白金細線の浸漬急速冷却過程の伝熱特性*

(塩化カルシウム水溶液による伝熱促進)

本田 博司^{*1}, 高松 洋^{*1}
山城 光^{*1}, 松尾 英典^{*2}

Heat Transfer Characteristics during Rapid Quenching of Thin Platinum Wire (Heat Transfer Enhancement with Calcium Chloride Solution)

Hiroshi HONDA, Hiroshi TAKAMATSU,
Hikaru YAMASHIRO and Hidenori MATSUO

Rapid quenching of thin horizontal platinum wires (0.3 and 0.5 mm in diameter) was studied experimentally using CaCl_2 solutions as quenching liquids. The boiling curve was obtained in the ranges of CaCl_2 mass fraction of 0 to 40%, solution temperature of -20 to 50°C , falling velocity of the wire of 0.1 to 1.5 m/s, and initial wire temperature of 600 to 1400 $^\circ\text{C}$. The maximum heat flux and the degree of superheat at the minimum heat flux point increased considerably with increasing mass fraction. The average heat flux 2.4 times as high as the pure water value was obtained using a 30% solution in the wire temperature range of 950 to 500 $^\circ\text{C}$.

Key Words: Heat Transfer, Boiling, Heat Transfer Enhancement, Rapid Quenching, Thin Wire, CaCl_2 solution, Experiment, Minimum Heat Flux Point

1. 緒 言

溶融金属ジェットを回転ドラム内の液層中に噴射し、急冷凝固させてアモルファスや微細結晶構造の金属細線を製造する回転液中紡糸法⁽¹⁾の基礎研究として、著者ら⁽²⁾は高温に加熱した水平白金細線を純水中に落下させる急速冷却実験を行い、伝熱特性に及ぼす水温、落下速度および白金線初期温度の影響を明らかにした。そして、白金線直径0.5mm、水温0 $^\circ\text{C}$ 、落下速度1m/sの場合には、アモルファス相を得るために高い冷却速度(10⁵K/s程度以上)が要求される温度域に含まれる950~500 $^\circ\text{C}$ の間で1.7 $\times 10^7$ W/m²の平均熱流束が得られることを示した。しかし、広範囲の線径、材質のアモルファス金属細線の製造が可能になるためには、上述の平均熱流束を大幅に上昇させる必要がある。その方法の一つとして、鋼の焼入れにおける冷却促進法として研究されている、塩類水溶液を冷却剤に使用する方法^{(3),(4)}が考えられる。Ohnakaら⁽⁵⁾は直径0.1mmおよび0.2mmの高温白金細線を水および塩類水溶液中に浸漬冷却し、直径0.2mmの場合には塩類水溶液によって冷却が促進されることを見出している。しかし、直径

0.1mmの場合にはかえって冷却速度が減少しているが、その原因は明らかにされていない。本報では、塩類水溶液を冷却剤に使用した場合の基本的伝熱特性を明らかにすることを目的として、塩化カルシウム水溶液を用いて前報⁽²⁾と同様の実験を行った結果について報告する。

主 な 記 号

d : 白金線直径 mm
 q_w : 白金線表面熱流束 W/m²
 $\bar{q}_w$: 平均熱流束 W/m²
 T_w : 白金線表面温度 $^\circ\text{C}$
 T_{w0} : 白金線初期温度 $^\circ\text{C}$
 T_b : 水溶液温度 $^\circ\text{C}$
 v : 白金線落下速度 m/s
 ΔT_{sat} : 過熱度 $^\circ\text{C}$
 x : 塩化カルシウムの質量濃度 %

2. 実験装置および実験方法

実験装置は既報⁽²⁾と同じである。供試白金線は水平部長さ80mm、鉛直部長さ80mmのU字型をしており、電極、標準抵抗、コントローラを介して加熱用の直流安定化電源に接続されている。水平部の中央には電圧タップとして直径0.02mmの白金線が約25mm間隔で2本スポット溶接されている。白金線は一定の初期温度

* 原稿受付 平成4年4月3日。

^{*1} 正員、九州大学機能物質科学研究所 (〒816 春日市春日公園6-1)。

^{*2} 九州大学大学院総合理工学研究科。

に加熱された後、一定速度で水槽内へ落下し急冷される。その際、白金線が液面に到達する直前にフォトセンサーで白金線支持部の通過を検出し、加熱用電源から抵抗測定用の定電流電源（出力1 A）に切り替え、白金線および標準抵抗の電圧降下量の変化をアナライジングレコーダーに記録した。電圧降下量は冷却速度に応じて0.02~0.1ms間隔で測定した。なお、測定データにはコントローラから発生する周期0.9msのパルス状ノイズが含まれていたため、0.9ms間の移動平均をとったうえで10点ごとにデータの抽出を行い、ノイズの除去をはかった。上述の方法で測定した白金線の比抵抗は、空気中と水溶液中で差がないことを予備実験で確認している。また、一回の実験終了ごとに白金線を熱湯で洗浄し、表面に付着したCaCl₂を除去した。白金線の表面温度および表面熱流束は、予め検定して求めている比抵抗と温度の関係を用い、半径方向の一次元非定常熱伝導方程式を反復的に解いて算出した（詳細は既報⁽²⁾参照）。なお、白金線の中心と表面の温度差は本実験では最高91℃であった。

実験はCaCl₂の質量濃度 $x=0\sim40\%$ 、液温 $T_b=-20\sim50^\circ\text{C}$ 、白金線の初期温度 $T_{wo}=600\sim1400^\circ\text{C}$ 、落下速度 $v=0.1\sim1.5\text{ m/s}$ の範囲で行った。また、主に直径 $d=0.5\text{ mm}$ の白金線を用いて行い、直径の影響を調べるために直径0.3mmのものについても行った。なお、CaCl₂水溶液の熱物性値は文献(6)~(8)より求めた。20℃の水に対するCaCl₂の飽和質量濃度は42.7%である。また、沸点上昇は文献(8)のデータより推算すると $x=5\%$ で0.6℃、20%で5.1℃、40%で16.9℃である。

3. 実験結果および考察

図1(a)および図1(b)は白金線直径 $d=0.5\text{ mm}$ 、水溶液温度 $T_b=20^\circ\text{C}$ 、初期温度 $T_{wo}=1000^\circ\text{C}$ 、落下速度 $v=1\text{ m/s}$ の場合の白金線表面温度 T_w および熱流束 q_w の時間変化をそれぞれCaCl₂質量濃度 x をパラメータにして示す。純水($x=0\%$)の場合、熱流束は水中突入直後急激に上昇し、その後徐々に減少する。そして、 $t\approx14\text{ ms}$ 、 $T_w\approx430^\circ\text{C}$ で再び急に上昇し始める。この変化に対応して、白金線温度は水中突入後ほぼ一定の速度で低下した後、温度勾配が急激に大きくなるいわゆるクエンチが生じる。濃度 x が増加するとクエンチがより短時間で生じるようになり、冷却時間は短くなる。

図1(c)は図1(a)と図1(b)の結果を沸騰曲線上に示している。ただし、本研究ではおもに高温での冷却特性が重要なため、過熱度 ΔT_{sat} はリニアスケールで示してある。既報⁽²⁾にも示したように、純水の場合には、

膜沸騰、遷移沸騰、核沸騰の三領域に分けることができ、極小熱流束点の過熱度は約350℃である。これに対して、CaCl₂水溶液の場合には濃度とともに極小熱流束点の過熱度も高くなり、 $x=5\%$ では純水の場合より約300℃も高くなる。そして、 $x=30\%$ では膜沸騰領域がまったく認められない。極大熱流束はわずか5%のCaCl₂の添加で水の約2.3倍の $5\times10^7\text{ W/m}^2$ に達している。また、極大熱流束点の過熱度は濃度が高いほど大きくなっている。なお、膜沸騰域の熱流束は濃度にかかわらず純水とほぼ一致している。

(a) 冷却曲線

(b) 熱流束の時間変化

(c) 過渡沸騰曲線

図1 濃度の影響 ($d=0.5\text{ mm}$)

図2 沸騰様相 ($d=0.5\text{mm}$)

図2は図1(a)~(c)中の点A~Fに対応する $x=0\%$ および $x=20\%$ の場合の沸騰様相を示す。なお、これらの写真はストロボの発光時間を変えて行った数度の実験結果から得られたものである。純水の場合、膜沸騰域に相当する点Aおよび点Bでは白金線表面は大部分がなめらかな蒸気膜で覆われており、上面(後流部)のみに厚い蒸気膜あるいは蒸気泡が存在している。一方、遷移沸騰域の点Cでは微細な蒸気泡が表面から飛散している。これに対して、 $x=20\%$ の場合には、点D~点Fのいずれにおいても白金線上の気液界面は乱れており、微細な蒸気泡が周囲にかなり激しく飛散している。また、白金線の後流部に白煙状のものが見える。この白煙は、 $x=40\%$ の場合には白金線落下後数秒間水溶液中に滞留していたことから判断して、 CaCl_2 の析出物と推測される。なお、 CaCl_2 水溶液の実験では液中突入直後に純水の場合よりも大きい沸騰音が聞かれた。以上より、 CaCl_2 水溶液では純水よりも高過熱度域で固液接触がおり、微細気泡が飛散することが高い熱流束が得られる原因であると考えられる。

図3は、 $x=40\%$ の場合の5回の浸漬急冷実験に対応する沸騰曲線を示す。これらの沸騰曲線間には実験回数による系統的な変化は認められず、図1の $x=0\sim 30\%$ の場合と異なって再現性が非常に悪い。

図4は図3中の点Gと点Hに対応する沸騰現象を示す。熱流束が高い点Gでは白金線の表面全体から微細な蒸気泡がかなり激しく飛散しているのに対して、点Hでは局所的に厚い蒸気膜が覆われている。このように異なった現象が不規則に現れる原因は現在のところ明らかでない。

図3 $x=40\%$ の過渡沸騰曲線 図4 沸騰様相 ($x=40\%$)

図5 濃度の影響 ($d=0.3\text{mm}$)

図5は $d=0.3\text{mm}$ の場合の沸騰曲線を図1(c)と同様に濃度 x をパラメータとして示す。 $d=0.3\text{mm}$ の場合には、 x にかかわらず、高過熱度域にはほぼ一定の低い熱流束を示す領域が見られる。これは既報⁽²⁾で示したように、白金線後流部に蒸気シートが形成されることが原因である。極小熱流束点(または熱流束が急激に上昇し始める点)の過熱度は $d=0.5\text{mm}$ の場合と同様に x の増加とともに高くなる。また、極大熱流束は最高 $4 \times 10^7 \text{W/m}^2$ であり、純水の場合の約2.3倍である。

図6(a)および図6(b)はそれぞれ $x=5\%$ および $x=20\%$ の場合の沸騰曲線を液温 T_b をパラメータとして示す。いずれの場合にも、液温の低下すなわち過冷度の増加とともに熱流束は増大している。しかし、 $x=5\%$ の場合 $T_b \leq 20^\circ\text{C}$ 、 $x=20\%$ の場合 $T_b \leq 0^\circ\text{C}$ の範囲では熱流束に顕著な差はみられない。 $x=5\%$ の場合、 $T_b=0 \sim 20^\circ\text{C}$ では高過熱度域に膜沸騰領域がみられ、 $\Delta T_{sat} \approx 600^\circ\text{C}$ で固液接触による熱流束の上昇が生じている。 $T_b=40^\circ\text{C}$ では冷却開始直後の熱流束がかなり低く、 ΔT_{sat} の低下とともに徐々に上昇する。 $T_b=50^\circ\text{C}$ では $d=0.3\text{mm}$ の場合と同様に $\Delta T_{sat} > 680^\circ\text{C}$ ではほぼ一定の低い熱流束を示している。一方、 $x=20\%$ では T_b が高い場合にも冷却開始直後から比較的高い熱流束を示し、膜沸騰領域は認められない。

図7はドラムカメラにより撮影した図6(a)の点I～点Lに対応する $T_b=40^\circ\text{C}$ の場合の沸騰様相を示す。点Iでは白金線の上に白いパッチが数箇所観察される。これは液相内の微細な蒸気泡がみえているものであり、それ以外の黒く見える部分には蒸気シートが形成されている。そして、点J、点Kと冷却が進むにつれて液の侵入により蒸気シートが崩壊している。この現象は

(a) $x=5\%$ (b) $x=20\%$

図6 水溶液温度の影響

点I

点J

点K

点L

図7 沸騰様相 ($d=0.5\text{mm}$, $x=5\%$, $T_b=40^\circ\text{C}$)

図8 落下速度の影響

図10 界面濃度の時間変化 (計算結果)

(a) $x=3\%$ (b) $x=20\%$

図9 白金線初期温度の影響

図6(a)の $T_b=40^\circ\text{C}$ の沸騰曲線に見られる、冷却開始後に過熱度の減少につれて熱流束が徐々に上昇する現象と対応している。極大熱流束付近の点Lでは、図2の $x=20\%$ の場合に比べると程度はやや小さいものの、やはり蒸気泡が周囲に激しく飛散している。なお、白金線上方の微細気泡群には横縞状の光の濃淡が観察される。これは白金線通過によって生じた渦列により、微細気泡を含むシート状の領域が二次元的に波打っている

図11 $T_w=950\sim 500^\circ\text{C}$ の間の平均熱流束

るためと考えられる。

図8は沸騰曲線に及ぼす落下速度の影響を $x=3\%$ 、 $T_b=20^\circ\text{C}$ の場合について示す。 $v=0.1$ および 0.5 m/s では、液温が高い場合と同様に高過熱度域ではほぼ一定の低い熱流束を示す。 $v=0.5\sim 1.5\text{ m/s}$ では、膜沸騰域の熱流束はほぼ一致しており、極小熱流束点の過熱度も落下速度にかかわらず約 500°C である。

図9(a)および図9(b)は沸騰曲線に及ぼす白金線初期温度の影響をそれぞれ $x=3\%$ および $x=20\%$ の場合について示している。いずれの場合も、液中突入直後を除けば、初期温度にかかわらずほぼ一本の曲線に漸近している。また、 $x=3\%$ の場合には極小熱流束点の過熱度は初期温度にかかわらずほぼ一定である。したがって、極小熱流束点は冷却開始からの履歴の影響をほとんど受けないと考えられる。

図10は円柱まわりの非定常サブクール膜沸騰に二相境界層理論を適用して求めた前方岐点の界面濃度 x_i の時間変化を示す。この解は純水に関する既報⁽²⁾の基礎式に液相の濃度境界層の式を連立させて解いて得られたものである。図10に示す $x=20\%$ の場合でも x_i の上昇は緩やかで、 20 ms 後でも約 35% である。気液界面が飽

和状態であるとする、 $T_i=197^\circ\text{C}$ 、 $x_i=76\%$ が二相域の限界であるので、上述の値は飽和限界濃度に比べてかなり小さい。したがって、気液界面に CaCl_2 が析出することによって蒸気膜が崩壊し、固液接触が起こる可能性はほとんどない。極小熱流束点の過熱度は水溶液温度、落下速度および白金線の初期温度にかかわらずほぼ一定であり、濃度によってほぼ一意的に定まるという前述の結果を考え合わせると、白金線後流部に蒸気シートが形成されていない膜沸騰領域では部分的に固液接触が起こっている可能性が高い。この固液接触のメカニズムについては今後の課題としたい。

図11は $v=1\text{m/s}$ の場合について、 $T_w=950\sim 500^\circ\text{C}$ の間の平均熱流束 $\bar{q}_w$ の濃度による変化を線径をパラメータとして示す。 $d=0.5\text{mm}$ の場合、 $x\geq 5\%$ では極小熱流束点温度が 500°C 以上になるので、平均熱流束は濃度の増加とともに著しく高くなる。そして、 $x=30\%$ では $\bar{q}_w$ の値は純水の場合の約2.4倍に達する。 $d=0.3\text{mm}$ の場合にも同じような特性を示すが、その程度は $d=0.5\text{mm}$ の場合よりもかなり低い。この原因は、図4に示したように、高濃度でも高過熱度域にはほぼ一定の低い熱流束を示す領域が存在するためである。なお、 $x=20\%$ 、 $T_b=20^\circ\text{C}$ における $T_w=950\sim 500^\circ\text{C}$ の間の平均冷却速度は $d=0.5\text{mm}$ の場合には $1\times 10^5\text{K/s}$ 、 $d=0.3\text{mm}$ の場合には $5\times 10^4\text{K/s}$ であった。

4. 結 言

塩化カルシウム水溶液を冷却液とした白金細線の浸漬急速冷却実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 極小熱流束点の過熱度は濃度の増加とともに著しく増大する。白金線の初期温度が約 1000°C の場合、質量濃度 $x=30\%$ では膜沸騰が全く認められない。

- (2) 同一濃度 ($x<30\%$) の水溶液については、極小熱流束点の過熱度は液温、落下速度、白金線初期温度によらずほぼ一定である。
- (3) 白金線の後流部に蒸気シートが形成されない領域の膜沸騰曲線は濃度によらずほぼ一定である。
- (4) 水の場合と同様に、白金線直径が小さい場合 ($=0.3\text{mm}$)、液温が比較的高い場合、落下速度が小さい場合および白金線初期温度が高い場合には高過熱度域で白金線後流部に蒸気シートが形成され、ほぼ一定の低い熱流束を示す。
- (5) 極大熱流束は濃度とともに上昇し、 $x=5\%$ で水の約2.3倍に達した後でわずかに減少する。
- (6) 白金線温度 $950\sim 500^\circ\text{C}$ 間の平均熱流束は濃度とともに上昇し、 $x\approx 30\%$ で最大値をとった後で減少する。

なお、本研究の遂行にあたり、文部省科学研究費補助金(03750149)の援助を受けた。また、実験に際し協力いただいた九州大学機能物質科学研究所技官 高田信夫氏と九州大学大学院生(当時)小林慎太郎君に謝意を表す。

文 献

- (1) 大中・ほか2名, 日本金属学会誌, 45-7, (1981), 751.
- (2) 本田・ほか3名, 機論, 58-550, B(1992), 1904.
- (3) 多賀谷・田村, 日本金属学会誌, B16-2, (1951), 107.
- (4) 多賀谷・田村, 日本金属学会誌, B16-12, (1952), 652.
- (5) Ohnaka, I. ほか5名, Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Vol. 1 (1981), 31.
- (6) 日本機械学会編, 流体の熱物性値集, (1983).
- (7) 冷凍, 52-600, (1977).
- (8) National Research Council of USA, International Critical Tables, 3, (1933), McGraw-Hill, 325.