

- (1951) No. 11, p. 973
- 6) C. B. Post et al.: Blast Furnace & Steel Plant, Vol. 41 (1953), No. 6, p. 627
- 7) R. H. Henke et al.: Journal of Metals, Vol. 6 (1954), No. 8, p. 883
- 8) 森島: 鉄と鋼, 44 (1958) No. 5, p. 552
- 9) H. Thielsch: Welding Journal, Vol. 29 (1950), No. 12, p. 577S
- 10) 茅: “物理実験学”, 第7巻, p. 259

油の酸化重合過程と冷却能の変化*

(焼入油の老化について—IV)

多賀谷 正義**・田村 今男***

CHANGES OF COOLING ABILITY WITH OXIDATION AND POLYMERIZATION PROCESS OF OIL

(On the deterioration of quenching oils—IV)

Masayoshi Tagaya Dr. Eng. and Imao Tamura

Synopsis:

The relations between the cooling ability and the process of oxidation and polymerization of oil by Indiana method are examined. The cooling ability increases slightly in the induction period of oxidation and polymerization process of oil and becomes progressively rapid in the peroxide formation period up to the maximum at the end of this period. Then it decreases gradually in the peroxide decomposition period and rapidly in the polymerization period.

The variations of other properties are also associated closely with these oxidation process. When the cooling ability becomes the maximum, the peroxide value becomes the maximum and the viscosity and the amount of sludge begin to increase. These variations of cooling ability can be nearly represented by a quadratic equation. The blowing time (τ_{Hmax}) at which the cooling ability becomes the maximum can be a criterion expressing the life of quenching oils and the radius of curvature (γ_{Hmax}) of the curve at the maximum cooling ability can be used as an index representing the degree of the variation of cooling ability resulted from the deterioration of oils.

I. 結 言

一般に焼入油の老化の原因として (1) 赤熱鋼面に油が接触しておこる熱分解およびそれともなう熱重合, (2) 加熱された油が空気と接触しておこる酸化および重合, (3) 鋼および鋼スケールの存在による上記反応の促進および有機鉄塩の生成, (4) 最初からふくまれているか,あるいは熱分解,酸化分解によつて生成されるかあるいは揮発分の揮発,この4つの原因があげられる。このうち

(1) および (2) が基本的な原因である。大物および小物の普通焼入, マルクエンチ, 光輝焼入などによつてこの両者の原因する割合がことなり, 光輝焼入の場合のように油面の大部分が中性あるいは滲炭性のガスによつて覆われているような場合には (1) がより大きな原因であると考えられるが, マルクエンチあるいは普通焼入の

場合においては (1) よりも (2) の方がより大きな原因となるようである。

焼入油の老化についてはこの (1) および (2) の両極端を究明しなければならないが, 本報告はその一端である酸化重合による老化機構を研究したものである。そしてマルクエンチ, 普通焼入などの場合, これによつて大略評価しうるようである。著者等はすでに前報¹⁾²⁾において焼入油の冷却能はインディアナ法による空気吹込にしたがつて二次曲線で示されるように変化することを示し, 焼入油の寿命の尺度を提案したが, 本報告はさらに, 詳細に酸化重合過程との関連性を究明したものである。

* 昭和 32 年 4 月本会東京大会にて発表

** 大阪大学教授, 工博 *** 大阪大学工学部

Table 1. Properties of oils used.

Oil name	Oil No.	Calculated with eq. (1) and (2).				Actual		Sp. Gr. d_4^{25}	Flash point °C	Viscosity (Redwood, sec)		Acid value	Saponification value	Iodine value
		τ_{mn} h	γ_{mn} Sec. h ⁻¹	τ_{Hmax} h	$\gamma_{Hmax} \times 10^3$ h ⁻¹ cm ⁻¹	τ_{mn} h	τ_{Hmax} h			50°C	80°C			
Rape-seed oil	186	14.6	122.8	19.5	17.7	~6	~6	0.911	190	137.0	70.6	0.6614	167.4	83.2
Cocoonut oil	187	30.1	5773.6	18.8	273.2	~24	~15	0.923	162	86.4	50.8	9.886	258.1	5.36
90-turbine oil	184	74.5	1200.2	81.3	86.7	~80	~80	0.880	192	95.0	51.4	0.066	1.17	3.13
A commercial quenching oil	185	12.1	600.4	6.6	43.8	~10	~10	0.894	162	65.4	42.1	0.077	4.05	2.48

II. 供試油および実験方法

供試油としてはもつとも一般的な油脂である菜種油と沃素価のひくいヤシ油を用い、鉍油として 90-タービン油および寿命の短い某市販焼入油を用いた。これらの性質を Table 1 に示す。

これらの油に対してインディアナ法によつて空気吹込をおこない吸込時間のことなつた種々な試料を作成し、その試料について冷却曲線、粘度、油滓量および過酸化価を測定した。インディアナ法および冷却曲線測定法については前報¹⁾とまったく同様である。冷却曲線測定時の焼入温度は 800°C、油温は 80°C、油量 300cc で攪拌をしない。粘度はオストワルド法によつて測定しセンチストークスで示した。測定温度は 50°C である。油滓量は石油エーテル不溶物量によつて示し、油 10g 中にふくまれる量 (mg) で示した。過酸化価は H. Morawetz の方法²⁾によつた。これは試料 0.5g を精秤し四塩化炭素 30cc、水酢酸 (4cc/l の塩酸を添加したもの) 35cc にとかし 20% 沃化カリ水溶液 1cc をくわえ 5 分間放置後水 50cc をくわへ 0.01-N チオ硫酸ソーダ水溶液にて滴定するものである。そして本研究の場合 0.5g の油に対するチオ硫酸ソーダ水溶液の消費量 cc にて示した。これらの実験をおなじ油についてそれぞれ独立して 2 回行つた。

III. 実験結果

(1) ナタネ油の場合

Fig. 1 は Table 1 に示した 4 つの油の空気吹込による冷却曲線の変化を示している。複雑さをさけるためは空気吹込時間の短い場合を省略した。Fig. 2 はナタネ油の空気吹込による諸性質の変化を示す。

粘度は指数函数的にいちじるしく上昇する。油滓はほとんど発生しないが 96 時間ともなるとゴム状の油滓を

きわめて多量に発生するが測定しなかつた。油脂は空気吹込によつて全般的に粘度がいちじるしく上昇するが、鉍油のような油滓はほとんど発生しないのが特徴である。

チオ硫酸ソーダ消費量 (過酸化価) は空気吹込によつてきわめて急激に上昇し、6 時間で最大値に達しその後急激に低下する。この過酸化価の変化からナタネ油の酸化重合過程を考えると誘導期はほとんどみとめられず、強いていえば 30 分ないし 1 時間程度である。過酸化物生成期は 6 時間附近まで、過酸化物分解期は 40~

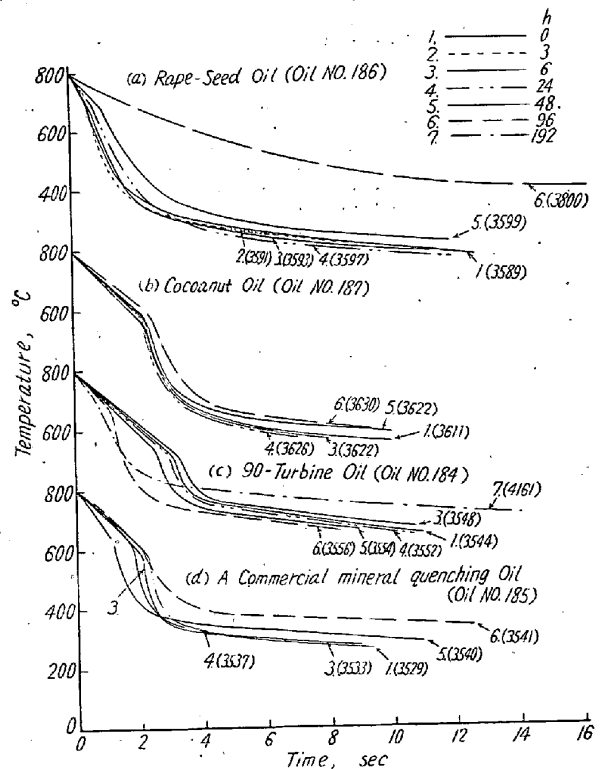


Fig. 1. Variations of cooling curves of oils with air blowing. Quenching temp: 800°C, Oil temp: 80°C,

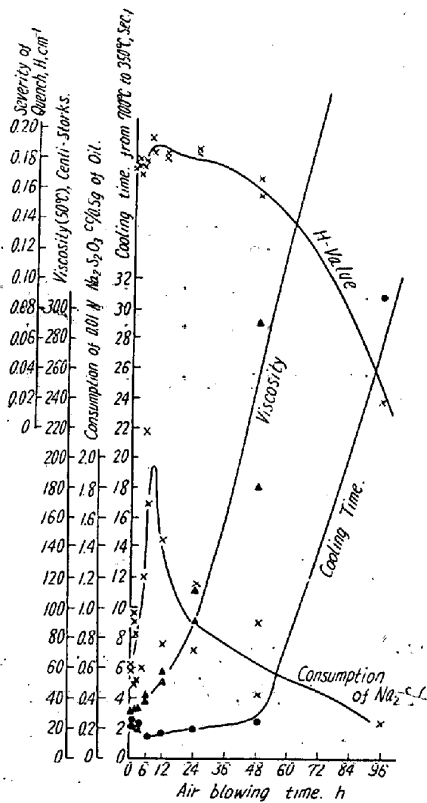


Fig. 2. Variations of several properties of rape-seed oil (oil No. 186) with air blowing.

50時間附近までで、それ以後重合期と考えることができる。

Fig. 1 に示すナタネ油の冷却曲線の変化をこの酸化重合過程と組合せて考えると特性温度は過酸化物生成期末までわずかに上昇し過酸化物分解期に入ると次第に降下する。重合期に入るともはや各段階の判別ができなくなる。このような特性温度の変化は油の界面活性度などによつて決定されることはすでに発表した⁴⁾、対流段階開始温度は過酸化物生成期末期まではほとんど変化せず過酸化物分解期にはいつて重合生成物が生成されると次第に上昇し、重合期にはいるといちじるしく上昇する。

これらの冷却曲線から前報¹⁾²⁾と同様に 700~350°C 冷却時間をよみとつて Fig. 2 に示している。しかしこのような冷却時間で冷却能を表現するよりも、Grossmann など⁵⁾によつて提唱されている焼入強烈度 H によつて表現する方があやまりをおかす危険がすくなく、しかも鋼の硬化能、鋼材の寸法などとの関係においてやや定量的にとりあつかうことができる。かかる意味でこれらの冷却曲線から H-値を導出して Fig. 2 に示した。H-値の導出方法はすでに発表したものである⁶⁾。ただし単位は cm⁻¹ を用う。

700°~350°C 冷却時間あるいは H-値で示される油の

冷却能は過酸化物価とともに上昇し、6時間で最大値に達しその後次第に低下し、48時間以後急激に低下する。すなわち過酸化物生成期で冷却能が上昇しその末期で最大となり、過酸化物分解期で次第に低下し重合期に入つていちじるしく低下する。

(2) ヤシ油の場合

Fig. 3 にヤシ油の空気吹込による諸性質の変化を示す。粘度および過酸化物価の変化の傾向はナタネ油の場合と似ているが、変化が非常にゆるやかである。ヤシ油は沃素価がひくいいためである。過酸化物価は 12~24 時間で最大値を示すようである。過酸化物価の変化から酸化重合過程を考えると、誘導期はほとんどみとめられず 12~24 時間の中に過酸化物価の最大値があり、その時間までが過酸化物生成期である。以後過酸化物分解期で 96 時間でなお重合期に達していないようである。

Fig. 1 に示す冷却曲線において特性温度は 24 時間附近までわずかに上昇し、それ以後わずかに低下する。すなわち過酸化物生成期まで上昇しその後低下する。対流段階開始温度はやはり 24 時間附近までほとんど変化せず、それ以後比較的早く上昇してゆく。

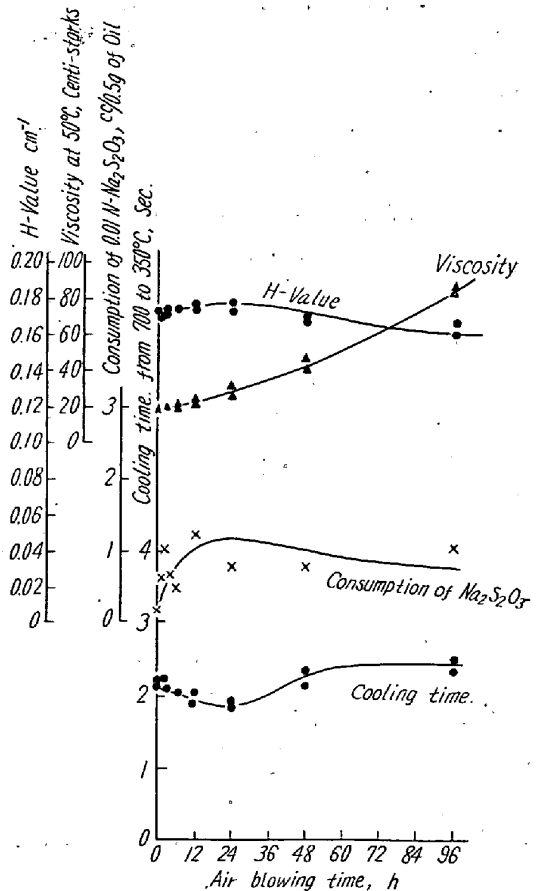


Fig. 3. Variations of several properties of coconut oil (oil No. 187) with air blowing.

これにともなつて 700°~350°C 冷却時間あるいはH-値によつて示される冷却能は 24 時間附近まで上昇し、それ以後次第に低下してゆく。過酸化物価最大のところで冷却能は最大となる。

(3) 90-タービン油の場合

Fig. 4 に 90-タービン油の空気吹込による諸性質の変化を示す。過酸化物価は最初 6 時間はほとんど変化せず、その後次第に上昇して 70~80 時間で最大値を示すようである。しかる後次第に低下してゆく。それ故酸化重合過程は 6 時間附近まで誘導期、70~80 時間附近までが過酸化物生成期、それ以後 150 時間附近まで過酸化物分解期でその後重合期のように考えられる。粘度および油滓量はこのような酸化重合過程にともなつて過酸化物価の最大値を示す附近から急に上昇することがみとめられる。とくに油滓量は顕著に増大する。粘度の上昇がすくなく油滓を発生するのが鉱油の特徴である。

Fig. 1 に示す冷却曲線の特性温度は上昇するばかりで、空気吹込時間 192 時間で 700°C 附近に達している。対流段階開始温度は 48 時間までほとんど変化せず 96 時間でわずかに上昇し 192 時間では明瞭に上昇している。すなわち対流段階開始温度は過酸化物分解期から上昇をはじめると考えられる。これにともなつて、H-値

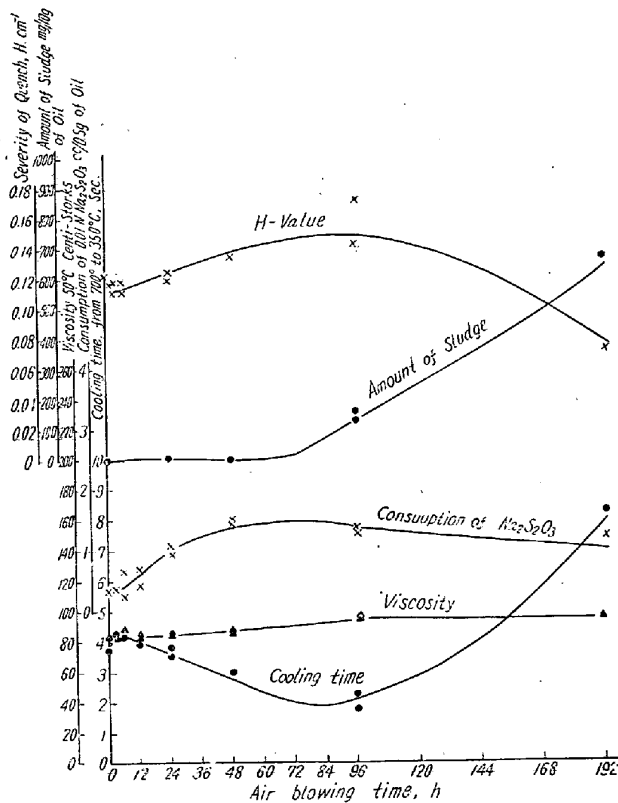


Fig. 4. Variations of several properties of 90-turbine oil (oil No. 184) with air blowing.

あるいは 700°~350°C 冷却時間で示される冷却能は誘導期の中で少々減少するが、これは最初から油中にふくまれている軽い成分の揮発に原因すると考えられるから本当の酸化重合過程として取扱うのは妥当でない。過酸化物生成期において徐々に冷却能は上昇し、その末期で最大値を示し以後低下してゆく。

(4) 某市販焼入油の場合

Fig. 5 に某市販焼入油の空気吹込による諸性質の変化を示す。この油は鉱物質であるが新油からある程度の油滓をふくみ冷却能は比較的すぐれているけれども酸化安定度はあまりすぐれていない油である。冷却能と安定度が両立しないのが一般である。

過酸化物価は 6~12 時間の間で最大値を示し誘導期はほとんどみとめられず、この間が過酸化物生成期と考えられる。その後 40 時間附近までが過酸化物分解期でそれ以後重合期と考えられる。

この油は新油から少々油滓をふくんでいるが過酸化物分解期から油滓量は急に上昇をはじめ、きわめて多量の油滓を発生する。粘度は油滓と同様に 6~12 時間附近から急に上昇するが 24 時間以後は徐々に上昇する。

Fig. 1 に示す冷却曲線の特性温度は過酸化物分解期末期まで上昇し、その後低下してゆく。対流段階開始温

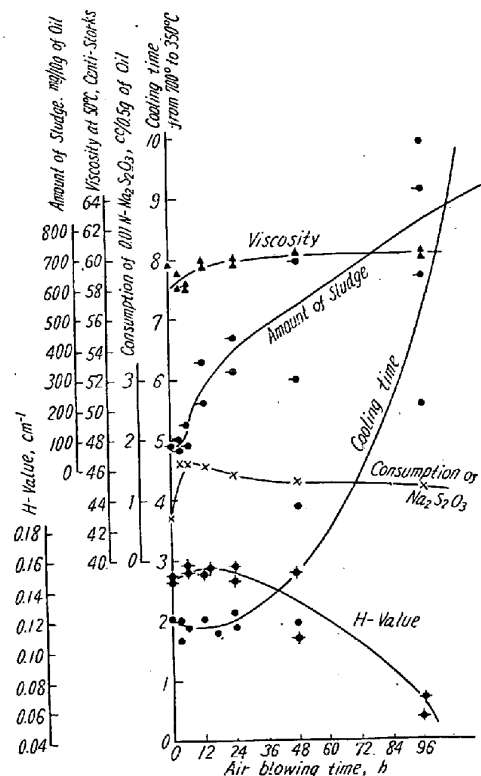


Fig. 5. Variations of several properties of a commercial mineral quenching oil (oil No. 185) with air blowing.

度は過酸化分解期初期から上昇する。

これにともなつて冷却能は 12 時間附近まで上昇し、それ以後急に低下する。大略、過酸化物価最大のところで冷却能は最大となるようである。

IV. 考 察

インディアナ法による空気吹込によつて油は酸化、脱水、分解、重合など複雑な変化をおこす。これにともなつて冷却能の変化するのは当然である。

冷却曲線の特性温度は油脂の場合空気吹込とともに次第に上昇して、過酸化物生成期末期において最高となりその後次第に低下してゆく。鉱油の場合は重合期初期に最高となる。このような特性温度の変化は油の界面張力の変化および重合物質生成のための粘度上昇あるいは油滓の発生によつて説明することができる²⁾、鉱油は粘度上昇がすくないから油脂よりも遅い時期まで特性温度が上昇する。

対流段階開始温度は油脂の場合も鉱油の場合も、過酸化物生成期末期まではほとんど変化せず過酸化物分解期から次第に上昇をはじめ重合期に入つていちじるしく上昇する。これはあきらかに重合生成物による沸点上昇に関係つけられる。重合生成物の量が増し、粘度上昇、油滓量の増大にしたがつて上昇する。

このために冷却曲線は過酸化物生成期末期までは主として左に移動し、過酸化物分解期から重合期にかけては縦軸の 800°C (焼入温度) を軸として右上方向に廻転するように移動する。そして重合期に入つてからは冷却過程の 4 つの段階が不明瞭となり冷却はきわめて遅くなる。

これにともなつて冷却能は最初の誘導期でほとんど変化せず、過酸化物生成期で上昇しその末期で最大値に達し、過酸化物分解期および重合期で低下する。冷却能を 700~350°C 冷却時間によつてあらわした場合、この冷却時間は空気吹込時間に対して上に凹なる二次曲線で示されることはすでに前報²⁾で報告したとおりであるが、冷却能を H-値であらわしても上に凸なる二次曲線で示すことができる。すなわち

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

$$H = A\tau^2 + B\tau + H_0 \dots\dots\dots (2)$$

ここに t は 700~350°C 冷却時間 (秒), t_0 は新油の t である。H は焼入強度 (cm^{-1}), H_0 は新油の H である。τ は空気吹込時間 (時間), c, b, A および B は常数である。前報²⁾と同様に冷却能の最大となる空気吹込時間をそれぞれ τ_{\min} および $\tau_{H\max}$ とすると

$$\tau_{\min} = -b/2c \dots\dots\dots (3)$$

$$\tau_{H\max} = -B/2A \dots\dots\dots (4)$$

となり、二次曲線はこの点に対して左右対称であるから τ_{\min} あるいは $\tau_{H\max}$ の 2 倍の空気吹込のところで冷却能は新油とおなじ値となり、それ以上となると冷却能は新油よりも小さくなつてゆくわけである。それ故 τ_{\min} あるいは $\tau_{H\max}$ を以て焼入油の寿命を比較する尺度とすることができる。

上記の 4 つの油についてこれらの値が Table 1 に示されている。算出された τ_{\min} と $\tau_{H\max}$ は非常によく一致している。これは当然のことである。またこれらの値と Fig. 2~5 の実際の曲線からよみとつた冷却能の最大となる空気吹込時間を比較すると、油脂の場合、あまりよき一致はみられない。油脂の場合曲線が簡単でなく、しかもこれらの値は非常に小さい。鉱油の場合は非常によく一致している。

これらの極値における曲線の曲率半径の絶対値をそれぞれ $\gamma_{\min}(\text{sec}^{-1}\cdot\text{hr}^2)$, $\gamma_{H\max}(\text{cm}\cdot\text{hr}^2)$ とすると

$$\gamma_{\min} = 1/2C \dots\dots\dots (5)$$

$$\gamma_{H\max} = 1/2A \dots\dots\dots (6)$$

となる。これらによつて冷却能の変動度を示す尺度とすることができる。なほ前報²⁾においては曲率 (δ_{\min}) をとつたが曲率半径の方が便利であるように考えられるので今後曲率半径をとることとする。

それ故焼入油としては H_0 , H_{\max} が大きく、しかも $\tau_{H\max}$ が長く $\gamma_{H\max}$ の大きいことがのぞまれるわけである。しかし一般に冷却能と寿命は両立せず H_0 および H_{\max} の大きい油は $\tau_{H\max}$ および $\gamma_{H\max}$ が小さい。

空気吹込時間と実際使用期間との関連性については熱分解などの影響も考慮する必要があり明確な結論をうることは困難である。参考までに一例を示すと $\tau_{H\max}$ が 51h, $\gamma_{H\max}$ が 27,700 $\text{h}^2\cdot\text{cm}$ であるような焼入油を 160°C に加熱して鋼材の温油焼入をおこなつた場合 30 kg/l の焼入で冷却能が最大となつた。すなわち 50 時間の空気吹込が大略 30 kg/l の焼入に相当するようである。

またおなじ油を約 60°C で普通焼入をおこなうと 100 kg/l の焼入で冷却能は最大となつた。すなわち普通焼入の場合は 50 時間の空気吹込が大略 100 kg/l の焼入に相当するようである。ただし前者の場合補給量はきわめてわずかであるが後者の場合は約 15 kg/l おきに約 10% の補給をおこなつている。これは単なる一例であつて各工場によつて使用条件はことなり補給も一定していないから一般的な関係を導出することは困難である。

Table 2. The constants about cooling ability for deterioration of oils.

Oil name	Oil No.	$A = 1 / (2 \cdot \gamma H_{max})$ $cm^{-1} \cdot h^{-2}$	B $cm^{-1} \cdot h^{-1}$	H_0 cm^{-1}	τH_{max} h	H_{max} cm^{-1}
A	173	-6.0764×10^{-5}	2.726×10^{-3}	0.135	22.4	0.1665
B	174	-2.4306×10^{-5}	1.758×10^{-3}	0.122	36.2	0.1539
C	175	-1.3889×10^{-5}	1.117×10^{-3}	0.111	40.2	0.1334
D	176	-3.8194×10^{-5}	1.725×10^{-3}	0.129	22.6	0.1482
E	177	-1.9097×10^{-5}	1.396×10^{-3}	0.111	36.5	0.1484
F	178	-0.1736×10^{-5}	0.454×10^{-3}	0.111	130.8	0.1406
Machine fraction n-paraffin part	149	-4.5140×10^{-5}	2.725×10^{-3}	0.096	30.2	0.1373
180-Turbine oil	161	-0.714×10^{-5}	0.842×10^{-3}	0.112	59.2	0.1368
110-Dynamo oil	160	-0.679×10^{-5}	0.721×10^{-3}	0.120	53.1	0.1392
180-Turbine oil containing 10%-rape-seed oil	161, 151	-0.9115×10^{-5}	0.706×10^{-3}	0.121	38.7	0.1346
110-Dynamo oil containing 10%-rape-seed oil	160, 151	—	—	0.123	—	—
Soya-bean oil	152	—	—	0.173	—	—

Quenching temp.: 800°C, Oil temp.: 80°C

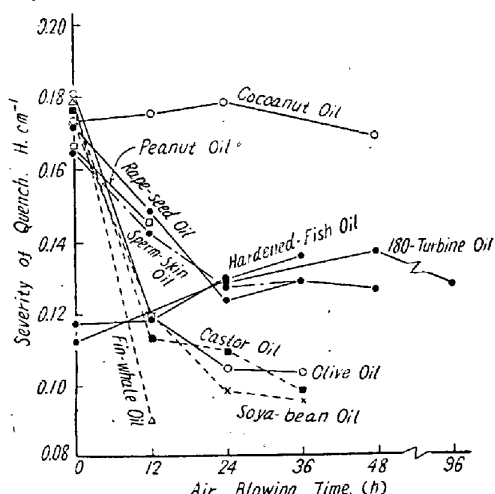


Fig. 6. Variations of H-value of fatty oils with air blowing.
Quenching temp: 800°C
Oil temp: 80°C

V. 結 言

以上要するに油の冷却能は空気吹込によつて油の酸化重合過程の誘導期であまり変化せず(わずかに上昇), 過酸化物生成期で上昇しその末期で最大値に達し, 過酸化物分解期で次第に低下し, 重合期に入つて急に低下する. しかして冷却能の最大を示すところは粘度および油滓量が急に上昇をはじめるところであり, 過酸化物価の最大を示すところである. このような冷却能の変化は二次曲線によつてあらわすことができ, 冷却能の最大となる空気吹込時間 τH_{max} およびその点における曲線の曲率半径 γH_{max} によつて油の寿命および老化による冷却能の変動度を定量的に比較することができる. なお 90-タービン油のような寿命の長い油においては誘導期で冷

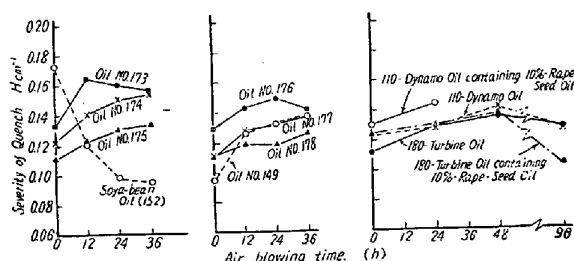


Fig. 7. Variations of H-value of mineral oils with air blowing.
Quenching temp: 800°C
Oil temp: 80°C

却能がわずかに変動することがある.

追 補

なお, 既報の第I報¹⁾に示した油の空気吹込によるH-値の変化は Fig. 6 のようであり, 第II報²⁾に示した油の場合は Fig. 7 のようである. Fig. 7 の曲線に (2) 式を適応して種々な常数をもとめると Table 2 のようになる. (昭和 33-1-29 寄稿)

文 献

- 1) 多賀谷正義, 田村今男: 鉄と鋼, 40 (昭29) 25
- 2) 多賀谷正義, 田村今男: 鉄と鋼, 41 (昭30) 32
- 3) H. Morawetz: Ind. Eng. Chem., 41 (1949), 1442
- 4) 多賀谷正義, 田村今男: 金属表面技術, 6 (1955), 7
- 5) M. A. Grossmann, M. Asimow, S. F. Urban: "Hardenability of Alloy Steels" (1939), ASM, 124
M. A. Grossmann: "Elements of Hardenability", (1952), ASM.
Metals Handbook, (1948), ASM, 494
- 6) 多賀谷正義, 田村今男: 日本金属学会誌, 20 (1956), 428