

油性離型剤液滴の高温固体面上での蒸発挙動と付着性に関する研究

Study on evaporation and adhesion of oil-based metal die casting lubricants on a hot metal plate

高島 武雄

Takeo TAKASHIMA

Oil-based metal die casting lubricants are sprayed in droplets to a metal die surface before casting. The temperature of appearing the Leidenfrost phenomenon, T_{aLF} , and the evaporation and adhesion behaviors of the oil droplet on a hot metal surface have been experimentally investigated. T_{aLF} is defined the minimum temperature of appearing the Leidenfrost film boiling. The Leidenfrost temperature, T_{LF} , of an oil droplet is estimated using high speed photographs. T_{aLF} is also determined from evaporation time curves measured by dropping experiments. Both temperatures, T_{aLF} and T_{LF} , for each specimen were good agreement. Changes of evaporation behaviors of mix type oil droplet during evaporation are due to evaporation of volatile compounds. Attached times of droplets to the inclined hot metal surface are measured to evaluate the adhesion performance of lubricants.

Key Words : Evaporation, Lubricant, Leidenfrost Temperature, Adhesion, Droplet

1. はじめに

ダイカスト casting では、溶融金属の金型への焼き付けを防ぎ、鋳造品を取り出しやすくするために離型剤を使用する。離型剤がその目的を果たすためには、金型に膜状に付着する必要がある。金型に使用する離型剤には、離型剤成分（主にオイル）を水で希釈してエマルジョンにしたものと油性のものがあり、引火などの理由から前者が多く使用されている。しかし、水溶性エマルジョン型の離型剤では金型に付着しなくなる温度、すなわち、濡れを生じなくなる温度が、おおむね水のライデンフロスト温度 T_{LF} 付近となる。このように、水溶性エマルジョン型の離型剤は、その蒸発特性が水とほぼ同じであるため、250℃以上では付着性能がほとんど発揮できない。

これに対して、油性離型剤ではこの温度を高温側に拡張できる可能性がある。すなわち、離型剤の使用可能温度を高温まで広げることができる。従って、金型温度をさげることなく離型剤を塗布することができる。このことは金型に熱応力が発生する回数を減らすことができ、金型の長寿命化につながる。さらに油性の離型剤は、水溶性の離型剤に比べて使用量を大幅に減少させることができる。このことは離型剤の再処理が不要なため環境に与える影響が少ないほか、水分の蒸発がないので作業環境の改善も期待で

きる。これらの理由から、鋳造用金型用離型剤が従来の水溶性エマルジョン液体主流から“Water Free”の油性離型剤に移行しつつある⁽¹⁾。

一般に濡れを生じなくなる温度は、液滴が加熱面と接触しなくなる温度に相当し、この温度は、加熱面温度 T_w と液滴温度 T_d と、両物体の熱伝導率、密度、比熱によって決まる接触時の界面温度 T_i で定まるもので、半無限固体同士では式(1)となる⁽²⁾。

$$T_i = \frac{T_w - T_d}{1 + \sqrt{\frac{(\rho c_p \lambda)_d}{(\rho c_p \lambda)_w}}} + T_d \quad (1)$$

ここで、 ρ は密度、 λ は熱伝導率、 c_p は比熱で、添え字のdは液滴、wは加熱面を表す。

界面温度が液体の自発核生成温度 T_{SN} 以上になると、液体状態となることができないので、液滴が水の場合は、界面温度は約300℃となる。加熱面が金属の場合は、液体に比べて熱伝導率が桁大きいので、式(1)の分母の値が1に近づくことから、界面温度は加熱面温度に非常に近い値となる。

T_{LF} は濡れを生じなくなる温度約300℃となることが予想される。しかし、 T_{LF} は150~250℃となり、 T_{SN} よりやや低くなるのが普通である。また、 T_{LF} は加熱面表面の性状や、滴下高さ(ウ

エーバー数 $We = \rho u^2 r / \sigma$ で評価する) に影響するが、金属の種類にはほとんど影響しない⁽³⁾。

離型剤は垂直面や傾いた面にも使用されるため、離型剤が金型面と接触した直後の様相が重要となるオイルベースのエマルジョン液体を含めた油性液体は、高温の固体面に対して使用されることが多いが、水溶性離型剤については報告⁽⁴⁾があるが、油性液体の蒸発に関する研究例は見られない。

離型剤の使用可能温度を明らかにするため、金型に付着しなくなる温度条件を明らかにすることは重要である。そこで本研究では、鋳造用金型に使用する離型剤の蒸発性能を調べるために離型剤試料を含む油性液体の加熱面上での蒸発特性の解明を試みた。広く加熱面上の油性液滴の蒸発挙動を研究した。特にライデンフロスト温度 T_{LF} の測定を行った。また、液滴が加熱面に滴下された直後の様相に着目して T_{LF} およびライデンフロスト現象が出現する温度 T_{aLF} 及び付着性について実験を行った。

2. 実験装置と方法

2.1 実験装置 実験装置は、Fig.1に示したエマルジョン液滴の実験に用いた装置⁽⁵⁾を利用した。直径60mm、高さ30mmの黄銅製の加熱面に上方から液滴を滴下して、そのときの様相を高速ビデオカメラで撮影する。本実験では滴下高さを40mmとして、すり鉢状加熱面に滴下して様相を観察するとともに蒸発時間を測定する。付着性を評価するため実験では、すり鉢状加熱面の代わりに平らな加熱面を使用して、様相を写真撮影した。写真は斜め上方から反射光で撮影した。撮影速度は2000fpsで行った。

滴下ノズルには注射針を切断したものと先端にポリエチレン細管を取り付けたものを用いた。注射針では液滴直径はほぼ2mm程度となる。ポリエチレン細管を取り付けたノズルでは、液滴直径は約2.7mmとなる。油性試料はノズルやシリンジに付着する。従って、他の試料で実験する場合はノズルなどを十分に洗浄した。

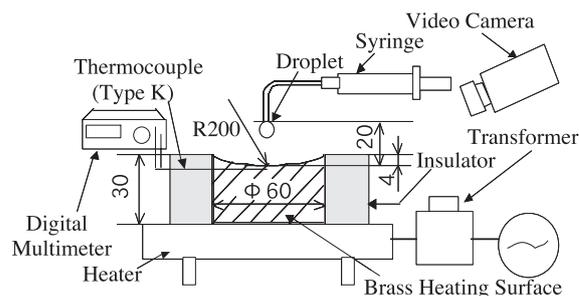


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus⁽⁵⁾

2.2 実験試料と実験方法 測定した試料は、混合液体として①灯油、②パラフィン混合物、③合成油、④スピンドル油、⑤HVI油、⑥潤滑油基油、⑬トリデカンの7種、調合液体である離型剤として⑦WFR-3、⑧WFR-3-20、⑨WFR-3-40、⑩WFR-5H、⑪WFR-5H-20、⑫WFR-631の6種類の他に⑭水も用いた。さらに、⑦に有機粘土を少量加えた試料⑮も用いた。○で囲った番号は試料番号を示す。離型剤の記号は、メーカーが付したものである。

上記試料のうちいくつかについて説明をする。

③合成油とは、ナフサから人工的に合成されたベースオイルがその代表例で、鉱物油と比較して熱安定性に優れる、不純物をほとんど含まない、粘度特性が優れている、などの特徴がある。合成油は性能が非常に高く、品質も安定している。

④スピンドル油は潤滑油の一種で、紡績機械のスピンドルの潤滑油としてつくられたためこのように呼ばれている。

⑤HVI油のHVIはHigh Viscosity Indexの略で、高粘度指数と訳されている。粘度指数とは温度による粘度変化のことで、粘度変化が少ないほど数値が高い。粘度変化が少なくVIの数値が高いものほど良い潤滑油となる。パラフィン系を高品質に分離させるより化学的に変化させた(HVI化)方がよいオイルとされている。

次に、ライデンフロスト温度 T_{LF} の測定について記述する。測定は次の2つの方法によって行った。

(1)高速写真撮影によって滴下直後の(せいぜい0.5secまで)様相を分析して、後述する条件を満たしたものをライデンフロスト膜沸騰として、この現象が現れる最低の温度を T_{LF} とした。

(2)すり鉢状の加熱面を用いて温度を上昇(あるいは下降)させながら試料を滴下して、肉眼に

よってライデンフロスト現象の出現を確認し、確認できる最低温度を T_{aLF} とする。実験は500℃まで行った。

従来測定法では、蒸発時間を測定し、極大値からライデンフロスト温度を確定（定量的判別）していたが、上記方法は新しい確定法で、測定時間を大幅に短縮できる利点がある。

付着とは、離型剤の油成分が金型に残存して、油膜を形成した状態を示し、油膜は金型への離型剤の接触によって実現される。固液接触の実験から接触時の界面温度は、液滴液の自発核生成温度以上となることが確認されている。すでに記述したように、自発核生成温度はライデンフロスト温度と極めて深い関係があり、接触限界温度はライデンフロスト温度が高いほど高くなる。

付着性の評価の方法には滑落法があるが、通常、固体面と液体間の温度差は想定されていない。離型剤のように温度差が大きい固体と液体間の付着性、剥離性の評価方法は、確立していない。そこで本実験では次のような方法を用いた。いずれも水のデータと比較する。

実験装置はFig. 1に示した伝熱面を水平面に対して20度傾けて行った。伝熱面に存在する時間を測定する。測定は高速度ビデオカメラによって行った。カメラは水平面に対して約30度斜め上方から撮影した。

付着性は付着時間で評価する。

使用した試料は④水、⑦WFR-3、⑤B-3の3種類である。B-3試料は、油性離型剤に粘土成分を加えたもので、⑦のWFR-3が94%、有機粘土6%の成分となっている。

付着時間は伝熱面に接触した瞬間から伝熱面から飛び出すまでの時間、または蒸発によって消滅するまでの時間とした。

離型剤では、伝熱面に付着物が残るが、付着物の付着時間は考慮しないこととした。

水の結果は、119℃、147℃、170℃、201℃、216℃、306℃、406℃ の7点で測定した。

3. 実験結果

最初にライデンフロスト膜沸騰と判断するための条件を定めておく。

- ①拡がり液膜の接触角が90°以上であること。
- ②スフェロイド状態となって加熱面から離れる（バ

ウンドする）こと。この条件は十分条件である。
③滴下された後、スフェロイド状態、すなわち液滴表面が滑らかな状態となること。

遷移沸騰状態では、加熱面と液体の接触のため絶えず細かい液面のでこぼこが見られる。例として⑨WFR-3-40の462℃の結果があげられる。

従来、ライデンフロスト点とは、蒸発時間が最大となる点の温度を指すとされてきた。確かに水などの単成分液体では、自然対流域→核沸騰域→遷移沸騰域→膜沸騰域を経るので、ライデンフロスト点が蒸発時間極大点となりやすい。しかし、今回実験の対象とする離型剤などの混合液体では蒸発とともに液体の成分割合が変わるので、突然ライデンフロスト膜沸騰が崩壊したり、加熱面に付着したりなど、現象が変わる。従って、蒸発時間のみでライデンフロスト点を定めるのは必ずしも合理的とはいえない。

離型剤ではむしろ滴下直後の様相が重要となる。すなわち、離型剤では滴下直後の様相が付着の有無に直結するため、滴下時にライデンフロスト膜沸騰になるか否かが、離型剤の性能を表す重要な情報となることが推定される。そこで本報では「ライデンフロスト現象出現温度」という温度を導入して、この値を重視した。

試料の実験に先立って、最もよく実験が行われている水を用いて、滴下直後の写真から T_{LF} を推定し、従来の値⁽³⁾と比較し、その方法の妥当性を確認した。

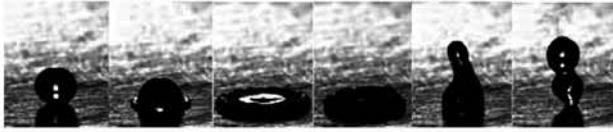
3.1 単成分液体と混合液体 単成分液体として実験を行ったのは水とトリデカン、混合液体として灯油（ケロシン）、パラフィン混合物、合成油、スピンドル油、HVI、潤滑油基油の測定を行った。

ウェーバー数 We 数は、直径 $d=2.7\text{mm}$ のとき、ケロシンでは密度 $\rho=825\text{kg/m}^3$ 、表面張力 $\sigma=23\text{mN/m}$ 程度⁽⁶⁾として計算すると、 We は40となり、分裂が生ずる値（ $We>80$ ）以下となる。他の試料についてもほぼ同程度の値になる。

Fig.2は高速度カメラによる測定例を示す。279℃の灯油の高速度写真で、ライデンフロスト膜沸騰になっている。470℃という文献値⁽⁷⁾よりかなり低い温度となった。他の試料のTLFを引火点⁽⁸⁾を横軸にとり、Fig.3に結果をまとめた。

●の直鎖炭化水素、○の含酸素炭化水素・芳香

族炭化水素ともに同じ傾向であり、 T_{LF} は有機液体の化学構造に無関係であると言える。



(1)t=0ms(2) 1ms (3) 5.0ms (4)10ms (5) 20ms (6) 40ms
Fig.2 Photographs of the Leidenfrost film boiling of kerosene droplet at $T_w=279^\circ\text{C}$ ($d=2.66\text{mm}$)

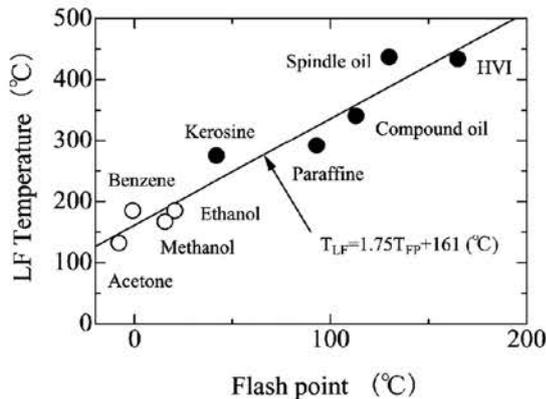


Fig.3 The Leidenfrost temperature and flash point for some liquids.

3.2 離型剤 試料②、⑤の液体とシリコン油などからなる混合液体である離型剤の測定を行った。

試料の主な成分は、⑦WFR-3 (②89%、シリコン油A5%他)、⑧WFR-3-20 (⑦の②を⑤20%で置きかえ)、⑨WFR-3-40 (⑦の②を⑤40%で置きかえ)、⑩WFR-5H (⑦のシリコン油AをBに置きかえ)、⑪WFR-5H-20 (⑧のシリコン油AをBに置きかえ)、⑫WFR-631 (⑦の②の1%をアクリルポリマーに置きかえ)である。

離型剤試料では、滴下から消滅までの間に蒸発様相に変化がみられることが多い。これは蒸発の進行に伴う組成が変化することが原因と思われる。Table 1は高速度ビデオカメラの撮影結果と滴下実験から得られた結果を示した。

Table 1 The Leidenfrost temperature

試料番号	試料名	A.ライデンフロスト温度(°C)	B.LF出現温度(°C)	A-B(°C)	密度(kg/m ³)	表面張力(mN/m)	We数(-)
1	灯油	275			825	23	40
2	パラフィン混合物	292					
3	合成油	341					
4	スピンドル油	447			867		
5	HVI	440					
6	潤滑油基油	>500			895		
7	WFR-3	438	441	3			
8	WFR-3-20	465	460	5			
9	WFR-3-40	485	482	3			
10	WFR-5H	455	467	12			
11	WFR-5H-20	451	490	39			
12	WFR-631	457	452	5			
13	トリデカン	328					
14	水	230			1000	72	26.7

両者はほぼ一致しているが、WFR-5H-20は39°Cの差がある。観察では460°C付近から液滴の状態が数秒出現するが、写真によると451°Cで滴下された液滴がバウンドする様子が観察されている。

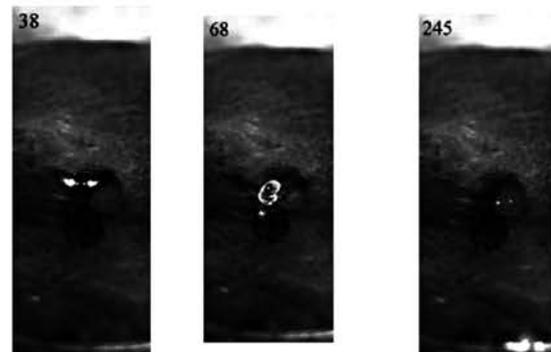
3.3 滴下時の様相 滴下直後の液滴の形状は、粘性係数や表面張力によると思われるが、円盤状となる液滴の試料は、灯油、パラフィン混合物、合成油、スピンドル油、WFR-631、WFR-3、WFR-5H-20である。一方、ヒトデのように放射状に不安定な形状となる試料は、水、HVI、WFR-3-40、WFR-5Hであった。

3.4 付着性の評価 以下に代表的な写真を示す。撮影速度は毎秒2000コマ。伝熱面に達した時間を0とした。

3.4.1 水 伝熱面温度147°Cに水滴を滴下した時は核沸騰で蒸発する。この間約0.15secである。伝熱面温度201°Cでは、滴下され伝熱面に到達後、核沸騰となるが蒸発しきらずに球状の液滴となるので遷移沸騰と判断される。転がり落ちながら伝熱面から消える。液滴が伝熱面から消滅する時間は0.11secとなり、核沸騰より短い時間となる。付着するのは極短時間である。

伝熱面温度216°Cに滴下したときの様相は遷移沸騰からライデンフロスト膜沸騰に変化していく。液滴が伝熱面から消滅する時間は0.124secとなり、核沸騰より短いが遷移沸騰よりは長い時間となる。

Fig.4は伝熱面温度406°Cの場合で、様相はライデンフロスト膜沸騰である。存続する時間は0.1035secとなる。写真の黒い斑点は油性離型剤による伝熱面上の汚れである。

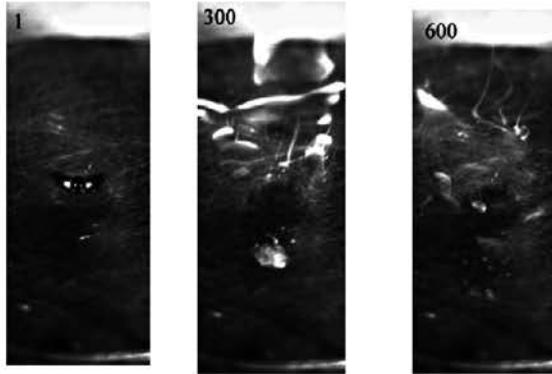


(1)t=0ms (2)15ms (3) 0.1035s

Fig.4 Adhesion and evaporation behavior (Water, $T_w=406^\circ\text{C}$)

3.4.2 離型剤⑦WFR-3 続いて離型剤⑦WFR-3の代表的な写真をFig.5に示す。

伝熱面温度330℃で、様相は核沸騰状態に相当する。(1)0msは滴下後の伝熱面到達を示す。液滴は液膜となり拡がり、(2)0.15sに示されるように、白い煙の発生を伴いながら(3)0.3sのように下方に流れる。その後0.6secで蒸発が終了して消滅する。



(1)t=0ms (2)0.15s (3) 0.3s

Fig.5 Adhesion and evaporation behavior (WFR-3, Tw=330℃)

3.4.3 離型剤⑬B-3 離型剤B-3の例を示す。このときの液滴はFig.6(a) Tw=335℃と(b) Tw=415℃に示すように、WFR-3とほぼ同じ温度でも白濁し、さらに付着して動かない。(a)では煙の発生も見られない。付着することから、伝熱面上に1から2secの長い時間存在する。

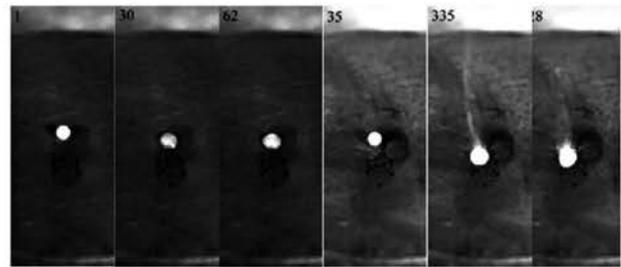
3.5 付着時間のまとめ 以上の結果をまとめてFig.7に示す。縦軸を付着時間で対数軸とする。横軸は伝熱面温度を示す。付着時間は、ライデンフロスト状態では転がり落ちるため最小で0.1秒程度となる。20度傾けた伝熱面上に0.1秒以上存在している時は、付着とみなすこととする。

水は200℃以上でほぼ0.1secとなる。Fig.7中の水の306℃、406℃、⑦WFR-3の448℃、481℃、B3の484℃のデータがライデンフロスト状態に該当する。⑦WFR-3では415℃とB3の415℃、455℃のデータが伝熱面に付着して黒く残る(炭化したものと推定される)。

傾いた面での測定から、付着温度は⑦WFR-3が~415℃(すり鉢面では上限は443℃程度)、同じくB3は~455℃(上限は498℃)程度と思われる。

松村ら⁽⁴⁾は、水溶性離型剤の付着状況を測定

して、少なくとも伝熱面温度が360℃までは、固液接触が観測され、離型剤が付着すると報告している。これに対して油性の離型剤では、約500℃でも、本方法で十分に付着が確認できた。固液接触を根拠にするならば、この温度はさらに高温となることが予想される。



(1)t=0ms (2)14.5 (3)30.5 (1)t=0ms (2)0.15s (3)0.346s
(a)Tw=335℃ (b)Tw=415℃

Fig.6 Adhesion and evaporation behavior(Sample B-3)

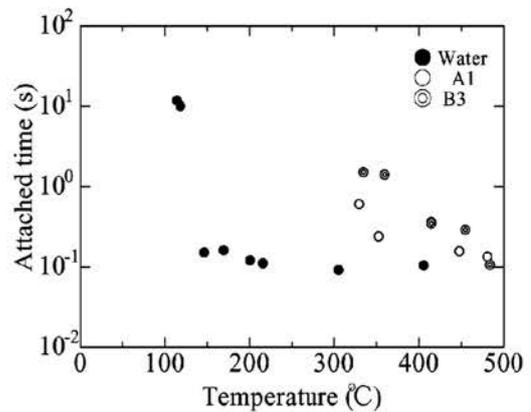


Fig.7 Attached time (●Water, ○⑦WFR-3,◎B-3)

4. まとめ

casting用金型用離型剤の蒸発性能を調べるために離型剤試料を含む油性液体の蒸発特性と付着性を調べる実験を行った。結果をまとめると以下ようになる。

(1)水滴の高速度写真の滴下直後の様相から判断した T_{LF} は、蒸発時間曲線の測定から得られる値とよく一致する。

(2)ほとんどの油性液体で T_{LF} が観測された。

(3)離型剤では、滴下から消滅までの間に蒸発様相に変化がみられる。これは蒸発の進行に伴う組成の変化が原因と思われる。

(4)離型剤試料の T_{LF} は多くの液体では、1種類を除いて高速度写真から求めた値と滴下観察実験から求めた値がよく一致することがわかった。

(5) 離型剤では滴下直後の型への付着の有無が重要になるため、ライデンフロスト現象が観察される温度として、ライデンフロスト現象出現温度の導入を提案した。

(6) 油性の離型剤では、約500°Cでも、本方法で十分に付着が確認できた。

なお、ライデンフロスト現象出現温度が高い離型剤は、鑄造実機での焼付き発生温度も高いことが確認されている。

【謝辞】本研究の一部は榑青木科学研究所との共同研究として行われたもので、榑青木科学研究所から研究費の助成を受けた。記して謝意を称す。

文 献

- (1) 小松原・小林, ダイカスト用離型剤の付着挙動の考察, アルトピア, (2008-6), pp.41-47.
- (2) 西尾・平田, ライデンフロスト温度に関する研究 (第1報 ライデンフロスト温度の基本的性格に関する実験的検討), 日本機械学会論文集 (第2部), 43-374 (1977), 3856.
- (3) 戸田, 伝熱工学の進展, Vol.3, ミスト冷却の熱伝達, 養賢堂(1974).
- (4) 松村・ほか2名, 水溶性離型剤液滴蒸発時の固液接触と離型剤付着状況, 第45回日本伝熱シンポジウム講演論文集, D134(2008),173.
- (5) T.Takashima and H. Shiota, Evaporation of an Emulsion Droplet of Oil-in-Water Type on a Hot Surface, Heat Transfer Asian Research, 34-7 (2005), pp.527-537.
- (6) 日本機械学会編, 伝熱工学資料 改訂第4版, 丸善(1986).
- (7) Z.Tamuta and Y.Tanasawa, Evaporation and combustion of a drop contacting with a hot surface, Proceedings of 7th International Combustion Symposium, (1959), 509.
- (8) 東京天文台編, 理科年表, 丸善(1984).

(E-mail: takasima@oyama-ct.ac.jp)

「受理年月日 2008年9月26日」