

水滴の突沸崩壊実験と自発核生成

Exploding - Droplet Test of Water and Spontaneous Nucleation

西尾 茂 文*

Shigefumi NISHIO

1. 緒 言

preexisting な予備核をもたず、また濡れ難い固体表面とも接していない液相が容易に過熱状態となる事実は、よく知られている。この過熱液は、ある限界値以下の半径をもつ気泡に対してのみ安定であるという意味で準安定な状態にあるが、この準安定状態も過熱度の上昇とともにについては安定限界に達し、過熱液の状態は崩壊する。この限界を「過熱限界(limit of superheat)」と呼ぶ。

液体の過熱限界は、蒸気爆発現象¹⁾や直接接触式蒸発器²⁾の設計などに際し欠くことのできない概念であり、熱力学的な「相の安定性条件」³⁾および状態方程式とにより導出される「熱力学的過熱限界 (thermodynamic limit of superheat)」と、自発核生成 (spontaneous nucleation) を確率過程としてとらえることにより導出される「運動論的過熱限界 (kinetic limits of superheat)」の2つの立場から理論的検討が加えられている⁴⁾。本報告は、液体の過熱限界温度について、これらの立場から若干の補足的考察を行ったものである。

2. 熱力学的過熱限界温度 T_{ils}

van der Waals の状態式を拡張した式

$$[\pi + 3 / (\theta^n \phi^2)] (\phi - 1/3) = 8\theta / 3 \dots\dots (1)$$

(ただし、 π , θ , ϕ はそれぞれ換算圧力、換算温度、換算容積) と、熱力学的な相の安定性条件

$$(\partial\pi / \partial\phi)_\theta < 0 \dots\dots (2)$$

とから導かれる過熱限界温度 θ_{ils} は、

$$\theta_{ils} = [(3\phi_{ils} - 1)^2 / 4\phi_{ils}^3]^{1/(\pi+1)} \dots\dots (3)$$

となる。

図1に、現在までに報告されている過熱限界温度の測定値 T_{ms} (約 100^{4), 5)}) を換算座標で示したが、これらの測定値をよく整理する n は、Eberhart and Schnyders⁶⁾ の指摘するように $n=0.5$ (破線) である。また、以下のような簡易式、

$$\theta_{ils} = 0.89 + 0.11\pi \dots\dots (4)$$

でも土2%程度に測定値を整理することができる(実線)。しかしこの図からわかるように、過熱限界温度は van der Waals 式のような 2-parameter の状態式では完全な整理ができないことは明らかで、最近では 4-parameter の状態式による検討⁷⁾もなされている。

一方、Lienhard⁸⁾ は、van der Waals 式、Maxwell の定理および相の安定性条件を用いて、 $\Delta\theta_{ils} (= [T_{ils} - T_{sat}] / T_{cr})$ と $\theta_{sat} (= T_{sat} / T_{cr})$ の関係を導き、以下の形の整理式を提案している。

$$\Delta\theta_{ils} = 0.905 - \theta_{sat} + 0.095 \theta_{sat}^2 \dots\dots (5)$$

図2は、図1で用いた測定値を $\Delta\theta_{ils}$ vs. θ_{sat} として図示したものであるが、(5)式は測定値の上限に位置しており、これら多数の測定値についても良好な整理結果を示す。

3. 自発核生成

液体の運動論的過熱限界は、核生成過程を確率過程と

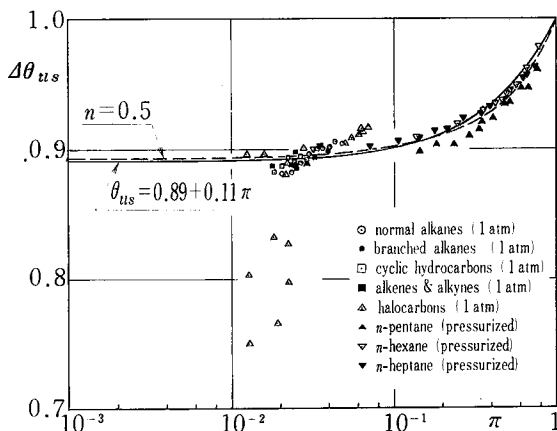


図1 過熱限界温度の整理(I)

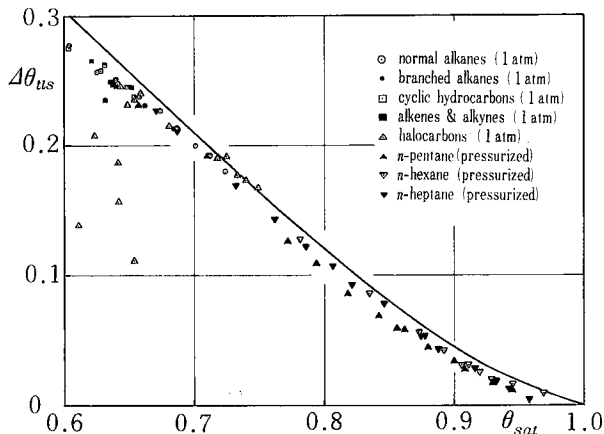
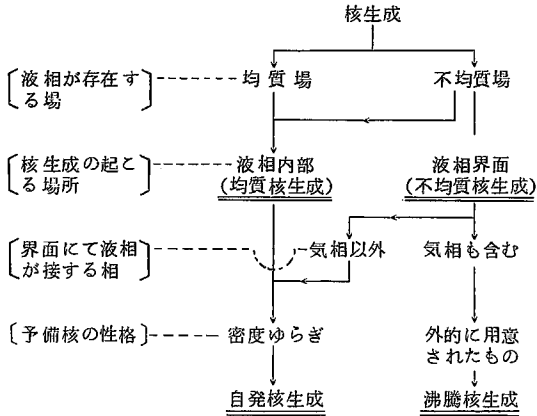


図2 過熱限界温度の整理(II)

* 東京大学生産技術研究所 第2部

表1 核生成過程の分類



とらえる自発核生成理論にもとづくものであるが、まずここでは核生成過程について概念的整理を行っておきたい。表1は、液相の核生成過程を分類したものであるが、注意すべきことは、不均質場でも均質核生成が優先して起こることがあること、不均質核生成でも対象とする液相が preexisting な予備核と接していない場合は自発核生成であることである。

以上の点を確認した上で、液相の運動論的過熱限界温度 T_{kls} について考察する。均質核生成に関する古典理論^{4),9)}によれば、均質核生成速度 I_{H0} ($\text{cm}^{-3}\text{sec}^{-1}$)は、

$$I_{H0} = N \sqrt{\frac{2\sigma_{lv}}{\pi m B}} \exp \left[-\frac{16\pi\sigma_{lv}^3}{3kT(P_{vo} - P_l)^2} \right] \dots\dots (6)$$

N : 単位体積中の液相分子数, σ_{lv} : 表面張力, m : 液相分子1個の質量, $B \approx 2/3$, k : ボルツマン定数, T : 系の温度, P_{vo} : 平衡気泡内蒸気圧, P_l : 系の圧力

で示される。この理論が多くの仮定の上に成り立っているにもかかわらず正当性を保っているのは、この理論による予測値が Exploding-Drop Technique⁴⁾による測定値をよく説明することによる。つまり、試料液体の液滴(体積 V) N_0 個を、この液体の臨界温度以上程度に沸点が高く、これと混合せず表面張力の大きい液体中に支持し、この系の温度を (dT/dt) の割合で上昇させる場合を考える。いま、温度 T で崩壊せずに残っている液滴数を N とし、 (dT/dt) および V を一定とすると、液滴の積算崩壊割合 $R_0(T)$ は、

$$dN/dt = -I_{H0} V N \dots\dots\dots (7)$$

$$\therefore R_0(T) \equiv 1 - N/N_0 = 1 - \exp \left\{ -[V/(dT/dt)] \int_{T_{sat}}^T I_{H0} dT \right\} \dots\dots (8)$$

いま、(8)式に(6)式を代入し V , (dT/dt) を適当に選ぶと、 $R_0 = 0.5$ となる温度(これを T_{kls} と定義する) および R_0 が $0.05 \sim 0.95$ と変化するのに要する温度幅 ΔT が計算できる。 T_{kls} については、図1に示した実測値のう

ち9割以上について $\pm 2 \text{ deg C}$ 以内で一致し、 ΔT の理論値は 1 deg C 程度でこれも実験結果とよく一致する。このことにより、(6)式の均質核生成理論の妥当性が裏付けられている。

しかし、水滴については、 $T_{kls} \cdot \Delta T$ 双方に関し実験値と理論値との一致が悪いことが報告されている^{10),11),12)}。すなわち、(6),(8)式により予測される T_{kls} は約 $301 \text{ }^\circ\text{C}$ であるが、多くの実測値はこれより 50 deg C 以上も低く、 ΔT の実測値も数 10 deg C に及び理論値よりもかなり大きい(たとえば後述の図6(a),(b)参照)。この特異性に対し、水滴への異物の混入が原因と考える解釈が多いが、これについて著者は若干の疑問をもつので以下に検討する。

4. 球形固体表面での自発核生成

いま、半径 r_s の球形固体が水滴の中に含まれ、図3のように固体表面で自発核生成が起こる場合を考える。固体表面に居座る平衡気泡を作るのに要する最小仕事 W_{re} は、

$$W_{re} = (4\pi/3) \sigma_{lv} r_e^2 \Psi(\alpha_e, \beta_e) \dots\dots\dots (9)$$

$$\Psi(\alpha_e, \beta_e) = 1.5 \sin^2 \beta_e [1 / (1 + \cos \beta_e) + \cos \gamma / (1 + \cos \alpha_e)] - 0.25 \sin^3 \beta_e [\tan^3(\beta_e/2) + 3 \tan(\beta_e/2) - \tan^3(\alpha_e/2) - 3 \tan(\alpha_e/2)] \dots\dots\dots (10)$$

ここで添字 e は平衡気泡に関する諸量を示す。

β_e は幾何学的関係より以下のように求まる。

$$\beta_e = \arctan [-\sin \gamma / (r_e / r_s + \cos \gamma)] \dots\dots\dots (11)$$

ただし、 r_e は Laplace equation と Poynting relation

$$r_e = 2 \sigma_{lv} / (P_{vo} - P_l) \dots\dots\dots (12)$$

$$P_{vo} = P_{sat}(T) \exp \left\{ -v_l [P_{sat}(T) - P_l] / kT \right\} \dots\dots\dots (13)$$

より求まる。さらに

$$\alpha_e = \gamma + \beta_e - \pi \dots\dots\dots (14)$$

一方、この固体表面での自発核生成率 I_{HE}^s は一般に⁴⁾

$$I_{HE}^s = j / \int_1^\infty (N_x A_{lvx})^{-1} dx \dots\dots\dots (15)$$

ここで $j = P_{vo} / \sqrt{2\pi m kT}$, N_x ; x 個の蒸気分子を含む(単位体積中の) cluster 数, A_{lvx} ; x 個の蒸気分子を含む cluster の気液界面面積 $= 2\pi r^2 (1 - \cos \beta)$ W_x を $x = x_e$ で Taylor 展開すると

$$W_x = W_{x_e} + (\delta W_x)_e + (\delta^2 W_x)_e + \dots\dots\dots (16)$$

(15), (16)式より
$$I_{HE}^s = (P_{vo} / \sqrt{2\pi m kT}) A_{lv} x_e \cdot N_e \exp \left[-W_{x_e} / kT \right] \cdot Z \dots\dots\dots (17)$$

N_s は固体表面近傍に存在し自発核生成に関与し得る単位体積あたりの液体分子数であり、 Z は Zeldovich factor で

$$1/Z = \int_1^\infty \exp \left[(\delta^2 W_x)_e / kT \right] dx \dots\dots\dots (18)$$

研究速報
 A_{vsx}, V_{vx} をそれぞれ気泡附着面積, 気泡体積とすると,
 $(\delta^2 W_x)_e$ は任意の形状の固体について

$$(\delta^2 W_x)_e = \left(\frac{\sigma_{lv}}{2}\right) \left[\left(\frac{\partial^2 A_{lvx}}{\partial r^2}\right) + \cos \gamma \left(\frac{\partial^2 A_{vsx}}{\partial r^2}\right) - \frac{2}{r_e} \left(\frac{\partial^2 V_{vx}}{\partial r^2}\right) \right] (r-r_e)^2 + \frac{V_{vx}}{2P_{ve}} (P_v - P_{ve})^2$$

$x = x_e$ 以外の気泡についても力学的平衡を仮定すると
 $(\delta^2 W_x)_e = -4\pi\sigma_{lv}(r-r_e)^2 H(\alpha_e, \beta_e) \dots (19)$

$$H(\alpha_e, \beta_e) = -\frac{1}{8\pi} \left(\frac{\partial^2 A_{lvx}}{\partial r^2}\right) - \frac{\cos \gamma}{8\pi} \left(\frac{\partial^2 V_{vx}}{\partial r^2}\right) + \frac{1}{4\pi r_e} \left(\frac{\partial^2 V_{vx}}{\partial r^2}\right) - \frac{P_{ve} - P_l}{3P_{ve}} \phi(\alpha_e, \beta_e)$$

$$= -(1 - \cos \beta_e) / 2 - \sin \alpha_e \sin^2 \beta_e / \sin \gamma - (3/4) \sin^2 \alpha_e \sin^2 \beta_e \cos \beta_e / \sin^2 \gamma - \sin^3 \beta_e \cos \gamma (\cos \alpha_e \sin \beta_e + 2 \sin \alpha_e \cos \beta_e) / (4 \sin^2 \gamma) + (2 - 3 \cos \beta_e + \cos^3 \beta_e) / 2 + (3/4) \sin \alpha_e \sin^4 \beta_e / \sin \gamma - (P_{ve} - P_l) \phi(\alpha_e, \beta_e) / (3 P_{ve}) \dots (20)$$

$$\phi(\alpha_e, \beta_e) = (2 - 3 \cos \beta_e + \cos^3 \beta_e) / 4 - (\sin \beta_e / \sin \alpha_e)^3 (2 - 3 \cos \alpha_e + \cos^3 \alpha_e) / 4 \dots (21)$$

一方, $xv_v = (4/3)\pi r^3 \phi(\alpha, \beta)$ より
 $dx = (4\pi r^2 P_v / kT) \phi(\alpha, \beta) G(\alpha, \beta) dr \dots (22)$
 $G(\alpha, \beta) = 1 - (P_{ve} - P_l) / (3P_{ve}) + (\sin \beta / \sin \alpha)^3 \times (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) / [4\phi(\alpha, \beta)] \dots (23)$
 したがって, Zeldovich factor Z は, (18)~(23)式より
 $1/Z \approx \int_{r_e}^{\infty} \exp[-4\pi\sigma_{lv} H(\alpha_e, \beta_e)(r-r_e)^2 / kT] \times (4\pi r^2 P_v / kT) \phi(\alpha, \beta) G(\alpha, \beta) dr \approx (2\pi r_e^2 P_{ve} / kT) \times \phi(\alpha_e, \beta_e) G(\alpha_e, \beta_e) \sqrt{kT / [\sigma_{lv} H(\alpha_e, \beta_e)]} \dots (24)$
 ただし積分区間の変更を文献(9)と同様に行った。(17)・(24)式より,

$$I_{HE}^{\#} = N_s [(1 - \cos \beta_e) / 2] [2\sigma_{lv} / (\pi m B)]^{1/2} [B \cdot H(\alpha_e, \beta_e)]^{1/2} / [\phi(\alpha_e, \beta_e) G(\alpha_e, \beta_e)] \exp\{-16\pi\sigma_{lv}^3 \Psi(\alpha_e, \beta_e) / [3kT(P_{ve} - P_l)^2]\} \dots (25)$$

(25)式は, $r_s \rightarrow \infty$ とすると平面固体面上で自発核生成速度⁴⁾に漸近する。

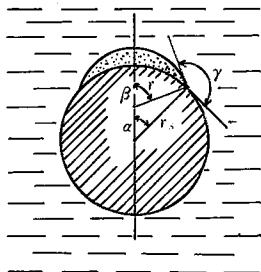


図3 球形固体表面の気泡

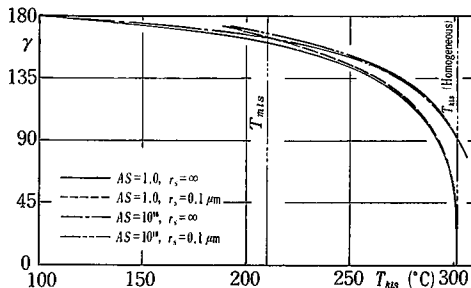


図4 運動論的過熱限界温度

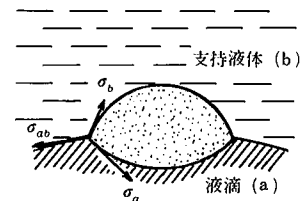


図5 液々界面の気泡

(8)式において, I_{Ho} のかわりに(25)式の $I_{HE}^{\#}$ を代入し,
 (11)・(14)・(20)・(21)・(23)式を用いて $R_e(T)$ を計算し,
 T_{HLS} を求めた結果を図4に示した。図中の記号 AS は N_s , つまり不純物濃度に関する量で

$$AS = N / N_s \dots (26)$$

この図からわかることは,

- (i) 接触角 γ の小さい固体不純物の混入した系の運動論的過熱限界温度 T_{HLS} は均質場での T_{HLS} と大差ない。
- (ii) 固体不純物の混入により T_{HLS} が顕著に減少するためには, その接触角がかなり大きい必要がある。
- (iii) T_{HLS} の値に対し, 固体不純物の曲率, 濃度の影響は極めて小さい。

ことである。特に(iii)の特徴は重要であると考えられる。さらに, 図中には鈴木ら¹²⁾の測定値 T_{mLS} (中央値, つまり $R_e(T) = 0.5$) が示してあるが,

- (iv) $\gamma = 165^\circ$ 前後の固体不純物の混入を想定すれば, T_{mLS} と T_{HLS} を一致させることができることがわかる。

5. 液々界面での自発核生成

Jarvisら¹¹⁾によれば, 試料液体, 支持液体の表面張力 σ_a, σ_b および両者の間の界面張力 σ_{ab} との間に

$$\sigma_a < \sigma_b + \sigma_{ab} \text{ かつ } \sigma_b < \sigma_a + \sigma_{ab} \dots (27)$$

の関係がある場合, 液滴と支持液体との界面で平衡する気泡が存在し(図5), 液々界面での自発核生成率 $I_{HE}^{\#}$ は¹¹⁾

$$I_{HE}^{\#} = 2 N_s^{2/3} (1 - M_a) [2\sigma_a / (\pi m B F)]^{1/2} \exp\{-16\pi\sigma_a^2 F / [3kT(P_{ve} - P_l)^2]\} \dots (28)$$

ここで $M_a = (\sigma_a^2 - \sigma_b^2 + \sigma_{ab}^2) / (2\sigma_a\sigma_{ab}) \dots (29)$

$$M_b = (\sigma_b^2 - \sigma_a^2 + \sigma_{ab}^2) / (2\sigma_b\sigma_{ab}) \dots (30)$$

$$F = [(2 - 3M_a + M_a^2) + (\sigma_b / \sigma_a)^3 (2 - 3M_b + M_b^2)] / 4 \dots (31)$$

鈴木らの実験¹²⁾では, 支持液体が流動パラフィンおよびシリコン油であり, これらの液体の水に対する界面張力が不明であるため彼らの実験結果と(28)式とを直接対応させることができない。ただし, 支持液体がかりにテトラデカンであるとし,

$$\sigma_b = 51.48 (1 - T / 694.15)^{1.2} \dots (32)$$

$$\sigma_{ab} = 78.5 - 0.086 T \quad \dots\dots\dots (33)$$

(ただし T はケルビン温度)なる近似式¹³⁾を用いると, T_{kls} の理論は 228.6℃となり, ここでも鈴木らの実験値 T_{mis} に近い値が得られる.

6. 核生成過程の統計的性格

以上のように, $R_e(T) = 0.5$ となる温度として定義した過熱限界温度 T_{kls} については, 濡れ難い固体不純物表面や液々界面での自発核生成を想定することにより, 特異な実験結果を示す水滴についても理論値と実測値を一致させることができた. しかし, この考え方の妥当性を主張するためには, 液滴の崩壊温度と核生成過程の統計的性格を比較検討しておく必要がある.

次の式により, 液滴崩壊率 $P_e^{*2}(T)$ を定義する.

$$P_e^{*2}(T) \equiv R_e(T) - R_e(T - \Delta T) \quad \dots\dots\dots (34)$$

$\Delta T = 0.2$ ととり, この $P_e^{*2}(T)$ について図 6 に示した. (a) は鈴木らの実測値, (b) は (6) 式, (c) ~ (g) は (25) 式, (h) は支持液体をテトラデカンとした場合の (28) 式による理論値である. この比較より明らかなように, 図 3・図 5 のような不均質場での自発核生成を考えることにより, 中央値として定義された過熱限界温度の値をあわせることはできても, 水滴の崩壊と自発核生成との統計的性格は全く異なっていることがわかる.

このことを踏まえて, 鈴木らの水滴の実験結果を自発核生成により説明する方法の 1 つは, 水滴中に混入し得る固体不純物には多種があり r に分布があるとする解釈であるが, これは第 4 節で述べた P_{HE}^* が不純物濃度に鈍感であるという結果と矛盾すると考える.

もう 1 つの方法は, 支持液体と水との間に

$$\sigma_a > \sigma_b + \sigma_{ab} \quad \dots\dots\dots (35)$$

なる関係がある場合, 気泡が水滴から支持液体中へ押し

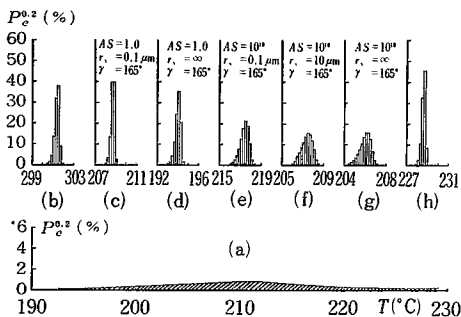


図 6 核生成の統計的性格 (I)

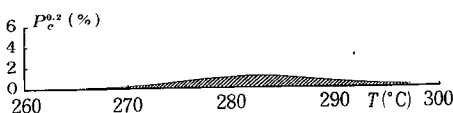


図 7 核生成の統計的性格 (II)

出され, 水滴近傍の支持液体中で成長する形の自発核生成が起こるとする考えである. この場合, (6) 式と類似した式(ただし σ_{10} は支持液体の値を用いる)が得られると思われるが, 詳細な解析は今のところ困難である. ただし, この場合, 気泡中へ蒸発してくる分子は支持液体中を拡散してくるの必要があり, (6) 式の preexponential factor が著しく減少すると考えられる. そこで

$$I_{HE}^* = (N/AS) [2\sigma_b / (\pi m B)]^{1/2} \exp\{-16\pi\sigma_b^3 / [3kT(P_{e0} - P_i)^2]\} \quad \dots\dots\dots (36)$$

として高温でも (35) 式を満足する水滴・Freon E 9 系における $AS = 10^{33}$ の場合の $P_e^{*2}(T)$ の計算結果を図 7 に示した. 分布の様子は図 6 (a) に類似していることがわかる. 但し, (中央値の相違は表面張力値の相違によると思われるが) $AS = 10^{33}$ という値の現実性については今後の検討課題である.

7. 結 言

液体の過熱限界温度に対し熱力学的過熱限界温度および運動論的過熱限界温度の双方から検討し, 特に水滴の過熱限界温度の特異性に対する固体異物混入説は, 水滴の崩壊温度の統計的性格を合理的に説明できず, 今後は

$$I = I_{H0} + I_{HE}^* + I_{HE}^* + I_{HE}^*$$

として総合的に検討する必要があることを示した.

(1980年7月30日受理)

参 考 文 献

- 1) Henry, R. E. and Fauske, H. K., Trans. ASME (Ser. C), 101 (1979 - 5), pp 280 - 287.
- 2) 秋山, 機械の研究, 31-1 (1979), pp 88-92.
- 3) たとえばキャレン, 「熱力学」(吉岡書店), (1978).
- 4) Van Stralen, S. J. D. and Cole, R., "Boiling Phenomena" (Hemisphere Publishing Co.), (1979).
- 5) Shripov, V. P. and Ermakov, G. V., Russ. J. Phys. Chem., 38-2 (1964 - 2), pp 208 - 213.
- 6) Eberhart, J. G. and Schnyders, H. C., J. Phys. Chem. 77-23 (1973), pp 2730 - 2736.
- 7) Eberhart, J. G., J. Colloid Interface Sci., 56-2 (1976 - 8), pp 262 - 269.
- 8) Lienhard, J. H., Chem. Engng Sci., 31 (1976), pp 847 - 849.
- 9) Frenkel, J., "Kinetic Theory of Liquids" (Dover), (1955).
- 10) 成合, 第 4 回日本伝熱シンポジウム講演集, (昭42-5) pp 177 - 180.
- 11) Jarvis, T. J., Donohue, M. D. and Katz, J. L., J. Colloid Interface Sci., 50-2 (1975 - 2), pp 359 - 368.
- 12) 鈴木・西脇・秋山, 日機講演, No 790-18 (1979 - 11), pp 192 - 194.
- 13) Aveyard, R. and Haydon, D. A., Trans. Faraday Soc., 61 (1965), pp 2255 - 2261.