

ポピュラーサイエンス

真空中における液体の蒸発と 突沸の防止

村 上 義 夫

日本原子力研究所 那珂研究所
〒311-01 茨城県那珂郡那珂町

(1991 年 6 月 3 日受理)

Evaporation of Liquids in Vacuum and Preventive Measures against Eruptive Boiling

Yoshio MURAKAMI

Naka Fusion Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Naka-machi, Naka-gun, Ibaraki-ken, 311-01

(Received June 3, 1991)

拡散ポンプ油などの液体を真空中で円滑に蒸発させることはそれほど簡単ではない。真空中で加熱された液体の表面には蒸発が盛んに起こる working area と静かで蒸発があまり起こらない torpid area が共存していることが多く、torpid area が優勢な場合にはしばしば爆発的な沸騰（突沸）を起こす。そこで、液体を過熱せずに（熱分解させずに）安定的に多量の蒸気を得るためには、加熱法に何らかの工夫が必要である。本稿では、25 年ほど前に行われた研究に基づいて、まず、液体の蒸発面にみられる torpid 現象と突沸現象について概説し、つぎにこれらの特異な現象の防止に環状ヒーター採用のボイラーが有効であることを述べる。筆者らが考案したボイラーには、底部にヒーターがまったく存在せず、ボイラーの周囲の液面より少し高い位置に帯状のヒーターが取り付けられている。このような加熱方法を採用すると、液体の蒸発量が多くなるにつれて、ボイラー内の液体はぐるぐると円周方向に回転するようになり、ちょうど攪拌装置を用いたときのような状況を呈する。最後に、この研究にまつわる筆者の二、三の思い出についても紹介する。

1. ま え が き

数ヶ月前、筆者が新幹線で早稲田大学理工学部の大島忠平教授とご一緒した折に、たまたま話題が液体表面のことになった。このとき、筆者らが 25 年ほど前に油拡散ポンプのボイラーで作動液体を円滑に蒸発させるのに苦労した話をすると、氏はたいへん興味を示された。真空中で加熱された液体は、(i)その温度における飽和蒸気圧から求められる蒸発速度で蒸発しているとは限らな

いこと、(ii)一つの液面に蒸発が盛んに起こっている部分 (working area) と、蒸発があまり起こらない部分 (torpid area) が共存する場合が多いこと、(iii)しばしば爆発的な沸騰（突沸）を起こすことがあるが、筆者らは意外な発見からその防止に成功したこと、などがその話のポイントである。実は、このことがきっかけになり本稿を執筆することになってしまった。

今日でこそ固体の清浄表面の作成とその維持にはもっぱらターボ分子ポンプ、ゲッターポンプ、クライオポンプなどの新型ポンプが使われているが、20～30 年前にはこれらの用途にも油拡散ポンプが主役であった。当時、電子管の排気装置や薄膜の蒸着装置などでも 10^{-8} ～ 10^{-10} Torr の超高真空が要求されるようになり、これらに対応してシリコン油¹⁾やポリフェニル・エーテル²⁾などの高性能作動液体が相次いで開発された。これらの液体はいずれも合成油で、25°C における蒸気圧がそれぞれ 10^{-10} Torr 台、 10^{-9} Torr 台と低く、高温で発生する熱分解生成物の量もそれまでに使用されていた鉱油系の液体より 2 けた以上少ない。ところが、これらの液体は拡散ポンプのボイラー内で特に突沸を起こしやすいという難点がある。ボイラー内における作動液体の突沸は、高真空側の圧力の変動を引き起こし、作動液体やその分解生成物が高真空側に逆流する原因となるばかりか、ポンプの排気性能を向上させうるうえでも、大きな障害となる^{3,4)}。

突沸は、液体の過熱状態のもとで起こる爆発的な沸騰現象で、大気圧下の水などでもみられるが、減圧下で有機物を蒸留するときなどにはたいへん問題になる。そこで、沸騰石のような多孔性物質の小塊を液中に入れたり一端を封じた毛細管を液内に突き刺したりして、気泡を少しずつ発生させ、大きな突沸に至らないようにしている。しかし、油拡散ポンプのボイラーではわずかな気体の導入も許されないの、このような方法は採用できない。それでは、何かほかの簡単な方法で拡散ポンプボイラーにおける突沸が防止でき、作動液体の蒸気が多量に安定的に得られるようにならないものであろうか？ この解決法を考える前に、まず、液体の蒸発面にみられる torpid 現象について簡単に述べておこう。

2. 液体の蒸発面にみられる torpid 現象

前出の拡散ポンプ用作動液体をガラス製のフラスコに入れ、真空中に排気してフラスコの底部から電気ヒーターで加熱すると、液体の温度が上昇して液面からの蒸発量がしだいに増加するが、このとき蒸発面にはさまざまな状態が出現する。それらは、

① やかんで煮えたぎっているお湯の液面のように、

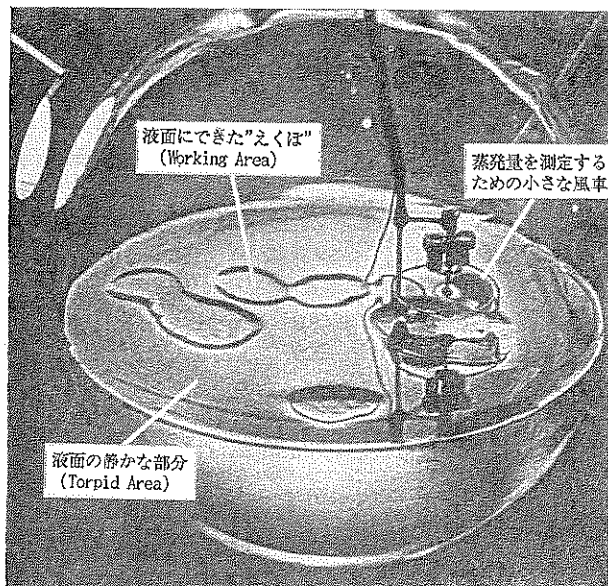


図 1 真空にしたフラスコ内の拡散ポンプ用作動液体を底部から加熱したときに液面にできる“えくぼ”の例。円形のえくぼの部分では盛んに蒸発が起っているが、鏡のように静かな部分 (torpida area) からの蒸発量はきわめて少ない。

さざなみが立って盛んに蒸発しているように見える場合

② 細かい波が立って盛んに蒸発しているように見える部分 (working area) と、鏡のように静かな部分 (torpida area) が共存する場合、および

③ 液面全体が鏡のように静かで、時折突沸が起こる場合

に大別できる。

また、②をさらに分類すると、

②-a working area の片隅に torpida area が追いやられている場合

②-b 両者の面積が同程度の場合、および

②-c 広い静かな液面に 1 ないし数個の丸い形をした“えくぼ” (working area) ができる場合 (図 1 参照⁵⁾)

がある。これらの現象が観察できたのは透明なガラス容器を用いたからである (現在のように金属製の容器を多用した真空装置では気付くのが困難であろう) が、液体の蒸発面でこのような奇妙な現象が発生することはすでに 40 年前に Hickman により指摘されている⁶⁾。それではなぜこのような現象が起こるのであるのか？

重力が作用する地球上では、ふつう液体は下側から加熱され、熱は蒸発の潜熱として上側から失われる。このときの液中での輸送現象は 10 mm 以上の深い層と 1 mm 以下の浅い表面層で異なり、後者では主に温度による表面張力の変化が表面層の液体の運動を支配するのに対し

て、前者では昇温に伴う浮力の増加が対流を誘起するといわれている。深さが 1~10 mm の範囲では、下側からの大きな対流と液体の表面の性質できまる小さな対流が共存することになる。

蒸発面に torpida area が現れるのは、表面に不揮発性の物質が存在することに起因すると考えるのが妥当である。この物質は、液体の蒸発を抑えるばかりでなく、表面張力にも影響を及ぼす。図 2 は、フラスコ内の液体に torpida area が現れるメカニズムを示した図である⁷⁾。

【イ】はフラスコの左下部にヒーターがある場合の液体の動きを矢印で表わしたもので、左側では液体が上方に移動し、液面で盛んに蒸発が起こる。【ロ】は蒸発面の様子を断面で示したものであるが、液面の一点から蒸発する分子の方向分布が余弦法則に従う (a) と仮定すると、その合成 (b) の結果は液面に垂直方向に蒸気の流れが形成されること (c) になる。ところが、液面に不揮発性の物質が存在すると、不揮発性の物質が乗っている部分は右端に押しやられ、working area と torpida area の境界に蒸気の跳ね返りにより torpida area が圧縮されるように力が働く (d)。また、蒸気と液面の摩擦により、この境界付近で液体の速い巻き込みが生じる (d)。フラスコ内の液体の大きな対流は上記の境界部で下向きに折れ曲がり、torpida area 直下の液体は淀んだ状態になる。左右対称の位置にヒーターがある場合には、フラスコ内の液体の動きは【ハ】のようになり、torpida area は液面

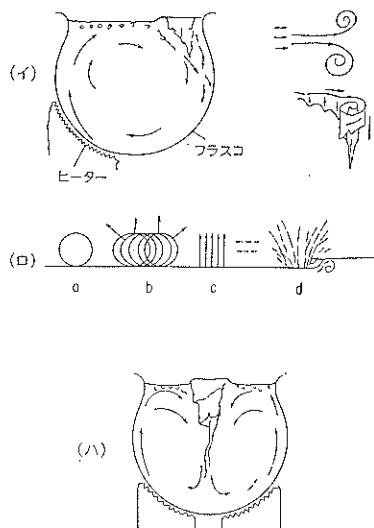


図 2 フラスコ内の液体に torpid area が現れるメカニズムを示す図。

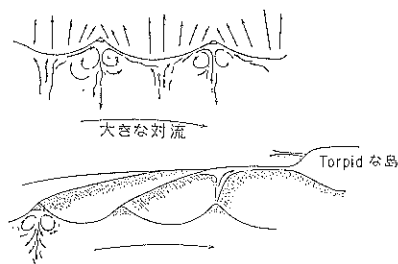


図 3 盛んに蒸発が起きている working area での液体の動きや蒸気の流れ。

の中央部にできる。

working area での液体の動きや蒸気の流れの模様は、少し誇張して描くと、図 3 のようになる³⁾。不揮発性の不純物があると尾根の部分に吹き寄せられるが、この尾根の先をたどれば torpid area につながっている。ここで特徴的なことは、torpid area 直下の液温が working area 直下の液温に比べて常に低いことである。

3. 拡散ポンプボイラーにみられる突沸現象

拡散ポンプのボイラーは、前節で述べたフラスコの例と比較すると、底面が平らで使用する液量が少ない。作動液体の深さは大抵 10~20 mm 程度である。この理由は、作動液体のコストの問題もあるが、ボイラーの熱容量を小さくして加熱・冷却に要する時間をできるだけ短縮するためでもある。

図 4 に示すようなガラス製の平底ボイラーに拡散ポンプ用作用液体を入れ、真空の状態底部から加熱すると、多くの場合間欠的な沸騰（突沸）を伴う。この突沸

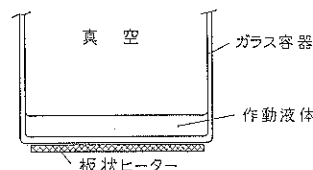


図 4 底部から加熱する方式の平底ボイラーの例。

現象をさらによく観察すると、突沸の起こる前の状態は液面全体が鏡のように静かで、蒸発量は比較的少ない。ところが、過熱された液体の内部で突如激しい沸騰が起こるや、液滴がボイラー内で飛散し、液体の蒸発量が急激に増加する。このとき過熱状態で生成した低沸点の分解生成物が多量に放出される。このあと比較的蒸発量の多い状態が続く場合もあるが、しばらくすると液面はまた静かな状態に戻る。

拡散ポンプボイラーの場合には、液量が少ないので、フラスコ内でみられたような液体全体にわたる大きな対流は起こりにくく、液面に working area と torpid area が明瞭な形で存在するかどうか明らかでない。しかし、突沸が液面の torpid 現象に関係していることは間違いないと思われる。

筆者らの実験によると、作動液体の種類によって突沸が起こりやすいものとそうでないものがある。表 1 は、数種の代表的な拡散ポンプ用作用液体をそれぞれガラス製の平底容器に 10 mm くらいの深さになるように入れ、底部から電気ヒーターで加熱したときに、(1)突沸を起こさせずに得られる最大の蒸発量と(2)突沸が起こる直前に液面近傍の液体と蒸気の間でできる温度差を測定した結果である⁴⁾。これから、シリコン油は概して突沸を起こしやすいことがわかる。突沸しやすい液体では、突沸直前に液体と蒸気の間に 10°C 以上の温度差が生じている。

表 1 代表的な拡散ポンプ用作用液体にみられる突沸の起こりやすさ

作用液体の種類	(1) 突沸を起こさせずに得られる最大の蒸発量 (Apiezon C を 1 としたときの相対比較)	(2) 突沸が起こる直前に液面近傍の液体と蒸気の間でできる温度差 (°C)
Apiezon C	1	6
Lion A	0.9	4
Octoil	0.6	4.5
DC-703	0.15	16
DC-704	0.2	13
DC-705	0.1	16
Convalex-10	0.4	8

4. 突沸の防止に有効な環状ヒーター採用の ボイラー

拡散ポンプの突沸を防止する試みは、筆者らが研究を始める前からすでに行われていた。それらのうちの主なものは、ボイラー内に攪拌装置を入れる方法⁸⁾と、フィン付きのヒーターを液中から液面の上部にかけて設置して液相と気相の双方に熱を与える方法である。前者は、攪拌により不揮発性物質の下層にある液体を絶えず表面側に露出させようとするもので、原理的には優れた方法である。しかし、ボイラー内に攪拌装置を組み込むことはそれほど簡単ではなく、実用的とはいえない。後者には、液体に接する壁の面積を増やして液内の局所的な過熱を低減するとともに、蒸気の温度を高めるという狙いがある。しかし、この場合にもボイラーの内部が複雑になるきらいがある。

これらに対して、筆者らは、ボイラーの周囲に環状のヒーターを液面よりも少し高い位置に取り付けるという新しい発想によって突沸の防止に成功した^{4,9)}。図5に示すように、このボイラーには底部にヒーターがまったく存在しない。帯状のヒーターでボイラーの周囲を取り巻くだけの簡単な構造である。このような加熱方式では、蒸発量が多くなるとボイラー内の液体はぐるぐると円周方向に回転するようになり、ちょうど攪拌装置を用いたときのような状況を呈する。このため、液内に過熱部分が存在せず、突沸の発生はまったく見られない。

筆者らが考案した拡散ポンプのボイラー部をさらに詳細に描くと、図6の左半分のようなになる。蒸気を噴射ノズルへ導くチムニーのスカートの下端はボイラーの上部にあり、液面より少し高い位置に帯状のヒーターがボイラーを一周するように設置してある。ヒーターに通電すると、まず側壁に接する液体が熱せられて蒸発するが、蒸気はチムニーの壁などで凝縮し、壁を伝わってボイラー一部に還流する。壁を落下してくる液膜が環状ヒーターで熱せられた部分に達すると、液膜の大部分はここで再び蒸発する。このようにしてチムニーの温度がしだいに上昇してゆき、結局熱入力と蒸発の潜熱がバランスする定常状態に達する。定常状態では、円筒形の壁面を伝わって落下する液膜から多量の蒸気が発生し、ボイラーの中央部に向かって流れる。このため、蒸気流と液面の間に摩擦力がはたらき、液体がボイラーの中央部に押しやられる。一方、液体には重力が作用しているので、液面の中央部が高く周辺部が低い状態でバランスしようとするが、この状態は安定ではない。間もなくボイラー内の液体は振動を始め、遂には液体の量やボイラーの径によってきまる固有の周期でボイラー内をぐるぐる回転する

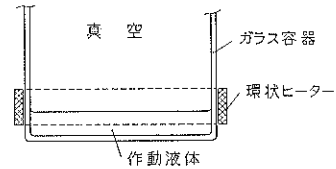


図 5 環状ヒーターを用いたボイラーの作動液体とヒーターの位置関係を示す図。

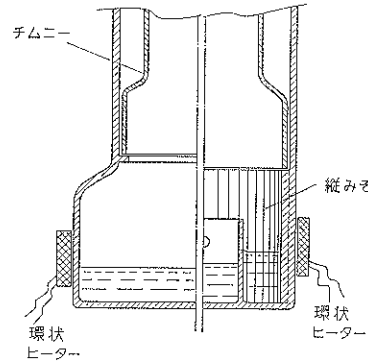


図 6 筆者らが考案した拡散ポンプのボイラー部の詳細 (左半分) と、これに対する Hickman 氏の改善提案 (右半分)。

ようになる。回転の向きは振動初期のわずかなきっかけによるので、一定しない。

結局、筆者らが考案した環状ヒーター付きボイラーでは、壁面を伝わって落下する液膜からの蒸発と液体の攪拌作用による torpid area 形成防止の相乗効果で、作動液体を過熱せずに、安定的に多量の蒸気を発生することができる。

図7は、拡散ポンプのボイラー内で発生する作動液体の分解生成物の量を二つの加熱法について測定し、その結果を比較して示したものである¹⁰⁾。ガラス製の平底フラスコに底部から加熱する板状の電気ヒーターと周囲から加熱する環状ヒーターを取り付け、それぞれのヒーターを単独で使用して加熱入力を変化させ、各加熱入力で発生する分解生成物のうちドライアイス温度で凝縮しないもののみを流量法で測定した。使用した作動液体はシリコン油 (DC-705) である。図からわかるように、板状ヒーターを用いたときには全般的に分解生成物の発生量が多く、特に激しい突沸が起こる 200~250 W では異常な増加が見られる。これに対して、環状ヒーターを用いたときには板状ヒーター使用時に比較して分解生成物の発生量が少なく、180~310 W の範囲で加熱入力とともに単調に増加することがわかる。この入力範囲でボイラー内の液体は順調に回転運動していることが確認されており、それによる液体の攪拌作用が分解生成物発生

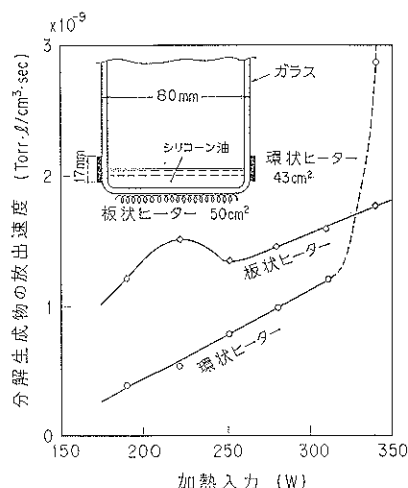


図7 二つの加熱法について測定した作動液体（シリコン油）の分解生成物放出速度の加熱入力依存性。

の低減化に寄与していることは容易に推察される。

5. あとがき

ここに記した内容は、25年ほど前の研究に基づくものである。その後この方面の研究においてどのような進展があったかについては、筆者の仕事も変わったので、よく知るところではないが、この原稿を執筆しているうちに、筆者らの過去の研究にまつわるいろいろな思い出が甦ってきた。そこで、最後にそれらのうちの二、三についてふれることをお許しいただきたい。

この研究は、真空の実験で圧力の揺動の原因となる油拡散ポンプの作動液体の突沸を何とかして防止したいという一念に端を発した。研究終了後に「なぜ環状ヒーターを思いついたか？」とよく尋ねられたが、筆者らがガラス製のボイラーの各部分から加熱を試み、液体の動きや蒸発の仕方を観察しているうちに、側壁の液面よりも少し高い位置から加熱した場合に液体が異様な動きをすることに気付いたことがきっかけである。したがって、上の質問に対しては「透明なガラス製のボイラーで実験を行ったから」と答えるのが適当であると思っている。

ヒックマンポンプ（若い方々には馴染みが薄いかもしれないが、ガラス製の作動液分留式の油拡散ポンプで、1970年頃まで超高真空の作成に広く使われていた）で有名なロチェスター工科大学（当時）のHickman博士は、筆者らが考案した環状ヒーター付きボイラーを評して、氏の論文⁷⁾に“A design by Murakami suggests advantages which are commensurate with its ingenuity.”と書いてくださった。さらに同論文には、筆者らのボイ

ラーを概説した後、“It would not unduly gild the lily if the lower walls of the casing were fluted to increase heat transfer and regulate channeling, and a central discard pot was included over the edge of which all torpid residues would be thrust.”と付け加えてある。これは、図6の右半分に示すような構造にすればさらに効果的であろうという提案である。残念ながら、筆者らはその効果を確かめる機会がなく今日に至っている。

この研究の後、環状ヒーターを採用した各種サイズのステンレス鋼製油拡散ポンプが試作され、ある真空機器メーカーから製品として発売されることになった。このポンプは、作動液体の分解生成物の逆流が少なく、水素などの軽い気体に対する圧縮比が大きい¹⁰⁾ので、その後ブラウン管の排気装置、薄膜の蒸着装置、超高真空の実験装置などに広く使用されるようになり、そのメーカーの主力製品になった。いまでも時折、真空技術関係の雑誌などでこの拡散ポンプの広告を見掛けるので、同社は本ポンプに関して20年以上の販売実績を有することになる。

以上述べたように、拡散ポンプボイラーの突沸防止の研究から改良型ポンプの製品化に至る過程は、筆者にとって生涯忘れることのできない思い出の一つである。最後に、この研究で終始ご指導いただいた東芝総合研究所（当時）の岡本宏章氏に感謝するとともに、この研究に対してご理解とご支援を賜った東芝（当時）の納賀勤一氏、ポンプの製品化と利用に熱意を注がれた東芝（当時）の大森諒一郎氏および徳田製作所の関係者の方々にお礼を申し上げたい。また、本稿を執筆する機会をつくってくださった大島忠平氏をはじめ「表面科学」編集委員会の方々にも謝意を表する。

文 献

- 1) D. J. Crawley, E. D. Tolmie and A. R. Huntress : Trans. 9 AVS Nat. Vac. Symp. (Pergamon Press, 1963) p. 399.
- 2) K. Hickman : Nature 187, 405 (1960).
- 3) H. R. Smith : Trans. 6 AVS Nat. Vac. Symp. (Pergamon Press, 1960) p. 140.
- 4) H. Okamoto and Y. Murakami : Vacuum 17, 79 (1967).
- 5) R. E. Lapp and the Editors of TIME-LIFE BOOKS : “Matter” (Time Inc., 1963) p. 69.
- 6) K. Hickman and D. J. Trevoy : Vacuum 2, 3 (1952).
- 7) K. Hickman : J. Vac. Sci. Technol. 9, 960 (1972).
- 8) W. Bächler : Trans. 9 AVS Nat. Vac. Symp. (Pergamon Press, 1963) p. 395.
- 9) 岡本宏章, 村上義夫 : 特許第 590762 号。
- 10) Y. Murakami and H. Okamoto : Toshiba Review Mar-Apr. 1968, p. 35.