焼入冷却剤の研究(第4報)

水及び水を主成分とする液體の冷却能*

多賀谷 正義** 田村 今男**

Masayoshi Tagaya and Imao Tamura: Studies on the Quenching Media (4th Report). The Cooling Abilities of Water and Aqueous Liquids. The cooling abilities of water and aqueous liquids were measured with the apparatus reported in the 1st report. And then we explained and systematized their cooling abilities from the standpoint described in the 3rd report. The results are shown in Fig. 8.

When the water is used for quenching medium, the temperature of water must be kept as low as possible. The characteristic temperature is high in the solution of non-volatile solute and low in the solution of volatile solute. And in the solution of non-volatile solute the cooling is rapid at the pearlitestage and slow at martensitestage. In the colloidal solution, the average cooling rate at $700^{\circ}\sim 200^{\circ}$ varies, according to its concentration, from that of water to that of oil. But the cooling of such solution is slow at the pearlitestage and rapid at the martensitestage. The cooling curves of solution of waterglass at the suitable concentration is like that of oil. But many difficulties remain for practical use.

(Received September 29, 1951)

I. 緒 言

第1報⁽¹⁾で述べた装置によつて水及び水を主成分とする液體の冷却能を測定した。その結果を述べると同時に第2⁽²⁾及び3報⁽³⁾において考察した如き根據に基づいて、それ等の冷却能を解析した。

なお、ここに示した冷却曲線は全部試片表面部冷却曲線で、液量は500ccと一定し攪拌は行なかつた。水は特記するもの以外すべて蒸留水を用いた。

II. 水の冷却能

Fig. 1 は 800° から種々な温度の蒸留水に焼入れた場合

Fig. 1 Cooling Curves During Quenching from 800° in the Distilled Water at Various Temperature.

の冷却曲線である。水の冷却曲線は典型的な四つの段階より成立つておる。第I段階は 0° の水で 600° 附近迄達し、 60° では僅かに現れるが 80° では全く現れなくなる。第I段階は沸點に近付くに従つて現れなくなる。

特性温度は液温上昇と共に低温となり、第II段階(蒸氣膜段階)は遅く長くなる。この理由は第3報⁽³⁾において述べた。

第III段階(沸騰段階)は液温が上昇して、特性温度が降下するに従つて遅くなる。しかし蒸氣膜段階程も著しくない。

第IV段階(對流段階)に入る温度は液温が變化しても殆んど關係なく約 130° である。これは沸點に關係するからであり、沸點は急熱のため多少過熱されておる。

Fig. 1 には菜種油の冷却曲線をも附記した。水温が上昇すると、 60° で既にパーライト段階($700\sim 500^{\circ}$)において菜種油より遅くなり、それにもかかわらず 300° 以下のマルテンサイト段階においてはなお相當速い冷却を示しておる。水は冷却能が大きいという點で使用價值があるのであるが上記の如く水温が上昇すると全くその價值が無くなり、その上マルテンサイト

段階において不必要な急冷を行うため、水を使用するときにはできるだけ低い温度で使用しなければならない。

20° の蒸留水に種々な温度から焼入れた場合の冷却曲線

** 大阪大學工學部

* 1951年4月本會東京大會に發表

(1), (2), (3) 著者, 本誌, B-15 (1951), 535; 538; 589.

を第3報 Fig. 3 に示した。それによると焼入温度の如何にかかわらず特性温度は一定で約 540° である。それ故、 540° より低い温度から焼入れた場合は蒸気膜段階は現れない。冷却曲線は焼入温度の如何にかかわらず同じ形で平行している。従つてある一定温度における冷却速度は焼入温度に關係しない。このことはあらゆる液體について言える。しかるに實際焼入の場合は焼入温度が高い程硬化深度が大きい。それ故オーステナイトの状態が加熱温度によつて異り、温度が高い程、臨界冷却速度が遅くなるものと考えられる。

結局水は、高温における冷却が比較的速く、しかも經濟的條件が満足されておる點が長所であるが、低温で急速な冷却を示し、蒸気膜段階が $700\sim 500^{\circ}$ に存在し、冷却能が液温によつて敏感に影響される等の欠點がある。

III. 水溶液の冷却能

1. 溶質の分類

水に他物質を溶解した場合、冷却曲線が變化する。いま溶質を分類すると NH_4OH , NaHCO_3 その他種々なガスの如く水の蒸気壓を著しく上昇せしめる揮發性溶質 (volatile solute), NaOH , NaCl 等の如く水の蒸気壓を多少減少せしめる。熱的に極めて安定な非揮發性溶質 (non-volatile solute) 及び醋酸, NH_4Cl 等の如き、それ等の中間と考えられる溶質とに分類することができる。

2. 揮發性溶質

Fig. 2 は 800° から種々な濃度のアンモニア水に焼入れ

Fig. 2 Cooling Curves During Quenching from 800° in the Solutions of NH_3 at 20° .

た場合の冷却曲線である。特性温度は濃度と共に降下し、蒸気膜段階は著しく遅く長くなる。沸騰段階も次第に遅くなる。これは蒸気壓の上昇に原因する。水の場合の温度の影響とはほぼ同様な關係にある。このことはすべての揮發性溶質について言える。

3. 非揮發性溶質

種々な濃度の KCl , NaCl 及び LiCl の水溶液中に焼入れ

た場合の冷却曲線は既に第3報 Fig. 4 に示した。このように完全な非揮發性溶質を溶解した場合は、濃度が増すと共に蒸気膜段階が早く短くなり遂に無くなる。すなわち特

Fig. 3 Cooling Curves During Quenching from 800° in the Solutions of (a) Na_2CO_3 and (b) H_2SO_4 at 20° .

性温度が濃度と共に上昇し、遂に焼入温度以上となる。しかも沸騰段階の後半 (約 300° 以下) において蒸留水よりも冷却速度が遅く、濃度が増すに従つてこの傾向が著しい。また対流段階の開始温度も高温となる。しかも以上の如き作用は KCl よりも NaCl , NaCl よりも LiCl の方が強い。この理由については第3報に詳述したから省略する。

Fig. 3(a) は 800° から種々な濃度の Na_2CO_3 水溶液中に焼入れた場合である。上記の溶質と同様であるが、特に沸騰段階の後半の冷却が非常に遅くなっていることが明瞭に現れておる。この原因としては、沸點上昇もある程度關係していると考えられるが、更に大きな因子は、結晶が試片表面に析出して厚い層を作り熱傳達を妨げるためである。

Fig. 3(b) は硫酸水溶液の冷却曲線である。濃度と共に特性温度の上昇する點においては上記のものと全く同様であるが、20% の場合でもそれほど沸騰段階の後半が遅くならない。これは結晶を析出しないためである。

4. 中間の溶質

揮發性溶質と非揮發性溶質の中間の溶質においては濃度を増すに従つて特性温度が上昇し、ある最大値に達して再び降下するのが一般である。この様に特性温度に最大値のあるのは特性温度を左右する二つあるいはそれ以上の因子が濃度の増加と共に互に逆に作用し、それ等の作用の相互關係によるものである。

一例として醋酸水溶液の冷却曲線を Fig. 4 に示す。この場合醋酸の極性が作用して 20% 迄は特性温度が上昇して水より冷却が速くなる。しかし 40% になると極性よりも酸化潜熱の影響が大きくなり特性温度が急に低下し、冷却が非常に遅くなる。

この外鹽酸水溶液の如く蒸気壓にある極小を示すもの、

硝酸銀水溶液の如く極性と蒸氣壓(分解壓)の相互作用によるもの等々種々な場合があるが、すべて分子の形状及び極性、蒸氣壓、氣化潜熱によつて完全に説明することができる。

Fig. 4 Cooling Curves During Quenching from 800° in the Solutions of Acetic Acid at 20°.

5. 溶質混合の影響

上記の如き溶質が2種溶解した場合、同種の溶質の混合においてはその作用が和となつて現れ、異種の場合は差となつて現れる。Fig. 5(a)は NH_4Cl と NH_4OH を同時

Fig. 5 (a) Influence of Mixing of two Solutes at 20°.

(b) Influence of bath Temperature (5% NaOH -aq). Quenching Temperature: 800°.

に溶解した場合である。大略それぞれ單獨の場合の中間の冷却曲線を示しておる。しかし、混合によつて醋イオンを作るような場合にはかかる結論は成立しない。

6. 液温及び焼入温度の影響

液温の影響は揮発性溶質の場合水よりも大きく、非氣發性溶質の場合小さい。Fig. 5(b)は5% NaOH 水溶液の液温の影響を示す。

焼入温度の影響は液の種類及び状態が同一であるならば焼入温度の如何にかかわらず、特性温度は一定で水の場合と全く同様である。

7. 水溶液の實用性について

水に揮発性溶質を溶解した場合、700~500°のパーライト段階において冷却を遅くするのみで300°以下のマルテンサイト段階での冷却はそれ程遅くならない。しかも液温による影響が水より一層大きく水の欠點を助長するのみである。

非揮発性溶質は特性温度を上昇せしめるためにパーライト段階における冷却は水よりも速く、マルテンサイト段階

における冷却は水よりも遅くする。しかも液温による影響は水よりも鈍感である。それ故、非揮発性溶質の水溶液は水よりはるかに大きな冷却能をもつという点において有益であると同時に、その濃厚溶液にあつては高温で速く低温で遅い優れた冷却曲線を示す(後報参照)。

これ等の中間の溶質はあまり實用性が無い。

IV. その他の水を主成分とする液體の冷却能

1. 固体懸濁水

Fig. 6(a)は種々な濃度のベントナイト水に焼入れた場合である。濃度の増加と共に特性温度は急激に低下する。

ベントナイト水は戦時中油の代用焼入液として使用できると考え種々實驗された様子であるが、この圖から明らかである如く、水よりも全般的に冷却が遅いが低温で沸騰段階が存在しあまり好ましくない冷却過程を示す。

このような固体懸濁水はその粒度によつて非常に大きな相違があり、粒度が細かい場合には後述する膠質溶液の如き冷却過程を示し、粗い場合には石灰水の如き冷却を示す。

2. 膠質溶液

Fig. 6(b)は種々な濃度の澱粉水溶液の冷却曲線である。第2報において述べた如く膠質溶液は蒸氣膜段階において蒸氣膜は安定であり、しかも蒸氣膜の外側に固形の「カワ」ができるために熱傳達を非常に妨害する。それ故、濃度が増すに従つて特性温度が低下すると同時に蒸氣膜段階における冷却が著しく遅くなる。しかも沸騰段階の冷却は比較的速い。液温の影響も非常に大きい。

かかる膠質溶液は高温で遅く低温で早い焼入の目的に反する冷却を示すが、700~200°の温度範囲の平均冷却速度に注目すると、濃度が増すに従つて次第に遅くなり遂に油以

Fig. 6 Cooling Curves During Quenching from 800° in (a) the Water Dispersed with Bentonite and (b) Colloidal Solutions of Starch at 20°.

下の冷却速度となる。この意味で濃度に應じて水と油の中間の冷却速度及び油以下の冷却速度を自由に得ることができる。しかも燃えず安價であるから高周波焼入等の焼入

に利用できるように思われる。Speith 及び Lange⁽⁴⁾の推奨しているベクテン水もこの類である。

エマルジョンも膠質溶液と同様である。

3. 水ガラス水溶液

水ガラス水溶液は一種の膠質溶液であるが、特殊の冷却曲線を示す。Rose⁽⁵⁾は水ガラス水溶液が油の代用焼入液として優れていることを指摘した。

Fig. 7 は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の組成をもつ水ガラスの種

Fig. 7 Cooling Curves During Quenching from 800° in the Solutions of Waterglasses at 20°.

々な濃度の冷却曲線である。そして $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の組成をもつ水ガラスの 5% Na_2O 水溶液の冷却曲線をも示す。

水ガラスの濃度が上昇するに従つて特性温度が極度に低下し、遂に沸点以下になる。そして第 II 段階（蒸気膜段階）は簡単な蒸気膜によつて形成されるのではなく、主として綿の如き固形被膜によつて形成され、その熱傳達が比較的良好のために冷却速度は比較的大きく、しかも濃度大となれば沸騰段階が無く、直ちに対流段階に入るため、低温度における冷却は非常に遅い。そして菜種油の冷却曲線に近づく。このように濃度を適当にすれば、油の代用焼入液として優秀な冷却曲線をもつ様になる。しかも濃度に應じて水と油との中間の冷却能を自由に得ることができる。Rose は水ガラスの濃度を $\text{SiO}_2\%$ で表わしておるが、Fig. 7 からわかるように $\text{Na}_2\text{O}\%$ で示すのが妥當であり、また $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ の比が大きい水ガラス程効果的であるように思われる。

工業用水ガラスは組成が一定でないため複雑であり、焼入毎に白い沈澱を生じ冷却能が變化する。また焼入による濃度變化を簡単に知ることは困難であるから實際使用に當つては多くの困難がある。

4. 溶解度の少い物質の水溶液

第 2 報において石灰飽和水溶液について述べたから省略する。水酸化バリウム等も全く同様で、焼入冷却劑としては使用價值がない。

V. 総 括

Fig. 8 は各種液體の冷却速度を比較したものである。

- (4) K. G. Speith und H. Lange, Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch., 17 (1935), S. 175.
 (5) A. Rose, Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch., 21 (1939), s. 345.

(a) はパーライト段階 (700~500°) における平均冷却速度の比較、(b) はマルテンサイト段階 (300~200°) における平均冷却速度の比較である。それぞれ 20° 蒸溜水のそれ

Fig. 8 Comparison of Cooling Abilities of Various Liquids.

を 100 とした場合の比率で示す。この圖から次のことがわかる。

- (1) 水は液温による影響が非常に大きい。
- (2) 非揮發性溶質の水溶液はパーライト段階で水より速く、マルテンサイト段階で水より遅くなる。
- (3) 揮發性溶質の溶液はパーライト段階で油程度の遅い冷却を行い、マルテンサイト段階でかなり速い冷却を行う。
- (4) その中間の溶質は大略水を中心として散在している。
- (5) 固體懸濁水及び膠質溶液は水より遅い冷却を濃度に應じて自由に得られるが、マルテンサイト段階においてかなり速い冷却を示す。
- (6) 石灰の如き溶解度の小さい物質の飽和溶液及び硫酸水溶液はマルテンサイト段階で特に早い冷却を示す。
- (7) しかし、一般に水に他物質を添加するとマルテンサイト段階で冷却が遅くなる。

(8) 油脂は大略水の $1/3 \sim 1/4$, 礦物油は $1/6 \sim 1/10$ の冷却能をもちマルテンサイト段階の冷却は比較にならない程小さい。

以上要するに、焼入冷却劑として水を使用する場合はできるだけ水温を低く保つ必要がある。非揮發性溶質を添加すると特性温度は上昇して非揮發性溶質は高温で冷却を極

めて速くし、低温で冷却を遅くする作用がある。

膠質溶液の $700 \sim 200^\circ$ の平均冷却速度は濃度に應じて水より遅い速度を自由に得ることができるが高温で遅く低温で速い冷却を示す。

水ガラス水溶液は油の如き冷却曲線を示すが實用に供するには多くの困難がある。