

物質の液体窒素による冷却過程で観察される沸騰現象について

The boiling phenomenon observed during cooling
of some materials by liquid nitrogen

大 和 太 希

Daiki YAMATO

初等教育教員養成課程理科選修
現在 福岡教育大学院理科教育コース

重 松 健 一

Kenichi SHIGEMATSU

初等教育教員養成課程理科選修
現在 福岡市小学校講師

大 久 保 博

Hiroshi OHKUBO

久留米大学医学部物理学教室

秋 永 正 廣

Masahiro AKINAGA

理科教育講座

(平成27年9月30日受理)

概 要

液体窒素に固体試料を入れると、冷やされるにつれ沸騰は静かになるが、ある物質では最後に激しい沸騰が起きて沸騰が収まる。この現象について調べるために、液体窒素に固体試料を入れた時の試料表面での沸騰の様子を観察と試料の温度変化を測定した。液体窒素に見られる沸騰の様子の変化は核沸騰と膜沸騰の状態の遷移によるものであることと、固体試料の熱伝導率によって沸騰の遷移の有無が決まることがわかった。

Abstract

Putting a solid into liquid nitrogen causes boiling of liquid nitrogen. As the solid is getting cold, the boiling becomes calm. In case of some kinds of material, liquid nitrogen suddenly boils violently just before boiling becomes calm. In order to study this phenomenon we observed boiling of liquid nitrogen on the surface of the solid and measured the temperature change of the solid after the solid was put into liquid nitrogen. It was found that the phenomenon is related to boiling mechanisms called nuclear boiling and film boiling, and doesn't occur if thermal conductivity of the solid is small.

1. 序論

液体窒素をガラスデュワーなどの容器に注ぐと液体窒素はガラスデュワー表面で激しく沸騰する。時間が経ち、容器が冷やされるにつれ沸騰は激しさを弱めていくが、安定し穏やかになる直前に激しい沸騰が起き、その後すぐに沸騰は収まる。また、液体窒素に見られるこの沸騰現象は、発泡スチロール容器に液体窒素を注いだときには起きない。この現象の有無は、液体窒素に熱を供給する物質によって決まる。

そもそも沸騰とは、物質が液体から気体へ相転移するときに見られる現象で、液体表面での蒸発だけでなく液体内部からも激しく気化が起きる現象のことである。また、この液体窒素の沸騰現象ではガラスデュ

ワーの表面に気体の膜ができたように見え、沸騰が穏やかになる直前の激しい沸騰の際には「ジュワ」という音も聞こえる。これは熱したホットプレートの上に垂らした水が完全に蒸発してしまう直前の様子と類似している。液体窒素の中に入れた固体試料の温度変化を測定し、測定結果と液体窒素の沸騰状態の遷移との関係から沸騰の遷移が起きる原因について研究を行った。

2. 理論

2. 1. 核沸騰と膜沸騰

核沸騰と膜沸騰とは沸騰の機構の種類であり、原子力発電の冷却や刃物の焼きなましに水が使用されていることから、おもに水についての核沸騰と膜沸騰が研究されている。^{1) 2)}

水中に水の沸点よりも十分高い温度の固体金属を入れた時の固体金属表面の沸騰の様子とその固体の温度変化を例に挙げる。Fig.1 にそれぞれの沸騰状態と、水の中に高温の固体金属を入れたときの固体金属の温度変化のグラフの模式図を示す。

水の中に高温固体金属を入れると、固体金属の表面付近の水は急激に温度が上昇し、ただちに沸点に達する。そのため固体金属を入れた直後に固体金属表面で非常に多くの気泡が発生する (Fig.1 のグラフ中 A 点)。この固体金属表面の気体が発生する点を発泡点と呼ぶ。このように発泡点から独立した気泡が連続して発生する沸騰現象を核沸騰という。

その直後、一つの発泡点からの気泡の発生周期が短く、固体金属表面を覆うほどに多くの気泡が発生するため気泡同士が結合し、気体の膜を形成する。この形成された気体の膜と水の界面から気泡が発生し沸騰が進む (Fig.1 のグラフ中 A-B 間)。このときの沸騰の現象を膜沸騰という。膜沸騰は固体金属表面で穏やかに沸騰しているように見える。

その後、徐々に固体金属は温度を下げていくが、ある温度を境に固体金属表面の気体の膜が崩れ、一つ一つの気泡に分かれる。すなわち、膜沸騰から核沸騰へ沸騰の機構が遷移する。沸騰の遷移後は沸騰の様子は穏やかな状態から激しい沸騰の状態へと変化する (Fig.1 のグラフ中 B-C 間)。この核沸騰の激しい沸騰現象は、固体金属の温度が水の沸点に近づくにつれ弱まり、水の沸点到達後は穏やかになる (Fig.1 のグラフ中 C 点)。

2. 2. ニュートンの冷却の法則

Fig.1 に示すように、核沸騰中の高温金属の温度は指数関数的に低下する。これは、ニュートンの冷却の

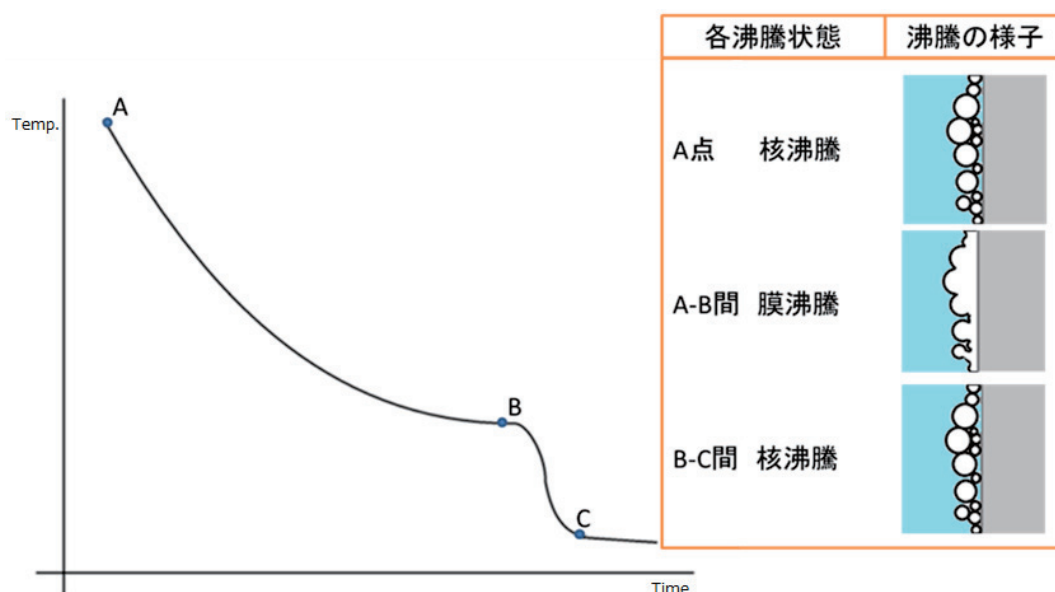


Fig.1 水に入れた高温金属の温度変化の例³⁾

法則で説明できる。

ニュートンの冷却の法則は、液体や気体などの中におかれた高温の物体が液体や気体からの熱伝導によって温度変化する様子を表す。液体や気体などの媒質中の固体が媒質から奪われる熱量は、固体の表面積及び固体と媒質の温度差に比例する。すなわち固体のもつ熱量 Q 、時刻 t 、固体の表面積 S 、固体の温度 T 、媒質の温度 T_m の間には次の関係が成り立つ。

$$-dQ/dt = \alpha S(T - T_m) \quad (1)$$

ここで、比例定数 α は熱伝達率といい、接触している 2 種類の物体、物質間での熱エネルギーの伝え易さを表す。単位は $[W/m^2 \cdot K]$ である。また、物体の熱容量を C とすれば、次の関係が成り立つ。

$$dQ/dt = C dT/dt \quad (2)$$

(1)(2)式より物体の温度変化は、

$$T = (T_0 - T_m) \exp(-\alpha S / Ct)$$

となる。ここで、 T_0 は時刻 $t=0$ における固体の温度である。液体窒素は実験室では常に沸点に達しているため、 $T_m = 77K$ で一定である。以上の理由から沸騰中の高温金属の温度は指数関数的に低下する。

3. 実験

本研究では、i) 液体窒素中に入れた種々の固体試料表面での沸騰の様子を観察、ii) 固体試料の温度変化の測定、iii) アルミニウムの大きさの違いによる沸騰の遷移の観察の 3 つの実験を行った。Fig.2 に使用した実験装置を示す。2 重にした発泡スチロール容器に、沸騰の様子が観察しやすいように黒い容器を入れた。そこへ液体窒素を深さ 30mm まで注ぎ固体試料を投入して温度測定には白金抵抗温度計を用い、温度の時間変化の測定と測定値の収集をノートパソコンで行った。

i) 固体試料の種類による液体窒素の沸騰の様子を観察

液体窒素を発泡スチロール容器に深さ 30mm まで注ぎ、そこにアルミニウムやポリエチレンなどの固体試料を入れて固体試料側面の沸騰の様子を観察し、固体試料の種類による沸騰の遷移の有無を調べた。(実



Fig.2 使用した実験装置

験結果 4. 1.)

ii) 液体窒素中の固体試料の温度変化の測定

高さ 30mm, 直径 20mm の円柱状の 6 種類の固体試料（銅, 鉄, アルミニウム, 木材, 塩化ビニル, ポリエチレン）の上面に直径 2mm, 深さ 15mm の穴をあけ, そこに白金抵抗温度計を挿入した。この固体試料を液体窒素中に入れ, 液体窒素沸騰時の固体試料の温度変化を測定した。(同 4. 2.)

iii) アルミニウムの大きさの違いによる沸騰の遷移の観察

高さが 30mm で, 直径 5mm, 10mm, 20mm の大きさの違う 3 種類のアルミニウムの円柱（それぞれを S, M, L とする。）を液体窒素中に入れ, 固体試料表面での液体窒素の沸騰と遷移の有無と液体窒素沸騰中のアルミニウム円柱の温度を測定した。(同 4. 3.)

4. 実験結果

4. 1. 固体試料の種類による液体窒素の沸騰の様子

試料によって, 沸騰の遷移が起きるものと起きないものがあることがわかった。沸騰の遷移が起きた一辺 20mm の立方体の銅（観察のみに使用した）の沸騰現象の様子を Fig.3 に示す。液体窒素中に種々の試料を入れたときの沸騰の遷移の有無と各試料の熱伝導率⁴⁾を Table 1 に示す。温度測定の可否は固体試料が脆いために, 温度計を挿入するための穴があけられない場合があったためである。

沸騰の遷移が起きたものは次のような沸騰の様子であった。液体窒素中に固体試料を入れた直後, 固体試料表面で激しい沸騰が起きた。しかし, ただちに Fig.3 中の②のように沸騰は弱まった。このとき, 固体試料表面では気体の膜ができたように, 固体試料表面付近だけ跳ねるような沸騰していた。その後, 急に Fig.3 中の③のように激しい沸騰がおこった。この状態が 5 秒ほど続き沸騰が終盤になったとき, Fig.3 中の④のように固体試料表面での沸騰が収まると同時に固体試料は液体窒素の沸点と同じ温度となった。

沸騰の遷移が起きなかった試料も, 液体窒素の中に入れた直後に試料表面から気泡が盛り上がるように発生する沸騰が起きた。しかし, 沸騰は徐々に弱まったが, 試料表面で気体の膜ができた様子はなかった。また, 液体窒素の沸騰が終盤になり, 試料表面付近で沸騰が収まる直前の激しい沸騰が起きることもなかった。

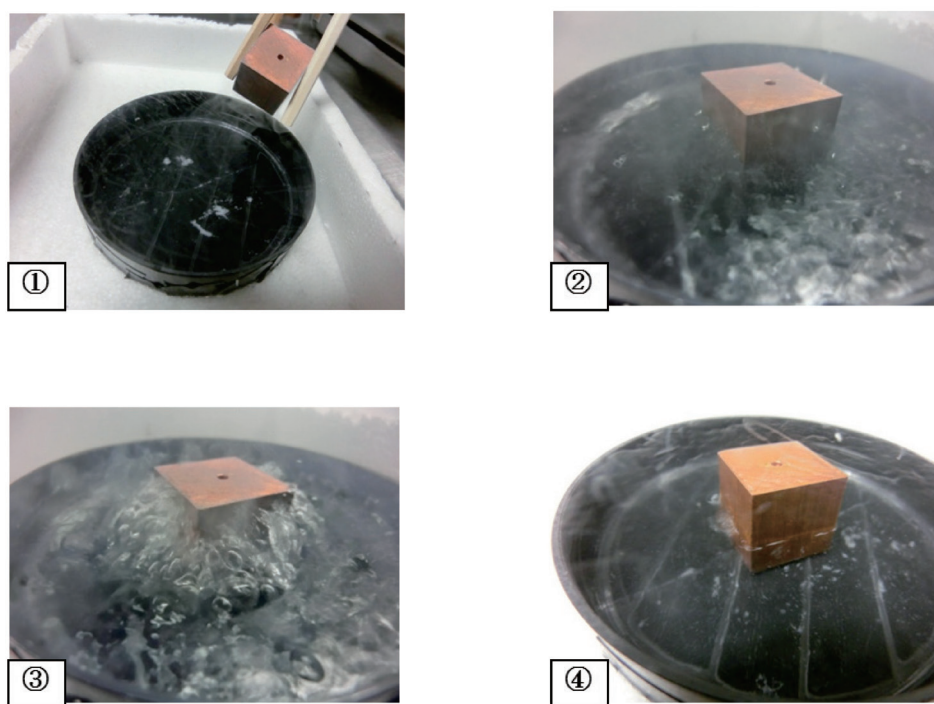


Fig.3 液体窒素の沸騰の遷移が起きたときの様子

4. 2. 液体窒素中の固体試料の温度変化

温度測定を行った6種類の試料のうち、沸騰の遷移が起きた3種類の試料はそれぞれ2段階の定性的に同じ温度低下を示した。また、起きなかった3種類の試料は指数関数的な温度低下を示した。Fig.4に沸騰の遷移が起きた固体試料の温度変化のグラフを、Fig.5に沸騰の遷移が起きなかった試料の温度変化のグラフを示す。

沸騰の遷移があったものは、固体試料を液体窒素中に入れた直後から指数関数的に温度が低下していった。その後、液体窒素の沸騰の終盤のある温度を境に急激な温度低下をした。この急激な温度低下は、固体

Table 1 沸騰の遷移の有無と熱伝導率⁴⁾

物質名	沸騰の遷移	温度測定 の可否	熱伝導率 (W/m・K))
銅	有	可	420
アルミニウム	有	可	241
シリコン	有	否	168
鉄	有	可	99
真鍮	有	可	89
鉛	有	可	37
アンチモン	有	否	33
ビスマス	有	否	11
ガラス	有	否	0.55 ~ 0.75
ポリエチレン	無	可	0.25 ~ 0.34
塩化ビニル	無	可	0.16
木材	無	可	0.14 ~ 0.18

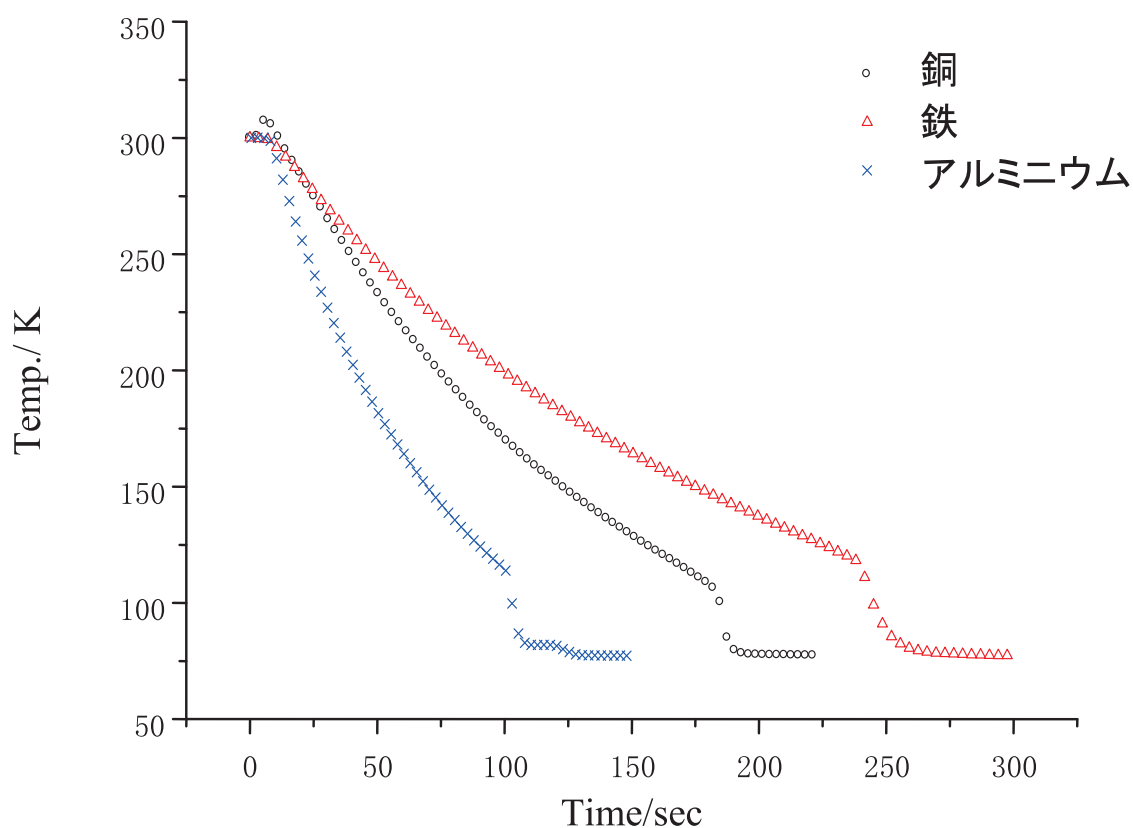


Fig.4 沸騰の遷移が起きた固体試料の温度変化

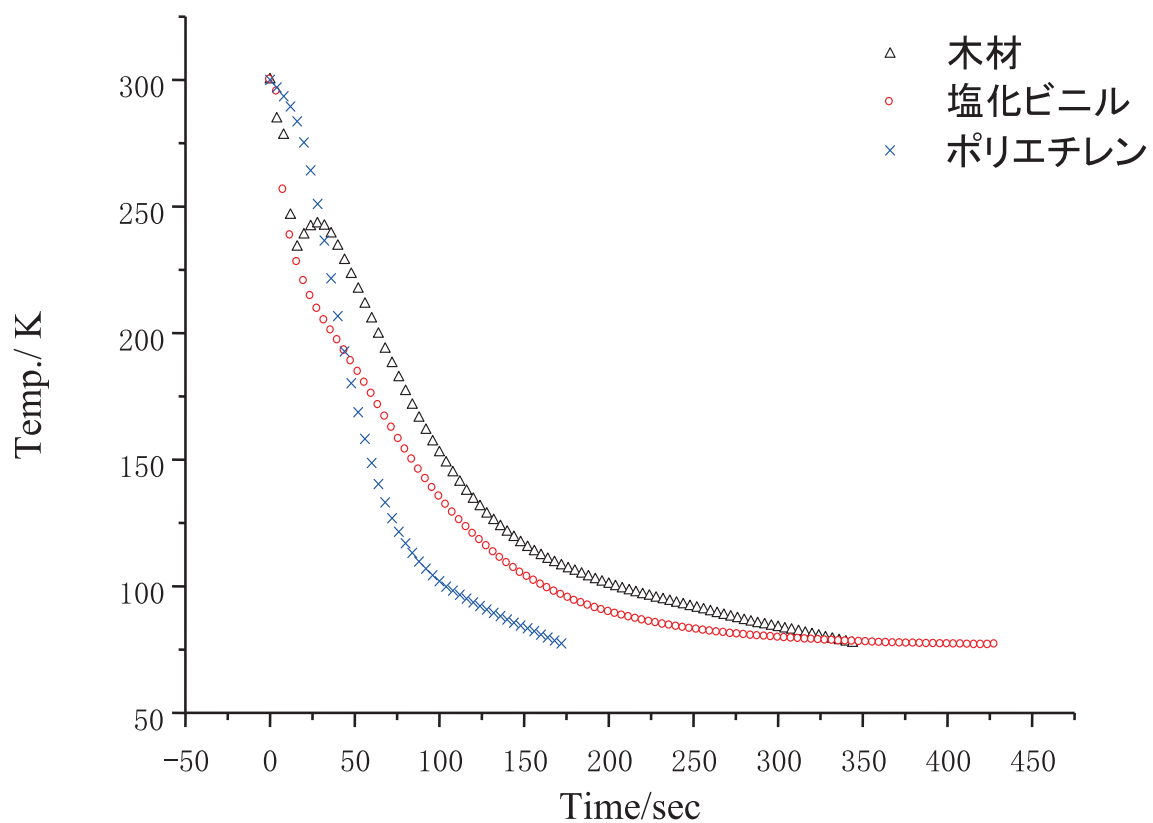


Fig.5 沸騰の遷移が起きなかった固体試料の温度変化

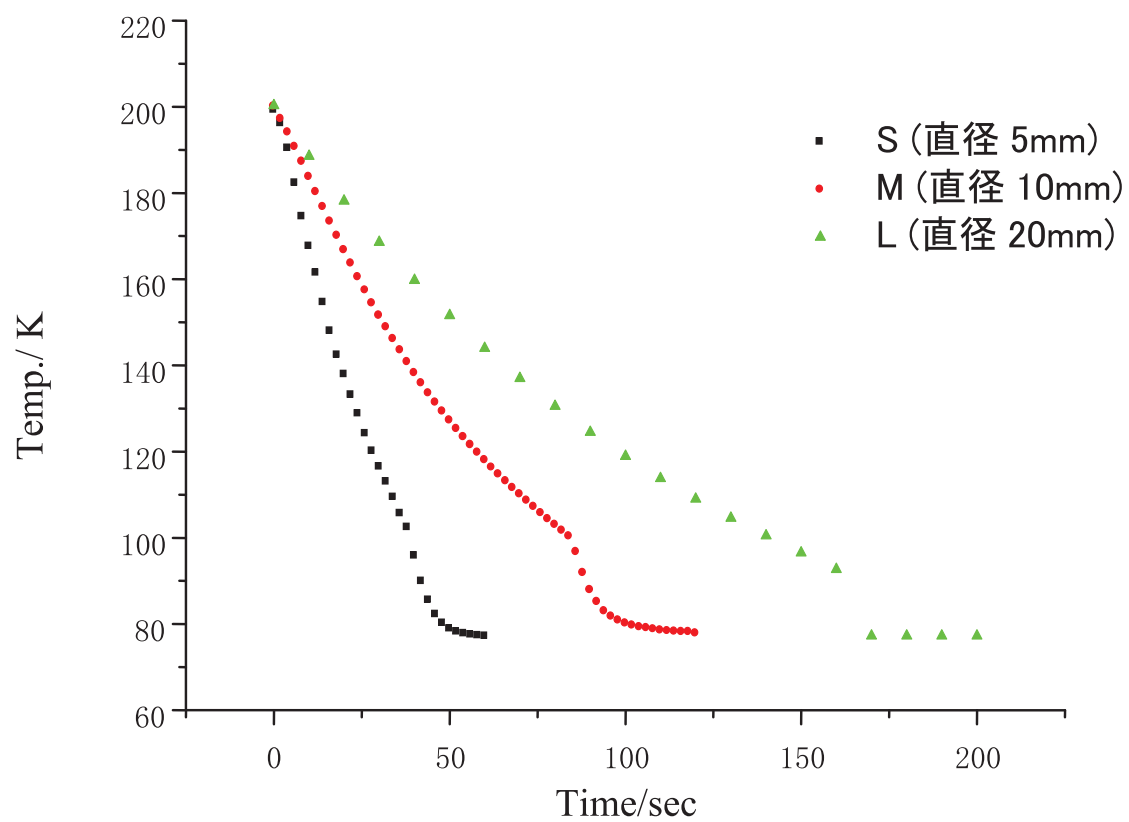


Fig.6 大きさの異なるアルミニウム円柱の温度変化

試料表面からの液体窒素の沸騰が突然激しくなったときと同時に起きはじめた。(以降、この温度を遷移温度とする)

沸騰の遷移がなかったものは、固体試料を液体窒素中に入れた直後から指数関数的に減少していき、やがて液体窒素と同じ温度となった。また、沸騰の遷移があったものよりも早く液体窒素と同じ温度となった。ただし木材に関しては液体窒素から浮いてしまったために、安定した測定をすることができなかった。

4. 3. 同一素材の固体試料での大きさの違いによる沸騰の遷移

どの大きさのアルミニウムも液体窒素の沸騰の遷移が起きた。大きさの異なる3つのアルミニウムの温度測定の結果を一つにまとめたグラフを Fig.6 に示す。

小さい固体試料を用いても、沸騰の遷移が起きた。このことから、固体試料の大きさによって液体窒素の沸騰の遷移の有無に違いがないことがわかった。また、固体試料温度が約 100K 付近で膜沸騰から核沸騰に遷移した。遷移温度は試料の大きさが大きくなるにつれてわずかに低くなった。

5. 考察

5. 1. 液体窒素の沸騰の遷移

Table 1 より、固体試料によって沸騰の遷移の有無があることがわかった。また、Fig.4, Fig.5 より沸騰の遷移が起きた固体試料では2段階に分かれた指数関数的な温度低下がみられた。沸騰の遷移が起きなかった固体試料では1段階の単調な指数関数的温度低下であった。

沸騰の機構の変化の有無は、液体窒素と液体窒素を加熱する固体試料との触れ方で決まる。核沸騰の場合は発泡点から気泡が発生するため液体窒素と固体試料が直接接触している。膜沸騰の場合は液体窒素と固体試料との間に気体窒素が膜を形成され、気体の膜と液体窒素との界面で気泡が発生する。膜沸騰では液体窒素と固体試料が直接接触することがほとんどない。一般に、液体に比べ気体のほうが熱伝導率は低い。そのため、気体窒素の膜を介して熱が移動する膜沸騰のほうが核沸騰に比べて温度低下は緩やかである。以上のことを考慮して、沸騰の遷移が起きたものと起きなかったものの沸騰の現象について考えた。

Fig.4 に示すように、沸騰の遷移があった固体試料からは2段階の温度変化がみられた。また、沸騰時の熱源表面の沸騰の様子も水の沸騰現象⁵⁾に類似していることから、液体窒素に見られる沸騰現象も水の中に高温金属を入れた時と同様に沸騰の状態が遷移したと考えられる。

Fig.5 に示すように、沸騰の遷移がなかった固体試料の温度変化は指数関数的に急激に減少する。この変化は、沸騰の遷移があった固体試料の温度変化の前期、すなわち膜沸騰状態時の温度低下のグラフに比べ急激に温度が低下していることがわかる。このときの沸騰は沸騰の遷移が起きた固体試料で見られた核沸騰と同様に固体表面から激しく発泡していた。以上のことから、沸騰の遷移が起きなかった固体試料の表面の沸騰は、膜沸騰に遷移することなく核沸騰のみを続けることがわかる。

5. 2. 沸騰遷移が生じるための条件

液体窒素の沸騰の遷移の有無は、液体窒素を加熱する固体試料によって決まる。液体窒素の沸騰が穏やかになる直前に激しく気泡を出すような沸騰が起きるか否かは、液体窒素に固体試料を入れた直後に固体試料表面からの気泡が気体の膜を形成し、膜沸騰状態へ変化するかで決まる。

核沸騰から膜沸騰への遷移は、沸騰で生じた気泡が結合し固体試料表面に膜を形成することで起きる。膜沸騰になるためには、核沸騰段階で気泡の膜を形成するほど気泡が活発に発生することが必要である。熱伝導率が大きい物質の場合、試料は温度が下がりやすく沸騰は活発になり、核沸騰から膜沸騰に遷移する。熱伝導率が小さい物質では、液体窒素に試料の熱が伝わりにくいため、核沸騰から膜沸騰に沸騰の機構が変化するほど気泡は発生しないと考えられる。

今回行った実験結果では、液体窒素の沸騰の遷移が起きた物質は沸騰状態の遷移が起きるだけの十分に熱伝導率が大きい物質であった。この現象の要因の一つは熱伝導率の大きさであることが考えられる。実験に使用した固体試料を熱伝導率順に並べた。すると液体窒素の沸騰の遷移が起きた固体試料ではガラスの熱伝導率が最小であった。その次に小さな熱伝導率をもつポリエチレンでは液体窒素の段階沸騰は起きなかった。以上より熱伝導率が 0.55 [W/m・K] 以上の物質でこの現象が起きることがわかった。

6. 参考文献

- 1) 山田たかし・茂地徹・桃木悟・金丸邦康・山口朝彦：長崎大学工学部研究報告，第 36 卷 第 66 号 平成 18 年 1 月 p23
- 2) 藤田恭伸・西川兼康・大田治彦・日高澄具：日本機械学会論文集（B 編），48 卷 432 号（昭和 57-8）p1528
- 3) 三塚正志・福田敬爾：鉄と鋼，第 60 年 第 14 号（1974）p2079
- 4) 舘山正見 編集：「理科年表」平成 21 年 11 月 30 日 丸善株式会社
- 5) 橘藤雄：生産研究，18 卷 8 号（1966.8）p201