

は問題にならない。(昭和 34 年 8 月寄稿)

文 献

1) H. Hasimoto: Tetsu to Hagané, 1957, Vol.

43, Oct., p. 1097

2) H. Hasimoto: Tetsu to Hagané, 1957, Vol. 43, July, p. 698

熱分解による焼入油の老化*

(焼入油の老化について—V)

多賀谷正義**・田村 今男**・田中 貢***

On the Deterioration of Quenching Oils by Heat Decomposition.

(On the deterioration of quenching oil—V)

Masayosi Tagaya, Imao Tamura and Mitsugu Tanaka

Synopsis:

In N_2 atmosphere, a Ni-Cr wire coil which was resistance-heated to about $900^\circ C$ is repeatedly, and quenched into the quenching oils every 60 s.. The heating coil of 30mm dia., and 40mm length was made of a 3.2mm dia., 800mm long Ni-Cr wire.

This testing apparatus was newly devised and built in order to carry this experiment efficiently and reasonably in the condition nearest to the practical hardening operation.

The examined oils were (1) pure mineral oil (2) fatty oil and (3) mineral oil added with 10% polymerized heavy hydrocarbon to increase the cooling ability. The quenching oil bath contained 2l of oil to be examined, which was circulated at the rate of 10l/mn. through the cooling system and the oil temperature was held at about $30^\circ C$. After the repeated quenching tests of 4, 6, 10, 20, 30, 60 and 90 h, the properties of oils were determined.

As the conclusion, through the all kinds of oils examined, concerning to the cooling ability of quenching oil, the deterioration was remarkably less than that by oxidation and polymerization previously reported by the author but the lowering of the flash point was characteristically remarkable.

I. 緒 言

焼入油の老化の原因として、(1) 酸化および酸化重合 (2) 熱分解および熱重合、(3) 鋼のスケールと油との反応、(4) 含有される揮発分および熱分解生成物の揮発、の 4 つの原因が考えられるが、このうち (1) と (2) が最も大きな原因であり、テンパー油あるいはマルテンパー油のごときの場合 (普通空気中で使用場合) は主として (1) の原因によつて老化すると考えられる。また光輝焼入の場合のように油が中性あるいは炭酸性ガス雰囲気内にある場合においては、(2) による老化が最も大きな原因であると考えられる。しかしてその他の種々な焼入に用いられる油においては (1) と (2) の原因が重つて老化の原因をなしているものと思われる。著者等はすでに (1) の原因による焼入油の老化現象を数回にわたつて発表したが^{1)~4)}、本報告は (2) の原因による焼入油の老化現象を研究したものである。酸化による老化と

熱分解による老化との両極端を究明することによつてあらゆる焼入油の老化現象を追究できるものとする。

II. 供試油および実験方法

供試油としては Table 1 に示す油を用いた。油番号 216 は純鉱物油で、これを鉱油代表とし、油番号 217 は菜種油で油脂の代表として選んだ。油番号 210 は鉱物油を主成分とし冷却能を向上させるために約 10% の重合された高分子炭化水素を添加したもので、非常に酸化安定度の高い油である。

実験方法はまず Fig. 1 に示すような実験装置を製作し、約 2l の供試焼入油を油槽に入れ、ポンプにより 10l/mn の割合で冷却筒内に循環し、油温を約 $30^\circ C$ に

* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表

** 大阪大学工学部 工博

*** 大阪大学工学部

Table 1. Properties of oils used.

Oil. No.	Acid value mg KOH/g	Saponification value mg KOH/g	Flash point Close °C	Viscosity, Redwood, s 50°C	Sp. gr. d_{15}^{15}	Refractivity n_D^{20}
No.216	0.155	1.035	192	63.2	0.8629	1.4737
No.217	0.877	165.18	214	127.0	0.9129	1.4711
No.210	0.008	0.6967	212	145.4	0.885	1.4870

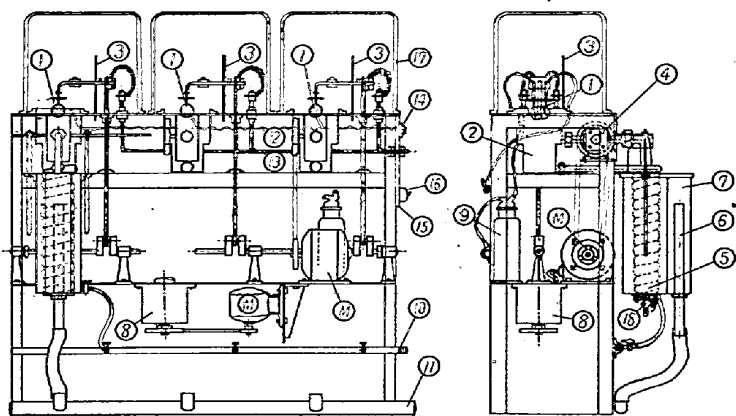


Fig. 1. Testing apparatus of the heat decomposition of quenching oil.

1. Heating coil.
2. Oil bath.
3. Gas supplying tube.
4. Pump.
5. Cooling tube.
6. Water-level controlling tube.
7. Water bath.
8. Decelerating gear.
9. Gas to gather bottle.
10. Water supplying tube.
11. Water exhaust tube.
12. Thermo-couple.
13. Circuit wire.
14. Terminal changing switch.
15. A distribution board.
16. Motor switch.
17. Cover.
18. Oil tapping hole.
- M. Motor.

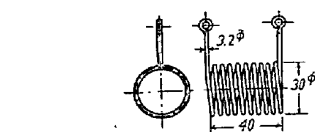


Fig. 2. Heating coil.

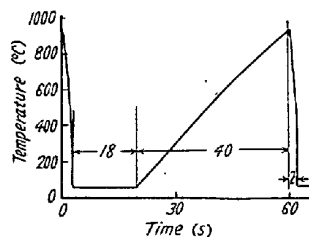


Fig. 3. Temperature cycles of the heating coil.

ス鐘で覆い、窒素ガスを約 1l/mn の割合でガラス鐘内に流した。本装置は同じ機能を持った一連の装置を3台並列に並べている。この装置により、おのおの供試油を 4, 6, 10, 20, 30, 60, 90, 時間老化させ、その油について冷却曲線、冷却能、酸価、鹼化価、引火点、粘度、比重、屈折率を測定した。これらの測定法は既報^{1)~3)}の通りである。ただし、熱分解により気化消耗して油量の減少がきわめて多く、10時間の実験によつて約 10% の新油の補給をしなければならなかつた。その様相は Fig. 4 に示す。

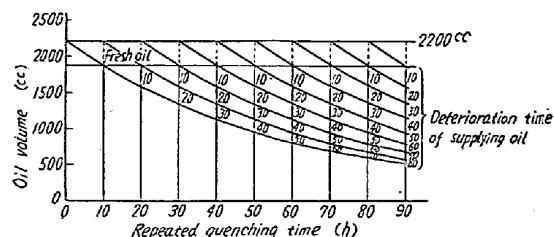


Fig. 4. Conditions of supplying a fixed constant amount of fresh oil.

III. 実験結果

A. 油番号 216 の場合

前述のように各時間熱分解処理を行なつた油の冷却曲線* を Fig. 5(a) に示す。冷却曲線の特性温度はあまり変化なく、対流段階開始温度は少し低くなる。また蒸気膜段階の冷却速度は次第に速くなる傾向である。10, 20, 30 時間処理まではこれらの段階が急激に変化するが、30時間以後は余り変化しない。その結果、冷却能は最初、いちじるしく良く成りその後一定値に近づく傾向にある。冷却能を示すH値は上記のごとく最初次第に上昇し、ある一定値に近づくように見えるが、さらに実験をおこなうとわずかに低下するかも知れない。

この油の諸性質の変化を Fig. 6 に示す。酸価、鹼化価、屈折率、比重は上昇し、引火点が急激に低下する。

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

保つた。他方直径 3.2mm φ, 長さ(全長)800mm の電熱線を Fig. 2 のようにコイル状に巻き、10V 100A の電流を通じて約 900°C に加熱し、1分間に1回の割合で油槽内に浸漬せしめた。その時の電熱線の温度周期は Fig. 3 に示すようである。このようにすれば1回の焼入によつて約 1200 cal/mn の熱を油に与えるようになる。この焼入の際、油の酸化を防ぐため油面全体をガラ

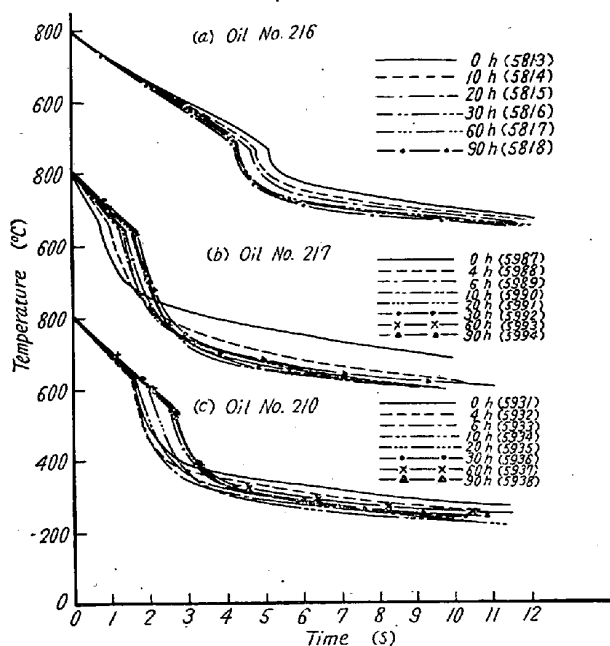


Fig. 5. Variations of cooling curves of oils with repeated quenching.

quenching temp.: 800°C

oil temp.: 80°C

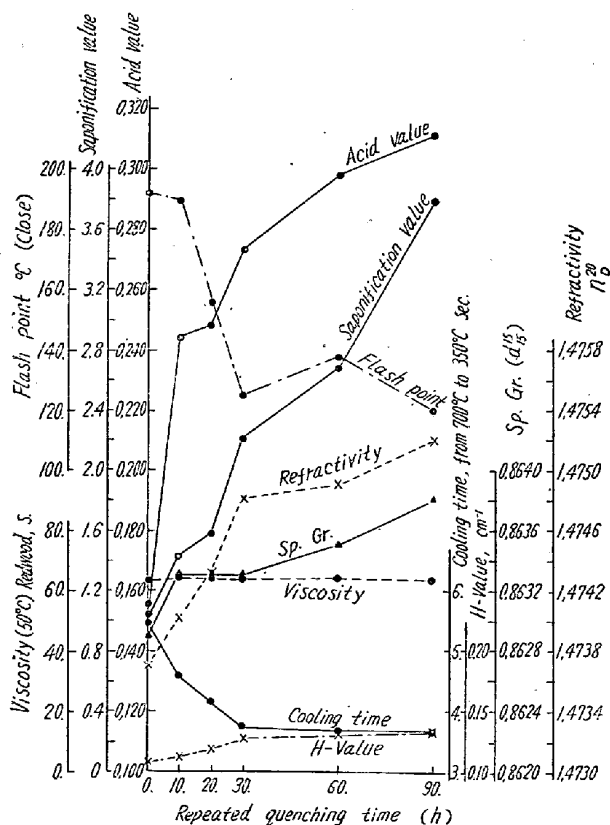


Fig. 6. Variations of several properties of mineral oil (oil No. 216) with repeated quenchings.

粘度も僅かに低下している。これらの結果から考えると酸価、鹼化価の上昇から、熱分解によりできた物が酸性

および鹼化性の物質であるのは不思議ではないが、他に何かの原因するものがあるとも考えられる。例えば、油中に溶解している酸素(空気)などが原因するものと考えられる。屈折率、比重の上昇から油の組成は熱重合物が次第に多く成つて、この熱重合物は環状化合物で熱に対して比較的安定なものと考えられる。熱分解によりできた熱分解生成物は一部揮発し、あるいは熱重合し、熱重合物の一部はふたたび分解して、これを繰返えし、これらの諸性質はやがてある一定値に落付いていくものと考えられる。さらに熱分解処理を継続すると熱分解と熱重合を繰返しその途中熱分解物質の揮発を起し、油量は減少するが次第に環状の比較的熱に安定な熱重合物が多くなり場合によっては油滓となつて析出することも考えられる。(本実験の範囲内では油滓の発生はなかつた。)そして油滓の発生にしたがい冷却能は低下するが酸化重合による老化の場合に比べて冷却能の劣化の程度はきわめて小さいと思われる。このように熱分解によつて油が変化しても冷却能は上昇するけれども劣化する可能性は非常に少ない。ここで実用上問題になるのは引火点の低下である。これは焼入油槽の表面積を大きくし、熱分解物質の揮発を容易にすれば引火点の低下は少なくなり事実、実際の工場では Fig. 6 に示すほど急激な低下を認めたことがない。以上要するに熱分解による熱入油の老化は熱分解物質の揮発によつて大半が消滅後に悪影響をおよぼすのは熱重合生成物のみであり、しかしこの熱重合生成物でさえ、さらに熱分解し、揮発して行くものが多く、既報の酸化重合に比してその影響がきわめて少なく冷却能が上昇することがあつても劣化する可能性は非常に少ない。

B. 油番号 217 の場合

熱分解処理した油の冷却曲線を Fig. 5 (b) に示す。特性温度は次第に下り、沸騰段階は長くなり、そして対流段階開始温度は次第に低下する。蒸気膜段階の冷却速度は次第に遅くなる。その結果冷却能は全般に向上している。

H 値および諸性質の変化を Fig. 7 に示す。A 項に示した鉱油に比べて諸性質の変化の様相がかなり異つている。すなわち、特性温度は熱分解処理時間を増すにつれ次第に低下し、酸価は上昇している。引火点の低下は同様であるが、鹼化価は一度低下して後上昇する。比重は小さくなり粘度は上昇している。このような油脂の熱分解においては、熱重合を起すものが鉱油に比して少なくしかも速度的に遅いため熱重合物質の影響が現われず主として熱分解物質の影響が現われるものと考えられる。

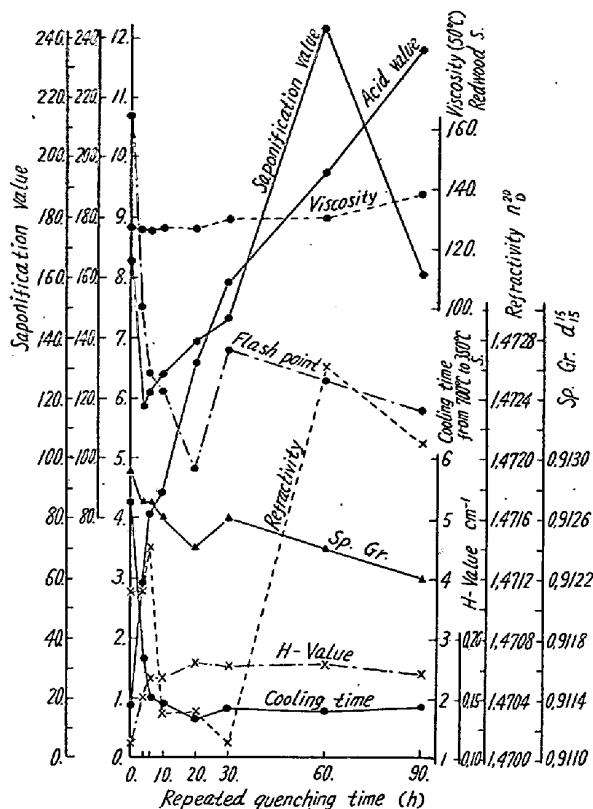


Fig. 7. Variations of several properties of rape-seed oil (oil. No. 217) with repeated quenchings.

特に初期においていちじるしい。冷却能は、A項の場合と同様に上昇してゆきある一定値に達する。

C. 油番号 210 の場合

この油はA項と同様な鉱物油に重合された高分子炭化水素を約 10% 添加したもので、このような添加物の特別な挙動を示すものである。この添加物は酸化抵抗がきわめて高く、この油のインディアナ法による老化試験では寿命がきわめて大きく、秀れた油である。しかし熱的に弱くすぐ熱分解を起す。この油の冷却曲線を Fig. 5 (c)に、諸性質の変化を Fig. 8 に示す。特性温度が次第に低くなり、蒸気膜段階の冷却速度が次第に遅くなるのは添加物の熱分解によるものであろう。また引火点、粘度、および比重が急激に低下することも添加物の熱分解によるものと考えられる。しかして 60 時間付近で添加物の熱分解が大略終結して揮発するものは揮発して、A項の油のような変化が観察されはじめる。鉱物油において冷却能を向上させる目的で添加物を加えた場合インディアナ酸化試験できわめて寿命が長く現われても、熱分解に対して弱く焼入油の添加剤として不適当なものがあるから注意を要する。これはその一例である。

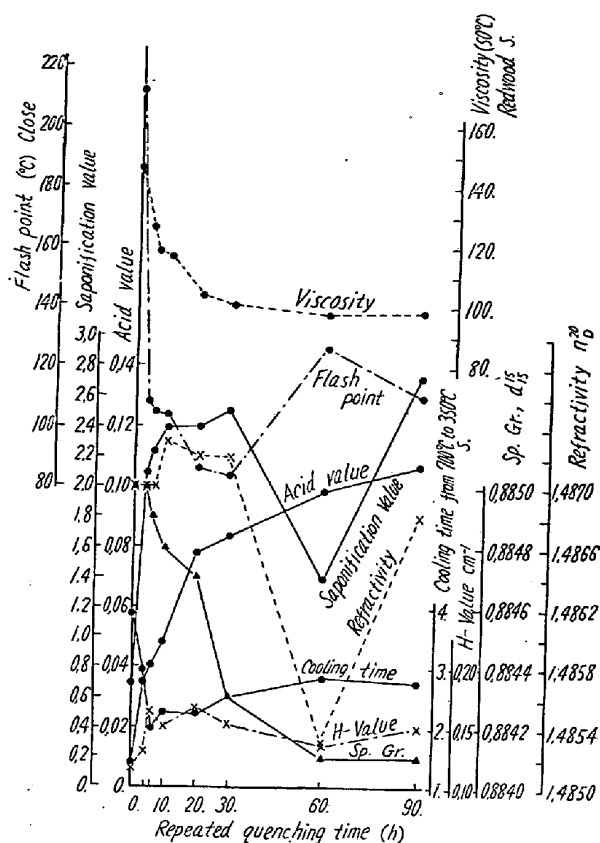


Fig. 8. Variations of several properties of oil. No.210 (mineral oil with 10% polymerized heavy hydrocarbon added, to increase the cooling ability) with repeated quenchings.

IV. 結 言

焼入油の老化の原因となる要素の1つである熱分解においては、熱分解物質の揮発につて、その影響の大半が消滅し、酸化重合に比してきわめて小さい。焼入油の老化の最も大きな原因は、冷却能を主に考えると全く酸化重合にあるといつても過言でない。

引火点が急激に低下することは、実用上注意しなければならないが、油中の軽質分の揮発を容易にするよう、表面積を大きくするなど、考慮すればそれほど問題にならないように考えられる。(実際使用においては、この実験によるほど、低下していない。)このような雰囲気内においても酸価の上昇を見ることから油中にかなりの酸素が溶解するものと思える。またC項の例から鉱油の冷却能向上の目的で添加物を加える場合はその熱分解による引火点の低下と、冷却能向上効果の喪失挙動に注意せねばならない。(昭和 34 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) 多賀谷, 田村: 鉄と鋼, 40 (1954) 2, 103
- 2) " " " 41 (1955) 1, 32

- 3) 多賀谷, 田村, 杉本: 鉄と鋼, 43 (1957) 1, 61
4) 多賀谷, 田村: " 44 (1958) 6, 668

- 5) 多賀谷, 田村: 金属表面技術 7 (1956) 7, 261

38% Ni 耐熱合金の諸性質におよぼす Mo, W, V および Nb の影響*

小 柴 定 雄**・九 重 常 男**

Effect of Mo, W, V and Nb on the Properties of 38% Ni Heat-Resisting Alloy.

Sadao Koshiba and Tsuneo Kunou

Synopsis:

The Ni-Cr-Co-Mo heat resisting alloy which contains Ti and Al except for Mo, W, V and Nb shows superior heat-resistance due to precipitation of both intermetallic compounds of Ni and Ti, Al and carbides of Cr and Mo.

This report concerned the effect of Mo, W, V and Nb on the various properties of this alloy, and contained the experimental results on hardness as solution-treated and as aged, mechanical properties at room and high temperature, rupture strength, oxidation resistance and resultant microstructures.

The results obtained were as follows:

(1) As the added element was increased, hardness after solution-treatment, as-aged hardness, tensile strength at room and high temperature, and then rupture strength was increased.

(2) Elongation, reduction of area, Charpy impact value and oxidation resistance were gradually decreased in parallel with the increase of added elements.

(3) Among the added elements, Nb was the most effective and Mo was the next, but the effect of W and V was hardly observed.

I. 緒 言

Ni-Cr-Co-Mo (38-18-20-3) 耐熱合金はこのほか Ti および Al も含有し, Ni と Ti, Al の金属間化合物ならびに Cr および Mo の炭化物両者を析出し, 優れた耐熱性を示す. 今回は炭化物生成元素である Mo, W, V および Nb をそれぞれ単独に添加し, 溶体化処理硬度, 時効硬度, 常温ならびに高温機械的性質, ラプチャー強度, 耐酸化性および顕微鏡組織におよぼす影響について実験を行なった.

II. 試料および実験方法

基準成分を Ni 38, Cr 18, Mo 3, Ti 2.8, Al 0.2 %とし. Mo 約 3~10, W 約 2~7, V 約 1~3, Nb 約 1~3% をそれぞれ単独に添加して高周波電気炉にて 30 kg 鋼塊を吹製し, 15mm 角に鍛伸して試料とした. その化学成分を Table 1 に示す.

溶体化処理硬度, 時効硬度は 15×15×15mm の試料で, 溶体化処理硬度は 1100~1200°C の温度より水冷して硬度を測定し, 時効硬度は 1100, 1150°C および 1200°C 水冷の試料を 500~900°C に各 1 時間時効して硬度を測定した. 時効時間と硬度との関係は 1150°C より水冷後 750~850°C の時効温度に 100 時間まで累計的に時効し硬度を測定した.

常温機械的性質は平行部 7mm φ の引張試験片ならびにシャルピー衝撃試験片を 1150°C より水冷後, 600~900°C に各 1 時間時効して機械的性質を測定した. 高温機械的性質は常温と同様の試験片を 1150°C より水冷後 750°C に 20 時間時効して 600~900°C の試験温度にお

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて発表

** 日立金属工業株式会社安来工場, 冶金研究所長 工博

*** 日立金属工業株式会社安来工場, 冶金研究所