

(33) 焼入油の老化について (I) (油脂の老化)

On the Stability of Quenching Oils (I)
(Stability of Fatty Oils)

大阪大學教授 工博 多賀谷 正義
大阪大學工學部 工〇田 村 今 男

I. 緒 言

焼入油としては冷却能が大きくて而も老化しない事が望まれるが、この両者が両立しないのが一般的傾向の様に思われる。工場に於ける焼入に於ては新しい油の冷却能の大小よりも老化の遅速の方が大切な問題である場合が比較的多い。然るに 2, 3 のデータが発表されているのみで系統的な研究は殆んどなされていない。

焼入油の老化とは、度重なる焼入によつて油が熱分解、酸化、重合等の極めて複雑な化学変化を起し、その結果外見上、粘度上昇及び油滓を発生して、その冷却能が劣化し、或は焼入作業が困難となつてゆく現象を總称する。

油脂のかかる現象について実験結果を報告する。

II. 豫 備 實 験

種々な典型的な油について、直径 35mm 長さ 70mm の円筒形共析鋼を 800°C より 80°C の油 (1,500cc) に 50 回焼入、その前後に於ける油の諸性質の変化を測定した。その結果、油脂の場合、粘度、酸価が上昇し、鹼化価僅かに上昇し、沃素価、引火点が多少低下した。礦油の場合は粘度、酸度が上昇し、引火点が僅かに低下した。冷却曲線は特性温度 (蒸気膜崩壊温度) 及び対流段階開始温度が共に上昇した。かかる諸性質の変化の傾向は俵氏のデータと同様であり、これは亦潤滑油の安定度試験に用いられる。空気吹込試験によつて生ずる諸性質の変化の傾向とも一致する。それ故に、効果的に実験を進めるために潤滑油の安定度試験に用いられるインディアナ空気吹込試験法を採用した。

実際焼入による老化と、この空気吹込法によるものと相違点は後者の場合、有機酸と金属酸化物との反応による油滓を生成せず、又熱重合を起す可能性が少い。

III. 實 験 方 法

第 1 表に示す油についてインディアナ法により油を老化させ、その老化途上に於ける冷却曲線、引火点、酸価、石油エーテル不溶物、比重、鹼化価及び沃素価を測定し

第 1 表 供 試 油 (油脂)

油名	比重 15°C	酸價	鹼化價	沃素價	粘度レツ ドウッド秒	
					30°	50°
ナ タ ネ 油	0.9160	1.54	180.0	98	281	142
大 豆 油	0.9240	0.42	194.3	129.7	219.7	122.8
オ リ ー ヴ 油	0.9202	1.28	206.1	88.2	200.2	131.3
ヤ 油	0.9105	14.73	255.0	19.2	131.2	71.8
魚油硬化油	—	—	183.0	9.9	—	—
長 須 鯨 油	0.9310	3.53	201.2	100.7	281.2	136.8
抹 香 鯨 皮 油	0.8817	1.17	140.3	84.7	119.0	69.8
ヒ マ シ 油	0.9636	3.30	187.0	85.4	211.0	260.1
180-タービン油	0.9078	0.25	—	—	629.5	190.5

た。

インディアナ法による空気吹込試験には細い規定があるがその要点は 170°C に加熱した 300cc の油に 10±1l/hr の空気を吹込むものである。勿論細い規定をも遵守して実験した。冷却曲線の測定は著者等が既に発表した方法により、その他はすべて化学実験書に書かれている公式的な方法によつた。

俵氏のデータと次記実験結果とを比較して推測すると 12 時間の空気吹込は少くとも 1~2 年間焼入工場で全然補給せずに焼入をした油の老化の程度に匹敵すると思われる。

IV. 實 験 結 果

油脂についての結果は次の如くである。

A. 冷却能の変化

(i) 冷却曲線の形の変化: 特性温度即ち蒸気膜崩壊温度は空気吹込時間約 12 時間程度までは高くなり 24 時間以上となると再び低下する。併しヤシ油のみは 36 時間迄尚上昇する。対流段階開始温度は吹込時間と共に上昇する。

(ii) 冷却能の変化: 空気吹込時間と共に冷却能は急激に低下する。第 1 図は著者等の測定法によつて 800°C から 80°C 油中に焼入されたときの表面部冷却曲線から得た。700°C より 350°C に冷却するに要する所要時間と空気吹込時間との間の関係を示す。比較の為に 180-タービン油 (礦油) のデータも附記する。

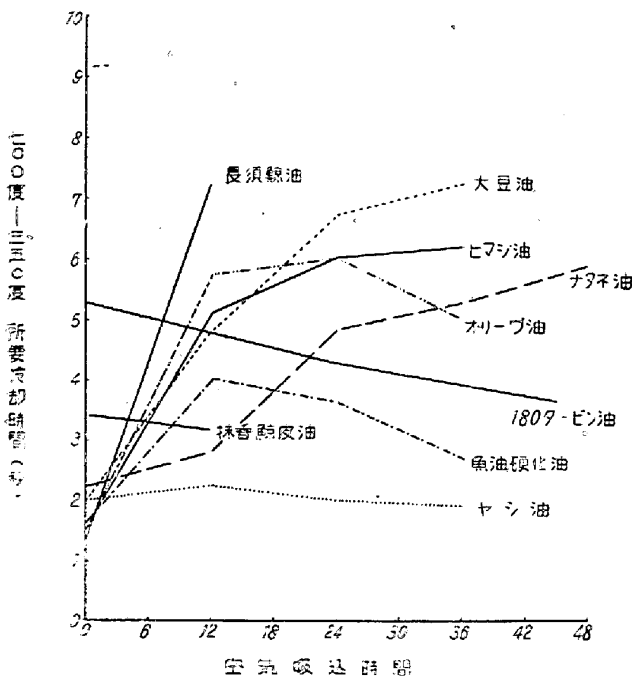
第 1 表と対照して明らかな如く一般に沃素価が大きい程冷却能の劣化が著しい。ヒマシ油の劣化の著しいのはリシノレイン酸を主成分としている為重合しやすいのであらう。抹香鯨皮油は却つて冷却能が向上する様な傾向にあるのは蠟分を多量に含有している為であらう。

礦油の一般的傾向は冷却能の変化は非常に少く、而も初めの中は冷却能が向上する傾向をもち、吹込時間 48 時

質以上になると次第に劣化する傾向を示す。油脂は礦油より劣化が早く、沃素価の高い大豆油の如きは 12 時間の空気吹込で既に礦油よりも冷却能の悪くなる事は注目すべき事である。

B. 粘度の変化

空気吹込によつて粘度が著しく上昇する事は油脂の最も顯著なる特徴である。沃素価の大きい油程粘度上昇が著しい事は冷却能の場合と同様であるが、粘度の上昇と冷却能の劣化とは比例的でない。第 1 図の如く冷却能は空気吹込開始後急速に劣化し、次第にその劣化が遅くなるに反し、粘度は時間が経過するに従つて加速度的に増大する。即ち、冷却能と粘度とは間接的に或種の関係があるけれども直接的関係は無い。



第 1 圖

C. 石油エーテル不溶物の変化 (ヒマシ油は例外)

石油エーテル不溶物は簡単に油滓の量をあらわすものと考へて差支えない。石油エーテル不溶物は空気吹込に従つて増大し、沃素価の大きい油程多い。空気吹込時間に対する石油エーテル不溶物の関係は粘度との関係と同様な傾向をとる。即ち冷却能の劣化は油滓の量とは直接的関係は無いと考へられる。

油脂の老化の特徴は空気吹込に従つて粘度が著しく上昇するが、油滓の量は礦油の場合に比して非常に少い。

D. 酸価、沃素価及び酸価の変化

酸価は空気吹込時間と共に上昇し、沃素価の小さい程大きく変化する様な傾向がある。

沃素価は減少する。沃素価が大きい油程変化量が大き

い。曲線の形の上から考へると冷却能の老化と沃素価の減少及び酸価の上昇との間に何等かの関係がある様に思われる。

酸価は吹込時間と共に僅かに上昇する。

E. 比重の変化

比重は吹込時間と共に殆んど直線的に上昇する。

V. 考 察

以上の如きデータで油の老化の機構について云々する事は不可能な事であるが、老化にともなつて冷却能を向上せしめる様な因子(老化初期に於ける軽い成分の揮発、有極性物質の生成、粘度の温度係数の増大など)と低下せしめる如き因子(粘度の増大、沸点の上昇、油滓の生成など)との相互の作用関係が油の組成によつて異なり、油脂の場合は冷却能が急速に低下する様な結果となる。

即ち油脂は老化前に於て軽い揮発成分が少なく特性温度が高い。それ故軽い成分の揮発によつて僅かに蒸気膜段階が短くなるに過ぎない。酸化、重合によつて沸点が上昇して対流段階開始温度が急速に上昇する為、冷却能は著しく低下する。沃素価が低い程酸化、重合が遅いから冷却能の劣化は少いと考へられる。抹香鯨皮油の如く蠟分の多い油は老化が遅い様に見える。焼入油として油脂を使用する場合は沃素価の低い油を選び蠟分を含むものが好ましい。

冷却能の劣化は粘度上昇或は油滓の発生そのものに直接影響されるのではなくて、油自体の全般的な化学的組成或は構造の変化による種々な物理的性質の変化(主として沸点上昇)に原因される様に考へられる。併しながら、粘度上昇或は油滓の発生は焼入作業を困難にし、その意味で使用不可能となる場合がある。

VI. 結 言

油脂の老化の特徴は外見上著しく粘度を上昇する。冷却曲線の対流段階開始温度が著しく上昇する為冷却能は急速に低下する。これは酸化、重合による沸点上昇に原因すると考へられる。沃素価が低い程老化遅く、蠟分を含む油は老化が遅い様に思われる。