

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/132860 A1

- (51) 国際特許分類:
C21D 1/58 (2006.01) *C10N 20/02* (2006.01)
C10M 143/00 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 159/00 (2006.01) *C10N 40/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052632
- (22) 国際出願日: 2016年1月29日(29.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-030026 2015年2月18日(18.02.2015) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 服部 秀章(HATTORI, Hideaki); 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4 Chiba (JP). 市谷 克実(ICHITANI, Katsumi); 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2-5番2号 虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HEAT TREATMENT OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱処理油組成物

(57) Abstract: Provided is a heat treatment oil composition capable, when heat-treating a metal material by quenching, etc., of maintaining cooling performance on the same level as JIS K2242:2012 Type 2 Number 1 oil while reducing variation in cooling performance for each part during batch quenching and capable of limiting changes over time in cooling performance when said heat treatment is performed repeatedly. The heat treatment oil composition is characterized in that: the composition comprises (A) a base oil, and (B) at least one resin selected from petroleum resins and/or petroleum resin derivatives; the specified number of seconds obtained from a cooling curve determined in accordance with the JIS K2242:2012 cooling performance test method is 1.00 second or less; and the 300°C number of seconds, which is the cooling time from 800°C to 300°C on the cooling curve, is 6.00 seconds to 14.50 seconds.

(57) 要約: 焼入れ等により金属材料を熱処理する際に、JIS K2242:2012の2種1号油と同程度の冷却性能を保ちながら、団体焼入れ時の部品ごとの冷却性能のばらつきを低減できるとともに、該熱処理を繰り返し行った際の冷却性能の経時変化を抑制できる熱処理油組成物を提供する。(A)基油と、(B)石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体から選ばれる一種以上を含み、JIS K2242:2012の冷却性能試験方法に準拠して求められた冷却曲線から得られる特性秒数が1.00秒以下であるとともに、該冷却曲線の800°Cから300°Cに至るまでの冷却時間である300°C秒数が6.00秒以上14.50秒以下であることを特徴とする熱処理油組成物。

WO 2016/132860 A1

明 細 書

発明の名称：熱処理油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、熱処理油組成物に関する。

背景技術

[0002] 鋼材などの金属材料においては、その性質の改善を目的として、焼入れ、焼戻し、焼なまし、焼ならしなどの熱処理が施される。これらの熱処理の中で、焼入れは、加熱された金属材料を冷却剤中に浸漬して所定の焼入れ組織に変態させる処理であり、この焼入れによって、処理物は非常に硬くなる。例えばオーステナイト状態にある加熱された鋼材を冷却剤中に浸漬し、上部臨界冷却速度以上で冷却すると、マルテンサイトなどの焼入れ組織に変態させることができる。

[0003] 冷却剤としては、一般に油系、水系の熱処理剤が用いられる。油系の熱処理剤（熱処理油）を用いた金属材料の焼入れについて説明すると、加熱された金属材料を冷却剤である熱処理油に投入した場合、通常は3つの段階を経て冷却される。具体的には、（１）金属材料が熱処理油の蒸気膜で覆われる第１段階（蒸気膜段階）、（２）蒸気膜が破れて沸騰が起こる第２段階（沸騰段階）、（３）金属材料の温度が熱処理油の沸点以下となり、対流により熱が奪われる第３段階（対流段階）である。そして、各段階では金属材料の周囲の雰囲気異なることを原因として冷却速度は異なっており、第２段階（沸騰段階）の冷却速度が最も速くなっている。

[0004] 一般に、熱処理油においては、蒸気膜段階から沸騰段階に移行した際に急激に冷却速度が速くなる。金属材料が単純な平面形状ではない場合、金属材料の表面で蒸気膜段階と沸騰段階とが混在しやすくなる。そして、該混在が起こった場合には、蒸気膜段階と沸騰段階との冷却速度の差によって金属材料の表面で極めて大きな温度差が生じる。そして、この温度差によって、熱応力や変態応力が発生して金属材料に歪が生じる。

それ故、金属材料の熱処理、特に焼入れにおいては、その熱処理条件に適した熱処理油の選定が重要であり、その選定が不適切な場合には、金属材料に歪が生じるとともに、十分な焼入れ硬さが得られないことがある。

[0005] 一方、熱処理油は、J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 で 1 種 から 3 種 まで 分類されており、焼入れに使用するのは 1 種の 1 号油、1 種の 2 号油、2 種の 1 号油、2 種の 2 号油である。この中で J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 では、冷却性能の目安として 8 0 0 ℃ から 4 0 0 ℃ までの冷却秒が規定され、1 種 2 号では 4 . 0 秒以下、2 種 1 号では 5 . 0 秒以下、2 種 2 号では 6 . 0 秒以下と定められている。この冷却秒数が短いほど冷却性能が高く、金属材料が硬くなる。

一般に、焼入れ後の金属の硬さと歪とはトレードオフの関係にあり、硬いほど歪は大きくなる。

[0006] また、工業的には油剤の冷却性を示す指標として、3 0 0 ℃ 秒数も用いられている。3 0 0 ℃ 秒数とは、J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 の冷却性能試験方法に準拠して求められた冷却曲線の 8 0 0 ℃ から 3 0 0 ℃ に至るまでの冷却時間である。

ユーザーは目的の硬さと歪を得るために、上記のような指標を元に焼入油を選択している。例えば、歪が問題となる自動車用の歯車部品などの焼入れには、上記 2 種 1 号油が広く用いられている。これは、上記 1 種油では歪が大きくなることに加え、部品によっては硬度が高すぎるためである。また、上記 2 種 2 号油では歪は小さくなるものの、硬度が不足するためである。

[0007] ところで、自動車用変速機や減速機などの部品は、ほとんどの場合が大量生産され、1 つのトレイに大量の処理物を段積みして一度に焼入れを行ういわゆる団体焼入れが行われている。その際に、段積みした部品をセットした位置により、冷却性能にばらつきが生じ、部品ごとの硬さや歪にばらつきが生じるという問題がある。例えば、下部にセットした部品の硬さが高く、上部にセットした部品の硬さが低くなる、などである。

以上の状況に鑑み、特許文献 1 ～ 6 の技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2003-286517号公報
特許文献2：特開2002-38214号公報
特許文献3：特開2001-152243号公報
特許文献4：特開2002-327191号公報
特許文献5：特開2007-9238号公報
特許文献6：特開2013-194262号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 団体焼入れ時の部品ごとの硬さや歪のばらつきを低減するために、特許文献1では、振動機や噴射装置など特殊な設備を追加することが提案されている。

しかしながら、従来の装置に上記設備を追加することはコストがかかり、また設備によっては改造が困難であった。このため、特許文献1のように設備投資をすることなく、熱処理油組成物の特性のみで硬さや歪のばらつきを低減できる技術が望まれていた。

- [0010] また、蒸気膜段階が長くなると、蒸気膜段階と沸騰段階とが混在する時間も長くなり、歪が大きくなりやすい。このため、蒸気膜段階が終了する温度（特性温度）に到達するまでの秒数（特性秒数）を短くすることが好ましい。

特許文献2では、特性秒数の影響をなくすため、ガスにより特性温度以下まで冷却してから油焼入する方法が提案されている。

一方、特許文献3では、冷却むらによる処理物の温度差を解消するため、マルテンサイト変態開始温度直上で一旦焼入油から処理物を引き上げ均熱する方法が提案されている。

しかし、特許文献2及び3の手段は、いずれも単純な油焼入れよりもコス

トや時間がかかる。また、特許文献2及び3の手段は、歪を小さくする方法であり、団体焼入れ時の部品ごとの硬さや歪のばらつきを小さくすることはできない。

[0011] 特許文献4では、金属材料の焼入れにおいて、冷却むらが生じにくく、焼入れ処理物の硬さを確保するとともに、焼入れ歪を低減し得る熱処理油組成物として、40℃における動粘度が5～60mm²/sの低粘度基油50～95重量%と、40℃における動粘度が300mm²/s以上の高粘度基油50～5重量%とからなる混合基油からなる熱処理油組成物が提案されている。

また、特許文献5では、上記2種1号油と同程度の冷却性能を持ちながら、団体焼入れ時の冷却性能のばらつきを低減する熱処理油組成物が提案されている。具体的には、5%留出温度が300℃以上400℃以下の低沸点基油5質量%以上50質量%未満と、5%留出温度が500℃以上の高沸点基油50質量%を超え95%以下とからなる混合基油を含むことを特徴とする熱処理油組成物である。

しかし、特許文献4及び5の熱処理油組成物は、蒸気膜破断剤を用いていないことから特性秒数が長く、団体焼入れ時の部品ごとの硬さや歪のばらつきを小さくすることはできない。

[0012] 特許文献6では、40℃動粘度が5mm²/s以上60mm²/s以下である基油を組成物全量基準で50質量%以上95質量%以下と、40℃動粘度が300mm²/s以上である基油を組成物全量基準で5質量%以上50質量%以下と、 α オレフィン共重合体とを配合することにより、団体焼入れ時の冷却性能のばらつきを低減できる熱処理油組成物が提案されている。

しかし、特許文献6の熱処理油組成物では、繰り返し焼入れを行うことにより、冷却性能が経時的に低下するという問題がある。

[0013] 本発明は、このような状況下でなされたもので、焼入れ等により金属材料を熱処理する際に、JISK2242:2012の2種1号油と同程度の冷却性能を保ちながら、団体焼入れ時の部品ごとの冷却性能のばらつきを低減できるとともに、該熱処理を繰り返し行った際の冷却性能の経時変化を抑制

できる熱処理油組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決すべく、本発明の実施形態では、(A) 基油と、(B) 石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体から選ばれる一種以上を含み、J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 の冷却性能試験方法に準拠して求められた冷却曲線から得られる特性秒数が1. 0 0 秒以下であるとともに、該冷却曲線の8 0 0 °Cから3 0 0 °Cに至るまでの冷却時間である3 0 0 °C秒数が6. 0 0 秒以上1 4. 5 0 秒以下であることを特徴とする熱処理油組成物を提供する。

発明の効果

[0015] 本発明の熱処理油組成物は、焼入れ等により金属材料を熱処理する際に、J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 の2 種1 号油と同程度の冷却性能を保ちながら、団体焼入れ時の部品ごとの冷却性能のばらつきを低減できる。さらに、本発明の熱処理油組成物は、金属材料の熱処理を繰り返し行った際の冷却性能の経時変化を抑制できる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明の実施形態を説明する。本実施形態の熱処理油組成物は、(A) 基油と、(B) 石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体から選ばれる一種以上を含み、J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 の冷却性能試験方法に準拠して求められた冷却曲線から得られる特性秒数が1. 0 0 秒以下であるとともに、該冷却曲線の8 0 0 °Cから3 0 0 °Cに至るまでの冷却時間である3 0 0 °C秒数が6. 0 0 秒以上1 4. 5 0 秒以下であるものである。

[0017] [(A) 基油]

(A) 成分の基油としては、鉱油及び／又は合成油が挙げられる。

鉱油としては、溶剤精製、水添精製等の通常の精製法により得られるパラフィン系鉱油、中間系鉱油及びナフテン系鉱油等；フィッシュアトロプシュプロセス等により製造されるワックス（ガストゥリキッドワックス）、鉱油系ワックス等のワックスを異性化することによって製造されるワックス異性化系油；等が挙げられる。

合成油としては、炭化水素系合成油、エーテル系合成油等が挙げられる。
炭化水素系合成油としては、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等を挙げることができる。エーテル系合成油としては、ポリオキシアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル等が挙げられる。

[0018] (A) 成分の基油は、上述の鉱油及び合成油のうち的一种を用いた単一系でもよいが、鉱油の二種以上を混合したもの、合成油の二種以上を混合したもの、鉱油及び合成油のそれぞれの一種又は二種以上を混合したもののよう
に、混合系であってもよい。

[0019] (A) 成分の基油の40℃動粘度は、 $40\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $350\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $60\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $200\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。

(A) 成分の基油の40℃動粘度を上記範囲とすることにより、(A) 成分に基づく本質的な冷却性能を確保して、特性秒数及び300℃秒数を後述する範囲にしやすい。

(A) 成分の基油が、二種以上の基油が混合された基油である場合、混合基油の動粘度が上記範囲を満たすことが好ましい。

なお、本実施形態において、基油及び熱処理油組成物の動粘度は、JIS K 2283:2000に準拠して測定することができる。

[0020] 熱処理油組成物の全量に対する(A) 成分の基油の含有割合は、10～99.9質量%であることが好ましく、50～98質量%であることがより好ましく、80～95質量%であることがさらに好ましい。

(A) 成分の含有割合を80質量%以上とすることにより、(A) 成分に基づく本質的な冷却性能を確保することができ、(A) 成分の含有割合を100質量%未満とすることにより、(B) 成分の石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の使用量を確保して、後述する(B) 成分に基づく効果を得やすくできる。

[0021] [(B) 石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体]

本実施形態の熱処理油組成物は、(B)石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の一種以上を含む。(B)成分の石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体は、蒸気膜破断剤としての役割を有する。

蒸気膜破断剤として、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体を用いることにより、蒸気膜段階を短くでき、熱処理油組成物の冷却性能をJISK2242:2012の2種1号油と同程度にしやすいことができる。

また、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体を用いることにより、蒸気膜段階を短くできるため、金属材料の表面で蒸気膜段階と沸騰段階とを混在しにくくできる。このため、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体を用いることにより、団体焼入れ時に部品ごとの冷却性能のばらつき(硬さや歪みのばらつき)を生じにくくできる。また、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体を用いることにより、部品が複雑な形状の場合、該部品の場所ごとの冷却性能のばらつきを生じにくくできるため、各部品の歪みを抑制できる。

さらに、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体を用いることにより、金属材料の熱処理を繰り返し行った際に、熱処理油組成物の冷却性能の経時変化を抑制できる。具体的には、金属材料の熱処理を繰り返し行った際に、蒸気膜段階が終了する温度に到達するまでの秒数(特性秒数)の経時的な増加、及び動粘度の経時的な低下を抑制することができる。すなわち、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体を用いることにより、熱処理油組成物の寿命を長くすることができる。

また、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体によって、熱処理の初期段階の特性秒数を短くすることができる。

石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体が上記効果を発揮できる理由は、石油樹脂及び石油樹脂の誘導体の熱可塑性特徴、基油への優れた溶解性であると考えられる。

[0022] 石油樹脂は、ナフサなど石油類の熱分解によるエチレンなどのオレフィン製造時に副生物として得られる炭素数4～10の脂肪族オレフィン類や脂肪族ジオレフィン類、あるいは炭素数8以上でかつオレフィン性不飽和結合を

有する芳香族化合物から選ばれる1種または2種以上の不飽和化合物を、重合または共重合して得られる樹脂である。石油樹脂は、例えば、脂肪族オレフィン類や脂肪族ジオレフィン類を重合した「脂肪族系石油樹脂」、オレフィン性不飽和結合を有する芳香族化合物を重合した「芳香族系石油樹脂」、脂肪族オレフィン類や脂肪族ジオレフィン類と、オレフィン性不飽和結合を有する芳香族化合物とを共重合した「脂肪族-芳香族共重合石油樹脂」に大別できる。

[0023] この炭素数4～10の脂肪族オレフィン類としては、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテンなどが挙げられる。また、炭素数4～10の脂肪族ジオレフィン類としては、ブタジエン、ペンタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、メチルペンタジエンなどが挙げられる。さらに、炭素数8以上でかつオレフィン性不飽和結合を有する芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、インデン、メチルインデン、エチルインデンなどが挙げられる。

また、この石油樹脂の原料化合物は、その全てがナフサなど石油類の熱分解によるオレフィン製造時の副生物である必要はなく、化学合成された不飽和化合物を用いてもよい。例えば、シクロペンタジエンやジシクロペンタジエンの重合により得られるジシクロペンタジエン系石油樹脂や、これらシクロペンタジエンやジシクロペンタジエンとスチレンを共重合させて得られるジシクロペンタジエン-スチレン系石油樹脂が挙げられる。

[0024] 石油樹脂の誘導体は、上記石油樹脂に水素原子を付加した水添石油樹脂が挙げられる。また、石油樹脂の誘導体としては、前記石油樹脂をカルボン酸等に代表される酸性官能基により変性した酸変性石油樹脂や、該酸変性石油樹脂をアルコール、アミン、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の化合物により反応修飾した化合物が挙げられる。

酸変性石油樹脂としては石油樹脂を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物により変性したカルボン酸変性石油樹脂、酸無水物変性石油樹脂に大

別できる。不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和多価カルボン酸類；マレイン酸モノメチル、フマル酸モノエチル等の不飽和多価カルボン酸の部分エステル類；などが挙げられ、不飽和カルボン酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和多価カルボン酸無水物が挙げられる。

[0025] 上記石油樹脂、石油樹脂の誘導体としては、脂肪族－芳香族共重合石油樹脂及び水添脂肪族－芳香族共重合石油樹脂が、特性秒数を短くできる傾向にある点で好ましい。

石油樹脂、石油樹脂の誘導体の数平均分子量は、本実施形態による効果を発揮しやすくする観点から、200～5000であることが好ましく、2500～2500であることがより好ましく、300～1500であることがさらに好ましい。

[0026] 石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体は、JIS K2207:2006の環球法により測定した軟化点が40℃以上であることが好ましく、60℃以上150℃以下であることがより好ましく、80℃以上140℃以下であることがさらに好ましく、85℃以上130℃以下であることがよりさらに好ましい。

石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の軟化点を40℃以上とすることにより、団体焼入れ時に部品ごとの冷却性能のばらつき（硬さや歪みのばらつき）をより生じにくくできるとともに、部品が複雑な形状の場合、該部品の場所ごとの冷却性能のばらつきを生じにくくすることができ、各部品の歪みを抑制できる。

さらに、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の軟化点を40℃以上とすることにより、熱処理を繰り返し行った際の冷却性能の経時変化（特性秒数の経時的な増加及び動粘度の経時的な低下）をより抑制できるとともに、熱処理の初期段階での特性秒数を短くすることができる。すなわち、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の軟化点を40℃以上とすることにより、初期

段階はもちろんのこと、繰り返して使用した後においても熱処理油組成物の冷却性能をより維持しやすくことができ、団体焼入れ時の部品ごとの冷却性能のばらつき、及び各部品の歪みをより長期に渡って抑制できる。

また、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の軟化点を150℃以下とすることにより、熱処理油組成物によって金属材料等の被加工物を冷却した後の、該被加工物表面のべたつきを低減できる。

石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の軟化点は、石油樹脂の重合の度合い、変性成分、変性の度合いにより調整できる。

なお、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体として、二種以上の材料を用いる場合、全ての材料が上記軟化点の範囲であることが好ましい。

[0027] 熱処理油組成物の全量に対する（B）成分の石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の含有割合は、0.1～90質量%であることが好ましく、2～50質量%であることがより好ましく、5～20質量%であることがさらに好ましい。

（B）成分の含有割合を0.1質量%以上とすることにより、上述した（B）成分に基づく効果を得やすくすることができる。また、（B）成分の含有割合を90質量%以下とすることにより、本質的な冷却性能を担保する（A）成分の基油の使用量を確保して、熱処理油組成物に冷却性能を付与できる。

（A）成分及び（B）成分を合計した含有量は、熱処理油組成物の全量に対して80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%がさらに好ましい。

なお、本実施形態の効果を阻害しない範囲であれば、熱処理油組成物中に、石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体以外の蒸気膜破断剤を含んでもよい。他の蒸気膜破断剤としては、テルペン樹脂、テルペン樹脂の誘導体、ロジン、ロジンの誘導体等が挙げられる。

[0028] [（C）添加剤]

本実施形態の熱処理油組成物は、酸化防止剤、冷却性能向上剤等の添加剤

を含有してもよい。

酸化防止剤、冷却性能向上剤等の含有割合は、熱処理油組成物の全量に対して、それぞれ10質量%以下であることが好ましく、0.01～5質量%であることがより好ましい。

[0029] [熱処理油組成物の物性]

本実施形態の熱処理油組成物は、JIS K2242:2012の冷却性能試験方法に準拠して求められた冷却曲線から得られる特性秒数が1.00秒以下であることを要する。

熱処理油組成物の特性秒数が1.00秒を超えると、団体焼入れ時の部品ごとの冷却性能のばらつきの低減が困難となり、また、各部品の歪みの抑制も困難となる。

[0030] 熱処理油組成物の特性秒数は、0.95秒以下であることが好ましく、0.90秒以下であることがより好ましい。

特性秒数は、より具体的には、以下の(1)、(2)により算出できる。

(1) JIS K2242:2012の冷却性能試験方法に準拠して、810℃に加熱した銀試料を熱処理油組成物に投入し、時間をx軸、該銀試料表面の温度をy軸とした冷却曲線を求める。

(2) 前記冷却曲線から、接線交差法により、熱処理油組成物の蒸気膜段階が終了する温度（特性温度）に到達するまでの秒数を算出し、該秒数を特性秒数とする。

なお、上記(1)では、測定時間の間隔を1/100秒とすることが好ましい。

[0031] さらに、本実施形態の熱処理油組成物は、JIS K2242:2012の冷却性能試験方法に準拠して求められた冷却曲線の800℃から300℃に至るまでの冷却時間である「300℃秒数」が6.00秒以上14.50秒以下であることを要する。

熱処理油組成物の300℃秒数が上記範囲を外れると、熱処理油組成物の冷却性能をJIS K2242:2012の2種1号油と同程度にすることが

困難となる。

[0032] 熱処理油組成物の300℃秒数は、6.50～13.50秒であることが好ましく、7.00～12.50秒であることがより好ましい。

[0033] 熱処理油組成物の特性秒数、及び300℃秒数を上記範囲とするためには、(A)成分の含有量及び40℃動粘度、並びに、(B)成分の含有量、軟化点及び数平均分子量を、上述した実施形態の範囲内とすることが好ましい。

[0034] 本実施形態の熱処理油組成物は、100℃動粘度が10～30mm²/sであることが好ましく、15～20mm²/sであることがより好ましい。

実施例

[0035] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0036] A. 評価、測定

A-1. 硬さ及び歪

焼入れ評価用材料として、円筒形状の肌焼鋼（外径φ85mm、高さ44mm、肉厚4mm、材質SCM415）を用いて下記の条件で熱処理等を行い、さらに、下記の項目について評価した。

<熱処理等条件>

熱処理条件：浸炭工程930℃×150分、CP（カーボンポテンシャル）＝1.1質量%

拡散工程：930℃×60分、CP（カーボンポテンシャル）＝0.8質量%

均熱工程：850℃×20分、CP（カーボンポテンシャル）＝0.8質量%

油冷条件：油温120℃、油冷時間10分、攪拌20Hz

焼戻し条件：180℃×60分

セット方法：刀掛け（焼入れワーク8個、4個×2段）

<評価項目>

- ・ 平均橢円率 (mm)
- ・ 橢円率 3σ (mm)
- ・ 平均テーパー歪 (mm)
- ・ テーパー歪 3σ (mm)
- ・ 平均内部硬度 (焼入れ材料 1.5 mm 内部、HV)
- ・ 平均有効硬化層深さ (mm)

[0037] A-2. 初期の冷却性能

JIS K2242:2012に規定される冷却性能試験方法に準拠して、810℃に加熱した銀試料を熱処理油組成物に投入し、銀試料の冷却曲線を求め、以下の「特性秒数」及び「300℃秒数」を算出した。銀試料の投入前の熱処理油組成物の油温は、実施例1-1~1-9、比較例1、実施例2及び比較例2-1~2-2のすべてを120℃とした。

<特性秒数>

上記冷却曲線において、JIS K2242:2012に準拠して、蒸気膜段階が終了する温度（特性温度）を算出し、該温度に到達するまでの秒数を特性秒数とした。

<300℃秒数>

上記冷却曲線における800℃から300℃に至るまでの冷却時間を300℃秒数とした。

[0038] A-3. 冷却性能の経時安定性

上記A-2の結果を、繰り返し焼入れ劣化試験前の結果とした。次に、以下に示す条件で繰り返し焼入れ劣化試験を行った。該劣化試験後、再度、上記A-2と同様の試験及び評価を行い、これを繰り返し焼入れ劣化試験後の結果とした。以下の式(2)により、試験前後の変化率を算出した。

$$[(\text{試験後の値} - \text{試験前の値}) / \text{試験前の値}] \times 100 \quad (2)$$

<試験条件>

テストピース: SUS316

焼入温度: 850℃

油量：400 ml

油温：170℃

焼入回数：400回

[0039] A-4. 動粘度

JIS K 2283 : 2000 に準拠して、熱処理油組成物の 100℃ 動粘度を、上記 A-3 の繰り返し焼入れ劣化試験の前後で測定した。

[0040] B. 熱処理油組成物の調製及び評価

(実施例 1-1 ~ 1-9、比較例 1)

表 1 の組成の熱処理油組成物を調製し、上記 A-2 及び A-4 の評価及び測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0041] [表1]

表 1

		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	比較例 1
基油 1 (質量%)		85	85	85	85	85	85	85	85	85	100
蒸気膜 破断剤	材料種別	石油 1-1	石油 1-2	石油 1-3	石油 1-4	石油 1-5	石油 1-6	石油 1-7	石油 1-8	石油 1-9	-
	含有割合 (質量%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	-
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
100℃動粘度 (mm ² /s)		18.37	18.46	17.92	16.17	17.29	15.14	16.33	16.41	18.38	10.89
冷却 性能	特性秒数 (s)	0.47	0.99	0.81	0.72	0.57	0.92	0.58	0.69	0.52	2.10
	300℃秒数 (s)	10.00	10.91	10.22	10.11	11.55	10.13	10.75	10.81	10.27	11.45

[0042] 表 1 の材料は以下の通りである。

基油 1 : 40℃動粘度 90 mm²/s の鉱油

石油 1-1 : 部分水添脂肪族-芳香族共重合石油樹脂、軟化点 110℃、数平均分子量 760

石油 1-2 : 脂肪族石油樹脂、軟化点 99℃、数平均分子量 1300

石油 1-3 : 脂肪族-芳香族共重合石油樹脂、軟化点 103℃、数平均分子量 900

石油 1-4 : 水添脂肪族石油樹脂、軟化点 105℃、数平均分子量 400

石油 1-5 : 水添脂肪族石油樹脂、軟化点 125℃、数平均分子量 430

石油 1-6 : 水添脂肪族石油樹脂、軟化点 87℃、数平均分子量 370

石油 1-7 : 水添脂肪族石油樹脂、軟化点 103℃、数平均分子量 410

石油 1-8 : 部分水添芳香族変性脂肪族石油樹脂、軟化点 102℃、数平均分子量 500

石油 1-9 : 脂肪族石油樹脂、軟化点 124℃、数平均分子量 430

[0043] 表 1 の結果から明らかなように、実施例 1-1～1-9 の熱処理油組成物は、300℃秒数が短く、JISK2242:2012 の 2 種 1 号油と同程度の冷却性能を有することが確認できる。

また、実施例 1-1～1-9 の熱処理油組成物は、特性秒数が短いことが確認できる。このため、実施例 1-1～1-9 の熱処理油組成物を用いた場合、団体焼入れ時の部品ごとの冷却性能のばらつきの抑制や、各部品の歪の抑制が期待できることが分かる。

[0044] (実施例 2、比較例 2-1～2-2)

表 2 の組成の熱処理油組成物を調製し、上記 A-1～A-4 の測定及び評価を行った。なお、上記 A-4 の 100℃動粘度は、上記 A-3 の繰り返し焼入れ劣化試験の前後で測定した。結果を表 2 に示す。

[0045]

[表2]

表2

		実施例 2	比較例 2-1	比較例 2-2	
基油 (質量%)	基油2-1	90	－	－	
	基油2-2	－	91	－	
	基油2-3	－	－	99.25	
蒸気膜破断剤 (質量%)	石油樹脂2	10	－	－	
	αオレフィン共重合体	－	8	－	
酸化防止剤		－	1	0.75	
合計		100	100	100	
硬さ及び歪		平均楕円率(mm)	0.120	0.170	0.197
		楕円率3σ(mm)	0.142	0.174	0.240
		平均テーパ歪(mm)	0.078	0.069	0.093
		テーパ歪3σ(mm)	0.040	0.035	0.058
		平均内部硬度(HV)	346	322	328
		平均有効 硬化層深さ(mm)	0.94	0.91	0.85
冷却 性能	試験前	100℃動粘度(mm ² /s)	18.00	17.41	18.5
		特性秒数(s)	0.86	0.53	1.58
		300℃秒数(s)	10.73	11.08	10.76
	試験後	100℃動粘度(mm ² /s)	17.2	10.96	18.52
		特性秒数(s)	0.90	1.07	1.52
		300℃秒数(s)	11.00	10.12	13.81
	試験前後 変化率 (%)	100℃動粘度	－4.4	－37.0	0.1
		特性秒数	4.7	101.9	－3.8
		300℃秒数	2.5	－8.7	28.3

[0046] 表2の材料は以下の通りである。

基油2-1：40℃動粘度120mm²/sの鉱油

基油2-2：40℃動粘度60mm²/sの鉱油

基油2-3：40℃動粘度200mm²/sの鉱油

石油樹脂2：部分水添脂肪族—芳香族共重合石油樹脂、軟化点110℃、数
平均分子量760

α オレフィン共重合体：100℃動粘度2000mm²/sの α オレフィン共

重合体

[0047] 表2の結果から明らかなように、実施例2の熱処理油組成物は、300℃秒数が短く、JISK2242:2012の2種1号油と同程度の冷却性能を有することが確認できる。また、実施例2の熱処理油組成物は、楕円率3 σ 及びテーパー歪み3 σ の値が小さく、団体焼入れ時の歪のばらつきを抑制することが確認できる。さらに、実施例2の熱処理油組成物は、繰り返し熱処理を行った際の経時的な性能劣化（特性秒数の増加、300℃秒数の増加、動粘度の減少）を抑制することが確認できる。

また、実施例2の熱処理油組成物は、初期段階の特性秒数及び300℃秒数が良好な値を示すことから、初期段階から繰り返し使用後の長期に渡って良好な性能を維持することが確認できる。

産業上の利用可能性

[0048] 本実施形態の熱処理油組成物は、JISK2242:2012の2種1号油と同程度の冷却性能を保ちながら、団体焼入れ時の部品ごとの冷却性能のばらつきを低減できるとともに、金属材料の熱処理を繰り返し行った際の冷却性能の経時変化を抑制できる。このため、本実施形態の熱処理油組成物は、炭素鋼、ニッケルマンガン鋼、クロムモリブデン鋼、マンガン鋼などの合金鋼に焼入れ、焼きなまし、焼戻し等の熱処理を施す際の熱処理油として好適に使用され、特に、その中でも焼入れを行う際の熱処理油として好適に使用される。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 基油と、(B) 石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体から選ばれる一種以上を含み、J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 の冷却性能試験方法に準拠して求められた冷却曲線から得られる特性秒数が1. 0 0 秒以下であるとともに、該冷却曲線の8 0 0℃から3 0 0℃に至るまでの冷却時間である3 0 0℃秒数が6. 0 0 秒以上1 4. 5 0 秒以下であることを特徴とする熱処理油組成物。
- [請求項2] J I S K 2 2 0 7 : 2 0 0 6 の環球法により測定した(B) 成分の石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の軟化点が4 0℃以上である請求項1 に記載の熱処理油組成物。
- [請求項3] J I S K 2 2 0 7 : 2 0 0 6 の環球法により測定した(B) 成分の石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体の軟化点が6 0℃以上1 5 0℃以下である請求項2 に記載の熱処理油組成物。
- [請求項4] (A) 成分の基油の4 0℃動粘度が4 0～5 0 0 m m²/sである請求項1～3 のいずれか1 項に記載の熱処理油組成物。
- [請求項5] 熱処理油組成物の全量に対して、(A) 成分の基油を1 0～9 9. 9 質量%、(B) 成分の石油樹脂及び／又は石油樹脂の誘導体を0. 1～9 0 質量%含む請求項1～4 のいずれか1 項に記載の熱処理油組成物。
- [請求項6] 前記熱処理油組成物の1 0 0℃動粘度が1 0～3 0 m m²/sである請求項1～5 のいずれか1 項に記載の熱処理油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D1/58(2006.01)i, C10M143/00(2006.01)i, C10M159/00(2006.01)i, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/16(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C21D1/58, C10M101/00-177/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N40/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-194262 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Toyota Motor Corp.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims; paragraphs [0009] to [0026] & US 2015/0013843 A1 paragraphs [0017] to [0070]; claims & WO 2013/137376 A1 & EP 2826870 A1 & CN 104245968 A	1, 4-6 2-3
Y A	JP 2009-29950 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims; paragraph [0018] & US 2010/0186853 A1 paragraph [0047]; claims & WO 2009/016942 A1 & EP 2174986 A1 & KR 10-2010-0050473 A & CN 101765640 A	1, 4-6 2-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 April 2016 (01.04.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-121094 A (TRW Automotive Japan Co., Ltd., Masahiro OKUMIYA, Nagai Shokai Co., Ltd., Nippon Grease Co., Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), & WO 2008/059759 A1 & CN 101583726 A	1-6
A	JP 2014-152347 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 August 2014 (25.08.2014), & US 2015/0361517 A1 & WO 2014/123048 A1 & TW 201437269 A & CN 105051219 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C21D1/58(2006.01)i, C10M143/00(2006.01)i, C10M159/00(2006.01)i, C10N20/02(2006.01)n,
C10N30/00(2006.01)n, C10N40/16(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C21D1/58, C10M101/00-177/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N40/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2013-194262 A（出光興産株式会社、トヨタ自動車株式会社） 2013.09.30, 【特許請求の範囲】、【0009】－【0026】 & US 2015/0013843 A1, [0017]－[0070], Claims & WO 2013/137376 A1 & EP 2826870 A1 & CN 104245968 A	1, 4-6 2-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

相澤 啓祐

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

4 0 3 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2009-29950 A (出光興産株式会社) 2009. 02. 12, 【特許請求の範囲】、【0 0 1 8】 & US 2010/0186853 A1, [0047], Claims & WO 2009/016942 A1 & EP 2174986 A1 & KR 10-2010-0050473 A & CN 101765640 A	1, 4-6 2-3
A	JP 2008-121094 A (ティーアールダブリュ オートモーティブ ジ ャパン株式会社、奥宮 正洋、株式会社 永井商会、日本グリース 株式会社) 2008. 05. 29, & WO 2008/059759 A1 & CN 101583726 A	1-6
A	JP 2014-152347 A (出光興産株式会社) 2014. 08. 25, & US 2015/0361517 A1 & WO 2014/123048 A1 & TW 201437269 A & CN 105051219 A	1-6