

蒸発凝縮現象の研究における最近の進展 (実験とシミュレーション)

富山県立大学工学部 藤川重雄
名古屋大学工学部 松本充弘

1. 緒言

蒸気の凝縮または液体の蒸発のメカニズムは熱流体力学における未解決の問題の一つであるとともに、これらのメカニズムを解明するためには蒸気、気液界面、液体を原子・分子レベルで扱う必要がある点で物理学あるいは化学との境界領域の問題でもある。また、気液界面での境界条件をできるだけ正確に記述することが応用の面から要求されており、この境界条件の正確な記述は蒸発凝縮の原子・分子レベルでの十分な理解の上に立ってはじめて成し遂げられるものである。

著者らの一人、藤川のグループは多原子分子蒸気の凝縮のメカニズムを分子レベルで解明することを目的として、衝撃波管を用いた新しい実験技術を開発し、液体表面における蒸気分子の付着にかかわる物性値すなわち凝縮係数の決定を行ってきた。これまでの研究成果をまとめると次のようになる：(1)蒸気中を伝ばする衝撃波の衝撃波管観測部端面での反射によって端面上に形成される液膜の成長に関する理論^{(1)~(3)}、(2)上記理論の実験的検証と凝縮係数の決定^{(4)~(6)}、(3)反応速度論に基づく凝縮係数の理論⁽⁷⁾。

一方、松本のグループは分子動力学法を用いて液膜のシミュレーションを行うことにより、液膜表面での蒸発凝縮の動的過程、特に、(1)液体の蒸発凝縮のメカニズム⁽⁸⁾、(2)凝縮係数の計算⁽⁹⁾、(3)熱伝導のメカニズム⁽¹⁰⁾、等について調べてきた。

本論文では、著者らの最近の研究成果を紹介するとともに蒸発凝縮現象の研究の今後の課題について述べる。

2. 衝撃波の反射を利用した蒸発凝縮現象の研究手法

蒸気が凝縮あるいは液体が蒸発する速度は概念としてははっきりした物理量であるが、正確に測定しようとすると極めてやっかいな量である。これらの速度は化学反応速度の測定と同様、平衡条件下では原理的に測定不可能であるため、何らかの方法で非平衡状態を作り出してそこで速さを測定しなければならないが、通常の化学反応の場合とは異なり、非平衡状態を作り出すことは容易ではない。また、液体表面を清浄に保つことにも大きな困難がともなう。蒸発凝縮速度測定を試みは一世紀近くにもわたってなされてきたが、室温付近の水に限っても、三桁近くも異なった種々の結果が報告されてきている。

ここで紹介するのは衝撃波の反射を利用した新しい研究方法である。図1は衝撃波の作用を受けた蒸気の熱力学的状態の変化を示したものである。初期状態0の蒸気は不飽和状態にあるものとする。観測部の蒸気はまず入射及び反射衝撃波（入射衝撃波が観測部端で反射したもの）の作用を受けて状態0から状態2へと不可逆断熱的に変化する。このとき状態2の蒸気は不飽和状態のままに保たれる。一方、観測部端（光学ガラス）表面に接している蒸気は、圧力が状態2での値に保たれながら、状態0から状態2Wへとほぼ等温的に変化する。したがって、蒸気の初期圧力を適当に選ぶなら状態2Wにある蒸気を過飽和状態にすることができる。この時、状態2W

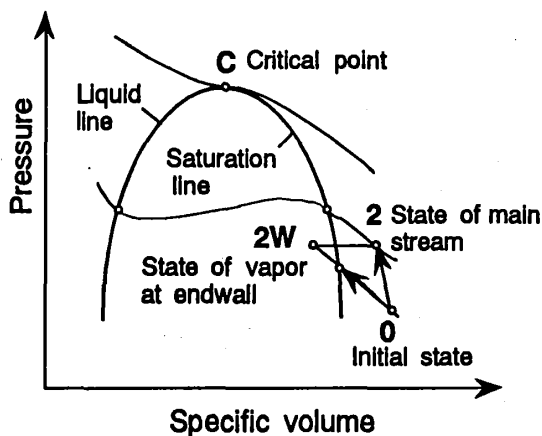


図1 蒸気の熱力学的状態の変化

の蒸気は観測部端面上で凝縮し、端面上に液膜が形成されて時間とともに成長していく。本研究ではこの液膜を研究対象とする。

3. 衝撃波管観測部端面での液膜成長の理論

衝撃波の反射領域、観測部端面上に形成される液膜の成長過程は、分子流体力学的境界条件を用いてナビエ・ストークス方程式により理論的に扱うことができる。ただし、液膜の成長は凝縮による液膜表面の温度上昇により大きく影響されるため、液膜表面の温度を正確に求める必要がある。このため、蒸気、液膜、衝撃波管観測部端に対して、すなわち、蒸気に対しては(1)連続方程式、(2)ナビエ・ストークス方程式、(3)エネルギー方程式、液膜及び観測部端に対してはそれぞれ熱方程式等の方程式を連立させて解かなければならない。

摂動法によりこれらの方程式を理論解析した藤川の結果⁽³⁾によると、液膜の成長は次式で与えられる。

$$d(t) = \frac{\beta_1}{\beta_2} \left\{ \exp(\beta_2^2 t) \cdot \operatorname{erfc}(\beta_2 t^{1/2}) + \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \beta_2 t^{1/2} - 1 \right\} + d(t=0) \quad (1)$$

ここに

$$\beta_1 = \frac{\sigma_c (p_\infty - p_0^*)}{\rho_0 T_0} \cdot \left(\frac{2T_\infty}{R} \right)^{1/2}, \quad \beta_2 = \frac{\sigma_c L}{k_s T_0^2} \cdot \left(p_\infty - p_0^* + \frac{p_0^* S T_0}{T_\infty} \right) \cdot \left(\frac{2D_s T_\infty}{R} \right)^{1/2}, \quad S = \frac{2.3026 B T_\infty}{C^2}, \quad \operatorname{erfc}(\beta_2 t^{1/2}) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{\beta_2 t^{1/2}}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

ただし、 d は液膜の厚さ、 t は時間、 σ_c は凝縮パラメータ、 p_∞ は反射衝撃波背後の圧力のRankine-Hugoniot値、 p_0^* は初期温度 T_0 での蒸気の飽和蒸気圧、 T_∞ は反射衝撃波背後の温度のRankine-Hugoniot値、 R は気体定数、 L は凝縮潜熱、 k_s はガラスの熱伝導率、 D_s はガラスの温度伝導率、 B および C は飽和蒸気圧に対するアントワンのパラメータで文献(11)に種々の物質に対する値が与えられている。

液膜成長の初期の段階では液膜の成長速度は凝縮パラメータに依存しているが、時間が十分に経過した段階では凝縮パラメータに依存せず、蒸気、液膜、管端の熱物性値のみに依存していることが明らかにされている⁽³⁾。このため、凝縮パラメータを精度良く決定するためには次式で与えられる遷移時間 τ 程度の時間範囲で実験結果を式(1)と比較しなければならない。

$$\tau = \frac{k_s^2 p_\infty T_0^4}{2\rho_\infty \sigma_c^2 D_s L^2 \left\{ (p_\infty - p_0^*) T_\infty + p_0^* S T_0 \right\}^2} \quad (2)$$

さらに、観測部端面近傍の蒸気中に熱境界層が形成されて、分子気体力学的境界条件が成立するのに必要とされる時間

$$t_\infty = \frac{D_\infty}{\left[a_\infty \sigma_c (p_\infty - p_0^*) / \rho_\infty \right]^2} \quad (3)$$

が十分に短く ($t_\infty \ll 1 \mu s$)、しかも τ の数%以下の値となるように実験条件を設定しなければならない。ただし、 D_∞ は反射衝撃波背後の蒸気の主流領域での温度伝導率、 a_∞ はそこでの音速である。

凝縮パラメータ σ_c と凝縮係数 α の間には次の関係がある。

$$\alpha = \frac{2\tau^{1/2} \sigma_c}{1 + 0.798\pi^{1/2} \sigma_c} \quad (4)$$

本論文では、式(1)の中で凝縮パラメータ σ_c が使われているためにこれを直接求めることになるが、必要に応じて凝縮係数 α も求めていくこととする。

4. 液膜厚さの時間変化と凝縮係数

4.1 液膜厚さの時間変化 試料蒸気としては、強い水素結合のために単純液体とは大きく異なった表面物性を示し、蒸発凝縮が著しく影響を受けると考えられる会合性液体の一つであるメタノールの蒸気を用いた。図2は液膜厚さの時間変化を示したものである。横軸は時間、縦軸は衝撃波の反射によって凝縮が始まった瞬間からの厚さの変化分を示している。本実験の場合、液膜成長の遷移時間は $4.2 \mu s$ であるため、データは $10 \mu s$ までの液膜成長の様子を示してある。○印および△印は衝撃波管観測部端面上での異なる場所において成長する液膜の厚さの時間変化を示したものである。なお、図中 λ は測定に用いた光の波長である。実線は凝縮パラメータ $\sigma_c = 0.05$ (凝縮係数 $\alpha = 0.16$)、 $\sigma_c = 0.055$ ($\alpha = 0.18$)、 $\sigma_c = 0.06$ ($\alpha = 0.20$) の三通りに対する式(1)の理論結果を示したものである。図から、液膜は測定場所によらずに衝撃波管観測部端面上で一様に成長していることがわかる。実験結果は $\sigma_c = 0.05 \sim 0.06$ ($\alpha = 0.16 \sim 0.20$) に対する理論曲線の範囲にある。

4.2 凝縮係数の精度 凝縮パラメータ（あるいは凝縮係数）の精度は大別して式(1)の精度と測定精度の二種類の精度に依存している。式(1)の精度は $t_{\infty}/\tau=0.02$ 程度の場合3%程度であることが文献(3)で明らかにされている。一方、測定精度は主に反射衝撃波背後の圧力に依存している。凝縮パラメータの測定精度に及ぼす反射衝撃波背後圧力の影響はこの圧力と飽和蒸気圧との差に関係している。このことを考慮して凝縮パラメータ及び凝縮係数の修正値を求めると⁽⁶⁾、メタノール蒸気の凝縮パラメータの修正値は $\sigma_c=0.046\sim 0.055$ 、凝縮係数の修正値は $\alpha=0.15\sim 0.18$ となる。

5. 分子動力学シミュレーション

5.1 シミュレーションの方法 分子動力学シミュレーションにより凝縮係数の計算を行う。計算プログラムは著者らの一人（松本）がメタノール液面の性質を調べるために開発したものをを用いた。このプログラムの構成は次のとおりである：(1)ミクロカノニカル集合（粒子数、体積、エネルギー＝一定）分子動力学法、(2)直方体基本セル、(3)三次周期境界条件、(4)クーロン相互作用のエワルド法による計算、(5)剛体分子、(6)かえる跳び法による時間発展の数値計算、(7)OPLSポテンシャルによる分子間相互作用の計算。図3に基本セルと座標系を示す。基本セルの辺の長さは $L_x=L_y=5.1\text{nm}$ 、 $L_z=10\text{nm}$ とし、その中に864個のメタノール分子が入っているものとする。基本セルの中心に厚さ約3.5nmの液膜を考え、液膜の両側を蒸気とする。温度は300 Kに設定した。

5.2 シミュレーション結果 図4は分子の軌跡を重ねたものである。液相から多量体蒸発など多彩な現象が見られるとともに、液面に衝突する蒸気分子の中のある程度の割合で反射されてしまうものが見いだされた。Number autocorrelation functionsの方法⁽¹²⁾を用いて、自己反射および自己凝縮の割合をより定量的に解析すると、メタノールの凝縮率は90%程度となる。凝縮速度を表す尺度である凝縮係数 α は、従来、液面に衝突する蒸気分子のうち実際に凝縮するものの割合であると考えられ、凝縮係数の遷移状態論を用いた理論計算はこうした描像に基づいていたが、ここでシミュレーションでは $\alpha\sim 0.9$ ということになり前章での実験結果とは矛盾することになる。

5.3 凝縮のメカニズムと凝縮係数 分子の軌跡を詳細に検討した結果、液面に衝突した蒸気分子が他の液相分子をはねとばして凝縮するようなケースが多数見られた。これは、凝縮と蒸発が必ずしも独立事象として扱えないことを示唆している。分子の軌跡から蒸発と凝縮の相関を定量的に評価するのは困難であるが、ここでは記憶関数により蒸発と凝縮の流束の相関を評価する方法⁽⁹⁾を用いる。蒸気領域に出入りする流束 J_{coll} （単位時間あたりに単位面積を通過する分子の個数）および J_{coll} を考える。 J_{coll} は「真の」蒸発 J_{evap} と衝突分子により誘起された部分に分けて考えることができ、後者はさらに、記憶関数 $\kappa(t)$ を用いて J_{coll} と関係づけられる。すなわち

$$J_{\text{coll}}(t) = J_{\text{evap}}(t) + \int_0^t \kappa(t-t') \cdot J_{\text{coll}}(t-t') dt' \quad (5)$$

式(5)の時間 t に関する平均 $\langle \dots \rangle$ をとると

$$\langle J_{\text{coll}} \rangle = \langle J_{\text{evap}} \rangle + \langle J_{\text{coll}} \rangle \int_0^{\infty} \kappa(t') dt' \quad (6)$$

を得る。一方、系が平衡状態にあると仮定すると

$$\langle J_{\text{coll}} \rangle = \langle J_{\text{evap}} \rangle \quad (7)$$

が成り立つ。この時、凝縮係数 α は $\alpha \langle J_{\text{coll}} \rangle = \langle J_{\text{evap}} \rangle$ から次のように表される。

$$\alpha = \frac{\langle J_{\text{evap}} \rangle}{\langle J_{\text{coll}} \rangle} = 1 - \int_0^{\infty} \kappa(t') dt' \quad (8)$$

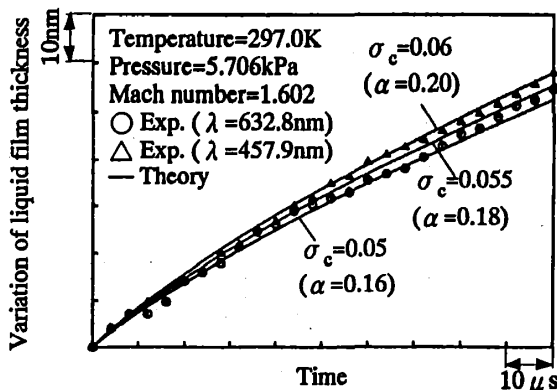


図2 液膜厚さの時間変化

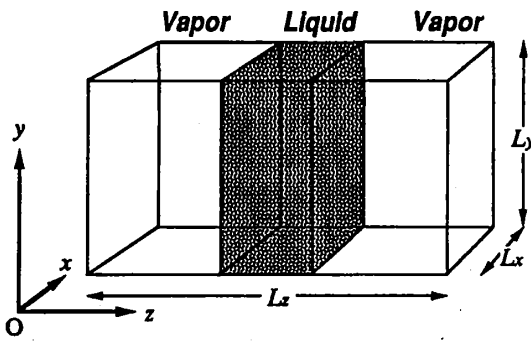


図3 基本セルと座標系

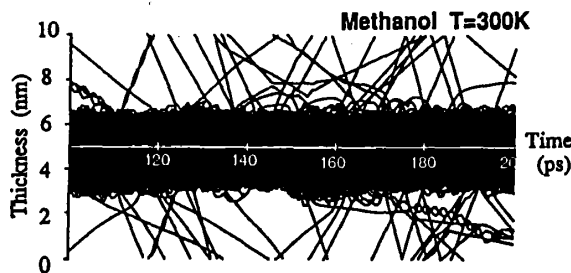


図4 分子の軌跡

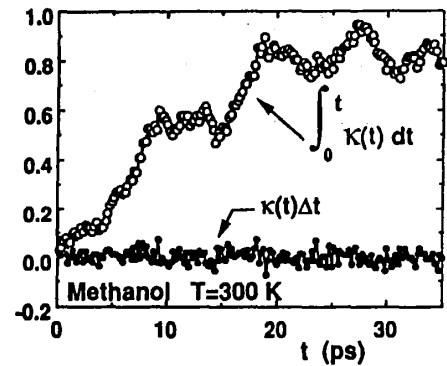


図5 記憶関数とその積分

記憶関数 $\kappa(t)$ は $J_{\text{ent}}(t)$, $J_{\text{coll}}(t)$ から次のようにして求められる。今、 $J_{\text{ent}}(t)$, $J_{\text{coll}}(t)$, $J_{\text{evap}}(t)$ のそれぞれの時間平均との差を次のように定義する。

$$\Delta J_{\text{ent}}(t) = J_{\text{ent}}(t) - \langle J_{\text{ent}} \rangle, \quad \Delta J_{\text{coll}}(t) = J_{\text{coll}}(t) - \langle J_{\text{coll}} \rangle, \quad \Delta J_{\text{evap}}(t) = J_{\text{evap}}(t) - \langle J_{\text{evap}} \rangle \quad (9)$$

一方、式(5)および式(6)から次式を得る。

$$\Delta J_{\text{ent}}(t) = \Delta J_{\text{evap}}(t) + \int_0^t \kappa(t') \cdot \Delta J_{\text{coll}}(t-t') dt' \quad (10)$$

上式の両辺に $\Delta J_{\text{coll}}(t)$ を掛け

$$\langle \Delta J_{\text{coll}}(t_1) \cdot \Delta J_{\text{evap}}(t_2) \rangle = 0, \quad \langle \Delta J_{\text{coll}}(t_1) \cdot \Delta J_{\text{coll}}(t_2) \rangle = \langle \Delta J_{\text{coll}}(t_1)^2 \rangle \cdot \delta(t_1 - t_2) \quad (11)$$

を仮定すると次式を得る。(ただし、式(11)の δ はデルタ関数である。)

$$\langle \Delta J_{\text{coll}}(t_1) \cdot \Delta J_{\text{ent}}(t_2) \rangle = \begin{cases} 0, & t_1 > t_2 \\ \langle \Delta J_{\text{coll}}(t_1)^2 \rangle \cdot \kappa(t_2 - t_1), & t_1 \leq t_2 \end{cases} \quad (12)$$

式(12)で $t_2 = t_1 + t$ とおくと次の式を得る。

$$\kappa(t) = \frac{\langle \Delta J_{\text{coll}}(t_1) \cdot \Delta J_{\text{ent}}(t_1 + t) \rangle}{\langle \Delta J_{\text{coll}}(t_1)^2 \rangle} \quad (13)$$

扱っている系は平衡状態にあるので、時間の原点は任意にとることができ結果にはその影響は現れない。

図5はこの方法により計算した $\kappa(t)$ およびその時間積分を示す。記憶関数の詳細な形についての情報を得ることはこのままでは困難であるが、その時間積分はある時間の後にはほぼ一定値を示すようになる。この一定値により式(8)に従って凝縮係数を求めることができる。

表1は以上の結果をまとめたものである。得られた凝縮係数は前章の実験結果と良く一致しており、先の自己凝縮速度から見積もったものとは大きく異なっている。その差は、蒸気分子が他の液体分子を追い出す「粒子交換」によるものであり、これは、従来の凝縮モデルでは想定されていなかった新しい概念である。

5.4 熱伝導のメカニズム 気相分子が液面と衝突して凝縮すると、必ず、余分のポテンシャルエネルギーが凝縮熱として解放される。その熱伝導の度合いが凝縮速度を決める重要な因子の一つであることは当然予想されるが、厚さがわずか数分子程度しかない界面付近の熱伝導を実測することは不可能である。界面付近での密度はバルク液相の密度よりも小さいから熱伝導度も小さいだろうと思われるが、定量的な予想は困難である。

そこで、上で行った分子シミュレーションのデータをもとに、熱伝導度のメカニズムを探ってみた。分子シミュレーションにより熱伝導度を精度よく求めるのは、バルク相においてすら大変な計算を必要とすることが知られている。界面系でエネルギーの流れをきちんと追跡することはより困難であろう。しかし、分子の間にエネルギーの伝導があるということは、その2つの分子のエネルギーの時間変化に強い相関があることを意味する。そのため、直接にエネルギーの流れを追いかけるのではなく、エネルギー相関を計算することで定性的に界面付近の熱伝導を調べたのが図6である。

メタノールの場合には、隣接分子の内、水素結合しているペアのエネルギー相関が、そうでないペアの相関よりも一桁近く大きいことが分かった。また、水素結合していないペアの相関は、単純液体(アルゴン)の場合の隣接分子間の相関にほぼ等しいことも見い出せた。言い換えると、会合性液体の場合には、主として水素結合ネットワークを伝わって熱(エネルギー)が運ばれ、しかも、その熱伝導度は界面付近でもそれほど低下しない(つまり、界面付近でも水素結合ネットワークはかなり維持されている)という描像が得られる。これがどの程度一般的な知見であるかは、水などの他の会合性液体についても調べてみなければわからないが、こう

表1 凝縮係数の実験値と計算値

Condensation coefficient	Methanol
Experiment	0.15~0.18 (289.2K)
Simulation	0.1~0.3 (300K)

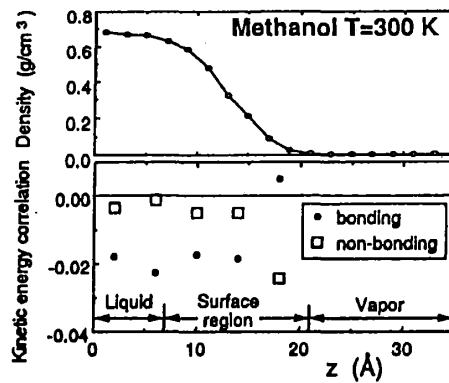


図6 界面付近の熱伝導

したメカニズムが明らかになれば、バルク相の物性から蒸発凝縮速度を予測する大きな手がかりをつかんだことになる。

6. 結論

蒸発凝縮現象を分子レベルで研究するために、衝撃波管を用いた実験および分子動力学シミュレーションを行い以下のことを明らかにした。

- (1) 実験により決定したメタノール蒸気の凝縮パラメータ σ_c は0.046~0.055, 凝縮係数 α は0.15~0.18の範囲にある。
- (2) 上の凝縮係数の測定値は分子動力学法により理論的に計算した値0.1~0.3と良く一致している。
- (3) 凝縮係数の測定値は計算値と良い一致を示すが、凝縮係数 $\ll 1$ の主な原因としては、従来言われていたような蒸気分子の液面での反射によるものではなく、衝突分子が液体分子を追い出す粒子交換によるところが大きい。

以上、流体の蒸発凝縮現象に関する著者らの研究の一端を紹介した。これらの研究はスタートしたばかりであり、今後

- (1) 本研究結果に基づく蒸発凝縮過程のモデル化
- (2) 平衡状態と非平衡状態における蒸発凝縮現象の相違
- (3) 非平衡状態における界面での蒸気の温度適応過程
- (4) 上記(2), (3)の物質による相違

等解明しなければならない多くの課題が残されている。

本研究は平成4, 5, 6年度の文部省科学研究費補助金一般研究(C) (萌芽研究) および平成5, 6年度同重点領域研究(領域名・「(略称)新素材マイクロ伝熱(計画及び公募研究)」)の一部としてなされたものである。ここに記して関係各位に感謝いたします。

参考文献

- (1) Fujikawa, S., Okuda, M., Akamatsu, T. and Goto, T., Journal of Fluid Mechanics, 183 (1987), 293.
- (2) Maerefat, M., Fujikawa, S. and Akamatsu, T., Fluid Dynamics Research, 6 (1990), 25.
- (3) 藤川, 日本機械学会論文集(B), (1994), 印刷中.
- (4) Maerefat, M., Fujikawa, S. and Akamatsu, T., Experiments in Fluids, 7 (1989), 513.
- (5) Maerefat, M., Akamatsu, T. and Fujikawa, S., Experiments in Fluids, 9 (1990), 345.
- (6) 藤川・松本・小谷・佐藤, 日本機械学会論文集(B), (1994), 印刷中.
- (7) Fujikawa, S. and Maerefat, M., JSME International Journal, Ser. II, 33 (1990), 634.
- (8) Matsumoto, M. and Kataoka, Y., Physical Review Letters, 69 (1992), 3782.
- (9) Matsumoto, M., Yasuoka, K. and Kataoka, Y., Thermal Science and Engineering, 2 (1994), 64.
- (10) 松本, 第15回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1994), 389.
- (11) 化学工学会編, 化学工学便覧 (改定5版), 丸善, (1988), 18.
- (12) Matsumoto, M. and Kataoka, Y., Molecular Simulation, 12 (1994), 211.