XXXIII 真 空 下 の 移 動 現 象

展 望*

河 村 祐 治**

1. 真空技術の背景

化学工業における真空の利用は必ずしも目新しいことではなく、すでに真空蒸発・真空蒸留・真空乾燥・真空反応などとして知られており、また真空炉過・吸引式気流搬送などとしても用いられてきた。これらを機構上の観点から眺めると、大気圧を基準とした圧力差による負の力としての利用をはじめとして、平衡関係や移動現象に及ぼす圧力の影響を工業操作上有利に用いようとするねらいがうかがわれる。しかし、目新しい発展はこの15年程度と言っても過言でなく、長い間化学工業における真空の利用度は低く、そのほとんどが 10^2 Torr の領域に止まってきた。

その原因としては、近代化学工業は大量連続プロセスという点に特徴づけられ装置規模が巨大化していくのに対して、大形高真空ポンプの製作や漏洩対策などの真空技術が未発達・未経験であったことが原因として挙げられる。ここでも技術化という面での遅れが見られたのであるが、他方このような低真空領域においても、比揮発度の増大・沸点の低下・残留ガス（停滞成分）の減少による物質移動速度の増加などの有利な面が多く数えられる。また、これらの圧力領域では、流動をはじめとする輸送現象に対する計算は、ごく特殊な場合を除いて常圧下で知られている関係式が、全圧（密度）の変化を考慮するだけで準用でき、一般の単位操作で得られた知見が適用でき、設計などにもあまり支障がなかったことも発達遅延の原因に数えられよう。

もちろん研究室規模ないし小工業規模では、分子蒸留・真空凍結乾燥ないし真空蒸着・真空冶金などが実施されてきた。これらの分野では $10^{-2} \sim 10^{-6}$ Torr の真空

操作が行なわれ、輸送現象についても常圧下の概念は適合できず真空の考慮が必要とされた。しかし、従来これらの分野では工学的問題より理学的面が注視され、化学的・生化学的・医学的ないし金属学的方面からする解析に重点が置かれ、目的物ができれば足りりとする傾向が強かった。これは、たとえば根井の労作になる初期の真空凍結乾燥に関する膨大な文献リスト¹⁵⁾を見ても、医学・生化学方面からする開拓に比して工学面からの研究がいかに少なかったかが明らかである。これは技術の開発過程として当然の現象とはいえるが、技術開発に関する価値評価が低いわが国の体質を表わしている一面とも考えられる。

最近の15年間、わが国においても真空技術は著しい発展を見せた。これは世界的に政策的命題となった原子力工業と宇宙開発技術の進展に負うところが多い。また、卑近な先行分野としては真空冶金技術の進歩が挙げられる。これらが緒となって、化学工業分野における真空技術がその規模と程度において拡大され、操作学的方面からも検討されるようになってきた。

真空下の輸送現象という基礎的立場からする解析の利用が重視されるような高度な利用は未だ数少ない。しかし個々の真空操作において、操作条件の検討ならびに品質向上などの面において基本的な検討が必要とされる時点に至っている。と共に、これらの基礎的理論をふまえて、かつ常圧下の操作を前提として立ち立てられている諸単位操作について、これを真空下に拡張する場合の諸問題など現実的な問題の展開も重要な課題である。

真空下の輸送現象の範疇には多孔質物体内部における輸送現象ならびに界面現象が重要な命題として含まれる。

前者は多くの輸送速度式が示すように、代表長と平均自由行程が輸送現象に直接的に関与する。その結果、微

* 昭和45年8月15日受理

** Yuji Kawamura 広島大学 工学部

細孔内では常圧においても中間真空領域ないし分子流域の輸送機構となり、このことは触媒反応や乾燥などの機構解析に密接な因果関係を持っている。また後者は相変換を伴う移動現象において、界面での異常蒸気圧や相変換抵抗に関係し、従来はこれらの問題が不詳のまま、理論値と実測値のずれに対して総括的な修正を加えることによって処理してきた。したがって、この修正因子の挙動が複雑になりがちであったが、これをすっきりと説明するためにはこの方面の基礎的な研究が必要と考えられる。

2. 古典的解析の流れ

気相中における輸送現象はなべて気体分子運動論によって基礎づけられるものであるが、高真空と常圧とを両極限としてその取り扱いの対象的である。すなわち、高真空（分子流）域では、分子個々の挙動、とくに分子の壁（物体面）に対する運動に着目して、微視的な立場から論ぜられる。これに対して常圧（粘性流）域では、極微の分子が無数といってよい衝突を繰り返しており、分子個々の挙動よりも、それらの統計的平均値としてもたらされる圧力・温度などの状態値や粘度・熱伝導度・拡散係数などの輸送物性値を用いて、連続流体として巨視的に取り扱うのが適当である。常圧での取り扱いは流動・伝熱・物質移動の問題として単位操作の基礎的部分を形成しており、その理論的・実験的成果についてはいまさういうまでもない。

分子流域における輸送現象については、無限平行平板間や無限長円管についての問題に始まり、より複雑な境界条件に対する問題におよんでいる。真空下の輸送現象を論ずる場合、巨視的な流れの影響は通常無視される。これは停滞条件ないし巨視的な流れがあっても流速が小さい（もちろん密度が小さいことと相まって Re 数はきわめて小さい場合が多い）ことを意味しているが、近時高空高速飛翔体の問題が登場してくるともはや無視できないこととなる。また、拡散問題でも停滞成分率が小さいところでは拡散と全体的な流れとの区分が不明確となる。このような問題はなお今後に残された部分が多い。同様に漸新な問題としては、流動・伝熱・拡散の間における複合輸送現象も提起されており、非等温場における物質移動や宇宙船の蒸発冷却などはこの種の問題に入る。クライオポンプや宇宙シュミレーション装置の設計では高真空下の凝縮が中心命題となるが、これにはさきに触れた相変換抵抗（一般に凝縮係数と呼ばれる）が直接的な問題点としてクローズアップされている。

工学的な立場から重要と考えられるのは両極限の中間領域であり、歴史的にもすでに諸家によって手がけられ

てきた。この領域に対する解明手段としてまず挙げられるのは、粘性流域での輸送現象を基礎として、これに真空の影響を加味していこうとするものである。以下に述べる古典的基本的諸説の詳細は真空の解説書¹⁾や総説²⁾にゆだねるとして、代表的なものとして熱移動に対する「境膜説」や「すべり説」が挙げられる。

境膜説³⁾ 常圧における境膜伝熱と同様に、伝熱抵抗が物体表面に形成される境膜によって支配されるとするものである。境膜内は純伝導であり、その厚さが圧力の関数として変化し、低圧ほど境膜厚さが増すとするものである。境膜厚さも半理論的¹⁷⁾ないし実験的に求められており、また管内などにおける場合のように境膜厚さに制限のある場合や対流のある場合についての検討もなされている¹⁸⁾。

モデルの様式からも推測されるように、境膜説は常圧に近い領域でのみ適用され、中・高真空域への適用は妥当でない。

すべり説¹⁹⁾ 物体表面において、物体温度と気体温度との間に不連続（すべり、Jump）があり、その不連続量が物性と圧力で定まるとするものである。気相内には純伝導伝熱機構が適用され、モデル形式からは粘性流域に基づくものと考えられる。Smoluchowskiによって「すべり」の定量的表示が提唱され、粘性流から分子流まで全領域に適合できる関係式が用いられてきた。両極限ではそれぞれの理論式と一致するが中間領域高真空側では理論値と実測値との一致がややよくないと言われてきた。しかし、この手法は流動・拡散にも適用され、この方面の展開の基礎となってきた。

当然のことながら粘性流域から分子流域までの全領域にわたって適合する関係式が望まれた。中間真空領域では両極限の粘性流と分子流の機構が重畳するわけであるが、これに対して両機構が直立的に配置される形式の諸説が提唱された。代表的なものを例示すると

Knudsen の流動式⁹⁾ 十分長い円型導管のコンダクタンスについて導いたもので、分子流・粘性流における理論値に基礎を置き、中間真空領域全般にわたる補間修正を半実験的に加えたものである。すなわち、総括コンダクタンスを粘性流コンダクタンスと分子流コンダクタンスの和の形で示し、粘性流コンダクタンスが管内圧力に比例して減少する関係を利用し、クヌッセン数（平均自由行程と代表長の比）をパラメータとする修正因子を分子流コンダクタンス項に乘じ、高真空側での適応性をもたせた。慎重な実験結果と相まって実用的な配管に対しては十分な精度を有し、古来あまりにも有名な関係式である。しかし、式の形式や修正因子については本質的には理論的根拠は薄く、Knudsen minimum flow と呼ばれるところの、中間流域高真空側で現われる極小流などの現象は表示し得ない。

一般には流動抵抗直列型をとることが多く、たとえば短管に対しては管入口に対するオリフィスの抵抗と管路に対する長管としての抵抗との和として総抵抗が得られるとするやり方がある。これは分子流に対する Clausing の解析結果やその後のより厳密な解析ともかなりよい一致を示す。この手法はまた断面形状が反覆変化する流路

などに対してもよく採られて、かなりの有用性を示している。

複領域説^{7,18)} すべり説と類似しているが、分子-壁衝突と分子-分子衝突との効果を平均的な分子運動距離を用いて分離し、形式としては界面近傍における抵抗(分子流機構)と気相本体内の抵抗(粘性流機構)との直列型式を採っている。前出の Smoluchowski の関係式も形式的には抵抗直列型に帰するが、式の形が少し相違し、その結果両者は中間真空領域高真空側で少々のズレを示し、複領域説のほうが実験値との適合において優れると言われている。この手法は流動・伝熱・拡散のいずれにも適用され、問題を複雑な条件へ拡張する場合の基礎式としてよく用いられてきた。

これらの研究の手法は、いわば巨視的な、典型的な工学的モデルによる工学的解析手法と言える。これらの研究が、理学と工学との区分が明らかでない時代とはいえ、理学者というべき研究者の手によって 1900 年代初期に主としてなされたことは興味深いことである。また、以下に述べられるように、現在よりいっそう複雑な条件に向って、よりいっそう厳密解を得るために研究が重ねられているが、基本的な場合についてはこれら古典的手法よりする結果とかなりよい一致を示し、理論的立場からは問題があるが、実用的な立場からはその取り扱いの簡単なことと相まって着目されてよい。

3. 基本的解析の動向^{5,13)}

近代、この分野においても他の工学分野と同様に境界条件その他の条件がいっそう複雑な場合に適用するため、より厳密な理論解析が必要となり強い流れとなっている。ここでは前に挙げた巨視的モデルや半実験的修正は棄揚され、基礎的立場より再出発する必要が生じてくる。これらの流れを眺めると、次のように分けることができる。

1) 古典的手法に基礎を置く解析

前述した古典的手法が、粘性流・分子流という解析上明確な本質をもつ両極限に基礎を置いていたのと似た形がとられている。一つは「すべり」の理論的解明であり、他は分子運動論の展開と行うことができる。いずれも歴史的な流れの中で芽ばえていたものであるが、近時あらためて急速な研究の進展が見られる。

前者はいわば粘性流に基礎を置くものと言え、物体面近傍での分子運動の解析から、いわゆる「すべり」の理論的裏付を行なうものである。これは、すべり説・複領域説の新しい提起と言えるものであるが、やはり解析上の簡素化のため平均自由行程を基準とすること、高真空側に向って分子の自由行程が増大して境界面間距離や物体寸法に比して同等となった場合の現象把握の問題が依然として残り、やはり粘性流域近傍でしか理論的根拠

が薄弱となる。

これに対して後者は分子流側からする解析である。古典命題であった長管内流動においても、管径に対して十分大きい平均自由行程を持つ圧力域でも管軸に近い方向への運動分子は分子同士の衝突なく十分長い距離を飛翔することができない。ただこのような分子は考えている全空間の分子中比較的には数少なく無視して差しつかえないことを意味している。しかし、中間真空領域へ考えを拡張し、分子の自由行程の分布も考えてみると、任意の流路断面へ飛来する分子のうち管壁から直接来る分子は一部に限られており、他の分子は分子同士の衝突を経て飛来することとなる。解析の簡素化のためここでも第 1 近似として平均自由行程が用いられることが多い。計算の複雑さをのりこえて自由行程分布を考慮した解析も試みられている。この手法は異形管における隅部分(極端な突出や陥入部も含まれる)の影響やスリットのごとき流路代表長が端的に異なる場合の影響を求めるのに有力な手がかりを与えている²²⁾。しかし、すべり解析とは逆に、圧力の高い側に向って平均自由行程が減少し、代表長に比して同等以下となった場合の現象の理論づけが問題となってくる。

両極限から出発する場合、極限近傍における遷移特性に厳密性が加えられても、結局は中間真空領域全般にわたる両者の重ね合わせ問題が残るのはこの手法の宿命といえよう。現状では壁を出発した分子が他壁で衝突するかあるいは他の分子と衝突するかの頻度割合、または、着目空間内での分子-壁衝突と分子-分子衝突の頻度割合などを基準にして両者を比例的に重ね合わせる手法がよく採られている。最終的には厳密な理論的立場からは難点はなきにしもあらずであるが、短管・スリットその他の輸送問題に対して多くの解析が進められている。

2) 輸送方程式に基づく解析

基本的な輸送方程式を着目空間全域にわたって、その境界条件に適合するように解こうとするもので、Chapmann, Enskog らを嚆矢とする研究命題であった²³⁾。最も基本的な手法と言え、基礎式についても Boltzmann 式、B-G-K 式などが、その解法についても諸家が多く研究成果を発表している。本質的に全真空領域を覆うものであり、非圧縮粘性定常流については Navier-Stokes 式に帰一する。すでに中間真空領域における「すべり」や非定常挙動などについても検討が加えられ、基本的解析としての力が認められるが、提唱されているどの解法を採ろうとも計算はかなり難しいものとなり、電子計算機が有力な武器となる。したがって、未だ研究は平行平板間、同心円筒面間、同心球面間のような基本的な場合についてのものが多く、複雑な境界条件や複合輸送問題についてはなお後日の問題として残されている。

輸送方程式を解くに当って、局所状態を規制する分子運動の表現—局所分布関数—が重要となるが、これについても種々の提唱がなされている。輸送現象を取り扱う限り、分子挙動は平衡分布からはずれ、非平衡状態にあるものとしなければならない。これをいかに表示するかが問題であり、これについては Mott-Smith に始まる 2 領域 Maxwell 分布 (two-sided Maxwellian)——もっと一般には多領域 Maxwell 分布というべきか——を採る方法が目につく⁹⁾。これは空間局所における分布を、その点より移動現象に関与する 2 つの面を見込む立体角によって空間を 2 領域に分け、その点よりある面に向かって背位方向へはその面の状態値に対応した Maxwell 分布を持つとするもので、移動現象に対応する非等方的分布の一つの表示方法である。このような局所分布関数を用いた解析結果は Lees の研究を始め列挙にいとまがないが、わが国では流動についての井内・神吉らの研究³⁾、熱移動についての高島・三神ら¹¹⁾、桐米・岡崎らの研究²⁰⁾、物質移動についての桐米・岡崎ら²¹⁾、河村・牧原らの研究¹⁰⁾が挙げられる。これらの結果は中間真空領域における輸送現象をよく現しており、実測値ともよい一致を示し、有用な分布表示法と考えられる。

本来、上述の 2 領域性は分子流域でのみ保有される性質と考えられるが、これが中間流域や粘性流域まで適用されるということは興味を持たれる。また、このような解析によって得られる圧力・温度・濃度などの局所値(すなわち、それらの分布)についても検討が加えられているが、解法の種類によっては物理的意義を持たないこともあり、残された問題は少なくない。

3) 統計的手法による解析

確定的方法論による解析は工学上の常套の手段であるが、工学上の実際問題は数学的求解が難しく、ほとんど厳密解を得ることが困難である。このような問題に対する対策の一つとして統計的な手法による解析が着目され、なかんずくモンテカルロ法が実用的な手法として近時工学的問題にも利用されることが多くなってきた。

モンテカルロ法は、現象の最も基本的な法則の上へのみ立ち、乱数を利用して無作為抽出したサンプルの挙動を追跡し、多数の試行の統計的平均として現象を把握しようとするものである。本法は数学的には円周率の計算でよく知られているが、物理的命題としては原子炉内の中性子の挙動追跡や輻射伝熱における角関係の解析に利用されている。また、社会学や医学の問題にも利用を見ている¹²⁾。

真空下の輸送現象問題に対しては基本法則として気体分子運動論のみに立脚する。分子流域流動に例をとれ

ば、サンプル分子が発射する面(流路上下端面)・位置・方向を乱数で無作為に定め、壁面との衝突位置を飛跡との交点として求め、壁衝突の後はこの点より散乱的再放出されるものとして再び乱数によって方向を定め、流路端面を飛出すまでこれを繰返す。こうして上流端から下流端へ到達する通過確率および下流端よりの逆通過確率を求め、管端面へ飛来する分子頻度と通過確率より流路のコンダクタンスを求める。伝熱の問題もほぼ同様にして分子流熱伝導度が得られる。

凝縮の場合のように凝縮係数が 1 よりかけ離れた値をとる場合には、壁面衝突の際乱数によってその点で凝縮するか否かを判別させて処理する。

中間真空領域に適用する場合には分子-分子衝突を考慮する必要がある。そのためにはサンプル分子の速度・運動場の分子密度および自由行程分布を勘案して乱数によりサンプル分子の自由行程を決定し、これと壁までの距離を比較して分子-壁衝突か分子-分子衝突かを決め、さらに分子-分子衝突の場合にはターゲット分子の速度および衝突時の幾何学的因子を決めて衝突後のサンプル分子の挙動を求めるという手数が必要となる。

本手法ではコンダクタンス(移動係数)のような相対的な値は通常解析法より容易にかなり十分な精度で求められる利点をもっている。しかし、絶対的な値を十分な精度で得ること、たとえば速度・温度・圧力などの局所値(ひいてはこれらの分布)を求めることは統計誤差のため、膨大な試行数が必要となり(10⁶ 程度の方がすぐ要求される)、また、中間真空領域においては分子-分子衝突回数が多くなり、いずれの場合も計算量の点で難を生ずる¹⁴⁾。

本手法においても、圧力が高くなり分子間衝突が支配的となった場合、サンプル分子の境界面への到達率が輸送速度に直結するものであるか否か、輸送現象の中で持つ意義に問題が生じ、中間真空領域へこの手法を拡張するには計算法に工夫を加える必要がある。

【付記】 上述した真空下の輸送現象についての 3 つの大きい流れに沿って、この方面の研究の一線に立ておられる方々にレビューの執筆をお願いした。これらの研究は特殊環境下の操作の 1 つであるが、頭初に述べように工学分野では研究対象となってから比較的日子が浅く、近時流動の問題を中心にして急速の進展をとげているとはいいながらも未だ一般的展覧がもっていない。したがって編集委員会で定められているレビュー執筆方針からは多少はずれが、同委員会の了解を得て、各テーマとも、基本的な考え方についての解説と研究の流れの紹介を併せ行なう方針を採ることとし、執筆者各位にもその旨お願いした次第である。

引用文献

- 1) 真空技術に関する解説書
浅尾莊一ら(編): "真空技術講座" 日刊工業新聞 (1964), Diels, K., R. Jäckel: "Leybold Vakuum Taschenbuch", Springer-Verlag (1962)
Dushman, S.: "Scientific Foundations of Vacuum Technique", John Wiley & Sons (1962)
Guthrie, A.: "Vacuum Technology", John Wiley & Sons (1963)
橋本光一: "真空技術" (新化学工学講座), 日刊工業新聞 (1957)
久野 清: "真空" (コロナ・シリーズ), コロナ社 (1958)
中川 洋: "真空技術入門" 朝倉 (1964)
富永五郎(編): "真空技術ハンドブック" 朝倉 (1965)
上田良二: "真空技術" (岩波全書), 岩波 (1960)
- 2) Chapman, S., T. G. Cowling: "The Mathematical Theory of Non-uniform Gases" Cambridge Univ. Press (1964)
- 3) 井内, 神吉: 化学工学協会第8回総合シンポジウム講演前刷集, 137 (1969)
- 4) 河村祐治: 化学工学, 26, 483 (1962); "真空下の移動現象" 化学機械技術, XIX, 155 (1967)
- 5) 河村祐治: 化学工学, 24, 641 (1960); 河村, 南波: 同 32, 400 (1968)
- 6) Knudsen, M.: *Ann. Physik*, 28, 75 (1909)
- 7) Kyte, J. R., A. J. Madden, E. L. Piret: *Chem. Eng. Prog.*, 49, 655 (1953)
- 8) Langmuir, I.: *Phys. Rev.*, 34, 401 (1912)
- 9) Lees, L.: GALCIT Hypersonic Research Project Memo, No. 51 (1959)
- 10) 牧原, 河村: 第8回真空関係連合講演会, 講演集, 63 (1967)
- 11) Mikami, H., Y. Endo, Y. Takashima: *Int. J. Heat Mass Trans.*, 9, 1435 (1966)
- 12) (解説書) 宮武, 中山: "モンテカルロ法" 日刊工業新聞 (1965) など (総説) 間仁田, 中山: 真空, 11, 46 (1968); 文献 5)
- 13) 宗像健: 真空, 10, 377 (1967); 河村, 牧原: 同, 10, 419 (1967)
- 14) 南波, 山崎, 品川, 河村: 化学工学協会, 第8回総合シンポジウム講演前刷集, 142 (1969)
- 15) 根井外喜男: 低温科学, VI, 149 (1951)
- 16) 大谷泰之: 真空技術, 5, 74 (1964)
- 17) Rice, C. W.: *Trans. Am. Inst. Elect. Eng.*, 42, 653 (1923); 43, 131 (1924)
- 18) Sherwood, T. K., N. E. Cooke: *A. I. Ch. E. J.*, 3, 37 (1957)
- 19) Smoluchowski, M.: *Ann. Physik*, 35, 983 (1911)
- 20) 桐榮, 岡崎, 浦上: 日本伝熱シンポジウム講演集, 17 (1966)
- 21) Toei, R., M. Okazaki, A. Urugami, Y. Takaki: *J. Chem. Eng. Japan* 1, 125 (1968)
- 22) 桐榮, 岡崎, 浅枝, 原戸: 化学工学協会第8回総合シンポジウム講演前刷集, 132 (1969)

輸送方程式による解析と局所分布関数*

浅 枝 正 司**・岡 崎 守 男**

1. ま え が き

"古典的手法による解析"の所で述べられている様に気体の流れ, 拡散, 気体による伝熱等の移動現象は, Maxwellの平衡分布関数と, 気体運動論よりの諸結果や多少の直感的考察によりかなり良く説明されているものもある。しかし, 一方, これらの現象においては必然的に気体は非平衡状態にあり, したがってその速度分布は非平衡分布となる。そこで, 移動現象の基礎式である Boltzmann 方程式を適当な境界条件, 初期条件で解くことによって非平衡分布関数を求めるか, あるいは, 明らかな分布関数の表示ができなくても Boltzmann 方程式から得られる関係式から流量, 密度分布, 温度分布, 速度分布等の巨視的諸量が求められる。この手法は, 古典的手法に比べてはるかに厳密で有力ではあるが, その基礎式が非線形微積分方程式であり解析は非常に困難でいまだ厳密解は得られていない。しかし, 多くの近似解法が提出され, これらの諸現象についての解析が試みら

れている。化学工学の分野では, 少数の例を除いては, この様な取り扱いとはほとんどなされていない様であるが, これらの問題および手法は興味ある課題であると思われるので, ここにその基礎式である Boltzmann 方程式とその性質およびそのいくつかの解法の概略を簡単に紹介し, それらに関する報告の例をいくつか挙げ, 可能なものについては簡単な説明を加えようとする。したがって, 研究成果自体について解説する, いわゆるレビューとはいささか趣を異にし, Boltzmann 方程式の解法に重点を置くことになってしまうことをあらかじめ御容赦願ひ, 併せて筆者の浅学から所々で誤りを犯している可能性のあることも付言しておきたい。

2. Maxwell-Boltzmann 方程式

気体の速度分布関数の定義より, 位置空間 x と $x+dx$ の中に存在し, その速度が速度空間 ξ と $\xi+d\xi$ の中にある分子の個数は, $f(t, x, \xi)dx d\xi$ である。もし $dx d\xi$ 中の分子が時間 dt の間に衝突しないとすれば, 時刻 $t+dt$ においては, dx 中にあった分子は $x+\xi dt$ の

* 昭和45年6月16日受理

** Masashi Asaeda and Morio Okazaki 京都大学 工学部