機皮膜の付着性に多く関与すると思われる表面粗度の限界を、電子顕微鏡のレプリカにおけるアセチルセルローズ皮膜の忠実性から類推し、付着性の本質を論議した。

その結果を要約すれば、

1) リン酸浴による陽極酸化膜には、有機皮膜の付着強度がいちじるしく大で、硫酸およびシュウ酸浴のその10ないし10数倍の付着力を示す。ただし高温度および高濃度による陽極酸化膜には付着性は必ずしもよくない。

2) 有機皮膜の付着性は、みかけの表面アラサよりむしろ微細粗度がより大きく関与するもののようで、リン酸浴による陽極酸化皮膜はその条件にかなっている。

3) 以上の結果は、陽極酸化皮膜への電着における付着性の場合とよく一致する。

終りに本研究に終始協力された山口春千代嬢に感謝する。

(本論文はアルミニウムの陽極酸化膜への電着に関する研究の第7報とする。)

(昭和33年6月、本協会春季講演大会にて発表)

(1958-12-24受理)

文 献

- (1) 為広, 吉田, 工化, **58**, 870 (1955)
- (2) 麻田, 堀内, 本誌, **6**, 24 (1955)
- (3) 井上, 工化, **51**, 161 (1948)
- (4) 著者, 本誌, **8**, 185 (1957)
- (5) 著者, 本誌, **9**, 213 (1958)
- (6) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., **100**, 411 (1953)

鉱油の冷却果効の測定法とその比較について[†]

原 謙 次 郎*

On Comparison of Measurement Method of Quenching Quantities of Mineral Oils

Kenjiro HARA*

Quenching curves of the test pieces of silver, carbon steel and stainless steel in the 150# spindle oil were investigated, and the effects of quenching were compared. The results are as follows.

The silver method is most accurate, and most suitable of all oils in the comparison of quenching properties. The carbon steel method is practical, but less accurate. By the above two methods the quenching properties only of the surface of the specimen can be measured. However, it is characteristic that by stainless steel method the quenching properties of the whole body can be measured.

1. 緒 言

各種の冷却剤の冷却能力を測定する方法には主として金属の温度の時間による降下度、すなわち冷却曲線を測定している。油を主体とする冷却剤においても同様である。しかしその冷却の対象を狭義にとり、たとえば焼入油や焼モドシ油のみを考えるときは、むしろ硬化能力または硬化深度その他機械的強度などを測定する方法が直接的であるが、一般に冷却曲線を求めこれと焼入硬度との関係を求める方法が広く採用されている。しかしたんに冷却能力のみを直接目的とする場合には、当然冷却性能の大小は冷却曲線または瞬間冷却速度によって判断

しなければならない。したがってこの方法として大別すると

- a) 熱電対の熱起電力の変化を利用
- b) 金属線の電気抵抗の変化を利用
- c) 金属棒の伸びの変化を利用

の3種にわけられる。したがってこれらの方法を利用して、テストピースとしても炭素鋼、ステンレス、銀の3つの特色ある金属を選び、金属表面温度または金属全体の平均温度を測定して各方法の比較を試みた。

2. 測定方法の比較

測定方法として第1表の3方法を採用し、第2表のような条件によってテストした。

試片温度および油温は他の温度でも測定したが、主として使用した温度条件である。3方法のいちじるしい相違点は材料の差違、測定温度位置の差、および油量の大

[†] 本稿は「鉱油の冷却効果に関する研究」の第1報である。

* 日本油化学工業株式会社 (大阪市城東区今福中)
Nippon Yukagaku Kōgyō Co. Ltd.

第1表 冷却曲線測定方法の比較

記号	原 理	試 片	測 定 者
A	熱電対の熱起電力の変化の利用	炭 素 鋼	原 ¹⁾ 他
B	金属棒の伸びの変化の利用	ステンレス	佐藤 ²⁾ 他
C	熱電対の熱起電力の変化の利用	銀	多賀谷・田村 ³⁾ , Lange ⁴⁾ , Rose ⁵⁾ , Peter ⁶⁾

第2表 測定条件の比較

記号	試 片	試片の大きさ (mm)	油量 (l)	油量/試片	試片温度 (°C)	油 温 (°C)
A	炭 素 鋼	5×70	1	83	850	40
B	ステンレス	5×70	18	1500	850	40
C	銀	10×30	0.3	11	800	80

小したがって油量：試片（重量比）のちがいである。油はパラフィン系の150#スピンドル油で、比重0.890、色相-1、引火点（P.M.）194°C、（C.O.C.）375°F、粘度（R.W.）68 sec（@50°C）、（S.U.S.）40.0 sec（@210°F）、113 sec（@100°F）、凝固点-12.5°C、表面張力36.0 dyne/cm（@30°C）、比熱0.452（@40°C）、0.468（@60°C）である。油はカクハンせずに静止状態にて使用した。

3. 冷却曲線の比較

第1図に三つの方法にて測定した冷却曲線を示す。炭素鋼の表面温度（A法）は、はじめごく短時間に急激に低下し以後若干緩慢な冷却となり、さらに600°C付近より冷却速度がはやくなって核沸騰段階にはいり、以後4 secの350°C付近より対流段階にはいるような冷却曲線を示す。ステンレスの伸びの利用（B法）は、はじめ短時間はなだらかで冷却はおそく、つぎに急な冷却低下を示し同様に対流段階にはいる。したがって1 secまではAが早く、以後4 secまではBが冷却性大で、それ以後の対流部は大差がない。銀の表面温度（C法）は570°Cの2.5 secまではほぼ直線的に低下し、その低下度はA・Bよりおそく、前記温度および時間で急激に曲線が変化し冷却速度が大となり核沸騰段階にはいり、以後変移点より対流段階の緩慢な徐冷期にはいる。したがって銀

による方法が冷却能力が一番低い結果を示しているが、蒸気膜段階と核沸騰段階の変移点はもっとも鋭敏で、したがって、気泡発生部分の冷却はよいが、対流部はいずれの方法も大差ない。ただしC法が同一時間ではやや高目になっている点は、C法は蒸気膜崩

第1図 各測定法による冷却曲線

壊温度の発生する時間的おくれのために対流部もそれだけおくらしている点と、油温が80°Cで他の方法より高温であるからである。なお後述するように炭素鋼のA法では、とくに気泡発生部分は曲線に微小の凹凸を示し、対流部にはいるとほとんど認められない。Bは全般的になだらかな曲線を示しているが、これは表面温度ではなく金属全体の伸びを利用しているためである。

4. 瞬間冷却曲線の比較

第1図の冷却曲線より瞬間冷却曲線を示すと第2図のとおりである。

炭素鋼のA法では気泡部とくに550°C以上の蒸気膜段階においては、いちじる

しい冷却速度の起伏があつて気泡発生がなくなるとともになめらかな曲線となる。したがってこの起伏の数は冷却曲線の凸凹の数を示し、その起伏の高低および幅は冷却曲線の凸凹の大きさを示すことになる。ステンレスの伸びの利用のB法は、感度が鋭敏でないために全体になめらかな、ある温度で最高を示すような瞬間冷却速度曲線となり、この場合は600°Cの時最高で、その速度は260°C/secであつた。

銀棒の表面温度法のCは、蒸気膜段階は直線または一つか二つの大きな起伏を示すような、ほとんど直線に近い形となり、蒸気膜崩壊温度で急上昇して不連続となり、非常に大きな瞬間冷却速度を示すが、核沸騰部では急激に減少して300°C付近からは、いずれの方法も大差なく、きわめて低速度で温度が低下してもその差はない。これは対流段階にはいったことを意味する。

5. 結 論

A法の炭素鋼の表面温度の測定法は、とくに膜沸騰部において鋭敏に変化し、冷却曲線および瞬間冷却速度曲線におうとつを生ず。これは炭素鋼は加熱によって、黒色の酸化皮膜を生じ、これが冷却中脱落するが、その酸化皮膜の性質、

第2図 各測定法による瞬間冷却曲線

厚サ、脱着時期の不均一性が、とくに蒸気膜段階の冷却に影響するためである。したがってこの方法は感度は鋭敏であるが、上記のさけがたい性質のために不均一になりやすく、一回使用すれば酸化皮膜形成の部分だけ直径は小さくなり、熱電対の取付方法がむずかしい点などの欠点を有している。しかし、焼入れに使用されるのはほとんど炭素鋼であるためで実用的で直接的な試験方法である。

B法のステンレス鋼の伸びの利用はとくに蒸気膜段階のはっきりした線がなく、一般に気泡段階と対流段階に二大別される。一般に冷却曲線および瞬間冷却速度曲線はなめらかである。これは他の2方法が表面温度の測定であるのに対し、熱変態点のない点を利用して、その伸びによる方法であるから金属全体の温度を示すことになり、表面温度にくらべ時間的のおくれやずれを生じ感度は落ちる。しかし焼入れや金属全体に関する考察を行なう場合には適している。

C法の銀棒の表面温度はとくにはっきりと蒸気膜段階

と核沸騰段階を区別し、蒸気膜崩壊温度とその発生時間は冷却性の大きさをきめる大きな要因をなしている。感度は良好で再現性もよい。ただ銀棒であるために材料としては適切ではないが、冷却剤の立場から冷却性の大きさをきめたり、その冷却能の特色を把握する研究には良好な手段である。

文 献

- (1) 原謙次郎, 日本化学会第9年会講演, 13053
- (2) 佐藤清吉, 金属の研究, **9**, 174 (1932), 理科報告, **20**, 260 (1931)
- (3) 多賀谷, 田村, 日本金属学会誌, B-15 11, 535 (1951)
- (4) K.G.Speith and H.Lange, MittKao-with, Inst Hisenfarsh, **17**, 175 (1935)
- (5) A.Rose, Arch. Eisenhüttenwess, **13**, 345 (1939/1940)
- (6) W.Peter, Arch. Eisenhüttenwess, **20**, Heft 718, 263 (1949)

鉱油の冷却効果について†

原 謙 次 郎*

Studies on Quenching Properties of Mineral Oils

Kenjiro HARA*

The quenching curves of the test pieces of silver, carbon steel and stainless steel in all kinds of lubricating oils, paraffine and naphthene series ranging from light oil to superheated cylinder oil were investigated. The results are as follows:

The quenching curves consist of vapour film stage (I), nucleus boiling film part (II) and convection stage (III). The quenching properties become characteristic at the point of vapour film collapse temperature (T_1) on the boundary between (I) and (II), time (τ_1), and convection beginning temperature (T_2).

The best result is obtained when the time of (I) is short, the width of (II) large and (III) low. The range of quenching characteristics of mineral oils is from 350° to 750°C of T_1 , τ_1 from 8 to 0.5 seconds, and T_2 from 200° to 500°C.

T_1 and T_2 of heavy oils are higher than those of light oils, consequently, the former is better in the beginning, and the latter at the lower temperature than the initial boiling point.

With the same viscosity and temperature, paraffinic oils are better in the beginning, and naphthenic oils later. With the same viscosity and different temperature, oils of the bigger molecular weight are better. The quenching curve take the same tendency even though the initial temperature of test pieces is changed.

† 本稿は「鉱油の冷却効果に関する研究」の第2報である。

* 日本油化学工業株式会社 (大阪市城東区今福中) Nippon Yukagaku Kōgyo Co. Ltd.