

固体面上の気泡核生成の分子シミュレーション

Vapor Bubble Nucleation on the Solid Surface by Molecular Dynamics Method

木村 達人 (東大工院) , 丸山 茂夫 (東大工)

Tatsuto KIMURA and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

A heterogeneous nucleation of a vapor bubble on a solid surface was simulated by the molecular dynamics method. Liquid argon between parallel solid surfaces was expanded by moving a solid surface. Argon liquid was represented by 5488 Lennard-Jones molecules and each surface was represented by three layers of harmonic molecules with the constant temperature heat bath model using the phantom molecules out side of the three-layers. With visualizations of the void patterns, molecular-level nucleation dynamics were explored for slowly and rapidly expanding systems. The waiting period until the nucleation from the rapid expansion was compared with the nucleation rate of classical heterogeneous nucleation theory. The nucleation rate and the critical radius were not much different from the theory.

1. はじめに

沸騰やキャビテーションにおける初期気泡核生成機構の解明は工学的にも理論的にも極めて重要な課題であり、分子レベルでの動力学的解明が求められている。そこで筆者らは固体壁面での不均質核生成の問題の理解を目指して、固体壁面を固定分子で表した系¹⁾、3層のパネマス系分子で表し等温熱浴とした系²⁻⁵⁾について分子動力学法を用いて検討し、空洞を可視化することにより気泡核生成に至る動的挙動を追跡した。一方、均質核生成の分子動力学法シミュレーションによる核生成速度が古典核生成理論と8桁も異なるとの報告⁶⁾があり、本研究では、古典核生成理論による不均質核生成速度や限界核半径と分子動力学法シミュレーションの結果とを比較することを試みた。

2. 分子動力学法による計算

計算方法は既報^{4,5)}とほぼ同様である。上下面を固体壁面で挟まれ、4方の側面を周期境界条件としたLennard-Jones液体(5488個)を考える(Fig. 1a)。物理的な理解の為に液体分子はアルゴンと仮定し、質量 $m_{AR}=6.63 \times 10^{-26}$ kg、Lennard-Jonesポテンシャル $f(r)=4e\left\{\left(\frac{s}{r}\right)^{12}-\left(\frac{s}{r}\right)^6\right\}$ のパラメータはそれぞれ $s_{AR}=3.40\text{\AA}$ 、 $e_{AR}=1.67 \times 10^{-21}$ Jとする。また、壁面分子とアルゴンとのポテンシャルもLennard-Jonesポテンシャルで表現し、パラメータをそれぞれ s_{INT} 、 e_{INT} とした。壁面はfcc(111)面のパネマス分子3層(1層1020個)とし、白金を想定し、質量 $m_S=3.24 \times 10^{-25}$ kg、最近接分子間距離 $s_S=2.77\text{\AA}$ 、パネ定数 $k=46.8\text{N/m}$ とした。アルゴン壁面分子間のポテンシャルのパラメータ s_{INT} は 3.085\AA で一定とし、エネルギーのパラメータ e_{INT} については、上面は濡れ易くなるように 1.009×10^{-21} Jとし、下面は 0.688×10^{-21} Jとした(既報⁵⁾のE3)。Fig. 1(b)-(d)に示すように、この条件で発達した気泡核は、接触角が 68° 程度の適度な濡れ特性となる⁵⁾。更に、最も外側の3層目の壁面分子には温度一定のボルツマ

ン分布に従うphantom分子を配置し²⁻⁵⁾、4層目以降に白金のphonon伝播速度で熱の授受を行い、かつ一定温度に保たれた熱浴を擬似的に実現する。非平衡の分子動力学法の計算においては、速度スケージングやNosé-Hooverの熱浴による温度制御は物理的な根拠が極めて怪しくなるため、この等温固体面からの熱伝導によって等温条件を実現した。また、運動方程式の数値積分にはベルレ法を用い、時間刻みは5fsとした。

初期条件として $83.10 \times 81.56 \times 56.57\text{\AA}$ の計算領域の中央にアルゴン分子をfcc構造で配置し、最初の100psの間、設定温度(100K)に応じた速度スケージングによる温度制御を行った後、phantomによる温度制御のみで500psまで計算して平衡状態のアルゴン液体で系を満たした。

3. 計算結果および考察

Fig. 2の太実線(Continuous)は、前報⁵⁾の結果であり、 $5\text{\AA}/\text{ns}$ の一定速度で壁面を移動した場合の温度、圧力、最大ボイド半径である。ここで、ボイド半径は、 2\AA の格子点から $1.2\sigma_{AR}$ 以内に分子が存在しない場合をボイド点とし、このボイド点の数より求めた。およそ、1500psの時点で急激に最大気泡半径が増大しており、急速に気泡が生成している様子が分かる。500psの時点からの拡張に伴いほぼ単調に減少していた圧力は、気泡生成と同時に回復を始める。これは、系のサイズが小さいための気泡生成による液体の圧力緩和によるものである。すなわち、拡張によって圧力がほぼ線形に減少している500-1000psで、等温体積弾性率 $B_T = -V(\partial p / \partial V)_T$ は、257MPa程度と見積もれる。ちなみに、既報¹⁾の断熱膨張の結果(110→100K)から断熱体積弾性率 B_{Ad} が471MPa、音速 $\sqrt{(\partial p / \partial r)_{Ad}}$ が602m/sとなり、バルクの飽和状態物性値の音速(696.7m/s at 105K)と近い値となる。ほぼ気泡が半径 20.7\AA 程度(Fig. 1(d))まで成長すると、圧力

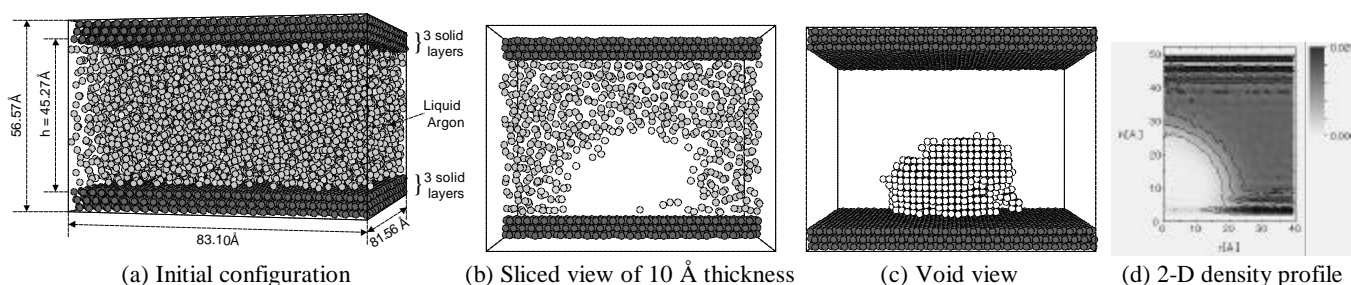


Fig. 1 Various views of vapor bubble nucleation on a solid surface.

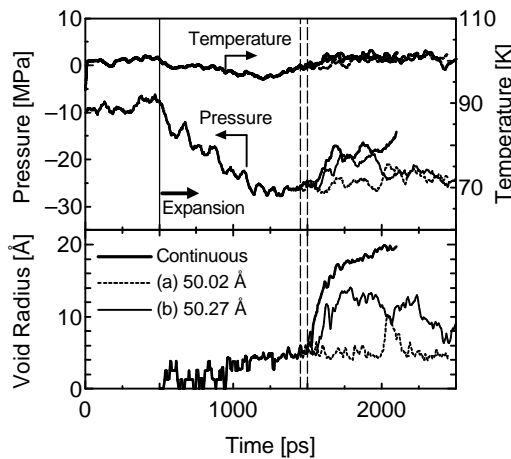


Fig. 2 Nucleation process by stopping expansion at certain point.

緩和 $\Delta p = -B_r(\Delta V/V) = 7.7 \text{ MPa}$ 程度であり, Fig. 2 の圧力回復量と一致する. この圧力緩和が起こってしまうことがマクロな系との最大の差異であり, この圧力緩和が無視できる程度までの大きさの系のシミュレーションが行えれば極めて問題が簡単となる. 本研究では, 気泡核が成長を始めるまでのプロセスに特に重点をおいて以下の検討を行う.

上述のシミュレーションでは, 発泡に至る状態でも一定速度での体積変化を続けているために, 系の圧力も連続的に変化している. 古典核生成理論との比較を考える上では一定の密度(圧力)条件で発泡に至るまでの時間を観察する方が考えやすいことから, 上述の計算において発泡に近い条件で系の拡張を止めることを試みた. 急激な気泡生成の起こる直前 1450ps 時点 ($h=49.02 \text{ \AA}$) および 1500ps の時点 (49.27 \AA) で系の拡張を止めた場合の挙動をそれぞれ Fig. 2 の(a), (b)に示す. これらの差は極めてわずかであるが, 気泡核生成挙動は大きく異なる. (b)の場合は拡張を続ける場合より僅かに遅れて同じように大きな気泡核を生成するのに対して, (a)の場合はおよそ 2000ps の時点でかなり大きな気泡核を作るが速やかに減衰し, その後の 1000ps の間には発泡に至らなかった. また, (b)の場合に生成した気泡核も 2500ps の時点で減衰に至った. Fig. 2 には示さなかったがこれらよりも僅かに余計に拡張して止めた場合 (1600ps, 49.77 \AA) には, ほぼ連続拡張と同じように安定な気泡核が確認された.

以上のシミュレーションと対比して気泡核生成までの時間スケールについて検討するために, より急激に一定の体積まで系を拡張して核生成に至る時間スケールを検討した結果を Fig. 3 に示す. Fig. 2 (a), (b) で固定した体積まで, 100ps の間に拡張し, その後一定体積での計算を行った. Fig. 2(a) に対応する Fig. 3(a) の条件では, およそ 1000ps の計算中には気泡核生成は観察されなかった. Fig. 3 (b) の体積は Fig. 1(b) と同一であり, 圧力も同程度まで下がるが, およそ 400ps に渡る待ち時間の後に核生成に至っている.ところが, Fig. 3(c) の条件では計算を行った 1000ps の間には発泡が観察されなかった.

Fig. 3(b) の条件におけるボイドパターンの時間変化を Fig. 4 に示す. 安定な気泡核ができるまでは, ランダムな位置と時間に小さなボイドの生成と消滅が繰り返され, ちょうど 1000ps の時点で唐突に安定な気泡核に成長している. このように, 気泡核生成に至るプロセスが確率的なものであるとすると, 多数の試行を行わない限り, このような計算から定量的な核生成速度を決定するのは極めて困難である. 唯一時間遅れを伴う核生成を起こした Fig. 3(b) の場合について, この遅れ時間 τ から第一次近似的に核生成速度を見積

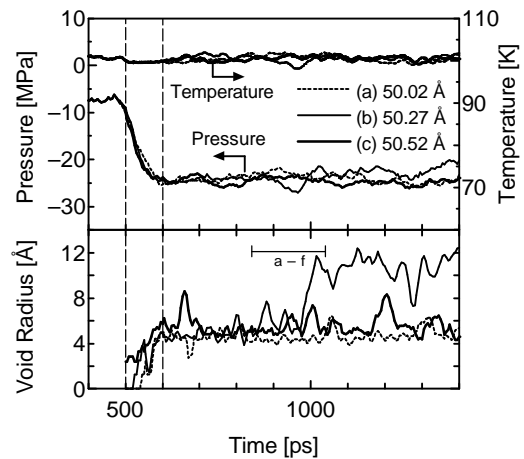


Fig. 3 Nucleation process of rapidly expanded system

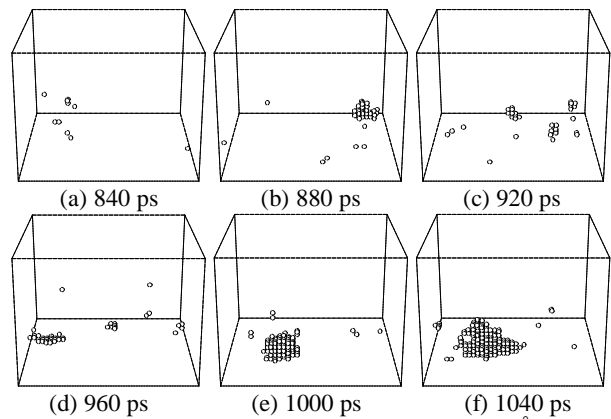


Fig. 4 Time history of void pattern ($h = 49.27 \text{ \AA}$).

もると, $J_{MD} = 1/(At) = 3.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる. また, Fig. 2 や Fig. 3 で最大ボイド半径がおおよそ 10 \AA を越えると気泡核が安定となることから, 臨界気泡核半径は $10\text{-}15 \text{ \AA}$ 程度と見積られる.

古典核生成理論によれば, 平らな固体面上での不均質核生成の場合の核生成速度 J と臨界核半径 r_c とは, 以下のように表される⁷⁾.

$$J = N^2 S \sqrt{\frac{2s_{lv}}{\rho n B f}} \exp\left[\frac{-16 p s_{lv}^3 f}{3 k_B T (h p_{sat} - p)^2}\right], r_c = \frac{h p_{sat} - p}{2s} \quad (1)$$

$$S = \frac{1 + \cos \mathbf{q}}{2}, f = \frac{1}{4} (2 + 3 \cos \mathbf{q} - \cos^3 \mathbf{q}), h = \exp\left(\frac{p - p_{sat}}{r_l RT}\right)$$

ここで接触角 \mathbf{q} として, Fig. 1(d) に示すような平衡状態での密度分布から求めた見かけの接触角を用い, 物性値としては Lennard-Jones 流体のもの⁸⁾ を用いると $J = 2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $r_c = 7.9 \text{ \AA}$ となり, シミュレーション結果とおおよそ一致している.

引用文献

- 丸山・木村・山口: 第 34 回伝熱シンポジウム (1997) 675.
- 丸山・木村: 第 35 回伝熱シンポジウム (1998) 331.
- S. Maruyama & T. Kimura: ASME-JSME Thermal Eng. Conf. (1999).
- 丸山・木村: 日本機械学会論文集 投稿中.
- S. Maruyama & T. Kimura: Proc. Eurotherm Seminar #57 (1999).
- T. Kinjo & M. Matsumoto, Fluid Phase Equilibria 144 (1998) 343.
- M. Blander & J. L. Katz, AIChE J. 21 (1975) 833.
- J. J. Nicolas, et al., Mol. Phys. 37 (1979) 1429.