

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                            |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | 表面張力効果を伴う相変化伝熱現象に関する研究                                                                                                                                                                     |
| Title(English)    | The Heat Transfer in the Phase Change Phenomena associated with the Surface Tension Effect                                                                                                 |
| 著者(和文)            | 中別府修                                                                                                                                                                                       |
| Author(English)   | OSAMU NAKABEPPU                                                                                                                                                                            |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:乙第2933号,<br>授与年月日:1996年9月30日,<br>学位の種別:論文博士,<br>審査員:                                                                                                  |
| Citation(English) | Degree:Doctor of Engineering,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:乙第2933号,<br>Conferred date:1996/9/30,<br>Degree Type:Thesis doctor,<br>Examiner: |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                       |
| Type(English)     | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                            |

学 位 論 文

表面張力効果を伴う相変化伝熱現象に関する研究

The Heat Transfer in the Phase Change Phenomena  
associated with the Surface Tension Effect

中別府 修

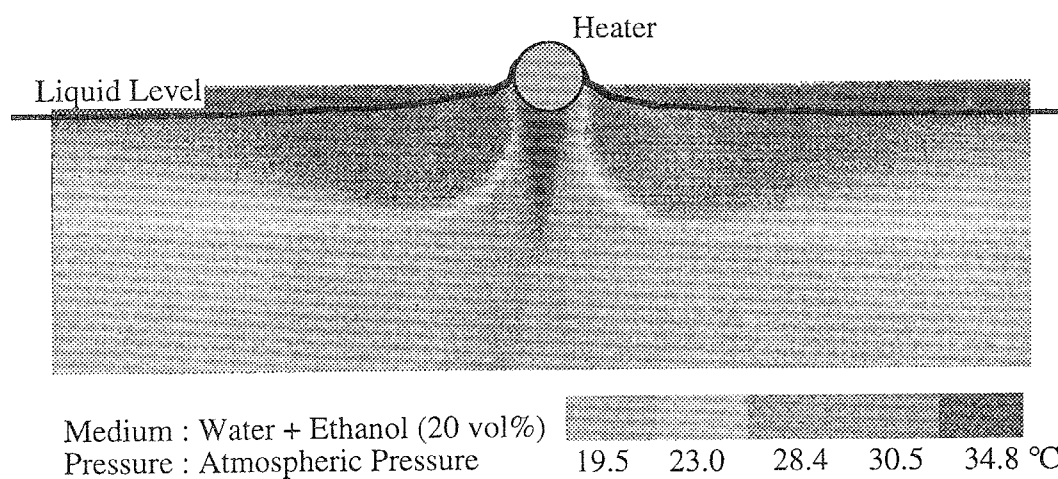
## 目 次

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| 第1章 緒 論                   | - 1 -  |
| 1章の参考文献                   |        |
| 第2章 突起付フィン面による凝縮伝熱促進機構    | - 13 - |
| 2-1 まえがき                  | - 14 - |
| 2-2 解析モデル                 | - 18 - |
| 2-2-1 R管形状                |        |
| 2-2-2 解析モデルおよび計算方法        |        |
| 2-2-3 計算条件                |        |
| 2-3 計算結果および考察             | - 29 - |
| 2-3-1 $St$ および $C_f$ の決定  |        |
| 2-3-2 R管の凝縮メカニズム          |        |
| 2-4 2章のまとめ                | - 46 - |
| 2章の参考文献                   |        |
| 第3章 疑似滴状凝縮における表面張力効果      | - 48 - |
| 3-1 まえがき                  | - 49 - |
| 3-2 水平面上での疑似滴状凝縮実験        | - 52 - |
| 3-2-1 実験装置                |        |
| 3-2-2 実験方法                |        |
| 3-2-3 実験結果                |        |
| 凝縮滴の観察                    |        |
| 伝熱特性                      |        |
| 鉛直凝縮面への水・エタノール混合蒸気の凝縮熱伝達  |        |
| 3-3 疑似滴状凝縮における液膜の不安定解析    | - 71 - |
| 3-3-1 線形不安定性解析            |        |
| 3-3-2 計算結果および考察           |        |
| 3-4 3章のまとめ                | - 87 - |
| 3章の参考文献                   |        |
| 第4章 2成分液膜の蒸発における表面張力不安定現象 | - 89 - |
| 4-1 まえがき                  | - 90 - |
| 4-2 液膜の蒸発実験               | - 92 - |
| 4-2-1 実験装置・手順             |        |

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| 4-2-2 実験条件                          |         |
| 4-2-3 実験結果                          |         |
| 4-3 液膜蒸発時の不安定解析                     | - 100 - |
| 4-3-1 線形不安定解析                       |         |
| 4-3-2 解析結果                          |         |
| 4-3-3 実験結果と理論解析結果の比較                |         |
| 4-4 4章のまとめ                          | - 126 - |
| 4章の参考文献                             |         |
| 第5章 水の過冷却凝固における表面張力効果と氷晶形態          | - 128 - |
| 5-1 まえがき                            | - 129 - |
| 5-2 スラッシュ生成過程における凝固現象               | - 134 - |
| 5-2-1 実験装置                          |         |
| 5-2-2 伝熱特性                          |         |
| 5-2-3 氷晶形態                          |         |
| 5-2-4 5-2 節のまとめ                     |         |
| 5-3 方向性凝固装置を用いた水溶液の凝固実験             | - 151 - |
| 5-3-1 実験装置                          |         |
| 5-3-2 氷晶の形態                         |         |
| 5-3-3 液相の濃度計測                       |         |
| 5-3-4 外的に濃度を変化させた場合の氷晶の応答           |         |
| 5-3-5 5-3 節のまとめ                     |         |
| 5-4 Phase Field Model による凝固シミュレーション | - 169 - |
| 5-4-1 Phase Field Model             |         |
| 5-4-2 基礎特性                          |         |
| 5-4-3 デンドライト状氷晶のシミュレーション            |         |
| 5-4-4 実験結果との比較                      |         |
| 5-4-5 5-4 節のまとめ                     |         |
| 5-5 5章のまとめ                          | - 205 - |
| 5章の参考文献                             |         |
| 第6章 結 論                             | - 209 - |
| Appendix                            |         |
| 謝 辞                                 | - 217 - |

# 第 1 章

## 緒 論



Temperature field of Marangoni convection induced by a localized heater on liquid surface is visualized with liquid crystal in micro-capsule.

## 表面張力と相変化

表面張力は、熱力学的には固・液・気の二相の界面に現れるギブスの自由エネルギーであり、力学的には液体や固体の表面に存在し、表面積を最小とする方向に常に働く張力であり、流体力学のおよび熱力学的に非常に多彩な現象を引き起こす<sup>(1-1)</sup>。例えば、液体を入れた容器の壁のメニスカス、コップにあふれんばかりに注いだ水のコップの縁以上に盛り上がった状態などは日常経験する表面張力が作用する現象であり、表面張力の存在を感じさせるが、表面張力が関係する重要な現象は相変化と関連していることが多い。

物質がそのエネルギー状態によって固・液・気 of 3 相を推移する場合、相変化を伴うエネルギー輸送が起こる場合には、潜熱の移動と界面の出現を必然的に伴い、流体の流動を伴うことが多い。このとき、潜熱の放出・吸収は大きな温度勾配を生じ、温度差に起因する表面張力効果が現れやすく、表面張力が現象に影響を与えることが多くなるのである。また、相変化のきっかけとなる凝縮核、凝固核、沸騰核は微小な核の持つ表面エネルギーと自由エネルギーの大きさから臨界となる径が決まり、マクロに見ると非平衡状態が破られる過冷度や過熱度は表面張力に大きく依存しているのである。

幾つか表面張力効果が現れている相変化現象を列举すると、核生成の問題、沸騰における気泡の離脱径や核沸騰から膜沸騰への移行の問題、凹凸のある面へ凝縮が起こる場合の液膜の運動、多成分系の媒体が蒸発、凝縮、吸収を起こす場合の表面張力対流（マランゴニ対流）、半導体製造プロセスにおける単結晶生成時のマランゴニ対流、過冷却凝固におけるデンドライトの発生など非常に多くの注目すべき現象があり<sup>(1-2)</sup>、詳細が不明であったり未解明の問題も数多く残っている。

このような問題の中で、本研究では、相変化を伴う伝熱過程において表面張力が鍵となっている4つの現象に焦点を当て、その伝熱促進、現象のメカニズムの解明に取り組んだ。本章では、以下に表面張力の効果および各章の概要を説明する。

## 2つの表面張力効果

表面張力が起こす作用は大きく分けて2つある．一つは流体を駆動する流体力学的な作用であり，もう一つは曲率を持つ界面を通して圧力が変化することによる熱力学的作用である．

まず，流体力学的作用について述べる．流体の運動は流体の運動方程式（ナビエ・ストークスの式）に支配され，表面張力は境界条件として運動に寄与するが，気液2相界面における垂直方向および水平方向の力の釣り合い条件は次のように示される．

$$\text{垂直方向} \quad (p_a - p_b) + \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 2\mu_a \frac{\partial u_{a,n}}{\partial n} - 2\mu_b \frac{\partial u_{b,n}}{\partial n} \quad (1-1)$$

$$\text{水平方向} \quad \mu_a \left( \frac{\partial u_{a,\tau}}{\partial n} + \frac{\partial u_{a,n}}{\partial \tau} \right) - \mu_b \left( \frac{\partial u_{b,\tau}}{\partial n} + \frac{\partial u_{b,n}}{\partial \tau} \right) = \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \quad (1-2)$$

垂直方向の力の釣り合いに注目する．重力の作用下に粘性流動が起こっている場合を想定すると，現象の代表長さ  $L$  と代表速度  $U$  を用いて垂直方向の釣り合いの式中の各項の大きさは，

$$[\rho g L] + \left[ 2 \frac{\sigma}{L} \right] = \left[ 2\mu \frac{U}{L} \right] \quad (1-3)$$

と書ける．重力項と表面張力項の比を取ると重力と表面張力の比を表すボンド数  $Bo$  が得られ，また粘性項と表面張力項の比からキャピラリ数  $Ca$  が導出される．

$$Bo \equiv \frac{\rho g L^2}{\sigma}, \quad Ca \equiv \frac{\mu U}{\sigma} \quad (1-4)$$

ボンド数が小さい場合には，重力効果は小さく粘性力と表面張力が釣り合い，逆にボンド数が大きい場合には重力項と粘性項が界面で釣り合うこととなる．ここで，キャピラリ数は表面張力と粘性力の比を示す．また，ボンド数が小さくなるのは代表長さ  $L$  が，

$$L \ll \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \quad (1-5)$$

なる条件を満たす場合で，これは現象が小さなスケールであることを意味している．ここまでの議論から，表面張力効果が顕著になる一つの状況は，宇宙空

間などの微小重力環境か、重力などの体積力の効果が小さくなる微細スケールの現象であることが分かる。

また、流れの  $Re$  数が大きく圧力が慣性力と結びついている場合には、(1)式の各項の大きさは

$$\left[\rho U^2\right] + \left[2\frac{\sigma}{L}\right] = \left[2\mu\frac{U}{L}\right] \quad (1-6)$$

と見積もれる。慣性項と表面張力項の比はウェーバー数  $We$  と呼ばれ

$$We \equiv \frac{\rho U^2 L}{\sigma} \quad (1-7)$$

となる。界面に向かう流れは界面形状を不安定化させ、表面張力は表面積を小さくするように働き界面形状を安定化させる作用を持つ。このことから、ウェーバー数が大きいと慣性力が界面を不安定化させ、ウェーバー数が小さいと表面張力により界面は安定化することが分かる。流れがある場での気液界面の安定・不安定にウェーバー数は大きく影響する。また、例えば気流にさらされた液膜が微小な液滴となって飛散する場合の液滴径は、表面張力と慣性項が釣り合うスケールのものとなっているとも言える。

さて、水平方向の力の釣り合いに注目すると、通常表面張力勾配は、通常温度および濃度勾配に誘起され

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_c \frac{\partial T}{\partial \tau} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T \frac{\partial c}{\partial \tau} \quad (1-8)$$

と書ける。濃度変化は無いとすると(1-2)(1-8)式を組み合わせ

$$\left(\frac{\partial u'_{a,\tau}}{\partial n'} + \frac{\partial u'_{a,n}}{\partial \tau'}\right) = \frac{\Delta T}{\mu U} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) \frac{\partial T'}{\partial \tau'} = \frac{Ma}{Pr} \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (1-9)$$

となる。ここで  $Ma$  はマランゴニ数と呼ばれ

$$Ma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) \frac{\Delta T L}{\mu \kappa} \quad (1-10)$$

である。マランゴニ数が大きいと界面についた温度勾配に対して、誘起される表面張力流れが強くなり剪断力が大きくなることを(1-9)式は示している。

実際にマランゴニ対流と自然対流が起こりうる系を例にとり表面張力の効果を考える。左右の壁で加熱・冷却される自由界面を持つキャビティ内の流れを想定する。この系には重力と表面張力が作用しており、自由界面の  $y$  方向の変位が無いと仮定し、代表長さ  $L$ 、代表温度差  $\Delta T = T_h - T_c$ 、代表速度  $u^* (= \nu/L)$  とすると、流体の運動を司る基礎方程式及び境界条件は次のようになる。

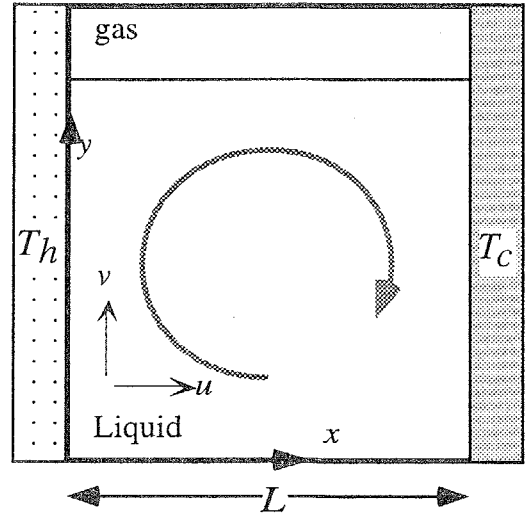


図 1-1 キャビティ内の自然対流・マランゴニ対流

基礎方程式

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (1-11)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p_*}{\partial x} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (1-12)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial p_*}{\partial y} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + Gr(T - T_*) \quad (1-13)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{1}{RePr} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (1-14)$$

境界条件

$$x=0 : u=v=0, T=1 \quad (1-15)$$

$$x=1 : u=v=0, T=0 \quad (1-16)$$

$$y=0 : u=v=0, T=0 \quad (1-17)$$

$$y=1 : \frac{\partial u}{\partial y} = Ma \frac{\partial T}{\partial x}, v=0, \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad (1-18)$$

ここで現れる無次元数は

$$Re = \frac{u^* L}{\nu} (=1), Pr = \frac{\nu}{a}, Gr = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu^2}, Ma = \frac{\rho\Delta TL}{\nu^2} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \quad (1-19)$$

の4つであり、流体の駆動力に関係するのは  $Gr$  数と  $Ma$  数である。微小重力下では  $Gr$  数が小さくなり浮力の影響は小さく残った表面張力効果が系の運動を決める。また、重力場中であってもスケール  $L$  の依存性を見ると  $Gr$  数は3乗、 $Ma$  数は1乗であり、 $L$  が大きいときには  $Gr$  数が系の運動を決め、 $L$  が小さいと  $Ma$  数が系の運動を支配する事が分かる。

実際にはこの系は液面と壁面の作用が重要で、上の例のように簡単化はできないが、表面張力の流体力学的な効果が地上では微小なスケールで現れることが示された。このことは、微細なスケールでは表面張力が流れを支配し、 $Re$  数も小さくなり粘性効果が卓越することから、2章で行うような、ナビエ・ストークス方程式の簡単化へ繋がるものでもある。

次に表面張力の熱力学的作用について述べる。気液や固液の界面が曲率を持つ場合、表面張力は内部の圧力を上昇させる効果を持ち、相変化する温度が変化する効果を (Gibbs-Thomson 効果) 持つ。

例えば液滴の半径を  $r$  とした場合、液体が曲率  $\kappa=0$  の平らな界面を持つ場合の沸点  $T_{b,0}$  に対し沸点  $T_b$  は

$$T_b = T_{b,0} - \Gamma \frac{1}{r} \quad (1-20)$$

となる。これは凝固においても当てはまり、固体側から測った曲率を  $\kappa$  とすると融点は、平らな場合の融点に対し

$$T_m = T_{m,0} - \Gamma \cdot \kappa \quad (1-21)$$

となる。これは水の場合、固体側から見て凸な部分は解けやすく、凹な部分は凝固し易いことを示している。

これらは界面形状により相変化温度が変わることを意味するが、液体は特別な環境にない限りは等方的であるが固体はそれを構成する結晶の構造に由来する異方性があり、特に界面形状が不安定化しやすい過冷却凝固において樹枝状や刀状の特異な凝固形態を示すことが知られている。

例えば、水の場合、氷の結晶が気相中で成長する場合は、過冷度、湿度により氷の結晶が柱状、六角板状の様々な形態をとり、液相中で凝固が進行する場合にも、過冷度により六角板状、樹枝状となる。この特殊な形態は、結晶の異方性に由来すると説明されてきたが、原子・分子のスケールの構造から我々が観察し得るマクロの形態形成までは非常に大きなスケールの幅があるため、表

面張力が異方性を持つと結晶構造の異方性を解釈し直すことで形態形成を説明することが試みられている<sup>(1,3,4,5)</sup>。

また、核生成の問題も代表的な例であり、過飽和の蒸気相、あるいは溶液相、または過冷却融液相の中に、半径  $r$  のクラスターができた時の系の自由エネルギー変化  $\Delta G(r)$  は

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3v} \Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-22)$$

と書かれる。右辺第1項は熱力学的に不安定な相の中に安定なクラスターが発生したことによるバルク自由エネルギーの低下量を示し、第2項はクラスターができたことにより発生した表面エネルギーを示している。 $\Delta G(r)$  は  $r = 0$  で0であり  $r$  の増加と共に増加し、ある半径  $r^*$  ところに極大値を持ちその後単調に減少する。系の変化は自由エネルギーが低下する方へ進むため、 $r^*$  より大きなものはどんどん成長し、それ以下のクラスターは崩壊してしまう。このように表面張力（表面エネルギー）は核生成に非常に重要な役割を果たしている。

### 表面張力効果の応用

表面張力は物質にもともと備わっている力であるため、これを積極的に利用して伝熱促進を図る工夫が幾つか成されている。特に、凝縮<sup>(1-6)</sup>と吸収現象<sup>(1-7,8,9)</sup>に対する伝熱促進は盛んに行われている。凝縮促進の代表例は、凝縮面にフィンを付けることである。このとき、フィンは单相の伝熱促進に利用される表面積増加効果に加えフィンの先端部の大きな曲率の部分で凝縮液膜の薄膜化を促進し、また、フィン根元の負の曲率部分との圧力差で凝縮液を強制的に流動させる効果を持つのである。また、吸収促進では例えば LiBr 水溶液への水蒸気の吸収では、表面活性剤を添加することで気液界面に微細な対流を起こし吸収が促進される。さらに、界面活性剤を添加することで管内流の圧力損失を低下させることができ<sup>(1-10,11)</sup>、この効果は、長距離の石油の輸送などには欠かせないものである。

## 本論文の構成・概要

このような多彩な表面張力が関与する現象の中から本論文では、まず第2章では、微細な突起を持つフィン付面での凝縮に関し、その高凝縮性能を解明するためのモデル化を行い、第3章ではある種の2成分蒸気が凝縮する際に現れる膜滴混在型凝縮（本論文では疑似滴状凝縮と呼ぶ）についてその発生機構および伝熱特性を実験・解析を通じて明らかにした。第4章では2成分の液膜が下方加熱され蒸発するときに生じる不安定対流をその発生メカニズムを表面張力および浮力効果を考慮して扱った。第5章では水の過冷却凝固、水溶液の凝固実験およびシミュレーションにより凝固の形態形成と固液の界面張力に注目した研究を行った。最後に第6章では、各章の結論をまとめ、今後の展開について論じる。

以下に第2章から第5章の概要を示す。

第2章「突起付フィン面による凝縮伝熱促進機構」では、表面張力効果を利用した伝熱促進法として突起付フィン付き管（R管）<sup>(1-12,13)</sup>における凝縮熱伝達の理論解析を行った。R管は周方向フィン付管のフィン面上にさらに半径方向の突起を付けた伝熱管で、管表面の面積増加効果に加え、突起部先端の曲率と根元の曲率の差で生じる表面張力による圧力差で凝縮液膜が駆動され、高い伝熱性能を示すと考えられている。解析では、この凝縮管の表面を突起面の領域、突起と突起の間を凝縮液が流下する領域、周方向フィンの間を凝縮液が流下する領域に分割し、サブミリスケールの領域では表面張力により液が駆動され、大スケールでは重力と表面張力で液が駆動されとしたモデル化を行い、実験結果と比較し、その性能予測と高熱伝達性能の機構解明を行った。この結果、R管では突起部の高い凝縮性能とフィン溝を凝縮液が流下する場合の突起による攪拌効果も伝熱促進に重要であることが示された。

第3章「疑似滴状凝縮における表面張力効果」では、低沸点低表面張力および高沸点高表面張力の媒体の組み合わせで現れる2成分蒸気の疑似滴状凝縮の実験および解析を行った。この現象は1961年にMirkovich et al.<sup>(1-14,15)</sup>にペンタンとメタノールおよびペンタンと塩化メチレンの組み合わせで、筋や滴が発生した例が報告されているが、これまで定性的にしか現象説明は成されてこなかった。本研究では初めて線形不安定性解析を行い定量的な不安定波長の決定、そ

のメカニズムが解明された。実験では主に水・エタノール混合媒体を用い、特に不安定現象に注目するため、ワイパーを備えた水平上向き凝縮面における非定常凝縮実験を行った。顕微鏡観察により、凝縮液膜が掃き取られた後の平坦な凝縮液膜に凹凸が現れ成長し、ついに液滴となる過程が観察され、液膜の不安定現象から液滴が発生する様子が捉えられた。この結果を基に、理論解析では、気液界面の温度差および濃度差が引き起こすマランゴニ効果を考慮した凝縮液膜の線形不安定解析を行い、濃度差マランゴニ効果が滴の発生原因となっていることを示した。また、2成分蒸気の凝縮では、凝縮液膜近傍の気相中に低沸点成分の濃度境界層が発達し伝熱抵抗となることが知られている<sup>(1-16,17)</sup>が、疑似滴状凝縮では滴の発生による伝熱促進が期待されるため、伝熱特性についても検討を行った。

第4章「2成分液膜の蒸発における表面張力不安定現象」では、3章とは逆に液膜が蒸発する場合の不安定現象を扱った。液膜を下部から加熱した場合、自然対流効果によるベナードセル<sup>(1-18)</sup>不安定の発生が予測されるが、2成分系の液膜の表面で蒸発が起こると濃度差駆動のマランゴニ効果が現れることが3章の結果から推測される。このため液膜蒸発時の不安定現象における自然対流効果と表面張力効果を実験的・理論的に調べた。実験は、水、エタノール、グリセリンを準備し各純粋液と混合液の液膜を大気中で下方から加熱し、水・グリセリンの混合液の場合にセル状に構造化した対流が発生することを確認した。理論解析では、3章と同様に線形不安定性解析を浮力項も含めて行い、自然対流効果より表面張力効果がこの不安定現象で支配的であること、この不安定現象における重力、浮力、物性値の効果が示された。

第5章「水の過冷却凝固における表面張力効果と氷晶形態」では、水の過冷却凝固で観察される針状結晶や樹枝状結晶等の氷の形態に及ぼす表面張力の効果を検討した。水の過冷却凝固には、純水が熱的に過冷却し凝固する場合と水溶液中で氷が発生し、凝固に伴う溶質の排出による組織的過冷却の中で凝固が進行する場合があるが、実験では、氷蓄熱システム<sup>(1-19,20)</sup>の製氷プロセスを模擬した水と不溶性冷媒との直接接触による氷の生成実験（熱的過冷却）と定常的に凝固面の観察が可能な方向性凝固装置<sup>(1-21,22)</sup>を用いた水溶液の凝固実験（組織的過冷却）を通して氷晶形態の研究を行った。直接接触凝固では、水と冷媒が相

対速度を持つ界面で発生する氷片は、直径 1mm 程度の薄板状であり凝固速度が厚さ方向と周方向で大きく異なること、穏やかな界面に連続的に成長する樹枝状の氷は、その形態が過冷度の増加と共に微細化し複雑化することが観察された。水溶液の凝固実験では、干渉法を用いることで温度、水溶液の濃度と氷晶形態の関係を解明することを試みた。凝固界面近傍の濃度計測は 2 次元計測ではできなかったが、バルク濃度の変化と氷晶の 3 次元形態が捉えられた。理論的研究としては、実験で表面張力効果を変化させることはできないため、凝固プロセスをモデル化した Phase Field Model<sup>(1-23,24,25,26)</sup>によるシミュレーションを行い、表面張力の値、異方性や過冷度の影響等と凝固形態の関係を調べた。また、ここでは氷晶形状の整理にフラクタル次元の概念<sup>(1-27,28)</sup>を導入し、形態の複雑さや構造の大きさに関する定量的な表現を試みている。

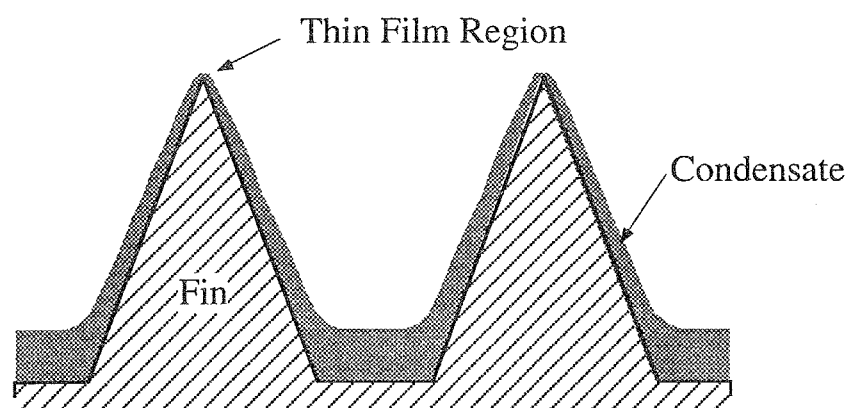
## 1 章の参考文献

- (1) 井本, “表面張力の理解のために”, 高分子刊行会
- (2) 庄司, “表面張力に関連した熱, 流体問題(1)-(7)”, 機械の研究, 26 卷 6 号, (1974) pp. 809-813, 935-939, 1065-1068, 1183-1186, 1303-1306, 1449-1452, 1585-1587
- (3) 黒田登志雄, “結晶は生きている, その成長と形の変化のしくみ”, 1984, サイエンス社
- (4) 澤田, “結晶とパターン形式”, 日本結晶学会誌, 33 卷 (1991), pp.319-325
- (5) 小林, “結晶の形態形成”, 伝熱研究, 32 卷 126 号 (1993), pp.21-29
- (6) 伝熱工学資料, 改訂第 4 版, 機械学会編, pp.199-201
- (7) 柏木, 黒崎, 宍戸, “マランゴニ効果を利用した溶液中への蒸気吸収の促進 (第 1 報, 高級アルコールの添加による吸収促進効果とマランゴニ対流の発生機構)”, 機論 B 編, 51 卷 463 号, pp.1002-1009
- (8) 柏木, 岡島, 浅輪, 山中, “アンモニア蒸気吸収過程における物質拡散 (第 2 報, 界面活性剤の添加によるマランゴニ対流の発生)”, 機論 B 編, 58 卷 556 号, pp.3697-3702
- (9) 李東浩, 柏木孝夫, “界面攪乱を伴う蒸気吸収過程の熱及び物質伝達”, 第 27 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1990), pp.739-741
- (10) P. S. Virk, et al., J. Fluid Mech. 30-2 (1967), p.307
- (11) 稲葉, 春木, “界面活性剤添加低温水溶液の管内流動抵抗及び熱伝達特性”, 第 33 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1996), pp.577-578
- (12) Wang, S. P. and et al., The Symp. of Chem. Eng. of Chinese Univ., pp.731-736, (1987)
- (13) 王世平, 土方邦夫, “半径方向に突起を持つ周方向フィンによる凝縮熱伝達促進”, 機論 (B 編) 56 卷 527 号, 1990, pp.2060-2066
- (14) Mirkovich, V. V., Missen, R. W., “Non-Filmwise Condensation of Binary Vapors of Miscible Liquids”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, April, 1961, pp. 86-87
- (15) Mirkovich, V. V., Missen, R. W., “A Study of the Condensation of Binary Vapors of Miscible Liquids”, The Canadian Journal of the Chemical Engineering, April, 1963, pp. 73-78
- (16) 土方, 森, 姫野, 稲川, 高橋, “2 成分蒸気の凝縮に関する研究”, 機論 (B 編), 52 卷 477 号, 1986, pp.2195-2201

- 
- (17) 土方, 姫野, 中別府, “2成分蒸気の鉛直管内凝縮に関する研究”, 機論 (B編), 55巻518号, 1989, pp. 3183-3189
- (18) E. M. Sparrow, R. J. Goldstein, V. K. Jonsson, “Thermal instability in a horizontal fluid layer: effect of boundary conditions and non-linear temperature profile”, J. Fluid Mechanics, Vol.18 (1964) pp. 513-528
- (19) 河田, 服部, “氷の潜熱を利用した地域冷房の将来”, 日本雪氷学会誌 “雪氷”, 56巻2号 (1994) pp. 169-179
- (20) 福迫・山田, “リキッドアイスの生成とその利用について”, Netsu Bussei 8 (1994) pp. 263-268
- (21) Rubinsky, B., Ikeda, M., Cryobiology 22, 55-62(1985)
- (22) 石黒, Rubinsky, B., “生体細胞を含む水溶液の方向性凝固過程における氷結晶と細胞の微視的挙動”, 機論B編, 60巻572号(1994)
- (23) Kobayashi, R., " Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth ", Physica D, 63, (1993) pp.410
- (24) A.A.Wheeler, B.T.Murray and R.J.Schaefer, " Computation of dendrites using a phase field model ", Physica D, 66, (1993) pp.243
- (25) G.B.McFadden, A.A.Wheeler, R.J.Braun and S.R.Coriell, " Phase-field models for anisotropic interfaces ", Physical Review E, 48, 3, (1993) pp.2016
- (26) B.T.Murray, A.A.Wheeler, M.E.Glicksman, " Simulations of experimentally observed dendritic growth behavior using a phase-field model ", Journal of Crystal Growth, 154, (1995) pp.386
- (27) 高安, “フラクタル”, 朝倉書店 (1986)
- (28) 高安, “フラクタル科学”, 朝倉書店 (1987)

## 第 2 章

### 突起付フィン面による凝縮伝熱促進機構



Enhancement of Condensation by Fin.

Condensate flows from top to bottom of the fin by surface tension effect. Difference of curvature of the condensate film between the top and the bottom of the fin generates pressure gradient in the film.

## 2.1 まえがき

凝縮熱伝達は、発電システム、冷凍・空調システム、化学プラント等で利用される媒体の相変化を利用したランキンサイクルにおいて重要な現象であり、システム効率の向上、ダウンサイジングの要求から、これまで各種の促進法が試みられてきた。

凝縮を最初に理論的に取り扱った Nusselt の膜状凝縮理論<sup>(2-1)</sup>からも分かるように、熱伝導性の高い凝縮面上への純蒸気の凝縮では、気相中に伝熱抵抗は無く、凝縮液膜が唯一の伝熱抵抗であり、伝熱面積を大きくとる、凝縮液膜の厚さを薄くする、または攪拌により液膜内の熱伝達を促進することが各凝縮促進法に共通の課題と考えられてきた。従来行われてきた代表的な凝縮促進法としては、①凝縮面にフィンを付ける方法、②管内や流路内にねじれテープ、ミキサーを挿入し、蒸气流や凝縮液を攪拌する方法、③細線を凝縮面に取り付け、凝縮液を細線部に引き寄せ、残りの部分の液膜を薄く保つ方法、④凝縮面と対向し電極を配置し電場を印加し、EHD (Electric Hydro Dynamics) 効果により凝縮液を凝縮面からはぎ取る方法、⑤凝縮液を付着させず液膜を薄く保つために撥水性テープを水平凝縮管下部に取り付ける方法、⑥高熱伝達率を示す滴状凝縮を起こさせるため凝縮面に貴金属メッキあるいは撥水性高分子化合物をコーティングする方法等が挙げられる。しかし、各促進方法には次のような欠点があり、広く実用されているのは①のフィン付き面の利用である。他の方法の欠点としては、例えば②の管内凝縮は一般に管外凝縮より熱伝達率が低くまた流動抵抗が増加する、③の細線を凝縮面から適当な間隔に保って配置するには技術を要する、④の電場を印加する方法は従来の凝縮器に適用できない場合がある、⑤の滴状凝縮は凝縮面の汚染や寿命の問題がある、などである。

特に、実際のシステムには平均液膜厚さが薄く保てる、保守の容易さ、コストが押さえられるといった理由から、水平管外凝縮が採用される場合が多く、水平フィン付き管の研究は Gregorig<sup>(2-2)</sup>が表面張力によるフィンの凝縮促進モデルを報告して以来盛んで、特に廃熱や少温度差の熱源を用いたエネルギー関連システムに向けて高性能凝縮管の開発が精力的になされ、ローフィン管<sup>(2-3)</sup>やサーモエクセル管<sup>(2-4)</sup>など水平シェルアンドチューブ形の凝縮管の開発が行われたきた。また、同時にそのような伝熱管による凝縮促進機構の解明とフィン形状の最適化も試みられてきている<sup>(2-5,6,7)</sup>。

水平管にフィンを付けた場合，その凝縮促進機構はフィンによる表面積の増加効果，フィンの凸部における表面張力効果による液膜の薄膜化，効率的な凝縮液の排除にあると言われ，その実現に向けた研究がされてきた訳だが，一つの究極的なフィン付き管として王ら<sup>(2-8,9,10)</sup>は，周方向フィン付水平管のフィンの両面に半径方向の微小な突起を付けたもの（図 2-1）を提案し，R(idge)管と名付けている．王らは，R 管では表面張力によりフィン先端部とフィン面上に付けた微小な突起の頂部との両方で液膜厚さが薄くなるため，従来の高性能フィン付管に比べ，より高性能な凝縮伝熱特性を示し，さらに，フィン面上の微小な突起がフィン溝を流下する凝縮液の運動を乱すために，凝縮液の対流による伝熱促進効果も無視できないと報告している．さらに王・土方<sup>(2-11)</sup>は R 管の周方向の管壁内温度分布を測定することにより，熱流束，熱伝達率の周方向の局所分布を求め，従来提案されている高性能凝縮管と比較することで，R 管の性能を実験的に明らかにした．R 管は，元来作動流体が持っている表面張力効果および重力による液膜の流下に伴う攪拌を利用した受動的凝縮促進方法を利用しており，運転コストや継続して利用可能である点が優れていると考えられる．

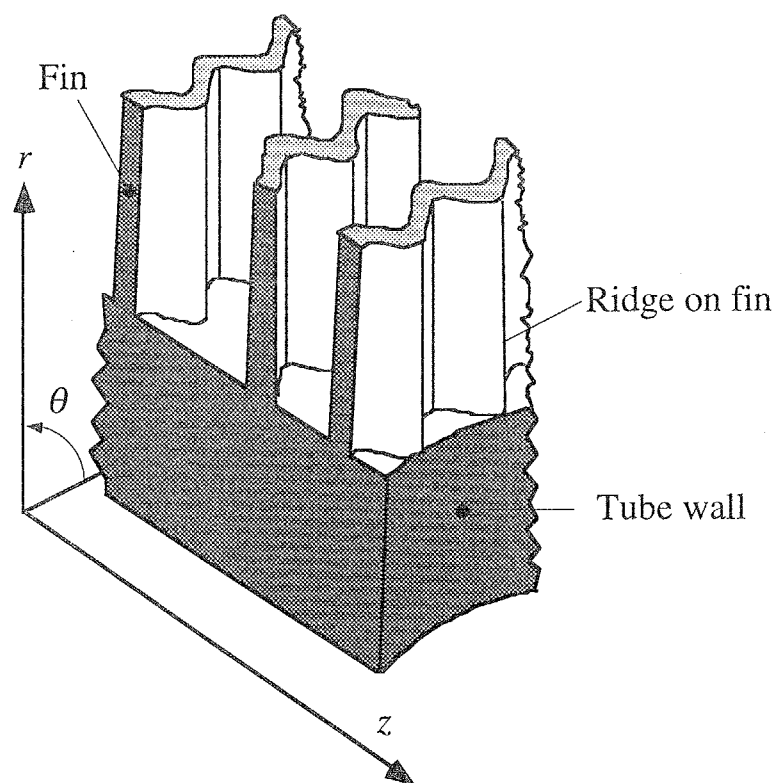


Fig. 2-1 Schematic Diagram of the R-Tube having integral fin with ridge.

しかし，このような複雑な形状をした凝縮管の性能を理論的に説明することは，これまで行われておらず，本章では，表面張力を利用した伝熱促進の例として，このR管上での凝縮をモデル化しその妥当性の検証，R管の高熱伝達性のメカニズム，利用の可能性を明らかにする．

以後 2-2 節では，R管の形状，運転条件を示し，R管を 3 つの部分に分けたモデル化を行う．モデル化に際しては，極力，基礎方程式と適切な境界条件から出発し解析を試みるが，R管の形状が複雑なため，凝縮液膜の流下する領域に対しては対流熱伝達を示す  $St$  数と突起による液膜流への抵抗を示す抵抗係数  $C_f$  を，実験結果と対応するように与えている．2-3 節ではモデルに従い数値計算を行った結果と実験結果を比較し，実験からは明らかにできない凝縮メカニズムの解明を行っている．また，媒体が変化したときの影響，管の肉厚の影響についてもシミュレーションにより言及している．

## 記 号

|             |                                     |
|-------------|-------------------------------------|
| $A$ :       | 溝内凝縮液の流路断面積( $m^2$ )                |
| $a$ :       | 凝縮液の温度伝導率( $m^2/s$ )                |
| $C_f$ :     | 溝内を流れる凝縮液の摩擦係数                      |
| $C_p$ :     | 定圧比熱( $J/kg \cdot K$ )              |
| $D$ :       | 管直径( $m$ )                          |
| $g$ :       | 重力加速度( $m/s^2$ )                    |
| $h$ :       | 高さ( $m$ )または熱伝達率( $W/m^2 \cdot K$ ) |
| $L$ :       | 溝内凝縮液の濡れ縁長さ( $m$ )                  |
| $m$ :       | 質量流束( $kg/m^2s$ )                   |
| $NP$ :      | 管半周分の突起数                            |
| $P$ :       | ピッチ( $m$ )                          |
| $p$ :       | 圧力( $Pa$ )                          |
| $Q$ :       | 単位幅当りの流量( $kg/ms$ )                 |
| $q$ :       | 熱流束( $W/m^2$ )                      |
| $r$ :       | 曲率半径( $m$ )                         |
| $S$ :       | 溝幅( $m$ )                           |
| $T$ :       | 温度( $^{\circ}C$ )                   |
| $u$ :       | 速度( $m/s$ )                         |
| $W$ :       | 幅( $m$ )                            |
| $\beta$ :   | 凝縮液保持角                              |
| $\sigma$ :  | 表面張力( $N/m$ )                       |
| $\delta$ :  | 凝縮液厚さ( $m$ )                        |
| $\lambda$ : | 熱伝導率( $kW/m \cdot K$ )              |
| $\psi$ :    | 突起先端の半角                             |
| $\phi$ :    | フィン先端の半角                            |
| $\theta$ :  | 管頂上からの角度                            |
| $\tau$ :    | 剪断応力( $kg/m \cdot s^2$ )            |

### 添字

|         |          |
|---------|----------|
| $loc$ : | 局所値      |
| $i$ :   | 管内       |
| $S$ :   | 飽和状態     |
| $w$ :   | フィン根元    |
| 1,2,3:  | 領域 1,2,3 |

## 2.2 解析モデル

### 2.2.1 R管形状

R管の概形は前節の図 2-1 に示したが、各部の寸法を記入した図を図 2-2~4 に示す。管軸を  $z$  座標とする  $r, \theta, z$  の円筒座標を取り、図 2-2 には  $r=\text{const}$  の  $\theta$ - $z$  曲面で、図 2-3 には  $\theta=\text{const}$  の  $r$ - $z$  面で、図 2-4 には  $z=\text{const}$  の  $r$ - $\theta$  面でフィンを切った場合の図を示す。R管は銅製であり、実際のR管はインテグラルフィンの両面に機械加工により突起を立たせたもので図は実際のを忠実に再現していないが、フィンの先端角や曲率半径、フィン高さ、ピッチ等はほぼ正確に計測、記入されている。また、各図には凝縮が起こったときの液膜の概形が破線で示されており、後述するように、フィン面は解析に際し分割する3つの領域も記入してある。

R管の高凝縮性能を解明するため、これらの図を元にモデル化を行うが、まず、水平に設置されたR管は3つの領域に分割される。領域1はフィン表面の突起部分であり突起の先端から突起と突起の間の溝部へ凝縮液が表面張力で駆動される。領域2はこの凝縮液が突起の間の溝部をフィンの根元へ流下する領域である。そして、領域2を通して集まった凝縮液はフィンとフィンの間を管頂部から管底部へ重力により流下し、この領域を領域3とする。

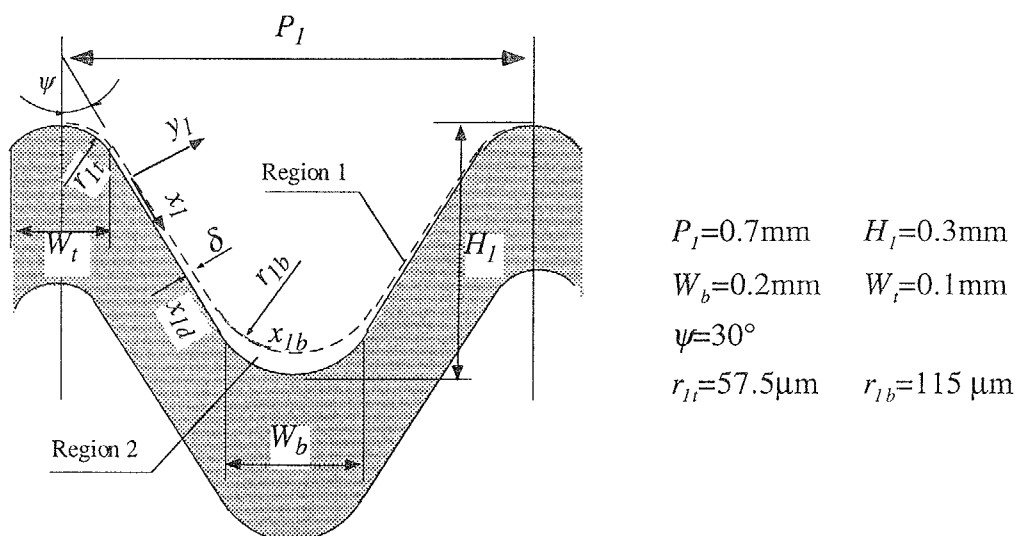
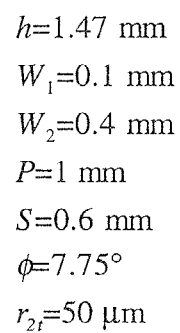


図 2-2 突起付きフィンの断面図 ( $\theta$ - $z$  面)



The diagram shows a circular cross-section of a tube. A central region is labeled "Retained Region" and is shaded with a stippled pattern. This region is defined by a radial angle  $\beta$  and a radial thickness  $\theta_r$ . Surrounding the retained region is a "Transition Region", also shaded with a stippled pattern. The outermost area is labeled "Region 3". A dashed line indicates the boundary between the transition region and Region 3. A coordinate system is shown with a vertical axis labeled  $y_3$  and a horizontal axis labeled  $x_3$ . A curved arrow indicates a radial angle  $\theta_r$  from the vertical axis to the boundary of the retained region. A dashed line also indicates a radial angle  $\beta$  from the vertical axis to the boundary of the transition region. The text "No Heat Transfer" is written near the bottom left of the diagram.

Inner diameter = 13.1 mm  
Outer diameter = 20.78 mm  
(except for Fin height)

### 2.2.2 解析モデルおよび計算方法

各領域での凝縮特性を求めるには連続の式，運動方程式，エネルギー保存式を立てて適切な境界条件の元で解く訳だが，解析を可能とするため，次の仮定を導入する．

1. 凝縮は定常に起こるとし定常状態を仮定する．
2. 凝縮液膜は薄く液膜中では流速が遅いため，慣性項は省略する．また，液膜が薄いことから凝縮面に沿って取られた座標系においても直行座標系として扱う．
3. 気液界面の剪断力は十分小さく無視し得る．
4. 気相側に熱抵抗はなく気液界面温度は作動媒体の飽和温度である．
5. フィン及び突起の高さは小さいため，フィンの温度はフィンの根本の温度と等しく（フィン効率=1），管の温度は周方向角度  $\theta$  のみの関数とする．

以下，これらの仮定をもとに，領域 1 から 3 までの凝縮モデルを示す．

領域 1 はフィン表面の突起部分である．この領域では凝縮液は，突起先端と突起の溝部の曲率の差による表面張力により先端から溝部へ駆動される．液膜が薄いため，重力による影響は表面張力による影響より十分小さく，突起高さを用いたボンド数  $Bo$  は約 0.07 であり，重力はここでは無視し得る．この領域では，流れは層流で凝縮量は液膜を通しての熱伝導による伝熱量と対応する．突起先端から突起間の溝部へ座標  $x_1$  を突起表面から突起面に垂直に座標  $y_1$  をとる．このとき液膜内の運動方程式は

$$\mu \frac{\partial^2 u_1}{\partial y_1^2} - \frac{\partial p_1}{\partial x_1} = 0 \quad (2-1)$$

となり，境界条件として壁面上で流速 0，気液界面で剪断力 0 が用いられる．

$$y_1 = 0 : u_1 = 0 \quad (2-2)$$

$$y_1 = \delta_1 : \frac{\partial u_1}{\partial y_1} = 0 \quad (2-3)$$

これを解くと

$$u_1 = \frac{1}{\mu} \left( -\frac{\partial p_1}{\partial x_1} \right) \left( \delta_1 y_1 - \frac{y_1^2}{2} \right) \quad (2-4)$$

また，液膜厚さが薄く  $y_1$  方向には圧力差はなく，突起の高さが小さいため  $x_1$  方向の圧力勾配を一定と考えると，圧力勾配は突起の先端と根元の曲率半径による圧力差から，次のように書ける．

$$-\frac{\partial p_1}{\partial x_1} = \frac{\sigma}{x_{1b}} \left( \frac{1}{r_{1t}} - \frac{1}{r_{1b}} \right) \quad (2-5)$$

ここで、突起先端の根元の曲率半径および突起の表面に沿った先端から根元までの距離  $x_{1b}$  は、突起の幾何学的形状から、次のようになる。

$$r_{1t} = \left( \frac{W_t}{2 \cos \psi} \right) \quad (2-6)$$

$$r_{1b} = \left( \frac{W_b}{2 \cos \psi} \right) \quad (2-7)$$

$$x_{1b} = (r_{1t} + r_{1b}) \psi + \left\{ H_1 - \frac{(r_{1t} + r_{1b})}{1 - \sin \psi} \right\} / \cos \psi \quad (2-8)$$

さらに、液膜内を流れる凝縮液量 ( $Q_1 = \int_0^{\delta_1} \rho u_1 dy_1$ ) と、そこでの伝熱量の関係から次式が得られる。

$$\frac{\partial Q_1}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} \int_0^{\delta_1} \rho u_1 dy_1 = \frac{\lambda}{h_{fg} \delta_1} [T_s - T_w(\theta)] \quad (2-9)$$

$u_1$  を上式に代入し、液膜厚さに対し次式を得る。 (2-10)

$$\delta_1 = \left[ \frac{4\mu\lambda x_1}{\rho h_{fg} \left( -\frac{\partial p_1}{\partial x_1} \right)} \{T_s - T_w(\theta)\} + \delta_{10}^4 \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2-11)$$

突起先端における凝縮液膜厚さは、文献中<sup>(2-12)</sup>に与えられる凝縮液膜厚さの支配方程式から導出される。突起の先端では液膜の厚さは有限だが先端の曲率半径より非常に小さく、重力は表面張力の影響に比べ無視でき、液膜厚さを突起面に沿う距離  $\xi$  の偶関数と仮定し、放物座標を用いて連続の式、運動量式、エネルギー式を立て、薄液膜の厚さに対する方程式を得る。これより、 $\xi=0$  で  $\partial\delta/\partial\xi=0$  の条件を与え、下流において液膜厚さは急激に変化しないため4階微分の項は十分小さいとし、無視することで  $\delta_{10}$  を与える式が求められる。

$$\delta_{10} = \left[ \frac{4\mu\lambda(T_s - T_w)}{\sigma\rho h_{fg}} r_{1t}^3 \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2-12)$$

以上で、突起先端から根元までの凝縮液膜の厚さが判明し、領域1から領域2

へ流入する凝縮液流量が次のように得られる。

$$Q_{1x_{1d}} = \int_0^{x_{1d}} \frac{\lambda}{\delta_1 h_{fg}} \{T_s - T_w(\theta)\} dx$$

$$= \frac{1}{3\nu} \left( -\frac{\partial p_1}{\partial x_1} \right) \left[ \left\{ \frac{4\mu\lambda(T_s - T_w(\theta))}{\rho h_{fg}(\partial p_1/\partial x_1)} x_{1d} + \delta_{10}^4 \right\}^{3/4} - \delta_{10}^3 \right] \quad (2-13)$$

ここで、領域 1 と領域 2 の境界の  $x_1$  座標は、次式で与えられる。

$$x_{1d} = r_{1t} \psi + \frac{h_1 - (r_{1t} + r_{1b})(1 - \sin \psi)}{\cos \psi} \quad (2-14)$$

領域 2 は、凝縮液が突起の間の溝部を排出される領域である。フィン高さを  
用いたボンド数 Bo は 1.6 程度であり、凝縮液は溝に沿ってフィンの頂上から根  
元まで表面張力と重力の影響を受けながら流れる。ここでも流れは層流で、慣  
性項は無視し得る。

運動方程式

$$\mu \frac{\partial^2 u_2}{\partial y_2^2} - \frac{\partial p_2}{\partial x_2} + \rho g \cos \theta = 0 \quad (2-15)$$

領域 1 と同様の境界条件を用いて  $u_2$  を求めると、

$$\partial y_2 = 0 : u_2 = 0 \quad (2-16)$$

$$\partial y_2 = \delta_2 : \frac{\partial u_2}{\partial y_2} = 0 \quad (2-17)$$

$$u_2 = \frac{1}{\mu} \left( -\frac{\partial p_2}{\partial x_2} + \rho g \cos \theta \right) \left( \delta_2 y_2 - \frac{y_2^2}{2} \right) \quad (2-18)$$

液膜内の圧力勾配は一定とし、表面張力効果により、

$$-\frac{\partial p_2}{\partial x_2} = \frac{\sigma}{x_{2b}} \left( \frac{1}{r_{2t}} - \frac{1}{r_{2b}} \right) \quad (2-19)$$

ここで、フィンの先端とフィン根元の液膜表面の曲率半径、フィン先端からフ  
ィン根元までの長さは、フィン形状から

$$r_{2t} = \left( \frac{W_1}{2 \cos \phi} \right) \quad (2-20)$$

$$r_{2b} = \left( \frac{S}{2 \cos \phi} + \frac{(P - W_1 - S) \delta_3}{2H \cos \phi} \right) \quad (2-21)$$

$$x_{2b} = \frac{H - \delta_3}{\cos \phi} + r_{2b} \left( \frac{\pi}{2} - \phi \right) \quad (2-22)$$

凝縮液流量と伝熱量の関係から

$$\frac{\partial Q_{2t}}{\partial x_2} = \frac{\lambda}{\delta_2 h_{fg}} [T_s - T_w(\theta)] + \frac{2}{W_b} (Q_1)_{x_{1d}} \quad (2-23)$$

ここで、 $Q_{2t} = \int_0^{\delta_2} \rho u_2 dy_2$ であり、上式右辺第2項は、領域1から領域2へ流れ込んてくる凝縮液量を表し、係数2は、左右の両側面から流入することを示している。液膜厚さを求めるためには上式を積分する必要があるが、上式右辺の第1項と第2項の大きさを比べると、第2項が第1項より十分に大きいため右辺第1項を省略し近似的に液膜厚さを求める。

$$\delta_2 = \left[ \frac{6\mu(Q_1)_{x_{1d}} x_2}{\rho W_b \left( -\frac{\partial p_2}{\partial x_2} + \rho g \cos \theta \right)} \right]^{1/3} \quad (2-24)$$

領域2での伝熱量はこの液膜厚さを使うことで計算される。領域2での凝縮液量は、

$$\begin{aligned} Q_2 &= \int_0^{x_2} \frac{\lambda}{h_{fg} \delta_2} \{T_s - T_w(\theta)\} dx_2 \\ &= \frac{3\lambda}{2h_{fg}} \{T_s - T_w(\theta)\} \left( \frac{\rho W_b \left( -\frac{\partial p_2}{\partial x_2} + \rho g \cos \theta \right)}{6\mu(Q_1)_{x_{1d}}} \right)^{1/3} x_2^{2/3} \end{aligned} \quad (2-25)$$

領域2を流れる凝縮液は、領域1と領域2の凝縮量の総和であり

$$Q_{2t} = (Q_2)_{x_{2d}} + (Q_1)_{x_{1d}} \frac{2x_{2d}}{W_b} \quad (2-26)$$

である。また、領域3と領域2の境界の座標は、フィン形状と凝縮液膜厚さから得られる。

$$x_{2d} = \frac{H - \delta_3}{\cos \phi} \quad (2-27)$$

領域3では、フィンの溝部を凝縮液が流下する。凝縮液は重力の影響を受けて周方向に流れ、フィンの突起により流れは乱される。Re 数がある値を超えると凝縮液の流れは層流から乱流へと遷移する。また、この領域の下部には凝縮液が保持される領域があり、凝縮液の流下する領域、遷移領域、保持領域の3領域へ分割されて取り扱われる。

管上部から凝縮液が流下する領域では、フィンの溝内の流れの液膜厚さは、質量、運動量、エネルギーの式を解くことで原理的には得られるが、溝表面の相対的な粗さは非常に大きく（突起の高さはフィン溝の幅の約半分である）、流れは複雑でこれは困難である。このため、以下のような簡単化を行う。

まず、運動量の釣り合いとして、壁面での剪断力が重力の周方向成分と釣り合うとして、

$$L_w \tau = \rho g A \sin \theta \quad (2-28)$$

ここで、濡れ縁の剪断力  $\tau$ 、濡れ縁長さ  $L_w$ 、流路断面積  $A$  は

$$\tau = \frac{C_f \rho u_{3m}^2}{2} \quad (2-29)$$

$$L_w = S + \frac{2\delta_3}{\cos \phi} \quad (2-30)$$

$$A = (S + \delta_3 \tan \phi) \delta_3 \quad (2-31)$$

と与えられる。

エネルギーバランスより、領域3を流れるフィンの1ピッチ当たりの凝縮液量は、領域2から流れ込む流量と熱伝達率  $h$  により与えられる伝熱量から、

$$\frac{\partial Q_{3t}}{\partial x_{3t}} = \frac{h}{h_{fg}} \{T_s - T_w(\theta)\} \frac{L_s}{P} + \frac{2W_b}{P \cdot P_1} (Q_{2t})_{x_{2d}} \quad (2-32)$$

となる。管頂上部の流量は対称条件から  $(Q_{3t})_{x_3=0} = 0$  である。  $P$ 、 $P_1$  はフィンと突起のピッチで  $L_s$  は凝縮液と蒸気の界面長さであり

$$L_s = r_{2b}(\pi - 2\phi) \quad (2-33)$$

熱伝達率  $h$  は  $St$  数から与えられ

$$h = St \rho C_p u_{3m} \quad (2-34)$$

となる。領域3では突起による大きな圧力損失のため、摩擦係数は一定で、

$Re = \frac{4Q_{3t}P}{\mu L}$  数とは独立であると仮定する．熱伝達率に対しては，次の3つの場

合に分けて考える． $Re < 40$  の場合，液膜内で熱伝導が支配的となるため

$$h = \frac{\lambda}{\delta_3} \quad (St = St_s = \frac{\lambda}{\delta_3 \rho C_p u_{3m}}) \quad (2-35)$$

$Re$  数が 100 を越える場合，凝縮液膜は乱流で  $St$  数は一定( $St_T$ )とし， $40 < Re < 100$  の場合は遷移域として両極限値の線形補間値とする．

$$St = St_s + (St_T - St_s) \frac{Re - 40}{100 - 40} \quad (2-36)$$

この領域の諸量を求めるためには(2-28)~(2-31)式，平均速度と流量の関係から求められる

$$Q_{3t} = \frac{u_{3m} \rho A}{P} = \sqrt{\frac{g A \sin \theta}{2 C_f L_w}} \frac{\rho A}{P} \quad (2-37)$$

と，(2-32)式から求められる流量が一致する液膜厚さ  $\delta_3$  を決め，順次求めていくことになる．

さて，管の下部の凝縮液が保持される領域では，重力と表面張力が釣り合っており，管下部から測った凝縮液保持角  $\beta$  は，凝縮液表面の最小半径( $=S/2$ )を用い

$$\beta = \cos^{-1} \left( 1 - \frac{4\sigma}{\rho g D S} \right) \quad (2-38)$$

と与えられる（導出は文献<sup>(2-13)</sup>による）． $D$  は管直径であり，液の流動抵抗等を考えると  $\beta$  は凝縮量にも依存する可能性があるが，ここではその影響は考慮しない．

液が保持される領域と保持されない領域の間には遷移領域があるが，ここでは両領域の中間の液膜厚さ  $\delta_3$  を取るとし，熱伝達率が計算される．また，伝熱管の最下部の幅  $8^\circ$  の領域では，凝縮液が連続的に流れ落ちるため，凝縮熱伝達率は零と仮定され，この幅は管から落ちる液の幅を実験的に求められたものである．遷移域と最下部液流出領域の間の液保持領域では，詳細な流れの様子が不明なため，熱伝達率は直線的に減少すると仮定した．

角に丸みのある周方向フィンでは液の保持される領域でもある程度の凝縮が生じていることを報告する文献<sup>(2-14)</sup>もあるが，フィン形状が異なっており，本研究の近似法ではそのような効果を考慮できないため，この領域では領域1および領域2での凝縮は考慮せず，全凝縮量に対応する熱伝達率を仮定するのでも

ある。

局所熱流束および質量流束は、それぞれ、3つの流束  $q_1, q_2, q_3$  と  $m_1, m_2, m_3$  で構成される。

$m_1, q_1$  は領域 1 の凝縮から

$$m_1 = 4(Q_1)_{x_{1d}} \frac{x_{2d}}{P \cdot P_1}, \quad q_1 = m_1 h_{fg} \quad (2-39)$$

$m_2, q_2$  は領域 2 の凝縮から

$$m_2 = 4(Q_2)_{x_{2d}} \frac{W_b}{P \cdot P_1}, \quad q_2 = m_2 h_{fg} \quad (2-40)$$

$m_3, q_3$  は領域 3 の凝縮から

$$m_3 = \frac{h\{T_s - T_w(\theta)\}L_s}{P \cdot h_{fg}}, \quad q_3 = m_3 h_{fg} \quad (2-41)$$

周方向の局所熱流束と局所熱伝達率は、各領域を合算することで定義される。

$$q_{loc} = q_1 + q_2 + q_3 \quad (2-42)$$

$$h_{loc} = \frac{q_{loc}}{T_s - T_w(\theta)} \quad (2-43)$$

フィンの根元の壁温  $T_w(\theta)$  は、管壁内の熱伝導方程式を解くことで得られる。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} = 0 \quad (2-44)$$

R 管の実験では、管が冷却水により内部から冷却されているので、冷却水温度  $T_c$  と熱伝達率が境界条件として与えられる。

$$r = r_i : \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{h_i\{T - T_c\}}{\lambda_w} \quad (2-45)$$

$$r = r_w : \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{h_{loc}(T_s - T)}{\lambda_w} \quad (2-46)$$

また、平均熱流束と平均熱伝達率は次のように与えられる。

$$q_m = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi q_{loc} d\theta \quad (2-47)$$

$$h_m = \frac{q_m}{\Delta T_m} \quad (2-48)$$

$$\Delta T_m = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \{T_s - T_w(\theta)\} d\theta \quad (2-49)$$

これらの方程式を数値的に解くために、以下の手順で計算を行った。

まず計算条件として、蒸気温度  $T_s$ 、凝縮管平均温度  $T_w$ 、冷却水温度  $T_c$  が与えられ、凝縮管の壁面分布  $T_w(\theta)$  が適当に仮定される。この温度分布に従い、領域 1, 2, 3 での凝縮量が、凝縮管上部 ( $\theta = 0^\circ$ ) から下部 ( $\theta = 180^\circ$ ) まで計算される。ここで、計算領域 2 では凝縮量  $m_2$  と溝部の凝縮液膜厚さ  $\delta_3$  を同時に求める必要があり、反復計算を  $\delta_3$  の値が前回の値から 1% 以内の誤差となるまで行った。一通り管底部まで局所凝縮量を計算した時点で、管外側にはこれまで計算してきた局所凝縮量から求めた局所熱流束を、管内側には熱伝達率一定を境界条件とし管壁内の温度分布を定常熱伝導方程式を解くことで求める。ここ

で、はじめに仮定した壁温分布と計算された壁温分布を比較し、その差がある値を越えれば計算された管壁の温度分布を新たな出発点とし、上述の過程を繰り返し、温度分布が収束した時点で計算は終了する。

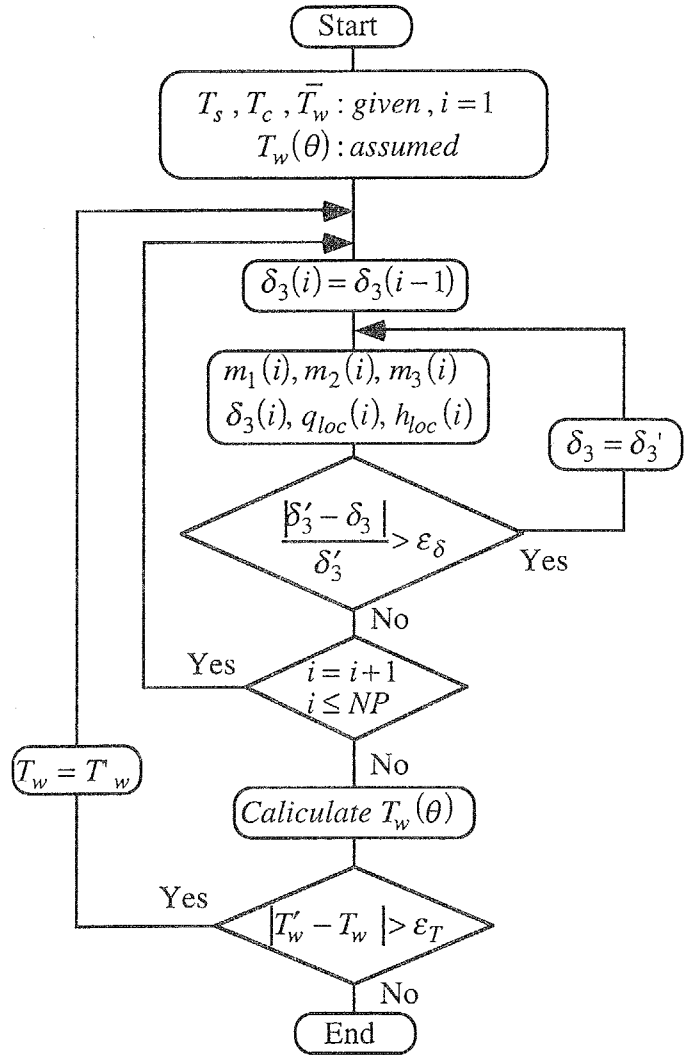


図 2-5 計算フローチャート

### 2.2.3 計算条件

媒体, 主に R113 を使用. 一部に R11 を試みた.

温度差  $\Delta T = 2 \sim 10^\circ\text{C}$

飽和温度  $T_{sat} = 50^\circ\text{C}$

熱物性値は温度による変化を以下のように近似し, 飽和温度  $T_{sat} [^\circ\text{C}]$  で評価した値を用いた. (R113 の物性値)

$$\text{密度} \quad \rho = 1634.9 - 2.543 \cdot T_{sat} \quad , \text{ kg/m}^3$$

$$\text{比熱} \quad c_p = 916.6 + 1.566 \cdot T_{sat} \quad , \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$

$$\text{潜熱} \quad L = 162.62 - 0.3387 \cdot T_{sat} \quad , \text{ kJ/kg}$$

$$\text{粘性係数} \quad \mu = 8.481 \times 10^{-4} - 8.886 \times 10^{-6} \cdot T_{sat} + 3.570 \times 10^{-8} \cdot T_{sat}^2 \quad , \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\text{熱伝導率} \quad \lambda = 7859 \times 10^{-2} - 2.25 \times 10^{-4} \cdot T_{sat} \quad , \text{ W/m} \cdot \text{K}$$

$$\text{表面張力} \quad \sigma = 19.96 - 0.11 \cdot T_{sat} \quad , \text{ mN/m}$$

R 管の幾何学的形状は前節に示した値. 一部に管壁の厚さを薄くした場合を行った.

## 2.3 計算結果および考察

### 2.3.1 $St$ 及び $C_f$ の決定

領域3の熱伝達は、その形状が複雑であるためスタントン数  $St$  と抵抗係数  $C_f$  を用いてモデル化された。そのため、まず、この2つの数の値を王・土方の実験結果と比較しながら決めることを行った。結果を図2-6~2-9に示す。 $St$  数と抵抗係数  $C_f$  は、温度差が大きい場合と小さい場合の2つの実験で求められた温度分布と局所熱流束分布に、数値計算の結果が合うように決められる。

まず、 $C_f$  を固定し  $St$  数を変化させた場合の結果を図2-6,7に示す。温度分布のシミュレーション結果は温度差  $\Delta T_m = 9.3^\circ\text{C}$  の場合に、 $St$  数が大きくなると管上部で壁温高く管底部で壁温が実験より小さくなることが分かる。熱流束分布には  $St$  数の違いによる差がより顕著に現れており、特に凝縮液の流量が増える  $\theta = 90^\circ$  を越えた管底部で違いが大きい。また、管上部の熱流束は計算結果は実験値を下回っているがこの程度の差は複雑な形状をモデル化していることを考えると小さなものだと考えられる。

$St$  数を固定し  $C_f$  を変化させた場合の温度分布(図2-8)もそれほど大きな変化は示さないが、局所熱流束分布は  $C_f$  で大きく変化している(図2-9)。 $C_f$  が大きく流動抵抗が大きいと領域3の凝縮液膜の厚さが増加し、熱流束は増加し、 $C_f$  が小さければ、伝熱量が増加することが分かる。

図2-6~9および同様の比較を他の過冷度による実験結果と比較した結果、全体的に実験結果を再現するためには  $St$  数が0.085程度、 $C_f$  が5~6程度が妥当であることが分かった。ここで、このモデルでは  $St$  数と  $C_f$  を独立に定めているが、対流熱伝達の問題では通常、伝熱の良さと流動抵抗は相関を持っている。このため、この点に対する妥当性の議論が必要であるが、正確な議論には領域3の流れを数値計算により基礎方程式をその形状に合わせて解く必要があり非常に困難である。また、R管の表面の様な複雑な流路を凝縮を伴い流れる場合の伝熱経験式等は見られないため、本研究では伝熱量が実験値と合致するように2つの値を定める。得られた値の大きさについては、突起まわりの加減速による圧力損失が、 $St$  数に比例する粘性摩擦損失よりも非常に大きいため、摩擦係数  $C_f$  には  $St$  数よりもずっと大きな値が用いられると解釈される。

ここで、 $St$  数と  $C_f$  が3つの領域の凝縮量にどのような影響を及ぼすかを見てみる。図2-10,11には  $C_f$  を一定に  $St$  数を変えた場合の違いを、図2-12,13には  $St$

数を一定に  $C_f$  を変えた場合の違いを示す。各領域の凝縮量は式 (2-39~41) に従い計算されたものだが、凝縮液保持領域では領域 1, 2 での凝縮量は求めず全て領域 3 の凝縮量として扱っているため、これらの図中の領域 3 のグラフは液保持領域で大きな値を持っている。図 2-10, 11 中の  $\Delta T_m=9.3^\circ\text{C}$  の場合をみる。 $St$  数が大きい場合、領域 3 の液膜内の伝熱が良く、領域 3 での凝縮量の違いがまず目に付く。そして、液膜内の伝熱が良いと管頂部の温度が低下するため領域 1 の凝縮量が多い。しかし、凝縮量の増加は凝縮液膜の厚みの増加につながるため、 $St$  数が大きい場合には領域 1 の凝縮量は管底部に向かうに連れ凝縮量の低下が顕著になる傾向がある。領域 2 の凝縮量は領域 1 に比べ小さいため  $St$  数の影響はあまり見られず、 $St$  数の増加に伴い僅かに増加する程度である。また、図 2-12, 13 中の  $\Delta T_m=9.3^\circ\text{C}$  の場合をみると、 $C_f$  が小さいと領域 3 の凝縮液膜が薄く、領域 1, 2 の凝縮面積が増加し、凝縮量が増えることが分かる。また、領域 3 での流速が増加すると対流熱伝達が増加するため領域 3 での凝縮量も多い結果となっている。

以下、 $St=0.085$ ,  $C_f=5$  とした場合の解析結果と実験結果を比較する。

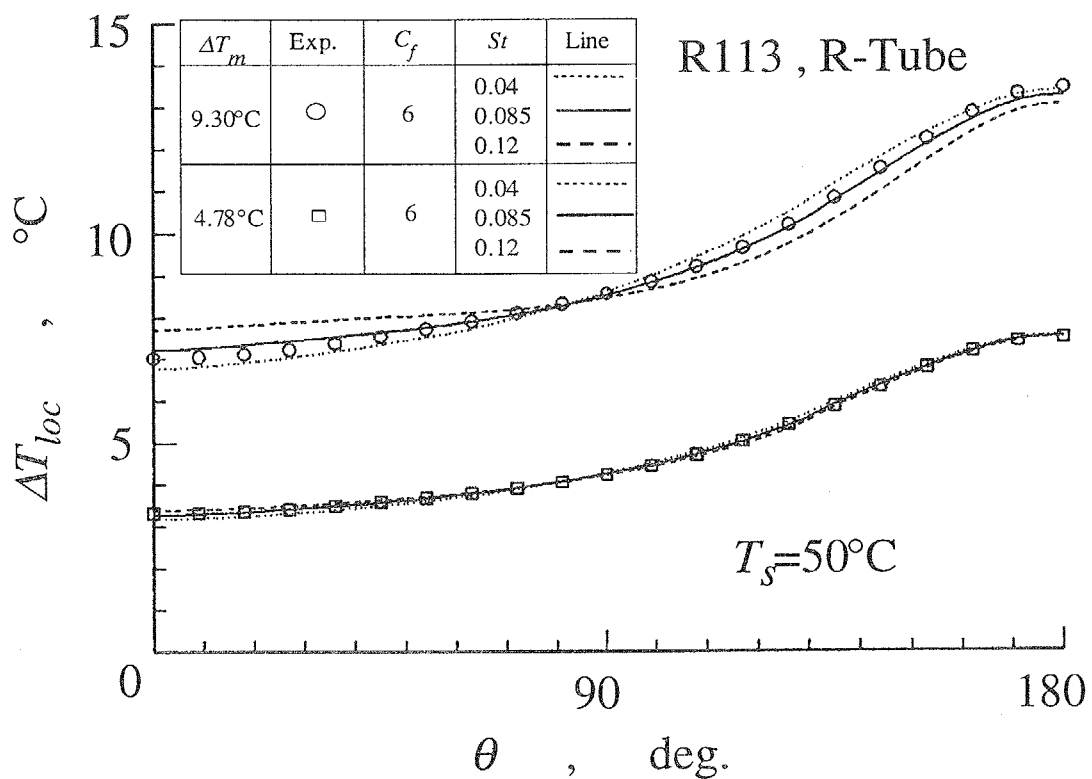


図 2-6  $St$  数による予測温度の変化

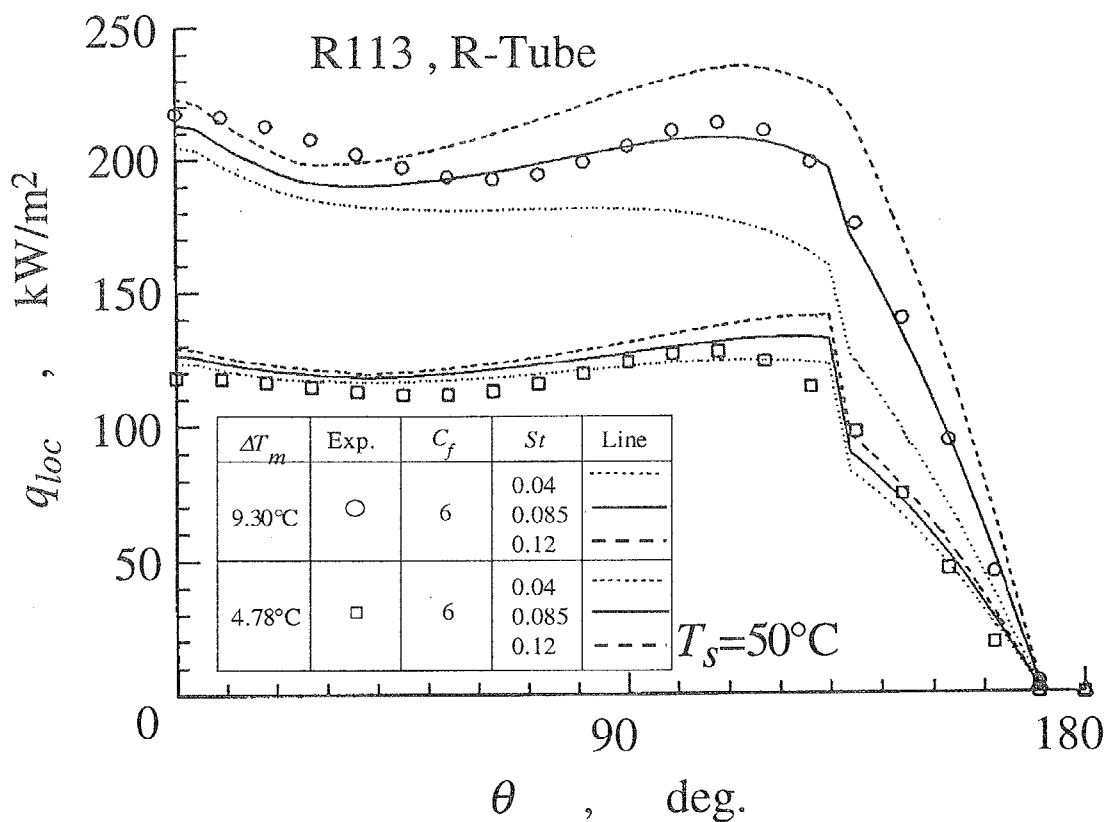


図 2-7  $St$  数による予測熱流束分布の変化

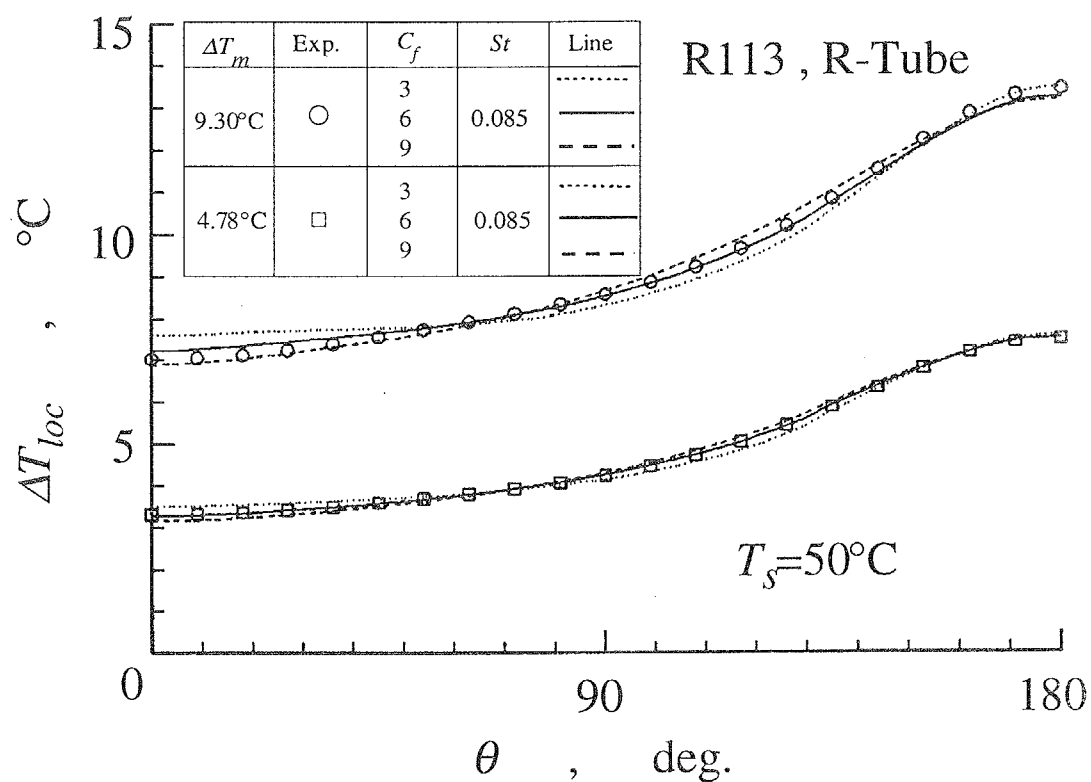


図 2-8 摩擦係数  $C_f$  による予測温度の変化

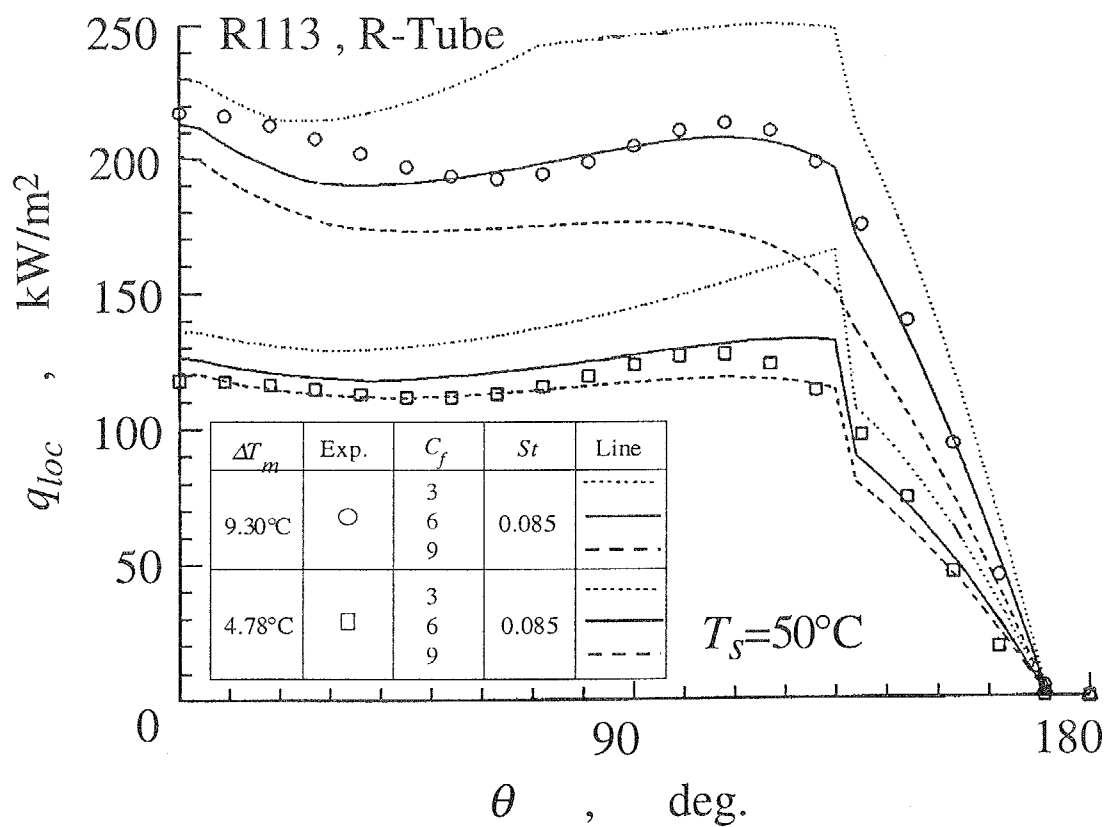


図 2-9 摩擦係数  $C_f$  による予測熱流束分布の変化

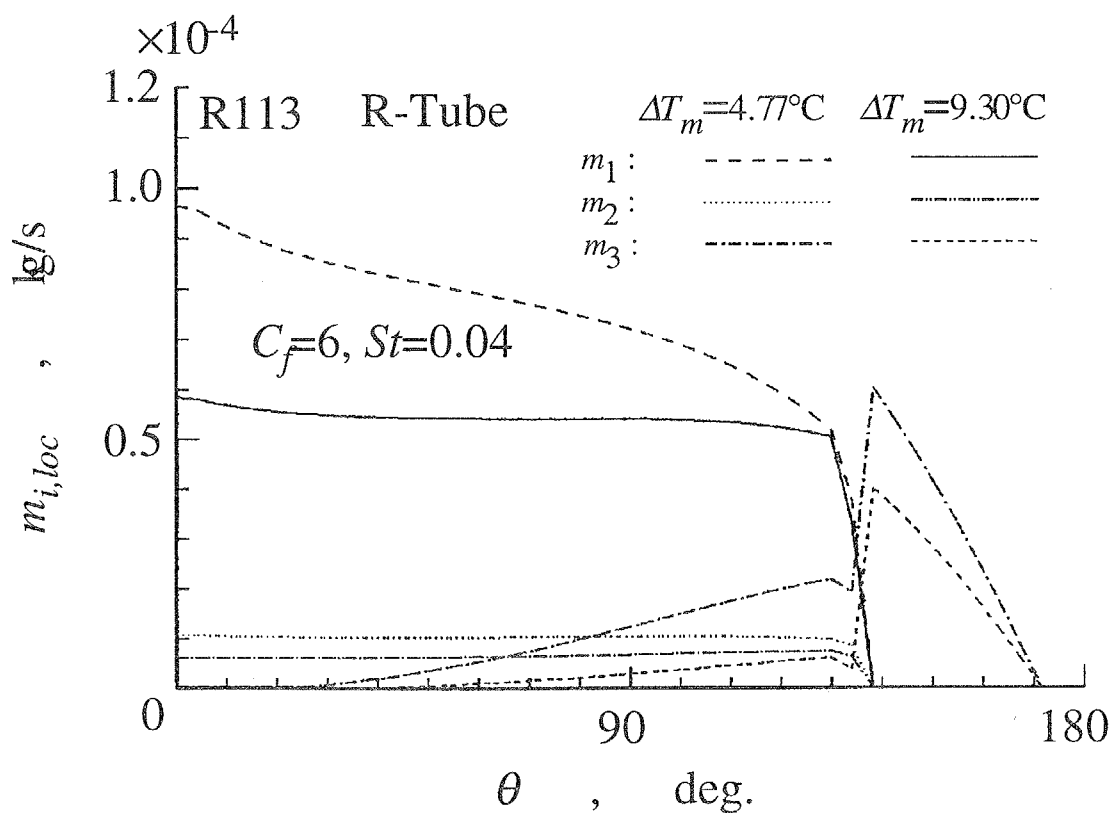


図 2-10 各領域の凝縮量分布 ( $C_f=6, St=0.04$ )

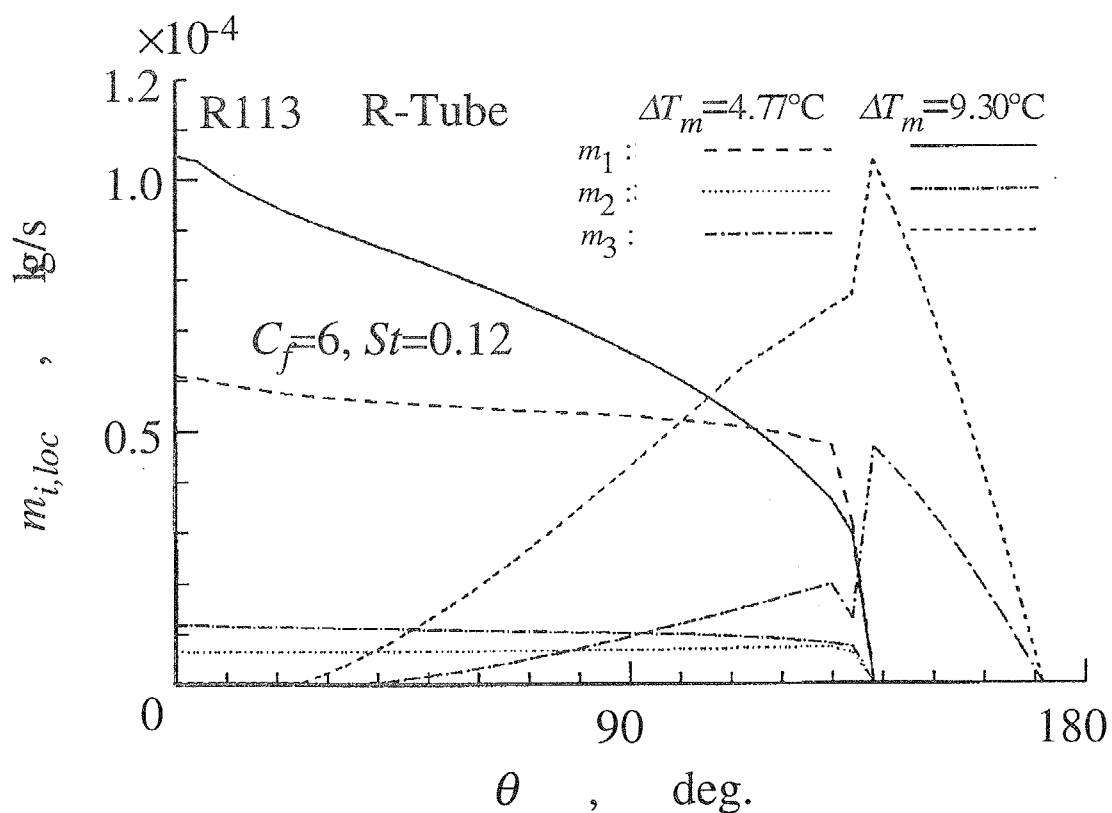


図 2-11 各領域の凝縮量分布 ( $C_f=6, St=0.12$ )

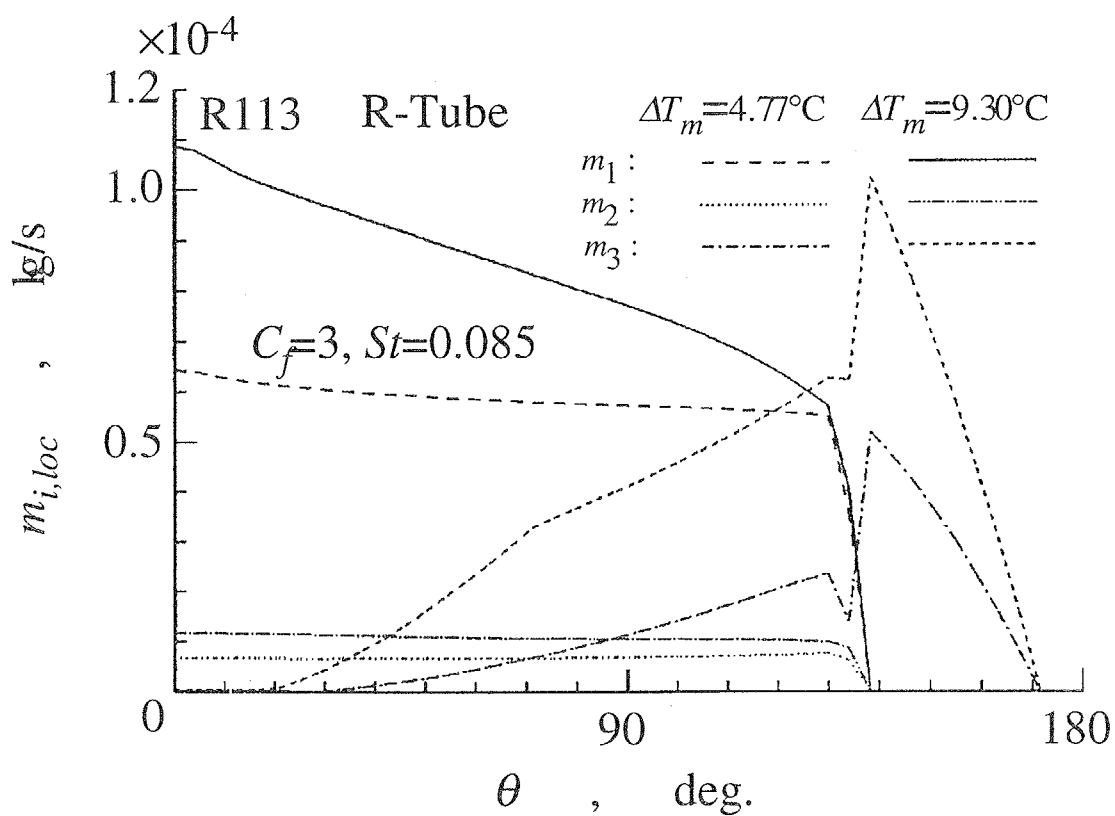


図 2-12 各領域の凝縮量分布 ( $C_f=3, St=0.085$ )

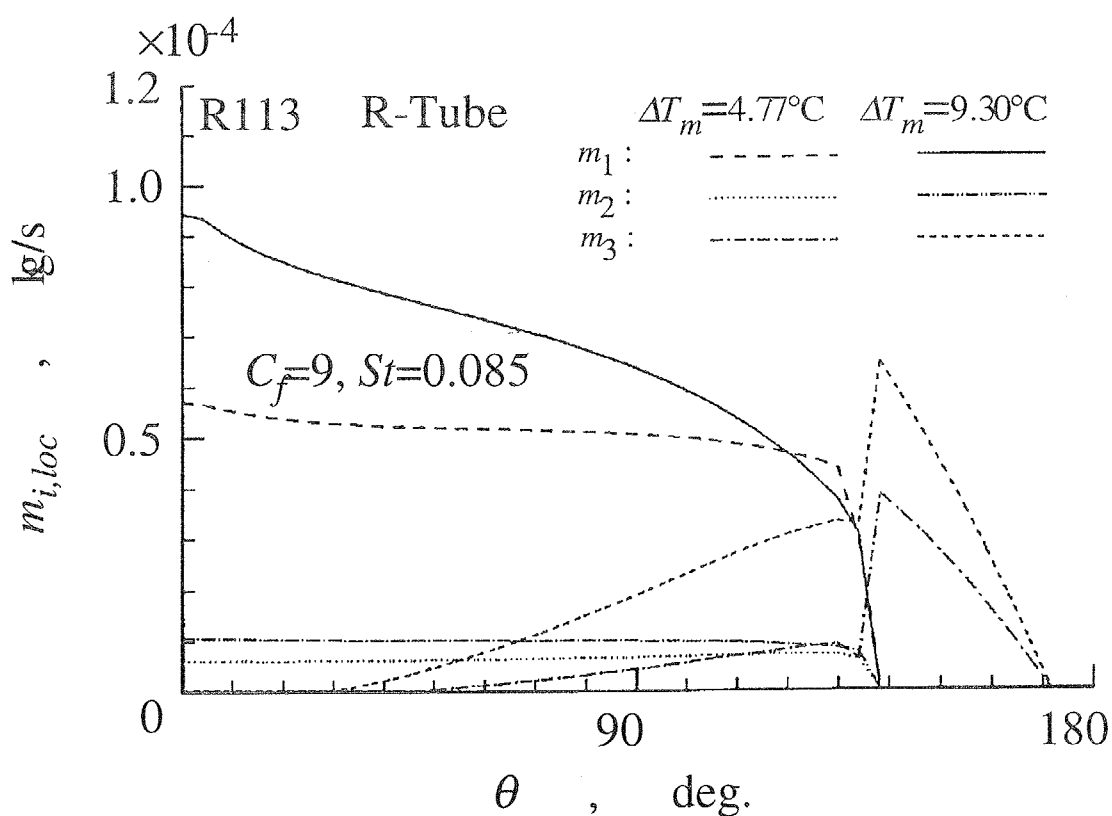


図 2-13 各領域の凝縮量分布 ( $C_f=9, St=0.085$ )

### 2.3.2 R管の凝縮メカニズム

図 2-14, 15, 16 に王・土方によって行われた実験データと本理論解析結果の比較を示す。実験では管壁内の熱伝導を考慮し、周方向の管外壁の局所温度、局所熱流束、局所熱伝達率の分布が求められており、3つの平均温度差( $\Delta T_m$ )に対する比較を示している。

図 2-14 に示される温度分布は3つの条件下で良く一致しているように見える。熱流束(図 2-15)の解析結果には、130°付近に液保持領域の開始による段差が、管頂部付近で実験値との僅かな差が見られる。実験による滑らかな分布は、管壁内の温度分布から局所熱流束を求めたためと考え、理論計算の結果に急激な段差を持っていても問題ではない。管上部の角度の浅い領域での差は、熱伝達率(図 2-16)の結果に、顕著に現れ約 15%の誤差が認められる。図 2-16 には Nusselt の円管上での膜状凝縮理論の結果を同時に示しているが、円管では熱伝達率は絶対値が R 管の約 1/30 であり、分布は頂部から管底部にかけて単調に減少しているのに対し、R 管は 90~130°にかけて極大値を示すところが特徴的である。

図 2-17 には平均熱伝達率  $h_m$  の解析結果と実験データの比較を示している。実験結果には R 管の結果、R 管の凝縮液保持領域を減少させるために管底部に多孔質焼結体を設置した場合の結果、そして、サーモエクセル C 管の結果を示している。R 管が Nusselt の膜状凝縮理論の約 30 倍の熱伝達率を示し、サーモエクセル管の約 1.8 倍の性能であることが分かる。解析結果は、一定の  $St$  数と摩擦係数  $C_f$  により、この性能を広い凝縮量の範囲で予測できており文献(15)中の実験データとの差異は 3%以内であり、文献(14)中の実験データからのずれは 6%以内である。これよりこのモデルが広い凝縮量の範囲で良好な予測結果を与えていることが分かる。

R 管の凝縮性能に対する、このモデルの適用限界を確認するため、より低い熱流束条件下( $\Delta T_m=1.95^\circ\text{C}$ )で、2つの異なる作動流体、R 11 と R 113 に対し、局所熱流束を計算した。結果を、比較のため文献(14)中の実験データと共に、図 2-18 に示す。R 11 に対しても、理論と実験の差は管上部で 10%以下で、角度に対する依存性は十分一致している。凝縮液の保持される角度も十分に予測されている。これより、モデルが、物性値の近い各種のフロン蒸気の R 管への凝縮性能を予測しうる事が分る。また、水蒸気に対しては、局所熱流束分布の

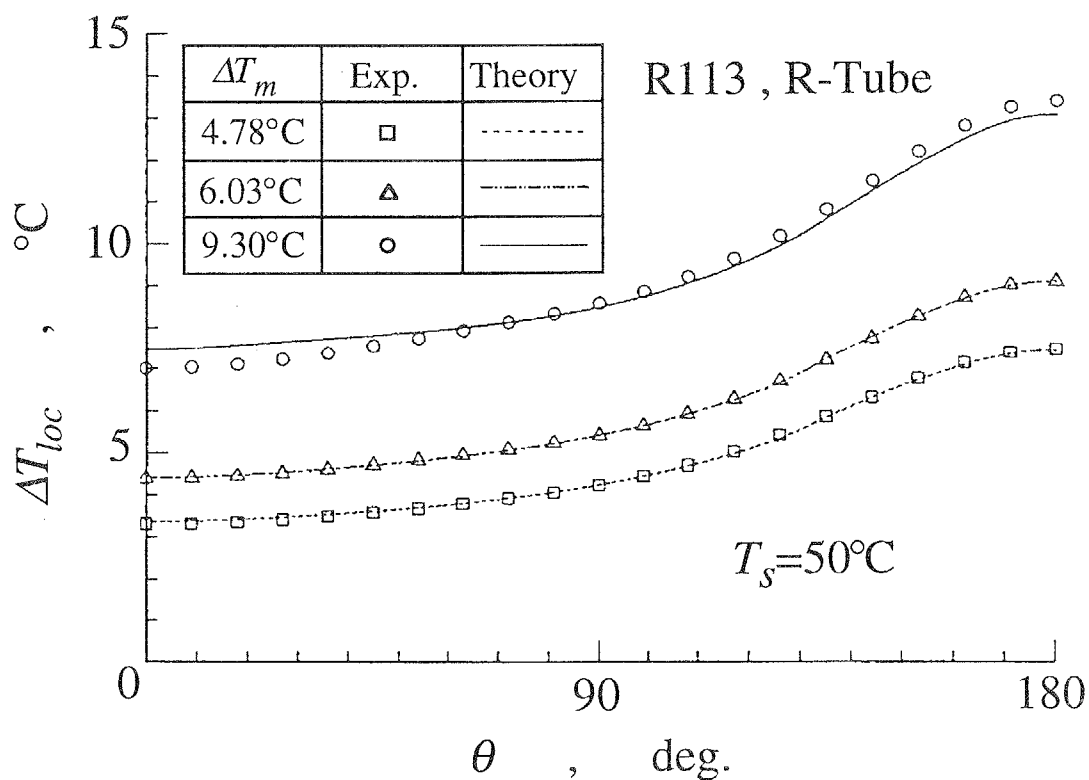


図 2-14 R 管の局所温度分布

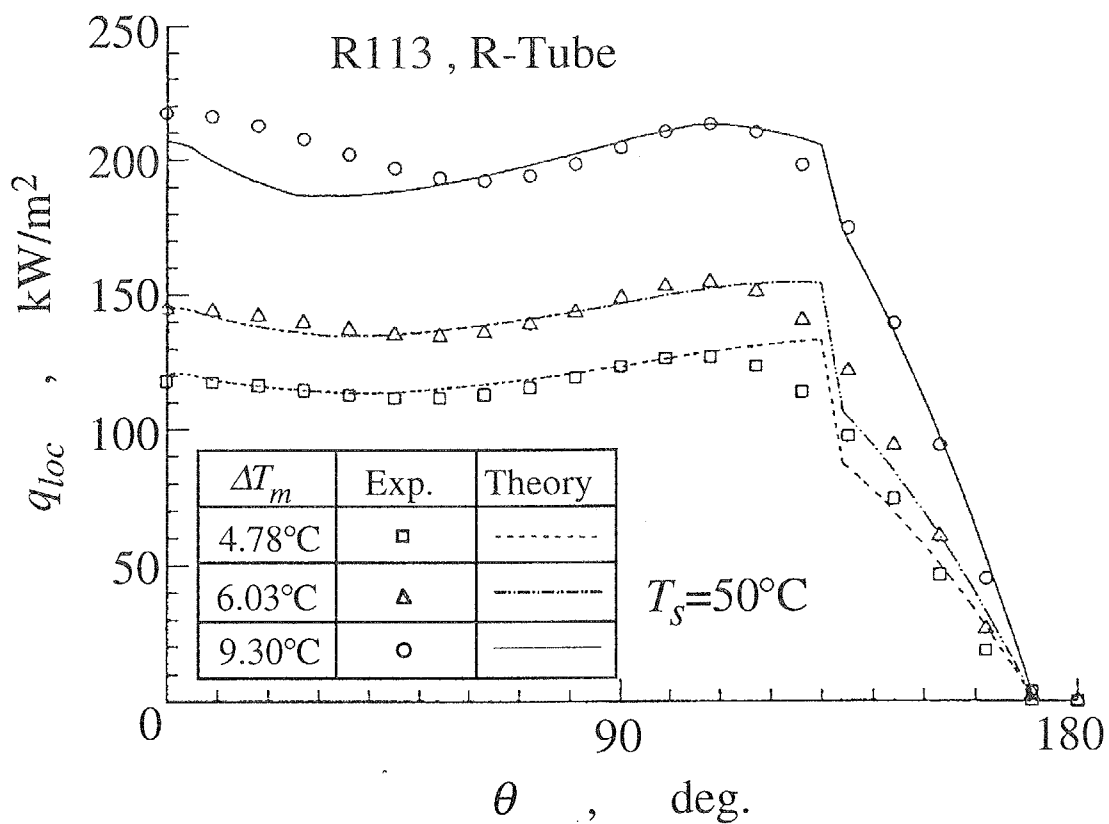


図 2-15 R 管の局所凝縮熱流束分布

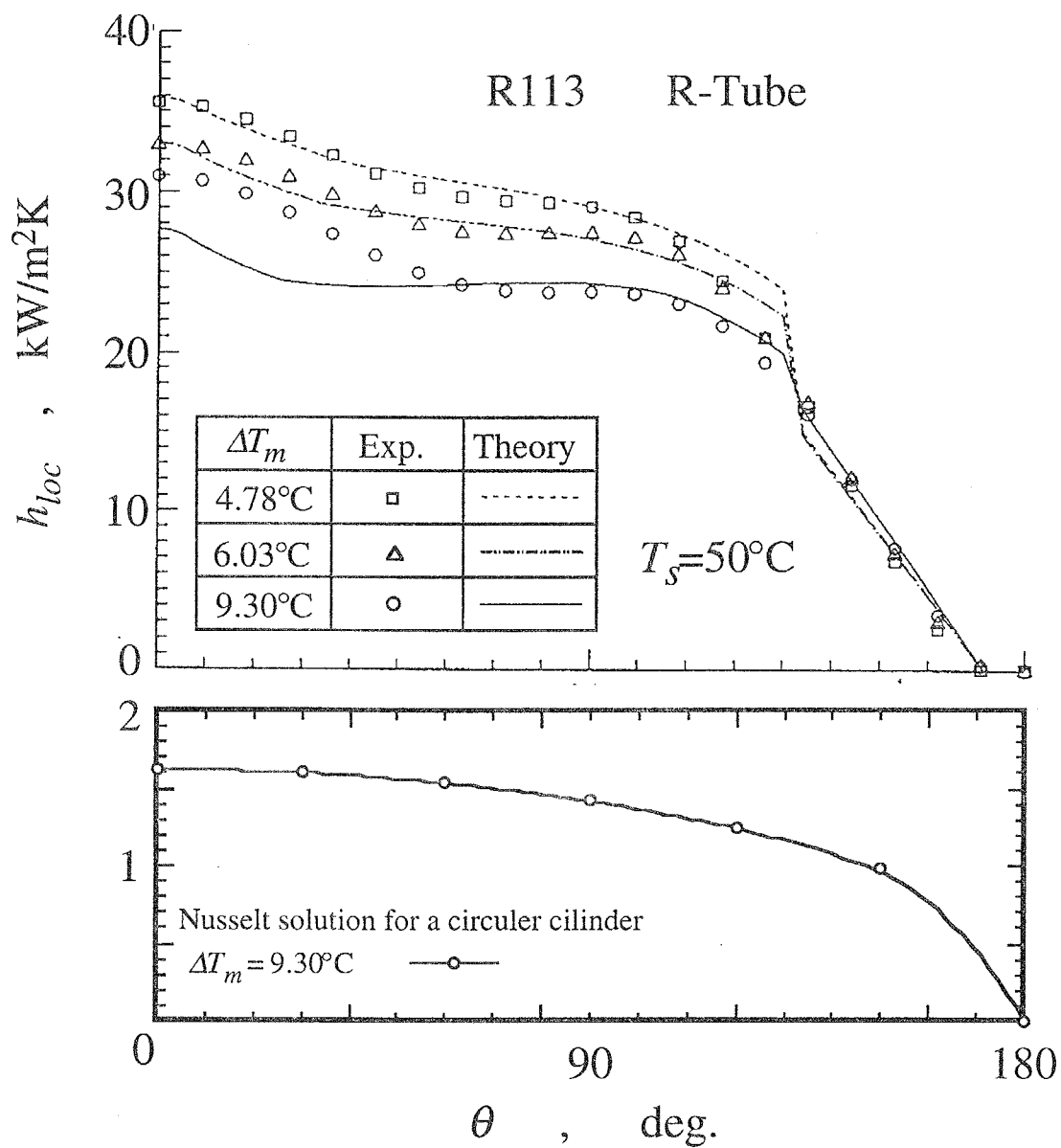


図 2-16 R 管および円管の局所凝縮熱伝達率分布

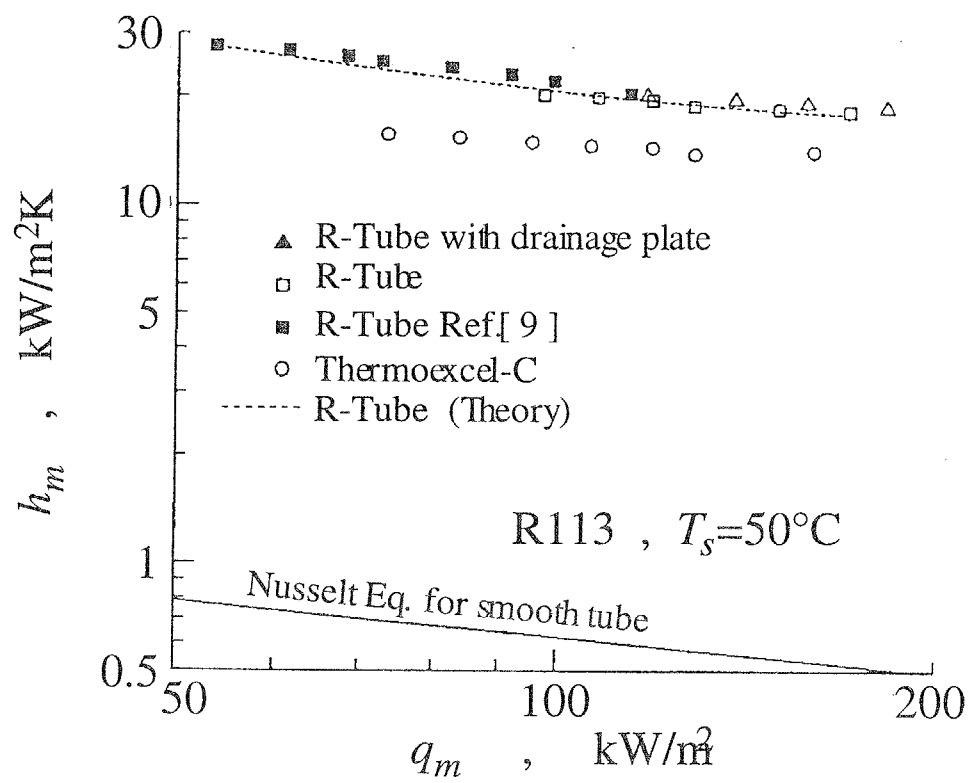


図 2-17 各種高性能凝縮管の性能

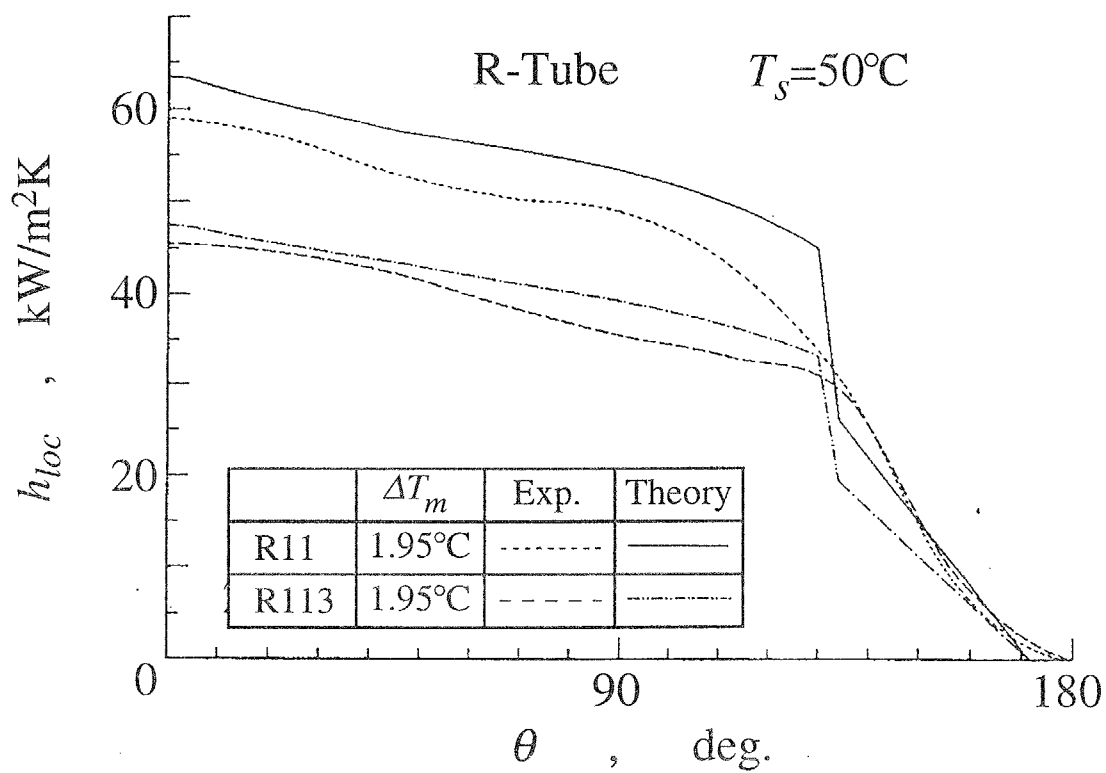


図 2-18 低熱流束域での局所熱伝達率分布

実験結果が全く無いため、この理論の適応性について証明することはできないが、このモデルはR管の外表面での自然対流凝縮メカニズムを詳細に考慮しているので、水蒸気の凝縮性能を予測する事も可能であると考えられる。

より詳細にR管の凝縮熱伝達促進機構を考慮するため、各領域での凝縮質量流束  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  の周方向分布を図 2-19 中に示す。この図から、 $\Delta T_m$  の大きい場合も小さい場合も、熱のほとんどが領域 1 から輸送されていて、突起の頂上での表面張力の効果は、凝縮熱伝達を促進する上で主要な役割を果している事が分る。さらに、領域 3 での凝縮液の流速は図 2-20 に示すように周方向に進むに連れ増加し  $\theta$  が  $90^\circ$  を越えたところで最大となり、領域 3 の凝縮量もこれに伴い増加する。また、この時の領域 3 での凝縮液膜の厚さは図 2-21 に示すように分布している。このモデルでは、凝縮温度差が増えれば凝縮液膜が厚くなり流下する速度も増加し、熱伝達が増加する。このため、フィンの溝部においても蒸気は凝縮でき、図 2-19 からは領域 3 での熱移動が、 $\Delta T_m = 9.30^\circ\text{C}$  のとき、全体の 29% に達することを示している。また、凝縮液が保持される領域では、 $m_1$  と  $m_2$  の和として  $m_3$  が決まるため、 $m_3$  は  $\theta$  と共に鋭く増加する。熱流束分布の比較から実験でも領域 3 ではこの程度の伝熱量が存在しているため、高い熱流束条件下では、R 管のフィン面上の突起は、領域 3 での対流熱伝達を促進し、R 管の凝縮促進機構において重要な役割を果していることが分る。

図 2-15 の局所熱流束分布には実験及び本モデルの結果の両方に角度  $110^\circ$  近傍の 2 つめのピークが現れている。これは、水平裸管の凝縮では熱流束分布は管頂部で最大値を取り管底部に向かって熱流束は単調に減少するのとは異なっている。図 2-20, 21 から、この理由が次のように読みとることができる。即ち溝中を流れる凝縮液の速度は  $90^\circ$  を越えた所で最大値に達し、凝縮液膜中の対流熱輸送は最大になる。同時に、この附近ではまだフィン面上にはかなりの薄い液膜領域が維持され領域 1 での熱伝達が依然として大きい状態にある。つまり、この領域では、領域 1 での熱伝達が依然大きく、かつ領域 3 の熱伝達は管の頂上より非常に大きい。このため、局所熱流束はピークを示し、それは、時として、管頂上での局所熱流束より大きくなる場合もあるのである。

文献<sup>(2-10)</sup>中では、凝縮液の保持されている領域を減らし、より高い凝縮性能を得るために、液排除板を用いた実験が行われている。排除板は多孔質製（直径約  $0.04\text{mm}$  の銅粒子を焼結したもの）で R 管の底に取り付けられている。しかし、図 2-17 に示すように、液排除板による伝熱促進の効果はそれほど大きくはなく、平均凝縮熱伝達率は、3%~4% だけしか増加しない。実験<sup>(2-11)</sup>の目視観察によれ

ば、R 管の液保持角は、 $10^\circ$ 程 ( $45^\circ$ から  $35^\circ$ へ) 減少したにすぎない。この凝縮液保持角変化を考慮して解析を行なった結果は、図 2-22 中に示され、排除板に対する局所熱流束  $q_{loc}$  の実験結果と比較されている。モデルの結果は管の全領域で実験データと十分に一致しているといえる。仮に凝縮液保持角が  $0^\circ$  となって、その領域で保持角開始点の熱流束が維持されたとしても、R 管の平均凝縮熱伝達率の促進は、15%程度でしかないがこの図より分かる。これは、凝縮液の毛細管力が非常に大きい時以外、R 管の底に液排除板を取り付けても、熱伝達の促進に対し大きな効果は期待されないことを示している。

文献(10)(11)で用いられた R 管の壁の厚さは約 4mm で、工業上用いられる一般のフィン付管よりも厚い実験用の管であった。このため、理論では R 管の周方向の熱伝導を考慮しているが、管壁厚さを薄くした場合の伝熱特性はどの様になるだろうか。図 2-23, 24 に R 管の肉厚を 4mm から 1mm へ変えた計算結果を示す。肉厚が変化しても蒸気の飽和温度と R 管の壁面温度の平均温度差  $\Delta T_m$  が同じになるよう計算条件を設定してある。周方向の温度分布 (図 2-23) をみると、肉厚が薄いと分布が大きく付き、管上部で過冷度が小さく管底部で過冷度が大きくなっている。一方肉厚が厚いと管壁内の周方向の熱伝導の効果で温度分布が付きにくくなっていることが分かる。熱流束の分布 (図 2-24) からは、同じ平均過冷度でも肉厚が薄い方が総凝縮熱量が小さいことが分かる。詳細に見ると、凝縮液が保持される領域以前は肉厚が厚い方が熱流束は大きく、液保持領域では僅かに肉厚の薄い管の方が熱流束が大きいことが分かる。これは過冷度の分布を見ると合理的な結果であるが、肉厚が薄い場合、R 管で最も重要な領域 1 の過冷度の低下が全凝縮量の低下につながり、管底部の高い過冷度の効果は小さいことが分かる。

管壁の肉厚が薄くなると周方向に大きな温度差が生じ、これは通常のフィン付管<sup>(2-7,14)</sup>への凝縮でも報告されている。フィン付管の凝縮性能を予測するモデルでは、温度や熱流束の周方向変化を考慮する必要があることが分る。

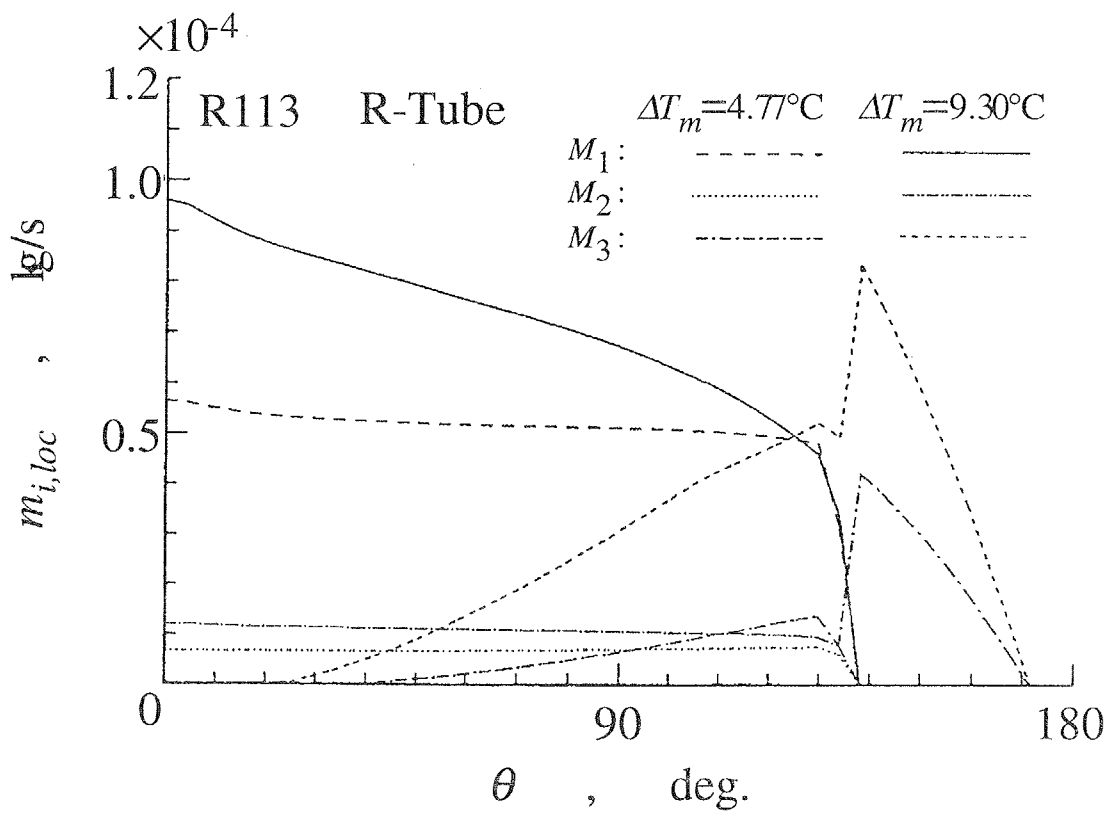


図 2-19 各領域での局所凝縮量分布

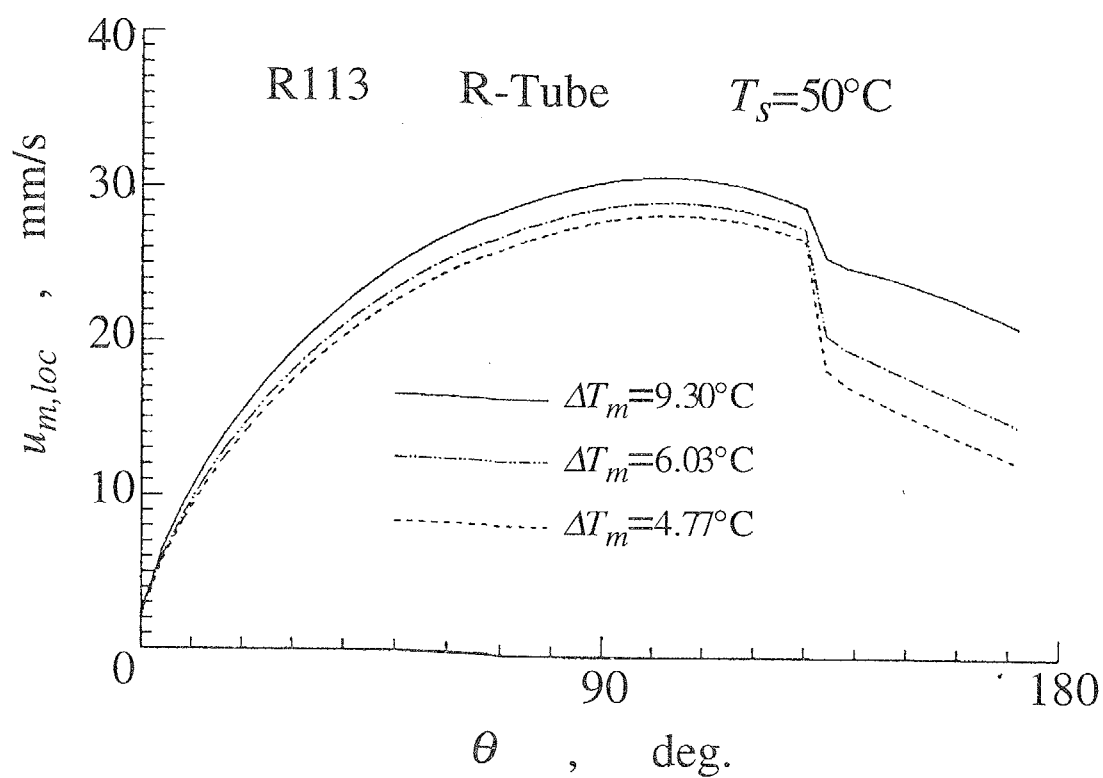


図 2-20 フィン溝内の凝縮液膜の平均周方向速度

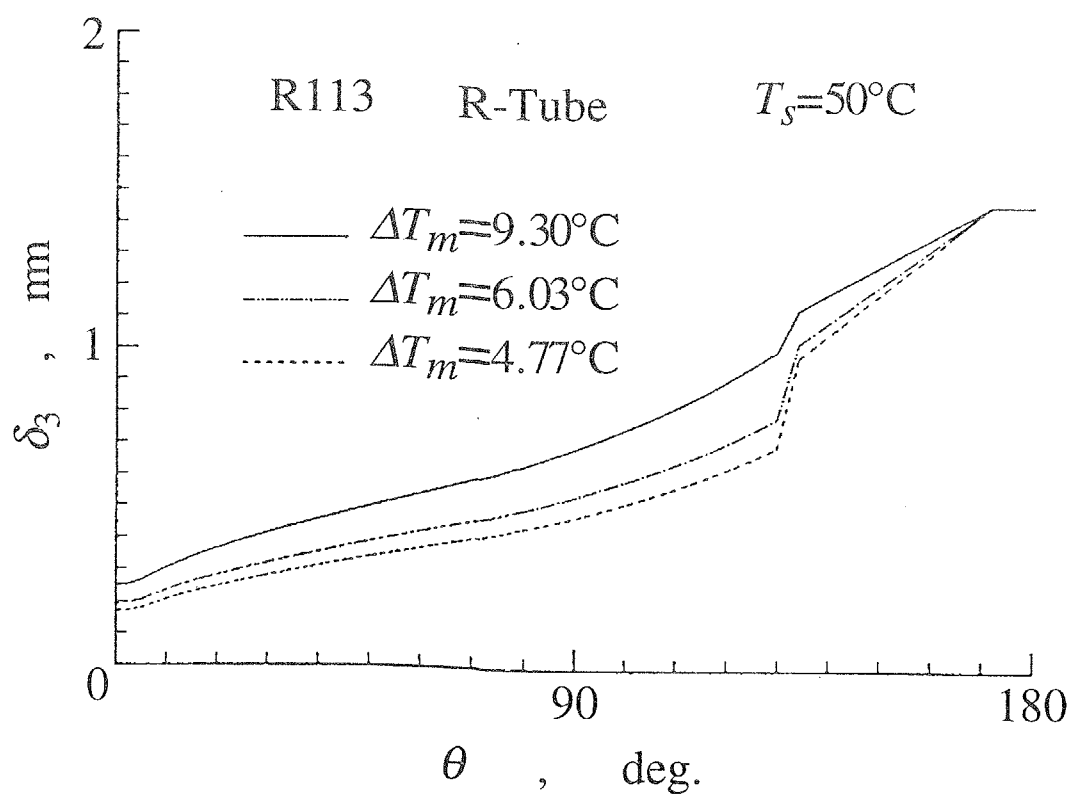


図 2-21 フィン溝の液膜厚さの周方向分布

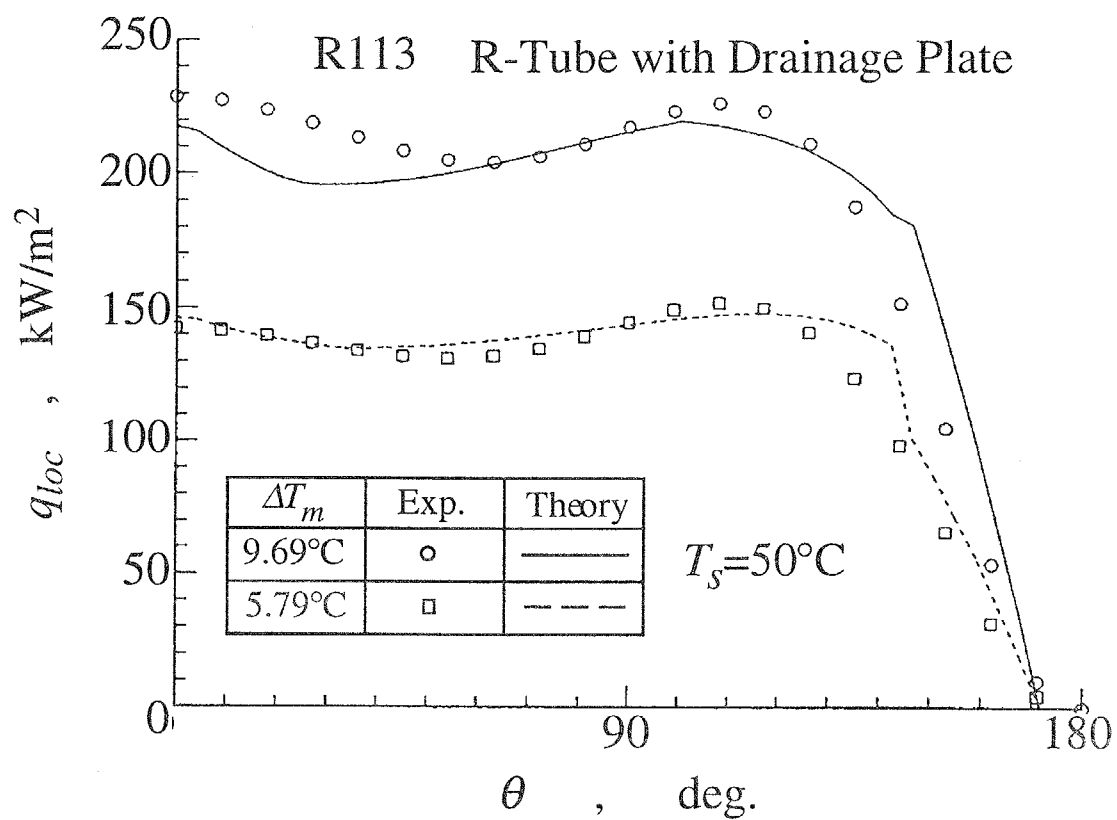


図 2-22 液排除板を付けた場合の局所熱流束分布

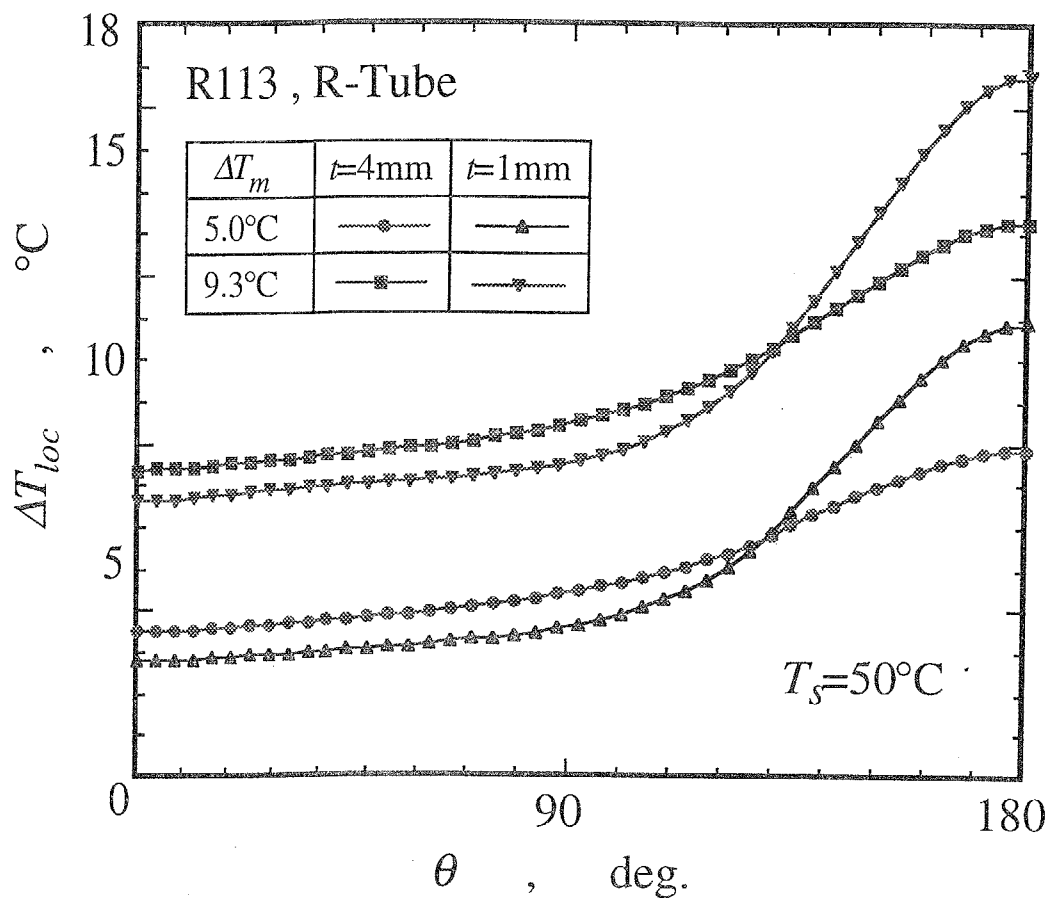


図 2-23 管壁厚さの違いによる局所温度差分布の変化

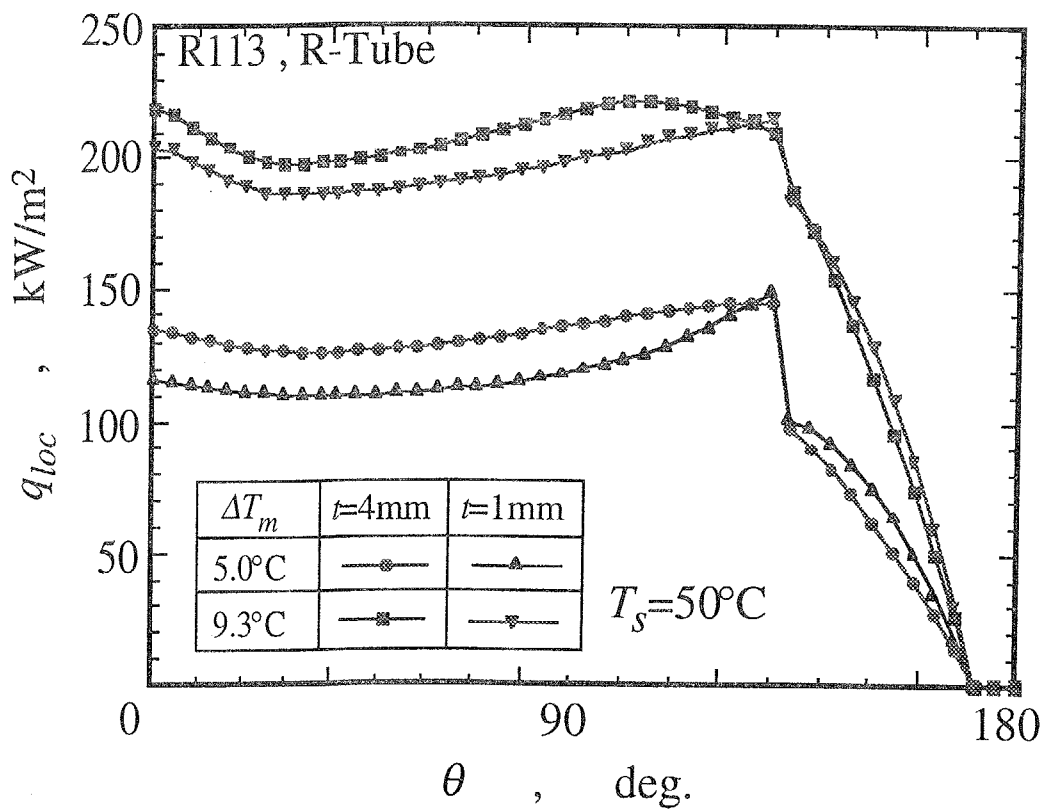


図 2-24 管壁厚さの違いによる局所熱流束分布の変化

## 2-4 2章のまとめ

本章では、表面張力効果による凝縮促進の例として、高性能凝縮特性を示す複雑な形状をした突起付フィン付管（R管）上での凝縮をモデル化し、その凝縮特性が予測可能であることを示した。モデル化では、R管表面を3つの領域に分割し、各領域の凝縮液の流れがボンド数により表面張力支配、表面張力と重力が支配、重力支配に分けられた。解析では表面張力が重要な2領域では厳密な支配方程式からの式展開を行い凝縮量を予測でき、スケールの大きなフィンの間の複雑な流路における凝縮液の流れと伝熱は、予測されるR管の温度・熱伝達率の周方向分布が実験値と合うように、一組の $St$ 数と抵抗係数 $C_f$ で代表させた。このため、解析結果は、 $St$ 数と抵抗係数 $C_f$ の決め方に任意性があるとも言えるが、このモデルは同一の $St$ と $C_f$ を用いて、広い熱流束範囲、異なる物性(R113, R11)、液排除板のあるなし等の異なる条件下に対しても実験結果を良く説明しているため、媒体の物性値が大きく異ならなければ、このモデルでR管の凝縮熱伝達が十分に予測できると言える。

本研究は、従来行われていかなかった複雑形状の凝縮面の解析を適切なモデル化を通して、少ない計算量で凝縮特性を再現、実験からは不明であった各領域の凝縮量の推定を可能としたことに意義を持つと考えられる。

以下に、解析の結果から明らかとなった点をまとめる。

R管の突起は、表面張力効果で薄い液膜の領域を広く取ること、高熱流束域では流下する凝縮液を攪拌し凝縮促進に貢献していることが、R管表面を3つの領域に分けて解析することで明らかとなった。

高性能フィン付管の凝縮では、温度差、熱流束、熱伝達率の局所値が、周方向に変化しており、この変化を理論モデル上で考慮することが、性能の理解、改良のために必要である。特に工業上多く使用される薄肉の凝縮管には周方向に大きな分布が付くため、重要となる。

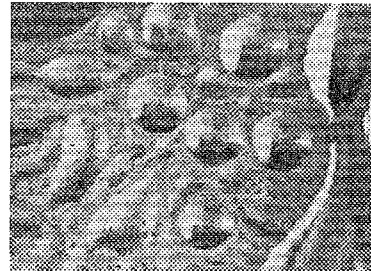
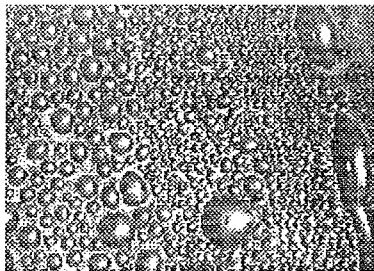
R管の底部近くでも対流によりある程度の凝縮が起こっているため、凝縮液が保持される領域に凝縮液排除板等を設置しても更なる凝縮量の増加にはつながりにくい。

## 2 章の参考文献

- (2-1) Nusselt, W., Z. Deutsch Ing., 60 (1961), 541
- (2-2) Gregorig, R., Zeitschrift fur Angewandte Mathematik and Physic, (1954), 36
- (2-3) Beatty, K. and Katz, D. L., Chem. Eng. Prog., Vol.44 No.1, pp.50-70, (1963)
- (2-4) Nakayama, W., et al., Hitachi Review, Vol. 24, No.8, pp.329-334, (1963)
- (2-5) 平澤・他3名, 機論, 44 巻, 382 号, pp.2041-2048 (昭和 53)
- (2-6) 平澤・他3名, 機論, 48 巻, 427 号, pp.527-534 (昭和 57)
- (2-7) Webb, R. L., Rudy, T.M., J. of Heat Transfer Vol.107, pp.369-376, (1985)
- (2-8) Wang, S. P. and et al., The Symp. of Chem. Eng. of Chinese Univ., C-2-3, (1981)
- (2-9) Yin, Q. H. and et al., J. of Chem. Eng. of Chinese Univ., Vol.1, No.1, pp.33-34, (1986)
- (2-10) Wang, S. P. and et al., The Symp. of Chem. Eng. of Chinese Univ., pp.731-736, (1987)
- (2-11) 王世平, 土方邦夫, “半径方向に突起を持つ周方向フィンによる凝縮熱伝達促進”, 機論 (B 編) 56 巻 527 号, 1990, pp.2060-2066
- (2-12) 甲藤ら, 伝熱学特論, 1984, pp.218, 養賢堂
- (2-13) Rudy, T. M. and Webb, R. L., Trans. ASME, J. Heat Transfer, 107 (1985), 361
- (2-14) Honda, H. and Nozu, S., Trans. ASME, J. Heat Transfer, 107 (1985), 218

## 第 3 章

### 疑似滴状凝縮における表面張力効果



Dropwise condensation (left) and psuedo dropwise condensation (right). Pure water vapor condenses on vertical copper plate in dropwise fashion while water-ethanol binary vapor mixture shows droplet in condensate film.

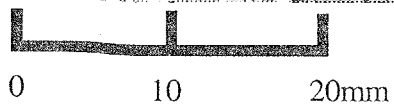
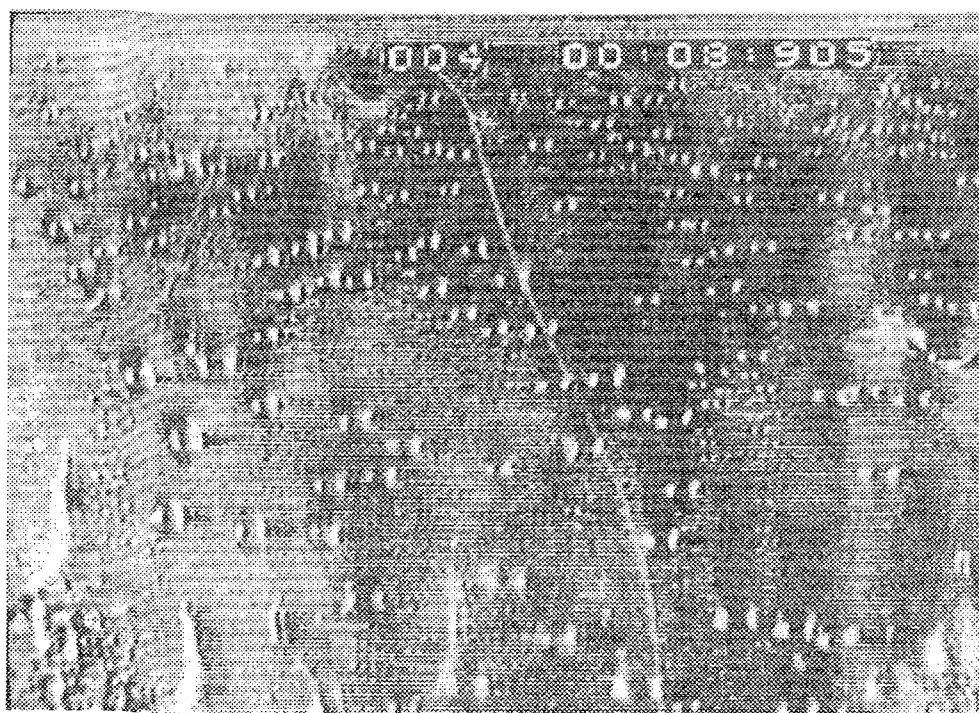
### 3.1 まえがき

非共沸 2 成分混合蒸気が凝縮する際には、凝縮の進行と共に組成が変化し、それに伴い平衡温度が変化する。この特性に着目して、中低温熱エネルギー利用のための高性能ランキンサイクルの作動媒体として非共沸混合媒体を用いることが提案されており<sup>(3-1)</sup>、これまで、著者らはフレオン系 2 成分蒸気の凝縮熱伝達特性の解明、促進に関する研究を行ってきた<sup>(3-2,3)</sup>。しかし、地球環境保護の立場から水を主媒体としエタノールを添加した 2 成分蒸気の凝縮研究を開始したところ、フレオン系では見られなかった特異な凝縮形態が観察された<sup>(3-4)</sup>。

水、エタノールは、混合性が非常に高く馴染み深い媒体であるが、ある条件下では凝縮液膜中に滴が混在する凝縮形態を示したのである。図 3-1 に、エタノール濃度 26mol% の水・エタノール混合蒸気が銅製の鉛直面で凝縮している写真を示す。このとき過冷度は約 15K であり、純粋な水蒸気またはエタノール蒸気は同じ過冷度、同じ凝縮面上で膜状凝縮を示していた。この図では明確ではないが、凝縮状態を観察した結果、凝縮面は液膜に覆われ、その中に液滴が発生し流下することが分かっている。また、藤井ら<sup>(3-5,6)</sup>は水平管上での水・エタノール混合蒸気は凝縮液膜内に滴や筋流が現れることを報告している。

一般に凝縮形態には膜状凝縮と滴状凝縮があり、伝熱性能の面からは、滴の離脱に伴う表面更新の効果と非常に薄い液膜領域が存在するという理由で滴状凝縮が膜状凝縮より数倍高い熱伝達率を示すことが知られている。水・エタノール混合蒸気で現れた膜滴混在凝縮、以後これを“疑似滴状凝縮”と呼ぶ、も液滴の攪拌効果により通常の膜状凝縮に比べ伝熱性が良い可能性がある。また、不溶性混合冷媒における膜滴混合凝縮の報告<sup>(3-7)</sup>はされているが、そもそも、なぜこの疑似滴状凝縮が発生するのかという問いに対しては、表面張力が影響しているという指摘は文献を遡れば出てくるが<sup>(3-8)</sup>、いまだ十分には解明されていない。

そこで、本章では、まず 3-2 節で、凝縮面をサブミリスケールで観察できるワイパーを備えた水平凝縮面を含む凝縮装置を製作し、疑似滴状凝縮の発生の機構を調べ、鉛直凝縮面で実験結果と併せて伝熱特性を明らかにしている。ここで得られた知見を基に、3-3 節では摂動法を用いた凝縮液膜の不安定解析を行い疑似滴状凝縮の発生機構を明らかにし、各物理パラメータの不安定現象に対する影響を議論する。



Test Fluid : Water-Ethanol,  $\Delta T = T_{sat} - T_{wall} : 15K$ ,  $C_{ethanol} : 26 \text{ mol\%}$ ,  $P : 150 \text{ mmHg}$

A binary vapor mixture flows down in a rectangular channel and condenses on a copper plate. A cross section and length of the channel are  $100 \times 4 \text{ mm}$  and  $150 \text{ mm}$ .

図 3-1 鉛直平板上での水・エタノール混合蒸気の疑似滴状凝縮

## 記 号

|           |          |           |       |
|-----------|----------|-----------|-------|
| $a$       | 温度伝導率    | 添         | 字     |
| $C$       | 定数       | $Cu$      | 銅     |
| $c$       | 濃度       | $c$       | 冷却水   |
| $D$       | 拡散係数     | $ehtanol$ | エタノール |
| $f$       | スweep周波数 | $g$       | 気相    |
| $Ga$      | ガリレイ数    | $i$       | 界面    |
| $g$       | 重力加速度    | $l$       | 液相    |
| $H$       | 液膜厚さ     | $sat$     | 飽和状態  |
| $K$       | 無次元表面張力  | $v$       | 蒸気    |
| $L$       | 凝縮潜熱     | $w$       | 壁面    |
| $\dot{m}$ | 凝縮流束     |           |       |
| $Ma$      | マランゴニ数   |           |       |
| $Pr$      | プラントル数   |           |       |
| $Sc$      | シュミット数   |           |       |
| $Sh$      | シャーウッド数  |           |       |
| $T$       | 温度       |           |       |
| $u$       | x 方向速度   |           |       |
| $v$       | y 方向速度   |           |       |
| $x$       | 水平方向座標   |           |       |
| $y$       | 鉛直方向座標   |           |       |
| $\alpha$  | 液・気相線の傾き |           |       |
| $\sigma$  | 表面張力     |           |       |
| $\lambda$ | 熱伝達率     |           |       |
| $\rho$    | 密度       |           |       |
| $\tau$    | スweep周期  |           |       |
| $\delta$  | 凝縮液膜厚さ   |           |       |
| $\kappa$  | 温度伝導率    |           |       |
| $\eta$    | 座標       |           |       |

## 3.2 水平面上での疑似滴状凝縮実験

### 3.2.1 実験装置

鉛直面上での疑似滴状凝縮は、滴が絶えず動き回り重力により流下するため滴の発生機構を知ろうとする実験には不向きである。そこで、図 3-2 に示す水平凝縮面を備えた凝縮実験装置を製作した。

この装置では、直径 30mm の銅製円柱の端面を凝縮面とし他端を冷却水で除熱する構造を用いている。円柱はベークライトで断熱され、軸上に配した熱電対により円柱を通過する熱流束が計測される。凝縮面は滴の発生に表面粗さの影響が出ないように紙ヤスリ、 $1\mu\text{m}$  のアルミナ粒子の入った研磨剤で研磨して鏡面に近い状態にしてある。図 3-3 にこうして作った凝縮面の様子を写真で示す。凝縮面は酸化すると濡れ性が変化するため実験直前に研磨を行ってから実験を開始した。蒸気は下部のボイラーで電気ヒータにより発生し、上部の凝縮部で凝縮する。ここで水平凝縮面上には凝縮液が溜まり、そのままでは凝縮熱伝達是非常に悪くなるため、ゴムのつばを付けた回転ワイパーで周期的に凝縮液を排除する。凝縮面温度およびこのワイピングの周期により熱伝達率は変化する。凝縮の様子は、上部フランジに取り付けたガラス製観察窓を通して、CCD カメラを装着した実体顕微鏡で観察され同時に VTR で記録される。その他、装置のチャンバーをリボンヒーターで保温し、容器壁面での凝縮を防止し、半導体圧力計で内部の圧力を常時モニターし不凝縮気体の混入を防ぐ工夫がなされている。また、蒸気の濃度はガスクロマトグラフィーで計測し、容器に入れた混合液の組成と比較し平衡状態を確認した。

### 3.2.2 実験方法

実験は、凝縮面を研磨剤で軽く研磨し水に対する濡れ性を良くしてから行われる。所定の濃度の水・エタノール混合液をボイラーへ入れ、容器を密閉し、真空ポンプで空気等の不凝縮気体を容器から抜き取る。同時にボイラーで蒸気を発生させ不凝縮気体の濃度を凝縮実験に影響が無くなるまで下げる。容器内の蒸気の状態が整った後、冷却水を流し凝縮面で凝縮を起こさせる。凝縮部の円柱は熱容量が大きいため、ワイパーを定常回転させ一定条件で温度分布が定常になるのを待ち、温度分布が定常となった後、各部の温度、蒸気の濃度、凝縮の様子を計測、撮影する。温度は、パソコンと通信機能を持った多点温度計で計測し、蒸気濃度は蒸気を導入した管を冷水ではほぼ完全に凝縮させサンプリングしてから、液体の状態でガスクロで計測した。

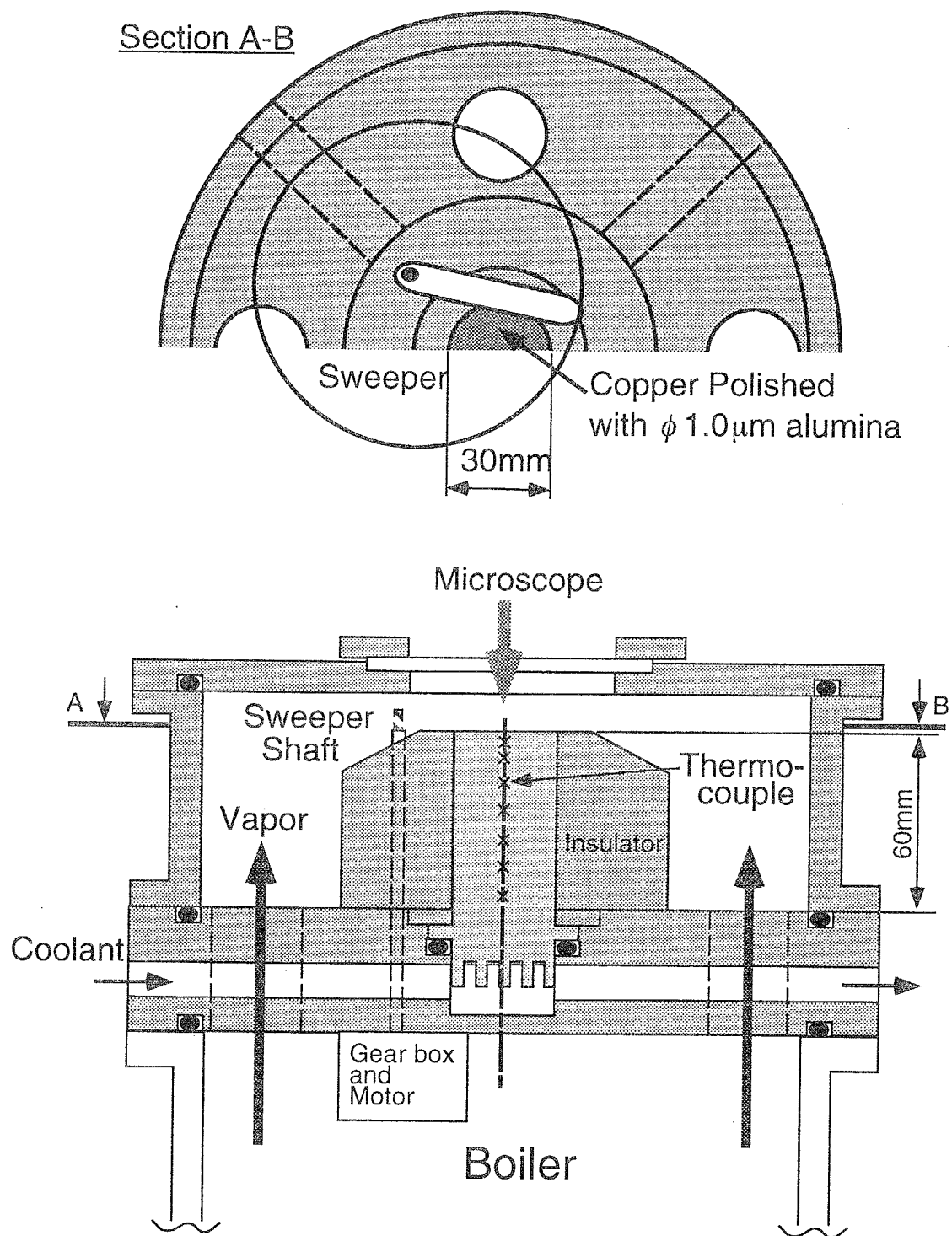


図 3-2 実験装置図

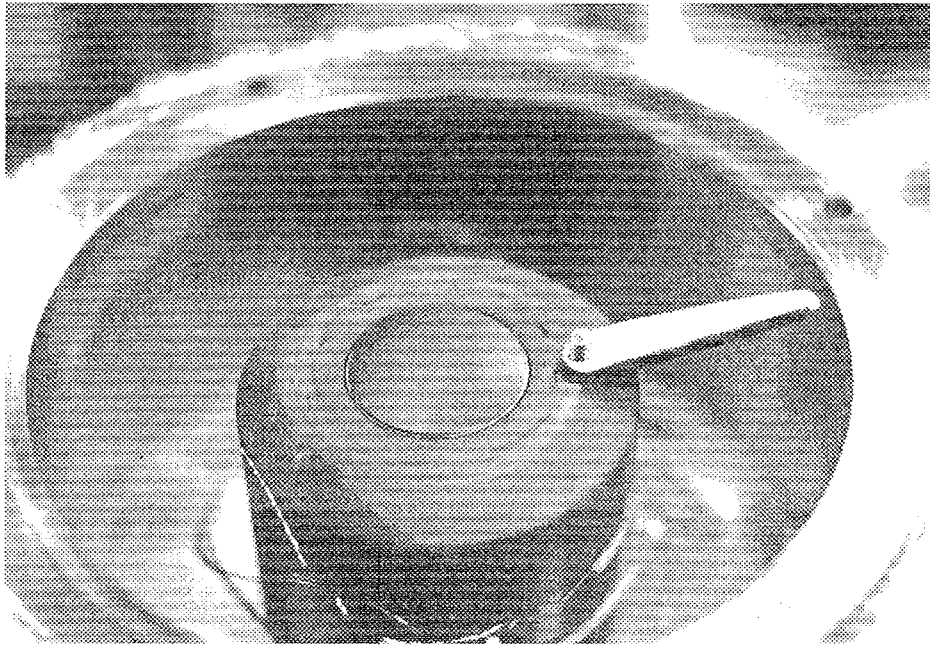


図 3-3 凝縮面の様子， ベークライトで断熱された銅製円柱の端面が研磨され凝縮面として用いられる．凝縮面の左にあるのが凝縮液をはき取る回転ワイパーである．

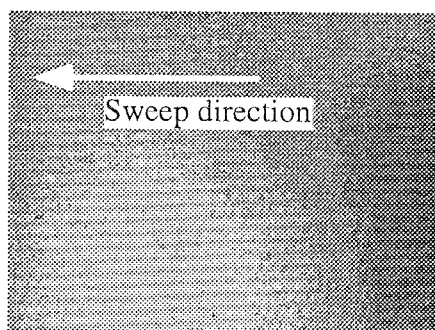
### 3.2.3 実験結果

#### 凝縮滴の観察

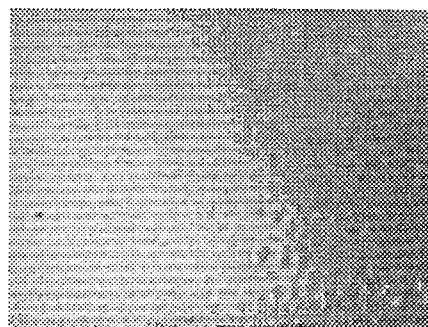
実験結果として、まず、観察された疑似滴状凝縮の様子を示す。図 3-4 に液滴の生成過程を示す。このときの条件は蒸気のエタノール濃度 25mol%，凝縮面と蒸気の主流温度の差 11K，ワイピング周波数 1.38Hz であった。図中ワイパーは左から右へ移動しており、視野をワイパーが通り過ぎた直後の(a)図では明るさにむらがあるが、液膜は平坦であることが分かる。0.08 秒後の(b)図には写真の右下側から液膜に凹凸が現れ、(c)図では凹凸が顕著になり盛り上がった部分が六角形状になっていることが分かる。0.17 秒後の(d)図になると不規則な形の盛り上がった液膜から右下の位置に丸い液滴ができていることが分かる。この傾向は時間が経つにつれ右側から左側へ伝搬し(e)図を経て(f)図では視野の中に丸い液滴が多数確認され、滴と滴の間にも液膜の盛り上がりがあるのが分かる。ここで現れた液滴は生成した場所に留まっているわけではなく近くの液滴と合体を繰り返し成長していく。(g)図中の左中段にある隣あった2つの滴は合体する直前の状態であり、ビデオの1コマ(1/60 秒)後にはすでに1つの液滴となっていた。液膜が除去される時間が場所により異なるため、滴の生成は図中右から左に進行したが(h)図程度の時間となると、図に示されていない凝縮面のほぼ全域で同様の状態ができていることも観察された。

この液滴の生成過程の観察から、液滴は凝縮液膜が不安定化し液膜から形成され、合体により成長することが明らかとなった。また、凝縮面は研磨されているが一部に残った凝縮面の傷の位置からは、液膜がワイパーで除去された後に毎回いち早く液膜の変形、液滴の生成が起こることも観察された。

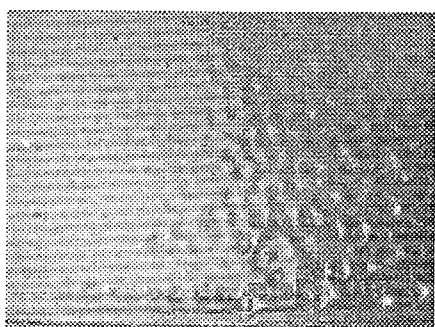
図 3-5 には純水蒸気と同じ凝縮面上への滴状凝縮の様子と図 3-4 の(g)図を示す。純蒸気の凝縮滴はそのサイズが疑似滴状凝縮より1桁程度小さく、滴と滴の間には目に見える液膜の存在は確認されない。また、滴は発生直後からその位置をほとんど変えず、合体するとき液体の移動が起こるのが観察される。ここで扱う水・エタノール混合蒸気の滴を伴う凝縮では、これらの特徴は見られず、従来の滴状凝縮とは異なる現象であると言える。



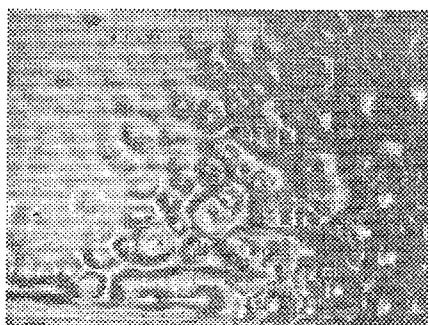
(a) 0.03 sec



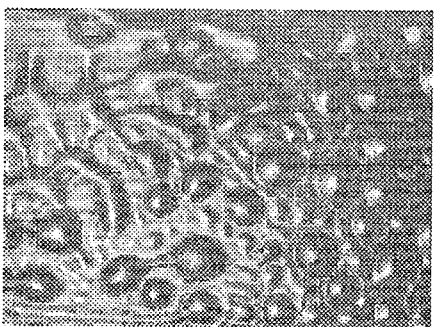
(b) 0.08 sec



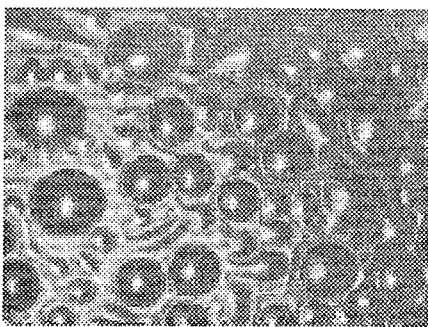
(c) 0.12 sec



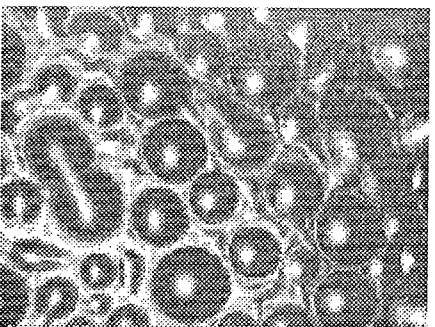
(d) 0.17 sec



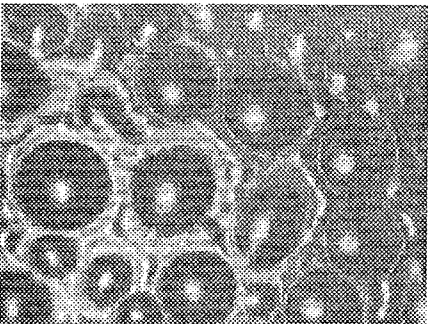
(e) 0.23 sec



(f) 0.30 sec



(g) 0.50 sec



(h) 0.67 sec

図 3-4 液滴の生成過程

## Water-Ethanol

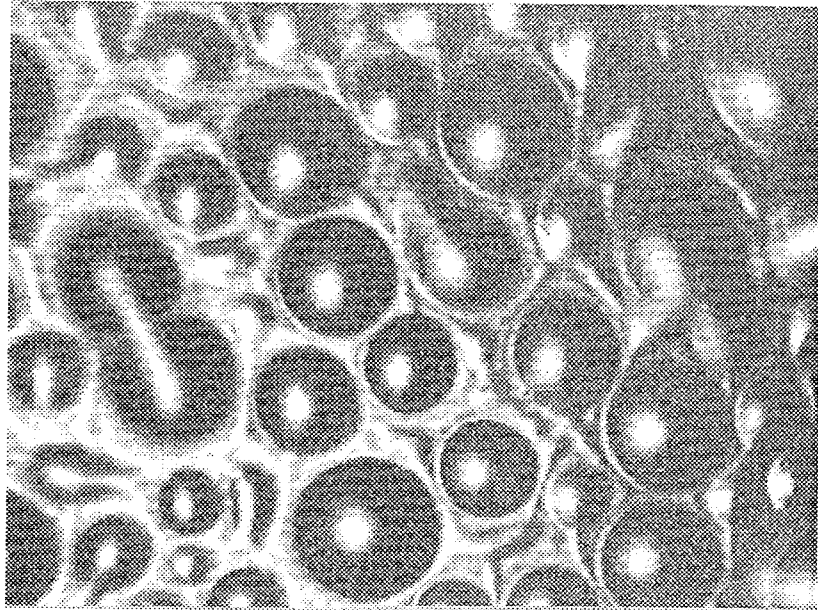
$\Delta T$ : 11.0 K

$C_{et}$ : 25 mol%

$P$ : 135 mmHg

Sweeping Frequency :  
1.38 Hz

Time : 0.50 sec



1 mm

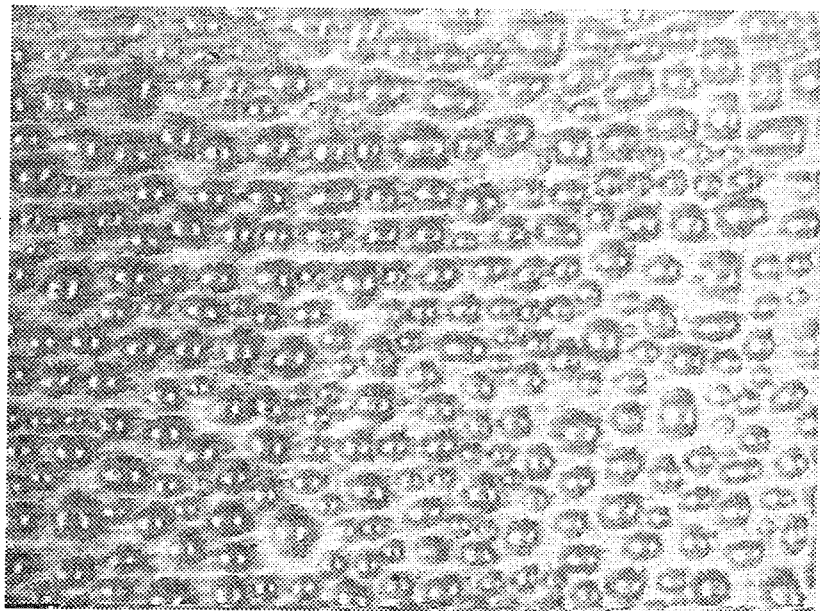
## Pure Water

$\Delta T$ : 12.8 K

$P$ : 135 mmHg

Sweeping Frequency :  
1.82 Hz

Time : 0.47 sec



0.1 mm

図 3-5 混合蒸気の疑似滴状凝縮と水蒸気の滴状凝縮

ここで、滴の発生メカニズムについて、水・エタノールの相図、表面張力のデータ（図 3-6）から説明を試みる。

例えばエタノール濃度 26%の混合蒸気が凝縮する場合、液膜の表面温度には  $8.1^{\circ}\text{C}$  の幅で温度変化が起こる可能性があり、濃度変化は最大 22%となる。これに対応した表面張力の変化は約  $18\text{dyne/cm}$  であり、仮に同一濃度の液体の表面温度が  $10^{\circ}\text{C}$  変化した場合と比べ、非常に大きな表面張力効果が現れる可能性がある。これらのことから、滴の発生機構は定性的には次の様に説明できると考えられる。凝縮液膜に何らかの擾乱を与えられると、液膜の熱抵抗から気液界面温度は液膜の薄い部分で低く、厚い部分で高くなる。これに対応し、液膜界面濃度は液膜の薄いところで低く、厚いところで高くなる。濃度が高いと表面張力が小さくなるため、液膜の厚いところで表面張力が高く薄いところで表面張力は小さくなる。この擾乱に対する表面張力の変化はより擾乱を増幅する方向であるため、液膜の凸部は周囲の液を引き寄せ、ついには液滴を形成すると考えられる。

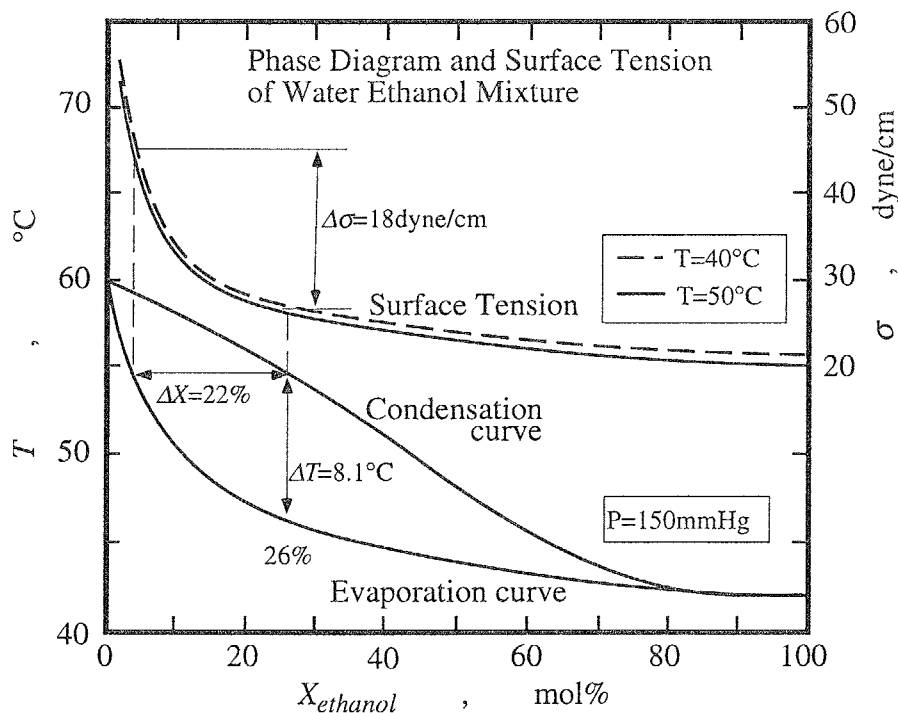


図 3-6 水・エタノール混合物の相平衡図および表面張力

図 3-7 に各実験で観察された、凝縮液膜から現れる凹凸のスケールをそのときの最大凝縮液膜厚さ  $\delta$  に対してプロットしたグラフを示す。ここで  $\delta$  は次の様に実験的に求められた銅円柱を通過する平均熱流束から求められている。

$$L\rho_l\delta = \lambda_{cu} \frac{\partial T}{\partial y} \cdot \tau \quad (3-1)$$

ここで  $\tau$  は凝縮液を掃き取るワイピング周期である。25mol% から 45mol% まで蒸気濃度を 4 段階に変化させた結果を見ると、凹凸スケールは液膜厚さの増加に伴い直線的に増加していることが分かる。また、蒸気濃度が高くなると、凹凸スケールの長さが増加し、濃度により液滴を生成する駆動力に変化があることが分かる。前述のように液滴の生成が表面量力効果によるとすると、液膜厚さに従いスケールが大きくなるのは、液膜が厚いほど液位を上昇させるために駆動する流体の量が増加するため、大きな表面量力差が生じる長いスケールでの不安定が生じる必要がある。

図 3-8 には、この凹凸スケールを表面張力効果を示すマランゴニ数と蒸気側の物質伝達を示すシャーウッド数に対して示したが、マランゴニ数が大きいとスケールが小さくなることが分かる。また、シャーウッド数に対しては、あまりはっきりとした傾向はこの図には現れていないようである。

疑似滴状凝縮の観察とマランゴニ数と液膜から現れる凹凸の波長の関係から、疑似滴状凝縮は凝縮に伴う濃度差マランゴニ効果が影響していると考えられるが、これを解析的に立証するため次節ではマランゴニ効果を考慮した液膜の不安定解析を行うが、その前に、実験で得られた伝熱特性を示しておく。

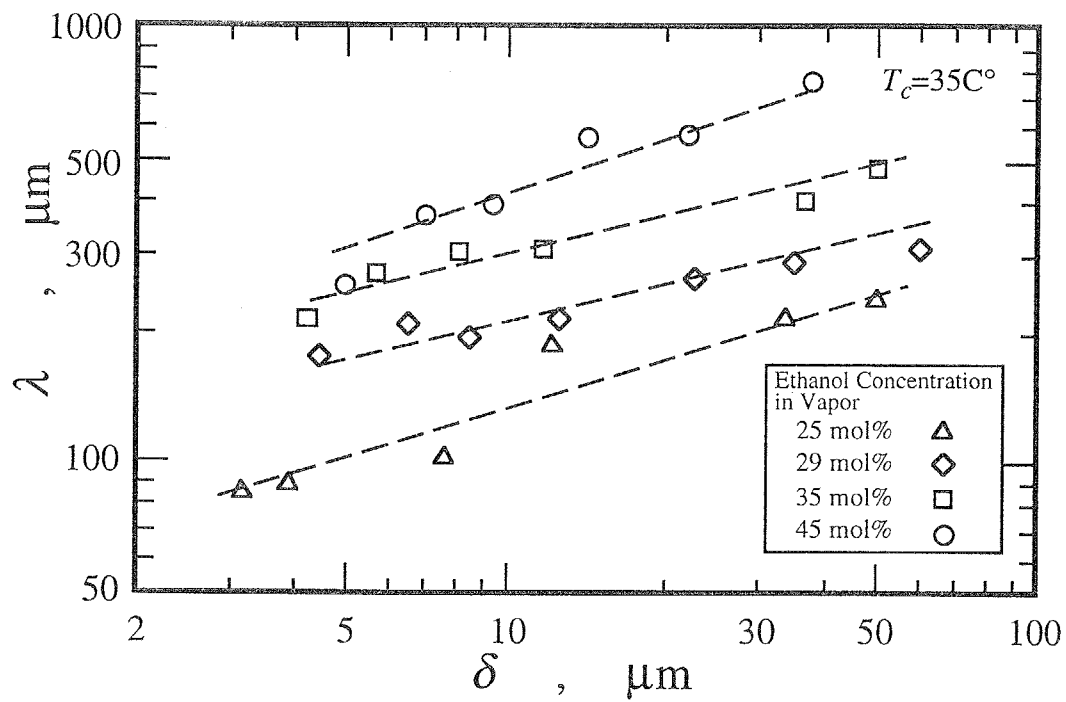


図 3-7 凝縮液膜厚さと初期凹凸スケール

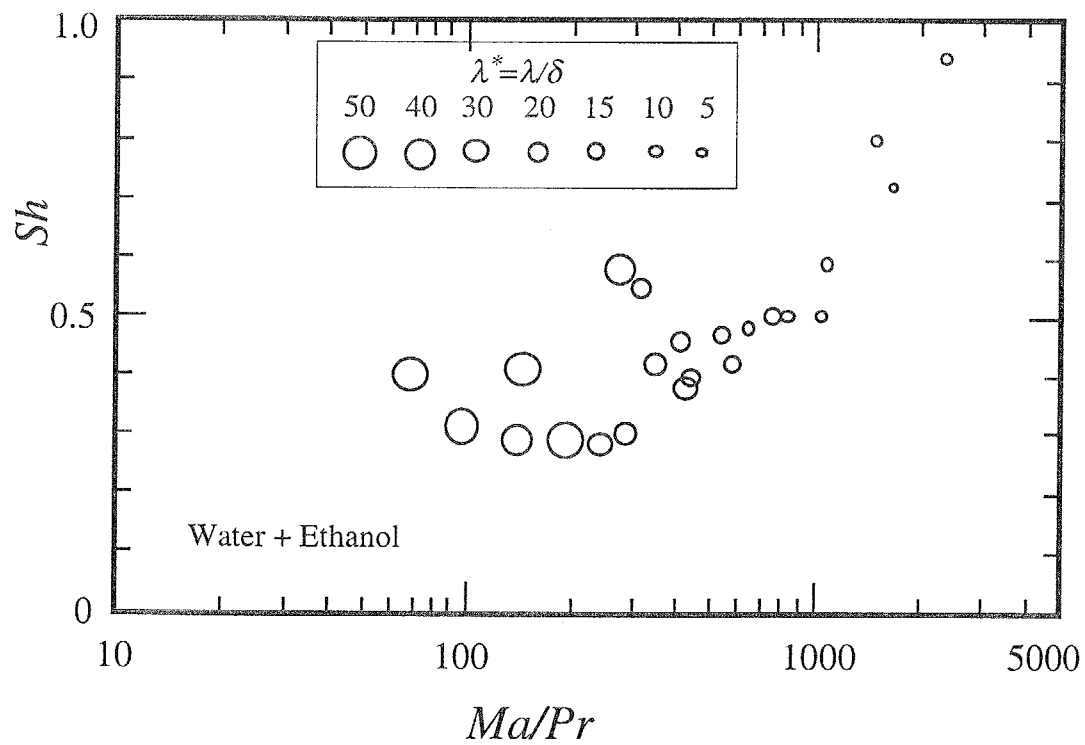


図 3-8 シャーウッド数・マランゴニ数と初期凹凸スケール

## 伝熱特性

まず、この装置が水平上向き伝熱面上で凝縮を起こし、凝縮液を周期的にワイパーではき取るという特殊なものであり、伝熱特性に対する変数は、蒸気と凝縮面の温度差  $\Delta T$ 、蒸気中のエタノールの濃度  $c$  に、凝縮液をはき取るワイパーの周波数  $f$  を加える必要がある。実際の実験では、凝縮面を背後から冷却する冷却水の温度、主流蒸気の濃度を一定にし、ワイパー周波数を変化させて、凝縮熱流束、温度差を計測した。

図 3-9 に等価液膜厚さ  $\delta$  が周波数に対してどの様に変化したかを示す。等価液膜厚さの定義は

$$\delta = \frac{\lambda_{cu}}{L\rho_l f} \frac{\partial T}{\partial y} \quad (3-2)$$

である。凝縮液膜厚さは各濃度の場合にもワイパー周波数の増加に伴い直線的に同じ様な傾きで減少していることが分かる。また、単成分の蒸気の場合は 2 成分蒸気より液膜厚さが厚くなっている。これは、2 成分蒸気には気相の拡散抵抗による凝縮量の低下が現れているためと考えられる。

図 3-10 には、ワイパー周波数と熱伝達率  $h$  の関係を示すが、熱伝達率  $h$  は次の式で計算された値である。

$$h = \frac{L\rho_l f \delta}{\Delta T} \quad ; \quad \Delta T = T_v - T_w \quad (3-3)$$

各濃度の場合も、周波数が増加すると熱伝達率が増加している。これは図 3-9 の凝縮液膜厚さが薄くなる効果で、液膜の熱抵抗が減るためである。しかし、単成分の熱伝達率の増加率に対し 2 成分蒸気の増加率は低く、これは気相中の拡散抵抗のため、液膜が薄くなって液膜内の熱抵抗が減ったとしても、気相中の抵抗が依然として残っているからだと考えられる。

次に、ワイパー周波数を変化させたときの、熱伝達率とバルク蒸気と凝縮面の温度差の結果を図 3-11 に示す。この図では水蒸気、エタノール蒸気、2 成分混合蒸気の何れも温度差に対して熱伝達率が一様に低下しているように見られる。定常的な 2 成分蒸気の凝縮では、相平衡図上の凝縮線と蒸発線の間隔である完全凝縮の限界温度差近傍で熱伝達率は急激に減少することが知られているが、この図ではその特性は現れていない。この理由は、この実験が周期的に液膜をはき取り、常に非定常状態で凝縮が進行しているためだと考えられる。つまり、凝縮液膜が排除されると同時に気相中のエタノール濃度の高い相も攪拌され、濃度境界層は未発達の状態から凝縮が進行する。こうなると、温度差が限界温度差以下であっても蒸気中の凝縮可能な成分だけが

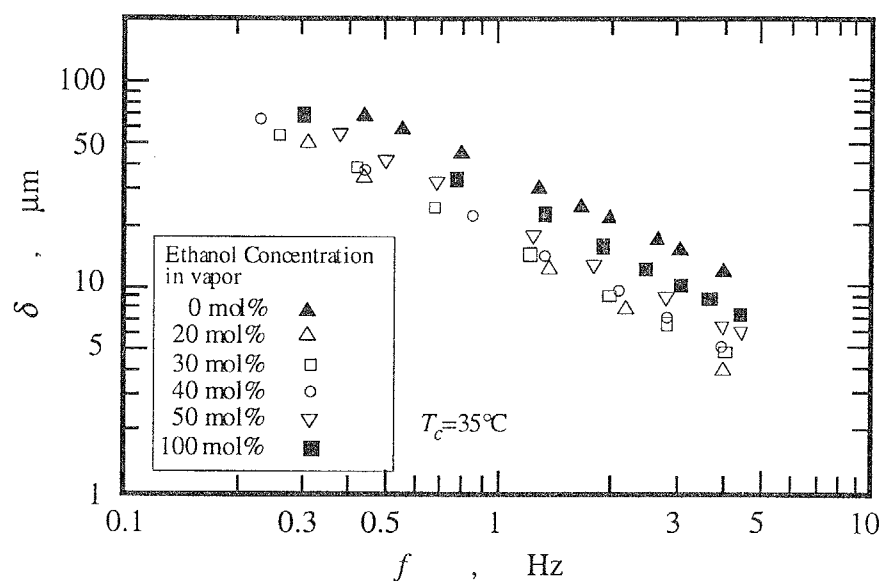


図 3-9 スイープ周波数と等価液膜厚さ

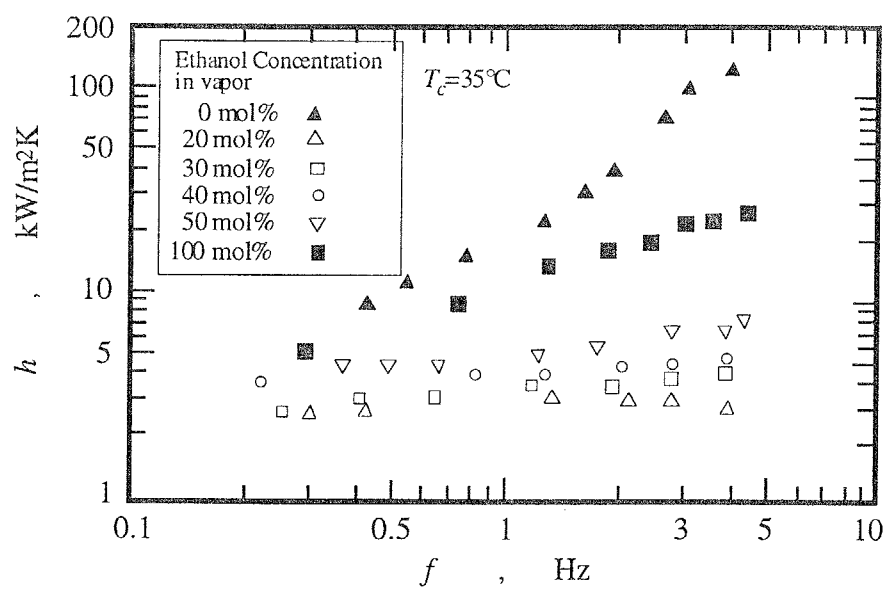


図 3-10 スイープ周波数と熱伝達率

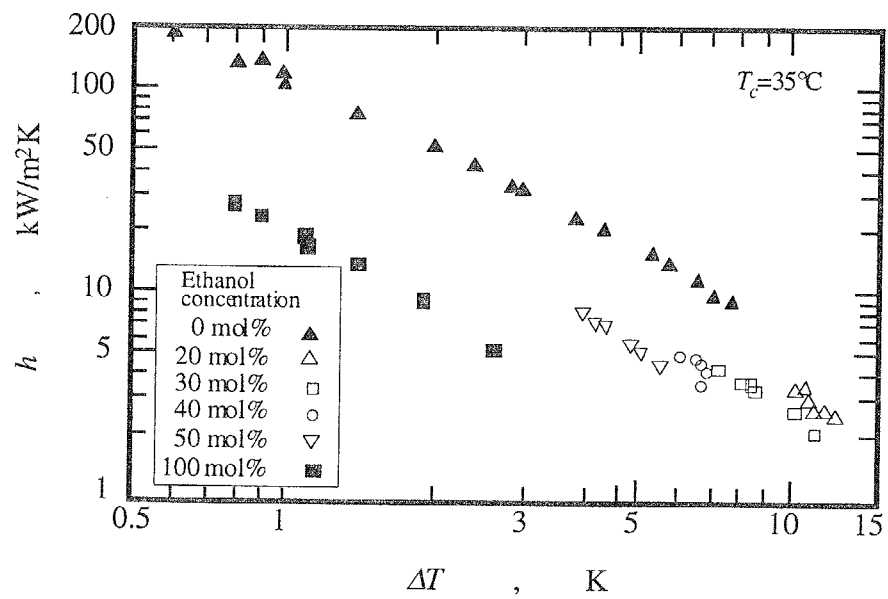


図 3-11 スイープ周波数を変化させた時の温度差と熱伝達率

凝縮し、図に示される伝熱量を維持することが可能となるのである。

本実験では、このように従来の凝縮熱伝達とは異なる特性が現れているが、これは伝熱特性にワイパーによる凝縮面のリニューアル効果が考慮されていないためであり、統一的に伝熱特性を議論するには次のような取り扱いが必要となる。

非定常1次元の凝縮モデルを次のようにたてる。実験ではワイパーで気相も攪拌されるため初期濃度分布としては境界層のない様な分布を仮定し、液相へ輸送される熱は凝縮潜熱だけであるとする。これより、気相中で解くべき方程式は凝縮に伴う流速  $v_g$  の対流と拡散を含む(3-4)式である。また、液相内での物質拡散は伝熱量に影響しないと仮定し、液膜内は静止液中のエネルギー式だけを解く。これより、基礎方程式は

気相中で

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_g \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (3-4)$$

液相中で

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (3-5)$$

境界条件としては、無限遠で一定蒸気濃度、気液界面で2成分蒸気の相平衡が成立する。壁面で温度一定  $T_w$  である。

$$y = \delta ; c = c(T_i) \quad (3-6)$$

$$y \rightarrow \infty ; c \rightarrow c_\infty = \text{const.} \quad (3-7)$$

$$y = 0 ; T = T_w \quad (3-8)$$

$$y = \delta ; T = T_i \quad (3-9)$$

また、凝縮に伴い液膜厚さが増加するため液膜厚さの式として

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=\delta} = L \rho_l \frac{\partial \delta}{\partial t} = L \rho_g \left( -v_g + \frac{\partial \delta}{\partial t} \right) \quad (3-10)$$

初期条件として液膜厚さ0、濃度分布一定を使用する。

$$t = 0 : \delta = 0, c = c_\infty (0 < y < \infty), T = T(c_\infty) (y = 0) \quad (3-11)$$

まず，単成分の場合には，このモデルを解析的に取り扱うことが可能であり，

$$\eta(y,t) = \frac{y}{\delta(t)} \quad (3-12)$$

の座標変換を行うことで(3-5)式，境界条件(3-8,9)は

$$\delta^2 \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{2} \frac{\partial \delta^2}{\partial t} \eta \frac{\partial T}{\partial \eta} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} \quad (3-13)$$

$$\eta = 1 : T = T_i \quad (3-14)$$

$$\eta = 0 : T = T_w \quad (3-15)$$

となり，凝縮量の釣り合いの式は

$$\left. \frac{\partial T}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = \frac{L\rho_l}{\lambda} \frac{\partial \delta^2}{\partial t} \quad (3-16)$$

となる．ここで温度が次のように変数分離可能とおくと

$$T(\eta,t) = f(\eta) \cdot g(t) \quad (3-17)$$

境界条件(3-15)より  $g(t)=0$  となり，微分方程式は  $C$  を定数として

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + C\eta \frac{\partial f}{\partial \eta} = 0 \quad (3-18)$$

$$\frac{\partial \delta^2}{\partial t} = 2\kappa C \quad (3-19)$$

となる．これらを積分し次の式を得，未定常数  $C$  は凝縮量の釣り合いから決定される．

$$T(\eta,t) = (T_{sat} - T_w) \frac{\text{erf}(\sqrt{C/2}\eta)}{\text{erf}(\sqrt{C/2})} + T_w \quad (3-20)$$

$$\delta(t) = \sqrt{2\kappa C t} \quad (3-21)$$

$$\frac{e^{-C/2}}{\sqrt{2\pi C} \text{erf}(\sqrt{C/2})} = \frac{L}{c_p(T_{sat} - T_w)} = \frac{1}{Ja} \quad (3-22)$$

$C$  は潜熱と顕熱の比を表すヤコブ数  $Ja$  で決まり，実際に定数  $C$  を求めるには若干の数値計算が必要となる．

また，2成分蒸気の場合には，界面温度が濃度により変化するため，解析的に解くことは不可能で，差分化し数値計算で熱伝達率を求める．

凝縮液膜厚さが(3-21)式で与えられるため、熱伝達率は

$$h = \frac{L\rho_l f \delta}{\Delta T} = \frac{L\rho_l f \sqrt{2\kappa C \tau}}{\Delta T} = \frac{L\rho_l \sqrt{2\kappa C f}}{\Delta T} \quad (3-23)$$

となり、スweep周波数の平方根に比例することが予測される。このため、様々な条件の実験データも、熱伝達率をスweep周波数の平方根で除した修正熱伝達率を用いて整理すると現象を統一的に把握できる。

図 3-12 には、単成分蒸気に対して求めた修正熱伝達率の理論値と実験結果を示す。エタノールの結果は、実験データの勾配が理論値より少し小さく、水の場合は逆にしているが、全体として理論と実験値が良く一致しているといえる。しかし、ここでエタノールは実験で膜状凝縮を示し、水は滴状凝縮を示していた。理論では平坦な1次元液膜を仮定しており、この理論が滴状凝縮の結果を予測するのは矛盾すると思われる。水の滴状凝縮の値が予測されたのは、液膜の薄い非定常凝縮では、凝縮液の状態が液滴でも液膜でも同様の値を持っていることを示していると考えられ、一般に言われている“滴状凝縮は膜状凝縮より高い凝縮性能を有する”ということと異なるのは、実験系の特殊性のためと言える。

図 3-13 には、2成分蒸気に対する理論と実験結果を示す。図中の温度軸のすぐ上に書かれた矢印は、蒸気濃度に対応する相平衡図から求めた限界温度差である。理論値は限界温度差付近で修正熱伝達率が低下しているのに比べ、実験値は限界温度差上の温度差で熱伝達率の低下が現れている。濃度の低い限界温度差の小さい蒸気に対して誤差が大きい結果となっている。これは、初期条件中の気相の分布を理論では一様としていたことが、実際の条件と異なっていたためと考えられる。実験ではワイパーにより周期的に攪拌されても、気相中の濃度境界層は常にある程度存在し、このような結果を示すと考えられる。

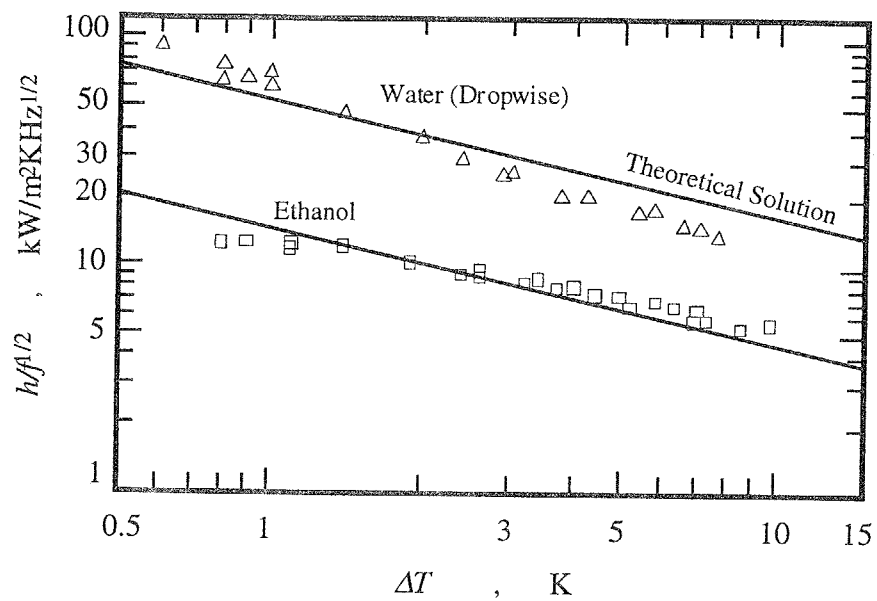


図 3-12 単成分蒸気の修正熱伝達率

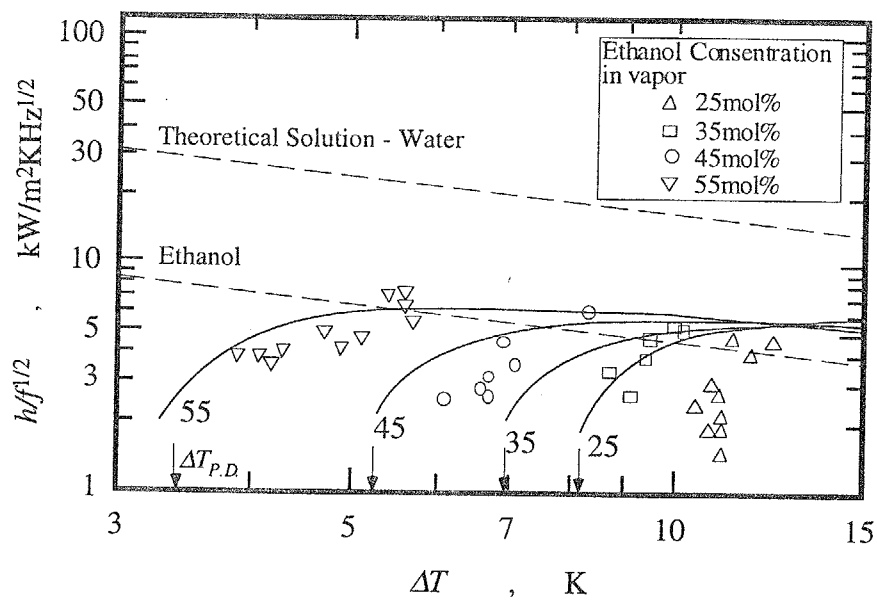


図 3-13 2 成分蒸気の修正熱伝達率

## 鉛直凝縮面への水・エタノール混合蒸気の凝縮熱伝達

水平面の凝縮実験ではワイパーを使用したため、凝縮特性が他の一般的な2成分蒸気の凝縮に比べ異なる可能性がある。このため、図3-1に示した鉛直凝縮面における水・エタノール混合蒸気の実験結果から、一般的な水・エタノール蒸気の凝縮凝縮特性を議論しておく。

図3-14は、縦150mm、横100mm、流路厚さ4mmの鉛直凝縮面における5種類の濃度の蒸気の完全凝縮条件における平均熱伝達率を示している<sup>(3-9)</sup>。横軸は、飽和温度（主流温度）と凝縮壁温度の温度差を縦軸に平均熱伝達率を取っている。

図中実線で示す純水蒸気に対するヌッセルトの膜状凝縮理論解と比較して、まず、水蒸気の熱伝達率には、流路を流れる蒸気流による凝縮促進効果が現れている。この時の凝縮の様式は膜状であった。

混合蒸気の特性をみると、混合蒸気では壁面過冷度がある値以下では完全凝縮は不可能となるため、過冷度が小さくなる共に混合蒸気の熱伝達率は低下する。各濃度の蒸気に対して相平衡図から完全凝縮に必要な最低温度差が決まり、これを図中に白抜きのシンボルと矢印で横軸上に示してある。4%、51%は最低温度差が比較的小さく低温差でもある程度の熱伝達率を示すのに対して、13%、26%の蒸気は約8K以下では急激に熱伝達率は低下する。この特性はフロン系2成分蒸気の凝縮特性と同じである<sup>(3-10,11)</sup>。

熱伝達率の絶対値をみると、4%の混合蒸気の熱伝達率が、壁面過冷度10K付近で純蒸気の熱伝達率を越えている。エタノールの混入で伝熱促進が起こるかどうかを結論づけるには、次の点に注意しなければならない。まず、エタノールが蒸気相に混合されると、凝縮面近傍に低沸点成分であるエタノール蒸気の高濃度層が形成されるため、熱伝達率は低下するという要因があること、また、凝縮様式が平坦な膜状凝縮から複雑な流動を伴う疑似滴状凝縮が起これば、液膜内の熱伝達が促進され熱伝達率が増加することも考えられる。さらに、物性値の変化が熱伝達率の値を上下させることも考えられる。このため、この実験結果を、ヌッセルトの膜状凝縮理論と比較し、無次元化した形で見てみる。

図3-15には、無次元化した伝熱特性を示す。横軸に無次元温度差としてヤコブ数の逆数を、縦軸に凝縮液の熱伝導率を用いた平均ヌッセルト数とヌッセルトの膜状凝縮理論が予測する平均ヌッセルト数の比を取っている。 $Nu^* = 1$ はヌッセルト解を示す。ここで現れる無次元数の定義は以下の通りである。

$$Nu^* = \frac{Nu_m}{0.943[Ja \cdot Ra]^{1/4}} \quad (3-24)$$

$$Nu_m = \frac{h_m L}{\lambda_L}, \quad Ja = \frac{L}{c_{pL} \Delta T}, \quad Ra = \frac{L^3 g}{\nu_L^2} \left( \frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V} \right) \cdot \left( \frac{\nu}{a} \right) \quad (3-25)$$

図 3-15 では、物性値の影響は排除されているため、現象と伝熱特性を考察可能である。まず 0% については、前と同様に温度差の増加と共に対流の影響で熱伝達は増加している。混合蒸気では温度差が小さいとヌッセルト解を割り込み、大きな温度差では純蒸気の熱伝達を越える値を示している。熱伝達率がヌッセルト解より下がる理由は前述のように、気相中のエタノール濃度の高い層の拡散抵抗が伝熱抵抗となるためであり、高い温度差でヌッセルト解より高い熱伝達を示すのは、蒸気の流動による凝縮液の薄膜化、波立ち、混合と表面張力効果による液滴や筋流の発生を伴う疑似滴状凝縮様式であると考えられる。純蒸気のデータを滑らかに高温度差域へ外挿すると 13% を除いて 2 成分蒸気の熱伝達率は純蒸気より僅かに高い位置にすることが分かる。この結果は、マランゴニ効果による凝縮液膜内に起こる流動が僅かに全体の熱伝達率を増加させているものであると考えられる。より詳細な議論は、蒸気流の効果を見積もり、気相側および液相側の熱抵抗を適当な方法で評価し議論する必要がある。

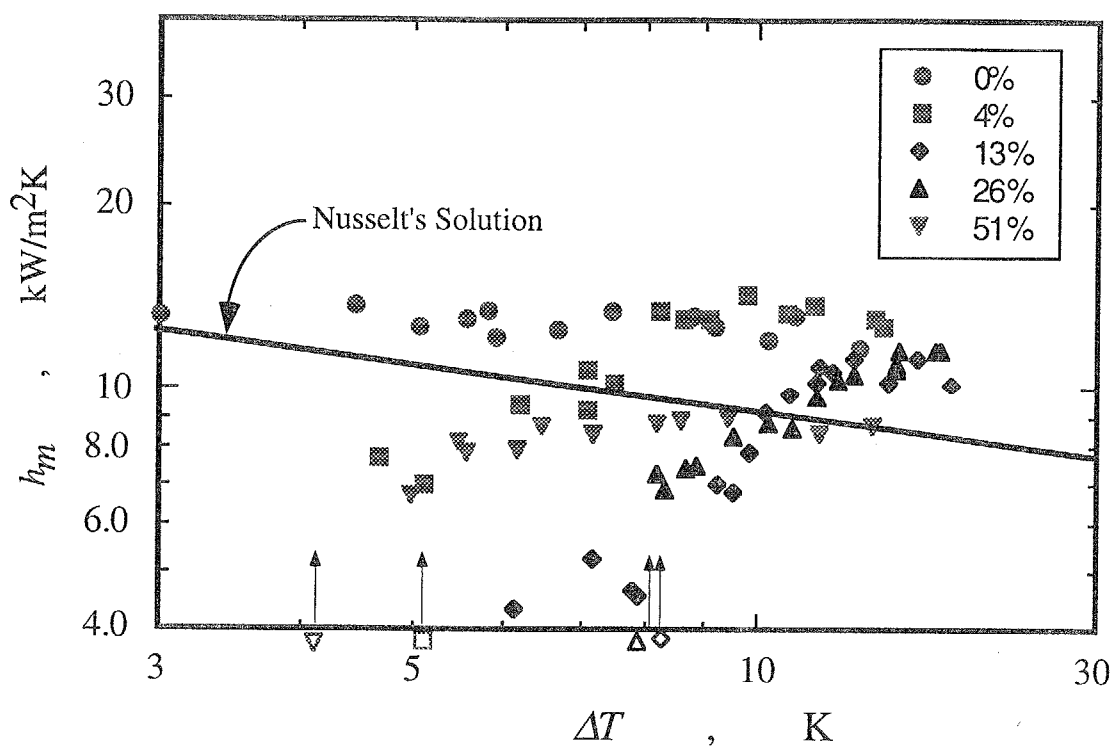


図 3-14 水・エタノール蒸気の鉛直凝縮面における平均熱伝達率

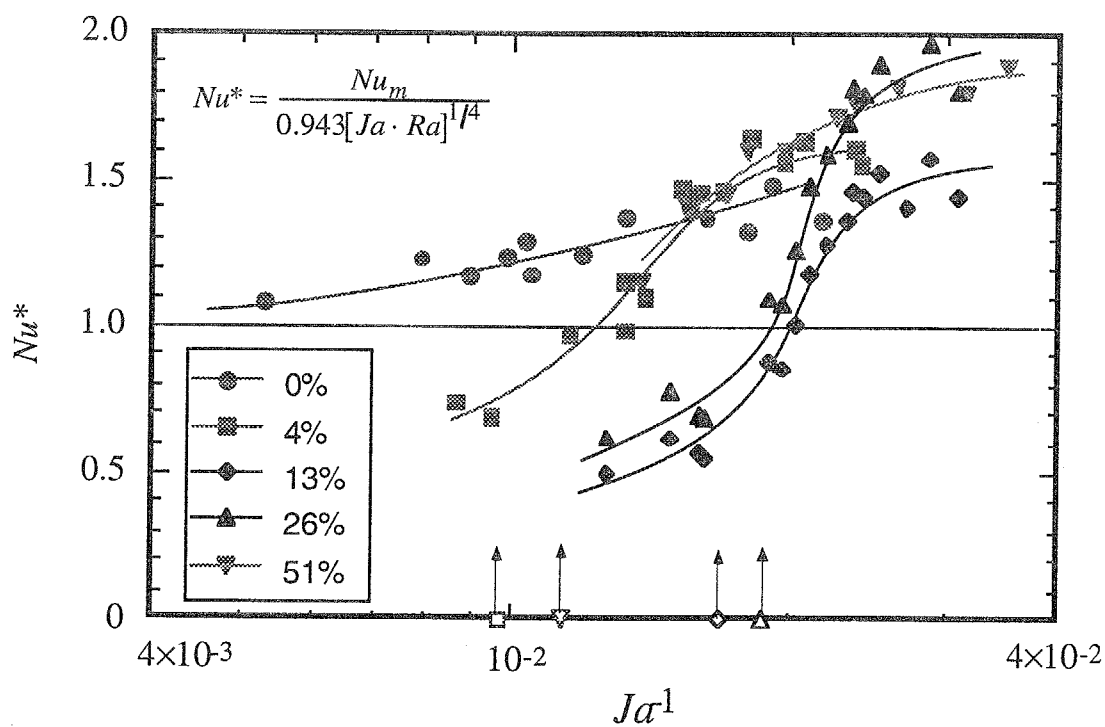


図 3-15 水・エタノール蒸気の鉛直凝縮面における無次元化された凝縮特性

### 3.3 疑似滴状凝縮における液膜の不安定解析

#### 3.3.1 線形不安定解析

実験による観察結果から，凝縮滴は液膜の不安定問題として取り扱える可能性がえられた．ここでは，2成分蒸気の凝縮を理想化し，線形安定性理論を適用し，疑似滴状凝縮の発生メカニズムを解明する．

図 3-14 にここで扱う物理モデルを示す．2成分混合蒸気は水平の冷却面上で凝縮する．場の物理量は以下の質量・水平方向，鉛直方向の運動量・エネルギー・濃度の保存式を適当な境界条件の下で解くことで得られる．

基礎方程式

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (3-26)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (3-27)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - g \quad (3-28)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (3-29)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (3-30)$$

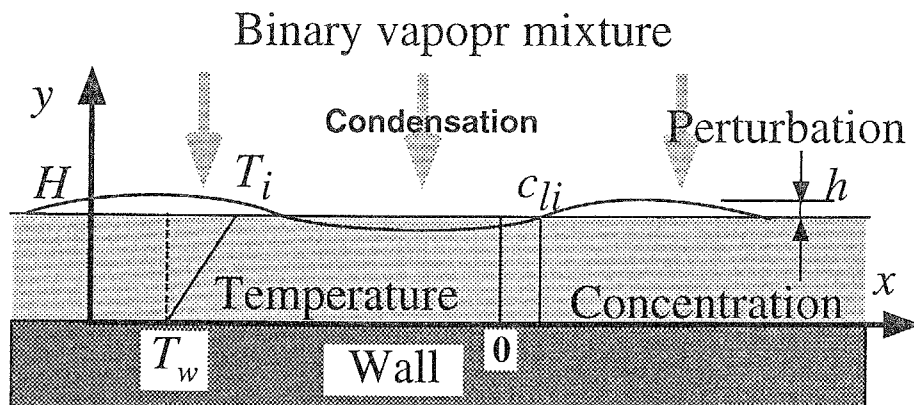


図 3-14 解析場の物理モデル

境界条件

$$y=0 : u=v=0, T=T_w, \frac{\partial c}{\partial y} = 0 \quad (3-31)$$

$$y=H_0+h : \quad \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} + \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3-32)$$

$$-(P - P_{atm}) + 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} = \sigma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \quad (3-33)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial y} = C(c_\infty - c_i) = \frac{C}{\alpha_g} (T_\infty - T_i) \quad (3-34)$$

$$T_i = T_s + \alpha_g c_{gi} = T_s + \alpha_l c_{li} \quad (3-35)$$

また，凝縮液膜の厚さは流速と凝縮量との関係より

$$\frac{\partial H}{\partial t} = v - u \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\dot{m}}{\rho} = v - u \frac{\partial H}{\partial x} - \frac{\lambda}{\rho L} \frac{\partial T}{\partial y} \quad (3-36)$$

と与えられる。

これらの境界条件および基礎方程式を満足する基準状態として，液膜内で流速が0，温度は直線分布，濃度は気液界面で平衡濃度を持ち液膜内で一様という状態が考えられる。代表スケールとして長さに平均液膜厚さ  $H_0$  を，温度差に壁温と気液界面温度の平均温度差  $\Delta T$  を，速度または時間を動粘性係数  $\nu$  と液膜厚さ  $H_0$  を組み合わせて与え，これらの式を無次元化する。

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (3-37)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (3-38)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - Ga \quad (3-39)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{1}{Pr} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (3-40)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{1}{Sc} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (3-41)$$

境界条件

$$y=0 : u=v=0, T=T_w, \frac{\partial c}{\partial y} = 0 \quad (3-42)$$

$y=1+h$

$$\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{Ma}{Pr} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3-43)$$

$$-(P - P_{atm}) + 2 \frac{\partial v}{\partial y} = K \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \quad (3-44)$$

$$-\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{CH}{\lambda} (c_\infty - c_i) = \frac{CH}{\alpha_g \lambda} (T_\infty - T_i) = Sh(T_\infty - T_i) \quad (3-45)$$

$$T_i = T_s + \alpha_g c_{gi} = T_s + \alpha_l c_{li} \quad (3-46)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = v - u \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{Ja}{Pr} \frac{\partial T}{\partial y} \quad (3-47)$$

ここで現れる無次元数は以下の通りである。

$$Ma = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{1}{\alpha_l} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \frac{(T_\infty - T_w)H}{\mu \kappa}, \quad Pr = \frac{\nu}{\kappa}, \quad Ja = \frac{c_p \Delta T}{L}$$

$$K = \frac{\sigma H}{\rho \nu^2}, \quad Ga = \frac{g H^3}{\nu^2}, \quad Sh = \frac{CH}{\alpha_g \lambda}, \quad Sc = \frac{\nu}{D} \quad (3-48)$$

$Ma$  は表面張力変化の大きさを表すマランゴニ数,  $Pr$  は粘性と熱伝導性の比を示すプラントル数,  $Ja$  は顕熱と潜熱の比を示すヤコブ数,  $K$  は表面張力の無次元数,  $Ga$  は重力を表すガリレオ数,  $Sh$  は気相中の物質伝達を示すシャーウッド数,  $Sc$  は拡散と粘性の比を表すシュミット数である。

ここで、凝縮液膜は薄く液膜につく温度差は小さく、凝縮潜熱は顕熱に比べ大きい( $Ja \ll 1$ )と仮定できるので、(3-45)式の右辺第3項は省略でき、凝縮による液膜厚さの増加効果は無視して解析を進める。

このとき、上述の基礎方程式、境界条件を満足する基準状態は、液膜内の物理量分布が

$$u=v=0, \quad T=y, \quad c=c_{li} \quad (3-49)$$

である。

各変数を基本状態を表す部分と摂動を表す部分に分解し、方程式を線形化する。各変数は次のように置かれる。摂動を表す部分は、摂動が  $x$  方向に波数  $k$  で繰り返し、成長速度  $\omega$  で成長する ( $\omega$  が負の時は減衰する) と置かれている。 $\omega$  は一般には複素数であるが、虚数部分は振動を表すため、ここでは  $\omega$  は実数であるとする。摂動は鉛直方向と直行する  $x$  方向と  $z$  方向の 2 方向に現れると考えられるが、2 方向の摂動成分を考慮しても、解析の途中で合成され中立安定な波数は 1 方向の波数で記述されるため、ここでは最初から 2 次元として解析を進める。

$$u = 0 + u_1(y) \exp(ikx + \omega t) \quad (3-50)$$

$$v = 0 + v_1(y) \exp(ikx + \omega t) \quad (3-51)$$

$$T = T_w + y + T_1(y) \exp(ikx + \omega t) \quad (3-52)$$

$$c = c_l + c_1(y) \exp(ikx + \omega t) \quad (3-53)$$

$$P = P_{atm} + Ga(1 - y) + (Ga \cdot h_1 + p_1(y)) \exp(ikx + \omega t) \quad (3-54)$$

$$h = h_1 \exp(ikx + \omega t) \quad (3-55)$$

次に、これらを基礎方程式に代入し、高次の微小項を切り捨て一次の摂動成分に対する方程式を求める。

$$iku_1 + \frac{dv_1}{dy} = 0 \quad (3-56)$$

$$\omega u_1 = -ik(Ga \cdot h_1 + p_1) + \left( -k^2 u_1 + \frac{d^2 u_1}{dy^2} \right) \quad (3-57)$$

$$\omega v_1 = -\frac{dp_1}{dy} + \left( -k^2 v_1 + \frac{d^2 v_1}{dy^2} \right) \quad (3-58)$$

$$\omega T_1 + v_1 = \frac{1}{Pr} \left( -k^2 T_1 + \frac{d^2 T_1}{dy^2} \right) \quad (3-59)$$

$$\omega c_1 = \frac{1}{Sc} \left( -k^2 c_1 + \frac{d^2 c_1}{dy^2} \right) \quad (3-60)$$

これらの式から  $u_1, p_1$  を消去して変数の数を減らすと,  $v_1, T_1, c_1$  に関する次の式が得られる.

$$\left\{ \frac{d^2}{dy^2} - k^2 \right\} \left\{ \frac{d^2}{dy^2} - (k^2 + \omega) \right\} v_1(y) = 0 \quad (3-61)$$

$$\left\{ \frac{d^2}{dy^2} - (k^2 + \omega \cdot \text{Pr}) \right\} T_1(y) = \text{Pr} \cdot v_1(y) \quad (3-62)$$

$$\left\{ \frac{d^2}{dy^2} - (k^2 + \omega \cdot \text{Sc}) \right\} c_1(y) = 0 \quad (3-63)$$

微分方程式(3-59~61)は, 解析的な一般解を持つことが知られており, その一般解は,  $m = \sqrt{k^2 + \omega}$ ,  $n = \sqrt{k^2 + \omega \cdot \text{Pr}}$ ,  $q = \sqrt{k^2 + \omega \cdot \text{Sc}}$  として

$$v_1(y) = C_1 e^{ky} + C_2 e^{-ky} + C_3 e^{my} + C_4 e^{-my} \quad (3-64)$$

$$T_1(y) = \frac{\text{Pr}}{k^2 - n^2} C_1 e^{ky} + \frac{\text{Pr}}{k^2 - n^2} C_2 e^{-ky} \\ + \frac{\text{Pr}}{n^2 - m^2} C_3 e^{my} + \frac{\text{Pr}}{n^2 - m^2} C_4 e^{-my} + C_5 e^{ny} + C_6 e^{-ny} \quad (3-65)$$

$$c_1(y) = C_7 e^{qy} + C_8 e^{-qy} \quad (3-66)$$

となる. 係数  $C_1 \sim C_8$  を決めるための境界条件は  $y=0$  において

$$v_1 = 0 \quad (3-67)$$

$$\frac{dv_1}{dy} = 0 \quad (3-68)$$

$$T_1 = 0 \quad (3-69)$$

$$\frac{dc_1}{dy} = 0 \quad (3-70)$$

$y=1+h$  において

$$\omega \frac{d^2 v_1}{dy^2} + \left( \omega + \frac{Ma}{\text{Pr}} \right) k^2 v_1 - \omega k^2 \frac{Ma}{\text{Pr}} T_1 = 0 \quad (3-71)$$

$$-\omega \frac{d^3 v_1}{dy^3} + \left( \omega^2 + 3\omega k^2 \right) \frac{dv_1}{dy} + \left( k^2 Ga + k^2 K \right) v_1 = 0 \quad (3-72)$$

$$\omega \cdot Sh \cdot T_1 + \omega \frac{dT_1}{dy} + Sh \cdot v_1 = 0 \quad (3-73)$$

$$c_1(1) = \frac{\omega}{\alpha_l} v_1(1) + T_1(1) \quad (3-74)$$

である。

3つの方程式(3-59~61)を見ると、 $c_1$ に関しては $v_1$ 、 $T_1$ と独立であり、境界条件が決まるとそれだけで液膜内の分布が決まり、 $c_1$ は液膜の不安定性に直接関係していないことが分かる。すなわち、濃度は温度、速度で与えられる表面濃度に対して分布が決められ、この濃度は、温度・速度分布へは影響を与えない。よって不安定性を議論するには温度・速度に対して議論をすればよい。

温度・速度の分布を求めるには、一般解(3-62)(3-63)を上境界条件代入して、係数 $C_1 \sim C_6$ を決める必要がある。この操作から6個の一次方程式系が得られる。これを行列の形に書くと

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & \cdots & a_{16} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ a_{61} & \cdots & \cdots & a_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{pmatrix} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C} = 0 \quad (3-75)$$

となり、これは未知数の数と方程式の数が等しい斉次方程式系であり、自明でない解を持つ必要十分条件は係数行列が正則でないことである。このため、有意な解を持つための条件として $\det \mathbf{A} = 0$ とし、これより $k$ 、 $\omega$ の関係を求める。ここで、係数行列の各要素は以下のようにになっている。

$$a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1, \quad a_{15} = a_{16} = 0$$

$$a_{21} = -a_{22} = k, \quad a_{23} = -a_{24} = m, \quad a_{25} = a_{26} = 0$$

$$a_{31} = a_{32} = \frac{Pr}{k^2 - n^2}, \quad a_{33} = a_{34} = \frac{Pr}{m^2 - n^2}, \quad a_{35} = a_{36} = 1$$

$$a_{41} = \left\{ k^2 \left( 2\omega - \frac{Ma}{Pr} \right) - \frac{\omega k^2 Ma}{k^2 - n^2} \right\} e^k$$

$$a_{42} = \left\{ k^2 \left( 2\omega - \frac{Ma}{Pr} \right) - \frac{\omega k^2 Ma}{k^2 - n^2} \right\} e^{-k}$$

$$a_{43} = \left\{ \omega^2 + k^2 \left( 2\omega - \frac{Ma}{Pr} \right) - \frac{\omega k^2 Ma}{m^2 - n^2} \right\} e^m$$

$$a_{44} = \left\{ \omega^2 + k^2 \left( 2\omega - \frac{Ma}{Pr} \right) - \frac{\omega k^2 Ma}{m^2 - n^2} \right\} e^{-m}$$

$$a_{45} = -\omega k^2 \frac{Ma}{Pr} e^n, \quad a_{46} = -\omega k^2 \frac{Ma}{Pr} e^{-n}$$

$$a_{51} = \left\{ -\omega k (2k^2 + \omega) - k^2 (Ga + k^2 K) \right\} e^k$$

$$a_{52} = \left\{ \omega k (2k^2 + \omega) - k^2 (Ga + k^2 K) \right\} e^{-k}$$

$$a_{53} = \left\{ -2\omega m k^2 - k^2 (Ga + k^2 K) \right\} e^m$$

$$a_{54} = \left\{ 2\omega m k^2 - k^2 (Ga + k^2 K) \right\} e^{-m}$$

$$a_{55} = a_{56} = 0$$

$$a_{61} = \left\{ Sh + \frac{\omega Pr (k + Sh)}{k^2 - n^2} \right\} e^k$$

$$a_{62} = \left\{ Sh + \frac{\omega Pr (-k + Sh)}{k^2 - n^2} \right\} e^{-k}$$

$$a_{63} = \left\{ Sh + \frac{\omega Pr (m + Sh)}{m^2 - n^2} \right\} e^m$$

$$a_{64} = \left\{ Sh + \frac{\omega Pr (-m + Sh)}{m^2 - n^2} \right\} e^{-m}$$

$$a_{65} = \omega (n + Sh) e^n, \quad a_{66} = \omega (n + Sh) e^{-n}$$

### 3.3.2 計算結果および考察

線形化された基礎方程式の解のうち、境界条件を満足するものの満たすべき条件として波数  $k$  と擾乱の増幅率  $\omega$  が決まる。前節の

$$\det(\mathbf{A}) = 0$$

は、解析的に解くことはできないので、数値的に求められた。

図 3-15 には典型的な波数と増幅率の関係を示す。 $\omega$  の定義から  $\omega > 0$  で擾乱が増幅し系は不安定となり、 $\omega < 0$  で擾乱は減衰し系は安定となる。 $\omega = 0$  の場合は中立安定となる。例えば  $Ma/Pr = 500$  の場合には、波数の小さい領域では  $\omega > 0$  であり系は不安定、 $k = 17$  で  $\omega = 0$  の中立安定となり、これ以上の波数で  $\omega < 0$  となり、系は安定となる。また、波数  $k < 17$  の擾乱が不安定となるが、その中でも  $\omega$  が最大となる波数  $k_{\omega_{\max}}$  の擾乱が優先的に速く成長する。解析は無限小の擾乱を仮定しているため、この擾乱が実際に観察される大きさまで必ず成長するとは言えないが、成長途中で分岐したり、非線形効果で成長が抑えられるといったことが無ければ、この波数の擾乱が実験でも見られることになる。

図 3-15 では、マランゴニ効果を示す  $Ma/Pr$  をパラメータとして計算を行っているが、 $Ma/Pr$  によって曲線の形は大きく変化している。 $Ma/Pr$  が大きいと擾乱の増幅率が大きく、大きな波数範囲まで不安定であり、 $Ma/Pr$  が小さく表面張力効果が小さいと系は安定になる傾向がある。そもそも、この問題で、系を不安定にさせる要因は、表面張力の水平方向の差であり、一方、系を安定化させる要因は、液膜表面に凹凸ができると重力で元に戻そうとする効果と表面積をできるだけ小さくしようとする表面張力の絶対値である。ここで、例えば振幅  $h_1$ 、波数  $k$  の擾乱が存在するとき、位置エネルギーの増加は単位長さ当たり  $\rho g h_1 / \pi$  程度と見積もられこの量は波数には依存せず、重力の効果は不安定波数に影響しないことが分かる。一方、この擾乱によって表面が凸になった場所には表面張力の絶対値の効果により  $\sigma_0 k^2$  の圧力がかかり表面を平らにしようとする。この効果は波数が大きい程顕著であり、これが大きな波数で系が安定な理由であるといえる。

系が不安定であるときと安定であるときの、表面温度、液位、流れの微小擾乱の分布を、図 3-16A, B に示す。この図は、 $\det(\mathbf{A}) = 0$  の条件下で斉次方程式(3-73)中の係数を  $C_1 = 0$  として求め、分布を計算したものであり、本来、擾乱は無限小でありため、図中の変数の絶対値には意味はなく、その分布形にのみ意味がある。

図 3-16-A は、不安定な場合で、液位が図の中央で下がり両端で上昇する擾乱が入ったときに表面の温度は同じく中央で低下し両端で上昇する。水・エタノールの相図から温度が低いほど、液表面のエタノール濃度は高く、表面張力は小さくなるため、液は表面の表面張力差で駆動され中心から両端へ移動する。液中には液位の高低差による圧力差から両端から中心へ戻る流れが現れるが、液膜厚さが薄く粘性力が大きいいため戻る流体の量は少なく、総量としては中心から両端へ流体が移動し、液位の変化を助長する方向に推移している。一方、図 3-16-B は安定な状態であるが、液位の低下した部分で温度は上昇し流体は中心へ向かって駆動され、液位は元へ戻る方向に減少は推移していくことが分かる。

図 3-17 にはプラントル数  $Pr$  の  $k-\omega$  曲線への影響を示す。 $Pr$  が大きいと温度の拡散効果が小さいため、液位の擾乱に対して温度の変動も大きくいられる。これは、表面張力の不均一を助長し系がより不安定となると考えられる。これは熱伝導問題において熱拡散率が大きいと短い距離（大きな波数）の変化はすぐに消えてしまうことに対応している。

図 3-18 はシャーウッド数  $Sh$  の影響である。 $Sh$  が大きいと気相側物質伝達が良く熱抵抗が小さいため、液位の低下により温度の下がった表面で凝縮量の増加分が大きくなり、温度を回復させる効果が大きく、系に対して安定な効果を示すと考えられる。

また、このほかに重力の効果を現すガリレイ数  $Ga$  を 0.01~100 まで変化させたが、 $k-\omega$  曲線には全く変化は現れず、液膜の薄いこの系では表面張力が支配的であることが確認された。これは、実験において凝縮面を垂直にしても同様の発生が観察された結果と一致する。

表面張力の絶対値  $K$  の影響であるが  $K$  を 300~10000 まで変化させたとき、中立安定波数は全く変化せず、波数の小さい部分で僅かに表面張力の値の低下に伴う擾乱の増幅率の上昇が見られた。

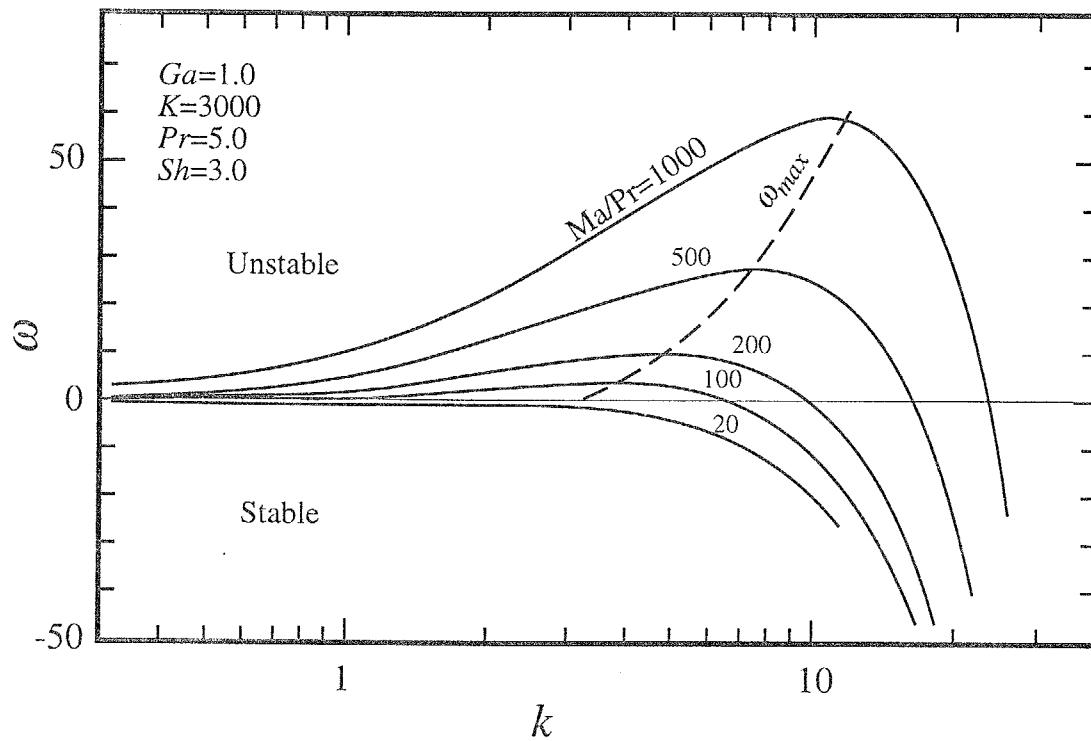


図 3-15 擾乱の波数  $k$  と増幅率  $\omega$

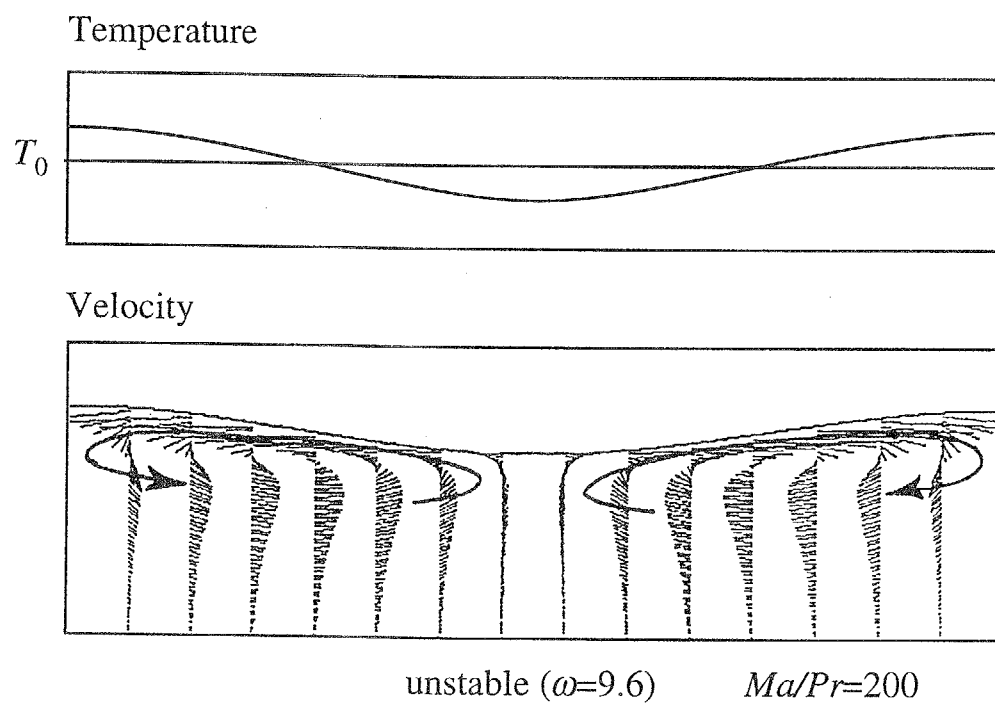


図 3-16-A 不安定状態の微小擾乱の分布

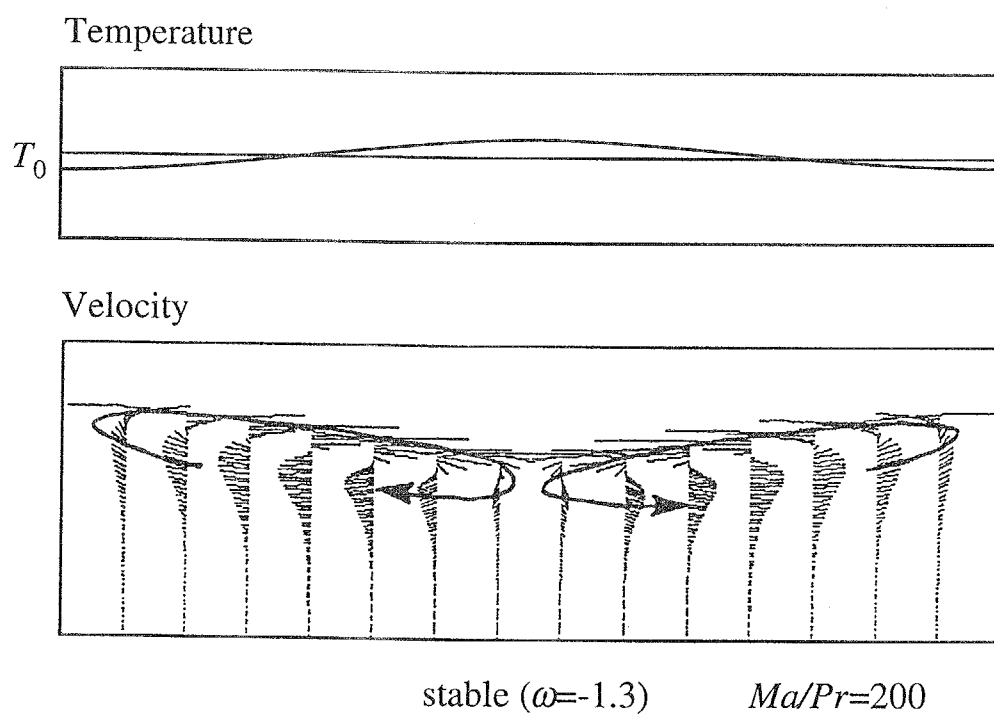


図 3-16-B 安定状態の微小擾乱の分布

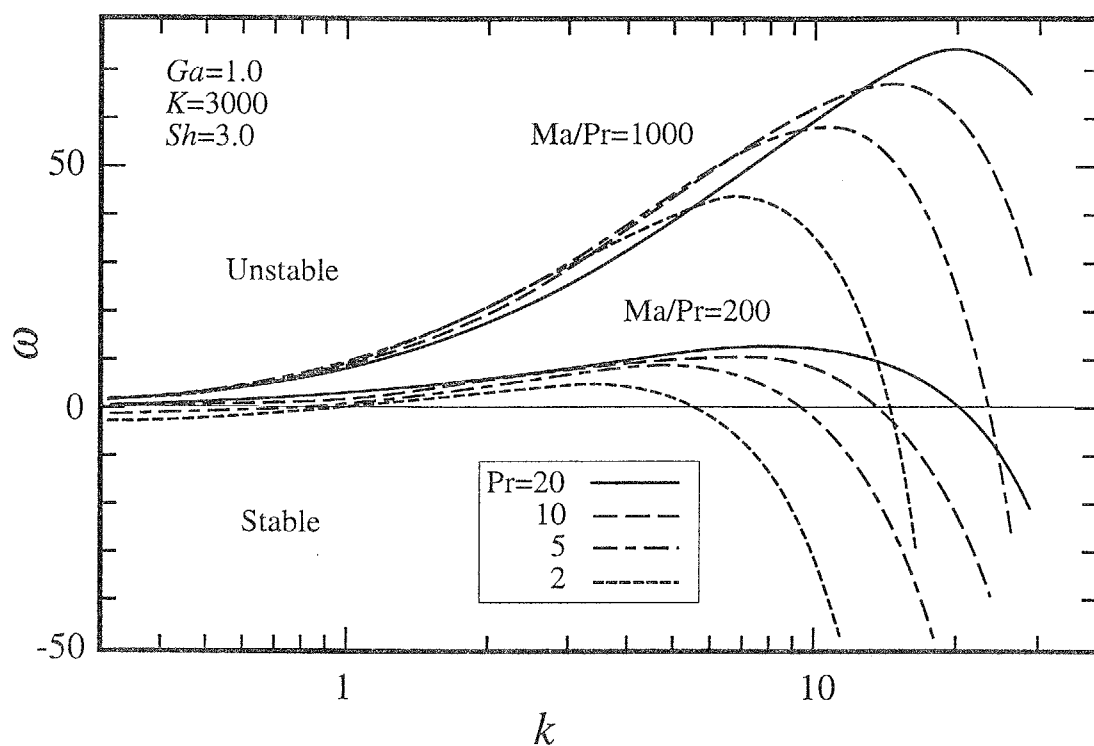


図 3-17 安定性に対する  $Pr$  数の影響

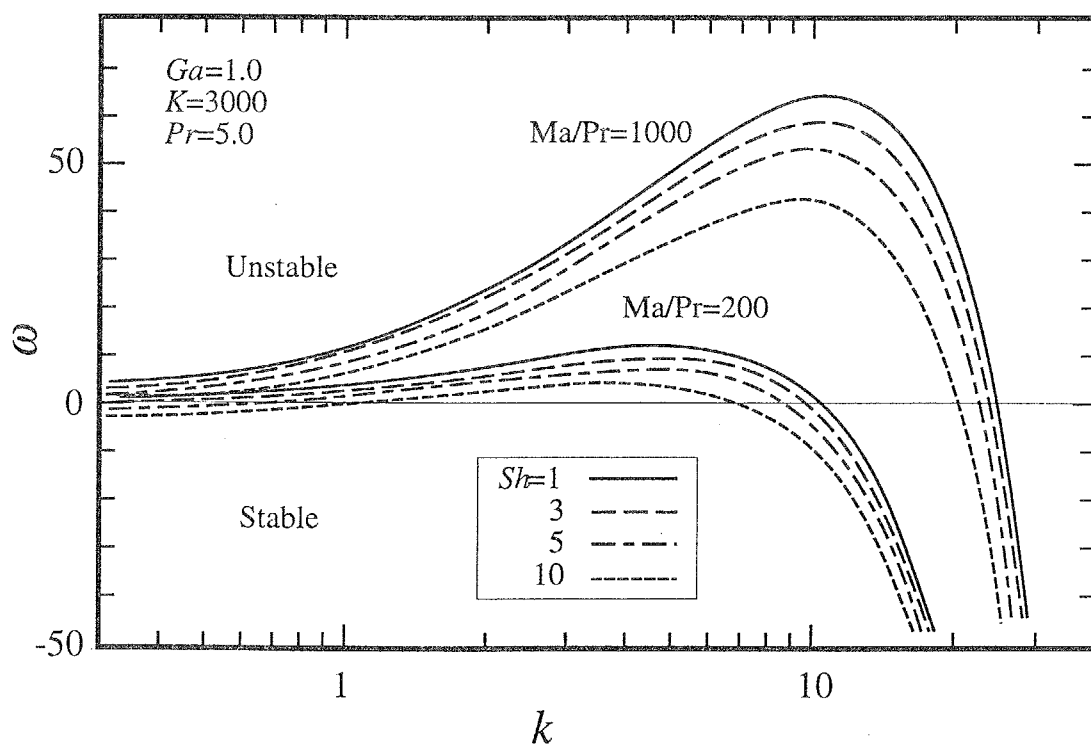


図 3-18 安定性に対する  $Sh$  数の影響

ここまでの考察から、疑似滴状凝縮が表面張力効果に支配されていると考えら得るため、波数  $k$  とマランゴニ数  $Ma/Pr$  の中立安定曲線を作ると図 3-19 となる。中立安定曲線は波数が小さい方から増加すると  $Ma/Pr$  も増加しいったん減少してから再び増加する曲線となっている。この曲線から、非常に波数が小さい、即ち長い波長の擾乱は  $Ma/Pr$  が小さくても不安定であることが言える。しかし、この時の増幅率は非常に小さくなり、かつ実際の系では長い波長の擾乱は境界の影響を受けるため、常に現れるとは限らない。むしろ  $Ma/Pr$  を増加させたときに  $k=2$  付近の擾乱が最初に不安定化すると見られ、ここがベナードセル不安定の臨界点に対応すると考えられる。

実験で得られた結果を、この図に加えたものを図 3-20 に示す。実験データは上述の予想に反し、中立安定曲線の極小点近傍ではなく、中立曲線より上で  $Ma/Pr \propto k$  となる直線上に分布している。この結果は、解析における液膜厚さ一定の仮定から来るものであることが次のように説明される。

波数  $k$  およびマランゴニ数  $Ma/Pr$  は実験からは次のように計算されている。

$$k_{exp} = \frac{2\pi}{\lambda_{exp}} \cdot \delta_{exp} \quad (3-76)$$

$$\frac{Ma}{Pr} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{1}{\alpha_l} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \frac{\Delta T_{exp}}{\nu \mu} \cdot \delta_{exp} \quad (3-77)$$

ここで、観察された波長  $\lambda_{exp}$  は凝縮液がワイパーではき取られ時間がしばらく経過したときの波長であり、凝縮液膜  $\delta_{exp}$  は等価液膜厚さでありワイプされる直前の液膜厚さに相当する。観察された不安定波長  $\lambda_{exp}$  は、観察される以前に微小擾乱から成長を開始し、本来この時の液膜厚さで無次元化されるべきである。しかし、一旦ある程度成長した波は液膜の厚さが変化しても急に消滅したり別の波長に変化することは無いと考えると、実験で観察された波数  $k_{exp}$  は、液膜厚さの増加に従い増加している最中の値が観察され、最終的な液膜厚さで評価されたと考えられる。また、 $Ma/Pr$  は、温度差  $\Delta T_{exp}$  は一定と考えると凝縮液膜厚さ  $\delta_{exp}$  に比例する。このように、実験における波数  $k$  およびマランゴニ数  $Ma/Pr$  は、凝縮液膜厚さをどう評価するかで、値が変わる任意性を持つが、両者とも、液膜厚さに比例することは分かる。この結果が、図 3-20 中でデータが直線上に並んでいることから正しいことが分かる。

別な言い方をすると、実験は液膜厚さが変化する非定常系であるが、解析では定常液膜厚さを仮定している。このため、実験におけるいつの時点でのデータであるかが理論値上では議論できず、ただ現象は  $Ma/Pr \propto k$  となる直線上で起

こると言えるのである。

このことを理解した上で、再度中立安定曲線を見る。現象は右上がりの直線上を進行するため、例えば直線 A を通る場合には安定領域から不安定領域へ進入し再び安定領域へ戻り、この直線上は準安定であることが分かる。一方直線 B より上の領域を進む場合には常に不安定であり、ここで実験から不安定が観察されているのは非常に合理的な結果であると言える。

中立安定曲線の見方を変え、波数をマランゴニ数で除した修正波数  $k/(Ma/Pr)$  横軸に、 $Ma/Pr$  を縦軸に取った図を図 3-21 に示す。横軸は液膜厚さに依らないため、実験データはほぼ垂直に並び、不安定となる臨界修正波数が解析から約  $2 \times 10^{-3}$  と求められた。実験値から求めた臨界修正波数は約  $7 \times 10^{-4}$  となり、理論値を異なるが、これは理論に用いた一定液膜厚さ、2次元等の仮定や Sh 数の見積もり誤差を考えると、理論と実験は良く一致しており、疑似滴状凝縮は濃度差マランゴニ効果により現れる、その定量的な説明が行えた結論づけられる。

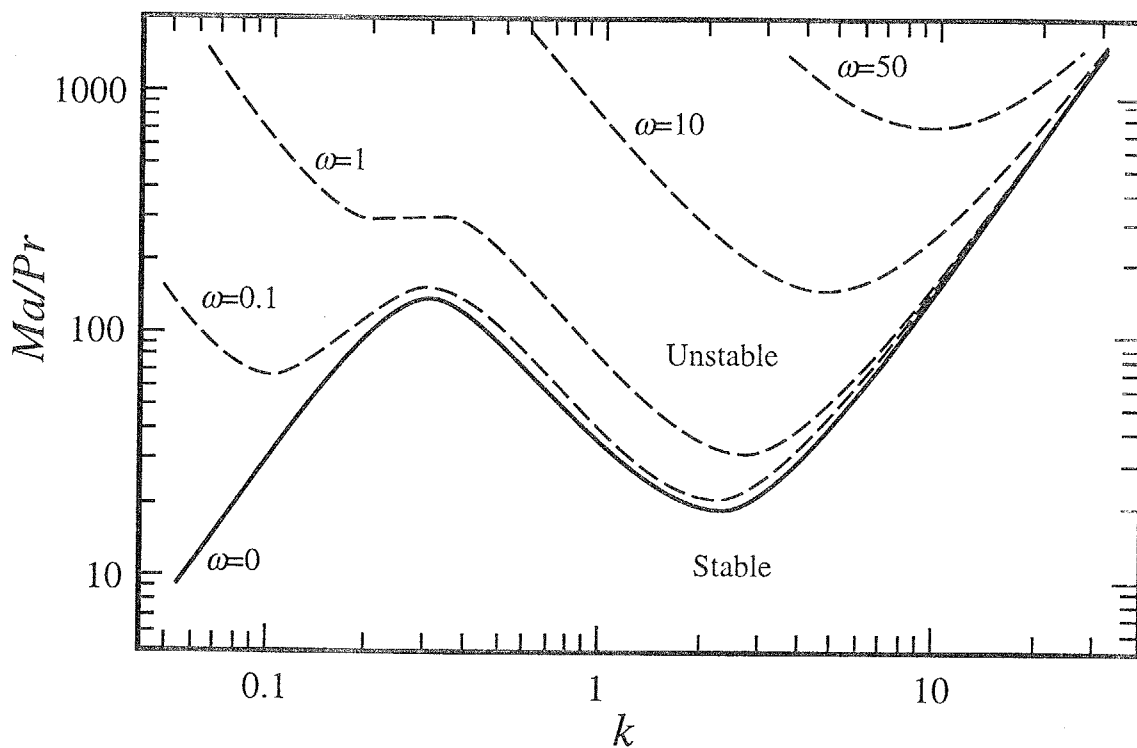


図 3-19 中立安定曲線

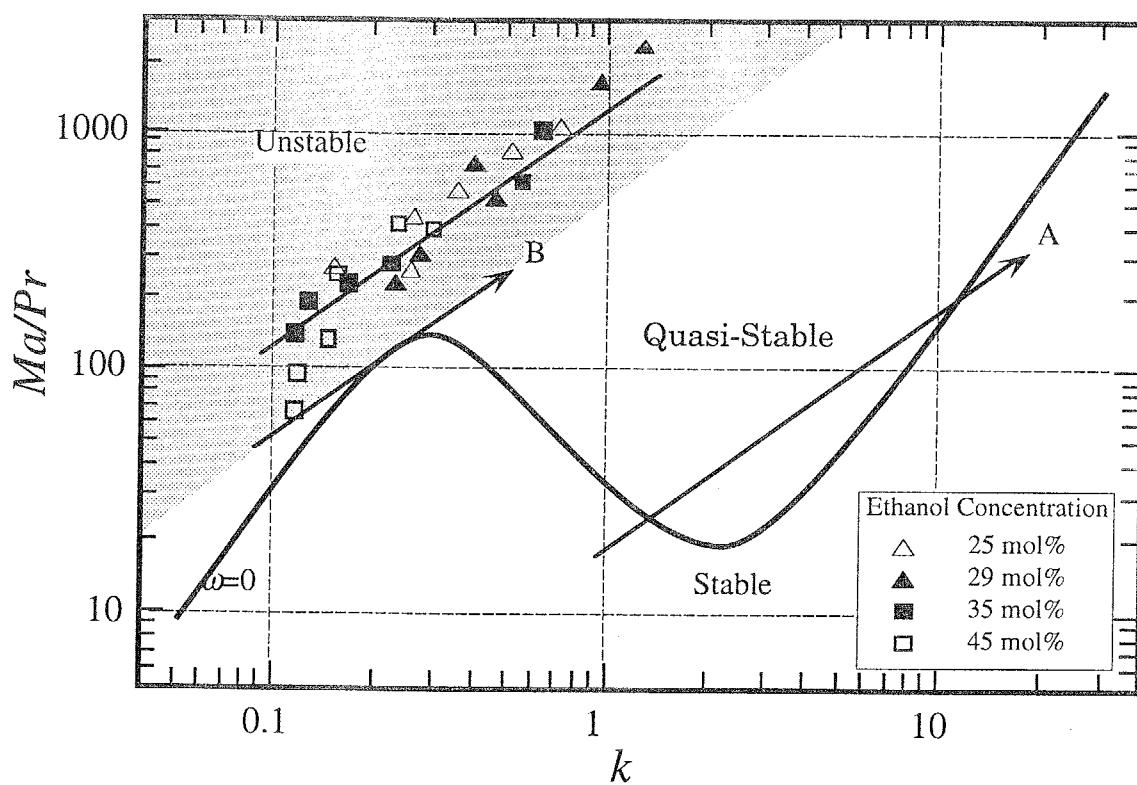


図 3-20 実験結果との比較

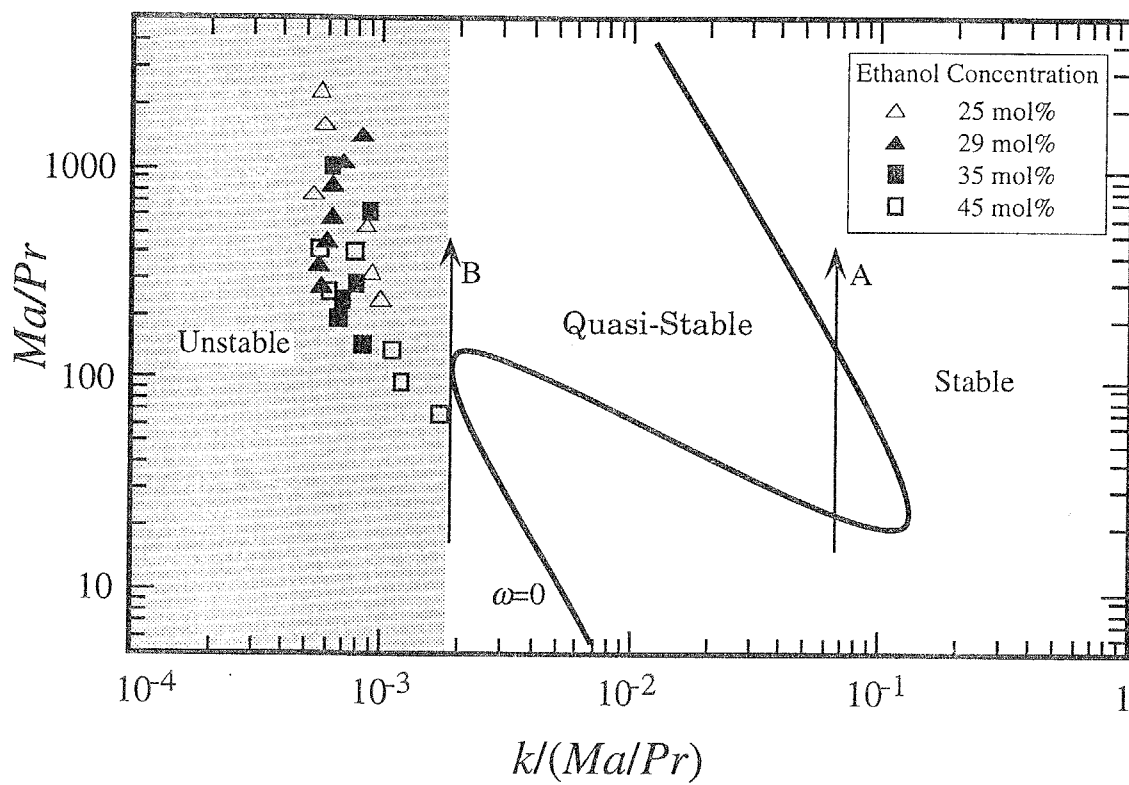


図 3-21 修正波数とマランゴニ数上で見た中立安定曲線と実験データ

### 3-4 3章のまとめ

水・エタノール混合蒸気の凝縮においては，両者が混和性であるにも関わらず，凝縮液膜にうねり，筋流，液滴を生じる．この液膜内の運度は，凝縮時におこる温度，濃度のゆらぎから発生する表面張力差が原因と考えられる．本章では，この現象の解明を目的とし，水平凝縮面上の非定常凝縮実験による疑似滴状凝縮の顕微鏡観察，凝縮液膜の線形不安定性解析，鉛直面上での凝縮実験を通して以下の結論が得られた．

水・エタノール混合蒸気の疑似滴状凝縮では滴は液膜の不安定から発生し，合体しながら成長することが，実験的に観察され明らかとなった．

疑似滴状凝縮の発生は，濃度差マランゴニ効果による不安定が原因であり，水・エタノール混合蒸気の場合，発生する滴の波数は  $k/(Ma/Pr)=10^{-3}$  程度と臨界波数とマランゴニ数の比として与えられることが分かった．

疑似滴状凝縮の発生， $Ma/Pr$  に大きく依存し， $Pr$  数が大きいほど， $Sh$  数が小さいほどより不安定化する．表面張力の絶対値および重力は疑似滴状凝縮では不安定性にほとんど影響しないことが，理論解析より分かった．

水・エタノール混合蒸気の疑似滴状凝縮では凝縮液膜内に起こるうねり，液滴，筋流の発生により液膜内の伝熱が僅かに促進されるが，気相側の濃度境界層の伝熱抵抗が支配的で全体としての伝熱促進効果は少ない．

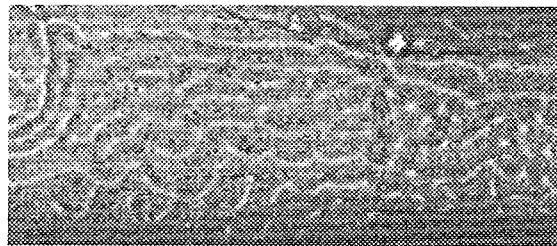
凝縮液の周期的排除をワイパーで行う水平面上の凝縮では，熱伝達率は1次元非定常凝縮モデルで良く予測される．また，この系の伝熱特性はワイパー周波数を考慮した修正熱伝達率  $h/f^{1/2}$  で良く整理される．

### 3 章の参考文献

- (3-1) 乙竹, 昭和 57 年度エネルギー特別研究(1)研究成果報告書, (昭和 58)
- (3-2) 土方, 姫野, 中別府, “2 成分蒸気の鉛直管内凝縮に関する研究”, 機論 (B 編), 55 巻 518 号, 1989, pp.3183-3189
- (3-3) Hijikata K., Himeno N., 1990, "Condensation of Azeotropic and Nonazeotropic Binary Vapor Mixtures," *Annual Review of Heat Transfer*, vol. III, Hemisphere Publishing Co. pp. 39-84
- (3-4) 土方, 中別府, 深作, “水・エタノール 2 成分蒸気の凝縮特性”, 第 29 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 1992, pp.742-723
- (3-5) Fujii T., Koyama S., Shimizu Y. Watabe M. and Nakamura Y., 1989, "Gravity Controlled Condensation of an Ethanol and Water Mixture on a Horizontal Tube," *Trans. JSME, Series B*, vol. 55, No. 509, pp. 210-217
- (3-6) 藤井ら, “水+エタノール混合蒸気の水平管外体積力対流凝縮”, 機論 (B 編), 55 巻, 1989, pp.210-215
- (3-7) 寺西, 滝本, 林, “二成分不溶性混合冷媒の凝縮熱伝達 (水平フィン付き円管上への凝縮)”, 機論 (B 編), 60 巻, 575 号, 1994, pp.2479
- (3-8) Mirkovich V.V., Missen R.W. 1961, "A Study of the Condensation of Binary Vapors of Miscible Liquids," *Canadian J. Chemical Engineering*, Vol. 39, pp. 86-87
- (3-9) 土方, 中別府, 深作, “水・エタノール 2 成分蒸気の凝縮特性”, 第 29 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 1992, pp. 742-743
- (3-10) 土方, 森, 姫野, 稲川, 高橋, “2 成分蒸気の凝縮に関する研究”, 機論 (B 編), 52 巻 477 号, 1986, pp.2195-2201
- (3-11) 土方, 姫野, 中別府, “2 成分蒸気の鉛直管内凝縮に関する研究”, 機論 (B 編), 55 巻 518 号, 1989, pp. 3183-3189

## 第 4 章

### 2 成分液膜の蒸発における 表面張力不安定現象



Convection pattern in the liquid film of water-glycerol mixture  
under heating from a bottom wall

#### 4-1. まえがき

前章では、2成分蒸気が凝縮する場合、濃度差駆動のマランゴニ効果から液膜に不安定が発生し、液滴が生じる現象の解明を行った。本章では、逆に、液膜が蒸発する場合の不安定現象を取り扱う。凝縮の場合と同様に、2成分液体が蒸発する場合、表面に濃度分布が生じれば大きな表面張力差が生じる可能性があり、これによる不安定、流動の発生が考えられる。

工業的には、この問題は各種の塗装・乾燥工程での仕上がりに影響する問題と関連している。すなわち、溶剤・顔料等の組み合わせでは、塗布した混合液体が乾燥する行程で表面張力効果による流動が起こり表面にむらが発生し、製品の価値を損なう問題につながるのである。

歴史的に見ると、液膜を下方から加熱して起こる不安定現象、セル構造の対流発生は浮力による不安定として捉えた有名なベナードセルの研究<sup>(4-1)</sup>で説明され、不安定の起こる臨界レイレー数  $Ra_c$  と臨界波数  $k_c$  が与えられてきた。しかし、ある種のペンキを塗った後に現れるセル構造はペンキが逆さに塗られ重力の方向が逆転していても現れることや、薄い液膜に対しては  $Ra$  数は臨界値に達していないにも関わらずセル構造が現れる場合があることから、1958年から1966年にかけて、表面張力による対流の可能性が指摘され、線形不安定性解析を通じて表面張力による不安定現象が示されてきた<sup>(4-2,3,4,5,6)</sup>。しかし、これらの研究では、解析を容易に行うために、浮力の効果を見捨てたり、自由液面の垂直方向の変位を考えないといった仮定を用いているため、現象の完全な説明や各種パラメータの影響まで議論されてはいない。

本研究では、大気中で下方から加熱される液膜の不安定解析を、表面張力の効果、浮力の効果、液膜厚さの変化を考慮して行う。気相側の熱・物質伝達率に適切な輸送率を仮定し、表面張力以外の物性値の温度依存性は無いと仮定するが、基礎方程式を線形化し適切な境界条件を用いて擾乱の波数と成長速度の関係を導出し不安定性を議論する。併せて、関連する各物理量の効果についても言及する。

また、実際に下方加熱による2成分液膜の蒸発実験を行い、解析の妥当性を検討した。実験では、沸点、表面張力、混和性が自由に選べる訳では無いが、水、エタノール、グリセリンの単成分液、2成分混合液を使い、水・グリセリン混合液の場合に液膜にセル構造が現れる不安定現象を確認した。疑似滴状凝縮現象と比較すると  $Ma$  数が蒸発の問題では大きくならないため、液膜の気液界面が著しく持ち上が

ったり滴が発生することはなかったが，構造化されたパターンが見られた。

以下，4-2 節で液膜の下方加熱による蒸発実験，4-3 節で不安定解析，4-4 節で実験結果と解析結果の比較を行う。

## 記 号

|      |            |           |            |
|------|------------|-----------|------------|
| $a$  | 温度伝導率      | $x$       | 水平方向座標     |
| $Bi$ | ビオー数       | $y$       | 水平方向座標     |
| $C$  | 定数         | $z$       | 鉛直方向座標     |
| $c$  | 濃度         |           |            |
| $D$  | 拡散係数，微分演算子 | $\alpha$  | 液・気相線の傾き   |
| $Ga$ | ガリレイ数      | $\sigma$  | 表面張力       |
| $Gr$ | グラスホフ数     | $\lambda$ | 不安定波長，熱伝達率 |
| $g$  | 重力加速度      | $\rho$    | 密度         |
| $H$  | 液膜厚さ       | $\delta$  | 凝縮液膜厚さ     |
| $h$  | 液膜厚さの変位    | $\kappa$  | 温度伝導率      |
| $Ja$ | ヤコブ数       | $\nu$     | 動粘性係数      |
| $k$  | 波数         | $\Sigma$  | 無次元表面張力    |
| $L$  | 凝縮潜熱       | $\eta$    | 座標         |
| $Ma$ | マランゴニ数     |           |            |
| $Pr$ | プラントル数     | 添 字       |            |
| $Ra$ | レイレー数      | $atm$     | 大気         |
| $q$  | 熱流束        | B.P.      | 沸点         |
| $Sc$ | シュミット数     | $i$       | 界面         |
| $s$  | 水平方向の合成速度  | $l$       | 液相         |
| $T$  | 温度         | P.D.      | 相図         |
| $u$  | $x$ 方向速度   | $sat$     | 飽和状態       |
| $v$  | $y$ 方向速度   | $w$       | 壁面         |
| $w$  | $z$ 方向速度   |           |            |

## 4-2. 液膜の蒸発実験

### 実験装置・手順

図 4-1 に実験装置を示す。液膜を下方から加熱するため、透明電極である ITO (Indium-Tin-Oxide) 膜を蒸着した厚さ 1mm のガラス板をヒーターとし、アクリルベース板の上に設置し、4 辺から液膜がこぼれないように、エポキシ樹枝と薄板で囲ってある。試料をこのヒーター上に乗せ、通電加熱しそのときの電流・電圧を計測し加熱量を求める。背後は熱伝導性の悪いアクリル板であり、投入電力は全て液膜へ入熱されるとする。液膜の厚さは実験開始直前に、マイクロメーターに取り付けた針を電極とし、液膜に垂直にトラバースし ITO との抵抗を検出することで計測した。加熱中の液膜の様子は、上部から CCD カメラで撮影し、後に不安定波長の計測に利用した。また、実験中の加熱電力、抵抗変化を計測するための各部の電圧をデータロガーで計測している。

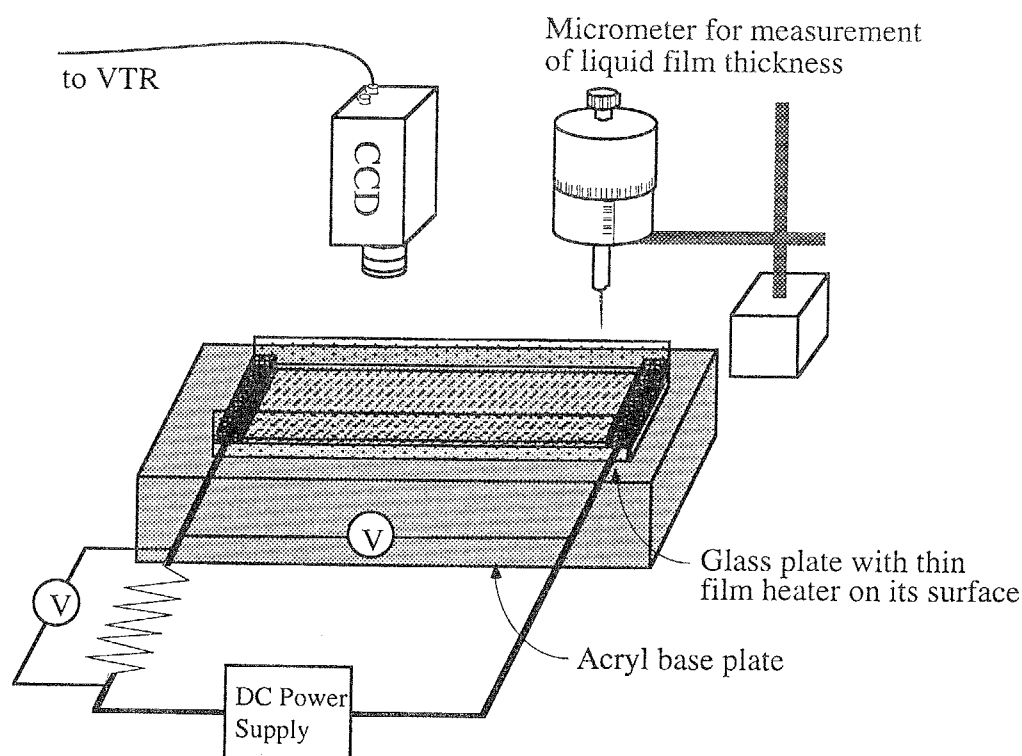


図 4-1 液膜の蒸発実験装置

試料には、水、エタノール、グリセリンを準備し、それぞれの単成分、および、3つから2つを取った組み合わせの2成分液体を使用した。図4-2に各種液体の沸点と表面張力の値をプロットしたグラフを示す。グリセリンは常圧では温度が沸点に達する前に熱分解を起こすため熱分解温度で示している。水、グリセリンを除くその他の流体は、沸点と表面張力に似た正の相関を持っていることが分かる。2つの液体を混合したときの気液平衡図が理想流体に近いとすると、図中の沸点が高く表面張力が高い液体と沸点が低く表面張力も低い液体の混合液体は、濃度差変化によるマランゴニ数が正となり、沸点が高く表面張力が小さな液体と沸点の低く表面張力が高い液体の混合液ではマランゴニ数が負となる。

このため、この図中で2流体を右上がりに選んだ場合と右下がりに2流体を選んだ場合では、マランゴニ効果が逆になる。水、エタノール、グリセリンを使うとマランゴニ効果の向きが逆転でき実験に都合が良いことが分かる。しかし、常圧での水・グリセリン混合液の相平衡図は見あたらず、常圧ではグリセリンは沸騰する前に熱分解してしまうため温度・濃度・表面張力の関係が不明であり、少し都合は悪い。ここでは、表面張力の変化は最大で純水の値から純グリセリンの値まで変化するとし、理論解析結果と比較することにした。

実験を行った流体の各場合の物性値を表4-1にまとめて示す。混合液の物性値は、資料集等により明らかな場合以外は、混合の質量割合から算出した値を用いる。こうして得られた値は、理想溶液以外では厳密な値からずれ、実験誤差の要因となっている可能性が高いため、理論と厳密な比較をするにはさらに精度を高めた実験が必要である。

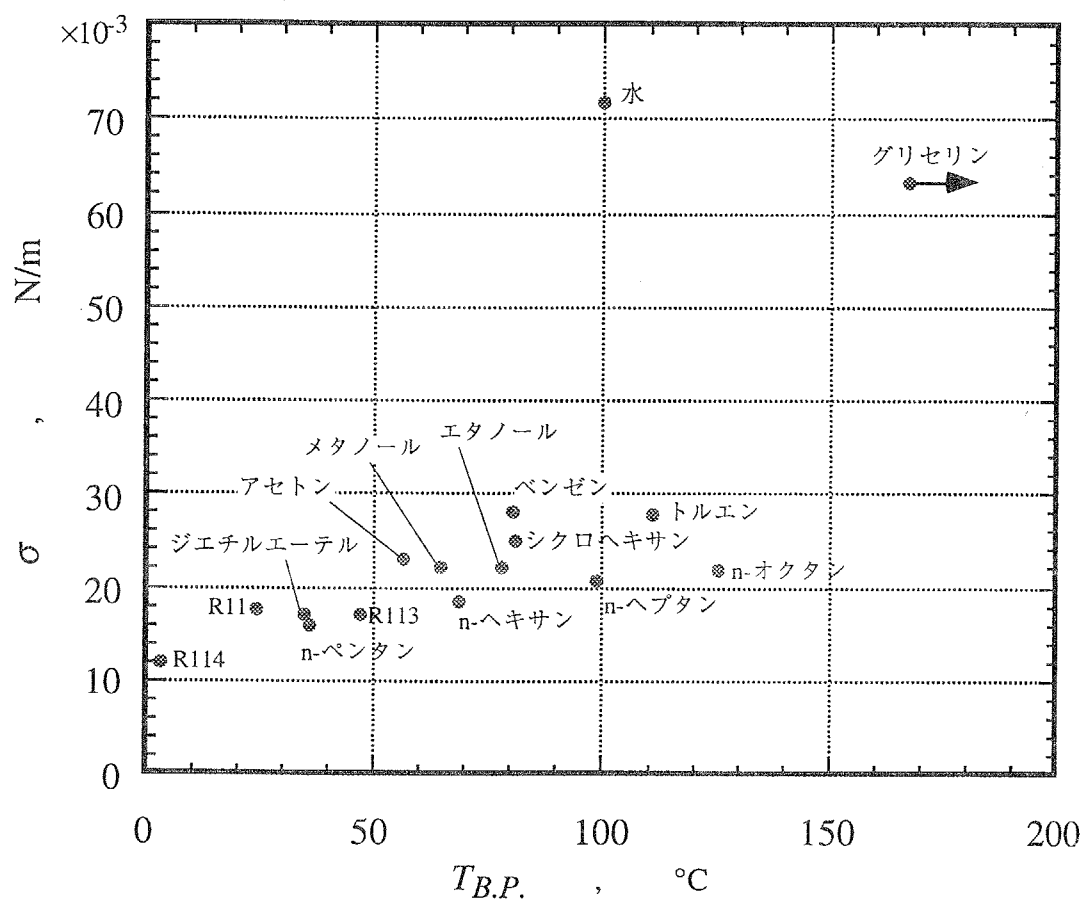


図 4-2 各種流体の沸点と表面張力

## 実験条件

試験流体 水, エタノール, グリセリン,  
 水+エタノール (エタノール濃度 7.84%)  
 水+グリセリン混合液 (グリセリン濃度 38.6wt%)  
 エタノール+グリセリン (グリセリン濃度 44.9wt%)

加熱量 : 4.8 ~ 17 kW/m<sup>2</sup>

液膜厚さ : 145 ~ 815 μm

雰囲気 : 大気, 21.4°C

加熱面サイズ : 10×49 mm

表 4-1 物性値

|                                     | 水<br>(320K)             | エタノール<br>(320K)         | グリセリン<br>(320K)         | 水・グリセリン<br>(38.6wt%)       | エタノール・グリセ<br>リン (44.9 %) |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 密度 [kg/m <sup>3</sup> ]             | 989                     | 766                     | 1246                    | 1088                       | 982                      |
| 比熱 [J/kg K]                         | 4180                    | 2639                    | 2497                    | 3530                       | 2575                     |
| 動粘性係数 [m <sup>2</sup> /s]           | 0.5834×10 <sup>-6</sup> | 0.954×10 <sup>-6</sup>  | 144.5×10 <sup>-6</sup>  | 55.84×10 <sup>-6</sup>     | 65.4×10 <sup>-6</sup>    |
| 温度伝導率 [m <sup>2</sup> /s]           | 0.154×10 <sup>-6</sup>  | 0.0792×10 <sup>-6</sup> | 0.0935×10 <sup>-6</sup> | 0.131×10 <sup>-6</sup>     | 0.0856×10 <sup>-6</sup>  |
| プラントル数                              | 3.788                   | 12.05                   | 1550                    | 426                        | 703                      |
| 体積膨張率 [1/K]                         | 3.6×10 <sup>-4</sup>    | 11×10 <sup>-4</sup>     | 4.6×10 <sup>-4</sup>    | 4.0×10 <sup>-4</sup>       | 8.1×10 <sup>-4</sup>     |
| 蒸発潜熱 [J/kg]                         | 2.257×10 <sup>6</sup>   | 855×10 <sup>6</sup>     | 不明                      |                            |                          |
| 沸点 [°C]                             | 100                     | 78.6                    | 160 (10mmHg)            |                            |                          |
| 表面張力 [mN/m]                         | 71.7                    | 20.4                    | 63.4                    | 67.9                       | 39.7                     |
| $\partial\sigma/\partial T$ [N/m K] | -1.66×10 <sup>-4</sup>  | -9.15×10 <sup>-5</sup>  |                         | $\Delta\sigma=-8.3$ [mN/m] | $\Delta\sigma=28.2$      |

## 実験結果

実験結果を概説する。水、エタノール、グリセリンの単成分液を加熱した場合に、液膜に構造を持つ対流は認められず、混合液ではそれぞれことなる液膜内の運動が観察された。特に、水・グリセリン混合液では構造を持つ対流が観察されたため、主にこの媒体について議論するが、まずその他の2つの場合について述べておく。

水・エタノール混合液では、加熱面の縁と中央付近に温度分布が付くらしく、時折、液膜内には縁と中央の間を混入した浮遊物が回転していることが見られ、ロール渦らしきものがあるようであった。これは空間的に温度勾配が付いたために発生したマランゴニ対流であると考えられる。

エタノール・グリセリンの混合液では、液膜内部の濃度変化が屈折率変化として現れ、加熱面のほぼ全面で対流が起きていることは確認された。しかし、この対流は、非定常的であり、振動したり変形したり、そのパターンに統一性は認められなかった。部分的に濃度が変化することに対して表面張力効果で流動は生じるが、この流動は安定では無く常に変化し続けるように感じられた。

表 4-2 水・グリセリン混合液の実験結果

| Exp. No. | C. [wt%] | $H$ [ $\mu\text{m}$ ] | $q$ [ $\text{kW/m}^2$ ] | $\lambda$ [mm] | $\frac{Ma^*}{Pr}$ | $\lambda^* = \frac{\lambda}{H}$ |
|----------|----------|-----------------------|-------------------------|----------------|-------------------|---------------------------------|
| 1        | 38.6     | 815                   | 4.82                    | 1.14           | 1.99              | 1.40                            |
| 2        | "        | 330                   | 4.80                    | no wave        | 0.81              | --                              |
| 3        | "        | 255                   | 4.80                    | no wave        | 0.62              | --                              |
| 4        | "        | 480                   | 4.82                    | 0.64           | 1.17              | 1.34                            |
| 5        | "        | 240                   | 16.52                   | no wave        | 0.59              | --                              |
| 6        | "        | 835                   | 9.03                    | 1.18           | 2.04              | 1.42                            |
| 7        | "        | 490                   | 9.10                    | 0.76           | 1.20              | 1.54                            |
| 8        | "        | 410                   | 11.67                   | 0.64           | 1.00              | 1.56                            |
| 9        | "        | 835                   | 15.61                   | 1.57           | 2.04              | 1.88                            |

水・グリセリンの混合液では図 4-3 に示す様に、構造化された対流パターンが観察された。この媒体では、濃度の変化が屈折率の変化として現れるため、このパターンは上部からの照明による陰が下の板に写りこれをカメラで捉えたものである。図 4-3 を注意深く観察すると図中の上下の部分、すなわち加熱面の縁付近では対流パターンが見られず、おそらく中央部より加熱面温度が低いことがうかがえる。しかし図 B に顕著に現れているように加熱面上の大部分ではほぼ均一なセル構造をもった対流が観察されている。

液膜厚さと加熱量を変化させた場合の結果を表 4-2 に示す。ここで、マランゴニ数は水・グリセリンの表面張力の温度依存性が不明なため、単成分の値の差を使い次のように定義した修正マランゴニ数を使用した。

$$\frac{Ma^*}{Pr} = \frac{\Delta\sigma H}{\mu\nu} \quad (4-1)$$

まず、対流が発生しなかった場合を見ると  $Ma^*/Pr$  が 0.81 以下の小さな場合であることが分かる。実験的には液膜厚さが薄いときに対流が起きていないことに対応している。

ここで、対流スケール  $\lambda$  は観察された明るい線と線の間隔であるが、この構造が安定であることを考えると、隣合う 2 つの渦が対になっている可能性が強い。よって液膜厚さで無次元化した対流スケール  $\lambda^*$  から無次元波数を求める際に不安定波長を  $2\lambda^*$  として波数を求め、図 4-4 に修正マランゴニ数に対して結果をプロットした。

図 4-4 からは、対流を発生させる不安定の波数がいずれの場合にも 2 前後であることが分かる。縦軸の修正マランゴニ数は、媒体と液膜厚さの効果しか示していないため、実際のマランゴニ数とは同一視できないため、これ以上の議論は解析結果との比較を通して行うこととする。

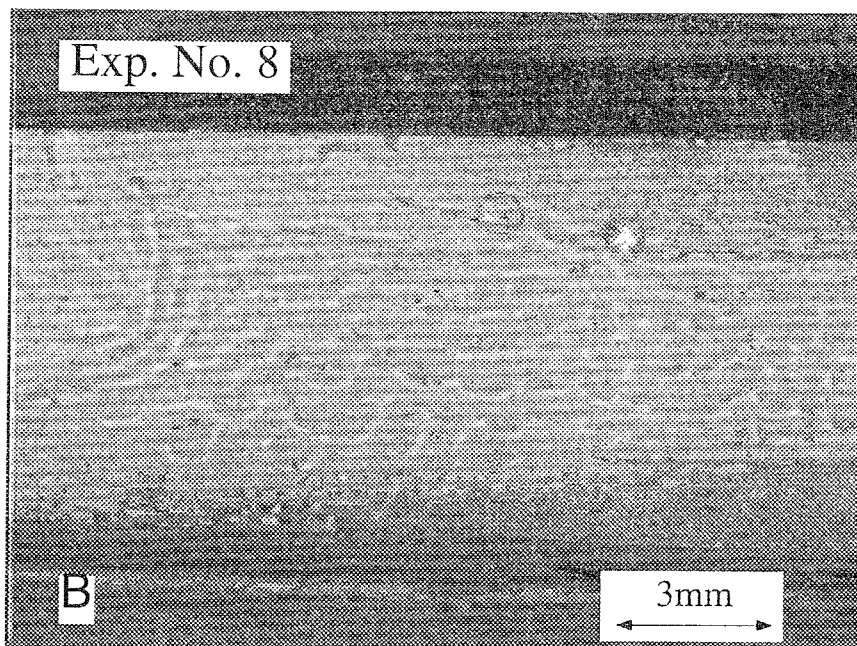
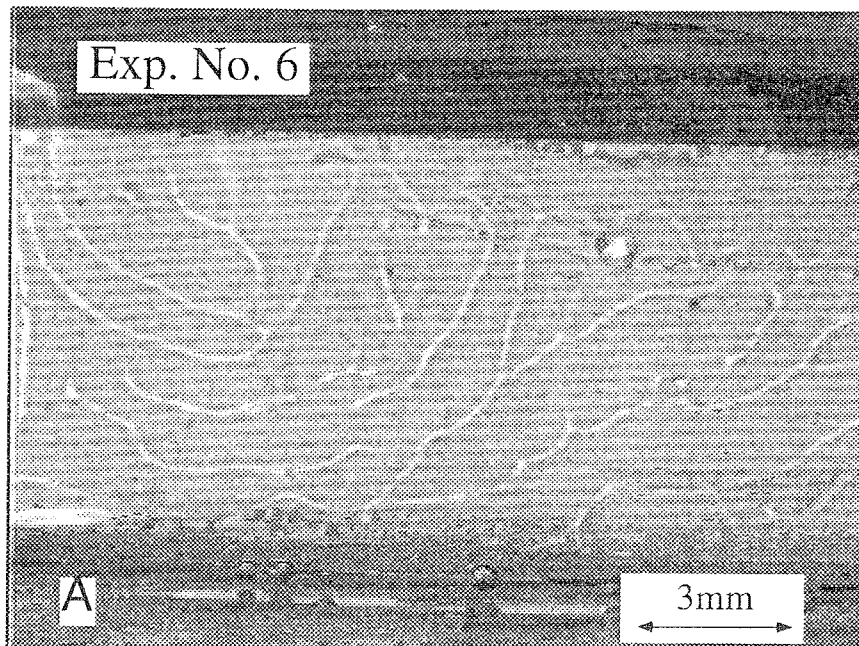


図 4-3 水・グリセリン液膜の対流パターン

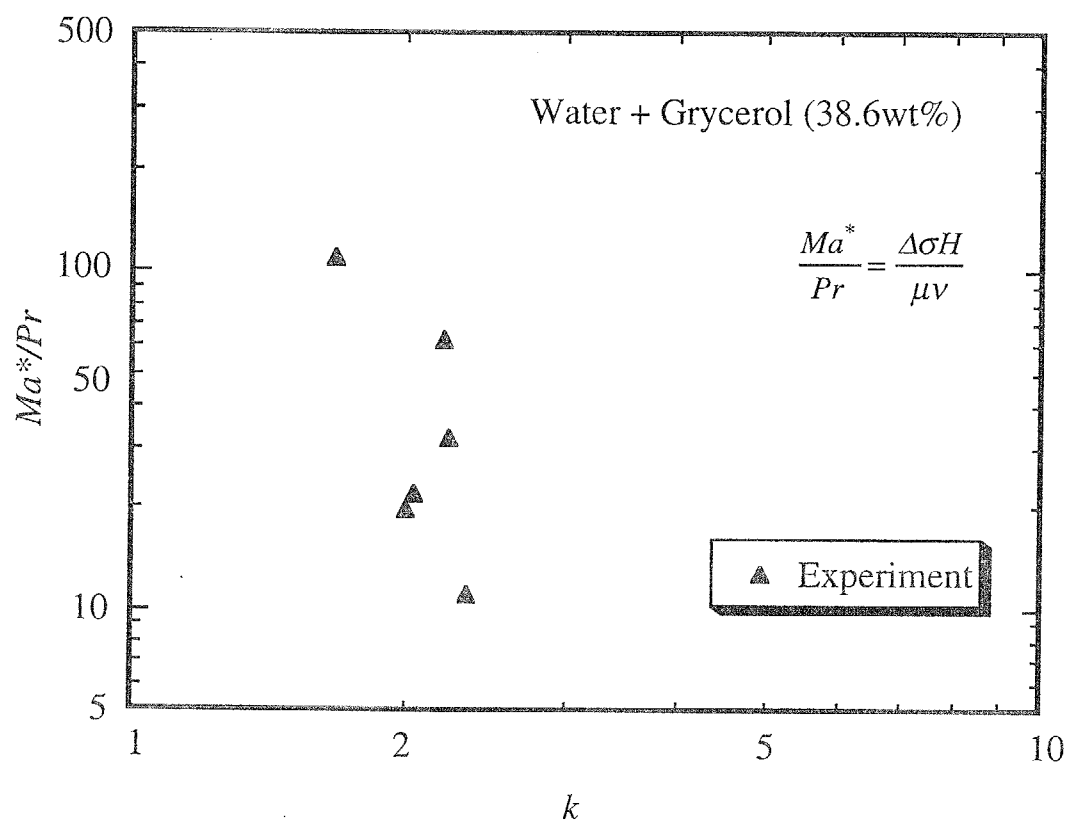


図 4-4 不安定波数と修正マランゴニ数

### 4-3. 液膜蒸発時の不安定解析

2成分液膜が重力場中で下方から加熱され大気中に蒸発する場合の液膜の不安定問題を前章と同様に摂動法により解く。物理場は、図4-5に示す様に、3章の凝縮場と比較し、温度勾配が逆転している点、雰囲気が大気である点が異なる。下方加熱の場合、ベナード対流のような浮力による不安定が起こる可能性があり、解析の出発となる基礎方程式には浮力の項が含まれる。また、気相側の熱・物質輸送は厳密には基礎方程式を建てるべきだが、ここでは問題点を明確にするため  $Bi$  数または  $Sh$  数で気相側の熱・物質輸送を記述する。

#### 基礎方程式

液膜厚さに分布がある場合 ( $H = H_0 + h(x, y, t)$ )，内部に水頭圧の分布が生じるため、圧力を次のように置く。

$$p = p_{atm} + \rho_* g \{ H_0 + h(x, y, t) - z \} + p_* \quad (4-2)$$

また、Bussinesqu 近似を用いて浮力項以外に現れる密度は平均値を使用する。多成分液体中では浮力は温度差及び濃度差で発生するが、この解析では温度差により駆動される浮力の効果のみを考慮する。解析の結果浮力の効果が重要であれば、濃度差浮力の影響も考慮すべきだが、解析の出発点として温度の効果のみを考える。

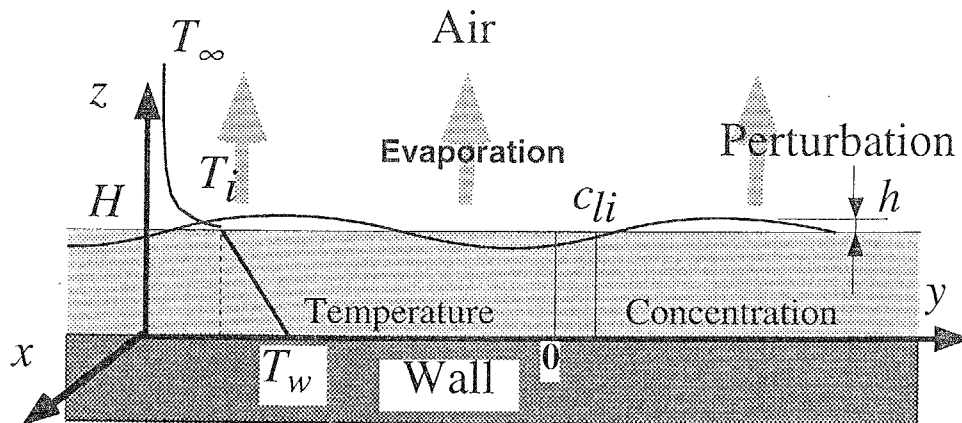


図 4-5 Analytical Field

液膜の水平方向に沿って、座標  $x, y$  を鉛直上向きに座標  $z$  をとる。液膜内の連続の式、 $x, y, z$  方向の運動量式、エネルギー式、濃度の式は以下のようなになる。

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (4-3)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_*} \frac{\partial p_*}{\partial x} + \nu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) - g \frac{\partial h}{\partial x} \quad (4-4)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_*} \frac{\partial p_*}{\partial y} + \nu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) - g \frac{\partial h}{\partial y} \quad (4-5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \\ = -\frac{1}{\rho_*} \frac{\partial p_*}{\partial z} + \nu \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + g \beta (T - T_*) \end{aligned} \quad (4-6)$$

$$\beta = -\frac{1}{\rho_*} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (4-7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (4-8)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (4-9)$$

境界条件

$$z=0 \quad : \quad u=v=w=0, \quad T=T_w, \quad \frac{\partial c}{\partial z}=0 \quad (4-10)$$

$z=H_0+h$

$$\mu \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) = \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial T_{P.D.}} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4-11)$$

$$\mu \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) = \frac{\partial \sigma}{\partial y} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial T_{P.D.}} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial y} \quad (4-12)$$

$$-p_* + 2\mu \frac{\partial w}{\partial z} = \sigma \left( \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \quad (4-13)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = h_T (T_i - T_\infty) \quad (4-14)$$

$$c_{li} = \frac{T_p - T_i}{\alpha_l} \quad (4-15)$$

また、液位の変化は流速、蒸発量より次の様に与えられる。

$$\frac{\partial h}{\partial t} = w - v \frac{\partial h}{\partial y} - u \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\dot{m}}{\rho} = w - v \frac{\partial h}{\partial y} - u \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\lambda}{\rho L} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (4-16)$$

さらに、気液界面では相平衡が成立していると仮定し、相図の液相線、気相線を直線近似し界面温度と濃度の関係を次のように与える。

$$T_i = T_p - \alpha_g c_{gi} = T_p - \alpha_l c_{li} \quad (4-17)$$

これらの基礎方程式、境界条件を動粘性係数  $\nu$ 、液膜厚さ  $H_0$ 、液膜上下端の温度差  $\Delta T = T_w - T_{i,0}$  で無次元化する。

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (4-18)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{\partial p_*}{\partial x} + \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) - Ga \frac{\partial h}{\partial x} \quad (4-19)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial p_*}{\partial y} + \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) - Ga \frac{\partial h}{\partial y} \quad (4-20)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{\partial p_*}{\partial z} + \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + Gr(T - T_*) \quad (4-21)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{Pr} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (4-22)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{1}{Sc} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (4-23)$$

境界条件

$$y=0 \quad : \quad u=v=w=0, \quad T=1, \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (4-24)$$

$z=1+h$

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{Ma}{Pr} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4-25)$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \frac{Ma}{Pr} \frac{\partial T}{\partial y} \quad (4-26)$$

$$-p + 2 \frac{\partial w}{\partial z} = \Sigma \left( \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \quad (4-27)$$

$$-\frac{\partial T}{\partial z} = Bi(T_i - T_\infty) \quad (4-28)$$

$$c_{li} = \frac{T_p - T_i}{\alpha_l} \quad (4-29)$$

$$T_i = T_p - \alpha_g c_{gi} = T_p - \alpha_l c_{li} \quad (4-30)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = w - v \frac{\partial h}{\partial y} - u \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{Ja}{Pr} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (4-31)$$

ここでは、以下の8つの無次元数が現れる。

$$\frac{Ma}{Pr} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial T} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \frac{\Delta TH}{\mu \nu} = \left( -\frac{1}{\alpha_l} \frac{\partial \sigma}{\partial c} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \frac{\Delta TH}{\mu \nu}, \quad Pr = \frac{\nu}{\kappa}, \quad \Sigma = \frac{\sigma H}{\rho \nu^2},$$

$$Ga = \frac{g H^3}{\nu^2}, \quad Bi = \frac{h_T H_0}{\lambda}, \quad Sc = \frac{\nu}{D}, \quad Gr = \frac{g \beta \Delta T H^3}{\nu^2}, \quad Ja = \frac{c_p \Delta T}{L} \quad (4-32)$$

ここで現れた無次元数は、前章と同じものに浮力の効果を示すグラスホフ数  $Gr$  を加えたものである。また、蒸発潜熱が大きく  $Ja \ll 1$  の場合を考え、液膜厚さの蒸発による変化は無視し、基準状態では一定液膜厚さを想定する。

### 線形化

方程式を線形化するため、各変数を基本状態を表す部分と摂動を表す部分に分解する。

$$u = 0 + u_1(z) \exp(ik_x x + ik_y y + \omega t) \quad (4-33)$$

$$v = 0 + v_1(z) \exp(ik_x x + ik_y y + \omega t) \quad (4-34)$$

$$w = 0 + w_1(z) \exp(ik_x x + ik_y y + \omega t) \quad (4-35)$$

$$T = (1 - z) + T_1(z) \exp(ik_x x + ik_y y + \omega t) \quad (4-36)$$

$$c = c_l + c_1(z) \exp(ik_x x + ik_y y + \omega t) \quad (4-37)$$

$$p_* = p_0 + p_1(z) \exp(ik_x x + ik_y y + \omega t) \quad (4-38)$$

$$h = 0 + h_1 \exp(ik_x x + ik_y y + \omega t) \quad (4-39)$$

不安定解析を開始する基準状態は、静止液膜内に一定濃度と壁面から直線状に温度が低下する状態である。

基準状態では流れは無く、0次の式より、圧力は、

$$\frac{\partial p_0}{\partial x} = \frac{\partial p_0}{\partial y} = 0 \quad (4-40)$$

$$\frac{\partial p_0}{\partial z} = Gr(T_0 - T_*) \quad (4-41)$$

$$T_0 = 1 - z, \quad T_* = \bar{T}_0 = \frac{1}{2} \quad (4-42)$$

より

$$p_0 = \frac{Gr}{2} z(1 - z) \quad (4-43)$$

となる。

また、これらを基礎方程式に代入し、高次の微小項を切り捨て一次の摂動成分に対する方程式を求めると、

$$ik_x u_1 + ik_y v_1 + \frac{dw_1}{dz} = 0 \quad (4-44)$$

$$\omega u_1 = -ik_x (Ga \cdot h_1 + p_1) + \left( -k_x^2 u_1 - k_y^2 u_1 + \frac{d^2 u_1}{dz^2} \right) \quad (4-45)$$

$$\omega v_1 = -ik_y (Ga \cdot h_1 + p_1) + \left( -k_x^2 v_1 - k_y^2 v_1 + \frac{d^2 v_1}{dz^2} \right) \quad (4-46)$$

$$\omega w_1 = -\frac{dp_1}{dz} + \left( -k_x^2 w_1 - k_y^2 w_1 + \frac{d^2 w_1}{dz^2} \right) + Gr T_1 \quad (4-47)$$

$$\omega T_1 - w_1 = \frac{1}{\text{Pr}} \left( -k_x^2 T_1 - k_y^2 T_1 + \frac{d^2 T_1}{dz^2} \right) \quad (4-48)$$

$$\omega c_1 = \frac{1}{Sc} \left( -k_x^2 c_1 - k_y^2 c_1 + \frac{d^2 c_1}{dz^2} \right) \quad (4-49)$$

ここで、各変数は  $x$  および  $y$  方向に、それぞれ波数  $k_x, k_y$  で周期的に変動するため、次の変数変換により 2 次元として扱える。

$$ks_1 = k_x u_1 + k_y v_1, \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 \quad (4-50)$$

$$iks_1 + \frac{dw_1}{dz} = 0 \quad (4-51)$$

$$\omega s_1 = -ik^2 (Ga \cdot h_1 + p_1) + \left( -k^2 s_1 + \frac{d^2 s_1}{dz^2} \right) \quad (4-52)$$

$$\omega w_1 = -\frac{dp_1}{dz} + \left( -k^2 w_1 + \frac{d^2 w_1}{dz^2} \right) + GrT_1 \quad (4-53)$$

$$\omega T_1 - w_1 = \frac{1}{\text{Pr}} \left( -k^2 T_1 + \frac{d^2 T_1}{dz^2} \right) \quad (4-54)$$

$$\omega c_1 = \frac{1}{Sc} \left( -k^2 c_1 + \frac{d^2 c_1}{dz^2} \right) \quad (4-55)$$

$s_1, p_1$  を消去して式をまとめると、

$$\frac{d^4 w_1}{dz^4} + (-\omega - k^2 - k^2) \frac{d^2 w_1}{dz^2} + (\omega k^2 + k^4) w_1 - k^2 GrT_1 = 0 \quad (4-56)$$

$$\left\{ \frac{d^2}{dz^2} - (k^2 + \omega \cdot \text{Pr}) \right\} T_1(z) + \text{Pr} \cdot w_1(z) = 0 \quad (4-57)$$

$$\left\{ \frac{d^2}{dz^2} - (k^2 + \omega \cdot Sc) \right\} c_1(z) = 0 \quad (4-58)$$

ここで、濃度  $c_1$  は速度  $w_1$ 、温度  $T_1$ 、と方程式中ではつながっていないため、今後、不安定性の議論には現れてこない。これは、濃度が気液界面で界面温度と平衡する濃度に常になると仮定したことに依存している。

速度、温度の方程式を 1 つにまとめると

$$\left\{ \begin{array}{l} D^6 + (-\omega - 3k^2 - \omega \cdot \text{Pr})D^4 + (3k^4 + \omega^2 \cdot \text{Pr} + 2\omega k^2 \text{Pr} + 2k^2 \omega)D^2 \\ - k^2(\omega k^2 + k^4 + \omega k^2 \text{Pr} + \omega^2 \text{Pr} - Ra) \end{array} \right\} w_1(z) = 0 \quad (4-59)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D^6 + (-\omega - 3k^2 - \omega \cdot \text{Pr})D^4 + (3k^4 + \omega^2 \cdot \text{Pr} + 2\omega k^2 \text{Pr} + 2k^2 \omega)D^2 \\ - k^2(\omega k^2 + k^4 + \omega k^2 \text{Pr} + \omega^2 \text{Pr} - Ra) \end{array} \right\} T_1(z) = 0 \quad (4-60)$$

となる。以下鉛直方向の速度の式に対して解析を続ける。

$$\begin{aligned} \lambda^6 + (-\omega - 3k^2 - \omega \cdot \text{Pr})\lambda^4 + (3k^4 + \omega^2 \cdot \text{Pr} + 2\omega k^2 \text{Pr} + 2k^2 \omega)\lambda^2 \\ - k^2(\omega k^2 + k^4 + \omega k^2 \text{Pr} + \omega^2 \text{Pr} - Ra) = 0 \end{aligned} \quad (4-61)$$

の解を  $\pm l, \pm m, \pm n$  とすると、一般解は

$$w_1(z) = C_1 e^{lz} + C_2 e^{-lz} + C_3 e^{mz} + C_4 e^{-mz} + C_5 e^{nz} + C_6 e^{-nz} \quad (4-62)$$

係数  $C_1 \sim C_6$  を決めるための 1 次の摂動に対する境界条件

$z=0$

$$s_1 = w_1 = 0, \quad T_1 = 0 \quad (4-63)$$

$z=1+h$

$$\frac{\partial s_1}{\partial z} + ikw_1 = \frac{Ma}{Pr}(-ikh_1 + ikT_1) \quad (4-64)$$

$$-p_1 + 2 \frac{\partial w_1}{\partial z} = -\Sigma k^2 h_1 \quad (4-65)$$

$$-\frac{\partial T_1}{\partial z} = Bi(-h_1 + T_1) \quad (4-66)$$

を  $w_1$  に対しての条件に書き換える。

$z=0$  において

$$w_1 = 0 \quad (4-67)$$

$$\frac{dw_1}{dz} = 0 \quad (4-68)$$

$$\frac{d^4 w_1}{dz^4} + (-\omega - k^2 - k^2) \frac{d^2 w_1}{dz^2} + (\omega k^2 + k^4) w_1 = 0 \quad (4-69)$$

$z=1$  において

$$\begin{aligned} \omega Ma \frac{d^4 w_1}{dz^4} + \omega \left\{ \frac{Ma}{Pr} (-\omega - k^2 - k^2) - Gr \right\} \frac{d^2 w_1}{dz^2} + \\ k^2 \left\{ \omega \frac{Ma}{Pr} (\omega + k^2) - Gr \left( \omega + \frac{Ma}{Pr} \right) \right\} w_1 = 0 \end{aligned} \quad (4-70)$$

$$-\omega \frac{d^3 w_1}{dz^3} + (\omega^2 + 3\omega k^2) \frac{dw_1}{dz} + (k^2 Ga + k^4 \Sigma) w_1 = 0 \quad (4-71)$$

$$\begin{aligned} \omega \frac{d^5 w_1}{dz^5} + Bi \omega \frac{d^4 w_1}{dz^4} + \omega (-\omega - 2k^2) \frac{d^3 w_1}{dz^3} + Bi \omega (-\omega - 2k^2) \frac{d^2 w_1}{dz^2} + \\ k^2 \omega (\omega + k^2) \frac{dw_1}{dz} + Bi \cdot k^2 (\omega^2 + \omega k^2 - Gr) \cdot w_1 = 0 \end{aligned} \quad (4-72)$$

一般解をこれらに代入して、係数  $C_1 \sim C_6$  を決めるための6個の一次方程式系が得られる。これを行列の形に書くと

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & \cdots & a_{16} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ a_{61} & \cdots & \cdots & a_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{pmatrix} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C} = 0 \quad (4-73)$$

となり、これは未知数の数と方程式の数が等しい斉次方程式系であり、自明でない解を持つ必要十分条件は係数行列が正則で無いことである。このため、有意な解を持つための条件として  $\det \mathbf{A} = 0$  とし、これより  $k, \omega$  の関係を求める。

ここで、係数行列の各要素は以下のようにになっている。

$$a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = a_{15} = a_{16} = 1$$

$$a_{21} = -a_{22} = l, a_{23} = -a_{24} = m, a_{25} = -a_{26} = n$$

$$a_{31} = a_{32} = b_{31}l^4 + b_{32}l^2 + b_{33} \quad a_{33} = a_{34} = b_{31}m^4 + b_{32}m^2 + b_{33}$$

$$a_{35} = a_{36} = b_{31}n^4 + b_{32}n^2 + b_{33}$$

$$a_{41} = \{b_{41} \cdot l^4 + b_{42} \cdot l^2 + b_{43}\} e^l \quad a_{42} = \{b_{41} \cdot l^4 + b_{42} \cdot l^2 + b_{43}\} e^{-l}$$

$$a_{43} = \{b_{41} \cdot m^4 + b_{42} \cdot m^2 + b_{43}\} e^m \quad a_{44} = \{b_{41} \cdot m^4 + b_{42} \cdot m^2 + b_{43}\} e^{-m}$$

$$a_{45} = \{b_{41} \cdot n^4 + b_{42} \cdot n^2 + b_{43}\}e^n \quad a_{46} = \{b_{41} \cdot n^4 + b_{42} \cdot n^2 + b_{43}\}e^{-n}$$

$$a_{51} = \{b_{51} \cdot l^3 + b_{52} \cdot l + b_{53}\}e^l \quad a_{52} = \{-b_{51} \cdot l^3 - b_{52} \cdot l + b_{53}\}e^{-l}$$

$$a_{53} = \{b_{51} \cdot m^3 + b_{52} \cdot m + b_{53}\}e^m \quad a_{54} = \{-b_{51} \cdot m^3 - b_{52} \cdot m + b_{53}\}e^{-m}$$

$$a_{55} = \{b_{51} \cdot n^3 + b_{52} \cdot n + b_{53}\}e^n \quad a_{56} = \{-b_{51} \cdot n^3 - b_{52} \cdot n + b_{53}\}e^{-n}$$

$$a_{61} = \{b_{61} \cdot l^5 + b_{62} \cdot l^4 + b_{63}l^3 + b_{64}l^2 + b_{65}l + b_{66}\}e^l$$

$$a_{62} = \{-b_{61} \cdot l^5 + b_{62} \cdot l^4 - b_{63}l^3 + b_{64}l^2 - b_{65}l + b_{66}\}e^{-l}$$

$$a_{63} = \{b_{61} \cdot m^5 + b_{62} \cdot m^4 + b_{63}m^3 + b_{64}m^2 + b_{65}m + b_{66}\}e^m$$

$$a_{64} = \{-b_{61} \cdot m^5 + b_{62} \cdot m^4 - b_{63}m^3 + b_{64}m^2 - b_{65}m + b_{66}\}e^{-m}$$

$$a_{65} = \{b_{61} \cdot n^5 + b_{62} \cdot n^4 + b_{63}n^3 + b_{64}n^2 + b_{65}n + b_{66}\}e^n$$

$$a_{66} = \{-b_{61} \cdot n^5 + b_{62} \cdot n^4 - b_{63}n^3 + b_{64}n^2 - b_{65}n + b_{66}\}e^{-n}$$

$$\begin{aligned} b_{31} &= 1 & b_{41} &= \omega \cdot \frac{Ma}{Pr} \\ b_{32} &= (-\omega - 2k^2) & b_{42} &= \omega \left\{ \frac{Ma}{Pr} (-\omega - k^2 - k^2) - Gr \right\} \\ b_{33} &= k^2 (\omega + k^2) & b_{43} &= k^2 \left\{ \omega \frac{Ma}{Pr} (\omega + k^2) - Gr \left( \omega + \frac{Ma}{Pr} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{61} &= \omega \\ b_{62} &= Bi\omega \\ b_{51} &= -\omega & b_{63} &= \omega (-\omega - 2k^2) \\ b_{52} &= (\omega^2 + 3\omega k^2) & b_{64} &= Bi\omega (-\omega - 2k^2) \\ b_{53} &= (k^2 Ga + k^4 \Sigma) & b_{65} &= k^2 \omega (\omega + k^2) \\ & & b_{66} &= Bi \cdot k^2 (\omega^2 + \omega k^2 - Gr) \end{aligned}$$

## 解析結果

### ベナール対流との比較

マランゴニ効果を議論する前に、従来より明らかにされているベナール対流の結果と本解析の結果を比較する。表 4-1 には上下の壁面は等温壁であるとした場合のベナール対流の解析結果(No.1, 2, 3)を文献<sup>(47)</sup>より、また、下面の温度を一定、上面での熱伝達率 ( $Bi$  数) を与えた結果(No. 4)を Sparrow<sup>(48)</sup>の報告から引用し、まとめである。本解析において水平方向の表面張力効果が無い ( $Ma = 0$ )とした場合(No.5)と比較する。

上下面が等温壁の場合には、流体の拘束条件としてすべりのある・なしで3通りが示されている。この結果から、流体が動きやすいほど臨界波数は小さく、臨界  $Ra$  数は小さくなることが分かる。本解析では、下面は流体が固定され等温壁、上面では水平・上下の両方向に動けるとし、熱的には  $Bi$  数が与えられ、伝熱量が表面温度の変化に応じて変わると仮定されている。No.4 の条件は、本解析条件に近く、上面での上下方向の力学的拘束が与えられている点が異なる。本解析と No.4 の予測する臨界波数、臨界  $Ra$  数はほとんど同じであり、本解析でも表面張力と重力の効果で垂直方向の運動は実質的に抑えられていること、解析に誤りがないことが示されたと言える。

また、上下壁面の拘束条件が解析に近い No.2 の結果と比較すると、本解析結果は臨界波数、臨界  $Ra$  数が小さい。これは、本解析の上面での境界条件が、温度の変動を許しているため、小さな  $Ra$  数で比較的長い波長の乱れが成長できる事を示している。

表 4-1 自然対流効果による不安定

| No. | 上壁   |          | 下壁  |    | 臨界波数 $k_c$ | 臨界 $Ra_c$ 数 |
|-----|------|----------|-----|----|------------|-------------|
| 1   | 固定   | 等温       | 固定  | 等温 | 3.12       | 1708        |
| 2   | すべり  | 等温       | 固定  | 等温 | 2.68       | 1101        |
| 3   | すべり  | 等温       | すべり | 等温 | 2.22       | 658         |
| 4   | すべり  | $Bi=0.4$ | 固定  | 等温 | 2.19       | 717         |
| 5   | 自由界面 | $Bi=0.4$ | 固定  | 等温 | 2.20       | 716         |

## マランゴニ不安定

計算は実験で不安定の現れた水・グリセリン水溶液の値を代表値として行った。各パラメータの値は  $Ma/Pr=-1$ ,  $Gr=0.001$ ,  $Pr=400$ ,  $Ga=0.4$ ,  $Bi=0.4$ ,  $\Sigma=10$  である。

図 4-6 に典型的な擾乱の波数  $k$ -成長速度  $\omega$  の関係を示す。3つのマランゴニ数の場合を示しているがマランゴニ数の絶対値が大きいほど不安定化しやすいことが分かる。

この図を波数とマランゴニ数に対してプロットしたものが図 4-7 である。中立安定を示す  $\omega=0$  の曲線は、波数の大きい方からみると、不安定化するマランゴニ数は波数の減少と共に小さくなり  $k=2.1$ ,  $Ma/Pr=-0.24$  の極小値を取りやや増大し極大値を示したあと単調に減少していく。波数が図に示された範囲を超えて低下する場合、不安定化するマランゴニ数はなだらかに減少するが、現実的に取り得る波数の範囲（例えば  $k > 0.001$ ）では図示されている極小値を下回ることとはなく、この点が臨界点となる。これは例えば液膜の加熱量を徐々に増加させ、マランゴニ数を増加させるとこの臨界点で不安定が発生することを意味している。正の  $\omega = \text{const.}$  曲線の極小点を連ねた線はこの臨界点からやや右上へ続くが、これは同一のマランゴニ数に対して成長速度が最大である波数を与えており、実験で観察される不安定波数は成長速度の速いものであると考えられるため臨界波数より若干大きなものとなることが予想される。

次に、グラスホフ数に対してプロットした中立安定曲線を図 4-8 に示す。これは  $Ma/Pr=-1$  に対して計算した結果であるが、中立安定曲線はグラスホフ数が小さい部分ではほぼ垂直であり、この時の波数  $k=6.9$  以下ではグラスホフ数に依らず擾乱が成長する不安定となる。これより、この計算条件では安定性はマランゴニ数に支配され、グラスホフ数には依存しないことが分かる。また、 $Gr > 1$  では波数 0.3 当たりの領域に安定域が出現しているが、このメカニズムについてはまだ検討していない。

さらに、マランゴニ数とグラスホフ数の不安定に対する影響の仕方を見るため、図 4-9 に  $Ma$  数を変化させた時の  $k-Gr$  上の中立安定曲線を、図 4-10 に  $Gr$  数を変化させた時の  $k-Ma$  上の中立安定曲線を示す。 $Gr$  数上の曲線を見ると、 $Ma/Pr=0 \sim -0.3$  の場合には中立安定曲線は  $k=2$  付近に極小値（臨界値）を持つ曲線になっており、表面張力効果が小さい場合には安定性はグラスホフ数で支配されている。

$Ma/Pr=-0.7$  の場合には  $k=1.3 \sim 2.2$  の範囲でグラスホフ数に依らない不安定領域が

発生しており現象がマランゴニ数支配に変わっていることが分かる。 $Ma/Pr$  数上の曲線では、 $Gr < 1$  では  $Ma/Pr$  数支配、浮力の効果が非常に大きく現れる場合 ( $Gr > 1$ ) にはマランゴニ数に依らない不安定域が発生している。

一例として  $k=2$  の場合に中立点を与える  $-Ma/Pr$  数と  $Gr$  数をこれらのグラフから抜き出してプロットすると図 4-11 になる。この図から、 $-Ma/Pr$  数と  $Gr$  数が大きいほど不安定となるが、 $-Ma/Pr$  がおよそ 0.2 以上では浮力効果が無くても不安定であり、 $Gr$  が 1 以上では表面張力効果が無くても不安定となることが示されている。

次に、計算された擾乱分布を図 4-12-A および図 4-12-B に示す。各図には温度分布を濃淡で、速度ベクトルを矢印で、表面の液位の変化を上部の曲線で示している。温度、速度、液位は与えられた方程式、境界条件を満足するもので、図 4-12-A は系が安定な場合を、図 4-12-B は不安定な場合を示している。3 章の場合同様に、この図の絶対値に意味はなく、相対的な大きさおよび方向に意味がある。安定な場合の擾乱分布を見ると、自由界面付近に温度の高い部分と低い部分が交互に並び、暖かい部分から冷たい部分へ流体が表面に最大速度を持って移動し、内部で環流している。液位は温度の高い位置が液位の高い位置に対応しこの流れは液位の変化を緩和する方向である。一方、不安定な場合には、対流の起こり方は温度の高い部分から低い部分へ表面層を通して液内部で環流してくる様子は同じだが、温度の高い部分で液位は低くなっており、流れがいつそう液位の変化を助長する方向にあると言える。

ここで、そもそも不安定を起こすものとそれを安定化させるものについて考えてみる。この系では、不安定を起こすものは、液面に沿った表面張力の勾配と液中の密度分布による浮力であり、擾乱を減少させる効果は重力と表面張力である。定性的に不安定となる機構を説明すると、まず、表面張力効果に対しては、マランゴニ数が負の場合に不安定となるが、負のマランゴニ数は温度が上昇するほど表面張力が低下することを意味し、底面から加熱されている場合、液位が低くなると表面温度が上昇し表面張力が低下し、さらに流体がそこから運び去られ液位はさらに低下し、擾乱が成長する。また、浮力効果に対しては、下方加熱の場合、下部が暖かく上向きの浮力を持ち上部が冷たく下向きの浮力を持つため、一度下部から上部へ、上部から下部へ向かう流れの擾乱が入ると、この方向へ流体は流れ始めるのである。

これらの不安定は、定性的にはどんな波長の擾乱に対しても起こりうるが、擾乱は液膜を平らにしようとする重力および表面張力の効果で安定化作用を同時に受けている。この重力と表面張力の効果は解析中の (4-71) 式に現れており、 $Ga$  数

には波数の2乗が無次元表面張力 $\Sigma$ には波数の4乗が掛かっているため、波数の大きい擾乱は、表面張力の効果で減少させられ、マランゴニ効果が非常に大きい場合にしか成長できない。また、波数が小さくなると表面積を小さくしようとする表面張力効果は急激に減少し、変わって重力効果が擾乱を抑制するようになるのである。

次に、解析中に現れた各無次元数の安定性への寄与を議論する。基準状態として上述の水・グリセリン混合液での無次元パラメータを使用し、プラントル数、ビオ一数、表面張力の平均値、ガリレイ数を変化させた。

図4-13にはプラントル数を変化させた場合を示す。プラントル数が小さくなると中立曲線は極小値を失い単調に増加する曲線へと変化する。プラントル数が小さいことは液中での熱の伝わり方が粘性の伝わり方に比べ大きいことを意味し、マランゴニ効果の元となる表面張力差を生じさせる温度差が表面に付きにくいため、マランゴニ効果が現れ難くなると考えらる。低波数域では擾乱の減衰効果が非常に小さくなるためプラントル数に依らず不安定化するマランゴニ数が一定となっている。

図4-14には $Bi$ 数の影響を示す。 $Bi$ 数が大きいと安定化することが示されており、これは気相側の伝熱が良いと表面の温度擾乱の大きさが小さくなるためである。

図4-15は表面張力の絶対値の影響で、波数が1以下で表面張力が大きいと安定化効果が増加することが分かる。凝縮に比べマランゴニ数が大きく無いため、界面の垂直方向の変位は少なく、波数が大きくなると表面張力効果は無くなり、3つの曲線は一致するようになる。

図4-16は重力の影響である。重力効果を示すガリレイ数が大きいと低波数での安定性が増加することが示されている。波数が十分小さいときの安定性はマランゴニ効果と重力のバランスで決まっていることが示され、重力の小さな環境では、僅かなマランゴニ効果でも波数の小さい(波長の長い)擾乱が成長することが分かる。

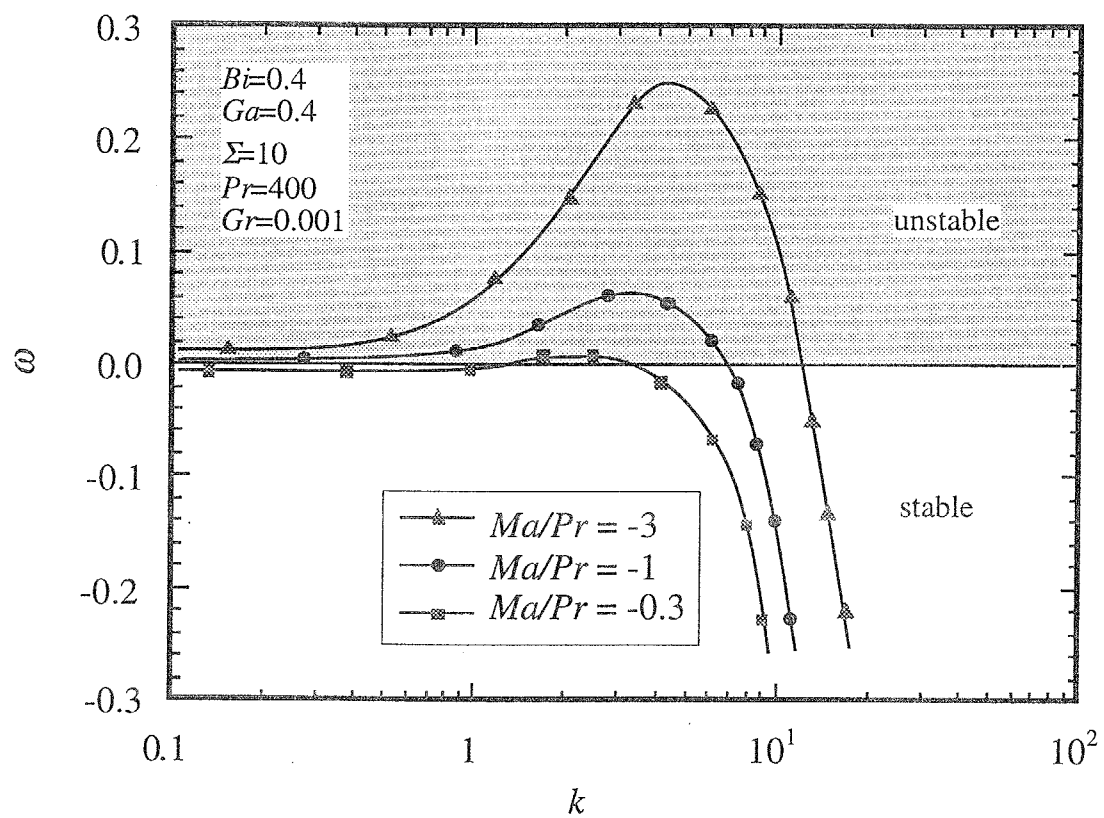


圖 4-6  $k$ - $\omega$  曲線

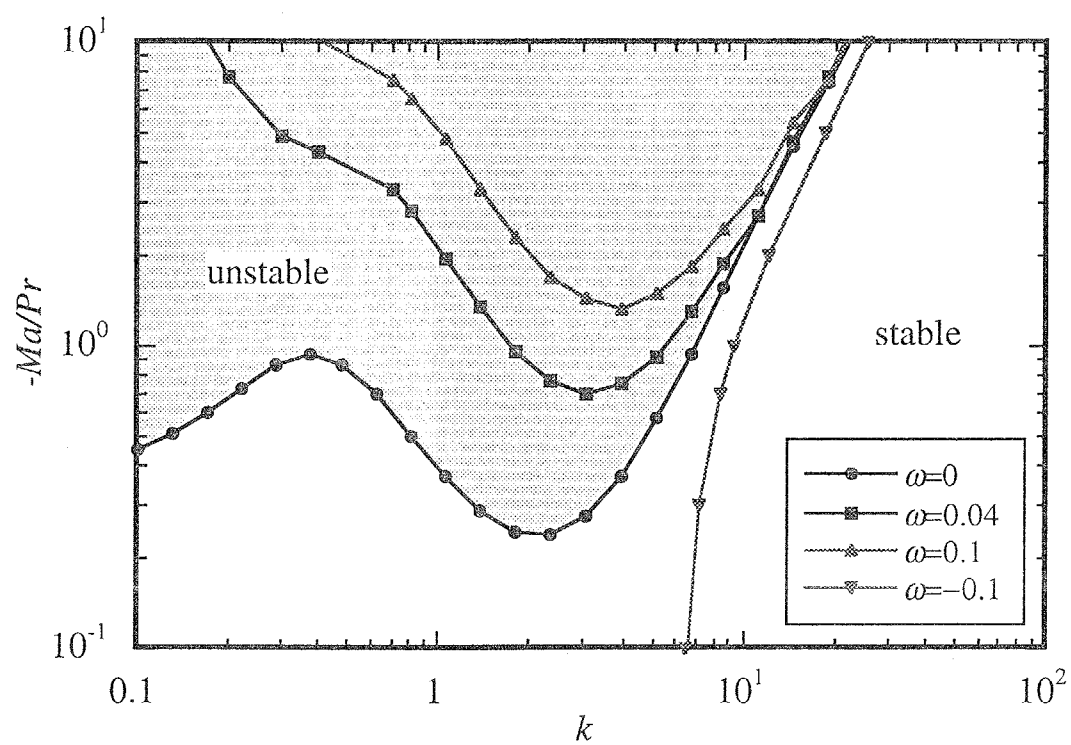


圖 4-7 中立安定曲線

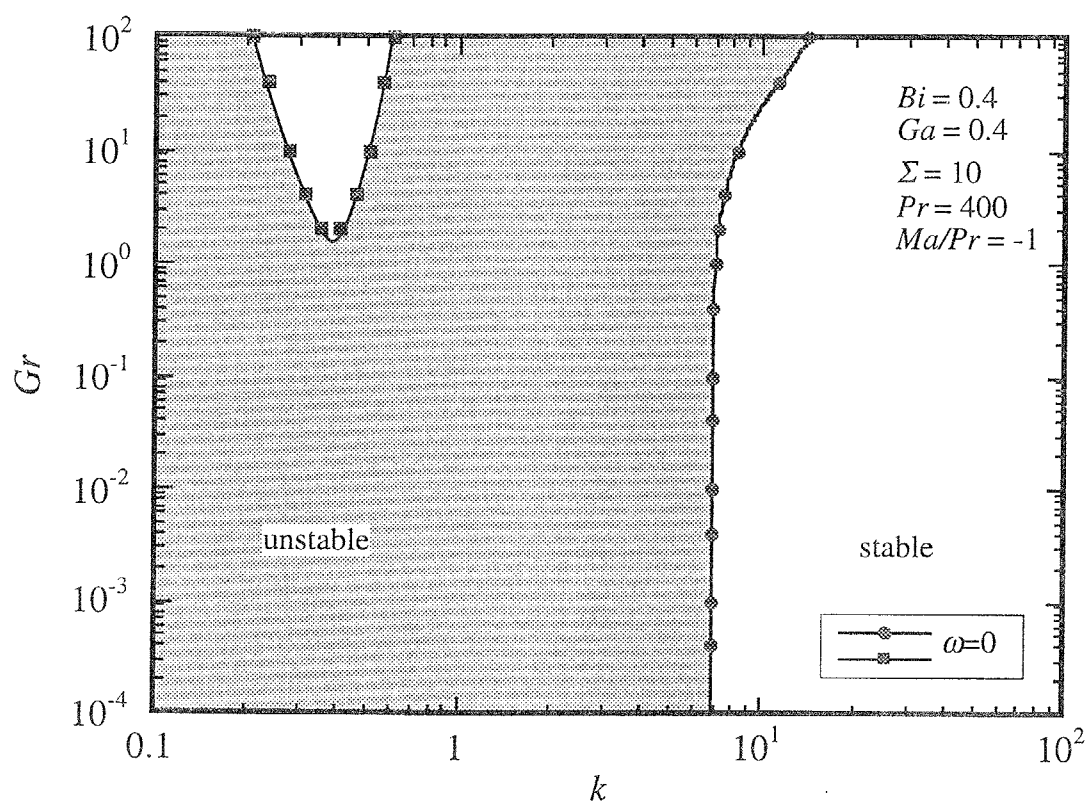


圖 4-8 中立安定曲線 ( $k-Gr$ )

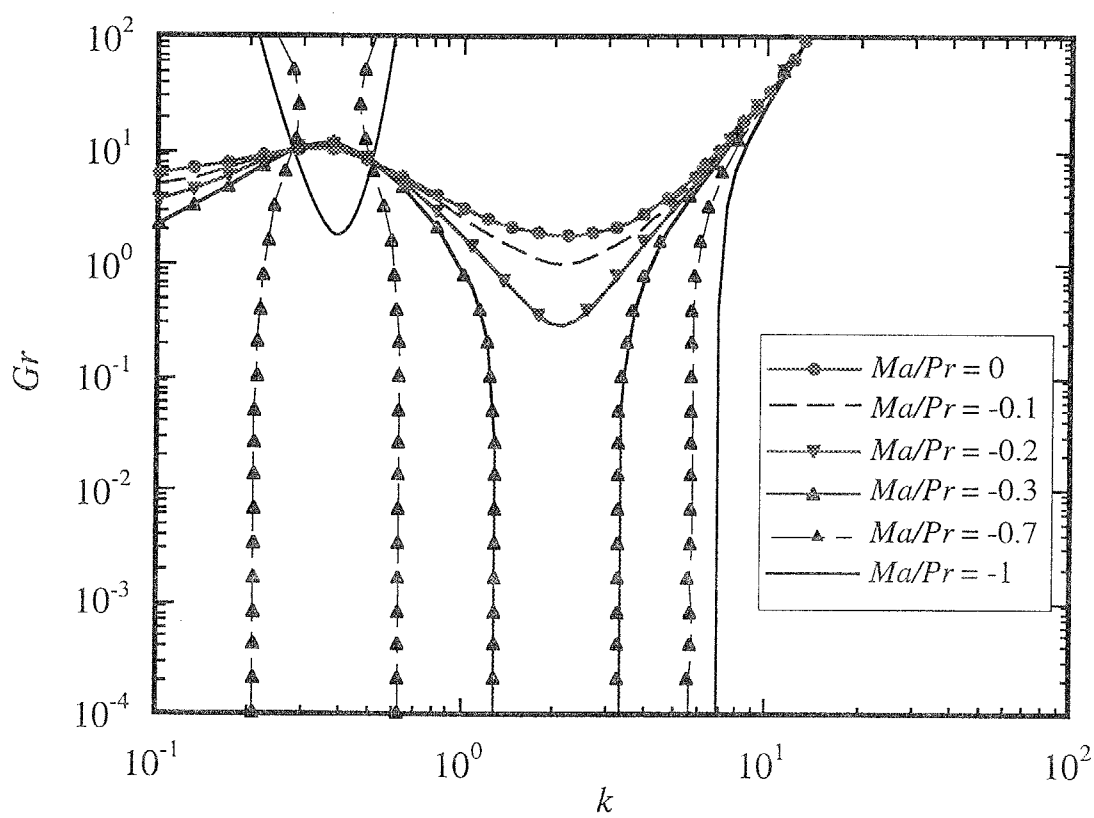


図 4-9  $Gr$  軸上で見たマランゴニ効果の影響

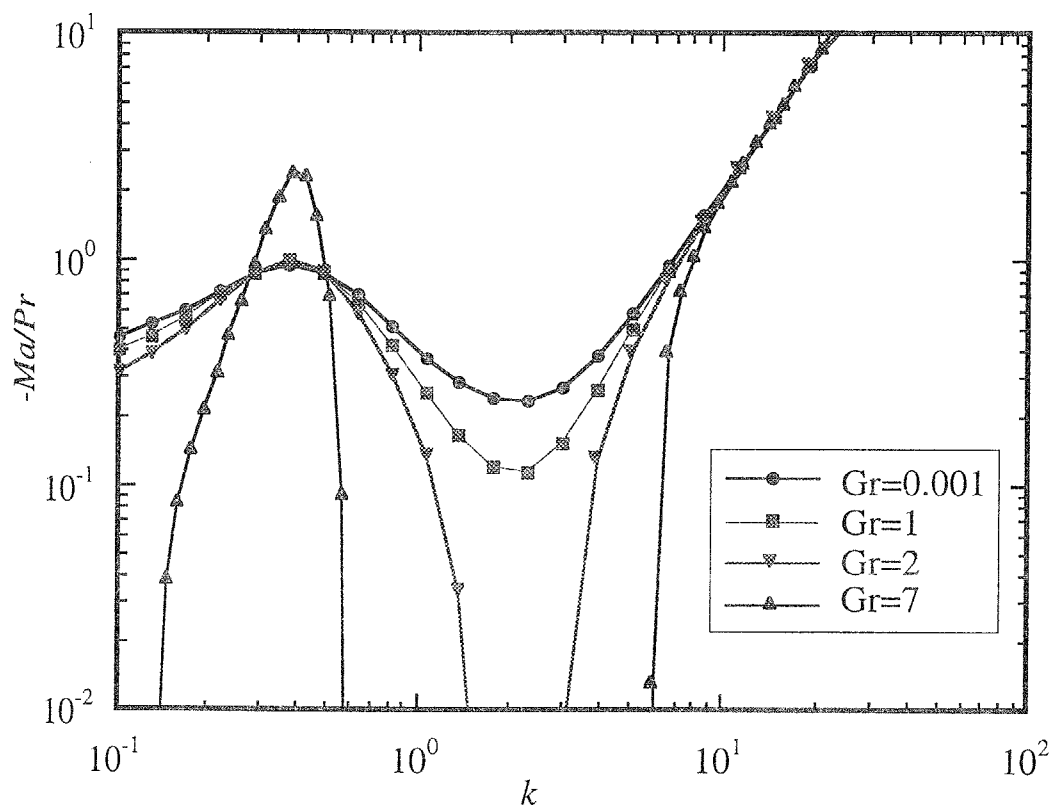


図 4-10  $Ma/Pr$  軸上で見た  $Gr$  数の影響

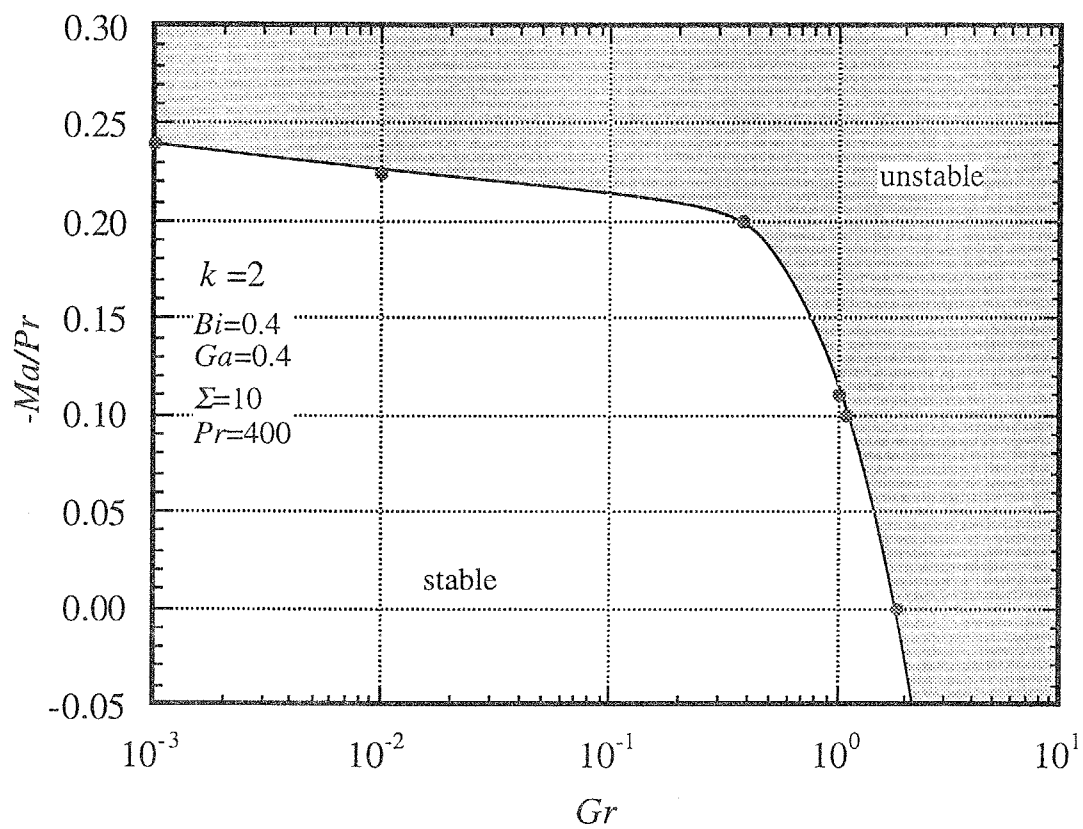


図 4-11  $k=2$  に対する  $Gr$ - $Ma$  空間での中立曲線

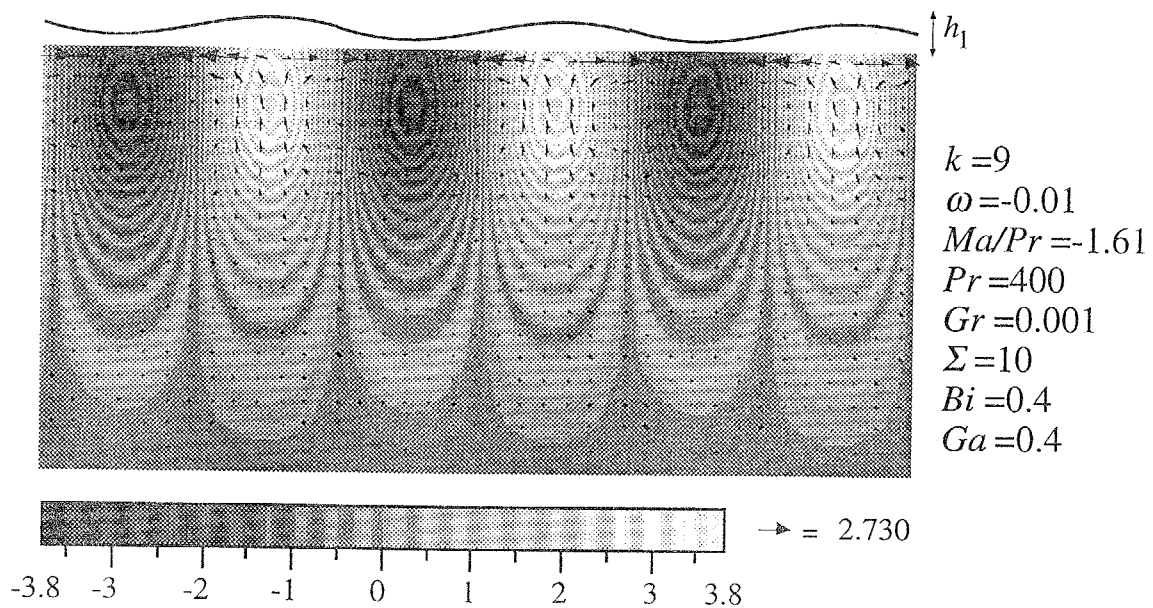


図 4-12-A 安定な場合の擾乱分布

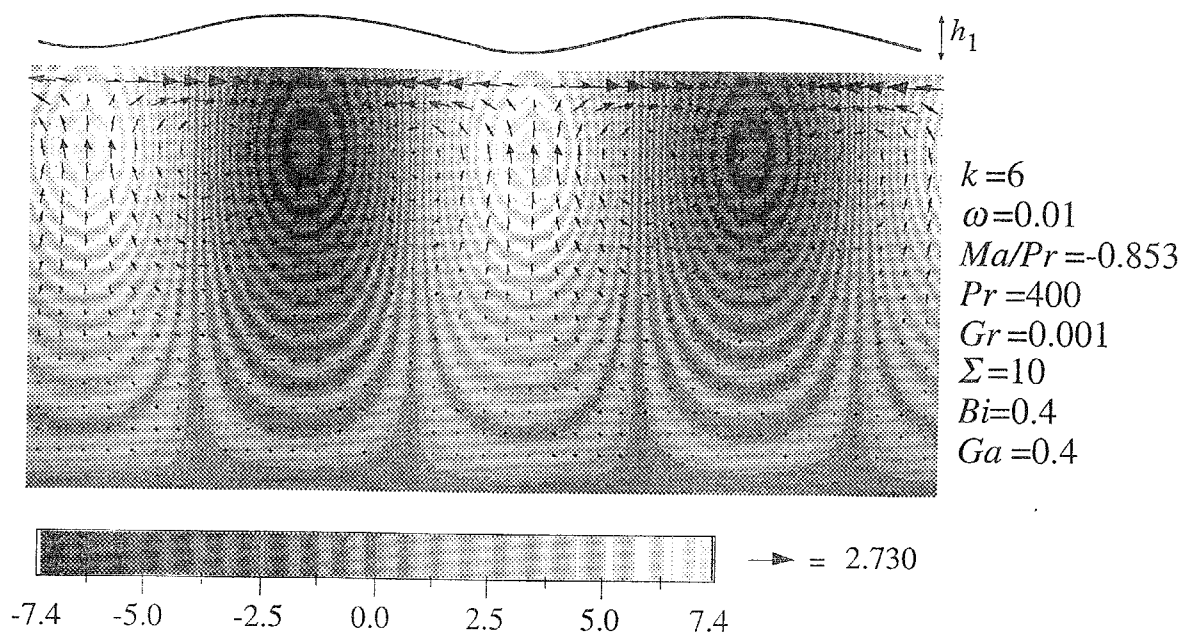


図 4-12-B 不安定な場合の擾乱分布

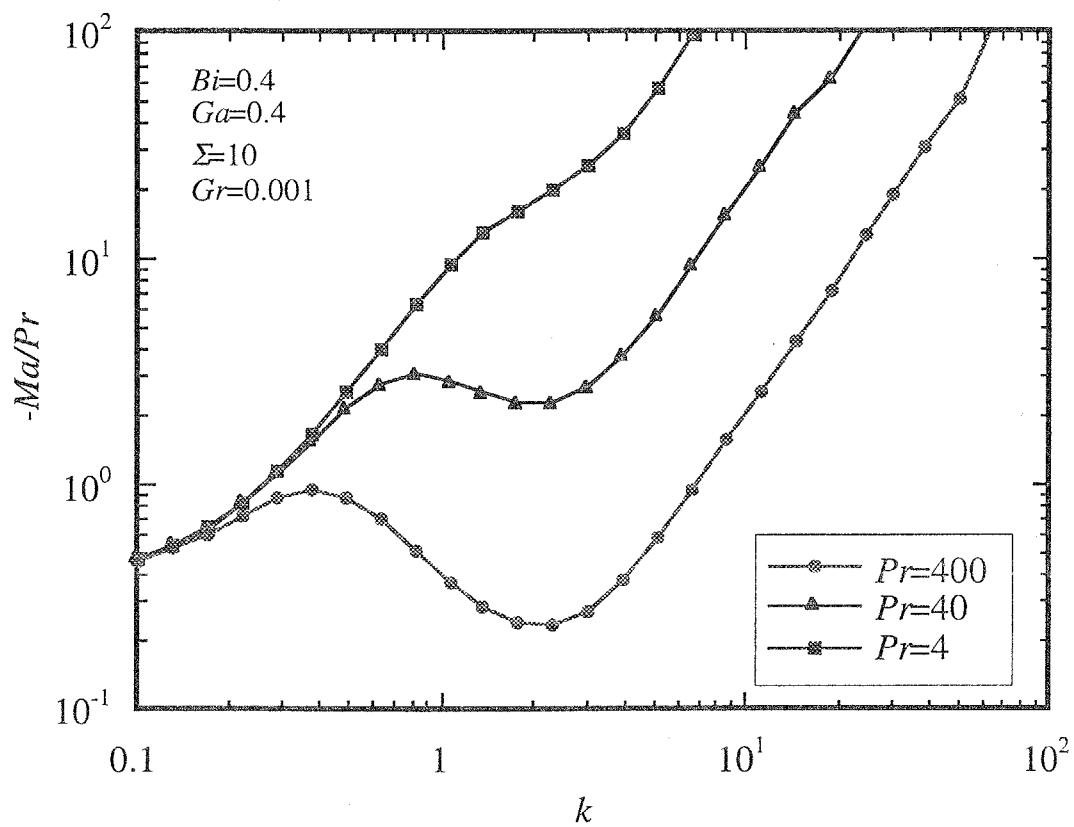


図 4-13 プラントル数の影響

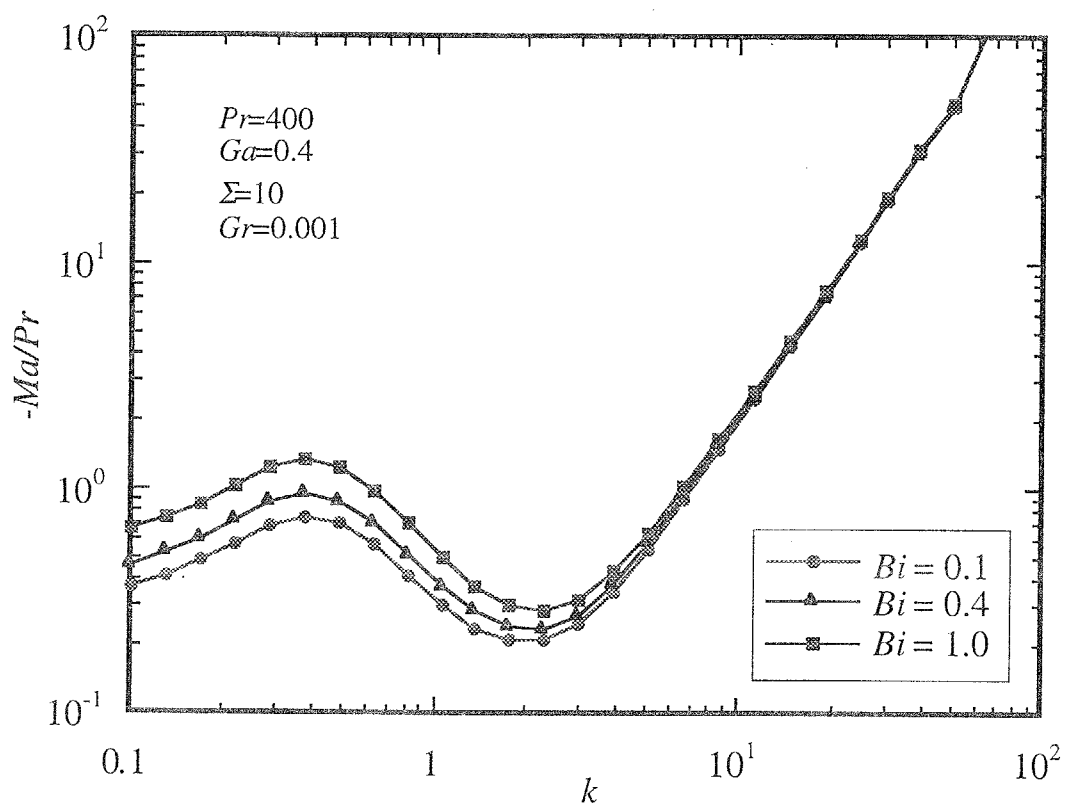


図 4-14 気相側熱伝達率の影響

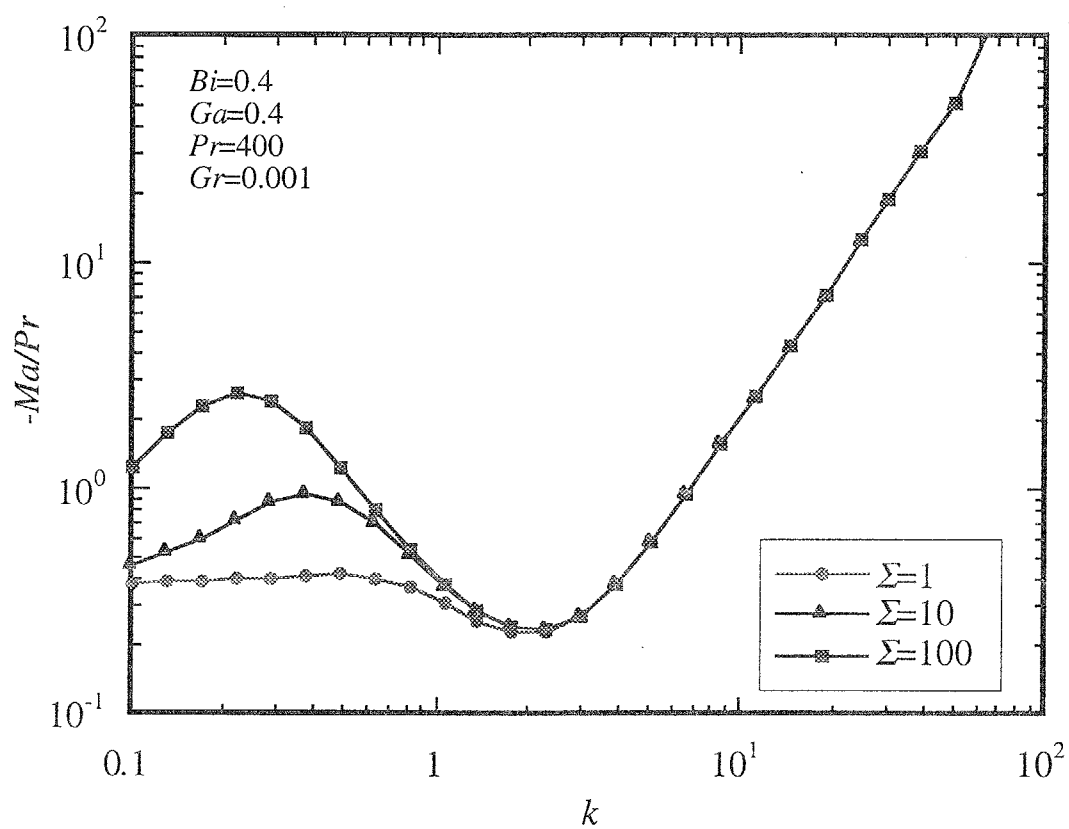


図 4-15 表面張力の絶対値の影響

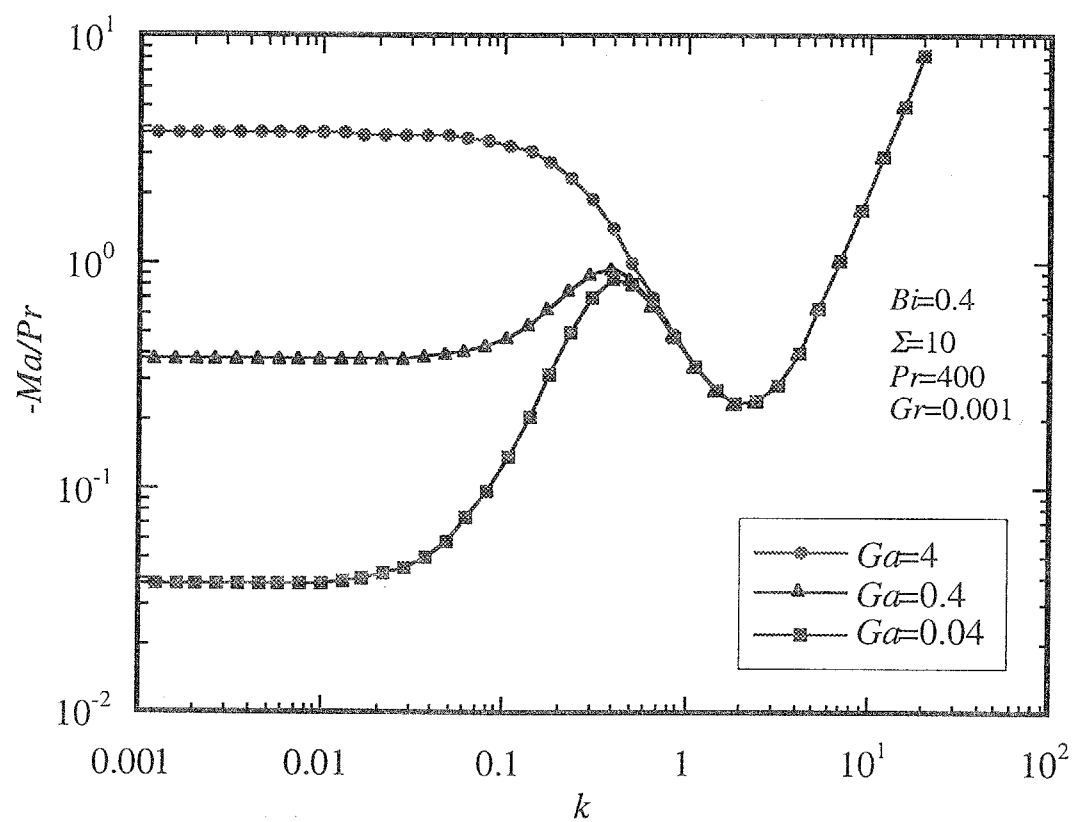


図 4-16 重力の影響

## 実験結果と理論解析結果の比較

図 4-17 に、これまで述べた理論解析の中立安定曲線と水・グリセリン混合液の実験から得られた結果を示す。実験では、正確な表面張力の温度依存性が不明なため純物質同士の表面張力差を使った修正マランゴニ数  $Ma^*/Pr$  を使用している。 $Ma^*/Pr$  はこの系で現れる可能性を持つ最大のマランゴニ数を与えるため、実際のマランゴニ数はこれより低い値である。

実験におけるマランゴニ数は確定されないが、観察された不安定の波数は、理論解析が示した臨界波数と一致していると言える。このことから、実験で観察された対流は、表面張力差が駆動力となったものであることが再確認された。

最後に、実験では、表面張力差が引き起こす下方から加熱された液膜内の対流は他の物質では確認されていないため、相平衡図および表面張力の温度、濃度依存性が明らかな物質の組み合わせで実験を行い、マランゴニ数と不安定性について調べることも必要であることをつけ加えておく。

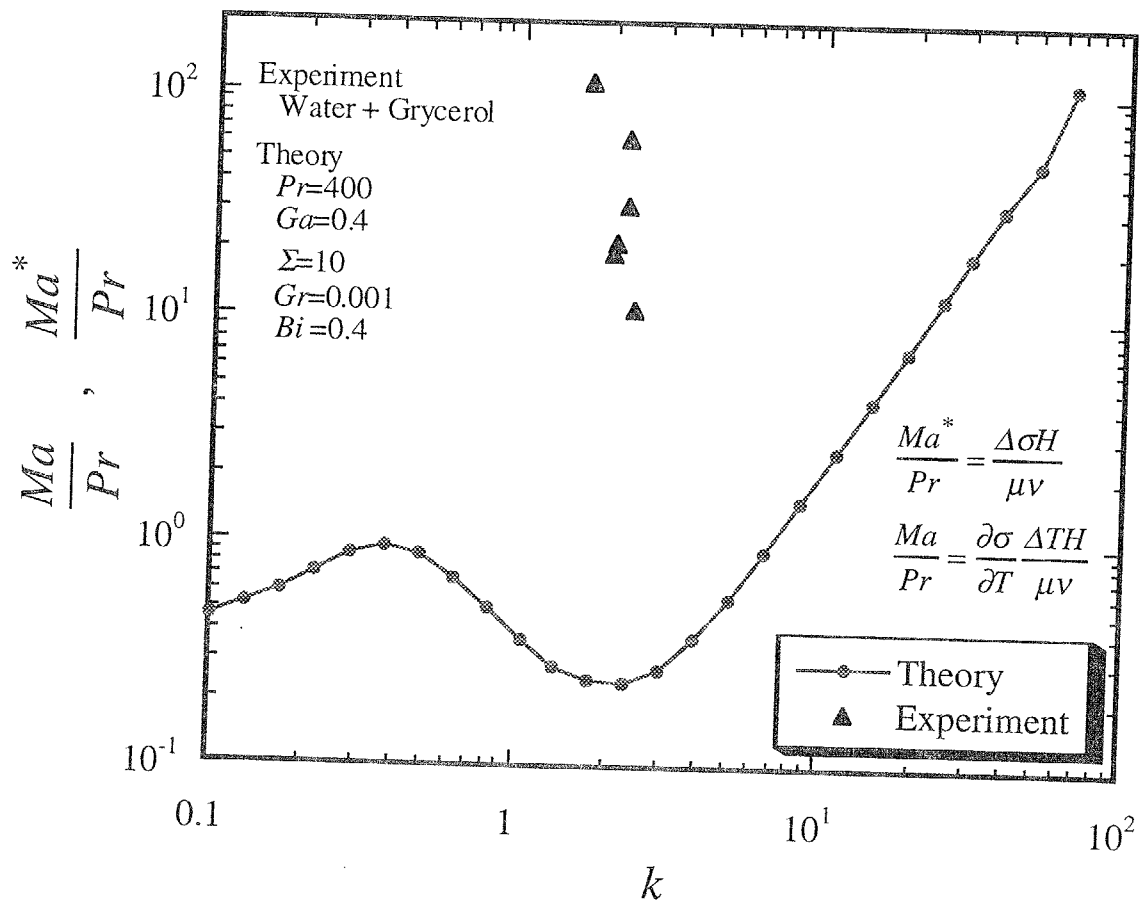


図 4-17 実験と理論の比較

#### 4-4 4章のまとめ

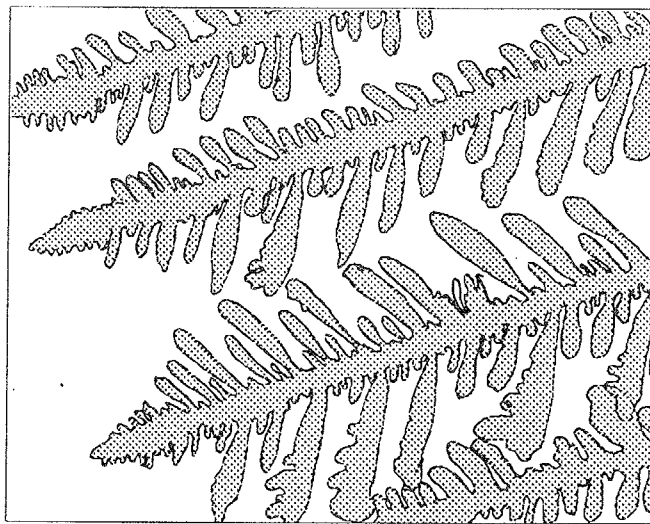
2成分液膜の蒸発実験を行い、高沸点低表面張力および低沸点高表面張力を示す液体の組み合わせとして、水・グリセリン混合液膜が表面張力効果による不安定を示し、セル状対流パターンを示すことが確認された。また、高沸点高表面張力、低沸点低表面張力の組み合わせである。エタノール・グリセリンでは、液面がゆらゆらと水平方向に振動する動きが見られる場合があったが、構造を持つ対流は現れないことも確認された。これらの現象を、液膜の下方加熱時の不安定問題として、表面張力効果、浮力の効果を考慮して、線形不安定問題として解き、実験で観察された不安定波数が解析結果の臨界波数に極近く、この不安定が表面張力効果であることが確認された。 $Gr$  数がおよそ 10 以下では、液膜はマランゴニ効果により安定不安定が決まり、 $Gr$  数が 10 以上では浮力の効果で不安定が発生することが示された。また、現象に影響する、 $Pr$ 、 $Ga$ 、 $\Sigma$  の影響を明らかにした。 $Pr$  によって不安定化する  $Ma/Pr$  は大きく影響され、 $Pr$  が大きいと不安定、小さいと安定である傾向が示された。また、 $Ga$  数は波数の小さい領域で安定性に寄与し、重力効果が大きいと液膜は波数の小さい波に対して安定である傾向がある。波数が大きくなると、表面張力差によるマランゴニ効果や表面張力の値が効く曲率を持つ界面に発生する圧力の効果という張力効果が顕著に現れてくる。

#### 4 章の参考文献

- (4-1) Chandrasekhar, S., "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability", (1981) Dover Publications, Inc.
- (4-2) J. R. A. Pearson, "On convection cells induced by surface tension" J. Fluid Mechanics **4**, (1958) pp. 489-500
- (4-3) C. V. Sternling, L. E. Scriven, "Interfacial Turbulence: Hydrodynamic Instability and the Marangoni Effect", A.I.Ch.E. Journal **5**, (1959) pp. 514-523
- (4-4) L. E. Scriven, C. V. Sternling, "On cellular convection driven by surface-tension gradients: effects of mean surface tension and surface viscosity" J. Fluid Mechanics **19**, (1964) pp. 321-340
- (4-5) D. A. Nield, "Surface tension and buoyancy effects in cellular convection", J. Fluid Mechanics **19**, (1964) pp. 341-352
- (4-6) K. A. Smith, "On convection instability induced by surface-tension gradient", J. Fluid Mechanics (1966), **24**, pp. 401-414
- (4-7) 北原, 吉川, "非平衡系の科学 1", 講談社, 1994
- (4-8) E. M. Sparrow, R. J. Goldstein, V. K. Jonsson, "Thermal instability in a horizontal fluid layer: effect of boundary conditions and non-linear temperature profile", J. Fluid Mechanics, **18**, (1964), pp.513-528

## 第 5 章

### 水の過冷却凝固における 表面張力効果と氷晶形態



Ice crystal formed on a directional solidification stage in NaCl aqueous solution.

## 5.1 まえがき

前章までは気相・液相間の相変化における表面張力効果に着目してきたが、本章では、液相から固相への相変化である凝固現象、特に、我々の生活・工學上重要な氷の生成を扱う。

近年、氷の凝固現象に関する研究が必要とされる状況には、大きく分けて次の2つの場合がある。

一つ目は、エネルギー問題に関連して氷蓄熱システム<sup>(5-1)</sup>の製氷、解氷の問題である。氷蓄熱システムは昼夜の電力の平準化を目指し、夜間電力で氷を作り昼間その氷を溶かして冷房に使用するために考えられている。この氷蓄熱システムは使用する氷の性状でその特性が変わり、大きく2つの形式に分けられる。冷却壁に密な氷を平衡凝固で生成し、必要な大きさに機械的に破碎して使うスタティックタイプと、水と微小な氷の混合物<sup>(5-2,3)</sup>（スラッシュまたはスラリー）を過冷却水から生成するダイナミックタイプである。また、水をカプセルに入れ搬送可能な状態とし、凝固溶融を行うものも考案されている<sup>(5-4)</sup>。氷蓄熱媒体には、製氷・解氷が容易であること、移動性が高いこと、高熱伝達性が求められるが、微小な氷片と水の混合物であるスラッシュは、固体壁面への過冷却水の衝突による過冷却解除や冷やした不溶性冷媒との直接接触で作られ、その移動性が高いことから注目されている。しかし、現在では、スラッシュの生成過程の解明、含まれる氷品の形態、大きさがどのようにスラッシュ相の物性を決めるかは明らかにされていないため、今後の研究が期待されている。

二つ目は、医療、農業、食品業界における生体の低温または凍結保存の問題<sup>(5-5,6,7)</sup>である。従来用いられてきた凍結保存法は、例えば、優良な家畜の精子をグリセリンと混合し液体窒素温度へ急冷する方法など、試行錯誤によって経験的に開発されてきており、凝固の仕方と凍結保存の成否のメカニズムは未解明の問題である。生体の保存に対しては、単細胞、微生物、微小な組織片はこれまでの研究で、ある冷却速度、昇温速度で冷凍・解凍を行うと成績が優れていることが示されているが、究極の目標である移植に必要な臓器やスケールの大きい生物に対しては、除熱が均一に進みにくいため凍結保存が有効に使用されたとする報告はされていない。今後は、凝固の進展、氷晶の生成がいかに組織と相互作用をするかを水溶液の凝固に関する知識をベースに明らかにし、血液や臓器、優良な家畜や植物の精子、卵子、種子、そして食品の冷凍保存法を開発する必要がある。

このような研究の必要性から、本章では水の過冷却凝固に焦点を当てるが、まず、氷の生成<sup>(5-8,9)</sup>について簡単にまとめておく。氷が生成する場合には、大きく分けて固液界面がほぼ平衡状態で凝固が進行する平衡凝固と、ある種の過冷却を持った液中に氷が進行していく過冷却凝固が存在するが、本研究では過冷却凝固における氷晶の形態形成と表面張力の関係に焦点を当てる。また、過冷却凝固には、純粋な水が過冷却状態になりこれが解除され凝固が起きる熱的な過冷却凝固と水溶液中で凝固が進行し溶質の濃縮が関係する組織的過冷却凝固がある。

純水の過冷却凝固は過冷却した水の中で氷晶が潜熱を放出しながら成長するが、水溶液の凝固では、水のみが凝固し溶質は固相から排除されながら凝固が進行する。このため水溶液濃度は氷全面で上昇し、溶質濃度の増加と共に凝固温度が低下し、固液界面の温度は濃縮した水溶液の平衡温度となる。食塩水に代表される水溶液中の溶質の拡散係数は温度伝播率に比べ小さいため、氷全面の濃度境界層は温度境界層に比べ薄く（図 5-1-1 参照）、濃度分布に対応した平衡温度より実際の温度分布は低くなり、非平衡状態が現れる（組織的過冷却）。これは、過冷却した水中の固液界面付近の非平衡状態と同じ効果を持つが、純水中の場合には凝固の進行に伴い潜熱の放出により、過冷却度が低下し平衡状態に近づくのに比べ、水溶液の凝固では固相側から除熱され溶質が常に固相の前面に存在し続けるため、定常的に過冷却凝固が進行することになる。

また、平衡凝固と過冷却凝固の固液界面の安定性が、理想化された平面状に進行する凝固現象（図 5-1-2）から次のように説明される。平衡凝固の場合には、通常固相側から除熱され、固相全面に正の温度勾配が存在する。この状態では仮に固液界面が変形し微小な凹凸が生じた場合、固液界面の温度はどこでも平衡温度  $T_m$ （大気圧下では  $0^{\circ}\text{C}$ ）のままであるため、凸部の温度勾配は凹部の温度勾配より小さくなり、伝熱量は低下する。このため凸部は、凹部より凝固速度が鈍くなり固液界面は平らになろうとする。結局、固液界面は安定な状態で凝固が進行する。一方、過冷却凝固では固相の前面に負の温度勾配があり、固液界面に生じた凸部は、凹部より良く除熱されるため、一旦生じた微小な凹凸が成長し固液界面は不安定化する。この議論では任意の大きさの凹凸が不安定化することになるが、実際に生成される氷のデンドライトは  $10\sim 100\ \mu\text{m}$  程度の決まったスケールの構造を持っている。一定の大きさの構造を持つのは、固液界面に働く表面張力効果が細かな凹凸をなくす安定化作用を持ち、不安定化作用と安定化作用が競合する結果であり、これは Mullins-Sekarka の線形不安定性

解析<sup>(5-10)</sup>で示されている。

水の過冷却凝固では、氷晶は針状や樹枝状の複雑かつある程度の秩序を持った形態を示し、純水の場合には過冷度、水溶液の場合には凝固速度、水溶液濃度が形態を決める要因になっている。また、氷晶は雪の結晶に現れるような六方対称性や樹枝状氷の枝の角度が約  $60^\circ$  である点など、氷の結晶構造に由来するマクロな形状の特徴も示す。このような特徴を説明するため<sup>(5-11,12)</sup>、これまで、氷晶の形態形成に関しては、各局面における研究が行われており、平坦な凝固界面の形態に対する不安定性理論（Mullins-Sekarka 理論）、突起先端部の不安定理論<sup>(5-13)</sup>、氷晶先端の回転方物形の曲率と成長速度の関係<sup>(5-14)</sup>等が行われている。しかし、これらの研究だけでは実際に生成される氷晶を再現できず、総合的に過冷却凝固問題に対し、複雑な氷晶の形態形成を説明できる理論やモデルは完成されていない。近年 Phase Field Model による数値計算によるシミュレーション<sup>(5-15,16,17,18,19)</sup>が報告され始め、計算機の発達に後押しされて、現象の統一的な説明が試みられるようになってきたのが現状である。

これらのことを背景に、本研究では、水溶液および純水から過冷却凝固を起こさせる実験を行い、さらに、実際の計測では明らかにし難い表面張力と氷晶形態の総合的考察を Phase Field Model を用いた数値計算により行った。

純水の凝固実験では、氷蓄熱問題にも関連し、純水を不溶性の冷媒で直接接触冷却し氷を生成する実験を行ったが、ここでは、スラッシュ相の生成過程における伝熱特性と2液の接触界面でごく薄い微細な氷片が生成されること、界面で連続的に成長する氷晶形態から、過冷度と形態の複雑さの関係を定性的に示すことができた。

また、氷晶の形成過程を的確に把握するためには、定常的に氷晶の成長が観察可能であることが重要で、定常的に過冷却凝固が進行する水溶液の凝固実験が方向性凝固装置<sup>(5-20,21)</sup>上で行われた。実験では氷晶生成時の温度場、濃度場、氷晶形態が計測されねばならず、これを実現すべく方向性凝固装置に濃度計測用のレーザー干渉法を組み合わせ2次元的な凝固現象の顕微鏡観察を行った。結果として、濃度計測に対してはレーザー干渉法は十分な精度を持たなかったため、氷晶周囲の細かな濃度分布を正確に捕らえることはできなかったが、氷晶の高さ情報が得られ氷晶の3次元形状を計測することができた。これまで成長中の氷晶の形態を三次元的に調べた例<sup>(5-22)</sup>は少なく、その形態から氷晶の結晶方向が推測され、結晶方向の特性に由来すると考えられる現象が濃度を外的に変化させた実験からうかがえた。

さらに実験的に固液界面の表面張力と形態の関係を把握するのは一連の実験を通して不可能であったため、Phase Field Model において凝固のシミュレーションを行った。まず、Phase Field Model が如何なる現象を模擬できるのか基礎特性を調べ、続いてモデルに現れるパラメータを変化させ生成される固相の形態を調べる。この中で表面張力に関するパラメータも変化させ、表面張力と形態の関係を定性的に調べることができた。また、本章では、形態を評価するためフラクタル次元<sup>(5-23,24)</sup>の概念を導入し、形態の複雑さの定量化を試みている。

以下、5-2 節では液液接触凝固実験、5-3 節で水溶液の凝固実験、5-4 節で Phase Field Method による数値計算を述べ、表面張力と凝固形態の関係を考察する。

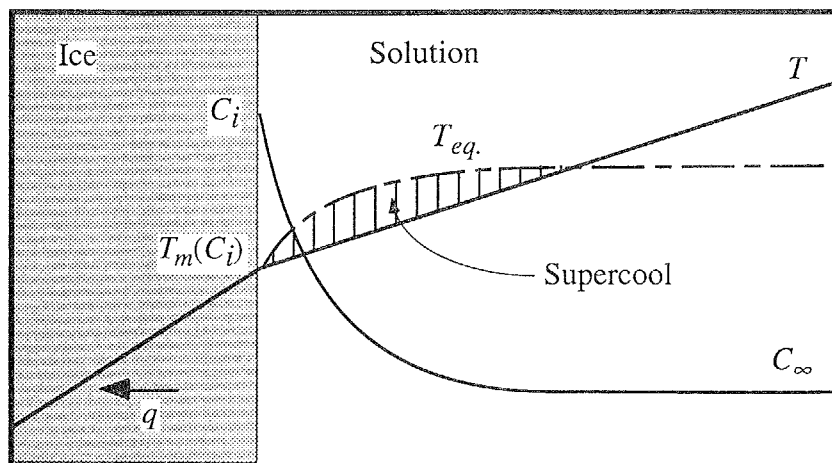


図 5-1-1 水溶液凝固における組織的過冷却

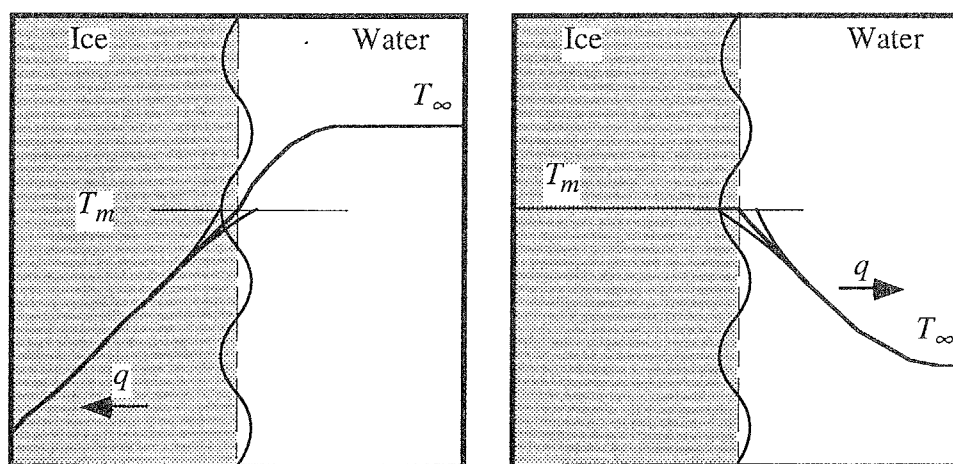


図 5-1-2 平衡凝固（右）と過冷却凝固（左）の温度分布と安定性

## 5.2 スラッシュ生成過程における凝固現象

水と微細な氷片の混合物をスラッシュと呼ぶ。スラッシュは流動性と高い蓄熱性を持つため、電力使用の平坦化を目指した蓄冷システムに応用が検討されている。この蓄冷システムでは、スラッシュの性状によりシステムの性能が左右されることが予想され、どのようなスラッシュ、つまりどのような形態の氷片をどの程度含むスラッシュを製造するか、また、いかに保存するかが製造時の伝熱特性を明確にすることと共に重要な問題となる。ここでは、スラッシュを生成するために、水中に氷点下に冷やした不溶性冷媒を噴出させ、直接接触伝熱により氷片を生成する実験を行った。以下に、実験の概略、伝熱特性を述べ、生成された氷片の形態に関する考察を行う。

### 記号

|          |                |
|----------|----------------|
| $A$      | : 水と冷媒の間の伝熱面積  |
| $c_p$    | : 比熱           |
| $D$      | : フラクタル次元      |
| $f$      | : 氷の割合         |
| $h$      | : 熱伝達率         |
| $H$      | : エンタルピー       |
| $L$      | : 凝固潜熱         |
| $M$      | : 質量           |
| $N$      | : 被覆正方形の数      |
| $Q$      | : 伝熱量          |
| $r$      | : 被覆正方形のスケール   |
| $T$      | : 温度           |
| $V$      | : 体積           |
| $\sigma$ | : 表面張力         |
| $\Gamma$ | : 式(5-2-5)中の変数 |

### 添字

|     |              |
|-----|--------------|
| $f$ | : 冷媒（フロリナート） |
| $i$ | : 氷          |
| $m$ | : 凝固点        |
| $w$ | : 水          |

### 5.2.1 実験装置

図 5-2-1 にスラッシュ生成実験装置を示す。断熱性の高いアクリル水槽に水と不溶性の冷媒（フロリナート，FX-3250）が入れられる。フロリナートは比重が水より重いため底部に溜まる。フロリナートは容器底面から排出され，ポンプ，流量計を通り熱交換器で所定の温度へ冷やされ，容器底面中央のノズルを通り噴流となって容器へ流入する。

計測に関しては，各所に配置した T 型熱電対で温度を，流量計でフロリナートの流量を計測し，凝固の様子，発生した氷片を観察するため VTR につながった CCD カメラを使用した。また，生成した氷の量は，フロリナートによる冷却を止め水中へヒースヒーターを入れ，全ての氷が溶けるまでに必要であった電力量から算出した。

実験に使用した水は，水道水をフィルターで濾過したものであるが，実験を行う過程で埃やごみの混入があり，清浄度はあまり良いものでは無かった。また，表 5-2-1 にフロリナートと水の 0°C における物性値を示す。

表 5-2-1 フロリナート，水，氷の物性値

|                           | フロリナート               | 水                    | 氷                   |
|---------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 沸点 [°C]                   | 56                   | 100                  | 100                 |
| 融点 [°C]                   | -90                  | 0                    | 0                   |
| 水への溶解度 [ppm]              | 10                   | -                    | -                   |
| 密度 [kg/m <sup>3</sup> ]   | $1.75 \times 10^3$   | $1.0 \times 10^3$    | $0.917 \times 10^3$ |
| 動粘性係数 [m <sup>2</sup> /s] | $6.0 \times 10^{-7}$ | $6.0 \times 10^{-7}$ | -                   |
| 比熱 [J/kg K]               | $1.0 \times 10^3$    | $4.2 \times 10^3$    | $2.0 \times 10^3$   |
| 熱伝導率 [W/mK]               | $6.0 \times 10^{-2}$ | $5.8 \times 10^{-1}$ | 2.2                 |

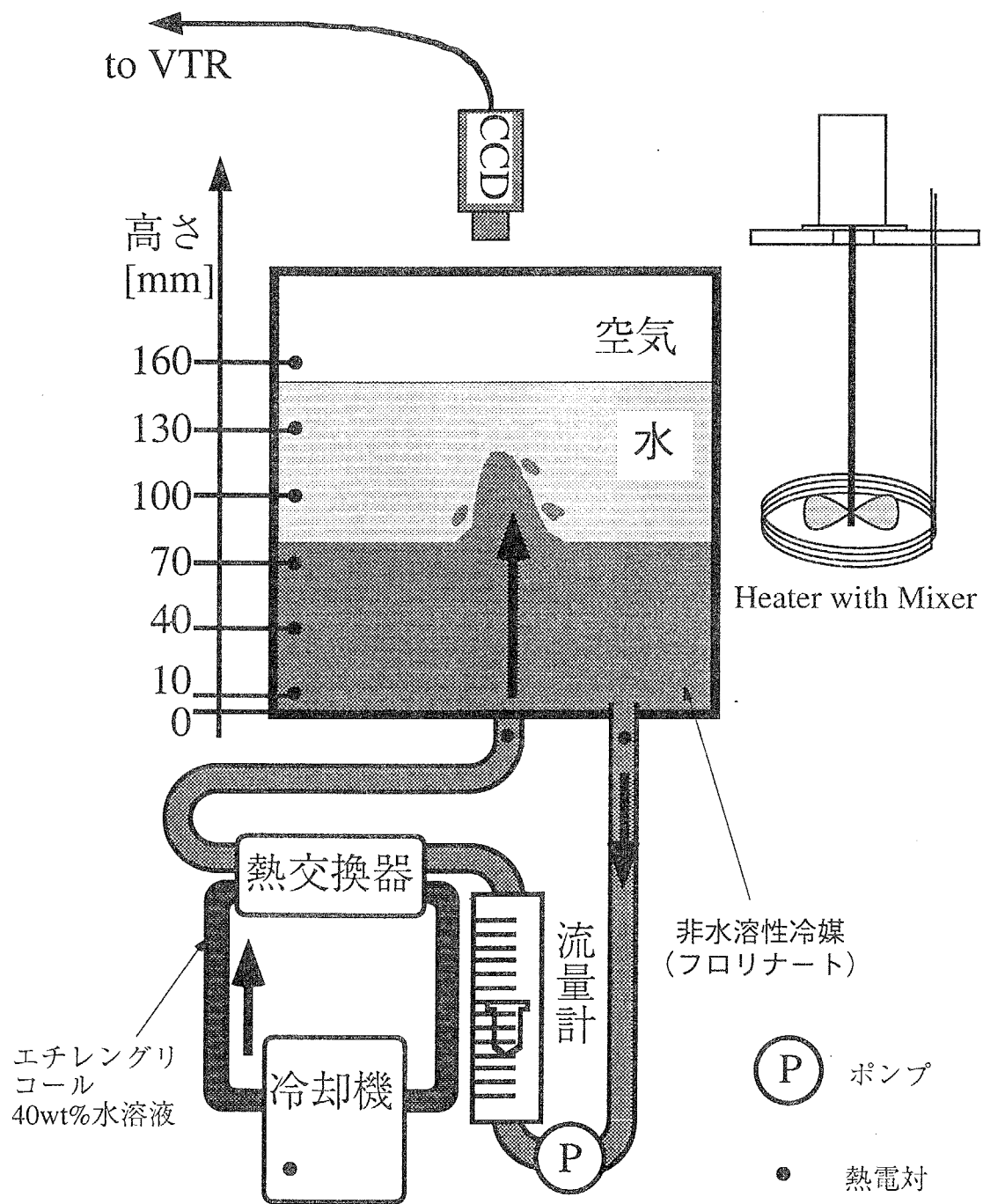


図 5-2-1 スラッシュ生成実験装置

## 5-2-2 伝熱特性

図 5-2-2 に製氷中の各部の温度履歴を示す。この時の実験条件は、冷却器の設定温度 $-10^{\circ}\text{C}$ 、フロリナート流量  $80\text{g/s}$ 、容器内の水量  $4.92\text{kg}$ 、フロリナート量  $8.73\text{kg}$  である。水温は容器底面からの高さ  $130\text{mm}$  (H)、 $100\text{mm}$  (L)で、フロリナート温度は高さ  $40\text{mm}$  (M)および  $10\text{mm}$  (L)で計測したものである。

水温は時刻 0 秒には  $7^{\circ}\text{C}$  であり、冷却開始後、ほぼ直線状に低下し、 $-0.4^{\circ}\text{C}$  の過冷却状態を示した後、氷が発生し水温は  $0^{\circ}\text{C}$  に回復し、以後  $0^{\circ}\text{C}$  のまま推移する。フロリナートの温度は時刻 0 秒に約  $4^{\circ}\text{C}$  であり、冷却され温度が低下し、氷が発生した後も温度は低下し続ける。噴流の温度も容器内のフロリナート温度同様の推移を示す。フロリナートおよび噴流の温度は、氷が発生したあと、一定の割合で低下していないが、これは後述する熱伝達率が容器内の氷の量により変化しているためである。この実験では時刻 1700 秒まで冷却し、次に氷の量を量るため電気ヒータを容器内へ挿入し加熱を行った。この時の温度履歴を図 5-2-3 に示す。

解氷を開始して 250 秒後に水温を測る熱電対の一本(H)は  $0^{\circ}\text{C}$  から上昇し始め、その約 200 秒後にもう一本の熱電対(L)も  $0^{\circ}\text{C}$  から上昇し始めている。これは、熱電対の近辺もしくは熱電対の测温接点が氷に接触しているために起こることで、熱電対の温度が  $0^{\circ}\text{C}$  を越えても容器内には氷が存在しており、全ての氷が溶けきるまで加熱は続けられた。

解氷時に加えられた熱量  $Q_{melt}$  は、氷を溶かす、水温を上昇させる、フロリナートの温度を上昇させることに使われるため、次の式から容器内の氷の質量割合  $f$  が計算される。

$$Q_{melt} = M_w \{ f \cdot L + c_{p,w} (T_{w,e} - T_{w,s}) \} + M_f c_{p,f} (T_{f,e} - T_{f,s}) \quad (5-2-1)$$

噴流の温度、流量を一定に保ち、氷が発生した時刻からの容器内を噴流で冷却している時間を様々に変化させ、氷の量を上式から算出した結果を図 5-2-4 に示す。噴流を冷やす冷却器の設定温度を  $-10^{\circ}\text{C}$  および  $-5^{\circ}\text{C}$  とした場合の 2 通りのデータを示す。氷の割合ははじめ直線的に増加し、約 6% を越えると増加率が低下することが分かる。

これらの温度履歴と氷の割合の履歴から次のように容器内の水へ伝えられた伝熱量、および熱伝達率が算出される。氷の質量割合が  $f$  である氷水の単位体積当たりエンタルピー  $H$  は凝固点  $T_m$  における水のエンタルピーを  $H_m$  として次の

ように書ける.

$$H = (1-f)\rho_w c_{p,w}(T-T_m) - f \cdot L + f \cdot \rho_i c_{p,i}(T-T_m) + H_m \quad (5-2-2)$$

容器内の水から単位時間当たり奪われる熱量  $Q_w$  は, 水の体積  $V$  と質量  $M_w$  を用い, 氷の割合  $f$  は凝固温度  $T_m$  でのみ変化することを考慮して次のように表される.

$$Q_w = -V \frac{\partial h}{\partial t} = M_w \left\{ -(1-f)\rho_w c_{p,w} \frac{\partial T}{\partial t} + L \frac{\partial f}{\partial t} - f \cdot \rho_i c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} \right\} \quad (5-2-3)$$

これより, 氷が発生するまでは ( $f=0$ ) 計測された温度勾配から, 氷が発生して温度が  $T_m$  で一定となっている場合には, 氷の増加速度から伝熱量が決定されることになる. 右辺の第3項は水が全て氷となるまで値を持たないので, 実際の計算では無視されている. また, 熱伝達率は水とフロリナートの温度差, および接触面積として容器内部の底面積  $A$  を用いた平均熱伝達率を次式で求めた.

$$h = \frac{Q_w}{A(T_w - T_f)} \quad (5-2-4)$$

図 5-2-5 にスラッシュを製造していく過程の熱伝達率の変化を示す. 氷が発生するまでは熱伝達率はほぼ一定値を示し, 500 秒を過ぎた付近で僅かに低下している. これは, 温度変化による物性値, 噴流流量が変化することに起因すると思われるが定量的な検討は, まだ, 行っていない. 図中の  $h = 600 \text{ W/m}^2\text{K}$  の直線は, 伝熱面積を噴流が水との界面に当たる時の面積を取って固体壁面への衝突噴流の伝熱相関式<sup>(5-25,26)</sup>から計算された熱伝達率を示すが, 直接接触の熱伝達はこれより約 1.4 倍の値を持つ. これは, 直接接触伝熱が優れていることを示すものである.

時間か経過し氷が発生すると熱伝達率は約 2 倍に増加する. これは, 水がフロリナートに冷却される場合, 顕熱の移動を行うと相互に温度差が低下し伝熱量が減るが, 相変化を伴うと水側の温度低下が無い場合, 温度差を維持したまま潜熱の移動が起こるため, 熱伝達率が大きく現れることを示している. 熱伝達率は, 氷の発現時が最大値となり氷の量が増加するに連れ低下している. これは, 氷の増加率が低下することに依るが, 容器内の氷の状態を見ると (図 5-2-6), 氷の生成初期には, 生成される氷は微小な氷片であり, 水中を流れののって浮遊し浮力で上面に溜まっていく. この状態は, スラッシュと呼ぶにふさわしい状態であり, 高い流動性を持っている. 時間が経つに連れ, 容器の壁面, 水とフロリナートの界面には, 界面に沿った連続した氷が現れる. この氷は先

端部に過冷却水中で現れる針状または樹枝状の構造を持ったデンドライト氷である。この界面に現れた連続氷は水平に素早く成長した後は、厚み方向にゆっくりと成長を続け、やがて厚く固い氷の板となる。この状態では、水とフッ素ナートの間には氷の熱抵抗層があるため、熱伝達率は悪くなるのである。

これまで述べてきた実験結果から、容器内の氷の割合が8%程度と低い割合の時にすでに熱伝達率が低下しており、氷蓄熱システムへの利用を考えると氷蓄熱システムはコンパクトに大量の潜熱を蓄えることが利点であるため、これは改善すべき問題である。装置内に発生する連続相の氷が最も大きな熱伝達率の低下の要因であるため、これを何らかの方法で排除したり、装置を大きくし、ノズルの数を調整する等、連続相の氷の影響を低減する工夫が必要であると考えられる。

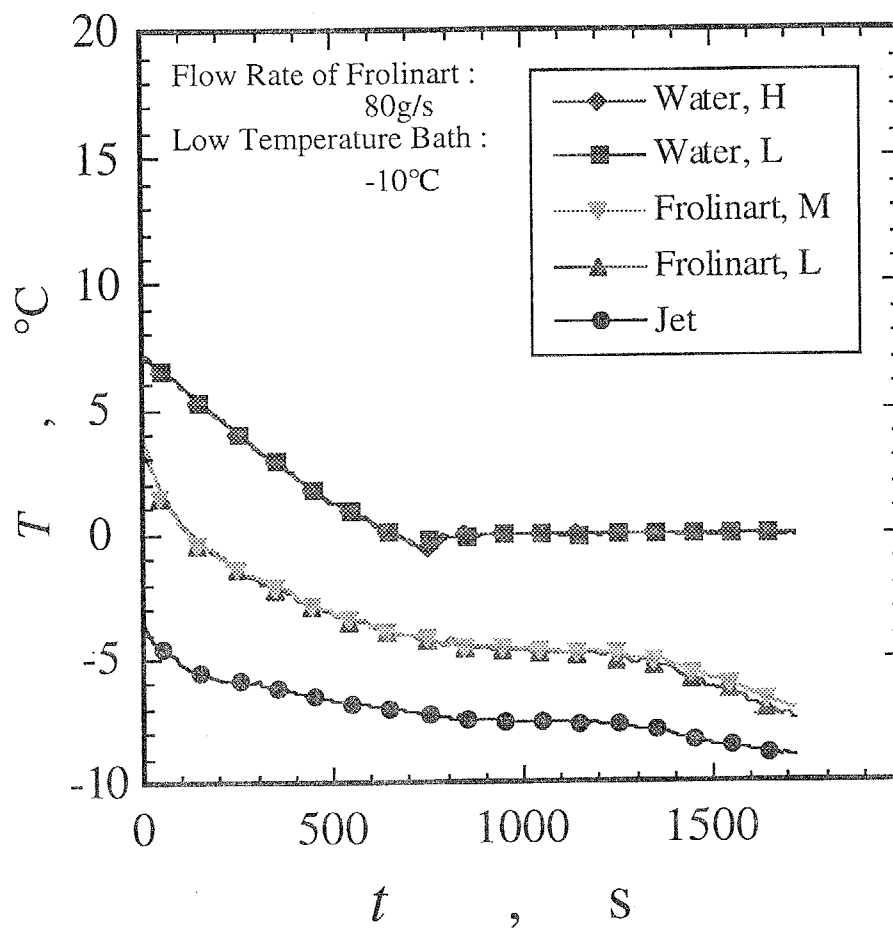


図 5-2-2 製氷時の温度履歴

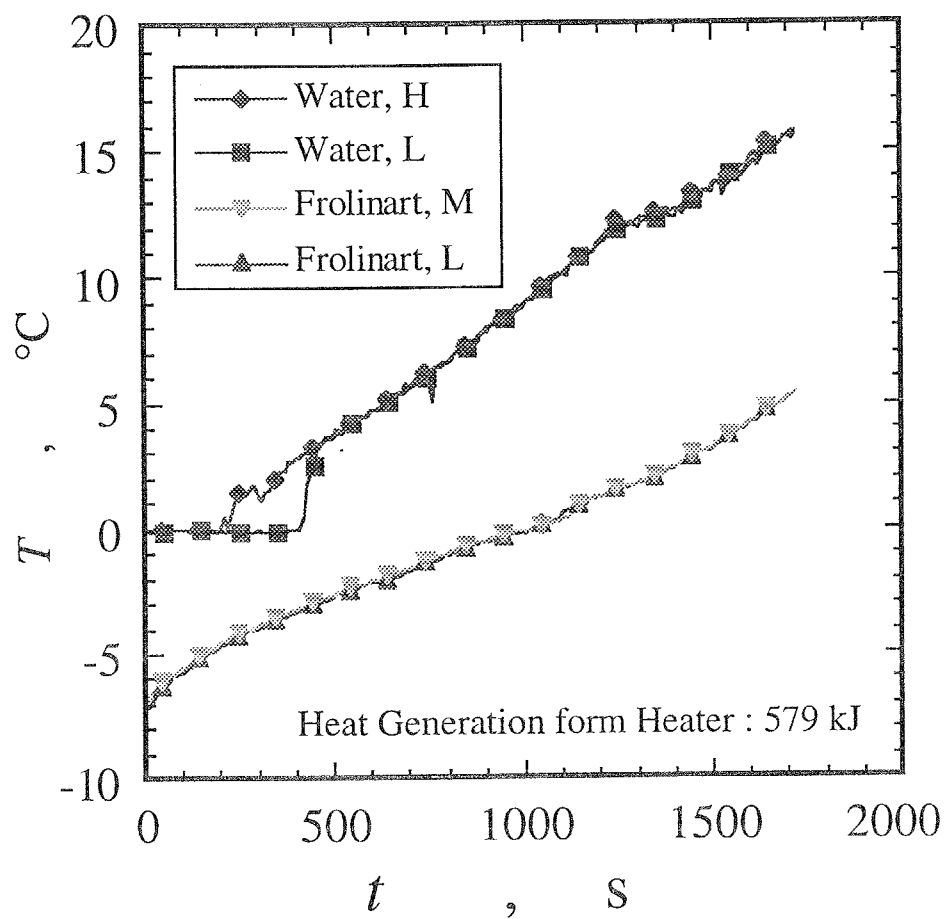


図 5-2-3 解氷時の温度履歴

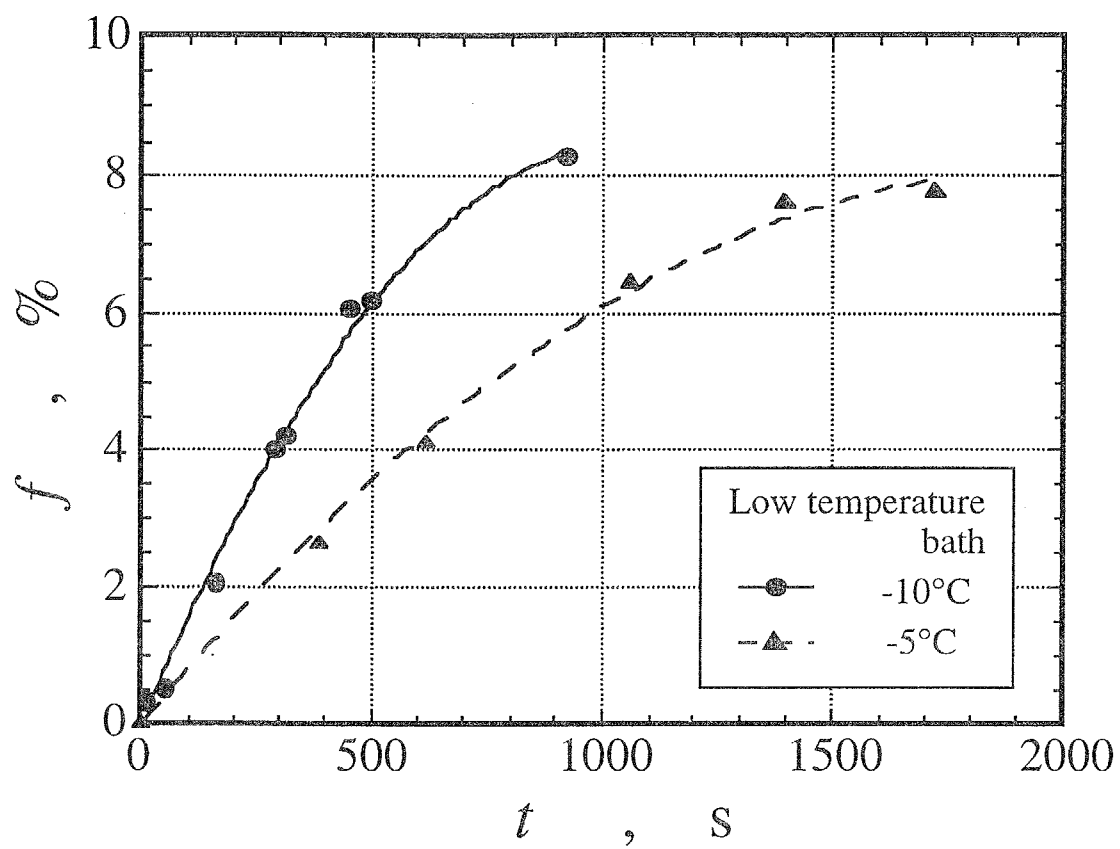


図 5-2-4 氷の割合の時間変化

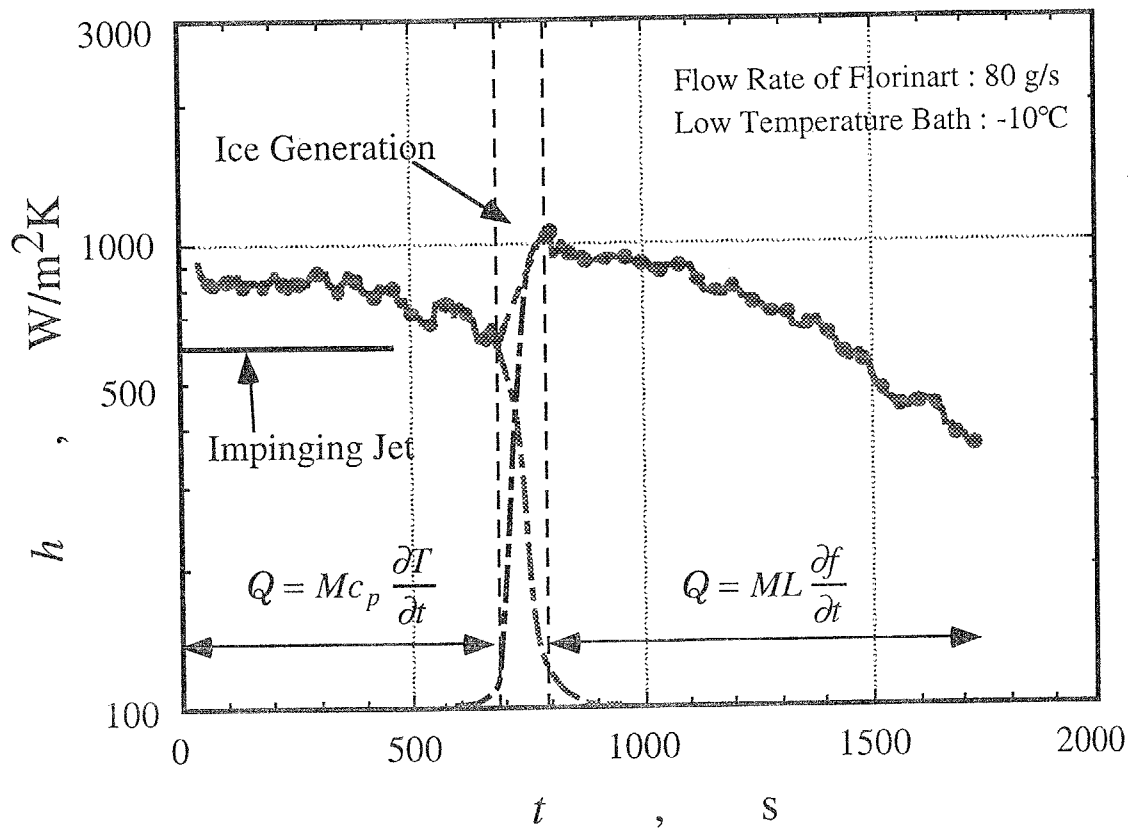


図 5-2-5 スラッシュ生成時の熱伝達率変化

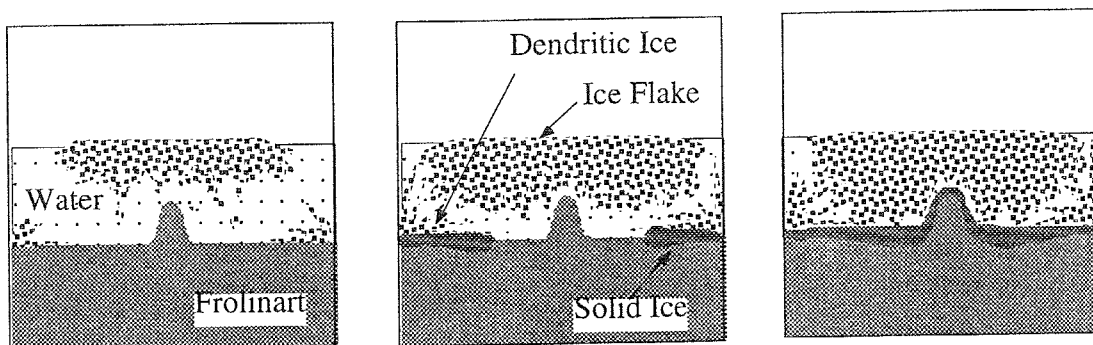


図 5-2-6 氷の生成過程

### 5-2-3 氷晶形態

図 5-2-6 に示すように，この実験装置内では浮遊する微細氷片，薄く平らに成長するデンドライト氷，界面でジワジワと成長する厚く固い氷が観察される．この 3 種の氷の形成の仕方を考えると，微細氷は低温の噴流と水が接する部分で作られ，剪断力を受けながら最も過冷された状態から氷が発生し，短時間の内に形成されたのと考えられる．デンドライト状氷は，主に，水とフロリナートの界面で界面に沿って 2 次元的に成長する．通常，純水が過冷却状態となり過冷却解除後にデンドライトが成長し温度が平衡温度へ回復しデンドライト成長が終了するのに比べ，フロリナートが常に氷点下であるため連続的にデンドライト成長が観察された．界面を浮遊する氷片が，噴流近くへきて急速に成長速度を増し，樹枝状に結晶が成長することもしばしば観察された．水とフロリナート界面に張った氷の膜が成長し厚い固い氷となったものは，前者 2 つが過冷却凝固であるのに比べ，平衡凝固で作られた氷である．氷板の底面では低温のフロリナートに冷却され上面の水が凝固し厚みが増加する過程では水と氷の固液界面で温度勾配が負であり，凝固形態は安定であり，平坦な氷が成長する．

水とフロリナートの噴流界面で作られた微細氷の写真を図 5-2-7 に示す．氷片は水層の上面付近に浮き上がってきたものを CCD カメラで接写したもので，概して薄く丸っぽい形をしている．観察された氷片のスケールは 0.1～1mm の径で厚みは写真 A から 10 $\mu$ m 以下であると考えられる．また，氷片は角は丸いが六角形の形をしたもの（写真 C）や凹凸のある不定形，アメーバ状の形（写真 E, F）をしたものが見られた．これらの観察から，未確認ではあるが，これらの氷片が生成した直後は，六角形状の形状や樹枝状氷のように多数の突起を持つ構造をしており，水中を浮遊する内に形態が丸っぽく変化したものと考えられる．一度氷が発生した水中では，温度はほぼ平衡温度に保たれると考えられるが，角の鋭い形状から角の丸い形状へ変化するのは，氷の表面張力作用による．これは Gibbs-Thomson 効果と呼ばれる効果で，曲率  $\kappa$  を持つ界面の平衡温度は平らな界面での平衡温度より  $\Delta T$  低下するのである．

$$\Delta T = -\Gamma \cdot \kappa \quad ;$$

$$\Delta T = T_m - T_{m,0} \quad , \quad \Gamma = \frac{\sigma \cdot T_{m,0}}{L} \quad (5-2-5)$$

例えば，氷の表面張力  $\sigma=106 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ <sup>(5-27)</sup>，潜熱  $L=334 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ，平衡温度  $T_{m,0}=273 \text{ K}$  を用いると  $\Gamma=8.7 \times 10^{-8}$  となり，曲率半径が 100  $\mu\text{m}$  の時，凝固温度は 1.7 mK

低下することになる。この凝固点の低下効果は小さく思えるが曲率の異なる部分が存在したときに、安定な形態へ向かう場合に形態の生き残りに重要な効果である。実験では、噴流界面で氷晶が生成されてから、10分程度の間に氷晶が撮影されているため、観察された1mm程度の氷晶は比較的短い時間で、その形態が安定な曲率の小さな円形に移行していることが分かる。

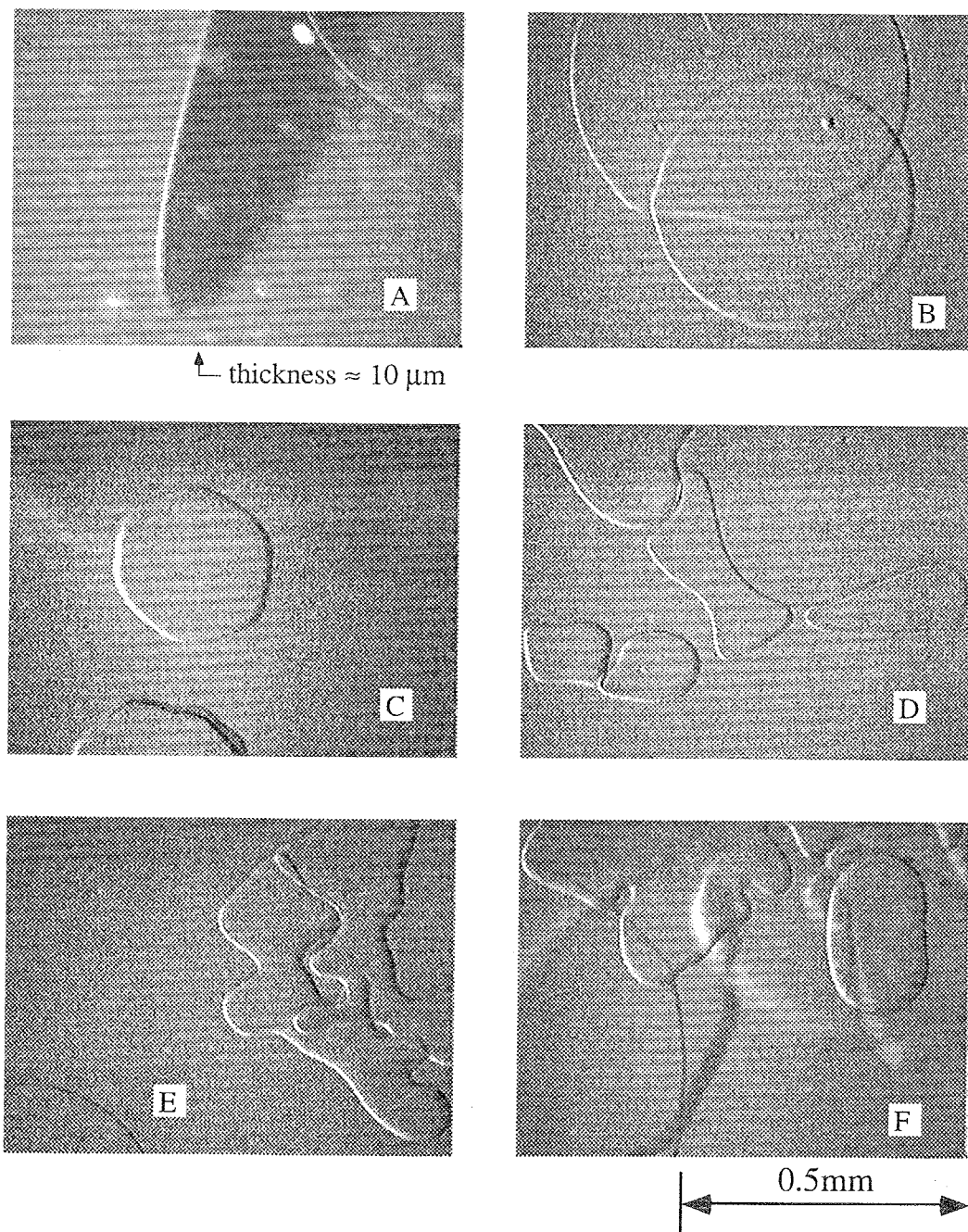


図 5-2-7 水表面付近の微小氷片

次に、薄く連続的に成長するデンドライト状氷の形態について、その特徴を議論する。

図 5-2-8 はフロリナートと水の界面付近で成長しつつあるデンドライト状の薄板氷である。撮影のため界面にワイヤーを張りそこを核として発生した氷が界面に沿って成長している様子である。

平べったく拡がりながら成長するものと刀状に成長するものが見られる。これは氷を構成している結晶構造が六方晶<sup>(5-28)</sup>であり六角柱の中心軸（C軸）と垂直な2つの底面とC軸に平行な6つのプリズム面の成長速度が異なり、本実験の条件ではプリズム面方向に優先的に凝固が進行していることが考えられる。そして、偶然このC軸が水とフロリナートの界面と垂直であるものは、界面に沿って平面状に成長し、C軸が傾いているものは界面付近は成長するが界面から離れた所では除熱条件が悪いため成長せず、刀状の形状が観察されると考えられる。

また、界面に沿って成長する氷は周辺部で樹枝状の形態をとり、内部では板状の連続氷となっている。これは、周辺部では除熱が底面および側面から活発に行われるため、凝固形状が不安定化しやすくなっており、また、内側の部分も定常的に低温のフロリナートにさらされているため、凝固が進行し隙間であった部分も凝固し連続氷となるためである。

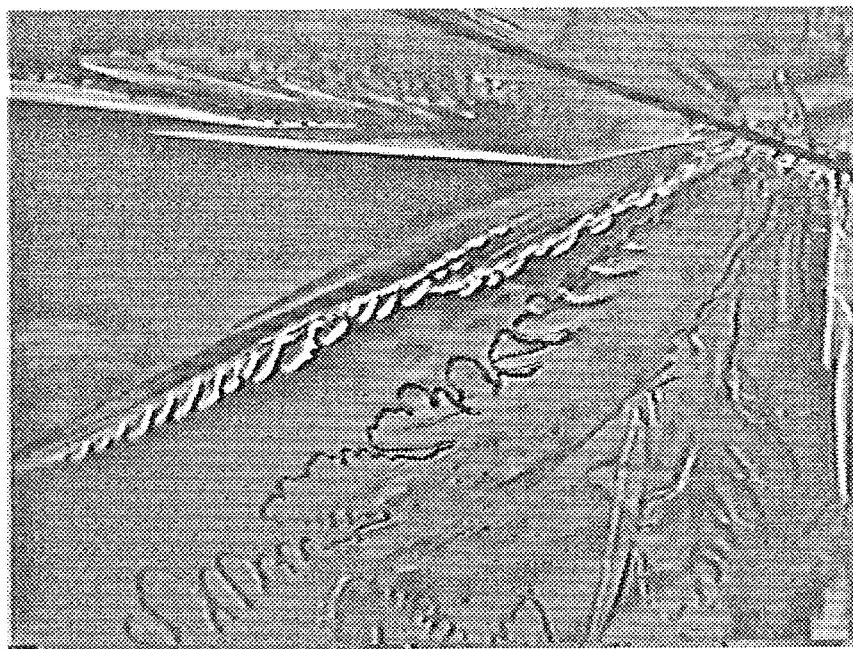


図 5-2-8 水・フロリナート界面のデンドライト状氷

ここで、このような樹枝状の複雑な形態をした氷晶を定量的に表現することを考える。図 5-2-8 の形態を記述するのに、これまで樹枝状という言葉で表してきたが、この氷を定量的に特徴づけようとする、例えば、一次の枝、二次の枝、三次の枝と分類し枝の大きさ、ある基準軸からの枝の角度を調べるといったことが考えられる。しかし、これではどこを基準に取るか？一次の枝の定義は？時間と共に変形していく形状を全てこのように分類して計測することに統一的な解釈が与えられるか？など形状の特徴を抽出する以前に疑問が数多く湧いてしまう。

そこで、この形態をフラクタル次元の概念を導入して調べてみることにした。スケールの違う同じ構造が繰り返された図形に対してフラクタル次元はその複雑さを定量化することが可能であるため、樹枝状氷晶のような主枝、側枝があるものに当てはめた場合、その形状の特徴を単純化し抽出できる可能性がある。実際にフラクタル次元を求めるには、画像処理を行い、氷の輪郭を抽出し、画像を異なるスケールの正方形に分割し、輪郭線を含む正方形の数をカウントし、正方形のスケールとカウント数からフラクタル次元を求める方法を採用した。詳しくは補遺 5-1 にこの手順を示してある。

一例として図 5-2-9 に 640×480 pixel の画像データを二値化し、一辺の長さ  $r$  の正方形で分割し、輪郭線を含む正方形を調べる様子を示した。ここではハッチングしていない正方形が輪郭を含んでおり、この場合のデータは図 5-2-9 のグラフ中の  $(r, N) = (80, 29)$  に対応している。 $r$  を変化させて同じ処理をすることで図 5-2-9 のグラフが得られ、この結果は、 $r$  が小さい領域で傾きの絶対値が僅かに小さく  $r$  が大きくなると傾きの絶対値もやや増加する結果であるが、平均してやく -1.48 の傾きを示しており、フラクタル次元は 1.48 という結果になる。

このフラクタル次元が何を示すか？は一点のデータだけでは言えないため、次に成長中の氷晶の過冷度を変化させた場合に、フラクタル次元がどの様に変化するかを調べた。

図 5-12 には、この時の氷晶の輪郭とフラクタル次元が示されている。時刻 0 から 29 秒までは噴流の量を小さくし、等価的に過冷度を小さくしている状態である。29 秒の氷晶の形態は 0 秒に比べ僅かに解けて丸みを帯びている。この状態ではフラクタル次元は 0 秒の 1.31 から 1.30 へ低下している。時刻 40 秒から噴流の量を増加し過冷度を増加すると氷晶は成長を開始しその形態は細かな枝が周囲から伸び、より複雑になってきている。この時、フラクタル次元は 1.41 ~ 1.43 と増加し形状の違いを数値として表しているのが分かる。

一般に、フラクタル次元は、幾つかの流儀があるが、ここで用いた二次元画像から求める手法では、直線是一次元に、空間を塗りつぶす図形は二次元という結果となる。この中間の次元を持つものは、どの程度空間を図形が埋め尽くすかということを表し、線が複雑に面内に描かれていると高い次元を示す。そして、氷晶の形状を見ると、スケールが大きい枝から細かい枝までびっしりあると高い次元になると考えられる。さらに、細かく見れば、例えば図 5-2-9 の  $r-N$  曲線のどのスケールがいくつの次元を持つという捉え方でより細かな構造をスケール軸上での次元分布として捉えることも可能であると考えられる。この解析方法は次節で試みるが、この節では、まずおおざっぱに、フラクタル次元が氷晶の形態の複雑さを示す指標となりえることを示すことができた。

#### 5-2-4. 5-2 節のまとめ

水と不溶性冷媒の直接接触による氷の生成実験を行い以下のことが明らかとなった。

非混合性冷媒の噴流で水を冷却する場合、氷の発生があると水側の伝熱抵抗が低下するため、熱伝達率は増加する。本実験条件では氷の発生前に比べ約 2 倍の増加があった。

この装置では水・冷媒界面に形成される板状氷により、氷の生成率が 8% 程度と低いうちに熱伝達率の低下が起こる。氷蓄熱システムに適應させるには高氷含有率で高熱伝達率を維持する工夫が必要である。

低温の非混合性冷媒の噴流と水との接触界面で発生する氷は、直径 0.1~1mm 程度の扁平な形状をしており、平衡温度の水中で 10 分程度の比較的短時間の内に曲率の小さな安定な形へ変形する。

デンドライト状の氷晶形態をフラクタル次元で特徴づけることで、形態の複雑さを表現でき、過冷度と形態の関係等を定量的に評価できる可能性を示した。

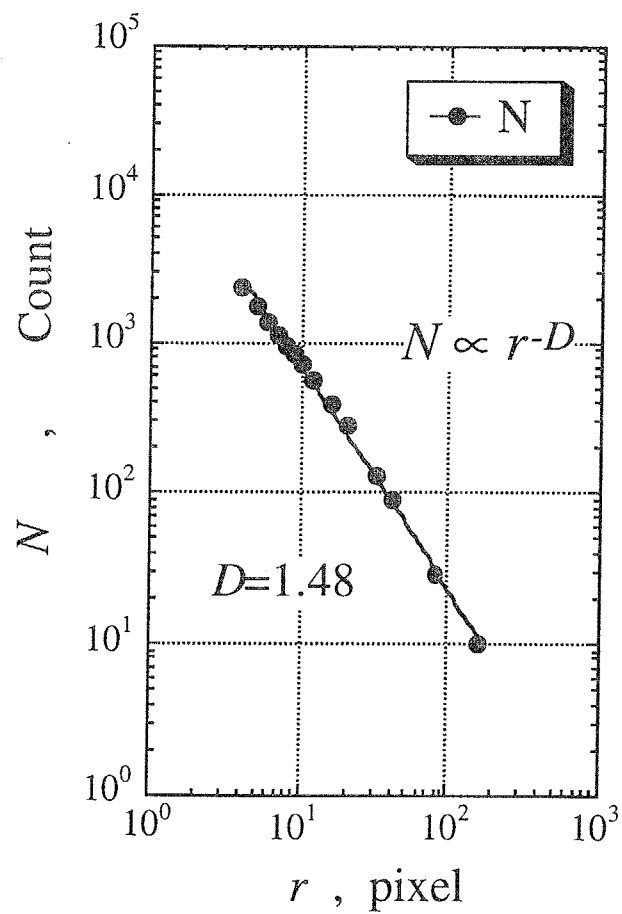
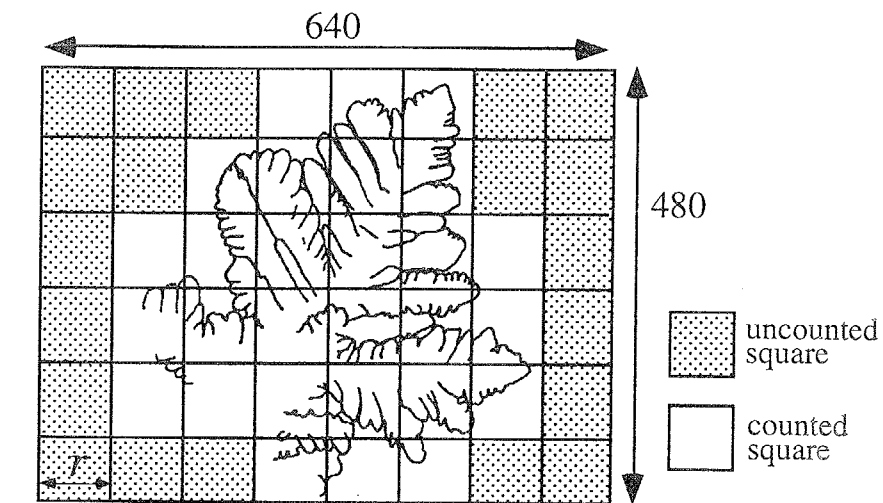


図 5-2-9 デンドライト氷のフラクタル解析

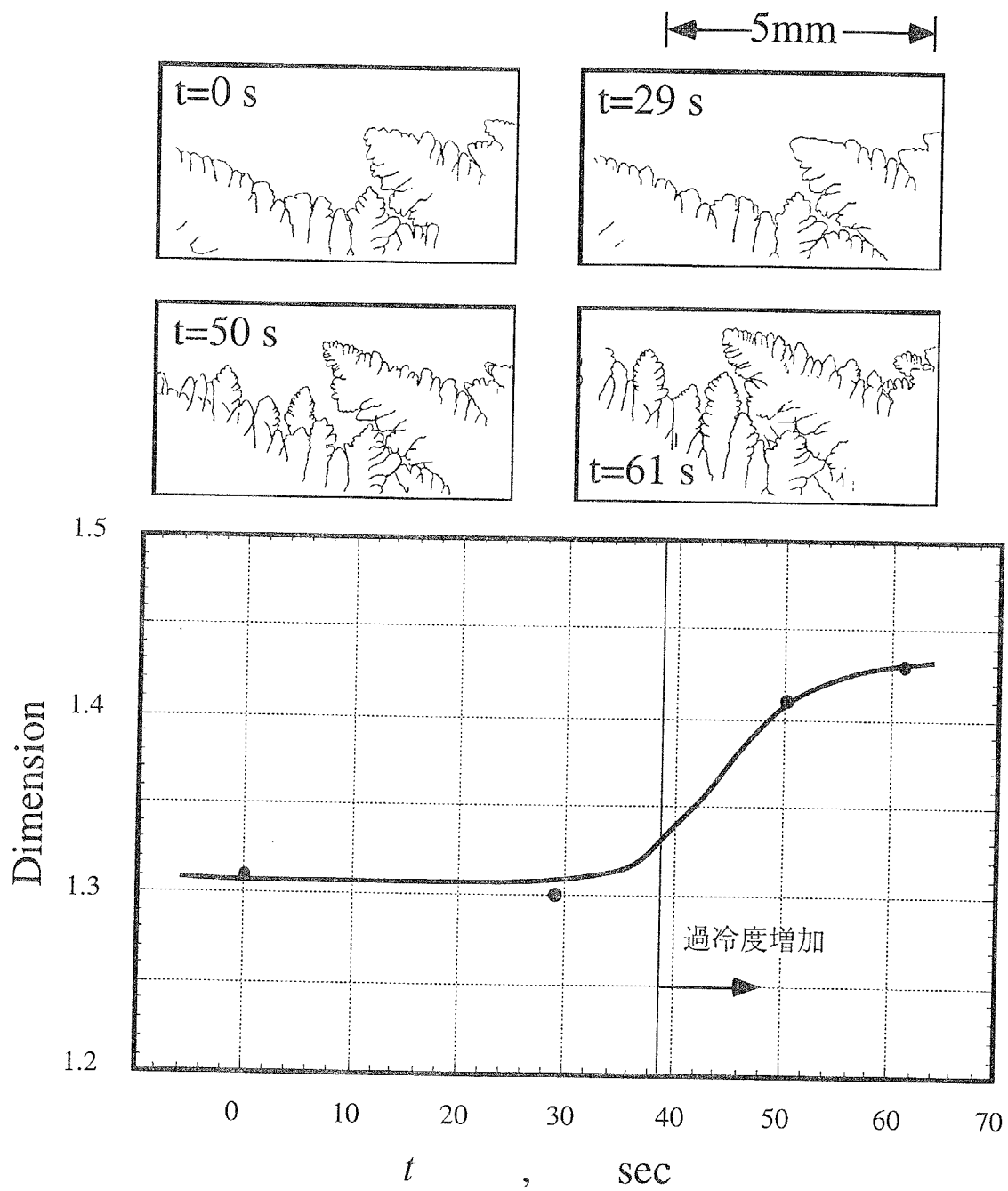


図 5-2-10 過冷度の変化と氷のフラクタル次元変化

### 5-3 方向性凝固装置を用いた水溶液の凝固実験

前節では、純水が不溶性冷媒に冷やされ過冷却凝固を起こす系を扱ったが、ここでは凝固形態を詳しく観察するために、方向性凝固装置を用いた水溶液の凝固実験について述べる。水溶液の場合には、氷晶の全面に濃度の高い境界層が発達し、組織的過冷却が起こり定常的に過冷却凝固が進行する。過冷却の状態と氷晶の形態の関係を明らかにするには、温度・濃度分布を測定することが重要であり、温度場が既知である方向性凝固装置に干渉法を組み合わせることで濃度場を計測することを試みた。結果として、詳細な濃度分布を求めることは実現できなかったが、干渉法で氷晶の3次元的な形態を調べることができ、また濃度場を外的に付与した場合の氷晶の応答が氷晶の形態により異なることを示すことができた。

#### 記 号

|           |                         |
|-----------|-------------------------|
| $C$       | : 水溶液濃度                 |
| $G$       | : 氷晶の成長方向に取った温度勾配       |
| $h$       | : 氷厚さ                   |
| $H$       | : 試料水溶液厚さ               |
| $n$       | : 屈折率                   |
| $N$       | : フラクタル次元を求めるときの被覆正方形の数 |
| $r$       | : 被覆正方形のスケール            |
| $T$       | : 温度                    |
| $V$       | : ステージの移動速度             |
| $\lambda$ | : レーザーの波長               |
| 添字        |                         |
| $i$       | : 氷                     |
| $w$       | : 水                     |

### 5-3-1 実験装置

図 5-3-1 に実験装置を示す．方向性凝固ステージは高，低温の恒温ブロック上に一定速度で水平移動する銅製ステージを乗せたもので，温度勾配，移動速度が独立に設定でき，高温側から低温側へのステージの移動に伴い空間的に固定された温度場を試料が通過するため，氷晶形成がほぼ空間的に固定された位置で起こる．このため，既知の温度場における氷晶成長の様子を顕微鏡の視野の中で継続的に観察することができる．

NaCl 水溶液が凝固する場合，共晶点以上の温度では水だけが凝固するため，試料の未凍結部の濃度は凝固が進行するに従い増加する．この様子は，微小領域観察用に作ったマイケルソンの干渉計を利用し，観察される．干渉計は，ビームエキスパンダを着けたグリーン He-Ne レーザー ( $\lambda=543.5\text{nm}$ , 出力  $0.20\text{mW}$ )，2つの直角プリズム，ミラーを組み合わせたビームスプリッター，鏡面処理をした銅製の凝固ステージで構成されている．ステージと平行に水平にレーザー光はビームスプリッターに入射し，2つに分けられ，一方はミラーで反射しビームスプリッターを通り顕微鏡へ入射する．他方のレーザー光はカバーガラス

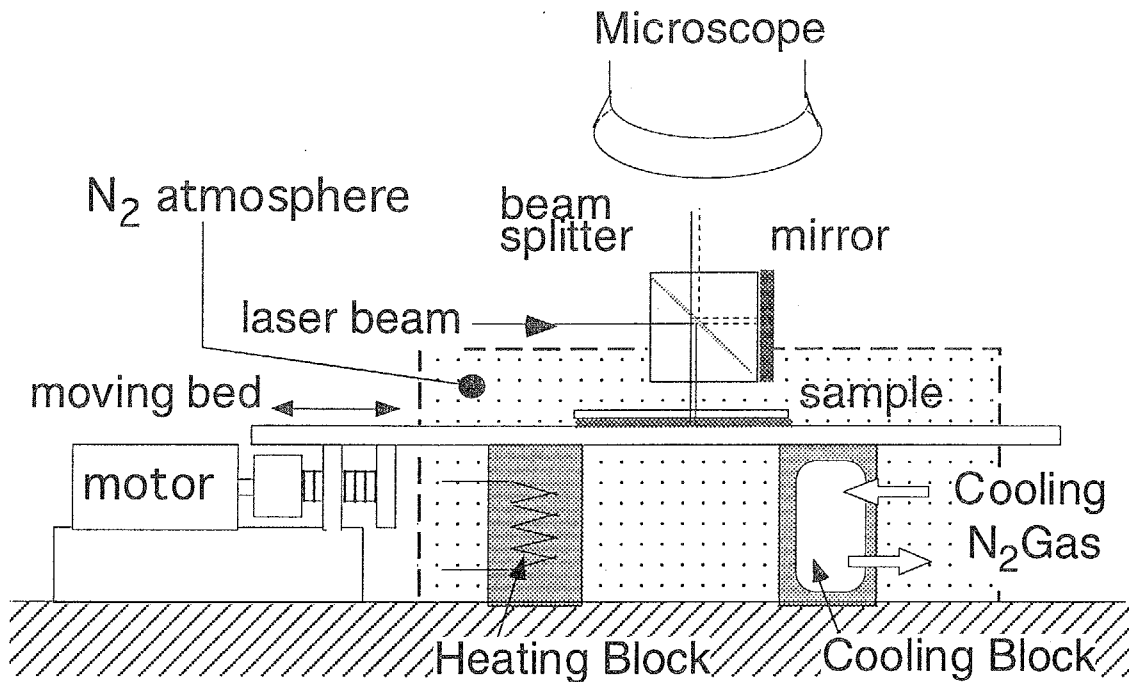


図 5-3-1 方向性凝固実験装置

に挟まれた試料を通過し、研磨されクロムメッキを施したステージで反射し顕微鏡へ入射する。顕微鏡に取り付けられた CCD カメラ上で 2 つの光は干渉縞を形成し試料中の屈折率の分布が観察される。しかし、銅板を鏡面として使用したので干渉像はノイズの多いものになっており、本論文の図にはノイズ除去、画像の強調化等の画像処理を施し見やすくアレンジしたものを示す。

水溶液の屈折率は一般に温度、溶質濃度で変化し、基準状態の屈折率を  $n_0$  とし、

$$n = n_0 + \frac{\partial n}{\partial C} \Delta C + \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T \quad (5-3-1)$$

と表され、1 縞の干渉縞のずれに対する変化量は、

$$\Delta n = \frac{\partial n}{\partial C} \Delta C + \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T = \frac{\lambda}{2H} \quad (5-3-2)$$

となる。水に対しては、 $(\partial n / \partial T)|_{C=0\%} = -2.6 \times 10^{-5}$  であり、濃度変化がない場合、1 縞の干渉縞のずれに対応する温度差は、試料厚さを大きく取り ( $H=190\mu\text{m}$ ) 感度を高めた場合でも  $55^\circ\text{C}$  であり、ステージに最大の温度勾配  $1.6^\circ\text{C}/\text{mm}$  をつけ、顕微鏡の視野を最も大きく  $5\text{mm}$  に取っても実験中には観察されない。よって、水溶液中で観察される干渉縞は濃度分布によるものと言える。NaCl 水溶液の場合、 $(\partial n / \partial C)|_{T=20^\circ\text{C}} = 1.77 \times 10^{-3}$  であり、 $H=50\mu\text{m}$  に対して 1 縞は  $3.1\text{wt}\%$  に、 $H=190\mu\text{m}$  では  $0.81\text{wt}\%$  に対応する。

また、水が氷へ相変化する場合にも屈折率変化があり、試料厚さ  $H$  に対して氷の厚さが  $h$  である場合、

$$n = n_w + (n_i - n_w) \frac{h}{H} \quad (5-3-3)$$

となる。 $n_i=1.3090$ ,  $n_w=1.3330$  より、濃度、温度の変化が無ければ、氷上の 1 縞は  $11.3\mu\text{m}$  の氷晶厚さの差を示す。水溶液中で氷晶厚さを測る場合、濃度および氷晶厚さの分布を 1 つの干渉縞パターンから分離することは本手法では原理的に不可能であるが、後述するように、実験中観察される濃度差は小さく、氷晶厚さの測定にはほとんど影響は無いと考えられる。よって、本実験では、水溶液中の干渉縞は濃度分布を、氷晶上の干渉縞は氷晶厚さを反映すると考える。

図 5-3-2 には、純水の凝固先端部を観察した結果で、左図は同軸落射照明により、右図は無縁干渉法により観察したものである。通常照明では凝固界面が平坦で上下の 2 つの結晶があることが分かるが、干渉法で見ると低温のステージに接した部分がまず凝固し、厚み方向に界面が傾斜していることが分かる。

この時、試料厚さは  $50\mu\text{m}$  に設定されており、干渉縞 4 本が観察され、 $47.3\mu\text{m}$  と氷厚さが計測されたことになる。この結果は、干渉法で氷の高さが計測可能であること、試料厚さ  $50\mu\text{m}$  といえど温度分布や氷晶形状は 2 次元的ではなく、厚み方向にも分布を持っていることを示している。

また、図 5-3-3 には試料厚さ  $50\mu\text{m}$  の純水中に直径  $10\mu\text{m}$  のガラスパイプにより、濃度 6wt% (図 5-3-3A) および 15wt% (図 5-3-3B) の NaCl 水溶液を注入した瞬間の干渉縞像である。図 5-3-3A では 2 本のリングが観察され、図 5-3-3B では 5 本の干渉縞リングの一部が観察されている。それぞれリング内の濃度は 6.1%, 15.4% と計算され濃度計測が正しく行われていることが示された。

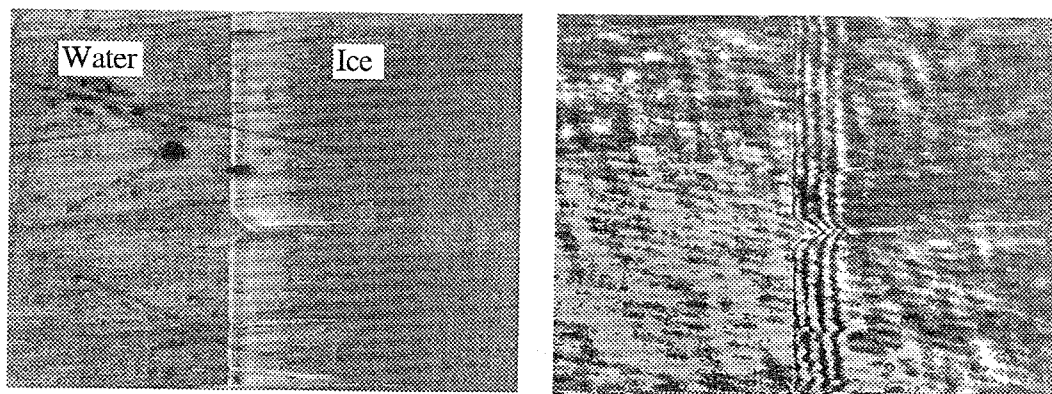


図 5-3-2 Microscope and Interferometry images of Ice crystal in Pure Water

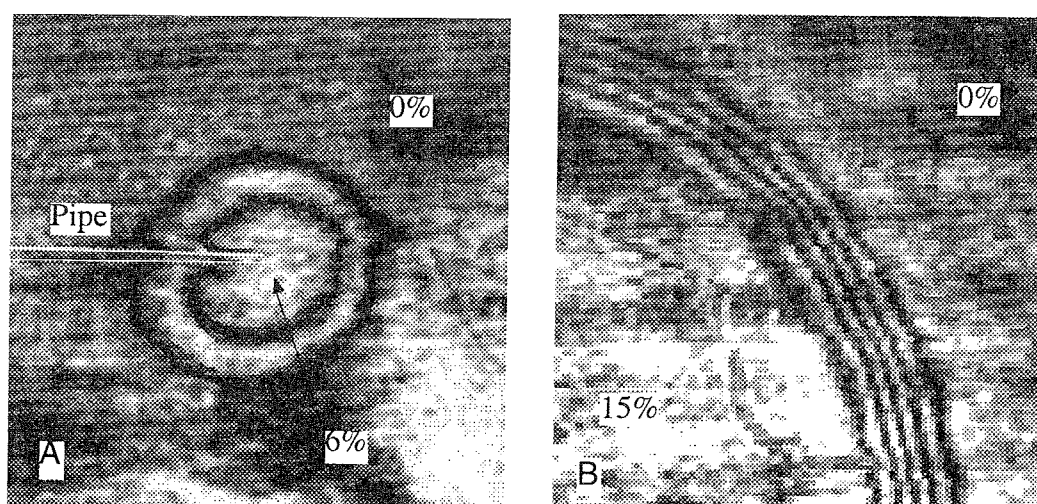


図 5-3-3 Visualization of Concentration Field.  
(a) 6wt% , (b) 15wt% solutions injected into pure water.

### 5-3-2 氷晶の形態

試料厚さを  $50\mu\text{m}$  に設定し, NaCl 水溶液濃度  $C(0.9, 3, 6, 10, 15\text{wt}\%)$ , 成長速度  $V(3.0, 8.0, 15.0, 20.0\mu\text{m/s})$  をパラメーターとして氷晶形態の観察を行った. 温度勾配  $G$  は  $-1.4^\circ\text{C}/\text{mm}$  程度である. 図 5-3-4 には, ステージ移動速度を約  $8\mu\text{m/s}$  とした時の各濃度に対する氷の形状を示す. 写真が不鮮明なため輪郭をトレースした図を示す. ステージは左から右へ移動し氷は右側から成長している. 低濃度の場合には, 氷晶は針・刀の形に似た cellular 状の形態を示し, 6%以上で枝が発生する樹枝状の形態が現れている. 図 5-3-2 に示される純水の平坦な凝固様式を加え, 図 5-3-5 に氷の形態 3 種類を凝固速度と濃度に対して示した. 凝固速度が  $15\mu\text{m/s}$  以上では 3% の場合にも部分的に刀状の氷の側面が不安定化し, 側枝が現れ始めているが, この実験条件範囲では主に水溶液の濃度が凝固形態を支配していると言える.

また, 形状を 5-2 節の水のデンドライト氷の形状と比較すると, 氷と氷の間隔が目立つことに気付く. これは, 水溶液の場合溶質が保存されており氷と氷の間の水溶液濃度が高くなっているのに対し, 純水では放出された潜熱が伝導で放散されてしまうため氷の隙間は時間と共に狭まりついには無くなってしまうためだと考えられる.

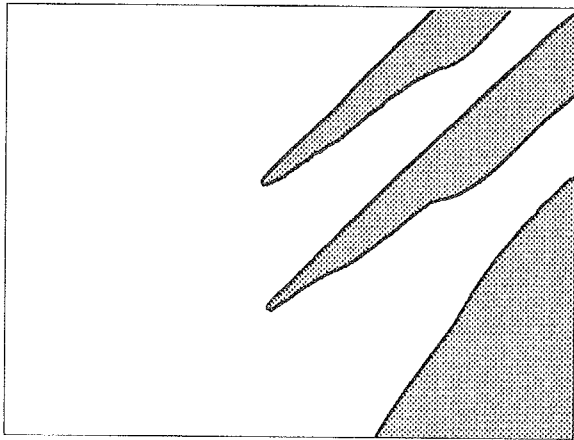
#### フラクタル解析

図 5-3-5 の樹枝状の形態には 6% のものに見られる大きな突起を持つものや, 15% のものの細かい突起を持つものなどが含まれる. これらを定量的に特徴づけるため, 氷の輪郭線のフラクタル次元を求めることを試みた. ここでは粗視化の度合いを変える方法<sup>9)</sup>を使用した. 具体的には氷の輪郭を  $640 \times 480$  pixel の 2 値化画像とし, これを一辺の大きさ  $r$  の正方形に分割し, 内部に輪郭線を含むものの数  $N$  を求める.  $r$  と  $N$  の関係は両対数グラフ上で右下がりの曲線となり, その傾きの絶対値がフラクタル次元となる.

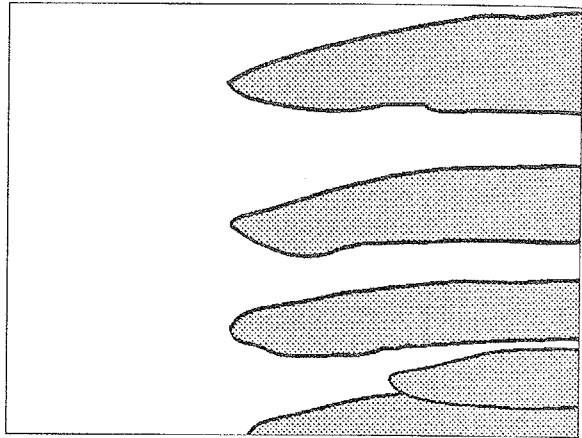
図 5-3-6 には, 15% の水溶液に対する結果を示すが, 計算結果は一つの傾き, 即ち一つの次元で表されている訳ではなく, 数学的に作られたフラクタルとは異なっている.

図 5-3-7 に, 実寸に換算したスケール  $r_{\text{real}}$  と次元の関係を示す. 一般に粗視化の度合いを変える方法でフラクタル次元を求める場合,  $r$  が対象とする図形の代表スケールより大きい場合は次元が 2 となり,  $r$  が小さくなると図形は直線で近

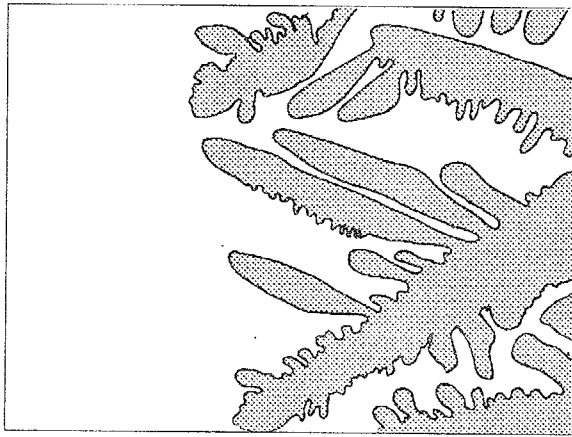
似されるため次元が1となる。例えば、図 5-3-7 中の 15%のデータは  $50\mu\text{m}$  以上のスケールでは画像のデータ数が少ないため 1.7~2.1 のばらつきがあるが次元は2であり、 $5\mu\text{m}$  以下では、粗視化スケールと輪郭線の太さが同程度となってしまうため 1 を下回るが、これ以下では次元は1と考えられる。次元が1~2の間にある領域は、氷の形状がその範囲のスケールの突起や間隔を持つことを意味し、このスケールの範囲と曲線の形が氷の形状を特徴づけると言える。例えば、15%水溶液中で生成された氷は突起の大きさや隙間の間隔が  $5\sim 50\mu\text{m}$  程度で、フラクタル次元はこの範囲で1~2へ連続的に変化し代表的なフラクタル次元は認めらず、スケールの異なる形態が混在したフラクタル的な形状と言える。また、0.9%では、 $50\sim 150\mu\text{m}$  の範囲で急激に次元が1~2へ変化しフラクタル性が低いことが現れている。



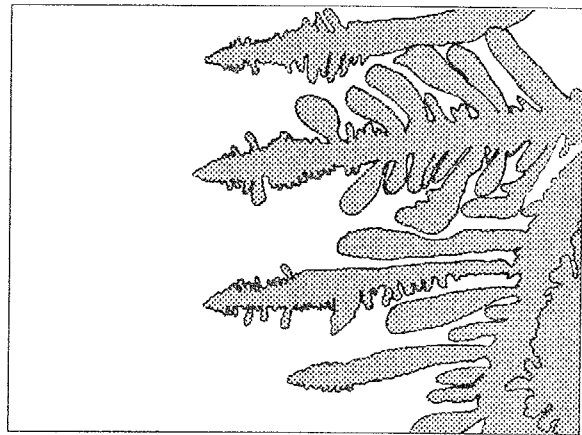
(A)  $C=0.9$ ,  $G=-1.39$ ,  $V=7.8$



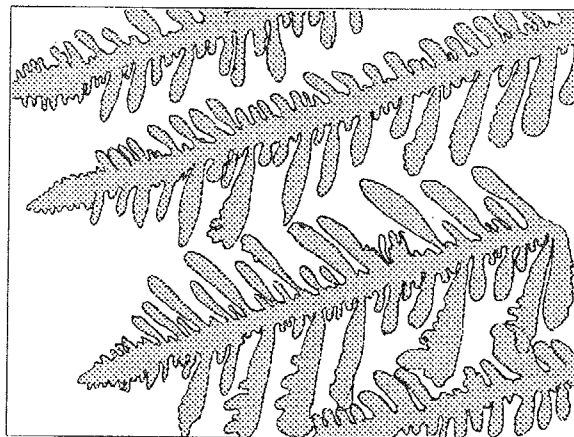
(B)  $C=3$ ,  $G=-1.40$ ,  $V=8.1$



(C)  $C=6$ ,  $G=-1.44$ ,  $V=7.9$



(D)  $C=10$ ,  $G=-1.51$ ,  $V=7.7$



(E)  $C=15$ ,  $G=-1.34$ ,  $V=8.3$

Fig.5-3-4 Ice Crystal Shapes.

C: Concentration [wt%], G: Temperature Gradient [ $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ], V: Stage Speed [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]

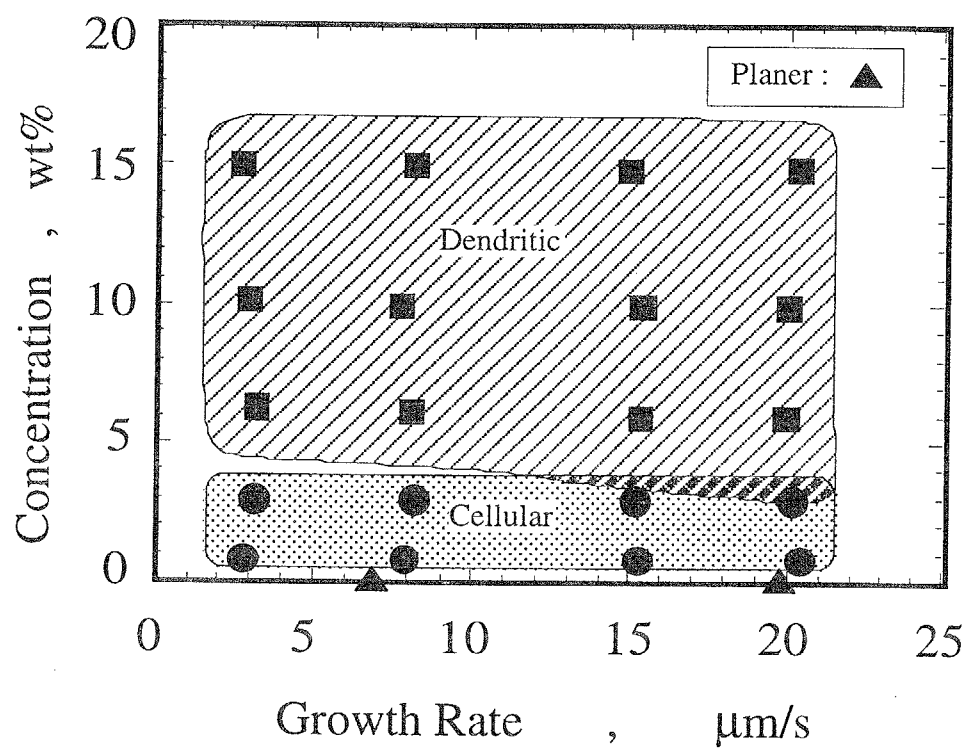


Fig.5-3-5 Ice Crystal Map in terms of Growth Rate and Concentration.

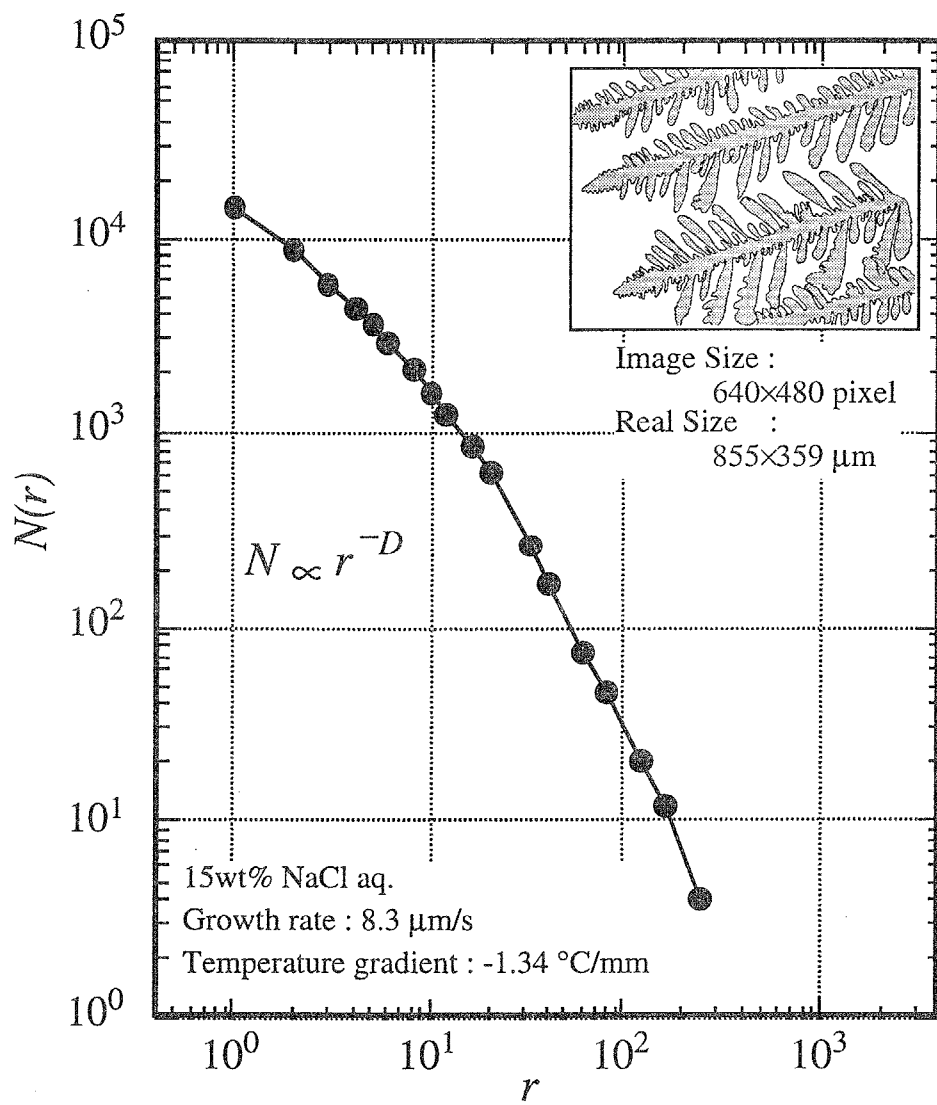


Fig.5-3-6 Measurement Scale and Contour Length

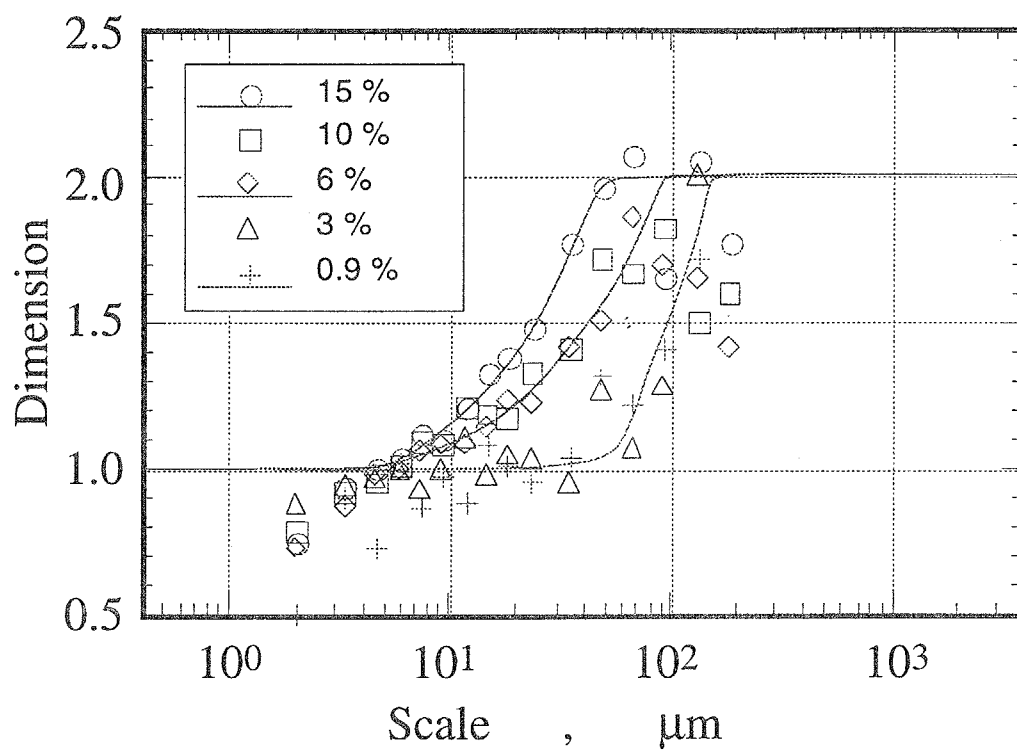


Fig.5-3-7 Observation Scale and Fractal Dimension

## 氷晶の3次元形態

方向性凝固ステージ上の水溶液中の氷晶形態は、二次元的にはこのような分類、整理が行えるが、氷晶を三次元的に見た場合はどうであろうか。氷晶上の干渉縞から氷晶厚さを求めた結果を図 5-3-9 に示す。刀状と側枝を持つ樹枝状氷の一部である。刀状の氷は断面が非対称な三角形をしており、高さが高く上端はカバーガラスに接すると見られる。また、凝固速度が速いと、勾配の急な斜面側が不安定化することが観察された。樹枝状の氷は高さは低く扁平な形状をしていて、空いている空間へはどちら側からも枝が伸びて成長することが観察された。

大気圧下の実験のため、観察された氷の結晶構造は下図のような六方晶であると考えられる。三次元形態の特徴から、図 5-3-9 の刀状氷の場合、氷の伸びている方向が $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向、緩い勾配の側面が $(0001)$ 面であり、樹枝状氷では氷の主枝、側枝が伸びている方向が $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向、ステージに垂直な面が $(0001)$ 面であると考えられる。また、図 5-3-4(A)に示される針状の氷の場合、干渉縞の形から、 $(0001)$ 面が凝固ステージ対し、刀状の氷より、さらに垂直に近い状態であることも分かり、二次元観察では不明であった刀状や針状の cellular 氷晶の結晶方向が、干渉法を取り入れた三次元形態観察から明らかとなった。

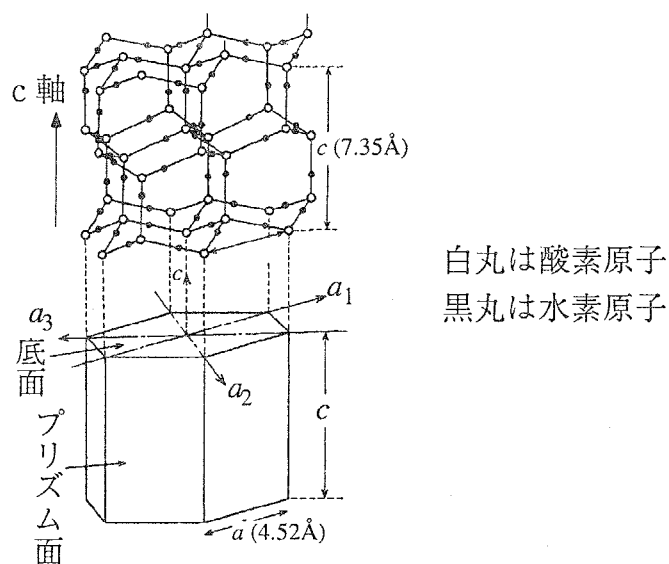


図 5-3-8 六方晶の氷の構造（文献より転載）

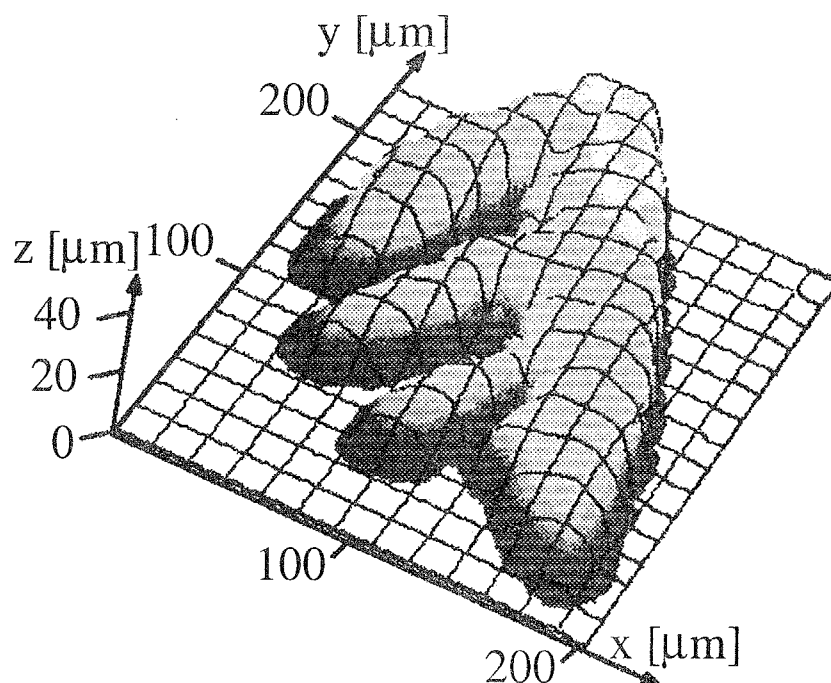
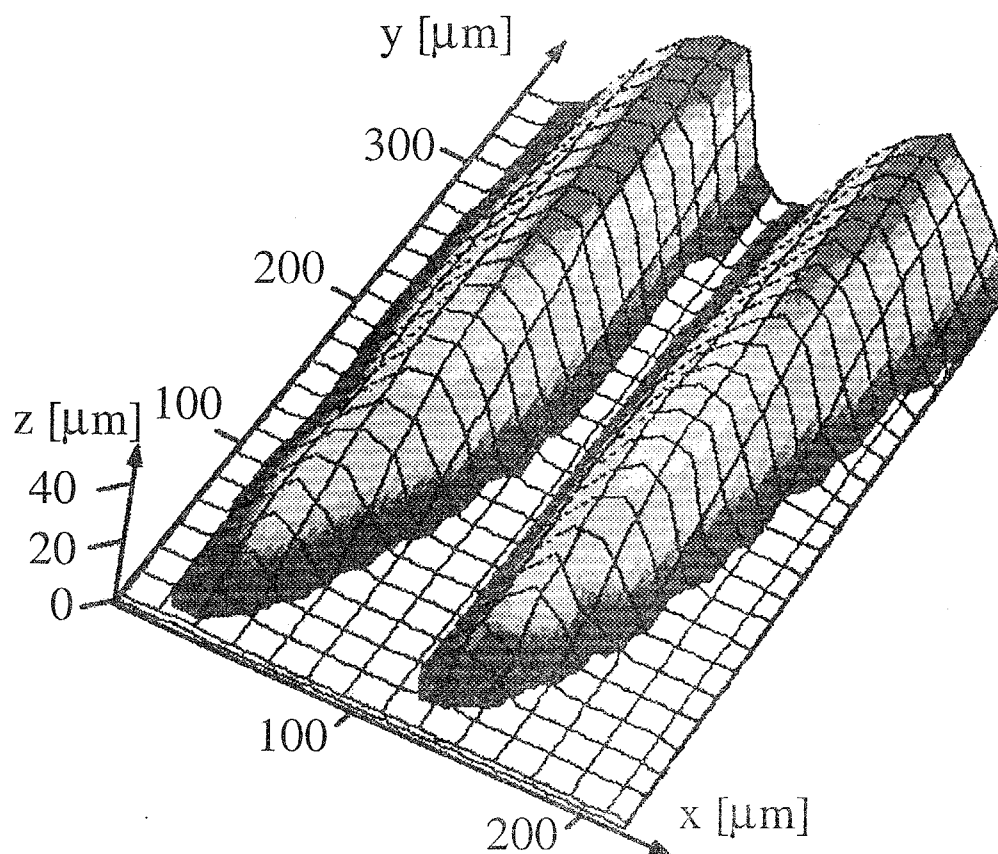


Fig.5-3-8 Three Dimensional View of the Cellular and Dendritic Ice Crystals

### 5-3-3. 液相の濃度計測

図 5-3-10 には氷晶成長に伴う未凍結水溶液の濃度変化を無限縞干渉法で捕らえた図を示す。試料厚さを  $190\mu\text{m}$  とし濃度計測感度を高め、低倍率で広い範囲を観察した。液相中の干渉縞にはその中心と思われる位置に線を加えてある。氷晶の細部は不明であるが、右側から氷が成長し、残った水溶液が濃縮している事が分かる。

しかし、氷晶形態に影響を与える先端近傍の濃度分布は、何れの実験でも検出されなかった。これは、前述の氷晶が3次元形態を持ち特に先端では3次元性が強いいため厚さ方向の平均値を計測する干渉法に問題があること、また、例えば氷晶先端部で観察された形状から、曲率半径を  $10\mu\text{m}$ 、NaCl の水中での拡散係数  $D=1.5\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、凝固速度  $15\mu\text{m}/\text{s}$  を用いて、氷晶先端を回転放物体近似した場合の先端部での濃縮率は Ivantsov 解<sup>(10)</sup>を用いて 10%程度と評価され、濃縮率自体が小さいことが理由と考えられる。

氷晶付近の濃度場を干渉法により観察しようとした場合、濃度計測の解像度を上げるためには試料厚さを厚くすることが必要であるが、氷が持つ3次元性のため局所分布を見ることは困難となる。このため可視光を用いた干渉法で、二次元的な試料中の氷晶成長に伴う水溶液中の濃度変化を計測することは非常に困難であると言える。可能性としては、試料厚さを  $5\mu\text{m}$  程度とし、有限縞干渉法による干渉縞のずれを非常に精密に計測する方法や位相シフト法を用いることであるが、ステージやガラス板の面精度の問題や温度変化による歪みの問題が現れ実現は困難だと思われる。

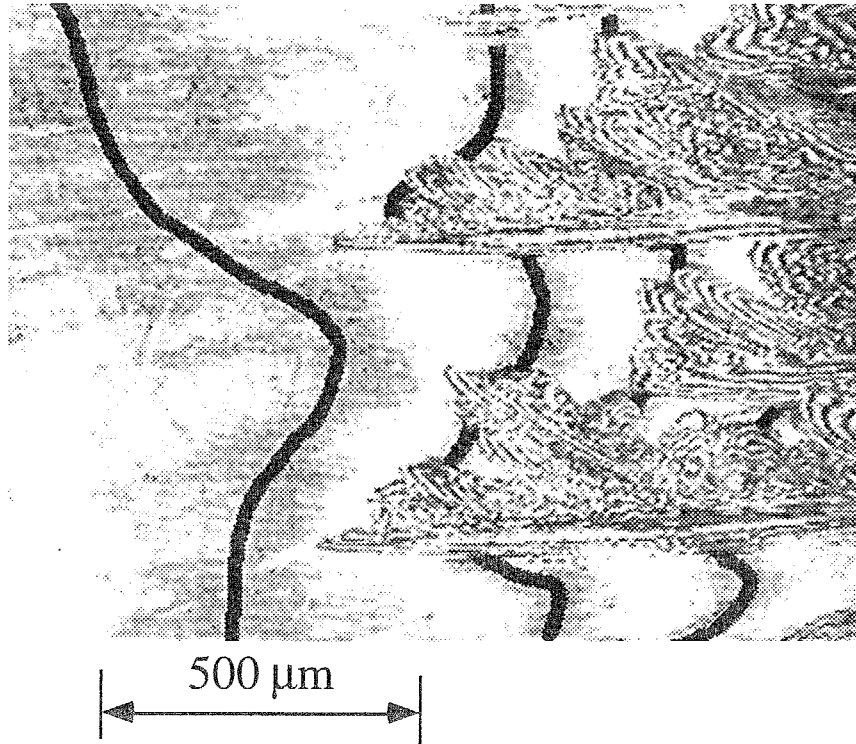


Fig.5-3-10 Concentration Profile in Solution during Solidification.

$C=15 \text{ wt\%}$ ,  $G=-1.2 \text{ C/mm}$ ,  $V=15 \text{ μm/s}$ ,

$H=190 \text{ μm}$ ,  $\Delta C=0.746 \text{ wt\%/fringe}$

#### 5-3-4 .外的に濃度を変化させた場合の氷晶の応答

氷晶成長に伴う濃度場の局所分布を計測することはできなかったが、干渉法によりバルク濃度の変化は観察することができる。この点を生かし、成長しつつある氷晶の前方に濃度の高い水溶液を注入し、氷晶の応答を観察する実験を行った。

図 5-3-11 は 0.9%水溶液中で成長する cellular 状氷晶前方に 6%水溶液を直径  $10\mu\text{m}$  のガラス細管で注入したときの干渉像で、図 5-3-12 は 6%水溶液中の樹枝状氷晶前方に 15%水溶液を注入したときの通常照明像である。

図 5-3-11 を時間を追って見ていくと、0 秒の時、左上と右下に向いた針状の氷晶の前面に濃度の高い領域を示す 2 本のリングが見える。50 秒では氷晶は元の方方向に従って成長し、濃度の高い領域には氷晶は進入していない。さらに 100、125 秒となると氷晶の先端は高濃度領域を越えて成長するが、高濃度域の背後に氷晶が回り込むことは無く、氷晶背後の低濃度の領域は過冷却状態となる。さらに時間が進むと、その過冷却領域は突如針状氷晶の脇から発生した微細な樹枝状の水で埋め尽くされ、高濃度域は氷晶に取り囲まれる形で残る。

一方、図 5-3-12 に示す樹枝状結晶では凝固の進行が高濃度場の後方にまで進むと側枝が成長し高濃度場後方へ氷晶がすぐに周り込む。

針状結晶の特徴として、針の指し示す方向に進行する傾向があり、樹枝状結晶は任意の方向に凝固が進行する特徴がある。これは、前述の結晶方向に由来している特徴であると考えられる。すなわち、六角柱の水の結晶構造の底面に当たる(0001)面は凝固速度が遅く、プリズム面( $10\bar{1}0$ )は凝固速度が速い。針状結晶は(0001)面が凝固ステージに垂直に近い状態で氷晶が並んだものと考えられ、このため針の側面は成長が遅く突起が出にくいのである。樹枝状結晶は(0001)面を凝固ステージと平行にしながら成長し、凝固速度の速いプリズム面が凝固可能な場所へすぐに進行するのである。この凝固形状による凝固速度の違いは、凝固速度の異方性によるものであると言える。また、この凝固速度の異方性が何かからもたらされているかは、これまでのところ氷の結晶構造に由来し、マクロには表面張力が異方性を持つと解釈することで説明されてきている。

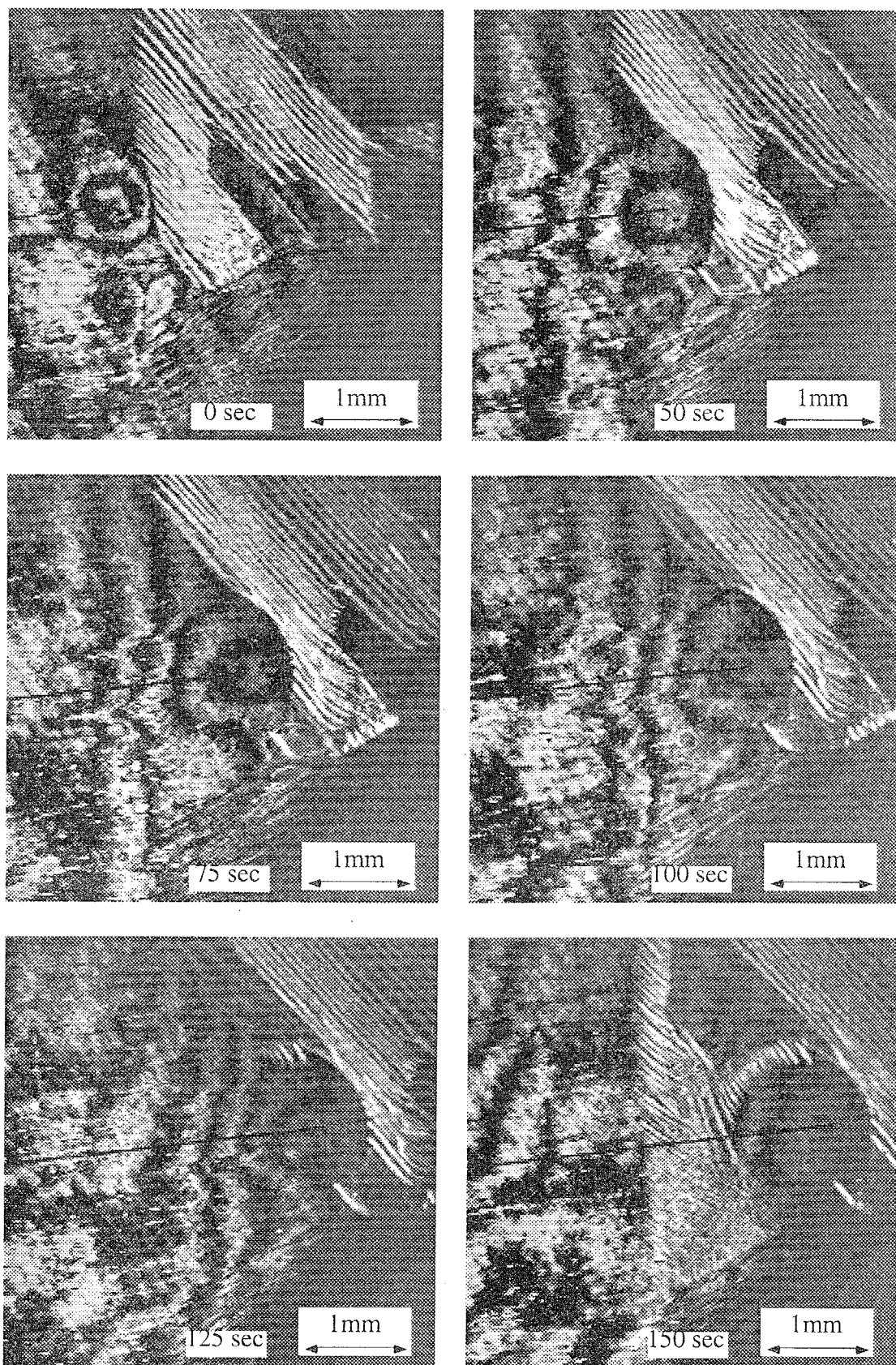


图 5-3-10 The Response of Cellular Ice to Injection of High Concentration Solution.

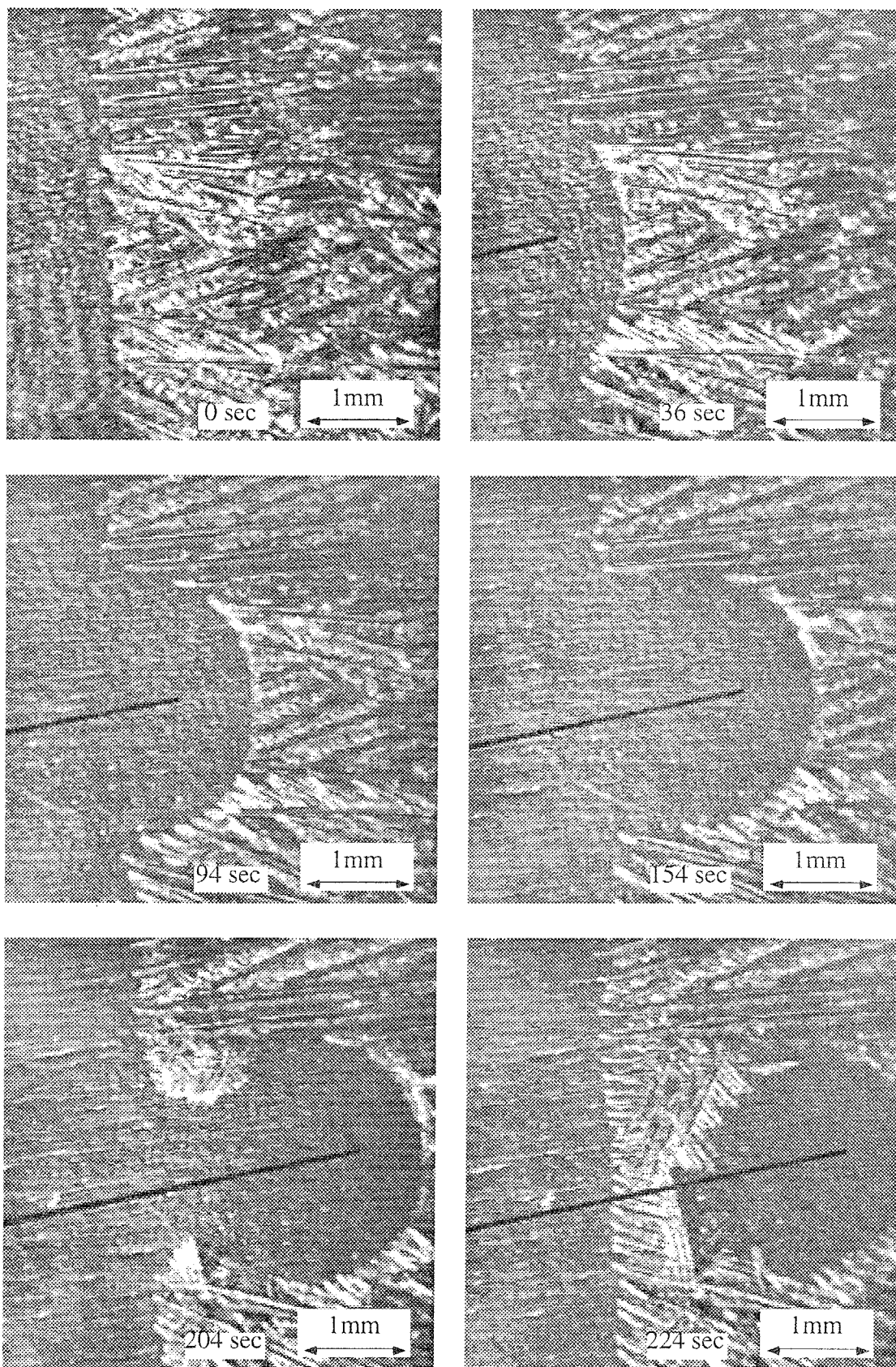


图 5-3-11 The Response of Dendritic Ice to Injection of High Concentration Solution.

### 5-3-5 5-3 節のまとめ

方向性凝固ステージと干渉法を組み合わせ、NaCl 水溶液の凝固現象を微視的に観察し、以下の結論を得た。

- ・氷晶の形態を特徴づけるため、フラクタル次元を求める粗視化の度合いを変える方法を用いて画像解析を行った結果、樹枝状結晶でも明確な一つのフラクタル次元を持つわけではなく、観察スケールとフラクタル次元の関数関係を持って形態を特徴づけるべきであることが示された。数値計算により直接氷晶の形態をシミュレートした場合に、その結果を定量的に比較する場合この方法は有効であると考えられる。

- ・方向性凝固ステージ上の水溶液凝固で現れる氷晶は試料厚さ 50 $\mu\text{m}$  の場合でも三次元性を有し、低水溶液濃度で現れる針・刀状の celluler 結晶は厚みが厚く、高濃度水溶液で現れる側枝を持つ樹枝状結晶は厚みが薄いことが干渉法による厚さ計測で示され、結晶方向が三次元形態の特徴から判明した。刀状結晶の断面は非対称な三角形をしており、傾きの大きな側が不安定化しやすい傾向が見られた。これは、傾きの小さな面が氷の六方晶の底面であり、傾きの大きな側がプリズム面であり、氷が底面に比べプリズム面の成長が早い異方性を持つことと符合するものである。

- ・凝固が進行中の水溶液濃度計測を干渉法により行い、未凍結部のバルク濃度の上昇を確認した。計測分解能が試料厚さに比例し、氷晶の形状が三次元的であるため、氷晶周囲の濃度場を捕らえることは不可能であった。

- ・氷晶が成長している場に外部から濃度の高い水溶液を注入することで、氷晶成長の応答を調べ、樹枝状結晶を伴う凝固は細かいスケールの枝が過冷度に応じて均質的に拡がり成長するが、celluler 状の結晶は、その軸方向に速く成長するため不均質な成長が起こりやすいことが分かった。この現象も、氷の成長速度の異方性に由来すると考えられる。すなわち、樹枝状ではプリズム面が水平方向を向き水平方向に成長しやすく、celluler 状ではプリズム面が垂直に近い方向を向くため水平方向には成長し難いのである。

## 5-4 Phase Field Model による凝固シミュレーション (表面張力効果と氷晶形態形成機構の関係)

これまで純水の不溶性冷媒との直接接触による過冷却凝固，および方向性凝固装置における水溶液の凝固において，氷晶があるスケールで六角形，針，刀，樹枝状の形態をとることを実験的に見てきた．そして，形態をフラクタル次元の概念で数値化し整理することの可能性を示してきたが，この氷の形態はどのように決定されるのであろうか？これは非常に古くからの問いであり，これまで，平坦な凝固が進行する場合には過冷状態と表面張力の効果で不安定波長が決まるとする線形不安定性解析<sup>(5-10)</sup>や氷の結晶構造が大気圧下では六方晶であり，この結晶構造の性質が表面張力の異方性となって現れマクロな形態に現れる<sup>(5-11,12)</sup>といった説明がなされてきた．

ここでは，従来の断片的な形態形成に関する理論を総合的に検討するため，静止液中での凝固の直接数値シミュレーションを行う．凝固を伴う伝熱問題は，Stefan 問題<sup>(5-29)</sup>として一次元の問題には解析解が存在するが，多次元になると移動界面問題として境界適合座標を用いる方法や VOF 法（エンタルピー法）などが用いられてきた．しかし，ここで議論しようとしている問題は従来扱われてきた単純な形態ではなく，樹枝状に発達する氷を扱うため，近年，開発されてきた Phase Field Model<sup>(5-15,16,17,18,19)</sup>を用いる．

流れが無い凝固を扱う Phase Field Model では，相を表す相変数  $p$  を導入し，“相変化は系の自由エネルギーが小さくなる方向に進行する”という物理原則に従い相変数  $p$  の支配方程式を導出し，潜熱放出を含む熱伝導方程式と連立することで凝固問題を記述する．このモデルでは，凝固界面をトレースする必要が無く，また，異方性を持つ表面張力効果を容易に導入でき，計算結果が実際の凝固形態の特徴をかなり明確に模擬できることが示されている．一方，このモデルでは凝固界面は有限な厚さの界面層として扱われ，またモデル中に現れるパラメータの物理的な意味が明確でないという側面も持っている．

そこで，Kobayashi により提案されているモデルに対して，パラメータ，初期条件等を変え，Phase Field Model がどのような特性を持ち，計算された結果が現実の氷の形態とどの程度対応するかを前節までで行ってきたフラクタル次元を用いる方法で議論する．

#### 5-4-1 Phase Field Model

##### モデルの導出

流れを考慮しない凝固に対する Phase Field Model はエネルギー保存を示す熱伝導式と固相に 1 を液相に 0 を割り当てた相変数  $p$  の式で構成される。Kobayashi により与えられているモデル<sup>(5-16)</sup>は次の 2 式で構成されている。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + S \frac{\partial p}{\partial t} \quad (5-4-1)$$

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \varepsilon^2 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} \right) + p(1-p) \left( p - \frac{1}{2} + m \right) \quad (5-4-2)$$

エネルギー式(5-4-1)式中の第 3 項は相変化に伴う潜熱の放出・吸収を意味し、 $S$  は顕熱と潜熱の比であり、ステファン数  $Ste$  の逆数として次式で与えられる。

$$S = \frac{L}{c_p \Delta T} = \frac{1}{Ste} \quad (5-4-3)$$

熱拡散率  $a$  は一般に同一物質でも液体と固体では異なるが、ここでは表面張力と凝固形態の関係を調べるのが目的であり、その他の部分は簡単にしておきたいため、相変化が起こっても変化しないとした。

(5-4-2)式は、相 (phase) の変化を支配する方程式であり、非平衡熱力学の議論から以下のように導出される。

相変数  $p$  は空間的に非一様な値を持つ秩序パラメータ<sup>(5-30,31,32)</sup>であり、固相で 1、液相で 0 の値を持つ。いま固相と液相が混在している系を考えると、系の各部は熱力学的ポテンシャル  $F(p; m)$  (自由エネルギー) を持ち、さらに、部分系同士が接触する界面では自由エネルギーは界面エネルギーに相当する分だけ増加している。界面の自由エネルギーを相変数で記述する場合、自由エネルギーは相変数の勾配の大きさに依存すると考えると都合がよい。また、空間対称性を保つためには自由エネルギーは相変数の空間勾配の自乗に比例すると考えることが最も単純なモデル化であると言える。よって最も単純な形として界面自由エネルギーを  $\frac{1}{2} \varepsilon^2 |\nabla p|^2$  と仮定する。

一方、バルク領域のポテンシャルは次のようにモデル化する。固体・液体の自由エネルギーは温度の関数であり、実在物体では図 5-4-1 に示すように、温度の増加で減少し、平衡温度で固体と液体の自由エネルギーが交差する<sup>(5-33)</sup>。この

図上で相変数  $p$  を考えると，温度  $T_a$  の過冷状態においては状態が固体であれば  $p=1$  で安定，液体であれば  $p=0$  でエネルギー状態の高い準安定な状態である． $0 < p < 1$  は実際にはバルクの状態では存在しない不安定な状態で，図中の両直線の間に割り当てられる． $p=0$ ， $p=1$  の状態はそれぞれ安定であるが，過冷度が増加するに従い自由エネルギーの差が増加し  $p=0$  から  $p=1$  へ状態が変化しやすくなる．これらの温度，相変数，自由エネルギーの振る舞いを模擬するため次の 2 重井戸型ポテンシャルが仮定される．

$$F(p; m) = \frac{1}{4}p^4 - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}m\right)p^3 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2}m\right)p^2, \quad |m| < \frac{1}{2} \quad (5-4-4)$$

ここで， $m$  は平衡状態近傍で過冷度に比例し，絶対値が  $1/2$  以下である条件を満足するように正の定数  $\gamma$  を用いて次のように定義される．

$$m = \frac{1}{\pi} \tan^{-1} [\gamma(T_m - T)] \quad (5-4-5)$$

このモデル化では，平衡点近傍では過冷度と自由エネルギーの差が比例し，平衡点から大きくはずれた場合には低温で全て固相，高温で全て液相となり相変化は考えないため，自由エネルギーは図 5-4-1 右図に示す一定値になると仮定されている．

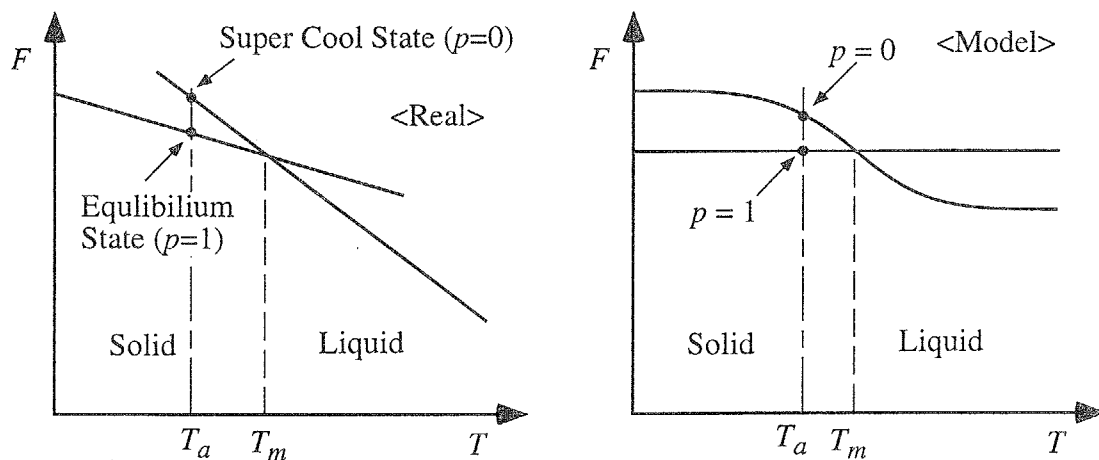


図 5-4-1 固液の自由エネルギー（実在物質とモデル）

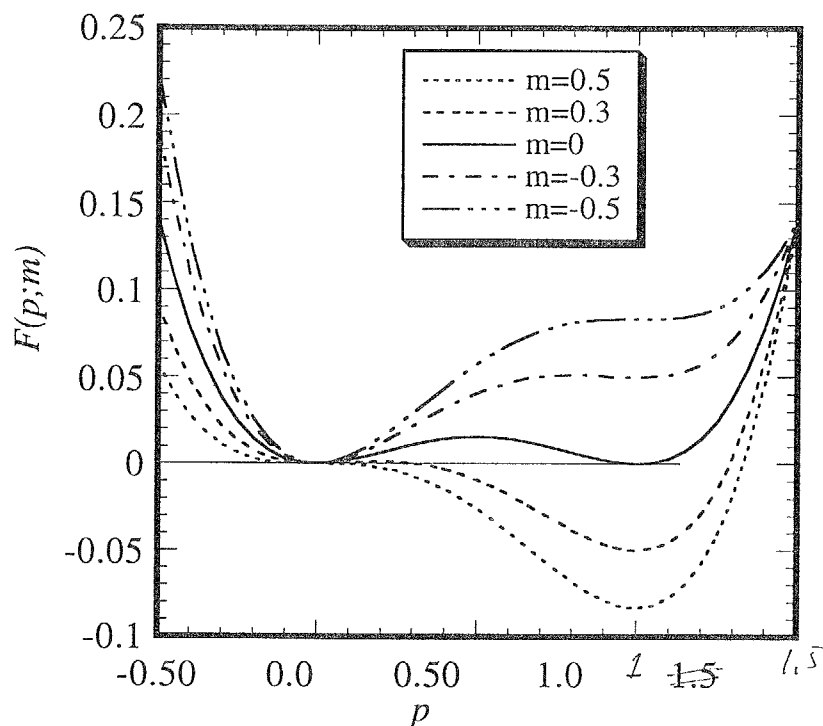


図 5-4-2 自由エネルギーの  $p, m$  による挙動

図 5-4-2 に  $F(p; m)$  の挙動を示すが  $F(p; m)$  は  $p=0$ ,  $p=1$  に安定点を持ち、過冷度に応じた固相・液相のポテンシャル差が次のように与えられるている。

$$\Delta F = F(0; m) - F(1; m) = \frac{1}{6}m \quad (5-4-6)$$

$m=0$  では固液のポテンシャルは同じで、どちらの相も安定であり、 $m$  が増加する、すなわち過冷度が増加すると固相に比べ液相のポテンシャルが上昇し、状態は固相へ変化し易くなる。温度が上昇した場合には  $m$  が低下し、固相より液相のポテンシャルが低下し、固相から液相への変化が起こりやすくなることが分かる。

以上より、固液界面およびバルク相の自由エネルギーを用いて、系全体に対する自由エネルギーは次のように書ける。

$$\Phi[p; m] = \int \frac{1}{2} \varepsilon^2 |\nabla p|^2 + F(p; m) d\vec{r} \quad (5-4-7)$$

これは Ginzburg-Landau 型自由エネルギーと呼ばれるものである。

ここで  $\varepsilon$  は微小なパラメータであり、表面張力、界面層の厚さに関連している。

また結晶成長には結晶の持っている構造が影響するため凝固に非一様性が現れる。このことをモデル化するため  $\varepsilon$  が方向の関数であると置く。すなわち、界面の外向き法線ベクトル  $\vec{n}$  を用いて、 $\varepsilon$  が  $\vec{n}$  の絶対値に依らない方向だけに依存すると置く。

$$\varepsilon = \varepsilon(\vec{n}) \quad ; \quad \vec{n} = -\nabla p \quad (5-4-8)$$

$$\varepsilon(\lambda \vec{n}) = \varepsilon(\vec{n}) \quad (5-4-9)$$

ここまで、相界面を持つ非均一系の自由エネルギーが記述され、次に相変数  $p$  の支配方程式を導出する。非平衡熱力学の要請に従うと、秩序パラメータ（ここでは相変数  $p$ ）の発展は、自由エネルギーを減少させる方向に進行する。秩序パラメータの発展の仕方は、秩序パラメータが保存量か否かによるとされ、ここで扱う相変数  $p$  は非保存量であり、発展方程式は

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\delta \Phi}{\delta p} \quad (5-4-10)$$

となる。ここで  $\tau$  は正の数、 $\frac{\delta \Phi}{\delta p}$  は汎関数微分を表し、この式は Time-Dependent

Ginzburg-Landau Equation と呼ばれている。

汎関数微分の定義は、 $\delta F(\vec{r})$  をデルタ関数とし次式で与えられる。

$$\frac{\delta F\{\eta(\vec{r})\}}{\delta \eta(\vec{r})} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{F\{\eta(\vec{r}) + \omega \delta(\vec{r} - \vec{r}')\} - F\{\eta(\vec{r})\}}{\omega} \quad (5-4-11)$$

この定義に従い、 $\varepsilon$  が方向の関数であることに留意し汎関数微分を実行すると

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( |\nabla p|^2 \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{n}} \right) + \nabla \cdot (\varepsilon^2 \nabla p) + p(1-p) \left( p - \frac{1}{2} + m \right) \quad (5-4-12)$$

となる。2次元系に対しては、基準方向からの界面の法線の角度を  $\theta$  とし

$$\varepsilon = \varepsilon(\theta), \quad \theta = \tan^{-1} \left( \frac{\partial p}{\partial y} / \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (5-4-13)$$

となる。以上から、相変数に対する基礎方程式が

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \nabla \cdot (\varepsilon^2 \nabla p) + p(1-p) \left( p - \frac{1}{2} + m \right) \quad (5-4-14)$$

と得られる。ここで  $\varepsilon'$  は  $\varepsilon$  の  $\theta$  に関する微分である。

また、表面張力の異方性を導入するのに、2次元系の場合  $\varepsilon$  を次のように仮定する。

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon}\{1 + \delta \cos(j\theta)\} \quad , \quad \varepsilon' = -\bar{\varepsilon}\delta j \sin(j\theta) \quad (5-4-15)$$

ここで、 $\delta$  は表面張力の異方性の強度を示し、 $j$  は異方性が  $j$  回対称性を持つことを意味している。

## 計算方法

Phase Field Model を実際に数値計算するために、基礎式を離散化し適当な境界条件、初期条件、パラメータを設定する必要がある。以下に基礎方程式と境界条件、離散化の方法、パラメータについて述べる。

### 基礎方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + S \frac{\partial p}{\partial t} \quad (5-4-16)$$

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \varepsilon^2 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} \right) + p(1-p) \left( p - \frac{1}{2} + m \right) \quad (5-4-17)$$

$$S = \frac{L}{c_p \Delta T} \quad (5-4-18)$$

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon}\{1 + \delta \cos(j\theta)\} \quad , \quad \varepsilon' = -\bar{\varepsilon}\delta j \sin(j\theta) \quad (5-4-19)$$

$$\varepsilon^2 \approx \bar{\varepsilon}^2 \{1 + 2\delta \cos(j\theta)\} \quad , \quad \varepsilon \varepsilon' \approx -\bar{\varepsilon}^2 \delta j \sin(j\theta) \quad (5-4-20)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\partial p / \partial y}{\partial p / \partial x} \right) \quad (5-4-21)$$

$$m = \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \{ \gamma (T_e - T) \} \quad (5-4-22)$$

### 境界条件

$$x=0 \quad : \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (5-4-23)$$

$$x=l_x \quad : \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (5-4-24)$$

$$y=0 : \frac{\partial T}{\partial y}=0, \frac{\partial p}{\partial y}=0 \quad (5-4-25)$$

$$y=l_y : \frac{\partial T}{\partial y}=0, \frac{\partial p}{\partial x}=0 \quad (5-4-26)$$

## 離散化

温度、相ともコントロールボリューム方で、時間項には陰解法を用いて離散化した。計算時間短縮のため相変数方程式に表れる相変数等値線の角度は、前ステップで計算された値から計算される。離散化方程式は線順法、三重対角行列アルゴリズム(TDMA)を用いて解いた。離散化に際し、右図に示す記号を使用した。

|                       |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\bullet$<br>NW       | $\bullet$<br>N<br>$n$ | $\bullet$<br>NE       |
| $\bullet$<br>W<br>$w$ | $\bullet$<br>P        | $\bullet$<br>E<br>$e$ |
| $\bullet$<br>SW       | $\bullet$<br>S<br>$s$ | $\bullet$<br>SE       |

図 5-4-3 コントロールボリュームの記号

温度  $T$  に対する離散化方程式は

$$\frac{T_P^1 - T_P^0}{\Delta t} \Delta x \Delta y = \left\{ \left( a \frac{\partial T}{\partial x} \right)_e - \left( a \frac{\partial T}{\partial x} \right)_w \right\} \Delta y + \left\{ \left( a \frac{\partial T}{\partial y} \right)_n - \left( a \frac{\partial T}{\partial y} \right)_s \right\} \Delta x + S \frac{p_P^1 - p_P^0}{\Delta t} \Delta x \Delta y \quad (5-4-27)$$

$\Delta x = \Delta y$  とすることで式を単純化し

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} + a_e + a_w + a_n + a_s \right] T_{i,j}^1 \\ &= \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} T_{i,j}^0 + a_e T_{i+1,j}^1 + a_w T_{i-1,j}^1 + a_n T_{i,j+1}^1 + a_s T_{i,j-1}^1 + \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} S (p_{i,j}^1 - p_{i,j}^0) \end{aligned} \quad (5-4-28)$$

$x=0, x=l_x, y=0, y=l_y$  の境界では、熱拡散率  $a=0$  と置き断熱条件を与える。

相変数  $p$  に対する離散化式は

$$\begin{aligned} \tau \frac{p_P^1 - p_P^0}{\Delta t} \Delta x \Delta y = & - \left\{ \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial y} \right)_e - \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial y} \right)_w \right\} \Delta y + \left\{ \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial x} \right)_n - \left( \varepsilon \varepsilon' \frac{\partial p}{\partial x} \right)_s \right\} \\ & \left\{ \left( \varepsilon^2 \frac{\partial p}{\partial x} \right)_e - \left( \varepsilon^2 \frac{\partial p}{\partial x} \right)_w \right\} \Delta y + \left\{ \left( \varepsilon^2 \frac{\partial p}{\partial y} \right)_n - \left( \varepsilon^2 \frac{\partial p}{\partial y} \right)_s \right\} \Delta x + p_P^0 \left( 1 - p_P^0 \right) \left( p_P^0 - \frac{1}{2} + m \right) \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (5-4-29)$$

コントロールボリュームの各4辺での法線・接線方向の相変数の勾配は

$$\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_e = \frac{1}{4}(p_N - p_S + p_{NE} - p_{SE}) \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_e \Delta x = p_E - p_P \quad (5-4-30)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_w = \frac{1}{4}(p_N - p_S + p_{NW} - p_{SW}) \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_w \Delta x = p_P - p_W \quad (5-4-31)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_n = \frac{1}{4}(p_E - p_W + p_{NE} - p_{NW}) \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_n \Delta y = p_N - p_P \quad (5-4-32)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_s = \frac{1}{4}(p_E - p_W + p_{SE} - p_{SW}) \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_s \Delta y = p_P - p_N \quad (5-4-33)$$

各辺での相変数の等値線の法線の角度は、

$$\theta_e = \tan^{-1} \left( \frac{\partial p / \partial y}{\partial p / \partial x} \right)_e = \tan^{-1} \left( \frac{1}{4} \frac{p_N - p_S + p_{NE} - p_{SE}}{p_E - p_P} \right) \quad (5-4-34)$$

$$\varepsilon_e = \bar{\varepsilon} \{1 + \delta \cos(j\theta_e)\} \quad , \quad \varepsilon'_e = -\bar{\varepsilon}_e \delta j \sin(j\theta_e)$$

$$\theta_w = \tan^{-1} \left( \frac{\partial p / \partial y}{\partial p / \partial x} \right)_w \quad , \quad \varepsilon_w = \bar{\varepsilon} \{1 + \delta \cos(j\theta_w)\} \quad , \quad \varepsilon'_w = -\bar{\varepsilon}_w \delta j \sin(j\theta_w) \quad (5-4-35)$$

$$\theta_n = \tan^{-1} \left( \frac{\partial p / \partial y}{\partial p / \partial x} \right)_n \quad , \quad \varepsilon_n = \bar{\varepsilon} \{1 + \delta \cos(j\theta_n)\} \quad , \quad \varepsilon'_n = -\bar{\varepsilon}_n \delta j \sin(j\theta_n) \quad (5-4-36)$$

$$\theta_s = \tan^{-1} \left( \frac{\partial p / \partial y}{\partial p / \partial x} \right)_s \quad , \quad \varepsilon_s = \bar{\varepsilon} \{1 + \delta \cos(j\theta_s)\} \quad , \quad \varepsilon'_s = -\bar{\varepsilon}_s \delta j \sin(j\theta_s) \quad (5-4-37)$$

基礎方程式の右辺第1, 2項を表す項をまとめて PANISO(i,j)とし,  $\varepsilon$  は  $p$  の関数であり空間分布を持つため,

$$\left(\varepsilon^2\right)_e = Gx(i, j), \quad \left(\varepsilon^2\right)_w = Gx(i-1, j), \quad \left(\varepsilon^2\right)_n = Gy(i, j), \quad \left(\varepsilon^2\right)_s = Gy(i, j-1)$$

と置く。以上から

$$\begin{aligned} & \left[ \tau \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} + Gx(i, j) + Gx(i-1, j) + Gy(i, j) + Gy(i, j-1) \right] p_{i,j}^1 \\ &= \tau \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} p_{i,j}^0 + \text{PANISO}(i, j) \\ &+ Gx(i, j) p_{i+1,j}^1 + Gx(i-1, j) p_{i-1,j}^1 + Gy(i, j) p_{i,j+1}^1 + Gy(i, j-1) p_{i,j-1}^1 \\ &+ p_{i,j}^1 (1 - p_{i,j}^1) (p_{i,j}^1 - 0.5 + m) \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (5-4-38)$$

## 計算パラメータ

このモデルでは、 $S, \varepsilon, \tau, \delta, \gamma, j$ の6つのパラメータが現れる。

$S$ は凝固潜熱と過冷度に対応する顕熱の比であり、実際の水を考えると、過冷度  $1^{\circ}\text{C}$  の場合  $S=167$  であり非常に大きな値となる。2次元計算では、例えば、 $-1^{\circ}\text{C}$  の液相中に固相が成長する場合、周囲の断熱を境界条件とすると、全体の1%も相変化が起こる前に全域の温度が平衡温度へ回復してしまい凝固シミュレーションは行えなくなる。現実には過冷却水中で氷が成長する場合、平板状に凝固が進行し3次元的に除熱が起こること、実験で行った系では常に氷の底面から積極的に除熱が行われたために過冷却凝固が継続していたという点がこのモデル計算とは異なっている。このため、モデル計算では主に  $S=1.5$  程度の値を用い、結果に対する  $S$  の効果を知るためには  $S$  を変化させた計算を行った。

$\varepsilon$ は前述した通り、表面張力の大きさを表す量であるが、 $p$ の基礎方程式をみるとその形態が“拡散項”として働くことが分かる。結果的に  $\varepsilon$ は界面層の厚さに関係し、 $\varepsilon$ が大きいと界面層が厚くなる。拡散の効果が大きいと、 $p$ の空間的な分布は滑らかになることが、表面張力が界面を平坦な形に近づけるように働く効果と同様な効果を出していると解釈できる。

しかし、 $\varepsilon$ の値を現実の凝固界面を記述するべく選ぼうとすると、現実の固液界面は、数分子程度の幅でしか界面層は持たず、直接数値計算を行うことは原子・分子スケールで界面を捉え、かつバルクスケールで温度場を扱う必要があり、スケールの桁が違いすぎ、計算することは不可能である。このため、シミュレーションは、温度の境界層に対して、界面層の厚さがある程度薄いとみなせる程度に小さく  $\varepsilon$ を選ぶことにした。

$\tau$ は導出過程でも述べたが、相変化を起こし安いかどうかを示し、 $\tau$ が大きいと相変化はしにくいことを意味する。また、 $p$ の基礎式を  $\tau$ で割ると、拡散項の係数が  $\varepsilon^2/\tau$  となるため、界面が移動している場合には  $\tau$ も界面層の厚さに影響を与えることになる。

$\delta$ および  $j$ は表面張力の異方性を示すが、 $\delta$ は異方性の強さを  $j$ は異方性が  $j$ 回対称性を持つことを意味する。2次元系で氷を模擬する場合には、6回対称性を入れると雪の結晶の様な結果が得られる。

$\gamma$ は、相変化駆動力  $m$ と過冷度を関連づける値であるが、 $\gamma$ が大きいと過冷度に対して  $m$ が敏感に変化する。現実には固液が共存する場では固液界面は平衡温度に極めて近いと考えられ  $\gamma$ が大きければ大きいほど良いと言えるが、計算の

安定性が悪くなるため，ここでは  $\gamma=10$  と値を固定して計算を行った．

計算領域の大きさや分割数，時間刻みの大きさは，パラメータの値により試行錯誤して決めたが，典型的な例としては， $l_x=l_y=9$ ,  $N_x=N_y=300$ ,  $\Delta t=2\times 10^{-4}$  なる値を用いた．また，初期条件として，全域の液相温度を  $T=-1$  とし，計算領域の一部に  $p=1$  の固相の核を置いた．

## 5-4-2 基礎特性

### 臨界半径

相変化問題における均一核生成理論では、半径  $r$  のクラスターが過冷却液中でできると系の自由エネルギー変化は次のように書ける。

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3v} \Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma \quad (5-4-39)$$

ここで  $v$  は分子 1 個の体積、 $\Delta\mu$  は過冷却状態から安定な固相へ変化する場合の 1 分子当たりの自由エネルギー変化であり、1 分子当たりの潜熱  $l$  を用いて次式で書かれる。

$$\Delta\mu = \frac{l(T_m - T)}{T_m} \quad (5-4-40)$$

(5-4-39)式の右辺第 1 項は固相へ変化することによる自由エネルギーの低下を第 2 項は新たに界面が現れたことで界面エネルギーが発生し自由エネルギーが増加する効果を現している。 $r$  に対して  $\Delta G$  をプロットすると  $r_c$  に極大値を持つカーブとなり、現象は  $\Delta G$  が低下する方向に進むため  $r_c$  以上のクラスターは成長し  $r_c$  以下のクラスターは消滅することになる。

$$r_c = \frac{2\sigma T_m}{\rho L(T_m - T)} \quad (5-4-41)$$

Phase Field Model においても、相変化を起こす駆動力  $m$  と表面エネルギーを表す  $\varepsilon$  を扱っているため、この核生成現象をシミュレートできる可能性を持っている。ここでは、温度は非常に速く空間を伝わりと考え、相変化駆動力を全空間で一様に与え、 $\varepsilon$  と成長も減衰もしない固相の臨界半径  $r_c$  の関係を 1 次元モデルで検討した。

定常  $r$  方向一次元の相変数  $p$  に対する方程式は、 $\varepsilon$  に異方性が無いとして次式で書ける。

$$\varepsilon^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial p}{\partial r} \right) + p(1-p) \left( p - \frac{1}{2} + m \right) = 0 \quad (5-4-42)$$

境界条件として

$$\begin{aligned} r = r_{in} &: p = 1 \\ r = r_{out} &: p = 0 \end{aligned} \quad (5-4-43)$$

を用いる． $m$ に適当な値を仮定し，この方程式を数値的に解く場合，はじめに $p$ の分布を仮定し，繰り返し計算で定常状態を見つけることはできなかった．これは，(5-4-42)式は準安定な解しか持たないためで，すなわち，初期分布として

$$r \leq r_a : p = 1, \quad r_a < r : p = 0 \quad (5-4-44)$$

を用いた時， $r_a$ が臨界径以下であった場合には， $p=1$ の領域は減少し続け， $r_a$ が臨界径以上では $p=1$ の領域は増加し続けるのである．そこで，与えた $\varepsilon$ と $r_a$ に対して $p=1$ の領域が変化しない $m$ の値を探す操作をし，臨界半径 $r_a$ ，相変化駆動力 $m$ ，表面張力を表す $\varepsilon$ の関係を求めた．

図 5-4-4 に，一例として， $r$ 方向の $p$ の分布を示す． $p=1$ の領域は純粋な固相を， $p=0$ の領域は液相を示し，間の領域が液体から固体へ状態が変化しつつある領域に当たる．以下では $p=0.5$ となる位置を固液界面と定義する．

計算では $\varepsilon^2$ を $10^{-5}$ ， $10^{-6}$ ， $10^{-7}$ とし， $r_a$ を $0.05 \sim 600$ とした結果， $m$ は $4 \times 10^{-2} \sim 10^{-6}$ の値で定常分布を持っていた．

図 5-4-5 に臨界半径 $r_a$ ，相変化駆動力 $m$ ，表面張力を表す $\varepsilon$ の関係を示す．これより $\varepsilon$ と $m$ の比が臨界半径に比例していて，相変数の基礎方程式から導かれる結果が上述の均質核生成理論の結果と一致していることを示している． $\varepsilon$ と $m$ が決まると臨界半径が決まり，これ以下の径では固相は減衰し，これ以上では成長する．細かなところでは $\varepsilon^2=10^{-7}$ で大きいときに計算結果が比例関係からずれているがこれは，数値計算のテクニックの問題であると考えられる． $\varepsilon^2$ が小さいと $p$ が1から0へ変化する領域が狭くなるため計算メッシュを十分細かくする必要が生じ，計算ではこれが十分でなかったと思われる．

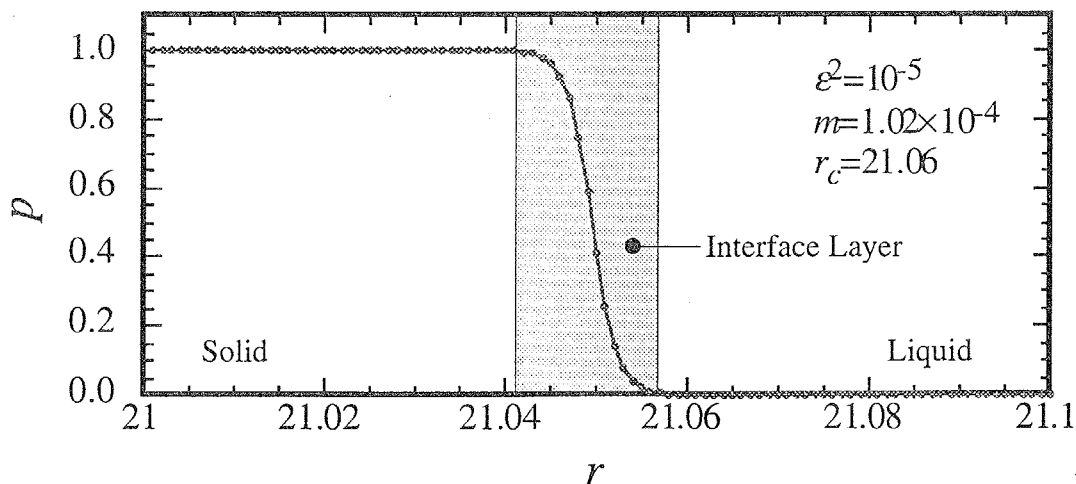


図 5-4-4 相変数 $p$ の分布形状

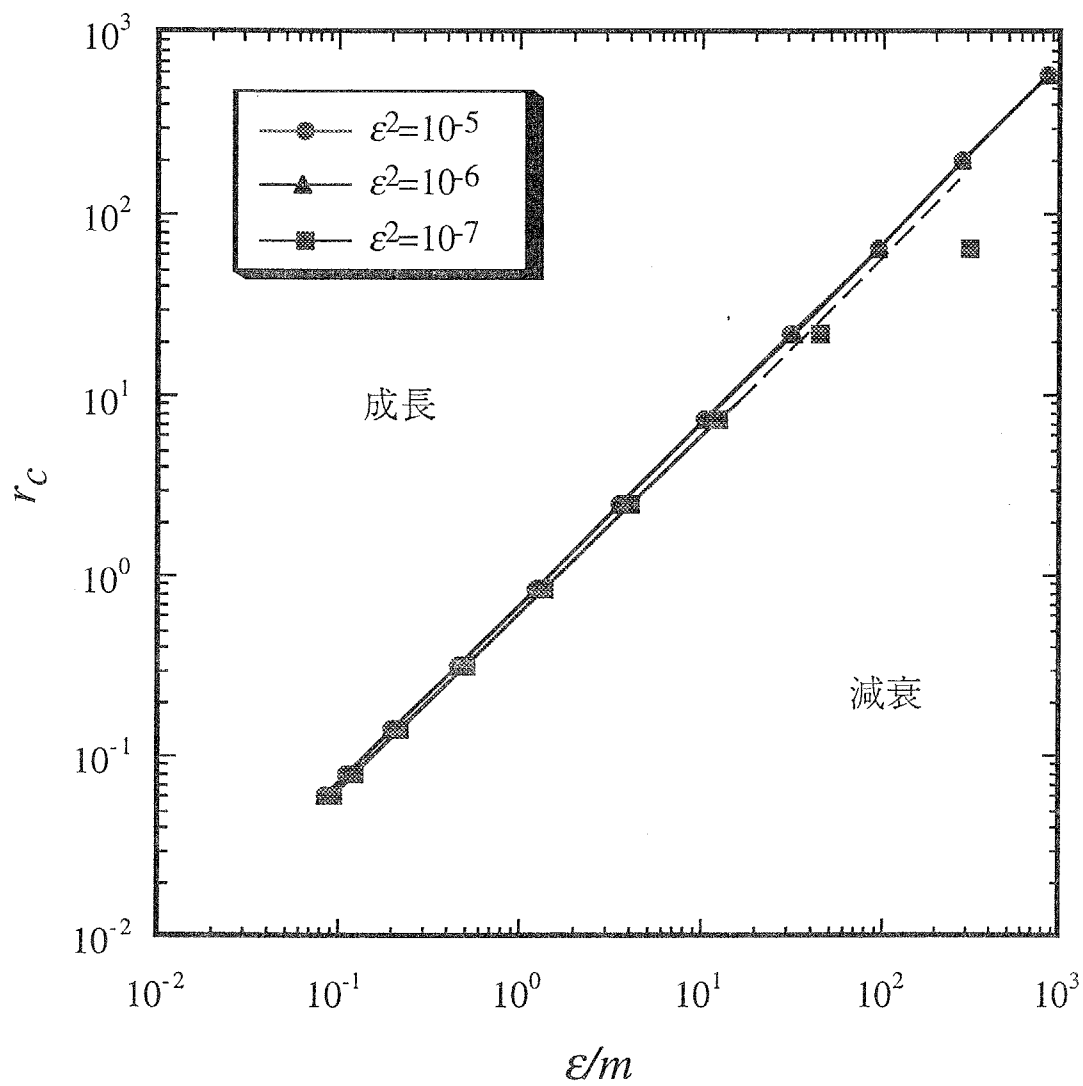


図 5-4-5 臨界半径

## 平面状に凝固している界面に現れる不安定スケール

一様な速度で過冷却水中へ平面状に凝固が進行している界面に発生する不安定は Mullins-Sekarka により、線形不安定性解析が行われ、凝固界面における温度勾配と表面張力効果のバランスから決定されることが示されている。この結果から、臨界不安定波長が

$$\lambda_c = 2\pi \sqrt{-\frac{\Gamma}{G}} = 2\pi \sqrt{l \cdot d_0} \quad (5-4-45)$$

と書かれ、ここで各変数は

$$G = \frac{\partial T}{\partial n}, \quad \Gamma = \frac{\sigma T_{m,0}}{\rho L}, \quad l = \frac{a}{u}, \quad d_0 = \frac{\sigma_c T_{m,0}}{L^2} \quad (5-4-46)$$

となっている。 $G$  は過冷却液相側の温度勾配、 $\Gamma$  は次に示す Gibbs-Thomson 効果を示す値、 $l$  は界面移動速度と温度伝播率の比で拡散長、 $d_0$  はキャピラリ長と呼ばれている。Gibbs-Thomson 効果とは、凝固界面が曲率  $\kappa$  を持つと平衡温度が変化する効果で次式で与えられる。

$$\Delta T_m = T_m - T_{m,0} = -\Gamma \cdot \kappa \quad (5-4-47)$$

ここで、 $T_{m,0}$  は曲率が 0 の時の凝固点、 $L$  は潜熱、 $\sigma$  は表面張力である。

この不安定現象が Phase Field Model で再現されているかどうかを、初期状態として平らな固相を仮定し、計算領域全域に、温度に 1% の幅の外乱がランダムに入るとして成長する凹凸のスケールを調べることで試してみた。

計算結果の一例として図 5-4-6 に、温度分布を濃淡で凝固界面を実線で示した図を、また、 $t=0.16$  における界面の凹凸を FFT 解析した結果を図 5-4-7 に示す。界面の変形の過程を細かく見ると、温度に加えられたノイズから微小でランダムな凹凸が常に界面にあるが、その中である波長のものが成長し  $t=0.16, 0.30$  に見られる巨視的な凹凸となることがシミュレートされた。しかし、計算領域の境界では、境界条件として法線方向の勾配が 0、すなわち  $\partial p / \partial n = 0$  としているため、現れる波に制限が課せられ、また、全ての波数の擾乱が同程度に計算中に加えられている保証は無いため、凝固界面のスペクトルは幾つかのピークを持つものになった。さらに、成長の様子を見ても、形状が計算量領域全てに渡り同じスペクトルを持つとは言えず、凹凸のスケールの平均値および最小、最大スケールを計測し図 5-4-7 を得た。

図 5-4-7 は、横軸に M-S 理論で現れた拡散長とキャピラリ長の積に比例する量  $\xi$  が取られている。すなわち、計算結果から界面の移動速度  $u$  を求め、表面張力に比例する  $\varepsilon$ 、潜熱を示す  $S$  を用いて拡散長とキャピラリ長の積から計算条件で一定とされた変数を除去したものである。

$$\xi = \frac{\varepsilon}{uS^2} \propto \frac{a \sigma_c T_{m,0}}{u L^2} = l \times d_0 \quad (5-4-48)$$

計算データは、表 5-4-1 に示す様に一辺の長さ 2 の正方形計算領域を各辺 150 分割し、 $\varepsilon, \tau, S$  を変化させ、図 5-4-6 の  $t=0.16$  の図のように界面に凹凸が現れた時点で凹凸のスケールを計測し、波数を求めたものである。図中のエラーバーは、スケールの最大と最小を示している。

$\xi$  に対して不安定波の波数  $k$  は勾配が -0.41 であり M-S 理論の結果である -0.5 と僅かにずれている。この差の原因は、 $\varepsilon$  そのものが表面張力ではないこと、数値計算では計算格子の大きさが結果に影響する可能性があることが考えられる。しかし、ここで示した平均波数は、本来多数の計算結果を平均して求めるべきものであり、計算数がまだ不足していることを考えると、Phase Field Model は M-S 理論の示す不安定性をほぼ再現していると言える。

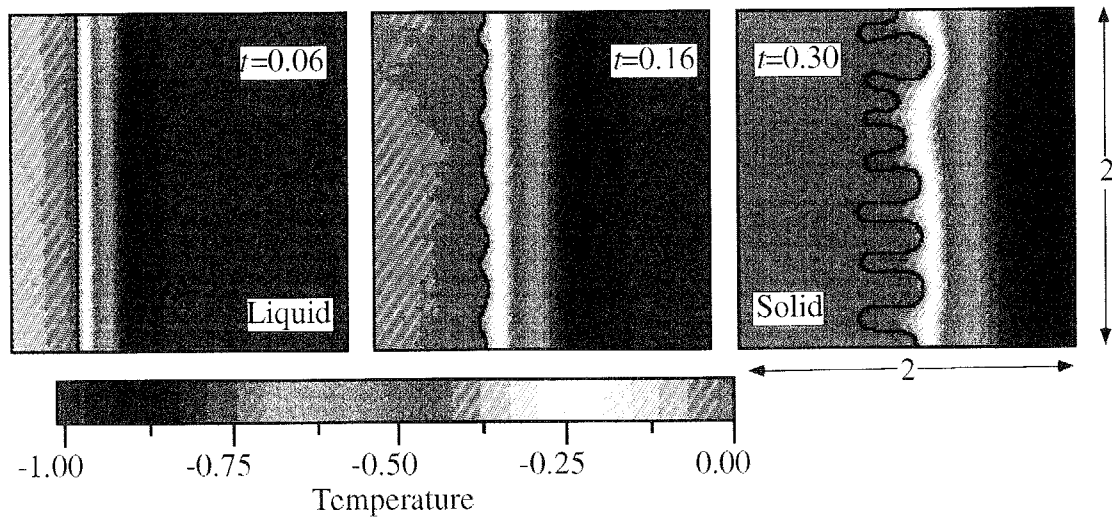


図 5-4-6 過冷却凝固界面の不安定

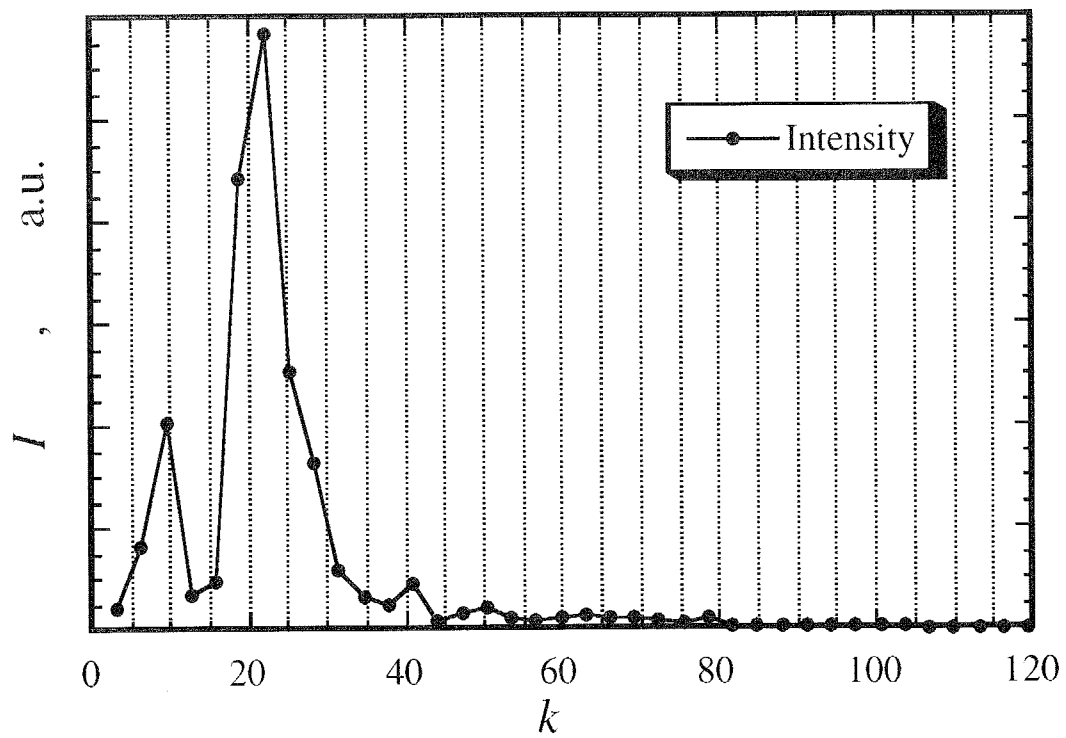


図 5-4-7 界面不安定のスเปクトル

表 5-4-1 不安定スケールを求める計算の条件

| run    | $L_x$ | $L_y$ | $N_x$ | $N_y$ | $\Delta t$ | $S$ | $\epsilon$ | $\tau$  | $u$   | $k$  | $k_{max}$ | $k_{min}$ | $\epsilon / u S^2$ |
|--------|-------|-------|-------|-------|------------|-----|------------|---------|-------|------|-----------|-----------|--------------------|
| wave10 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.3 | 5.00E-03   | 3.0E-04 | 333.9 | 26.7 | 36.7      | 20.0      | 8.86E-06           |
| wave20 | 2     | 2     | 150   | 150   | 2E-05      | 1.1 | 5.00E-03   | 3.0E-04 | 508.3 | 22.0 | 36.7      | 20.0      | 8.13E-06           |
| wave30 | 2     | 2     | 150   | 150   | 5E-05      | 1.7 | 5.00E-03   | 3.0E-04 | 116.1 | 20.4 | 24.4      | 18.3      | 1.49E-05           |
| wave40 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.6 | 5.00E-03   | 3.0E-04 | 153.0 | 22.0 | 29.3      | 17.6      | 1.28E-05           |
| wave61 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.5 | 5.00E-03   | 2.0E-04 | 340.0 | 33.0 | 44.0      | 20.0      | 6.54E-06           |
| wave62 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.5 | 5.00E-03   | 4.0E-04 | 173.2 | 22.0 | 27.5      | 20.0      | 1.28E-05           |
| wave68 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.5 | 2.04E-03   | 5.0E-05 | 438.7 | 58.1 | 75.8      | 31.4      | 2.07E-06           |
| wave63 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.5 | 2.89E-03   | 1.0E-04 | 309.6 | 39.3 | 73.3      | 30.5      | 4.15E-06           |
| mesh30 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.5 | 5.00E-03   | 3.0E-04 | 182.5 | 25.1 | 31.4      | 21.0      | 1.22E-05           |
| wave64 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.5 | 5.77E-03   | 4.0E-04 | 168.7 | 22.0 | 27.5      | 18.3      | 1.52E-05           |
| wave65 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.5 | 6.45E-03   | 5.0E-04 | 155.7 | 22.0 | 24.4      | 18.3      | 1.84E-05           |
| wave66 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.5 | 7.07E-03   | 6.0E-04 | 145.1 | 22.0 | 24.4      | 18.3      | 2.17E-05           |
| wave67 | 2     | 2     | 150   | 150   | 4E-05      | 1.5 | 8.66E-03   | 9.0E-04 | 121.6 | 17.3 | 22.0      | 11.6      | 3.16E-05           |
| wave70 | 1     | 1     | 150   | 150   | 1E-05      | 1.5 | 1.44E-03   | 2.5E-05 | 1216  | 84.8 | 131       | 59.4      | 5.28E-07           |

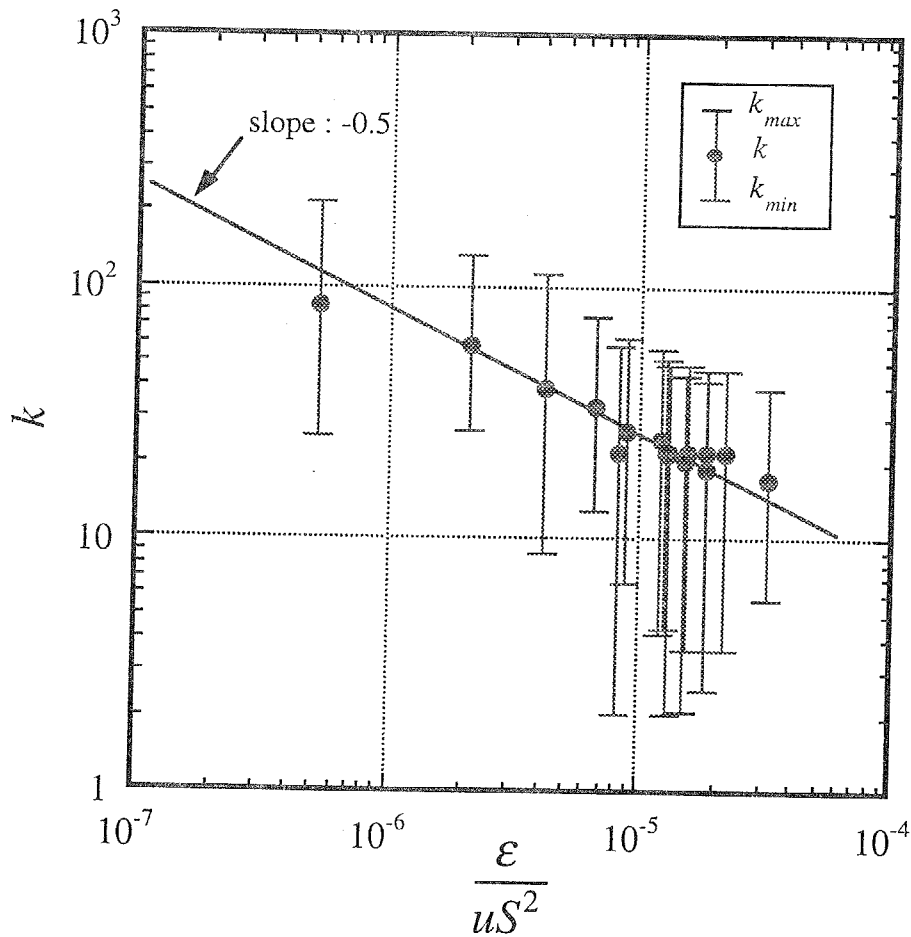


図 5-4-8 界面の不安定スケール

## 異方性の効果

異方性の効果を見るために、正方形領域の中央に固相の核を置き、 $\varepsilon$  に 2 回対称性を入れ、異方性の強さを  $\delta = 0, 0.01, 0.04, 0.16$  の 4 通りに変化させた計算結果を図 5-4-9 に示す。その他の計算条件は、 $L_x = L_y = 2, N_x = N_y = 150, \Delta t = 4 \times 10^{-5}, a = 1, S = 1.5, \varepsilon = 2 \times 10^{-3}, j = 2, \tau = 5 \times 10^{-5}, T_0 = -1, T_{noise} = 0.01$  である。計算開始から同じ時間が経過した時の形状と温度分布を示しているが、異方性が無い場合には、固相の形態はあるスケールで枝分かれしながら半径方向に一様に成長している。固相の枝が周方向に進行するとその幅が増加し、そこに不安定が生じ、結果として、ほぼそろった大きさの枝が生長していることが見られる。 $\delta = 0.01$  では、異方性の無い場合と良く似た形をしており、1%程度の異方性では凝固形態に顕著な効果は見られない。 $\delta = 0.04$  となると、縦方向に比べ横方向にやや優先的に成長し形態に異方性の効果が現れ始めている。 $\delta = 0.16$  とすると顕著に横方向に優先的に成長していることが窺える。

この異方性の効果を数量的に見るため、正方形領域の中心を原点取り、固相の形を角度  $\theta$  回転したものと元の形との自己相関を計算し、結果を図 5-4-10 に示した。 $\delta = 0, 0.01$  では  $\theta = 0$  を除いてどの角度に置いても相関値  $\Psi$  は 0.8 前後で一定値であり、等方性であることがここでも示されている。 $\delta = 0.04$  では  $\theta = 90^\circ, 270^\circ$  で  $\Psi = 0.75$ ,  $\theta = 180^\circ$  で  $\Psi = 0.8$  と異方性の効果が現れ、 $\delta = 0.16$  では  $\theta = 90^\circ, 270^\circ$  で  $\Psi = 0.5$ ,  $\theta = 180^\circ$  で  $\Psi = 0.9$  と相関値に異方性の効果が顕著に現れている。

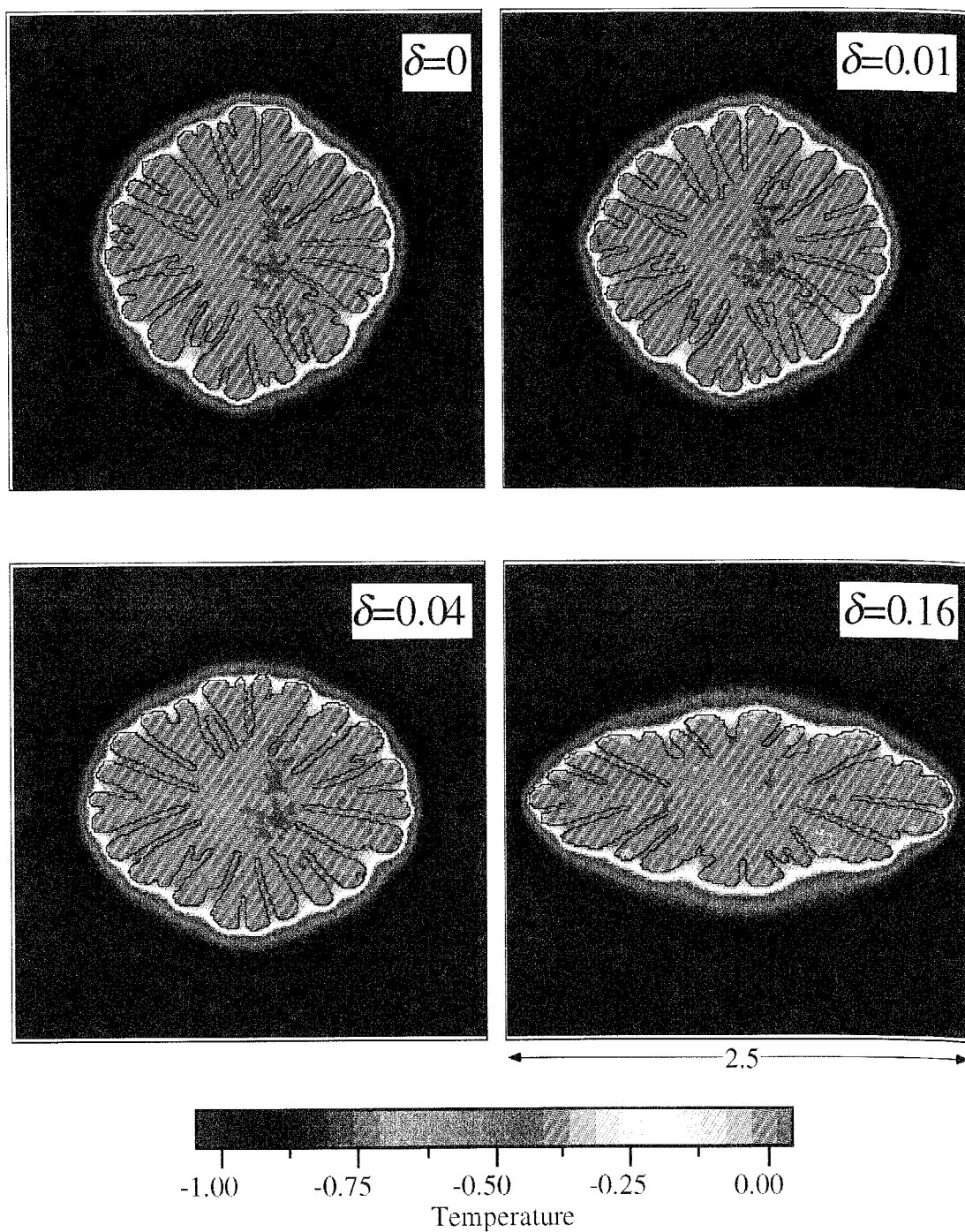


図 5-4-9 異方性の度合いによる凝固形状の変化

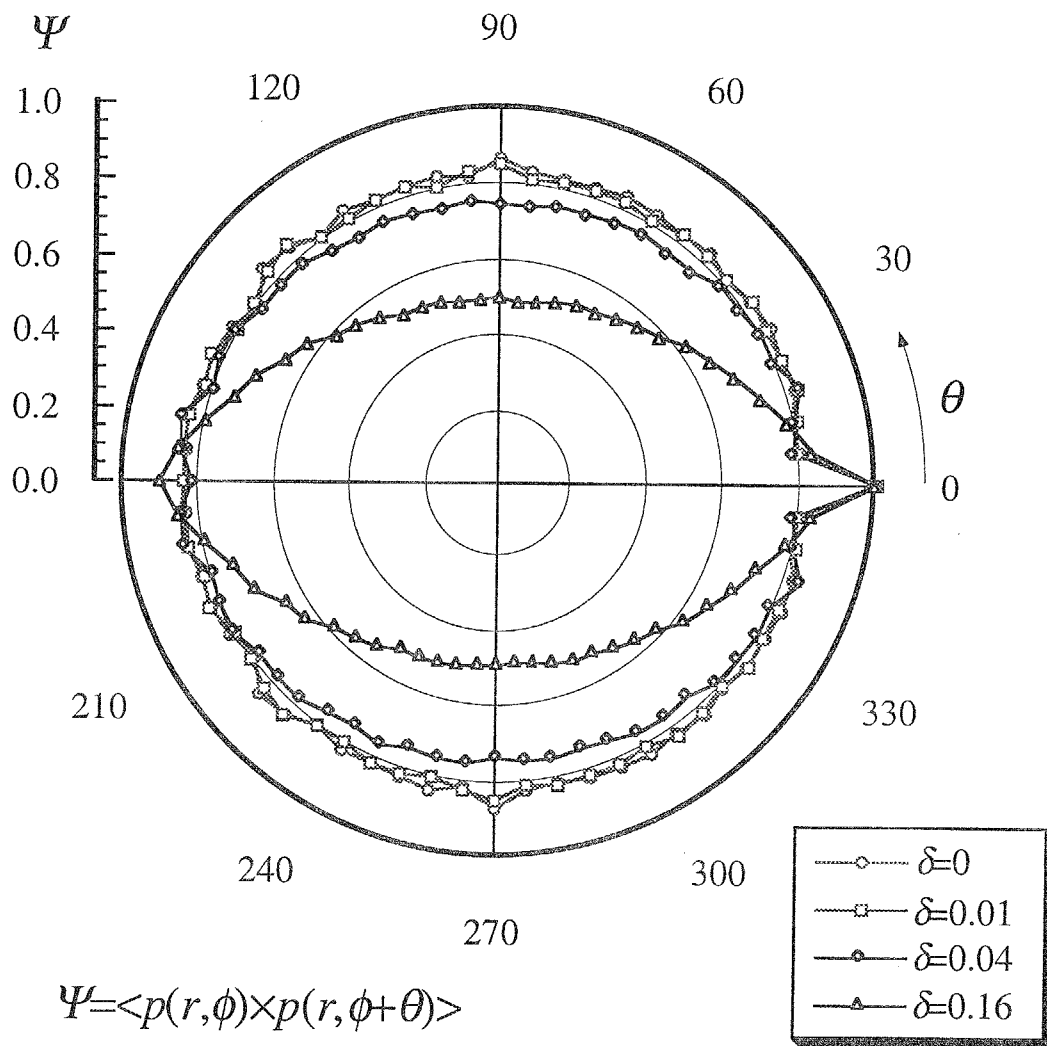


図 5-4-10 回転自己相関

### 5-4-3 デンドライト状結晶のシミュレーション

ここまで、2次元系で Phase Field Model が定性的に、核生成現象と M-S 不安定現象を再現しうることが示された。しかし、実際の凝固現象を模擬するには、界面相厚さを数分子程度の長さとし、かつ、バルクの温度境界層を扱い、さらに系を3次元に拡張するという、現状では、実現不可能な要請を満足しなければならない。そこで、ここでは2次元系においてモデル中に現れたパラメータが、凝固形態にどのような影響を示すかを調べ、実際の現象で起こっていることを類推するための目安とすることを試みる。以下に、 $S$ ,  $\varepsilon$ ,  $\tau$ ,  $\delta$  を変化させた時の凝固形態を示す。

#### $S$ (潜熱・顕熱比) による凝固形態の変化

初期に液相に付いている過冷度に対応する顕熱と凝固潜熱の比として  $S$  は定義されている。ここでは  $S = 1 \sim 4$  の範囲の計算結果を図 5-4-11 に示す。 $S$  以外の計算条件は、 $L_x = L_y = 9$ ,  $N_x = N_y = 300$ ,  $\Delta t = 4 \times 10^{-4}$ ,  $a = 1$ ,  $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ ,  $\delta = 0.01$ ,  $j = 6$ ,  $\tau = 3 \times 10^{-4}$ ,  $T_0 = -1$ ,  $T_{noise} = 0$  である。

$S = 1$  は液相に付いている過冷度だけで相変化の潜熱が消費され、伝熱に律速されることが無い状況である。結果をみると凝固速度が非常に速く、固相のすぐ前面で温度分布が付いており、固相内の温度は必ずしも 0 となっていない。水平方向を基準に 6 回対称性を入れているため左はしに置いた核から水平方向に、少し優先的に固相が進行している。基本的に全域が凝固できる条件であるため、固相内には僅かな未凍結領域が放射状に見られるだけで、連続的に固相は進行する。速い凝固速度から界面では細かな不安定波長が予測されるが、結果からは見られなかった。

$S = 1.3$  では固相は多数の枝から形成され、水平方向に伸びる 2 本の主枝から約  $50^\circ$  の角度で側枝が伸び、一部に水平方向の第 3 次の枝が見られる。ノイズを入っていないため、計算は水平な中心軸に対してほぼ上下対称な形をしている。

$S = 1.5$  になると、 $S = 1.3$  より僅かに成長速度が低下し、枝と枝の間隔が開いてくる。側枝は約  $50^\circ$  の角度で成長し、凝固先端付近で発生した小さな側枝が全て成長するわけではなく、近くの側枝より偶然大きくなった側枝がその後優勢に成長し、小さな側枝と大きな側枝が数個おきに並んでいる。

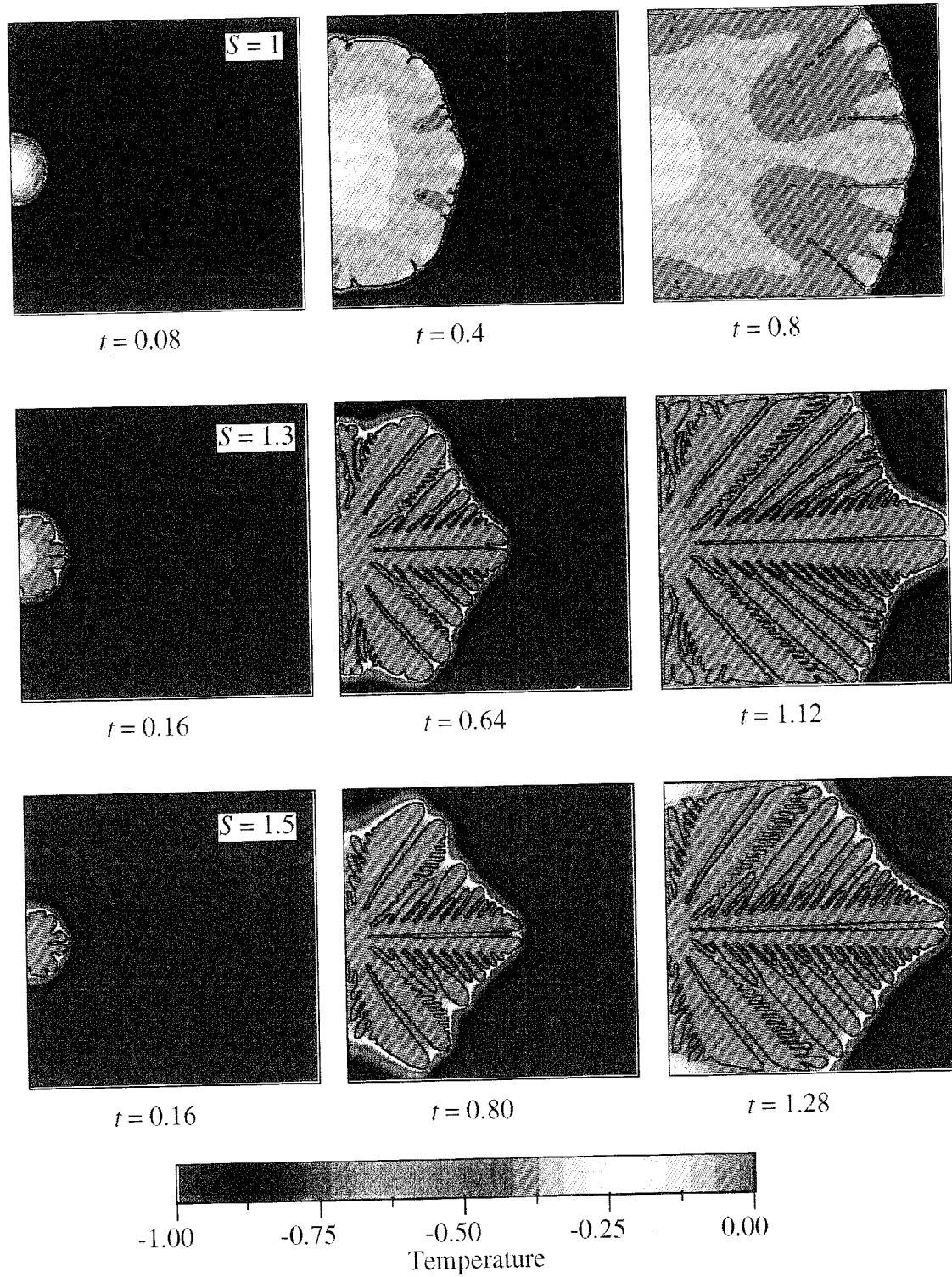
次ページの  $S = 1.7$  では枝と枝の隙間が目立ちはじめ、3 次の側枝は現れなく

なった。水平方向の主枝は計算途中で上方の枝が優勢になり、より速く成長した。これは、計算の打ち切り誤差の累積で非対称性が現れたものである。

$S=2$  の場合には、成長速度が低下し、これまでとは大きく異なる形状となった。凝固核の位置を中心として2時および5時の方向に大きな枝が伸び、水平方向には細い枝が弱々しく枝分かれしながら成長した。水平方向の枝は、凝固初期に隣り合って2つの枝が生じたため、お互い牽制しあい成長が遅れ、斜めに単一で成長した枝の潜熱放出を受けたためにこのような結果となったと考えられる。

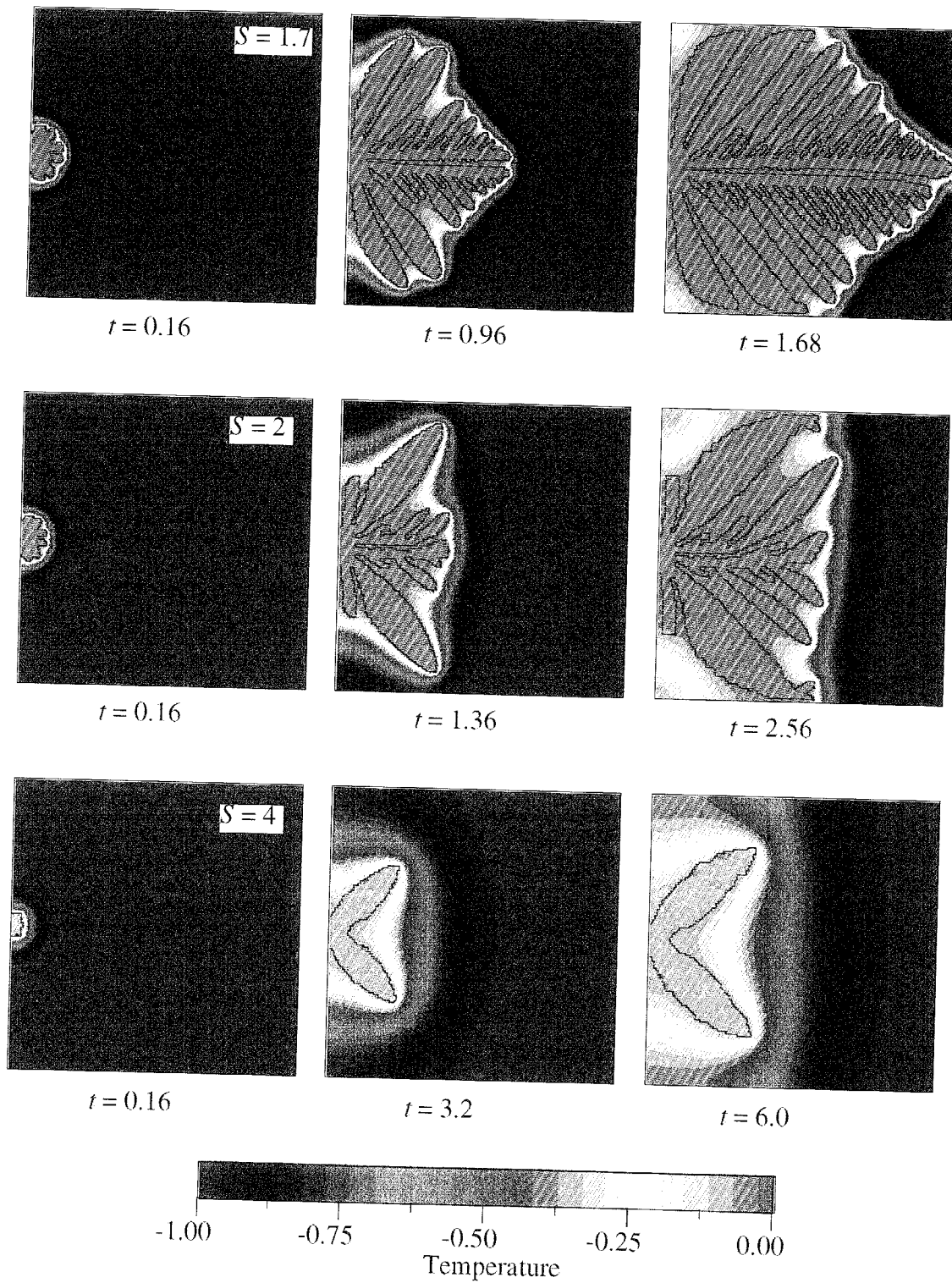
$S=4$  の場合には、凝固速度は著しく低下し、計算時間内には2つの枝が僅かに成長しただけであった。この僅かな凝固によって、領域内の温度はかなり上昇し、周囲が断熱された条件では、 $S=2$  以上の計算は、実験で観察されるような水の凝固の形状は示さないことが示された。

潜熱の効果を変えた計算結果では、 $S$  の値で凝固形状が大きく変化し、2次元系で樹枝状の凝固形態を得るには  $S = 1.3 \sim 1.7$  程度とすると良いことが分かった。



$L_x = L_y = 9$ ,  $N_x = N_y = 300$ ,  $\Delta t = 4 \times 10^{-4}$   
 $a = 1$ ,  $T_0 = -1$ ,  $T_{noise} = 0$   
 $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ ,  $\delta = 0.01$ ,  $j = 6$ ,  $\tau = 3 \times 10^{-4}$

図5-4-11A  $S$  による凝固形態の変化(1)



$L_x = L_y = 9$ ,  $N_x = N_y = 300$ ,  $\Delta t = 4 \times 10^{-4}$   
 $a = 1$ ,  $T_0 = -1$ ,  $T_{noise} = 0$   
 $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ ,  $\delta = 0.01$ ,  $j = 6$ ,  $\tau = 3 \times 10^{-4}$

図 5-4-11B  $S$  による凝固形態の変化(2)

## $\varepsilon$ による凝固形態の変化

次に、表面張力の大きさと界面層の厚さに関係する  $\varepsilon$  の影響を調べる。 $\varepsilon$  を 0.003, 0.005, 0.008 とし、 $\varepsilon$  以外の計算条件を、 $L_x = L_y = 9$ ,  $N_x = N_y = 300$ ,  $\Delta t = 4 \times 10^{-4}$ ,  $a = 1$ ,  $S = 1.5$ ,  $\delta = 0.01$ ,  $j = 6$ ,  $\tau = 3 \times 10^{-4}$ ,  $T_0 = -1$ ,  $T_{noise} = 0$  とした結果を図 5-4-12 に示す。

$\varepsilon$  が大きいことは、phase  $p$  の拡散のし易さを示し、表面張力効果と界面層の厚さが大きくなる。 $\varepsilon$  が小さい 0.003 の場合には、界面層の厚さが薄く凝固速度が遅い結果となった。水平対称軸から  $\pm 45^\circ$  に広がる太い枝と水平方向に伸びる 2 次アームを持つ枝が見られた。初期に配置した凝縮核が上下の中心にあったため上下方向に凝固が進行するスペースが水平方向に比べ少ないため、6 回対称な形にはならなかったと思われる。

$\varepsilon = 0.005$  の場合には、初期形状として上下非対称な三角形凝固核を用いたため、中心軸を中心にやや対称性が崩れている。しかし、大まかな構造は対称的で、 $\varepsilon = 0.003$  に比べると斜めに伸びた枝が 2 つに分割されていること、側枝が細かく数が増えたことが見て取れる。 $\varepsilon$  が大きくなって表面張力効果が大きくなり不安定波長が大きくなるとも考えられるが、計算の結果は、凝固の進行速度が増加したことで界面の温度勾配が増加し、全体として不安定波長が短くなったものと考えられる。また、側枝が発生する間隔はどこもほぼ一様に見えるが、その後どこが優先的に伸びるかは周囲の競合相手の数と温度分布に依ることが窺える。

$\varepsilon$  が大きい 0.008 の場合には、これまでと全く異なる結果が現れた。これは、フェーズ  $p$  が活発に広がり、 $p$  の値が 0.5 以下のままどんどん過冷した領域へ進行し、しかし潜熱のバランスから進行した全域で完全凝固はできないため固相内に未凍結領域を含みながら成長した結果である。これは界面層を広く取りすぎたため、現実の現象と対応するものではない。

$\varepsilon$  の値をいくつに選ぶかは、物性値や現実の界面層厚さが忠実に再現されていない現状では、絶対的にいくつと決められないが、小さく選べば凝固速度は小さく形状は単純なものとなり、大きく選びすぎれば界面層が暴走し非現実的な結果となる。このため、 $\varepsilon$  は計算メッシュサイズとのかねあいも考えて、本シミュレーションでは  $\varepsilon = 0.005$  程度とする樹枝状のデンドライト凝固が再現されると考えられる。

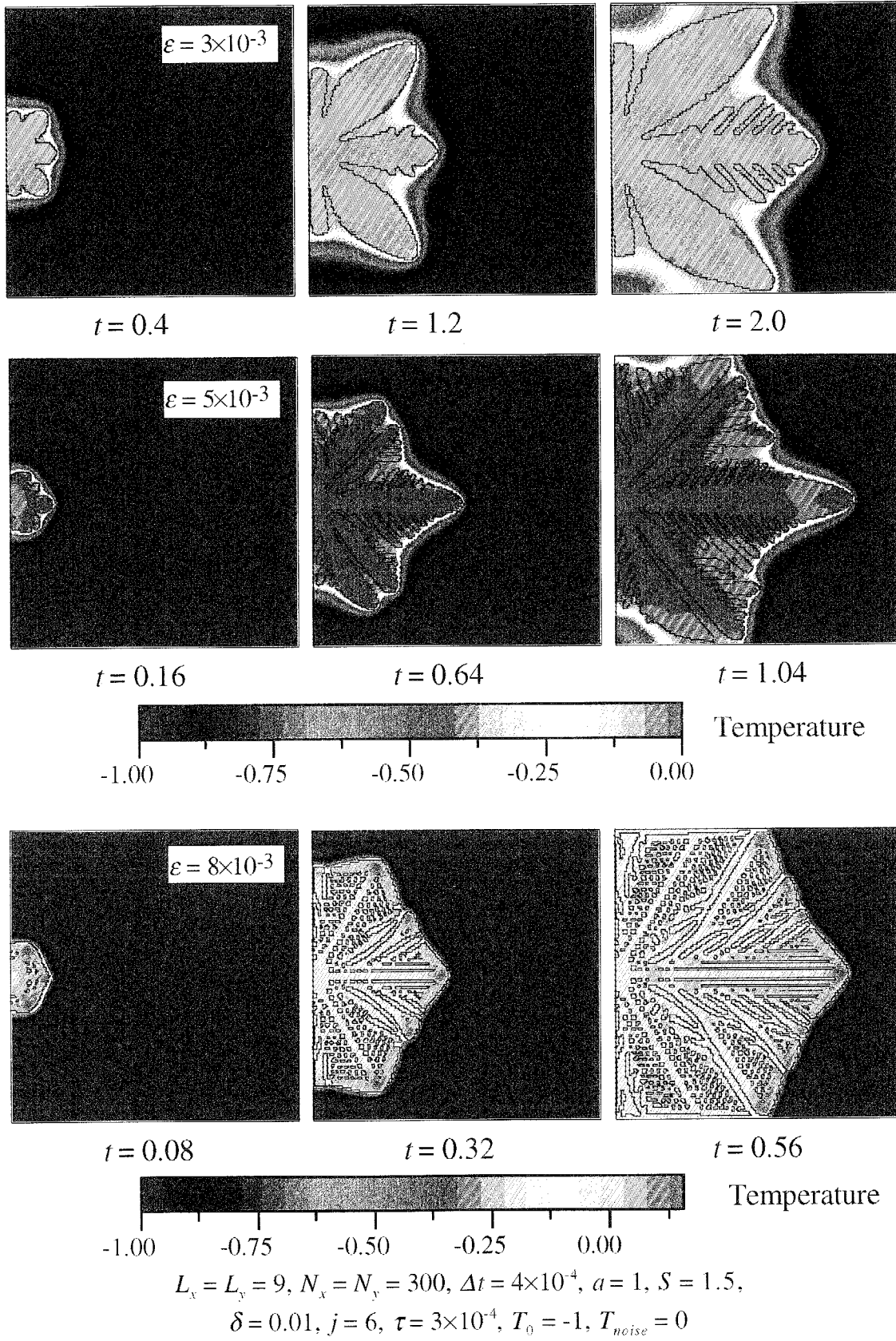


図 5-4-12  $\varepsilon$  による凝固形態の変化

## $\tau$ による凝固形態の変化

$\tau$  はフェーズが変化するために必要な慣性または熱容量的な量を示し、ある相変化駆動力に対して相変化速度を左右する。 $\tau$  が小さいと容易に相変化が起こり  $\tau$  が大きいと相変化は起こりにくくなる。

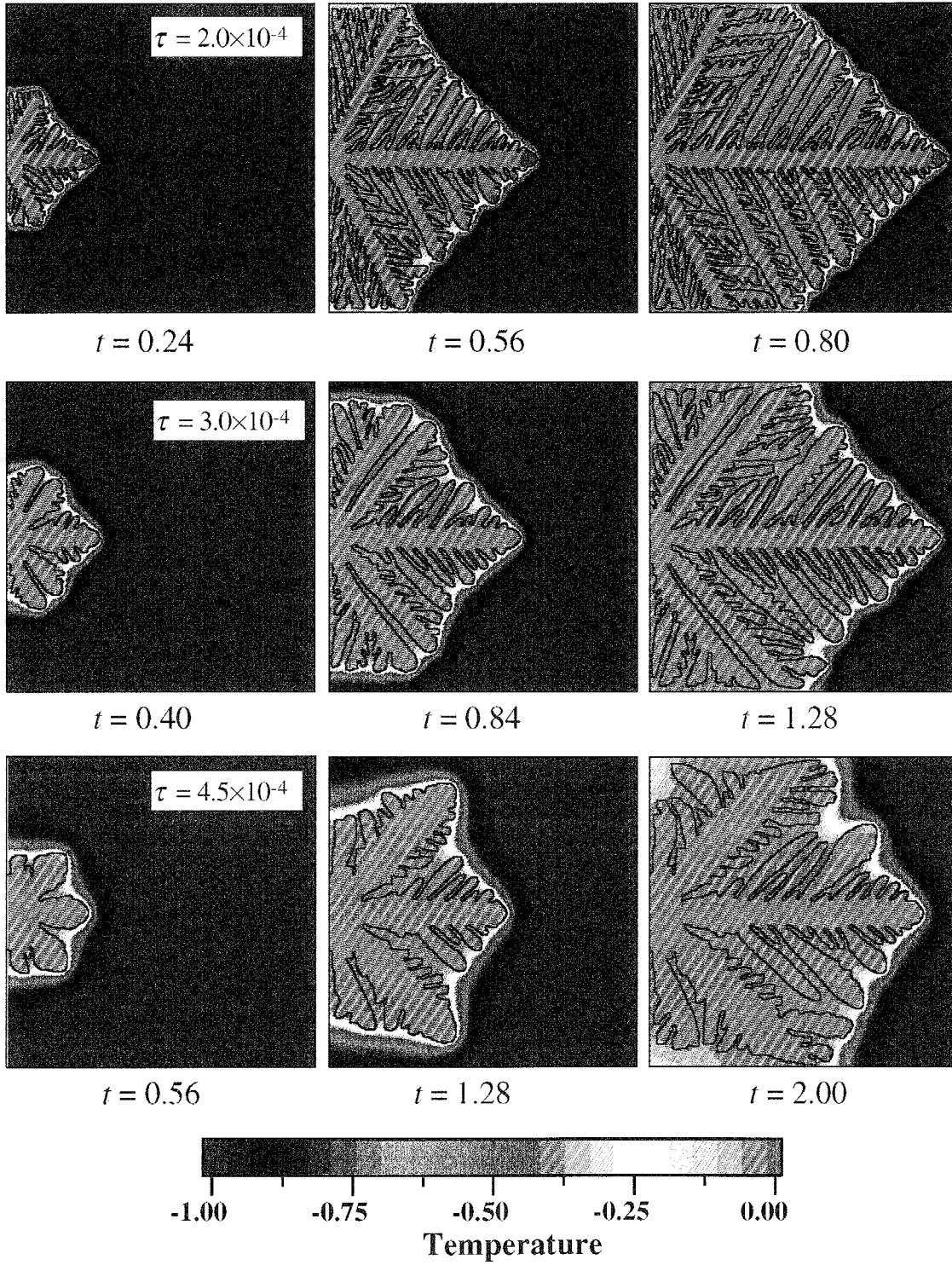
図 5-4-13 に  $\tau$  を  $2, 3, 4.5 \times 10^{-4}$  と変化させ、その他の計算条件を、 $L_x = L_y = 9$ ,  $N_x = N_y = 300$ ,  $\Delta t = 4 \times 10^{-4}$ ,  $a = 1$ ,  $S = 1.5$ ,  $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ ,  $\delta = 0.01$ ,  $j = 6$ ,  $T_0 = -1$ ,  $T_{noise} = 0.1$  とした結果を示す。

$\tau = 2 \times 10^{-4}$  では一見して枝が細く、細かい構造になっていることが分かる。水平方向からの側枝の角度は  $60^\circ$  弱であり、これまで見られた角度より開いている。また、凝固速度は 3 つの計算例の中では最も速い。

$\tau = 3 \times 10^{-4}$  では、枝が太くなり水平からの角度も少し減っている。 $\tau = 4.5 \times 10^{-4}$  ではこの特徴は顕著になり、また、相変化し難くなっているため温度境界層が固液界面から広い範囲に広がっている。凝固を起こす温度自体が僅かに低下していると見られる。

また、固相の輪郭を見ると  $\tau$  が小さいと計算領域の角部へも固相が進行し、水平方向に進行する突起部の角度は約  $90^\circ$  になっているのに対し、 $\tau$  が大きい場合には水平方向と  $\pm 45^\circ$  の方向に優先的に進行し、水平方向に進行する突起部の先端の角度は約  $120^\circ$  に開いている。

$\tau$  は、エンタルピー法や VOF 法などこれまでの凝固のシミュレーションには現れていない変数であり、現実的な値が明確に定まらないのが現状である。しかし、シミュレーションを速やかに温度場主導で凝固が進行するように行おうとすると、ある程度小さな値を選ぶことが良いと考えられる。



$L_x = L_y = 9$ ,  $N_x = N_y = 300$ ,  $\Delta t = 2 \times 10^{-4}$   
 $a = 1$ ,  $S = 1.5$ ,  $T_0 = -1$ ,  $T_{noise} = 0.01$   
 $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ ,  $\delta = 0.01$ ,  $j = 6$

図5-4-13  $\tau$ による凝固形態の変化

## $\delta$ による凝固形態の変化

$\delta$  は表面張力の異方性の強さを示す変数として導入された。ここでは水を意識して6回対称性を  $\varepsilon$  に導入しその大きさが  $\delta$  となっている。 $\delta$  が大きいと水平方向からの角度に対して  $\varepsilon$  に大きな振幅の変化がおこる。この異方性によって優先的に凝固が進行する方向が与えられ、マクロな形態にも異方性が現れることが期待される。

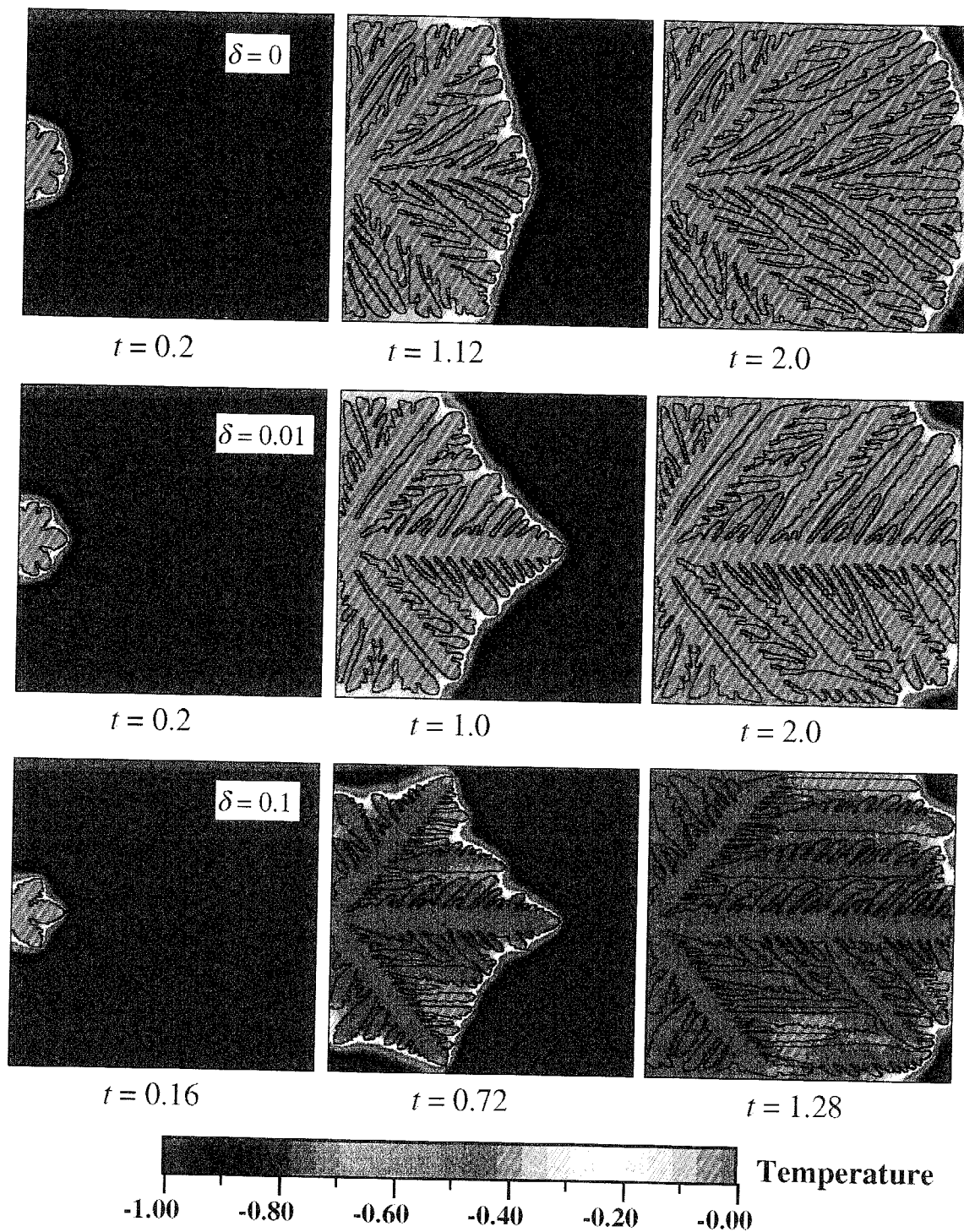
図 5-4-14 に  $\delta=0, 0.01, 0.1$  とし、その他の計算条件を、 $L_x=L_y=9, N_x=N_y=300, \Delta t=4\times 10^{-4}, a=1, S=1.5, \varepsilon=5\times 10^{-3}, \tau=3\times 10^{-4}, j=6, T_0=-1, T_{noise}=0.1$  とした結果を示す。

異方性を全く入れない  $\delta=0$  の場合にも、初期に優勢となった枝が約  $47^\circ$  の角度で伸びている。その他の突起はほぼそろった大きさであり、突起が過冷液領域へ進行しある程度大きくなると分裂を起こし、結果的に一様な大きさの突起が並ぶ結果となったと考えられる。

1%の異方性を入れた場合には、水平方向に優先的に成長する枝が見られる。僅かな異方性の導入で、一見して秩序がある形態が現れることは興味深い。これまでにも指摘してきたが、側枝の角度は  $60^\circ$  よりも小さい角度であり、導入された異方性により示される方向よりも、側枝は温度勾配に垂直に進行しようとする傾向が強いことが分かる。

10%の異方性が導入されると、水平方向および約  $50^\circ$  方向に伸びる大きな枝が目立つようになる。水平方向に比べ上下方向には早く固相が成長しきってしまうため、最終的な形態には水平方向の枝が目立つ。

比較的僅かな異方性の導入で、凝固の方向付けが成されるが、この理由は僅かでも  $\varepsilon$  に差ができると、競合関係が弱くなり優先的に成長するものが素早く決定されるためであると考えられる。また、実際の氷結晶にどの程度の異方性があるかを測定した例は、例えば B. J. Anderson et al. (1976)<sup>(5,34)</sup> が報告した、温度  $-15^\circ\text{C}$ 、水飽和の条件下における雪の成長速度の異方性として、薄い六角柱の底面、(0001)面の成長速度  $0.05\mu\text{m/s}$ 、プリズム面(10 $\bar{1}$ 0)の成長速度  $0.5\mu\text{m/s}$  があるが、この異方性を表面張力に与えることが妥当であるか、妥当であるなら実際にどの程度の方向依存性があるかを、今後何らかの方法で計測することが望まれる。



$L_x = L_y = 9$ ,  $N_x = N_y = 300$ ,  $\Delta t = 4 \times 10^{-4}$   
 $a = 1$ ,  $S = 1.5$ ,  $T_0 = -1$ ,  $T_{noise} = 0.01$   
 $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ ,  $j = 6$ ,  $\tau = 3 \times 10^{-4}$

図5-4-14  $\delta$ による凝固形態の変化

#### 5-4-4 実験結果との比較

方向性凝固実験では樹枝状結晶が濃度の高い水溶液中で生成することが観察された。また、6回対称性を入れた phase Field Model でも樹枝状の凝固形態が現れ、各パラメータを変化させることでどの様に形態が変化するかをこれまで見てきた。実験で得られた形状をシミュレーションで再現することを試みる。

これまでのパラメータサーベイから、5-3節で観察された樹枝状デンドライトをシミュレーションで再現するには、パラメータの与え方にそれほど大きな自由度は無いように感じられる。すなわち、 $S$  は適度に枝と枝の間隔が残るように  $S = 1.7$ ,  $\varepsilon$  は計算領域のスケールによるがこれまでパラメータサーベを行った条件をそのまま使用するなら  $\varepsilon = 0.005$ ,  $\tau$  はある程度凝固が早く進行するため小さく  $\tau = 2 \times 10^{-4}$ ,  $\delta$  は僅かで方向性を与えられるため  $\delta = 2\%$  とする。

この条件で計算した結果を、図 5-4-15 に示す。計算領域を  $L_x = L_y = 9$ , メッシュ数を  $N_x = N_y = 300$  とし、初期条件を温度  $T = -1$  (過冷度=1) の液中で左境界面に2つの凝固核を等間隔に配置した。凝固が進行して氷晶が右境界面近くへ達したら計算した領域を左へシフトし計算を続け、初期配置の影響がなくなった領域を切り出した示した。

図 5-4-16 には方向性凝固ステージで観察された NaCl 水溶液の樹枝状氷晶を示す。この図は図 5-3-4(E)を転載したもので、実験条件は水溶液濃度  $c = 15 \text{ wt\%}$ , 温度勾配  $G = -1.34 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ , 凝固速度  $V = 8.3 \text{ } \mu\text{m/s}$  である。この実験結果と Phase Field Model によるシミュレーションの結果は非常に良く似ている。形状の類似性を強く印象づける点は、主枝と側枝の大きさのバランスと側枝の角度であると思われる。

そこで、5-2,3節で用いた氷晶の輪郭線のフラクタル次元を求める方法で両者を比較する。図 5-4-16 には、これらの図形に対し、被覆正方形のスケール  $r$  を変え輪郭線を含む正方形の数  $N$  を求めたグラフを示す。両者とも画素数を  $640 \times 480$  とし、同じプロセスで処理された。スケール  $r$  が 1 から 10 の範囲で僅かに両者に差があるが、非常に近い曲線が得られている。5-3節で指摘したようにシミュレーション結果もまた、一つのフラクタル次元で特徴づけられるものではなく、スケールと共にグラフの傾きが変化している。

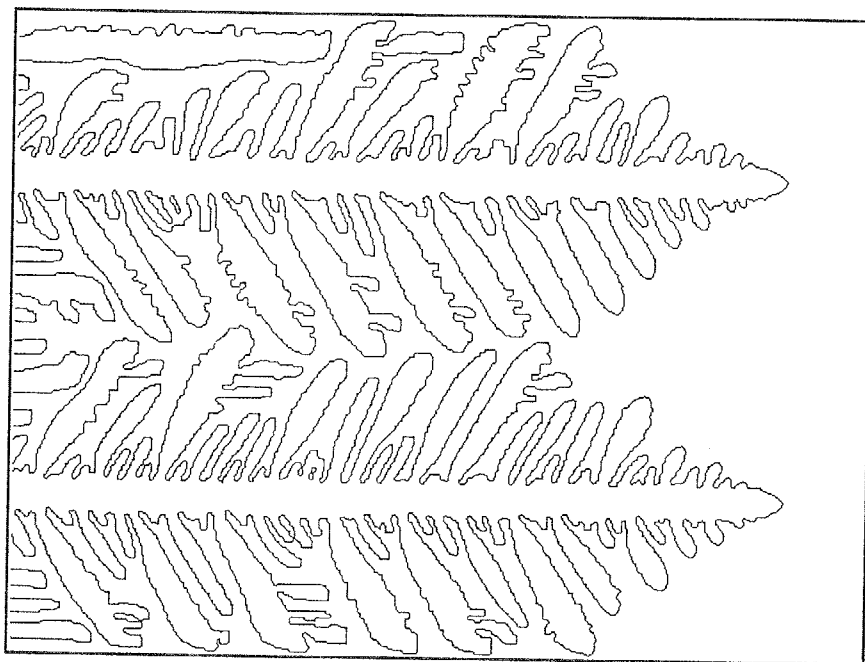


図 5-4-15 Phase Field Method による樹枝状凝固のシミュレーション

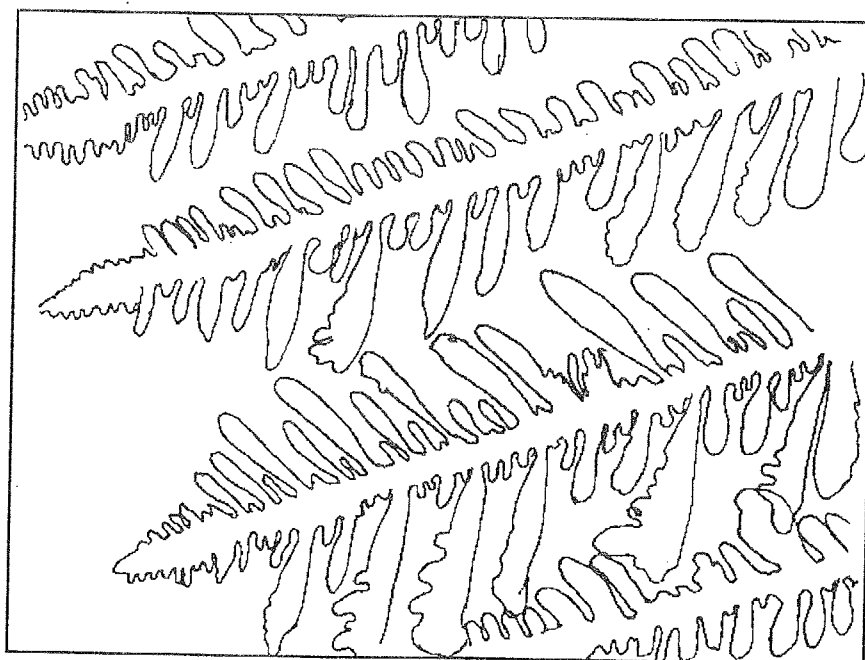


図 5-4-16 水溶液凝固実験で観察された樹枝状氷晶

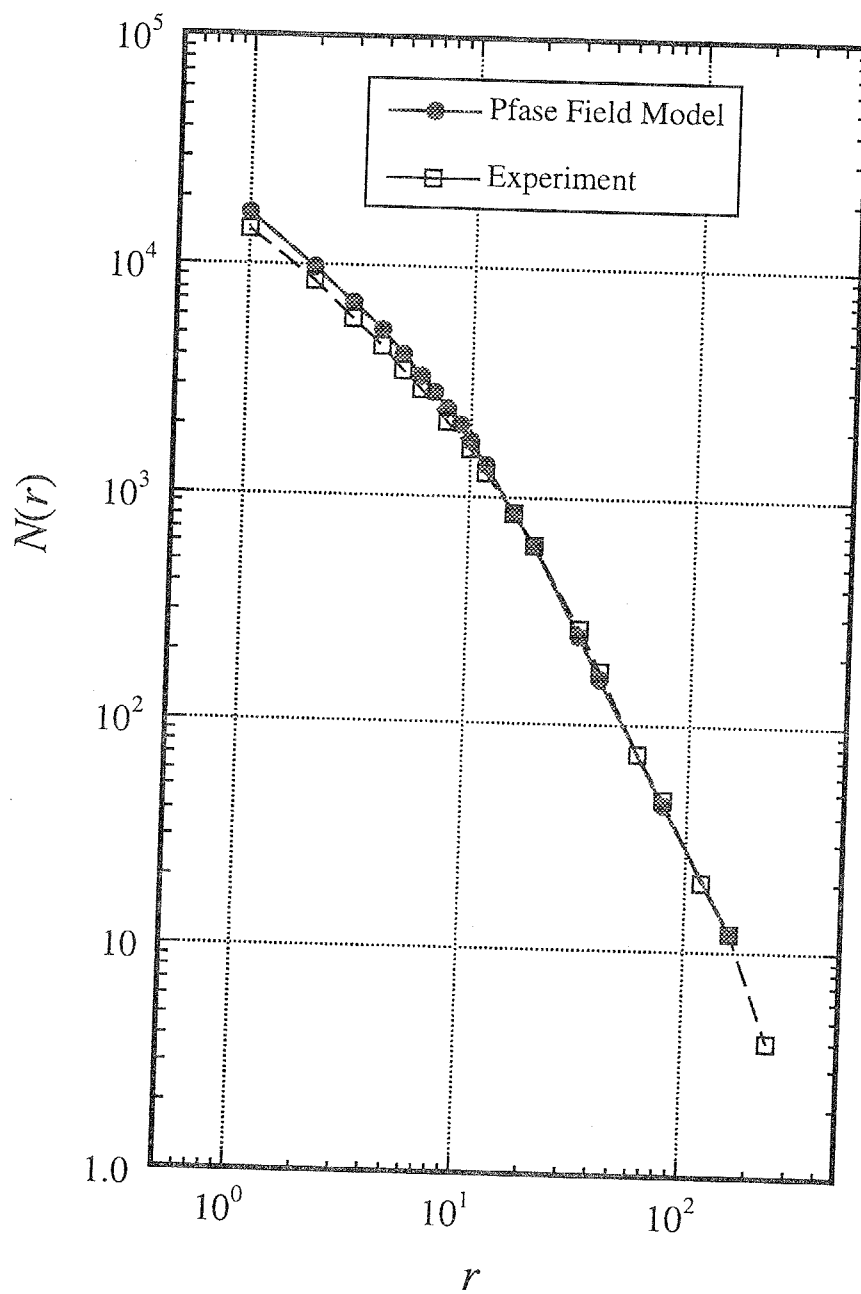


図 5-4-17 スケールと被覆数

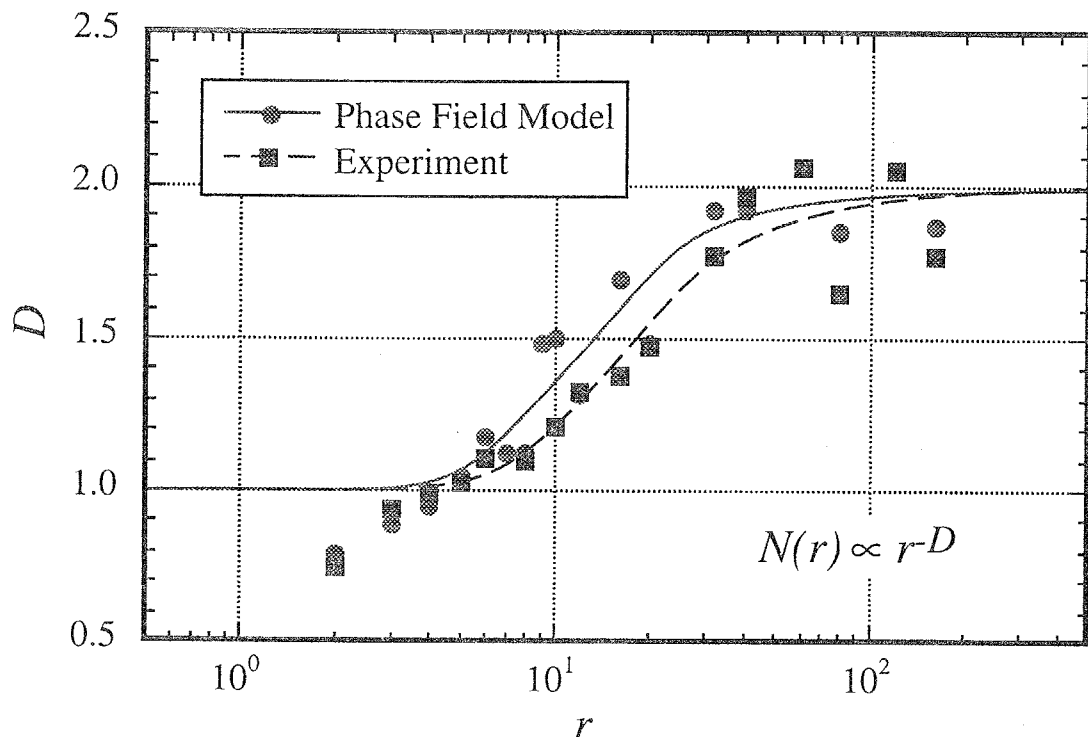


図 5-4-18 フラクタル次元の比較

図 5-4-16 の曲線の勾配から求めたフラクタル次元をスケールに対し示すと図 5-4-17 となる。シミュレーションと実験の結果は非常に類似のものであることがこの図からも分かる。次元変化の分布形状は非常に近くシミュレーションの方が僅かに小さなスケールでフラクタル次元がスケールの低下と共に 2 から 1 へ変化している。シミュレーションの長さスケールは任意に取れるためこの図の上でスケールがずれていることは問題にはならない。それよりも、次元の変化の仕方が相似であることが、両者の形態が同じように感じられる原因となっていると考えられる。

ところで、実験では水溶液中での組織的過冷却状態における凝固を扱い、シミュレーションでは純物質の過冷液中の凝固を扱った。扱う現象が一見異なっているようだが両者はなぜこうも類似の形態を示したのであろうか。

モデルと実験との基本的な対応を考えてみる。実験では方向性凝固ステージ上で温度を外部から強制的に与えられた水溶液中で水の凝固が溶質を放出しな

がら定常的に進行し、シミュレーションでは2次元場中で固相が過冷液中に潜熱を放出しつつ成長する。

両者の支配方程式を考察する。実際に形成される氷晶は3次元的事であることは干渉法で示されたが、氷晶の高さが凝固フロントラインを除き試料厚さ程度になっていると、実験でも凝固が2次元的事であると仮定できる。また、凝固に伴う潜熱は銅製ステージに非常に高い熱伝達率で吸収されるため、凝固形態は濃度場の状況に依存すると考えられる。いま、凝固界面を含むコントロールボリューム ( $\Delta x \times \Delta y$ ) を考え固相の割合を  $p$  とする。このコントロールボリューム内の溶質の質量を  $m_c$  とし、平均密度を  $\rho$  とすると、コントロールボリューム内の液相の濃度  $c$  は

$$c = \frac{m_c}{\rho \Delta x \Delta y (1-p)} \quad (5-4-49)$$

となる。 $p$  が変化することでコントロールボリューム内の濃度は変化し、その割合は

$$\Delta c = \frac{m_c}{\rho \Delta x \Delta y (1-p)^2} \Delta p = \frac{c}{1-p} \Delta p \quad (5-4-50)$$

となる。このため濃度の支配方程式は、拡散による物質移動を加え次のように書ける。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) + \frac{c}{1-p} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (5-4-51)$$

また、 $p$  をフェーズと考え、相変化は水溶液濃度と与えられた温度に対する飽和濃度との差で引き起こされると考えるとフェーズの式(5-4-2)式がそのまま適用でき

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = \varepsilon^2 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} \right) + p(1-p) \left( p - \frac{1}{2} + m \right) \quad (5-4-52)$$

$$m = \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \{ \gamma (c_e - c) \} \quad (5-4-53)$$

となる。ここで、議論を単純化するため異方性を示す項は省略している。

シミュレーションで用いた温度(5-4-1)、フェーズの式(5-4-2)とこれらの式を比べると、エネルギー式で潜熱を示していた変数  $S$  と溶質の放出を示す  $\frac{c}{1-p}$  が異なるだけで、実験とシミュレーションは非常に類似性の高い方程式に支配され

ていることが分かる。潜熱変数  $S (\cong 1 \sim 2)$  は定数であるのに対し、 $\frac{c}{1-p}$  は凝固の進行に伴い変化する。しかしコントロールボリューム内の濃度は飽和濃度以上になることはないため、 $\frac{c}{1-p}$  も固相内での値 0 から飽和濃度程度の大きさの値を持つと考えられる。そして、初期水溶液濃度と飽和濃度の比が 1 ~ 2 程度であれば、実験とシミュレーションは非常に良く対応した系であると見なせる。以上から、実験で得られた樹枝状氷晶の形状と適当なパラメータを用いてシミュレーションで作出した樹枝状の形態が近い理由は、基礎方程式が類似であること、潜熱の放出と溶質の放出が対応しているためと説明される。

#### 5-4-5 5-4 節のまとめ

Phase Field Model は凝固界面に界面層という有限の厚さを持たせ、計算領域全域を連続的に扱うことが可能で、それほど複雑でない基礎方程式から、樹枝状の凝固形態を作り出すことができた。しかし、モデルに現れる各変数は、物理的に見ると凝固のミクロなカイネティクスや分子・原子スケールの情報を用いなければ決定できず、マクロな温度場や濃度場とフェーズをカップリングして解くことは、実際の現象に対応した値では不可能である。Phase Field Model が現実の凝固を忠実に再現できないとすると、このモデルの果たす役割は何であろうか。それは、単純な法則から一見複雑にみえる構造化した形態が現れることを実際に示すことができるということだと考えられる。従来から凝固形態を決定していると言われている因子としては、温度場、凝固速度、表面張力、そして結晶構造に由来する異方性が指摘されていたが、このモデルでこれらの因子を適当に与えることで、様々な凝固形態がシミュレートされたことは、意義深いものであると言える。

本節では Phase Field Model の概説、基礎特性の解明、各パラメータによる凝固形態の変化を示し、適当なパラメータセットを用いることで、5-3 節で観察された樹枝状氷晶の形態を再現することができた。Phase Field Model が実際の凝固を示すか、このモデルにより伝熱特性の評価が可能かといった根本的な疑問はあるが、水の過冷却凝固で現れる複雑で秩序だった形態はこのモデルで再現可能であり、モデル化された要因が現実の凝固にも働いていると考えられる。

## 5-5 5章のまとめ

水の過冷却凝固現象を、純水の直接接触冷却による過冷却凝固実験および方向性凝固ステージを使用した水溶液の組織的過冷却凝固実験を通して観察し、また、Phase Field Model による凝固シミュレーションを通じて氷晶の形態形成の機構を明らかにしてきた。以下に本章で得られた知見をまとめる。

純水の不溶性冷媒による直接接触凝固実験では：

- ・非混合性冷媒の噴流で水を冷却する場合、氷の発生があると水側の伝熱抵抗が低下するため、熱伝達率は増加する。本実験条件では氷の発生前に比べ約2倍の増加があった。
- ・水・冷媒界面に板状氷が形成されるため、氷の生成率が低いうちに熱伝達率の低下が起こる。
- ・低温の冷媒噴流と水との接触界面で発生する氷は、直径0.1～1mm程度の扁平な形状で、平衡温度の水中で10分程度の比較的短時間の内に曲率の小さな安定な形へ変形する。
- ・デンドライト状の氷晶形態をフラクタル次元で特徴づけることで、形態の複雑さを表現でき、過冷度と形態の関係を定量的に評価できる可能性を示した。

水溶液の凝固実験で詳細な凝固形態の観察を行った結果：

- ・樹枝状結晶でも明確な一つのフラクタル次元を持つわけではなく、観察スケールとフラクタル次元の関数関係を持って形態を特徴づけるべきであることが示された。
- ・方向性凝固ステージ上の水溶液凝固で現れる氷晶は試料厚さ50 $\mu\text{m}$ の場合でも三次元性を有し、低水溶液濃度で現れる針・刀状のcellular結晶は厚みが厚く、高濃度水溶液で現れる側枝を持つ樹枝状結晶は厚みが薄いことが干渉法による厚さ計測で示された。また、刀状結晶の断面は非対称な三角形をしており、傾きの大きな側が不安定化しやすい傾向が見られたが、結晶方向が三次元形態の特徴から推測されるため、この理由は傾斜の大きな側が成長速度の速いプリズム面であることと考えられる。
- ・凝固が進行中の水溶液濃度計測を干渉法により行い、未凍結部のバルク濃度の上昇を確認した。計測分解能が試料厚さに比例し、氷晶の形状が三次元的であるため、氷晶周囲の濃度場を捕らえることは不可能であった。

・氷晶が成長している場に外部から濃度の高い水溶液を注入することで、氷晶成長の応答を調べ、樹枝状結晶を伴う凝固は細かいスケールの枝が過冷度に応じて均質的に拡がり成長するが、cellular 状の結晶は、その軸方向に速く成長する傾向が強いため不均質な成長が起こりやすいことが分かった。この性質も結晶方向による成長速度の違いに基づくものと考えられる。

Phase Field Model による凝固シミュレーションを通して：

- ・このモデルが、表面張力効果を含む凝固現象を模擬できることを示した。すなわち、核生成における臨界半径と表面張力、相変化駆動力の関係、平面状に凝固する界面の不安定現象が定性的に再現されることが示された。
- ・6回対称性を入れたパラメータサーバーにより、各パラメータによる凝固形態の変化を示し、2次元的な水の樹枝状凝固形態を再現するには、ある程度狭い範囲のパラメータセットが必要とされることが分かった。
- ・2次元 Phase Field Model は2次元的な水溶液の凝固とその支配方程式系が類似であり、適当に潜熱項を選ぶことで方向性凝固装置上の水溶液の凝固形態が再現された。

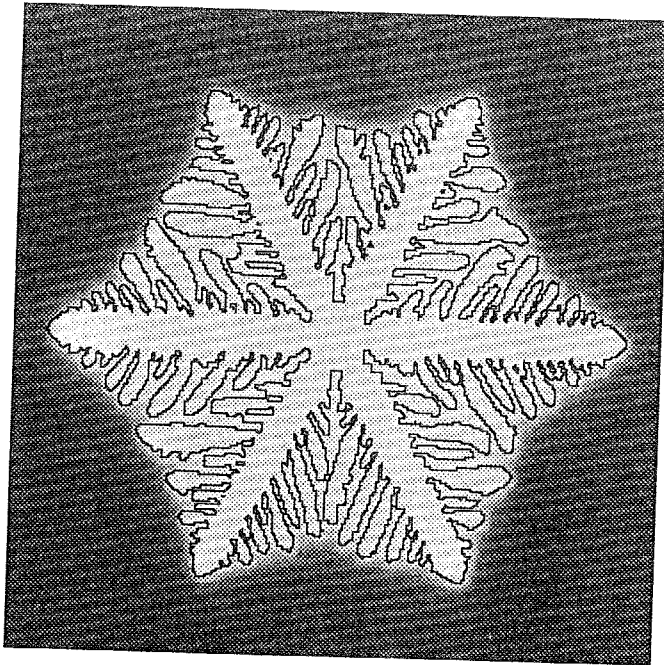
## 5 章の参考文献

- (5-1) 河田, 服部, “氷の潜熱を利用した地域冷房の将来”, 日本雪氷学会誌 “雪氷”, 56 巻 2 号 (1994) pp. 169-179
- (5-2) 福迫・山田, “リキッドアイスの生成とその利用について”, Netsu Bussei 8 (1994) pp. 263-268
- (5-3) 福迫・山田, 機論 56-532,B(1990)
- (5-4) 稲葉, “低温微細潜熱スラリーの蓄冷熱システム開発の動向”, 伝熱研究, Vol. 34, No.135, (1995) pp.46-55
- (5-5) Rubinsky, B., Eto, T. K., “Heat Transfer during Freezing of Biological Materials”, Annual Review of Heat Transfer Vol. 3, pp.1-38
- (5-6) 村瀬, 権田, “生体系における氷晶形成 -不均一系としてみた生体系の凍結-”, 日本冷凍協会論文集, 3 巻 1 号, (1986) pp. 13-26
- (5-7) F. フランクス著, 村勢, 片桐訳, “低温の生物物理と生化学”, 北海道大学図書刊行会, (1989)
- (5-8) Kurz, W., Fisher, D. J., “Fundamentals of Solidification”, Trans Tech Publications
- (5-9) 前野紀一, “氷の科学”, 北海道大学図書刊行会, 1981
- (5-10) Mullins, W. W., Sekerka, R. F., “Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy”, J. Applied Physics 35 444-451(1964)
- (5-11) 澤田康次, “結晶とパターン形式”, 日本結晶学会誌, 33, (1991) 319
- (5-12) 小林亮, “結晶の形態形成”, 伝熱研究, 32, 126, (1993) 21
- (5-13) Kotler, G. R., Tiller, W. A., “Stability of the needle crystal”, J. Crystal Growth 2, 287-307(1968)
- (5-14) Langer, J. S., Muller-Krumhaar, H., J. Crystal Growth 42, 11-14(1977)
- (5-15) S. -L. Wang, R. F. Sekerka, A. A. Wheeler, B. T. Murray, S. R. Coriell, R. J. Braun and G. B. McFadden, “Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification”, Physica D, 69, (1993) 189
- (5-16) Ryo Kobayashi, “Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth”, Physica D, 63, (1993) 410
- (5-17) A. A. Wheeler, B. T. Murray and R. J. Schaefer, “Computation of dendrites using a phase field model”, Physica D, 66, (1993) 243
- (5-18) G. B. McFadden, A. A. Wheeler, R. J. Braun and S. R. Coriell, “Phase-field models for anisotropic interfaces”, Physical Review E, 48, 3, (1993) 2016

- (5-19) B. T. Murray, A. A. Wheeler, M. E. Glicksman, "Simulations of experimentally observed dendritic growth behavior using a phase-field model", *Journal of Crystal Growth*, 154, (1995) 386
- (5-20) Rubinsky, B., Ikeda, M., *Cryobiology* 22, (1985) pp.55-62
- (5-21) 石黒, Rubinsky, B., “生体細胞を含む水溶液の方向性凝固過程における氷結晶と細胞の微視的挙動”, *機論 B*, 60, (1994) 572
- (5-22) Furukawa, Y., Shimada, W., “Three-dimensional pattern formation during growth of ice dendrites - its relation to universal law of dendritic growth”, *J. Crystal Growth* 128 (1993) pp.234-239
- (5-23) 高安, フラクタル, 朝倉書店 (1986)
- (5-24) 高安, フラクタル科学, 朝倉書店 (1987)
- (5-25) F. P. Incropera, D. P. Dewitt, “Fundamentals of Heat and Mass Transfer”, John Wiley & Sons, Inc. (1981)
- (5-26) Martin, H., “Heat and Mass Transfer between Impinging Gas Jets and Solid Surfaces,” in J.P. Hartnett and T. F. Irvine, Jr., Eds., *Advances in Heat Transfer*, Vol.13, Academic Press, New York, (1977)
- (5-27) 井本, “表面張力の理解のために”, 高分子刊行会, pp.25
- (5-28) 黒田登志雄, “結晶は生きている” サイエンス社, (1984) pp.94-97
- (5-29) Carslaw. H. S. and Jaeger. J. C. “Conduction of Heat in Solids 2nd edition”, Oxford University Press. 1959, pp. 282
- (5-30) 北原, 吉川, “非平衡系の科学 I” (1994), 講談社サイエンティフィク
- (5-31) 中野, 木村, “相転移の統計熱力学”, 朝倉書店, (1988)
- (5-32) W. A. Tiller, “The Science of Crystallization”, Cambridge University Press., (1991)
- (5-33) 中江, “凝固工学”, アグネ, (1987)
- (5-34) Anderson, B. J., V. Keller, C. Mcknight and J. Hallett, 1976 : *Proc. Int. Cloud Phys. Conf.*, ed. H. K. Weickmann, Amer. Meteor. Soc., Boston, Mass., pp.97-101

# 第 6 章

## 結 論



Simulation of Ice Crystal Formation by Phase Field Method.

$L_x = L_y = 9$ ,  $N_x = N_y = 300$ ,  $\Delta t = 2 \times 10^{-4}$ ,  $a = 1$ ,  $S = 1.5$ ,  
 $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ ,  $\delta = 0.05$ ,  $j = 6$ ,  $\tau = 2 \times 10^{-4}$ ,  $T_0 = -1$ ,  $T_{noise} = 0.01$

本研究では、凝縮熱伝達促進に表面張力効果を利用した複雑形状のフィン面の解析、2成分蒸気を示す疑似滴状凝縮現象のメカニズムおよび伝熱特性の解明、2成分液膜が下方加熱され蒸発するときの不安定対流、そして過冷却凝固実験および Phase Field Method によるシミュレーションを通しての凝固における形態形成の解明を行ってきた。これらの現象は、相変化を伴う伝熱現象であり、また、表面張力が非常に重要な役割を果たす興味深いものであった。そしてこれらの現象のスケールはどれも mm から  $\mu\text{m}$  のスケールでありながら、バルクの特性に影響を与えるものである。例えば、フィン面上の突起の高さや先端角度が変われば凝縮管の性能に影響し、実験では明確に示すことはできなかったが、疑似滴状凝縮や液膜のマランゴニ対流は凝縮液や液膜内の伝熱特性を変化させる。過冷却凝固におけるデンドライトは、固相の機械的性質や凝固時における熱・物質移動に連続的な固相の成長を伴う凝固とは違う輸送特性を示すことが考えられる。

我々がある現象を扱おうとするとき、基礎方程式として微分方程式を立てそれを境界条件を用いて積分し、所用の量を得ようとする。しかし、本研究で見られたように表面張力効果は、スケールの小さな所で顕著な効果を発揮するため、マクロな現象を解明しようとするとき、微細なスケールで起こる現象を無視したり適当なモデル化をすることは、非常に危険である。一連の研究を通して、相変化現象や界面を持つ流体現象では、まず、表面張力の現れるスケールまで視野を絞り、その効果が重要であるか否かを判断する必要があることを感じた。

以下に各章で得られた知見をまとめ本論文の結論とする。

第2章「突起付フィン面による凝縮熱伝達促進機構」では、高性能凝縮特性を示す複雑な形状をした突起付フィン付管（R管）上での凝縮をモデル化し、その凝縮特性を明らかにした。モデル化では、R管表面を3つの領域に分割し、表面張力が重要な2領域では厳密な支配方程式からの式展開を行い凝縮量を予測し、スケールの大きなフィン間の複雑な流路における凝縮液の流れと伝熱は、予測されるR管の温度・熱伝達率の周方向分布が実験値と合うように、一組の  $St$  数と抵抗係数  $C_f$  で表された。解析結果は、 $St$  数と抵抗係数  $C_f$  の決め方に任意性があるとも言えるが、このモデルは同一の  $St$  と  $C_f$  を用いて、広い熱流束範囲、異なる物性（R113, R11）、液排除板のあるなし等の異なる条件下に対しても実

験結果を良く説明しているため、媒体の物性値が大きく異ならなければ、このモデルでR管の凝縮熱伝達が十分に予測できると考えられる。

解析の結果から、R管の突起は、表面張力効果で薄い液膜の領域を広く取ること、高熱流束域では流下する凝縮液を攪拌することで凝縮促進に貢献していることが、明らかとなった。

高性能フィン付管の凝縮では、温度差、熱流束、熱伝達率の局所値が、周方向に変化しており、この変化を理論モデル上で考慮することが、性能の理解、改良のために必要である。特に工業上多く使用される薄肉の凝縮管には周方向に大きな分布が付くため、重要となる。

R管は底部近くでも対流によりある程度の凝縮が起こっているため、凝縮液が保持される領域に凝縮液排除板等を設置しても更なる凝縮量の増加にはつながりにくいことが示された。

第3章「疑似滴状凝縮における表面張力効果」では、混和性であるにも関わらず凝縮時に液膜にうねり、筋流、液滴が生じる膜滴混在型凝縮の発生機構、伝熱特性の解明を行った。この液膜内の運動は、凝縮時に起こる温度、濃度のゆらぎから発生する表面張力差が原因と考えられ、水・エタノール混合蒸気を用いた水平凝縮面上の非定常凝縮実験、凝縮液膜の線形不安定性解析、鉛直面上での凝縮実験を通して以下の結論が得られた。

水・エタノール混合蒸気の疑似滴状凝縮では滴は液膜の不安定から発生し、合体しながら成長することが、実験的に明らかとなった。

疑似滴状凝縮の発生は、濃度差マランゴニ効果による不安定が原因であり、水・エタノール混合蒸気の非定常凝縮の場合、発生する滴の波数は  $k/(Ma/Pr)=10^{-3}$  程度と臨界波数とマランゴニ数の比として与えられることが分かった。

疑似滴状凝縮の発生は、 $Ma/Pr$  に大きく依存し、 $Pr$  数が大きいほど、 $Sh$  数が小さいほどより不安定化する。表面張力の絶対値および重力は疑似滴状凝縮では不安定性にほとんど影響しないことが、理論解析より示された。

水・エタノール混合蒸気の疑似滴状凝縮では凝縮液膜内に起こるうねり、液滴、筋流の発生により液膜内の伝熱が僅かに促進されるが、気相側の濃度境界層の伝熱抵抗が支配的で全体としての伝熱促進効果は少ない。

凝縮液の周期的排除をワイパーで行う水平面上の凝縮では、熱伝達率は1次元非定常凝縮モデルで良く予測される。また、この系の伝熱特性はワイパー周

波数を考慮した修正熱伝達率  $h/f^{1/2}$  で良く整理される。

第4章「2成分液膜の蒸発における表面張力不安定現象」では、第3章とは逆に、液膜に負の温度勾配が付いた時の不安定現象を扱った。

2成分液膜の蒸発実験からは、高沸点低表面張力および低沸点高表面張力を示す液体の組み合わせとして、水・グリセリン混合物の液膜が表面張力効果による不安定を示し、セル状対流パターンを示すことが確認された。また、高沸点高表面張力、低沸点低表面張力の組み合わせである。エタノール・グリセリンでは、液面がゆらゆらと水平方向に振動する動きが見られる場合があったが、構造を持つ対流は現れなかった。

水・グリセリンで起きた構造化した対流を、液膜の下方加熱時の不安定問題として捉え、表面張力効果、浮力の効果を考慮した線形不安定解析を行った。実験で得た不安定波数は解析結果の臨界波数と一致し、この不安定が表面張力効果によることが確認された。

解析より  $Gr < 10$  では、液膜はマランゴニ効果により不安定が起こり、 $Gr > 10$  では浮力の効果で不安定が発生することが示された。

凝縮に比べ伝熱量が少ないためマランゴニ数が小さく、液膜の盛り上がりや滴の発生は無く、気液界面の垂直変位は小さい。

また、各無次元数の影響が調べられ、まず、この系では  $Pr$  が大きいと不安定、小さいと安定である傾向が示された。 $Ga$  数は波数の小さい領域で安定性に寄与し、重力効果が大きいと液膜は波数の小さい波に対して安定化する傾向がある。 $Nu$  数が大きいと気液界面温度の変動が小さくなるため安定化する。表面張力の絶対値  $\Sigma$  は、液膜がほとんど上下に変位しないため、臨界波数や臨界  $Ma/Pr$  には影響せず波数の小さい波に対して安定化作用を持つことが示された。

第5章「水の過冷却凝固における表面張力効果と氷晶形態」では、純水と不溶性冷媒の直接接触冷却による過冷却凝固実験および方向性凝固ステージを使用した水溶液の組織的過冷却凝固実験を行い、また、Phase Field Model による凝固シミュレーションを通じて氷晶の形態形成と表面張力の関係を明らかにすることを試みた。

純水の不溶性冷媒による直接接触凝固実験では：

・非混合性冷媒の噴流で水を冷却する場合、氷の発生があると水側の伝熱抵抗

が低下するため、熱伝達率は増加する。本実験条件では氷の発生前に比べ約 2 倍の増加があった。

- ・水・冷媒界面に板状氷が形成されるため、氷の生成率が低いうちに熱伝達率の低下が起こる。

- ・低温の冷媒噴流と水との接触界面で発生する氷は、直径 0.1~1mm 程度の扁平な形状で、平衡温度の水中で 10 分程度の比較的短時間の内に曲率の小さな安定な形へ変形する。

- ・デンドライト状の氷晶形態をフラクタル次元で特徴づけることで、形態の複雑さを表現でき、過冷度と形態の関係を定量的に評価できる可能性を示した。

水溶液の凝固実験で詳細な凝固形態の観察を行った結果：

- ・樹枝状結晶でも明確な一つのフラクタル次元を持つわけではなく、観察スケールとフラクタル次元の関数関係を持って形態を特徴づけるべきであることが示された。

- ・方向性凝固ステージ上の水溶液凝固で現れる氷晶は試料厚さ 50 $\mu\text{m}$  の場合でも三次元性を有し、低水溶液濃度で現れる針・刀状の cellular 結晶は厚みが厚く、高濃度水溶液で現れる側枝を持つ樹枝状結晶は厚みが薄いことが干渉法による厚さ計測で示された。また、刀状結晶の断面は非対称な三角形をしており、傾きの大きな側が不安定化しやすい傾向が見られたが、結晶方向が三次元形態の特徴から推測され、この理由は傾斜の大きな側面が成長速度の速いプリズム面であるためと考えられる。

- ・凝固が進行中の水溶液の濃度計測を干渉法により行い、未凍結部のバルク濃度の上昇を確認した。計測分解能が試料厚さに比例し、氷晶の形状が三次元的であるため、氷晶周囲の濃度場を捕らえることは不可能であった。

- ・氷晶が成長している場に外部から濃度の高い水溶液を注入することで、氷晶成長の応答を調べ、樹枝状結晶を伴う凝固は細かいスケールの枝が過冷度に応じて均質的に拡がり成長するが、cellular 状の結晶は、その軸方向に速く成長する傾向が強いため不均質な成長が起こりやすいことが分かった。この性質も結晶方向による成長速度の違いに基づくものと考えられる。

Phase Field Model による凝固シミュレーションを通して：

- ・このモデルが、表面張力効果を含む凝固現象を模擬できることが示された。すなわち、核生成における臨界半径と表面張力、相変化駆動力の関係、平面状に凝固する界面の不安定現象が定性的に再現された。

・表面張力に6回対称性を入れたデンドライト状結晶のシミュレーションでは、パラメータサーベアーにより、各パラメータによる凝固形態の変化を示し、2次元的水の樹枝状凝固形態を再現するには、ある程度狭い範囲のパラメータセットが必要とされることが分かった。

・2次元 Phase Field Model は2次元的水溶液の凝固とその支配方程式系が類似であり、適当に潜熱項を選ぶことで方向性凝固装置上の水溶液の凝固形態が再現された。

最後に、今後の課題、興味ある問題について記す。まず、2章の微細複雑フィンや表面張力による伝熱促進の問題は、現在、学問的にはある程度成熟しており、今後の新たな展開を予想することは難しいが、微細フィンのある種の究極的な形状としてポラス体における凝縮や蒸発、沸騰は表面張力が現象を支配することが予測され興味深い。3章の疑似滴状凝縮の問題では、線形安定性解析で臨界波数が示されたが、実際の有限振幅の現象を直接シミュレートすることも重要であると思う。非線形の効果や滴と滴の合体までシミュレートできると伝熱特性の予測も可能であると思う。計算は移動境界問題となるが、Phase Field Method の手法を応用し、有限界面相を仮定することで簡単に計算できないものか検討したい。4章のマランゴニ対流は、実験としては伝熱の計測が不十分であり、対流の発生と蒸発特性の関係について調べてみたい。5章の凝固の問題に対しては、実験的にデンドライト回りの温度場・濃度場を計測し、従来の理論または Phase Field Model の結果と比較する必要がある。特に、実験的に氷晶の成長に異方性があることを明確にすることが重要である。また、表面張力が異方性を持つという解釈が本当に良いかどうか今後さらに議論されるべきであると考ええる。このような問題は従来の計測法では解明が難しいと思われるが、原子間力顕微鏡など非常に僅かな力の差を検出する装置を応用することで新たな発見が成されるかもしれない。是非とも挑戦してみたい問題である。

## Appendix

### フラクタル次元の求め方

ここでは、氷の形状からフラクタル次元を求めるために使用した方法を説明する。この方法は一般には“粗視化の度合いを変える方法”と呼ばれ、数値化された画像データを扱うのに容易な方法である。一例として図 A-1 に示す“シルピンスキーのギヤスケット”のフラクタル次元を求める。シルピンスキーのギヤスケットは三角形の内部を大きさが  $1/3$  の上下が反転した三角形でくり貫く操作を無限に繰り返して得られる図形であり、そのフラクタル次元は 1.585 と理論的に明らかとなっている。

フラクタル次元を得るための画像として、図 A-1 の図形を大きさ  $640 \times 480$  pixel、各画素の分解能を 1 ビット（2 値化データ）の画像データとする。この画像データに対し、ある大きさの正方形を全面に当てはめ、正方形の中に黒の点があるものの数を計上する。この正方形の一辺の長さを  $r$  とし、被覆した正方形の数を  $N$  としたとき  $N \propto r^D$  となる場合、この  $D$  がフラクタル次元となる。本研究では、一辺が 1pixel から 160pixel までの、画像を過不足なく覆い尽くすことのできる正方形を使用し、各場合にいくつの被覆正方形があるかを計算した。

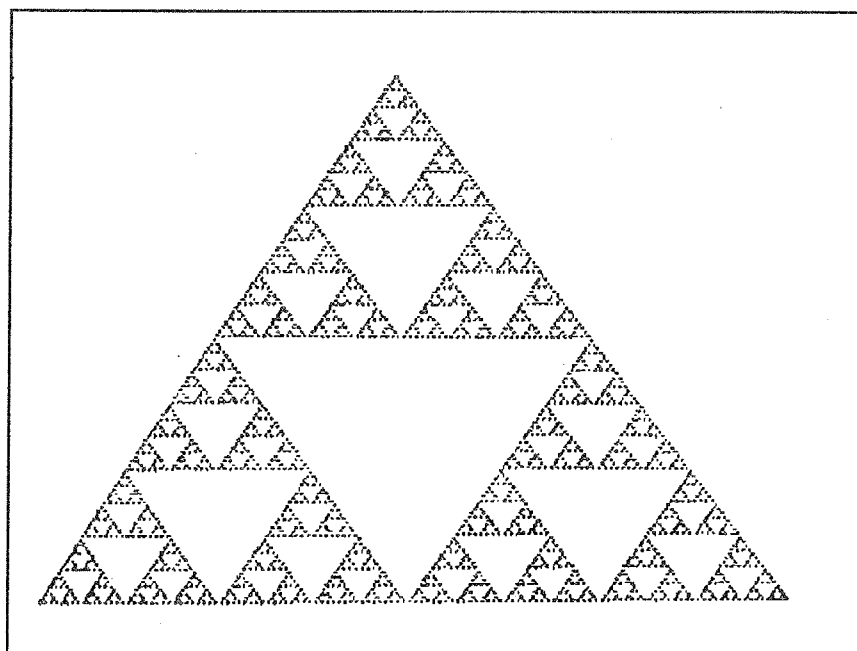


図 A-1 シルピンスキーのギヤスケット  
(画像構成：640\*480 pixel)

この結果を図 A-2 に横軸に正方形の一辺の長さ  $r$ , 縦軸に被覆個数  $N$  を取って示してある.  $r > 5$  の範囲で計算結果は理論値と同様のフラクタル次元 1.585 を持つことが分かる.  $r < 5$  で理論値から次元が低下して見えるのは画像を構成する点の大きさと見ようとしている図形の持つ構造の大きさが同程度になってしまうからであり, 見ようとする図形の構造の大きさに対し, 画素の大きさをその 1/5 程度に取る必要があることが分かる.

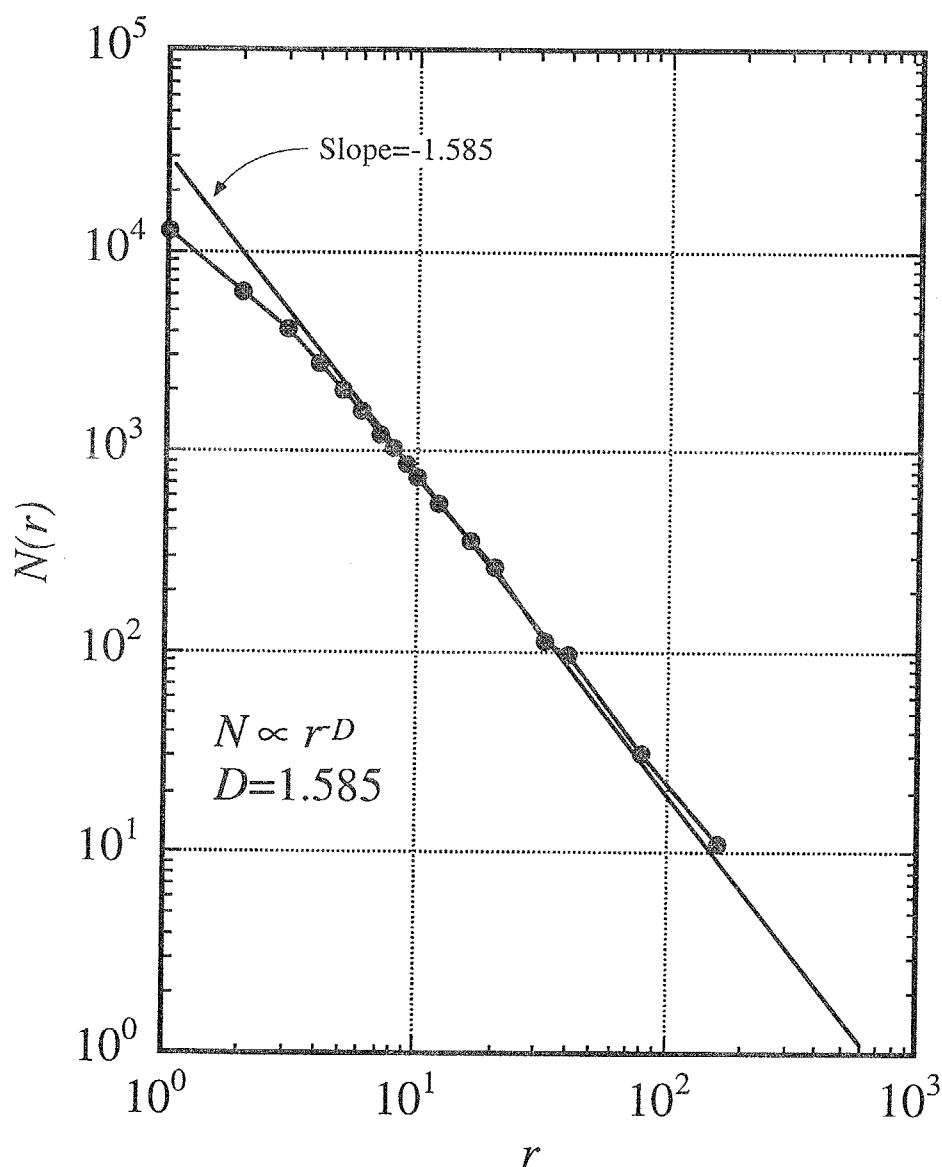


図 A-2 粗視化の度合いを変えたときの被覆正方形の個数  
(シルピンスキーのギャスケット)

## 謝 辞

筆を置くにあたり、これまでお世話になった方々へ感謝の意を表します。

学部生の頃よりご指導下さり、研究の面で、生き方の面で常に論理的、合理的考え方の見本を示して下さった土方邦夫教授に、まず第一に感謝します。また、実験方法や研究方法を教えて下さった信州大学の姫野助教授、創造エネルギー専攻の長崎助教授にも感謝します。カリフォルニア大学サンタバーバラ校で客員研究員として10ヶ月を過ごした時にお世話になり、新しい研究テーマに挑戦するきっかけを与えて下さった Arun Majumdar 教授、そして、原子・分子スケールの研究を精力的に行う井上剛良助教授からも良い意味での刺激を受けさせて頂き感謝しています。同僚の鈴木祐二助手には、私が海外出張中やこの論文をまとめている間にもいろいろと面倒なことや私の代わりに学生の指導等を行って頂き非常にありがたいと思っています。研究室にいつも明るい話題を提供してくれる秘書の中山陸美さんは、私の代わりに実に多くの事務処理をこなして下さい非常に感謝しています。また、この論文はこれまで私が行ってきた複数の研究をまとめたものですが、それぞれのテーマは東京工業大学機械宇宙学科極限エネルギー工学講座を卒業した学生達と一緒に進めてきたもので、この場で、研究室の卒業生そして在籍している学生諸氏に感謝します。最後に、私を育て教育の機会を与えて下さった両親にあらためて感謝の意を捧げます。

平成8年5月  
中別府 修