日本金屬學會誌

第 20 卷 第 9 號

技術論文

焼入冷却剤の研究 (第 12 報) 各種液體の焼入

強烈度 H について*

多賀谷正義** 田村今男**

Masayoshi Tagaya and Imao Tamura: Studies on the Quenching Media (12 th Report). On the Severity of Quench, H , of Various Quenching Media, Although the quantitative relation among hardenability in terms of ideal diameter, severity of quench, H , and actual critical diameter in steel quenching has been roughly established based on some significant assumptions by Grossmann and others, it seems that there is a lack in data as to H values of many coolants for quenching. In view of this, the H values were here determined for various coolants from their cooling curves with silver specimen employing the chart already presented by the present authors which enable the H values to be derived easily from cooling curves of any coolants with silver specimen.

(Received May 2, 1956)

I. 緒 言

鋼の焼入においてその硬化深度はその鋼材の硬化能 (D_I), 寸法 (D) および冷却剤の冷却能 (H) によつて決定される。これらの関係が Grossmann 等⁽¹⁾ によつて不十分ではあるが大略定量的に規定されるようになってゐる。しかしながら冷却剤の冷却能を示す焼入強烈度 H についてのデータが非常に少い。著者らはすでに多くの液體の冷却曲線を銀製圓柱試片 (直径 10 mm) を用いて測定し^{(2)~(6)} さらに第 9~11 報^{(6)~(8)} においてこれらの冷却曲線から焼入強烈度 H を導出する線圖を作成した。本報告はこの線圖により既發表、未發表のデータから焼入強烈度 H を導出したものとまとめたものである。すべて静止の状態である。

冷却能を H 値で表示することは精度を多少悪化させ、液體間の冷却能の詳細な判別を不可能にするけれども、實

際焼入に直接有効な數値として表示することである。これによつて Grossmann 等の體系の利用が促され、焼入作業計畫の樹立に役立ち、實際的利用價值が大きくなるものと考えられる。なお H 値は主として液體の種類 (物理的、化學的諸性質)、液温および攪拌の程度によつて變化するが、本報告においては H 値と液體の性質および液温との間の關係を取扱い、攪拌の影響については後報にゆずる。

II. 焼入強烈度 H の導出方法

第 11 報⁽⁶⁾ において述べたように統計的に試片の良否を検定し、合格した試片によつて得られた冷却曲線のみを使用した。これらの冷却曲線より 800 ~ 300° までの冷却時間を読みとり、第 11 報 Fig. 6 の線圖を用いて焼入強烈度 H を求めた。統計的に菜種油および 20° の水の焼入強烈度の限界を定め試片を検定し、その範囲内のみのデータを採用したわけであるがそれでもなお Table 1 のような偏差がある。それ故各試片ごとに菜種油および 20° 水の H 値が Table 1 の平均値になるように比例で補正を行つた。し

Table 1 Mean value of H (cm⁻¹) and its deviation

Coolant	Mean value	Mean deviation	Max. deviation
Rape seed oil	0.172	0.160~0.180	0.155~0.185
Distilled water (20°)	0.375	0.355~0.405	0.305~0.440

** 大阪大學工學部冶金學教室

* 1956年4月本會東京大會に發表

(1) M. A. Grossmann, *Elements of Hardenability*, (1952), ASM.

(2) 多賀谷, 田村, 本誌, B-15(1951), 589.

(3) 多賀谷, 田村, 本誌, 16(1952), 107.

(4) 多賀谷, 田村, 本誌, 16(1952), 342.

(5) 多賀谷, 田村, 本誌, 16(1952), 652.

(6) 多賀谷, 田村, 本誌, 20(1956), 336.

(7) 多賀谷, 田村, 本誌, 20(1956), 357.

(8) 多賀谷, 田村, 本誌, 20(1956), 428.

かしこの補正量は勿論非常に僅かですべて実験誤差以内である。

III. 水の焼入強度

常温の水の焼入強度は 0.375 cm^{-1} で Grossmann らの示す値と殆んど同じである*。水温上昇によつて H 値は低下する。 H 値の対数は大略蒸気圧と直線的関係にあり

$$\log H = -1.1543 \times 10^{-3} p - 0.4207 \dots \dots \dots (1)$$

である。ここに H は焼入強度 cm^{-1} , p は蒸気圧 mmHg である。この関係を Fig. 1 に示す。第 3 報⁽²⁾ および第 4 報⁽³⁾において冷却曲線の變化について述べたが、水温が上昇すると著しく蒸気膜段階が長くなり冷却能は極度に低下するように見える。しかし焼入強度 H では冷却曲線から判断されるほど著しくは低下しない。このことについては Jones and Pumphrey⁽⁹⁾がすでに指摘している通りである。

Fig. 1 Variation in H value with vapour pressure (water and aqueous solutions).

IV. 水溶液の H 値

各種塩、酸およびアルカリ水溶液、膠質溶液、固體懸濁水などの濃度による H 値の變化は Fig. 2 のようである。冷却曲線は大部分第 3⁽²⁾, 4⁽³⁾報および 6 報⁽⁶⁾で報告してあるから省略する。

Fig. 2 H values of various aqueous solutions.

(9) F. W. Jones and W. I. Pumphrey, J. Iron and Steel Inst., 156(1947), 37.

* 著者らは C. G. S. 単位を用いている。 H 値の単位を in^{-1} で表わせば、静止せる水で約 1 in^{-1} である。

非揮発性溶質 (NaOH , LiCl , NaCl , KCl , KCN , H_2SO_4 , Na_2CO_3 , AgNO_3) および揮発性溶質 (NH_3 , NaHCO_3) を溶解する水溶液においては濃度 10 % 附近までについては大略

$$H - H_0 = \alpha \sqrt{C} \dots \dots \dots (2)$$

が成立する。ここに H は溶液の焼入強度 (cm^{-1}), H_0 は水の焼入強度, C は濃度 ($\text{wt}\%$), α は常數である。 α は非揮発性溶質の場合正, 揮発性溶質の場合負であり Fig. 3 に示すように分子量と一定の関係がある。非揮発性溶質の場合

$$\alpha = -0.004 + 8.5045/M \dots \dots \dots (3)$$

Fig. 3 Relation between α and molecular weight.

ここに M は分子量である。大略双曲線の関係が成立している。しかし揮発性および非揮発性溶質は共に分子量の増大に従つて $\alpha=0$ に漸近してゆく。著者らがすでに示したように⁽²⁾⁽³⁾⁽¹⁰⁾蒸気壓降下, 分子の極性あるいは化学的反應性などの諸性質が関係するからであろう。塩酸は中間の溶質と考えられ Fig. 3 においても一つだけ離れている。

濃度 20 % 以上となつて塩結晶が析出するようになると H 値は低下し遂に水以下となる。硫酸および塩酸はこのような作用がないから 20 % になつても (2) 式が適用され得る。

液温によつて H 値は變化し水温の場合と同様に H の対数は蒸気圧* と大略直線の関係にある。そして水の場合より傾斜は一般にゆるやかである (Fig. 1)。

その他水を主成分とする液體についてはまとまつた関係は発見出来ない。詳細は第 4 報⁽³⁾と同様であるから省略する。

V. 油脂の H 値

Fig. 4(a) (b) (c) に各種油脂の H 値と油温との関係を示す。冷却曲線は第 5 報⁽⁴⁾において既に報告したものである。 H 値は一般に油温上昇によつて次第に上昇しある最大値を経て降下し 200° 附近から次第に降下の度合がゆるやかになる。これらの関係を

$$H = AT^3 + BT^2 + CT + D \dots \dots \dots (4)$$

として常數 A, B, C および D の値を求め、かつ H の最

(10) 多賀谷, 田村, 金屬表面技術, 6(1955), 7.

* 蒸気壓は International Critical Table による。

大値を示す温度, その点における曲率および變曲點の温度を求めると Table 2 のようである. こゝに T は油温 ($^{\circ}\text{C}$) である. Table 2 には油の諸性質をも示している. H の最

般にある一つの値の大きい油は他のすべての値も大きい. 鹼化價の點から見れば鹼化價が高くなるに従つてこれらの値が高くなりある最大値を経て降下する傾向がある. そし

Fig. 4 (a) H values of fatty oils (1).

Fig. 4 (b) H values of fatty oils (2).

大値における曲線の曲率を以てその附近の油温による H 値の變動変を示し, 變曲點の温度が高いほど H 値の急激な低下を示す温度が高いことを示す. これらの値を見ると一

Fig. 4 (c) H values of fatty oils (3).

て鹼化價約 200 内外の油が好ましいようである. 沃素價が高くなるに従つて同様にすべての値が上昇し, ある最大値を経て降下する傾向がある. そして沃素價約 100 内外のものが好ましいようである. たゞしこゝでは油の老化については考へない. 粘度および引火點についても同様な傾向があり粘度 40° で $140\sim 180$ sec (レッドウッド) および引火點 $260\sim 270^{\circ}$ 程度のものが好ましいようである. ヒマシ油硬化油, 抹香鯨皮油のような特殊油脂はそれぞれ特別な値を示している. これらを総合すると焼入油としては菜種油, 大豆油, 落花生油などの油がやはり最も優れている. これらは大略オレイン酸を主成分とするものである. これらの油は $60\sim 80^{\circ}$ で H 値が最大となり 120° 附近から急激に低下する. これらの結果は従來の経験と一致しこれらの理由については第 5 報に述べている.

油脂の酸價が上昇すると Fig. 5 に示すように H 値は次第に降下するが極度に上昇すると菜種油の場合再び高くなる. しかしこれは一般的傾向であるか否かはデータ不足の

Table 2 Properties of fatty oils and constants in equation (4) and others.

Oil	Oil No.	Saponification value	Iodine value	Acid value	Viscosity (Redwood)		Flash point $^{\circ}\text{C}$	$H = AT^3 + BT^2 + CT + D$				Curvature at the point of $H_{\max} \times (-10^6)$	Temperature at the point of $H_{\max}^{\circ}\text{C}$	Temperature at the point of Inflection $^{\circ}\text{C}$	$H_{\max} \times \text{cm}^{-1}$
					sec	$^{\circ}\text{C}$		$A \times 10^8$	$-B \times 10^6$	$C \times 10^4$	D				
Rape seed oil	61	180	104.3	6.58	188.6	40	300	1.6574	9.3602	11.3855	0.1272	11.2	76	188	0.167
Cocoonut oil	32	256	7	7.8	110	40	298	3.2263	13.9061	11.4610	0.1495	18.1	50	144	0.177
Beef tallow	91	200	49	14.8	144	60	265	6.6229	32.402	41.5201	0.0221	29.1	88	163	0.182
Polymerized fish oil	93	172.7	89.3	11.08	429	40	250	2.6714	11.4567	10.1956	0.1191	14.1	55	143	0.145
Hardened fish oil	64	195.4	28.3	7	85	80	260	0.0104	-2.1862	-9.7974	0.1816	—	—	—	—
Peanut oil	62	195	100.7	1.09	177	40	280	2.9302	11.9740	11.197	0.1303	13.4	60	136	0.161
Tea seed oil	90	197.7	87.6	37.1	166	40	280	3.3317	15.925	19.048	0.1057	15.9	80	159	0.173
Soya bean oil	68	196.5	139.8	3.48	188	40	300	3.9561	18.990	21.121	0.1065	20.9	72	160	0.175
Fin whale oil	70	195	113.1	1.41	153	40	240	3.7808	16.441	14.254	0.1431	20.9	53	145	0.178
Sperm skin oil	69	141.7	71.6	7.62	83	40	240	0.06965	1.5914	-0.6362	0.1757	3.3	-19	762	0.176
Castor oil	63	187	87.6	9.42	1229	40	260	5.9793	28.6229	36.3439	0.01703	26.0	87	160	0.157
Oleic acid	92	203	—	192	85	40	—	0.6228	4.1085	5.3392	0.1347	5.3	79	220	0.154

ため速断し難い。しかし佐藤、藤村兩氏の結果⁽¹¹⁾と一致する。

Fig. 5 Variation in H values of fatty oils with acid value.

Fig. 6 H values of fatty acids, DOP and TCP.

脂肪酸は Fig. 6 に示すように油脂と同様な傾向をもっているが H 値は低く油温による変化が少い。

礦油については別に報告する。

(11) 佐藤、藤村、1951年10月日本鐵鋼協會名古屋大會に発表。

VI. ニ 三 の 有 機 液 體 の H 値

焼入冷却型として使用し得るような有機液體トリクレゾ

Table 3 Properties of TCP and DOP.

Name	Molecular formula	Molecular weight	Sp. Gr. d_{20}^{20}	Boiling point 760 mm Hg	Boiling point 4 mm Hg	Flash point $^{\circ}\text{C}$	Fire point $^{\circ}\text{C}$	Refractive index n_D^{25}	Viscosity cps 20°	Acid value	Freezing point $^{\circ}\text{C}$
Tricresyle phosphate (TCP)	$\text{O}=\text{P}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3$	368.14	1.170~1.180	420	240~260	230	330	1.556	120	under 0.2	under -35°
Dioctyl phthalate (DOP)	$\text{C}_8\text{H}_4(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$	280	0.93 ± 0.005	390	220~248	219	—	—	—	—	-40

after Catalogue

ールフォスフェイトおよびデオクチールフターレイトの H 値を Fig. 6 に附記する。これらの性質を Table 3 に示す。比較的良好な結果を示している。將來この種の液體を用いることも考えられるであろう。

VII. 結 言

第11報で求めた線圖を用いて各種液體の焼入強力度 H を求め(静止状態)液體の性質および液温との間の關係を述べた。冷却曲線を H 値によつて量的に規定することによつて Grossmann 等の體系の利用を促がし焼入作業計畫の樹立に少しでも役立てば幸である。なお H 値は攪拌によつて非常に大きく影響されるが、これについては後報にゆずる。

なおこの研究は昭和29年度文部省科學研究費によつて行われたものである。