポンプやコンプレッサからのブリードエアーを用いている。軽量で消費エネルギーも少ないため、主に小型機に利用されている。だが、この方法では翼表面の形状が変化するため、空力特性に影響を及ぼし、抵抗が発生する。また定期的なメンテナンスが必要なため、維持費がかかる。

2.4.3 上空の着氷防止対策(電熱方式)

電熱方式は、他の分野でもよく利用されている方式である。航空機においては、1943年に、United states rubber company が発明したプロペラ機のプロペラに利用したものがある。⁽³³⁾ 機体表面に埋め込まれた線や膜状の電気ヒータに通電し、熱を発生させて機体表面を加熱する。これにより過冷却水滴を蒸発させたり、付着した氷を溶かしたりして防氷、除氷を行う(Fig.2-12)。但し、このシステムを機体全体に適用するには電力が不足する。現在、小型、中型機の翼先端やコックピットの窓、ピトー管等のセンサー部等の小面積にしか適用できない。最近では、省エネルギー、効率化が進み、最新の大型旅客機 Boeing787 の機体の翼先端に採用されるに至っている。

2.4.4 上空の着氷防止対策(ブリードエアー方式)

ブリードエアー方式は1960年代に生まれた技術で、エンジンで作られた高温圧搾空気をピッコロチューブと呼ばれるチューブを使い、翼(ターボエンジン等)内部に送り込み翼の内側から翼表面を高温(約200~300°C)にすることにより防氷・除氷を行う(Fig.2-13)。この方式は、エネルギー源が豊富にある大型機に適用され信頼性が高い。ただし、本来燃焼されるはずの圧搾空気を防氷・除氷の目的に使っているため航空機の推力が低下する。これを避ける為、より多くのエネルギーが必要となり約1%燃費効率が悪くなる。この方式は、エネルギーの少ない小、中型の航空機にはほとんど適応されていない。

しかし、これらに挙げられたシステムは、主に1960年代以前に確立され、その後はその改良が重ねられているのが現状である。文献(23)とWisdomain, Incの特許検索システムULTRA Patent⁽³⁴⁾より独自検索調査を行い、航空機の防氷・除氷に関する4カ国(日本・アメリカ・イギリス・フランス)の1964~1989年(26年間)と1990~2012年(23年間)の国際特許数(特許登録)を比較した。1960,1970,1980年代は300件以上あった特許数が、1990,2000,2010年代では100件にも満たないことがわかった(Fig.2-14)。その内容をみると利用可能な革新的な技術はなく、多くは前述に記載した古いシステムの改良による特許が多かった。

現在、その改良したシステムでも、事故、環境、コスト等の問題は多くある。また、これらのシステムを作動させるには人による判断が伴うため、作動ミスによる事故も起こっており、より良いシステムの研究、技術の発展が望まれている。

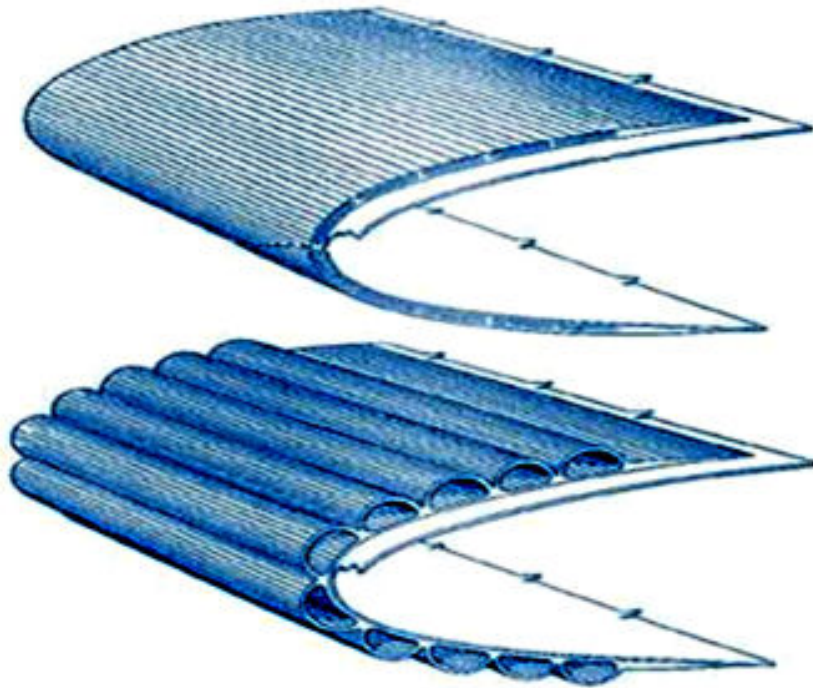


Fig.2-11 Schematic descriptions of pneumatic system on leading edge of a wing ⁽³²⁾

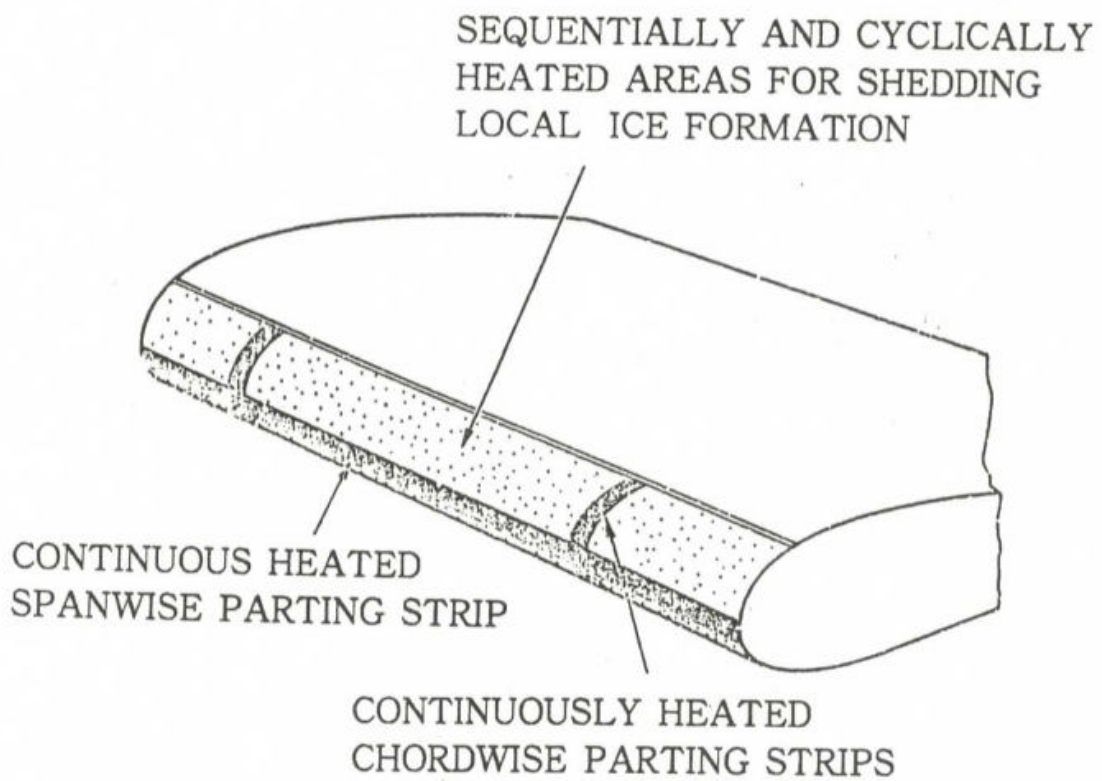


Fig.2-12 Schematic description of an electric heating system on leading edge of a wing ⁽²²⁾

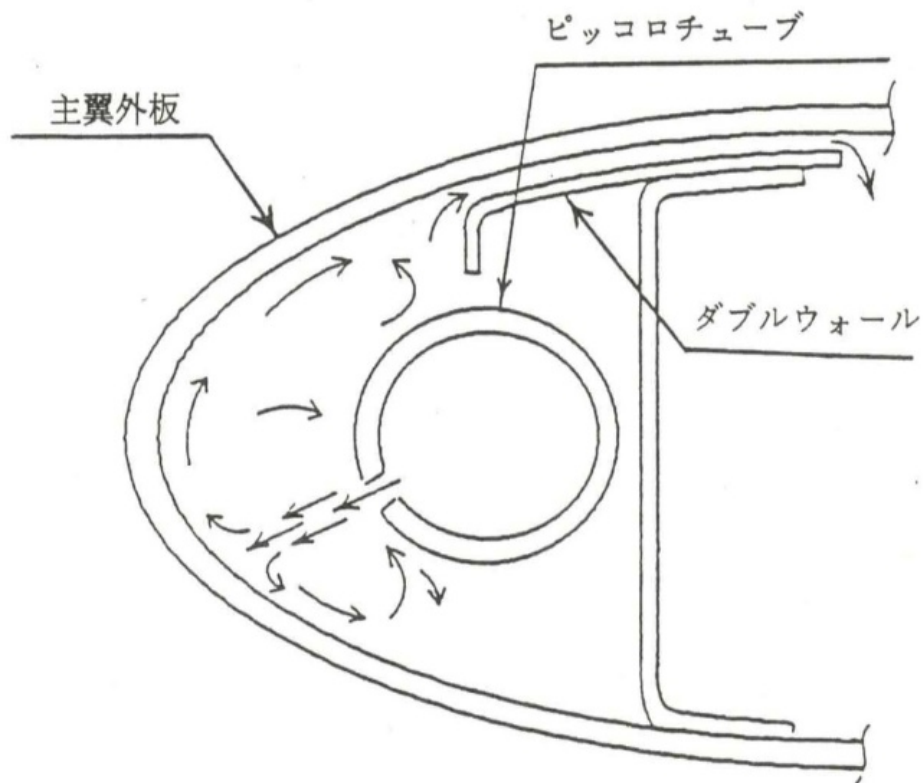


Fig.2-13 Schematic description of bleed air system inside a leading edge of a wing⁽²³⁾

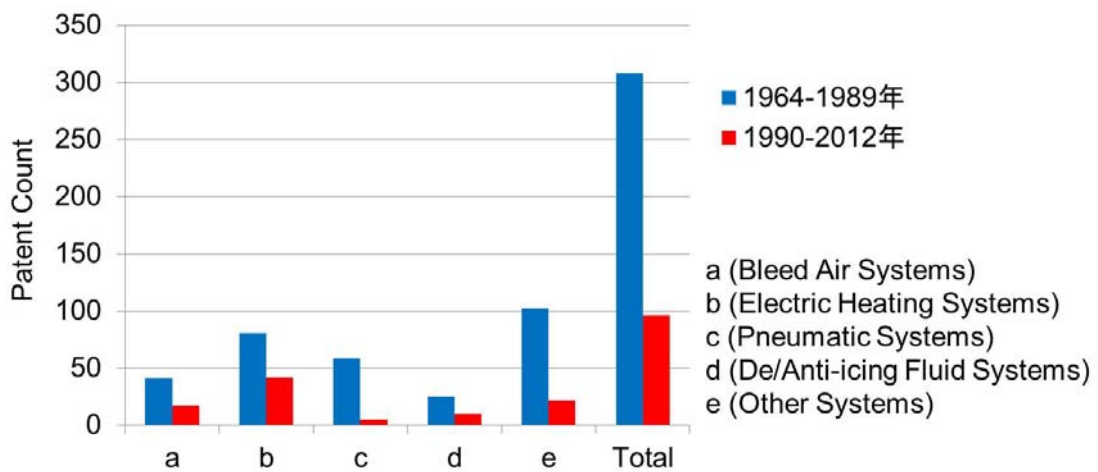


Fig.2-14 The number of patents in japan, USA, UK, and France, related to the anti- and de-icing systems in two different periods: from 1964 to 1989 and from 1990 to 2012

2.4.5 実験による着氷環境模擬(着氷風洞)

2.4.1 項～2.4.4 項の防氷・除氷システムの研究開発が現在でも行われているが、その効果を検証したり、マクロな着氷現象を解明するために着氷現象の再現可能な装置である着氷風洞が用いられている。またシステムが複雑な故、それに合わせ風洞の研究開発も行われている。

着氷風洞は通常の風洞に比べて大きな違いが二点ある。0°C以下の温度制御することが可能な室内に風洞が設置されている点と、風洞内部に水を噴霧する為のスプレー装置が設置されている点である(Fig.2-15)⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。

試験方法は、試験領域 (Test Section)に試験模型 (Test Model)を設置し室内の温度を着氷環境下の温度(約0～-42°C)に設定後、風洞を運転する。水噴霧器 (Water Spray Bar) から0°Cに近い水を噴霧する。噴霧された水は、試験領域内の試験模型到達までに過冷却されて過冷却水滴となり、試験模型に衝突後過冷却水滴が凍結し氷が形成される。これにより着氷環境が模擬できる。

着氷風洞試験の際、過冷却水の温度により衝突後の翼先端での氷の形成が変化することが知られている。実際の航空機の上空での温度による氷の形成の違いは、約0～-10°Cにおいては雨氷(Glaze ice)(Fig.2-16)⁽³⁸⁾が形成され、約-10～-30°Cにおいては霧氷(Rime ice)(Fig.2-17)⁽³⁹⁾が形成されることが知られている⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。霧氷は剥がれやすいが、雨氷は剥がれにくくさらに翼の断面を大きく変化させる。翼の断面が変化した場合、揚力が十分得られない形状となるため墜落する恐れがある。その為この温度域は避けなければならない。

着氷風洞試験中の過冷却水が実際に過冷却水となっているかを確認すること、かつ、過冷却水の温度を計測することは、非常に重要である。しかしながら、現在着氷風洞において噴霧された後の過冷却水の温度は、理論に基づいて算出されており、物理的に計測する方法はない。なぜなら熱電対等による物理的計測は、それ自体に過冷却水滴が衝突し即氷が形成され、0°Cとなり計測ができないためである。

また、具体的な氷の形成を解明するためには、まず多数の過冷却水滴ではなく、1滴の過冷却水滴のマイクロ現象に着目して、この現象を解明することが重要である。しかしながら、この過冷却水滴の衝突、凍結の過程が現在具体的に解明されていない。

過冷却水滴の凍結が起こる過程で、どの要素が着氷する上で重要な要素となりうるのかを解明することは、防氷を行う上で重要であると考えられる。

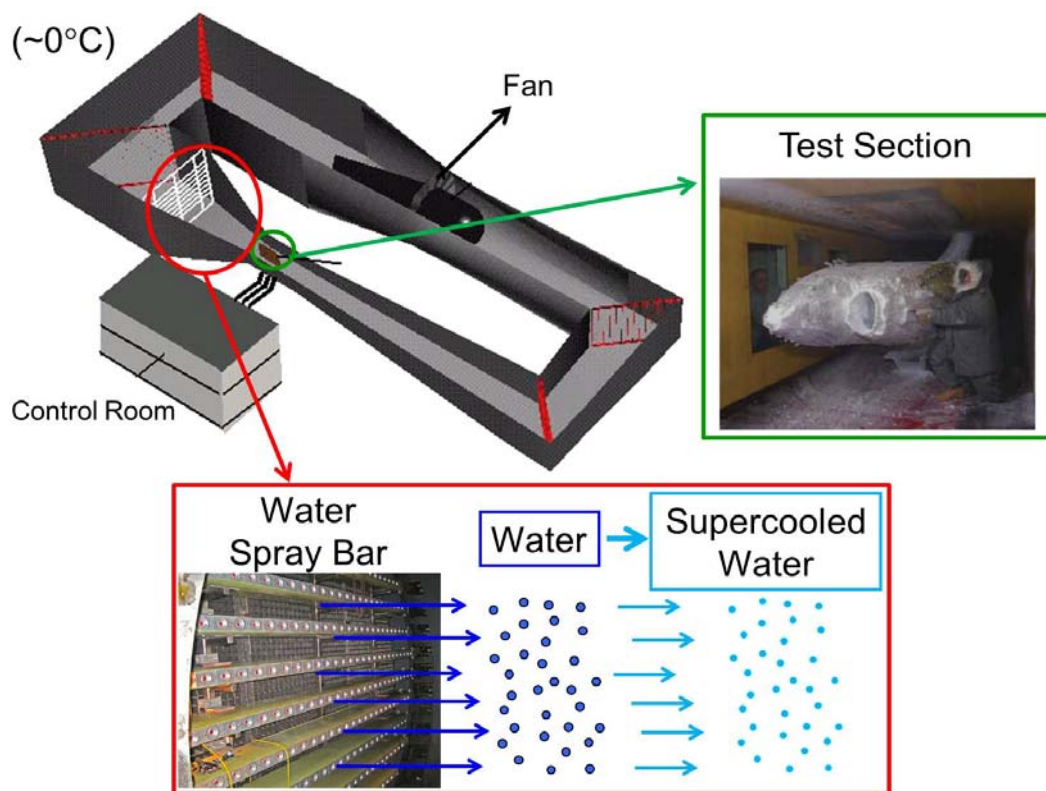


Fig.2-15 Schematic descriptions of an icing wind tunnel ⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾

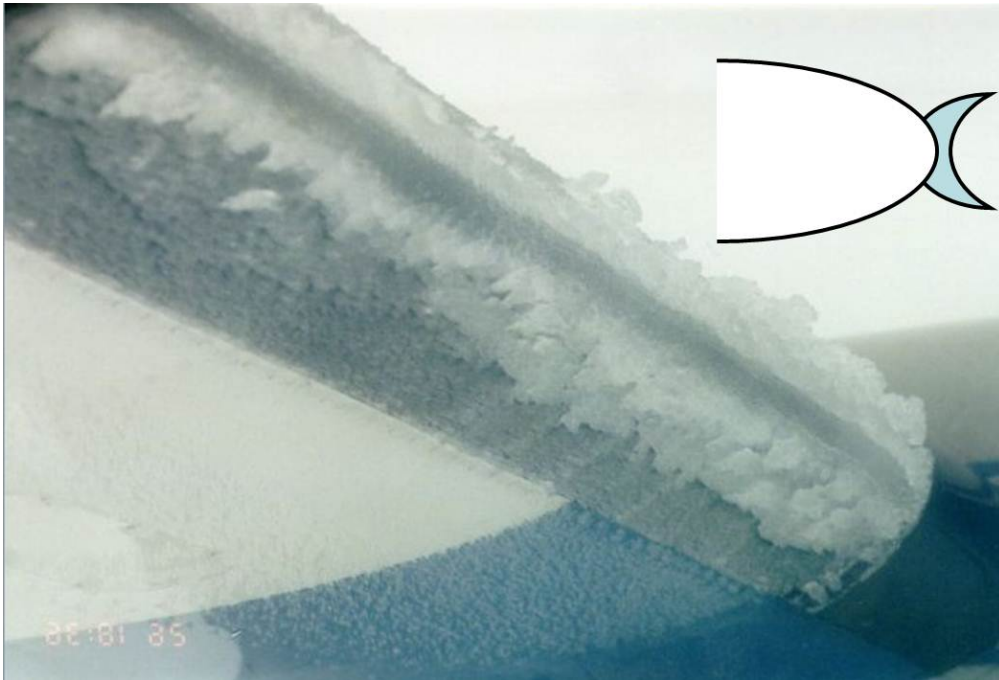


Fig.2-16 Photograph and schematic of glaze ice on a leading edge of a wing⁽³⁸⁾



Fig.2-17 Photograph and schematic of rime ice on a leading edge of a wing⁽³⁹⁾

2.5 濡れ・付着の原理

2.5.1 液体と固体の付着エネルギー

コーティング固体表面に対する液体の付着具合を評価する方法は、固体表面に置かれた液体の広がり、挙動等を研究する濡れの研究にて用いられている。濡れ性を評価することにより、コーティングの特性を理解することができる。

濡れの評価指標は、界面間の濡れの広がりによる自由エネルギーの変化として、界面エネルギー(Interfacial Energy)(その中で液体に作用しているのは、表面エネルギー(Surface Energy))が用いられている。これは固相-液相、液相-液相、液相-気相、固相-固相の2相間の界面間で働き、分子間力によってお互いに引き合い凝集しようとする力である。濡れの研究では主に固相-液相の2相間について取り扱われている。液体が固体表面に付着した時に、それがどのように固体表面を濡らすかは、界面エネルギーまたは表面エネルギーにより決定される。本研究では、固体であるコーティング表面と液体である水(過冷却水)との濡れを取り扱う。

界面エネルギーまたは表面エネルギー γ の単位は(J/m²)で、界面を単位面積分だけ増加させるのに必要なエネルギーのことである。固体表面上にある液体を変形させて、その個体と液体の接触面積を dA 増加させた場合、その仕事 W は、増加分の分子数に比例する。よって dA に比例することから式(2.5.1)で表される⁽⁴²⁾⁻⁽⁴⁵⁾。

$$dW = \gamma dA \quad (2.5.1)$$

(1) ヤングの式 (Young Equation)

固体表面上に液体がある場合(Fig.2-18)、この系が平衡であるとき系の全表面の自由エネルギー F は、式(2.5.2)で表される。固体と液体の接している角度(接触角 Contact Angle) θ_C の液体が dA 移動し固体表面を覆う場合(Fig.2-19)、この系の自由エネルギーの変化は式(2.5.3)で表される。系が平衡の時は、 $dF=0$ であることからヤングの式 (式(2.5.4)) が得られる。

またこの式は、各界面の凝集する力の釣り合いの式(式(2.5.5))でも導出することができる(Fig.2-20)。この場合、界面張力(表面張力)として単位は(N/m)が用いられる。この次元は界面エネルギー(表面エネルギー)と同じで値も同じである。唯一違う点は、界面張力(表面張力)はベクトル量で、界面エネルギー(表面エネルギー)はスカラー量であることである。特筆しない限り以後の記載は、付着仕事(スカラー量)を取り扱うことから界面エネルギー(表面エネルギー)とした⁽⁴³⁾。

$$F = \gamma_{SL}A_{SL} + \gamma_{LG}A_{LG} + \gamma_{SG}A_{SG} \quad (2.5.2)$$

$$dF = \gamma_{SL}dA + \gamma_{LG}dA \cos \theta_C - \gamma_{SG}dA \quad (2.5.3)$$

$$0 = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C - \gamma_{SG} \quad (2.5.4)$$

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C \quad (2.5.5)$$

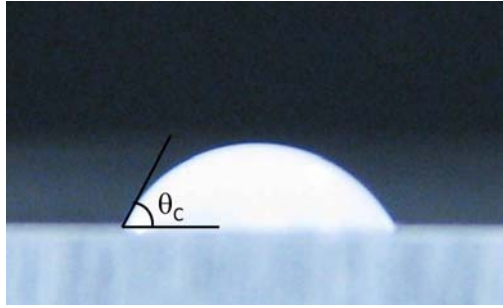


Fig.2-18 Photograph of a water droplet on an aluminum surface, indicating a contact angle

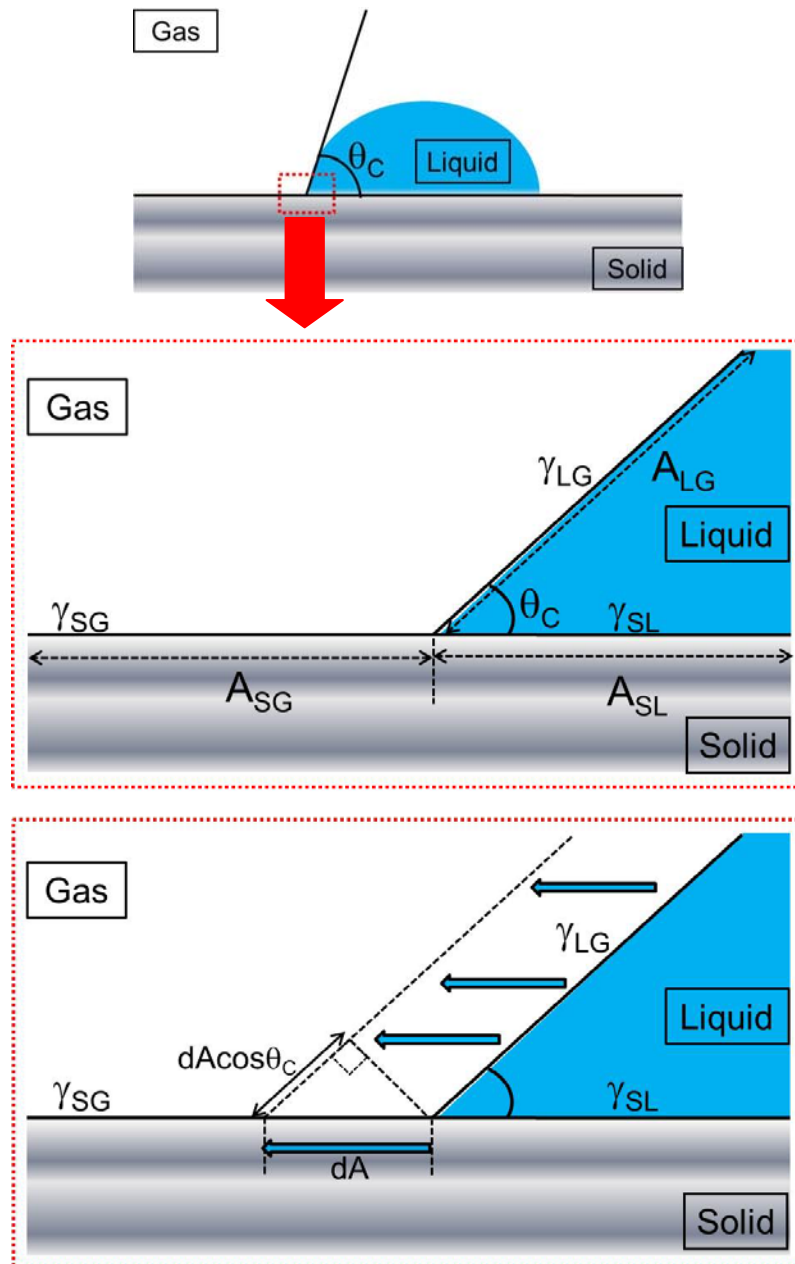


Fig.2-19 Schematic descriptions of contact angle related to work applied ⁽⁴³⁾

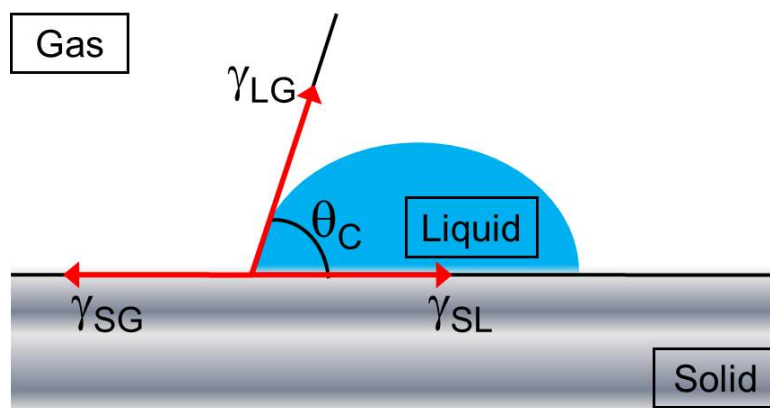


Fig.2-20 Schematic description of contact angle related to force applied ⁽⁴³⁾

(2) デュプレの式 (Dupré Equation)

接触している液体-固体(異種の媒質)の単位面積を引き離すのに必要な自由エネルギーの変化を付着仕事 W_{SL} (Work of Adhesion)(単位は J/m^2)と呼ぶ(Fig.2-21)。固体-固体, 液体-液体(同種の媒質)の場合は凝集仕事 W_S, W_L (Work of Cohesion)と呼ぶ(Fig.2-22)。

固体と液体それぞれの単位面積引き離す付着仕事(W_S, W_L)を行うと(Fig.2-22)、二つの単位面積を持つ表面エネルギー($2\gamma_{SG}, 2\gamma_{LG}$)をそれぞれつくることと等価であり、式(2.5.6)で表される。このことから、液体と固体の単位面積の界面(固液界面)をつくる界面エネルギーの場合、仮想的に二つの段階に分ける。まず固体と液体それぞれで面積をつくる。次に固体と液体それぞれでつくられた面を、互いに接触させる(付着させる)。これらの全自由エネルギーの変化は、デュプレの式 (式(2.5.7)) で表される(Fig.2-23)⁽⁴³⁾。

$$W_S = 2\gamma_{SG} \quad , \quad W_L = 2\gamma_{LG} \quad (2.5.6)$$

$$2\gamma_{SL} = W_S + W_L - 2W_{SL} \quad , \quad \gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - W_{SL} \quad (2.5.7)$$

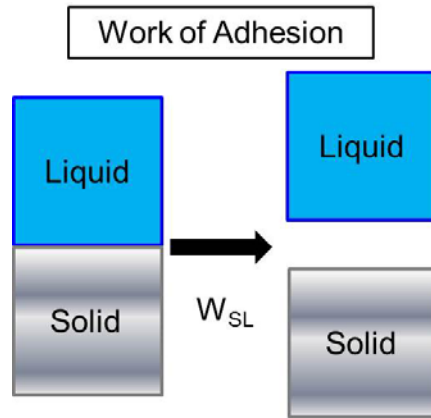


Fig.2-21 Schematic description of work of adhesion ⁽⁴³⁾

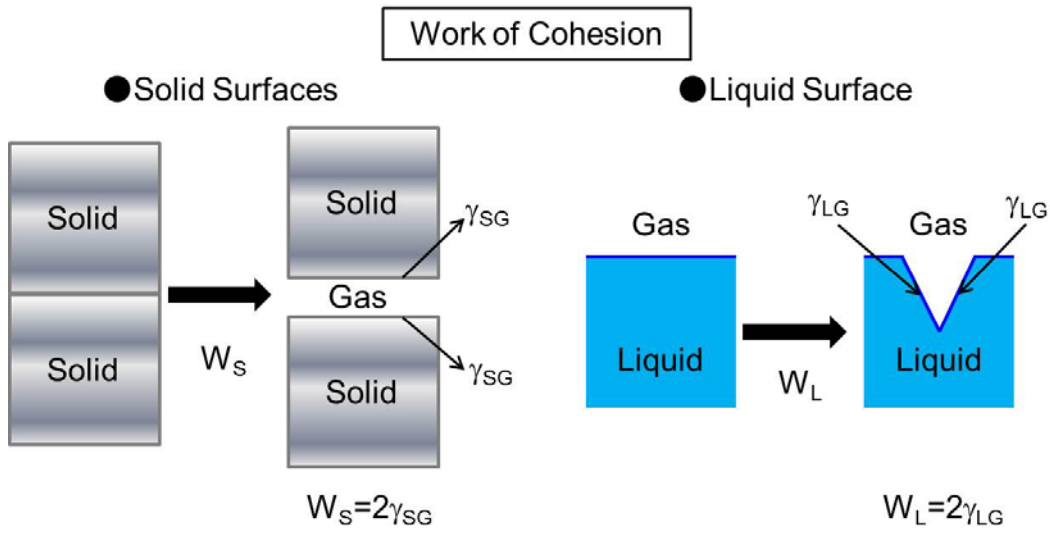


Fig.2-22 Schematic descriptions of work of cohesion ⁽⁴³⁾

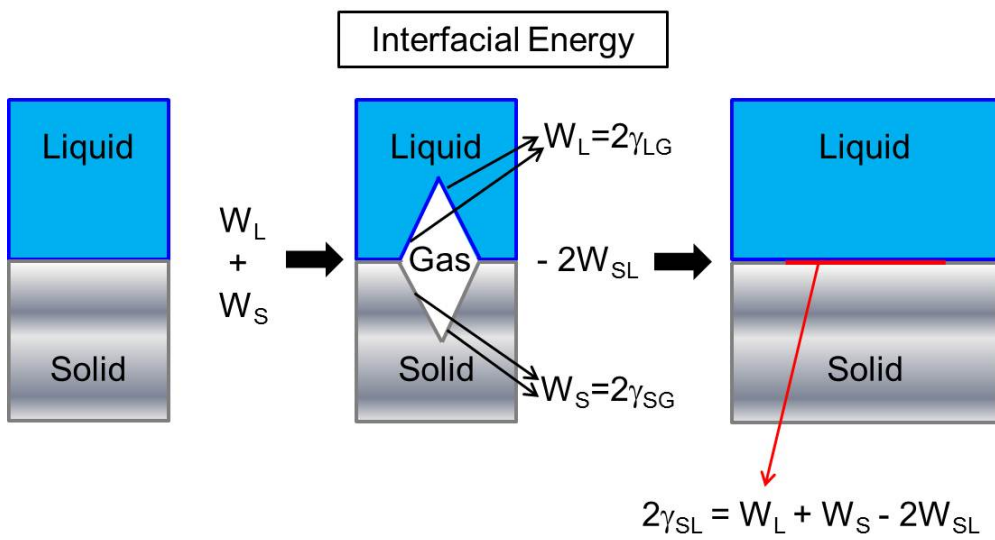


Fig.2-23 Schematic descriptions of interfacial energy ⁽⁴³⁾

(3) ヤング・デュプレの式 (Young-Dupré Equation)

2.5.1 項(1),(2)のヤング式とデュプレ式から式(2.5.8)が導き出され、これをヤング・デュプレの式と呼ぶ。この式から、液体の表面エネルギー γ_{LG} と液体、固体との接触角 θ_C により、固液界面の付着仕事 W_{SL} を得ることができる⁽⁴³⁾。

濡れの評価はこの式(2.5.8)の固液界面の付着仕事で評価される。これより液体と固体の接触角を 0° すなわち完全に濡れれば付着仕事が最大の $2\gamma_{LG}$ となり、接触角を 180° すなわち完全に濡れなければ付着仕事は 0 となる。

$$W_{SL} = \gamma_{LG} (1 + \cos \theta_C) \quad (2.5.8)$$

本研究にて開発するコーティングは、様々な温度での過冷却水滴の濡れの評価を行わなければならない。しかし、ヤング・デュプレの式を適用するには問題点が二つある。一つ目は、水の表面エネルギーと接触角には温度依存性があることである。二つ目は、固体表面の組織の依存性があることである。

2.5.2 表面エネルギーと接触角の温度依存性

ヤング・デュプレの式は、温度一定とした場合に用いられる。しかしながら実際の環境では、温度の変化がある。過冷却水すなわち 0°C 以下の水として存在可能な温度範囲は、約 0 ~ -42°C であり⁽⁴⁰⁾、ヤング・デュプレの式から過冷却水の付着防止を考えるならば、この温度の情報は欠かせない。この式に以下(1)(2)に示す温度に依存するパラメータを導入する必要がある。

(1) 水の表面エネルギーの温度依存性(エートヴェッシュの式)

最初にこの表面エネルギーと温度の経験式として提言したエートヴェッシュ(Eötvös)の方程式(1886)は式(2.5.9)で表わされ、 γ は表面エネルギー、 V は 1 モル当たりの液体の体積、 T [K]は温度、 T_C [K]は臨界温度、 k は液体の種類によって決まる定数で与えられている⁽⁴²⁾⁽⁴⁶⁾。その後様々な改良が加えられ、ラムゼイ-シールズ(Ramsay-Shields)の方程式(1893)(式(2.5.10))、グッゲンハイム-片山(Guggenheim-Katayam)の方程式(1915,1945) (式(2.5.11))に発展していった(γ_0 は、液体の種類によって決まる定数)⁽⁴²⁾⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾。これらの経験式より、温度が減少すると表面エネルギーは増加することがわかっている。またこのことは式(2.5.8)より、付着仕事が増加することを意味する。

現在ではさらに発展して、様々な経験式が提案されている。水に関しては、IAPWS(International Association for the Properties of Water and Steam)がリリースした水の表面エネルギーの経験式(式(2.5.12))が定義されている(B, b, μ は定数として与えられている)⁽⁴⁹⁾。

$$\gamma_{LG} V^{2/3} = k(T_C - T) \quad (2.5.9)$$

$$\gamma_{LG} V^{2/3} = k(T_C - T - 6) \quad (2.5.10)$$

$$\gamma_{LG} = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^n \quad n = \frac{11}{9} \quad (2.5.11)$$

$$\gamma_{LG} = B \tau^\mu (1 + b \tau) \quad (2.5.12)$$

$$\left[\tau = 1 - \frac{T}{T_C}, T_C = 647.096 (K), B = 235.8 (mN / m), b = -0.625, \mu = 1.256 \right]$$

(2) 接触角の温度依存性

接触角の温度依存性は、固体と液体の物質の種類により大きく異なる⁽⁵⁰⁾⁻⁽⁵³⁾。約 0~80°C 付近の水と高分子の有機化合物の接触角に関しては、実験値から約-0.02 ~ -0.1(°/K)の傾向を示していることが知られている⁽⁵⁰⁾。このことは温度が減少するとその接触角は増加(接触面積の減少)することを表している。また式(2.5.8)より、付着仕事が増加することを意味する。様々な温度を持つ過冷却水滴の付着仕事を考えると、これら水の表面エネルギーと水と固体の接触角の温度依存性を考慮して評価しなければならないと考えられる。

2.5.3 表面組織依存性

ヤング・デュプレの式は、固体表面が平滑の場合に成り立つ式である。実際多くの場合の固体表面は粗さを持っていたり化学的に不均一である為、単純にこの式が適用できない。

(1) ウェンゼルの式 (Wenzel Equation)

粗さの影響を最初に試みたのがウェンゼル(Wenzel)である⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾。液体と凸凹を持つ固体との接触界面は、図で表わすと Fig.2-24 のようになっている。(但し、凸凹の大きさは、液体に比べ非常に小さいと仮定する。)

θ_w は見かけの接触角、 θ_c は実際の接触角、 r (定義により $r \geq 1$) は見かけの滑らかな面の面積に対する実際に接している面積 (表面の凸凹度) とする。この見かけの接触角を評価する為 2.4.1 項(1)と同様にエネルギー的に考えると、凸凹の固体表面に平行に dA だけ微小変位した場合、表面エネルギーの変化は、式(2.5.13)で表される。釣り合いの場合、 $dF = 0$ となり、かつ表面が滑らかな場合($r = 1$)は、ヤングの式が再現される。表面が粗さを持った場合($r > 1$)は、式(2.5.14)が導き出される。この式をウェンゼル(Wenzel)の式と呼ぶ。

このウェンゼルの式から二つの振る舞いがわかる。一つ目は、 $\theta_c < 90^\circ$ (親水性固体)の時 $r > 1$ になることから $\theta_w < \theta_c$ となり、見かけの接触角は実際の接触角より小さくなることがわかる。二つ目は、 $\theta_c > 90^\circ$ (疎水性固体)の時 $r < 1$ になることから $\theta_w > \theta_c$ となり、見かけの接触角は実際の接触角より大きくなることがわかる。

$$dF = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dA + \gamma_{LG} dA \cos \theta_w \quad (2.5.13)$$

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_c \quad (2.5.14)$$

(2) カッシー・バクスターの式 (Cassie-Baxter Equation)

固体表面は、化学的に不均一であることを考え、表面を化学的に複合面としてみなしたのは、カッシー(Cassie)とバクスター(Baxter)である⁽⁵⁶⁾。液体と複合面(図では、固体と気体の複合面)を持つ表面との接触界面は、図で表わすと Fig.2-25 のようになっている。(但し、複合面の各領域は、液体に比べ非常に小さいと仮定する。)

この表面が2種類から成ると定義した場合、各表面はそれぞれ固有の接触角 θ_1, θ_2 を持つ。各表面の占める面積の割合を $A_1, A_2 (A_1 + A_2 = 1)$ とすると微小変位 dA に対する表面エネルギーの変化は、式(2.5.15)で表され同様にヤングの式から式(2.5.16)が導き出される。この式はカッシー・バクスターの式と呼ぶ。

$$dF = f_1(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})_1 dA + f_2(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})_2 dA + \gamma_{LG} dA \cos \theta_{CB} \quad (2.5.15)$$

$$\cos \theta_{CB} = A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2 \quad (2.5.16)$$

ここでは、親水性表面($\theta_c < 90^\circ$)の場合と、疎水性表面($\theta_c > 90^\circ$)の場合を考えると、親水性表面の場合、Fig.2-24 と同様になり、複合面の1つが液体の場合、水と水との接触角は、 0° である。固体の接触角を θ_c とし、それぞれの固体の表面積の占める割合を ϕ_s 、液体の表面積の占める割合を $(1-\phi_s)$ とすると、式(2.5.17)が導き出される。この式は、表面の固体の割合 ϕ_s が小さくなれば、見かけ上の接触角 θ_{CB} が 0° に近づくことを表している。

また、疎水面の場合、Fig.2-25 となり、複合面の1つが気体の場合、その水との接触角は、 180° である。固体の接触角を θ_c とし、それぞれの固体の表面積の占める割合を ϕ_s 、気体の表面積の占める割合を $(1-\phi_s)$ とすると、式(2.5.18)が導き出される。この式は、表面の固体の割合 ϕ_s が小さくなれば、見かけ上の接触角 θ_{CB} が 180° に近づくことを表している。

これら接触角と表面組織依存性に関する理論は、Onda, Shibuichi らによる実験結果により、親水とも疎水とも言えない接触角が比較的 90°に近い場合の親水・疎水領域においてはウェンゼルの式が当てはまる。より親水である超親水側(接触角約 10°以下)に近い場合は、見かけ上の接触角 θ_{CBSL} とした、親水性カッシー・バクスターの式(2.5.17)が適用される。より疎水である超疎水側(接触角約 140°以上)に近い場合は、見かけ上の接触角 θ_{CBSG} とした、疎水性カッシー・バクスターの式(2.5.18)が適用される⁽⁴⁴⁾⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾⁽⁵⁹⁾。これらの式からコーティングの表面組織が固体と気体で構成された疎水性カッシー・バクスターの状態であれば、ウェンゼル又は親水性カッシー・バクスターの状態に比べ、固体への接触面積が少ない為、濡れや付着がおこりにくいことがわかる。

$$\cos \theta_{CBSL} = 1 + \phi_S (\cos \theta_C - 1) \quad (2.5.17)$$

$$\cos \theta_{CBSG} = -1 + \phi_S (\cos \theta_C + 1) \quad (2.5.18)$$

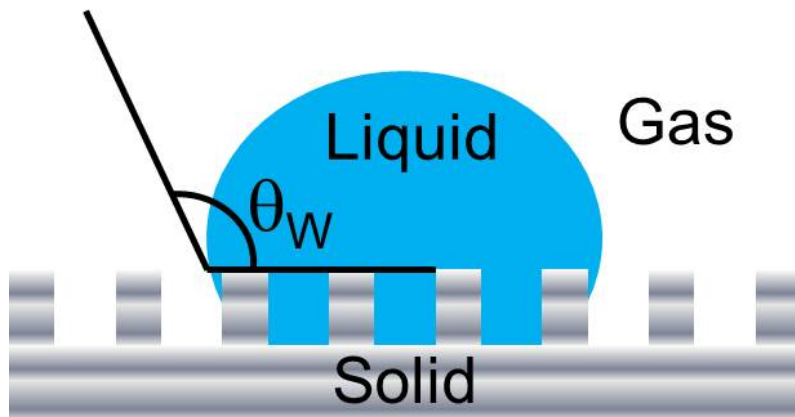


Fig.2-24 Schematic description of wenzel model

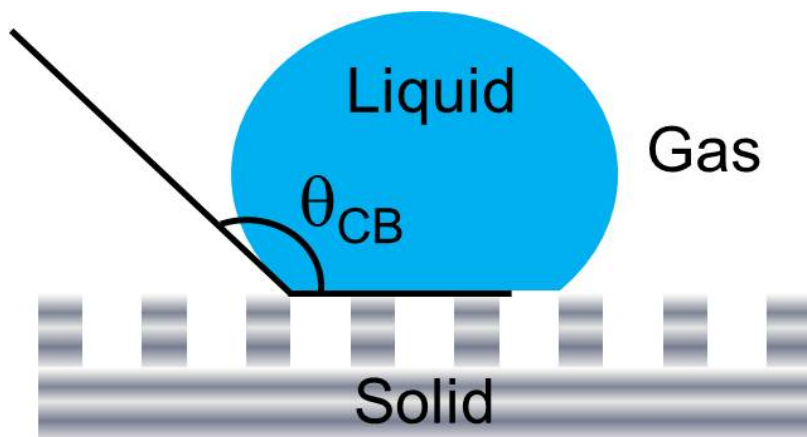


Fig.2-25 Schematic description of cassie-baxter model

2.5.4 液体の表面エネルギーと固体の界面エネルギーの

実験的評価

(1) 液体の表面エネルギー(表面張力)の実験的評価

液体の表面エネルギーは、一般に、表面張力計(Surface Tensiometer)と呼ばれる機器によって計測されている。その機器は、主に清潔な板や糸状の固体に液体を接触させ、その物体に働いている表面張力(単位長さあたりの力(毛管力ともいう))を測るウィルヘルミー(Wilhelmy)法を用いて計測する機器である(Fig.2-26)⁽⁴⁴⁾⁽⁶⁰⁾。

(2) 固体の界面エネルギー(界面張力)の実験的評価

固体の界面エネルギーを直接計測する方法は確立されていない。その為固体の界面エネルギーの評価に臨界面エネルギー(臨界面張力)が用いられている。この臨界面エネルギーは、ある一つの固体表面に対し様々の液体の接触角を測定し、液体の表面エネルギーと接触角との関係を調べたもので、ジスマンの法則としてジスマンによって提唱された(Fig.2-27)。ジスマンプロット(Zisman Plot)から、ある固体(X)に対する様々の液体の表面エネルギー γ を横軸、接触角の余弦 $\cos\theta$ を縦軸として結果をプロットすると線形の関係が得られることがわかっている。

これによって、液体の種類ごとに完全な濡れ($\cos\theta_c = 1, \theta_c = 180^\circ$)や不完全な濡れが起こる為、固体の性質を判別することを可能にした。この固体表面を完全に濡らすことができる液体の表面エネルギー γ_c の値を、臨界面エネルギー(臨界面張力)と呼ぶ。(Fig.2-27から、固体 X 上の液体 O の液体付近の表面エネルギーの値が、Solid X の臨界面張力となる。)あらゆる固体表面は式(2.5.19)のような臨界面エネルギーを持つ。

例えば、水の表面張力は常温(20°C)で約 72.8(mN/m)であることから、フッ素樹脂 PTFE ($\gamma_c =$ 約 18.5(mN/m))に対しては水に濡れにくいことがわかる。その他にもフォークスの式、拡張フォークスの式、溶解性パラメータ(SP 値)等、様々な理論・実験方法で固体の界面特性を判断している⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾。

$$\gamma > \gamma_c \Leftrightarrow \text{Partial wetting} \quad \gamma < \gamma_c \Leftrightarrow \text{Complete wetting} \quad (2.5.19)$$



Fig.2-26 Surface tensiometer (DY-700, Kyowa interface science Co.,Ltd.)⁽⁶⁰⁾

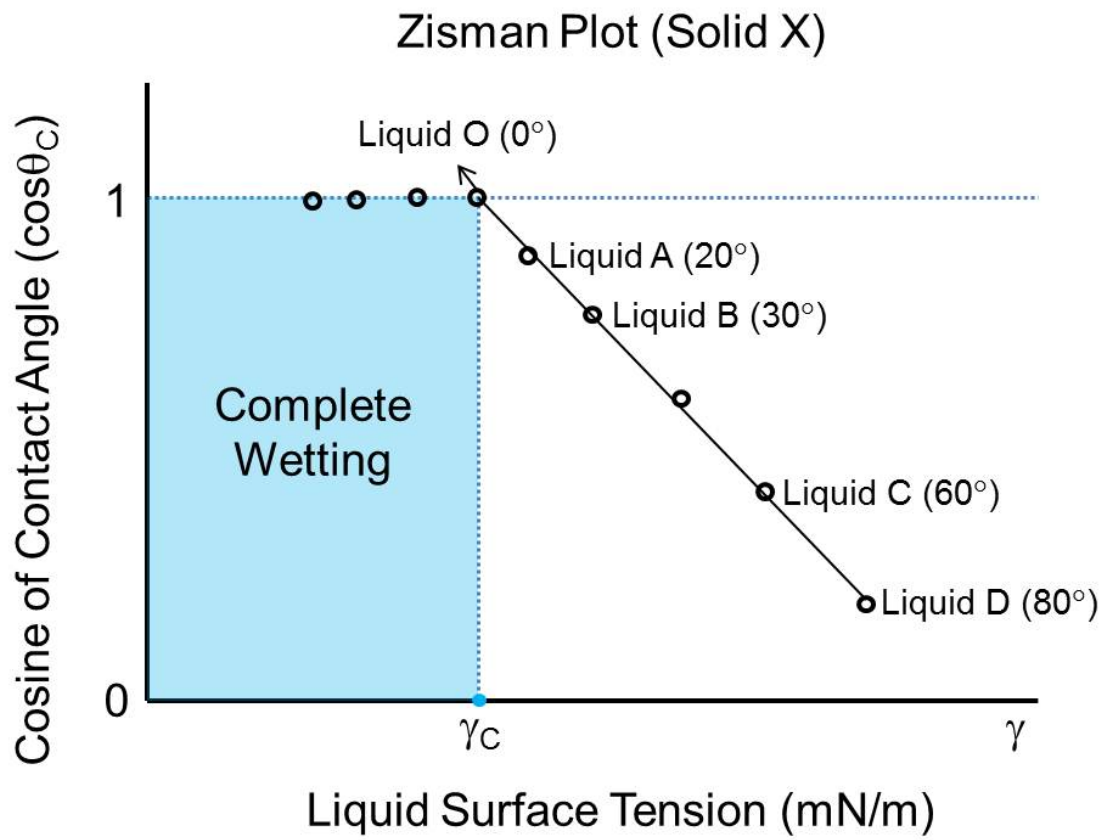


Fig.2-27 Zisman plot ⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾

2.5.5 濡れ・付着の実験的評価

(1) 接触角の評価

接触角を計測する方法は、直接計測法や $\theta/2$ 法、投影法、反射干渉顕微鏡法等様々ある。一般的には、簡単な計測方法で、接触角の画像データを取得した後、そのデータを解析して計測する、直接計測法や $\theta/2$ 法が主に用いられている⁽⁴⁷⁾。

直接計測法は画像データより接触角を直接計測する方法で、 $\theta/2$ 法は画像データより液滴を滴下し付着した液滴部を球の一部とみなし接触角を算出する手法である(Fig.2-28)式(2.5.20)式(2.5.21) (θ_C は接触角、 h は液滴の高さ、 r は液滴と固体の接触面の半径、 R は液滴を球の一部とみなした時の半径を示す。)。但し、球の一部とみなす為には、重力の影響を受けて変形しないほど液滴径が小さい場合(直径約数 mm 以下)である。

これらの接触角測定で得られる情報は、液滴の高さ、接触半径、接触角、それを基に算出される接触面積である。

$$h = R(1 - \cos \theta_C) \quad r = R \sin \theta_C \quad (2.5.20)$$

$$\frac{h}{r} = \frac{1 - \cos \theta_C}{\sin \theta_C} = \tan \left(\frac{\theta_C}{2} \right) \quad (2.5.21)$$

(2) 転落角の評価

固体に液滴を滴下後その固体を傾斜させると、傾斜に対して下側の接触角が増大し、また上側の接触角が減少する。さらに傾斜を上げていくと、下側は臨界接触角 θ_A 、上側は臨界接触角 θ_R となり、それを超えると液滴は転落する。この θ_A を前進角(Advancing Angle)、 θ_R を後退角(Receding Angle)と呼び、この θ_A と θ_R の差を接触角履歴(Contact Angle Hysteresis)と呼ぶ。その際、水滴が転落する最小の傾斜角のことを転落角(Sliding Angle) θ_S と呼ぶ。

前進角は水平面での接触角よりも大きく、後退角は水平面での接触角よりも小さい。また、接触角履歴が小さいとその液滴は転がりやすく転落角は小さい (Fig.2-29)⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾。

この前進角と後退角と転落角には関係があると予想でき、Furmidge は液滴が転落する際に上から見た液滴の形状が長方形になると仮定して、前進角と後退角と転落角の関係式(2.5.22)を導いた(液滴質量 m 、液滴幅 w 、を示す。)⁽⁶⁵⁾。この式からも、接触角履歴が大きくなると、転落角が大きくなることがわかる。

$$\frac{mg \sin \theta_S}{w} = \gamma_{LG} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (2.5.22)$$

また Buzágh らは表面エネルギーの考えから、付着液滴半径 r 、液滴質量 m と付着仕事 E を付着した液滴の周囲の単位長さに働く力と仮定した関係式(2.5.23)を導いた(Fig.2-30)⁽⁶⁶⁾。この式からは付着仕事 E を 0 にしたい(転落させたい)場合は $\sin \theta_S = 0$ 、即ち転落角 θ_S を 0° に近づければよいことがわかる⁽⁶⁷⁾⁻⁽⁶⁹⁾。

$$E = \frac{mg \sin \theta_S}{2\pi r} \quad (2.5.23)$$

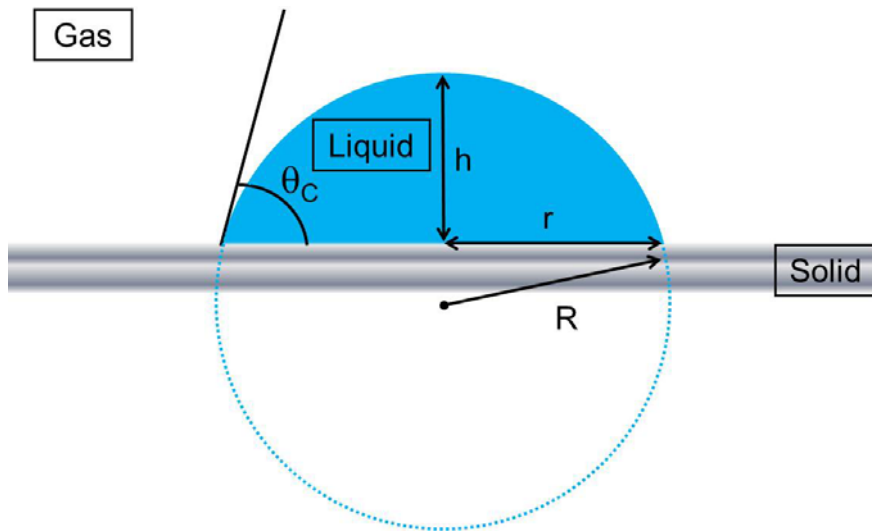


Fig.2-28 Schematic description of $\theta/2$ method to determine a contact angle

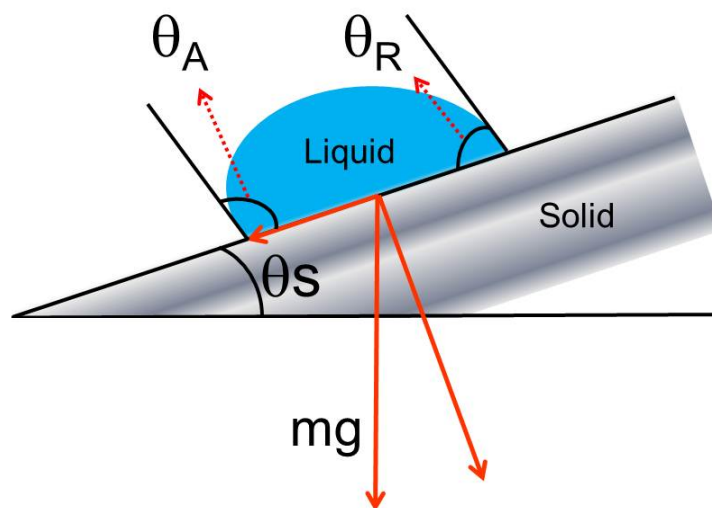


Fig.2-29 Schematic description of sliding angle, θ_s , advancing angle, θ_A and receding angle, θ_R

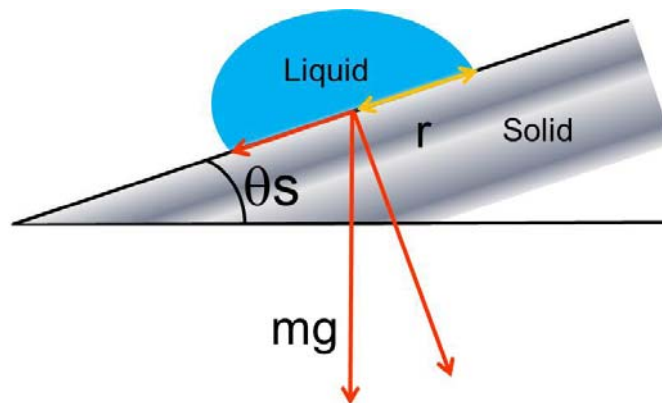


Fig.2-30 Schematic description of sliding angle measurement

2.6 温度分布計測の発光の原理

本研究にて過冷却水の温度分布計測を試みる場合、温度感度を有する発光分子 (Luminescent Molecules) に着目し、これを温度分布計測法の要素として用いた(第4章参照)。発光分子は医学、生物学、航空宇宙工学等様々な分野で可視化、特性の評価に利用されている。これは特定の波長を有する光エネルギーを吸収し、その吸収波長より長波長の光を発する特徴を持つ化学物質である(Fig.2-31)。またその光化学反応の過程は、ヤブロンスキーダイアグラム(Jablonski (Energy-Level) Diagram)を用いて説明することができる(Fig.2-32)⁽⁷¹⁾⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾。



Fig.2-31 Luminescent dye solutions and their luminescent photographs

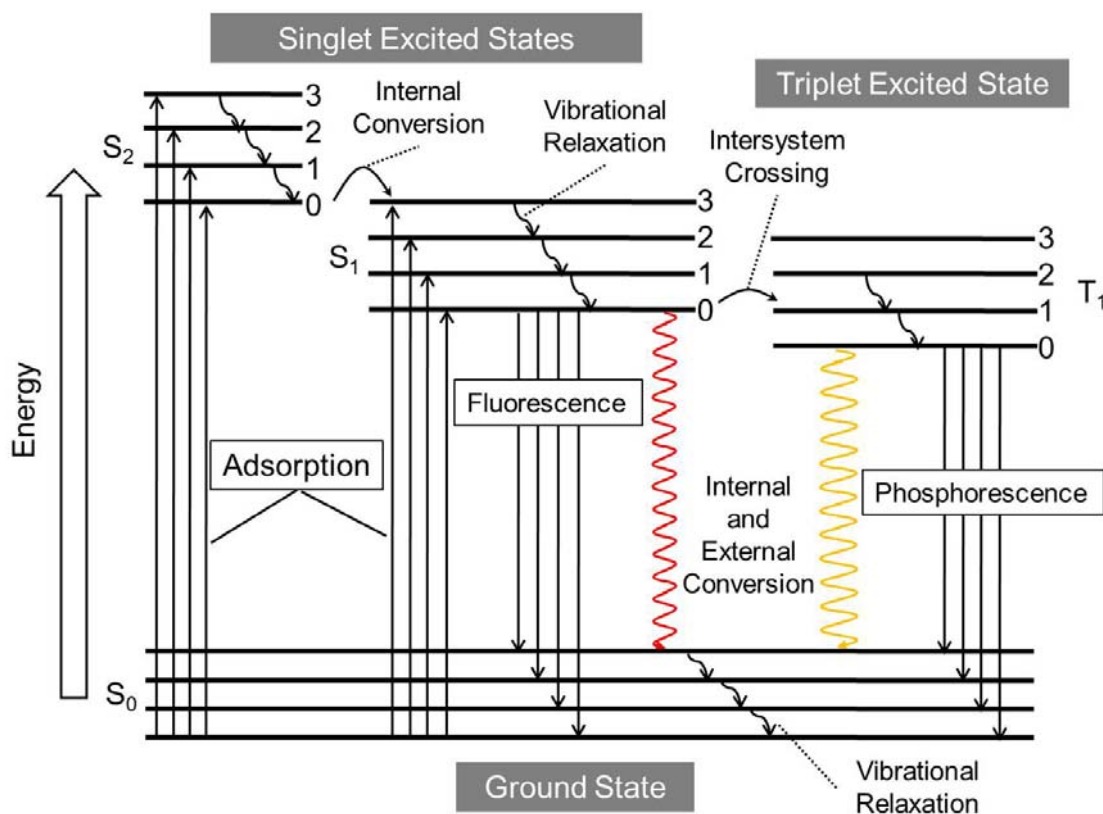


Fig.2-32 Jablonski energy-level diagram ⁽⁷¹⁾⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾

発光分子は、ヤブロンスキーダイアグラムに示す最低エネルギー準位の基底状態(Ground State)(S_0)にあり、光エネルギーを吸収すると高いエネルギー状態(Excited State)に遷移する。励起状態には、電子のスピン状態の異なる一重項状態(Singlet State, S_2, S_1)と三重項状態(Triplet State, T_1)に分けられる。各エネルギーの低い順に $S_1, S_2, S_3, \dots / T_1, T_2, T_3, \dots$ のように表し、それぞれの状態の振動エネルギーの準位の違いを $0, 1, 2, 3, \dots$ と表す。以下にこのダイアグラムの光化学反応の過程を示す。

光エネルギーの光吸収により S_2 等の高振動準位に励起され、周りにある他の振動をもつ発光分子、媒質、溶媒等の分子に振動エネルギーが奪われ、励起状態の振動エネルギー準位 0 点まで落ちる。これを振動緩和(Vibrational Relaxation)という。高い励起状態である S_2, T_2 以上の振動エネルギー準位 0 点から、スピン多重度が同じ電子励起状態で最低励起状態(S_1, T_1)の高振動準位に移動する。この過程を内部転換(Internal Conversion)という。その後同様に、発光分子は最低励起状態の S_1 の振動エネルギー準位 0 点まで振動緩和する。その後同様に、 S_1 の振動エネルギー準位 0 点から内部転換によって S_0 の高振動準位に移り、その後振動緩和し S_0 の振動エネルギー準位 0 点に至る。

この内部変換と振動緩和を含めた過程を無放射失活(Radiationless Deactivation)と呼ぶ。これと競合して、 S_1 の振動エネルギー準位 0 点から光を放出して基底状態に飛び移る過程が存在し、これを放射遷移(Radiative Transition)と呼び、励起の一重項状態から放出される光を蛍光(Fluorescence)と呼ぶ。

S_1 からは、さらに項間交差(Intersystem Crossing)と呼ばれる T_1 等の三重項状態の高振動エネルギー準位に同エネルギーで移る過程が起る場合がある。その場合 S_1 と同様に無放射失活と放射遷移が起り、この励起の三重項状態から放射される光を燐光(Phosphorescence)と呼ぶ。これら蛍光と燐光を総称してルミネッセンス(Luminescence)と呼ぶ。これらの過程をモデル式により示す。⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾

分子のエネルギー状態を L とすると、発光分子は励起光の光エネルギーを吸収し、基底状態の L_0 からよりエネルギー準位の高い励起状態の L^* へと励起される (h はプランク定数、 λ は励起光源の波長である。) 式(2.6.1)。

$$L_0 + \frac{h}{\lambda} \rightarrow L^* \quad (2.6.1)$$

励起状態の L^* は、放射過程 (発光) もしくは無放射過程 (無放射失活) によって、基底状態 L_0 へ至る。放射過程では、発光は h/λ_1 のエネルギーを放出する (k_r は放射過程の反応速度定数、 λ_1 は発光の波長である。) 式(2.6.2)。

$$L^* \xrightarrow{k_r} L_0 + \frac{h}{\lambda_1} \quad (2.6.2)$$

Fig.2-32 にあるように基底一重項状態のエネルギー準位を S_0 、その連続する励起一重項状態を S_1 、 S_2 とする。スピン状態の異なる励起三重項状態のエネルギー準位を T_1 とする。通常、分子のエネルギー準位は一重項状態 S_0 にある。最低励起三重項状態 T_1 のエネルギー準位はそれに対応する最低励起一重項状態の S_1 よりエネルギー準位は低くなる。ここで、等しい多重度の二つの状態間での放射過程は式(2.6.3)となり、その発光を蛍光と呼ぶ。 (λ_f は蛍光の波長である。) また異なる多重度の二つの状態間での放射過程は、式(2.6.4)となりその発光を燐光と呼ぶ (λ_p は燐光の波長である。)。

$$S_1 \rightarrow S_0 + \frac{h}{\lambda_f} \quad (2.6.3)$$

$$T_1 \rightarrow T_0 + \frac{h}{\lambda_p} \quad (2.6.4)$$

最低励起三重項状態 T_1 は S_1 から無放射遷移で項間交差する ($S_1 \rightarrow T_1$)。燐光は禁制遷移なので、発光寿命は蛍光の発光寿命よりも一般的に長い。放射過程は式 (2.6.2) によって表されたが、無放射過程では励起状態 L^* から基底状態 L_0 への変化で熱を放出する (k_{nr} は無放射

失活の複合効果に対する反応速度定数である。)式(2.6.5)。



ここで発光分子周りの温度が高くなると失活速度が上がり、励起状態 L^* からの放射過程が減少する。このように無放射失活の反応速度定数 k_{nr} は、温度に依存する。

ここで L_0 は基底状態での色素濃度であり、 $(k_r + k_{nr})$ は励起における反応速度定数である。励起光の強度が時間的に変化しない定常状態では式(2.6.6)となり、さらに消光剤がないものと仮定すると、励起速度は式(2.6.7)となる。 $(I_a$ は、吸収(励起)強度を示す。)

$$\frac{d[L^*]}{dt} = 0 \quad (2.6.6)$$

$$I_a = (k_r + k_{nr})[L^*] \quad (2.6.7)$$

励起状態での発光分子量は、ルミネッセンスの量子収量によって表され式(2.6.8)となる。

$$\Phi = (\text{Rate of Luminescence}) / (\text{Rate of Excitation}) \quad (2.6.8)$$

発光に対する量子収量 Φ は、励起状態にある発光分子 f 濃度 L^* から式(2.6.9)となる。ここで I は発光強度を示す。

$$\Phi = \frac{k_r[L^*]}{I_a} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{I}{I_a} \quad (2.6.9)$$

無放射失活の反応速度定数 k_{nr} は熱に依存しない項 k_0 と、項間交差等により熱的に活性化されるような熱に依存する項 k_l の和で表される。熱に依存する k_l はアレニウス(Arrhenius)の関係(2.6.10)⁽⁷⁴⁾を持つと仮定すると、 k_{nr} は式(2.6.11)となる(C は定数、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。)⁽⁷¹⁾⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾⁽⁷⁴⁾。

$$k_l = C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.6.10)$$

$$k_{nr} = k_0 + C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.6.11)$$

式(2.6.9)と式(2.6.11)から k_{nr} を消去すると、式(2.6.12)となる。($I(0)$ は、 $T=0$ の時の発光強度となる。)

$$\frac{I_a}{I(T)} - \frac{I_a}{I(0)} = Ck_L^{-1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.6.12)$$

さらに既知の温度 T_{ref} における発光強度 I_{ref} を用いて吸収(励起)強度 I_a が消去され、式(2.6.13)となる。

$$\ln \frac{I(T)[I(0) - I(T_{ref})]}{I(T_{ref})[I(0) - I(T)]} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (2.6.13)$$

室温近傍の温度範囲では T は T_{ref} と近い値をとり、 $[I(0) - I(T_{ref})] / [I(0) - I(T)]$ を1と近似できる。よって式(2.6.13)は式(2.6.14)に単純化できる。

$$\ln \frac{I(T)}{I(T_{ref})} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (2.6.14)$$

理論上は、式(2.6.14)から縦軸に発光強度比の対数、横軸に温度の逆比をとったアレニウスプロット(Arrhenius Plot)は直線となり、傾き E/R を得る。実際は発光分子によっては、簡単なアレニウスの関係に合わないものもある。その場合発光強度と温度の関係式は、式(2.6.15)で表される。実験式 $f(T/T_{ref})$ は、温度範囲の実験データを多項式、指数関数などで近似して求めることができる。

$$\frac{I(T)}{I(T_{ref})} = f(T/T_{ref}) \quad (2.6.15)$$

2.7 過冷却水の凍結の原理

2.7.1 氷の構造と生成

着氷物である氷の構造や生成は、結晶学、雪氷学により研究されている。水分子(H_2O)は二個の水素原子が一個の酸素原子と供給結合したものであり、O-H結合間の角度は $104^\circ30'$ である(Fig.2-36)。この水分子が集合して結晶(氷)をつくる。この構造は Fig.2-37(a)で表される(白の球を酸素原子、黒の球を水素原子とする。)。ある酸素原子は近傍にある他の四個の酸素によって正四面体的に囲まれており、その間は水素結合で結ばれている(Fig.2-37(b))⁽⁷⁹⁾。

Fig.2-37(a)の構造を c 軸の矢印から眺めると、酸素の原子の配列は六方対称性を持っている。通常観測される氷や雪は、このような六方晶(Hexagonal)を持つ六角柱のものであり、底面(ベーサル面)とプリズム面で構成されている。これが成長していくと樹枝状結晶が得られる (Fig.2-38)⁽⁶⁾⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾⁽⁸²⁾。

過冷却水中での氷の生成は融液成長と呼ばれ、Fig.2-38(a)から Fig.2-38(e)の過程を得る。過冷却水中にある氷の基となる氷晶核(氷核とも呼ぶ)から(a)、氷の円の径が小さいうちは円形のまま成長するが(b)(c)、次第に固液界面が不安定になり固液界面で凸凹が生まれ(d)、六方対称性を形成し(e)、その先端ではやがて凸部分から枝分かれし樹枝状結晶となっていく(f)。

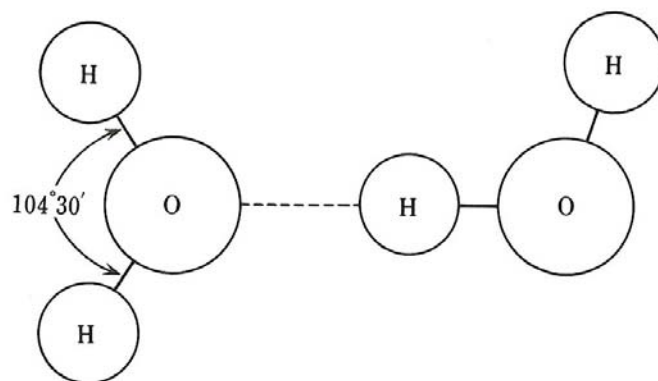


Fig.2-36 Hydrogen bonding of a water molecule ⁽⁷⁹⁾

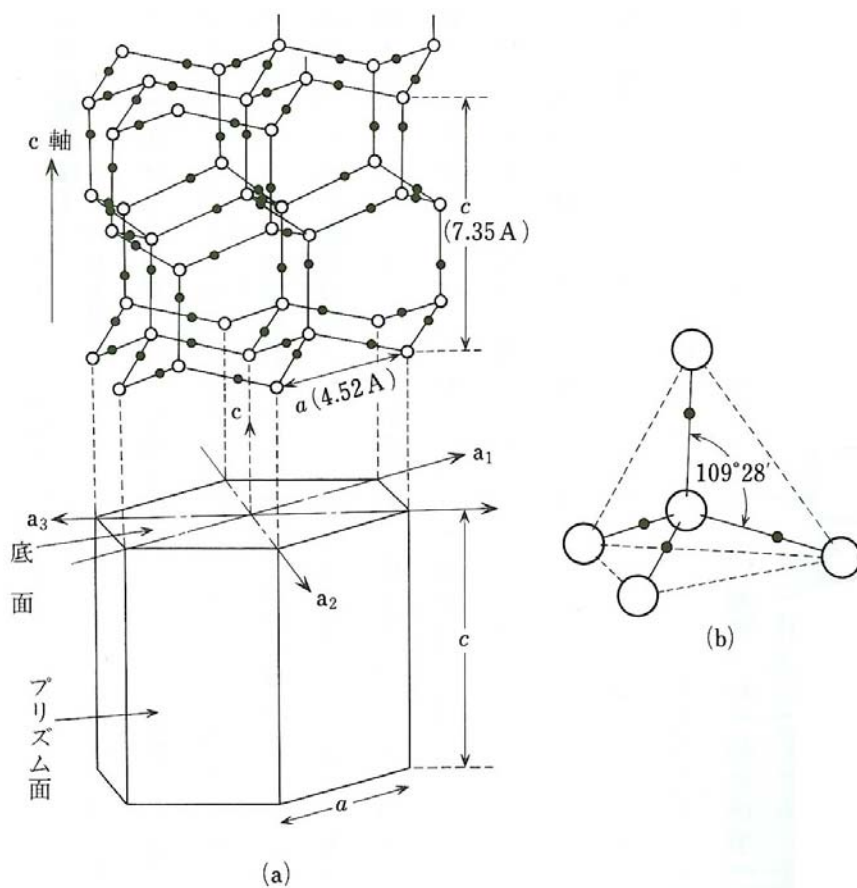


Fig.2-37 Ice structure ⁽⁷⁹⁾

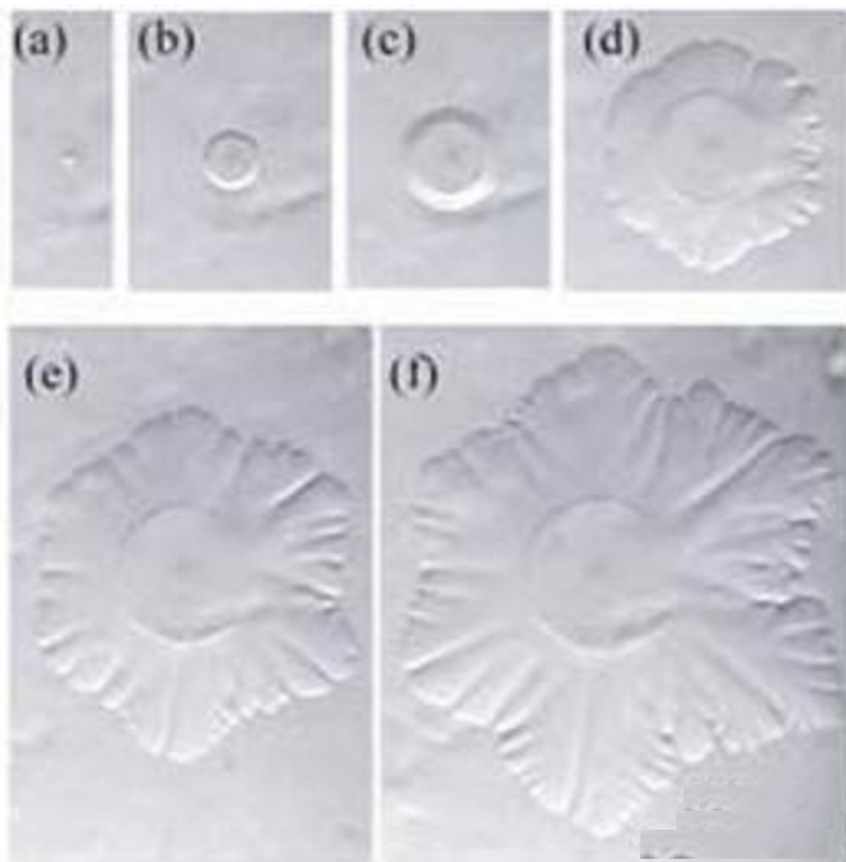


Fig.2-38 Ice growth process ⁽⁸²⁾

2.7.2 過冷却水の相転移

過冷却水中の氷成長は、結晶学・雪氷学により研究が行われている。しかし着氷現象における過冷却水滴の凍結現象は、具体的には解明されていない。着氷のおおよその概要は、過冷却水滴が固体表面に衝突後、そこが核となり過冷却水滴が相転移を開始し(過冷却解消)凍結する。また、その時過冷却水滴の過冷却した熱エネルギー分が、氷を形成する為の熱エネルギーとして使われることが知られている。

液体から固体、固体から液体の相転移時、つまり一つの系に、液相(L)、固相(S)が共存する(潜熱の状態)場合、ある温度、圧力下で熱力学的に安定な状態は、次のギブズエネルギー式(式(2.7.1))で定義される。 E はエネルギー、 T は絶対温度、 S はエントロピーである。(式(2.7.1)の右辺第一項には、 E ではなく E に圧力 P と体積 V の積を加えたエンタルピー H を用いるが、本研究では、 H と E の差は無視しても問題ないとした。)またこの式は、ヘルムホルツエネルギーとも呼ばれ、最少の状態では、温度、体積一定の条件下で安定である。温度が非常に低いと秩序のある結晶構造となり、温度が非常に高いと式(2.7.1)第二項が効くので、エントロピーが大きい液体状態となる。また中間の温度(融点) T_0 では、液相と固相の自由エネルギーが等しくなり、二相が安定して共存する。

圧力と温度が一定の状態では二相(固相と液相)が共存する(潜熱の状態)場合、液相の原子数 N が一個増加した時の液相の自由エネルギー G_L の変化量である化学ポテンシャル μ_L が、固相の原子数が一個増加した時の固相の自由エネルギー G_S の変化量である化学ポテンシャル μ_S と等しくなる。この化学ポテンシャルの差 $d\mu$ が相転移を起こす駆動力となる(式(2.7.2))。

過冷却水の場合、液相の温度 T が潜熱状態(融点) T_0 より低い。本来潜熱状態の際に、液相から固相に相転移する為に使われる化学ポテンシャル μ_L が使われずそのまま蓄積された状態となる為、液相の化学ポテンシャルは、固相の化学ポテンシャルよりも高い。液相から固相の相転移時(過冷却解消時)の系全体の一個分の自由エネルギーは、 $d\mu$ 減少し(式(2.7.3))、化学ポテンシャルのより低い固相となる結晶になるため、結晶成長が起る。過冷却状態か

らの過冷却解消後の結晶成長は、過冷却温度が結晶成長の為の熱力学的駆動力となり、結晶成長に大きく寄与している⁽²¹⁽⁴⁰⁾⁾⁽⁷⁹⁾。

$$G = E - TS \quad (2.7.1)$$

$$\mu_L = \left(\frac{\partial G_L}{\partial N} \right)_{P,T} \quad \mu_S = \left(\frac{\partial G_S}{\partial N} \right)_{P,T} \quad (2.7.2)$$

$$d\mu = \mu_L - \mu_S \quad (2.7.3)$$

この過冷却解消現象は熱力学的不安定とされている。第一に不安定な過冷却水滴中に、安定相である結晶核がいつ表れるかという核生成の問題や、第二にその過程を経た後、どれくらいの速さで結晶が成長するかという成長機構の問題がある。結晶成長を支配する律速過程には、(1)過冷却水滴と結晶の界面で原子や分子が結晶相に取り込まれていく過程(界面成長カイネティクス)、(2)過冷却水滴から界面への原子や分子の補給(拡散)過程、(3)界面で発生する結晶化の潜熱の排除過程があり、その成長条件等は、非常に複雑であり未だよく解明されていない⁽⁷⁹⁾。

実験では、W. B. Hillig ら⁽⁸³⁾が過冷却水中の過冷却度 ΔT (過冷却された温度)と氷成長速度 V (cm/sec)の関係式(2.7.4)を導いた。これより過冷却水の凍結速度は、過冷却温度が低いほど(過冷却度が高いほど)速くなる傾向であることがわかった⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾。しかし、C. S. Lindenmeyer ら⁽⁸⁶⁾が過冷却水が接触している固体の特性(熱拡散係数等)により、その速度が異なることを述べている。このことから、過冷却水からの凍結速度は過冷却度だけによらないことが知られている。

$$V = (0.158 \pm 0.009) \Delta T^{1.69 \pm 0.03} \quad (2.7.4)$$

第 3 章

機能性分子を用いた着氷防止コーティングと 評価法

着氷防止コーティングは、防氷・除氷したい箇所にスプレー等でコーティングすることが可能であり、機械的システムの構築、設置、維持等を必要とせず、コストを削減できるものと考えられる。

一般に、水の弾き具合は接触角が 90° より大きいことを疎水性と呼び、 90° より小さいことを親水性と呼んでいる(Fig.3-1) ⁽⁵⁷⁾⁻⁽⁵⁹⁾。現在、疎水性(水を弾く性質)を持つコーティングは、多く市販されている。また、着氷防止を謳っているコーティングとして、世界ではアメリカの Nusil Corporation がシリコンを用いた着氷防止コーティングを研究・開発しているが、まだ航空機への適用には至っていない。また日本においては、NTT アドバンステクノロジー株式会社の Hirec と呼ばれるコーティングが、アンテナ、電線の雨の膜や雪や氷の付着による電波妨害等を防ぐために開発されたのみである。これらコーティングの評価は、主に接触角計測、氷の付着力、氷の付着量を計測し、これを除去する効果(除氷)を検証している ⁽⁸⁷⁾。

これらのコーティングは、ほぼ滑面である。そこで本章では、2.5.3 項の疎水型カッシー・バクスターの界面構造をより強調、粗くし、液滴とコーティングの接触をより少なくした着氷防止コーティングを開発した。これにより着氷する前の過冷却水を弾き、それを成長させない又は、遅らせること(防氷)を目標とした。

疎水性材料は、炭素と水素で構成された炭化水素基、また、炭素とケイ素等で構成されたシリコン、炭素とフッ素で構成されたトリフルオロメチル基等を持つものがある。これより、本コーティングでは臨界表面張力が小さいポリテトラフルオロエチレン

(Poly(tetrafluoroethylene): PTFE)を用いた。液滴との接触面積を小さくする超疎水性を生み出す為、界面構造においては、より特殊なフラクタルの表面構造を作成することにより接触角 170° を生み出すことが可能となる⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾。しかしながらこの表面構造は特殊な処理が施されており、脆く、コーティングすることができない。よって本研究では、液滴の接触面積が小さくなるように、素材は球に近い粒子を用いた(3.1節)。また、PTFEを基板に付着させるため、疎水性を持つシリコンを用いた。また、コーティングの大半を占める分散剤を環境負荷低減の目的で、危険物ではないメチルノナフルオロイソブチルエーテルを主成分としたものを選択した。

また今までコーティングの評価と理論は、温度による評価はされていなかった。本研究では、着氷前の過冷却水滴の温度によるコーティングとの影響を調べるため、温度依存性のモデルを構築した。それを基に市販のコーティングを含め、各温度での低温における接触角評価とそれだけでなく転落角(水滴除能力)の評価を行った。その後、その評価を基にコーティングを選別し、風速の小さい場合(地上 We 数約 33 ~ 118)の着氷量試験を行い、最終目標となる風速が大きい場合(航空機離着陸の上昇降下時 We 数約 950)の着氷量を計測し、その効果を検証した。

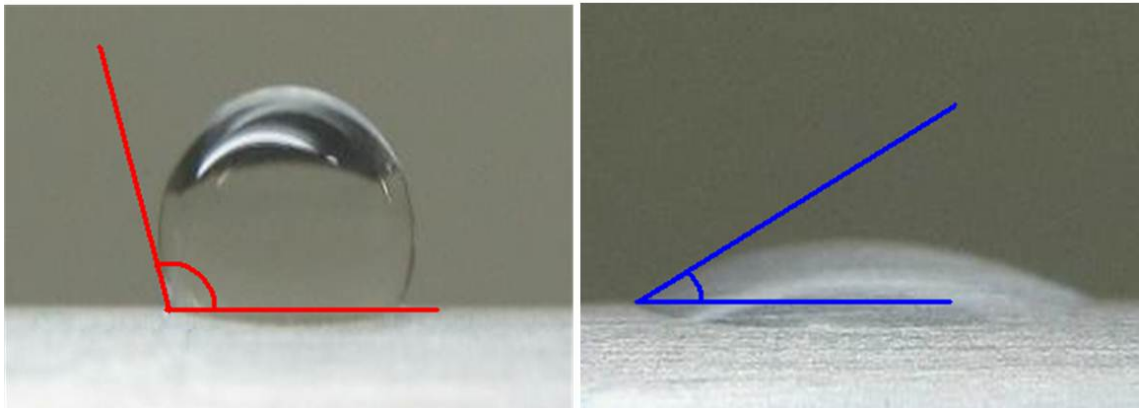


Fig.3-1 Hydrophobic surface (left) and hydrophilic surface (right) showing the difference in contact angles

3.1 新着氷防止コーティングの作成

2.5 節の濡れ・付着の原理と評価より、水滴が接触するコーティング表面(固体表面)の界面エネルギーが小さいものである疎水性材料が、コーティングを作成する条件となる。コーティングは、(1)樹脂(コーティングの性能を左右する成分)、(2)硬化剤(樹脂と反応してコーティングを強靱にする成分)、(3)溶剤(樹脂、硬化剤を溶かし、均一なコーティングにする成分)の大きく3つの構成要素(コーティングの性能を向上する為、顔料、添加剤を添加する場合がある。)⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾を持つ。これより、2.5 節の濡れ・付着の原理を基に以下の各構成要素を用いた。

(1) 樹脂(コーティングの性能を左右する成分)

固体で界面エネルギーの小さな物質としては、疎水性、撥油性を持つフッ素樹脂が上げられる。これは、フッ素を含むオレフィンを重合して出来た合成樹脂のことである。その中でも、テトラフルオロエチレン(C_2F_4)の重合体であるポリテトラフルオロエチレン(Poly(tetrafluoroethylene): PTFE)(Fig.3-2,3)は、テフロンとしても知られており、これは、耐熱性、耐薬品性、耐候性、吸水率 0%等の特徴を持ち、また、臨界面エネルギー(臨界面張力)は、 $\gamma_c=18.5(mN/m)$ を持つ(2.5.4 項)。

現在、臨界面エネルギーが評価された固体の中で、PTFE 等のフッ素系樹脂の界面エネルギーが最も小さいとされており、かつ人体・環境に無害であるため、PTFE を材料として選別した。さらに、2.5.3 項(2)の疎水性をより高める疎水型のカッシー・バクスター(固相と気相の凸凹)構造を作成する為、PTFE 粒子を用いた。本コーティングでは、主に Alfa Aesar(Alfa Johnson Matthey Company)の PTFE 粒子(粒子径 $\phi 6-10\mu m$)を用いた。また、表面組織依存性試験においてのみ、関東化学株式会社の PTFE 粒子(平均粒子径(Mean Particle Diameter) $\phi 5,10,20\mu m$)、Sigma-Aldrich Co. LLC の PTFE 粒子(平均粒子径 $\phi 1\mu m$)を用いた。



Fig.3-2 Photograph of PTFE particles (particle diameter ϕ 6-10 μ m)

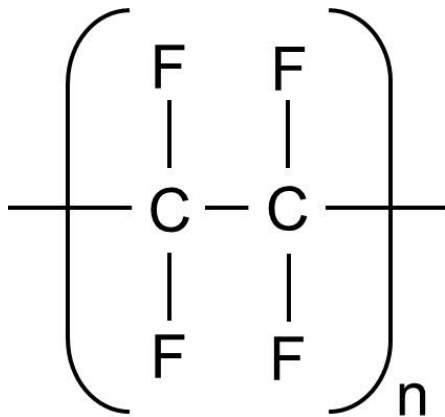


Fig.3-3 Chemical structure of PTFE

(2) 硬化剤(樹脂と反応してコーティングを強靱にする成分)

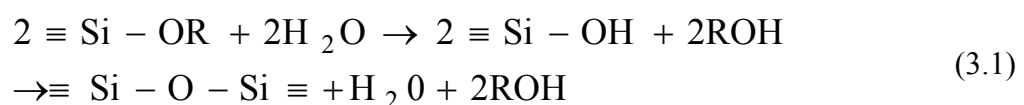
樹脂をコーティングする基板(本研究ではアルミ合金 A5052 を使用)に固着させる硬化剤(バインダー)として、シリコーンアルコキシオリゴマー(Silicone Alkoxy Oligomer)を用いた。アルコキシオリゴマーは、分子末端がアルコキシシリル基($\equiv\text{Si-OR}$)で封鎖されたレジン(分岐度の高い3次元ポリマーからなるもの)を総称して呼ばれる⁽⁹⁰⁾⁽⁹⁴⁾。

コーティングの硬化剤は、一般に人体に危険な有機溶剤を必要とするものが多い。しかしこの材料は、基本的に有効成分 100%であり、密閉した容器で保存していると非常に安定な液体として存在する。空気中の水分(湿気)によって初めてアルコキシ基が加水分解して架橋反応し、硬化するので、コーティングには有効な硬化剤である⁽⁹¹⁾。

航空機のコーティングの品質基準は、鉛筆高度の品質要求が HB 以上で、かつ機体に焼き付けができない為常温硬化型コーティングでなければならない。他にも様々な品質要求があるが、品質評価の試験設備を持ち合わせていない為、品質評価試験の可能な鉛筆硬度の基準を最低でも満たすものを用いた⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾。

これら多数あるシリコーンの中で、鉛筆高度 5H で、かつタックフリー時間(指触乾燥時間と呼ばれ、指先で触れてコーティングが付着しなくなるまで時間のこと。) 5~10 分で硬化する、信越化学工業株式会社の X40-2327 を用いた。その基本的な単位構造は Fig.3-4 であるが、具体的な組成については社外秘であった。X40-2327 は、式(3.1)の架橋機構を持つ(R はアルキル基であり、本硬化剤ではメチル基(CH_3 -)である。)。

品質評価の試験設備の問題もあり他の品質評価試験を行えないが、信越化学工業株式会社によるとこのシリコーンは耐油、耐候、耐液、防汚に優れていると記載があり、航空機のコーティング性能の規格をほぼ満たすものと考えられる。



(3) 溶剤・分散剤(樹脂・硬化剤を溶かし均一な膜にする成分)

現在 PTFE を溶かす溶剤は存在しないので、コーティングを均一にするという点で分散剤を使用した。フッ素基を持つメチルノナフルオロブチルエーテル(Methyl Nonafluorobutyl Ether) $C_5H_3F_9O$ (40%)、メチルノナフルオロイソブチルエーテル(Methyl Nonafluoroisobutyl Ether) $C_5H_3F_9O$ (60%)を成分とした住友スリーエム株式会社の HFE-7100 を、分散剤として用いた (Fig.4-6) 。溶剤・分散剤はコーティング溶液の構成要素の大半を占める部分で、コーティングに速乾性を持たせる為、通常は揮発性の高い危険物の有機溶媒(トルエン等)が用いられている。本研究で使用する分散剤は無毒・引火点がない為、危険物ではなくかつ揮発性が高い。またオゾン破壊係数がゼロで、地球温暖化係数が低いことからこれを用いた。

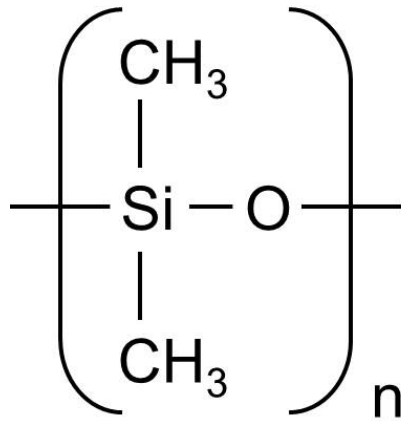


Fig.3-4 Chemical structure of silicone (X40-2327)

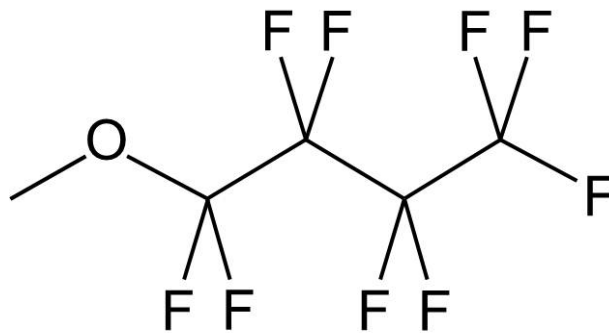


Fig.3-5 Chemical structure of methyl-nonafluorobutyl-ether (HFE-7100)

(1)~(3)の構成要素を基に、新着氷防止コーティング(Jaxa Coating)を作成した。最適の分量の基準割合は、樹脂(PTFE 粒子径 ϕ 6-10 μ m) (比重 2.17g/cm³) 0.5g と、硬化剤(X-40-2327)(比重 0.95g/ml) 648 μ l と、分散剤(HFE-7100)(比重 1.5g/ml) 5ml とし、この比でコーティングを作成した(Fig.3-6)。この新着氷防止コーティングの特徴は、今までの疎水剤などに比べ、1液型コーティングとしてコーティング表面を強靱につくることができた。それと同時に速乾性を合わせ持つ(約 5-10 分)ことが可能となった。また有機溶剤を必要とせず、オゾン破壊係数がゼロで地球温暖化係数が低く、人体にも環境にも負荷の少ないコーティングとなった。

これをスプレーガン(W101, アネスト岩田株式会社)により、アルミ基板(A5052)にコーティングしたサンプルを Fig.3-6 に、それに水滴 20 μ l を滴下した様子を Fig.3-7 に、その模式図を Fig.3-8 に示す。コーティングは超撥水性(約 150°)を示し、水を弾いている様子を見ることができた。電子顕微鏡(S-4700, 株式会社日立ハイテクフィールドイジング)(Fig.3-9)による Jaxa Coating 表面の画像を Fig.3-10(PTFE 粒子径 ϕ 6-10 μ m)、Fig.3-11(ϕ 20 μ m)、Fig.3-12(ϕ 10 μ m)、Fig.3-13(ϕ 5 μ m)、Fig.3-14(ϕ 1 μ m))に示す。PTFE 粒子が、シリコンにより基板に付着し、表面に凸凹を形成している様子を見ることができた。

今後の研究応用として、この塗料における過冷却水滴の衝突後の表面温度計測も行っていきたいと考えている為、感温・感圧等の機能を持つ発光分子を付与した「超撥水性面発光センサー」⁽⁹⁵⁾も作成した(Fig.3-15)。これらの Jaxa Coating の成果内容については、2012年に特許出願(特願 2012-142467)を行った。

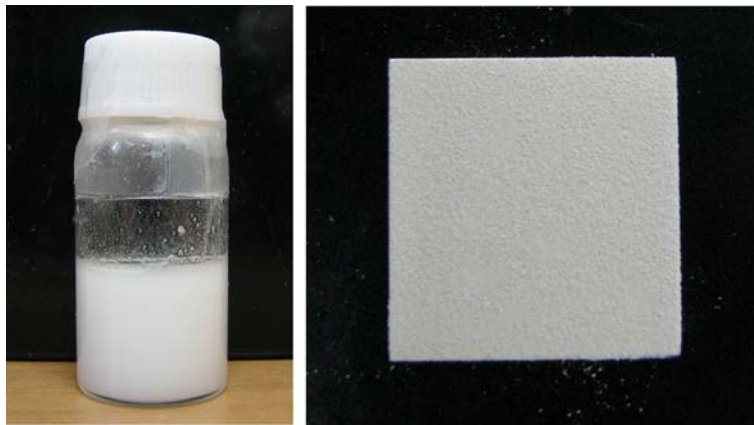


Fig.3-6 Photograph of Jaxa Coating (left), Jaxa Coating on aluminum surface (right)

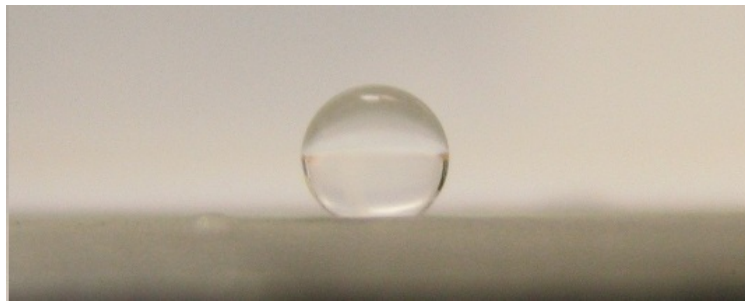


Fig.3-7 Photograph of a water droplet on Jaxa Coating

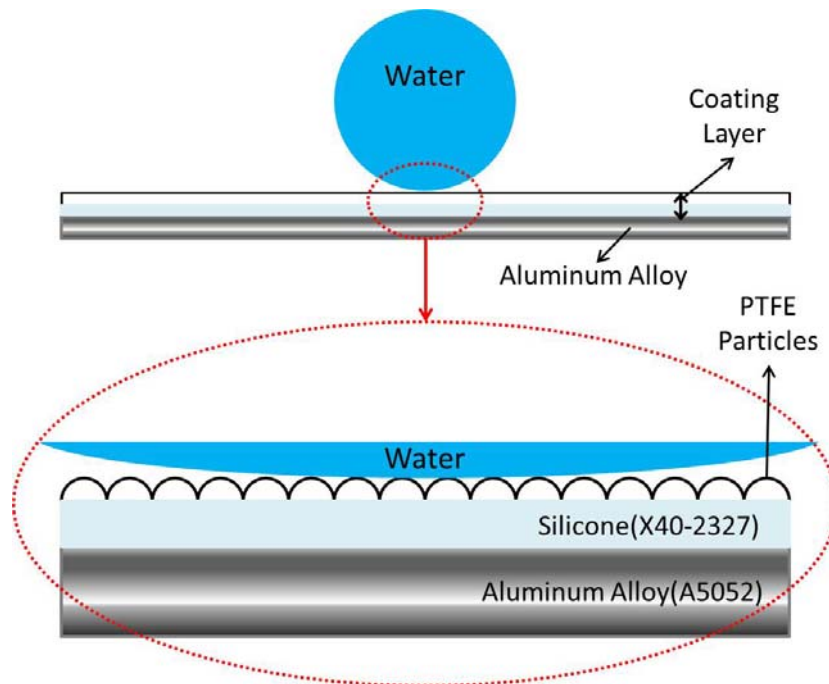


Fig 3-8 Schematic of a water droplet on Jaxa Coating surface



Fig.3-9 Photograph of a scanning electron microscope (SEM) S-4700 (Hitachi High-Technologies Corporation)

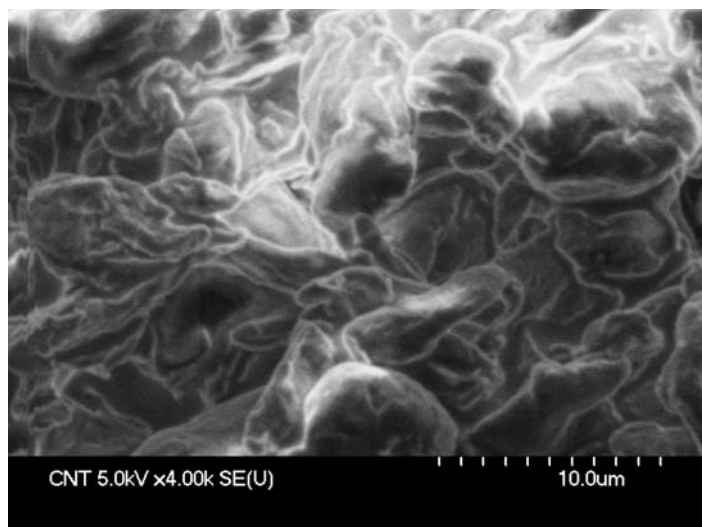
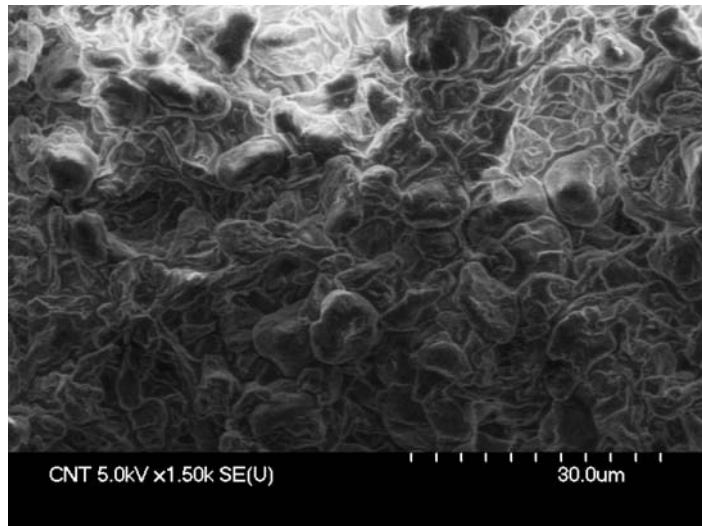
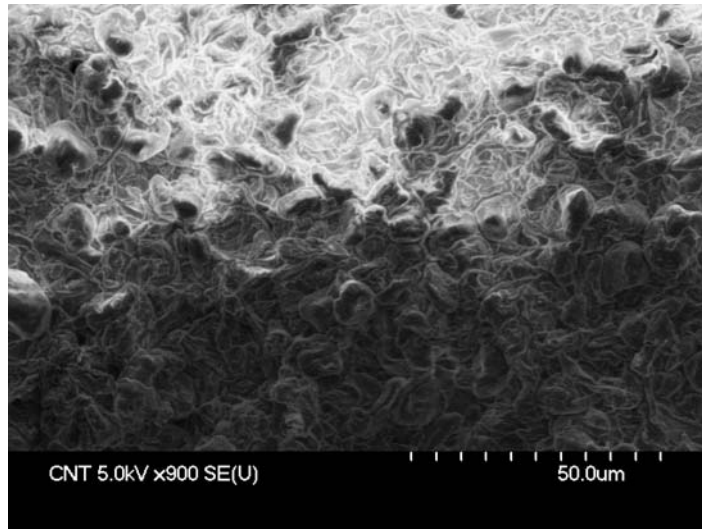


Fig.3-10 SEM images of Jaxa Coating surfaces (PTFE particle diameter ϕ 6-10 μ m)

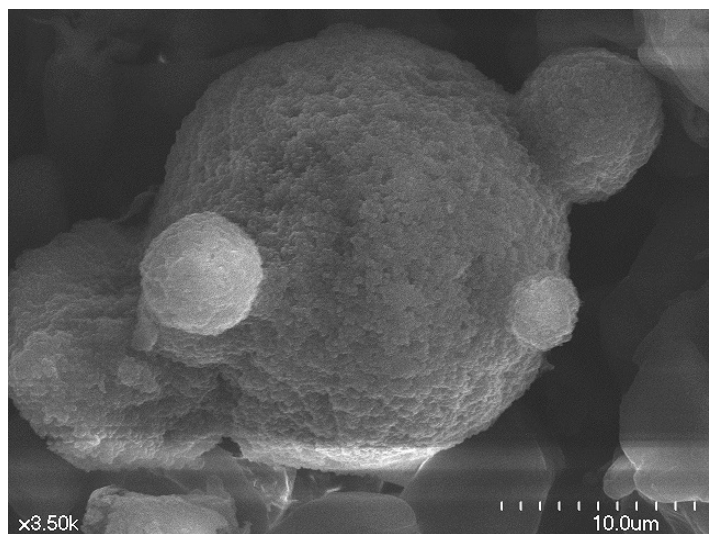
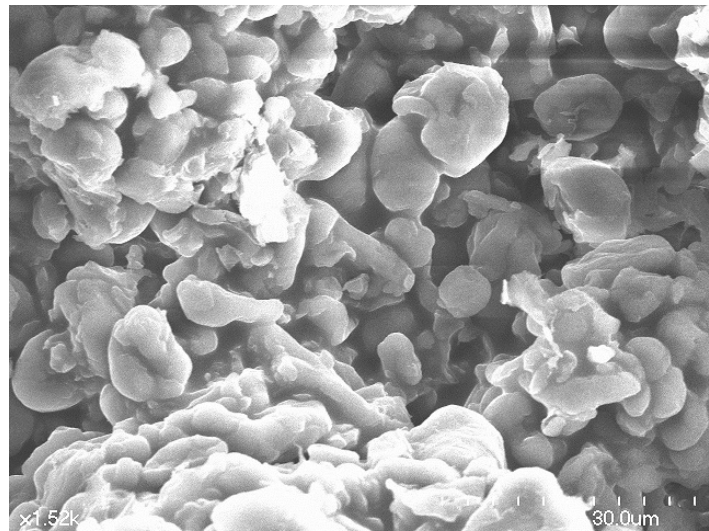
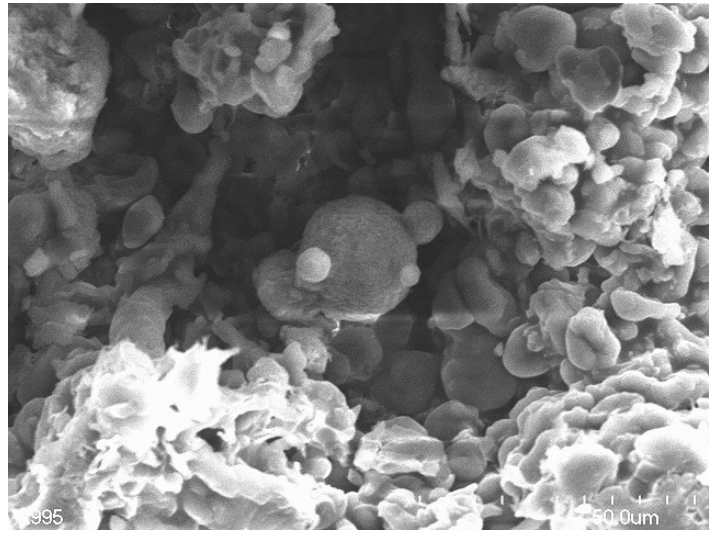


Fig.3-11 SEM images of Jaxa Coating surfaces (PTFE mean particle diameter ϕ 20 μ m)

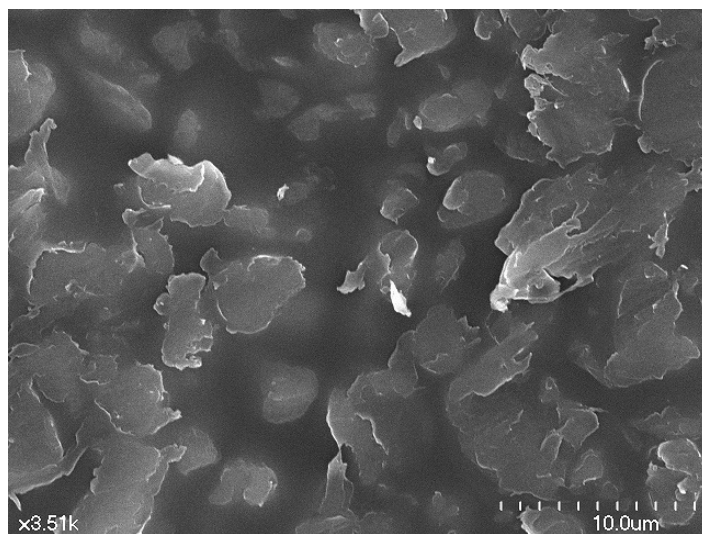
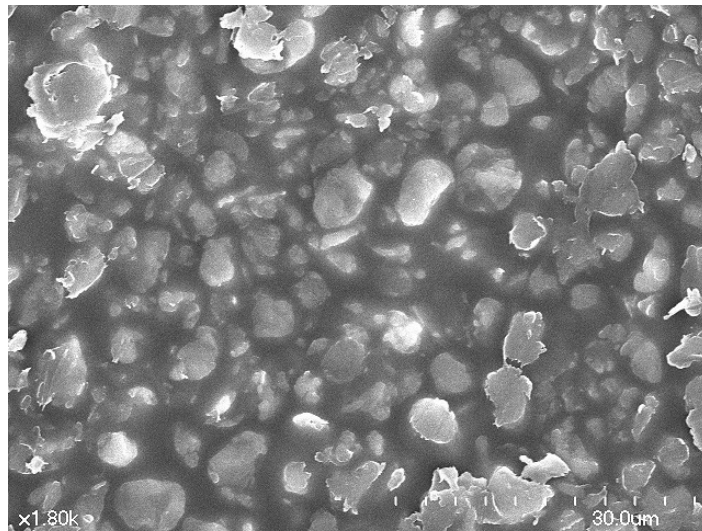
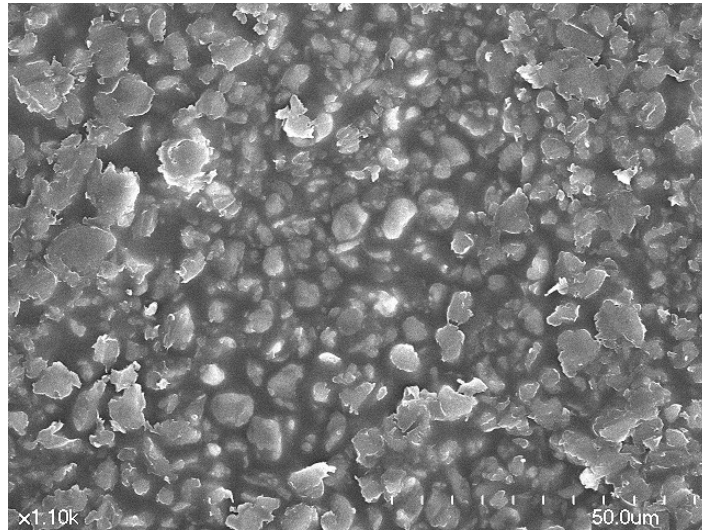


Fig.3-12 SEM images of Jaxa Coating surfaces (PTFE mean particle diameter $\phi 10\mu m$)

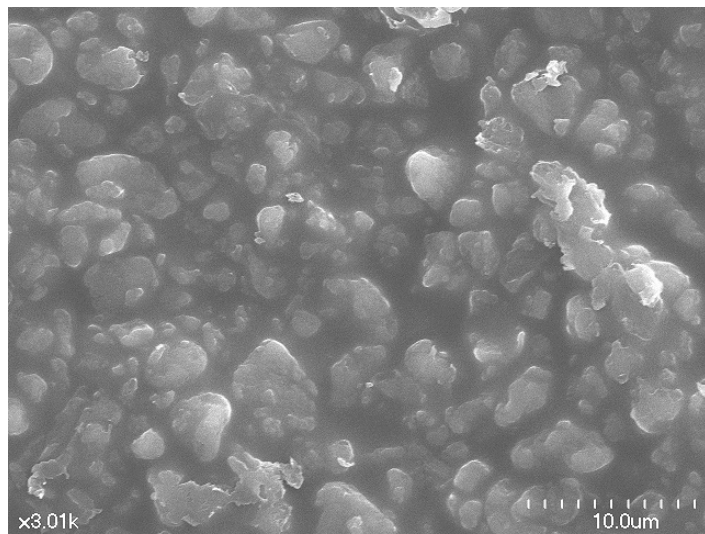
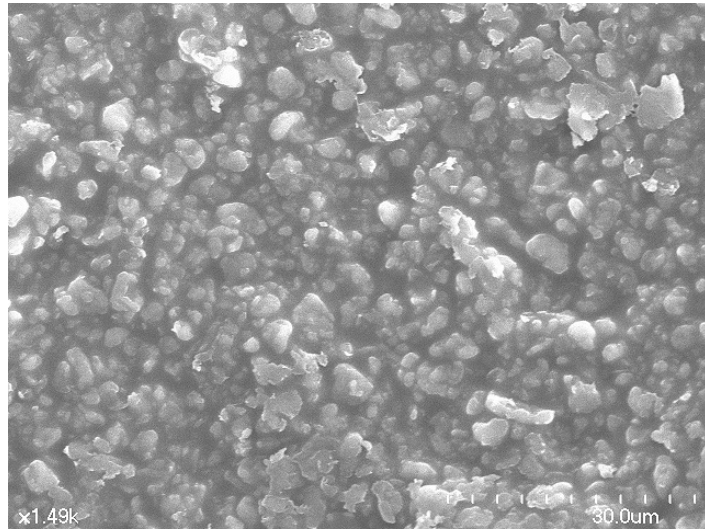
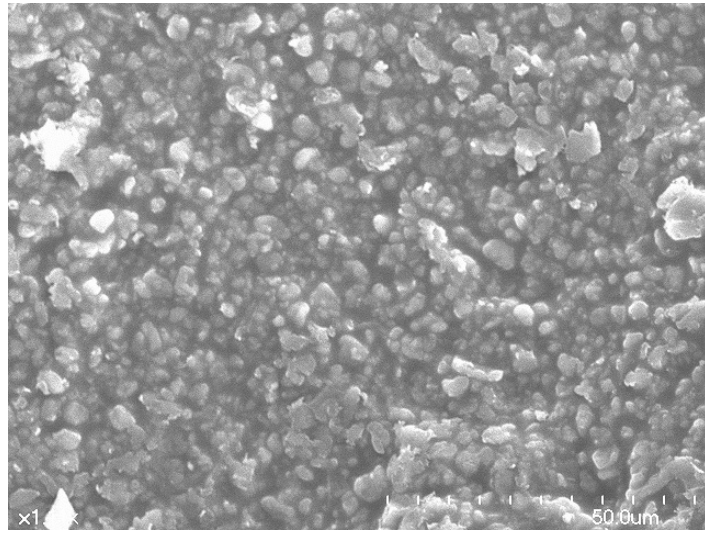


Fig.3-13 SEM images of Jaxa Coating surfaces (PTFE mean particle diameter ϕ 5 μ m)

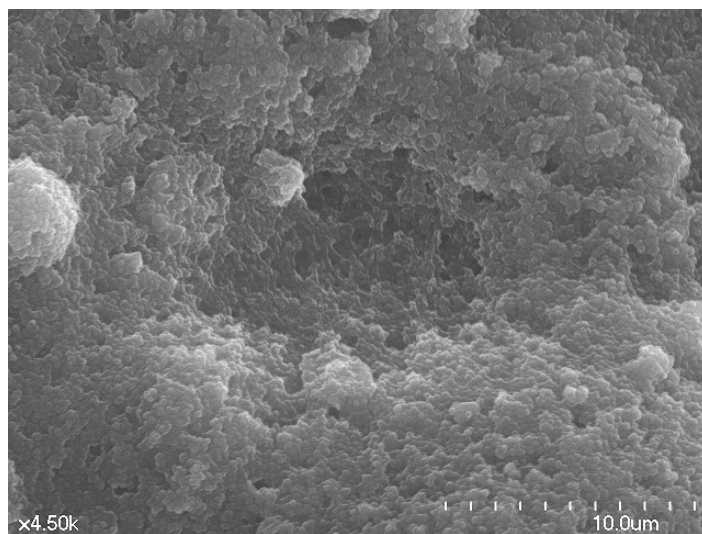
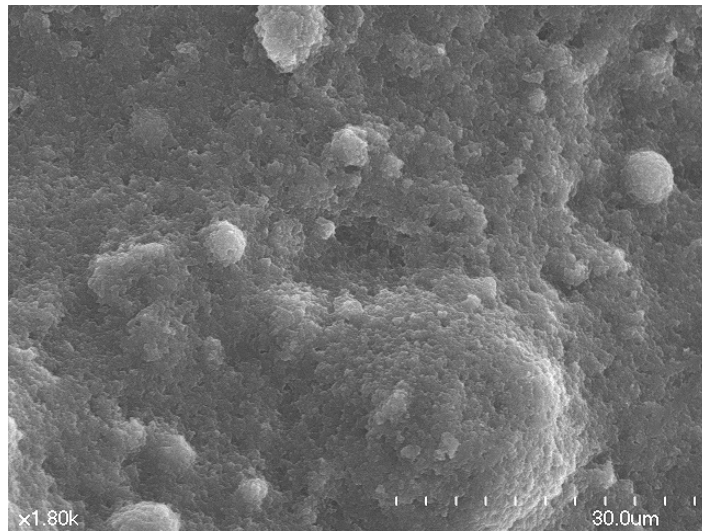
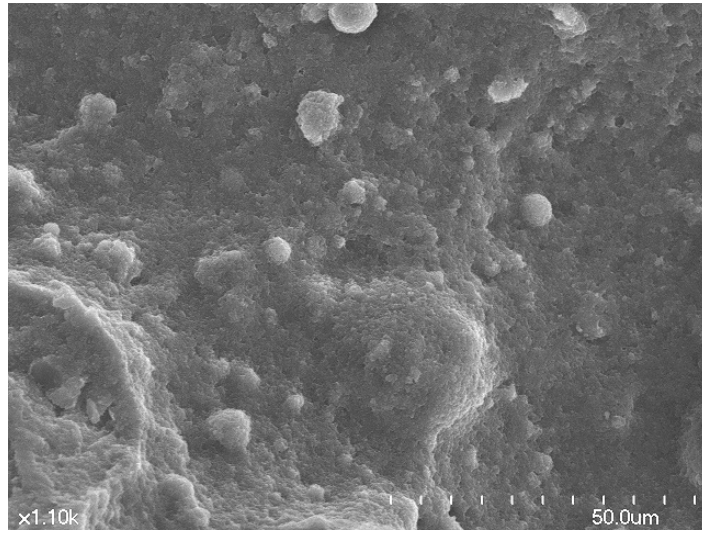


Fig.3-14 SEM images of Jaxa Coating surfaces (PTFE mean particle diameter ϕ 1 μ m)

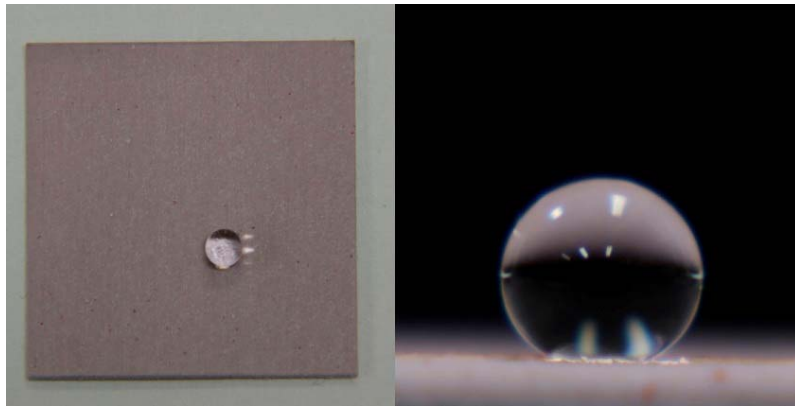


Fig.3-15 Top and side view photographs of a water droplet on the luminescent super-hydrophobic image sensor based on Jaxa Coating

3.2 新着氷防止コーティングの鉛筆硬度試験

航空機のコーティングの品質基準は、鉛筆硬度の品質要求が HB 以上で、かつ機体に焼き付けができない為常温硬化型コーティングでなければならない。他にも様々な品質要求項目(Tabel.3-1)があるが、品質評価の試験設備を持ち合わせていない為、品質評価試験の可能な鉛筆硬度を最低でも満たすことが可能か鉛筆硬度試験を行った⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾。また、速乾性があるかを確認する為、タックフリー時間 (指触乾燥時間と呼ばれ、指先で触れてコーティングが付着しなくなるまで時間のこと。)を確認した。

本研究の Jaxa Coating が、鉛筆硬度の品質要求である HB 以上であるかを鉛筆ひっかき硬度試験器(KT-VF2391, コーテック株式会社)(Fig.3-16)を用い JIS K5600-5-4, ISO 15184 の規格に基づき、鉛筆ひっかき硬度試験を行った。規格されている試験方法は、荷重 750g±10g、角度 45°±1°にて、異なる硬度の鉛筆の芯をコーティング面に当て、約 1mm/s の速度で約 7mm 以上移動させる(Fig.3-17)。コーティング面に傷跡が生じるまで、鉛筆の硬度を上げていき傷跡が生じなかった最も硬い鉛筆の硬度を鉛筆硬度としており、この様に試験を行った。(鉛筆硬度は、軟らかい順から、6B・5B・・・B・HB・F・H・2H・・・6H となる。)

各硬度において 5 回試験を行った結果、Jaxa Coating の鉛筆硬度は H であることがわかり、コーティングの品質要求を満たしたことが分かった。また、硬化剤の割合を増加させることにより最大 5H の鉛筆硬度を持たせることも可能となった(Fig.3-18)。

通常塗料は、1 時間～24 時間程度の乾燥時間を必要とするが、Jaxa Coating のタックフリー時間(指触乾燥時間と呼ばれ、指先で触れてコーティングが付着しなくなるまで時間のこと。)を簡易的に調べたところ、10 分後には付着しないことが確認でき一般の塗料と比較して速乾性能が向上した。

Table.3-1 List of aircraft coating quality demand⁽⁸⁷⁾⁽⁸⁸⁾

No.	試験項目	航空機塗膜品質要求
1	光沢	60度鏡面反射率 90以上 20度鏡面反射率 75以上
2	隠ぺい力	白及び淡彩色 0.95以上
3	耐テープ性	45時間乾燥後の塗膜はテープ跡が残らないこと
4	鉛筆硬度	HB以上
5	密着性	3Mテープを使ったクロスカット試験
6	柔軟性	コニカルマンドレルを使った屈曲試験
7	耐衝撃性	カードナー衝撃試験機を使い、塗面、裏面共に80インチポンド以上
8	耐液性	塗膜にプリスター、軟化、クラック、剥離のないこと (1)蒸留水:7日間浸漬 (2)BMS3-11(スカイドロールオイル):30日間浸漬 鉛筆硬度B以上 (3)MIL-L-7808(ジェットエンジンオイル):14日間浸漬 鉛筆硬度B以上 (4)TT-S-735 TypeⅢ:14日間浸漬 鉛筆硬度B以上
9	耐食性	(1)塩水噴霧試験3000時間:塗膜欠陥がないこと コロージョンは、切込みから1/8以内であること (2)糸状腐食試験:プリスター、コロージョンは、切込みから1/8以内であること
10	耐低温性	-54°Cから70°C温度サイクルにより、塗膜にクラック、剥離、密着低下がないこと
11	剥離性	ウェザーメーター500時間照射後、ペイントリムーバーにより30分以内に塗膜剥離すること
12	電気抵抗値	ランズバークメータで0.07MΩ以上



Fig.3-16 Photograph of a pencil hardness tester (COTEC Corporation)

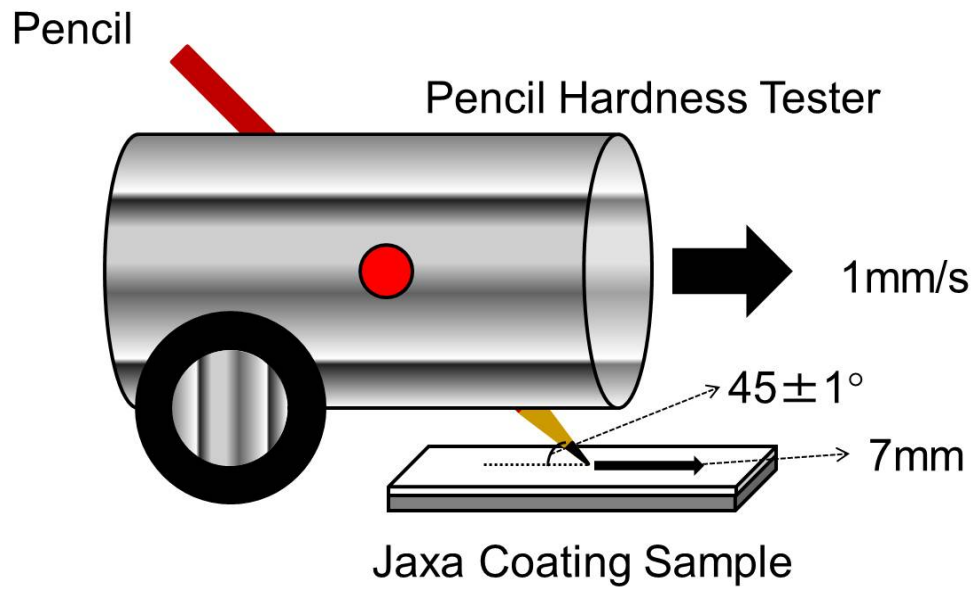


Fig.3-17 Schematic description of the pencil hardness test



Fig.3-18 Photograph of the Jaxa Coating after the pencil hardness test (Pencil hardness H)

3.3 超疎水性着氷防止コーティング評価モデルの構築

作成した着氷防止コーティングの着氷防止効果を検証する為に評価を行わなければならないが、これを評価する手法が定められていない。そこでコーティング評価法についてのモデルの構築を行った。

2.5 節において、界面化学で用いられている固体表面と液滴との関係性を評価する評価法で、接触角・転落角の二つを述べた。これら従来の手法だけでは、着氷防止コーティングの評価には適用できない。なぜなら水滴の表面エネルギーには温度依存性があり、接触角にも温度依存性がある為である。これにより水滴とコーティング表面間で付着仕事が増加する場合、コーティングの特性を調べるには、温度ごとに接触角・転落角を評価する必要があると考えられる。

(1) 水滴の表面エネルギーと接触角の温度依存性式

過冷却水の温度領域(0 ~ -42°C)の表面エネルギーの測定は、表面張力計(Fig.2-26)を用いると測定時の振動により凍結してしまい、物理的に測定が不可能である。よって本研究においては、2.5.2 項の水の表面エネルギー(表面張力)の温度依存性の式(2.5.12)から、過冷却水の表面エネルギーをこの式にて算出できるものと仮定した。(この式は、水の三重点の温度 273.16(K)から臨界温度 647(K)のみに適用される⁽⁴⁹⁾。)

過冷却水滴の付着仕事の評価は、過冷却水の温度領域で式(2.5.12)が成り立つと仮定した場合、式(2.5.8)から過冷却水滴の温度 $T(K)$ とその温度の時の接触角 θ_c をパラメータとした式(3.2)が成り立つ。

また接触角も温度依存性を持つことから、常温(20°C = 293K)時の接触角 θ_{C293} (°)、固体固有の係数(単位温度当たりの角度の変化) k (°/K)、測定時の温度(過冷却水滴と同じ温度) $T(K)$ とした式(3.3)となる。式(3.2)、(3.3)から温度依存性を考慮にいれた付着仕事式(3.4)が求められることができる。ただしこの付着仕事の式は、固体上が滑面の場合のみ成り立つ。

$$W_{SL} = B \tau^\mu (1 + b \tau)(1 + \cos \theta_C) \quad (3.2)$$

$$\theta_C = k(T - 293) + \theta_{C293} \quad (3.3)$$

$$W_{SL} = B \tau^\mu (1 + b \tau)(1 + \cos(k(T - 293) + \theta_{C293})) \quad (3.4)$$

(2) コーティング表面組織依存性

着氷防止を行う上で、コーティング表面が疎水型カッシー・バクスターの状態であれば、固体表面に接触する面積が少ない分、付着仕事小さいと考えることができる。作成したコーティング面が、疎水型カッシー・バクスター($\theta_C > 90^\circ$)である時、この付着仕事 W_{CBSG} 、固体表面の割合を ϕ_S とすると、その付着仕事の式は式(3.2)から式(3.5)となる。この式と疎水型カッシー・バクスターの式(2.5.18)から ϕ_S を消去すると式(3.6)となる。

$$W_{CBSG} = \phi_S B \tau^\mu (1 + b \tau)(1 + \cos \theta_C) \quad (3.5)$$

$$W_{CBSG} = B \tau^\mu (1 + b \tau)(1 + \cos \theta_{CB}) \quad (3.6)$$

この式(3.6)から、コーティング表面が、疎水型カッシー・バクスターの表面状態である時、水滴の温度 T とその時の見かけ上の接触角 θ_{CB} から、その付着仕事を求めることができる。ちなみに、見かけ上の接触角 θ_{CB} の温度依存性は、疎水型カッシー・バクスター式(2.5.18)と式(3.3)から、式(3.7)となる。

$$\cos \theta_{CBSG} = -1 + \phi_S (\cos(k(T - 293) + \theta_{C293}) + 1) \quad (3.7)$$

疎水型ウェンゼルのと疎水型カッシー・バクスターが同じ接触角の場合、ウェンゼルは固体表面に接触している面がすべて固体であるため、その付着仕事 W_W は、疎水型カッシー・バクスターに比べ大きいことが予想できる(式(3.8))。

$$W_{CBSG} < W_W \quad (3.8)$$

ここで、これらの評価モデルを用いて、本研究にて作成したコーティングを評価する。作成したコーティングは主にフッ素樹脂である PTFE 粒子を用いている。文献(96)では、ポリマー固体の接触角温度依存性が調べられている。これらの実験値の中で、FEP(Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene)の接触角温度依存性は、 k =約 -0.02 ($^{\circ}\text{K}$)であり、 $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲内では、ほぼ線形である。PTFE と FEP は、同じフッ素樹脂系に分類され、その構造や化学特性はほぼ同じである(Fig.3-19)。PTFE と FEP の水に対する接触角の温度依存性が、同じであると仮定すると、常温時の PTFE の接触角 114° (FEP は 115°)であることから、式(3.3)と式(3.7)は、PTFE 固有の接触角 θ_{CP} の温度依存性の式(3.9)、疎水型カッシー・バクスターの接触角(見かけ上の接触角) θ_{CBP} の温度依存性の式(3.10)となる。

$$\theta_{CP} = -0.02 T + 119.86 \quad (3.9)$$

$$\cos \theta_{CBP} = 1 + \phi_S (\cos(\theta_{CP} - 0.02 T + 119.86) - 1) \quad (3.10)$$

この式から、固体表面割合 ϕ_S の変動に比べ、温度 T による接触角の変動(過冷却水滴存在環境下 $-42 \sim 0^{\circ}\text{C}$)では、最大約 0.8° の変化しかないことがわかる。よって、温度の変動による接触角変化に比べ、 ϕ_S の変動が見かけ上の接触角を大きく支配していることになる。また式(3.6)、式(3.10)の計算式より導出した、PTFE 固体表面割合ごとの温度と付着仕事のグラフを Fig.3-20 に示す。

グラフは固体表面割合 ϕ_S が 30%、60%、90% の場合で、 α は単位温度あたりの付着仕事の変化を表す。液滴の付着面積が増加すると付着仕事は増加し、低温になるにつれ付着仕事は増加することがわかる。

また本研究において、Jaxa Coating の PTFE の粒子径を変えることで、水滴と接触する固体の割合(表面組織)を変化させ、その影響について検証を行った(Fig.3-11~3-14)。

見かけ上水滴とコーティング面に接触している面積を S 、それよりも小さい粒子一個当たりの投影面積 $r_p^2\pi$ 、さらにそれよりも小さい実際に粒子一個と実際に接している面積 ds とする場合、式(3.11)が成立すると仮定する。また、 ds は粒子径によらず一定と仮定する。(液滴は重力の影響を受けないとする。)(Fig.3-21)

$$S = r^2\pi \gg r_p^2\pi \gg ds \quad (3.11)$$

その場合、見かけ上水滴とコーティング面に接している面積内に存在する PTFE 粒子の数は、式(3.12)で表される。

$$r^2\pi \approx n \cdot r_p^2\pi \quad n \approx \left[\frac{r^2}{r_p^2} \right] \quad (3.12)$$

これより、見かけ上接している面積 S 内に、存在する n 個の粒子と粒子に接している面積 ds より、実際に接しているすべての面積 s は式(3.13)となり、その全体の割合 ϕ_s は式(3.14)となる。

これは、例えば、Super-hydrophobic Coating の粒子径により接触角(接触面積及びその半径 r)が変わらない場合、液滴と接している粒子数 n により実際に接している付着面積の割合が変化することを表している。よって、接触角が粒子径ごとに変わらない場合、付着粒子数が少なくなる粒子径が大きいコーティングが、実際に接している付着面積が小さく、コーティングと液滴とが付着しにくいことを表している。

$$s \approx n \cdot ds \quad (3.13)$$

$$\phi_S \approx \frac{n}{r^2\pi} ds \quad (3.14)$$

しかしながら、この評価モデルを実験的に検証するには、接触角試験だけでは不十分である。なぜなら、静的な接触角の情報だけでは前述した表面組織の問題等があり、付着仕事を得ることはできない。そこで外力となる重力を用いた動的な転落角試験を行う。2.5.5項の式(2.5.23)より、転落角の増加は付着仕事が増加することを表している。温度ごとの転落角試験を行う事により、この評価モデルと同様な傾向を示すと推定される。よって次節以降の実験により、評価モデルの検証を行った。

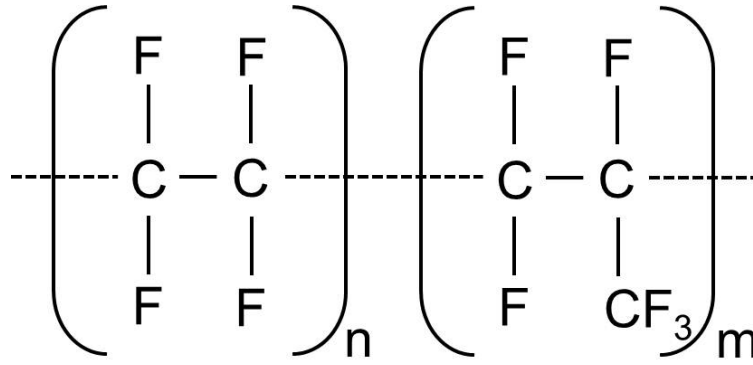


Fig.3-19 Chemical structure of tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene (FEP)

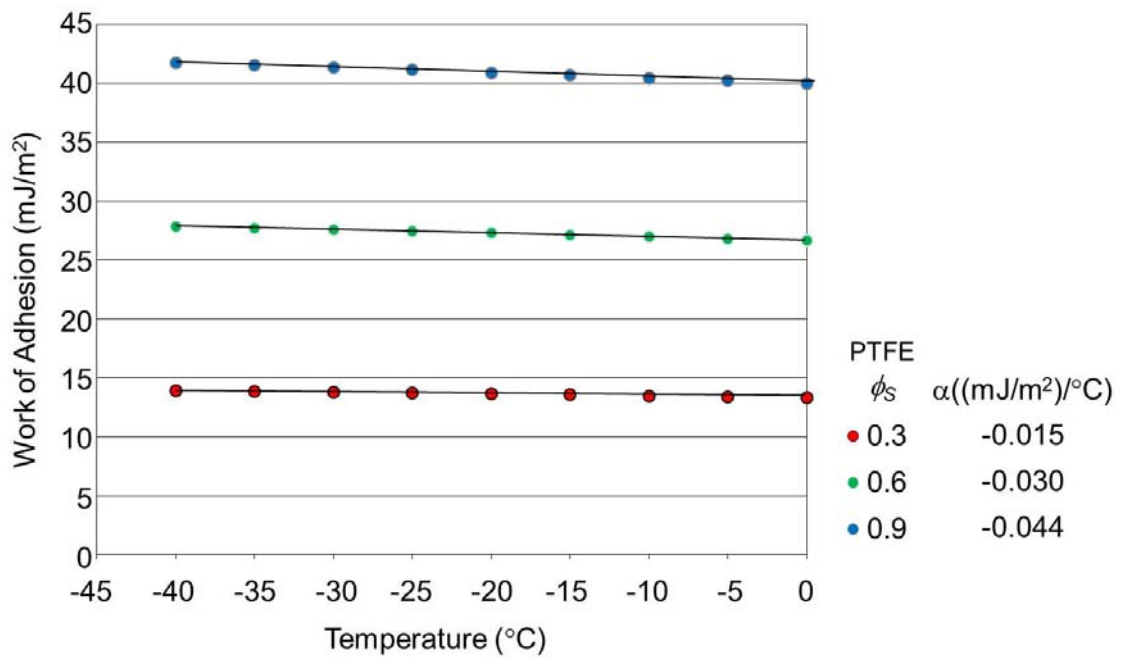


Fig.3-20 The temperature-dependency simulation fluorine based coating related to the PTFE ratio, ϕ_s

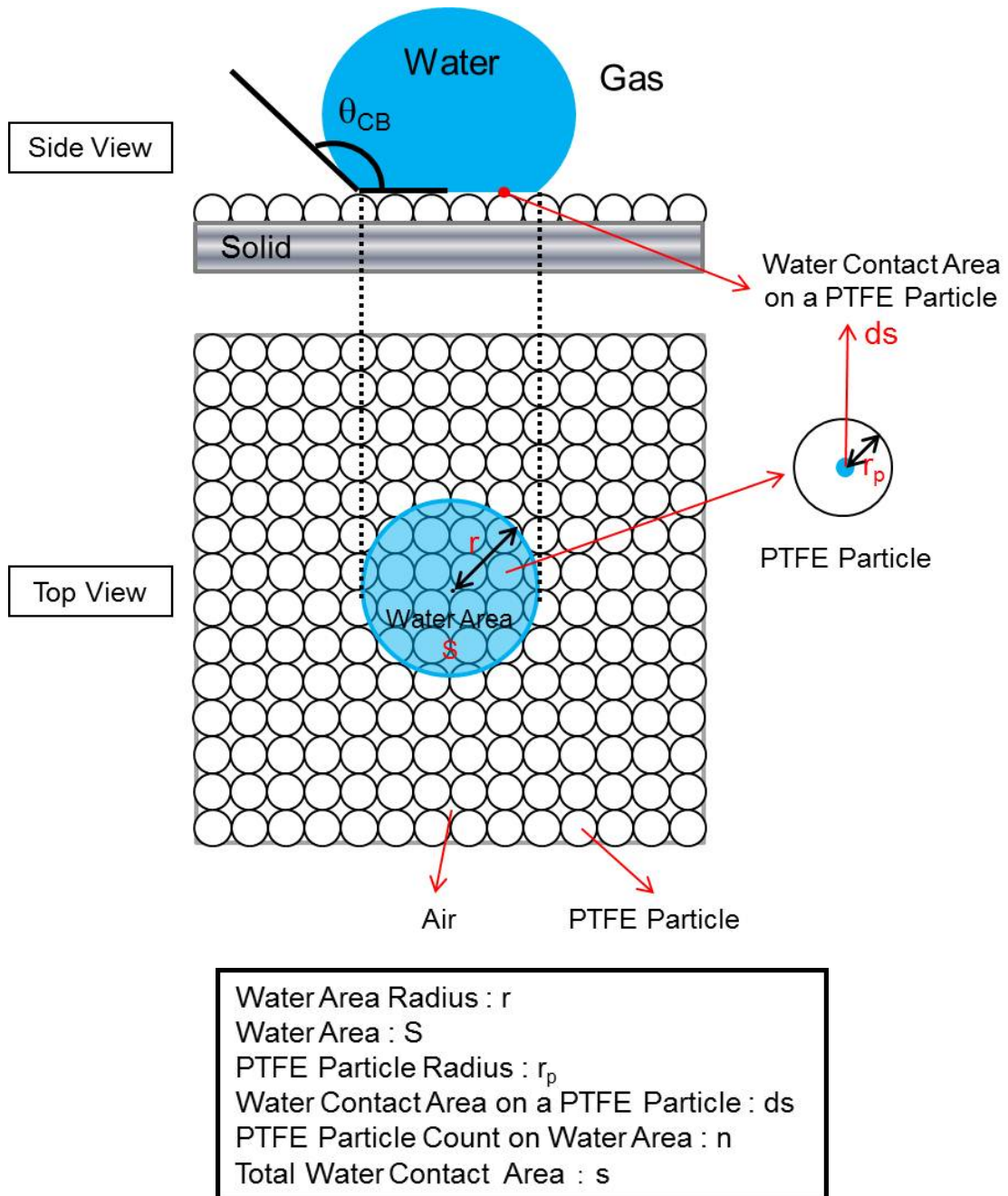


Fig.3-21 Schematic description of water drop on super-hydrophobic coating using PTFE particles

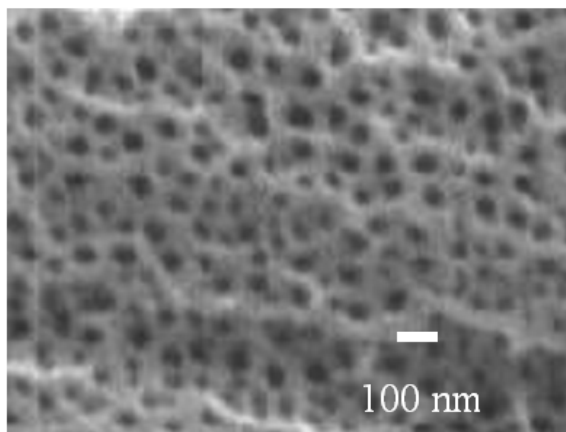
3.4 実験装置と方法

3.4.1 接触角試験装置

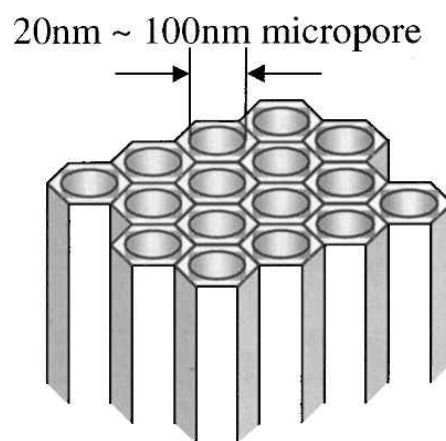
3.3 節の式(3.6)式(3.7)のモデルから温度制御可能恒温槽を用いて、コーティングを評価する為の装置を構築した。市販されている疎水コーティングの中で耐久性の高いものを選別し(Tabel.3-1)、これらと作成した着氷防止コーティング(Jaxa Coating)と、比較のためにコーティングなしの物と共にその特性を比較した。コーティング用基板は、アルミ基板(アルミ合金 A5052, 25×25×2mm)を用いた。使用したコーティングリストを Tabel.3-2 に記載する。市販のコーティングを詳しくは解析できないが、Jaxa Coating を含めどのコーティングも主にフッ素系コーティングである。F-51 のコーティングに関しては微細構造に浸透しやすい。その為、疎水効果を高めるために、アルミ基板を陽極酸化(Fig.3-22)⁽⁹⁷⁾したものを用いた。

コーティングの疎水性能評価を行う目的で、コーティング基板と水滴の接触角を計測するための接触角試験装置を作成し、接触角試験を行った。Fig.3-23 に接触角試験装置の写真と、Fig.3-24 に装置の概要図を示した。温度コントロール(-40°C~100°C)可能な恒温槽(PWU-3KP, エスペック株式会社)(W600×H850×D800mm)内に温度コントロールされたステージ(特注品, 熱電子工業株式会社)とエアパルスディスペンサー(ML-5000XII, 武蔵エンジニアリング株式会社)のシリンジを設置した。シリンジの先端の針には、K 熱電対(東洋熱科学株式会社)が設置されており、これと温度計(DIGITAL THERMOMETER 7563, 横河電機株式会社)により液滴の温度をモニターした。また直径数 mm の水滴を計測するため、カメラ(Phantom V4.2, Nobby Tech. Ltd.)の先端には、マクロレンズ(Carl Zeiss Makro Planar T*2/100ZF.2, Cosina Co.,Ltd.)とコンバージョンレンズ(2 倍テレプラス MC7, Kenko Tokina Corp.)とクローズアップレンズ(MCNo.1,No.2,No.3, 計 3 枚 Kenko Tokina Corp.)を使用した。

試験方法は、まずステージにコーティング基板を設置し、所望の温度まで温度を設定した。エアパルスディスペンサーのエアの力によりシリンジの中にある水を押し出し、針先端に水滴(直径約 2.8mm)を作成した。槽内とステージ上と針先端の液滴の三つの温度がほぼ一致した後に、液滴をエアパルスディスペンサーのエアによりステージ上のコーティング基板上に滴下した。そのコーティング基板上にある水滴の様子をカメラで画像取得し、その画像から画像解析ソフト(Spotlight-16, NASA Glenn Research Center)を用いて接触角を測定した。



SEM image



Schematic

Fig.3-22 SEM image and schematic of anodized aluminum surface ⁽⁹⁷⁾

Table.3-2 List of hydrophobic coating evaluated

Coating	Available Source
Shine Flow	Earth Chemical Lab, Ltd.
F-51	Yukawa Co. Ltd.
Hirec450	NTT-AT Corp.
Jaxa Coating	Present Work

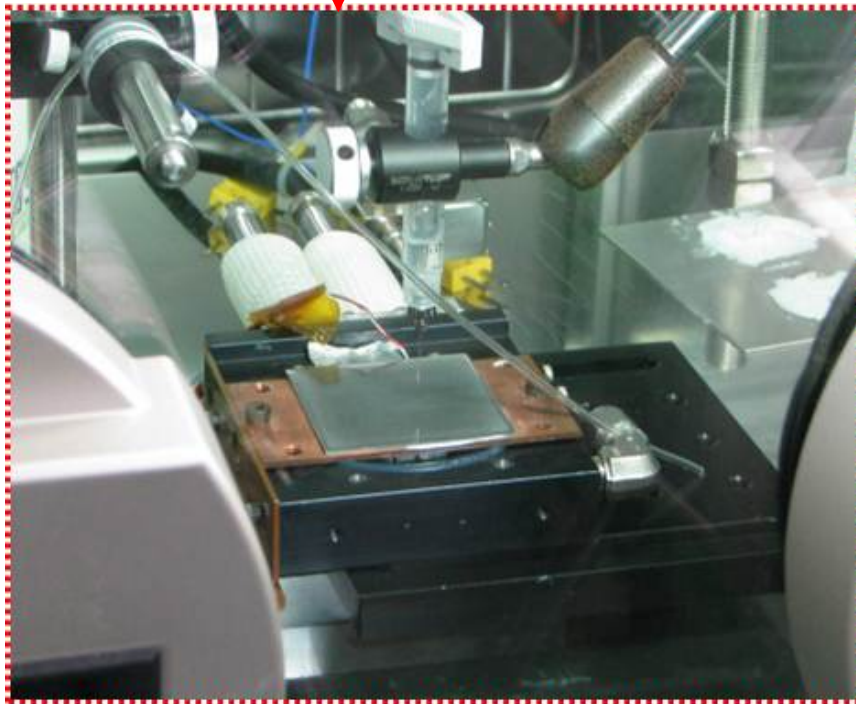


Fig.3-23 Photograph of the contact angle evaluation equipment

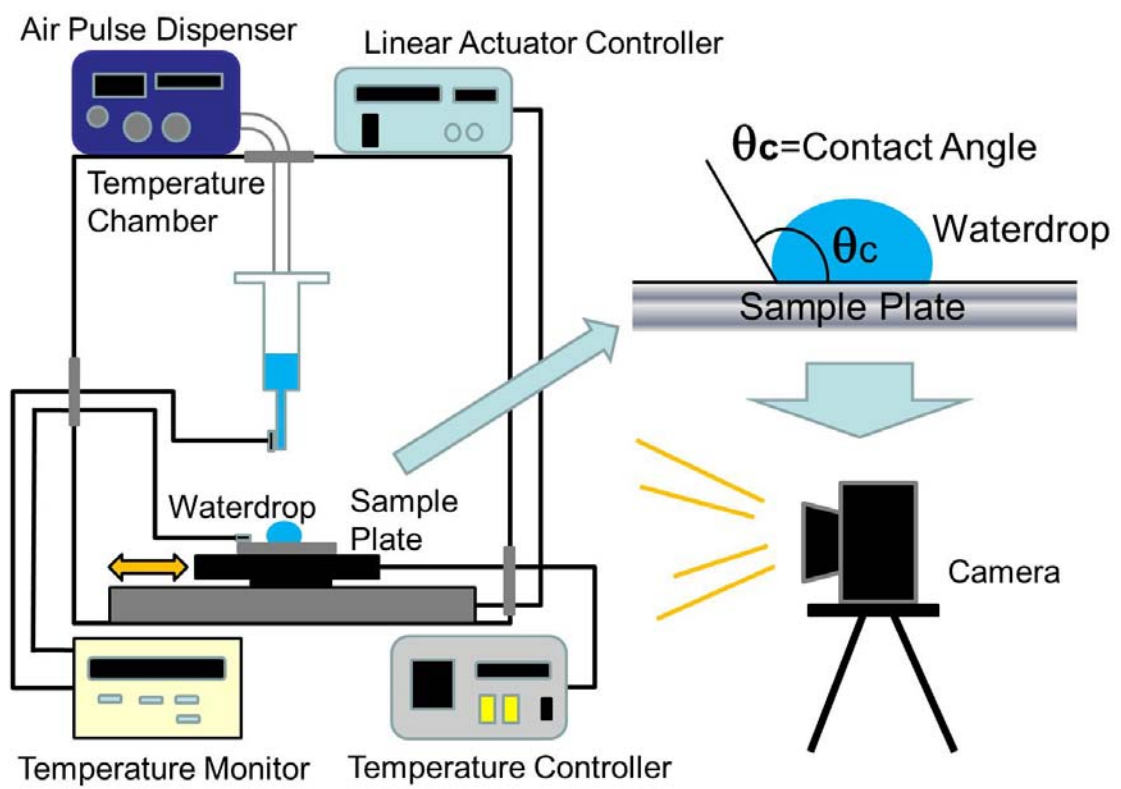


Fig.3-24 Schematic description of the contact angle evaluation

3.4.2 転落角試験装置

2.5.3 項の組織表面依存性の問題から、見た目の静的な接触角試験だけでは付着仕事が大
きいか小さいかを判別できない。そこで動的に外力(重力)を加え温度ごとの転落角試験を行
った。接触角試験で使用した恒温槽内の接触角計測のステージ部を、転落角測定装置
(Fig.3-19)の転落角ステージ(SGSP-60YAW-0B(ステージ), Mark-202(ステージコントローラ),
シグマ光機株式会社)に置換え設置した。Fig.3-25 に転落角試験装置の写真と、Fig.3-26 に装
置の概要図を示した。

試験方法は接触角試験と同様に、ステージにコーティング基板を設置し、所望の温度ま
で温度を設定した。エアーパルスディスペンサーのエアーの力によりシリンジの中にある
水を押し出し、針先端に水滴(直径約 2.8mm)を作成した。槽内とステージ上と針先端の液滴の
三つの温度がほぼ一致した後に、液滴をエアーパルスディスペンサーのエアーにより転落
角ステージ上のコーティング基板上に滴下した。その後ステージコントローラを用いて転
落角ステージを回転させ、その傾斜により水滴を転落させた。その水滴が転落している間、
カメラにて動画データの取得を行った。動画データによる転落角の測定は、接触角と同様
のソフトを用いた。

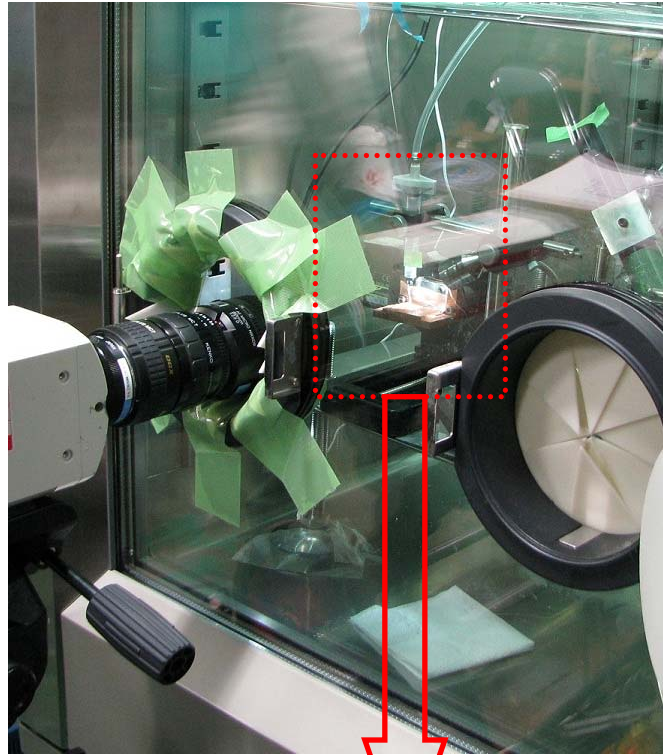


Fig.3-25 Photograph of the sliding angle evaluation equipment

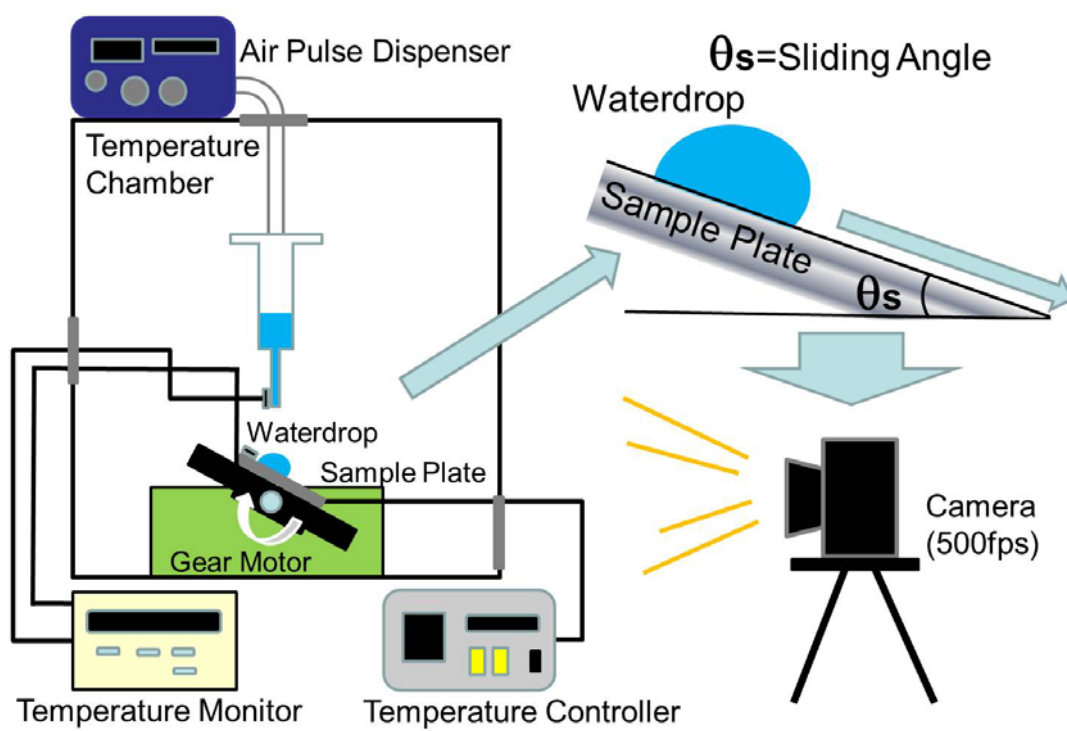


Fig.3-26 Schematic descriptions of the sliding angle evaluation

3.4.3 水噴霧試験装置

接触角試験、転落角試験で得られた評価を基に、着氷防止コーティングの経過時間ごとの着氷量と単位時間当たりの着氷成長率を評価するため、恒温槽内と着氷風洞内の評価試験を行った。前者は接触角試験(3.4.1 項)と転落角試験(3.4.2 項)と同様の環境で評価が可能である。後者は航空機の飛行環境を模擬して着氷量を評価することが可能である。

前述と同様の恒温槽内の低温環境下に水をスプレーすることができるスプレーノズル(ST-5, 扶桑精機株式会社)を設置した(Fig.3-27)。恒温槽外部に重力式の水のタンクを設置し、これとガスポンベのガス圧により水が噴霧できるように設置した。恒温槽の上に、模型に付着した氷の量(着氷量)が測定できる電子天秤(AV264CU, Ohaus Corporation)を設置した。この天秤は底部にフックが設置されておりそこから物を吊り下げて重量を計測することができる為、恒温槽内部に天秤のフックから釣り糸を垂らして秤を作成した。これらの装置の概要を Fig.3-28 に示した。接触角と転落角の実験結果から付着仕事の小さいコーティングを選定し、それらコーティングを円柱模型($\phi 10\text{mm}\times 60\text{mm}$)にコーティングし、その模型をスプレーノズルから 200mm の距離に設置した。ガス圧による設置模型付近の空気のみ風速は、風速計より(testo425, 株式会社テスト) 約 15m/s であった。水滴直径約 11~40 μm であった。この事から、本装置におけるウェーバー数(Weber Number)は、 $We=$ 約 33~118 であった。

試験方法は、約 0°C の氷水(蒸留水)を送るタンクの量を決定しバルブを開き水をスプレーノズルに送り込んだ。その水をガス(乾燥空気)圧を利用して模型に向け噴霧した。その後計測する時間ごとに、電子天秤から恒温槽内につり下げられた釣り糸の秤により、その模型の重量を測定した。後に実験前の模型重量の差分をとることで氷の付着量を決定した。

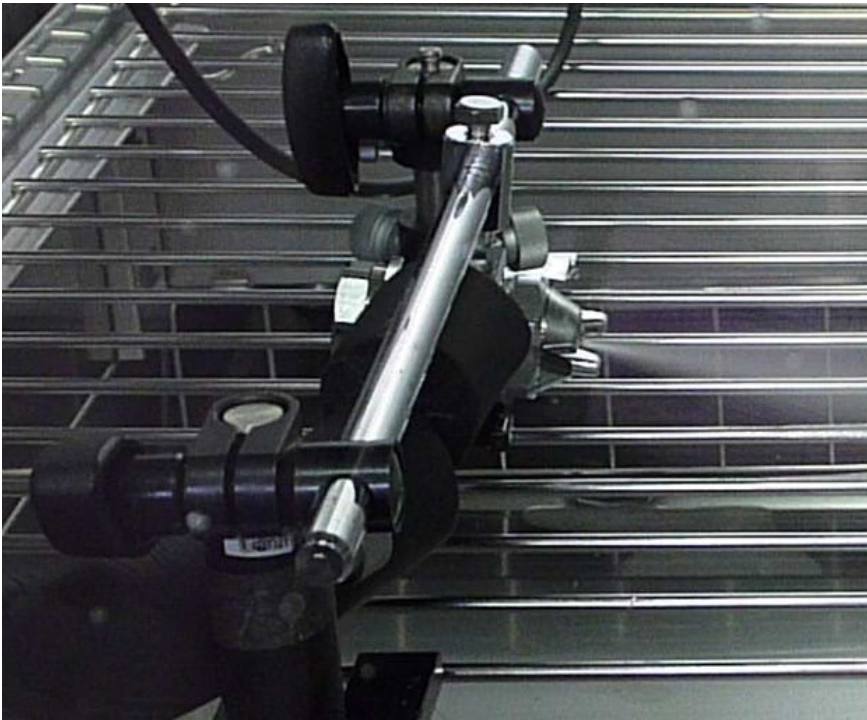


Fig.3-27 Photographs of spray nozzle for the ice-weight evaluation

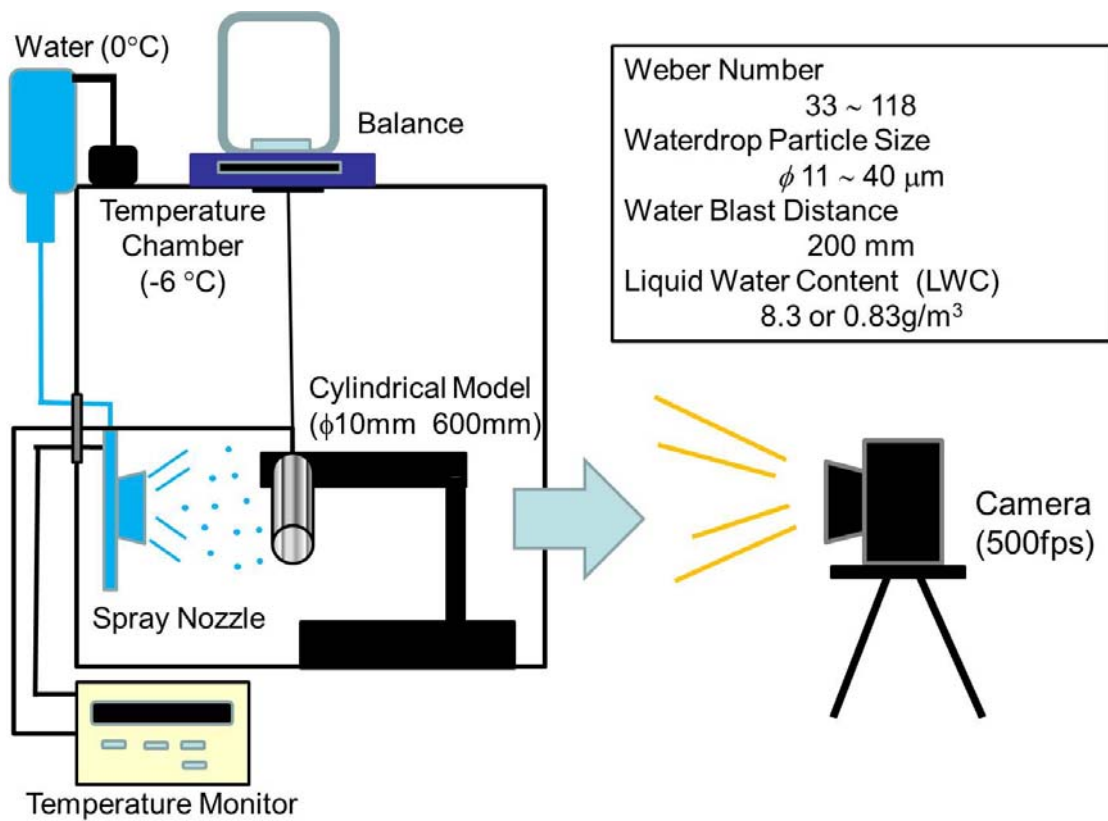


Fig.3-28 Schematic description of the ice-weight evaluation

3.4.4 着氷風洞試験装置

前述の評価に基づいて選別された着氷防止コーティングが、実際の航空機の運航時(We数約 950)に適用可能かどうかを検証する為、航空機の運航速度や雲中の過冷却された水滴を制御又は再現することが可能な着氷風洞を用いて模擬試験を行った。

模擬試験には、神奈川工科大学の木村研究室の着氷風洞を用いた (Fig.3-29) (Fig.3-30)。また、この着氷風洞は低温恒温槽内に設置されており、Table.3-3 の特徴を持ちそのパラメータをほぼ制御することが可能である。使用するコーティングには、前述の 3.4.1 項～3.4.3 項の結果から防水効果が期待できるものを用いた。これを直径 15mm 長さ 100mm の円柱模型 (Fig.3-31)にコーティングしたものと比較の為コーティングなしの円柱模型を試験に用いた。これらを着氷風洞内に設置し、着氷風洞試験を行った。3.4.3 項の実験と同様に、風洞運転中の時間ごとに付着した着氷量を電子天秤にて測定した。

試験方法は、まずテストセクション内に円柱模型を設置し、室内を過冷却環境下の所望の温度まで冷やした。スプレーノズルに水を送る量とガス圧(乾燥空気)とスプレーノズルのヒーターの電圧の各パラメータを設定し、風洞内の風速を設定しファンを回転させ運転を開始した。その後、スプレーノズルに水を送り噴霧した。その噴霧された水は、テストセクション内の円柱模型に到達するまで十分に冷やされ過冷却水となり、それが円柱模型に衝突して氷を形成した。時間ごとに電子天秤を用いその模型の重量を測定した。後に実験前の模型重量の差分をとることで氷の付着量を決定した。

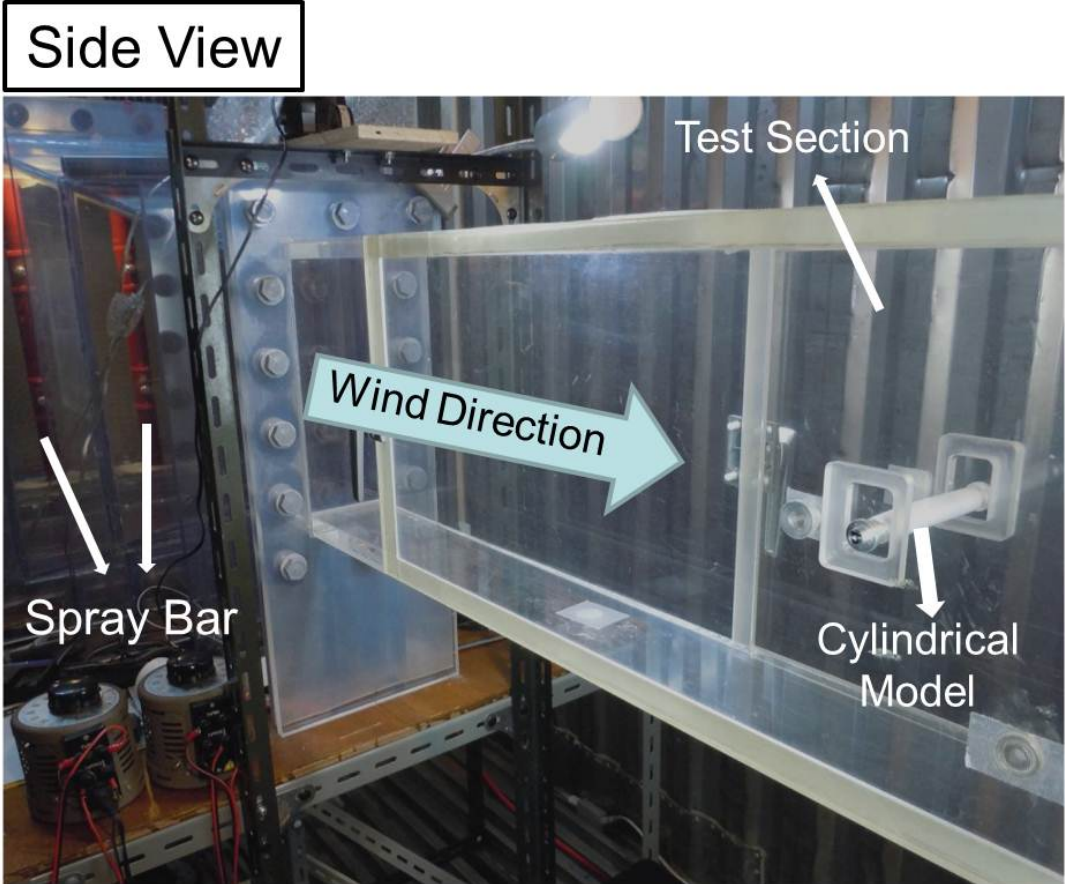


Fig.3-29 Photograph of the KAIT Icing Wind Tunnel

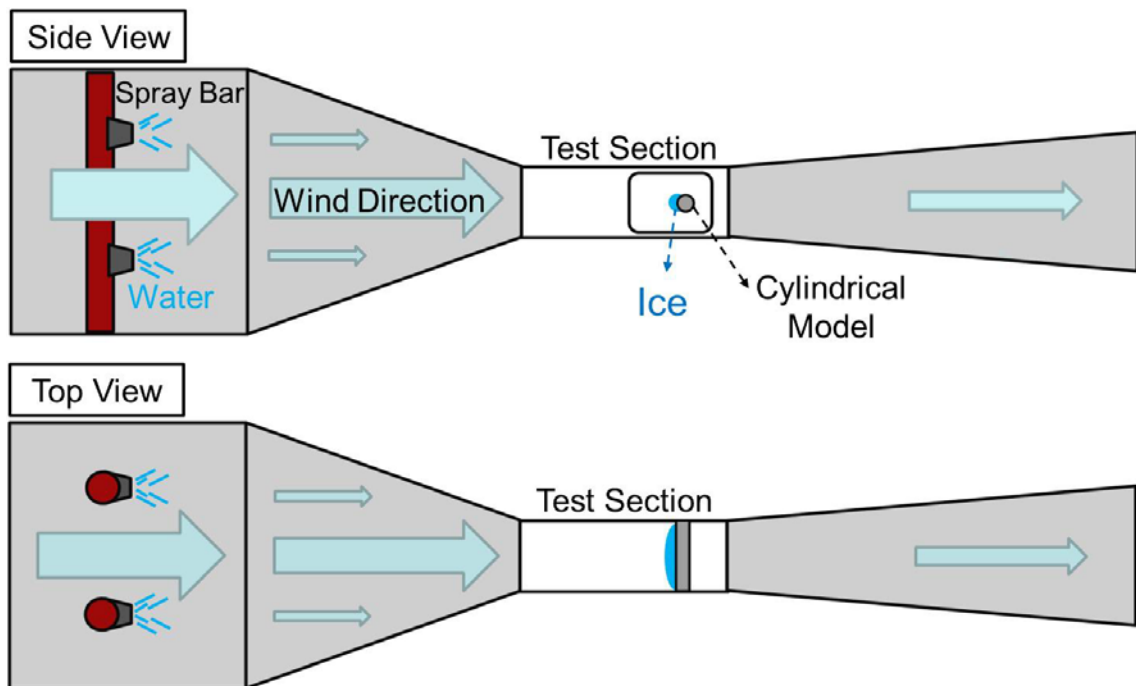


Fig.3-30 Schematic descriptions of the KAIT icing wind tunnel and experimental setups

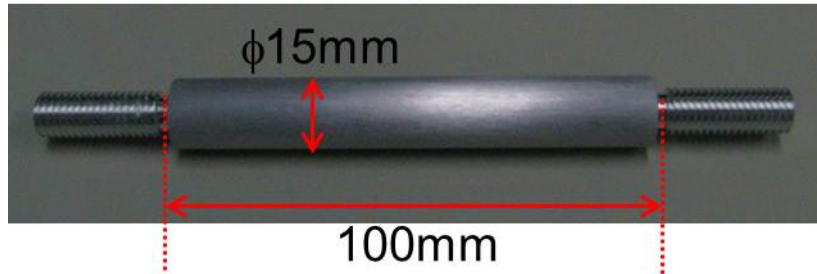


Fig.3-31 Photograph of cylindrical model

Table.3-3 Specifications of the KAIT(Kanagawa Institute of Technology) icing wind tunnel

Air Speed	< 95 m/s
Temperature	> -30 °C
Liquid Water Content (LWC)	0.1 - 0.5 g/m ³
Droplet Size	10 - 50 μm
Test Section	100mm by 500mm

3.5 実験結果

3.5.1 接触角試験

横軸を温度とし縦軸を接触角として、各サンプルで温度 0,-3,-5,-8,-10°C ごとに、接触角を各 10 回計測しその平均と標準偏差をプロットしたグラフを Fig.3-32 に示す。最も接触角が大きいのは Hirec450 で得られた接触角は約 162°で、次いで Jaxa Coating (PTFE 粒子径 $\phi 6-10\mu\text{m}$) が約 155°で、F-51 が約 118°であった。最も接触角が小さいのは、何もコーティングしていない No-Coating であった。

接触角の温度による変化は、モデル式(3.9)から 10°C の温度変化で 0.2°しか変化しない。装置の測定の限界の問題もあるが、接触角試験においても、温度による接触角変化の様子は、顕著に見られなかった。

また、同様に Jaxa Coating の PTFE の粒子径を変化(粒子径 $\phi 20,10,5,1\mu\text{m}$)させ、コーティングの各粒子径ごとの温度依存性についても接触角試験を行った。その接触角は、粒子径による依存性、温度依存性はほとんどなく、すべての Jaxa Coating は、約 140°の接触角を示した(Fig.3-33~Fig.3-36)。前述の Jaxa Coating (PTFE 粒子径 $\phi 6-10\mu\text{m}$)の接触角と異なるのは、コーティングを作成した日にちが異なることから、コーティング条件(コーティング噴霧圧力、気温、湿度、塗り方)の違いにて表面性状が異なるコーティングができた為と考えられる。それは、コーティング表面の SEM 画像からも見て取れた(Fig.3-10~Fig.3-14)。

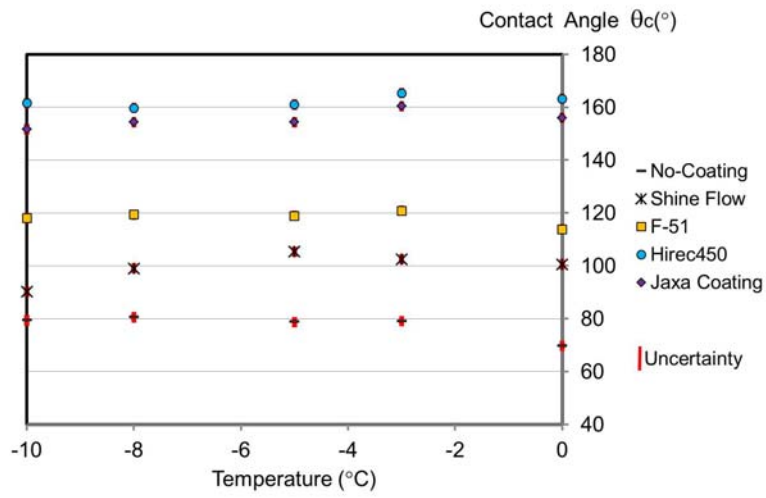


Fig.3-32 Contact angle results related to the temperature

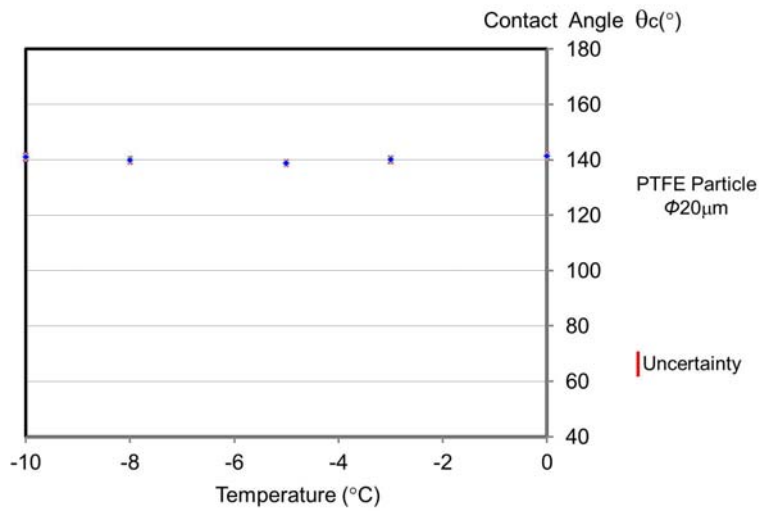


Fig.3-33 Contact angle results related to the temperature (Jaxa Coating $\phi 20\mu\text{m}$)

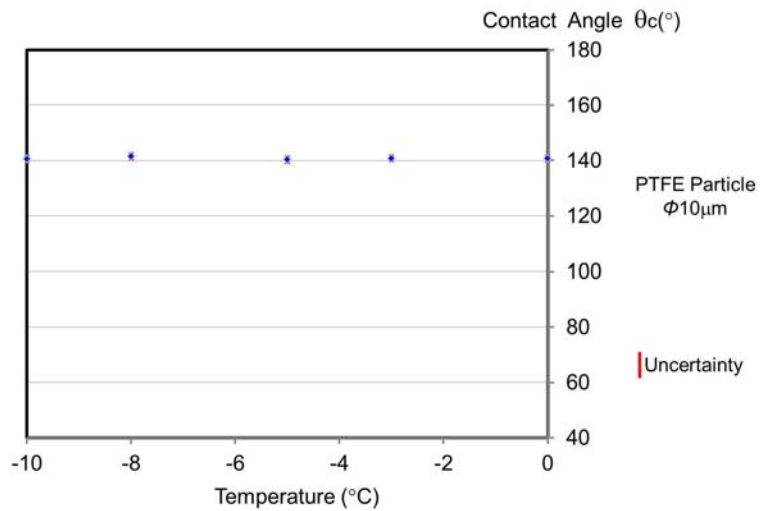


Fig.3-34 Contact angle results related to the temperature (Jaxa Coating $\phi 10\mu\text{m}$)

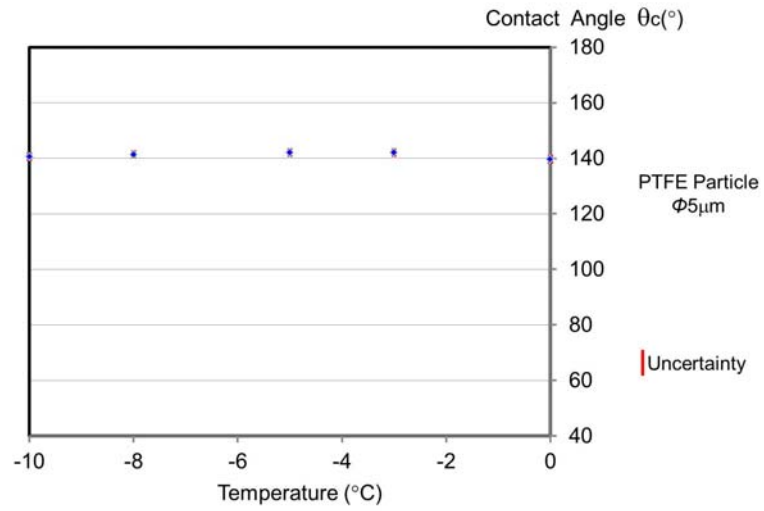


Fig.3-35 Contact angle results related to the temperature (Jaxa Coating $\phi 5\mu\text{m}$)

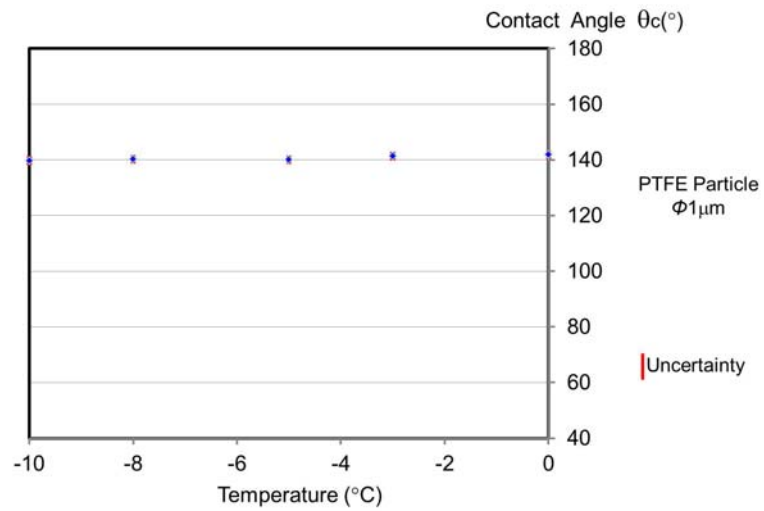


Fig.3-36 Contact angle results related to the temperature (Jaxa Coating $\phi 1\mu\text{m}$)

3.5.2 転落角試験

接触角と同様に横軸を温度とし縦軸を転落角として、各サンプルで温度 0, -3, -5, -8, -10°C ごとに、転落角を各 10 回計測しその平均と標準偏差をプロットしたグラフを Fig.3-37 に示す。0°C の計測時点で、No-Coating と Shine Flow は基板に付着したまま転落することはなかった。F-51 は、転落したものの-5°C より低温では転落しなかった。Hirec450 と Jaxa Coating は転落し、過冷却水滴を付着させないことがわかった。また Hirec450、Jaxa Coating、F-51 のサンプルは共に低温になるにつれ、転落角は増加傾向にあった。即ち式(2.5.23)より低温になるにつれ付着仕事が増大していることがわかった。この結果は理論式(3.6)から得られた低温になるにつれ付着仕事が増加する傾向と一致した。

また、粒子径を変化させた場合の接触角は殆ど変らなかつた。この事から液滴が真円の一部とみなした場合、式(2.5.20)式(2.5.21)より、見かけ上の液滴との接触面積の半径 r は、粒子径に関わらず一定である。式(3.14)より、粒子径が大きいほど実際に粒子に接触している水の接触総面積が小さく、転落角、付着仕事小さくなることが考えられる。

実際に転落角試験を行った結果(Fig.3-38)、直径 20 μm で構成した Jaxa Coating が最も付着しにくかった。しかしながら、それ以外の直径 10,5,1 μm のコーティングでは、それほど顕著にその様子を捉えることができなかつた。その傾向は見られなかつた。これは、コーティングの不均一性からくるものと考えられる。また、前述と同様に低温になるにつれ転落角の増加即ち付着仕事が増加する傾向が得られた。

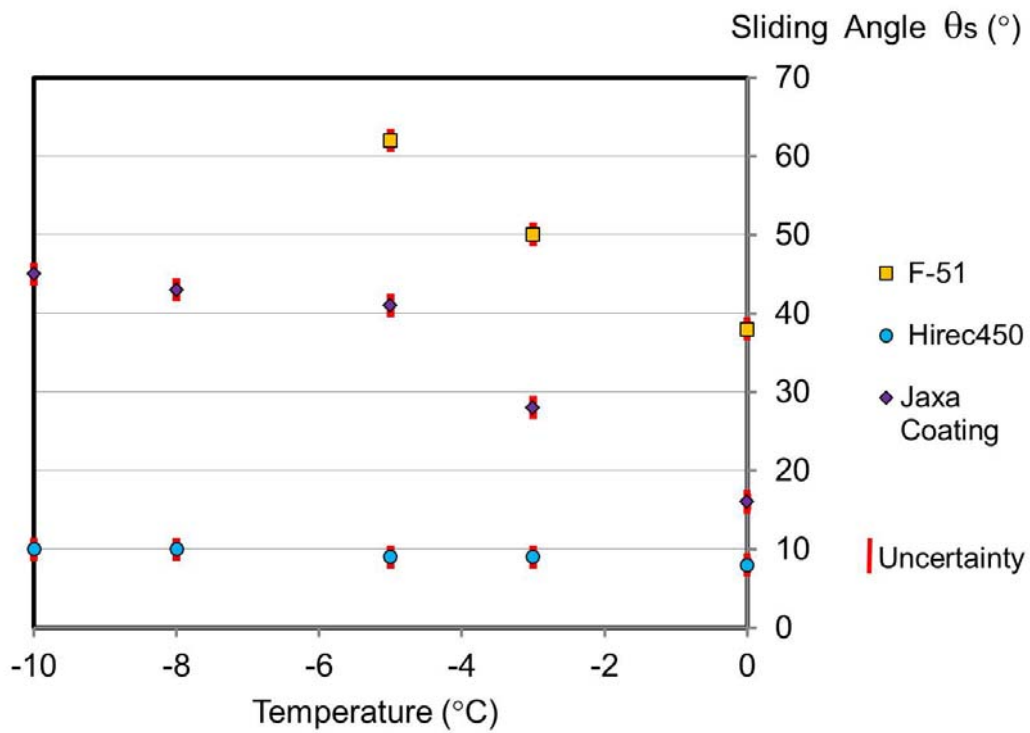


Fig.3-37 Sliding angle results related to the temperature

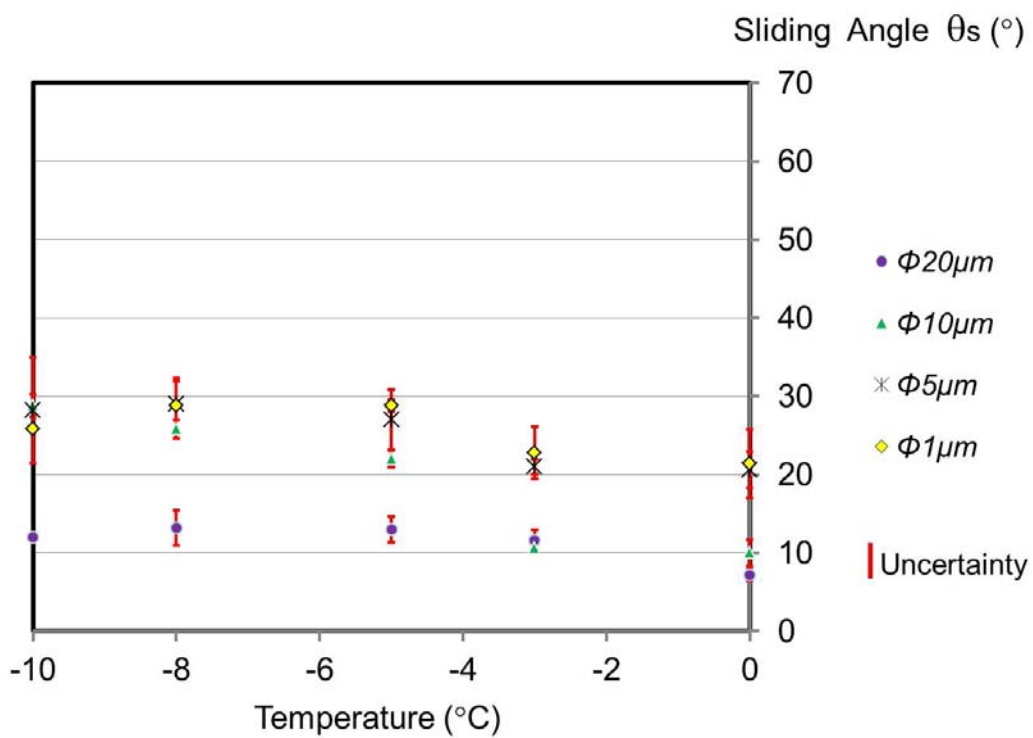


Fig.3-38 Sliding angle results related to the temperature (Jaxa Coating φ 20,10,5,1μm)

3.5.3 水噴霧試験

3.5.1 項 3.5.2 項の試験結果から、(1)含水率 $8.3\text{g}/\text{m}^3$ では Hirec450 とコーティングなしの模型を比較して着氷量実験を行った。(この(1)の試験時点では、Jaxa Coating が完成していなかった為、Hirec450 のみで試験を行った。また、現装置にて含水率を制御することができない為、再試験を行う事が出来なかった。) (2)含水率 $0.83\text{g}/\text{m}^3$ では、Hirec450 と Jaxa Coating(PTFE 粒子径 $\phi 6\text{-}10\mu\text{m}$)とコーティングなしの模型を比較して We 数約 33~118 の条件にて、着氷量実験を行った。

(1) 含水率 $8.3\text{g}/\text{m}^3$

各時間(水噴霧後 3 分, 5 分, 10 分)ごとの着氷の様子を Fig.3-39 に示した。時間変化ごとの着氷量の変化と時間中の氷の成長率の結果を Fig.3-30 に示した。Hirec450 の表面では、水が氷になる前に弾き飛ばされ氷の成長が遅くなっている様子を観測した。No-Coating の表面では、水が全体的に模型に付着後凍結し、その上から氷が成長していく様子を観測した。

時間ごとの着氷量を比較すると、No-Coating の模型に比べ Hirec450 をコーティングした模型は、着氷量を 10 分間で約 85%低減できたことがわかった。10 分間の着氷成長率(着氷成長速度)は、No-Coating では約 $0.011\text{g}/\text{sec}$ 、Hirec450 では約 $0.002\text{g}/\text{sec}$ を示し、着氷成長率を低減できたことがわかった。

(2) 含水率 $0.83\text{g}/\text{m}^3$

雲中の含水率($2.9\text{g}/\text{m}^3$ 以下)を想定して、Jaxa Coating の模型も加え同様の試験を行った。前述の(1)の試験に比べ含水率は小さく噴霧した水が少ない為、恒温槽により水滴が冷やされやすく、より過冷却水滴の温度に近い状態を再現しているものと考えられる。

各時間(水噴霧後 0.5 分, 2 分, 5 分)ごとの着氷の様子を Fig.3-41 に示した。時間変化ごとの着氷量の変化と時間中の氷の成長率の結果を Fig.3-42 に示した。Jaxa Coating と Hirec450 の表面では、水が氷になる前に弾き飛ばされたものや氷結し羽根状の氷が見られた。その後、それを核に氷が成長していく様子を観測した。No-Coating の表面では、前述の(1)の試験と同様に水が全体的に模型に付着後凍結し、その上から氷が成長していく様子を観測した。

時間ごとの着氷量を比較すると、No-Coating の模型に比べ Jaxa Coating をコーティングした模型は着氷量を 5 分間で約 33%、Hirec450 をコーティングした模型は約 49%低減できたことがわかった。5 分間の着氷成長率は、No-Coating では約 0.014g/sec、Jaxa Coating では約 0.009g/sec、Hirec450 では約 0.007g/sec を示し、着氷の成長率を低減できたことがわかった。

またこの試験においては Hirec450 のコーティングが優れていた。Jaxa Coating は、水滴径に対して、粒子径が十分に小さくなく、不均一粒子で構成されているので凸凹が大きくウェンゼル型に近い状態であったことが考えられる。よって Jaxa Coating は、Hirec450 に比べて、液滴がコーティング表面に多く接触しているものと考えられる。今後は、粒子径の均一性や粒子径の最適化を行う事で、コーティングの向上を目指していく。

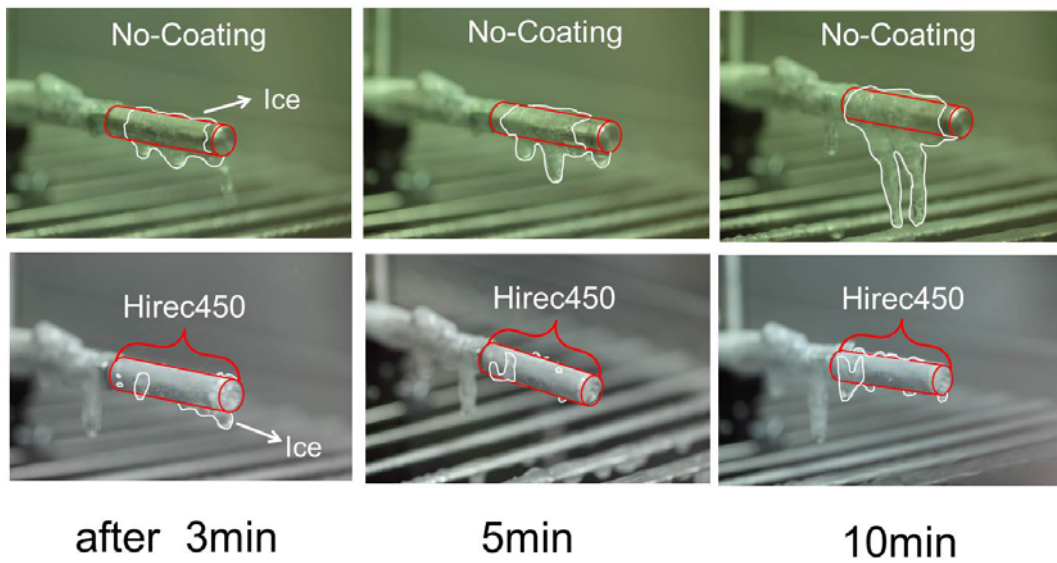


Fig.3-39 Ice development process of Hirec450 and No-Coating. white lines indicate the shape of the ice formed on the cylinder surface (LWC 8.3g/m³)

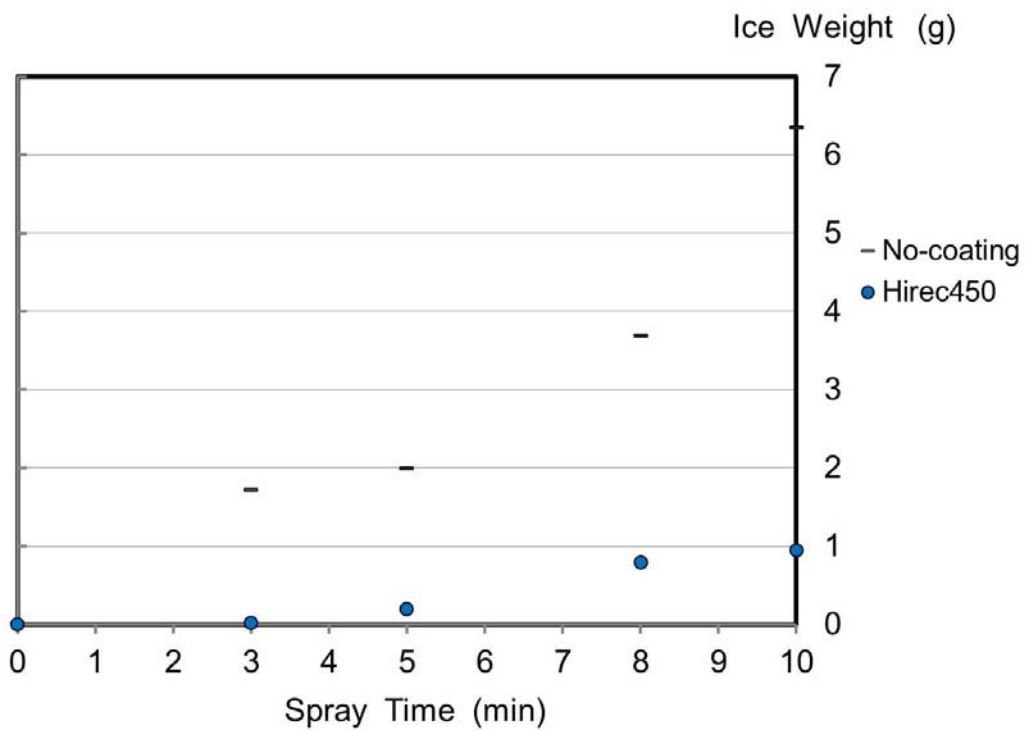


Fig.3-40 Ice weight and ice growth rate results of Hirec450 and No-Coating (LWC 8.3g/m³)

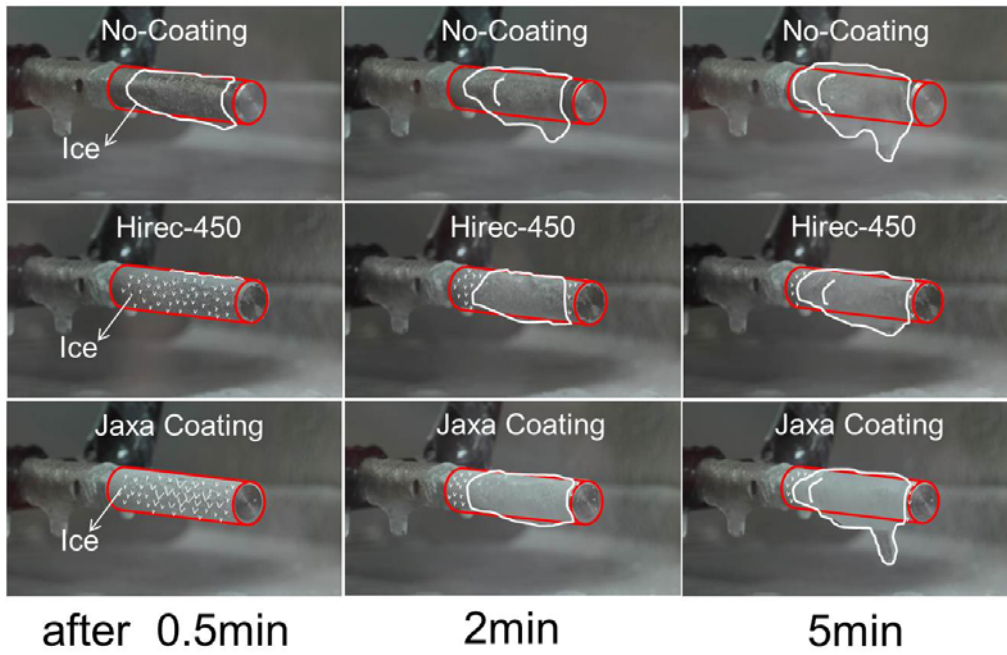


Fig.3-41 Ice development process of Jaxa Coating, Hirec450 and No-Coating. white lines indicate the shape of the ice formed on the cylinder surface (LWC 0.83g/m³)

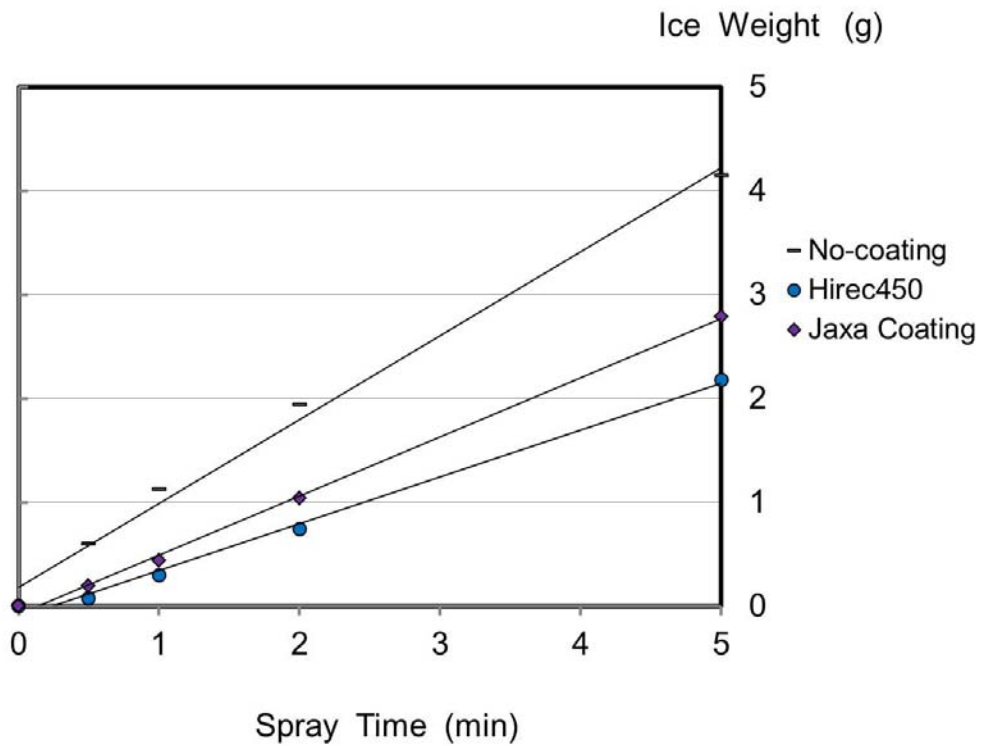


Fig.3-42 Ice weight and ice growth rate results of Jaxa Coating, Hirec450 and No-Coating (LWC 0.83g/m³)

3.5.4 着氷風洞試験

飛行中の着氷条件を模擬した着氷風洞にて、模擬試験を行った。防氷効果があると考えられる Jaxa Coating (PTFE 粒子径 ϕ 6-10 μm), Hirec450 のコーティングを円柱模型にコーティングした。これらをコーティングなしの模型と共に、着氷風洞を用いて着氷量試験を行った。テストセクションは 100 \times 500mm で、実機の離着陸に近い条件の流速 60m/s、気温 -6°C 、平均水滴粒子径約 20 μm 、含水率 0.3g/m³、We 数約 950 の条件で行った。そして 0.5, 1, 2, 5 分後のそれぞれの模型に付着した単位秒辺りの着氷量を測定した。この装置より噴霧された水は、模型到達まで距離が長いため、十分冷やされ過冷却水滴となり衝突していると考えられる。

試験開始 5 分後の円柱模型の着氷の様子を Fig.3-43 に、電子天秤にて測定した着氷量の結果を Fig.3-44 に示した。No-Coating の模型に比べ、Jaxa Coating, Hirec450 共に、殆ど低減が行えなかった。着氷成長率も顕著に変化が見られず、大きな効果を得られるまでには至らなかった。それは、試験後の着氷の形成の様子からも見て取れた。

これは、水噴霧試験の時と比べ、水滴が模型到達まで十分に冷やされている為より過冷却状態になっている可能性が考えられる。さらに We 数の違いからもわかる通り、流速・流体力による衝突による動的な影響が大きく寄与しているものと考えられる。

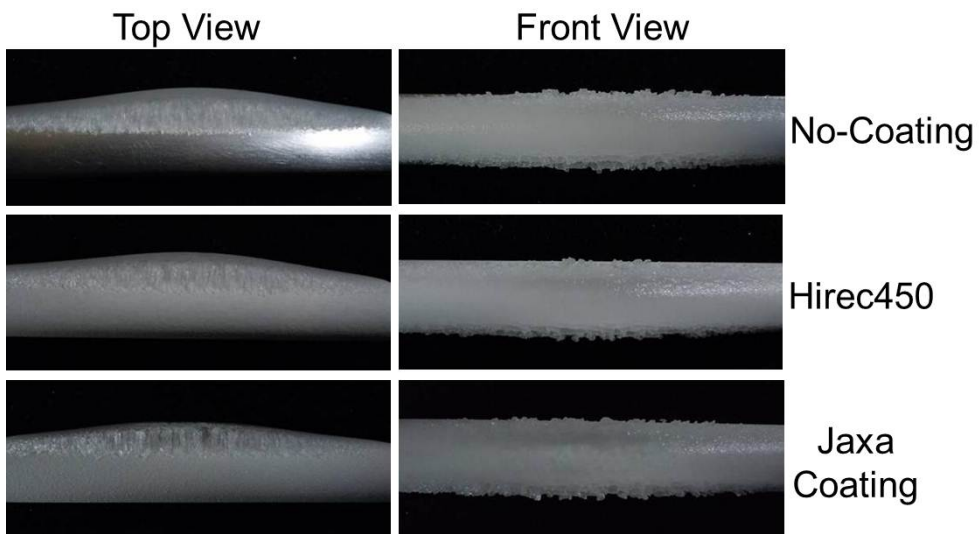


Fig.3-43 Photographs of the ice formed on the cylinder surface (5 minutes later)

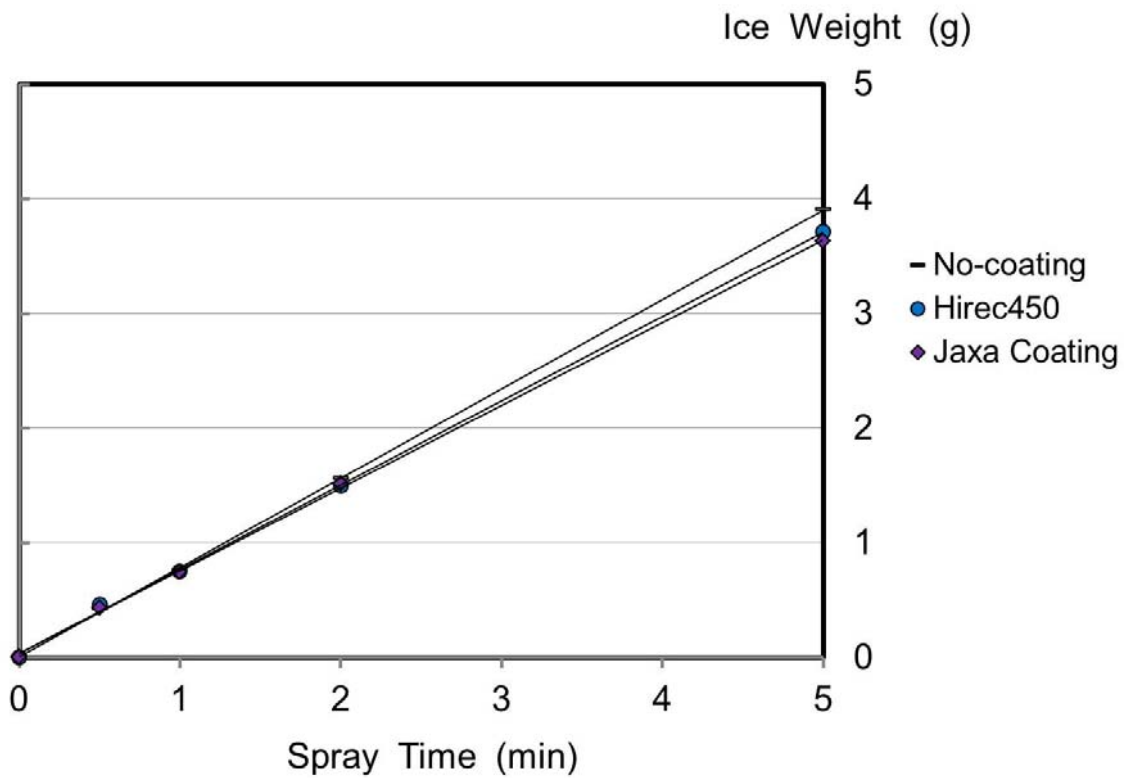


Fig.3-44 Ice weight and ice growth rate results of JAXA Coating, Hirec450 and No-Coating under icing flow conditions

3.6 まとめと考察

機能性分子(疎水性分子)と表面構造を用いた着氷防止コーティングを開発し、かつ、その温度依存性評価方法を確立した。

本研究で作成したコーティングは、液滴との接触面積を小さくするため、より表面(凸凹)構造を強調したコーティングを開発した。また 1 液型で航空機のコーティング規格を満たした鉛筆硬度 H のコーティングをつくることができた。それと同時に速乾性を合わせ持つ(約 5-10 分)ことが可能となった。有機溶剤を必要とせず、オゾン破壊係数がゼロで地球温暖化に影響を与えない、人体にも環境にも負荷の少ないコーティングを作成することができた。またこれらの着氷防止コーティングを評価する為の温度依存性を含む評価モデルと評価装置を構築し、温度ごとの評価を行った。

接触角は、Hirec450 が約 162° で、Jaxa Coating ($\phi 6-10\text{nm}$) が約 155° であり、液滴との付着面積が小さかった。またそれ以外のコーティングも含め、接触角の温度依存性は顕著に見られなかった。Jaxa Coating の粒子径を変化させてもそれは同様の傾向を示した。また、文献(91)のポリマーの温度依存性とモデル式(3.9)から接触角の温度変化 10°C 程度では、接触角が 0.2° 程度の変化しか得られないことがわかっており、その傾向と一致した。

転落角試験の $0^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ 間の過冷却水滴は、Jaxa Coating と Hirec450 のコーティングが最後まで転落し、水滴除去性能が高いことがわかった。よってこれらの付着仕事弱いことが確認できた。また低温になるにつれ、転落角の増大すなわち付着仕事の増大が見られた。理論式においても低温になるにつれ、付着仕事が増加することから、その傾向と一致した。これは、主に水滴の表面エネルギーの増大が大きく寄与しているものと考えられる。Jaxa Coating の粒子径を変化させた試験においても、その傾向は見られた。粒子径を変化させた場合、PTFE 粒子 $\phi 20\mu\text{m}$ が他の粒子径に比べ最も転落しやすかった。理論によれば、次に $\phi 10\mu\text{m}$ 、 $\phi 5\mu\text{m}$ 、 $\phi 1\mu\text{m}$ の順にて転落しにくくなるが、その傾向は見られなかった。これは、コーティングの不均一性からくるものと考えられる。

水噴霧試験においては、We 数約 33~118、含水率 8.3g/m^3 の時、No-Coating に比べ Hirec450 は、10 分間の噴霧で着氷量約 85%低減できた。10 分間の着氷成長率は、No-Coating では約 0.011g/sec 、Hirec450 では約 0.002g/sec を示し、着氷成長率を低減できたことがわかった。また含水率 0.83g/m^3 の時、No-Coating に比べ Jaxa Coating は、5 分間の噴霧で着氷量約 33%、Hirec450 は、約 49%低減できた。水噴霧試験の環境下においては、これら 2 つのコーティングは、着氷防止効果を得ることができた。5 分間の着氷成長率は、No-Coating では約 0.014g/sec 、Jaxa Coating では約 0.009g/sec 、Hirec450 では約 0.007g/sec を示し、着氷の成長率を低減できたことがわかった。含水率 0.83g/m^3 の実験では含水率 8.3g/m^3 の実験に比べ、噴霧する水量が噴霧する気体量に比べ十分に少なく、含水率 0.83g/m^3 の水滴は、含水率 8.3g/m^3 の水滴に比べ恒温槽で冷やされやすくなり、より過冷却温度の低い水滴となり模型に到達したと考えられる。その為、氷結及び着氷しやすくなり含水率 8.3g/m^3 の実験に比べ着氷量が多くなったものと考えられる。

航空機運航環境を模擬した着氷風洞では、殆ど低減が行えなかった。着氷成長率も顕著に変化が見られず、水噴霧試験程の防氷効果を顕著にとらえることができなかった。これは、水噴霧試験では風力が殆どない We 数約 33~118 で行われているのに比べ、着氷風洞試験では、We 数約 950 で行われている為、流体力、速度等が大きな影響を及ぼしていると考えられる。また、噴霧水滴が十分に冷却される距離が確保されている点と、含水率が水噴霧試験より少なかった為、水噴霧試験に比べより水滴が過冷却状態であったと考えられる。よって、着氷現象において過冷却水滴の流体力等の動的な影響は非常に大きいものと考えられる。現状の装置では We 数約 950 を再現することが難しいので、今後は We 数約 950 を模擬可能な装置を開発してコーティングの検証を行っていく。

また、着氷防止コーティングの着氷防止機能は水噴霧試験の結果から着氷量が少ない Hirec450 の方が優れていることが分かった。Jaxa Coating は、水滴径に対して、粒子径が十分に小さくなく、不均一粒子で構成されているので凸凹が大きくウェンゼル型に近い状態

であったことが考えられる。よって Jaxa Coating は、Hirec450 に比べて、液滴がコーティング表面に多く接触しているものと考えられる。それは接触角が Hirec450 の方が大きいことから伺えた。これを改善するためには、過冷却水滴の大きさに対してある程度小さい粒子径のコーティングを作成する必要があると考えられる。

今後は、これらの得られた知見や評価法を基に、新たな着氷防止コーティング開発とその為の発展した評価法の構築や装置の改修を行っていく。

第4章

機能性分子を用いた過冷却水滴の 温度分布計測法

第3章において行った着氷防止コーティングの開発とその温度依存性評価試験だけでは、航空機の航行を模擬した着氷風洞での効果はほとんど得られず、コーティング評価を行う項目が不十分であった。それは、過冷却水滴の凍結や衝突等による動的な振る舞いを評価できていない為と考えられる。そのため、過冷却水滴の凍結や挙動を具体的に解明することで、よりよい着氷防止コーティングの開発や評価法が行えるのではないかと考えた。

本章では、まず着氷の基になる過冷却水滴が凍結するまでの過程を検証していくため、また着氷風洞において、過冷却水滴の温度により氷の形成が異なるため温度情報は非常に重要なパラメータとなっているため、過冷却水滴の感温性発光分子を用いた温度分布計測を試みた。しかしながら、過冷却水滴の温度分布を計測する手法が確立されていない。なぜなら過冷却水滴は凍結時に膨張したり、風洞試験においては移動したり等、非定常現象であり、今までの温度分布計測では、定常現象の温度分布計測しか行えないためである。

そこで、非定常現象を計測可能とした、新たな感温性の発光分子と光画像計測システム(2色発光水とカラーカメラシステム)を構築し、過冷却水滴の温度分布計測を行った。

4.1 感温性発光分子を用いた温度分布計測法

2.6 節の感温性発光分子の原理を用いた温度分布計測システムは、(1)感温性発光分子(本研究においては、これを水に溶かした発光水) (2)画像計測系 (3)画像処理系から構成される (Fig.4-1)。この計測方法は、レーザー等の励起光源から励起光を発光水に照射し発光水が発光し、その発光分布を光検出器(CCD カメラ等)で発光画像を検出する。温度ごとの発光の濃淡の変化と温度変化を関係づけ較正することで温度分布を得ることができる。この計測技術は、航空宇宙分野では風洞計測技術としても用いられている⁽⁷²⁾⁽⁷⁸⁾。また、常温水滴の凍結過程の発光水による温度分布計測は、Hu らにより行われている⁽⁹⁸⁾。

発光水の発光分布を計測する上で発光は温度のみではなく、Fig.4-2 に示す二つの要因によっても変化する。光学的設定による励起光源-試験体間距離 C_{illu} 、試験体-光検出器間距離 C_{loc} である。これらは距離が短ければ発光水から得られる発光強度は大きく、長くなれば発光強度は小さくなる。温度分布計測は発光水を基板上に滴下し、その発光水にキセノンランプなどの励起光を当て発光水を励起させる。励起された発光水は発光し、発光分布が形成され、恒温槽内の温度変化により発光強度が変化する。この発光分布画像を CCD カメラ等を用いて計測する。この時の温度分布を伴う発光分布画像をシグナルとする。CCD カメラ内の受像部(CCD 素子)は $m \times n$ (m, n は自然数)のピクセルから構成されており、その各ピクセルが光検出器の役割を果たす。その中で任意のピクセル (ij 成分) での発光強度 $V_{S,ij}$ は式(4.1)のように表せる。

$$V_{S,ij} = g(C_{illu,ij}, C_{loc,ij}) \cdot I_S \quad (4.1)$$

g は $C_{illu,ij}$ 、 $C_{loc,ij}$ による関数を表し、これらが影響することにより発光水自体の発光強度 I_S は実際の値よりも増加または減少する。関数 g をキャンセルするために恒温槽内で温度一定の条件を用いる。この時の発光分布画像をリファレンスとする。発光水自体の発光強度は I_{Sref} であるが、 ij 成分での発光強度 $V_{Sref,ij}$ は関数 g により式(4.2)となる。

$$V_{Sref,ij} = g(C_{illu,ij}, C_{loc,ij}) \cdot I_{Sref} \quad (4.2)$$

定常計測では $C_{illum,ij}$ 、 $C_{loc,ij}$ は一定である。式 (4.1)、式(4.2) より

$$\frac{V_{S,ij}}{V_{Sref,ij}} = \frac{I_S}{I_{ref}} = C_0 + C_1 \cdot T \quad (4.3)$$

と表せ、式 (2.6.15) と同一の関係が得られる。それ以外の要因 ($C_{illu,ij}$ 、 $C_{loc,ij}$) はキャンセルされる。これは任意の ij 成分で温度依存性のみの発光比が得られることを示す。

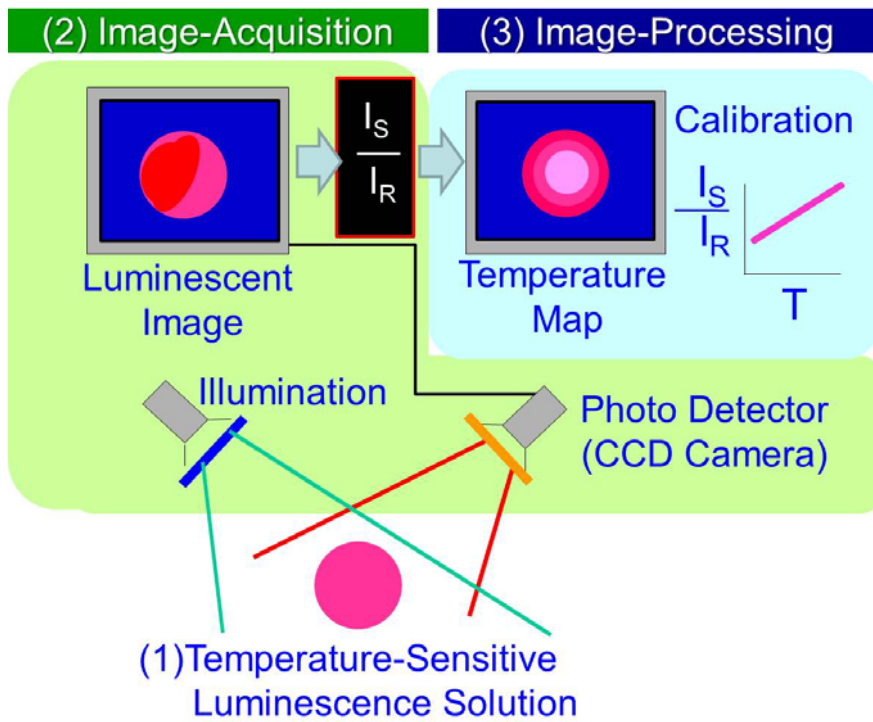


Fig.4-1 Schematic description of temperature map measurement system

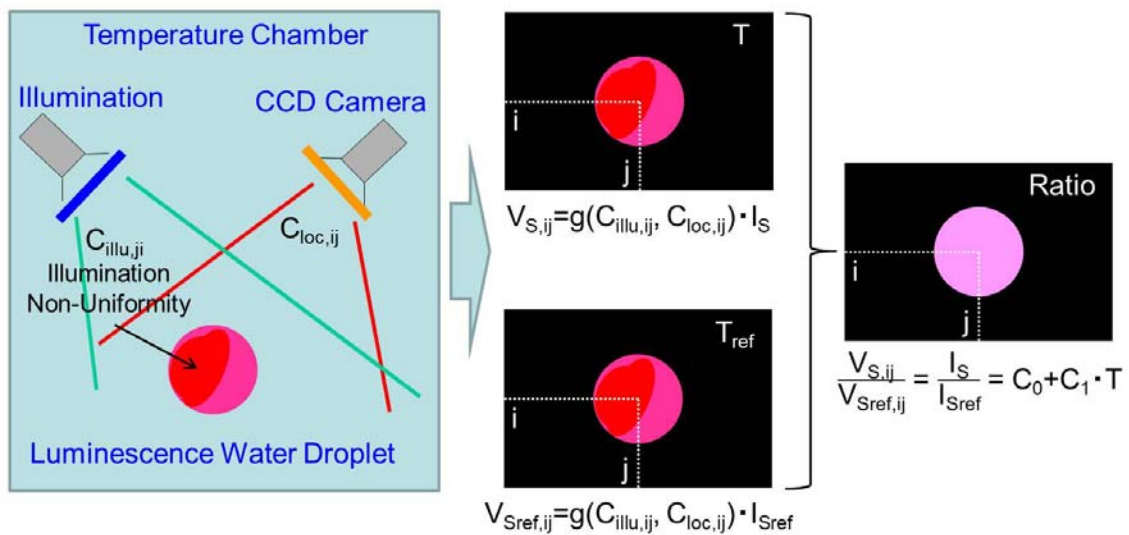


Fig.4-2 Schematic description of intensity method

4.2 2色発光水とカラーカメラによる2色発光温度分布計測

しかし今まで用いられてきた温度分布計測方法では、計測物体が移動、変形しない定常現象の計測にしか適用されず、画像測定中に移動または形状変化する非定常現象には適用できない。過冷却水滴は、凍結時に凍結膨張により形状を変形させる。また過冷却水滴の固体表面衝突時にその凍結の現象や温度を測定するには、非定常かつ非接触で温度の測定が必要なこと等の条件が上げられる。

本研究では、これらの条件を満たす計測法として、2種類の発光分子を溶かした水溶液(2色発光水)とカラーカメラによる画像同時計測を行う事により、過冷却水滴が時間変動してもその温度情報を非接触にて抽出する方法を構築した。

(1) 定常面温度分布計測法

定常計測が用いることができない理由は、非定常計測では試験体位置や形状が時間変動するため、 C_{illu} 、 C_{loc} が時間により変化するためである。任意の時間 t において CCD 素子の ij 成分で計測される発光強度 $V_{S,ij}$ は、式(4.4)となる。同様にリファレンス画像での $V_{Sref,ij}$ は、式(4.5)となる。

$$V_{S,ij} = g(C_{illu,t}, C_{loc,t}) \cdot I_S = g_t \cdot I_S \quad (4.4)$$

$$V_{Sref,ij} = g(C_{illu,tref}, C_{loc,tref}) \cdot I_{Sref} = g_{tref} \cdot I_{Sref} \quad (4.5)$$

式 (4.4)、(4.5) の比は、式(4.6)となり、時間依存の関数 g はキャンセルされず色素水滴の発光強度を温度のみの関数としてとらえることができない(Fig.4-3)。

$$\frac{V_{S,ij}}{V_{Sref,ij}} = \frac{g(C_{illu,t}, C_{loc,t}) \cdot I_S}{g(C_{illu,tref}, C_{loc,tref}) \cdot I_{Sref}} \neq C_0 + C_1 \cdot T \quad (4.6)$$

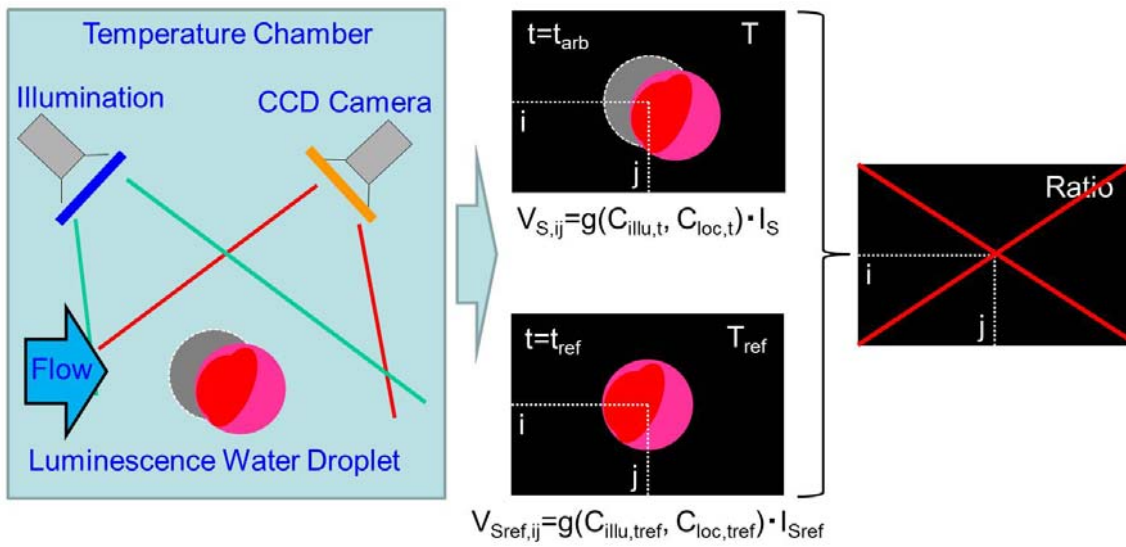


Fig.4-3 Schematic description of intensity method (unsteady state)

(2) 非定常面温度分布計測法

本研究での計測対象は、時間により計測対象が変化し、 C_{illu} 、 C_{loc} が時間変動する。これらをキャンセルすることが出来なければ非定常現象における発光水の温度分布を計測することができない。

そこで、本研究では、新たに非定常計測が行える計測法を構築した(Fig.4-4)。また理論は以下に記述した。

それぞれの発光波長が異なる 2 つの発光分子を混合した水溶液(2 色発光水)を用い、発光分子の片方をシグナル、他方をリファレンスとした。2.6 節の式(2.6.15)から、シグナル画像とリファレンス画像の温度較正式を一次式として定義した場合、それぞれ式(4.7)、(4.8)と表される。ここでリファレンス画像は温度に依存しない発光を有する発光水であるとする、 I_R/I_{Rref} は式(4.9)のように表せる。

$$\frac{I_S}{I_{Sref}} = C_{S0} + C_{S1} \cdot T \quad (4.7)$$

$$\frac{I_R}{I_{Rref}} = C_{R0} + C_{R1} \cdot T \quad (4.8)$$

$$\frac{I_R}{I_{Rref}} = C_{R0} + C_{R1} \cdot T = 1 \quad (4.9)$$

また発光水の発光分布を計測する上で発光は温度のみではなく、他の二つの要因によっても変化する。光学的設定による励起光源-試験体間距離 C_{illu} 、試験体-光検出器間距離 C_{loc} である。これらは距離が短ければ発光水から得られる発光強度は大きく、長くなれば発光強度は小さくなる。シグナル画像、リファレンス画像が同時に計測できれば、同一時間では C_{illu} 、 C_{loc} は同じ値を示す。同時計測されたシグナル画像、リファレンス画像を用いて比をとることにより、 C_{illu} 、 C_{loc} がキャンセルされ、時間変動する 2 色発光水の温度分布計測を行うことを可能とする。ここで、シグナル画像の発光強度を V_S 、リファレンス画像の発光強度を V_R とする。CCD カメラ内の受像部 (CCD 素子) は $m \times n$ (m, n は自然数) のピクセルから構成されており、その各ピクセルが光検出器の役割を果たす。CCD 素子ピクセル ij 成分でのそれぞれの発光強度は式(4.10)、式(4.11)となる。($V_{S,ij}$ 、 $V_{R,ij}$ は時間 t_n における発光強度とし、 g は $C_{illu,ij}$ 、 $C_{loc,ij}$ による関数を表す。) また式 (4.10)、(4.11) の比から式(4.12)となる。

$$V_{S,ij} = g(C_{illu,t_n}, C_{loc,t_n}) \cdot I_S = g_{t_n} \cdot I_S \quad (4.10)$$

$$V_{R,ij} = g(C_{illu,t_n}, C_{loc,t_n}) \cdot I_R = g_{t_n} \cdot I_R \quad (4.11)$$

$$\frac{V_{S,ij}}{V_{R,ij}} = \frac{I_S}{I_R} = \frac{I_{Sref}}{I_{Rref}} \cdot \frac{(C_{S0} + C_{S1} \cdot T)}{(C_{R0} + C_{R1} \cdot T)} = \alpha(C_{S0} + C_{S1} \cdot T) \quad (4.12)$$

$V_{S,ij}/V_{R,ij}$ は発光水の発光強度と温度の関係式 (4.7) に定数 $\alpha(I_{Sref}/I_{Rref})$ をかけた値に等しい (Fig.4-4)。ここで、シグナルとリファレンスの比、 α を用いて、時間変動による温度分布計測法を式(4.13)で定義する。 I_{Rref} と I_{Sref} が等しい場合、 $\alpha=1$ となり、式 (4.12) は式 (4.13) と等しくなる。

$$I_{sig-ref} = \frac{1}{\alpha} \frac{I_S}{I_R} = C_{S0} + C_{S1} \cdot T \quad \left(\alpha = \frac{I_{Sref}}{I_{Rref}} \right) \quad (4.13)$$

この概念を基に同時に画像取得する際のカメラは、カラーカメラを用いた。カラーカメラは、Red の画像(Red 画像)、Green の画像(Green 画像)、Blue の画像(Blue 画像)を同時に取得している。撮影後、それぞれの画像情報を分離することが可能である。その波長特性はカラーカメラの種類にもよるが、本研究で使用した高速カラーカメラ Phantom V710(Nobby Tech. Ltd)の波長特性は、Fig.4-5 である。この波長特性から、Red 画像と Blue 画像の波長帯域は、ほぼ分離してると考えられる(本研究では、Green 画像は使用しない。)

このカラーカメラの波長特性(Red 画像または Blue 画像の帯域)に合わせ、片方の画像の波長帯域は温度依存性のある発光水を、他方の画像の波長帯域は温度依存性のない発光水を用いる。これにより温度依存性を持つシグナル画像と温度依存性のないリファレンス画像の同時取得が可能となる。Fig.4-6 は、温度依存性を持つシグナルが Red 画像で、温度依存性のないリファレンスが Blue 画像の場合の画像同時取得の概要図である。

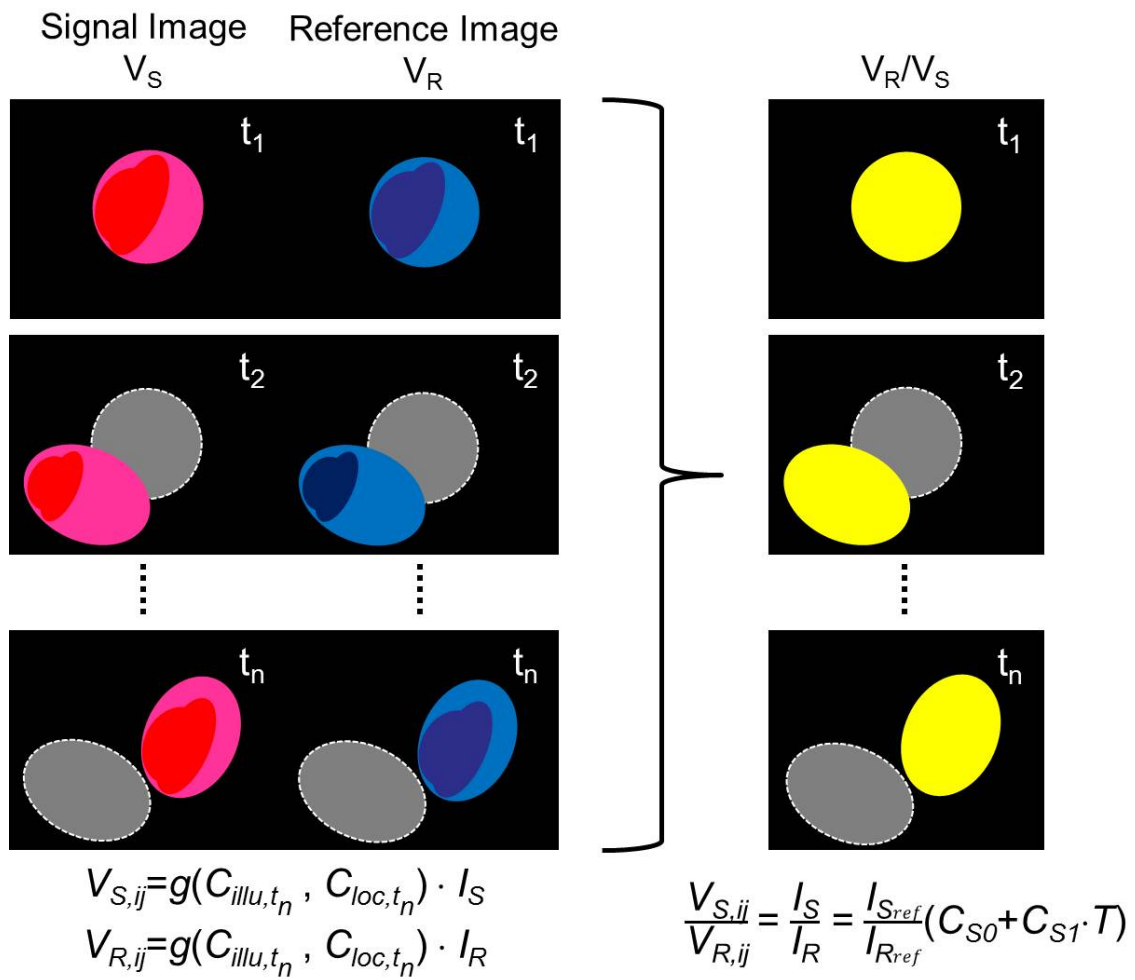


Fig.4-4 Schematic descriptions of dynamic dual-luminescence imaging

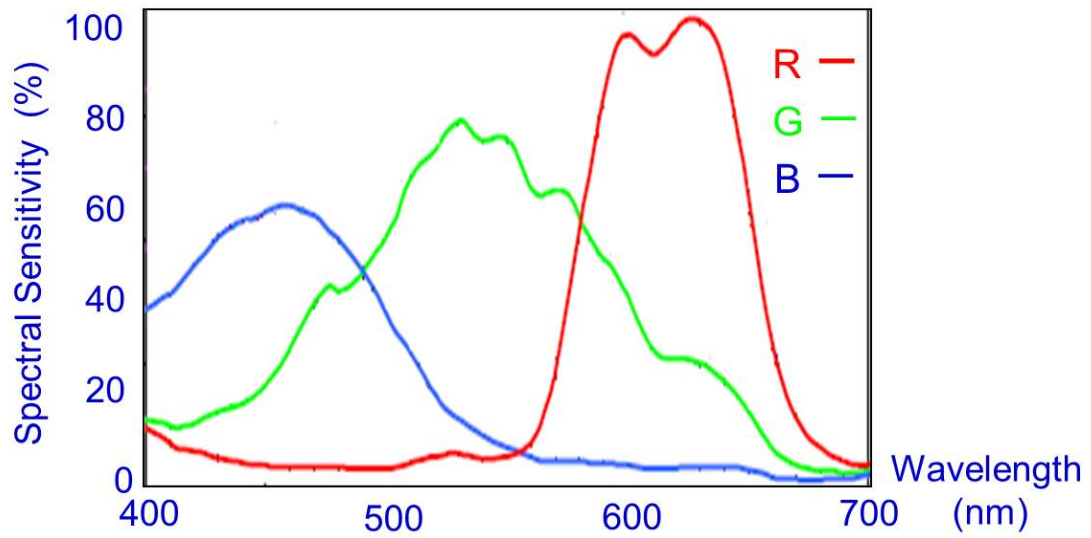


Fig.4-5 Photo-sensitivity of a high-speed color camera (Phantom V710)

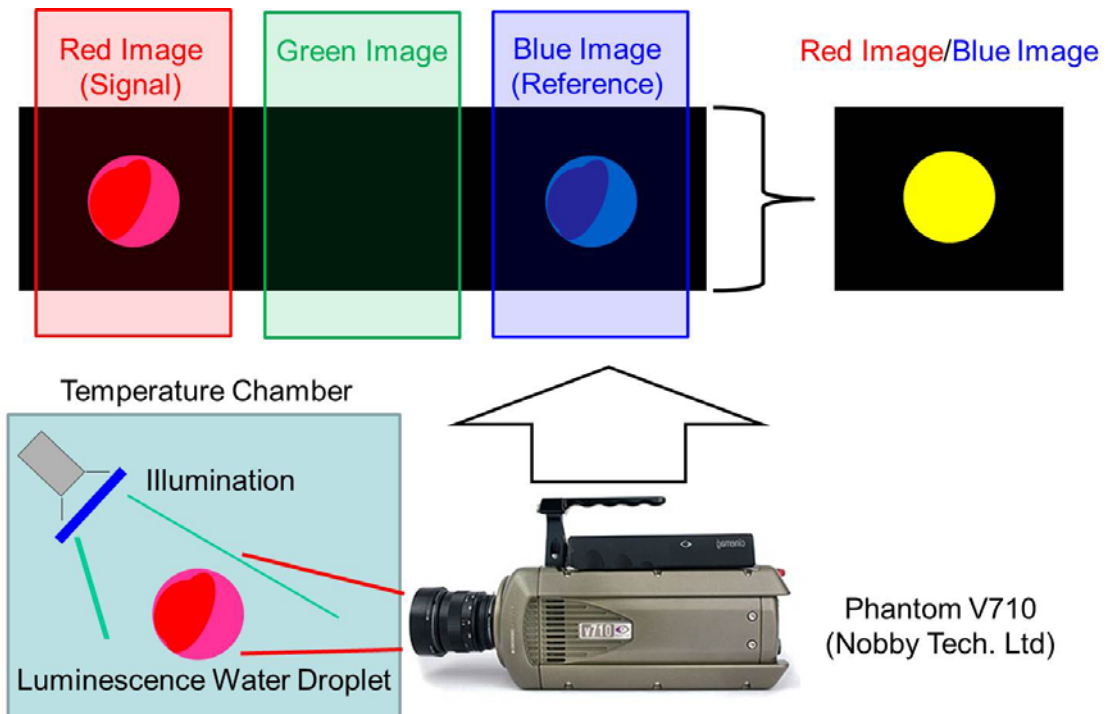


Fig.4-6 Schematic description of dynamic dual-luminescence imaging system

4.3 2色発光水の作成

4.2節の温度分布計測方法を適用する為、2色の発光分子を用いて2色発光水を作成した。4.2節で示した概念を満たす上で以下の(a)~(e)の条件を満たす必要がある。(a) 溶けなければ水滴を計測できないので、水溶性であること。(b) 2色の波長が重なると計測した画像による波長領域の分離(ここでは Blue 画像と Red 画像)が行えないので、重ならないこと。(c) 2色の発光分子の片方の発光が、他方の発光分子の励起光源として干渉すると、温度情報と励起エネルギー分の情報も同時に計測されてしまう為、双方共に干渉しあわないこと。(d) 計測に用いるカラーカメラの波長領域(ここでは Blue 画像と Red 画像)が発光分子の発光波長領域とずれているとカメラによる計測が行えないので、カメラの波長領域にそれぞれの発光波長領域が存在すること。(e) 片方がシグナル、他方がリファレンスとなるため、シグナルには温度依存性のある発光分子、リファレンスには温度依存性のない発光分子を用いること。

様々な色素を検討した結果、本研究で(a)~(e)の条件を満たした組み合わせは、(1) Blue 画像にピレン誘導体(8-hydroxy-1,3,6-pyrenetrisulfonic acid) (Sigma-Aldrich Co., LLC.) (Fig.4-7)、Red 画像にポルフィリン誘導体(Meso-tetra(4-sulfonatophenyl) Porphine Dihydrochloride) (Sigma-Aldrich Co., LLC.) (Fig.4-8)の組合せと(2) Blue 画像にクマリン誘導体(7-Amino-4-methyl-coumarin)(Tokyo Chemical Industry Co., LTD.) (Fig.4-9)、Red 画像にローダミン誘導体(RhodamineB)(Sigma-Aldrich Co., LLC.) (Fig.4-10)の二組の組合せであった。

これより(1)ピレン誘導体 1mM とポルフィリン誘導体 1mM の分量で蒸留水に溶かし、2色発光水を作成した(Fig.4-11)。また(2)クマリン誘導体0.001mMとローダミン誘導体0.01mMの分量で発光分子を蒸留水に溶かし、2色発光水を作成した(Fig.4-12)。

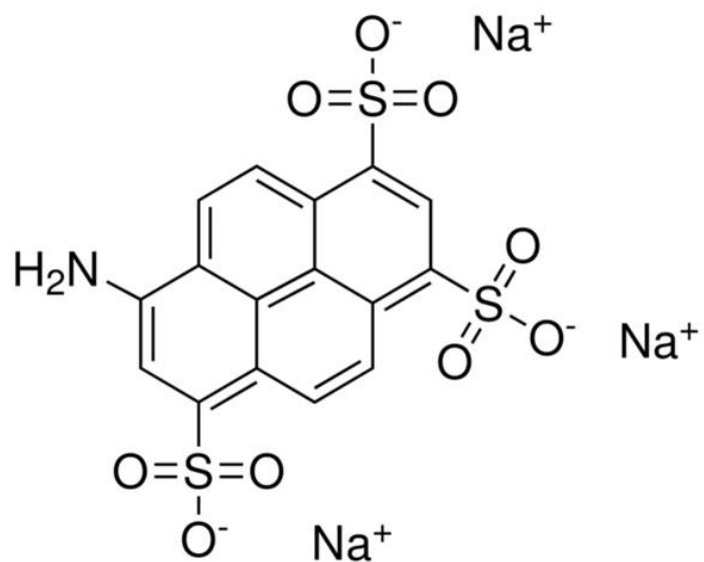


Fig.4-7 Chemical structure of 8-amino-1,3,6-trisulfonate pyrene sodium salt

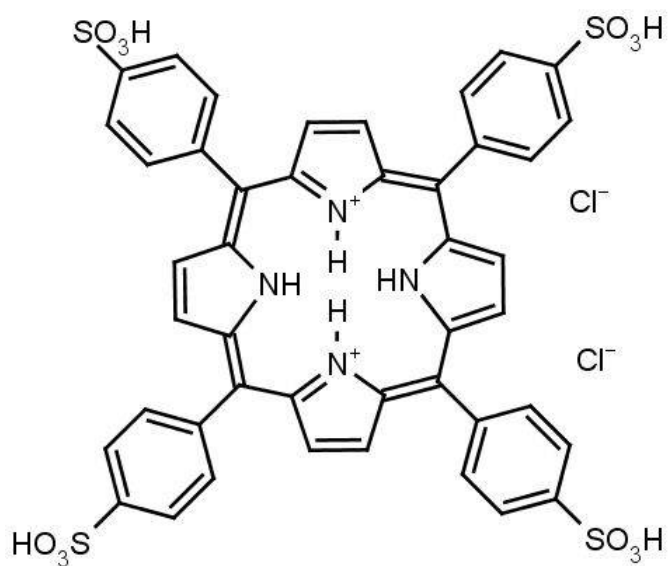


Fig.4-8 Chemical structure of Meso-tetra(4-sulfonatophenyl) porphine dihydrochloride

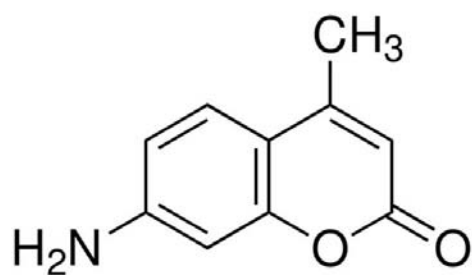


Fig.4-9 Chemical structure of 7-amino-4-methylcoumarin

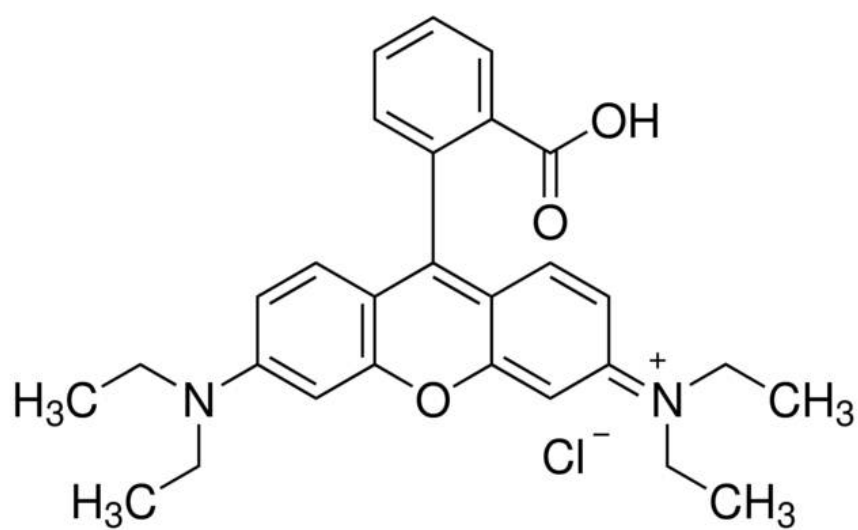


Fig.4-10 Chemical structure of Rhodamine B



Fig.4-11 Photograph of two-color luminescence solution composed of Pyrene and Porphyrin derivatives



Fig.4-12 Photograph of two-color luminescence solution composed of Coumarin and Rhodamine derivatives

4.4 実験装置と方法

4.4.1 2色発光水の発光スペクトル評価装置

温度分布計測を行うため、4.3節において作成した2色発光水の温度ごとの発光スペクトルを計測した。これらの発光スペクトルとカラーカメラの波長特性を比較し、Blue画像とRed画像のうち、どちらをシグナルとし、どちらをリファレンスとするかを決定した。

スペクトル評価装置は、第3章にて用いられた同様の恒温槽内に、同様にステージとエアパルスディスペンサーのシリンジを設置した。シリンジは、上下に稼働するよう設置した。発光水を励起させる為の励起光源一式(キセノンランプ光源420W、光ファイバー、照射ヘッド(特注品, 浜松ホトニクス株式会社))を設置した。照射ヘッドの前には、バンドパスフィルター290-380nm(朝日分光株式会社)を設置した。2色発光水の発光スペクトルを計測する為、槽内にスペクトロメーターの受光部(特注品, 浜松ホトニクス株式会社)を設置し、必要な発光を得るために前にロングパスフィルターを設置した(Fig.4-10)。(1)ピレン誘導体とポルフィリン誘導体の2色発光水では、ロングパスフィルター475nm(朝日分光株式会社)を用いた。(2)クマリン誘導体とローダミン誘導体の2色発光水では、ロングパスフィルター410nm(朝日分光株式会社)を用いた。

試験方法は、まずシリンジ内に2色発光水を充填し所望の温度まで温度を設定した。その温度になったら、エアパルスディスペンサーのエアの力によりシリンジの中にある発光水を押し出し、針先端に発光水滴(直径約4mm)を作成した。槽内とステージ上と針先端の発光水滴の三つの温度がほぼ一致した後に、それをエアによりステージ上に滴下した。これに励起光源からバンドパスフィルターを介し励起光を照射した。それにより発光した発光水滴の発光スペクトルを温度ごとにロングパスフィルターを介してスペクトロメーターにて計測した(Fig.4-13)。

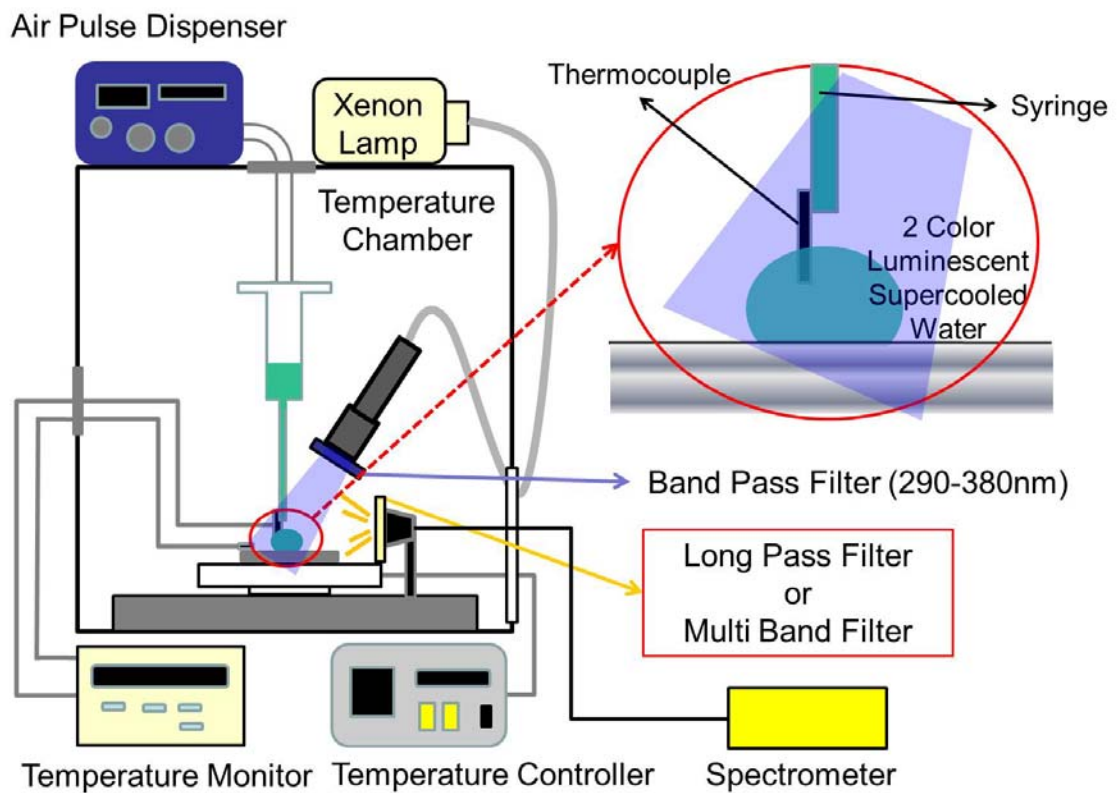


Fig.4-13 Schematic description of emission spectra measurement
(two-color luminescence solution)

4.4.2 2色発光水の温度分布計測システム

4.4.1 項の評価により各2色発光水のシグナルとリファレンスを決定した後、各組合せの過冷却水滴の温度分布を計測した。この温度分布計測を行うため、各2色発光水の温度ごとの発光画像データを基に温度較正試験を行い、その温度較正データを基に水滴凍結時の温度分布を計測する温度分布計測装置を構築した(Fig.4-14)。

温度分布計測装置は、4.4.1 項のスペクトル評価装置と殆ど変わらない設定で、発光データを取得する装置に高速カラーカメラ(Phantom V710, Nobby Tech. Ltd. (解像度 1280×800))を用いた。高速カラーカメラ前のレンズの構成は、3.3 節のコーティング評価試験にて用いられているマクロレンズ(Carl Zeiss Makro Planar T*2/100ZF.2, Cosina Co.,Ltd.)とコンバージョンレンズ(2倍テレプラス MC7, Kenko Tokina Corp.)とクローズアップレンズ(MCNo.1,No.2,No.3, 計3枚 Kenko Tokina Corp.)を使用した。また、ロングパスフィルターも前項の発光水の組合せと同様のフィルターを用いた。Fig.4-14 では、発光水の発光量が弱い場合に備え、2台の励起光源分の2本の照射ヘッドが設置されているが、本章ではそのうちの1台のみ用いた。

試験方法は、シリンジ内に2色発光水を充填し所望の温度まで温度を設定した。その温度になったら、エアパルスディスペンサーのエアの力によりシリンジの中にある発光水を押し出し、針先端に発光水滴(直径約4mm)を作成した。槽内とステージ上と針先端の発光水滴の三つの温度がほぼ一致した後に、それをエアパルスディスペンサーのエアによりステージ上に滴下した。発光水滴に、励起光源によりバンドパスフィルターを介し励起光を照射し、その発光した発光画像を温度ごとにロングパスフィルターを介してカラーカメラ(画像取得速度 100fps)にて取得した(Fig.4-15)。

また、(2)クマリン誘導体とローダミン誘導体の計測時には、よりスペクトルを限定した発光分布画像を取得する為に、ロングパスフィルター(410nm)(朝日分光株式会社)だけではなく、マルチバンドフィルター(460-500nm, 570-600nm)(Edmund Optics Inc.)用いた計測も行った。これも同様に温度ごとの発光画像を取得した。

これらの取得したデータから、MATLABにて作成した画像処理プログラムにより、温度校正試験の処理を行った。

得られた校正データを検証し温度計測に適した2色発光水を選択した。先ほどの装置を用いて、過冷却させた2色発光水をステージ上に滴下し、それが凍結するまでの過程の画像データを取得した。過冷却水滴から過冷却解消、凍結までの温度分布計測を校正試験により得られた校正データを基に行った。

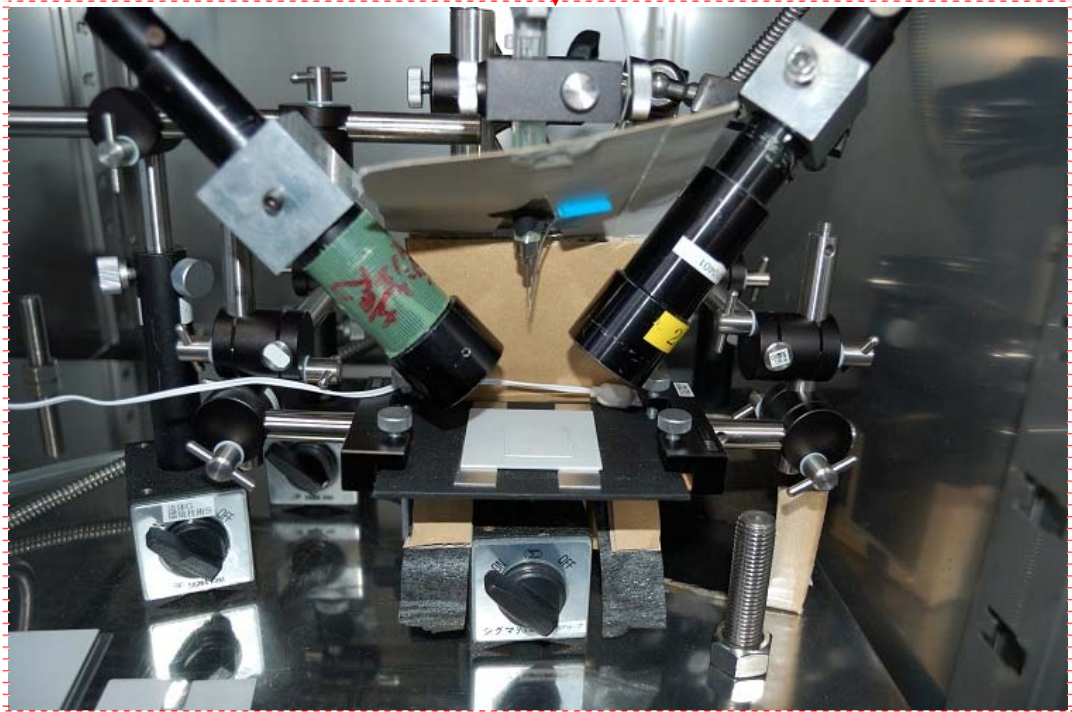
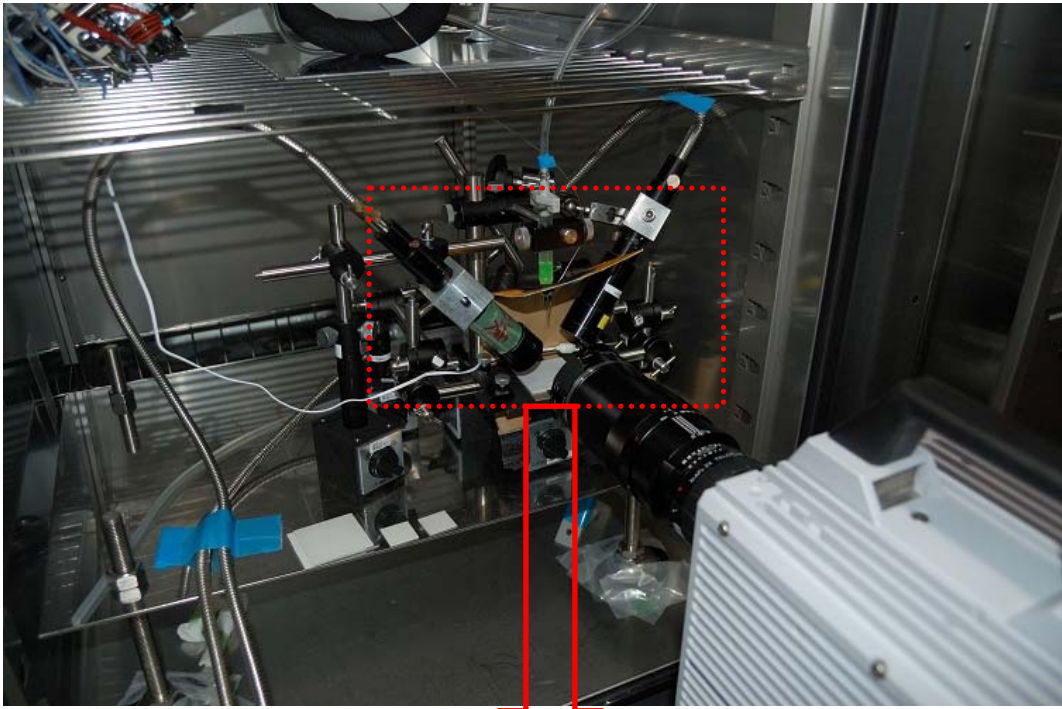


Fig.4-14 Photograph of the temperature-characterization setup

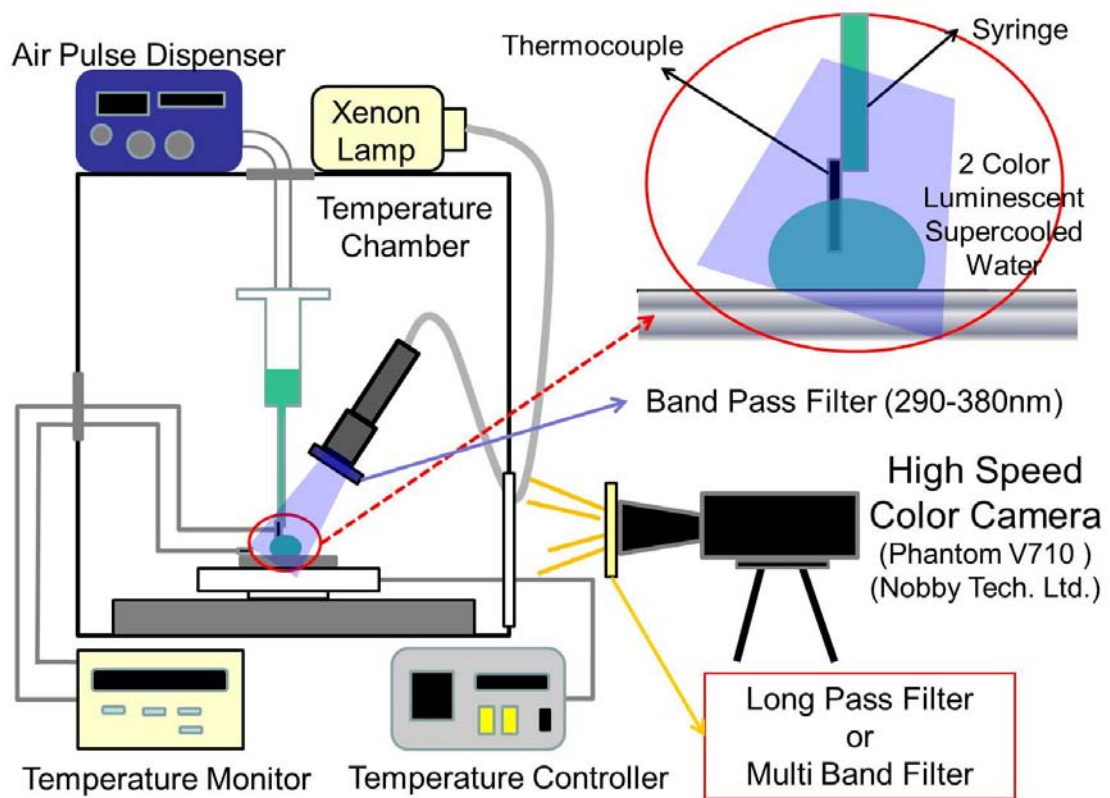


Fig.4-15 Schematic description of the temperature-characterization setup
(two-color luminescence solution)

4.5 実験結果

4.5.1 2色発光水の発光スペクトル

(1) Blue 画像(ピレン誘導体)と Red 画像(ポルフィリン誘導体)

この2色発光水の発光スペクトルの結果を Fig.4-16 に記載する。Fig.4-16 の上のスペクトルは、この2色発光水のスペクトルを表しており、2色が分離できている様子、又、低温になるにつれ発光強度が減少していることがわかった。

このスペクトルと、カメラの各色の取得波長域(Fig.4-16 下)とその温度による発光量変化考慮し、温度感度があった Red 画像の領域(ポルフィリン誘導体)をシグナル I_S とし、温度感度が少なかった Blue 画像の領域(ピレン誘導体)をリファレンス I_R とした。

(2) Blue 画像(クマリン誘導体)と Red 画像(ローダミン誘導体)

この2色発光水の発光スペクトルの結果を Fig.4-17 に記載する。Fig.4-17 の上のスペクトルは、この2色発光水のスペクトルを表しており、2色が分離できている様子、又、低温になるにつれ発光強度が増加していることがわかった。

このスペクトルと、カメラの各色の取得波長域(Fig.4-17 下)を考慮し、温度感度があった Red 画像の領域(ローダミン誘導体)をシグナル I_S とし、温度感度が少なかった Blue 画像の領域(クマリン誘導体)をリファレンス I_R とした。

また、同様にロングパスフィルター(410nm)だけではなく、マルチバンドフィルター(460-500nm, 570-600nm)(Edmund Optics Inc.)を用いた計測も行った(Fig.4-18)。このスペクトルから、マルチバンドフィルターにより、Blue 画像はより温度依存性のない領域を限定し、Red 画像はより温度依存性の大きい領域を限定した2色発光水のスペクトルが計測できている様子が見て取れた。

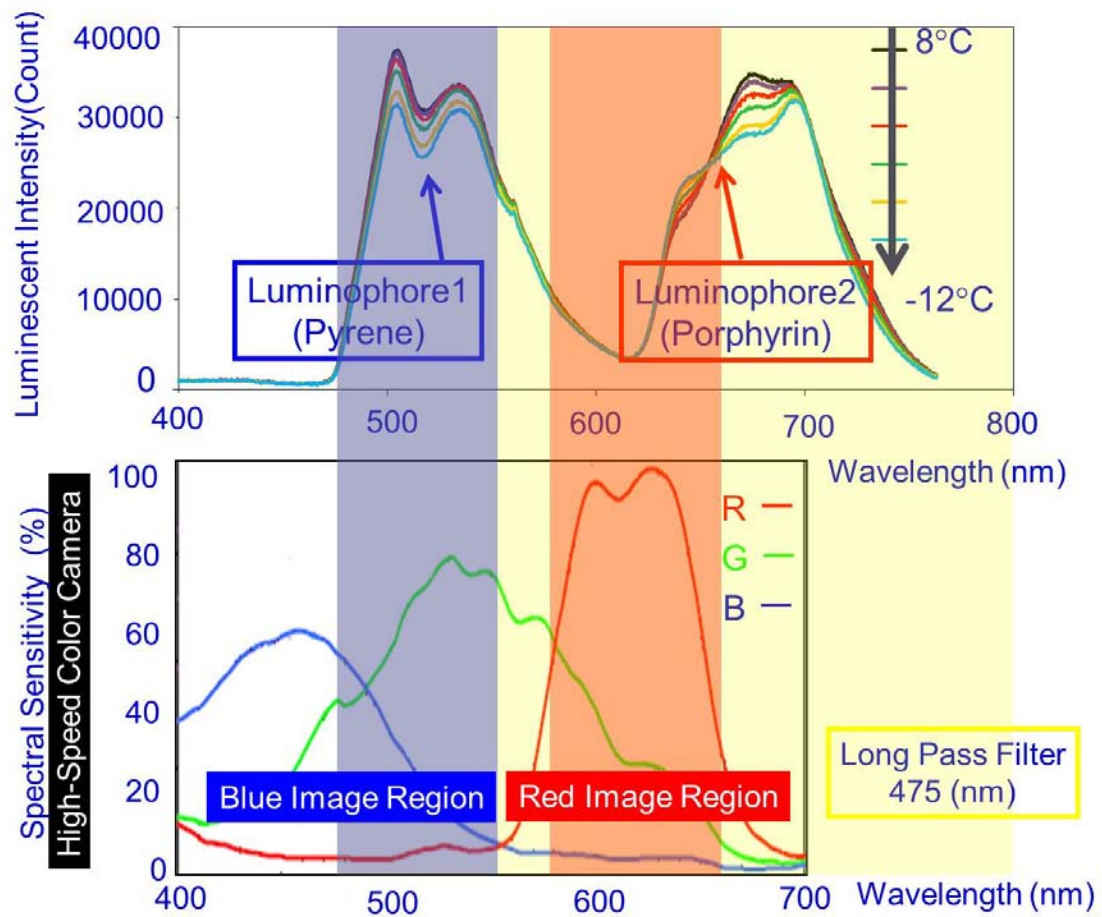


Fig.4-16 Emission spectra of two-color water (top), spectral sensitivity of high-speed color camera (bottom) ((1)Pyrene derivative and Porphyrin derivative)

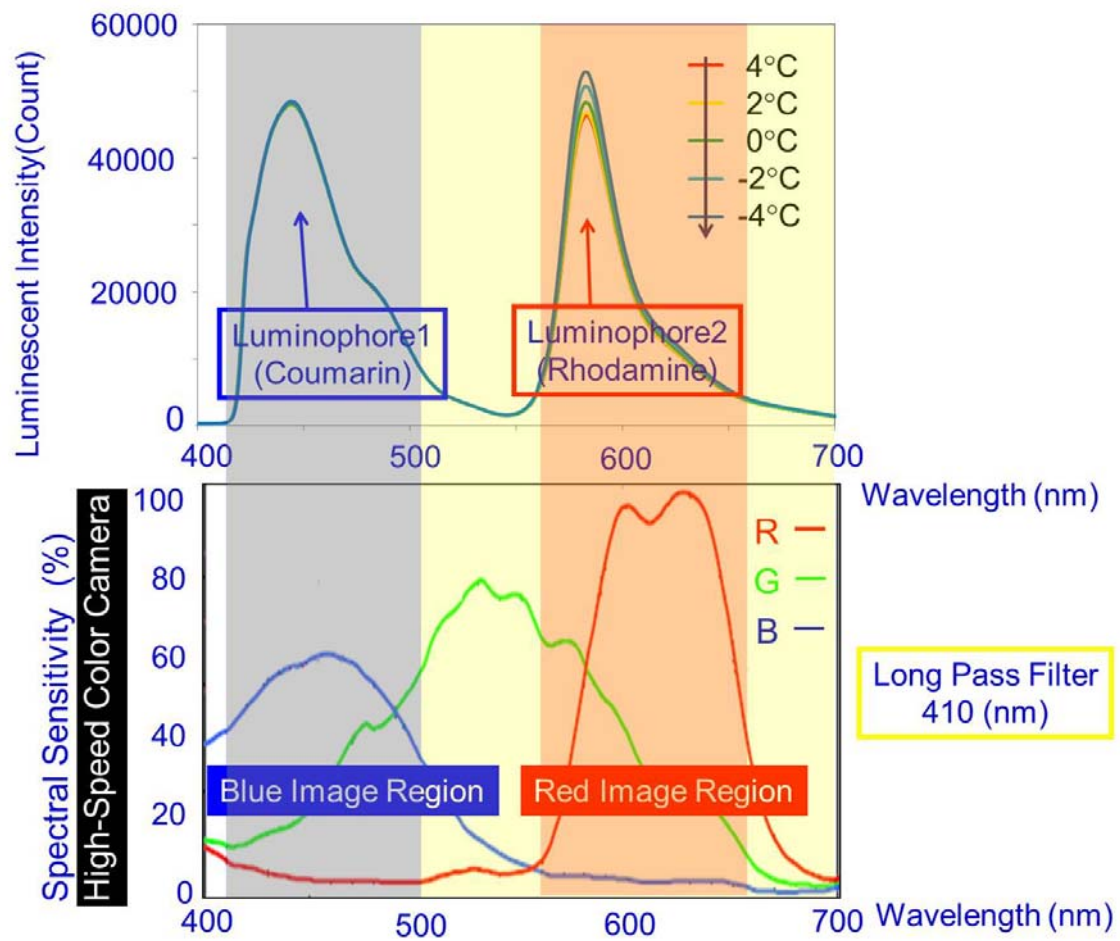


Fig.4-17 Emission spectra of two-color water (top), spectral sensitivity of high-speed color camera (bottom) ((2)Coumarin derivative and Rhodamine derivative)

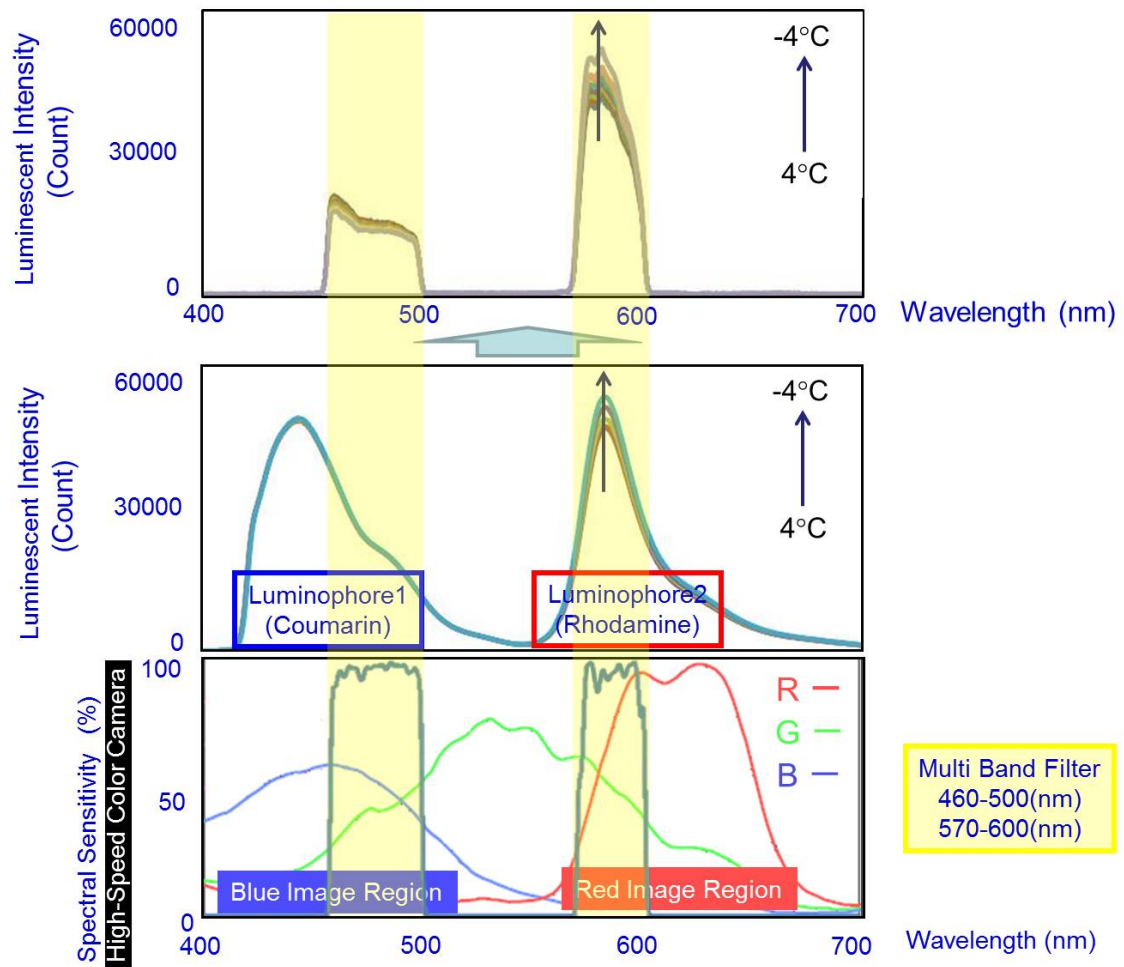


Fig.4-18 Emission spectra of two-color water using multi band filter (Top), two-color water (middle) and spectral sensitivity of high-speed color camera and multi band filter (bottom) ((2)Coumarin derivative and Rhodamine derivative)

4.5.2 温度較正試験

(1) Blue 画像 (ピレン誘導体) と Red 画像 (ポルフィリン誘導体)

式(4.7)(4.8)から、シグナルとなる Red 画像とリファレンスとなる Blue 画像をそれぞれ 0°C にて規格化した発光量変化の割合を縦軸、温度を横軸にし、それぞれの値をプロットしたグラフを Fig.4-19 上に示した。Red 画像は温度依存性があることが分かった。Blue 画像は、低温では温度変化によりその発光量変化にバラつきがあった。その為、ピレン誘導体の発光は、低温域では不安定であることが考えられる。

また、式(4.12)よりシグナルとなる Red 画像からリファレンスとなる Blue 画像を除いた値 (2 色発光水の温度変化による発光量変化の割合)を縦軸、温度を横軸にし、温度 0°C にて規格化した値をプロットしたグラフを Fig.4-19 下に示した。また温度の変化による発光量変化の割合となる式(4.13)の α (%/°C)となる傾きを求めた。ここで、発光量は画像から熱電対を中心として横 250 pixel×縦 200 pixel の間を 5 回平均した値を用いた。その結果この 2 色発光水は、-4°C 以下の低温では安定した発光情報が得られないことが分かった。また-4 ~ 6°Cの間では線形の関係が得られ、この範囲の温度感度は、約 2.4 %/°C であった。

(この温度感度は、数値が高ければ高いほど、わずかな温度変化により発光量に変化する為、より正確で分解能が高い温度情報を与えることが可能となる。)

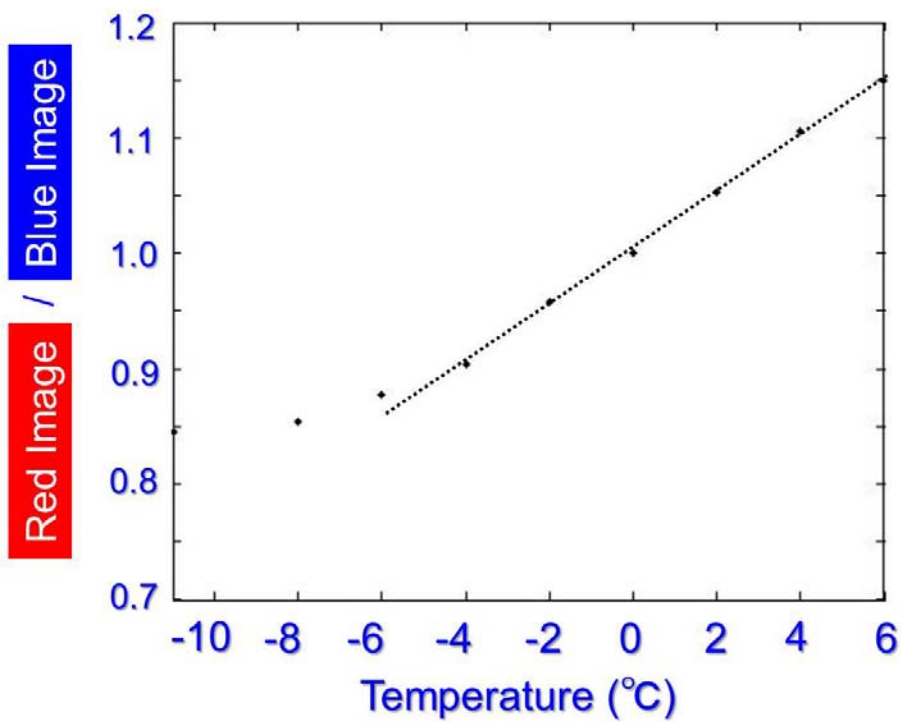
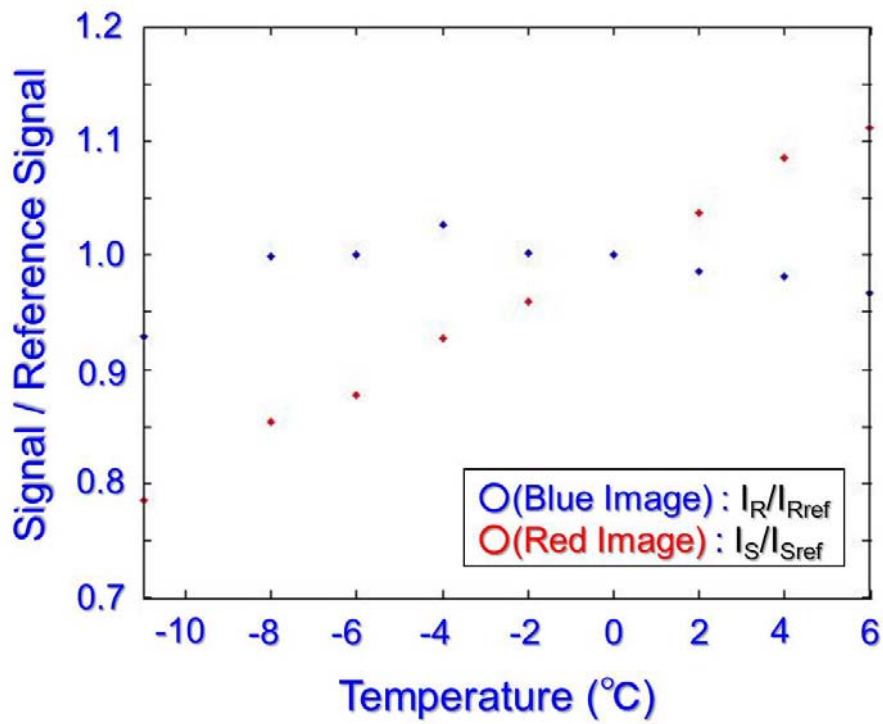


Fig.4-19 Temperature calibration result (red image / blue image)
 ((1)Pyrene derivative and Porphyrin derivative)

(2) Blue 画像(クマリン誘導体)と Red 画像(ローダミン誘導体)

式(4.7)(4.8)から、シグナルとなる Red 画像とリファレンスとなる Blue 画像をそれぞれ 0°C にて規格化した発光量変化の割合を縦軸、温度を横軸にし、それぞれの値をプロットしたグラフを Fig.4-20 上に示した。Red 画像は温度依存性があることが分かった。Blue 画像は、温度依存性が殆どないことが分かった。

式(4.12)より、シグナルとなる Red の画像からリファレンスとなる Blue の画像を除いた値(2色発光水の温度変化による発光量変化の割合)を縦軸、温度を横軸にし、温度 0°C にて規格化した値をプロットしたグラフを Fig.4-20 下に示した。また温度の変化による発光量変化の割合となる式(4.13)の α (%/°C)となる傾きを求めた。(1)と同様に、発光量は画像から熱電対を中心として横 250pixel×縦 200pixel の間を 5 回平均した値を用いた。その結果、-10~4°C の間で、線形の関係が得られ、この範囲の温度感度は、約-1.6 %/°C であった。

前述の(1)、(2)の温度較正結果から、各発光分子が安定であり低温での発光が安定である(2)クマリン誘導体とローダミン誘導体の発光水の組み合わせを温度分布計測に用いた。この組合せにて温度分布計測を行うため新たに 2 色発光水を作成し、各温度ごとに計 5 回の温度較正試験を同様に行った。その平均と標準偏差をプロットしたグラフは Fig.4-21 となった。その結果この 2 色発光水の平均温度感度は約-3.5 %/°C であった。

またスペクトルをより限定し、温度感度を向上させ発光分布画像を取得する為に、ロングパスフィルターの代わりにマルチバンドフィルターにて同様の較正試験をした結果のグラフは Fig.4-22 となった。その結果から、この 2 色発光水の平均温度感度は約-5.4 %/°C であった。マルチバンドフィルターによりシグナル画像とリファレンス画像の波長領域を限定することで、温度感度の向上と誤差範囲を小さくすることができた。

この2色発光水の各温度の発光画像を取得し、この較正結果を基に発光量変化の様子を Fig.4-23 に示した。色は、視覚的にわかりやすくするために付けた。この結果から、2色発光水である過冷却水滴の発光量が温度ごとに変化している様子を捉えることができた。

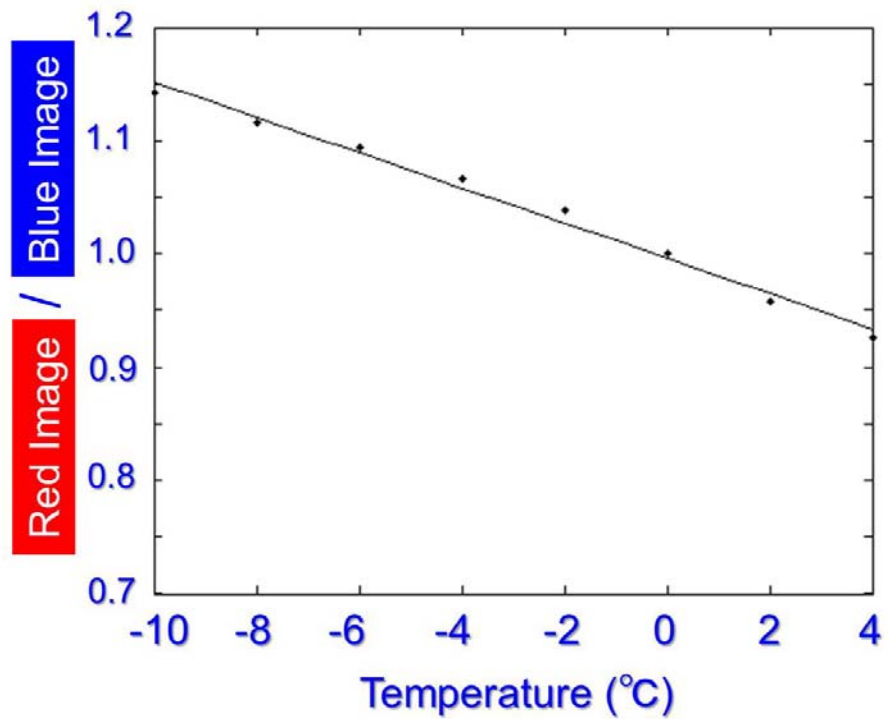
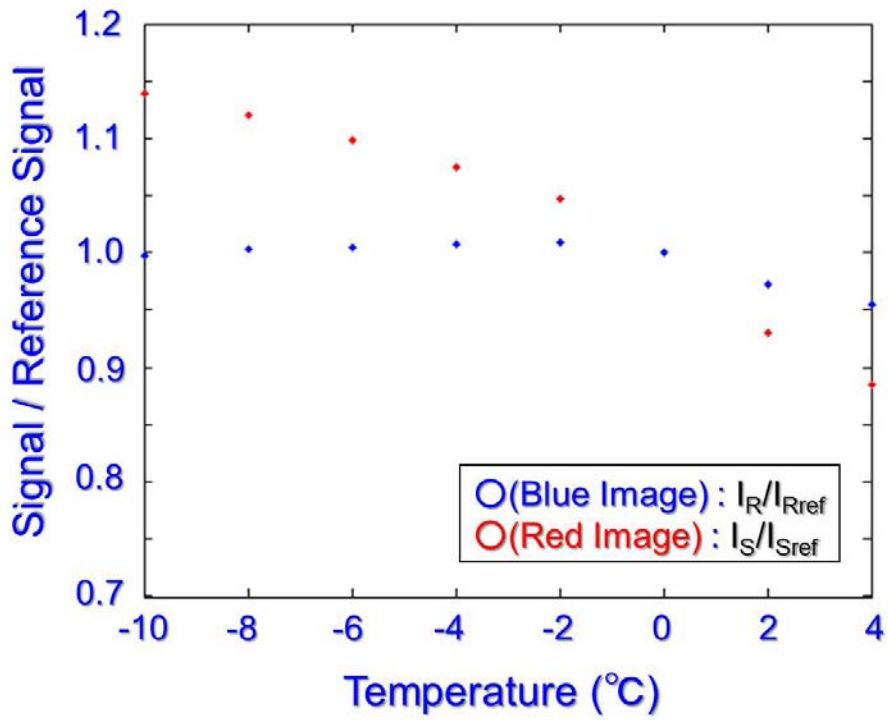


Fig.4-20 Temperature calibration result (red image / blue image)
 ((2)Coumarin derivative and Rhodamine derivative)

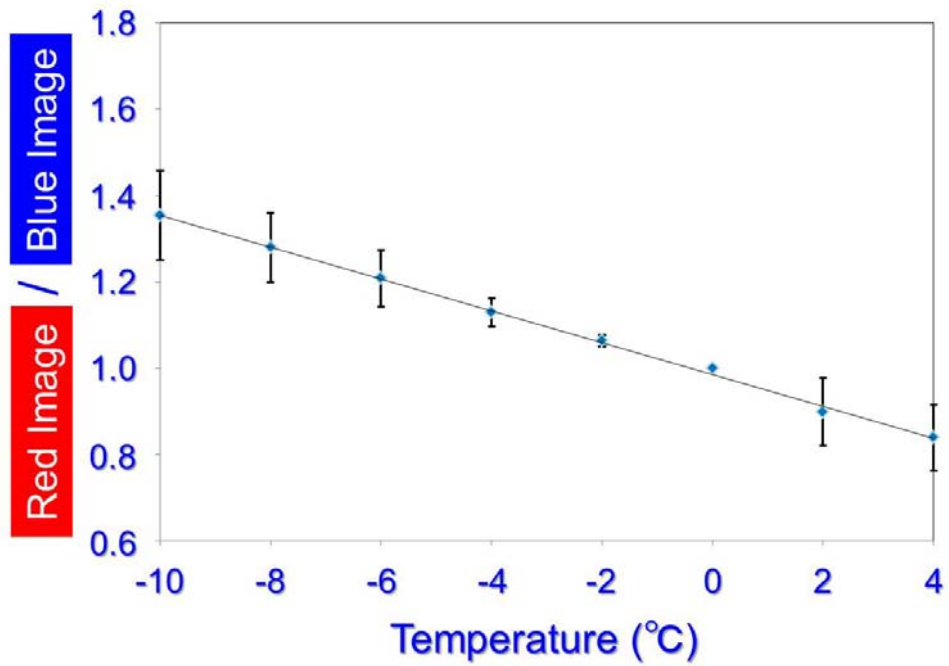


Fig.4-21 Temperature calibration result (red image / blue image)
 ((2)Coumarin derivative and Rhodamine derivative)

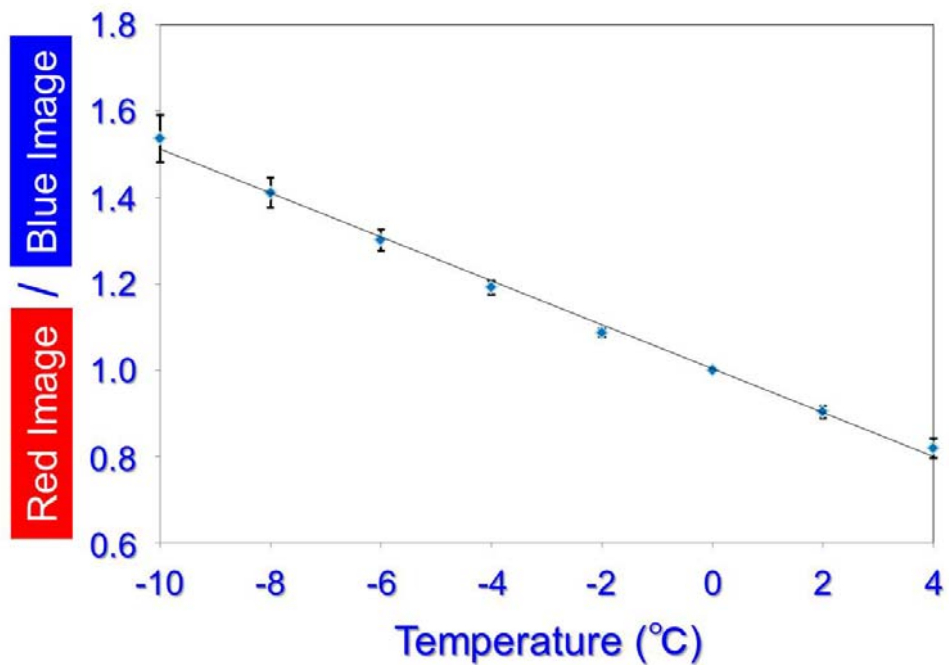


Fig.4-22 Temperature calibration result (red image / blue image)(using multi band filter)
 ((2)Coumarin derivative and Rhodamine derivative)

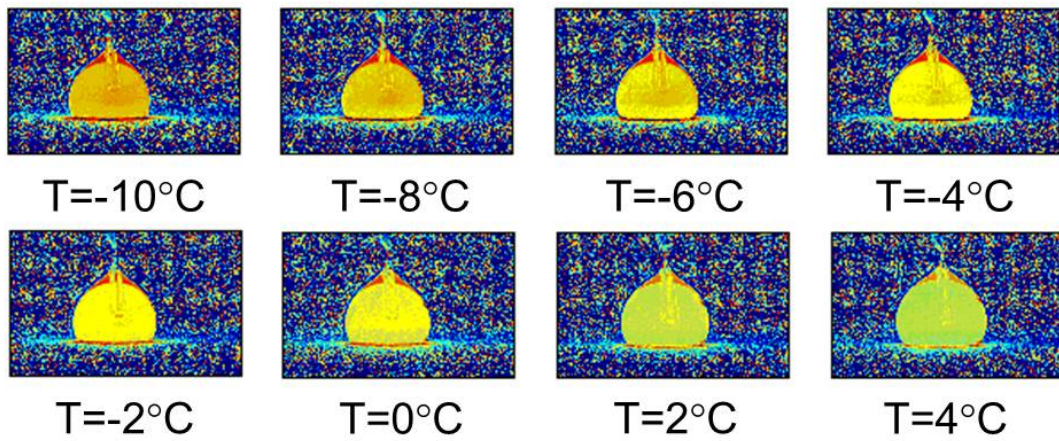


Fig.4-23 Temperature map of a temperature calibration
 (using multi band filter)
 ((2)Coumarin derivative and Rhodamine derivative)

4.5.3 温度分布計測

(1)のピレン誘導体とポルフィリン誘導体の組み合わせにおいて、過冷却解消試験を行った。熱電対を置いたステージ上に直径約 3mm の 2 色発光水を熱電対上に滴下した。

過冷却水滴の過冷却解消から完全に凍結するまでの過程(カメラフレームレート 100fps 凍結時間約 20sec)を動画から抽出した一部の生画像を Fig.4-24 に示した。Fig.4-24 の 1~2 の間の過冷却解消の温度上昇後、底面から凍結が始まった。凍結した部分の発光量が殆ど 0 であり発光することがなかった。このことから水と氷の界面間で、明らかに発光の違いがあることがわかった。これは、他の発光水を用いても同じ現象であった。

また、凍結開始時(Fig.4-24 の 1~2 の間)に、過冷却水の発光量増加(温度上昇 -12°C から 0°C)が瞬間的に起こった様子を Fig.4-25 に示した。(横軸を時間、縦軸を発光強度とした。このグラフの発光量は、ポルフィリン誘導体のみの発光を抽出した。温度は液滴を滴下した底面での温度である。)これは、過冷却解消による温度上昇であると考えられ、過冷却解消の温度上昇変化は約 0.1sec 以内で、その変化速度は約 $0.14\text{mm}^2/\text{msec}$ 以上で起こっていることが確認できた。(液滴の直径は 3mm でこの液滴を半球と見なして、表面積を算出した。)

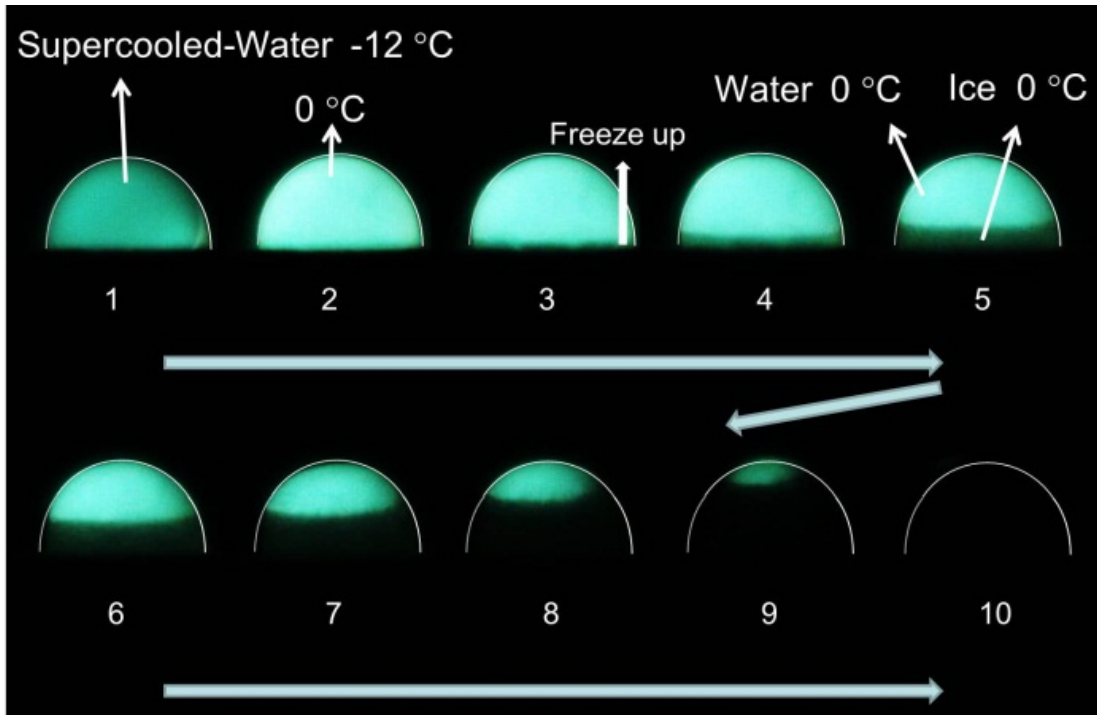


Fig.4-24 Raw images of supercooled-water while icing

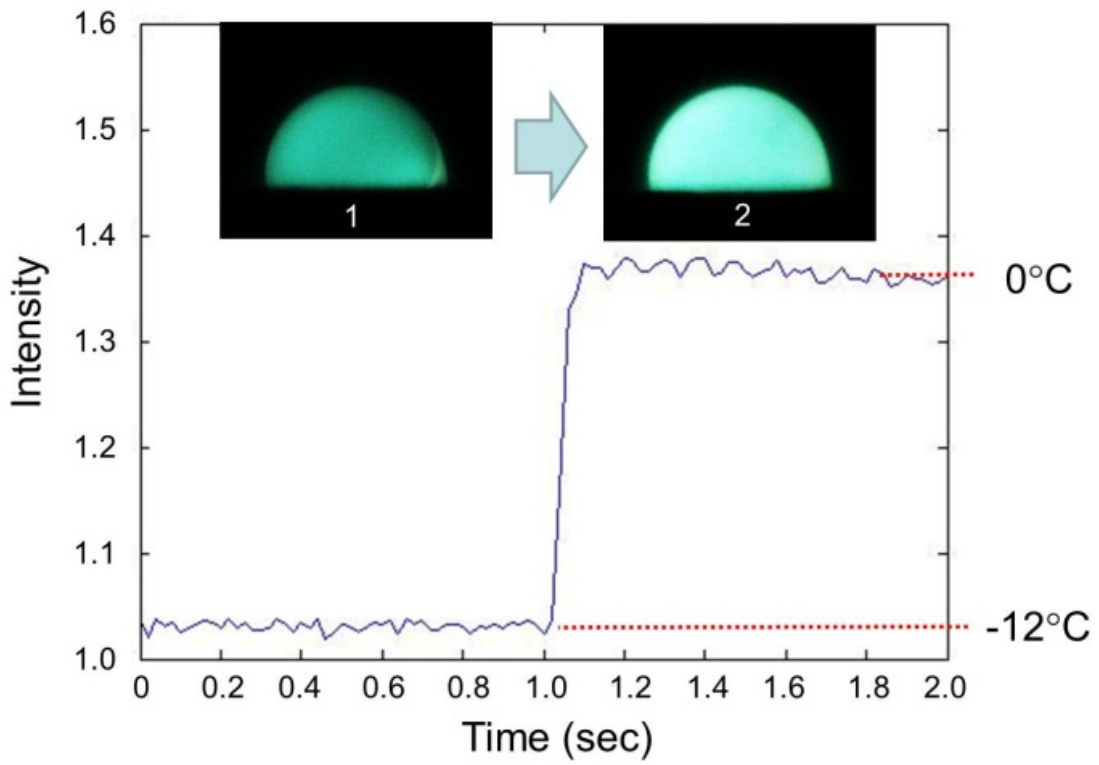


Fig.4-25 Change of emission intensity of the blue image

また、4.5.2 項(2)で得られた温度感度の結果から、安定で温度感度が高いローダミン誘導体とクマリン誘導体の 2 色発光水を用いて過冷却解消温度分布計測を行った。再度その 2 色発光水滴をステージ上に滴下し、その水滴の過冷却温度(設定温度 -8°C)から過冷却解消(約 0°C まで上昇)するまでの過程を温度計測した。

-8°C に発光水滴を過冷却した 2 色発光水滴(直径約 4mm)を温度プレート上に滴下した。その水滴の過冷却解消するまで時間の間、その温度分布の様子を 4.4.2 項と同様にカラーカメラ(100fps)にて画像データを取得した。その後画像処理をおこなった温度分布の様子を Fig.4-26 に示した。約 $t=0.03\text{sec}$ から $t=0.1\text{sec}$ の間で全体の発光量変化(温度上昇)が起こっており、その温度分布の変化の様子を捉えることができた。液滴周りである気液界面の温度分布は、2 色発光水の発光量が他の領域に比べ大きく、発光量がサチレーションを起こしている為、温度を計測することができなかった。

これもまた(1)のピレン誘導体とポルフィリン誘導体の発光水と同様に、過冷却状態が解消され相転移に伴い潜熱が放熱され、液体から固体へ状態変化が開始されかつ、その一部が顕熱として吸収され温度上昇した現象を可視化できたものと考えられる。

また、この温度変化の傾向は、文献(40)第 3 章図 3.11,図 3.18 や文献(99)の熱電対を用いた温度計測の傾向と一致していた。

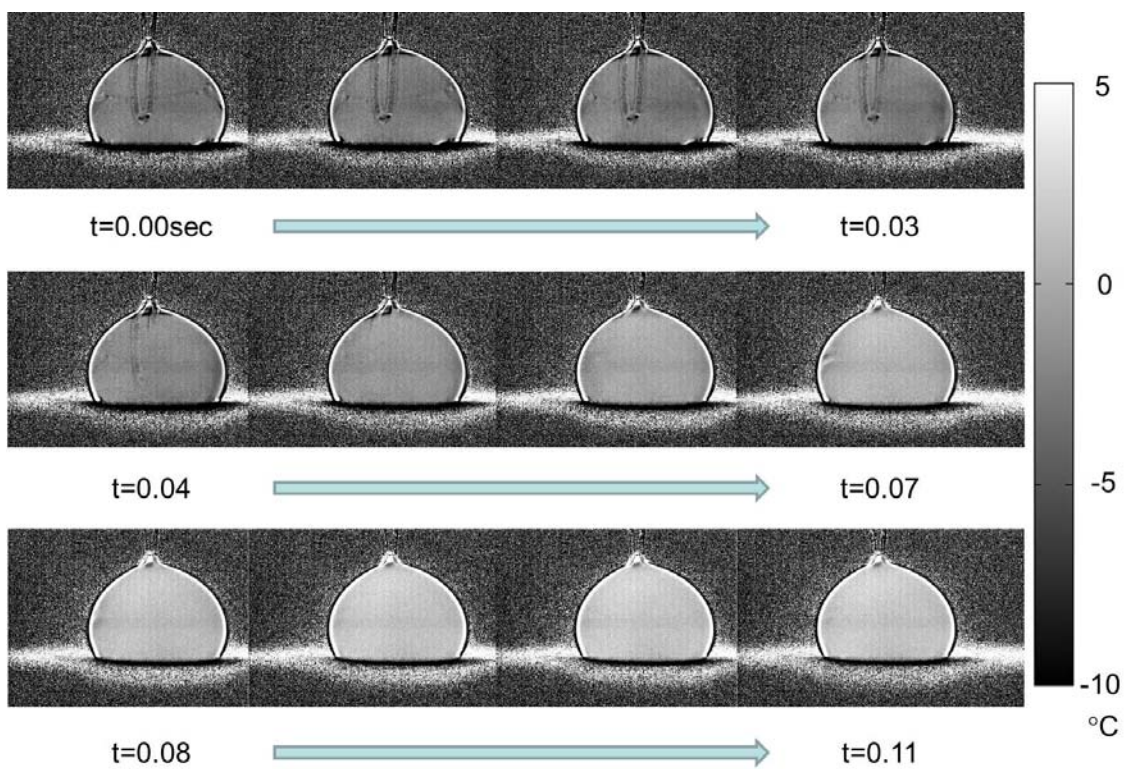


Fig.4-26 Temperature map of a temperature calibration while the supercooled-water droplet freeze
 (using multi band filter)
 (Coumarin derivative and Rhodamine derivative)

4.6 まとめと考察

過冷却水滴の温度分布計測による凍結現象解明の為、2色発光水を作成しこれとカラーカメラによる光画像計測システムを構築した。これにより、過冷却水滴の温度分布計測が可能となった。

実験により2色発光水の組み合わせは、(1)ピレン誘導体とポルフィリン誘導体の組合せでは、低温になるとピレン誘導体の発光量が安定しないことが分かった。また、 -4°C ~ 6°C の間では、線形の関係が得られ、この範囲の温度感度は、約 $2.4\%/^{\circ}\text{C}$ であった。しかし、(2)クマリン誘導体とローダミン誘導体の組み合わせは、低温域で安定であった。また、 -10°C ~ 4°C において温度感度平均約 $3.5\%/^{\circ}\text{C}$ となった。この発光水の組合せで、マルチバンドフィルターを用いてスペクトルをより限定して測定した場合は、平均約 $5.4\%/^{\circ}\text{C}$ の温度感度の向上が見られた。これは、より温度感度が高い領域を限定したために、感度が向上したと考えられる。今後は、他の色素や、マルチバンドフィルターを用いる事で、よりよい温度感度で計測ができると考えられる。

また、(1)のピレン誘導体とポルフィリン誘導体の組み合わせにおいて、過冷却解消試験を行った。過冷却解消時に発光量が大きく変化し温度上昇後、底面から完全凍結が始まった。その完全凍結までの時間は、約 20sec であった。凍結した部分の発光量が殆ど0であり発光することがなかった。このことから水と氷の界面間で、明らかに発光の違いがあることがわかった。これは、他の発光水を用いても同じ現象であった。過冷却解消時の温度上昇変化は約 0.1sec 以内で、その変化速度は約 $0.14\text{mm}^2/\text{msec}$ 以上で起こっていることが確認できた。温度分布計測は、安定な(2)クマリン誘導体とローダミン誘導体発光水の温度較正の結果を用いて、過冷却水滴の温度分布計測を行った。その結果、 $t=0.03\text{sec}$ から $t=0.1\text{sec}$ の約 0.07sec 間で全体の発光量変化(温度上昇)が起こった。よってこれら感温発光水により、過冷却状態が解消され相転移に伴い潜熱が放熱され、液体から固体へ状態変化が開始されかつ、その一部が顕熱として吸収され温度上昇した現象の温度分布の変化の様子を捉える

事ができたと考えられる。また、発光水が完全に凍結するとその発光が得られないことが分かった。発光分子が氷で閉じ込められると何かしら発光分子運動が阻害されると考えられるが、一般的にポリマー等に混ぜて固めた場合では発光分子は発光する為⁽⁷²⁾、何が原因で発光分子が発光しなくなるかは、今後の研究課題とする。

これらの温度分布計測法は、過冷却解消後に生成された氷による光の乱反射の影響も理論的には除去できる。しかしながら、光の乱反射については複雑であるため、今後これについては検証する必要があると考えられる。また、過冷却解消により発光水中の発光分子の濃度の割合に変化が起きている可能性があり、それらを含め温度分布計測法のさらなる検証と開発を行っていかねばならない。また、温度センサーの温度感度をより良くするために、引き続き他の発光分子の選定、温度センサー、システムの開発を行い、より精度の高い温度計測、流速の速い着氷風洞への適用も行っていく。

第 5 章

着氷防止コーティング面上での過冷却水滴の凍結現象

第 3 章において着氷防止コーティングの開発と評価法に基づき評価を行った。その温度依存性評価試験だけでは、コーティング評価を行う項目が不十分であると考えられる。さらに着氷防止に効果的なコーティングの開発を行うためには、これらの静的な評価項目だけでなく、水滴とコーティング同士の動的現象を評価しなければならないと考えられる。着氷防止を行う上で、コーティング上での着氷現象に影響があり考慮しなければならない単純な動的な要因としては、(1)過冷却水滴の凍結までに至る過冷却解消時間及びその速度と(2)過冷却水滴の衝突時の超疎水性コーティング面上での接触時間の 2 つが上げられる。また、それら以外にも考慮すべき要素があると考えられ、それらを含めて実機への評価につながると思われる。

本章では、We 数が小さな条件であるが、これらの要素から(1)(2)についての基礎的な知見を得ることを目的とする。航空機の翼に過冷却水滴が衝突した時に、(1)の凍結時間が(2)の接触時間を上回る場合(Fig.5-1 Case1)はコーティング面上に付着し凍結する可能性が考えられ、(2)の接触時間が(1)の凍結時間を上回る場合(Fig.5-1 Case2)はコーティング面上にて反発し、反発した水滴は流体力により吹き飛ばされ、その後凍結する可能性が考えられる。

過冷却水中の凍結現象の知見として 2.7.2 項や文献(100)~(103)から、近年過冷却水中の氷の成長を観察した研究が盛んに行われており、その氷の成長の駆動力は主に過冷却の温度であり、それがおよそその結晶成長速度を決定する(2.7.2 項)。しかし、実際には接触する固体の性状にも左右されることが知られており⁽⁸⁶⁾、その結晶成長は非常に複雑である。

本章では複雑な現象やモデルに触れずまず初めの段階として、着氷防止コーティング開発とその評価法に新たな知見を与えるために、第 4 章で構築した計測システムを用い、またそこで得られた知見を基に、過冷却水滴の過冷却解消の現象と水滴とコーティング同士との動的現象を実験的に検証した。

まず第 4 章にて 100fps のカメラスピードで捉えていた過冷却解消現象を、1000fps で捉え、着氷防止コーティング上の過冷却水滴の過冷却解消の詳細な現象を検証した。次に(1)の知見を検証する為、過冷却解消時に液滴を覆う氷の結晶(氷膜)の過冷却温度の違いによる氷膜成長速度を計測した。また、その動的な様子も同様に検証しその違いを比較した。

(2)の知見については、近年超撥水面での水滴の衝突と跳ね返りの研究⁽¹⁰⁴⁾⁻⁽¹⁰⁷⁾において、We 数が小さい(即ち、液滴径が小さい又は衝突速度が小さい)ほど、その衝突時の接触時間が短い。また、直径約 2mm の液滴落下速度 20~200cm/sec(We 数 0.3 ~ 37)では、接触時間が速度に依存しないことが知られており、その接触時間は液滴半径の 3/2 乗に比例して増加することが知られている。しかしながら、この超撥水面はコーティングではなく基盤を加工した超撥水面で接触角約 170°以上でコーティングとは接触角が異なり、またコーティングとは表面形状が異なると考えられ、We 数も異なることから、新たな知見を得る必要があると考えられる。そこで、速度の違い即ち We 数の違いによる接触時間の影響を検証する為これを試みたが、現装置にて速度を変更させるには、液滴の落下高さを変えるしかなくそれを行うことは困難であった。(冷却する為に恒温槽内部に冷気が循環し、定位置に液滴を落下させることが現装置では不可能であるため。)液滴も自由落下である為、液滴径を決定することができない。よってここでは現装置にて検証可能である、過冷却温度を変化させ、液滴の表面エネルギー(表面張力)の増減に伴う付着仕事の増減による、接触時間の影響を検証した。また、液滴との付着面積、コーティング表面組織(PTFE 粒子径 ϕ 20 μ m, ϕ 10 μ m, ϕ 5 μ m)の違いによる、接触時間の影響も検証した。これは接触面積が小さい為付着仕事の影響が小さくなると考えられる PTFE 粒子径 ϕ 20 μ m (3.3 節)のコーティングの接触時間が短

くなると考えられる。反対に粒子径 ϕ 20 μm に比べ接触面積が大きい為付着仕事の影響が大きくなると考えられる PTFE 粒子径 ϕ 5 μm (3.3 節)のコーティングの接触時間が長くなると予想される。(厳密には、これらの現象には、気体や固体面と液滴との熱移動、内部流動等、色々と考慮しなければならないが、現象が複雑になる為、本研究では取り扱わなかった。)

これらの知見によりどのパラメータが着氷の現象に大きく寄与しているかを抽出することができる。そこで得られた知見を着氷防止コーティング、評価法に与えることにより、よりよい着氷防止コーティング、評価法を研究開発することができると考えられる。

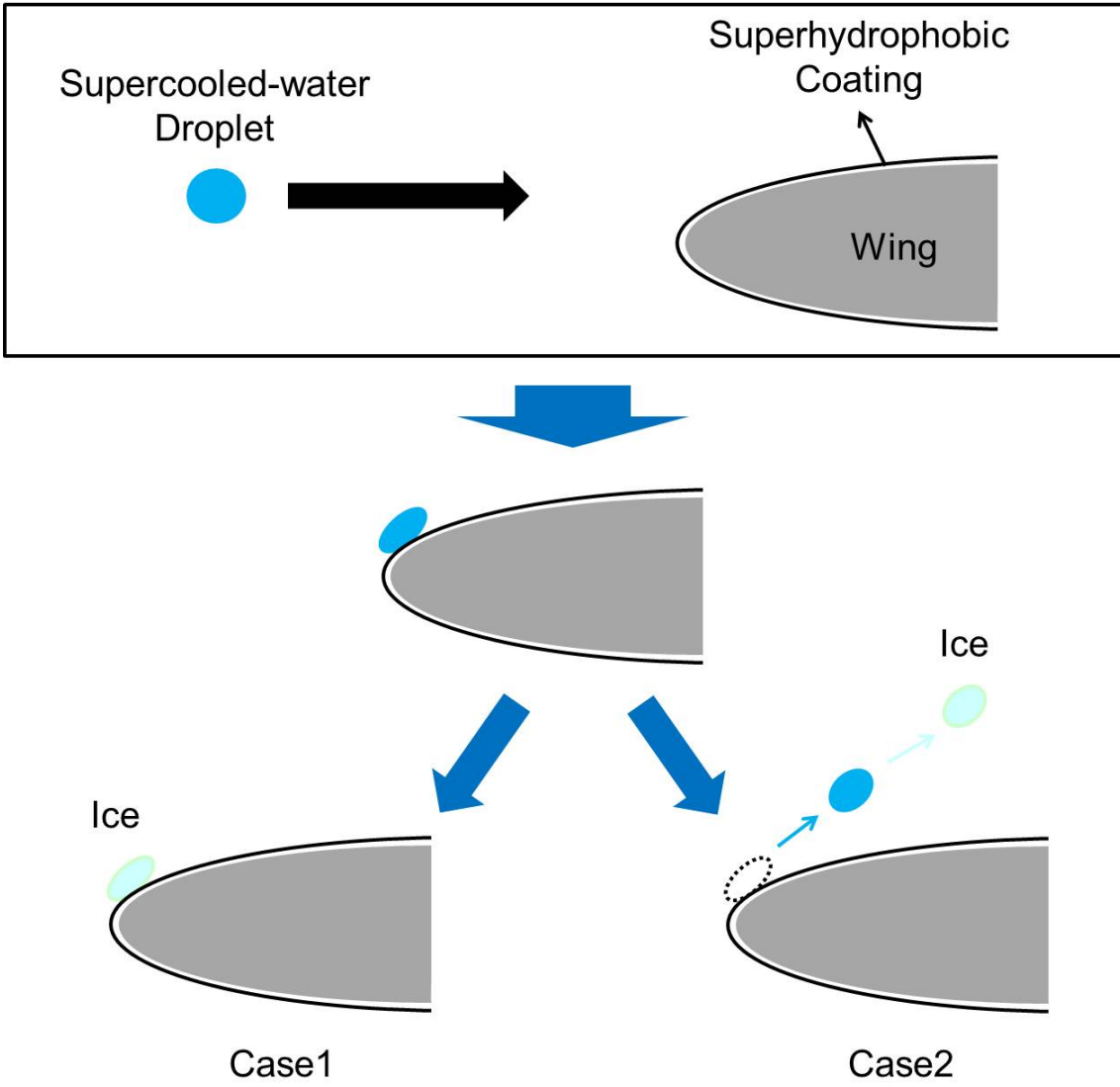


Fig.5-1 Two cases of dynamic phenomenon on superhydrophobic coating

5.1 実験装置と方法

実験装置は、第4章で使用されたものを用いた。発光水を励起させる為の励起光源一式(キセノンランプ光源 420W、光ファイバー、照射ヘッド(特注品, 浜松ホトニクス株式会社))を設置した。照射ヘッドの前には、バンドパスフィルター290-380nm (朝日分光株式会社)を設置した。ただし、本章では詳細な現象を捉えるため、高速度カメラは、高感度のものを使用し(FASTCAM SA5 (Photron,Ltd) (解像度 1024×1024))、実験時のフレームレートをすべて1000fpsとした。またカメラ(Phantom V4.2, Nobby Tech. Ltd.)の先端には、マクロレンズ(Carl Zeiss Makro Planar T*2/100ZF.2, Cosina Co.,Ltd.)とコンバージョンレンズ(2倍テレプラス MC7, Kenko Tokina Corp.)とクローズアップレンズ(MCNo.1,No.2,No.3, 計3枚 Kenko Tokina Corp.)を使用した。

その際、光源による発光水の発光量が不足する為、光源を2台にした。また発光水自身の発光量も不足する為、温度分布計測の為調整された発光量の弱い2色発光水ではなく、発光水の中で発光量が強くかつ若干の温度依存性を持つ4.3節にて使用したピレン誘導体(8-hydroxy-1,3,6-pyrenetrisulfonic acid) (Sigma-Aldrich Co., LLC.) (Fig.4-7)の発光分子を選択し、その発光水(1mM)を用いた(Fig.5-2)。作成した装置は Fig.4-14、その概要図は Fig.5-3 に示した。4.5.3節の結果から急激な発光量の変化は、過冷却解消現象を表していることから、現象だけであれば、1色でも現象を捉えることが可能である。将来的には、カメラ等の光学系や色素を選定し、同時に高速にて過冷却解消時の温度分布計測を捉えることを行っていく。

5.1.1 静的過冷却解消試験

静的試験方法は、第4章の実験と同様に、シリンジ内に発光水を充填し低温に設定した。所望の温度になったら、エアールスディスペンサーのエアールの力によりシリンジの中にある発光水を押し出し、針先端に発光水滴(直径約4.5~4.8mm)を作成した。Jaxa Coatingのプレート上に熱電対を伝って滴下した。作成した水滴の温度は、その熱電対により常時計測した。

過冷却解消試験においては、水滴の温度は約 -8°C とし、熱電対(応答性0.01sec)にて過冷却水滴が -1°C 以上になった際にトリガー信号により、高速カメラにて動画を取得した。発光水滴には、励起光源によりバンドパスフィルター(290-380nm)を介し励起光を照射し、その発光した発光画像を温度ごとにロングパスフィルター(410nm)(朝日分光株式会社)を介して高速カメラ(画像取得速度1000fps)にて取得した。

また温度ごとの過冷却解消速度(氷結晶成長速度)の計測では、同様に液滴を滴下した。いつ何 $^{\circ}\text{C}$ にて過冷却解消現象が開始するかわからない為、過冷却温度が決定できないことからランダムに7点計測を行った。過冷却温度ごとの過冷却解消速度(氷結晶成長速度)を、過冷却水滴の表面に形成される氷膜成長に限定し、その単位時間当たりの氷膜成長面積速度を計測した。



Fig.5-2 Photograph of luminescence solution of Pyrene derivative

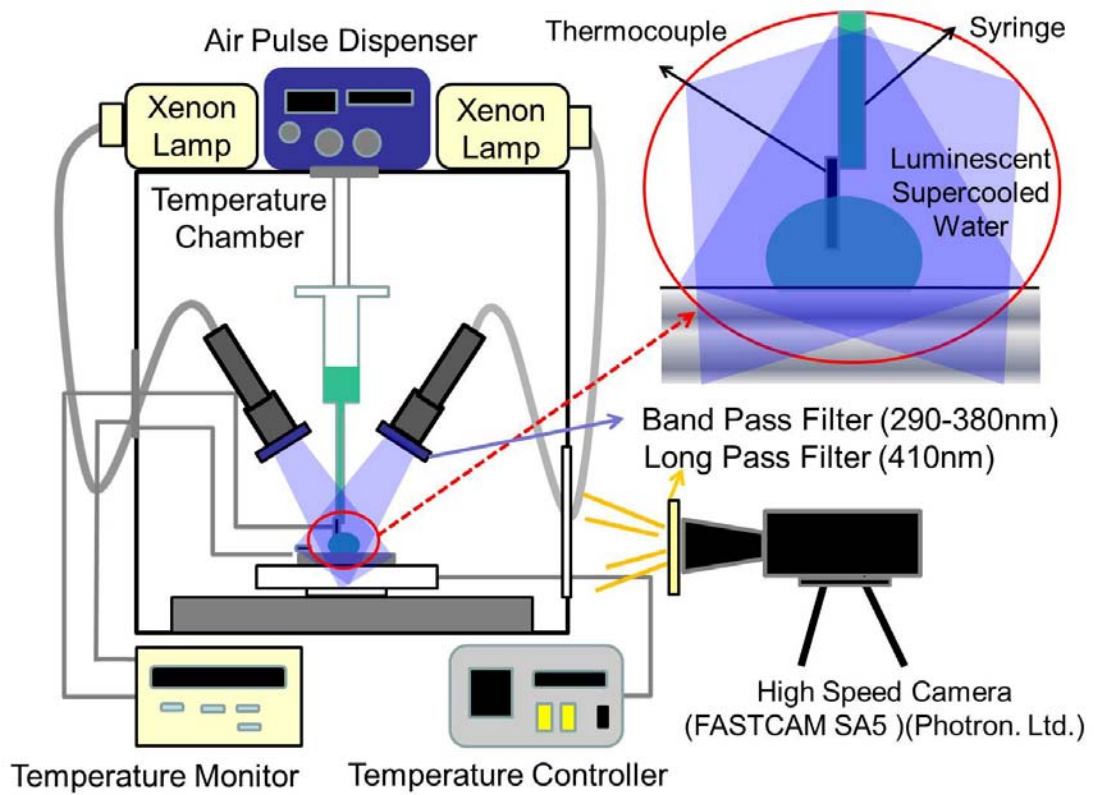


Fig.5-3 Schematic description of the freeze phenomenon visualization equipment (static)

5.1.2 動的過冷却解消試験

動的過冷却解消試験方法は、シリンジ先端をコーティング面上から約 25mm 上に設置し、同様にエアパルスディスペンサーのエアの力によりシリンジの中にある前述と同じピレン誘導体の発光水を押出し、熱電対にて温度計測されている針先端に発光水滴(直径約 3.3mm)を作成し水滴温度約 -12°C になり、その後 Jaxa Coating のプレート上に自由落下させた(この液滴径は、過冷却の温度と液滴の量を同時に制御することができない。また自由落下で行うのは、エアパルスディスペンサーのエアの力で落下させようとする衝撃によりシリンジ内が凍結してしまうためである。) (Fig.5-4)。液滴直径約 3.3mm 水滴温度は約 -12°C であるため、We 数は約 131 であった。Jaxa Coating のプレート上には、常時前述と同様の条件で励起光源によりバンドパスフィルター(290-380nm)を介し励起光を照射されている。発光水が自由落下後から、励起光を照射されている Jaxa Coating 面上に衝突し、その後過冷却解消し、凍結するまでの過程の現象の動画をロングパスフィルター(410nm)を介して高速カメラ(画像取得速度 1000fps)にて取得した。

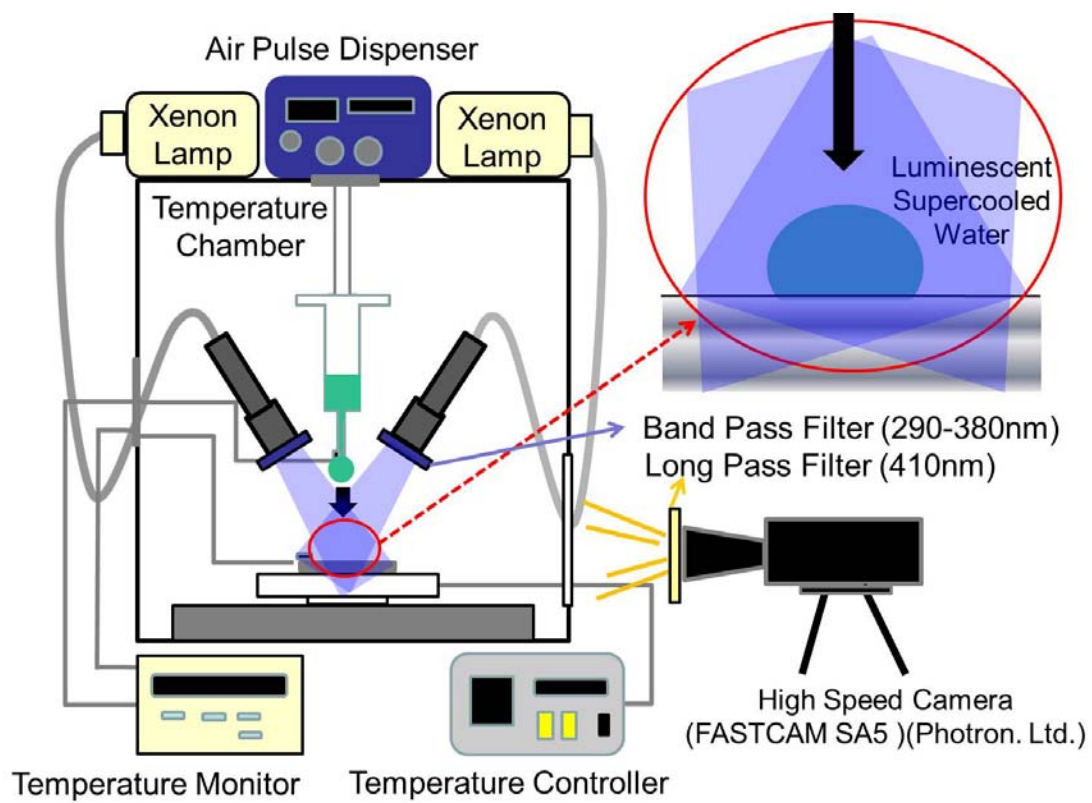


Fig.5-4 Schematic description of the freeze phenomenon visualization equipment (dynamic)

5.1.3 動的過冷却水滴のコーティング面での接触試験

接触試験方法は前述の 5.1.2 項と同様に、シリンジ先端をコーティング面上から約 25mm 上に設置し、同様にエアパルスディスペンサーのエアの力によりシリンジの中にある前述と同じピレン誘導体の発光水を押出し、熱電対にて温度計測されている針先端に発光水滴(直径約 3.3mm)を作成し水滴温度約 -12°C になり、その後 Jaxa Coating のプレート上に自由落下させた。Jaxa Coating は、PTFE 粒子径の異なる $\phi 20\mu\text{m}$ 、 $\phi 10\mu\text{m}$ 、 $\phi 5\mu\text{m}$ のコーティング(3.1 節と同様に、新たに作成したコーティング。)をそれぞれ用いた。そのそれぞれのコーティング面での接触角は、3.5.1 項とは異なり、すべて約 150° を表していた。よって、3.3 節や Fig.3-21 の状態であると仮定すると、液滴との接触面積は、 $\phi 5\mu\text{m}$ のコーティングが最も大きくなり、 $\phi 20\mu\text{m}$ のコーティングが最も小さくなると考えられる。その各コーティング面との過冷却水滴の接触時間を、温度ごとに計測した。液滴は自由落下させる為、同様に液滴直径は自動的に決定され、直径約 3.3mm であり、過冷却水滴温度約 $-8\sim-14^{\circ}\text{C}$ 、We 数は約 131 であった。粒子径(接触面積)を変化させた Jaxa Coating 面上にて、その衝突し弾かれるまでの接触時間を計測し、温度や付着面積変化による付着仕事の接触時間への影響を検証した。

5.2 実験結果

5.2.1 静的過冷却解消現象

過冷却解消時の氷(氷膜)形成の動画の様子を Fig.5-5 に、その概要図を Fig.5-6 に示した。またその時の熱電対の温度を Fig.5-7 に示した。熱電対にて過冷却水滴が -1°C 以上になった際にトリガー信号により、高速カメラにて動画を取得した。

Fig.5-5 と Fig.5-7 の時間軸は、同じとした。また、熱電対の温度モニターの温度ブレはノイズによるものである。0.000sec 時をトリガー信号が得られ時に取得した画像であった。(熱電対の応答性約 0.01sec の遅れがある為、実際の計測時間から 0.01sec を減算して記述した。)取得した画像から、液滴全体の過冷却解消が始まったのが、液滴左上から -0.045sec の時でありそこから徐々に氷が成長し水滴を包むように氷膜を形成している様子が計測できた。 -0.005sec あたりでは内部に霧がかかったように見え、内部でも氷の成長が起っているものと考えられる。熱電対に氷が到達する 0.000sec までは、熱電対付近の温度は過冷却時の温度(約 -8°C)であった。また、液滴全体の過冷却解消が完了するまでは、 $-0.045\text{sec} \sim 0.014\text{sec}$ 間で起こっているため約 0.059sec であった。この液滴では観測しにくい為別に計測した液滴での画像ではあるが、過冷却解消時には必ず円状の氷核が発生後、それを中心に氷が成長し、その後六方対称性の氷形成の様子が見られた(Fig.5-8)。これは、2.7.1 項の Fig.2-38 の過冷却水中の融液成長による氷成長と同じ過程と類似していた。また他の液滴での静的過冷却解消現象も、気液界面から始まりその氷膜形成過程は上記と同じであった。

また、過冷却解消速度(氷結晶成長速度)液滴の表面積は液滴を球とみなして算出しそれを、過冷却解消時間で除した。過冷却解消試験は 7 回行い、横軸を過冷却温度、縦軸を氷膜成長面積速度(液滴を球と仮定して、その表面積から凍結完了までの時間を除した)としてプロットした結果を Fig.5-9 に記載した。この結果から、過冷却温度約 $-8 \sim -14^{\circ}\text{C}$ では、氷膜結

晶成長速度は、約 $1.0 \sim 1.6 \text{ mm}^2/\text{msec}$ であった。過冷却温度が低温になるほど、氷膜結晶成長速度が速くなる傾向がみられた。

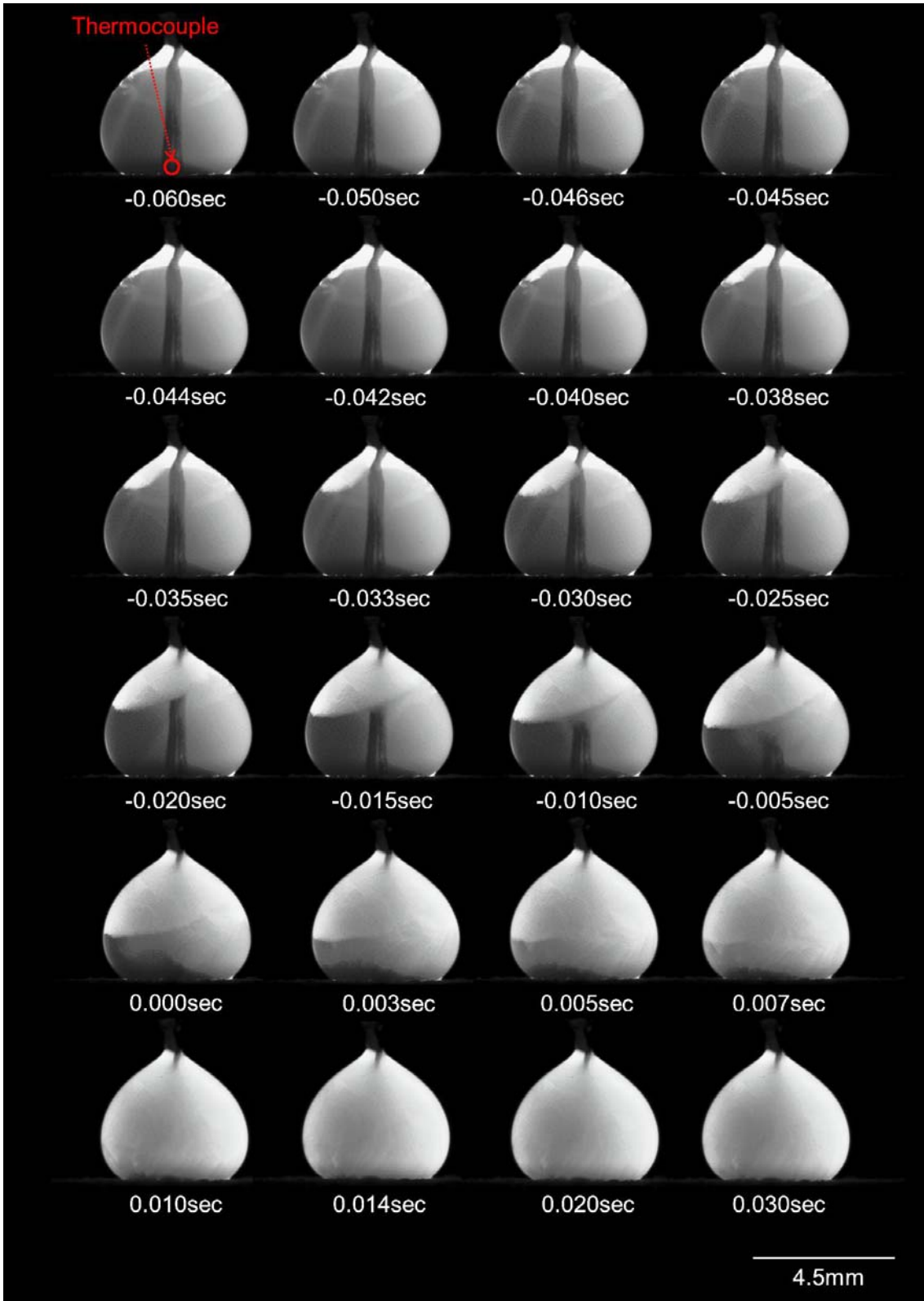


Fig.5-5 Raw images of supercooled-water cancellation (static-icing on Jaxa Coating)

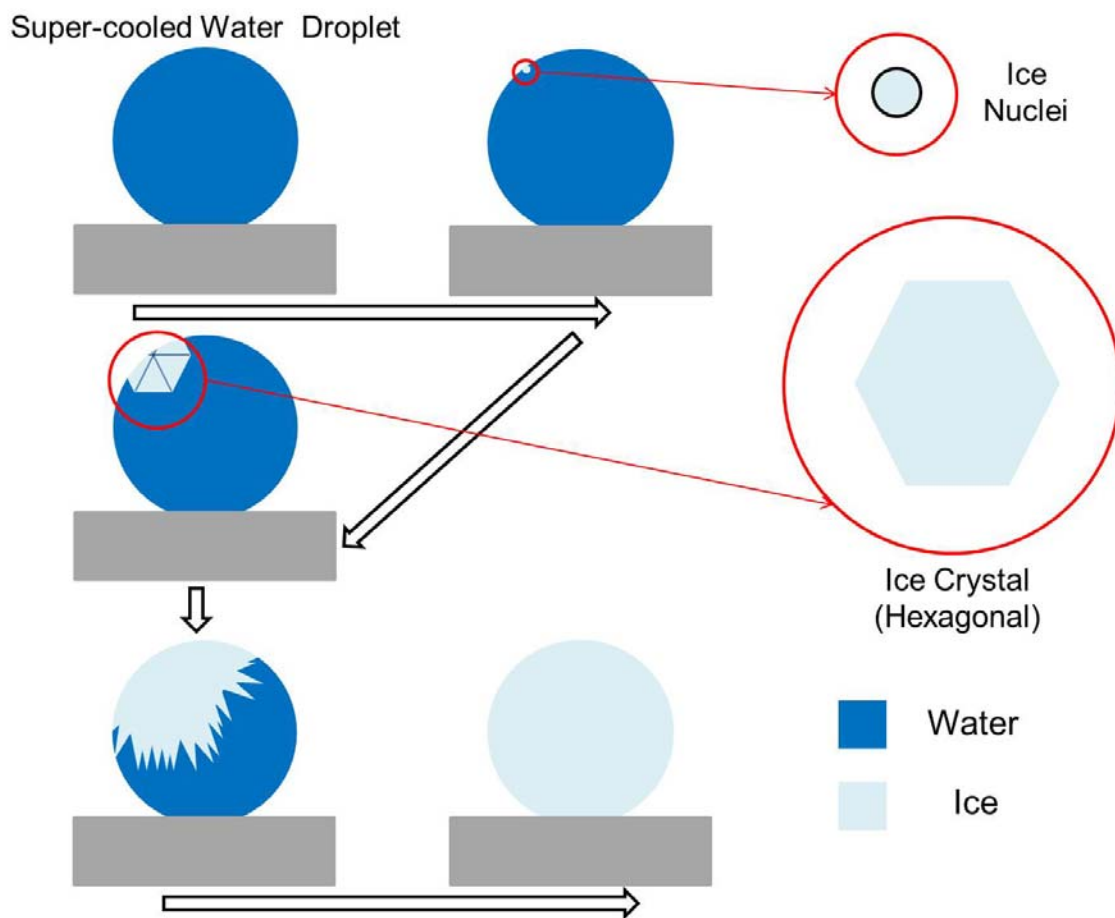


Fig.5-6 Schematic Description of Supercooled-Water Cancellation (Static-Icing on Jaxa Coating)

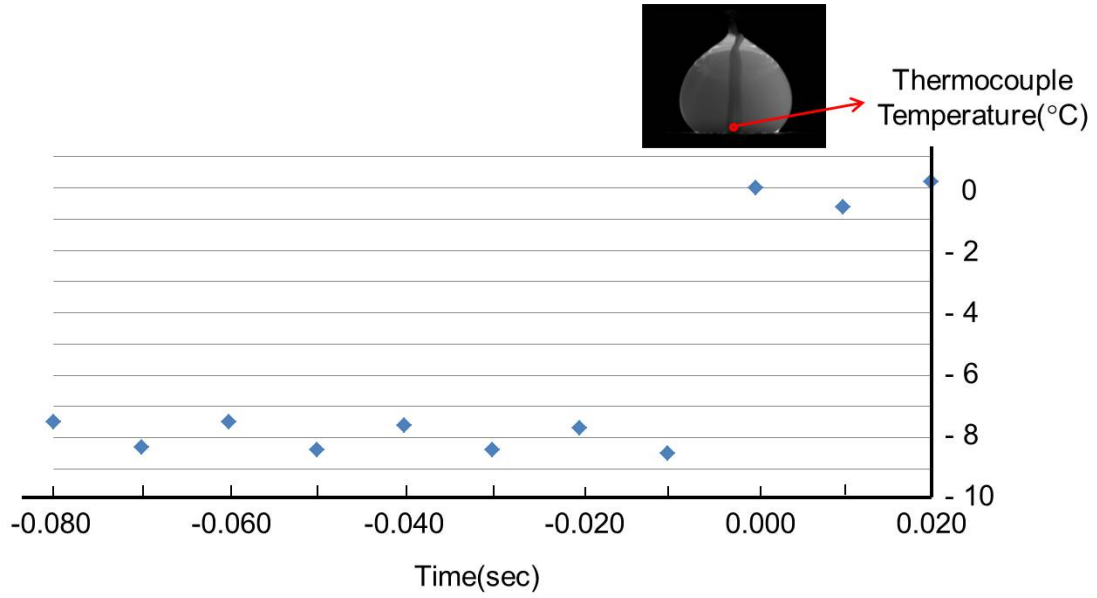


Fig.5-7 Temperature measurement in supercooled-water droplet using thermocouple

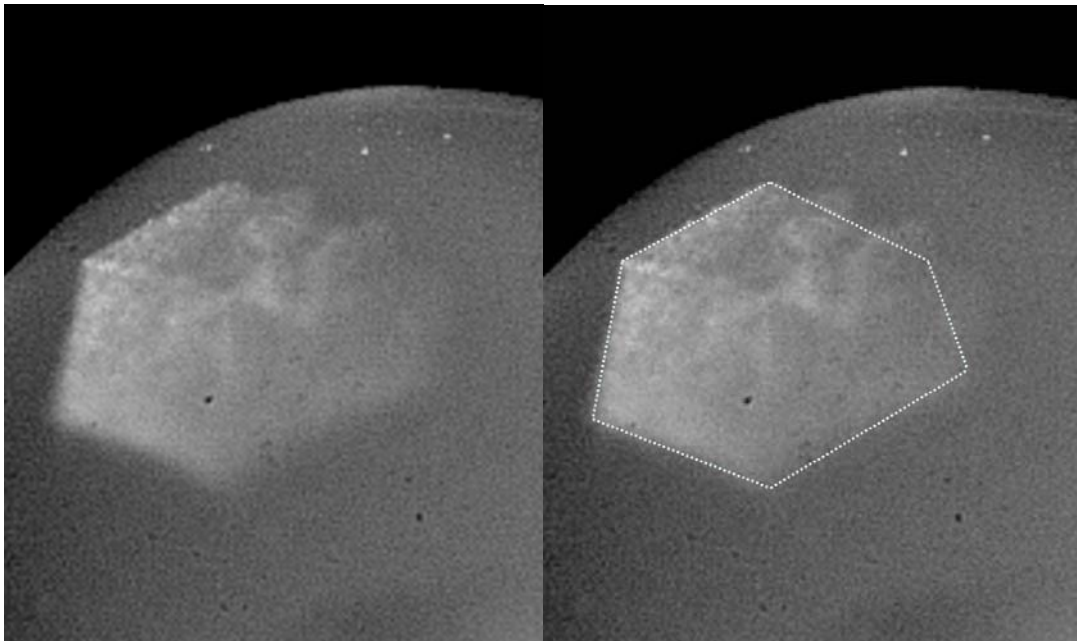


Fig.5-8 Ice crystal of hexagonal

Supercooled-water droplet diameter	~4.5~4.8mm
Supercooled-water droplet surface area	~64~72mm ²
Supercooled cancellation time	~42~64msec

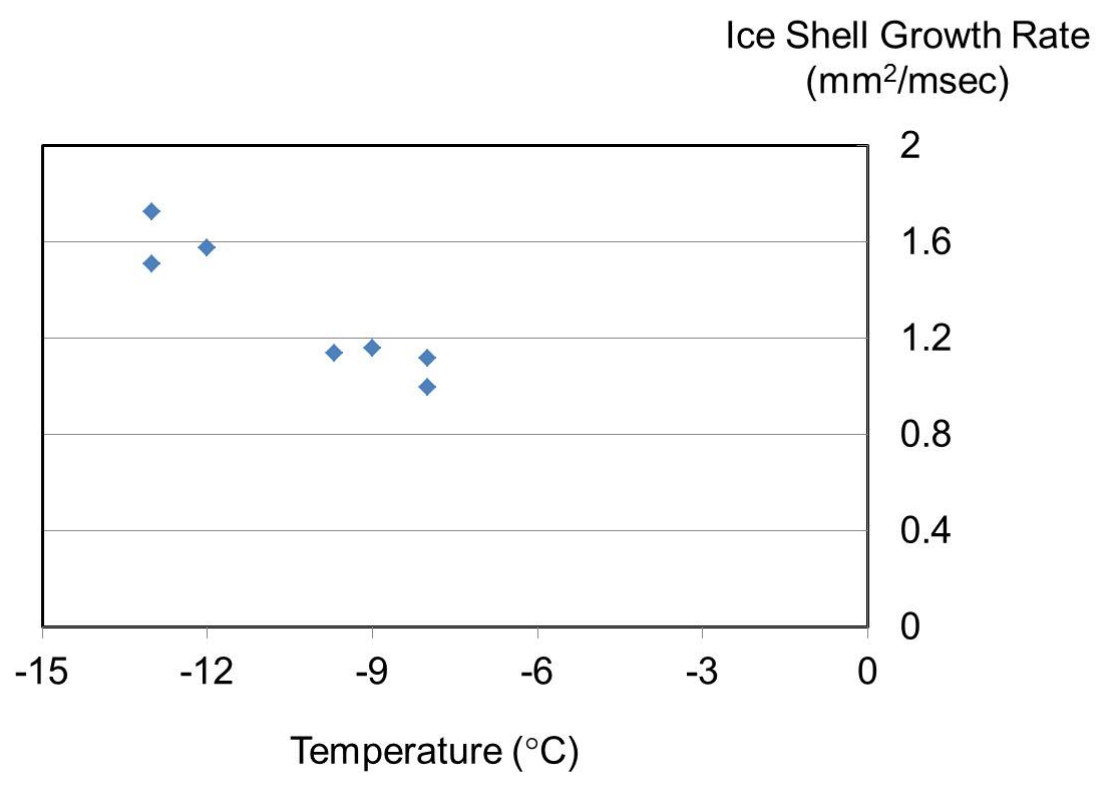


Fig.5-9 Temperature dependence of the ice shell growth rate

5.2.2 動的過冷却解消現象

5.2.1 項と同様に 1000fps で捉えた Jaxa Coating 衝突後の過冷却解消時の氷膜形成の様子を 0.000sec を過冷却水滴衝突時の時間として、Fig.5-10、Fig.5-11 に示した。またこの Jaxa Coating では水滴がコーティング表面の超疎水性により予期せぬ方向へ飛んでいってしまい計測不可能であった。そこで計測できるように、コーティング表面にやすり(ラッピングフィルムシート、#1200 粒度 12 μ m, 住友スリーエム株式会社)を約 3~ 6 回程度かけ液滴が若干付着しやすいうように劣化させたものとかけてないもの、全 3 種類の接触角約 145°、約 130°、約 150°(接触角約 150°は、やすりがけをしてない)を持つコーティング面上にて試験を行った。

Fig.5-10 の Jaxa Coating (接触角約 130°)の場合、過冷却水滴衝突後、コーティング面に付着して、付着した液滴は、反発することなく底面より過冷却解消が起った。

Fig.5-11 の Jaxa Coating (接触角約 145°)の場合、過冷却水滴衝突後、約 0.024sec にて液滴が分離し大半はコーティング面から離れ、その後再度コーティング面に付着し、液滴が振動を繰り返した。衝突した個所から氷核が多数形成され(0.015sec ~)、その後液滴の表面の流動により氷核が移動している様子(約 0.060 ~ 0.150sec)を捉えた。その氷核を基に氷成長が起っている様子(約 0.060 ~ 0.350sec)を捉えた。

Fig.5-12 の Jaxa Coating (接触角約 150°)のやすりがけなしの場合、液滴が Jaxa Coating 面上に衝突後、液滴はコーティング面を離れ振動しながら上昇し、その過程で過冷却解消現象が起き凍結した。その後、凍結した氷は上昇しコーティング面上に転落、転がっていった。

またこれ以外の動的現象としては、液滴を衝突させても過冷却解消を起こさなかったものも存在した。

これらの結果から、超疎水性コーティング面の表面の状態により、衝突後(1)衝突コーティング面より凍結を開始し、振動、液滴が変形しながら凍結するケース、(2)液滴表面に多数氷核が形成され同時多発で氷成長が起り凍結するケース、(3)コーティング面を離れ、振

動しながら空中にて凍結するケース、の主に3種類の凍結現象を観測することができ、その過程は、複雑かつ不安定な凍結過程を引き起こすことがわかった。また、その氷膜成長速度は、定性的な比較であるが静的なものに比べ遅い傾向にあった。

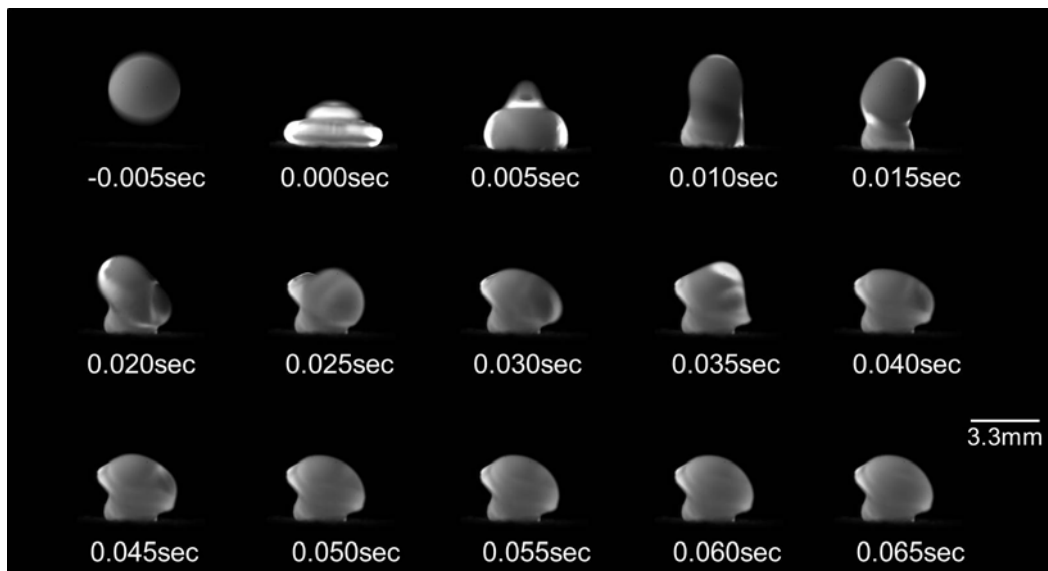


Fig.5-10 Raw images of supercooled-water cancellation
(dynamic-icing on Jaxa Coating (contact angle 130°))

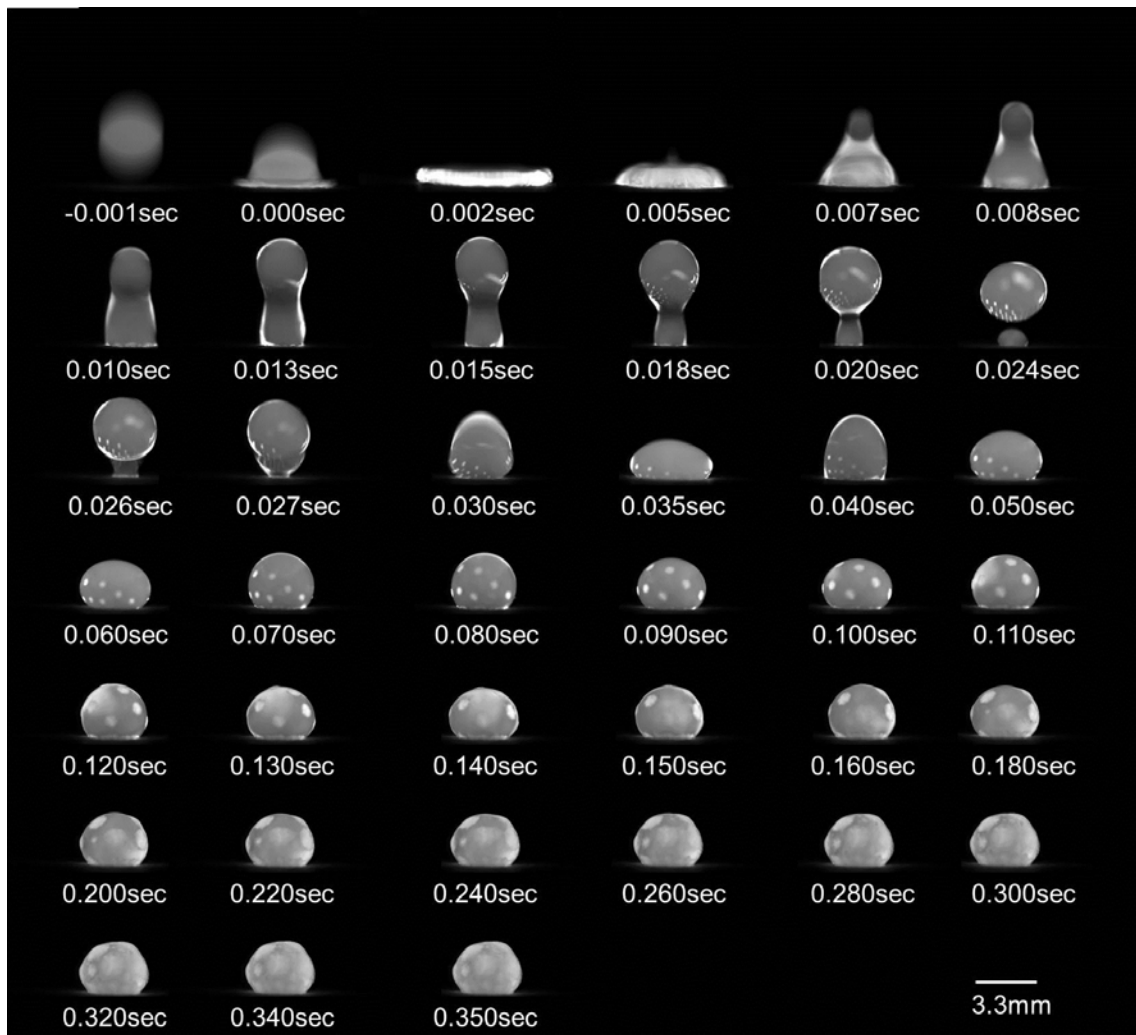


Fig.5-11 Raw images of supercooled-water cancellation
 (dynamic-icing on Jaxa Coating (contact angle 145°))

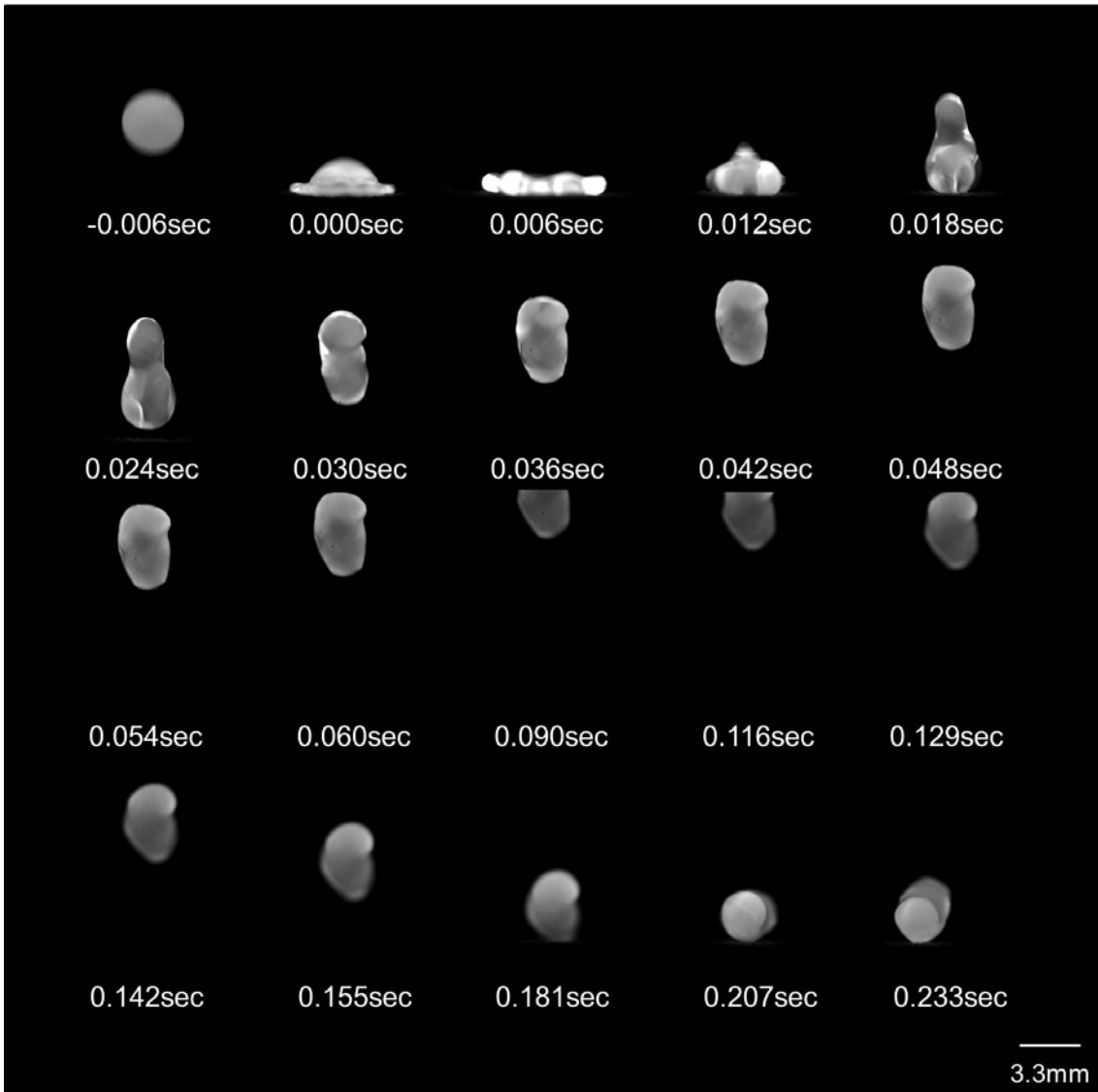


Fig.5-12 Raw images of supercooled-water cancellation
(dynamic-icing on Jaxa Coating (contact angle 150°))

5.2.3 動的過冷却水滴のコーティング面での接触時間

画像計測データから、初めに過冷却水滴衝突し、接触し始めからその水滴がコーティング表面を離れるまでの時間をそのコーティング面に対する水滴の接触時間とした。Jaxa Coating は、 $\phi 20\mu\text{m}$ 、 $\phi 10\mu\text{m}$ 、 $\phi 5\mu\text{m}$ の3種類の粒子径にて各温度ごとに5回計測を行いその平均値をプロットした。その結果を横軸を温度、縦軸を接触時間として Fig.5-12 ~ 14 に示した。(コーティングの水滴との接触角は、すべて約 150° であった。)

その結果、すべての粒子径の Jaxa Coating は、低温になるにつれ、コーティング面と接触している時間が長くなる傾向にあった。

また接触面積が小さい為付着仕事の影響が小さくなると考えられる PTFE 粒子径 $\phi 20\mu\text{m}$ のコーティングは、接触時間が短くなると予想され、またその影響が大きくなる PTFE 粒子径 $\phi 5\mu\text{m}$ のコーティングは、 $\phi 20\mu\text{m}$ に比べ接触時間が長くなると予想したが、粒子径による接触面積の違いによる液滴との接触時間の違いは顕著に見られず、ほぼ同じ接触時間であった。

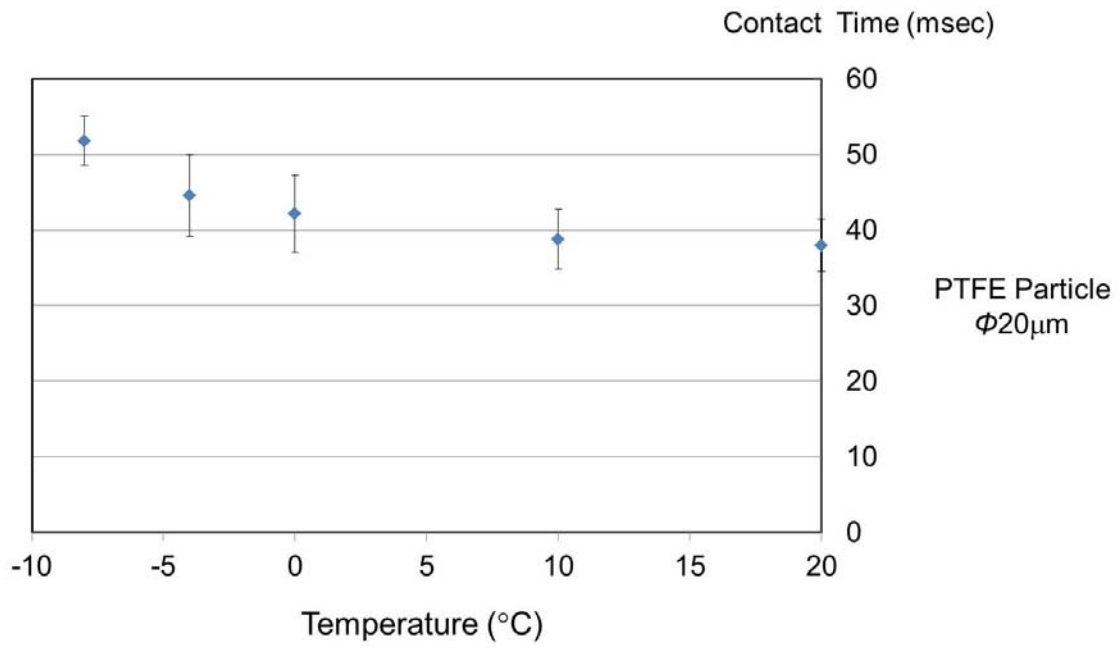


Fig.5-13 Contact time results related to the temperature (Jaxa Coating $\phi 20\mu\text{m}$)

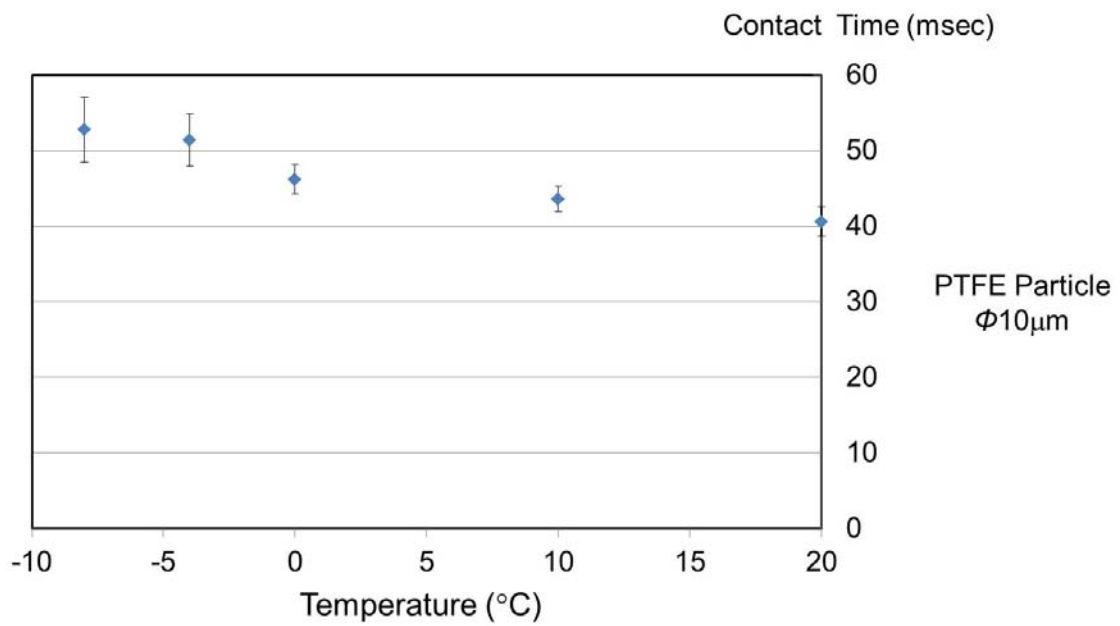


Fig.5-14 Contact time results related to the temperature (Jaxa Coating $\phi 10\mu\text{m}$)

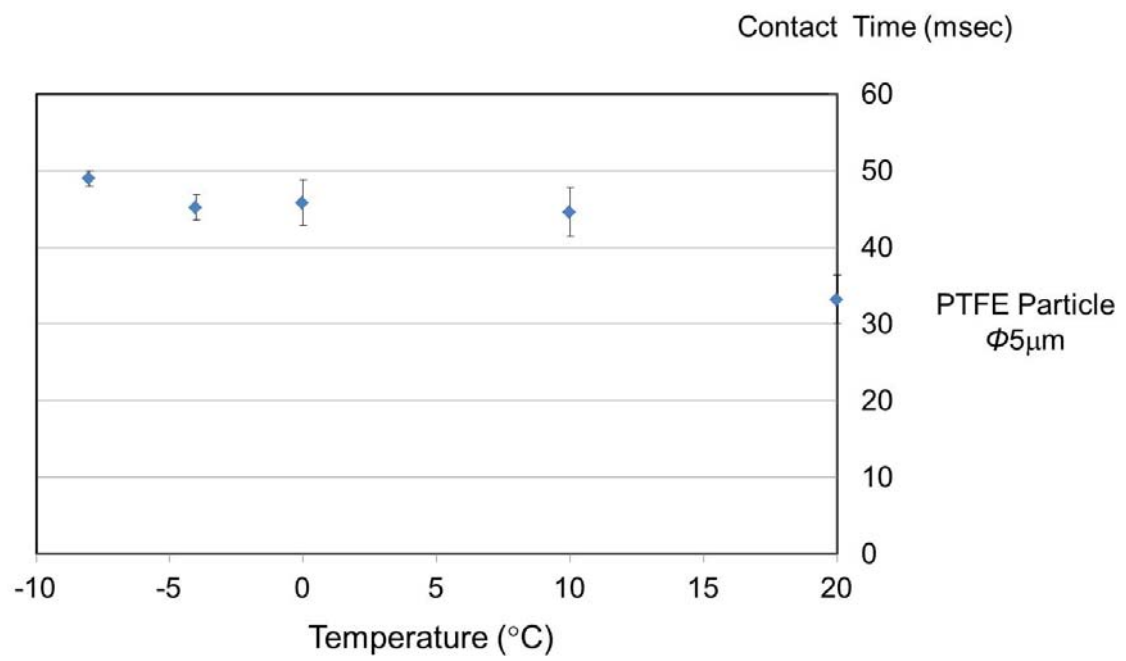


Fig.5-15 Contact time results related to the temperature (Jaxa Coating ϕ 5 μ m)

5.3 まとめと考察

第 3 章における新着氷防止コーティング、評価法を研究開発する為に新たな知見を与えるため、過冷却水滴の動的挙動について、(1)過冷却水滴自身の過冷却解消時間及びその速度と(2)過冷却水滴の衝突時の超疎水性コーティング面上での接触時間の実験的検証を行った。

静的過冷却解消現象は、気液界面にて氷核が発生後、それが成長し水滴を包むように氷膜を形成している様子が計測できた。これは他の液滴の静的過冷却解消現象でも同じであった。内部に霧がかかったように見えているため、内部でも氷の成長が起っているものと考えられる。過冷却解消時には、氷核発生後必ず六方対称性の氷形成の様子が見られた。また過冷却温度ごとの氷膜成長速度を試験した結果、過冷却温度約 $-8 \sim -14^{\circ}\text{C}$ では、氷膜結晶成長速度は、約 $1.0 \sim 1.6 \text{ mm}^2/\text{msec}$ であった。過冷却温度が低温になるほど、氷膜結晶成長速度が速くなる傾向がみられた。これは、これは、2.7.2 節と同様に、過冷却度すなわち過冷却温度の大きさと氷結温度(0°C)の間の温度勾配が、氷膜結晶成長速度に大きく影響しているためと考えられる。

動的過冷却解消現象は、Jaxa Coating (接触角 130°)の場合、過冷却水滴衝突後、コーティング面に付着したままであった。付着した液滴は、反発することなく液滴が変形しながら底面より過冷却解消が起った。Jaxa Coating (接触角 145°)の場合、液滴が衝突後、液滴が分離しながらコーティング面に対して反発した。衝突した個所から氷核が多数形成され、その後液滴の表面の流動により氷核が移動しながら氷成長が起っている様子が捉えられた。Jaxa Coating (接触角約 150°)のやすりがけなしの場合、液滴が Jaxa Coating 面上に衝突後、液滴はコーティング面を離れ振動しながら上昇し、その過程で過冷却解消現象が起き凍結した。またこれ以外の動的現象としては、液滴を衝突させても過冷却解消を起さなかったものも存在した。また定性的な比較であるが、これら 3 種類の氷膜成長速度は、静的なものに比べ遅い傾向にあった。これらの動的現象の過冷却解消速度の遅延は、静的な水滴に

比べ、液滴の衝突の衝撃により内部エネルギーが増加し、液滴内部で流動により水分子同士が結びつきにくくなり、結晶化しにくくなったためと考えられる。また、液滴の変動により表面積が大きくなった影響も考えられる。しかし、これはあくまで定性的に観測されたものであるため、今後の具体的な検証や研究が必要である。

これらの結果から、超疎水性コーティング面の表面の状態により、衝突後(1)衝突コーティング面より凍結を開始し、振動、液滴が変形しながら凍結するケース、(2)液滴表面に多数氷核が形成され同時多発で氷成長が起り凍結するケース、(3)コーティング面を離れ、振動しながら空中にて凍結するケース、の主に3種類の凍結現象を観測することができ、その過程は、複雑かつ不安定な凍結過程を引き起こすことがわかった。

水滴のコーティング面上での接触時間は、すべての粒子径の Jaxa Coating は、低温になるにつれ、コーティング面と接触している時間が長くなる傾向にあった。これは低温になるにつれ液滴の表面エネルギーが増加即ち付着仕事が増加し、液滴がコーティング面に接触した後それを引き離すために時間が長くかかったものと考えられる。

また接触面積が小さい為付着仕事の影響が小さくなると考えられる PTFE 粒子径 ϕ 20 μm のコーティングは、接触時間が短くなると予想し、またその影響が大きくなる PTFE 粒子径 ϕ 5 μm のコーティングは、 ϕ 20 μm に比べ接触時間が長くなると予想したが、粒子径による接触面積の違いによる液滴との接触時間の違いは顕著に見られなかった。それは、衝突の際に液滴が表面構造内部に入り込んでしまい、表面構造の違いによる恩恵をあまり受けていなかった為と考えられる。これらの(1)と(2)の現象を考えた場合、この実験の条件で雲中に近い過冷却水滴 ϕ 20 μm では、(1)である氷膜形成時間が(2)である接触時間よりも早いので、コーティング面にて反発する前に凍結する恐れがあると予想できる。

これらの結果、知見から、水滴とコーティング同士の動的現象を評価する為に必要と考えていた2つの要因である過冷却水滴の過冷却解消速度や過冷却水滴とコーティング表面の組成との接触時間は、温度やコーティング面により大きくその性質を変えた。この動的

な現象は、新たな着氷防止コーティングや評価法を構築する上で非常に重要な知見であると考えられる。今後は、各要因に対してモデル化、実験を行う事により詳細に現象を追及していくことを考えている。その後その知見を基に、第 3 章にて行っている新たな着氷防止コーティングの開発と動的な評価法の構築を行っていく。

第 6 章

結 論

本研究は、航空機着氷防止を目的とし、新着氷防止コーティングの開発とそのコーティングの評価手法を確立し、動的着氷メカニズムの為の基礎的な知見を得た。それらの知見を以下にまとめた。

●第 2 章では、着氷についてまとめられた文献がない為、現在の着氷による影響やその防止対策等についてまとめた。

●第 3 章では、着氷防止コーティングを開発し、温度依存性を考慮した静的評価手法を提案し、着氷防止コーティングの有効性を示した。

本研究で作成したコーティングは過冷却水滴を弾く防水を目的とし、液滴との接触面積を小さくするためより表面(凸凹)構造をより強調したコーティングを開発した。また 1 液型で航空機のコーティング規格を満たした鉛筆硬度 H のコーティングをつくることができた。有機溶剤を必要とせず速乾性を持ち、環境や人体に影響を与えないコーティングを作成することができた。またこれらの着氷防止コーティングを評価する為の温度依存性を含む評価モデルと評価装置(接触角・転落角装置)を構築し、評価した。この結果を基に過冷却水滴噴霧を行った模擬動的評価手法では、We 数約 33 ~ 118 では、その防水効果は得られた。しかしながら、実機運航に近い着氷風洞試験の We 数約 950 においてはその効果を得ることができなかった。

そこでこの着氷現象の違いの原因は主に動的挙動が影響していると考えられ、現在よく知られていない動的な着氷メカニズムを評価するため、コーティングにより差異が見られた $We =$ 数 100 付近の条件において、基礎実験として一つの水滴に着目し動的挙動評価を行い下記の知見を得た。

●第 4 章では、第 3 章の評価法にて不十分であった過冷却水滴の動的現象解明の為のアプリケーションとして、非定常温度分布計測可能な 2 色発光水とカラーカメラを用いた温度分布計測を適用し、凍結過程の温度分布、過冷却解消を評価した。

これにより、過冷却水滴の非定常温度分布計測が可能となった。2 色発光水の組み合わせは、クマリン誘導体とローダミン誘導体の組み合わせが、低温域でも安定であった。また、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ において温度感度平均約 $-3.5\%/^{\circ}\text{C}$ となり、マルチバンドフィルターを用いた場合は、平均約 $-5.4\%/^{\circ}\text{C}$ の温度感度が得られた。このシステムを用いて過冷却水滴の過冷却状態が解消され相転移に伴い潜熱が放熱され、液体から固体へ状態変化が開始されかつ、その一部が顕熱として吸収され温度上昇した現象の温度分布の変化の様子を捉える事ができた。また、発光水が完全に凍結するとその発光が得られないことが分かった。

●第 5 章では、第 3 章における新着氷防止コーティング、評価法を研究開発する為に新たな知見を与えるため、第 4 章でのシステムを用いて過冷却水滴の動的挙動について、(1)過冷却水滴自身の過冷却解消時間及びその速度と(2)過冷却水滴の衝突時の超疎水性コーティング面上での接触時間の実験的検証を行った。高速カメラにより、動的な液滴凍結現象を観測することができた。

静的過冷却解消現象は、気液界面にて氷核が発生後、それが成長し水滴を包むように氷膜を形成している様子が計測できた。液滴内部にも霧がかかったように見えているため、内部でも氷の成長が起っているものと考えられる。また過冷却温度ごとの氷膜成長速度を

試験した結果、We 数約 131 過冷却温度約 $-8 \sim -14^{\circ}\text{C}$ では、氷膜結晶成長速度は、約 $1.0 \sim 1.6 \text{ mm}^2/\text{msec}$ であった。過冷却温度が低温になるほど、氷膜結晶成長速度が速くなる傾向がみられた。これは、2.7.2 節と同様に、過冷却温度の大きさと氷結温度(0°C)の間の温度勾配が、氷膜結晶成長速度に大きく影響しているためと考えられる。

動的過冷却解消現象は、大きく分けて 3 種類の現象が得られた。Jaxa Coating (接触角 130°) の場合、過冷却水滴衝突後、コーティング面に付着したままであった。付着した液滴は、反発することなく液滴が変形しながら底面より過冷却解消が起った。Jaxa Coating (接触角 145°) の場合、液滴が衝突後、液滴が分離しながらコーティング面に対して反発した。衝突した個所から氷核が多数形成され、その後液滴の表面の流動により氷核が移動しながら氷成長が起っている様子が捉えられた。Jaxa Coating (接触角約 150°) のやすりがけなしの場合、液滴が Jaxa Coating 面上に衝突後、液滴はコーティング面を離れ振動しながら上昇し、その過程で過冷却解消現象が起き凍結した。またこれ以外の動的現象としては、液滴を衝突させても過冷却解消を起さなかったものも存在した。

コーティング面上での接触時間は、低温になるにつれ、そのコーティング面と接触している時間が長くなる傾向にあった。これは低温になるにつれ液滴の表面エネルギーが増加即ち付着仕事が増加し、液滴がコーティング面に接触した後それを引き離すために時間が長くかかったものと考えられる。またコーティングの表面組織を変化させ接触面積の違いによる液滴との接触時間の違いを検証したが、その違いが顕著に見られなかった。それは、衝突の際に液滴が表面構造内部に入り込んでしまい、表面構造の違いによる恩恵をあまり受けていなかった為と考えられる。

これらの知見から、水滴とコーティング同士の動的現象を評価する為に必要と考えていた 2 つの要因である過冷却水滴の過冷却解消速度や過冷却水滴とコーティング表面の組成との接触時間は、温度(過冷却度)、コーティング面性状、表面張力等による影響があることを示した。これらは、新たな着氷防止コーティングや評価法を構築する上で非常に重要な

知見であると考えられる。

これらすべての得られた知見から、本論では We 数約 100 付近の着氷防止コーティング、評価法について確立できた。また過冷却水滴の温度分布計測法により過冷却水滴の温度分布計測が可能となり、動的現象における新たな知見を得ることができた。

今後は、得られた知見についてさらに検証を行うため、We 数 1000 程度の計測が可能な評価装置の開発を行っていく。さらに、その装置を基に、過冷却水滴の可視化技術の向上と動的メカニズムの解明のため、We 数、過冷却温度、コーティング性状等、考えられるパラメータによる評価を行い、どのパラメータが着氷する上で大きく影響しているのか検証していく。それにより得られた知見を基に超撥水性のコーティングだけに留まらず、様々な着氷防止コーティングの研究開発を行っていく。

参考文献, 出典

第 1 章

- (1) “The effect of atmospheric icing on a tree”, http://en.wikipedia.org/wiki/Atmospheric_icing
“Rime on a tree2”, http://en.wikipedia.org/wiki/Rime_ice
- (2) “Atmospheric Icing of Power Networks” M.Farzaneh, Springer Science+Business Media Inc., P.2 (1992)
- (3) “Sentinels Encased in Ice”, Elinor DeWire, Taylor & Francis Group.LLC, Weatherwise, 64:6, 24, (2011)
- (4) “Sentinels Encased in Ice”, Elinor DeWire, Taylor & Francis Group.LLC, Weatherwise, 64:6, 22, (2011)
- (5) “NRC Marine Icing Database”, Timco. Garry, Kubat. Ivana, 11th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures (2005)
- (6) “GRC ImageNet”, NASA Glenn Research Center, C1955-40270,
http://grcimagenet.grc.nasa.gov/home/scr_main.cfm
- (7) “Weather”, NASA Virtual SKIES, <http://virtualskies.arc.nasa.gov/weather/4.html>

第 2 章

- (8) “船体着氷に関する研究 I-IV ”, 田畑 忠司, 岩田 秀一, 小野 延雄, 低温科学, 北海道大学低温研究所, I(1963), II(1964), III(1969), IV(1975)
- (9) “着氷防止塗料に関する技術開発”, 日本船舶工業会, (2008)
- (10) “新機能ポリマーコーティングによる鉄道雪氷害対策”, 大石 不二夫, 村瀬 平八, 横田 敦, 名西 靖, 日本雪氷学会誌, Vol.49, (1987)
- (11) “電線の着氷防止に関する研究”, 中谷 宇吉郎, 小口 一郎, 低温科学, 2:85-96, (1949)
- (12) “電線着氷の研究”, 吉田 順五, 荒川 淳, 低温科学, 2:31-37, (1949)
- (13) “着雪氷防止技術に関する研究” 吉田 光則, 大市 貴志, 山岸 暢, 他, 北海道立工業試験場報告, No.292, (1993)
- (14) “GRC ImageNet”, NASA Glenn Research Center, C1999-1554,
http://grcimagenet.grc.nasa.gov/home/scr_main.cfm
- (15) “GRC ImageNet”, NASA Glenn Research Center, C1984-6338,
http://grcimagenet.grc.nasa.gov/home/scr_main.cfm
- (16) “GRC ImageNet”, NASA Glenn Research Center, C1983-1450,
http://grcimagenet.grc.nasa.gov/home/scr_main.cfm

- (17) “U.S Inflight Icing Accidents and Incidents, 2006 to 2010.”, Philip Appiah-Kubi, Thesis, The University of Tennessee, (2011)
- (18) “Accident & Incident Data”, FAA, http://www.faa.gov/data_research/accident_incident/
- (19) “Accident & Incident Reports”, NASA, <http://aircrafticing.grc.nasa.gov/resources/reports.html>
- (20) “Federal Aviation Regulations, Airworthiness Standards : Far Part25-Airworthiness Standards Transport Category Airplanes”, FAA (Federal Aviation Administration), (1975)
- (21) “雪氷の構造と物性”, 前野 紀一, 黒田 登志雄, 古今書院, (1986)
- (22) “Engineering Summary of Airframe Icing Technical Data”, D.T. Bowden, A.E. Gensemer and C.A. Skeen, FAA(Federal Aviation Agency), Technical Report ADS-4, (1964)
- (23) “革新航空機技術開発に関する研究調査”, 日本航空宇宙工業会, No.6311, (1989)
- (24) “雪氷に挑む魔法の液体”, 築野 孝志, All Nippon Airways Co., Ltd.(ANA), 安全飛行, No.184, (1996)
- (25) “冬季運航の厄介者-地上での Icing-”, 木学 伸元, All Nippon Airways Co., Ltd.(ANA), 安全飛行, No.160, (1992)
- (26) “Technical Development Document for Proposed Effluent Limitation Guidelines and Standards for the Airport Deicing Category”, United States Environmental Protection Agency(EPA), (2009)
- (27) “NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Propylene Glycol”, National Institutes of Health(NIH) Publication, No.04-4482, (2004)
- (28) “U.S. Food and Drug Administration”, <http://www.fda.gov>
- (29) “Safe Winter Operations”, The Boeing Company, AERO Quarterly, QTR_04.10, (2010)
- (30) “Artificial Blizzards Help To Protect Planes”, Popular Mechanics, (1931)
- (31) “Overshoes For Planes End Ice Danger”, Popular Science, (1931)
- (32) “Aircraft Deicing and Anti-icing Equipment”, Air Safety Foundation, WeatherNo.2, Aircraft Owners and Pilots Association(AOPA), (2004)
- (33) “De-Icer for Airplane Propeller Is Made of ‘Electric’ Rubber”, Popular Mechanics, (1943)
- (34) “Ultra Patent”, Wisdomain Inc, <https://www.ultra-patent.jp/Search/Search+.aspx>
- (35) “Wind Tunnel”, NASA Glenn Research Center, <http://www.grc.nasa.gov/WWW/k-12/airplane/tunnel1.html>
- (36) “Spray Bars”, Cox & Company, Inc., <http://www.coxandco.com/news/20110803.html>
- (37) “Icing Research Tunnel”, NASA Glenn Research Center http://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_464.html
- (38) “Supercooled Large Drop Detection with NASA’s Icing Remote Sensing System”, David J. Serke, Andrew L. Reehorst, Marcia K. Politovich, The International Society for Optical Engineering(SPIE), Volume 7827, pp.782705-782705-9 (2010)

- (39) “Second Aviation Weather Workshop (Forecaster Workshop IV:Aircraft Icing)”,The University Corporation for Atmospheric Research(UCAR), <http://www.rap.ucar.edu/~gthompsn/icing.html> (1993)
- (40) “低温環境下の伝熱現象とその応用”, 福迫 尚一郎, 稲葉 英男, 養賢堂, (1996)
- (41) “新しい航空気象”, 橋本 梅治, 鈴木 義男, クライム気象図書出版, (2009)
- (42) “表面張力” 小野 周, 共立出版株式会社 (1980)
- (43) “Intermolecular and Surface Forces (Second Edition)” Jacob N. Israelachvili Academic Press Limited. (1992)
- (44) “Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves” Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré Springer Science+Business Media, Inc. (2003)
- (45) “Molecular Theory of Capillarity” J. Rowlinson and B. Widom Oxford University Press (1982)
- (46) “The Physics and Chemistry of Surfaces (Third Edition)” Neil Kensington Adam, Oxford University Press (1941)
- (47) “Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces” H. Yildirim Erbil, Blackwell Publishing Ltd (2006)
- (48) “Surface Tension Prediction for Pure Fluids” Joel Escobedo and G. Ali Mansoori, American Institute of Chemical Engineers(AIChE) Journal, Vol.42, No.5 (1996)
- (49) “IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance” International Association for the Properties of Water and Steam(IAPWS) (1994)
- (50) “Temperature Dependence of Contact Angles of Liquids on Polymeric Solids” F. David Petke and B. Roger Ray, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.31, No.2 (1969)
- (51) “Potential Distortion Model for Contact Angle and Spreading (II. Temperature Dependent Effects)” Arthur W. Adamson, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.44, No.2 (1973)
- (52) “Contact Angle Temperature Dependence for Water Droplets on Practical Aluminum Surfaces” John D. Bernardin, Issam Mudawar, Christopher B. Walsh and Elias I. Franses, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.40, No.5 (1997)
- (53) “Temperature-Dependence of the Contact Angle of Water on Graphite, Silicon, and Gold” Kenneth L Osborne III, Master’s Thesis, Worcester Polytechnic Institute (2009)
- (54) “Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water” Robert N. Wenzel, Industrial and Engineering Chemistry, 28, 988 (1936)
- (55) “Surface Roughness and Contact Angle”, Robert N. Wenzel, Journal of Physical and Colloid Chemistry, 53, 1466 (1949)
- (56) “Wettability of Porous Surfaces” A. B. D. Cassie and S. Baxter, Transactions of the Faraday Society, 40, 546 (1944)

- (57) “Super-Water-Repellent Fractal Surfaces” Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N. and Tsujii, K., *Langmuir* (The ACS Journal of Surfaces and Colloids), Vol.12, No.9 (1996)
- (58) “Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure” Shibuichi, S., Onda, T., Satoh, N. and Tsujii, K., *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.100, No.50 (1996)
- (59) “超撥水と超親水 - その仕組みと応用 - “ 辻井 薫, 米田出版 (2009)
- (60) “Dyne Master 表面張力計” 高精度表面張力計 DY-700, 協和界面科学株式会社
- (61) “接着の本” 三刀 基郷, 日刊工業新聞社 (2003)
- (62) “最新接着の基本と仕組み” 井上 雅雄, 株式会社秀和システム (2011)
- (63) “撥水材料の静的撥水性と動的撥水性” 吉田直哉, 渡部俊也, *表面技術*, Vol.60 (2009)
- (64) “撥水性の評価法” 福山紅陽, *表面技術*, Vol.60 (2009)
- (65) “The Sliding of Liquid Drops on Solid Surfaces and a Theory for Spray Retention” C. G. L. Fumridge, *Journal of Colloid Science*, Vol.17 (1962)
- (66) “Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode” A. Buzágh, E. Wolfram, *Colloid & Polymer Science*, Vol.149 (1956)
- (67) “Sliding of Drops From Surfaces of Different Roughnesses” J. J. Bikerman, *Journal of Colloid Science*, Vol.5 (1950)
- (68) “Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces” M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *American Chemical Society, Langmuir*, 16(13) (2000)
- (69) “The Effect of Polymer Surface on the Wetting and Adhesion of Liquid Systems” P. F. Rios, H. Dodiuk, S. Kenig, S. McCarthy and A. Dotan, *Journal of Adhesion Science Technology*., Vol.21, No3-4 (2007)
- (70) “Contact Time of a Bouncing Drop”, D. Richard, C. Clanet and D. Quéré, *Nature* 417, 811(2002)
- (71) “蛍光・りん光分析法” 西川 泰治, 平木 敬三, 共立出版株式会社 (1984)
- (72) “Pressure and Temperature Sensitive Paints” T. Liu, J. P. Sullivan, Springer (2004)
- (73) “Adsorptive Pressure-sensitive Coatings Time Response Characteristics and Application to Unsteady Pressure Field Measurements” T. Hangai., Master’s Thesis, Tokyo University of Agriculture and Technology (2002)
- (74) “化学の基礎” 柴田 茂雄, 目黒 眞作, 新関 良夫, 伊勢 武一, 共立出版株式会社 (1990)
- (75) “Radiationless Deactivation of the Fluorescent State of Substituted Anthracenes” R. G. Bennett and P. J. McCartin, *The Journal of Chemical Physics*, 44, 1969 (1966)
- (76) “Radiationless Deactivation of the Fluorescent State of 9-Methoxyanthracene and of Related meso-Substituted Anthracenes” Sabine, Schoof and Hans Güsten, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 93, 864 (1989)

- (77) “Temperature dependent intersystem crossing and triplet-triplet absorption of rubrene in solid solution” Li. Song and M. D. Fayer, *Journal of Luminescence*, 50, 75 (1991)
- (78) “Temperature Dependence of Pressure Sensitive Paints” Schanze. KS, Carroll. BF, Korotkevitch. S, Morris. MJ, *AIAA Journal*, Vol.35, No.2 (1997)
- (79) “結晶は生きている(その成長と形の変化のしくみ)” 黒田 登志雄, 株式会社サイエンス社 (1984)
- (80) “水溶液の凍結現象” 荒川 淳, 樋口 敬二, *低温科学, 物理篇*, 第 12 輯, (1954)
- (81) “静水面に於ける氷殻形成の観察” 藤野和夫, 鈴木義男, *低温科学, 物理篇*, 第 18 輯, (1959)
- (82) “第 6 章 氷の円盤結晶の携帯不安定化の宇宙実験に向けて” 古川義純, 平成 18 年度宇宙環境利用の展望, 財団法人宇宙システム開発利用推進機構 (2006)
<http://www.jspacesystems.or.jp/jaros/space%20utilization%20view/utilization%20view%20list.htm>
- (83) “Theory of Crystal Growth in Undercooled Pure Liquids” W. B. Hillig and D. Turnbull, *The Journal of Chemical Physics*, 24, 914 (1956)
- (84) “The Temperature Dependence of the Viscosity of Supercooled Water” J. Hallett, *Proceedings of the Physical Society*, 82, 1046 (1963)
- (85) “Interpretation of Experimentally Determined Growth Rates of Ice Crystals in Supercooled Water” H. R. Pruppacher, *The Journal of Chemical Physics*, 47, 1807 (1967)
- (86) “Rate of Growth of Ice Crystals in Supercooled Water” C. S. Lindenmeyer, G. T. Orrok, K. A. Jackson, and B. Chalmers, *The Journal of Chemical Physics*, 27, 822 (1957)

第 3 章

- (87) “航空機用エンジンにおけるファンへの着氷低減技術の研究” 社団法人日本航空宇宙工業会 (2011)
- (88) “塗料の選び方・使い方” 植木 憲二 編集, 日本規格協会 (2002)
- (89) “塗料の本” 中道 敏彦, 坪田 実, 日刊工業新聞社 (2008)
- (90) “シリコーンの応展開” 黛 哲也 編集, 株式会社シーエムシー (1991)
- (91) “高耐候性シリコーンコーティング剤” 山谷 正明, 信越化学工業株式会社, *Silicone Review No.47, Silicone News 79* (1999)
- (92) “A Guide to Silane Solutions” Dow Corning Toray Co., Ltd., (2008)
- (93) “Silane Coupling Agents” Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., (2010)
- (94) “Silicones for Resin Modification” Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., (2010)
- (95) “Development of Super-hydrophobic Sprayable Pressure-Sensitive Paint” H, Kodama., *Graduation Thesis, Tokyo University of Science* (2012)

- (96) “Temperature Dependence of Contact Angles of Liquids on Polymeric Solids”
F. David Petke and B. Roger Ray, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.31, No.2 (1969)
- (97) “Time Response of Anodized Aluminum Pressure-Sensitive Paint” H. Sakaue and J. P. Sullivan, *AIAA Journal*, Vol.39, No.10 (2001)

第 4 章

- (98) “Experimental Investigations of Micro-scale Flow and Heat Transfer Phenomena by using Molecular Tagging Techniques” Hui Hu, Zheyang Jin, Daniel Nocera, Chee Lum and Manoochehr Koochesfahani, *Measurement Science and Technology*, 21 085401 (2010)
- (99) “Experimental and Numerical Analysis of the Temperature Transition of a Suspended Freezing Water Droplet” J. P. Hindmarsh, A. B. Russell, X. D. Chen, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46 1199-1213 (2003)

第 5 章

- (100) “過冷却水から成長する氷結晶の形態形成機構” 島田 互, 古川 義純, *日本雪氷学会誌, 雪氷* 64 卷 3 号, 249-257 (2002)
- (101) “結晶成長” 齋藤 幸夫, 株式会社 裳華房(2002)
- (102) “Ice Crystal Growth in Supercooled Solution” Y. Teraoka, A. Saito, S. Okawa, *International Journal of Refrigeration*, 25, 218-225 (2002)
- (103) “Growth of an Ice Disk : Dependence of Critical Thickness for Disk Instability on Supercooling of Water” E. Yokoyama, R. F. Sekerka, Y. Furukawa, *Journal of Physical Chemistry B*, 113, 4733-4738 (2009)
- (104) “Bouncing Water Drops” D. Richard and D. Quéré, *Europhysics Letters*, 50, 769-775 (2000)
- (105) “Contact Time of a Bouncing Drop” D. Richard, C. Clanet and D. Quéré, *Nature*, 417, 811 (2002)
- (106) “Water Spring: A Model for Bouncing Drops” K. Okumura, F. Chevy, D. Richard, D. Quéré and C. Clanet, *Europhysics Letters*, 62, 237-243 (2003)
- (107) “Maximal Deformation of an Impacting Drop” C. Clanet, C. Béguin, D. Richard and D. Quéré, *Journal of Fluid Mechanics*, 517, 199-208 (2004)