

## 焼入油の老化について (II)\*

(礦油の老化)

多賀谷 正義\*\*・田村 今男\*\*\*

## ON THE DETERIORATION OF QUENCHING OILS (II)

(Mineral Oils)

*Masayoshi Tagaya Dr. Eng. and Imao Tamura*

## Synopsis:

The deterioration of mineral oils for quenching was studied under the same procedure as described in the 1st report (The Deterioration of Fatty Oils: Tetsu-to-Hagané No. 2, Feb. 1954 p. 103~111). The properties of mineral oils vary with the blowing with air as follows:

(1) The quenching ability of mineral oils increases at the beginning and then decreases slowly with the blowing time, and the time required to cool from 700° to 350°C is given approximately as a function of the blowing time by the following formula:

$$t = c\tau^2 + b\tau + t_0,$$

$$\text{then, } \tau_{min} = -b/2c, \quad \rho_{max} = 2c.$$

The changes of cooling ability with the blowing time above-mentioned are attributed to the rise of the characteristic temperature in cooling process, at which vapour film breaks down, due to the formation of polar substances with the blowing time and the rise of the beginning temperature of the convection stage due to the increase of the amount of polymerized product. the  $\tau_{min}$  offers a criterion for the life of oil and the  $\rho_{max}$  gives a degree of variation of cooling ability during the deterioration of oil.

(2) The viscosity increases with the blowing time:  $\log \eta - \log \eta_0 = \alpha_\eta \cdot \tau.$

The amount of sludge increases with the blowing time:  $S - S_0 = \alpha_S \cdot \tau.$

The specific gravity increases with the blowing time:  $G - G_0 = \alpha_G \cdot \tau.$

The flash point decreases with the blowing time:  $F_0 - F = \alpha_F \cdot \tau.$

The acid value increases with the blowing time:  $A - A_0 = \alpha_A \cdot \tau.$

The iodine value decreases and the saponification value increases with the blowing time.

(3) When oil is highly refined, the  $t_0$ , the  $\tau_{min}$  and the  $\alpha_F$  are larger and the  $\rho_{max}$ ,  $\alpha_\eta$ ,  $\alpha_S$ ,  $\alpha_G$  and  $\alpha_A$  are smaller respectively, that is, highly refined oil is more stable.

(4) Lighter oil is more stable than heavier oil, but this difference of stability becomes smaller according to better refining.

(5) Highly refined naphthenic oil is stable as paraffinic oil.

(6) Among a series of mineral oils produced from identical crude oil, the larger the iodine value and the more the residual carbon, the deterioration of oil is the more rapid.

(7) It is observed that the  $\tau_{min}$  becomes larger for higher temperature of oil in the measurement of cooling curves at various temperatures below 100°C with a same oil.

(8) The  $t_0$ , the  $\tau_{min}$  and the  $\alpha_S$  of mineral oil are larger and the  $\alpha_\eta$  and  $\alpha_G$  are smaller than

\* 昭和 28 年 4 月本会講演会にて発表 \*\* 大阪大學教授, 工博 \*\*\* 大阪大學工學部

those of fatty oil. Then, the deterioration of mineral oil is much slower than that of fatty oil.

(9) The deterioration of mineral oil containing fatty oil is more rapid than that of straight mineral oil.

(10) Quenching oil must be evaluated synthetically with values of the  $t_0$ ,  $\tau_{min}$ ,  $\rho_{max}$ ,  $\alpha\eta$ ,  $\alpha_S$ , etc. Note:

$t$ : Time required to cool from 700° to 350°C for oil blown with air, sec.

$t_0$ : Time required to cool from 700°C to 350°C for fresh oil, sec.

$t_{min}$ : Minimum value of  $t$ , sec.

$\rho_{max}$ : Curvature at the point of  $t=t_{min}$  on the curve.

$\eta$ : Viscosity of oil blown with air, Redwood, sec.

$\eta_0$ : Viscosity of fresh oil.

$S$ : Amount of sludge of oil blown with air, mg/10g.

$S_0$ : Amount of sludge of fresh oil.

$G$ : Specific gravity of oil blown with air.

$G_0$ : Specific gravity of fresh oil.

$F$ : Flash point of oil blown with air, °C.

$F_0$ : Flash point of fresh oil.

$A$ : Acid value of oil blown with air.

$A_0$ : Acid value of fresh oil.

$\tau$ : Blowing time, hr.

$\tau_{min}$ : Blowing time for the minimum value of  $t$ , hr.

$c$ ,  $b$ ,  $\alpha\eta$ ,  $\alpha_S$ ,  $\alpha_G$ ,  $\alpha_F$  and  $\alpha_A$ : the constants.

## I. 緒 言

従来、礦油を焼入油として使用する場合は、一般にその冷却能が油脂に比して劣るけれども老化が遅いと言われている。併しながら未だ系統的な研究が無く、亦、マルテンパー油或いはテンパー油に於いて非常に重要視しなければならない段階に直面している為、油脂についての前報告<sup>1)</sup>に続いて礦油についての実験結果を報告する。

## II. 実験方法及び供試油

実験方法は前報告<sup>1)</sup>と全く同様であるから省略する。インディアナ法による老化温度と冷却曲線測定時の油温と異なるから注意を要する。

供試油を第1表(a), (b)に示す。第1表(a)に示す油は石油原油を分溜してスピンドル溜分とマシン溜分を採取し、その各々について尿素アダクト法により正-パラフィン分を採取し、その残りについて硫酸で表示の様に処理して得たものである。但し、一つの原油からすべてを順次に採取する事は困難であるから別々に採取したから各々の油は多少その採取条件が変つている。亦、

正-パラフィン分は特に精製を行つていない。これ等の油によつて礦油の構成炭化水素の種類或いは精製度の相違による冷却能及び安定度の相違を研究した。

第1表(b)に示す油は市販礦油及びそれに油脂(菜種油)を添加したときの影響を研究する為に用いた。市販の普通の焼入油は礦油に油脂類を添加したものが多くである。この表中に示した大豆油は油脂の代表として比較の為に示し、菜種油は上記礦油に添加したものの性質である。

## III. 実験結果

### A. 空気吹込による冷却曲線の変化 (第1図)

前報油脂の老化<sup>1)</sup>に於いて述べた様に油脂は空気吹込によつて対流段階開始温度が著しく上昇して、その冷却能が劣化するに反し、礦油は一般に対流段階開始温度は非常に徐々に上昇し、特性温度(蒸気膜崩壊温度)は急に上昇する。併し特性温度は或る程度上昇すると再び僅かに降下する様な傾向がある。そしてこの様な冷却曲線の変化の結果として冷却能は初め向上して或る最大値を経て劣化していく。

油D, E及びFの冷却曲線を見るとDの様な精製度の

第1表(a) 供試油の諸性質

溜分	系 列		油 番 號	處 理	酸 價	沃 素 價	粘度レッドウッド秒	
							30°	50°
スピンドル溜分	ナフテン分	A	173	尿素-アダクト法で正-パラフィン分を除いた残り	2.48	28.75	230.6	91.1
		B	174	Aを80%硫酸で処理	0.17	27.51	207.4	86.8
		C	175	Bを發煙硫酸で処理	0.47	12.23	168.0	72.6
マシン溜分	正-パラフィン分		149	尿素アダクト法により分離	0.05	—	302.6	77.4 33.4(100°)
	ナフテン分	D	176	尿素-アダクト法で正-パラフィン分を除いた残り	2.51	26.00	614.6	182.3 53.4(100°)
		E	177	Dを80%硫酸で処理	0.54	22.51	1225.5	319.7
		F	178	Eを發煙硫酸で処理	0.32	13.96	653.4	202.6

第1表(b) 供試油の諸性質

油 名 (油 番 號)	酸 價	鹼化價	沃素價	比重 $d_{4}^{15}$	粘度レッドウッド秒		引 火 點 °C	残留炭素 %
					30°	50°		
180-タービン油 (161)	0.78	—	14.5	0.8998	551.0	198.2	198	0.098
110-ダイナモ油 (160)	0.03	—	15.4	0.9001	324.2	120.0	185	0.040
180-タービン油+10%菜種油 (161) (151)	0.22	20.5	17.5	0.9005	526.8	195.0	170	0.100
110-ダイナモ油+10%菜種油 (160) (151)	0.21	22.85	23.3	0.9009	316.1	116.6	179	—
大豆油 (152)	0.43	194.4	129.3	0.9239	219.7	122.8	233	0.570
菜種油 (151)	1.54	180.0	98.0	0.9160	281.0	142.0	208	0.246
焼入油 (181)	0.35	12.1	15.0	—	250.0	103.6	187	—
焼入油 (182)	0.31	6.2	20.0	0.8980	145.0	69.0	179	—

低い油程空気吹込によつて冷却曲線の変化が大きい事がわかる。又、精製度の低い油程、新油の冷却曲線に於ける特性温度高く冷却能が大きい。

油AとD、BとEを比較すると軽いスピンドル溜分の方が空気吹込による冷却曲線の変化が大きい。

マシン溜分正-パラフィン分と油Eを比較するとパラフィン分の方が変化が大きい。180-タービン油に10%菜種油を添加すると対流段階開始温度が空気吹込に従つて急に上昇する事が認められる。(180-タービン油の冷却曲線は前報<sup>1)</sup>に図示した。)

**B. 冷却能の変化**

油脂の場合と同様に 700°~350° 冷却時間を以て冷却能を現わす。700°~350° 冷却時間は第2図(a)に示す様に空気吹込時間に対して上に凹なる二次曲線で示され

る事が出来る。即ち

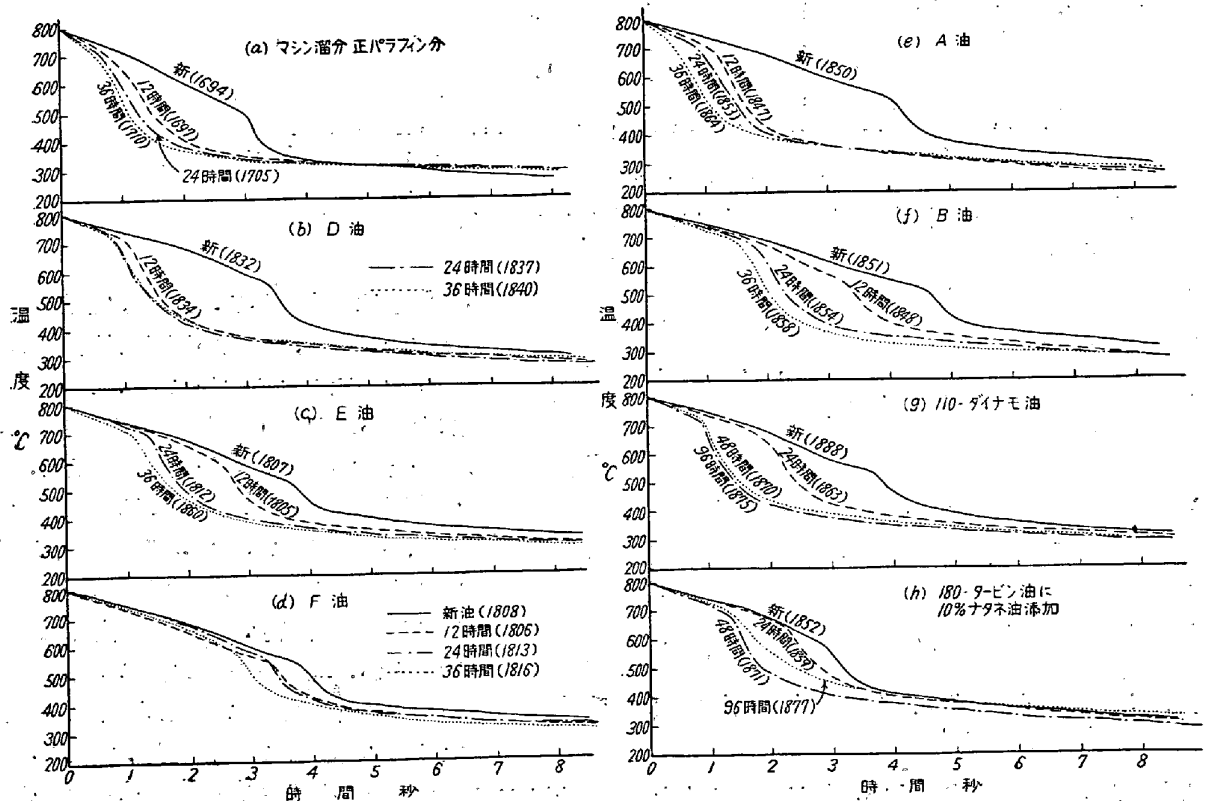
$$t = c\tau^2 + b\tau + t_0 \dots\dots\dots(1)$$

ここに t: 700°~350° 冷却時間(秒) t<sub>0</sub>: 新油の冷却時間, τ: 空気吹込時間(時間), b 及び c: 常数。

即ち冷却能は最初向上し或る極大値(冷却時間の極小値)を経て次第に劣化していく。この冷却時間の極小値以後の劣化は油脂の場合と同様になるであろうと考えられるから(1)式で現わす事は妥当でないかも知れないが、ここに示したデータのみでは(1)式で示しても差支えない。反面、油脂の場合はこの極小値を示す空気吹込時間が非常に短いと考えるのが妥当の様に思われる。

この様な冷却時間の極小値を t<sub>min</sub> とし、そのときの空気吹込時間を τ<sub>min</sub> とすると、τ<sub>min</sub> を以て焼入油の寿

引火点 °C	残留炭素 %	比重 $d_{20}^{20}$	屈折率 $n_{20}^{20}$	分子量 $M$	組成 %			
					パラフィン鎖	ナフテン環	芳香族環	オレフィン その他
141	0.0928	0.9355	1.5200	264.7	7.7	66.1	26.2	幾らか存在
154	0.0490	0.9302	1.5184	272.0	12.0	62.0	26.0	少々
165	0.0094	0.9046	1.4992	254.0	21.1	61.3	17.6	殆んどなし
134	0.078	0.8826	—	323.0	100	殆んどなし	殆んどなし	殆んどなし
186	0.320	0.9472	1.5248	287.8	6.8	68.2	25.0	幾らか存在
192	0.189	0.9464	1.5210	333.0	14.3	66.1	19.6	少々
172	0.106	0.9159	1.5049	312.0	25.7	58.0	16.3	殆んどなし



第1圖 空気吹込による燻油冷却曲線の變化 (各曲線には空気吹込時間及び実験番號を示す)  
 焼入温度: 800°, 油温: 80°

命を現わす尺度とする事が出来る。

$$\tau_{min} = -b/2c$$

この曲線の曲率  $\rho$  は

$$\rho = 2c / \{ \sqrt{1 + (2c\tau + b)^2} \}^3$$

極小値  $t_{min}$  に於ける曲率  $\rho_{max}$  は

$$(2c\tau + b = dt/d\tau, t_{min} \text{に於いては } dt/d\tau = 0)$$

$$\rho_{max} = 2c^3$$

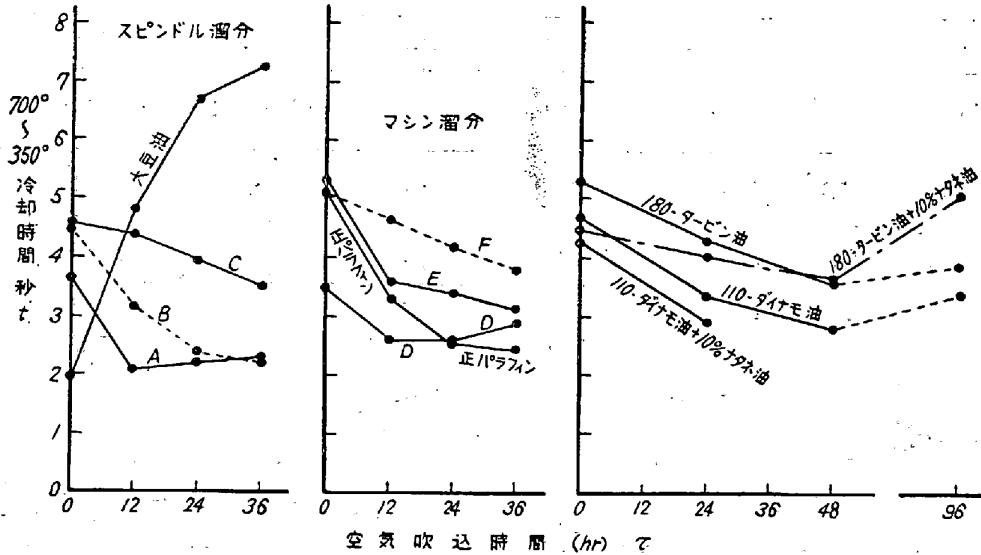
二次曲線には変曲点が無く連続であるから、 $\rho_{max}$  を以て曲線の凹凸の程度を大略規定する事が出来る。即ち  $\rho_{max}$  を以て老化による冷却能の变化する度合を現わす尺度とする事が出来る。

(1) 式に於いて  $c > 0$ ,  $b < 0$  であるのが一般である。 $c$  が小さい程或いは  $b$  の絶対値が大きい程  $\tau_{min}$  が大きく、 $c$  が小さい程  $\rho_{max}$  が小さい。即ち油の寿命が長く

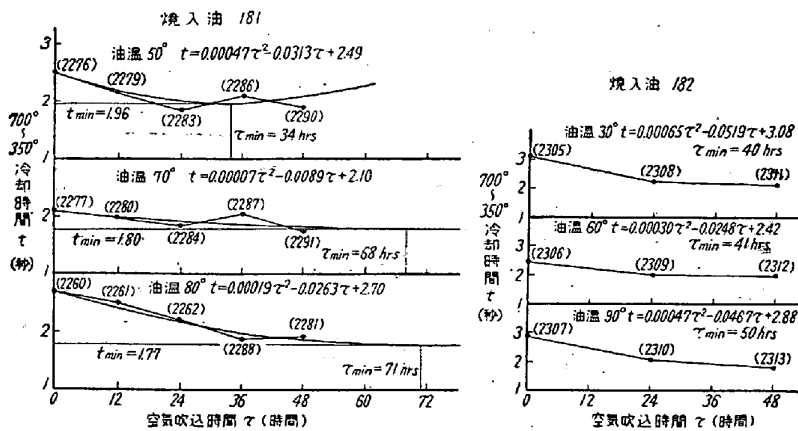
実験番 號				
吹込時間	0	12	24	36
A	1850	1847	1863	1864
B	1851	1848	1854	1858
C	1831	1839	1896	1839
大豆油	1571	1572	1621	1624

実験番 號				
吹込時間	0	12	24	36
D	1832	1894	1837	1840
E	1807	1805	1812	1860
F	1808	1806	1813	1816
正-パラ フィン分	1694	1697	1705	1710

実験番 號				
吹込時間	0	24	48	96
180-タービン油	1887	1862	1874	1876
110-ダイナモ油	1888	1863	1870	1875
180-タービン油 +10%ナタネ油	1852	1859	1871	1877
110-ダイナモ油 +10%ナタネ油	1855	1861	—	—



第2圖(a) 冷却能の變化, 燒入温度: 800°, 油温: 80°



第2圖(b) 冷却曲線測定時の油温の影響 (番號) は実験番號 燒入温度: 800°

老化途上に於ける冷却能の變化が小さい。b はc程の大きな影響を示さない。t<sub>0</sub>, t 或いは t<sub>min</sub> の小さい油程冷却能の良い油である事は勿論である。それ故 t<sub>0</sub> 及び ρ<sub>max</sub> が小さくて τ<sub>min</sub> の大きな油が焼入油として好適である。

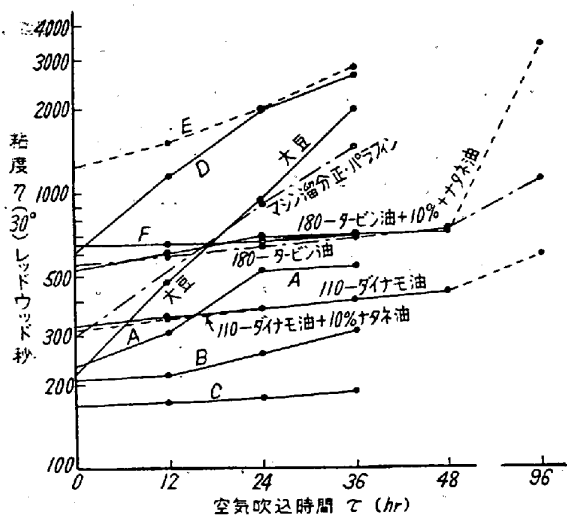
礦油の劣化は油脂のそれに比して非常に遅い。油A, B, C 或いは D, E, F を比較して明らかである様に精製度が低い程 τ<sub>min</sub>, t<sub>0</sub> が小さく ρ<sub>max</sub> は大きい。即ち老化が早く冷却能の變化が大きい。新油に於いては冷却能が大きい事を示す。新油の冷却能は精製度が悪い程大

きい事は皮肉である。マシン溜分正-パラフィン分と油D, E 或いは F と比較するとパラフィン分はナフテン分に比して冷却能の變化が大きい。即ち ρ が大きい。軽いスピンドル溜分と重いマシン溜分を比較すると、同程度の精製度のものについては軽い溜分の方が τ<sub>min</sub>, ρ<sub>max</sub> 共に大きい。即ち老化途上に於ける冷却能の變化が大きいけれども寿命が比較的長い事を示す。精製度が高くなる程この差が小さい。180-タービン油に 10% 菜種油を添加すると明らかに寿命が短くなり老化途上に於ける冷却能の變化も大きくなる。

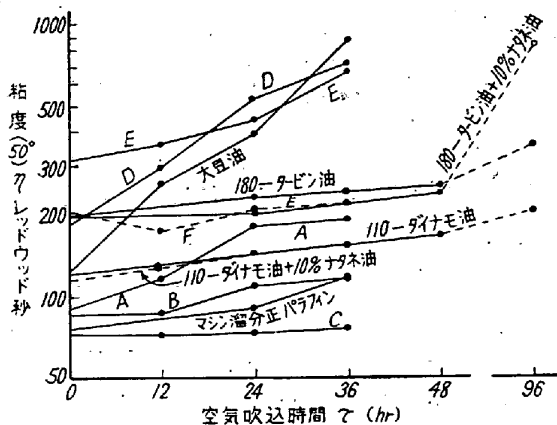
以上はすべて冷却曲線測定時の油温が 80° の場合であるが、このときの油温が変つた場合、第2圖(b)に示す様に油温が高くなる程実験した範囲内では τ<sub>min</sub> は大きくなり、ρ<sub>max</sub> は初め小さくなり或る極小値を経て大きくなる。即ち油温が高くなると、同一の油の寿命が長くなる様に見える。油温による冷却能の變化は既に報告したもの<sup>(4)(5)</sup>と同様である。

C. 粘度の變化

第3圖, 第4圖に示す様に空気吹込によつて粘度の対数は直線的に變化する。即ち



第3圖 粘度の變化 (30°)



第4圖 粘度の變化 (50°)

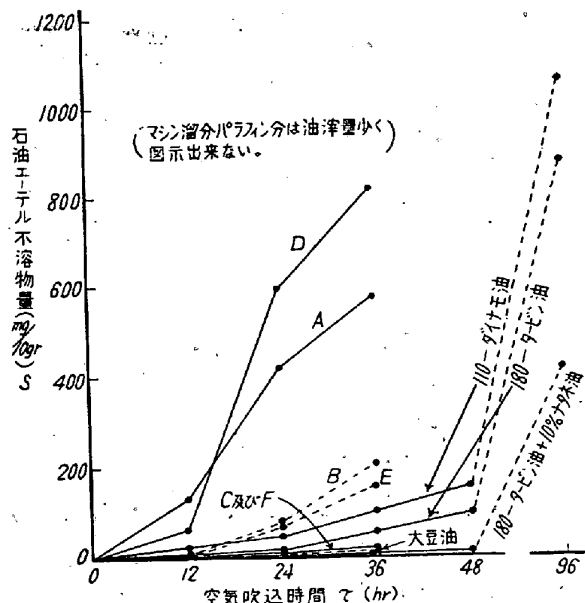
$$\log \eta - \log \eta_0 = \alpha \eta \cdot \tau \dots\dots\dots (2)$$

ここに  $\eta$ : 粘度 (レッドウッド, 秒),  $\eta_0$ : 新油の粘度,  $\alpha\eta$ : 常数,  $\tau$ : 空気吹込時間 (時間). これは油脂の場合と同様であるが, 礦油は油脂よりもその変化が非常に少ない. 礦油の精製度が低い程粘度の上昇が大きい. 軽い溜分は重い溜分よりも変化が少いが精製度が高くなればその差は認められなくなる. パラフィン分は粘度の變化が比較的大きい. 180-ターピン油に茶種油を添加したものは明らかに粘度上昇が急である.

粘度の温度係数は油脂の場合と同様に空気吹込によって上昇する.

**D. 油滓の発生量**

石油エーテル不溶物の量を測定した. 礦油の場合, 石油エーテル不溶物の量を油滓の量と考えて, 大きな誤りは無いと考えられる. 測定に当つてサンプリングが困難な為データの精度悪く一定の關係を導き出す事は困難であるが, 第5図の様なデータを思い切つて次式の様な直線的变化と考えて後述する様に大略の傾向を調べた.



第5圖 石油エーテル不溶物量の變化

$$S - S_0 = \alpha_s \cdot \tau \dots\dots\dots (3)$$

ここに  $S$ : 石油エーテル不溶物量 (mg/10g),  $S_0$ : 新油の石油エーテル不溶物量,  $\alpha_s$ : 常数,  $\tau$ : 空気吹込時間 (時間).

免に角, 空気吹込によつて油滓は増大し, 第5図より明らかである様に或る時間後急激に油滓の量が増大する様な傾向が見られる. 礦油は油脂に比して油滓の発生が非常に多い\*. 精製度の低い礦油は油滓の発生が多く, 精製度が高ければ軽い溜分も重い溜分も差はない. パラフィン分は油滓の発生が非常に少く第5図に図示出来ない程度であつた. 礦油に油脂を添加すると油滓の発生が少くなり, 油脂の特徴が現われて来る.

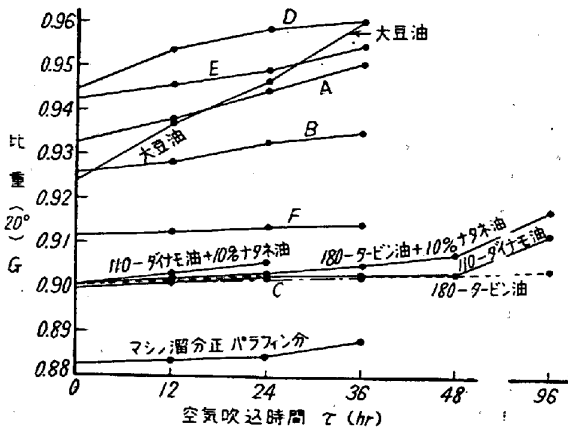
**E. 比重の變化**

第6図に示す様に油脂の場合と同様に大略直線的に上昇する. 即ち

$$G - G_0 = \alpha_g \cdot \tau \dots\dots\dots (4)$$

ここに  $G$ : 比重(20°),  $G_0$ : 新油の比重,  $\alpha_g$ : 常数,  $\tau$ : 空気吹込時間(時間). 比重の上昇は油脂に比して少く, 精製度が低い程急に上昇する. 溜分の軽重による相違, パラフィン分, ナフテン分などによる相違については第6図のみでは明瞭に現われていないが, 第2表  $\alpha_g$  によつ

\* 油脂の石油エーテル不溶物量は直ちに油滓の量とする事は出来ない. 油滓の他に油に可溶なオキシ酸等を含み, 油滓そのものの量より大きな値を示すのが普通である. 油脂の油滓の量より大きな値を示す石油エーテル不溶物で比較しても小さい値を示すのであるが, 油脂の油滓の発生が非常に少い事がある.



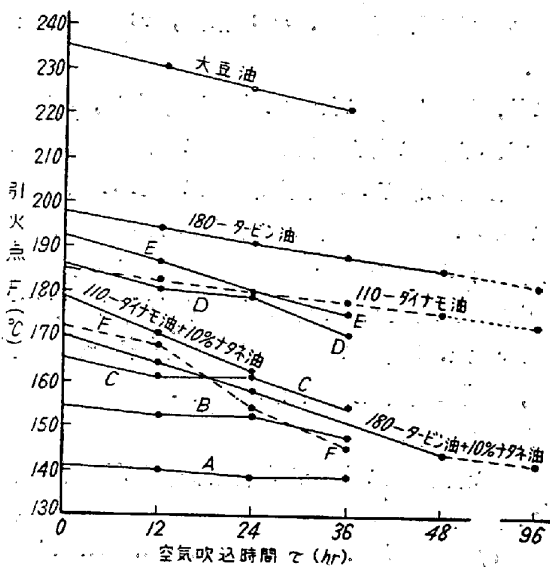
第6圖 比重の變化

て後述する。油脂を添加したものは明らかに急に上昇する。

F. 引火点の变化

第7図に示す様に一般に引火点は空気吹込によつて低下する。即ち

$$F_0 - F = \alpha_F \cdot \tau \dots\dots\dots (5)$$



第7圖 引火点の變化

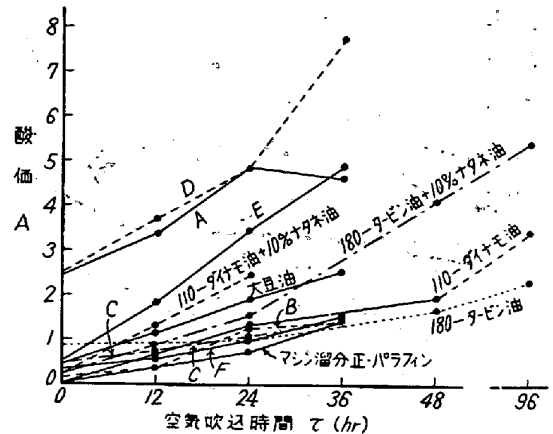
ここに  $F$ : 引火点 ( $^{\circ}C$ ),  $F_0$ : 新油の引火点,  $\alpha_F$  常数,  $\tau$ : 空気吹込時間 (時間), 併しながら, 更に老化すると或る一定温度に近付くのではないかと考えられる。

引火点は油脂と同程度に低下する。精製度が高い程低下が大きい。重い溜分の方が低下が大きい。油脂を添加すると低下が大きい。安定度のよい油程低下が大きい様である。

G. 化学特数の变化

第8図に示す様に酸価は大略直線的に上昇する。即ち

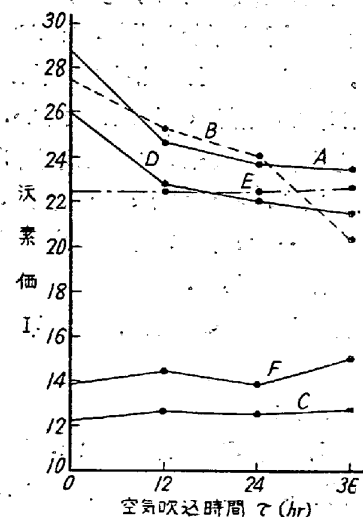
$$A - A_0 = \alpha_A \cdot \tau \dots\dots\dots (6)$$



第8圖 酸價の變化

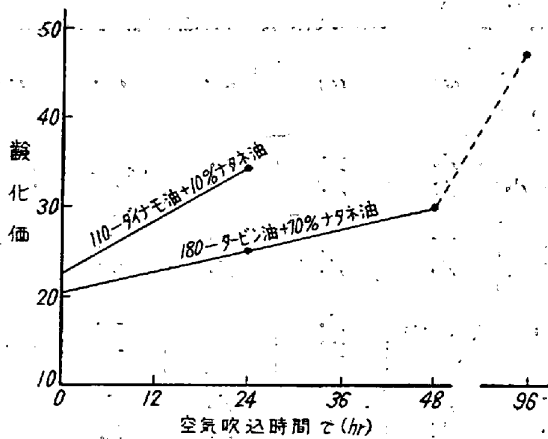
ここに  $A$ : 酸価,  $A_0$ : 新油の酸価,  $\alpha_A$ : 常数,  $\tau$ : 空気吹込時間 (時間). 大略油脂と同程度に上昇する。精製度の低い程酸価の上昇が急である。後述する様に, 例えば油  $D, E, F$  を比較すると  $D$  は沃素価が最も大きくて酸価が最も大きく上昇する。これは油脂の場合と逆の傾向にある。パラフィン分は比較的酸価の変化が少い。重い溜分は酸価の上昇が大きいが精製度が高くなるとその差は少くなる。油脂を添加すると明らかに酸価上昇が大きい。

礦油の沃素価は一般に小さく, 測定誤差が測定値に大きく影響する為, 油脂の場合の様な明確な関係を導く事が出来なかつた。一部のデータを第9図に示す。空気吹込によつて一般に沃素価は低下し, 新油の沃素価の高い油 (精製度の低い油) 程, 大きく低下する様な傾向がある。これは油脂の場合と同様である。



第9圖 沃素價の變化

第10図に鹼化価の变化を示す。鹼化価は油脂を添加した油についてのみ測定した。空気吹込によつて上昇す



第10圖 酸価の変化

る。

H. 実験結果の総括

上記(1)~(6)式で示される諸性質の変化を各油について計算し、実験式を作成した。第2表はそれ等の常数の一覧表である。これ等の値は測定値より得た最小自乗法の最確値によるものであるから、例えば700°~350°冷却時間tの測定値がt<sub>min</sub>より小さい値を示す場合もある。第2表の値を定量的に批判する事は無理であるが定性的な傾向を知る事が出来る。第3表はこれ等の傾向の一覧表である。

第2表に於いて油脂の代表である大豆油と礦油を比較

すると、礦油はt<sub>0</sub>, τ<sub>min</sub>, α<sub>S</sub>が大きく、α<sub>η</sub>, α<sub>G</sub>が小さい。即ち礦油は新油の冷却能は悪いが寿命長く、又、油滓を多く発生するけれども粘度及び比重の変化が小さい。引火点及び酸価の変化は同程度である。

油D, E及びF\*を比較すると精製度の最も低い油Dはρ<sub>max</sub>, α<sub>η</sub>, α<sub>S</sub>, α<sub>G</sub>, α<sub>A</sub>が最も大きく、t<sub>0</sub>, τ<sub>min</sub>, α<sub>F</sub>が最も小さい。即ち精製度が低い程、新油の冷却能は良いけれども寿命短く、老化途上に於ける冷却能の変化が大きく、粘度の変化、油滓の発生、比重の変化、酸価の変化が大きい。併し引火点はあまり低下しない。この事は油A, B及びC\*を比較しても殆んど同様である。精製度が低い程、新油の冷却能が良く、安定度と両立しない様な皮肉な傾向が見られる。

マシン溜分正-パラフィン分とマシン溜分ナフテン分と比較すると(この場合パラフィン分は特に精製されていないから油D或いはEと比較するのが妥当と思われる)ナフテン分はρ<sub>max</sub>が小さくα<sub>S</sub>が大きくτ<sub>min</sub>は多少小さい。その他は大略同程度と見做す事が出来る。即ちナフテン分は油滓を多く発生するけれども老化途上に於ける変化少く、寿命は少々劣るけれども非常に劣るとは考えられない。従来パラフィン分の方が非常に優れていると考えられている<sup>2)3)</sup>けれども、焼入油としてはナフテン分であつても精製度が高ければ充分使用出来るもの

第2表 常数一覧表

油名	冷却能関係の常数						粘度 (50°) α <sub>η</sub>	油滓 α <sub>S</sub>	比重 α <sub>G</sub>	引火点 α <sub>F</sub>	酸価 α <sub>A</sub>
	油温	c = 1/2 ρ <sub>max</sub>	b	t <sub>0</sub>	τ <sub>min</sub>	t <sub>min</sub>					
A	80°	0.00310	-0.150	3.68	24	1.9	0.0097	15.868	0.00048	0.095	0.069
B	80°	0.00199	-0.135	4.47	34	2.2	0.0031	4.536	0.00027	0.162	0.036
C	80°	-0.00047	-0.012	4.53	—	—	0.0003	0.369	0.00007	0.268	0.026
D	80°	0.00200	-0.090	3.47	23	2.5	0.0174	23.089	0.00051	0.399	0.129
E	80°	0.00280	-0.160	5.33	29	3.0	0.0075	3.607	0.00033	0.476	0.120
F	80°	0.00006	-0.039	5.10	325	1.2	0.00002	0.357	0.00009	0.720	0.031
マシン溜分正- パラフィン分	80°	0.00310	-0.185	5.15	30	2.4	0.0043	0.022	0.00014	—	0.036
180-タービン油	80°	0.00040	-0.053	5.23	66	3.5	0.0024	7.337	0.00006	0.192	0.013
110-ダイナモ油	80°	0.00055	-0.066	4.65	60	2.7	0.0025	9.079	0.00012	0.141	0.037
180-タービン油 +10%菜種油	80°	0.00042	-0.035	4.45	41	3.8	0.0054	3.317	0.00017	0.349	0.060
110-ダイナモ油 +10%菜種油	80°	—	—	—	—	—	0.0034	0.083	0.00021	0.708	0.094
大豆油	80°	—	—	—	—	—	0.0247	0.318	0.00091	0.528	0.060
焼入油 181	50°	0.00047	-0.031	2.49	34	2.0	—	—	—	—	—
"	70°	0.00007	-0.009	2.10	68	1.8	—	—	—	—	—
"	80°	0.00019	-0.026	2.70	71	1.8	—	—	—	—	—
焼入油 182	30°	0.00065	-0.052	3.08	40	2.1	—	—	—	—	—
"	60°	0.00030	-0.025	2.42	41	1.9	—	—	—	—	—
"	90°	0.00047	-0.047	2.88	50	1.7	—	—	—	—	—

\* 油Fのτ<sub>min</sub>は大き過ぎる様に思われる。油Cの場合c<0でτ<sub>min</sub>は算出出来ない。併し実験を多くすれば必ずc>0となるべきものである。油Cの寿命は油Fと同程度であると見なされる。



第3表 結 果 概 観 表

比 較 区 分	冷却能関係の常數				$\alpha\eta$	$\alpha_S$	$\alpha_G$	$\alpha_F$	$\alpha_A$	
	$c = \frac{1}{2}\rho_{max}$	$ \delta $	$t_0$	$\tau_{min}$						
油脂との比較	礦油 油脂	—	—	大小	大 極めて小	小大	大小	小大	同程度	同程度
精 製 度	低 高	大小	大小	小大	小大	大小	大小	大小	小大	大小
パラフィン分比較 ナフテン分	パラフィン ナフテン	大小	大小	同程度	同程度	同程度	小大	同程度	—	同程度
軽 い 溜 分 重 い 溜 分	輕 重	大小	同程度	同程度	大小	小大	同程度	小大	小大	小大
菜 種 油 添 加	無 添 加	小大	大小	大小	大小	小大	大小	小大	小大	小大
油 温	低 高	大小大	大小大	大小大	小大	—	—	—	—	—

$|\delta|$ ,  $\tau_{min}$  は大なる程好ましく、その他はすべて小なる程好ましい。

と思われる。

軽いスピンドル溜分、油A、B及びCと重いマシン溜分油D、E及びFを同じ条件のものについて比較すると、軽い溜分は  $\rho_{max}$ ,  $\tau_{min}$  が大きく、 $\alpha\eta$ ,  $\alpha_G$ ,  $\alpha_F$ ,  $\alpha_A$  が小さく、 $t_0$ ,  $\alpha_S$  は同程度である。即ち軽い溜分は老化途上に於ける冷却能の変化が大きいが寿命が長い。又、粘度、比重、引火点、酸価の変化が小さい。併し、これ等の相違は精製度が高くなるに従つて小さくなる。新油の冷却能（700°~350° 冷却時間）は同程度であるが、重い溜分程、特性温度及び対流段階開始温度が高い事は既に報告<sup>4)</sup>した通りである。油滓の発生は大略同程度と見做されるが精製度が低い場合重い溜分の方が多く発生し、精製度が高くなると却つて軽い溜分の方が多く発生する様な傾向がある。軽い溜分の方が引火点の低下率が小さい事は面白い事である。これは明らかに油中の軽い揮発分が揮発している事を示している。重い溜分は一般に精製が困難であるからマルテンパー油或いはテンパー油としては特に精製度の高い高価な油を使用する必要がある。

180-ターピン油に 20% 菜種油を添加した場合、添加しない油と比較すると、添加した油は  $\rho_{max}$ ,  $\alpha\eta$ ,  $\alpha_G$ ,  $\alpha_F$ ,  $\alpha_A$  が大きく  $t_0$ ,  $\tau_{min}$ ,  $\alpha_S$  が小さい。即ち油脂を添加すると新油の冷却能は良くなるけれども寿命短く老化途上に於ける冷却能の変化が大きく、粘度、引火点、酸価の変化が大きくなる。又、油滓の発生量が少くなり油脂の特徴が現われて来る。

冷却曲線測定時の油温を上げると  $\rho_{max}$ ,  $t_0$  は次第に

小さくなり或る最小値を経て再び大きくなる。 $\tau_{min}$  は次第に大きくなる。同一の油であるにもかかわらず油温を上げると一見寿命が長くなる様に見える。これは老化して焼きの入らなくなつた場合、油温を上げて焼入すると多少焼きの入る様になる事を示している。新油の冷却能の油温による変化については既に報告<sup>4)5)</sup>した通りである。

上記の様な空気吹込による諸性質の変化について、油脂の場合はその沃素価と関係付ける事が出来たが、礦油の場合、すべての油について一律に沃素価と関係付ける事は出来ない。併しながら、同じ条件の一連の油、例えば油A、B、C、或いは油D、E、Fについてはこれ等の諸性質の変化率は油脂の場合と同様に沃素価に対して大略抛物線的な関係が成立する。これ等の諸性質の変化率を新油の残留炭素と比較して見ても、沃素価との比較の場合と同様に同じ条件の一連の油についてのみ、残留炭素の多いもの程変化が大きい、という関係が成立する。

#### IV. 考 察

礦油に空気を吹込んだ場合、油脂の場合と同様に、(1) 酸化及び重合による重い成分の生成、(2) 酸化及び重合の過渡状態としての有極性物質の生成、(3) 酸化分解による軽い成分の生成、(4) 軽い成分の揮発、が同時に行われていると考えられる。礦油の場合、酸化、重合が油脂に比して非常に遅く、その為沸点上昇が徐々に、対流段階開始温度の上昇が遅い。併し微量の有極性物質の生成によつて著しく特性温度が上昇し、その為初期に於いて

冷却能が上昇する。併しながら有極性物質の量が或る程度以上多くなつても金属と液体との間の界面張力に及ぼす効果はあまり大きくなりから<sup>9)</sup>、特性温度は或る温度以上となり得ず、更に空気を吹込むと粘度が大きくなつて却つて特性温度は降下する様な傾向を持つ様になる。又、僅かながら重合生成物が増加し沸点が次第に上昇して対流段階開始温度が次第に上昇するから、冷却能は或る最大値を経て次第に低下する様になる。特性温度の上昇には、油中の軽い揮発分の揮発も僅かに作用していると考えられる。

その他の事項については油脂の場合と同様であるから省略する。

### V. 焼入油の性能評価法の一案

従来我が国に於いては焼入油の性能評価について、冷却能偏重の感を受ける。併しながら安定度も非常に重要である事は多言を要しない。それ故上述の様な  $t_0$ ,  $\tau_{min}$ ,  $\rho_{max}$  を以て冷却能及び安定度を同時に評価する事が妥当な方法である様に思われる。更に  $\alpha\eta$ ,  $\alpha_s$  等の値も考慮すれば一層好ましい。この場合、冷却能を冷却時間で示すよりも焼入強度Hで示す事が出来れば一層秩序立つたものになるであらう。

### VI. 結 言

(1) 礦油の老化の特徴はその冷却能は最初の間向上し、或る最大値を経て劣化してゆく。外見上は油滓を比較的多く生成するけれども粘度の上昇は遅い。

(2) 空気吹込時間に対する礦油の冷却時間(700°~350°)の変化は大略上に凹なる二次曲線で示される。而して  $\tau_{min}$  は寿命の尺度、 $\rho_{max}$  は老化途上に於ける冷却能の変化の度合を示す尺度とする事が出来る。

(3) 冷却能の最初の間の上昇は主として有極性物質の生成による特性温度の上昇に原因し、その後の冷却能の劣化は重合生成物の増加による対流段階開始温度の上昇に原因すると考えられる。

(4) 空気吹込によつて粘度の対数、比重及び酸価は

大略直線的に上昇し、引火点は直線的に低下する。引火点の低下は他の性質の変化の少ないもの程大きい。油滓の量及び酸価は上昇し沃素価は低下する。

(5) 礦油は油脂に比して老化が極めて遅い。

(6) 礦油の精製度が高い程、新油の冷却能は悪いけれども安定度は極めて高くなる。

(7) ナフテン系の油であつても精製度が高ければ焼入油として充分使用し得る。

(8) 軽い溜分の油は重い油よりも安定であるが精製度が高い場合はその差は殆んど無い。

(9) 礦油の冷却能向上の目的で油脂を添加する事は安定度を悪くする。

(10) 同じ条件の一連の油についてはその沃素価が大きい程、或いは残留炭素の多い油程老化が早い。

(11) 同じ一つの油に於いても冷却曲線測定時の油温を上げると寿命が長くなる様に見える。

(12)  $\tau_{min}$ ,  $\rho_{max}$ ,  $t_0$  及び  $\alpha\eta$ ,  $\alpha_s$  等の常数によつて焼入油の性能を総合的に評価しなければならない。

(昭和 29 年 6 月寄稿)

### 文 献

- 1) 多賀谷正義, 田村今男: 鐵と鋼, 40 (昭 29), 103.
- 2) Bastian: Metalworking Lubricants, (1951), 210.
- 3) 山口文之助: 潤滑劑及び潤滑法, 177.
- 4) 多賀谷正義, 田村今男: 日本金屬學會誌, 17 (1953), 217.
- 5) 多賀谷正義, 田村今男: 日本金屬學會誌, 16 (1952), 342.
- 6) 多賀谷正義, 田村今男: 金屬表面技術, 投稿豫定

前報告(焼入油の老化について(I) 油脂の老化、鐵と鋼、40 (昭29), 103)に重要なミスプリントがあるから訂正する。

第3表右端欄「インディアナ法空気吹込時間に相當する使用期間」を「インディアナ法空気吹込 12 時間に相當する使用期間」と訂正する。