

我が国における熱処理冷却剤の冷却特性に関する研究および標準化活動の概要

有本享三 *，島岡三義 **

An Overview of Researches and Standardization Activities on Test Systems for Quenchant Characterization in Japan

Kyozo Arimoto *, Mitsuyoshi Shimaoka **

* Arimotech Ltd., 4-3-2-701 Habucho, Kishiwada, Osaka 596-0825, Japan

** National Institute of Technology, Nara College, 22 Yata-cho, Yamatokoriyama, Nara 639-1080, Japan

* Corresponding author: kyozo_arimoto@arimotech.com

Keywords: Quenchant, cooling characteristics, JIS probe, lumped heat capacity method, and LQD project

1. はじめに

熱処理冷却剤の冷却特性を評価するための試験に関する研究は、各国の研究機関や企業において実施されてきている。この冷却特性の評価には、たとえば、冷却時に変化する温度が 2 レベルの設定値を通過するのに要する時間、蒸気膜段階から沸騰段階および沸騰段階から対流段階への変化点、並びに冷却速度曲線における最大冷却速度およびその発生温度が用いられている^(1,2)。これらのデータは、熱処理冷却剤の開発やその劣化の評価において利用することができる。

国内ではこの種の研究は 1930 年代から実施されており、たとえば佐藤⁽³⁾は 1933 年に Fe-Cr-Ni 合金の円柱プローブを用いた試験装置の開発と応用について報告している。その後、1941 年に、俵⁽⁴⁾はクロメルとアルメルの半球を接合したプローブを用いた研究を発表している。さらに、1950 年代には、多賀谷と田村⁽⁵⁾によって銀の円柱プローブを用いた試験法が開発され、様々な熱処理冷却剤に適用された。以上は、国内におけるこの分野を代表する初期の研究と見なされる。

特に多賀谷と田村の研究成果は、1965 年における JIS K 2526 “熱処理油の冷却能力試験方法”の制定に貢献した。この規格の内容は 1980 年に制定された JIS K 2242 “熱処理油”に引き継がれ、現在も有効な状態にある。

国際的には、1995 年に ISO 9950 “工業用焼入れ油-冷却特性の測定-ニッケル合金プロー

ブ試験法 (Industrial quenching oils - Determination of cooling characteristics - Nickel -alloy probe test method)”が制定されている。同年には、世界貿易機関 (WTO: World Trade Organisation) が制定した貿易の技術的障壁に関する協定 (the Agreement on Technical Barriers to Trade) が発効した。この協定を考慮することにより、JIS K2242 には銀円柱の中心で温度測定を実施するタイプのプローブに関する規定が 2006 年に追加された。

2000 年代に入って熱処理シミュレーションが普及すると、熱処理対象物の表面冷却特性を規定するための熱伝達係数データが必要とされるようになった。国際熱処理表面技術連盟 (IFHTSE: Federation for Heat Treatment and Surface Engineering) が液体熱処理冷却剤データベース (LQD: Liquid Quenchant Database) プロジェクト⁽⁶⁾を立ち上げ、国内でもこれに関連する活動が実施された。

2. 国内における初期の代表的な研究

2.1 佐藤の Fe-Cr-Ni 合金円柱プローブを用いた研究

佐藤⁽³⁾が開発した試験装置を Fig. 1 に示す。そこでは、Fe-20%Cr-20%Ni 合金製円柱プローブ (直径 6 mm, 長さ 70 mm) を 800 °C に加熱し、各種熱処理冷却剤に浸漬する。この間にプローブに発生する熱収縮量の変化を測定し、それを温度変化に変換することで冷却曲線を得ている。Fig. 1 中に示された記号の意味は、F: 炉, C: 炉蓋, T: 冷却槽, M: 熱処理冷却剤かく拌用モータである。炉蓋の左側にあるプローブはその位置に炉が移動することで加熱され、その後 90 度回転して熱処理冷却剤に浸漬される。

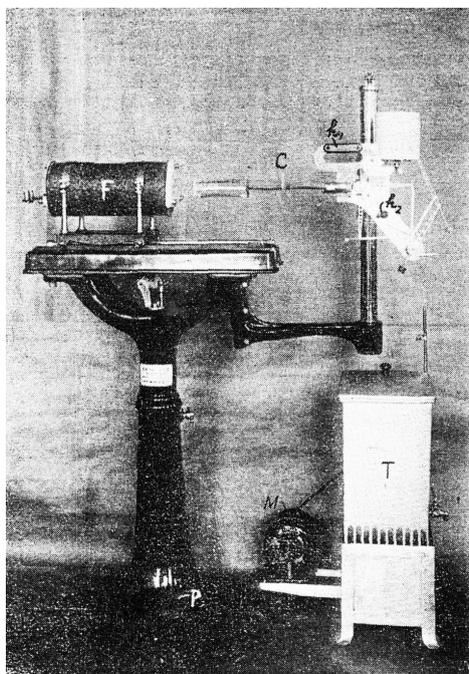


Fig. 1: Sato's apparatus

佐藤は、粘土、黒鉛粉、研磨粉、ホウ砂の泥状混合物をプローブの表面に塗布して乾燥させ、それを加熱して温度の異なる水に浸漬することで Fig. 2 に示す冷却曲線を得た。図には、実験の映画撮影から得たプローブ（直径 13mm、長さ 51mm を使用）の写真が著者らによって追加されている。塗布物がない場合、プローブは冷却後の短期間は蒸気膜に覆われる。一方、塗布物がある場合、プローブ表面には冷却の初期から微細な蒸気の泡が活発に発生する。

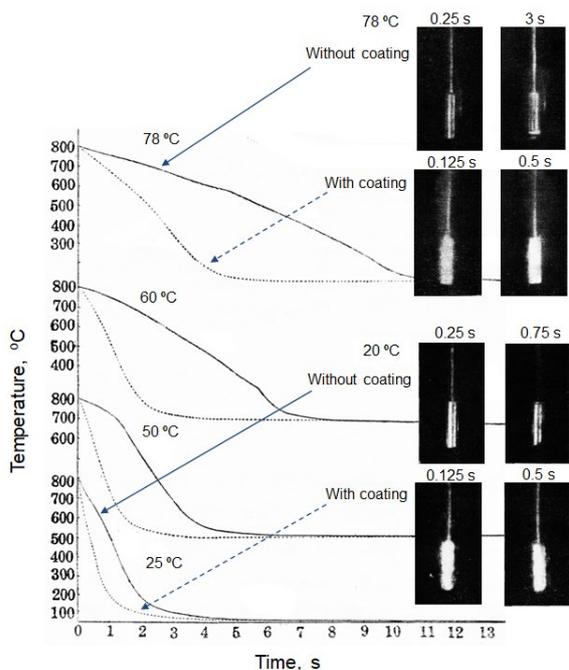


Fig. 2: Cooling curves with photos

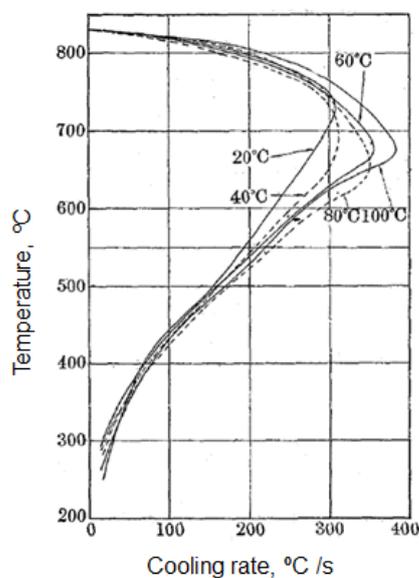


Fig. 3: Cooling rate curves for rapeseed oil

原は、佐藤の試験装置を、水、菜種油、大豆油、新魚油、古魚油、混合油（古魚油と菜種油）に対して 830 °C からの浸漬冷却特性を求めするために用いた⁽⁷⁾。この実験ではプローブの直径が 5mm に変更されている。Fig. 3 には、静止菜種油から得られた冷却速度曲線を示すが、この他に、新魚油、古魚油、菜種油と古魚油の等量混合油などに対するものが報告されている。原は、800~400 °C の間での平均冷却速度が、冷却時にかく拌を加えると増加することを見出した。

2.2 俵の小型球プローブを用いた研究

小型球プローブを用いた冷却特性試験装置が俵⁽⁴⁾によって開発され、水、食塩水、石けん水、そして 21 種の動植物油に適用された。このプローブは、Fig. 4(a)に示すように、直径 4mm のクロメルとアルメルの半球を溶接して作製されており、その接合部は熱電対となる。一方、球体の両側にはそれと同じ材質のワイヤー（直径 0.2 mm）が溶接されており、これらは熱電対の導電線およびプローブ質量の支持体として機能する。

プローブは Fig. 4(b)に示すように 850 °C に加熱された後、円運動によって静止冷却剤中に浸漬され、約 70 mm/s の接線速度で熱処理冷却剤中を移動する。この球状プローブのコンセプトは、Engel⁽⁸⁾の研究成果に基づくものであるとみなすことができる。すなわち、小型球プローブの中心で測定される温度はその表面の平均値とみなすことができ、その表面での熱伝達係数は集中熱容量法の適用によって求めることができる。

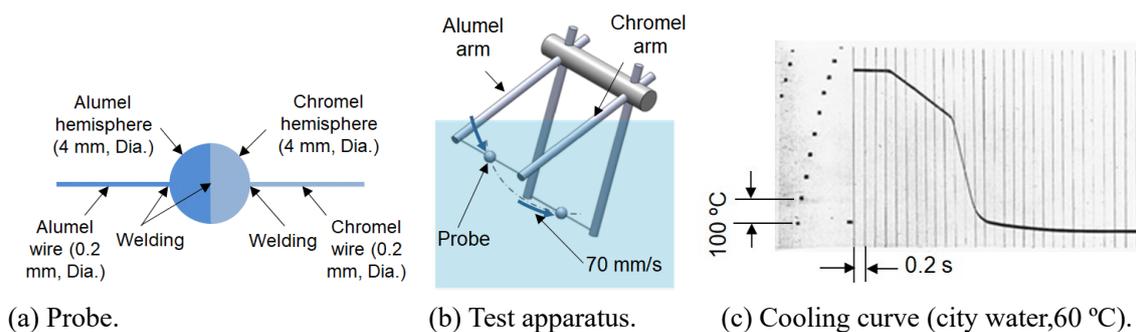


Fig. 4: Tawara's test apparatus using 4mm dia. spherical probe and obtained cooling curve

様々な熱処理冷却剤に対し、俵は 20 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, および 100 °C の温度で冷却試験を行った。たとえば、Fig. 4 (c)では 60 °C の水道水に対する冷却曲線を示す。この試験から得られた結果として示されているのは、蒸気膜段階から沸騰段階への変化点、700~300 °C の間の冷却に要する時間、冷却速度曲線、限定された熱処理冷却剤に対する冷却曲線である。動植物油と鉱物油の冷却特性の違いが、冷却速度曲線の形状によって明らかにされている。俵は、プローブの校正を特定の精製菜種油を標準油とすることで実施したと述べている。

2.3 銀円柱プローブを用いた多賀谷と田村の研究

熱処理冷却剤の冷却特性を調べるため、多賀谷と田村⁽⁵⁾は銀円柱プローブを用いた試験装置を開発した。プローブの寸法は直径 10 mm, 長さ 30 mm で、Fig. 5 に示すように、その表面と中心に熱電対（銀とクロメルの組合せ）を配置した。試験に用いる冷却剤の量は 500 ml とした。プローブの材料として銀を選択したのは、Rose⁽⁹⁾や Peter⁽¹⁰⁾による銀球プローブの研究からの影響によるとの記載がある。プローブの形状を円柱としたのは、結果を Grossmann の焼入れ性に関する研究⁽¹¹⁾と関連づけるためであると想像することができる。

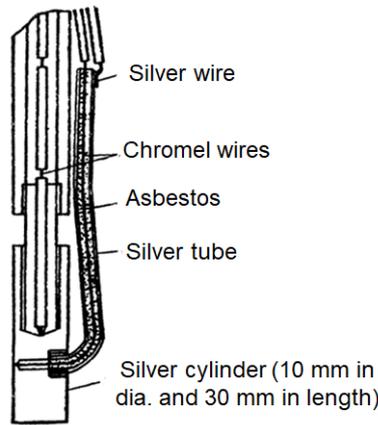


Fig. 5: Silver cylindrical probe

多賀谷と田村⁽¹²⁾は、様々な熱処理冷却剤に対して上述の試験装置を適用することで冷却曲線を得た。一方、中心または表面での測定、異なる直径のプローブ使用という個別の条件から得られた冷却曲線は、時間を t/Dn に置き換えてパラメータ n を適切に選択すれば、単一の曲線に統合できることを見出した。そして、これを冷却の母曲線と名付けた。Fig. 6 には母曲線の例を示す。横軸の単位は、 $D=1\text{ cm}$, $n=1$ の標準的な場合には秒である。

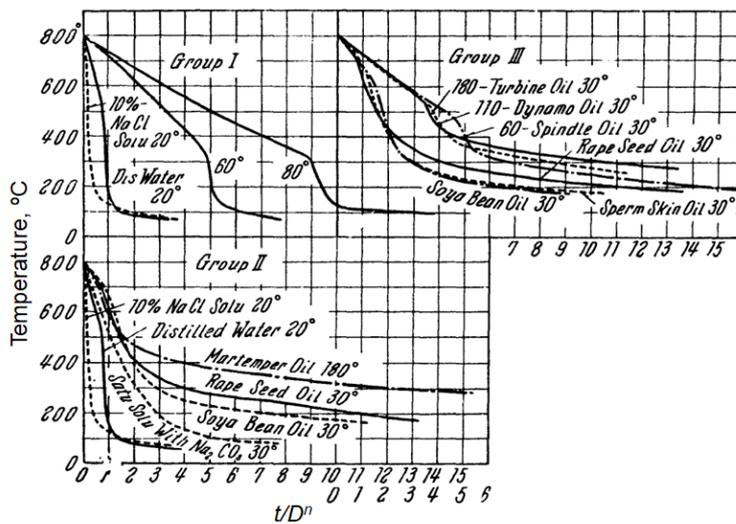


Fig. 6: Master cooling curves for three quenchant groups

多賀谷と田村は、熱処理冷却剤の銀円柱プローブ試験から得た冷却曲線から鋼の急冷度を決定する方法を開発した⁽¹²⁾。この目的のため、まずは Grossmann の試験を炭素工具鋼 (JIS SK6) と軸受鋼 (JIS SUJ2) の円柱試験片に適用した⁽¹³⁾。試験片の直径は、SK6 では 8, 10, 12, 15, 17, 20, 25, および 30 mm, SUJ2 では 12 mm から 42 mm の間で 2 mm 間隔, 45 mm から 70 mm の間で 5 mm 間隔とした。これらを Fig. 6 とほぼ同じ熱処理冷却剤を用いて

急冷し、Grossmannの方法に従って急冷度 H_{Fe} と表面熱伝達係数 C_{Fe} を求めた。

一方、銀プローブの冷却過程に伝熱特性の温度依存性を考慮しない伝熱計算を適用し、前述のGrossmann試験と同じ熱処理冷却剤に対する冷却度 h_{Ag} と表面熱伝達係数 C_{Ag} を求めた。この結果と既述のGrossmann試験のデータを比較することで、Fig. 7に示す h_{Ag} と H_{Fe} の関係を得た。まず、銀プローブ冷却曲線における800℃から300℃への温度降下に要する時間 t を直線 $t-h_{Ag}$ に適用することによって、銀プローブの冷却度 h_{Ag} を読み取ることができる。この h_{Ag} を冷却油のグループに対応する曲線に適用すれば、鋼の冷却度 H_{Fe} が得られる。多賀谷と田村は、上記の手順は多くの仮定を含むので注意して使用すべきものであるが、これに替わる方法は存在しないと記している。現在、この種の問題は、熱処理シミュレーションの機能の一部を用いることで厳密に取り扱うことができる。

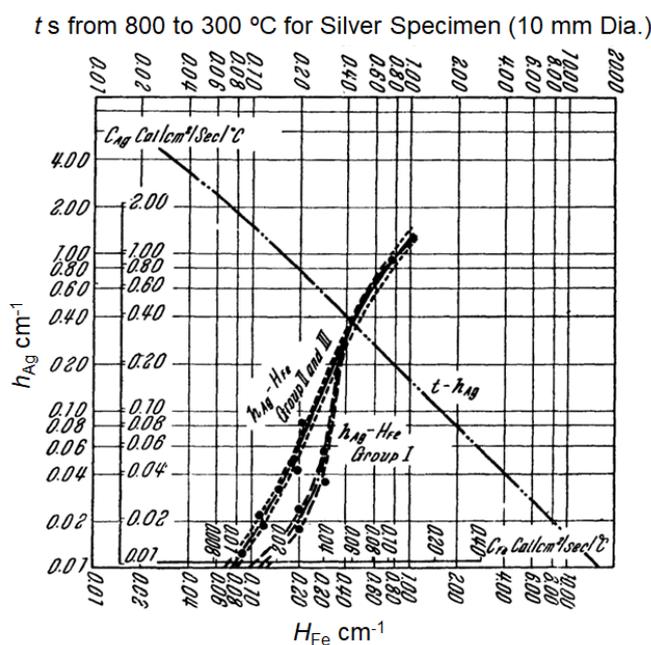


Fig. 7: Relation between quench severities h_{Ag} and H_{Fe}

3. JIS K 2242 の制定

3.1 制定の経緯

多賀谷と田村の研究に基づき、1965年にJIS K 2526“熱処理油冷却性能試験方法”がこの分野の世界初の規格として制定された。この規格は、同時に制定されたJIS K 2242“熱処理油”のサブ規格として位置づけられるものである。1980年には、JIS K 2526の内容がすべてJIS K 2242の中に移動された。

JIS K 2242-1978の解説には、多賀谷と田村の研究が規格に採用された経緯が記されている。すなわち、多賀谷と田村の装置はこの時点でかなり広く使用されており、精度と再

現性においても高評価となった。一方、佐藤のものは、操作が簡単で実作業に適しているが、合金鋼円柱の長さ変化の測定に機械的誤差が生じやすく、再現性、繰り返し性に問題があるとの評価がなされた。俵法についての記載はなく、これは俵が所属していた機関が廃止されたため、装置が確認できなかったことが理由ではないかと想像できる。

Fig. 8 (a)には JIS K 2242 規格のプローブの外観を示す⁽¹⁴⁾。このプローブは、円柱表面のみで温度測定するという点で、Fig. 5 の多賀谷と田村の研究時のプローブとは異なる。この規格には、試験では 250 ml の静止熱処理冷却剤を用いるとの記載がある。一方、得られた冷却曲線から求めるべき冷却特性は、蒸気膜段階から沸騰段階への変化点（特性温度）、および 800 °C から 400 °C までの所要冷却時間である。冷却の母曲線、急冷度、冷却速度曲線に関する記述はこの規格には含まれていない。



(a) Type A.



(b) Type B.

Fig. 8: JIS K 2242 probes

3.2 ISO 9950 と貿易の技術的障壁に関する協定との整合性

Wolfson 熱処理センター(WHTC)が 1982 年に発行した仕様書“Laboratory Test for Assessing the Cooling Characteristics of Industrial Quenching Media”に基づき、ISO 9950 : Industrial Quenching Oils - Determination of Cooling Characteristics - Nickel-Alloy Probe Test Method が 1995 年に発行された。この規格では、冷却曲線に基づく浸漬温度から 600, 400, 200 °C まで降温するのに要する時間、冷却速度曲線に基づく最大冷却速度、最大冷却速度が発生する温度、300 °C での冷却速度を求めて報告することが要求されている。

ほぼ同時期の 1994 年には、1979 年に合意された関税と貿易に関する一般協定 (GATT: General Agreement on Tariffs and Trade) が、貿易の技術的障壁 (TBT: Technical Barriers to Trade) に関する協定として改定された。翌年、これは世界貿易機関 (WTO: World Trade Organisation) 協定に包含された。

このような状況に対応するため、JIS K 2242 は 2006 年に改正された。そのポイントは、主に水溶性熱処理冷却剤に対応するため、銀の円柱状プローブの中心に直径 1 mm のシース熱電対を挿入したプローブを用いる手法 (B 法) の追加である^(15,16)。このプローブの外観を

Fig. 8 (b)に示す。一方、従来の測定法はA法と名付けられた。改正されたJIS K 2242はISOをMOD(改正)したものとみなされているが、さらにWTO/TBT協定の趣旨との整合性を図るため、2007年には日本熱処理技術協会内にJIS K2242の国際標準化推進委員会が日本金属加工油剤協会と共同で設置された⁽¹⁷⁾。

一方、B法の規定の一部は、2010年にASTM-D7646: Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Aqueous Polymer Quenchants for Aluminium Alloys by Cooling Curve Analysisとして採用された。このASTM規格には、B法の規定には存在しない冷却速度曲線に関する記述が含まれている。

4. 国際熱処理表面技術連盟の液体冷却剤データベースプロジェクト

熱処理シミュレーションは、2000年代初頭には熱処理による変形や残留応力を予測するための有効なツールとして認識されるようになった。この手法では、熱処理部品モデルの表面における熱伝達係数を特定する必要がある。そこで、国際熱処理表面技術連盟(IFHTSE)は、2010年に既存の冷却特性試験法で測定された冷却曲線から熱伝達係数の温度曲線を得ることを目指し、液体冷却剤データベース(LQD: Liquid Quenchant Database)プロジェクト⁽⁶⁾を設置した。

この目的のため、LQDプロジェクトは、ISO 9950, JIS K 2242 (B法)、およびLiscicプローブ(インコネル円柱、直径50mm×長さ200mm)を用いた方法を提案した⁽⁶⁾。その提案書には、JIS B法で得られた冷却曲線に集中熱容量法を適用して得られたFig. 9の熱伝達係数-温度曲線が一例として示されている。

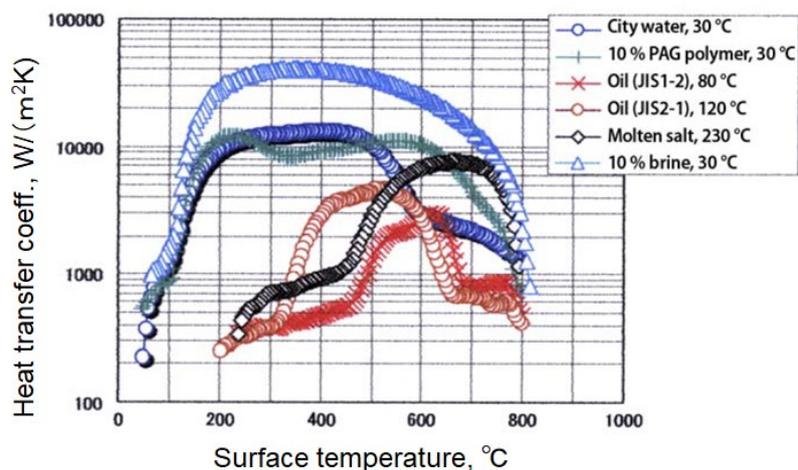


Fig. 9: Heat transfer coefficients from JIS K 2242 method B probe

LQDプロジェクトの要求に応じて、国内の熱処理冷却剤メーカーや研究機関はFig. 9

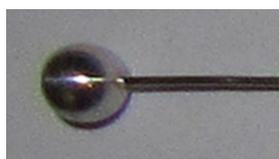
と同様の熱伝達係数曲線を主要な冷却剤に対して求めた。これらは Excel ファイル (38 シート) として日本熱処理技術協会の Web サイトに掲載されている。一方, ISO 規格に基づいて測定された冷却曲線に対しては, 逆計算を適用して熱伝達係数曲線を求める試みを実施された。しかし, これらの熱伝達係数曲線についての包括的なデータベースは構築されていない^(18,19)。

2019 年, LQD プロジェクトの一部メンバーにより, Tensi プローブで測定した冷却曲線に逆計算法を適用して得た熱伝達係数曲線が報告された⁽²⁰⁾。この Tensi プローブはインコネル 600 製であり, 寸法が直径 15mm で長さ 45mm に設定されている。熱電対は中心だけでなく, 表面に近い 3 点 (底面からの距離が異なる) にも設置された。数点の冷却曲線を用いた逆計算の結果, 熱電対位置で得られた熱伝達係数曲線は, 従来の中心点のみの計算よりも現象を精密に捉えていることがわかった。

5. 俵法に基づく試験装置の試作

LQD プロジェクトと並行して, 熱処理技術協会における熱処理冷却剤の冷却特性に関連する研究部会では, 俵式の試験装置の復元が試みられた⁽²¹⁻²⁴⁾。その目的は, 熱伝導率の良好でない金属プローブでも, 小型球であれば集中熱容量法が利用可能であることを確認することであった。なお, クロメルとアルメルの直径 4mm の半球を接合した Fig. 4(a)のオリジナルのプローブは, 通常利用可能な工作法では製作が困難であった。

球プローブに使用する金属は, 第 1 号と第 2 号の試作品ではインコネル, 第 3 号試作品では白金であった。白金プローブの場合には, Fig. 10(a)に示すように, 球体を直径 0.5 mm の白金管で支持し, その内部に 0.25 mm のシース熱電対を挿入することで球体中心の温度を測定した。



(a) Platinum.



(b) Austenitic stainless steel.

Fig. 10: Spherical probes for prototypes

白金プローブを取り付けた試験装置は 20 °C の 10 %PGA 溶液に適用され, 冷却曲線と熱伝達係数曲線が Fig. 11⁽²²⁾に示すように得られた。この結果に集中熱容量法を適用することにより, 熱伝達係数が求められた。これらの試験において, プローブの円運動には 17.5, 35, 70 mm/s の 3 レベルの接線速度が設定された。この速度の違いは, 冷却曲線と熱伝達係数曲線の形状において明確に表れている。

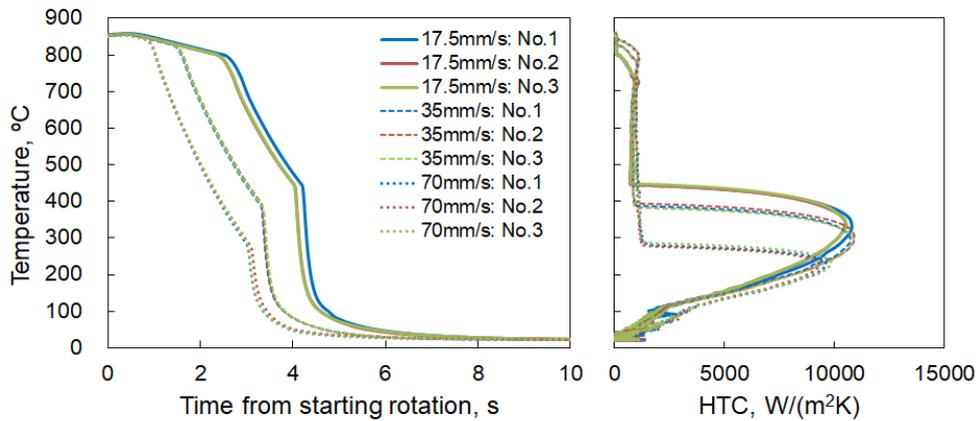


Fig. 11: Cooling and heat transfer coefficient curves of 10 % polymer solution at 20 °C

同様の実験を 40°Cと 60°Cの 10%PGA 溶液についても行った。500°Cから 600°Cの間では蒸気膜の状態は安定しているのです、この間で上述の 3 条件で得られた熱伝達係数を平均化した。このようにして得られた熱伝達係数を、Fig. 12 に示すように、溶液温度とプローブ回転の接線速度のグラフとして表示した。この図からは、溶液温度とプローブ接線速度の熱伝達係数への寄与が明らかとなる。

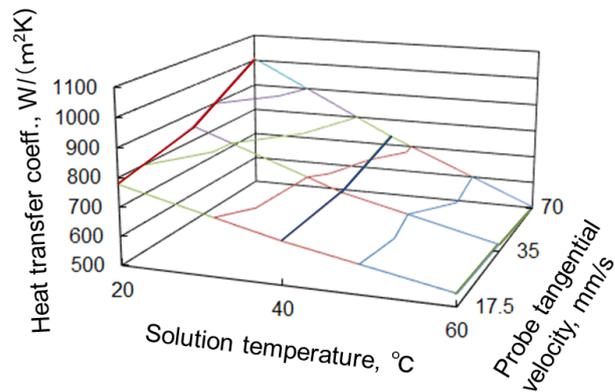


Fig. 12: Average heat transfer coefficients of 10 % polymer solution in between 500 and 600 °C probe temperature

Fig. 10(a)の白金球プローブを用いた試験における冷却過程の動画を調べたところ、白金支持管の特定の位置で蒸気膜が先行崩壊し、そのことが球体の蒸気膜の安定性に影響していることが明らかとなった。そこで、球体を 0.2 mm の金属線で支持する俵独自の方法を参考にする事で Fig. 10(b)のプローブを開発した。すなわち、直径 4 mm のオーステ

ナイト系ステンレス鋼球に 0.6 mm の穴を開け、そこに直径 0.2 mm のクロメル・アルメル熱電対を挿入した。その後、穴と熱電対線の間隙を耐熱性無機接着剤で埋めた。このプローブが良好に機能することを複数の試験で確認したが、より耐久性のある金属への変更は実施されていない。

6. おわりに

本報告では、熱処理冷却剤の冷却特性を明らかにするために国内で実施された主な研究と、それに基づく規格化活動について述べた。特に、ISO 9950 制定の 30 年前に存在していた JIS K2526 の背景となった研究とその規格化の経緯について明らかにした。

国内での LQD プロジェクト活動では、銀円柱プローブで測定した冷却曲線に集中熱容量法を適用することで、熱伝達係数曲線が容易に得られることが示された。一方、俵の研究コンセプトに基づく小型球プローブを用いた試作装置においても、集中熱容量法が有効に利用できることが確認された。

ISO9950 は制定から 25 年以上を経過しており、この間に測定技術や逆計算手法が大幅に進展していることによってその改訂が望まれる。そのための国際的な活動においては、この解説で述べた日本における成果が効果的に利用できるものとする。

参考文献

- (1) G. E. Totten, G. M. Webster, H. M. Tensi and B. Liscic: *Heat Treat. Met.* **4** (1997) 92-94.
- (2) L. Canale, X. Luo, X. Yao and G. E. Totten: *J. ASTM Int.*, **6**(2) (2009) Paper ID JAI101981.
- (3) 佐藤清吉：金属の研究，**10**(3) (1933) 63-70.
- (4) 俵 信次：鉄と鋼，**27** (1941) 583-599.
- (5) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，**15**(11) (1951) 535-537.
- (6) B. Liscic and T. Filetin: *Proc. of European Conf. on Heat Treat.* (2011), *Quality in Heat Treat.*, Wels, Austria.
- (7) 原 於菟雄：鉄と鋼，**21**(10) (1935) 802-811.
- (8) N. Engel: *Untersuchungen über die Stahlhärtung*, (Ingenieurvidenskabelige Skrifter. 1931 A. no. 31) 41-43.
- (9) A. Rose: *Arch. Eisenhüttenwes.* **13**(8) (1940) 345-354.
- (10) W. Peter: *Arch. Eisenhüttenwes.* **20**(7) (1949) 263-274.
- (11) M. A. Grossmann, M. Asimow, and S. F. Urban: *Hardenability of Alloy Steels* (ASM, 1938) 124-196.
- (12) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，**20**(8) (1956) 428-432.
- (13) 多賀谷正義，田村今男：日本金属学会誌，**20**(6) (1956) 336-339.

- (14) G. Steiger: *How CQI-9 Compliant Quench Oil Analysis Can Aid in the Proper Care of Quench Oil*. https://www.heattreattoday.com/processes/quenching/quenching-technical-content/greg-steiger_karen/, May, 2022.
- (15) M. Narazaki, M. Tajima, S. Asada, K. Ichitani, H. Yokota, M. Tanaka, Y. Watanabe: *Cailiao Rechuli Xuebao*, **25**(5) (2004) 437-442.
- (16) H. Yokota, K. Ichitani, K. Yamamoto, H. Ikumi, Y. Sugiura, M. Narazaki: *Cailiao Rechuli Xuebao*, **25**(5) (2004) 447-452.
- (17) 横田秀雄, 政田哲郎, 本山忠昭, 朝田 繁, 市谷 克実, 長谷川真由, 田中 貢, 鮎谷清司, 奈良崎道治, 巨 東英: *熱処理*, **55**(1) (2015) 12-19.
- (18) I. Felde: *Int. Heat Treat. Surf. Eng.*, **8**(1) (2014) 2-7.
- (19) I. Felde: *Int. J. Microstruct. Mater. Prop.*, **11**(3/4) (2016) 277-287.
- (20) Z. Fried, I. Felde, R. L. Simencio Otero, J. M. Viscaino, G. E. Totten, and L. C. F. Canale: *Mater. Perform. Charact.*, **8**(2) (2019) 96-113.
- (21) K. Arimoto, F. Ikuta, and H. Yokota: *Mater. Perform. Charact.*, **3**(4) (2014) 405-426.
- (22) K. Arimoto, M. Shimaoka, and F. Ikuta: *Mater. Perform. Charact.*, **8**(2), (2018).
[/doi.org/10.1520/MPC20180016](https://doi.org/10.1520/MPC20180016)
- (23) K. Arimoto: *J. Mater. Eng. Perform.*, **29**(6) (2020) 3462-3475.
- (24) K. Arimoto, M. Shimaoka, and F. Ikuta: *ECHT 2021 and QDE 2021, Online Conf.*, 34-44 (April, 2021).