焼入冷却剤の研究(第3報) 焼入冷却過程の理論的考察*

多賀谷正義** 田村 今男**

Masayoshi Tagaya and Imao Tamura: Studies on the Quenching Media(3rd Report) Theoretical Study of Cooling Process during Quenching. We analysed four stages of cooling process during quenching in the liquid and found the relation between the properties and the cooling ability of liquid from the observation of the cooling processes reported in the 2nd report.

In the 2nd stage the vapor film breaks down early at high temperature when the molecules contained in the liquid may be adsorped on the surface of solid, then the boundary tension decreases, and the vapor pressure of liquid is low and the heat of vaporisation of liquid is large; that is, the "Characteristic Temperature", breaking down the vapor film, becomes higher. And the higher the characteristic temperature is, the more rapidly cooling in this stage becomes. In the 3rd stage, the higher the characteristic temperature and the lower the boiling point is, the more rapidly the cooling becomes. We may say that the cooling ability of liquid depends upon the characteristic temperature, because the cooling ability of liquid is almost determined by the cooling in the 2nd and 3rd stages.

The most excellent quenching liquids must have the following properties.

(1) The liquid contains so many molecules to be adsorped, its vapor pressure is so low and its heat of vaporization is so large that its characteristic temperature is above 700°. (2) The boiling point of the liquid is about 300°. But we must choose the quenching media in accordance with kind, size, shape and use of the steel, after comparing the process of transformation of the steel with the cooling curves of the media.

(Received August 20, 1951)

I. 緒 言

焼入冷却剤の研究に當つては液體の如何なる性質が冷却能に影響しているかを明かにすることが肝要である。Speith および Lange⁽¹⁾ および A. Rose⁽²⁾ は系統的な総合批判を行つたが結局失敗に終つてゐる。著者等は第2報⁽³⁾において述べた如き冷却過程の觀察を基礎として液體の冷却機構を解析し、液體の性質と冷却能との關係を解明することが出来た。従つて焼入冷却剤として具備すべき性質をも適確に把握することが出来た。

なお實驗裝置は第1報⁽³⁾において述べたもので、本報告中の冷却曲線はすべて試片表面部冷却曲線である。

II. 冷却の第I段階

第I段階は加熱した試片を液體中に投入した場合、その

試片周囲の液體が沸點に達するまでの冷却である。この場合急熱のため、沸點はある程度過熱されていることも考えられる。第I段階の冷却に影響すると考えられる液體の性質は沸點と液温との温度差、比熱、傳導度および粘度である。沸點と液温との温度差と粘度が最も大きな因子である。この段階は冷却過程中、最も小さい段階で液體の冷却能を左右する程重要な段階ではないから詳述しない。

III. 冷却の第II段階(蒸氣膜段階)

A. 第II段階の解析 第II段階では試片表面に蒸氣膜が生成され、その外側で對流が起つてゐる。蒸氣膜は熱の不良導體であるため熱傳達が極度に妨害され冷却は非常に遅い。この段階の説明は今まで不可能であつた⁽⁴⁾。しかもこの段階は液體の冷却能を決定する最も重要な段階である。

いま説明を容易にするために液體の加熱の場合を考える⁽⁴⁾。ビーカーに液體を入れて下から加熱し、液體が沸點に達するとビーカーの底部から氣泡が生ずる。この場合加熱量を次第に増すと單位面積當りの氣化量が増し、遂に單位面積當りの最大氣化量に達する。さらに加熱量を増すと氣化量がそれ以上になり得ないからビーカーの底部全面

** 大阪大學工學部

* 1950年11月本會大阪連合會分科會に一部發表

(1) K. G. Speith, H. Lange, Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch., **17** (1935), 175.

(2) A. Rose, Arch. Eisenhüttenwes., **13** (1939/40), 345.

(3) 著者, 本誌, B-15 (1951), No. 11.

(4) 宮内, 工業物理化學, 第1輯, (1948), 51.

が蒸気層に覆われ液体とビーカーの底部とは直接接触せず蒸気層を介して沸騰が行われるようになる。この現象を膜沸騰と言ひ膜沸騰になると不連続的に熱傳達が悪くなる。

焼入の場合を考えると加熱された試片を液体中に投入した場合、試片が高温で液体に与える熱量が非常に大きくて、単位面積當りの最大氣化量を氣化せしめるに要する熱量よりも大きい場合蒸気膜を生成し、小さい場合は生成しない。

蒸気膜を生成しても次第に試片の温度が下り液体に与える熱量が減少して丁度液体の単位面積當りの最大氣化量を氣化せしめる熱量に達したときに蒸気膜が崩壊して次の沸騰段階に入るのである。それ故単位面積當りの最大氣化量の大きい液体は蒸気膜が早く高温で崩壊する。

また液体が非常に氣化し易く、少熱量で容易に単位面積當りの最大氣化量に達するような液体は蒸気膜は低温まで長く存続する。すなわち液体の単位面積當りの最大氣化量の大小および最大氣化量への達し易さによつて蒸気膜段階の有無長短が決定される。

B. 氣泡の形 次に液体の氣化の際に生ずる氣泡の形には Fig. 1 の如き種々な形式がある。(1) は固体表面上の一點から氣泡の生ずる場合で氣體と固体との接觸面積が最も小さく、氣泡も最も小さくて離れ易い。(5) は蒸氣相が固体表面を廣く覆い、その一部に突起が生じて水泡が離れ、

Fig. 1 Type of Bubble.

固体表面を覆つた氣泡は非常に離れ難い。勿論氣泡の大きさおよび接觸面積は共に最も大きい。この(1)と(5)とは兩極端であつてその間に固体表面と種々な接觸角で接觸した(2),(3),(4)あるいはそれ等の中間の種々な水泡の形が存在し、それ等の順に氣泡の大きさ、接觸面積共に大きくなる。食鹽水などは(1)の如き氣泡を示し、単位面積當りの最大氣化量は最も大きい。膠質溶液等は(5)の如き氣泡を示し、最大氣化量は最も小さい。

C. 界面張力 このように固体表面上に氣泡の生ずる場合、固体と液体、液体と氣體および氣體と固体との界面張力を考え、それぞれ T_{sl} , T_{lg} , および T_{gs} とすると Fig. 2 に

Fig. 2 Boundary Tentions.

において T_{sl} と T_{gs} とは固体表面上の一直線上にあり、 T_{lg} は $T_{sl} - T_{gs}$ の張力に対して $T_{lg} \cos \alpha$ として働き、しかも $|\cos \alpha| \leq 1$ であるから、この三つの界面張力の相互の大きさの関係から Table 1 の如き種々な場合が考えられる。ここに α は接觸角である。(1)(a) の場合は氣相と固相との接觸面がどこまでも擴大して遂に固体全表面を覆つてしまい Fig. 1 の(5)の如き氣泡を示す。(1)(c) の場合は Fig. 1 (1) の如き氣泡となり(2)(b)の場合は(3)の如き氣泡となる。このように三つの界面張力の大きさの関係によつて氣泡の形が決定される。(1)(c) の場合すなわち $T_{sl} < T_{gs} - T_{lg}$ の場合に最も小さい氣泡を生成し、

Table 1 Relation between Shape of Bubble and Boundary Tentions.

Relation of T_{sl} , T_{lg} and T_{gs}	Angle of Contact α	Circumstance of Bubble	Type of Bubble Shown in Fig. 1
(1) $ T_{sl} - T_{gs} > T_{lg}$ (a) $T_{sl} > T_{gs}$	180°	Surface of contact between solid and gas-phases enlarges until it covers all over the surface of solid.	(5)
(b) $T_{sl} = T_{gs}$	—	It does not happen because T_{lg} can not be negative.	—
(c) $T_{sl} < T_{gs}$	0°	Surface of contact between solid and gas-phases reduce and bubble is produced at one point of surface of solid.	(1)
(2) $ T_{sl} - T_{gs} = T_{lg}$ (a) $T_{sl} > T_{gs}$	180°	Bubble is produced keeping the balance with its angle of contact.	Between (4) and (5)
(b) $T_{sl} = T_{gs}$	90°	"	(3)
(c) $T_{sl} < T_{gs}$	0°	"	Between (1) and (2)
(3) $ T_{sl} - T_{gs} < T_{lg}$ (a) $T_{sl} > T_{gs}$	90~180°	"	(4)
(b) $T_{sl} = T_{gs}$	90°	"	(3)
(c) $T_{sl} < T_{gs}$	0~90°	"	(2)

(2) (c), (3) (c), (2) (b), (3) (b), (3) (a), (2) (a) の順に大きくなり (1) (a) の場合最も接觸面の大きい離れ難い氣泡を生成する。要するに T_{st} すなわち固体と液体との間の界面張力が小さい程、大きさおよび接觸面積の小さい離れ易い氣泡を生成する。従つて單位面積當りの最大氣化量が大きい。

一般に液体の構成分子が固体表面に吸着すればその間の界面張力は減少する。これは分子が固体表面に吸着整列するため、この分子の吸着整列が容易でしかも緻密であればある程界面張力が減少する。これは液体の分子構造に關係し、一般に分子の極性が大きいほど吸着能が大きい。特に一つの分子において構成原子あるいは原子團の固体に対する親和力の相違の大きいほどよく吸着する。また分子の形が単純である場合は緻密に吸着整列する。すなわち分子の形が単純な棒状であるような場合には、緻密に吸着出来るが、曲折あるいは凹凸の多い複雑な分子では緻密に吸着出来ない。

D. 第 II 段階を決定する液体の性質 單位面積當りの最大氣化量への達し易さは當然液体の氣化し易さに歸着する。氣化は蒸氣壓の低いほど、氣化潜熱の大きいほど難しい。勿論比熱なども關係する。

以上要するに第 II 段階の有無長短に關しては液体の分子構造 (特に分子の極性と形状)、蒸氣壓および氣化潜熱が最も大きな因子である。間接的には比熱、粘度、液温なども關係する。固体表面状態は非常に大きな因子であるが、本報告は液体を對象としているから省略する。なお著者等の研究においては、試片表面状態を常に一定に保つてゐる。

E. 特性温度 第 II 段階の終りの温度すなわち蒸氣膜の崩壊する温度は上述の如く單位面積當りの最大氣化量を氣化せしめるに要する熱量を液体に與える過程でこの温度は一種の臨界温度である。これは液体の冷却能を決定する一つの目安となる重要な温度で試片表面温度によつて決定される。しかして液体の種類および状態が一定であるならば、この温度は焼入温度および試片の大きさに無關係であらう。

しかし、試片の種類には多少關係する。さらにこの温度は固体と液体との間の界面張力が小さいほど蒸氣壓が低いほど氣化潜熱が大きい程高温となる。この温度は既に俵⁽⁵⁾および Russell⁽⁶⁾によつて注目されてゐる。Russell はこの温度を特性温度と呼んでいる。

F. 實驗事實 Fig. 3 は 20° の蒸溜水に種々な温度から焼入れた場合の冷却曲線である。特性温度は焼入温度に關係しない。特性温度より低い温度から焼入れた場合には第 II 段階は現われない。この事はあらゆる液体について言える。

Fig. 3 Cooling Curves During Quenching from Various Temperature into Distilled Water at 20°.

Fig. 4 は LiCl, NaCl および KCl の種々な濃度の水溶液の冷却曲線である。濃度*が増すと共に特性温度が高温に移動し、遂に焼入温度よりも高温になる。従つて冷却能は非常に大きい。

しかも KCl よりも NaCl, NaCl よりも LiCl の方がこの作用が強い。これは mol 濃度で表わしても同様である。

Fig. 4 † Cooling Curves During Quenching from 800° into Solutions of LiCl, NaCl and KCl at 20°.

この説明に對して Zavarine⁽⁷⁾等は焼入瞬間に鹽の結晶が試片表面に析出してこの結晶がハズクために蒸氣膜が強制的に崩壊されるのであると説明してゐる。しかしかかる形式的な説明では硫酸水溶液も全く同様な作用のあることを説明することは出来ない。

これは溶質の極性によつて完全に説明することが出来る。すなわち Table 2 において當量電気傳導度は LiCl が最も小さい。換言すれば未解離溶質の量が最も多い。しかも電媒常数は LiCl が最も大きい。電媒常数の大であることは電場の吸収能の大であることであつて分子の極性の

* 濃度はすべて wt %

† 鹽化溶液の實驗に當つては液の性質上熱電對の取付けを嚴密にしたから冷却曲線は多少遅くなつてゐる。

(7) I. N. Zavarine, [Metal Progress, 27 (1935), April, 43.

(5) 俵、鐵と鋼, 27 (1941), 583.

(6) Iron and Steel Inst. Special Report, No. 24 (1939), P. 283.

大であることを意味する。また構成原子の原子番號から考えても LiCl の極性が最も大であると考えられる。その上電離したイオンもまた水を帶同して極性をもつように考えられるが、その作用も Li^+ が最も大きい。さらに蒸氣壓降

が非常に低い。それ故この二つの作用によつて特性温度は上昇する。

Fig. 5(c) にヤシ脂肪酸、オレイン酸および菜種油脂肪酸の冷却曲線を示す。オレイン酸の特性温度はヤシ脂肪酸と

Table 2 Comparison of LiCl, NaCl and KCl aq.

Solute	Vapor Press 10 %, 18° mm Hg	Equivalent Conductivity Mho, 1-N	Dielectric Const., * 20°	Hydration of Ion n	Atomic No.
LiCl	15.7	63.18	10.62	Li^+ 14.0	Li 3
NaCl	16.3	74.19	5.62	Na^+ 8.4	Na 11
KCl	16.7	98.08	4.68	K^+ 5.4	K 19
*Ratio to Dielectric Const. of Vacuum					Cl 17

下も LiCl が最も大きく、これ等の総合的な結果として説明することが出来る。

Fig. 5(a) は礦物油(180-タービン油)に亜鉛石鹸を溶解した場合である。礦物油は高級炭化水素の混合物で極性はほとんどない。

これに有極性の亜鉛石鹸を溶解すると特性温度が上昇する。この場合他の性質はほとんど変化しないと考えられるから明らかに極性分子の効果であると考えられる。Fig. 5(b) は菜種油を礦物油に添加した場合である。菜種油は脂肪酸グリセリドを主成分とし有極性であると同時に蒸氣壓

同程度である。これはオレイン酸は二重結合部においてシス型結合をなし、折曲つているためである。詳細は後報にゆづる。

Fig. 6 は 800° から種々な温度の蒸溜水に焼入れた場合の冷却曲線である。この場合は水温が變化したのみであるから主として蒸氣壓の影響を示すものである。水温が上昇して蒸氣壓が上昇すると特性温度は低温に移動する。絶対温度で表わした特性温度の逆数は大略蒸氣壓の對數に比例する。Fig. 6 に醋酸の冷却曲線を附記した。醋酸の特性温度は非常に低い。これは明らかに氣化潜熱の影響であ

Fig. 5 (a) Influence of Addition of Zn-Soap to 180-turbine Oil (oil No. 94)
(b) Influence of Addition of Rape-Seed Oil to 180-turbine Oil (oil No. 44).
(c) Cooling Curves of Three Fatty Acids.
Bath Temp. 40°, Quenching Temp. 800°.

Fig. 6 Cooling Curves During Quenching from 800° into Distilled Water of Various Temperature and Acetic Acid of 20°.

る。他の熱的性質は両者は比較的よく似ておる。

6. 第 II 段階の冷却速度 第 II 段階においては蒸氣膜によつて熱傳達が極度に妨害され冷却速度は非常に遅い。そのためこの段階における冷却速度の多少の遅速は問題ではなくこの段階の有無或は長短が液體の全般的な冷却能に決定的な効果を與えるのである。しかし一應この段階における冷却速度を考えて見ると、これは主として蒸氣膜の厚さによつて決定される。蒸氣膜の厚さを決定するものは液體の氣化し易さと蒸氣膜の外側における對流による脱熱効果とである。すなわち液體の蒸氣壓低く氣化潜熱大きく粘度が小さいほど冷却速度が大きい。それ故特性温度が高く粘度が小さいほどこの段階における冷却速度が大きいということが出来る。このことは上述の種々な冷却曲線において明かに認められる。

IV. 第 III 段階 (沸騰段階)

第 III 段階は蒸氣膜崩壊後液體が直接試片に接觸して盛んに沸騰の起る最も冷却の早い段階である。蒸氣膜の崩壊した瞬間は單位面積當りの氣化量が最大であるが試片温度が降下するに従つて少くなり冷却速度も遅くなる。そして液體の沸騰近くなるとほとんど氣化が起らなくなり遂に第 IV 段階に入る。第 III 段階はこのように特性温度以下の冷却であるから液體は試片表面から與えられる熱量に應じて氣化するのである。それ故、今熱傳達率を温度に無關係に一定と假定すると冷却速度は主として試片表面温度と沸點との温度差に關係する。それ故この段階における冷却速度は特性温度が高温であればあるほど、冷却速度は大きく、沸點が低いほど冷却は速い。併し、この段階の終了近くになると對流による冷却も多少影響すると考えられるから粘度も一つの因子として考えられる。

次に熱傳達率は自然對流の場合には $200 \sim 1,000 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ 、沸騰状態においては $1,500 \sim 30,000 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ であるといわれておる (水平管より水への熱傳達⁽⁸⁾)。兎に角沸騰状態においては熱傳達は非常に大きく沸騰が盛んであるほど大きい。それ故沸騰段階初期においては熱傳達率は非常に大きく氣化が弱まるに従つて急激に減少することが考えられる。このことは吉田⁽⁹⁾も明らかに示しておる。それ故この段階においては温度差が大きい程熱傳達も大きくなるから冷却は極めて速くなる。結局特性温度が高温で沸點の低い液體程この段階における冷却速度が大きい。このことは前記の冷却曲線において明かに認められる (油の場合は後報参照)。

Fig. 4 で約 300° 以下の冷却速度は蒸溜水よりも鹽の水溶液の方が遅い。これは結晶が試片表面に析出固着し熱傳達を妨げるためである。

V. 第 IV 段階 (對流段階)

第 III 段階から第 IV 段階に入る遷移温度は沸點によつて規定されるのは當然である。

第 IV 段階は主として對流によつて冷却される最後の最も遅い段階でこの段階の冷却速度は液温と沸點との温度差および粘度が最も大きな因子である。しかし何分非常に遅い段階であるため粘度が多少變つてもあまり相違は認められない。

以上要するに蒸氣壓低く氣化潜熱大きく、液體分子が固體表面に吸着しやすいほど特性温度は高く、液體の冷却作用は特性温度高く沸點低い程大きい。

VI. 焼入冷却劑としての要件と冷却過程

上記の事柄はほとんど實用的意味を含んでいない。それ故ここで實際の焼入冷却劑について述べる。實際の焼入作業においては鋼の種類、大きさ、形状および目的によりそれぞれ要求される焼入冷却劑の性質が異なるのは當然であるが、一般的に言つて $700 \sim 500^\circ$ のパーライト段階で早く、 300° 以下のマルテンサイト段階で遅く冷却されることが望まれる。著者等は銀試片によつてゐるが、これによつて得られた冷却曲線によつて實際の焼入れの場合を考察して何等差支え無いことは著者等の鋼による研究⁽¹⁰⁾および W. Peter⁽¹¹⁾の論文によつても明らかである。鋼の場合は銀の場合より特性温度が多少高温となる。

前述の種々な冷却曲線から明らかである如く $700 \sim 500^\circ$ の急冷を必要とする温度範囲において蒸氣膜段階が存在し、冷却を妨害している。それ故特性温度を 700° 以上とすれば $700 \sim 500^\circ$ の温度範囲においては沸騰段階となり非常に冷却が速くなる。さらに特性温度がそのように高温となれば沸騰段階の冷却も一層速くなる。要するに $700 \sim 500^\circ$ における冷却速度は全く特性温度の高低にかかつてゐる。

300° 以下のマルテンサイト段階における冷却については Speith 及び Lange⁽¹⁾ はマルテンサイト生成温度附近においてはマルテンサイトの分解速度が非常に早いから、この温度附近において或る程度の大きさの冷却速度をもたなければならぬと言つてゐる。しかし著者等は焼入歪或いは焼割を防ぐために出来るだけ冷却の遅いことが望ましいと考えてゐる。

沸騰段階は非常に冷却の速い段階であるから水の如くこの段階が 300° 以下におよぶ場合は焼割の危険が多い。對流段階は非常に遅い冷却を行うから 300° 以上の温度から對流段階に入ることが望ましい。この遷移温度は沸點によつて規定されるから、沸點は 300° 以上であることが望ましいのであるが高過ぎると沸騰段階の冷却を遅くする。また深く焼入れる場合は表面を相當低温まで急冷する必要が

(8) Bosh, 工業傳熱論。

(9) 吉田, 機械學會論文集, 16 (1950), 54 號, 32。

(10) 著者, 鐵と鋼, 投稿中。

(11) Walter Peter, Arch. Eisenhüttenwes., 21 (1950), Heft 11/12, 395/402。

あるから、沸點は大略 300° 附近にあることが望ましい。

以上のことから一般に特性温度 700° 以上で沸點 300° が附近にある液體が焼入冷却劑として最も優れていることがわかる。

VII. 結 論

第2報において述べた冷却過程の觀察を基礎として、冷却過程の各段階を解析し液體の性質と冷却能との關係を明らかにした。

液體の冷却作用は特性温度高く沸點低い程大きい。そして特性温度は液體分子が固體表面に吸着しやすく、蒸氣壓低く、氣化潜熱が大きいほど高温となる。そしてこのような冷却過程の解析は熔融金屬あるいは鹽を含むあらゆる液體について適用出来るものである。

一般の焼入冷却劑としては特性温度 700° 以上で沸點が 300° 附近にある液體が好適であるが、鋼種、大きさ、形状および目的に應じて鋼の變態過程と液體の冷却曲線とを比較對照の上、適當な焼入冷却劑を選択することが望ましい。