

Die Bildung von Dampfkeimen im Blasensieden**

Von

Alfred Büchler und Alan W. Searcy*

Aus der Inorganic Materials Research Division, Lawrence Radiation Laboratory, und Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, University of California, Berkeley, California, U.S.A.

(Eingegangen am 29. März 1971)

The Formation of Vapor Phase Nuclei in Nucleate Boiling

The conceptual bases of two analyses of vapor phase nucleation that share wide current acceptance are examined. Both consider a balance of pressure to be critical to the formation of stable nuclei. Because the concept of a pressure difference across curved interfaces has recently been shown faulty, a new analysis is required. Nucleation is formulated as a process governed by a free energy barrier. Critical radii for stable nuclei and vapor pressure in bubbles are calculated for water as functions of superheating.

Die begrifflichen Grundlagen zweier zur Zeit weitestens akzeptierter Analysen der Dampfphasenkeimbildung werden untersucht. Beide nehmen an, daß ein Druckgleichgewicht für die Bildung stabiler Keime kritisch ist. Da vor kurzem gezeigt worden ist, daß die Idee eines Druckunterschiedes zwischen den zwei Seiten einer gekrümmten Grenzfläche Fehler einschließt, ist eine neue Analyse erforderlich. Die Keimbildung wird als ein von einer Freien-Energie-Barriere bestimmter Vorgang formuliert. Kritische Radien für stabile Keime und Dampfdrucke in Bläschen werden als Funktion der Überhitzung für Wasser berechnet.

Einleitung

Die Beziehung des Dampfdruckes innerhalb von Bläschen zum Dampfdruck der Flüssigkeit, in der sich die Bläschen bilden, und zum äußeren Druck sind Quantitäten, die für die Theorie des Blasensiedens von großer Bedeutung sind. Die nötigen Ausdrücke nehmen gewöhnlich von einer Theorie ihren Ausgang, die von *Young*¹, *Laplace*² und *Kelvin*³

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Diese Arbeit wurde von dem Metallurgy and Materials Branch der United States Atomic Energy Commission unterstützt. Eine englische Übersetzung ist als University of California Radiation Laboratory Report UCRL-20552 erhältlich.

entwickelt wurde und von *Gibbs*⁴ streng abgeleitet wurde. Einer der Verfasser⁵ hat vor kurzem einen Irrtum in einer der *Gibbs*schen Analyse zugrunde liegenden Annahme festgestellt und hat einen neuen Ausdruck für den Effekt von Oberflächen auf den Dampfdruck abgeleitet.

Es ist der Zweck dieser Arbeit, die begrifflichen Grundlagen der zwei zur Zeit weitestens akzeptierten Untersuchungen der Dampfkeimbildung beim Sieden zu präzisieren und eine andere, auf einer Freien-Energie-statt Druck-Barriere aufgebaute Analyse vorzulegen. Die neue Analyse ist der für die Keimbildung in flüssigen und festen Phasen angewandten analog, und steht im Einklang mit der neuen Gleichung für die Wirkung von Oberflächen auf den Dampfdruck.

Druckbarrieremodell der Keimbildung in homogenen Phasen

Die Gleichung, die gewöhnlich für die Änderung des Dampfdruckes bei Tröpfchen, Blasen oder Kapillarröhrchen angegeben wird, ist die *Kelvin-* oder *Gibbs—Thomson-Gleichung*⁶

$$\ln \frac{P}{P_0} = \pm \frac{2 \sigma}{r} \frac{V_e}{RT} \quad (1)$$

wo P_0 der Dampfdruck außerhalb einer ebenen und P der Dampfdruck außerhalb einer gekrümmten Oberfläche ist, σ die Grenzflächenspannung, V_e das Molvolumen der Flüssigkeit, r der Krümmungsradius (in dieser Form der Gleichung werden die zwei Krümmungsradien als gleich angenommen), R die Gaskonstante und T die absol. Temperatur. Das negative Vorzeichen wird gebraucht, wenn die Flüssigkeitsoberfläche konkav ist, wie es bei einem Bläschen der Fall ist.

Die *Kelvin-Gleichung* besagt, daß der Dampfdruck in Bläschen kleiner als der über ebenen Oberflächen ist. Es wird aber angenommen⁶⁻⁹, daß zur Bildung eines stabilen Blasenkeimes ein Dampfdruck innerhalb des Bläschens nötig ist, der der Summe des äußeren Druckes, der auf der Flüssigkeit lastet (einschließlich jeglichen hydrostatischen Druckes), und des Druckunterschiedes, der der *Young—Laplace—Kelvinschen* Theorie zufolge zwischen den zwei Seiten einer gekrümmten Oberfläche bestehen soll, gleich ist oder größer. Laut dieser Theorie wird der erwähnte Druckunterschied ΔP im Falle von Kugeln von der *Laplace-Gleichung*¹⁰

$$\Delta P = \frac{2 \sigma}{r} \quad (2)$$

gegeben, wobei die Phase auf der konkaven Seite der Grenzfläche unter dem höheren Druck steht. Wird die Gültigkeit der *Kelvin-Gleichung* (1) angenommen, so ist dieser höhere Druck noch immer kleiner als der Dampfdruck über einer ebenen Fläche bei derselben Temperatur, und

der Druck in der Flüssigkeit kann negativ sein. Wie gesagt, verschwindet dieser Druckunterschied bei ebenen Oberflächen, so daß der innere Druck der Flüssigkeit, P_i (eine indirekt abgeleitete, von *Rice*¹¹ erörterte Größe), dem äußeren, auf der Flüssigkeit lastenden Druck P_a gleichgesetzt werden kann. Dann ist

$$P_v = P_a + \frac{2\sigma}{r} \quad (3)$$

der Druck, welchen dieser Theorie zufolge der Dampf innerhalb eines Bläschens erreichen muß, um den Zusammenfall des Bläschens zu vermeiden. Die *Clausius—Clapeyron*-Gleichung kann dann zusammen mit Gl. (3) verwendet werden, um die Überhitzung zu berechnen, die für die Bildung von Bläschen verschiedener Diameter nötig ist. Für Wasser berechnet man⁶, daß Bläschen von einem Durchmesser von 10^{-3} cm bei einer Überhitzung von $3,3^\circ$ stabil sind, während Bläschen mit 10^{-5} cm Durchmesser eine Überhitzung von 76° erfordern.

*Plessset*¹² und die ihm folgenden Autoren^{13–15} haben Gl. (3) zur Deutung der Kinetik des Blasenwachstums in Flüssigkeiten benützt, haben aber andere und in der Tat widersprüchliche Grenzbedingungen angenommen. Sie setzen nicht $P_i = P_a$, sondern berechnen eine Differenz zwischen diesen Größen, die sie als Triebkraft für das Wachsen des Bläschens ansehen. Sie setzten Überhitzungstemperaturen von der Größenordnung der im Laboratorium gemessenen Werte¹⁶ in die *Clausius—Clapeyron*-Gleichung ein, um P_v zu berechnen, und benützten $P_v - \frac{2\sigma}{r} = P_i$, um den vermeintlichen inneren Druck der Flüssigkeit an der Blasenoberfläche zu erhalten.

Wie zu Beginn des nächsten Teiles gezeigt wird, besteht guter Grund, die *Laplace*-Gleichung für Blasen zu verwerfen. Vielmehr ist eine Formulierung des Problems der Dampfkeimbildung auf Grund eines Gleichgewichtes der Freien Energien (statt der Drücke) erforderlich.

Die Freie-Energie-Barriere zur Bildung von Dampfblasenkeimen

*Gibbs*⁴ schrieb jede freie Oberflächenenergie einer Scheidungsfläche von zu vernachlässigender Dicke zu. Er nahm an, daß die Oberflächenenergie σA (wo A die Größe der Oberfläche ist) und die chemischen Potentiale der Bestandteile des Systems μ_i voneinander unabhängig seien. Bei konstantem A schloß *Gibbs*, daß die Partialdrucke einer Dampfphase, die mit einer festen oder flüssigen Phase in Gleichgewicht steht, bei Austausch zwischen Phasen unverändert bleiben.

Es kann aber gezeigt werden, daß, wenn die Arbeit σA geleistet wird, um ein festes oder flüssiges Teilsystem von n_c Molekülen zu bilden, das

Gleichgewicht mit einer Dampfphase bei konstanter Temperatur und konstanter Molekülzahl n_c nur dann erhalten bleiben kann, wenn die molare freie Energie der Dampfphase um $\sigma A/n_c$ erhöht wird. Diese Erhöhung der molaren freien Energie des Dampfes wird durch Erhöhung des Dampfdruckes herbeigeführt. Gäbe es, wie *Gibbs* annimmt, keine Erhöhung des Dampfdruckes, so würde die Grundbedingung für ein Gleichgewicht, bei konstantem P und T , nämlich daß die Änderung der freien Energie bei der Übertragung von infinitesimalen Mengen von Materie von einem Teilsystem ins andere gleich Null sei, verletzt werden.

Eine Untersuchung der Wirkung zusätzlicher Oberflächen im Lichte der Grundbedingungen für Gleichgewicht zeigt, daß solange die spezifische freie Oberflächenenergie (die eine Funktion der Krümmung der Oberfläche sein kann, aber immer eine positive Größe ist) als gleich der der betreffenden Oberfläche angenommen wird, die Wirkung der gesamten zusätzlichen freien Oberflächenenergie auf die durchschnittliche freie Energie der festen oder flüssigen Phase davon unabhängig ist, ob die betreffende Oberfläche flach, konvex oder konkav ist. Den gekrümmten Oberflächen braucht keine richtungsabhängige Wirkung, wie sie die *Laplace*-Gleichung darstellt, zugeschrieben werden. Daher sollte ein Modell der Dampfblasenkeimbildung zutreffen, das eine Freie-Energie-Barriere voraussetzt. Freie-Energie-Barrieren werden schon seit langem als kritisch für die Keimbildung in festen und flüssigen Phasen erkannt^{9,17}. Wir müssen nur das bekannte Modell der Tatsache anpassen, daß das Volumen einer bestimmten Dampfmenge eine empfindliche Funktion der Temperatur und des Druckes ist.

Der gewöhnlichen Keimbildungstheorie zufolge, und unter der Annahme, daß die Verzerrungsenergie vernachlässigt werden kann, steht der Bildung einer Tochterphase, die stabil wird, wenn die Mutterphase über die Gleichgewichtsumwandlungstemperatur der zwei Phasen hinaus erhitzt wird, die ungünstige freie Bildungsenergie der Grenzfläche zwischen den zwei Phasen entgegen. Für sehr kleine Teilchen der Tochterphase ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen groß und der Beitrag der freien Oberflächenenergie überwiegt die günstige freie Energie der Keimmassenverdampfung.

Wir bezeichnen jetzt mit G_g die freie Energie der Dampfphase, die ein Bläschen vom Volumen V bildet, und mit G_l die freie Energie der Moleküle vor ihrer Verdampfung. Die Freie-Energie-Änderung der Reaktion pro Volumeneinheit ist dann

$$\Delta G_v = \frac{G_g - G_l}{V}, \quad (4)$$

wobei wir annehmen, daß der erste Schritt zur Blasenbildung eine Umwandlung der Flüssigkeit in Dampf vom äußeren Drucke (der auch einen etwaigen hydrostatischen Druck mit einschließt) ist. Für diesen Schritt haben wir eine Freie-Energie-Änderung von $\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$, wo r der Radius des Bläschens ist. Dazu muß nun die freie Energie der Grenzflächenbildung, $4 \pi r^2 \sigma$, hinzugefügt werden. Die gesamte Freie-Energie-Änderung bei der Bildung eines Bläschens ist

$$\Delta G_r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma. \quad (5)$$

Die Rolle, die die Gl. (5) spielt, wenn eine Freie-Energie-Barriere als kritisch angenommen wird, ist der ähnlich, die die Gl. (3) spielt, wenn eine Druckbarriere als kritisch angesehen wird. Die Funktion (5) muß bei jeder Überhitzungstemperatur ein Maximum haben, da der erste Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung eine negative Funktion von r^3 ist, während der zweite Ausdruck eine positive Funktion von r^2 ist. Der Radius am Maximum, der als kritischer Radius bezeichnet wird, ist

$$r_c = -\frac{2 \sigma}{\Delta G_v}. \quad (6)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Bläschen mit dem Radius r_c wächst (durch Zusatz eines Gasmoleküls, das $\frac{d \Delta G_r}{dt}$ negativ macht und so zu weiterem spontanen Wachstum führt) oder zusammenfällt (durch Verlust eines Gasmoleküls), ist gleich. Mehrere andere Formen der Beziehungen zwischen den verschiedenen Größen, um die es sich handelt, können unmittelbar abgeleitet werden. So erhalten wir, wenn wir die Gl. (6) dazu benützen, um G_v in Gl. (5) zu eliminieren, die freie Energie der Keimbildung

$$\Delta G_{r_c} = \frac{4}{3} \pi r_c^2 \sigma = \frac{1}{3} A \sigma. \quad (7)$$

Weiters können wir dann schreiben

$$\Delta G_{r_c} = nRT_0 \ln \frac{f_1}{f_0}, \quad (8)$$

wobei f_0 die Fugazität und T_0 die Temperatur der überhitzten Flüssigkeit, f_1 die resultierende Fugazität des Bläschens, und n die Zahl der Mole Dampf pro Bläschen sind. (Im folgenden nehmen wir an, daß die Fugazität durch den Druck ersetzt werden kann.) Wenn wir jetzt mit V_{st} das

Volumen eines Mols Dampf bei Normaltemperatur ($T_{st} = 273^\circ\text{K}$) und -druck ($f_{st} = 1 \text{ Atm.}$) bezeichnen, erhalten wir

$$n = \frac{4\pi r_c^3}{3} \cdot \frac{1}{V_{st}} \cdot \frac{T_{st}}{T_0} \cdot \frac{f_1}{f_{st}} = \frac{4\pi r_c^3}{3} \cdot \frac{f_1}{RT_0} \quad (9)$$

Setzen wir nun Gl. (8) und (9) in Gl. (7) ein, so ergibt sich

$$f_1 \ln \frac{f_1}{f_0} = \frac{\sigma}{r_c}. \quad (10)$$

Der Wert von r_c ist noch abzuleiten. Für ΔG_v gilt

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T_0 \Delta S_v, \quad (11)$$

wo ΔH_v und ΔS_v die ΔG_v entsprechenden Enthalpie- und Entropieänderungen je Volumeneinheit sind. In der Nähe des normalen Siedepunktes T_b haben wir

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b} \quad (12)$$

und

$$\Delta G_v = -\Delta H_v \left(\frac{T_0 - T_b}{T_b} \right). \quad (13)$$

Im Anschluß an die Definition von G_v ist

$$\Delta H_v = \frac{\Delta H_b}{V_{st}} \cdot \frac{T_{st}}{T_0} \cdot \frac{f_a}{f_{st}} = \Delta H_b \cdot \frac{f_a}{RT_0} \quad (14)$$

wo ΔH_b die Verdampfungsenthalpie am Siedepunkt und f_a der äußere Druck ist. Gl. (6), (13) und (14) ergeben

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta H_b} \cdot \frac{RT_0 T_b}{f_a (T_0 - T_b)}. \quad (15)$$

Wir erhalten so den kritischen Radius als Funktion der Überhitzung. Falls der Dampfdruck der Flüssigkeit bei der Überhitzungstemperatur, f_0 , bekannt ist, können wir auch schreiben

$$\Delta G_v = \left(RT_0 \ln \frac{f_a}{f_0} \right) \cdot \frac{T_{st}}{T_0} \cdot \frac{1}{V_{st}} \cdot \frac{f_a}{f_{st}} \quad (16)$$

$$= f_a \ln \frac{f_a}{f_0}. \quad (17)$$

So erhalten wir

$$r_c = \frac{2\sigma}{f_a \ln \frac{f_a}{f_0}}. \quad (18)$$

Werte von r_c als Funktion der Überhitzung $\Delta T = T_0 - T_b$ für Wasser unter 1 Atm. Druck sind in Tab. 1 angegeben. Die Werte von σ , die benützt wurden, entsprechen der Oberflächenspannung des flüssigen Wassers im Gleichgewicht mit seinem eigenen Dampf¹⁸. Die Überhitzung $\Delta T = 170^\circ$ ist die höchste, die in den Experimenten von *Kenrick, Gilbert* und *Wismer*¹⁹ erreicht wurde. Die Werte von r_c , die den kleineren Überhitzungstemperaturen entsprechen, sind mit den von *Plesset* und *Zwick*¹³ gefundenen identisch. Während aber bei *Plesset* und *Zwick* die für die Ausdehnung des Bläschens verantwortliche Triebkraft beim kritischen Radius null ist und mit größerem Radius bis zu einem konstanten Werte wächst, finden wir, daß die Triebkraft $f_1 - f_a$ beim kritischen Radius einen positiven Wert hat und sich mit wachsendem Radius verringert [siehe Gl. (19) unten]. Tab. 1 gibt auch die Fugazität des überhitzten Wassers, f_0 , und die Differenz zwischen f_0 und der Fugazität des Bläschens, f_1 . Man sieht, daß der Druck, der im kritischen Bläschen herrscht, immer um einige Prozent höher ist als der Dampfdruck des überhitzten Wassers.

Tabelle 1. Blasenkeimbildung in überhitztem Wasser
bei 1 Atm. Außendruck

Überhitzung $\Delta T, ^\circ K$	Krit. Radius r_c, cm	Normaldampfdruck des Wassers $f_0, \text{Atm.}$	Drucküberschuß des Bläschens $f_1 - f_0, \text{Atm.}$
1	$3,23 \cdot 10^{-3}$	1,036	0,018
2	1,61	1,074	0,035
3	1,06	1,112	0,052
5	$6,43 \cdot 10^{-4}$	1,192	0,084
10	3,20	1,414	0,161
170	$4,15 \cdot 10^{-5}$	7,84	0,95

Schließlich können noch Bläschendrucke für andere als kritische Radien aus Gl. (5) abgeleitet werden. Setzen wir in dieser Gleichung die Gl. (8), (9) (mit $r_c = r$) und (17) ein, so erhalten wir

$$f_1 \ln \frac{f_1}{f_0} = \frac{3\sigma}{r} + f_a \ln \frac{f_a}{f_0}. \quad (19)$$

Die mittels dieser Gleichung berechneten Werte von f_1 als Funktion von r sind in Tab. 2 gegeben. Über einen gewissen Wert von r hinaus wird die rechte Seite der Gl. (19) negativ und f_1 kleiner als f_0 . Physikalisch bedeutet das, daß über einen bestimmten Radius hinaus f_1 konstant bleibt und einen f_0 nahen Wert annimmt.

Tabelle 2. Bläschendruck als Funktion des Radius

Radius r , cm	Bläschendruck f_1 , Atm. ($T_0 = 374$ °K)	Bläschendruck f_1 , Atm. ($T_0 = 383$ °K)
10^{-5}	8,28	8,40
10^{-4}	2,20	2,40
10^{-3}	1,16	*
10^{-2}	*	*

* f_1 kleiner als f_0 .

Literatur

- ¹ *T. Young*, Phil. Trans. Roy. Soc. [London] **95**, 65 (1805).
- ² *P. S. Laplace*, Mécanique Céleste, Anhang zu Bd. 10 (1806).
- ³ Lord *Kelvin* (*W. Thomson*), Phil. Mag. **42**, 448 (1871).
- ⁴ *J. W. Gibbs*, Collected Works (Longmans-Green, 1928), Bd. I, S. 219.
- ⁵ *A. W. Searcy*, unveröffentlichte Arbeit.
- ⁶ *R. Defay*, *I. Prigogine* und *A. Bellemans*, Surface Tension and Adsorption (übersetzt von *D. H. Everett*), Kap. 15. New York: Wiley. 1966.
- ⁷ *R. Kaischew* und *I. N. Stranski*, Z. physik. Chem. **B 26**, 317 (1934).
- ⁸ *W. Döring*, Z. physik. Chem. **B 36**, 371 (1937); **38**, 292 (1937).
- ⁹ *M. Volmer*, Kinetik der Phasenbildung. Leipzig: Steinkopff. 1939; siehe auch *L. Bernath*, Ind. Engng. Chem. **44**, 1310 (1952).
- ¹⁰ Literatur Nr. 6, Kap. 1.
- ¹¹ *J. Rice*, in: A Commentary on the Scientific Writings of *J. W. Gibbs*, Bd. I, S. 505 (*F. G. Donnan* und *A. Haas*, Hrsg.). New Haven: Yale University Press. 1936.
- ¹² *M. S. Plesset*, J. Appl. Mech. **16**, 277 (1949).
- ¹³ *M. S. Plesset* und *S. A. Zwick*, J. Appl. Phys. **25**, 493 (1954).
- ¹⁴ *H. K. Forster* und *N. Zuber*, J. Appl. Phys. **25**, 474 (1954).
- ¹⁵ *S. J. D. van Stralen*, Internat. J. Heat Mass Transfer **11**, 1467, 1491 (1968).
- ¹⁶ *P. J. Dergarabedian*, J. Appl. Mech. **20**, 537 (1953).
- ¹⁷ *A. Ascoli*, in: Chemical and Mechanical Behavior of Inorganic Materials, S. 229 (*A. W. Searcy*, *D. V. Ragone* und *U. Colombo*, Hrsg.). New York: Wiley-Interscience. 1970.
- ¹⁸ *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. I, S. 199 (*W. A. Roth* und *K. Scheel*, Hrsg.). Berlin: 1923.
- ¹⁹ *F. B. Kenrick*, *C. S. Gilbert* und *K. L. Wismer*, J. Physic. Chem. **28**, 1297 (1924).