

透過型電子顕微鏡を用いたディーゼル噴霧火炎内す す粒子生成・酸化過程の研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2018-11-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 近藤, 克文 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/19698

明治大学大学院理工学研究科

2016年度

博士学位請求論文

透過型電子顕微鏡を用いたディーゼル噴霧火炎内
すす粒子生成・酸化過程の研究

(A Study on Soot Formation and Oxidation Processes
in a Diesel Spray Flame
via Transmission Electron Microscopy)

学位請求者 機械工学専攻

近藤 克文

目 次

第1章 序 論	1
1.1 概要	2
1.2 研究の背景	3
1.3 従来の研究	5
1.4 研究目的	19
1.5 本研究で検討すべきこと	19
参考文献	22
第2章 火炎内すす粒子の直接サンプリング	29
2.1 概要	30
2.2 実験装置・実験方法	32
2.2.1 実験装置概要	32
2.2.2 定容燃焼器	33
2.2.3 レーザー透過光影写真撮影	33
2.3 すす粒子サンプリング	35
2.3.1 侵襲式サンプラーによるすす粒子の捕集	35
2.3.2 サンプラー侵襲による火炎構造への影響	36
2.3.3 単発ディーゼル噴霧火炎の再現性	39
2.4 熱泳動効果の検討	45
2.4.1 火炎温度計測	45
2.4.2 グリッド温度計測	49
2.4.3 流れ及び熱泳動速度	52
2.5 サンプリング方法改善案	60
2.5.1 剥離抑制型サンプラー	60
2.5.2 流動誘起型サンプラー	64
2.6 本章のまとめ	68
参考文献	70
第3章 電子顕微鏡によるすす粒子性状観察及び解析	73
3.1 概要	74
3.2 すす粒子の電子顕微鏡観察	75
3.2.1 透過型電子顕微鏡	75
3.2.2 観察方法及び撮影条件	75

3.3 すす粒子電子顕微鏡撮影画像の解析	78
3.3.1 すす粒子性状解析理論	78
3.3.2 すす粒子性状の解析方法	80
3.4 電子顕微鏡観察及び解析方法の検討	88
3.4.1 グリッド上の異なる位置におけるすす粒子性状のばらつき	88
3.4.2 必要粒子数の算出	91
3.4.3 解析者個人差の影響	93
3.5 本章のまとめ	96
参考文献	97
 第4章 火炎内すす粒子性状の調査	99
4.1 概要	100
4.2 噴霧軸上の変化	103
4.3 噴霧火炎の壁面衝突が壁面付着すす粒子性状に与える影響	116
4.3.1 壁面への噴霧火炎多重暴露の影響	116
4.3.2 火炎の壁面衝突現象の影響	120
4.4 本手法の応用	130
4.4.1 シャッター機構を用いた時間分解サンプリング	131
4.4.2 すす粒子微細構造観察による核形成・酸化過程の解明	137
4.4.3 数値解析結果の検証方法の検討	139
4.5 本章のまとめ	147
参考文献	149
 第5章 結 論	155
5.1 各章の総括	156
5.2 今後の展望	159
参考文献	161
 付録 博士論文発表会での質問に対する回答	162
謝 辞	173

第1章 序論

1.1 概要

本章では、まず本研究の背景を述べる。1.2「研究の背景」では、電気自動車等の次世代自動車用動力源が注目される現代においての、内燃機関、とりわけディーゼル機関の技術向上の必要性を説くと共に、その直面している有害微粒子排出という課題について説明する。1.3「従来の研究」では、有害微粒子の主成分であるすす粒子の生成・酸化過程の現段階での理解と最先端の現象解明に対する取り組みを述べ、現行の研究では理解が不十分な点を明確化し、本研究の“ディーゼル燃焼場でのすす粒子性状の定量評価”の必要性を説明する。1.4「研究目的」では、“ディーゼル噴霧火炎内すす粒子生成・酸化過程の理解”という本目的に対し、本論文で取り組むべき点を明確化し、1.5「本研究で検討すべきこと」でそれぞれの目的に対する検討内容を記す。

1.2 研究の背景

人類が成し遂げてきた科学技術の発展や経済成長は、莫大なエネルギー消費の上に成り立っているものであり、現在の豊かな生活や経済活動を維持・発展すべく今後もエネルギー需要は増加していくことが予測されている。再生可能なエネルギー源への転換への取り組みは世界各国で積極的に進められているが、未だ世界のエネルギー消費の約9割を石油や石炭等の化石燃料が占めている[1-1]。このような状況において、将来的に再生可能なエネルギーが世界のエネルギー供給の主たる役割を果たせるようになるまでの間、環境に与える影響を最小限に抑えつつ、化石燃料を有効に活用することが求められている。

こうした背景を受け自動車産業においては、ハイブリッド車や電気自動車、燃料電池自動車が脚光を浴びており、先進国を中心に従来の内燃機関からこれらの次世代型動力源への転換が推進されてきている。我が国においても例外ではなく、次世代自動車普及に向けてのロードマップが作成されているが[1-2]、これらの転換は自動車開発にとどまらずインフラ整備にまで及ぶため容易ではなく、今から30年後も自動車用動力源は内燃機関が主力（80%程度）となることが予測されている[1-3]。一方、途上国等においては近年、著しい経済成長と共に自動車保有台数が急激に増加しており、それに伴い大規模大気汚染（PM2.5等）、地球温暖化等の問題は悪化の一途を辿っている。技術革新、低価格化、インフラ整備と課題が山積されている次世代自動車が、こうした世界規模での問題を解決する一手を担うには今一歩時間を要することは想像するに難しくない。こうした中でこれらの問題の解決には、既存の内燃機関の環境性能を極限まで向上させ、グローバルに普及させる必要がある。ディーゼル機関は内燃機関の中でも特に熱効率（低CO₂排出）に優れ、バス、トラック等の大型車のみならず欧州では乗用車の主力であり、上述の様々な問題を解決できる有望技術の一つである。しかしながらディーゼル機関は、そのエネルギー変換過程において、燃料となる軽油を高圧噴射し噴霧拡散燃焼させるため、燃焼室内の局所等量比の分布が広範囲であり、これにより生成される、人体に有害な窒素酸化物（以下NO_x）や粒子状物質（Particulate Matter、以下PM）の排出が問題視してきた。そのため段階的に強化される排出ガス規制が先進国を中心に実施され、これに呼応する形で有害排出物低減技術が確立してきた。この低減技術は、筒内燃焼自体の改善による燃焼技術と排気浄化触媒を利用する後処理技術に大別される。近年では、コモンレール噴射系、排気再循環（Exhaust Gas Recirculation、以下EGR）、高過給などに代表される燃焼技術[1-4, 1-5, 1-6, 1-7]により大幅に有害排出物が低減され、さらにNO_x還元触媒システムやPM低減のためのDiesel Particulate Filter（以下DPF）といった後処理技術[1-8, 1-9]により、厳しい規制値に対応したエンジン開発が実現している。人類の永続的な繁栄のみならず、生態系や自然環境保全のためにも、更なる技術革新が必要不可欠であるが、特に新興国での普及を視野に入れた場合には、高価な後処理システムに頼らず、燃焼技術を向上させることが重要である。さらに、DPF内が捕捉

した PM によりある程度満たされると、再生のために燃料を消費し捕捉粒子を燃焼させると、この過程では燃費が著しく低下するため、ディーゼル機関における高熱効率という優位性を保つ観点からも、燃焼技術向上による PM 排出量低減は潜在的に重要である。NO_x 生成メカニズムについてはある程度の理解が進み、EGR 等を採用し、筒内酸素濃度及び燃焼温度を下げることでその排出量を低減することが可能であるが[1-10]、PM についてはその主成分であるすす粒子のエンジン筒内の生成・酸化過程が極めて複雑な現象であり、未だ完全な現象解明及び解決に至っていない。複雑化するエンジンシステムの開発・設計に不可欠なすす生成・酸化予測モデルの開発が急務とされている。

1.3 従来の研究

PM の主成分であるすす粒子は、多環平面状の炭素結晶子、いわゆる多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, 以下 PAH) が層状に配向されて形成された要素すす粒子が複数個連なる凝集体構造をとる[1-11, 1-12]。石黒ら[1-13]は実機排気管中から捕集したすす粒子を電子顕微鏡 (以下 TEM) により高倍率で観察し、図 1-1 に示すように要素すす粒子が、複数の核粒子からなる内殻とそれを覆うように PAH が積層した外殻により形成されていることを明らかにした。

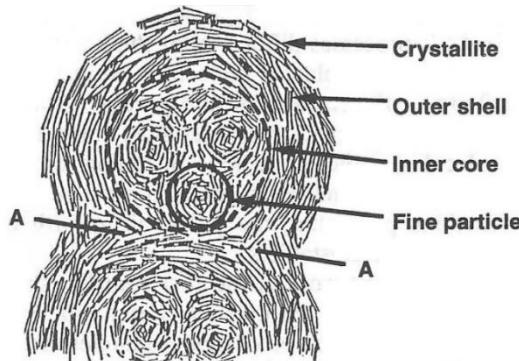


Figure 1-1 A schematic model of microstructure of the diesel soot particle [1-13].

このすす粒子は、炭素物質の中でも、アモルファス炭素に分類され、2500~3000°Cの高温雰囲気下で脱水反応と原子再配列が進むことでグラファイトとなることが知られている[1-14, 1-15]。カーボンナノチューブに代表される炭素材料は近年、軽量であることに加え優れた熱伝導性、電気伝導性、機械強度を有することから、半導体や燃料電池、構造材料といった幅広い分野で注目を集めている[1-16, 1-17]が、ことすす粒子においては呼吸器疾患やがんを引き起こす有害物質として捉えられている[1-18]。また、太陽光を吸収し熱を放射するため、地球温暖化に寄与しているとも考えられている[1-19]。大気中に存在しているすす粒子のほとんどは、自動車や船舶、鉄道、発電所による化石燃料の燃焼に起因し、人為的に生み出されている。産業革命以降、急速に大気環境は悪化し、1960 年代から 1970 年代にかけて、他の大気汚染物質と共に世界各国で PM の環境基準値が設定されるようになった。

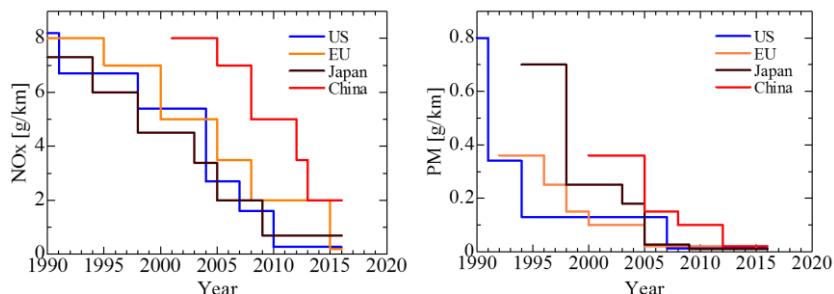


Figure 1-2 NOx and PM standards for heavy-duty vehicles in the United States, European Union, Japan and China [1-20, 1-21].

自動車の排出ガス規制は、他の内燃機関と比較して PM 排出量の多いディーゼルエンジン搭載車を対象に、1990 年代から欧米を中心に始まり、PM とトレードオフの関係にある NO_x と共に規制値が定められた（図 1-2 参照[1-20, 1-21]）。我が国においては、当初 NO_x 規制を優先していたため、PM 規制値は欧米に 10 年ほど遅れをとり、都心部などの人口密集地において深刻な大気汚染を引き起こしていた。さらに、エンジン筒内で生成されるすす粒子がインジェクタやバルブなどに固着し、性能を著しく低下させていたため、ディーゼル車においてはその生成過程の解明が古くからの課題とされてきた。Aoyagi らは筒内ガスサンプリングにより、異なる噴射タイミングにおけるすす粒子及び NO の生成量、当量比、雰囲気温度の時系列変化を計測し、それらの関係を調査した[1-22]。図 1-3 にその計測結果を示す。

いずれの条件においても当量比の増大に

伴いすすは急速に生成し、噴射終了後に最大量に到達し、火炎温度が 1900 K 以上となっている期間の間に急速に酸化されることを明らかにした。また、すす生成量は温度とも密接に関係しており、当量比が高くかつ火炎温度が 2100～2350 K となる条件ですす生成の最大値を迎えることを示唆している。Uyehara はバーナによる準定常の拡散火炎におけるすす生成過程に着目し、すす粒子が 2000～2400 K で生成され、2100 K 付近でその生成量が最大となること、また、すす生成量を温度と当量比の関数として表せるなどを示した[1-23, 1-24]。Kamimoto らはこの当量比と温度に着目してすす生成量を整理し、グラフ上に半島型のすす生成領域と NO 生成領域を示す、いわゆる ϕ -T マップ（図 1-4 参照）を考案し、どちらの排出量も低減する理想的な燃焼行程が存在することを提言した[1-25]。すす粒子と NO の筒内生成過程の理解が進み、1980 年代から 1990 年代にかけて、燃料の高噴射圧化による混合促進[1-26, 1-27, 1-28]や EGR による燃焼温度の低減[1-29, 1-30]といった、ディーゼルエンジンからの有害排出物質低減のための研究が盛んに試みられた。また、これらの排出量の更なる低減のため、希薄混合気形成及び低温燃焼を軸に、HCCI[1-31, 1-32]、PCCI[1-33]、UNIBUS[1-34]、PREDIC[1-35, 1-36]、MK[1-37, 1-38]、LTRC[1-39]といった先進燃焼コンセプトが提案された。これらの取組により、

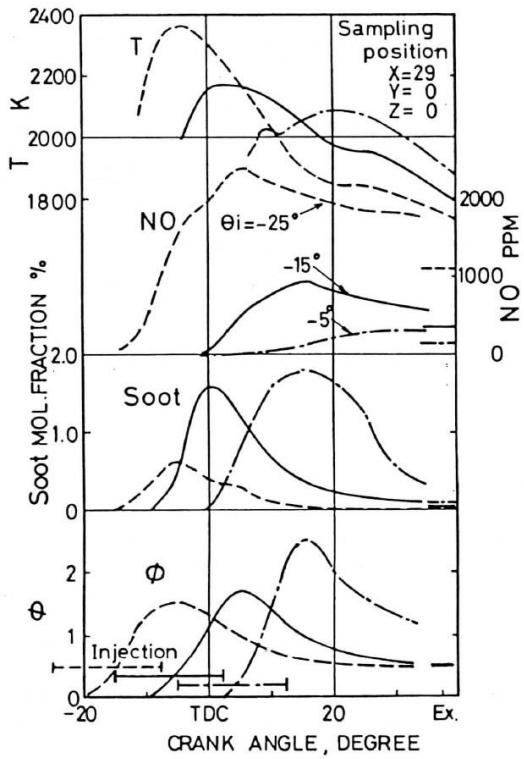


Figure 1-3 Variation of flame temperature, NO and soot concentration and equivalence ratio with crank angle for different injection timing (DI diesel engine: Bore×Stroke = ϕ 95 × 110 mm, compression ratio=14.6) [1-22]

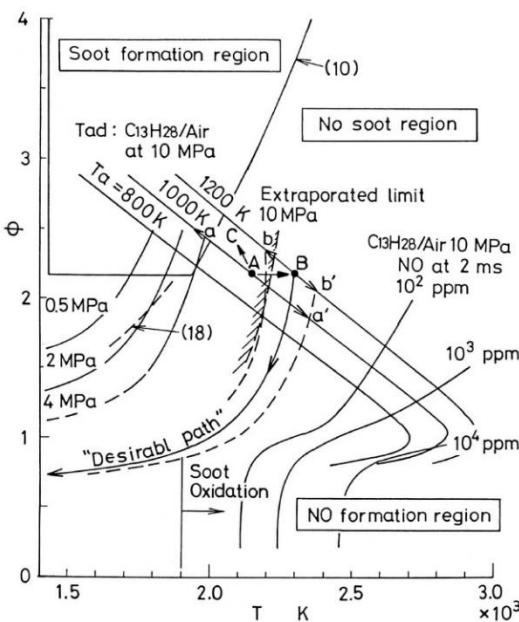


Figure 1-4 ϕ - T map showing the concept of high temperature combustion for the simultaneous reduction of soot and NO in diesel flames [1-25].

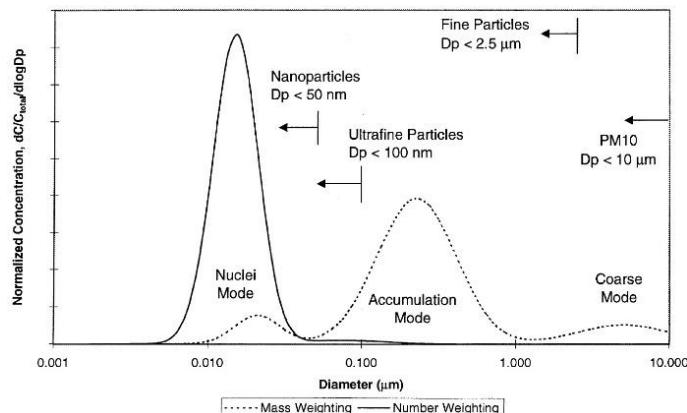


Figure 1-5 Typical engine exhaust size distribution both mass and number weightings are shown [1-40].

すす粒子の排出量は飛躍的に低減されたが、筒内でのすす生成抑制及び酸化促進技術が進むことで排気中のすす粒子は $1 \mu\text{m}$ に満たない小粒径のものが大部分を占めるようになった(図 1-5[1-40]). このように小さな粒子は、呼吸により体内に取り込まれると肺胞の奥にまで浸透し、大きな粒子と比べより重篤な健康被害をもたらすため[1-41, 1-42]、2010 年には新たに排出粒子数 (PN) による規制を含んだ EURO5b が施行され、排出される粒子の性状にまで注目が及んでいる。こうした排出ガスの浄化性能に加え、日増しに高まる燃費や出力といった運転性能向上への要求に応えるべく、近年では EGR や過給機、多段噴射[1-6, 1-43, 1-44, 1-45]を採用しており、燃焼制御はますます複雑化している。現代のエンジンシステム開発を効率よくかつ競争力をもって行うためには、燃焼過程を高精度で予測する数値計算による燃焼の現象論的モデル構築が必要不可欠である。

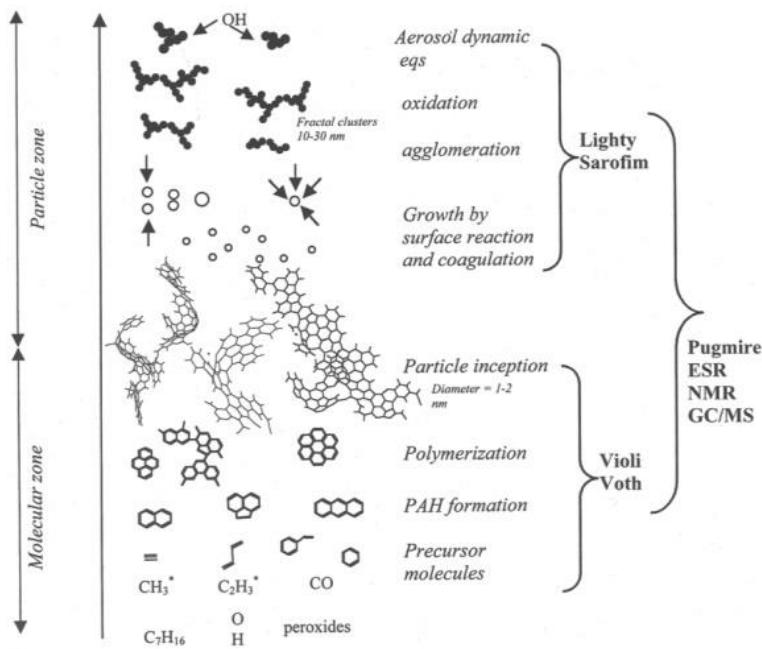
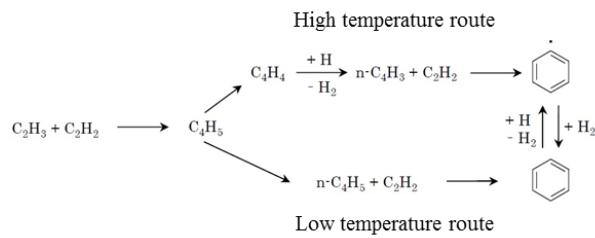
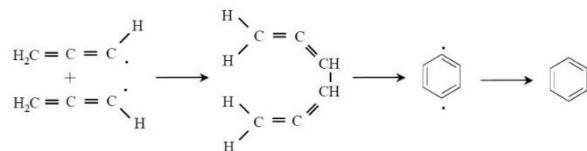


Figure 1-6 PAH transformation pathways to soot[1-46, 1-47, 1-48].

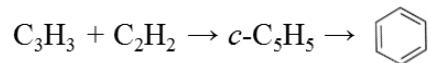
燃焼場でのすす粒子生成過程の現象論的解釈は、均質予混合火炎での計測をもとに、図 1-6 のようにまとめられている[1-46]。まず、燃料の酸化、熱分解により低級な不飽和炭化水素が生成される。その後、不飽和炭化水素の高級化が進み、すす粒子の前駆体として知られる PAH へと成長し、PAH 同士が二量体を形成することですす粒子の核を形成する。この核生成を機に、それまで気相の現象として扱われていた過程が、気相—固相、または、固相—固相の現象として扱われるようになる。さらに、核粒子の周りに PAH が積層していく表面成長と粒子同士が衝突凝集する凝集成長が同時に起こり、要素すす粒子が複数個連なる凝集体を形成する。また、雰囲気ガス中の O_2 や燃焼場で生成される OH などにより酸化され、縮小・消滅に至る。ディーゼル噴霧火炎内においてこれらの過程を数値計算により予測するモデルを構築するためには、燃焼場での複雑な流動を捉え、各過程における膨大な素反応の中から重要なものを抽出する必要がある。2002 年に Frenklach が、大気圧下での定常バーナー火炎を対象とした化学種の成分分析[1-49, 1-50, 1-51]や衝撃波管を用いた酸化、熱分解過程の計測[1-52, 1-53, 1-54]といった、当時の最新情報をレビューし、すす生成の特に考慮すべき反応について仮説を交えてまとめている[1-55]。低級の不飽和炭化水素から芳香族炭化水素を形成する環化過程では、アセチレン (C_2H_2) の付加反応による Even-Carbon Atom Path や、プロパルギル (C_3H_3) のラジカル同士の結合を主とする Odd-Carbon Atom Path、アセチレンとプロパルギルの結合により 5 員環を形成後ただちにベンゼン (C_6H_6) となる Propargyl-Acetylene Path 等が挙げられる(図 1-7 参照)。また、環化した炭化水素の多環化過程としては、図 1-8 に示すように、脱水素・アセチレン付加反応が繰り返し起こる HACA や、単環芳香族炭化水素同士が共鳴構造をとり、その間にアセチレンが付加する Ring-Ring Condensation、



(a) Even-carbon atom path [1-56]

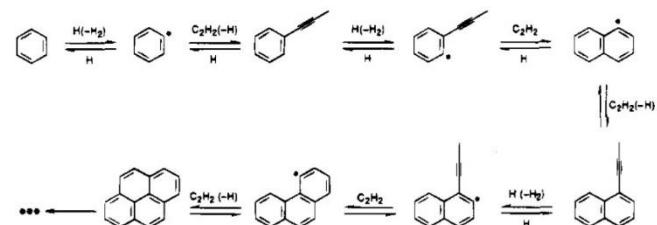


(b) Odd-carbon atom path [1-56]

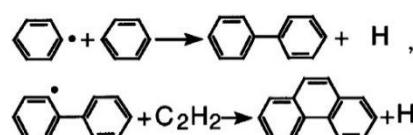


(c) Propargyl-acetylene path [1-55, 1-57]

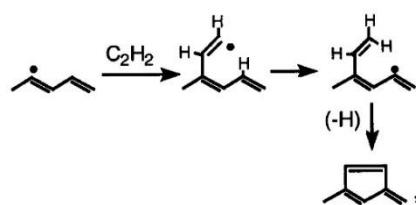
Figure 1-7 Schematic diagram of first aromatic formation via (a) Even-carbon atom path, (b) Odd-carbon atom path and (c) Propargyl-acetylene path [1-55, 1-58].



(a) Hydrogen- abstraction-acetylene-addition (HACA) [1-58, 1-53].



(b) Ring-Ring Condensation [1-55].



(c) 5 member ring formation [1-55].

Figure 1-8 Schematic diagram of PAH formation and growth via (a) HACA, (b) Ring-ring condensation and (c) 5 member ring [1-55, 1-58].

5員環を介して閉環を伴う反応経路等が挙げられる。特に、図1-8(c)の5員環の形成は不可逆反応であり、多くの可逆反応を含む多環化過程において、成長に転じる重要な反応の一つであると考えられている[1-59]。これらの反応経路を明らかにするためには、それぞれの化学種の火炎中での濃度やその温度履歴を詳細に計測する必要がある。近年では、深紫外光による光イオン化質量分析から、微量なガスサンプル量で多様な化学種の異性体までを高精度で同定する手法が確立されており、対向流バーナー火炎中で上述の反応経路を詳細に調査している研究も報告されているが[1-60, 1-61]、ディーゼル燃焼場での適用が試みられ始めたばかりであり、これらの反応経路の理解は未だに不十分である。また、各反応において重要な役割をしている局所温度の計測には、従来法である二色法がよく用いられるが、line-of-sight 計測であるため噴霧火炎周辺部に存在する高温のすす粒子のみの温度分布となり、火炎内部の温度分布の取得は困難である。火炎の断面2次元温度分布を計測する試みとして、燃焼中間化学種の蛍光スペクトル温度依存性を利用したLIF (Laser Induced Fluorescence) 法[1-62, 1-63]や、化学種の吸収スペクトル温度依存性を応用したTDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) 法[1-64]、感熱発光体をトレーサー粒子としたPhosphor Thermometry[1-65]等が近年確立されている。しかしながら、いずれも基礎燃焼場や筒内雰囲気ガスへの適用に留まり、強力な輻射光を放出するすす粒子や、多様な化学種が存在し、非定常かつ複雑な流れを有するディーゼル燃焼場での適用例は極めて少ない。以上の理由から、すす粒子前駆体であるPAHの生成・成長過程はディーゼル燃焼場のみならず、基礎燃焼場を含めて、その現象理解の途上段階にある。

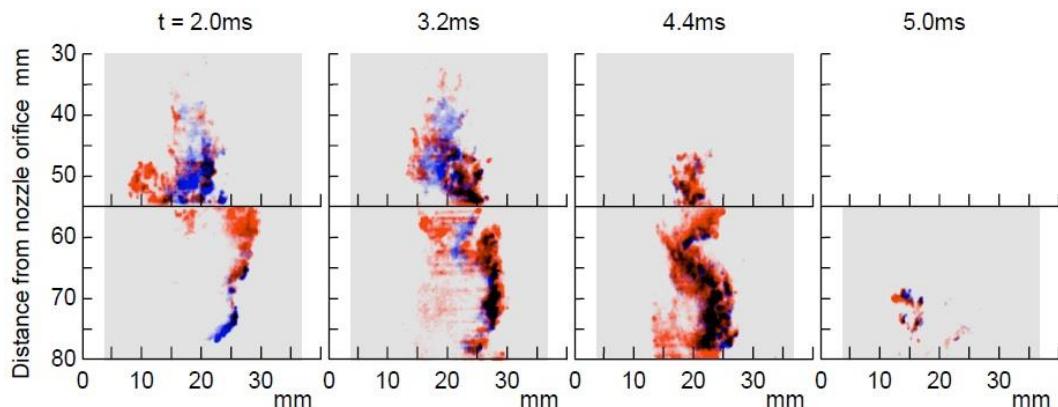


Figure 1-9 Simultaneous images of laser-induced emission induced by 355nm (blue) and 1064nm (red) in transient spray flames at 2.0 to 5.0ms after start of fuel injection [1-67].

さらに、すす粒子の核生成過程は気相から固相への相変化を伴うため、不明な点が多い。核形成がPAHの多環化による化学反応過程のみで進行した場合、実燃焼場での核形成の時間スケールに合わないことが報告されており[1-66]、上述の通りPAH同士の衝突による二量体形成を介した核形成が有力であるとされている[1-55]。この核形成過程を明らかにするためには、火炎中でPAHの多環化がどこまで進行するのか、また核形

成されたばかりの固体粒子がどのような構造を有しているのかを調べる必要がある。ディーゼル噴霧火炎中の PAH とすす粒子の生成領域を明らかにする取り組みとして、Aizawa らは LIF 法及び LII 法 (Laser Induced Incandescence) により両者を同時に計測している[1-67]。その一例を図 1-9 に示す。青色で示される PAH 生成領域は噴霧上流域の中心部に存在し、それを覆うようにして赤色で示されるすす粒子存在領域が確認される。

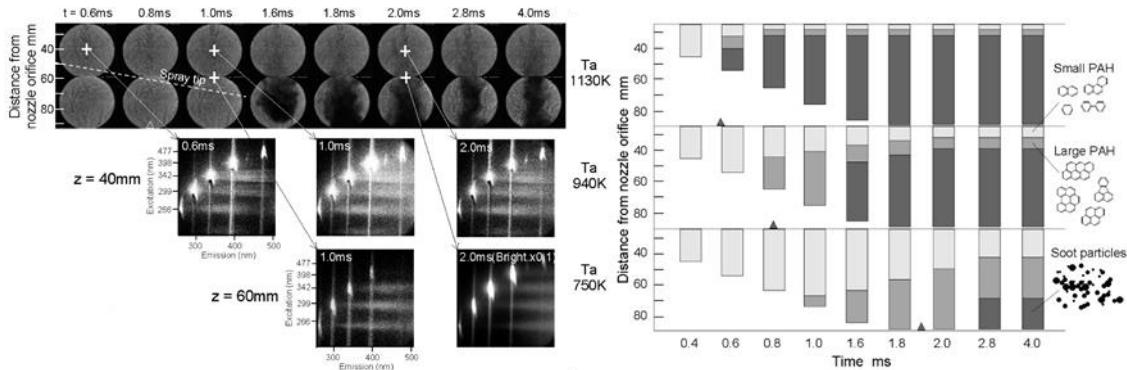


Figure 1-10 EEM images and high-speed laser shadowgraphs of diesel spray flame (left) and effect of ambient temperature on soot precursor growth and soot formation (right) [1-68].

また Aizawa らは、レーザーによる励起波長が芳香族炭化水素の分子量に依存する性質を利用し、多波長レーザーを用いた EEM 法 (Excitation Emission Matrix) により、ディーゼル噴霧火炎内の PAH の多環化過程をより詳細に調査している[1-68]。図 1-10 にその結果の一例を示す。この研究から、噴霧火炎中で PAH は 4~6 環に相当する分子量まで高級化し、また、着火及び雰囲気温度が密接に PAH の多環化過程とすす生成開始、すなわち核形成に関係していることを明らかにしている。これらの計測により、PAH の多環化過程の理解は深まったが、分子構造までは特定できていないことから、図 1-8 のいずれの反応経路を経由しているのかや、核形成に至る過程についての解答を示すものではない。また、核形成直後のすす粒子構造を調査した例はほとんど報告がない。

低級炭化水素から核形成に至るまでの反応経路については、上述の深紫外光による光イオン化質量分析 (Photoionization Mass Spectroscopy, 以下 PMS) [1-60, 1-61] 等のような、分子構造の同定が行える計測で明らかにされることを期待したい。

核形成後のすす粒子の表面成長は、予混合火炎[1-69]及び拡散火炎[1-70]のいずれにおいてもアセチレンの濃度が支配的となっていることが確認され、PAH の多環化でも用いた HACA により表現されることが多い[1-55]。このとき、粒子の表面成長速度はアセチレン濃度、粒子数密度、粒子表面積に加え、粒子表面上の活性サイト密度やその反応速度定数を考慮して記述される[1-59, 1-71]。一方、すす粒子の表面酸化については、Roth らによる様々なガス組成での衝撃波管を用いたすす粒子の酸化反応計測から、O₂ 及び OH が主な酸化剤であると示されている[1-72]。これらの酸化速度には、粒子数密度、表面積、O₂ 及び OH の濃度の他に、O₂ の場合には、粒子表面の活性サイトと酸化被膜生成による不活性サイトの割合[1-73, 1-74]を、OH の場合には、粒子と気相化学種の衝突

頻度[1-54, 1-75]を考慮して見積もられる方法が広く受け入れられている。さらに、粒子同士の衝突凝集は、ブラウン拡散により進行するものとされ、粒子同士の衝突頻度及び付着確率によって支配されるものと考えられている。粒子の凝集速度は、粒子数密度、体積分率に依存し、付着確率を粒径の大小に関わらず温度のみの関数として扱う Smolchowski 凝集速度式により記述される[1-76, 1-77]。火炎中ではこれら表面成長・酸化、衝突凝集が同時に起こり、そのバランスにより粒径が増加・減少しているものと考えられる。上記のすす粒子生成・成長・酸化過程を明らかにするためには、火炎中でのアセチレンや O_2 , OH といった化学種の局所濃度、局所温度に加え、粒子の数密度や粒径、内部微細構造を定量的に調査する必要がある。

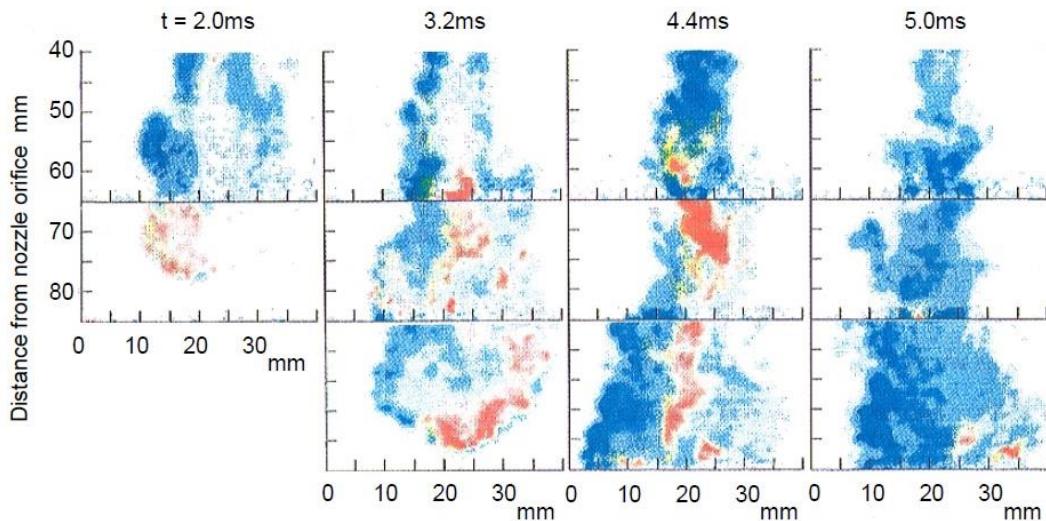


Figure 1-11 Simultaneous images of LIF from OH (blue) and laser scattering due to soot particles (red) in transient spray flames at 2.0 to 5.0ms after start of fuel injection [1-78].

これらの計測例として、Kosaka らは、レーザー散乱光と LIF によりディーゼル噴霧火炎中のすす粒子と OH の分布を同時に計測している[1-78]。図 1-11 に示す計測結果例から、すす粒子が噴霧中心部に存在するのに対し、OH は周辺部に存在し、互いに独立している様子が確認される。このことからすす粒子の酸化は特に噴霧周辺部で活発に進行していると結論づけている。さらに、Kosaka らは、LII とレーザー散乱光の信号強度の粒径に対する依存度が異なる点に着目し、ディーゼル噴霧火炎内すす粒子の濃度、粒径、数密度を計測している[1-79]。図 1-12 に示す計測結果例より、多数の小さい粒子が存在する噴霧中心部ですす生成が始まり、噴霧先端部で成長した粒子がバルク流れにより噴霧周辺部に移動していることが確認される。Kosaka らはこれらの計測結果をまとめ、図 1-13 に示すディーゼル噴霧火炎内すす粒子生成・酸化過程のコンセプトモデルを提案している[1-80]。上述の計測により得られたコンセプトモデルは、ディーゼル噴霧火炎内のすす生成・酸化過程を包括的に理解する上で大変有用であるが、PAH, OH 分布やすす粒子数密度、粒径分布の定性的な傾向を捉えるに留まり、また、レーザー計測による粒子は球を仮定している点から、表面成長・酸化過程、衝突凝集過程それぞれ

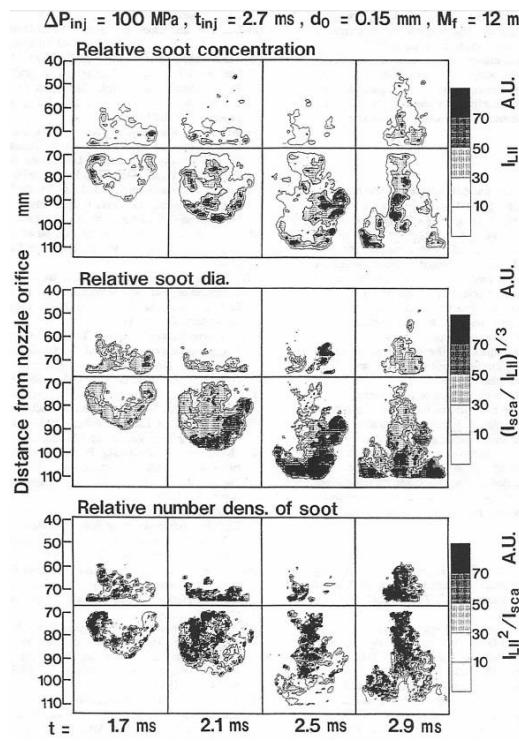


Figure 1-12 Contour maps of relative soot concentration (top), relative soot particle size (middle), and relative number density of soot particles (bottom) at an injection pressure of 110 MPa [1-79].

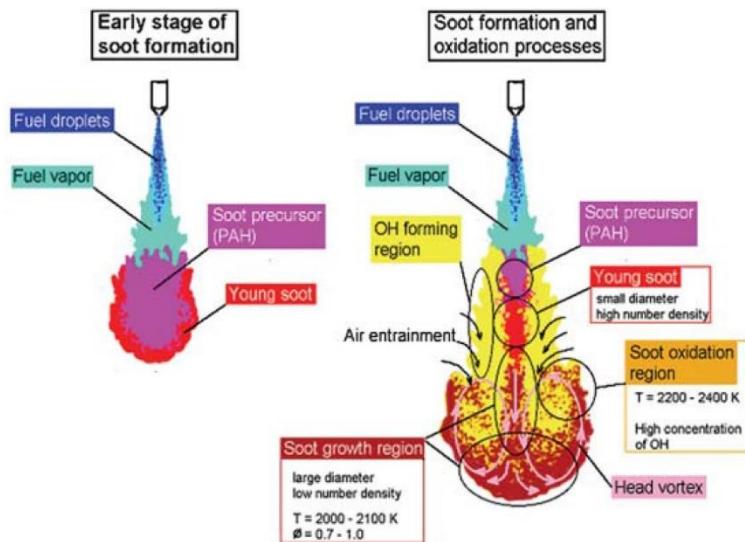


Figure 1-13 Concept model of soot formation and oxidation processes in a diesel spray flame [1-80].

の進行具合を示すには至らない。バーナー火炎等の定常燃焼場では、PAH、OH、すすの濃度をある一タイミングで瞬時計測すること[1-81]である程度の現象理解が可能となるが、非定常でかつ乱れの強いディーゼル燃焼場では、これらを同時かつ高速度時系列計測することが重要である。現代の科学技術の発展により、PAHやOH等の化学種を高速

度で可視化する光源が徐々に開発されているが、適用例[1-82, 1-83]は限られている。さらに、火炎中の粒径分布を可視化する取り組みとして、LII 信号寿命の粒径依存性を利用した TRLII (Time Resolved Laser Induced Incandescence) 法による計測[1-84, 1-85, 1-86]があるが、いずれも定性的傾向に限られ、定量的な粒子の大きさや形状といった情報を得るには至っていない。

ディーゼル燃焼におけるすす粒子に関する研究が数多くなされる中で、上述のすす生成・酸化過程が未だに多くの未解明な点を残している理由として以下の 2 点が挙げられる。

- ・火炎構造が複雑であり、エンジン諸元や容器形状、実験条件によってその過程が大きく変わるために、同一の噴霧火炎を対象に種々の計測を行う必要があるが、それぞれが高度な技術や高額なハードウェアを要するため、一つの研究機関ですべての情報を網羅することができない。
- ・火炎内における粒径や形状、微細構造といったすす粒子の定量的な性状を得る術がなく、核形成以降の表面成長・酸化過程、衝突凝集過程に関する知見が得られていない。

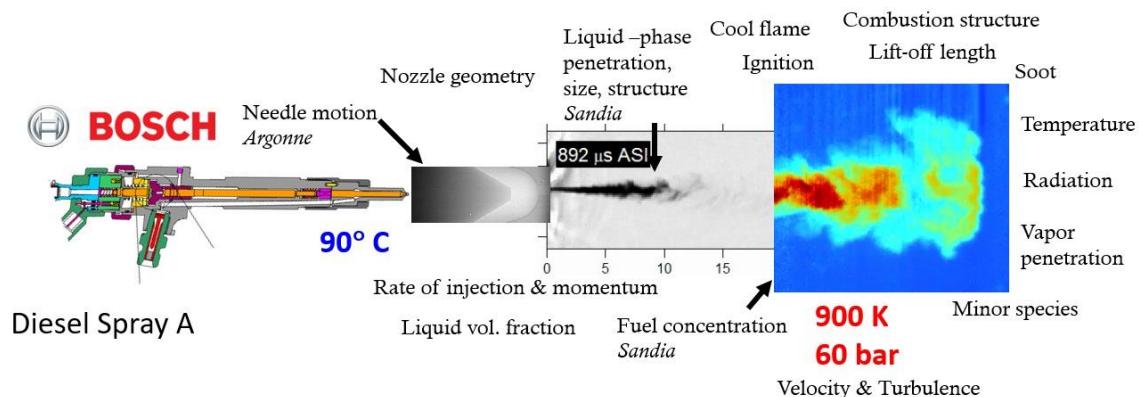


Figure 1-14 A schematic of diesel spray flame which shows how to define and understand the flame structure and in-flame soot formation and oxidation processes [1-87].

このため、1 点目に関しては現在、高精度の共通実験条件下におけるディーゼル噴霧火炎実験データベース構築を目指す Engine Combustion Network (以下 ECN) [1-87] という世界的共同研究の枠組みが確立されている。ECN では、複雑な火炎構造を捉え、共通実験条件として定義すると共に、現象を理解するために考慮すべき点を図 1-14 に示す概念図としてまとめている。現在では、X 線によるインジェクタノズル内ニードルリフトや燃料流動、オリフィス形状の可視化[1-88]や、長距離マイクロスコープ及び USAXS 法 (Ultra-Small Angle X-ray Scattering) による燃料液滴微粒化過程の可視化 (図 1-15 参照[1-89, 1-90])、ダブルパルスレーザーを用いた PIV 法 (Particle Imaging Velocimetry) による噴霧上流域の空気導入速度と噴霧内部流速の同時計測 (図 1-16 参照[1-91]) 等から、

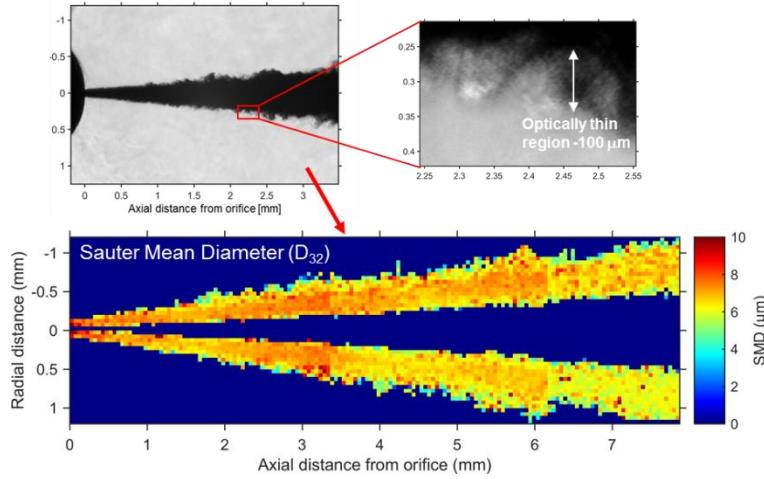


Figure 1-15 Visualization of fuel droplet size in the near-nozzle region via long distance microscope [1-90].

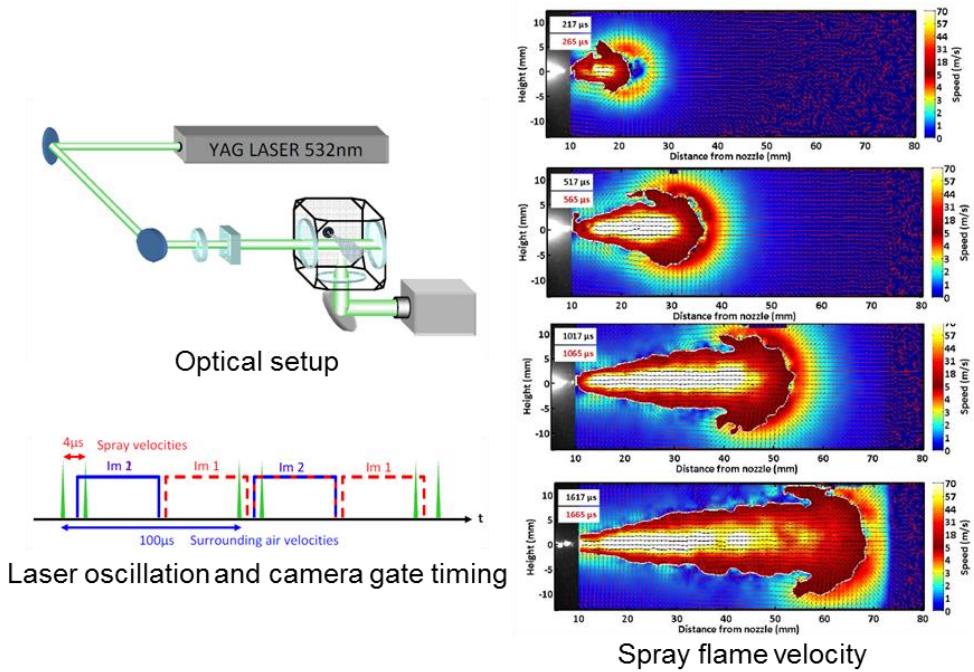


Figure 1-16 Simultaneous measurement of entrainment rate and spray velocity via double-pulsed particle imaging velocimetry [1-91].

火炎構造を詳細に調査しており、数値計算の初期条件設定や検証用データとして活用している[1-87]。また、Skeen らは 2016 年にこれまでの ECN での取り組みをレビューし、ECN に参画している研究機関で行われた計測結果と詳細な 3 次元数値解析結果を比較している[1-92]。図 1-17 に結果の一部を示す。上 2 段に示す実験結果は 2 つの研究機関の間で同一条件下で取得された分布であり、下 5 段は 5 研究機関で行われた数値解析結果[1-93, 1-94, 1-95, 1-96, 1-97]となっている。数値計算は研究機関毎に異なる解析コード

を使用しており、計算負荷やそれぞれの現象解釈により組み込むモデルを変えているが、火炎の基本的な構造を表すパラメータである、液相部長さ、非燃焼での噴霧到達距離、着火遅れ期間、燃焼開始位置に相当する Lift-off 長さが実験と計算でおよそ一致していることを確認した上での比較となっている。また、各分布を空間積算することで算出される総すす質量の時間履歴を図右側のグラフに示している。基本的な火炎構造が一致しているにもかかわらず、採用するモデルによって分布は大きく異なり、また、右のグラフに示す定量的なすす質量が実測データと一致していると言えるモデルもない。現状ではこれらの差が、ディーゼル噴霧火炎の複雑な流動を捉えられていないことによるものなのか、または、図 1-6 に示すすす粒子生成・酸化の反応を捉えられていないことによるものなのかの判別がついていない。前者については上記の最先端光学計測等[1-88, 1-89, 1-90, 1-91]により、ディーゼル燃焼の物理的な過程を明らかにしていくことで今後検証が可能となるが、後者については、粒子の大きさや形状といった定量的な粒子性状を取得する術がなく、粒子の表面成長・酸化過程及び凝集過程の検証が行えない状態である。

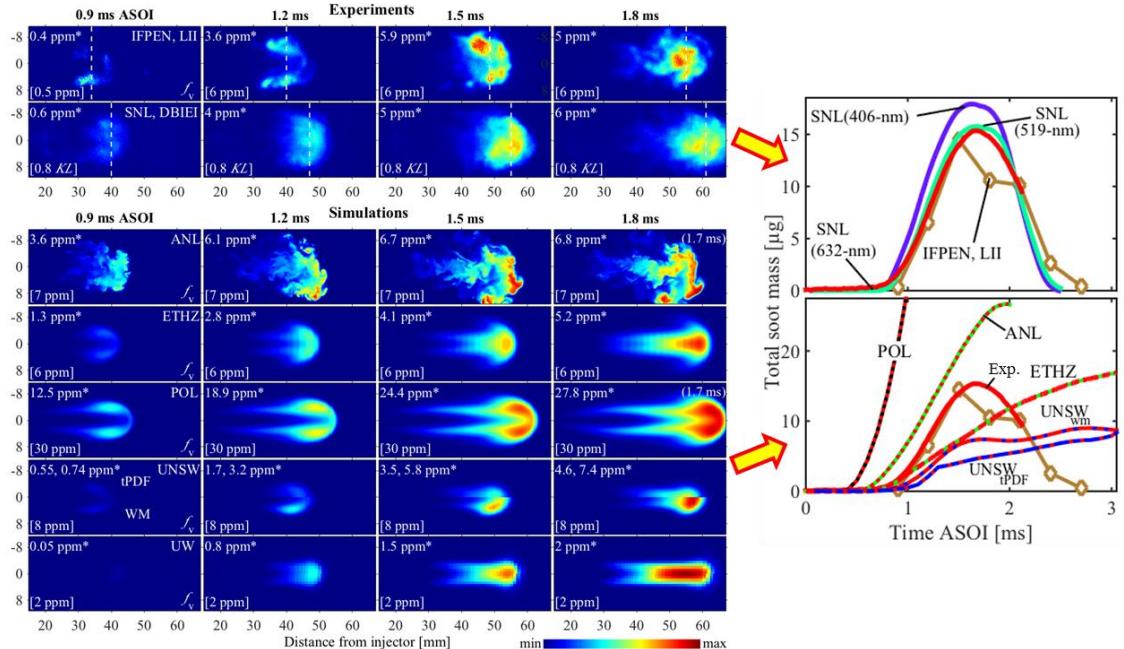
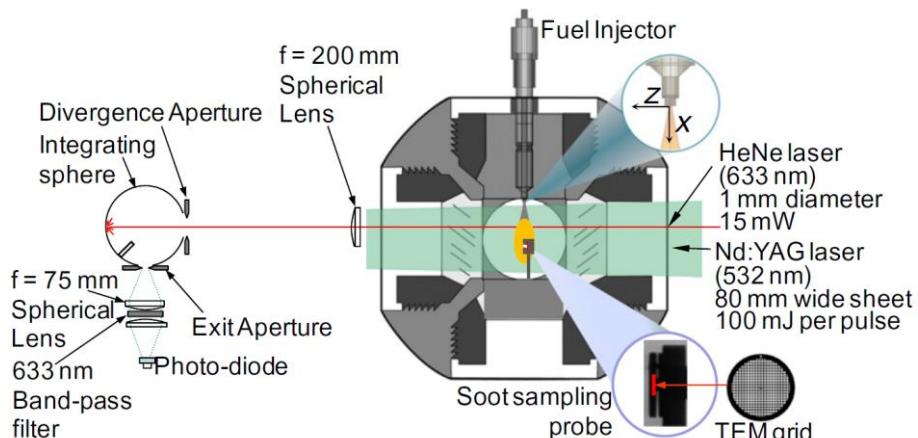


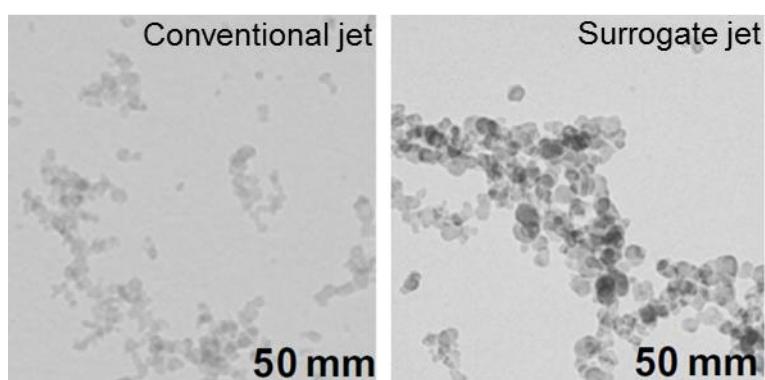
Figure 1-17 Comparison between laser based 2-D soot volume fraction by two institutes (top) and simulated soot volume fraction by 5 institutes (bottom). Quantitative total soot mass derived from both experiment and simulation is plotted on the right figure [1-92].

定量的なすす粒子性状を取得する取り組みとしては、SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) や DMA (Differential Mobility Analyzers) といった移動度粒径分析器を用いた計測[1-98]や、電子顕微鏡（以下 TEM）を用いた解析[1-13, 1-99, 1-100]が挙げられる。前者は、特に小粒径の場合に揮発性成分と個体粒子との判別が難しく、また、分析器に粒子を誘導するまでに長い距離を要し、筒内過程が終了した後の排気管中での計測となるため、得られる情報が限られている。後者の TEM 解析は多数実績[1-13, 1-99, 1-100]があ

るものの、多くの場合、排気管中やバーナー火炎中のすす粒子を対象としているため、筒内現象の詳細な理解には至っていない。Kookらは図1-18(a)に示す定容燃焼器内で模擬したディーゼル燃焼場で初めて火炎内すす粒子の捕集に成功した(図1-18(b)参照)が、捕集メカニズムとしている熱泳動現象が未解明であり、また、大小様々な粒子が混在する中で粒子性状を収束させる解析方法を確立できていないため、定性的な議論に留まっている[1-101]。



(a) Experimental setup



(b) TEM images of soot particle in diesel spray flame fueled with conventional (left) and surrogate (right) jet fuel.

Figure 1-18 The first trial of in-flame soot sampling from a reacting diesel jet by Kook et al. [1-101]. (a) a schematic of experimental setup for soot sampling and (b) example TEM images of sampled soot particles.

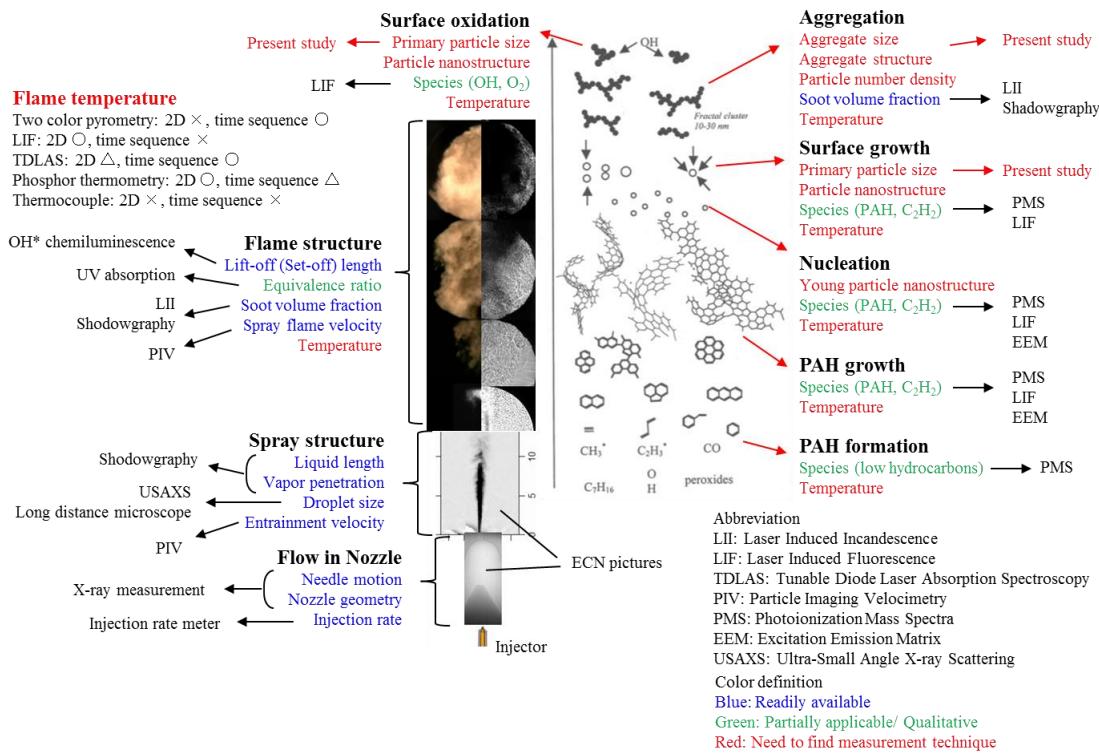


Figure 1-19 An overview of present technology availability for soot formation and oxidation processes in diesel spray flame.

上述のすす粒子に関する従来研究をまとめ、ディーゼル噴霧火炎内すす粒子生成・酸化過程解明のための計測技術動向の概観を図 1-19 に示す。それぞれの現象、過程に対し、明らかにしなければならない項目を列挙し、それらの計測技術の到達具合を色付けで評価している。また、それぞれの計測技術例も示している。局所の火炎温度はほとんどすべての現象を捉えるのに重要な役割を果たしており、様々な計測法が考案され、ある程度の議論がなされているものの、いずれも現象理解に対する要求に完全に応えるものではなく、今後も計測技術向上が求められている。一方、凝集体の大きさ、数密度、また、凝集体を構成する要素すす粒子の大きさ、さらに粒子内部の微細構造といった定量的なすす粒子性状を計測する技術が現状では確立されておらず、核形成後の粒子生成・酸化過程解明を阻む要因となっている。

1.4 研究目的

前節で述べたように、ディーゼルエンジン筒内のすす生成・酸化過程を理解する上で、核形成後のすす粒子の火炎中での大きさや形状等の性状に関する定量的なデータが決定的に不足している。定量的なすす粒子性状の取得には TEM による観察・解析が有効であるが、現状ではすす粒子の捕集が比較的容易な排気管中もしくは定常バーナー火炎での適用に限られている。ディーゼル燃焼場で捕集を試みた例もあるが、その捕集メカニズムの詳細な理解には至っていない。また、TEM による解析は、その観察・解析方法によって得られる結果が大きく異なる可能性があるが、手間を要する行程であるため、これまで詳細な議論はされてこなかった。

本研究では、実機筒内並の圧力条件下での非定常単発ディーゼル噴霧火炎内からすす粒子を捕集する方法及び、その捕集粒子性状を定量評価する方法を確立することを目的とする。ここで、火炎内すす粒子の生成・酸化過程を理解するためには、雰囲気温度や酸素濃度、噴射圧等といったパラメータを変化させ、ディーゼル噴霧火炎中の様々な位置での粒子性状の変化を捉える必要がある。すなわち、上記で言う方法の確立とは、火炎内やパラメータによるすす粒子性状の変化を有意な差として判別できる分解能を持った計測・解析法を確立すること、もしくはそれぞれの行程において生じ得る不確かさを明らかにすることを指す。また、ここで確立された手法を実際に様々な火炎内位置及び条件に適用し、実機エンジン筒内現象の理解を深めることを目的とする。さらに、ここで得られたすす粒子性状の定量データから、数値解析結果検証への応用が期待される。本研究の定量的なすす粒子性状から数値計算検証用データを算出する方法を検討する。

1.5 本研究で検討すべきこと

TEM を用いたすす粒子性状解析（図 1-20 参照）は大きく分けて、すす粒子を火炎中から TEM 観察用グリッド上に捕集する行程と、捕集された粒子性状を TEM 観察・解析により定量化する行程の 2 つに分類される。

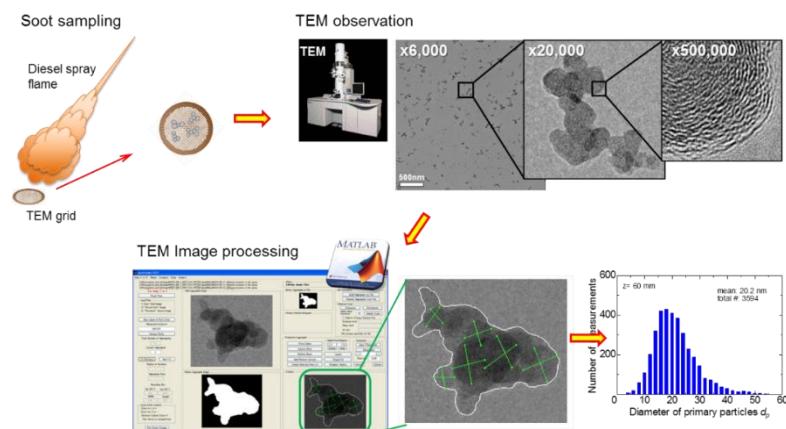


Figure 1-20 Procedure of in-flame soot particle morphology investigation via TEM.

すす粒子を捕集する上で最も重要なことは、火炎内のすす粒子性状を保ったまま TEM グリッド上に捕集することである。本研究では、Kook らの手法[1-101]に倣い、次章で述べる”すすサンプラー”に TEM グリッドを保持しディーゼル噴霧火炎に直接暴露し、火炎とグリッドとの間の温度勾配により生じる熱泳動効果を利用して火炎内すす粒子を捕集する方法を提案している。サンプラー侵襲により火炎内のすす粒子性状が変化しているかを知る術は厳密にはないが、熱発生率や着火遅れ期間、レーザー影写真によるすす生成挙動等、計測し得る範囲で、火炎構造に対するサンプラー侵襲の影響を検討する必要がある。また、ディーゼル燃焼は同条件下においてもサイクル毎に火炎構造が変化する、再現性に乏しい現象である。定容燃焼器内で模擬した単発ディーゼル噴霧火炎を対象としている本研究においては、捕集されたすす粒子の性状にショット毎のばらつきがどの程度影響を与えるかを検討する必要がある。また、すす粒子の捕集行程では、上述の通り、熱泳動効果によってすす粒子がグリッド上に沈着しているものと考えられるが、粒子の輸送現象の理解が不十分であった。火炎中のすす粒子捕集過程の理解を深めるために、捕集期間中の粒子輸送の流れ及び時間スケールを明らかにすることが重要である。第2章では、すす粒子捕集メカニズムとその行程における上述の不確かさを実験的に検討し、得られた知見から火炎内すす粒子性状をできる限り保つ捕集方法を提案する。

すす粒子性状の TEM 観察・解析においては、火炎中の生成・酸化過程を捉えるために、適切に粒子性状の定量的指標を設定し、TEM グリッド上に捕集された無数のすす粒子から、それらの代表となる値を算出しなければならない。TEM グリッドは直径にしてわずか 3 mm ではあるが、噴霧火炎に対して十分に小さいものではなく、噴霧火炎の進行方向や TEM グリッド保持部の形状により、グリッド上の位置によってすす粒子性状が偏る可能性がある。また、グリッド上には膨大な数のすす粒子が存在するが、そのすべてを定量解析にかけることは現実的ではない。これらの生じ得る不確かさを抑えるにはどのように解析にかける粒子を選定し、どの程度の粒子数が必要となるのかを検討しなければならない。さらに、すす粒子は、大小様々で形状も不明瞭なものが多い要素すす粒子が複雑に凝集する 3 次元構造をしているため、本研究の画像解析には人の目によって判断する手動計測を採用している。その際に解析者間で生じる個人差の影響を検討する必要がある。第3章では、上述の検討から、TEM 観察・解析行程で生じ得る不確かさを抑え、TEM グリッド上のすす粒子性状を定量的に抽出する方法を提案する。

ディーゼル噴霧火炎内のすす粒子生成・酸化過程解明のためには、噴霧の壁面衝突や流動、噴霧間干渉といった複雑な過程がない自由噴霧火炎について基礎の理解を構築し、段階的に実機筒内現象に近づけていく、各過程の影響を評価することが重要である。また、現状では数値計算により得られる定量的なすす粒子性状を検証する術は、本研究の TEM による定量解析以外になく、ここで両者を比較する方法を確立することが重要で

ある。第4章では、第2章及び第3章で確立した手法を自由噴霧火炎に適用し、噴霧軸上のすす粒子性状の変化を詳細に調査する。また、実機筒内現象の中でもすす粒子性状に比較的大きな影響を与えているとされる噴霧の壁面衝突現象を模擬し、同様の手法ですす粒子性状を定量評価する。さらに、自由噴霧火炎において得られたすす粒子の定量解析結果から、数値解析結果を検証する方法を検討する。

参考文献

- 1-1 IEA, "Key World Energy Statistics 2015", (2015).
- 1-2 経済産業省, "次世代自動車普及に向けた国の取組について", (2014).
- 1-3 "平成 23 年度電気自動車等の普及に関する調査", 一般社団法人次世代自動車振興センター報告書, (2012).
- 1-4 遠藤真, 商用車用パワートレイン技術の現在と未来, くらしを支えるディーゼル・イノベーション JSAE フォーラムテキスト, pp.19-30, (2012).
- 1-5 Uchida, N., Daisho, Y., Saito, T. and Sugano, H., "Combined Effects of EGR and Supercharging on Diesel Combustion and Emissions," *SAE Technical Paper 930601*, (1993).
- 1-6 草鹿仁, "重量車用大型ディーゼルの燃焼・排出ガス特性におよぼす噴射系・吸気系因子の影響"日本機械学会熱工学コンファレンス 2007 講演論文集, pp.165-166, (2007).
- 1-7 Wakisaka, Y., Hotta, Y., Inayoshi, M., Nakakita, K., Sakata, I. and Takano, T., "Emissions Reduction Potential of Extremely High Boost and High EGR Rate for an HSDI Diesel Engine and the Reduction Mechanisms of Exhaust Emissions", *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.1, No.1, pp.611-623, (2009).
- 1-8 平沼智, "商用車 DPF の開発について", *JSAE Motor Ring*, No.19, (2004).
- 1-9 正木信彦, 平田公信, 赤川久, "大型商用車用尿素 SCR システムの開発", *Journal of Society of Automotive Engineering of Japan*, Vol.59, No.4, pp.128-132, (2005).
- 1-10 Ladommato, N., Balian, R., Horrocks, R. and Cooper, L., "The Effect of Exhaust Gas Recirculation on Combustion and NOx Emissions in a High-Speed Direct-injection Diesel Engine", *SAE Technical Paper 960840*, (1996).
- 1-11 Heckman, F.A., and Harling, D.E., *Rubber Chem. Technol.* 39:1-3 (1996).
- 1-12 Lahaye, J. and Prado, G in *Particulate Carbon* (Sieglia, D.C. and Smith, G.W., Eds.) Plenum, New York, PP.33-55, (1981).
- 1-13 Ishiguro, T., Takatori, Y. and Akihama, Y., "Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell", *Combust. Flame*, Vol.108, pp.231-234, (1997)
- 1-14 田中一義他, 炭素学 基礎物性から応用まで, 第1版第1刷, 化学同人
- 1-15 Bunsell, A.R., "Fibre Reinforcements for Composite Materials", Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., p. 120, (1988).
- 1-16 Song, J., Whang, D., McAlpine, M.C., Friedman, R.S., Wu, Y. and Lieber, C.M., "Scalable Interconnection and Integration of Nanowire Devices without Registration", *Nano Letters* 4, pp.915-919, (2004).
- 1-17 Karthigeyan, A., Minami, N. and Iakobovskii, K., "Highly Sensitive, Room-Temperature Gas Sensors Prepared from Cellulose Derivative Assisted Dispersions of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 9, pp. 7440-7443, (2008)

1-18 U.S. Environmental Protection Agency, "Health and Environmental Effects of Particular Matter", <http://www.epa.gov/region7/air/quality/pmhealth.htm>, (1997).

1-19 Ramanathan, V. and Carmichael, G., "Global and Regional Climate Changes Due to Black Carbon," *Natural Geoscience*, Vol.1, No.4, pp.221-227, (2008).

1-20 Miller, J., "Nationwide emissions standards for diesel HDVs, 2016" *International Council on Clean Transportation*, (2016)

1-21 Sharpe, B., Fung, F., Kamakate, F., Posada, F., and Rutherford, D., "Developing a world-class technology pathways program in China", *International Council on Clean Transportation*, (2011).

1-22 Aoyagi, Y., Kamimoto, T., Matsui, Y., and Matsuoka, S., "A Gas Sampling Study on the Formation Processes of Soot and NO in a DI Diesel Engine", *SAE Technical Paper 800254*, (1980).

1-23 Uyehara, O.A., "Diesel Combustion Temperature on Soot", *SAE Technical Paper 800969*, (1980).

1-24 Uyehara, O.A., "Estimating Mixing and Sooting in Diffusion Flames", *SAE Technical Paper 831338*, (1983).

1-25 Kamimoto, T. and Bae, M., "High Combustion Temperature for the Reduction of Particulate in Diesel Engines" *SAE Technical Paper 88423*, (1988).

1-26 Kamimoto, T., Yokota, H. and Kobayashi, H., "Effect of High Pressure Injection on Soot Formation Processes in a Rapid Compression Machine to Simulate Diesel Flames", *SAE Technical Paper 871610*, (1987).

1-27 Yokota, H., Kamimoto, T., Kosaka, H. and Tsujimura, K., "Fast Burning and Reduced Soot Formation via Ultra-High Pressure Diesel Fuel Injection", *SAE Technical Paper 910225*, (1991).

1-28 Farrell, P., Chang, C. and Su, T., "High Pressure Multiple Injection Spray Characteristics", *SAE Technical Paper 960860*, (1996).

1-29 Herzog, P., Bürgler, L., Winklhofer, E., Zelenka, P. and Cartellieri, W., "NOx Reduction Strategies for DI Diesel Engines", *SAE Technical Paper 920470*, (1992).

1-30 Odaka, M., Koike, N., Tsukamoto, Y., and Narusawa, K., "Optimizing Control of NOx and Smoke Emissions from DI Engine with EGR and Methanol Fumigation", *SAE Technical Paper 920468*, (1992).

1-31 Oppenheim, A.K., "The Knock Syndrome-Its Cures and Its Victims", *SAE Technical Paper 841339*, (1984).

1-32 Thring, R.H., "Homogeneous-Charge Compression-Ignition (HCCI) Engines", *SAE Technical Paper 892068*, (1989).

1-33 Aoyama, T., Hattori, Y., Mizuta, J. and Sato, Y., "An Experimental Study on Premixed-Charge Compression Ignition Gasoline Engine", *SAE Technical Paper 960081*, (1996).

- 1-34 Yanagihara, H., "A Simultaneous Reduction of NOx and Soot in Diesel Engines under a New Combustion System (Uniform Bulky Combustion System UNIBUS)", *17th International Vienna Motor Symposium*, Combustion Institute of Japan.
- 1-35 Nakagome, K., Shimazaki, N., Niimura, K. and Kobayashi, S., "Combustion and Emission Characteristics of Premixed Lean Diesel Combustion Engine", *SAE Technical Paper 970898*, (1997).
- 1-36 Takeda Y., Nakagome, K. and Niimura, K., "Emission Characteristics of Premixed Lean Combustion with Extremely Early Staged Fuel Injection", *SAE Technical Paper 961163*, (1996).
- 1-37 Kimura, S., Matsui, Y. and Koike, M., "A New Concept of Combustion Technology in small DI Diesel Engines", *JSAE Paper No.9732513*, (1997).
- 1-38 Kimura, S., Ogawa, Y., Matsui, Y. and Enomoto Y., "An Experimental Analysis of Low-Temperature and Premixed Combustion for Simultaneous Reduction of NOx and Particulate Emission in Direct Injection Diesel Engines", *Int. J. Engine Res.*, Vol.3, NO.4, pp.249-259.
- 1-39 Sasaki, S., Ito, T. and Iguchi, S., "Smoke-Less Rich Combustion by Low Temperature Oxidation in Diesel Engines", *Aachen colloquium automobile and engine technology*, Aachen, 767, (2000).
- 1-40 Kittelson, D. B., "Engines and nanoparticles: a review", *Journal of Aerosol Science*, Vol.29, pp.575-588, (1998).
- 1-41 Sturm, R., "Theoretical Deposition of Carcinogenic Particle Aggregates in the Upper Respiratory Tract", *Ann. Transl. Med.*, Vol.1, No.3, 25, (2013).
- 1-42 Falcon-Rodriguez, C.I., Osomio-Vargas, A.R., Sada-Ovalle, I. and Segura-Medina, P., "Aeroparticles, composition, and lung diseases", *Front. Immunol.*, Vol.7, Article.3, pp.1-9, (2016).
- 1-43 Tow, T., Pierpoint, A. and Reitz, R.D., "Reducing Particulates and NOx Emissions by Using Multiple Injections in a Heavy Duty DI Diesel Engines", *SAE Technical Paper 940897*, (1994).
- 1-44 Badami, M., Mallamo, F., Millo, F. and Rossi, E., "Influence of Multiple Injection Strategies on Emissions, Combustion Noise and BSFC of a DI Common Rail Diesel Engine", *SAE Technical Paper 2002-01-0503*, (2002).
- 1-45 Aoyagi, Y., Kunishima, E., Asaumi, Y., Aihara, Y., Odaka, M. and Goto, Y., Diesel Combustion and Emission Study by Using High Boost and High Injection Pressure in a Single Cylinder Engine, *JSME Int. J. Series B Fluids and Thermal Engineering*, Vol.48 No.4 Special Issue on Advanced Combustion Technology in Internal Combustion Engines, pp.648-655, (2005).
- 1-46 Bockhorn, H., "Soot Formation in Combustion: Mechanism and Models", Springer, Berlin, Germany, (1994).
- 1-47 Pugmire, R. J., Yan, S., Ma, Z., Solum, M. S., Jiang, Y. J., Eddings, E. G., et al. (n.d.), "Soot Formation Process", *ACERC Conference 2003*, (2003).

1-48 Violi A., Sarofim A.F. and Voth G.A. "Kinetic Monte Carlo/Molecular Dynamics Approach to Model Soot Inception", *Combust. Sci. Tech.*, Vol.176, pp.991-1005, (2004).

1-49 Frenklach, M. and Warnatz, J., "Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame", *J. Combust. Sci. Technol.*, Vol.51, issue 4, pp.265-283, (1987).

1-50 Puri, R., Richardson, T.F., Santoro, R.J. and Dobbins, R.A., "Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame", *Combust. Flame*, Vol.92, issue 3, pp.320-333, (1993).

1-51 Markatou, P., Wang, H. and Frenklach, M., "A computational study of sooting limits in laminar premixed flames of ethane ethylene and acetylene", *Combust. Flame*, Vol.93, issue 4, pp.467-482, (1993).

1-52 Frenklach, M., Ramachandra, M.K. and Matula, R.A., "Soot formation in shock-tube of hydrocarbons", *20th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp.871-878, (1984).

1-53 Frenklach, M. and Clary D.W., "Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene", *20th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp.887-901, (1984).

1-54 Neoh, K.G., Howard, B.H. and Sarofim, A.F., "Particulate carbon formation during combustion", ed. Siegla, D.C and Smith, G.W., Plenum Press, New York, p.261, (1981).

1-55 Frenklach, M., "Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.4, pp.2028-2037, (2002).

1-56 Stiesch, G., "Modeling engine spray combustion processes", Springer, Heat and Mass Transfer, (2003).

1-57 Ikeda, E., Tranter, R.S., Kiefer, J.H., Kern, R.D., Singh, H.J. and Zhang, Q., "The pyrolysis of methylcyclopentadiene: Isomerization and formation of aromatics", *Proc. Combust. Inst.*, Vo.28, issue 2, pp.1725-1732, (2000).

1-58 Wang, H. and Frenklach, M., "Calculation of rate coefficients for the chemically activated reactions of acetylene with vinylic and aromatic radicals", *J. Phys., Chem.*, Vol.98, pp.11465-11489, (1994).

1-59 Apple, J. and Bockhorn, "Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons", *Combust. Flame*, Vol.121, pp.122-136, (2000).

1-60 Skeen, S.A., Yang, B., Michelsen, H.A., Miller, J.A., Violi, A. and Hansen, N., "Studies of laminar opposed-flow diffusion flames of acetylene at low-pressures with photoionization mass spectrometry", *Proc. Combust. Inst.*, Vol.34, pp.1067-1075, (2013).

1-61 Skeen, S.A., Michelsen, H.A., Wilson, K.R., Popolan, D.M., Violi, A. and Hansen, N., "Near-threshold photoionization mass spectra of combustion-generated high-molecular-weight soot

precursors”, *J. Aerosol Science*, Vol.58, pp.86-102, (2013).

1-62 Mueller, D., Triebel, W., Bochmann, A., Schmidl, G., Eckardt, D., Burkert, A., Roeper, J. and Schwerin, M., “Two-dimensional concentration and temperature measurements in extended flames of industrial burners using PLIF”, *Proc. SPIE*, Vol.5191, pp.1-9, (2003).

1-63 Bessler, W.G. and Schulz, C., “Quantitative multi-line NO-LIF temperature imaging”, *Applied Physics B*, Vol.78, pp.519-533, (2004).

1-64 Deguchi, Y., Kamimoto, T. and Kiyota, Y., “Time resolved 2D concentration and temperature measurement using CT tunable laser absorption spectroscopy”, *Flow Measurement and Instrumentation*, Vol.46, pp.312-318, (2015).

1-65 Yokomori, T., Nagai, H., Shiratori, H., Shino, N., Fujisawa, N. and Hirawasa, T., “Simultaneous measurements of phosphor thermometry and PIV for high-temperature gas flows”, *SAE Technical Paper 2015-01-2002*, (2015).

1-66 Calcote, H.F., “Mechanism of soot nucleation in flames - A critical review”, *Combust. Flame*, Vol.42, pp.215-242, (1981).

1-67 Aizawa, T., Kosaka, H. and Matsui, Y., “2-D Imaging of Soot Formation Process in a Transient Spray Flame by Laser-Induced Fluorescence and Incandescence Techniques”, *SAE Technical Paper 2002-01-2669*, (2002).

1-68 Aizawa, T. and Kosaka, H., “Investigation of Early Soot Formation Process in a Diesel Spray Flame via Excitation–Emission Matrix Using a Multi-Wavelength Laser Source”, *Int. J. Engine Res.*, Vol.9, pp.79-96, (2007).

1-69 Xu, F. and Faeth, M., “Structure of soot growth region of laminar premixed methane/oxygen flames”, *Combust. Flame*, Vol.121, pp.640-650, (2000).

1-70 Xu, F. and Faeth, M., “Soot formation in laminar acetylene/air diffusion flames at atmospheric pressure”, *Combust. Flame*, Vol.125, pp.804-819, (2001).

1-71 Yoshihara, Y., Kazakov, A., Wang, H. and Frenklach, M., “Reduced mechanism of soot formation-application to natural gas-fueled diesel combustion”, *25th Symposium (International) on Combustion*, Vol.25, issue 1, pp.941-948, (1994).

1-72 Roth, P., Brandt, O. and Gersum, V., “High temperature oxidation of suspended soot particles verified by CO and CO₂ measurements”, *23th Symposium (International) on Combustion*, Vol.23, issue 1, pp.1485-1491, (1990).

1-73 Nagle, J. and Strickland-Constable, R.F., “Oxidation of carbon between 1000-2000 °C”, *Proceedings of the 5th conference on carbon*, Pergamon Press, (1962).

1-74 Walls, J.R. and Strickland-Constable, R.F., “Oxidation of carbon between 1000-2400°C”, *Carbon*, Vol.1, pp.333-338, (1964).

1-75 Neoh, K.G., Howard, J.B. and Sarofim, A.F. “Effect of oxidation on the physical structure of soot”, *20th Symposium (International) on Combustion*, Vol.20, issue 1, pp.951-957, (1985).

1-76 Stasio, S., Konstandopoulos, A.G. and Kostoglou, M., "Cluster-cluster aggregation kinetics and primary particle growth of soot nanoparticles in flame by light scattering and numerical simulations", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.247, pp.33-46, (2002).

1-77 Prado, G., "Particulate carbon formation during combustion", ed. Siegla, D.C and Smith, G.W., *Plenum Press*, New York, pp.143-164, (1981).

1-78 Kosaka, H., Nishigaki, T., Kamimoto, T., Sano, T., Matsutani, A. and Harada, S., "Simultaneous 2-D Imaging of OH Radicals and Soot in a Diesel Flame by Laser Sheet Techniques", *SAE Technical Paper 960834*, (1996).

1-79 Kosaka, H., Nishigaki, T., Kamimoto, T. and Harada, S., "A Study on Soot Formation and Oxidation in an Unsteady Spray Flame via Laser Induced Incandescence and Scattering Technique" *SAE Technical Paper 952451*, (1995).

1-80 Kosaka, H., Aizawa, T. and Kamimoto, T., "Two-Dimensional Imaging of Ignition and Soot Formation Processes in a Diesel Flame", *Int. J. Engine Res.*, Vol.6, No.1, pp.21-42, (2005).

1-81 Oliveira, M.H., Olofsson, N.E., Johnsson, J., Bladh, H., Lantz, A., Li, B., Li, Z.S., Alden, M., Bengtsson, P.E., Luijten, C.C.M and Goey, L.P.H., "Soot, PAH and OH measurements in vaporized liquid fuel flames", *Fuel*, Vol.112, pp.145-152, (2013).

1-82 Meyer, T.R., King, G.B., Glusenkamp, M. and Gord, J.R., "Simultaneous high-speed measurement of temperature and lifetime-corrected OH laser induced fluorescence in unsteady flames", *Opt. Sci. America*, Vol.32, No.15, pp.2221-2223, (2007).

1-83 Kondo, K., Kurabayashi, M., Sakai, K. and Aizawa, T., "High-speed UV Chemiluminescence Imaging of Late Combustion in Diesel Spray Flame", *Int. J. Engine Res.*, Special Issue on THIESEL 2016, pp.1-14, (2017) (掲載予定).

1-84 Kock, B.F., Tribalet, B., Schulz, C. and Roth, P., "Two-color time-resolved LII applied to soot particle sizing in the cylinder of a Diesel engine", *Combust. Flame*, Vol.147, pp.79-92, (2006).

1-85 Bougie, B., Ganippa, L.C. Vliet, A.P., Meerts, W.L., Dam, N.J. and Meulen, J.J., "Soot particulate size characterization in a heavy-duty diesel engine for different engine loads by laser-induced incandescence", *Proc. Combust. Inst.*, Vol.31, pp.685-691, (2007).

1-86 Cenker, E., Kondo, K., Bruneaux, G., Dreker, T., Aizawa, T. and Schulz, C., "Assessment of Soot Particle Size Imaging with LII at Diesel Engine Condition" *Applied Physics B*, Vol.119, no.4, pp.765-776, (2015)

1-87 Engine Combustion Network ホームページ, <https://ecn.sandia.gov/>, 検索 2016 年 11 月

1-88 Duke, D.J., Swantek, A.B., Kastengren, A.L. and Powell, C.F., "X-ray Diagnostics for Cavitating Nozzle Flow", *J. Phys. Conference Series*, pp.1-4, (2015).

1-89 Powell, C.F., Duke, D., Kastengren, A.L. and Ilavsky, J., "Measurements of Diesel Spray Droplet Size with Ultra-Small Angle X-Ray Scattering", *ILASS Americas, 25th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, (2013).

1-90 Crua, C., Heikal, M.R. and Gold M.R., "Microscopic imaging of the initial stage of diesel spray formation", *Fuel*, Vol.157, pp.140-150, (2015).

1-91 Eagle, W.E., Musculus, P.B., Malbec, L.M.C. and Bruneaux, G., "Measuring transient entrainment rates of a confined vaporizing diesel jet", *ILASS Americas 26th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, pp.1-19, (2014)

1-92 Skeen, S.A., Manin, J., Pickett, L.M., Cenker, E., Bruneaux, G., Kondo, K., Aizawa, T., et al., "A Progress Review on Soot Experiments and Modeling in the Engine Combustion Network (ECN)", *SAE Int. J. Engine*, Vol.9, issue 2, pp.883-898, (2016).

1-93 Pei, Y., Som, S., Pomraning, E., Senecal, P.K., Skeen, S.A., Manin, J. and Pickett, L.M., "Large Eddy Simulation of a Reacting Spray Flame with Multiple Realizations under Compression Ignition Conditions", *Combust. Flame*, Vol.162, pp.4442-4455, (2016).

1-94 D'Errico, G., Lucchini, T., Contino, F., Jangi, M. and Bai, X.S., "Comparison of Well-Mixed and Multiple Representative Interactive Flamelet Approaches for Diesel Spray Combustion Modelling", *Combustion Theory and Modelling*, Vol.18, No.1, pp.65-88, (2014).

1-95 Bolla, M., Wright, Y.M., Boulouchos, K., Borghesi, G. and Mastorakos, E. "Soot Formation Modeling of n-Heptane Sprays under Diesel Engine Conditions Using the Conditional Moment Closure Approach", *Combust. Sci. Tech.*, Vol.185, pp.766-793, (2013).

1-96 Wang, H., Reitz, R.D., Yao, M., Yang, B., Jiao Q. and Qiu, L., "Development of an n-Heptane-nbutanol-PAH mechanism and its application for combustion and soot prediction", *Combust. Flame*, Vol.160, Issue 3, pp.504-519, (2013).

1-97 Chishty, M., Bolla, M., Pei, Y., Hawkes, E., Kook, S. and Lu T., "Soot Formation Modelling of Spray-A Using a Ransported PDF Approach," *SAE Technical Paper 2015-01-1849*, (2015).

1-98 Zelenyuk, A., Wilson, J., Imre, D., Stewart, M., Muntean, G., Storey, J., Prikhodko, V., Lewis, S., Eibl, M. and Parks, J., "Detailed characterization of particulate matter emitted by lean-burn gasoline direct injection engine", *Int. J. Engine Res.*, Special Issue on Soot Dynamics in Internal Combustion Engine, (2016).

1-99 Lee, K.O., Megaridis, C.M., Zelepouga, S., Saveliev, A.V. and Kennedy, L.A., "Soot Formation Effects on Oxygen Concentration in the Oxidizer Stream of Laminar Coannular Nonpremixed Methane/Air Flames", *Combust. Flame*, Vol.121, pp.323-333, (2000)

1-100 Vander Wal, R.L. and Mueller, C.J., "Initial Investigation of Effects of Fuel Oxygenation on Nanostructure of Soot from a Direct-Injection Diesel Engine", *Energy and Fuels*, Vol.20, pp.2364-2369, (2006).

1-101 Kook, S. and Pickett, L.M., "Soot volume fraction and morphology of conventional and surrogate jet fuel sprays at 1000-K and 6.7-MPa ambient conditions", *Proc. Combust. Inst.*, Vol.33, No.2, pp.2911-2918, (2011).

第2章 火炎内すす粒子の直接サンプリング

2.1 概要

本章では、ディーゼル噴霧火炎内すす粒子の捕集方法及びその過程について検討する。

2.2「実験装置・実験方法」では、すす粒子捕集のための燃焼実験について説明する。2.3

「すす粒子サンプリング」では、本研究で提案している、”すすサンプラー”によるすす粒子の捕集方法について説明し、捕集過程において検討すべき、サンプラー侵襲による火炎構造の変化、単発ディーゼル噴霧火炎のショット毎のばらつきについて詳述する。

2.4「熱泳動速度の試算」では、火炎温度及びグリッドの温度を計測し、すす粒子捕集過程におけるグリッド近傍の温度境界層及び熱泳動速度を試算することで、粒子輸送の流れ及び時間スケールを調査する。2.5「サンプリング方法改善案」では、上述の検討から、火炎内すす粒子性状をできる限り保ちかつロバストな捕集方法を提案する。

記号

A_r	[-]	Projection area ratio of soot particles on a TEM image
A_{grid}	[m ²]	Surface area of TEM grid
C_{grid}	[J/(kg·K)]	Specific heat of TEM grid (=398 J/(kg·K))
C_{Pt}	[J/(kg·K)]	Specific heat of platinum wire (=133 J/(kg·K))
c_m	[-]	Velocity slip coefficient
c_s	[-]	Thermal creep coefficient
c_t	[-]	Temperature jump coefficient
d_p	[nm]	Primary particle diameter
d_{Pt}	[m]	Diameter of platinum wire (=5.0 × 10 ⁻⁵ m)
h	[W/(m ² ·K)]	Heat transfer coefficient
$h(t)$	[W/(m ² ·K)]	Heat transfer coefficient
I	[-]	Transmitted laser light intensity
I_0	[-]	Incident laser light intensity
k_g	[W/(m·K)]	Thermal conductivity of surrounding gas
k_p	[W/(m·K)]	Thermal conductivity of particle
Kn	[-]	Knudsen number (=λ/R _p)
KL	[mg]	Optical thickness of soot particles
l_{Pt}	[m]	hot junction wire contacted length
M_f	[mg]	Injected fuel amount
P_a	[MPa]	Ambient gas pressure
P_{inj}	[MPa]	Injection pressure
$q(t)$	[W/m ²]	Heat flux from flame to grid surface
R_g	[nm]	Gyration radius of soot aggregate
R_p	[nm]	Particle radius

T_a	[K]	Ambient gas temperature
T_g	[K]	Average spray flame core local gas temperature
$T_g(t)$	[K]	Spray flame core local gas temperature
$T_j(t)$	[K]	Hot junction temperature of thermocouple
T_s	[K]	Surrounding gas temperature
$T_{grid}(t)$	[K]	Grid temperature
$T_{sampler}$	[K]	Soot sampler temperature
∇T	[K/mm]	Temperature gradient between flame and grid
Δt	[ms]	Injection duration
U_{th}	[mm/s]	Thermophoretic velocity of particle
V_{grid}	[m ³]	Volume of TEM grid
z	[mm]	Distance from injector nozzle tip
$\delta_T(t)$	[mm]	Thermal boundary layer thickness
ε_{Pt}	[-]	Emissivity of platinum wire (=0.16)
λ	[m]	Mean free path of surrounding gas
λ_{Pt}	[W/(m·K)]	Thermal conductivity of platinum wire
λ_{grid}	[W/(m·K)]	Thermal conductivity of TEM grid
ρ_a	[MPa]	Ambient density
ρ_{grid}	[kg/m ³]	Density of TEM grid (=8.96 × 10 ³ kg/m ³)
ρ_{Pt}	[kg/m ³]	Density of platinum wire (=21.45 × 10 ³ kg/m ³)
σ	[W/(m ² ·K ⁴)]	Stefan-Boltzmann constant (=5.67 × 10 ⁻⁸ W/(m ² ·K ⁴))
σ_a	[m ²]	Geometric cross section of surrounding gas molecular
τ	[ms]	Time constant
ν	[m ² /s]	Kinetic viscosity of surrounding gas

2.2 実験装置・実験方法

2.2.1 実験装置概要

図2-1に本実験で使用した燃焼実験装置の概略を示す。ディーゼル燃焼実験には、光学窓を備えた定容燃焼器を用いた。ディーゼル燃焼室相当の高温・高圧雰囲気条件(2.5 MPa, 1000 K)は、アセチレン(C_2H_2)、窒素(N_2)、及び酸素(O_2)の混合気を、スパークプラグにより火花点火させ、予混合燃焼させることにより達成した。燃焼室内圧力は圧力センサ(Kistler 5018A)により計測され、この圧力信号を自作の信号制御板に入力することで、インジェクタ噴射及び光学計測用カメラのタイミングを制御した。燃料圧送ポンプから高圧で圧送される燃料は圧力調整弁により実験条件(噴射圧力80 MPa)まで減圧されてコモンレール内へ供給され、コモンレール式単噴孔インジェクタ(Bosch製G2S、最大噴射圧力160 MPa)を用いて単発ディーゼル燃焼を達成した。

予混合燃焼のための混合気は、実験者が手動でそれぞれのガスを燃焼室に充填させて生成しているが、ガス組成が既定の値にならない場合は、雰囲気条件が変わってしまうばかりではなく、危険が伴うため、それぞれの既定値 $\pm 0.5\%$ となった場合にのみ燃焼実験を行った。また、雰囲気条件が同一の場合にも、燃焼実験毎に火炎構造にばらつきが生じるため、容器内圧力から得られる平均着火遅れ期間及び“見かけの熱発生率”から同等と判断できるものについてのみ解析等に使用することとした。なお、着火遅れ期間は、燃料噴射開始から初期圧力上昇までの期間としている。

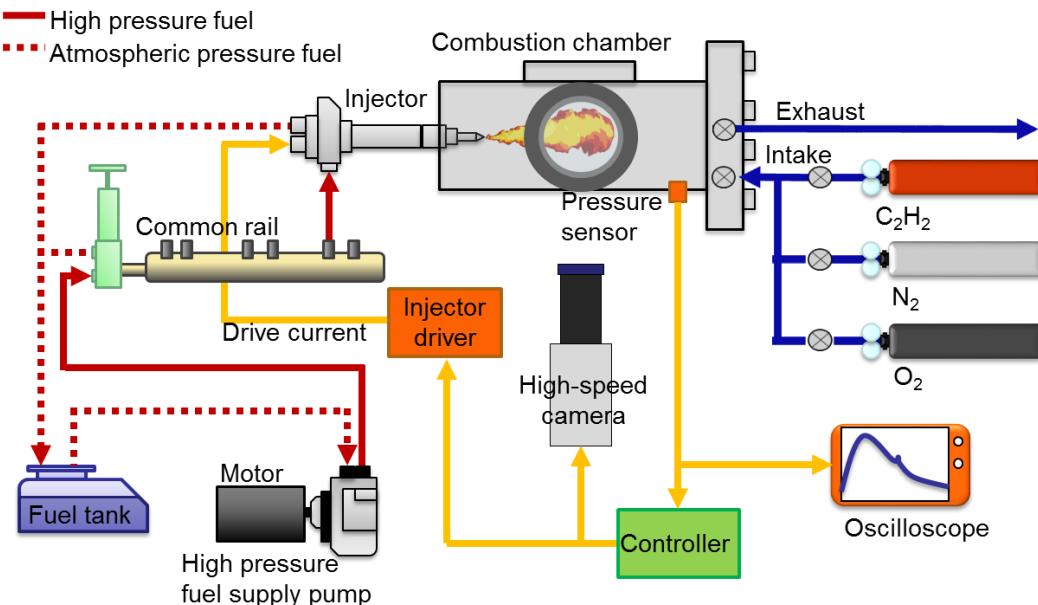


Figure 2-1 A schematic of experimental setup.

2.2.2 定容燃焼器

図 2-2 に本実験で使用した定容燃焼器の概略を示す。燃焼器本体はステンレス製で、燃焼室内は一辺 56 mm の正方形の断面形状を持ち、内容積は約 560 cc である。本研究では、一噴霧のみを観察することを目的として、ノズル先端部に噴孔が一つだけ空いている単噴孔インジェクタを採用した。インジェクタを取り付けている燃焼器ヘッドには角度調整機構を備えており、噴霧軸角度を 3 次元的に調整することができる。噴霧軸と直交する壁面には 3 枚の光学計測用の石英窓（視野直径 35 mm）を備えており、光学窓を介して高速度カメラを用いたディーゼル噴霧火炎の撮影やレーザーを用いた計測が可能である。火炎内すす粒子を捕集する際には、TEM 観察用グリッドを保持したすすサンプラーを図 2-2(左)に示すように燃焼室内に侵襲させた状態で燃焼実験を行った。すすサンプラーについては後述する。インジェクタノズル先端から光学計測位置までの距離は、図 2-2 (右) に示すようにインジェクタが設置されているヘッド部と燃焼器本体の間にスペーサーを挿入することによって変更することができる。また燃焼器は、実験時に既燃ガス中の水蒸気が結露するのを防ぐために電気ヒーターで 100°C に加熱して使用した。

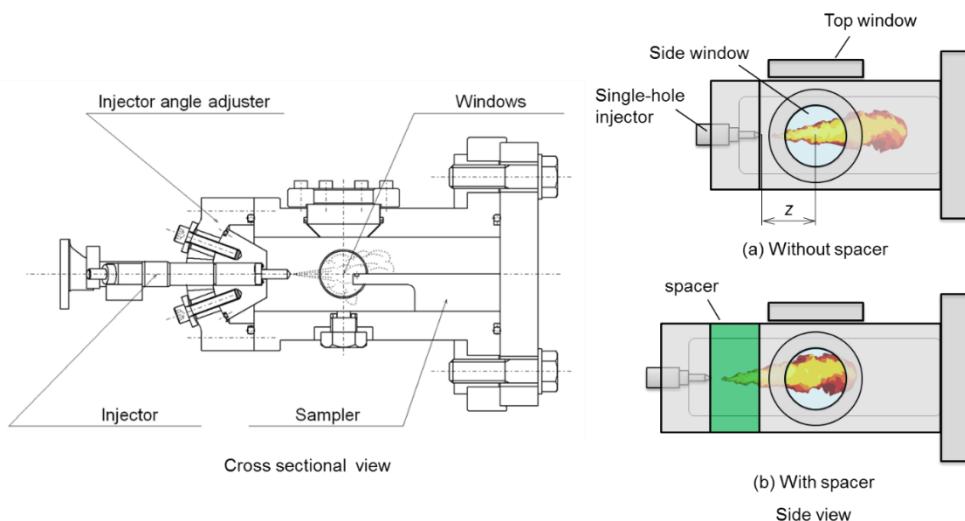


Figure 2-2 Constant volume combustion chamber.

2.2.3 レーザー透過光影写真撮影

ディーゼル噴霧火炎におけるすす生成の挙動は、着火や局所の温度、流動等によって大きく変化する。着火遅れ期間及び熱発生率である程度、火炎構造を把握することができるが、すす生成が火炎中のどこで始まり、酸化されるのかといった空間的な情報は光学計測でのみ可能となる。本研究で定めた雰囲気条件においてすす生成挙動を定性的に把握すること、またサンプラー侵襲による火炎構造の変化を観察することを目的として、

レーザー透過光影写真撮影を行った。図2-3にその光学系の概略を示す。連続発振固体励起青色レーザー (Coherent Taipan-460-2, 460 nm, 800 mW) からのビーム状のレーザー光を散乱板及び凹レンズにより、直径 35 mm の平行光に拡大しつつ、定容燃焼器に設けられた2枚の光学窓を介して噴霧火炎中を透過させ、バンドパスフィルタ (中心波長 460 nm, 半値幅 10 nm) によって火炎からの輻射光をカットし、火炎中のすす粒子による影画像を高速度ビデオカメラ (ナックイイメージテクノロジ, GX-1) により撮影する。なお、火炎中の輻射光に含まれる割合が比較的低いため青色 (460 nm) 光源を選定しているが、わずかに含まれる 460 nm の輻射光成分がレーザー光輝度値の 5%未満となるように撮影条件を選定している。

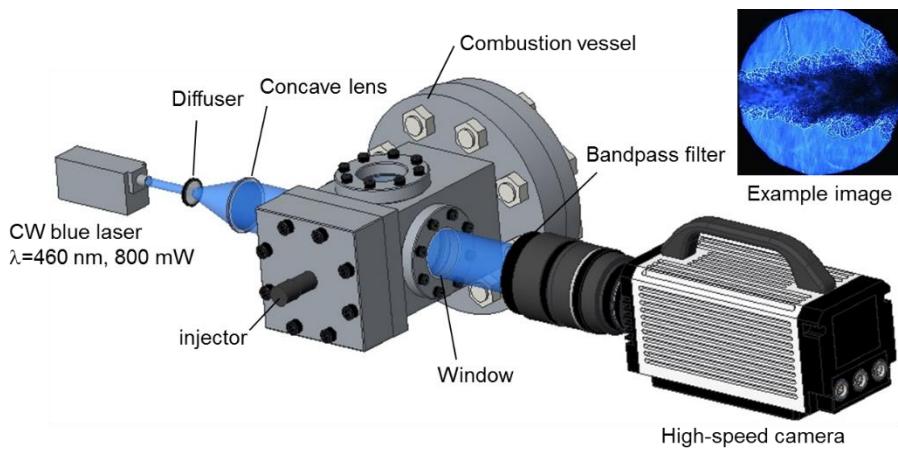


Figure 2-3 Optical setup for high-speed laser shadowgraphy of soot particles in a diesel spray flame.

図2-3右上に本計測により得られた火炎内すす粒子のレーザー影写真の例を示す。火炎内で生成されるすす粒子は固体粒子であり、レーザー光を照射するとその表面で散乱及び吸収し、減衰させ、黒い影として示される。このとき、光学計測による火炎内すす粒子の濃度の指標として、すす粒子の光学的厚さ KL を、ランベルト・ベールの法則から、式2-1により算出する。

$$I/I_0 = \exp(-KL) \quad (2-1)$$

ここで、 I_0 及び I はそれぞれ透過前及び透過後のレーザー光強度である。すす生成量が多いほど、 KL 値は高くなるが、粒子径が大きいのか、粒子数が多いのかまでの情報は得ることができない。また、光路長を積算した Line-of-sight 計測であるため、奥行き方向の濃度分布に留意する必要がある。さらに厳密には、すす粒子の粒径や形状、内部の微細構造等によって光特性が変化することが知られているが[2-1, 2-2, 2-3]、粒子性状が時々刻々と変化する火炎中ではこれらを考慮しなければならない。本研究で得られる要素すす粒径や凝集体旋回半径、フラクタル次元といったすす粒子性状の定量化により、これら光学計測の補正を行うことも可能であるが[2-4]、本研究では対象とはしない。

2.3 すす粒子サンプリング

2.3.1 侵襲式サンプラーによるすす粒子の捕集

火炎中のすす粒子を捕集する方法は、燃焼行程の任意のタイミングで金属薄膜を破膜し、全燃焼ガスを吸い出す全量サンプリングや、火炎中にノズルを挿入し任意のタイミングで少量のガスを吸い出すガスサンプリング等が挙げられる。全量サンプリングは、任意のタイミングで燃焼場のガスを急速に膨張させ、温度を下げることで反応を凍結するため、時間分解能には優れるが、燃焼器内の全てのガスが分析対象となるため空間分解能という点で劣る。ガスサンプリングについては、細いノズルを採用することで空間分解能を高めることができるが、急速冷却が困難であり、管の中で粒子性状が変化してしまうという欠点を有する。本研究では、直径約30mm、最大到達距離約120mmのディーゼル噴霧火炎を対象としており、およそ10mm間隔ですす粒子の生成・酸化過程を捉えること、またその捕集場で瞬時に反応を凍結することが求められるため、上述の方法では困難である。

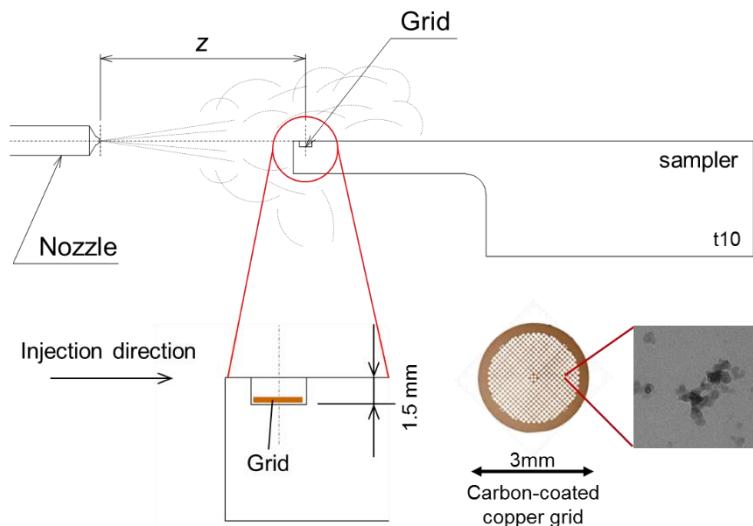


Figure 2-4 A schematic of soot sampler.

そこで本研究では、火炎に直径3mmのTEM観察用グリッドを直接暴露してすす粒子を空間分解捕集すると共に、低温の境界層内に定着させることで火炎内の性状を保ったまま反応を凍結させる捕集方法を考案した。図2-4に、すす粒子の捕集に用いた“すすサンプラー”的概略図を示す。サンプラー先端にカーボン支持膜付銅製TEMグリッドを保持し、およそ2000Kを超える単発ディーゼル噴霧火炎に直接暴露し、火炎とTEMグリッドとの間の温度勾配により生じる熱泳動効果により火炎内すす粒子をグリッド上に捕集する。サンプラーの上面が噴霧軸の高さとなるように燃焼器内に設置し、捕集部近傍のすす粒子を掠め取るようにグリッドを噴霧軸に平行に設置している。また、火

炎からの熱移動によるグリッド損傷を最小限に抑えるため、グリッド保持部の切り欠き穴深さは 1.5 mm とし、サンプラーの材質には熱伝導率の高いアルミニウム (A2017P) を用いた。ディーゼル噴霧火炎内にサンプラーを侵襲することで火炎構造、ひいては火炎内すす粒子の性状が変化することが懸念されるため、次項でサンプラー侵襲の影響を検討している。インジェクタノズル先端からすす粒子捕集位置までの距離 z は、前述したようにインジェクタ角度調整機構と燃焼器本体との間に取り付けるスペーサーを交換することで変更した。

2.3.2 サンプラー侵襲による火炎構造への影響

火炎温度と比べて極めて低い温度であるすすサンプラーを侵襲することで、着火や流動といった火炎構造が変化し、火炎中のすす粒子の性状が変化していることが懸念される。しかしながら、すす粒子を捕集せずにその性状を知る術がないため、本項では火炎構造の指標として着火遅れ期間、熱発生率、レーザー影写真によるすす生成挙動を、サンプラー有無で比較し、その影響を検討することとする。

Table 2-1 Experimental conditions

Surrounding conditions	
Ambient density ρ_a	9.5 kg/m ³
Ambient temperature T_a	940 K
Ambient pressure P_a	2.5 MPa
O ₂ concentration	21%
Injection conditions	
Injector	G2S (Solenoid)
Nozzle type	φ0.14 mm × 1
Injection pressure ΔP_{inj}	80 MPa
Injection duration Δt_{inj}	2.5 ms
Fuel	JIS#2
Injection amount M_f	10.3 mg
Sampling conditions	
Sampler type	Skim
Distance from nozzle tip z	40 and 90 mm
Grid type	-
Temerature of sampler $T_{sampler}$	373 K

表 2-1 に実験条件を示す。後述するレーザー透過光影写真から、本噴霧火炎のすす生成開始位置に相当する噴孔先端から 40 mm ($z=40$ mm) の位置で、燃焼室内圧力を、サンプラー有無それぞれの条件において 5 回ずつ計測した。またレーザー透過光影写真撮影については $z=40$ mm に加え、およそ噴霧火炎の構造の異なる下流域に相当する $z=90$ mm の位置でも行っている。図 2-5 に圧力履歴及び熱発生率を、図 2-6 に着火遅れ期間を示す。図 2-5 には燃焼実験 5 回分のデータをアンサンブル平均したものを、図 2-6 に

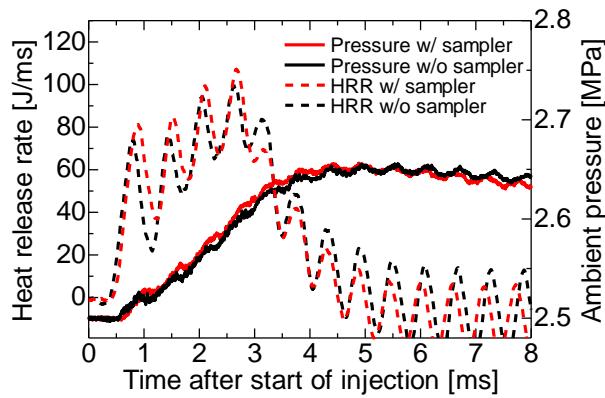


Figure 2-5 Time histories of ambient pressure and apparent heat release rate with and without a soot sampler probe [2-5].

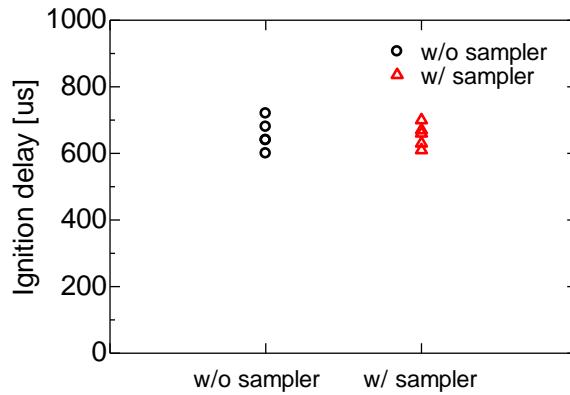


Figure 2-6 Ignition delay for the cases of with and without soot sampler [2-5].

は5回すべての着火遅れ期間をプロットしている。なお、本燃焼実験は燃焼器とヘッドの間にスペーサーを挟まない条件で行っており、燃焼による急峻な圧力上昇により燃焼器内に定在波が形成され、圧力履歴に周期的な振動が見られている。サンプラーの侵襲により、容器内の形状が変化することで、定在波の周期に微小の変化が生じ、わずかに熱発生率の振動の周期は変化しているが、燃焼そのものが変化していると言えるほどの差は見られない。着火遅れ期間についても両者ともに平均して $650 \mu\text{s}$ 程度となっており、サンプラー侵襲により着火過程が大きく変化していないことを示している。

次に、レーザー透過光影写真によるすす生成挙動について述べる。図2-7に窓枠中心部が噴孔先端から 40 mm 及び 90 mm の位置で撮影した影写真を示す。インジェクタにより、燃料が画像上方から下方へと噴射されている。画像上方部に記されている数字は、燃料噴射開始後からの時間（Time after start of injection）を示している。また、図下方に着火時期（着火遅れ期間： $650 \mu\text{s}$ ）及び噴射期間（ 2.3 ms ）を示す。まず、上段のサンプラーを用いなかった場合、 0.4 ms 頃に窓枠に噴霧が現れ、 0.9 ms には噴霧先端部（ $z=50 \text{ mm}$ 付近）に濃い影が観察される。その後 1.5 ms で影の濃い領域が上流にシフトし、

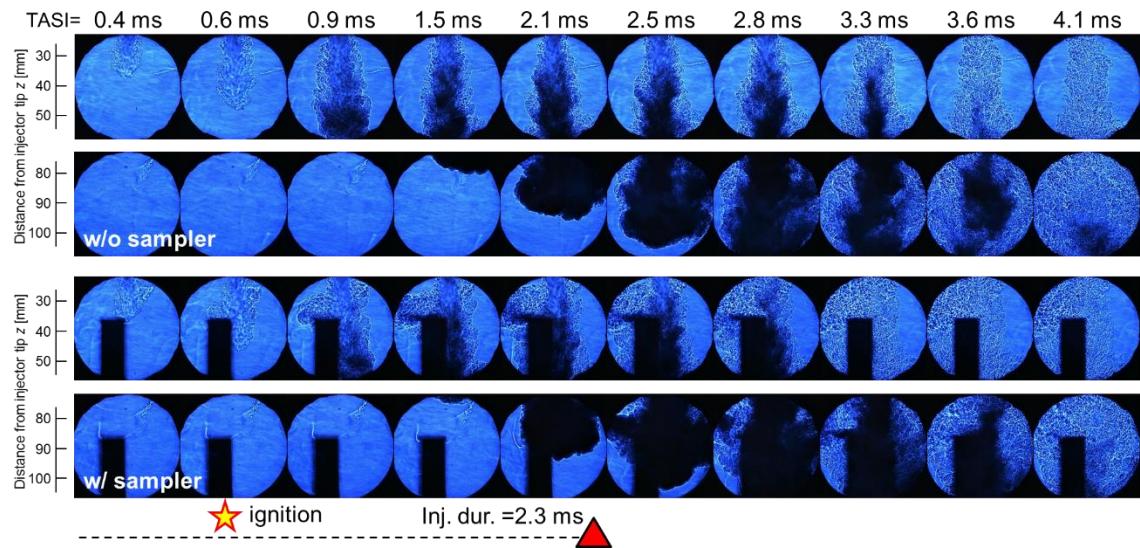


Figure 2-7 Example laser shadowgraphs of soot in a diesel spray flame with (bottom) and without (top) a soot sampler probe [2-5].

$z=35$ mm 付近からすす生成が始まっていることがわかる。2.1 ms から 2.8 ms にかけて先端部の濃い影が下流域に到達し、3.3 ms 以降、火炎の周辺部及び後端部から徐々に影が薄くなっていき、4.1 ms で下流域($z=100$ mm)で最後のすすによる影が消失する。これらは火炎周辺部に存在する OH による酸化[2-6, 2-7]と、燃料噴射終了後の噴霧後端部における空気導入の促進[2-8]によるものと考えられる。続いてサンプラー有の場合、0.6 ms で噴霧がサンプラーに到達し、0.9 ms でサンプラー無しの場合と同様噴霧先端部($z=50$ mm 付近)で濃い影が現れる。噴霧の左半分はサンプラー端面に衝突し、左へと大きく進路を変えているが、右半分に関しては火炎幅が広がる等の変化は見られず、サンプラー無しの場合と同様の構造を保っている。1.5 ms ですす生成開始位置が $z=35$ mm 付近にシフトする傾向も見られた。また、噴霧の周辺部及び後端部からすすによる影が消失する傾向についても大きな差がなく観察された。このことから、サンプラーの侵襲により、すす生成挙動に大きな変化がないことが示唆される。

以上の結果から、燃焼室内の圧力履歴から得られる着火遅れ期間及び熱発生率はサンプラーの有無によって有意な差を生じないことが示された。また、レーザー影写真による定性的なすす生成挙動の観察から、サンプラーを侵襲することによって、すす生成開始、消失の位置及びタイミングや火炎幅、形状といった火炎構造に大きな差は生じないことが示された。このことから、本研究で採用している”すすサンプラー”を侵襲することで懸念される火炎構造の変化、ひいては火炎内すす生成過程への影響を最小限に抑えられているものと考えられる。しかしながら、サンプラーを $z=40$ mm よりさらに上流に設置する場合、もしくは酸素濃度低減等により着火遅れが長くなる場合、噴霧が着火以前にサンプラーに衝突し、火炎構造が大きく変化することが予測されるので、捕集位置及び実験条件には十分に注意する必要がある。

2.3.3 単発ディーゼル噴霧火炎の再現性

本研究で対象としている単発ディーゼル噴霧火炎は、同一の雰囲気条件下においても火炎構造にばらつきが生じる、再現性に乏しい現象である。そのため、すす粒子捕集のための燃焼実験を行う際は同時に、2.3.2 「サンプラー侵襲による火炎構造への影響」で示した、着火遅れ期間及び見かけの熱発生率の計測、すす生成挙動把握のためのレーザー透過光影写真撮影を行い、火炎構造が概ね等しくなっていることを確認することとしている。しかしながら、これらの計測により同一条件と判断された場合においても、火炎内で局所の流れや温度が異なり、すす生成・酸化過程がショット毎にばらついていることが懸念される。

本項では、同一雰囲気条件下で取得された3つの異なるグリッドサンプルについて、第3章で詳述するTEM観察・解析を行い、得られた結果を比較することで、単発ディーゼル噴霧火炎のショット毎のばらつきがすす粒子性状に与える影響を調査する。

Table 2-2 Experimental conditions

Surrounding conditions	
Ambient density ρ_a	9.5 kg/m ³
Ambient temperature T_a	1000 K
Ambient pressure P_a	2.7 MPa
O ₂ concentration	21%
Injection conditions	
Injector	G2S (Solenoid)
Nozzle type	ϕ0.14 mm × 1
Injection pressure ΔP_{inj}	80 MPa
Injection duration Δt_{inj}	2.3 ms
Fuel	JIS#2
Injection amount M_f	10.3 mg
Sampling conditions	
Sampler type	Skim
Distance from nozzle tip z	70 mm
Grid type	Carbon coated copper grid
Temerature of sampler $T_{sampler}$	373 K

表2-2に実験条件を示す。捕集位置は本実験条件でのすす粒子濃度及び粒径のピーク付近である噴孔先端から70 mmの位置[2-9]とした。本計測のためにすす粒子捕集のための燃焼実験を10回行い、その中で特に着火遅れ期間が近い燃焼を3つ選定した。なお、それぞれを”Shot A”, ”Shot B”, ”Shot C”と呼称することとする。それぞれの着火遅れ期間は700, 710, 720 μsであった。それぞれの圧力及び熱発生率の履歴を図2-8に示す。この図から、異なるディーゼル燃焼で取得された圧力及び熱発生率履歴は、同等の着火遅れ期間においては、定在波による周期的な振動も含めて同じような波形となることが示された。続いて、図2-9にそれぞれのレーザー透過光影写真を示す。図2-9では噴霧

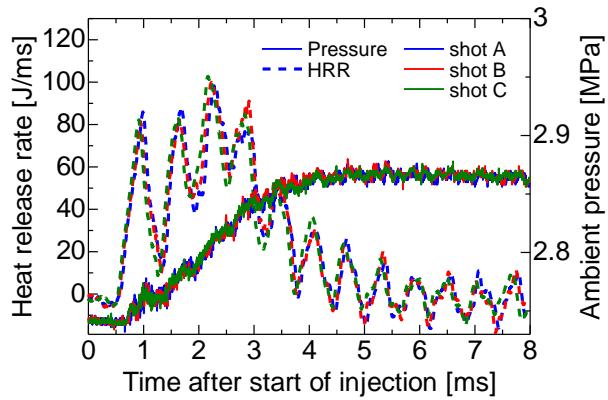


Figure 2-8 Time histories of ambient pressure and apparent heat release rate for three different shots under the identical ambient condition.

火炎は左から右へと進行し、図下方の目盛り及び数字はインジェクタノズル先端からの距離を示している。また、図上方の数字は噴射開始後の時間に相当する。0.8 ms で噴霧が窓枠に到達し、その先端部ですす生成による影が観察されるが、Shot A については他の 2 つに比べ影が少し薄いように見受けられる。その後、1.5 ms から 2.0 ms にかけて、それぞれ異なる形状を示しながらも、サンプラー上面部を濃い影が通過している様子が確認される。2.5 ms から 3.2 ms にかけて酸化により影が消失していくが、Shot B については他の 2 つよりも若干影が濃くなっている様子が観察された。上述のように異なるショット間ですす生成及び消失のタイミングに多少の差はあるものの、それらの火炎構造には大きな差は見られなかった。以上より、Shot A, B, C は同一霧囲気条件下で行われた、同等の火炎構造を有する噴霧火炎と判断し、ここで得られたグリッドサンプルを用いて、TEM によるすす粒子性状の比較を行うこととする。

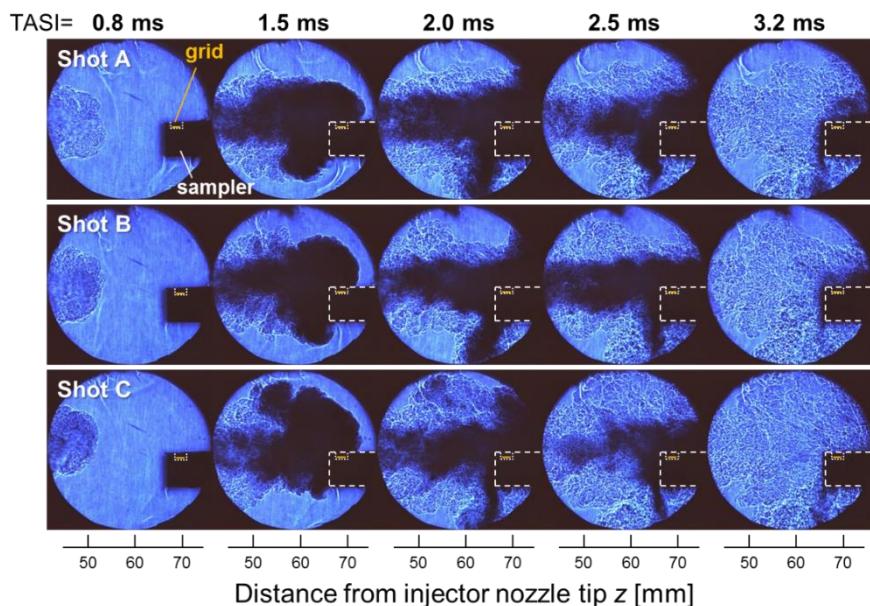


Figure 2-9 Example laser shadowgraphs of soot in a diesel spray flame for three different shots under the identical ambient condition [2-10].

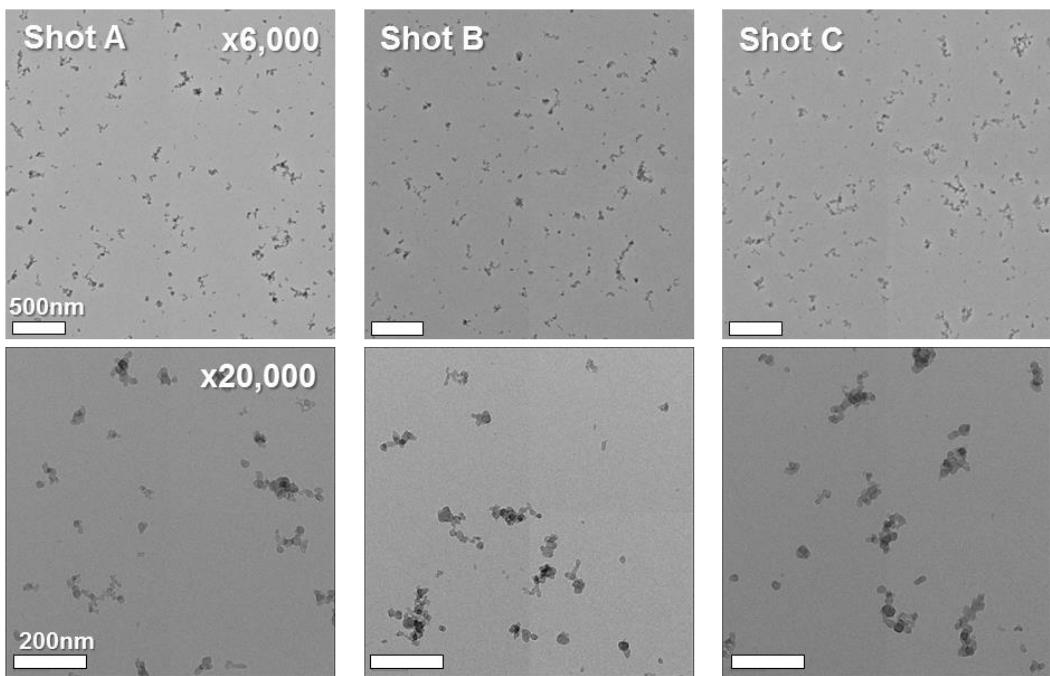


Figure 2-10 Example TEM images of soot particles on the grids for shot A, B and C at magnifications of x6,000 (top) and x20,000 (bottom) [2-10].

図 2-10 にそれぞれの噴霧火炎から捕集されたすす粒子の TEM 画像を示す。上段に示した倍率 6,000 倍の TEM 画像から定性的なすす粒子の濃度及び凝集体の大きさが把握できる。これらの画像より、異なる噴霧火炎から得られたグリッドサンプル間で、すす粒子の濃度と大きさに有意な差は見られない。また、下段の倍率 20,000 倍の画像から、凝集体を構成する要素すす粒子の形状が確認できるが、この要素すす粒径についても異なる噴霧の間で大きな差は見られない。以上より、透過光写真及び TEM 画像から、同条件下での燃焼において、噴霧火炎内すす粒子性状は定性的には差が見られないことがわかった。

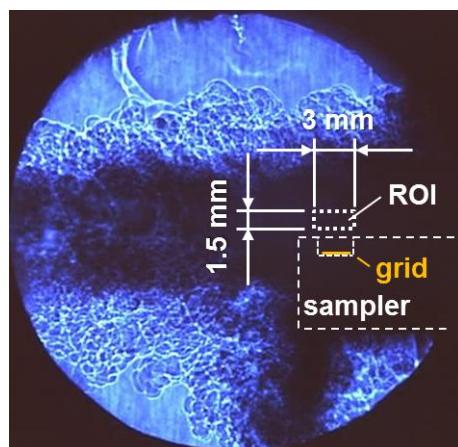


Figure 2-11 Target area used for calculation of local relative optical thickness of soot cloud on laser shadowgraphs of a diesel spray flame [2-5].

グリッド上に捕集されたすす粒子の濃度を異なる噴霧間で定量的に比較するため、倍率6,000倍のTEM画像を二値化することですす粒子投影面積比を算出した。また、レーザー影写真で見られるすす濃度、いわゆるすす粒子の光学的厚さの傾向と定量的に比較するため、図2-11に示すグリッド近傍の領域において得られる局所相対すす濃度の時間積算値を算出した。その結果を図2-12に示す。TEMによるすす濃度は各グリッド

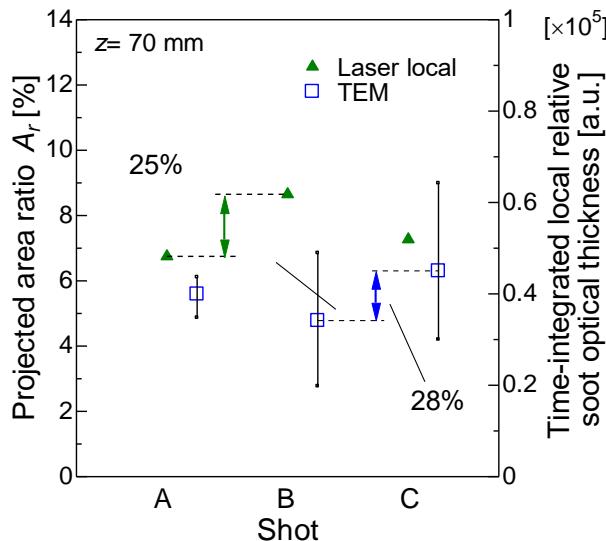


Figure 2-12 Projection area ratio of soot particles on TEM grid and time-integrated local relative soot optical thickness of soot cloud for the cases of shot A, B and C [2-10].

サンプルにおいて、図2-10上段で示した倍率6,000倍の画像5枚分の解析結果を平均したもので、それぞれの最大値及び最小値をエラーバーとして示している。TEM画像の定性的な観察からは確認されなかったが、定量的に算出したすす投影面積比では異なるグリッドサンプル間で最大で±14%程度の差が生じていることがわかった。また、光学的なすす濃度においても最大で±12.5%程度のばらつきを生じていることが確認された。あさりに、光学計測においてshot Bが最大の濃度を示したが、TEMによる濃度では最低値を示した。このことから、奥行き方向に分解能のないLine-of-sightの光学計測では、TEMグリッド上のすす濃度を必ずしも予想し得るものではないことが示唆された。

次に、グリッド上のすす粒子性状を比較するために、TEM画像からすす粒子の要素すす粒径及び凝集体旋回半径を解析した。図2-13に要素すす粒径ヒストグラムを示す。横軸に要素すす粒径、縦軸に計測回数を示す。それぞれの総計測回数はグリッドAから順に1,334, 1,526, 1,410回であった。比較的大きなばらつきを生じたすす濃度とは対照的に要素すす粒径ヒストグラムは各グリッドサンプル間で近い形状となっていることがわかる。各グリッドサンプルにおける算術平均値はx軸上にプロットしてあり、それぞれグリッドAから順に16.7 nm, 16.0 nm, 17.0 nmと±3%程度のばらつきに収まった。

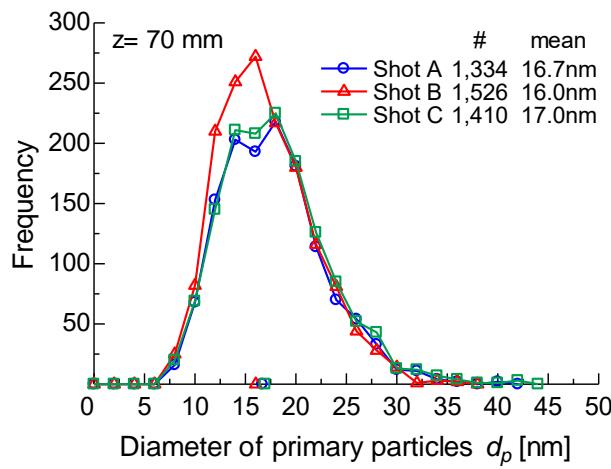


Figure 2-13 Histogram of primary particle diameter for shot A, B and C [2-10].

図 2-14 に凝集体旋回半径の質量分布を示す。横軸に凝集体旋回半径、縦軸に凝集体総質量を示す。解析にかけられた凝集体数は Shot A から順に 945, 1,098, 1,102 個であった。いずれの分布においても凝集体旋回半径 20 nm から 70 nm 程度のものが大半を占めており、分布の形状自体もサンプル間で概ね近いものとなった。また、平均値については 44.8 nm, 41.9 nm, 49.1 nm と $\pm 7.5\%$ 程度のばらつきとなった。

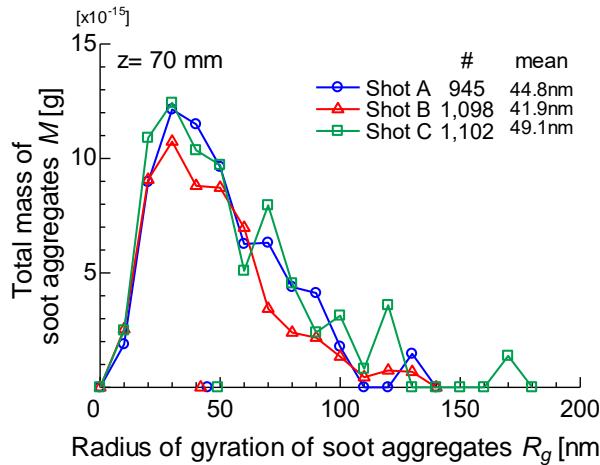


Figure 2-14 Rg-mass distribution of soot aggregates for shot A, B and C [2-10].

以上から、同一霧囲気条件下で、着火遅れ期間、熱発生率、レーザー影写真によるすす生成挙動において同等と判断された噴霧火炎においても、グリッド上に捕集されるすす粒子の濃度はショット毎に比較的大きなばらつきを有することが示された。また、要素すす粒径及び凝集体旋回半径についてもわずかではあるが、差が生じることが示された。ここで得られる TEM による粒子の定量データは火炎中の粒子群がグリッド上に捕集されるまでにどのような性状をしていたかを反映しているものである。これらのパラメータの相関をとることで、火炎中ですす濃度、要素すす粒子及び凝集体の大きさが互いにどのように作用し合っているかが明らかになることが期待される。図 2-15 にグリッド上に捕集されたすす粒子の投影面積比と、要素すす粒径及び凝集体旋回半径の平均

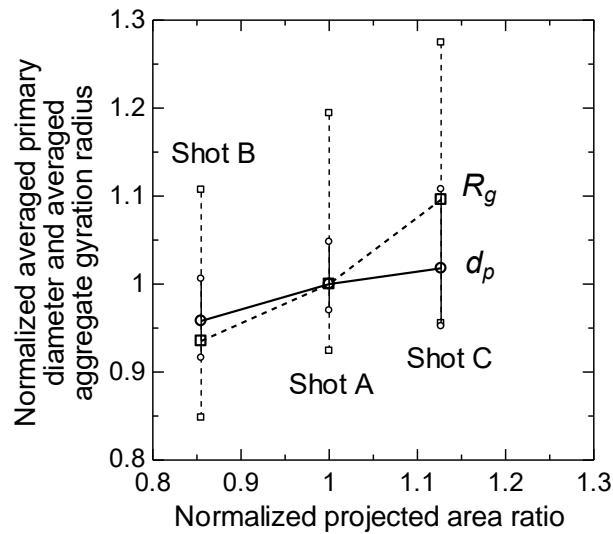


Figure 2-15 Correlation between normalized density of sampled soot, primary diameter, and aggregate gyration radius among three grid samples taken at $z= 70$ mm [2-10].

値との相関を示す。グリッド A の値で正規化し、横軸に投影面積比、縦軸に要素すす粒径及び凝集体旋回半径をとり、グリッドサンプル毎にプロットした。エラーバーは画像毎に算出された平均値の最大値及び最小値を示している。グラフより、投影面積比と要素すす粒径及び凝集体旋回半径の間には緩やかな相関があり、特に凝集体旋回半径との間に強い相関が存在することが示された。このことから、火炎内ですす粒子濃度が高くなっている領域では、粒子同士の衝突が増加することによる凝集の促進が起こっていると推察される。また、要素すす粒径との相関が比較的低かったことから、すす粒子の表面成長はすす濃度と直接の関係性は低く、材料となる PAH 等の濃度により影響を受けるものと推察される。ここで、凝集体旋回半径の増加には、グリッド上での再凝集も可能性として挙げられるが、今回捕集されたサンプルのように投影面積比 10% に満たないほど低いグリッド表面において、選択的に再凝集が起こるとは考えにくい。

以上の結果から単発ディーゼル噴霧火炎のショット毎のばらつきによって、グリッドに捕集されるすす粒子の投影面積は比較的大きな差を有することが示された。また、要素すす粒径及び凝集体旋回半径にもわずかではあるが、影響を与え、すす粒子の濃度と粒径の間に僅かな相関が生じることが示唆された。なお、同様の傾向が実際のエンジン筒内で捕集されたすす粒子についても確認されている[2-11]。光学計測によるすす濃度では定性的には差が見られず、また、定量的に見ても TEM 結果とは相関が低いことから、火炎内の空間的及び時間的に激しく不均一な濃度分布がグリッド上のすす濃度に比較的大きな影響を持っていることを示している。限られたグリッドサンプルで単発ディーゼル噴霧火炎内すす粒子性状の差を議論する場合、これらのばらつきによる不確かさが含まれていることに留意しなければならない。

2.4 热泳動効果の検討

すす粒子の捕集メカニズムとして火炎とグリッドとの間の温度勾配により生じる熱泳動効果を挙げているが、実際にどのような流れ及び時間スケールで火炎内すす粒子がグリッド上に移動しているのかといった現象の理解が不十分である。本節では、熱泳動効果によるすす粒子捕集過程の理解を目的に、計測に基づき温度境界層及び熱泳動速度を試算することとする。

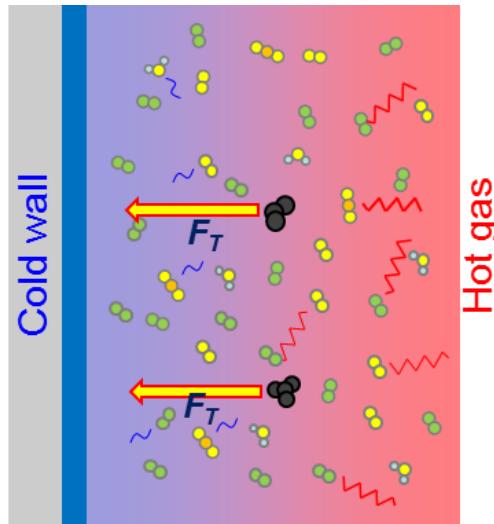


Figure 2-16 A schematic of thermophoresis

熱泳動現象（図 2-16 参照）とは、”温度勾配が存在する気体中で、微小な粒子が温度勾配により移動する現象”であり、”粒子の大きさが小さくなり、気体分子運動を考慮しなければならない状態（すなわち希薄気体の状態）になると顕著になってくる”[2-12]。クヌーセン数の変化と共に粒子と気体分子の相互作用が変化するため、熱泳動効果は、自由分子領域 ($1 \ll Kn$)、遷移領域 ($1 < Kn < 10$)、すべり流れ領域 ($0.01 < Kn < 1$)、連続領域 ($Kn \sim 0$) の 4 つに整理される。領域によって熱泳動力算出に用いる式は異なるが、いずれの場合においても温度勾配 ∇T が必要となる。本節では、2.4.1「火炎温度計測」で高温側の火炎温度を、2.4.2「グリッド温度計測」で燃焼中のグリッド温度を計測し、2.4.3「流れ及び熱泳動速度」で各捕集位置について温度境界層厚さ及び熱泳動速度を算出し、すす粒子の捕集過程について考察する。

2.4.1 火炎温度計測

燃焼分野において火炎温度計測法として最も一般的に用いられる二色法[2-13]は、火炎中のすす粒子から放出される輻射光を利用するため、in-situ での温度分布の可視化が可能であり有用である。しかしながら、ディーゼル噴霧火炎中ではすす生成量が多いため、噴霧中心部に存在するすす粒子からの輻射光は周辺部のものに遮られ、一般に計測

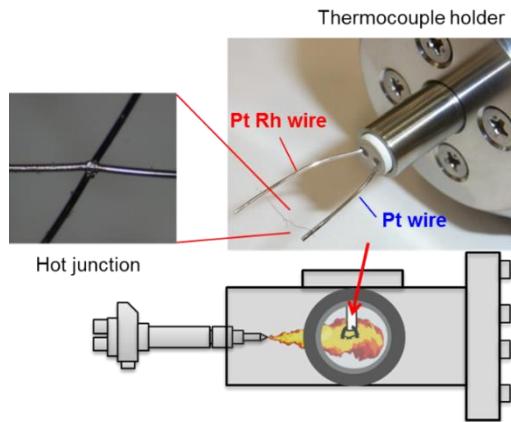


Figure 2-17 A schematic of spray flame core temperature measurement via type R thermocouple[2-14].

される温度は火炎の表面温度に相当するものとされている[2-14]. そこで本項では、熱電対を用いて噴霧中心部の火炎温度を計測し、熱泳動速度算出に必要な高温側の代表値を設定することとした. 図 2-17 に本計測に使用した熱電対と装置の概略図を示す. 対象とするディーゼル噴霧火炎の温度は 1000~2000 K 程度と想定されることから、R 型白金熱電対を選定した. また、10 ms に満たないディーゼル燃焼期間中の温度を計測するため、できる限り応答性を向上させることを目的に、50 μm の素線をスポット溶接により接合し、温接点部の体積を最小限に留めた. 図 2-17 に示すようにこの熱電対を燃焼器上部の光学窓取り付け部から挿入し、噴霧軸上のサンプラー上面部から 0.5 mm 上方に温接点部がくるように設置した. 一方、冷接点は氷水により 0°C に維持した. 表 2-3 に実験条件を示す. Aizawa らの先行研究[2-14]において、同一の熱電対をディーゼル燃焼場で使用した際に、その時定数がおよそ 3 ms であったことから、本計測では噴射

Table 2-3 Experimental conditions

Surrounding conditions	
Ambient density ρ_a	9.5 kg/m ³
Ambient temperature T_a	1000 K
Ambient pressure P_a	2.55 MPa
O ₂ concentration	21%
Injection conditions	
Injector	G2S (Solenoid)
Nozzle type	$\phi 0.14 \text{ mm} \times 1$
Injection pressure ΔP_{inj}	80 MPa
Injection duration Δt_{inj}	10 ms
Fuel	JIS#2
Injection amount M_f	44.8 mg
Thermocouple and measurement locations	
Thermocouple	Type R
Wire thickness d_{wire}	$\phi 50 \mu\text{m}$
Distance from nozzle tip z	40, 60, 80, 100 and 120 mm

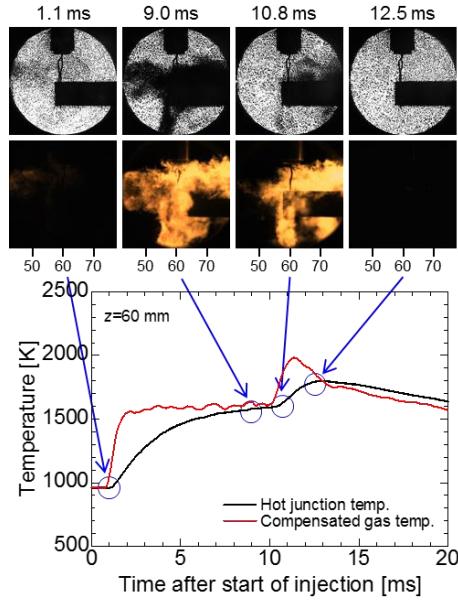


Figure 2-18 Examples of simultaneously taken high-speed laser shadowgraphy and soot luminosity of diesel spray flame and thermocouple measured temperature histories at $z=60$ mm from nozzle tip.

期間を 10 ms とした。火炎温度計測位置は噴孔先端から 40 mm, 60 mm, 80 mm, 100 mm, 120 mm の 5ヶ所とした。また、火炎温度計測時の噴霧火炎の挙動を把握するために、レーザー影写真及び輝炎の直接写真を同時に計測した。図 2-18 に計測位置 $z=60$ mm における火炎温度及び光学計測結果を示す。上段から順に、レーザー影写真、輝炎の直接写真、火炎温度計測結果となっている。光学計測画像の上下に記されている数字はそれぞれ噴射開始後の時間及び噴孔先端からの距離となっている。黒い実線で示された温接点部の温度は、ディーゼル燃焼 5 回分のアンサンブル平均となっている。この図から、温接点部の温度は火炎が計測地点 ($z=60$ mm) に到達した直後の 1.1 ms から上昇に転じ、典型的な一次遅れ系の曲線を描いている。その後、噴霧後端部が計測地点に到達する 10.8 ms 頃からさらに温度上昇に転じ、およそ 12.5 ms をピークとして下降していく。この噴霧後端部での温度上昇は、燃料噴射終了に伴い、後端部の表面積が拡大することで空気導入が促進されたことによるものと考えられる[2-8]。Aizawa らはロッド付き窓により噴霧火炎中心部温度を二色法で計測し、噴霧火炎の計測地点到達に伴い、ステップ的に温度上昇することを明らかにしている[2-14]。このことから、実験的に時定数を算出し、白金線の輻射及び熱伝導を考慮して補正することで熱電対周囲の局所火炎温度を得ることが可能となる。式 2-2 に火炎温度 T_g 算出に用いた式を示す。

$$T_g(t) = \left(1 + \tau \frac{d}{dt}\right) T_j(t) + \tau \left(\frac{4\varepsilon_{Pt}\sigma}{\rho_{Pt}C_{Pt}d_{Pt}} \right) (T_j(t)^4 - T_a^4) + \tau \left(\frac{\lambda_{Pt}}{\rho_{Pt}C_{Pt}l_{Pt}} \right) \frac{dT}{dx} ,$$

$$\tau = \frac{\rho_{Pt}C_{Pt}d_{Pt}}{4h} \quad (2-2)$$

ここで, T_j 及び T_a はそれぞれ, 熱電対温接点温度及び周辺温度であり, 実測値及び壁面温度 (373 K) を代入する. ε_{Pt} , λ_{Pt} , σ はそれぞれ白金線の輻射率, 熱伝導率, ステファンボルツマン定数である. また, τ は時定数であり, 白金素線の密度 ρ_{Pt} , 比熱 C_{Pt} , 直径 d_{Pt} 及び熱伝達係数 h から算出している. なお, 熱伝達係数についてはレーザー影写真から, 各捕集位置における噴霧火炎の平均流速を解析し算出している. ただし, 白金素線が 50 μm と細く, 火炎の流速が 50 m/s と速いため, 輻射及び熱伝導補正項の値は 1 K に満たず, 実質的には時定数項のみで表現しても値にほとんど生じない. さらに, 燃焼場で白金熱電対を用いる場合には, その触媒効果による温度上昇を考慮する必要がある[2-15, 2-16]. しかしながら, 50 m/s という流速を考えると, 白金素線の触媒効果による熱分解、酸化反応促進は計測地点よりも下流で起こっている可能性が高く, 温接点温度の計測値に寄与しているとは考えにくい. 今後, 白金による触媒効果の影響についても検討する.

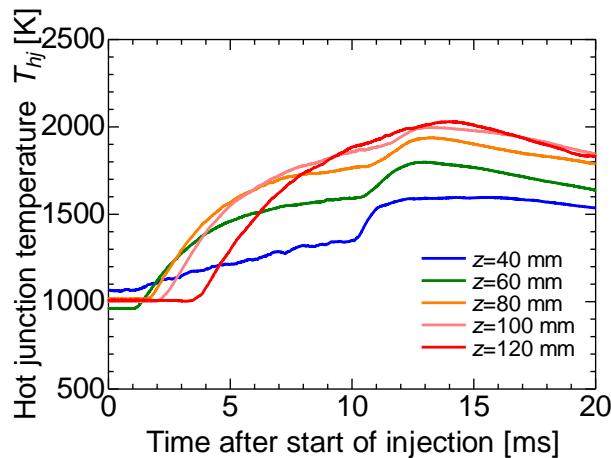


Figure 2-19 Measured temperature histories of thermocouple hot junction at different axial locations in a diesel spray flame.

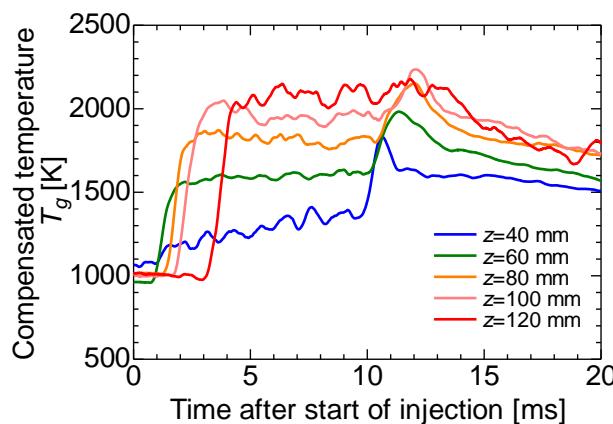


Figure 2-20 Time-response compensated gas temperature histories at different axial locations in a diesel spray flame.

式2-2により補正された火炎温度は赤の実線で示されている。噴霧火炎の到達と共におよそ1600K程度まで上昇し、噴霧火炎後端部の到達により2000K程度まで上昇していくことが示された。同様の計測を異なる捕集位置について行い、得られた熱電対温接点部の温度を図2-19に示す。図より、 $z=40\text{ mm}$ から $z=120\text{ mm}$ にかけて温度が上昇していくことが示された。また、いずれの位置においても噴霧後端部通過によるものと思われる温度上昇が燃焼後期に観察された。図2-18と同様に、それぞれの位置で得られた熱電対温接点部の温度を補正し得られた噴霧中心部の火炎温度を図2-20に示す。この図から、燃焼後期の温度上昇期間を除いた準定常部の平均値を各位置における噴霧中心部の局所火炎温度の代表値として設定する。表2-4に各位置における火炎温度の代表値をまとめている。

Table 2-4 Flame core local temperature at different axial locations

Distance from nozzle tip z	Local temperature of spray core T_g
40 mm	1200 K
60 mm	1600 K
80 mm	1800 K
100 mm	1950 K
120 mm	2100 K

2.4.2 グリッド温度計測

すす粒子の捕集過程において、1000Kから2000Kに達する高温のディーゼル噴霧火炎に直接暴露され続けているグリッドは、時間の経過と共に温度が上昇していくことが推察される。このことは、時々刻々と温度勾配、すなわち熱泳動力が変化していることを意味しており、詳細な熱泳動速度の検討にはグリッド温度の時系列計測が必要となる。

しかしながら、高温かつ高圧ですす粒子から強力な輻射光が放出されるディーゼル燃焼場での固体表面の温度計測は容易でない。二色法に代表される輻射光を利用した光学計測手法では当然火炎内のすす粒子に遮られてしまい、適用が困難である。燃焼場での壁面温度計測手法として確立されているレーザー誘起熒光法は、熒光強度及び寿命が温度に依存する感熱熒光体を固体表面に塗布し、レーザー光により励起させ、二次元温度分布を可視化する手法である[2-17]。しかしながら、高出力パルスレーザーを用いた瞬時計測であり、時系列での温度計測が困難な点、熒光体膜を形成することで熱物性値が大きく変わってしまう点で、本研究の目的に適さない。本項では、すす粒子捕集時の状態をなるべく保ったまま、その時系列変化を捉えることを目的に、熱電対を用いてグリッド温度を計測することとした。

図2-21に熱電対によるグリッド温度計測の概要図を示す。TEMグリッドの材質が銅

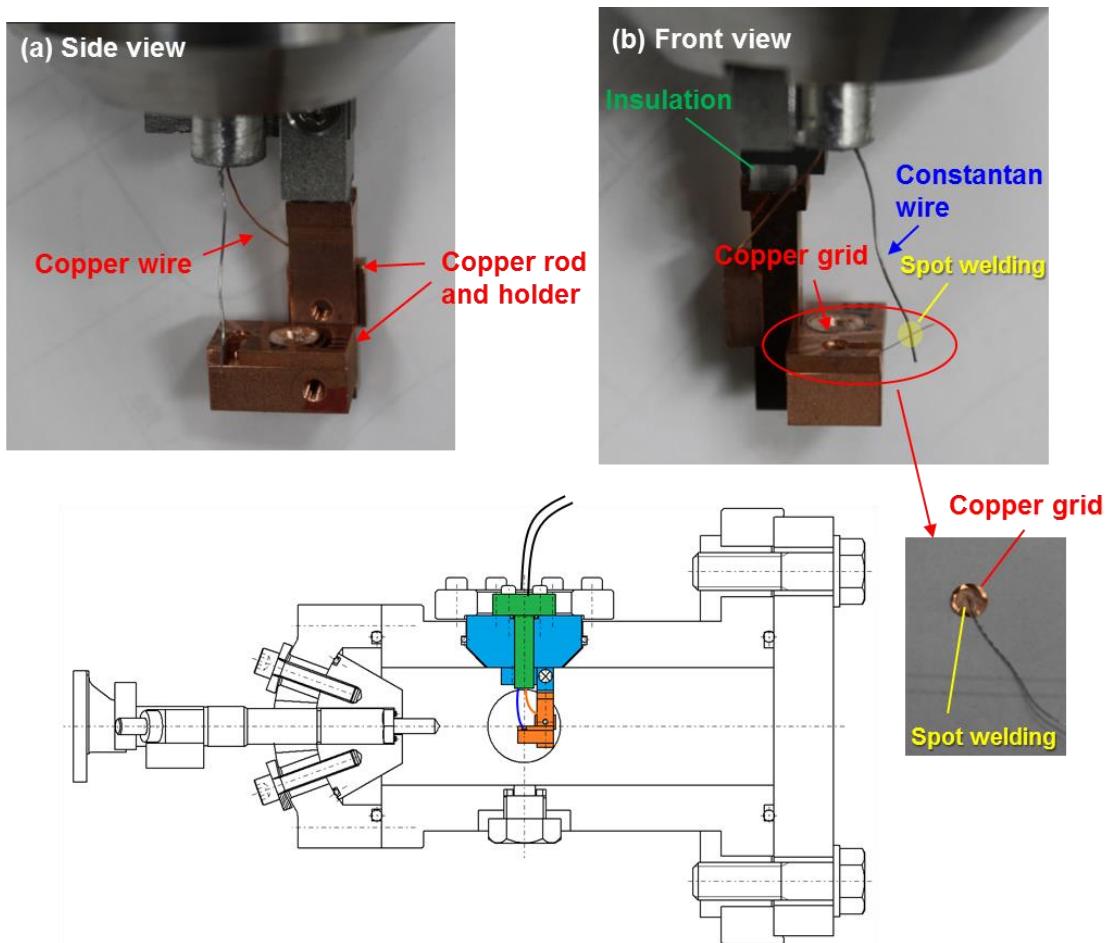


Figure 2-21 A schematic of grid temperature measurement via type T thermocouple.

であること、サンプラー表面の境界層内に保持され、比較的低温であると推察されることから、T型熱電対素線を用いることとした。グリッドとサンプラーとの間に絶縁処理等を施すことで熱物性値等が大幅に変わることが懸念されるため、サンプラーをグリッド及び素線と同様の銅で製作し、サンプラー全体を熱電対の+極となるようにした。グリッド中央部に一極のコンスタンタン素線 (100 μm) をスポット溶接で接合し、温接点とした。また、サンプラーに蓋を設けて圧着によりグリッドを保持した。サンプラーを保持している銅製ロッドは樹脂製の絶縁板を介して上部のダミーウィンドウに固定されており、燃焼器上部から挿入され、サンプラー上面が噴霧軸上にくるように設置されている。2.4.1「火炎温度計測」と同様、グリッド温度計測時の噴霧火炎の挙動を把握するため、レーザー透過光影写真撮影を同時に行つた。図 2-22 に各計測位置におけるグリッド温度計測結果及びレーザー影写真を示す。各グラフにはグリッド温度及びレーザー透過光影写真から算出されたグリッド近傍の局所相対すす濃度の時間履歴がプロットされている。なお、ディーゼル燃焼 5 回分のアンサンブル平均をとり、位置毎のグリッド温度及び局所相対すす濃度を算出している。レーザー影写真は、各位置における、噴霧の計測地点到達、グリッド温度上昇開始、準定常期間、すす粒子消失のタイミング

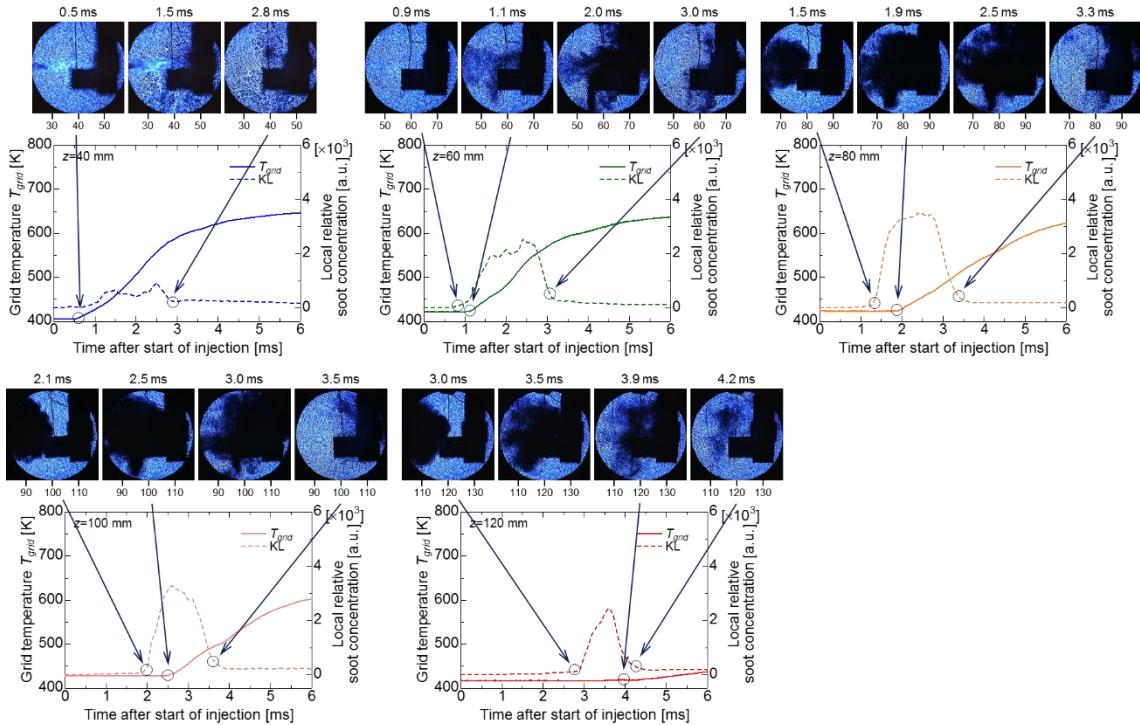


Figure 2-22 Examples of simultaneously taken high-speed laser shadowgraphy of diesel spray flame and thermocouple measured grid temperature histories at different axial locations.

を捉えたものである。 $z=120\text{ mm}$ を除いていずれの位置においても、グリッド温度ははじめ直線的に上昇し、噴霧後端部の通過後緩やかにある温度に収束していることが示された。また、火炎温度が噴霧火炎の上流域から下流域にかけて上昇しているのに対して、グリッド温度の最高温度は600~700 K程度であり、測定位置によって大きな差は見られなかった。 $z=120\text{ mm}$ に至っては、火炎温度が2100 Kに達しているにもかかわらずほとんどのグリッド温度は上昇していない。ここで、グリッド保持孔内を燃焼ガスの熱伝導のみで伝わると仮定すると、グリッド温度が200~300 K上昇するのに数百 ms はかかるが、実際にはその100分の1に満たない時間で到達していることから、明らかに燃焼ガスが保持孔内へ流入しているものと推察される。次に、噴霧の挙動とグリッド温度について比較する。噴霧火炎が計測位置に到達するタイミングは、 $z=40\text{ mm}$ から順に、0.5 ms, 0.9 ms, 1.5 ms, 2.1 ms, 3.0 ms となっている。一方、グリッド温度上昇開始のタイミングは $z=40\text{ mm}$ から順に、0.5 ms, 1.1 ms, 1.9 ms, 2.5 ms, 3.9 ms となり、下流に進むに従い噴霧火炎が到達してから温度上昇に転じるまでの時間が長くなっていることが明らかとなった。これは、下流に進むほど低下する噴霧火炎の流速により熱伝達が低下したこと、もしくは噴霧先端部の大規模渦の発達によりグリッド近傍から火炎が剥離していることによるものと考えられる。このことからグリッド温度は火炎温度にはほとんど影響されず、グリッド近傍の流れによって支配されているものと推察される。

2.4.3 流れ及び熱泳動速度

本項では、すす粒子捕集期間中の粒子輸送メカニズムについての理解を深めることを目的に、前項までで得られた火炎温度及びグリッド温度の時間履歴から、温度境界層厚さ及び熱泳動速度を算出する。

まず、2.4.2「グリッド温度計測」で計測したグリッド温度の時間履歴から、非定常熱伝導方程式を解き、熱流束、熱伝達率を算出し、境界層内流体を静止しているものと仮定して、温度境界層厚さを得る。このとき、グリッドは $20\text{ }\mu\text{m}$ と極めて薄く、また、サンプラー保持面に完全には接触していないと考えられることから、温度一様な物体として、式 2-3 により、熱流束、熱伝達率を算出する。

$$q(t)A_{grid} = C_{grid}\rho_{grid}V_{grid} \frac{dT_{grid}}{dt} = h(t)A_{grid}(T_g - T_{grid}(t)) \quad (2-3)$$

ここで、 $q(t)$ 、 $h(t)$ 、 $T_{grid}(t)$ はそれぞれある時刻における熱流束、熱伝達率、グリッド温度である。また、 A_{grid} 、 C_{grid} 、 ρ_{grid} 、 V_{grid} はそれぞれ、グリッドの受熱面積、比熱、密度、体積である。図 2-23 に式 2-3 から算出された各捕集位置における熱流束の時間履

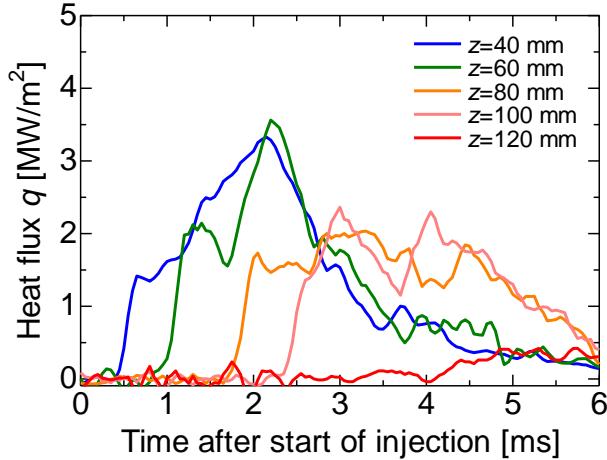


Figure 2-23 Time history of heat flux on grid surface during the soot sampling process.

歴を示す。図 2-23 から、熱流束はおよそ $1\text{~}3\text{ MW/m}^2$ であり、噴霧火炎の衝突する筒内壁面でのもの[2-17, 2-18]と近い値を示している。また、噴霧火炎の上流から下流にかけて熱流束が減少している。これは、火炎の進行に伴い減少する流速に起因するものと考えられる。ここで、グリッド近傍の温度境界層内流体を静止しているもの仮定し、式 2-3 から得られる熱伝達率を式 2-4 に代入することで温度境界層厚さ $\delta_T(t)$ を求めた。

$$\delta_T(t) = \frac{\lambda_{grid}}{h(t)} \quad (2-4)$$

図 2-24 に式 2-4 から算出したグリッド近傍の温度境界層厚さの時間履歴を示す。ま

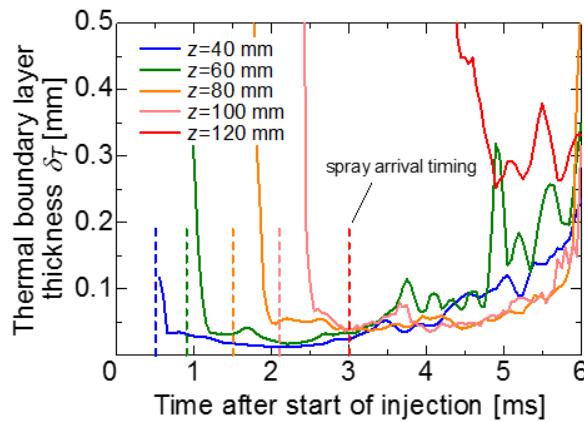


Figure 2-24 Time history of thermal boundary layer thickness on grid surface during the soot sampling process.

た、図中の破線は、各計測地点に噴霧火炎が到達するタイミングを示している。図 2-24 から、 $z=120$ mm を除いて、噴霧火炎が到達した後に、急速に温度境界層が形成され、その厚さは数十 μm 程度となっていることが明らかとなった。また、下流に進むほど境界層厚さが増加しているが、これは、火炎流速の減少を反映しているものと考えられる。一方、噴霧が計測地点に到達してから境界層形成に至るまでの期間は、燃焼ガスがグリッド保持孔内へ流入するタイミングに対応しているものと考えられ、 $z=80$ mm 以降、何らかの理由によりこの期間が長期化していることは明らかである。この期間の長期化には、下流域において形成される噴霧先端部の大規模渦構造が関係しているものと推察される。周囲はディーゼル燃焼場での流れを LES (Large Eddy Simulation) による 3 次元数値解析により再現しており [2-19]、図 2-25 に噴霧火炎上流域及び下流域での解析結果の一例を示す。赤の網掛け部分は燃焼反応領域を示している。また、矢印は速度ベクトルを表してお

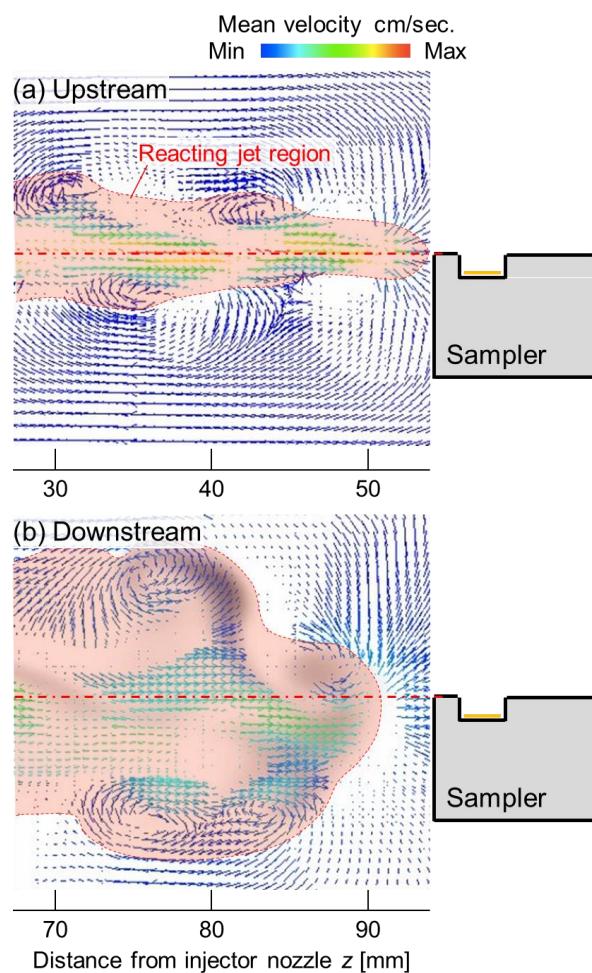


Figure 2-25 Predicted flow velocity vectors in a diesel combustion field by LES simulation [2-19].

り、色によってその大きさを示している。なお、本研究でのすす粒子捕集の空間スケールを示す指標としてサンプラーの概念図を図右側に挿入している。図2-25(a)から、火炎の比較的上流域に相当する $z=40 \sim 50$ mm 付近では、噴霧先端部においても流速が大きく、サンプラーに平行な成分が大半を占めていることが確認される。一方、図2-25(b)に示す下流域では、周囲ガスとのせん断により大規模渦を形成しており、噴霧半径方向に向かう速度ベクトルが多く見られ、サンプラーと平行な成分の流速は減衰しており、噴霧軸上から外れている領域も散見される。この状態でサンプラー端面に衝突することで、サンプラー上方に向かう速度成分が多くなり、火炎の剥離が助長されるものと推察される。図2-25に示す数値解析結果は本研究の実験条件と完全に同一の下で得られたものではないが、概ね同様の現象が起こっていると推定される。従って、特に下流域において、噴霧先端部で発達した大規模渦により、グリッド保持孔内へ燃焼ガスが流入するまでの期間、すなわち温度境界層形成までの期間が長期化し、すす粒子の捕集量が低減している可能性が示唆される。下流域におけるすす粒子捕集量低減の懸念に関しては、以下に熱泳動速度を算出した上で再度議論する。

続いて、熱泳動速度を算出する。本節の冒頭でも述べたが、クヌーセン数により整理される領域によって熱泳動速度算出に用いる式が異なる。まず、クヌーセン数を式2-5により概算し、熱泳動速度算出のための式を定め、式中の補正係数について検討を行った後に、上記で取得した火炎温度、グリッド温度、温度境界層厚さを代入し、火炎内すす粒子の熱泳動速度を求ることとする。

$$Kn = \lambda / R_p \quad (2-5)$$

ここで、 λ 及び R_p は周囲ガスの平均自由行程及び粒子半径である。第4章で詳述されるが、本噴霧火炎中のすす粒子は直径 10 nm から 30 nm 程度の要素すす粒子が複数個凝集し形成される、数十～数百 nm の凝集体構造をしている。ここで粒子半径を、凝集体旋回半径 R_g とすると、第4章で確認されている範囲では $R_g=10 \sim 230$ nm 程度となる。一方、ディーゼル燃焼場の平均自由行程は、Maxwell-Boltzmann 分布と仮定して式2-6により算出する。

$$\lambda = \frac{0.677}{\sigma_a n} \quad (2-6)$$

ここで、 σ_a 及び n はそれぞれ周囲流体分子の幾何学的断面積及び数密度である。周囲ガスの代表値として窒素の幾何学的断面積 $\sigma_a=4.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ を使用することとし、数密度は $P_a=2.5 \text{ MPa}$ 、 $T_a=1500 \text{ K}$ として $n=1.21 \times 10^{26}$ を算出した。これらより $\lambda \approx 13 \text{ nm}$ を得る。式2-5にこれらの値を代入して、 $Kn \approx 0.057 \sim 1.3$ が得られた。この値から火炎中のすす粒子のほとんどはすべり流れ領域 ($0.01 < Kn < 1$) として扱えるものであり、Talbot らにより考案された熱泳動力予測式[2-20, 2-21]に基づき、式2-7を用いて熱泳動速度を算出す

ることとする。

$$U_{th} = \frac{2c_s(k_g/k_p + c_t Kn)}{(1+2c_m Kn)(1+2k_g/k_p + 2c_t Kn)} \frac{\nu \nabla T}{T_g}, \quad \nabla T = \frac{T_g - T_{grid}(t)}{\delta_T(t)} \quad (2-7)$$

ここで, k_g 及び k_p はそれぞれ周囲流体及び粒子の熱伝導率である. k_g については周囲流体を空気と仮定し, 各捕集位置における火炎温度 T_g から得られる熱伝導率を使用することとする. k_p はアモルファスカーボンの熱伝導率 6 W/(m·K)[2-22]を採用する. また, c_s , c_t , c_m はそれぞれ粒子表面の, 熱, 温度, 速度のすべり係数であり, Loyalka らによって提案された $c_m=1.14$, $c_t=2.18$, $c_s=1.17$ [2-23, 2-24]を用いることとする. 周囲流体の動粘性係数 ν は, 霧囲気圧力 $P=2.5$ MPa 及び各捕集位置における火炎温度 T_g から算出することとする. また, 温度勾配 ∇T は, 火炎温度 T_g とグリッド温度 $T_{grid}(t)$ の差を温度境界層厚さ $\delta_T(t)$ で除して求めるとする.

しかしながら, すす粒子の熱伝導率はその内部構造に依存するため, 火炎中で変化が予測される粒子の熱伝導率を一定として計算することで誤差を生じる懸念がある. また, 局所的な温度分布を考えると周囲流体についても同様の懸念が生じる. さらに, 各すべり係数に関しては大気圧条件において得られたもの[2-23, 2-24]であり, 本研究のような高圧場で同様の数値を適用できるかは定かではない. これらの値を実験的に取得することは困難であるため, 各パラメータを単体で変化させて式 2-7 に代入して熱泳動速度を算出し, 感度解析によって評価することとした. 捕集位置を $z=40$ mm とし, グリッド温度は $T_{grid}=450$ K 一定と仮定した. また, 火炎中の粒子径によってクヌーセン数 Kn が変化するため, 粒径変化も検討の対象とし, 基本条件では $R_p=20$ nm として解析を行った.

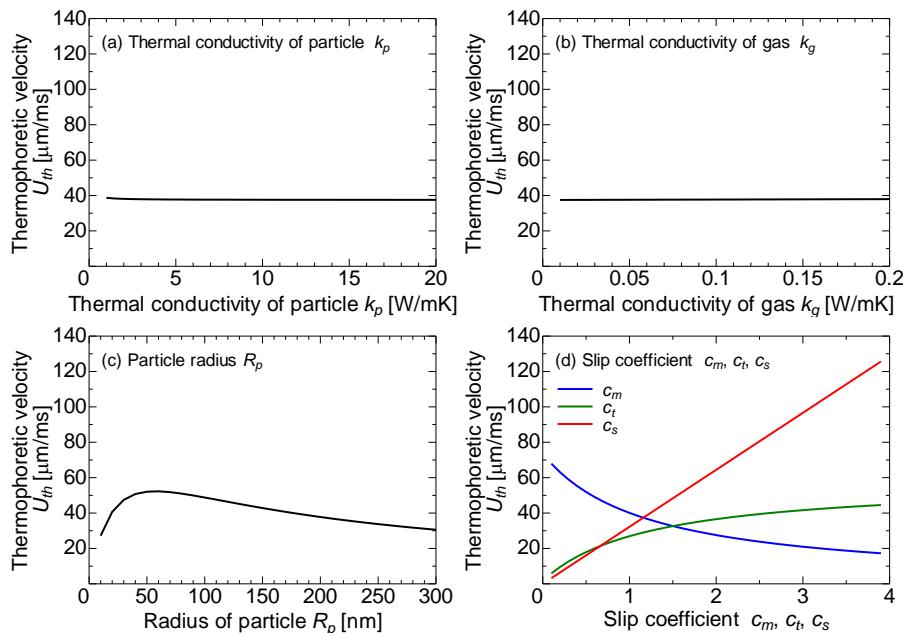


Figure 2-26 Sensitivity of physical properties and slip coefficients on derived thermophoretic velocity.

図2-26に各パラメータにおける感度解析結果を示す。図2-26(a)及び(b)から、粒子及び周囲流体の熱伝導率を変化させても熱泳動速度は $37.0 \mu\text{m/ms}$ からほとんど変化しないことが示された。アモルファスカーボンに分類されるすす粒子の熱伝導率は一般に $5 \sim 8 \text{ W/(m\cdot K)}$ [2-22] であり、結晶化が進行した場合に得られるグラファイトでも 11 W/(m\cdot K) 程度 [2-22] であるため、火炎中のすす粒子の熱伝導率変化によって熱泳動速度が影響を受ける可能性は低いことが示された。また、ディーゼル燃焼中の火炎温度域 $1000 \sim 2500 \text{ K}$ の間でとり得る空気の熱伝導率は $0.07 \sim 0.12 \text{ W/(m\cdot K)}$ 程度であり、空気の熱伝導率においても熱泳動速度に影響を与える可能性は低いと推察される。これは周囲流体に対して粒子の熱伝導率が高く、また、粒子径が小さいため、式2-7において k_g/k_p よりも Kn の項が支配的となっているためと考えられる。

第4章で詳述する本ディーゼル噴霧火炎のすす粒子凝集体旋回半径は最大で 230 nm 程度であり、図2-26(c)では $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲で感度解析を行った。その結果、熱泳動速度は $23.0 \sim 54.0 \mu\text{m/ms}$ 程度となり、粒径がわずかながら影響を与えることが示された。このことから火炎中のすす粒子捕集過程において熱泳動効果により多少の分級効果が働く可能性があることが示唆された。しかしながら、ここでの粒子は球形を仮定しており、凝集体構造をとるすす粒子とは異なる。一般に拡散火炎から生成されるすす粒子は数十 nm の要素すす粒子が凝集する鎖状構造 [2-25] となっており空隙部が多くなるため、球と仮定した場合よりも気体分子の運動の影響を受けやすいことが知られている [2-12, 2-26]。その熱泳動速度は凝集体の等価球径よりもむしろ要素すす粒径から算出される値に近くなるという報告がなされている [2-12, 2-26]。第4章で見られる通り、本研究で対象としているディーゼル噴霧火炎内のすす粒子についてもフラクタル次元 1.75 程度と低く、鎖状構造をとっているため、代表的な要素すす粒径と凝集体旋回半径の間をとって $R_p=20 \text{ nm}$ として熱泳動速度の試算を行うこととする。図2-26(d)にすべり係数の解析結果を示す。図2-26(d)から、すべり係数の変化により、算出される熱泳動速度に比較的大きな差を生じることが示された。特に熱すべり係数の変化に関しては顕著に影響を受けることが示唆されている。現状ではこれらの値を正確に計測する術はないため、Loyalka らによって提案されている値 $c_m=1.14$, $c_t=2.18$, $c_s=1.17$ を採用することとするが、得られる熱泳動速度にはある程度のこれら係数による不確かさがあることに留意して解析を行う。

以上の検討から各物性値及び係数を、位置毎の温度による k_g , $k_p=6 \text{ W/(m\cdot K)}$, $c_m=1.14$, $c_t=2.18$, $c_s=1.17$, $R_p=20 \text{ nm}$ として異なる捕集位置における熱泳動速度を算出し、比較を行った。図2-27に各捕集位置における熱泳動速度及びグリッド温度履歴を示す。また、破線は、それぞれの位置において光学計測により確認されたグリッド保持孔近傍のすす存在期間を示しており、図2-22のグラフ内に破線で示されたものと同等のものである。図2-27から、熱泳動速度は、最上流位置の、火炎温度が最も低温となっている $z=40 \text{ mm}$ で最大となり、その値は $80 \mu\text{m/ms}$ にまで達することが明らかとなった。また、上記で

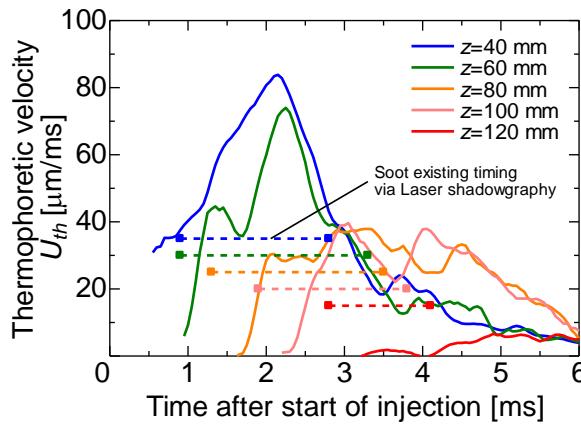


Figure 2-27 Time history of grid temperature and derived thermophoretic velocity at different axial locations.

求めた熱流束、温度境界層厚さの傾向を反映し、下流に進むに従い、その速度が低減することが示された。 $z=120\text{ mm}$ を除いて、概ね熱泳動速度は $30\sim80\text{ }\mu\text{m/ms}$ 程度の値となっていることが示された。ここで、図2-28に、本手法におけるディーゼル噴霧火炎中のすす粒子捕集行程の概念図を示す。サンプラー上面を沿う流れから逸脱した成分が燃焼ガスをグリッド保持孔内へ誘起し、深さ 1.5 mm の空間で図のように旋回流を伴いながら温度境界層を形成する。火炎内粒子は周囲流体と比べて十分小さく($\text{Kn}=0.8\sim1.0$ 程度)、流れに追従しながら孔内へ輸送されるものと推察される。孔内に侵入した粒子の一部がグリッド近傍の $100\text{ }\mu\text{m}$ に満たない温度境界層に捕捉され、熱泳動効果により $0.3\sim2.0\text{ ms}$ 程度の時間スケールでグリッド表面へと沈着していくものと考えられる。

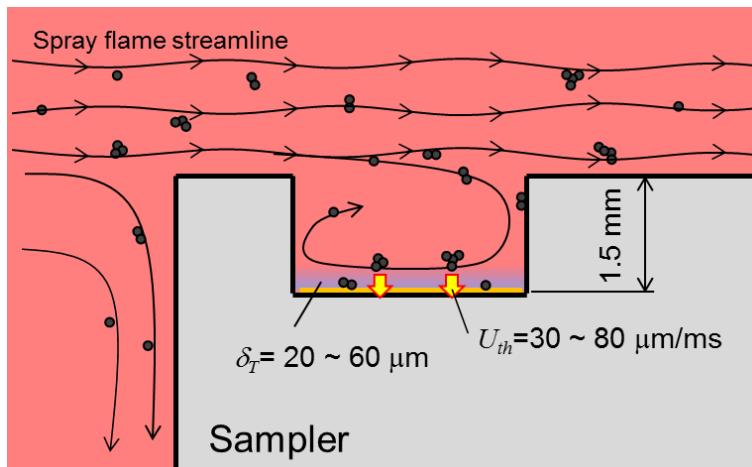
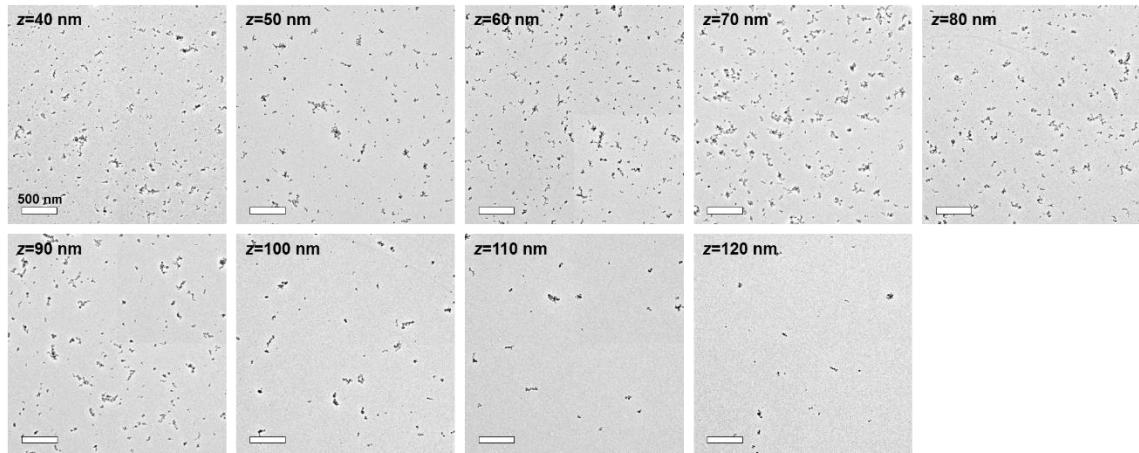
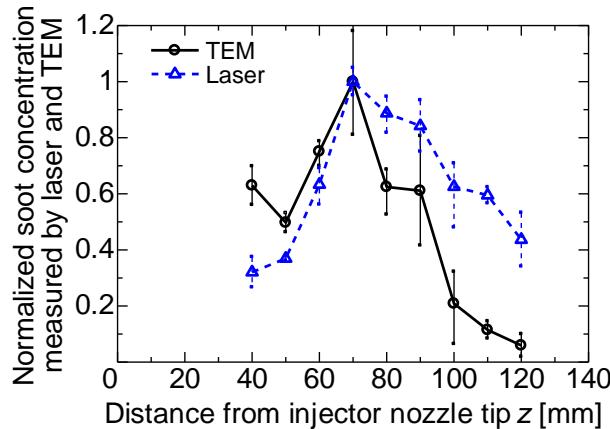


Figure 2-28 Conceptual image of soot sampling process in a reacting diesel jet.

本研究での燃焼期間(6 ms程度)と比べて十分短く、すす粒子は燃焼中にグリッド上へ輸送されていることが示唆される。 $z=80\text{ mm}$ 以降の下流域においては、上述のように噴霧先端部で発達した大規模渦により、サンプラー端部で流れの剥離が生じ、グリッド保持孔内への燃焼ガスの流入が抑制される。この一連の現象により、図2-27に見られるように、すす粒子群を含んだ噴霧火炎が捕集位置近傍に到達しても直ちに熱泳動効果は



(a) TEM images of soot particles.



(b) Comparison between laser-based and TEM based soot concentration.

Figure 2-29 Examples of (a) laser shadowgraphs and (b) TEM images of in-flame soot and (c) comparison between their concentration.

生じず、また、この間に通過した粒子は捕集には至っていないものと考えられる。また、熱泳動効果が生じ始めた後も、緩慢な流れにより、上流域ほどの熱泳動速度には至らない。これらの理由により、下流域では、上流域と比べ粒子の捕集量が低減している可能性がある。本節での計測と同条件下ですす粒子の捕集を行っており、その結果を図 2-29 に示す。捕集位置は $z=40$ mm から 120 mm までを 10 mm 刻みで合計 9ヶ所とし、捕集時に同時に行われたレーザー透過光影写真撮影から、図 2-29(c)にグリッド保持部近傍の光学的局所相対すす濃度とグリッド上のすす濃度を比較している。各位置について 5 回ずつ影写真を取得し、3枚ずつグリッドサンプルを解析にかけており、その最大値及び最小値をエラーバーとして示している。この図から、両者の計測結果において $z=40$ mm から 70 mm にかけてすす濃度が上昇し、その後減少するという共通の傾向が示されたが、特に $z=80$ mm 以降で、TEM グリッド上に捕集されているすす濃度の減少が顕著となっている。この結果からも、下流域では、粒子の捕集行程において熱泳動効果が

低減し、捕集量が減少している可能性があるため、火炎中の異なる位置においてその濃度を比較する場合にはこの点に留意する必要がある。また、噴霧先端部のすす粒子は流れの剥離により捕集が困難であると推察されるが、図1-12に示すようにタイミングや位置によってすす粒子性状が異なるディーゼル噴霧火炎[2-27, 2-28]において、このことは粒子の分級効果をもたらし、火炎内粒子性状変化の理解に影響を与える可能性がある。

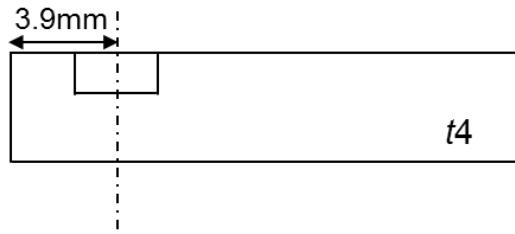
以上より、火炎内すす粒子の捕集過程では、グリッド保持孔内へ燃焼ガスが流入することで、グリッド近傍に厚さ $20\sim60\text{ }\mu\text{m}$ 程度の温度境界層が形成され、すす粒子は熱泳動効果によって $0.3\sim2.0\text{ ms}$ 程度の時間スケールでグリッド表面へと沈着していくものと示唆された。また、下流域においては、火炎流速の低下や噴霧先端部の大規模渦により、熱泳動効果が抑制され、すす粒子捕集量が低減していることが懸念される。上記を踏まえ、次節に捕集方法の改善案を詳述する。

2.5 サンプリング方法改善案

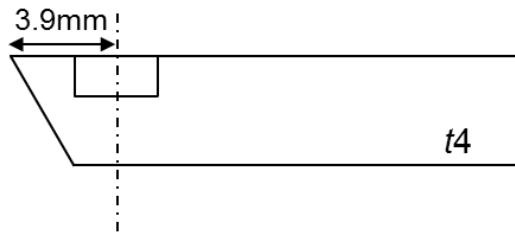
前節で、噴霧火炎の下流域において、サンプラー先端部での流れの剥離及び流速の低下によって熱泳動効果が抑制され、すす粒子の捕集量が低減している可能性が示唆された。火炎内の位置によらず安定してすす粒子を捕集するためには、サンプラー先端部での流れの剥離を抑制する、もしくはグリッド保持部近傍に強制的に流れを誘起することが有効である。本節では、流れの剥離を抑制する方法及び流れを誘起する方法を以下の二項に分けてそれぞれ検討する。

2.5.1 剥離抑制型サンプラー

本項では、流れの剥離を抑制するサンプラーを製作し、レーザー影写真及び捕集されたすす粒子の TEM 観察により、その効果を検討することとする。



(a) Conventional sampler



(b) Knife-edge sampler

Figure 2-30 A schematic of (a) conventional and (b) knife-edge soot sampler.

火炎の剥離を抑制するためにはサンプラー先端部の面積をできるだけ小さくする必要がある。図 2-30 に従来サンプラー及び先端部をナイフエッジ形状とした剥離抑制型サンプラーを示す。両者間でサンプラー先端からの距離が等しくなるようにグリッド保持用の座繰り穴を設け、サンプラー厚さを 4 mm とした。表 2-5 に実験条件を示す。まず、火炎内流動剥離の挙動を観察するため、それぞれの火炎内位置でレーザー透過光影写真撮影を行った。図 2-31 に従来サンプラー及び剥離抑制型サンプラーの影写真を示す。Line-of-sight 計測であることで、サンプラー手前及び背後にすす粒子が存在すると剥離の様子が観察できないため、レーザー透過光影写真撮影の際は厚さ 30 mm のサン

Table 2-5 Experimental conditions

Surrounding conditions	
Ambient density ρ_a	9.5 kg/m ³
Ambient temperature T_a	1000 K
Ambient pressure P_a	2.5 MPa
O ₂ concentration	21%
Injection conditions	
Injector	G2S (Solenoid)
Nozzle type	ϕ0.14 mm × 1
Injection pressure ΔP_{inj}	80 MPa
Injection duration Δt_{inj}	2.3 ms
Fuel	JIS#2
Injection amount M_f	10.3 mg
Sampling conditions	
Sampler type	Skim and Knife-edge
Distance from nozzle tip z	80, 100 and 120 mm
Grid type	Carbon coated copper grid
Temerature of sampler $T_{sampler}$	373 K

プラーを使用している。また、サンプラー厚さを 30 mm にすることでサンプラー表面と周囲流体との温度勾配の影響により、平行光影写真では顕著に屈折の影響を受けるため、本項では散乱光影写真を撮影した。 $z=120$ mm の位置においても準定常期間を設け

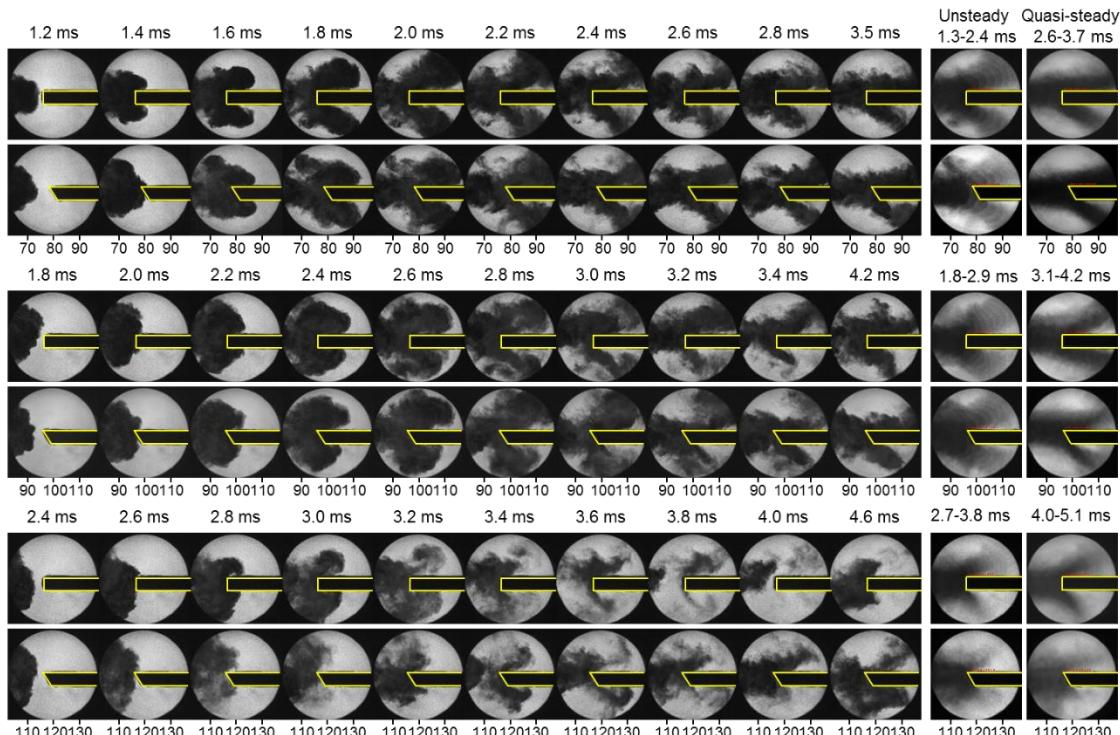


Figure 2-31 Example laser shadowgraphs of soot clouds in diesel spray flame for skim and knife edge sampler cases at $z=80, 100$ and 120 mm. The ensemble averaged unsteady and quasi steady periods are shown on the right.

るため、噴射期間は 3.8 ms としている。上から順に $z=80, 100, 120$ mm でのサンプラー形状の比較を示している。写真上方に噴射開始後の時間を、下方に噴孔先端からの距離を示す。一番右側に、噴霧火炎がサンプラーに衝突し始める非定常期間と、その後の準定常期間のアンサンブル平均画像が示されている。図より $z=80$ mm の位置では、噴霧火炎が従来サンプラーに衝突後の 1.4 ms から 2.4 ms にかけて、サンプラー上面近傍にレーザー透過による高輝度領域が存在し、火炎が剥離している様子が観察される。2.6 ms 以降準定常期間に入り、剥離が軽減され、サンプラー上面近傍の輝度も場所によらずすすにより低い輝度値となっている。一方、剥離抑制サンプラーの場合、噴霧火炎到達距離直後の非定常期間から、すすによる影が上方に浮き上がらず、火炎の剥離を抑制していることが示された。しかしながら、 $z=100$ mm の位置では、剥離抑制型サンプラーの場合においても、サンプラー衝突により情報に浮き上がり、火炎が剥離する様子が観察される。さらに、 $z=120$ mm の位置においては、噴霧火炎の乱れが大きく、準定常期間に相当する 4.6 ms でもすすによる影の挙動は安定せず、サンプラー上面近傍に火炎が存在しない期間が散見される。続いて、定量的に輝度値の変化を評価するため、図 2-32 に赤点で示すように、サンプラー上方 0.5 mm の位置において、先端部から 10 mm

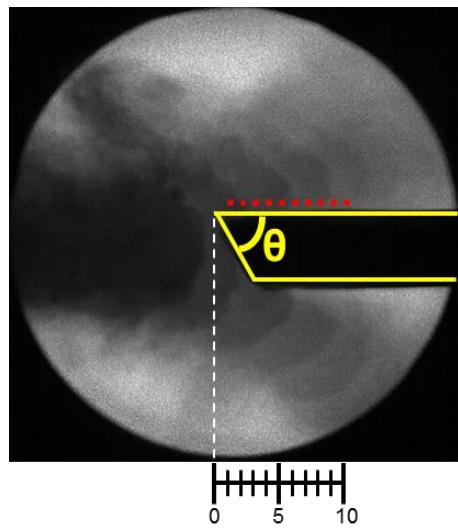


Figure 2-32 Target spots used for calculation of local transmittance intensity of soot cloud on laser shadowgraphs above the soot sampler. The spots are indicated as red points.

までの範囲の輝度値変化を 1 mm 刻みで計測した。非定常時と準定常時の比較をするため、図 2-31 右側に示す期間の積算画像を解析にかけている。なお、噴霧毎のばらつきも考慮し、各条件につき 5 発分の影写真を取得し、アンサンブル平均をとっている。横軸にサンプラー先端からの距離、縦軸に輝度値をとっており、値が低い程、影が濃いことを意味している。左から順に $z=80, 100, 120$ mm のグラフとなっている。 $z=80$ mm の位置においては、ナイフエッジ形状の傾斜の影響を調べるために、 $\theta=30^\circ, 60^\circ$ で計測を行っている。図 2-33 左の $z=80$ mm のグラフから、非定常期間の場合は、噴霧が到達し

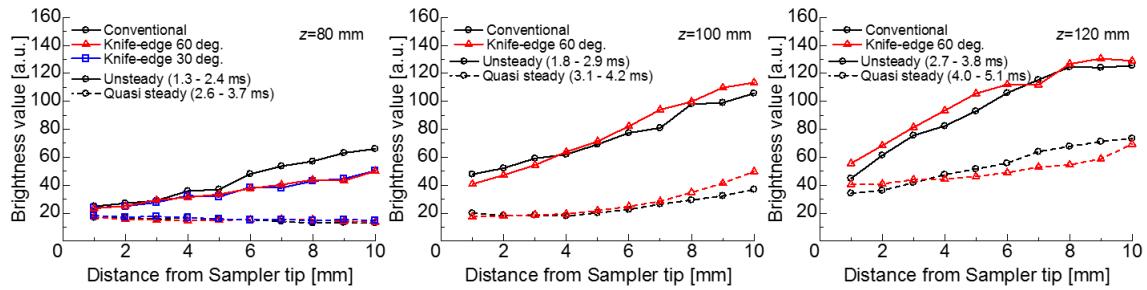


Figure 2-33 Variation of local brightness value above the soot sampler for conventional and knife edge samplers at locations $z=80$, 100 and 120 mm in a diesel spray flame.

ていない領域も積算されているため、いずれのサンプラーにおいても先端部からの距離に応じて輝度値が上昇している。しかしながら、4 mm 以降で従来型が剥離抑制型の輝度値を上回っており、ナイフエッジ形状により、火炎の剥離が抑制されていることが示された。なお、エッジ部の角度の違いによる明確な差は生じなかった。一方で、準定常期間ではサンプラーによらず低い輝度値を示しており、噴霧火炎がサンプラー上面に接しながら通過していることが示唆された。 $z=100$ mmにおいては、 $z=80$ mmで見られたようなサンプラー形状による明確な差は確認されず、先端部からの距離よって輝度値が上昇し、またその絶対値も $z=80$ mmのものよりも高い値となっている。また、準定常期間においても、先端部からの距離に応じて輝度値が上昇し、火炎の剥離が定常化していることが示唆された。 $z=120$ mmにおいてはさらに顕著に輝度値が上昇し、火炎が剥離していることが示された。また、準定常期間においても高い輝度値で推移しており、サンプラー形状よりも、噴霧火炎の発達の仕方により輝度値が支配されているように推察される。これらの光学計測結果から、下流に進むに従い、乱れが強くなることでサンプラーに平行でない成分の流れが増加し、ナイフエッジ形状による剥離抑制効果が低減していることが示された。

各捕集位置において同様の条件下で従来サンプラー及び剥離抑制型サンプラーを用いてすす粒子の捕集を行い、TEM 観察・解析により、すす粒子の捕集量を評価した。噴霧火炎のショット毎のばらつきを考慮し各条件につき、グリッド 3 枚を取得している。図 2-34 に各条件における代表的な TEM 画像および投影面積比の解析結果を示す。投影面積比の算出にはグリッド 1 枚につき倍率 6,000 倍の TEM 画像を 25 枚解析にかけており、その最大値及び最小値をエラーバーで示している。上段の TEM 画像から、 $z=100$ mmにおいては、剥離抑制型の方がすす粒子の濃度及び粒径が若干増加している印象はあるが、サンプラー間で大きな差は見られない。下段の定量解析結果から $z=80$ mm 及び 100 mmにおいては、ナイフエッジ形状にすることで投影面積比において約 1% 程高くなっている、すす粒子の捕集量が増加していることが示された。グリッドが保持されている、サンプラー先端部から 2.5~5.5 mmにおいて光学計測では大きな差は見られなかったが、ナイフエッジ形状により局所的には火炎の剥離が低減され、すす粒子の捕集過程が改善されているものと推察される。ただし、捕集量の増加に伴い、ばらつきも増加

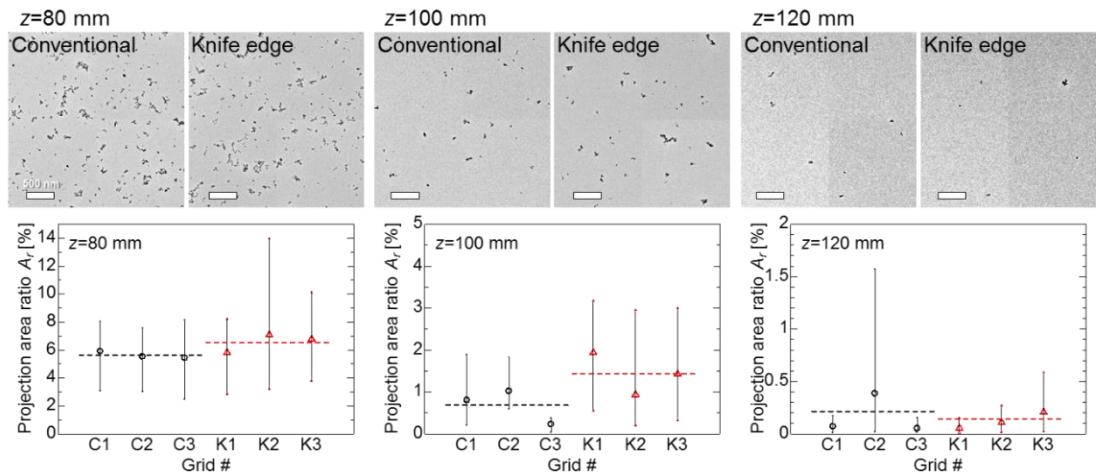


Figure 2-34 Example TEM images (top) and projection area ratio (bottom) of soot particles on the grids for conventional and knife edge sampler cases.

していることから、従来サンプラーと同様、火炎内の時空間的に不均一なすす粒子性状分布の影響を受けるものと推察される。さらに下流の $z=120\text{ mm}$ においては、光学計測結果と同様、サンプラーにより捕集量に明確な変化は見られず、乱れの強い場においてはサンプラー形状によってすす粒子の捕集過程を改善することは困難であることが示された。

以上より、ナイフエッジ形状の剥離抑制型サンプラーを用いることで、特にグリッド近傍においては光学計測結果に明確な差は見られなかつたが、捕集位置 $z=80\text{ mm}$ 及び 100 mm において TEM 解析による投影面積比は高くなり、すす粒子の捕集量が増加していることが示された。しかしながら、さらに下流の $z=120\text{ mm}$ の捕集量はサンプラー形状によらず少なく、乱れの強い場においては、火炎の剥離はその発達の仕方に支配され、サンプラー形状によってすす粒子の捕集過程を改善することは困難であることが示された。従来型、剥離抑制型サンプラーといった、ディーゼル噴霧火炎の流れを利用して捕集する方法では、乱れの強くなる下流域や噴霧周辺部では、安定したすす粒子の捕集が困難である。次項にグリッド近傍に強制的に流れを誘起する”流動誘起型サンプラー”による火炎内すす粒子の捕集について検討する。

2.5.2 流動誘起型サンプラー

2.5.1 「剥離抑制型サンプラー」では、サンプラー先端部をナイフエッジ形状にして火炎の剥離を低減し、すす粒子の捕集量を増加させる方法ではある一定の効果は得られたものの、特に乱れの強い下流域においては火炎の剥離はその発達の仕方に支配され、安定したすす粒子の捕集は困難であることが示された。本項では、グリッド保持部近傍に強制的に流れを誘起するサンプラーを製作し、捕集されたすす粒子の TEM 観察により、その効果を検討することとする。

Table 2-6 Experimental conditions

Surrounding conditions	
Ambient density ρ_a	9.5 kg/m ³
Ambient temperature T_a	1000 K
Ambient Pressure P_a	2.5 MPa
O ₂ concentration	21%
Injection conditions	
Injector	G2S (Solenoid)
Nozzle type	ϕ0.14 mm × 1
Injection pressure ΔP_{inj}	80 MPa
Injection duration Δt_{inj}	2.3 ms
Fuel	JIS#2
Injection Amount M_f	10.3 mg
Sampling conditions	
Sampler Type	Skim and Suck
Distance from nozzle tip z	80, 100 and 120 mm
Grid type	Carbon coated copper grid
Temerature of sampler $T_{sampler}$	373 K

表 2-6 に実験条件を示す。図 2-35 に流動誘起型サンプラーの概要図を示す。サンプラー本体は高速電磁弁 (Parker Hannifin, Series 9 Pulse Valve), グリッド保持部, 吸い込みノズルで構成されており, 定容燃焼器上面の窓保持用の穴から挿入する。空間分解能を確保するため, ノズル内径は $\phi1.5$ mm とした。噴霧軸から吸引ノズル先端部の距離 r は高速電磁弁とグリッド保持部の間にスペーサーを取り付けることで変更が可能となっている。捕集位置 z はインジェクタ先端から吸引ノズル中心軸までの距離と定義した。片側を真空排気した高速電磁弁を単発ディーゼル噴霧火炎通過中に開閉し, 流路の途中に保持されている TEM グリッド近傍にすす粒子を含んだ燃焼ガスを流し, 暴露させることですす粒子を捕集する。電磁弁閉弁時にすす粒子の侵入を防ぐこと, 流

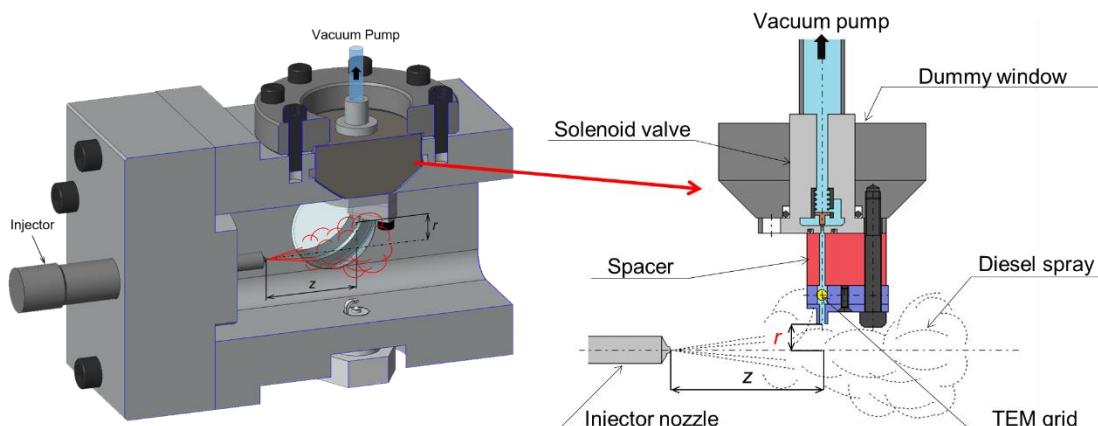


Figure 2-35 A schematic of suck type sampler installed into the chamber (left) and its cross sectional view (right) [2-29].

路内ですす粒子の反応が進むことを考慮し、グリッドは吸込みノズル先端から 7.5 mm の位置に設置することとした。本項では、 $z=80, 100, 120$ mm の位置において、吸い込みノズル先端部から噴霧軸までの距離 $r=0$ mm ですす粒子の捕集を行い、従来型サンプラーで得られる結果と比較した。なお、高速電磁弁の開閉タイミングは任意に設定することができ、時間分解サンプリングも可能であるが、本研究では比較のため噴霧到達の 0.2 ms 前から燃焼終了まで開弁し、捕集を行っている。

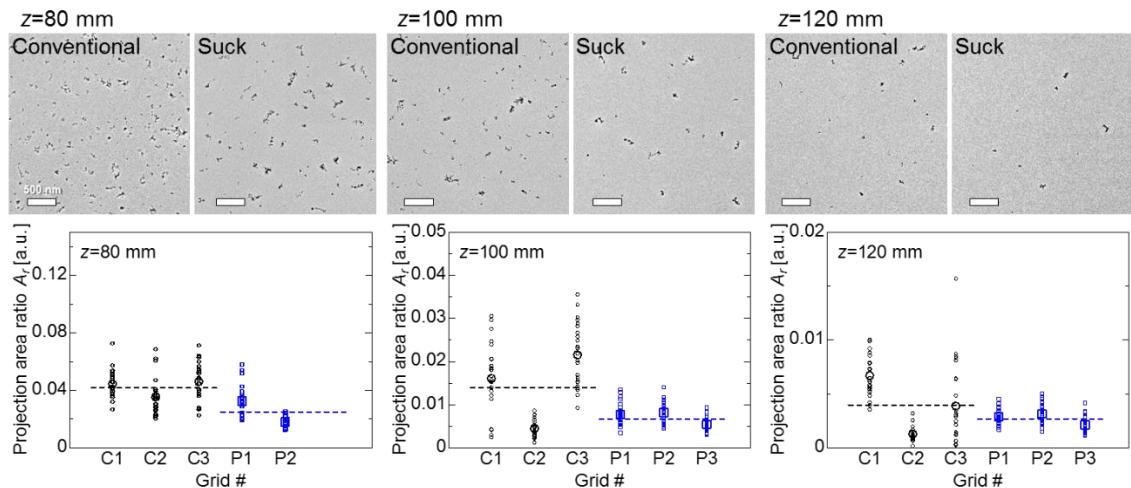


Figure 2-36 Example TEM images (top) and projection area ratio (bottom) of soot particles on the grids for conventional and suck sampler cases.

噴霧火炎のショット毎のばらつきを考慮し各条件につき、グリッド 3 枚を取得している。図 2-36 に各条件における代表的な TEM 画像および投影面積比の解析結果を示す。投影面積比の算出にはグリッド 1 枚につき倍率 6,000 倍の TEM 画像を 25 枚解析にかけており、その平均値を大きなシンボルで、個々の値を小さなシンボルで示している。グリッド 3 枚の平均値は破線で示されている。上段の TEM 画像から、 $z=80$ mm の位置において、流動誘起型サンプラーで捕集されたすす凝集体が従来のサンプラーで捕集されたものよりもわずかに大きいように見受けられる。その他の位置については、異なるサンプラー間ですす粒子性状に明確な差は見られない。下段の投影面積比から、いずれの位置においても流動誘起型サンプラーの場合のすす粒子捕集量が低減していることが示された。しかしながら、特に $z=100$ mm 及び 120 mm において、流動誘起型サンプラーを用いた場合のすす粒子の捕集量はグリッド間また、グリッド上の観察位置間でばらつきが非常に低い水準となっており、再現性の高い捕集が可能となっている。これは乱れの強い場からすす粒子を含んだガス塊を吸い出し、ノズル内で均質化し、グリッド近傍に流れを誘起し直したことによるものと推察される。従来型サンプラーでは火炎の剥離の影響で、大きな粒子が存在しているとされる噴霧先端部[2-25, 2-26]においてすす粒子の捕集が行えていないと考えられる。 $z=80$ mm の位置で流動誘起型サンプラーを用いて捕集されたすす粒子が定性的に大きくなっていたことから、剥離によって捕集されて

いなかった噴霧先端部のすす粒子を捉えている可能性を示唆している。この噴霧先端部の粒子が捕集できているかについては今後、定量解析等で慎重に検討する必要がある。また、流動誘起型サンプラーを用いたことで捕集量が低減していることについても、今後ノズル形状を最適化する等で改善する必要がある。

以上より、流動誘起型サンプラーは従来サンプラーと比べ、すす捕集量は少ないものの、ばらつきについては従来サンプラーの半分以下の水準となっている。このことから、流動誘起型サンプラーを用いることで、噴霧火炎のショット毎のばらつきや流動の乱れによらず安定してすす粒子を捕集することが可能であることが示された。火炎の剥離によって捕集が困難と考えられる噴霧先端部のすす粒子を捕集できているかについては今後定量的に検討する必要がある。

2.6 本章のまとめ

ディーゼル噴霧火炎中からすす粒子を直接捕集する方法を提案し, 捕集メカニズムとしている熱泳動効果とその行程において生じ得る不確かさを実験的に検討した. 以下に得られた結論を示す.

1. サンプラー侵襲による火炎構造への影響を調べるため, サンプラー有無における燃焼時の熱発生率, 着火遅れ期間の計測及びすす生成挙動把握のためのレーザー透過光影写真撮影を行った. サンプラーの侵襲により, 熱発生率, 着火遅れ期間, 捕集部上流域のすす生成挙動に大きな影響がないことが示された. ただし, 着火以前にサンプラーへ火炎が衝突する可能性のある火炎上流部においては, 相対的に低温となっているサンプラーによって着火遅れ期間が長期化され, 火炎構造が変わることの可能性があるため, その点に留意して実験条件及び捕集位置を設定する必要がある.
2. ショット毎に火炎構造にばらつきが生じるディーゼル噴霧火炎内で, どの程度粒子性状に再現性があるのかを調べるため, 熱発生率, 着火遅れ期間, レーザー影写真によるすす生成挙動において同一と判断された噴霧火炎内から捕集した粒子サンプルに対し, 電子顕微鏡解析を行い, その性状を比較した. 3枚のグリッドサンプル間で, すす濃度, 要素すす粒径, 凝集体旋回半径はそれぞれ最大で±14%, ±3%, ±7.5%程度の差が生じており, 特に濃度を議論する際にはこのばらつきに留意する必要があることが示された.
3. 本手法の主な捕集メカニズムを理解するため, 火炎温度及びグリッド温度を計測し, 捕集位置毎の温度境界層厚さ及び熱泳動速度を試算した. 噴霧火炎が計測地点到達後直ちにグリッド温度上昇を伴っていることから, グリッド保持孔内へ燃焼ガスが流入することグリッド近傍へとすす粒子を輸送し, 温度境界層を形成しているものと示唆される. 得られた温度境界層厚さ及び熱泳動速度は $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 及び $30 \sim 80 \mu\text{m}/\text{ms}$ 程度であり, 流れによってグリッド保持孔内へ輸送されてきた粒子が温度境界層内に捕捉され, $0.3 \sim 2.0 \text{ ms}$ 程度の時間スケールでグリッド表面へと沈着していくことが明らかとなった. 一方, 噴霧火炎下流に進む程, 熱泳動速度は低下し, また, 噴霧火炎が計測地点に到達してから境界層形成までの期間が長期化することが示された. これらは, 火炎速度の低下及び噴霧先端部の大規模渦によるサンプラー先端部での流れの剥離に起因するものと推察され, 下流域では, すす粒子捕集量が低減している可能性が示唆された.

上述の結果を踏まえ, 火炎の位置によらず安定してすす粒子を捕集するためには, サンプラー先端部での流体剥離を低減する, もしくはすす粒子を含んだ燃焼ガスを吸いだし, グリッド近傍に流動を誘起する方法が有効であると考えられる. それぞれの効果を検討するため, "剥離抑制型サンプラー"及び"流動誘起型サンプラー"を製作し, 従来型

のすすサンプラーとその捕集量を比較した。

4. 先端部に 60° の傾斜を持ったナイフエッジ形状の剥離抑制サンプラーを用いて、すす粒子サンプリングを行い、その捕集量を調べた。従来サンプラーに比べ、 $z=80$ mm 及び 100 mm の位置ではすす粒子の捕集量が増加し、サンプラー形状を変更することで一定の改善が見られた。しかしながら、 $z=120$ mm では、サンプラー形状によらずすす濃度に有意な差は見られなかった。これは、噴霧先端部がその乱流構造により、噴霧軸からはずれて、サンプラーに平行に衝突せず、剥離低減効果を得られなかつたためと考えられる。
5. 流動誘起型サンプラーは、他方を真空引きした電磁弁を開閉することで、任意のタイミングで燃焼ガスを吸いだし、管内に保持されたグリッドに燃焼ガスを暴露する機構を有する。燃焼ガスの吸い込み量に限りがあるため、いずれの捕集位置においても従来サンプラーよりも捕集量が少なかつた。しかしながら、ショット毎の捕集量のばらつきは、従来サンプラーの半分以下の水準となっており、再現性の低い下流域においても安定して捕集が行われている。流動誘起型サンプラーの場合、グリッド近傍の流れを真空引きにより誘起するため、捕集位置によって変わる流れの影響を最小限にとどめて再現性を確保した捕集が可能となつているものと推測する。

以上より、着火遅れ期間、熱発生率、すす生成挙動といった火炎構造は、サンプラー侵襲によって変わらないが、これらのパラメータが同一と判断される条件下においても、ショット毎のばらつきによりすす粒子性状に比較的大きな差が生じる可能性があることに留意すべきである。また、ディーゼル噴霧火炎は位置によって流れが大きく変わり、火炎下流域や周辺部では、流体の剥離により、従来のサンプラーでは捕集の困難であることが推測される。これらの領域において、流れの影響を低減できる流動誘起型サンプラーの活用が期待される。

参考文献

- 2-1 Dobbins, R.A. and Megaridis, C.M., "Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates" *Applied Optics*, Vol.30, No.33, pp.4747-4754, (1991).
- 2-2 Mountain, R.D. and Mulholland, G.W., "Light scattering from simulated smoke agglomerates", *Langmuir*, Vol.4, pp.1321-1326, (1988).
- 2-3 Skeen, S., Manin, J., Pickett, L.M., Dalen, K. and Ivarsson, A., "Quantitative spatially resolved measurements of total radiation in high-pressure spray flames", *SAE Technical Paper 2014-01-1252*, (2014).
- 2-4 Skeen, S., Manin, J., Pickett, L., Cenker, E. et al., "A Progress Review on Soot Experiments and Modeling in the Engine Combustion Network (ECN)," *SAE Int. J. Engines*, Vol.9, No.2, pp.883-898, (2016).
- 2-5 Yamaguchi, T., Kondo, K., Nishigai, H., Takano, S. and Aizawa, T., "Direct Sampling, TEM Analysis and Optical Measurement of Soot Particles at Different Axial Locations in a Transient Spray Flame," *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.5, No.1, pp.316-328, (2012).
- 2-6 Dec, J.E., "A conceptual model of DI diesel combustion based on laser-sheet imaging", *SAE Technical Paper 970873*, (1997)
- 2-7 Kosaka, H., Nishigaki, T., Kamimoto, T., Sano, T., Matsutani, A. and Harada, S., "Simultaneous 2-D Imaging of OH Radicals and Soot in a Diesel Flame by Laser Sheet Techniques", *SAE Technical Paper 960834*, (1996).
- 2-8 Musculus, M. and Kattke, K., "Entrainment Waves in Diesel Jets, *SAE Int. J. Engines*, Vol.2 issue 1, pp.1170-1193, (2009)
- 2-9 Kondo, K., Yamaguchi, T., Nishigai, H., Takano, S. and Aizawa, T., "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Soot Directly Sampled at Different Axial Locations in Diesel Spray Flame," *SAE Technical Paper 2011-24-0068*, (2011).
- 2-10 Kondo, K., Aizawa, T., Kook, S. and Pickett, L., "Uncertainty in Sampling and TEM Analysis of Soot Particles in Diesel Spray Flame," *SAE Technical Paper 2013-01-0908*, (2013).
- 2-11 Kook, S., Zhang, R., Szeto, K., Pickett, L. and Aizawa, T., "In-Flame Soot Sampling and Particle Analysis in a Diesel Engine," *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.6, No.1, pp.80-97, (2013).
- 2-12 土橋律, "熱泳動現象と燃焼場におけるその影響", 燃焼研究, 125号, pp.33-43, (2001)
- 2-13 Matsui, Y., Kamimoto, T. and Matsuoka, S., "A study on the time and space resolved measurement of flame temperature and soot concentration in a D.I. diesel engine by the two-color method", *SAE Technical Paper 790491*, (1971).
- 2-14 Aizawa, T., Harada, T., Kondo, K., Adachi, T., Zhou, B. and Kusaka, J., "Thermocouple temperature measurements in diesel spray flame for validation of in-flame soot formation dynamics", *Int. J. Engine Res.*, Special Issue on Soot Dynamics in Internal Combustion Engine, (2016).

2-15 Pita, G.P.A. and Nina, M.N.R., "Errors induced by catalytic effects in premixed flame temperature measurements", *ICIASF '89*, IEEE, pp.179-185, (1989).

2-16 Shandross, R.A., Longwell, J.P. and Howard, J.B., "Noncatalytic thermocouple coating for low-pressure flames", *Combust. Flame*, Vol.85, pp.282-284, (1991).

2-17 Aizawa, T. and Kosaka, H., "Laser-Induced Phosphorescence Thermography of Combustion Chamber Wall of Diesel Engine," *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.1, No.1, pp.549-558, (2009).

2-18 Senda, J., Fujimoto, H., Kobayashi, M., Yamamoto, K. and Enomoto, Y., "Heat transfer characteristics of a diesel spray impinging on a wall", *Bulletin of the M.E.S.J.*, Vol.23, no.2, pp.67-76, (1995).

2-19 周ベイニ, 喜久里陽, 草鹿仁, 大聖泰弘, 佐藤圭峰, 藤本英史, "ディーゼル噴霧燃焼における詳細反応を考慮した微粒子生成過程の LES 解析", 第 25 回内燃機関シンポジウム, No.20, (2014).

2-20 Epstein, P.S., "Zur theorie des radiometers", *Physik*, Vol.54, pp.537-563, (1929).

2-21 Talbot, L., Cheng, R.K., Schefer, R.W. and Willis, D.R., "Thermophoresis of particles in a heated boundary layer", *J. Fluid Mech.*, Vol.101, No.4, pp.737-758, (1980).

2-22 Balandin, A.A., "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials", *Nature Materials*, Vol.10, pp.569-581, (2011).

2-23 Loyalka, S.K. and Ferziger, J.H., "Model dependence of slip coefficient", *Phys. Fluids*, Vol.10, p.1833, (1967).

2-24 Loyalka, S.K., "Momentum and temperature-slip coefficients with arbitrary accommodation at surface", *J. Chem. Phys.*, Vol.48, pp.5432-5436, (1968).

2-25 松下貢, "フラクタルの物理(I)-基礎編", 裳華房フィジックスライブラリー, (2002).

2-26 Rosner, D.E., Mackowski, D.W. and Gracia-Ybarra, P., "Size and structure-insensitivity of the thermophoretic transport of aggregated soot particles in gases", *Combust. Sci. and Tech.*, Vol.80, pp.87-101, (1991).

2-27 Kosaka, H., Nishigaki, T., Kamimoto, T. and Harada, S., "A Study on Soot Formation and Oxidation in an Unsteady Spray Flame via Laser Induced Incandescence and Scattering Technique" *SAE Technical Paper 952451*, (1995).

2-28 Kurabayashi, M., Mizutani, Y., Ishizuka, Y., Taki, N. and Aizawa, T., "Effects of ambient oxygen concentration on soot processes in diesel spray flame -A qualitative comparison between TEM analysis and LII/scattering laser measurements-", *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.7, No.3, (2014).

2-29 高畠望, 遠山義明, 近藤克文, 相澤哲哉, "ディーゼル噴霧火炎周辺部におけるすす粒子酸化過程調査のための高速サンプリング及びHRTEM観察", 第27回内燃機関シンポジウム, No.18, (2016).

第3章 電子顕微鏡によるすす粒子性状観察及び解析

3.1 概要

本章では、第2章で詳述した手法により捕集されたすす粒子をTEMによって観察解析する過程について検討する。3.2「すす粒子の電子顕微鏡観察」では、TEMによるすす粒子の観察・撮影方法について説明する。3.3「すす粒子電子顕微鏡撮影画像の解析」では、すす粒子性状の解析理論及び撮影された画像の解析方法について説明する。3.3「電子顕微鏡観察及び解析方法の検討」では、すす粒子のTEM観察及び解析過程において検討すべき、グリッド上の位置によるすす粒子性状のばらつき、解析に必要な粒子数、解析者個人差について詳述し、信頼性のある定量データ算出方法を提案する。

記号

A_r	[K]	Projection area ratio of soot particles on TEM grid
A_p	[K]	Average cross section area of primary particles
A_a	[K]	Projection area of a soot aggregate
D_f	[-]	Fractal dimension of soot aggregates
d_p	[nm]	Primary particle diameter
k_f	[-]	Prefactor of fractal dimension
l_i	[nm]	Distance from centroid of soot aggregate to primary particle center
M	[g]	Mass of a soot aggregate
m	[-]	Number of pixels in an aggregate
n_p	[-]	Number of primary particles per aggregate
R_g	[nm]	Gyration radius of a soot aggregate
R_{g-mass}	[nm]	Mass weighted gyration radius of a soot aggregate
r_i	[nm]	Distance from centroid of soot aggregate to each pixel
S	[nm ²]	Total area of an image
S_a	[nm ²]	Total projection area of soot aggregates on an image
z	[mm]	Distance from injector nozzle tip
α	[-]	Overlap coefficient (=1.09) [3-7]
ρ_p	[g/cm ³]	Density of soot particle (=2.0 g/cm ³) [3-8, 3-9]

3.2 すす粒子の電子顕微鏡観察

3.2.1 透過型電子顕微鏡

本研究で用いた透過型電子顕微鏡を図3-1に示す。熱電界放出型電子銃から電子線を観察試料に照射し、試料を透過した電子の像を拡大して観察出来る。電子銃の加速電圧は200 keV、最小点分解能は0.19 nmである。画像はCCDカメラ(Gatan Ultrascan 1000/FIRST LIGHT)で撮影し、dm3形式で電子データを取得した。撮影画像の解像度は2048×2048 pixelである。



Figure 3-1 Transmission electron microscope (JEOL, JEM-2100F).

3.2.2 観察方法及び撮影条件

ディーゼル噴霧火炎に直接暴露したTEMグリッドは、噴霧火炎中のすす粒子の性状をできるだけ維持した状態で観察するため、アルコール溶解分解、乾燥等の前処理を行わず、そのまま電子顕微鏡に挿入し、室温で真空排気した後に観察を行った。

TEMグリッドは直径にしてわずか3 mmではあるが、噴霧火炎に対して十分に小さいものではなく、噴霧火炎の進行方向やTEMグリッド保持部の形状により、グリッド

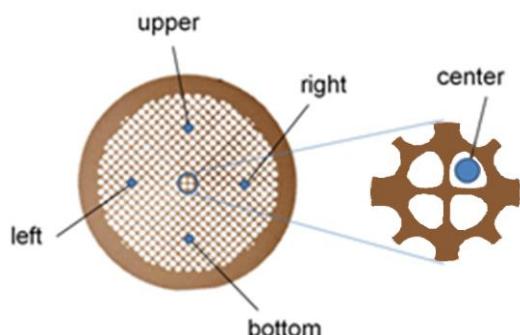


Figure 3-2 Constant volume combustion chamber.

上の位置によりすす粒子性状が偏る可能性がある。そのため本研究では、図3-2に示すようにグリッド上の異なる5ヶ所で観察・解析を行うこととした。このグリッド上の位置によるばらつきは、3.4.1「グリッド上の異なる位置におけるすす粒子性状のばらつき」で定量的に議論している。

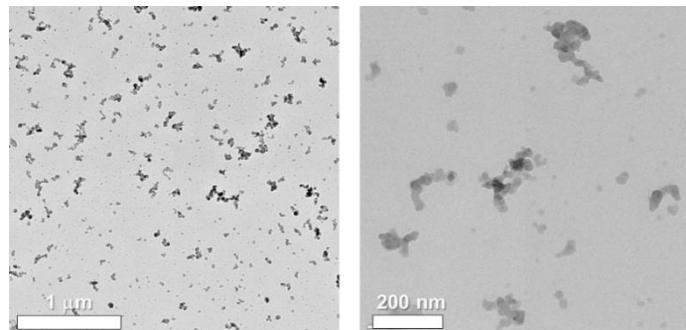


Figure 3-3 Example TEM images of soot particles at magnifications of x6,000 (left) and x20,000 (right).

すす粒子は10~30 nm程度の要素すす粒子が複数連なり、十数 nmから数百 nmに及ぶ凝集体を形成している。複雑な3次元構造を有するすす粒子から、その要素すす粒径、凝集体の大きさ、形状といった情報を抽出するために、図3-3に示すように、グリッド上のすす粒子を倍率6,000倍と20,000倍で撮影した。倍率6,000倍のTEM画像はグリッド上のすす濃度や凝集体の大きさを解析するのに適しており、倍率20,000倍では要素すす粒子の形状を視覚的に確認し要素すす粒径を計測するのに適している。各パラメータの算出に必要なTEM画像の枚数、すなわち解析に必要な粒子数については3.4.2「必要粒子数の算出」で検討している。

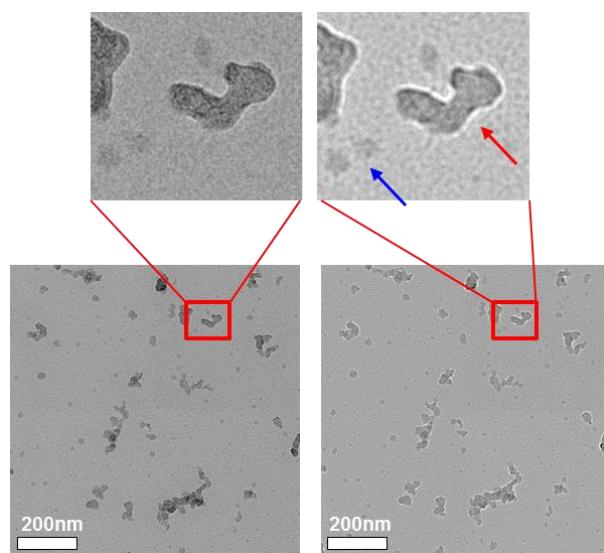


Figure 3-4 Example Normally focused (left) and under focused (right) TEM images of soot particles.

火炎中のすす粒子は単独で存在する小さな要素すす粒子が多数観察されるため[3-1, 3-2, 3-3], 時として TEM グリッドの背景の模様と判別が困難な場合がある. 本研究では, これらの判別のため図 3-4 に示すように同一の観察位置において焦点を変えた 2 種類の画像を撮影している. 左側が正焦点 (normal focus), 右側が不足焦点 (under focus) で撮影した画像である. 不足焦点で撮影した場合, 物体の周りでフレネル回折が生じるため, 赤色の矢印で示すように粒子の輪郭に沿って白い線が観察される. このフレネル回折[3-4]は立体構造を持つ物体が存在しなければ生じないため, 背景の模様である場合は青色の矢印で示すように不足焦点でも白い線は見られない. しかしながら, 不足焦点の画像は分解能が悪化する, 拡大倍率がずれてしまう等の問題があるため, 粒子の判別のみに用いることとし, 正焦点で撮影された画像を解析に使用する.

3.3 すす粒子電子顕微鏡撮影画像の解析

3.3.1 すす粒子性状解析理論

本研究では、火炎内のすす粒子の濃度、表面成長・酸化、凝集成長、凝集特性を示す指標としてそれぞれ、すす投影面積比 A_r 、要素すす粒径 d_p 、凝集体旋回半径 R_g 、フラクタル次元 D_f を定量的に評価することを目的としている。下記にそれぞれの解析理論を記す。

火炎内すす粒子の濃度を示す指標として、式 3-1 により TEM 画像上のすす粒子投影面積比 A_r を算出する。

$$A_r = \frac{S_a}{S} \quad (3-1)$$

ここで、 S_a 及び S はそれぞれ、TEM 画像上のすす粒子投影面積及び画像総面積である。一つの凝集体を構成する要素すす粒子数 n_p は、要素すす粒子断面積 $A_p = \pi d_p^2/4$ を用いて以下の関係式(2)から近似的に算出した。

$$n_p = \left(\frac{A_a}{A_p} \right)^\alpha \quad (3-2)$$

ここで、 A_a は凝集体の投影面積である。 α は要素すす粒子の 3 次元的な重なりを 2 次元画像から取得するための重畠補正係数である。この重畠補正係数 α については、1.15 という値を Medalia と Heckman が弾道凝集モデルのシミュレーション結果より報告している[3-5]。また、Meakin らは弾道 CC(cluster-cluster)モデルのシミュレーションにより 1.08 という値を求めている[3-6]。本研究では、Megaridis らが実験的に求めた 1.09 という値を用いた[3-7]。凝集体の大きさを示す、すす凝集体旋回半径 R_g は式 3-3 から求められる。

$$R_g^2 = \frac{1}{n_p} \sum l_i^2 \quad (3-3)$$

ここで、 l_i は凝集体の重心から各要素すす粒子の中心までの距離である。しかしながら、要素すす粒子には形状が不明瞭なものが多く、また重なっている粒子も多いため、電子顕微鏡による 2 次元画像からこの関係式を用いて算出することは極めて難しい。そこで本研究では、ピクセルに基づいた以下の式 3-4 から凝集体旋回半径を算出することとした。

$$R_g^2 = \frac{1}{m} \sum r_i^2 \quad (3-4)$$

ここで, m 及び r_i はそれぞれすす凝集体像を構成するピクセル数及び凝集体図心から各ピクセルまでの距離である. 各凝集体の質量 M は, すす粒子の密度 ρ_p を 2.0 g/cm^3 [3-8, 3-9] と仮定して式 3-5 から求めた.

$$M = \frac{\pi d_p^3}{6} n_p \rho_p \quad (3-5)$$

すす凝集体の凝集特性を示すフラクタル次元は, 式 3-6 で表わされる [3-10, 3-11].

$$n_p = k_f \left(\frac{R_g}{d_p} \right)^{D_f} \quad (3-6)$$

ここで, D_f 及び k_f はそれぞれ, すす凝集体のフラクタル次元及びその形状係数である. 火炎中のすす凝集体では D_f 及び k_f が未知数となるため, 一つのすす粒子から両者を算出することができない. そのため, 式 3-6 の両辺に式 3-7 のように対数をとり, 式 3-2 及び式 3-4 で得られる n_p , R_g/d_p を代入し, 複数の凝集体から近似的に D_f 及び k_f を算出する.

$$\ln(n_p) = D_f \ln\left(\frac{R_g}{d_p}\right) + \ln(k_f) \quad (3-7)$$

3.3.2 すす粒子性状の解析方法

本項では、3.3.1「すす粒子性状解析理論」で述べた解析理論に基づいて、すす粒子のTEM画像から、すす投影面積比 A_r 、要素すす粒径 d_p 、凝集体旋回半径 R_g 、フラクタル次元 D_f を定量解析する方法について詳述する。

図3-5に解析のために二値化したTEM画像とその元画像を示す。TEMで見られるすす粒子は奥行き方向の厚みの差により濃淡が生じ、またグリッド背景にも模様を有するため、閾値等の簡単な処理では凝集体形状の抽出は困難である。そのため、本研究では、図3-4で示したように焦点の異なる2種類の画像を比較し、手動で図3-5(b)に示す二値化画像を作成している。図3-5(b)の二値化画像を用いて、式3-1に基づき白色ピクセル数を画像上全ピクセル数(2048×2048)で除算することにより、グリッド表面上すす粒子濃度の指標となるすす粒子投影面積比 A_r を算出した。

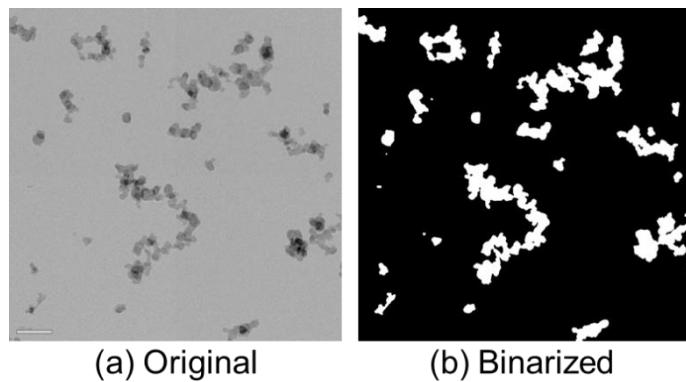


Figure 3-5 Examples of (a) original and (b) binarized images of soot particles for image post processing.

要素すす粒径 d_p 、凝集体旋回半径 R_g 、フラクタル次元 D_f の算出に必要な凝集体投影面積 A_a 及び凝集体構成要素すす粒子数 n_p は、米国サンディア国立研究所から提供していただいた、MATLABで作成された画像解析プログラム”SootFinder”を用いて[3-12]、図3-5の処理を施した画像を解析することで算出している。図3-6に画像解析プログラム”SootFinder”的スクリーンショット画像を示す。本プログラム上で、粒径計測の他に二値化画像の編集、nm/pixelの校正を行うことができる。

まず、要素すす粒径計測について説明する。要素すす粒径の計測は、凝集体内要素すす粒子の形状を認識することができ、同時に多くの要素すす粒子を観察できる、倍率20,000倍のTEM画像を用いて行った。要素すす粒子には様々な形状のものが存在し、複雑な3次元構造をしている凝集体内で、要素すす粒子の奥行き方向の重なりを汎用のソフトウェア等で検出することは容易ではない。2015年にはKookらよりCED法(Canny Edge Detection)及びCHT法(Circular Hough Transform)を利用した、自動粒径アルゴリズムが提案されているが[3-13]、手動計測をもとにした校正が必要なこと、画像のコントラストや解像度により算出される結果に影響が出ることが課題となつて

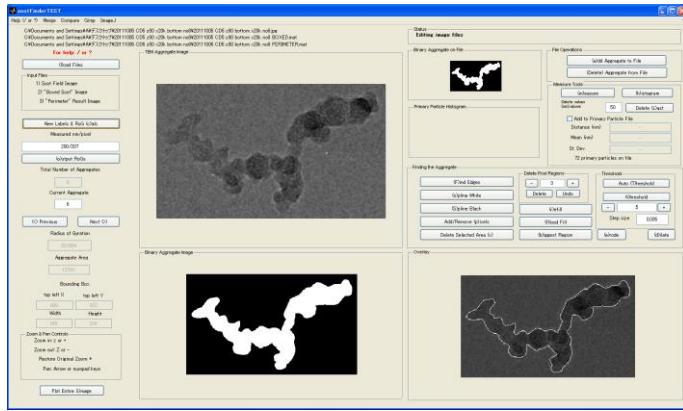


Figure 3-6 Screen shot of MATLAB based analysis software named “SootFinder” [3-12].

る。本研究では、現状で最も精度が高いと考えられる手動計測で要素すす粒径を算出することとしている。図 3-7 に”SootFinder”上で行われる粒径計測の例を示す。本研究では、単独で存在する要素すす粒子とすす凝集体を構成する要素すす粒子の両方において、形状を明確に認識できる粒子についてのみ計測を行い、形状が円形でない粒子が多いためそれぞれの粒子について 2 軸方向に計測を行った。なお、本計測では解析にかける画像の前処理や膨大な量の粒子の計測をほとんど手作業で行っているため、複数人の解析者で分担して行っている。特に粒径計測は解析者各自が粒子形状を判断しなければならないため、解析者間での計測結果が異なることが懸念されている。3.4.3「解析者個人差の影響」で、解析者間個人差が粒径計測結果に与える影響を定量的に議論している。

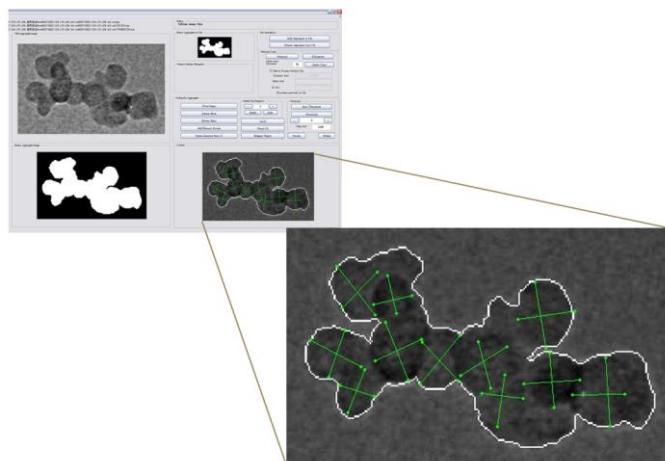


Figure 3-7 Screen shot of d_p measurements.

インジェクタノズル先端から 60 mm の位置で火炎内から直接すす粒子を捕集した TEM グリッドを、グリッド上の異なる 5ヶ所で撮影し、それらの撮影画像を合計 25 枚解析して得られた要素すす粒径ヒストグラムを図 3-8 に示す。横軸に要素すす粒径、縦軸に計測回数を示している。全計測回数は 3,594 回となっている。要素すす粒径は 10 nm から 30 nm にかけて多く分布しており、正規分布の様なヒストグラム形状となるこ

とが示された。算術平均要素すす粒径はおよそ 20 nm となった。この要素すす粒径の値は、供試燃料として軽油を用いた場合の実エンジン排気中すす粒子の TEM による計測値[3-14, 3-15, 3-16]に比べてやや小さいが、エンジンの運転条件によっては近い値となる報告例も見受けられる[3-17]。

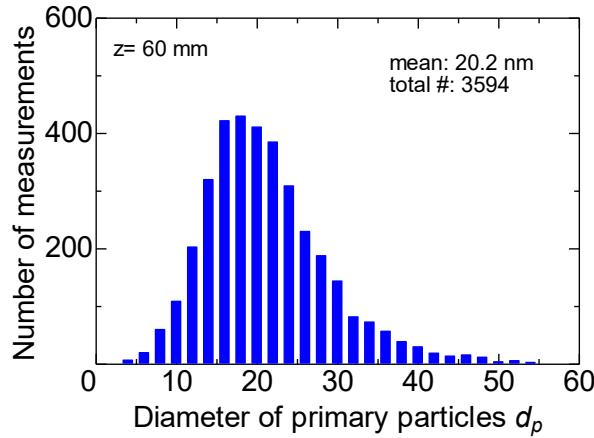


Figure 3-8 Diameter histogram of primary particles directly sampled in diesel spray flame at 60 mm from the injector nozzle.

ここで示した要素すす粒径ヒストグラムには、前述したように単独で存在する要素すす粒子と凝集体を形成する要素すす粒子の両方が含まれている。凝集体が大きくなるほど、要素すす粒子の重なりが増加し、複雑な構造となるため、判別の容易な比較的小さい凝集体内の要素すす粒子に計測数の重みがつくことが懸念される。そこで、凝集体旋回半径と凝集体毎の平均要素すす粒径の関係を調査した。結果を図 3-9 に示す。横軸に凝集体旋回半径、縦軸に各凝集体の平均要素すす粒径を示す。赤い波線は全凝集体の平均要素すす粒径を表しており、上で述べた通りおよそ 20 nm である。凝集体が大きくなるに従い、要素すす粒径の計測数が増えるため、凝集体毎の平均粒径のばらつきは小さくなるが、凝集体の大きさと凝集体毎の平均粒径との間に明らかな系統的な傾向の違い

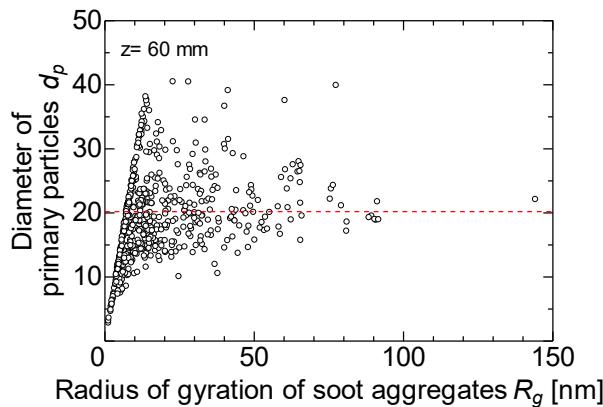


Figure 3-9 Distribution of primary particle mean diameter within each aggregate over gyration radius of the aggregates.

は見られない。すなわち、判別及び計測が容易な要素すす粒子に重みがつくことで、粒径分布や平均粒径は影響を受けていないと判断できる。

続いて凝集体旋回半径の解析について説明する。凝集体旋回半径は、凝集体形状の判別が容易で、かつ、統計的に十分な粒子を捉えることができる、倍率6,000倍のTEM画像を用いて解析を行った。TEM画像を図3-4に示すように二値化し、凝集体投影形状から式3-4より凝集体旋回半径を算出した。インジェクタノズル先端から60mmの位置で捕集したすす粒子について解析を行って得た、すす凝集体旋回半径ヒストグラムを図3-10に示す。解析した凝集体の総数は1,098個である。このデータ数の中には、前節と同様に単独で存在する要素すす粒子も全て凝集体として含まれている。算術平均すす凝集体旋回半径はおよそ22nmである。またこの値は、運転条件、捕集方法等多くの影響因子が含まれ直接比較は困難ではあるが、過去に報告されている軽油を燃料とするエンジン排気中すす凝集体のTEMを用いた計測値(50–130nm)[3-14, 3-15, 3-16, 3-17]を大きく下回っている。単独で存在する要素すす粒子や数個の要素すす粒子から構成され

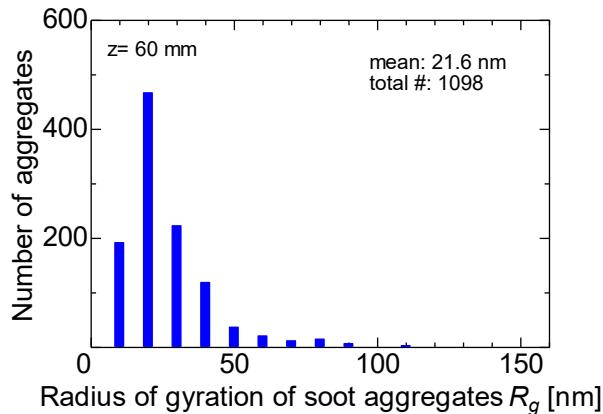


Figure 3-10 Histogram of gyration radius of soot aggregates directly sampled in diesel spray flame at 60 mm from the injector nozzle.

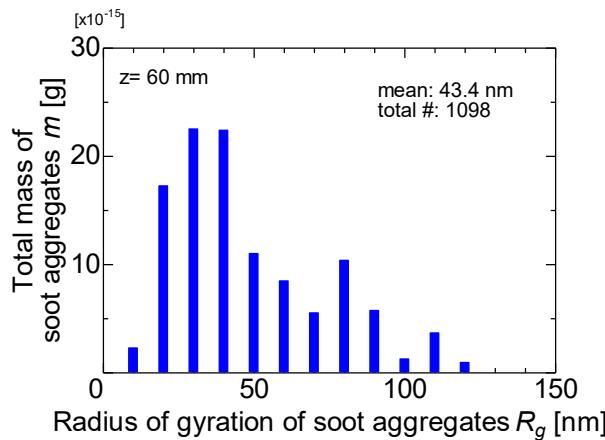


Figure 3-11 Mass distribution of soot aggregates directly sampled in diesel spray flame at 60 mm from the injector nozzle.

る小さな凝集体もデータに含まれており、またそれらが個数として大きな割合を占めていることが、算術平均値を小さくしていると考えられる。また、本研究で示している要素すす粒子の大きさは“直径”であり、凝集体の大きさを“半径”で示していることにも注意が必要である。

上述した個数として大きな割合を占めている独立した要素すす粒子や小さな凝集体は、体積や質量としては個数に比べて相対的に大きな割合を示さない。例えば旋回半径が 100 nm を超える大きな凝集体は、数十から数百個の要素すす粒子から形成されるため、1 粒でも質量としては大きな割合を示す。そこで、図 3-10 に示した旋回半径の凝集体個数分布を質量分布に換算したものを図 3-11 に示す。この質量分布は平均要素すす粒径、各凝集体を構成する要素すす粒子数、及びすす粒子の密度[3-8, 3-9]を用いて式 3-5 から算出した。旋回半径の質量分布は図 3-10 に示した個数分布とは大きく異なる傾向を示している。凝集体が大きいほど凝集体の質量も大きくなり、質量に重みの付いた分布を示している。ここで、質量重み付け平均旋回半径は、各凝集体の旋回半径 R_{gi} 及び質量 M_i から、式 3-8 により算出する。

$$R_{g-mass} = \frac{\sum R_{gi} \times M_i}{\sum M_i} \quad (3-8)$$

$z=60$ mm の位置で得られた質量重み付け平均旋回半径はおよそ 43 nm であり、上述の個数換算算術平均値に比べて大きな値となっているが、依然として前述した過去に報告されている排気中のすす凝集体の値を下回っている[3-14, 3-15, 3-16, 3-17]。

最後に、すす粒子の凝集特性の指標となるフラクタル次元について説明する。フラクタル次元の算出には、要素すす粒径 d_p 、凝集体旋回半径 R_g 、凝集体内要素すす粒子数 n_p が必要となるので、ここではまず倍率 20,000 倍の TEM 画像を用いて解析を行う。フラクタル次元算出に用いる TEM 画像の倍率の選定については後述する。フラクタル次元

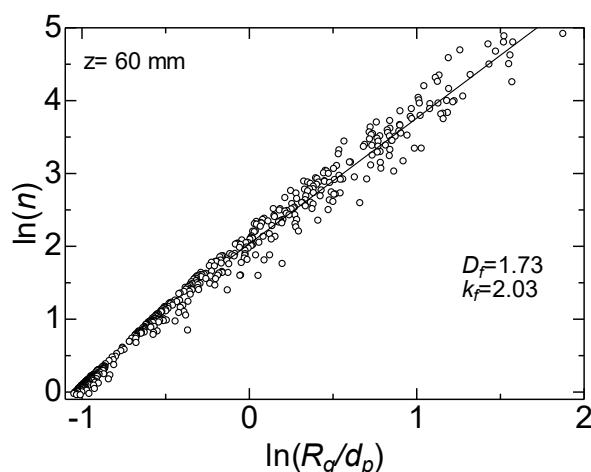


Figure 3-12 Logarithmic plots of R_g/d_p for soot in diesel spray flame. Each open circle represents a measured soot aggregate. The slope of the linear regression lines represents the fractal dimension D_f .

を算出するために作成した, $z=60$ mm の位置における凝集体旋回半径対要素すす粒径比 R_g/d_p と凝集体内要素すす粒子数 n_p の対数表示グラフを図 3-12 に示す. 倍率 20,000 倍の画像から凝集体毎に $\ln(R_g/d_p)$ 及び $\ln(n_p)$ を算出し, 凝集体毎にプロットされている. すべてのプロットから近似直線を取得し, 式 3-7 よりその傾き及び切片からフラクタル次元 D_f と形状係数 k_f を算出する. ただし, 要素すす粒子単独で存在するモノマー及び 2 粒のダイマーは, 凝集パターンが一通りしかなく解析に含めるのは不適切であるため, 近似直線の算出は $n_p > 3$ の凝集体を対象としている. グラフより, 得られた D_f 及び k_f はそれぞれ 1.73 及び 2.03 であった. すす凝集体は 3 次元構造であるため, フラクタル次元は最大で 3 までの値をとり得るが, ここで得られた 1.73 という値は比較的低く, ディーゼル噴霧火炎内のすす凝集過程が拡散律速であることを示唆している[3-10]. 拡散律速凝集過程では, 粒子同士が衝突した場合, 高い確率で付着・凝集するため, 形成される凝集体は鎖状構造となることが知られている[3-7,3-18]. 条件の大きく異なる大気圧下でのバーナー拡散火炎で生成されたすす粒子でも同程度の値が得られていることから[3-19], 拡散燃焼という共通の燃焼形態の下ではすす粒子は同様の凝集過程を経るものと推察される.

続いて, フラクタル次元算出に使用する TEM 画像の撮影倍率について議論する. 図 3-9 に示すように要素すす粒径は凝集体毎に大きく異なるため, 凝集体毎に平均要素すす粒径を取得できる倍率 20,000 倍の TEM 画像が適しているが, 視野範囲が限られるため, 解析にかけられる凝集体数が少ない. 一方で倍率 6,000 倍の画像を用いた場合, 画像の解像度が低く, 凝集体毎の平均要素すす粒径は得られないものの, 解析にかける凝集体数が増すため, 信頼性が向上するというトレードオフの関係にある. そこで, 凝集体毎に要素すす粒径を与えることがどの程度有用であるかを試算し, 使用する撮影倍率を検討する. 倍率 6,000 倍の画像を使用する際は, 凝集体毎の要素すす粒径を取得できないため, 倍率 20,000 倍の画像で取得した, グリッド上の観察位置毎の平均要素す

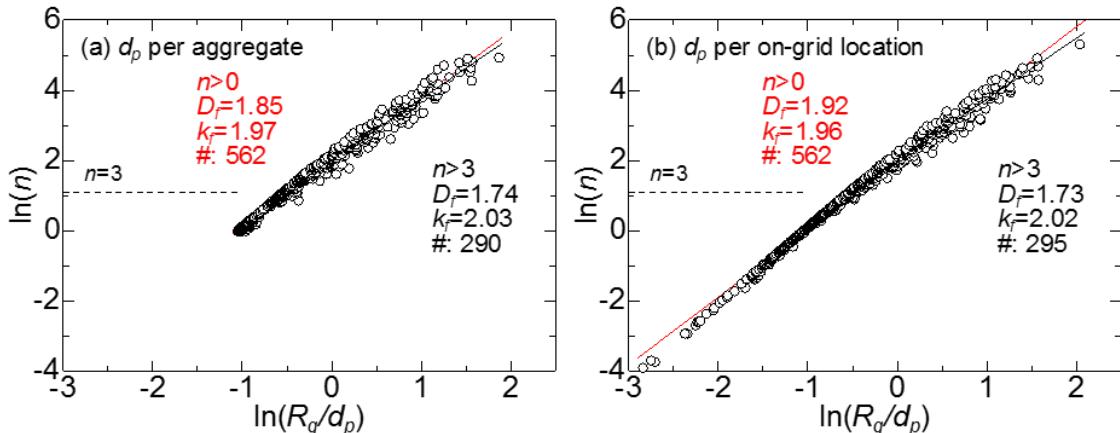


Figure 3-13 Logarithmic plots of R_g/d_p for soot in diesel spray flame at $z=60$ mm calculated using (a) averaged d_p per aggregate and (b) averaged d_p per on-grid location [3-20].

粒径をすべての凝集体に適用することとなる。ここでは、解析過程に与える影響を調査するため、同一の倍率 20,000 倍の TEM 画像 25 枚において、従来の倍率 20,000 倍の手法と、6,000 倍の手法の両方を適用して得た解析結果を比較した。つまり、同一の TEM 画像に対し、凝集体毎に算出した d_p を用いた場合と全凝集体について共通の d_p を用いた場合のフラクタル次元算出結果を比較した。図 3-13(a), (b) にそれぞれ、凝集体毎の d_p と共通の d_p を用いた場合の結果を示す。グラフのプロット 1 つが凝集体 1 個のデータに対応している。フラクタル次元算出のための近似直線を、モノマー及びダイマーを含めて解析したものと赤線で、含めないで解析したものと黒線で示す。それぞれの場合においての解析にかけられた凝集体サンプル数を凡例の一番下に示す。同一の画像を計測しているので、(a), (b) ともにプロット数は等しいが、共通の d_p で解析している図 3-13(b) のプロットは(a) と比べ $\ln(R_g/d_p)$ が低い方に広がって分布していることがわかる。グラフ左下部分のプロットは単独で存在するモノマーや構成要素すす粒子数の少ない小さな凝集体を表しており、これらに対し、実際よりも大きな要素すす粒径を用いて算出したためにこのような差が生じたと考えられる。しかしながら、構成粒子数の多い右上部分では(a) と(b) の間に大きな差は見られない。また、フラクタル次元の値については構成要素すす粒子数の閾値がない場合、凝集体毎の d_p で 1.85、共通の d_p で 1.95 と大きく異なったが、閾値を $n>3$ にした場合、それぞれ 1.74 及び 1.73 という近い値となった。なお、図中の黒い破線は構成粒子数 $n=3$ を示しており、閾値 $n>3$ の場合、破線よりも上に存在する凝集体についてのみ解析を行っている。

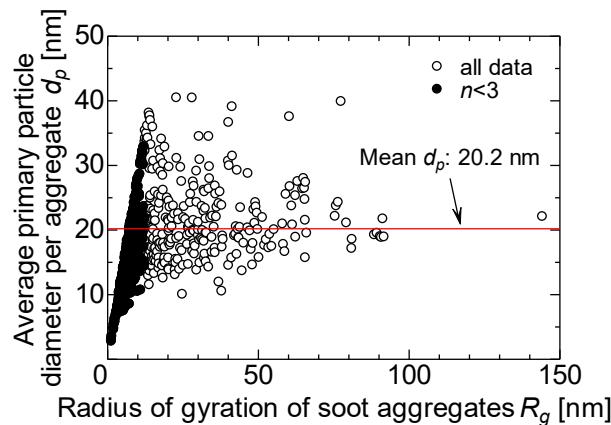


Figure 3-14 Plots of averaged primary particle diameter per aggregate in diesel spray flame at $z=60$ mm [3-20].

図 3-14 に解析にかけられた凝集体とその平均要素すす粒径をプロットしたものを示す。図 3-9 で示したものと同一のものであるが、本グラフでは $n=3$ 以下の凝集体を黒丸で示している。図 3-9 で述べたように凝集体毎の要素すす粒径の平均値は凝集体が大きくなるほど計測回数が増えるため、全体の平均値に収束していく。そのため、図 3-13 のグラフ右上部分の大きな凝集体に関しては、(a), (b) いずれの場合においても、近い分布となっていると推察される。また、閾値を設けることでフラクタル次元の値が近くなつ

たのは、図3-14の黒丸で示す、平均値とはかけ離れた要素すす粒径を持つ小さな凝集体を解析から外したためだと考えられる。従って、閾値を設け、モノマーやダイマーを解析から外すことで、懸念していた共通の d_p を用いることによる解析結果の信頼性の低下は抑えることができ、倍率6,000倍の画像から算出した凝集体旋回半径に20,000倍で計測した平均要素すす粒径を組み合わせることで最も信頼性の高いデータを得られることが示唆された。

図3-15に撮影倍率6,000倍と20,000倍のTEM画像を組み合わせた解析結果を示す。6,000倍のTEM画像を用いたことで、凝集体サンプル数は774個となり、20,000倍のときの倍以上に増えている。閾値 $n=3$ 付近からグラフ右上までおおむね均等にプロットが分布しており、大きな凝集体サンプルが不足する撮影倍率20,000倍の場合よりも信頼性の高いデータと言える。算出されたフラクタル次元の値は1.81となり、上述の倍率20,000倍のTEM画像から算出したものとも近い値となっている。

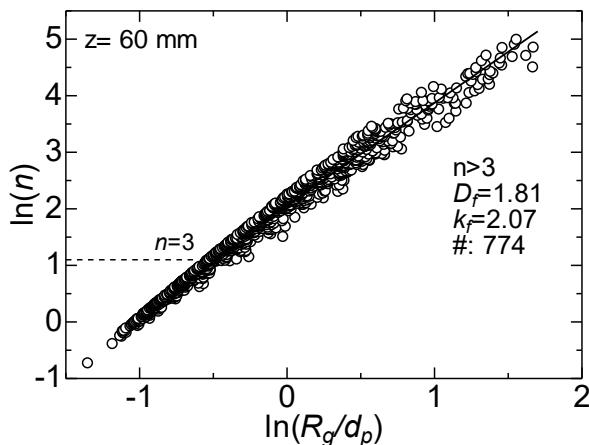


Figure 3-15 Logarithmic plots of R_g/d_p for soot in diesel spray flame at $z=60$ mm calculated combining averaged d_p per on-grid location from x20,000 TEM images with R_g from x6,000 TEM images.

以上より、本項では投影面積比 A_r 、要素すす粒径 d_p 、凝集体旋回半径 R_g 、フラクタル次元 D_f の算出方法について説明・検討を行った。ディーゼル噴霧火炎すす粒子濃度の指標となるすす粒子投影面積比は、より多くのすす凝集体を撮影できる倍率6,000倍のTEM画像を手動で二値化することで算出する。要素すす粒径の算出については、より解像度の高い倍率20,000倍のTEM画像から解析者が判別できるもののみを手動で計測することとした。凝集体旋回半径は投影面積比の算出に用いたものと同一の画像を使用し、その質量分析を算出することとした。フラクタル次元は、よりサンプル数を確保するため、倍率6,000倍のTEM画像から得られる凝集体旋回半径及び倍率20,000倍の画像から得られる平均要素すす粒径を組み合わせて算出することとした。ここで説明した解析方法をもとに、次節以降で観察・解析過程で生じ得る不確かさを検討すると共に、ディーゼル噴霧火炎内すす粒子性状について議論する。

3.4 電子顕微鏡観察及び解析方法の検討

3.4.1 グリッド上の異なる位置におけるすす粒子性状のばらつき

前述した通り、火炎幅 10~30 mm 程度、到達距離 120 mm 程度のディーゼル噴霧火炎に対し、直径 3 mm の TEM グリッドは十分に小さいと言えるものではなく、噴霧火炎の進行方向や半径方向、また TEM グリッド保持部の形状により、グリッド上の位置毎ですす粒子の捕集量やその性状に偏りが生じる可能性がある。本項では、図 3-2 に示すようにグリッド上の異なる 5ヶ所で観察・解析を行い、観察位置によってすす粒子性状に系統的なばらつきを生じるかを定量的に検討する。

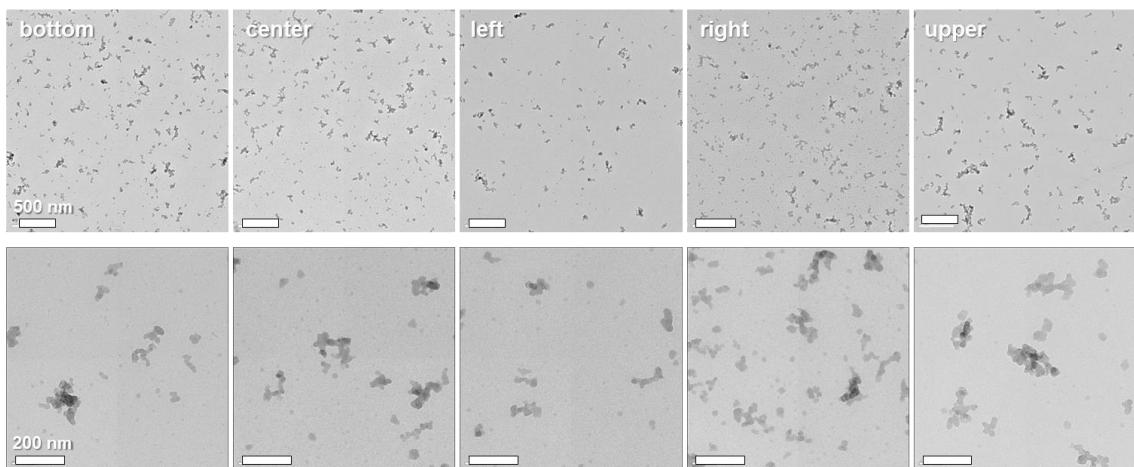


Figure 3-16 Example TEM images of soot particles at different on-grid locations at magnifications of x6,000 (top) and x20,000 (bottom).

本解析には、3.3.2「すす粒子性状の解析方法」で示したものと同一の、噴孔から 60mm の位置で捕集したグリッドサンプルを用いた。図 3-16 にグリッド上の各観察位置におけるすす粒子の TEM 画像を撮影倍率別で示す。上段の倍率 6,000 倍の TEM 画像から、すす濃度はグリッド上の位置によって大きく異なることがわかる。また、観察位置”upper”は他の位置に比べ大きい凝集体が多く、”left”については小さい凝集体が多い。

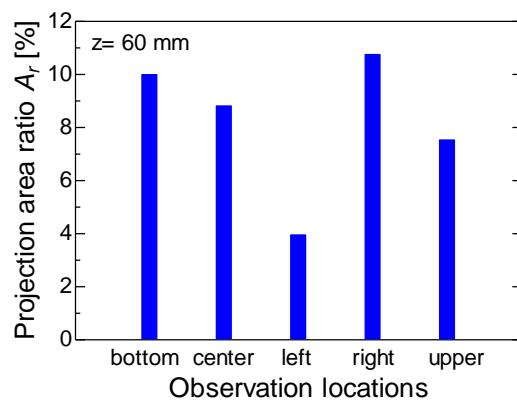


Figure 3-17 Projection area ratio of soot particles at different on-grid locations directly sampled at 60 mm from the injector nozzle tip [3-20].

等の定性的な差が見受けられる。倍率20,000倍のTEM画像からもすす濃度の差は見られるが、凝集体を構成する要素すす粒子の大きさは、見た目の印象からは大きな差は見られない。

図3-16の6,000倍のTEM画像から算出した投影面積比を図3-17に示す。解析には各位置につき1枚のTEM画像を用いた。TEM画像から受けた印象通り、観察位置によって濃度に大きな差が生じていることが示された。最も濃度の高い”right”と最も低い”left”ではその値に倍以上の差が生じており、全体の平均値からの差としても±40%程度のばらつきを有することが示唆された。

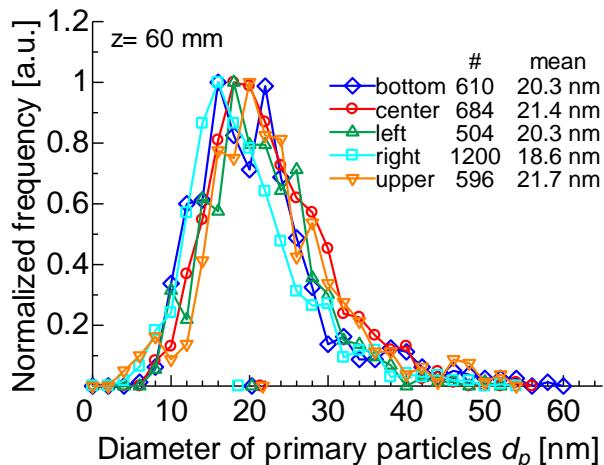


Figure 3-18 Normalized histogram of primary particle diameter for each on-grid location [3-20].

次に、観察位置毎の要素すす粒径ヒストグラムを正規化したものを図3-18に示す。ここでは観察位置毎に倍率20,000倍のTEM画像を5枚ずつ、計25枚の画像を解析した。計測回数は観察位置”bottom”から順に610, 684, 504, 1,200, 596回であった。計測回数が少ないため、図3-8に示すほどヒストグラム形状は滑らかではないが、どの位置もピークは20 nm付近であり、ヒストグラム形状そのものも互いにおおむね近いものとなっている。平均値は観察位置”bottom”から順に20.3 nm, 21.4 nm, 20.3 nm, 18.6 nm, 21.7 nmであり、±7%程度のばらつきとなった。

同様に、投影面積比を算出したものと同一の、倍率6,000倍のTEM画像を用いて解析した凝集体旋回半径の質量分布を図3-19に示す。解析にかけられた凝集体数は観察位置”bottom”から順に279, 243, 119, 324, 133個であった。凝集体サンプル数が少ないため、要素すす粒径ヒストグラムよりもさらに分布形状が乱れているが、おおむねどの分布も30 nmから40 nmの間にピークを有している。平均値は観察位置”bottom”から順に43.3 nm, 42.7 nm, 39.5 nm, 39.0 nm, 51.6 nmであり、±14%程度と比較的大きなばらつきとなった。

また、ここで投影面積比、要素すす粒径、凝集体旋回半径の間には2.3.3「単発ディーゼル噴霧火炎の再現性」図2-14に見られたような相関が見られなかった。このことか

ら、火炎中の分布はグリッド上の局所的な性状の差に影響を与えるものでないと推察される。

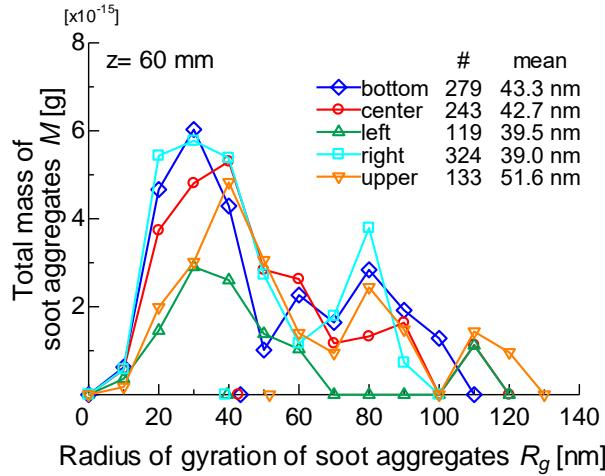


Figure 3-19 Mass distribution of soot aggregates for each on-grid location [3-20].

この位置毎の差が規則性のない単なるばらつきによるものなのか、または、グリッドの噴霧に対する設置向きや火炎内位置等による系統的な傾向を持った依存性によるもののかを調べるために、最も観察位置毎の差が大きかった投影面積比について、噴霧火炎中の異なる位置 6ヶ所で同様の解析を行い比較した。その結果を図 3-20 に示す。それぞれのプロットは各火炎内位置におけるグリッドサンプルの観察位置毎の解析結果を表している。このグラフから火炎中のどの位置においてもグリッド上の観察位置の間で濃度に大きな差を生じているが、その濃度差に系統的な傾向は見られない。従って、観察位置毎のすす濃度の差は、噴霧火炎内すす粒子の空間的及び時間的に不均一な濃度斑等による、不規則なばらつきにより生じていると考えられる。

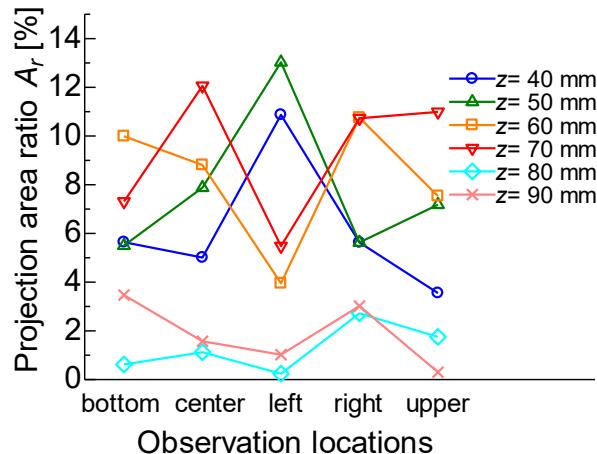


Figure 3-20 Projection area ratio of soot particles at different on-grid locations directly sampled at 40 to 90 mm from the injector nozzle [3-20].

以上の結果からグリッド上の位置によってすす粒子の濃度は大きな差を生じた。また、要素すす粒子及び凝集体の大きさについては濃度ほどではないものの比較的大きな差を生じた。この観察位置による性状の差は、エンジン筒内から捕集されたすす粒子についても確認されている[3-3]。しかしながら、これらの観察位置によるすす粒子性状の差には系統的な傾向はなく、噴霧火炎内の時空間的に不均一な性状のばらつきによるものであると考えられる。このことから、捕集行程等により系統的な性状の差が生じないことが示されたが、同時に、限られたグリッド上の位置でかつ、少量の粒子数のみからすす粒子性状を解析することで、ばらつきにより偏った解析結果が算出される可能性が高くなることが示された。ディーゼル噴霧火炎内すす粒子性状の差を議論する場合、これらのばらつきにより生じる不確かさを抑えるため、グリッド上の複数の位置で十分な粒子数を解析する必要がある。3.4.2「必要粒子数の算出」で、粒子性状の定量値を収束させるのに必要な粒子数について検討する。

3.4.2 必要粒子数の算出

これまでの解析結果でも見られているように、要素すす粒子には 10 nm から 40 nm に達するものまであり、またそれらが複数連なり、十数 nm から数百 nm に及ぶ凝集体を形成している。このように多分散粒子がグリッド上の位置毎にばらつきを有しながら無数に存在している中から、その代表値を抽出するのにどの程度のサンプル粒子数が必要となるのかを本項で検討する。ここでは要素すす粒径及び凝集体旋回半径を対象とし、その平均値がどの程度のサンプル数で収束するのかで必要な粒子数を判断した。図 3-21 に要素すす粒径の結果を示す。解析には 3.4.1 で用いたものと同一のデータを使用しており、各観察位置につき 5 枚、合計 25 枚の TEM 画像を解析している。横軸に計測回数をとっており、この計測回数 “n” 番目までの算術平均値を縦軸にとっている。つまり、各位置における終端平均値が、3.4.1 に示したそれぞれの平均値である 20.3 nm, 21.4 nm,

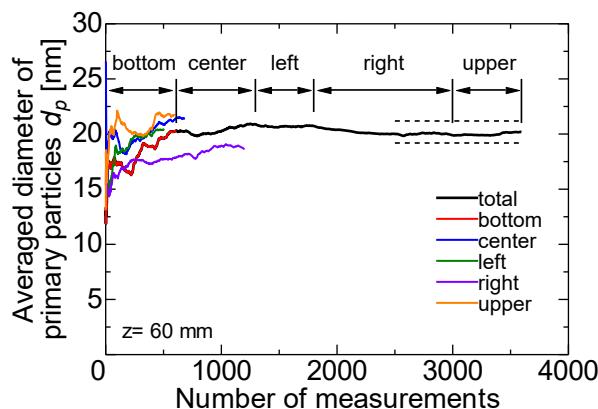


Figure 3-21 Averaged primary particle diameter variation with sample number. The legend “total” represents the sequence of data sets from 5 observation locations as indicated above. The broken lines show ± 1 nm range from the terminal value [3-20].

20.3 nm, 18.6 nm, 21.7 nm に対応している。また、黒の実線で描かれた”total”は全ての観察位置の結果を、”bottom”, ”center”, ”left”, ”right”, ”upper”の順に合わせたものであり、その終端平均値はグリッド1枚分の平均値 20.2 nm に対応している。この”total”的終端平均値から ± 1 nm の範囲を黒の破線で示す。この図から計測回数 500 回を過ぎたところで、それまで比較的大きな変動を示していた平均値が緩やかになっていることが確認された。特に”total”を見ると、各位置の粒径の差を反映し、緩やかに平均値は変動するが計測回数が 2,500 回を超えたあたりから終端平均値の ± 1 nm の範囲に収束することが示された。

同様の解析を凝集体旋回半径についても行った。その結果を図 3-22 に示す。こちらも同様に 3.4.1 で用いたものと同一の、倍率 6,000 倍の TEM 画像 5 枚を解析に使用している。横軸に凝集体解析個数、縦軸に算術平均凝集体旋回半径をとっている。なお、ここで示している平均値は個数平均であり、3.4.1 で示している質量重み付旋回半径とは一致しない。凝集体旋回半径についても要素すす粒径と同様に、計測回数が増えるのに応じて平均値が収束していく傾向が見られる。黒の破線で示しているのが終端平均値から ± 2 nm の範囲である。この図から凝集体旋回半径に関しては、サンプル数が 1,000 個を超えたあたりから終端平均値の ± 2 nm の範囲に収束することが示唆された。”total”的最後が僅かに上昇しているが、これは観察位置”upper”が他に比べ極端に大きな値をとったためだと考えられる。

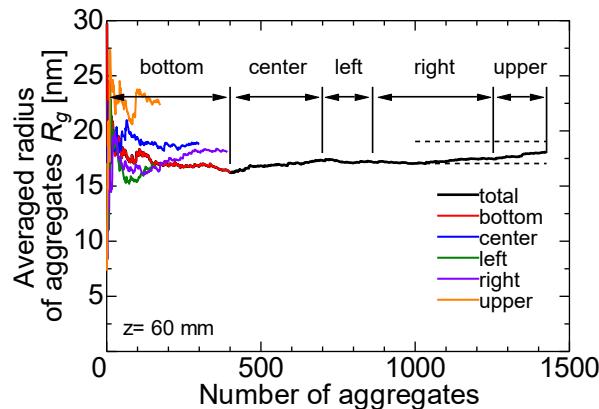


Figure 3-22 Averaged aggregate gyration radius variation with sample number. The legend “total” represents the sequence of data sets from 5 observation locations as indicated above. The broken lines show ± 2 nm range from the terminal value [3-20].

以上の結果から、要素すす粒子は計測回数 2,500 回以上、凝集体はサンプル数 1,000 個以上をグリッド上の異なる位置からとることで平均値にしてそれぞれ ± 1 nm 及び ± 2 nm の精度を持った計測を行えることが示された。

3.4.3 解析者個人差の影響

3.3.2「すす粒子性状の解析方法」で述べたように、すす粒子性状の解析には、汎用のソフトウェアでは困難な TEM 画像中からすす凝集体形状を抽出する行程と凝集体内の要素すす粒子径を計測する行程を手動で行っている。3.4.2「必要粒子数の算出」で示された通り、数千粒ものすす粒子を一人の解析者で担当するのは現実的ではなく、本研究では、複数の解析者により分担して手動処理・計測を行っている。本項では、異なる解析者間で生じ得る個人差が解析結果に与える影響を検討する。

上述の手動行程により最も影響を受ける要素すす粒径及び凝集体旋回半径を対象とし、同一の、倍率 20,000 倍の TEM 画像 5 枚を、解析経験者 4 名、未経験者 5 名、合計 9 名の解析者により解析し、その結果を比較した。ここで解析経験者とは本研究室においてこの TEM 画像解析を 1 年以上経験している者を指す。まず、要素すす粒径計測結果について述べる。図 3-23 に異なる解析者による粒径計測画像の一例を示す。上段が解析経験者、下段が未経験者となっている。緑色の線 1 本が計測一回分に相当する。上段の画像から、解析経験者は互いに同一の要素すす粒子を同程度の大きさで計測していることがわかる。一方で、解析未経験者は他の解析者とは異なる要素すす粒子を多く選定しており、また、同一の粒子においても異なる大きさで計測していることが示された。

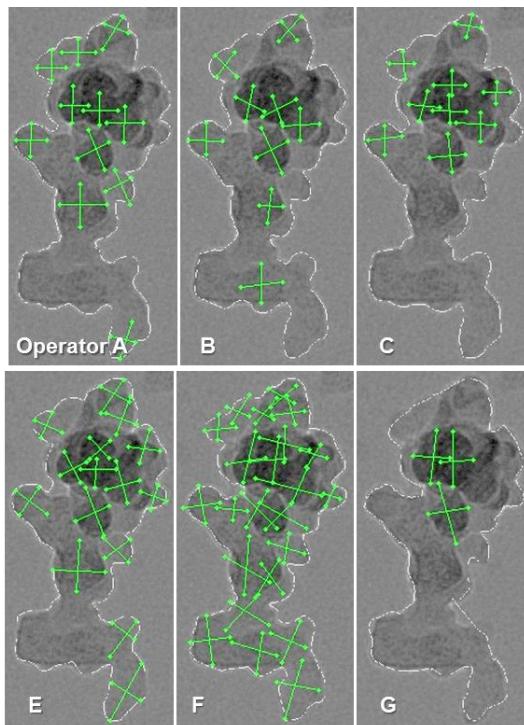


Figure 3-23 Example images of d_p measurements of experienced (top) and inexperienced (bottom) operators [3-20].

次に、粒径計測結果から算出した、正規化されたヒストグラムを図 3-24 に示す。解析経験者の計測回数は 400 回前後であり、未経験者の 300 回前後と比べ、やや多い。本

研究では判別できる粒子にのみ計測を行っているが、粒子を判別する能力によりこのような差が出ていると考えられる。未経験の解析者Fは計測回数が918回と多く、平均値も経験者のもの近い値となっているが、図3-23に見られるように凝集体内を隙間なく計測することにより、判別が困難な領域まで粒子として計測してしまい、ヒストグラム

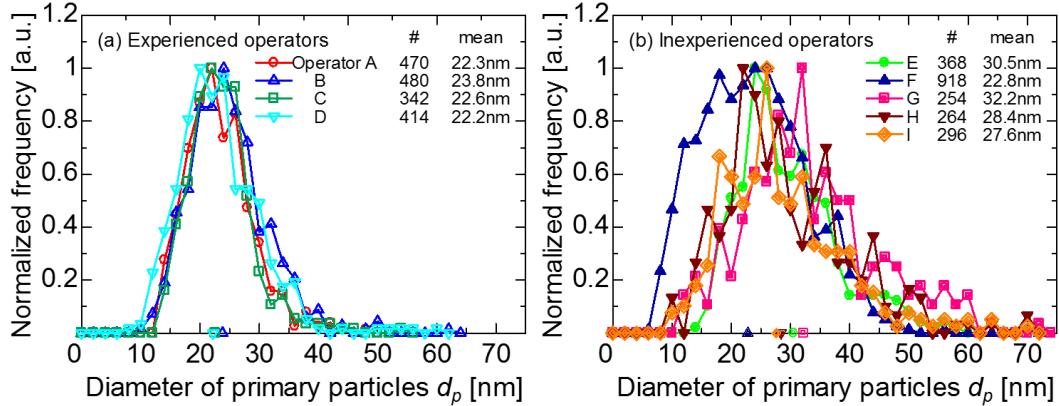


Figure 3-24 Normalized histogram of primary particle diameter for (a) experienced and (b) inexperienced operators [3-20].

形状が大きく異なる結果となっている。また、図3-24(a)から、経験者のヒストグラムは正規分布のように滑らかであり、解析者間で似た形状を示している。また平均値に関しても解析者Aから順に22.3 nm, 23.8 nm, 22.6 nm, 22.2 nmと非常に近い値となっており、±3.5%程度の差に収まっている。一方、未経験者のヒストグラムには計測回数が少ないことによる形状の乱れが見られ、互いに近い形状をしているとは言えない。平均値に関しては解析者Eから順に30.5 nm, 22.8 nm, 32.2 nm, 28.4 nm, 27.6 nmとなっており、±17%程度の大きな差を生じている。このことから、複雑な3次元構造を持つすす凝集体内から要素すす粒子を判別することは容易ではないが、一定の解析経験を積み、粒子同士の重なりを考慮すること、判別できる粒子のみを計測することで同様の基準で粒径計測が可能となることが示された。

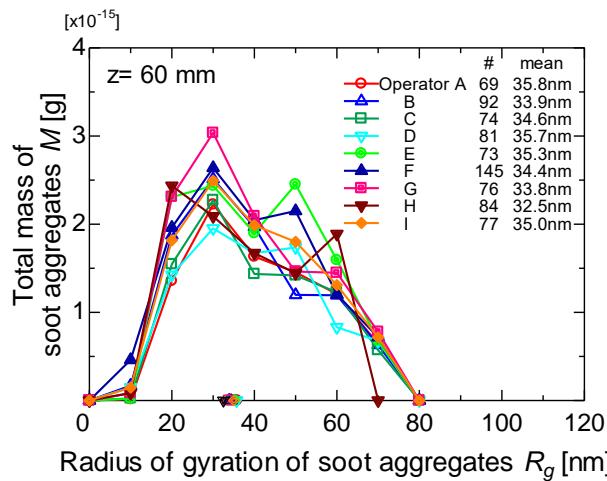


Figure 3-25 Mass distribution of soot aggregates for 9 different operators [3-20].

次に凝集体旋回半径の解析結果について述べる。図3-25に異なる解析者により算出された凝集対旋回半径の質量分布を示す。図3-25には解析者9名全員分のデータが示されている。この図から、要素すす粒径とは対照的に、解析者間、また、解析経験の有無によらず、近い凝集体旋回半径質量分布が算出されることが示された。平均値は32.5 nmから35.8 nmの間に収まっており、±5%程度の差となっている。このことは、解析者全員が同一のTEM画像から同一の凝集体を選定し、解析にかけていることを意味している。すなわち、TEM画像中から凝集体を選定することは比較的容易であることがわかった。

以上の結果から、要素すす粒径計測はある一定の解析経験を積むことで、解析者間で同様の基準で計測が可能となり、個人差の影響を抑えられることが示された。また、凝集体旋回半径については特別な解析経験を積むことなく、比較的容易に解析者間で同様の基準により算出できることが示された。

3.5 本章のまとめ

ディーゼル噴霧火炎中から捕集されたすす粒子の性状を TEM 観察・解析によって、定量的に評価する方法を提案し、その行程において生じる不確かさを検討した。以下に得られた結論を示す。

1. 10 nm 程度の小粒子から数百 nm の大きな粒子までが混在する火炎中の粒子において、凝集体構造とその内部の要素すす粒子構造を同時に把握するためには、異なる 2 つの撮影倍率(6,000 倍及び 20,000 倍)ですす粒子の電子顕微鏡画像を撮影するのが有効であることが確認された。捕集された粒子性状をグリッド上の複数の観察位置で比較したところ、投影面積比、要素すす粒径、凝集体旋回半径に有意な差があることが確認された。これらの差は、時空間的に不均一な火炎構造により生じているものと考えられ、グリッド上の位置による規則性はないものの、一点のみのすす粒子性状を解析し、代表値とすることは大きな誤差を生じさせる要因となることを示唆している。また、このようにグリッド上に不均一に分布する粒子においては、要素すす粒子では 2,500 回以上、凝集体では 1,000 個以上のサンプルについて解析を行うことで、ばらつきを抑え、それぞれ ± 1 nm 及び ± 2 nm 程度の精度で算出が可能であることが示された。
2. すす粒子凝集体を構成する要素すす粒子は大小様々で形状も不明瞭なものが多々、複雑な 3 次元構造をしている凝集体の二次元画像から要素すす粒径を抽出するには人の目によって判断し、手動で計測するのが最善であるが、同時に解析者個人の判断に委ねられることで不確かさが生じる。解析経験の異なる 9 名の解析者で同一の粒子を計測したところ、1 年以上の解析経験により、計測誤差を $\pm 5\%$ 程度に抑え、解析者間で同様の基準での計測が可能となることが示された。

以上から、グリッド上の複数の観察位置ですす粒子の電子顕微鏡写真を取得し、一定の解析経験を持った解析者が、要素すす粒子では 2,500 回以上、凝集体では 1,000 個以上のサンプルについて解析を行うことで、電子顕微鏡観察及び解析を行う上で生じ得る不確かさを最小に抑えて火炎中のすす粒子性状を抽出することが可能となる。

参考文献

3-1 Yamaguchi, T., Kondo, K., Nishigai, H., Takano, S. and Aizawa, T., "Direct Sampling, TEM Analysis and Optical Measurement of Soot Particles at Different Axial Locations in a Transient Spray Flame," *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.5, No.1, pp.316-328, (2012).

3-2 Kondo, K., Yamaguchi, T., Nishigai, H., Takano, S. and Aizawa, T., "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Soot Directly Sampled at Different Axial Locations in Diesel Spray Flame," *SAE Technical Paper 2011-24-0068*, (2011).

3-3 Kook, S., Zhang, R., Szeto, K., Pickett, L. and Aizawa, T., "In-flame soot sampling and particle analysis in a diesel engine," *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.6, No.1, pp.80-97, (2013).

3-4 Ness, N., Stobbs, W.M. and Page, T.F., "A TEM Fresnel diffraction-based method for characterizing thin grain-boundary and interfacial film", *J. Philosophical Magazine A*, Vol.54, Issue 5, pp.679-702, (1986).

3-5 Medalia, A.I. and Heckman, "Morphology of aggregates –II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy", *Carbon*, Vol.7, Issue 5, pp.567-568, (1969).

3-6 Meakin, P., Donn, B. and Mulholland, G.W., "Collisions between point masses and fractal aggregates", *Langmuir*, Vol.5, pp.510-518, (1989).

3-7 Megaridis, C.M. and Dobbins, R.A., "Morphological Description of Flame-Generated Materials", *Combust. Sci. and Technol.*, Vol.71, pp.95-109, (1990).

3-8 Heywood, J.B., "Internal combustion engine fundamentals", *McGraw-Hill*, p.631, p.645 and p.646, (1988).

3-9 Bockhorn, H., "Soot formation in combustion –Mechanisms and models", *Springer-Verlag*, p.177 and p.427, (1994).

3-10 松下貢, "フラクタルの物理(I)-基礎編-", 4.5 回転半径法, pp.44-49, 裳華房, (2002).

3-11 Lee, K.O., Megaridis, C.M., Zelepouga, S., Saveliev, A.V., Kennedy, L.A., Charon, O. and Ammour, F., "Soot formation effects of oxygen concentration in the oxidizer stream of laminar coannular nonpremixed methane/air flames", *Combust. Flame*, Vol.121, pp.323-333, (2000).

3-12 Kook, S. and Pickett, L.M., "Soot volume fraction and morphology of conventional and surrogate jet fuel sprays at 1000-K and 6.7-MPa ambient conditions", *Proc. Combust. Inst.*, Vol.33, No.2, pp.2911-2918, (2011).

3-13 Kook, S., Zhang, R., Chan, Q.N., Aizawa T., Kondo, K., Pickett, L.M., Cenker, E., Gilles, B., Andersson, O., Pagels, J. and Nordin E.Z., "Automated detection of primary particles from transmission electron microscope (TEM) images of soot aggregates in diesel engine environments", *SAE Int. J. Engines*, Vol.9, No.1, (2016).

3-14 Lee, K.O., Cole, R., Sekar, R., Choi, M.Y., Kang, J.S., Bae, C.S. and Shin, H.D.,

“Morphological Investigation of the Microstructure, Dimensions and Fractal Geometry of Diesel Particulates”, *Proc. Combust. Inst.*, Vol.29, pp.647-653, (2002).

3-15 Lee, K.O., Zhu, J., Ciatti, S., Yozgatligil, A. and Choi, M.Y., “Sizes, Graphitic Structures and Fractal Geometry of Light-Duty Diesel Engine Particulates”, *SAE Technical Paper 2003-01-3169*, (2003).

3-16 Neer, A. and Koyle, U.O., “Effect of Operating Conditions on the Size, Morphology, and Concentration of Submicrometer Particulates Emitted from a Diesel Engine”, *Combust. and Flame*, Vol.146, pp.142-154, (2006).

3-17 Lee, K.O., Zhu, J. and Song, J., “Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Particulate Matter Morphology and NOx Emissions”, *Int. J. Engine Research*, Vol.9, No.2, pp.165-175, (2008).

3-18 Schaefer, D.W., “Fractal models and the structure of materials”, *MRS Bulletin*, Vol.13, No.2, pp.22-27, (1988).

3-19 Dobbins, R.A. and Megaridis, C.M., “Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling”, *Langmuir*, Vol.3, pp.254-259, (1987).

3-20 Kondo, K., Aizawa, T., Kook, S. and Pickett, L., "Uncertainty in Sampling and TEM Analysis of Soot Particles in Diesel Spray Flame," *SAE Technical Paper 2013-01-0908*, (2013).

第4章 火炎内すす粒子性状の調査

4.1 概要

本章では、第2章及び第3章までで検討してきた手法をディーゼル噴霧火炎に適用し、従来の方法で得られなかつた火炎中の定量的なすす粒子性状を取得し、筒内すす粒子生成・酸化過程の知見を深める。4.2「噴霧軸上の変化」では、定容燃焼器内で模擬した単発ディーゼル噴霧火炎の異なる噴霧軸上の位置からすす粒子を捕集、TEM観察・解析し、自由噴霧におけるすす粒子生成・酸化過程の基礎的な理解を構築する。4.3「噴霧火炎の壁面衝突が壁面付着すす粒子性状に与える影響」では、筒内現象の中でも特にすす粒子生成・酸化過程に影響を与える噴霧火炎の壁面衝突現象を、定容燃焼器内で模擬し、すす粒子性状を定量評価することでその影響を検討する。4.4「本手法の今後の発展性」では、本研究で確立した手法を応用し、筒内すす生成・酸化過程のさらなる現象理解のための取組として、時間分解サンプリング及びすす粒子の微細構造観察を試みる。また、本手法の実用性を示すために、TEM解析で得られる定量データから検証用データ算出を試みる。

記号

A_r	[K]	Projection area ratio of soot particles on TEM grid
A_s	[nm ²]	Particle surface area
C_a	[\cdot]	Self preserving size distribution factor
C_{min}	[#]	Minimum number of carbon atoms consisting particle nucleus
C_{s-coag}	[g/particle]	Production amount of carbon by coagulation per particle
C_{s-nuc_sur}	[g/particle]	Production amount of carbon by surface reaction per particle
$C_{s-particle}$	[g/particle]	Production amount of carbon per particle
C_s	[mol/cm ³]	Net production amount of carbon
c_{sca}	[m ²]	Scattering cross section of particle
D_{soot}	[nm]	Predicted soot particle diameter
D_f	[\cdot]	Fractal dimension of soot aggregates
d_p	[nm]	Primary particle diameter
f_v	[\cdot]	Soot volume fraction
G	[\cdot]	Spherical particle factor
I_{LI}	[\cdot]	Signal intensity of Laser Induced Incandescence
I_{LS}	[\cdot]	Signal intensity of Laser Scattering
k	[\cdot]	Wave number($=2\pi/\lambda$)
k_a	[1/s]	reaction rate of active site
k_b	[1/s]	reaction rate of inactive site
k_B	[J/K]	Boltzmann constant ($=1.38 \times 10^{-23}$ J/K)
k_f	[\cdot]	Prefactor of fractal dimension

k_{nuc}	[1/s]	reaction rate of nucleation
k_{sg}	[1/s]	reaction rate of surface growth
k_z	[1/s]	reaction rate
M	[g]	Mass of a soot aggregate
M_C	[g/mol]	Molar weight of carbon atom (=12 g/mol)
M_{OH}	[g/mol]	Molar weight of OH (=17 g/mol)
M_{sur}	[$\mu\text{g}/\text{aggregate}$]	Production rate of carbon by surface reaction per aggregate
ΔM_{agg}	[$\mu\text{g}/\text{aggregate}$]	Production rate of carbon per aggregate
$\Delta M_{sur-pri}$	[$\mu\text{g}/\text{primary}$]	Production rate of carbon by surface reaction per primary particle
m	[-]	Refractive index of soot particle
N	[-]	Relative number density of soot derived from LII/LS measurement
N_A	[#/mol]	Avogadro constant ($=6.02 \times 10^{23}$ #/mol)
N_{coag}	[#/cm ³]	number of aggregated soot particles by collision
N_{nuc}	[#/cm ³]	number of produced soot particles by nucleation
N_{soot}	[#/cm ³]	number density of soot particles
P_{C2H2}	[Pa]	Partial pressure of acetylene
P_{O2}	[Pa]	Partial pressure of oxygen
n_p	[-]	Number of primary particles per aggregate
R	[J/(K · mol)]	Gas constant ($=8.314$ J/(K · mol))
R_g	[nm]	Gyration radius of a soot aggregate
R_{g-mass}	[nm]	Mass weighted gyration radius of a soot aggregate
S_f	[nm]	Fringe separation
u_{flame}	[m/s]	Spray flame flow velocity
V	[nm ³]	Particle volume
v_{gl}	[%]	Error in soot morphology derived from on-grid location fluctuation
v_o	[%]	Error in soot morphology derived from operator difference
v_s	[%]	Error in soot morphology derived from shot-by-shot fluctuation
v_{total}	[%]	Error in soot morphology derived from error propagation
z	[mm]	Distance from injector nozzle tip
[A ₂ R ₅]	[mol/cm ³]	molar density of acenaphthylene
[OH]	[mol/cm ³]	molar density of OH
α	[-]	Overlap coefficient ($=1.09$)
α_a	[-]	Fraction of active site on particle surface
α_p	[-]	Particle factor

χ_{sg}	[-]	Active site density
γ_{OH}	[-]	probability of OH collision to particle surface
κ	[-]	sticking probability
λ	[-]	Laser wavelength
ρ_{soot}	[g/cm ³]	Density of soot particle (=1.8 g/cm ³)
ω_{nuc}	[mol/(cm ³ ·s)]	production rate of carbon by nucleation
ω_{sg}	[mol/(cm ³ ·s)]	production rate of carbon by surface growth
ω_{O2}	[mol/(cm ³ ·s)]	production rate of carbon by O ₂ surface oxidation
ω_{OH}	[mol/(cm ³ ·s)]	production rate of carbon by OH surface oxidation

4.2 噴霧軸上の変化

Kosaka らの提唱している光学計測に基づくディーゼル噴霧火炎のコンセプトモデル(図 4-1 参照[4-1])から、火炎内の位置によりすす粒子性状が大きく異なることが推察される。ディーゼル燃焼でのすす生成・酸化過程を理解し、エンジン筒外へ排出されるすす粒子性状を予測するためには、様々な点ですす粒子を捕集しその性状を解析する必要があるが、第 2 章で検討されたように、流れの乱れが強く、OH による急激な酸化が見込まれる火炎周辺部では、すす粒子の捕集は容易ではなく、ロバストな評価を行うことは難しい。本項では、すす粒子の捕集を比較的安定して行える噴霧火炎中心部を対象とし、上流域から下流域にかけて多点捕集及びすす粒子性状の定量解析を行うことで、すす生成・酸化過程の理解を深める。具体的には、火炎中のすす粒子がどのような形態で存在し、その表面成長・酸化、凝集過程がどのように推移するのかを定量的に捉えることを目的とする。

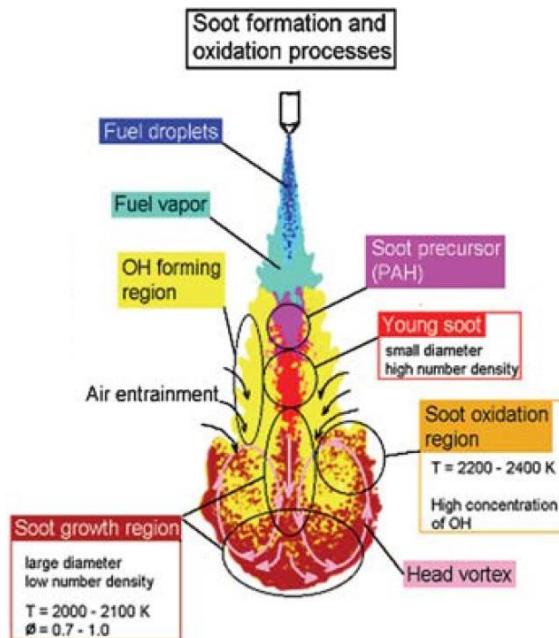


Figure 4-1 A conceptual model of soot formation and oxidation processes in a diesel spray flame [4-1]

なお、第 2 章及び第 3 章での粒子性状の不確かさの検討から、ショット毎のばらつき v_s 、グリッド上のばらつき v_{gl} 、解析者個人差のばらつき v_o を考慮し、粒子性状平均値のエラーバーを誤差伝播の法則から式 4-1 により算出することとした。

$$v_{total} = \sqrt{v_s^2 + v_{gl}^2 + v_o^2} \quad (4-1)$$

ここで得られる投影面積比、要素すす粒径、凝集体旋回半径の誤差はそれぞれ $\pm 16.2\%$ 、 $\pm 5.1\%$ 、 $\pm 9.4\%$ であり、以下すべてこの値からエラーバーを算出するものとする。

図4-1に示すコンセプト図は準定常的なすす生成・酸化過程を描いたものであるが、実機エンジン筒内で定常燃焼となることはなく、その非定常性までを含めた理解が求められる。まず、これまでの先行研究で得られている知見から、ディーゼル噴霧火炎内の非定常的なすす生成・酸化過程についての現状の理解を示す。Aizawaらはディーゼル噴霧火炎内のPAHの生成・成長挙動をEEM法により調査しており[4-2]、結果の一例を図4-2に示す。横軸に時間、縦軸に噴孔からの距離をとっており、それぞれのタイミ

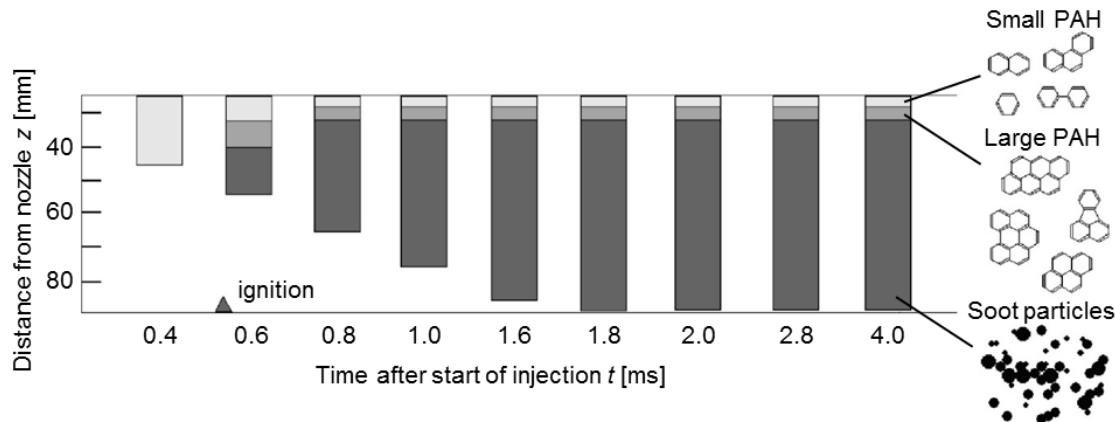


Figure 4-2 Soot precursor (PAH) formation process in a diesel spray flame via EEM measured by Aizawa et al. [4-2]. Ambient conditions: $\rho_g=9.5 \text{ kg/m}^3$, $P_a=3.0 \text{ MPa}$, $T_a=1130 \text{ K}$ and 21% O₂. Injection conditions: $\phi 0.14 \text{ mm}$ orifice, $t_{inj}=4.0 \text{ ms}$, $m_f=15 \text{ mg}$ and $P_{inj}=80 \text{ MPa}$. Fuel: 0-solvent (*n*-C₁₁ - C₁₅).

ングにおける低級・高PAH及びすすの生成領域を色分けされた棒グラフで示している。この図から、噴射された燃料が着火するまでの間、低級PAHが生成されているが、着火後の温度上昇に伴い多環化が進み、高級PAHが生成されており、先端部ではすす生成に至っている。さらに時間が進むと高級PAH、すすの生成開始位置が上流へと前倒しされていることが示されている。これらは雰囲気温度や酸素濃度等のパラメータによってその程度が異なるが、どの条件においても見られる共通の蛍光であると考えられている。このことから、特に上流域においては着火直後のすす粒子性状が非定常的に変化している可能性が考えられる。Kuribayashiらは、Kosakaらの手法[4-3]に倣い、光学計測(LII/LS法, Laser Induced Incandescence/Laser Scattering)によってディーゼル噴霧火炎内すす粒子の定性的な体積分率、粒径、数密度を調査している[4-4]。その結果の一例を図4-3に示す。上から順に、すすの体積分率、粒径、数密度となっており、異なる4タイミングで計測が行われている。噴霧火炎発達初期の $t=1.5 \text{ ms}$ では、火炎周辺部で高いすす濃度となっており、また、粒径の大きいすすは噴霧先端部に見られる。 $t=2.1 \text{ ms}$ では、 $t=1.5 \text{ ms}$ で見られている領域において明らかに濃度が増しており、さらに粒径も大きい。このことから、図4-2で見られたように、着火後の温度上昇に伴い、すす生成位置が上流にシフトすることで、すす粒子が火炎内で成長する時間が長くなり、 $t=1.5 \text{ ms}$ と同様の領域でより大きな粒径となっていることが推察される。 $t=2.7 \text{ ms}$ では、噴霧火炎がさ

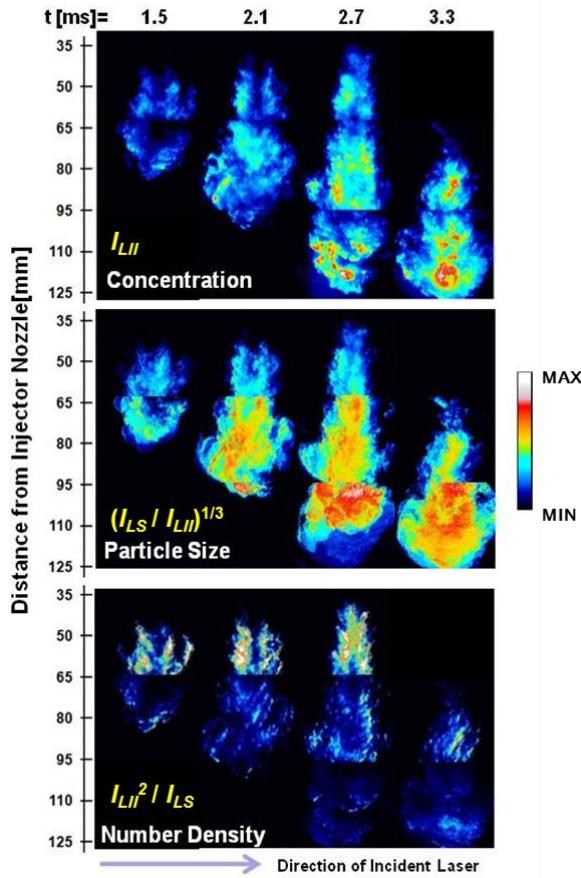


Figure 4-3 Ensemble averaged spontaneous 2-D distributions of relative soot concentration, particle size and number density at different timings (displayed as ASI) via LII/LS measured by Kuribayashi et al. [4-4]. Ambient conditions: $\rho_a=9.5 \text{ kg/m}^3$, $P_a=2.7 \text{ MPa}$ $T_a=1000 \text{ K}$ and 21% O_2 . Injection conditions: $\phi=0.14$ mm orifice, $t_{inj}=2.3 \text{ ms}$, $m_f=8.84 \text{ mg}$ and $P_{inj}=80 \text{ MPa}$. Fuel: FTD (Fischer Tropsch Diesel).

らに下流へと進み、先端部に大きな粒子が分布していることを示している。数密度が減少していることから、衝突凝集が進行しているものと考えられる。また、すす生成の最上流域がそれまでのタイミングのものよりも上流にシフトしている。このタイミングは噴射期間 ($t_{inj}=2.3 \text{ ms}$) 終了直後に相当しており、噴霧に後端部ができることで空気導入が促進され[4-5]、反応が進行し、すす生成に至っているものと推察される。この後端部の空気導入の促進によって、すす粒子の酸化も促進され、噴霧の進行以上の速さで噴霧後端部のすすが消失している様子が $t=3.3 \text{ ms}$ で見られる。また、 $t=3.3 \text{ ms}$ では、輝度の確認できる領域が細くなっていることから、後端部のみならず周辺部からも酸化が進行しているものと考えられる。これらから、噴孔からの距離が等しい場合であっても、タイミングによって粒径等のすす粒子性状に差が生じている可能性が高いことが示された。図 4-4 に、本研究ですす粒子の捕集を行ったディーゼル噴霧火炎のレーザー透過光影写真を示す。 $t=0.9 \text{ ms}$ 頃に、 $z=50 \text{ mm}$ 付近の噴霧先端部で濃い影が見られ、その後の $t=1.5 \text{ ms}$ にはそれよりも上流の位置に相当する $z=35 \text{ mm}$ 付近へとすす生成開始位置がシフトし

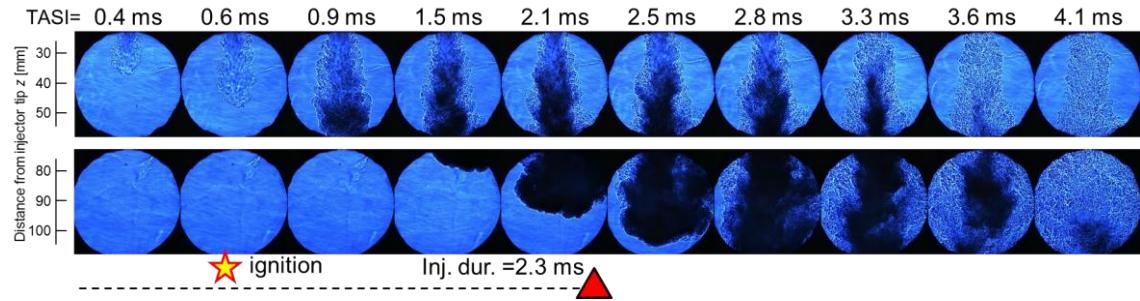


Figure 4-4 Laser shadowgraphs of soot in a diesel spray flame.

ている。これは図4-2で見られた着火後の温度上昇に伴い、PAHの多環化及びすす生成が早期化されている傾向に矛盾しない。 $t=2.1\text{ ms}$ から 2.8 ms 頃まで先端の大規模渦中にレーザー光が透過できないほど濃い影が見られ、その後、影の領域が細くなりながら下流域の噴霧先端部に収束する形で消失していく。これらは図4-3で見られた、噴霧先端部に大粒径粒子が存在し、後端部及び周辺部から酸化されていく傾向を反映しているものと考えられる。以上の光学計測結果をまとめた、ディーゼル噴霧火炎内の非定常的なす生成・酸化過程の概念図を図4-5に示す。着火直後の上流域や、噴霧火炎先端部及び後端部の通過するタイミングによってすす粒子性状は異なるが、本項では、噴霧火炎軸上の任意の位置で燃焼期間終始に渡りすす粒子の捕集を行うため、これらの非定常的な挙動の切り分けはできていない。この非定常性を含めた現象解明を行う方法については4.4.1「シャッター機構を用いた時間分解サンプリング」にて詳述する。

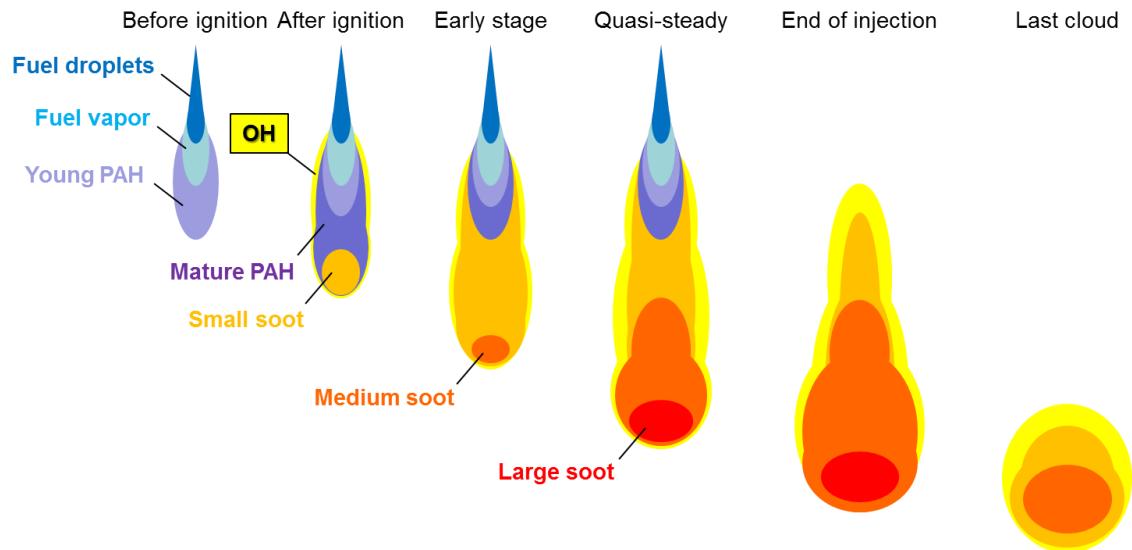


Figure 4-5 A schematic of transient soot formation and oxidation processes in a diesel spray flame.

本計測の実験条件を表4-1に示す。第2章及び第3章と同様、定容燃焼器内で模擬した単発ディーゼル噴霧火炎を対象とし、従来サンプラーを用いてすす粒子の捕集を行った。すす粒子の捕集は、噴霧火炎のサンプラーへの衝突が着火後となる $z=40\text{ mm}$ から、

Table 4-1 Experimental conditions

Surrounding conditions	
Ambient density ρ_a	9.5 kg/m ³
Ambient temperature T_a	1000 K
Ambient Pressure P_a	2.5 MPa
O ₂ concentration	21%
Injection conditions	
Injector	G2S (Solenoid)
Nozzle type	ϕ0.14 mm × 1
Injection pressure ΔP_{inj}	80 MPa
Injection duration Δt_{inj}	2.5 ms
Fuel	JIS#2
Injection Amount M_f	10.3 mg
Sampling conditions	
Sampler Tpye	Skim
Distance from nozzle tip z	40, 50, 60, 70, 80 and 90 mm
Grid type	Carbon coated copper grid
Temerature of sampler $T_{sampler}$	373 K

本噴霧火炎で捕集が行える最下流位置 $z=90$ mmまでの間を、10 mm間隔、合計6点を行った。各位置で捕集されたすす粒子のTEM画像の例を図4-6に示す。図4-6の画像の撮影倍率は各捕集位置について上段が6,000倍、下段が20,000倍となっている。これらの画像から、火炎中から直接捕集したすす粒子には、いずれの位置においても単独で存在する要素すす粒子と凝集体が混在していることが示された。撮影倍率6,000倍の画像から、捕集位置40 mmから70 mmにかけてすす粒子の濃度及び大きさが徐々に大きくなっていることがわかる。一方、70 mmから80 mmにかけてすす粒子の濃度は急激に減少し、70 mmの位置で見られるような数百 nmに及ぶ大きな凝集体は80 mmでは確認されない。また、80 mmから90 mmにかけてはすす粒子の濃度、大きさ共に大きな変化は見られない。図4-7に黒の実線で示す、倍率6,000倍のTEM画像から算出されたすす粒子の投影面積比からも、すす濃度は40 mmから70 mmにかけて徐々に増え、70 mmから80 mmにかけて5分の1以下に減少していることが確認された。これらのすす粒子濃度及び大きさの、噴孔からの位置に対する変化は、ディーゼル噴霧火炎中のすす粒子の生成、成長及び酸化過程を反映しているものと考えられる。しかしながら、下流域において、破線で示されたレーザー影写真から算出される局所相対すす濃度と投影面積の間に傾向のかい離が見られ、第2章で見られたように、サンプラー衝突による火炎の剥離の影響が考えられ、特に濃度の減少については慎重に考察すべきである。

撮影倍率20,000倍の画像から、 $z=40$ mmの位置では、多数の単独で存在する小さな要素すす粒子が観察されたが、下流に行くにつれ、一粒一粒が大きくなりかつ大きな凝集体を形成していることが示された。その後、濃度において大幅な減少が見られた80

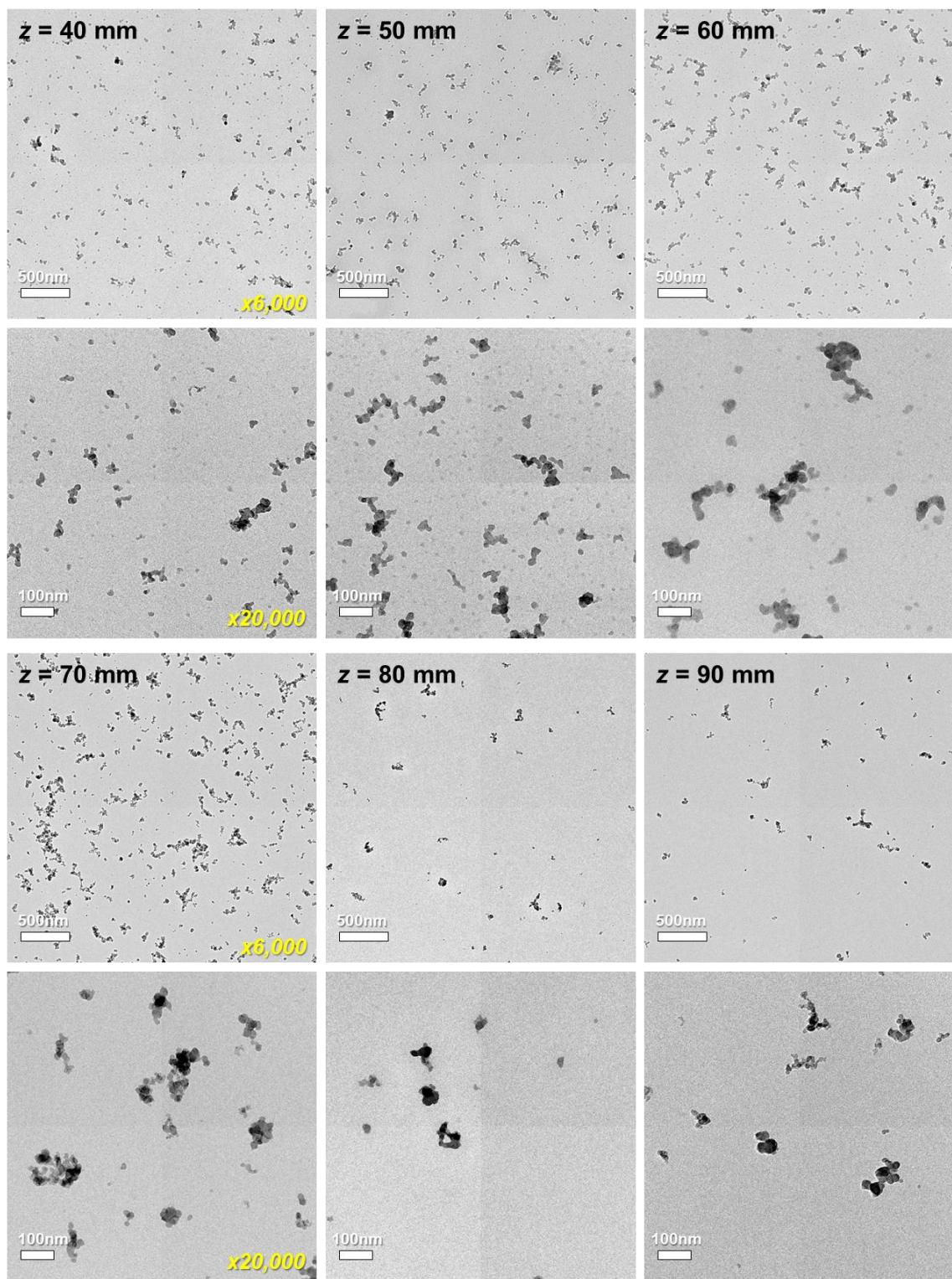


Figure 4-6 TEM images of soot particles directly sampled at 6 different axial locations in spray flame at a magnification of $\times 6000$ (top) and $\times 20,000$ (bottom) [4-12].

mm の位置では凝集体は小さくなっているものの、内部の要素すす粒子は濃度や凝集体ほどの変化を示していない。また、火炎中のどの位置においても鎖状の凝集体が多

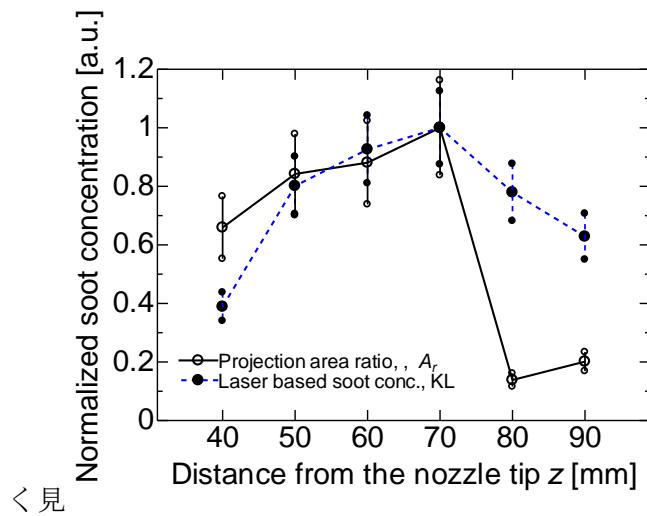


Figure 4-7 Local relative optical soot concentration above grid and projection area ratio of soot particles directly sampled in diesel spray flame at 40 to 90 mm from the injector nozzle [4-12].

られ、その数及び大きさに違いはあるものの、火炎全体を通して、その形状に大きな変化は見られない。上述の通り、捕集位置によってすす粒子の大きさや濃度に明らかな変化が見られ、本手法により火炎中のすす粒子性状をある程度の分解能で抽出できているものと推察される。

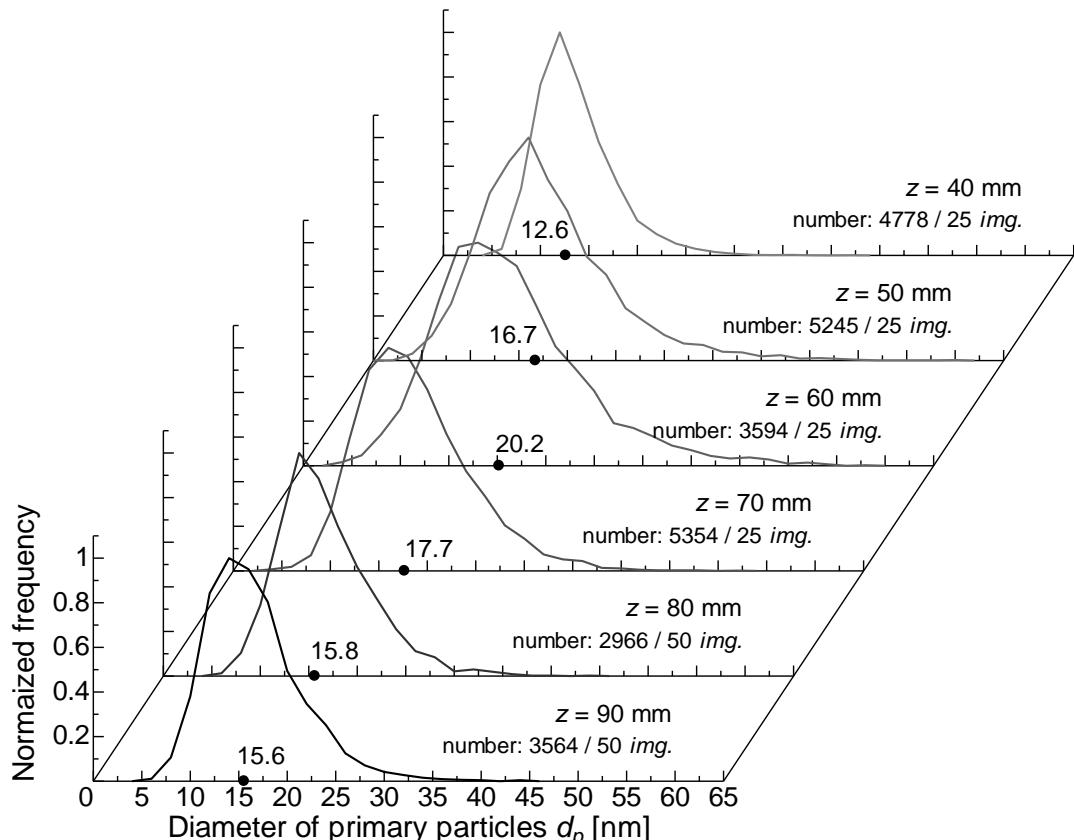


Figure 4-8 Normalized histogram of diameter of primary particles directly sampled at 6 different axial locations in diesel spray flame [4-12].

図4-8に噴霧火炎中の異なる6か所の位置で捕集されたすす粒子の要素すす粒径ヒストグラムを示す。各ヒストグラムはそのピークの値で正規化されている。要素すす粒径の総計測数は、 $z=40\text{ mm}$ の位置から順に、4778, 5245, 3594, 5354, 2966, 3564回である。なお、通常撮影倍率20,000倍の画像25枚を解析するが、80mm及び90mmの位置についてはすす粒子の捕集量が少なかったため、50枚ずつ解析を行った。横軸上の黒点は算術平均値を示している。要素すす粒径は捕集位置40mmから60mmにかけて増加し、その後下流に進むに従って減少している。要素すす粒径は表面成長の指標となることから、ここで見られた傾向は、粒子の材料となる燃料が比較的濃い上流域で表面成長が促進され、空気との混合が進行している下流域において酸化に転じていることを裏付けている。また、要素すす粒径の増減の傾向は、図4-7に見られるすす粒子投影面積比のものとも概ね一致しているが、そのピークの位置や下流での減少の程度等、相違点も見られる。

また、噴霧火炎内から直接捕集された今回の要素すす粒径は12~20nm程度であるのに対し、排気管中で捕集されたものは20~35nm程度[4-6, 4-7]と、火炎中の最大粒径よりも大きい値を示している。温度や密度の低下した排ガス中ですす粒子の表面成長が起こっているとは考えにくく、実験装置や条件の違いに留意する必要はあるが、実エンジン筒内では燃焼中から排気行程に至るまでの間に要素すす粒径に影響を与える何らかの現象が起きていることが推察される。

図4-9に噴霧火炎中の異なる6か所で捕集したすす粒子の凝集体旋回半径の質量分布を示す。解析にかけられた凝集体数は、 $z=40\text{ mm}$ の位置から順に、1951, 1544, 1098, 1203, 302, 344個である。捕集位置40mm及び50mmでは他の位置に比べ計測された凝集体数が多い。これは火炎上流域で捕集されたすす粒子には、核生成後間もないと考えられる単独で存在する要素すす粒子が多数含まれるためである。その後計測数が減少すると共に質量重み付け平均旋回半径が増加していることから、小さい凝集体同士が衝突凝集しより大きな凝集体を形成していることが推察される。また、すす粒子の濃度が高い場においては衝突頻度が増すため、 $z=70\text{ mm}$ の位置において凝集体旋回半径と投影面積比のピークが重なっていると考えられる。その後凝集体旋回半径は $z=80\text{ mm}$ の位置で、投影面積比程ではないものの、明らかな減少を示している。このことから、凝集体の大きさも上流から中流にかけて増加し、下流で減少するという投影面積比及び要素すす粒径で見られたものと共通の傾向を示し、またこれらは火炎中の生成・酸化過程を反映していると考えられる。

本研究で噴霧火炎内から直接捕集された凝集体質量重み付け平均旋回半径は26~58nm程度であるのに対し、排気管中で捕集されたものは算術平均値であるにも関わらず80~130nm程度[4-6, 4-7]と大きい値を示している。凝集体については排気管内で粒子同士の衝突により凝集が進むことも考えられるが、ここで見られる差は大きく、このことも要素すす粒径で見られた傾向と同様、燃焼中から排気行程までの間に筒内で凝集体

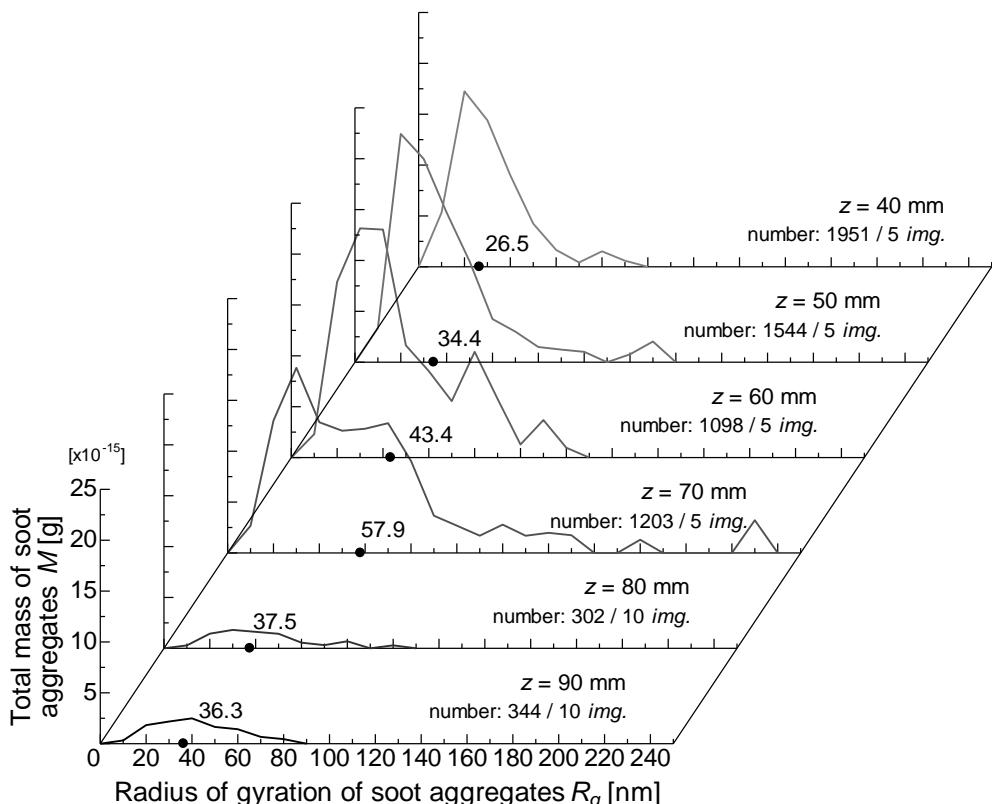


Figure 4-9 Mass distribution of soot aggregate size directly sampled at 6 different axial locations in diesel spray flame [4-12].

サイズに影響を与える何らかの現象が起きている可能性を示唆している。

図 4-10 に噴霧火炎中の異なる 6 か所で捕集したすす粒子のフラクタル次元算出結果を丸印で示す。図 4-10 の黒い実線は捕集位置 6 か所のフラクタル次元の平均値($=1.73$)を示しており、フラクタル次元は捕集位置によらずほぼ一定の値をとっていることが示された。このことは、すす凝集体の構造はディーゼル噴霧火炎中の位置によって変わらないことを示唆している。また、このフラクタル次元 1.73 という値は、凝集体同士が衝突した場合、高い確率で付着・凝集するという拡散律速凝集により火炎内すす粒子が成長していることを示唆している[4-8, 4-9]。比較のために、大豆由来メチルエステルバイオディーゼル噴霧火炎中[4-10]及び US2 号軽油を使用したディーゼルエンジンの排気中[4-6]の凝集体のフラクタル次元も図 4-6 中にそれぞれ、三角印及び四角印で示している。バイオディーゼル噴霧火炎中の凝集体のフラクタル次元も捕集位置によらずほぼ一定であり、本研究結果と似た傾向を示したが、その平均値は図中の破線で示すように 1.68 と、JIS2 号軽油のものよりもやや低かった。一般に、凝集体同士が衝突した際の付着確率が高いほどフラクタル次元が低くなる傾向にあり、また、付着確率が高くなることで凝集速度も上昇し、短時間でより大きな凝集体を形成することがわかっている[4-11]。図 4-6 に示しているバイオディーゼル噴霧火炎中の凝集体も、同条件下で捕集された従来軽油のもの及び本研究のものよりも大きくなる傾向にあり[4-12]、これに矛盾しない。

また、バイオディーゼル燃料は従来軽油に比べ、よりアモルファス的な内部構造となる傾向があり[4-13]、これらの結果から、燃料成分がすす粒子の核生成及び凝集過程に影響を及ぼしている可能性が示唆される。一方で、JIS2号軽油とUS2号軽油の燃料成分の違いには留意しなければならないが、排気中のすす凝集体のフラクタル次元は1.84であり、火炎中のものよりも高い値を示している。火炎中で変化のなかった凝集体構造が排気中のすす粒子において変化していることから、燃焼中から排気行程までの間に何らかの現象が起きている可能性が示唆される。

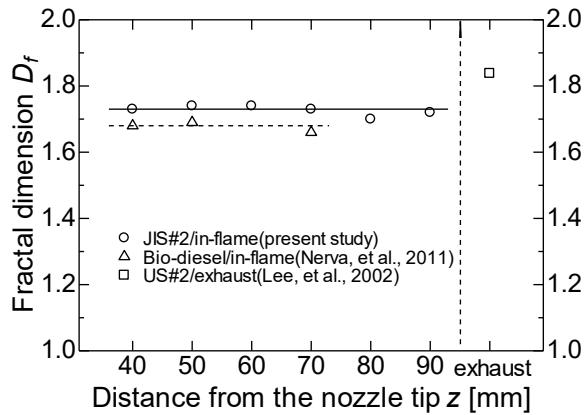


Figure 4-10 Plots of fractal dimension of soot particles directly sampled in JIS#2 [4-12] and bio diesel spray flame [4-10] and from exhaust gas stream [4-6].

噴孔からの距離に対する上述の各種計測結果の傾向を概観するため、投影面積比、要素すす粒径及び凝集体旋回半径の平均値を図4-11に示す。なお、プロットは全てそれぞれの最大値で正規化している。この図から、位置毎の要素すす粒径及び凝集体旋回半径の差は、エラーバーに対して十分大きく、本手法により火炎内粒子性状の変化を十分に議論できることが示された。また、ディーゼル噴霧火炎中の異なる位置における要素すす粒径及びすす凝集体旋回半径は投影面積比の傾向と同様、火炎上流から中流域にかけ

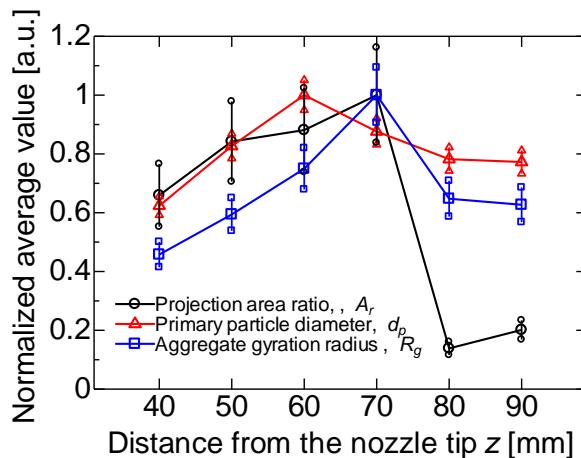


Figure 4-11 Plots of projection area ratio, local relative soot concentration and average values of primary particle diameter and aggregate gyration radius in different axial locations [4-12].

けて増加し, $z = 60, 70$ mm でピークを示し, 下流域で減少するという傾向があることがわかった. これらの増加及び減少の傾向はそれぞれ火炎中のすす粒子の生成及び酸化に対応していると考えられる.

しかしながら, 各パラメータ解析結果の異なる位置における挙動を細かく見ると, 要素すす粒径のピーク位置が噴孔先端から 60 mm であるのに対し, 凝集体旋回半径のそれは 70 mm と, 相違点があることに気づく. すす凝集体は, 粒子表面に炭素結晶子が積層していく表面成長と, 凝集体同士の衝突凝集による成長によって大きくなるが, 要素すす粒径が減少している $z=70$ mm の位置においても凝集体旋回半径が増加し続いていることから, ディーゼル噴霧火炎内の凝集体成長過程は, 凝集体同士の衝突凝集によって支配されていると考えられる.

また, すす濃度が急激に減少している $z=80, 90$ mm においても, 要素すす粒径及び凝集体旋回半径は濃度ほどの減少を示していない. もしも, 火炎中に存在する粒子が均一に酸化されるのであれば, 濃度の減少に応じた粒径の減少を示すはずだが, そうなっていないことからすす粒子の酸化は局所的に起こっている可能性が高い. 図 4-12 は $z=80, 90$ mm で観察される粒子の画像例である. 図 4-12 (a)に示す比較的大きなすす粒子が, 図 4-9 に見られる $z=80, 90$ mm の位置の質量分布の大半を占める典型的な粒子であるのに対し, (b)は同一グリッド上で少量観察された小さな凝集体である. 図 4-12 (b)に見られる小さな粒子は上流域で見られるような単独で存在する要素すす粒子とは異なり, 直径 10 nm を切るような小さな要素すす粒子複数で構成されている点で特徴的である. こ

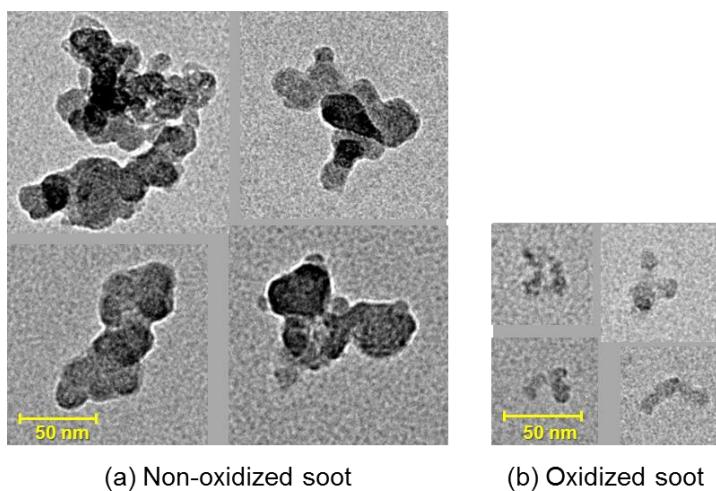


Figure 4-12 Example TEM images of (a) non-oxidized and (b) oxidized soot particles in a downstream.

のような構造をとる理由は, 一度凝集された粒子が表面酸化により縮小したものと考えられる. このようにおよそ同一のものとは思えない性状の二極化した粒子が混在し, その小さな凝集体がわずかにしか観察されないことから, 火炎中のすす粒子の酸化は局所的かつ急速に起こり, 火炎中の酸化を逃れてきたものが下流域で捕集されているす

すす粒子の大半を占めているものと推察される。すす粒子の酸化は、温度、OHや酸素の濃度、すす粒子の濃度、表面積、反応性といったパラメータに支配されると考えられているが、複雑な構造を有するディーゼル噴霧火炎でこれらの局所分布等を計測することは容易ではない。しかしながら、酸化現象は、解明されればすす粒子排出低減技術の確立に大きく貢献することが見込まれるため、潜在的に重要である。排気管から捕集したすす粒子を電気炉等で反応させ、その酸化傾向を調査する研究はいくつか見られるが[4-14, 4-15, 4-16]、燃焼場での現象を捉えているものとは言い難い。今後、第2章で提案した流動誘起型サンプラー等を用いて、酸化が支配的となっている火炎周辺部ですす粒子の捕集を行い、火炎中のすす粒子の酸化による性状変化を捉えることが、この酸化現象を解明するために重要である。

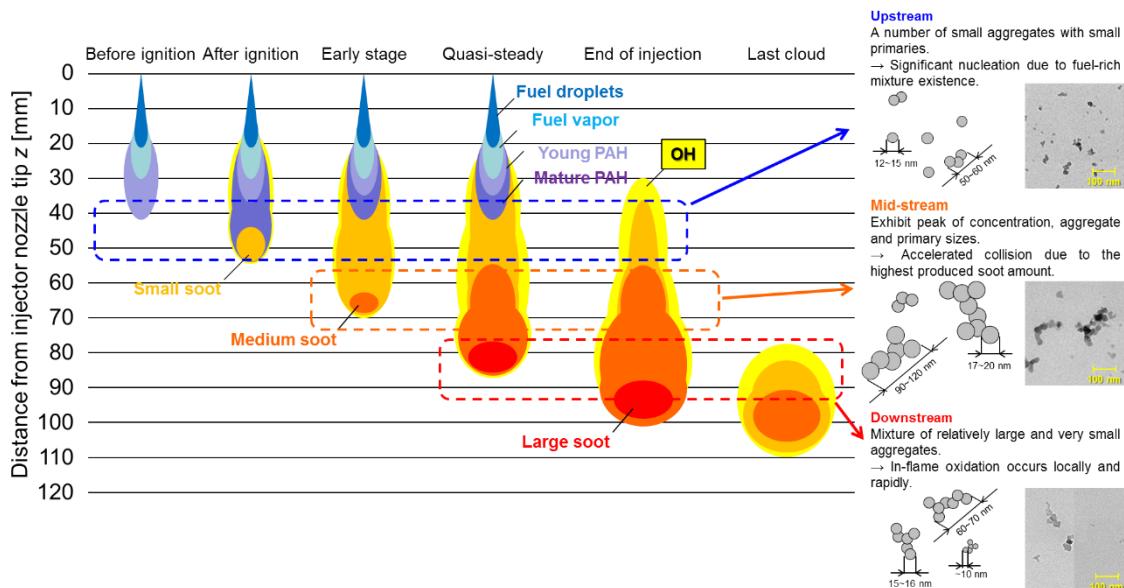


Figure 4-13 A conceptual figure of soot formation and oxidation processes in a diesel free jet.

以上の結果をまとめて得られる、自由噴霧火炎中のすす粒子生成・酸化過程のコンセプトイメージを図4-13に示す。図4-13の噴霧火炎の画像は、図4-5で示している概念図を引用している。噴霧の最上流域では、高圧で噴射された燃料が微粒化し、液相から気相へと転移し、燃料分子の熱分解と共に炭化水素の多環化が進行することでPAHを生成している。紫色で示す、PAHが多く存在している火炎上流域において、すでにすす粒子の核形成が始まっており、要素すす粒径にして15 nmに満たない若い粒子が多数存在している。また、この領域ですでに粒子同士の衝突凝集も見られ、50~60 nm ($R_g=25 \sim 30$ nm相当)程度の凝集体が散見される。噴霧火炎全体でフラクタル次元が1.73程度であることから、粒子同士の付着確率が高く、衝突凝集の進行も早い。すす粒子が材料となるPAH存在領域を進行していくことで、表面成長を伴いながら、衝突凝集が進み、火炎中流域で凝集体及び要素すす粒子のサイズはピークを示す。このとき、要素すす粒

子及び凝集体はそれぞれ 17~20 nm 及び 90~120 nm ($R_g=45\sim60\text{ nm}$ 相当) 程度となっているが、排気中のすす粒子[4-6, 4-7]にまでは至らない。さらに下流まで進むと、空気との混合の進行により燃料分子や PAH がなくなり、すす粒子の表面酸化が支配的となることで、すす粒子の濃度及びサイズは減少に転じる。燃焼中間生成物の一つである OH は強力な酸化剤であり、これらの存在領域ではすす粒子は直ちに酸化されるものと考えられている[4-17]。火炎中で不均一に分布する OH により、すす粒子の酸化も不均一に起こり、下流域では酸化を逃れた、60~70 nm ($R_g=30\sim35\text{ nm}$ 相当) 程度の比較的大きな凝集体と、酸化の影響を受けた 10 nm 以下の要素すす粒子で構成される小さな凝集体が混在している。光学計測等に代表される従来の研究では得ることのできなかった定量的なすす粒子性状を、本研究の TEM 解析により取得することで、火炎中のすす粒子の核形成、表面成長・酸化、凝集過程がどのように進行するのかの理解を深めることができた。本項では、すす粒生成・酸化過程の基礎的な理解を目的に自由噴霧を対象としたが、次項で自由噴霧では再現されていない実機筒内現象について取り扱う。

4.3 噴霧火炎の壁面衝突が壁面付着すす粒子に与える影響

4.2 「噴霧軸上の変化」では、自由噴霧内でのすす生成・酸化過程を調査してきたが、そこで得られたすす粒子は排気中のもの[4-6, 4-7]と比べ小さく、フラクタル次元も低かったことから、実エンジン筒内では燃焼中から排気行程までの間に何らかの現象が起きている可能性が示唆された。定容燃焼器で模擬される単発ディーゼル噴霧火炎では、インジェクタノズル内流動、空気流動、噴霧間干渉、壁面衝突、圧縮・膨張行程等、実エンジン筒内の様々な現象を再現せず理想化しているが、特に噴霧火炎の壁面衝突は火炎構造そのものを変えるため、すす生成・酸化過程に大きく影響を与えていたものと推察される。噴霧火炎が壁面に衝突することで火炎内のすす粒子に、本研究の捕集メカニズムと同様の熱泳動効果が働き[4-18]、図4-14に示すようにピストンや壁面にすす粒子が堆積することが知られている。Kittlesonらは、火炎中で生成されたすす粒子が一度壁面に堆積され、筒内流動等により剥離し、筒外へと排出されるプロセスを実験的に示している[4-20]。壁面に堆積したすす粒子は、境界層内に入り燃焼場での酸化から逃ればかりでなく、繰り返し火炎が衝突することで、壁面上で粒子が成長することが考えられる。本節では、排気中のすす粒子性状に影響があると考えられる壁面堆積現象を調査することを目的に、定容燃焼器内で、火炎の複数回暴露及び噴霧火炎の壁面衝突を再現し、そこから捕集されるすす粒子性状を定量評価する。



Figure 4-14 Photos showing a new piston installed in a single-cylinder diesel engine (left) and soot-deposited piston after a month operation (right). These photos were provided by UNSW [4-19].

4.3.1 壁面への噴霧火炎多重暴露の影響

本項では、エンジン筒内での複数サイクルに渡る噴霧火炎の壁面への暴露現象を模擬するため、定容燃焼器内で従来すすサンプラーを用い、同一のTEMグリッドを複数回単発ディーゼル噴霧火炎に暴露し、すす粒子の捕集を行った。

表4-2にディーゼル燃焼実験における雰囲気、噴射、及びサンプリング条件を示す。すす粒子サンプラーには従来用いているskimタイプを使用し、捕集位置は本噴霧火炎でのすす粒子濃度及び大きさのピーク付近である、噴孔から60mmの位置とした[4-21]。複数サイクルに渡る噴霧火炎の暴露の影響を調査するため、同一のTEMグリッドを単発ディーゼル噴霧火炎に3度暴露し、各暴露間でのすす粒子性状の解析を行った。

Table 4-2 Experimental conditions

Surrounding conditions	
Ambient density ρ_a	9.5 kg/m ³
Ambient temperature T_a	1000 K
Ambient Pressure P_a	2.5 MPa
O ₂ concentration	21%
Injection conditions	
Injector	G2S (Solenoid)
Nozzle type	ϕ0.14 mm × 1
Injection pressure ΔP_{inj}	80 MPa
Injection duration Δt_{inj}	2.5 ms
Fuel	JIS#2
Injection Amount M_f	10.3 mg
Sampling conditions	
Sampler Tpye	Skim
Distance from nozzle tip z	60 mm
Grid type	Carbon coated copper grid
Temerature of sampler $T_{sampler}$	373 K
Number of flame exposures	1, 2 and 3

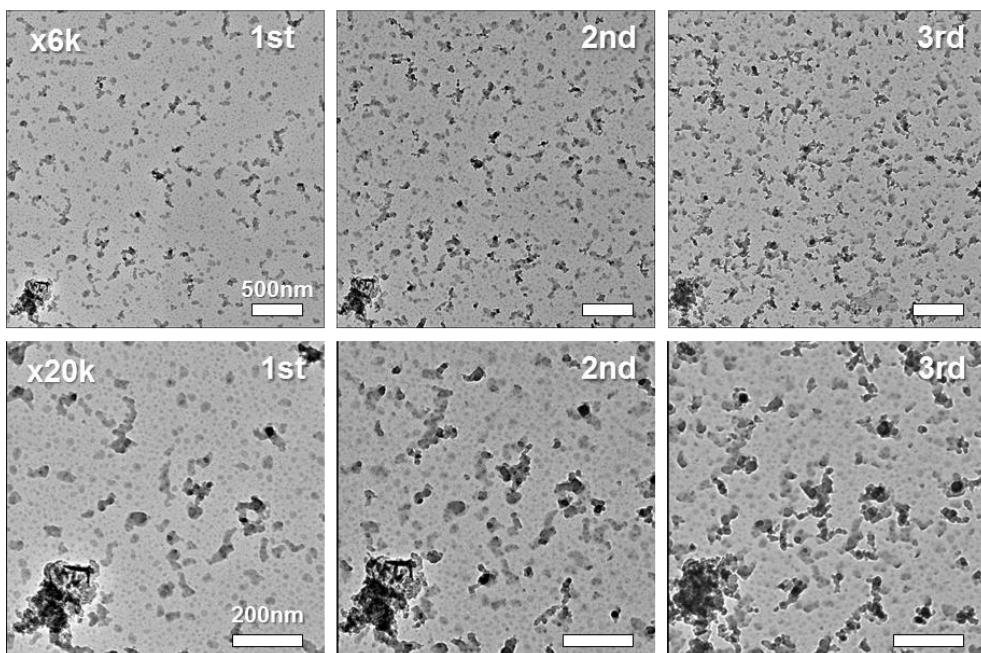


Figure 4-15 Example TEM images of soot particles directly sampled from diesel spray flames for the cases of single, double and triple diesel flame exposures with two different magnifications x6,000(top) and x20,000(bottom) [4-22].

単発ディーゼル噴霧火炎に複数回暴露することにより捕集したすす粒子のTEM画像を図4-15に示す。左から順に、火炎に1回、2回、3回暴露した場合のすす粒子の画像となっている。撮影倍率は6,000倍(上段)及び20,000倍(下段)である。TEM画像は、左

下の物体を参照点とすることにより、暴露間でほぼ同一の視野範囲となっている。この倍率 6,000 倍の画像から、暴露回数が増えるほど、すす粒子の濃度が増加し、凝集体が大きくなっていることがわかる。同一の凝集体に注目しても回数が増す毎に大きくなっていることから、火炎に再暴露されることで、グリッド上で重なりを生じているということが推察される。倍率 20,000 倍の TEM 画像から凝集体が大きくなっていることは確認できるが、要素すす粒子の大きさや凝集体形状の有意な変化は見られない。

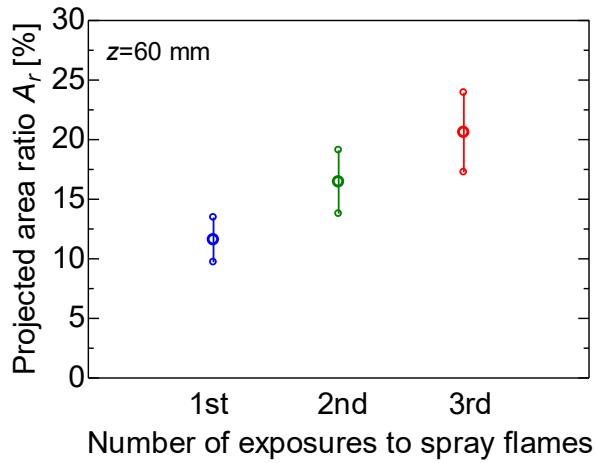


Figure 4-16 Projected area ratio of soot particles on TEM grid for single, double and triple diesel flame exposure cases [4-22].

倍率 6,000 倍の TEM 画像から算出したすす粒子投影面積比を図 4-16 に示す。本研究では複数回暴露したことによるグリッド支持膜への損傷が激しかったため、グリッド上の 3ヶ所でのみ観察・解析を行った。図 4-15 の TEM 画像で見られた傾向と同様、暴露回数が増えるにつれ、すす粒子の濃度は増加している。しかし、暴露回数に対し、濃度は 2 倍、3 倍とは増加していないことから、すでにグリッド上に捕集されているすす粒子と重畠しながら増加していることが考えられる。

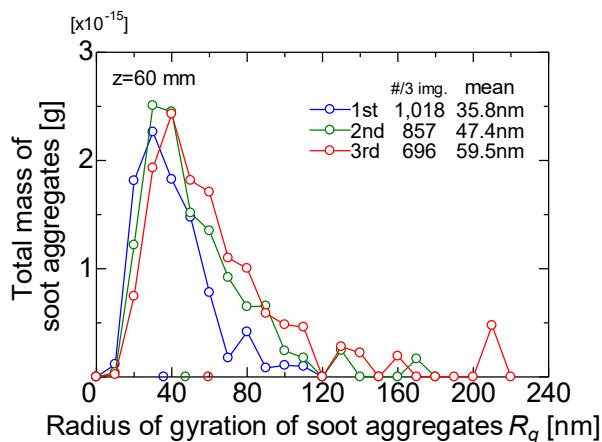


Figure 4-17 Mass distribution of soot aggregates for single, double and triple diesel flame exposure cases [4-22].

次に凝集体旋回半径の質量分布を解析した結果を図4-17に示す。解析には投影面積比算出に用いたものと同一の撮影倍率6,000倍のTEM画像3枚を使用した。解析した凝集体数は暴露回数1回から順に、1,018, 857, 696個である。また、質量重み付け平均旋回半径はそれぞれ、35.8 nm, 47.4 nm, 59.5 nmであった。質量分布からも暴露回数が増えるほど、凝集体が大きくなっていることがわかる。凝集体数が減少し、大きさが増加していることから、複数回火炎に暴露することで、グリッド上で複数のすす粒子が重畠し、より大きな凝集体を形成していることが示唆される。

図4-18に要素すす粒径ヒストグラムを示す。解析には撮影倍率20,000倍のTEM画像をグリッド上の各観察位置につき5枚、計15枚使用した。粒径計測数は暴露回数1回から順に、968, 1,690, 1,652回である。また、平均要素すす粒径はそれぞれ19.6 nm, 19.7 nm, 19.1 nmであった。計測回数に違いが見られるものの、要素すす粒径は暴露回数によらず、ほぼ一定の値となっている。この結果から、噴霧火炎に複数回暴露されてもグリッド上のすす粒子の表面成長は促進されないと推察される。

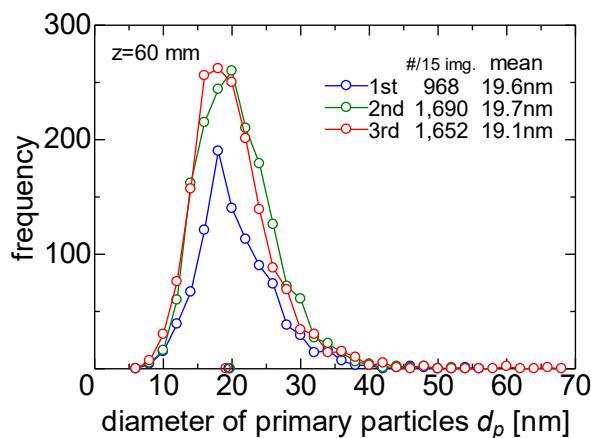


Figure 4-18 Histograms of primary particle diameter of soot for single, double and triple diesel flame exposure cases [4-22].

以上の結果から、単発ディーゼル噴霧火炎に複数回暴露させることで、すす粒子の濃度及び凝集体の大きさは増加するが、凝集体を構成する要素すす粒子の大きさは変わらないことが示された。このことから、エンジン筒内壁面に噴霧火炎が複数回暴露されることで、壁面付着すす粒子は火炎内粒子と再凝集し、成長してから排気に至っている可能性がある。しかし、要素すす粒径は暴露回数によらず一定であり、一度壁面に堆積すると、粒子表面に炭素結晶子が積層する表面成長は起きないことが示唆された。また、その大きさも20 nm未満と、排気中すす粒子の30 nm[4-6, 4-7]と比べて小さいことから、複数サイクルに渡る噴霧火炎の暴露が要素すす粒径の成長に影響を与えている可能性は低い。

4.3.2 火炎の壁面衝突現象の影響

本項では、ピストン表面等へのディーゼル噴霧火炎の衝突現象が壁面付着すす粒子性状に与える影響を調査することを目的とし、後述する火炎の衝突現象を模擬するためのすすサンプラーを用いて捕集したすす粒子についてTEM解析を行い、従来サンプラーにおけるすす粒子性状解析結果との比較を行った。図4-19に筒内の噴霧火炎の壁面衝突の概要図を示す。筒内では図4-19のように垂直に壁に衝突し、淀み点が形成され、

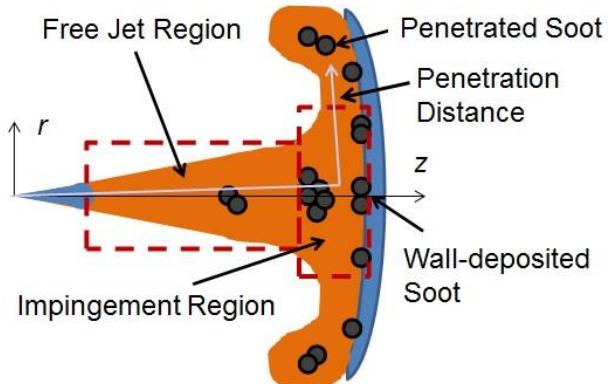


Figure 4-19 Conceptual drawing of a wall jet [4-19].

その後壁を沿うように火炎が流れていく。本研究では、壁面堆積すす粒子性状を予測するために、この淀み点及び壁面に沿って流れる過程で堆積するすす粒子の性状を捉えるため、図4-20(b)に示す壁面衝突模擬用の impingement タイプサンプラーを製作した。図4-20(a)に示す従来の skim タイプサンプラーが噴霧軸に対しグリッドを水平に固定し、火炎中の粒子を掠め取るのに対し、impingement タイプサンプラーは淀み点に、噴霧軸に垂直にグリッドを固定する。さらに、壁面に沿って流れる過程で堆積するすす粒子を捕集するため、噴霧軸半径方向に 10 mm 間隔でグリッドを保持することが可能となつ

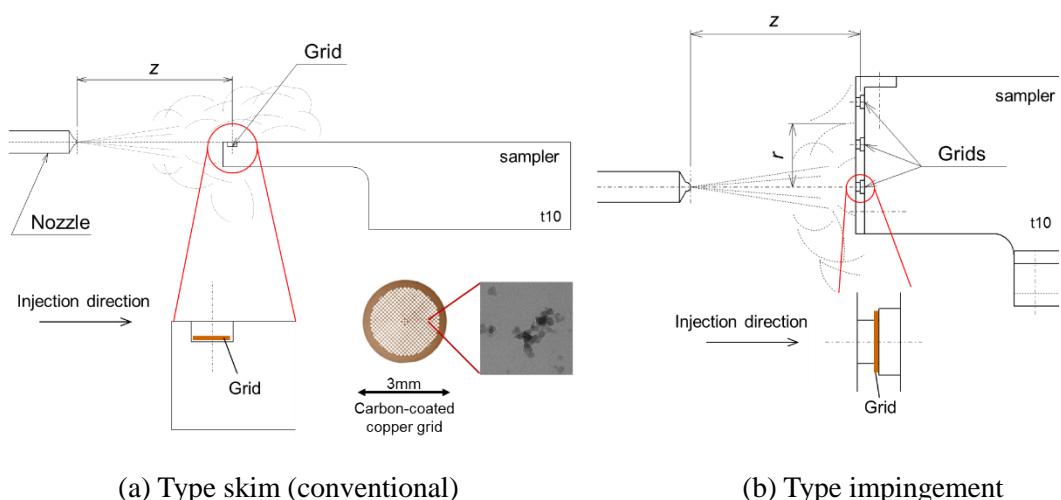


Figure 4-20 Schematics of Mass distribution of soot aggregates directly sampled in diesel spray flame at 60 mm from the injector nozzle [4-22].

ている。表4-3にディーゼル燃焼実験における雰囲気、噴射、及びサンプリング条件を示す。捕集位置は、実機筒内のインジェクタから壁までの距離を考慮した $z=40$ mm 及び、本噴霧火炎でのすす粒子濃度及び大きさのピーク付近である、 $z=60$ mm の位置とした。なお、実機エンジンのピストンキャビティを考慮すると 40 mm という距離は商用車に相当する比較的大きなものとなるが、さらに上流では、着火前に噴霧火炎がサンプラーに衝突し、サンプラー間で着火遅れ期間が変化してしまうため、ロバストな比較を行える $z=40$ mm としている。また、impingement タイプサンプラーを用いた燃焼実験ではグリッドを $r=0$ mm 及び $r=10$ mm に設置し、同一噴霧火炎にてすす粒子の捕集を行った。

Table 4-3 Experimental conditions

Surrounding conditions	
Ambient density ρ_a	9.5 kg/m ³
Ambient temperature T_a	1000 K
Ambient Pressure P_a	2.5 MPa
O ₂ concentration	21%
Injection conditions	
Injector	G2S (Solenoid)
Nozzle type	ϕ0.14 mm × 1
Injection pressure ΔP_{inj}	80 MPa
Injection duration Δt_{inj}	2.5 ms
Fuel	JIS#2
Injection Amount M_f	10.3 mg
Sampling conditions	
Sampler Tpye	Skim and Impingement
Distance from nozzle tip z	40 and 60 mm
Distance from stagnation point r	0 and 10 mm
Grid type	Carbon coated copper grid
Temerature of sampler $T_{sampler}$	373 K

火炎中のすす生成挙動を定性的に把握するために、すす粒子の捕集実験と同時にレーザー透過光影写真撮影を行った。図4-21にその例を示す。上段が $z=40$ mm、下段が $z=60$ mm に相当する。画像上部に白字で記されている数字は噴射開始後の時間である。噴霧火炎のサンプラーへの衝突、着火、すすによる影の開始、準定常期間、消失といった代表的な現象のタイミングを抽出している。 $z=40$ mm の位置では、着火前に噴霧がサンプラーに衝突し、燃料蒸気がサンプラー表面を沿って流れている。着火から 0.2 ms 後の $t=1.1$ ms にすすによる影が見え始める。このとき、impingement タイプサンプラーでは $r=10$ mm の壁面付近ですす生成が始まっているが、噴孔からの距離及び壁面上を進む距離を考慮するとおよそ 50 mm となり、skim タイプサンプラーの生成開始位置である $z=50$ mm と近いものとなっている。すす生成開始後 0.1~0.2 ms でその開始地点は $z=40$

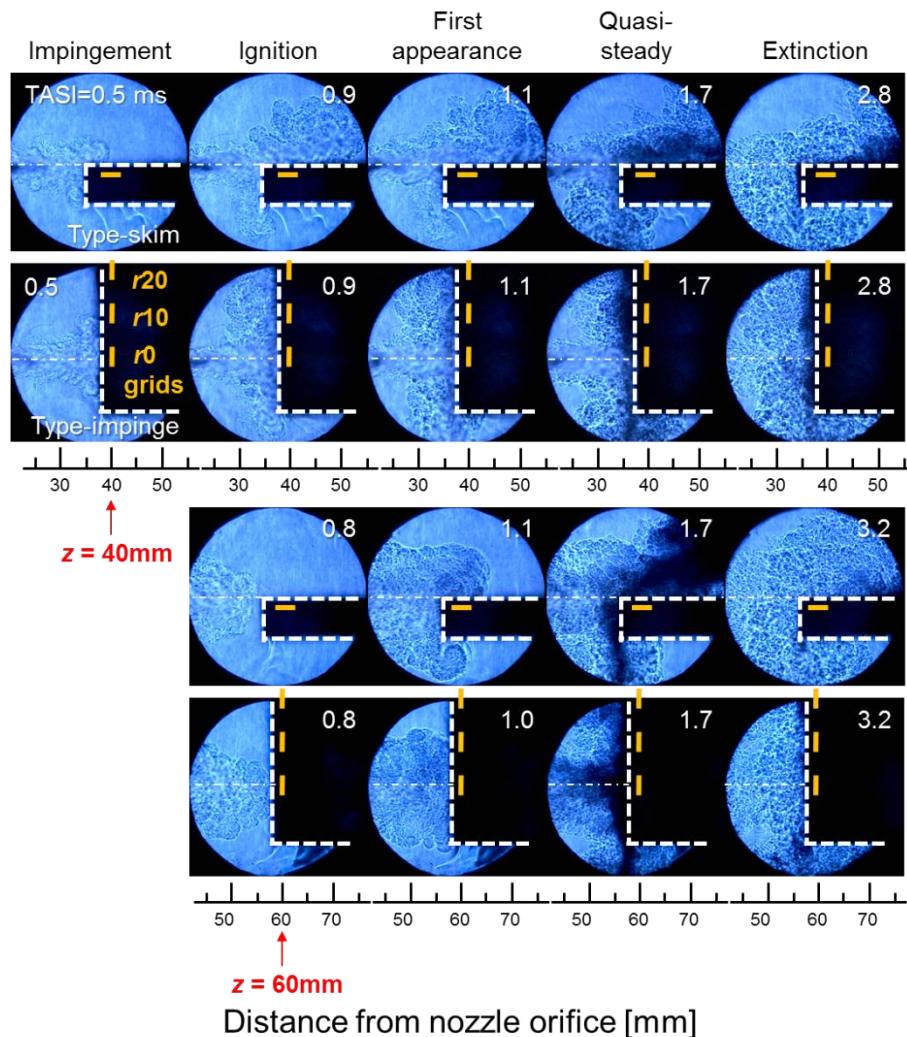


Figure 4-21 Example laser shadowgraphs of diesel spray flame with skim- and impingement-type samplers. The sampling location is 40 mm (top) and 60 mm (bottom) away from the injector nozzle tip [4-22].

mm 付近までシフトし, $t=1.7$ ms のタイミングに見られるような準定常期間となる。この準定常期間では, $r=0$ mm のグリッド近傍のすすによる影は impingement タイプの方が skim タイプよりもわずかに薄くなっている。 $z=60$ mm においても $z=40$ mm の場合と同様のすす生成開始位置・タイミングとなっているが, サンプラーに衝突する前にすす生成が始まっているという点で異なり, $z=40$ mm の場合よりも混合が進み, より均質なすす粒子群を形成している可能性が考えられる。しかしながら, レーザー影写真からは, サンプラー間ですす粒子の生成挙動に大きな差は見られなかった。

図 4-22 にそれぞれのサンプラーで捕集したすす粒子の TEM 画像を示す。左 2 列に倍率 6,000 倍, 右 2 列に 20,000 倍の TEM 画像を示す。いずれも左に $z=40$ mm, 右に $z=60$ mm で捕集したものとなっている。画像左上部に記されているように上から順に skim タイプ, impingement タイプ $r=0$ mm, $r=10$ mm となっている。まずははじめに, skim タイ

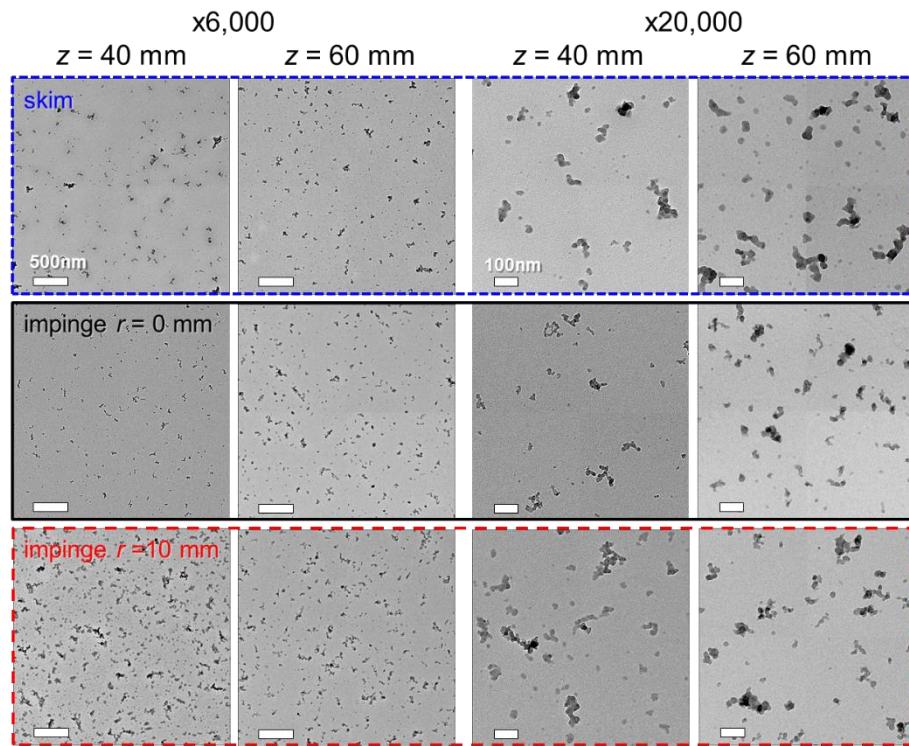


Figure 4-22 Example TEM images of soot particles directly sampled from reacting diesel jet at 40 mm and 60 mm far from the injector nozzle tip. As indicated on the top-left, each row corresponds to the cases of skim-sampler (top), impingement-sampler “ $r=0$ ” (middle) and “ $r=10$ ” (bottom) [4-22].

と impingement タイプ $r=0$ mm の比較を行い、噴霧火炎の衝突の影響について議論する。倍率 6,000 倍の TEM 画像から、いずれの位置においてもサンプラー間ですす濃度に大きな差は見られない。 $z=40$ mm の位置では、impingement タイプで捕集されたすす粒子の方が、凝集体サイズがわずかに小さいように見えるが、有意な差と言えるほどのものではない。一方、倍率 20,000 倍の TEM 画像から、凝集体を構成する要素すす粒子の大きさに関しては、impingement タイプの方が明らかに小さくなっている。

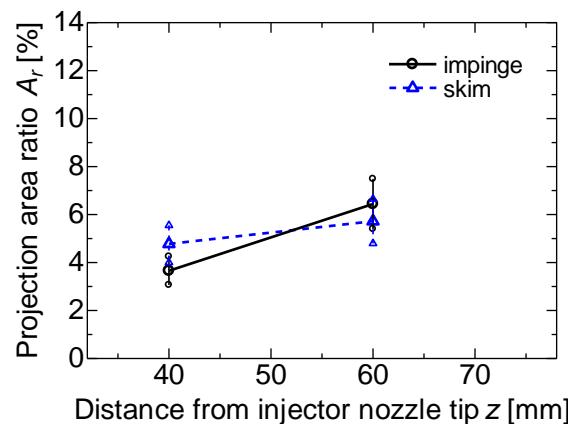


Figure 4-23 Projection area ratio of soot particles on TEM grid sampled by impingement- and skim-type samplers [4-22].

続いて、すす粒子性状を定量的に評価する。図4-23にそれぞれのサンプラーで捕集されたすす粒子の投影面積比を示す。それぞれの位置について倍率6,000倍のTEM画像を5枚ずつ解析にかけている。 $z=40\text{ mm}$ の位置でimpingementタイプの方が低い値となっていたすす濃度が、 $z=60\text{ mm}$ で逆転する点は興味深いが、特に $z=60\text{ mm}$ のプロットにおいては互いのエラーバー内での変化に留まっており、サンプラー間の明確な差として扱うのは難しい。

同様のTEM画像を用いて算出したすす凝集体旋回半径の質量分布を図4-24に示す。それぞれの計測回数、平均値は分布の右に記されている。図4-24より、 $z=40\text{ mm}$ の位置でimpingementタイプの方がわずかに低い値を示したが、分布形状及び平均値はサンプラー間で有意な差を示さなかった。このことから噴霧の壁面衝突によって、すす粒子の凝集過程に大きな差は生じないことが示唆された。

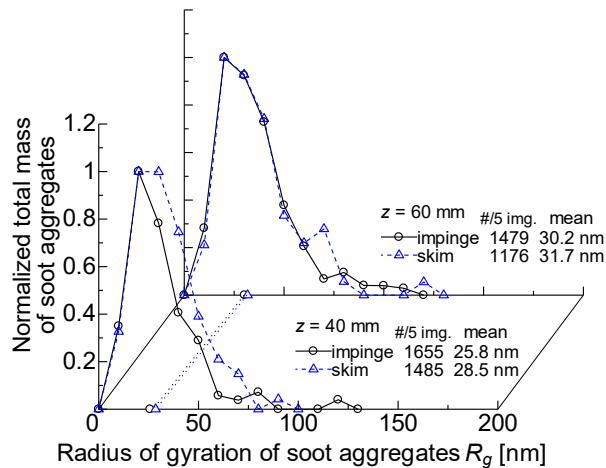


Figure 4-24 Mass distribution of soot aggregates sampled by impingement- and skim-type samplers [4-22].

次に、倍率20,000倍のTEM画像から計測した要素すす粒径結果を図4-25に示す。凝集体旋回半径の分布と同様、ヒストグラムの右に計測回数及び平均値を記す。 $z=60\text{ mm}$ でのskimタイプで特に計測回数が少なくなっているが、これは燃焼によるグリッド損傷の程度が大きかったためである。サンプラーによらず噴孔からの距離に応じて要素すす粒径は増加しており、この点においては凝集体旋回半径と同様の傾向と言える。しかしながら、図4-22のTEM画像例で受けた印象通り、impingementタイプの要素すす粒径がいずれの位置でも明らかに小さくなっている。要素すす粒径が小さくなっている理由として、酸化の促進と生成の抑制が挙げられる。PickettらはLII(Laser Induced Incandescence)法によるすすの可視化計測から、噴霧火炎の壁面衝突により酸化が促進される可能性を報告しているが[4-23]、衝突後に壁面に沿ってできる渦の部分で混合が促進されるためであり、淀み点近傍での現象としては説明がつかない。さらに、BruneauxはLIEF(Laser Induced Exciplex Fluorescence)法による燃料と空気の混合気可視化計測から、噴霧火炎の壁面衝突により、淀み点近傍ではむしろ空気導入が停滞することを報

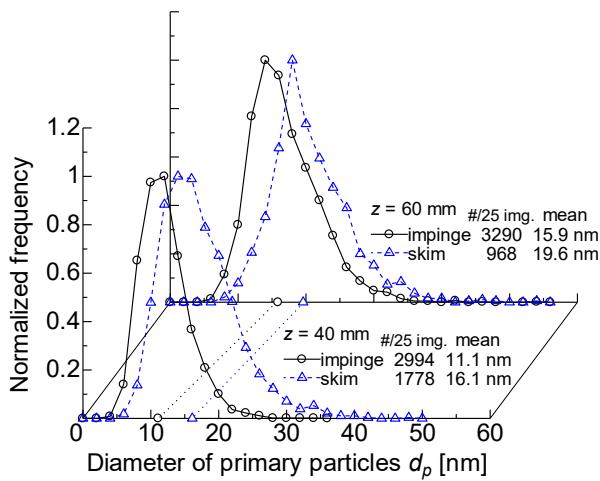


Figure 4-25 Histogram of primary particle diameter of soot sampled by impingement- and skim-type samplers [4-22].

告している[4-24]. 従って, impingement タイプで見られた要素すす粒子の小粒径化は酸化の促進によるものであるとは考えにくく, 上述の淀み点での空気導入停滞[4-24], もしくは衝突による淀み点近傍ガス温度の低下により, すす生成速度が低減し, 表面成長が抑制されたことによるものと推察される.

次に, 壁面に沿って流れる過程で堆積するすす粒子の性状を調べるために, impingement タイプサンプラーの $r=0$ mm 及び $r=10$ mm で捕集されたすす粒子性状を定量的に評価する. 図 4-22 の倍率 6,000 倍の TEM 画像から, $z=40$ mm の位置において, $r=10$ mm のすす濃度及び凝集体サイズは明らかに淀み点のものよりも高くなっている. $z=60$ mm の位置で見られるよりも多い粒子が観察される点で興味深い. $z=60$ mm でも $r=10$ mm の方が濃度が高く見えるが, $z=40$ mm ほどの差は見られない. このことは, 大量の大きな粒子が, 噴霧中心部よりも温度の高い火炎上流域の周辺部[4-25]で生成され, その後噴

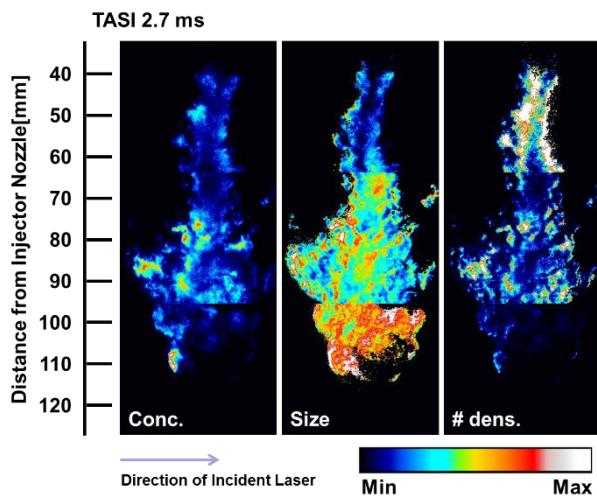


Figure 4-26 Spontaneous 2-D distribution of relative soot concentration (left), particle size (middle) and number density (right) at 2.7 ms after start of injection [4-4].

霧中心部で生成された比較的小さな粒子と混合されている可能性を示唆している。Kuribayashi らは、次節で詳述する LII/LS 法により、火炎内すす粒子の粒径、数密度分布を可視化しており、その結果の一部を図 4-26 に示す[4-4]。左から順にすす濃度、粒径、数密度の 2 次元分布となっている。なお、図 4-26 の計測データは本研究と同一の燃焼器で取得されており、燃料が FTD (Fischer Tropsh Diesel) である点以外はほとんど同等の条件となっている。ここで噴霧火炎上流域に注目すると、多量の大きなすす粒子が噴霧周辺部に存在していることがわかる。従って、 $z=40$ mm の $r=10$ mm で見られるすす粒子は噴霧周辺部で生成されたものを含んでおり、その下流域に相当する $z=60$ mm の位置で混合により均質化されたものが捕集されていると推察される。図 4-22 の 20,000 倍の TEM 画像から、要素すす粒径についても同様の傾向が見られる。

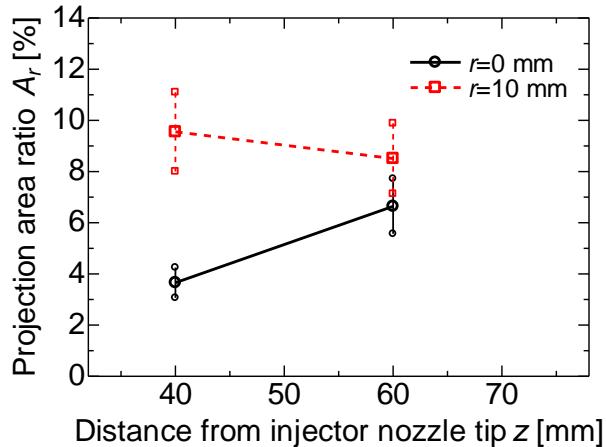


Figure 4-27 Projection area ratio of soot particles on TEM grid sampled at different radial locations. The error bars are plotted based on their max-minimum values. The impingement-type sampler was used for direct soot sampling [4-22].

図 4-27 にそれぞれの位置で捕集されたすす粒子の投影面積比を示す。各捕集位置において倍率 6,000 倍の TEM 画像を 5 枚ずつ解析にかけている。 $z=40$ mm の位置で、非常に高い値を示した $r=10$ mm のすすは、 $z=60$ mm で淀み点のものと近くなっているが、依然として高い値となっていることから、 $z=60$ mm の位置でも噴霧中心部と周辺部のすす粒子は完全には均質化していないものと推察される。

同様の TEM 画像を用いて算出した凝集体旋回半径の質量分布を図 4-28 に示す。30 nm 以下の凝集体については捕集位置による差は見られないが、50 nm 以上の大きな凝集体が $r=10$ mm でより多くみられている。 $z=40$ mm の $r=10$ mm では、150 nm を超える大きな凝集体が捉えられている。 $z=60$ mm でこのように大きな凝集体が観察されないことから、噴霧周辺部では噴霧中心部に先立ち、酸化が進行している可能性を示唆している。 $r=10$ mm で見られる凝集体が大きくなるもう一つの理由として、噴霧中心部のすす粒子が淀み点から壁に沿って移動する間に凝集成長することが挙げられるが、図 4-24 に見られる skim タイプサンプラーで捕集された $z=60$ mm の凝集体よりも $z=40$ mm, $r=10$

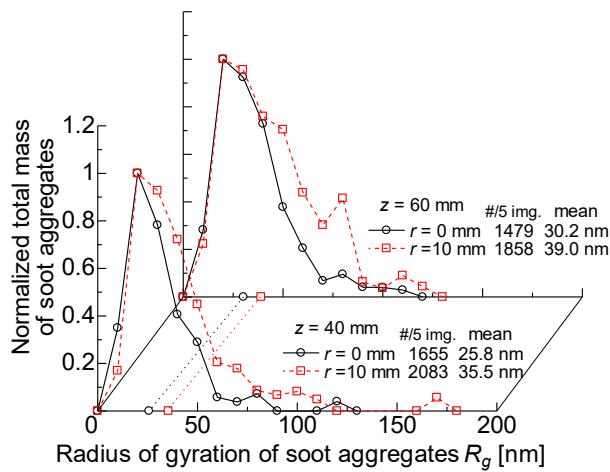


Figure 4-28 Mass distribution of soot aggregates sampled at different radial locations [4-22].

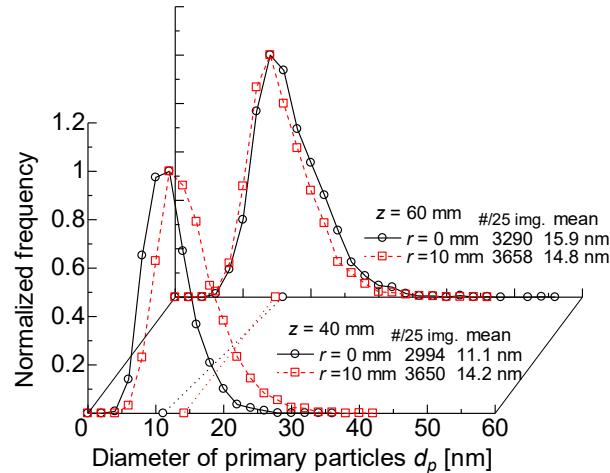


Figure 4-29 Histogram of primary particle diameter of soot sampled at different radial locations [4-22].

mm（距離として $z=50$ mm に相当）のものが大きいことから、火炎周辺部の粒子の影響が支配的と考えられる。

図 4-29 に各捕集位置における要素すす粒径の計測結果を示す。解析には倍率 20,000 倍の TEM 画像を 25 枚ずつ用いている。凝集体旋回半径の傾向と同様、 $z=40$ mm では、 $r=10$ mm の要素すす粒子が明らかに大きくなっている。しかしながら、 $z=60$ mm では、 $r=10$ mm の方がわずかに小さい値を示している。このことから、火炎周辺部では中心部に先立ち酸化が進行し、粒子の表面酸化が起きていることが考えられる。凝集体との傾向に差はあるが、4.2 「噴霧軸上の変化」で見られた、要素すす粒径の酸化による縮小が凝集体旋回半径のそれに先行して起こっていることに矛盾しない。壁面に沿って流れる過程で堆積するすす粒子の要素すす粒径は淀み点のものよりも大きくなる可能性があるものの、依然として skim サンプラーで捕集される自由噴霧火炎中のすす粒子よりも小さいままである。

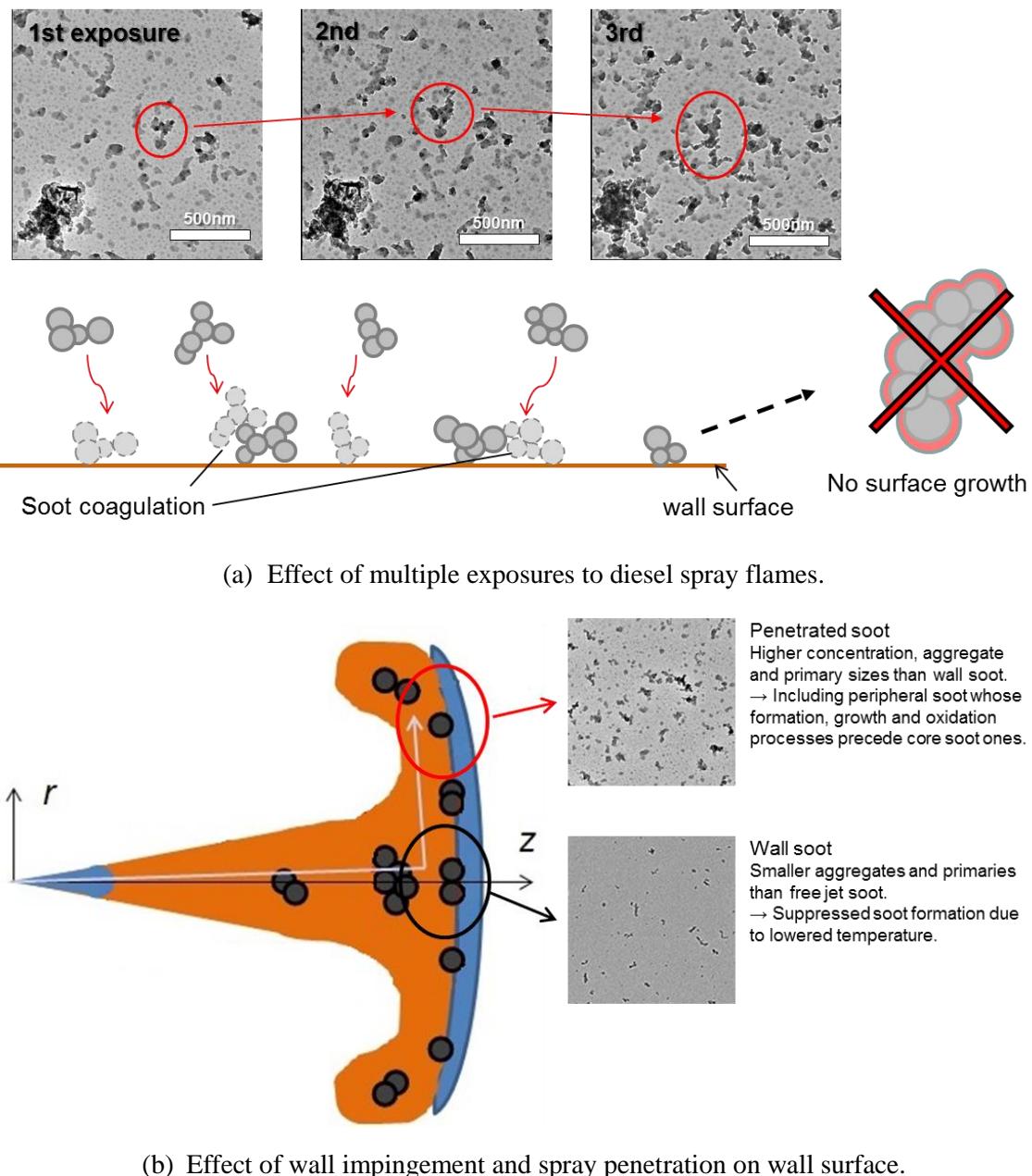


Figure 4-30 Conceptual figure of soot particle wall deposition.

4.3.1「壁面への噴霧火炎多重暴露の影響」及び4.3.2「火炎の壁面衝突現象の影響」の計測結果をまとめて得られる、すす粒子の壁面堆積現象のコンセプトイメージを図4-30に示す。図4-30(a)に示すように、筒内壁面に堆積するすす粒子は、複数サイクルに渡る噴霧火炎の暴露により、壁面上ですす粒子の再凝集が起こり、凝集体サイズを増加させることははあるものの、要素すす粒径に関しては自由噴霧火炎中のものと大きくは変わらず、境界層内に入ることで表面成長が凍結されることが示された。また、図4-26(b)に示すように、噴霧火炎の壁面衝突現象により、淀み点近傍に堆積するすす粒子の凝集体及び要素すす粒子サイズは減少する傾向にあることが示された。ここで、噴霧火炎の壁面

衝突により小粒径化する理由として、壁への熱伝達により淀み点近傍の火炎温度が低下し、すす生成速度が低減していることが挙げられる。近年、熱効率向上のため、壁面冷却損失低減を目的とした研究があるが[4-26, 4-27]、壁への熱伝達を抑制した結果、壁面近傍の火炎温度が上昇し、すす生成促進を招く可能性が考えられる。一方、壁面を沿って流れる過程で堆積するすす粒子は、淀み点のものと比べ、濃度、凝集体及び要素すす粒子サイズの全てにおいて高い値を示している。噴霧火炎中心部よりも高温となっている周辺部では、すす粒子の生成、成長、酸化の全ての過程が先行して起きているものと推察され、これらの噴霧火炎周辺部のすす粒子が堆積しているものと考えられる。しかしながら、粒径サイズの絶対値は凝集体旋回半径で 40 nm、要素すす粒径で 16 nm に満たず、自由噴霧のものを大きく上回るものではない。壁面衝突現象が繰り返し起こる実機筒内では、壁面で凝集体の成長が見込まれるが、要素すす粒子の表面成長は起こらないことが示された。

今回の計測で説明のつかなかった排気管中すす粒子の要素すす粒径の傾向[4-6, 4-7]については今後、インジェクタノズル内流動、空気流動、噴霧間干渉、圧縮・膨張行程、といった実エンジン筒内特有の現象を再現した場で本手法を適用して解明されることを期待したい。

4.4 本手法の応用

4.3 節までの取り組みを踏まえ、再度、ディーゼル噴霧火炎内すす粒子生成・酸化過程解明のための計測技術動向の概観を図 4-31 にまとめる。本研究で確立したすす粒子性状の定量評価手法により、これまで現象の把握が困難であった表面成長・酸化、衝突凝集過程の解明への足がかりを得たが、現行のすす粒子捕集方法では、燃焼期間の終始に渡り、グリッドが火炎に暴露されているため、非定常噴霧の時間平均的な性状把握に留まっている。実機筒内現象を捉え、排出粒子性状を高精度で予測するためには、この非定常性を含めた火炎内粒子の性状変化の把握が必要不可欠である。4.4.1「シャッター機構を用いた時間分解サンプリング」では、本研究で対象としている自由噴霧火炎に対し、新たに捕集装置を開発し、時間分解サンプリングを試みている。さらに、すす粒子の核形成や表面成長・酸化過程の解明には、本研究で算出している要素すす粒径の他に、粒子内部の微細構造の詳細な理解が必要である。特に、すす粒子の核形成及び酸化は、どの程度の分子量の PAH が核形成に至っているのかや、すす粒子のどの部分から酸化が起こっているのか、といった情報が欠落しており、これらの現象を正確に捉えたモデルが現状では構築されていない。4.4.2「すす粒子微細構造観察による核形成・酸化過程の解明」では、本手法を応用し、火炎中で捕集された粒子を、TEM により高倍率で観察し、すす粒子内部構造の観察を試みている。本手法によって得られる定量的なすす粒子性状から、これまで行えていなかった数値解析結果の検証が可能となり、予測精度向上が期待される。4.4.3「数値解析結果の検証方法の検討」では、本研究で取得されるすす粒子性状の定量解析結果から、現状の数値解析モデルでの表面成長・酸化、凝集過程を検証する方法を検討している。

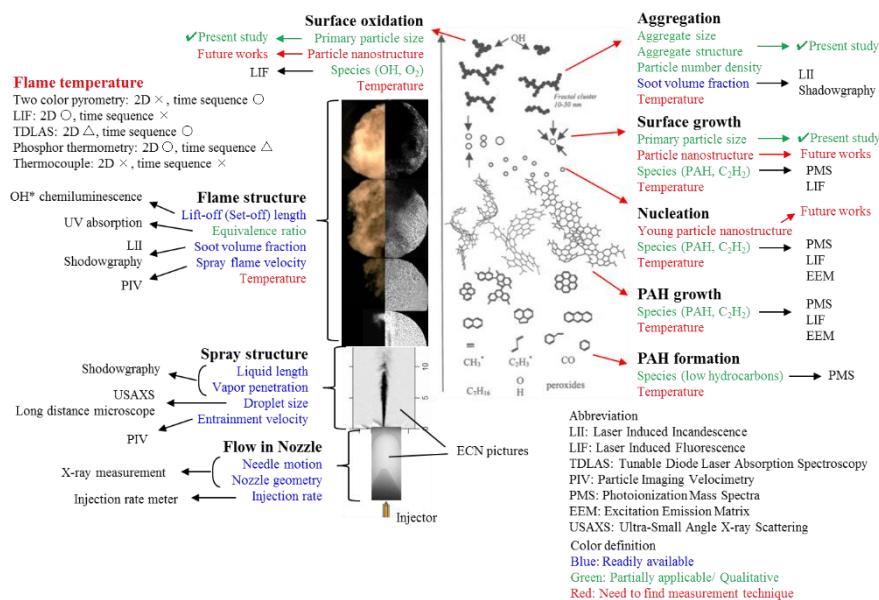


Figure 4-31 An overview of present technology availability for soot formation and oxidation processes in diesel spray flame.

4.4.1 シャッター機構を用いた時間分解サンプリング

これまでの光学計測から、図4-5に示すように、ディーゼル噴霧火炎中のすす粒子は、インジェクタ噴孔からの位置だけでなく、タイミングによって異なる性状を示すことが予想される。4.2「噴霧軸上の変化」では、噴孔からの距離を変えてすす粒子の捕集を行っているが、燃焼期間終始に渡りグリッドを火炎に暴露しているため、非定常的なすす粒子性状の変化を捉えるには至っていない。実機筒内の燃焼時間スケールでは、定常的な燃焼となることはなく、この非定常性を捉えることが、排出粒子性状を高精度で予測する上で重要である。本項では、新たに開発した捕集装置を用い、噴霧火炎の先端、準定常、後端の異なる3タイミングでの時間分解サンプリングを試みる。

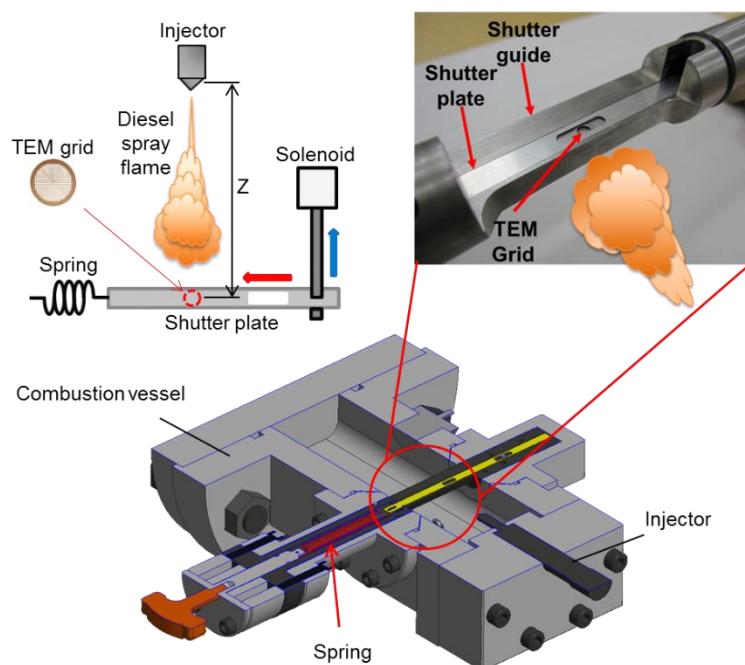


Figure 4-32 A schematic of time resolved soot sampling device installed into a combustion chamber using spring driven shutter mechanism [4-28].

図4-32に火炎内すす粒子の時間分解サンプリングに用いた装置概要図を示す。図4-32左上に示す時間分解動作機構概念図の通り、暴露孔の開いた”シャッタープレート”（厚さ 0.5 mm）を、引張ばねにより静止状態から一方向にスライドさせる駆動方式を採用している。ばねと反対側に設置されたソレノイド駆動のロックピンを引き抜くことで、シャッタープレートの駆動を行っている。図4-32右上に示すように、シャッタープレートの下部にTEMグリッドを、噴霧軸上に位置するように保持し、暴露孔がグリッド上を通過している間のみすす粒子の捕集が行える機構となっている。暴露期間及びタイミングは暴露孔の寸法及びロックピンの引き抜きタイミングによって制御する。本項では、すす粒子の捕集量を適量にするために、暴露期間を1 msとし、噴霧先端、準定常、後端それぞれにおいて暴露期間を確保する目的で、噴射期間を3.8 msとしている。

Table 4-4 Experimental conditions

Surrounding conditions	
Ambient density ρ_a	9.5 kg/m ³
Ambient temperature T_a	1100 K
Ambient pressure P_a	2.7 MPa
O ₂ concentration	21%
Injection conditions	
Injector	G2S (Solenoid)
Nozzle type	φ0.14 mm × 1
Injection pressure ΔP_{inj}	80 MPa
Injection duration Δt_{inj}	3.8 ms
Fuel	JIS#2
Injection amount M_f	14.3 mg
Sampling conditions	
Sampler type	Time resolving shutter
Distance from nozzle tip z	50, 60 and 80 mm
	0.6-1.6, 2.3-3.3, 3.9-4.9 ms @ 50 mm
Sampling timing t_{exp}	0.7-1.7, 2.3-3.3, 3.9-4.9 ms @ 60 mm
	1.3-2.3, 2.7-3.7, 3.9-4.9 ms @ 80 mm
Grid type	Carbon coated copper grid
Temerature of sampler $T_{sampler}$	373 K

る。その他の実験条件を表 4-4 にまとめる。捕集位置は噴孔先端から 50 mm, 60 mm, 80 mm としている。図 4-33 に、レーザー透過光影写真によるすす生成挙動から、それぞれの捕集位置における暴露タイミングを選定しており、画像上に示している。詳細な暴露タイミングについては表 4-4 に記されている。なお、捕集時の実際の暴露期間については、フォトインタラプタにより、プレート挙動を実測することで確認を行っている。それぞれの位置及びタイミングで捕集されたすす粒子の TEM 画像を図 4-34 に示す。上段に示す、 $z=50$ mm の位置ではタイミングの違いにより、凝集体及び要素すす粒子の大きさに明確な差は見られない。一方、 $z=60$ mm の位置では、先端部の粒子数が少なく、また、凝集体、要素すす粒子共に他のタイミングと比べて小さいように見受けられる。

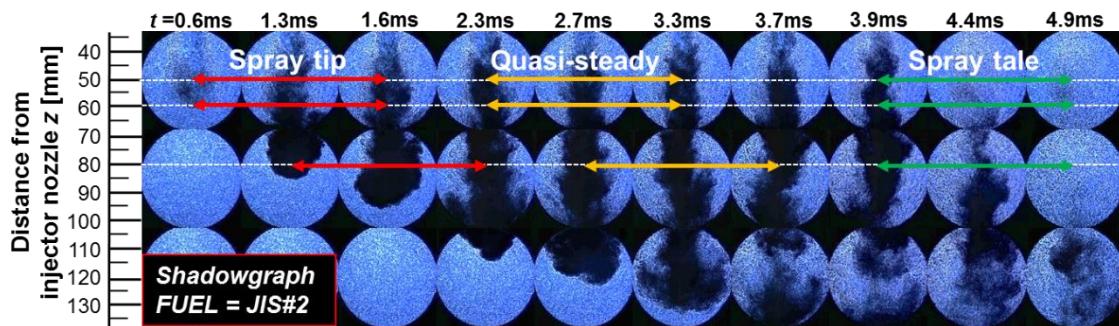


Figure 4-33 High-speed laser shadowgraphs of diesel spray flame which includes the sampling timings and locations.

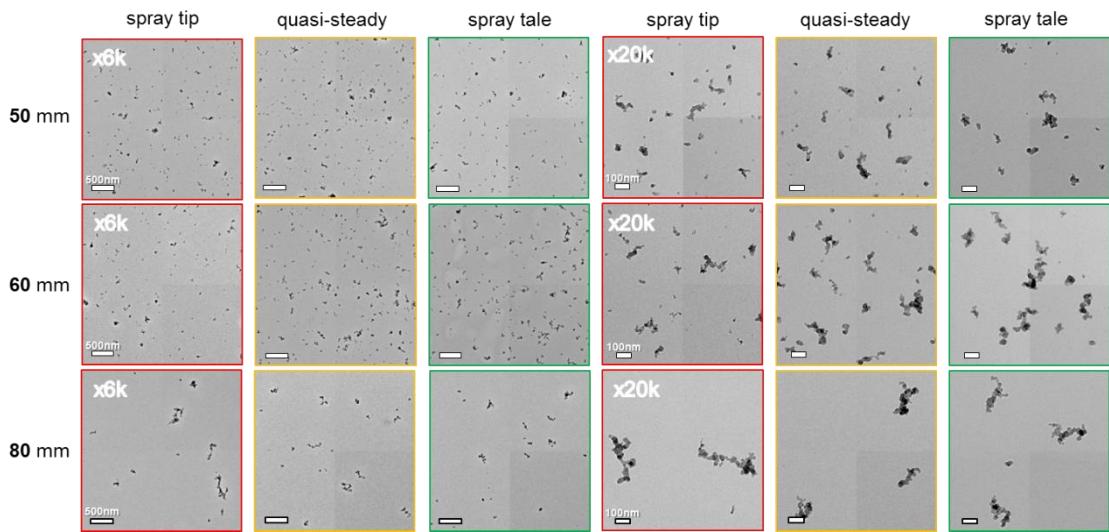


Figure 4-34 Example TEM images of in-flame soot particle directly sampled at $z=50, 60$ and 80 mm with three different timings, spray tip, quasi-steady and spray tale, respectively.

下段の $z=80$ mm の位置では、他の位置と比べすす粒子数が減少しているが、凝集体サイズは大きくなっている。さらに、先端部は他のタイミングよりも大きい印象を受ける。これらの TEM 画像から算出した、要素すす粒径及び凝集体旋回半径の分布及び平均値の推移を図 4-35 に示す。図 4-35 から、いずれの捕集位置においても、捕集タイミングによって明確な傾向が出ている。 $z=50$ mm では、先端部、準定常領域において、粒子の大きさに明確な差は見られないものの、後端部で凝集体旋回半径がわずかに大きくなっている。一方、 $z=60$ mm では、先端部と準定常領域の間に差が生じ、後端部ではさらに凝集体が大きくなっている。図 4-33 から、 $t=0.6$ ms 頃に $z=50 \sim 60$ mm に位置する噴霧先端部ですすによる影が観察され始め、その後燃焼による温度上昇に伴いすす生成開始位置が $z=40$ mm 付近へとシフトしていることが示されている。従って、 $z=50 \sim 60$ mm の先端部では生成直後のすす粒子が存在しているが、準定常期間に入るとすす生成開始位置が上流にシフトし、 $z=60$ mm の地点に到達するまでにすす粒子が成長しているものと考えられる。特に、 $z=60$ mm の位置で先端部から準定常領域にかけて要素すす粒径が大きく上昇していることは興味深い。これは、準定常期間に入ると、すす生成開始位置が燃料濃度の高い上流域へとシフトすることで、粒子の表面成長が促進されていることによるものと考えられる。さらに、後端部で凝集体が大きくなる傾向はこれまでの光学計測では捉えられておらず、注目に値する。Aizawa らの熱電対による噴霧中心部の温度計測から、上流域中心部では周辺部や下流域と比べ温度が低いことが明らかになっている[4-25]。このため上流域では、温度の比較的高い噴霧周辺部からすす生成・成長が進行しているものと推察され、Kuribayashi らの光学計測でもこの傾向が確認されている（図 4-36(a)参照[4-4]）。ところが、低温の噴霧中心部においても、後端部の通過時には空気導入の促進[4-5]により、温度が上昇することが確認されており[4-25]、高温度場によってすす生成・成長が促進され、後端部での粒径増大をもたらしているのではないか

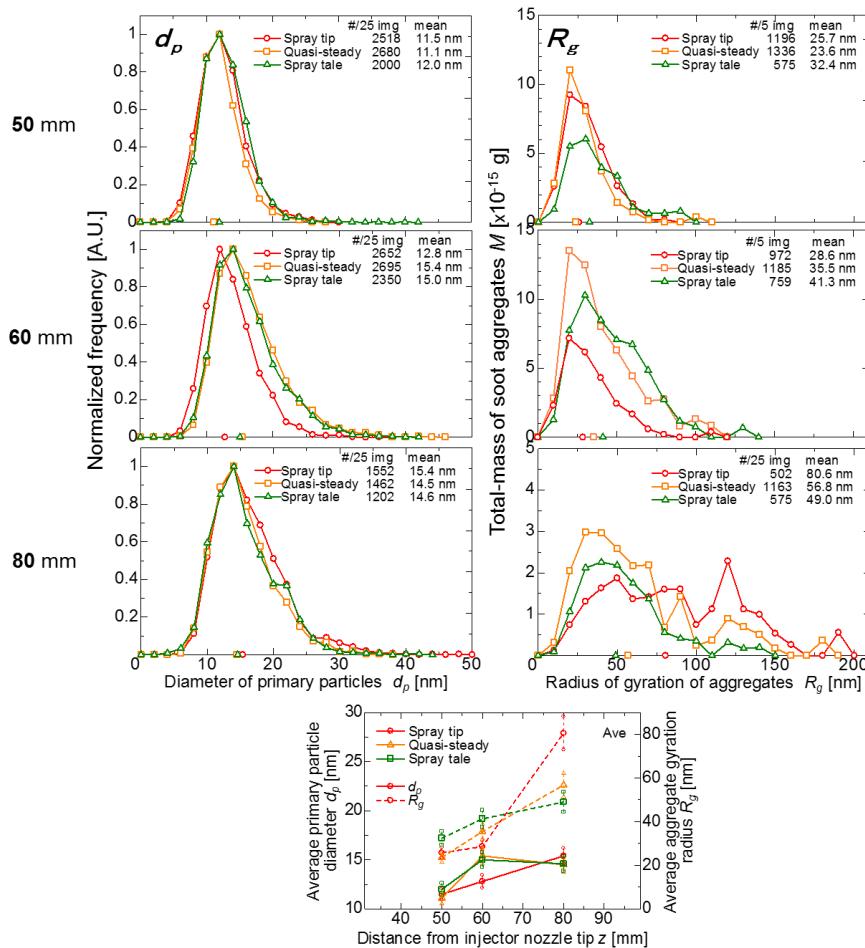


Figure 4-35 Histograms of primary particle diameter (left) and mass distributions of aggregate gyration radius (right) at $z=50, 60$ and 80 mm with three different timings, spray tip, quasi-steady and spray tale, respectively. Their average values are shown in the bottom.

と推察される。 $z=80$ mm の位置では、 $z=50\sim60$ mm のものと傾向が逆転し、先端部で $R_g=80$ nm を超えるような大きな凝集体が存在しているのに対し、準定常領域、後端部ではそのサイズが減少している。噴霧火炎の先端部は、低温度、高密度の周囲流体中を進行するため、流速が低く、せん断により大規模渦を形成するが、後続の噴霧は燃焼により高温、低密度化した既燃ガス中を進行するため流速が早い。この非定常的な流速の変化は Eagle らの PIV 法による計測でも確認されており (図 4-36(b)参照[4-29])、また、その結果として燃料の過濃混合気が下流域の噴霧先端部に滞留することが Kondo らの光学計測でも明らかにされている (図 4-36(c)参照[4-30])。すなわち、小粒径粒子しか存在しなかった噴霧先端部では、火炎発達の過程で生じる後続噴霧との流速の差により、粒子の高濃度領域が形成され、また、時間をかけて進行することで衝突凝集が助長され、大粒径化へと至っているものと推察される。また、先端部が通過した後は比較的流速の速い後続噴霧中の粒子成長へと推移し、粒子密度及び時間の観点から、先端部ほどの大粒径化には至らない。準定常領域で粒径が小さくなるのはこのためであると考えられ

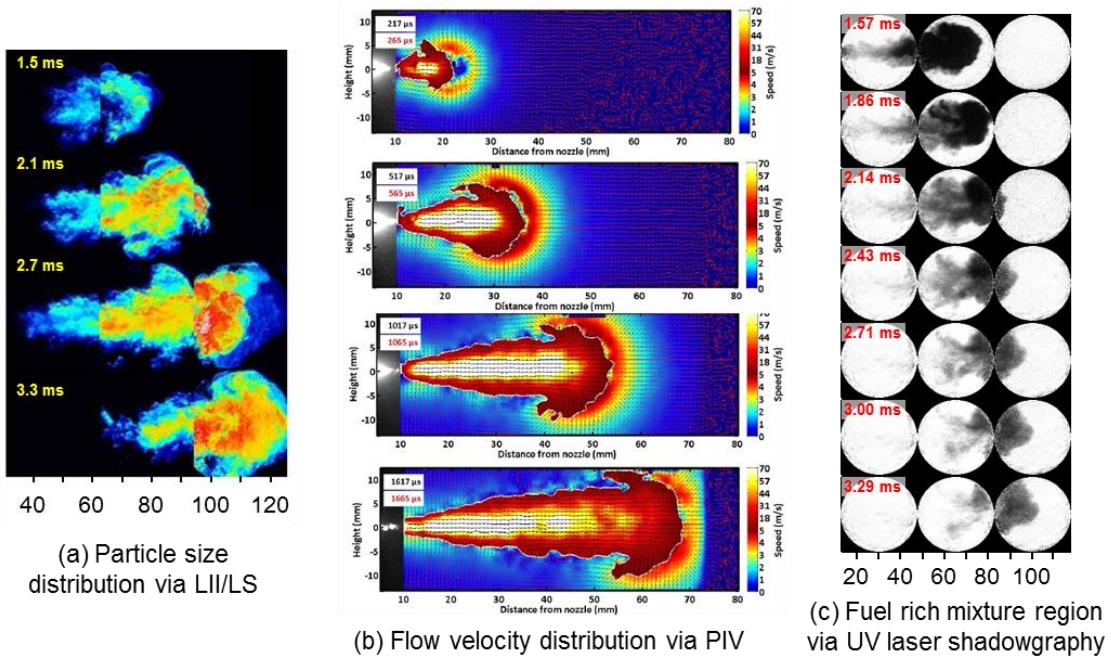


Figure 4-36 Distributions of (a) in-flame particle size via LII/LS [4-4], (b) flow velocity via PIV [4-29] and (c) fuel rich mixture region via UV laser shadowgraphy [4-30].

る。噴霧後端部においても $z=50\sim60$ mm のものと傾向が逆転しており、凝集体は準定常領域のものよりも小さくなっている。Aizawa らの噴霧中心部の温度計測では下流部においても、噴霧後端部通過により温度上昇を伴っているが[4-25]、 $z=80$ mm の位置では、混合の進行により、すす前駆体である PAH 等の濃度が低下しており、温度上昇に伴う酸化が支配的となり、粒径の減少を引き起こしているものと推察される。以上の結果から、火炎内すす粒子性状の非定常的な変化を図 4-37 の概念図にまとめる。

上述のようにシャッター機構を用いた時間分解サンプリングにより、時空間的なディーゼル噴霧火炎内すす粒子生成・酸化過程を定量的に評価できることが示された。火炎中のすす粒子性状は、どのような火炎内流動及び反応経路を経たのかで決まるものであり、これまでの様々な化学種や流れを計測する方法が考案されてきたが、本研究で新たにすす粒子性状定量評価手法が確立された。今後、本項で示している位置以外でも捕集を行い、さらなる調査を続けると共に、PAH や OH といった化学種の濃度分布や火炎内流動計測から火炎構造の理解を深めることで、非定常な筒内すす生成・酸化過程の現象解明が期待される。

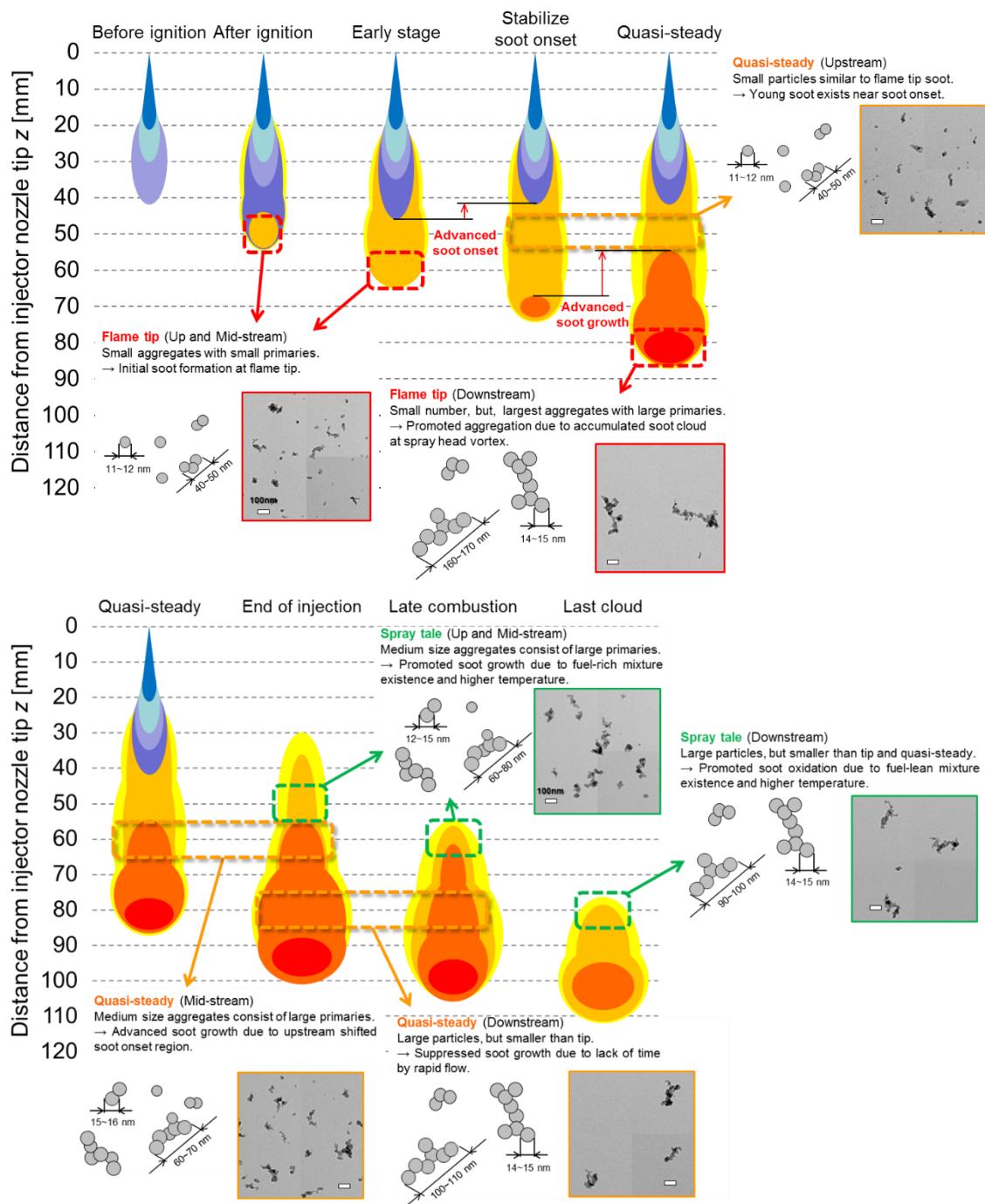
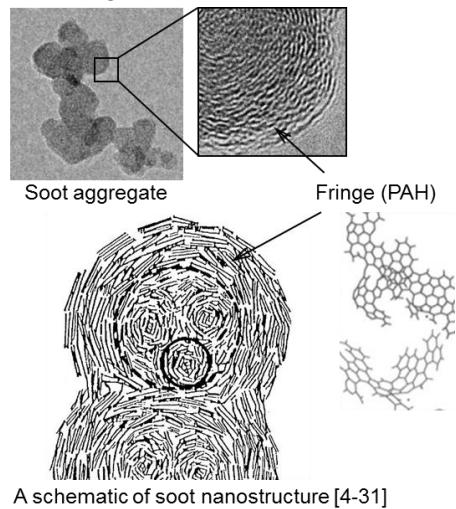


Figure 4-37 A conceptual figure of soot formation and oxidation processes in a diesel free jet.

4.4.2 すす粒子微細構造観察による核形成・酸化過程の解明

第1章で述べたように、すす粒子の内部は、多環平面状の炭素結晶子が何層にも配向された層構造をしている。図4-38右上に示すように、TEMにより高倍率で観察すると、粒子内部の電子線と平行な結晶子のみが干渉し、縞模様の断面像として映し出される。その模様から、結晶子の層は”Fringe”と呼称されている。このFringeを定量的に評価す



A schematic of soot nanostructure [4-31]

Figure 4-38 TEM images of soot particle and a schematic of nanostructure [4-31].

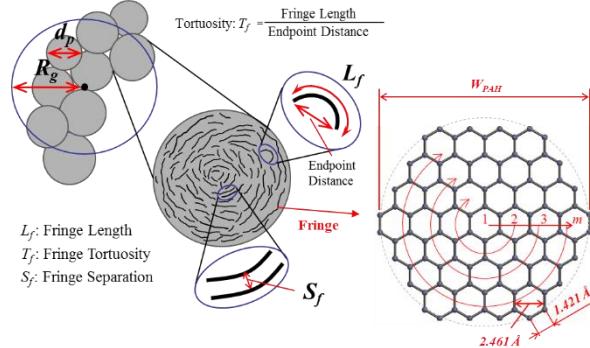


Figure 4-39 Parameter definition of soot nanostructure.

ることで、粒子表面に積層される炭素原子数の見積もりが可能となり、図4-31に示す粒子の表面成長・酸化現象を定量的に把握できることが期待される。Vander Walらは、バーナー火炎等の基礎燃焼場で生成されたすす粒子を対象に、高倍率で観察されたすす粒子のTEM画像から、層構造を定量解析する方法を確立している[4-32]。ここで、Vander Walらは特にすす粒子の反応性について注目しており、それと関係が深い層の長さ L_f （以下 Fringe 長さ）、屈曲率 T_f 、層同士の間隔 S_f （以下 Fringe 間隔）（図4-39 参照）を算出している。Sakaiらは、Vander Walらの手法に倣い、層構造定量解析アルゴリズムを構築し、本研究で確立した捕集方法により、これまでディーゼル噴霧火炎中の微細構造を調査してきている（図4-40 参照[4-33]）。これらの取組により、ディーゼル噴霧火

炎内のすす粒子内部層構造についての理解もある程度深まっており、上述の表面成長・酸化過程の定量評価を検討できる段階にまで至っている。この具体的な算出方法については4.4.3「数値解析結果の検証方法の検討」で詳述する。

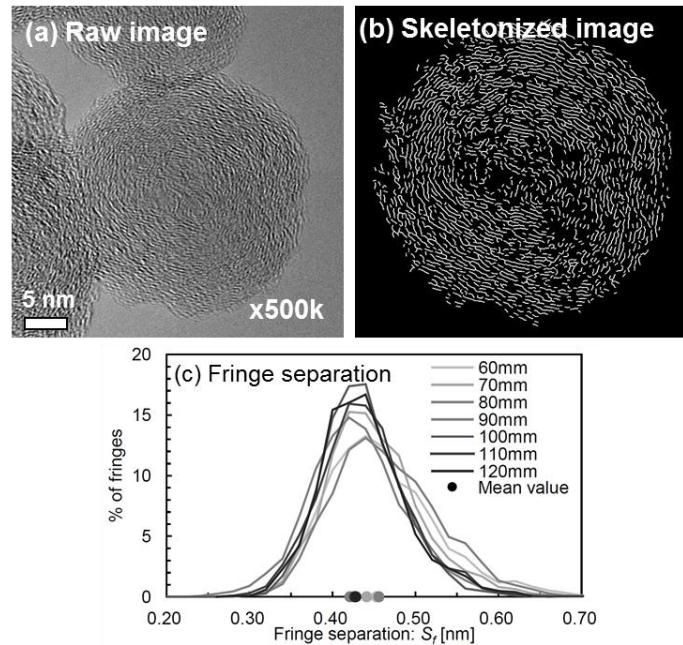


Figure 4-40 Examples of (a) raw TEM image and (b) skeletonized image of soot nanostructure and (c) histograms of fringe separation [4-33].

一方、すす粒子の核形成及び酸化については、生成直後のすす粒子や酸化が支配的となっている領域に存在するすす粒子を観察することで、現象の理解が進むものと考えられるが、ディーゼル燃焼場でこれらのすす粒子を捕集することが困難であり、前例がない状態であった。Ishiguroらは、図4-41左に示すように粒子の内部に複数の核粒子が存在していることを確認しており、これらは核形成時の粒子の姿を反映しているものとしているが、高温の燃焼場に長期間晒されることでその構造が変化していることが懸念される。今後、核形成については、4.4.1「シャッター機構を用いた時間分解サンプリング」

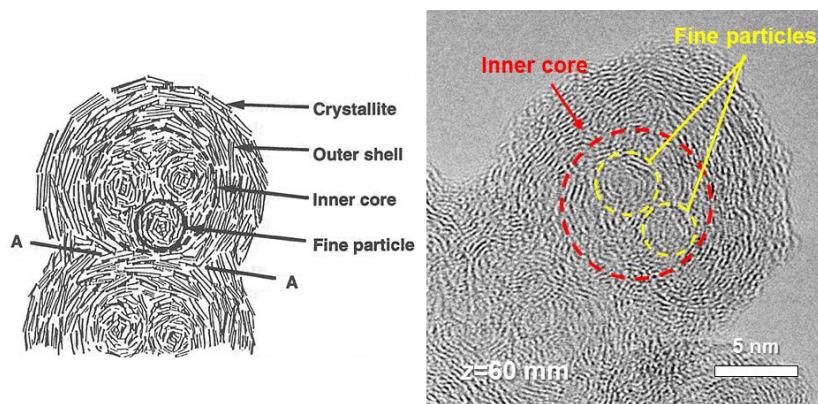


Figure 4-41 A schematic of soot nanostructure (left) and TEM image of fine particles existing at inner core region.

で示した、時間分解サンプリングにより、上流域の噴霧先端部で生成された直後のすす粒子のみを捕集し、図4-41右に示すような、Inner core内の核粒子（黄色丸部）を定量解析することで、核形成過程の解明が期待される。特に、図4-38右に示すように、フリンジ一層が6員環から成る直径 W_{PAH} の円形PAHであると仮定すると、核形成に至るPAHの分子量をある程度推定できるようになり、数値解析に用いられている仮定や式等の妥当性を確かめられるものと期待される。また、OHが多く存在し、すす粒子の酸化が支配的になっているとされる噴霧火炎周辺部では、火炎の構造上、流れが緩慢であり、従来サンプラーでは捕集が困難であった。しかしながら、第2章で検討した流動誘起型サンプラーを用いることで、酸化が支配的な周辺部ですす粒子を捕集することが可能となり、中心部のすす粒子とは異なる構造をしていることが示された（図4-42参照[4-34]）。今後、この酸化の影響を受けたすす粒子の層構造を定量解析すると共に、従来の電気炉等を用いて得られたすす粒子の酸化挙動に関する知見[4-14, 4-15, 4-16]と比較することで、ディーゼル噴霧火炎内のすす粒子酸化現象の理解が期待される。

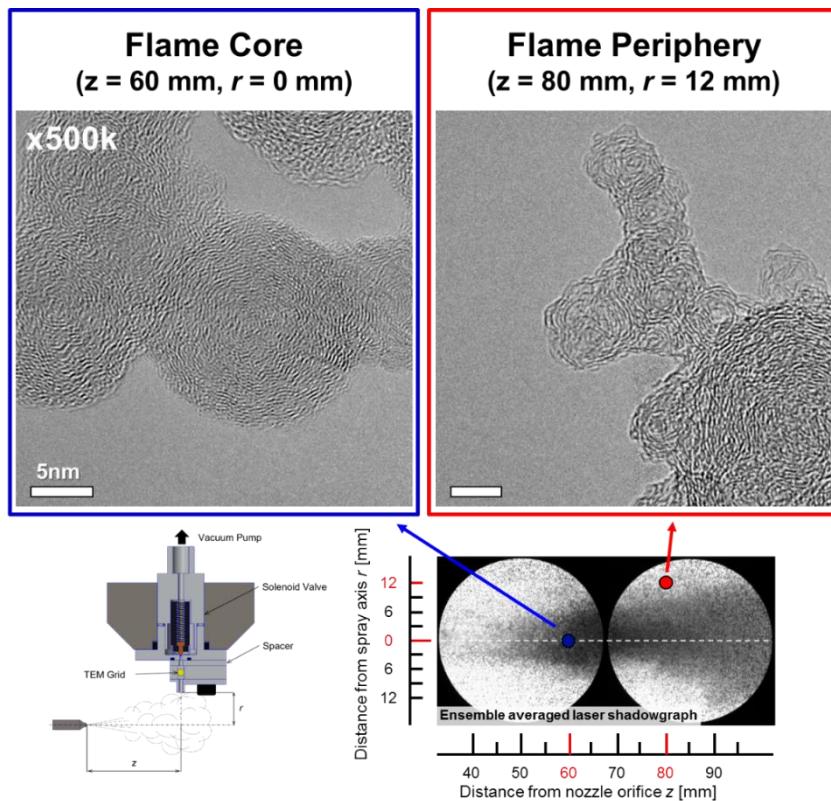


Figure 4-42 Comparison of nanostructure between flame core “non oxidized” and peripheral “oxidized” soot particles [4-34].

4.4.3 数値解析結果の検証方法の検討

従来の質量による規制に加え、粒子数規制も施行され、排出される粒子性状にまで注目が及ぶ中、複雑化するエンジンシステム開発・設計には高精度な筒内すす生成・酸化

予測モデルが必要不可欠である。このため、様々な研究機関でディーゼル機関筒内のすす粒子生成・酸化過程の詳細な3次元数値解析が行われているが[4-35, 4-36, 4-37, 4-38, 4-39, 4-40, 4-41, 4-42]、いずれも排出粒子質量や数を十分に予測できるまでには至っていない。すす粒子生成・酸化過程の完全な現象理解及びモデル構築には、ディーゼル燃焼場の複雑な流れを捉え、膨大な素反応から重要な経路を抽出する必要がある。現状ではいずれについても途上段階にあるが、ECN等[4-43]で行われている最先端計測[4-29, 4-44, 4-45, 4-46]により、流れの詳細把握が期待される。この流れを捉えるモデルが構築された上で、本研究で得られるすす粒子性状の定量データと数値解析結果を比較することで、反応経路の検証が可能となる。しかしながら、現行の数値解析モデルの多くは、表面成長・酸化、粒子同士の衝突凝集を考慮しているものの、これまで粒子構造がわからなかつたことや衝突凝集過程の複雑さから、粒子を球と仮定しており、TEM解析で得られる要素すす粒径や凝集体旋回半径といったパラメータとの直接比較は困難である。近年では、モンテ・カルロ法により衝突凝集を考慮し、凝集構造を表現するモデルの構築が試みられているが[4-47, 4-48]、バーナー火炎等の基礎燃焼場での検証段階にあり、ディーゼル燃焼場への適用には今一歩時間を要する。今後、衝突凝集過程のモデル化についても本研究の定量データの活用が期待されるが、現行のモデル精度向上が急務とされている。

本項では、共同研究先である早稲田大学大聖研究室での詳細反応を考慮した3次元数値解析[4-49]を例に、本研究で得られるすす粒子性状の定量データを用いて、現状のモデルでの核形成、表面成長・酸化、衝突凝集過程の予測精度を向上していく方法について検討する。

Table 4-5 Reaction scheme in the soot model [4-49].

Step	Reaction	$k = A T^b \exp(-E/RT)$		
		A	b	E
		cm/(mol s)	kcal/mol	
Nuc	$A_2R_5 \Rightarrow 12 C_{(s)} + 4 H$	2.15e+04		5.0
Sg	$C_{(s)} + C_2H_2 \Rightarrow 3 C_{(s)} + H_2$	3.50E+03	0.78	3.8
So	$C_{soot}H + O_2 \Rightarrow C_{soot-2}H + 2 CO$	Nagle and Strikland-Constable model		
So	$C_{soot}H + OH \Rightarrow C_{soot-1}H + CO + H$	Neoh et al. model, $\gamma = 0.13$		
Coag	$\kappa C_{soot} \Rightarrow C_{soot}$	Modified Smoluchowski equation		

数値解析におけるディーゼル燃焼でのすす粒子生成・酸化過程は、核形成、表面成長・酸化によるすす総質量の変化と、核形成、衝突凝集による数密度の変化によって記述され、それぞれ式4-2及び式4-3で表される。

$$\frac{d[C_{(s)}]}{dt} = \omega_{nuc} + \omega_{sg} - \omega_{O_2} - \omega_{OH} \quad [mol/cm^3 s] \quad (4-2)$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_{nuc}}{dt} - \frac{dN_{coag}}{dt} \quad [\#/cm^3 s] \quad (4-3)$$

ここで, $C_{(s)}$ はすす粒子内炭素原子量であり, ω_{nuc} , ω_{sg} , ω_{O_2} , ω_{OH} はそれぞれ核形成速度, 表面成長速度, O_2 及び OH による酸化速度である. また, dN_{nuc}/dt 及び dN_{coag}/dt はそれぞれ核形成及び衝突凝集による粒子数の変化の項である. それぞれの反応スキームを表 4-5 にまとめ, 以下に詳述する.

まず, 核形成は, 熱分解された低級炭化水素が図 1-7(a)の Even-carbon path により環化され, HACA により多環化し, 5 員環を含むアセナフチレン (A_2R_5) をすす粒子の前駆体として定め, 炭素数が 100 個に達した前駆物質が固相炭素粒子 1 個を生成するものとする. 従って, 核形成反応はアセナフチレンの濃度に依存するものとし, 核形成反応速度は式 4-4 から算出される. また, 核形成による数密度変化率は式 4-5 により記述される.

$$\omega_{nuc} = 12k_{nuc}[A_2R_5] \quad [mol/cm^3 s] \quad (4-4)$$

$$\frac{dN_{nuc}}{dt} = \omega_{nuc} \frac{N_A}{C_{min}} \quad [\#/cm^3 s] \quad (4-5)$$

ここで, k_{nuc} は核形成反応速度定数, $[A_2R_5]$ は反応前前駆物質濃度, N_A はアボガドロ定数, C_{min} は核形成に至る最小炭素原子数である.

また, 表面成長過程は HACA により進行し, アセチレンの濃度, 粒子表面積及び数密度, また粒子表面の活性サイト割合に依存するものとし, その反応速度は式 4-6 により記述される.

$$\omega_{sg} = 2k_{sg}P_{C_2H_2} \left(\alpha_a \frac{\chi_{sg}}{N_A} A_s N_{soot} \right) \quad [mol/cm^3 s] \quad (4-6)$$

ここで, k_{sg} は表面成長反応速度定数, $P_{C_2H_2}$ は C_2H_2 の分圧, α は粒子表面の活性サイト割合, χ_{sg} は活性サイト密度[4-50], A_s は粒子表面積, N_{soot} はすす粒子数である. なお, α は式 4-7 に示す, Kazakov らにより提案された式から算出する[4-51].

$$\alpha_a = \frac{1}{2} \left\{ \tanh \left(\frac{8186}{T} - 4.57 \right) + 1 \right\} \quad (4-7)$$

粒子の表面酸化過程は, 上述の表面成長反応と競合して進行する. 表面酸化反応は, Nagle らの提唱する O_2 によるもの[4-52]と, Neoh らの提唱する OH によるもの[4-53]が支配的としている. O_2 による酸化では, O_2 濃度, 粒子表面積及び数密度の他に, 粒子表面の活性サイトと酸化被膜形成による不活性サイト化を考慮している. また, OH による酸化では, 分子運動論に基づき OH とすす粒子との衝突確率によって記述する. そ

それぞれの酸化反応速度を式 4-8, 4-9 に示す.

$$\omega_{O_2} = \pi A_s N_{soot} \left\{ \left(\frac{k_a P_{O_2}}{1+k_z P_{O_2}} - k_b P_{O_2} \right) \chi + k_b P_{O_2} \right\} [mol/cm^3 s] \quad (4-8)$$

$$\omega_{OH} = 3\gamma_{OH} [OH] N_{soot} \left(\frac{RT}{2\pi M_{OH}} \right)^{\frac{1}{2}} A_s [mol/cm^3 s] \quad (4-9)$$

ここで, k_a , k_b , k_z は各種反応速度定数, P_{O_2} は O_2 の分圧である. また, γ_{OH} は衝突確率, $[OH]$ は OH 分子の濃度, R は気体定数, M_{OH} は OH 分子量である.

衝突凝集過程は, ブラウン拡散により進行するものとし, 凝集による数密度変化を式 4-10 によって記述する.

$$\frac{dN_{coag}}{dt} = \frac{6}{5} \kappa f_v^{1/6} N_{soot}^{11/6} [\#/cm^3 s] \quad (4-10)$$

$$\kappa = \frac{5}{12} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left(\frac{6k_B T}{\rho_{soot}} \right)^{1/2} G C_a \quad (4-11)$$

ここで, κ は付着確率, f_v はすす粒子体積分率, k_B はボルツマン定数, G は Spherical particle 因子, C_a は Self preserving size distribution 因子である.

数値解析では上述の式 4-1 及び式 4-2 から, 計算セル毎にすす粒子の総質量を粒子数で除算し, 式 4-12 により粒径を算出している.

$$D_{soot} = \left(\frac{6}{\pi} \frac{C_s}{\rho_{soot} N_{soot}} \right)^{\frac{1}{3}} [cm] \quad (4-12)$$

ここで, D_{soot} は球と仮定した粒子径であり, セル内に直径 D_{soot} の粒子が N_{soot} 個存在する, という均一分布としている. Zhou らは上述の式を用い, LES (Large Eddy Simulation) による 3 次元数値解析から図 4-43 に示すような, すす粒径, 数密度分布やすす生成と関係の深いアセナフチレンやアセチレン, OH といった化学種の濃度分布を算出している[4-49]. さらに Zhou らは, 上述の式から局所の総すす生成速度 dC_s/dt , 数密度変化率 dN_{soot}/dt , 粒径増加率 dD_{soot}/dt を算出し, 図 4-44 に示す分布を作成している[4-49].

図 4-44 の分布に対応するものを TEM 解析結果から得ることができれば, 数値計算で考慮している核形成や表面成長・酸化といった各化学反応過程や, 衝突凝集過程の妥当性を検証することが可能となる. しかしながら, 数値解析では, 粒子を球と仮定している点, また, TEM 解析では捕集粒子数が必ずしも火炎中の粒子数を反映していない点から, 両者の直接比較は容易ではない. そこで, ある程度の仮定をした上で, 粒子(凝集体) 一粒あたりの各化学反応及び衝突凝集による質量増加率を算出し, 核形成, 表面成長・酸化反応速度と衝突凝集速度を直接比較する方法を提案する.

図 4-44 左に示す dC_s/dt は, セル内の核形成, 表面成長・酸化反応による質量増加率

であり、これを同様のセル内総粒子数で除算することで、粒子一粒あたりの値を得る。またここで、粒子一粒の質量の増減から核形成、表面成長・酸化反応による質量増減分

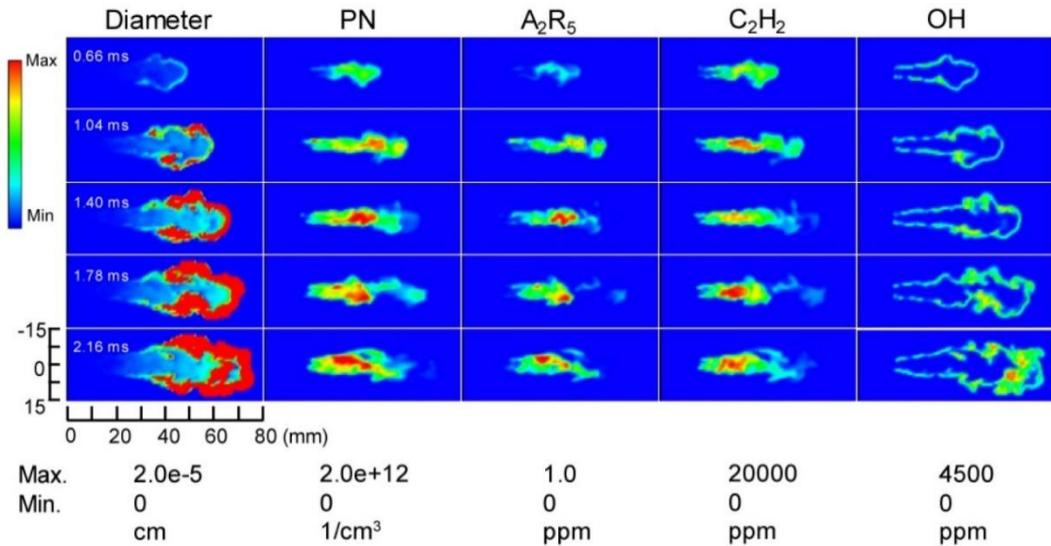


Figure 4-43 Predicted soot diameter, soot number density and related gas phase species distribution of soot formation using the LES turbulent model [4-49].

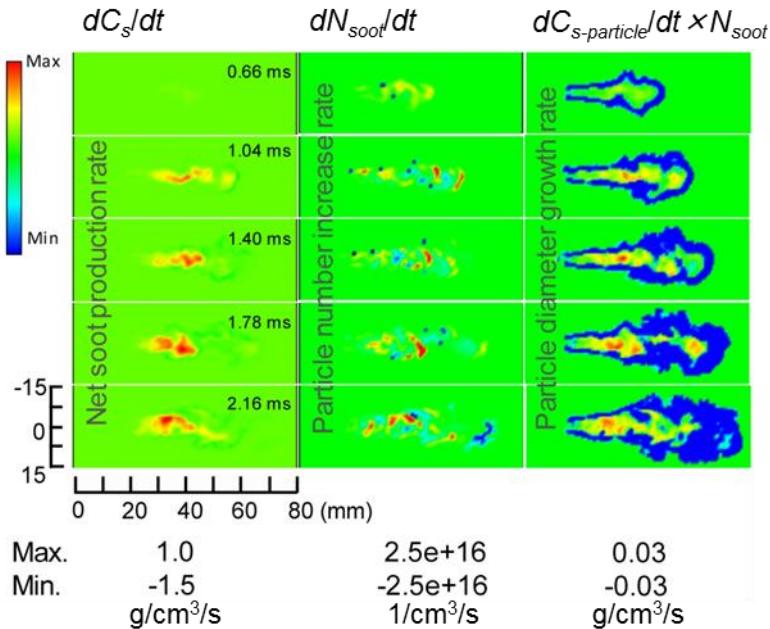


Figure 4-44 Predicted soot formation rates in terms of net soot production, particle number increase, and particle diameter growth using the LES turbulent model [4-49].

を差し引くことで衝突凝集による質量変化率を算出することができる。これらより、核形成、表面成長・酸化反応による質量増加率 dC_{s-nuc_sur}/dt 及び衝突凝集による質量増加率 dC_{s-coag}/dt は式 4-13, 4-14 から算出される。

$$\frac{dC_{s-nuc_sur}}{dt} = \frac{1}{N_{soot}} \frac{dC_s}{dt} [g/(s \cdot particle)] \quad (4-13)$$

$$\frac{dC_{s-coag}}{dt} = \frac{dC_{s-particle}}{dt} - \frac{dC_{s-nuc_sur}}{dt} [g/(s \cdot particle)] \quad (4-14)$$

ここで、 $dC_{s-particle}/dt$ は粒子一粒の質量増加率であり、式 4-15 から算出する。

$$\frac{dC_{s-particle}}{dt} = \frac{\pi}{6} \rho_{soot} (D_{soot[i+1]}^3 - D_{soot[i]}^3) [g/(s \cdot particle)] \quad (4-15)$$

一方、TEM 解析では、定量的な粒子性状から質量増加率に換算する必要がある。また、TEM 観察で見られるすす粒子は単独で存在する要素すす粒子から 100 個以上の粒子で構成される凝集体まで大小様々であるが、多分散な粒子性状を考慮すると処理が非常に複雑になる。そこで、4.2 「噴霧軸上の変化」で示したデータを例に、噴霧軸上の各捕集位置で得られる平均値を代表値とし、それぞれの値が上流から下流にかけての粒子性状の推移をラグランジュ的に捉えているものと仮定する。ここで、表面成長・酸化を評価するため、要素すす粒径についてはザウター平均粒径として算出することとした。図 4-45 に、 $z=40$ mm から 50 mm までの粒子成長過程を例に、すす粒子表面成長・酸化過程及び衝突凝集過程の概念図を示す。

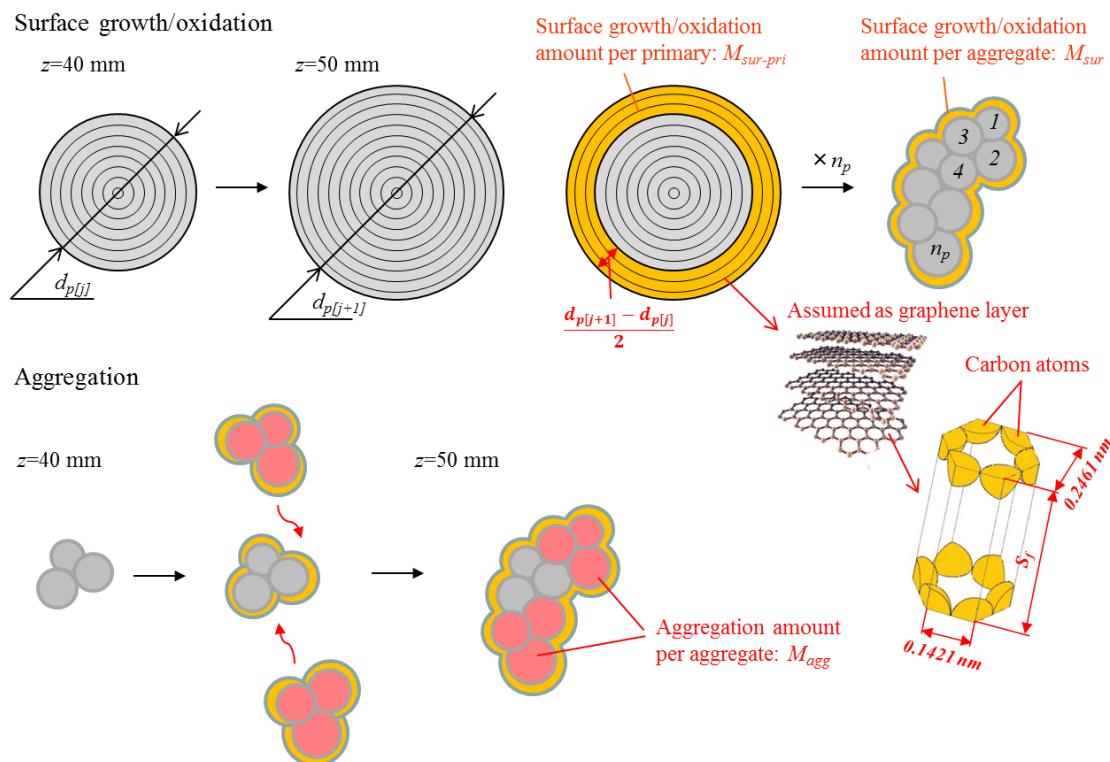


Figure 4-45 A schematic of soot surface growth/ oxidation (top) and aggregation (bottom) processes in a diesel spray flame.

表面成長・酸化反応によるすす粒子の質量変化は要素すす粒径変化で評価できるものとし、図4-45上段の黄色部の質量 $\Delta M_{sur-pri}$ を、式4-16により見積もることで得る。

$$\Delta M_{sur-pri} = \frac{\pi}{6} (d_{p[j+1]}^3 - d_{p[j]}^3) \rho_{soot} \quad [\mu g/primary\ particle] \quad (4-16)$$

ここで、すす粒子密度 ρ_{soot} は、すす粒子内部の層をグラフェンと仮定し、Aizawaらが報告している本噴霧火炎の平均フリンジ間隔 $S_f=0.43\text{ nm}$ として[4-54]、式4-17より算出する。

$$\rho_{soot} = 2M_C / (N_A \times 0.2461 \times 0.2132 \times S_f) \quad [\mu g/nm^3] \quad (4-17)$$

式4-16から得られる要素すす粒子一粒あたりの表面成長・酸化反応による質量増加量 $\Delta M_{sur-pri}$ 及び、式3-6、 $n_p=k_f(R_g/d_p)^{Df}$ による凝集体内粒子数を乗算することで、凝集体1個あたりの増加量 ΔM_{sur} を取得する。これを、式4-18に示すように噴霧火炎の平均流速 u_{flame} から得られる捕集地点間の移動時間で除算することで、凝集体1個あたりの表面成長・酸化反応による質量増加率を算出する。

$$\frac{dM_{sur}}{dt} = \Delta M_{sur-pri} n_{p[j+1]} \frac{u_{flame[j]}}{10} \quad [\mu g/(ms \cdot aggregate)] \quad (4-18)$$

衝突凝集過程による質量増加率は、数値解析と同様、凝集体1個あたりの質量増加量 ΔM_{agg} （式4-19）から表面成長・酸化反応による質量増加量を差し引くことで算出する（式4-20）。

$$\Delta M_{agg} = \frac{\pi}{6} \rho_{soot} (d_{p[j+1]}^3 n_{p[j+1]} - d_{p[j]}^3 n_{p[j]}) \quad [\mu g/aggregate] \quad (4-19)$$

$$\frac{dM_{coag}}{dt} = (\Delta M_{agg} - \Delta M_{sur}) \frac{u_{flame[j]}}{10} \quad [\mu g/(ms \cdot aggregate)] \quad (4-20)$$

図4-46に式4-18、4-20から得られる表面成長・酸化反応速度及び衝突凝集速度の噴霧軸上の推移を示す。図4-46から $z=40\text{ mm}$ から 60 mm にかけて、衝突凝集による質量増加率は0に近く、表面成長が支配的となっていることが示された。 $z=60\text{ mm}$ から 70 mm にかけては、表面成長・酸化による質量増加率がマイナスに転じていることから、表面酸化反応が支配的になっていることがわかる。一方で、凝集による質量増加率は $200\text{ }\mu\text{g}/(\text{ms} \cdot \text{agg})$ を超え、表面酸化反応が支配的となっている領域においてもなお、衝突凝集により粒子の質量が増加していることが示された。さらに下流では、衝突凝集による質量増加率がマイナスに転じており、他方で表面酸化速度が0に収束している。これは、凝集体が分裂していることを意味するが、粒子の表面酸化を引き起こさずに、凝集体のみを分断するような反応が実際に起こるとは考えにくい。4.2「噴霧軸上の変化」で見られたように、ディーゼル噴霧火炎内の不均一な酸化により、特に下流域では酸化されずに残った粒子を選択的に解析にかけたために表面酸化速度を下方に見積もってしまっているものと推察される。さらに下流域では、周辺部との混合が進み、噴霧火炎軸上

でのすす生成・酸化過程として取り扱うことが容易ではなくなるため、より大きな誤差を生じている可能性がある。従って、本項で検討した TEM 解析による定量的な粒子性状を用いた数値解析結果検証は、特に上流部での成長が支配的となっている領域で適用

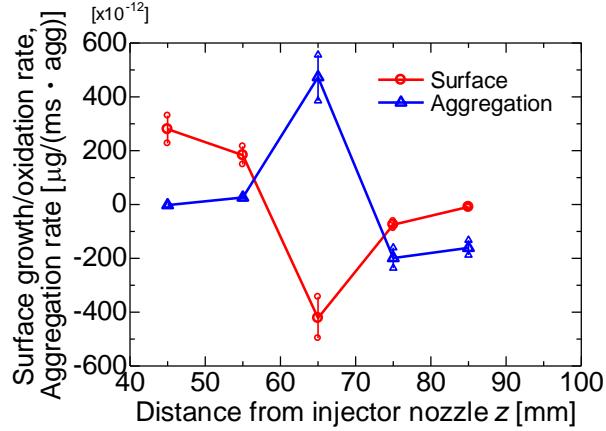


Figure 4-46 Quantitative surface growth/oxidation rate and aggregation rate in a diesel spray flame derived from TEM analysis.

することが望ましい。また本来、核形成 ω_{nuc} 、表面成長 ω_{sg} 、表面酸化 $\omega_{O_2} + \omega_{OH}$ 、それぞれの反応を個別に検証することが望ましいが、現状の TEM 解析で得られる粒径や形状といったすす粒子性状は、上記の反応をすべて反映した上の結果であり、それぞれを分離できるものではない。しかしながら、近年数多くの数値解析モデル[4-35, 4-36, 4-37, 4-38, 4-39, 4-40, 4-41, 4-42]が提案される中で、反応と凝集過程を個別に定量検証した例はなく、算出される各反応速度、凝集速度のオーダーすら確かめられていなかったのが現状であるが、本項で新たな検証方法を提案したことは数値計算の予測精度向上に向けての大きな一歩である。

今後、火炎の複雑な流れや、アセチレン、PAH、OH といった化学種の濃度、局所温度等を同一噴霧火炎中で計測し、時間分解サンプリングを活用した上で、数値解析結果を本項で提案している方法により検証することで、更なる予測精度向上が期待される。

4.5 本章のまとめ

自由噴霧火炎及び衝突噴霧火炎に対し、すす粒子捕集及びTEM解析を行い、粒子性状を定量的に評価した。以下に得られた結論を示す。

1. ディーゼル噴霧火炎内すす粒子生成・酸化過程を詳細に調査するため、自由噴霧火炎噴霧軸上の異なる6点からすす粒子の捕集、性状の解析を行った。すす前駆体であるPAHが高濃度で存在していると考えられる噴霧火炎の上流域($z=40, 50$ mm)では、要素すす粒径にして15 nmに満たない若い粒子が多数存在しており、すす粒子の核形成が活発に起こっていることが示された。また、噴霧火炎全体でフラクタル次元が1.73程度であり、粒子同士が衝突すると高確率で付着する拡散律速凝集過程となっており、この領域で凝集体($R_g=25\sim30$ nm程度)の存在も示された。すす粒子がPAH存在領域を進行していくことで、表面成長を伴いながら、衝突凝集が進み、火炎中流域($z=60, 70$ mm)で凝集体及び要素すす粒子のサイズはピーク($d_p=17\sim20$ nm, $R_g=45\sim60$ nm程度)を示す。さらに下流まで進むと、空気との混合・反応の進行により燃料分子やPAH濃度が低減し、すす粒子の表面酸化が支配的となることで、すす粒子の濃度及びサイズは減少に転じるが、燃焼場での酸化剤であるOHの不均一な分布により、すす粒子の酸化も不均一に起こり、下流域($z=80, 90$ mm)では酸化を逃れた、比較的大きな凝集体($R_g=30\sim35$ nm程度)と、酸化の影響を受けた10 nm以下の要素すす粒子で構成される小さな凝集体が混在していることが明らかとなった。
2. 排気すす粒子性状の予測精度向上を目的に、自由噴霧で再現されていない実機筒内現象として、噴霧火炎の壁面衝突及び多重暴露を定容燃焼器内で模擬し、捕集されたすす粒子性状の解析を行うことで、壁面堆積すす粒子性状を調査した。筒内壁面に堆積するすす粒子は、複数サイクルに渡る噴霧火炎の暴露により、壁面上ですす粒子の再凝集が起こり、凝集体サイズを増加させることはあるものの、要素すす粒径に関しては自由噴霧火炎中のものと大きくは変わらず、すす粒子が温度境界層内に入ることで表面成長が凍結されることが示された。また、噴霧火炎の壁面衝突現象により、淀み点近傍に堆積するすす粒子の凝集体及び要素すす粒子サイズは減少する傾向にあることが示されたが、これは、壁への熱伝達により淀み点近傍の火炎温度が低下し、すす生成速度が低減していることによるものと推察される。一方、壁面を沿って流れる過程で堆積するすす粒子は、淀み点のものと比べ、濃度、凝集体及び要素すす粒子サイズの全てにおいて高い値を示している。これは、生成、成長、酸化の全ての過程が先行して起きているとされる噴霧周辺部のすす粒子が堆積していることによるものと考えられる。筒内すす粒子排出過程の一つとして考えられている、燃焼室壁面への堆積現象によって、要素すす粒径に変化はないものの、凝集体が大粒径化する可能性が示唆された。

以上より、本研究で提案している TEM 解析により、光学計測等の従来法では取得が困難であった火炎内すす粒子性状を定量的に評価できることが示された。また、火炎中の異なる位置におけるすす粒子性状変化を捉えるほどの分解能を有しており、本手法が筒内すす生成・酸化過程の理解及びパラメトリックスタディに適用できるものと示唆される。

参考文献

4-1 Kosaka, H., Aizawa, T. and Kamimoto, T., "Two-Dimensional Imaging of Ignition and Soot Formation Processes in a Diesel Flame", *Int. J. Engine Res.*, Vol.6, No.1, pp.21-42, (2005).

4-2 Aizawa, T. and Kosaka, H., "Investigation of Early Soot Formation Process in a Diesel Spray Flame via Excitation-Emission Matrix Using a Multi-Wavelength Laser Source", *Int. J. Engine Res.*, Vol.9, pp.79-96, (2007).

4-3 Kosaka, H., Nishigaki, T., Kamimoto, T. and Harada, S., "A Study on Soot Formation and Oxidation in an Unsteady Spray Flame via Laser Induced Incandescence and Scattering Technique", *SAE Technical Paper 952451*, (1995).

4-4 Kuribayashi, M., Mizutani, Y., Ishizuka, Y., Taki, N. and Aizawa, T., "Effects of Ambient Oxygen Concentration on Soot Processes in Diesel Spray Flame - A Qualitative Comparison between TEM Analysis and LII/Scattering Laser Measurements", *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.7, No.3, pp.693-703, (2014).

4-5 Musculus, M. and Kattke, K., "Entrainment Waves in Diesel Jets", *SAE Int. J. Engines*, Vol.2 issue 1, pp.1170-1193, (2009)

4-6 Lee, K.O., Cole, R., Sekar, R., Choi, M.Y., Kang, J.S., Bae, C.S. and Shin, H.D., "Morphological investigation of the microstructure, dimensions, and fractal geometry of diesel particulates", *Proc. Combust. Inst.*, Vol.29, pp.647-653, (2002).

4-7 Zhu, J., Lee, K.O., Yozgatligil, A. and Choi, M.Y., "Effects of engine operating conditions on morphology, microstructure, and fractal geometry of light-duty diesel engine particulates", *Proc. Combust. Inst.*, Vol.30, pp.2781-2789, (2005).

4-8 Schaefer, D.W., "Fractal models and the structure of materials", *MRS Bulletin*, Vol.13, No.2, pp.22-27, (1988).

4-9 Megaridis, C. M. and Dobbins, R. A., "Morphological description of flame-generated materials", *Combustion Science and Technology*, Vol.71, pp.95-109, (1990).

4-10 Nerva, J., Yamaguchi, T., Iguma, H., Nishigai, H., Kondo, K., Takano, S., Aizawa, T., Genzale, C. L. and Pickett, L. M., "Transmission electron microscopy of soot particles sampled directly from a biodiesel spray flame", *SAE Technical Paper 2011-01-2046*, (2011).

4-11 松下貢, フラクタルの物理(I) 基礎編, 裳華房フィジックスライブラリー, pp.130-140, (2002).

4-12 近藤克文, 山口輝夫, 西貝大樹, 相澤哲哉, "透過型電子顕微鏡を用いたディーゼル噴霧火炎内すす粒子性状解析", 日本機械学会論文集B編, 81巻 830号, pp.1-15, (2015).

4-13 Aizawa, T., Nishigai, H., Kondo, K., Yamaguchi, T., Nerva, J.G., Genzale, C., Kook, S.

and Pickett, L.M., "Transmission electron microscopy of soot particles directly sampled in diesel spray flame - A comparison between US#2 and biodiesel soot", *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.5, No.2, pp.665-673, (2012).

4-14 Ishiguro, T., Suzuki, N., Fujitani, Y. and Morimoto, H., "Microstructural changes of diesel soot during oxidation", *Combust. Flame*, Vol.85, issue 1-2, pp.1-6, (1991).

4-15 Song, J., Alama, M., Boehman, A.L. and Kim, U., "Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot", *Combust. Flame*, Vol.146, issue 4, pp.589-604, (2006).

4-16 Ma, Z., Li, L., Chao, Y., Kang, N., Xu B. and Wu, J., "Effects of diesel oxidation catalyst on nanostructure and reactivity of diesel soot", *Energy Fuels*, Vol.28, No.7, pp 4376–4382, (2014).

4-17 Kosaka, H., Nishigaki, T., Kamimoto, T., Sano, T., Matsutani, A. and Harada, S., "Simultaneous 2-D Imaging of OH Radicals and Soot in a Diesel Flame by Laser Sheet Techniques", SAE Technical Paper 960834, (1996).

4-18 Suhre, B. and Foster, D., "In-Cylinder Soot Deposition Rates Due to Thermophoresis in a Direct Injection Diesel Engine", SAE Technical Paper 921629, (1992).

4-19 Zhang, R., Szeto, K., and Kook, S., "Size Distribution and Structure of Wall-Deposited Soot Particles in an Automotive-Size Diesel Engine", *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.6, No.3, pp.605-614, (2013).

4-20 Kittelson, D., Ambs, J., and Hadjkacem, H., "Particulate Emissions from Diesel Engines: Influence of In-Cylinder Surface", *SAE Technical Paper 900645*, (1990).

4-21 Kondo, K., Yamaguchi, T., Nishigai, H., Takano, S. and Aizawa, T., "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Soot Directly Sampled at Different Axial Locations in Diesel Spray Flame", *SAE Technical Paper 2011-24-0068*, (2011).

4-22 Kondo, K., Takahashi, J. and Aizawa, T., "Morphology Analysis of Wall-Deposited Diesel Soot Particles via Transmission Electron Microscope", *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Vol.7, No.3, pp.683-692, (2014).

4-23 Pickett, L. and López, J., "Jet-Wall Interaction Effects on Diesel Combustion and Soot Formation", *SAE Technical Paper 2005-01-0921*, (2005).

4-24 Bruneaux, G., "Mixing Process in High Pressure Diesel Jets by Normalized Laser Induced Exciplex Fluorescence Part II: Wall Impinging Versus Free Jet", *SAE Technical Paper 2005-01-2097*, (2005).

4-25 Aizawa, T., Harada, T., Kondo, K., Adachi, T., Zhou, B. and Kusaka, J., "Thermocouple temperature measurements in diesel spray flame for validation of in-flame soot formation dynamics", *Int. J. Engine Res.*, Soot Dynamics in Internal Combustion Engines Special Issue, (2016).

4-26 Osada, H., Uchida, N. and Zama, Y., "An Analysis on Heat Loss of a Heavy-Duty Diesel

Engine by Wall-Impinged Spray Flame Observation", *SAE Technical Paper 2015-01-1832*, (2015).

4-27 Kawaguchi, A., Iguma, H., Yamashita, H., Takada, N., Nishikawa, N. and Yamashita, C., "Thermo-swing wall insulation technology; -A novel heat loss reduction approach on engine combustion chamber-", *SAE Technical Paper 2016-01-2333*, (2016).

4-28 久野博人, 服部佑紀, 相澤哲哉, “ディーゼル噴霧火炎内すす粒子の時間分解サンプリングおよび電子顕微鏡解析”, 自動車技術会関東支部学術研究講演会春季大会講演論文集, (2016).

4-29 Eagle, W.E., Musculus, P.B., Malbec, L.M.C. and Bruneaux, G., “Measuring transient entrainment rates of a confined vaporizing diesel jet”, ILASS Americas 26th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, pp.1-19, (2014)

4-30 Kondo, K., Kuribayashi, M., Sakai, K. and Aizawa, T., “ High-speed UV Chemiluminescence Imaging of Late Combustion in Diesel Spray Flame”, *Int. J. Engine Res., Special Issue on THIESEL 2016*, pp.1-14, (2017) (掲載予定).

4-31 Ishiguro, T., Takatori, Y. and Akihama, Y., “Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell”, *Combust. Flame*, Vol.108, pp.231-234, (1997)

4-32 Vander Wal, R.L. and Tomasek A.J., “Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure”, *Combust. Flame*, Vol.134, pp.1-9, (2003).

4-33 Sakai, M., Iguma, H., Kondo, K. and Aizawa T., “Nanostructure analysis of primary soot particles directly sampled in diesel spray flame via HRTEM”, *SAE Technical Paper No.2012-01-1722*, (2012).

4-34 高畠望, 遠山義明, 近藤克文, 相澤哲哉, “ディーゼル噴霧火炎周辺部におけるすす粒子酸化過程調査のための高速サンプリング及びHRTEM観察”, 第27回内燃機関シンポジウム, No.18, (2016).

4-35 Ishii, H., Goto, Y., Odaka, M., Kazakov, A. and Foster, D.E., "Comparison of Numerical Results and Experimental Data on Emission Production Processes in a Diesel Engine", *SAE Technical Paper 2001-01-0656*, (2001).

4-36 Tao, F., Golovitchev, V.I. and Chomiak, J., "A Phenomenological Model for the Prediction of Soot Formation in Diesel Spray Combustion", *Combust. Flame*, Vol.136, pp.270-282, (2004).

4-37 足立隆幸, 児玉貴義, 中山隆雄, 草鹿仁, 大聖泰弘, "ディーゼル燃焼における微粒子生成過程の数値解析", 自動車技術会論文集, Vol.44, No.4, pp.1001-1008, (2013).

4-38 Pei, Y., Som, S., Pomraning, E., Senecal, P.K., Skeen, S.A., Manin, J. and Pickett, L.M., "Large Eddy Simulation of a Reacting Spray Flame with Multiple Realizations under Compression Ignition Conditions", *Combust. Flame*, Vol.162, pp.4442-4455, (2016).

4-39 D'Errico, G., Lucchini, T., Contino, F., Jangi, M. and Bai, X.S., "Comparison of Well-Mixed and Multiple Representative Interactive Flamelet Approaches for Diesel Spray Combustion Modelling", *Combustion Theory and Modelling*, Vol.18, No.1, pp.65-88, (2014).

4-40 Bolla, M., Wright, Y.M., Boulouchos, K., Borghesi, G. and Mastorakos, E. "Soot Formation Modeling of n-Heptane Sprays under Diesel Engine Conditions Using the Conditional Moment Closure Approach", *Combust. Sci. Tech.*, Vol.185, pp.766-793, (2013).

4-41 Wang, H., Reitz, R.D., Yao, M., Yang, B., Jiao Q. and Qiu, L., "Development of an n-Heptane-n-butanol-PAH mechanism and its application for combustion and soot prediction", *Combust. Flame*, Vol.160, Issue 3, pp.504-519, (2013).

4-42 Chishty, M., Bolla, M., Pei, Y., Hawkes, E., Kook, S. and Lu T., "Soot Formation Modelling of Spray-A Using a Ransported PDF Approach," *SAE Technical Paper 2015-01-1849*, (2015).

4-43 Engine Combustion Network ホームページ, <https://ecn.sandia.gov/>, 検索 2016年11月

4-44 Duke, D.J., Swantek, A.B., Kastengren, A.L. and Powell, C.F., "X-ray Diagnostics for Cavitating Nozzle Flow", *J. Phys. Conference Series*, pp.1-4, (2015).

4-45 Powell, C.F., Duke, D., Kastengren, A.L. and Ilavsky, J., "Measurements of Diesel Spray Droplet Size with Ultra-Small Angle X-Ray Scattering", *ILASS Americas*, 25th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, (2013).

4-46 Crua, C., Heikal, M.R. and Gold M.R., "Microscopic imaging of the initial stage of diesel spray formation", *Fuel*, Vol.157, pp.140-150, (2015).

4-47 Malthasar, M. and Frenklach, M., "Detailed kinetic modeling of soot aggregate formation in laminar premixed flames", *Combust. Flame*, Vol.140, pp.130-145, (2005).

4-48 Yapp, E.K.Y., Chen, D., Akroyd, J., Mosbach, S., Kraft, M., Camacho, J. and Wang, H., "Numerical simulation and parametric sensitivity study of particle size distribution in a burner-stabilised stagnation flame", *Combust. Flame*, Vol.162, pp.2569-2581, (2015).

4-49 Zhou, B., Kikusato, A., Kusaka, J., Daisho, Y., Sato, K. and Fujimoto, H., "A numerical study on detailed soot formation processes in diesel combustion", *SAE Int. J. Engines*, Vol.7, issue 4, pp.1674-1685, (2014).

4-50 Surovkin, V.F., "Analytical description of the processes of nucleus formation and growth of particles of carbon black in the thermal decomposition of aromatic hydrocarbons in the gas phase", *Solid Fuel Chem.*, Vol.10, issue 1, pp.92-101, (1976).

4-51 Kazakov, A., Wang, H. and Frenklach, M., "Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar", *Combust. Flame*, Vol.100, pp.111-120, (1995).

- 4-52 Nagle, J. and Strickland-Constable, R.F., "Oxidation of carbon between 1000-2000 °C", *Proceedings of the 5th conference on carbon*, Pergamon Press, (1962).
- 4-53 Neoh, K.G., Howard, J.B. and Sarofim, A.F. "Effect of oxidation on the physical structure of soot", *20th Symposium (International) on Combustion*, Vol.20, issue 1, pp.951-957, (1985).
- 4-54 Aizawa, T., Takahata, N., Okabe, K. and Mizutani, Y., "Effect of Fuel Aromatics on In-Flame Diesel Soot Nanostructure via HRTEM", *SAE Technical Paper 2015-01-1829*, (2015).

第5章 結論

第5章 結論

5.1 各章の総括

内燃機関の中でも特に熱効率に優れたディーゼルエンジンは、深刻化しつつある地球温暖化や大規模気候変動といった環境問題を解決する有望技術の一つであるが、PM及びNOxの排出量削減が課題となっている。特に、PMの主成分であるすす粒子は、その筒内生成・酸化メカニズムが極めて複雑な現象であり、未だ完全な現象解明及び解決に至っていない。また、複雑化しているエンジンシステム開発に必要不可欠なすす粒子生成・酸化モデルの精度も不十分である。

本研究では、現象理解及びモデル検証に不足している情報である、燃焼中の定量的なすす粒子性状を取得することを目的とし、ディーゼル噴霧火炎内すす粒子の捕集方法及びTEMによる粒子性状解析方法を検討した。さらに、現象理解の深化を目的に、本研究で提案している手法により、自由噴霧火炎内のすす粒子性状を詳細に調査した。以下に、得られた結論を章毎に示す。

第2章「火炎内すす粒子の直接サンプリング」では、定容燃焼器内で模擬した単発ディーゼル噴霧火炎に、先端部にTEM観察用グリッドを保持した”すすサンプラー”を直接暴露し、火炎とグリッド間の温度勾配により生じる熱泳動効果によって火炎内すす粒子を捕集するという手法を提案している。本手法で捕集されたすす粒子が火炎中の粒子性状を反映しているものとしてどの程度信頼できるのかを評価するために、捕集過程で生じ得る不確かさを実験的に検討した。以下にその内容を要約する。

1. 着火遅れ期間、熱発生率、定性的なすす生成挙動はサンプラーの有無によって有意な差を生じないことが示された。このことから、本研究で採用している”すすサンプラー”を侵襲することで懸念される火炎構造の変化、ひいては火炎内すす生成過程への影響を最小限に抑えられているものと示唆される。
2. 単発ディーゼル噴霧火炎のショット毎のばらつきによって、グリッドに捕集されるすす粒子の投影面積比、要素すす粒径、凝集体旋回半径はそれぞれ最大で、±14%，±3%，±7.5%程度の差を有することが示された。また、すす粒子の濃度と粒径の間に僅かな相関が生じることが示唆された。
3. 火炎内すす粒子の捕集過程では、グリッド保持孔内へ燃焼ガスが流入することで、グリッド近傍に厚さ20~60 μm程度の温度境界層が形成され、すす粒子は熱泳動効果によって0.3~2.0 ms程度の時間スケールでグリッド表面へと沈着していくことが明らかとなった。
4. 噴霧火炎下流域においては、火炎流速の低下や噴霧先端部の大規模渦により、熱泳動効果が抑制され、すす粒子捕集量が低減している可能性が示唆された。

5. 下流域での捕集量低減への対策として、剝離抑制型サンプラーを用いることで、捕集位置 $z=80$ mm 及び 100 mm において投影面積比は約 1% 高くなり、すす粒子の捕集量が増加していることが示された。しかしながら、さらに下流の $z=120$ mm では、流速の低下及び乱れの上昇により、サンプラー形状によってすす粒子の捕集過程を改善することは困難であることが示された。
6. 下流域での捕集量低減への対策として、流動誘起型サンプラーを用いることで、すす捕集量は少なくなるものの、ばらつきを従来サンプラーの半分以下の水準とすることが可能となった。このことから、流動誘起型サンプラーを用いることで、噴霧火炎のショット毎のばらつきや流動の乱れによらず安定してすす粒子を捕集することが可能であることが示された。

第3章「電子顕微鏡によるすす粒子性状観察及び解析」では、火炎中でのすす生成・酸化過程を定量的に捉えるため、2章の過程を経て捕集されたすす粒子を電子顕微鏡で観察・解析し、「すす濃度、表面成長・酸化、衝突凝集成長、凝集律速メカニズム」の指標として、すす凝集体の「投影面積比、要素すす粒径、凝集体旋回半径、フラクタル次元」を算出する手法を提案している。上記のパラメータを抽出するために、観察方法、解析にかける粒子数、解析者間の個人差など、解析結果に影響のある因子について検討した。

1. グリッド上の観察位置によって、投影面積比、要素すす粒径、凝集体旋回半径のばらつきはそれぞれ $\pm 40\%$ 、 $\pm 7\%$ 、 $\pm 14\%$ となった。このことから、火炎中のすす粒子性状の代表値を抽出するためには、グリッド上の複数の位置で TEM 観察・解析で行う必要があることが示された。
2. 火炎内すす粒子は多分散な粒子性状を有し、また、グリッド上の位置によってもばらつきを生じるが、要素すす粒子について計測回数 2,500 回以上、凝集体についてサンプル数 1,000 個以上を解析にかけることで、それぞれ ± 1 nm 及び ± 2 nm の精度で代表値を抽出できることが示唆された。
3. 上記のように膨大な量の粒径計測には複数の解析者による人海戦術が必要となるが、要素すす粒径計測についてはある一定の解析経験を積むことで、解析者間で同様の基準で計測が可能となり、 $\pm 17\%$ 生じていた解析者によるばらつきを 3.5% 程度に抑えられることが示された。また、凝集体旋回半径については特別な解析経験を積むことなく、 $\pm 5\%$ 程度のばらつきで算出できることが示された。

第4章「火炎内すす粒子性状の調査」では、第2章及び第3章を通して確立した火炎内すす粒子のサンプリング手法及び性状解析手法を、定容燃焼器内で模擬したディーゼル噴霧火炎に適用し、火炎内すす粒子の生成・酸化過程を調査した。

1. 自由噴霧火炎の $z=40$ mm から 90 mm までの位置で捕集されたすす粒子性状は、

その位置によって、本手法で検討された不確かさによる誤差よりも大きな変化を示した。このことから、本手法によって火炎内粒子性状の変化を十分に議論できることが明らかとなった。

2. ディーゼル噴霧火炎中から直接捕集したすす粒子には単独で存在する要素すす粒子と凝集体が混在していることが明らかとなった。また、火炎中での要素すす粒径及び凝集体旋回半径はそれぞれ、12.6~20.2 nm 及び 26.5~57.9 nm 程度となっていることが明らかとなった。
3. また、投影面積比、要素すす粒径、凝集体旋回半径は、上流域 ($z=40, 50$ mm) で増加し、中流域 ($z=60, 70$ mm) でピークを示し、下流域 ($z=80, 90$ mm) で減少することが明らかとなった。これらの傾向は火炎中のすす生成・酸化過程を反映しているものと示唆される。一方、粒子のフラクタル次元は火炎中の位置によらず、一定の 1.73 程度となり、火炎内すす粒子の凝集過程が拡散律速凝集となっていることが明らかとなった。
4. ディーゼル噴霧火炎に複数回暴露させることで、すす粒子の濃度及び凝集体の大きさは増加するが、凝集体を構成する要素すす粒子の大きさは変わらないことが示された。このことから、エンジン筒内壁面に噴霧火炎が複数回暴露されることで、壁面付着すす粒子は火炎内粒子と再凝集し、成長してから排気に至る可能性が示唆された。一方で、壁面へ一度堆積すると粒子の表面成長は生じないことが明らかとなった。
5. 噴霧火炎の壁面衝突現象により、淀み点近傍に堆積するすす粒子の凝集体及び要素すす粒子サイズは減少する傾向にあることが示された。一方、壁面を沿って流れる過程で堆積するすす粒子は、すす粒子の生成、成長、酸化が先行して起きているとされる火炎周辺部のすす粒子の影響を受け、淀み点のものと比べ、濃度、凝集体及び要素すす粒子サイズの全てにおいて高い値となることが明らかとなった。

5.2 今後の展望

ディーゼルエンジン筒内のすす粒子生成・酸化過程を理解する上で不足していた定量的な粒子性状を取得する手法を確立し、自由噴霧火炎での現象解明に対する知見を構築した。ディーゼルエンジンからのすす排出量削減へ向けた今後の取り組みとして、更なる現象理解と現行モデルの予測精度向上が挙げられる。本研究で示している噴霧軸上の多点計測を、酸素濃度や、霧囲気温度、噴射圧、異種燃料等を変えた様々な実験条件下で展開し、局所温度や種々の化学種濃度と共にすす粒子性状に関するデータベースを構築することが重要である。また、実機筒内の時間スケールを考慮すると、粒子性状の非定常的な変化を把握することが必要不可欠であり、今後、シャッター機構を用いた時間分解サンプリングの適用が期待される。さらに、実機エンジンから排出される粒子性状の予測には、実機特有の多噴孔ノズル内流動、筒内ガス流動、噴霧間干渉、圧縮・膨張行程等の現象を再現した場で本手法を適用し、それぞれの影響を評価することが重要である。これらの計測には膨大な時間を要し、一つの研究機関で行うのは非現実的である。本研究の難点はすす粒子サンプル取得後の画像解析にあり、人の目によって判別する粒径計測には膨大な時間と人材を要する点で、これまで他研究機関に採用されるまでには至らなかった。近年、共同研究先であるニューサウスウェールズ大学（オーストラリア）の Sanghoon Kook らと共同で開発した、自動粒径計測アルゴリズム[5-1]は、上記の課題を克服する有望手段であり、すでに ECN[5-2]加盟研究機関である IFPEN (フランス) に

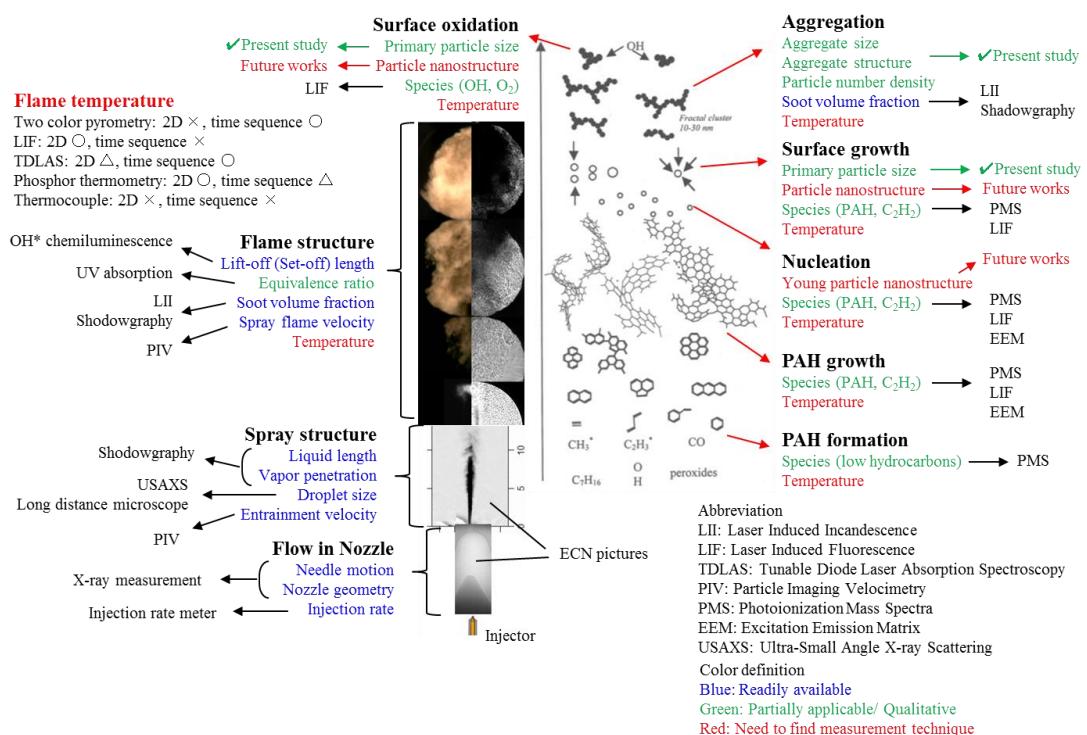


Figure 5-1 An overview of present technology availability for soot formation and oxidation processes in diesel spray flame.

おいても、本手法適用へ向けた動きが見られる[5-3]。特に、高精度の共通実験条件下でディーゼル噴霧火炎実験データベースを構築している ECNにおいて、本手法によりすす粒子性状の定量解析が成されれば、同一条件下で行われている他の最先端計測[5-4, 5-5, 5-6, 5-7]で得られる流動や化学種、光学的すす濃度等の結果と直接比較が可能となり、同一噴霧火炎において図 5-1 の種々の情報の完全網羅が期待される。

また、上述の現象理解に対する取り組みに加え、モデル精度向上に対しては、現行モデルに用いている各パラメータの値の検証が急務となっている。4.4.2「すす粒子微細構造観察による核形成・酸化過程の解明」で述べたように、核形成直後の粒子内部の微細構造を解析することで、核形成に至る PAH の分子量や、その直径を定量評価することが可能となる。この解析から、核形成速度を表現している式 5-1 中の C_{min} 及び d_{nuc} といった核形成最小炭素原子数及び核粒子直径の検証が期待される。

$$\frac{dN_{nuc}}{dt} = \omega_{nuc} \frac{d_{nuc} N_A}{C_{min}} \quad (5-1)$$

また、種々の化学種濃度分布を計測した上で、TEM 解析によりすす粒子性状定量値を取得し、4.4.3「数値解析結果の検証方法の検討」で詳述した方法から質量増加率に換算することで、表面成長速度、酸化速度、凝集による数密度変化率を表す式 5-2～5-5 の中の α , χ_{sg} , A_s , χ , γ_{OH} , κ といった各パラメータの値や、用いている仮定自身をある程度検証することが可能となる。

$$\omega_{sg} = 2k_{sg} P_{C_2H_2} \left(\alpha \frac{\chi_{sg}}{N_A} A_s N_{soot} \right) \quad (5-2)$$

$$\omega_{O_2} = \pi A_s N_{soot} \left\{ \left(\frac{k_A P_{O_2}}{1 + k_z P_{O_2}} - k_B P_{O_2} \right) \chi + k_B P_{O_2} \right\} \quad (5-3)$$

$$\omega_{OH} = 3\gamma_{OH} [OH] N_{soot} \left(\frac{RT}{2\pi M_{OH}} \right)^{\frac{1}{2}} A_s \quad (5-4)$$

$$\frac{dN_{coag}}{dt} = \frac{6}{5} \kappa f_v^{1/6} N_{soot}^{11/6} \quad (5-5)$$

現行の多くのモデルでは、フラクタルな構造を有する粒子を球と仮定しており、粒子表面積を過小評価している。しかしながら、上記の式にある通り、粒子表面積 A_s は、表面成長や酸化速度に関与する重要なパラメータである。また、後処理装置である DPF にすす粒子を捕集する行程においても、粒子のフラクタル構造が堆積過程に作用するため、すす凝集体構造の予測が重要である。火炎中の様々な位置、条件ですす粒子の凝集構造を可視化している本研究のデータを活用し、モンテ・カルロ法による衝突凝集モデル[5-8, 5-9]の検証や新たな凝集モデル構築に貢献することで数値解析によるすす粒子性状予測精度の更なる向上が期待される。

参考文献

5-1 Kook, S., Zhang, R., Chan, Q.N., Aizawa T., Kondo, K., Pickett, L.M., Cenker, E., Gilles, B., Andersson, O., Pagels, J. and Nordin E.Z., “Automated detection of primary particles from transmission electron microscope (TEM) images of soot aggregates in diesel engine environments”, *SAE Int. J. Engines*, Vol.9, No.1, (2016).

5-2 Engine Combustion Network ホームページ, <https://ecn.sandia.gov/>, 検索 2016年11月

5-3 Cenker, E., Kondo, K., Bruneaux, G., Dreker, T., Aizawa, T. and Schulz, C., “Assessment of Soot Particle Size Imaging with LII at Diesel Engine Condition” *Applied Physics B*, Vol.119, no.4, pp.765-776, (2015)

5-4 Eagle, W.E., Musculus, P.B., Malbec, L.M.C. and Bruneaux, G., “Measuring transient entrainment rates of a confined vaporizing diesel jet”, *ILASS Americas*, 26th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, pp.1-19, (2014)

5-5 Duke, D.J., Swantek, A.B., Kastengren, A.L. and Powell, C.F., “X-ray Diagnostics for Cavitating Nozzle Flow”, *J. Phys. Conference Series*, pp.1-4, (2015).

5-6 Powell, C.F., Duke, D., Kastengren, A.L. and Ilavsky, J., “Measurements of Diesel Spray Droplet Size with Ultra-Small Angle X-Ray Scattering”, *ILASS Americas*, 25th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, (2013).

5-7 Crua, C., Heikal, M.R. and Gold M.R., “Microscopic imaging of the initial stage of diesel spray formation”, *Fuel*, Vol.157, pp.140-150, (2015).

5-8 Malthasar, M. and Frenklach, M., “Detailed kinetic modeling of soot aggregate formation in laminar premixed flames”, *Combust. Flame*, Vol.140, pp.130-145, (2005).

5-9 Yapp, E.K.Y., Chen, D., Akroyd, J., Mosbach, S., Kraft, M., Camacho, J. and Wang, H., “Numerical simulation and parametric sensitivity study of particle size distribution in a burner-stabilised stagnation flame”, *Combust. Flame*, Vol.162, pp.2569-2581, (2015).

付録 博士論文発表会での質問に対する回答

博士論文発表会において、論文審査教官の先生方及びお越しいただいた方々の質問を以下に、その回答とともにまとめる。質問は発表会前の論文草案の内容に対するものであり、回答の一部は、論文最終稿に反映している。

質問 1：第 2 章 52 頁で算出している温度境界層厚さは、温度拡散係数と時間の平方根で求まるはずなので、オーダーが合うかクロスチェックをした方が良い。（質問者：機械工学科 榊原先生）

回答：本編では、境界層内の流体が静止しているものと仮定し、温度境界層厚さを、 $\delta_l(t) = \lambda_{grid}/h(t)$ として算出している。ここで、算出される温度境界層厚さの妥当性を確認するために、式 A-1 によって温度境界層厚さを算出し、クロスチェックを行った。

$$\delta_l(t) = \sqrt{\alpha t}, \quad \alpha = \frac{k_g}{\rho_p C_g} \quad (\text{A-1})$$

ここで、 α は温度拡散係数、 t は時刻、 k_g 、 ρ_g 、 C_g はそれぞれ周囲流体の熱伝導率、密度、比熱である。時刻を本研究の燃焼時間スケールとし、式 A-1 より算出した温度境界層厚さを図 A-1 に示す。図 A-1 から、温度境界層厚さはおよそ 20~150 μm となっており、本編で算出された $\delta_l(t) = 30 \sim 80 \mu\text{m}$ という値よりもわずかに大きくなつたが、同程度のオーダーとなっていることが確認された。本研究の対象としているディーゼル噴霧火炎は非定常性が高く、火炎先端部、後端部等の到達時期によってサンプラー切り欠き孔内の流れが同一とは限らないので、熱流束の時間変化から算出された、任意の時刻における熱伝達率 $h(t)$ を用いて温度境界層厚さを求ることとしている。

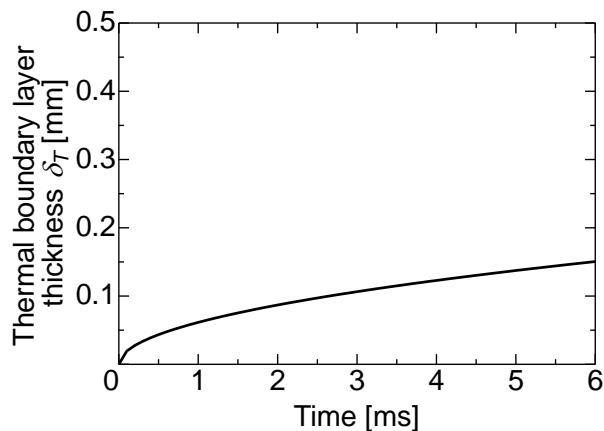


Figure A-1 Time history of thermal boundary layer thickness on grid surface during the soot sampling process.

質問 2 : 第 2 章 55~62 頁ですす粒子捕集時の熱泳動効果を検討しているが、粒子サイズによって熱泳動速度が影響を受け、捕集効率が変わってくるのではないか。すなわち、分級効果が生じ、捕集されたすす粒子の粒径ヒストグラムの形状にバイアスがかかっている可能性が考えられる。➡ Kn 数の値を変えてサイズ影響を推算してみては（質問者：機械工学科 榊原先生、東京工業大学 神本先生、慶應義塾大学 飯田先生）

回答 : まず、第 4 章の解析結果から、火炎内すす粒子の凝集体旋回半径は $R_g=10\sim230\text{ nm}$ 程度であることが確認されている。このことは、図 1-5 に示す一般的な排気微粒子粒径とも矛盾しない。従って火炎中のクヌーセン数は $Kn=0.05\sim1.3$ 程度であり、すべり流れ領域として扱うことが望ましい。ここで、熱泳動速度算出に用いている式 2-7 には、粒径依存度を示す Kn の項が含まれている。そこで、粒子径を $R_p=10\sim300\text{ nm}$ 程度に変化させ、算出される熱泳動速度にどの程度影響を与えるかを検討した。図 A-2 にその結果を示す。図 A-2 から、熱泳動速度は $23.0\sim54.0\text{ }\mu\text{m/ms}$ 程度となり、粒径がわずかながら影響を与えることが示された。このことから火炎中のすす粒子捕集過程において熱泳動効果により多少の分級効果が働く可能性があることが示唆された。しかしながら、ここで粒子は球形を仮定しており、凝集体構造をとるすす粒子とは異なる。一般に拡散火炎から生成されるすす粒子は数十 nm の要素すす粒子が凝集する鎖状構造[A-1]となつており空隙部が多くなるため、球と仮定した場合よりも気体分子の運動の影響を受けやすいことが知られている[A-2, A-3]。その熱泳動速度は凝集体の等価球径よりもむしろ要素すす粒径から算出される値に近くなるという報告がなされている[A-2, A-3]。第 4 章で見られる通り、本研究で対象としているディーゼル噴霧火炎内のすす粒子についてもフラクタル次元 1.75 程度と低く、鎖状構造をとっているため、図 A-2 で見たれるほどの分級効果が生じているとは考えにくい。このことから本編では、熱泳動による分級効果は無視できるものとして扱い、代表的な要素すす粒径と凝集体旋回半径の間をとつて $R_p=20\text{ nm}$ として熱泳動速度の試算を行うこととしている。

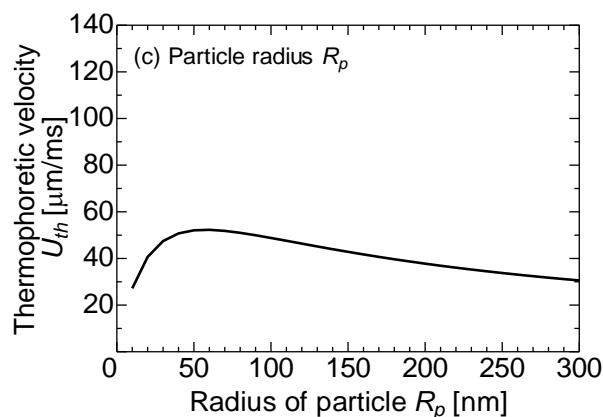


Figure A-2 Sensitivity of particle size on derived thermophoretic velocity

質問 3：第 2 章 55～62 頁で熱泳動速度を算出しているが、粒子が捕集できるかは、グリッド近傍を流れていく粒子の慣性・ドラッグと熱泳動力のバランスであると考えられる。慣性・ドラッグの影響も考慮して分級効果を検討した方が良い。（質問者：交通安全環境研究所 河合様）

回答：慣性・ドラッグによる分級効果を検討するため、捕集時にグリッド近傍の粒子に働く流体抗力を算出し、その粒径依存度を調査する。図 A-3 に示すように、静止している境界層内へ粒子が初速度 v_0 で流入し、進行方向とは反対方向に流体抗力 F_D を受けるものと仮定する。ここで、流体抗力を受けた粒子が静止するまでの時定数及び距離を算出する。

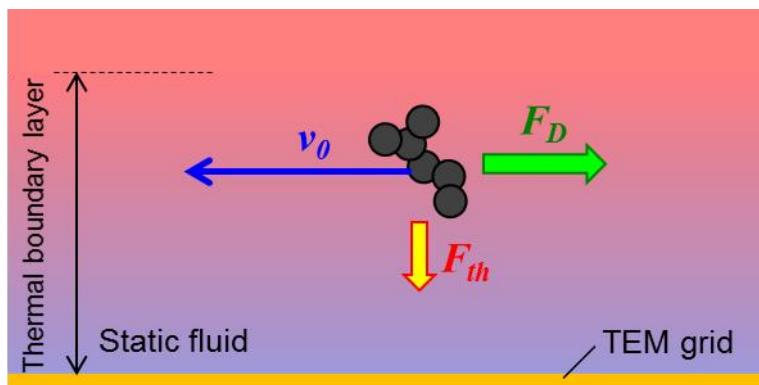


Figure A-3 A schematic of forces acting on particle during sampling process.

一般に球形粒子にかかる流体抗力は式 A-2 で表される。

$$F_D = 3\pi\eta Dv \quad (A-2)$$

ここで、 η , v , D はそれぞれ周囲流体の粘性係数、粒子の速度及び粒径である。ただし、火炎中のすす粒子は球形ではなく凝集体構造をとるため、式 A-3 によって得られる凝集体の体積 V_p から算出される等価体積粒径を使用することとする。

$$V_p = \frac{\pi}{6} d_p^3 \cdot n_p, \quad n_p = k_f \left(\frac{R_g}{d_p} \right)^{D_f} \quad (A-3)$$

ここで、 d_p , R_g はそれぞれ要素すす粒径及び凝集体旋回半径である。また、 D_f , k_f は凝集体のフラクタル次元及び補正係数であり、 n_p は凝集体内要素すす粒子数である。式 A-2 から、粒子が流体抗力を受けてから静止するまでの時定数及び距離をそれぞれ式 A-4 によって算出する。

$$l_s = \tau v_0, \quad \tau = \frac{\rho_p D^2}{18\eta} \quad (A-4)$$

一方で、フラクタル次元の低い鎖状構造をとる粒子は比表面積が高く、球とは異なる流

体抗力を受けるとされている。そこで、式 A-5 に示す、Mountain らの提唱しているフラクタル粒子 ($D_f=1.7\sim1.9$ 程度) の流体抗力も同時に算出することとする。

$$F_D = \frac{6\pi\eta Rv}{1+3/2\cdot\kappa/R^2} \quad (\text{A-5})$$

ここで、 R は凝集体の仮定半径であり、旋回半径を使用することとした。式 A-5 から、粒子が流体抗力を受けてから静止するまでの時定数及び距離をそれぞれ式 A-6 によつて算出する。

$$l_s = \tau v_0, \quad \tau = \frac{2\rho_p R^2}{9\eta} (1 + 3/2 \cdot \kappa/R^2) \quad (\text{A-6})$$

式 A-4 及び A-6 によって算出された粒子が静止するまでの時定数及び距離を図 A-4 に示す。図 A-6 左に等価体積粒子とした場合、右にフラクタル粒子とした場合の解析結果を示している。粒径は図 1-5 に示す一般的な排気微粒子を想定し、 $R_g=10\sim500$ nm 程度としている。

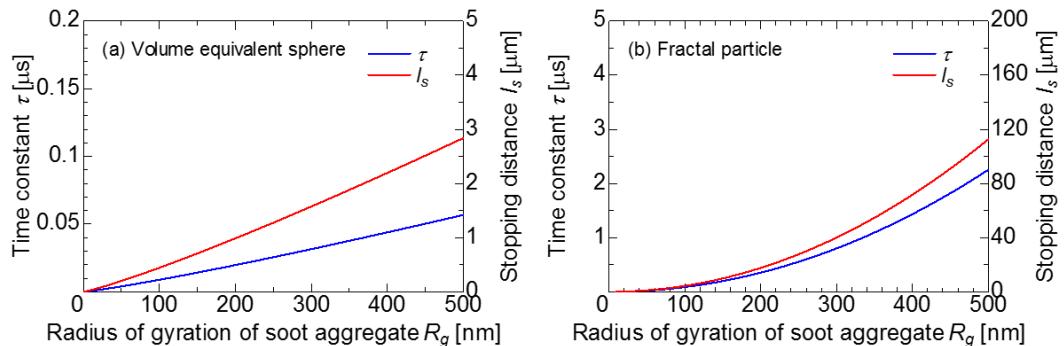


Figure A-4 Particle size effect on drag force acting on particles regarded as (a) volume equivalent sphere and (b) fractal particle.

図 A-4 より、いずれの仮定においても凝集体が大きくなると時定数及び停止距離が大きくなっていることが示された。また、粒子をフラクタル構造と仮定した場合、球形の場合よりも値が大きくなり、かつ、粒径に対し指數関数的に上昇することが示された。しかしながら、その絶対値に着目すると、時定数及び停止距離はそれぞれ最大でも $2.5\mu\text{s}$ 及び $110\mu\text{m}$ 程度であり、直徑 3 mm の TEM グリッド上に $0.3\sim2.0\text{ ms}$ 程度で沈着する熱泳動の時空間スケールに比べて十分小さいものと言える。このことは、火炎中の粒子のクヌーセン数が $\text{Kn}=0.057\sim1.3$ 程度であり、周囲流体の流れに対する追従性が高いことにも矛盾しない。従って、グリッド近傍を流れる粒子は流れが静止している境界層内に流入すると流体抗力により直ちに減速し、熱泳動効果による輸送が支配的となっており、慣性・ドラッグによる分級効果の影響は低いと考えられる。

質問 4: 第 3 章 78 頁で凝集体内要素すす粒子数 n_p を算出するために、重畠補正係数 α を実験値 1.09 として定めているがその妥当性はどうか。本編では、実験値 1.09 以外にシミュレーションによる予測値として $\alpha=1.08$ 及び 1.15 を候補として挙げているが、その値によって n_p がどの程度差が出るか算出した方が良い。（質問者：東京工業大学 神本先生）

回答: 重畠補正係数の選定によってどの程度影響が出るかを調べるために、 $\alpha=1.08, 1.09, 1.15$ として算出される凝集体内要素すす粒子数 n_p 、凝集体旋回半径 R_g 、フラクタル次元 D_f の値を比較した。

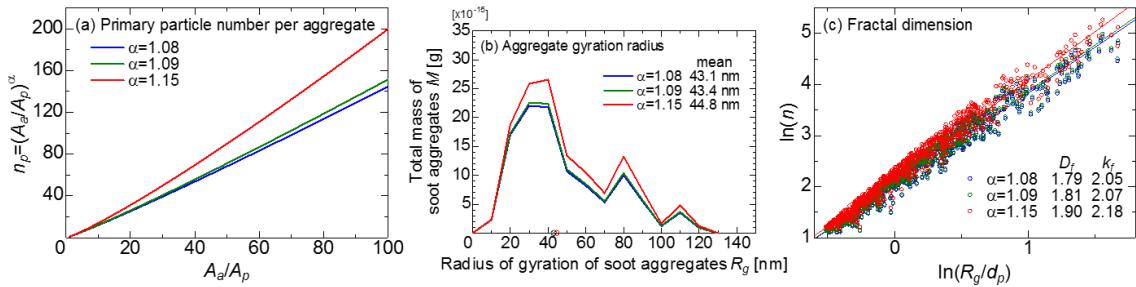


Figure A-5 Effect of overlap coefficient, α on derived (a) primary particle number per aggregate, n_p , (b) aggregate gyration radius, R_g and (c) fractal dimension, D_f .

図 A-5(a)に凝集体内要素すす粒子数 n_p の結果を示す。ここでは、 $z=60$ mm を想定し、凝集体投影面積中の要素すす粒子数 A_a/A_p を 100 個 ($d_p=20$ nm, $R_g=120$ nm 相当) までとしている。図 A-5(a)より、凝集体内要素すす粒子数は凝集体が大きくなるほど α によって差が大きくなり、 $\alpha=1.15$ の場合ではその他の値に比べ、最大で 40 個程の差が生じている。一方、図 A-5(b)に示す凝集体旋回半径質量分布から、 α の取り方によって算出される平均旋回半径はほとんど変化しないことが明らかとなった。図 A-5(c)には、異なる α によって算出されるフラクタル次元を示す。フラクタル次元は α によって 1.79~1.90 と比較的大きな差を生じることが明らかとなった。以上より、重畠補正係数 α の選定によって凝集体旋回半径に差は生じないものの、凝集体内要素すす粒子数及びフラクタル次元に比較的大きな差を生じることが示された。今後、ディーゼル噴霧火炎中から捕集されたすす粒子に対して、TEM 観察時にチルト機能を使用する、もしくは SEM を活用し、凝集体内要素すす粒子数を計測することで α の妥当性を検証する必要がある。もしくは、凝集体の投影画像から 2 次元フラクタル次元を算出し、そこから 3 次元構造を予測する式を確立することが必要となる。

質問 5: 第 3 章 93 頁で解析に必要な粒子数の検討を行っているが、標準偏差の議論を含めた方が良いのではないか。（質問者：機械工学科 榊原先生）

回答: グリッド上に捕集された全粒子を母集団とすると、そこから n 個の計測値からなる標本を得る。このとき一般的には、 n がいくつ以上になると、標本から母集団を推定できるのかが論点となる。しかしながら、本研究の TEM 画像解析では、母集団からラ

ンダムに標本を抽出することができず、グリッド上の位置によって性状に偏りが生じている中（図 A-6 参照）から、有限個の粒子が写り込んだ画像を取得することになる。すなわち、ランダムに選ぶ標本が何個必要なのかではなく、偏りのある中、何か所で撮影を行い、何枚の TEM 画像を取得するかが重要であり、結果として何個の粒子がそこで必要になるのかを 3.4.2 節で議論している。

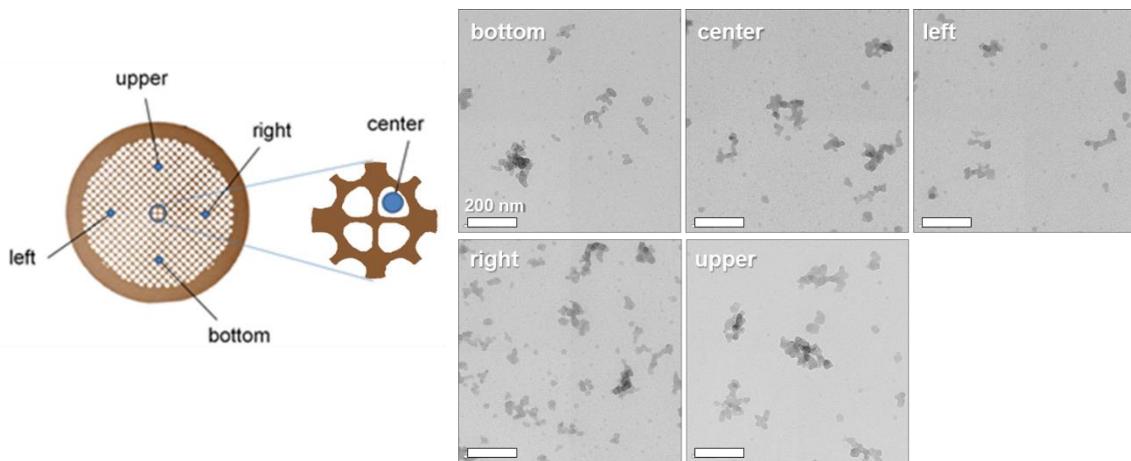


Figure A-6 A schematic of TEM grid (left) and example TEM images of soot particles.

質問 6：第 3 章 95 頁で粒径計測の解析者個人差の影響を検討しているが、個人差を収束させる方法として、「一定の経験を積むこと」としている。この「一定の経験」の内容をもっと具体的に記述すべき。「分析者間のすり合わせ」＝「誰かに合わせると正解」ともとれるので、要素すす粒子の抽出はどのように行うべきなのかの基準・定義を示すべきである。（質問者：機械工学科 中別府先生）

回答：要素すす粒径計測に個人差が生じるのは、粒子形状の判別が困難な場合があるからであるが、その主な要因は以下の 3 点に集約される。

- ・ 粒子自体が明瞭な球形をしていない。
- ・ 粒子同士が重なった際に濃淡を生じる。
- ・ 粒子の境目が判然としない部分がある。

TEM 観察では、試料を透過した電子線を撮像するため、厚い試料や密度の高い試料は輝度値が低く映し出される。火炎中ですす粒子密度が大きく変化することは考えにくいため、TEM 画像上の凝集体内の輝度値が低下している部分は粒子の重畳により奥行き方向の厚みが増加していることを意味していると考えられる。このことを踏まえ、要素すす粒子形状の抽出基準の概念図を図 A-7 左に示す。パターン A は粒子の上、もしくは下に別の粒子が完全に覆いかぶさっている状態であり、青矢印のように計測を行うこととする。パターン B では粒子同士の一部が重なっており、重畳の生じている粒子数によって輝度値が異なり、緑矢印のように計測することとする。一方、パターン C では、重畳による輝度値の濃淡は生じておらず、粒子同士の境目が不明瞭な場合を示している。このとき、凝集体の輪郭によって円形状の大部分が把握できる場合のみ、その形状を予

測して赤矢印のように計測することとする。これらの基準により、実際に TEM 画像中のすす凝集体から要素すす粒子を抽出した例を図 A-7 右に示す。要素すす粒子として検出された部分を破線円で示しており、パターン A, B, C それぞれの矢印と同配色とすることでその判別基準を示している。凝集体内の破線円が存在しない領域は、境界が不明瞭、もしくは、境界は認識できるが形状が円・橢円形ではない部分であり、計測は行わない。著者の研究室では、上述の計測基準により解析された TEM 画像を教材として、抽出した粒子形状が教材のものと 80% 以上一致するまで、粒子識別訓練を行うこととしている。

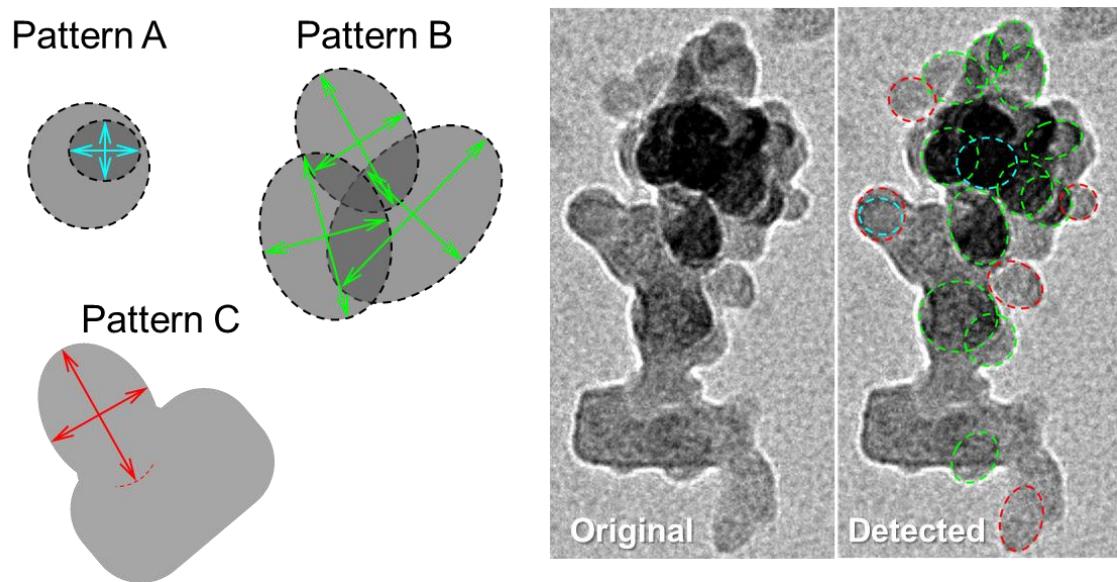


Figure A-7 A schematic of particle measurement definition (left) and example particle detection (right).

質問 7 : 第 4 章 116 頁で Kosaka らの提唱している噴霧内すす生成・酸化過程のコンセプト図を用いて位置毎のすす粒子性状を瞬時状況として示している。しかし、本研究では、4.4「本手法の応用」で示している時間分解サンプリングも含めれば、非定常的な性状の変化を捉えているので、時空間を考慮したコンセプト図に展開して方が良いのではないか。（質問者：機械工学科 中別府先生）

回答 : 第 4 章 116 頁及び 137 頁に、時空間を考慮したコンセプト図を参照して粒子性状の変化を示す図に修正した。

質問 8 : 第 4 章 147 頁で表面成長・表面酸化速度を定量化しているが、算出された値の妥当性を検討していない。一般的な値(文献値)と比較した方が良い。（質問者：東京工業大学 神本先生）

回答 : 火炎内すす粒子の表面成長・酸化速度を実験的に算出している例は極めて少ないが、近年 Kamimoto らは筒内燃焼場を可視化し、二色法により得られるすす粒子の質量変化率から、筒内すす粒子の表面酸化速度が $0.0008\sim0.0015 \text{ g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ 程度となることを

報告している[A-4]. そこで, 本編の解析結果から得られた表面酸化速度と上記の値を比較し, その妥当性を検討することとする. 本編で述べている通り, $z=80\sim90\text{ mm}$ に相当する下流域ではすす粒子の不均一な酸化により, 表面酸化速度を下方に見積もっている可能性がある. 従って, ここでは比較的ロバストに酸化を捉えていると考えられる $z=60\text{ mm}$ から 70 mm にかけての要素すす粒径変化を対象とする. 本編では, 数値計算と比較するために, 酸化速度を $\mu\text{g}/(\text{ms}\cdot\text{agg})$ という単位で算出しているが, 直接比較を行うため, Kamimoto らの式[A-4]を変形した式 A-7 により算出して比較を行う.

$$\omega_{so} = -\frac{1}{\pi d_{ps,z60}^2} \frac{\rho_p \frac{\pi}{6} (d_{ps,z70}^3 - d_{ps,z60}^3)}{t_{z60 \rightarrow z70}} \quad [\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})] \quad (\text{A-7})$$

ここで, ω_{so} は酸化速度, ρ_p はすす粒子の密度 ($=1.76\text{ g}/\text{cm}^3$) である. また, $d_{ps,z60}$ ($=26.2\text{ nm}$) 及び $d_{ps,z70}$ ($=21.5\text{ nm}$) はそれぞれ $z=60\text{ mm}$ 及び 70 mm におけるザウター平均要素すす粒径である. $t_{z60 \rightarrow z70}$ ($=0.27\text{ ms}$) は火炎流速から算出した, $z=60\text{ mm}$ から 70 mm にかけて粒子が移動する時間である. 上述の値を式 A-7 に代入した結果, $z=60\text{ mm}$ から 70 mm にかけてのすす粒子の酸化速度 $\omega_{so}=0.00126\text{ g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ を得た. ここで得た値を, Kamimoto らの報告しているアレニウスプロットに橙色丸で加えた結果を図 A-8 に示す. なお, $10000/T$ は R 型熱電対により実測された噴霧中心部の温度から算出している. 図 A-8 より, 得られた酸化速度は緑, 赤, 青の丸で示されている実機筒内及び急速圧縮膨張装置筒内での値に近いオーダーとなっていることが明らかとなった. しかしながら, $10000/T$ の値は明らかに異なっている. これは筒内データの場合, 高温の火炎周辺部のみを捉えた見かけの温度となっているのに対し, 本研究では噴霧中心部の局所温度を計測していることによるものと考えられる. また, Kosaka らの光学計測から OH は火炎の周辺部に存在していることが明らかとなっているが[A-5], 低温で OH 濃度も低い噴霧中心部において, 本研究で得られた酸化速度は酸素のものよりも高い値を示している. このことから, 火炎周辺部で OH による酸化を受けた粒子が乱流により混合され, $z=70\text{ mm}$ の噴霧中心部で捕集されていることが可能性として挙げられる. 以上から, TEM 解析結果から算出された表面酸化速度は, 筒内データと相違点はあるものの, 同程度のオーダーとなっており, 数値計算結果を検証するための手法として妥当であると示唆された.

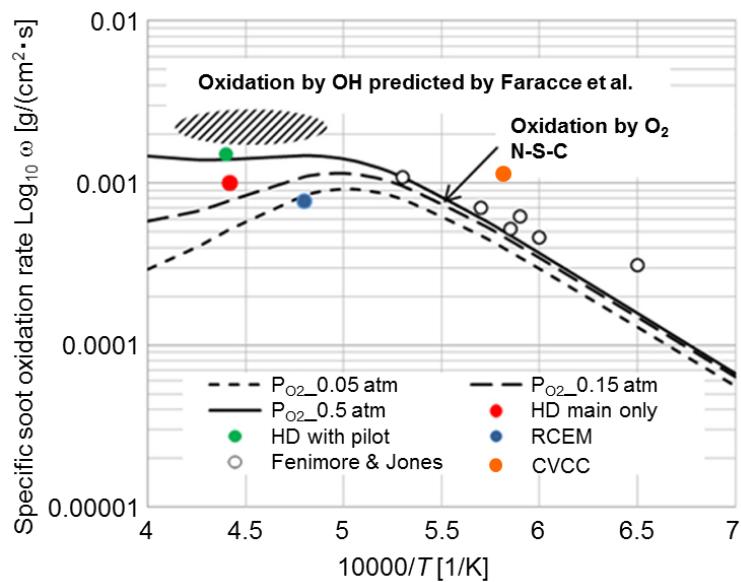


Figure A-8 Arrehenius plot of specific soot oxidation rate reported by Kamimoto et al. [A-4]. The data derived by the present study is also plotted as orange circle.

質問 9：本研究の結果は実機エンジン開発にどのように活用できるのか。（質問者：いすゞ自動車 南様、帝京大学 森先生）

回答：最終的な目標である火炎内すす生成・酸化過程の予測モデル構築が果たされればエンジン開発は飛躍的に効率化されるが、1, 2 年で完成するほど容易な課題でないこともまた事実である。しかしながら、本研究は火炎内すす粒子性状を定量化した初めての例であり、ここで得られた知見から現行の数値解析モデルの大幅な改善が見込まれる部分もある。例えば、現状のモデルではすす粒子を球と仮定するため、フラクタルな粒子よりも表面積が低くなるため、表面反応の過小評価が懸念される。ここで本研究では、火炎内粒子のフラクタル次元が、火炎内位置によらず 1.73 程度となることを明らかにしているため、このことを利用して、数値計算での球形粒子に補正係数を乗ることで、表面積予測精度を向上させることができると考えられる。また、現在未解明な点の多いすす粒子の核形成及び酸化を、その微細構造の観察・解析により現象解明することで、筒内燃焼場で核形成抑制及び酸化促進する方法の模索が可能となる。上述の定容燃焼器に基づく計測では、基礎の現象理解に有用であるが、4.3 節で述べている通り、実機筒内現象との相違点もあるため、今後、容器内での筒内現象の再現や実機エンジンを用いた筒内粒子性状の把握を平行して進めることがエンジン開発への活用へ向けて重要なとなる。

参考文献

A-1 松下貢, "フラクタルの物理(I)-基礎編-", 襟華房フィジックスライブラリー, (2002).
 A-2 土橋律, "熱泳動現象と燃焼場におけるその影響", 燃焼研究, 125 号, pp.33-43,

(2001)

- A-3 Rosner, D.E., Mackowski, D.W. and Gracia-Ybarra, P., "Size and structure-insensitivity of the thermophoretic transport of aggregated soot particles in gases", *Combust. Sci. and Tech.*, Vol.80, pp.87-101, (1991).
- A-4 Kamimoto, T., Uchida, N., Aizawa, T., Kondo, K. and Kuboyama, T., "Diesel flame imaging and quantitative analysis of in-cylinder soot oxidation", *Int. J. Engine Res.*, (2016)
- A-5 Kosaka, H., Nishigaki, T., Kamimoto, T., Sano, T., Matsutani, A. and Harada, S., "Simultaneous 2-D Imaging of OH Radicals and Soot in a Diesel Flame by Laser Sheet Techniques", *SAE Technical Paper 960834*, (1996).

謝　　辞

明治大学理工学部機械情報工学科の相澤哲哉准教授には、学部3年次から7年間指導して頂きました。今でも至らないところが多々ありますが、学部3年当時、やる気と度胸だけが取り柄であった私に、研究の取り組み方をゼロから熱心に教えてくださいました。また、大学院進学時には、米国ウィスコンシン大学マディソン校エンジニアリングセンターへの研究留学をする機会を頂きました。研究が行き詰った時に、相澤先生と議論するといつも明快な筋道が見え、助けられると同時に、自身の視野の狭さを痛感させられておりました。目指すべき、そしていつかは超えるべき研究者像として常に身近にいてくださったことが、自身の何よりの成長の励みとなりました。相澤先生の指導した博士後期課程の学生第一号として、その名に恥じぬよう今後も研究活動に邁進してまいります。本当にありがとうございました。

学位請求論文の審査では、明治大学理工学部機械工学科の中別府修教授、榎原潤准教授、東京工業大学神本武征名誉教授に大変お世話になりました。中別府先生には、博士前期課程の頃からISMAI等で私の研究に興味をお持ち頂き、様々なご指摘・ご助言を頂きました。また、学位論文の審査においても、広い視点から論文の価値を高めるためのご助言を頂きました。榎原先生には、お忙しい中、何度も学位論文の内容について相談に乗って頂き、論文の根幹からデータの示し方といった細部にまでご助言を頂きました。また、論文内容以外にも、博士後期課程の学生のあり方を説いてくださいり、励ましてくださいました。神本先生には、学会や研究会、共同研究等、様々な場面で研究に対するご助言や計測法に関して学ぶ機会を頂きました。また、ときに厳しい言葉を投げかけて頂き、自身の研究を見直す機会をくださいました。先生方に、審査をして頂いたことに加え、様々な学びの機会を与えて頂いたことに深く感謝申し上げます。

明治大学理工学部物理学科の吉村英恭教授には、本研究を始めるきっかけともなった電子顕微鏡使用の機会を頂きました。他に類を見ない質、頻度で電子顕微鏡を使用させて頂けたおかげで、当分野で世界一の研究成果を挙げるまでに至りました。吉村先生のご協力がなければ成し得なかつたことであり、そのご厚意に感謝申し上げます。

明治大学理工学部機械情報工学科の永井義満先生には、電子顕微鏡解析の信頼性を検討する際に、多くのご助言を頂きました。ここにその謝意を表します。

早稲田大学の大聖泰弘教授、草鹿仁教授、周ベイに先生、UDトラックスの足立隆幸先生には、数値解析に関するデータの提供や有益な議論をさせて頂きました。国家プロジェクトSIP「革新的燃焼技術」が2014年に始まってからは、ディーゼルグループ「後燃えチーム」の枠組みで多くのご支援を頂きました。また、早稲田大学の喜久里陽先生には、公私に渡りお世話になりました。同じ年ということもあり、垣根なく議論させて頂き、切磋琢磨できたことを嬉しく思います。早稲田大学大聖研学生の皆様には、学位論文が佳境を迎える中で、執筆作業をする場を頂きました。論文執筆及び研究活動に際しお世話になった、早稲田大学の全ての方々に感謝申し上げます。

東京工業大学の小酒英範教授、佐藤進准教授、千葉大学の森吉泰生教授、窪山達也准教授に大変お世話になりました。東京工業大学小酒・佐藤研、千葉大学森吉・窪山研、明治大学相澤研の三研究室間で行っている研究発表会では、研究に関する率直かつ核心に迫るご指摘・ご助言を数多く頂きました。ここにその謝意を表します。

明治大学相澤研に研究員として勤めて頂いている嶋田泰三先生には、機器に頼ってばかりの私たちに、センサを自作する方法等、技術者としての知恵をご教示頂きました。また、人生の大先輩として、物事の捉え方や、世の渡り方等、生きる知恵を授けてくださいました。卒業生の今後を誰よりも楽しみにしていらっしゃる嶋田先生には、私の進捗状況を逐一報告させて頂きます。

明治大学中別府研OBで、現九州工業大学の矢吹智英先生、現デンソーの小野田渚様に大変お

世話になりました。ISMAI 等の研究発表会では、私の研究に興味を持ってくださいり、鋭い質問を頂き、有意義な議論をさせて頂きました。また、日本学術振興会特別研究員の申請の際にも親身に相談に乗ってくださいました。お二方は、私の憧れの先輩であり、当時修士課程の学生であった私に、博士課程に進む者の生き方を、身をもってお示し頂いたことに感謝申し上げます。

山口輝夫様、猪熊洋希様、藤原章様、西貝大樹君、高野智識君をはじめとするお名前を記し得ないすべての明治大学相澤研 OB の皆様には、同じ研究室で共に学び、切磋琢磨し合う機会を頂いたことに対し、心より感謝致します。また、相澤研在学生の高畠望君、遠山義明君、久野博人君には、本論文に掲載している、「時間分解サンプリング」及び「すす粒子微細構造観察」のデータ取得にご協力頂いたことに感謝申し上げます。

明治大学工作工場の田口さん、堀田さん、檜山さん、山本さん、東條さんには、工作機械の使い方を一から教えて頂き、また、数々の困難な加工にお力添え頂きました。特に、グリッド温度計測用の部品は加工してから計測し失敗、の繰り返しで、工作工場でのスピーディーな改善加工がなければ達成することはできませんでした。ここにその謝意を表します。

I would like to express my gratitude to Dr. Lyle M. Pickett at Sandia National Laboratories for offering the MATLAB code and his valuable discussion. I also would like to thank Dr. Gilles Bruneaux and Dr. Louis-Marie Melbec at IFPEN for providing the spray flame and entrainment flow date via PIV and for their useful discussion. Lyle, Gilles and Louis-Marie are one of the biggest contributors on ECN work which is leading the Diesel community.

I am grateful to Professor Sanghoon Kook and Dr. Renlin Zhang at UNSW for the valuable and “energetic” discussion. We are sharing the knowledge, ideas and difficulties, which grow into each other.

I would like to express my appreciation to Professor David Rothamer at the ERC of UW for accepting me as a visiting researcher in his lab. and teaching me the laser diagnostic techniques. I also want to thank Jonny Jordan and Dustin Witkowski for helping my research during my stay in Madison. The part of my research skill especially related to laser diagnostics was established through the researches in the ERC.

I want to thank Dr. Jean-Guillaume Nerva who has been one of my best friend and gave us useful advice on the research. Communicating with you was always fun and I learnt many things from you. More importantly, you ignited my global mind, which helps my current research life a lot. See you soon!

I want to thank one of my best friend, Dr. Emre Cenker for sharing great time and valuable discussion during his stay in our lab. Emre, I read your dissertation and thanks for your message. It may be strange bit though, we do not need so many words to share the ideas, probably suggesting similar philosophy? Look forward to seeing you somewhere in a conference!

博士後期課程 1 年次より 3 年間、日本学術振興会特別研究員 (DC1) に採用して頂きました。このような身分を授かったことは大変名誉なことであり、博士後期課程在学中には自信をもつて研究に取り組むことができました。若手研究者育成を目指した本制度に感謝致します。

2014 年より始動した、国家プロジェクト SIP 「革新的燃焼技術」に参画させて頂きました。私の博士後期課程での研究テーマとは異なる内容であったため、両立に苦労する面も多々ありました。学生でありながら、社会の一員として重責を担う機会を頂き、大変多くのことを勉強させて頂きました。本プロジェクトの終了する 2018 年には、熱効率 50% 達成という厳しい目標を達成していることと信じております。

最後に、米国への研究留学や博士後期課程への進学という、私の希望を叶え、温かく見守ってくださった両親に感謝致します。

2017 年 2 月 明治大学理工学研究科機械工学専攻博士後期課程

近藤 克文

著者の情報 (2017年2月16日現在)

氏名： 近藤 克文 (こんどう かつふみ)
取得学位： 学士 (工学), 2011年3月26日, 明治大学
修士 (工学), 2014年3月26日, 明治大学
博士 (工学), 2017年3月26日, 明治大学 (予定)

学歴

2004年4月 私立名古屋高等学校 入学
2003年3月 私立名古屋高等学校 卒業
2007年4月 明治大学理工学部機械情報工学科 入学
2011年3月 明治大学理工学部機械情報工学科 卒業
2011年4月 明治大学大学院理工学研究科機械工学専攻博士前期課程 入学
2014年3月 明治大学大学院理工学研究科機械工学専攻博士前期課程 修了
2014年4月 明治大学大学院理工学研究科機械工学専攻博士後期課程 入学
2017年3月 明治大学大学院理工学研究科機械工学専攻博士後期課程 修了 (予定)

職歴

2011年4月～2012年3月 米国ウィスコンシン大学マディソン校 名誉研究員
2014年4月～2017年3月 日本学術振興会 特別研究員 (DC1)

主な研究業績

<学術論文 (査読有り) >

Katsufumi Kondo, Masaki Kuribayashi, Kosuke Sakai and Tetsuya Aizawa, "High-speed Ultraviolet Chemiluminescence Imaging of Late Combustion in Diesel Spray Flame", *Int. J. Engine Res.*, (2017, 掲載予定)

近藤克文, 山口輝夫, 西貝大樹, 相澤哲哉, “透過型電子顕微鏡を用いたディーゼル噴霧火炎内すす粒子性状解析”, 日本機械学会論文集B編, 81巻830号, p.15-00348, (2015)

Katsufumi Kondo, Junya Takahashi and Tetsuya Aizawa, "Morphology Analysis of Wall-deposited Diesel Soot Particles via Transmission Electron Microscope", *SAE Int. J. Fuels and Lubr.*, Vol.7, No.3, pp683-692, (2014)

<国際会議での発表 (口頭発表・講演論文査読有り) >

Katsufumi Kondo, Masaki Kuribayashi, Kosuke Sakai and Tetsuya Aizawa, "High-speed Ultraviolet Chemiluminescence Imaging of Late Combustion in Diesel Spray Flame", *THIESEL 2016*, Valencia, Spain (Sept., 2016)

Katsufumi Kondo, Junya Takahashi and Tetsuya Aizawa, "Morphology Analysis of Wall-deposited Diesel Soot Particles via Transmission Electron Microscope", *SAE Powertrain, Fuels&Lubricants Meeting*, SAE Technical Paper No.2014-01-2637, Birmingham, United Kingdom, (Oct., 2014)

Katsufumi Kondo, Tetsuya Aizawa, Sanghoon Kook and Lyle M. Pickett, "Uncertainty in Sampling and TEM Analysis of Soot Particles in Diesel Spray Flame", *SAE World Congress*, SAE Technical Paper No.2013-01-0908, Detroit, United States, (Apr., 2013)

Katsufumi Kondo, Teruo Yamaguchi, Hiroki Nishigai Satoshi Takano and Tetsuya Aizawa, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Soot Directly Sampled at Different Axial Locations in Diesel Spray Flame", *10th International Conference on Engines&Vehicles*, SAE Technical Paper No.2011-24-0068, Naples, Italia, (Sept., 2011)

その他研究上の活動における特筆すべき事項

SIP 「革新的燃焼技術」アワード受賞, 2015 年 11 月 7 日