

び温度の異なるもの、熱電対保護管のよとくにガスの滲入を嫌うもの、急熱急冷を受けるものなどいろいろである。したがってまず使用条件において最も材質を烈しく侵食劣化する雰囲気の影響速度が緩慢で侵食量をはじめ煤、黒鉛の生成量およびガス透過量の少い鋼種を選択して、さらに使用状態における機械的負荷の程度に応じて高温強度とくにクリープ限の高い Ni の他に Co, Mo, V, W などを含むオーステナイト系鋼種を採用すべきである。通常これらは圧延材の溶接品または鋳造品が使用されるがもちろん使用条件に十分に耐え得る適当な設計と加工を必要とする。また本題を脱するが炉材、

非金属発熱体におよぼす雰囲気の影響も重要であり、耐熱鋼、電熱線材とならびこれらの諸問題を解決することが調節雰囲気による熱処理の工業的進歩を実現するためにはなほだ重要であることを痛感する。終りに試料の一部を提供の赤羽冶金 K.K. に謝意を表する。

(昭和 31—7 月寄稿)

文 献

- 1) 河上: 金属理化学, (1947) 314
- 2) 日本会属学会: 金属便覧, (1952) 605
A.S.M. Metals Handbook, (1948) 562
- 3) 河上, 小室: 日本金属学会誌 18 (1954) 158

焼入油の老化について (III)*

(老化防止剤に関する 2, 3 の実験)

多賀谷 正義**・田村 今男***・杉本 孝一***

ON THE DETERIORATION OF QUENCHING OILS (III)

(Some Experiments on the Deterioration Inhibitor)

Masayoshi Tagaya Dr. Eng., Imao Tamura and Koichi Sugimoto

Synopsis:

The effect of several kinds of inhibitors against the deterioration of quenching oils was examined experimentally. It is concluded, from the results, that most of oxidation inhibitors examined here seem to elongate the initial stage (induction period) of deterioration and to accelerate the oxidation of oil in the later stage (polymerizing period) by a catalytic action of the oxidation products of inhibitors. Although for quenching oil the inhibitor should be effective not only in the initial stage but also in the later stage of oxidation process, there was a difficulty in finding such inhibitor. But, some good effects were observed in certain cases, that is, n-phenyl- α -naphthyl-amine in soya-bean oil, di-phenyl-amine and di-tert.-butyl-para-cresol in 110-dynamo oil and di-tert.-butyl-para-cresol in 120-cylinder oil, when the concentration was about 0.5%.

I. 緒 言

焼入油の老化についてはすでに発表¹⁾したところであるが、かかる焼入油の老化を防ぐことができれば非常に好ましいことである。現在潤滑油等において多数の酸化防止剤が発見されているが、これが果して焼入油に対しても効果があるか否かを 2, 3 の実験によつて検討してみた。

II. 試料および実験方法

供試焼入油として、大豆油、110-ダイナモ油、120-シリンダー油の三種を用いた。大豆油は油脂の中でも老化がはやいので、油脂の代表として選んだ。110-ダイナモ

油は礦油を主体とする焼入油のベース油としてよく用いられるもので、粘度が適当であり、しかもタービン油より老化がはやいから、礦油の代表としてこれを選んだ。120-シリンダー油は非常に老化の早いマルテンパー油の代表として選んだものである。これらの油の性状は Table 1 に示したとおりである。

老化防止剤として用いた試料は Table 2 に示すとおりで、主としてフェノール類と芳香族アルミン類であるが、いずれもすでに油脂あるいは潤滑油の酸化防止剤と

* 昭和 30 年 4 月本会講演会にて発表

** 大阪大学教授, 工博

*** 大阪大学工学部

Table 1. General properties of oils used for the experiment.

| Oil name | Oil No. | Acid value | Saponification value | Iodine value | Flash point °C | Viscosity, redwood second | | | Residual carbon % |
|------------------|---------|------------|----------------------|--------------|----------------|---------------------------|------|-------|-------------------|
| | | | | | | 30°C | 50°C | 100°C | |
| Soya-bean oil | 166 | 1.20 | 194 | 127.6 | 255 | 167 | 90 | — | 0.0193 |
| 110-dynamo-oil | 168 | 0.115 | — | — | 197 | 300 | 105 | — | 0.063 |
| 120-cylinder-oil | 169 | 1.60 | — | — | 240 | — | 1268 | 90 | 2.34 |

Table 2. Constitutional formula and several properties of inhibitors tested.

| Name | Constitutional formula | Appearance | Melting point, °C | Boiling point, °C | Molecular weight |
|------------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| β -Naphthol | | Brown powder | 122 | 285 | 144 |
| di-tert.-Buthyl-para-Cresol | | Yellow crystal | 70 | 265 | 220 |
| Thymol | | Colourless crystal | 51 | 232.8 | 150 |
| Antisol | | Colourless needle-shaped crystal | 111~112 | 244 | 150 |
| Hydroquinone | | White-grey crystal | 172.3 | 285 | 110 |
| di-Phenyl-Amine | | White crystal | 54 | 179 (22 mmHg) | 169 |
| n-Phenyl- α -Naphthyl-Amine | | Lemonyellow crystal | 55 | — | 219 |

して効果が認められているものである。無数に多いこの種の酸化防止剤の中の極く一部分にすぎないから、これだけの実験ですべてを考慮することはできない。

上記の供試焼入油に対して、老化防止剤を添加しない原油のままの油と、各種の老化防止剤を添加した油とをそれぞれインディアナ法によつて空気吹込みを行い、新油、24h 空気吹込み、および 48h 空気吹込み後の冷却曲線を測定*して、冷却能の劣化状況を観察した。冷却曲

線の測定方法は前報告^{1)~4)}とおなじである。

老化防止剤は油 100cc につき 0.5g または 0.5cc (防止剤が液体の場合) の割合で添加して攪拌、溶解せしめたが、ハイドロキノンおよび β -ナフトールは 110-ダイナモ油に難溶であり、また 120-シリンダー油は不透明であるために添加物が十分溶解したかどうかをたしかめることができなかつた。そこでこのような場合は、十分攪拌してそのまま用いることにした。

冷却曲線は油温 80°C で測定し、液量はつねに 500cc とした。ただし 120-シリンダー油だけは油温 180°C で測定した。

* 直径 10mm, 長さ 30mm 銀円柱試片表面部冷却曲線, 焼入温度 800°C

III. 実験結果および考察

[A] 冷却曲線 (図は省略)

(1) 大豆油

大豆油の冷却曲線は空気吹込みによつてその対流段階開始温度がいちじるしく上昇し、冷却能は低下するが、これに老化防止剤を添加してもほとんどおなじ傾向を示し、その変化量がわずかに小さくなる程度である。フェニール- α -ナフチルアミンはその変化量を最も小さくしている。

(2) 110-ダイナモ油

110-ダイナモ油のような礦油は、一般に空気吹込みによつて特性温度が急に上昇し、対流段階開始温度がわずかに上昇するため、冷却能ははじめ向上し、その後劣下する傾向を示すものであるが、110-ダイナモ油に老化防止剤を添加してもその傾向は全くおなじであり、効果は認めがたい。デフェニールアミンを添加したものに多少効果が認められる程度である。

(3) 120-シリンダー油

この油も 110-ダイナモ油と同様に礦油であり、その傾向は 110-ダイナモ油とほとんど変わらない。やや効果の認められるものは D.B.P.C. である。

[B] 冷却能の変化

前報告^{1,2)}と同様に、測定した冷却曲線から 700°C より 350°C までの冷却時間を求め、この時間を以つて油の冷却能を表わすこととした。冷却能と空気吹込み時間との関係は Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 に示すとおりになり、大豆油では老化防止剤の添加によつて新油の冷却能に大きな変化はみられないけれども、110-ダイナモ油や 120-シリンダー油では老化防止剤の添加により新油そのものの冷却能が比較的大きく変化する。すなわちほとんどすべての添加物は何等かの意味で新油の冷却能を向上させている。これらの添加物は一種の極性物質で吸着作用をもち、試片と油との間の界面張力を減少させるためであろう³⁾。このような図では老化防止剤の効果を知るのに不適當である。そこですべての油について、新油の冷却能を 100 とし空気吹込後の油の冷却能を百分率で表わすと Fig. 4, Fig. 5 および Fig. 6 のとおりになる。以下これらの図について各老化防止剤の効果を観る。

(1) 大豆油

大豆油では、原油よりも老化防止剤を添加した油の方が 24h 空気吹込み後の冷却時間が小さい。すなわちあまり劣下していない。しかし 48h 空気吹込み後では急

に劣下が進行した傾向を示す。そして、この傾向はチモールの場合に最もいちじるしく、添加した老化防止剤は

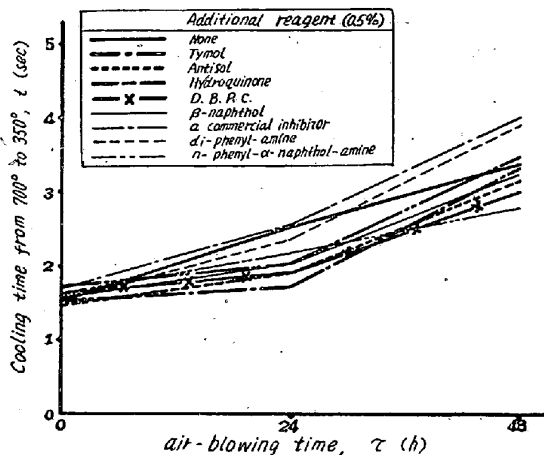


Fig. 1. Relation between air-blowing time and cooling time from 700°C to 350°C for soya-bean oil with and without inhibitors.

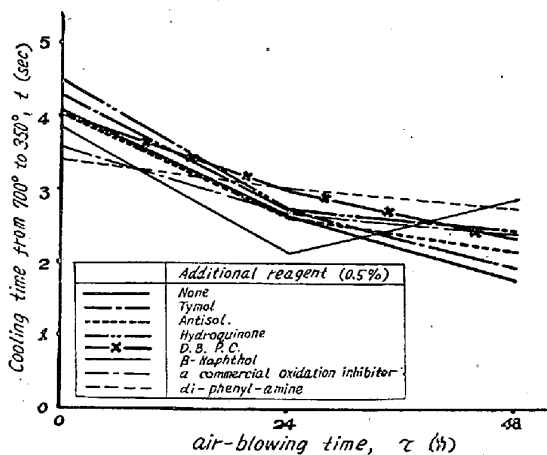


Fig. 2. Relation between air-blowing time and cooling time from 700°C to 350°C for 110-dynamo oil with and without inhibitors

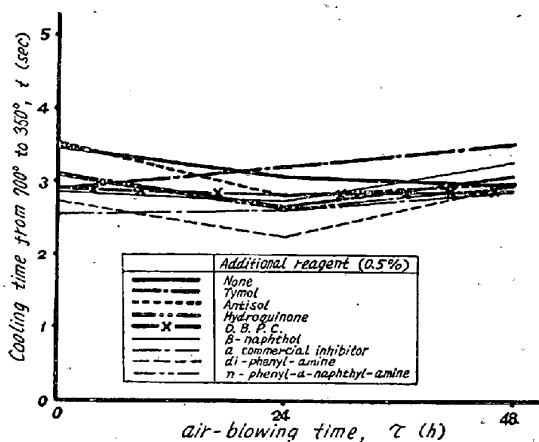


Fig. 3. Relation between air-blowing time and cooling time from 700°C to 350°C for 120-cylinder oil with and without inhibitors.

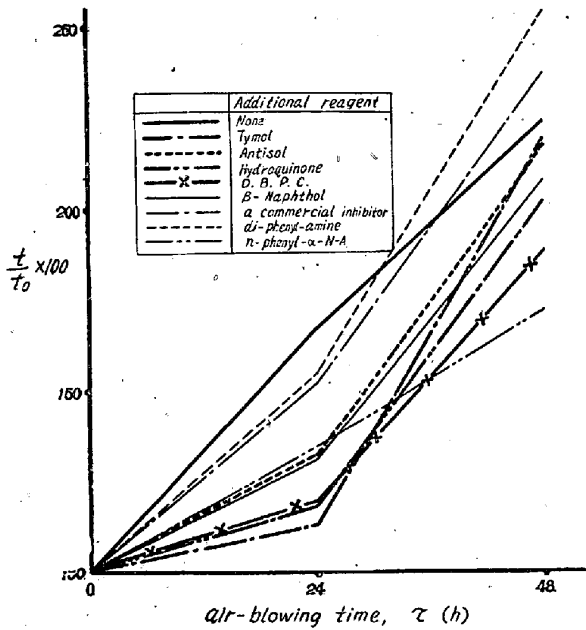


Fig. 4. Relation between air-blowing time and $t/t_0 \times 100$ of soya-bean oil with and without inhibitors. (t_0 and t : cooling time from 700°C to 350°C of fresh oil and air-blown oil, respectively.)

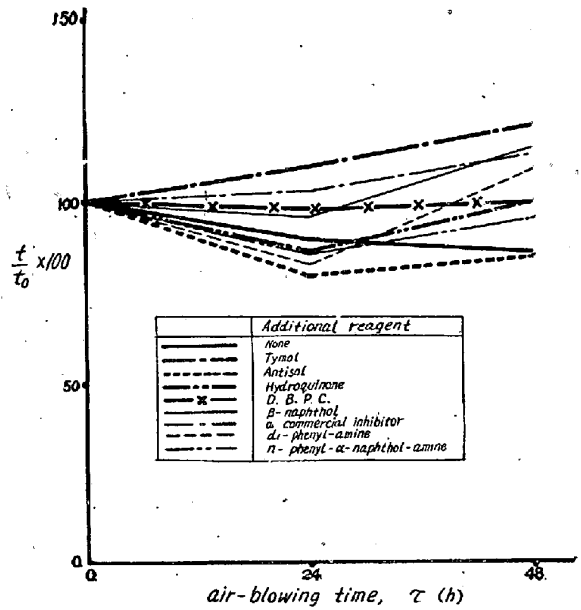


Fig. 6. Relation between air-blowing time and $t/t_0 \times 100$ of 120-cylinder oil with and without inhibitors.

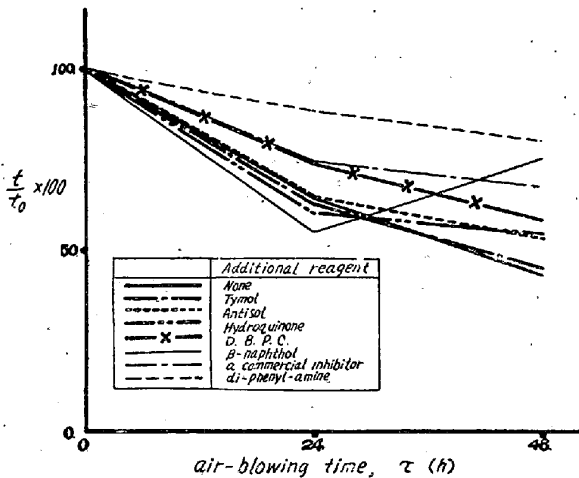


Fig. 5. Relation between air-blowing time and $t/t_0 \times 100$ of 110-dynamo oil with and without inhibitors.

空気吹込み時間の短い間ならば多かれ少なかれ有効に働らくけれども、さらに空気吹込みをつづけると、却つて添加剤が油の老化を促進するようにみえる。ただ、フェニール-α-ナフチールアミンが 48 h 空気吹込み後においても、かなり老化防止に効果を持っているようである。

P. O. Powers⁵⁾によれば、乾性油の酸化過程を、誘導期、過酸化生成期、過酸化分解期、重合および固化期と区分して考え、酸化防止剤が添加されるとその誘導期間が長くなるのとべている。このような酸化過程と焼

入油の冷却能劣化過程との関連性については、まだ不明な点が多く、より精密なる実験を必要とする。それゆえいまだちにこれらに関連づけることは困難であるけれども、一応考察してみると、明らかに誘導期間と思われる最初の間は老化防止剤の効果が認められる。すなわち冷却能の劣下が非常に遅い。

酸化防止剤は一般に還元性であつて、酸化されやすく油そのものよりもさきに酸化されるから、油の酸化を防止することができるのである。それゆえ酸化防止剤は消耗するものである。そしてある程度酸化が進むと、酸化防止剤としての効果がなくなり、その酸化物が却つて油そのものの酸化を促進する触媒的作用をする場合も考えられる。フェニール-α-ナフチールアミン以外のものには、ほとんどすべてこのような傾向が認められる。

潤滑油などの場合、その使用範囲は上記の酸化過程で主として誘導期間であつて、この誘導期間さえ少しでも長くすることができれば、潤滑油の酸化防止剤としての目的を果すことができるのであるが、焼入油では多少粘度が上昇しても、あるいは多少の油滓を生じて、冷却能の大きな劣下を示さないかぎり使用が可能であつて、上記の酸化過程で、誘導期間はもちろんさらに進んで重合期にさえおよぶことがあると考えられる。また使用条件からみても、焼入油は潤滑油に比し非常に苛酷な条件にある。

このような条件で使用される焼入油に酸化防止剤を添加すると、なるほど誘導期間は長くなるけれども、その

後の酸化過程においては防止剤の酸化物が触媒的に働いて、酸化を促進するような傾向が認められるから、焼入油としての寿命について考えると、却つて寿命を短くする場合が多い。

(2) 110-ダイナモ油

110-ダイナモ油はもともと寿命の比較的長い油である。β-ナフトール、ヒドロキノンなどは大豆油の場合と同様な傾向を示す。比較的安定な油の中に酸化されやすい還元剤が入ったことになり、この添加物が選択的に酸化されて、その酸化生成物の吸着性により、冷却能は一時多少よくなるけれども、その後それが触媒的に作用して、却つて油そのものの酸化を促進し、劣下させて行くようである。このような事情は大豆油の場合と全く同様であるが、110-ダイナモ油そのものが比較的寿命の長い油であるために、明瞭にあらわれがたいのである。デフェニールアミンが老化防止剤としてやや有効であるが、どちらかといえば、結局 110-ダイナモ油の寿命を短くするものが多い。

(3) 120-シリンダー油

添加剤の作用は、この油の場合も前二者と同様である。この場合、D.B.P.C. が比較的有効であると思われる。

[C] τ_{min} および γ_{min} について

上にのべた $700^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 冷却時間 t と、空気吹込時間 τ との関係から、前報²⁾とおなじ方法によつて、焼入油の寿命 τ_{min} および冷却能変動度 γ_{min} を算出した結果を Table 3 に示す。($\gamma_{min}=1/\rho_{max}$) (γ_{min} は極小値における曲線の曲率半径)

(1) 大豆油

大豆油原油は ($\tau-t$) 曲線が上に凸であるから、この場合には標記の数値を求めることはできないけれども、これに酸化防止剤を添加すると、前述のとおり誘導期間を長くして油の劣下を一時的に防止するが、その後の劣

下を促進するのが一般であるから、($\tau-t$) 曲線の形は上に凹となり、 τ_{min} が現われて、礦油の場合に似た傾向を示す。 τ_{min} が負であるのは、新油そのものがすでに冷却能最大の所をすぎて、何時間かの空気吹込みを行つたものに相当すると考えてさしつかえない。

チモールを添加したものは、 τ_{min} が最も大きい、 γ_{min} は最も小さい。逆にフェニール- α -ナフチールアミンを添加したものは、 τ_{min} は最も小さいけれども、 γ_{min} が極めて大きく、冷却能の変動度が小さいから、防止剤としてはこれが最も有効であると思われる。一般に、 γ_{min} の大きいものほど、 τ_{min} が小さくなつていく。すなわち誘導期間において、劣下防止の役割を大きく果すものほど、その後の劣下を促進する傾向が強くなり、 τ_{min} が大きく、 γ_{min} が小さくなる。

(2) 110-ダイナモ油

τ_{min} および γ_{min} におよぼす各種添加物の影響は、大豆油の場合とは反対であり、 τ_{min} の大きいものほど、 γ_{min} が大きくなつていく。これは110-ダイナモ油自身が誘導期間が比較的長く、劣下がおそいから、これに添加物を加えて τ_{min} が小さくなつていくのは、添加物自体が酸化され、その酸化物の作用によつて劣下がいちじるしくなり、そのために冷却能の変化も急となつて、 γ_{min} が小さくなるものと思われる。110-ダイナモ油に対して有効と思われる。添加物は、デフェニールアミンおよび D.B.P.C. である。

(3) 120-シリンダー油

この場合は、D.B.P.C. が最も有効のようである。すなわち τ_{min} をやや減少させるのみで、 γ_{min} を非常に大きくする。その他のものはあまり効果がないようである。

IV. 結 言

焼入油としての大豆油、110-ダイナモ油および 120-

Table 3. Effect of various inhibitors on τ_{min} and γ_{min} .

| Deterioration inhibitor | Soya-bean oil | | 110-dynamo-oil | | 120-cylinder-oil | |
|------------------------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
| | τ_{min} | γ_{min} | τ_{min} | γ_{min} | τ_{min} | γ_{min} |
| None | — | — | 78 | 1050 | 47 | 2220 |
| β-Naphthol | - 4 | 778 | 29 | 230 | 16 | 870 |
| di-tert.-Butyl-para-Cresol | . 2 | 730 | 78 | 1520 | 26 | 5760 |
| Thymol | 9 | 410 | 59 | 720 | -220 | 19200 |
| Antisol | - 3 | 770 | 47 | 600 | .31 | 650 |
| Hydroquinone | 5 | 510 | 41 | 400 | 24 | 680 |
| di-phenyl-Amine | -18 | 850 | 126 | 7200 | 22 | 480 |
| n-Phenyl- α -Naphthyl-Amine | -330 | 14400 | — | — | 26 | 780 |
| a commercial oxidation inhibitor | -26 | 1030 | 46 | 890 | 3 | 3200 |

ミリンダー油に対する老化防止剤の効果について二、三実験した。その結果

(1) 焼入油としての油の酸化過程における使用範囲は、誘導期はもちろん、重合期にもおよぶものであるから、酸化防止剤としては誘導期間が長くなるとともにその後の酸化過程においても、酸化を防止するものでなければならない。

(2) しかるに多くの酸化防止剤は、一般にこれらの原油の酸化過程において、誘導期を長くする効果があるが、その後の酸化過程において酸化を促進し、冷却能を劣下させる。

(3) 焼入油の酸化防止剤として実験した範囲内においては、決定的に有効なものは発見されなかつたけれども、焼入油は多少油滓ができて、粘度が上昇しても、使用しうるといふ長期使用性に富んでいるし、一方使用条件が苛酷であるから、いかにこの研究をつづけても決定的な添加物を発見することはできないかも知れない。添加剤の消耗に対する補給と、酸化防止剤の酸化物によつて油の酸化が促進されないような工夫が必要ではなからうか。

(4) ただし、この研究では濃度を 0.5% と一定にしている。添加量を変えるとさらに効果が大きくなるのかも知れない。

(5) しかし大豆油に対してはフェニール- α -ナフチールアミン、110-ダイナモ油に対しては D.B.P.C. およびジフェニールアミン、120-シリンダー油に対しては、D.B.P.C. が多少効果があるようである。すなわち芳香族アミン類が比較的有効ではないかと思われる。ただし D.B.P.C. はフェノール類である。

(6) 結局、焼入油の劣下防止剤として有効なものは少なく、寿命の長い油を求める場合は、高度に精製された礦油を用いるということが決定的な要素である。

(昭 31-7 月寄稿)

文 献

- 1) 多賀谷正義, 田村今男: 鉄と鋼, 40 (1954) 103
- 2) 多賀谷正義, 田村今男: 鉄と鋼, 41 (1955) 32
- 3) 多賀谷正義, 田村今男: 日本金属学会誌 B-15 (1951) 535
- 4) 多賀谷正義, 田村今男: 日本金属学会誌, 16 (1952) 652
- 5) P. O. Powers: Indust. and Engineering Chemistry, 41 (1949) 304
- 6) 多賀谷正義, 田村今男: 日本金属学会誌, B-15 (1951) 589
- 7) 多賀谷正義, 田村今男: 金属表面技術, 6 (1955) 7

新 しく 改 正 さ れ た J I S

Z 2271 金属材料の引張クリープ試験方法 }
Z 2272 金属材料のクリープ破断試験方法 } について

この規格は金属材料に限定され引張クリープ試験方法とクリープ破断試験方法の2規格とし、前者を引張ヒズミの大きさで1法2法に分けている。標準試験片の径は6mm、10mmおよび12mmの3種類とし、場合によつては8mmをも使用してよい。なお標点距離はいずれも径の5倍以上である。荷重精度は各方法毎に段階づけ、加熱中の試験片温度の位置的変動、時間的変動の許容差を規定して温度の調節をはかると共に伸長計の感度および精度をも規定している。試験方法としては加熱方法、負荷方法および測定方法を規定し、試験結果の報告事項を定めている