

液體內에서의 氣泡形成 모델

郭 豪 榮

<中央大 機械工學科>

1. 서 론

액체내에서의 기포형성은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 하나는 외부조건의 변화 즉 과포화의 정도에 따라 액체내에 용해되어 있던 가스분자(He, H₂, N₂, O₂, CH₄, CO₂, CO 등)들의 모임에 의한 기포형성(gaseous bubble formation)이고 다른 하나는 주어진 액체를 그 액체의 비등점 이상으로 높힌다든가(비등현상) 또는 액체의 압력을 주어진 온도에서 그 포화증기압 이하로 내릴 때(cavitation 현상) 발생하는 액체자체의 활성화된 분자들의 모임에 의한 기포형성(vapor bubble formation)이다.

전자(前者)의 예로는 잠수부들이 깊은 물속에 들어 갔다가 갑자기 지상에 오르게 될 때 급격한 수압의 변화로 인체의 혈관이나 세포내에서 질소로 구성된 기포가 발생함으로써 기인되는 잠수병¹⁾이라든가 높은 질의 철을 제조하기 위하여 필요불가결한 금속용액에서의 가스제거(특히 CO 가스)과정²⁾등일 것이다. 후자(後者)의 예로는 가장 대표적인 것이 금속용액이 물과 접촉했을 때 일어나는 증기폭발³⁾(vapor explosion)일 것이다. 이 일은 실제 1958년 미국 Reynold 알루미늄 공장에서 일어났던 일로 그 폭발에 의한 파편이 25마일 까지 미치었다고 기록되고 있다. 이러한 증기폭발은 비단 금속제조 공장에서 일어날 뿐만 아니라 제지공장(paper smelt processing)이라든가, 원자로 중심부의 용액이 냉각수와 접하게 될 때라든가 또는 LNG의 수

송에도 그 위험성은 항상 존재하는 것이다.

위에서 언급한 문제를 해결 한다든가 또는 만일의 경우 피해를 최소한으로 줄이기 위하여는 외부조건의 변화 즉 과포화의 상태가 어느 정도에 달했을 때 기포형성이 시작 되느냐는 문제 즉 기포 뉴크리에이션(bubble nucleation)에 대한 이해가 선결되어야 할 것이다.

본 해설에서는 전자(前者) 즉 용액내에서 용해되어 있는 기체 분자의 모임에 의한 기포형성에 대해 다루려고 한다. 제 2절에서는 Becker-Döring에 의한 고전이론⁴⁾과 그 문제점을 다루고 3절에서는 새로운 관점에서 본 용액내에서 기포를 형성하는 데 필요한 표면 에너지를, 4절에서는 기포형성에 대한 열역학적인 면에서의 고찰, 5절에서는 용액내에서의 기포형성 모델에 대해, 6절에서는 뉴크리에이션 이론의 입장에서 기포형성을 위한 압력강하를 구하는 방법에 대해 논하기로 한다. 또한 7절에서는 용액의 종류와 그 온도에 따른 기포형성에 대해 논하기로 하고 증기로된 기포형성(vapor bubble formation)에 대하여는 다음 기회에 논하기로 한다.

2. Becker-Döring의 고전이론과 그 문제점

Fisher⁵⁾는 Becker-Döring의 고전이론과 Zeldovich⁶⁾의 공동형성(cavitation) 이론을 토대로 하여 다음과 같이 부압하(negative pressure)에서의 기포형성 이론을 제시 하였다.

이제 부압, P 하에서 형성된 반경 r 의 기포를 생각해 보자. 이 기포를 형성하는 데 필요한 표면에너지는 $4\pi r^2\sigma$ 가 될 것이다. 단 σ 는 증기와 액체간의 표면장력이다. 이러한 기포를 형성하는데 필요한 원동력은 부압 그 자체일 것이다. 즉 $(P-P_v)\cdot 4\pi r^3/3$ 여기서 P_v 는 주어진 온도에서의 그 액체의 포화증기압이다. 따라서 크기 r 의 기포형성에 관계되는 모든 자유에너지는 다음과 같이 기술할 수 있을 것이다.

$$F = (P - P_v) \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2\sigma \quad (1)$$

식 (1)에서 최소한의 에너지로 형성 할 수 있는 기포의 크기(임계크기의 기포)는 $\partial F/\partial r = 0$ 라는 조건에서 구할 수 있다. 즉

$$r_c = 2\sigma / -(P - P_v) \quad (2)$$

식 (2)를 식 (1)에 대입 함으로써 임계크기의 기포를 형성하는 데 필요한 에너지를 얻을 수 있다.

$$F_{r_c} = \frac{4}{3}\pi r_c^2\sigma = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P - P_v)^2} \quad (3)$$

이제 문제는 이러한 임계크기를 가진 기포가 단위부피당 그리고 단위시간당 몇개가 생기느냐 즉 뉴크리에이션률 J 를 구하는 것이다. 주어진 과포화 정도에서 단위 부피당 생기는 기포의 수는 볼츠만 통계에 따른다고 하면 대략 다음과 같다.

$$f = N \exp(-F_{r_c}/kT) \quad (4)$$

식 (4)에서 N 은 대략 단위부피당 용액 분자의 수이고, k 는 볼츠만 상수, T 는 절대 온도이다.

단위 부피당 기포가 생기는률은 운동론적으로 구할 수 있는데 형식상 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$J = wN \exp(-F_{r_c}/kT) \quad (5)$$

식 (5)에서 w 는 기포가 생기는 빈도수(/sec)이다.

실험적으로 J 를 측정 하기란 상당히 곤란하기 때문에 관찰에 의하여 기포가 생겼을 때를 $J=1$ 또는 $J=10^6$ 으로 가정 함으로써 거기에 대응되는 부압을 식 (3)에서 구할 수 있다.

가스에 의한 기포형성 문제는 위에서 언급한 Fisher의 이론을 그대로 적용해 왔다. 즉 용액

내에서 형성된 임계크기의 기포가 역학적인 평형상태에 있다고 가정하면 식 (2)와 같이 쓸 수 있다.

$$r_c = 2\sigma / (P_g - P_f) \quad (6)$$

식 (6)에서 P_g 는 기포내의 가스압력이고 P_f 는 환경 압력이다.

이러한 임계크기의 기포를 형성하는 데 필요한 자유에너지는 식 (3)과 마찬가지로 쓸 수 있다.

$$F_{r_c} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P_g - P_f)^2} \quad (7)$$

지금까지 기포내의 가스압력 P_g 는 용액이 초기상태에서 높은 기체압력 P_i 와 평형상태에 있다가 갑자기 기체압력 P_f 로 내렸을때 (그림 1) 그 기체의 초기압력 P_i 와 같다고 생각해 왔다.

이제 예를 들어보자. 높은 헬륨가스압력 P_i 와 평형상태에 있는 계(용액, 물)가 갑자기 가스압력 P_f 로 내렸다고 하면 물 속에 용해되어 있던 많은 헬륨가스들이 새로운 평형상태를 찾기 위해(가스압력 P_f 와) 기포를 형성함으로써

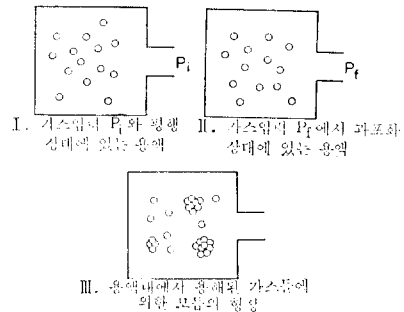


그림 1 급격한 압력강하에 의한 용액내에서 용해된 가스의 모듬형성과정

용액내에서 탈출하려고 할 것이다. 그러면 초기압력이 얼마일 때 헬륨가스로 된 기포가 생기기 시작 하느냐는 것이 문제이다. 물의 온도가 25°C 라 하고 그 때의 물의 표면장력이 72dyne/cm 라고 하면 식 (5)와 식 (7)에서 기포가 생기기 위한 헬륨가스의 초기압력은 대략 1000기압쯤 된다. 하지만 헬륨가스를 다른 가스, 예를 들어 산소가스로 바꾼다 하더라도 그 초기압력은 변

표 1 용액내에서 기포형성을 위한 압력강하

가스	분자반경 $2^{1/6}\sigma$ (Å)	에너지밀도 kT/v_m (atm)	대단히 많은 기포형성을 위한 압력강하, $J=10^6$ 인 경우		수소의 기포형성을 위한 압 력강하, $J=1$ 인 경우	
			$p_i - p_f$ (atm)	이론	실험(참고문헌 7)	$p_i - p_f$ (atm)
He	2.952	3016	375	360	314	300
Ar	3.816	1396	172	170	144	140
O ₂	3.884	1324	164	155	137	140
CH ₄	4.284	987	135	120	113	110
N ₂	3.698	1534	191	190	160	160
CO ₂	5.035	608	72	...	61	...
Xe	4.602	796	97	...	82	...
H ₂	3.289	2181	269	...	226	...
Ne	3.086	2640	328	...	275	...
Kr	4.041	1176	144	...	121	...

하지 않을 것이다. 이러한 것은 Hemmingsen⁷⁾의 실험 결과와는 (표 1) 전혀 다른 것이다. 헬륨가스를 사용했을 경우에 기포가 형성되기 위한 초기압력은 대략 300기압이고 산소의 경우는 대략 140기압 이었다. 이러한 사실은 기포가 생성되는 이론이 분자론적인 관점에서 출발해야 함을 보여주는 것이라 하겠다.

3. 용액내에서 기포를 형성하는데 필요한 표면에너지

과포화 상태인 용액내에서 가스로 구성된 반경 r' 의 기포를 생각해 보자. 이 기포가 역학적 평형조건을 만족할 뿐만 아니라 기포내의 가스 분자가 이상기체의 법칙을 따른다고 하면,

$$P_g' \cdot \frac{4}{3}\pi r'^3 = nkT \quad (8)$$

그리고

$$P_g' - P_f = \frac{2\sigma}{r'} \quad (9)$$

가 된다. 여기서 P_g' 는 기포내의 가스압력이고, n 은 기포내에 있는 가스 분자의 수이다. 아주 작은 기포에 대하여는 기포내의 가스압력이 환경압력보다 상당히 크므로 ($P_g' > P_f$) 위 두식 (8), (9)에서 다음과 같은 식을 구할 수 있다.

$$P_g' \approx \left(\frac{32\pi\sigma^3}{3nkT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10-a)$$

그리고

$$r' \approx \left(\frac{3nkT}{8\pi\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10-b)$$

극한적으로 가스 분자 1개로 구성된 기포를 생각해 보자. 그러면 식 (10-a)와 식(10-b)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$P_g(1) = \left(\frac{32\pi\sigma^3}{3kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11-a)$$

$$r(1) = \left(\frac{3kT}{8\pi\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11-b)$$

식(11-b)은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다. 즉

$$4\pi r(1)^2\sigma = \frac{3}{2}kT \quad (11-c)$$

식 (11-c)가 의미하는 바는 용해되어 있는 가스 분자 하나가 기포가 되기 위해 필요한 표면 에너지는 그 분자가 가지고 있는 병진 운동에 해당 된다는 것이다. 이것은 가스 분자가 용액속에 용해되는 과정에서 가스 분자는 그 병진운동을 잃게 된다는 Eley⁸⁾의 착상과 일맥상통하는 것이다. 또한 식 (11-c)에서 용액속에 용해되어 있는 가스 분자의 반경을 구할 수 있을 것이다. 물 25°C인 경우 $r(1)$ 의 값은 대략 8.26×10^{-9} cm이다. 이것은 물 용액내에 어떤 가스 분자가 용해 되든지 간에 그 분자가 차지하고 있는 체

적은 같다는 것이다. 하지만 우리가 지금껏 이해하고 있는 사실은 어떤 분자간 거리에 그 고유 직경(hard sphere diameter)을 보유한다는 것이다. 이것은 가스 분자가 용액속에 용해 될 때도 마찬가지로 일 것이다⁹⁾. 따라서 가스 분자가 용액속에 용해 되었을 때 그 기체 분자가 보유하고 있는 반경(r_m)은 기체 분자마다 다를 것이 예상되고 이것은 용매 분자와 용질 분자간의 상호작용에 의해 결정 될 것이다. 또한 매우 작은 기포에 대하여는 기포가 되기 위한 표면에너지가 같다¹⁰⁾고 가정 하면 똑같은 용질속에 용해 되었다 할지라도 기포를 형성하기 위한 표면장력은 기체마다 다를 것이 예상된다. 즉

$$4\pi r_m^2 \sigma_m \cong 4\pi r(1)^2 \sigma = \frac{3}{2} kT \quad (12)$$

이제 기포가 형성되기 위한 첫째 단계로 활성화된 기체 분자들의 모듬과정(clustering process)을 생각할 수 있다. 이 기체 분자들의 모듬(cluster)에 필요한 표면에너지는 식 (12)와 단위 면적당 표면에너지 즉 표면장력은 모듬의 크기에 관계없이 일정하다는 가정 하에서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$4\pi r_n^2 \sigma_m = \frac{3}{2} kT n^{2/3} \quad (13)$$

단 r_n 은 n 개의 가스 분자로 구성된 모듬의 반경이고 이것은 대략 $r_n \cong r_m n^{1/3}$ 로 나타낼 수 있다.

4. 열역학적인 면에서의 고찰

가스 압력 P_i 와 평형상태에 있는 용액(용질 용매)의 열역학 계를 생각해 보자(그림 1, 상태 I). 이제 그 계의 압력을 P_f (대부분의 경우 대기압)로 내리게 되면 그 용액은 과포화 상태에 달하게 되어 가스 분자들은(용질 내의)불안정한 상태에 있게 될 것이다(그림 1, 상태 II). 이러한 과포화 상태에서 용해 된 가스 분자들의 모듬과정이 시작 되리라는 것을 상상할 수 있고 그 가스 분자들로 구성된 여러가지 크기의 모듬들이 생겨 날 것이다(그림 상태 III). 이러한 모듬과정을 일으키게 하는 원동력은 계의 상태에 따

른 가스 분자들의 화학적 포텐셜(chemical potential)의 차이 일 것이다. 그런데 그림 1에서 보는 바와 같이 상태 I에서 상태 II로의 강압(decompression) 과정은 비록 단열과정이라 할지라도 등온과정이라 가정할 수 있으므로 상태간의 화학적 포텐셜은 Gibbs-Duhem 관계에 의해서 구할 수 있을 것이다.

$$d\mu = V_m dp$$

단,

$$V_m = \frac{4}{3} \pi r_m^3$$

용질이 비압축성 유체라 가정하면 상태 I과 상태 II간의 화학적 포텐셜 차이는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_{II} - \mu_{I} = V_m(P_f - P_i) \quad (14)$$

여기서 μ_{II}, μ_{I} 는 상태 I과 상태 II에서의 화학적 포텐셜이다. 모듬내에 있는 가스 분자의 화학적 포텐셜은 상태 II에서와 같다고 가정하면 n 개의 가스 분자로 구성된 모듬에 대해서 상태 I과의 화학적 포텐셜 차이는 다음과 같다.

$$\sum \mu_{II} - n\mu_{I} = -nV_m(P_i - P_f) \quad (15)$$

따라서 식 (13)과 식 (15)를 이용하면 n 개로 구성된 모듬을 형성 하는데 관여하는 모든 자유에너지는 다음과 같이 기술할 수 있을 것이다.

$$F_n = -(P_i - P_f)nV_m + \frac{3}{2} kT n^{2/3} \quad (16)$$

주어진 과포화 정도에서 가장 최소한의 자유에너지로 형성할 수 있는 모듬은 $\partial F_n / \partial n = 0$ 가 되는 조건에서 구할 수 있다. 이것은

$$\begin{aligned} (P_i - P_f)n^{1/3} &= \frac{2}{3} \left(\frac{3}{2} kT / V_m \right) \\ &= \frac{2}{3} \left(\frac{\text{한 기체 분자의}}{\text{평진 운동 에너지}} / V_m \right) \end{aligned} \quad (17)$$

이 된다. 위 식에서 모듬의 크기가 크면 클수록 기포가 되기 위한 임계크기의 모듬을 형성하는데 필요한 압력강하는 작아짐을 알 수 있지만 이 모듬의 크기는 임의적이 아니라 통계역학에 의해서 구할 수 있는 양이다. 용액속에 있는 가스 분자 하나가 독립적으로(모듬과정을 필요로 하지 않고) 기포가 되기 위한 압력차이는 식 (17)에서

■ 解 說

$$P_i - P_f = \frac{kT}{V_m} \quad (18)$$

로 주어진다. 이 값은 가스 분자에 따라 다를 것이고 용질이 불일 때의 값은 표 1에 주어졌다.

5. 용액내에서의 기포형성 모델

어떤 모듬이든 간에 식 (17)을 만족하는 것은 자발적으로 팽창해서 미시적인 기포(micro bubble)가 되는 것이라고 생각할 수 있다. 따라서 식 (17)은 모듬의 안정조건이라고 할 수 있다. 이러한 팽창과정이 화학적 평형상태(chemical equilibrium)에서 이루어진다고 하면 팽창한 후, 즉 기포내에 있는 가스 분자의 화학적 포텐셜은 식 (15)를 빌어 쓰면

$$n(\mu_g - \mu_l) = -nV_m(P_i - P_f) \quad (19)$$

이 된다. 상태 I에서 용해된 가스 분자는 가스 압력 P_i 와 평형상태에 있고 팽창한 후의 기포내에서의 가스들은 이상기체의 법칙에 따른다고 하면(기포내에서의 가스압력은 P_g)

$$n(\mu_g - \mu_l) = kT \ln(P_g/P_i) \quad (20)$$

이 된다. 위의 식(19)와 (20)에서 다음과 같은 가스로 구성된 기포에 대한 Kelvin식¹¹⁾을 얻을 수 있다. 즉

$$kT \ln(P_g/P_i) = -V_m(P_i - P_f) \quad (21-a)$$

모듬이 팽창한 후에 있어서 그 부피는 이상기체의 법칙에서 구할 수 있다.

$$P_g V_g = nkT \quad (21-b)$$

위에서 언급한 기포형성 모델은 임계크기의 모듬에 대해서 어떤 의미를 보여주고 있음을 알 수 있다. 이제 이 임계크기의 모듬에 대한 헬름홀츠 자유에너지(Helmholtz free energy)를 다음과 같이 정의하면¹²⁾

$$\mathcal{F}_n = nf = \sum \mu_{II} - P_n V_n \quad (22)$$

여기서 $V_n = nV_m$ 이고 P_n 은 임계크기의 모듬이 가지고 있는(기포라고 가정했을 때) 압력이라 할 수 있다. 임계크기의 모듬에서 기포에의 팽창과정은 화학적인 평형상태에서 이루어질 뿐만 아니라 또한 $nkT = 일정$ 이므로 식 (22)에서 정의한 자유에너지는 기포에 관해서도 불변임을 알 수 있다. 즉

$$\mathcal{F}_n, \text{cluster} = \mathcal{F}_n, \text{bubble}$$

또는

$$\sum \mu_{II} - P_n V_n = n\mu_g - P_g V_g \quad (23)$$

따라서 임계크기의 모듬에 대한 압력은 $P_n = nkT/V_n = kT/V_m$ 임을 알 수 있다. 또한 우리가

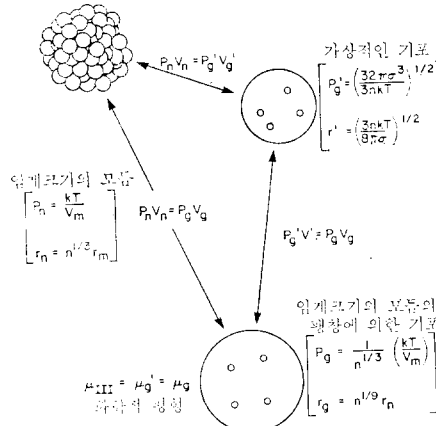


그림 2 헬름홀츠 자유에너지 불변의 변환에 의한 임계크기의 모듬, 가상적인 기포 그리고 임계 크기의 모듬의 팽창에 의한 기포간의 관계

측정할 수 있는 거시적인 표면장력에 있는 기포(식 10-a와 10-b에서 기술된)와도 자유에너지 불변의 법칙에 의한 변환에 의해서 구할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 임계크기의 모듬과 이 임계크기의 모듬이 팽창되어 형성된 기포 그리고 거시적인 표면장력의 지배하에 있는 가상적인 기포의 관계가 그림 2에 나타나 있다.

6. Nucleation 이론에 의한 기포형성에 필요한 압력강하 계산

주어진 과포화 정도에서 임계크기의 모듬으로 성장하기 위한 모듬의 크기증가는 운동론적인 고찰에 의하여 얻을 수 있을 것이다. 따라서 단위 부피당 그리고 단위 시간당 임계크기의 기포 또는 모듬이 생성되는 수 또한 운동론적인 고려에 의하여 얻을 수 있다.

이제 단위 부피당 임계 크기의 기포가 생성되는률을 다음과 같이 쓰면

$$J = C(N) \cdot \exp(F_n/kT) \quad (24)$$

이 된다. 임계크기의 모듬(n 개의 분자로 구성된)을 형성하는 데 필요한 최소한의 자유에너지는 식 (17)을 식 (16)에 대입 함으로써 얻어진다.

$$F_n/kT = \frac{1}{2}n^{2/3} \quad (25)$$

식 (25)를 식 (24)에 대입하면 J 는,

$$J = C(N)\exp\left[-\frac{1}{2}n^{2/3}\right] \quad (26)$$

식 (26)에서 $C(N)$ 은 엄밀하게는 운동론적인 고찰에서 얻어야 하는 양이지만 여기서는 대략 주어진 초기압력하에서 용해된 기체 분자의 수라고 하자. 그러면 식 (26)은 주어진 과포화 정도 ($P_i - P_f$)에서 임계크기의 모듬에 대한 크기를 결정하는 데 이용할 수 있다. 이제 $J=10^6$ 는 대량의 기포가 발생하는 경우이고 $J=1$ 은 기포가 용액내에서 겨우 발생하는 경우에 해당 된다고 가정하면 식 (26)에서 n 을 구할 수 있다. 여기서 구한 n 을 식 (16)에 대입하면 주어진 온도에서 기포가 발생하는 것이 얼마만한 압력강하에서 일어나는 것인가를 알 수 있다. 이러한 과정에서 구한 값은 물 용액내에 용해되어 있는 각종의 기체 분자에 대해 Hemmingsen의 실험과 잘 일치하고 있음을 표 1은 보여주고 있다. 이것을 계산하는 데 필요한 용액내에 용해되어 있는 기체의 체적 V_m 은 다음과 같은 식에서 구하였다.

$$V_m = \frac{\sqrt{2}}{6}\sigma_{LJ}^3 \quad (27)$$

여기서 σ_{LJ} 는 Lennard-Jones의 고유반경이며 계 2의 비리얼(virial) 상수로부터 구한 값¹⁰⁾을 썼다.

7. 용액의 종류 그리고 온도에 따른 모듬의 안정조건

식 (17)에서 알 수 있는 바와 같이 모듬의 안정조건을 결정하는 물리적 양은 용액속에 용해되어 있는 가스 분자의 유효체적 V_m 이다. 이 양은 용매분자와 용질분자의 직경의 크기와 서로의 상호작용에 의존하는 것이므로 용질마다 그리고 용매(가스 분자)마다 다를 것이 예상된다.

이 유효체적을 구하는 방법으로는 몬테카로(Monte Carlo) 방법¹³⁾ 또는 Scaled Particle 이론¹⁴⁾을 이용한 방법¹⁵⁾등이 있다. 이 유효체적은 가스들이 물에 용해 되었을 때를 기준으로 즉 가스분자가 용매분자와 평형거리, $r_{eq} = 2^{1/6}\sigma_{LJ}$ 를 유지했을 때의 유효체적, \hat{V}_m 을 기준으로 하면 모듬의 평형조건을 다음과 같이 쓸 수 있을 것이다.

$$P_i - P_f = n^{-1/3} \left(\frac{kT}{\hat{V}_m} \right) \left(\frac{\hat{V}_m}{V_m} \right) \quad (28)$$

윗 식에서 \hat{V}_m/V_m 항은 Eley⁸⁾의 착상을 빌어 용해되는 과정에서 일어난 분실된 자유도(lost degree of freedom)라고 정의하는 것이 편리하다. 즉

$$\frac{f_L}{3} = \frac{\hat{V}_m}{V_m} \quad (29)$$

예를 들면 물용액에서와 같이 용해된 가스분자가 평형체적, V_m 을 가지면, 분실된 자유도 f_L 은 3임을 알 수 있다. 이것은 가스가 물에 용해될 때 병진운동을 모두 잃게 됨을 의미한다. 필자의 계산¹⁵⁾에 의하면 가스가 유기물 용액에 용해될 때는 병진운동중 부분만 잃게됨을 알 수 있다($f_L < 3$).

온도에 따른 모듬의 안정조건은 분실된 자유

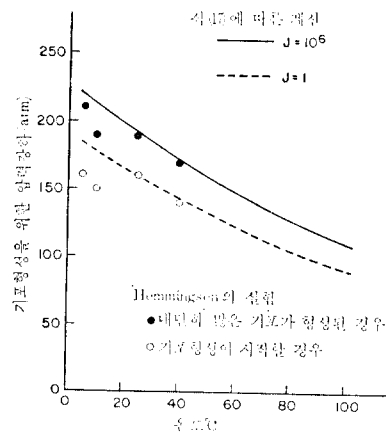


그림 3 물 용액 내에서 질소로 구성된 기포의 형성을 위한 온도에 따른 압력강하

■ 解 說

도가 온도에 따라 어떻게 변하는가를 알면 될 것이다. 식 (29)에 의하면 분실된 자유도 f_L 은 가스의 유효체적에 반비례함을 알 수 있다. 즉

$$f_L \propto \frac{1}{V_m} \quad (29)'$$

식 (29)'에서 볼 수 있는 바와 같이 온도에 따른 유효체적 변화를 알면 그에 따른 분실된 자유도 또한 알 수 있다. 온도에 따른 유효체적 변화는 다른 방법으로도 구할 수 있겠지만 식 (12)에서 정의된 용해된 가스가 기포가 되기 위해 필요한 표면장력에서 구할 수 있을 것이다. 용액의 임계온도(critical temperature)에서는 용해된 가스도 기체가 된다고 생각할 수 있으므로 식 (12)에서 구한 표면장력의 온도에 따른 변화는 실제 측정할 수 있는 용액의 표면장력과 같이 경험식에¹⁶⁾ 따른다고 하면

$$\sigma_m = \frac{3}{2} k T / 4 \pi r_m^2 \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\alpha \quad (30)$$

라고 쓸 수 있을 것이다. 여기서 α 는 용액에 따른 상수이며 물인 경우에 11/9 를 사용했다.

식 (30)을 이용하면 온도에 따른 분실된 자유도 f_L 은

$$f_L \propto \frac{1}{V_m} \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{2\alpha}{3}}$$

위의 표현의 밑에 임의의 온도 T 에서의 모듬의

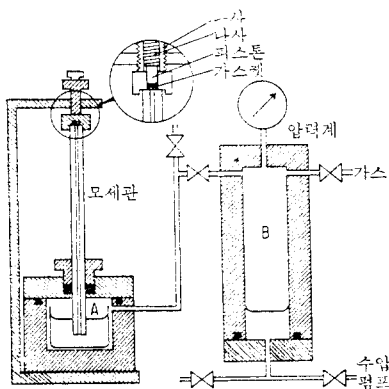


그림 4 급격한 압력강하에 의한 물 용액내에서 가스포된 기포형성을 위한 Hemmingsen의 실험장치

안정조건은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$P_i - P_f = (P_i - P_f) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-1/2} \left(\frac{T_c - T_0}{T_c - T}\right)^{3/2} \quad (31)$$

$$(P_i - P_f)_0 = n^{1/3} \left(\frac{k T_0}{V_m}\right)$$

여기서 T_0 는 임의의 기준온도 예를들면 물용액에서는 $T_0 = 290^\circ\text{K}$ 를 나타낸다. 질소가스가 물에 용해된 경우에 있어서 식 (31)에 의한 모듬의 안정조건과 실험에 의한¹⁷⁾ 값이 그림 3에 주어진대로 서로 잘 일치함을 알 수 있다.

참고삼아 Hemmingsen의 실험장치와 실험결과를 그림 4와 그림 5로 실는다.

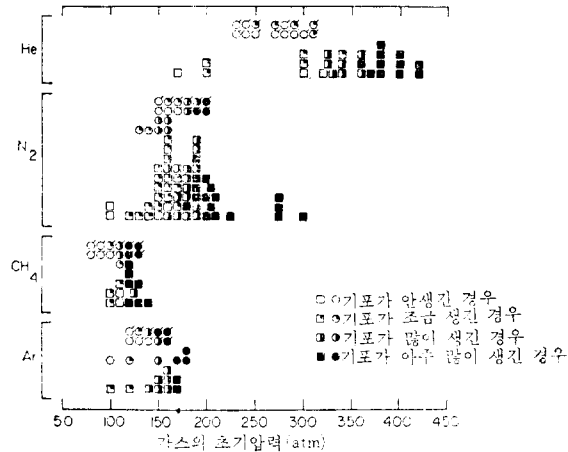


그림 5 Hemmingsen의 실험 장치에 의한 여러 가지 기체들의 초기압력(Hemmingsen의 실험결과)의 경우는 가스와 평형을 이루기 전에 수압으로 935기압까지 물 용액을 약 15분동안 압축한 것임

후 기

* H. Kwak and R.L. Panton, Gas Bubble Formation in Nonequilibrium Water-gas Solutions, J. Chem. Phys., 78, 5795(1983) 을 토대로 하여 해설한 것임.

** 이 논문을 저자에게 보내준 Hemmingsen 박사에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. F. Yont and R.H. Straus, J. Appl. Phys., **40**, 2520 (1969)
2. G.J.M. Kinsman et al, J. Iron. Steel Inst., **207**, 1463(1969)
3. L.C. Witte, et al, J. of Metals, Feb. 1970.
4. R. Becker and W. Döring, Ann. Physik, **84**, 719(1935)
5. J.C. Fisher, J. Appl. Phys., **19**, 1062(1948)
6. J.B. Zeldovich, Acta Physicochimica, **18**, 1(1943)
7. E.A. Hemmingsen, Science, **167**, 1493(1970) and Z. Naturforsch, **319**, 1711(1976)
8. D.D. Eley, Trans. Farady Soc., **35**, 1281 (1939)
9. J.C. Owicki, and H.A. Scheraga, J. Am. Chem. Soc., **99**, 7413 (1977)
10. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954
11. H. Kwak, Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin, 1981.
12. R. Kikuchi, J. Stat. Phys., **1** 351, (1969)
13. S. Swaminathan, S.W. Harrison and D. L. Beveridge, J. Am. Chem. Soc., **100**, 5705 (1978)
14. H. Reiss, H.L. Frisch and J.L. Lebowits, J. Chem. Phys., **31**, 369(1958)
15. H. Kwak and S. Hahm, Unpublished Calculation
16. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, New York, 1967.
17. E.A. Hemmingsen, J. Appl. Phys., **46**, 214(1975)

(294 페이지에서 계속)

2. Thomas J. Hanratty and James M. Engen, "Interaction Between a Turbulent Air Stream and a Moving Water Surface", A.I.Ch.E Journal, Vol.3, No.3, September, 1957
3. Herman Schlichting, *Boundary Layer Theory*, McGraw-Hill, 1979.
4. 上瀧具貞, 粉粒體의 空氣輸送, 日刊工業新聞社, 昭和49年
5. 李奎瑩, 金光洙, 梁玉龍, 液體燃料微粒化에 관한 基礎的 研究, 仁荷大學校 産業科學技術研究所 論文集, 第8輯, 1981年
6. Ernest Mayer, "Theory of Liquid Atomization in High Velocity Gas Stream", A-RS Journal, December, 1961
7. 經營開發セソタ經營教育部, 液體微粒化의 基礎と 應用, 1974
8. James E.A. John and William L. Haberman, *Introduction to Fluid Mechanics*, 2nd Edition, Prentice-Hall Inc.
9. 金光洙, 液體 燃料油의 微粒化에 關한 實驗的 研究, 仁荷大學校 大學院 工學碩士學位 論文, 1982
10. 原文雄, 液面動搖・波浪に 關連しに 振動 日本機械學會誌, 第82卷 第782號, 昭和54年
11. 棚漏 泰, 液體微粒化の 研究の 思い出, 日本機械學會誌, Vol.75, No.646, 1972
12. 植田辰洋, 氣液ニ相流について, 日本機械學會誌, Vol.74, No.628, 1971
13. 赤川活爾, 氣液ニ相流の 流動現象と熱傳達, 機械の研究, 第17卷第9號 1965