水中油滴型エマルジョン液滴の加熱面上での蒸発に関する研究*

高 島 武 雄^{*1}, 塩 田 広 史^{*2}Study on Evaporation of an Emulsion Droplet of
Oil-in-Water Type on a Hot SurfaceTakeo TAKASHIMA^{*3} and Hiroshi SHIOTA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Oyama National College of Technology,
771 Nakakuki, Oyama-shi, Tochigi, 323-0806 Japan

The evaporation characteristics of an emulsion droplet of Oil-in-Water (O/W) type have been conducted experimentally. The evaporation time per initial surface area of droplet τ^* is used to estimate the evaporation characteristics of different diameter droplets and to compare a water droplet and an emulsion droplet. As the results, τ^* of an O/W emulsion droplet is shorter than a water droplet in the Leidenfrost film boiling regime. The four evaporation modes of O/W type emulsion droplets were observed and these depended on the mixing ratio of water and oil G_s and hot surface temperature T_w . Increasing G_s increases the Leidenfrost temperature of the emulsion droplet which is used to die-cast releasing agent. The micro explosion which occurs during the Leidenfrost film boiling were also observed when T_w was higher than 250°C.

Key Words: Evaporation, Emulsion Droplet, Leidenfrost Point, Hot Surface, Leidenfrost Film Boiling, Heat Transfer

1. は じ め に

高温固体面上の液滴の蒸発に関する研究は、スプレー冷却やディーゼルエンジンの燃料の蒸発や燃焼特性と関連して多くの研究が行われている^{(1)~(4)}。

特に水やアルコールなど単一成分の液滴を用いた研究は、ライデンフロスト温度について⁽⁵⁾⁽⁶⁾や、伝熱面性状の蒸発に及ぼす影響について⁽⁷⁾など、広範囲に行われている。またライデンフロスト現象に関しては、ブル膜沸騰との類似性や、現象自体の特異性から多くの研究者の興味をひき研究が行われている。近年も、Biance ら⁽²⁾によって、蒸発時間や液滴下面の蒸気膜厚さの変化を表す解析が報告され、ジュラルミン面上の水滴による実験結果との比較が行われている。ただし、ジュラルミン面上の水滴のライデンフロスト温度(以下、LF 温度とする)が150°C、極大熱流束点が100°Cという値には問題があると思われる。

これに対してエマルジョンを含めて混合液体の研究は比較的少ない。このうち Qiao and Chandra⁽³⁾ は界

面活性剤を添加した水滴の蒸発時間に関する実験を行い、極大熱流束点は変わらないが、濃度が1000 ppmの水溶液ではLF 温度が水に比べて約50°C低下することを報告している。

Cui ら⁽⁴⁾ は、NaCl などの塩を添加した水溶液液滴の核沸騰域での蒸発時間を測定し、蒸発が促進されることを報告している。

しかしながら一般に混合液体液滴の高温固体面上の蒸発の研究は、純粋な液体の場合に比べて少なく、LF 温度や核沸騰、遷移沸騰、ライデンフロスト膜沸騰(以下、LF 膜沸騰とする)の各領域での蒸発時間に及ぼす混合液体の物性の影響の理論的検討なども十分に行われてはいない。

混合液体の一つにエマルジョン液体がある。エマルジョン液体は、水に油あるいは油に水と乳化剤を加えて分散させた混合液体であるが、油に水滴を分散させたものを油中水滴(以下 W/O(water in oil)とする)形、逆に水に油滴を分散させたものを水中油滴(以下 O/W(oil in water)とする)形エマルジョンと呼ぶ。

エマルジョンのうち乳化剤に関しては、W/O 型のエマルジョンの蒸発特性⁽⁸⁾や O/W 形のアスファルト/水エマルジョン燃料の燃焼特性⁽⁹⁾、さらにマイクロ爆発現象⁽¹⁰⁾については、研究が行われていると言え

* 原稿受付 2003 年 10 月 27 日。

^{*1} 正員, 小山工業高等専門学校機械工学科(〒323-0806 小山市大字中久喜 771)。^{*2} 茨城大学大学院理工学研究科機械工学専攻。

E-mail: takasima@oyama-ct.ac.jp

る。一方、鋳造時に金型に噴射塗布される離型剤や潤滑剤、切削液などの多くは O/W 形のエマルジョンであり、高温の固体面に対して使用されることが多い。しかしながら、その蒸発過程も含めた伝熱特性の研究は極めて少ない⁽¹¹⁾。

そこで、本研究では O/W 形のエマルジョンの広い温度範囲での伝熱特性を明らかにすることを目的に、加熱した固体面上にエマルジョン液滴を滴下する実験を行った。実験では単一液滴を高温固体加熱面に滴下し、その蒸発様相を観察し、蒸発時間を測定した。おもに水の特性と比較することによって、エマルジョン液滴の蒸発特性を明らかにした。得られた蒸発特性は離型剤の性能評価や使用条件を決める簡便な方法として有用であると思われる。

おもな記号

A : 液滴表面積 mm^2

d : 液滴直径 mm

G_s : 水に対する原液の質量濃度 $\%$ または $\text{wt}\%$

T : 温度 $^{\circ}\text{C}$

u : 衝突時の液滴速度 m/s

We : ウェーバ数

ρ : 液滴密度 kg/m^3

σ : 液体の表面張力 N/m

τ : 液滴の蒸発時間 s

τ^* : 初期液滴表面積当たりの蒸発時間 s/mm^2

添 字

o : 初期

w : 伝熱面

2. 実験装置および実験方法

図 1 に実験装置の概略を示した。直径 60 mm、厚さ 30 mm の黄銅製伝熱体(以下、加熱面とする)をヒーターで下面から加熱する。所定の温度に達した後、シリンジを用いて加熱面中央上方から液滴を滴下して、ストップウォッチで蒸発時間 τ を測定する。滴下時の液滴温度は室温とし、伝熱面から約 2 mm 離れた位置の伝熱体の温度を直径 1 mm の K 形シース熱電対とデジタルマルチメータで測定して伝熱面温度とした。また様相の観察はビデオカメラで行った。液滴の滴下高さは LF 温度をはじめ蒸発様相に影響を及ぼすことが知られている。本研究では滴下高さを 20 mm とした。このときのウェーバ数 $We(=du^2\rho/\sigma)$ は水滴では 16.9 となり、LF 温度以上の加熱面温度でも滴下直後に分裂しない範囲($We < 80$)である。エマルジョンの表面張力が不明であるがエマルジョン液滴で

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

も、同じ範囲にあると推定される。

本実験では、加熱面温度を 400°C から徐々に降下させ、 10°C ごとに液滴の蒸発時間を測定する。蒸発時間測定中の加熱面下降温度は最大 5°C 以内とした。

実験に使用した液滴は、マシン油 68 と非イオン系界面活性剤の乳化剤を 4:1 で混合して作製した原液を水で希釈した試料(マシン油試料または試料 A)と、市販の離型剤を水で希釈した試料(離型剤試料または試料 B)の 2 種類を用いた。試料 A の乳化剤は、ポリオキシノニルフェニルエーテル(親水性と疎水性の均衡の度合いを表す HLB 値は $10.8^{(12)}$ である)、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル($\text{HLB}=12.5\sim 14.0^{(13)}$)、ソルピタンモノオレート($\text{HLB}=4.3^{(12)}$)の 3 種類の界面活性剤の混合物を使用した。市販の離型剤である試料 B の油分はシリコン系化合物である。使用されている乳化剤は不明であるが、シリコン油を O/W 形に乳化するのに必要な HLB 値は 10.5 以上⁽¹⁴⁾ であるのでこれを満たす界面活性剤が用いられていると推定できる。

滴下される液滴直径は、各濃度について 30 滴の質量を電子天秤で測定し、平均質量から球に換算して算出した。液滴の直径のばらつきは $\pm 3\%$ 程度であった。

図 2 は水に対する原液の質量濃度を G_s を横軸に取り、直径をプロットした。試料の種類と濃度によって直径が異なることがわかる。破線は水滴の直径を示す。

図 3 は実験に使用した (a) マシン油試料($G_s=20 \text{ wt}\%$) と (b) 離型剤試料($G_s=5 \text{ wt}\%$) の顕微鏡写真例である。油の粒子と気泡を区別するために水性の緑色染料を加えて着色した。両試料とも原液と水を約 80°C まで加熱してマグネテックスタラで 30 分間かくはんしたものである。油と乳化剤からなる原液が、(a) では分散粒子径が最大でも $7 \mu\text{m}$ 程度の中水油滴型のエマルジョンになっているのがわかるが、(b) では、粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下となっている。(a) の試料に比べて

Fig. 2 Droplet diameter to mixing ratio of oil to water

Fig. 4 Effect of stirring time to evaporation time τ for machine oil droplets (a) Machine oil ($G_s=20$ wt%) (b) Die cast releasing agent ($G_s=5$ wt%)

Fig. 3 Microphotographs of O/W type emulsion Specimens

分散状態は明りょうではない、両試料とも G_s が小さいほうが油分粒子の存在が不明りょうとなったが、同じかくはん時間でも試料 B のほうの油分粒子が微細となりやすいため、乳化剤や油などの成分相違のためと考えられる。

また、加熱面温度が低い温度域での蒸発時には、水分が先に蒸発したのち、油分のみが残ることもある。このような場合にはその後の実験への影響を避けた

め、各液滴の蒸発時間測定後、加熱面をエタノールを含ませた綿棒などを用いて洗浄した。

3. 実験結果

3.1 蒸発時間に及ぼすエマルジョン溶液作製時のかくはん時間の影響 かくはん時間が蒸発時間に及ぼす影響を調べるため $G_s=5$ wt% の試料 A のかくはん時間がそれぞれ 5 分、30 分、24 時間の試料の蒸発時間曲線を測定して、その相違を調べた。図 4 がその結果である。それによると、かくはん時間が 5 分では、油の分散が均一ではなく、それほど小さな粒子径で分散していないためか遷移沸騰域、LF 温度がともに 30 分、24 時間の結果に比べ高温側となった。30 分と 24 時間の結果には、ほとんど相違が見られないことがわかる。したがって、かくはん時間は 30 分とした。なお、かくはん時間 30 分以上の試料は、24 時間放置後も水と原液が分離することなくエマルジョンを維持している。

3.2 滴下直径の異なる液滴の蒸発時間の比較

いうまでもなく、液滴質量が大きいほど、どのような伝熱様相においても蒸発時間 τ が長くなり、このうち LF 膜沸騰時の τ は、初期液滴直径 d_0 の 2 乗に比例する⁽²⁾⁽¹⁵⁾。このときの比例係数は液滴の大きさには無関係で、成分によって異なることとなる。また、LF 膜沸騰領域以外ではこの関係は成り立たないが、本研究では、LF 膜沸騰での蒸発特性を比較することを目的として、直径の異なる液滴の蒸発時間を比較するために、初期液滴表面積で全蒸発時間を割った量 τ^* で蒸発特性を比較する方法を提案する。

本方法の妥当性を確認するため水滴と試料 A ($G_s=5$ wt%) の液滴径を滴下ノズル径を変えることで、変化させ、それぞれそれらの τ^* を比較した。

Fig. 5 Comparison of τ^* of different diameter of water droplets

Fig. 7 Comparison of τ^* between machine oil specimen ($G_s=1, 5, 20$ wt%) and water droplets

Fig. 6 Comparison of τ^* of different diameter of machine oil droplets

Fig. 8 Comparison of τ^* between die-cast releasing agent specimen ($G_s=1, 5, 20$ wt%) and water droplets

図5に水滴、図6に試料Aの結果を示した。水の遷移沸騰領域を除いて2種類の液滴とも、広い温度領域で両者はよく一致しており、本方法で、初期液滴の大きさが異なる液滴の蒸発時間の比較が可能であることが示された。

3・3 O/W形エマルジョン液滴の蒸発時間曲線

図7はマシン油試料(試料A)、図8は離型剤試料(試料B)の液滴($G_s=1, 5, 20$ wt%)のそれぞれの τ^* を、水滴の場合(実線)と比較したものである。両試料とも G_s の増加とともにLF温度が増加し、LF膜沸騰域では τ^* が小さくなる傾向があり、両者とも油分が増加するほど水に比べて蒸発しやすくなっている。このことは奇異に思われるが、蒸発途中にマイクロ爆発などによって加熱面上から消滅するためである。この傾向は図8の離型剤試料で特に顕著である。

図7のマシン油試料では、低濃度($G_s=1$ wt%)試料で、LF温度が水に比べて約35°C低くなっている。この性質は、高温用金型に使用するには望ましくない性

質であると考えられる。

3・4 O/W形エマルジョン液滴のLF膜沸騰における蒸発様相 図9はLF膜沸騰における代表的な蒸発様相をスケッチしたものである。

(a)では液滴がLF膜沸騰で蒸発し、徐々に小さくなっていくが、水とは異なり途中で激しいマイクロ爆発が起こる。なお、マイクロ爆発発生の有無は破裂音の発生によって判断した。マイクロ爆発が生ずると液滴は瞬時に消滅し蒸発が終了する。また破裂音の大きさとマクロ爆発発生時の液滴の大きさによって爆発の激しさを区別した。

(b)ではLF膜沸騰で徐々に小さくなるが、その過程で液滴内に蒸気泡が形成され、強いマイクロ爆発が発生して消滅する。

(c)では液滴がLF膜沸騰で蒸発し、ある程度小さくなったところで分裂し、分裂によって派生された個々の液滴がそれぞれが穏やかなマイクロ爆発もしくは

Fig. 9 Evaporation modes of O/W type emulsion droplet in LF film boiling regime

水滴のように普通に蒸発することを示す。分裂前や分裂後に(b)のように液滴内で気泡が発生することもある。

(d)では液滴の分裂や振動を経て弱いマイクロ爆発が発生して消滅するが、液滴がある程度小さくなったところで上下に「おどり(Dancing)」始め、マイクロ爆発を生じたり、そのまま蒸発する。「おどり」が始まる前に気泡が発生したり、「おどり」の途中で分裂したりすることもある。また、蒸発途中に、液滴表面から水蒸気や小さな液滴が飛び出すものの、あまり微粒化の進まない吹出し現象も見られた。この吹出しについては、飛び出す液滴が主液滴よりあまりに小さければLF膜沸騰状態のままとみなし、飛び出す液滴が分裂したときの液滴の大きさに近ければ分裂とみなした。

様相をまとめると、 T_w が高いほど、また G_s が大きいほど(a)(b)の現象を示す傾向が見られる。(a)(b)の相違は(b)には蒸気泡の発生があることで、(c)(d)の相違は、(d)に激しい「おどり」が見られる。

各試料の蒸発終了後の加熱面の観察から、LF膜沸騰域では、蒸発終了直前に破裂飛散することが多いため付着物はほとんど見られないが、 $G_s=1$ wt%以上の試料では黒色の付着物が残ることがわかった。このような付着物は casting の際、製品の品質に不適当であると推定されることから、離型剤として望ましい蒸発特性を示す最大温度はLF温度に対応し、適用範囲は各試料の各濃度のLF温度までといえる。

3・5 混合比率と加熱面温度による蒸発様相の変化

実際に離型剤を使用する際には、試料の濃度 G_s と金型表面温度(加熱面温度 T_w に対応する)によってどのような蒸発様相を示すかに関心があると思われる。そこで、 G_s と T_w を、それぞれ縦軸、横軸にとったマップ

Fig. 10 Effects of G_s and T_w on evaporation modes of machine oil specimen

Fig. 11 Effects of G_s and T_w on evaporation modes of die-cast releasing agent specimen

プを作成した。

図10, 11は、縦軸に G_s を対数で横軸に T_w をとって作成した蒸発様相のマップの例である。図10はマシン油試料(料A)について、図11は同じく離型剤試料(試料B)の結果で、 $G_s=0\sim 50$ wt%までの結果を示した。両図とも、■印は、核沸騰での蒸発域の開始を表し、液滴が薄く拡がり気泡が発生する温度である。▲印は遷移沸騰での蒸発域のはじまりを表し、液滴が球状で蒸発するものの、発生した蒸気泡の合体により滴下直後分裂し、激しく動き回る様相の出現する温度である。△印はライデンフロスト膜沸騰での蒸発域のはじまりを表し、蒸発時間が極大となる温度である。■印と×印は図9の(c)と(d)の様相の出現する温度を表す。また、○印は水の結果を示す。

図10では $G_s=5$ wt%以下ではLF温度が水より低くなる。

図11から試料Bは G_s の増加につれてLF温度が水より高くなることがわかる。その結果遷移沸騰域が

広がっている。マイクロ爆発の発生範囲は両試料とも同様の傾向を示している。試料 A では濃度 0.25 wt% でもマイクロ爆発の発生が確認され、試料 A, B とも G_s の増加につれて、マイクロ爆発の発生領域が広がっている。この結果は、本研究とは異なる W/O 形のエマルジョン液滴でも、水粒子径が大きくなるほど、また分散相成分の含有量が多いほどマイクロ爆発が発生しやすくなるという結果⁽¹⁰⁾と一致する。すなわち、マイクロ爆発が発生するためには、液滴表面が油分で覆われ、内部に閉じこめられた水が過熱される必要があると推測されるので O/W 形では油分が、W/O 形では水分が多いほうが条件を満たしやすいと推定される。

なお、本マップは、例えば $G_s=10$ wt% の試料 A では、 $T_w=260^\circ\text{C}$ では穏やかなマイクロ爆発を伴う LF 膜沸騰となるのに対し、 T_w = 約 300°C 以上では激しいマイクロ爆発を伴う LF 膜沸騰で液滴が蒸発するということを示している。

4. ま と め

離型剤に使用される 2 種類の O/W 形エマルジョンの伝熱特性を広い温度範囲に渡って明らかにするため、加熱面上の液滴の蒸発特性を調べる実験を行い、次の結果を得た。

(1) 異なる液滴の蒸発時間を比較するために、初期液滴表面積当たりの蒸発時間で比較する方法を提案し、その有効性を確認した。

(2) LF 温度は G_s の増加とともに上昇する傾向が見られるが、試料 A では低濃度では水の値を下回

ることがある。

(3) 2 種類の試料とも、 250°C 以上の高温域でマイクロ爆発が観察され、水よりも蒸発時間が短くなる。

(4) LF 膜沸騰における蒸発様相を分類するとともに、広い温度範囲に渡っての蒸発様相に及ぼす G_s と T_w の影響をマップで示した。

本研究を実施するにあたって便宜をいただいた大阪府立高専の本本恭司教授と、試料の提供をいただいた(株)青木科学研究所ならび(株)ユシロ化学の関係者にお礼申し上げる。

文 献

- (1) Gottfreid B. S., et al., *Int. J. Heat Mass Transf.*, **9** (1966), 1167-1187.
- (2) Biance A-L., et al., *Phys. Fluids*, **15**-6 (2003), 1632-1637.
- (3) Qiao Y. M. and Chandra S., *Proc. R Soc. London, Ser. A*, **453**, (1997), 673-689.
- (4) Cui Q., et al., *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, **125** (2003) 326.
- (5) 西尾茂文・平田賢, 機論 (第 2 部), **43**-374 (1977), 3856-3867.
- (6) 西尾茂文・平田賢, 機論 (第 2 部), **44**-380 (1978), 1335-1346.
- (7) 高野孝義・小林清志, 機論, **54**-503, B (1988), 1820-1825.
- (8) 本本恭司・ほか 2 名, 機論, **52**-477, B (1986), 2275-2284.
- (9) 難波邦彦・本本恭司, 機論, **65**-633, B (1999), 1800-1806.
- (10) 吉本康文・ほか 2 名, 機論, **55**-519, B (1989), 3538-3543.
- (11) 高島武雄・塩田広史, 日本機械学会関東支部ブロック合同講演会論文集, 229 (2002), 209-210.
- (12) 山崎博司・ほか 2 名, 機論, **59**-560, B (1993), 1362-1367.
- (13) [http://chemical.kao.co.jp/ProductInformation/catalog/cosm_raw_materials/nonion\(5-3\).htm](http://chemical.kao.co.jp/ProductInformation/catalog/cosm_raw_materials/nonion(5-3).htm)
- (14) 荻野圭三, 表面の世界, 裳華房 (1998), 124.
- (15) Tamura T. and Tanazawa Y., *Seventh Symp. Int. on Combustion*, Butterworths (1959), 509.