

## 焼入冷却剤の研究

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて一部講演)

多賀谷 正義,\* 田村 今男,\* 鍋島 莊平\*

## ON THE QUENCHING MEDIA FOR STEELS

*Masayoshi Tagaya, Imao Tamura and Sohei Nabeshima*

## Synopsis:

An eutectoid steel cylinder, on the surface of which hot-junction of thermo-couple was welded, was heated to 780°C and quenched into various kind of quenching liquid. Then the cooling curves were recorded by the oscillograph to indicate changing of thermo-electromotive force.

The results were as follows, (1) Numerous kinds of substances were added to water but any coolant could not be obtained which had a cooling ability similar to oil excepting waterglass solution. (2) Aqueous solutions of non-volatile substances showed very severe cooling ability and useful for the drastic quenching. (3) Aqueous colloidal solutions were not inflammable and their cooling power could be changed at will according to the concentration, then probably might be used in any particular quenching operation. (4) Concerning oils both mineral and fatty, the heavier or the larger was its molecular weight, the better proved its cooling ability. Fatty oil was more excellent in cooling ability than mineral oil. But even in fatty oil the cooling ability was not excellent if its acid value was high.

## I. 緒言

焼入冷却剤としては鋼を 700°~500° の温度範囲を早く冷却し, それ以下の温度範囲を徐冷する液体が望ましく, 更に経済的な条件が満足されれば更に好適である。

著者等は昭和 23 年頃京阪神地方の多くの工場の現場油について冷却能を調査した所芳しくない結果を得た。その爲現場に於ける焼入油についての關心を高めると同時に, 現場の役に立つ研究の必要性を感じた。

焼入冷却剤について既に多くの研究がなされているが片手間に行つた様な研究が多く, 幾つかの系統的な研究も化学的考察が不充分である。又この種の研究は実験方法によつて異り, 各研究者のデータを互に比較する事は困難であるから著者等は新しく実験を行つた。

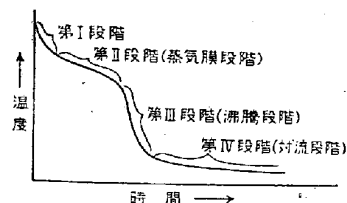
## II. 実験方法

直径 7mm 長さ 40mm の共析鋼の中央表面に Pt, Pt-Rh 熱電對の熱接點を熔接し, 780°C に加熱してそのまま焼入剤中に焼入し, そのときの熱起電力の變化を横河製電磁オシログラフで測定した。振動子は D 型を用いた。

## III. 結果及び考察

## (A) 冷却曲線に就て

液体の冷却曲線に三つの段階のある事は既に認められている事實であるが, 著者等の実験に於ては第 1 圖の如く四つの段階となつた。これは実験方法の相違によるも



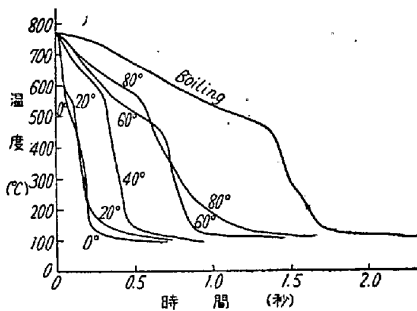
第 1 圖 冷却曲線説明圖

ので, 鋼表面の冷却曲線を測定したからである。第 I 段階は焼入瞬間から鋼周囲の局所的な一部の液の沸點に達する迄の冷却である。併しこの段階は再確認する程重要な意味はない。第 II 段階は既に認められている蒸気膜段階 (Dampfhautvorgang) で冷却が遅い。この段階に

\* 大阪大學工學部

於ては氣化のし易き即ち液の蒸氣壓と蒸發潜熱及び氣泡の離れ易き即ち鋼の表面狀況と鋼と液との間の界面張力が主なる因子である。第Ⅲ段階は沸騰段階 (Kochvorgang) で冷却が最も早い。この段階に於ては蒸發潜熱が最も大きな因子である。第Ⅳ段階は對流段階 (Konvektionvorgang) で冷却は遅く粘性が主な因子である。これ等に關する詳細は後報にゆづる。

(B) 水道水



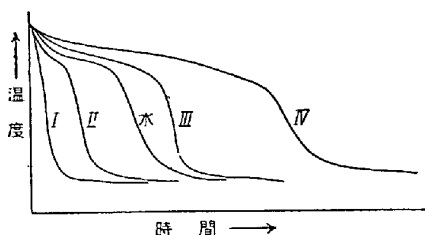
第2圖 蒸溜水の冷却曲線

第2圖の如く、第Ⅰ段階は0°の水では約570°C迄達し、水温が高くなると短くなり約60°Cでこの段階が認められなくなる。蒸氣膜段階は水温上昇と共に長く遅くなる。而も沸騰段階は水温が上昇してもあまり遅くならない。

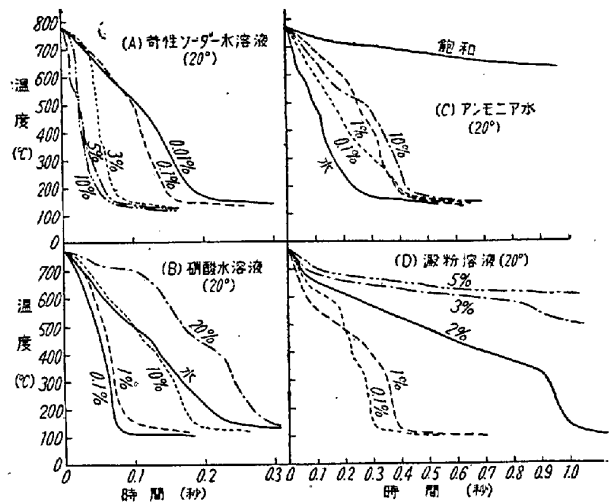
水は冷却速度が早いから焼きの入り難い材料の焼入に用いられるが低温に於ても尙早い冷却を示す爲に焼割れの危険性が多い。水温を上昇すると700~500°Cの冷却は40°C以上で急激に減少し遂にナタネ油より遅くなるが300°C以下の低温でなほ相當早い冷却を示す。即ち水温を高くすると焼入り難く而も割れ易くなる。それ故水を使用する場合は出来るだけ水温を低くする様に注意しなければならない。

(C) 水溶液

種々な溶質種々な濃度について多くの實驗を行つた。第3圖によつて、水の冷却曲線を基準として大略の曲線の傾向を述べると、NaCl, NaOHの如き non-volatile solute は濃度大となると共に蒸氣膜段階が短くなり遂に無くなる。沸騰段階は多少冷却速度早くなる。(第4圖



第3圖 水溶液の冷却曲線説明圖



第4圖 代表的水溶液の冷却曲線

(A)) 即ち第3圖の水の曲線からⅡの如くなり遂にⅠの如くなる。その爲冷却作用は濃度大となる程大となり或る一定値に達する。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClの如き熱分解を多少起すと考えられる溶質の場合に濃度大となると共に蒸氣膜段階は最初短くなり再び長くなつて来る。(第4圖(B)) 沸騰段階は多少早くなる。即ち濃度の低いときは第3圖Ⅱの如き曲線を示すが、更に濃度が増すとⅢの如き曲線となる。それ故濃度大となると共に冷却能を増し或る濃度で極大となり更に濃度が増すと減少する。NaHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OHの如き完全な volatile solute は濃度大となる共に蒸氣膜段階が長くなり沸騰段階は遅くなる即ち第3圖Ⅳの如き曲線を示す。それ故冷却能は濃度大となる程減少する。(第4圖(C))

要するに水溶液の冷却能は大略液の蒸氣壓に比例的である。併し、NaOH, NaCl等の non-volatile soluteの場合には蒸氣壓が殆んど同一であつても冷却能に大きな相違のある場合が多い。この場合液體と鋼との間の界面張力が大きな影響を及ぼしている様に考えられる。

(D) その他水を主成分とする液體

ベントナイト、トノコの如きものゝ固體懸濁水はその粒度によつて非常に異り、未だ實驗不充分であるが焼入れの際鋼表面に懸濁物が附着して表面狀況を變え第3圖Ⅱの如き曲線となるが濃度大となるとⅢからⅣの如き曲線となる。石灰水等も同じ事が言える。

ゼラチン、澱粉、石鹼等の水溶液即ち膠質溶液は蒸氣膜段階に於て蒸氣膜の外側に固形の『カワ』が出来て蒸氣膜を非常に安定にし、濃度の極めて低いとき(0.1%以下)では第3圖Ⅲの如き曲線を示すがそれ以上となるとⅣの如くなり曲線が極めて不規則となり再現性が無くなる。(第4圖(D))

以上の如き固體懸濁水或は膠質溶液を油の代用燒入液として使用する試みがあるが水ガラス水溶液を除いては無駄な試みの様に思われる。水ガラス水溶液については後報にゆづる。

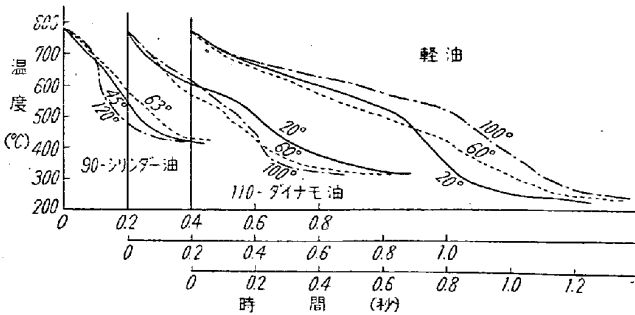
要するに水に他物質を添加する事によつて、300°C 以下のマルテンサイト段階に於ける冷却速度が早いという水の缺點を除く事は困難で、この冷却速度を遅くする程添加すれば700°C~500°Cのパーライト段階に於ては非常に冷却が遅くなり燒入れの目的を達する事は出来ない。併し、苛性ソーダ溶液等の non-volatile solute の水溶液は非常に急激な冷却能を持つ爲に有役であり、又膠質溶液は燃えず濃度に應じて自由に冷却能を調節する事が出来るから燒入トルスタイトを得る目的の燒入或は高周波燒入等の特殊な燒入れに應用出来る様に思われる。

(E) 礦物油

礦物油としては潤滑油、燃料油について實驗を行った。礦物油は高級炭化水素の混合物で炭化水素は  $C_nH_{2n+2}$  の如き數種の系列に従つて炭素原子数  $n$  が増すとそれに従つて分子量、粘度が増加し引火點が上昇する。潤滑油、燃料油の中から平均炭素原子数の少いもの、中間、大きいもの、代表的なもの即ち輕油、ダイナモ油、シリンダー油を選びその性質と冷却能を比較すると第1表及び第5圖の如くである。第1表は規格で示された性質で平均炭素原子数は種々な性質から推定したものである。

第1表 礦物油

油名	引火點	粘度 (レッドウッド)	平均炭素原子数 $n$
輕油	50° 以上	—	14~16
110-ダイナモ油	170° 以上	110 (50°C)	約 30
90-シリンダー油	200° 以上	90 (100°C)	26~30



第5圖 礦物油の冷却曲線

第5圖から明らかである如く、平均炭素原子数の大きい、従つて分子量の大きい重い油程 (1) 冷却曲線の四つの段階が不明瞭となり (2) 蒸氣膜段階が短くなり (3)

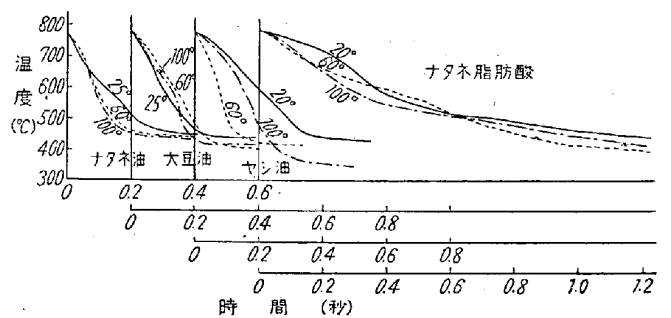
沸騰段階の冷却が早く (4) 而も對流段階の初まる温度が高温になる。(5) 更に油の温度の影響が少くなる。即ち高温で早く低温で遅い燒入冷却劑として好適な冷却を示す様になる。

以上の結果は粘度の大きい重い油程冷却能がよい事を意味するが大物の燒入れの場合は粘度も大きな因子の如く考えられるから粘度約 150 (50°C) 以下である事が望ましい様に思われる。

(F) 植物油

第2表 植物油

油名	主成分	脂肪酸としての平均炭素原子数 $n$	平均分子量
ヤシ油	ラウリン酸 トリグリセリド	12	約 650
大豆油	リノール酸 トリグリセリド	18	約 850
ナタネ油	エルシン酸 トリグリセリド	22	約 950

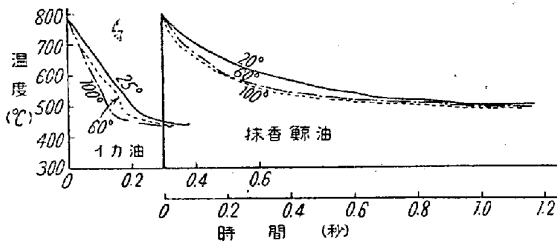


第6圖 植物油の冷却曲線

植物油は高級脂肪酸のグリセリドの混合物を主成分とするが組成は非常に複雑である。今ヤシ油、大豆油及びナタネ油を例にとつて述べると、第2表はヤシ油、大豆油及びナタネ油の主成分、平均炭素原子数及び平均分子量を示す。第6圖は夫々の冷却曲線である。分子量が大となるに従つて礦物油の場合と殆んど同じ事が言える。即ち分子量大となるに従つて (1) 冷却曲線の四つの段階が不明瞭となり (2) 蒸氣膜段階が短くなり (3) 沸騰段階の冷却が早く (4) 而も對流段階の初まる温度が高温になる。(5) 更に油の温度による影響が少くなる。即ち燒入油として好適な冷却を示す様になる。

第6圖にはナタネ脂肪酸の冷却曲線をも附記した。ナタネ油即ち脂肪酸グリセリドに比して脂肪酸は非常に悪い冷却曲線を示す。一口にナタネ油とか大豆油とか言つてもその精製方法或は酸敗等によつて酸價が種々異つているのが普通である。以上の如く脂肪酸の冷却能が小さいのであるから酸價の高い油は冷却能が悪い様に思われる。

## (G) 動物油



第7圖 動物油の冷却曲線

動物油も植物油と同様高級脂肪酸のグリセリドを主成分とする油脂であるが、この外に高級アルコール及びそれ等のエステル、蠟等を含む事が多く、特に海棲動物油に於て著しい。第7圖は大部分脂肪酸グリセリドである(不飽和物約1.2%)イカ油と脂肪酸グリセリド約60%、高級アルコール約40%の抹香鯨油の冷却曲線を示す。抹香鯨油の冷却能は非常に悪く、高級アルコールの存在は冷却能に非常に悪い影響を及ぼす事がわかる。

## (H) 礦植動物油の比較

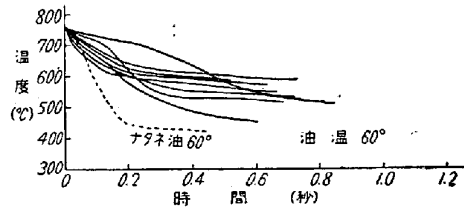
以上の油について比較して見ると脂肪酸グリセリドを主成分とする油脂は冷却能が非常によく高級アルコールを含む抹香鯨油、グリセリドでないナタネ脂肪酸及び礦物油は良くない。而もこれ等の油は分子量が大となる程冷却能は良くなる。

これ等の油について冷却能に作用すると思われる種々な性質即ち沸点、比熱、蒸發潜熱、熱傳導率、粘度等を調べたが比熱、蒸發潜熱、熱傳導率には殆んど差が無く、沸点、粘度は分子量が増大するに従つて上昇し、又、炭化水素、高級アルコール、脂肪酸について比較すると沸点は脂肪酸が最も高く高級アルコール、炭化水素の順となり、粘度は高級アルコールが最も大きく次は脂肪酸で炭化水素が最も粘度が小さい。脂肪酸はグリセリドとなると沸点も粘度も急激に上昇する。併し一般に油脂は種々な脂肪酸グリセリドの混合物であるから融點も粘度もあまり上昇せず沸点のみが非常に高い。むしろ沸点に達する迄に熱分解する。結局沸点の高い事は蒸氣壓の低い事を意味し水溶液の項で述べたと同様の意味で冷却能がよい。

以上の事から脂肪酸グリセリドで而も分子量の大きいナタネ油の冷却能が非常に優秀である事は當然である。

## (I) 現場油

参考迄に京阪神地方で使用している現場油の冷却曲線を第8圖に示す。これは昭和23年のデータであるから戦争中から使用していたもので老化していた爲であらう



第8圖 現場油の冷却曲線

が非常に悪い。最近各工場共油の取替を行つている様である。

## IV. 結論

水に如何なる物質を添加しても、水ガラスを除いては水を主成分とする限り油の代用焼入液とする事は出来ない。併し、苛性ソーダ溶液の如き non-volatile solute の水溶液は強烈な冷却能を持つ爲に有用であり、膠質溶液は燃えず濃度によつて自由に冷却能を調節出来るから特殊な焼入作業に應用出来る。

油は平均分子量の大きい重い油程冷却能がよく、礦物油よりも油脂の方が優れている。併し油脂でも酸價の高い場合は冷却能はよくない。(昭和26年3月寄稿)

## 参考文献

- 1) H. J. French: Trans. A. S. S. T. 17 (1930), 646 and 798.
- 2) K. G. Speith und H. Lange: Mitt. K.-W.-Inst. Eisenfor. 17 (1935), 175.
- 3) 原於菟雄: 本誌 21 (昭10), 802.
- 4) Iron and Steel Inst. Special Report No. 24 (1939) 269~318
- 5) A. Rore: Arch. Eisenhüttenwes. 13 (1939~1940), 345
- 6) 俵 信次: 本誌 27 (昭16), 583.
- 7) W. Peter: Arch. Eisenhüttenwes. 20 (1949) 263.