

滴状凝縮——実用化への道

Dropwise Condensation — The Way to Practical Applications

棚 沢 一 郎*

Ichiro TANASAWA

滴状凝縮過程において実現されるきわめて高い熱伝達率を実用機器に応用することは、われわれ伝熱工学研究者に課せられた大きな問題の一つである。本稿では、その課題の解決へと向かいつつあるわれわれの歩みを、基礎伝熱学的研究および開発研究の両面から展望してみた。

1. は じ め に

1974年9月、東京で開かれた第5回国際伝熱会議における10余りのRound Table Meetingのテーマの一つに滴状凝縮が取り上げられた。その企画を依頼された筆者は、会議に先立つ約1年程前に、世界各国の研究者に手紙を送り、この滴状凝縮に関するRound Table Meetingでどのような問題を中心に議論したらよいと思うかについて意見を聞いた。

約30人の研究者から、貴重な意見が寄せられたが、それらをいくつかのグループに分けたとき、もっとも多かったのが、滴状凝縮の実用化に関する問題であり、第二番目が滴状凝縮熱伝達メカニズムについての未解決点の検討であった。

筆者自身、滴状凝縮研究の究極の目的はその実用化にあると考えていたが、当時の段階ではこのテーマで議論を行なうのはやや時期尚早であり、その前に、これまでの研究成果を整理し、熱伝達のメカニズムに関する未解決問題は一体何であるかを明確にしておく必要があると思った。そこで、Round Table Meetingのタイトルを“*What We Don't Know about the Mechanism of Dropwise Condensation*”とした。⁸⁷⁾

米国イリノイ大学のWestwater教授と筆者とが司会したその会議は盛況であり、(自画自賛を許していただければ)成功でもあったと思う。あれからまた4年が経過しようとしている。

この4年間の間に、滴状凝縮研究には若干の進展があった。これについては後で触れる。その進展は、筆者が4年前に期待したよりは遅々たるものであった。実用化への道は4年前と同じように遠いように見える。しかし、本当にそうだろうか？本稿はこの問いに対する一つの答えを、いや答えというよりは答える手掛りを与えることを目的とするものである。

本稿の第2章以降は3章からなっている。第2章は、滴状凝縮過程を構成しているいくつかの微視的なメカニ

ズムに関する現時点でのわれわれの知識の総括である。これに対し第3章は、全体的(巨視的)伝熱過程、とくに熱伝達率に関するこれまでの研究結果の概略とその評価、さらに将来の研究に関する展望をまとめたものである。さらに第4章は、本稿の表題でもある、実用化への問題点の検討を行なったものである。

前述のように、滴状凝縮研究の究極の目標はその実用化、すなわち実際の凝縮装置における伝熱面の上で滴状凝縮を実現させることであろう。しかし、そのためには、車の両輪のような関係にある二つの系列の作業、すなわち基礎伝熱学的な研究と実用的な開発研究とが相伴って進められる必要がある。本稿の第2・3章は前者に、第4章は後者にそれぞれ対応するものである。

われわれの周囲で自然に起こっている伝熱現象の中で、もっとも高い熱伝達率を示す過程である滴状凝縮を実用機器のレベルに引き寄せることは、われわれ伝熱工学研究者に課せられた重要な仕事の一つである。本稿が、そのような仕事の一環として、何らかの役目を果たすことができれば幸である。

2. 滴状凝縮を構成する微視的メカニズムに関する知見の整理

図1は滴状凝縮過程を説明するためにしばしば筆者が用いてきたサイクル図である。

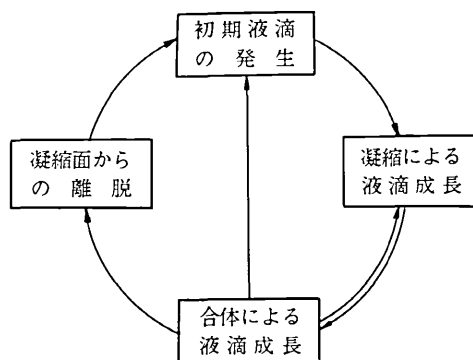


図1 滴状凝縮のサイクル。

* 東京大学生産技術研究所 第2部

まず、凝縮面上の裸の部分に微小な液滴（初生滴）が数多く発生する。引き続き凝縮によりこれらの液滴は急速に成長（凝縮成長）するが、後にも述べるように液滴どうしの距離は最初から大変小さいので、ただちに隣接するものとの接触が生じ、表面張力による吸引力が働いて合体し新たな液滴となる。この合体に際し液滴が移動し、凝縮面上には裸の部分ができるが、そこにはまた初期液滴が発生する。これらの液滴も、やはり引き続き凝縮と合体によって成長するが、多くのものはある程度の大きさになったところで、付近にある大きい液滴に吸収されて消滅する。このように、液滴の成長は凝縮と合体のひんばんな繰返しの結果であり、実際の滴状凝縮過程においてこの両者を分離することは不可能に近い（後にも述べるが、このことに気付かず、液滴の成長過程の解析を行なっている論文が数多く見受けられる）。ともあれ、成長した液滴がある大きさ（離脱限界径、落下限界径、あるいは単に離脱径、落下径と呼ぶ）に達すると、

重力や蒸気せん断力などの外力と表面張力による付着力とのつりあいが破れて凝縮面から離れて行く。このとき、面が水平下向きで、しかも蒸気流などによる力が働かない場合を除いては、離脱液滴は面をすべり落ちながらその通路上にある他の液滴をすべて吸収していってしまう（液滴の掃除作用）。そして掃除によって新たに生じた裸の面には、また微小滴の発生が見られる。かくして一つのサイクルが完結する。

以上に述べた滴状凝縮のサイクルを構成する一つ一つの基礎過程とそれら相互のつながりを知ることが、滴状凝縮のメカニズムの解明の根本課題である。主としてここ20年間の研究によって、これら基本過程のかんりの部分が明らかになったように見える。しかし、それらの一つ一つについて詳細な検討を行なってみると、未だ意外なほどの知識の欠如があることに気がつく。

表1はそうした未解決の問題点の所在についてまとめたものである。紙数の関係で、ここではその内容について

表1 滴状凝縮のメカニズムについてわれわれは何を知らないか

問題点の所在		内 容 の 補 足 的 説 明	関 連 論 文
大 分 類	小 分 類		
液滴の初生	初生の形態	○薄膜分裂か核生成か。 (ほとんど核生成説に落着いているが、まだ実証が完全ではない。)	(4), (6), (28), (31), (34), (36), (43)
	発生点の性質	○表面上のどのような場所が発生点となるか——小孔、溝、突出部、促進剤層の欠陥、その他のうちどれが実際の発生点になっているのか(観察による実証が必要)。	(4), (34), (36), (40), (41), (53)
	発生点密度	○どの程度の数値か。 ○表面状態との関連はどうか。 ○表面過冷度によってどう変わるか。 (熱伝達率との関連)	(4), (34), (44), (58), (64), (65), (69), (73)
	成長限界径	○Kelvin-Helmholtzの式で定められる限界径は正しいか。(熱力学的平衡から導かれた関係式が非平衡過程にどの程度適用できるか、実測が必要。)	(36)
	発生割合	○単位面積、単位時間あたりどのぐらい初生滴ができるのか(発生点密度、過冷度との関連)。	
液滴の成長	合体をともしない成長過程	○直接凝縮のみによる成長速度の理論的解析。 (表面温度の不均一・変動も考慮に入れる) ○測定による確認は可能か。	(12), (36), (42), (67), (79), (81), (82)
	合体成長過程	○合体による成長促進はどの程度か。 ○合体成長のダイナミックス。 (合体の速さ、合体時の液滴の変形・運動など) ○合体による凝縮面温度変動。 (実際の測定、熱伝達率や滴径分布への影響)	(44), (74), (75), (76), (88), (90)
液滴の離脱	離脱のメカニズム	○接触角のヒステリシス——その成因と理論的予測法、外部条件との関連。 ○離脱径の理論的決定。 ○各種条件下での離脱径測定、外力の種類による差異。 ○動的離脱径と静的離脱径の差異の理論づけ。	(1), (11), (12), (17), (18), (59), (66), (70), (96)
	離脱のダイナミックス	○離脱滴の運動——液滴の変形・移動速度・掃除作用などの理論的解析および測定。	(17), (19), (37), (43), (47), (56), (62), (63)

での詳しい説明は行なわず、2, 3のコメントを記すにとどめるが、興味のある読者は、筆者による解説^{89), 92)}を参照していただきたい。

(a) 初期液滴発生：かつて、初期液滴発生メカニズムについて、薄膜分裂説 (film fracture hypothesis)^{6), 28), 31)}と核生成説 (nucleation theory)^{4), 34), 36)}のいずれが正しいか争われていたことがある。しかし、Umur-Griffith³⁶⁾により、凝縮液にぬれない面上で、液膜が連続的に成長することはできないことが立証されてからは、核生成説を支持する研究者がほとんどになった。筆者も、完全に乾いた面上での液滴発生に関する限りではこれに反対ではない。しかし、実際の滴状凝縮過程においては、落下液滴の跡などに液膜が残り、そこから別な仕方でも液滴が成長してくる可能性もある。

しかし、液滴の初生が核生成によるかどうかは、巨視的伝熱過程から見ればさして重要ではない。重要なのは初生液滴の密度と熱伝達率の間にどのような関係があるかということである。これについては、3.3(d)で述べる。

(b) 液滴成長：合体を無視して凝縮成長のみを扱うことは(きわめて熱流束が低い場合を除き)無意味であることはすでに述べた。今後の課題として残されているのは、凝縮面の局所的表面温度変動を同時に測定して、これを成長過程と関係づけることである。

(c) 液滴離脱：実際の凝縮過程での離脱滴径を理論的に求めることは現段階では無理と思われる。むしろ実験的にこれを求めること、とくに外力・表面状態・熱流束などとの関係を明らかにすることが重要である。こうして、外的諸条件と離脱滴径との関係が明らかになれば、熱伝達率の予測が可能になる。

3. 伝熱測定データ

3・1 概説

前章で扱ったのは、滴状凝縮が起こっている表面で観察される微視的なメカニズムに関するものであった。これらの基本的現象から構成されるサイクル(図1)がさらに数多く、しかもランダムに組み合わせられたものが全体としての、巨視的な滴状凝縮過程である。

この全体的滴状凝縮過程について、伝熱学上もっとも興味ある問題は、熱伝達率がどのぐらいの大きさになるかということと、それが微視的現象とどのように結びつくかということであろう。本章では、主としてこの問題に検討を加えてみたい。なお、滴状凝縮熱伝達に関する測定データはまだ十分に出揃ってはおらず、最近になってようやく大気圧の水蒸気についての測定結果がまとまり始めたような状態にある。異なった条件下での測定や、水以外の物質に関する測定はまだ少ない。したがって、以下での議論もほとんどが1気圧の水蒸気の滴状凝縮に

限られることをあらかじめお断りしておきたい。

3・2 測定結果の報告

Schmidt-Schurig-Sellschopp²¹⁾の最初の測定以来、約半世紀にわたって、数多くの研究者が、いろいろな外部条件のもとでの滴状凝縮熱伝達率の測定を行なっている。図2は、ほぼ1気圧の水蒸気が垂直面上で滴状凝縮する場合についての測定結果の主なものを年代順に並べたものである。それぞれの測定条件に差があり、とくに

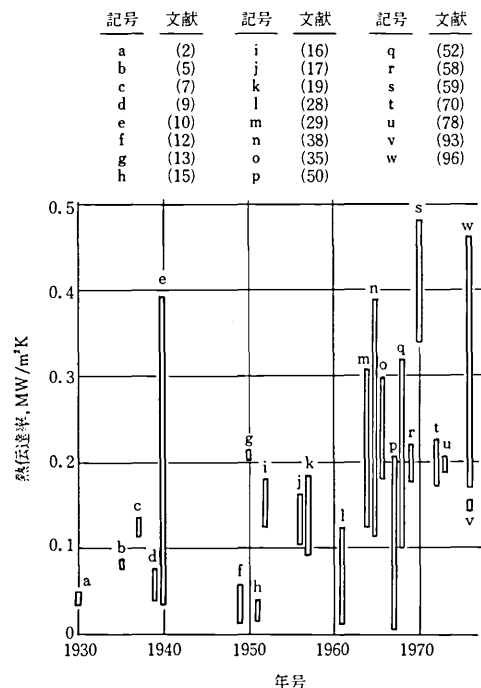


図 2

Shea-Krase¹⁰⁾, Tanner-Potter-Pope-West³⁸⁾, 棚沢-落合-守高-塩冶⁹⁶⁾では、蒸気流速を大きく変えて測定しているために、結果が広範囲に広がっている。しかし、全体的にみて明らかなことは、1965年以降の測定結果が、それ以前のものよりもはるかに高い値を示しているということである。そして当然のことながら、新しい測定結果の方がより高い信頼性をもっているものと考えられる。

現在、1気圧の水蒸気が垂直平面上で滴状凝縮する場合の熱伝達率は、0.19 MW/m²K ~ 0.35 MW/m²Kの値をとることにおおたの意見が一致しているといつてよいであろう。なお、この範囲内で数値の差が生ずる原因としては、(1)蒸気流速、(2)凝縮面の高さ、(3)促進剤(プロモータ)の種類を含む広い意味での表面状態、などが考えられる。これらの中では、通常(1)の影響がもっとも大きく現れるが、それは(i)不凝縮気体を除

去する効果、(ii)液滴の離脱径を小さくする効果、の二つのためである。

また、過去の測定が多くにおいて、上記の値よりも低い熱伝達率が得られた原因は、多くの研究者が指摘しているように^{35), 58), 70), 92)}, (a) 凝縮面表面温度および熱流束の測定の不正確さ、および (b) 不凝縮気体の凝縮面表面近傍への蓄積、の二つであろうと推測される。(b)については後述する。

3・3 滴状凝縮熱伝達率に影響を与えるいくつかの因子

滴状凝縮熱伝達率に影響を与える因子はきわめて多い。いま簡単に思いつくものを列挙してみただけでも表2のようになる。これらは滴状凝縮熱伝達率の測定に当たって測定者が一応選択できるものであり、また第一義的な重要性をもつものであって、これらの組み合わせによって第二義的な因子が定まってくる。ただし、二つほど注意しておいた方がよい事項がある。

まず第一は凝縮面表面温度である。これはここでは一応過去の測定において用いられてきたような、時間的・場所的平均値としての意味で使っている。実際には、液滴の挙動に伴って真の凝縮面表面温度は時間的・場所的に激しく変動する。しかし、そのような真の表面温度を調節する自由は測定者側にはない。これと関連して、熱流束を何らかの方法で決めてしまえば、平均的凝縮面表面温度でもそれを独立に変えることはできなくなる。冷却条件についても同様なことが言える。

第二は蒸気流速である。ふつうには、ある場所の蒸気流速は出入口の圧力差と流路の形できまることになっている。しかし、凝縮が生じている場所では凝縮量が圧力降下に影響を及ぼすから、これによって蒸気流速も変わってしまう。一方、すぐ後にも述べるように、蒸気流速と凝縮熱伝達とは密接に関連しているから話は複雑になる。これに流路形状の複雑さも加わるので、滴状凝縮熱伝達の測定において蒸気流速（およびその分布）を他の条件から予測しておくことは難しい。したがって、表2のように、蒸気流速を独立のパラメータとして別に扱っておくのが現実的と思われる。

実際の測定は、表2に挙げた各条件の組合せについて行なうことになるが、その数はおびただしいものになる。以下では、そのうちから最近数年間に研究の進展が見られた二、三の重要なものについて検討を加えてみたい。

(a) 液滴の最大径または離脱径

まず最初に、液滴の離脱径と最大径の違いをはっきりさせておかなければならない。まず、離脱径は、第2章で述べたように凝縮面上に表面張力の作用で付着しながら成長してきた液滴が、外力（重力や蒸気力）の作用に打ちかってそのまま留まっていられる限界の大きさである。これは、凝縮面上に作用する外力が、場所によらず一様であるならば、凝縮面の大きさとは無関係に定まる。

表2 滴状凝縮熱伝達率に影響を与える因子

物質あるいは材料の種類	<ul style="list-style-type: none"> * 蒸 気 * 凝縮面 * 表面被覆あるいは促進剤 * 不凝縮気体
熱的あるいは熱力学的条件	<ul style="list-style-type: none"> * 蒸気温度 * 蒸気圧力 (→飽和温度) * 凝縮面表面温度 * 熱流束 * 冷却条件 * 不凝縮気体濃度
幾何学的条件	<ul style="list-style-type: none"> * 凝縮面の形状と寸法 * 凝縮面の形状と寸法 * 凝縮面の向き (外力に対して相対的な) * 冷却側の幾何学的条件
表面条件	<ul style="list-style-type: none"> * あらさ * 被覆あるいは促進剤の厚さ * 表面エネルギー (→接触角) * 表面のよごれ * 表面条件に影響を与える不純物
力	* 液滴離脱に影響する外力
蒸 気 速 度	<ul style="list-style-type: none"> * 不凝縮気体の除去に役立つ蒸気流速 * 液滴の離脱促進に役立つ蒸気流速

一方、最大径は、凝縮面上のある位置に付着している液滴中最大のものの径である。凝縮面が小さく、外力も極端に大きくない場合にはこれら二つはほぼ等しいと考えてよい。しかし一般には二つは等しくない。例えば、非常に長い凝縮面においては、離脱滴は面の上方のみで発生し、下方は上から流れ落ちてくる滴によって頻繁に掃除されている。そのような面の上方では、ほぼ離脱滴径が最大滴径と等しくなっているが、下方では付着滴の最大径がかなり小さくなることは明らかである。

滴状凝縮の熱伝達率は、面上の液滴の大きさの分布と密接な関連をもっているが、この滴径分布を規定するのもは、落下滴が占める面積割合と、付着滴の分布を規定する最大滴径である。従って、滴状凝縮における最大滴径と熱伝達率の関係についてはもっと関心が持たれるべきであると思う。

前節で1気圧の水蒸気の滴状凝縮熱伝達率を変える外的条件として三つのものをあげた。これらも、凝縮面上の液滴の最大径と密接に結びついている。

まず蒸気流速について考えてみる。前節では、蒸気流速の効果として二つがあると書いたが、もし蒸気流中に含まれる不凝縮気体の濃度をゼロにすることができたとすれば、蒸気流速の影響は液滴の離脱を促進することのみに現れる。

表面状態についてもほぼ同じことがいえる。滴状凝縮の熱伝達率に影響を与えそうな表面状態因子は、粗さと促進剤（あるいは被覆剤）の種類であるが、この二つは直接には液滴の接触角に影響をおよぼす（もちろん、極

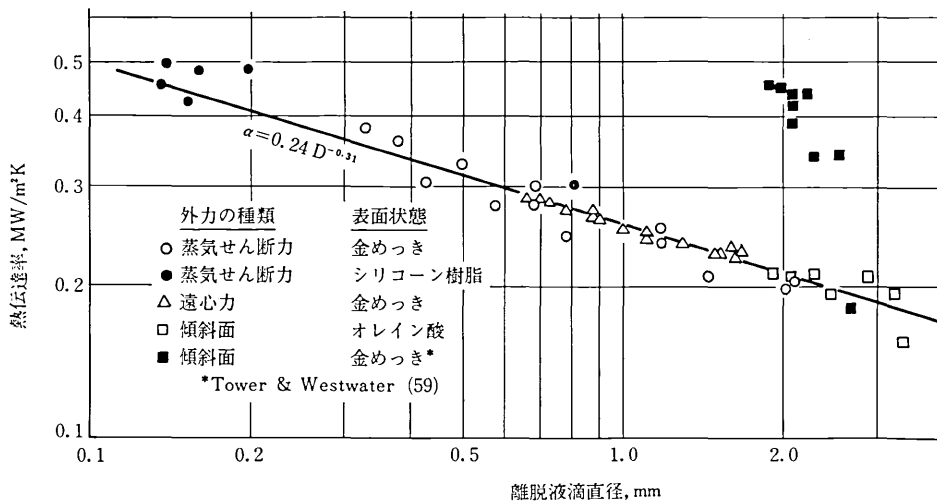


図3 離脱液滴直径と熱伝達率との関係

端に面が粗い場合や、促進剤の厚さが極端に — 表面の熱抵抗に影響が現れるほど — 大きい場合は除く).そして接触角の変化が離脱径の変化につながることはいうまでもない.

さらに、凝縮面の高さの影響について考えてみた場合、最大径と離脱径の両方が本質的に重要な役割をもつことはすでに述べたとおりである.

これまでに、蒸気流速の影響^{16), 22), 38), 50), 58)}や凝縮面の高さの影響^{16), 29)}についての実験結果が発表されているが、離脱径を同時に測定したものは皆無であった.

上のような考え方に基づいて、筆者ら(棚沢-落合-宇高-塩冶⁶⁰⁾)は滴状凝縮熱伝達率と離脱液滴径との関係を測定した. 離脱径を変えるための手段としては、蒸気流速・遠心力の二つを用いた.

測定の結果は図3のとおりであり、熱伝達率と離脱径とは外力の種類に関係なく一定の係数に従うことがわかった. なお、従来何人かの研究者によって、凝縮面の傾斜と熱伝達率の関係が測定されている.(たとえば, Hampson Özişik¹⁶⁾, Wenzel¹⁹⁾, Citakoglu-Rose⁵⁵⁾, Tower-Westwater⁵⁹⁾, 棚沢-落合⁷⁰⁾)凝縮面の傾斜を変えることは、液滴の離脱に寄与する重力の成分を変えることであるから、当然離脱径に変化があるはずである. そこで上記の研究者のうち、傾斜と離脱径との関係を測定している Tower-Westwater⁵⁹⁾および棚沢-落合⁷⁰⁾のデータを図3に加えることにした. 図からわかるように棚沢-落合⁷⁰⁾のデータは元の直線によく載っている. そこで筆者らのデータ全部について相関をとってみると次の関係が得られた.

$$\alpha = 0.24 D^{-0.31} \quad (1)$$

ただし、 α は熱伝達率 [MW/m²K], D は離脱径[mm]

である. なお Rose⁹⁷⁾および田中^{90), 91)}が、熱伝達率と最大滴径との関係を理論的に導き出し、式(1)とほぼ同一の関係式を得たことは、大変興味深いことである.

(b) 凝縮面表面材料の熱物性値の影響

前述のように、滴状凝縮熱伝達率の測定に際しては、凝縮面表面温度が一樣かつ一定であるということを暗黙のうちに(ときにはまったく不注意で)前提としていた. 実際、伝熱ブロック内の温度分布を表面まで外挿するという方法で測定を行なうと、凝縮面にもっとも近いところ(たとえば表面から2~3mm)にある熱電対ですら読みの変動はほとんどない(ただし、表面付近に不凝縮気体が蓄積している場合は別である)ので、表面温度一定という仮定は現実にもなりたっていると考えられがちである. しかし、これは測定機器の応答性がよくないためと、熱電対挿入位置が表面から離れていて変動が減衰してしまうためであって、もっと応答のよい測定をすれば、表面材料の熱伝導率が無限に大きくないかぎり、液滴の発生から離脱までのサイクルに対応した変動を検出することができるはずである.(たとえば, Abdelmessih-Nijaguna⁶⁰⁾, 千葉-大脇-大谷⁶⁸⁾, Takeyama-Shimizu⁶³⁾).

また、凝縮面上には大きささまの液滴が分布しており、それぞれ異なった熱抵抗をもっているから、表面上で温度と熱流束の場所的な不均一が生じているはずである.

問題は、このような表面温度の不均一および変動が熱伝達にどのような影響を与えるかということである. 上述のように、この不均一および変動は、材料の熱伝導率が有限であることが原因であるから、凝縮面表面材料の種類(異なった熱物性値のもの)を変えて測定を行なう

必要がある。そして、簡単に言ってしまうと、このような材料の熱的性質の影響が一体あるのかないのか、あるとすればどの程度であり、材料の熱物性値とはどのような関係にあるのかかわればよいわけであるから、結論を得るのはさほど難しくないと思われる。しかし、意外なことに、過去10年にわたる多くの研究者の努力にもかかわらず、この問題は目下議論がまったく二つにわかれている。

図4は、凝縮面表面材料の種類と熱伝達率との関係について、これまでに行なわれた測定 (Tanner-Potter-Pope-West³⁸⁾, Aksan-Rose⁷²⁾, Wilkins-Bromley⁷⁸⁾, Hannemann-Mikic⁹³⁾)の結果をプロットしたものである。横軸には、材料の熱的物性値を代表するものとして、熱伝導率をとってある。

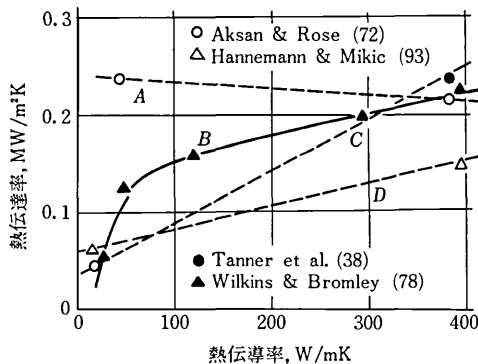


図4 実験結果の比較—凝縮面材料の熱伝導率と滴状凝縮熱伝達率の関係

この測定結果は、まったく異なった二つの傾向が得られていることを示している。一つは Aksan-Rose⁷²⁾の結果 (図中の破線A) で、熱伝達率が材料の熱伝導率とはまったく無関係であるというものである。一方, Tannerら³⁸⁾, Wilkins-Bromley⁷⁸⁾, Hannemann-Mikic⁹³⁾の測定結果 (図中の曲線B, C, D) によれば熱伝達率は熱伝導率の低い表面材料の上では小さい値を示すということになる。

このような結論の食い違いについては、Rose, Mikicともにそれぞれ自分達の結論に都合のいいような理由づけを行なっている。しかし、第三者の立場から判断する限り、現在のところどちらの結論が正しいという判断を下すことは困難なように思われる。また、理論的にも Mikicら^{57), 85), 94)}の唱える狭窄熱抵抗 (constriction resistance) の考え方は十分に根拠のあるものであり、また一方 Rose^{97), 99)}が主張するように頻繁な液滴合体の生じている凝縮面上では、温度・熱流束の不均一性は結局平均化されて熱伝達にはまったく影響しないという意見も否定しがたいからである。結局は、もう少し信頼性と精度の高い測定の繰り返しによって、実験的検証を積

み上げていくほかはないであろう。

(c) 滴径分布

滴状凝縮の伝熱理論を確立するためには、滴径分布について知っておくことがどうしても必要である。

はじめて伝熱理論の中に滴径分布をうまく取り入れたのは、LeFevre-Rose⁴²⁾ および Rose⁴⁸⁾である。彼らは、表面のうちで半径が r から R_{\max} までの液滴によって覆われている部分の面積割合を次式のように仮定した。

$$f(r/R_{\max}) = 1 - (r/R_{\max})^{1/n} \quad (2)$$

ここでは n は定数で、Rose はこれに、3 前後の数値を与えている。

一方、棚沢-落合⁷⁰⁾は、これとは別の形の滴径分布関数 $N(r)$ を定義している。すなわち、彼らは半径が $[r, r+dr]$ である液滴の数密度を $N(r)dr$ と表わすことにした。この $N(r)$ と f との間には

$$f(r/R_{\max}) = \int_r^{R_{\max}} ar^2 N(r) dr \quad (3)$$

あるいは

$$N(r) = -\frac{1}{ar^2} \frac{df(r/R_{\max})}{dr} \quad (4)$$

という関係がある。ただし、 a は1個の液滴が覆っている面積と液滴半径の2乗の比である。もし液滴が半球形であれば $a = \pi$ となる。

液滴分布は、Graham⁵⁸⁾や棚沢-落合⁷⁰⁾によって実測されている。図5はその結果をプロットしたもので、両者は

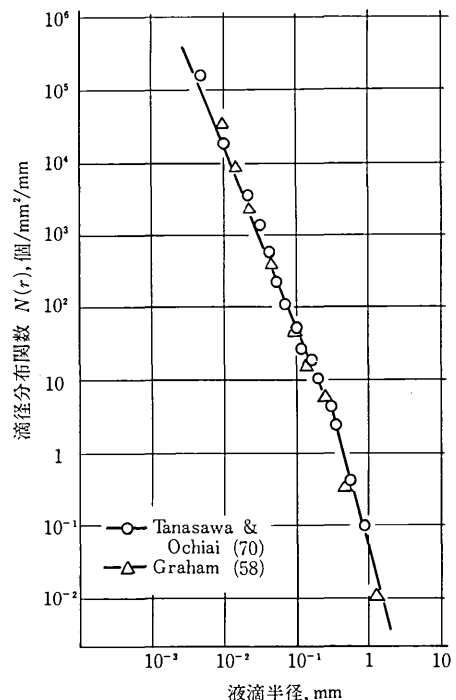


図5 滴径分布

よく一致していることがわかる。棚沢-落合⁷⁰⁾は、その結果を次のような近似式で表わした。

$$N(r) = 0.159 r^{-2.54} \quad (0.05 \leq r < 0.25) \quad (5a)$$

$$N(r) = 0.316 r^{-3.87} \quad (0.25 \leq r < 0.96) \quad (5b)$$

ここで r の単位は mm, $N(r)$ は個/mm²/mm である。一方、式(2)を式(4)に代入し、 $a = \pi$, $R_{\max} = 0.75$ mm, $n = 3.0$ と置けば

$$N(r) = 0.117 r^{-2.64} \quad (6)$$

が得られる。式(6)は式(5a)にかなり近いものになっている。

滴径分布を理論的に求めようという試みもいくつかある。Rose-Glicksman⁷¹⁾は、滴状凝縮過程の観察結果に基づいて一つのモデルを設定し、上述の測定結果と非常によく一致する表式を得た。

この種の理論的研究の中でもっとも注目すべきものは、田中^{75), 88), 90)}による解析である。彼は、面上にランダムに分布している液滴の合体を伴う不規則な成長過程を連立微積分方程式で表わし、これを解くことによっていくつかの重要な結論を導いた。とくに滴径分布に関しては、まず同じ世代の液滴の非定常分布を計算し、これから平均的滴径分布を得た。後者は測定結果とよく一致している。

このように理論と測定結果は驚くほどよく一致している。驚くほどという意味は、理論解析では、実際の凝縮面表面で生じている温度の不均一や変動がまったく無視されているからである。第5回国際伝熱会議の Round Table Meeting の席上での Queen Mary College の Le Fevre 教授のコメント⁸⁷⁾のように、滴径分布は、伝熱とは無関係な、幾何学の問題にすぎないのかも知れない。このような考え方を、前節の狭窄熱抵抗理論と対比してみると面白い。

(d) 滴状凝縮における凝縮曲線および最大熱流束

周知のように、沸騰伝熱においては、伝熱面の過熱度を上げていくと、伝熱の形態が対流→核沸騰→遷移沸騰→膜沸騰と変化し、これにともなって熱流束も変化する。このような熱流束と伝熱面過熱度の関係の変化を示す曲線は、沸騰曲線と呼ばれわが国の抜山³⁾によって初めて測定された。沸騰曲線においては、熱流束が極大値をとる点がもっとも重要な意味をもつ。

これに対し、滴状凝縮においても、凝縮面の過冷度をしだいに大きくしていくことによって、沸騰の場合と同様な測定ができ、いわば凝縮曲線とでも呼ぶうものが得られるはずである。しかし滴状凝縮の場合には、大きな過冷度を実現させるような冷却方法が非常に難しいため、最近までまったく測定がなされていなかった。水蒸気について最初にこれを行なったものは、わが国の武山-清水⁸³⁾である。有機液体(アニリン、ニトロベンゼン)については、Wilmshurst-Rose⁸⁴⁾の測定がある。(武

山教授が抜山先生のお弟子さんであり、また清水氏が当時武山教授の学生であったことは大変面白い。) 図6中に武山-清水による測定結果を示した。滴状凝縮においても、過冷度の増大につれて熱流束が増大し、ある過冷度で極大値をとることがわかる。

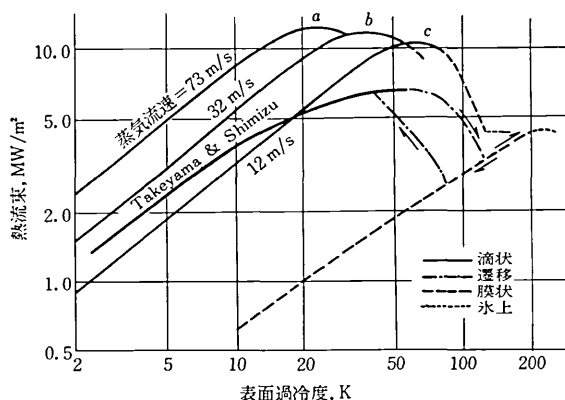


図6 凝縮曲線

さらに過冷度も増していくと、ついには液滴の離脱量が凝縮量に追い越されて、凝縮面は液膜で覆われてしまう。(これを膜状凝縮と呼ぶことが、厳密には正しくないといふことは他で述べた⁹²⁾のでここでは繰返さない。) さらに過冷度が大きくなり、表面温度が氷点以下になると表面に氷ができ、蒸気はその上に(真の意味での)膜状凝縮をするようになる。(武山-清水はこれを氷状凝縮(glacial condensation)と呼んでいるが、筆者は氷上凝縮(on-ice condensation)と呼ぶことを提案したい。)

このように、武山-清水によって滴状凝縮における最初の凝縮曲線が得られたが、Westwater⁸⁶⁾ および落合-棚沢-宇高⁸⁸⁾によって指摘されているようにその数量的な正確さには疑問がある。これを確かめる意味で、筆者ら(棚沢-宇高¹⁰⁰⁾)は同心凹面球状という特殊な形の伝熱面を作って測定を行なった。詳細は別に報告する予定であるが、結果の一部を図6中に示しておいた(曲線a, b, c)。凝縮曲線の形としては、武山-清水のものと同じものが得られているが極大熱流束点の位置はかなり異なっており、約12 MW/m²という高い値が得られている。

以上は凝縮面過冷度 ΔT を大きくしていった場合の現象についてであるが、逆に ΔT を小さくして行なったらどうなるかも理論との関連で大変興味深い問題である。すなわち ΔT が非常に小さいところ(たとえば0.2 K以下)では、液滴初生時の臨界径が大きくなるため核生成が抑えられる可能性がでてくるからである。測定技術上きわめて大きな困難がともなうのでまだ正確な測定を行なったという報告は出されていないが、今後の課題としては重要なものの一つであろう。

4. 滴状凝縮の実用化

4・1 序 論

前章までに述べたように、滴状凝縮のメカニズムの研究や熱伝達測定については、最近かなりの進展が見られたとはいうものの、まだまだ今後の研究による解明にまたなければならぬ問題が数多く残されている。しかし、とにかく滴状凝縮の熱伝達率がきわめて高いことには疑問の余地がない。したがって現在凝縮装置の設計に際して採られている膜状凝縮という設定を滴状凝縮に変えることができれば、凝縮装置は大幅に小型・軽量化されるはずである。もちろん、滴状凝縮の採用によって向上するのは蒸気側の熱伝達だけであるから、装置全体としての伝熱特性がどの程度よくなるかは固体壁や冷却側の伝熱抵抗にも依存することになる。しかし、おおざっぱな計算をしてみると、もし蒸気側で滴状凝縮を持続させることができれば、全体の熱通過率は約2倍になり、伝熱面積を約半分にすることが可能になる。現在の凝縮装置の多くにおいて、製造コストの主要部分が凝縮面の材料費で占められていることを考えると、伝熱面積を半分にできるということはきわめて大きな利得であるといえよう。

もっとも、ここで滴状凝縮に頼らずに蒸気側の伝熱抵抗を小さくする方法があるではないかという異論が出されるかも知れない。たしかに、最近いろいろのアイデアに基づいた高性能凝縮面の開発が報告されている。その代表的なものは各種形状のフィン付凝縮面であり、とくに最近開発されたものでは、フィンによる面積増大の効果ばかりでなく凝縮液の表面張力の作用によって液膜がきわめて薄くなるという現象をうまく取り入れ、膜状凝縮でありながらきわめて小さい蒸気側熱抵抗をもつようになっている。しかしこのような方法での（蒸気側）伝熱量（熱伝達率ではない）の向上には限界があると思う。というのは、凝縮液膜を薄くすることによって高い熱伝達率が得られたとしても、それにともなって凝縮面表面温度も上昇するから、表面過冷度は小さくなり、あまり大きな熱流束は得られないことになってしまう。これは有限の熱伝達率をもった材料でつくった伝熱面上で定常伝熱を行なわせる場合にはつねに伴う障壁である。これに対して、滴状凝縮においては、液滴の合体や落下によって生じた露出面と蒸気との間で生ずる非定常伝熱によって高い熱伝達率が実現されているから、伝熱量の到達限界はずっと高いところにある。このような意味で、筆者は滴状凝縮の方が原理的にはずっと有利であると考えている。

しかし、このような滴状凝縮過程を実際の凝縮装置で実現させる上で解決しておかなければならぬ問題が少なくとも二つある。一つは不凝縮気体の蓄積に対してど

ういう方策をとるかということであり、もう一つは長時間の使用に耐えるような表面の製作法の開発である。

4・2 不凝縮気体の除去

凝縮熱伝達においては、不凝縮気体の存在が大幅な熱伝達率の低下につながることはよく知られている。とくに滴状凝縮の場合には、膜状凝縮よりも熱伝達率低下の割合が大きいと思われる。その理由は二つある。第一に、滴状凝縮のほうが凝縮量が大きいから、それに伴って凝縮表面まで運ばれ蓄積される不凝縮気体の量も多くなるということ。第二に、滴状凝縮においては凝縮面上にさまざまな液滴が分布しているために、そこでの不凝縮気体の濃度境界層が厚くなるということである。

また、注意しなければならないのは、蒸気中の平均的な不凝縮気体濃度ではなくて、凝縮液表面における分圧が影響をもつということである。Citakoglu-Rose⁵²⁾の指摘するところによると、脱気に十分注意して蒸気中の不凝縮気体の平均濃度をかなり低く抑えてさえ、凝縮液表面に蓄積する不凝縮気体による熱伝達率の低下は大きいので、何らかの対策が必要である。

凝縮面表面に蓄積した不凝縮気体を除去するのにもっとも簡単で有効なのは、蒸気の流速を上げて吹きとばす方法である。この方法は、実験室での測定においても、また実際の凝縮装置においても有効である⁶¹⁾。

滴状凝縮熱伝達率の測定の際に、蒸気流速を上げると熱伝達率が大きくなることは比較的早くから知られていたが、これを不凝縮気体と結びつけて考えたのは Tanner-Potter-Pope-West³⁸⁾が最初である。彼らは、蒸気流速を約3～27 m/sの間で変え、また不凝縮気体(N₂およびCO₂)の割合を2～500 p.p.m.の間で変化させて熱伝達率を測定した。図7はその結果の一部を書き直したものであるが、不凝縮気体濃度が同じであっても、蒸気流量を約3.5倍にしたとき、熱伝達率は2～3倍になっていることがわかる。ただし、この種の測定(他にも Hampson¹⁴⁾,¹⁶⁾, Takeyama-Shimizu⁸³⁾らの報告がある)では、蒸気流路の形や寸法が千差万別であり、

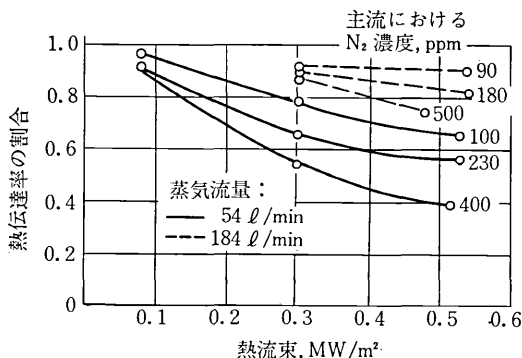


図7

データの相互比較は困難である。今後、不凝縮気体の混入率と熱伝達率の低下との間の定量的関係については、理論的にも実験的にも多くの研究が必要である。

4・3 滴状凝縮の持続法の問題

長時間にわたって滴状凝縮を持続させるような促進剤あるいは表面処理法の開発は、滴状凝縮の実用化においてもっとも重要な課題である。前章までに紹介してきたような伝熱学上の問題がすべて解決されたとしても、実際の装置で使用可能な表面がつかれない限り、実用化はいつまでたっても日の目を見ないことになるからである。しかし厄介なことには、この最後の問題は、伝熱学の問題というよりは表面物理化学あるいは表面処理技術の問題であり、われわれ伝熱工学者が貢献しうる部分はきわめて限定されている。

実験室規模・工業的規模の両方を含めて、これまで固体面上で滴状凝縮を持続させるために用いられてきた方法を分類すると、次の5種類になる。

(i) 撥水性物質すなわち促進剤を、あらかじめ凝縮面に付着させておく方法。

(ii) 促進剤を、間欠的(あるいは連続的)に蒸気中に注入してやる方法。

(iii) 凝縮面表面に硫化物のような無機化合物の被膜をつくってやる方法。

(iv) 凝縮面表面に貴金属の被膜をつくる方法。

(v) 凝縮面表面に有機高分子被膜をつくる方法。

(i)の方法は、滴状凝縮の研究の初期から実験室規模で滴状凝縮を実現させるためにもっともよく用いられたものである。促進剤を予め表面に付着させておく手段としては、塗布によるか、溶剤に溶かしたものの中に表面を一定時間浸して吸着させるというのがもっとも標準的である。こうしてできた吸着層は、最低単分子層の厚さがあれば撥水性をもつことが Emmons⁸⁾によって実証されているから、滴状凝縮を維持するのに必要な促進剤の量は問題にならない程微量であるといえる。問題は、このような凝縮面がどの位長時間の使用に耐えられるかということである。

これまで多くの研究者によって、何種類かの促進剤を用いてのテストが行なわれている(たとえば, 20), 21), 23), 24) など)。これらのうち、もっとも組織的な研究は、Blackman - Dewar - Hampson²⁰⁾によって行なわれたものである。彼らは、促進剤が具備すべき条件を詳しく検討し、この条件に適う有機化合物 37 種類を合成してテストを行なった。それらの化合物の中で、持続時間がもっとも長かったのは glycerol tri - [11 - ethoxy (thio-carbonyl) thiundecanoate] という長い名前のもので、この促進剤を吸着させた銅表面では 3,530 時間 (21 週間) にわたって初期の状態と変わらない滴状凝縮が観察された。このことから考えると、適当な化合物を選び、

これを慎重に事前処理をした表面に吸着させれば十分長時間にわたる滴状凝縮の維持が可能と言ってもよい。しかし、これはあくまでも各種の条件が理想的だった場合のことで、実用機器で同様の結果を期待することは難しいと思われる。蒸気中の不純物や混入物体(とくに酸素)などによる促進剤の劣化や、機械的原因による促進剤の剥離などの心配が大きいからである。

これに対して(ii)の方法、すなわち蒸気中に微量ずつ促進剤を添加するという方法をとれば、剥離した吸着層も断えず補充されるから持続時間はずっと長くなることが期待される。Blackman - Dewar - Hampson²⁰⁾の報告によれば、蒸気中に注入する場合の促進剤の最少必要量は、促進剤や表面の種類にもよるが、およそ蒸気の 0.02 ~ 0.1 % であるから、後で凝縮液からある程度回収できるとすれば経済的に問題となることはない。この注入方式には、後での回収の問題のほかに、促進剤自体による凝縮面材料の汚損・腐食の問題があるようであるが、(i)の方法にくらべて、ずっと実用の可能性が高いと判断される^{20), 25)}。

(iii)の方法については、Erb - Thelen⁴⁵⁾による組織的なテスト結果の報告がある。Erb らは、銀や銅の硫化物やセレン化物が水に溶けにくいという事実に着目し、数十種類の表面を準備してテストを行なった。テストの結果、滴状凝縮の持続時間がもっとも長かったのは、銅の上に銀めっきを施し、その表面を硫化水素で硫化させた場合で、10,000 時間 (60 週間) 以上の寿命が得られている。これは大変有望な結果であるが、いくつか気になる点もある。

まず、第一に、Erb らによるこの種の表面のテスト結果は再現性が良くないということである。同じ材料に同じ処理を施した面について、だいぶ違った持続時間が得られており、結果の信頼性に疑問を抱かせる。また、周知のように、凝縮の形態が滴状になるか膜状になるかは、凝縮液の表面張力と固体表面の表面エネルギーの関係できまるものであるが、硫化物表面がそのような低エネルギー表面であるかどうかは疑問である。

このテストを行なった Erb らも、どういうわけかこの金属硫化物表面を強く推奨せず、むしろ次に述べる貴金属被膜面の方を薦めている。

上述の凝縮実験で、Erb らは、硫化してない銀の表面が、硫化した表面よりもよい滴状凝縮を出現させる場合があることに気づいた。そこで周期律表中での位置関係 (Cu - Ag - Au) から、金の利用を思いついた。

貴金属表面、中でも金めっきした表面が撥水性をもつことは以前から知られていた。金めっき面を用いて滴状凝縮の実験結果もいくつか発表されている^{36), 96)}。こうした貴金属被膜面を滴状凝縮に利用しようという研究も、Erb - Thelen^{33), 45)}によってもっとも組織的に行なわれ

た。銀、クロム、金、白金、パラジウム、ロジウムなどいろいろな条件の下で試験されたが、これらのうち金メッキ面がほとんどの場合もっとも有効であり、12,500時間(1.43年)以上にわたって滴状凝縮を維持することができた。

ところで、前の硫化物表面の場合と同じように、金表面がどうして撓水性をもつかには疑問がある。Wilkins-Bromley-Read⁷⁷⁾は、慎重な操作で表面に吸着している不純物を除去した金の表面上では、水蒸気は膜状に凝縮するという報告をしている。そして、Wilkinsらは、Erbらが用いた金めっき面には、何らかの有機物が吸着していたために滴状凝縮が生じたのではないかという推論をしている。一方、Erb⁸⁰⁾はこれに反論し、Wilkinsらの金めっき面には酸化被膜が形成され、そのために膜状凝縮が生じたのに違いないと主張している。

このように、金めっき面の撓水性については両様の意見があり、今のところ完全には黑白がついていない状況であるが、筆者個人としては、純粋の金表面には撓水性はなく、金めっき面上で起る滴状凝縮は、めっき液中の成分の表面吸着によるのだという Westwater⁸⁷⁾の見解を妥当なものとする。

しかし、実用上の見地から考えれば、表面に不純物があろうとなかろうと、とにかく何らかの方法で持続的な滴状凝縮面ができさえすればよいので、この点では Erb による広汎なテストは高く評価されるべきであろう。ただ一つ大きな問題となるのは、このような貴金属めっき法が経済的に引き合うかどうかということである。この問題について Erb らは、滴状凝縮を採用して凝縮面面積を節約することによる経費の節約と、貴金属めっきの施工にともなうコスト増大とを海水淡水化プラントの場合について試算し、将来の開発によってめっきの費用が現在よりある程度下げられれば十分採算はとれると言っている。しかしその実現までにはいくつかの技術的問題の解決が必要であり、現段階で楽観の見通しをたてるとは時期尚早であるように思われる。

滴状凝縮の長時間持続法として、現在もっとも有望と考えられるのは、高分子材料による表面被覆法である。第二次大戦後、数多くの高分子材料が開発され製品化された。それらの材料のもつ物理・化学的性質はきわめて多様であるが、中にはテフロンやシリコン樹脂などのように表面エネルギーが低く、水などの液体をはじく性質のものがある。このような材料で凝縮面を被覆し、滴状凝縮を持続させようという試みは十数年ほど前から各所で行われている。^{30), 32), 33), 45), 46), 51), 54)}

このような高分子膜を使う上での問題点は二つある。一つは、下地の金属面との密着性が十分によく、しかもピンホールのような欠陥のまったくない被膜をつくる必要があること。もう一つは、この種の高分子材料は熱伝

導率が小さいものが多いが、その熱抵抗が問題にならない程度の薄い被膜(数ミクロン以下)にしなければならぬことである。これら二つの問題点は互いに関連しており、さらに被膜の強度やその経時変化などについて解決すべき問題がまだ残っているが、前述の貴金属めっき法などにくらべると、高分子被覆法はそのコストの点ではるかに有利なので、あるいはこの方法による実用化がいちばん早いかも知れない。

結局、以上の5つ方法のうち、もっとも実用化の可能性の大きいのは高分子被覆法であり、ついで促進剤を蒸気中に注入する方法である。ともに現在の段階ではまだ十分実用に耐えるものとはなっていないが、今日の材料開発の進展の早さを考えると、いまあちこちでテストされている材料に数倍する性能をもったものが開発される日は、そう遠い将来のこととは思われない。われわれ伝熱工学に携わるものは、そのような開発を積極的に援助するとともに、開発が成功した暁に備えて、伝熱研究の基礎を固めておかねばならないと思う。

(1978年4月10日受理)

参考文献

- 1) Bashforth, F. and Adams, J. C.: An attempt to test the theories of capillary action, Cambridge University Press (1883)
- 2) Schmidt, E., Schurig, W. and Sellschopp, W.: Techn. Mech. u. Thermodyn., 1 (1930), 53
- 3) 抜山: 日本機械学会誌, 37 (1934), 347
- 4) Tamman, G. and Boehme, W.: Ann. Physik; 22, (1935), 77
- 5) Nagle, W. M., Bays, G. S., Blenderman, L. M. and Drew, T. B.: Trans. AIChE, 31 (1935), 593
- 6) Jakob, M.: Mech. Engng., 58 (1936), 729
- 7) Gnam, E.; Forschungsh. VDI, 382 (1937), 17
- 8) Emmons, H.: Proc. AIChE Philadelphia Meeting (1938), 109
- 9) Fitzpatrick, J. P., Baum, S. and McAdams, W. H.: Trans. AIChE, 35 (1939), 97
- 10) Shea, F. L. and Krase, N. W.: Trans. AIChE, 36 (1940), 463
- 11) Macdougall, G. and Ockrent, C.: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 180 (1942), 151
- 12) Fatica, N. and Katz, D. L.: Chem. Engng. Progr., 45 (1949), 661
- 13) Krause, J.: Dropwise condensation—Quantitative research, Heat Division Paper, No. 28, National Engng. Lab., East Kilbride (1950)
- 14) Hampson, H.: Proc. General Discussion on Heat Transfer, Inst. Mech. Engrs. - ASME (1951), 58
- 15) Kirschbaum, E., Winckelsesser, G. and Wetjen, A. K.: Chemie-Ing. - Techn., 23 (1951), 361
- 16) Hampson, H. and Özişik, N.: Proc. Inst. Mech. Engrs., 1 B (1952), 282
- 17) Sugawara, S. and Michiyoshi, I.: Memoirs of Faculty

- of Engng. Kyoto University, **18** (1956), 84
- 18) 岐美; 機械の研究, **9** (1957), 921, 1057, 1179
 - 19) Wenzel, H. : Allg. Wärmetechnik, **8** (1957), 53
 - 20) Blackman, L. C. F., Dewar, M. J. S. and Hampson, H. : J. Appl. Chem., **7** (1957), 160
 - 21) Kullberg, G. K. and Kendall, H. S. : Chem. Engng. Progr., **56** (1960), 82
 - 22) 岐美; 日本機械学会誌, **65** (1962), 1438
 - 23) Watson, R. G. H., Birt, D. C. P., Honour, C. W. and Ash, B. W. : J. Appl. Chem., **12** (1962), 539
 - 24) Tanner, D. W., Poll, A., Potter, J., Pope, D. and West D. : J. Appl. Chem., **12** (1962), 547
 - 25) Osment, B. D. J., Tudor, D., Speirs, R. M. M. and Rugman, W. : Trans. Inst. Chem. Engrs., **40** (1962), 152
 - 26) Kast, W. : Chemie-Ing. - Techn., **35** (1963), 163
 - 27) Hampson, H. : International Developments in Heat Transfer, Proc. 1961-1962 Int. Heat Transfer Conf. (1963), 310
 - 28) Welch, J. F. and Westwater, J. W. : International Developments in Heat Transfer, Proc. 1961-1962 Int. Heat Transfer Conf. (1963), 302
 - 29) LeFevre, E. J. and Rose, J. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **7** (1964), 272
 - 30) Depew, C. A. and Reisbig, R. L. : I & EC, Process Design and Development, **3** (1964), 365
 - 31) Ruckenstein, E., and Metiu, H. : Chem. Engng. Sci., **20** (1965), 173
 - 32) Edwards, J. A. and Doolittle, J. S. : Int. J. Heat Mass Transfer, **8** (1965), 663
 - 33) Erb, R. A. and Thelen, E. : I & EC, **57** (1965), 49
 - 34) McCormick, J. L. and Westwater, J. W. : Chem. Engng. Sci., **20** (1965), 1021
 - 35) LeFevre, E. J. and Rose, J. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **8** (1965), 1117
 - 36) Umur, A. and Griffith, P. : Trans. ASME, J. Heat Transfer, **87** (1965), 275
 - 37) 河合 : 日本機械学会論文集, **31** (1965), 1355
 - 38) Tanner, D. W., Potter, C. J., Pope, D. and West, D. : Int. J. Heat Mass Transfer, **8** (1965), 419
 - 39) Tanner, D. W., Potter, C. J., Pope, D. and West, D. : Int. J. Heat Mass Transfer, **8** (1965), 427
 - 40) Koutsky, J. A., Walton, A. G. and Baer, E. : Surface Science, **3** (1965), 165
 - 41) Baer, E., Koutsky, J. A. and Walton, A. G. : Surface Science, **3** (1965), 280
 - 42) LeFevre, E. J. and Rose, J. W. : Proc. Third Int. Heat Transfer Conf., Vol. 2 (1966), 362
 - 43) Sugawara, S. and Katsuta, K. : Proc. Third Int. Heat Transfer Conf., Vol. 2 (1966), 354
 - 44) McCormick, J. L. and Westwater, J. W. : Chem. Engng. Progr., Symposium Series, **62**, No. 64 (1966), 120
 - 45) Erb, R. A. and Thelen, E. : Dropwise condensation characteristics of permanent hydrophobic systems, U. S. Department of Interior, Office of Saline Water, R & D Report, No. 184 (1966)
 - 46) Butcher, D. W. and Honour, C. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **9** (1966), 835
 - 47) 河合 : 日本機械学会論文集, **32** (1966), 107
 - 48) Rose, J. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **10** (1967), 755
 - 49) Griffith, P. and Lee, M. S. : Int. J. Heat Mass Transfer, **10** (1967), 697
 - 50) O'Bara, J. T., Killian, E. S. and Roblee, Jr., L. H. S. : Chem. Engng. Sci., **22** (1967), 1305
 - 51) Mizushima, T., Kamimura, H. and Kuriwaki, Y. : Int. J. Heat Mass Transfer, **10** (1967), 1015
 - 52) Citakoglu, E. and Rose, J. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **11** (1968), 523
 - 53) Erb, R. A. : Heterogeneous nucleation in dropwise condensation, Monograph **28**, Surface Phenomena of Metals, Society of Chem. Ind. London (1968), 383
 - 54) Kosky, P. G. : Int. J. Heat Mass Transfer, **11** (1968), 374
 - 55) Citakoglu, E. and Rose, J. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **12** (1969), 645
 - 56) Kollera, M. and Grigull, U. : Wärme-und Stoffübertragung, **2** (1969), 31
 - 57) Mikic, B. B. : Int. J. Heat Mass Transfer, **12** (1969), 1311
 - 58) Graham, C. : The limiting heat transfer mechanism of dropwise condensation, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1969)
 - 59) Tower, R. E. and Westwater, J. W. : Chem. Engng. Progr., Symposium Series, **66**, No. 102 (1970), 21
 - 60) Abdelmessih, A. H. and Nijaguna, B. T. : Proc. 1970 Heat Transfer and Fluid Mechanics Institute (ed. by Surpkaya, T.), Stanford University Press (1970), 74
 - 61) Graham, C. and Aerni, W. F. : Dropwise condensation—A heat transfer process for the 70's, Report presented at 7th Annual Technical Symposium, Association for Senior Engineers (1970)
 - 62) 河合, 亀岡 : 日本機械学会論文集, **37** (1971), 577
 - 63) 河合, 亀岡 : 日本機械学会論文集, **37** (1971), 2004
 - 64) 棚沢, 永田 : 日本機械学会講演論文集, No. 710-14 (1971), 137
 - 65) Krischer, S. and Grigull, U. : Wärme-und Stoffübergang, **4** (1971), 48
 - 66) Davies, G. A. and Mojtehed, W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **14** (1971), 709
 - 67) Ahrendts, J. : Wärme-und Stoffübergang, **5** (1972), 239
 - 68) 千葉, 大脇, 大谷 : 化学工学, **36** (1972), 78
 - 69) Glicksman, L. R. and Hunt, Jr., A. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **15** (1972), 2251
 - 70) Tanasawa, I. and Ochiai, J. : Bull. JSME, **16** (1973), 1184
 - 71) Rose, J. W. and Glicksman, L. R. : Int. J. Heat Mass Transfer, **16** (1973), 411
 - 72) Aksan S. N. and Rose, J. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **16** (1973), 461
 - 73) Graham, C. and Griffith, P. : Int. J. Heat Mass

- Transfer, **16** (1973), 337
- 74) Tanasawa, I., Tachibana, F. and Ochiai, J. : Bull. JSME, **16** (1973), 1367
- 75) 田中 : 日本機械学会論文集, **39** (1973), 3099
- 76) Tanasawa, I., Tachibana, F. and Ochiai, J. : Dropwise condensation (I), Report of the Institute of Industrial Science, University of Tokyo, **23** (1973)
- 77) Wilkins, D.G., Bromley, L.A. and Read, S.M. : AIChE J., **19** (1973), 119
- 78) Wilkins, D.G. and Bromley, L.A. : AIChE J., **19** (1973), 839
- 79) Hurst C. J. and Olson, D. R. : Trans. ASME, J. Heat Transfer, **95** (1973), 12
- 80) Erb, R. A. : Gold Bulletin, **6** (1973), 2
- 81) Nijaguna, B. T. and Abdelmessih, A. H. : Proc. Fifth Int. Heat Transfer Conf., Vol. 3 (1974), 264
- 82) Reisbig, R. L. : Proc. Fifth Int. Heat Transfer Conf. Vol. 3 (1974), 255
- 83) Takeyama, T. and Shimizu, S. : Proc. Fifth Int. Heat Transfer Conf., Vol. 3 (1974), 274
- 84) Wilmshurst, R. and Rose, J. W. : Proc. Fifth Int. Heat Transfer Conf., Vol. 3 (1974), 269
- 85) Horowitz, J. S. and Mikic, B. B. : Proc. Fifth Int. Heat Transfer Conf., Vol. 3 (1974), 259
- 86) Westwater, J. W. : Condensation 2 (Dropwise Condensation), Proc. Fifth Int. Heat Transfer Conf., Vol. 6 (1974), 234
- 87) Tanasawa, I. and Westwater, J. W. : Proc. Fifth Int. Heat Transfer Conf., Vol. 7 (1974), 186
- 88) 田中 : 日本機械学会論文集, **40** (1974), 22
- 89) 棚沢 : 生産研究, **26** (1974), 332
- 90) Tanaka, H. : Trans. ASME, J. Heat Transfer, **97** (1975), 72
- 91) Tanaka, H. : Trans. ASME, J. Heat Transfer, **97** (1975), 341
- 92) 棚沢 : 滴状凝縮 (伝熱研究の進展 4), 養賢堂 (1975)
- 93) Hannemann, R. J. and Mikic, B. B. : Int. J. Heat Mass Transfer, **19** (1976), 1309
- 94) Hannemann, R. J. and Mikic, B. B. : Int. J. Heat Mass Transfer, **19** (1976), 1299
- 95) Detz, C. M. and Vermesh, R. J. : AIChE J., **22** (1976), 87
- 96) 棚沢, 落合, 宇高, 塩冶 : 日本機械学会論文集, **42** (1976), 2846
- 97) Rose, J. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **19** (1976), 1363
- 98) 落合, 棚沢, 宇高 : 日本機械学会論文集, **43** (1977), 2261
- 99) Rose, J. W. : Int. J. Heat Mass Transfer, **21** (1978), 80
- 100) 棚沢, 宇高 : 第15回日本伝熱シンポジウム論文集, (1978), 253

