研 究 速 報
UDC 536.423.1

沸騰核生成（初気泡発生）に関する一考察

A Note on Boiling Nucleation (First Bubble Formation)

西 尾 茂 文*
Shigefumi NISHIO

1. 緒　言

preexisting な核をもたず，またぬれ難い固体面とも接していない液体が容易に過熱状態となることはよく知られている．液体の過熱状態は準安定状態であるが，過熱液が熱力学的不安定状態となり相転移が起こるには，通常の圧力状態（$P_l \ll P_{cr}$, P_{cr} は臨界圧力）では，液相が臨界温度の9割近くまで過熱される必要がある[1]

一方，現実の沸騰面では，日常生活でもよく経験されるように，これ程の過熱を要することなく気泡が発生し相変化が起こる．この事実は，現在では沸騰面上に存在するくぼみに捕獲された気泡核の挙動に起因すると考えられている[2]

現在までの沸騰核生成―初気泡発生―理論では，すでに存在が前提されている，くぼみ口に居座る気泡（臨界気泡）の平衡条件を取り扱うことにより理論的展開がなされており（文献3）によく要約されている），一応の成果が修められてきた．

しかし，過熱液の自発核生成においては平衡気泡の生成が確率過程として記述されているのに比べ，沸騰核生成における臨界気泡が登場するに至る過程および臨界気泡の物理的意味は明晰さに欠けるように思われる．

そこで本報告では，沸騰核生成のモデルの主柱である臨界気泡の生成・物理的意味について考察する．

2. 問題の設定

まず，従来の沸騰核生成モデルを図1の系について概説し，問題点を明確にする．均一温度場に，図1のごとき蒸気泡(半径 r)を捕獲している円錐形くぼみ(口径 r_{cm})を有する固体面―液体系があるとする．この系が平衡するのに要する過熱度 ΔT は，

$$\Delta T=\frac{2\sigma_{lv}(v_v-v_l)T_{sat}}{h_{lv}}\frac{1}{r} \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで，σ_{lv}：表面張力，v：比容積，T_{sat}：飽和温度，h_{lv}：蒸発潜熱

蒸気泡体積 V_v が図2のように状態ⓐからⓖまで増加してゆく場合，これと平衡するに要する系の過熱度 ΔT は，

$$\theta>\varphi/2+\pi/4 \quad \cdots\cdots(2)$$

なる条件下では図3のごとき曲線で示され，ΔT の極大値 ΔT_{cm} は，

$$7\pi/12>\theta>\varphi/2+\pi/4 \quad \cdots\cdots(3)$$

の条件下ではほぼ $r=r_{cm}$ で起こる[4]したがって，図1の

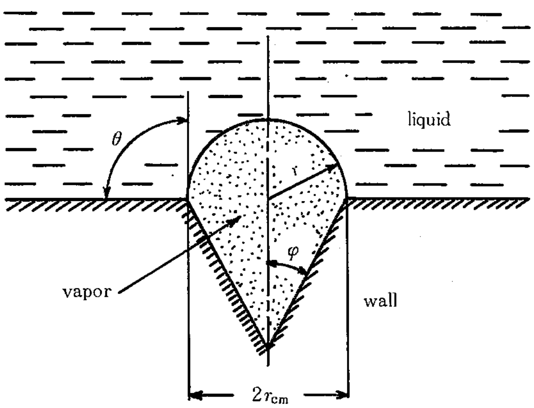

図1　くぼみに捕獲された気泡核〔I〕

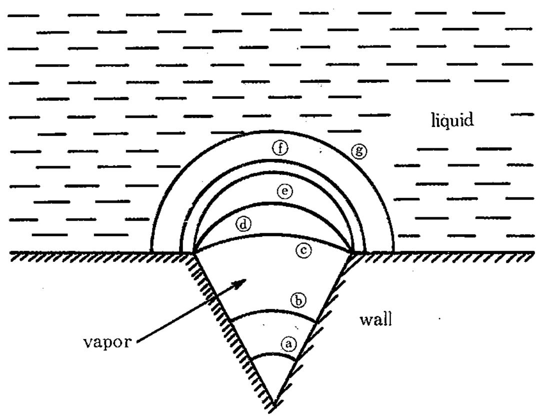

図2　くぼみに捕獲された気泡核〔II〕

＊東京大学生産技術研究所　第2部

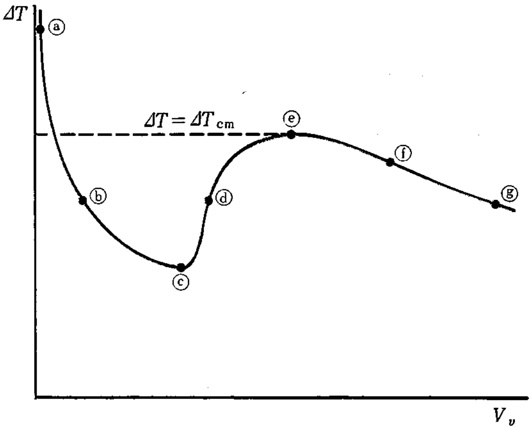

図3　平衡過熱度

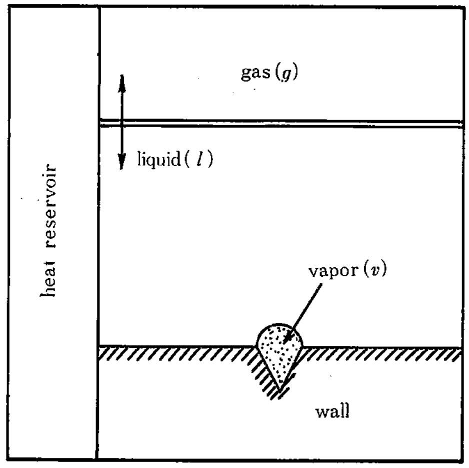

図4　くぼみに捕獲された気泡核〔III〕

ごときくぼみに捕獲された気泡核が活性化(沸騰核生成)するには，系の過熱度が ΔT_{cm} を越える必要がある.すなわち，ΔT_{cm} がこの核の活性化条件を与えることになり，現実面上に存在する r_{cm} の値を与えると，ΔT_{cm} は自発核生成に要する過熱度よりはるかに小さい値となることがわかる.

固体面垂直方向の液中に温度境界層がある場合は，どの位置の液過熱度を ΔT_{cm} と比べるかが問題となる[3)]が，いずれにしても ΔT_{cm} すなわち臨界気泡に意味をもたせていることでは同一である.

以上の初気泡生成モデルの妥当性を考える上で，著者は，臨界気泡に関する次の2点を検討しておく必要があると考える.

i）初気泡生成モデルでは，臨界気泡の生成に対し，系の過熱度の増大とともに平衡状態の積み重ねとしてくぼみ内の気泡核が図2の状態ⓒからⓔまで成長することを前提としているが，このような過程は状態ⓒからⓔまでの平衡状態が安定である以外には考えられない．しかし，よく知られているように過熱液中の平衡球形気泡は不安定平衡にあり，状態ⓒからⓔまでが同様に不安定平衡であるなら，過熱度の増大に伴う臨界気泡の登場に至る過程として状態ⓒからⓔまでの平衡状態の積み重ねを想定することは論理的に不合理となる.

ii）くぼみに捕獲された気泡核が臨界気泡状態（図2ⓔ）に達したときに，初気泡生成（沸騰開始）が起こるためには，状態ⓔが気泡核の安定平衡限界に相当していることが必要である.

この2点を検討するためには，くぼみに捕獲された気泡核の平衡状態の安定性について知る必要があるが，寡聞にしてこのような報告は見当たらない．そこで本報告では，この点について検討した.

3. 気泡核の安定性

固体面上に存在するくぼみに捕獲された気泡核の安定性を，図4の系について考える．系は，熱溜・系の圧力を一定に保つガス層・ガス層と不透板を介して接する液相・くぼみに捕獲された蒸気相・固体壁から成る．熱溜をのぞいた系は，等温であり等容である.

自由エネルギーを F とすると

$$F_t = F_g + F_l + F_i + F_v \qquad \cdots\cdots[4]$$

ただし t, g, l, i, v はそれぞれ全系（熱溜をのぞく），ガス層，液相，界面，蒸気相を意味する.

図4の系において，(T, V_t) 一定系であるので，平衡条件は，

$$\delta F_t = 0 \qquad \cdots\cdots[7]$$

平衡状態（添え字 e）近くで F を Taylor 展開すると，

$$\Delta F_{t,e} = F_t - F_{t,e} = \delta F_{t,e} + \frac{1}{2!}\delta^2 F_{t,e} + \frac{1}{3!}\delta^3 F_{t,e} + \cdots [8]$$

したがって系の平衡状態は，

$$\left.\begin{array}{ll}\delta^2 F_{t,e} > 0 \text{ のとき} & \text{安定平衡} \\ \delta^2 F_{t,e} < 0 \text{ のとき} & \text{不安定平衡}\end{array}\right\} \cdots\cdots[9]$$

となる.

系の独立変数を (V, n) とする．n は分子数である．ガス層の分子数は変化しないので

$$\delta n_g = 0 \qquad \cdots\cdots[10]$$

液相を非圧縮性とすると，$V_l \gg V_v$ より，

$$\delta V_l = 0 \qquad \cdots\cdots[11]$$

また，$P_g = P_l$, $V_g \gg V_v$ であることに注意すると，

$$\delta^2 F_{g,e} = \left(\frac{\partial^2 F_g}{\partial V_g^2}\right)_{n_g}(\delta V_g)^2 = -\left(\frac{\partial P_l}{\partial V_g}\right)_{n_g}(\delta V_g)^2 \approx 0$$

$$\delta^2F_{l,e}=\left(\frac{\partial^2F_l}{\partial V_l^2}\right)_{n_l}(\delta V_l)^2+2\left(\frac{\partial^2F_l}{\partial V_l\partial n_l}\right)(\delta V_l)(\delta n_l)+$$

$$+\left(\frac{\partial^2F_l}{\partial n_l^2}\right)_{V_l}(\delta n_l)^2=\left(\frac{\partial\mu_l}{\partial n_l}\right)_{V_l}^2(\delta n_l)^2$$

$$=-\left(\frac{\partial\mu_l}{\partial n_v}\right)_{V_l}(\delta n_v^2)$$

$$\delta^2F_{i,e}=\sum_i\sigma_i\left(\frac{\partial^2A_i}{\partial V_v^2}\right)(\delta V_v)^2$$

$$\delta^2F_{v,e}=\left(\frac{\partial^2F_v}{\partial V_v^2}\right)_{n_v}(\delta V_v)^2+2\left(\frac{\partial^2F_v}{\partial V_v\partial n_v}\right)(\delta V_v)(\delta n_v)+$$

$$+\left(\frac{\partial^2F_v}{\partial n_v^2}\right)_{V_v}(\delta n_v)^2$$

$$=-\left(\frac{\partial P_v}{\partial V_v}\right)_{n_v}(\delta V_v)^2-2\left(\frac{\partial P_v}{\partial n_v}\right)_{V_v}(\delta V_v)(\delta n_v)+$$

$$+\left(\frac{\partial\mu_v}{\partial n_v}\right)_{V_v}(\delta n_v)^2$$

ここで，$i=lv, vs, sl$（lv: 気液界面，vs: 固気界面，sl: 固液界面）

以上より

$$\delta^2F_{t,e}=\left[\sum_i\sigma_i\left(\frac{\partial^2A_i}{\partial V_v^2}\right)-\left(\frac{\partial P_v}{\partial V_v}\right)_{nv}\right](\delta V_v)^2$$

$$-2\left(\frac{\partial P_v}{\partial n_v}\right)_{V_v}(\delta V_v)(\delta n_v)+\left[\left(\frac{\partial\mu_v}{\partial n_v}\right)_{V_v}-\right.$$

$$\left.-\left(\frac{\partial\mu_l}{\partial n_v}\right)_{V_l}\right](\delta n_v)^2 \quad\cdots\cdots〔12〕$$

ここで，平衡状態からのずれの過程においても化学平衡すなわち

$P_v=P_{ve}=$一定（P_{ve}: 平衡気泡内蒸気圧）

を仮定すると，〔12〕式は，

$$\delta^2F_{t,e}=\sum_i\sigma_i\left(\frac{d^2A_i}{dV_v^2}\right)(\delta V_v)^2 \quad\cdots\cdots〔13〕$$

となる．

Young の式および $\delta A_{vs}=-\delta A_{sl}$ を用いると

$$\delta(\sigma_{lv}A_{lv}+\sigma_{vs}A_{vs}+\sigma_{sl}A_{sl})=\delta[\sigma_{lv}(A_{lv}+A_{vs}\cos\theta)]$$

よって，〔13〕式は，

$$\delta^2F_{t,e}=\sigma_{lv}\frac{d^2}{dV_v^2}(A_{lv}+A_{vs}\cos\theta)(\delta Vv)^2\cdots\cdots〔14〕$$

さらに幾何学的関係により

$$\frac{d}{dV_v}(A_{lv}+A_{vs}\cos\theta)=\frac{2}{r} \quad\cdots\cdots〔15〕$$

〔14〕・〔15〕式より，

$$\delta^2F_{t,e}=2\sigma_{lv}\frac{d(1/r)}{dV_v}(\delta Vv)^2 \quad\cdots\cdots〔16〕$$

したがって，図4の系における平衡状態は，

$$\frac{d(1/r)}{dV_v}>0：安定，\frac{d(1/r)}{dV_v}<0：不安定 \quad\cdots〔17〕$$

である．

ちなみに，過熱液中の球形気泡において，

$$\frac{d(1/r)}{dV_v}=\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{d(1/V_v^{\frac{1}{3}})}{dV_v}$$

$$=-\frac{1}{3}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}V_v^{-\frac{1}{3}}<0$$

となり，過熱液中の平衡球形気泡は不安定平衡にある．

4. くぼみに捕獲された気泡核の均一温度場での挙動

θ と φ が〔3〕式を満足する関係にある場合について，くぼみに捕獲された気泡核の曲率を気泡核体積 V_v に対して示すと，図5の曲線が得られる．図5と判定条件〔17〕より，

領域Ⓑ($V_{v,\min}<V_v<V_{v,\max}$)：平衡状態は安定

領域Ⓐ・Ⓒ($V_v<V_{v,\min}, V_{v,\max}<V_v$)：平衡状態は不安定

となる．安定平衡領域の限界点 $V_v=V_{v,\min}, V_{v,\max}$ はそれぞれ図2では，状態ⓒ，状態ⓔに対応する．すなわち，くぼみに捕獲された気泡核は，気液界面がくぼみ口で曲率を変化させる場合にかぎって周囲液と安定平衡状態にあることが判る．

次に，系の過熱度 ΔT が図5の ΔT_1 から徐々に増大してゆく場合について考える．この場合，図5と判定条件〔17〕をもとにして描かれる F 曲線（図6）が参考になる（図中の矢印は状態変化の進む方向を示している）．

1） $\Delta T=\Delta T_1$ の場合：気泡は状態Ⓒ（図5，6）にあり，周囲液と中立平衡状態にある．

2） $\Delta T=\Delta T_2$ の場合：この場合，ⓑ・ⓓ・ⓖの3つの平衡点があるが，安定平衡状態にあるのは状態ⓓのみである．したがって状態ⓒにあった気泡核は，液相過熱度 ΔT の増大とともに平衡状態の積み重ねにより状態ⓓに移行し得る．また状態ⓓに至った気泡核は，状態ⓑ・ⓖを越えるような大きな撹乱を受けないかぎり安定である．このことは逆に次のようなことを意味する．たとえば，図5の状態ⓑは，図2の状態ⓑに相当し，この状態は $\Delta T=\Delta T_2$ で周囲液と平衡するが，不安定平衡であるので気泡核は消滅するか状態ⓓへ移行する．したがって気泡核として図2の状態ⓑを想定するのは不都合である．

3） $\Delta T=\Delta T_3$ の場合：この場合，ⓔ・ⓔ′の2つの平衡点があるが，状態ⓔは中立平衡状態，状態ⓔ′は不安定平衡状態である．したがって，状態ⓒにあった気泡核は ΔT の増大とともに平衡状態の積み重ねにより状態ⓔに到達し得る．

4） $\Delta T>\Delta T_3$ の場合：この場合，もはや安定平衡状態にある気泡核は存在せず，例えば $\Delta T=\Delta T_4$ では，平

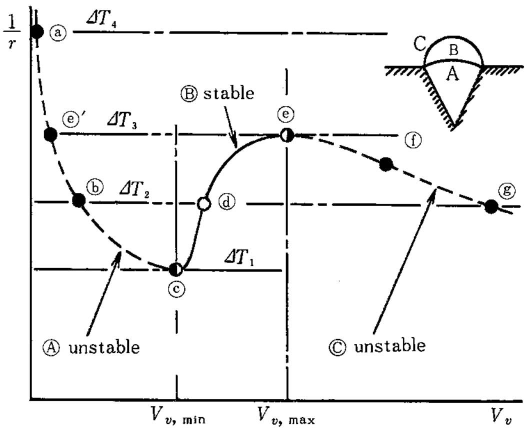

図5　安定平衡領域

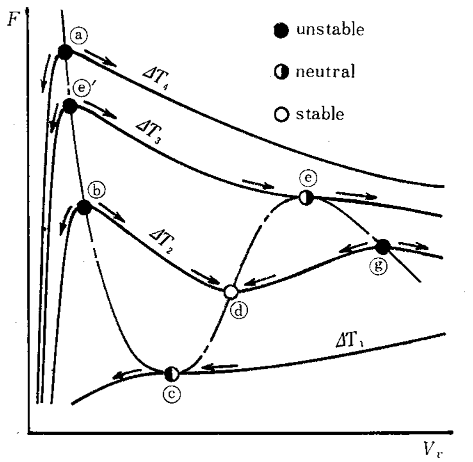

図6　自由エネルギ曲線

衡点は不安定平衡点ⓐが存在するのみである．したがって安定平衡状態の積み重ねで状態ⓔに到達した気泡核は，$\Delta T>\Delta T_3$ で安定平衡点を失い，気泡として成長することになる．これが臨界気泡の物理的意味である．成長した気泡が離脱し，その時点でくぼみに残留した気泡体積が状態ⓐより大きければ図6より再びこのくぼみから気泡が発生することが判る．

一方，$\Delta T<\Delta T_1$ の場合ももはや安定平衡状態が存在しない．したがって，ΔT を徐々に下げ $\Delta T<\Delta T_1$ となると，安定平衡状態の積み重ねで状態ⓒに到達した気泡核が安定平衡点を失うので，この気泡核は消滅することになる．この意味で，状態ⓒの気泡核も臨界気泡の1つである．状態ⓒでの気液界面の曲率半径は，$\theta\approx\pi/2$ のときほぼくぼみ深さに等しいので，このことから深いくぼみほど小過熱度まで安定であることになる．また，

$$\theta-\varphi>\pi/2 \qquad \cdots\cdots[18]$$

のときは，$\Delta T_1<0$ となりサブクール状態にも耐えるくぼみとなることが判る．

以上で，先に提起した臨界気泡に至る過程・臨界気泡の物理的意味に関する問題が解決できたと考える．

5. 結　　　言

均一温度場におけるくぼみに捕獲された気泡の平衡状態について考察し，以下の点を明らかにした．

a）この種の気泡核の状態には，安定（中立を含む）平衡状態と不安定平衡状態とがある．

b）くぼみ口に居座る臨界気泡は，安定平衡の限界に位置する．

c）円錐形くぼみ内に吸い込まれた気泡核は不安定平衡状態にあり，初気泡発生核として想定するのは不合理である．

（1981年7月27日受理）

参　考　文　献

1）西尾：生産研究，**32**-12(1980.12)，pp.576-579あるいは，日機講論（中・四国支部松山地方講演会），(1981.11)
2）西尾：新しい風（富士通），17(1980)，pp.2-7
3）長坂・小茂島：日機論，**41**-345(1975.5)，pp.1517-1529.
4）R. Cole：Adv. in Heat Transfer, **10**(1974)，pp.85-166.