

ポリマー水溶液の冷却特性に関する研究

島岡 三義 中村 篤人 池田 修啓*

A Study for Cooling Characteristics of Polymer Aqueous Solutions

Mitsuyoshi SHIMAOKA, Shigeto NAKAMURA and Nobuhiro IKEDA

In order to find the optimum immersion conditions for evaluating the cooling characteristics of the polymer aqueous solutions, the relationship between the posture of support arm and the minimum heat flux point temperature (MHF point temperature) in film boiling has been investigated. The quenching experiments have been performed at the conditions of the temperature of quenchant is 30°C, of the tangential velocity of Pt probe is 15mm/s and of the initial temperature of Pt probe is 850°C. The MHF point temperature of aqueous solutions with high cooling performance tended to increase. In addition, the variation of the MHF point temperature reduced depending on the arm stop angle. The vapor film was instantaneously collapsed in the interstitial solid-liquid contact mode, but in ZN-04 and NH aqueous solutions with low coolability, the peeling collapse pattern of the vapor film was also observed using a high speed video camera.

1. はじめに

金属材料を焼入れによって必要な硬さを得ようとする場合、金属材料をマルテンサイト変態させる必要があり、焼入れ用冷却剤がマルテンサイト変態を実現できる冷却性能を有するかを評価しておく必要がある。冷却性能として注目すべき事項は、金属材料のマルテンサイト変態開始温度上下と終了温度上下での冷却性能である。冷却性能を評価するには、高温に加熱した金属試験体（球体、円柱体）を冷却剤中に浸漬して試験体の温度低下を調べる方法が採用される。高温試験体の保有熱量は冷却剤に伝達され、試験体近傍の冷却剤は沸騰して試験体は蒸気膜で覆われる。試験体の温度は時間とともに低下していき、冷却剤への供給熱量も低下するので、蒸気膜の形成、維持が困難になっていく。蒸気層は気相なので熱伝達性能は試験体が液体と直接接触する場合よりは低くなるので、蒸気膜が崩壊して試験体が冷却剤と直接接触するようになると冷却速度は飛躍的に増大することになる。金属材料の焼入れにおいては、硬化を開始するマルテンサイト変態開始温度までは急速冷却する必要はなく、変態開始温度直上から冷却

が進んで短時間にマルテンサイト変態が完了するようになる必要がある。したがって、冷却剤の冷却性能として特に重要なのは、金属試験体が蒸気膜で覆われている膜沸騰段階での冷却速度と蒸気膜が崩壊して冷却が促進されるようになる急冷開始温度（膜沸騰段階での熱流束が最小になる温度）並びに急冷開始後の冷却速度である。

本研究では、冷却剤の冷却性能を評価、試験するために開発された試験装置^{(1), (2)}を使用して、各種ポリマー水溶液の冷却特性、特に、膜沸騰極小（膜沸騰段階での熱流束の最小値が試験体の全冷却過程において最小にはならないという意味での極小）熱流束点温度（Minimum Heat Flux Point Temperature : MHF 点温度）を調べる。この試験装置の試験体は白金球であるが、球体を支持するための棒が存在し、この細い支持棒の温度が白金球より先に低下していくので、この支持棒と白金球の接続部において蒸気膜が先行的に崩壊していくと考えられる。使用する試験装置では支持棒を水平状態から水平軸まわりに回転させて白金球を冷却剤に浸漬急冷するので、支持棒の姿勢（鉛直軸となす角度）が MHF 点温度におよぼす影響を明らかにすることを研究目的とし、蒸気膜崩壊様相についても報告する。

※本研究の一部は日本機械学会 2019 年度年次大会（秋田大学）において講演（2019 年 9 月 11 日）した。

† 大同化学工業（株）奈良生産技術事業所技術研究所

2. 実験装置および実験方法

純度 99.95wt% の白金 (Pt) 小球プローブ (直径 $d=4$ mm) と支持棒体の構造を Fig.1(a) に、Pt 小球と熱電対保護管のレーザー溶接部を同図 (c) に示す。Pt 小球に直径が 0.5 mm の貫通穴をあけ、Pt 小球の保持と温度測定用 K 型シース熱電対を保護するための 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。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。Pt 小球径が小さいためと温度応答性を高めるために、Fig. 1(b) に示すような素線径が 0.08 mm, シース外径が 0.25 mm の K 型熱電対を採用した。シース部だけでは Pt 小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。

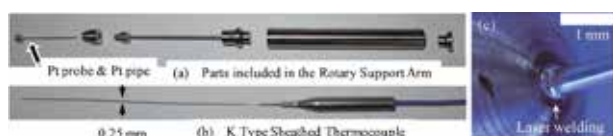


Fig.1 Structure of small platinum ball probe and support part(a), laser welding of platinum ball and protective tube.

アームの回転が揺動振動すると Pt 小球周りの蒸気膜厚さが変動し、あるいは一時的に蒸気塊として離脱して、沸騰曲線上に膜沸騰極小熱流束点が明瞭に現れないことがあり^{(3),(4)}、Fig.2 に示すように、アーム回転用モーターの回転角度分解能が 1920000ppr の Direct Drive モーターを採用した。この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することで、高速度ビデオカメラは回転移動する Pt 小球プローブを常に観察し続けられる。

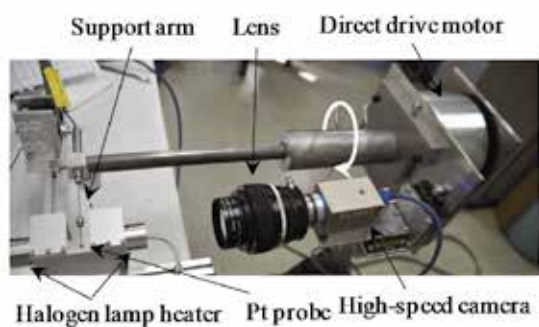


Fig.2 High-speed video camera system to capture platinum small ball probe while tracking.

実験装置の概略を Fig.3 に示す。対向設置したハロゲンランプヒーターの焦点に Pt 小球プローブを設置して加熱し、 870°C に達した後に Pt 小球が冷却液体表面上 1 mm の位置まではプローブ中心の回転周速度 (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 に低下した段階で $V=15\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の接線速度で冷却液体 (640cc, 30 (29~34) $^{\circ}\text{C}$) 中に浸漬、急冷した。アームは最大で $\theta=120^{\circ}$ まで回転させた。Pt 小球プローブ中心温度と表面温度には

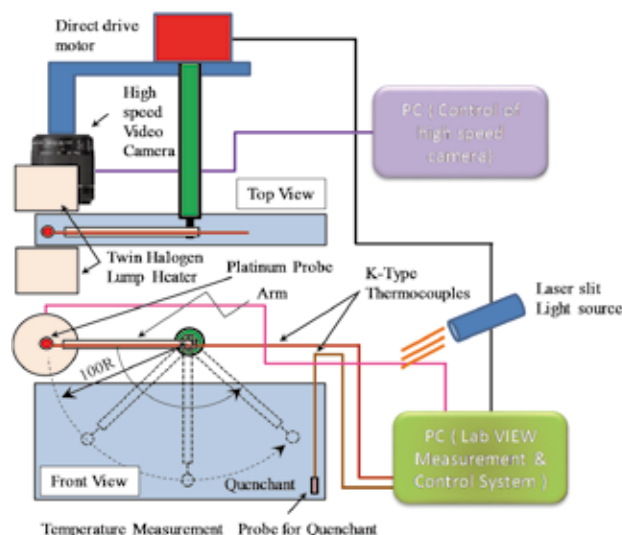


Fig.3 Outline of experimental apparatus.

無視しがたい温度差が生じると考えられるが、本研究では膜沸騰段階に着目することから、便宜的に集中熱容量近似して冷却曲線、冷却速度、熱流束および熱伝達率を求めることとした。これらの計算においては、Pt 小球プローブの密度と定圧比熱に温度依存性を持たせた⁽³⁾。

冷却液体には Table1 に示す、ポリマー水溶液 (大同化学工業 (株) 製、水溶性焼入れ液ソリュブルクエンチ) を用い、ポリマー水溶液の濃度は蒸留水で希釈していずれも 20 vol.% とした。また、高速度ビデオ撮影においてはフレームレートを、 $FR=500\text{fps}$ 、シャッター開放時間を 1ms とした。

3. 実験結果と考察

3.1 ポリマー水溶液の冷却性能

Pt 小球プローブの接線速度を $V=15\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ としてアームを水平位置から 120° 回転させた時の、それぞれの水溶液の冷却曲線を Fig.4 に示す。膜沸騰段階での冷却速度が速いほど急冷開始温度 (MHF 点温度に相当) が高くなる傾向が見られる。なお、膜沸騰段階での冷却速度がほとんど同じ (冷却曲線がほぼ重なる) であっても MHF 点温度が数十 $^{\circ}\text{C}$ の範囲でばらついている。同一条件で 5 回浸漬・急冷実験を行っているが、実験の順番と MHF 点温度の変化の傾向はどの水溶液でも一致していない。水溶液によって平均的な冷却速度や MHF 点温度に違いが出ているが、Table1 の物性との因果関係は見出せない。Pt 小球プローブの直径が 4 mm と小さいので、球表面の局所熱伝達率の分布が浸漬実験のたびに微妙に変化して MHF 点温度のばらつきをもたらしているのかもしれない。また、すべての水溶液がアームの回転角が 90° (アームが垂直) に達する以前に蒸気膜が崩壊しているため、蒸気膜が崩壊する前にアームの回転を止めた場合に MHF 点温度のばらつきが小さくなれば、冷却剤の冷却特性を評価するためのより良い浸漬実験条件になると考えられる。

Table 1 Properties and characteristics of high polymer (soluble quench).

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 Antifouling agent
appearance	Light yellow Transparent	Light yellow Transparent	Blue green Transparent	Light yellow Transparent	Blue Transparent
Density $g \cdot cm^{-3}$ at 15°C	1.04	1.08	1.07	1.14	1.02
Kinematic viscosity $mm^2 \cdot s^{-1}$ at 40°C	87	140	140	110	1100
pH	9.4	9.6	9.5	12.5	7.0

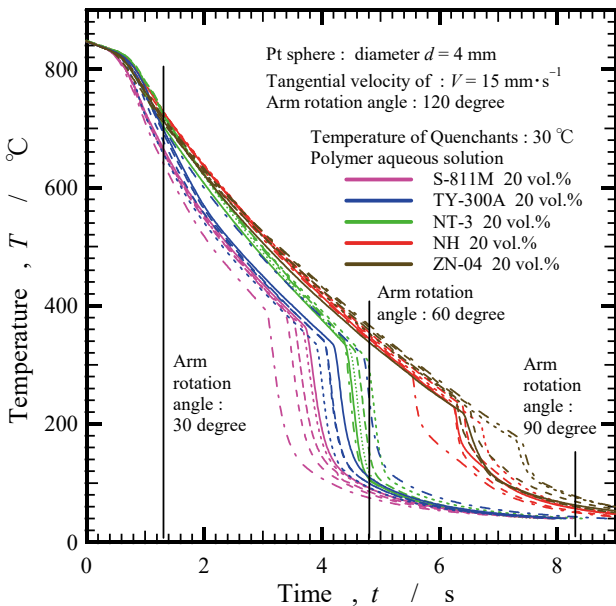
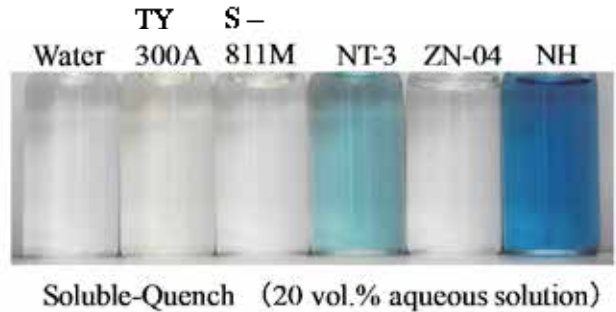
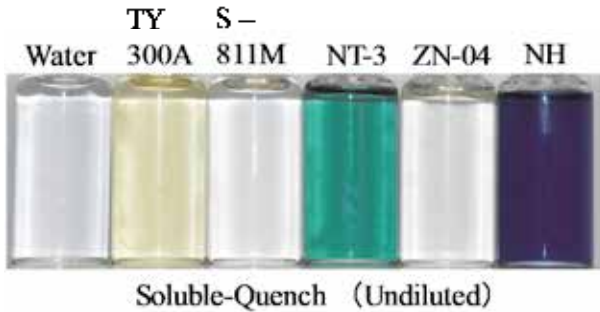


Fig.4 Cooling curves of polymer aqueous solution.

3.2 MHF 点温度におよぼす白金球支持棒の姿勢の影響 (1) ZN-04 水溶液の場合

Pt 球支持棒（アーム）を 90° で停止させても蒸気膜が形成されていれば、Pt 球まわりの蒸気膜形成とその崩壊様相はアーム軸対称になると考えられる。V=15 mm・s⁻¹ では 90° 以前にすべての水溶液で蒸気膜が崩壊してしまっているので、それぞれの水溶液で蒸気膜が崩壊する前にアームの回転を停止させてみた。Fig.5 に最も冷却能力が低い ZN

04 水溶液のアーム停止角度と MHF 点温度の関係を示す。蒸気膜が崩壊する前にアームを停止させても MHF 点温度がばらつくことは避けられないようである。しかし、アーム停止角度が 70° まではアームの停止角度を増大させると MHF 点温度のばらつきが小さくなり、平均的な値が低下する傾向が認められた。Pt 小球が冷却液体表面上 1 mm の位置はアーム回転角度としては 18.7° に相当し、アーム

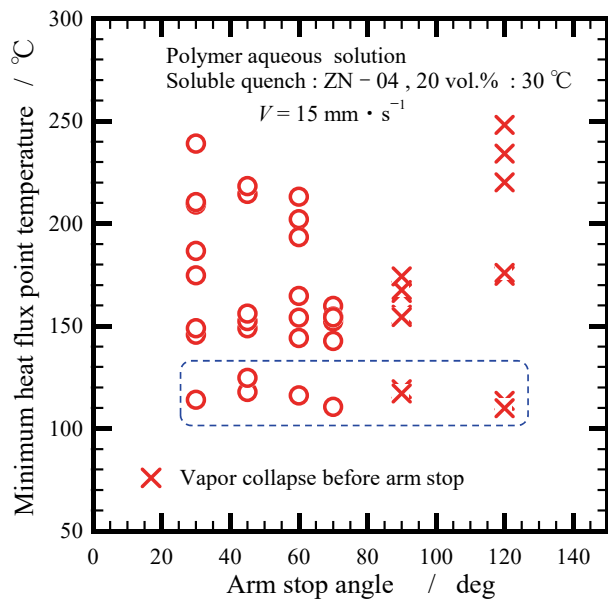


Fig.5 The relation between the minimum heat flux point temperature and the arm stop angle in the polymer ZN-04 aqueous solution.

ム回転角度が 30° では Pt 球の中心は液面下約 15 mm の位置になる。Pt 球径が 4 mm なので Pt 球の一部が液面上に出ていることはなく、この程度の深さになると低温側の支持棒から高温側の Pt 球まわりの蒸気膜に冷却液体が侵入していく固液接触モードになることが西尾・上村によって指摘されており⁽⁴⁾、固液接触モードにより支持棒取り付け部での蒸気膜が先行崩壊しているものと考えられる。アーム停止角度が大きい（支持棒がより垂直になる）ほど MHF 点温度のばらつきが小さいということは、蒸気膜の形成や Pt 球から支持棒への熱流がより安定していることを意味する。

これまでの実験では Fig.6 に示すように、支持棒と Pt 球の接続部付近を起点として、しかも破裂的にごく短時間で蒸気膜が崩壊していた。支持棒での蒸気膜の崩壊と再形成が断続的に起こっている最中に、温度が低い支持棒側から Pt 球を覆う蒸気膜内に液が進入して蒸気膜を崩壊させていると考えられ、こういった動力学的な挙動のために崩壊時の温度にバラツキが生じているものと考えられる。また、Fig.6 は Pt 球が右方に移動途中の場合であるが、中央の写真の黄枠と緑枠を見比べれば黄枠内では蒸気膜が形成されているが、緑枠内では蒸気膜の崩壊が始まっている。高速度ビデオ観察によって、支持棒と Pt 球の接続部が崩壊の起点ではない状況が初めて観察された。

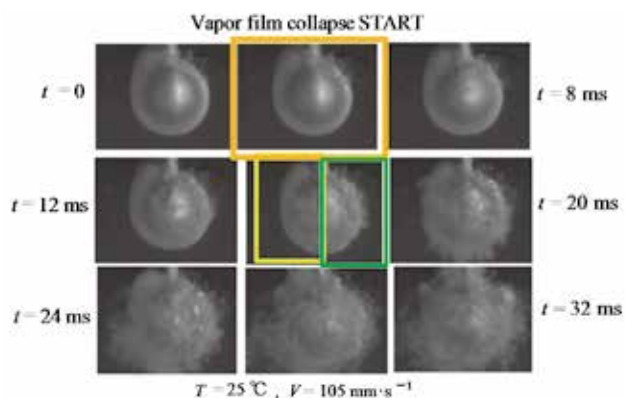


Fig.6 Vapor film collapse pattern during quenching into the polymer TY-300A aqueous solution.

なお、図中の t は最初の画像を基点とする経過時間を示す。蒸気膜の崩壊様相を示す以下の図においても同様である。

ところで Fig.5 を精査すると、破線で囲った部分はアーム停止角度に関係なく、MHF 点温度が $110 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲である。

このことは支持棒と Pt 球の接続部が蒸気膜の崩壊起点ではないこと想起させる。Fig.7 はアーム停止角度が 60° の場合であるが、支持棒と Pt 球の接続部の反対側を起点として蒸気膜が崩壊する場合は観察された。蒸気膜が Pt 球面をすべるようにはがれるように崩壊しており、決して破裂的な崩壊ではない。

アーム停止角が 90° 以上ではアーム停止前に蒸気膜が崩壊しているが、どの停止角度においても支持棒側での蒸気膜の崩壊と再形成が小康状態に至ってから Pt 球まわりの蒸気膜が崩壊しているため、 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ は Pt 球 - NH

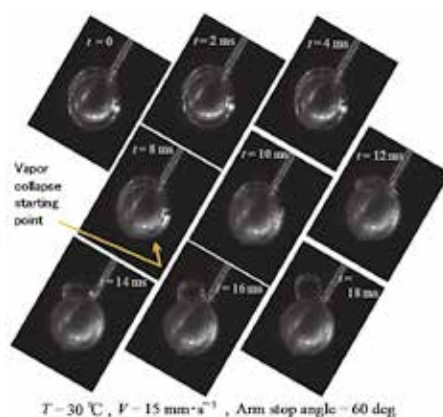


Fig.7 The vapor film collapse pattern during quenching into the polymer ZN-04 aqueous solution.

— 04 水溶液系での蒸気膜形成の最低温度を示すと考えられる。なお、蒸気膜の崩壊起点はアーム停止角度によって大きく異なっていないが、Fig.8 に示すように、浮力の

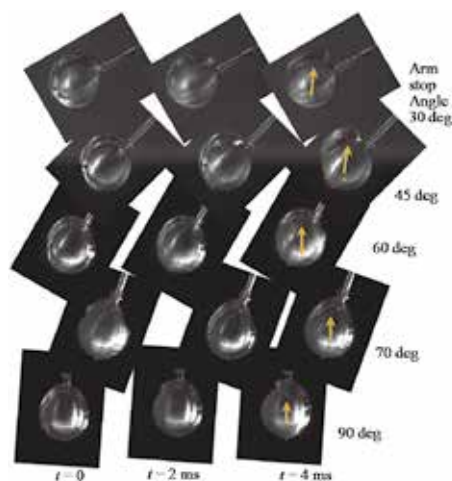


Fig.8 The vapor film collapse pattern when the MHF point temperature of the polymer ZN-04 aqueous solution is about 120°C .

影響を受けて蒸気塊が重力方向に収れんしていた。ただし、アーム停止角が 90° では蒸気塊が支持棒に付着するというのではなく、本実験では Pt 球の進行方向側に収れんしており、アーム停止角が 120° では 70° と同様の方向に収れんしていた。また、Fig.7 や Fig.8 に見られるような蒸気塊はすぐには凝縮せずに Pt 球に付着して、ある程度の時間が経過すると離脱した。このことから、Pt 球が水溶液突入の際に非凝縮性ガス（空気）を巻き込んでいたものと考えられる。

(2) NH 水溶液の場合

Fig.9 に ZN - 04 水溶液より冷却能が高い NH 水溶液のアーム停止角度と MHF 点温度の関係を示す。この水溶液も ZN - 04 と同様に破裂的に蒸気膜が崩壊する時があれば、Fig.10 に示すように、蒸気膜が Pt 球面をすべるようにしてはがれる崩壊パターンがあった。このような崩壊パターンでは MHF 点温度は低めであり、アーム停止角が 45° と 60° のように、蒸気膜の崩壊にわずかに破裂性が認められるような場合は MHF 点温度が高くなっていた。蒸気膜が剥がれていく方向は重力方向上方であり、蒸気膜

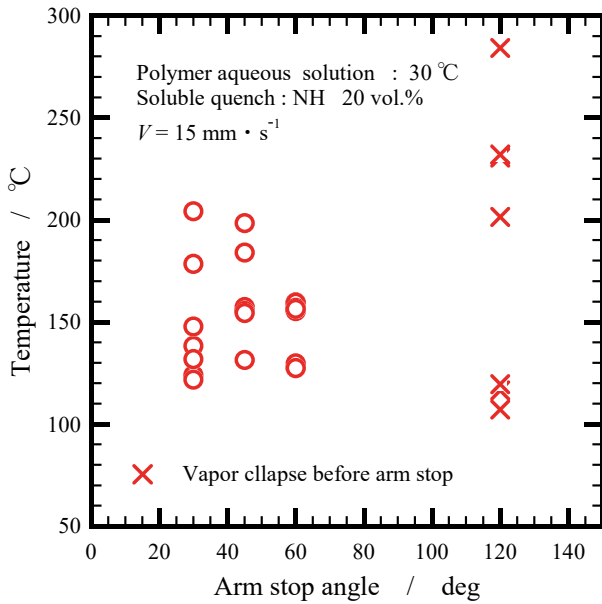


Fig.9 The relation between the minimum heat flux point temperature and the arm stop angle in the polymer NH aqueous solution.

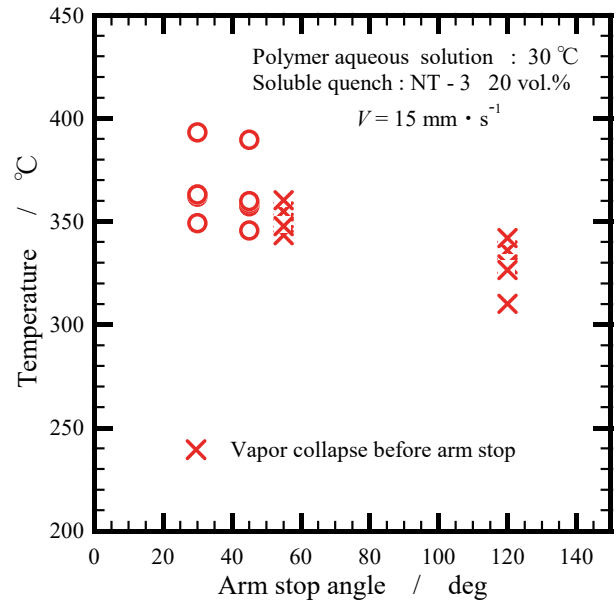


Fig.11 The relation between the minimum heat flux point temperature and the arm stop angle in the polymer NT - 3 aqueous solution.

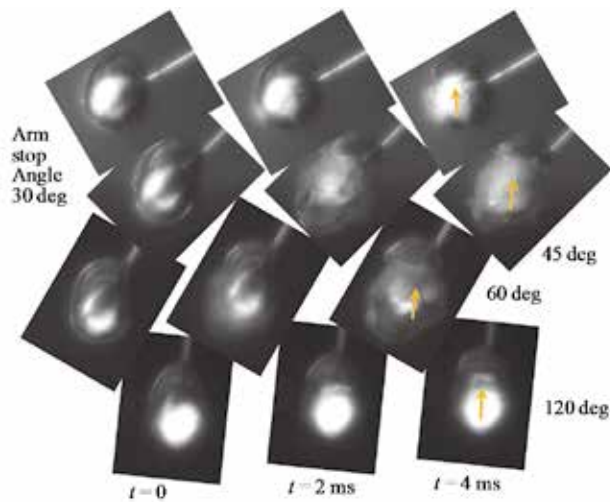


Fig.10 The vapor film collapse pattern when the MHF point temperature of the polymer NH aqueous solution is about 120°C.

の崩壊起点が支持棒と Pt 球の接続部ではないことが明白であり、このような崩壊の発生の頻度も高いので単なる偶然とは考えられない。しかしながら、Pt 球面をすべるようにしてはがれることの原因は良くわかっていない。

(3) NT - 3 水溶液の場合

Fig.11 に NT - 3 水溶液のアーム停止角度と MHF 点温度の関係を示す。アーム停止角の増大とともに MHF 点温度が低下する傾向が認められる。アーム停止角度が 55° では停止前に蒸気膜が崩壊していて、MHF 点温度のばらつきが小さくなっている。アームを回転させ続けた時の蒸気膜が崩壊するアーム回転角度がおおよそ 55° (Fig.4 参照) なので、アームを停止させた時の衝撃で崩壊が引き起こされて、MHF 点温度のばらつきが小さくなったものと考えられる。

アームを 30° で停止させた場合と 55° で停止させた場合のそれぞれの蒸気膜の崩壊様相を Fig.12 と Fig.13 に示

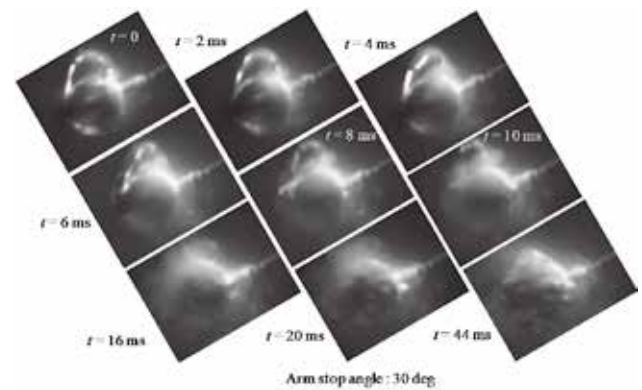


Fig.12 The vapor film collapse pattern when the arm stopped at 30 degrees in the polymer NT - 3 aqueous solution.

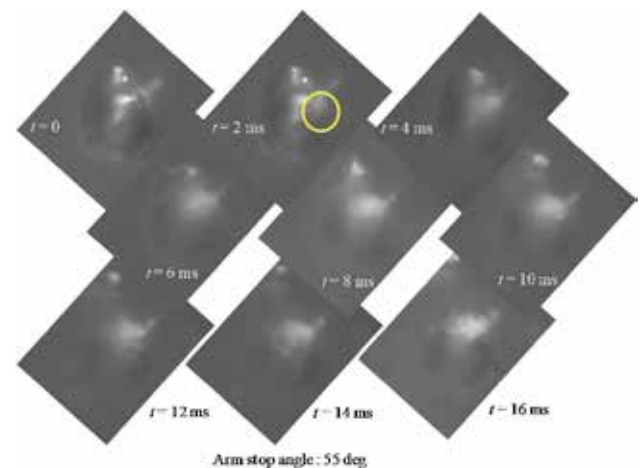


Fig.13 The vapor film collapse pattern when the arm stopped at 120 degrees in the polymer NT - 3 aqueous solution.

す。どちらも蒸気膜は破裂的に崩壊しているが、破裂の度合いが大きいほど MHF 点温度が低くなっている。また、どちらも支持棒と Pt 球の接続部近傍での核沸騰が活発であり、アームを 30° で停止させた場合は、Pt 球の上部に

集積している蒸気塊が右方から潰れているので、蒸気膜崩壊の起点は支持棒と Pt 球の接続部のようなのである。しかし、アームを 55° で停止させた場合は、崩壊起点は支持棒と Pt 球の接続部ではなく、やや下方 (Fig.13 で Pt 球の進行方向側、黄○付近) である。なお、この場合はアーム停止直前に崩壊が始まっているので蒸気塊の離脱が早くなっている。Fig.10 と蒸気膜崩壊様相の動画観察から、蒸気膜崩壊起点が支持棒と Pt 球の接続部から遠ざかるほど MHF 点温度が低下する傾向がある。

(4) TY - 300A と S - 811M 水溶液の場合

Fig.14 に TY - 300A と S - 811M 水溶液のアーム停止角度と MHF 点温度の関係を示す。どちらの水溶液も数十℃以上になると白濁して蒸気膜界面がはっきりしなくなる。膜沸騰段階での熱流束が高くて冷却が速い S - 811M 水溶液の MHF 点温度が高い。MHF 点温度のばらつきはアーム停止角度には大きく依存しないが、アーム停止角度の増大に伴って MHF 点温度が低下する傾向が見られた。

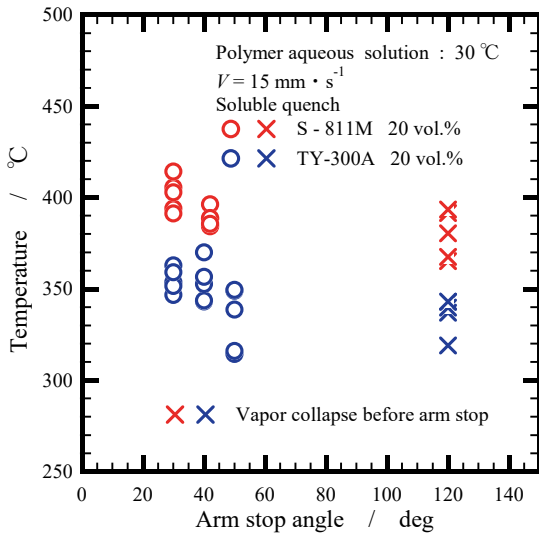


Fig.14 The relation between the minimum heat flux point temperature and the arm stop angle in the polymer TY - 300A and S - 811M aqueous solutions.

蒸気膜崩壊初期の状況を Fig.15 に示す。アーム停止角度によらず、崩壊の起点は支持棒と Pt 球の接続部の下部

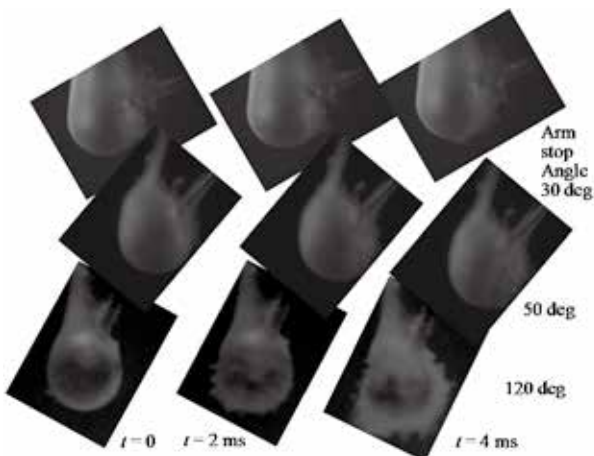


Fig.15 The vapor film collapse pattern in the polymer TY - 300A aqueous solution.

である。動画観察から蒸気膜は破裂的に崩壊していた。

S - 811M 水溶液の蒸気膜崩壊初期の状況を Fig.16 に示すが、この水溶液でもアーム停止角度によらず、崩壊の起点は支持棒と Pt 球の接続部の下部であり、動画観察から蒸気膜は破裂的に崩壊していた。

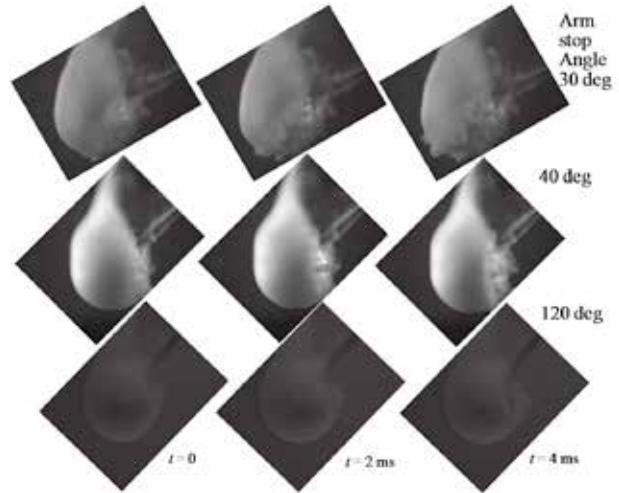


Fig.16 The vapor film collapse pattern in the polymer S - 811M aqueous solution.

(5) 蒸気膜崩壊起点に関する考察

本実験系並びに実験条件においては、アーム (支持棒) が回転して支持棒が鉛直になったタイミングで蒸気膜が崩壊する場面は観察されず、支持棒と Pt 球の接続部を起点とする蒸気膜の崩壊挙動も観察されなかった。Fig.17 に本実験で観察された特徴的な崩壊パターンを示すが、(a) は Pt 球が静止している状態で崩壊している場合で、Pt 球の最下部付近が崩壊の起点になっていて、蒸気膜が剥がれるように、数 ms の極めて短時間に崩壊している場合である。一方、(b) は Pt 球が移動中に崩壊している場合で、Pt 球のよどみ点付近を崩壊の起点として、蒸気膜が破裂的に、しかも (a) より長い時間をかけて崩壊している場合である。

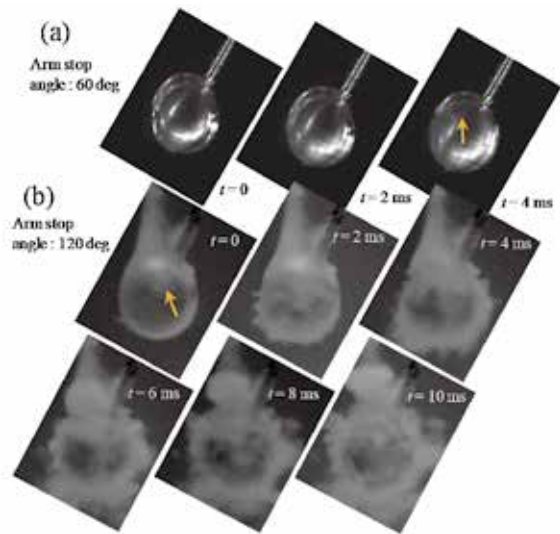


Fig.17 The characteristic vapor film collapse pattern. (a) ZN - 04, (b) TY - 300A

このような蒸気膜崩壊様相の相違は沸騰曲線にも明瞭に現れて、Fig.18 に示すように、Fig.17(a) の崩壊様相の場合は蒸気膜の崩壊開始と同時に Pt 球の固液接触面積が急激に上昇して熱流束が増大している。その後、熱流束の増大に伴って温度が急激に低下している。一方、Fig.17(b) の崩壊様相の場合は蒸気膜の崩壊開始後は遷移沸騰、核沸騰段階が存在して高い熱流束になっている。MHF 点温度が (a) より高いために高熱流束域の温度範囲も (a) より広がっている。

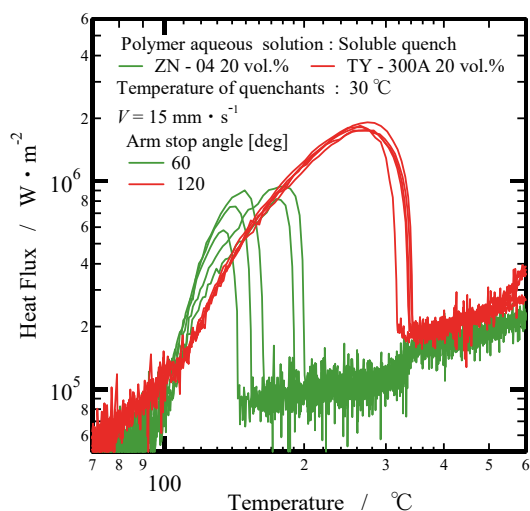


Fig. 18 The Boiling curves of polymer ZN - 04 and TY - 300A aqueous solutions.

Fig.17(b) のような蒸気膜崩壊様相は、支持棒が重力方向と傾斜しているために、Pt 球まわりの蒸気膜形成が支持棒の軸対称になっていないことによるものと考えられ、重力とは逆方向に熱移動することから、支持棒と Pt 球の接続部より下部が蒸気膜崩壊の起点になっていると考えられる。一方 (a) の場合の蒸気膜厚さは、Pt 球移動時は Pt 球よどみ点部で、停止中は Pt 球最下部で最小になると考えられ、何らかの要因で蒸気膜形成が 120°C 程度の低温まで維持され、蒸気膜厚さの最小部で一斉崩壊したものと考えられる。120°C 程度の低温まで低下すれば Pt 球内には核沸騰をもたらすエネルギーを保有していないであろうから、蒸気膜が剥がれるように崩壊したものと考えられる。しかしながら、蒸気膜形成がなぜ 120°C 程度の低温まで維持されたのかは不明である。

4. おわりに

回転式アームの先端に取り付けた小型 Pt 球プローブを冷却剤に浸漬する試験装置を用い、冷却剤の冷却特性（冷却能）を評価するための最適浸漬条件の探索を目的として、膜沸騰段階でアームの回転を停止させた場合の停止角度と MHF 点温度の関係を、5 種類のポリマー水溶液について調べた。本浸漬急冷実験範囲において得られた結果を以下に示す。

(1) ポリマー水溶液中の浸漬では、冷却能の高い水溶液ほど MHF 点温度のばらつきが小さくなり、MHF 点温度は高くなる傾向があった。また、アーム停止角によって MHF 点温度のばらつきが小さくなることもあり、冷却特性をより正確に把握可能なアーム停止角が存在することがわかった。

(2) いずれの水溶液でも蒸気膜が破裂的に崩壊していたが、冷却能が低い ZN - 04 と NH 水溶液では、蒸気膜が支持棒と Pt 球の連結部の反対側を起点として剥がれるように、核沸騰段階を示さずに崩壊するケースがあった。その場合の MHF 点温度は破裂的崩壊時より低下して 120°C 程度になっていた。

Fig.18 に蒸気膜崩壊様相の特徴的なパターンを示したが、(a) のような崩壊パターンは筆者らはもとより、他の研究者らによる観察にもない崩壊パターンで非常に興味深いものであり、このようなパターンの発生原因の究明を今後の課題としたい。

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、また、高周波熱錬 (株) 研究開発本部の生田文昭氏の両氏に有益なご助言を頂いた。ここに記して深甚の謝意を表す。

参考文献

- (1) 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, No.2234(2018-5).
- (2) 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).
- (3) 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).
- (4) 西尾茂文, 上村光宏, 日本機械学会論文集 (B 編), 52 (1986), pp.1811-1816.