

高温金属球のポリマー水溶液への浸漬急冷時の冷却過程に関する 実験的研究

島岡 三義, 辰己 和夫[※], 中村 篤人

Experimental Study on Cooling Process during Quenching to Polymer Aqueous Water Solution of High Temperature Metal Sphere

Mitsuyoshi SHIMAOKA, Kazuo TATSUMI[※] and Shigeto NAKAMURA

※大同化学工業（株） 管理部

The applicability of lumped heat capacity approximation on Inconel 600 (ball type probe) which is installed in Arimoto's test system has been discussed. This test system follows Tawara's concept of evaluation test system for cooling performance of coolant for thermal process. It has been clarified that there was little difference in temperature between the center and the surface of the ball in the case of $1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ (cooling rate). We obtained some finding by cooling experiment using Soluble Quench. Firstly, maximum circumferential velocity was existed and it depended on the type of coolant. Because if the circumferential velocity of the probe exceeded the maximum, then vapor film collapse after the probe was stopped. This condition deviated from the concept which cool to the same temperature as the coolant during displacement of the probe. Secondly, cooling curves obtained by this test system showed good repeatability and we confirmed that black oxide film that was formed on the surface of Inconel 600 ball by repeat of heating was not affected evaluation of cooling characteristic. Additionally, the maximum cooling rate of Soluble Quench TY-300A linearly decreased with increase in concentration. We consider that the characteristic temperatures obtained from the cooling curve by tangent line intersection method equal to vapor film collapse temperature. However, It was not confirmed that the correlation between the characteristic temperatures and concentration when the concentration of Soluble Quench TY-300A was lower than 15 vol.%. Also, we found that the characteristic temperatures changed depending on the circumferential velocity of the probe. The identification of coolant deterioration by this test system was effective for TY-300A in the case of the characteristic temperatures and DS-N in the case of the temperature between 200 and 300 °C (average cooling rate).

1. はじめに

金属材料は焼入れや焼戻しをはじめ、さまざまな熱処理によって、合金組成をそのままにして機械的性質を変化または向上させることができる。鋼は熱処理が施される材料の代表的なものである。加熱には電気炉、バーナー、高周波誘導加熱などの方法が用いられるが、全体を加熱するか局所的に加熱するかによっても、その加熱方法は異なる。一方、冷却過程も炉内での徐冷、空中放冷、水その他の冷媒による冷却など、金属材料の性質を制御するのに適した方法が採用される。

熱処理において重要なポイントは、金属材料の冷却過程の制御である。空中放冷では、金属材料はほぼニュートン冷却になるが、冷媒中での冷却過程は単純ではない。金属材料の冷却開始時の温度が冷媒の沸点以上であれば、冷却

開始直後では冷媒の沸騰を伴い、気液二相状態下での冷却になり、金属材料が冷媒の沸点以下の温度に低下すれば、液体単相下での冷却になるので、高温からの冷却曲線はニュートン冷却のようにはならなくなる。冷却過程の急変、あるいは急変するときの金属材料の温度が熱処理後の品質に大きな影響を及ぼす。鋼の焼入れにおいては、オーステナイト組織の高温状態からマルテンサイト変態開始温度（Ms点）までの臨界区域では均一に急冷し、マルテンサイト変態が終了する温度（Mf点）までの危険区域（Ms点～Mf点の温度域）はゆっくりと冷却するのが望ましい^(1,2)とされている。

冷却剤として液体を用いる場合、鋼の焼入れでは800°C以上の高温から冷却剤で冷却するが、焼入れ当初は液体が沸騰して蒸気膜で覆われる。この段階を「蒸気膜段階」と言い、蒸気層（気相）が断熱の働きを示してこの段階での

冷却は緩やかである。鋼の温度が低下していくにしたがって、蒸気膜が崩壊し、鋼と液体が接触する部分で蒸気泡が発生（遷移沸騰から核沸騰へ移行）する。この段階を「沸騰段階」と言い、液体が蒸発するための潜熱分が鋼から奪われるので温度降下が急速に進む。鋼の温度がさらに低下すると沸騰が収まって、対流と熱伝導による冷却となり、鋼の温度降下は緩やかになる。したがって、冷却剤としては、 M_s 点までは急速冷却、 M_s 点以下では低速冷却となるものが要求される。

また、熱処理現場では、経費節減のため、冷却剤は繰り返し使用される。使用回数の増大に伴い、熱処理材からの酸化物の離脱、冷却剤の加熱・冷却の繰り返しにより、冷却特性に変化を生じて冷却剤としての特性を維持できなくなって、新品への交換が必要になる。その交換のタイミングは熱処理技術者の経験に頼っているのが現状である。なお、熱処理冷却剤の冷却特性を調べる規格として、JIS K 2242⁽³⁾、ISO 9950⁽⁴⁾、ASTM D6200⁽⁵⁾、その後制定された ASTM D6482⁽⁶⁾ と D6549⁽⁷⁾ 等があるが、劣化の判断基準までは規定されていない。

このような現状を鑑みて有本は、回転アームの先端に取り付けられ、中心部に素線径 0.25 mm の K 型熱電対を埋め込んだ直径 4 mm のインコネル 600 の球体を、およそ 800°C に加熱した後に所定のプローブ回転移動周速度で冷却剤に浸漬して温度履歴を測定し、温度履歴から冷却特性（蒸気膜段階から沸騰段階へ変化する温度（特性温度）、臨界区域や危険区域での冷却速度など）を調べる試験システムを試作した⁽⁸⁾。この試験システムは、俵の試験システム⁽⁹⁾ のコンセプトに則ったものである。熱処理現場での使用を意識して、冷却曲線から冷却速度や熱伝達率などを計算、図示化する機能を有し、装置もコンパクト化しているが、最適プローブ回転移動周速度など、熱処理冷却剤の冷却特性を評価するに当たっての最適試験条件の確立までには至っていない。

そこで本研究では、有本の試作試験システムの有効性や問題点等を調査し、熱処理冷却剤の冷却特性を調べるのに最適な試験条件を明らかにするための知見を得ることを目的とする。特に、球プローブの集中熱容量近似の妥当性、プローブの冷却過程に大きな影響を及ぼす、ステッピングモータを用いた回転アームの回転ムラ、プローブ回転移動周速度（回転移動周速度が大きいとアームが停止してからの冷却が支配的となり、プローブが移動中に冷却剤温度まで降下するという俵のコンセプトから大きく逸脱する。）の影響などについて明らかにする。さらに、熱処理冷却剤の一つであるポリマー水溶液の新品と劣化剤の冷却特性から新品と劣化剤の相異点を明らかにし、交換のタイミングを判断するため知見を得ることをも目的とする。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置の概要

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。ハロゲンヒーターで直径 4 mm のインコネル 600 製プローブを加熱し、800°C に達するとステッピングモータを作動させ、アーム回転中心

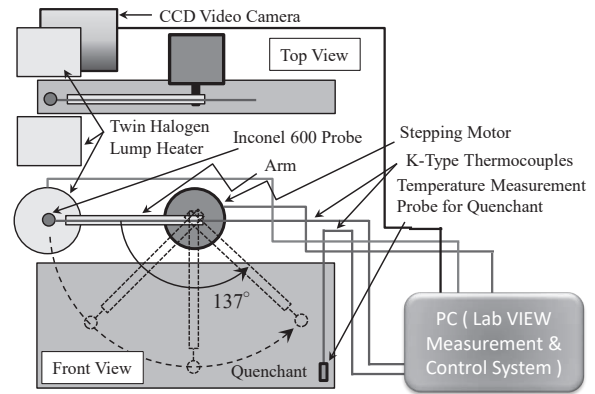


Fig.1 Outline of test system for quenching power of quenchant.

からプローブ中心までの距離が 100 mm のアームが回転することでプローブが熱処理冷却剤に浸漬されて冷却される。プローブの温度は K 型シース熱電対（シース外径 0.25 mm、応答時間 4 ms）で測定（サンプリング周期 10ms）し、Excel ファイルに記録した。試験システムの制御は日本ナショナルインスツルメンツ社製 LabVIEW で行った。ステッピングモータは Sparkfun 製 ROBO-09238 で、ステップ角が 1.8 度 ± 5%、1 回転あたりのステップ数が 200 である。試料冷却液体には大同化学工業（株）製ポリマー水溶液（ソリュブルクエンチ TY-300A、濃度 5、8.7、10、15 および 30 vol.% と DS-N、濃度 5 および 7.8 vol.%）を用いた。

2.2 回転アームの回転ムラ

回転アームはステッピングモータで回転させているが、モータの回転角度分解能や冷却剤による流体抵抗、蒸気膜の崩壊時の生じる蒸気泡や周囲冷媒の流動などでアームの回転に影響が出る。そこで、設定回転周速度に対する実際のアーム回転周速度の変動について調べた。Fig. 2 に示すように、ハイスピードカメラで撮影した映像を等時間間隔で区切り、そのときのプローブの回転角度を測定した。次に、Fig. 3 に示すように、 t_0 、 t_1 、 t_2 、…の各時刻におけるアームの回転角 $\theta(t_0)$ 、 $\theta(t_1)$ 、 $\theta(t_2)$ 、…から、アームの回転角度ごとの実際の速度 (V_i) を式 (1) で求め、設定速度 (V_0) との誤差率を式 (2) で計算した。

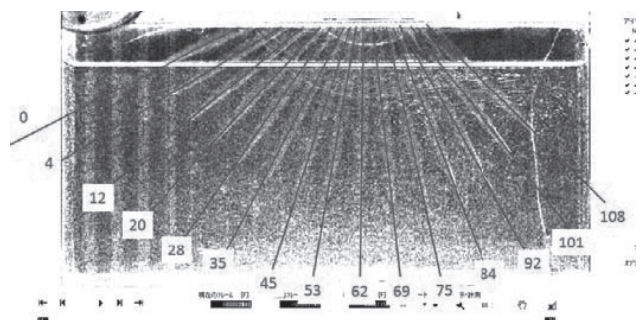


Fig.2 Time change in the rotational angle of rotating arm.

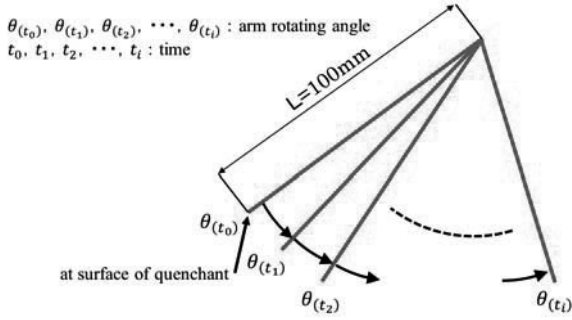


Fig.3 Schematic illustration of the rotating angle of the arm.

$$V_i = \frac{\theta(t_i) - \theta(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \times 2\pi L \quad i = 0, 1, 2 \quad (1)$$

$$\text{設定速度と実速度の誤差率} = \frac{V_i(t_i) - V_0(t_i)}{V_0(t_i)} \times 100 \quad [\%] \quad (2)$$

計算結果を Fig. 4 に示すが、設定速度を増大させてもアームの回転速度の変動が大きいことがわかった。使用したモータの1回転あたりのステップ数が200であり、角度分解能が低いことが原因の一つと考えられる。また、ハイスピードカメラで観察した結果、プローブの先端が着水時に、流体抵抗によりアームの回転がわずかに遅くなっている、それは設定周速度が低いほど顕著であった。以上のことから、現状のステッピングモータのトルクと回転角分解能が低すぎる事が明らかとなり、高トルク、高分解能のサーボモータへの変更を検討しているところである。

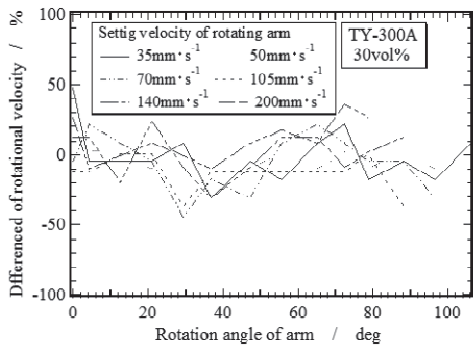


Fig.4 Difference of rotational velocity from landing point on the quenchant surface.

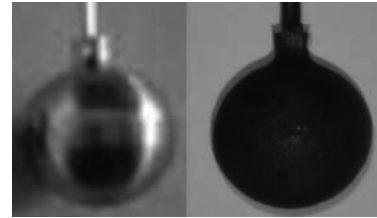
2. 3 金属球プローブの集中熱容量近似の妥当性

直径4mmの金属球プローブ材として、ISO 9950⁽⁴⁾でも使用されていてNi基超耐熱合金の一種であるインコネル600を採用した。インコネル600の化学組成をTable 1に示す⁽¹⁰⁾。俵はアルメルとクロメルの半球を溶接し、それぞれの半球面にアルメル線とクロメル線を溶接して温度プローブとしているが⁽⁹⁾、本研究でのプローブはFig. 5に示すように、球の中心部までK型シーす熱電対を埋め込み、熱電対から球が脱落しないようにかしめている。このかした部分が浸漬冷却時の蒸気膜崩壊のトリガとなりやすいが、蒸気膜崩壊過程の詳細な観察ができていない。

俵は球プローブ表面とアルメル線、クロメル線の接点の

Table 1 The chemical component of Nickel-based super alloy “inconel 600”.

Element	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	C
Content wt%	76.0	15.5	8.0	0.5	0.2	0.08



New Black oxide film

Fig.5 Fixed to the embedding of the sheathed K type thermocouple to inconel 600 small ball.

温度差を無くすために、熱伝導率が高い銅球を用いようとしたが、正確な温度測定が困難であったと記している⁽⁹⁾。本研究ではプローブにインコネル600を採用したが、プローブ表面温度と熱電対先端(プローブ球中心部)の温度差はできるだけないことが望ましい。インコネル600球を表面と中心部の温度差が無視できる集中熱容量近似の妥当性を検証する。

俵は集中熱容量近似によって冷却速度等を求めているが、油類の最大冷却速度はおおよそ $1000\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ で前後あった⁽⁹⁾。インコネル球の体積を V 、密度を ρ 、定圧比熱を C_p 、表面積を S 、球表面熱伝達率を h 、球表面温度を T_s 、周囲液体温度を T_∞ 、平均冷却速度を \dot{T} とすると、エネルギーバランスから、

$$\rho \cdot C_p \cdot V \cdot \dot{T} = h \cdot S \cdot (T_s - T_\infty) \quad (3)$$

したがって、球の半径を R とすると、熱伝達率は以下のように求まる。

$$h = \frac{\rho \cdot C_p \cdot R \cdot \dot{T}}{3(T_s - T_\infty)} \quad (4)$$

$\rho = 8470 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (at R. T.)⁽¹¹⁾, $C_p = 595 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (at 973 K)⁽¹¹⁾, $T_s = 973\text{K}$, $T_\infty = 303\text{K}$, $R = 0.002\text{m}$, $\dot{T} = 1000\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ を式(4)に代入すると、 $h \approx 4900 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}$ と求まる。インコネル600の熱伝導率が $\lambda = 25.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (at 973 K)⁽¹¹⁾であるから、Biot数、 Bi は

$$Bi = \frac{h \cdot R}{\lambda} = \frac{4900 \times 0.002}{25.7} \approx 0.388 \quad (5)$$

となる。本試験システムの温度データサンプリング周期が0.01sであることから、時間 $t = 0.01\text{s}$ 間のインコネル球の表面と中心の温度差をハイスラー線図⁽¹²⁾から求めてみる。 $m = \lambda / (h \cdot R) = 1/Bi = 1/0.388 = 2.58$, Fourier数、 $Fo = \lambda \cdot t / (\rho \cdot C_p \cdot R^2) = 25.7 \times 0.01 / (8470 \times 595 \times 0.002^2) = 0.0128$ より、同線図から $(T_c - T_\infty) / (T_s - T_\infty) \approx 0.99$ と読み取れる。ここで、

T_c はインコネル球中心の温度である。これより、 $T_c = T_\infty + 0.99 \times (T_s - T_\infty) = 303 + 0.99 \times (973 + 303) = 966.3$ (K), すなわち、表面と中心の温度差は $T_s - T_c = 973 - 966.3 = 6.7$ (K) となる。インコネル球表面と中心の温度測定点との温度ギャップが数 K 存在することになり、集中熱容量近似の適用には問題があるが、温度降下と共にそのギャップは小さくなっていくことから、本研究ではインコネル球内部の温度分布は無視して以後のデータ処理を行うこととした。

3. 実験結果と考察

3.1 温度測定の繰り返し性

本試験システムで得られるインコネル 600 球プローブの温度履歴、すなわち、冷却曲線は Fig. 6 に示すようなものである。プローブが所定の温度に達した後にアームが回転するが、冷却剤に突入するまでは空気中での強制対流熱伝達で冷却され、その冷却速度は極めて小さい。冷却剤に突入すると球周りに蒸気膜が形成され、強制対流沸騰熱伝達によって冷却される。温度が低下すると蒸気膜は崩壊するようになり、強制対流熱伝達によって冷却が促進される。蒸気膜の崩壊が温度に依存するのかわ、球プローブのどこかで何らかのトリガで先行崩壊しているのかの判断が、プローブ周りの沸騰状況の観察も含めて難しく、今後の検討課題としたい。また、膜沸騰状態から強制対流への移行段階である遷移沸騰領域の判断も難しいので、本研究では沸騰現象に関する議論は行わないこととする。

本試験システムにおいて重要なことは、冷却曲線の繰り返し特性が優れていることである。インコネル 600 プローブは 800°C 以上に加熱されるため、表面には酸化被膜が形成され、Fig. 5 に示したように、当初は白銀色であったものが黒色に変色している。加熱、冷却の都度、この酸化被膜を除去することは極めて困難であるので、酸化被膜が形成された状態でも冷却曲線に顕著な違いが認められなければ良い。Fig. 7 に TY-300A、濃度 8.7vol.% と 30vol.% 溶液で冷却実験を行った結果を示す。それぞれ 5 回繰り返

したが、初期温度に若干違いがあり、冷却曲線が時間軸上を左右にずれているものの、プローブ回転周速度の大小に関係なく、ほとんど同様の冷却曲線を示しており、本試験システムの繰り返し特性は良好であること、また、加熱によるインコネル 600 球の酸化被膜は繰り返し特性に悪影響を与えないことが確認できた。

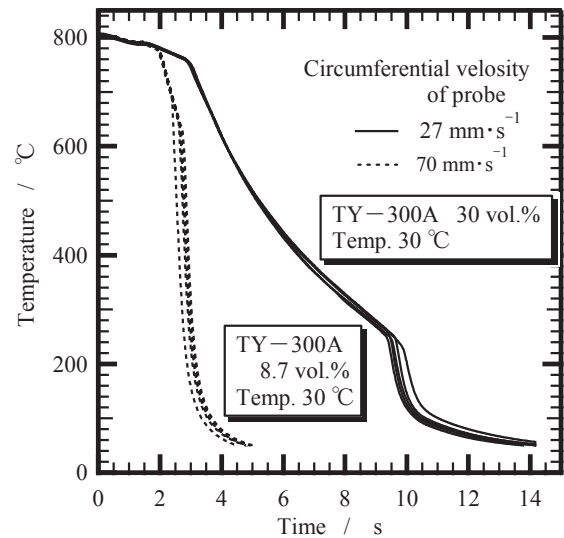


Fig. 7 Good repeatability on cooling curves of this test system.

3.2 冷却曲線に及ぼすポリマー水溶液の濃度依存性

Fig. 7 ではポリマー水溶液の濃度が異なっているが、プローブ回転移動周速度も異なっている。プローブ回転移動周速度が速いほど、強制対流の効果によってプローブの冷却は速くなる。Fig. 8 に、冷却曲線に及ぼす TY-300A の濃度依存性を示す。本試験システムでは、アームが 137° 回転すると停止するように設定しているため、プローブの回転移動周速度が $70\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の場合、約 7.7s 後には停止することになる。Fig. 8 から、30vol.% 溶液の場合、アームが停止した段階でプローブの温度は 400°C 程度までにはしか降下しておらず、また、アーム停止後に冷

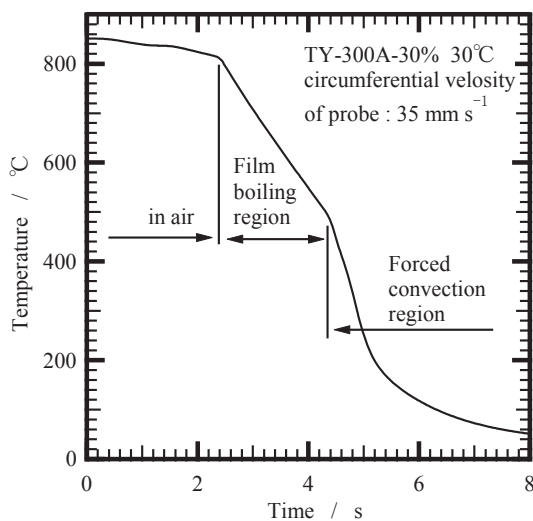


Fig. 6 Film boiling and forced convection regions in cooling curve.

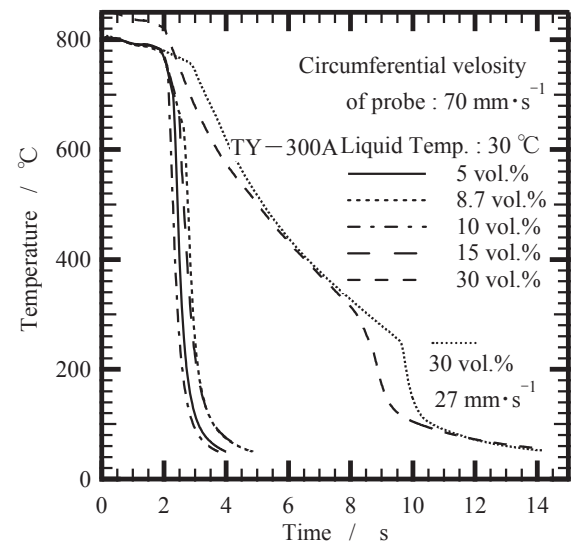


Fig. 8 Cooling curves of the incoel 600 ball in TY-300A solutions.

却の変曲点が認められ、蒸気膜が崩壊していることがわかる。これは、プローブが回転移動中に液温レベルまで温度を低下させるという俵のコンセプト⁽⁹⁾から外れる。したがって、俵のコンセプトから外れないためのプローブ回転移動周速度の設定が必要になる。ちなみに、プローブ移動中に液温レベルまで低下するように、プローブ回転移動周速度を $27\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ にした場合は、蒸気膜段階での冷却曲線に大きな変化はないが、蒸気膜崩壊温度が低下している。熱処理冷却剤の冷却特性としては、蒸気膜崩壊温度、マルテンサイト変態領域の冷却速度などが重要になるので、プローブ回転移動周速度は極めて重要な試験パラメータとなる。

15vol.% 以下の濃度の溶液では、冷却曲線だけでは濃度の依存性が明確にはわからないので、最大冷却速度（温度データサンプリング周期 10ms 間の温度差の最大値）と比較してみた。それぞれの濃度において 5 回の測定結果を Fig. 9 に示す。濃度が 8.7vol.% と 10vol.% で冷却速度に逆転が見られるが、最大冷却速度の濃度依存性は明確で、濃度の増大と共に最大冷却速度が直線的に低下することがわかった。プローブ回転移動周速度が $70\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ でも同様の傾向が認められた。

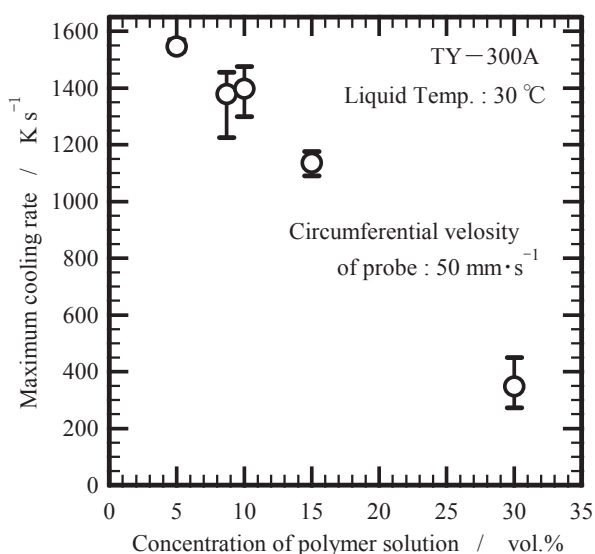


Fig.9 Maximum cooling rates of the inonel 600 probe in the polymer solution TY-300A.

3. 3 ポリマー水溶液の特性温度

熱処理冷却剤の冷却性能を示す尺度の一つとして特性温度がある。JIS K 2242⁽³⁾では、膜沸騰領域から核沸騰域への遷移温度を特性温度としており、Fig. 10 に示すように、膜沸騰域での接線 A と核沸騰域の接線 B の交差点 C の温度を特性温度として検出する方法（接線交差法）を規定している。図式検出法であり、人為誤差が生ずる方法で、かつまた、蒸気膜崩壊温度と厳密に一致するとも限らない点で一考の余地があるが、簡便な方法である。なお、考えられるいくつかの接線を引いて求めた特性温度の変化は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内であった。この接線交差法によって求めた特性温度の濃度依存性を Fig. 11 に示す。プローブ回転移動周速度が $50\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ では、濃度が 15vol.% 以下において、濃度の増大と共に特性温度が上昇している。ところが $70\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

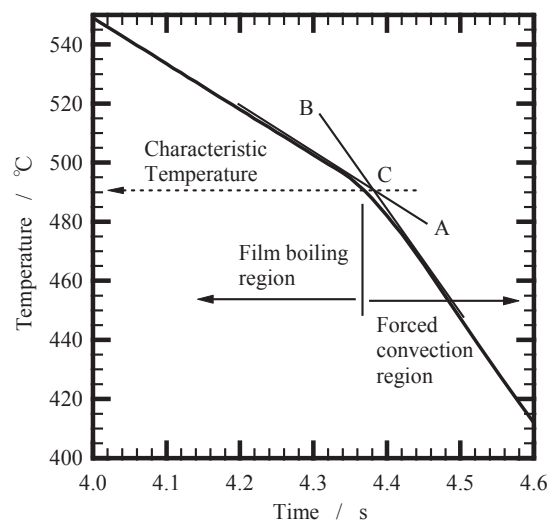


Fig.10 Characteristic temperature detection method by the crossover method using two tangent lines in JIS K 2242.

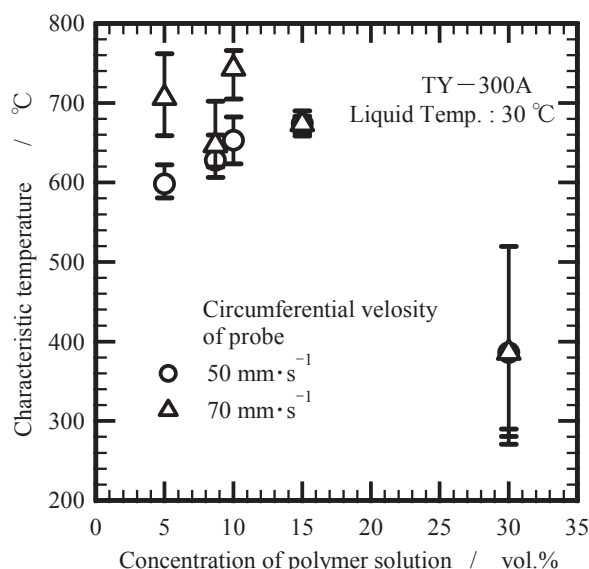


Fig.11 Characteristic temperatures of polymer solution TY-300A.

$^{-1}$ では、 $50\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ より特性温度が高くなっているが、濃度依存性は認められない。プローブ回転移動周速度が速いと、強制対流によって蒸気膜が崩壊しやすくなっているものと考えられる。濃度が 30vol.% では特性温度は極端に低下していて、 $50\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ では特性温度のばらつきが大きい。 $70\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ では前述したように、プローブの冷却が遅く、アームが停止した後に蒸気膜が崩壊していることから、対流の影響が少なかったために特性温度のばらつきが少なかったものと考えられる。一方、 $50\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ では、対流の効果が $70\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ より小さく、プローブの冷却が遅れると考えられるが、アームの停止前に蒸気膜が崩壊したと思われる冷却パターンもあり、特性温度のばらつきが大きかったものと考えられる。

3. 4 ポリマー水溶液冷却性能の特性温度からの推定

熱処理冷却剤はその冷却性能が維持できている限り繰り返し使用される。熱処理の都度、熱処理製品に付着した

酸化物、作業場内のゴミ等が冷却剤に混入する。また、冷却剤自体も加熱、冷却を繰り返し、ポリマーや水分の蒸発などにより所定の濃度を維持できなくなる。したがって、いずれは熱処理性能を維持するために冷却剤の更新が行われるが、その更新のタイミングを的確に判定する技術は確立されていない。

そこで、比較的簡単に求められる特性温度で冷却剤の劣化を診断できないかを調べた。その結果を Fig. 12 に示す。未使用品は無色透明であるが、使用限度に達した劣化品は薄茶色に変色しており、見た目には違いないが、特性温度については、TY-300A で違いが認められるものの、DS-N ではほとんど違いが認められず、特性温度では劣化診断が可能な溶液と困難な溶液が存在することが明らかとなった。

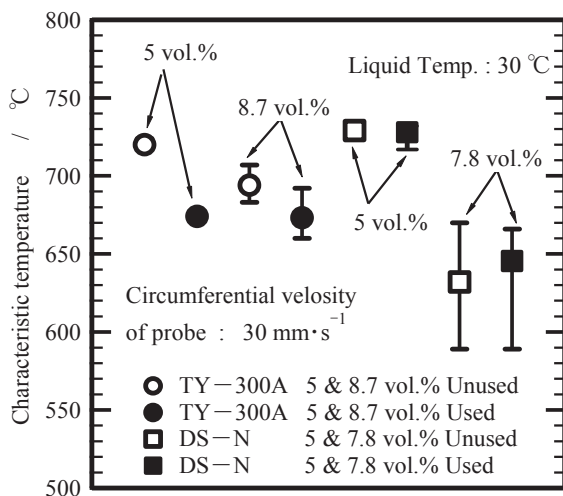


Fig.12 Characteristic temperatures of unused quenchants and those of quenchants which had been deteriorated.

また、700°Cから100°Cの間で、100°C間隔での平均冷却速度を求め、未使用品と劣化品を比較した結果、300～200°Cにおいて1～5%程度の違いが、DS-Nでも認められた。熱処理冷却剤のデリケートさを数値化することが難しかったが、今後の課題としたい。

4. おわりに

依の熱処理冷却剤の冷却性能評価試験システムのコンセプトを踏襲している有本の試験システムにおける、インコネル600球プローブの集中熱容量近似の妥当性を検討し、冷却速度が $1000\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度の場合で、球中心と表面とで数°Cの差が生じることを示した。

ソリュブルクエンチによる冷却実験から以下のことが明らかとなった。

- (1) プローブ回転移動周速度が速いと、プローブ停止後に蒸気膜が崩壊してしまい、プローブ移動中に冷却残温度付近まで冷却させるコンセプトから逸脱するため、冷却剤によってプローブ回転移動周速度の適用上限が存在する。
- (2) 本試験システムによって得られる冷却曲線の繰り返し特性は良好であり、インコネル600球の加熱の繰り返しに

より形成された黒色酸化被膜は冷却特性の評価に影響を及ぼしていない。

- (3) ソリュブルクエンチTY-300Aについて、冷却過程上の最大冷却速度は濃度が増大するにつれて直線的に低下した。

- (4) 冷却曲線から接線交差法によって求めた特性温度は蒸気膜崩壊温度に想定されるが、ソリュブルクエンチTY-300Aの濃度が15vol.%以下においては、特性温度と濃度の顕著な依存性は認められなかった。また、特性温度はプローブ回転移動周速度によって変化することがわかった。

- (5) 本試験システムによる新品と劣化品の冷却剤の識別は、TY-300Aでは特性温度で可能であったが、DS-Nにおいては、300～200°Cでの平均冷却速度で識別可能であることがわかった。

より一定な回転移動周速度を実現するモーター、より集中熱容量近似が可能な温度プローブへの改良に取り組んでおり、熱処理冷却剤の冷却特性のより詳細な把握、蒸気膜崩壊挙動の観察による伝熱工学的な新たな知見の獲得などが今後の課題である。

最後に、本研究は(有)アリモテック代表、有本享三氏に多大なご助言をいただいた。また、実験においては本校電子制御工学科卒業研究生、岡本拓実君と田中智士君のご協力を得た。また、本研究の一部は、平成28年度科学研究費基盤研究(C)16K06139の補助を受けて行った。以上、ここに記して深甚の謝意を表する。

参考文献

- (1) (一般社団法人)日本溶接協会溶接情報工学科センター：http://www-it.jwes.or.jp/weld_simulator/call.jsp(参照日 平成28年9月18日)。
- (2) 西川精一：新版金属工学入門，アグネ技術センター，2006，p. 257。
- (3) JIS K2242：熱処理油剤，日本規格協会，2012。
- (4) ISO 9950：Industrial quenching oils -- Determination of cooling characteristics -- Nickel - alloy probe test method, 1995。
- (5) ASTM D6200-01：Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Quench Oils by Cooling Curve Analysis, 2007。
- (6) ASTM D6482：Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Aqueous Polymer Quenchants by Cooling Curve Analysis with Agitation (Tensi Method) (2011)。
- (7) ASTM D6549：Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Quenchants by Cooling Curve Analysis with Agitation (Drayton Unit), 2011。
- (8) 有本享三：熱処理冷却剤に対する小型球プローブ・回転アーム式冷却特性試験システムの試作，熱処理，55-1，pp. 20-29，2015。
- (9) 依 信次：焼入用冷却剤の冷却能力に関する研究（第1報），鉄と鋼，27，pp. 583-599。
- (10) 日本金属学会編：金属データブック改訂3版，丸善，

1993, p. 138.

(11) <http://www.specialmetals.com/assets/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-600.pdf> (参照日平成 28 年 10 月 8 日)

(12) 日本機械学会：伝熱工学資料改訂第 4 版，丸善，1986, p. 40.