

ポリマー水溶液の冷却特性評価試験条件に関する研究

島岡三義, 中村篤人, 池田修啓*

A study on the test conditions for evaluation cooling characteristics of quenchants

Mitsuyoshi SHIMAOKA, Shigeto NAKAMURA and Nobuhiro IKEDA

It is required to establish experimental conditions for improving the reproducibility of the quenching experiment for evaluating the cooling characteristics of the quenchants. In the process of immersing the rotating arm with a platinum ball at the tip in the quenchant while rotating it, we investigated a method of forcibly collapsing the vapor film around the platinum sphere. As the quenchants, 5 kinds of polymer (NH, NT-3, S-811M, TY-300A and ZN-04) aqueous solutions having a concentration of 5 to 20% were used. The arm was repeatedly rotated in the range of 60° to 120° from the horizontal position. Under the condition that the platinum sphere moving tangential velocity was $180 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, the variation in the MHF (Minimum Heat Flux) point temperature was about 100°C or less. The dependence of concentration of aqueous solution on MHF point temperature was different for each polymer. As a result of an immersion quenching experiment with SUS304 sphere held horizontally with alumel wire and chromel wire, it was found that the same degree of cooling characteristics as with platinum sphere can be evaluated.

1. はじめに

筆者らは、金属材料の焼入れ用冷却剤の冷却特性を把握するための、小型で操作が簡便で、しかもメンテナンスが容易な試験装置の開発を進めてきた⁽¹⁾。この装置によって、回転半径100mmのアームの先端に直径4mmの白金球を取り付け、白金球を所定の温度に加熱した後に、アームを回転させて冷却剤中に浸漬急冷し、白金球に挿入した熱電対によって白金球の急冷開始温度その他の冷却剤の冷却特性を調べている。アーム回転用モーターの回転が滑らかでなく回転ムラがある場合は、揺動振動により蒸気膜が強制的に崩壊されることが観察され（回転角速度が小さい場合により顕著であった）^{(1)・(3)}、これが冷却浸漬実験の繰り返し特性の向上を阻害していると考えられた。そのため、アーム回転用モーターの回転角度分解能を1920000 pulse/revolutionに高めて揺動振動が生じないようにした⁽⁴⁾。しかしながら、浸漬冷却実験の繰り返し特性の格段の向上は実現できていない。ポリマー水溶液での浸漬急冷実験においては、高速度ビデオカメラによる観察から、蒸気膜崩壊起点は接続部に限らず、蒸気膜形成が冷却剤の沸点近傍まで保持される場合は、蒸気膜が白金球面で捲れるように

崩壊することもあった^{(5)・(7)}。筆者らは種々のアームの回転角速度およびアーム回転停止角度で浸漬急冷実験を行ってきたが、蒸気膜がアーム回転中に崩壊する場合もあれば、アーム停止後に崩壊する場合もあるものの、いずれも自発的な崩壊であった。同一条件で複数回実験したときの白金球の急冷開始温度、すなわち、特性温度にはばらつきが生じることが避けられず、ばらつきの原因を探ってきている。特性温度はばらつくが、膜沸騰段階の冷却曲線は良く一致しており、蒸気膜崩壊起点がアーム接続部に限らないことから、ばらつきの原因を依然として解明できていない。特性温度がばらつく原因の一つは、自発的に蒸気膜が崩壊することであると考える、アームを揺動振動させて蒸気膜を強制的に崩壊させることで特性温度のばらつきを抑制することを試みたが⁽⁸⁾、ばらつきが小さくなる浸漬急冷実験条件ですべての冷却剤に適用できるかどうかの確認ができていない。

そこで本研究では、大同化学（株）製ソリュブルクエンチの5種類のポリマーを用いて、より多くの種類、水溶液濃度に適用できる冷却浸漬条件を探り、より優れた冷却特性評価試験システムへの改善の可能性についても言及する。

* 大同化学（株）奈良生産技術事業所品質保証部

2. 実験装置および実験方法

白金（純度 99.95 wt%, Pt）球（直径 $d = 4 \text{ mm}$ ）に直径が 0.5mm の貫通穴をあけ、Pt 球の保持と温度測定用 K 型シース熱電対（素線径が 0.08 mm, シース外径が 0.25 mm）を保護するための Pt 管（外径 0.5 mm, 内径 0.3 mm）を通してレーザー溶接した。さらに、反対側から Pt 小球中心部まで Pt 棒を挿入して端面をレーザー溶接して球面に研磨した。液体冷却剤の Pt パイプ内への進入を阻止するために、いくつかのステンレス製金具で構成した。熱電対シース部だけでは Pt 球を支えきれないため、熱電対の保護管とそれを支える管を二重にして回転アーム（支持棒体）とした。

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。対向設置したハロゲンランプヒーターで Pt 球を加熱し、 870°C に達した後に Pt 小球が冷却液体表面上 1 mm の位置までは Pt 球中心の周速度（以後、「接線速度」と記す）を $V_0 = 140 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ で回転させ、 850°C に低下した後に $V = 180 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ でポリマー水溶液（大同化学（株）製、水溶性焼入れ液ソリュブルクエンチ、640cc, 30°C ）中に浸漬、急冷した。使用したソリュブルクエンチの基本物性を Table 1 に示す。それぞれのポリマーで 5, 10, 15 および 20 vol.% の水溶液で実験した。Fig. 2 に $V = 15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ で水および各種ポリマー水溶液中に浸漬急冷した場合の冷却曲線を示すが、冷却過程と Table 1 に示した物性との関連性は特にないよ

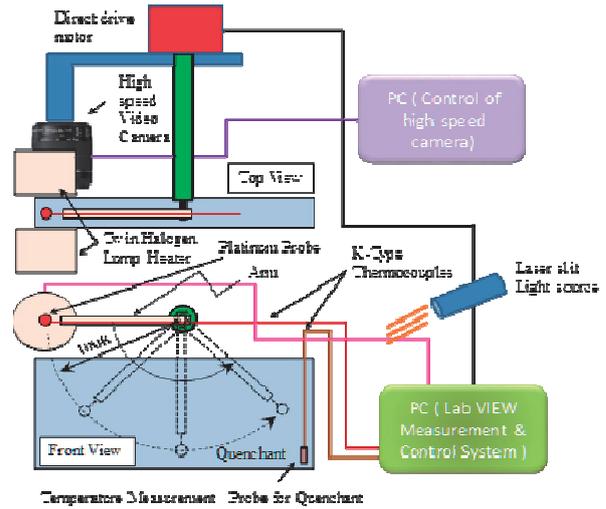


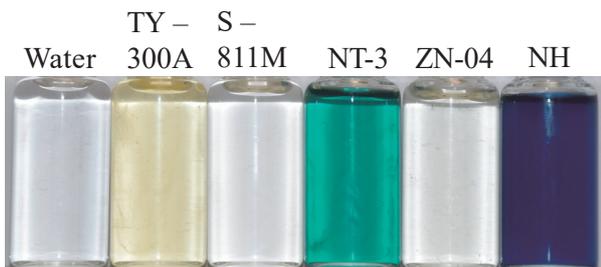
Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus.

うである。冷却過程の考察に資するために、アーム回転用モーターの回転軸に取り付けたフレームに高速度ビデオカメラを設置し、フレームレートを、 $FR = 2000 \text{ fps}$ 、シャッターを開放状態として回転移動する Pt 球まわりの蒸気膜形成並びに崩壊挙動を観察した。

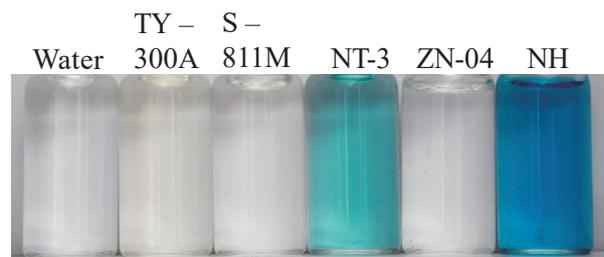
蒸気膜を強制的に崩壊させるために、Fig. 3 に示すように、アームを振り子のように揺動振動させた。また、Pt 球中心温度と表面温度には無視しがたい温度差が生じると考えられるが、本研究では便宜的に集中熱容量近似して冷

Table 1 Properties of soluble quenchants.

Product name	TY-330A	S811M	NT-3	ZN-04	NH
Main component	High polymer Rust inhibitor Copper corrosion inhibitor Preservative Antifoaming agent	High polymer Rust inhibitor Copper corrosion inhibitor Preservative Antifoaming agent Demulsifier	High polymer Rust inhibitor Copper corrosion inhibitor Preservative Antifoaming agent	High polymer Rust inhibitor Copper corrosion inhibitor	High polymer Copper corrosion inhibitor Preservative Antifoaming agent
appearance	Light yellow Transparent	Light yellow Transparent	Blue green Transparent	Light yellow Transparent	Blue Transparent
Density $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ at 15°C	1.04	1.08	1.07	1.14	1.02
Kinematic viscosity $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ at 40°C	87	140	140	110	1100
pH	9.4	9.6	9.5	12.5	7.0



Soluble-Quench (Undiluted)



Soluble-Quench (20 vol.% aqueous solution)

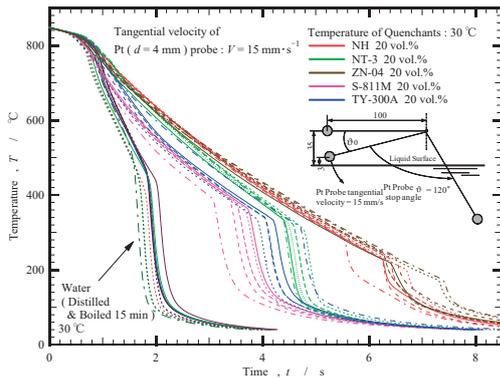


Fig. 2 Cooling curves of several quenchants.

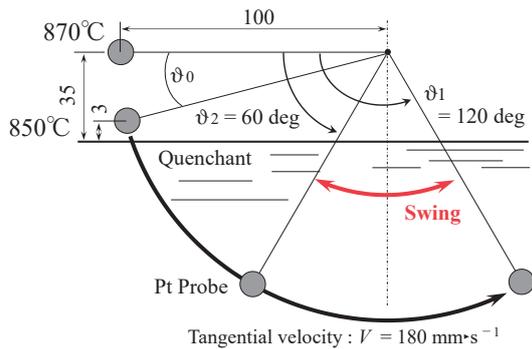


Fig. 3 Swing pattern of the rotary-arm.

却曲線，冷却速度，熱流束および熱伝達率を求めることとした。なお，これらの計算においては，Pt の密度と定圧比熱に温度依存性を持たせた⁽¹⁾。特性温度に相当する膜沸騰極小熱流束 (Minimum Heat Flux, MHF) 点温度に着目して，同一条件での浸漬実験を数回実施して実験の繰り返し特性を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 冷却過程におよぼす Pt 球移動接線速度の影響

アームを水平位置から 140° 回転させて停止させた場合の冷却過程の繰り返し特性を改めて調べた。用いた冷却剤は NH, 5 vol.% 水溶液で，Pt 球移動接線速度を $V = 5 \sim 220 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ とした場合の冷却曲線の一例を Fig. 4 に示す。 $V = 5 \sim 40 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ では，白金球の温度低下が急変するのはアーム回転角度が 140° 以前であるので，Pt 球まわりの蒸気膜は Pt 球が移動中に崩壊していることになる。一方，接線速度が $V = 60 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上ではアーム回転角度が 140° に到達後に Pt 球まわりの蒸気膜が崩壊している。

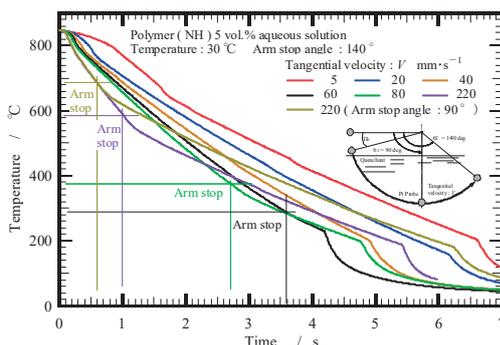


Fig. 4 Cooling curves at various tangential velocities in polymer, NH, 5 vol.% aqueous solution.

$V = 180 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ からアーム停止に至るまでの経過時間は接線速度に拘わらずおよそ 0.4 s 程度であるが， $V = 220 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ になると設定停止角度を 0.4° 程度オーバーランしてアームの揺り戻しが生じている。この揺り戻しにより Pt 球まわりの蒸気膜が不安定になるが，収束する時間は 1 s 未満であり，Fig. 4 から蒸気膜が崩壊するのはアームが停止してから数 s 後であることを踏まえると，蒸気膜崩壊温度，すなわち，MHF 点温度に与える影響は大きくないものと考えられる。さらに，アーム停止角度を 90° とした場合は，より早く（高温度において）アームが停止し，しかも，アームは重力方向に沿うことになり，蒸気膜形成がアーム軸対象となるので，蒸気膜形成と崩壊にアーム姿勢の影響が排除されるので，冷却過程の繰り返し特性が良くなると考えられる。

MHF 点温度におよぼす Pt 球移動接線速度の影響を Fig. 5 に示すが，冷却過程の繰り返し特性は接線速度の影響を大きく受けることがわかる。繰り返し特性が良好な接線速度における MHF 点温度を緑丸で示したが，アーム停止前に蒸気膜が崩壊する接線速度より速い接線速度でも繰

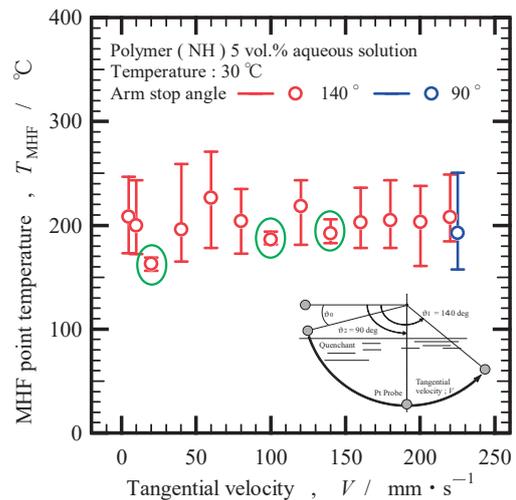


Fig. 5 Effect of the tangential velocity on the MHT point temperature of NH 5 vol.% aqueous solution.

返し特性が良好になる場合が存在することがわかる。 $V = 5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ のような低速では，1920000 pulse/revolution の高分解能モーターであるが，回転の脈動は避けられず，それが蒸気膜の微細な振動を誘発させて MHF 点温度のばらつきの増大につながったと考えられる。一方， $V = 60 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上ではアームが停止してから蒸気膜が崩壊しているが，アーム停止時の衝撃で崩壊することも考えられ， V の増大に伴ってアーム停止から蒸気膜崩壊までの経過時間が長くなるものの，停止時の衝撃も大きくなって，結果として MHF 点温度のばらつきは大きくは低下しなかったものと考えられる。なお，アーム回転中に蒸気膜を崩壊させることからはかけ離れた， $V = 220 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ではアーム停止から数秒後に蒸気膜が崩壊しているが，MHF 点温度のばらつきは他の接線速度の場合と大差はない。蒸気膜がより安定して形成されるであろうと考えられたアーム停止角度が 90° の場合では，MHF 点温度のばらつきはむしろ大きくなっ

ている。これは冷却剤（ポリマー-NH そのものなのか、あるいはまたその濃度、5 vol.%）に由来するものなのかどうかはよくわからない。

3.2 各種ポリマー水溶液のMHF点温度

MHF点温度がばらつくということは、Pt球まわりの蒸気膜の崩壊はPt球表面温度以外の要因が存在することを示唆するが、その要因を特定できていない。そこで、アームを揺動振動させて蒸気膜を強制的に崩壊させることができれば、MHF点温度のばらつきを小さくできると考えられる。Fig. 6に示したいくつかの揺動振動パターンで浸漬急冷した結果をFig. 7に示す。MHF点温度のばらつきが最も小さくなるのは緑丸囲みのType A (Fig. 3) とType Dであるが、Type Dではアームを20°に戻すとPt球の一

部が冷却剤液面から浮上し、蒸気膜が一旦崩壊して再形成されるので、ばらつきが小さくなったのかも知れない。

そこで、Type AでMHF点温度におよぼすPt球移動接線速度の影響を調べた。一例として、Fig. 8にポリマー-ZN-04, 20vol.%での実験結果を示す。MHF点温度のばらつきが小さいのは $V = 70 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ と $V = 180 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ であるが、 $V = 70 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の場合はFig. 9に示すように、アームが2度目に120°に到達した前後に蒸気膜が崩壊しており、それまでの蒸気膜段階での冷却過程における温度変化の乱れが見られないことから、蒸気膜形成が困難になってきた温度とアーム停止のタイミングが重なって、MHF点温度のばらつきが小さくなったものと考えられる。

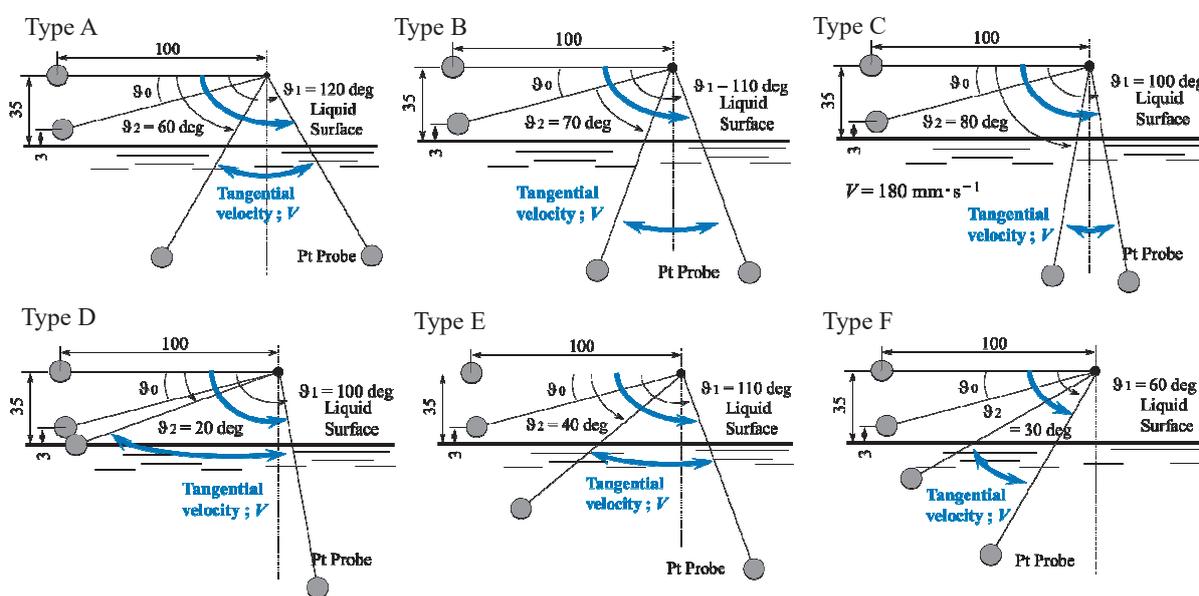


Fig. 6 Several arm swing patterns devised to force the vapor film to collapse.

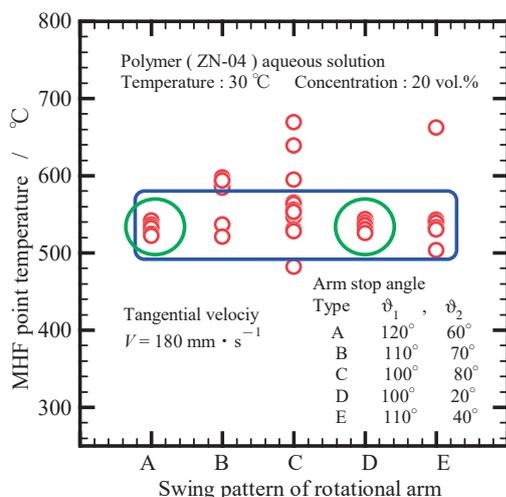


Fig. 7 Effect of arm swing pattern on MHF point temperature at $V = 180 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

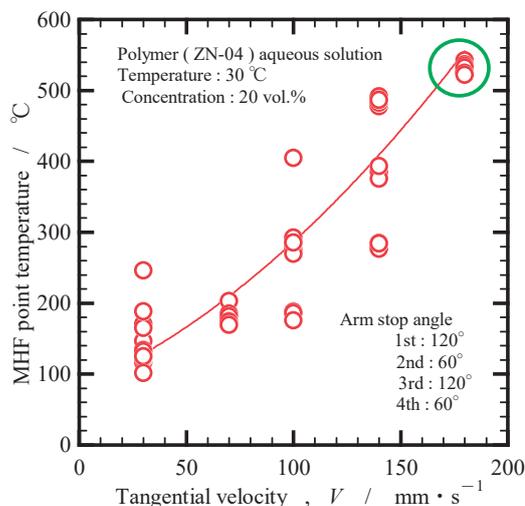


Fig. 8 Effect of the tangential velocity on the MHF point temperature of polymer, ZN-04, 20 vol.% aqueous solution.

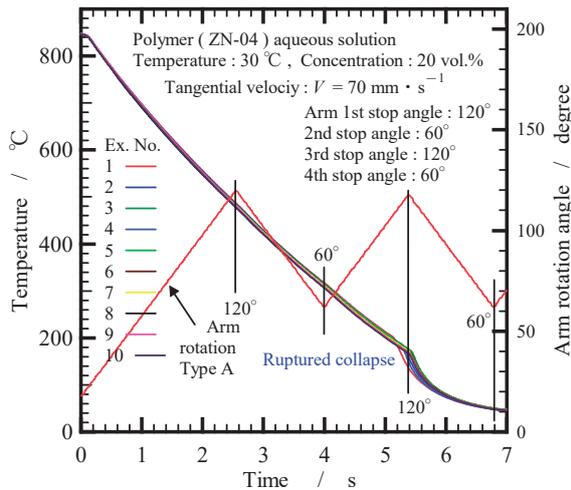


Fig. 9 Cooling curves at $V = 70 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ and in the arm swing type A of polymer, ZN-04, 20 vol.% aqueous solution.

一方、 $V = 180 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ では、Fig. 10に示すように、最初の折り返しのアーム回転角度、 120° で $V = 70 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ より大きな温度変化が認められる。Pt球進行方向の急変によってPt球上方の蒸気塊が揺さぶられて、アームとPt球の接続部付近の極一部が固液接触したものと考えられる。Fig. 2の冷却曲線から、ZN-04のMHF点温度は $180 \sim 240^\circ\text{C}$ であるので、Fig. 8の $V = 70 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ とほぼ一致する。Pt球移動接線速度の増大に伴って強制対流の効果が大きくなること、アーム停止・再移動の衝撃も大きくなるために、MHF点温度（熱移動バランス等から決まるMHF点温度ではなく、強制的に出現した蒸気膜崩壊温度とする方が正しいかも知れない。）が高くなっている。アームを揺動振動させることは真のMHF点温度を追求する上

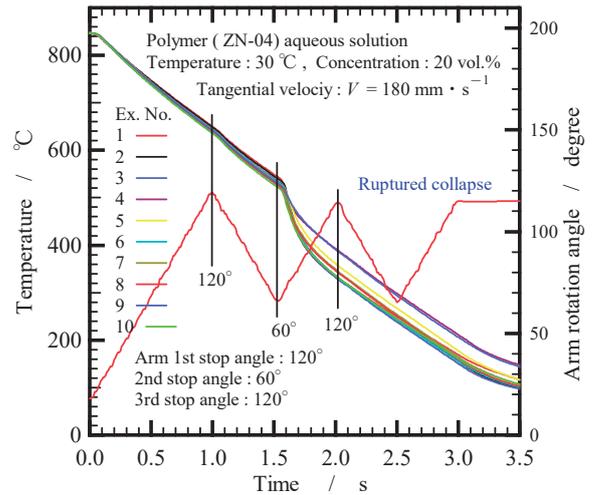


Fig. 10 Cooling curves at $V = 180 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ and in the arm swing type A of polymer, ZN-04, 20 vol.% aqueous solution.

では不適切であるが、いろいろな冷却剤の冷却特性を比較する上では、一つ的手段として有効であると考えられる。

そこで、ソリュブルクエンチ、NH、NT-3、S-811M、TY-300AおよびZN-04のそれぞれについて、5、10、15および20 vol.%水溶液に対して、 $V = 180 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ でFig. 2のアーム回転揺動にて浸漬急冷実験を行った。その結果をFig. 11に示す。MHF点温度におよぼすポリマー水溶液濃度の依存性は様でないが、この浸漬急冷条件でMHF点温度のばらつきは 100°C 程度以下が多い。KikuchiらのAg球（直径 $d = 30 \text{ mm}$ ）のMHF点過熱度が 100°C のばらつきがあることがFig. 12⁽⁹⁾からわかるが、本Pt球系でも 100°C 程度のばらつきは避けられないのかも知れない。

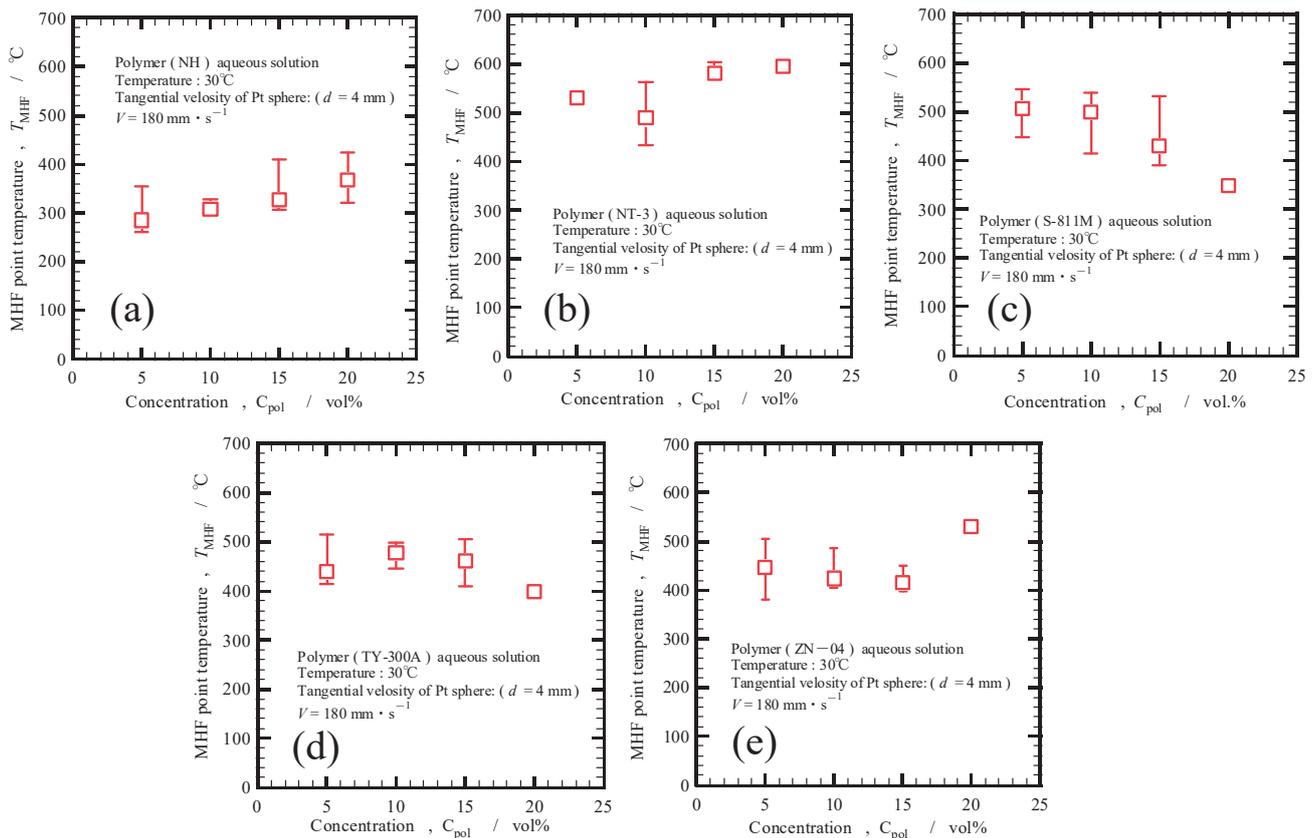


Fig. 11 Effect of the concentration of the soluble polymer aqueous solutions on the MHF point temperature.

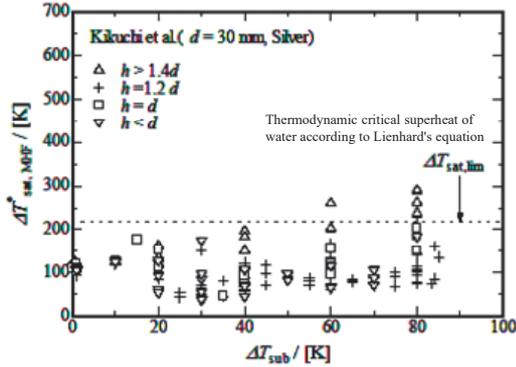


Fig. 12 High speed video images of vapor film formation and its ruptured type collapse pattern at $V = 100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (3, MHF point temperature is 176°C).

3.3 俵のプローブの再現を目指して

冷却剤の冷却特性評価試験システムの開発は俵⁽¹⁰⁾の試験システム、特にプローブの構成と浸漬方法を参考にしたが、クロメル半球とアルメル半球の製作とその接合ができなかったので、Fig. 13に示すように、クロメル線とアルメル線がSUS304球の中心にくるようにしたプローブを作成した。このSUS304球プローブとPt球による冷却実験の比較をFig. 14に示す。単位体積あたりの熱容量はSUS304が白金より大きいので冷却が遅くなっている。浸漬開始から膜沸騰段階での冷却曲線はどちらのプローブも極めて良く一致している。図中の緑線は、Pt球が液面直上から動き出してからアーム回転角度が 120° に達した経過時間を示すが、SUS304球はここで停止するので、強制対流の効果がなくなって冷却が緩やかになる。膜沸騰段階は2s程度持続して蒸気膜が崩壊している。静止の状態での膜沸騰段階の時間が長いのが原因かは良くわからないが、MHF点温度のばらつきは 60°C 程度である。一方、Pt球

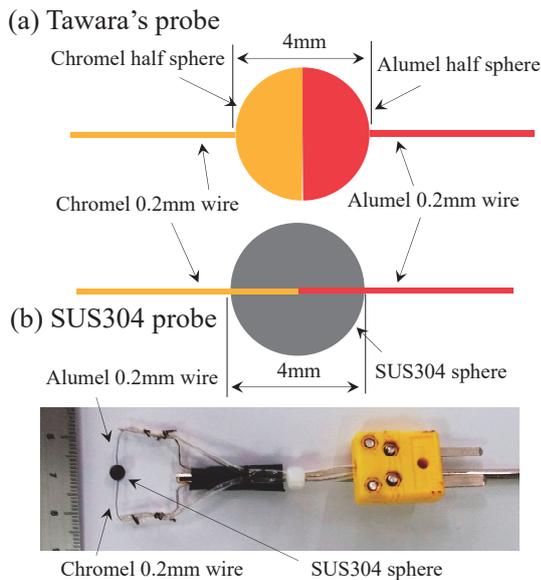


Fig. 13 Tawara's almel-chromel probe (a) and SUS304 probe (b).

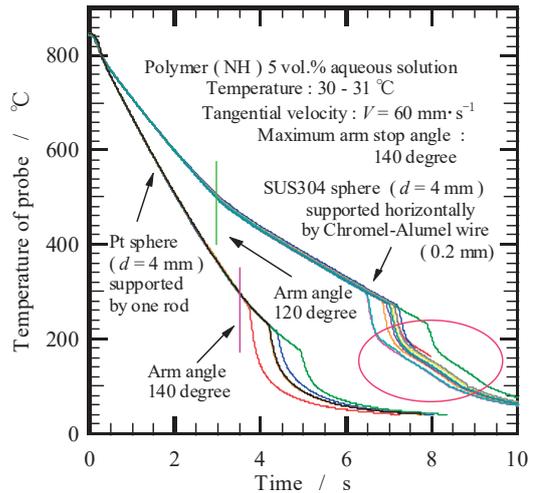


Fig. 14 Comparison platinum probe and SUS304 probe on the cooling process.

では 140° で停止する設定にしているが、急冷開始温度直前に停止した状況のためなのか、MHF点温度のばらつきは 100°C 程度でSUS304球より大きくなっている。なお、Pt球では蒸気膜崩壊後は球表面の蒸気塊が徐々に縮小して消滅に至るが、SUS304球の場合は、最初の蒸気膜の崩壊後、核沸騰段階では表面の蒸気泡の拡大があって2度目の小規模な崩壊の後に蒸気泡が収縮していく過程を示した(図中の赤楕円で囲った領域)。

両プローブでのMHF点温度の比較をFig. 15に示す。プローブの接線速度に関係なく、SUS304球のMHF点温度が高くなっている。両プローブ共に $V = 20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ を境にして、接線速度の低下および増大に伴ってMHF点温度が高くなる傾向を示しており、ばらつきの程度も同程度になっている。このような結果から、両プローブによるMHF点温度の違いの考察は今後の課題であるが、冷却過程の評価においては同程度の信頼性があると言えよう。

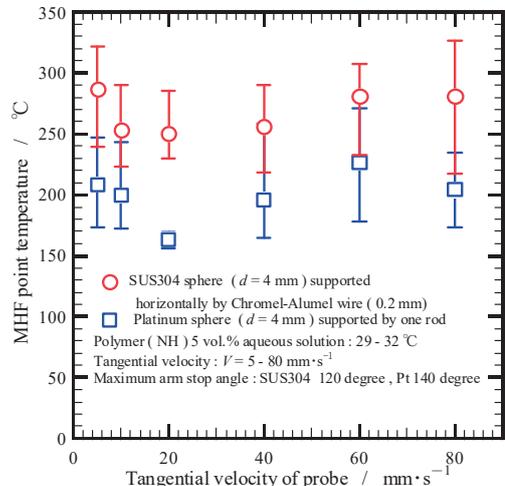


Fig. 15 Comparison platinum probe and SUS304 probe on the MHF point temperature.

4. おわりに

参考文献

ポリマー NH、NT - 3, S - 811M, TY - 300A および ZN - 04 のそれぞれについて, 5, 10, 15 および 20 vol.% 水溶液に対して, 回転アームの先端に取り付けた Pt 球を移動接線速度 $V = 180 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ でアームを揺動回転させた場合の MHF 点温度を調べた. その結果, MHF 点温度のばらつきは避けられないものであったが, 極めて小さくなるポリマー, あるいは水溶液濃度が存在することがわかった. また, MHF 点温度におよぼす水溶液濃度の依存性はポリマーの種類によって異なることがわかった.

俵のプローブを模した SUS304 プローブで Pt プローブと同一条件で浸漬実験を行った. MHF 点温度の絶対値は SUS304 プローブの方が高かったが, ばらつきの程度やプローブ移動接線速度の依存性は同様であり, 冷却特性の評価試験にあたって SUS304 プローブの有効性が確認できた.

最後に, 本研究を進めるにあたり (有) アリモテック取締役の有本享三氏に有益なご助言を頂いた. また, 浸漬急冷実験では本校電子制御工学科学生の岡本真歩君のご協力を得た. ここに記して深甚の謝意を表す.

- (1) 島岡三義, 中村篤人, 第 54 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, pdf file No. 1840 (2017 - 5).
- (2) 島岡三義, 中村篤人, 奈良工業高等専門学校研究紀要 V53 (2017), pp. 24 - 29.
- (3) 島岡三義, 吉田大志, 生田文昭, 中村篤人, 第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM 版, 講演番号 G111(2018 - 5).
- (4) 島岡三義, 吉田大志, 生田文昭, 中村篤人, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2018 講演論文集, No. 18 - 29 (2018), 電子データ pdf File No. 0013.
- (5) 島岡三義, 吉田大志, 生田文昭, 池田修啓, 中村篤人, 第 56 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, USB 電子データ版, 講演番号 B321.
- (6) 島岡三義, 吉田大志, 生田文昭, 池田修啓, 中村篤人, 日本機械学会 2019 年次大会講演会論文集, J05201(2019 - 9).
- (7) 島岡三義, 中村篤人, 池田修啓, 奈良工業高等専門学校研究紀要, 55(2019), pp. 21 - 27.
- (8) 島岡三義, 中村篤人, 池田修啓, 奈良工業高等専門学校研究紀要, 56(2020), pp. 35 - 42.
- (9) 眞喜志 治, 本田博司, 日本機械学会論文集 (B 編), 77 巻, 782 号, 2011, 1948 - 1957.
- (10) 俵 信次, 鉄と鋼, 27 - 8(1941), pp. 583 - 599.