



# THERMAL ENGINEERING

TED Newsletter on the WEB

日本機械学会熱工学部門ニュースレター  
TED Newsletter No.58 August 2009

## 目 次

### 1. TED Plaza

『マイクロ・ナノスケール熱流体工学の実験／解析的アプローチ』

- ナノスケールの空間に閉じ込められた液体の移動現象と  
化学反応 — ナノフルイディクス(Nanofluidics)  
大宮司 啓文 (東京大学)
- マイクロ熱流動現象のレーザ複合計測  
一柳 満久 (東京大学)

### 2. 行事案内

- 部門企画行事案内
- 部門関連行事案内
- 国際会議案内

### 3. 第 87 期部門組織

### 4. その他

- 編集後記

## TED Plaza

ナノスケールの空間に閉じ込められた液体の移動現象と化学反応  
—ナノフルイディックス(Nanofluidics)

大宮司 啓文

東京大学 准教授  
大学院新領域創成科学研究科  
daiguji@k.u-tokyo.ac.jp

## 1. はじめに

液体はナノスケールの空間に閉じ込められるとバルクと異なる性質が現れることが知られています。この閉じ込められた液体の移動現象、あるいは閉じ込められた液体内部のイオンや分子の移動現象や化学反応を取り扱う『ナノフルイディックス (Nanofluidics)』という研究分野が注目されています。フルイディックスとはもちろん流体工学のことですが、そこで扱われている内容は吸着、選択透過、表面科学等であり、むしろ熱工学で対象としてきた研究分野に近いかもしれません。物理、化学、工学におけるナノスケールの移動現象を広く対象としています。

ナノフルイディックスの研究においては、多くの場合、液体として水や水溶液を用います。ナノスケールの閉空間における水の様々な性質を理解したり、その性質を利用して様々な工学的応用を進展させたりすることは生命にとって最も重要な水の研究としても大きな挑戦です。

## 2. ナノフルイディックスにおける特性長さ

ナノフルイディックスの研究において最も重要なことの一つは、特性長さを理解することと考えられます。水分子/イオン同士、あるいは水分子/イオンと壁の相互作用には3つの代表的なものがあり、それぞれの相互作用には特性長さがあります。水素結合、あるいはステリック力は1~2 nmの範囲で働き、ファンデルワールス力は1~数10 nmの範囲で働きます。また、静電気力は1~100 nmの範囲で働きます(図1) [1]。これらの分子間相互作用はすべてナノスケールで働くことから、ナノスケールの移動現象を解析したり、制御したりするためには、これらの相互作用を陽に考え、利用することが必要であることがわかります。言い換えると、これより大きなスケールの問題を考える場合にはこれらの相互作用を陽に考えることはもはや意味がないことになります。このようなスケールにおいては、これらの相互作用はマクロな物性値として丸められ、連続体力学を用いて現象を理解することになります。

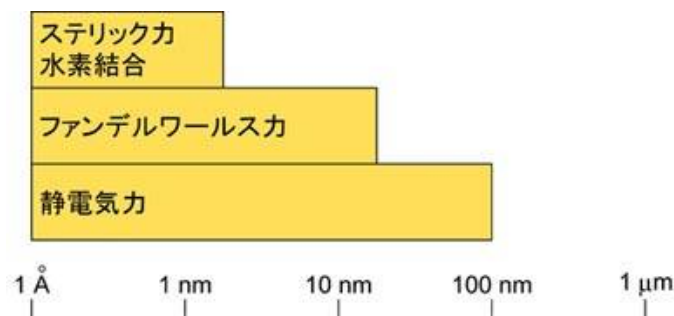


図1 水溶液における分子間相互作用の及ぶ範囲

### 3. 静電気力によるイオン流の制御

例えばガラス管に電解質水溶液（たとえば KCl 水溶液）を流すことを考えます。ガラス管の直径が小さくなるにつれて、いわゆる「表面力」が「体積力」にくらべて支配的になります。マイクロスケールまで小さくなると、ガラス管の両端に圧力差を与えるよりも、電場を与え、電気浸透流を利用して液体を流す方が容易になります。さらに小さくなるとどのような現象が起こるでしょうか？はじめにガラスの表面の性質を考えます。ガラスの表面は水のような極性液体と接すると、負の電荷をもつことが知られています（シラノール基-SiOH の脱プロトン反応）。固液界面に生成された表面電荷に対して、界面付近にいる電解質溶液中の対イオン（固体表面電荷と逆符号の電荷をもつイオン）は表面電荷がつくる電場によって引き付けられ、副イオン（固体表面電荷と同符号の電荷をもつイオン）は遠ざけられます。表面電荷は電気二重層と呼ばれる表面近傍の領域、すなわち壁の電気的特性を打ち消すだけ過剰に反対の電気的極性をもつ層を形成します。より詳細には、表面の極近傍の Stern 層と少し離れた拡散層から電気二重層は成り立ちます（図2）[1]。静電気力の特性長さとは表面電荷を打ち消すのに必要な距離のことであり、およそ電気二重層の厚みと等しくなります。この特性長さはデバイ長さと呼ばれ、 $\lambda_D = \sqrt{\epsilon\epsilon_0 k_B T / 2n_{\text{bulk}} z^2 e^2}$  によって与えられます。ただし、 $\epsilon$  は水の比誘電率、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $n_{\text{bulk}}$  はバルクのイオン濃度、 $z$  はイオンの価数、 $e$  は電気素量です。この式より、デバイ長さは水溶液のバルクのイオン濃度の関数であることがわかります。通常イオン濃度 ( $10^{-1} \sim 10^{-5}$  M) の範囲においては、1 価のイオンの水溶液のデバイ長さは  $1 \sim 100$  nm となります。したがって、ナノスケールのガラス管の場合、管の直径はデバイ長さと同程度になります。このような条件においては、管の内部はすべて電気二重層の内部となり、実質的に対イオンのみが管の内部に入る可能性があります（図3上）。一方、マイクロスケールのガラス管の場合、壁近傍を除いて大部分は電気的に中性の液体となります（図3下）。

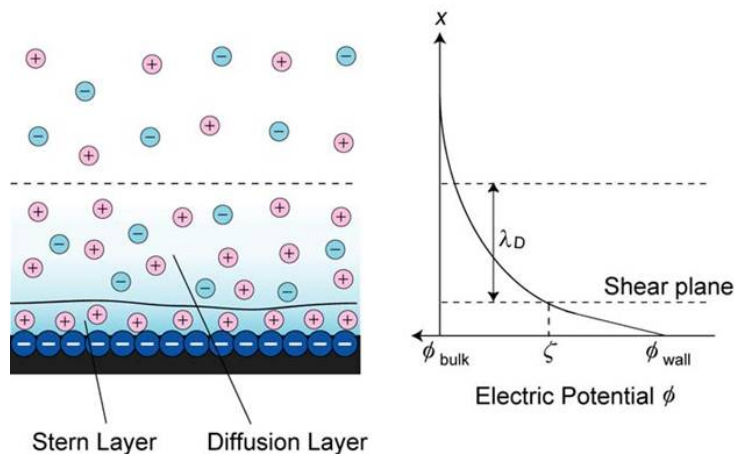


図2 負電荷をもつ表面近傍のイオンの分布

実質的に対イオンのみが管の内部に入る条件のもとで、管の両端に圧力差を与え、液体を駆動させると、対イオンのみが管を通り抜けることができるため電流・電圧が発生します。すなわち力学的エネルギーを電気エネルギーに変換する装置に応用することができます[2]。また、この条件のもとで、電解質水溶液が満たされているナノスケールのガラス管を p 型、n 型半導体と比較すると、半導体においては、ドーピング原子の種類により電荷のキャリアを正孔や電子にすることができるように、電解質水溶液が満たされているナノスケールのガラス管においては、表面電荷の種類により電荷のキャリアを陽イオンや陰イオンにすることができます。したがって、半導体と同様に、電界効果トランジスタと同じ原理の装置をつくり、イオン流を制御することができます（図4）[3,4]。

もちろん、表面電荷をもつ細孔に極性液体を流すと、電流・電圧が発生すること自体は古くから知られていることすし [5,6]、+と-のイオン交換樹脂を張り合わせたバイポーラ膜[7]等、

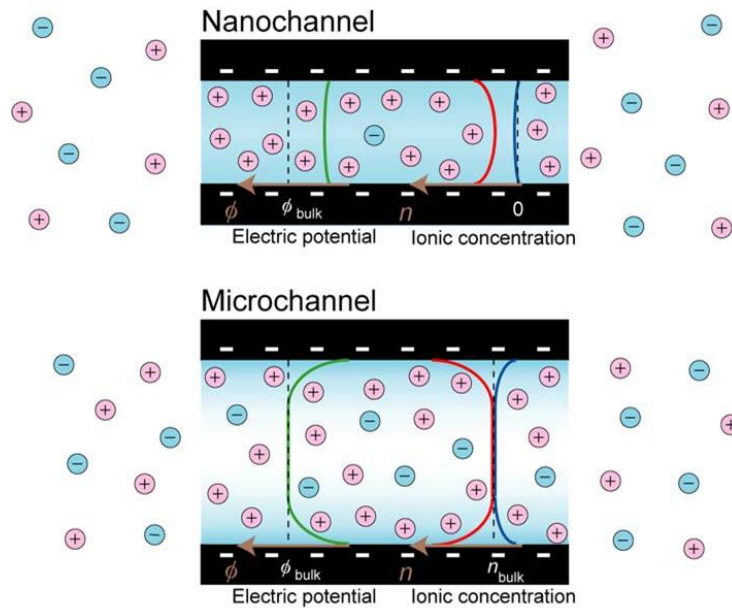


図3 ナノチャネルとマイクロチャネル内部のイオンの分布、および壁と垂直方向の電位、イオン濃度の分布

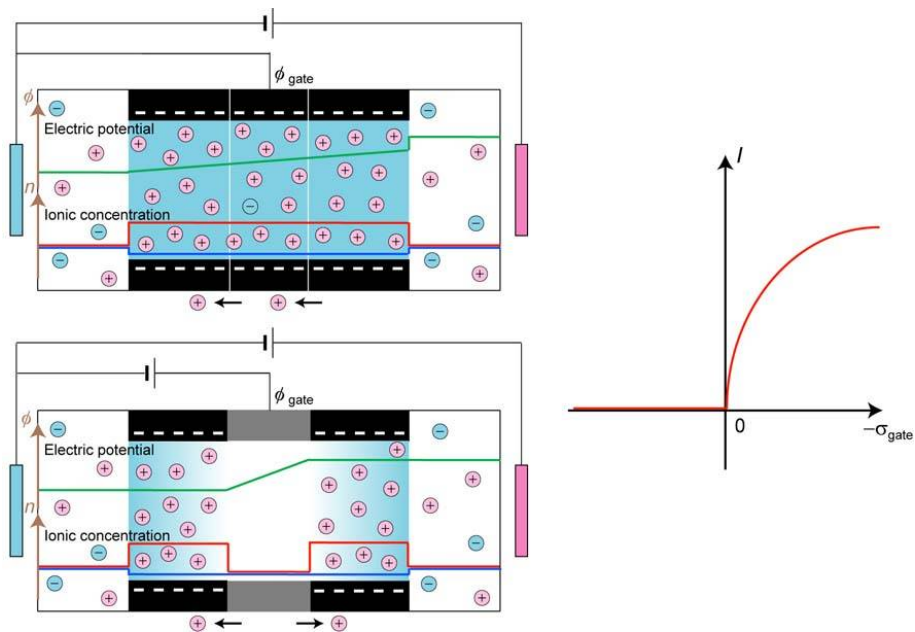


図4 ナノ流体電界効果トランジスタの原理、ナノチャネルの中央部分（ゲート）にゲート電圧を与えない状態（左上図）、正のゲート電圧を与えチャネルの内壁の表面電荷を0にした状態（左下図）、イオン電流とゲート表面電荷の関係（右図）

電解質水溶液が満たされているナノスケールの細孔が半導体と同様の動作原理を示すことは膜科学の分野ではよく知られています。しかし、寸法や表面の特性が既知のナノ細孔やナノチャネルを製作する技術が進歩したこと、観察や測定技術が進歩したこと、生体分子の分離検出等の応用技術が注目されていること等が重なり、再びナノスケールの移動現象が注目されていると考えられます。今後、さらに詳細な解析や具体的な応用を念頭においた研究が盛んになると予想されます。

さらに小さい直径数 nm のガラス細孔の場合はどうでしょうか？ここではメソポーラスシリカと呼ばれる直径 2~50 nm の細孔をもつシリカ多孔質材料について考えます。メソポーラスシリカ

は自己集積化した界面活性剤をテンプレートとして合成されるシリカ多孔質体です[8,9]。(自己集積化を基礎とする材料合成においては、熱、物質の移動現象、および化学反応の制御が特に重要であり、ナノ構造体の応用のみならず、ナノ構造体の合成においても移動現象についての多くの研究課題があります。)その細孔は均一かつ規則的に配列しており、比表面積が高く細孔容積も大きいいため、吸着剤や触媒へ応用する研究が行われてきました。近年では、細孔の構造を制御する研究も多数あります。特に1次元的に規則的かつ連続的に並んだ細孔はセンサー、分離膜、電子デバイス、光学デバイスへの応用が可能であると考えられています。

ここでは直径2 nmのメソポーラスシリカの内部にKCl水溶液を満たし、軸方向に一樣な電場を与えた時のイオンの流れを、非平衡分子動力学法によって解析した研究を紹介します(図5)[10]。メソポーラスシリカはガラス材料ですが、ここでは簡単のため、 $\alpha$ 石英の結晶構造を基礎に細孔をモデル化しました。また、細孔表面を部分的に疎水化することでその影響を調べました。このスケールにおいては表面の双極子モーメントを水の双極子モーメントと異なるものにする事で疎水性の表面をモデル化することができます。(ここでは表面分子を $-\text{SiOH}$ から $-\text{SiCH}_3$ へ換えることにより疎水性の表面をモデル化しました。)

計算の結果、図5に示されるように、疎水性の部分では、水分子が壁から少し離れて存在することがわかりました。また、この細孔は表面電荷をもっていませんが、親水性と疎水性の境界部に静電気の障壁が存在し、イオン電流と軸方向の電場の強さの関係が非線形になることがわかりました。これらの結果はおもに以下の2つの事実に基づきます。(1) 数nmのスケールにおいては、点電荷-点電荷の相互作用のみならず、点電荷-双極子モーメントの相互作用も考慮しなければならず、表面電荷のない細孔においても、細孔表面の僅かな双極子モーメントの分布で静電気の障壁をつくることができます。(2) 細孔内部の水は細孔の壁に強く拘束されるため、バルクの水のように水素結合のネットワークをつくることができず誘電率が低下します。その結果、水の静電遮蔽効果が低下し、静電気力の及ぶ範囲が広がります。

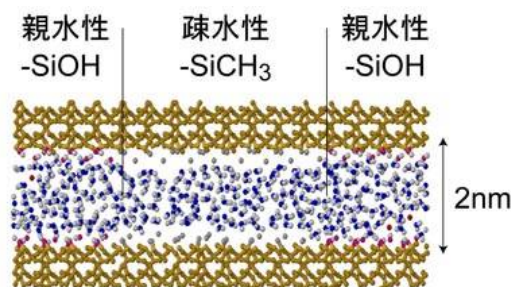


図5 メソポーラスシリカ内部のイオン移動現象の分子シミュレーション(断面図)

#### 4. おわりに

直径数 nmの細孔内の水が水素結合のネットワークを十分につくることができないという性質は、例えば、細孔内の水の凝固点が下がることとも関係があります[11]。0°C以下でも機能する吸湿材、あるいは霜のつかない表面などが実現できる可能性があります。また、僅かな表面の違いによりイオン流が変化することは、様々な機能をもつ選択透過膜への応用可能性を示唆しています。

ナノフルイディックスの研究はナノスケールの空間に水を閉じ込めることで水のもつ新たな機能が発現するという科学的な興味に基づく研究のみならず、その機能を様々な応用に繋げていく工学的研究(例えば水の精製、生体分子の分離検出、エネルギー変換や貯蔵等)へ対象を広げています。今後、様々な分野で、ますます研究が盛んになると予想されます。

#### 参考文献

1. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Force*, 2nd ed. Academic Press, London, 1992.
2. H. Daiguji, P. Yang, A. J. Szeri and A. Majumdar, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 2315-2321.
3. H. Daiguji, P. Yang and A. Majumdar, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 134-142.
4. R. Karnik, R. Fan, M. Yue, D. Li, P. Yang and A. Majumdar, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 943-948.
5. R. J. Hunter, *Zeta potential in Colloid Science*; Academic Press, London, 1981.

6. J. F. Osterle, *J. Appl. Mech.*, 1964, **31**, 161-164.
7. B. Lovrecek, A. Despic and J. O. M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 750.
8. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710-712.
9. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548-552.
10. K. Shirono, N. Tatsumi and H. Daiguji, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 1041-1047.
11. A. Endo, T. Yamamoto, Y. Inagi, K. Iwakabe and T. Ohmori, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 9034-9039.

## TED Plaza

### マイクロ熱流動現象のレーザ複合計測



一柳 満久

東京大学 特任研究員  
 大学院工学系研究科 機械工学専攻  
 ichiyanagi@fel.t.u-tokyo.ac.jp

#### 1. はじめに

マイクロ・ナノテクノロジーの学術的進展は著しく、近年ではこれら基盤技術の積み重ねが多くの工業分野における技術革新の一役を担っていることは周知のとおりです。特に半導体製造技術に端を発した MEMS デバイスの開発は、電子工学分野のみならず、センサーを小型化したことで自動車分野や情報通信分野の進歩にもつながりました。さらに近年では、微細加工技術を応用して大型化学反応器や分析機器を小型化した Lab-on-a-chip や Micro-TAS (Micro Total Analysis Systems) と称されるマイクロデバイスも代表的な工業的応用例として挙げられるようになりました [1-3]。このようにマイクロ・ナノテクノロジーは電子工学分野、電気化学分野、生化学分野等の研究者の方々によって牽引されていることは揺るぎない事実ではありますが、実はデバイスの製作過程で生じる熱問題やデバイス内部の混合や化学反応における流動現象を解明することが、デバイス設計の観点から鑑みても重要な問題であるとの認識が高まってきております [4]。そういった背景のもと、10 年程前から熱流体分野に携わる多くの研究者がマイクロスケールの流動現象を把握できる新たな計測法の展開を始めました。その中でも特に大きな功績をあげたのは、Santiago ら [5] により開発されたマイクロ粒子画像流速計 (マイクロ PIV) でした。この論文は 2009 年 7 月現在で約 360 編の論文に引用されている (Web of Science: <http://apps.isiknowledge.com/> 調べ) ことからみても、その功績の偉大さは明らかです。マイクロスケールの流体可視化法およびマイクロ PIV に関する詳細はそれぞれ Sinton [6] および Lindken ら [7] によりまとめられたレビュー論文を参照頂くこととし、本稿では著者らが開発したマイクロスケールの流体計測法およびその実験より得られた知見を紹介致します [8-10]。

#### 2. マイクロ流路内混合場および化学反応場の計測

マイクロデバイスには幅数十 - 数百  $\mu\text{m}$  の流路が多数配置され、流体の混合や化学反応といった操作が行われています。この種のデバイスにおける従来の混合の評価は、ペクレ数を用いて対流や拡散といった支配的要因を大まかに判断するのみでした。それに対し、空間的な混合輸送の

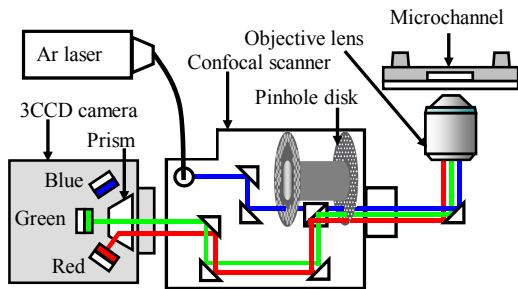


Figure 1. Schematic of the measurement system using the confocal microscope which is comprised of the epi-fluorescent microscope and the confocal scanner.

Table 1. Properties of fluorescent particles

Material	Polystyrene	
Diameter of particles	1	[ $\mu\text{m}$ ]
Density	1.055	[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
Absorption wavelength	488	[nm]
Emission wavelength	645	[nm]

Table 2. Properties of fluorescent dye

Material	Fluorescein sodium	
Molecular weight	376.28	
Absorption wavelength	494	[nm]
Emission wavelength	518	[nm]

評価 (物質輸送方程式の評価) が可能となれば、将来的に混合物質の局所拡散制御や反応の促進や抑制につながり、デバイスの性能向上や革新的な機能の付加に寄与致します。本章では、流体の速度 (マイクロ PIV) およびイオン濃度 (レーザー誘起蛍光法: LIF) の同時計測法を開発し、空間的な物質輸送を評価することを目的と致します [9]。

マイクロ流路内の速度およびイオン濃度を同時に計測するためには、マイクロ PIV と LIF の複合化を実現するための計測システムの構築が要となります。著者らは、図 1 に示すような倒立蛍光顕微鏡 (株式会社ニコン: TE2000U) に、共焦点スキャナ (横河電機株式会社: CSU 22) および 3CCD カメラ (浜松ホトニクス株式会社: C7780-20,  $672 \times 512$  pixels, 8 bits  $\times$  3) を取り付けた計測システムを構築致しました。光源には連続光の Ar レーザ (波長 488 nm, 出力 50 mW) を用い、光ファイバにより共焦点スキャナへ導入され、20 倍の乾燥系対物レンズ (株式会社ニコン: CFI S Fluor, NA 0.75) により集光し、蛍光粒子および色素を励起しました。以下に、計測システムを構築する上で工夫した点を列挙致します。

1. レーザ 1 波長で粒子および色素を励起
2. カメラ 1 台で粒子および色素の蛍光を分光
3. 深さ方向の分解能向上のための共焦点顕微鏡

マクロスケールにおける速度およびイオン濃度の同時計測では、粒子および色素の観察のためにレーザを 2 波長、カメラを 2 台用いて複雑な光学系を構築することが必要でした [11, 12]。一方、マイクロ流路内の観察には、対象を拡大するために蛍光顕微鏡が必要となるため、複雑な光学系の構築は困難を極めます。そこで、表 1 に示す粒径  $1 \mu\text{m}$  の粒子 (Invitrogen Corp.: TransFluoSpheres, Carboxylate-modified microspheres) および表 2 に示す水素イオン濃度に依存して蛍光強度が変化する色素 (和光純薬工業株式会社: Fluorescein Sodium Salt) を選定致しました。両者の吸収波長帯が重なるためレーザ 1 波長 (Ar レーザ: 波長 488 nm) で粒子と色素の同時励起が可能となりました。また、選定した粒子と色素の蛍光波長帯は  $100 \text{ nm}$  以上離れているため、プリズムにより光学的に分光が可能です。本章では、3CCD カメラを用いて内部のプリズムにて 3 原色 (R, G, B) に分光しました。これにより、カメラの R 領域で粒子、G 領域で色素を撮像することで 2 種の蛍光の分光が可能となり、カメラ 1 台で粒子および色素を同時に撮像することを実現しました。さらに、深さ方向の分解能向上および粒子と色素を混入することによる信号対雑音比の向上のために、蛍光顕微鏡に共焦点スキャナを取り付けました (これを共焦点顕微鏡と呼ぶ)。レーザより出射された光は、共焦点スキャナおよび 20 倍の乾燥系対物レンズを介して、粒子および色素を励起します。蛍光発光は、共焦点スキャナ内のピンホールディスクを通過することで、対物レンズの焦点外れ面の蛍光は除去され、焦点面のみを撮像可能となります。なお、深さ方向分解能は Park ら [13] により定義され、 $5.0 \mu\text{m}$  と見積もられました。

図 2 に示す T 字型流路の注入口 A および B より等流量で溶液を流し、ジャンクション部の  $y = 200 \mu\text{m}$  にて液液界面を形成させました。実験は混合場および化学反応場の 2 条件行い、レイノルズ数はそれぞれ  $2.95 \times 10^{-2}$  および  $2.41 \times 10^{-2}$  となりました。混合場では注入口 A より pH 6.2 のイオン交換水、注入口 B より pH 7.2 のリン酸水素二ナトリウムを流し、一方、化学反応場では注入口

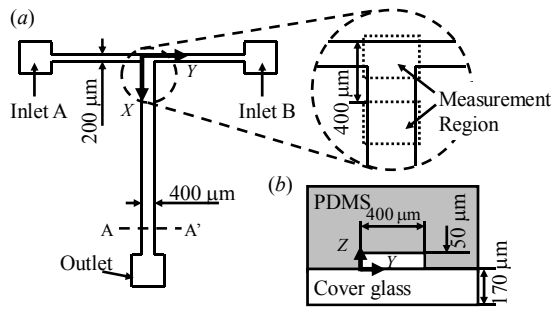


Figure 2. (a) Top view and (b) cross-sectional view along the line A-A' of the T-shaped microchannel.

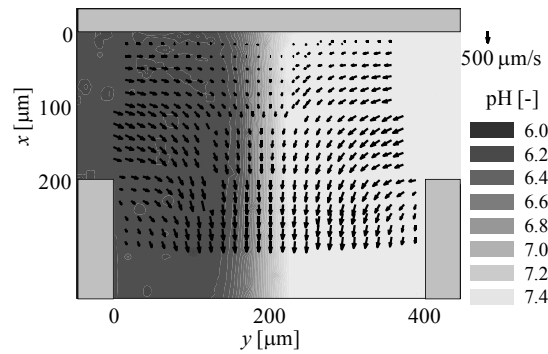


Figure 3. Velocity-vector and pH distribution in the junction area at  $z = 15 \mu\text{m}$  for the chemical reacting flow. The arrows show the velocity-vectors and the pH distribution is shown with shading.

A および B にそれぞれ pH 6.0, 7.7 のリン酸緩衝溶液を注入しました。図 3 は化学反応場におけるジャンクション部の  $z = 15 \mu\text{m}$  位置での速度ベクトルおよび pH の二次元分布を示しております。速度ベクトルは  $y = 200 \mu\text{m}$  の液液界面を向き、pH の二次元分布は流路幅方向 (Y 方向) に pH 6.0 – 7.7 の濃度勾配が形成されていることが確認できます。図 3 の水素イオン濃度勾配を評価するため、実験結果および数値解析結果を比較しました。数値解析による濃度分布は、マイクロ PIV により計測された速度分布を物質輸送方程式に代入することで求めました。物質輸送方程式は、次式に示すように化学反応による生成項なし並びに非圧縮性流体としました。

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

ここで、 $u$  は流れ方向速度、 $v$  は流路幅方向速度、 $w$  は深さ方向速度、 $c$  は水素イオン濃度、および  $D$  は水素イオンの拡散係数で  $8.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [14] を用いました。図 4 (a) は混合場における  $x = 100 \mu\text{m}$  での水素イオン濃度分布の実験と数値解析との比較結果、図 4 (b) は化学反応場での結果を示しております。混合場における実験結果および数値解析結果の差から標準偏差を求めたところ  $\pm 2.2 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3$  となりました。この値は  $\pm \text{pH } 0.06$  に相当し、本計測システムの不確かさ  $\pm \text{pH } 0.11$  より十分小さいため、本手法の信頼性が確認されました。一方、化学反応場では、数値解析による濃度勾配が実験と比して小となるのがわかります。これは、次式に記したリン酸緩衝溶液の平衡反応 (緩衝作用:  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$ ) による水素イオンの生成や消滅を考慮せずに物質輸送方程式を解いたことに起因した現象と考えられます。つまり、 $y < 200 \mu\text{m}$  での水素イオ

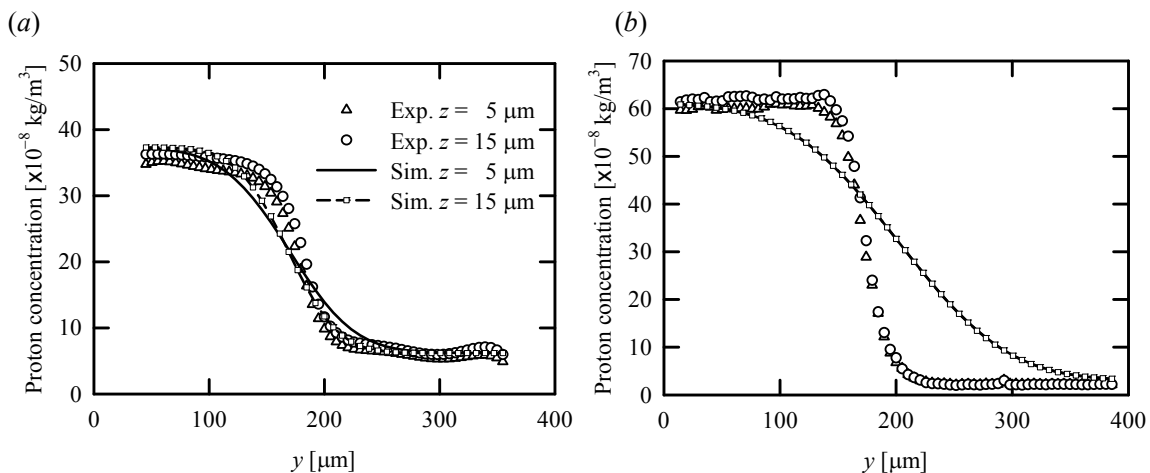


Figure 4. Proton concentration profiles at  $x = 100 \mu\text{m}$  obtained from the experiments and the numerical simulation for (a) the mixing flow whose Reynolds number is  $2.95 \times 10^{-2}$  and (b) the chemical reacting flow whose Reynolds number is  $2.41 \times 10^{-2}$ .

ンは濃度勾配により  $y > 200 \mu\text{m}$  へ拡散しますが、上述の平衡反応（右方向への平衡）により  $y < 200 \mu\text{m}$  では水素イオンの生成が生じます。一方、 $y > 200 \mu\text{m}$  では拡散の影響により水素イオンの数が増大しますが、それと同時に左方向への平衡反応により水素イオンの数は減じられます。以上の関係より、水素イオンの生成や消滅が生じるため、数値解析による水素イオン濃度の勾配が実験と比べて小となったと考えられます。

さらに、より詳細な物質輸送の空間分布を明らかにするため、物質輸送方程式に記述される対流および拡散を実験結果より評価し両者の比較を行いました。対流  $j_c$  および拡散  $j_d$  は次式のように表されます。

$$j_c \equiv \left( -u \frac{\partial c}{\partial x}, -v \frac{\partial c}{\partial y} \right), j_d \equiv \left( -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, -D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (2)$$

図 5 (a) は混合場における  $x = 100 \mu\text{m}, z = 15 \mu\text{m}$  での対流および拡散の絶対値を、また図 5 (b) は化学反応場での結果を示しております。化学反応場の対流は混合場の約 2 倍となっており、同様に化学反応場の拡散も混合場の約 2 倍であることがわかります。この結果は、マイクロ空間内における対流および拡散は、流体速度よりもイオン濃度勾配が大きな影響を与えていると示唆しております。また、混合場および化学反応場での  $y < 100 \mu\text{m}$  および  $200 < y < 400 \mu\text{m}$  での対流および拡散はほぼ等倍であるのに対し、 $100 < y < 200 \mu\text{m}$  では拡散が対流の約 6 倍と見積もられました。この結果を踏まえると、本実験の約 10 倍の速度 (3 mm/s,  $Re = 0.3$ ) 以上の場合、マクロスケールでの混合と同様に対流が支配的となり混合促進に寄与すると期待されます。

以上に示しますように、物質輸送の空間分布を定量的に明らかにするため、マイクロ PIV に LIF を組み合わせた速度およびイオン濃度分布の同時計測法を提案し、空間的に物質輸送現象を評価することが可能となりました。この結果は、従来の巨視的な評価であるペクレ数とは対照的であり、本手法の開発により実現した成果です。なお、空間分解能は、速度計測が  $15.48 \mu\text{m} \times 15.48 \mu\text{m}$ , pH の二次元分布計測が  $5.16 \mu\text{m} \times 5.16 \mu\text{m}$  となり、95% 包括度不確かさはそれぞれ  $\pm 3.8 \mu\text{m/s}$ ,  $\pm \text{pH } 0.11$  を達成しました。時間分解能は、3CCD カメラのフレーム間隔に依存しており 55 ms です。

### 3. 電気浸透流速度およびゼータ電位の評価

マイクロ流路内の流れの大きな特徴は、表面積 / 体積比が大となることです [3]。このため、メートルオーダー以上の流体では埋もれがちな流路壁面の電気的力（ゼータ電位に起因する力）が顕在化し、流れの様相を異に呈します。この流れは一般的に電気浸透流と呼ばれており、壁面からわずかに数 - 数十 nm に形成される電気二重層に電界を印加するとバルク流体も駆動される流れです。その速度はゼータ電位の大きさに依存し [15]、さらにゼータ電位は流路材質や溶液の性質といった因子に支配されております [16, 17]。これら複数の因子はナビエ・ストークス方程式においては境界条件または外力項として与えられるため、数値解析によりデバイスの最適設計の足

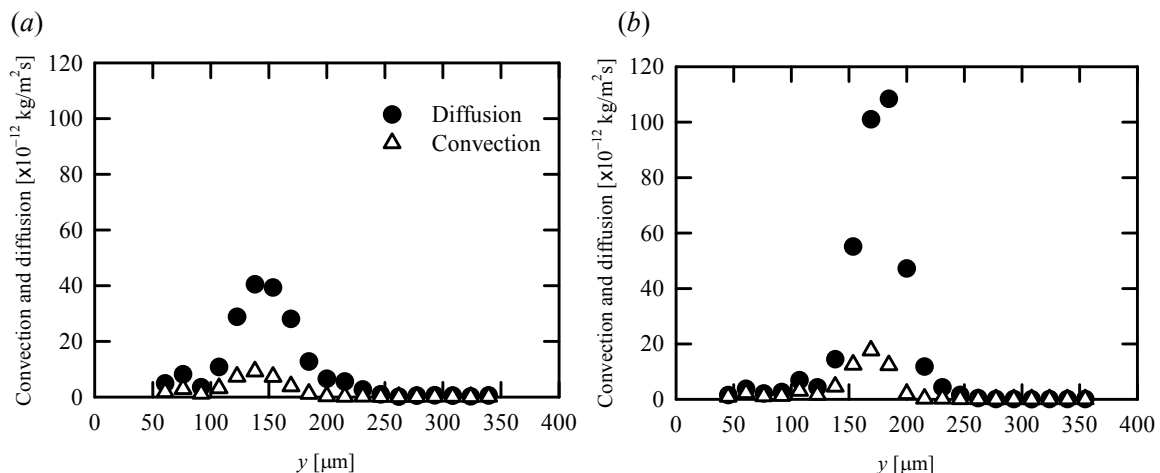


Figure 5. Comparison between the magnitude of the diffusion and that of convection at  $x = 100 \mu\text{m}$  and  $z = 15 \mu\text{m}$  for (a) the mixing flow whose Reynolds number is  $2.95 \times 10^{-2}$  and (b) the chemical reacting flow whose Reynolds number is  $2.41 \times 10^{-2}$ .

掛かりにしようとはするものの、上述の影響因子に対する情報量の不足により単純な系での解析に留まり、マイクロ流体デバイスの更なる性能向上に足踏みをさせております。このような現状を招いている主たる要因は、流れ場の特徴的な物理量を把握し、流動特性を評価するための計測法の開発が発展途上にあるため、影響因子の定式化が困難なことが挙げられます。以上より、マイクロ流路内における電気浸透流動場の計測法を新たに開発し、影響因子に対する流動特性を詳細に評価することで情報を蓄積していくことが必要不可欠となります。

著者らは、流体中にサブミクロン蛍光粒子を混入し、蛍光顕微鏡とマイクロ PIV を用いて、速度計測結果からゼータ電位を評価する手法を提案しました [8]。マイクロ流路内に電界を印加すると、図 6 に示すように負に帯電した粒子は電気泳動により正極へ移動し、流体は栓流となって負極へ駆動されます。そのため、マイクロ PIV による見かけの粒子速度  $U_{obs}$  は、電気泳動速度  $U_{EP}$  と電気浸透流速  $U_{EOF}$  の合成速度となります。図 7 にゼータ電位を算出するまでのフローチャートを示します。電気泳動速度は密閉セル内の粒子挙動を計測し理論的に解析することで求められることから、電気浸透流速は見かけの粒子速度から電気泳動速度を差し引くことで評価できます。さらに、流路壁面のゼータ電位は、電気浸透流速との線形関係の理論式を併用することにより評価できます。以上により、従来手法では困難であった電気浸透流速およびゼータ電位の空間分布の計測が実現できます。

本計測法は、粒子の電気泳動速度を求めてマイクロ PIV による粒子速度から差し引くため、精度を向上させるためには電気泳動速度の計測精度の向上が重要となります。密閉セルを用いた本手法は、セル内の深さ方向の速度分布を理論的に解析することで電気泳動速度の評価を行うため(計測原理の詳細は [8] および [10] を参照)、その精度は速度分布の取得方法に依存します。以下に、従来の速度計測法 [18] および著者らの研究により実現した計測法 [8], [10] の対比を示します。

**従来の計測法：** レーザドップラ流速計  
計測領域は流路全域  
速度の分散から速度分布推定

**本研究の計測法：** マイクロ PIV  
深さ方向分解能 2.2 μm を実現  
深さ方向に 13 面の速度計測

従来の手法の計測領域は流路全域であったため、得られた情報から速度分布を推定しており精度が極めて低いのが大きな問題でした。それに対し、著者らはマイクロ PIV を新たに導入したことで、深さ方向に 13 面の計測が可能となり精緻な速度分布が得られ精度向上を実現しました。

これらを踏まえて得られた結果を図 8 および図 9 に記しました。図 8 は各 pH に対するポリスチレン粒子の電気泳動速度およびゼータ電位をまとめており、図 9 は各 pH に対する電気浸透流速および石英ガラス壁面のゼータ電位を示しております。上述の実験には、作動流体として pH

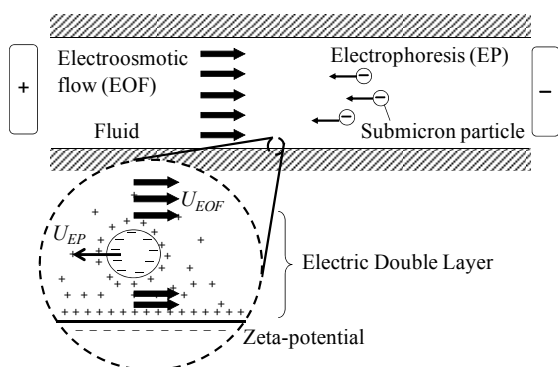


Figure 6. Schematic of electroosmotic flow and electrophoresis.

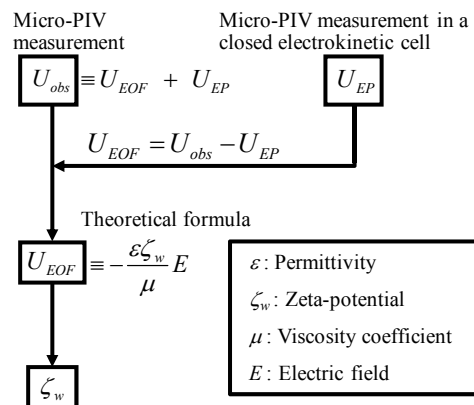


Figure 7. Calculation flow chart of zeta-potential.

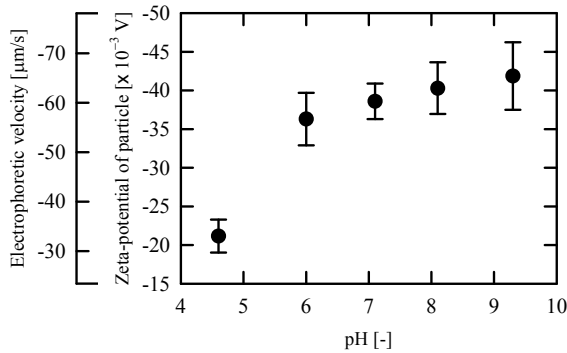


Figure 8. Electrophoretic velocity and zeta-potential at 0.5 μm diameter polystyrene particle surface with 95% confidence intervals versus pH.

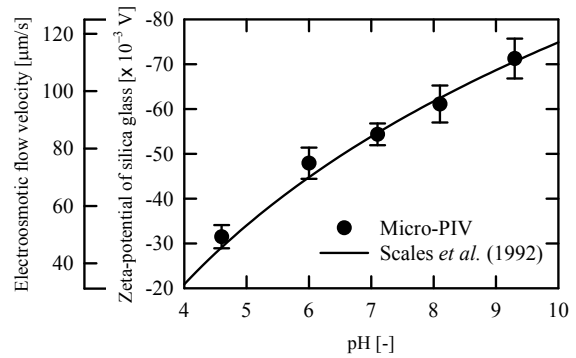


Figure 9. Electroosmotic flow velocity and zeta-potential of silica glass with 95% confidence intervals in comparison to the equation proposed by Scales *et al.* (1992) [20] versus pH.

の異なる 5 種の緩衝溶液 (pH 4.6, 6.0, 7.1, 8.1, 9.3) を選定し、モル濃度によるゼータ電位の変化を無くすため、全ての緩衝溶液にイオン交換水および塩化カリウム (KCl) を加えることで  $5 \times 10^{-3}$  mol/l に調整しました。また、上述の作動流体にはそれぞれ粒径 0.5 μm の負極帯電粒子 (Invitrogen Corp.: FluoSpheres, Carboxylate-modified microspheres) を体積比率 0.2 % で混入しました。蛍光粒子の表面にはカルボキシル基 (-COOH) が付加されており、緩衝液内では相互のクーロン力により均一に分散しております。図 8 において pH 6.0–9.3 での電気泳動速度およびゼータ電位の絶対値はほぼ同等の値を示すのに対し、pH 4.6 では他よりも小さな値を示すことがエラーバーより明らかです。この現象は、粒子表面のカルボキシル基の平衡反応 ( $-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$ ) およびカルボキシル基の酸解離定数  $pK_a = 4.5$  [19] との関係に起因していると考えられます。一般的に  $\text{pH} = pK_a$  (本実験条件では pH 4.5) の場合、カルボキシル基の約 50 % が解離することが知られております。それに対し、 $\text{pH} = pK_a + 1$  (本実験条件では pH 5.5) の場合、約 90 % が解離し脱プロトン化したカルボキシル基 ( $\text{COO}^-$ ) となります。粒子のゼータ電位は脱プロトン化されたカルボキシル基の総数によって決定されるため、pH 4.6 でのゼータ電位の絶対値および電気泳動速度は、他の pH での値よりも小となったと考えられます。一方、図 9 に併記したエラーバーは 95 % 包括度不確かさを示しており、実線の曲線は Scales ら [20] が提案した経験式より算出した石英ガラスのゼータ電位です。これより、経験式によるゼータ電位および著者らによる実験的に評価したゼータ電位は、良好な一致を示しており本計測法の信頼性が示されました。また、図 9 において pH の値が大きくなるにつれて、電気浸透流速度およびゼータ電位の絶対値も大となることが確認できます。これは、ガラス表面がシラノール基 ( $\text{SiOH}$ ) で形成されており、シラノール基の解離に基づく平衡反応 ( $\text{SiOH} \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{H}^+$ ) が生じることに起因しております [15]。この反応は脱プロトン反応と呼ばれ、その平衡は溶液の水素イオン濃度 (pH) に依存しております。pH が小の場合は平衡が左に移動し、ゼータ電位の基となる脱プロトン化されたシラノール基 ( $\text{SiO}^-$ ) の数が減少します。そのため、ゼータ電位の絶対値が小となり、それに伴い電気浸透流速度も遅くなります。逆に、アルカリ性の溶液を流した場合はゼータ電位の絶対値が大となり電気浸透流が速くなります。

さらに、本計測法を非一様なゼータ電位分布を有するマイクロ流路内に適用し、流動特性および定量的な混合度の評価も行いました [10]。これまでの研究で、非一様なゼータ電位分布を有するマイクロ流路内では速度差に起因した三次元流れが生じ、二流体混合の促進に役立つことが定量的には明らかとなっているものの [21, 22]、定量的に速度分布やイオン濃度分布を計測した例がほぼ皆無であるため、本質的な流れ場の解明には至っていないのが主たる研究背景です。そこで、著者らはまず始めに流動特性を明らかにするために、流れ方向にゼータ電位が変化する流動場および流れ方向および流路幅方向にゼータ電位が変化する流動場の計測を行いました。前者では深さ方向への流れが誘起され、後者では三次元流れが形成されることが実験的にわかりました。これらの結果を踏まえ、斜め型にゼータ電位のパターンニングを施したマイクロ流路における 3 次元速度分布をマイクロ PIV により図 10 のように取得し、そして混合度を LIF から評価した結果、流路幅方向および深さ方向への速度が大となると混合度も大となるとという相関関係を定量的に示し

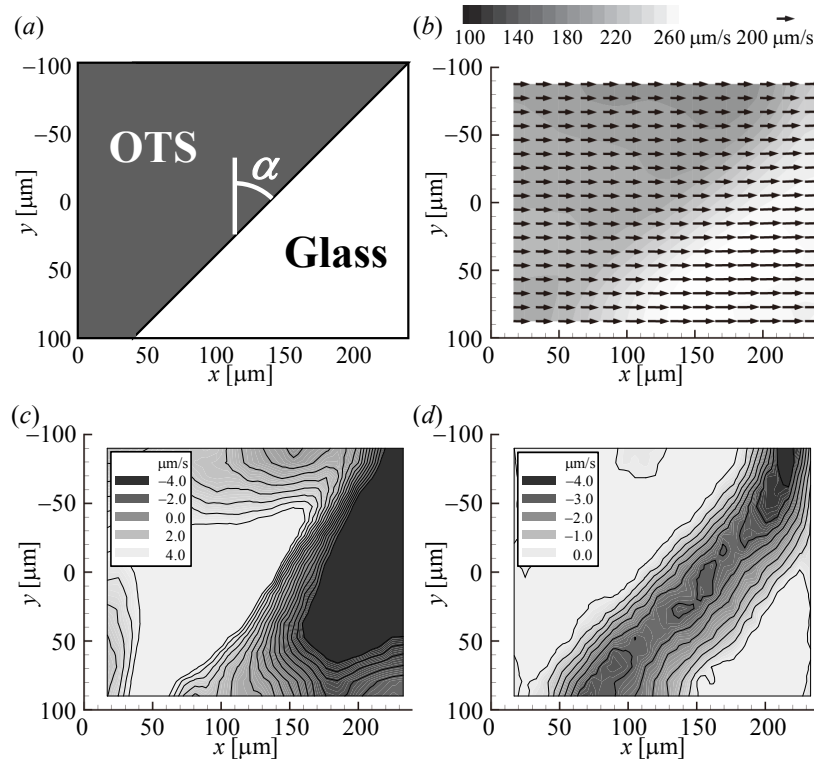


Figure 10. (a) Surface modification pattern in the measurement area of the oblique pattern microchannel with  $\alpha = 45$  degrees. (b) Electroosmotic flow velocity map at  $z = 4.4 \mu\text{m}$  on an application of  $40 \text{ V/cm}$ . The arrows and the contour map show the velocity-vectors and the stream-wise velocity, respectively. (c) Span- and (d) depth-wise velocity maps.

ました。

以上に示しますように、電気浸透流動の流動特性を定量的に評価するため、マイクロ PIV を用いた電気浸透流速度および壁面ゼータ電位評価法を提案しました。本手法はゼータ電位が非一様に分布している流動場においても面的に詳細な結果を取得することが可能となりました。従来の手法 [20] では空間平均された電気浸透流速度のみの計測であったことを鑑みると、この結果は本手法の大きな特徴といえます。なお、本計測法の空間分解能は  $20.6 \mu\text{m} \times 20.6 \mu\text{m}$  となり、95% 包括度不確かさによる計測精度は電気浸透流速度では主流の 6.1%、ゼータ電位は  $\pm 4.4 \times 10^{-3} \text{ V}$  を達成しました。

#### 4. おわりに

本稿では、著者らがこれまでに行ってきたマイクロ PIV を用いた流動計測技術の開発に関して紹介させて頂きました。現在では計測システムおよび画像処理ソフトがパッケージ化され数社から市販されているため、その製品を購入すれば誰でも比較的簡便にマイクロ流路内の速度場を計測することが出来るようになりました。これは、多くの研究者が培った要素技術の蓄積の賜物であります。著者もその一役を担うため、これからも「新たな物理量を計測したい」あるいは「更なる高精度計測を実現したい」という探究心に突き動かされて技術進展を続けていきたいと思っています。所存です。

#### 謝辞

本稿で紹介した研究は、著者が慶應義塾大学の後期博士課程在籍時に行ったものをまとめたものです。研究を進めるにあたって指導教員の菱田公一教授（慶應義塾大学）および佐藤洋平准教授（慶應義塾大学）には多くのご助言と激励を頂きました。この紙面の場を借りて紹介させて頂くとともに、深い尊敬と心からの感謝の意を表します。

## 参考文献

1. Reyes DR, Iossifidis D, Auroux PA, Manz A (2002) Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory, and technology. *Anal Chem* 74: 2623-2636
2. Auroux PA, Iossifidis D, Reyes DR, Manz A (2002) Micro total analysis systems. 2. Analytical standard operations and applications. *Anal Chem* 74: 2637-2652
3. 北森武彦, 庄子習一, 馬場嘉信, 藤田博之 (2004) マイクロ化学チップの技術と応用, 丸善
4. マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック編集委員会 (2006) マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック, エヌ・ディー・エス
5. Santiago JG, Wereley ST, Meinhart CD, Beebe DJ, Adrian RJ (1998) A particle image velocimetry system for microfluidics. *Exp Fluids* 25: 316-319
6. Sinton D (2004) Microscale flow visualization. *Microfluid Nanofluid* 1: 2-21
7. Lindken R, Rossi M, Große S, Westerweel J (2009) Micro-particle image velocimetry ( $\mu$ PIV): Recent developments, applications, and guidelines. *Lab on a chip*, DOI: 10.1039/b906558j
8. 一柳満久, 佐藤洋平, 菱田公一 (2005) サブミクロン蛍光粒子を用いたマイクロチャンネル内電気浸透流速度及びゼータ電位の評価, 日本機械学会論文集 B 編 71-709: 2316-2323
9. Ichihayagi M, Sato Y, Hishida K (2007) Optically sliced measurement of velocity and pH distribution in microchannel. *Exp Fluids* 43: 425-435
10. Ichihayagi M, Sasaki S, Sato Y, Hishida K (2009) Micro-PIV/LIF measurements on electrokinetically-driven flow in surface modified microchannels. *J Micromech Microeng* 19: 045021 (9pp)
11. Hishida K, Sakakibara J (2000) Combined planar laser-induced fluorescence-particle image velocimetry technique for velocity and temperature fields. *Exp Fluids* 29: S129-S140
12. 一柳満久, 黒沢亮, 菱田公一, 前田昌信 (2003) 干渉画像法と LIF を用いた噴霧流計測 (蒸気濃度と液滴数密度および速度の詳細), 第 40 回日本伝熱シンポジウム, 191-192
13. Park JS, Choi CK, Kihm KD (2004) Optically sliced micro-PIV using confocal laser scanning microscopy (CLSM). *Exp Fluids* 37: 105-119
14. Choi J, Hirota N, Terazima M (2001) A pH-jump reaction studied by the transient grating method: Photodissociation of o-Nitrobenzaldehyde. *J Phys Chem A* 105: 12-18
15. Probstein RF (1994) Physicochemical hydrodynamics, An introduction second edition. New York: Wiley
16. Kirby BJ, Hasselbrink Jr. EF (2004) Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis* 25: 187-202
17. Kirby BJ, Hasselbrink Jr. EF (2004) Zeta potential of microfluidic substrates: 2. Data for polymers. *Electrophoresis* 25: 203-213
18. MacInnes JM, Du X, Allen RWK (2003) Prediction of electrokinetic and pressure flow in a microchannel T-junction. *Phy Fluids* 15: 1992-2005
19. Chow RS, Takamura K (1988) Effects of surface roughness (hairiness) of latex particles on their electrokinetic potentials. *J Colloid Interface Sci* 125: 226-236
20. Scales PJ, Grieser F, Healy W (1992) Electrokinetics of the silica-solution interface: A flat plate streaming potential study. *Langmuir* 8: 965-974
21. Stroock AD, Weck M, Chiu DT, Huck WTS, Kenis PJA, Ismagilov RF, Whitesides GM (2000) Patterning electro-osmotic flow with patterned surface charge. *Phys Rev Lett* 84: 3314-3317
22. Stroock AD, Whitesides GM (2003) Controlling flows in microchannels with patterned surface charge and topography. *Acc Chem Res* 36: 597-604

## 行事案内

### 部門企画行事案内

- 熱工学コンファレンス 2010
  - 開催日：2010年10月30日(土)～31日(日)
  - 場所：長岡技術科学大学
  - 実行委員長：青木 和夫 (長岡技科大)

- 第8回目になる日米熱工学合同会議(The 8th ASME-JSME Thermal Engineering Conference = AJTEC2011)  
開催日：2011年3月13日(日)～17日(木)  
場所：Waikiki Beach Marriott Resort & Spa (米国ハワイ州ホノルル市)
- 部門活性化のためのワークショップ参加者募集  
開催日：2009年11月13日(金)～11月14日(土)  
場所：湘南国際村センター  
問い合わせ先：部門幹事 白樫 了 (東京大学)
- 熱工学コンファレンス 2009  
開催日：2009年11月7日(土)～8日(日)  
場所：山口大学  
実行委員長：加藤 泰生 (山口大)

## 部門関連行事案内

- 第47回燃焼シンポジウム  
開催日：2009年12月2日(水)～4日(金)  
場所：札幌コンベンションセンター「SORA」  
主催：日本燃焼学会
- 第30回日本熱物性シンポジウム  
開催日：2009年10月28日(水)～30日(金)  
場所：伝国の杜 (米沢市)  
主催：日本熱物性学会
- 可視化情報学会全国講演会 (米沢 2009)  
開催日：2009年10月24日(土)～25日(日)  
場所：山形大学工学部  
主催：可視化情報学会
- 第37回ガスタービン定期講演会  
開催日：2009年10月21日(水)～22日(木)  
場所：山口県教育会館  
主催：日本ガスタービン学会
- 日本冷凍空調学会 年次大会  
開催日：2009年10月20日(火)～24日(土)  
場所：中央大学 駿河台記念館  
主催：日本冷凍空調学会

## 国際会議案内

—2011年—

- The 8th ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference = AJTEC2011  
開催日：2011年3月13日(日)～17日(木)  
開催地：Waikiki Beach Marriott Resort & Spa (米国ハワイ州ホノルル市)

—2010年—

- Ninth Asian Thermophysical Properties Conference  
開催日：2010年10月19日(火)～10月22日(金)  
開催地：University of Science and Technology Beijing, Beijing, China

- The 14th International Heat Transfer Conference  
開催日：2010年8月7日(土)～8月13日(金)  
開催地：University of Science and Technology Beijing, Beijing, China
- 8th International ERCOFTAC Symposium on Engineering Turbulence Modelling and Measurements  
開催日：2010年6月9日(水)～6月11日(金)  
開催地：Jardins du Pharo, Marseille, France
- The 13th International Symposium on Transport Phenomena and Dynamics of Rotating Machinery (ISROMAC-13)  
開催日：2010年4月4日(日)～4月9日(金)  
開催地：Moana Surfriider, Waikiki, Honolulu, Hawaii, USA
- 9th International ISHMT-ASME Heat and Mass Transfer Conference  
開催日：2010年1月4日(月)～1月6日(水)  
開催地：Bombay, INDIA

—2009年—

- ASME 2009 2nd Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer International Conference  
開催日：2009年12月18日(金)～12月21日(月)  
開催地：Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China
- Second International Conference on Thermal Issues in Emerging Technologies Theory and Applications (ThETA2)  
開催日：2009年12月17日(木)～12月20日(日)  
開催地：Sofitel El Gezira, Cairo, EGYPT
- 62nd Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics  
開催日：2009年11月22日(日)～11月24日(水)  
開催地：Minneapolis, USA
- The 7th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing (PSFVIP-7)  
開催日：2009年11月16日(月)～11月19日(木)  
開催地：Kaohsiung, Taiwan, ROC
- The Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (ASCHT09)  
開催日：2009年10月20日(火)～10月23日(金)  
開催地：Seogwipo KAL Hotel, Jeju, Korea
- The IV International Conference on Computational Bioengineering (ICCB2009)  
開催日：2009年9月16日(水)～9月18日(金)  
開催地：Bertinoro (Forli), ITALY
- 6th International Symposium on Scale Modeling  
開催日：2009年9月13日(日)～9月16日(水)  
開催地：Kauai, Hawaii, USA
- 8th International Symposium on Particle Image Velocimetry (PIV09)  
開催日：2009年8月25日(火)～8月28日(金)  
開催地：Melbourne, AUSTRALIA
- 7th International Symposium on Cavitation (Cav2009)  
開催日：2009年8月17日(月)～8月22日(土)  
開催地：University of Michigan, Ann Arbor, USA

## 第 87 期部門組織

### 熱工学部門運営委員会

- 部門長：  
吉田 英生 京都大学
- 副部門長：  
菱田 公一 慶應義塾大学
- 幹事：  
白樫 了 東京大学
- 運営委員：  
中村 祐二 北海道大学  
丸田 薫 東北大学  
多田 幸生 金沢大学  
大久保 陽一郎 (株) 豊田中央研究所  
檜和田 宗彦 岐阜大学  
朱 寧 静岡理工科大学  
廣田 真史 三重大学  
木村 文義 兵庫県立大学  
梅川 尚嗣 関西大学
- 安田 俊彦 Hits 日立造船  
飨 雅英 川崎重工業 (株)  
河原 全作 京都大学  
野村 信福 愛媛大学  
田之上 健一郎 山口大学  
河野 正道 九州大学  
山口 朝彦 長崎大学  
宮崎 康次 九州工業大学  
佐々木 要 (株) 日立製作所  
植田 利久 慶應義塾大学  
刑部 真弘 東京海洋大学  
鹿園 直毅 東京大学  
杉山 智之 日本原子力研究開発機構  
店橋 護 東京工業大学  
奥山 邦人 横浜国立大学  
佐竹 信一 東京理科大学  
佐藤 洋平 慶應義塾大学  
伏信 一慶 東京工業大学  
小林 健一 明治大学

### 熱工学部門各種委員会委員長&幹事

- 総務委員会：  
委員長：吉田 英生 京都大学  
幹 事：鹿園 直毅 東京大学
- 広報委員会：  
委員長：二宮 尚 宇都宮大学  
幹 事：川口 達也 東京工業大学  
委 員：  
元祐 昌廣 東京理科大学  
菊川 豪太 東北大学  
横森 剛 慶應義塾大学  
後藤田 浩 立命館大学  
高藤 圭一郎 西日本工業大学  
長山 暁子 九州工業大学
- 年次大会委員会：  
委員長：辻 俊博 名古屋工業大学  
幹 事：飯田 雄章 名古屋工業大学
- 熱工学コンファレンス委員会  
委員長：青木 和夫 長岡技術科学大学  
幹 事：赤堀 匡俊 長岡技術科学大学
- 学会賞委員会  
委員長：植田 利久 慶應義塾大学  
幹 事：北島 暁雄 (独) 産業技術総合研究所
- 講習会委員会  
委員長：松村 幸彦 広島大学  
幹 事：井上 修平 広島大学
- KSME-JSME 合同会議委員会  
委員長：富田 栄二 岡山大学  
幹 事：田部 豊 北海道大学
- 部門賞委員会  
委員長：菱田 公一 慶應義塾大学  
幹 事：白樫 了 東京大学
- 年鑑委員会  
委員長：川口 靖夫 東京理科大学  
幹 事：小熊 光晴 (独) 産業技術総合研究所
- 出版委員会  
委員長：西村 伸也 大阪市立大学  
幹 事：山田 昇 長岡技術科学大学  
委 員：  
浅野 等 神戸大学  
佐藤 春樹 慶應義塾大学  
白樫 了 東京大学  
宮崎 康次 九州工業大学  
上野 一郎 東京理科大学  
君島 真仁 芝浦工業大学  
齊藤 潔 早稲田大学  
鈴木 洋 神戸大学  
高松 洋 九州大学  
永井 二郎 福井大学

● ASME-JSME 合同会議委員会

委員長：菱田 公一 慶應義塾大学  
幹事：佐藤 勲 東京工業大学

委員：

奥山 邦人 横浜国立大学  
門脇 敏 長岡技術科学大学  
小林 秀昭 東北大学  
富田 栄二 岡山大学  
中部 主敬 京都大学

● JTST 委員会

委員長：佐藤 勲 東京工業大学  
幹事：小原 拓 東北大学

## その他

### 編集後記

58号のTED Plazaには、編集担当委員の共通分野であるマイクロ・ナノスケールをテーマとして取り上げ、「マイクロ・ナノスケール熱流体工学の実験／解析的アプローチ」と題して、大宮司氏には解析的側面から、一柳氏には実験的側面からの記事を寄稿頂きました。両氏にはこの場を借りて御礼申し上げます。

微小スケールでは、界面や分子・原子スケールの物理の影響が直接的・間接的に熱物質移動に及ぶため、マクロスケールでは無視できる効果が顕在化し、大きく様相が変化します。現在、その現象解明、あるいは積極的な利用を狙った研究が、日本だけでなく世界中で盛んに行われており、「小さくとも熱い」分野となりつつあります。年次大会や熱工学コンファレンス、他講演会でも関連した発表は多く、ある種のトレンドとなっている一面もあるかと思えます。

現時点ではまだ基礎研究の段階にあるものが多く、工学応用上においては、安全性・信頼性など解決すべき問題も多いですが、今回の記事で、テーマの面白さとポテンシャルの高さが読者の皆様に伝わったのではないかと思います。

(元祐・菊川)

### 第77期広報委員会

委員長：	二宮 尚	(宇都宮大学)
幹事：	川口 達也	(東京工業大学)
委員：	元祐 昌廣	(東京理科大学)
	菊川 豪太	(東北大学)
	横森 剛	(慶應義塾大学)
	後藤田 浩	(立命館大学)
	高藤 圭一郎	(西日本工業大学)
	長山 暁子	(九州工業大学)

©著作権：2009 社団法人 日本機械学会 熱工学部門