加熱された溶射セラミックス被覆面に衝突する
液粒の蒸発*高野孝義^{*1}, 小林清志^{*1}Vaporization Behavior of a Single Droplet Impinging on a Heated Surface
with a Flame-Sprayed Ceramic Coating

Takayoshi TAKANO and Kiyosi KOBAYASI

The vaporization behavior of a single droplet impinging on a heated surface which was coated with ceramics such as alumina, magnesium zirconate and zirconium oxide was studied. This is the extension of the previous study on a vaporizing droplet on a solid surface of ceramics. The lifetime curves for some pure liquids were measured at a surface temperature up to 1100 K. We observed in detail the vaporization process of a droplet using a 16 mm high-speed motion-picture camera and high-speed video camera. It should be stressed that the ceramic-coated surface brought a wide temperature range yielding minimum vaporization times and short lifetimes in spite of its thinly coated layer, owing to its low-thermal conductivity and characteristic surface.

Key Words: Phase Change, Thermophysical Properties, Single Droplet, Vaporization, Ceramic Coating, Lifetime Curve

1. 緒 論

加熱された固体面に液粒が衝突、接触して蒸発する現象は、工業上、随所にみられる。これらの現象に関しては従来より金属加熱面と単一液粒を用いた実験によりその基本的な特性が明らかにされてきている⁽¹⁾。一般に、加熱面温度が液粒の沸点からそれよりも数十 K 程度高い温度領域では核沸騰状態で蒸発し、寿命は温度の上昇とともに短くなってある温度(最大蒸発率点)で極小値を示す。さらに加熱面温度が上昇すると膜沸騰状態となり、寿命は著しく長くなって極大値を示す。加熱面温度が液粒の種類によって定まる最大蒸発率点近傍にあれば液粒は非常に短い時間で蒸発するわけであるが、通常使用されている金属加熱面の場合はこの温度範囲はきわめて狭い。この現象に関して著者らは、セラミックスのような熱伝導率がより低い材質からなる固体面を加熱面とする場合には、金属面よりもはるかに広い温度領域で寿命が短くなることを明らかにしてきた⁽²⁾。そこで本研究では、金属面表面にセラミックスの被覆層を設けた固体面を加熱面とする場

合に液粒が示す蒸発挙動について実験的に検討を行った。従来、寿命が極大値を示す温度として定義されるライデンフロスト点近傍、あるいはそれ以上の温度領域の現象については多くの研究が行われてきており、たとえばライデンフロスト点と加熱面材質をはじめとする多くの影響因子との関係などが報告されてきている⁽³⁾⁽⁴⁾。Avedisian ら⁽⁵⁾はアルミナ加熱面を使用してメタノール滴の膜沸騰による蒸発現象について検討している。これに対し、液粒と加熱固体面とが直接接触して蒸発することにより寿命が極小となる温度領域の現象に関する研究例⁽⁶⁾⁽⁷⁾は少なく、また、セラミックス類のように金属類とは異なる物性値をもつ加熱面材質について調べられた例はほかにみられない。

記 号

a : 熱拡散率 cm^2/s
 $\bar{A}$: 平均接触面積 mm^2
 c : 比熱 $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$
 d_0 : 初期液粒径 mm
 D : 接触面直径 mm
 $\bar{q}$: 平均熱流束 W/m^2
 t : 時間 s
 T_b : 沸点 K

* 昭和 62 年 5 月 28 日 第 24 回日本伝熱シンポジウムにおいて講演, 原稿受付 昭和 62 年 12 月 24 日。

*¹ 正員, 豊田工業大学(〒468 名古屋市天白区久方 2-12-1)。

T_{w0} : 初期表面温度 K

λ : 熱伝導率 W/(cm·K)

ρ : 密度 g/cm³

τ_0 : 液粒寿命 s

2. 実験装置

図1に液粒の蒸発面として使用した固体面試料の形状を示す。種類はステンレス鋼 (SUS 304), およびこれを基盤材としてその表面にアルミナ (Al₂O₃), ジルコン酸マグネシウム (MgZrO₃), ジルコニア (ZrO₂) をそれぞれ薄く均一に被覆したものの4種とした。以後, セラミックス被覆層の材質名により固体面試料を区別して呼ぶ。試料側面には, ステンレス鋼部上面の温度を外挿により求めるための熱電対を挿入する小径穴が図1のように設けられている。被覆層の表面温度は熱電対を表面に接着することにより測定した。温度測定にはいずれも線径 0.1 mm の K 形熱電対を使用した。セラミックスの被覆は, 酸素-アセチレン火炎を加熱源とする溶射装置を使用して, 組成, 粒度分布などが調整されたセラミックス粉末材料を溶射することにより行った。溶射された被覆層の厚さは Al₂O₃: 0.92 ± 0.03 mm, MgZrO₃: 0.62 ± 0.02 mm, ZrO₂: 0.91 ± 0.06 mm である。結合材 (Ni-Al-Mo 複合体粉末の溶射層) はセラミックス被覆層と基盤材との密着性を良くする目的で下地処理として使用されているもので

あるが, 平均 0.13 mm 程度の厚さでセラミックス層に比べ十分薄い。被覆面の表面仕上げなどは特に行っていない。図2に, 触針式粗さ計により液粒が接触する表面中央部分の粗さ曲線を計測した結果を示す。ステンレス鋼試料面は $R_{\max} \leq 0.25 \mu\text{m}$ 程度の鏡面状である。溶射層は, 基本的には偏平な粒子の積み重ねで形成されていることから多孔質である。本研究では溶射時の溶融粒子速度を増す方法により気孔率の小さな被覆層が得られるようにしているが, それでも種類により 2~7 % 程度の気孔率をもつ。被覆層の熱物性値は気孔率により異なると考えられ, 明らかでない。そこで, 各被覆層およびステンレス鋼の室温における熱物性値を方形波パルス加熱法⁽⁸⁾で実測した。この結果を表1に示す。被覆層の熱物性値測定用の試料は, 固体面試料の溶射時と全く同一の条件で製作したものを使用した。

図3に実験装置の概略を示す。固体面試料①はヒータ②によって一定温度に加熱される。③は単一の液粒を滴下できるように考慮された滴下装置, ④は滴下時のみ開かれるシャッターであり, それぞれ水冷されている。以上は前報⁽²⁾で使用した装置と基本的には同じであり細部は省略する。液粒試料はメチルアルコール, シクロヘキサン, ニトロベンゼン (いずれも市販の試薬特級), および水 (よく脱気した蒸留水) である。液

表 1 固体面試料の熱物性値 (室温)

Surface Material	c J/(g·K)	λ W/(cm·K)	a cm ² /s	$\sqrt{c\rho\lambda}$ J/(cm ² ·K·s ^{1/2})
Stainless Steel	0.460	0.150	0.0410	0.739
Al ₂ O ₃	0.820	0.0178	0.00679	0.216
MgZrO ₃	0.676	0.0113	0.00385	0.182
ZrO ₂	0.420	0.00509	0.00262	0.0995
Bonding Coat	0.481	0.093	0.0286	0.555

図 1 固体面試料の形状

図 2 セラミックス被覆面の粗さ曲線

図 3 実験装置の概略

粒はマイクロシリンジを使って滴下装置の針状部分に一定量が付着される。滴下高さは固体面上 30 mm とした。滴下時の液粒温度は全測定を通じて 296 ± 2 K 程度で一定とした。⑧と⑩は 16 mm 高速度撮影カメラとその光源である。⑤は高速度ビデオカメラであり、⑦で示す発光時間 $20 \mu\text{s}$ のストロボと同期させ 200 こま/s で録画、ビデオテープレコーダ⑥で再生した。

3. 実験方法

ヒータによって加熱、昇温された固体面試料の各部位温度が定常となった状態で、滴下装置に一定の大きさの液粒が付着され、速やかに固体面上に滴下される。液粒が固体面に接触してからそのすべてが蒸発するまでの液粒寿命の計測には、主として高速度ビデオカメラを使用した。数秒以上の比較的長い時間の測定は目視によりストップウォッチで行った。いずれの場合も同一条件で 5~10 回の測定の平均値をとりこれを寿命とした。滴下された液粒が示す蒸発挙動は、滴下装置に連動する 16 mm 高速度撮影カメラを使用して撮影した。フィルム面上には同時にタイムマークが写し込まれ、これを時間計測に用いた。なお、ビデオカメラによる撮影方向は 16 mm 高速度撮影カメラとは異なる方向とし、加熱面上での液膜の広がり状況が観察で

きるように考慮した。

4. 実験結果および検討

4.1 液粒の寿命曲線 図 4~7 に、各液粒が溶射セラミックス被覆面およびステンレス鋼面で蒸発する場合に得られた寿命曲線を示す。いずれにおいてもセラミックス被覆層がある場合には、ステンレス鋼面に比べ、広範な温度領域において寿命が短く蒸発率が大きくなっていることがわかる。さらに、図 6 に示す MgZrO_3 と ZrO_2 では、この蒸発の速い温度領域で着火しており、その結果、同温度のステンレス鋼などの場合よりも非常に短い時間で燃焼し終えている。加熱面の初期表面温度 T_{w0} が液粒の沸点 T_b よりも低い領域においても被覆面がある場合のほうが寿命が短くなっているが、これは、セラミックス面が濡れやすく加熱面上に液粒が広がる状態となるためである。これらに対して液粒が膜沸騰状態となる温度領域では固体面の材質による差はほとんどみられない。また、図 5, 6 では、被覆層がある場合に液粒に着火する温度はステンレス鋼の場合よりも低い傾向が現れているが、これは前報(2)で述べたセラミックス加熱面の場合と同様の現象である。被覆層の材質についてみると、熱伝導

図 4 液粒の寿命曲線

図 5 液粒の寿命曲線

図 6 液粒の寿命曲線

図 7 液粒の寿命曲線

率の高い Al_2O_3 が寿命の短い温度領域が最も狭くなっているが、 MgZrO_3 と ZrO_2 とでは一定の傾向がみられない。これは、膜沸騰領域に近い温度領域では現象が不安定で測定値のばらつきが大きくなるため明確でないが、 MgZrO_3 の表面粗さがより大きく液粒と直接接触しやすいこと、また、熱物性値が温度により変化していることなどによる影響と推定される。なお、初期液粒径 d_0 は全測定を通じて一定値となるようにしているが、写真撮影の結果、最大3%程度の差が生じていることがわかった。また、メチルアルコールとシクロヘキサンについては、加熱面に接触する直前の時点ではいずれも1.60 mm程度で設定値よりわずかに小さくなっていた。しかし、この初期液粒径の差による影響は小さく寿命の測定値のばらつきの範囲内であつたので、 d_0 は初期設定値の値で示している。

図4および図7には、加熱固体の全体がセラミックスである場合に得られている結果⁽²⁾を併記している。使用したセラミックス素材は磁器の一種で、熱物性値は Al_2O_3 被覆層のそれにちかい値をもつ。両者の寿命曲線はほぼ一致する形となっていることから、このような薄い被覆層の場合でも液粒との接触面では同程度の温度変化が生じていると推定される。また、図4と図7には、それぞれ文献(5)および文献(1)で得られている結果を示している。文献(5)の寿命曲線は気孔率10%のアルミナが1.6 mmの厚さに被覆されたステンレス鋼面で測定されたものである。被覆層の熱物性値、表面の状態は不明であるが、定性的には本研究結果と一致している。文献(1)の寿命曲線はステンレス鋼面での測定例であるが、 d_0 が本研究における値と同程度であり、膜沸騰域の約950 Kを超える温度域における寿命は Al_2O_3 被覆面での膜沸騰域における測定値にほぼ一致している。

4.2 液粒の蒸発様相 図8に、寿命が短い温度領域における液粒の蒸発様相を高速度撮影した結果の一例を示す。 t は液粒が固体面に衝突した瞬間からの経過時間である。図8(a)はステンレス鋼面上での蒸発例で、液粒はニトロベンゼンである。表面が鏡面状であるため一部液粒の倒立像も写っている。固体面への衝突直後、 d_0 の約2.5倍の直径をもつ円板状に変形するが、その後は形状が復元するとともに接触面は d_0 の1.5倍程度まで縮小した状態となる。接触面形状は平均的には円であるが、振動的に形状変化を繰返しながらかつて蒸発が進行していく。滴下された主滴からは多くの小滴が飛散し、このすべてが蒸発するのに要する時間は比較的長い。この現象はメタノールおよび水の場合にとくに著しい。図8(b)、(c)は MgZrO_3 被覆面

の例である。図8(b)では衝突後の復元の過程でも固体面に薄い液膜が密着して接触面を形成しており、これが d_0 の2倍程度の大きさを保ってほとんど収縮しない。以後、時間の経過とともに接触面積を拡大する過程を経て末期の薄液膜の状態に至り、蒸発を完了する。沸騰は、連続して多数の小気泡を発生する核沸騰の様相を呈する。接触面の外縁部は薄い液膜状でほぼ円形であることがビデオ撮影により確認された。主滴から飛散する小滴も少ない。(3)では、加熱面温度が高いため接触面積は(2)の場合よりも小さいが寿命末期まで一定の大きさを保っている。また、衝突直後に液粒底部に形成される薄液膜により、寿命の全期間を通じて固体面と接触している。

4.3 固液接触面積および時間平均熱流束 図8に示した高速度写真より、固液接触面が円形であるとみなした場合に得られる接触面直径 D の時間による変化の測定例を図9に示す。寿命が短くなる領域の低温側ほど接触面が大きく、かつ、時間の経過とともに拡大する傾向を示すこと、 T_{w0} が高くなるにしたがい接触面は小さくなるが寿命末期まで薄液膜がほぼ一定

図8 液粒の蒸発様相 (ニトロベンゼン, $T_b=484\text{ K}$)

の大きさを保っている状況がわかる。これは被覆面そして液粒が異なる場合についても同様であり、また、接触面の大きさが拡大していく現象は水の場合に特に著しい。以上、セラミックスで被覆されたステンレス鋼加熱面上で各液粒が示す蒸発挙動には、加熱面材質がセラミックスのみである場合⁽²⁾と共通する点が多いことがわかった。

図9より液粒寿命期間内の平均接触面積 $\bar{A}$ を求めることができる。また、初期液粒温度および d_0 が既知であれば、単一の液粒を蒸発させるのに必要な熱量は液粒の比熱および蒸発潜熱より計算される。これらを用いて加熱面から液粒に接触面を通して伝達される時間平均熱流束 $\bar{q}$ を求めることができる。これを $T_{w0}-T_b$ に対して整理した結果を図10~12に示す、ここでの d_0 は、図8に示したような高速度写真より加熱面へ接触する直前の状態で測定した値を用いた。いずれも、寿命の短い温度領域内においては、 $T_{w0}-T_b$ が高くなるにしたがい $\bar{q}$ は一様に増加することを示している。被覆面の種類についてみると、同じ $T_{w0}-T_b$ における $\bar{q}$ は、熱伝導率の大きい Al_2O_3 で最も大きく、

熱伝導率の小さい ZrO_2 では最も小さくなっている。一方、同じ $\bar{q}$ を示す $T_{w0}-T_b$ は Al_2O_3 で最も低く ZrO_2 で最も高い。すなわち、液粒に同じ熱流束を伝達する加熱面温度は被覆層の種類により異なっている。ところで、液粒が寿命期間内に同じ熱流束を受ける場合には、同じような挙動を示すことが容易に想像される。そこで、たとえば図11の場合について $\bar{q}$ による $\bar{A}$ の変化を求めると図13のようになる。図13では被覆層の種類が異なる場合の測定値が同一曲線上に分布しており、 $\bar{q}$ が等しい場合には被覆層の種類によらず液粒の蒸発様相は同様になることがわかる。図11にはステンレス鋼面で得られた結果も一点のみ示されているが、これは図8(a)に対応する測定点である。これに対し、図8(b)は MgZrO_3 が被覆されたステンレス鋼面であるが、両者は比較的類似した蒸発様相を示している。このとき、図11によると、両者に対応する $\bar{q}$ がほぼ同程度の値を示していることがわかる。また、

図9 接触面直径の時間による変化

図10 時間平均熱流束

図11 時間平均熱流束

図12 時間平均熱流束

図 13 熱流束による接触面積の変化

図 10~12 において、 $\bar{q}$ は加熱面温度の上昇とともに大きくなるが、液粒が固体面との直接的な接触を保つことができなくなるような、液粒の種類によって定まるある限界値が存在すると考えられる。そして、 $\bar{q}$ がこの限界値を示すまでの温度領域は被覆層の種類によって異なり、これらが、図 4, 6, 7 の曲線上の寿命が短くなる温度領域に対応すると推定される。なお、図 13 では、 $\bar{A}$ は $\bar{q}$ に対して単調には変化せず、 $\bar{q}$ の範囲によりこう配の異なる 2 本の直線で整理されている。これは、 $\bar{q}$ が大きくなるにしたがい $\bar{A}$ は減少するが、2 本の直線の交点で表される値を超えると $\bar{A}$ の減少する割合がさらに大きくなることを示している。他の液粒についても同様な結果が得られた。

牧野ら⁽⁷⁾は、 $d_0=2.54\sim4.50$ mm の範囲の水滴に対し数種の金属面を用いた実験から加熱面材質と熱流束の関係について整理している。ただし、蒸発する液粒の加熱面上への投影面積から熱流束が求められている点が本研究と異なる。図 12 には、牧野らによるステンレス鋼面での結果、および、この関係を本研究の被覆

層に適用し計算した結果を併記している。定性的には一致しているが、温度の高い領域になるにしたがって傾向を異にしている。

5. 結 論

加熱された、セラミックス被覆層を有するステンレス鋼表面に衝突して蒸発する液粒が示す現象について実験的に検討した。その結果、セラミックス被覆層がある場合には、被覆のないステンレス鋼面に比べ、液粒の寿命曲線において寿命が著しく短くなる加熱面温度範囲がより高温側側に大きく広がることが明らかとなった。そして、この広範な温度領域の幅および寿命の絶対値は、加熱固体の全体が被覆層と類似した熱物性値をもつ材質からなる場合と同程度となる、あるいは温度範囲についてはより広くなる傾向もみられた。また、この温度領域において液粒が示す蒸発挙動は、被覆層材質の熱物性値や表面粗さなどの影響を受けるが、加熱面から液粒へ伝達される時間平均熱流束が等しい場合には被覆層の種類によらずほぼ同様になることがわかった。なお、本研究の実施にあたり、研究費の一部は文部省科学研究費補助金の助成を受けた。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) Tamura, Z. and Tanasawa, Y., *Proc. 7th Int. Symp. Combust.*, (1958), 509.
- (2) 高野・小林, 機論, 53-488, B (昭 62), 1338.
- (3) Baumeister, K. J. and Simon, F. F., *Trans. ASME. J. Heat Transf.*, 95-2 (1973), 166.
- (4) 西尾・平田, 機論, 44-380 (昭 53), 1335.
- (5) Avedisian, C. T. and Koplik, J., *Int. J. Heat Mass Transf.*, 30-2 (1987), 379.
- (6) 小竹, 機論, 36-287 (昭 45), 1146.
- (7) Makino, K. and Michiyoshi, I., *Int. J. Heat Mass Transf.*, 27-5 (1984), 781.
- (8) 小林・高野, 機論, 48-434, B (昭 57), 2062.