

水滴の突沸崩壊実験と自発核生成 (II)

Exploding-Droplet Test of Water and Spontaneous Nucleation (II)

西尾茂文*

Shigefumi NISHIO

1. 緒言

蒸気爆発現象の解明や直接触式蒸発器の開発に際して重要な概念となる「液体の過熱限界」について、前報¹⁾において、熱力学的過熱限界 (T_{lis}) および運動論的過熱限界 (T_{blis}) の観点から若干の補足的考察を行った。

exploding-dropletによる水滴の過熱限界温度の測定値が、その統計的性格をも含めて熱力学および(固体異物混入の影響も含めた)運動論的過熱限界と一致しない事情は前報で述べたとおりである。これに対し、水滴中に preexisting な核の存在(即ち前報表1の沸騰核生成)を想定する考え方²⁾もあるが、この考え方は、

(i) Skripov ら^{3),4)}の細線パルス加熱法による水の過熱限界温度の測定値が均質核生成理論と近い値を示すこと。

(ii) 系の温度 T を一定に保った Exploding-Droplet Test において、時間に対しほぼ一定の確率で核生成が起こる実験結果が水滴についても得られていること⁵⁾から、水滴の特異な突沸崩壊実験結果に対し決定的な解答を与えるものとは判断できない。

そこで本報では、水滴の突沸崩壊に対しても自発核生成を想定する立場から更に補足的考察を加える。

2. Exploding-Droplet Test における自発核生成の型

いま、図1に示したような液滴(A)-支持液体(B)系を考える。この系は均一温度 T に保たれており、支持液体の蒸気圧は液滴のそれに比べ無視できるとし、また液滴中には異物などは混入していないとする。

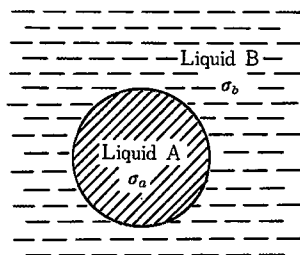


図1 液滴-支持液体系

* 東京大学生産技術研究所 第2部

この場合、前報で述べたように、液滴内部での自発核生成率=均質核生成率 I_{Ho}^0 は、

$$I_{Ho}^0 = N_0 \sqrt{\frac{2\sigma_a}{\pi m B}} \exp \left[-\frac{16\pi\sigma_a^3}{3kT(P_{vs}-P_l)^2} \right] \quad (1)$$

であり、一方液々界面(液滴表面)での自発核生成率 I_{HB}^0 は、

$$I_{HB}^0 = 2N_0^2(1-M_a) \sqrt{\frac{2\sigma_a}{\pi m B F}} \times \exp \left[-\frac{16\pi\sigma_a^3 F}{3kT(P_{vs}-P_l)^2} \right] \quad (2)$$

$$M_a = (\sigma_a^2 - \sigma_b^2 + \sigma_{ab}^2) / (2\sigma_a\sigma_{ab}) \quad (3)$$

$$M_b = (\sigma_b^2 - \sigma_a^2 + \sigma_{ab}^2) / (2\sigma_b\sigma_{ab}) \quad (4)$$

$$4F = (2-3M_a + M_b^2) + (\sigma_b/\sigma_a)^3 (2-3M_b + M_b^2) \quad (5)$$

である。但し、記号は前報と同一である。

しかし、液滴が純粋である場合の図1の系において、一般的に自発核生成率 I が $I = I_{Ho}^0 + I_{HB}^0$ と表されるわけではない。Jarvis ら⁶⁾によれば、図2の如き液々界面での平衡気泡径 r_e は

$$r_e = \frac{\sigma_{ab}^2}{(P_{vs}-P_e)^2} \left[\left(\frac{\sigma_a + \sigma_b}{\sigma_{ab}} \right)^2 - 1 \right] \times \left[1 - \left(\frac{\sigma_a - \sigma_b}{\sigma_{ab}} \right)^2 \right] \quad (6)$$

である。 $\sigma_{ab} \leq \sigma_a + \sigma_b$ であることを考慮すると、(6)式は

$$\sigma_b \leq \sigma_a + \sigma_{ab} \text{ かつ } \sigma_a \leq \sigma_b + \sigma_{ab} \quad (7)$$

の場合のみ実根をもち、(7)式以外の場合は、液々界面付近で発生した予備核は液々界面では力学的平衡に到達できず、(2)式は物理的意味を失う。そこで以下に、各張力間に想定し得る大小関係により、それぞれの場合について考慮すべき自発核生成の型がどのように変化するかについて考察する。

[I]. $\sigma_a < \sigma_b$ の場合

[I-1]. 液々界面付近で発生した予備核周りの状況

(i) $\sigma_b > \sigma_a + \sigma_{ab}$ の場合: 液々界面付近に発生する予備核については、これが支持液体に触れると spreading conditionにより即座に、予備核が液滴内部へ移動するか

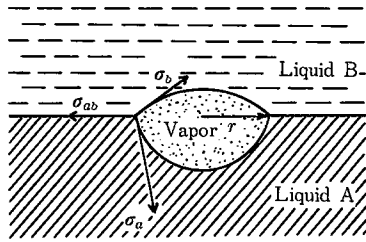


図2 液々界面の気泡

液体A (液滴) がこれを囲む方向に運動が起こるので、図2の如き気泡は存在し難い。

(ii) $\sigma_b \leq \sigma_a + \sigma_{ab}$ の場合: 支持液体に触れた予備核は液々界面で力学的には平衡し得るので図2の気泡は存在し得る。

[I-2]. 想定すべき自発核生成の型

いま, x および y を

$$x = \sigma_{ab} / (\sigma_a - \sigma_b), \quad y = \sigma_b / \sigma_a \quad (8)$$

と定義すると, (5) 式より

$$F = (1/16x)[(1-y)^3 x^4 - 6(1-y)(1+y^2)x^2 + 8(1+y^3)x - 3(1-y)(1+y)^2] \quad (9)$$

$$\partial F / \partial x = (3/16x^2)(1-y)^3 \{x^2 - [(1+y)/(1-y)]^2\} (x^2 - 1) \quad (10)$$

$$\partial^2 F / \partial x^2 = (3/8x^3)(1-y)^3 \{x^4 - [(1+y)/(1-y)]^2\} \quad (11)$$

(9)~(11)式を用い, $\sigma_a < \sigma_b$ の場合 $y > 1, x < 0$ であることに注意して F を x に対して図示すると図3のようになり, F は $x = -1$ と $x_A (= [1+y]/[1-y])$ で極値をとる。

(i) 領域①: $0 > x > -1$ ($\sigma_{ab} < \sigma_b - \sigma_a$): (7)式の条件を満たせず spreading condition により, 図2の如き気泡は発生し難い。従って F は意味を持たず, 液滴内部での自発核生成 I_{H0} のみを考えればよい。

(ii) 領域②: $x = -1$ ($\sigma_{ab} = \sigma_b - \sigma_a$): (6)式より $r_e = 0$ となり, spreading condition により, 液滴表面付近に発生した予備核が支持液体と接した場合, 液滴に内接する気泡として力学的平衡が達成されるのみで, 図

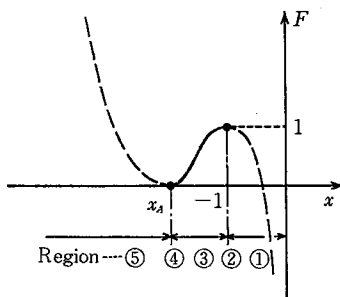


図3 $\sigma_a < \sigma_b$ の場合

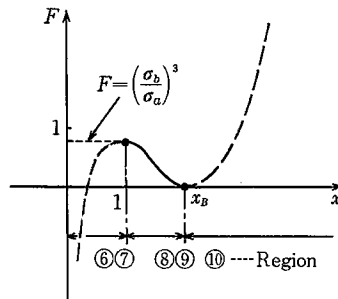


図4 $\sigma_a > \sigma_b$ の場合

2の如き気泡は発生し難い。なおこの場合, (2)~(5)式は

$$M_a = -1, \quad M_b = 1, \quad F = 1$$

$$I_{HE} = 4 N_a^{2/3} \sqrt{\frac{2\sigma_a}{\pi m B}} \exp \left[-\frac{16\pi\sigma_a^3}{3kT(P_{ve} - P_e)^2} \right] \quad (12)$$

となり, $N_a \approx 10^{23}$ であることを考えると, この場合も液滴内部での自発核生成のみを考えればよい。

(iii) 領域③: $-1 > x > x_A$ ($\sigma_b - \sigma_a < \sigma_{ab} < \sigma_a + \sigma_b$): [I-1]より, 予備核は図2に示したように液滴表面で力学的に平衡し得る。図3からわかるように, この領域で F は x に対する増加関数で $0 < F < 1$ であるので, 気泡核生成に要する最小仕事 W は液滴中 (W_a) より液滴表面 (W_{ab}) の方が小さい。しかし, 自発核生成率については, (1)・(2)式の preexponential factor の差により $x \approx -1$ では $I_{H0} > I_{HE}$ であるが $x \approx x_A$ では $I_{H0} < I_{HE}$ となり, この領域③では液滴内部と液滴表面での自発核生成を考える必要がある。

(iv) 領域④: $x = x_A$ ($\sigma_{ab} = \sigma_a + \sigma_b$): (5)式より $F = 0$ となり, (2)式は発散する。従ってこのような系が実現するとすれば, 液滴表面での自発核生成のみを考えればよい。

(v) 領域⑤: $x < x_A$ ($\sigma_{ab} > \sigma_a + \sigma_b$): 非現実的である。

[II] $\sigma_a > \sigma_b$ の場合

[II-1]. 液々界面付近で発生した予備核周りの状況

(i) $\sigma_a > \sigma_b + \sigma_{ab}$ の場合: 液々界面付近に発生する予備核については, これが支持液体に触れると spreading condition により, 予備核が支持液体側へ移動するか支持液体が予備核をとり囲む方向へ運動が起こるので, 予備核が成長する場合は図2の過程を経てやがて気泡として支持液体に囲まれる。

(ii) $\sigma_a \leq \sigma_b + \sigma_{ab}$ の場合: 支持液体に触れた予備核は液々界面で力学的には平衡し得るので, 図2の気泡は存在し得る。

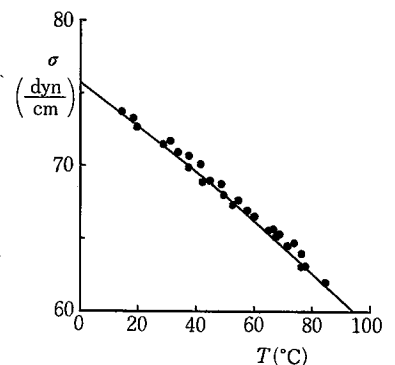


図5 純水の表面張力

研究速報

〔Ⅱ-2〕. 想定すべき自発核生成の型

$\sigma_a > \sigma_b$ の場合, $1 > y > 0, x > 0$ であるので, F は図4のように, $x = 1$ と $x_B (= [1+y]/[1-y])$ で極値をとる. 領域⑥~⑩については領域①~⑤と同様に議論できるので, 主な点についてのみ述べる.

(i) 領域⑥: $0 < x < 1 (\sigma_{ab} < \sigma_a - \sigma_b)$: (7)式の条件を満足せず, 液滴表面付近で発生した予備核が支持液体と接すると spreading condition により支持液体に囲まれる方向に運動が起こる. この過程は, 予備核の成長速度, y の値, 液体A, Bの粘性などにより様々な過程をたどると思われる. このように, 予備核が液滴表面付近で生成され, 支持液と接し図2のような状況を経た後に支持液体に囲まれる過程における自発核生成率を I_{HE}^a とすると, この領域⑥では, 自発核生成率を I_{HO}^a と I_{HE}^a との和として考える必要がある.

(ii) 領域⑦: $x=1 (\sigma_{ab} = \sigma_a - \sigma_b)$: (6)式により $r_a = 0$ となり, spreading condition により, 液滴表面付近に発生した予備核は, 液滴表面に外接する気泡として力学的平衡が達成されるのみである. また(2)~(5)式より $M_a = -1, M_b = 1, F = (\sigma_b/\sigma_a)^3, I_{HE}^a = 0$ となる. 従って, 自発核生成としては領域⑥と同様に考

えればよい. ここで, 液滴表面に外接する気泡核に要する生成エネルギー W_{ab} は, 支持液体中で気泡核を作るのに要するそれ W_b であることに注意する必要がある.

(iii) 領域⑧: $1 < x < x_B (\sigma_a - \sigma_b < \sigma_{ab} < \sigma_a + \sigma_b)$: 領域⑥と同一.

(iv) 領域⑨: $x = x_B (\sigma_{ab} = \sigma_a + \sigma_b)$: 領域④と同一.

(v) 領域⑩: $x_B < x (\sigma_{ab} > \sigma_a + \sigma_b)$: 領域⑤と同一.

以上の結果をまとめると表1のようになる. 表1から判るように, Exploding-Droplet Test において液滴の過熱限界温度が熱力学的過熱限界温度 T_{lis} に等しくなるのは, 領域①, ②のみである. また, 液滴中に固体不純物が含まれ, この表面での自発核生成率 I_{HE}^a が問題となる場合は, 表1中の I_{HO}^a を $(I_{HO}^a + I_{HE}^a)$ とすればよい.

3. 水滴-シリコン油系

次に, 従来 Exploding-Droplet Test において特異な挙動を示す水滴-シリコン油系が, 表1のどの領域に存在するかを検討する.

このために, シリコン油 (信越シリコンKF 54) の表面張力と水に対する界面張力を Wilhelmy 法により測定した. 測定精度の検討のために, まず純水の表面張力を測定した. 測定結果を標準値 (実線) とともに図5

表1

表面張力・界面張力間の関係			液々界面付近で発生した予備核周りの状況	想定すべき自発核生成の型	存在し得る平衡気泡生成エネルギー間の関係	自発核生成率	
$\sigma_a < \sigma_b (y > 1, \text{図3})$	①	$\sigma_{ab} < \sigma_b - \sigma_a$	$-1 < x < 0$	予備核が液滴内部へ移動するか, 液滴側液体が予備核を囲む方向に運動が起こり, 予備核は支持液体と接し難い	液滴内部	W_a のみ	$I = I_{HO}^a$
	②	$\sigma_{ab} = \sigma_b - \sigma_a$	$x = -1$	" (内接)	液滴内部, 液滴表面	$W_a = W_{ab}$	$I = I_{HO}^a + I_{HE}^a (I_{HO}^a \gg I_{HE}^a)$
	③	$\sigma_b + \sigma_a > \sigma_{ab} > \sigma_b - \sigma_a$	$-1 > x > x_A$	予備核は液々界面において力学的に平衡し得る	液滴内部, 液滴表面	$W_a > W_{ab}$	$I = I_{HO}^a + I_{HE}^a (I_{HO}^a \gg I_{HE}^a)$
	④	$\sigma_{ab} = \sigma_b + \sigma_a$	$x = x_A$	即座に液滴が蒸気膜に囲まれる	液滴表面	$W_a > W_{ab} = 0$	$I = I_{HE}^a \rightarrow \infty$
	⑤	$\sigma_{ab} > \sigma_b + \sigma_a$	$x < x_A$	非現実的			
$\sigma_a > \sigma_b (1 > y > 0, \text{図4})$	⑥	$\sigma_{ab} < \sigma_a - \sigma_b$	$0 < x < 1$	予備核が支持液体中へ移動するか, 支持液体が予備核を囲む方向に運動が起こる.	液滴内部, 液滴表面から支持液体中	$W_a > W_b$	$I = I_{HO}^a + I_{HE}^a$
	⑦	$\sigma_{ab} = \sigma_a - \sigma_b$	$x = 1$	" (外接)	"	$W_a > W_b = W_{ab}$	$I = I_{HO}^a + I_{HE}^a, I_{HE}^a = 0$
	⑧	$\sigma_a + \sigma_b > \sigma_{ab} > \sigma_a - \sigma_b$	$1 < x < x_B$	予備核は液々界面において力学的に平衡し得るので, 支持液体中には出ない	液滴内部, 液滴表面	$W_a > W_{ab}$	$I = I_{HO}^a + I_{HE}^a (I_{HO}^a \gg I_{HE}^a)$
	⑨	$\sigma_{ab} > \sigma_a + \sigma_b$	$x = x_B$	即座に液滴が蒸気膜に囲まれる	液滴表面	$W_b > W_{ab} = 0$	$I = I_{HE}^a \rightarrow \infty$
	⑩	$\sigma_{ab} > \sigma_a + \sigma_b$	$x_B < x$	非現実的			

に示したが、十分な精度が得られていると考えられる。図6に、シリコン油KF 54の表面張力と界面張力の測定値を示したが、表面張力は T' を系の絶対温度とすると、
$$\sigma = 45.0 (1 - T' / 790.6)^{1.2} \quad (13)$$
でよく整理される。一方、界面張力は高温側で若干精度に欠けるが、いずれにしても図示した $[\sigma(\text{Water}) - \sigma(\text{KF 54})] (= \sigma_a - \sigma_b)$ よりもかなり小さく、水滴の突沸崩壊が問題となる温度範囲でも、 $\sigma_{ab} < \sigma_a - \sigma_b$ なる関係が保たれていると考えて良い。以上の外挿が正しい場合、この系は表1の領域⑥にあり、自発核生成率Iは次式で与えられるべきである。

$$I = I_{HO}^a + I_{HE}^s + I_{HE}^b \quad (14)$$

4. Spreading Condition $\sigma_{ab} < \sigma_a - \sigma_b$ を満たす系での自発核生成

自発核生成を問題にする場合においては、このspreading condition が問題となるのは、液々界面付近において生成される予備核に対してのみである。予備核が液滴表面付近に生成し、成長しながら次第に支持液体に囲まれてゆく道程を主過程とする自発核生成は、かなり複雑と考えられるが、以下の事を検討しておくことは無駄ではないと考える。

いま、予備核が初めから支持液体の中に図7のような形で存在するとする。そして、予備核の成長過程中には支持液体層厚さ δ_f は一定とする。支持液体内での拡散係数を D とすると、Kaganの理論⁷⁾を応用すると

$$I_{HE}^b(D \neq \infty) = [1 / (1 + \delta)] I_{HE}^b(D \rightarrow \infty) \quad (15)$$

ここで、 $y_v \cdot y_d$ を液膜両端での物質Aの濃度とすると、

$$\delta = [P_{ve}(y_v) - P_{ve}(y_d)] / [P_{ve}(y_d) - P_v] = 2\sigma / (D \sqrt{2\pi m k T}) [\delta_f / (r_e + \delta_f)] / (y_v - y_{vs}) \quad (16)$$

ここで、 y_{vs} は圧力 P_l での物質Aの飽和濃度であり物質拡散は定常⁷⁾とした。

$\delta \gg 1$ である場合、(15)式は

$$I_{HE}^b(D \neq \infty) = (1/\delta) I_{HE}^b(D \rightarrow \infty) \quad (17)$$

また、(1)式との類似により

$$I_{HE}^b(D \rightarrow \infty) = 4 N_a^{2/3} \sqrt{\frac{2\sigma_b}{\pi m B}} \exp \left[-\frac{16\pi\sigma_b^3}{3kT(P_{ve} - P_l)^2} \right] \quad (18)$$

$$I_{HE}^b(D \neq \infty) = \left(\frac{4N_a^{2/3}}{\delta} \right) \sqrt{\frac{2\sigma_b}{\pi m B}} \exp \left[-\frac{16\pi\sigma_b^3}{3kT(P_{ve} - P_l)^2} \right] \quad (19)$$

(19)式は、前報の(36)式において $AS = (\delta \cdot N_a^{1/3}) / 4$ と置いた式に等しい。(19)式を(14)式に代入し、前報で定義した液滴崩壊率 P_{e}^{*T} を計算すると、 P_{e}^{*T} は広い温度範囲に分布するが、その中央値 T_{kls} の値は実験値より約100 degC 高くなる。従って、 T_{kls} の値を合致させるためには、表面張力・界面張力の測定精度を高めると

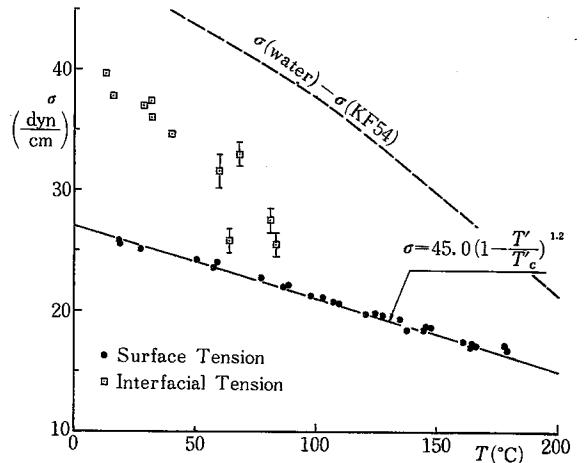


図6 KF 54の表面張力・界面張力

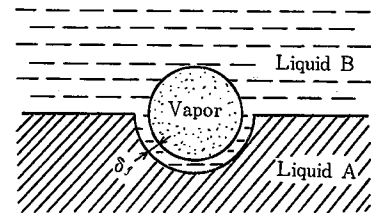


図7 支持液体に囲まれた気泡

ともに平衡気泡を作るに至る過程について、更に詳細に検討する必要がある。

5. 結 言

支持液体中に保持された液滴が突沸崩壊=過熱限界に至る自発核生成の様々の型について検討し、水滴-シリコン油系では、液滴内部でのほかに、液滴表面での予備核がその発生から液滴外へ押し出される過程を含む自発核生成について考察する必要があることを示した。

(1981年1月13日受理)

参 考 文 献

- 1) 西尾, 生産研究, **32-12** (1980.12), pp. 576-579
- 2) 森・小茂島, 日機論, **41-341** (昭50.1), pp. 282-293.
- 3) Skripov, V. P., Pavlov, P. A. and Sinitsyn, E. N., High Temp., **3** (1965), pp. 670-674.
- 4) Skripov, V. P. and Pavlov, P. A., High Temp., **8** (1970), pp. 782-787
- 5) 鈴木・西脇・秋山, 日機論, **44-377** (昭53.1), pp. 200-208
- 6) Jarvis, T. J., Donohue, M. D. and Katz, J. L., J. Colloid & Interface Sci., **50-2** (1975.2), pp. 359-368.
- 7) Kagan, Yu., Russ. J. Phys. Chem., 1960.1 pp. 42-46