

アルミニウム陽極酸化皮膜が予冷時間へ及ぼす影響

Effects of Aluminum Anodizing on Pre-Cooling Time

◎川島 紘毅¹ (静大院), 吹場 活佳¹ (静大院), 小野 貴良¹ (静大院), 十川 悟² (早大院)

◎Hiroki KAWASHIMA¹, Katsuyoshi FUKIBA¹, Takara ONO¹, Satoru TOKAWA²

¹Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University

²Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering, Graduate School of Fundamental Science and Engineering, Waseda University

NOMENCLATURE

m	: Mass	[g]
A	: Heat exchange area	[m ²]
c	: specific heat	[J/(g · K)]
Q	: Heat exchange amount	[W]
q	: Heat flux	[W/m ²]
T	: Temperature	[K]
ΔT	: Degree of superheat	[K]
T_w	: Heat transfer surface temperature	[K]
T_{sat}	: Saturation temperature	[K]
t_c	: pre-cooling time	[s]
Δt	: Sampling period	[s]

1. 序論

1.1 ロケット打ち上げにおける予冷問題

液体ロケットエンジンは燃料に、液体水素(LH₂), 液体酸素(LO₂)などの極低温燃料を用いる。ロケット打ち上げ作業において、極低温燃料を配管を通じて輸送する際、常温の配管系と極低温燃料間の温度差のため、配管内部で急激な沸騰および蒸発がおこる。この現象を防ぐために予め少量の燃料を流し、配管を冷却する“予冷”と呼ばれる操作を行う。予冷は、ロケット打ち上げ作業でもっとも時間を要し、また極低温燃料を用いるため、莫大なコストが必要となる。このため、予冷時間を短縮することができれば、円滑な打ち上げや運用コストの削減が可能となる。しかしながら、極低温流体の沸騰現象に関する研究データは不足しているのが現状である。

1.2 伝熱面加工による予冷時間短縮

沸騰熱伝達に影響を及ぼす因子として、伝熱面の微細な構造や表面性状、濡れ性などがある。これらの因子に着目し、伝熱面を加工することで沸騰伝達を促進する研究が数多く報告されている¹⁾²⁾³⁾。その中で、超伝導体の冷却を背景として、西尾らが報告をした伝熱面に低熱伝導率の膜を施すことで沸騰熱伝達を促進する手法がある⁴⁾。この手法は、一見、伝熱面への入熱を阻害するように思われるが、実際は沸騰熱伝達を促進するので“断熱層のパラドクス”と呼ばれている。Fig. 1に断熱層のパラドクスの概念図を示す。

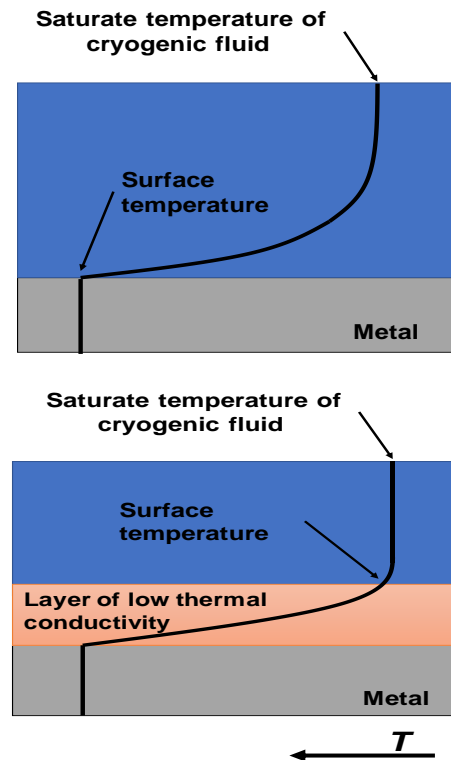


Fig. 1 Layer of low thermal conductivity

沸騰現象には、膜沸騰と核沸騰がある。膜沸騰は、伝熱面と液体とが蒸気層の形成により直接接触していないので熱流束が小さい。核沸騰では、伝熱面と液体とが直接接触するので、膜沸騰と比べてはるかに熱流束が大きい。そして膜沸騰から核沸騰へ遷移するタイミングは表面温度によって決まる。上図のように被膜が施されていない場合、表面温度はほぼ金属の内部温度に保たれる。しかし、下図に示すように低熱伝導率膜を施すと、被膜内部で大きな温度勾配が生じる。それにより、表面温度が被膜が施されていない場合と比べて低温に保たれ、冷却速度が増大する。

1.3 陽極酸化

アルミニウムは酸素と結びつきやすいので、金属表面に自然酸化皮膜を形成している。そのため一般的に錆びにくいといわれている。しかし、自然酸化皮膜は、膜厚がオングストロームオーダーと薄いため、状況によって化学反応で腐食がおこる。そこで人工的に強固な酸化皮膜を生成させることで、耐食性や硬度の向上を図る。これを陽極酸化処理という。Fig. 2に陽極酸化皮膜の構造を示す。陽極酸化皮膜は、バリアー層と多孔質層を有する構造を持つ。バリアー層(barrier layer)は、特に構造を持たない層のことで、多孔質層(porous layer)は、ナノオーダーの孔(pore)を無数に有する層のことをいう。また、一般的に陽極酸化処理後は、着色や耐食性、硬度の更なる向上等のために、無数の孔を閉じる封孔処理を行う⁵⁾。なお、陽極酸化皮膜を形成できる金属の種類としては、本研究で扱ったアルミニウムのほかに、マグネシウム、タンタルなどがあり、電解液の種類は、硫酸のほかにリン酸、クロム酸などがある。

次に、陽極酸化皮膜の一般的な形成方法について簡単に述べる。

1. 硫酸を充填されている容器中に金属と陰極を浸し、直流電圧を印加する。
2. 電気分解により、 O^{2-} や OH^- などが金属と反応し酸化することで、表面に陽極酸化皮膜が形成される。

形成の過程としては、まず金属表面にバリアー層が形成される。バリアー層の表面は一律ではなく、凹凸が存在し、その凹部部分に硫酸イオンが入り込む。それにより、凹部部分の皮膜が硫酸アルミニウムとなり溶出し、孔があく。孔は皮膜の成長とともに溶出するの

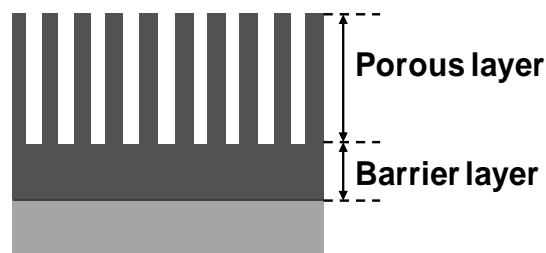


Fig. 2 Structure of anodized film

で孔が下がる。陽極酸化皮膜の厚さは、電解時間に比例し、孔径は印加電圧に比例する。本研究では、陽極酸化皮膜の形成をメーカーに依頼した。なお加工後の電子顕微鏡観察等を行っていないため、形状の詳細情報については不明である。

本研究では、伝熱面に被膜処理を行うことにより予冷時間の短縮を図る。処置する膜として、多孔質構造を有し、無加工アルミニウムより熱伝導率が低いという特性を持つことから陽極酸化皮膜を選定した。今回は配管予冷の基礎実験として、プール沸騰(自然対流沸騰)下における陽極酸化皮膜の伝熱特性の理解、膜厚変化および封孔処理の有無による影響の調査を試みた。

2. 実験概要

2.1 実験装置

本研究での使用冷媒は、安全面とコスト面を考慮し、液体水素(LH_2)ではなく沸点-196℃の液体窒素(LN_2)とした。Fig. 3に冷却対象となるアルミニウム板と断熱材の寸法を示し、Fig. 4に実験装置の全体図を示す。アルミニウム板は、伝熱面積が50×50 mm、厚み6 mm、材質がA2017で、その周囲を発泡スチロールで断熱している。また、温度計測のためにアルミ平板の側面に直径1 mm、深さ15 mmの穴をあけ、T型熱電対を高熱伝導率の接着剤(COM-G52)で接着した。A2017の物性値をTable. 1に示す。

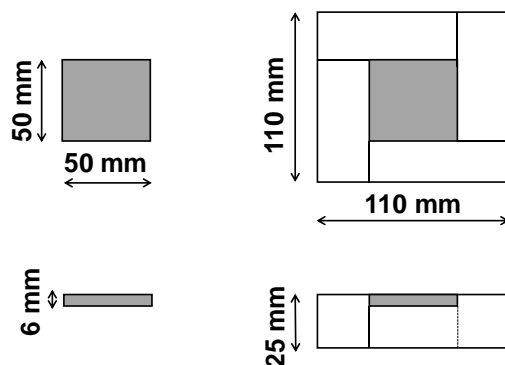


Fig. 3 Dimension of the test object

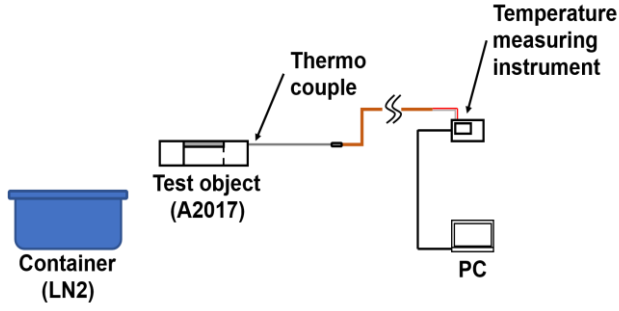


Fig. 4 Overview of test apparatus

Table. 1 Physical property of A2017

Density [g/cm ³]	Mass [g]	Area [cm ²]	Specific heat [J/g · K]	Thermal conductivity [kW/m · K]
2.8	42	25	0.84	0.16

2.2 実験条件と方法

被膜が無い無加工アルミニウムと陽極酸化皮膜を施したアルミニウムを用いて、効果を検証した。また、陽極酸化皮膜は、厚みおよび封孔処理の有無の影響を調査するため、封孔処理有りを膜厚 12.0, 21.8, 41.0 μm で、封孔処理無しを膜厚 20.3 μm で施した。これらの実験条件をまとめたものを Table. 2 に示す。なお、陽極酸化皮膜の熱伝導率は、無加工アルミニウムの約 1/3 である⁶⁾。

Table. 2 Experimental conditions

Condition	Film thickness [μm]
Bare aluminium	-
Anodized film	12.0
(sealed)	21.8
	41.0
Anodized film (unsealed)	20.3

実験を行う際は、予めポリプロピレン容器に液体窒素を充填し、そこに断熱されたアルミニウム板を入れて冷却を行い、その温度変化および液体窒素の飽和温度 -196 °C に達するまでの時間を計測した。また集中熱定数近似により、熱流束は、Eq. (1) のように冷却曲線の温度勾配を用いて得た熱交換量を、Eq. (2) のように伝熱面積で割ることで求めた。なお、温度勾配は、Eq. (3) のように計測温度の前後の温度の差分をサンプリング周期の 2 倍で除する 2 次精度中心差分により求めた。

$$Q = mc \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

$$q = \frac{Q}{A} \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_{n+1} - T_{n-1}}{2\Delta t} \quad (3)$$

また過熱度は、伝熱面温度 T_w と飽和温度 T_{sat} の差で定義され、Eq. (4) のように表される。

$$\Delta T = T_w - T_{sat} \quad (4)$$

計測のサンプリング周期は 0.1 s とし、再現性については、各条件で 3 回実験を行うことで確認した。

3. 実験結果

3.1 無加工アルミニウムの結果

3.1.1 冷却曲線

無加工アルミニウムの冷却曲線を Fig. 5 に示す。なお、伝熱面温度が 0 °C を下回った時点を 0 s とし、予冷時間 t_c は温度勾配の値が 0.1 K/s より小さくなるまでの時間と定義した。Fig. 6 に膜沸騰域、Fig. 7 に核沸騰域の概念図をそれぞれ示す。

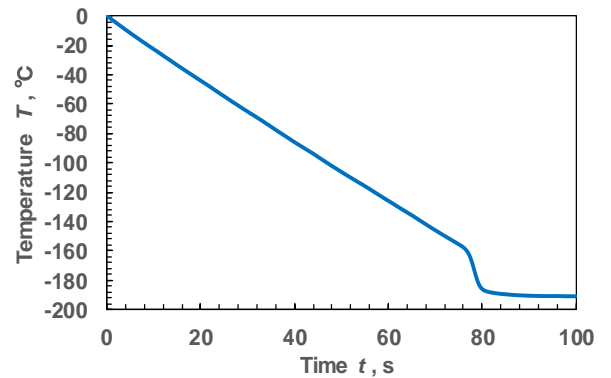


Fig. 5 Cooling curve of bare

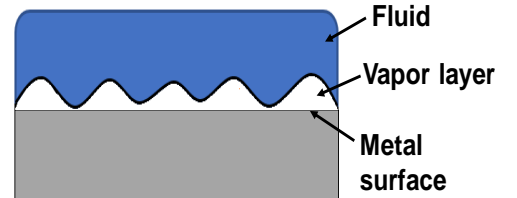


Fig. 6 Film boiling regime

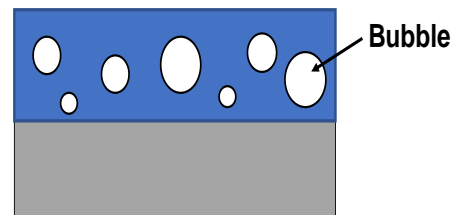


Fig. 7 Nucleate boiling regime

0～75 s の間の緩やかに温度が低下している領域は、伝熱面に蒸気層が形成され、蒸気層と液体との接触面から沸騰が起こる膜沸騰域である。そして、その後急激に温度が低下している領域で、伝熱面から気泡が発生、成長することで伝熱面と液体とが直接接触する核沸騰域へと遷移している。結果から、無加工アルミニウムの場合における予冷時間は 88 s となった。

3.1.2 沸騰曲線

次に、縦軸に熱流束、横軸に過熱度をとった無加工アルミニウムの沸騰曲線を Fig. 8 に示す。沸騰曲線とは沸騰現象の特性を表す曲線である。本研究で行っているのは冷却実験であるため、時間軸は、過熱度が減少する方向に進むことに留意する。実験開始時は、膜沸騰域であるため熱流束が小さいが、過熱度が約 34 K に達した後、急激に熱流束が大きくなっている。この遷移点は、極小熱流束点(MHF 点)、またはライデンフロスト点と呼ばれており、膜沸騰域から遷移沸騰域への遷移を表す指標である。遷移沸騰域では、伝熱面が部分的に蒸気膜で覆われながらも、一方で気泡が発生する発泡核の数が増えていく。過熱度が約 18 K に達すると、核沸騰域へ完全に遷移し、熱伝達量は膜沸騰よりはるかに大きくなるため、その後急減に熱流束は低下する。この遷移点は、限界熱流束点(CHF 点)と呼ばれている。また、沸騰様式の遷移は視覚だけではなく、音の変化においても確認ができた。

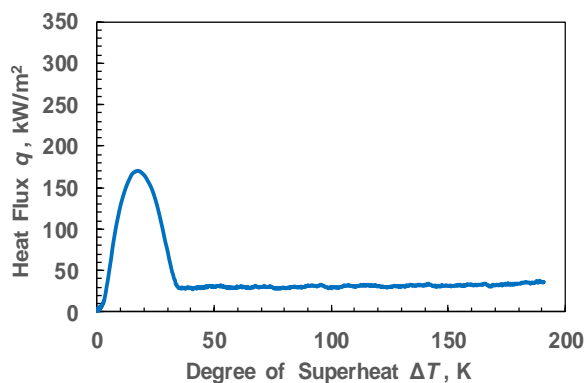


Fig. 8 Boiling curve of bare

3.2 陽極酸化皮膜の効果

3.2.1 封孔処理有りの結果

封孔処理有りの陽極酸化皮膜の厚さ変化における冷却曲線を Fig. 9 に、沸騰曲線を Fig. 10 に示す。また沸騰曲線における MHF 値を Table. 3 に、CHF 値を Table. 4 にそれぞれ示す。無加工アルミニウムの場合と比較

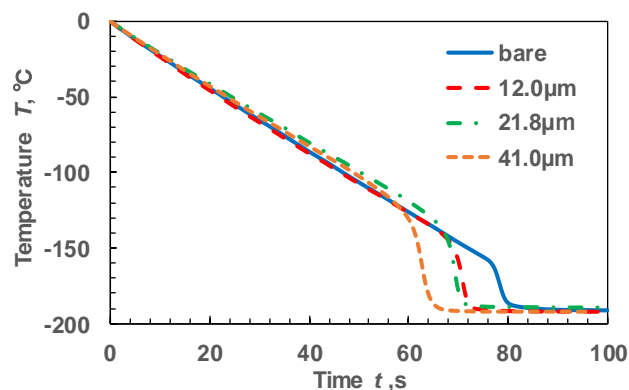


Fig. 9 Cooling curve of anodized aluminum (sealed pores)

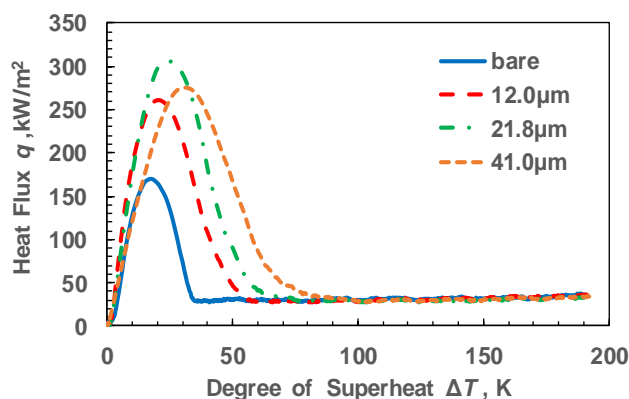


Fig. 10 Boiling curve of anodized aluminum (sealed pores)

Table. 3 MHF value

	Degree of superheat [K]	Heat flux [kW/m ²]
Bare	34	32
12.0 μm	58	28
21.8 μm	75	30
41.0 μm	100	29

Table. 4 CHF value

	Degree of superheat [K]	Heat flux [kW/m ²]
Bare	18	170
12.0 μm	21	260
21.8 μm	24	300
41.0 μm	31	280

すると、予冷時間が短縮されているのが確認できる。また、陽極酸化皮膜の膜厚を大きくすることで予冷時

間が早くなっており，最大膜厚 $41.0\text{ }\mu\text{m}$ で約 20 %削減されている．Fig. 10 をみると，膜沸騰域において無加工アルミニウムの場合と陽極酸化皮膜有りの場合との熱流束に，大きな差はみられない．しかし，封孔処理有りの陽極酸化皮膜の場合，MHF 点が高過熱度領域に移動している．また無加工アルミニウムの場合における MHF 点の過熱度約 34 K と比べて，最大膜厚 $41.0\text{ }\mu\text{m}$ での過熱度は約 100 K と過熱度が 66 K 上昇している．そして，遷移沸騰域に入り，熱流束のピークである CHF 点に至るが，無加工アルミニウムの場合と比較すると，封孔有りの陽極酸化皮膜を伝熱面に施すことで CHF 値が高くなった．先行研究^[7]において，CHF 値が高くなる理由として，陽極酸化皮膜は濡れ性があるので伝熱面と液体とがすぐに接触をし，またナノスケールの孔を無数に有することで，それらが気泡核となるので熱流束が高くなると報告している．しかし，この実験条件は孔の部分を開じた陽極酸化皮膜なので，孔が気泡核になることはない．よって，濡れ性の影響が支配的なのではないかと考えられる．また，最大 CHF 値は膜厚 $21.8\text{ }\mu\text{m}$ の約 300 kW/m^2 で，最大膜厚である $41.0\text{ }\mu\text{m}$ は CHF 値が約 280 kW/m^2 と低くなっている．しかし，冷却時間の削減を主眼にしている本研究においては，CHF の変動による大きな影響はないのでこれ以上議論しない．

今回，陽極酸化皮膜という断熱層を伝熱面に施すことで，先行研究でみられるような断熱層のパラドクス現象が確認できた．また本研究は，実験条件の最大膜厚が $41.0\text{ }\mu\text{m}$ であるため，これ以上の膜厚の場合にどのような挙動を示すかは不明である．

3.2.2 封孔処理の有無による影響

次に，陽極酸化皮膜の封孔処理の有無による予冷時間への影響について述べる．それぞれの冷却曲線を Fig. 11 に示し，沸騰曲線を Fig. 12 に示す．なお，封孔処理有りの膜厚は $21.8\text{ }\mu\text{m}$ ，封孔処理無しの膜厚は $20.3\text{ }\mu\text{m}$ でありほぼ同等である．無加工アルミニウムの場合と比べると，封孔処理有りは約 16 %，封孔処理無しは約 11 %削減されている．Fig. 12 より CHF 値は，封孔有りの場合の方が大きいことがわかるが，予冷時間の標準偏差が封孔処理有りが 1.4 s と封孔処理無しが 3.0 s であるので誤差の可能性が考えられる．以上より，封孔処理の有無による劇的な変化は見られず，影響は小さいことがわかる．この理由として考えられるのは，孔

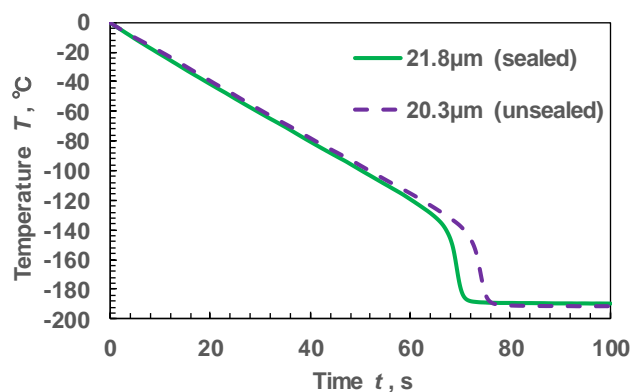


Fig. 11 Comparison of two cooling curves

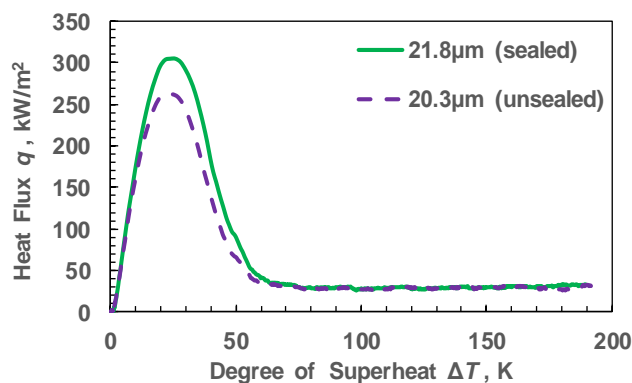


Fig. 12 Comparison of two boiling curves

のサイズである．孔径は，ナノオーダーと小さすぎるため，気泡点になりえなかった可能性がある．先行研究では，封孔処理を行った陽極酸化皮膜での実験を行っておらず，陽極酸化皮膜の多孔質構造のみに着目している．故に，冷却速度が速くなった要因として，濡れ性が良いことと多孔質構造を有していることを挙げている．しかし本研究の結果より，多孔質構造であることによる影響は小さいのではないかと考える．

最後に，各実験条件における予冷時間をまとめたものを Fig. 13 に示す．

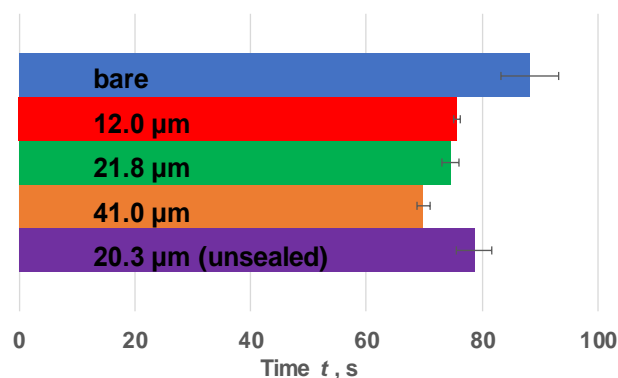


Fig. 13 Pre-cooling times

4. 結論

本研究では、伝熱面に陽極酸化皮膜を施し、プール沸騰下において実験を行った。予冷時間に対する膜厚変化による影響、封孔処理の有無による影響を調査し、以下の結論を得た。

- I. プール沸騰実験下において、陽極酸化皮膜は予冷時間削減に効果的であることがわかり、膜厚 40 μm において約 20 %削減できた。
- II. 封孔処理の有無による予冷時間への影響は小さい。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP17H03479 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) Ivan U. Vakarelski, Neelesh A. Patankar, Jeremy O. Marston, Derek Y. C. Chan, Sigurdur T. Thoroddsen, Stabilization of Leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces, *Nature* 489 (2012) 274-277.
- 2) G. Mazor, E. Korin, D. Nemirovsky, I. Landizhensky, Frost formation as a temporary enhancer for quench pool boiling, *Applied Thermal Engineering* 52 (2013) 345-352.
- 3) M. Shojaeian, A. Kosar, Pool boiling and flow boiling on micro- and nanostructured surfaces, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 63 (2015) 45-73.
- 4) 西尾 茂文, 水平平面上での沸騰熱伝達における極小熱流束点に関する研究, 日本機械学会論文集 (B 編) 51 巻 462 号 (昭 60-2)
- 5) (株)ミヤキ
<http://www.kashima-coat.com/aluminum/anodized-aluminum.html>
(accessed on 2017.6.22)
- 6) 三和メッキ工業(株)
<https://www.sanwa-p.co.jp/faq/detail3792.php>
(accessed on 2018.1.10)
- 7) H. Hu, C. Xu, Y. Zhao, R. Shaeffer, K. J. Ziegler, J. N. Chung, Modification and enhancement of cryogenic quenching heat transfer by a nanoporous surface, *Int. J. Heat Mass Transfer* 80 (2015) 636-643