



Title	温度場と濃度場におけるベナール対流の研究
Author(s)	井上, 義朗
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2392
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

温度場と濃度場における
ベナール対流の研究

昭和63年11月

井上義朗

温度場と濃度場における ベナール対流の研究

昭和63年11月

井 上 義 朗

目 次

序 論	1
-----------	---

第一部 温度場におけるベナール対流

第1章 温度場におけるベナール対流の理論

緒言	7
§ 1. 1 ガラーキン法による解析	8
1.1.1 基礎式	8
a) 座標系と基本仮定	8
b) ベナール対流の基礎式	9
c) 非周期的変動成分	12
d) 周期的変動成分	14
e) 試行関数の選択	15
1.1.2 線形理論	17
1.1.3 非線形理論	18
a) 振幅方程式	18
b) 平均ヌッセルト数	21
c) N_R の単一モード解	22
d) N_R の多重モード解	24

1.1.4	修正単一モード解	27
a)	修正単一モード分布	27
b)	中立安定曲線	28
c)	非線形解	28
d)	平均ヌッセルト数	30
e)	平均温度分布	30
f)	最大流速	32
g)	波数	34
h)	側壁の影響	37
i)	ローレンツ・モデル	41
§ 1. 2	ベナール対流系のエントロピー	46
1.2.1	エントロピー収支式	47
1.2.2	対流発生条件とエントロピー	50
1.2.3	エントロピーの経時変化	52
a)	静止流体系	54
b)	ベナール対流系	54
1.2.4	波数とエントロピー	55
§ 1. 3	結言	57

第2章 温度場におけるベナール対流の実験

緒言	59
§ 2. 1 正方形容器内のベナール対流	60
2.1.1 実験装置と方法	60
2.1.2 対流パターン	62
a) グリッドによる対流パターン制御	62
b) 静止から対流状態への変化	64
c) 流動状態の変化	64

2.1.3	定常波数	66
2.1.4	波数の履歴効果	69
2.1.5	波数変化過程の不変量	74
2.1.6	容器形状の影響	75
2.1.7	[補遺] 不変量 $\langle E \rangle T_{av}^2$ の導出	77
§ 2. 2	環状容器内のベナール対流	79
2.2.1	実験装置と方法	80
2.2.2	グリッドによる波数制御	81
2.2.3	定常波数	83
2.2.4	正方形容器の結果との比較	85
2.2.5	局所波数分布の標準偏差	87
2.2.6	局所波数の空間分布	91
§ 2. 3	くさび形容器内のベナール対流	92
2.3.1	実験装置と方法	94
2.3.2	対流パターン	96
a)	上面が水平の場合 ($\theta_b = 0$)	96
b)	上面が傾斜した場合 ($\theta_b > 0$)	96
2.3.3	対流限界レイリー数	98
2.3.4	傾斜方向ロールセル	98
2.3.5	垂直方向ロールセル	102
2.3.6	局所的条件と大域的条件	103
§ 2. 4	結言	105

第二部 濃度場におけるベナール対流

第3章 電場を付加した電解質溶液層内のベナール対流の理論 (I)

緒言	109
§ 3. 1 電解質溶液系の基礎式	110
3.1.1 イオン濃度の変化式	110
3.1.2 硫酸銅と硫酸濃度の変化式	111
3.1.3 初期条件と境界条件	115
§ 3. 2 静止状態	117
3.2.1 濃度分布と密度分布	117
3.2.2 シャーウッド数	118
§ 3. 3 ベナール対流の基礎式	118
3.3.1 基礎式と境界条件	118
3.3.2 非周期的変動成分	120
3.3.3 周期的変動成分	122
§ 3. 4 計算結果	123
3.4.1 中立安定曲線	123
3.4.2 平均シャーウッド数と波数	124
3.4.3 濃度分布と密度分布	126
§ 3. 5 結言	126

第4章 電場を付加した電解質溶液層内のベナール対流の理論 (II)

—— 隔膜を含む場合 ——

緒言	128
§ 4. 1 基礎式	128
4.1.1 基本仮定	128
4.1.2 初期条件と境界条件	130
§ 4. 2 静止状態	132
4.2.1 静止定常状態	132
4.2.2 静止非定常状態	133

a) $0 \leq t \leq t_m$ の場合	133
b) $t_m \leq t$ の場合	134
§ 4. 3 定常ベナール対流	136
4.3.1 膜層中の濃度	137
4.3.2 液層中の非周期的変動成分	137
4.3.3 液層中の周期的変動成分	138
§ 4. 4 濃度攪乱の形態と膜構造	140
§ 4. 5 計算結果	143
4.5.1 静止系のシャーウッド数	143
4.5.2 中立安定曲線	143
4.5.3 ベナール対流の平均シャーウッド数	145
4.5.4 濃度分布と密度分布	147
§ 4. 6 結言	151

第5章 電場を付加した電解質溶液層内のベナール対流の実験

緒言	152
§ 5. 1 実験装置と方法	153
§ 5. 2 膜のない場合の実験結果	154
5.2.1 平均シャーウッド数の経時変化	154
5.2.2 対流開始時間	157
5.2.3 定常状態の平均シャーウッド数	159
5.2.4 対流パターン	160
5.2.5 波数	162
§ 5. 3 隔膜がある場合の実験結果	163
5.3.1 電流値の経時変化	163
5.3.2 膜の透過係数	164
5.3.3 平均シャーウッド数の経時変化	166

5.3.4	対流開始時間	167
5.3.5	定常状態の平均シャーウッド数	168
§ 5. 4	結言	169

第三部 ベナール対流場における晶析

第6章 ベナール対流中の結晶粒子の挙動

緒言	173
§ 6. 1 基礎式	174
6.1.1 解析モデルの仮定	174
6.1.2 ベナール対流場	175
6.1.3 結晶粒子の運動の式	176
6.1.4 溶解・成長速度式	176
6.1.5 溶解温度パラメータ	178
§ 6. 2 結晶粒径が変化しない場合	179
6.2.1 最大浮遊粒子径	179
6.2.2 定常粒子軌道	180
§ 6. 3 結晶粒径が変化する場合	181
6.3.1 無次元式	181
6.3.2 結晶粒子の挙動	184
6.3.3 結晶粒径と粒子軌道	188
§ 6. 4 晶析操作への応用	191
6.4.1 粒径分布の制御	191
6.4.2 溶液濃度の変化と核発生	194
§ 6. 5 結言	196

総 括.....	199
使用記号.....	205
引用文献.....	213
謝 辞.....	217
発表論文リスト.....	218

序 論

ベナール対流研究の変遷

底の浅い容器に粘度の高い液体を入れて、下からゆっくりと加熱すると、蜂の巣状の規則的な対流パターンが現れる。これは加熱された底面近くの流体の密度が減少し、そのために周囲から浮力を受けて上昇流が起こることによって生じる自然対流の一種で、ベナール対流あるいはレイリー・ベナール対流と呼ばれている。この流れは、うろこ雲のようなセル状の雲の形成^{2, 3)}や地球内部のマントル対流の運動^{94, 100, 101)}のように、重力による対流効果が支配的になる大きなスケールの流動現象において顕著に現れる。

ベナール対流に関する研究の歴史は、三つの時期に大別することができる。第一期は1900年から1960年頃までに相当し、ベナール対流現象の発見とそれに続く線形安定性理論による対流発生条件の解析が行われた時期である。1960年から1970年頃までの第二期には、ベナール対流中での熱流束すなわち平均ヌッセルト数の測定や、非線形理論による熱流束の計算が行われた。第三期は1960年代末から現在までに対応し、ベナール対流に見られる多くの対流パターンの発見とそれらの安定性に関する実験と理論的研究が行われている時期である。特に1970年代の末頃からは、大型コンピュータを駆使した大規模な計算機シミュレーションによる研究とカオス化現象の一つとしての応用数学的観点からの研究が増えている。次にこれらの各時期におけるベナール対流研究の変遷をたどりながら、本研究との関連について述べる。なおベナール対流についての一般的な解説は、Chandrasekhar²⁷⁾、Berg⁷⁾、Busse²⁴⁾、Koschmieder^{85, 86)}、Palm¹¹⁵⁾等の成書やレビューに詳しく書かれている。

第一期（1900年～1960年）：セル状の対流パターンを伴う流れについての研究は、Thompson(1855)やMarangoni(1871)に始まるが⁷⁾、これらはいずれも表面張力差によって引き起こされるマランゴニー対流であった。密度差に起因するセル状対流についての組織的な実験はBénard^{5, 6)}によって行われた。しかし流体層の上面が自由表面になっている彼の実験結果の多くはマランゴニー対流によるものであったと現在では考えられている。ベナール対流が発生するための臨界条件に関する理論的研究はRayleigh¹²¹⁾によって行われた。彼が先に行った空気中への噴流ジェットの安定性解析で用いた微小攪乱法¹²⁰⁾とBoussinesq近似を用いて、現在の臨界レイリー数に相当する対流発生条件を導出した。

しかし流体層の上下界面が自由表面という境界条件を用いたために、実験結果との定量的な一致を得ることはできなかった。線形安定性理論はその後 Jeffreys^{79, 80)}、Pellew¹¹⁷⁾ Reid¹²²⁾ 等によって次第に精密化されて、界面が剛体壁の場合の実験結果^{131, 137)}と一致することが確かめられた。その後も線形理論を用いて、種々の境界条件や内部発熱のある系^{91, 138)}、非ニュートン流体系¹⁴⁷⁾などについての解析が行われた。

第二期 (1960年～1970年) : ベナール対流が発生すると、伝導伝熱だけでなく対流によっても熱が輸送されるので熱流束が増加する。平均ヌッセルト数とレイリー数の関係は Schmidt¹³²⁾、Malkus⁹⁷⁾、Silveston¹³⁷⁾、Willis¹⁵¹⁾、Rossby¹²⁴⁾、Krishnamurti^{89, 90)} 等によって詳しく測定された。平均ヌッセルト数を計算するためには、非線形理論による解析が必要になる。初期の非線形解析として、Stuart¹⁴³⁾によって示されたエネルギー収支積分法をベナール対流に適用した Malkus⁹⁹⁾、Nakagawa¹⁰⁵⁾等の計算と、摂動法による Gor'kov⁵⁶⁾や Malkus⁹⁹⁾の計算がある。後者の方法は、Schlüter¹³⁰⁾、Busse¹⁶⁾等によって続けられたが、臨界レイリー数の3～4倍程度の範囲までしか適用できなかった。前者の方法を多数の高次モードまで含むように拡張したガラーキン法による Catton²⁵⁾、Busse¹⁵⁾、Diprima³³⁾等の解析では、高レイリー数域まで実験値と合う平均ヌッセルト数を算出している。本論文の第1章では、これらと異なる試行関数による高次モードまで考慮したガラーキン法を用いて温度場におけるベナール対流の解析を行う。

第三期 (1960年代末～) : この時期からベナール対流の研究の中心が熱流束から対流パターンに移る。Bénard^{5, 6)}の実験以来、六角セルとロールセルの出現条件の違いが問題であったが、六角セルは流体の粘度などの物性値の温度依存性が大きい場合に現れることがわかった⁶⁴⁾。他方、摂動法などを用いた解析によって臨界点近傍でのロールセルの安定性が詳しく調べられた^{17, 87, 88, 113, 114, 130)}。レイリー数やプラントル数が広い範囲にわたって変化するときの対流パターンについては、Krishnamuruti^{88, 90)}、Chen²⁹⁾、Busse^{18, 19)}等の実験的研究があり、ロールセルや六角セルパターン以外の多くの対流パターンが見出された。特に光によって外部より熱的な初期外乱を与えることにより所定の初期対流パターンを形成させ、その後の対流パターンの変化をシャドウグラフ法により追跡する Chen 等の方法²⁹⁾は、ベナール対流における平均対流パターンの研究に大きな進歩をもたらした。本論文の第2章では、この方法を用いて履歴効果を考慮した広範囲にわたる初期条件のもとでの対流パターンの変化について調べる。Chen らの方法によって見出された数多くの対流パターンの安定性に関する理論的研究は、主にガラーキン法を用いた Busse とその共同研究者達によって精力的に行われた^{12, 13, 15, 18, 19, 21, 23, 44)}。これによって、プラントル数の低い流体では空間的な対流パターンだけでなく時間的に振動するいくつかの対流パターンも現れることがわかった。気象の長期予報の可能性を調べる研究として Lorenz^{95, 96)}は、簡略化したベナール対流のモデル式における定常解の安定性を調べた結果、この力学系が今日ではカオスと呼ばれている不規則な時間的振動を行う

こと (Strange attractor) を見出した。その後、ベナール対流におけるカオス化現象が Gollub^{52, 53, 54, 55)}、Bergé⁹⁾、Kessler⁸³⁾、Gilio⁴⁶⁾ 等によつて実験的にも確かめられ、テイラー渦における同様のカオス化現象^{38, 51, 144)} とともに、層流から乱流への遷移モデルの一つとして現在注目を集めている^{24, 30, 32, 35, 57, 65, 153)}。

ベナール対流は、流体力学的要素と熱力学的要素が一体化した現象と考えられ、対流発生条件の導出法に対しても通常の線形応答理論だけでなく、変分原理や極値条件を利用したもの^{17, 26, 39, 82, 126)}、非平衡熱力学理論^{4, 47, 48, 49, 50, 128)}、シナジェティックス理論^{58, 59)} によるものなど数多くある。最後の二つの理論のように、ベナール対流は秩序化現象に対する既往の理論の拡張や新しい理論の創造に対して現在も重要な役割を果たしている。本論文の第1章後半では、エントロピーを軸とする熱力学的観点からベナール対流現象の再検討を行う。

濃度場のベナール対流

ベナール対流は、温度勾配だけでなく濃度勾配によつても引き起こされる^{67, 107)}。界面における流動が物質移動に大きな影響を及ぼすことから、化学工学においては温度場よりも濃度場におけるベナール対流のほうが重要である^{7, 129, 148)}。濃度場におけるベナール対流では、多数の化学種が密度勾配の形成に関与し、それらの間に化学反応や界面への吸着、界面を挟む二相への分配係数の違いなどによつて、温度場のベナール対流では見られない複雑な現象がおこり得る^{8, 125)}。本論文の第3～5章では、濃度場におけるベナール対流のひとつとして電場が印加された電解質溶液中でのベナール対流を取り扱う。この系では、イオン間の電氣的相互作用と各イオンに電場からの力が働くため、温度場のベナール対流とは異なった挙動を示す。

ベナール対流の応用

ベナール対流は、気象学における大気の運動や地球物理学におけるマントル対流等の現象の解析モデルとして用いられるほかは、コヒーレントな構造を持つ特殊な流れ、自己組織化現象、カオス化現象などに対するどちらかと言えば理学的研究が多く、それらの応用を目指したものは少ない。工学分野におけるベナール対流の例として、半導体の単結晶を育成する場合に、結晶の成長表面の近傍に発生する微小な流れがある。このベナール対流には、温度場と濃度場の両方が関与する。欠陥の少ない単結晶を育成するためには、このような流れをできるだけ抑制する必要があるため、外部より磁場をかけるなどの種々の工夫がなされている^{45, 66, 136)}。ベナール対流場のもつ、規則的なセル状構造と安定した循環流および温度分布の特殊性を積極的に利用するために、第6章ではベナール対流場を利

用した、結晶の粒径制御が可能な新しい晶析操作の開発を試みる。

本論文の構成

本論文は三部より構成され、第一部（第1, 2章）では温度場におけるベナール対流、第二部（第3, 4, 5章）では電解質溶液中におけるベナール対流、第三部（第6章）ではベナール対流場の応用を取り扱う。

第1章：ガラーキン法によるベナール対流の解析法を示し、従来の実験値との比較を行う。第2章以降への応用を考慮して、これらと同程度の精度を有するより簡単な解法を示す。またベナール対流とエントロピーとの関係についても考察を加える。

第2章：プラントル数の高い流体を用いて、ベナール対流における対流パターンを実験的に調べる。特に波数とレイリー数の関係に注目し、これらに及ぼす諸因子について検討する。

第3章：硫酸銅水溶液中の銅の酸化・還元反応を電気化学的に行ったときに、電解質溶液中に発生するベナール対流について理論的な解析を行う。特にイオンに働く電場の効果と電気的中性条件がベナール対流に及ぼす効果に着目し、温度場におけるベナール対流との相違点を明らかにする。

第4章：前章で解析した系に隔膜が挿入された場合の解析を行う。膜によって分離された各電解質溶液相中にそれぞれベナール対流が発生するが、対流発生条件や流動形態に及ぼす膜の影響を調べる。

第5章：第3, 4章で得られた解析結果の実験的検討を行う。また従来の実験法では正確な値が得られなかったベナール対流発生前後における物質移動速度の時間変化を測定する。

第6章：ベナール対流中に、結晶粒子を浮遊させた場合の粒子軌道と粒子径の変化を計算機シミュレーションにより解析する。得られた結果をもとにして、粒径制御の可能な晶析操作へのベナール対流場の応用について検討する。

第一部

温度場におけるベナール対流

第1章 温度場におけるベナール対流の理論

緒 言

序論で述べたように、温度場におけるベナール対流の発生条件や層流域における熱流束に関する理論はほぼ完成されている。しかし遷移・乱流域の熱流束についてはまだ多くの問題点が残されている^{24, 25, 32, 35, 57, 65, 153}。特にプラントル数の小さい流体の遷移域では種々のタイプのカオス化現象が現れるため最近特に注目されている^{9, 46, 53, 55, 83}。

容器の端効果が無視できる系での層流の対流パターンについては、Busse^{15, 18, 19}によって理論と実験がほぼ一致することが示された。これによってロールセル・パターンの安定な領域の範囲を決めることができたが、ロールセルの幅すなわち波数の値を特定する理論はまだない。この意味において、層流域におけるベナール対流の流動パターンに関する問題は未解決であるといえる。

超臨界状態のベナール対流の解析法として、有限差分法^{57, 63}、摂動法^{22, 81, 123}、ガラーキン法^{12, 18, 19, 23}、など多くの数値解析法^{1, 84}が用いられてきた。対流パターンに関する問題を取り扱う場合には、1)高レイリー数での計算が必要、2)対流パターンを知るには、多数のロールセルを含む広い空間領域にわたる計算が必要、3)多くの対流モードを考慮することが必要、4)対流速度に比べて、対流パターンの変化速度が極めて遅いため長時間にわたる計算が必要。これらの厳しい条件があるために、ベナール対流の対流パターン変化に対する数値解析はまだ十分とはいえない。

本研究では、波数とレイリー数の関係についての解析の他に、温度場のベナール対流よりも複雑な系の電解質溶液中におけるベナール対流の解析への応用や（第二部）、ベナール対流場を利用した晶析操作の解析への応用（第三部）を考慮して、取り扱いの容易なガラーキン法を用いて解析を行う。ガラーキン法は、数学的厳密さにおいては他の解析法に劣るが、取り扱いが簡単であるため、他の複雑な系への応用が容易であること、解が閉じた形で得られる場合が多いため物理的意味が考察しやすいなどの利点がある。しかし摂動法による解と同様に、試行関数の数が少なければ解の精度は悪くなり、試行関数の選択が特に重要になる³⁹。このため本章では、少ない項数でも精度の良い近似解が得られる試行関数を見いだすことを試みる。また得られた近似解を用いて、臨界レイリー数、平均ヌッセルト数、速度分布、温度分布、波数などを計算し、既往の実験値と比較して近似解の有

効性を調べる。

ベナール対流系の熱力学的構造を明らかにするために、これらの解法をベナール対流におけるエントロピー変化の解析に応用し、対流発生条件の物理的意味の再検討を行うと共に、対流の発生に伴うエントロピーおよびエントロピー生成速度の変化を調べる。

本解析により導出されたベナール対流に対する方程式は、ローレンツ方程式^{95, 96)}と類似の形をしている。この式を用いてプラントル数が大きい場合の定常解の安定性とカオスの挙動の関係についても検討する。

§ 1. 1 ガラーキン法による解析

1.1.1 基礎式

Malkus⁹⁹⁾, Nakagawa¹⁰⁵⁾, Chandrasekhar²⁷⁾等は、超臨界領域のベナール対流の解析にガラーキン法を用いた。これらはいずれも、速度や温度の試行関数として各々一種類だけを用いる単一モード解である。多数のモードを考慮した解析は Busse¹⁵⁾, Catton²⁵⁾によって行われたが、彼等は温度分布の試行関数だけを仮定し、速度分布に対しては仮定した温度分布に対応する線形近似した微分方程式の解を用いた。本解析では、温度と速度の両方に多数のモードを含んだ試行関数を仮定する多重モードの近似解を求める。

a) 座標系と基本仮定

図1.1のように、鉛直上方を z 軸とする直角座標系を用いる。上面と下面が等温固体壁、深さが H で水平方向に無限に広い容器内に入れられたニュートン流体を考える。下面の温度は上面温度よりも ΔT だけ高いとする。Boussinesq近似が成り立つとすると、連続の式、運動の式、熱エネルギーの式は以下のである。

$$\frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0 \quad (1-1)$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{p}{\rho} \right] + \lambda_i g \left[1 + \frac{\delta \rho}{\rho} \right] + \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} \quad (1-2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x_j^2} \quad (1-3)$$

$$\delta \rho / \rho = -\alpha (T - T_r) \quad (1-4)$$

ここで g は重力加速度、 λ_i は z 方向の単位ベクトルの成分、 $\rho, \nu, \kappa, \alpha$ はそれぞれ

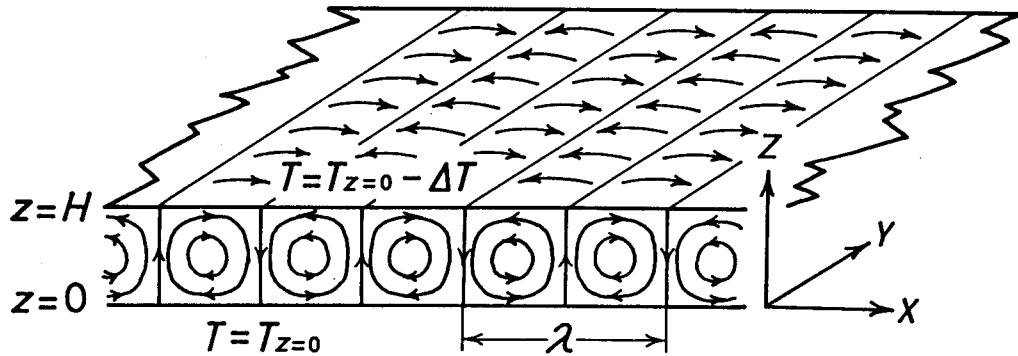


図1.1 ベナール対流と座標系

れ参照温度 T_r における密度、動粘度、熱拡散率、熱膨張係数である。以下では特に断らないかぎり有次元量はすべて斜体文字で表し、無次元量は立体文字で表現する。

対流がある場合の速度、温度、圧力を静止定常状態の値（下付添字 s を付けて表示）とそれからの変位の和として以下のように表す。

$$\left. \begin{aligned} u_i &= \bar{u}_i \\ T &= T_s + \bar{T} \\ p &= p_s + \bar{p} \end{aligned} \right\} (1-5)$$

ただし静止定常状態の温度と圧力勾配は

$$\left. \begin{aligned} T_s &= T_{z=0} - z \Delta T / H \\ d(p_s / \rho) / dz &= -g (1 + \delta \rho_s / \rho) \end{aligned} \right\} (1-6)$$

b) ベナール対流の基礎式

セル状構造をもつベナール対流では、速度 $\bar{u}_i$ は水平面内で周期的に変化する。温度 $\bar{T}$ と圧力 $\bar{p}$ は、同じ周期で変化する部分 θ, p' と周期変動成分間の非線形相互作用によって生じる非周期成分との和で表現できる。

$$\left. \begin{aligned} \bar{u}_i &= \bar{u}'_i \\ \bar{T} &= \theta + \bar{\theta} \\ \bar{p} &= p' + \bar{p} \end{aligned} \right\} (1-7)$$

上付のバーは水平面内での平均化を表す。ここで次の無次元数を導入する。

$$\left. \begin{aligned} x_i &\equiv x_i/H & t &\equiv t\kappa/H^2 \\ \bar{u}_i &\equiv \bar{u}_i H/\kappa & \bar{T} &\equiv \bar{T} Ra/\Delta T & \bar{p} &\equiv \bar{p} H^2/\rho\kappa\nu \\ \text{レイリー数} &: Ra &\equiv g\alpha H^3 \Delta T/\kappa\nu \\ \text{プラントル数} &: Pr &\equiv \nu/\kappa \end{aligned} \right\} (1-8)$$

これらの無次元数を用いて 式(1-1)~(1-3) を書き直すと

$$\frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_j} = 0 \quad (1-9)$$

$$\frac{1}{Pr} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] \bar{u}_i = - \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{p} + p') + \lambda_i (\bar{\theta} + \theta') + \frac{\partial^2 \bar{u}_i}{\partial x_j^2} = 0 \quad (1-10)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] (\bar{\theta} + \theta') = Ra \cdot \bar{w} + \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (\bar{\theta} + \theta') \quad (1-11)$$

ただし速度 $\bar{u}_i$ の x, y, z 成分をそれぞれ $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$ と表した。式(1-10), (1-11) を水平面内で平均化すると

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial z} = \bar{\theta} - \frac{1}{Pr} \overline{\bar{u}_j \frac{\partial \bar{w}}{\partial x_j}} \quad (1-12)$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial z^2} - \overline{\bar{u}_j \frac{\partial \theta'}{\partial x_j}} \quad (1-13)$$

波長 λ_n の n 次モードの無次元波数を $a_n = 2\pi H/\lambda_n$ と定義し、高調波成分も考慮した速度、温度、圧力の周期変動成分は次式で表せると仮定する。

$$\bar{u} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a_n} \frac{\partial f_n}{\partial x} \frac{\partial \bar{W}_n}{\partial z} \quad \left| \right.$$

$$\begin{aligned}
 v &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a_n} \frac{\partial f_n}{\partial y} \frac{\partial W_n}{\partial z} \\
 w &= \sum_{n=1}^{\infty} f_n W_n \\
 \theta &= \sum_{n=1}^{\infty} f_n \Theta_n \\
 p &= \sum_{n=1}^{\infty} f_n P_n
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\sum_{n=1}^{\infty}} \right\} (1-14)$$

ここで関数 $f_n(x, y)$ は次式を満足する x と y の周期関数である。

$$\frac{\partial^2 f_n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f_n}{\partial y^2} = -a_n^2 f_n \quad (1-15)$$

$$\overline{f_n^2} = 1 \quad (1-16)$$

式(1-15)より、式(1-14)の u, v, w は連続の式を満たすことがわかる。 W_n, Θ_n, P_n は z と t の関数で、それらは更に z 方向に ℓ 個の節をもつ直交関数列 $W_{n,\ell}(z)$, $\Theta_{n,\ell}(z)$ などの和で表せると仮定する。

$$\begin{aligned}
 W_n(z, t) &= \sum_{\ell=0}^{\infty} W_{n,\ell}(z, t) = \sum_{\ell=0}^{\infty} F_{n,\ell}(t) W_{n,\ell}(z) \\
 \Theta_n(z, t) &= \sum_{\ell=0}^{\infty} \Theta_{n,\ell}(z, t) = \sum_{\ell=0}^{\infty} A_{n,\ell}(t) \Theta_{n,\ell}(z) \\
 P_n(z, t) &= \sum_{\ell=0}^{\infty} P_{n,\ell}(z, t) = \sum_{\ell=0}^{\infty} E_{n,\ell}(t) P_{n,\ell}(z)
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\sum_{\ell=0}^{\infty}} \right\} (1-17)$$

ガラーキン法では、あらかじめ試行関数 $W_{n,\ell}(z)$, $\Theta_{n,\ell}(z)$, $P_{n,\ell}(z)$ の形を仮定し、振幅 $F_{n,\ell}(t)$, $A_{n,\ell}(t)$, $E_{n,\ell}(t)$ を未知関数として解く。試行関数の関数形は、境界条件によって制限を受ける。

速度と温度の境界条件は、上下両界面が等温固体壁であることから

$z = 0, 1$ において

$$u = v = w = \theta = 0 \quad (1-18)$$

これより $W_{n,\ell}(z)$, $\Theta_{n,\ell}(z)$ は次の条件を満たさなければならない

$z = 0, 1$ において

$$W_{n,\ell} = \frac{dW_{n,\ell}}{dz} = \Theta_{n,\ell} = 0 \quad (1-19)$$

流体層内の温度差 ΔT が小さく、密度以外の物性値の温度依存性が無視できるならば、ベナール対流中の上昇流部と下降流部の間には対称性が成り立つ。 n 次の高調波モードの波数 a_n が基本波の波数 a_1 の n 倍 ($a_n = n \cdot a_1$) であること、 ℓ が 0 または偶数のとき $W_{n,\ell}$ は偶関数、 ℓ が奇数のとき奇関数であることを考慮すると、前述の対称性が成り立つためには n と ℓ の間に次の関係がなければならない¹⁵⁾。

$$n + \ell = \text{奇数} \quad (1-20)$$

($n=1, 2, 3, \dots$; $\ell=0, 1, 2, \dots$)

この対称性の条件を満たす w の試行関数の一例を図1.2に示す。図中の関数 f_n としてロールセル・パターンに対する $f_n(x) = \cos(a_n x)$ を用い、 $W_{n,\ell}(z)$ に対しては式(1-36)の直交多項式を用いて計算したものである。

c) 非周期的変動成分

式(1-12), (1-13)に式(1-14)を代入し、式(1-15), (1-16)および $\overline{f_m f_n} = \delta_{mn}$ を用いて整理すると

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial z} = \bar{\theta} - \frac{1}{Pr} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell, \ell'=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial z} (W_{n,\ell} W_{n,\ell'}) \quad (1-21)$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial z^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell, \ell'=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial z} (W_{n,\ell} \Theta_{n,\ell'}) \quad (1-22)$$

これより

$$\bar{p} = \bar{p}|_{z=0} + \int_0^z \bar{\theta} dz - \frac{1}{Pr} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell, \ell'=0}^{\infty} F_{n,\ell} F_{n,\ell'} W_{\ell} W_{\ell'} \quad (1-23)$$

定常状態では式(1-22)を積分して

$\begin{matrix} n \\ l \end{matrix}$	1	2	3	4	5	$W_l(z)$
0	$f_1 W_{1,0}$		$f_3 W_{3,0}$		$f_5 W_{5,0}$	
1		$f_2 W_{2,1}$		$f_4 W_{4,1}$		
2	$f_1 W_{1,2}$		$f_3 W_{3,2}$		$f_5 W_{5,2}$	
3		$f_2 W_{2,3}$		$f_4 W_{4,3}$		
4	$f_1 W_{1,4}$		$f_3 W_{3,4}$		$f_5 W_{5,4}$	
$f_n(x)$						

図1.2 $w = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} f_n(x) F_{n,l}(t) W_{n,l}(z)$ 中に含まれる試行関数の項と
関数 $f_n(x)$ および $W_{n,l}(z) \equiv W_l(z)$ の分布形

$$\bar{\theta} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell, \ell'=0}^{\infty} F_{n, \ell} A_{n, \ell'} \left[\int_0^z W_{\ell} \Theta_{\ell'} dz - z \langle W_{\ell} \Theta_{\ell'} \rangle \right] \quad (1-24)$$

ただし $\langle \rangle$ は z について0から1までの積分を表す。

d) 周期的変動成分

式(1-14)の周期的変動成分中の $[n, \ell]$ モード成分を次のように略記する

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{1}{a_n} \frac{\partial f_n}{\partial x} F_{n, \ell} \frac{dW_{\ell}}{dz} \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{\infty} u[n, \ell] \quad (1-25)$$

$v[n, \ell]$, $w[n, \ell]$, $\theta[n, \ell]$ についても同様である。

i 成分の運動の式(1-10)の両辺に $u[n, \ell]$ をかけ、単位セルについて体積積分平均した式を $i=1, 2, 3$ について和をとると、 $[n, \ell]$ モードの周期的変動成分に関する運動エネルギー収支式が得られる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pr} \left\langle \bar{W}_{n, \ell} \frac{\partial \bar{W}_n}{\partial t} + \frac{1}{a_n^2} \frac{\partial \bar{W}_{n, \ell}}{\partial z} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \bar{W}_n}{\partial z} \right) \right\rangle \\ & + \frac{1}{Pr} \sum_{n', n''=1}^{\infty} \left[\overline{f_n \left(\frac{\partial f_{n'}}{\partial x} \frac{\partial f_{n''}}{\partial x} + \frac{\partial f_{n'}}{\partial y} \frac{\partial f_{n''}}{\partial y} \right)} \right. \\ & \times \frac{1}{a_{n'}^2} \left\langle \frac{1}{2 a_{n''}^2} \frac{\partial \bar{W}_{n, \ell}}{\partial z} \frac{\partial \bar{W}_{n'}}{\partial z} \frac{\partial \bar{W}_{n''}}{\partial z} + \bar{W}_{n, \ell} \frac{\partial \bar{W}_{n'}}{\partial z} \bar{W}_{n''} \right\rangle \\ & + \overline{f_{n'} \left(\frac{\partial f_n}{\partial x} \frac{\partial f_{n''}}{\partial x} + \frac{\partial f_n}{\partial y} \frac{\partial f_{n''}}{\partial y} \right)} \frac{1}{a_n^2 a_{n''}^2} \left\langle \frac{\partial \bar{W}_{n, \ell}}{\partial z} \bar{W}_{n'} \frac{\partial^2 \bar{W}_{n''}}{\partial z^2} \right\rangle \\ & \left. + \overline{f_n f_{n'} f_{n''}} \left\langle \bar{W}_{n, \ell} \bar{W}_{n'} \frac{\partial \bar{W}_{n''}}{\partial z} \right\rangle \right] = \langle \bar{W}_{n, \ell} \bar{\Theta}_n \rangle \\ & - \left\langle a_n^2 \bar{W}_{n, \ell} \bar{W}_n + 2 \frac{\partial \bar{W}_{n, \ell}}{\partial z} \frac{\partial \bar{W}_n}{\partial z} + \frac{1}{a_n^2} \frac{\partial^2 \bar{W}_{n, \ell}}{\partial z^2} \frac{\partial^2 \bar{W}_n}{\partial z^2} \right\rangle \quad (1-26) \end{aligned}$$

同様に 式(1-11) の両辺に $\theta [n, \ell]$ をかけて単位セルについて体積積分平均すると

$$\begin{aligned} & \left\langle \bar{\theta}_{n, \ell} \frac{\partial \bar{\theta}_n}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \bar{\theta}_{n, \ell} \bar{W}_n \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right\rangle \\ &= Ra \langle \bar{\theta}_{n, \ell} \bar{W}_n \rangle - \left\langle a_n^2 \bar{\theta}_{n, \ell} \bar{\theta}_n + \frac{\partial \bar{\theta}_{n, \ell}}{\partial z} \frac{\partial \bar{\theta}_n}{\partial z} \right\rangle \end{aligned} \quad (1-27)$$

特に定常状態では、 $\bar{\theta}$ として 式(1-24) を代入すると

$$\begin{aligned} & \sum_{n', n''=1}^{\infty} \left[\langle \bar{\theta}_{n, \ell} \bar{W}_n \bar{W}_{n'} \bar{\theta}_{n''} \rangle - \langle \bar{\theta}_{n, \ell} \bar{W}_n \rangle \langle \bar{W}_{n'} \bar{\theta}_{n''} \rangle \right] \\ &= Ra \langle \bar{\theta}_{n, \ell} \bar{W}_n \rangle - \left\langle a_n^2 \bar{\theta}_{n, \ell} \bar{\theta}_n + \frac{\partial \bar{\theta}_{n, \ell}}{\partial z} \frac{\partial \bar{\theta}_n}{\partial z} \right\rangle \end{aligned} \quad (1-28)$$

式(1-27) や 式(1-28) は、エントロピー収支式と関係があるが、それについては §1.2 で述べる。これらの式では、 $\partial \bar{\theta} / \partial z$ の項を通じて n の異なる (すなわち波数の異なる) モード間の相互作用が起こる。しかし運動エネルギー収支式 (1-26) では、 n の異なるモード間の相互作用を表す項は、高プラントル流体 ($Pr \rightarrow \infty$) では無視できることがわかる。

e) 試行関数の選択

水平面内の周期性を表す関数 $f_n(x, y)$ は、ベナール対流の対流パターンに応じて次のようになる^{10, 27, 31)}。

2次元ロールセル・パターン:

$$f_n(x) = \sqrt{2} \cos(n a_1 x) \quad (1-29)$$

正方形ロールセル・パターン:

$$f_n(x, y) = 2 \cos(n a_1 x / \sqrt{2}) \cdot \cos(n a_1 y / \sqrt{2}) \quad (1-30)$$

長方形ロールセル・パターン:

$$f_n(x, y) = 2 \cos(n a_x x) \cdot \cos(n a_y y) \quad (1-31)$$

[ただし $a_x^2 + a_y^2 = a_1^2$]

六角セル・パターン：

$$f_n(x, y) = \sqrt{2/3} [\cos(n a_1 y) + \cos \{n a_1 (\sqrt{3} x + y)/2\} + \cos \{n a_1 (\sqrt{3} x - y)/2\}] \quad (1-33)$$

または

$$f_n(x, y) = \sqrt{2/3} [\cos(n a_1 y) + 2 \cos(n a_1 x \sqrt{3}/2) \cdot \cos(n a_1 y/2)] \quad (1-34)$$

式(1-19) の条件を満たし、規格直交条件

$$\langle W_\ell(z) \cdot W_{\ell'}(z) \rangle = \langle \Theta_\ell(z) \cdot \Theta_{\ell'}(z) \rangle = \delta_{\ell\ell'} \quad (1-35)$$

を満足する直交多項式は、Jacobi の多項式 $P_\ell^{(m, n)}(z)$ を用いて¹⁰⁴⁾ 次のように表現できる。

$$W_\ell(z) = \left[\frac{(\ell+5)(\ell+6)(\ell+7)(\ell+8)(2\ell+9)}{(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(\ell+4)} \right]^{1/2} \times z^2(1-z)^2 \cdot [P_\ell^{(4, 4)}(2z-1)] \quad (1-36)$$

$$\Theta_\ell(z) = \left[\frac{(\ell+3)(\ell+4)(2\ell+5)}{(\ell+1)(\ell+2)} \right]^{1/2} z(1-z) \cdot [P_\ell^{(2, 2)}(2z-1)] \quad (1-37)$$

$n=0 \sim 5$ の $W_\ell(z)$, $\Theta_\ell(z)$ の具体的な形を 表1.1 に示す。

2次元ロールセル・パターンと正方形および長方形ロールセル・パターンでは

$$\overline{f_n \left[\frac{\partial f_{n'}}{\partial x} \frac{\partial f_{n'}}{\partial x} + \frac{\partial f_{n'}}{\partial y} \frac{\partial f_{n'}}{\partial y} \right]} = 0, \quad \overline{f_n f_{n'} f_{n'}} = 0 \quad (1-38)$$

となるため、運動エネルギー式 (1-26) 中における波数の異なるモード間の干渉を表す項

表1.1 $W_i(z)$ と $\Theta_i(z)$ の関数形 ($0 \leq z \leq 1$)

$$\begin{aligned}
W_0 &= 630^{1/2} z^2 (1-z)^2 \\
W_1 &= 6930^{1/2} z^2 (1-z)^2 (2z-1) \\
W_2 &= 1638^{1/2} z^2 (1-z)^2 (22z^2-22z+5) \\
W_3 &= 6930^{1/2} z^2 (1-z)^2 (2z-1) (26z^2-26z+5) \\
W_4 &= 23562^{1/2} z^2 (1-z)^2 (130z^4-260z^3+182z^2-52z+5) \\
W_5 &= 1711710^{1/2} z^2 (1-z)^2 (2z-1) (34z^4-68z^3+46z^2-12z+1) \\
\Theta_0 &= 30^{1/2} z (1-z) \\
\Theta_1 &= 210^{1/2} z (1-z) (2z-1) \\
\Theta_2 &= 90^{1/2} z (1-z) (14z^2-14z+3) \\
\Theta_3 &= 2310^{1/2} z (1-z) (2z-1) (6z^2-6z+1) \\
\Theta_4 &= 5460^{1/2} z (1-z) (33z^4-66z^3+45z^2-12z+1) \\
\Theta_5 &= 1260^{1/2} z (1-z) (2z-1) (143z^4-286z^3+187z^2-44z+3)
\end{aligned}$$

はすべて消える。しかし六角セル・パターンでは式(1-38)が成り立たないため干渉項は消えずに残る。

1.1.2 線形理論

静止状態が不安定化してベナール対流が発生する臨界状態すなわち中立安定状態では、変動項 u_i, θ が無限小 (θ は更に高次の微少量) であるため、基礎式 (1-9)~(1-11) 中の変動項に関する高次の項は無視できる。このとき定常状態の式 (1-26), (1-28) は次のようになる。

$$\langle W_{n,i} \Theta_n \rangle = \left\langle a_n^2 W_{n,i} W_n + 2 \frac{\partial W_{n,i}}{\partial z} \frac{\partial W_n}{\partial z} + \frac{1}{a_n^2} \frac{\partial^2 W_{n,i}}{\partial z^2} \frac{\partial^2 W_n}{\partial z^2} \right\rangle \quad (1-39)$$

$$Ra \langle \Theta_{n,i} W_n \rangle = \left\langle a_n^2 \Theta_{n,i} \Theta_n + \frac{\partial \Theta_{n,i}}{\partial z} \frac{\partial \Theta_n}{\partial z} \right\rangle \quad (1-40)$$

式 (1-17) を代入すると $[n, \ell]$ モードの振幅 $F_{n, \ell}$, $A_{n, \ell}$ に関する斉次方程式を得る

$$\sum_{\ell'=0}^{\infty} \left[A_{n, \ell'} \langle W_{\ell} \Theta_{\ell'} \rangle - F_{n, \ell'} \left\langle a_n^2 W_{\ell} W_{\ell'} + 2 \frac{dW_{\ell}}{dz} \frac{dW_{\ell'}}{dz} + \frac{1}{a_n^2} \frac{d^2 W_{\ell}}{dz^2} \frac{d^2 W_{\ell'}}{dz^2} \right\rangle \right] = 0 \quad (1-41)$$

$$\sum_{\ell'=0}^{\infty} \left[A_{n, \ell'} \left\langle a_n^2 \Theta_{\ell} \Theta_{\ell'} + \frac{d\Theta_{\ell}}{dz} \frac{d\Theta_{\ell'}}{dz} \right\rangle - Ra \cdot F_{n, \ell'} \langle W_{\ell} \Theta_{\ell'} \rangle \right] = 0 \quad (1-42)$$

$F_{n, \ell}$ と $A_{n, \ell}$ が零以外の解をもつ条件、すなわち 式(1-41), (1-42) の係数から成る行列式が零となる条件より、中立安定状態のレイリー数と波数の関係を表す中立安定曲線の式が得られる。式 (1-41), (1-42) より明らかなように、 $\ell + \ell'$ が奇数となる偶関数モードと奇関数モードの積の項は対称性よりすべて消えるため、中立安定曲線は偶関数モードと奇関数モードに分離できる。一つのモード $[n, \ell]$ だけを考慮した場合の中立安定曲線は次式で表せる。

$$Ra[n, \ell] = \frac{\left\langle a_n^2 W_{\ell}^2 + 2 \left[\frac{dW_{\ell}}{dz} \right]^2 + \frac{1}{a_n^2} \left[\frac{d^2 W_{\ell}}{dz^2} \right]^2 \right\rangle \left\langle a_n^2 \Theta_{\ell}^2 + \left[\frac{d\Theta_{\ell}}{dz} \right]^2 \right\rangle}{\langle W_{\ell} \Theta_{\ell} \rangle^2} \quad (1-45)$$

中立安定曲線の極小条件より、臨界レイリー数と臨界波数が得られる。式 (1-45) を用いて計算した単一モード $[n, n-1]$ の臨界レイリー数と臨界波数および $[n, n-1]$ と $[n, n+1]$ の2モードを考慮した場合の計算結果を表1.2に示す。同表には Catton²⁵⁾ の数値解と Reid¹²²⁾ の厳密解も示した。 $n=3$ まではこのような2モード解で十分であることがわかる。図1.3に $n=1, 2, 3, 4$ の各2モード解による中立安定曲線を示した。

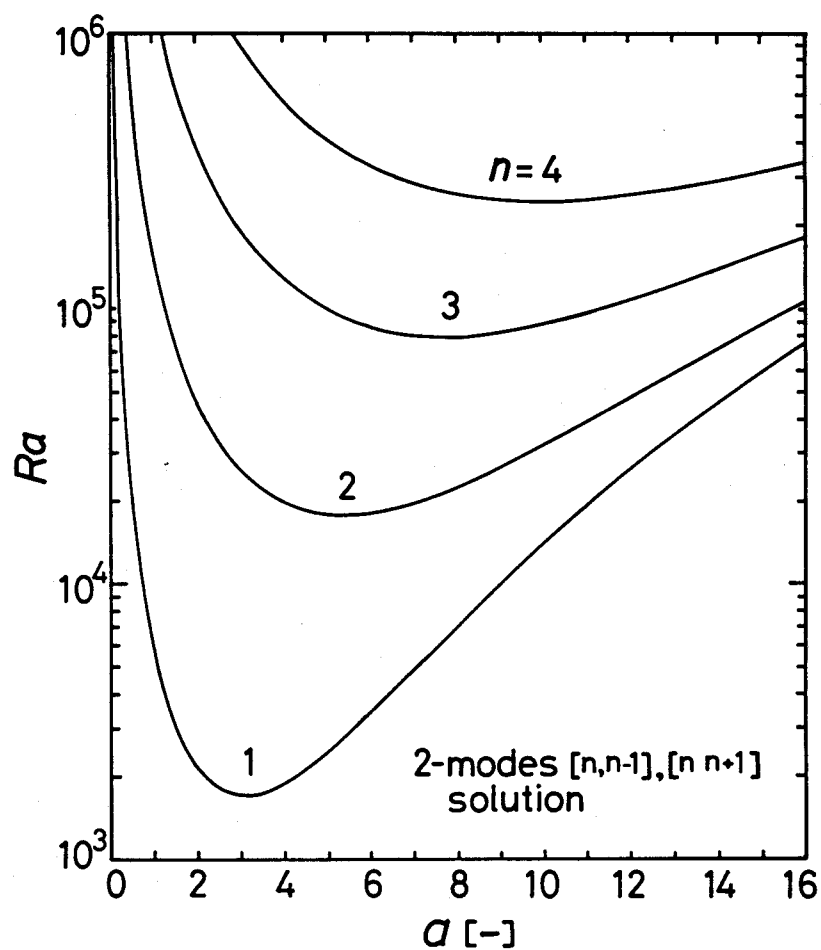
1.1.3 非線形理論

a) 振幅方程式

レイリー数が臨界レイリー数を越えると、振幅 $F_{n, \ell}$ や $A_{n, \ell}$ の高次の項を無視することはできなくなり、式 (1-26), (1-27) より振幅方程式は以下ようになる。

表1.2 臨界レイリー数と臨界波数

n	1モード解 [n,n-1]		2モード解 [n,n-1][n,n+1]		Catton ²⁵⁾		Reid & Harris ¹²²⁾	
	Ra_c	a_c	Ra_c	a_c	Ra_c	a_c	Ra_c	a_c
1	1.7500×10^3	3.117	1.7086×10^3	3.116	1.707762×10^3	3.116	1.707762×10^3	3.117
2	1.9635×10^4	5.444	1.7670×10^4	5.369	1.761039×10^4	5.365	1.761039×10^4	5.365
3	1.0044×10^5	7.951	7.9462×10^4	7.644	7.570977×10^4	7.582		
4	3.6297×10^5	10.66	2.4361×10^5	9.917	2.198850×10^5	9.801		
5	1.0686×10^6	13.58			5.096576×10^5	12.02		
6	2.7349×10^6	16.74			1.202509×10^6	14.24		

図1.3 $[n,n-1]$ $[n,n+1]$ の2モード解による中立安定曲線

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\text{Pr}} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \frac{dF_{n,\ell'}}{dt} \left\langle W_{\ell} W_{\ell'} + \frac{1}{a_n^2} \frac{dW_{\ell}}{dz} \frac{dW_{\ell'}}{dz} \right\rangle \\
& + \frac{1}{\text{Pr}} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{\ell', \ell''=0}^{\infty} F_{n',\ell'} F_{n',\ell''} \left[\overline{f_n \left(\frac{\partial f_{n'}}{\partial x} \frac{\partial f_{n''}}{\partial x} + \frac{\partial f_{n'}}{\partial y} \frac{\partial f_{n''}}{\partial y} \right)} \right. \\
& \times \frac{1}{a_{n'}^2} \left\langle \frac{1}{2 a_{n'}^2} \frac{dW_{\ell}}{dz} \frac{dW_{\ell'}}{dz} \frac{dW_{\ell''}}{dz} + W_{\ell} \frac{dW_{\ell'}}{dz} W_{\ell''} \right\rangle \\
& + \overline{f_{n'} \left(\frac{\partial f_n}{\partial x} \frac{\partial f_{n''}}{\partial x} + \frac{\partial f_n}{\partial y} \frac{\partial f_{n''}}{\partial y} \right)} \frac{1}{a_n^2 a_{n'}^2} \left\langle \frac{dW_{\ell}}{dz} W_{\ell'} \frac{d^2 W_{\ell''}}{dz^2} \right\rangle \\
& + \overline{f_n f_{n'} f_{n''}} \left\langle W_{\ell} W_{\ell'} \frac{dW_{\ell''}}{dz} \right\rangle \left. \right] = \sum_{\ell'=0}^{\infty} \left[A_{n,\ell'} \langle W_{\ell} \Theta_{\ell'} \rangle \right. \\
& \left. - F_{n,\ell'} \left\langle a_n^2 W_{\ell} W_{\ell'} + 2 \frac{dW_{\ell}}{dz} \frac{dW_{\ell'}}{dz} + \frac{1}{a_n^2} \frac{d^2 W_{\ell}}{dz^2} \frac{d^2 W_{\ell'}}{dz^2} \right\rangle \right] \quad (1-46)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{\ell'=0}^{\infty} \frac{dA_{n,\ell'}}{dt} \langle \Theta_{\ell} \Theta_{\ell'} \rangle + \sum_{k=0}^{\infty} F_{n,k} \left\langle W_k \Theta_{\ell} \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right\rangle \\
& = \text{Ra} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \left[F_{n,\ell'} \langle W_{\ell'} \Theta_{\ell} \rangle - A_{n,\ell'} \left\langle a_n^2 \Theta_{\ell} \Theta_{\ell'} + \frac{d\Theta_{\ell}}{dz} \frac{d\Theta_{\ell'}}{dz} \right\rangle \right] \quad (1-47)
\end{aligned}$$

定常状態では、 $\bar{\theta}$ として 式(1-24) を代入すると 式(1-47) は次のようになる。

$$\begin{aligned}
& \sum_{n', n''=1}^{\infty} \sum_{k, \ell', \ell''=0}^{\infty} F_{n',k} F_{n'',\ell'} A_{n'',\ell''} \left[\langle W_k \Theta_{\ell} W_{\ell'} \Theta_{\ell''} \rangle - \langle W_k \Theta_{\ell} \rangle \langle W_{\ell'} \Theta_{\ell''} \rangle \right] \\
& = \text{Ra} \sum_{k=0}^{\infty} \left[F_{n,k} \langle W_k \Theta_{\ell} \rangle - A_{n,k} \left\langle a_n^2 \Theta_{\ell} \Theta_k + \frac{d\Theta_{\ell}}{dz} \frac{d\Theta_k}{dz} \right\rangle \right] \quad (1-48)
\end{aligned}$$

$[n, \ell]$ モード ($n=1, 2, 3, \dots$; $\ell=0, 1, 2, \dots$) の数だけ振幅方程式系 (1-46), (1-47) が得られるため、この代数方程式系を解くことにより $F_{n,\ell}$, $A_{n,\ell}$ が求まる。

しかしこれらは非線形であるため、モードの数が増すと解を求めることが困難になる。プラントル数が無限大の場合、あるいは2次元ロールセル・パターンや正方形（長方形）ロールセル・パターンの場合には式(1-46)の左辺第2項が消えるため、式が簡単化される。このとき $F_{n,e}$ と $A_{n,e}$ の符号を変えても方程式系(1-46),(1-47)は不変であることから、ベナール対流の向きを変えても、もとの系と等価であることがわかる。しかしプラントル数が有限の六角セル対流パターンでは、式(1-46)の左辺第2項が残るため、六角セルの中心が上昇流になる場合と下降流になる場合とでは振幅 $F_{n,e}$ と $A_{n,e}$ の符号が変わるだけでなく、絶対値も異なった値になる。この場合には、試行関数系を選択する際に、式(1-20)の条件を考慮する必要はなくなる。

さらに2次元ロールセル・パターンや正方形（長方形）ロールセル・パターンでは、定常状態の振幅方程式中にプラントル数は陽に現れなくなる。Busse²⁰⁾の計算によれば、

$Pr \ll 1$ では $Pr > 1$ の場合と異なった速度や温度の分布形を示す。また平均ヌッセルト数や波数測定の実験においても、低プラントル域でのプラントル数依存性^{137, 152)}が認められる。この解析モデルで、このようなプラントル数への依存性を表すためには、速度分布や温度分布の試行関数としてプラントル数を含んだものを仮定するか、あるいは波数とプラントル数の間に付帯条件を新たに導入する必要がある。実際にこのような処理を行うことは難しく、この点がガラーキン法によるベナール対流の解析の欠点である。

b) 平均ヌッセルト数

静止状態からベナール対流状態に移行すると、それに伴って熱エネルギーの輸送は、伝導だけでなく対流によっても行われるため熱流束は増加する。ベナール対流系における熱移動速度を表す無次元量として、対流下での熱流束を同じ温度条件下における静止状態の伝導による熱流束で割ったヌッセルト数 Nu を用いる。これを水平平面内で平均化したヌッセルト数 $\overline{Nu}$ は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \overline{Nu} &\equiv \left[-k \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} \right] / \left[-k \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=0} \right] \\ &= 1 - \frac{1}{Ra} \left[\frac{\partial \overline{T}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right] = 1 - \frac{1}{Ra} \frac{\partial \overline{\theta}}{\partial z} \Big|_{z=0} \end{aligned} \quad (1-49)$$

定常状態では式(1-24)の $\overline{\theta}$ を代入して

$$\overline{Nu} = 1 + \frac{1}{Ra} \sum_{n=1}^{\infty} F_{n,e} A_{n,e} \langle W_e \Theta_e \rangle \quad (1-50)$$

表1.3 [n,n-1] モード の平均ヌッセルト数の表示式中の係数 N_ℓ (式(1-54)) と
2モードの混合比 (式(1-55))

n	本 解 析			Malkus ⁹⁹⁾	Catton ²⁵⁾
	$(F_{n, n+1}/F_{n, n-1})_c$	$(A_{n, n+1}/A_{n, n-1})_c$	N_{n-1}	N_{n-1}	N_{n-1}
1	2.9578×10^{-3}	-6.4085×10^{-2}	1.458	1.51	1.446
2	-1.8331×10^{-2}	-1.8244×10^{-1}	1.647	1.72	1.664
3	-6.3917×10^{-2}	-3.1130×10^{-1}	1.661	1.83	1.761
4	-1.2273×10^{-1}	-4.3872×10^{-1}	1.636	1.9	1.822

Malkus^{98, 99)} が仮定したように、平均ヌッセルト数は n の異なるモードからの寄与の和になっている。しかしモード n の振幅 $F_{n, \ell}$, $A_{n, \ell}$ は、式(1-48) の非線形項を通じて他のモード n' や n'' にも依存することに注意すべきである。

c) $\bar{Nu}$ の単一モード解

$[n, \ell]$ の単一モードだけからなる2次元ロールセルを考えると、定常状態における式(1-46), (1-48) より

$$A_{n, \ell} \langle W_\ell \Theta_\ell \rangle - F_{n, \ell} \left\langle a_{n, \ell}^2 W_\ell^2 + 2 \left[\frac{dW_\ell}{dz} \right]^2 + \frac{1}{a_{n, \ell}^2} \left[\frac{d^2 W_\ell}{dz^2} \right]^2 \right\rangle = 0 \quad (1-51)$$

$$\begin{aligned} & A_{n, \ell} \left\langle a_{n, \ell}^2 \Theta_\ell^2 + \left[\frac{d\Theta_\ell}{dz} \right]^2 \right\rangle - Ra \cdot F_{n, \ell} \langle W_\ell \Theta_\ell \rangle \\ &= A_{n, \ell} F_{n, \ell}^2 \{ \langle W_\ell \Theta_\ell \rangle^2 - \langle W_\ell^2 \Theta_\ell^2 \rangle \} \end{aligned} \quad (1-52)$$

これより平均ヌッセルト数を求めると

$$\bar{Nu}[n, \ell] = 1 + N_\ell \{ 1 - Ra[n, \ell] / Ra \} \quad (1-53)$$

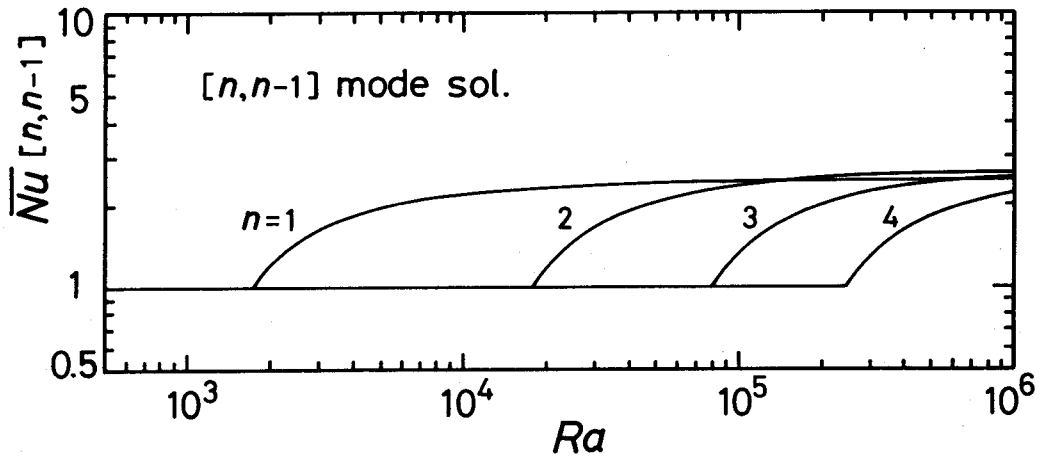


図1.4 $[n, n-1]$ モード解 による 平均ヌッセルト数 $\overline{Nu} [n, n-1]$

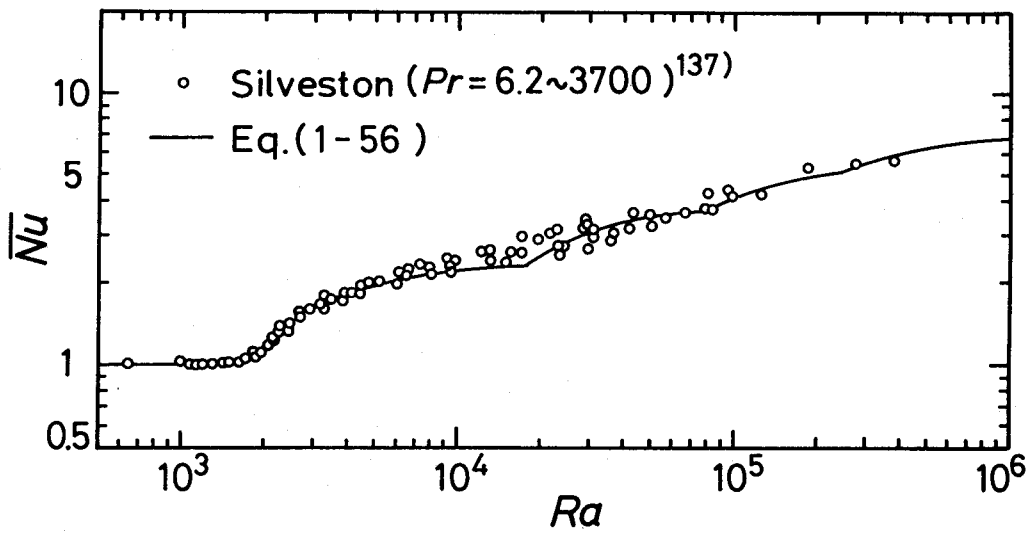


図1.5 式(1-56) による $\overline{Nu}$ と実験値の比較

ただし係数 N_ℓ は

$$N_\ell \equiv \langle W_\ell \Theta_\ell \rangle / \{ \langle W_\ell^2 \Theta_\ell^2 \rangle - \langle W_\ell \Theta_\ell \rangle^2 \} \quad (1-54)$$

また $Ra[n, \ell]$ は、式(1-45) で与えられる波数 a_n に対応する中立安定曲線上のレイリー数である。表1.3 に $n=1, 2, 3, 4$; $\ell = n-1$ の場合における係数 N_ℓ の計算値を示す。ただし単一モード $[n, \ell]$ の $W_\ell(z)$ と $\Theta_\ell(z)$ の関数形として、表1.2 に示した $[n, n-1]$ と $[n, n+1]$ を用いた2モード解析により臨界レイリー数を計算したときに得られた関数を用いた。すなわち $[n, \ell]$ モードに対する関数 $W_\ell(z)$ として次の関数形を用いる。

$$\{ W_\ell(z) + (F_{n, \ell+2} / F_{n, \ell})_c \cdot W_{\ell+2}(z) \} / \{ 1 + (F_{n, \ell+2} / F_{n, \ell})_c^2 \}^{1/2} \quad (1-55)$$

$(F_{n, \ell+2} / F_{n, \ell})_c$ は臨界状態における $W_\ell(z)$ と $W_{\ell+2}(z)$ の混合比である。関数 Θ_ℓ についても同様である。図1.4 に モード n の平均ヌッセルト数 $\overline{Nu}[n, n-1]$ とレイリー数の関係を示す。

n の異なるモードは互いに独立に熱流束に寄与するという Malkus⁹⁹⁾ の仮定に従えば、すべてのモードからの寄与を考慮した平均ヌッセルト数は 式(1-53) より

$$\overline{Nu} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} N_{n-1} \{ 1 - Ra[n, n-1] / Ra \} \cdot \mathbf{1}(1 - Ra[n, n-1] / Ra) \quad (1-56)$$

ただし $\mathbf{1}(x)$ は Heaviside の階段関数である。図1.5 に 式(1-56) より求めた平均ヌッセルト数と Silveston¹³⁷⁾ による実験値との比較を示す。 $Ra_c < Ra < 10^6$ の範囲で、計算値と実験値は比較的良く一致する。しかし $Ra > 2 \times 10^4$ では遷移・乱流域になるため、層流状態を仮定した解がそのまま適用できるとは考えられない。また計算値では $Ra \simeq 1.7 \times 10^4$ 近くで $\overline{Nu}$ の落ち込みがあるが、実験データにはこのような傾向はみられない。以上のことから、平均ヌッセルト数の計算には、異種モード間の相互作用を考慮した解析が必要であると考えられる。

d) $\overline{Nu}$ の多重モード解

まず $[1, 0]$ と $[2, 1]$ の2モードが共存する場合を考える。平均ヌッセルト数の計算結果を図1.6 の実線で示した。図中の破線は、不安定な定常解を表し、一点鎖線は2つのモードが干渉せずに独立に平均ヌッセルト数に寄与すると仮定して 式(1-56) より求めた値である。 $W_\ell(z)$ と $\Theta_\ell(z)$ は 式(1-55) と同様のものを用いた。2モードの相互作用の影響によって、平均ヌッセルト数は相互作用のない場合よりも少し小さくなっている。

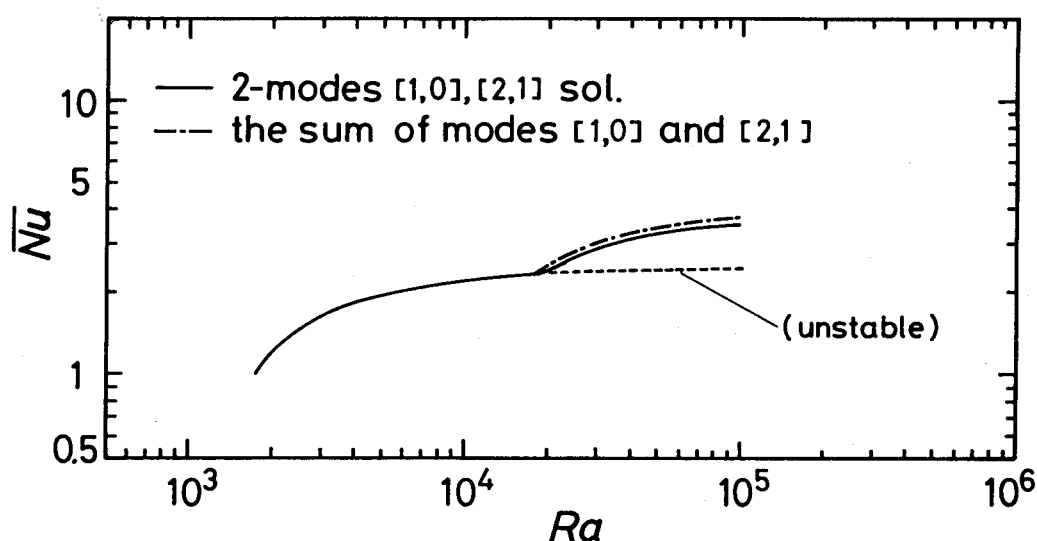


図1.6 [1,0] [2,1] の2モード解による平均ヌッセルト数

しかし Nu と Ra の全体的な関係は変わらず、[1,0] と [2,1] の2モード間の相互作用は極めて小さい。

他のモードとの干渉効果を調べるために、 $n + \ell \leq 3$ を満たす $[n, \ell]$ モードが共存する場合を考える。2次元のロールセル・パターンを仮定すると、流れ場の対称性より式(1-20)の条件を満たすモードは [1,0], [1,2], [2,1], [3,0] の4モードである(図1.2 参照)。これら4モードが共存する場合の平均ヌッセルト数の計算結果と Silveston¹³⁷⁾の実験結果との比較を図1.7に示す。ただし関数 $W_s(z)$, $\Theta_s(z)$ としてそれぞれ式(1-36), (1-37)を用い、波数は平均ヌッセルト数が最大になるように決めた。計算結果は、実測値よりもやや高い値を示すが、全体的な傾向は良く一致している。特に図1.6の[1,0]と[2,1]の2モード解析解に見られたような $Ra \simeq 2 \times 10^4$ における凹みは現れない。各モードの振幅の大きさを調べると、レイリー数が臨界値 Ra_c を越えた当初より [1,0] と [1,2] モードの振幅は増加していくが、[2,1] モードや [3,0] モードは、それらが単独で存在する場合の各臨界レイリー数を越えてもほとんど励起されず、その振幅は極めて小さな値に留まる。[1,0] モードと [1,2] モードの間の相互作用によって、[2,1] モードや [3,0] モードの励起が抑えられる現象は、本解析法とは少し異なるが、より多くのモードを考慮したガラーキン法による Busse¹⁵⁾の解析結果にもみられる。

4モード解析の結果と [1,0] [1,2] の2モードだけを考慮した解析結果との比較を

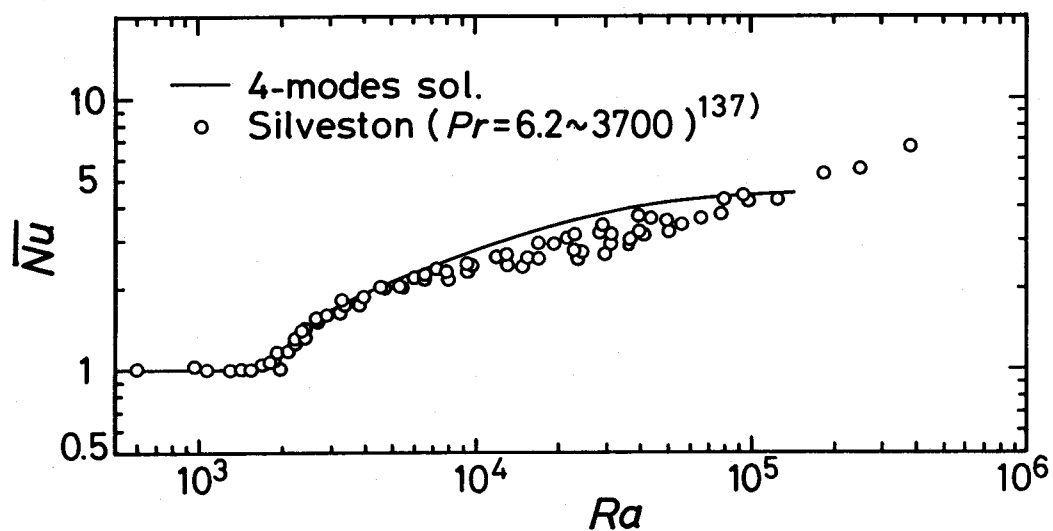


図1.7 $[1,0]$ $[1,2]$ $[2,1]$ $[3,0]$ の4モード解による
平均ヌッセルト数と実験値の比較

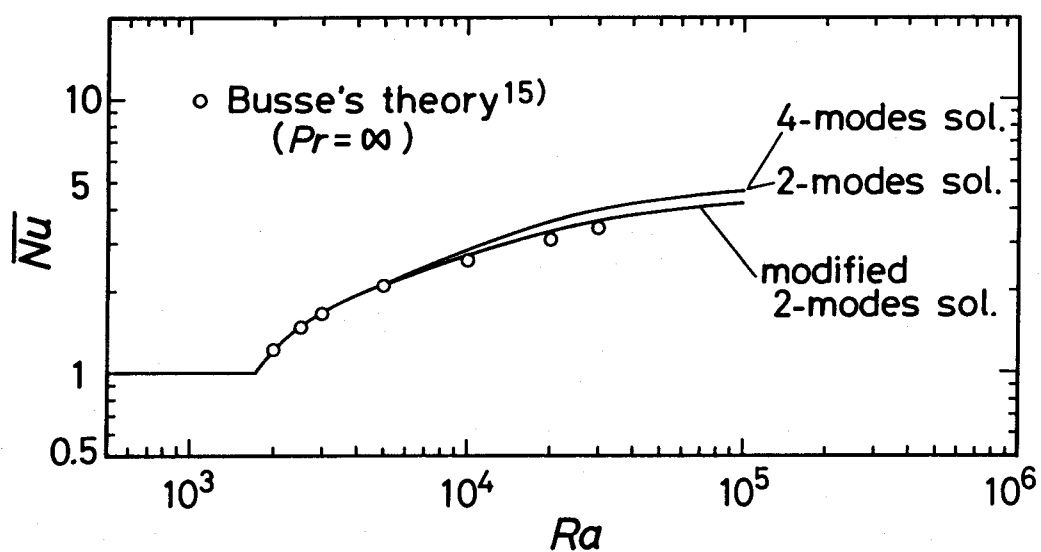


図1.8 $[1,0]$ $[1,2]$ の2モード解と $[1,0]$ $[1,2]$ $[2,1]$ $[3,0]$ の
4モード解による平均ヌッセルト数の比較

図1.8 に示す。これより [2,1] モードと [3,0] モードからの寄与は無視できることが分かる。4モード解析や [1,0] と [2,1] の2モード解析における [2,1] モードの振幅を調べると、温度の振幅 $A_{1,2}$ に比べて速度の振幅 $F_{1,2}$ の増加率が小さい。そこで温度場についてのみ [1,2] モードを考え、速度場への [1,2] モードの寄与を無視して平均ヌッセルト数を求めると、図1.8 のように4モード解析の場合よりも最大で約8%ほど低くなるが、図1.7 に示した Silveston の実験値との一致は良くなる。図中の ○印 は Busse の計算結果¹⁵⁾である。

以上より、レイリー数の増加に伴って励起される対流モードは、流体層の中央 $z=1/2$ の上下で対称な偶関数 $W_\ell(z)$, $\Theta_\ell(z)$ ($\ell=0$ または偶数) のモードが主で、 $\ell=$ 奇数の奇数関数モードはほとんど励起されない。また温度分布に比べると、速度分布はレイリー数が増加してもあまり変化しないと考えられる。

1.1.4 修正単一モード解⁷¹⁾

これまでに取り扱ってきた温度場のベナール対流よりも更に複雑なベナール対流系を解析したり、ベナール対流を工学的問題に応用する場合には、取り扱いが簡単でかつある程度の精度を持つ解が得られる近似解法を見出す必要がある。

a) 修正単一モード分布

前節までの解析によれば、 $Ra < 3 \times 10^4$ の層流範囲では、[1,0] と [1,2] の2モードだけを考えればよく、特に [1,2] の励起モードは温度分布においてのみ考慮すれば十分であることがわかった。そこで式(1-17), (1-36), (1-37) のかわりに、試行関数として以下の単一モード形を仮定する。

$$\left. \begin{aligned} W(z,t) &\equiv F(t) \cdot W(z) \\ \Theta(z,t) &\equiv A(t) \cdot \Theta(z) \end{aligned} \right\} (1-57)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} W(z) &= z^2(1-z)^2 \\ \Theta(z) &= z(1-z) \{1 + \chi(2z-1)^2\} \end{aligned} \right\} (1-58)$$

$\Theta(z)$ 中の χ は、励起モードの混入による温度分布のゆがみを表す未定パラメータで、レイリー数の関数である。式(1-36), (1-37) または 表1.1 との比較から明らかなように、定数因子を除けば $W(z)$ は $W_0(z)$ に等しく、 $\Theta(z)$ は $\Theta_0(z)$ と $\Theta_2(z)$ の線形結合になっている。従って 式(1-57) による単一モード分布は、[1,0] モードに [1,2] モードの温度分布を加えた形をし、[1,2] モードの混入比がパラメータ χ で決まっている。このためパラメータ χ を決める付加的条件が新たに必要になる。

b) 中立安定曲線

中立安定曲線は、単一モードに対する式(1-45)の W_1 , Θ_1 をそれぞれ式(1-57)の W , Θ で置き換えることにより求まる。

$$Ra = 4(\chi + 9)^{-2}(a^2 + 24 + 504/a^2) \{21(a^2 + 10) + 6\chi(a^2 + 14) + \chi^2(a^2 + 66)\} \quad (1-60)$$

与えられた波数 a に対して、右辺が極小となるように未定パラメータ χ を定めると

$$\chi = -(a^2 + 28)/(a^2 + 92) \quad (1-61)$$

となり、これより臨界レイリー数と臨界波数は次のようになる。

$$Ra_c = 1708.87 \quad a_c = 3.113 \quad (1-62)$$

これらは表1.2の [1,0] と [1,2] の2モード解とほぼ同じ値である。

c) 非線形解

$Ra > Ra_c$ の超臨界状態における定常対流状態の振幅 F , A と平均ヌッセルト数についても、式(1-51)~(1-53)の単一モード解がそのまま利用できる。しかし $\Theta(z)$ 中の未定パラメータ χ を決める条件が必要である。

一般にレイリー数が増加すると、速度分布や温度分布が変化するだけでなく波数も変化する。しかし通常の解析モデルでは、波数を一意的に決める条件が含まれていないため、実際の数値計算では波数を臨界波数値や振幅が深さと同じ正方形断面をもつロールセルの波数値 $a = \pi$ 一定と仮定している。本解析モデルでは、温度分布や波数値は与えられたレイリー数のもとで最大熱流束を示すように決まると仮定する。この条件は、後に示すように (§1.2)、エントロピー生成速度最大の条件と等価であり⁷⁵⁾、また同様の仮定は乱流熱伝達の解析において Malkus⁹⁹⁾ によっても用いられている。波数やパラメータ χ を求める付加的条件として、前述の熱流束(平均ヌッセルト数)最大の条件のほかに、流速の振幅 F を最大にする条件と温度変動の振幅 A を最大にする条件を用いた場合の計算結果を表1.4に示す。 Nu 極大条件と F 極大条件を用いた計算結果は良く似ているが、 A 極大条件による計算結果は他の2つと異なる傾向を示す。同表には比較のために4モード解析で Nu が最大となるように波数を決めた場合の計算結果も示した。

表1.4 Nu 最大、 F 最大、 A 最大 の各条件を用いて計算した修正
単一モード解と4モード解析による解

Ra	a	χ	Nu	F	A
Nu - max. condition					
2000	3.11	-0.260	1.214	56.05	1100
2500	3.11	-0.068	1.476	93.47	1795
3000	3.13	0.127	1.662	121.2	2263
5000	3.24	0.934	2.107	205.6	3415
7000	3.38	1.76	2.383	276.9	4094
10000	3.53	2.94	2.692	372.3	4796
20000	3.72	5.55	3.327	628.4	6414
50000	3.82	8.12	3.962	1129	9650
F - max. condition					
2000	3.27	-0.264	1.209	56.74	1063
3000	3.60	0.128	1.632	125.5	2086
5000	3.91	0.961	2.061	215.0	3119
7000	4.05	1.79	2.337	287.9	3796
10000	4.18	2.94	2.649	384.3	4527
20000	4.37	5.54	3.289	644.3	6158
A - max. condition					
2000	2.92	-0.357	1.204	53.01	1124
3000	2.26	-0.321	1.514	87.59	2563
5000	1.60	-0.304	1.645	95.85	4873
7000	1.30	-0.297	1.679	96.83	7108
10000	1.06	-0.293	1.672	95.91	10435
20000	0.731	-0.288	1.719	96.72	21488
4 - modes analysis (Nu -max. condition)					
2000	3.12		1.216		
2500	3.15		1.482		
3000	3.18		1.673		
5000	3.42		2.150		
7000	3.63		2.545		
10000	3.95		2.854		
20000	4.44		3.624		

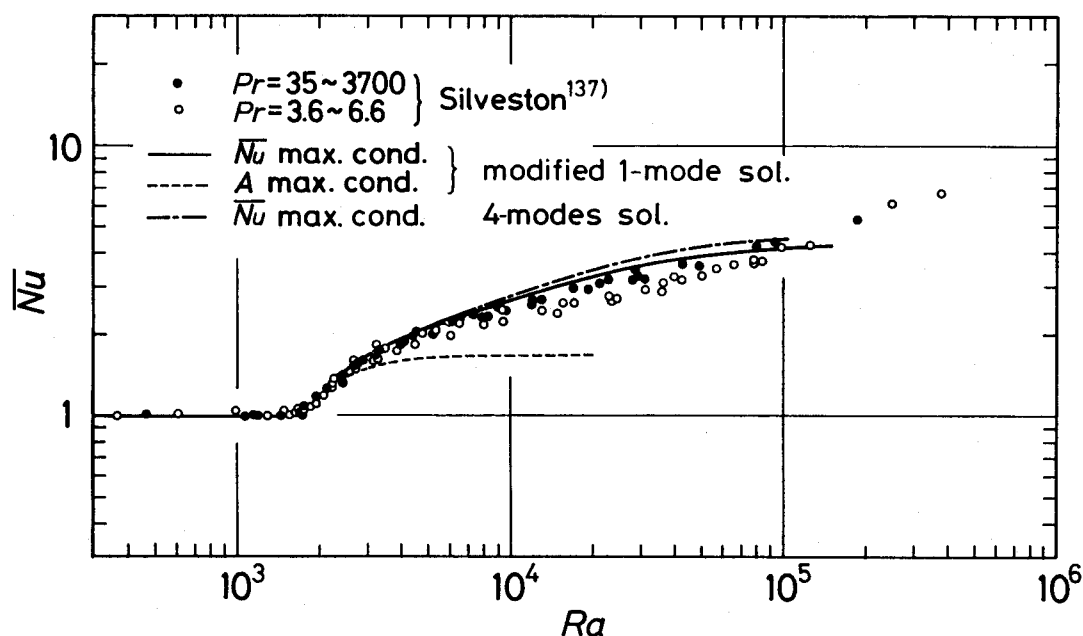


図1.9 修正単一モード解 による 平均ヌッセルト数と実験値の比較

d) 平均ヌッセルト数

修正単一モードを用い、補助条件として Nu 最大条件または A 最大条件を使って計算した平均ヌッセルト数と、4モード解析で補助条件として Nu 最大条件を用いて波数を決めた場合の各平均ヌッセルト数を 図1.9 に示す。Silveston の実験結果¹³⁷⁾と比較すると、 Nu 最大条件の修正単一モード解は、 $Ra \leq 3 \times 10^4$ の層流範囲で実験値の上限を示している。 F 最大条件を用いた場合は、 Nu 最大条件を用いた場合よりも約2%低い値を示すだけである。しかし A 最大条件を用いた場合の平均ヌッセルト数は、実験値と全く合わない。 Nu 最大条件で波数を決めた4モード解析の平均ヌッセルト数は、 Nu 最大条件の修正単一モード解よりも更に大きい値を示すことから、 Nu 最大条件で波数を決めることは不適當である。図中の Silveston の実験値のうち、黒丸は比較的プラントル数の高いデータ ($Pr=35 \sim 3700$) で、白丸は比較的プラントル数の低いデータ ($Pr=3.6 \sim 6.6$) である。このようにプラントル数が低い場合には、平均ヌッセルト数も小さくなる傾向がみられるが、本解析モデルでは、波数とプラントル数およびレイリー数の関係を表す補助条件を別に仮定しないかぎり、実測値にみられる平均ヌッセルト数のプラントル数に対する依存性を表現することはできない。これについては後の項目 g) で更に検討する。

e) 平均温度分布

図1.10 は Nu 最大条件を用いて計算した、水平方向に平均化された温度分布である。壁面近傍の温度勾配は、レイリー数の増加と共に大きくなるが、 $z \simeq 0.5$ の流体層の中央部における温度勾配が、 $Ra \simeq 4100$ で零となり、 $4100 < Ra < 13000$ ではわずかに逆転して安定な密度成層ができる。さらにレイリー数が大きくなると、安定な密度成層の内部に再

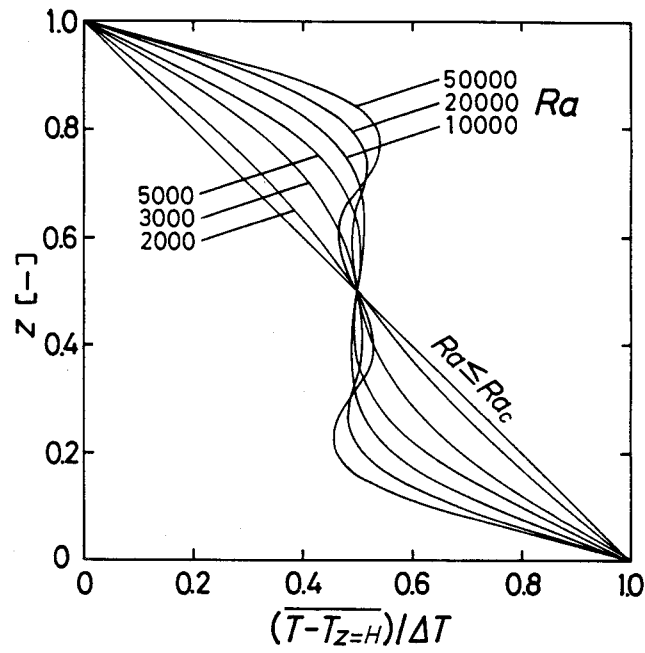


図1.10 修正単一モード解による水平方向に平均化した温度分布

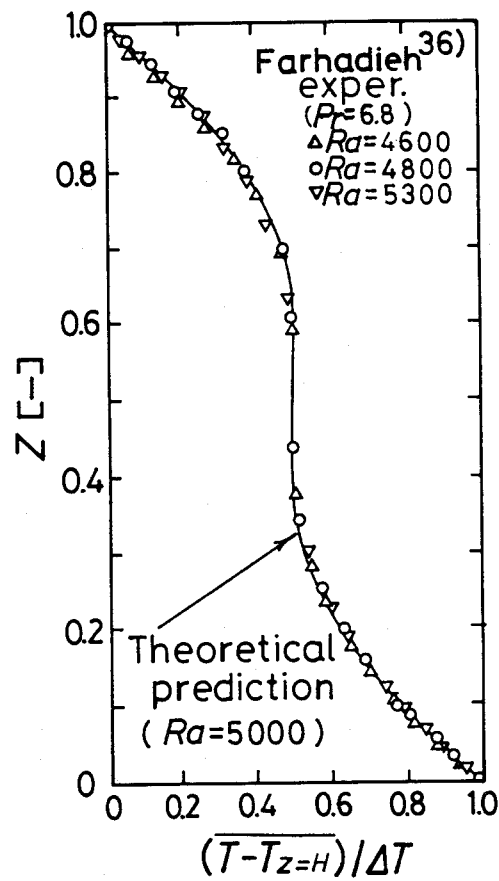


図1.11 温度分布の計算値と実験値の比較

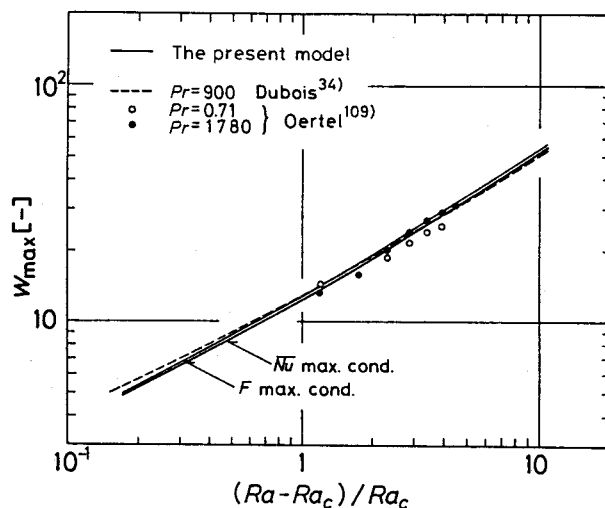


図1.12 最大流速の計算値と実験値の比較

び温度勾配の逆転した不安定な密度成層部分が現れる。

Farhadieh³⁶⁾のマッハツェンダー干渉計による温度分布の実測値と Nu 最大条件を用いた修正単一モード解との比較を図1.11に示す。 $Ra \leq 5000$ での実測値と計算値の一致は良好である。彼らの実験データでは、レイリー数が3860と4610の間で $z=0.5$ における温度勾配が零となり、本計算値とよく合っている。高レイリー数における実験データがないため、流体層の中央部で複雑な温度勾配が現れる高レイリー数での計算結果との比較はできなかった。

f) 最大流速

上昇流または下降流の最大流速 w_{max} は $z=0.5$ の層中央部で起こり、2次元ロールセルでは次式のようになる。

$$w_{max} = \sqrt{2} F / 16 \quad (1-62)$$

図1.12にOertel, Kirchartz^{108, 109)}のレーザードップラー流速計による実験値と計算値との比較を示した。式(1-62)より F 最大条件は w_{max} 最大条件に等しく、この条件による計算値は実測値の上限を示している。また Nu 最大条件による計算値は、 F 最大条件の値よりも3~4%低い。図中の破線はDubois³⁴⁾の実験式より計算した値で、第一モードと第二モードの各最大流速の和である。 Nu 最大条件による値は、これらの実測値と良く一致しているが、 $Pr=0.71$ の低プラントル数のデータについては少しずれが見られる。

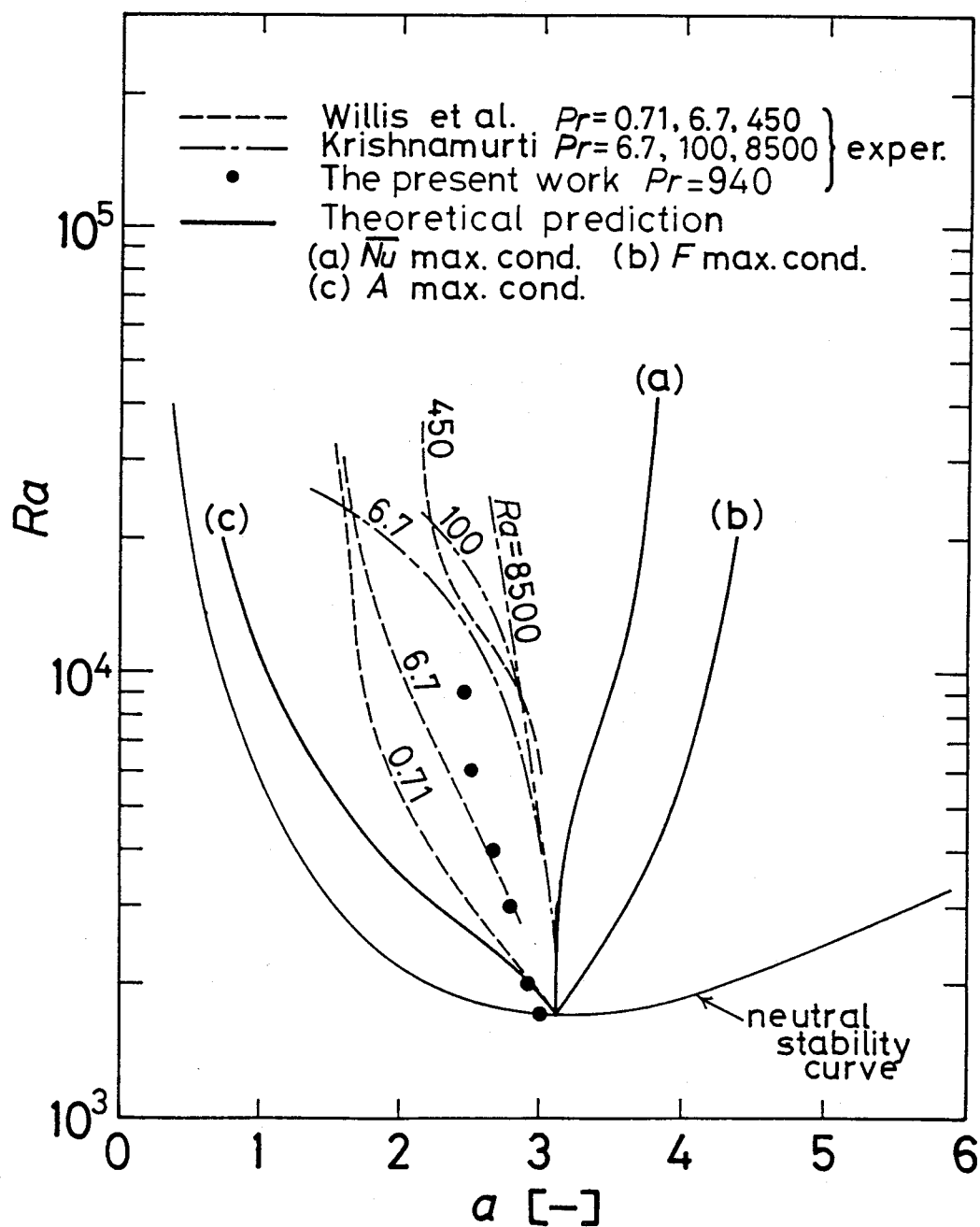


図1.13 各種の条件を用いて計算した波数と実験値の比較

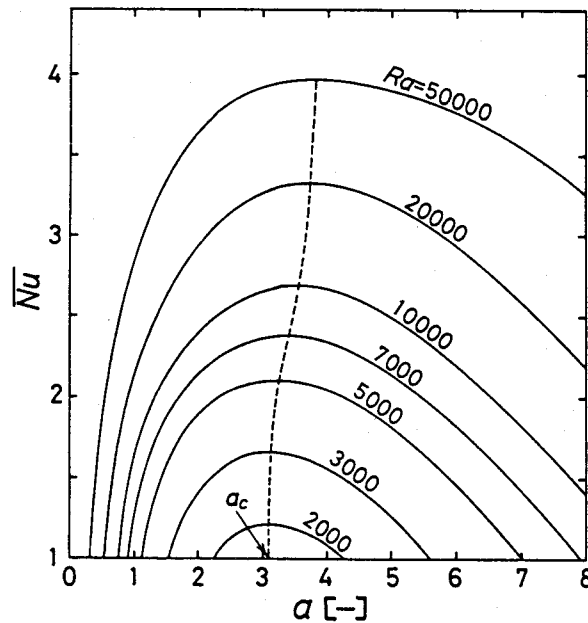


図1.14 波数による平均ヌッセルト数の変化

g) 波数

$\overline{Nu}$ 最大、 F 最大、 A 最大のそれぞれの条件を用いて計算した波数とレイリー数の関係を図1.13に示す。 $\overline{Nu}$ 最大と F 最大の条件を用いた場合には、レイリー数の増加とともに波数も増加するが、 A 最大条件の場合には逆に減少する。

波数を測定した実験例は多いが、図1.13には Willis¹⁵²⁾ ($Pr=0.71$, 6.7, 450) と Krishnamurti⁸⁹⁾ ($Pr=6.7$, 100, 8500) および 著者ら ($Pr=940$) のデータ⁷¹⁾のみを示した。実験者ごとに波数は大きくばらついているが、いずれもレイリー数の増加と共に波数は減少する。また同一のレイリー数に対しては、プラントル数が小さいほど波数も小さくなる傾向が見られる^{38, 85, 124, 137)}。3種類の条件の中では、 $\overline{Nu}$ 最大条件による計算値は、平均ヌッセルト数、平均温度分布、最大流速の各実験値と良好な一致を示したが、波数については全く実験値と合わない。図1.13のすべてのデータは、 $\overline{Nu}$ 最大条件と A 最大条件より計算された2本の曲線の間に位置し、先に示した3つの条件はいずれも波数を決める補助条件としては不適当であることがわかる。

図1.14は、一定レイリー数のもとでの波数と平均ヌッセルト数の計算結果を示したものである。ただしパラメータ χ は、平均ヌッセルト数が最大となるように決めた。各レイリー数に対する曲線の極大値を通る破線は、 $\overline{Nu}$ 最大条件による平均ヌッセルト数と波数の関係を表している。また波数を臨界波数 a_c に固定しても、平均ヌッセルト数は $\overline{Nu}$ 最大条件による値とほとんど差がみられない。しかし実測波数のように、レイリー数の増加とともに波数が臨界波数よりも小さくなるにつれて、 $\overline{Nu}$ 最大条件による平均ヌッセル

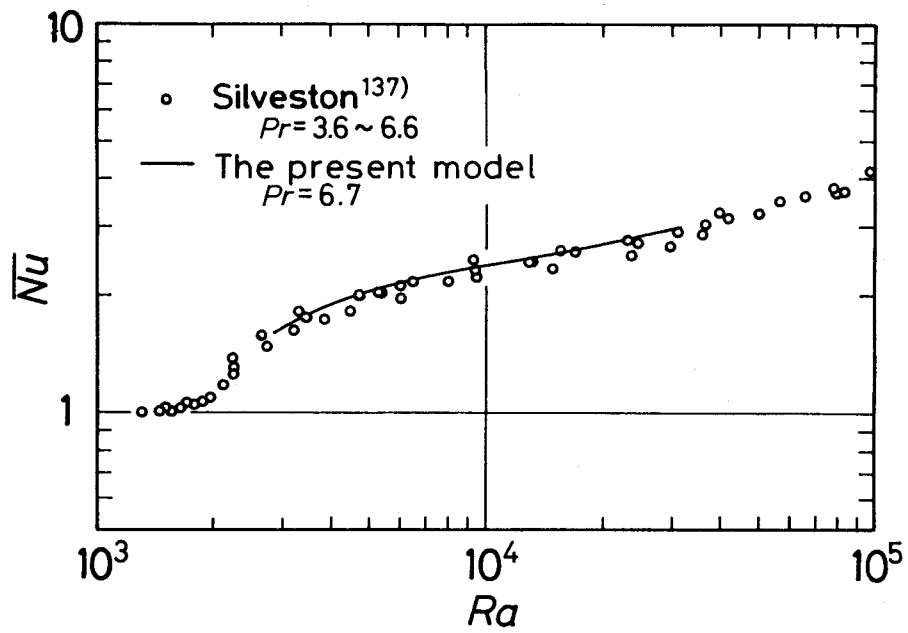


図1.15 実測波数を用いた平均ヌッセルト数と実験値の比較
(プラントル数が低い場合)

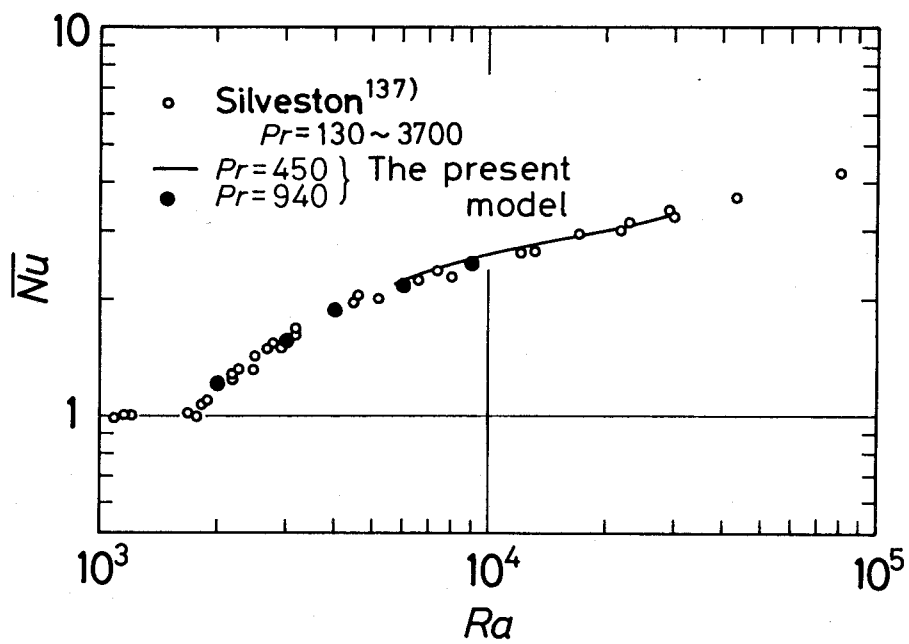


図1.16 実測波数を用いた平均ヌッセルト数と実験値の比較
(プラントル数が高い場合)

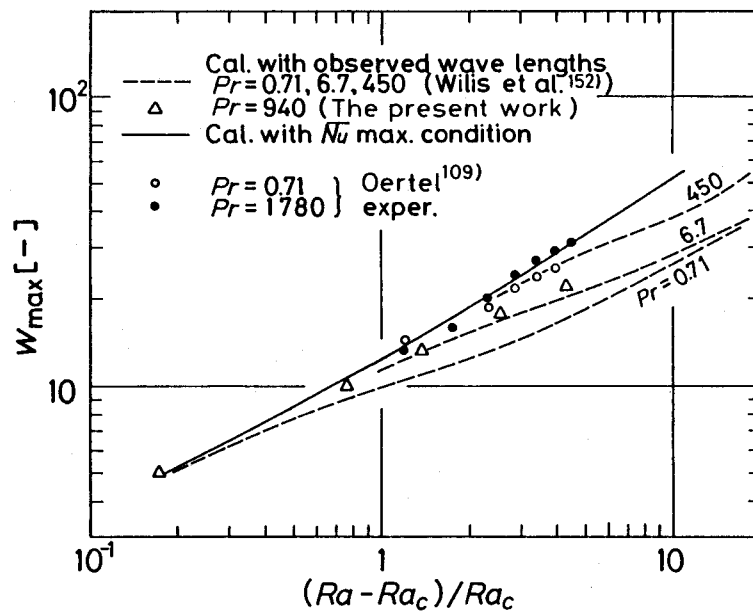
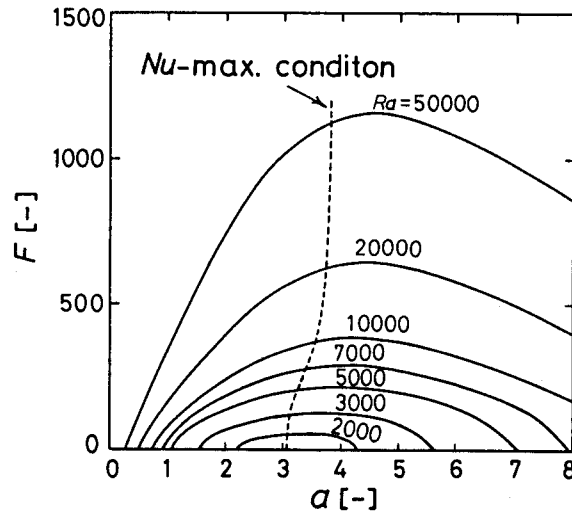


図1.17 実測波数を用いた最大流速の計算値と実験値の比較

ト数の値からのズレが大きくなる。レイリー数が大きいほど、またプラントル数が小さいほど波数は小さくなるため、平均ヌッセルト数の計算値は実測値よりも大きくなる傾向が強い（図1.13 参照）。以上のことから、実測された波数値を用いて平均ヌッセルト数を計算すれば、実測値と更に良い一致が得られると考えられる。

図1.15 の丸印は、低プラントル数 ($Pr=3.6\sim6.6$) での Silveston の実験値¹³⁷⁾で、実線は $Pr=6.7$ の実測波数を用いて計算した値である。ただしパラメータ χ は Nu を最大とるように選んだ。図1.9 の Nu 最大条件を適用した計算値よりも実測値との一致が良くなっている。図1.16 はプラントル数が高い場合である。図中の実線は $Pr=450$ の Willis 等の実測波数¹⁵²⁾を用いた計算値、丸印は $Pr=35\sim3700$ の Silveston の実験値¹³⁷⁾である。この場合も、実測波数を用いることによって計算値と実験値との一致は良くなっている。図1.11 の平均温度分布についても、Farhadieh の実測波数³⁶⁾を用いて同様の計算を行ったが、 Nu 最大条件を用いた先の計算結果との差は見られなかった。

実測波数を用いて計算した最大流速を図1.17 に示す。Oertel^{108, 109)} や Dubois³⁴⁾ の論文には波数の実験値が示されていないため、Willis¹⁵²⁾ と著者ら⁷¹⁾ のデータを用いた。計算値は実測値よりも小さくなり過ぎ、実測波数を用いることによって、かえって実験値からのズレが大きくなっている。これは Oertel や Dubois の実験で用いられた容器が小さく、その横幅が深さの10倍で、ロールセルが10個並ぶ程度の大きさしかなかったため、深さに比べて十分広い流体層を用いて行われた波数測定実験で観測されるような、レイリー数の増加に伴う波数の減少が起こらず、波数は一定のまま変化しなかったためと

図1.18 波数による速度の振幅 F の変化

考えられる。実際、波数を正方形断面のロールセルと仮定して $a = \pi$ (一定) で計算すると、 Nu 最大条件の結果よりも数%低い値を示し実験値と良く一致する。

対流速度の振幅 F と波数について、図1.14と同様の図を描いたものが図1.18である。平均ヌッセルト数についての図1.14と比較すると、波数の減少による F の値の低下率が大きく、最大流速は波数の減少変化に敏感であることがわかる。このため Oertel や Dubois の流速測定の実験における波数よりも小さいと考えられる波数値を仮定して計算したことが、図1.17における最大流速の実験値と計算値との大きなズレを生み出す原因と考えられる。

h) 側壁の影響⁷⁸⁾

深さが H で、横方向の長さが L_x 、奥行きが L_y の矩形容器内のロールセル状のベナール対流を考える。矩形容器内に発生したロールセルは、通常ロールセルの軸が短辺に平行になるように配列する^{141, 142)}。したがって $L_x \gg L_y$ では y 方向に軸を持つロールセルが生じる。 L_y が H の数倍程度であれば、 $y=0, L_y$ における側壁の存在が流れに及ぼす影響が無視できなくなる。

本解析では、 L_y が有限で $L_x \rightarrow \infty$ の場合におけるロールセル状のベナール対流の発生条件を調べる。尾添^{111, 112)}の計算および実験によれば、 $y=0, L_y$ における固体壁の影響を受けて、ロールセル内の速度分布は壁面近傍でゆがめられ、2重螺旋状の流線を示す。このとき x, z 方向の速度成分 u, w のほかに壁面に垂直な y 方向の速度成分 v も現れる。しかし v は u, w に比べて1オーダー以上小さいため、本解析では $v \simeq 0$ と近似する。

$y = 0$, L_y の側壁は断熱壁と仮定し、これによるロールセル内の温度分布への影響は無視できるとして、式(1-14)のかわりに以下の無次元速度分布、温度分布、圧力分布を仮定する。

$$\left. \begin{aligned} u &= -\frac{\sqrt{2}}{a} \sin(ax) \cdot F \cdot \frac{dW}{dz} \cdot g(y) \\ v &\simeq 0 \\ w &= \sqrt{2} \cos(ax) \cdot F \cdot W(z) \cdot g(y) \\ \theta &= \sqrt{2} \cos(ax) \cdot A \cdot \Theta(z) \\ p &= \sqrt{2} \cos(ax) \cdot \bar{P}(y, z) \end{aligned} \right\} \quad (1-63)$$

ここで関数 $g(y)$ は側壁が速度分布に及ぼす影響を表す関数で、固体壁面上での粘着条件より次の関係を満たさなければならない。

$$g(0) = g(L_y) = 0 \quad (1-64)$$

ただし $L_y = L_y/H$ である。

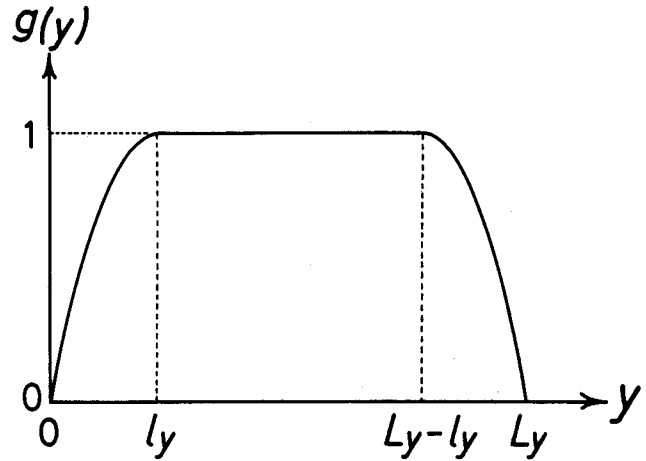
式(1-45)の導出と同様にすれば、中立安定曲線の式は次のようになる。

$$\begin{aligned} Ra &= \overline{g^2} (\bar{g})^{-2} \langle W \Theta \rangle^{-2} \left\langle a^2 \Theta^2 + \left[\frac{d\Theta}{dz} \right]^2 \right\rangle \\ &\times \left[\left\langle a^2 W^2 + 2 \left[\frac{dW}{dz} \right]^2 + \frac{1}{a^2} \left[\frac{d^2 W}{dz^2} \right]^2 \right\rangle \right. \\ &\left. + (\bar{g}^2)^{-1} \left[\frac{dg}{dy} \right]^2 \left\langle W^2 + \frac{1}{a^2} \left[\frac{dW}{dz} \right]^2 \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (1-65)$$

ただし $\overline{g^2}$ は g^2 を y 方向に平均化した量である。

$$\overline{g^2} = \frac{1}{L_y} \int_0^{L_y} g^2 dy \quad (1-66)$$

$W(z)$, $\Theta(z)$ として 式(1-58), (1-59) の修正単一モード分布を仮定すると、式(1-65)

図1.19 側壁の影響を表す関数 $g(y)$

の右辺を極小にするパラメータ χ の値は式(1-61)で与えられる。 $g(y)=1$ とおけば、式(1-65)は側壁がない場合の式(1-60)に帰着する。

$L_y \gg 1$ では、側壁の影響はロールセルの両端部の狭い範囲に限られるが、 $L_y \leq 1$ ではロールセル全体に側壁からの影響が及ぶと考えられる。側壁からの影響の及ぶ範囲を ℓ_y とし、関数 $g(y)$ を次のように仮定する (図1.19)

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq y \leq \ell_y & \quad ; \quad g(y) = y(2\ell_y - y)/\ell_y^2 \\ \ell_y \leq y \leq L_y - \ell_y & \quad ; \quad g(y) = 1 \\ L_y - \ell_y \leq y \leq L_y & \quad ; \quad g(y) = (L_y - y)(y + 2\ell_y - L_y)/\ell_y^2 \end{aligned} \right\} \quad (1-67)$$

側壁近傍における流速の減少を、壁からの距離の2次関数で表した。未定パラメータ ℓ_y は χ と同様に、式(1-65)の右辺が最小となるように決めた。こうして得られた中立安定曲線と L_y の関係を図1.20に示す。図1.21は、臨界レイリー数と L_y の関係についての計算値と Stork¹⁴²⁾ の実験値との比較である。実験値との一致は良好で、 $L_y < 1$ において側壁の影響が顕著になり臨界レイリー数が急激に増加する。側壁の影響の及ぶ距離 ℓ_y と容器の奥行き長さ L_y の関係を図1.22に示す。 ℓ_y は L_y が小さい場合と大きい場合には、それぞれ次式に漸近する。

$$\left. \begin{aligned} L_y \rightarrow 0 & \quad ; \quad \ell_y = L_y/2 \\ L_y \rightarrow \infty & \quad ; \quad \ell_y = \left[\frac{20}{3} \frac{(a^2 + 12)}{(a^4 + 24a^2 + 504)} \right]^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (1-68)$$

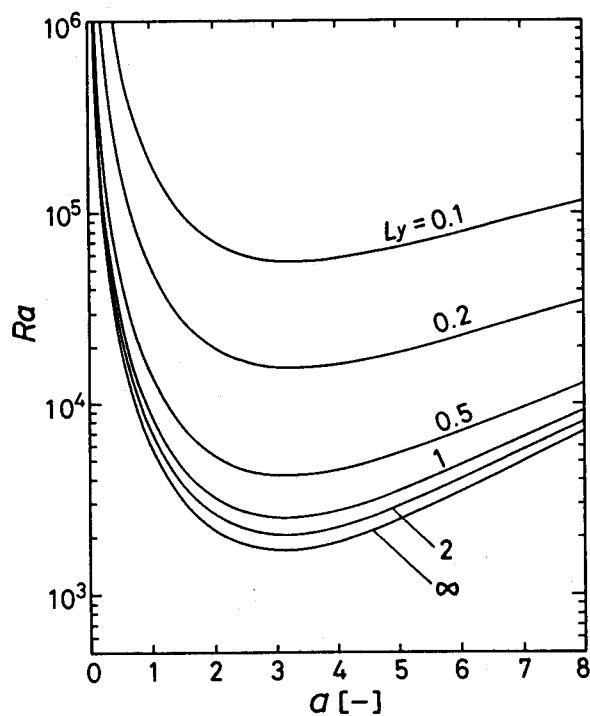


図1.20 ロールセルの軸に垂直な側壁間距離 L_y が中立安定曲線に及ぼす影響

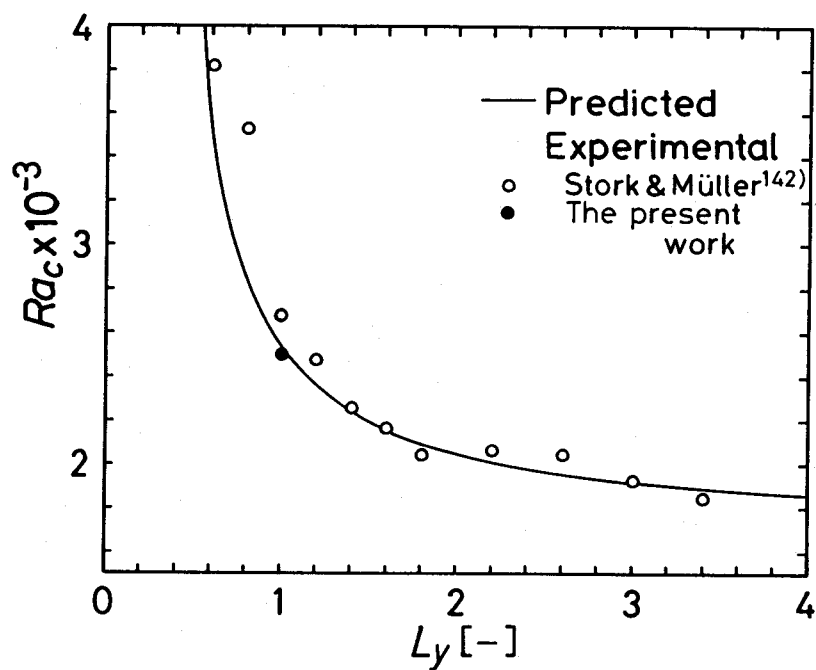
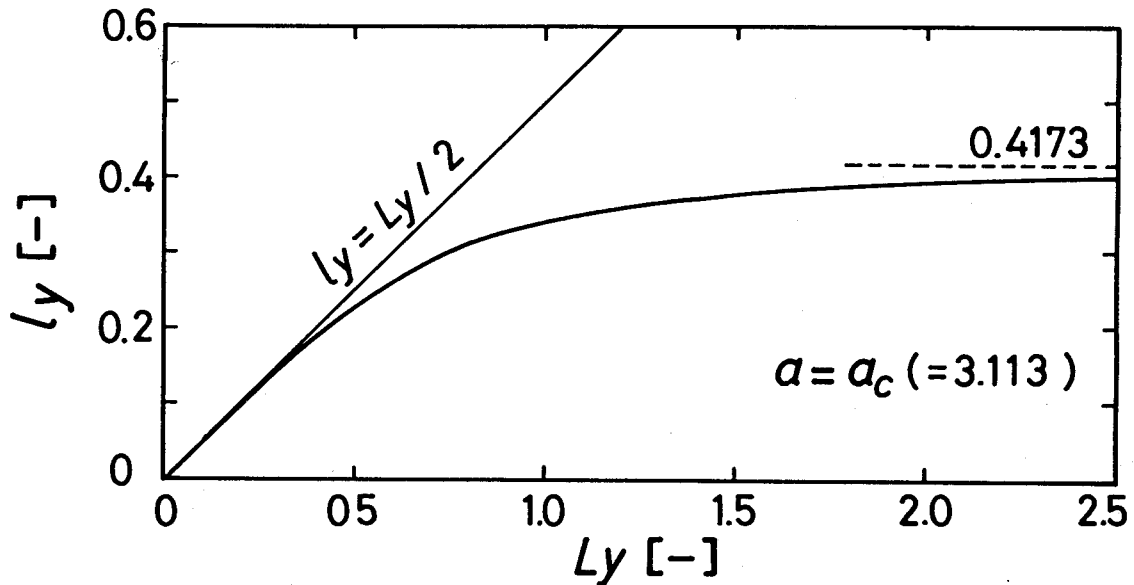


図1.21 側壁の影響がある場合の臨界レイリー数の計算値と実験値の比較

図1.22 側壁間距離 L_y と側壁効果の浸透深さ ℓ_y

$L_y \rightarrow \infty$ の場合の臨界波数 $a_c = 3.113$ を代入すると $\ell_y = 0.4173$ となり、これより側壁の影響は、壁から深さの約半分の距離の所まで及ぶことがわかる。

i) ローレンツ・モデル

レイリー数が高くなると、修正単一モード解では十分に速度分布や温度分布を表現できなくなるだけでなく、定常解そのものが不安定になる。このときリミットサイクルや多重周期解だけでなく、場合によってはカオス的な挙動を示すストレンジアトラクターが現れる。ベナール対流系におけるストレンジアトラクターは Lorenz^{95, 96)} によって見出され、そのとき用いられた解析モデルはローレンツ・モデルと呼ばれている。本解析モデルでは上下両界面が固体壁であるが、Lorenz は上下両界面が自由表面の場合を取り扱った。従って速度の境界条件が異なる点を除けば、先に示した（修正）単一モード解析は、本質的にはローレンツ・モデルと同じである。

ガラーキン法を用いた（修正）単一モード解析による振幅の時間変化を調べるために、温度変化の非周期変動成分 $\bar{\theta}$ を次のようにおく。

$$\bar{\theta}(z, t) = \bar{A}(t) \cdot \bar{\Theta}(z) \quad (1-69)$$

式(1-13)の両辺に $\bar{\theta}$ をかけて単位セルについて体積積分平均して $\bar{A}(t)$ についての時間変化式を求める。式(1-69)中の $\bar{\Theta}(z)$ の関数形として、 $\bar{\theta}$ の定常解式(1-24)と同型のものを仮定すると

$$\bar{\Theta}(z) = \int_0^z W \Theta \, dz - z \langle W \Theta \rangle \quad (1-70)$$

これより振幅 $F(t)$, $A(t)$, $\bar{A}(t)$ の時間変化を表す式は以下のようなになる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pr} \frac{dF}{dt} \left\langle W^2 + a^2 \left[\frac{dW}{dz} \right]^2 \right\rangle &= A \langle W \Theta \rangle \\ - F \left\langle a^2 W^2 + 2 \left[\frac{dW}{dz} \right]^2 + \frac{1}{a^2} \left[\frac{d^2 W}{dz^2} \right]^2 \right\rangle & \end{aligned} \quad (1-71)$$

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} \langle \Theta^2 \rangle &= F \cdot Ra \langle W \Theta \rangle - A \left\langle a^2 \Theta^2 + \left[\frac{d\Theta}{dz} \right]^2 \right\rangle \\ - F \bar{A} \left\{ \langle W^2 \Theta^2 \rangle - \langle W \Theta \rangle^2 \right\} & \end{aligned} \quad (1-72)$$

$$\frac{d\bar{A}}{dt} \langle \bar{\Theta}^2 \rangle = (F A - \bar{A}) \left\{ \langle W^2 \Theta^2 \rangle - \langle W \Theta \rangle^2 \right\} \quad (1-73)$$

上下両界面が自由表面の場合には、中立安定状態の厳密解と臨界レイリー数は以下のようになる。

$$W(z) = \Theta(z) = \sin \pi z \quad (1-74)$$

$$Ra [\text{marginal}] = (\pi^2 + a^2)^3 / a^2 \quad (1-75)$$

これらを式(1-71)~(1-73)に代入して、変数変換を行うと以下のローレンツ方程式⁹⁵⁾になる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX}{dt^*} &= Pr \cdot Y - Pr \cdot X \\ \frac{dY}{dt^*} &= r X - Y - X Z \\ \frac{dZ}{dt^*} &= X Y - b Z \end{aligned} \right\} \quad (1-76)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} X &\equiv F\pi/(\pi^2 + a^2) & Y &\equiv A\pi a^2/(\pi^2 + a^2)^3 \\ Z &\equiv \bar{A}a^2/4(\pi^2 + a^2)^3 & t^* &\equiv t(\pi^2 + a^2) \\ r &\equiv Ra/Ra[\text{marginal}] & b &\equiv 4\pi^2/(\pi^2 + a^2) \end{aligned} \right\} (1-77)$$

上下両界面が固体壁の本解析系では、振幅 F , A , $\bar{A}$ の変化の式は以下のようなになる。

$$\frac{dF}{dt} = -Pr \cdot \ell_1 F + Pr \cdot \ell_2 A \quad (1-78)$$

$$\frac{dA}{dt} = \ell_3 F - \ell_4 A - \ell_5 F \bar{A} \quad (1-79)$$

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \ell_6 (FA - \bar{A}) \quad (1-80)$$

ただし ℓ_i ($i=1\sim 6$) は、式(1-71)~(1-73) の各振幅にかかる係数の関数である。これらの定常解は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} F_\infty^2 &= (\ell_2 \ell_3 - \ell_1 \ell_4) / \ell_1 \ell_5 \\ A_\infty &= \ell_1 / \ell_2 \cdot F_\infty \\ \bar{A}_\infty &= F_\infty A_\infty \end{aligned} \right\} (1-81)$$

この定常解の安定性を線形安定性解析により調べる。Hurwitz の判定法によれば、定常解が安定であるための条件は以下のようにまとめられる。

$$(i) \quad H_1 \equiv Pr \ell_1 + \ell_4 + \ell_6 > 0 \quad (1-82)$$

$$(ii) \quad H_2 \equiv (Pr \ell_1 + \ell_4 + \ell_6)(Pr \ell_1^2 \ell_6 + \ell_2 \ell_3 \ell_6) / Pr \ell_1 - 2 \ell_6 (\ell_2 \ell_3 - \ell_1 \ell_4) > 0 \quad (1-83)$$

$$(iii) \quad H_3 \equiv 2 \ell_6 (\ell_2 \ell_3 - \ell_1 \ell_4) \cdot H_2 > 0 \quad (1-84)$$

定義より ℓ_i はすべて正であることから (i) の条件は満足される

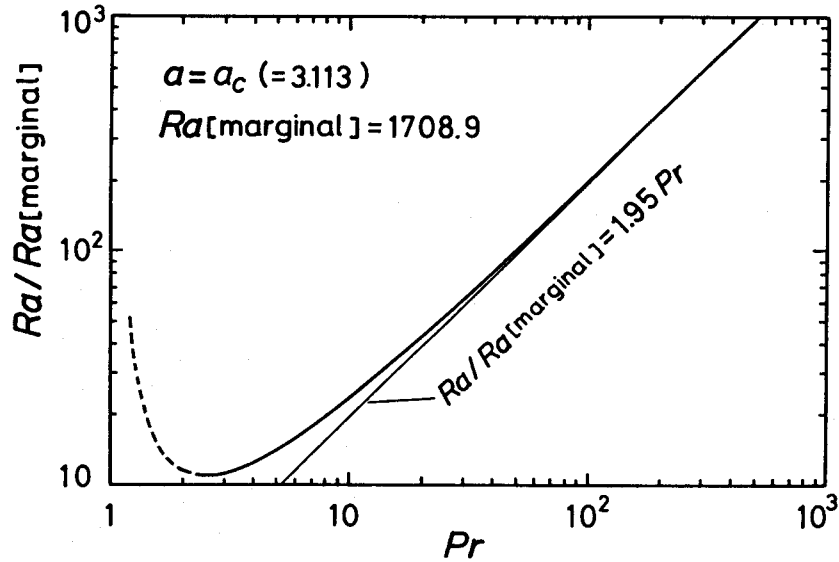


図1.23 定常解が不安定化する臨界レイリー数とプラントル数の関係

$$Ra / Ra[marginal] = \ell_2 \ell_3 / \ell_1 \ell_4 \quad (1-85)$$

の関係に注意すると、 $Ra > Ra[marginal]$ の超臨界状態では $\ell_2 \ell_3 - \ell_1 \ell_4 > 0$ であるから、(ii) の条件 $H_2 > 0$ が成り立てば、(iii) の条件は自動的に満足される。よって式(1-83)より定常解が安定であるための条件式は

$$\frac{Ra}{Ra[marginal]} < \frac{Pr \ell_1 (Pr \ell_1 + 3 \ell_4 + \ell_6)}{\ell_4 (Pr \ell_1 - \ell_4 - \ell_6)} \quad (1-86)$$

$W(z), \Theta(z)$ として修正単一モード式 (1-58), (1-59) を用いると、上の不等式は $Pr > 10$ において次式で近似できる (図1.23)。

$$Ra / Ra[marginal] < 1.95 Pr \quad (a = a_c) \quad (1-87)$$

従って高プラントル数の場合には、定常解が不安定になるレイリー数の臨界値はプラントル数に比例して増加する。

定常解が不安定になるレイリー数の領域で、式(1-78)～(1-80)を数値積分して得られた振幅の経時変化を図1.24に示す。簡単化のために、すべての計算において $\alpha = 0$ と

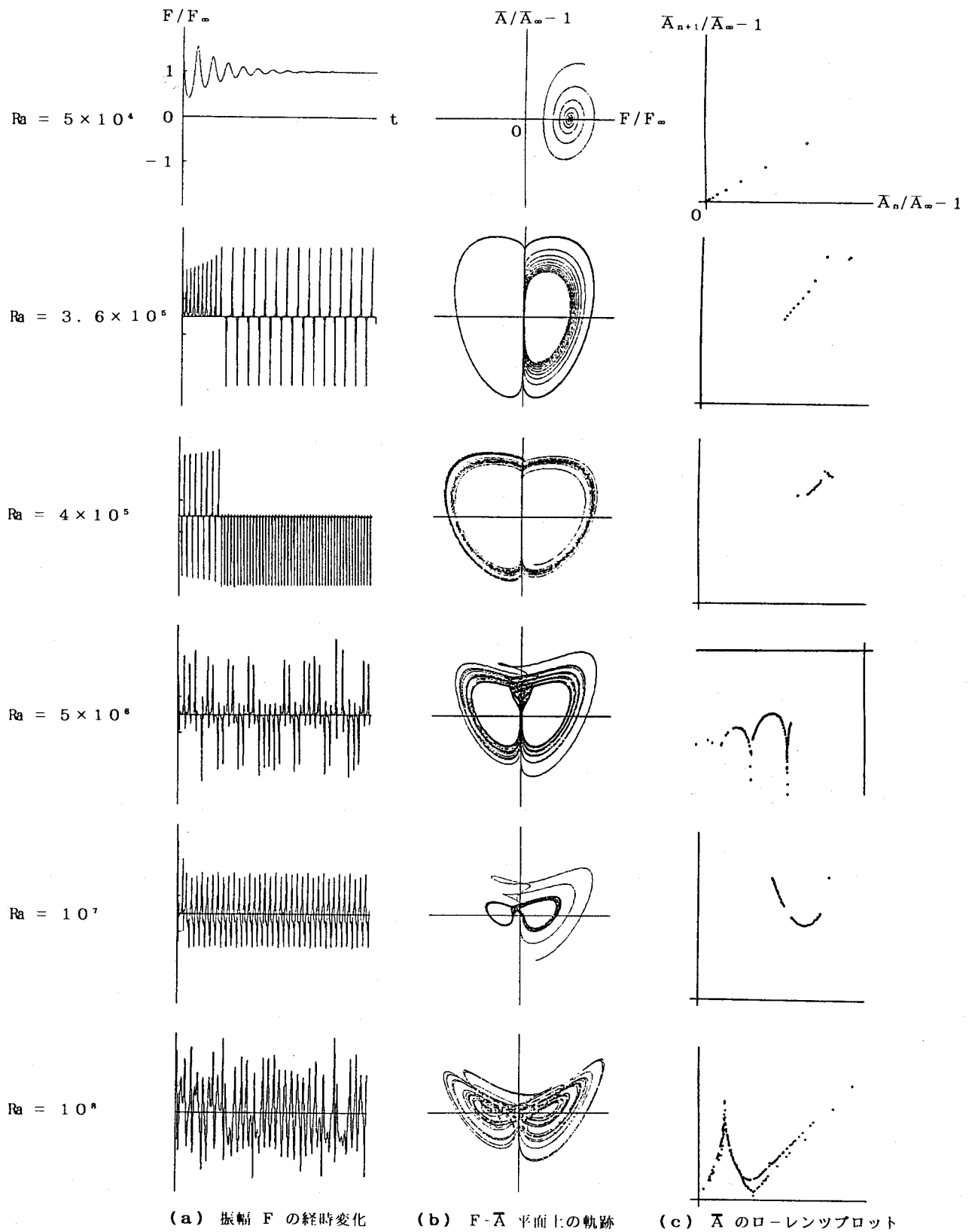


図1.24 上下界面が固体壁 ($Pr=100$) の場合における、ローレンツ方程式の解挙動に対するレイリー数の影響

おいた式(1-58)(1-59)を $W(z), \Theta(z)$ として用い、また波数はこのときの臨界波数値 $a_c = 3.12$ に固定し、プラントル数も $Pr = 100$ 一定とした。図(a)は、定常解で規格化した振幅 F/F_∞ の経時変化である。図(b)は、振幅 $F, A, \bar{A}$ を3成分とする3次元の相空間内の点の描く軌跡を $F-\bar{A}$ 平面に投影したものである。図(c)は、 n 周目の軌道における $\bar{A}$ の極大値(または極小値) $\bar{A}_n$ と $n+1$ 周目の軌道の極大値(または極小値) $\bar{A}_{n+1}$ をそれぞれ横座標と縦座標にとったいわゆるローレンツ・プロットである。 $Pr = 100$ では、レイリー数が $Ra = 3.33 \times 10^5$ になると定常解が不安定になるが、図1.24においてもレイリー数がこの値を越えると定常値に収束しなくなる。 $Ra = 3.6 \times 10^5$ では、 F が正と負の領域を交互に通る8の字形の多重周期解を示すが、 $Ra = 4 \times 10^5$ では F が正の領域か負の領域のどちらか一方だけを通るリミットサイクルになる。 F が正負どちらの領域のリミットサイクルになるかは初期条件に依存する。このような多重周期解やリミットサイクルを描く場合のローレンツ・プロット図(c)は、離散的な有限個の点に収束する点列になる。レイリー数が更に増加して $Ra = 5 \times 10^6, 10^7$ になると、図(a), (b)のように振幅や軌道形が一定しなくなる。この場合の軌道は、図(c)のローレンツ・プロットの形からもわかるように、 $F-A-\bar{A}$ の3次元相空間内に埋め込まれた曲面上を稠密に覆うストレンジ・アトラクターになる^{92, 103)}。 $Ra = 5 \times 10^6$ のときのローレンツ・プロットの形は、 $Pr \rightarrow \infty$ のカオスに対するFowler⁴³⁾の計算結果と極めて良く似ている。 $Ra = 10^8$ では、振幅や軌道形の乱れは更に激しくなる。

§ 1.2 ベナール対流系のエントロピー⁷⁵⁾

ベナール対流が発生する原因の一つは、温度勾配によって密度が流体層の上部で高くなることによる力学的不安定である。しかし不安定な密度成層が常にベナール対流を起こすわけではない。対流が発生し、それが持続するための条件の一つは、流動によって解放される位置エネルギーが、流動に伴う粘性仕事を上回ることである。しかし流体の粘度が大きければ粘性仕事は大きくなるが、ニュートン流体であるかぎり、流動速度が遅くなるだけで、粘性効果だけではベナール対流の発生を阻止する原因にはなり得ない。流体層内に不安定な密度成層を維持するためには、常に熱エネルギーが下面から流入し、上面から流出しなければならないが、他方で熱伝導や対流混合によって温度が均一化されて密度成層ができ難くなっている。従って生じたベナール対流が持続するためには、温度勾配を形成し維持する力が、熱伝導や対流による温度場の均一化を上回らなければならない。この条件は、前述の力学的条件とは異なる熱的条件である。側壁の影響を無視したベナール対流発生の際値を表すレイリー数は、 $g(y) = 1$ とおいた式(1-65)によって与えられるが、本節ではこの式の右辺がベナール対流発生の際値の力学的条件と熱的条件にどのように関係しているかを調べる。

1.2.1 エントロピー収支式

Malkus⁹⁹⁾ は、ベナール対流の熱エネルギー収支式とエントロピー収支式との関係を初めて指摘した。Glansdorff と Prigogine⁵⁰⁾ は、非平衡熱力学を用いてエントロピー生成速度に類似した一般化エントロピー生成速度の概念を新たに導入し、ベナール対流の発生条件を求めた。しかしベナール対流系のエントロピーそのものを定量的に取り扱った研究はない。ベナール対流とエントロピーの関係を調べるために、まずエントロピー収支式の導出を行う。

局所平衡を仮定し、式(1-8)と同様の無次元化を行ったエントロピー収支式は次のようになる。

$$\frac{\partial S}{\partial t} + u_i \frac{\partial S}{\partial x_i} = \frac{1}{T} \left[- \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - \frac{\kappa \nu}{C_p T_r H^2} \cdot \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right] \quad (1-88)$$

$$= - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{q_i}{T} \right] + T^{-2} \left[\frac{\partial T}{\partial x_i} \right]^2 + \frac{\kappa \nu}{C_p T_r H^2} \cdot \frac{\Phi_v}{T} \quad (1-89)$$

ここで $S = S/C_p$ は無次元エントロピーである。 T_r は参照温度を表し、ここでは流体層の中央 $z=1/2$ における平均温度とする。また $q_i = -\partial T / \partial x_i$ は無次元熱流束、 $\Phi_v = -\tau_{ij} \cdot \partial u_i / \partial x_j$ は無次元粘性消散エネルギーである。ベナール対流系の無次元温度 $T \equiv T/T_r$ は

$$T = 1 + \frac{\Delta T}{T_r} \left\{ \frac{1}{2} - z + \frac{1}{Ra} (\bar{\theta} + \theta) \right\} \quad (1-90)$$

セル状のベナール対流を仮定して、式(1-89)のエントロピー収支式を単位セルについて体積積分平均すると

$$\frac{d}{dt} \langle S \rangle = \left[\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z=0}^{z=1} + \left\langle \frac{1}{T^2} \left[\frac{\partial T}{\partial x_i} \right]^2 \right\rangle + \frac{\kappa \nu}{C_p T_r H^2} \cdot \left\langle \frac{\Phi_v}{T} \right\rangle \quad (1-91)$$

右辺の第1項は、上下界面からのエントロピー流入速度と流出速度、第2項は熱伝導によるエントロピー生成速度、第3項は粘性消散によるエントロピー生成速度である。平均ヌッ

セルト数の定義より

$$\overline{\text{Nu}} = - \frac{T_r}{\Delta T} \left[\overline{\frac{\partial T}{\partial z}} \right]_{z=0} = -1 + \frac{1}{\text{Ra}} \left. \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (1-92)$$

通常のベナール対流系では $\Delta T/T_r \ll 1$ が成り立つから

$$\left[\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z=0}^{z=1} = \frac{-(\Delta T/T_r)^2}{1 - (\Delta T/T_r)^2/2} \cdot \overline{\text{Nu}} \simeq -(\Delta T/T_r)^2 \cdot \overline{\text{Nu}} \quad (1-93)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \overline{T^{-2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)^2} \right\rangle &= \left\langle \overline{T^{-2} \left(\frac{\Delta T}{T_r} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{2}{\text{Ra}} \left(\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} + \frac{\partial \bar{\theta}'}{\partial z} \right) \right.} \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\text{Ra}} \left(\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial x_i} + \frac{\partial \bar{\theta}'}{\partial x_i} \right)^2 \right\}} \right\rangle \\ &\simeq \left(\frac{\Delta T}{T_r} \right)^2 \left\langle 1 + \frac{1}{\text{Ra}} \left\{ \left(\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{\theta}'}{\partial x_i} \right)^2 \right\} \right\rangle \end{aligned} \quad (1-94)$$

またセル状対流の仮定より

$$\langle \overline{\Phi_v} \rangle = \langle \overline{(\partial u_i / \partial x_i)^2} \rangle \quad (1-95)$$

式(1-93)～(1-95)を式(1-91)に代入して

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle S \rangle &= \left(\frac{\Delta T}{T_r} \right)^2 \left[-\overline{\text{Nu}} + 1 + \frac{1}{\text{Ra}^2} \left\langle \left(\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{\theta}'}{\partial x_i} \right)^2 \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{\kappa \nu}{C_p T_r H^2} \left\langle \overline{\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right)^2} \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (1-96)$$

ベナール対流の速度は遅いので、右辺第4項の粘性消散項は無視できる。〈 $\bar{S}$ 〉は上式を t について積分することによっても得られるが、エントロピーが状態量であることから、以下に示すように上式を積分しなくても他の状態量で直接表現できる。

θ と $\bar{\theta}$ に対する方程式は §1.1 と同様にして

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle \overline{\theta^2} \rangle + \left\langle \overline{w\theta} \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right\rangle = Ra \langle \overline{w\theta} \rangle - \left\langle \overline{\left(\frac{\partial \theta}{\partial x_1} \right)^2} \right\rangle \quad (1-97)$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \overline{(w\theta)} + \frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial z^2} \quad (1-98)$$

式(1-98)の両辺に $\bar{\theta}$ をかけて z で積分平均すると

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle \bar{\theta}^2 \rangle = \left\langle \overline{w\theta} \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right\rangle - \left\langle \overline{\left(\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right)^2} \right\rangle \quad (1-99)$$

また式(1-98)を z で積分した式の両辺を体積積分平均すると

$$\langle \overline{w\theta} \rangle = - \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \int_0^z \bar{\theta} dz \right\rangle - \left. \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (1-100)$$

式(1-97), (1-99), (1-100) より

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\langle \frac{1}{2} \overline{\theta^2} + \frac{1}{2} \bar{\theta}^2 + Ra \int_0^z \bar{\theta} dz \right\rangle \\ = - Ra \left. \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right|_{z=0} - \left\langle \overline{\left(\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial \theta}{\partial x_1} \right)^2} \right\rangle \end{aligned} \quad (1-101)$$

式(1-92)を用いて整理すると

$$\frac{d}{dt} \left\langle \frac{1}{2} (\bar{\theta}^2 + \overline{\theta^2}) - Ra \cdot z \bar{\theta} \right\rangle$$

$$= Ra^2 \cdot (Nu - 1) - \left\langle \left[\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right]^2 + \overline{\left[\frac{\partial \theta}{\partial x_i} \right]^2} \right\rangle \quad (1-102)$$

上式を粘性消散項を除いたエントロピー収支式 (1-96) に代入すると

$$\frac{d}{dt} \langle S \rangle = \frac{1}{Ra^2} \left[\frac{\Delta T}{T_r} \right]^2 \frac{d}{dt} \left\langle -\frac{1}{2} (\bar{\theta}^2 + \overline{\theta^2}) + Ra \cdot z \bar{\theta} \right\rangle \quad (1-103)$$

$t = 0$ にベナール対流が発生したとして上式を積分すると

$$\langle S \rangle = \langle S_s \rangle - \frac{1}{Ra} \left[\frac{\Delta T}{T_r} \right]^2 \left\langle \frac{1}{2} (\bar{\theta}^2 + \overline{\theta^2}) - Ra \cdot z \bar{\theta} \right\rangle \quad (1-104)$$

ただし S_s は静止した初期状態のエントロピーである。上式より、ベナール対流の発生によるエントロピー変化は、対流によって生じる温度分布の変化成分 θ と $\bar{\theta}$ だけで表現でき、対流速度からの寄与は粘性消散による発熱項を無視したために式中には陽に現れない。以上の導出過程から明らかなように、ガラーキン法による温度変動成分の収支式 (1-97) と (1-99) はエントロピー収支式に対応することがわかる。

1.2.2 対流発生条件とエントロピー

Chandrasekhar^{26, 27)} は、変分原理を用いてベナール対流の発生条件を求め、その物理的意味を調べた。それによると対流発生条件式は、運動エネルギーの粘性消散と浮力によって解放される位置エネルギーとの間のつり合いを表す式と解釈できる。Glansdorff と Prigogine^{47, 48, 49, 50)} は、ローカル・ポテンシャルを用いる方法と一種のリヤープノフ関数である一般化過剰エントロピー生成速度を利用する方法の2つを用いて、それぞれについてベナール対流発生条件を導出した。Chandrasekhar は力学的エネルギー変換の観点から、他方 Glansdorff らはエントロピー生成に関係した非平衡熱力学の観点から、それぞれベナール対流発生条件を論じた。本節ではエントロピー収支式 (1-96) と運動エネルギー収支式

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle \overline{u_i^2} \rangle = Pr \cdot \langle \bar{w} \theta \rangle - Pr \cdot \left\langle \overline{\left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right]^2} \right\rangle \quad (1-105)$$

を用いて、力学的観点と熱力学的観点の両方からベナール対流発生条件を調べる。

ベナール対流が発生する臨界状態では、ただ一つのモードだけが励起されと考えられるので、単一モードに対する中立安定条件式 (1-45) だけを調べれば十分である。そのときの対流発生条件は

$$\frac{\langle W\Theta \rangle}{\left\langle a^2 W^2 + 2 \left[\frac{dW}{dz} \right]^2 + \frac{1}{a^2} \left[\frac{d^2 W}{dz^2} \right]^2 \right\rangle} \cdot \frac{\langle W\Theta \rangle}{\frac{1}{Ra} \left\langle a^2 \Theta^2 + \left[\frac{d\Theta}{dz} \right]^2 \right\rangle} \geq 1 \quad (1-106)$$

各項を速度変動 u_i と温度変動 θ を用いた元の表示に戻すと

$$\frac{\text{Pr} \langle \overline{w\theta} \rangle}{\text{Pr} \left\langle \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right]^2 \right\rangle} \cdot \frac{(\Delta T/T_r)^2 (\text{Nu} - 1)}{\frac{1}{Ra^2} \left[\frac{\Delta T}{T_r} \right]^2 \left\langle \left[\frac{\partial \theta}{\partial x_i} \right]^2 \right\rangle} \geq 1 \quad (1-107)$$

ただし次の関係を用いた

$$\text{Nu} = 1 - \langle \overline{w\theta} \rangle / Ra \quad (1-108)$$

運動エネルギー収支式 (1-105) によれば、 $\text{Pr} \langle \overline{w\theta} \rangle$ は密度差によって生じた位置エネルギーが運動エネルギーに変換される速度、 $\text{Pr} \langle (\partial u_i / \partial x_j)^2 \rangle$ は運動エネルギーが粘性消散される速度である。またエントロピー収支式 (1-96) によれば、 $(\Delta T/T_r)^2 \cdot (\text{Nu} - 1)$ は界面を通じてのエントロピー流出速度、 $(\Delta T/T_r)^2 \langle (\partial \theta / \partial x_i)^2 \rangle \cdot Ra^{-2}$ は対流によって生じた温度変動 θ による熱伝導に起因するエントロピー生成速度である。これより、式(1-107)の前半は Chandrasekhar の解釈と同様の力学的条件を表し、後半はエントロピーに関する熱力学的条件を表すことが分かる。エントロピー量をネグエントロピー量に置き換えると、どちらの条件式も運動エネルギーあるいはネグエントロピーの生成速度と消失速度の比として表現できる。ベナール対流場における熱エネルギーの変化量と運動エネルギーの変化量と比較すると、量的には後者に比べて前者のほうがはるかに大きい値を示す。しかしベナール対流の発生条件式中では、各量が生成速度と消失速度の比の形で現れるため、力学的エネルギーに関する条件と熱エネルギーに関する条件は同等の寄与をしている。

Glansdorff と Prigogine は、線形非平衡熱力学が適用できないような平衡から大きく外れた非平衡系に対する流体力学的・熱力学的安定性を示す指標として、“一般化された過剰エントロピー生成速度” $P[\delta Z']$ を定義した⁵⁰⁾。この量は、基準に取った定常

状態からのゆらぎに対する一種のリヤブノフ関数になっており、ゆらぎに対してこの値が常に正であれば系は安定、負になれば不安定と判定される。

ベナール対流系における一般化された過剰エントロピー生成速度は次のように表現できる。

$$P[\delta Z'] = \int \left[\frac{k}{T^*} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x_i} \right)^2 + \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right)^2 - \left(\frac{\rho C_p \Delta T}{H T^*} + \rho g \alpha \right) w \theta \right] dV \quad (1-109)$$

T^* は温度の次元を有するパラメータで、Glansdorff らは次のように選んだ⁵⁰⁾。

$$T^* = C_p \Delta T / g \alpha H \quad (1-110)$$

これを 式(1-109) に代入して、今までと同様の無次元化を行うと

$$P[\delta Z'] = \frac{1}{Ra} \left\langle \left(\frac{\partial \theta}{\partial x_i} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right)^2 \right\rangle - 2 \langle w \theta \rangle \quad (1-111)$$

定常状態における 式(1-105), (1-97) を用いて 式(1-111) の右辺を変形すると

$$P[\delta Z'] = - \frac{1}{Ra} \left\langle \overline{w \theta} \frac{d \bar{\theta}}{d z} \right\rangle \quad (1-112)$$

さらに右辺に 式(1-99) を適用すると

$$P[\delta Z'] = - \frac{1}{Ra} \left\langle \left(\frac{d \bar{\theta}}{d z} \right)^2 \right\rangle \quad (1-113)$$

ベナール対流が発生すると $\bar{\theta}$ は恒等的に零にならないから、ベナール対流が起こるための条件は $P[\delta Z'] < 0$ で与えられる。

1.2.3 エントロピーの経時変化

式(1-107) の対流発生条件式より、エントロピーがベナール対流現象における重要な物理量であることがわかる。そこでベナール対流が発生する前後における系のエントロピー

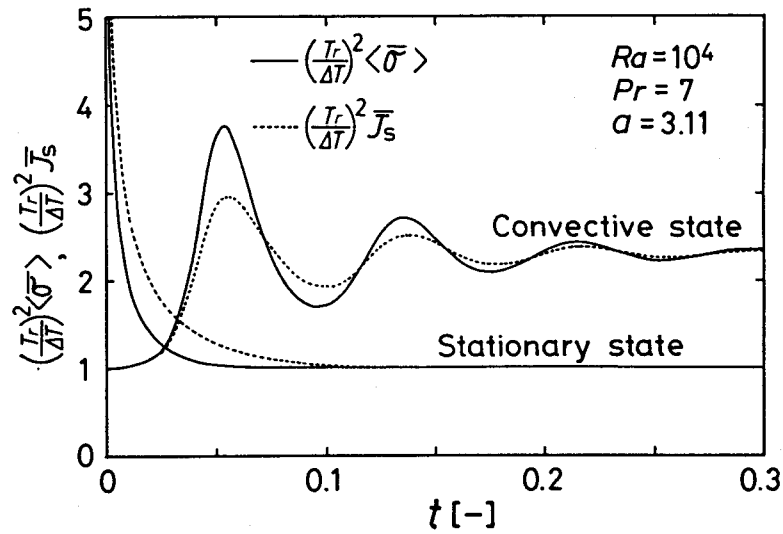


図1.25 ベナール対流系における、エントロピー生成速度とエントロピー流出速度の経時変化

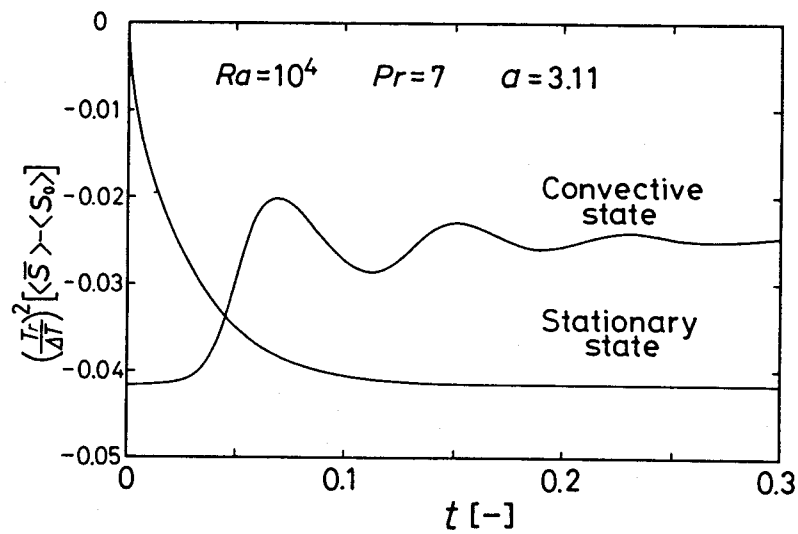


図1.26 ベナール対流系におけるエントロピーの経時変化

の経時変化を調べる。

a) 静止流体系

一様な温度 T_r の静止した流体系の上下界面温度が $t = 0$ にステップ状に変化して、上面温度が $T_r - \Delta T / 2$ 、下面温度が $T_r + \Delta T / 2$ になる場合を考える。このときの静止流体系の無次元化した体積平均エントロピー $\langle S_s \rangle$ および体積平均エントロピー生成速度 $\langle \bar{\sigma}_s \rangle$ 、面積平均した無次元エントロピー流出速度 J_s は、それぞれ次のようになる。

$$\langle S_s \rangle = \langle S_0 \rangle + \left[\frac{\Delta T}{T_r} \right]^2 \left[-\frac{1}{24} + \frac{1}{4\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \{ 2\exp(-4\pi^2 n^2 t) - \exp(-8\pi^2 n^2 t) \} \right] \quad (1-114)$$

$$\langle \bar{\sigma}_s \rangle = (\Delta T / T_r)^2 \{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-8\pi^2 n^2 t) \} \quad (1-115)$$

$$J_s = (\Delta T / T_r)^2 \{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-4\pi^2 n^2 t) \} \quad (1-116)$$

ただし $\langle S_0 \rangle$ は $t \leq 0$ における温度が均一な系のエントロピーである。これらの各量の経時変化を 図1.25, 1.26 に示す。エントロピー生成速度とエントロピー流出速度は、いずれも時間とともに単調に減少し、定常状態で極小値をとる(図1.25)。従ってこの場合には、線形非平衡熱力学における“エントロピー生成極小の原理”が成り立つ¹⁰⁷⁾。エントロピーの生成速度よりも流出速度の方が大きいため、平均温度が一定であっても系内に温度分布が発達するにつれて系のエントロピーは単調に減少し、定常状態で極小値を示す(図1.26)。

b) ベナール対流系

直線状の温度分布を持つ a) の静止定常状態を初期状態とし、 $t = 0$ にベナール対流が発生する場合を考える。このときの系のエントロピーやエントロピー生成速度と流出速度は、式(1-104), (1-93), (1-94) より

$$\langle S \rangle = \langle S_0 \rangle + \left[\frac{\Delta T}{T_r} \right]^2 \left[-\frac{1}{24} + \frac{1}{Ra^2} \left\langle -\frac{\bar{\theta}^2}{2} - \frac{\bar{\theta}^2}{2} + Ra \cdot z \bar{\theta} \right\rangle \right] \quad (1-117)$$

$$\langle \bar{\sigma} \rangle = \left[\frac{\Delta T}{T_r} \right]^2 \left[1 + \frac{1}{Ra^2} \left\langle \left[\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right]^2 + \left[\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial x_i} \right]^2 \right\rangle \right] \quad (1-118)$$

$$J_s = \left[\frac{\Delta T}{T_r} \right]^2 \left[1 - \frac{1}{Ra} \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right] \quad (1-119)$$

式(1-117)の右辺の $\langle S_o \rangle = (\Delta T/T_r)^2/24$ が、初期の静止定常状態におけるエントロピーである。

u_i, θ として式(1-14), (1-57)~(1-59)の形の単一モード分布を仮定し、式(1-71)~(1-73)を時間について積分して求めた振幅 $F(t), A(t), \bar{A}(t)$ を式(1-117)~(1-119)に代入した計算結果を先の図1.25, 1.26に示した。各振幅の初期値は、定常値の $1/10^2$ から $1/10^4$ にとった ($F_o = F_\infty/10^2, A_o = A_\infty/10^2, \bar{A}_o = \bar{A}_\infty/10^4$)。計算結果は初期値に依存するが、初期値を極端に大きく(定常値の $1/10$ 以上)とらなければ、初期値を小さくするにつれて曲線の立ち上がり時間が遅くなるだけで、それ以外の曲線の形状は変化しない。ベナール対流が発生すると、エントロピー生成速度と流出速度のいずれも増加するが、生成速度の方が大きいため(図1.25)、系のエントロピーも時間とともに増加する(図1.26)。式(1-117)によれば、系のエントロピーは、直線状の静止定常温度分布による項 $\langle S_o \rangle = (\Delta T/T_r)^2/24$ と、セル状対流に起因する周期的温度変動からの寄与 $-(\Delta T/T_r)^2 \langle \bar{\theta}^2 \rangle / 2Ra$ 、対流によって生じる非周期的な平均温度分布のゆがみによる項 $(\Delta T/T_r)^2 \langle Ra \cdot z \bar{\theta} - \bar{\theta}^2/2 \rangle / Ra^2$ の3つに分類できる。周期的温度変動による項は常に負となり、系のエントロピーを低下させる。しかし流体層内の温度を均一化させる方向に作用する平均温度場のゆがみによる項は常に正の値をとり、系のエントロピーを増加させる効果を持つ。前者に比べて後者の寄与の方が大きいため、ベナール対流によって系のエントロピーは増加する。

1.2.4 波数とエントロピー

ベナール対流の波数とレイリー数の関係を調べるために、1.1.4 g)では、熱流束 N や流動速度 F あるいは温度変動 A などを最大にする条件を用いて、波数とレイリー数の関係を求めたが、いずれも実験結果と一致する結果を得ることはできなかった。ここでは、エントロピーに関係した諸量を含む条件を用いて、再びレイリー数と波数の関係を調べる。

ベナール対流系のように、定常的な流体の流れや熱の流れが存在する非平衡系を評価する熱力学量として、エントロピー生成速度がよく用いられる。定常状態では、エントロピーの生成速度と流出速度は等しく、それらはまた式(1-92), (1-102)と(1-118), (1-119)

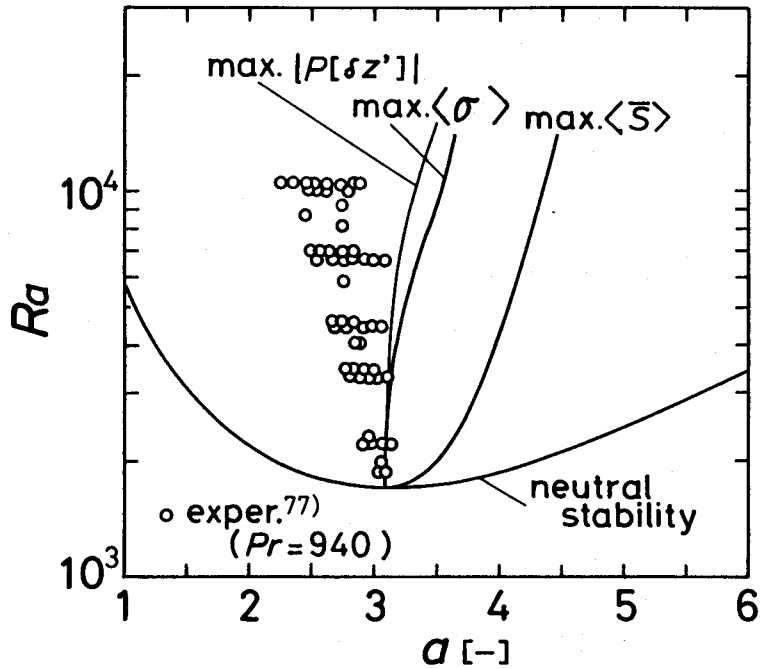


図1.27 エントロピー、エントロピー生成速度、一般化された過剰エントロピー生成速度の絶対値のいずれかを最大にする条件を用いて計算した波数

より平均ヌッセルト数 $\overline{Nu}$ にも等しい。

$$\langle \bar{\sigma} \rangle = J_s = (\Delta T/T_r)^2 \cdot \overline{Nu} \quad (1-120)$$

従ってエントロピー生成速度を最大にする条件は、 $\Delta T/T_r$ 一定のもとで熱流束 ($\overline{Nu}$) を最大化する条件と等価である。しかし 1.1.4 g) で示したように、この条件ではレイリー数とともに波数が増加して実験データと合わない(図1.27)。

Glansdorff⁵⁰⁾ の“一般化された過剰エントロピー生成速度”の絶対値 $|P[\delta Z']|$ を最大にする条件と、系のエントロピー $\langle S \rangle$ を最大化する条件を用いた計算結果を図1.27 に示すが、いずれも波数はレイリー数とともに増加して実験結果と合わない。

1.1.4 g) で調べた F 最大条件と A 最大条件は、以下の関係よりそれぞれ粘性消散速度最大条件と周期的な温度変動に起因するエントロピー生成速度を最大にする条件とも解釈できる。

$$\left. \begin{aligned} \overline{\langle \Phi_v \rangle} &= \overline{\langle (\partial u_i / \partial x_i)^2 \rangle} \propto F^2 \\ \overline{\langle (\partial \theta / \partial x_i)^2 \rangle} &\propto A^2 \end{aligned} \right\} \quad (1-121)$$

これまでに示した種々の力学量や熱力学量を極大または極小にする条件では、ベナール対流における波数とレイリー数の関係を説明することはできなかった。波数とレイリー数の間の正確な関係を得るためには、広範囲にわたる種々の条件下での波数を測定する実験を行い、これらのデータをもとに考察する必要がある。これについては次章で論じる。

§ 1. 3 結 言

温度場におけるベナール対流をガラーキン法を用いて解析し、得られた計算結果と実験値を比較検討した。またエントロピーに関する熱力学的観点からもベナール対流系を考察した。

(1) 速度分布と温度分布を計算するガラーキン法の試行関数として、基本波の n 倍の波数を持ち、流体の深さ方向に ℓ 個の節をもつ高調波モード $[n, \ell]$ ($n=1, 2, \dots; \ell=0, 1, \dots$) の線形結合を用いた。 $n + \ell \leq 3$ で流れ場の対称条件を満たす4つのモード $[1, 0], [1, 2], [2, 1], [3, 0]$ を用いた計算によれば、 $[1, 0], [1, 2]$ の2モードだけが励起され、他の2つのモードはほとんど励起されない。励起モード $[1, 2]$ の中では、温度分布だけが励起されて速度分布はほとんど励起されない。

(2) 温度分布のレイリー数依存性を表すパラメータ χ を含んだ単一モードの試行関数を同定して、平均ヌッセルト数、流動速度、温度分布を計算した。取り扱いが大幅に簡略化されたにもかかわらず、4モードを考慮した解析解と同程度の精度をもつ解が得られた。パラメータ χ を決めるための付加的条件として熱流束 (Nu) を最大化する条件を用いることによって、既往の平均ヌッセルト数、最大速度、温度分布の実験値と一致する解を得た。この条件は、流体層内におけるエントロピー生成速度を最大化する条件と等価である。

(3) (2)の修正単一モード解を用いて 臨界レイリー数に及ぼす側壁の影響を計算し、実験値との一致を得た。

(4) 修正単一モード解析における定常解の安定性を調べた。プラントル数の高い流体では $Ra/Ra[\text{marginal}] > 2Pr$ ($Pr > 10$) において定常解が不安定になり、リミットサイクルや多重周期解が現れる。さらにレイリー数が高くなるとカオス的挙動を示す。

(5) ベナール対流系の熱力学的性質を調べるために、流体系のエントロピーとエントロピー生成速度およびエントロピー流出速度を計算した。ベナール対流の発生によって、エントロピーの生成速度と流出速度はいずれも増加するが、前者の増加率が大きいため、系

のエントロピーは増加する。

(6) ベナール対流の発生条件を表す式の物理的意味を検討した結果、この条件式が力学的条件を表す項と熱力学的条件を表す項の積になっていることを見出した。前者は機械的運動エネルギーの生成速度と粘性消散速度の比を表し、後者はエントロピー流出速度と生成速度の比を表す。

(7) 波数とレイリー数の関係を得るための補助条件として、熱流束（またはエントロピー生成速度）や流動速度、粘性消散速度などの諸量を最大化または最小化する条件を検討した。

第2章 温度場におけるベナール対流の実験

結 言

線形安定性理論によれば、レイリー数と波数を縦軸と横軸にとった平面上の中立安定曲線よりも上の領域内 ($Ra > Ra[\text{marginal}]$) の波数をもつベナール対流はすべて実現可能と考えられる。与えられたレイリー数に対して許される波数範囲はレイリー数の増加とともに広くなり、無限の対流パターンが可能になる。しかし実際に観測される対流パターンの種類や波数範囲は、レイリー数やプラントル数と容器形状その他の条件によって強い制限を受け、線形理論で予想されるよりもはるかに狭い範囲に限定される。

Busse^{15, 18, 19)} は、層流域におけるベナール対流の平面对流パターンとして、ロールセル、六角セルの他にクロスロール、ジグザグロールなど様々な形態があることを見出した。また彼らは中立安定曲線よりも上の超臨界領域をいくつかの領域に分けて、各領域にそれぞれ一つの対流パターンを対応させた。しかし実際には、これらのロールセル以外の対流パターンは非常に長い時間をかけてゆっくりと変化し、最終的にはすべてロールセル・パターンに移行する。このときのロールセルの波数は、Busse が予測したロールセルが安定な領域内の一部分を占める狭い範囲内に集まる。したがってベナール対流における波数が決まる機構は、Busse の理論だけでは十分に説明できない。このような対流パターンや波数の研究は、理論的には複雑な非線形性による数学的困難さのために、また実験的には定量的測定や再現性のあるデータを得ることの困難さのために多くの未解決の問題が残されている。

ベナール対流における対流パターンの安定性を研究する場合には、次の三つの要因を明確に区別する必要がある。

- 1) レイリー数やプラントル数のように流体の物性値や液深などに依存する因子と、上下界面の境界条件に関係する因子
- 2) 流体を入れる容器の大きさとアスペクト比などに関係する空間的因子
- 3) 履歴などに関係する時間的因子

従来の対流パターンに関する実験では、上記の三つの要因の分離が不十分であったため、実験結果の系統的な整理が困難であるばかりでなく、理論値との比較も十分にできなかった。本章では、対流パターンを表す基本量の一つである波数に重点を置いて、レイリー数、

プラントル数、容器形状、履歴効果との関係を実験的に調べる。それらの結果をもとにして、第1章の解析では得られなかった波数を決める補助条件について再考する。

§ 2.1 正方形容器内のベナール対流⁷⁷⁾

一般にベナール対流パターンは、容器の側壁近傍でゆがめられる。このような端効果が対流パターンに及ぼす効果を少なくするために、水平方向の長さが液深の20倍以上ある正方形容器を用いて実験を行った。

波数の測定を容易にし、測定精度を上げるためには、各ロールセルが平行に並んだ対流パターンを形成することが望ましい。臨界波数だけでなく、広範囲にわたる種々の波数を持つ対流パターンの安定性を調べるためには、任意の初期波数を持つロールセル・パターンが自由に設定できなければならない。しかし自然発生的に生じるベナール対流では、任意の初期波数を作り出すことはできない。

本実験では、光照射を利用して、水平方向に強度が周期的に変化する熱的外乱を流体層に加えることによって、任意の波数をもつ対流パターンを強制的に作り出し、対流パターンの安定性および波数の時間的変化を調べた。

定常波数を測定する従来の実験では、外乱の少ない静止状態から徐々にレイリー数を増加させ、臨界レイリー数に達したところで対流を発生させる。このときの波数は臨界波数を示す。その後、レイリー数をさらに増加させながら波数の変化を測定している^{89, 152)}。しかし定常波数がレイリー数だけでなく履歴の影響も受けるならば、初期の波数や対流状態によってその後の波数値が異なると考えられる。本実験では、最初に臨界波数とは異なる波数をもつ対流状態を強制的に作り、その後レイリー数を増加または減少させて波数の変化を調べるので、従来の実験では得られなかった波数とレイリー数の関係が把握でき、波数を決める因子についてのより詳細な知見が得られる。

2.1.1 実験装置と方法

本実験で用いた主な実験装置と方法は、Chen, Whitehead, Busse^{18, 29)}によるものとほとんど同じである。実験装置の概略を図2.1に示す。テストセクションの主要部分は、シリコンオイルの入った試験流体槽②とその上側に冷却水路部①、下側に加熱水路部③を配した三層構造になっている。試験流体層の上部と下部が厚さ5mmの強化ガラスになっている以外はすべて透明なプラスチックで作られている。両水路部の水温を制御することにより、試験流体槽の上面と下面の温度差および試験流体の平均温度の相対的変動をそれぞれ2.5%以内と5%以内で一定に保った。試験流体槽の大きさと形状は、スパーサー④を交換することによって可変であるが、本実験では主に26cm×26cm、深さ約1cmの場合を取り扱う。試験流体として用いたシリコンオイル（信越シリコン KF-96）のプラ

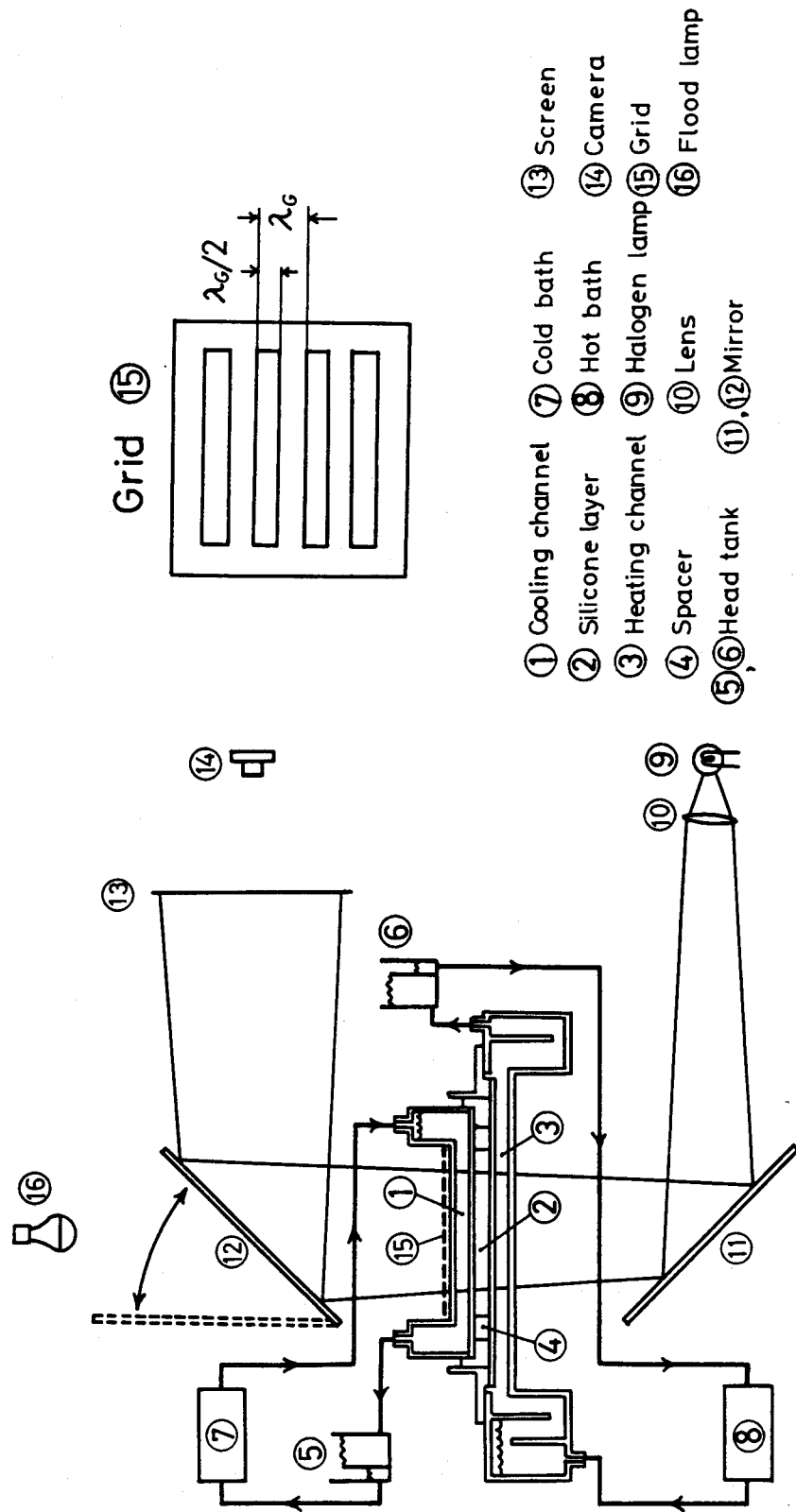


図2.1 実験装置図とグリッド

ントル数は約 940 である。

流れの可視化にはシャドウグラフ法を用いた。ハロゲンランプの光源⑨からの光を鏡⑪で反射した後、シリコーン流体層を透過させてスクリーン⑬に投影する。ベナール対流の発生によってシリコーン流体層中に温度むらができる、温度に依存する屈折率が局所的に変化するため、シリコーン流体層を通過した光は、レンズ効果によって集光あるいは分散されてスクリーン上に濃淡の影を映す。これを写真撮影して対流パターンや波長の測定を行った。

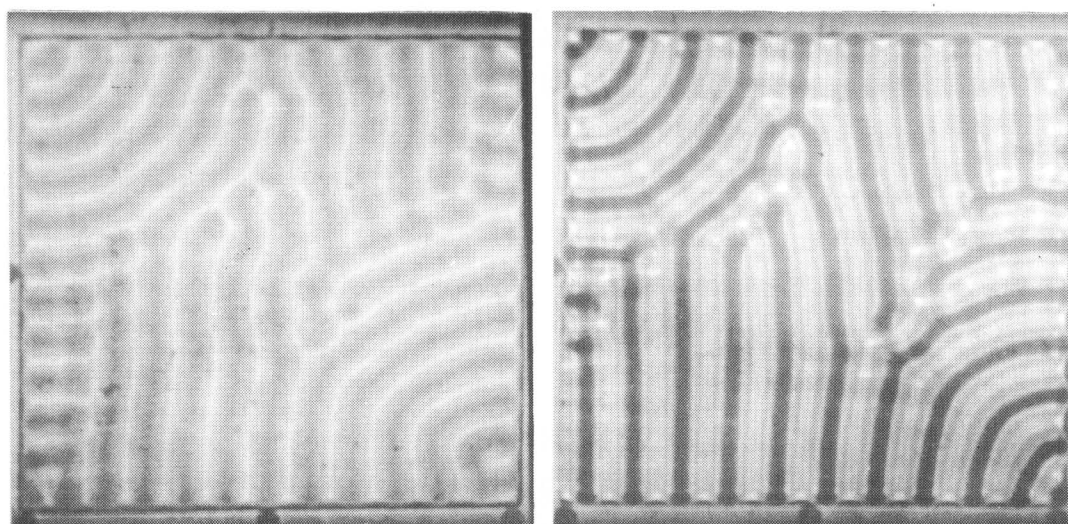
種々の波長のロールセルを得るために、Chen, Whitehead, Busse の方法^{18, 29)}に従って光照射による初期熱攪乱を与えた。内部温度差 ΔT を、ベナール対流が発生する臨界温度差 ΔT_c よりわずかに小さく保ったシリコーン流体層を静止定常状態にしたのち、冷却水路の上部にグリッド⑮を置き、鏡⑫を上げてテストセクション上方 約1.5mの所に設置した 500W のフラッドランプ2個⑯によってシリコーン流体層を照射する。グリッドには幅 $\lambda_g/2$ の窓があいている。光照射による輻射熱によって、グリッドの影の部分と窓の部分の間にわずかな温度差が生じるため、シリコーン流体層内に波長 λ_g で周期的に変化する熱攪乱が発生する。約 50 分間の光照射後、ランプを消して鏡⑫を下げ、両水路部の温度差を増加させてシリコーン流体層内の温度差 ΔT を所定の値 ($\Delta T > \Delta T_c$) で一定に保つ。この間に生じるシリコーン流体層内部の対流パターンの変化をシャドウグラフ法により観測する。このようにして定常対流状態に到達させ、その後ふたたび ΔT を変えて他の定常対流状態に移行させ、その時の波数変化についても同様の方法で測定を行った。温度差 ΔT の変化幅によっても異なるが、温度差の変化速度は約 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ K/s、また最終温度差に到達するまでの所要時間は 120~3800 s である。使用したグリッドの波長 λ_g は 1.5, 1.6, 1.9, 2.0, 2.3, 2.5, 2.7 cm の8種類である。

2.1.2 対流パターン

a) グリッドによる対流パターン制御

光照射による熱的初期攪乱を与えずに自然にベナール対流を発生させると、図2.2 のような対流パターンが得られる。写真の暗い部分は底面付近の高温流体が上昇する部分、明るい部分は低温流体が下降する部分に対応する。各ロールセルの軸が側壁に垂直になるように配列する傾向があるため、中央部では曲がったロールセル・パターンになる。レイリー数 Ra が 3500 から 9200 に増加しても全体的な対流パターンは変わらないが、各ロールセルの幅は増加する (図2.2)。このような複雑な対流パターンでは、波長の測定が難しく^{55, 86)}、レイリー数と波長または波数の関係を実験的に調べることは困難である。

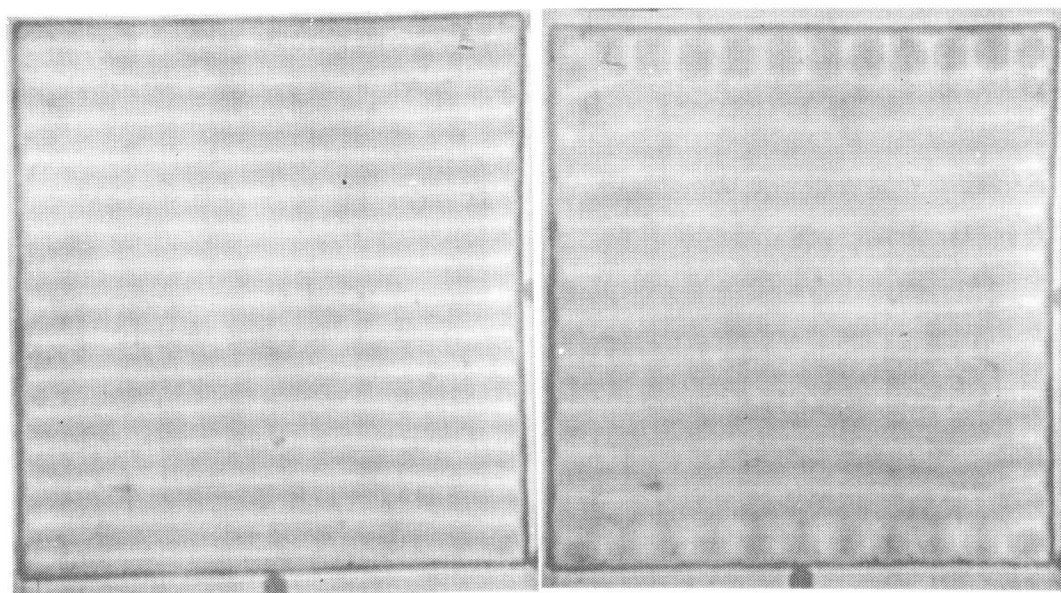
しかしグリッドを透過した光を用いて熱的な初期攪乱を与えたのち、ベナール対流を発生させると、図2.3 のようにグリッドの穴の向きと同じ方向にロールセルが横に並んだ規



(a) $Ra = 3500$

(b) $Ra = 9200$

図2.2 光照射による初期対流パターンの制御を行わなかった場合



(a) $t = 0 \text{ s}$

(b) $t = 1.2 \times 10^5 \text{ s}$

$Ra = 3300$

$a_g = 3.86$

図2.3 臨界波数よりも大きな波数を持つグリッドを用いて光照射により、初期対流パターンを制御した場合

則的な対流パターンが得られるため、波長の測定が容易になる。一般に正方形容器を用いた場合には、対流発生初期にグリッドの波長の半分とほぼ同じ幅を持った横ロールだけが現れるが（図2.3(a)），十分時間がたつと図の上下の各側壁近傍に、グリッドに対して直角方向に並んだ短い縦ロールが現れる（図2.3(b)）。縦ロールに隣接する横ロールの幅は、他の横ロールに比べてやや大きくなる傾向があるため、図の上側と下側の縦ロールにそれぞれ隣接する二対の横ロールを除いた残りの横ロールの波長を空間平均して平均波長 $\bar{\lambda}$ とした。無次元の平均波数 $\bar{a}$ は、この $\bar{\lambda}$ と液深 H を用いて $\bar{a} = 2\pi H / \bar{\lambda}$ と定義した。以下で用いる実測波数はすべてこの $\bar{a}$ である。

b) 静止から対流状態への変化

臨界レイリー数 Ra_c 。以下の静止定常状態に対して、グリッドによる熱的攪乱を与えたのち、急激にレイリー数を上昇させて所定のレイリー数に達したところで一定に保った場合に得られる初期波数と定常波数の関係を 図2.4 に示す。図下部の小さい矢印 $\uparrow$ はグリッド波数 a_g を表し、 $Ra \approx 1700$ 付近の小さな黒丸印は所定のレイリー数に到達した直後に得られる対流パターンの初期波数 $\bar{a}_0$ を表している。一般にレイリー数を上昇させたあと一定に保った場合でも波数は徐々に変化し続け、最終的には初期波数 $\bar{a}_0$ とは異なる定常波数 $\bar{a}$ に収束する。 $\bar{a}_0$ と $\bar{a}$ の2つの波数を結んだのが 図2.4 の実線である。初期波数はグリッド波数 a_g とほぼ同じ値を示すが、定常波数はレイリー数によって定まる狭い領域に局在する。この定常波数はすべて臨界波数 $a_c = 3.11$ より小さい領域に存在し、レイリー数が大きくなるほど小さくなる傾向がある。この傾向は、他の実験者による従来の測定結果と同じである^{89, 152)}。

一般に初期波数から定常波数に到るまでの波数変化速度は極めて遅く、図2.5のように定常になるまでに 約 $6 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4$ s を要する。これは伝導伝熱によってシリコン流体層の深さ方向に定常温度分布が形成される時間 10^3 s よりも長く、水平方向に定常温度分布ができる時間 7×10^5 s よりも短い⁵⁵⁾。したがって本実験のように、グリッドを用いて 図2.3 のような規則的な対流パターンを形成させると、定常状態になるまでの時間を大幅に短縮させることができる。また計算によれば、この緩和時間はベナール対流によるセル内部の平均対流周期の数十～数百倍に相当する。従来までの多くの波数測定値が、定性的にはほぼ同一の傾向を示すにもかかわらず、定量的には実験者によって大きく異なっていた原因として、次の二点が考えられる。第一は定常波数になるまでの緩和時間が極めて長いため、必ずしも定常状態に到達していなかった可能性がある。第二に発生初期の対流パターンを十分制御しなかったために 図2.2 のような複雑なパターンが発生し、そこからの波数の測定誤差が大きくなった。

c) 流動状態の変化

初期波数から定常波数に到るまでの波数変化過程は（図2.4）、対流パターンの観測から次の二の型に分類できる。（i）対流パターンは変わらないが、ロールセルの幅が連続的

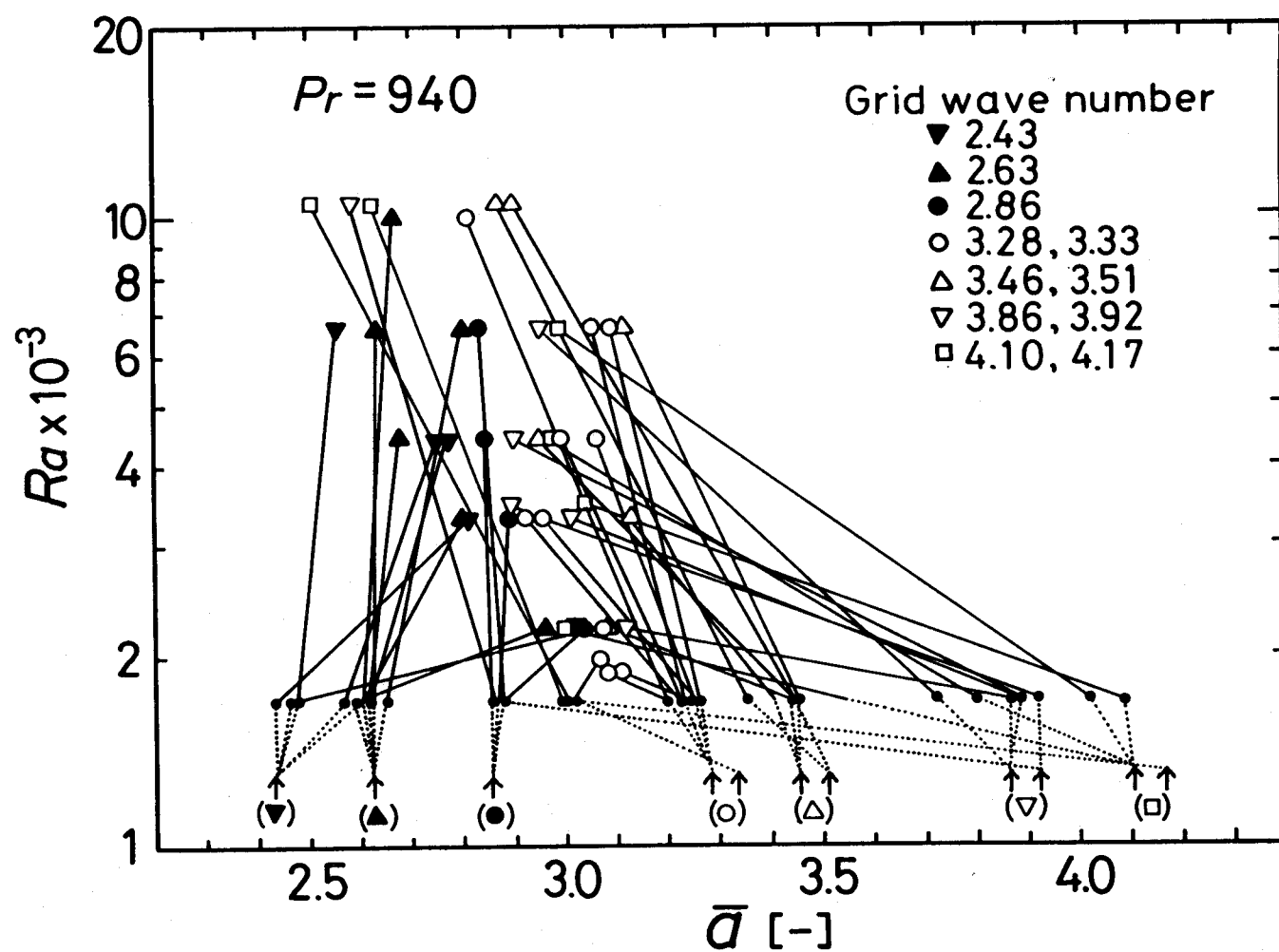


図2.4 矢印↑で示した波数をもつグリッドを用いて、対流を発生させた場合の初期波数と定常波数の関係

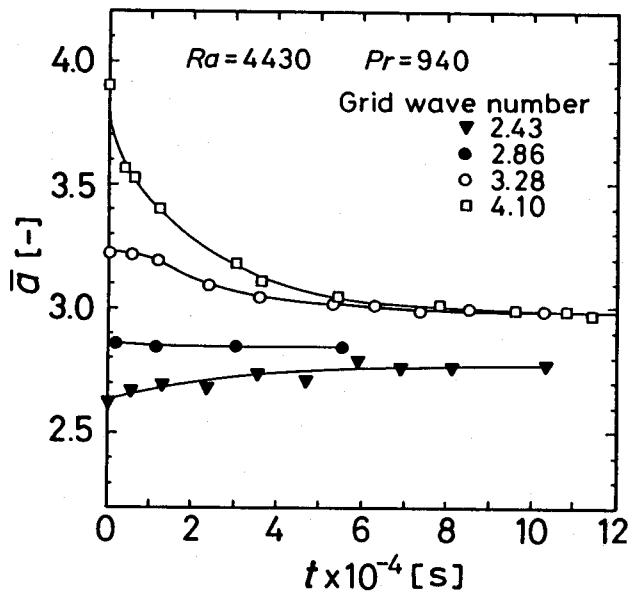


図2.5 波数の経時変化

に変化する場合，(ii) 対流パターンそのものが大きく変化する場合。前者は、容器の中央部の横ロールの幅が連続的に変化するのに応じて、縦ロールの長さも連続的に伸縮する穏やかな波数変化である。後者はさらに次の三つの型に分類できる（図2.6）。(a) 初期波数大きい場合に現れるクロスロール・パターンを経る型，(b) 初期波数が小さい場合に現れるジグザグロール・パターンを経る型，(c) 初期波数とレイリー数が小さいときにまれに現れる六角セル・パターンを経る型。これらの対流パターンはいずれも過渡的な対流パターンで、十分時間がたてば再びロールセル・パターンにもどる。しかし、そのときの定常波数は初期波数とは異なる値を示し、レイリー数に依存する。

ロールセル・パターンが安定な領域(i)と、それ以外の三つの対流パターン変化の現れる領域(ii)を図示したのが図2.7である。ただしこの図では、横軸にグリッド波数 a_0 、縦軸に定常状態のレイリー数 Ra の2つの操作条件をとっている。図中の各曲線は中立安定曲線およびロールセル・パターンの安定性を微小攪乱法によって調べた Busse の計算結果 ($Pr = \infty$)^{15, 18)}である。Busse の解析結果では、六角セル・パターンの領域がなく、ジグザグロール・パターンの現れる領域が少しずれている点を除けば、本実験結果と良く一致している。

2.1.3 定常波数

図2.4の定常波数は、臨界レイリー数以下の静止状態にグリッドによる熱的攪乱を与えたのち、レイリー数を上昇させた定常対流状態における波数 $\bar{a}$ である。この定常波数 $\bar{a}$ を両対数グラフにプロットし直したのが図2.8の黒丸印である。白丸印は、前述の方

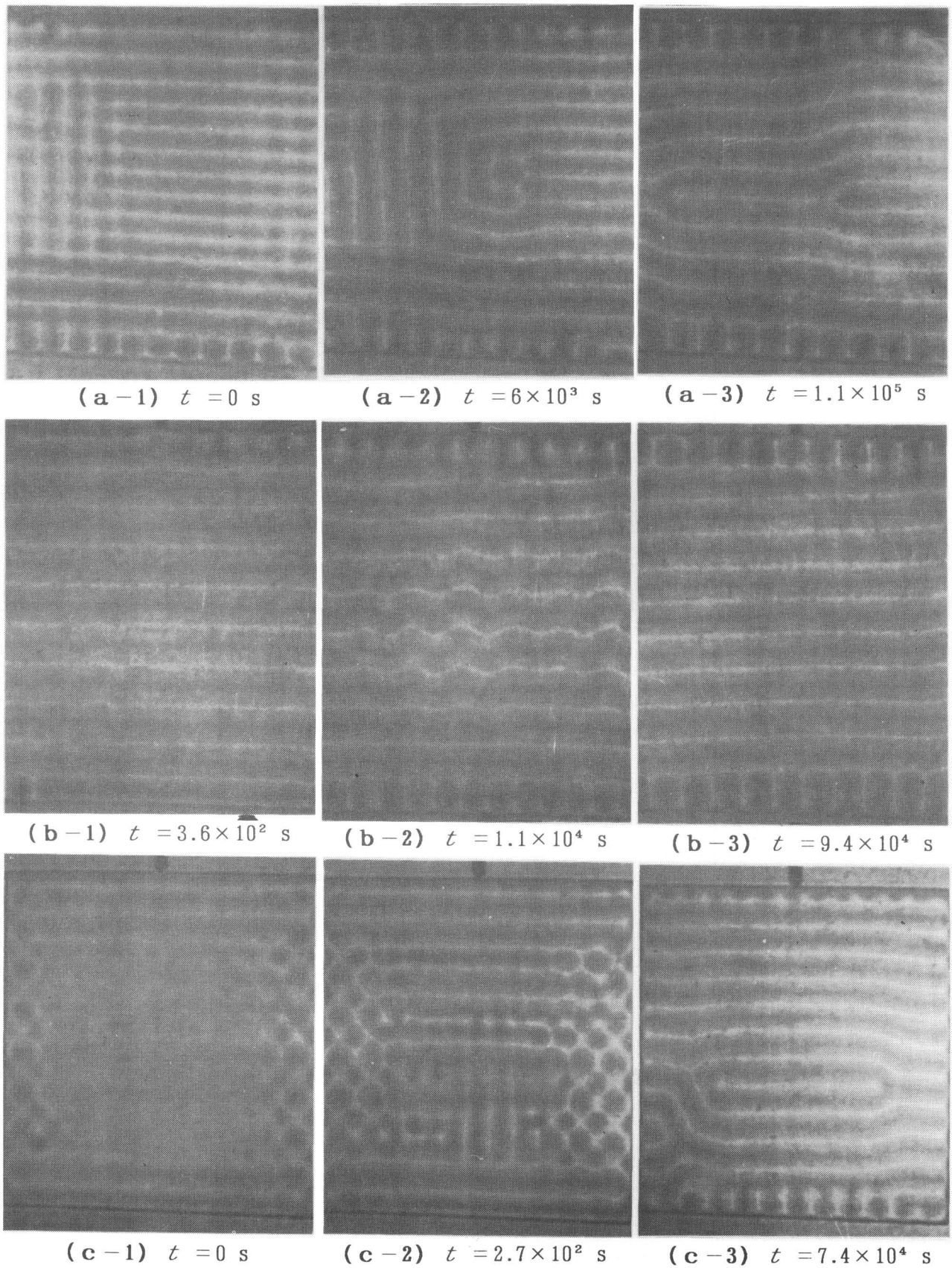


図2.6 対流パターンの経時変化

- | | |
|----------------|----------------------------|
| (a) クロスロール不安定 | ($Ra=3500$, $a_G=3.92$) |
| (b) ジグザグロール不安定 | ($Ra=3300$, $a_G=2.43$) |
| (c) 六角セル不安定 | ($Ra=3000$, $a_G=2.12$) |

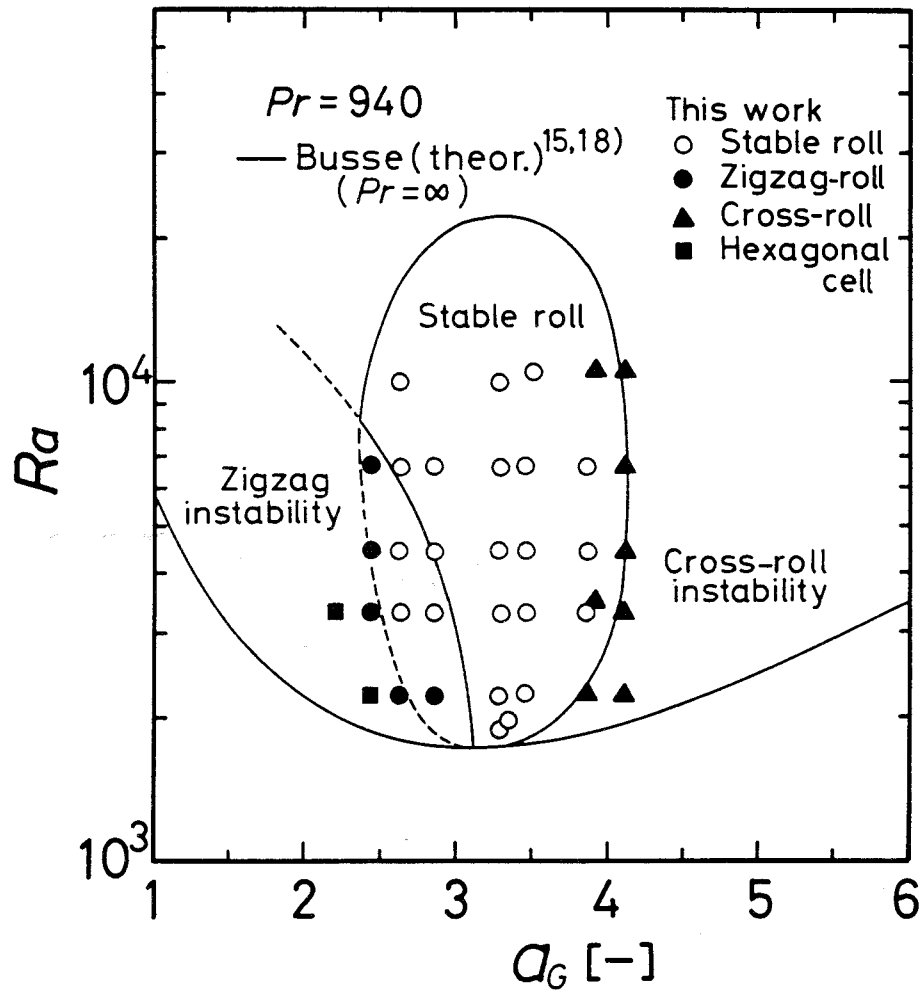


図2.7 ロールセルの安定な領域

法で得られた最初の定常対流状態から更にレイリー数を変えて、そこで定常になるまで一定に保つ操作を順次に繰り返したときに各段階で得られる定常対流状態の波数であり、種々の履歴を含んでいる。図2.8 中の実線は中立安定曲線を表し、線形安定性理論によれば、この曲線より上の領域に属する波数をもつ対流はすべて実現可能である。しかし実際に観測される定常波数は、図2.8 のように中立安定曲線内部の一部を占めるに過ぎない。このような実際に実現可能な定常波数を決める条件についての理論はまだない。

図2.8 において、あるレイリー数 Ra に対する中立安定曲線上の2点の波数をそれぞれ $a_I(Ra)$ と $a_{II}(Ra)$ とし、これらの中点の波数 $a_m(Ra)$ を次のように定義する。

$$\log a_m = (\log a_I + \log a_{II}) / 2 \quad (2-1)$$

すなわち

$$a_m = \sqrt{a_I a_{II}} \quad (2-2)$$

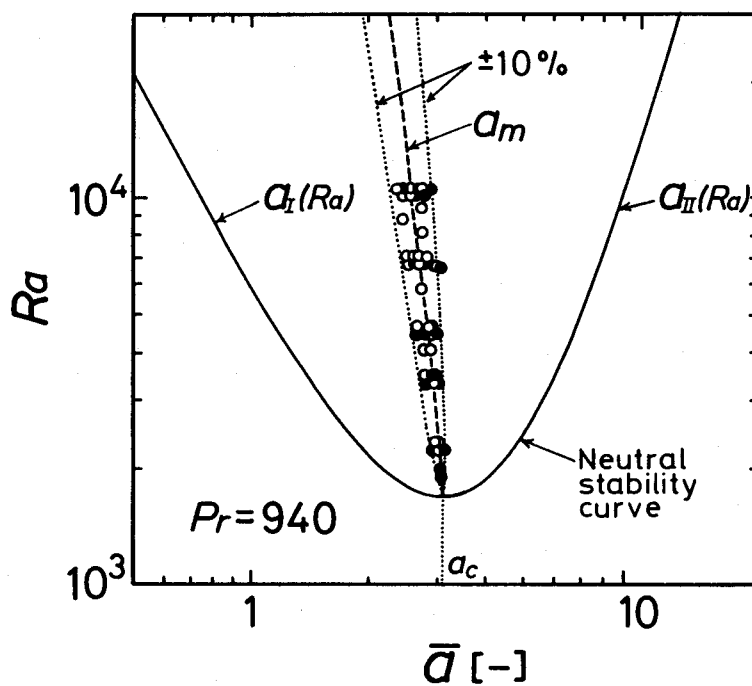
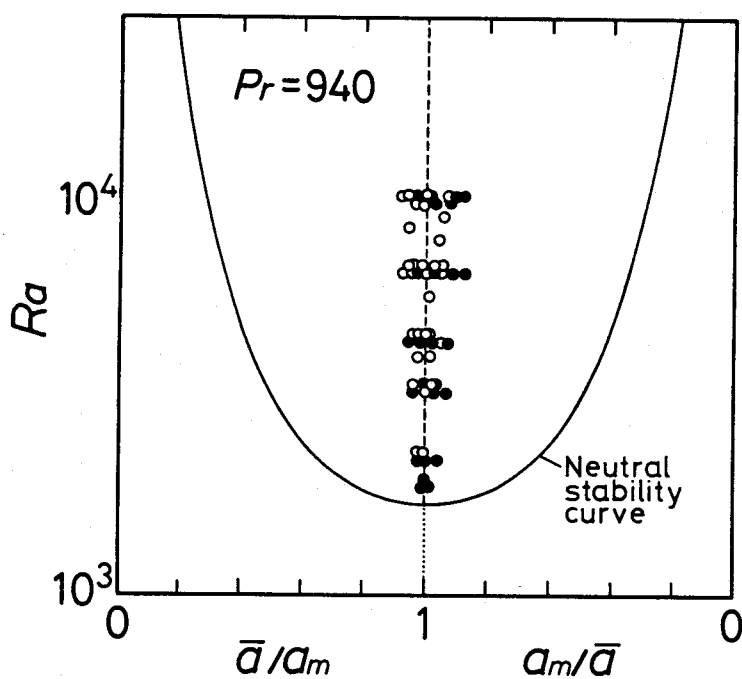
この幾何平均波数 $a_m(Ra)$ は 図2.8 の破線のようになり、実測の定常波数はこの a_m の $\pm 10\%$ 以内の領域におさまる。

幾何平均波数 a_m を用いて、 $\bar{a} \leq a_m$ では $\bar{a}/a_m$ 、 $\bar{a} \geq a_m$ では $a_m/\bar{a}$ のように規格化した波数を横軸に用いて 図2.8 を書き直したのが 図2.9 である。この図では 図2.8 の破線は $\bar{a}/a_m = 1 = a_m/\bar{a}$ の直線となり、中立安定曲線はこの破線に対して左右対称になる。実測された定常波数もこの回りにほぼ対称な分布を示す。

以上のことから、 $Pr=940$ の本実験の定常波数は幾何平均波数 a_m の回りに集まることがわかる。プラントル数の異なる流体を用いた実験結果によれば、プラントル数が小さくなるほど定常波数も小さくなることが報告されている¹⁵²⁾。ところで中立安定曲線はプラントル数に依存しないことから、 a_m もプラントル数に無関係である。したがって高プラントル数流体を用いた本実験で得られた、定常波数が a_m の回りに集まるという傾向がプラントル数に関係なく常に成り立つとすれば、低プラントル数流体に対する従来の実験結果と矛盾するように見える。このようなプラントル数の差による定常波数のレイリー数への依存性の違いについては 2.1.5 で考察する。

2.1.4 波数の履歴効果

従来の定常波数測定の実験では、本実験のようにグリッドを透過した光照射による熱的外乱を加えることをせず、最初に臨界レイリー数近くで臨界波数にほぼ等しい波数のロールセルを自然に発生させ、そのあと連続的または断続的にレイリー数を上昇させて各レイリー数における波数を測定している。このような波数の変化経路は、臨界状態 ($Ra = Ra_c$, $a = a_c$) を通る特殊な波数変化過程である。定常波数の値は、履歴の影響を受ける可能

図2.8 定常波数の実験値と a_m の関係図2.9 a_m で規格化した定常波数

性があることを考慮すると、臨界波数以外の初期対流状態を経る波数変化過程についても調べる必要がある。2.1.2 b) で示したように、グリッドによる熱的外乱を加えて発生させたベナール対流は、 $Ra = Ra_c$ で $a = a_c$ なる臨界状態を経ることなく形成された対流状態であるから、この初期定常対流状態からさらにレイリー数を段階的に変化させることによる波数変化過程を測定すれば、定常波数に及ぼす履歴の影響を調べることができる。

図2.10 は、 $a_g = 3.51$ のグリッドを用いて初期熱攪乱を与えた後、レイリー数を 10^4 まで上昇させて最初の定常対流状態を作り、その後レイリー数を 3.5×10^5 と 10^4 の間を何度も上下させた場合に得られた各定常対流状態における波数の推移を示したものである。図中の番号は変化の順番を表し、0番は初期波数 a_0 に対応する。0番から1番への変化は ロールセル $\rightarrow$ クロスロールセル $\rightarrow$ ロールセル のように対流パターンの変化を伴う激しい波数変化過程 (ii) であるが、それ以後は平行なロールセルの幅が変化するだけの穏やかな波数変化過程 (i) である。レイリー数を何度も上下させる間に、定常波数は破線で表した幾何平均波数 a_m に近づいていく。他の同様な実験においても最終的な波数変化経路は a_m 近傍に近づく傾向を示すが、図2.10 のように a_m と一致するのは稀である。すなわち、ある定常対流状態から他の定常対流状態へ移行させた場合の波数変化は、 a_m の近傍を通るその系に固有の一定経路に沿って行われるが、必ずしも a_m とは一致しない。この一定経路の形については、2.1.5 でさらに検討する。

ある定常対流状態からレイリー数を上昇させて、他の定常対流状態に移行させたときの定常波数の変化を図2.11 に示す。この波数変化過程は、図2.4 に示した対流のない静止状態からレイリー数を上げて最初の定常対流状態にしたときに得られる波数変化過程とは条件が異なることに注意されたい。図2.12 は、定常対流状態からレイリー数を下降させて他の定常対流状態にしたときの波数変化である。これらの波数変化過程はいずれも、クロスロールやジグザグロール等のような対流パターン変化を伴わない穏やかな変化であるが、波数変化に要する時間は長く、図2.5 と同程度である。図2.12 のレイリー数を下げた場合の波数変化は、波数が増加する場合と変化しない場合の二通りに大別できる。波数が増加する場合の経路は、図2.11 のレイリー数を上昇させた場合に波数が減少するときにとどる経路と同じで、ただ方向だけが異なる。すなわち定常対流状態からレイリー数の異なる他の定常対流状態に移行させた場合に見られる定常波数の変化は、(波数の変化しない場合を除けば) レイリー数の増加・減少にかかわらず、ほぼ同じ勾配を持つ経路に沿って行われる。しかし各経路は初期の定常波数の値によって少しずつ異なる。これらの各波数変化経路は、静止状態から最初に定常対流状態が形成されるまでの非定常過程におけるパターン変化や、初期波数、レイリー数の初期値と最終値およびその変化速度などの複雑な履歴によって決まると考えられるが、一度定常対流状態が実現されれば、それ以降はレイリー数を変化させても、次に述べる端効果によって波数変化が阻止される場合を除いて、波数変化経路は一定に保たれる。

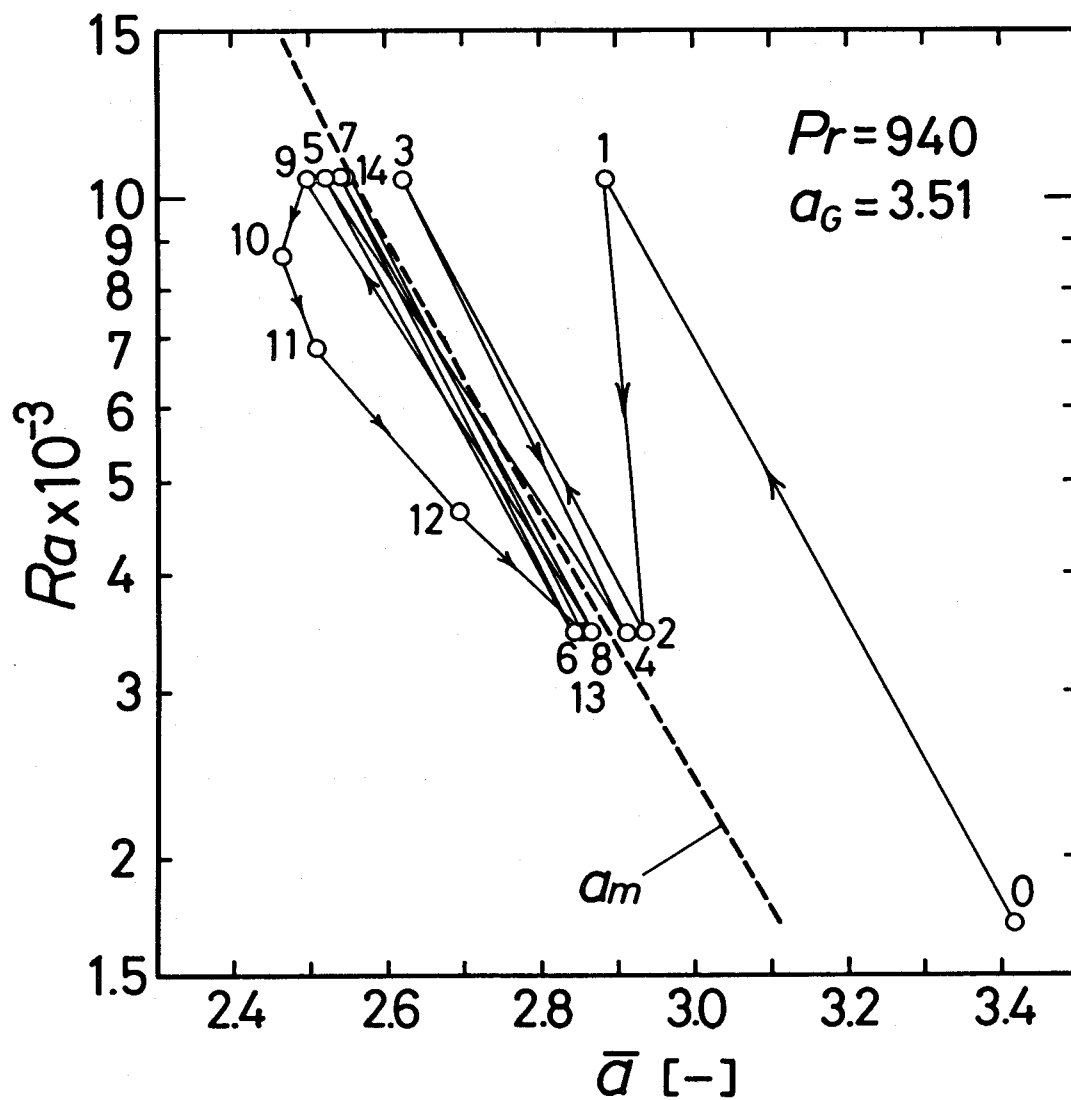


図2.10 レイリー数を段階的に変化させた場合の波数の逐次変化

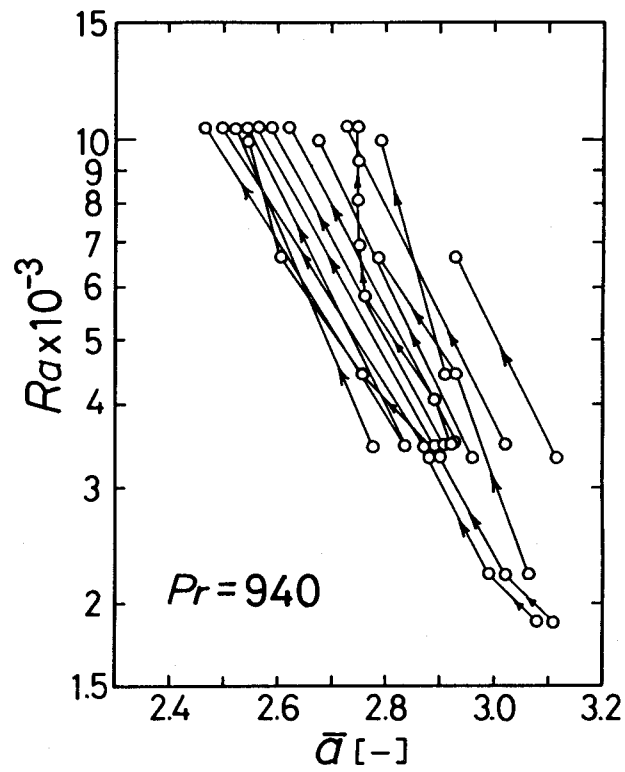


図2.11 レイリー数を段階的に増加させた場合の波数変化

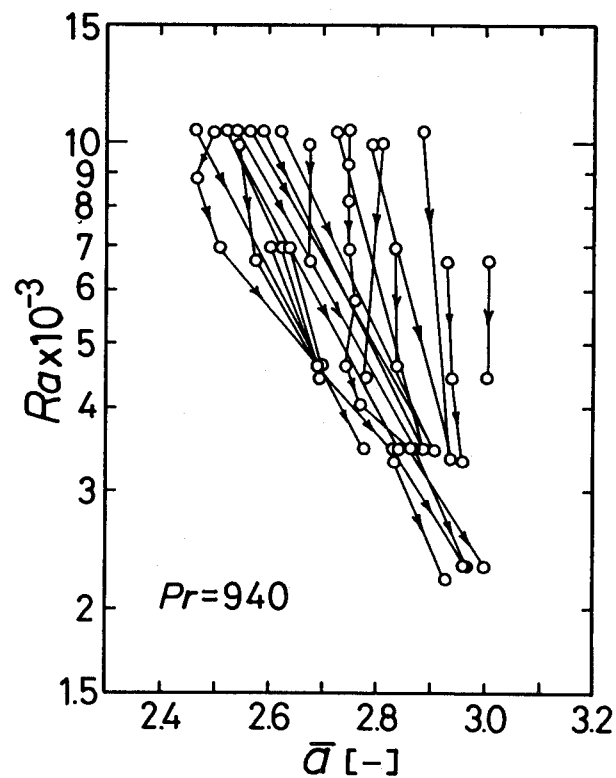


図2.12 レイリー数を段階的に減少させた場合の波数変化

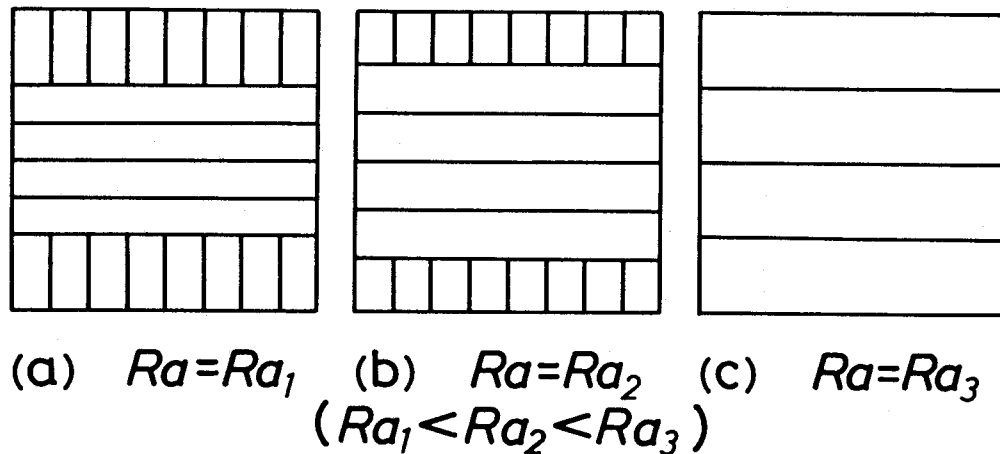


図2.13 レイリー数変化に伴うロールセル状対流パターンの変化

レイリー数を下げても波数が変わらない現象は(図2.12)、容器の側壁近傍に現れる縦ロールの存在に関係がある。図2.13のように(a) → (b) → (c)と順次レイリー数を上昇させると、縦ロールはしだいに短くなって(c)のように消失する場合がある。この状態から再びレイリー数を下降させると、縦ロールが再び現れて(b) → (a)のように可逆的に変化する場合だけでなく、縦ロールが現れずに(c)のまま変化しない場合がある。また(b)のように縦ロールの長さがちょうど横ロールの幅に等しい場合にも、レイリー数が減少したときに波数が変化しないことがある。これら二つの場合が、図2.12においてレイリー数を下げても波数変化が起こらない場合に対応する。したがってレイリー数が増減しても波数が変化しないのは、容器の側壁近傍に現れる縦ロールによる局所的な効果によるものと考えられる。

2.1.5 波数変化過程の不変量

図2.11, 2.12に示したように、一つの定常対流状態から他の定常対流状態に変化させた場合にみられる定常波数の変化過程は、ほぼ一定の勾配を持つ経路に沿って行われるが、この変化経路を決める要因について考察する。

波数変化の時間スケールは極めて長く、セル内の平均対流周期の数十倍～数百倍であるが、このように周期運動を行う力学系がその周期の数十倍の緩和時間を持つ外的作用を受ける場合、全変化過程を通じて力学系が断熱不変量を持つ場合がある¹⁴⁵⁾。単振子のような単純な力学系の断熱不変量は、全力学エネルギー E と振動周期 T の積になる。しかしベナール対流系のように粘性消散を伴いながら周期運動を行う連続体にも断熱不変量に相当する量が存在するかどうかは不明であるが、近似的にそのような不変量が存在するものと仮定する。単位セル内の運動エネルギーと密度差による位置エネルギーの和の体積平均

を全力学エネルギー $\langle E \rangle$ とし、セル内の平均対流周期 T_{av} との積を計算すると、対流状態では零以外の値を示すが中立安定状態では零となり、単純な力学系の不変量と同型の $\langle E \rangle T_{av}$ では、静止状態からベナール対流状態への全移行過程を通じて一定値を示す保存量とはなり得ない（2.1.7 [補遺] 参照）。中立安定曲線上から中立安定曲線内部（超臨界域）への状態変化に伴う各波数変化経路上で、ある量が保存されるためには、その不変量は中立安定曲線上の各点で異なる有限値を取る必要がある。いま無次元化した不変量の形を $\langle E \rangle \times T_{av}^n$ と仮定すると、中立安定曲線上における $\langle E \rangle T_{av}^n$ は、 $n < 2$ で零、 $n > 2$ で無限大となり、 $n = 2$ の場合のみ有限値をとる。そこで不変量として $\langle E \rangle T_{av}^2$ を仮定し、レイリー数が変化しても $\langle E \rangle T_{av}^2$ が保存されるという付加条件を用いて、波数とレイリー数の関係を計算すると 図2.14 の実線ようになる。図中に示したレイリー数を上昇させた場合の実験結果（図2.11 と同じデータ）との一致は良好である。レイリー数を下降させた場合（図2.12）のうち、波数が変化する場合の実験結果についても同様の一致が得られる。

2.1.7 [補遺] の式(2-13) に示したように、不変量 $\langle E \rangle T_{av}^2$ はプラントル数の関数になっているため、プラントル数が異なれば 図2.14 の実線の形も変わる。臨界波数 a_c を通る $\langle E \rangle T_{av}^2$ 一定の波数変化経路のプラントル数による違いを 図2.15 に示す。プラントル数が減少するにつれて波数変化経路は低波数側にずれ、従来の低プラントル数流体についての実験結果^{15,2)} の傾向と良く一致する。Pr=940 の本実験条件は図中の Pr= ∞ の場合にほぼ等しく、この曲線は破線で示した幾何平均波数 a_m と類似している。しかし低プラントル数になるほど a_m と $\langle E \rangle T_{av}^2$ 一定の曲線とのずれは大きくなる。

以上のことより、定常波数は a_m と $\langle E \rangle T_{av}^2$ の二つの条件によって支配されていると考えられる。すなわち定常波数はそれぞれのレイリー数に対応した a_m に近づこうとする一般的傾向がある。しかしひとつの定常対流状態から他の定常対流状態へ向かう変化過程における波数の変化では、 $\langle E \rangle T_{av}^2$ を一定に保つという付加的な束縛条件の影響を受ける。よってこの場合には、 a_m と $\langle E \rangle T_{av}^2$ の二つの条件のどちらが強く作用するかによって波数変化過程が複雑に変化すると考えられる。また第1章に示した修正単一モードを試行関数とするガラーキン法を用いて平均ヌッセルト数や速度分布あるいは温度分布を計算する場合に $\langle E \rangle T_{av}^2$ 一定の条件を波数選択条件として用いれば、平均ヌッセルト数最大の条件や F 最大条件等の他の条件を用いる場合よりも精度の良い解を得ることができる。

2.1.6 容器形状の影響

前節までの実験結果はすべて 26cm×26cm の正方形容器についてのもので、この場合には端に縦ロールが現れるのが普通である。しかし 30cm×40cm の長方形容器を用いて同様

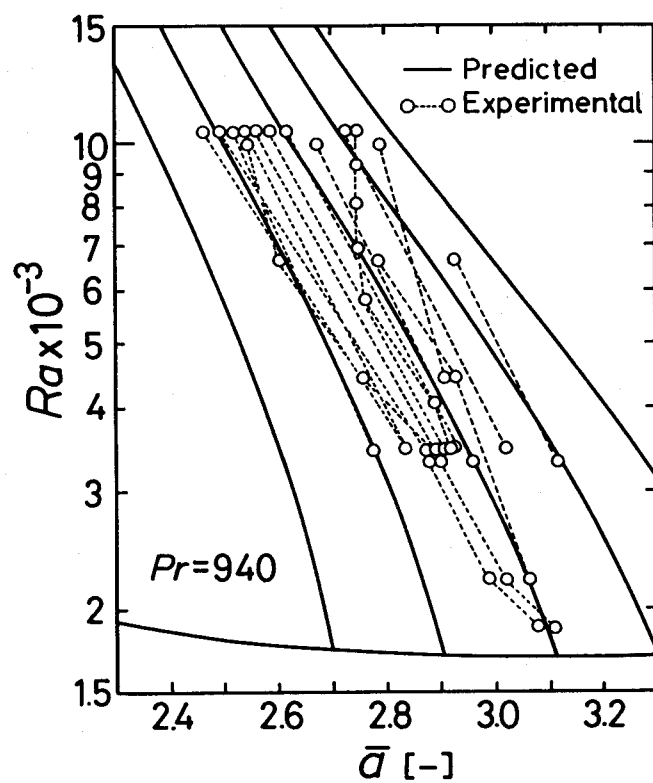


図2.14 $\langle E \rangle T_{av}^2$ が保存されると仮定して計算した波数変化経路と実験結果との比較

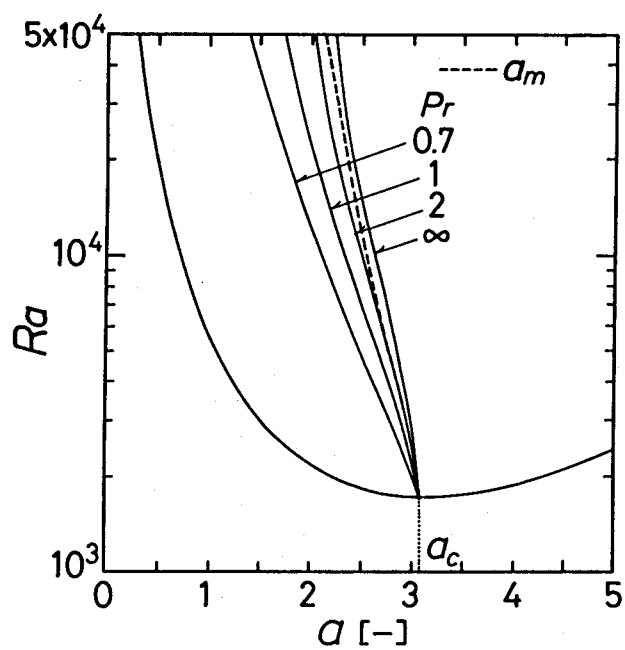


図2.15 $\langle E \rangle T_{av}^2$ 一定の波数変化経路のプラントル数による違い

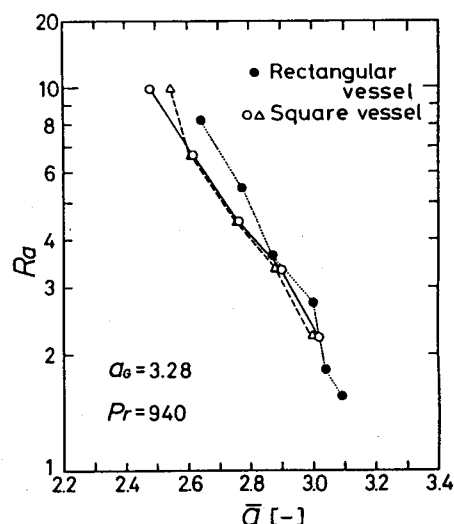


図2.16 定常波数に及ぼす容器形状の影響

の実験を行うと、縦ロールは現れずすべて短辺に平行な横ロールだけの対流パターンが得られる。レイリー数を上昇させると容器中央部のロールセルの幅が増加し、それに伴って短辺の側壁近傍のロールセルが押し出されるように消えて行く。レイリー数を段階的に増加させた場合の長方形容器内の波数変化と縦ロールを伴う正方形容器内の波数変化を比較した 図2.16 によれば、容器形状の違いによる差は認められない。したがってレイリー数を増加させた場合に見られる穏やかな定常波数変化に対しては、側壁近傍の縦ロールの出現が必ずしも必要でないことがわかる。

以上のことより、本実験系のように、水平方向の長さが深さの 20 倍以上ある系における波数変化過程は、対流パターン変化を伴う激しいものと、対流パターン変化のない穏やかな変化に分けられるが、何れの場合も、側壁の存在がレイリー数の増加による波数の減少過程に対して本質的役割を果たすものでないことがわかる。むしろ側壁近傍の端効果は、このような波数変化を促進したり阻害する二次的効果を及ぼすものと考えられる。

2.1.7 [補遺] 不変量 $\langle E \rangle T_{\infty}^{-2}$ の導出

y 方向に軸を持ち、 x 方向に並んだ 2 次元ロールセルを考える。体積 V_0 の単位セルについての全運動エネルギー E_k と密度差による全位置エネルギー E_p は、 ρ_0 を基準密度とすると

$$E_k = \frac{1}{2} \int_{V_0} \rho (u^2 + w^2) dV \quad (2-3)$$

$$E_p = \int_{V_0} (\rho - \rho_0) g z dV \quad (2-4)$$

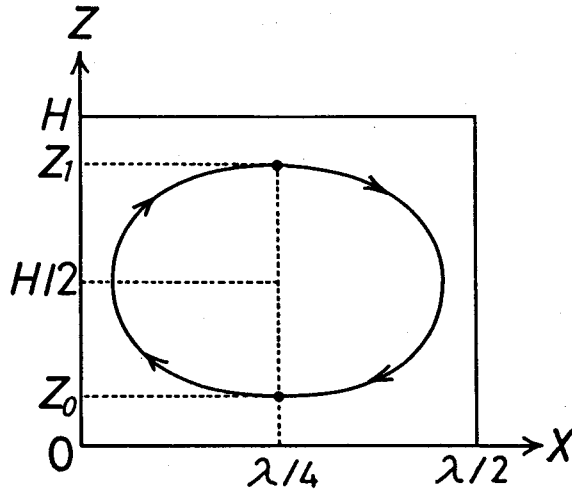


図2.17 ベナール対流の軌道と軌道端点の座標

図2.17のように、ロールセルの中央を通る $x = \lambda/4$ を $z = z_0, z_1$ で横切る流体粒子が軌道を一周するのに要する時間は

$$T(z_1) = 4 \int_{H/2}^{z_1} w^{-1} dz \quad (2-5)$$

線積分は粒子の軌道に沿って行うものとする。第1章と同様の無次元化を行い、 x, z 方向の速度成分 u, w と温度変動成分 θ を以下のように仮定する。

$$u = -\frac{\sqrt{2}}{a} \sin(ax) \cdot \frac{dW}{dz} \cdot F \quad (2-6)$$

$$w = \sqrt{2} \cos(ax) \cdot W(z) \cdot F \quad (2-7)$$

$$\theta = \sqrt{2} \cos(ax) \cdot \Theta(z) \cdot A \quad (2-8)$$

これらを式(2-3)~(2-5)に代入すると

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} \left\langle W^2 + \frac{1}{a^2} \left(\frac{dW}{dz} \right)^2 \right\rangle \quad (2-9)$$

$$\langle E_p \rangle = \text{Pr} \cdot \left[\frac{\text{Ra}}{3} + \frac{1}{2} \left\langle \left(z^2 - \frac{1}{3} \right) W \Theta \right\rangle F A \right] \quad (2-10)$$

$$T(z_1) = \frac{2\sqrt{2}}{F} \int_{1/2}^{z_1} \frac{dz}{\sqrt{(W(z))^2 - (W(z))^2}} \quad (2-11)$$

セル内のすべての流体粒子の平均対流周期 T_{av} は、式(2-11) を z_1 について積分平均することにより求まり次式で表現できる。

$$T_{av} = K_T / F \quad (2-12)$$

ただし K_T は、 $W(z)$ の関数形に依存するが波数 a には関係しない定数である。

式(2-10)の右辺の $Pr \cdot Ra / 3$ は対流のない場合の平均位置エネルギーであるから、この項を除いた位置エネルギー $\langle E_p \rangle$ と運動エネルギー $\langle E_k \rangle$ の和を対流に起因する全力学エネルギーの体積平均 $\langle E \rangle$ と定義すると、波数変化過程における不変量である $(\text{全力学エネルギー}) \times (\text{周期})^2$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle E \rangle T_{av}^2 = K_T^2 & \left[\frac{1}{2} \left\langle W^2 + \frac{1}{a^2} \left(\frac{dW}{dz} \right)^2 \right\rangle \right. \\ & \left. + \frac{Pr}{2} \left\langle \left(z^2 - \frac{1}{3} \right) W \Theta \right\rangle \frac{A}{F} \right] \quad (2-13) \end{aligned}$$

積分平均した運動エネルギー収支式と熱エネルギー収支式より求めた攪乱の振幅 F 、 A を上式に代入すれば、不変量 $\langle E \rangle T_{av}^2$ の各値に対してそれぞれレイリー数と波数の関係が定まり、これらを示したのが 図2.14, 2.15 である。不変量の値は中立安定状態を指定すれば一意的に決まるため、 $\langle E \rangle T_{av}^2$ を一定とする曲線は、中立安定曲線上の各点を始点とする曲線群となる。

§ 2. 2 環状容器内のベナール対流⁷⁸⁾

液深に対して十分に広い正方形容器を用いた前節の実験によれば、レイリー数が高くなるほど波数が減少する現象は、ベナール対流固有の性質によるものであり、容器の形状や側壁の影響がなくても起こることがわかった。しかし実際の波数変化は、容器中央部での対流パターン変化や、ロールセルの軸に平行な側壁近傍における特殊なロールセルの伸縮や生成・消滅を通じて起こる場合が多い。そのため波数変化に及ぼすこれらの役割を調べるためには、クロスロールやジグザグロールなどの対流パターン変化が起こらず、ロール

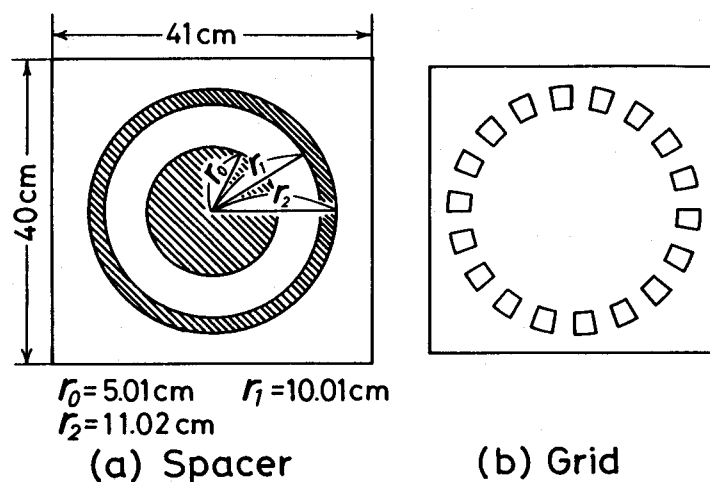


図2.18 スペーサーとグリッドの形状

セルの軸に平行な側壁も存在しない理想的な条件下での波数とレイリー数の関係を知る必要がある。

ベナール対流におけるロールセルの軸は、壁に対して垂直に配向する傾向が強い。そのため液深と同程度の幅を持つ環状容器でベナール対流を発生させると、半径方向にロールセルが並んだ対流パターンだけが現れ、ロールセルの軸に平行な側壁は存在しない。従ってこのような環状容器を用いれば、前述の理想的な条件に近い状態が得られる利点がある。しかしその反面、ロールセルの軸に垂直な側壁が互いに接近しているため、1.1.4 h) で調べたように、側壁が流れに及ぼす影響が無視できない欠点がある。

本節では、環状容器内のベナール対流について、平均波数だけでなく、円周方向に並んだロールセルの波数の空間分布とその経時変化についても測定を行い、波数特性と波数分布の安定性について検討する。

2.2.1 実験装置と方法

実験装置と方法は、正方形容器を用いた実験とほぼ同じである。テストセクションは、上面が冷水を循環させた冷却水路部と接し、下面が温水を循環させた加熱水路部と接する深さ約 1cm の試験流体層から成っている。試験流体としてプラントル数 $Pr = 936$ と 105 のシリコーン・オイル（いずれも信越シリコーン KF-96）を用いた。図2.18 (a) に示した形状をもつ厚さ 約 1cm のアクリル樹脂製のスペーサーを冷却水路部と加熱水路部の間に挿入し、斜線の空隙部分にシリコーン・オイルを満たしたものを試験流体槽とした。本実験では環状領域内に発生するベナール対流に主眼を置き、中央の円形領域内のベナール対流については、環状部内のベナール対流との対比のために参照するにとどめる。

シャドウグラフ法による流れの可視化およびグリッドを用いた熱攪乱の与え方は正方形容器の場合と同じである。すなわち 図2.18(b) に示した形のグリッドを臨界レイリー数以下の静止定常状態にある試験流体層の上部に設置し、上方から 500W のフラッドランプ2個で照射して、グリッドの窓の間隔と同じ波長の熱的攪乱を加える。約 90 分の光照射後、試験流体層内の温度勾配を増加させてレイリー数を所定の値まで上昇させた後、ランプを消してレイリー数を一定に保つ。このとき現れる、定常対流状態になるまでの対流パターンと波数の経時変化を調べる。こうして得られた定常対流状態からさらにレイリー数を変えて別の定常対流状態に移行させ、そのとき現れる対流パターンや波数の変化についても調べた。グリッドの窓の数 n_g は 24~46 (無次元波数に直すと $a_g = 2.30 \sim 4.42$)、レイリー数は $Ra = 2.5 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^3$ ($Pr = 936$) と $Ra = 2.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$ ($Pr = 105$) の範囲で変化させた。図2.18(a) の環状部の内半径 $r_1 = 10.01\text{cm}$ と外半径 $r_2 = 11.02\text{cm}$ の算術平均を $\bar{r}$ とし、これを用いて平均波長 λ と無次元平均波数 $\bar{a}$ を次のように定義する。

$$\lambda = 2\pi \bar{r} / n \quad (2-14)$$

$$\bar{a} = 2\pi H / \lambda \quad (2-15)$$

ただし H は液深で本実験では 1.00cm、 n はロール対の個数である。

2.2.2 グリッドによる波数制御

グリッドを用いずに自然にベナール対流を発生させた場合の、定常対流パターンの写真を 図2.19 に示す。図の (a) は $Ra = 3 \times 10^3$ における定常状態、(b) はその状態から更にレイリー数を上昇させて $Ra = 9 \times 10^3$ にした場合の定常状態である。いずれも半径方向に軸を持つロールセル対の個数 (明線または暗線の数) は $n = 35$ で等しい。レイリー数を 3×10^3 から 9×10^3 まで増加させても n が変わらないことから、式(2-14) で定義した平均波数も $\bar{a} = 3.33$ 一定である。しかし 図2.19 の中央の円形領域内部のロールセルの波数は、レイリー数によって大きく変化している。すなわち臨界レイリー数に近い (a) の場合には、環状領域と円形領域のロールセルの幅はほぼ等しいが、(b) では円形領域のロールセルの幅の方が大きくなっている。円形領域のロールセルに見られるレイリー数増加に伴う波数の変化は、正方形容器の実験結果と同じである。これに対して環状領域のロールセルの個数すなわち平均波数は、レイリー数が変化してもあまり変わらない。

一般にベナール対流のロールセルは、側壁に対して垂直に配列する傾向があるため、環状領域では半径方向に軸を持つロールセルが規則的に並んだパターンができやすいが、円形領域では複雑な対流パターンが現れる^{141), 142)}。本実験では、環状部幅 $r_2 - r_1$ と液深がほぼ等しい環状容器を用いたため、半径方向に軸を持つロールセル・パターンだけ

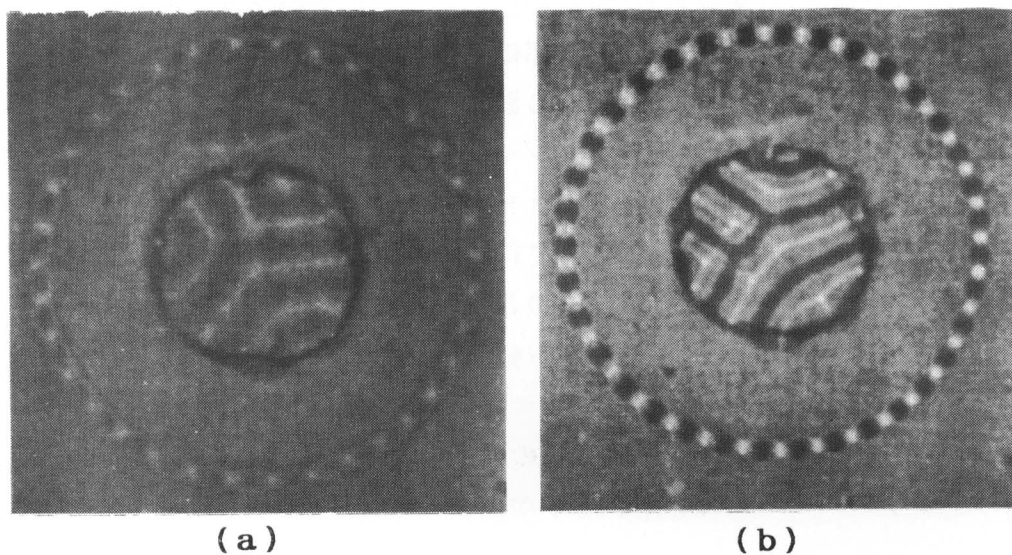


図2.19 光照射による初期対流パターンを制御を行わなかった場合

(a) $Ra=3000$, $n=35$, $\bar{\alpha}=3.33$

(b) $Ra=9000$, $n=35$, $\bar{\alpha}=3.33$

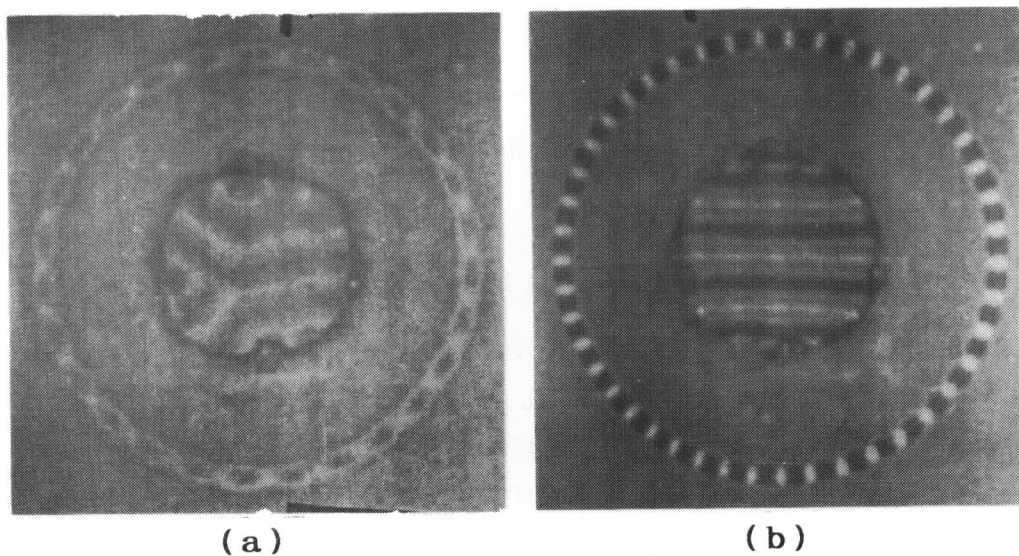


図2.20 グリッドを通して光照射することによって、初期対流パターンを制御した場合

(a) $Ra=3000$, $n_g=27$, $n=27$, $\bar{\alpha}=2.57$

(b) $Ra=9000$, $n_g=45$, $n=45$, $\bar{\alpha}=4.28$

が得られたが、 $r_2 - r_1$ がもっと大きくなるとより複雑な対流パターンが現れる¹⁴²⁾。

窓の間隔が異なるグリッドを用いてロール対個数 n の異なる対流パターンを形成させた場合の結果を図2.20に示す。図の(a)は $Ra = 3 \times 10^3$ で窓の数 $n_g = 27$ のグリッドを用いた場合、(b)は $Ra = 9 \times 10^3$ で $n_g = 45$ のグリッドを用いた場合である。いずれも発生したロール対個数 n は n_g に等しい。環状領域内と円形領域のロールセルの波数を比較すると、環状領域の方が(a)では小さく、(b)では逆に大きくなっている。

このように環状領域にできたロールセルは、レイリー数が変わっても波数はほとんど変化せず、円形領域のロールセルとは異なった挙動を示す。またグリッドを通過した光による熱攪乱を与えてベナール対流を発生させることによって、グリッドなしで自然に発生したものとは異なる波数のロールセルを形成させることができる。しかしグリッドを用いて作ることのできる波数範囲には限界がある。

2.2.3 定常波数

静止状態からレイリー数を徐々に増加させてセル状対流を発生させた直後や、あるレイリー数において一定のロールセル数をもつ対流状態からレイリー数を増加または減少させて別のレイリー数状態に移行させた場合などに、ロールセル個数の変化が起こる場合がある。ロールセル個数の変化は、必ずレイリー数を変えた直後の短い時間内(20分以内)に発生し、その後30時間以上放置してもロールセル個数に変化は見られなかった。このように環状容器では、ロールセル個数の変化過程はレイリー数変化後の短時間のうちに発生して完了するのに対し、正方形容器の場合には、レイリー数変化後の数時間から10時間以上経過してからロールセル個数がゆっくり変化する場合が多く、一般にその変化に要する時間も長い。以上の点を考慮して環状容器における定常状態の平均波数 $\bar{\alpha}$ を求める実験では、ロールセル個数に変化の見られない場合には約10時間、ロールセル個数に変化した場合には15~20時間一定のレイリー数状態に保った後に観測されたロール対個数 n を用いて式(2-14)、(2-15)より平均波数を求めた。グリッドを用いて種々の波数を持つベナール対流を発生させて定常対流状態にしたとき得られる平均波数と、その状態からレイリー数を増加または減少させて別の定常対流状態にしたときの平均波数の変化経路を図2.21に示す。 $Ra < 3 \times 10^3$ と $Ra > 4 \times 10^4$ の一部を除く大部分の領域では、レイリー数が変化しても平均波数 $\bar{\alpha}$ すなわちロール対個数 n は変化しない。これに対して正方形容器の場合には、一般にレイリー数が変化すると波数も変化する。このことから環状容器と正方形容器では、波数変化の仕方が異なることがわかる。

$Ra < 3 \times 10^3$ の低レイリー数領域でレイリー数を下げると、平均波数はグリッドを用いずに自然に対流を発生させた場合の波数 $\bar{\alpha} = 3.33$ に近づく傾向が見られる。他方 $Ra > 4 \times 10^4$ の高レイリー数領域でレイリー数を増加させた場合にも波数変化が起こり、同じ波数 $\bar{\alpha} = 3.33$ に近づく傾向が見られる。定常対流状態が得られる上限($Ra = 3 \times 10^5$)と

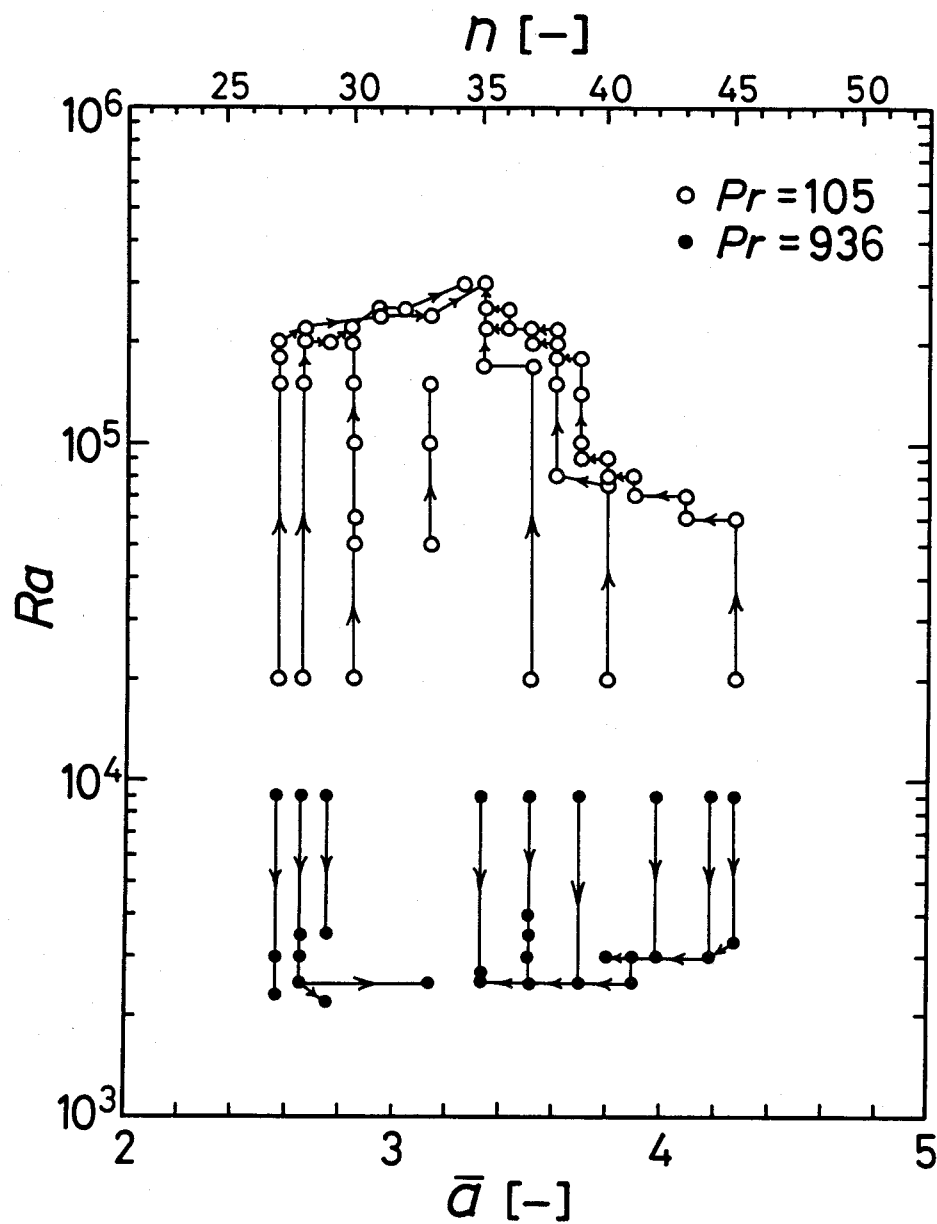


図2.21 レイリー数変化に伴う波数の変化

下限 ($Ra = 2.5 \times 10^3$) で、グリッドを用いずに自然に発生させたときの波数と同じ平均波数 (すなわちロール対個数) に近づくが、後の 2.2.5 に示すように、個々のロールセルの波数の空間的な分布は二つの場合で全く異なる。

図2.21 と同様の実験において観測された定常状態の平均波数を 図2.22 に示す。定常対流状態が実現可能な領域を破線で囲んだ。この領域外の波数を持つグリッドを用いてベナール対流を発生させると、破線領域内の平均波数を持つ対流パターンだけが現れて、グリッドと同じ波数のロールセルはできない。シャドウグラフ法により可視化した本実験では、 $Ra < 2.5 \times 10^3$ の領域での対流の発生は観測できなかった。他方 $Ra > 3 \times 10^5$ 高レイリー数域においては定常な対流状態は得られなかった。環状部の幅 $r_2 - r_1$ が深さにほぼ等しいため、ロールセルの軸に直交する側壁からの影響が無視できないと考えられる。1.1.4 g) に示した解析法を用いて計算した中立安定曲線が 図2.22 の実線である。ただし計算では環状部の曲率の影響を無視し、同じ正方形断面を持つ無限に長い矩形容器内のロールセルで近似した。臨界レイリー数は 2535 となり本実験と一致するが、臨界波数の計算値は 3.14 となり、グリッドを用いない自然発生の平均波数 3.33 よりやや小さい。

2.2.4 正方形容器の結果との比較

環状容器内にベナール対流を発生させた場合、平均波数が時間的に変化することは少なく、多くの場合、初期波数がそのまま定常波数になる。他方正方形容器内に、グリッドを用いて種々の初期波数を持つベナール対流を発生させると、大部分は平均波数が時間とともに変化し、定常状態では初期値と異なる波数になる。図2.23 の丸印は、グリッドを用いて正方形容器内にベナール対流を発生させた場合に最初に現れる平均波数である。 n_0 の異なる多くのグリッドを用いて実験を行ったが、これらの波数の下限値よりも小さい波数や上限値よりも大きい初期波数を持つ対流は得られなかった。一般にこれらの初期波数を持つ対流状態は時間とともに変化し、定常状態での平均波数はすべて図中の斜線で示した領域内の値に収束する。環状容器における定常波数域を表す破線で囲まれた領域と正方形容器における定常波数域を表す斜線領域を比較すると、環状容器の定常波数領域の方がはるかに大きい。環状容器と正方形容器では波数変化の起こりやすさが異なることや、正方形容器における初期波数域 (丸印) と破線で囲った環状容器の定常波数域が良く一致することから次のことが考えられる。環状容器内では、正方形容器内であれば定常波数になることができないような初期波数を持つロールセルが発生した場合でも、より安定な波数状態への移行が妨げられるため、初期波数がそのまま凍結されて定常波数になると考えられる。より安定な波数への移行が妨げられる理由として次の三つが考えられる。(1) 環状容器内のロールセルは、円周方向に一樣に並んだ対称性の高い対流パターンをしているために極めて安定である、(2) 深さと横幅がほぼ等しいアスペクト比をもつ環状容器内では、正方形容器の実験で観測されたようなクロスロールやジグザグロールなどの二次元的

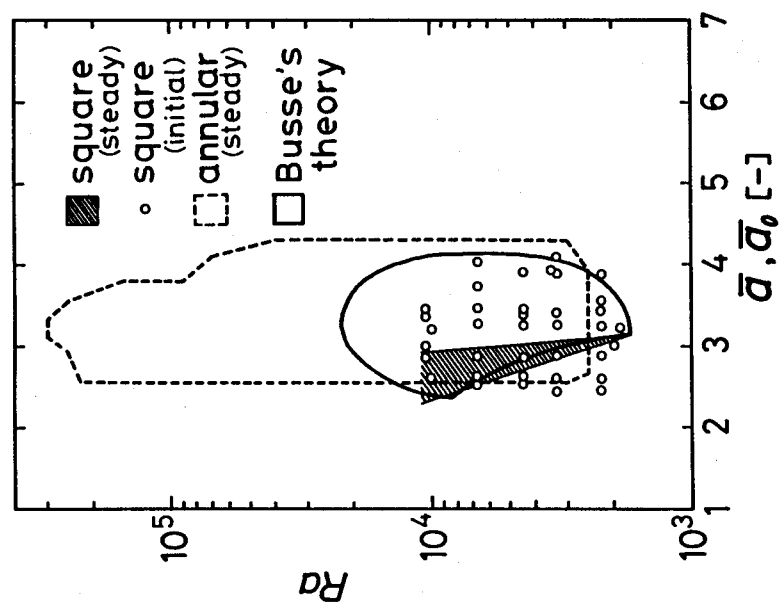


図2.2.2 定常波数の実験値と中立安定曲線

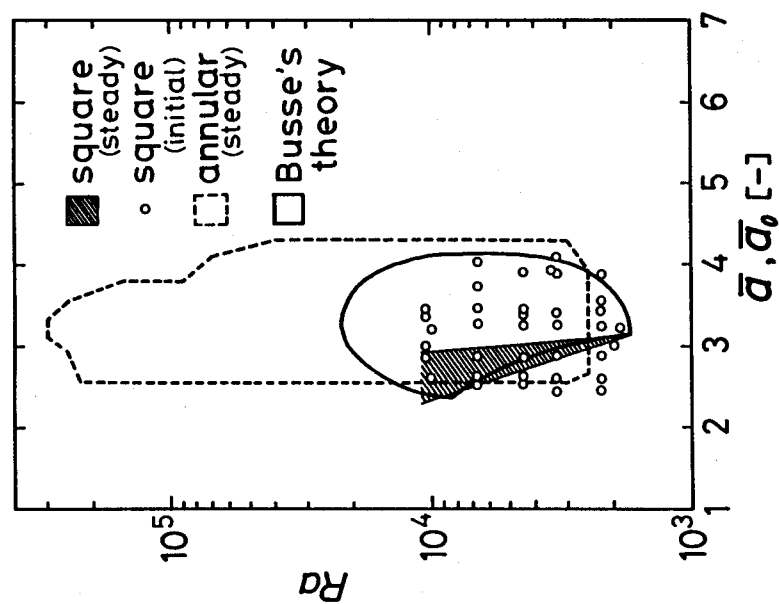


図2.2.3 環状容器と正方形容器における定常波数領域の比較

な対流パターンの変化を起こすことができず、それによる波数変化も起こらない、(3) 正方形容器では、容器中央部の平行な横ロールセルの波数変化による影響を吸収できる短い縦ロールセルが側壁近傍に現れるが、環状容器ではこのような縦ロールセルと同じ役割を果たすロールセルができない。図2.23 より環状容器の定常波数域と正方形容器の初期波数域がほぼ同じ範囲 $2.6 \leq \bar{a} \leq 4.3$ であることから、この波数範囲は定常的な対流が潜在的に可能な範囲を表し、容器形状に無関係に決まると考えられる。ただしグリッドを通過する光強度を上げて、初期攪乱の強度を増せば、波数範囲が拡大する可能性がある。本実験による環状容器の実測定常波数と側壁を持たない無限領域内のロールセルの安定波数領域を計算した Busse の結果^{15, 18)} を比較すると、波数範囲については環状容器の方がやや広いがほぼ一致する。しかしレイリー数の範囲について見ると両者に大きな差が見られる。Busse の計算では、ロールセルが安定に存在し得るレイリー数は臨界レイリー数の12倍以内である。環状容器の実験では、臨界値の100倍以上のレイリー数でも安定なロールセル・パターンが存在する。これは環状容器内では、Busse の計算で仮定されたロールセルを不安定化させる対流モードが起こらないためと考えられる。本実験の $Ra > 3 \times 10^5$ におけるロールセルの不安定の原因を探るために、1.1.4 i) に示した方法に従ってロールセル状対流の定常解の安定性を調べた。上下界面が等温固体壁で囲まれた無限領域中に $Pr = 100$ の流体が存在する場合について計算すると、 $Ra > 3.3 \times 10^5$ で定常解が不安定になり振動を始める。この値は本実験で得られた不安定限界のレイリー数の値と良く一致している。

2.2.5 局所波数分布の標準偏差

平均波数すなわちロールセル対の個数が同じでも、個々のロールセルの幅は円周方向の各位置によって異なる。円の中心から一対のロールセルを見込む角度 $\Delta\theta$ を用いて、局所波長 λ 、局所波数 a および平均波数 $\bar{a}$ で規格化した局所波数 $\bar{a}$ を次のように定義する。

$$\lambda \equiv r \Delta\theta \quad (2-16)$$

$$a \equiv 2\pi H / \lambda \quad (2-17)$$

$$\bar{a} \equiv a / \bar{a} \quad (2-18)$$

図2.22 の破線で囲った定常波数領域の境界線上 またはそれに近い領域で現れる局所波数の最小値と最大値の幅を 図2.24 に示す。 $3 \times 10^3 < Ra < 10^5$ では、境界線上の平均波数はレイリー数によらず一定であるが、局所波数分布の幅はレイリー数とともに増加し、 $Ra = 3 \times 10^5$ では異常に大きくなる。

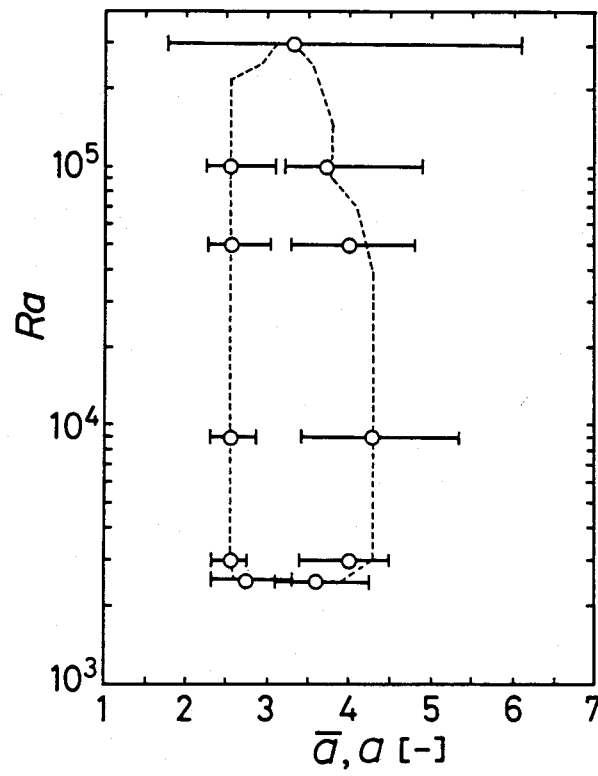


図2.24 局所波数の平均値（丸印）と変動幅

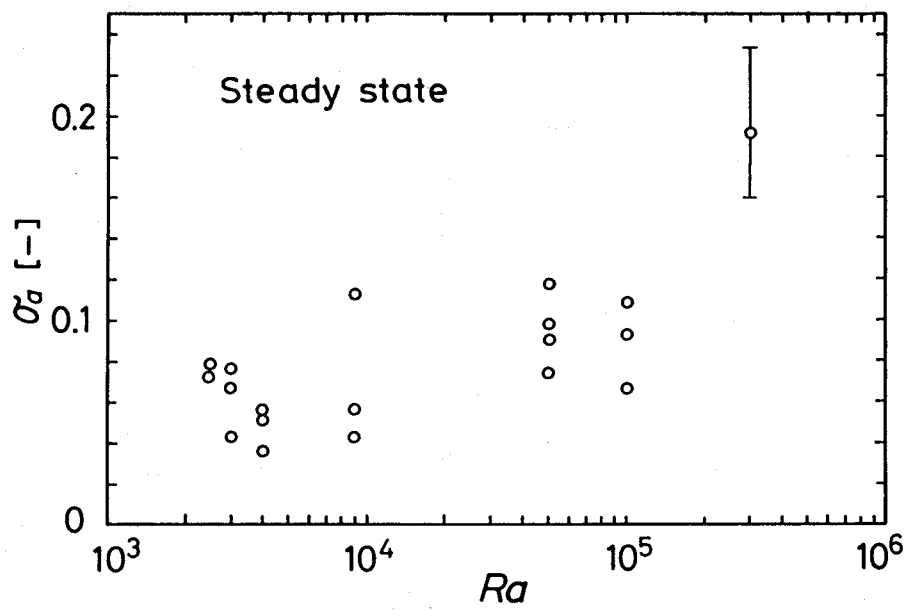


図2.25 局所波数の標準偏差とレイリー数の関係

円周上に並んだ局所波数の平均値からの偏差を表すために、次式の標準偏差を導入する。

$$\sigma_a \equiv \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n (\bar{\alpha}_n - 1)^2} \quad (2-19)$$

ただし $\bar{\alpha}_n$ は規格化された N 番目の局所波数、 n はロール対の個数である。定常状態における標準偏差 σ_a とレイリー数の関係を 図2.25 に示す。データのばらつきが大きい、レイリー数とともに σ_a も増加する傾向がみられ、 $Ra=3 \times 10^5$ では非常に大きい値を示す。データ数が少ないため、 σ_a と n の間のはっきりした関係は得られなかった。 σ_a のばらつきが大きい原因は、対流の発生方法や初期状態の違いによる履歴効果の現れによると考えられる。

図2.26 は $Ra=4 \times 10^3$ における σ_a の時間変化で、(a) は $n_g=28$ のグリッドを用いた場合、(b) はグリッドを用いずに自然にベナール対流を発生させた場合である。グリッドを用いた (a) では最初から n_g と同じ個数のロール対ができ、その後ロールセル対の数 n が変化しなかったために σ_a の値は小さい。しかしグリッドを用いずに対流を発生させた (b) では、最初の 10 分以内に n が 35 から 36 に変化したため、 σ_a の初期値は極めて大きい。その影響が残って、以後 n が変化しなかったにもかかわらず σ_a の値は (a) よりも高くなっている。

図2.27 は $Ra=5 \times 10^4$ で (a) $n_g=28$ 、(b) $n_g=42$ のグリッドを用いて対流を発生させた場合の σ_a の経時変化である。(a) ではグリッドの n_g と同数のロール対ができるため、初期の σ_a は小さいがその後しだいに増加している。(b) ではグリッドの $n_g=42$ と大きく異なる $n=37$ のロール対ができたため、初期の σ_a の値は大きく、その後時間とともに少しずつ減少する。(a) と (b) のいずれの場合も対流発生直後から定常状態に至るまで n の時間的变化はなく、 σ_a の値は $Ra=5 \times 10^4$ における共通の定常値に収束する傾向が見られる。図2.26、2.27 から明らかなように、対流の発生の方や初期状態の違いが σ_a の初期値や定常値への接近速度に大きな影響を及ぼしている。

図2.28 は定常対流状態の上限値に相当する $Ra=3 \times 10^5$ における σ_a と n の経時変化で、ベナール対流はグリッドを用いずに自然に発生させたものである。図2.26、2.27 と比較すると σ_a の値が大きく、その変動幅も大きい。またロール対の個数 n は 33～37 の範囲で絶えず変化し、 n が変化するたびに σ_a の値が大きく変動する。

以上より、対流開始時の σ_a の値は、グリッドの窓の数 n_g と最初に発生したロール対の個数 n との差や、対流開始直後における n の変化の有無などの対流発生初期の状態によって大きく異なるが、定常状態に近づくとともに、レイリー数によって定まる一定の σ_a の値に収束する傾向が見られる。しかし $Ra \geq 3 \times 10^5$ の高レイリー数領域では、 σ_a と n は時間とともに大きく変動して一定値に収束する傾向が見られず、このレイリー

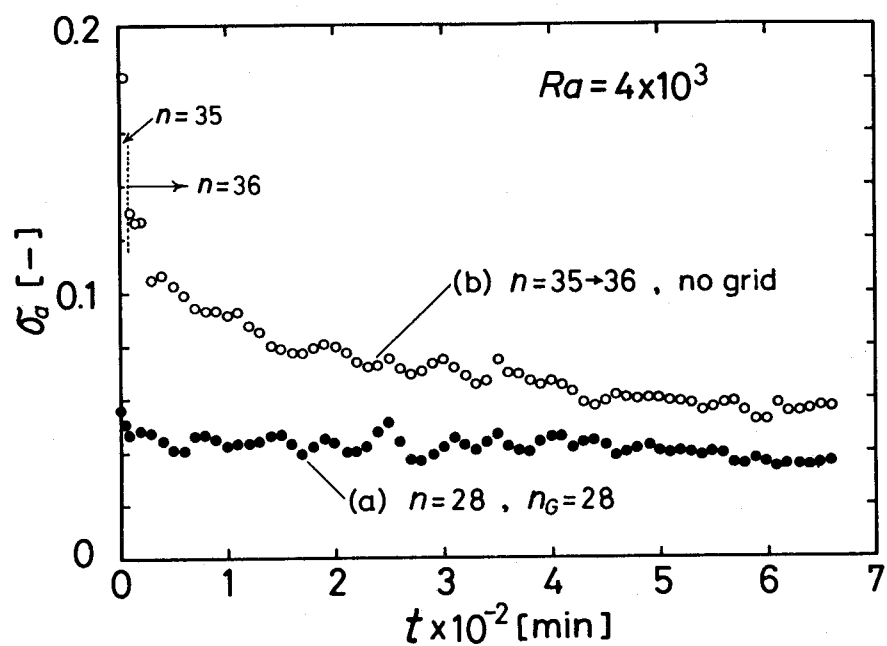


図2.26 局所波数の標準偏差の経時変化

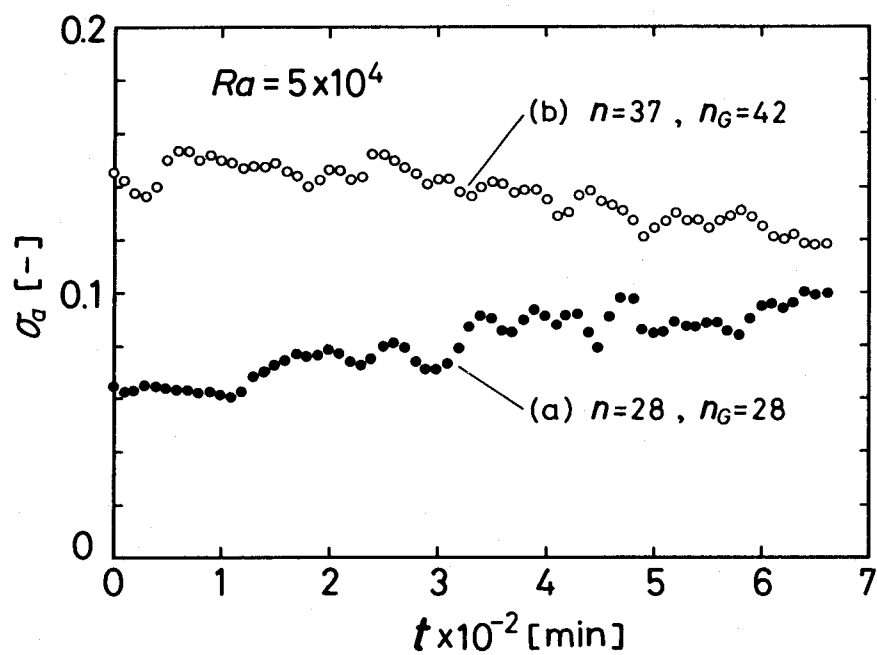


図2.27 局所波数の標準偏差の経時変化

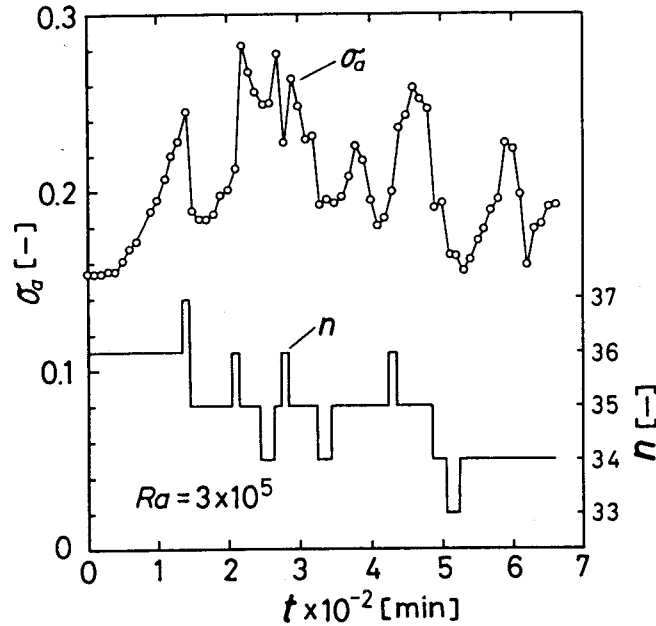


図2.28 レイリー数が高い場合 ($Ra=3 \times 10^5$) の局所波数の標準偏差とロールセル対個数の経時変化

数が定常対流状態の得られる上限であることを示唆している。

2.2.6 局所波数の空間分布

ある瞬間におけるロールセルの波数の円周方向分布を調べるために、各ロールセルの位置を表す角度 θ_k ($k=1 \sim n$) における規格化波数 $\bar{\alpha}_k(\theta_k)$ からなる離散データを図2.29のような基本モードの重ね合わせによる連続関数 $\bar{\alpha}(\theta)$ に変換する。そのために $\bar{\alpha}_k(\theta_k)$ ($k=1 \sim n$) の実測値を次のフーリエ級数で表す。ただし C_N^* は C_N の複素共役数である。

$$\bar{\alpha}(\theta) = 1 + \sum_{N=1}^{N_{\max}} [C_N e^{iN\theta} + C_N^* e^{-iN\theta}] \quad (2-20)$$

定常状態または定常に近い状態における規格化波数の円周方向分布 $\bar{\alpha}(\theta)$ と式(2-20)で表現される第N次モードの割合 $|C_N|$ を図2.30 (a)~(c) に示す。円周方向に並んだロールセルの波数がすべて等しければ $\bar{\alpha}(\theta)=1$ すなわち $C_N=C_N^*=0$ である。図2.30 で (a) から (b), (c) へとレイリー数が増加するにつれて、円周上に並んだロールセルの波数の平均値からのずれが大きくなり σ_a の値が増加する。このときの局所波

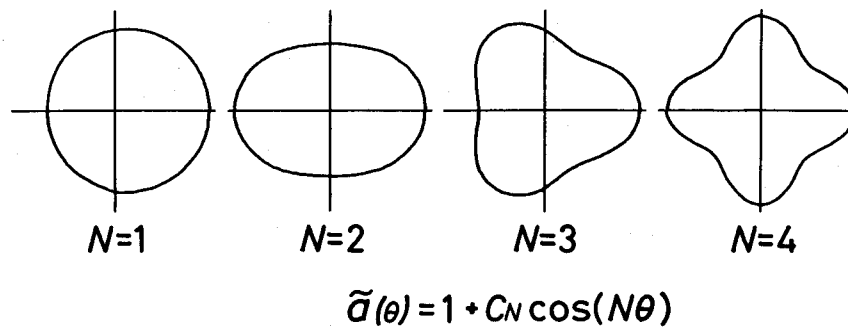


図2.29 局所波数の空間分布に対する基本パターン

数は、円周方向にランダムに分布するのではなく、まず $N=1, 2$ の低次モードが現れ、レイリー数が増加するとともにしだいに高次モードが現れるような分布形の変化を示す。図2.30 (c)の $Ra=3 \times 10^5$ では $N=1, 2, 3$ のモードの割合が極めて大きいことがわかる（(c)の縦軸 $|C_N|$ のスケールは (a), (b) の半分に圧縮されている）。図2.30 (c) に対応する対流パターンの写真を 図2.31 に示す。環状領域ではまだロールセル・パターンが残っているが、中央の円形領域内では規則的なセル状構造はなく、遷移・乱流パターンが見られる。しかし環状部のロールセルの幅は、円周方向の各点で大きく異なり、図2.19, 2.20 と明らかに違ったパターンを示している。図2.31 の実験では、写真の下部から右下部の間の領域でロールセルの生成と消滅が断続的に繰り返される。それらの変化の起こる位置は一定せず、変化のたびに少しずつ移動する。

§ 2.3 くさび形容器内のベナール対流⁷⁶⁾

本節では、容器の大きさとアスペクト比がベナール対流パターンや波数に及ぼす効果について調べる。実験に用いた容器は、水平な底面と傾斜した上面を持つくさび形の矩形容器である（図2.32）。 W と L は、高さ H の 10 倍以下であるため、容器内に形成されるロールセルの個数は 10 個未満である。したがって容器の大きさやアスペクト比が、対流パターンや波数に大きな影響を与える。また上面が傾斜しているために、場所によって深さが異なり、それに応じて波数も空間的に変化する。さらに傾斜した上面に沿って流下し容器全体にわたる大きな循環流をなす自然対流とセル状のベナール対流との間に干渉が起こるので、ロールセルの配列方向やセルの幅が容器のアスペクト比によって変化する。対流パターンや波数に及ぼすこれら多くの要因を、局所的因子と大域的因子に分けて整理し検討する。

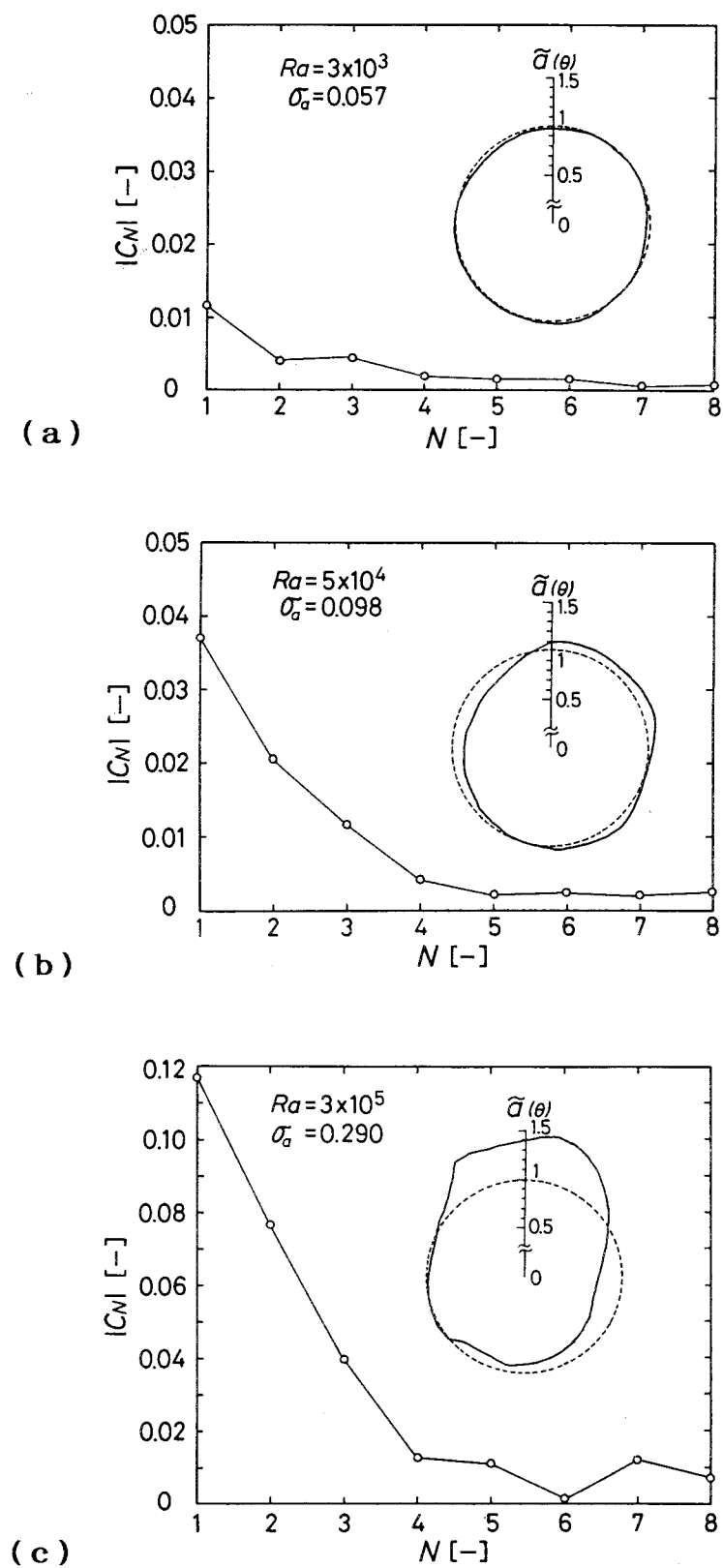


図2.30 局所波数の空間分布形とフーリエ係数

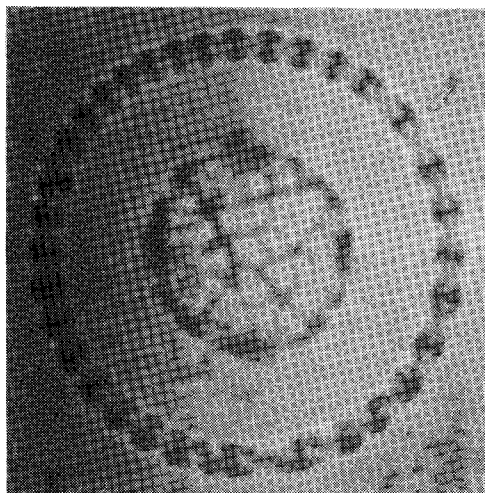


図2.31 レイリー数が高い場合の歪んだ対流パターン
 $Ra=3 \times 10^5$, $n=35$, $\sigma=0.290$

2.3.1 実験装置と方法

上面が傾斜し、下面が水平な流体層内でのベナール対流を調べるために 図2.33 の実験装置を用いた。試験流体は動粘度 $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ のシリコーン・オイル（信越化学 KF96-100 cs）を用い、上下が冷却面と加熱面で囲まれた底面積 $24\text{cm} \times 24\text{cm}$ の試験流体槽に満されている。シリコーン流体層の下面は水平な厚さ 1mm のステンレス板より成り、その下には一定温度の温水が循環している。シリコーン流体層の上面は一定温度の冷水が循環している厚さ 5mm の透明アクリル樹脂製の冷却槽で、冷却槽の深さと上面傾斜角度を自由に変えることができる。シリコーン流体層内には 図2.32 に示した厚さ 1mm の塩化ビニル樹脂製の枠を置いた。この枠内の流動をアルミ粉末で可視化し、上部に設置したカメラにより写真撮影した。実験時にはステンレス板の下面に気泡が付着していないことを確認し、流れが十分定常になってから測定を行った。このときテストセクションの側壁はほぼ断熱壁に近い状態になっていると考えられる。流体の温度は、シリコーン流体層の上面と下面にそれぞれ2箇所ずつ設置した熱電対により測定した。テストセクションのアスペクト比 W/L と上面の傾斜角度 θ をそれぞれ $1/3$, $1/2$, $3/5$, $3/4$, 1 , $3/2$, 2 と $0 \sim 20^\circ$ まで変化させ、上下面の温度差は $1 \sim 3 \text{ K}$ の範囲で実験を行った。本実験では、 $x = 0.5 \times L$ における流体層深さを代表長さとしたレイリー数が水平流体層における 臨界レイリー数の理論値 1708 にほぼ等しくなるように、テストセクションの高さと上下面の温度差を調節した。

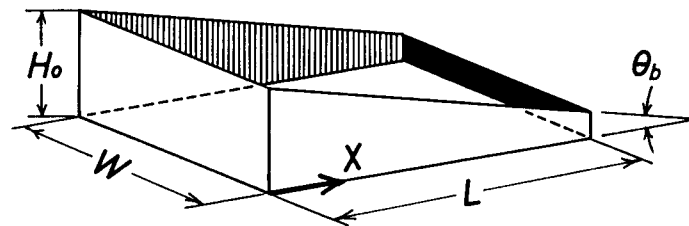


図2.32 くさび形容器

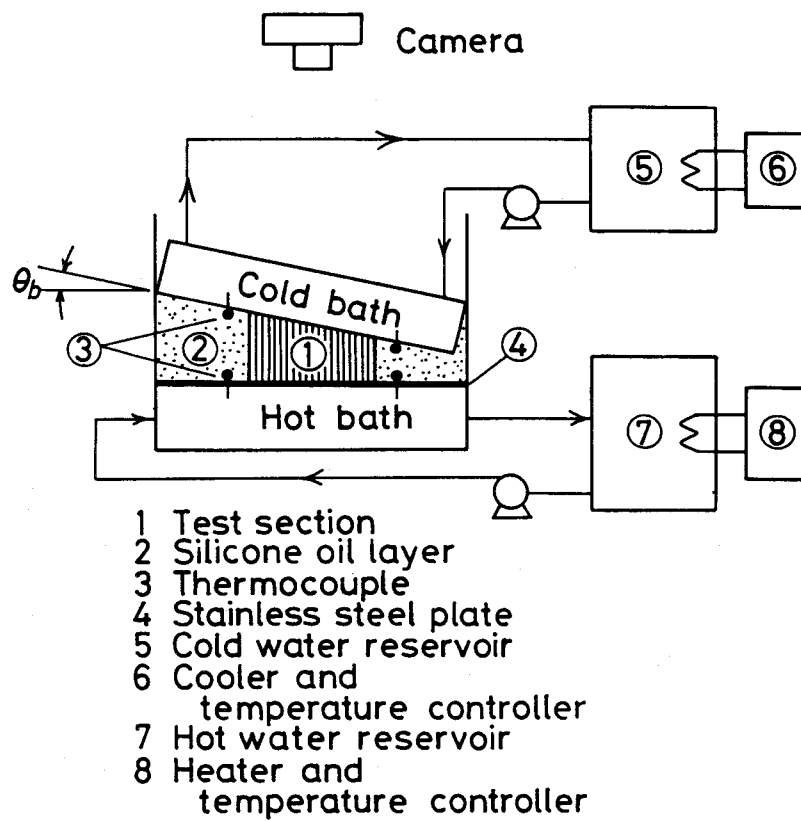


図2.33 実験装置図

2.3.2 対流パターン

図2.32 に示されたテストセクションの内部におけるセル状の対流パターンは、容器のアスペクト比 W/L と上面の傾斜角度 θ_0 によって変化する。

a) 上面が水平の場合 ($\theta_0 = 0$)

図2.34(a) に示したように、一般に短辺に平行な軸を有し、大きさのほぼ等しいロールセルが並ぶ傾向がある¹⁴⁾⁾。特に $W/L = 1$ の正方形容器では、中央部で対角線方向にロールセルが並び、周辺部ではロールセルの軸が側壁に直交するようなパターンを示す(図2.34(b))。この対流パターンは、§2.1 のアスペクト比 W/H の大きい正方形容器を用いた実験で得られた対流パターンと同じである。図中の点線は上昇流界面、実線は下降流界面を表している。

b) 上面が傾斜した場合 ($\theta_0 > 0$)

対流域の主要部分の対流パターンに着目して分類すれば、全体的な対流パターンは次の I ~ IV に分けられる。

パターン I : 短辺に平行で、傾斜方向と直交する軸を持つロールセルが並んだ対流パターン (図2.35(a))

パターン II : 傾斜方向に平行で、短辺と直交する軸を持つロールセルが並んだ対流パターン (図2.35(b))

パターン III : 傾斜方向と短辺の両方に平行な軸を持つロールセルが並んだ対流パターン (図2.35(c))

パターン IV : 水平な正方形容器の場合にみられるような、対角線方向にロールセルが並んだ対流パターン (図2.34(b))

図2.35 では、テストセクションの左側の液深が大きく、右側が浅くなるように描かれている。パターン II に対応する写真を 図2.35(d) に示した。

図2.36 は観測された各対流パターンの違いをアスペクト比と傾斜角度を座標軸とする平面上にプロットしたものである。パターン II と III は、傾斜角度に対するロールセルの軸方向の関係が同じであるため、同じ白丸印を用いて実験点を表示した。アスペクト比として W/L よりもセル状対流の起こっている領域の長さ L_c (図2.35 参照) を用いた W/L_c で整理するほうが妥当と考えられるが、どちらを用いても本実験範囲では、各対流パターン領域の分布についての定性的な傾向は 図2.36 と同じである。傾斜角度が大きいときには、傾斜方向に軸を持つロールセルが並ぶ傾向(パターン II, III)が見られる。逆に傾斜角度の小さいときには、アスペクト比の影響が強くなり、傾斜効果との競合によって流動パターンがきまる。

$L/W < 1$ の領域では傾斜方向と短辺方向とが一致しているため、傾斜角度の大小にかかわらずパターン III のみが現れるのに対し、 $W/L < 1$ では傾斜方向と短辺方向とが

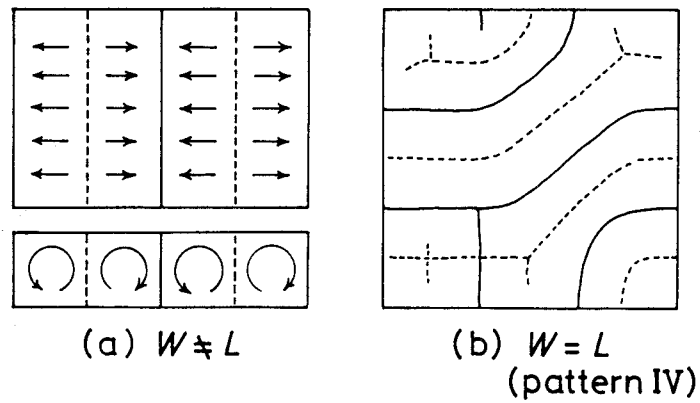


図2.34 上面が水平の場合 ($\theta_b = 0$) の対流パターン

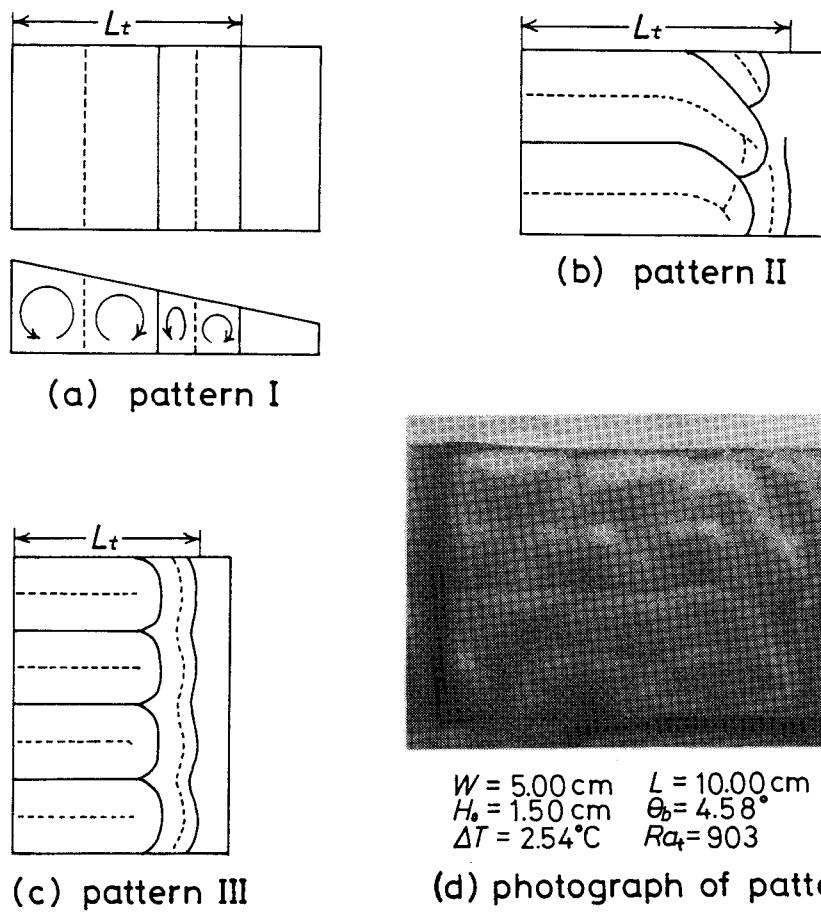


図2.35 上面が傾斜した場合 ($\theta_b > 0$) の対流パターン

直交するため、傾斜角度の大きさによって対流パターンが変化する。傾斜角度が小さい場合にはアスペクト比の効果が強く現れてパターンⅠが現れるのに対し、傾斜角度が大きくなると傾斜効果が支配的となりパターンⅡが現れる。 $W/L = 1$ の正方形容器の場合には、傾斜角度が小さければ水平の場合と同様のパターンⅣがみられるが、傾斜角度が大きくなると傾斜方向に軸を持つロールセルパターンだけが現れる。

2.3.3 対流限界レイリー数

上下界面が剛体壁で囲まれた水平流体層における臨界レイリー数は、線形安定性理論により 1708 であることが知られているが、流体層の上面が傾斜して液深が一定でない系についての臨界レイリー数は不明である。

本実験系のように上面が傾斜している場合には、上下界面の温度差を適当に調節することによって、深い領域でセル状対流が発生するが浅い領域ではセル状対流が生じないようにすることができる。この二つの領域の境界の x 座標を対流限界位置 ($x = L_c$) と呼び、そこでの液深を代表長さとするレイリー数を対流限界レイリー数 Ra_c と定義する。対流限界レイリー数は傾斜角度の増加とともに 1708 から単調に減少する (図2.37)。この減少率に対するアスペクト比の影響はみられないが、ロールセルの軸が傾斜方向と一致するパターンⅡ,Ⅲに比べて、ロールセルの軸と傾斜方向が直交するパターンⅠでは、同じ傾斜角度に対して低い対流限界レイリー数を示す。容器内の大部分を占めるパターンⅠとパターンⅡ,Ⅲの流動状態に対する対流限界レイリー数について、それぞれ次の実験式を得た。

主要部分がパターンⅠを示す場合

$$Ra_c = 1708 - 184.9 \theta_b \quad (0^\circ \leq \theta_b \leq 6^\circ) \quad (2-21)$$

主要部分がパターンⅡまたはⅢを示す場合

$$Ra_c = 1708 - 140.9 \theta_b \quad (0^\circ \leq \theta_b \leq 9^\circ) \quad (2-22)$$

2.3.4 傾斜方向ロールセル

前節では対流域の大部分を占める対流パターンに着目して、その流動形態をⅠ～Ⅳに分類した。本節および次節では、それらの対流パターンの構成要素をなしているロールセルに着目して分類・考察を行う。傾斜方向に軸を持つロールセルを傾斜方向ロールセル、傾斜方向に垂直な軸を持つロールセルを垂直方向ロールセルと呼ぶことにする。パターンⅡとⅢのように主要部分が傾斜方向ロールセルから成っている場合でも、対流域全体が完全な傾斜方向ロールセルだけで占められるのではなく、図2.35 (b), (c) のように対流限界域近くでは垂直方向ロールセルが現れたり、傾斜方向ロールセルの軸が側壁方向に曲がったロールセルに変形することが多い。

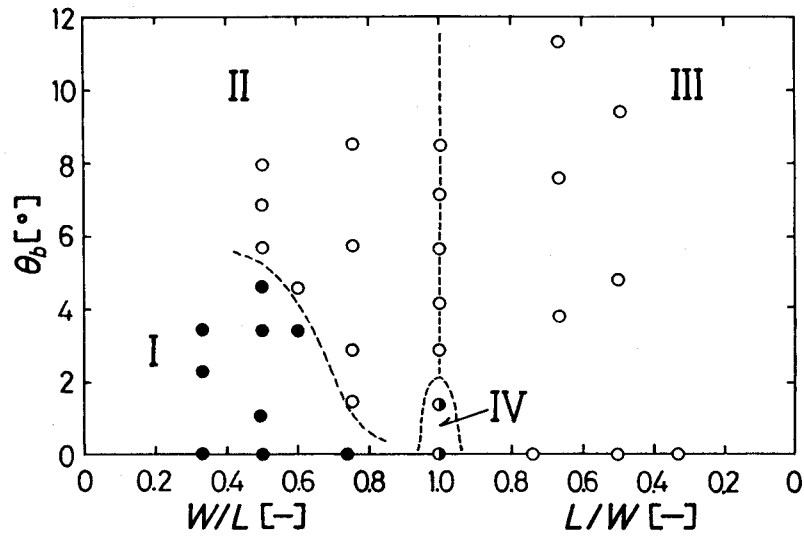


図2.36 上面傾斜角度とアスペクト比による対流パターンの分類

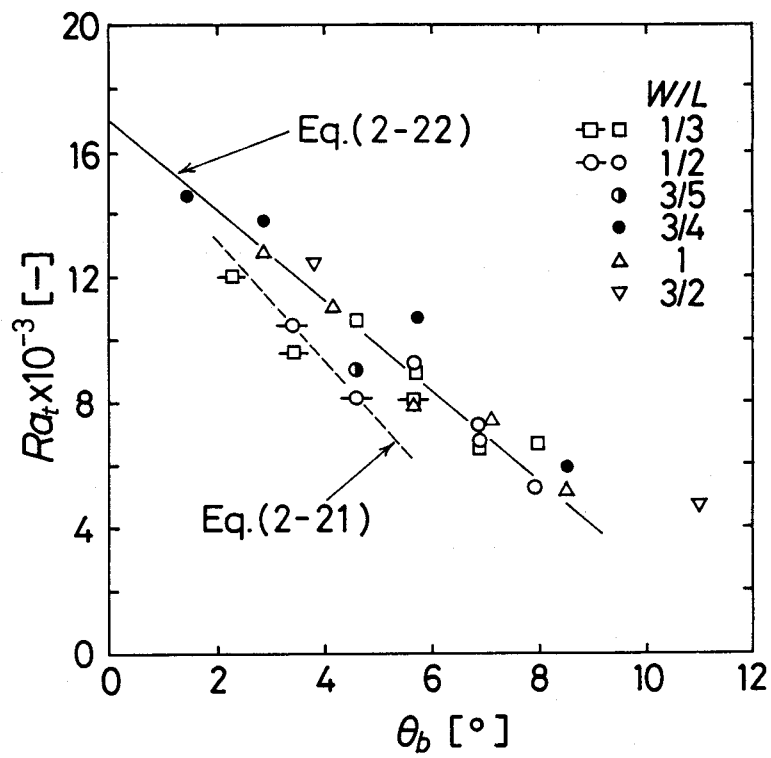


図2.37 対流限界レイリー数と上面傾斜角度

図2.38は、1本の傾斜方向ロールセルの幅 $\lambda/2$ が x によって変わる様子を示したもので、縦軸は局所の液深 H_x で無次元化したロールセルの幅 $\lambda/2 H_x$ をとり、横軸は H_x を代表長さとする局所レイリー数 Ra_x である。図中の△印で示された最深部から浅層域の○印位置までは、傾斜方向ロールセルの軸は傾斜方向に平行でロール幅 $\lambda/2$ も変化せず一定である。そのため浅層部ほど無次元ロール幅 $\lambda/2$ は大きくなるが、○印から●印までのより浅い領域では、傾斜方向ロールセルの軸が傾斜方向からずれて湾曲するなどの変化が起こり、無次元ロール幅は急激に減少する。●印位置よりも浅層域では、このような傾斜方向ロールセルは存在せず、その境界は $Ra_x \approx 1500$ である。 $Ra < 1500$ の領域においても別のセル状対流が現れ、その形は必ず垂直方向ロールセルになっている。図2.37を見ると、パターンⅡとⅢのように主要部分が傾斜方向ロールセルより成っている流動状態においても、傾斜角度が大きいときには対流限界レイリー数が1500よりも小さくなっている。これは対流限界域近くに別の垂直方向ロールセルが生じるためである。

これらのことより、傾斜方向ロールセルが安定に存在できるレイリー数の範囲が存在し、ロールセルの幅にも制限がある。図2.39は種々の傾斜角度とアスペクト比をもつ容器内に生じた傾斜方向ロールセルについて、ロールセルの両端点とロールセルの軸方向が変化する点における無次元ロール幅と局所レイリー数の関係をプロットしたものである。図中の斜線部分が傾斜方向ロールセルの存在可能領域を表しており、以下の式で表現できる。

$$Ra_x > 1500 \quad \text{かつ} \quad 0.8 < \lambda/2 H_x < 1.3 \quad (2-23)$$

傾斜方向ロールセルの無次元幅は、上式で表される制限範囲内で場所によって変化するが、傾斜方向ロールセルの存在する領域全体について平均すれば、 $\lambda/2 H_x \approx 1$ となる。これは局所の流体層深さと同程度の幅を有する正方形断面に近いロールが安定であることを意味し、水平流体層に対する線形安定性理論の値 $\lambda/2 H_x = 1.008$ と同じである。

図2.40は最も深い位置での傾斜方向ロールセルの本数 N を、最深部の深さ H_0 を一定とする正方形断面の傾斜方向ロールセルが生じたと仮定した場合の本数 W/H_0 （これは $x = 0$ における垂直断面のアスペクト比に相当する）に対してプロットしたものである。ロールセルの本数 N は偶数と奇数のいずれの場合も観測されたが、奇数個の場合はやや不安定で時間の経過とともに偶数個に変化するのが観測された。図中で N が偶数の場合に45度の直線よりも大きく右にずれた点がこれに対応している。また直線よりも左にずれた点（ $N > W/H_0$ ）が多いのは次の理由による。傾斜方向ロールセル領域の大部分ではロールの幅が一定になるため、傾斜方向ロールセルの断面形は x が大きくなるにつれて、横幅が一定で高さが液深に比例して変化する長方形になる。そのため最も安定な正方形断面を持つロールが傾斜方向ロールセル領域の中央付近で形成されるような流動状態が、傾斜方向ロールセル領域全体としては一番安定になると考えられる。このとき最

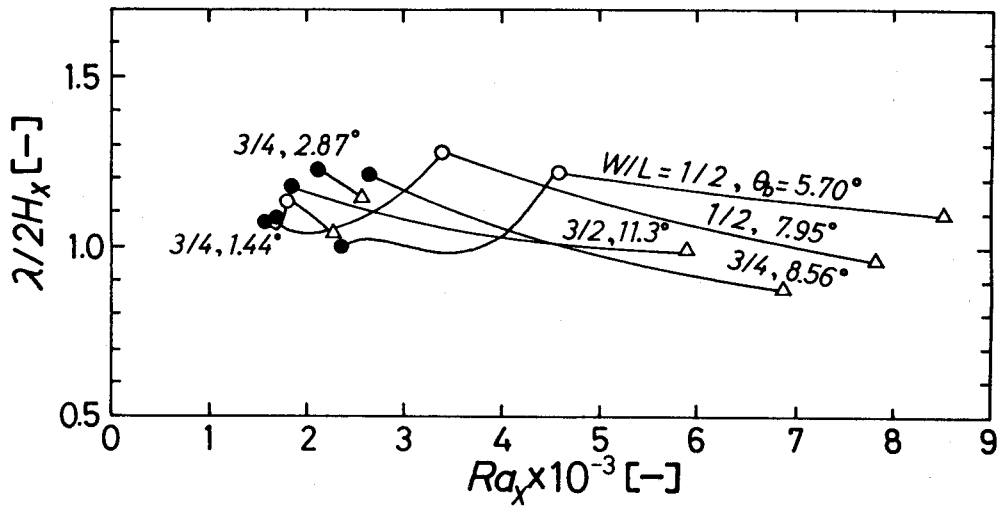


図2.38 傾斜方向ロールセルの局所波数
(Δ :最深部 $\bullet$:最浅部 $\circ$:ロールセルの曲がる位置)

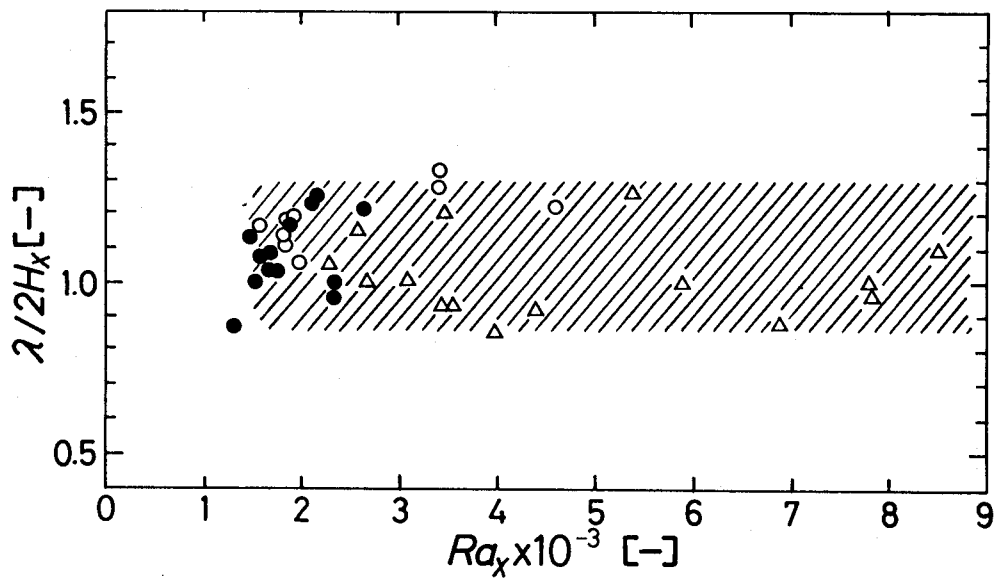


図2.39 傾斜方向ロールセルの幅とその安定領域

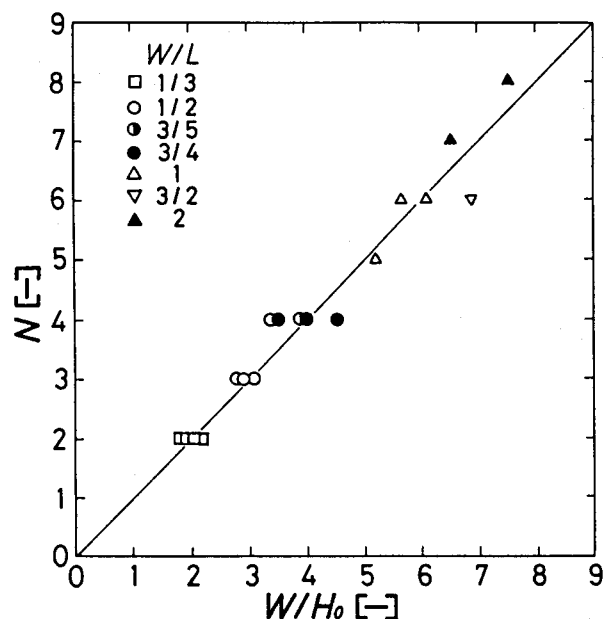


図2.40 ロールセル個数と最深部のアスペクト比の関係

も深い部分における傾斜方向ロールセルの断面はやや縦長の長方形となるために、一般に $N > W/H_0$ となる。

2.3.5 垂直方向ロールセル

ここで取り扱う垂直方向ロールセルは、図2.36の領域Iで示されるように、アスペクト比 W/L が1より小さく、傾斜角度も小さい場合に見られるパターンIを構成するロールセルである。図2.41は垂直方向ロールセルの幅が位置によって変化する様子を示したもので、図中の点線は位置 x での流体層深さ H_x を表している。液深の変化に比例してロールセルの幅も変化する。局所の液深で無次元化したロールセルの幅は下の図のように一定値 $\lambda/2 H_x \approx 1.2$ の回りに規則的に変化する。図中の矢印は上界面近くにおけるセル状対流の方向を表している。セル状対流が存在しなければ、上界面の温度が低いため上面に沿って下降する自然対流が生じるが、セル状対流が存在する場合には、これら二つの流れが干渉する。その結果二つの流動方向が一致したロールセルは大きく、逆向きのロールセルは小さくなって、図2.41に示したように大きいロールセルと小さいロールセルが交互に並んだ鋸波状になる。隣り合う大小のロールセルの幅の比は、最深部の壁近傍と対流限界近傍を除けば、ほぼ一定の値を示す。この値は傾斜角度に依存すると考えられる。

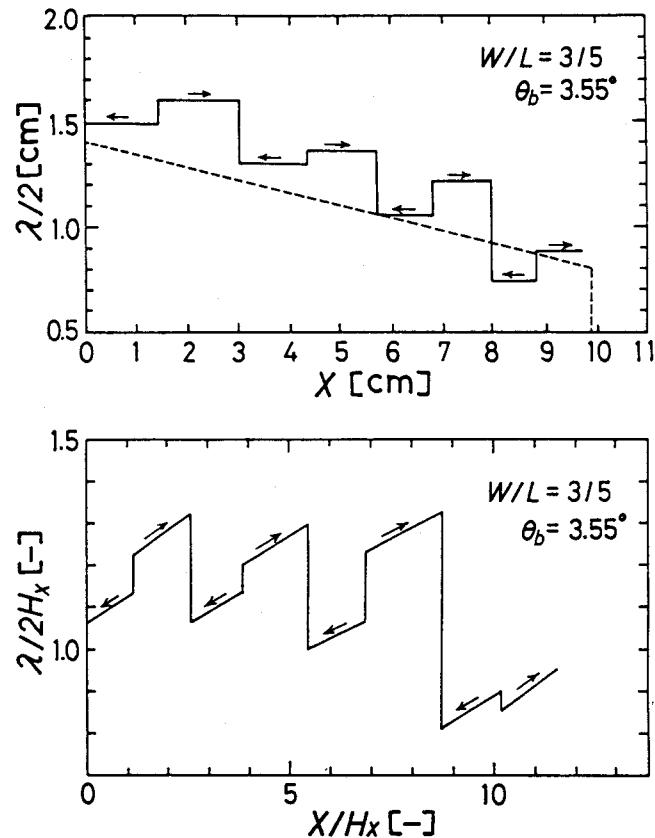


図2.41 垂直方向ロールセルの幅の位置による変化
矢印はロールセルの上面近くにおける流動方向

2.3.6 局所的条件と大域的条件

ロールセル状の対流パターンを特長づけるのは、ロールセルの幅と軸の方向である。しかしロールセルの幅を規定する主要因子とロールセルの軸の方向を規定する主要因子とは異なる。

傾斜方向ロールセルか垂直方向ロールセルであるかに関係なく、ロールセル状の対流パターンが現れれば、2.2.4 と 2.3.5 で示したように、ロールセルの幅は局所の液深によってほぼ決まる。すなわちロールセルの幅は一次的には局所条件によって規定されていると考えられる。しかしより詳細に見れば、他の条件による二次的な効果も受けている。たとえば傾斜方向ロールセルの場合には、容器の幅 W の中に入るロールセルの数が整数個であるという制限によってアスペクト比 W/H_0 のような容器全体に関係した因子の影響を受け、垂直方向ロールセルでは傾斜効果のために幅の大きいロールセルと小さいロールセルが交互に並んだりする。しかしこれらの因子がロールセルの幅に及ぼす影響はいずれも二次的なものと考えられる。

表2.1 正方形容器、環状容器、くさび形容器を用いた各実験系の特徴と実験条件

	正(長)方形容器	環状容器	くさび形容器
水平方向の長さ 深さ	大きい	大きい(円周方向) 小さい(半径方向)	小さい
対流パターン (パターン変化)	2次元 (有り)	1次元 (無し)	2次元 (有り)
容器の寸法効果	無し	ほとんど無し	有り
ロールセルの軸 に平行な側壁	有り	無し	有り
ロールセルの軸 に垂直な側壁	有り	有り	有り
初期波数の制御	有り	有り	無し
波数の時間変化	徐々に変化	(対流発生直後と 高Ra数域を除いて) ほとんど無し	
定常波数の空間 分布	側壁近傍以外は 無し	(高Ra数域を除いて) ほとんど無し	有り
その他		・側壁間距離が小さい ・側壁の曲がり	・上面傾斜角度 を変化させる ・アスペクト比 を変える

一方、ロールセルの軸の方向すなわち傾斜方向ロールセル・パターンか垂直方向ロールセル・パターンかを決定する主な要因は、局所条件よりもむしろ大域的な条件であると考えられる。傾斜方向ロールセルと垂直方向ロールセルの流動状態の間の詳しい選択条件については不明であるが、図2.36に示したようにアスペクト比 W/L (または W/L_c) と傾斜角度のような全体的な因子によってほぼ決まると考えられる。しかしそれ以外に局所条件も対流パターンに二次的効果を及ぼしている。たとえば2.3.4で示したように傾斜方向ロールセルは局所の液深で無次元化されたロールセルの幅が局所レイリー数で決まるある範囲内におさまる場合だけ存在可能となり(式(2-23))、この範囲を越えるときはロールセルの軸の方向が変化したり、垂直方向ロールセルに移行する。

このようにロールセルの軸の方向を支配する主な因子は、容器のアスペクト比や傾斜角度のような大域的な条件であり、ロールセルの幅を規定するのは、主としてその位置における液深のような局所的な条件である。

§2.4 結 言

ベナール対流の波数や平面对流パターンを規定する諸因子を明らかにするために、正方形容器、環状容器、くさび形容器の三種類の容器を用いて実験を行った。各実験装置の特長と結果の一部を表2.1にまとめた。

(1) 正方形容器の水平方向の長さは、深さに比べて十分大きいので、側壁のない無限流体層に近い状態になる。実験より得られた対流パターンとレイリー数や波数の関係は、無限流体層に対する Busse の理論値^{15), 19)} および実験値¹⁸⁾ と一致する。

(2) 実測された定常波数は、中立安定曲線内部の極めて狭い領域内の値に限定される。

(3) 定常波数はレイリー数が増加すると減少し、 $a_m = (a_I a_{II})^{-1/2}$ (a_I, a_{II} は同一レイリー数に対する中立安定曲線の二つの分枝上の波数の値) で表される値に近づく傾向がある。

(4) 波数が a_m に近づく方法として、平面对流パターンを変えることによる激しい変化過程と、ロールセルの幅が徐々に変化する緩やかな変化過程の二つの場合がある。

(5) 後者の波数変化は、平均運動エネルギー $\langle E \rangle$ とセル内循環流の平均周期 T_{av} より成る量 $\langle E \rangle T_{av}^2$ を一定に保つ経路に沿って行われる。そのため波数変化の経路は、初期状態の波数によって異なる。

(6) 第1章に示した修正単一モードによるガラーキン法の解析において、 $\langle E \rangle T_{av}^2$ 一定の条件を波数選択条件として用いれば、平均ヌッセルト数、速度分布、温度分布が精度良く計算できる。

(7) 環状容器内のベナール対流では、対流パターン変化を起こすことができず、ロールセル・パターンは極めて安定となって、 a_m に近づく波数の変化は起こらない。正方形容器内のベナール対流においても、容器の一辺の長さがロールセルの幅の整数倍になるときに、波数変化が一時的に阻止されることがある。

(8) 環状容器内でロールセルが不安定化する限界のレイリー数は、正方形容器の場合の10倍以上になり、この値はローレンツ・モデルによる定常解が不安定化するレイリー数とほぼ一致する。

(9) 液深の10倍以下の水平長さを持つくさび形容器では、容器の寸法、アスペクト比、上面の傾斜角度などの諸因子が複雑に絡み合って、対流パターンや波数に大きな影響を及ぼす。

(10) これらの効果を一次的な主要因と二次的な因子に分けて考えると、ロールセルの幅は一次的には局所深さやそれをもとにした局所レイリー数などの局所的条件によって支配される。他方対流パターンやロールセルの配列方向は、容器全体の寸法、アスペクト比、傾斜角度などの大域的条件によって支配される。しかしいずれの場合も、二次的因子として局所的条件と大域的条件の両方が関与する。

以上のようにベナール対流の流動パターンや波数は、対流発生条件の場合のように、ただ一つのパラメータだけで決まるのではなく極めて複雑である。レイリー数やプラントル数および境界条件等によって、波数や対流パターンの大まかな枠組みが規定され、その枠組みの中の更に細かい変化や実現可能性の難易度は、容器の形状や端効果のような空間的因子と初期条件のような履歴に関する時間的因子の両方が関与して決まる。

第二部

濃度場におけるベナール対流

第3章 電場を付加した電解質溶液層内のベナール対流の理論 (I)⁷²⁾

結 言

温度場におけるベナール対流と同様の現象は、濃度場においても見られる。ただしこの場合の不安定な密度成層は、深さ方向の濃度勾配によって生じる。

気液あるいは固液界面において、化学反応や吸収、蒸発などがあると、界面近傍に濃度勾配が形成される。この濃度勾配が不安定な密度成層を作る場合、ベナール対流が発生し、界面における物質移動速度を増大させる。気液あるいは液液界面では、ベナール対流だけでなく界面張力の不均一によるマランゴニー対流^{116, 127, 134, 135, 140)}も生じるが、これらはまとめて界面攪乱や界面における派生流動とよばれ^{7, 8, 68, 70)}、それによる物質移動速度に及ぼす効果を調べることは、化学装置の設計において重要である。このような濃度場におけるベナール対流は、通常は界面近くの小さいスケールの流れに限られるが、液化天然ガスの貯蔵タンク内に発生するロールオーバー現象^{28, 139)}のように、大規模な流れを引き起こす場合もある。

濃度場におけるベナール対流では、流体層内に複数種のイオンや分子を含み、それぞれ異なった濃度、電荷、拡散係数などを持っている。これら多数の粒子の総和として密度勾配が形成されるため、それによるベナール対流は、温度勾配によるものよりも複雑である。しかし化学反応や解離などによって生じるイオンや分子の間の相互転化がなければ、濃度場のベナール対流は温度場におけるものと本質的に同じ機構によって発生すると考えてよい。

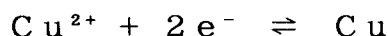
しかし電気化学反応系のように、電極表面で電気化学反応が起こる場合には、各イオンは拡散や対流だけでなく、電場による電気泳動によっても移動し、また各イオン間には電気的中性を保つための強い拘束力が働く。このため電気化学反応系内に発生するベナール対流は、温度場におけるベナール対流とは異なる特性を持つと考えられる。

本章では、第1章で示した修正単一モードの試行関数によるガラーキン法を用いて電解質溶液中でのベナール対流の解析を行う。

§3.1 電解質溶液系の基礎式

3.1.1 イオン濃度の変化式

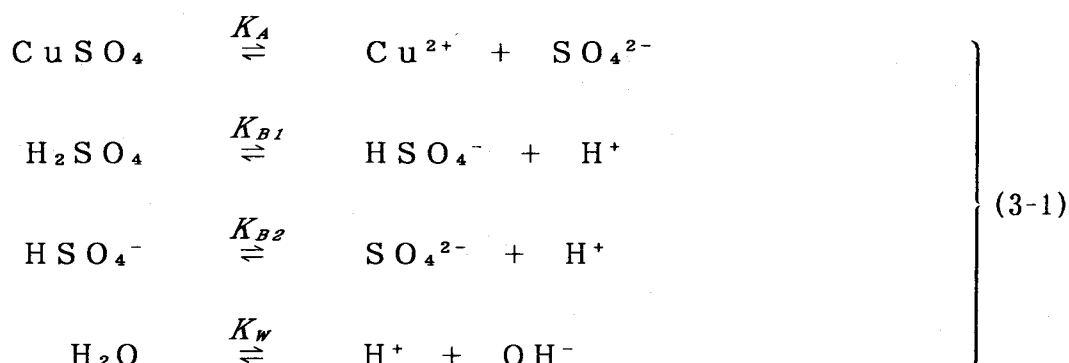
例として硫酸銅と硫酸を含む水溶液中の電極反応による銅の酸化還元反応を考える。



反応に直接関与しない支持電解質としての硫酸の濃度は、硫酸銅濃度に比べて十分高いものとする。陽極と陰極はいずれも金属銅製で、極間距離 H を隔てて、互いに向かい合わせに水平に設置され、その間に電解質溶液が満たされている。液深 H に比べて電極が十分大きく、端効果は無視できると仮定する。

下側の電極を陰極、上側の電極を陽極として両電極間に十分大きな直流電圧を印加すると、陰極側では電解質溶液中の Cu^{2+} イオンが放電して金属銅となって析出し、他方陽極側ではそれと同量の金属銅が Cu^{2+} イオンとなって電解質溶液中に溶解する。このとき電解質溶液中の深さ方向にイオンの濃度勾配ができ、それによって密度勾配が形成される。陰極近くでは Cu^{2+} イオンの濃度が減少するために、電解質溶液の密度も小さくなり、他方陽極の近傍では Cu^{2+} イオン濃度が増加するので液の密度も大きくなる。そのため不安定な密度成層が形成されて、ベナール対流が発生する。

水平方向に x , y 軸、鉛直上方に z 軸をもつ座標系を考える。電解質溶液中のイオン間には、次のような解離平衡が成り立つと考えられる。



平衡定数 K_{B2} が K_A や K_{B1} に比べて十分に小さいことから、電解質溶液中のイオンは主に Cu^{2+} , H^+ , HSO_4^- の3種から成ると近似でき、他の分子およびイオン種の濃度は無視できる。硫酸銅の濃度を C_A 、硫酸の濃度を C_B とし、各イオン種の濃度を C_k ($k=1,2,3$) で表す。ただし $k=1$ は Cu^{2+} イオン, $k=2$ は H^+ イオン, $k=3$ は HSO_4^- イオンに対応する。イオン種 k についての収支式は

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] C_k = - \frac{\partial J_{k,j}}{\partial x_j} \quad (3-2)$$

ただし $J_{k,i}$ は対流項を除いたイオン種 k の物質流束ベクトルの i 方向成分である。

$$J_{k,i} = -v_k \left[\frac{RT}{e_k \mathcal{F}} \frac{\partial C_k}{\partial x_i} + C_k \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right] \quad (3-3)$$

ここで R は気体定数、 $\mathcal{F}$ はファラデー定数、 ϕ は電位、 e_k はイオン種 k の電荷数、 v_k はイオン種 k の電気化学的移動度を表し、次式によってイオン種 k の拡散係数 $\mathcal{D}_k$ と関係づけられる⁹³⁾。

$$\mathcal{D}_k = v_k RT / e_k \mathcal{F} \quad (3-4)$$

電解質溶液中では電気的中性条件が成り立つと仮定すると、各イオン濃度の間には次の関係が成り立つ。

$$\sum_{k=1}^3 e_k C_k = 0 \quad (3-5)$$

本解析系では $e_1 = 2$, $e_2 = 1$, $e_3 = -1$ である。

3.1.2 硫酸銅と硫酸濃度の変化式

支持電解質の硫酸が、反応物質の硫酸銅に比べて大過剰に存在する ($C_B \gg C_A$) ことを考慮して次のように置く

$$C_A = c_A \quad C_B = c_{B0} + c_B \quad (3-6)$$

c_{B0} は仕込み液中の硫酸濃度 (一定) である。 c_B は電極反応による硫酸銅濃度の変化に伴う硫酸濃度の変化分を表し、 c_A と c_B は同オーダーの量で $c_{B0} \gg c_A \simeq c_B$ である。これらを用いて各イオン濃度を表すと

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Cu}^{2+} & : \quad C_1 = c_A \\ \text{H}^+ & : \quad C_2 = c_{B0} - c_A + c_B \\ \text{HSO}_4^- & : \quad C_3 = c_{B0} + c_A + c_B \end{array} \right\} \quad (3-7)$$

式(3-7)を用いると、次式で表される電気的中性条件は自動的に満足される。

$$2 C_1 + C_2 = C_3 \quad (3-8)$$

c_A , c_B を用いると、各イオン種に対する 式(3-3) は以下ようになる。

$$J_{1,i} = -v_1 \left\{ \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{\partial c_A}{\partial x_i} + c_A \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right\} \quad (3-9)$$

$$J_{2,i} = -v_2 \left\{ \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{\partial}{\partial x_i} (-c_A + c_B) + (c_{BO} - c_A + c_B) \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right\} \quad (3-10)$$

$$J_{3,i} = -v_3 \left\{ -\frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{\partial}{\partial x_i} (c_A + c_B) + (c_{BO} + c_A + c_B) \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right\} \quad (3-11)$$

これら三つの式より $\partial \phi / \partial x_i$ を消去すると

$$-2 \frac{J_{1,i}}{v_1} - \frac{J_{2,i}}{v_2} + \frac{J_{3,i}}{v_3} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{\partial}{\partial x_i} (c_A + 2c_B) \quad (3-12)$$

c_{BO} に対して c_A , c_B を無視した 式(3-10), (3-11) より $\partial \phi / \partial x_i$ を消去すると

$$-\frac{J_{2,i}}{v_2} + \frac{J_{3,i}}{v_3} \simeq \frac{2RT}{\mathcal{F}} \frac{\partial c_B}{\partial x_i} \quad (3-13)$$

式(3-12), (3-13) および 式(3-4) より

$$J_{1,i} = -\frac{v_1 RT}{2\mathcal{F}} \frac{\partial c_A}{\partial x_i} = -\mathcal{D}_1 \frac{\partial c_A}{\partial x_i} \quad (3-14)$$

これより支持電解質の硫酸が大量にある系では、 Cu^{2+} イオンの拡散項に比べて泳動項は無視できる（これが支持電解質の効果である）。

イオンの収支式 (3-2) を c_A , c_B で書き直すと

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] c_A = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[v_1 \left\{ \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{\partial c_A}{\partial x_j} + c_A \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right\} \right] \quad (3-15)$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) (-c_A + c_B) \\
&= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[v_2 \left\{ \frac{RT}{\mathcal{F}} \left(-\frac{\partial c_A}{\partial x_j} + \frac{\partial c_B}{\partial x_j} \right) + (c_{B0} - c_A + c_B) \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right\} \right] \\
& \quad (3-16)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) (c_A + c_B) \\
&= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[v_3 \left\{ -\frac{RT}{\mathcal{F}} \left(\frac{\partial c_A}{\partial x_j} + \frac{\partial c_B}{\partial x_j} \right) + (c_{B0} + c_A + c_B) \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right\} \right] \\
& \quad (3-17)
\end{aligned}$$

式(3-15) $\times 2/v_1$ + 式(3-16) $\times 1/v_2$ - 式(3-17) $\times 1/v_3$ として $\partial \phi / \partial x_j$ を消去すると

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \left[\left(\frac{2}{v_1} - \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_3} \right) c_A + \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_3} \right) c_B \right] \\
&= \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (c_A + 2c_B) \\
& \quad (3-18)
\end{aligned}$$

c_{B0} に対して c_A, c_B を無視した 式(3-16), (3-17) より $\partial \phi / \partial x_j$ を消去すると

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \left[-\left(\frac{1}{v_2} + \frac{1}{v_3} \right) c_A + \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_3} \right) c_B \right] \\
&= \frac{2RT}{\mathcal{F}} \frac{\partial^2 c_B}{\partial x_j^2} \\
& \quad (3-19)
\end{aligned}$$

式(3-18), (3-19) より c_A と c_B に関する収支式が得られる。

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) c_A = \frac{v_1 RT}{2\mathcal{F}} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x_j^2} \quad (3-20)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] c_B = \frac{2RTv_2v_3}{\mathcal{F}(v_3 - v_2)} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \left[c_B + \frac{v_1}{4} \left(\frac{1}{v_2} + \frac{1}{v_3} \right) c_A \right] \quad (3-21)$$

ここで係数を次のように置く

$$\mathcal{D}_A \equiv v_1 RT / 2 \mathcal{F} \quad (3-22)$$

$$\mathcal{D}_B \equiv 2RTv_2v_3 / (v_3 - v_2) \mathcal{F} \quad (3-23)$$

$$v_M \equiv v_1 (v_2^{-1} + v_3^{-1}) / 4 \quad (3-24)$$

$\mathcal{D}_A$ は式(3-20)より硫酸銅の拡散係数に対応し、 $\mathcal{D}_B$ は以下に示すように硫酸の拡散係数に対応する。 v_M は硫酸に対する泳動効果を表す無次元数である。

例として電解質分子が、電荷数 e_+ のカチオン N_+ 個と電荷数 e_- のアニオン N_- 個に解離する場合を考える。電気的中性条件より

$$e_+ N_+ + e_- N_- = 0 \quad (3-25)$$

このときカチオンとアニオンの拡散係数 $\mathcal{D}_+$, $\mathcal{D}_-$ と解離前の分子の拡散係数 $\mathcal{D}$ の間には次の関係がある¹⁴⁶⁾。

$$\mathcal{D} = \frac{(N_+ + N_-)}{e_+ N_+} \frac{|e_+ e_-| \mathcal{D}_+ \mathcal{D}_-}{|e_+| \mathcal{D}_+ + |e_-| \mathcal{D}_-} \quad (3-26)$$

硫酸の解離 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ に対して上式を適用すると

$$\mathcal{D} = \frac{2 \mathcal{D}_2 \mathcal{D}_3}{\mathcal{D}_2 + \mathcal{D}_3} \quad (3-27)$$

上式の右辺の $\mathcal{D}_2$, $\mathcal{D}_3$ に式(3-4)を代入すると式(3-23)の右辺に一致することから、 $\mathcal{D}_B$ は硫酸分子の拡散係数である。

以上より、硫酸銅濃度と硫酸濃度の収支式は次のようになる。

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] C_A = \mathcal{D}_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x_j^2} \quad (3-28)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] C_B = \mathcal{D}_B \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (C_B + v_m C_A) \quad (3-29)$$

電位分布を求める式は、式(3-15)×2+式(3-16)−式(3-17)より

$$\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \left[(V_1 - V_2 + V_3) C_A + (V_2 + V_3) C_B + (V_2 - V_3) C_{B0} \frac{\mathcal{F}\phi}{RT} \right] = 0 \quad (3-30)$$

ただし $C_{B0} \gg C_A, C_B$ の近似を用いた。

3.1.3 初期条件と境界条件

$t < 0$ において、電解質溶液は静止し、均一な濃度 $C_A = C_{A0}$, $C_B = C_{B0}$ をもつ。
 $t \geq 0$ に両電極間に一定の直流電圧が印加されて銅の酸化還元反応が起こる場合を考える。印加電圧が H^+ を放電しない程度に（いわゆる水素過電圧以下で）十分大きく、陰極側では Cu^{2+} イオンの拡散律速状態になるとすれば、陰極面上 ($z = 0$) の銅イオン濃度は零と近似できる。拡散係数の濃度依存性を無視すると、濃度分布の対称性より、陽極面上 ($z = H$) の銅イオン濃度は $2C_{A0}$ である。 H^+ と HSO_4^- イオンは電極反応に直接関与しないので、陽極と陰極の表面における両イオンの物質流束は零となり、式(3-13)より硫酸の濃度勾配も零となる。以上まとめると初期条件と境界条件は以下のとおりである。

$$t < 0, \quad 0 \leq z \leq H \quad ; \quad C_A = C_{A0}, \quad C_B = C_{B0} \quad (3-31)$$

$$t \geq 0, \quad z = 0 \quad ; \quad C_A = 0 \quad (3-32)$$

$$\partial C_B / \partial z = 0 \quad (3-33)$$

$$t \geq 0, \quad z = H \quad ; \quad C_A = 2C_{A0} \quad (3-34)$$

$$\partial C_B / \partial z = 0 \quad (3-35)$$

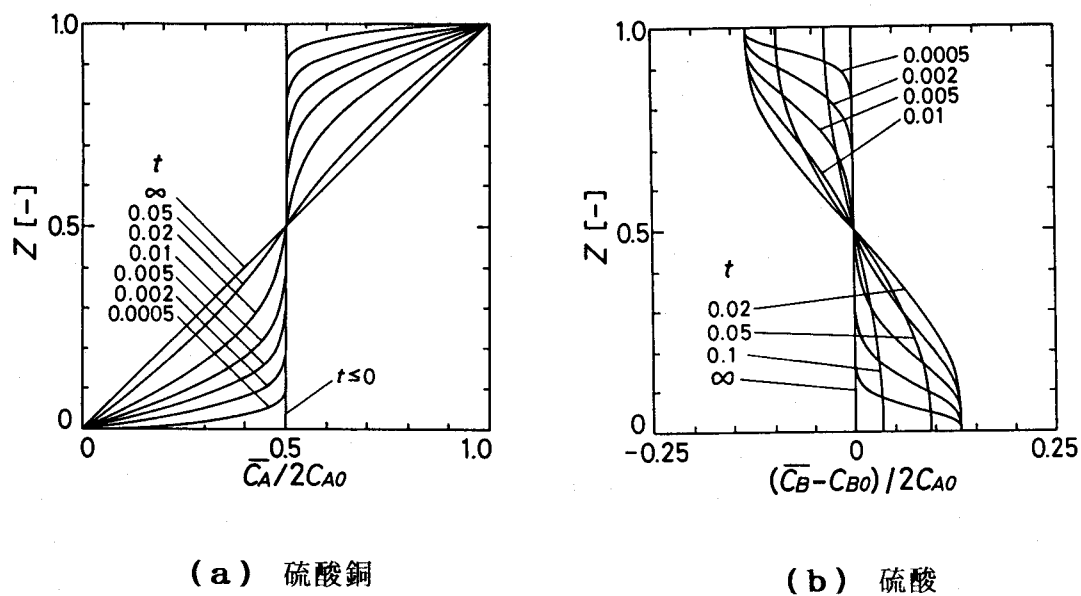


図3.1 静止流体中における硫酸銅と硫酸の濃度分布の経時変化

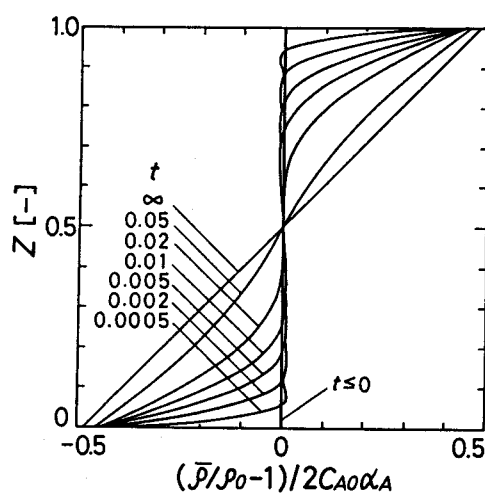


図3.2 静止流体中における密度分布の経時変化

§ 3.2 静止状態

3.2.1 濃度分布と密度分布

静止した電解質溶液では、式(3-31)～(3-35)の初期条件と境界条件を満す式(3-28)と(3-29)の解は以下ようになる。

$$C_{As} \equiv \frac{C_{As}}{2 C_{A0}} = z + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\pi n} \sin(2\pi n z) \cdot \exp(-4\pi^2 n^2 t) \quad (3-36)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_{Bs} - C_{B0}}{2 C_{A0}} &= \frac{32 V_M}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\ell^2 \cos\{(2n-1)\pi z\}}{\{4\ell^2 - (2n-1)^2\} \{4\ell^2 \mathcal{D}_A / \mathcal{D}_B - (2n-1)^2\}} \\ &\times [\exp(-4\pi^2 \ell^2 t) - \exp\{-\pi^2 (2n-1)^2 (\mathcal{D}_B / \mathcal{D}_A) t\}] \end{aligned} \quad (3-37)$$

ただし $z = Z/H$, $t = t \mathcal{D}_A / H^2$ である。 $C_{A0} = 0.01 \text{ mol/dm}^3$, $C_{B0} = 1.50 \text{ mol/dm}^3$ の場合について、式(3-34), (3-35)より計算した硫酸銅と硫酸の濃度分布の経時変化を図3.1に示す。いずれも $z = 1/2$ の上下で点対称な濃度分布になる。図(a)の硫酸銅濃度分布では、上面と下面の近傍から発達した濃度分布が時間とともに成長して、定常状態では直線的な濃度分布になる。他方硫酸濃度分布の場合には、図(b)のように初め一様であった分布が、泳動効果や電気的中性条件によって一時的に流体層内部に濃度勾配が生じるが、定常状態では再び一様な濃度分布にもどる。定常状態の濃度分布式は

$$t \rightarrow \infty ; \quad C_{As\infty} = 2 C_{A0} \cdot z , \quad C_{Bs\infty} = C_{B0} \quad (3-38)$$

電解質溶液槽内の密度分布の経時変化を示したのが図3.2である。ただし電解質溶液の密度は次式のように硫酸銅と硫酸の各濃度の1次関数で表現できると仮定した。

$$(\rho - \rho_0) / \rho_0 = \alpha_A (C_A - C_{A0}) + \alpha_B (C_B - C_{B0}) \quad (3-39)$$

$$\alpha_A \equiv \rho_0 (\partial \rho / \partial C_A)_0 , \quad \alpha_B \equiv \rho_0 (\partial \rho / \partial C_B)_0 \quad (3-40)$$

ここで ρ_0 と α_A , α_B はいずれも、初期濃度 $C_A = C_{A0}$, $C_B = C_{B0}$ における値である。密度分布が図3.1(a)の硫酸銅の濃度分布と類似していることから、電解質溶液層内の密度分布は主に硫酸銅濃度によって決まることがわかる。 $t \geq 0$ では、上下界面における硫酸銅と硫酸の濃度が時間的に一定であるため、電解質溶液槽内に生じる全密度差

も時間に関係なく一定となる。しかし後で示すように、ベナール対流が発生すると全密度差は一定ではなくなる。

3.2.2 シャーウッド数

電極界面における物質移動速度を静止定常状態の値で無次元化することによって、シャーウッド数 Sh を次式のように定義する。

$$Sh = \frac{[\partial C_A / \partial z]_{z=0}}{[\partial C_{As\infty} / \partial z]_{z=0}} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{C_A}{2 C_{Ao}} \right]_{z=0} \quad (3-41)$$

硫酸は電極反応に直接関与しないので、シャーウッド数は硫酸銅の物質流束だけで表せる。
§4 に示すように、電極反応によって流れる電流値は、電極界面におけるイオンの物質流束と関係づけられるので、電流値を実測すれば 式(3-41) のシャーウッド数が実験的に求まる。

式(3-36) より、静止非定常系のシャーウッド数は

$$Sh_s = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-4\pi^2 n^2 t) \quad (3-42)$$

特に $t \ll 1$ では、 C_A が浸透理論による次式で近似できるため

$$\frac{C_A}{2 C_{Ao}} \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} \exp(-\xi^2) d\xi \quad (3-43)$$

$$\text{ただし} \quad \xi = z / \sqrt{4 D_A t}$$

シャーウッド数 Sh_s は時間の小さいところで $t^{-1/2}$ に比例して減少する。

$$Sh_s \simeq 1 / \sqrt{4 \pi t} \quad (3-44)$$

§ 3.3 ベナール対流の基礎式

3.3.1 基礎式と境界条件

温度場におけるベナール対流の解析の式 (1-5), (1-7) と同様に、ベナール対流が生じた場合の速度、濃度、圧力を下付添字 s をつけた静止状態の定常値 (式(3-38)参照) とそれからの変位の和として表し、後者をさらに水平方向に周期的に変化する成分と非周期

的变化成分に分けると

$$\left. \begin{aligned} u_i &= u' \\ C_A &= C_{As\infty} + \bar{\theta}_A + \theta_A \\ C_B &= C_{Bs\infty} + \bar{\theta}_B + \theta_B \\ p &= p_{s\infty} + \bar{p} + p' \end{aligned} \right\} \quad (3-45)$$

ここで次の無次元量を導入する

$$\left. \begin{aligned} x_i &\equiv x_i / H, & t &\equiv t \mathcal{D}_A / H^2 \\ u_i &\equiv u'_i H / \mathcal{D}_A, & p &\equiv p H^2 / \rho \nu \mathcal{D}_A \\ \theta_A &\equiv \theta'_A \cdot g \alpha_A H^3 / \nu \mathcal{D}_A, & \bar{\theta}_A &\equiv \bar{\theta}'_A \cdot g \alpha_A H^3 / \nu \mathcal{D}_A \\ \theta_B &\equiv \theta'_B \cdot g \alpha_B H^3 / \nu \mathcal{D}_B, & \bar{\theta}_B &\equiv \bar{\theta}'_B \cdot g \alpha_B H^3 / \nu \mathcal{D}_B \end{aligned} \right\} \quad (3-46)$$

これらを用いると、電解質溶液系における連続の式、運動量収支式、物質収支式は以下のようになる。

$$\partial u_j / \partial x_j = 0 \quad (3-47)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Sc_A} \left[\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] u_i &= - \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{p} + p') \\ &\quad - \{ (\bar{\theta}_A + \theta_A) + \mathcal{D}_r (\bar{\theta}_B + \theta_B) \} \lambda_i + \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} \end{aligned} \quad (3-48)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] (\bar{\theta}_A + \theta_A) = -Ra_A \cdot w + \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (\bar{\theta}_A + \theta_A) \quad (3-49)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] (\bar{\theta}_B + \theta_B) = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \left[\mathcal{D}_r (\bar{\theta}_B + \theta_B) + \alpha_r (\bar{\theta}_A + \theta_A) \right] \quad (3-50)$$

ここで Ra_A と Sc_A は硫酸銅に関するレイリー数とシュミット数を表し、 $\mathcal{D}_r$, α_r はそれぞれ次式で定義される

$$\left. \begin{aligned} Ra_A &= 2 c_{A0} g \alpha_A H^3 / \nu \mathcal{D}_A && (\text{レイリー数}) \\ Sc_A &= \nu / \mathcal{D}_A && (\text{シュミット数}) \\ \mathcal{D}_r &= \mathcal{D}_B / \mathcal{D}_A, \quad \alpha_r = \nu_M \alpha_B / \alpha_A \end{aligned} \right\} (3-51)$$

式(3-47)～(3-50)は、温度場におけるベナール対流の基礎式(1-9)～(1-11)に対応する。

静止した流体中で電極反応が行われている状態から、ベナール対流が発生する場合の初期条件と境界条件は以下のとおりである。

$$t < 0, \quad 0 \leq z \leq 1 \quad ; \quad u_i = \theta_A = \bar{\theta}_A = \theta_B = \bar{\theta}_B = 0 \quad (3-52)$$

$$\left. \begin{aligned} t \geq 0, \quad z = 0, 1 \quad ; \quad u_i = \theta_A = \bar{\theta}_A = 0, \\ \partial \theta_B / \partial z = \partial \bar{\theta}_B / \partial z \end{aligned} \right\} (3-53)$$

ベナール対流の定常対流状態では、プライムを付けた周期的変動量は波数 a の周期性をもつと仮定し、 u_i, p に対して式(1-14)～(1-16)と同様の関数形を仮定する。 θ_A と θ_B についても同様に考えると

$$\left. \begin{aligned} \theta_A(x, y, z) &= f(x, y) \cdot \bar{\theta}_A(z) \\ \theta_B(x, y, z) &= f(x, y) \cdot \bar{\theta}_B(z) \end{aligned} \right\} (3-54)$$

本解析では単一モードだけを考え、式(1-14)～(1-16)中の下付添字の n を除いた式を用いる。

3.3.2 非周期的変動成分

水平平面内で平均化した式(3-48)～(3-50)に式(3-54)等を代入すると、平均量に対する基礎式が得られる。

$$-\frac{d\bar{p}}{dz} = \bar{\theta}_A + \mathcal{D}_r \bar{\theta}_B + \frac{1}{Sc_A} \frac{d\bar{W}^2}{dz} \quad (3-55)$$

$$\frac{d^2 \bar{\theta}_A}{dz^2} = \frac{d}{dz} (W \bar{\theta}_A) \quad (3-56)$$

$$\frac{d^2}{dz^2} (\mathcal{D}_r \bar{\theta}_B + \alpha_r \bar{\theta}_A) = \frac{d}{dz} (W \bar{\theta}_B) \quad (3-57)$$

式(3-53) の条件の下で、式(3-56), (3-57) を解くと

$$\bar{\Theta}_A = \int_0^z \bar{W} \bar{\Theta}_A dz - z \langle \bar{W} \bar{\Theta}_A \rangle \quad (3-58)$$

$$\mathcal{D}_r \bar{\Theta}_B = \int_0^z \bar{W} (\bar{\Theta}_B - \alpha_r \bar{\Theta}_A) dz - \frac{1}{2} \langle \bar{W} (\bar{\Theta}_B - \alpha_r \bar{\Theta}_A) \rangle \quad (3-59)$$

式(3-59) によれば、電極表面における硫酸銅の濃度は一定であるのに対し、硫酸の濃度は $\bar{W}$ や $\bar{\Theta}_A$, $\bar{\Theta}_B$ の大きさすなわちベナール対流の強さによって変化する。上下界面間の全濃度差 ($\Delta \bar{C} \equiv \bar{C}|_{z=H} - \bar{C}|_{z=0}$) は

$$\Delta \bar{C}_A = 2 C_{AO} \quad (3-60)$$

$$\Delta \bar{C}_B = \frac{C_{AO}}{Ra_A} \left[\frac{1}{\alpha_r} \langle \bar{W} \bar{\Theta}_B \rangle - \langle \bar{W} \bar{\Theta}_A \rangle \right] \quad (3-61)$$

ベナール対流が存在するときには $\Delta \bar{C}_B \neq 0$ であるため、硫酸銅濃度の差によって生じる密度差を代表密度差とする 式(3-51) のレイリー数 Ra_A の他に、硫酸の濃度差による密度変化も考慮したレイリー数 Ra を定義することができる。

$$Ra \equiv \frac{g H^3}{\nu \mathcal{D}_A} (\alpha_A \Delta \bar{C}_A + \alpha_B \Delta \bar{C}_B) \quad (3-62)$$

$$= Ra_A \left[1 + \frac{\alpha_B}{\alpha_A} \frac{\Delta \bar{C}_B}{2 C_{AO}} \right] \quad (3-63)$$

Ra は、ベナール対流中の電解質溶液槽内に実際に生じている全密度差をもとにしたレイリー数であるため、密度差を推進力とするベナール対流を調べるうえで重要なパラメータであるだけでなく、温度場におけるベナール対流と比較する場合にも有効な量である。しかし先に述べたように、 $\Delta \bar{C}_B$ はベナール対流の強さに依存するため、 $\Delta \bar{C}_B$ を操作変数として独立に設定することはできず、また何らかのモデルに基づく計算によらなければその値が求まらないという欠点がある。それに対して Ra_A は、ベナール対流における密度差の影響を表すパラメータとしては十分ではないが、操作変数と直接結び付いた量である。

温度場のベナール対流に関する無次元数は、レイリー数とプラントル数の2個であったが、電場中に置かれた電解質溶液内でのベナール対流では、レイリー数 Ra_A (または Ra)、シュミット数 Sc_A 、硫酸銅と硫酸の拡散係数の比 $\mathcal{D}_r$ 、泳動効果を表す無次元数 α_r の4個である。

ベナール対流下での平均シャーウッド数を式(3-41)と同様に定義すると、式(3-58)より

$$Sh \equiv \frac{d}{dz} \left[\frac{\bar{C}_A}{2 C_{Ao}} \right]_{z=0} = 1 + \frac{1}{Ra_A} \frac{d\bar{\Theta}_A}{dz} \Big|_{z=0} \quad (3-64)$$

$$= 1 - Ra_A^{-1} \langle W \bar{\Theta}_A \rangle \quad (3-65)$$

$\langle W \bar{\Theta}_A \rangle$ を求めるには、速度や濃度の周期的変動成分の式を解かなければならない。

3.3.3 周期的変動成分

周期的変動成分の速度分布、濃度分布の式として次の形を仮定する。

$$W(z) = F \cdot W(z) = F \cdot z^2(1-z)^2 \quad (3-68)$$

$$\bar{\Theta}_A(z) = A \cdot \Theta_A(z) = A \cdot z(1-z) \{1 + \chi(2z-1)^2\} \quad (3-67)$$

$$\bar{\Theta}_B(z) = B \cdot \Theta_B(z) = B \cdot z(1-z) \Theta_A(z) \quad (3-68)$$

$W(z)$, $\bar{\Theta}_A(z)$ の関数形は、温度場におけるベナール対流の修正単一モードの速度分布式(1-50)、温度分布式(1-62)と同じであるが、 $\bar{\Theta}_B(z)$ は式(3-53)の境界条件を考慮して上式のように仮定した。式(3-66)~(3-68), (3-58), (3-59) を式(3-48)~(3-50)に代入して、第1章と同様の手順に従って振幅 F, A, B の式を求めると以下のようなになる。

$$\frac{1}{a^2} \left\langle W \left[\frac{d^2}{dz^2} - a^2 \right]^2 W \right\rangle \frac{F}{A} + \mathcal{D}_r \langle W \bar{\Theta}_B \rangle \frac{B}{A} + \langle W \bar{\Theta}_A \rangle = 0 \quad (3-69)$$

$$Ra_A \langle W \bar{\Theta}_A \rangle \frac{F}{A} - \left\langle \bar{\Theta}_A \left[\frac{d^2}{dz^2} - a^2 \right] \bar{\Theta}_A \right\rangle = F^2 \left\{ \langle W \bar{\Theta}_A \rangle^2 - \langle W^2 \bar{\Theta}_A^2 \rangle \right\} \quad (3-70)$$

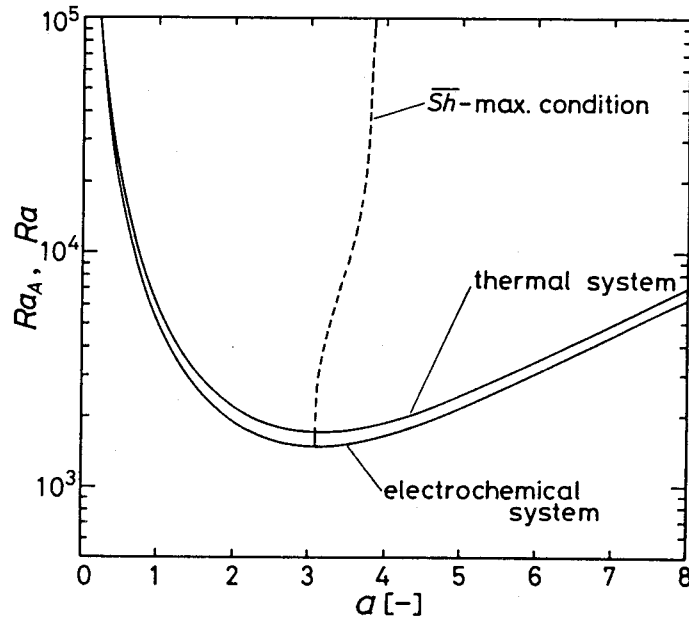


図3.3 電解質溶液系と伝熱系の中立安定曲線の比較
破線は平均シャーウッド数を最大にする波数

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_r \left\langle \Theta_B \left[\frac{d^2}{dz^2} - a^2 \right] \Theta_B \right\rangle \frac{B}{A} + \alpha_r \left\langle \Theta_B \left[\frac{d^2}{dz^2} - a^2 \right] \Theta_A \right\rangle \\
 = \frac{F^2}{\mathcal{D}_r} \left\{ \langle W^2 \Theta_B^2 \rangle \frac{B}{A} - \alpha_r \langle W^2 \Theta_A \Theta_B \rangle \right\} \quad (3-71)
 \end{aligned}$$

これを解くことにより振幅 F, A, B が $Ra_A, \mathcal{D}_r, \alpha_r$ および波数の関数として求まる。
以下に示す計算はすべて、温度 22°C 、硫酸の銅濃度 0.01 mol/dm^3 、硫酸の濃度 1.5 mol/dm^3 の条件で行い、拡散係数、粘度、密度などの物性値の推算には Fenech³⁷⁾ の実験式を用いた。

§ 3.4 計算結果

3.4.1 中立安定曲線

中立安定曲線は、右辺を零とおいた式(3-69)～(3-71)より求まる。パラメータ χ の値は、与えられた $a, \mathcal{D}_r, \alpha_r$ に対して、レイリー数 Ra_A が最小となるように決めた。こうして計算した中立安定曲線と、1.1.4 b) で求めた温度場におけるベナール対流の中

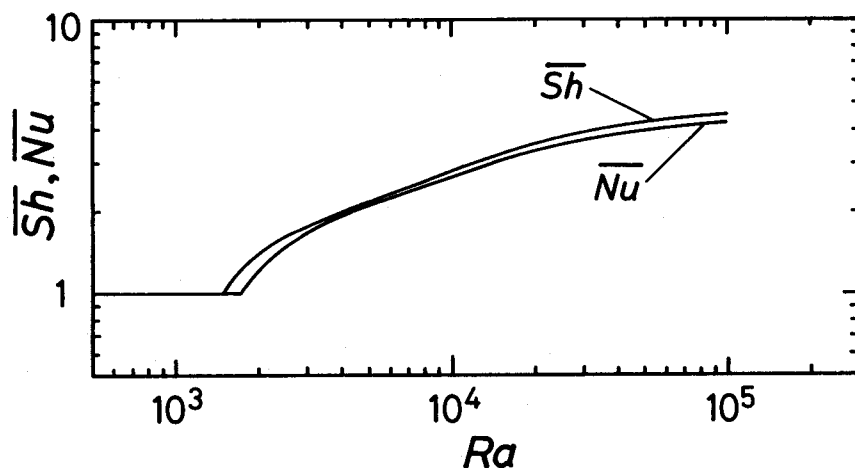


図3.4 電解質溶液系の平均シャーウッド数と伝熱系の平均ヌッセルト数の比較

立安定曲線との比較を 図3.3 に示す。中立安定状態では、 $\Delta \bar{C}_B = 0$ であるから $Ra_A = Ra$ となり、縦軸はどちらの場合も流体層内に生じた全密度差をもとにしたレイリー数である。電解質溶液系の中立安定曲線の方が、すべての波数に対して低くなり、臨界値はそれぞれ $Ra_c = 1486.7$, $a_c = 3.09$ である。これより密度差の効果が同じであれば、伝熱系に比べて電解液系の方が対流が起こりやすいことになる。これは電場中におけるイオンの泳動効果と電気的中性条件によるものと考えられる。重力場における不安定な密度成層に、磁場や回転場が加わった場合のベナール対流についての研究によれば²⁷⁾、磁力やコリオリ力はいずれも対流を抑制して系を安定化させることが知られているが、本実験系のような電解質溶液中の電場は、これとは逆に系を不安定化させる効果を持つ。

3.4.2 平均シャーウッド数と波数

レイリー数が臨界値を越える場合の速度と濃度の振幅 F, A, B は、式(3-68)～(3-71)より計算できる。ただし波数 a とパラメータ χ は、平均シャーウッド数が最大となるように決めた。このようにして求めた平均シャーウッド数の計算結果を 図3.4 に示す。 $Ra > Ra_c$ では $Ra \neq Ra_A$ となるので、図3.4 ではレイリー数として全密度差をもとにした Ra (式(3-63))を用いた。また同図中には比較のために、1.1.4 d) で求めた温度場における平均ヌッセルト数も載せた。同一のレイリー数に対して、電解質溶液系の平均シャーウッド数は対応する伝熱系の平均ヌッセルト数よりも約 20% ほど高い値を示す。平均シャーウッド数を最大にする条件より求めた波数とレイリー数の関係は 図3.3に示すように、レイリー数の増加とともに波数も増大する。この傾向は伝熱系の結果 (図1.13)と同じである。

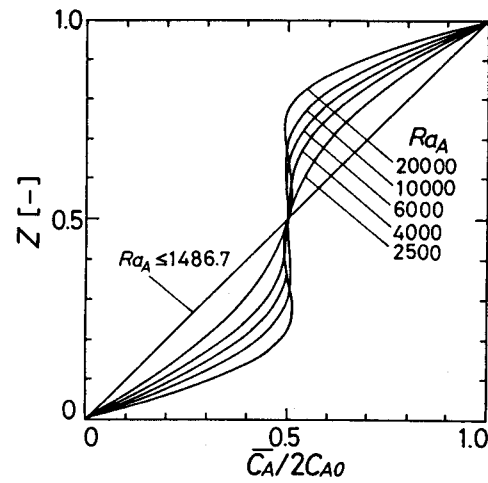


図3.5 ベナール対流中における硫酸銅の濃度分布

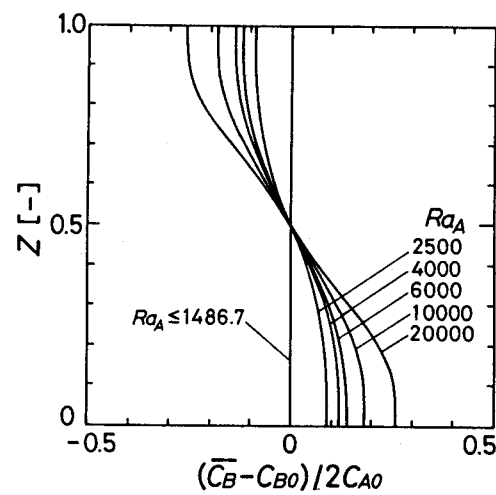


図3.6 ベナール対流中における硫酸の濃度分布

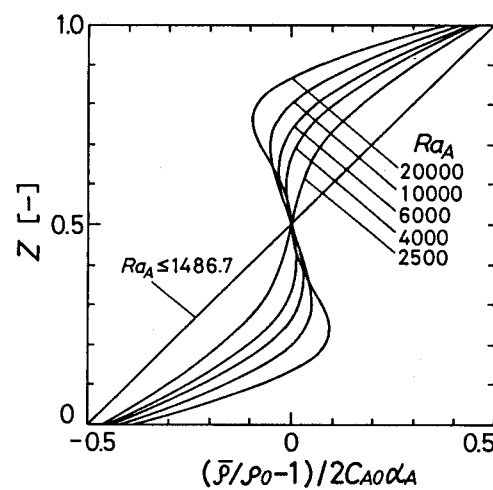


図3.7 ベナール対流中における密度分布

3.4.3 濃度分布と密度分布

ベナール対流中における硫酸銅と硫酸の濃度分布を 図3.5, 3.6 に示す。硫酸銅の濃度分布は、上層部で濃度が高くなるのに対し、図1.10 の温度分布では逆に下層部で温度が高くなるために上下関係が逆になるが、密度分布に換算すると両分布形は相似で、レイリー数への依存性も同じである。硫酸の濃度は、上層部では低く下層部では高くなって、硫酸銅の濃度分布とは逆になる。上下両界面における濃度はレイリー数によって変化し、レイリー数が高くなるほど下面濃度は増加し、上面濃度は減少する。したがってレイリー数が大きく、ベナール対流が強くなるにつれて、 $\Delta \bar{C}$ は負で絶対値が大きくなり、硫酸濃度は電解質溶液層内の密度差を減少させる方向に作用する。レイリー数による密度分布形の違いを 図3.7 に示す。上下界面における液密度の値が、レイリー数によって変化する点を除けば、図3.5 の硫酸銅の濃度分布と類似しており、密度分布はほぼ硫酸銅濃度の分布だけで決まる。

§ 3. 5 結 言

硫酸銅を含む硫酸水溶液中に直流電圧を印加して、銅の析出・溶解を伴う酸化還元反応を行わせることにより不安定な密度成層を形成させ、それによって生じるベナール対流についての理論的な解析を行った。電解質溶液中には Cu^{2+} , H^+ , HSO_4^- 等のイオンが存在し、それらは対流や濃度勾配による分子拡散だけでなく、電場による泳動によっても移動し、またイオン間には電気的な相互作用が働く。しかし支持電解質である硫酸が大量に存在する場合には、電気的中性条件を用いて、前述の3種のイオンの変化式を硫酸銅と硫酸の変化式に還元することができる。これらの変化式に第1章で示した修正単一モードの試行関数によるガラーキン法を適用し、温度場におけるベナール対流と同様の解析を行って以下の結果を得た。

(1) レイリー数が同じであれば、すべての波数において電解質溶液系の方が伝熱系よりもベナール対流が起こりやすい。

(2) 同一レイリー数の下でのベナール対流における平均シャーウッド数と平均ヌッセルト数を比較すると、シャーウッド数の方が約 20% 高い値を示す。

(3) 前の (1), (2) の結果より、電場によるイオンの泳動効果は流体系を不安定化し、ベナール対流を起こりやすくする。

(4) 濃度場のベナール対流によって生じる硫酸銅の濃度分布は、温度場のベナール対流における温度分布と相似な分布形を示すが、硫酸の濃度分布はこれと逆の分布形を示し流体層内の密度成層を安定化させるように働く。また電極表面における硫酸濃度はベナール対流の強さによって変化する。

第4章 電場を付加した電解質溶液層内のベナール対流の理論 (II)⁷³⁾

—— 隔膜を含む場合 ——

緒 言

電場中に置かれた電解質溶液槽内に生じる自然対流とそれに伴う物質移動過程についての定量的な知見を得ることは、電気化学装置の設計において重要である。

前章の電解質溶液槽内におけるベナール対流の解析に用いたモデルと異なり、実際の電解槽では、陽極と陰極の各表面で生成されたイオンが混合するのを防ぐために、両電極間に隔膜を挿入する場合が多い。このような隔膜を含む電解槽の内部で発生するベナール対流は、膜のない場合とは異なった性質を持つと考えられる。電解質溶液層が隔膜によって二つの液層に分離されるため、上層と下層にそれぞれベナール対流が発生し、それらが膜を通じて影響を及ぼし合う。また膜と電解質溶液の界面における濃度は、ベナール対流の強さだけでなく膜特性にも依存する。そのため膜界面における濃度の境界条件が複雑になる。

本章では、第3章で用いたのと同様の修正単一モードの試行関数によるガラーキン法を適用して、膜の存在がベナール対流の発生、流動状態、物質移動速度に及ぼす影響を調べる。

§ 4. 1 基礎式

4.1.1 基本仮定

取り扱う電気化学的反応系は、第3章と同じであるが、図4.1のように厚さ $2H_m$ の隔膜が電解質溶液層の中央に設置され、各電極から膜表面までの距離は等しく H である。膜は非イオン性の物質で、正味の電荷はないとする。また膜は各イオンに対しては透過性を示すが、マクロな流動に対しては固体壁のように振る舞い、膜層中には対流がないと仮定する。すなわち膜層中でのイオンの移動は、拡散と泳動だけで行われると仮定する。前章と同様に C_1 , C_2 , C_3 をそれぞれ Cu^{2+} , H^+ , HSO_4^- イオンの濃度、 C_A , C_B を硫酸銅と硫酸の濃度とする。

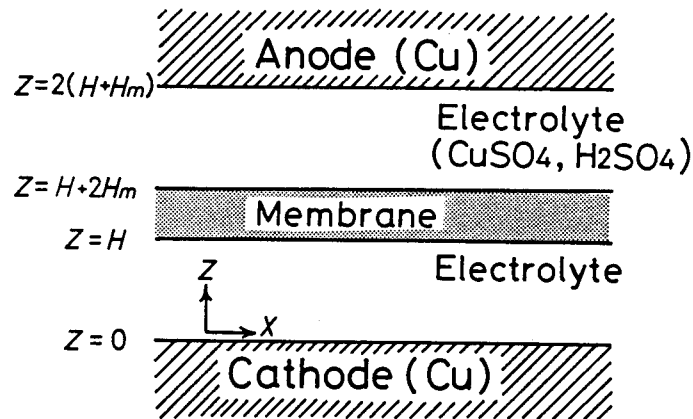


図4.1 膜を挿入した場合の電解質溶液系

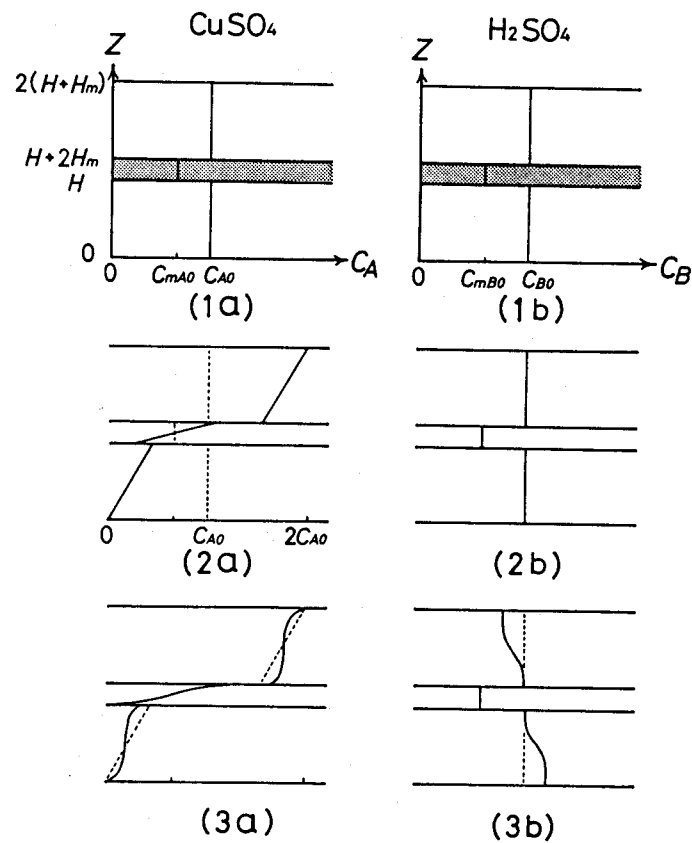


図4.2 電極反応開始前の静止状態 (1) と電極反応下の静止定常状態 (2) および定常ベナール対流下 (3) における硫酸銅 (a) と硫酸 (b) の濃度分布の模式図

図4.2 は電極反応が始まる前、電極反応開始後の静止定常状態、ベナール対流が発生した後の定常状態の各場合における、硫酸銅と硫酸の水平方向に平均化した濃度分布を模式的に表したものである。一般に膜中の濃度は、液層中の濃度とは異なり、図4.2 (1a)(1b) のように分配係数 k_A , k_B を用いて次式で関係づけられる。

$$C_{mA0} = k_A C_{A0} \quad , \quad C_{mB0} = k_B C_{B0} \quad (4-1)$$

変数につけた下付添字 m は膜層における量を表すものとする。濃度分布の対称性を考慮すると、陰極側の液層 ($0 \leq z \leq H$) と膜層 ($H \leq z \leq H + 2H_m$) について解析を行えば十分である。

液層中での各イオンや硫酸銅、硫酸については、第3章の膜のない場合と全く同様の取り扱いができ、硫酸銅と硫酸に関する変化の式は式(3-28), (3-29) と同じ形になる。膜層中では対流がないことを考慮すると

$$\frac{\partial C_{mA}}{\partial t} = \mathcal{D}_{mA} \frac{\partial^2 C_{mA}}{\partial x_j^2} \quad (4-2)$$

$$\frac{\partial C_{mB}}{\partial t} = \mathcal{D}_{mB} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (C_{mB} + v_{mn} C_{mA}) \quad (4-3)$$

ただし膜層中での拡散係数と電気化学的移動度を次のように定義した

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{D}_{mA} &\equiv v_{m1} RT / 2 \mathcal{F} \\ \mathcal{D}_{mB} &\equiv 2 RT v_{m2} v_{m3} / (v_{m3} - v_{m2}) \mathcal{F} \\ v_{mn} &\equiv v_{m1} (v_{m2}^{-1} + v_{m3}^{-1}) / 4 \end{aligned} \right\} \quad (4-4)$$

4.1.2 初期条件と境界条件

電極反応が開始される前の ($t < 0$) 濃度分布は

液層中において ($0 \leq z \leq H$)

$$C_A = C_{A0} \quad , \quad C_B = C_{B0} \quad (4-5)$$

膜層中において ($H \leq z \leq H + 2H_m$)

$$C_{mA} = C_{mA0} \quad , \quad C_{mB} = C_{mB0} \quad (4-6)$$

$t \geq 0$ に両電極間に一定の直流電圧が印加され、電極反応が陰極面上で銅イオンの拡散律速状態になっている場合を考える。このときの液層と膜層における境界条件は以下のとおりである。

- 1) 銅イオンの拡散律速の仮定より

$$Z = 0 \quad ; \quad C_A = 0 \quad (4-7)$$

- 2) 電極反応に直接関与しないイオン H^+ , HSO_4^- の物質流束が、陰極面上で零となることから

$$Z = 0 \quad ; \quad \partial C_B / \partial Z = 0 \quad (4-8)$$

- 3) 液膜界面における濃度の分配関係より

$$Z = H \quad ; \quad C_{nA} = k_A C_A, \quad C_{nB} = k_B C_B \quad (4-9)$$

- 4) 液膜界面における各イオンの物質流束の連続条件より

$$Z = H \quad ; \quad r_1 \partial C_A / \partial Z = \partial C_{nA} / \partial Z \quad (4-10)$$

$$\begin{aligned} k_B \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} (r_3 - r_2) \frac{\partial C_A}{\partial Z} + \left\{ k_B \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} (r_2 + r_3) - 2 r_1 r_3 \right\} \frac{\partial C_B}{\partial Z} \\ - (r_3 - r_2) \frac{\partial C_{nA}}{\partial Z} - \left\{ 2 k_B \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} - r_2 - r_3 \right\} \frac{\partial C_{nB}}{\partial Z} = 0 \end{aligned} \quad (4-11)$$

ただし $r_k \equiv v_k / v_{nk}$ ($k=1,2,3$)、 ε と ε_m は液層と膜層の平均比誘電率である。式(4-10)は Cu^{2+} イオンの物質流束の連続条件、式(4-11)は H^+ と HSO_4^- イオンの物質流束の連続条件に対応する。

- 5) 液膜界面の両側の電場と表面電荷の関係より

$$Z = H \quad ; \quad \varepsilon \partial \phi / \partial Z - \varepsilon_m \partial \phi_n / \partial Z = 0 \quad (4-12)$$

- 6) 濃度分布の対称性より、膜の中央における濃度が時間的に一定となることから

$$Z = H + H_m \quad ; \quad C_{nA} = C_{nAO}, \quad C_{nB} = C_{nBO} \quad (4-13)$$

定常状態においては、前述の 1) から 6) の境界条件の他に、水平面内で平均化した量に関して次の関係が成り立つ。電極反応に関与しない k' イオン種 ($k' = 2, 3$) の z 方向の平均流束は、系内の至る所で零である

$$0 \leq z \leq H + 2H_m \quad ; \quad J_{k',z} = J_{mk',z} = 0 \quad (4-14)$$

これより次の関係が導かれる

$$z = H \quad ; \quad \partial \bar{C}_B / \partial z = 0 \quad (4-15)$$

$$H \leq z \leq H + 2H_m \quad ; \quad \partial \bar{C}_{mB} / \partial z = 0 \quad (4-16)$$

$$z = H \quad ; \quad k_B \partial \phi_m / \partial z = r_1 \partial \phi / \partial z \quad (4-17)$$

式(4-15)~(4-17) は、ベナール対流の有無にかかわらず成立する。

式(4-12) を水平面内で平均化し、式(4-17) を用いると、液層と膜層の比誘電率の比と電気化学的移動度の比 r_1 との間に次の関係が成り立つ。

$$\varepsilon_m / \varepsilon = k_B / r_1 \quad (4-18)$$

この式は膜層の実効比誘電率 ε_m の定義式と考えられる。右辺の k_B, r_1 は膜の特性や構造に依存する量であるが、これらについては §4.4 でさらに考察する。

§4.2 静止状態

4.2.1 静止定常状態

対流のない静止定常状態における硫酸銅と硫酸の濃度分布は次式のようになる

$$C_{As\infty} / C_{A0} = z / (1 + P_m) \quad (4-19)$$

$$C_{Bs\infty} = C_{B0} \quad (4-20)$$

$$C_{mAs\infty} / C_{A0} = k_A \{1 + P_m(z - 1)/H_m\} / (1 + P_m) \quad (4-21)$$

$$C_{mBs\infty} = k_B C_{B0} \quad (4-22)$$

ここで $z \equiv z/H$, $H_m \equiv H_m/H$ であり、 P_m は膜の特性を表す無次元パラメータで次のように定義される。

$$P_m \equiv r_1 H_m / k_A = \frac{D_A H_m}{k_A D_{mA} H} \quad (4-23)$$

液層に比べて膜層厚さが大きいほど、また膜層内での硫酸銅の拡散係数が小さいほど大きな値を示す。これより P_m は、硫酸銅の膜透過に対する抵抗の大きさを表す指標と見なすことができる。静止定常状態におけるシャーウッド数を次式で定義する

$$Sh_{s\infty} \equiv \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{C_{As\infty}}{C_{Ao}} \right]_{z=0} \quad (4-23)$$

式(4-19)を代入すると

$$Sh_{s\infty} = 1 / (1 + P_m) \quad (4-24)$$

シャーウッド数は膜パラメータ P_m だけに依存し、 P_m が大きくなるほど小さくなる。

4.2.2 静止非定常状態

一定電圧の下での電極反応の進行に伴う、電極表面における銅イオンの濃度勾配すなわち硫酸銅の濃度勾配の経時変化は、電流値を測定することによって知ることができる。そこで対流がない場合の硫酸銅の濃度分布の時間変化を表す式を導出する。

陰極近傍から厚さ $\delta_c(t)$ の濃度境界層が発達すると考えて、プロファイル法による解析を行う。 $\delta_c(t)$ が膜表面に到達する時間を t_m として、 $t \leq t_m$ と $t \geq t_m$ の二つの場合に分けて解析する。無次元変数 $z = z/H$, $t = t D_A / H^2$ と相似変数 $\eta \equiv z / \delta_c(t)$ を導入する。

a) $0 \leq t \leq t_m$ の場合

静止状態の硫酸銅濃度 $C_{As}(t, z)$ の関数形として $\eta = 0$ で $C_{As} = 0$, $\eta = 1$ で $C_{As} = C_{Ao}$, $dC_{As}/d\eta = 0$ の条件を満たす η についての3次式を仮定する。

$$C_{As} / C_{Ao} \equiv \eta(2 - \eta) + K_0 \eta(1 - \eta)^2 \quad (4-26)$$

K_0 は後に示す条件より定まる定数である。式(3-28)を用いて、通常の方法に従って $\delta_c(t)$ を求めると

$$\delta_c(t) / H = (t / t_m)^{1/2} \quad (4-27)$$

$$t_m = (4 - K_0) / 24(2 + K_0) \quad (4-28)$$

これより平均シャーウッド数は

$$Sh_s = \{(4 - K_0)(2 + K_0)/24t\}^{1/2} \quad (4-29)$$

これが浸透理論の相似解 $1/(\pi t)^{1/2}$ (式(3-44)参照、ただし膜のない場合と無次元化の仕方が異なる) と一致するように定数 K_0 を決めると

$$K_0 = 1 - (9 - 24/\pi)^{1/2} \quad (4-30)$$

b) $t_m \leq t$ の場合

液層内の濃度分布を z についての3次の多項式で近似し、膜層内の濃度分布は ξ ($\equiv (z - 1)/H_m$) についての2次の多項式で近似する。境界条件を考慮すると

$$C_{As}/C_{A0} \equiv zK_1(t) + z(1-z)K_2(t) + z(1-z)^2K_3(t) \quad (4-31)$$

$$C_{mAs}/k_A C_{A0} \equiv \xi + (1-\xi)K_1(t) + \xi(1-\xi)K_4(t) \quad (4-32)$$

液膜界面における物質流束の連続条件より、 K_1 , K_2 , K_4 の間には次の関係がある

$$(1 + P_m)K_1 = P_m K_2 + K_4 + 1 \quad (4-33)$$

式(4-31)を式(3-28)に代入し、 z についての0次と1次のモーメント式を作り、他方式(4-32)を式(4-2)に代入して ξ についての0次のモーメント式を求めると、 $K_2(t) \sim K_4(t)$ に関する微分方程式が得られる。式(4-33)を用いて整理すると

$$(4 + 9P_m) dK_2/dt = -(4 + P_m)(K_2 - 2K_3) + 8K_4/r_1 H_m^2 \quad (4-34)$$

$$(4 + 9P_m) dK_3/dt = -10P_m K_2 - 5(4 + 5P_m)K_3 - 10K_4/r_1 H_m^2 \quad (4-35)$$

$$(4 + 9P_m) dK_4/dt = 3P_m(K_2 - 2K_3) - (1 + 9P_m)K_4/r_1 H_m^2 \quad (4-36)$$

通常の下では、 $P_m < 1$, $(1 + 9P_m)/r_1 H_m^2 \gg 1$ であるため、式(4-36)に擬定常近似が適用できるので

$$3P_m(K_2 - 2K_3) = (1 + 9P_m)K_4/r_1 H_m^2 \quad (4-37)$$

$t = t_m$ では、式(4-26) と 式(4-31) による C_{As} の分布形が一致しなければならないから

$$K_1(t_m) = 1, \quad K_2(t_m) = 1, \quad K_3(t_m) = K_0 \quad (4-38)$$

これらを 式(4-37) に代入して

$$K_4(t_m) = 0 \quad (4-39)$$

式(4-38), (4-39) を初期条件として 式(4-34)~(4-36) を解くと以下ようになる。

$$K_1(t) = (P_m K_2 + K_4 + 1) / (1 + P_m) \quad (4-40)$$

$$K_2(t) = M e^{\tau \lambda_+} + (1 - M) e^{\tau \lambda_-} \quad (4-41)$$

$$K_3(t) = \{M(1 + \lambda_+) e^{\tau \lambda_+} + (1 - M)(1 + \lambda_-) e^{\tau \lambda_-}\} / 2 \quad (4-42)$$

$$K_4(t) = 3 P_m r_1 H_m^2 (K_2 - 2 K_3) / (1 + 9 P_m) \quad (4-43)$$

ただし

$$\tau \equiv 1/2 (t - t_m) (1 + P_m) / (1 + 9 P_m) \quad (4-44)$$

$$M \equiv (2 K_0 - \lambda_- - 1) / (\lambda_+ - \lambda_-) \quad (4-45)$$

$$\lambda_{\pm} \equiv \{-(3 + 1/3 P_m) \pm 2(1 + 7 P_m + 3/1 P_m^2)^{1/2}\} / (1 + P_m) \quad (4-46)$$

式(4-24) と同様に定義したシャーウッド数は

$$Sh_s(t) = \{1 + (1 + 2 P_m) K_2 + (1 + P_m) K_3 + K_4\} / (1 + P_m) \quad (4-47)$$

右辺の $K_4(t)$ は他の項に比べて十分に小さいので通常は無視できる。このときシャーウッド数は t と P_m だけの関数になる。

§4.3 定常ベナール対流

ベナール対流が生じた場合の速度と濃度を、膜のない場合の式(3-45)と同様に、静止定常状態の値とそれからの変位量の和として表す。前者に対しては式(4-19)~(4-22)が適用でき、後者は更に水平方向に周期的に変化する成分と非周期的成分に分離できる。

H を代表長さ、 $H^2/\mathcal{D}_A$ を代表時間にとって式(3-46)と同様の無次元化を行う。膜層内の濃度についても、以下のように液層中の濃度と同様の無次元化を行う。

$$\left. \begin{aligned} \theta_{mA} &= \theta'_{mA} \cdot g \alpha_A H^3 / \nu \mathcal{D}_A \\ \theta_{mB} &= \theta'_{mB} \cdot g \alpha_B H^3 / \nu \mathcal{D}_B \end{aligned} \right\} (4-48)$$

前章では、 H は両電極間距離を表していたが、本章では膜と電極の間の距離を表すため、両電極間距離は $2(H + H_m)$ となる。またレイリー数中の代表濃度差として c_{A0} を用いるため $Ra_A \equiv c_{A0} g \alpha_A H^3 / \nu \mathcal{D}_A$ となり、 $2c_{A0}$ を代表濃度差とする膜のない場合の定義式(3-51)と2の因子だけ異なることに注意。

液層側 ($0 \leq z \leq 1$) に対する無次元化した連続の式、運動の式および硫酸についての变化の式はそれぞれ、式(3-47), (3-48), (3-50) と同じになる。硫酸銅濃度についての变化の式は次のようである

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] (\bar{\theta}_A + \theta_A) = - \frac{Ra_A}{1 + P_m} w + \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (\bar{\theta}_A + \theta_A) \quad (4-49)$$

この式は、膜のない場合の式(3-49)中の Ra_A を $Ra_A/(1+P_m)$ に変えたものに等しい。

膜層側 ($1 \leq z \leq 1 + 2H_m$) では式(4-2), (4-3) より

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \right] (\bar{\theta}_{mA} + \theta_{mA}) = 0 \quad (4-50)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{D}_{mr} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (\bar{\theta}_{mB} + \theta_{mB}) \right] = \alpha_{mr} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (\bar{\theta}_A + \theta_A) \quad (4-51)$$

ただし $\mathcal{D}_{mr} \equiv \mathcal{D}_{mB} / \mathcal{D}_{mA}$, $\alpha_{mr} \equiv \nu_{mB} \alpha_{mB} / \alpha_{mA}$ である。

波数 a のセル状構造をもつ定常状態のベナール対流を考える。液層側では膜のない場合と同様に周期的変動成分を式(1-14) ~ (1-16) および 式(3-54) のように置く。膜層側についても同様に次式のように置く。

$$\left. \begin{aligned} \theta_{mA} &= f(x, y) \cdot \bar{\Theta}_{mA}(z) \\ \theta_{mB} &= f(x, y) \cdot \bar{\Theta}_{mB}(z) \end{aligned} \right\} \quad (4-52)$$

4.3.1 膜層中の濃度

境界条件を用いて定常状態の式(4-50), (4-51) を解くと、濃度の周期的変動成分は

$$\bar{\Theta}_{mA} = k_A \bar{\Theta}_A|_{z=1} \cdot \sinh[a(1+H_m-z)] / \sinh(aH_m) \quad (4-53)$$

$$\bar{\Theta}_{mB} = k_B \bar{\Theta}_B|_{z=1} \cdot \sinh[a(1+H_m-z)] / \sinh(aH_m) \quad (4-54)$$

濃度の非周期成分は

$$\bar{\Theta}_{mA} = k_A P_m / (1 + P_m) \cdot \langle W \bar{\Theta}_A \rangle \{1 + (1-z)/H_m\} \quad (4-55)$$

$$\bar{\Theta}_{mB} = 0 \quad (4-56)$$

$\bar{\Theta}_{mA}$ は、直線的な濃度分布を示すが、 $\bar{\Theta}_{mB}$ はベナール対流がある場合でも零のままである。 $\bar{\Theta}_{mA}$ と $\bar{\Theta}_{mB}$ は $H_m \ll 1$ の場合にのみ直線分布に近づく。膜表面における周期的変動成分の濃度 $\bar{\Theta}_{mA}|_{z=1}$ と $\bar{\Theta}_{mB}|_{z=1}$ は、後出の式(4-70), (4-71) より定まる。

4.3.2 液層中の非周期的変動成分

液層中の水平面内で平均化した濃度は、式(4-49), (4-50) を水平平均化した式より求める。

$$\bar{\Theta}_A = \int_0^z W \bar{\Theta}_A dz - \frac{z}{1+P_m} \langle W \bar{\Theta}_A \rangle \quad (4-57)$$

$$\varphi_r \bar{\Theta}_B = \int_0^z W (\bar{\Theta}_B - \alpha_r \bar{\Theta}_A) dz - \langle W (\bar{\Theta}_B - \alpha_r \bar{\Theta}_A) \rangle \quad (4-58)$$

$0 \leq z \leq 1$ におけるこれらの $\bar{\theta}_A$, $\bar{\theta}_B$ は、膜のない場合の領域 $0 \leq z \leq 1/2$ における式(3-58), (3-59) に対応する。しかし膜のない場合には $z = 1/2$ で $\bar{\theta}_A = 0$ であるが、膜がある場合にはその影響により $z = 1$ で $\bar{\theta}_A = P_m \langle W \bar{\theta}_A \rangle / (1 + P_m)$ となる。

4.3.3 液層中の周期変動成分

濃度の境界条件を考慮して、液層中の周期的に変化する濃度成分の関数形を次のように仮定する。

$$W = F \cdot W(z) \quad (4-59)$$

$$\bar{\theta}_A = A \cdot \Theta(z) + A_0 z \quad (4-60)$$

$$\bar{\theta}_B = B \cdot z \Theta(z) + B_0 z^2 \quad (4-61)$$

ただし $W(z)$, $\Theta(z)$ は修正単一モード分布として第1章で用いたものと同じである。

$$W(z) \equiv z^2(1-z)^2 \quad (4-62)$$

$$\Theta(z) \equiv z(1-z) \{1 + \chi(1-2z)^2\} \quad (4-63)$$

硫酸銅の濃度は、陰極面上 ($z = 0$) では常に零であるが、膜表面 ($z = 1$) では一定とならず、膜パラメータやベナール対流の強さによって変化する。硫酸濃度も膜表面では流動状態によって変化すると考えられる。式(4-60), (4-61) における A_0 , B_0 はこのような膜表面における濃度を表すために導入された。膜の影響を考慮したために、 $\bar{\theta}_A$ と $\bar{\theta}_B$ は式(4-60), (4-61) からわかるように $z = 1/2$ の回りの点対称な分布にはならない。従って速度分布も非対称になると考えられるが、本解析では簡単化のために式(4-62) のような $z = 1/2$ の回りに点対称な分布形で近似した。

式(4-60), (4-61) に濃度に関する境界条件を適用すると、 A_0 , B_0 と A , B の関係が得られる。

$$\frac{A_0}{A} = \frac{(1 + \chi)(r_1/k_A a) \cdot \tanh(a H_m)}{1 + (r_1/k_A a) \cdot \tanh(a H_m)} \quad (4-64)$$

$$\frac{B_0}{B} = \frac{(1 + \chi)(r_0/k_B a) \cdot \tanh(a H_m)}{1 + 2(r_0/k_B a) \cdot \tanh(a H_m)} \quad (4-65)$$

ただし

$$r_0 \equiv \{r_1(r_2 + r_3) - 2r_2r_3\} / (2r_1 - r_2 - r_3) \quad (4-66)$$

膜が多孔性で、孔径がイオン径に比べて十分大きく、また膜内でのイオンの吸着が無視できるとすれば r_k ($k=1,2,3$) と k_A, k_B は次のように近似できる。

$$r_k = \gamma (1 + \omega_k) \quad , \quad |\omega_k| \ll 1 \quad (4-67)$$

$$k_A \simeq k_B \quad (\equiv k_0) \quad (4-68)$$

ただし γ は膜の性質だけに依存する因子、 ω_k はイオン種の違いを表す因子である。この近似については §4.4 で検討する。式(4-67)を式(4-66)に代入して ω_k についての高次の項を無視すると

$$r_0 = \gamma \left[1 + \frac{\omega_1\omega_2 + \omega_1\omega_3 - 2\omega_2\omega_3}{2\omega_1 - \omega_2 - \omega_3} \right] \simeq \gamma \quad (4-69)$$

式(4-69), (4-65), (4-67)~(4-69) を用いると

$$\bar{\Theta}_A(z) = A \{ \Theta(z) + n_A z \} \equiv A \Theta_A(z) \quad (4-70)$$

$$\bar{\Theta}_B(z) = B \{ z \Theta(z) + n_B z^2 \} \equiv B \Theta_B(z) \quad (4-71)$$

ただし

$$n_A = \frac{(1 + \chi)(\gamma/a k_0) \cdot \tanh(a H_m)}{1 + (\gamma/a k_0) \cdot \tanh(a H_m)} \quad (4-72)$$

$$n_B = \frac{(1 + \chi)(\gamma/a k_0) \cdot \tanh(a H_m)}{1 + 2(\gamma/a k_0) \cdot \tanh(a H_m)} \quad (4-73)$$

振幅 F, A, B を求める式は、 u_i に関する運動の式、 θ_A, θ_B の変化に関する式の両辺にそれぞれ u_i, θ_A, θ_B をかけて、単位セルについて体積積分平均することにより得られる。

$$\frac{1}{a^2} \left\langle W \left(\frac{d^2}{dz^2} - a^2 \right)^2 W \right\rangle \frac{F}{A} + \mathcal{D}_r \langle W \Theta_B \rangle \frac{B}{A} + \langle W \Theta_A \rangle = 0 \quad (4-74)$$

$$\begin{aligned} \frac{Ra_A}{1+P_m} \langle W \Theta_A \rangle \frac{F}{A} - \left\langle \Theta_A \left(\frac{d^2}{dz^2} - a^2 \right) \Theta_A \right\rangle \\ = F^2 \left\{ \frac{\langle W \Theta_A \rangle^2}{1+P_m} - \langle W^2 \Theta_A^2 \rangle \right\} \end{aligned} \quad (4-75)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_r \left\langle \Theta_B \left(\frac{d^2}{dz^2} - a^2 \right) \Theta_B \right\rangle \frac{B}{A} + \alpha_r \left\langle \Theta_B \left(\frac{d^2}{dz^2} - a^2 \right) \Theta_A \right\rangle \\ = \frac{F^2}{\mathcal{D}_r} \left\{ \langle W^2 \Theta_B^2 \rangle \frac{B}{A} - \alpha_r \langle W^2 \Theta_A \Theta_B \rangle \right\} \end{aligned} \quad (4-76)$$

上式中でレイリー数は $Ra_A/(1+P_m)$ の形で現われる。この値は式(4-19)からわかるように、静止定常状態の液層中に生じる濃度差 ΔC_{As} を代表濃度差とした場合のレイリー数である。振幅 F , A , B に対する膜の影響は、膜パラメータ P_m と n_A , n_B を通じて入ってくる。

§4.4 濃度攪乱の形態と膜構造

本解析モデルでは、膜はイオンまたは分子のミクロな移動に対してはある程度の透過性を示す反面、マクロな流動に対しては剛体壁のように振る舞うと仮定した。このような性質を有する膜として、電解質やイオンに対して不活性な基質から成る多孔質膜で、イオン径に比べると十分大きい、流動に対しては大きな粘性抵抗を示すような小さな孔径をもつ膜が考えられる。

膜基質へのイオンまたは分子の吸着が無視できると仮定すると、式(4-1)で定義した分配係数は膜の空隙率にほぼ等しいと考えられる。このとき分配係数 k_A , k_B は分子の種類にあまり依存しないので、式(4-68)のように近似できる。膜の孔径がイオン径よりも十分に大きく、イオンの吸着がなければ、膜の空孔を満たしている電解質溶液中におけるイオンの拡散や泳動は、液層中のそれとあまり変わらない。従って膜層中における拡散係数 $\mathcal{D}_{mA}$ や電気化学的移動度 v_{mk} と、対応する液層中の拡散係数や電気化学的移動度との比 $\mathcal{D}_A/\mathcal{D}_{mA}$, $r_k (\equiv v_k/v_{mk})$ は、主に膜層の孔径分布、空孔の有効長さや交

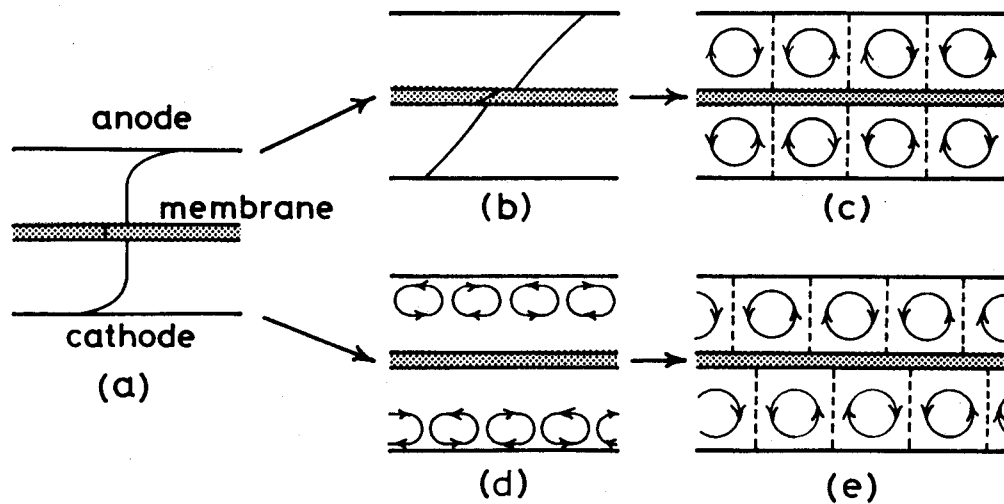


図4.3 ベナール対流発生前の濃度分布の違いによる対流パターンの違い

錯度などの幾何学的因子によって支配され、イオン種による差は小さいと考えられる。この場合には式(4-67)と置くことができ、イオン種による差を表す因子 ω_k の絶対値は1に比べて十分小さい。式(4-18)によれば、このような多孔質膜の実効比誘電率と液層の比誘電率の比も、主として膜の幾何学的構造によって決まる。

§4.3 までの解析における攪乱濃度は、水平平均量だけでなく、水平方向に周期的に変化する成分についても、膜表面での物質流束の連続性が成り立つように考慮されている。従って下側の液層中のセル状対流による濃度変化は、膜層を通じて上側の濃度分布に影響を及ぼしあい、膜の上下の各液層内のセル状対流は図4.3 (c) のように互いに位相のそろった対流パターンを形成する。この場合には、膜層中にも同じ位相の周期的な濃度変化が生じる。しかしイオンの移動や流動に対する膜抵抗が大きい系では、セル状対流発生期における膜層を通じての相互作用が小さく、また液層中での対流による濃度変化に対する膜層中の濃度の応答速度が遅いために、膜の上下の各液層内でベナール対流が互いに干渉することなくそれぞれ独立に発達すると考えられる。このような状態は、図4.3 (d) のように濃度分布が両電極近傍に発達し始めた直後にベナール対流が生じる場合に起こりやすい。一度生成したセル状対流は極めて安定で、容易にその形を変えないため、図4.3 (e) のように膜の上下に位相のずれたセル状対流が形成されて準安定な定常状態になる。図ではすべてのロールセルの軸が、紙面に垂直になるように描いてあるが、実際には膜の上下で各ロールセルの軸方向も異なる可能性がある。

各液層中のロールセルが全くランダムに配向する場合には、膜層中の濃度分布は極めて複雑な変化を示し、§4.3 の解析モデルで仮定したような規則的な周期変化は現れないと

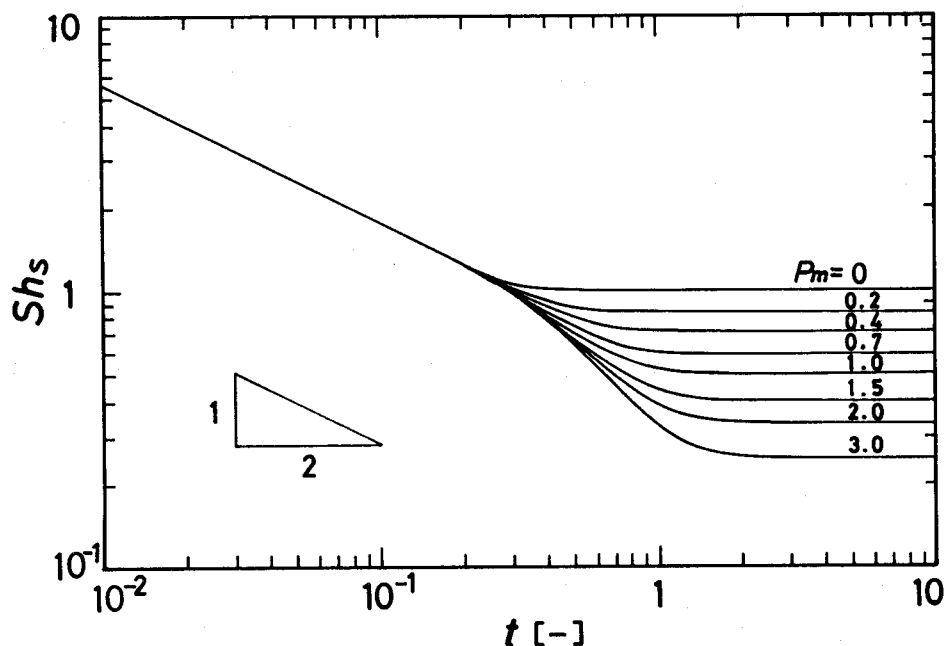


図4.4 静止状態におけるシャーウッド数の経時変化

考えられる。同じ水平位置における膜の上下界面の $\theta_{\pm A}$ の値が全く独立に変化していれば、その差 $\Delta\theta_{\pm A}$ は統計的に零とみなすことができ、膜層中の攪乱濃度の周期的変動成分 $\theta_{\pm A}$ は零と近似できる。従って液層中の濃度の周期的変化成分 θ_A も膜表面上で零となる。しかし膜層中の濃度の非周期的成分 $\bar{\theta}_{\pm A}$ は、周期的変化成分 $\theta_{\pm A}$ が零となる場合でも一般に零とならない。以上の点を考慮して、前と同様の解析を行って攪乱濃度の分布形を求めると、式(4-70)～(4-73)において $n_A = n_B = 0$ とおいた式が得られる。このモデルでは、膜表面における物質移動流束の連続条件は、非周期的変化成分の $\bar{\theta}_A$ と $\bar{\theta}_{\pm A}$ については成立するが、周期的変化成分の θ_A と $\theta_{\pm A} (=0)$ については満足されない。

§4.3 で求めたように、膜層中にも液層中と同様の周期的な濃度攪乱が存在して、膜層を通じて上側の液層と下側の液層中の濃度攪乱が互いに影響を及ぼし合う場合 ($n_A \neq 0$, $n_B \neq 0$) をモデル(i)と呼び、膜層中には周期的に変化する濃度攪乱がなく、膜の上下の各液層中の濃度攪乱が直接相互干渉を及ぼし合わない場合 ($n_A = n_B = 0$) をモデル(ii)とする。これら二つのモデルに対応する各状態は、ベナール対流が発生する以前における濃度分布の発達速度のような初期状態の違いや膜パラメータ P_m によって表される膜抵抗の大きさによって生じると考えられる。

§4.5 計算結果

4.5.1 静止系のシャーウッド数

電極反応が $t=0$ に始まってから定常に至るまでの、静止系におけるシャーウッド数 $Sh_s(t)$ の経時変化は式(4-29), (4-47) より計算できる。通常の条件下では、液層の深さ H に対して膜層の厚さ $2H_m$ は十分に小さく $H_m/H \ll 1$ であるので、式(4-47)の右辺の $K_4(t)$ の項は他の項に比べて無視できる。この場合には膜層中の硫酸銅濃度は直線分布となり、シャーウッド数 $Sh_s(t)$ に及ぼす膜の影響は P_m だけで評価できる。 $Sh_s(t)$ の経時変化を表す図4.4中のパラメータは P_m である。 $t > 0.2$ で膜の影響が現われ始め、 $Sh_s(t)$ は一時的に浸透理論による値 $(\pi t)^{-1/2}$ よりも小さくなるが、その後定常状態の値 $(1 + P_m)^{-1}$ に漸近する。 P_m の増加とともに浸透理論からのずれは大きくなり、定常に達するまでの時間も長くなる。 $P_m = 0$ の曲線は、膜のない場合の曲線と一致する。しかし $P_m = 0$ の膜は、イオンの膜透過抵抗が零の剛体膜に対応するため、対流が発生すると膜のない系とは異なる挙動を示す。

4.5.2 中立安定曲線

ベナール対流の中立安定曲線は、式(4-74)~(4-76)の右辺を零と置いた式より F , A , B を消去することにより得られる。ただし式(4-63)の速度分布中 $\Theta(z)$ に含まれるパラメータ χ は、与えられた波数 a に対してレイリー数 Ra_A が最小となるように決める。通常の条件下では $H_m \ll 1$ で $\tanh(aH_m) \simeq aH_m$ となるため式(4-72), (4-73)は次のように近似できる。

$$n_A \simeq (1 + \chi)P_m / (1 + P_m) \quad (4-77)$$

$$n_B \simeq (1 + \chi)P_m / (1 + 2P_m) \quad (4-78)$$

このとき中立安定曲線は P_m だけに依存する。前述の二つのモデルによる中立安定曲線を図4.5に示す。図のように縦軸を $Ra_A/(1 + P_m) \equiv Ra_{mA}$ にとると、膜層中の周期的な濃度攪乱 θ_{mA} を無視するモデル(ii)の中立安定曲線は、 P_m によらず一本の曲線で表現できる。これに対して $\theta_{mA} \neq 0$ とするモデル(i)では、中立安定曲線は P_m に依存し、その極小値は P_m の増加とともに減少する。中立安定曲線の極小値で定義される臨界レイリー数 Ra_{Ac} と P_m の関係は図4.6のようになる。いずれのモデルにおいても、 P_m の大きい領域では Ra_{Ac} は P_m の1次関数で近似できる。また同一の P_m に対して、モデル(i)の方がモデル(ii)より常に低い臨界レイリー数を与えることから、

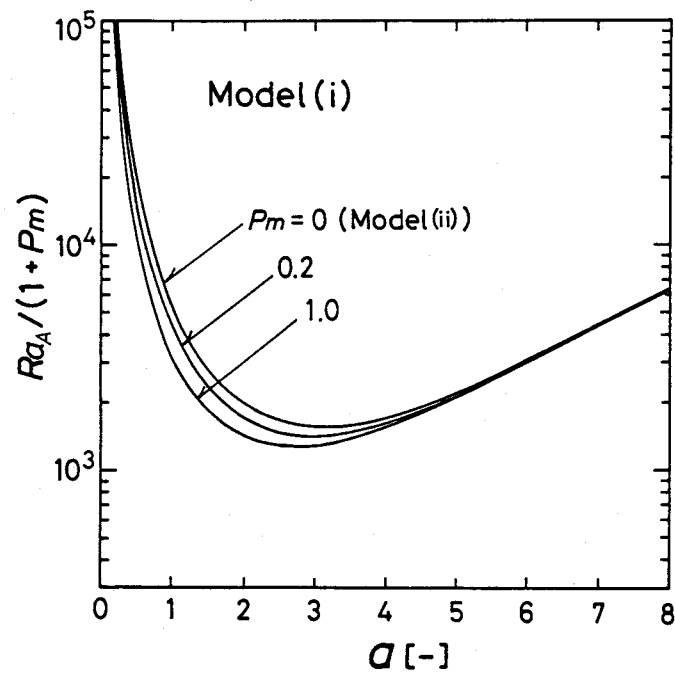


図4.5 中立安定曲線と膜パラメータ

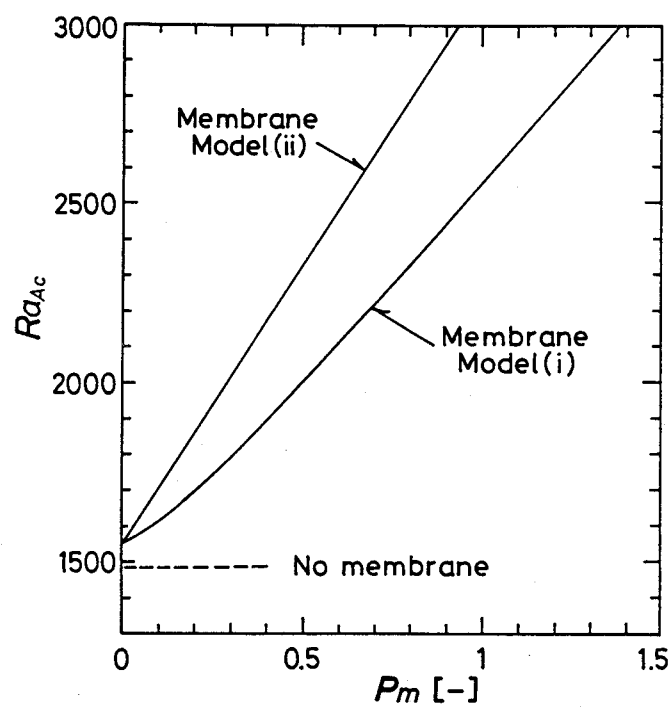


図4.6 臨界レイリー数と膜パラメータの関係

膜の上下の各液層中の濃度攪乱が膜層を通じて影響を及ぼし合う場合の方が、それらの相互作用のない場合よりも対流が起こりやすいことになる。

4.5.3 ベナール対流の平均シャーウッド数

定常状態のベナール対流における平均シャーウッド数 $\overline{Sh}$ を、静止状態の場合と同様に定義すると次のようになる。

$$\overline{Sh} \equiv \frac{d}{dz} \left[\frac{\overline{C_A}}{C_{Ao}} \right]_{z=0} = \frac{1}{1 + P_m} \left\{ 1 - \frac{FA}{Ra_A} \langle W \Theta_A \rangle \right\} \quad (4-79)$$

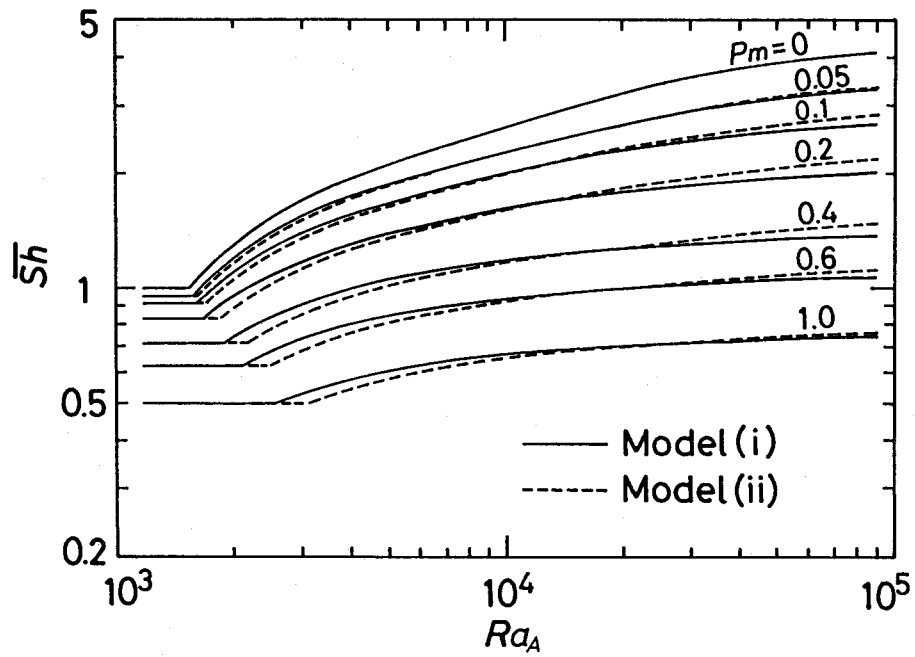
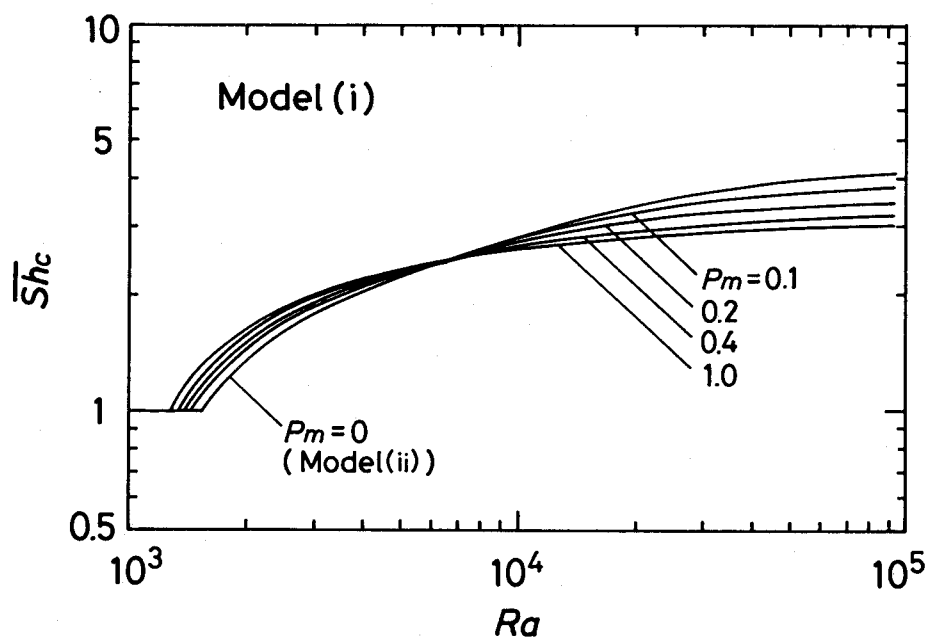
右辺の F, A は式(4-74)~(4-76)の振幅方程式より得られ、波数 a とパラメータ κ は平均シャーウッド数 $\overline{Sh}$ が最大となるように決める。式(4-77), (4-78)の近似の下では、攪乱の振幅 F, A, B に対する膜の影響は P_m だけで評価できる。従って平均シャーウッド数 $\overline{Sh}$ は、レイリー数 Ra_A と波数 a の他に、液層側と膜層側の物性値の比 ϕ_r, α_r, v_m および膜パラメータ P_m に依存する。

前述の二つのモデルを用いて計算した定常状態の平均シャーウッド数 $\overline{Sh}$ とレイリー数 Ra_A の関係を図4.7に示す。図の左側の水平な直線部分は、対流のない場合の平均シャーウッド数 $\overline{Sh}_{\infty} = 1/(1 + P_m)$ を表す。これより右の曲線部分がベナール対流が発生した場合の $\overline{Sh}$ である。これらの曲線は、 P_m の増加とともに $1/(1 + P_m)$ の割合で下に平行移動するだけでなく、各曲線の勾配も全体的にゆるやかになる。図中の実線はモデル(i)、破線はモデル(ii)に対応する。 $P_m = 0$ の場合には、モデル(i)とモデル(ii)による平均シャーウッド数は一致する。 $P_m \neq 0$ では、低レイリー数側でモデル(i)による平均シャーウッド数の方がモデル(ii)より大きくなるが、高レイリー数側では逆にモデル(ii)の方が大きくなる。

膜が存在する場合、膜表面上の濃度は対流の強さや物質流束の値に強く依存する。レイリー数の増加によりベナール対流が強くなって物質移動速度が増大すると、液層よりも拡散抵抗の大きい膜層内には大きな濃度勾配が誘起される。両電極間における硫酸銅の濃度差は $2 C_{Ao}$ (一定) に固定されているため、膜層中の濃度差の増加分だけ液層中の濃度差の増加が抑制され、ベナール対流の駆動力となる液層中の密度差の増加も抑えられる。このことが図4.7で P_m が大きい場合に、レイリー数増加にともなう平均シャーウッド数の増加率が低下する原因と考えられる。

定常対流状態で実際に液層内に生じる全濃度差は次式となる。

$$\Delta \overline{C_A} = \frac{C_{Ao}}{1 + P_m} \left\{ 1 + P_m \frac{FA}{Ra_A} \langle W \Theta_A \rangle \right\} \quad (4-80)$$

図4.7 平均シャーウッド数 $\overline{Sh}$ とレイリー数 Ra_A の関係図4.8 平均シャーウッド数 $\overline{Sh}_c$ とレイリー数 Ra の関係

$$\Delta \bar{C}_B = \frac{C_{Ao}}{Ra_A} \left\{ \frac{\alpha_A}{\alpha_B} F A \langle W \Theta_B \rangle - v_m F A \langle W \Theta_A \rangle \right\} \quad (4-81)$$

これらを用いて、液層内に生じる全密度差をもとにしたレイリー数

$$Ra \equiv \frac{g H^3}{\nu \mathcal{D}_A} (\alpha_A \Delta \bar{C}_A + \alpha_B \Delta \bar{C}_B) \quad (4-82)$$

および $\Delta \bar{C}_A$ を代表濃度差とする平均シャーウッド数

$$Sh_c \equiv \frac{d}{dz} \left(\frac{\bar{C}_A}{\Delta \bar{C}_A} \right)_{z=0} \quad (4-83)$$

を用いて 図4.7 をプロットし直したのが 図4.8 である。平均シャーウッド数とレイリー数の関係に及ぼす膜の影響が、上に述べたような膜表面における濃度の違いだけによるものであれば、対流下の液層内に実際に生じている濃度差と、それより求めた全密度差を基にした平均シャーウッド数 Sh_c と レイリー数 Ra の関係は、 P_m に依存しないはずである。確かに モデル(ii) による Sh_c は P_m の値に依存せず、図4.8 の $P_m=0$ とした曲線だけで表示できる。しかし モデル(i) では 図のように Sh_c は P_m の値によって異なった曲線になる。このような モデル(i) と モデル(ii) による平均シャーウッド数の P_m への依存性の違いは、液層中の濃度分布の違いによると考えられる。

4.5.4 濃度分布と密度分布

モデル(i) と モデル(ii) を用いて計算した定常ベナール対流における硫酸銅と硫酸の平均濃度分布および平均密度分布の、レイリー数 Ra_A による違いを 図4.9~4.11 に示す。いずれも $P_m=0.2$ (一定) で、 $z=0$ が陰極面、 $z=1$ が膜表面である。膜表面上ではレイリー数によって電解質溶液の濃度が変わるので、それに応じて密度分布も変化する。陰極面上では硫酸銅の濃度は零(一定)であるが、硫酸濃度と密度はレイリー数とともに変化する。硫酸濃度は陰極面近くでは高く、膜表面で零となって硫酸銅とは逆の濃度勾配を示す。図4.9の硫酸銅濃度の分布と 図4.11の密度分布の形が似ているのは、液密度に対する硫酸銅の寄与が硫酸より大きいためである。図4.9の硫酸銅の濃度分布は、レイリー数が高くなるに従って モデル(i) と モデル(ii) の差が大きくなることを示している。図4.9(b)の モデル(ii) による濃度分布は、レイリー数による膜表面の濃度変化を除けば、膜のない場合の 図3.4 と類似しており、 $z=0.5$ を中心にほぼ点対称な分

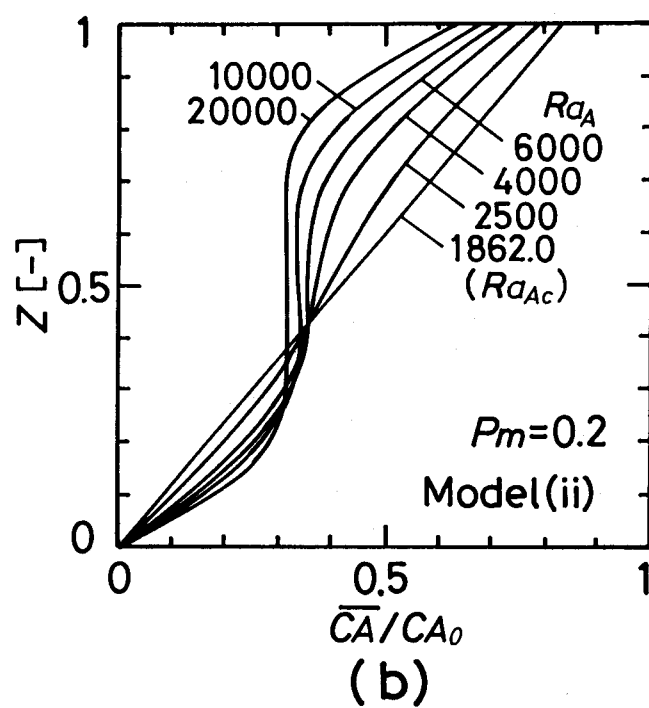
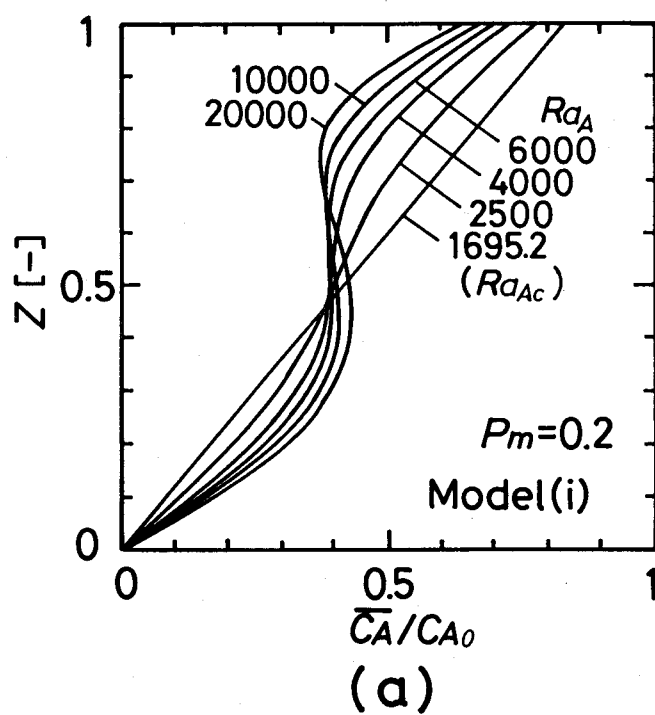


図4.9 ベナール対流中の硫酸銅の濃度分布

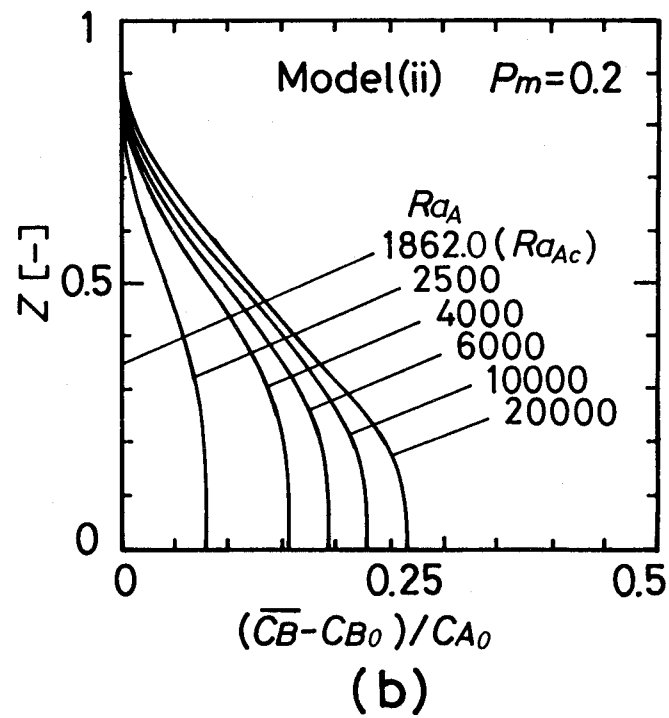
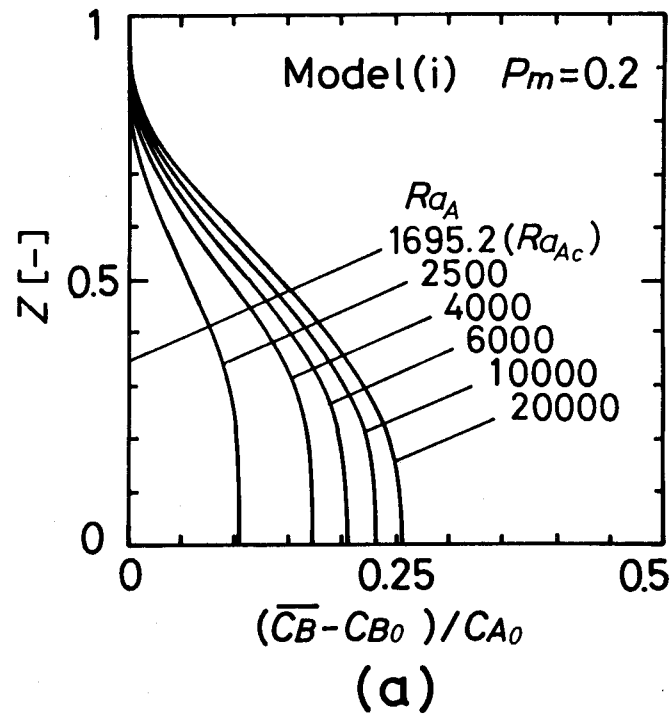


図4.10 ベナール対流中の硫酸の濃度分布

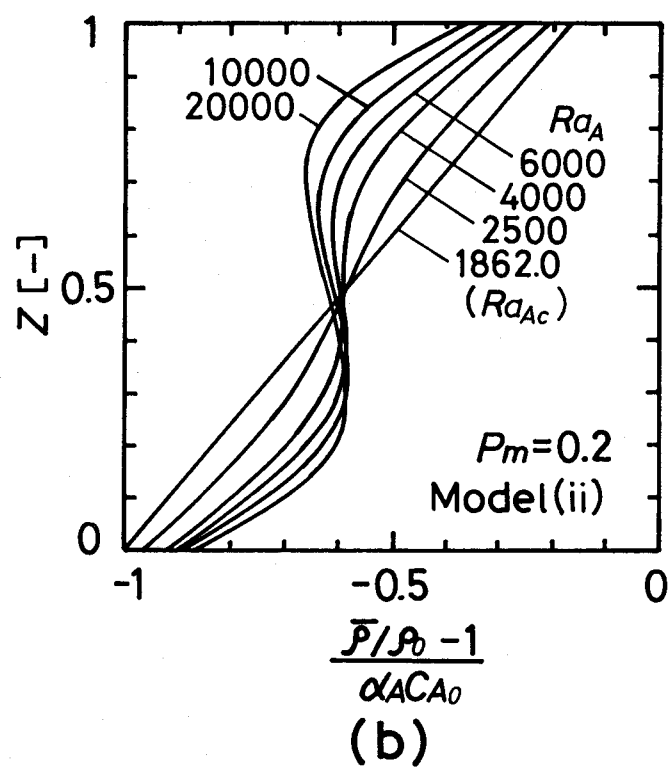
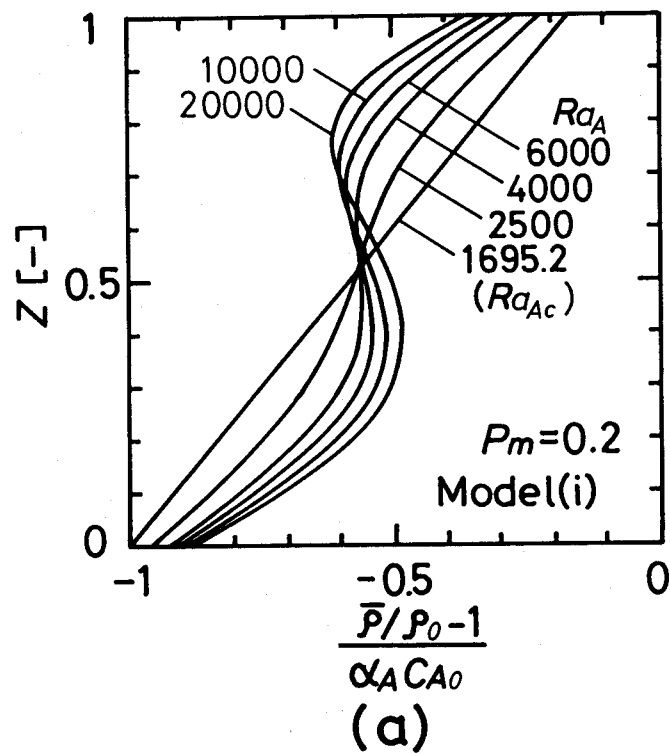


図4.11 ベナール対流中の密度分布

布になる。しかし 図4.9(a) の モデル(i) の濃度分布では、レイリー数が大きくなると前述の点対称分布からのずれが大きくなる。すなわち膜層中にも周期的に変化する濃度攪乱がある場合には、膜の存在が液層中の濃度分布に及ぼす影響が大きく、濃度分布の非対称性を増加させる。これが 図4.8 おいてにみられる 平均シャーウッド数 Sh_0 におけるモデル(i)とモデル(ii)の違いの原因と考えられる。本解析では簡単化のために、速度分布として $z=0.5$ の上下で対称な分布形を仮定したが、モデル(i)のように点対称分布からのずれが大きい平均密度分布を示す高レイリー数領域では、速度分布も非対称なものをを用いるべきであろう。

§4.6 結 言

隔膜を挿入した電解質溶液槽に電場を印加して、電極反応を行わせた場合に生じるベナール対流についての理論的な解析を行い、以下の結果を得た。解析には、膜のない場合と同様のガラーキン法を用いた。

(1) 液層深さに比べて膜厚が十分小さい場合には、流体層の安定性や物質移動速度に及ぼす膜の影響は、イオンが膜層中を透過するときの抵抗を表す無次元パラメータ P_m だけで評価できる。

(2) 膜を挿入することによって流体層は安定化され、膜パラメータ P_m が大きくなるに従って臨界レイリー数は $1 + P_m$ にほぼ比例して増加する。

(3) イオン径に比べて孔径の十分大きい非イオン性の多孔質膜を挿入した場合のベナール対流について二つのモデルを仮定して解析を行った。膜の両側の各液層内に発生したロールセル中の濃度分布が液層を通じて互いに干渉し合うモデル(i)と、それらの干渉がないと仮定するモデル(ii)を比較すると、低レイリー数領域ではモデル(i)の平均シャーウッド数の方が大きく、臨界レイリー数も低い。高レイリー数では逆にモデル(ii)の方が大きな平均シャーウッド数を与える。

(4) レイリー数の増加による平均シャーウッド数の増加率は、膜のない場合に比べて小さく、この傾向は P_m が大きいほど顕著になる。

第5章 電場を付加した電解質溶液層内のベナール対流の実験^{72, 74)}

結 言

第3, 4章において、銅の酸化・還元による電極反応を伴う電解質溶液層内のベナール対流についての理論的な解析を行った。本章では、それらの結果の妥当性を実験的に検討するとともに、ベナール対流が発生する前後の非定常過程について調べる。

流れ場における物質移動速度や流速を測定する方法の一つとして、拡散律速条件下での電極反応を利用する電気化学的手法が Wilke^{149, 150)}, Hanratty⁶²⁾, Mizushima¹⁰²⁾ 等によって確立されている。本研究ではこの手法を濃度場におけるベナール対流の実験に利用する^{37, 133)}。拡散律速条件下の限界電流は、電極表面における物質移動速度と関係づけられるため、電流値の測定から容易に物質移動速度を求めることができる。伝熱系の実験では、完全な断熱条件を実現することが難しく、熱損失の防止やそれに対する補正などの煩雑な操作が必要とされるのに対し、電極反応を利用する電気化学的方法では電気的絶縁が容易に行えるため、精度良く物質移動速度が測定できる。従来の伝熱系におけるベナール対流の実験では、熱伝達速度の測定は定常状態に限られていた。しかし電気化学的手法を利用した本実験では、定常値だけでなくベナール対流が発生する前後の物質移動速度の時間的な変化も測定できる利点がある。ベナール対流による物質移動速度の非定常変化の測定については、ガス吸収によって生じる気相側の圧力変化を利用した研究^{11, 14)}があるが、自由表面をもつためマランゴニー対流が併発する可能性があり、また実験精度にも問題がある。

本実験系における電極反応の役割は、物質移動速度を測定するためだけでなく、ベナール対流発生の原因となる濃度勾配を流体層内に形成させる役割も有している。本実験に用いた電解質溶液では、拡散係数が動粘度に比べて小さいためシュミット数が非常に大きく ($\approx 10^3$)、伝熱系のようにプラントル数を広範囲に変えた実験を行うことはできなかった。また拡散係数が小さいために、レイリー数を下げるためには液深を極端に浅くしなければならず、そのため深さに対する水平方向の拡がり数が数百倍近くに達し、端効果の無視できる状態でベナール対流の実験を行うことができる。

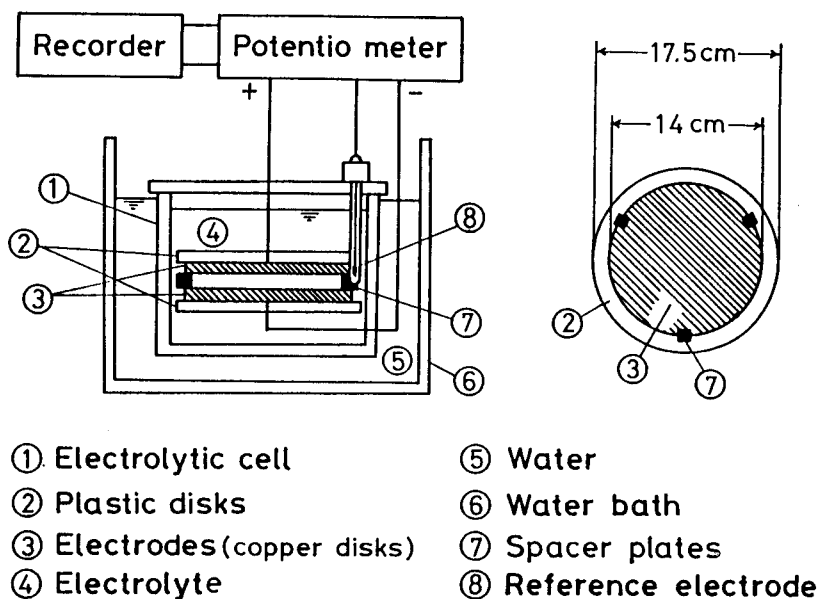


図5.1 実験装置図

§ 5. 1 実験装置と方法

実験装置の概略図を 図5.1 に示す。電解質溶液の入った電解槽は、内径 18cm、高さが 11.5cm のアクリル樹脂製で、電解質溶液層の中には電極として働く2枚の銅円盤が互いに向かい合わせに水平に設置される。銅電極は直径 14cm、厚さ 0.5cm で、直径が 17.5cm、厚さ 1.0cm のアクリル樹脂製円盤の片側に埋め込まれている。これとは別に直径が 8.8cm の銅電極を用いた実験も行った。2枚の銅円盤の間に、厚さが既知のスペーサーを挟むことによって、電極間距離を 0.021cm から 0.997cm まで変化させた。スペーサーの形状は、約 0.5cm×0.2cm の長方形の小片を 図5.1 の右図のように銅円盤の周囲3個所に設置したものと、銅円盤を囲むリング状のスペーサーの2種類を用いた。両電極間に膜を挿入する場合は、厚さの等しい2枚のリング状スペーサーの間に膜を挟み込んで固定した。膜と電極の間の距離は、スペーサーの厚みを変えることにより、0.01cm から 0.98cm まで変えた。電解槽全体を恒温水槽に浸すことによって、電解質溶液層内の温度を一定に保った。

使用した電解質溶液は、 0.01 mol/dm^3 の硫酸銅と 1.5 mol/dm^3 の硫酸を含む水溶液である。実験に用いた膜は、厚さ $80 \mu\text{m}$ の再生セルロース膜（富士フィルム製マイクロフィルターFR250）で、平均孔径は約 $2.5 \mu\text{m}$ の多孔性膜である。レイリー数 Ra_A は $10^3 \sim 10^8$ まで、シュミット数 Sc_A は $2 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の範囲で変化させた。

表面を十分研磨した銅電極を電解槽中に設置し、3～4時間放置して電解質溶液層中の温度や速度の攪乱がおさまったのち、ポテンシヨスタットによって両電極間にステップ状に一定の直流電圧を印加する。そのとき電極反応の進行に伴って流れる電流をレコーダーで記録する。予備実験により、銅の酸化還元反応 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ が拡散律速になる電圧を調べておき、これを設定電圧として用いた。実測された電流値 I と電極表面における硫酸銅の平均物質流束 $J_{A,z}$ の間には次の関係がある。

$$J_{A,z} \big|_{z=0} = I / 2 F S_0 \quad (5-1)$$

ここで S_0 は電極面積、 F はファラデー定数である。

本実験で用いた電解質溶液系では、電極反応によって陰極表面近くの硫酸銅濃度は減少するが、陽極表面近くでは逆に増加する。したがって上側の電極を陰極に、下側の電極を陽極とした場合には、安定な密度成層が形成されるために対流は生じない。これに対して上側の電極を陽極、下側を陰極とした場合には、不安定な密度成層が形成されるので、条件によってはベナール対流が発生する。本実験では、これら両方の場合について測定を行った。

ベナール対流が生じて電流がほぼ定常に達した後、銅電極を取り出すと、陰極側の電極表面に白い濃淡模様が見られる。これはセル状対流が生じたことによって、銅の析出量が上昇流部と下降流部でわずかに差ができるために生じた模様である。アノード側の電極表面にも黒味を帯びた同様の模様が見られるが、カソード面上のものほど鮮明ではない。これらの模様を写真撮影することによって、セル状パターンと波長の測定を行った。

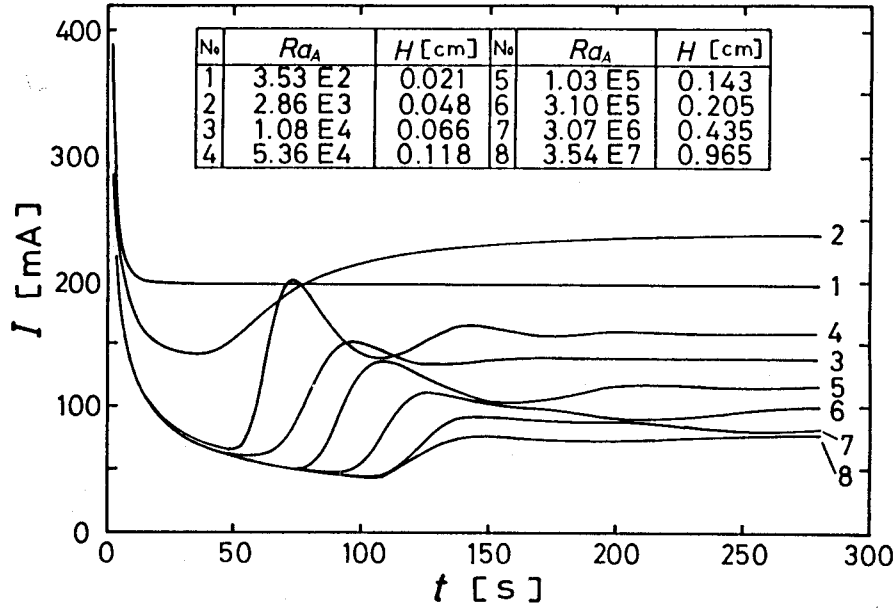
本実験で用いた電解質溶液の密度、粘度、拡散係数などの物性値は、Fenech³⁷⁾ の推算式を用いて計算した。

§ 5.2 膜のない場合の実験結果⁷²⁾

5.2.1 平均シャーウッド数の経時変化

図5.2 は、深さ H を変えた場合の電流密度の経時変化である。いずれも下側の電極を陰極とした場合で、流体層内には不安定な密度成層が形成されている。 $H = 0.21\text{mm}$

($\text{Ra}_A = 3.53 \times 10^2$) の 1 の場合には、電流値は時間とともに単調減少して定常値に近づく。 $H = 0.48\text{mm}$ ($\text{Ra}_A = 2.86 \times 10^3$) の 2 では、初め電流値は時間とともに減少して前の場合と同様の挙動を示すが、途中から増加しはじめ、そのままゆっくりと定常値に収束する。この場合のレイリー数 Ra_A は、3.4.1 の理論解析で求めた臨界値 1486.7 より大きく、電流値の増加はベナール対流が発生したことによるものである。レイリー数が大きくなると $H = 1.18\text{mm}$ ($\text{Ra}_A = 5.36 \times 10^4$) の 4 の場合のように、電流値の立ち上がりが急になり、大きく振動しながら定常値に近づく。更にレイリー数が増すと $H = 9.65\text{mm}$


 図5.2 深さ H を変えて測定した電流密度の経時変化

($Ra_A = 3.54 \times 10^7$) の 8 のように、電流値の振幅が小さくなり、定常値に収束するまでの振動回数も少なくなる。

式(3-64) で定義した平均シャーウッド数と電流値の関係は次式のようにになる。

$$Sh = \frac{I H}{4 F S_e D_A C_{A0}} \quad (5-2)$$

平均シャーウッド数の実測値と無次元時間 t ($\equiv t D_A / H^2$) の関係を 図5.3 に示す。図(b) は上側の電極を陰極とし、安定な密度成層ができる場合の結果である。測定データは、式(3-36) より求めた対流のない場合の解

$$Sh = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-4 \pi^2 n^2 t) \quad (5-3)$$

を表す実線と良く一致する。 図(a) は下側の電極を陰極とし、不安定な密度成層を形成させた場合の結果である。 $Ra_A > Ra_{Ac}$ の他のデータは、初めは対流のない場合の理論線に乗っているが、ベナール対流が起こるとそれからずればはじめ、平均シャーウッド数は急激に増加し、対流のない場合の定常値 ($Sh = 1$) より大きな値に収束する。レイリー数が大きいほど、平均シャーウッド数の定常値も大きくなる。

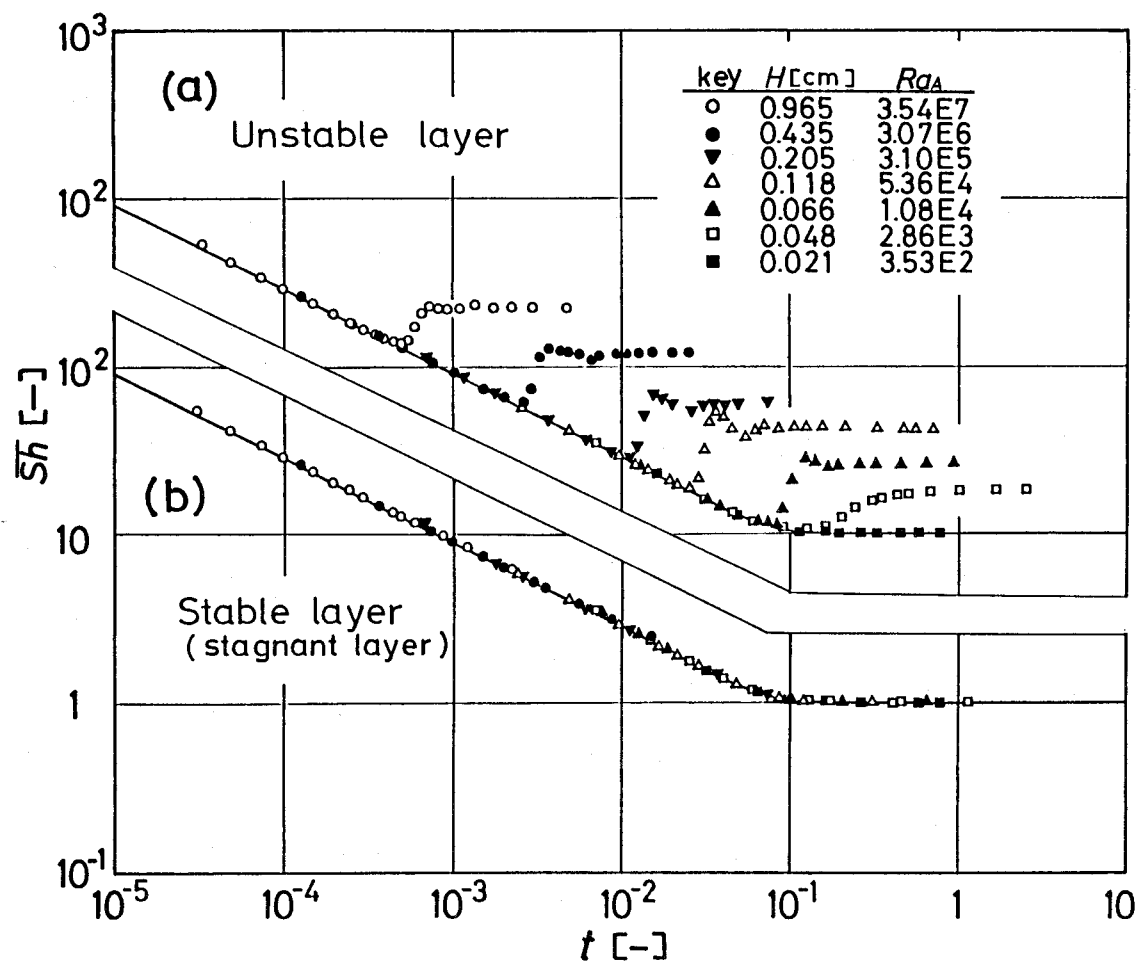


図5.3 平均シャーウッド数の経時変化
 (a) 不安定な密度成層が形成される場合
 (b) 安定な密度成層が形成される場合

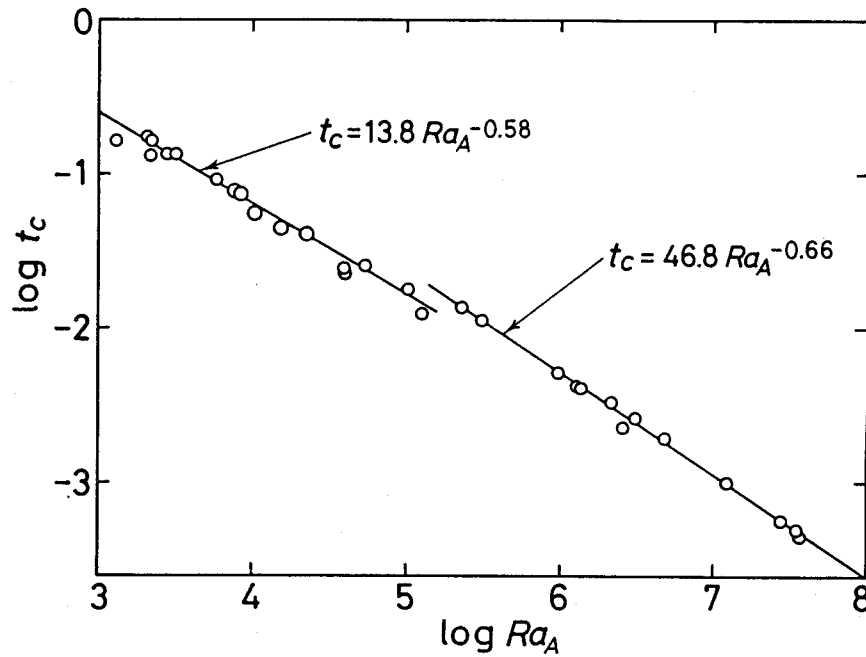


図5.4 対流開始時間とレイリー数の関係

Foster^{4,2)} は、下面をステップ状に加熱した場合のベナール対流について理論的な解析を行い、平均ヌッセルト数の経時変化を計算した。攪乱に対する境界条件が異なることや、最初に仮定する初期攪乱の大きさや形態によって計算結果が異なることから、Fosterの結果と本実験結果を定量的に比較することはできないが、対流発生直後に急激に増加した平均ヌッセルト数が振動しながら定常値に近づく様子は本実験結果と定性的に一致している。

5.2.2 対流開始時間

図5.3 で、平均シャーウッド数の実験値が静止系の理論曲線からずれ始める時刻を対流開始時間 t_c とみなし、それを無次元化した t_c ($\equiv t_c \mathcal{D}_A / H^2$) をレイリー数 Ra_A に対してプロットしたのが 図5.4 である。 $t_c = 1.3 \times 10^{-2}$ を境にして明らかにデータの傾向が異なっている。各領域に対する相関式は次のようになる。

$$t_c < 1.6 \times 10^{-2} \quad ; \quad t_c = 46.8 Ra_A^{-0.66} \quad (5-4)$$

$$t_c > 1.6 \times 10^{-2} \quad ; \quad t_c = 13.8 Ra_A^{-0.58} \quad (5-5)$$

t_c の十分小さい領域では、式(5-4)より t_c は Ra_A の $-2/3$ 乗に比例する。これは対流開始時間 t_c が液深 H に依存しないことを意味し、温度境界層深さに比べて十分に

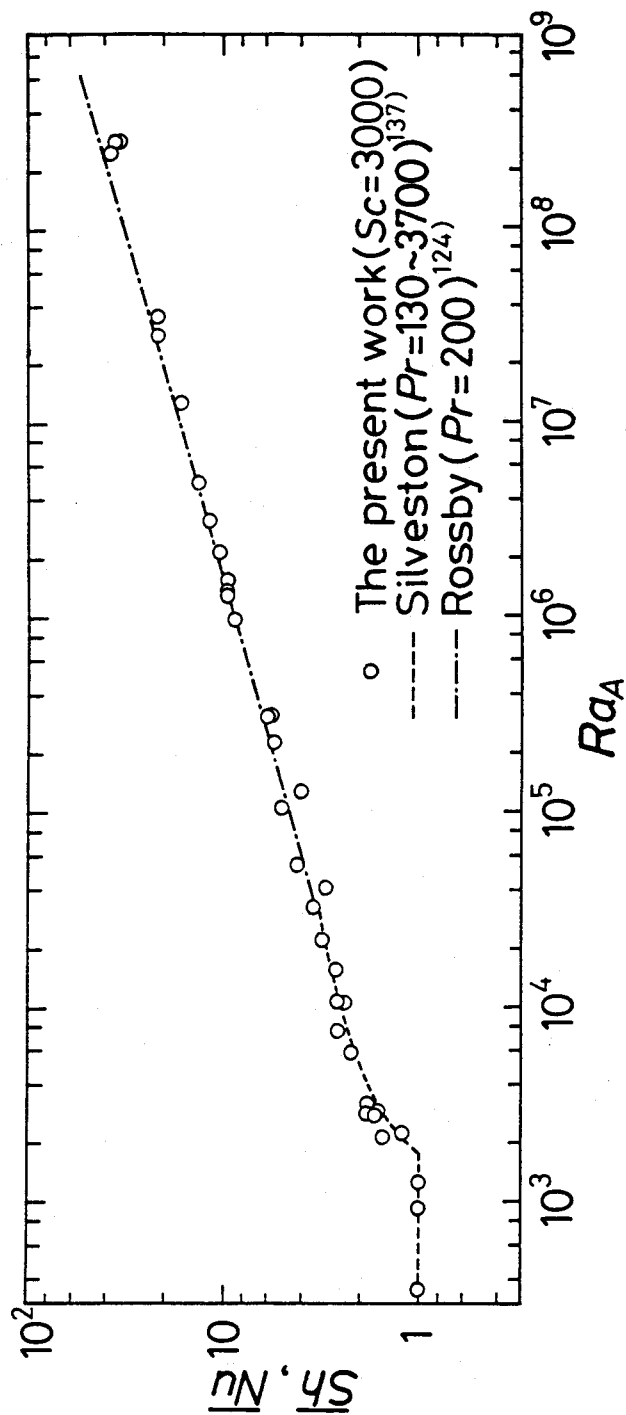


図5.5 電解質溶液系の平均シャウワット数の実験値と
伝熱系の平均ヌセルト数の実験値の比較

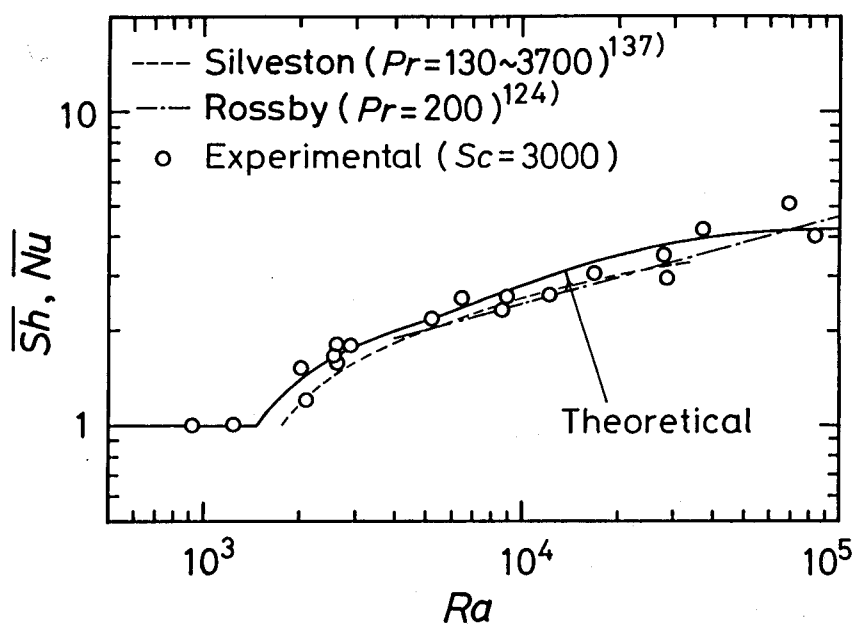


図5.6 平均シャーウッド数の実験値および計算値と
平均ヌッセルト数の実験値の比較

深い流体層内で発生するベナール対流に関する Foster の実験値⁴¹⁾ および理論⁴⁰⁾ と一致する。しかし $t_c > 1.6 \times 10^{-2}$ では対流開始時間 t_c は液深さにも依存する。

図3.2 に示した静止流体層内の密度分布によれば、 $t_c > 1.6 \times 10^{-2}$ では流体層の全域にわたって密度勾配が形成されるのに対し、それより時間の短い $t_c < 1.6 \times 10^{-2}$ では、流体層の上面と下面の近傍にのみ密度勾配が現われる。このことより $t_c < 1.6 \times 10^{-2}$ では流体層の上面と下面の近傍に局在化した攪乱によりベナール対流が発生し、実質的には半無限空間内で生じるベナール対流と同じになるため、対流開始時間 t_c が液深さに依存しなくなると考えられる。これに対し $t_c > 1.6 \times 10^{-2}$ では、流体層全体にわたる速度や濃度の攪乱によってベナール対流が引き起こされるために t_c が液深にも依存すると考えられる。

5.2.3 定常状態の平均シャーウッド数

対流下の定常状態の平均シャーウッド数 $\overline{Sh}$ の実測値をレイリー数 Ra_A に対してプロットしたのが 図5.5 である。比較のために Silveston¹³⁷⁾ と Rossby¹²⁴⁾ の伝熱実験による平均ヌッセルト数も同時に示した。ただし本実験で用いた電解質溶液のシュミット数 Sc_A が約 10^3 であることを考慮して、プラントル数の高いデータによる結果だけを示した。

破線は $Pr=130\sim3700$ の Silveston データ、一点鎖線は $Pr=200$ の Rossby のデータである。平均シャーウッド数とレイリー数の関係は、全体的に伝熱系の平均ヌッセルト数とレイリー数の関係に良く一致している。しかしレイリー数の小さいところでは平均ヌッセルト数よりも平均シャーウッド数の方が少し高い値を示している。このような比較を正確に行うためには、密度不安定度に関して互いに等価な電解質溶液系と伝熱系のデータを比較する必要がある。そのためにレイリー数として Ra_A ではなく、液層内に実際に生じている全密度差をもとにした式(3-62)による Ra を用いなければならない。図5.5の層流域のデータを Ra に対してプロット仕直したのが図5.6である。この場合も Sh の実測値は Nu よりも大きな値を示し、また誤差の範囲内で理論値とも良く一致している。

5.2.4 対流パターン

カソードの銅電極表面に残された模様からベナール対流パターンの痕跡を見ることができ、それらの写真を図5.7に示す。同図の(a)から(e)へとレイリー数が増加するに従って、対流パターンも少しずつ変化している。図(a)のレイリー数が臨界値に近い場合には、各ロールの軸の交差角度は60度と120度のものが圧倒的に多く、各ロールセル・パターンは更に小さい単位セルから構成されている。これよりこの対流パターンは六角セル・パターンに近い構造を持つと考えられる。図(b)では全体的にロールの軸が一方方向に並ぶ傾向が強くなり、その方向と60度、120度および90度の交差角を有するロールセルが所々に見られる。図(c)では、一方方向にロールセルが配列する傾向が更に強まり、それと60度、120度の交差角をなすロールセルはほとんど見られず、90度の交差角をもつロールセルがわずかに存在する。この状態における単位セルは六角形よりも四角形に近い形をしていると考えられる。図(d)ではロールセル状の対流パターンが薄れて、不定形の多角形状の単位セルで全面が埋め尽くされた形になる。レイリー数が更に大きくなると、多角形状のセル・パターンが不規則化し、やがて図(e)のような乱れたパターンになる。

陰極の銅電極面上の模様から、対流パターンだけでなく対流の向きも同時に知ることができる。一般に陰極側に向かう下降流が当たる部分では銅の析出量が多くなるため白く見えるのに対し、陰極面から上昇する部分では銅の析出量は少ないために黒ずんで見える。図5.7(a)の六角形状の単位セルの中央部が白く、銅の析出量が多いことから、六角セルの中央部が下降流になっている。伝熱系のベナール対流では、粘度の温度依存性が大きい場合に六角セルが生じ、温度が上がると粘度が減少する流体では六角セルの中央部が上昇流になると考えられている^{24, 64, 86)}。本実験で用いた電解質溶液について、密度と粘度の温度依存性を考慮し、伝熱系と同様の考察を行うと六角セルの中央部が上昇流となり、本実験結果と矛盾する。伝熱系とのこのような違いが、泳動効果によるものか、あるいは濃度分布の特殊性などの他の原因によるものかは明らかでないが、注目すべき現象である。

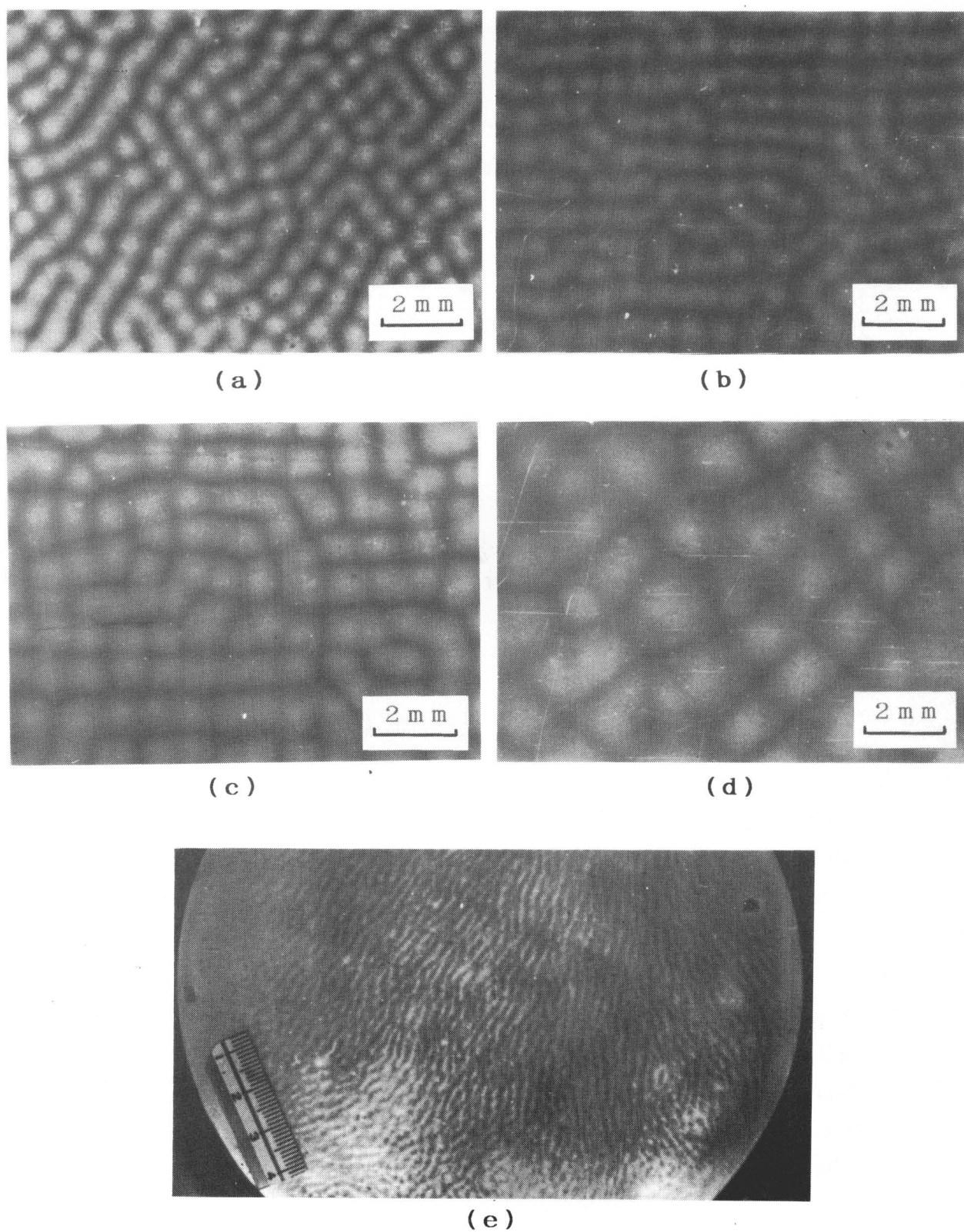


図5.7 陰極面上に残された対流パターン跡のレイリー数による変化

(a) $Ra_A = 2.86 \times 10^3$	$H = 0.410\text{mm}$	(b) $Ra_A = 3.17 \times 10^3$	$H = 0.429\text{mm}$
(c) $Ra_A = 7.52 \times 10^3$	$H = 0.570\text{mm}$	(d) $Ra_A = 5.36 \times 10^4$	$H = 1.103\text{mm}$
(e) $Ra_A = 1.8 \times 10^5$	$H = 3.67\text{mm}$		

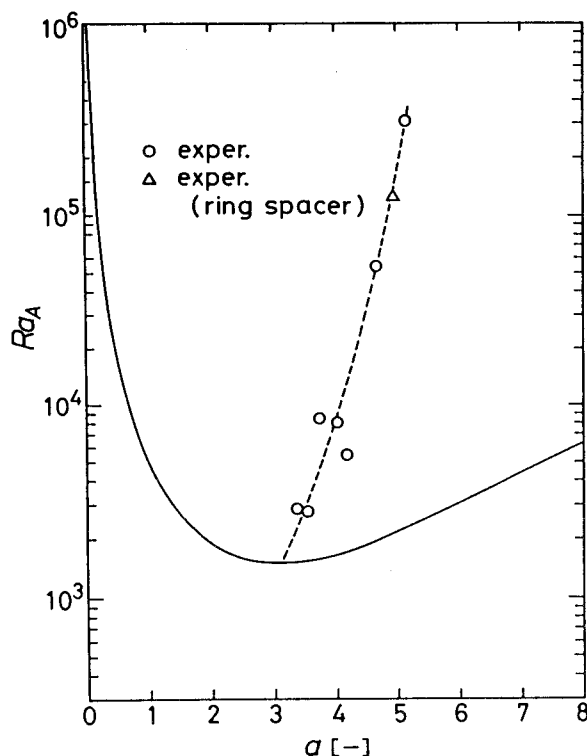


図5.8 実測波数とレイリー数の関係

5.2.5 波数

カソードの銅電極面上に残された縞模様から測定した波数とレイリー数の関係を 図5.8 に示す。△印の実験点は、リング状スペーサーを用いた場合の結果、他の○印のデータは銅電極の周囲3個所にスペーサーの小片を配置した場合の実験結果である。スペーサーの違いによって、流体層の側壁における境界条件が異なるが、波数に及ぼす側壁の影響は見られなかった。レイリー数が増加すると波数も大きくなり、伝熱系の結果（図2.8 参照）と逆の傾向を示す。

十分深い流体層の底面を急激に加熱して生じる非定常な温度勾配の中で発生するベナール対流の波数は、深さに依存せず、無次元波数はレイリー数の $1/3$ 乗に比例して増加することが知られている⁴⁰⁾。高レイリー数域での本実験は、非定常性がかなり強いと考えられるが、波数のレイリー数による増加は $1/3$ 乗よりもゆるやかである。またレイリー数が臨界値に近い場合には、定常状態の直線的な濃度分布に近い静止状態からベナール対流が発生するので、非定常性は少ないと考えられるにもかかわらず、波数はかなり大きい方にずれている。これらのことから、波数のレイリー数への依存性は、電解質溶液系と伝熱系では異なると考えられる。

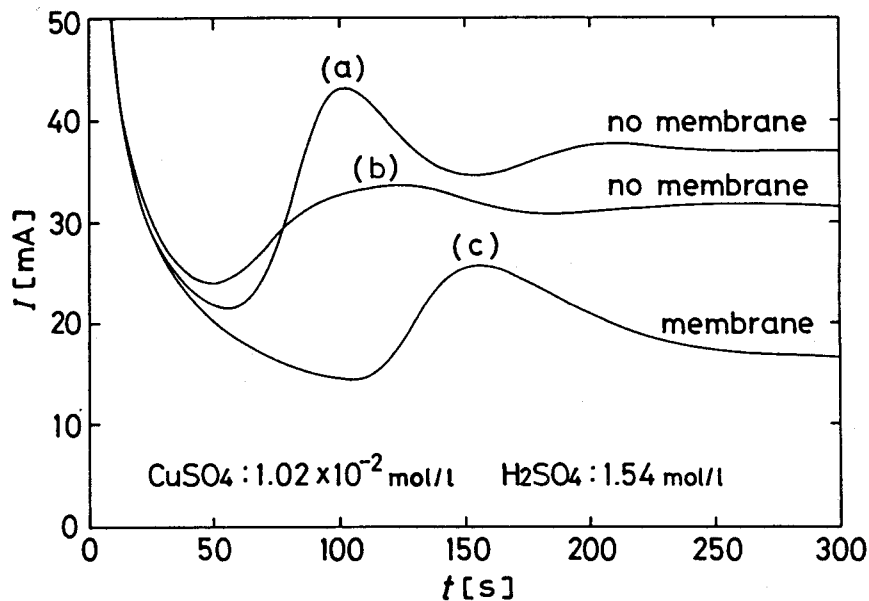


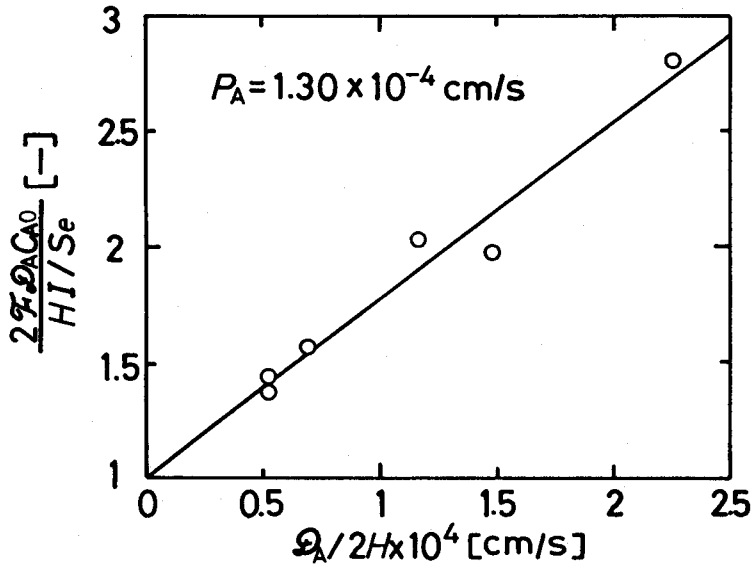
図5.9 膜が有る場合と無い場合における電流値の経時変化

§ 5.3 隔膜がある場合の実験結果⁷⁴⁾

5.3.1 電流値の経時変化

隔膜の有無による実測電流値の経時変化の違いを図5.9に示す。これらはすべて、下側の電極をカソードにして不安定な密度成層を形成させた場合の結果である。図中の曲線(a)と(b)は膜のない場合、(c)は(b)の系に隔膜を挿入した場合を表している。流体層の深さは(a)では0.103cm、(b)はその2倍の0.206cmである。(c)は(b)と同じ深さの流体層の中央に厚さ80 μ mの膜を挿入した場合で、全液深は0.214cmである。

膜のない(a)では、大きな極大値を示したあと振動しながら定常値に収束する。(a)の2倍の液深をもつ(b)では、極小値を示す時間が(a)よりも短く、対流が早く起こる。しかし極小から極大に至るまでの時間は長く、極大部分もゆるやかで定常状態の値は(a)よりも小さい。隔膜を挿入した(c)では対流の開始が最も遅く、極大値と極小値は(a)、(b)のどちらよりも低い値を示す。また極大値に達したのち再び大きく減少し始め、定常になるまでの時間は膜のない場合よりもはるかに長い。このように膜が挿入されることによって、電流値すなわち物質移動速度の値や定常値に収束するまでの非定常変化の様子は全く異なる。

図5.10 膜透過係数 P_A を求める図

5.3.2 膜の透過係数

硫酸銅に対する膜の透過係数を次式で定義する。

$$P_A \equiv k_A \mathcal{D}_{AA} / 2 H_m \quad (5-6)$$

$2 H_m$ は膜厚さ、 $\mathcal{D}_{AA}$ は膜層中での硫酸銅の実効拡散係数、 k_A は液層と膜層の間の硫酸銅の分配係数である。この P_A を用いると 式(4-23) で定義した無次元パラメータ P_m は次のように表現できる。

$$P_m = \mathcal{D}_A / 2 H P_A \quad (5-7)$$

ここで H は電極面から膜表面までの距離すなわち液層の深さである。

対流のない定常状態におけるシャーウッド数 Sh_{∞} の 式(4-25) を、式(5-1) を用いて変形すると

$$\frac{2 F \mathcal{D}_A C_{A0} S_e}{I H} = 1 + \frac{1}{P_A} \frac{\mathcal{D}_A}{2 H} \quad (5-8)$$

対流の起こらない条件下での定常電流値 I を測定すると、上式より膜透過係数 P_A が求まる。図5.10 は、電解質溶液の濃度を一定にし、液層深さ H を変えて得られた実験結果である。直線の勾配より求めた膜の透過係数は次の通りである。

$$P_A = 1.30 \times 10^{-6} \text{ m/s} \quad (5-9)$$

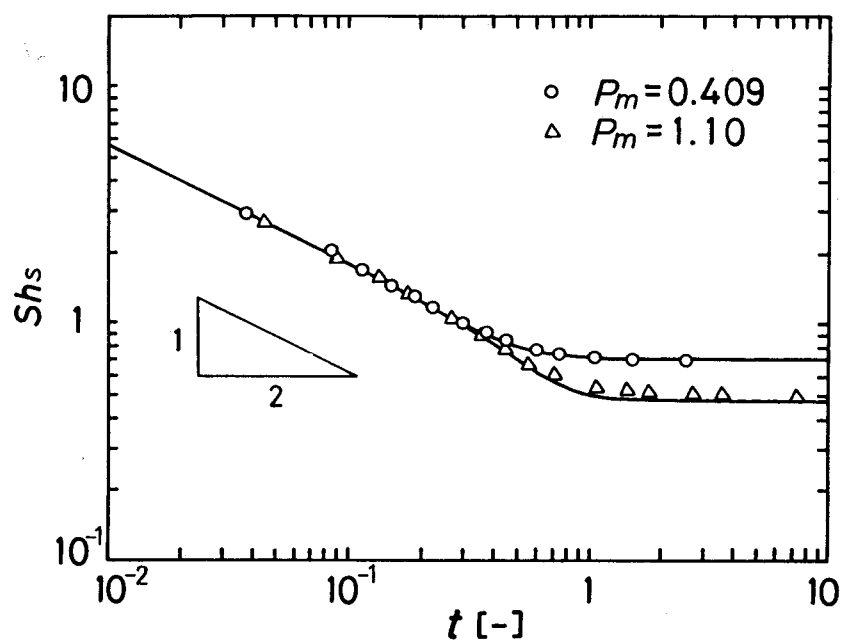


図5.11 静止流体系におけるシャーウッド数の経時変化

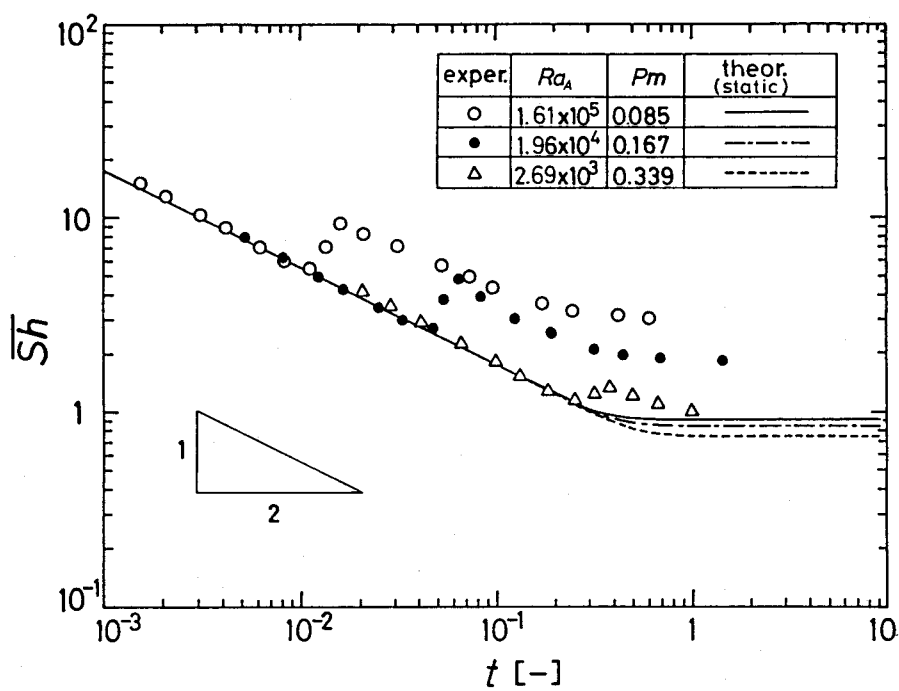


図5.12 ベナール対流が起こる場合の平均シャーウッド数の経時変化

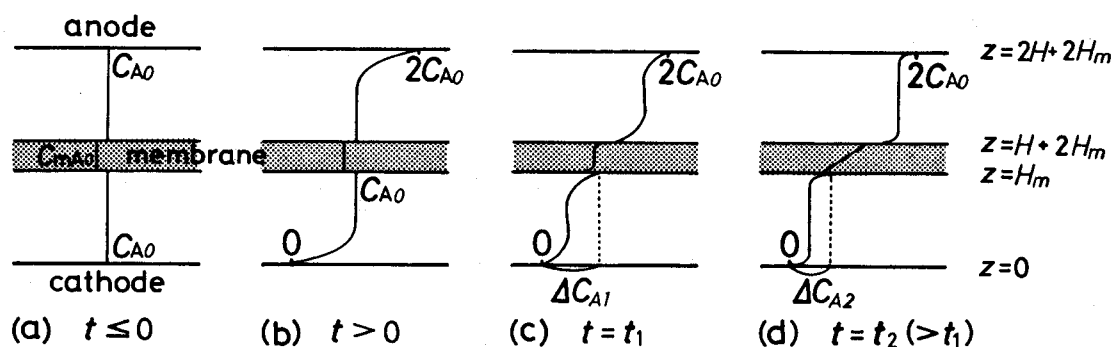


図5.13 対流発生前後における硫酸銅の濃度分布の変化を表す模式図

5.3.3 平均シャーウッド数の経時変化

図5.11 は対流のない場合のシャーウッド数 $Sh_s(t)$ の経時変化である。丸印は安定な密度成層ができる場合 ($P_m=0.409$, $H=0.042\text{cm}$)、三角印は不安定な密度成層ができる場合 ($P_m=1.10$, $H=0.016\text{cm}$) の実験結果である。図中の曲線は、式(4-29), (4-47) より計算した理論値である。時間の小さいところでは、 $Sh_s(t)$ は t の $-1/2$ 乗に比例して減少し、浸透理論の結果と一致する。 $P_m=1.10$ の場合、 $t>0.3$ で膜の影響が現われ始め、 $Sh_s(t)$ は一時 $-1/2$ よりも小さい勾配で減少し、その後一定値に収束する。実験データの示すこれらの変化は理論値によっても示される。

不安定な密度成層中でベナール対流が生じた場合の平均シャーウッド数 $\overline{Sh}$ の経時変化を 図5.12 に示す。図5.11 と同様に、 t の小さいところで $\overline{Sh}$ は t の $-1/2$ 乗に比例するが、対流が始まると急激に増加して対流のない場合の理論値 (図中の曲線) からずれ始める。レイリー数が大きいほど対流の始まる時間は早くなる。膜を入れない場合には、シャーウッド数は対流の開始とともに上昇して極大値に達した後、振動しながら速やかに一定値に収束する (図5.3 参照)。しかし膜が存在する場合には、図5.12 のように $\overline{Sh}$ が極大値に達したのち、再び $-1/2$ に近い傾きで減少し続け、それから徐々に定常値に漸近する。この $\overline{Sh}$ の特異な経時変化は、液層中の濃度変化に対する膜層中の濃度応答の遅れによると考えられる。

すなわち電極反応が始まる前の液層と膜層の硫酸銅の濃度は 図5.13 (a) のようにそれぞれ C_{A0} と C_{mA0} ($=k_A C_{A0}$) の一定濃度であるが、 $t=0$ に電圧が印加されて電極反応が始まると、 $z=0$ のカソードと $z=2(H+H_m)$ のアノード近傍の濃度

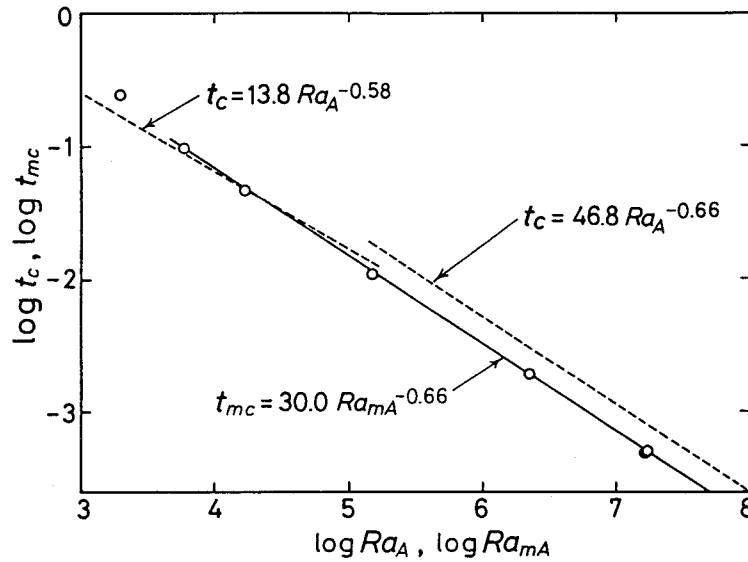


図5.14 対流開始時間とレイリー数の関係

が図(b)のように変化する。膜層中にまだ濃度勾配ができていない時 ($t \leq t_1$) に、液層中でベナール対流が起こると、濃度分布は図(c)のように変わる。このときのベナール対流の駆動力は液層中に生じる濃度差 $\Delta \bar{C}_{A1}$ である。時間が経ち膜層内の濃度分布が十分に発達すると、図(d)のように液層中の濃度差は $\Delta \bar{C}_{A2}$ になる。拡散律速条件下では、硫酸銅の濃度は $z = 0$ で $C_A = 0$ 、 $z = 2(H + H_m)$ で $C_A = 2C_{A0}$ に固定されているため、膜層中の濃度分布が発達して膜層内に大きな濃度差が生じると、液層中の濃度差は逆に減少して $\Delta \bar{C}_{A2} < \Delta \bar{C}_{A1}$ となる。このため t_1 より大きいある時間 t_2 では、ベナール対流の駆動力が一時的に減少して対流が弱くなり、それに伴って物質移動速度も小さくなる。 $\Delta \bar{C}_{A2}$ の時間変化は、対流のない膜層内の分子拡散による濃度分布の発達によって支配されるため、 Sh は再び時間の $-1/2$ 乗に比例して減少すると考えられる。

5.3.4 対流開始時間

図5.12において、平均シャーウッド数 Sh の実測値が対流のない場合の理論値からずれ始める時間を対流開始時間 t_{mc} と定義する。実測の t_{mc} と膜を考慮したレイリー数 Ra_{mA} ($\equiv Ra_A/(1+P_m)$) の関係を図5.14に示す。 t_{mc} の大きい領域を除くと、 t_{mc} は Ra_{mA} の $-2/3$ 乗に比例する。これは対流開始時間が液層深さ H に依存しないことを表し、電極近傍から発達する濃度勾配が液層界面に到達する前に対流が発生すると考えられる。

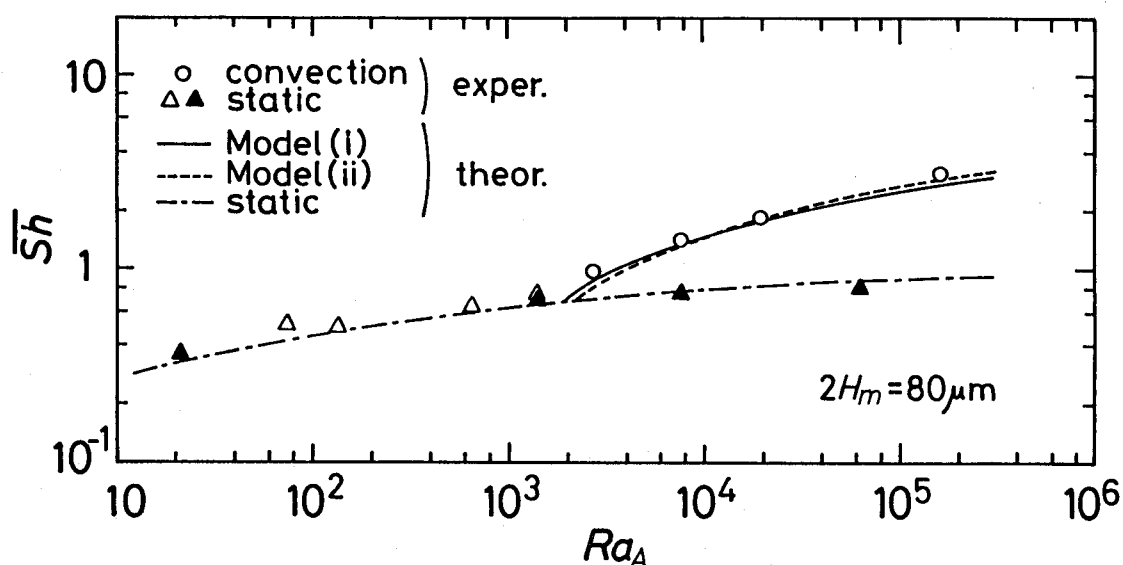


図5.15 平均シャーウッド数とレイリー数の関係

図中の破線は膜のない場合の実験結果（図5.4）で、 t_c の小さい領域では式(5-4)、 t_c の大きい領域に対しては式(5-5)で表せる。膜のない場合のこれらの関係式に含まれる Ra_A と t_c は、代表長さを全液深さすなわち電極間距離にとり、代表濃度差として $2c_{A0}$ を用いて無次元化されている。この膜のない場合の Ra_A と t_c を膜のある場合の Ra_{mA} と t_{mc} に変換するためには、代表長さと代表濃度差をそれぞれ半分にする必要がある。このような変換を行うと式(5-4)は次のようになる。

$$t_{mc} = 30.0 Ra_{mA}^{-0.66} \quad (5-10)$$

これは図5.14の実線となり、膜のある場合の実験値と良く一致する。このことより液層が十分深く、レイリー数が十分大きい場合には、ベナール対流は各電極の近傍でそれぞれ独立に発生するので、流体層の中央部にある膜は対流の発生に影響を及ぼさない。

5.3.5 定常状態の平均シャーウッド数

図5.15は、定常状態における平均シャーウッド数の実験値と理論値の比較である。実験では膜厚を一定にして液層の深さだけを変化させてレイリー数 Ra_A を変えたため、各実験点ごとに P_m の値は異なっている。丸印はベナール対流が生じた場合、三角印はベナール対流が起こらなかった場合で、 Δ は不安定な密度成層ができる場合、 $\blacktriangle$ は安定な

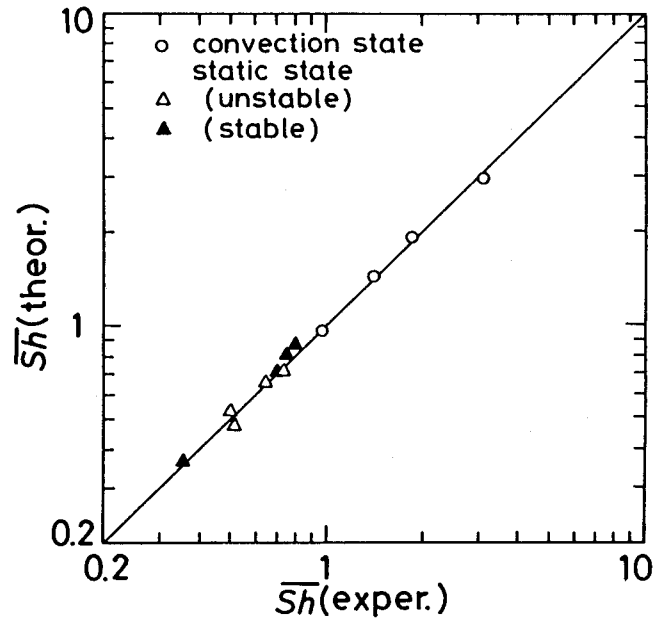


図5.16 平均シャーウッド数の実験値と計算値の比較

密度成層の場合に対応する。図中の曲線は、温度 22°C 、膜厚 $80\mu\text{m}$ 、濃度 $c_{A0} = 0.01\text{ mol/dm}^3$ 、 $c_{B0} = 1.5\text{ mol/dm}^3$ に固定した場合の計算値で、一点鎖線は対流のない場合、実線と破線はそれぞれ §4.4 で述べた モデル(i) と モデル(ii) による計算結果である。

$Ra_A < 10^4$ では モデル(i) の方が、また $Ra_A > 10^4$ では逆に モデル(ii) の方が実測値と良く表している。しかし実験データが少ないため、これから直ちに低レイリー数ではモデル(i) が有効で、高レイリー数域では逆に モデル(ii) が有効であるとは必ずしも結論できない。

図5.15 に示したデータは、各実験点ごとに濃度や温度が少しずつ異なっているため、理論値の計算条件とは正確に一致していない。実測のシャーウッド数を、それらと同一の条件を用いて計算した理論値と比較したのが 図5.16 である。ただしベナール対流が生じた場合については モデル(i) を用いて計算を行った。対流のある場合と対流のない場合のいずれにおいても、実験値と理論値との一致は良好である。

§5.4 結 言

硫酸銅と硫酸を含む水溶液中で、電気化学的に銅の酸化還元反応を行わせることによって、電場中に置かれた電解質溶液層内のベナール対流を実験的に調べ、先に求めた理論解析の結果と比較検討した。

(1) 界面濃度をステップ状に変化させた場合の無次元対流開始時間は、レイリー数が十分大きい場合には、レイリー数の $-2/3$ 乗に比例し、対流開始時間は流体層の深さに依存しない。

(2) 静止状態から定常ベナール対流に至るまでの平均シャーウッド数 Sh の経時変化を測定した。対流のない場合の Sh の経時変化は理論値と一致した。ベナール対流が発生する場合の Sh の経時変化は、レイリー数が小さいときには対流開始とともに Sh は単調に増加して定常値に近づくのに対し、レイリー数が大きいときには Sh は振動を繰り返しながら定常値に漸近する。

(3) 定常状態の平均シャーウッド数 Sh とレイリー数の関係は、伝熱系における定常状態の平均ヌッセルト数 Nu とレイリー数の関係と類似するが、同じレイリー数の値に対しては Sh の方が常に高い値を示し、理論解析の結果と一致する。

(4) 波数はレイリー数が増加すると大きくなり、伝熱系の場合と逆の傾向を示す。

(5) 対流パターンは、伝熱系ではロールセル状パターンが多く見られたが、電解質溶液系では多角形状のセル・パターンが多く、その形状はレイリー数によって変化する。レイリー数の小さいところでは六角セル状の対流パターンが現われるが、セルの中央部が下降流となって、伝熱系の六角セル・パターンの流動の向きと逆である。

(6) 隔膜を挿入することによって、流体層は安定化され、対流開始時間が遅くなる。

(7) 膜がある場合、ベナール対流が起こってから定常状態に達するまでの平均シャーウッド数の経時変化は、膜層内の濃度分布の発達の時間的遅れによって、膜のない場合と異なった変化を示し、定常に達するまでの時間も長くなる。

(8) 膜がある場合の定常対流状態の平均シャーウッド数の実験値は、低レイリー数域では膜層の上下の各液層中に生じた濃度攪乱が膜層を通じて影響を及ぼし合うと仮定したモデル (i) の値に近く、高レイリー数域ではそれらの影響がないと仮定するモデル (ii) に近い値が得られた。

第三部

ベナール対流場における晶析

第6章 ベナール対流中の結晶粒子の挙動

結 言

化学工業における晶析操作は、物質の分離・精製のためだけでなく、固体生成物の最終製品化の手段としても用いられる。したがって結晶生成物の純度だけでなく粒径分布や粒子形状、色調などに対しても厳しい条件が課せられる。これらの要求に対処するためには、晶析操作における結晶化過程を的確に把握する必要がある。そのためには結晶や溶液の物理的、化学的な構造や、固液界面における原子や分子の再配列による相変化過程に関するミクロな観点からの情報だけでなく、晶析装置内の温度分布・濃度分布・速度分布などの操作条件と結晶の成長速度や粒径分布との関係を規定するマクロな現象に関する知識も必要である。従来の工業晶析理論においては、前述のミクロな観点からの知識とマクロな観点からの知識との間にはまだ大きな隔たりがあり、それらが十分に関連づけられていないため、実際の晶析操作や装置設計は経験に依存する部分が多い。晶析装置の設計や操作条件の選定に用いられるマクロな解析方法に関して言えば、結晶粒子の成長や溶解に及ぼす流れ場の影響が、平均流速や平均滞留時間などの平均化されたマクロな量を用いて考慮されるにとどまり、必ずしも十分とはいえない。結晶粒子の生成速度だけでなく粒径分布まできめ細かく制御できる晶析理論を確立するためには、晶析槽内の流れ場が結晶粒子の力学的挙動や溶解・成長速度に及ぼす影響を詳細に調べる必要がある。

本章では、晶析装置内に浮遊する一個の結晶粒子の運動に着目して、その巨視的な運動に及ぼす流れ場の影響や、結晶粒子の運動と結晶の溶解・成長速度との相互作用を明らかにする。またこれらの知見をもとに、特定の粒径分布を得るための操作条件の選定法についても考察する。晶析を行う流れ場として、温度勾配によって作られるベナール対流を利用する。この流れ場は、一定の温度勾配の中で循環流を形成する通常の晶析槽の内部における流れ場のモデルと考えられるだけでなく、以下の特徴をもっている。

- (1) 速度分布と温度分布がよく分かっていて、外部操作条件を変えることにより容易に制御できる。
- (2) 攪拌翼などの機械的な駆動部分がなくても安定で穏やかな循環流が形成される。そのため翼と結晶粒子との衝突などによる二次核発生が極力抑えられ、穏やかな条件のもとでの晶析操作が可能である。

- (3) 溶液の飽和温度が、流体層上面の温度と下面の温度の間にくるように設定すると、結晶粒子は飽和温度より高い溶解領域と飽和温度より低い成長領域を交互に通過しながら循環するため、その間に結晶の粒径や形状が整えられ、結晶形態が制御できる。

これらの特徴を持つベナール対流中に結晶粒子を浮遊させた場合の、結晶粒子の力学的挙動と粒子径の関係を理論的に解析する。

§ 6. 1 基礎式

6.1.1 解析モデルの仮定

ベナール対流中に浮遊する微小な結晶粒子が、流れに乗って運動する様子とそれらの運動が結晶粒子の溶解や成長過程に及ぼす効果や、逆に結晶の溶解や成長による粒径の変化が結晶粒子の運動に与える影響を調べるために、簡単なモデルを用いて解析を行う。

解析モデルの仮定は以下のとおりである。

(A) 結晶粒子の運動について

1. 直径 D_p の球形粒子を考える。
2. 結晶粒子の並進運動だけを考え、回転による効果を見捨てる。
3. 結晶粒子は重力と浮力とストークス則による抗力を受けて運動する。
4. 結晶粒子間の相互作用、衝突による凝集や合体はない。
5. 直径が数ミクロン以上の結晶粒子の運動だけを考えるため、ブラウン運動の影響を見捨てる。

(B) 結晶粒子の溶解・成長について

1. 種晶を投入するので一次および二次核発生はない。
2. 結晶の溶解や成長に伴う発熱や吸熱は見捨てる。
3. 溶解速度や成長速度の結晶面による差はない。
4. 結晶の溶解過程における物質移動係数 k_d は Ranz-Marshall¹¹⁹⁾ の式に従う。
5. 結晶の成長過程における物質移動係数 K_d は、溶解過程の物質移動係数 k_d に比例する。

(C) 流れ場について

1. ベナール対流は温度勾配による密度差によって生じる。

2. 結晶粒子の溶解または成長にともなう液相の濃度変化は少なく、流体相内の濃度は $C = C_0$ 一様で時間的に一定である。
3. 結晶粒子の存在が、ベナール対流場に及ぼす影響は小さい。

結晶粒子の個数濃度が大きくなると、(C)の2と3の仮定は成立しなくなるため何らかの補正が必要となるが、本解析では第一段階として結晶粒子濃度が低い場合の極限に対応する単一結晶粒子の挙動を主に調べる。一般に結晶粒子の形状は、多面体状から不定形状のものにいたるまで様々である。針状または板状結晶のように、結晶粒子の形が球形から大きくはずれる場合には、ストークス則の抗力係数を変えるだけでなく、流れ場中の結晶粒子の回転や配向および結晶面ごとの成長・溶解速度の違いなどを考慮する必要があるため、問題は極めて複雑になる。

6.1.2 ベナール対流場

深さ H の流体層の下面温度を $T_{z=0}$ 、上面温度を $T_{z=0} - \Delta T$ とし、波長 λ 、波数 a ($\equiv 2\pi/\lambda$) のロールセル状の定常ベナール対流を考える (図1.1 参照)。ベナール対流における速度場と温度場を、1.1.4 に示した修正単一モード解で表すと

$$u = \frac{\partial \Psi}{\partial z}, \quad v = -\frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (6-1)$$

$$\Psi = -\frac{\sqrt{2}\kappa}{aH} \sin(ax) \cdot F \cdot W(z) \quad (6-2)$$

$$\begin{aligned} \frac{T - T_{z=0}}{\Delta T} = & -z + \frac{1}{\text{Ra}} \left[\sqrt{2} \cos(ax) \cdot A \cdot \Theta(z) \right. \\ & \left. + FA \left\{ \int_0^z W\Theta dz - z \langle W\Theta \rangle \right\} \right] \quad (6-3) \end{aligned}$$

ここで $z \equiv z/H$ 、 Ψ は流れ関数、 $W(z)$ 、 $\Theta(z)$ の関数形は式(1-58)で与えられる。また振幅 F 、 A は次式の解である (式(1-51), (1-52) 参照)。

$$A \langle W\Theta \rangle = F \left\langle a^2 W^2 + 2 \left[\frac{dW}{dz} \right]^2 + \frac{1}{a^2} \left[\frac{d^2 W}{dz^2} \right]^2 \right\rangle \quad (6-4)$$

$$A \left\langle a^2 \Theta^2 + \left[\frac{d\Theta}{dz} \right]^2 \right\rangle - Ra \cdot F \langle W \Theta \rangle$$

$$= A F^2 \{ \langle W \Theta \rangle^2 - \langle W^2 \Theta^2 \rangle \} \quad (6-5)$$

6.1.3 結晶粒子の運動の式

結晶粒子の位置座標、速度成分、密度は、流体のそれと区別するために下付添字 p を付けて表す。ベナール対流の流速が遅く、結晶粒子と流体との相対速度が小さいことを考慮すると、直径 D_p の球形の結晶粒子が重力と浮力とストークス則に従う摩擦力を受けてベナール対流中を動くときの運動の式は次式ようになる。

$$\frac{d}{dt} \left[(\rho_p + \rho / 2) D_p^3 u_{pi} \right] = (\rho_p - \rho) g_i D_p^3 - 18 \rho \nu D_p (u_{pi} - u_i)$$

(6-6)

u_{pi} と u_i はそれぞれ結晶粒子と流体の速度ベクトルの i 成分、 g_i は重力加速度ベクトルの i 成分である。

6.1.4 溶解・成長速度式

結晶粒子は小さく、粒子と液との相対速度も小さい。また始めに仮定したように結晶の溶解・成長に伴う温度変化は無視できると仮定したことから、結晶粒子の表面温度 T_b は粒子の重心位置における流体の局所温度で近似できる。溶液の濃度は場所によらず C_b 一定と仮定すると、結晶粒子の溶解または成長の推進力は、結晶粒子の位置における局所温度 T_p に対する飽和濃度 $C_s(T_p)$ と溶液の濃度 C_b の差に比例すると考え、比例係数を K と置くと

$$\frac{1}{6 M_p} \frac{d}{dt} (\rho_p D_p^3) = K D_p^2 \{ C_b - C_s(T_p) \} \quad (6-7)$$

ただし M_p は結晶粒子の分子量である。 $C_b < C_s(T_p)$ の場合には結晶は溶解し、その時の溶解速度係数を $K = k_d$ と置く。 $C_b > C_s(T_p)$ の場合には結晶は成長し、その結晶成長速度係数を $K = K_o$ とする。一般に結晶の成長速度は、溶解速度より遅いので $k_d > K_o$ である。また k_d と K_o のいずれも、結晶粒子と流体との相対速度や、結晶粒子径 D_p などに依存する。

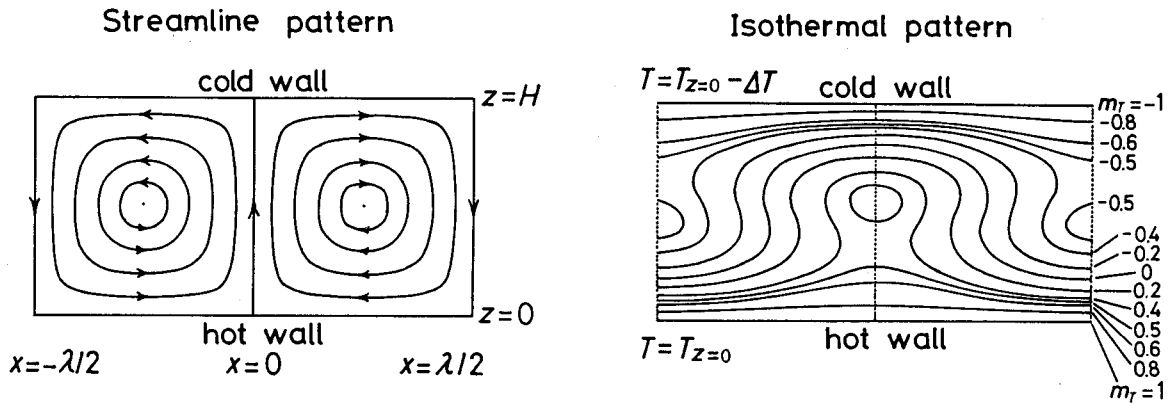


図6.1 ベナール対流の流線分布と等温線分布 ($Ra=5000$, $a=\pi$)

溶解速度係数 k_d が Ranz-Marshall の式¹¹⁹⁾に従うと仮定すると

$$\frac{k_d D_p}{\mathcal{D}} = 2 + 0.60 \left[\frac{\nu}{\mathcal{D}} \right]^{1/3} \left[\frac{D_p}{\nu} \sqrt{(u_{pi} - u_i)^2} \right]^{1/2} \quad (6-8)$$

結晶成長過程の全抵抗は、物質移動抵抗と表面反応抵抗の直列で表現できると考えると

$$\frac{1}{K_o} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r (C_{ip} - C_s)^{n_r-1}} \quad (6-9)$$

ここで k_r は結晶化の表面反応速度定数、 C_{ip} は結晶表面における濃度、 n_r は反応次数で通常は1のオーダーの数である。系によって k_r や n_r が異なるだけでなく、表面濃度 C_{ip} も流動条件によって変わるので、 K_o の表示式は複雑になる。そのため本解析では簡単化のために、 K_o は k_d に比例すると仮定し

$$K_o = \beta_c \cdot k_d \quad (6-10)$$

比例係数 β_c (< 1) をパラメータとして変えることによって、結晶成長速度の影響を調べる。このように K_o は式(6-8)を通じて結晶粒子径や流速に依存するため、本解析モデルでは結晶の線成長速度が粒子径に依存しないとする ΔL 則 の仮定¹⁰⁶⁾は用いていない。

6.1.5 溶解温度パラメータ

ベナール対流場における結晶粒子が溶解する領域の広さと、結晶が成長する領域の広さの比は、晶析操作における重要な操作条件の一つである。

図6.1は式(6-1)～(6-3)より計算した $Ra=5000$ におけるベナール対流の流線と等温線である。図(b)の温度分布の形はレイリー数あるいは温度差 ΔT (>0) によって大きく変化する。いま結晶の溶解度曲線が温度の関数として次式で与えられ

$$C_s = C_s(T) \quad (6-11)$$

液層の一樣濃度 C_b に対する飽和温度を T_b とすると

$$C_b = C_s(T_b) \quad (6-12)$$

流体層の下面温度 $T_{z=0}$ が、上式で定義された飽和温度 T_b よりも低ければ、ベナール対流中を浮遊する結晶粒子は全領域で成長する。逆に流体層の上面温度 $T_{z=0} - \Delta T$ が飽和温度 T_b よりも高ければ、結晶粒子はベナール対流の全領域で溶解する。飽和温度 T_b が流体層の上面温度と下面温度の中間にくるように、液濃度 C_b あるいは上下界面温度を設定した場合に限って、流体層内に結晶の成長する領域と溶解する領域ができる。結晶粒子がベナール対流中を循環しながら、その粒径や形を整えてゆくためには、結晶粒子が溶解と成長を何度も繰り返しながら循環することが望ましく、そのためには結晶の成長速度と溶解速度および結晶粒子の循環速度の違いに応じて、溶解領域と成長領域の面積比を変えるように濃度や上下界面温度を選定する必要がある。このような操作条件を表す無次元数として、次式で定義される溶解温度パラメータ m_T を導入する。

$$T_b = T_{z=0} + (m_T - 1) \cdot \Delta T / 2 \quad (6-13)$$

$m_T = 0$ の場合は溶解領域と成長領域の面積が等しくなるが、 $m_T < 0$ では溶解領域の方が広く、特に $m_T \leq -1$ では全領域で溶解する。また $m_T > 0$ では成長領域の面積の方が広く、 $m_T \geq 1$ では全領域が成長域となる。図6.1(b)中の数字は、各等温線に対応する m_T の値である。結晶の溶解速度が成長速度より速いこと ($k_d / K_o > 1$) を考慮すると、ベナール対流中を結晶粒子が溶解と成長を繰り返しながら何度も循環し続けるようにするためには m_T の値が $0 < m_T < 1$ となるように操作条件を設定する必要がある。

§6.2 結晶粒径が変化しない場合

結晶の溶解や成長による粒子径の変化がない場合の、ベナール対流中の結晶粒子の挙動を調べる。これによってベナール対流中に浮遊できる最大粒子径や、浮遊粒子の軌道の形を解析的に求めることができる。また結晶粒子が溶解や成長を行う場合でも、軌道を一周する間に受ける粒子径の変化量が小さいために、結晶粒子はそのときの平均粒径に相当する一定の粒径をもつ結晶粒子の定常軌道に極めて近い軌跡を描くことが計算により確かめられる。従って粒子径を一定と仮定して得られる本節の結果は、溶解や成長によって粒子径が変化する場合の結晶粒子の挙動を考察する場合の基礎となる。

6.2.1 最大浮遊粒子径

ベナール対流の上昇流速が最大となる位置 ($x = 0, z = H/2$) に置かれた結晶粒子が落下せずにその位置に静止する場合の粒子径が、ベナール対流中に浮遊できる結晶粒子の最大径 $D_{p, max}$ に対応する。鉛直方向 (z 方向) の成分に関する式(6-4)で、 $x = 0, z = H/2, w_p = 0$ と置くと

$$D_{p, max}^2 = \frac{18 g \nu w_{max}}{\rho_p / \rho - 1} \quad (6-14)$$

ここで w_{max} は、ベナール対流の最大流速で式(6-1), (6-2)より

$$w_{max} = \sqrt{2} F \cdot W(z) \cdot \frac{\kappa}{H} = \frac{\sqrt{2}}{16} F \frac{\kappa}{H} \quad (6-15)$$

式(6-15)を式(6-14)に代入すると最大浮遊粒子径は

$$D_{p, max} = \left[\frac{9\sqrt{2}}{8} \frac{F \kappa \nu}{(\rho_p / \rho - 1) g H} \right]^{1/2} \quad (6-16)$$

F はベナール対流の流速の振幅で、レイリー数 Ra と波数 a の関数である。

$\rho_p / \rho = 1.75$ のカリ明礬 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ について計算した最大浮遊粒子径とレイリー数の関係を図6.2に示す。レイリー数を変えることによって、直径が数十ミク

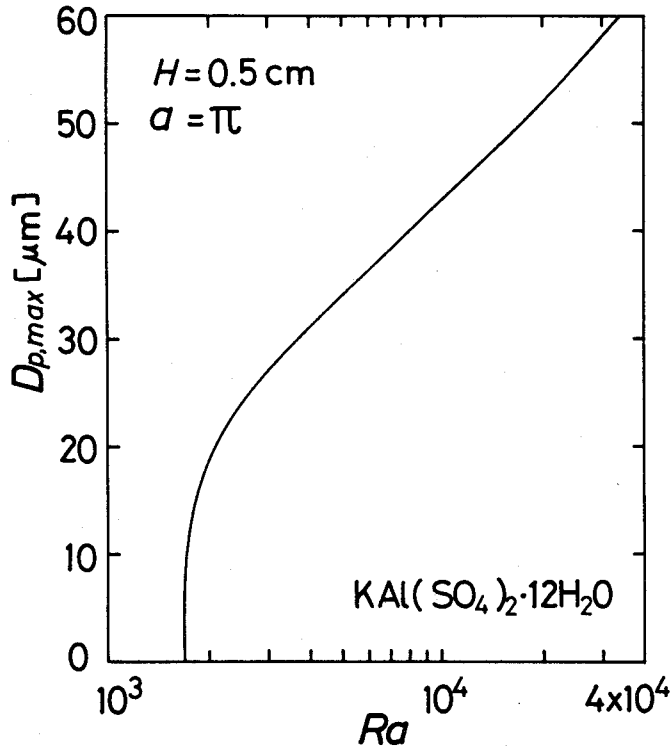


図6.2 カリ明礬結晶粒子に対する最大浮遊粒子径とレイリー数の関係

ロン程度の結晶粒子を浮遊させることができる。

6.2.2 定常粒子軌道

$D_p < D_{p,max}$ の粒径をもつ結晶粒子は、ベナール対流中に浮遊できる。このときの粒子軌道は、 u_i としてベナール対流の液流速を代入した式(6-6)を積分することにより求まる。しかし左辺の加速度項が十分よい近似で無視できることを考慮すると式(6-6)は容易に積分できて

$$\left[\frac{D_p}{D_{p,max}} \right]^2 a x_p - 16 W(z_p/H) \cdot \sin(a x_p) = \frac{16 a H}{\sqrt{2} F \kappa} \Psi_p \quad (6-18)$$

ここで Ψ_p は積分定数である。上式で $D_p = 0$ と置くと、 Ψ_p はベナール対流の流れ関数式(6-2)と一致する。また Ψ_p を粒子の位置座標 x_p と z_p の関数と考えて形式的に偏微分すると

$$u_p = \partial \Psi_p / \partial z_p \quad w_p = -\partial \Psi_p / \partial x_p \quad (6-19)$$

のように結晶粒子の速度が得られる。

Ψ_p は常に零または負の値をとり、 $\Psi_p = 0$ のとき 式(6-18) で表される粒子軌道は、ベナール対流の最大上昇速度の位置 ($x = 0$, $z = H/2$) を通る最も大きな軌道を表す。 Ψ_p が小さくなるにつれて、粒子軌道の大きさは減少し、最終的には軌道径が零の静止軌道に収束する。この静止軌道の座標を粒子軌道の軌道中心 (x_c , z_c) と呼ぶことにする。軌道中心に置かれた結晶粒子は動かないことから 式(6-6) より

$$\left. \begin{aligned} x_c &= a^{-1} \cos^{-1} (D_p / D_{p, \max})^2 \quad (0 \leq x_c \leq \lambda/4) \\ z_c &= H/2 \end{aligned} \right\} \quad (6-20)$$

軌道中心の x 座標 x_c は、 $D_p / D_{p, \max}$ と波数 a だけで決まり、 $D_p = 0$ では $x_c = \pi a / 2 = \lambda / 4$ となってベナール対流の渦中心座標に一致する。また $D_p = D_{p, \max}$ では $x_c = 0$ となって、ベナール対流の最大上昇流の位置と同じになる。以上のことから、与えられたレイリー数と波数をもつベナール対流中を循環する結晶粒子の挙動は、 $D_p / D_{p, \max}$ の値によって軌道中心と最大軌道径が定まり、それらの間に存在する無数の粒子軌道の中の一つを特定するパラメータが Ψ_p である。

D_p ($\equiv D_p / D_{p, \max}$) が 0.1 と 0.7 の場合について計算した種々の Ψ_p ($\equiv \Psi_p \times aH / \pi \kappa$) に対する粒子軌道の形を 図6.3 に示す。 D_p が大きいほど、軌道中心は上昇流側に移動し、最大軌道径は小さくなる。 $D_p = 0.1$ の場合の粒子軌道は、 $\Psi_p = 0$ に対応する最大軌道を除けば 図6.1(a) のベナール対流の流線とほぼ同じ軌道径であるが、 $D_p = 0.7$ の場合には軌道中心が上昇流部側に寄るだけでなく、軌道形も左右が非対称の歪んだ形となる。しかし 式(6-18) から明らかなように、いずれの場合も粒子軌道は $z = H/2$ の上下で対称である。結晶粒子が静止する位置は、軌道中心の他にもう二箇所あり、それらは最大軌道上の $x = 0$ との交点である。

$$x = 0 \quad z_{\pm} = H/2 \cdot \{1 \pm (1 - D_p)^{1/2}\} \quad (6-21)$$

$D_p = 1$ の場合には、結晶粒子が動かないこれら3点の座標が一致する。

§ 6.3 結晶粒径が変化する場合

6.3.1 無次元式

ベナール対流中を浮遊する結晶粒子が溶解や成長を行う場合には、循環中に粒子径が時々刻々と変化するため、それに応じて粒子軌道の形も変化して行く。従って結晶粒子は、

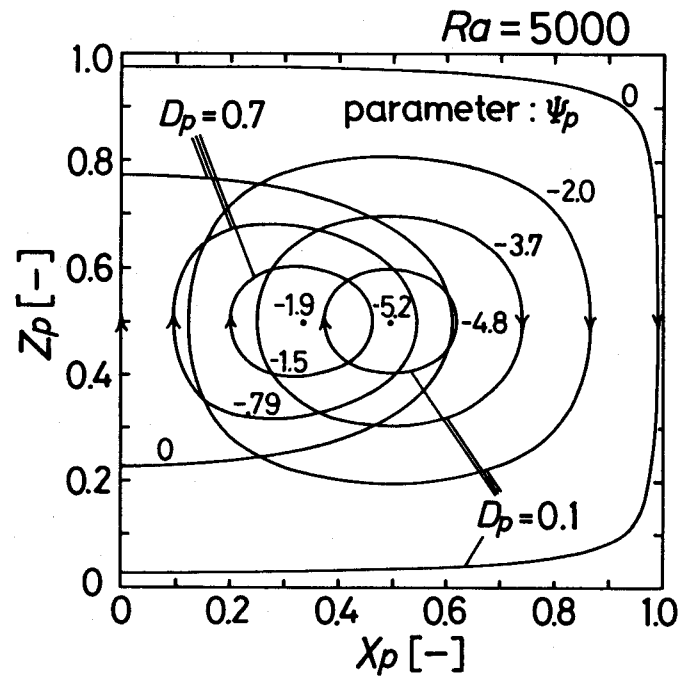


図6.3 粒子径が一定の（溶解・成長がない）場合の結晶粒子の定常軌道

式(6-18) で表される粒径が一定の場合の定常軌道とは異なった軌跡を描く。このような結晶粒子の大きさと粒子軌道形の時間的変化は、式(6-6), (6-7) を数値積分することによって得られる。

ここで次の無次元数を導入する（ x および x 方向の速度成分 u の無次元化の方法が、前章までと異なる）、結晶粒子に関する変数の無次元化も同様に行う

$$\left. \begin{aligned}
 x &\equiv 2x/\lambda = ax/\pi, & z &\equiv z/H, & t &\equiv t\kappa/H^2 \\
 u &\equiv u/(\pi\kappa/aH^2), & w &\equiv w/(\kappa/H) \\
 \Psi &\equiv \Psi/(\pi\kappa/aH), & T &\equiv (T - T_b)/\Delta T \\
 D_p &\equiv D_p/D_{p,max}, & \rho_p &\equiv \rho_p/\rho \\
 C_s &\equiv C_s/C_b, & a &\equiv aH
 \end{aligned} \right\} (6-22)$$

これらの無次元数を用いて書き直したベナール対流場の速度分布と温度分布の式 (6-1)～(6-3) は次のようになる。

$$u = -\frac{\sqrt{2}}{\pi} \sin(\pi x) \cdot F \frac{dW}{dz} \quad (6-23)$$

$$w = \sqrt{2} \cos(\pi x) \cdot F \cdot W(z) \quad (6-24)$$

$$T = \frac{1 - m_T}{2} - z + \frac{1}{Ra} \left[\sqrt{2} \cos(\pi x) \cdot A \Theta(z) + A F \left\{ \int_0^z W \Theta dz - z \langle W \Theta \rangle \right\} \right] \quad (6-25)$$

結晶粒子の運動の式 (6-6) より

$$\frac{1}{Pr} \left(\rho_p + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{D_{p,max}}{H} \right)^2 \frac{d}{dt} (D_p^3 u_p) = 18 (u - u_p) D_p \quad (6-26)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pr} \left(\rho_p + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{D_{p,max}}{H} \right)^2 \frac{d}{dt} (D_p^3 w_p) \\ = 18 (w - w_p) D_p - 9 \sqrt{2}/8 \cdot F D_p^3 \end{aligned} \quad (6-27)$$

結晶粒子径の変化式 (6-7) より

$$\frac{1}{2} \frac{dD_p^2}{dt} = k_d \beta_c \{1 - C_s(T_p)\} \quad (6-28)$$

ただし

$$\beta_c = \begin{cases} 1 & ; \quad T \geq 0 \text{ のとき (溶解)} \\ K_o/k_d & ; \quad T < 0 \text{ のとき (成長)} \end{cases} \quad (6-29)$$

また Ranz-Marshall の式 (6-8) より

$$\begin{aligned} k_d &\equiv K_d D_p / \kappa \cdot (H / D_{p,max})^2 \\ &= \frac{Sc}{Pr} \left(\frac{H}{D_{p,max}} \right)^2 \left[2 + 0.60 Sc^{1/3} Pr^{1/2} D_p^{1/2} \left(\frac{D_{p,max}}{H} \right)^{1/2} \right] \end{aligned}$$

$$\times \left\{ \left[\frac{\pi}{a} \right]^2 (u_p - u)^2 + (w_p - w)^2 \right\}^{1/4} \quad (6-30)$$

式(6-26)～(6-28)を初期値問題として数値積分することによって、結晶粒子の位置座標 x_p , z_p と粒径 D_p の時間変化を知ることができる。初期条件として、結晶粒子の初期位置座標と初期粒径の他に結晶粒子の初速度を与える必要があるが、粒子位置でのベナール対流の流速と極端に異なる初速度を与えない限り、その後の結晶粒子の運動に対する初速度の影響は極めて小さい。ベナール対流のような遅い流れ場では、式(6-26), (6-27)の左辺を無視した擬定常近似を用いても数値解析の結果には差がない。この近似を用いると式(6-26), (6-27)と k_d は次のように簡単化される。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_p}{dt} &= u \\ \frac{dz_p}{dt} &= w - \frac{\sqrt{2}}{16} F \cdot D_p^2 \end{aligned} \right\} \quad (6-31)$$

$$k_d = \frac{Sc}{Pr} \left(\frac{H}{D_{p,max}} \right)^2 \left[2 + 0.60 \left(\frac{\sqrt{2}}{16} \frac{D_{p,max}}{H} Pr F \right)^{1/2} Sc^{1/3} D_p^{3/2} \right] \quad (6-32)$$

また初期条件も初期位置と初期粒径を与えるだけでよいため、解析が極めて容易になる。

以下の計算において、結晶粒子の物性値は カリ明礬 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ のものを用い、ベナール対流は断面が正方形のロールセル ($a = \pi$) とした。

6.3.2 結晶粒子の挙動

種々の初期条件に対して、式(6-26)～(6-28) または 式(6-31), (6-32) を Runge-Kutta-Gill 法を用いて数値積分した結果、ベナール対流中に置かれた結晶粒子の挙動として以下のことがわかった。

- (A) $D_p > 1$ の結晶粒子は、軌道を1～2周まわる間にすべて落下する。
- (B) $D_p < 1$ の結晶粒子は、初期位置によって落下する場合と何回も循環し続ける場合の二つに分けられる。落下する場合には、(A)の場合と同様に1～2周まわる間に

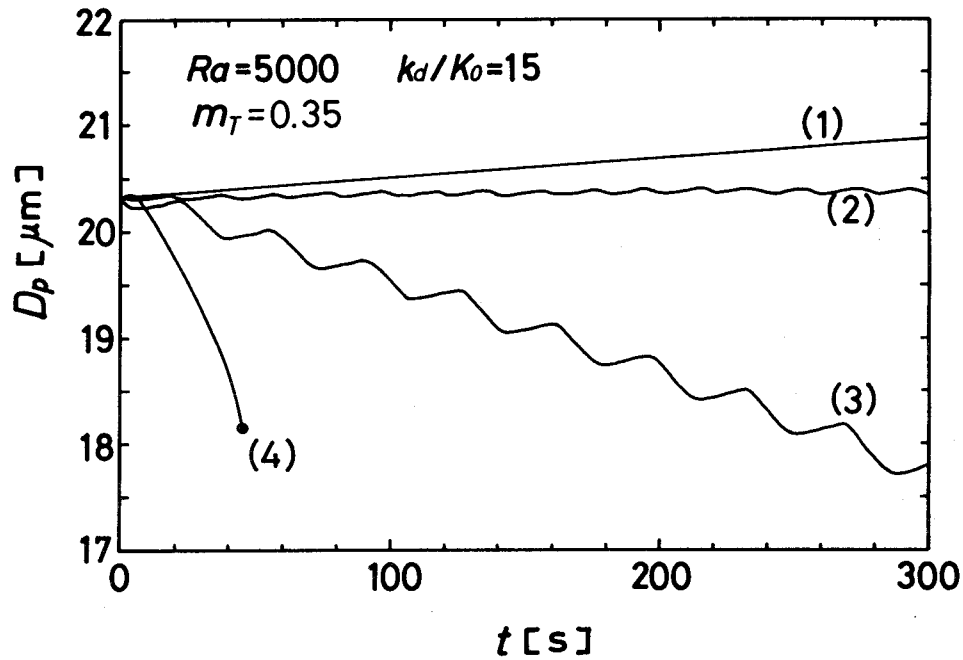


図6.4 溶解・成長がある場合における、初期位置の異なる結晶粒子の粒径の経時変化（黒丸印の所で結晶粒子は落下する）

速やかに落下する。

(C) $D_p < 1$ で落下せずに何度も循環し続ける結晶粒子は、その初期位置が、粒径の変化しない場合の最大軌道の内部に含まれるものに限られる。

(D) ベナール対流中に循環し続ける結晶粒子の軌道形は、軌道を一周する間の平均粒子径 $\bar{D}_p$ と同じ粒径をもつ粒子が、次式で表される溶解や成長のない場合の定常軌道の形とほとんど同じである。

$$\pi x_p \bar{D}_p^2 - 16 W(z_p) \cdot \sin(\pi x_p) = 16 \pi / \sqrt{2} \cdot F \Psi_p \quad (6-34)$$

しかし数十～数百回以上循環する間に $\bar{D}_p$ は少しずつ変化し、それに応じて結晶粒子の循環軌道も徐々に変化する。しかし各時間における軌道の形は、式(6-34)で十分精度よく表現できる。ただし Ψ_p の値も $\bar{D}_p$ の変化に応じて、時間とともに徐々に変化する。

図6.4 は $Ra=5000$, $k_d/K_o = 15$, $m_T=0.35$ の条件下で、粒径が $D_p = 20.32 \mu m$ ($D_p=0.6$) の結晶粒子を、4個の異なる初期位置 (1) $x_p=0.348$ 、(2) $x_p=0.225$ 、

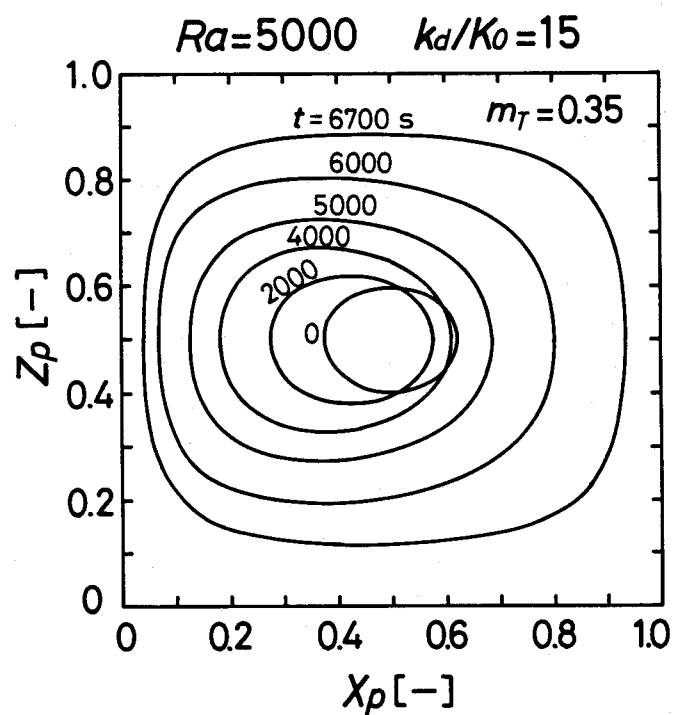


図6.5 結晶粒子の軌道形の経時変化（初期粒径: $D_p=0.059$, 初期位置: $x_p=0.374$, $z_p=0.5$, $Ra=5000$, $k_d/K_0=15$, $m_T=0.35$ ）

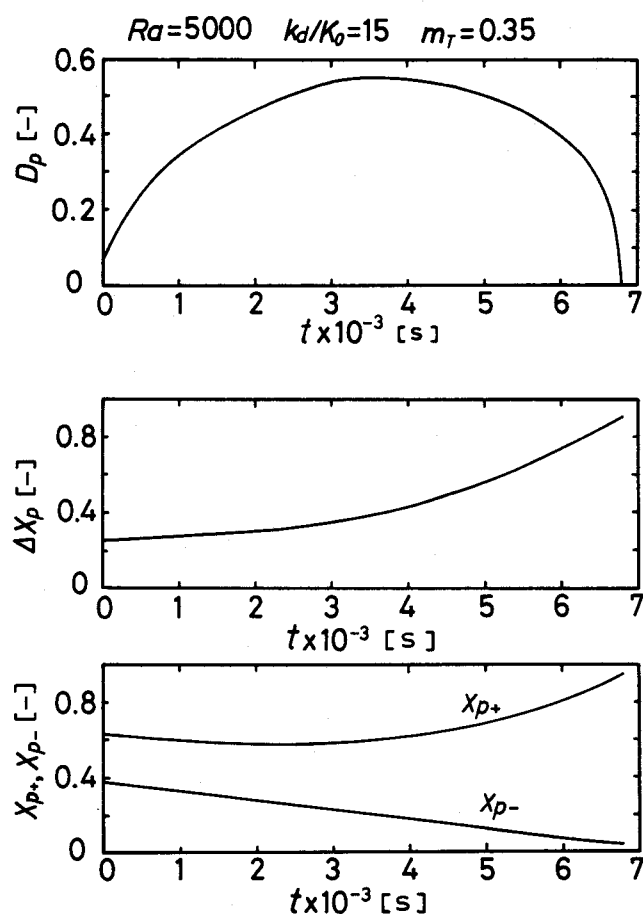


図6.6 図6.5 と同じ条件下における結晶粒子の粒径と粒子軌道形の経時変化
(a) 結晶粒子径 (b) 粒子軌道径 (c) 粒子軌道の左右の端点の x 座標

(3) $x_p = 0.026$ 、(4) $x_p = 0.707$ (ただし z_p は何れも 0.5) に置いた場合の、結晶粒径の経時変化である。(4) の場合の初期位置は、この粒子径に対する最大軌道の外側に位置するため、最初から落下軌道に入り、温度の高い底面近くに沿って動くために急速に溶解して D_p が減少し、●印の所で落下する。(3) は、結晶粒子がほぼ最大軌道に近い大きな軌道半径で循環する場合である。この場合には、軌道を一周する間に液温の高い溶解領域を通る割合が多いために、結晶が成長するよりも溶解する量の方が多く、そのため図のように粒子径は急激に階段状に減少して行く。また結晶粒子の軌道径が大きいので、軌道を一周するのに要する時間は長く 約 30~40 秒である。(2) では結晶粒子の軌道半径が(3) よりも小さいために、溶解領域を通る割合が少なくなり、軌道を一周する間に受ける粒子径の増加量と減少量がほぼつり合っている。また結晶粒子が軌道を一周するのに要する時間も短く 約 20 秒である。(1) の結晶粒子は、軌道中心に近い小さな循環軌道上を周り、軌道全体が液温の低い結晶成長領域に含まれるために、粒径は時間とともに単調に増加する。

図6.5 は、 $Ra = 5000$, $k_d/K_o = 15$, $m_T = 0.35$ で、初期粒径 $D_p = 0.059$ の結晶粒子の軌道形が、時間とともに変わって行く様子を示す。図6.6 は、そのときの結晶粒子の平均径 $\bar{D}_p$ 、粒子軌道の水平方向の直径 Δx_p および粒子軌道の左端と右端の x 座標 (x_{p-} , x_{p+}) の時間変化である。 x_{p+} と x_{p-} は $z = 1/2$ と軌道との2つの交点の x 座標で、次式の2根である。

$$\pi x_{p\pm} D_p^2 - \sin(\pi x_{p\pm}) = 16\pi / \sqrt{2} \cdot F\Psi_p \quad (6-35)$$

また軌道直径は

$$\Delta x_p = x_{p+} - x_{p-} \quad (6-36)$$

$\bar{D}_p$ は始め増加するが、その後は減少して最終的には溶解消失する。他方、結晶粒子の軌道径 Δx_p は時間とともに単調に増加する。

図6.5 のように、結晶粒子径が増加すると、軌道中心はベナール対流の上昇流側に移動する。上昇流部分の温度は他の領域に比べて高いため、粒子軌道内に占める溶解領域の割合が増加して、結晶粒子径の増加率が減少する。このとき結晶粒子が軌道を一周する間に受ける溶解量と成長量がちょうどつり合う安定な軌道が存在すれば、溶解や成長のある場合にもその粒子径に応じた定常軌道があることになる。このような定常軌道が存在する可能性を調べるためには、図6.5, 6.6 のような図による解析だけでは不十分である。

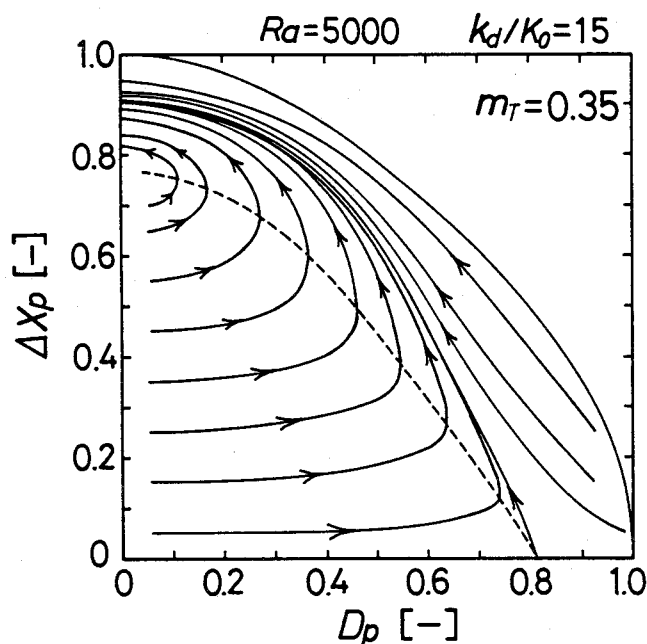


図6.7 結晶粒子径と軌道径の経時変化

6.3.3 結晶粒径と粒子軌道

先の解析結果によれば、結晶粒子が溶解や成長を行う場合でも、各瞬間の結晶粒子の軌道は、粒径が一定とした場合の定常軌道で十分に近似でき、その軌道形はベナール対流場が与えられれば、 D_p ともう一つのパラメータ（例えば Ψ_p ）を与えることによって一意的に決まることがわかった。このパラメータとして粒子軌道の水平方向の直径 Δx_p をとると、 D_p と Δx_p を横軸と縦軸にとった座標系を考えれば、この相平面上の各点はベナール対流中を落下せずに循環し続ける結晶粒子の状態と一対一に対応する。

図6.7 は、図6.5, 6.6 と同じ条件における結晶粒子の状態の時間変化である。各結晶粒子は時間が経過するにつれて、粒子径と軌道径を変えながら矢印の方向に変化して行く。図の一番外側の円弧状の曲線は、各粒子径に対する最大軌道径を表している。この曲線と二つの座標軸で囲まれた扇型の領域の内部に属する結晶粒子だけがベナール対流中に浮遊して何度も循環し続けることができるが、扇形の領域の外部に位置する結晶粒子は速やかに落下する。 $D_p \approx 0$ の結晶粒子は、 $0 \leq \Delta x_p < 1$ の広い範囲の径をもついろいろな軌道に沿って動くことができるが、 $D_p = 1$ の粒子では $\Delta x_p = 0$ すなわち静止軌道のみが許される。 $\Delta x_p = 0$ の横軸上の各点は、軌道中心に存在する結晶粒子に対応する。

D_p と Δx_p がともに小さい場合には、結晶粒子はベナール対流の渦の中心部に近い

領域内を循環するので、結晶は成長して D_p は時間とともに増加する。他方、最大軌道に近い大きな粒子軌道を回る結晶粒子は、底面や上昇流部の温度の高い領域を通る割合が増えるので、結晶が成長するよりも溶解する量のほうが多くなって D_p は時間とともに減少する。図の破線より下側の結晶粒子は成長するが、破線より上側の結晶粒子は溶解して最終的には $D_p = 0$ すなわち溶解消失する。

図6.7 より、ベナール対流中を循環する結晶粒子の軌道は、時間とともに一方的に増加し、決して減少することはない。また破線上では結晶粒子の溶解量と成長量がつり合うので、軌道を一周する間の平均粒子径 $\bar{D}_p$ の時間変化が零になるが、その場合においても粒子軌道径は時間とともに一方的に増加するので、再び溶解と成長のバランスがくずれて溶解領域に入っていく。結晶粒子が軌道を一周する間の正味の溶解量と成長量が等しい場合でも、軌道上の各点では溶解や成長によって粒子径は平均値 $\bar{D}_p$ から極くわずかに変化する。そのため軌道を一周回った後の結晶粒子は、完全にもとと同じ位置には戻ってこない。すなわちこの場合には粒径が変化しないときのような完全な閉軌道を作らないために、図の破線上でも結晶粒子は止まらなないと考えられる。

図6.7 の破線が横軸と交わる点に位置する結晶粒子は、溶解も成長もせずにその位置に静止し続けるので、軌道径が零の定常軌道と考えることができる。溶解や成長がない場合は、図の扇形領域内のすべての点が定常軌道に対応していたが、溶解や成長がある場合にはこの静止軌道が唯一の定常軌道である。この点の実座標は、濃度 C_b に対応する飽和温度 T_b の等高線が $z = H/2$ と交わる点に対応する。

図6.7 によれば、粒子状態の時間変化を表すすべての曲線は、この唯一の静止定常軌道の近傍から出る曲線に近づく傾向が見られる。従ってこの曲線の形状が、ベナール対流中に長時間浮遊する結晶粒子の状態の漸近的な挙動を知るうえで重要な因子になる。以下ではこの曲線を漸近線と呼ぶことにする。

m_T を変えた場合の結晶粒子の挙動の変化を 図6.8 に示す。 m_T が小さい場合には、溶解領域の割合が比較的大きいため、(a) のように大部分の結晶粒子は溶解して最終的にはすべて消失する。逆に m_T が大きい (b) では、大部分の結晶粒子が成長し続け、溶解する前に落下する。図中の ● 印は、この点で結晶粒子が落下することを表す。(c) のように更に m_T が大きくなると、すべての結晶粒子は一方的に成長し続け、最終的にはすべて落下する。漸近線あるいは溶解と成長がつり合う状態を表す破線の形は、 m_T の値に極めて敏感である。従ってベナール対流中の結晶粒子の挙動を制御するためには、上下両界面の温度と濃度の選定が重要になる。

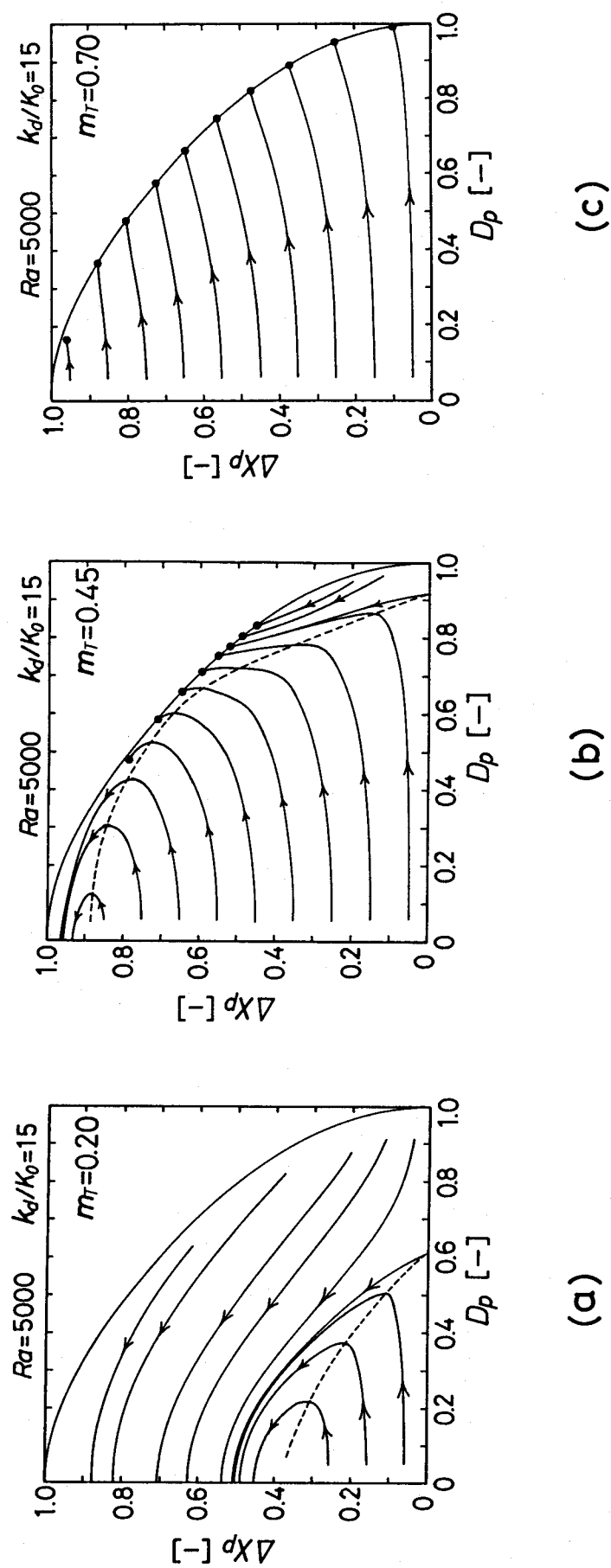


図6-8 Ra , k_d/K_0 , m_T を変えた場合の、結晶粒子の軌道径の経時変化における違い

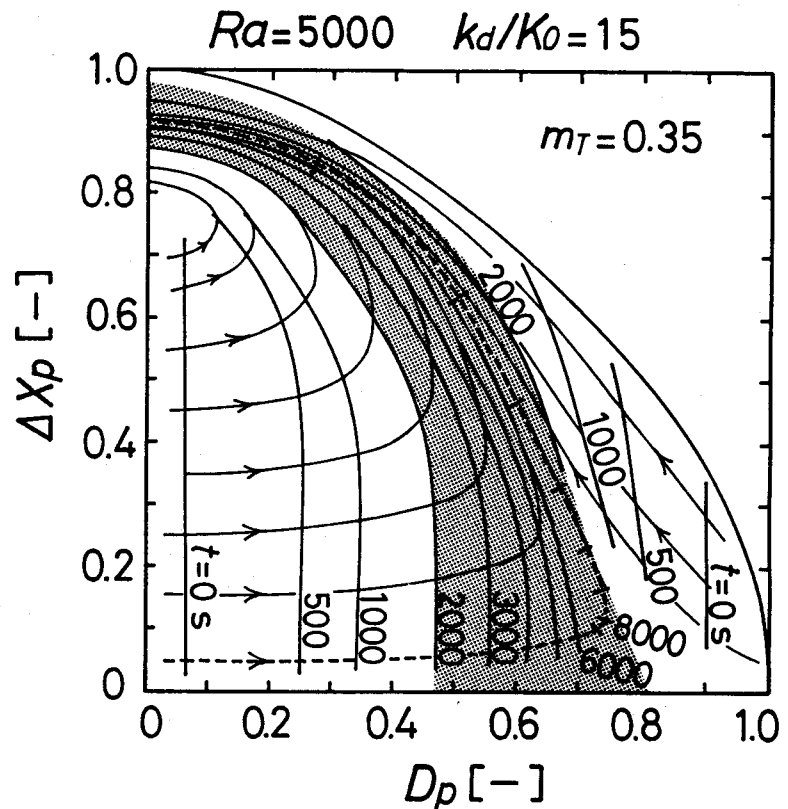


図6.9 結晶粒子径と軌道径の経時変化のタイムライン
2000秒後にはすべての結晶粒子は影を付けた領域内に入る

§ 6.4 晶析操作への応用

6.4.1 粒径分布の制御

前節まではベナール対流中に浮遊する単一結晶粒子の挙動を調べてきたが、次に種々の粒径をもつ多数の結晶粒子がベナール対流中に存在する場合を考える。結晶粒子濃度が低く、粒子間の相互作用が無視できるとすると、各結晶粒子は図6.7の相平面上に分布する多数の点として表現できる。相平面上の最大軌道径を表す曲線より外側の領域に位置する結晶粒子および最大浮遊粒子径 $D_{p, max}$ より大きい結晶粒子は、結晶を懸濁した後の短い時間内に落下するので、それに応じて結晶粒子の粒径分布も速やかに変化する。このとき粒径の大きい結晶粒子ほど落下する割合が多いので、粒径分布は初期のものよりも粒径の小さいほうに片寄った分布形に変わる。落下せずに残った扇形領域内部の結晶粒子の粒径は、図6.7中の矢印の付いた曲線に沿ってゆっくりと変化し、それによって粒径分布も徐々に変化して行く。

図6.7の相平面上を、各結晶粒子が時間とともに動く速さがわかるようにタイムラインを書き加えたのが図6.9である。初め成長領域にあった結晶粒子は、右方向に早く移動するが、成長速度と溶解速度がつり合う状態を表す破線に近づくにつれて移動速度が遅く

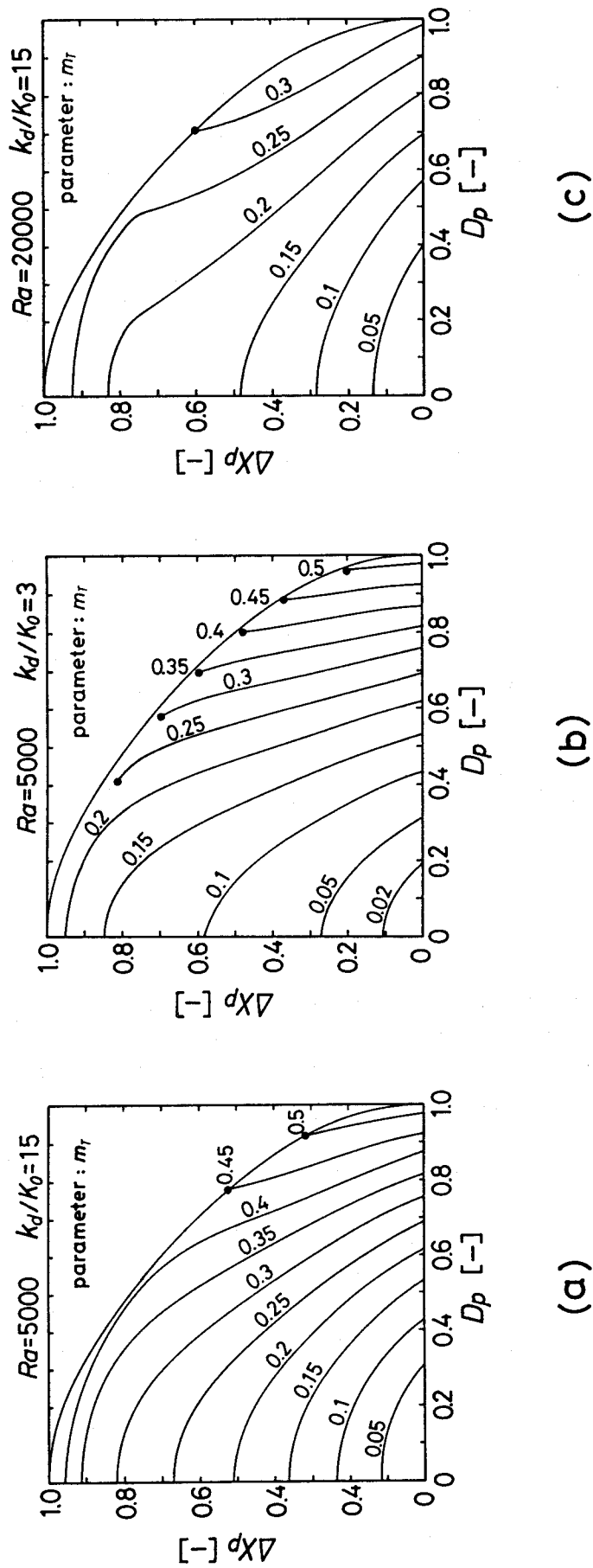


図6.10 Ra , k_d/K_0 , m_τ を変えた場合の漸近線の変化

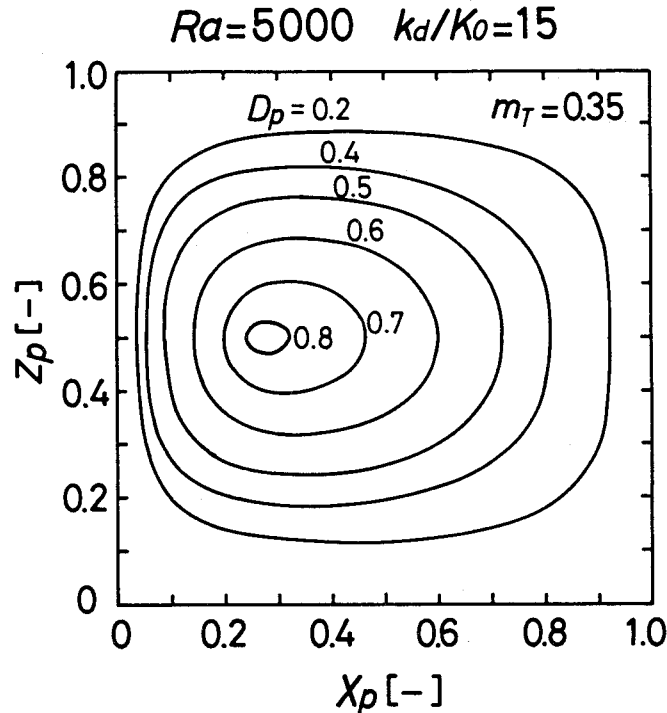


図6.11 漸近線上に位置する結晶粒子の軌道形

なる。しかし破線を越えて溶解領域にはいると再び移動速度を増して左方向に動く。また初めから溶解領域にある結晶粒子の相平面上の移動速度は速く、これらの大部分は短時間の内に溶解消失する。最初相平面上の広い範囲にわたって分布していた結晶粒子は、例えば 2000 秒後には図の影をつけた帯状領域の内側に移動する。時間の経過とともにこの領域は漸近線を挟む狭い帯状領域に変わる。したがって漸近線の形状から、十分時間が経過した後の結晶粒子の粒径分布の形と軌道形をある程度推定することが可能となる。

操作条件を変えた場合の漸近線の形の違いを図6.10に示す。図中の●印は結晶粒子が落下する点を表す。 m_T が小さい場合の漸近線が D_p と Δx_p の小さい領域に寄ることから、平均粒径が小さく、粒径分布の幅も狭い結晶粒子がベナール対流の渦の中心部に集まるといえる。 m_T が大きくなると漸近線は原点から離れた外側に拡がることから、平均粒径と粒径分布の幅はともに大きくなる。しかし更に m_T が大きくなると、漸近線の左端が最大軌道径を表す曲線と交わる。この●印の交点より小さい粒径をもつ結晶粒子の大部分は落下するので、平均粒径が大きく分布幅の狭い粒径分布が得られる。ただし結晶粒子数はかなり減少すると考えられる。図6.10の(a)と(b)の比較より、結晶の溶解速度と成長速度の比 k_d/K_0 が1に近づくと漸近線の勾配が急になり狭い粒径分布を得やすくなる。漸近線と横軸との交点の D_p の値は、 k_d/K_0 が変わっても変化しないが、図6.10の(a)と(c)の比較からわかるようにレイリー数が大きくなると D_p の大き

いほうにずれる。従って漸近線の得られる m_T の範囲が狭くなり、漸近線の形もゆがんでくる。これは高レイリー数になると等温線の形が大きく歪むためである。

図6.7 (または図6.9) の漸近線上にある結晶粒子の軌道形を 図6.11 に示す。 D_p の大きな結晶粒子は中心付近の小さな軌道を回り、 D_p の小さい結晶粒子ほど外側の大きな軌道を回る。一般に D_p が異なる軌道は 図6.3 のように互いに交差するが、漸近線上の結晶粒子の軌道ではこのような粒子軌道間の交差はない。このことからベナール対流中に結晶粒子を懸濁させた初期には、結晶粒子間の衝突や合体が起こる可能性が多いが、十分時間がたつと結晶粒子間の衝突や合体による結晶形の歪みや二次核発生が少なくなると考えられる。また軌道の中心部と外側とでは浮遊結晶粒子の径が異なることを利用すれば、液の取り出し位置を変えることによって粒径の異なる結晶の分別が可能である。

以上の考察より、結晶の成長速度の大きい系ほど、また m_T を大きくするほど、狭い幅の粒径分布を持つ結晶が得られ、 m_T とレイリー数を増加させるほど大きな平均粒径が得られる。また漸近線と最大軌道を表す曲線とが交差するような操作条件を選べば、最も狭い粒径分布を得ることができるが、 k_d/K_0 やレイリー数が大きい場合には、このような m_T の操作範囲は狭く、得られる結晶の数も少なくなる。十分時間が経てば、すべての結晶粒子が落下または溶解消失するので、操作時間の選定が重要になる。操作時間を長くすると、狭い粒径分布をもった形の整った結晶粒子が得られるが、結晶粒子数は減少する。最適な操作時間を決めるためには、結晶の粒子数と粒径分布の時間変化を知る必要があり、そのためには本解析法を更に改良しなければならない。

6.4.2 溶液濃度の変化と核発生

本解析モデルでは、結晶の溶解や成長による溶液濃度の変化や核発生の影響を無視してきたが、これらの影響が解析モデルの結果に及ぼす効果について定性的な考察を加える。

溶液濃度が最も大きく変化するのは、結晶粒子を懸濁した直後に起こる。 $D_p > 1$ の結晶粒子の落下と、 $D_p < 1$ の結晶粒子であっても最大軌道の外側に位置するものが落下して温度の高い底面近傍で溶解することによって生じる液濃度の変化である。このような落下は、粒子が軌道を 1~2 周まわるうちに完了し、またベナールセル内部の濃度の差が 10 回程度の循環でほぼ均一に混合され则认为ると、結晶粒子が漸近線に近づくのに要する時間の数十~数百分の一の時間内に、落下した結晶粒子の溶解による濃度の変化が終わると考えられる。ただし溶液の平均濃度 C_0 は、落下結晶が溶解した分だけ増加し、それに伴って m_T も初期の値より大きくなる。

もう一つの濃度変化は、落下せずに浮遊し続ける結晶粒子が、軌道を回るうちに徐々に溶解または成長することによって作り出すベナール対流内の濃度分布である。溶解領域で

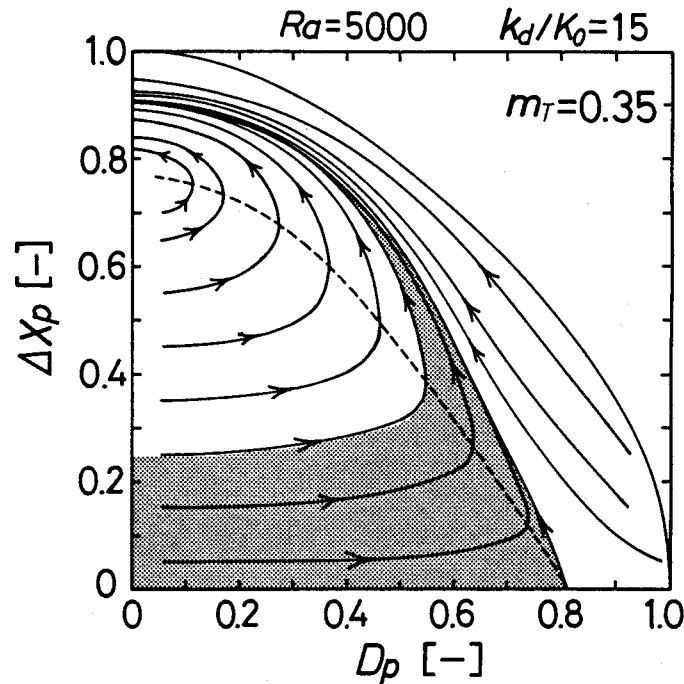


図6.12 $0 \leq \Delta x_p \leq 0.5$ の軌道上で核発生が起こる場合の、
定常状態における結晶粒子の存在領域

結晶が溶解すると、その領域内の濃度が上がり未飽和度が減少する。また成長領域内で結晶成長が起こると濃度が減少して、過飽和度が小さくなる。何れの場合も、結晶粒径の変化速度が遅くなり、そのために図6.7の相平面上の矢印を付けた曲線の立ち上がりが急になるので、漸近線も k_d/K_0 が小さい場合（図6.10(b) 参照）と同じように立ってくると考えられる。しかしこのような液相内の濃度差が顕著になると、濃度差によって生じる密度差が無視できなくなり、温度差と濃度差の両方による密度差を考慮したベナール対流を考える必要があり、取り扱いが極めて煩雑になる。

核発生には一次核発生と二次核発生があり、両者とも過飽和度の最も大きい領域すなわち低温の上面近傍で最も起こりやすい。後者の二次核発生のうち、結晶粒子間の衝突によるものは、ベナールセル内のほぼ全域でおこる可能性があるが、特に粒子軌道の交錯度の大きい上昇流近傍で起こりやすい（図6.3 参照）。核発生した直後の結晶粒子の粒径は $D_p \approx 0$ であるから、図6.7の縦軸上の点が核発生粒子に対応する。上面近傍および上昇流の最も強い領域を通る $D_p \approx 0$ の結晶粒子は $\Delta x_p \approx 1$ の最大粒子軌道に近い大きな軌道を描く。従って図6.7より明らかなように、このような軌道上を回る結晶粒子はすぐに溶解して消失する。核発生した結晶粒子が、溶解せずに成長し続けるためには、過飽和度の比較的小さいベナールセルの中央部で核発生しなければならず、核発生の最も起こりやすい軌道は、同時に最も溶解しやすい軌道でもある。以上のことから、ベナール対

流を利用した晶析槽は、核発生の起こりにくい系であると考えられる。図6.7において $0 \leq \Delta x_p \leq 0.25$ の粒子軌道上で核発生した結晶粒子のみが成長すると仮定すると、操作時間を十分長くすれば核の発生速度と結晶の溶解消失速度とがつり合ったところで定常状態になる。このとき系内に存在する結晶粒子は図6.12の影をつけた領域内にのみ分布する。従ってこの領域内の各軌道上における結晶粒子の核発生速度が分かれば、定常状態における結晶の粒径分布を算出することができる。以上の考察や推論は、今後実験によって検証されねばならない。

§6.5 結 言

ベナール対流中に単一の結晶粒子が浮遊しながら溶解または成長する場合の、結晶粒子の力学的挙動と粒子径の変化を解析することにより以下の結果を得た。

(1) 浮遊可能な粒子径の上限値を表す最大浮遊粒子径 $D_{p, max}$ が存在する。それは結晶粒子の密度と液密度の差およびベナール対流の強さを表すレイリー数等によって決まる。

(2) ベナール対流中に結晶粒子が浮遊するためには、結晶粒子径 D_p が $D_{p, max}$ より小さいだけでなく、 D_p に対する最大軌道の内側にその結晶粒子が位置することが必要条件となる。

(3) 結晶粒子は、溶解や成長によって粒径が時間的に変化するために、粒子軌道の形も徐々に変化する。しかし各時間における粒子軌道の形は、軌道を一周する間の平均粒子径 $\bar{D}_p$ と同じ大きさの一定粒径をもつ粒子が描く定常状態の軌道とほとんど同じである。

(4) 結晶粒子の軌道は完全な閉軌道にはならず、そのため軌道径は時間とともに少しずつ増加するが減少することはない。

(5) すべての結晶粒子は、最終的には落下するかまたは溶解して消失するが、粒径や軌道形の変化する道筋はレイリー数 Ra や 溶解温度パラメータ m_T および結晶の溶解速度と成長速度の比 k_d/K_o に強く依存する。

これらの単一結晶粒子の挙動に対する考察から得られた結果より、ベナール対流場を利用した晶析操作について以下の結論が導かれる。

(6) 上下界面の各温度と溶液濃度によって決まる 溶解温度パラメータ m_T を変えることによって、平均粒子径と粒径分布の幅が制御できる。

(7) レイリー数を変えることは、平均粒子径を変えるのに有効であるが、粒径分布の形の制御には効果的でない。

(8) 結晶の成長速度が大きい場合には、平均粒子径や粒径分布形の制御が容易であるが、結晶成長速度が小さい場合には操作条件が限定される。

(9) ベナール対流場を利用した晶析槽の内部では核発生が起こりにくいので、従来の晶析槽に比べて不確定な要素が少なく、装置内の現象の解析や装置設計が容易になる。

(10) 操作時間を長くするほど形状の整った粒径分布幅の狭い結晶を得やすくなる。

(11) 操作時間を長くすると結晶粒子数が減少するので、操作時間の選定が重要であるとともに、核発生を制御できる操作条件を決定する必要がある。

総 括

本研究は、温度場と濃度場におけるベナール対流の特性を明らかにし、対流パターンについての実験的、理論的解析を行うとともに、ベナール対流の工学的応用を試みたものである。

第1章

複数モードを考慮したガラーキン法を用いて、温度場におけるベナール対流の解析を行った。これをもとに、より取り扱いの簡単な修正単一モードによる解を導出した。この試行関数に含まれているパラメータを決める補助条件として熱流束を最大化する条件すなわちエントロピー生成速度を最大にする条件を用いることによって、工学的精度で実験値と一致する熱流束や温度分布等を得た。しかし波数については実験値との一致が得られなかった。

ベナール対流におけるエントロピー変化を考えることによって、対流発生条件が流体力学的安定性と熱力学的安定性を表す二つの因子の積になっていることを示した。前者は機械的運動エネルギーの生成速度と粘性消散速度の比であり、後者はエントロピーの流出速度と生成速度の比である。ベナール対流が発生すると、系からのエントロピー流出速度は増加するが、それ以上に系内でのエントロピー生成速度が増大するので、その結果ベナール対流が発生することによって系のエントロピーは増加する。

第2章

温度場におけるベナール対流の流動パターンや波数が、レイリー数、容器形状や寸法、初期条件によってどのように決まるかを、プラントル数の高い流体を用いた実験により調べた。種々の対流パターンの安定性とレイリー数や波数との関係は Busse^{15, 18)}の結果と一致したが、波数はレイリー数とプラントル数だけでは決まらず、他の空間的因子と時間的因子が関与する。ロールセルの波数は、Busse らによって示されたロールセル・パター

ンの安定な領域内の一部分を占める極く狭い波数域に近づく一般的傾向を有するが、そこへ至る実際の変化経路は、容器形状や初期波数の値に強く依存する。

対流パターン変化を伴わない緩やかなロールセルの波数変化では、断熱不変量に類似した量を保存する準静的な過程に従って進行する。しかし容器の長さがロールセルの幅の整数倍になる場合や、容器内のセル状対流パターンの対称性が高い場合には、ロールセルの準静的変化が一時的に凍結される場合もある。

第3章

電場が印加された電解質溶液中にイオンの濃度勾配が生じ、それによって作られた不安定な密度成層内に発生するベナール対流についての理論的な解析を行った。各イオン間には電気的中性条件を満足させるための束縛条件が働くとともに、各イオンには電場からの力が作用する。これらはいずれも温度場のベナール対流にはなかった効果である。

銅の酸化還元反応を伴う硫酸銅水溶液系に対して、修正単一モードの試行関数によるラーキン法を用いて解析を行った。その結果、電解質溶液系の方が伝熱系よりもベナール対流が起こりやすく、またレイリー数が同じであれば電解質溶液系の平均シャーウッド数の方が対応する伝熱系の平均ヌッセルト数よりも常に大きい値を示した。これより電場による泳動効果は電解質溶液系を不安定化して、ベナール対流を起こりやすくすると考えられる。

第4章

電解質溶液中にイオン透過性の隔膜が挿入された場合のベナール対流を、第3章と同様の方法を用いて解析した。隔膜の挿入によって、膜の上下の流体層内の対流による直接的な相互作用が阻止されるため、流体系は安定化してベナール対流が起こり難くなる。しかしイオンは膜中を分子拡散や泳動によって透過できるために、膜の上下の各流体層中の濃度変動が膜を通じて互いに干渉し合う。その度合いによって、ベナール対流の強さや濃度分布の形が異なる。

第5章

第3,4章で取り扱った系について実験を行った。限界電流の得られる条件下で電極反応を行うことによって、電解質溶液中に不安定な密度成層を形成させてベナール対流を発生させると同時に、そのとき流れる電流値より物質移動速度を測定した。その結果、膜のある場合とない場合の何れにおいても、対流発生条件や平均シャーウッド数の理論値が実験と合うことが確かめられた。

伝熱実験では、ベナール対流の発生する前後のヌッセルト数の時間変化を測定することは困難であったが、本実験では対流発生前後のシャーウッド数の経時変化を測定することができた。電極面上に残された模様から対流パターンを知ることができ、多角形状のセルパターンが多く見られた。これはロールセル状の対流パターンが多く見られる伝熱系と異なる、特に六角セル状の対流パターンの場合には、伝熱系ではセルの中央部が上昇流になるのに対し、電解質溶液系では下降流となり全く逆の傾向を示す。

第6章

結晶の粒径と粒径分布の両方を制御できる新しい晶析操作を開発する目的で、ベナール対流を利用した場合の晶析操作の利点と問題点および操作条件について検討した。

ベナール対流中に溶解も成長もしない単一の結晶粒子が浮遊する場合の理論的な考察から、結晶の浮遊条件と定常軌道を求めた。この結果をもとに、結晶が溶解や成長する場合の結晶粒子の軌道径と粒子径の関係を調べた。結晶粒子は完全な閉軌道を形成しないため、軌道径は時間とともに一方的に増加して定常軌道を作らない。しかし結晶粒子の粒径と軌道径の時間変化は、レイリー数と溶解温度パラメータおよび結晶の溶解速度と成長速度の比で決まる一定のパターンを示すことから、これらを操作変数として適切に選べば、結晶粒径や粒径分布が制御できる可能性のあることがわかった。ベナール対流中に浮遊する結晶粒子は、最終的にはすべて溶解消失するか落下するかの何れかであるため、操作時間の選定も重要になる。またベナール対流場は核発生が起こりにくい系と考えられることから、装置設計や操作条件の決定に不確定要素が入りにくい利点がある。

今後の課題

ベナール対流場においてどのような対流パターンが実際に実現されるかを調べる場合、二つの側面から検討する必要がある。一つは可能な対流パターン間の相対的な安定性を調べることであり、もう一つはある対流パターンから別の対流パターンへの変化速度と変化の道筋の有無を検討することである。化学反応系の安定性を解析する場合に例えれば、前者は熱力学的ポテンシャルの差による安定性の評価に対応し、後者は速度論的な解析に対応する。従来のベナール対流における対流パターンに関する研究では、これら二つの観点に対する認識が十分に行われていなかったように思われる。

線形安定性理論を、ベナール対流パターンの安定性解析に応用した Busse^{15, 18)}の方法では、不安定化した対流パターンが次にどの対流パターンに移行するかが明らかでない。

環状容器を用いた実験では、レイリー数が相当高くなるまで波数変化が起こらないことから分かるように、一つの対流パターンから別の対流パターンへ移行するときに乗り越えられるべきポテンシャル障壁の高さや経路が、パターン変化に重要な役割を果たしている。また流体が過去にたどってきた対流パターン変化の履歴が、次の対流パターン変化の方向を規定することから、履歴効果を取り込んだ理論の構築が必要である。その意味では、本論文で導入したような断熱不変量に類似した保存量をパターン変化過程の解析に持ち込む試みが、今後更に検討されるべきであろう。

側壁も含めた容器全体にわたる対流パターンに対して、その安定性を測る尺度となる量として Haken^{60, 61)} は一種のリアプノフ関数を導入した。形に関する情報を定量化することは極めて困難であるが、Haken の導入した関数や本論文で示したエントロピー量が、対流パターンの定量的評価の指標として役立つものと考えられる。

ベナール対流の研究は、カオス化現象のように秩序状態から無秩序状態への移行に関心が移りつつあるが、ここで示した対流パターン変化の問題は、一つの秩序状態から別の秩序状態への移行に関する問題であり、この分野にも今後さらに研究されるべき多くの課題が残されている。

ベナール対流は流速が極めて遅い自然対流であるため、従来の工学分野ではほとんど問題にされず、強制対流による熱や物質の移動に対して微小な効果を及ぼす二次的要因として取り扱われてきたに過ぎない。しかし近年の半導体材料や機能性材料の開発にともなって、より完全性の高い単結晶や合金への要求が高まってきた。このような単結晶の育成や均一度の高い合金の製造には、密度差によるわずかな対流も阻止する必要があるため、そのために宇宙空間における微小重力場での実験も行われている。地上でこのような物質を製造する場合、温度勾配と濃度勾配の両方が関与したベナール対流の抑制が極めて重要になってくる。チョクラルスキー法による融液からの単結晶の育成では、外部より磁場をかけることによって特定の方向の対流を抑えているように、磁場や電場などの外力場を利用して温度と濃度の差によるベナール対流の制御方法の確立を目指した工学的研究^{45, 66, 110, 136)} が必要であろう。また相変化による発熱や化学反応を含むような複雑な系でのベナール対流の研究が、今後さらに必要になると考えられる。

ベナール対流は、セル状構造が自発的に形成されることや、セル内での混合過程の時間スケールに比べてセル間の混合の時間スケールが非常に長いなど幾つの特徴を持っている。このような特性を積極的に工学に利用した研究は極めて少ない。

本論文に示したベナール対流場の晶析への応用は、その一つの試みであるが、実用化の

ためにはモデルを更に精密化して解析を行う必要がある。結晶の溶解や成長による濃度の局所的な変化、多数の結晶粒子間の相互作用、核発生などを考慮したモデルの改良と、それに基づく粒径分布の経時変化を計算する方法を確立することが必須条件であり、今後さらに研究を推し進めていく必要がある。

[使用記号]

a	波数 ($\equiv 2\pi/\lambda$)	[1/m]
a	無次元波数 ($\equiv 2\pi H/\lambda$)	[-]
$\bar{a}$	無次元平均波数 ($\equiv 2\pi H/\bar{\lambda}$)	[-]
$\bar{a}$	規格化された局所波数 ($\equiv a/\bar{a}$)、式(2-18)	[-]
a_c	無次元臨界波数	[-]
a_G	無次元グリッド波数 ($\equiv 2\pi H/\lambda_G$)	[-]
a_m	幾何平均波数 ($\equiv \sqrt{a_1 a_n}$)、式(2-2)	[-]
a_n	n 次モードの無次元波数 ($\equiv 2\pi H/\lambda_n = n \cdot a_1$)	[-]
$\bar{a}_N$	N 番目の位置における規格化された無次元局所波数 ($N=1\sim n$)	[-]
a_1	基本モード ($n=1$) の無次元波数	[-]
a_1, a_n	同一 Ra 数に対する中立安定曲線上の2つの波数、式(2-2)	[-]
$A(t)$	温度 (第1,2,6章)、または硫酸銅濃度 (第3,4,5章) の周期的変動成分の振幅	[-]
$\bar{A}(t)$	温度の非周期的変動成分の振幅	[-]
$A_{n,\ell}(t)$	$[n, \ell]$ モードの温度変動の振幅	[-]
A_0	$\Theta_A(z)$ 式中の係数、式(4-60)	[-]
A_∞	温度の周期的変動成分の定常状態における振幅、式(1-81)	[-]
$\bar{A}_\infty$	温度の非周期的変動成分の定常状態における振幅、式(1-81)	[-]
b	ローレンツ方程式中の係数、式(1-77)	[-]
$B(t)$	硫酸濃度の周期的変動成分の振幅	[-]
B_0	$\Theta_B(z)$ 式中の係数、式(4-61)	[-]
C_A	硫酸銅の濃度 ($\equiv C_A$)	[mol/m ³]
C_{AO}	仕込み溶液中の硫酸銅の濃度	[mol/m ³]
C_B	硫酸濃度の電極反応による変化分、式(3-6)	[mol/m ³]
C_{BO}	仕込み溶液中の硫酸の濃度、式(3-6)	[mol/m ³]
C_{mA}	膜相中の硫酸銅の濃度	[mol/m ³]
C_{mAO}	$\equiv k_A C_{AO}$	[mol/m ³]
C_{mB}	膜相中の硫酸の濃度	[mol/m ³]
C_{mBO}	$\equiv k_B C_{BO}$	[mol/m ³]
C_p	比熱	[J/(kg · K)]
C	溶液の濃度	[mol/m ³]
C_A	硫酸銅の濃度	[mol/m ³]
C_{As}	静止状態の硫酸銅濃度	[mol/m ³]
C_{As}	静止状態の硫酸銅の無次元濃度 ($\equiv C_{As} / 2 C_{AO}$)	[-]
$C_{As\infty}$	静止定常状態の硫酸銅濃度、式(3-38)	[mol/m ³]
C_b	仕込み溶液の濃度	[mol/m ³]
C_B	硫酸の濃度	[mol/m ³]
$C_{Bs\infty}$	静止定常状態の硫酸濃度、式(3-38)	[mol/m ³]
C_{lp}	結晶粒子の表面における溶液の濃度、式(6-9)	[mol/m ³]
C_k	イオン種 k の濃度 ($k=1,2,3$)	[mol/m ³]

C_N, C_N^*	式(2-20)中の複素共役な係数	[—]
$C_s(T)$	温度 T における飽和濃度	[mol/m ³]
$C_s(T)$	無次元飽和濃度 ($\equiv C_s(T)/C_b$)	[—]
D_p	結晶粒子の直径	[m]
D_p	結晶粒子の無次元直径 ($\equiv D_p/D_{p, max}$)	[—]
$D_{p, max}$	最大浮遊粒子径、式(6-14)	[—]
$\bar{D}_p$	結晶粒子が軌道を一周する間の平均粒子径	[—]
$\mathcal{D}$	分子の拡散係数	[m ² /s]
$\mathcal{D}_A$	硫酸銅の拡散係数、式(3-22)	[m ² /s]
$\mathcal{D}_B$	硫酸の拡散係数、式(3-23)	[m ² /s]
$\mathcal{D}_k$	イオン種 k の拡散係数 ($k=1,2,3$)	[m ² /s]
$\mathcal{D}_{nA}$	膜相中における硫酸銅の拡散係数、式(4-4)	[m ² /s]
$\mathcal{D}_{nB}$	膜相中における硫酸の拡散係数、式(4-4)	[m ² /s]
$\mathcal{D}_{nr}$	$\equiv \mathcal{D}_{nB}/\mathcal{D}_{nA}$	[—]
$\mathcal{D}_r$	$\equiv \mathcal{D}_B/\mathcal{D}_A$	[—]
$\mathcal{D}_+, \mathcal{D}_-$	カチオンとアニオンの拡散係数、式(3-26)	[m ² /s]
e_k	イオン種 k の電荷数 ($k=1,2,3$)	[equivalent]
e_+, e_-	カチオンとアニオンの電荷数、式(3-25)	[equivalent]
$\langle E \rangle$	体積平均化した全力学的エネルギー	[J]
$\langle \bar{E} \rangle$	体積平均化した無次元の全力学的エネルギー	[—]
E_k	全運動エネルギー	[J]
$\langle \bar{E}_k \rangle$	体積平均化した無次元の全運動エネルギー	[—]
$E_{n, \ell}(t)$	$[n, \ell]$ モードの圧力の周期的変動成分の振幅、式(1-17)	[—]
E_p	全位置エネルギー	[J]
$\langle \bar{E}_p \rangle$	体積平均化した無次元の位置エネルギー	[—]
$f(x, y)$	$\equiv f_1(x, y)$	[—]
$f_n(x, y)$	式(1-15), (1-16)を満たす x, y の周期関数 ($n=1,2,3, \dots$)	[—]
$F(t)$	速度変動成分の振幅	[—]
$F_{n, \ell}(t)$	$[n, \ell]$ モードの速度の周期的変動成分の振幅、式(1-17)	[—]
F_∞	速度変動成分の振幅の定常値、式(1-81)	[—]
$\mathcal{F}$	ファラデー定数	[C/equivalent]
g	重力加速度	[m/s ²]
g_i	重力加速度ベクトルの i 成分	[m/s ²]
$g(y)$	側壁が流速に及ぼす効果を表す関数、式(1-63), (1-67)	[—]
H	液層の深さ、または(膜があるとき)電極から膜までの距離	[m]
H_n	膜厚の半分	[m]
H_n	$\equiv H_n/H$	[—]
$H_1 \sim H_3$	式(1-82)~(1-84)中の係数	[—]
H_x	くさび形容器内の位置 x における局所深さ	[m]
H_0	くさび形容器の端 ($x=0$) における深さ	[m]
i	虚数単位	[—]
I	電流	[A]
$J_{A, z}$	硫酸銅の z 方向の平均物質流束	[mol/(m ² ·s)]
$J_{k, i}$	イオン種 k の i 方向の物質流束 ($k=1,2,3$)、式(3-3)	[mol/(m ² ·s)]

J_s	面積平均化した無次元エントロピー流出速度	[—]
k	イオン種 ($k=1$ は Cu^{2+} 、 $k=2$ は H^+ 、 $k=3$ は HSO_4^- に対応)	[—]
k'	電極反応に直接関与しないイオン種 ($k' = 2, 3$)	[—]
k_A	硫酸銅の分配係数	[—]
k_B	硫酸の分配係数	[—]
K_d	結晶の溶解過程における物質移動係数	[m/s]
k_d	溶解過程の無次元物質移動係数 ($\equiv K_d D_p / \kappa \cdot (H/D_{p, \max})^2$)	[—]
K_r	結晶化過程の表面反応速度定数、式(6-9)	[m/s · (m ³ /mol) ^{nr-1}]
k_0	式(4-68)	[—]
K	物質移動係数、式(6-7)	[m/s]
K_A	CuSO_4 の解離定数	[m ³ /mol]
K_{B1}	H_2SO_4 の解離定数	[m ³ /mol]
K_{B2}	HSO_4^- の解離定数	[m ³ /mol]
K_w	水の解離定数	[m ³ /mol]
K_o	結晶成長過程における物質移動係数	[m/s]
K_0	式(4-30)	[—]
$K_1(t) \sim K_4(t)$	式(4-31), (4-32) 中の t の関数	[—]
K_T	式(2-12) 中の係数	[—]
ℓ_y	側壁が速度分布に影響を及ぼす壁からの無次元距離、式(1-67)	[—]
$\ell_1 \sim \ell_6$	式(1-78)~(1-80) 中の係数	[—]
L	くさび形容器の水平方向の一辺の長さ	[m]
L_c	くさび形容器内でベナール対流が生じている領域の長さ	[m]
L_x	x 方向の容器の長さ	[m]
L_y	y 方向の容器の長さ	[m]
L_y	$\equiv L_y / H$	[—]
m_T	溶解温度パラメータ、式(1-63)	[—]
M	式(4-45)	[—]
M_p	結晶粒子のモル分子量	[kg/mol]
n	ロールセル対の個数	[—]
n_A	式(4-72)	[—]
n_B	式(4-73)	[—]
n_G	グリッドの窓の数	[—]
n_r	結晶化過程の表面反応次数、式(6-9)	[—]
N	ロールセルの個数	[—]
N_z	ヌッセルト数の表示式中の係数、式(1-53), (1-54)	[—]
$N_{\max}$	環状容器中のロールセル波数の空間分布モードに対する最大次数	[—]
N_+, N_-	分子が解離したときのカチオンとアニオンの数、式(3-25)	[—]
Nu	ヌッセルト数	[—]
$\bar{Nu}$	平均ヌッセルト数、式(1-49)	[—]
$\bar{Nu}[n, \ell]$	$[n, \ell]$ の単一モードに対する平均ヌッセルト数	[—]
p	圧力	[Pa]
p	無次元圧力 ($\equiv p H^2 / \rho \nu \mathcal{D}_A$; 第3章)	[—]
p'	圧力の周期的変動成分、式(1-7)	[Pa]
$\bar{p}$	$\equiv \bar{p}' H^2 / \rho \nu \kappa$	[—]

$\bar{p}$	圧力の非周期的変動成分、式(1-7)	[Pa]
$\bar{p}$	$\equiv \bar{p} H^2 / \rho \nu \kappa$	[—]
$\bar{p}$	静止状態からの圧力のずれ、式(1-5)	[Pa]
$\bar{p}$	$\equiv \bar{p} H^2 / \rho \nu \kappa$	[—]
p_s	静止状態における圧力、式(1-6)	[Pa]
$p_{s\infty}$	静止定常状態の圧力、式(3-45)	[Pa]
P_A	硫酸銅の膜透過係数、式(5-6)	[1/s]
$P_\ell^{(m, n)}(z)$	Jacobiの多項式	[—]
P_m	無次元の膜パラメータ、式(4-23), (5-7)	[—]
$\bar{P}_n(z, t)$	n 次モードの圧力変動の振幅、式(1-14), (1-17)	[—]
$\bar{P}_{n, \ell}(z, t)$	$[n, \ell]$ モードの圧力変動の振幅、式(1-17)	[—]
Pr	プラントル数 ($\equiv \nu / \kappa$)	[—]
$P[\delta Z']$	一般化された過剰エントロピー生成速度、式(1-109)	[W]
$P[\delta Z]$	一般化された過剰エントロピー生成速度の無次元量	[—]
q_i	無次元された熱流束の i 方向成分 ($\equiv -\partial T / \partial x_i$)	[—]
r	$\equiv Ra / Ra_{\text{marginal}}$	[—]
$\bar{r}$	環状容器の平均半径 ($\equiv (r_1 + r_2) / 2$)	[m]
r_k	$\equiv \nu_k / \nu_{mk}$ ($k=1, 2, 3$)	[—]
r_0	式(4-66)	[—]
r_1	環状容器の内半径	[m]
r_2	環状容器の外半径	[m]
R	気体定数	[J/(mol · K)]
Ra	レイリー数	
	$\equiv \Delta T \cdot g \alpha H^3 / \nu \kappa$ (第1, 2, 6章)	[—]
	$\equiv (\alpha_A \Delta \bar{C}_A + \alpha_B \Delta \bar{C}_B) g H^3 / \nu \mathcal{D}_A$ (第3, 4, 5章)	[—]
Ra_c	臨界レイリー数	[—]
Ra_A	硫酸銅に関するレイリー数	
	$\equiv 2 c_{A0} \cdot g \alpha_A H^3 / \nu \mathcal{D}_A$ (膜がない場合)	[—]
	$\equiv c_{A0} \cdot g \alpha_A H^3 / \nu \mathcal{D}_A$ (膜がある場合)	[—]
Ra_t	対流限界レイリー数	[—]
Ra_x	位置 x における局所深さ H_x を用いた局所レイリー数	[—]
Ra_{mA}	$\equiv Ra_A / (1 + P_m)$	[—]
$Ra[n, \ell]$	$[n, \ell]$ モードに対する中立安定状態のレイリー数	[—]
Ra_{marginal}	中立安定状態のレイリー数	[—]
S	単位質量当りのエントロピー	[J/(kg · K)]
S	無次元エントロピー ($\equiv S / c_p$)	[—]
$\bar{S}$	無次元平均エントロピー ($\equiv \bar{S} / c_p$)	[—]
$\langle \bar{S} \rangle$	体積平均化した無次元エントロピー、式(1-117)	[—]
Sc	シュミット数 ($\equiv \nu / \mathcal{D}$)	[—]
Sc_A	硫酸銅に関するシュミット数 ($\equiv \nu / \mathcal{D}_A$)	[—]
S_e	電極面積	[m ²]
$\bar{S}_s$	静止した初期状態の無次元平均エントロピー、式(1-104)	[—]
S_0	$t \leq 0$ における温度が均一な系の無次元エントロピー、式(1-114)	[—]
Sh	シャーウッド数、式(3-41)	[—]

Sh_s	静止状態のシャーウッド数	[—]
$Sh_{s\infty}$	静止定常状態のシャーウッド数	[—]
t	時間	[s]
t	無次元時間 $\equiv t\kappa/H^2$ (第1,2,6章) または $\equiv t\mathcal{D}_A/H^2$ (第3,4,5章)	[—]
t^*	無次元時間、式(1-77)	[—]
t_c	対流開始時間	[s]
t_c	無次元対流開始時間 ($\equiv t_c\mathcal{D}_A/H^2$)	[—]
t_m	濃度境界層厚さ $\delta_c(t)$ が膜表面に到達する時間	[s]
t_{mc}	膜があるときの対流開始時間	[s]
t_{mc}	膜があるときの無次元対流開始時間 ($\equiv t_{mc}\mathcal{D}_A/H^2$)	[—]
T	温度	[K]
T	無次元温度 $\equiv T/T_r$ (第1,2章) または $\equiv (T - T_b)/\Delta T$ (第6章)	[—]
$\bar{T}$	静止状態からの温度のずれ、式(1-5)	[K]
$\bar{T}$	無次元温度 ($\equiv \bar{T}Ra/\Delta T$)	[—]
T_{av}	ベナール対流のロールセル内における平均循環周期	[s]
T_{av}	$\equiv T_{av}\mathcal{D}_A/H^2$	[—]
T_b	溶液の濃度 $C = C_b$ における飽和温度	[K]
T_p	結晶粒子の位置における局所温度	[K]
T_r	参照温度	[K]
T_s	静止状態の温度、式(1-6)	[K]
$u, \bar{u}$	液流速の x 方向成分	[m/s]
$u, \bar{u}$	$\equiv uH/\kappa$ (第1,2章)、 $\equiv uH/\mathcal{D}_A$ (第3,4,5)、 $\equiv uaH^2/\pi\kappa$ (第6章)	[—]
$u_i, \bar{u}_i$	液流速の i 方向成分 ($i=1,2,3$)	[m/s]
$\bar{u}_i$	i 方向の液流速の周期的変動成分	[m/s]
$\bar{u}_i$	$\equiv \bar{u}_iH/\kappa$ (第1,2章) または $\equiv \bar{u}_iH/\mathcal{D}_A$ (第3,4,5章)	[—]
$\bar{u}_i$	$\equiv \bar{u}_iH/\kappa$ (第1,2章) または $\equiv \bar{u}_iH/\mathcal{D}_A$ (第3,4,5章)	[—]
u_p	結晶粒子の x 方向速度	[m/s]
u_p	$\equiv u_paH^2/\pi\kappa$	[—]
u_{pi}	結晶粒子の i 方向速度 ($i=1,2,3$)	[m/s]
v	液流速の y 方向成分	[m/s]
v	$\equiv vH/\kappa$	[—]
v_k	イオン種 k ($k=1,2,3$) の電気化学的移動度、式(3-3)	[m ² /(V·s)]
v_M	$\equiv v_1(v_2^{-1} + v_3^{-1})/4$	[—]
v_{mk}	膜相内におけるイオン種 k ($k=1,2,3$) の電気化学的移動度	[m ² /(V·s)]
v_{Mm}	$\equiv v_{m1}(v_{m2}^{-1} + v_{m3}^{-1})/4$	[—]
V_0	単位セルの体積	[m ³]
$w, \bar{w}$	液流速の z 方向成分	[m/s]
$w, \bar{w}$	$\equiv wH/\kappa$ 、 $\equiv \bar{w}H/\kappa$	[—]
w_{max}	最大液流速、式(1-15)	[m/s]
w_{max}	無次元最大液流速、式(1-62)	[—]
w_p	結晶粒子の z 方向速度	[m/s]
w_p	$\equiv w_pH/\kappa$	[—]

W	くさび形容器の水平方向の一辺の長さ	[m]
$W(z)$	速度分布を表す関数、式(1-57), (1-58)	[-]
$\bar{W}_n(z, t)$	n 次モードの速度分布を表す関数、式(1-17)	[-]
$\bar{W}_{n, \ell}(z, t)$	$[n, \ell]$ モードの速度分布を表す関数、式(1-17)	[-]
X	水平方向の座標	[m]
x	水平方向の無次元座標 $\equiv X/H$ (第1~5章) または $\equiv 2X/\lambda = aX/\pi$ (第6章)	[-]
X_c	結晶粒子の軌道中心の X 座標	[m]
X_i	空間座標の i 成分 ($i=1, 2, 3$)	[m]
x_i	$\equiv X_i/H$	[-]
X_p	結晶粒子の X 座標	[m]
X_{p+}, X_{p-}	式(6-36)の2根	[-]
X	ローレンツ方程式中の独立変数、式(1-77)	[-]
$\mathcal{Y}$	水平方向の座標	[m]
y	$\equiv \mathcal{Y}/H$	[-]
Y	ローレンツ方程式中の独立変数、式(1-77)	[-]
Z	鉛直方向の座標	[m]
z	$\equiv Z/H$	[-]
Z_c	結晶粒子の軌道中心の Z 座標	[m]
Z_p	結晶粒子の Z 座標	[m]
Z_+, Z_-	式(6-21) で定義される、結晶粒子が静止する位置の Z 座標	[m]
Z	ローレンツ方程式中の独立変数、式(1-77)	[-]

【ギリシャ文字】

α	熱膨張係数 ($\equiv -\rho^{-1}(\partial \rho / \partial T)_{Tr}$)	[1/K]
α_A	$\equiv \rho_0^{-1}(\partial \rho / \partial C_A)_0$	[m ³ /mol]
α_B	$\equiv \rho_0^{-1}(\partial \rho / \partial C_B)_0$	[m ³ /mol]
α_{nA}	$\equiv \rho_0^{-1}(\partial \rho / \partial C_{nA})_0$	[m ³ /mol]
α_{nB}	$\equiv \rho_0^{-1}(\partial \rho / \partial C_{nB})_0$	[m ³ /mol]
α_r	$\equiv \mathbf{v}_M \cdot \alpha_B / \alpha_A$	[-]
α_{nr}	$\equiv \mathbf{v}_{Mn} \cdot \alpha_{nB} / \alpha_{nA}$	[-]
β_c	式(6-29)	[-]
γ	式(4-67) 中の係数	[-]
$\delta_c(t)$	時間 t における硫酸銅の濃度境界層厚さ	[m]
δ_{nn}	クロネッカーのデルタ	[-]
$\delta \rho$	密度の変化量、式(1-4)	[kg/m ³]
$\Delta \bar{C}$	$\equiv \bar{C} _{z=H} - \bar{C} _{z=0}$	[mol/m ³]
$\Delta \bar{C}_A$	式(3-60)	[mol/m ³]
$\Delta \bar{C}_B$	式(3-61)	[mol/m ³]
ΔT	$\equiv T _{z=0} - T _{z=H}$	[K]
ΔT_c	ベナール対流が生じる臨界温度差	[K]
ΔX_p	$\equiv X_{p+} - X_{p-}$	[-]
$\Delta \theta$	一對のローセルを見込む角度	[rad]
ε	電解質溶液の比誘電率	[-]

ε_m	膜層における比誘電率	[—]
η	相似変数 ($\equiv z / \delta_c(t)$)	[—]
θ	環状容器内における円周方向の角度	[rad]
θ'	温度の周期的変動成分、式(1-7)	[K]
θ	$\equiv \theta' \cdot Ra / \Delta T$	[—]
$\bar{\theta}$	温度の非周期的変動成分、式(1-7)	[K]
$\bar{\theta}$	$\equiv \bar{\theta} \cdot Ra / \Delta T$	[—]
θ_A	硫酸銅濃度の周期的変動成分、式(3-45)	[mol/m ³]
θ_A	$\equiv \theta_A \cdot g \alpha_A H^3 / \nu \mathcal{D}_A$	[—]
$\bar{\theta}_A$	硫酸銅濃度の非周期的変動成分、式(3-45)	[mol/m ³]
$\bar{\theta}_A$	$\equiv \bar{\theta}_A \cdot g \alpha_A H^3 / \nu \mathcal{D}_A$	[—]
θ_b	くさび形容器の上面の傾斜角度	[rad]
θ_B	硫酸濃度の周期的変動成分、式(3-45)	[mol/m ³]
θ_B	$\equiv \theta_B \cdot g \alpha_B H^3 / \nu \mathcal{D}_B$	[—]
$\bar{\theta}_B$	硫酸濃度の非周期的変動成分、式(3-45)	[mol/m ³]
$\bar{\theta}_B$	$\equiv \bar{\theta}_B \cdot g \alpha_B H^3 / \nu \mathcal{D}_B$	[—]
θ_{mA}	膜相中の無次元硫酸銅濃度の周期的変動成分、式(4-48)	[—]
θ_{mB}	膜相中の無次元硫酸濃度の周期的変動成分、式(4-48)	[—]
$\Theta(z)$	温度分布を表す関数、式(1-57), (1-58)	[—]
$\bar{\Theta}(z)$	平均温度分布を表す関数、式(1-69), (1-70)	[—]
$\bar{\Theta}_A(z)$	硫酸銅の濃度分布を表す関数、式(3-54)	[—]
$\bar{\Theta}_B(z)$	硫酸の濃度分布を表す関数、式(3-54)	[—]
$\bar{\Theta}_{mA}(z)$	膜相中の硫酸銅の濃度分布を表す関数、式(4-53)	[—]
$\bar{\Theta}_{mB}(z)$	膜相中の硫酸の濃度分布を表す関数、式(4-54)	[—]
$\bar{\Theta}_n(z, t)$	n次モードの温度分布を表す関数、式(1-17)	[—]
$\bar{\Theta}_{n, \ell}(z)$	[n, ℓ]モードの温度分布を表す関数、式(1-17)	[—]
κ	熱拡散率	[m ² /s]
λ	ローセルの波長	[m]
$\bar{\lambda}$	ローセルの平均波長	[m]
λ_G	グリッドの波長	[m]
λ_i	z 方向の単位ベクトルの i 成分	[—]
λ_n	n次モードのローセルの波長	[m]
λ_+, λ_-	式(4-46)	[—]
μ	粘度	[kg/(m · s)]
ν	動粘度	[m ² /s]
ξ	相似変数 ($\equiv z / \sqrt{4 \mathcal{D}_A t}$)	[—]
π	円周率	[—]
ρ	液の密度	[kg/m ³]
ρ_p	結晶粒子の密度	[kg/m ³]
ρ_p	$\equiv \rho_p / \rho$	[—]
ρ_0	$C_A = C_{A0}$, $C_B = C_{B0}$ における溶液の密度、または基準密度	[kg/m ³]
$\langle \bar{\sigma} \rangle$	体積平均化した無次元エントロピー生成速度	[—]
σ_a	無次元波数の標準偏差	[—]
$\langle \bar{\sigma}_s \rangle$	体積平均化した静止状態における無次元エントロピー生成速度	[—]

τ	式(4-44)	[—]
τ_{ij}	無次元の応力テンソル	[—]
ϕ	電位	[V]
Φ_v	無次元化した粘性消散エネルギー ($\equiv -\tau_{ij} \partial u_i / \partial x_j$)	[—]
$\langle \Phi_v \rangle$	体積平均化した無次元の粘性消散エネルギー	[—]
χ	$\Theta(z)$ 中に含まれる無次元パラメータ、式(1-58)	[—]
Ψ	流れ関数	[m ² /s]
Ψ	$\equiv \Psi \cdot aH / \pi \kappa$	[—]
Ψ_p	式(1-68) 中のパラメータ	[m ² /s]
Ψ_p	$\equiv \Psi_p \cdot aH / \pi \kappa$	[—]
ω_k	式(4-67) 中の無次元量 ($k=1,2,3$)	[—]
$\omega_1 \sim \omega_3$	式(4-67) 中の無次元量	[—]
$\mathbf{1}(x)$	Heaviside の階段関数	[—]

【下付添字】

A	硫酸銅
B	硫酸
c	臨界状態
i	$i=1,2,3$ はそれぞれ x, y, z 方向成分に対応
j	i と同じ
k	イオン種 ($k=1$ は Cu^{2+} 、 $k=2$ は H^+ 、 $k=3$ は HSO_4^- に対応)
k'	電極反応に直接関与しないイオン種 ($k'=2,3$)
ℓ	鉛直方向に ℓ 個の節をもつモード ($\ell=0,1,2 \dots$)
ℓ', ℓ''	ℓ と同じ
m	膜
n	水平方向に n 個の節をもつモード ($n=1,2,3 \dots$)
n', n''	n と同じ
s	静止状態、または エントロピー
0	初期状態、または $C_A = C_{A0}$ 、 $C_B = C_{B0}$ の濃度の状態
∞	定常状態

【その他の記号】

——	水平平面内での平均
$\langle \rangle$	体積積分平均、または z に関する 0 から 1 までの積分
斜体文字	有次元量 (無次元量は立体文字で表す)

[引用文献]

- 1 Arter, W. : *J. Fluid Mech.*, **152**, 391-418 (1985)
- 2 浅井富雄 : 「海洋気象」 小倉義光, 浅井富雄 編 pp.85-111, 東京大学出版会 (1977)
- 3 浅井富雄 : 「大気対流の科学」 東京堂出版 (1983)
- 4 Ball, J.G. and D.M.Himmelblaw : *Adv. Chem. Phys.*, **13**, 267-298 (1967)
- 5 Bénard, H. : *Rev. Gen. Sci. Pure Appl.*, **11**, 1261-1271, 1309-1328 (1900)
- 6 Bénard, H. : *Ann. Chim. Phys.*, **23**, 62-144 (1901)
- 7 Berg, J.C., A.Acrivos and M.Boudart : *Adv. Chem. Phys.*, **6**, 61-123 (1966)
- 8 Berg, J.C. and C.R.Morig : *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 937-946 (1969)
- 9 Bergé, P., M.Dubois, P.Manneville and Y.Pomeau : *J. Physique Letters*, **41**, L341-L345 (1980)
- 10 Bisshop, F.E. : *J. Math. Anal. and Appl.*, **1**, 373-385 (1960)
- 11 Blair, L.M. and J.A.Quinn : *J. Fluid Mech.*, **36**, 385-400 (1969)
- 12 Bolton, E.W. and F.H.Busse : *J. Fluid Mech.*, **150**, 487-498 (1985)
- 13 Bolton, E.W., F.H.Busse and R.M.Clever : *J. Fluid Mech.*, **164**, 469-485 (1986)
- 14 Burger, E.D., L.M.Blair and J.A.Quinn : *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1545-1555 (1974)
- 15 Busse, F.H. : *J. Math. and Phys.*, **46**, 140-149 (1967)
- 16 Busse, F.H. : *J. Fluid Mech.*, **28**, 223-239 (1967)
- 17 Busse, F.H. : *J. Fluid Mech.*, **30**, 625-649 (1967)
- 18 Busse, F.H. and J.A.Whitehead : *J. Fluid Mech.*, **47**, 305-320 (1971)
- 19 Busse, F.H. and R.M.Clever : *J. Fluid Mech.*, **91**, 319-335 (1979)
- 20 Busse, F.H. and R.M.Clever : *J. Fluid Mech.*, **102**, 75-83 (1981)
- 21 Busse, F.H. : *Physica*, **90**, 287-299 (1983)
- 22 Busse, F.H. and E.W.Bolton : *J. Fluid Mech.*, **146**, 115-125 (1984)
- 23 Busse, F.H. and H.Frick : *J. Fluid Mech.*, **150**, 451-465 (1985)
- 24 Busse, F.H. : "Hydrodynamic Instabilities and Transition to Turbulence", 2nd ed., eds. by H.L.Swinney and J.P.Gollub, pp.97-137, 289-302, Springer Verlag (1985)
- 25 Catton, I. : *Phys. Fluids*, **9**, 2521-2522 (1966)
- 26 Chandrasekhar, S. : *American Math. Monthly*, **61**, Sup. 32-45 (1954)
- 27 Chandrasekhar, S. : "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability", Clarendon Press, Oxford (1961)
- 28 Chatterjee, N. and J.M.Geist : *Pipeline and Gas Journal*, Sept. 40-45 (1972)
- 29 Chen, M.M. and J.A.Whitehead : *J. Fluid Mech.*, **31**, 1-15, (1968)
- 30 Chenug, F.B. : *Int. J. Heat Mass Transfer*, **20**, 499-506 (1977)
- 31 Christopherson, D.G. : *Quart. J. of Math.*, **11**, 63-65 (1940)
- 32 Denton, R.A. and I.R.Wood : *Int. J. Heat Mass Transfer*, **22**, 1339-1346 (1979)
- 33 Diprima, R.C., W.Eckhaus and L.A.Segel : *J. Fluid Mech.*, **49**, 705-744 (1971)
- 34 Dubois, M. and P.Berge : *J. Fluid Mech.*, **85**, 641-653 (1978)
- 35 Eidson, T.M. : *J. Fluid Mech.*, **158**, 245-268 (1985)
- 36 Farhadieh, R. and R.S.Tankin : *J. Fluid Mech.*, **66**, 739-752 (1974)
- 37 Fenech, E.J. and C.W.Tobias : *Electrochimica Acta*, **2**, 311-325 (1960)
- 38 Fenstermacher, P.R., H.L.Swinney and J.P.Gollub : *J. Fluid Mech.*, **94**, 103-128 (1979)

- 39 Finlayson, B.A. : " The Method of Weighted Residuals and Variational Principles ", Academic Press (1972)
- 40 Foster, T.D. : *Phys. Fluids* , **8**, 1249-1257 (1965)
- 41 Foster, T.D. : *Phys. Fluids* , **8**, 1770-1774 (1965)
- 42 Foster, T.D. : *J. Fluid Mech.*, **37**, 81-94 (1969)
- 43 Fowler, A.C. and M.J. McGuinness : *Physica* , **5D**, 149-182 (1982)
- 44 Frick, H., F.H. Busse and R.M. Clever : *J. Fluid Mech.*, **127**, 141-153 (1983)
- 45 福田永生、寺嶋一高 : 応用物理, **53**, 42-47 (1984)
- 46 Giglio, M., S. Musazzi and U. Perini : " Evolution of Order and Chaos in Physics, Chemistry and Biology ", ed. by H. Haken, pp.174-182, Springer Verlag (1982)
- 47 Glansdorff, P., I. Prigogine and D.F. Hays : *Phys. Fluids* , **5**, 144-149 (1962)
- 48 Glansdorff, P., I. Prigogine : *Physica* , **30**, 351-374 (1964)
- 49 Glansdorff, P., I. Prigogine : *Physica* , **31**, 1242-1250 (1965)
- 50 Glansdorff, P., I. Prigogine : " Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations ", Wiley-Interscience (1971)
- 51 Gollub, J.P. and H.L. Swinney : *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 927-930 (1975)
- 52 Gollub, J.P. and S.V. Benson : *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 948-951 (1978)
- 53 Gollub, J.P. and S.V. Benson : *J. Fluid Mech.*, **100**, 449-470 (1980)
- 54 Gollub, J.P., A.R. McCarriar and J.F. Steinman : *J. Fluid Mech.*, **125**, 259-281 (1982)
- 55 Gollub, J.P. and M.S. Heutmaker : " Turbulence and Chaotic Phenomena in Fluids ", ed. by T. Tatsumi, pp.135-144, Elsevier Scientific Publication (1984)
- 56 Gor'kov, L.P. : *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* (1957) [English transl. : *Sov. Phys. JETP* , **6**, 311-315 (1958)]
- 57 Grotzbach, G. : *J. Fluid Mech.*, **119**, 27-53 (1982)
- 58 Haken, H. : *Rev. Mod. Phys.*, **47**, 67-121 (1975)
- 59 Haken, H. : " Synergetics , An Introduction ", 2nd ed. Springer Verlag (1978)
- 60 Haken, H. : " Self-Organization ", ed. by V.I. Krinsky, pp.2-8, Springer Verlag (1984)
- 61 Haken, H. : " Non-Equilibrium Dynamics in Chemical Systems ", eds. by C. Vidal and A. Pacault, pp.7-21, Springer Verlag (1984)
- 62 Hanratty, T.J. and J.A. Campbell : " Fluid Mechanics Measurements ", ed. by R.J. Goldstein, pp.559-615, Hemisphere Pub. Corp. (1983)
- 63 Hathaway, D.H. and R.C.J. Somerville : *J. Fluid Mech.*, **164**, 91-105 (1986)
- 64 Hoard, C.Q., C.R. Robertson and A. Acrivos : *Int. J. Heat Mass Transfer* , **13**, 849-855 (1970)
- 65 Hollands, K.G.T., G.D. Raithby and L. Konicek : *Int. J. Heat Mass Transfer* , **18**, 879-884 (1975)
- 66 星 金治、伊澤伸幸、鈴木利彦 : 応用物理, **53**, 38-41 (1984)
- 67 宝沢光紀、庄司一夫、只木禎力 : 化学工学, **38**, 507-513 (1974)
- 68 Imaishi, N. and K. Fujinawa : *J. Chem. Eng. Japan* , **7**, 87-92 (1974)
- 69 Imaishi, N., K. Fujinawa and T. Tadaki : *J. Chem. Eng. Japan* , **13**, 360-365 (1980)
- 70 今石宣之、鈴木康夫、宝沢光紀、藤縄勝彦 : 化学工学論文集, **8**, 127-135 (1982)
- 71 井上義朗、伊藤龍象 : 化学工学論文集, **9**, 116-122 (1983)
- 72 井上義朗、芥川 諭、佐伯周治、伊藤龍象 : 化学工学論文集, **9**, 359-369 (1983)
- 73 井上義朗、伊藤龍象 : 化学工学論文集, **10**, 681-691 (1984)
- 74 井上義朗、佐伯周治、伊藤龍象 : 化学工学論文集, **10**, 692-697 (1984)

- 75 井上義朗、伊藤龍象 : 化学工学論文集, **12**, 267-272 (1986)
- 76 伊藤龍象、井上義朗、天野正夫 : 化学工学論文集, **8**, 345-350 (1982)
- 77 伊藤龍象、井上義朗、佐伯周治、廣田 正、永富公治 : 化学工学論文集, **12**, 251-258 (1986)
- 78 伊藤龍象、井上義朗、宇治田 勝也 : 化学工学論文集, **12**, 259-266 (1986)
- 79 Jeffreys, H. : *Phil. Mag.*, **2**, 833-844 (1926)
- 80 Jeffreys, H. : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A118**, 195-208 (1928)
- 81 Jenkins, D.R. and M.R.E. Proctor : *J. Fluid Mech.*, **139**, 461-471 (1984)
- 82 Joseph, D.D. : "Stability of Fluid Motions I, II", Springer Verlag (1976)
- 83 Kessler, R., U. Dallman and H. Oertel : "Turbulence and Chaotic Phenomena in Fluids", ed. by T. Tatsumi, pp.173-178 (1984)
- 84 Knobloch, E. and M.R.E. Proctor : *J. Fluid Mech.*, **108**, 291-316 (1981)
- 85 Koschmieder, E.L. : *Adv. Chem. Phys.*, **26**, 177-212 (1974)
- 86 Koschmieder, E.L. : "Order and Fluctuations in Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics", eds. by G. Nicolis, G. Dewel and J.W. Turner, pp.159-207, Wiley-Interscience (1981)
- 87 Krishnamurti, R. : *J. Fluid Mech.*, **33**, 445-455 (1968)
- 88 Krishnamurti, R. : *J. Fluid Mech.*, **33**, 457-463 (1968)
- 89 Krishnamurti, R. : *J. Fluid Mech.*, **42**, 295-307 (1970)
- 90 Krishnamurti, R. : *J. Fluid Mech.*, **42**, 309-320 (1970)
- 91 Kulacki, F.A. and R.J. Goldstein : *Appl. Sci. Res.*, **31**, 81-109 (1975)
- 92 蔵本由紀 : 「乱流現象の科学」 巽 友正 編, pp.83-119, 東京大学出版会 (1986)
- 93 Levich, V.G. : "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall (1962)
- 94 Liboutry, L.A. : "Very Slow Flow of Solids", pp.229-259, Martinus Nijhoff Publishers (1987)
- 95 Lorenz, E.N. : *J. Atoms. Sci.*, **20**, 130-141 (1963)
- 96 Lorenz, E.N. : *J. Atoms. Sci.*, **20**, 448-464 (1963)
- 97 Malkus, W.V.R. : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A225**, 185-195 (1954)
- 98 Malkus, W.V.R. : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A225**, 196-212 (1954)
- 99 Malkus, W.V.R. and G. Veronis : *J. Fluid Mech.*, **4**, 225-260 (1958)
- 100 Mckengie, D.P., J.M. Roberts and N.O. Weiss : *J. Fluid Mech.*, **62**, 465-538 (1974)
- 101 D.P. マッケンジー、F. リヒター : サイエンス, **7**, 52-63 (1977)
- 102 Mizushima, T. : *Adv. Heat Transfer*, **7**, 87-161 (1971)
- 103 森 肇 : 「統計力学の進歩」 久保亮五教授還暦記念事業実行委員会 編, pp.91-132, 裳華房 (1981)
- 104 森口繁一、宇田川銑久、一松 信 : 「数学公式集Ⅲ」 p.95, 岩波書店 (1960)
- 105 Nakagawa, Y. : *Phys. Fluids*, **3**, 82-86 (1960)
- 106 中井 資 : 「晶析工学」 p.82, 培風館 (1986)
- 107 Nield, D. : *J. Fluid Mech.*, **19**, 341-352 (1964)
- 108 Oertel, Jr. H. and K.R. Kirchartz : *Applied Optics*, **17**, 3535-3538 (1978)
- 109 Oertel, Jr. H. : "Natural Convection in Enclosures", HTD vol.8, ed. by K.E. Torrance and I. Catton, pp.11-16, ASME (1980)
- 110 大阪大学 基礎工学部 化学工学科 : 昭和60年度文部省特定研究「精密化学工学に関する研究」研究報告 pp.250-259 (1986)
- 111 Ozoe, H., H. Sayama and S.W. Churchill : *Int. J. Heat Mass Transfer*, **20**, 123-129, 131-139 (1977)

- 112 尾添紘之、佐藤信彦 : 化学工学論文集, **5**, 19-25 (1979)
- 113 Palm, E. : *J. Fluid Mech.*, **8**, 183-192 (1960)
- 114 Palm, E., T. Ellingsen and B. Gjevik : *J. Fluid Mech.*, **30**, 651-661 (1967)
- 115 Palm, E. : "Nonlinear Phenomena at Phase Transitions and Instabilities", ed. by T. Riste, pp. 145-172, Plenum Press (1982)
- 116 Pearson, J. R. A. : *J. Fluid Mech.*, **7**, 481-500 (1960)
- 117 Pellew, A. and R. V. Southwell : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A176**, 312-243 (1940)
- 118 Prigogine, I. : "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes", Wiley-Interscience (1967)
- 119 Ranz, W. E. and W. R. Marshall, Jr., : *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 141-146, 173-180 (1952)
- 120 Rayleigh, L. : *Proc. Lond. Math. Soc.*, **10**, 4-13 (1879)
- 121 Rayleigh, L. : *Phil. Mag.*, **32**, 529-546 (1916)
- 122 Reid, W. H. and D. L. Harris : *Phys. Fluids*, **1**, 102-110 (1958)
- 123 Roberts, A. J. : *J. Fluid Mech.*, **158**, 71-93 (1985)
- 124 Rossby, H. T. : *J. Fluid Mech.*, **36**, 309-335 (1969)
- 125 斎藤次雄、山内伸一、駒沢 勲、大竹伝雄 : 化学工学, **37**, 199-202 (1973)
- 126 Sani, R. : *J. Fluid Mech.*, **20**, 315-319 (1964)
- 127 Saranin, V. A. : *Fluid Dynamics (USSR)*, **11**, 669-674 (1976)
- 128 Schechter, R. S. and D. M. Himmelblau : *Phys. Fluids*, **8**, 1431-1437 (1965)
- 129 Schechter, R. S., I. Prigogine and J. H. Hamm : *Phys. Fluids*, **15**, 379-386 (1972)
- 130 Schlüter, A., D. Lortz and F. H. Busse : *J. Fluid Mech.*, **23**, 129-144 (1965)
- 131 Schmidt, R. J. and O. A. Saunders : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A165**, 216-228 (1938)
- 132 Schmidt, E. and P. L. Silveston : *Chem. Eng. Prog. Symposium ser.*, **55**, 163-169 (1959)
- 133 Schütz, G. : *Int. J. Heat Mass Transfer*, **6**, 873-879 (1963)
- 134 Scriven, L. E. : *Chem. Eng. Sci.*, **12**, 98-108 (1960)
- 135 Scriven, L. E. and C. V. Sternling : *J. Fluid Mech.*, **19**, 321-340 (1964)
- 136 Shiroki, K. : *J. Cryst. Growth*, **40**, 129-133 (1979)
- 137 Silveston, P. L. : *Forsch. Ing. Wes.*, **24**, 29-32, 59-69 (1958)
- 138 Sparrow, E. M., R. T. Goldstein and V. K. Jonsson : *J. Fluid Mech.*, **18**, 513-528 (1964)
- 139 Starsten, J. A. : *Pipeline and Gas Journal*, Sept. pp. 37-39 (1972)
- 140 Sternling, C. V. and L. E. Scriven : *AIChE J.*, **5**, 514-523 (1959)
- 141 Stork, K. and U. Müller : *J. Fluid Mech.*, **54**, 599-611 (1972)
- 142 Stork, K. and U. Müller : *J. Fluid Mech.*, **71**, 231-240 (1975)
- 143 Stuart, J. T. : *J. Fluid Mech.*, **4**, 1-21 (1958)
- 144 Swinney, H. L. : *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **64**, 164-175 (1978)
- 145 朝永振一郎 : 「量子力学 I」 pp. 18-21, 272-280, みすず書房 (1969)
- 146 外島 忍 : 「基礎電気化学」 p. 339, 朝倉書店 (1965)
- 147 Vest, C. M. and V. S. Arpaci : *J. Fluid Mech.*, **36**, 1-15 (1969)
- 148 Walton, I. C. : *J. Fluid Mech.*, **125**, 123-135 (1982)
- 149 Wilke, C. R., C. W. Tobias and M. Eisenberg : *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 663-674 (1953)
- 150 Wilke, C. R., M. E. Eisenberg and C. W. Tobias : *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 513-523 (1953)
- 151 Willis, G. E. and J. W. Deardorff : *Phys. Fluids*, **10**, 1861-1866 (1967)
- 152 Willis, G. E., J. W. Deardorff and R. C. J. Somerville : *J. Fluid Mech.*, **54**, 351-367 (1972)
- 153 Yahata, H. : "Chaos and Statistical Methods", ed. by Y. Kuramoto, pp. 232-241, Springer Verlag (1984)

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、常に変らぬ暖かい御指導と御教示を賜りました 大阪大学 基礎工学部 化学工学科教授 伊藤龍象先生 に心から御礼申し上げます。

また本論文の完成に際して、多くの適切な御助言と御指導を賜りました 大阪大学基礎工学部 機械工学科教授 吉信宏夫先生、基礎工学部 機械工学科教授 角谷典彦先生、基礎工学部 化学工学科教授 片山 俊先生 に厚く御礼申し上げます。

自然対流の研究に初めて導いていただいて以来、常に理論と実験の両面にわたって多くの御指導と御助言を頂きました 基礎工学部 化学工学科講師 平田雄志先生 に心から御礼申し上げます。

ベナール対流における対流パターンや波数の測定では、一週間近い徹夜実験を何度も何度も繰り返し、多くの貴重なデータを取っていただきました 当時の大学院生の 佐伯周治氏、廣田 正氏、宇治田勝也氏、永富公治氏 をはじめとする多くの学生諸氏に心から感謝の意を表します。

発表論文リスト

1. 伊藤龍象、井上義朗、天野正夫：
「くさび形容器内のセル状熱対流」
化学工学論文集 第8巻 第4号 pp.345-350 (1982)
2. 井上義朗、伊藤龍象：
「エネルギー積分法によるベナール対流の解析」
化学工学論文集 第9巻 第2号 PP.116-122 (1983)
 - 2-a) Y.Inoue and R.Ito :
" Analysis of Bénard convection by the energy-integral method "
International Chemical Engineering , Vol.24 , No.2 , PP.311-320 (1984)
 - 2-b) Yoshiro Inoue and Ryuzo Ito :
" Analysis of Bénard convection by the Energy Integral Method "
Heat Transfer - Japanese Research , Vol.12 , No.2 , PP.1-16 (1983)
3. 井上義朗、芥川 諭、佐伯周治、伊藤龍象：
「電場を付加した電解質溶液層内のベナール対流」
化学工学論文集 第9巻 第4号 pp.359-369 (1983)
4. 井上義朗、伊藤龍象：
「膜を含む電解質溶液層内のベナール対流の解析」
化学工学論文集 第10巻 第6号 pp.681-691 (1984)
 - 4-a) Y.Inoue and R.Ito :
" Analysis of Bénard convection in an electrolytic solution divided by
a membrane "
International Chemical Engineering , Vol.25 , No.3 , PP.513-526 (1986)
5. 井上義朗、佐伯周治、伊藤龍象：
「膜を含む電解質溶液層内のベナール対流の実験的研究」
化学工学論文集 第10巻 第6号 pp.692-697 (1984)

- 5-a) Y.Inoue, S.Saeki and R.Ito :
" Experimental study of Bénard convection in an electrolytic solution divided by a membrane "
International Chemical Engineering , Vol.26 , No.3 , PP.527-533 (1986)
6. 伊藤龍象、井上義朗、佐伯周治、廣田 正、永富公治 :
「正方形容器内のベナール対流の実験的研究」
化学工学論文集 第12巻 第3号 pp.251-258 (1986)
- 6-a) R.Ito, Y.Inoue, S.Saeki, T.Hirota and K.Nagatomi :
" Experimental study of Bénard convection in a square vessel "
International Chemical Engineering , Vol.28 , No.3 , PP.486-496 (1988)
- 6-b) Ryuzo Ito, Yoshiro Inoue, Syuji Saeki, Tadashi Hirota and Koji Nagatomi :
" Experimental Study of Bénard Convection in a Square Vessel "
Heat Transfer - Japanese Research , Vol.17 , No.2 , PP.1-22 (1988)
7. 伊藤龍象、井上義朗、宇治田勝也 :
「環状容器内のベナール対流」
化学工学論文集 第12巻 第3号 pp.259-266 (1986)
- 7-a) Ryuzo Ito, Yoshiro Inoue and Katsuya Ujita :
" Bénard Convection in an Annular Vessel "
Heat Transfer - Japanese Research , Vol.16 , No.6 , PP.30-47 (1987)
8. 井上義朗、伊藤龍象 :
「エントロピー変化より見たベナール対流の挙動」
化学工学論文集 第12巻 第3号 pp.267-272 (1986)
- 8-a) Y.Inoue and R.Ito :
" Behavior of Bénard convection due to a change in entropy "
International Chemical Engineering , Vol.28 , No.2 , PP.330-336 (1988)
- 8-b) Yoshiro Inoue and Ryuzo Ito :
" Behavior of Bénard Convection with Change of Entropy "
Heat Transfer - Japanese Research , Vol.16 , No.5 , PP.14-25 (1987)