

では以下に見るやうに、殆ど總ての添加物は、合金を純白金に對して正にする傾向をとつてゐる。その結果これ等の組合せの熱電力は、白金肢へ他の金屬が入ると低下する。勿論それは附加した金屬の種類により程度が違ふ。第 4 表には Le Chatelier 素線の白金にしばしば入るやうな混合金屬、イリヂウム、鐵、及びパラチウム混合に依つて起電力の變る様子を調べた Goedecke¹⁾の結果を示す(第 19 圖をも見よ)。

熱電對は主接點(一般には熱接點)に於て電流が初めのものから次の材料に流れるやうに名をつける。随つて後者は外部の回路では正の肢である。

第 4 表 Le Chatelier 熱電對の白金肢へ他の金屬が入つた場合 1000° に於ける起電力に及ぼす影響

白金	他金屬の含有率	E mV
99.99%	—	9.61
99.90%	0.1% Fe	8.46
99.70%	0.3% Fe	5.99
99.90%	0.1% Pd	9.60
99.97%	0.3% Pd	9.41
99.90%	0.1% Ir	9.8
99.80%	0.2% Ir	8.84

1) W. Goedecke, Festschrift der Platinschmelze, G. Siebert, Hanau a. M. 1931, S. 72.

Le Chatelier-熱電對の合金肢へ第 3 の金屬が不純物として添加しても熱電的にはそれ程著しい影響はない(第 5 表参照)。

第 5 表 Le Chatelier 熱電對の白金ロヂウム肢に他の金屬が入つたとき 700° 及び 1100° で起電力に及ぼす影響

白金	ロヂウム	他金屬の含有量	E ₇₀₀ mV	E ₁₁₀₀ mV
90.00%	10.0%	—	6.27	10.77
89.90%	10.0%	0.1% Ir	6.35	10.91
89.80%	10.0%	0.2% Ir	6.45	11.06
89.90%	10.0%	0.1% Fe	6.49	11.25
89.70%	10.0%	0.3% Fe	6.70	11.96
89.60%	10.0%	0.1% Pd	6.27	10.77
89.70%	10.0%	0.3% Pd	6.30	10.85

それ故、Le Chatelier 熱電對の使用に當つては、肢に不純物の入らぬ様に保護しなければならぬ。これ等の不純物は先づ飛び易い金屬、次に珪素、磷、其の他である。特にその際恐るべきは還元性の雰圍氣である。何故なれば多くの金屬はその中でのみ蒸氣として存在することが出来、珪化物や磷化物も還元によつて始めて危険になるからである。水素や炭素の害は主としてその還元作用によるものである。熱電對に對するこのやうな有害な影響を除くには、素線の肢を陶磁器、マルカート材又は同様の材料の保護管によつて防ぐことが必要である。(以下次號)

燒 入 理 論 の 一 考 察

J. H. Awbery, Paper Presented to the Iron and Steel Institute; Abridged Abstract in Iron and Coal Trades Review, Vol. 143 (1941) p. 260-261

前田 六郎・酒井傳三郎譯*

最近、加熱試料を焼入する際、冷却液への熱移動に關する實驗的研究が多く行はれ、次の 3 つの場合に區別されてゐる。

(1) 固體が十分高温に熱せられた場合、蒸氣膜を生じて固體と液體とを分離してゐる時期がある。蒸氣の熱傳導度は一般に低いが、最初の溫度勾配が大であれば、この時期に於ける熱移動も通常大である。

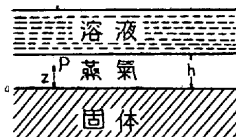
(2) 固體が十分に冷く、蒸氣膜が極めて薄い時は、蒸氣膜が破れて或る部分では固體と溶液が接觸し、或る部分では氣泡を生じ、之が固體より分離して表面の熱を運び去る。この時期に於ける熱傳導度は蒸氣膜に於ける場合より通常大である。

(3) 固體が溶液の沸騰點以下で蒸氣膜並に氣泡も發生しない時は、その過程は純粹な對流過程を採り、熱傳導は(1)(2)の場合より遙に小である。

以上の内(3)の場合は十分に研究され、少くとも圓筒の熱損失に就ては完全に研究し盡されてゐるが、(1)(2)の場合に於ける熱の移動理論は未だ完全に確立されてはゐない。又この兩者の熱傳導に關する溫度を支配する因子も不明である。本文では(1)の場合即ち蒸氣膜の場合のみに限ることとする。

蒸氣膜に於ける熱移動の近似的理論

本文の目的は單に發生する過程を説明するにあるから、最も簡単な場合即ち第 1 圖の如く、冷却しつゝある固體が薄い均一な板で、



第 1 圖

之が水平に位置し、この上部に溶液がある場合を假定する。蒸氣膜は圓の如く均一な厚さ h (但時間と共に變化する) を有するとする。

この簡単な場合には、蒸氣の壓力は均一で、溶液の重量を支へるに要する壓力に等しいことは明かである。従つてこの状態の存在する限り、壓力は時間と共に變化せず、又溶液の重量を無視すれば大氣壓に等しい。併しこの壓力はその表面溫度に於ける溶液の蒸氣壓でなければならぬ。然らざれば更に蒸氣を生ずるか又は冷縮する筈である。従つて溶液・蒸氣境界に於ける溫度は、その壓力(大氣壓と見做す)に於ける沸騰點(T_B)に等しい筈である。固體は又その溫度勾配を無視し得る程度に薄いとすれば、その表面溫度 T_s は平均溫度と見做し得る。時間 dt に於ける固體の單位面積より失はれる熱量は Hdt である。但 H はその溫度 T_s に於て毎秒單位面積より失はれる熱量である。この熱は輻射及び傳導に依り蒸氣膜を経て失はれる。蒸氣膜が薄く、對流を生じない理由は後述する。輻射に對し蒸氣が透明體であるとすれば、輻射は蒸氣膜の溫度に影響せず。この溫度は固體・蒸氣境界よりの距離 Z に比例して變化する。蒸氣溫度は

$$T_v = T_s - \frac{Z}{h} (T_s - T_B) = T_s \left(1 - \frac{Z}{h} \right) + \frac{Z T_B}{h}$$

* 日本製鐵株式會社技術研究所

固体の熱損失と輻射及び傳導に依る移動熱とを等しいとすれば、

$$H = E\sigma(T_s^4 - T_B^4) + \frac{k_v(T_s - T_B)}{h} \dots\dots\dots(1)$$

但 E は固体の熱輻射能、σ は Stefan 常数、k_v は蒸気の熱傳導度で、温度は絶対温度である。この場合 H = -WdT_s/dt, 但 W は固体の單位面積の熱容量。然るときは (1) 式は次の如く表はされる。

$$\frac{-WdT_s}{dt} = E\sigma(T_s^4 - T_B^4) + \frac{k_v(T_s - T_B)}{h} \dots\dots\dots(1a)$$

溶液に達する熱量は固体を去る熱量と異り冷縮蒸気の潜熱、即ち -L dm/dt がある。但 m は單位表面の蒸気の質量、従つて毎秒溶液の單位面積に達する熱量は次の如くである。

$$E\sigma(T_s^4 - T_B^4) + k_v \frac{(T_s - T_B)}{h} - L \frac{dm}{dt} \dots\dots\dots(2)$$

但溶液の量が十分なる時は、この熱量は蒸気膜の生成時期を通じて一定に保持され、溶液表面で得た熱量は對流又は他の條件に依り表面より境界條件が不變な一定温度の溶液中に移行する。この熱移動を正確に示す式は得られてゐないが、Fishenden 及び Saunders の研究に依れば、Hd/k_tθ = A(αgθd^3c/k_t v)^n が圓筒表面に對し近似的數値を示すものと思はれる。但 H は單位時間に單位面積に對する熱量、d は圓筒の直径、k_t は溶液の熱傳導度、θ は温度差(この場合 T_B - T_0 に相當する。但 T_0 は表面より或る距離に於ける溶液の温度)、c は單位容積の溶液の比熱、α は膨脹係數、u は粘性係數、g は重力、n は常数である。依つて

$$H = Ag_t^{1-n} \theta^{1+n} \alpha^n g^n d^{3n-1} c^{n-1} v^{-n}$$

又圓筒が十分に大なるときは、單位面積の熱損失は直径とは無關係となる傾向があるから、直径が無限大となり、圓筒が板となつた場合を考へれば、3n-1=0 又は n=1/3, 依つて固体平面に對しては、

$$H = Ak_t^{2/3} \theta^{4/3} \alpha^{1/3} g^{1/3} c^{1/3} v^{1/3} = A\theta(k_t^2 \alpha g c / v)^{1/3}$$

(2) 式と之を等しいと置けば

$$\sigma E(T_s^4 - T_B^4) + k_v \frac{(T_s - T_B)}{h} - L \frac{dm}{dt} = A(T_B - T_0)^{4/3} (k_t^2 \alpha g c / v)^{1/3} \dots\dots\dots(3)$$

(1), (3) 式より h を消去し、氣體法則より m(=∫_0^h ρ dz) を消去することが出来る。理想氣體の一般式 pv=RT より p=ρRT/M を得る。但 ρ は密度、M は分子量である。蒸気膜中では T=T_s - z(T_s - T_B)/h, 又 p は一定で約 1 氣壓である。

故に

$$\rho = \frac{Mph}{R[hT_s - z(T_s - T_B)]}$$

又

$$\int_0^h \rho dz = \frac{Mph}{R} \int_0^h \frac{dz}{hT_s - z(T_s - T_B)} = \frac{-Mph}{R(T_s - T_B)} \log \left[\frac{hT_s - z(T_s - T_B)}{hT_s} \right]_0^h = \frac{-Mh}{R(T_s - T_B)} \log \frac{T_B}{T_s} = \frac{Mph}{R(T_s - T_B)} \log \frac{T_s}{T_B}$$

故に

$$m = \frac{Mph}{R(T_s - T_B)} \log \frac{T_s}{T_B} \dots\dots\dots(4)$$

(1a) 及び (3) 式を比較し

$$\frac{-WdT_s}{dt} - L \frac{dm}{dt} = A(T_B - T_0)^{4/3} (k_t^2 \alpha g c / v)^{1/3} \dots\dots\dots(3a)$$

此を t に就き積分すれば

$$WT_s + Lm + At(T_B - T_0)^{4/3} (k_t^2 \alpha g c / v)^{1/3} = B \dots\dots\dots(5)$$

(4) 式の m を代入すれば、

$$WT_s + \frac{LM\rho h}{R(T_s - T_B)} \log \frac{T_s}{T_B} + At(T_B - T_0)^{4/3} (k_t^2 \alpha g c / v)^{1/3} = B \dots\dots\dots(6)$$

更に (1a) と (6) 式より h を消去すれば、

$$WT_s - \frac{LMpk_t \log(T_s/T_B)}{R[WdT_s/dt + E\sigma(T_s^4 - T_B^4)]} + At(T_B - T_0)^{4/3} (k_t^2 \alpha g c / v)^{1/3} = B \dots\dots\dots(7)$$

前記の假定に於ては、この式は冷却しつつある固体の温度 T_s と時間 t との關係を示す正確な微分方程式である。常数 A 及び B は流體の性質には無關係である。B は初期又は最終條件で表はされる。従つて時間・温度曲線を膜の厚さ零の時間 t_0 迄外挿すれば、m=0, T_s=T_B となり、(5) 式は、

$$B = WT_B + At_0(T_B - T_0)^{4/3} (k_t^2 \alpha g c / v)^{1/3}$$

又 (7) 式は次の如くなる。

$$W(T_s - T_B) - \frac{Lmpk_t \log(T_s/T_B)}{R[WdT_s/dt + E\sigma(T_s^4 - T_B^4)]} + A(t - t_0)(T_B - T_0)^{4/3} (k_t^2 \alpha g c / v)^{1/3} = 0 \dots\dots\dots(8)$$

勿論實際は蒸気膜はこの状態に到達する以前に第 2 の状態となるが、上述の直線關係の勾配を示すに用いた外挿法は正しいものと思はれる。

方程式の第 1 近似解

(8) の微分方程式を有限項迄積分することは不可能であらう。然し銀球を 80°C より種々の温度の水中に焼入して時間・温度曲線を研究した Speith 及び Lange の實驗結果を検討すれば、この場合の H は -WdT_s/dt である。多くの研究者と同様に、著者等は蒸気膜の温度・時間は、正しく直線的關係を有することを認め、この曲線より dT_s/dt は水温 20, 40, 60°C での冷却の場合に夫々 26.0, 15.6, 12.0°C/sec であるを見出してゐる。依つて (1a) 式の W, dT_s/dt (従つて H), σ, T_s (時間 t に於ける), T_B (=100°C) 及び k_v が既知となる。所要の高温に於ける最後の數値は、International Critical Table に示されてゐる 2 つの温度に於ける傳導度に適合する如き常数を利用し、Sutherland の方程式を用ふれば計算出来る。従つて未知の數値は銀の輻射能 E 及び蒸気膜の厚さ h の 2 つである。今 E=1 (最高値) 及び E=0.05 (最低値) と假定して h を計算すれば、第 1 表の如くなり、計算に依る (1) 式の右邊の 2 項は比較し得る程度の數値となるを示してゐる。

第 1 表 蒸気膜厚さの計算値 (cm)

條 件	水 温 °C					
	20°	40°	60°	20°	40°	60°
	E=1			E=0.05		
初 期	0.0180	0.040	0.053	0.026	0.090	0.194
直線關係の終 期	0.0042	0.0046	0.0049	0.0044	0.0047	0.0051

T. F. Russell の未發表の研究に依れば、蒸気膜厚さの値は略同程度の數値が得られてゐる。但この冷却液には高沸點の有機物を使用してゐる。是等を綜合すれば、その實驗條件では蒸気膜は極めて薄く對流は起らないことが解るが、之は前述せる推理を實證するものである。

次に(6)式を Speith 及び Lange の結果に適用する。既に6つの條件、即ち 20, 40 及び 60°C の水に對する曲線の直線部の初及び終では、 WT_s の値は 1.35×10^9 より 2.74×10^9 力學單位に變化し、一方第2項の $\frac{LMph}{R(T_s - T_0)} \log \frac{T_s}{T_B}$ は h の最高値を採つても 0.000043×10^9 より 0.00145×10^9 に變ることを考察した。従つて(6)式の第2項は他の項と比較し、無視し得る程度であるから、大體に於て、時間・溫度曲線は近似的に直線であるといふ理論的説明を得る。

更に實驗結果より A 及び B の値を求める。(6)式を書き直せば時間 t を含み總ての數値が既知である。 k, c 及び v の適當な溫度の値は Kaye 及び Laby の表より求める。従つて各曲線の初及び終の點より2つの式が得られ、之を解いて A 及び B を計算出来る。第2表はこの結果で、熱量はカロリーで示す。

第2表 常數 A 及び B の値

	水 温 °C			平均
	20	40	60	
A	0.00178	0.00138	0.00140	0.0015
B	65.4	65.7	65.8	65.6

B は不變であるからこれ以上望む所はない。時間・溫度曲線の勾配に關係する A の値は 10% 以上の偏差を示し、系統的な傾向がない。この値は2倍以上變化する勾配から求めたから満足出来る程度の一致をしてゐる。又直徑 2cm の球に應用した結果と平面に應用した理論であるを考へる時、特に然りである。

こゝでは少くも銀球を水焼入した條件と同一の條件に對しては(6)式は次の如く簡單化される。

$$WT + At(T_B - T_0)^{1/3}(k_1 \alpha c v)^{1/3} = B$$

或は B を最終狀態とし、A の數値を代入すれば、

$$T_s = T_B - 0.0015(T_B - T_0)^{1/3}(k_1^2 \alpha c v)^{1/3}(t - t_0) / W \dots (9)$$

又 B を初の狀態とし、 $t=0$ なる時 $T_s = T'_s$ とすれば、

$$T_s = T'_s - 0.0015(T_B - T_0)^{1/3}(k_1^2 \alpha c v)^{1/3}t / W \dots (9a)$$

以上は何れも時間・溫度曲線の第1近似で、溫度を °C、時間を sec、常數を cal、W を cal/°C/cm² としてゐる。常數 A を決する爲に採つた數値は液温 T_0 及び境界が上昇して到達すると考へられる沸點 T_B の中間溫度に關するものである。是等は平面の代りに球に就て行つた實驗結果から得たものであるから、平面に就ての實驗値が得られる時は之を改訂することが必要である。

結 論

本文で導いた式は薄い板に適用される形で示されてゐるが、板の表面及び平均溫度は區別されない。然し(9)又は(9a)式を時間

に就て微分すれば、

$$W \frac{dT}{dt} = -0.0015(T_B - T_0)^{1/3}(k_1^2 \alpha c v)^{1/3} \dots (10)$$

この形は平面の單位面積より毎秒失はれる熱量を示すもので、之は同様な大形の固體にも適用される可きである。何となれば、表面溫度 T_s の固體の熱損失は内部條件に支配されないからである。この場合 T_s は薄板に比し緩徐に變化し、熱流は固體中の溫度勾配を變へれば調節される。薄い板では熱損失は全固體の冷却となる。

使用記號

- A 常數
- α 溶液の膨脹係數
- B 常數(約 0.0015)
- c 溶液の比熱
- d 圓筒直徑
- E 固體の輻射能
- g 重力加速度
- h 蒸氣膜厚さ
- H 單位面積の毎秒熱損失
- k_1 溶液の熱傳導度
- k_v 蒸氣の熱傳導度
- L 溶液の氣化潛熱
- m 單位面積の蒸氣質量
- M 流體の分子量
- v 溶液の運動學的粘性係數
- n 常數(約 1/3)
- p 蒸氣壓力
- ρ 蒸氣密度
- R 氣體常數
- σ Stefan の輻射常數
- t 時間
- t_0 時間 ($h=0$)
- T 溫度
- T_0 溶液の溫度
- T_B 溶液の沸點
- T_s 表面溫度
- T'_s T_s の最初の値
- T_v 蒸氣溫度
- T' T_0 及び T_B の平均
- θ 固體及び溶液の溫度差
- V 蒸氣の互分子容積
- W 固體單位面積の熱容量
- Z 固體境界より流體內への距離

W 6%, Mo 6% 高速鋼の等溫變態の動力學と反應生成物

(J. L. Ham, R. M. Parke, A. J. Herzig, American Society for Metals. Preprint 18 號, 1940 年 10 月) C 0.80, Cr 4.07, W 5.70, V 1.65, Mo 6.09% の高速度鋼に就て、索膨脹、顯微鏡及び硬度試験を實施し、等溫變態速度及び Davenport 及び Bain の所謂 S 曲線を決定した。固相線直下の固溶體より焼入れた場合 595~370°C の間ではオーステナイト變態速度が極めて遅く、曲線は完結

されない。又 815°C~室溫の間でも變態速度は遅いが、其の内でも室溫に於ける速度が最も速い。故に此の鋼の變態は室溫に近く達して變態をなすから、断面の小きなものでも油焼入に依り焼割れを生ずる惧があるが、相當量が殘留オーステナイトとして殘るから、此の種の焼割れは屢々起るものではない。室溫から 370°C の間で、オーステナイトは針狀生成物に變じ、595~815°C では生成物は球狀化する。尙 S 曲線に依り、此の鋼の熱處理を論じてゐる。(日鐵製鐵技總 2 (昭 17) No. 5, 524 (抄録))