

**SF<sub>6</sub>凝縮を伴う超音速ノズル内流れの数値計算\***  
(第2報, 半現象論モデル及び振動エネルギー非平衡計算に基づく解析)

呉 力 陽\*<sup>1</sup>, 平原 裕 行\*<sup>2</sup>, 川 橋 正 昭\*<sup>2</sup>

**Numerical Simulation of Compressible Viscous Two-Phase Flow  
with Condensation**  
(2nd Report, Analysis with Semi-Phenomenological Droplet Model  
and Vibrational Nonequilibrium Condition)

Li Yang WU, Hiroyuki HIRAHARA and Masaaki KAWAHASHI

Two-dimensional compressible viscous flows with SF<sub>6</sub> condensation have been calculated with a 3rd-order MUSCL-type TVD scheme in the present study. The calculations are based on either the classical condensation theory by Becker-Döring or a semi-phenomenological droplet model, i.e., Dillmann-Meier's theory. The difference between results of these two kinds of condensation theory was discussed in detail. Comparing those results, it is found that the Dillmann-Meier theory gives an accurate prediction of the condensation onset in a supersonic nozzle without determining the surface tension free parameter. Calculations taking into account the vibrational nonequilibrium effect of SF<sub>6</sub> were also carried out. It was shown from the result that the onset of nucleation varied by taking into account the effect of vibrational nonequilibrium. In particular, the translational temperature became lower in the case of vibrational nonequilibrium than in other cases, because the vibrational relaxation process was almost frozen. In addition, the position of onset and the growth process of SF<sub>6</sub> clusters were obviously affected by the vibrational nonequilibrium process.

**Key Words:** Computational Fluid Dynamics, Supersonic Flow, Multiphase Flow, Nonequilibrium Condensation, Semi-Phenomenological Model, Vibrational Nonequilibrium Flow

## 1. 結 言

凝縮を伴う流れ場の計算では、従来よりGibbsの液滴モデルとして知られている古典凝縮論に基づく解析手法が、一般的に用いられている<sup>(1)(2)</sup>。著者らは、これに基づき、前報において、圧縮粘性流れに対するTVDスキームと古典凝縮論を用いて、超音速2次元ノズル内流れの解析を行い、境界層の影響について考察を行った<sup>(3)</sup>。この古典凝縮論の評価については、多くの研究者の間で議論がなされて来た。最近、DillmannとMeier<sup>(4)</sup>は、Fisherの半現象論<sup>(5)</sup>を凝縮計算に適用して、凝縮核生成理論の改良を行い、これについて報告している。古典凝縮論の凝縮計算においては、表面張力パラメータと凝縮係数と呼ばれる二つの係数の値の適切な選択に問題があることが、従来より指摘されている。特に、核生成理論においては、クラスターサイズが小さくなったときの表面張力パラメータの評価が、凝縮開始点の予測に関連して重要である<sup>(6)</sup>。DillmannとMeierの理論はこれに対する本質的な改善を目的としたものであり、凝縮核のGibbsの自由エネルギーを現象論的に決定することにより、モノ

マーまでの取り扱いが可能であるとしている。今回の解析では、DillmannとMeierの理論を、凝縮を伴う超音速ノズル内の流れに適用し、特に核生成率、凝縮核半径の変化等について考察し報告する。

一方、数値解析による凝縮を伴う流れの研究に関しては、水蒸気や湿り空気に対する1次元または2次元数値計算例があり<sup>(7)(8)(9)</sup>、凝縮開始点、凝縮衝撃波、境界層の変化等について議論がなされている。これに対して、本研究は、多原子分子である六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)の凝縮を解析の対象としているが、このような比較的重い分子においては、実在気体効果を適切に考慮することが必要となる。この効果が、凝縮現象、あるいは境界層等の流れ場に与える影響を、合わせて考えることは工学上重要である。多原子気体の凝縮に関しては、低圧力下における分子流による実験等が、従来より数多くなされているが<sup>(10)(11)</sup>、比較的高密度の領域から低密度の領域までを含む凝縮現象について数値解析を行った例は少ない<sup>(12)</sup>。本解析においては、実在気体効果を適切に考慮するため、振動エネルギーの緩和過程を考慮した非平衡計算を行い、完全気体、および温度平衡を仮定した計算結果と比較し、凝縮過程における非平衡性の影響について調べた。対象とした混合気体は、第1報と同様に搬送気体がAr、凝縮成分はSF<sub>6</sub>である。

\* 原稿受付 1995年5月19日。

\*<sup>1</sup> 正員, 埼玉大学大学院 (〒338 浦和市下大久保255)。

\*<sup>2</sup> 正員, 埼玉大学工学部。

記号

- 変数  
 L : 凝縮成分の潜熱  
 Pr : プラントル数  
 R : 気体定数  
 T : 温度  
 g : 凝縮量  
 k : ボルツマン定数  
 m : 分子1個の質量  
 n : SF<sub>6</sub>の初期モル分率  
 p : 圧力  
 p<sub>0</sub> : 飽和蒸気圧  
 u : x方向速度  
 v : y方向速度  
 Γ : 分子量  
 ρ : 密度  
 ε<sub>v</sub> : 単位質量当りの振動エネルギー  
 σ : 表面張力  
 ζ<sub>c</sub> : 凝縮係数  
 添字  
 ^ : 一般曲線座標系における表現を示す  
 0 : 初期状態  
 1 : 凝縮成分に関する量  
 2 : 搬送気体に関する量  
 g : 混合気体に関する量  
 m : 混相流体に関する量  
 その他の記号については本文中において説明する。

$$e_m = \rho_m \left( C_{p0}^{TR} T + \omega_0 \varepsilon_v \right) - p + \frac{1}{2} \rho_m (u^2 + v^2) - \rho_m g L,$$

$$p = \rho_m (1-g) R_g T, \quad C_{p0}^{TR} = 4\omega_0 R_1 + \frac{5}{2}(1-\omega_0) R_2$$

である。また、 $\tau_{xx}, \tau_{xy}, \tau_{yx}, \tau_{yy}$ は粘性応力成分である。上式において、第1行目から第4行目は、混相流体に対する保存式である。 $\omega_0$ は、初期よみ状態で凝縮成分の占める質量比であり、 $C_{p0}^{TR}$ は、その時の並進・回転のエネルギーの寄与のみを考慮した定圧比熱の一部である。第5行目の式は、気相SF<sub>6</sub>の単位体積当りの振動エネルギーに対する輸送方程式、第6行目から9行目は凝縮核成長速度の式である。これは本来、一つの積分微分方程式であるが、便宜上四つに分割して表現されたものである<sup>(17)</sup>。凝縮相に対する基礎方程式は、通常、凝縮核1個に対してラグランジュ的に表現されるが、凝縮核は、気相中に分散して存在し、かつ本解析では仮定(1)が十分な精度で成立すると考えられるため、連続体の仮定が適用できるものとしてよい。従って、凝縮相に対する方程式は、凝縮量gに対するオイラー座標系における保存形で表現されている。 $I_v, r_v, \dot{r}$ はそれぞれ凝縮核生成率、臨界核半径及び凝縮核半径成長速度である。これらについては次節で説明する。第5行目の式中の $\dot{\varepsilon}_v$ はSF<sub>6</sub>ガスの単位質量当りの振動エネルギーの時間変化割合であり、SF<sub>6</sub>の内部エネルギーの緩和方程式により次式で求められる<sup>(18)</sup>。

$$\dot{\varepsilon}_v = \frac{\varepsilon_v^{eq} - \varepsilon_v}{\tau_v} \tag{2}$$

$$\varepsilon_v = \sum_{i=1}^6 \frac{d_i \theta_i / T}{\exp(\theta_i / T) - 1} R_1 T \tag{3}$$

ここで、 $\theta_i, d_i$ はそれぞれ振動特性温度および縮退度であり、本論文で用いた値を表1に示す。 $\varepsilon_v^{eq}$ は振動エネルギーの平衡状態での値である。 $\tau_v$ は緩和時間であり、SF<sub>6</sub>の振動エネルギー緩和を、各化学種の間で平均的に取り扱うことにすれば、以下の式で求められる<sup>(18)</sup>。

$$\frac{1}{\tau_v} = \sum_M \frac{X_M}{M \rho \tau_{SF_6-M}} \tag{4}$$

2. 基礎方程式

2.1 流れの基礎方程式 本報告における解析においては、第1報と同様に以下の仮定を置く。

- 1) 凝縮粒子と気体間には、速度スリップは存在しない。
- 2) 凝縮粒子の圧力に対する寄与は無視する。

また、第1報と同様に流れは層流と仮定し、乱流モデル等は特に用いない。用いた2次元圧縮性Navier-Stokes方程式およびSislian<sup>(17)</sup>による凝縮核成長速度の式は、第1報と同様の形式である。ただし、有次元量として表記されている。さらに、緒言で述べたように、本報告では、気相SF<sub>6</sub>の振動エネルギーの緩和過程を考慮に入れた計算を行っている。これらを含め、上述の仮定に基づく基礎方程式はカーチアン座標系(x,y)において、以下の様に表現される。

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial y} = \left( \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial y} \right) + \mathbf{Q} \tag{1}$$

ここで、

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \rho_m \\ \rho_m u \\ \rho_m v \\ e_m \\ \rho_m \varepsilon_v \\ \rho_m g \\ \rho_m D_0 \\ \rho_m D_1 \\ \rho_m D_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} \rho_m u \\ \rho_m u^2 + p \\ \rho_m uv \\ (e_m + p)u \\ \rho_m \varepsilon_v u \\ \rho_m g u \\ \rho_m D_0 u \\ \rho_m D_1 u \\ \rho_m D_2 u \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \rho_m v \\ \rho_m uv \\ \rho_m v^2 + p \\ (e_m + p)v \\ \rho_m \varepsilon_v v \\ \rho_m g v \\ \rho_m D_0 v \\ \rho_m D_1 v \\ \rho_m D_2 v \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 \\ \tau_{xx} \\ \tau_{xy} \\ u\tau_{xx} + v\tau_{yx} + \frac{\gamma H R_g}{(\gamma-1)Pr} \frac{\partial T}{\partial x} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0 \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yy} \\ u\tau_{xy} + v\tau_{yy} + \frac{\gamma H R_g}{(\gamma-1)Pr} \frac{\partial T}{\partial y} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \rho_m \dot{\varepsilon}_v \\ \rho_c \left\{ D_0 \rho_m \dot{r} + \frac{4\pi}{3} r_c^3 I_N \right\} \\ 4\pi r_c^2 I_N + \rho_m D_1 \dot{r} \\ 8\pi r_c I_N + \rho_m D_2 \dot{r} \\ 8\pi I_N \end{pmatrix}$$

表1 振動モード<sup>(18)</sup>

Mode $\nu_i$	Degeneracy $d_i$	Characteristic temperature $\theta_i$ (K)
$\nu_1$	1	1114.5
$\nu_2$	2	926.1
$\nu_3$	3	1387.8
$\nu_4$	3	887.3
$\nu_5$	3	753.6
$\nu_6$	3	522.0

$$p\tau_{SF_6-SF_6} = 2.92 \times 10^{-3} \exp\left(38.0T^{-1/3}\right) \quad (\mu\text{sec} \cdot \text{atm}) \quad (5)$$

$$p\tau_{SF_6-Ar} = 8.12 \times 10^{-3} \exp\left(34.9T^{-1/3}\right) \quad (\mu\text{sec} \cdot \text{atm}) \quad (6)$$

ここに、 $X$ はモル分率、 $M$ は化学種を示す。内部エネルギーの評価は、並進、回転のエネルギーおよび振動エネルギーのみを取扱い、他は無視する。また回転エネルギーの緩和時間は、振動エネルギーの緩和時間に比べて無視できる程度であるので、並進温度と回転温度は平衡にあると仮定する。式(2)から式(6)は、後で述べる表3のケースII Cの非平衡計算において使用する。

**2.2 核生成理論** DillmannとMeierは、凝縮理論で核生成率の評価において重要となるHelmholtz自由エネルギーの表現式を改良し、クラスタの内部自由度を精度良く評価するための新たなモデルを提案した。彼らによれば、Helmholtz自由エネルギーは以下の式によって表わされる。

$$F_i = if_{\infty} + \kappa_i \gamma s_1 i^{2/3} + \kappa T \ln i - \kappa T \ln \bar{q}_0 \quad (7)$$

ここで、 $i$ はクラスタサイズ、 $f_{\infty}$ は巨視的状态におけるHelmholtz自由エネルギー、 $\kappa_i$ は、巨視的液滴モデルと実際のクラスタの間の表面エネルギーにおける相違に相当するパラメーターである。また、 $\tau$ と $\bar{q}_0$ は、クラスタの内部自由度を考慮するためのHelmholtz自由エネルギーの修正を意味するパラメーターである。いずれも臨界密度 $\rho_{cr}$ 、臨界圧力 $p_{cr}$ 、臨界温度 $T_{cr}$ などの巨視的な物性値から求められる。SF<sub>6</sub>に関する物性値を表2に示す。これらの値と $\tau$ と $\bar{q}_0$ との関係式の導出については文献(9)を参照されたい。ここでは、計算に用いた関係式のみを記す。

$$\rho_{cr} = q_0 \zeta(\tau - 1) \quad (8)$$

$$p_{cr} = q_0 k T_{cr} \zeta(\tau) \quad (9)$$

ここに、 $q_0 = \bar{q}_0 / V$  ( $V$ : 比体積)、および、 $\zeta(x)$ はRiemannの $\zeta$ 関数で

$$\zeta(x) = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-x}, \quad x > 1 \quad (10)$$

である。SF<sub>6</sub>の臨界値を用いて求めた値は、 $\tau = 2.20, q_0 = 0.19$ である。

式(7)を基に、核生成率の式は以下のように表現される<sup>(9)</sup>。

$$I_N = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\theta}{\pi}} \left( 1 + \alpha_1 i^{*-1/3} + \frac{9\tau}{2} i^{*-2/3} \right) \times \frac{s_1 p}{\sqrt{2\pi m_i k T}} \times q_0 \exp\left(-\kappa_i \theta i^{2/3} - \tau \ln i^* + i^* \ln S\right) \quad (11)$$

$s_1$ は凝縮相におけるバルクな状態に対する $\pm 1$ (分子)の凝縮核の表面積である。 $\theta$ はクラスタの表面張力 $\sigma$ を含む係数である。

$$\theta = \frac{\sigma s_1}{kT} \quad (12)$$

$\sigma$ は、温度の関数であり、SF<sub>6</sub>に対して次式を用いた<sup>(21)</sup>。

$$\sigma = \left( \frac{\rho_c \times 10^{-3}}{\Gamma_1} \right)^2 \times 2.122 \times (312.79 - T) \times 10^{-3} \quad (13)$$

ここに $\rho_c$ は凝縮相の密度である。

さて、 $\kappa_i$ は、温度とクラスタサイズの関数であるが、主としてクラスタの大きさに依存することから、 $i^{1/3}$ の関数として級数展開し次式で近似される。

$$\kappa_i \approx 1 + \alpha_1 i^{-1/3} + \alpha_2 i^{-2/3} \quad (14)$$

$\alpha_1$ および $\alpha_2$ は、各級数展開項の係数であって、 $i=1$ および2に対する $\kappa$ の値、 $\kappa_1$ および $\kappa_2$ により評価される。上式より、

$$\alpha_1 = \frac{(\kappa_2 - 1) - (\kappa_1 - 1)2^{-2/3}}{2^{-1/3} - 2^{-2/3}} \quad (15)$$

$$\alpha_2 = -\frac{(\kappa_2 - 1) - (\kappa_1 - 1)2^{-1/3}}{2^{-1/3} - 2^{-2/3}} \quad (16)$$

である。 $\kappa_1$ および $\kappa_2$ は熱力学的関係式により巨視的物質量と関連付けられ、以下の式を用いて求めることができる。

$$\kappa_1 = -\frac{1}{\theta} \ln \frac{p_{\infty}}{q_0 k T} \quad (17)$$

$$\kappa_2 = -\frac{1}{\theta 2^{1/3}} \ln \left[ -\left( \frac{p_{\infty}}{q_0 k T} \right)^2 2^{r-1} q_0 B \right] \quad (18)$$

ここで $B$ は次式で表されるポリアル状態方程式の第2ポリアル係数である。

$$\frac{p}{\bar{\rho}} = kT + Bp + Cp^2 + \dots \quad (19)$$

ただし、 $\bar{\rho}$ は分子数密度である。SF<sub>6</sub>に対しては、Tsonopoulos<sup>(22)</sup>の無極性分子に対する式

$$\frac{Bp_{cr}}{R_1 T_{cr}} = f_0(T_r) + \omega_1 f_1(T_r), \quad (20)$$

$$f_0(T_r) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (21)$$

$$f_1(T_r) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad (22)$$

を適用する。ここに $T_r = T/T_{cr}$ である。また、 $\omega_1$ はPitzer係数<sup>(22)</sup>と呼ばれ、SF<sub>6</sub>に対しては0.175である。式(17)と(18)から $\kappa_1$ および $\kappa_2$ が求まり、次に $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ を式(15)、(16)から求めれば $\kappa_i$ を $i$ の関数として計算できる。

$S$ はSF<sub>6</sub>の過飽和度である。 $i^*$ は臨界クラスタに含まれる

表2 気体の物性値<sup>(19)(21)</sup>

Identification	SF <sub>6</sub>	Ar
molecular weight $\Gamma$ (kg/kmol)	144.06	39.948
weight of one molecular $m$ (kg)	$2.4254 \times 10^{-25}$	$6.9538 \times 10^{-26}$
latent heat $L$ (J/kg)	$1.616 \times 10^7$	$1.632 \times 10^7$
viscous coefficient $\mu$ (Pa.s)	$1.510 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$
critical pressure $p_{cr}$ (atm)	37.1	-
critical temperature $T_{cr}$ (K)	318.7	-
critical volume $V_c$ (cm <sup>3</sup> /g mol)	194	-
critical compressibility $Z_{cr}$	0.275	-

分子の数で、凝縮過程の発生を決定するGibbsエネルギーの極値条件によって、次の方程式の解として与えられる。

$$\pi x^3 + \frac{1}{3} \alpha_1 \alpha x^3 + \frac{2}{3} \alpha x - \ln S = 0, \quad x = i^{-1/3} \quad (23)$$

次に、凝縮クラスターは球形であるという仮定から、臨界クラスター半径 $r_c$ と核半径成長速度 $\dot{r}$ は以下の式により与えられる。

$$r_c = \sqrt{\frac{3i^* m_1}{4\pi\rho_c}}, \quad \dot{r} = \frac{\xi_c}{\rho_c} \frac{p_\infty}{\sqrt{2\pi R_g T}} \left( \frac{p_1}{p_\infty} - 1 \right) \quad (24)$$

上記の説明において、本節では温度 $T$ に関する定義については、特に断らなかつたが、凝縮核の温度と周囲気体との間には一般に温度差が生じており<sup>(23)</sup>、これは主として凝縮核と周囲気体の平均流速の速度差に依存する。今の場合は、気流と凝縮核との間の相対速度はほとんどゼロで、従って、両者間の温度差は無いものと仮定する。また、式(24)に現れる温度は気体分子と凝縮核との衝突頻度を評価するために気体の並進温度を用いるのが妥当である。従って、SF<sub>6</sub>の振動温度と並進の温度をそれぞれ計算している場合、式(24)中の温度として並進温度を用いた。

**2.3 計算手法** 計算は一般曲線座標系を用いて行っている。解析で用いた方程式の形式を以下に示す。

$$\frac{\partial \hat{U}}{\partial t} + \frac{\partial \hat{E}}{\partial \xi} + \frac{\partial \hat{F}}{\partial \eta} = \left( \frac{\partial \hat{R}}{\partial \xi} + \frac{\partial \hat{S}}{\partial \eta} \right) + \hat{Q} \quad (25)$$

ここに、

$$\begin{aligned} \hat{U} &= \mathbf{J} \cdot \mathbf{U}, \hat{E} = \mathbf{J}(\xi_x \mathbf{E} + \xi_y \mathbf{F}), \hat{F} = \mathbf{J}(\eta_x \mathbf{E} + \eta_y \mathbf{F}), \\ \hat{R} &= \mathbf{J}(\xi_x \mathbf{R} + \xi_y \mathbf{S}), \hat{S} = \mathbf{J}(\eta_x \mathbf{R} + \eta_y \mathbf{S}), \hat{Q} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{Q} \end{aligned} \quad (26)$$

である。第1報では、流れ場の解法に3次精度MUSCL型のTVDスキームを、凝縮過程の計算には1次風上差分法を用いた。本報告においては、空間精度を確保すること、および時間進行の位相を一致させるため、流れ場の計算と凝縮計算は同じ計算ルーチン内で、3次精度MUSCL型のTVDスキームを適用して求めることとした。従って、9×9の要素からなる式(25)の各要素の右固有ベクトル列、左固有ベクトル列、および固有値行列を求めて計算を行っている。この行列式の表現は第1報と同様に、Pulliam<sup>(24)</sup>の展開形式に添ったものであって、その形式についての表記は冗長となるため本論文では省略する。ノズルスロートの形状は第1報と同じであるが、計算領域は第1報では超音速部40mmであったのに対して、今回はより広い初期条件での計算を対象とするため、超音速部の長さを60mmとした。従って、代表長さ $l_0$ は60mmである。計算格子は第1報と同様に150×40である。

考察は、初めに核生成理論の相違による検討から行い、その後に振動温度の非平衡計算の妥当性の検討の順で行った。計算の前提となる条件を整理して表3に示す。分類のA,B,Cとは、以下の仮定の下での計算を指す。

A: 気体を完全気体と仮定した場合

B: 式(3)で表される実在気体効果を考慮し、かつ振動温度

と並進・回転温度が平衡であると仮定した場合

C: 式(3)で表される実在気体効果を考慮し、かつ式(2), (4), (6)を用いて振動温度と並進・回転温度の非平衡を考慮した場合

後の3.1節ではケースI AとII Aについて比較し、3.2節ではケースII A, II BおよびII Cの比較を行う。

### 3. 計算結果と考察

**3.1 核生成理論による相違** 初めに、古典凝縮論に基づく結果(ケースI A)と半現象論に基づく結果(ケースII A)との比較について考える。よく知られているように古典凝縮論における核生成率の式においては表面張力パラメータが用いられている<sup>(2)</sup>。

$$\sigma = \alpha(i)\sigma_\infty \quad (27)$$

表面張力パラメータ $\alpha$ は、一般的に凝縮核のサイズ $i$ に依存し、その式の形式については種々の改良案が提案されている。しかしながら、凝縮核が非常に小さい場合にはその適用には問題がある<sup>(5)</sup>。表面張力パラメータの適切な値の設定については、実験結果との比較や運動論的解析による議論がなされている。これらによれば、表面張力パラメータのサイズ依存性に関しては凝縮核サイズが非常に小さく分子サイズに近いときは、およそ0.3程度であり、 $i \rightarrow \infty$ で1となる<sup>(5)</sup>。本論文での計算においては、古典凝縮論においては表面張力パラメータは定数として取り扱い、これをパラメトリックに変化させて、その値と凝縮現象進行過程との関連

表3 計算の条件

	perfect gas	vibrational equilibrium	vibrational nonequilibrium
classical condensation theory	IA	—	—
Dillmann-Meier theory	IIA	IIB	IIC

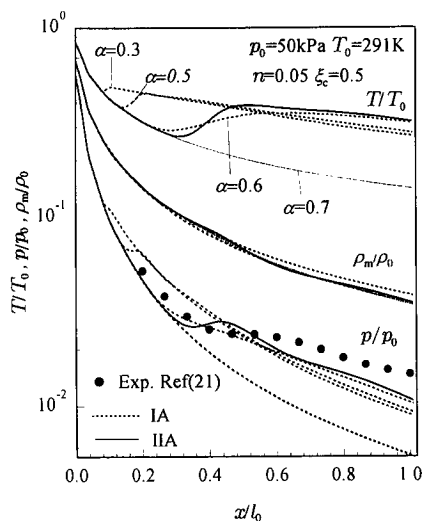


図1 核生成理論による比較( $p, T, \rho$ )

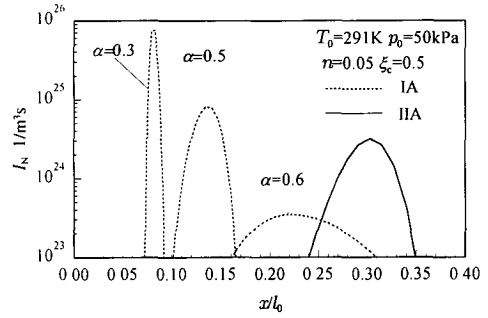
性について考察する。

図1に、ノズル中心軸上の温度、密度、圧力分布を示す。古典凝縮論での表面張力パラメータは0.3, 0.5, 0.6, 0.7とした。表面張力パラメータが小さいと第1報の式(5)に示されるように臨界核半径が小さく評価され、このため凝縮はより早く開始する。 $\alpha=0.3$ においては、かなりスロートに近い位置で凝縮が発生し、 $\alpha=0.7$ では、ノズル内では顕著な凝縮過程は見られない。このように、表面張力パラメータは、その値によって凝縮過程は大きな影響を受ける。一方、Dillmann-Meierの理論を用いた場合の結果は、 $\alpha=0.6$ と0.7の間に位置することがわかる。また、Dillmann-Meierの理論による計算結果には、凝縮による温度、圧力、密度の変化が大きく現れる。これは、式(27)の評価が適切に含まれていることを示すものと考えられる。これについて、次に検討する。

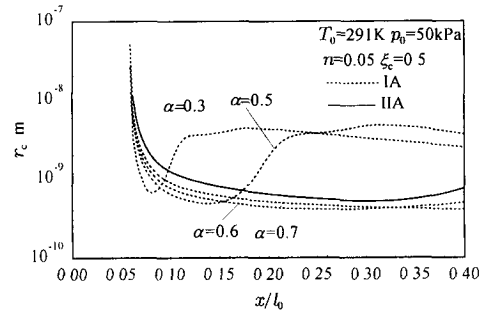
図2は核生成率と臨界核半径の分布を示したものである。核生成率 $I_N$ は、古典凝縮論での $\alpha=0.3, 0.5, 0.6$ に対する計算では、それぞれ $x/l_0=0.08, 0.13, 0.22$ 近傍で最大となる。これに対して、Dillmann-Meierの計算結果は最大値が $x/l_0=0.31$ 近傍と下流に位置し、かつ、その値が、古典凝縮論での $\alpha=0.6$ に対する値よりも大きくなることは注目に値する。臨界核半径 $r_c$ は、スロート下流での気体の冷却とともに急激に減少して1nm以下となる。SF<sub>6</sub>の分子構造における硫黄Sとフッ素Fとの原子間距離は、室温で、 $1.561 \pm 0.001 \text{ \AA}$ <sup>(20)</sup> (または $1.57 \sim 1.58 \text{ \AA}$ <sup>(21)</sup>)であり、これより、図の値は分子直径に近いことがわかる。Dillmann-Meierの理論では、凝縮核のサイズ $i=1$ である気体の状態を考慮に入れて関係式が導出されることからわかるように、モノマー、ダイマーの取り扱いが可能であると見てよい。このように、本論文で取扱うような条件での計算では、Dillmann-Meier理論による核生成率の評価は非常に有効であると言える。従って、本論文でのこれ以降の計算は、核生成理論にDillmann-Meier理論を用いることとする。

3.2 振動エネルギー緩和過程の影響

図3は、表3におけるII Cの仮定でのSF<sub>6</sub>ガスの並進温度と振動温度とを比較したものである。実線が凝縮のある場合の計算結果で、破線は凝縮無しと仮定したときの計算結果である。凝縮無しの場合の並進温度は、よどみ圧力の減少とともに上昇する。振動温度は、ノズルスロートから下流に向けて、並進温度の低下とともに低下するが、 $x/l_0 > 0.1$ では、圧力が減少し、分子間衝突頻度が減少するため、緩和はほとんど進行せず、振動温度はほぼ凍結された状態にあると見て良い。凝縮の発生により、並進温度は、急激に上昇するが、振動温度は逆に減少する。振動エネルギーから並進エネルギーへの移動割合は、式(2)で示されるように、平衡状態との差に比例するから、並進温度の上昇は、緩和の速度を減少させるように作用するが、このように振動温度が減少するのは、凝縮発生のために温度並びに圧力が上昇し、式(3)と(4)が示す関係から、緩和時間が短くなり、その結果、緩和速度が増加したものと理解される。しかしながら、その変化は微小



(a) 核生成率



(b) 臨界核半径

図2 核生成理論による比較( $I_N, r_c$ )

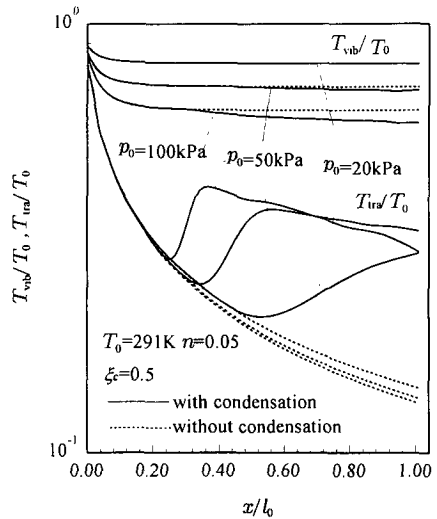


図3 振動温度と並進温度

であり、流れ場全域で振動エネルギーは、ほぼ凍結の状態にあると判断される。

さて、振動温度に関する影響は、次の二つの観点から評価することが重要となる。一つ目は、凝縮核生成の素過程における振動エネルギーの非平衡性の影響の評価に関するもので、凝縮核生成時、及び凝縮核生成後、SF<sub>6</sub>の分子が凝縮核に衝突し凝縮現象が進行する際、振動エネルギーが凝縮核および周囲気体にどのように伝達されるのが重要となる。二つ目は、振動温度が非平衡状態にあることによって、各温度が平衡にある場合に比べて、並進温度、密度、圧力等の巨視的熱力学量に変化することにより及ぼされる凝縮過程への影響である。前者は、分子運動論的な解析、あるいはMD法などによる直接計算法等により研究されなければならない問題であろう。本論文では、これらには触れず、特に後者の問題に関して考察を行う。本論文での解析においては、既に述べたように、凝縮核の温度と周囲気体の並進温度は、等しいと仮定しているため、平衡計算と非平衡計算における凝縮の素過程における解析上の相違は考察できない。従って、ケースII A、II B、II Cの計算結果の違いは、温度非平衡の影響による巨視的熱力学変数の変化によって生じる結果である。

ここでは、初めに図4により、表2のケースII A、II B、II Cにおける結果について比較する。図4は、よどみ圧力 $p_0=100, 50, 20\text{kPa}$ での温度、圧力、及び密度を示したものである。ケースII Aの完全気体の仮定で用いた比熱比、気体定数等は、第1報と同じである。非平衡計算の結果(II C)は、いずれのよどみ圧条件においても、II AとII Bの曲線の間に位置する。これらの計算上の仮定の違いにより、凝縮開始、およびその後の凝縮核成長過程が非常に異なることがわかる。

凝縮開始までの、温度および密度分布の拡大図を図5(a),(b)に示し、計算上の仮定による結果の相違について考察する。図6は定圧比熱の温度依存性について示したものである。実線は式(3)を用いて計算される曲線で、破線は今回の完全気体の仮定で用いた定圧比熱の値である。点a,bはそれぞれ $p_1=10\text{kPa}, 1\text{Pa}$ における飽和温度の値を示す。断熱膨張により混合気体の温度がおよそ100K以下となると凝縮が発生する。この温度の近傍において、SF<sub>6</sub>ガスは、完全気体の仮定では、一定比熱の多原子気体として振る舞い、平衡の仮定の下では、実線に添って変化する。さらに非平衡の仮定の下では、振動エネルギーは、その大部分が凍結されるため振動温度はあまり変化せず、並進温度のみが減少する。これらの仮定の下での温度分布は、II Cでの条件がもっとも低く、次にII B、II Aの順となる。一方、密度の分布は、温度の分布と異なる。図5(b)からわかるように、密度の値はII Bの条件での値が最も低く、次いでII C、II Aの順となる。凝縮核生成率の式(11)において、 $\theta$ は温度の-1乗に比例するから $I_N$ は $p/T$ 、すなわち密度 $\rho$ に比例する。図4に示されている凝縮開始の関係は、この密度変化との関係から説明される。このように、密度の変化は比較的微小な変化ではあるが、

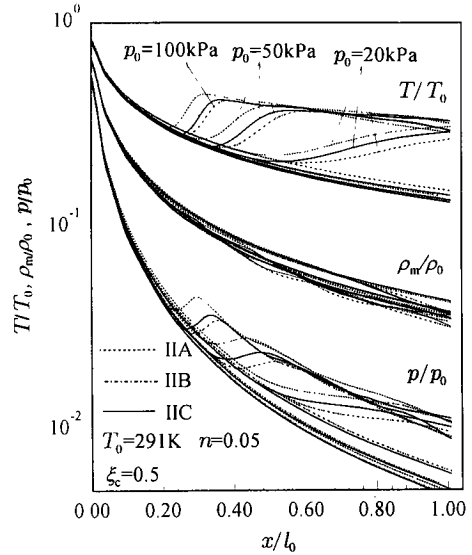


図4 ケースII A, II B, II Cによる比較( $p, T, \rho$ )

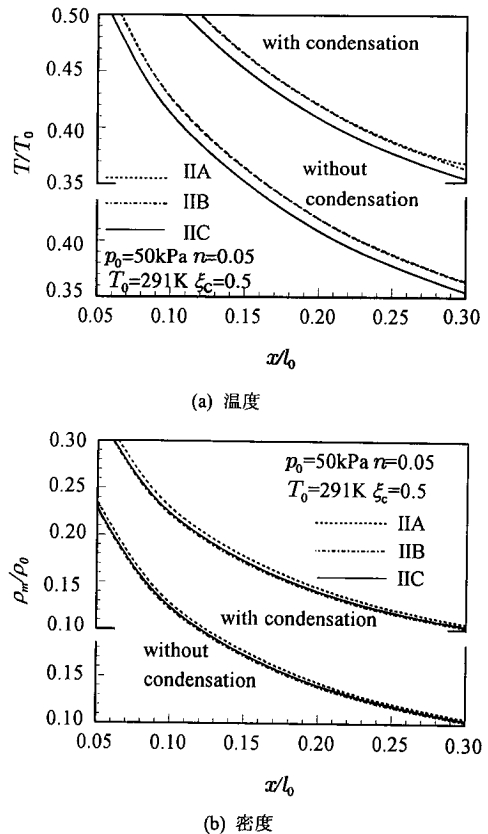


図5 温度、密度分布の拡大図

凝縮の開始には大きな影響を与える。

最後に、凝縮開始点を  $p_1$ - $T$  線図を用いて示す。ここでの凝縮開始点の定義は、過飽和度が最大となる点である。図7に示されるように、過冷却度はおよそ60Kから70Kである。凝縮の開始は、IIA、IIC、IIBの順となる。IIAの結果は、計算において完全気体の仮定に用いた物性値に依存するため、この結果に一般性は無いが、多原子分子の凝縮を考える場合、この仮定における計算には、大きな誤差が含まれることを示唆している。IICとIIBを比較すると、定性的にIICの場合に凝縮開始が早まる事が結論できる。言い換えれば、振動エネルギー緩和過程の非平衡性により、過冷却度が小さくなると言える。凝縮開始点の予測のずれは、当然、非平衡性が顕著となる低圧力の条件下で大きくなる。SF<sub>6</sub>の凝縮に対し、Fisher<sup>(13)</sup>, Wu<sup>(26)</sup>らが行った光学計測に基づく実験結果が存在する。実験結果は、気体の膨張速度に依存するため、各実験条件に合わせた計算が必要である。これらについては、続報において議論する予定である。

4. 結 言

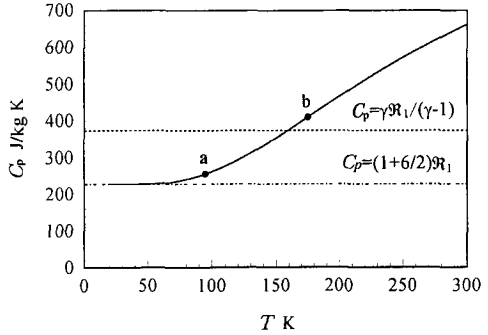
半現象論に基づくDillmann-Meierの理論と、振動エネルギーの緩和を考慮した超音速ノズル内におけるSF<sub>6</sub>凝縮現象について、空間3次精度MUSCL型の差分法を用いて数値計算を行い以下の結論を得た。

- 1) 熱力学的諸量を用いて計算されるDillmann-Meierの理論による計算結果は、凝縮開始点および凝縮核成長過程に関して精度良い予測値を与え、本理論は超音速ノズル内で発生する凝縮過程に適用可能である。
- 2) 振動非平衡過程により、混合気体の膨張過程が影響を受け、特に、凝縮開始過程においては、流れ場の密度分布の予測が重要である。
- 3) 振動エネルギー緩和過程の非平衡性により、凝縮開始点までの過冷却度が小さくなる事が予測される。

終わりに、本計算の遂行に当たって当時大学院学生の山下桂一君に多大のご協力を頂いた。ここに記して謝意を表する次第である。

文 献

- (1) Hill,P.H., J. Fluid Mech. 25-Pt.3(1966),593.
- (2) Abraham,F F., *Homogeneous Nucleation Theory*(1974), Academic Press.
- (3) 塩崎,川橋,鈴木, 機論B,49-443(1973),1373.
- (4) Kotake,S., *Prog. Aero Sci.*,19(1981),129
- (5) Young,J.B., *PhysicoChemical Hydrodynamics*, 3-1(1982),57
- (6) Kwak,H.-Y. and Lee,S., *J. Heat Trans.* 113(1991),714
- (7) Schnerr, G.H., Bohning,R., Breiting,T. and Jantzen,H.-A. AIAA J., 30-5(1992), 1284.
- (8) 平原,山下,川橋,呉, 機論B編,61-582(1995),399.
- (9) Dillmann,A. and Meier,G E.A., *J.Chem.Phys.*94-5(1991),3872
- (10) Fisher,M.E., *Physics*, 3(1967),255.
- (11) 石坂,井小萩,大宮司,機論B編, 60-579(1994),3887
- (12) Schnerr,G.H., *Computers Fluids*, 22-2/3(1993),103



図(6) 定圧比熱(SF<sub>6</sub>)

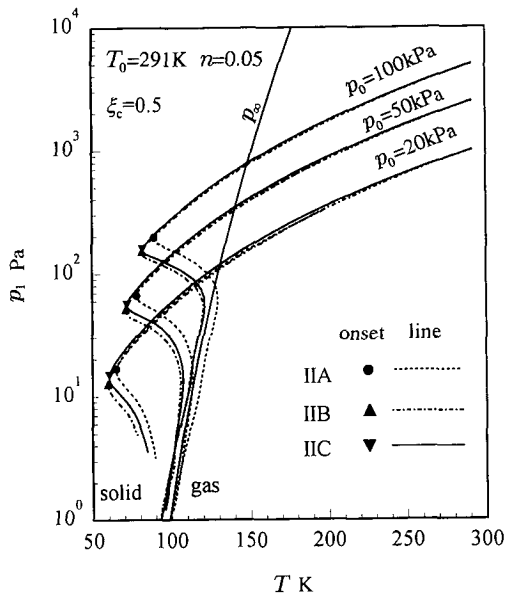


図7 凝縮開始点

- (13) Young J.B., *Tras. ASME, J. Turbo.*, 114(1992), 569
- (14) Robinson,C.E., Bauer,R.C. and Nichols,R.H., AIAA-85-5020(1985).
- (15) Fisher,S.S., *Phys. Fluids*, 22-7(1979), 1261.
- (16) Mikami,H., *PhysicoChemical Hydrodynamics*, 11-4(1989),441
- (17) Sislian,J.P., *UTIAS Rep.*, 201(1975).
- (18) Breshers,W.D. and Blair, L.S., *J. Chem Phys.*, 59-11(1973),5824.
- (19) Adler,L.S. and Yaws,C.L., *Solid State Tech.*(1975),35.
- (20) *Gmelin Handbuch S Eng. Bd.2*(1978)
- (21) 塩崎,川橋,鈴木, 機論B編,52-477(1986),2202.
- (22) Tsionopoulos,C., *AIChE J.*, 20-2(1974),263.
- (23) 混相流体の力学,日本流体力学編,朝倉書店,(1991)
- (24) Pulliam,T.H. and Chaussee,D.S., *J. Comp. Phys.*, 39(1981),347.
- (25) *Tech. Data, Sulfer Hexafluoride, Montecatini Edison S.p.a.*, Milano.
- (26) Wu,B J C., Wegener,P.P. and Stein,G.D., *J.Chem Phys*, 68-1(1978), 308.