

# 呉工業試験場報告

No. 6

Aug. 1958

## 目 次

1. 佐久間安正・内藤達也 池田哲郎・久村正子	鋸の熱処理に関する研究 (第5報より第13報)	1
2. 佐久間安正・久村正子	滲炭に関する研究	28
3. 池田哲郎・佐久間安正	迅速滲炭に関する研究	31
4. 内藤達也	ガス滲炭実験に就いて	37
5. 石田 節	ねじ切用櫛型刃物の耐久力に就いて	41
6. 石田 節	高速度鋼の簡易軟化法 (第1報より第2報)	44
7. 東正十郎	防錆剤に関する研究 (第9報)	53
8. 下勝秋夫	亜鉛鍍鉄板塗装の暴露試験	56
9. 下勝秋夫・河本史郎	鍍金に関する研究 (第3報)	59
10. 下勝秋夫・河本史郎	無電解鍍金に関する研究 (第1報)	62
11. 藤井健三・東正十郎	潤滑油添力剤に関する研究 (第1報)	65
12. 東正十郎・辻和多留 金澤敷三四子	バルブ製造に関する研究 (第8報より第11報)	70
13. 辰本金藏・国岡孝之	陸用小型ディーゼル機関の試作研究	95
14. 島 一雄	鋸に関する研究 (第7報)	101

広島県立呉工業試験場

(呉市公園通り6丁目)

# 鋸の熱処理に関する研究 (第5報)

硬度ならびに切削性能に及ぼす焼戻の影響

内 藤 達 也

## I 結 言

焼戻炭素鋼に 120°C 程度の低温焼戻を施せば、マルテンサイトからの微細な炭化物の析出により硬度が上昇することは良く知られた事実である。殊に鋸材料のような炭素量 1.1% 以上という高炭素鋼では、この現象が著しい。

しからに、鋸には一般に焼戻は行なわれておらず、硬度が高い程切削性能も良いものとするれば、現状では、能力の幾分かを発揮せずに終っている疑いがある。

本報告は、鋸に対して低温焼戻を施し、刃の硬度の変化、ならびに切削性能に及ぼす影響を調べたものである。

## II 試料及び実験方法

切削性能に及ぼす条件は極めて多く、本実験の場合、焼戻以前の処理ができるだけ均一な試料を必要とするので、T社から提供をうけた10吋半径目鋸について予め刃の形状及びピッチを調べて見たが、略々均一であり、また表面の粗造も認められなかったので之を試料として使用する事にした。又熱処理は試料Aがやや焼戻温度と見られる以外は大体均一であった。

試料4本の内A、Bの2本は焼戻のまま(普通の製品)、C、Dの2本は100°C(沸騰水中)で1時間焼戻したもので夫々当場の鋸切削性能試験機によって切削性能試験を行ない、且つ各々について身及び刃部の硬度を測り、尚、A、Bについては切削性能試験後に焼戻して硬度を測った。

各試料の符号の大文字はメーカーのマークの入った面、小文字は反対面をあらわす。

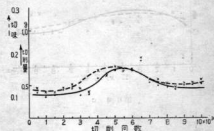
切削性能試験の方法は試料が10吋の鋸である点を除いて、當場豊永、協技師の報告<sup>2)</sup>と全く同様であり、直圧力 2.5kg、切削行程 74mm、被切削材は直径 10mm の炭素鋼で硬度 Rc21.8 のものを使った。切味の値は切削量/切削合力により算出した。切削試験の詳細については阿技師の報告を参照されたい。

## III 実験結果

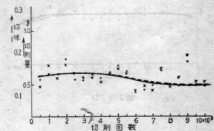
### 1. 切削性能試験

試験は各試料の片面について  $10 \times 10^4$  行程ずつ行い、500 行程毎に切削量、切削合力、切味を測定算出した。結果は第1～第8図に示すとおりである。大体の傾向としては、最初切削量、切味共にやや低く、中途に山が

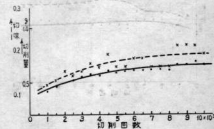
第1図 A



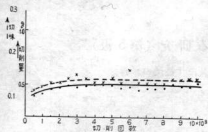
第2図 a



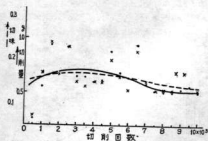
第3図 B



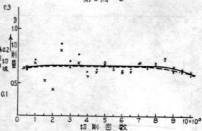
第4図 b



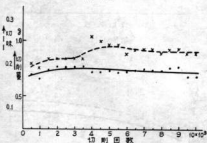
第5図 C



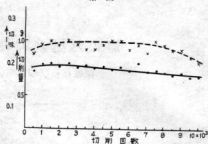
第6図 c



第7図 D



第8図 d

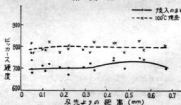


あり、再び低下を示すが、一部反上りになるものもある。マーク面と反対面とはあまり差は認められないが、Bのみは相当な開きがあつた。切削量の多いものは切味も良く、焼入のままのものと焼戻したものとは明らかに後者がすぐれていることがわかる。

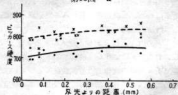
## 2. 硬 度 試 験

次にこれらの鏢の一部を切り取り、各々の片面につき3本の双の双先からの硬度分布を微小硬度計(荷重500g)で測つた結果は第9～第16図に示すとおりである。

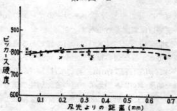
第9図 A



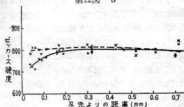
第10図 a



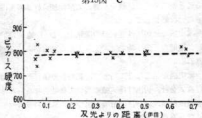
第11図 B



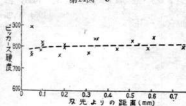
第12図 b



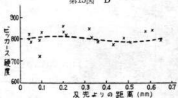
第13図 C



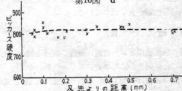
第14図 c



第15図 D



第16図 d



焼入のままのものは第11図のBを除き、双先の硬度は低く、いずれも Hv700 程度であり、焼戻したものは Hv 800 程度を示している。焼入のままのものを焼戻すと硬度は上昇して、やはり Hv 800 程度を示すようになっていく。以上の様に双先の硬度は焼入のままでは比較的低いのが、焼戻すればかなり硬度が上昇する場合が多いことが明らかになった。各線の身部のロックワエル C 硬度は第 1 表のとおりである。

第 1 表

試料	A	B	C	D
摘要				
焼入のまま	64.0	65.0	—	—
100°C 焼戻後	65.7	65.0	65.2	65.6

### 3. 双先硬度と切削性能との関係

上記の結果に基づき、双先よりは $\pm 0.15\text{mm}$ 以内の点の硬度と切削性能との関係を表示すると第 2 表のとおりである。即ち、焼入のままのものと焼戻したものとでは、後者の方が硬度は高く、切削性能も良い。A は前にも触れたように、やや過熱の気味があつたようで、焼入硬度は最も低く、切削性能も最も悪く、焼戻による硬度上昇率は最も大きい。又、B に於ては焼入れたままでマーク面が反対面よりも硬度が高く、同時に切削性能は良くなっている。これを焼戻すと反対面の硬度は上昇し、マーク面と同等となっている。更に B のマーク面と C の両面とを比べると、硬度、切味はほぼ同等であるが、切削量、切削合力は共に C の方が高くなっている。

第 2 表

記号	双先硬度 (Hv 500g) 平均						切削量 (g)	切削合力 (kg)	切味
A	681	720	696	714	738	694	707	3.8	0.14
a	749	740	696	724	696	706	719	4.1	0.14
B	788	804	802	772	779	807	792	3.5	0.17
b	724	757	712	770	738	761	744	3.5	0.13
C	770	807	740	770	831	802	787	4.0	0.16
c	772	786	761	818	804	809	807	4.1	0.16
D	788	821	833	802	797		808	3.3	0.22
d	802	831	816	852	788	802	815	3.2	0.24

註：切削量、切削合力、切味は500行程毎の測定値の平均である。

以上を総合すると、双先硬度の高い方が切削性能も良く、一般に焼戻したものは焼入れたままのものよりも硬度が上昇しており、且つ同等の硬度でも焼戻したものが切削性能が良くなっている。

#### IV 結 言

鋸の低温焼戻と切削性能、硬度の関係を調べた結果、次のことが明らかになった。

1. 鋸の双先は一般に焼入れたままでは硬度低く、Hv 700 程度であり、これを 100°C で焼戻すれば Hv 800 程度まで上昇する。
2. 焼戻したものは焼入れたままのものよりも切削性能がすぐれており、本実験の結果では、切削量で30%、切味で35%高くなっている。これは焼戻による硬度上昇の結果と考えて良いと思う。また硬度が同等の場合でも、焼戻したものが切削性能が良いようである。

焼戻による硬度の上昇は正方晶マルテンサイトの焼戻によるものである。従つて、双部の炭素量が低い場合とか焼入不足の場合には、この方法によつても硬度の上昇は望めず、切削性能の向上もないはずである。即ち、本法を適用するには前処理に留意があつてはならない。但し、軽度の過熱に対しては、良い救済手段となるであろう。

焼戻温度は120°Cの方が良いと思われるのであるが、作業の簡易性を考えて沸騰水中でおこなつたのである。即ち、現在でも酸洗後、サンドブラスト後等、湯中に浸す工程があるのであるから、その際湯を沸騰させてこの焼戻をおこなう様にすれば良いわけである。しかし、焼戻に最も適した時期はと云えばやはり焼入直後である。これは焼割の防止にも有効である。

以上の実験は、試料の諸条件を厳密に一定に保つことがむずかしく、且つ数も少ないので、実験結果を直ちに全般に拡大適用することは危険であるかもしれないが、少なくとも本実験の範囲ではかなり明確な結果が出ていることから考えて、焼戻が鋸の切削性能に好影響を与えることは断言してよい。

本実験では切削性能試験の関係上、鉄工鋸を用いたが、刃鋸などの小物では、より大きな効果があると想像される。

本実験をおこなうに当つて、試料を提供された丁鋸製作株式会社、切削性能試験に当つて援助を与えられた当場機械科諸氏ならびに指導を賜つた佐久間科長に対し深甚なる謝意を表する。

1) 豊永・脇：兵工試験報告 No. 3, (1963), 1

(1964. 5. 22)

# 鋸の熱処理に関する研究(第6報)

## 硬度に及ぼす深冷—焼戻の影響

内 藤 達 也

### I 緒 言

筆者は前報<sup>1)</sup>において、鋸を焼入後に低温で焼戻すことにより、刃の硬度を高め、切削性能を向上し得ることを明らかにしたが、この焼戻による硬化はマルテンサイトが焼戻されることによって起るものである。一方、鋸鋼の含有炭素量が高い(1.1~1.5%)ので、之を焼入すると常温で相当量のオーステナイトが残留するはずであるが、この残留オーステナイトは上記の焼戻によつては変化しない。従つて焼戻のみでは鋸鋼の硬化能力を100%に發揮させたとは云えず、事実、前報の実験でも刃の硬度は概ね Hv 800 程度であつた。

今回は、残留オーステナイトをマルテンサイトに變えて硬度を一層高めるため、焼入試料に深冷処理を施してみたので本報告には其の結果を記す。

### II 試料及び実験方法

試料は、T社において10吋平范目鋸の下目のみを切つたもので、これを細分して、約12×10×7の寸法に仕上げた。硬度はロツクウェルBで約89、組織は細かい球状セメンタイト組織であつた。

焼入加熱にはソルトバスを使用し、780~900°Cの各温度で2分間浸漬加熱した後水冷した。塗布物は使用しなかつた。

深冷処理にはメタノールにドライアイスを浸し、-78°Cに保持したものを使用して試料を焼入後直ちにこれに浸し15分間保持した。

焼戻は、焼入後深冷処理を施さないもの、及び焼戻したものを沸騰水中(100°C)に浸漬し、20分間保持した後空冷した。

以上の各処理を施した試料、即ち焼入のままのもの、焼戻したもの、深冷処理したものならびに深冷後焼戻したのものにつき、微小硬度計で刃及び身の硬度を測定した。

### III 実験結果

硬度測定の結果は第1~4図に示す通りである。尚、硬度測定の際の荷重は500ワである。

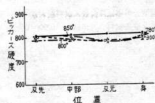
第1図 焼入試料の硬度



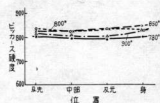
第2図 焼戻試料の硬度



第3図 深冷試料の硬度



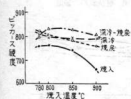
第4図 深冷—焼戻試料の硬度



焼入のままでは、硬度はいずれも低く、最も硬い780°C焼入のものでも Hv 780 以下であり、900°C焼入のものは Hv700 以下になっている。これらを焼戻すと、硬度は上昇し、780°C焼入のものでは Hv 800 に達している。

次に深冷処理した試料に於ては、780°C焼入の場合がやや高いようであるが、大体各試料の硬度は接近しており Hv 800 前後になっている。即ち高温での焼入試料の深冷による硬度上昇が大きく、残留オーステナイトの多かつたことがわかる。

深冷後100°Cで焼戻したものは最も高い硬度を示し、800°C~850°C焼入では約 Hv 830 になっている。これは Rc に換算しては約65である。ただ780°C焼入のものは硬度が低く、同温度で焼入したものを焼戻ならびに深冷した試料よりも低いが、これは焼入の際になんらかの原因で焼入が不充分であつたのであろう。



第5図 双部の硬度

第5図に各温度で焼入し、各種処理を施した試料の双部の平均硬度を示した。これによると低温焼入試料では焼戻による硬度上昇が深冷による上昇よりも大き

いが、高温焼入試料では逆になっており、高温程残留オーステナイトが多いことがわかる。また深冷—焼戻処理による硬度上昇率は高温焼入試料程大きい、硬度の絶対値は低温焼入試料の方が高い。尚900°Cで焼入した試

料はいずれも試料の端に近い双底から焼割を生じており、組織も荒いマルテンサイトを生じていた。

#### IV 結 言

鑄を780~900°Cの各温度で焼入し、焼入のまま、100°Cで焼戻、-78°Cで深冷ならびに-78°C深冷後100°Cで焼戻したものに付、それぞれ硬度を測定した結果は次のとおりである。

- (1) 焼入のままでは硬度はいずれも低く、高温で焼入したもののほど低くなっている。
- (2) 焼戻及深冷により硬度は上昇するが、低温焼入のものは焼戻による上昇が深冷による上昇よりも大きく、高温焼入のものでは逆になっている。即ち残留オーステナイトの量は焼入温度が高い程、多いことがわかる。
- (3) 深冷後焼戻したものは最も硬度高く、双の硬度は Rc に換算して65に達した。
- (4) 鑄鋼に対する深冷処理の効果は、特殊元素を含む合金鋼に比べると、やや小さいようであり、また単に焼戻を施すのみでかなりの効果があることでもあり、経費、工程の増加の問題を併せ考えると、鑄に対してはこの処理の全面的な実施は必ずしも得策とはいえないであろう。しかし例えば双鑄のように苛酷な条件で使用されるものに対しては、この処理を施すことによつて双に高硬度を持たせ、切削性能を充分に発揮させる必要があると思う。

本実験をおこなうに当り、御指導を賜つた佐久間科長ならびに試料を提供されたT社に厚く謝意を表す。

1) 内藤達也：良工試金研報 No.36

(1954.7.29)

# 鑪の熱処理に関する研究(第7報)

## 焼鈍について其の三

佐久間 安正  
内藤 達也  
池田 哲郎

### I 緒言

鑪は炭素含有量1.3~1.5%の高炭素鋼を素材とし、圧延、成型、球状化焼鈍を施して後目立を行っている。

鑪が切削工具として、十分にその性能を発揮するためには、刃先が被切削材を切削するに足るだけの十分な硬度を持っていることが必要であるが、現在の鑪(特に両刃鑪)の大部分は、比較的刃先硬度が低く、最高硬度を示す位置が内部に在るのが普通である。その原因と見放されるものには、刃の形状、過剰焼入に因るオーステナイトの残留等の問題もあるが、最大の原因は刃先の脱炭にあるように思われる。

此材料は上記のように高炭素鋼であるため、本来十分な設備を以て、無脱炭加熱をすることは中々困難で、筆者もこれまでに焼鈍時の脱炭防止と云う見地から、二三の実験を行つて来た。<sup>1)2)</sup>勿論第4報<sup>3)</sup>に示したように、焼鈍に際して、素材を鉄製容器に封入し、容器内に塗炭剤を裏面に詰めて、器内を100%COに近い雰囲気にしてやれば、脱炭防止は可能であるが、此操作は中々厄介で且加熱時間も長くなるため、業者においても中々採用しない現状である。勿論生半可に容器内に詰め物をしてやれば、却つて脱炭が促進されることは、<sup>4)5)</sup>文献に示す通りで、C-O系のガス雰囲気におけるブドワード平衡<sup>6)</sup>から考えても明かなことである。更に悪いことには、現用の素材は、その圧延時に大なり小なり脱炭をしているため、たとえ上記防止方法を講じてしも、此圧延時の脱炭層は除去されず、そのまま残つてしまうことである。勿論圧延時の加熱方法が上手くなつて、無脱炭材の提供を受けるようになれば、一応此問題は無くなるわけであるが、それも早急には望めないとなると、むしろ此圧延時の脱炭層を利用して、焼鈍時にこれを出来るだけ除くと共に、焼鈍による脱炭を防ぐような方法を講じた方が、ずつと平道で、後にこれを軽く研削(センスキ)してやれば、完全に脱炭層のない材料を焼入場に提供することも、あながち不可能とは思われない。

筆者等は此点に着目して、現在多くの工場が、電気炉

焼鈍を行なつているから、この電気炉の酸化性雰囲気を利用して、脱炭層の除去を計ると共に、電気炉雰囲気内での脱炭状況についても調べた。

### II 試料

供試材は~1.3% Cの平線材で、組織は圧延のままであるから、粒界の初析セメントタイト及び粒内のパーライトが十分発達したもので、硬度はR<sub>n</sub>110である。

これを各面約1mm研削して圧延時の脱炭層が完全に除去されたことを確かめ、これから厚さ約0.5cm、1cm角の材料を切り出して供試材とした。

脱炭層の影響に関する実験は、此試料を圧延後の条件と合せるため、酸化脱炭法<sup>7)</sup>によつて、約0.2~0.3mm脱炭させた。即ち石灰に10%の酸化鉄を混ぜた脱炭剤の中に試料を埋め、880°Cで1時間加熱が冷したものを使用した。

すべての加熱は3.2kWの電気マツフル炉中で行つた。

### III 実験結果

#### (1) 実験一

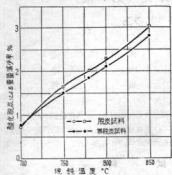
無炭材と脱炭材が焼鈍の際、自由に酸化し得る条件下に在る場合と、そうでない場合との、夫々の酸化の影響を見るため、両種の試料を針金で結び合せて、電気炉内で700、750、780、800、850°Cの各温度に、夫々2時間加熱した後冷却し、酸化脱炭状況をしらべた。

各試料共に密着を良くするために、予めエメリーパー02迄研削しておいたが、それでも未だ密着が十分ではなく、処理後の密着面も完全な無酸化状態にはならず、幾分の酸化は免れなかつた。従つて第2図の密着面の示す値は、幾分酸化された条件下のもので、此酸化の影響が無ければ、図の密着面の脱炭深さの減少率はもつと小さくなり、開放面との差が大きくなるはずである。

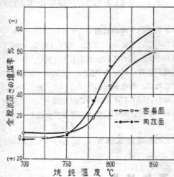
結果は第1図に示す通りである。



第1図 焼鈍温度が重量減少率に及ぼす影響



第2図 脱炭試料における密着面と開放面との脱炭層の減少状況



図では縦軸に酸化、脱炭による重量減少率を採つてあるが、本実験条件では、無炭素試料にも殆んど脱炭はなく、僅に850°C焼鈍のものが、深さ0.06mm脱炭しただけであるから、此の図の数字の示すものは、殆んど酸化による重量減少率と考えて良い。此場合炉内雰囲気は空気(最初から存在するものが大部分で、外部から加熱中に炉内に侵入するものは極く少ないと思われる)より成り、空気の酸化性に関して、河上博士は酸素及び炭酸ガスとの中間に位置するものとし、<sup>6)</sup> E. F. Lake は炭酸ガス及び酸素より酸化性は劣る<sup>7)</sup>としているが、何れにしても可成りの酸化性を有するものであることは間違いない。

従つて本実験結果の示す通り、温度が高くなると共に酸化減量は多くなってゆくが、無炭素試料より炭素試料の方が重量減少率が大きい。これは無炭素試料は、表面炭素量が1.3%近い高炭素のものであるが、炭素試料は表面炭素量が0.1~0.5%位の非常に少ないもので、高炭素

材より酸化し易いことによる。<sup>8)</sup>

次に脱炭試料についての密着面と開放面との酸化状況を比較すると第2図の通りである。

勿論密着面が完全に空気の侵入を許さない程度に、十分密着しておれば、この面の酸化は無いわけであるが、前にも述べたように、完全な密着が出来なかつたため、此面にも若干スケールを生じた。図に示す様に、開放面の方が密着面より酸化が大きい。炭素試料の脱炭深さの減少率が大きく、加熱温度が高くなると共に此傾向は大きくなって、850°Cに加熱すると、開放面では、最初にあつた脱炭層は完全に酸化除去され、無くなつてしまう。これに反して密着面はどうしても酸化し難いため、処理後も最初の脱炭層が残留し易い。なお此傾向は750°Cを超える頃から急激に進む。

以上の結果から、錫材を酸化性の雰囲気を持った電気炉の中で、適当な温度に加熱すれば、最初脱炭のなかつた材料は、800°C位置の加熱では別段脱炭することなく、<sup>9)</sup> 又脱炭層のある材料でも、850°C位に加熱すると、此程度の脱炭層は全部酸化除去されて、完全に脱炭のない純錫材料が得られることになる。

勿論今の場合は、最初の脱炭層の酸化除去が強いであるから、材料は酸化性の雰囲気(例えば電気炉)の中で、自由に加熱された方が良く、材料同志が余り緊密に接触していると、却つて自由な酸化が妨げられて目的を達し難い。

なお加熱温度を何度に選ぶかは、此加熱が本来球状化焼鈍を目的とするものであるから、余り高温は好ましくなく、又温度が高くなりすぎると、酸化減量が多すぎて材料がやせ細り、又新に脱炭もし始めるから、此両者を勘案して、大体800°C位で焼鈍すれば、最初の脱炭層も可成りの程度迄除去出来、焼鈍後少し表面を研削(センスキ)してやれば、脱炭のない純錫材料を得ることが出来る。(重油炉を使用すると、炉内の雰囲気が可成り相違するで、本結果をそのまま当てはめることは出来ない<sup>10)</sup>。)更に此球状化の点について再確認するため、次の実験を行った。

## (2) 実験二

実験一によつて、焼鈍時の加熱雰囲気による脱炭防止処理には、略800°Cを適当としたが、此温度が錫材の球状化焼鈍に適しているかどうか調べるため、同じ材料について、750, 780, 800, 850°Cの各温度に夫々30分、1時間及び2時間、電気炉中で加熱炉冷したのについて、組織、硬度並に参考として酸化脱炭状況をも併せて測定した。

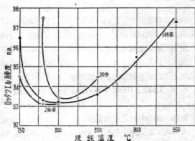
焼鈍後の組織は第1表の通りで、硬度の変化は第1表及び第3図に示す通りである。

第1表 焼鈍後の組織及び硬度

記号	温度 °C	時間 分	組	織	ロツクウエル B 硬度
11	750	60		球状化は不十分、粒界の初析セメントイトは丸味を帯びているが、未だ切れてなく、粒内はパーライト状	96.5
12	750	120		大体球状化しているが、未だ粒内はパーライト状である。	94.5
21	780	30	同	上	97.5
13	780	60		粒内のセメントイトで未だパーライト状のものもあるが、時々球状化している。	93.3
14	780	120	同	上	93.1
15	800	30	同	上	93.4
16	800	60		試料15より更には球状化は進み、粒内のセメントイトも時々球状化している。	93.2
22	800	120	同	上	93.1
17	850	30		粒界の初析セメントイトは切れているが、粒内のセメントイトはパーライト状である。	95.0
18	850	60		試料17より稍球状化は進んでいる。	93.6
19	900	1		粒界の初析セメントイトは網状のままで、殆んど球状化は認められない。	95.5
20	950	1	同	上	97.3

註 硬度の測定は、表面から0.2mm位研削した面について、3～5個所測定した平均値を求めた。

第3図 焼鈍条件が硬度に及ぼす影響



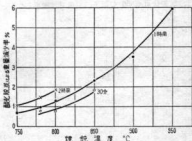
900°C 1時間加熱の試料19は、脱炭して表面が共析組織になり、その深さは両面6カ所測定した平均値で、0.22mmであるが、試料20は面共析部の深さが0.23mm、その内部の共析層の深さが0.37mmとなっている。すなわち本酸化法でも、900°C以上の温度に加熱したら、やはり脱炭は避けられず、此点 鑪工場の中では往々にして、必要以上の高温に加熱することがある（炉内の温度分布の不均一に基づく場合が多いとは思うが）から、注意しなければならない。

本図に示すように、焼鈍時間が30分程度の短い場合は、著しく軟化が困難で、少くとも1時間以上は必要のようである。温度としては、750°Cでは2時間加熱しても未だ幾分パーライト状で粒界の初析セメントイトも十分球状化せず、焼鈍不十分と云えるが850°C以上になる

と、やはり此組成の合金の球状化焼鈍温度範囲<sup>10)</sup>を超えるので、球状化は次第に困難になり、粒界の初析セメントイト及び粒内のパーライトより成る標準組織に近づき、硬度も高くなる。之等の点からすれば、焼鈍条件としては、800°C附近で1時間と云う所が、適当且十分なようである。

本実験における酸化脱炭状況は、次の第4図の通りで、温度が高く且加熱時間が長くなると共に、減量も多くなり、900°C以上では前記の通り再脱炭の恐れがあり、又加熱時間が長くなると、徒らに酸化損失を増すばかりであるから、やはり可能な限り焼鈍は低温短時間の方が望ましく、焼鈍温度は800°C前後に選ぶのが妥当のようである。

第4図 焼鈍条件が酸化脱炭に及ぼす影響



以上の結果を総合すると、鑪の焼鈍においては、脱炭

防止のためには、完全な焼鈍を行うことが最も望ましいことではあるが、それには脱炭防止剤の十分な使用、或は容器の使用による焼鈍時間の延長、密封等々問題点が多くて、現状ではその完全な履行は中々困難である。更に此方法によつては、焼鈍前の圧延で脱炭層が生じている場合は、それが焼鈍後もそのまま残り、完全にスキ取る事が困難になる。又此方法を真似て、中途半端な方法を採用すれば、逆に容器内が脱炭性の雰囲気になり、却つて脱炭を促進するような結果になる場合も、考えられないではない。

然し業者の多くが焼鈍炉として電気炉を使用しているような現状では、本実験結果にも示すように、その炉内の酸化性雰囲気を利用して、酸化法とも称すべき此方法で焼鈍を行つてやれば、温度さえ適当に選べば圧延時の脱炭がない場合は、勿論それ以上脱炭が進行しないから問題ではなく、又たとへ現状のように圧延材の多くが脱炭している場合でも、その脱炭層を酸化によつて減少或は除去することも可能となるから、少く共層後のセンスキは容易になり、或は又スキ取ることの困難な両刃鋸の鋸或は丸鋸等の場合でも、脱炭層が薄くなつているため、十分スキ取ることも可能となるはずである。唯此場合も、必要以上の高温に加熱することは、やはり再脱炭の原因になるから、炉内の温度分布に良く注意して、局部的にも過熱されないよう注意が必要である。

本処理法に関しては、未だ表面の赤錆びの影響、炉内に過剰の鏽を詰めたような場合の、雰囲気酸化性の劣化の問題、炉内における材料の配置方法等問題点は多いので、之については逐次研究してゆくつもりである。

#### IV 結 言

炉を焼鈍する際の脱炭の生成と、圧延時の脱炭層の除去並に焼鈍条件等について実験した結果は次の通りである。

- (1) 電気炉内で裸のまま加熱した場合、2時間加熱では、無脱炭材も850°C以下の温度では脱炭しない。

- (2) 同じ条件の下において、脱炭材は、加熱温度が高くなると共に、脱炭層が酸化除去され、850°C 2時間の加熱によつて、殆んど脱炭層は皆無に近くなる。此場合750°C迄は、余り脱炭層の除去に関係はない。
- (3) 材料が密着すると、密着面はどうしても酸化は困難になり脱炭層が除去も不十分になる。
- (4) 酸化の程度は無脱炭材より、脱炭材の方が大きい。
- (5) 焼鈍温度は、低すぎても又高すぎても、セメントイットの球状化(軟化)は不十分で、800°C前後が適当である。時間としては1時間の加熱で十分である(炉への一回の装入量が非常に多くなつた場合は、勿論加熱時間は長目にする必要があり、此点誤解のないように願いたい)
- (6) 酸化減量は湿度高く、時間が長くなると共に大きくなる。
- (7) 以上を総合して、鏽の本酸化焼鈍法の条件としては約800°C 1時間加熱が適当で材料は余り密着せず出来るだけ離すように心掛けた方が効果が大い。

#### 文 献

- (1) 佐久間、久村：広島県立員工業試験場報告、  
2 (1962), 38
- (2) 内藤、佐久間：同上、  
5 (1954), 44
- (3) 河上：金属材料工学、上巻 (1951), 243
- (4) 河上：最新金属学大系、第六巻 (1940), 207
- (5) 岡本、白井：鉄と鋼、  
38 (1952), 8, 541
- (6) 河上：最新金属学大系、第六巻 (1940), 230
- (7) E. F. Lake: Heat Treating and Forging,  
21 (1935), June 283.
- (8) 加藤：鋼の熱処理と状態図、 (1941), 182
- (9) 大和久：工具鋼の熱処理技術、上巻 (1949), 53
- (9) 石田、藤田：広島県立員工業試験場報告、  
5 (1954), 65
- (10) 村上：日本金属学会誌、  
A14 (1950), 13  
(1955.6.30)

## 鑪の熱処理に関する研究(第8報)

### 焼鈍について 其の四

佐久間 安正  
内藤 達也  
池田 哲郎  
久村 正子

#### I 緒言

第7報において、圧延加熱の際に脱炭した鑪素材も、これを焼鈍する際に、適当な条件の下に酸化法によつて処理すれば、景初から存在していた脱炭層を除去或は減少することが出来、次に適度なセンスキを行へば、表面に脱炭層のない鑪素材を得る事が出来、若し焼入条件に誤りがなければ、又先の高硬度を期待することが出来ることを示した。

しかし此方法は焼鈍の際に、雰囲気中の酸素を利用して、表面の脱炭層を酸化除去しようとするものであるから、工場で行はれているように、炉中に鑪素材をギツシリ詰めて加熱することは、たとへ材料の各面が雰囲気中に露出しているとしても、やはり表面を酸化するための酸素が不足すると云うことがあるかもしれない。又無脱炭材の完全な脱炭防止には、パツク剤が有効であり、中途半端な脱炭防止処理がかえつて有害であることは既に述べたが、これは勿論無脱炭材について言えることで、景初から脱炭層が存在しているような場合に、これらの処理がどんな影響を及ぼすかと云うことは明かではない。

本報告はこれ等焼鈍時の空気量の多寡が脱炭層に及ぼす影響並に脱炭防止処理が脱炭層に及ぼす影響を詳にするために行つたものである。

#### II 試料並に実験方法

供試材並に脱炭処理方法は第7報と同様で、空気量の影響を見るには、加熱容器の底に粘土を詰めて、その深さを色々変えることによつて空間容積(残留空気量に比例)を変えその中に試料を入れて、容器を密封し、電気マツフル炉で800°Cに1時間加熱後炉冷した。なお容器の底に詰める粘土は、亀裂が入らないよう成分を選んで配合し予め加熱乾燥して亀裂の有無を検した。但しこれでも極く微細な亀裂を生じることがあつたが、それは補

修によつて爾後の亀裂の発生を防いだ。

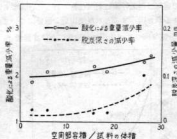
第二の実験は、同種の材料に一度脱炭処理を施して、表面に所定の深さの脱炭層をつくり、更に試料の一面を研削して、その面の脱炭層を完全に除去し、つまり1箇の試料で一面には脱炭層があるが、他面は完全に無脱炭の試料が得られるわけをこれを容器に入れて、パツク剤として、木炭粉(色々量を変えて実験)木炭粉に炭酸バリウムを10%加えたもの、鉤鉄粉(ダライ粉)に炭酸バリウムを10%加えたもの、油を十分浸した布等を使用し、容器は密封して800°Cに1時間加熱後炉中冷却し、酸化量並に脱炭面と無脱炭面の本処理による変化を検した。なお比較のため、容器中に試料以外何れも詰めない強酸化性雰囲気の場合についても実験した。

#### III 実験結果

##### (1) 実験一

結果は第1図に示す通りで、試料の大きさに対して空間の広い程、つまり空気量が多い程、酸化量は増え、同時に最初から存在していた脱炭層は薄くなる。

第1図 空気量が酸化脱炭に及ぼす影響



つまり本酸化法の狙いが、圧延の際の加熱による脱炭層を酸化させて、スケールとして除いてしまうの点にあるのであるから、炉中に装入してある全材料の表面を酸

化させるに十分なだけの空気量は必要なわけで、其の点木結果が結果に示す通り空気量は多い程、つまり実際の作業について言えば、炉内に余り過剰に酸素材を詰めない方が良いわけで、これは焼鈍軟化と言う立場から考え

く同じ事が言ひ得る。

## (2) 実験二

結果は第1表に示す通りである。

第1表

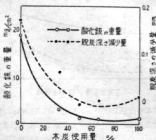
試料番号	40	41	42	43	44	45	46	47
処 理	中味なし	木炭%	木炭%	木炭%	木炭に埋める	木炭及び10% BaCO <sub>3</sub>	ドライ粉及び10% BaCO <sub>3</sub>	油 布
最初の脱炭深さ mm	0.220	0.207	0.185	0.200	0.235	0.228	0.215	0.235
表面積 cm <sup>2</sup>	2.64	2.84	2.71	2.80	2.58	3.20	3.15	3.05
A 景初の重量 g	1.8082	2.1148	1.8438	2.0571	1.8791	2.6147	2.4548	2.4590
B 加熱後の重量 g	1.8185	2.1152	1.8427	2.0561	1.8787	2.6147	2.4544	2.4585
酸化錫除去後の重量 g	1.7691	2.1063	1.8393	2.0533	1.8758	2.6112	2.4511	2.4556
重量減少量 mg/cm <sup>2</sup>	14.05	2.99	1.66	1.36	1.28	1.09	1.17	1.11
酸化錫の重量/表面積 mg/cm <sup>2</sup>	18.71	3.13	1.25	1.00	1.12	1.09	1.05	0.95
無脱炭部の脱炭深さ mm	0.028	0.083	0.125	0.133	0.103	0.095	0.085	0.100
脱炭部の脱炭深さ mm	0.055	0.145	0.192	0.200	0.228	0.205	0.195	0.220
脱炭深さの増減率 %	-75.00	-29.95	+3.78	0	-2.98	-10.09	-9.30	-6.38

ても全表中 (B-A) = 酸化量 (酸化脱通した酸素の量) - 脱炭量 (試料中の炭素が CO<sub>2</sub> 又は CO ガスとして逸出した量) が (+) になることは脱炭量より酸化量の方が大きいことで、遂に (-) になることは脱炭量の方が大きいことを示す。此点から考えると、表中試料40の処理を行った場合の雰囲気は勿論強酸化性で、若干の脱炭も伴うが、非常に酸化性が強いため、景初の脱炭層の過半は酸化除去されてしまう。

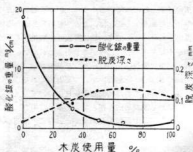
試料41の処理は中程度の酸化性で、40の場合より酸化力はずつと弱くなっている。42及び43の処理を行った場合の雰囲気は酸化性もあるが、脱炭力もつと強く、44以降の処理は還元性或は弱酸化性と言うことになる。

次にこれを図示すると木炭使用量の影響については第

第2図 木炭使用量が酸化に及ぼす影響



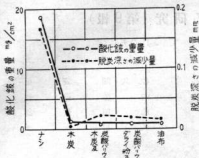
第3図 木炭使用量が酸化及び脱炭に及ぼす影響



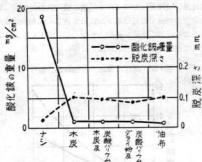
2図及び第3図の通りで、木炭使用量が増えると、酸化力は急激に弱くなって行くが、反面最初から存在していた脱炭層は酸化除去されず、そのまま残る傾向に在り、同時に幾分脱炭性になることがわかる。

又容器の中にパツク剤のない場合と4種のパツク剤を使用して試料をその内に埋めた場合の酸化及び脱炭状況を比較したものが第4図及び第5図である。すなわち図に示す4種のパツク剤の中に試料を埋めて加熱すると、酸化は非常に少いが同時に最初から存在していた脱炭層には殆んど影響なく、これをそのまま焼鈍後も残すことになる。

第4図 バック剤の種類が酸化に及ぼす影響



第5図 バック剤の種類が酸化及び脱炭に及ぼす影響



以上のように焼鈍前の材料に全く脱炭層がないならば、木炭、木炭と炭酸バリウム或はグライ粉と炭酸バリウムと云うような脱炭防止剤の中に埋めて焼鈍することは、脱炭防止に有効であるが、圧延加熱時の脱炭層を表面にもつ材料を此方法で加熱すれば、これらの脱炭防止剤に脱炭層を減少させる力がないため、最初の脱炭層は焼鈍後も殆んどそのまま残ることになる。又中途半端な脱炭防止処理、例えば木炭を少量用いるような場合には、最初の脱炭層がそのまま残るだけでなく、脱炭層がない場合には却つて新に脱炭を生じる危険がある。

結局前報に於ても述べた様に、脱炭層のない材料であ

れば、脱炭防止処理も有効であるが、その場合はあくまでも完全な防止処理を施すことが必要で、中途半端な処置は厳に避けなければならない。但し現在の被焼鈍材の大部分が表面脱炭している状況では、むしろ酸化法で処理して脱炭層を除去すると言う方向に進む方が適当なようである。

#### IV 結 言

鐵の酸化焼鈍法における脱炭層の除去に及ぼす空気量の影響並に各種脱炭防止処理が脱炭層に及ぼす影響について実験した結果は次の通りである。

- (1) 酸化焼鈍法においては、空気量（炉中の空間部分）が多い程、最初から存在していた脱炭層の除去に有効である。つまり焼鈍炉中に装入する鐵素材の量は作業に支障のない限り、少ない方が、脱炭層の除去効果が多い。
- (2) 完全な脱炭防止処理は素材の脱炭防止には有効であるが、最初から存在する脱炭層の除去には勿論殆んど効果はなく、圧延加熱時の脱炭層を有する材料に対して此方法で焼鈍すると、依然として最初の脱炭層が残ったままと云うことになる。
- (3) 容器中に木炭少量を装入すると言うような中途半端な処理は、脱炭層の除去に効果がないだけでなく、若しそれが無脱炭素材であればかえつて新に脱炭を生じると云う結果になる。
- (4) 脱炭素材の焼鈍にはやはり酸化焼鈍法が最も有効で、僅か800°C 1時間の加熱でも、最初の脱炭層の半分以上がスケールとなつて除去される。又、若し素材に脱炭層がない場合でも、本処理を適用すると、高炭素材は低炭素材よりずつと酸化が少いから、新たな脱炭を生じないだけでなく、酸化も少くて有効である。

#### 参 考 文 献

- (1) 内藤、佐久間：広島県立工業試験場報告、5 (1954)、44 (1955. 8. 10)

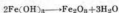
# 鋳の熱処理に関する研究(第9報)

## 焼鈍について 其の五

佐久間	安正
内藤	達也
池田	哲郎
久村	正子

### Ⅰ 緒言

鋳工場においては、しばしば鋳が野積みにされて、表面に赤錆を生じているものが多い。之は雨水、湿気、その他水分と鉄が作用して、鋳の表面に水酸化鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の被膜を生じているものである。この材料を焼鈍すると、加熱に従って  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  は分解して水蒸気を発生する。



その温度は  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  或はそれ以上とされており、一致していないが、要するに分解生成物として水蒸気を発生することに間違いはない。

水蒸気は空気或は酸素以上の強酸化性を有するもので、上記分解水蒸気が鉄に作用すると



反応によって四酸化鉄をつくり、同時に水素ガスを発生することになる。

第7, 8報に述べたように、脱炭層除去のためには酸化焼鈍法が有利であるが、素材がこのように赤錆を有するものであると、加熱に従って水蒸気或は水素を発生する。これ等のガスが本酸化焼鈍法にどのような影響を及ぼすものか、と云うことについて実験してみた。

### Ⅱ 試料並に実験方法

供試材並に脱炭処理法は第7報と同様で、無脱炭のもの(A)及び脱炭処理を施したもの(B)各4個宛を水に浸漬後引上げて乾燥し、(50日)表面に十分発錆させた後試料とした。

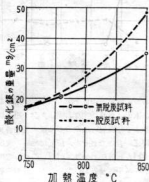
此A, B両試料を前と同様十分くり合せた後、電気マツフル炉中で  $750, 780, 800$  及び  $850^\circ\text{C}$  各温度に1時間加熱した後冷却した。

### Ⅲ 実験結果

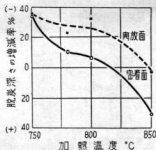
酸化鉄の生成状況は、第1図に示す通りで前実験と同

様脱炭試料すなわち、表面が低炭素になつたものの方が、酸化鉄の量は多く、勿論加熱温度が高くなると共に酸化鉄の量は多くなってゆく。次に脱炭試料について脱炭深さの増減の模様は第2図に示す通りで尚加熱温度が高くなると共に次第に減り方が少くなり  $800^\circ\text{C}$  を越え或温度に達するとむしろ脱炭深さは深くなつて来た。

第1図 酸化に及ぼす加熱温度の影響

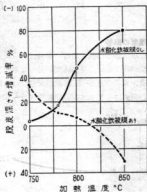


第2図 密着面と開放面の脱炭深さ増減の比較



勿論この程度は両試料の密着面の方が甚しい。すなわち、この場合でもやはり開放面の方が酸化に因る脱炭深さの減少量が多いのは当然のことである。しかしこの温度と共に脱炭深さの減り方が少くなると云う結果は、之までに得られた結果と非常に異なるので、脱炭試料の密着面についての此関係を纏めて見たのが第3図である。

第3図 水酸化鉄被膜の有無が密着面の脱炭深さに及ぼす影響



この関係は開放面についても全く傾向は同様である。すなわち、表面に水酸化鉄被膜のないものは、酸化焼鈍法を行うと、温度が高くなると共に、表面の脱炭層が酸化除去されて、次第に脱炭層は浅くなってゆき、表面に水酸化鉄被膜のあるものは、全く逆に、温度が高くなると共に、脱炭深さの減り方は少くなってゆき、820°C以

上になると、むしろ脱炭層は最初より深くなつてゆく傾向にある。之を要するに、本実験の場合は温度が上ると次第に酸化速度より脱炭速度が大きくなって行つた事を意味するわけで、緒言にも述べた様に、表面の水酸化鉄被膜が加熱分解して発生した水蒸気がそれに働いたか、或は又生成した水蒸気が高温の鉄と作用して水素を発生して、雰囲気が弱酸性化或は還元性になると共に、この水素が試料中のCと結びついて  $\text{CH}_4$  となつて逸出するかに起因するとしか考えられない。

しかし要するに、酸化焼鈍法は脱炭層の除去に有効であるが、材料が錆びて表面に水酸化鉄被膜を生成した場合は、必ずしも此効果はないと云う事が明かになつた。このためには、工場としては、先づ購入した圧延素材をできるだけ錆びないように保存することが必要で、又若し錆を生じることがあればその材料はそのままでは酸化焼鈍法には適しないと考えなければならない。

## ■ 結 言

酸化焼鈍法に及ぼす水酸化鉄被膜の影響について調べた結果は次の通りである。

- (1) この場合も酸化鉄の量は加熱温度が高い程多く、又表面が脱炭して低炭素になつたものの方が酸化鉄の量は多い。
- (2) 加熱温度が高くなると共に、脱炭深さの減り方は少くなり、800°C以上になると、むしろ脱炭深さが大きくなる場合がある。
- (3) この場合も、勿論密着面の方が脱炭深さは深い。
- (4) 表面に赤錆のできた材料には酸化焼鈍法は適当でない。

(1955.8.30)



# 鋳の熱処理に関する研究 (第10報)

## 焼鈍について 其の六

佐久間 安正  
内藤 達也  
池田 哲郎  
久村 正子

### I 概 言

これまでの焼鈍に関する実験において、酸化焼鈍法が鋳の無炭焼鈍方法として、非常に有効であることが明らかになったが、本処理方法は元来鋳内の強酸化性雰囲気を利用するものである為、処理後の品物には内層に緻密な酸化被膜更に外層に厚い酸化被膜を生じ、要するに品物の表面が厚い酸化被膜に蔽われる為、このままの状態では“センスキ”することは色々支障もあるので、本実験においては、酸洗いによつてこの酸化被膜を簡単に除去するための条件を求めた。

### II 試料の調整方法

試料は鉄工鋳材を厚さ約3mm×7mm×9mmの立方体に仕上げ、これを前の報告に記したと同様の方法で脱炭処理をした。脱炭層の深さは約0.2~0.3mmである。このものを更に電気マツフル炉<sup>2)</sup>中で、そのまま加熱し表面に厚い酸化被膜をつくらせた。加熱条件は、800°C 1時間加熱後冷却した。

### III 実験方法

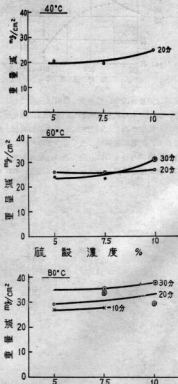
鉄鋼の酸洗いに関しては研究も多く、塩酸が最も有効とされているが、価格が高いので、本実験においては実用的の見地から硫酸を使用した。普通に酸洗いに使用される硫酸の濃度は大体3~10%<sup>1) 2) 3)</sup>であるが、本実験においては5, 7.5, 及び10%の3種類を使用し、液温も50~80°C<sup>1) 2)</sup>と色々使用されているが、これは常温並びに40, 60, 80°Cの4種とし、浸漬時間は5, 10, 20及び30分の4種とした。なお浸漬中はたえず試料或は液を動揺又は攪拌して気泡の付着防止に努めた。

酸洗い後は石灰液で中和した後水洗乾燥し、秤量した。

### IV 実験結果

#### (1) 液温の影響

第1図に示すように液の濃度の影響は余り大きくはないが、液温が高く或いは浸漬時間が長くなると共に、幾分濃度の濃いものの方が重量減が大きくなる傾向がある。しかし何れにしても本実験の範囲(5~10%)では



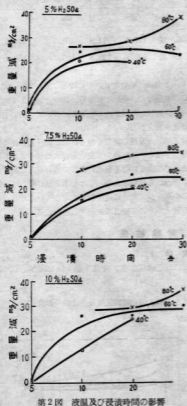
第1図 液の濃度が重量減に及ぼす影響

大差はないようである。

図で○, ●印のものは外層の粗い酸化被膜が全然ないものであり, ×, ○, ●印のものは, 外層だけでなく内層の緻密な酸化被膜も除去されて, 酸洗い後簡単なペーパー磨きで光沢のある地肌が見られるものである。何れも此の程度では未だ酸による地肌の浸蝕は見われていない。

## (2) 液温並びに浸漬時間の影響

液温並びに浸漬時間の影響は第2図に示す様に, 勿論液温が高く浸漬時間が長い方が, 酸化被膜が良く除かれ, 外層の粗い酸化被膜を除去する程度なら, 40°C 20分或は60°C 10で十分であるが, 地肌に接する内層の緻密な酸化被膜も除去するためには, 少くとも60°C 30分以上, 或は80°C 20分以上浸漬することが必要である。



第2図 液温及び浸漬時間の影響

本試料は強酸化性雰囲気の中における酸化焼鈍であるから著しい酸化は避け難いが, 以上の様に5~10%の硫

酸液を使用すれば比較的簡単に酸化被膜を除去し得ることがわかった。勿論この場合抑制剤の使用も考えたが, 本実験結果によれば別段地肌が硫酸に犯されて“アバタ”を生じたものもなく, 今の所抑制剤は使用しなくてもよいと考える。

## V 結 言

酸化焼鈍法によって焼鈍した鋼の表面に形成された酸化被膜の酸洗い除去について実験した結果を要約すれば, 次の通りである。

- (1) 一般に本実験の範囲では液の濃度の影響は余り大きくはないが, 液温が高く或いは浸漬時間が長くなると共に濃度の影響が現われ, 濃度の濃いものの方が幾分効果的のようである。
- (2) 液温が高く浸漬時間が長い方が酸化被膜の除去効果は大きい。
- (3) 本実験程度では地肌が酸に犯されることはなく, 無理に抑制剤を使用するまでもないようである。
- (4) 外層のみ除去  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5~10% 40~60°C  
30~20分  
内層まで除去  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7.5~10% 60~80°C  
30~20分

## 参 考 文 献

- (1) 山本: 金属の腐蝕及び防蝕, (1744), 729
- (2) 金属学会編: 金属便覧, (1962), 1094
- (3) 鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧, (1962), 1083  
(1955.9.10)

# 鑄の熱処理に関する研究 (第11報)

## 焼鈍について其の七

佐久間 安 正  
池 田 哲 郎

### I 概 言

鑄の焼鈍に関しては、これまでにたびたび実験を行い、既に6回報告を行っているが、これまでは主として鉄工鑄について行ったもので、両双鑄についてはまだ行つたことがない。

もちろん鉄工鑄と云い、両双鑄と云い名前こそ異なるが、いずれも炭素鑄に属するもので、その点だけについて言えば、その傾向に大差はないわけであるが、両双鑄は鉄工鑄にくらべて、炭素含有量が0.2%前後多いものである。

従つてこの両双鑄について最適な焼鈍条件を求めておくことも、あながち無駄ではないと思われるので、今回は両双鑄材の球状化焼鈍条件を求める目的で実験を行なつた。

又過共析鋼にあつて、セメントタイトの球状化と云うものは、パーライト中のセメントタイトを球状化すると共に、オーステナイト粒界に析出している初析セメントタイトをも球状化する目的のものである。この内前者の球状化は比較的容易であるが、後者の場合特に素材が十分に初析セメントタイトの発達した組織のものであつた場合、その球状化は中々容易ではなく、球状化焼鈍処理を行つた後も、粒界のセメントタイトが僅に切れた程度で、長大なセメントタイトが残留し、処理前のオーステナイト粒界を推察し得るような場合が多い。工具鋼の焼入前組織としては、ほぼ大さの均しい球状セメントタイトが均一に分布したものが最も好ましいわけであつて、上記のような粒界のセメントタイトが長大な姿のまま残留することは好ましいことではない。

本実験においてはこの粒界の初析セメントタイトを、切斷溶解させ、均一なセメントタイト粒が分布した組織にするための、出来るだけ簡単な方法をも探求した。

### II 試料及び実験方法

第1実験及び第2実験に使用した試料は、両双鑄素材を10mm巾位に切斷したもので、組織は初析セメントタイトが十分に析出した標準組織の微細なものである。

第3実験に使用した材料は、鉄工平線素材を9mm角位に鑄仕上したもので、脱炭層は完全に研削除去されている。組織は前と同様の微細組織である。

各種試料の断面硬度は第1表に示す通りである。

第1表 供試材の断面硬度

区 分	硬 度 $R_n$			平 均
両 双 鑄	112.4	111.8	109.3	111.2
鉄 工 鑄	109.1	109.8	109.3	109.4

第1, 2実験は小型電気が中で720, 750, 780, 800, 830°Cの各温度に、それぞれ0分, 10分, 30分, 1時間, 2時間, 3時間加熱後冷却したものについて、検鏡並に断面硬度を測定した。

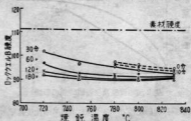
普通工場で両双鑄の硬度を測る時は、ほとんど鑄の表面において測定する。従つて測定値は大なり小なり脱炭層を含めての硬度になるため、実際の鑄材の示す硬度より低く現われる傾向がある、しかし本実験においては横断面の中央「シノギ」に近い所で測定しているから、その時の鑄そのものの硬度を表わすことになる。

### III 実験結果

#### (1) 実験 I

硬度の測定結果は第2表及び第1図に示す通りである。

第1図 焼鈍温度及び時間の影響



第2表 硬度測定結果

試料番号	温度°C	時間分	ロツクウエルB硬度	平均	試料番号	温度°C	時間分	ロツクウエルB硬度	平均
1	720	30	104.4 99.9	102.1	14	800	60	92.9 92.8 92.6	92.7
3	〃	60	96.0 96.9 97.9	96.9	15	〃	120	91.3 91.2 90.1	90.9
2	〃	120	93.9* 94.9 91.8	93.5	16	〃	180	91.5 90.7 89.1	90.4
4	〃	180	92.3 92.2 91.9	92.1	17	890	30	93.4 93.4 92.2	93.0
5	750	30	95.1 97.1 98.0	96.7	18	〃	60	91.8 91.7 91.4	91.6
6	〃	60	92.1 92.2 93.4	92.6	19	〃	120	91.8 91.3 89.2	90.8
7	〃	120	91.2 87.7 93.1	91.3	20	〃	180	90.9 90.5 90.2	90.5
8	〃	180	90.3 90.7 90.8	90.6	51	780	0	97.0 97.3 97.7	97.3
9	780	30	95.8 95.3 96.3	95.8	52	〃	10	96.3 96.7	96.5
10	〃	60	92.1 91.5 91.1	91.6	53	800	0	96.2 95.9 95.9	96.0
11	〃	120	92.4 91.6 92.2	92.1	54	〃	10	95.6 95.8 95.8	95.7
12	〃	180	91.9 91.3 91.1	91.4	55	890	0	95.3 95.4 94.0	94.9
13	800	30	94.1 94.2	94.1	56	〃	10	94.8 94.2 94.0 93.0	94.0

図に示すように、この温度及び時間の範囲では、加熱温度が高くなり加熱時間が長くなるほど軟化するが、750~830°Cの範囲では温度の影響は余り著しくはなく、又2時間以上加熱時間を延ばしても余り軟化には効果はない。勿論これ以上温度が高くなると、次第にセメントイトの球状化は困難になり、ペーライト組織になって硬度も徐々に高くなってゆく。

以上のように750~830°C 1~3時間焼鈍すれば、大凡R<sub>n</sub> 90~92位になるが、実際の焼鈍作業においては、必ず脱炭の危険が付きまとうわけであるから、実際作業に当つては、此範囲内で出来るだけ低温、短時間の焼鈍条件を選ぶべきである。

唯本実験においては、主として焼鈍温度及び時間を対象にしらべたもので、冷却は出来るだけ遅くなるよう炉中冷却を行ったが、焼鈍条件決定の目的に対しては、どうしても冷却速度の面について調べておく必要があるので、次の実験を行った。

### (2) 実験 2

実験1と同種の試料を使用し、焼鈍条件としては750°Cに2時間加熱した後色々異なる速度で冷却した。すなわち冷却方法としては次の6種類の方法を選び加熱終了後直ちにそれぞれの方法によつて冷却した。

空冷、冷石灰、冷炭灰、熱炭灰、炉冷(約100°C/時) 炉冷(約30°C/時) 結果は第3表に示す通りである。

第3表 焼鈍硬度に及ぼす冷却速度の影響

試料番号	冷却方法	ロツクウエルB硬度								平均
43	空 冷	100.6	98.2	100.1	99.4	100.9	100.8	99.3	100.1	99.8
46	冷 石 灰	100.3	99.8	99.6	99.5	98.9	98.2	97.9		99.2
45	冷 炭 灰	99.7	99.4	99.2	98.3	97.8	98.7	97.1	96.9 96.3 96.3	97.7
44	熱 炭 灰	97.3	97.0	96.2	97.0	96.2	96.6	93.4	92.0 92.2	95.6
48	炉冷(約100°C/時)	95.7	94.2	94.6	94.0	92.6				94.3
47	炉冷(約30°C/時)	91.8	91.8	92.2	88.8	92.5	91.7	92.6	92.4 90.9 90.4	91.3
		89.0								

やはり炉冷したものが最も硬度が低く、熱炭灰中で冷却したものが僅に之に次ぐ、炉冷の内ではもちろん冷却速度の違いが大きい。熱炭灰に試料を投入すると、かなり長い間冷めないが、それもどうやら比較的低温に及

つてからの冷却速度は遅いが、最も肝腎の高硬度側では割合冷却速度が速いのではないかと思われた。

以上の結果から、球状化焼鈍処理後の冷却はやはり出来るだけ遅い方が、材料の軟化に有効である事が明瞭に

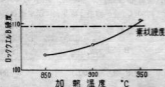
なつたと思うが、工場では炉の効率を良くするために、余り長時間かかって炉冷することは好ましい事ではない。しかしこの場合でももちろん700°C付近まではどうしてもゆつくり炉冷してやる必要があるので、一旦700°C付近で炉冷して、その後は熱源区の中にも投入してやれば良い事になる。

### (3) 実験 3

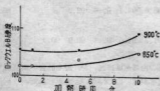
緒言において述べたように、過共析鋼の球状化焼鈍において初析セメントサイトを切断して球状化し、粒内のパーライト中のセメントサイトの球状化したものと、同程度の粒にすることは中々むづかしいことである。勿論焼鈍前に冷間加工してやれば容易に目的が達せられるが、実際問題として両双軸を冷間加工してやることは困難である。改善の策として初析セメントサイトを熱処理によって切断するには、オーステナイトに固溶させるしか方法がない。しかし之もその後冷すれば、一旦固溶したセメントサイトが再析出して、再びセメントサイト粒が大きくなる恐れがあるから、之はどうしても急冷する必要がある。

そこで筆者等は試料を先ず850, 900, 950°Cの各温度に加熱して直ちに之を空冷及び水冷した。もちろん上記の理由並びに次の球状化処理の容易という点では水冷の方が良いわけであるが、之では焼入温度が高いから焼割れを生ずるおそれがあるのと何より悪い事には、現場作業において完全に一工程増える事で、之等の点からすれば、この場合も改善の策ではあるが空冷の方が選んでいる様である。

上記各温度に加熱後空冷した試料の硬度—硬度曲線は第2図の通りである。



第2図 溶体化処理温度が硬度に及ぼす影響



第3図 溶体化処理時間が硬度に及ぼす影響

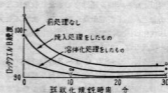
すなわち、加熱温度が高くなると共に、オーステナイトへの固溶量は多くなるが、反面空冷程度の速さで冷やしたのでは、セメントサイトの粒界への析出を防ぎ切れず加熱温度が高くなると共に硬度も高くなる。もちろん、之等の内では850°C空冷のものが最も適当のようであった。

此実験は、その温度に加熱直後空冷したものであるが、保持時間を長くしたら、どうなるか。850°C及び900°Cにそれぞれ1, 10, 30分保持した後空冷したものについて硬度測定した結果は第3図に示す通りである。

しかしこの場合も前実験の温度をあげた場合とはほぼ同じ効果を有し、加熱時間が長くなると共に、初析セメントサイトは再析出して、比較的よくなつたものになり、硬度も時間が長くなると共に高くなる傾向を示した。

以上二実験結果から球状化焼鈍前の初析セメントサイトの溶体化処理条件としては850°C 0—1分が適当であることがわかつた。之は又作業も容易な利点がある。

次に圧延のままのもの、850°Cに1分加熱後空冷したもの及び、850—950°Cから水焼入したものを750°Cで0, 10, 30分球状化処理を施したものについて、断面硬度を測定した結果は第4図に示す通りである。



第4図 球状化焼鈍後の硬度に及ぼす前処理の影響

この結果に示すように、球状化焼鈍前処理として溶体化処理を行ったものが最も硬度が低く又球状化焼鈍時間が長目の方が、前処理に基づく硬度差が少なくなるが、全然その硬度差がなくなるわけではない。

以上の結果によつて、球状化焼鈍前に、850°C 1分前後のセメントサイトの溶体化処理が、初析セメントサイトの切断微細化、引いては軟化に有効であることが明らかになった。

### (4) 実験 4

以上各実験結果を総合して、同じ両双軸素材を使用し、次の条件で球状化焼鈍を行った。

- イ、急速加熱・850°C 1分保持空冷
- ロ、徐熱・750°C 1時間及び2時間加熱
- ハ、炉中冷却・(冷却速度は約30°C/時)

結果は第4表に示す通りである。

第4表 両双鍍の球状化焼鈍後の硬さと組織

試料番号	焼鈍条件	ロツクウエル B 硬 度										平 均	
57	750°C 1時間	93.6	93.3	93.2	93.2	92.8	92.7	90.6	90.3	90.3	89.2	91.9	91.5
58	〃	92.7	92.1	91.6	91.5	90.2	89.9	88.8				91.0	
59	750°C 2時間	91.8	91.2	90.9	89.0							90.7	90.7
60	〃	91.6	91.2	90.0	89.9							90.7	

この内ではやはり焼鈍時間が長い方が良く軟化している。組織はいずれも、球状セメンタイト粒はやや大き目であるが、全体としてよく球状化しており、オーステナイト粒界も余り明瞭でない。この結果を同じ温度及び時間で焼鈍した第2表の試料6及び7と比べればわかるように、明かに焼鈍前処理としての溶体化処理は効果があるようである。

#### IV 結 果

両双鍍について焼鈍条件決定のための実験を行い、又初析セメンタイトを切断するための焼鈍前処理について実施した結果は次の通りである。

1. 両双鍍の焼鈍条件としては、750~830°C に1~3時間焼鈍すれば R<sub>H</sub> 90~92 位にまで軟化することは可能であるが、脱炭の危険を考慮すればこの範囲内でできるだけ低温短時間の条件を選んだ方がよい。

又もし R<sub>H</sub> 95 位でも良いと云う工場であれば、720°C 1時間、750°C 40分位或は 800°C 0~10分の諸条件があげられる。

2. 焼鈍後の冷却方法としては、やはり出来るだけゆっくり冷やりに越した事はないが、700°C位までゆっくり炉冷してやれば、あとは熱炭灰中にでも入れてやれば間違いはない。
3. 初析セメンタイトを切断するための熱処理としては、焼鈍前の溶体化処理が有効で、例えば850°Cに急速加熱し0~10分保持した後、一旦空冷し、之を再加熱して焼鈍を行えば、可なり有効である。
4. 以上の結果を基にして、830°C 1分溶体化処理をした後、750°Cに1~2時間焼鈍したものの断面硬度は R<sub>H</sub> 90~92の範囲であつた。

(1936.5.18)

# 鋸の熱処理に関する研究 (第12報)

## 焼鈍について 其の八

佐久間 安正  
池田 哲郎

### Ⅰ 緒言

鋸の酸化焼鈍における最も重要な問題の一つは脱炭防止である。著者等は予てからこの問題に着目して色々実験を重ね、最も操作の簡単な脱炭防止法としては、若干危険はあるが酸化焼鈍法が最適であるとした。しかしこの方法はあくまでも簡便法であつて、正確な方法としては、やはり加熱炉内の雰囲気を非脱炭性に調節する法に勝るものはない。

その方法としては滲炭性ガス雰囲気中で加熱する方法或は著者の一人が第4報において推奨したような詰め物を使用した箱焼鈍法が行われている。前者に関しては何れ機会を得て発表したいと思うので、今回は後者の箱焼鈍法について述べる。

元来脱炭防止用詰め物の本旨は、木炭或はタライ粉を主剤として、之に促進剤としての炭酸バリウム等を加えて、COガスを発生させ、それによつて雰囲気中をCOの多い滲炭性に変えて脱炭を防止しようとするものである。しかし之等の詰め物によるCOガスの発生量は一般に温度が高くなる程多く、果して普通の鋸の焼鈍温度である750°C前後の比較的低温においても、同様な効果があるかどうかと云う点に関しては、些か疑問もある。第4報の実験は比較的高温に加熱した場合について比較

したもので、低温における作用は明かでない。本実験はかかる比較的低温における詰め物の脱炭防止作用の優劣を比較検討し実際の鋸の箱焼鈍において最も有効な詰め物を探求する目的で始めたものである。

### Ⅱ 供試材および実験方法

供試材は鉄工鋸素材を930°Cに2時間焼準した後、径5mm長さ6~7mmの丸棒状に削り出したもので、組織は初析セメントタイトの十分析出した標準組織に近く1.29% Cの品である。

之を、木炭微粒、(木炭 + BaCO<sub>3</sub> 10%) (木炭 + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%) (木炭 + BaCO<sub>3</sub> 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5%)の詰め物と共に、それぞれ鉄製容器に入れて、密封したもの、及び詰め物なしで試料だけを鉄製容器に入れ、蓋をしないもの(酸化焼鈍法に相当する)の5種類について、電気マツフル炉中で750, 800, 850, 900°Cの各温度に、それぞれ2時間加熱した後、容器のまま空冷したのものについて測定を行った。

### Ⅲ 実験結果

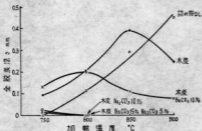
実験結果は第1表の通りで、之を図示すると第1~3図の通りである。

第1表 脱炭状態測定結果

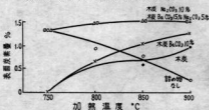
記号	詰め物の種類	温度°C	表面C量%	全脱炭深さmm	フェライトの深さmm	表面セメントタイト層の深さmm
1	なし	750	1.3	0	0	—
6	〃	800	0.85~1.0	$\frac{0.097}{0.127}$ 0.112	0	—
16	〃	850	0.7~0.8	0.293	0	—
11	〃	900	0~0.5	0.45	0	—
2	木炭のみ	750	フェライト	$\frac{0.09}{0.097}$ 0.093	$\frac{0.02}{0.03}$ 0.025	—
7	〃	800	0.6~0.7	$\frac{0.21}{0.20}$ 0.205	0	—
12	〃	850	0.5~0.6	$\frac{0.33}{0.45}$ 0.39	0	—
17	〃	900	0.9~1.0	$\frac{0.233}{0.26}$ 0.246	0	—

3	木炭, BaCO <sub>3</sub> 10%	750	フェライト	0.135 0.127	0.131	0.03 0.02	0.025	—
8	"	800	0.1~0.7	0.21 0.195	0.202	0	—	—
13	"	850	1.0	0.12 0.098	0.109	0	—	—
18	"	900	1.2~1.3	0.068 0.09	0.079	0	—	—
4	木炭, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10%	750	極く僅か- 他はすべて1.3	0.02 0.015	0.017	0	—	—
9	"	800	1.4~1.5	0	0	0	0.087 0.057	0.037
14	"	850	1.5以上	0	0	0	0.045 0.06	0.052
19	"	900	"	0	0	0	0.067 0.067	0.067
5	木炭, BaCO <sub>3</sub> 15% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5%	750	極く僅か- 他はすべて1.3	0.03 0.015	0.022	0	—	—
10	"	800	1.4~1.5	0	0	0	0.03 0.03	0.03
15	"	850	1.5以上	0	0	0	0.06 0.053	0.056
20	"	900	1.5以上	0	0	0	0.063 0.067	0.06

註 表面セメント層の深さとは、過剰滲炭して、表面にセメントが過剰に析出堆積したものである。



第2図 表面炭素量と加熱温度との関係



第3図 (木炭+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%)及び(木炭+BaCO<sub>3</sub> 15%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5%)の詰め物の場合に於ける脱炭深さと過剰滲炭深さに及ぼす加熱温度の影響



図に示すように、詰め物なしの酸化焼鈍法は、750°Cでは脱炭がないが、それ以上温度が高くなると共に酸化速度より脱炭速度の方が大きくなって次第に脱炭深さが大きくなってゆく。

此方法は便利な方法ではあるが、やはりこの方法の限界点としては800°C位迄であろう。木炭だけ詰めたものは、やはり脱炭防止雰囲気形成するには不十分で、750°Cにおいて既に脱炭し、表面はフェライト組織になっているが、850°Cを超えると僅に滲炭気味になっているが、900°Cでも未だその温度迄に生じた脱炭層を全部回復するに至らない。第4報でも述べた様に、巷間よく木炭粉だけを詰めて脱炭を防止しようとする人もあるが、之は本結果にも示すようにむしろ逆に脱炭を加速する結果になり頗る危険であることを明確にされたものと思う。BaCO<sub>3</sub>は滲炭促進剤として知られており、約30%添加した場合に滲炭力は最大になると云われている。しかし滲炭力そのものは後述のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に劣り、これが重用される理由としてはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のように比較的低温で溶解して、斑点をつくり滲炭ムラを生じるような事のない点及び持続性が強いと云う点である。しかし元来これが滲炭促進剤として使用される温度は、900°C近い比較的高温であつて、焼鈍におけるような比較的低温で使用した場合にも、高CO雰囲気にするかどうか疑問があつたわけであるが、本実験結果に示すように、焼鈍温度程度ではやはり余り効果がない事が明かになつた。

すなわち使用量が少いと云う点もあるが、750°C位に脱炭を生じ、温度が上ると共に次第に脱炭深さは大きくなってゆくが、850°C辺りになるとやはり滲炭性雰囲気



気になつて表面炭素量の増加並びに脱炭深さの減少現象を生じ始めるが、 $900^{\circ}\text{C}$ でもまだ完全には低温側で生じた脱炭の影響を恢復するに至らない。

これもやはり焼鈍時の脱炭防止剤としては不適當のようである。

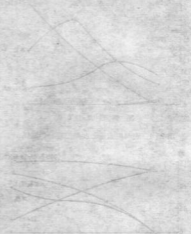
次に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は滲炭促進剤としての効力も  $\text{BaCO}_3$  より大きいが、やはり低温で既に脱炭防止の効力が現はれている。すなはち  $750^{\circ}\text{C}$  では極く僅か脱炭気味であるがそれも問題とする程度ではなく、その場合の表面炭素量も  $0.83\%$  或はそれ以上であつた。更に温度が高くなると、次第に滲炭効果を現はして、表面脱炭部は復炭し、 $800^{\circ}\text{C}$  を越えると、第3図に示すようにむしろ過剰滲炭気味に、試料表面に近く炭化物の塊が堆積する傾向にある。當場で使用している滲炭剤に相當する  $\text{BaCO}_3 15$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 5\%$  の配合の場合も、之と全く同様な傾向であるが、この点は上記の結果から考へると、この滲炭剤中の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の作用によつて、かかる脱炭防止が可能になつたものと考えられる。

以上の結果を綜合すると、ヤスリの軟化焼鈍において ( $750^{\circ}\text{C}$  前後)、焼鈍時の脱炭を防止するためには、箱

焼鈍が有効であるが、その場合の詰め物としては、普通  
の固体滲炭剤 (但し  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を含有する必要がある) 或は木炭に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を少量混ぜたものが適當であつて、木炭単味或は之に  $\text{BaCO}_3$  を混ぜただけの詰め物は、むしろ脱炭の危険があり、此点誤らないように注意しなければならない。尙今一つ注意しなければならない点は、本法によつても、焼鈍温度程度の低温では、延焼時に生じた脱炭層は復炭することが出来ず、之は焼鈍後もそのまま残るものであるから、その点焼鈍時に生ずる脱炭と取違へないようにしてほしい。

此の他に無炭化焼鈍法 (無酸化焼鈍法) として、普通のソルト式は液体滲炭剤中で加熱焼鈍する方法もある。之はその本質上、酸化することも無く更に焼鈍時間も幾分短縮できる方法と思うが、焼鈍後の冷却方法に問題点があり、今すぐ採用する程の実験結果の持ち合せもないので、このような方法も有ると云う事を紹介するに止め、後日実験の機会があれば、稿を改めて報告したいと思う。

(1956.7.7)



## ヤスリの熱処理に関する研究 (第13報)

## 焼入について 其の一

佐久間 安正  
池田 哲郎

## I 緒言

之までの実験で焼鈍に関する事は一応終つたものと考え、今回は焼入について実験した。

ヤスリ材の焼入実験は之まで行つた事もあるが、実際のヤスリそのものは細かく刃が切つてあり、而もその尖端は相当尖つているので、加熱時には一定温度に加熱しても、どうしても過熱の傾向があり、オーステナイト残留の原因になり易い。又之を冷却する際普通であれば、加熱槽から冷却槽に行く間に空気を切つて、尖つた刃先の方が冷えるはつてであるが、此の点はヤスリの表面に塗布剤が塗つてあり本実験でも刃の間にはソルトが詰つているから、此点は余り問題はないとして、之を水冷却した時の冷却速度は刃の先端が速く冷えるとも考えられるが、反面、刃の根元或は刃先から根元に互る途中は、両側から冷やされる事になるから、この方が速く冷える事になるかもしれない。要するに冷却状況は明かでないが、著者の見解としては残留オーステナイトに原因して刃先の硬度は低くなるものと考えていた。

本実験は此見解を確かめ適当な焼入温度を求めると共に、焼入塗布剤の研究とも関連するが、焼入加熱程度の低温短時間加熱で、刃先(現状では大なり小なり脱炭していると思はれる)の復炭が可能かどうかと云う点についても、見当をつける意味で行つたものである。

## II 供試材及び実験方法

供試材は出来るだけ脱炭が少く且刃の形状にも余りムラがないものではないと、比較にならないので、現状に於て仁方が最高級の会社の一つと考えられている某社より提供を受けた。4時両刃の目立後の品を使用した。供試材の組織は、セメンタイトの球状化は完全には行はれていないが脱炭は非常に少く、刃先がやや炭素量が少い気がするが、少くとも共析成はそれ以上のC量であった。素材は勿論、1.4C前後のものである。

素材硬度はマイクロピツカース硬度222でやや硬目だが、現状ではこれ位が普通であろう。加熱は、別に塗布剤は使はず、日新化熱工業製液冷浴剤カーボナイトライ

ザーDC107及びAL102を使用し、加熱温度は、750、780、800、820、850、900°Cとし、焼入はその温度から行つた。加熱時間は1.5、15、30分の4種とした。加熱温度高く加熱時間の長いものは、オーステナイト残留の影響と、復炭効果について見る為に行つたものである。予熱はなく、冷却は常温の水で行つた。

硬度の測定はマイクロピツカース硬度計で刃の先端と、刃の間の谷及びコバの3ヶ所について表面から内部へかけて測定したが、本報告には刃先からの測定結果だけ掲げる。

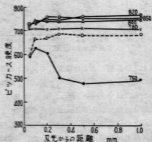
## III 実験結果

比較試料として、素材提供会社で同じヤスリを普通の操作で焼入したものを使用した。結果は次の各国中に点線以示してある様に、意外に硬度低く、特に刃先の方が硬度低下が著しかった。実験結果は第1～第4図に示す。

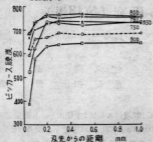
第1図において750°Cで加熱焼入したものは、刃先から0.2mm位まで硬化したが、それより内部はトルスタイト程度の硬度しか示さなかつた。本実験が前に述べたように予熱を行つていないので、やはり加熱不足と思う。780°C以上になると、1分位加熱でも十分硬化し、而も刃先の硬度低下の傾向は極く僅かであつた。

第2図は5分加熱したものであるから、さすがに

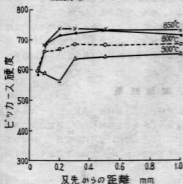
第1図 各温度に1分加熱焼入したものの硬度分布



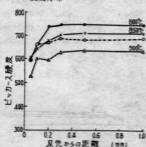
第2図 各温度に5分加熱焼入したものの硬度分布



第3図 各温度に15分加熱焼入したものの硬度分布



第4図 各温度に30分加熱焼入したものの硬度分布



750°C以上どの温度でも十分硬化しているが850°Cから既に過熱に基づく硬度低下の傾向が現はれ、900°Cで加熱焼入したものは全般的に著しく硬度が低かつた。唯850°Cの場合は双先から0.1mm位置迄の範囲に白色の層が現はれ、之が硬度低下の一原因にもなっているが、之は液態滲炭剤を加熱剤として使用した為、その中のシア

ンの影響によつて、双先に軟い窒化物 $\epsilon$ 相が出来た為で純然たる過熱の影響とは言いにくいが、0.2mm以上の深さではその影響はない。なお全般に1分間加熱の場合に比べて、双先の硬度低下の傾向が強い。

第3図は15分加熱の場合で、800及850°Cの場合は双先に $\epsilon$ 相が多量に生じており、900°Cでは、白色の相より先に黒色点状の組織が存在し、之が双先硬度をやや高くし、0.2mmの位置で最低硬度を示す理由と思うが、之はやはり滲炭によるものと考へる。全般に5分加熱の場合より硬度は低い。

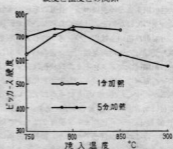
最後に第4図は30分加熱の場合で、いづれも双先の大部分を $\epsilon$ 相が占め双先硬度の低下も著しい。850°C 900°C加熱焼入したものは、いづれも白色の $\epsilon$ 相より双先に近い方に、滲炭と思われる様な組織が現はれている。

以上の結果から、本滲炭剤を使用した場合、双鍵程度のものであれば900°C 15分或は850°C及900°C 30分加熱した場合に滲炭の影響が現はれる事が明かになつた。従つて焼入加熱程度の温度並に時間では、復炭は余り期待出来ないと言ふ事である。

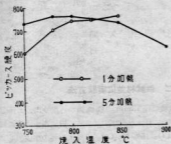
又800°C 15分、850°C 5分以上の加熱条件では表面に窒化層( $\epsilon$ 相)が現はれて双先硬度が低下するから面白くないが、之も焼入加熱程度の条件ならばそのような現象はなく、鹽液滲炭剤をヤスリの焼入加熱に使う事は可能である。次に1分及5分加熱の場合の焼入加熱温度と双先から0.1mm及び0.2mmの位置の硬度との関係を示すので第5図及第6図の通りである。

前にも述べた通り、第5図の場合 850、900°C 5分加熱の場合以外は、 $\epsilon$ 相が生成しないのでその影響は無視して差支へないと考へる。全般に0.1mmの方が硬度が低いのは残留オーステナイトの影響と考へるが、850及900°C 5分加熱の場合の0.1mmの位置の硬度低下が著しいのは之に更に $\epsilon$ 相の影響が加はつたと考へる。之等の図に示すように、1分加熱の場合は、温度が高くなる

第5図 双先から0.1mmの位置における硬度と温度との関係



第6図 双先から0.2mmの位置における  
硬度和温度との関係



と共に硬度は上昇してゆき850°C辺りから低下気味であるが、加熱時間が長くなると、此影響はもつと顯著で5分加熱の場合、800°Cを越えると、硬度は低下しはじめる。

この様に焼入温度が高くなると共に硬度は逆に低下し、その度合が加熱時間が長い程著しい点から見て、最初の予想の通りヤスリの焼入に際しては、残留オーステナイトの影響を無視出来ない事が明かになった。

本結果から、双先の硬度低下が著しくない加熱条件を求めると、

1分加熱で	800~850°C
5分加熱で	780~800°C

ヤスリ材料に相当する素炭工具鋼1種の焼入条件をJIS規格から求めると、水冷の場合760~820°Cとなっているが、本結果から考えると、両双端で予熱しない場

合の焼入加熱条件としては、780~800°C 3分程度加熱水冷が妥当と考えられるもちろん、600~700°C程度の子熱を行うものとするれば、この時間は多少短目にした方がよい。

## ■ 結 言

両双端の焼入条件を求める為の実験を行った結果は、

- (1) 市販品は案外硬度が低く、殊に双先の硬度低下が著しい。
- (2) 液態滲炭剤を加熱剤として使用した場合、800°C 15分850°C 5分以上の高温・長時間の加熱条件では、双先に白色の硬化層(ε相)を生じ双先の硬度低下を来す。
- (3) 同じく900°C 15分又は850°C 30分以上加熱したものは滲炭する。
- (4) 以上より普通の焼入加熱条件の下ではヤスリの加熱剤として、液態滲炭剤を使用しても、別に異常はなく、コストに点に多少問題はあるが、加熱中の酸化防止或は鉛の様に双の間に残留する懸念もないので、ヤスリの焼入加熱剤として一応考慮に値するものと考えられる。
- (5) ヤスリの焼入の場合、加熱温度が高く、或は加熱時間が長くなると共にオーステナイトの残留に基づく双先硬度の低下現象が現はれる。
- (6) 両双端の焼入加熱条件としては、予熱のない場合780~800°C、3分程度、水冷が妥当で600°C程度の子熱を行った場合は、この時間を少し短目にした方がよい。

(1956.9.10)

# 滲炭に関する一実験

佐久間 安 正  
久 村 正 子

## 第一 緒 言

当場では従来依頼滲炭作業は、一旦滲炭した後其の儘炉冷し、改めて容器の中に脱炭防止剤（多くの場合滲炭剤も使用する）を詰めて再加熱し、所定温度に加熱した後容器から品物を取り出して焼入していた。

然し此方法によると滲炭後の焼鈍がない為、結晶粒は粗大化し、セメントイトは粒界に析出したままであるから、品物によっては脆化し、使用時の支障なしとしない。又一度此方法によつて表面が脱炭して困つた事もあるが、之は二回目の脱炭防止剤が不良であつたか又は気圏の変化に因るものである。

本実験は斯る危険を避ける為と、作業時間の短縮とを兼ねて、容器の詰め換えもせずに一度で焼入迄完了する方法の探求並に之に球状化焼鈍を折り込めるかどうかについて実験したものである。

## 第二 供試材並に実験方法

供試機は径13mmの肌焼鋼から削り出して径10mm長15mmに仕上げたものである。滲炭剤並に脱炭防止剤は  $\text{BaCO}_3$  15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5% 木炭灰の組成のもので木炭は楢炭の8~16メツシユのもので、一回の使用量は19gである。

滲炭条件は3.2kw 電気マツフル炉中で常温より徐熱し920°Cに2時間保持した。焼鈍条件は760°C及び740°Cに夫々2時間保持後炉冷とし、焼入条件は850°Cに20分保持した後、試料を容器から取出して空冷した。（焼入すればC量の変化並に滲炭深度が測り難い為空冷した）

試料記号と処理条件は第1表に示す通りである。

第 1 表

試料番号	処 理 方 法
1	滲炭→炉冷
10	滲炭→炉冷→760°C 2時間保持→炉冷
8	滲炭→炉冷→740°C 2時間保持→炉冷
3	滲炭→炉冷→600°C 迄降下した後直ちに昇温→760°C 2時間保持→炉冷
4	滲炭→常温迄炉冷→そのまま昇温→760°C 2時間保持→炉冷
5	滲炭→常温迄炉冷→滲炭剤を更新→昇温→760°C 2時間保持→炉冷
6	滲炭→炉冷→850°C 20分保持→空冷
9	滲炭→炉冷→600°C 迄降下した後直ちに昇温→760°C 2時間保持→昇温→850°C 20分保持→空冷
11	滲炭→常温迄炉冷→滲炭剤を更新→昇温→760°C 2時間保持→昇温→850°C 20分保持→空冷

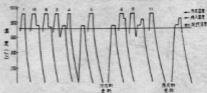
測定は試料の下端より3mm切り取つた面について、縦横4カ所について顯微鏡によつて滲炭状況を檢し平均値を求めた。

## 第三 実験結果

各試料に対する熱処理線図は第1図の通りである。

即ち No. 1 は滲炭のままのものであり、No. 10, 8, 3, 4, 5 は之に球状化焼鈍を加味したもので又 No. 6, 9, 11 は更に 850°C に加熱して焼入前の状態にしたものである。No. 10 及び 8 は滲炭後の冷却途中に於て760°C 及び 740°C に夫々2時間保持し、セメントイトの

第1図 供試機の熱処理線図



球状化の有無をしらべるものであるが、No. 3~5 は滲炭後一旦変態温度以下に冷却しオーステナイトをパーライト化させて後焼鈍温度に再加熱する方式である。

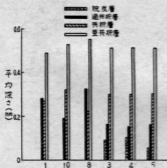
此内 No. 5 は一旦冷却後脱炭防止剤を詰め換えて再加熱したもので、従来からやつている方法に該当するものであり、No. 4 は脱炭防止剤の詰め換え時の危険を防ぐ為、脱炭防止は残留脱炭剤が受持つ事としてそのまま再加熱したものであるから、最初の脱炭作業による木炭の焼損或は脱炭剤の減耗がある為、完全な脱炭防止が望めないかも知れぬ。No. 3 試料は No. 4 が一旦常温度迄冷却しているのに対し、それが従来に作業時間を長くし、脱炭剤の減耗を招くだけであるから、冷却を600°Cに止めて、直ちに再加熱したものである。

No. 1, 10, 8, 3, 4, 5 六試料の全脱炭深さ、重量増加率、及脱炭剤の減少率は第2表の通りで各脱炭層の深さは第2図の通りである。

第2表

試料番号	1	10	8	3	4	5
全脱炭深さ mm	1.04	1.04	1.09	1.06	1.06	1.02
重量増加率 %	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.18
脱炭剤減少率 %	—	29.0	23.7	34.2	39.5	22.4

第2図 脱炭深さと処理方法との関係



稍脱炭にムラがあつた場合があるので、重量増加率と脱炭深さが必ずしも平行はしないが、略々大差はない。しかるに第2図に示す様に、試料1, 10, 8と試料3, 4, 5との間に著しい差の生じているのは過共析層の深さである。

之は後者の方が、多少の差はあるが、何れも冷却後の再加熱法を採用している為、その間に脱炭（之は必ずしもフェライトまでの脱炭を意味せず、最外層がパーライト組織になつて、その内側に過共析層のある場合も含む）し又、同時に若干共析層もCが拡散する為、過共析層は減つたが共析層は逆に多少深さを増加している。

此点は第2表の試料3及び4の著しい脱炭剤の減少工合からも窺はれる。但し、No. 5 は一旦冷却した後脱炭剤を取り換へている為、脱炭剤の減少率は少く、脱炭も比較的少くなつている。

次にセメントタイトの球状化の点から見ると、パーライトの粗密には大小があるが、試料1, 10, 8は全然球状化せず、試料3, 4, 5は何れも初析セメントタイトは切れて丸珠を帯び粒内のパーライトは球状化の途中にある。

此様に脱炭後初析セメントタイト或はパーライトを球状化する為には、一旦変態温度以下に冷却して後、再加熱し、球状化焼鈍温度に保持する必要があるが、その時間も出来るだけ長い方が球状化の目的を達成し易いであろう。しかし之等の方法によれば何れにしても大なり小なり脱炭（パーライト組成程度迄脱炭したも脱炭と見做す）は避けられず、その点から言へば従来から行つていた様な、一旦冷却して後脱炭剤を取換へて再加熱する方法が良いわけであるが、作業時間の短縮を計る為には脱炭後600°C程度迄冷却して後再加熱する方法が良い。然し此場合も0.1mm程度の脱炭は覚悟しなければならぬ。

次に之を焼入条件（850°C）に保つてどうなるかと言へば、第3表に示す通りで各脱炭層の深さは第3図の通りである。尚何れにも比較としてNo. 5の結果を併記してある。

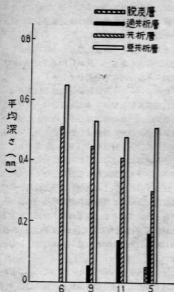
第3表

試料番号	6	9	11	5
全脱炭深さ mm	1.16	1.03	1.03	1.02
重量増加率 %	0.24	0.17	0.15	0.18
脱炭剤減少率 %	23.7	23.7	23.7	22.4

初析セメントタイトは切れたままであるがパーライトは大体二次ソルバイト状である。勿論No. 6はNo. 10及び8の結果から見ても球状化は期待されないが、No. 9及び11はNo. 3及び5の結果から見ると若干球状化気味であつても良いはずであるが、冷却速度が稍速くなつた事と又木炭入該温度が比較的高い為、一部再固溶してパーライト化したものとも考へられる。

何れも今回は脱炭は見られなかつたが、全脱炭深さが大差ないにも拘らず過共析層が減少して共析層が増しているのは850°Cへの加熱によつて過共析層から内部へのCの拡散が行われた為であらう。（No. 6が特に脱炭深さが深く、重量増加率も多くなつているが、之は最初の脱炭の異常に基づくもので、脱炭後直ちに850°Cに20分保持した為に脱炭深さが増したものと考へられない）

第3図 滲炭深さと処理方法との関係



#### 第四 結 言

滲炭後一旦冷却して後焼入加熱の為滲炭剤を詰め換へて再加熱する従来の方法に対して、之を簡易化し又その行程に於て球状化焼鈍を折り込めるかどうか実験した結果は次の通りである。

1. 滲炭後約600°C付近迄冷却した後、再加熱すれば従来と同時の結果は得られるが、反面滲炭剤(脱炭防止剤)の減少に因り若干脱炭する傾向がある。
2. 此再加熱時に変態温度より上の球状化焼鈍温度範囲に保てば(出来るだけ長時間の方が良い)セメント球状化の目的を達する事が出来る。
3. 之を更に焼入温度に加熱焼入すれば、著しく作業時間を短縮する事が出来るが、此加熱温度が高すぎるとセメント球状化の意義が失われ易いから注意を要す。
4. 最も安全な作業としては、やはり従来行つて来た様に滲炭後一旦常温迄冷却し脱炭防止剤を詰め換えて再加熱する方法であるが、之でも若干脱炭の危険は避けられず、特に詰め換へ用脱炭防止剤の質と量には十分注意を払う事が必要である。

(1955.2.1)

## 迅速滲炭に関する研究

池田哲郎  
佐久間安正

## I 緒言

固体滲炭は通常900~930°Cの比較的高温度で行われる。しかしその場合も0.2mm或はそれ以上の硬化層を得る為にはかなりの長時間加熱することが必要になる。その結果として当然結晶粒子の粗大化を生じ、使用の際、脆性破壊の原因にもなるから、正しい処理方法としては、滲炭後まづ比較的高温から焼入れして粒子の調整を計り、次に初めて所定の焼入を行うと云う複雑な処理を余儀なくされている。

すなわち、固体滲炭法には、表面炭素量の自由調節がむづかしいと云う欠点以外に、上記の様に処理時間が長くかかる点及び粒子の粗大化に基づく後処理が比較的複雑であると云う欠点がある。

処理時間の短縮と云う点については、之までも色々研究が行われている。之等は主にシアン化物を使物して目的を達し様と云う、滲炭剤の改良と云う面から行われているが、その場合でもまた粒子の粗大化防止と云う点に関しては、根本的な解決は計られていない。唯近年重油炉の使用が可なり普及して来たので、滲炭温度の上昇による処理時間の短縮と云う点に関してこの際再検討を加えても良いと思う。又加熱により粒子の粗大を来す再結晶現象に最も影響するものは、加工度以外では勿論加熱温度であるが、同時に加熱時間の長短も関係がある事は良く知られている事である。

滲炭処理の場合においても勿論低温短時間処理であれば問題でなく、上記のシアン化物の使用もこの目的で行われたものであるが、筆者等がかつてキエボラ培解中の炭炭に関する研究途中で、高温ごく短時間の滲炭処理を行った場合、ごく微粒の滲炭組織を得た経験があるので、本研究はこれら高温短時間滲炭に関する諸現象を今少し系統的に追求し、小企業者でも比較的容易に実施できる迅速滲炭法を探索せんとするものである。

## II 供試材及び実験方法

供試材は第1表に示すような組成の肌焼鋼丸棒から、径5mm長さ7mmの円筒状の試料を削り出して使用した。

第1表 供試材の組成

C	Si	Mn	P	S
0.08	0.29	0.42	0.014	0.019

滲炭剤は木炭の微粒に40%の炭酸バリウムを混ぜたもので、之を試料と共に内径10mm、長さ40mmの鉄製パイプに詰め、密封した後、クリプトル炉でそれぞれ所定の条件で加熱及び冷却し、横断面について顕微鏡によって滲炭状況を検した。

加熱はクリプトル炉に黒鉛をつばを埋める。つばの底にアルミナ粉を少量敷いて平にならし、その上に供試滲炭ケース及び同種の空ケースを併置し、その空ケースの中に熱電対を装入して、温度を測定した。

## III 実験結果

(1) 実験 1. 加熱条件が滲炭深さ及び結晶粒の大きさに及ぼす影響900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150°Cの各温度まで急速加熱した後、その温度に3, 5, 10, 20, 30, 60, 120分保持した後、直ちに容器のまま空冷して測定に供した。急速加熱した理由は、出来るだけ加熱時の滲炭を防ぐ為であり、容器のまま空冷した理由は、出来るだけ冷却時の滲炭(処理温度が比較的高い為、冷却途中において向滲炭が進行する可能性がある)を避ける為である。なお結晶粒の大きさは非常に見難いが、全試材共に滲炭部の中の至共析組成を示す箇所について比較した。結晶粒の大きさを示す数値については便宜上オーステナイト結晶粒度図と比較して、その粒度番号を使用した。従つて之は厳密な意味での粒度を表わすわけではないが、比較には差支えないものと思う。結果は第2表に示す通りである。

滲炭深さに対しては、滲炭剤が同一である限り、滲炭温度の影響が非常に大きい事は良く知られた所であるが、図に示すように、滲炭時間も特に高温側においては著しい影響を及ぼすものである。例えば等しく0.9mm

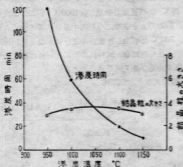




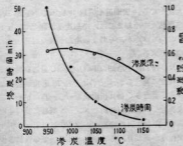
を保つと云う形になるため、Cが表面近くで過剰に蓄積する暇がなく、その多くは内部拡散に消費されるわけである。従つて、温度が高くなると内部の亜共析部は著しく広くなり、全滲炭深さも深くは行くが、その割合には表面寄りの過共析及び共析組成部の巾は広くならないわけである。

次に滲炭温度及び時間と結晶粒の大きさとの関係は第2図の通りで、この図は丁度第1図を裏返しにした様な恰好になつていて、もちろん滲炭温度が高く、滲炭時間が長くなると共に結晶粒が粗大化してくるのは当然であるが、この場合もやはり温度の影響が最も大きい、滲炭深さの場合と同様に高温側においては時間の影響が非常に大きく、ごく短時間で著しく結晶粒が粗大化することを示している。

第3図 0.9mm 深さ滲炭させる為の条件と結晶粒の大きさの関係



第4図 結晶粒の大きさ5の滲炭組織を得るための滲炭条件と、その時の滲炭深さとの関係

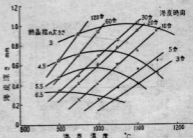


すなわち細粒に属する結晶粒の大きさ5の滲炭組織を得るためには950°Cでは50分、1000°Cでは20分、更に1100°Cでは5分が、許し得る加熱時間の限度であつて

これ以上時間が長くなると、細粒組織は得難いわけである。滲炭深さはやや小さくなる。なおこの両図から、同じ深さと滲炭させる場合は、1000~1100°C 加熱のものが結晶粒が細かく、又同じ大きさの結晶粒を得る様に滲炭させた場合は1000°Cで加熱したものが最も滲炭深さが大きい。

以上の結果を総合すると第5図の様になる。950°C 120分 加熱を現在の標準滲炭条件と考へて、之に対して結晶粒の大きさは何程度まで粗大化しても、滲炭時間を短縮したいと云うのであれば滲炭温度を1100°Cにすれば僅か20分の短時間ですむわけである。

第5図 滲炭温度、滲炭時間、滲炭深さ及び結晶粒の大きさの関係



又反対に時間は余り短縮されなくても良いが、後の熱処理の焼時化と云う見地から細粒の組織を得たいと云うのであれば、1000°Cで20分加熱すれば十分その目的を達し得られる。但しこの場合滲炭深さがやや小さくなる事はどうしても避けられない。なおこの1000~1100°Cと云うような高温は普通のニクロム線使用の電気炉では得難いものであるが、現今のように重油炉の使用が普及して来ると、著しい困難なしに得る事が出来る。

## (2) 実験 2. 加熱速度の影響

滲炭後の結晶粒の大きさ或は滲炭深さに及ぼす影響は、もちろん実験1にも示したように滲炭温度或は時間の大小が最大のものである。しかしその加熱途中においては再結晶温度以上の色々の温度の状態を經由するわけであり、而も本実験のように比較的高温で滲炭しようとする場合は、その加熱過程においても若干滲炭現象は行われるはずである。従つてこの場合加熱速度の遅速が幾何かの影響を及ぼすであろうと云うことは想像されるので、この点について実験して見た。

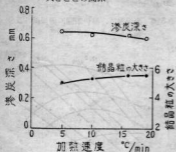
実験条件は前とはほぼ同様で、600~1000°Cの間を5~20°C/分の4種類の速度で加熱し、1000°Cで20分滲炭した後、容器のまま空冷して実験に供した。

結果は第3表及び第6図に示す通りである。

第3表 加熱速度と滲炭深さ及び粒度との関係

試料番号	加熱速度 °C/min.	重量増加率 %	全滲炭深さ mm	過共析及び共析部の深さ mm	結晶粒の大きさ
33	19	0.35	0.595	0.285	5.5
35	16	0.32	0.605	0.265	5.5
34	10	0.33	0.615	0.285	5.5~5
36	5	0.36	0.635	0.280	5

第6図 加熱速度と滲炭深さ及び結晶粒の大きさとの関係



図に示すように加熱速度の違いが、やや滲炭深さが大きく、結晶後も大き目であつてやはり加熱過程においても幾分滲炭が行われている事を示してはいるが、実験の範囲ではその差は余り著しいものではなく、実際問題として加熱速度に関しては余り神経質になる必要はない事が明らかになった。

### (3) 実験 3. 冷却速度の影響

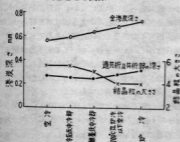
次に冷却速度の影響を見るために、前と同じ条件の試料を10°C/分の速度で加熱し、1000°Cで20分滲炭させた後、容器のまま空冷、冷石灰中及び熱蒸炭中に入れて冷却、700°C迄炉冷した後空冷並びに常温まで炉冷の5通りの方法で冷却した試料について、同様に測定した結果は第4表及び第7図の通りである。

第4表 冷却速度と滲炭深さ及び結晶粒の大きさとの関係

試料番号	冷却方法	重量増加率 %	全滲炭深さ mm	過共析及び共析部の深さ mm	結晶粒の大きさ
37	空冷	0.31	0.56	0.265	5.5
40	冷石灰中	0.31	0.59	0.25	5.5
38	熱蒸炭中	0.40	0.635	0.24	5
41	700°C迄炉冷 以下空冷	0.36	0.68	0.28	4
39	炉冷	0.42	0.73	0.315	4

図に示すように、冷却速度が遅くなると共に全滲炭深

第7図 冷却速度と滲炭深さ及び結晶粒の大きさとの関係



さは大きくなる。表面近くの過共析及び共析部の深さは、熱蒸炭中冷却までは、冷却速度が遅くなると共に小さくなってゆくが、それより冷却が遅くなると逆に次第に増えて来る。

空冷及び冷石灰中冷却の場合、表面C量は顕微鏡下では共析程度に見えるが、それより冷却速度が遅くなると、表面C量は多く過共析組成を示し、特に炉冷の二試料は表面近くに粒界の初析セメントを明瞭に見得る程度になる。しかし之は冷却速度が違うので、セメントの析出程度が異なり、この結果だけで表面C量の多少を云々はできない。

結晶粒の大きさは冷却速度が遅くなると共に大きくなってゆく。冷却速度が比較的速い空冷、冷石灰中冷却及び熱蒸炭中冷却の範囲においても、冷却中表面の高炭素

部から内部へのCの拡散は絶えず行われているが、その間の滲炭はほとんど無い。この範囲内で冷却速度の違いのほど、過共析及び共析部の占める深さが小さくなるにも拘らず、全滲炭深さは逆に次第に大きくなって行っているわけである。

従ってこれらより更に冷却速度が遅い二試料においては、このCの拡散がもつと感入に行なわれる為、全滲炭深さが更に大きくなるのは当然であるが、同時に過共析及び共析部の深さも次第に大きくなっている事は、冷却途中で表面Cが内部に拡散すると同時に、冷却が遅い為滲炭可能な900°C前後の温度に何分間か保持される結果、滲炭も又幾分行われた事を示すものである。又700°C迄冷却したものと常温まで冷却したものと二試料においては、冷却中の滲炭条件は同一であるはずなのに、後者の方が滲炭深さが大きいのは、前者は炉温が700°Cを指した時に炉外に取出したものであるが、この際容器内の試料の温度は恐らくこの温度よりもつと高く、従ってこの試料はまだ幾分滲炭の可能性のある内に炉外へ出されて急冷された為に、常温まで冷却した試料より幾分滲炭深さが小さく現われたのではなかろうか。

実験1に於て示した様に、1000°C級の高温で短時間滲炭を行えば、比較的結晶粒の細かい滲炭材を得ること

が可能であるが、何分処理温度が高い為、本結果に示す通り、滲炭後冷却すると冷却の際に900°C辺の滲炭可能な状態に何分か保たれる結果、いくら滲炭時の粒子の粗大化を防いでも、冷却過程における滲炭或は粒子の粗大化が行われる懸念があるので、細粒化の目的を達する為には、滲炭後の冷却を出来るだけ速くしてやる必要がある。その為には滲炭後容器のまま空冷してやれば一番よいわけであるが、之で冷却速度が速すぎて冷却応力の残存或は歪の発生の危険があれば、その時は例えば滲炭後直ちに炉の扉を開けて、高温側を比較的速く冷やしてやり、800~700°C辺りまで温度低下したとき再び扉を閉じて以下徐冷してやると云うのも一方法と考える。

勿論滲炭時間の短縮と云う點が主であれば、別に冷却速度を云々する必要はない。

#### (4) 実験 4. 滲炭剤の滲炭能力に及ぼす繰返使用の影響

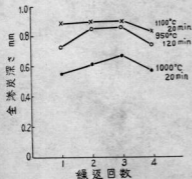
10°C/分の速度で加熱し、950°C 120分、1000°C 20分及び1100°C 20分それぞれ滲炭後容器のまま空冷した。滲炭剤は前と同様で、それぞれ同一滲炭剤を繰返して使用した。第2回以後の滲炭においては滲炭剤の消耗不足分だけを木炭粉で補充した。

結果は第5表及び第8図に示す通りである。

第5表 滲炭剤を繰返使用した場合の全滲炭深さの変化

加熱条件 全滲炭深さmm		950°C×120分	1000°C×20分	1100°C×20分
		1	0.73	0.555
2	0.85	0.615	0.895	
3	0.86	0.67	0.895	
4	0.745	0.57	0.83	

第8図 滲炭剤を繰返使用した場合の滲炭深さの変化



4回進行つた範囲内では図に示すように高温短時間滲炭も従来の方法も滲炭能力の減少程度において大差はない。

すなわち繰返使用による滲炭剤の滲炭能力の減少と云う点に関しては、高温短時間滲炭も従来の低温長時間滲炭の場合と大差はない。

## IV 結 言

滲炭時間の短縮並に滲炭による結晶粒の粗大化防止という目的で高温短時間滲炭について実験した結果は次の通りである。

1. 滲炭時間を短縮する目的であれば、950°C 2時間の滲炭と同程度に滲炭させるに、1000°C 60分或は1100°C 20分の短時間滲炭で十分である。
2. 細粒の結晶粒を得る為には1000°C 20分位の滲炭が適当であるが、その場合滲炭深さは950°C 2時間滲炭

したものよりもやや小さくなる。

結局細粒組織にする為には材質の変更以外には、やはり常識通り温度の低下、時間の減少より方法はなく従って滲炭深さの減少は避けられない。

3. 本実験の目的に対して、加熱速度の大小はほとんど問題にならない。
4. 冷却速度は遅くするほど滲炭深さは大きくなる

が、細粒組織を得る目的であれば出来るだけ冷却速度を速くする必要がある。

5. 繰返使用による滲炭剤の滲炭能力の減少という問題に関しては、この高温短時間滲炭も普通の低温長時間滲炭の場合と大差はない。

(1956, 12, 25)



1  
 2  
 液体  
 炭作  
 国で  
 れて  
 身  
 を行  
 大  
 然大  
 成分  
 こも  
 ツケ  
 は、  
 上層  
 考と  
 た。  
 負  
 な滲  
 当に  
 比は  
 ので  
 量比  
 量比  
 比は  
 も欠  
 なか  
 り  
 が、  
 た。  
 2  
 ⑥実  
 区  
 管に  
 長さ  
 管は  
 は変

## ガス滲炭実験に就て

内藤達也

## 1. 緒言

近年、滲炭作業に於ては、在来の固体滲炭に対して、液体滲炭、ガス滲炭の進出が著しく、特にガス滲炭は滲炭作業の近代化という意味で注目されるものであり、我国でもこれに関する研究ならびに実用化がかなり行なわれている。

筆者は、簡単なガス滲炭装置の設置を目的とし、実験を行なったので報告する。

ガス滲炭の原ガスとしては、都市ガス、木炭ガス、天然ガス、プロパンガスなどが用いられるが、本実験では成分一定で、入手容易というわけでプロパンを用いることとした。プロパンを用いる場合、変成剤としてはニッケル触媒を用いるのが普通とされているが、本実験では、予備実験の結果に基き、木炭を用いることとし、河上博士が都市ガスを原ガスとして行なわれた研究<sup>1)</sup>を参考として検討の上、炭酸バリウムを添加することとした。

尚、滲炭炉内の carbon potential を調節し、均等な滲炭を得るためには、プロパンと空気との混合比を適当に保つことが必要であるが、飽和滲炭の場合でもその比は約1:7.5であり、プロパンの流量が非常に少ないので、本実験に用いた簡単な差圧式流量計では精密な流量測定ができないため、やむを得ずプロパンの流量は流量計のヘッド差で表わすこととした。従つて正確な混合比は不明である。また変成ガスの分析、露点の測定なども欠かすことのできないことであるが、これも実施できなかった。

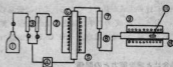
以上の事情により実験は極めてズサンなものとなつたが、プロパンによるガス滲炭の概要はつかむことができた。

## 2. 実験装置

実験装置の概略を第1図に示す。

図に於て⑧空気乾燥器は塩化カルシウムをカルシウム管に充填したもの。⑨変成炉、⑩滲炭炉は内径60mm、長さ500mmの管状ニクロム電気が、④変成管、⑥滲炭管は内径40mm、長さ800mmの鉚製管で、変成管内には変成剤を約25cmの長さで充填してある。①ポンプは

第1図 実験装置



- ① プロパン ② ポンプ ③ 流量計 ④ 変成管 ⑤ 流量計 ⑥ 滲炭管 ⑦ 冷却器 ⑧ 空気乾燥器 ⑨ 変成炉 ⑩ 滲炭炉 ⑪ 試料

ブロワーが適当であるが、これが無いのでやむを得ず回転式真空ポンプを使った。

## 3. 試料及び実験方法

実験に用いた滲炭試料は次の2種類である。

- A 薄鋼板 0.5×9.5×50 炭素量0.11%  
B 丸 棒 4φ×30 炭素量0.15%

いずれもエメリー紙で0.2μまで研磨しておいた。

プロパンは市販でC<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 9%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1/2 S 5grain/ft.<sup>3</sup>程度と称するものである。変成剤として用いた木炭はナラ炭で、これを所定の粒度に砕き、予め900°Cで1hr.加熱し、炭酸バリウムを添加する場合は、水を少量加えて混練し、充分乾燥して使用した。炭酸バリウムの添加量は重量で5%に一定した。

滲炭温度は920°C、滲炭時間は2hr.いずれも一定とし、変成炉が所定の温度に達した後約1時間ガスを空流してから滲炭をはじめた。

滲炭後は試料を徐々に炉端に引出して冷却し、重量増加の測定、顕微鏡試験を行なった。

空気の流量は300cc/min.に一定した。

## 4. 実験結果ならびに考察

## 1. 滲炭能力及ばす変成剤と変成温度の影響

変成剤として (1)木炭1~2分目 (2)木炭2~4分目 (3)木炭1~2分目+5%炭酸バリウムの3種を用い、変成温度を1000、950、900、850°Cの各温度として変成したガスで試料Aを滲炭した。プロパンのヘッド差は50mmとした。各条件につき2回ずつ滲炭した結果を概述すると次の通りである。

- (1) 木炭は1~2分目のものが良く、2~4分目は粗粒に過ぎるようである。炭酸バリウムを添加すると滲炭ムラが少なく有効である。
- (2) 滲炭1回目では滲炭量が各条件に対応せずバラツキが多いが、2回目では大体飽和滲炭(1.2%)し、滲炭量に対する変成温度の影響はあまり認められないが、900°C以下では変成管出口に黄色ナフタリン臭、結晶の生成が多くなり、また、変成管内、滲炭管内、試料面に煤の生成が甚だしくなる。これは低温では変成不十分で、変成ガス中に炭化水素の残留が多いためである。従つて変成温度は950°C程度が適当である。

## 2. 混合比と滲炭能力との関係

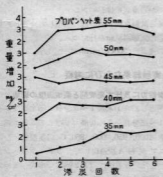
プロパンと空気の混合比と滲炭能力との関係を調べ、更に滲炭のバラツキ、変成剤の寿命などを知るため、本項の実験を行なつた。

変成剤は1~2分目の木炭に5%の炭酸バリウムを添加したものをを用い変成温度は950°Cとした。プロパンのヘツド差は55, 50, 45, 40, 35mmの5種とし、同一ヘツド差に就て変成剤を取替ることなく滲炭を6回繰返したが、2回毎に一旦冷却し、変成剤の重量を測定した。滲炭試料はBである。

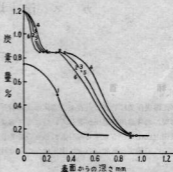
結果は第2~7図に示す通りである。図中のカーブに付した数字は第1回より第6回までの滲炭の各回を表わす。

第1回の滲炭ではヘツド差45mmの場合を除き、滲炭量低く、表面炭素量は共析又はそれ以下となつているが、第2回以後は35mmの場合を除き、すべて表面炭素量は1.0%乃至1.2% (飽和) に達し、滲炭量が漸増、漸減する傾向はなく、変成ガスの滲炭能力は空流しも含め3時間程度で安定することがわかる。

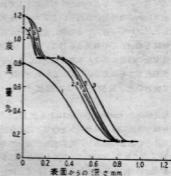
第2図 滲炭回数と滲炭試料の重量増加の関係



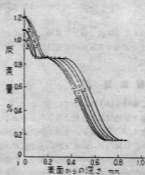
第3図 プロパンヘツド差55mm



第4図 プロパンヘツド差50mm

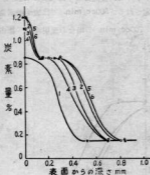


第5図 プロパンヘツド差45mm

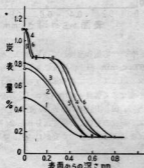


によ  
0.86  
で2  
の点  
河上  
常に  
合。

第6図 プロパンヘッド差40mm



第7図 プロパンヘッド差35mm



F. E. Harris<sup>2)</sup> の試料面の炭素濃度を飽和状態に保った場合の滲炭深さの計算式

$$\text{滲炭深さ (吋)} = \frac{31.6\sqrt{t}}{10\left(\frac{6700}{T}\right)}$$

但し  $t$  = 滲炭時間 (hr.)

$T$  = 絶対温度 ( $^{\circ}$ K)

によると  $920^{\circ}\text{C}$  で 2hr. 滲炭した場合の全滲炭深さは  $0.86\text{mm}$  となる。また H. M. Heyn<sup>3)</sup> によると  $918^{\circ}\text{C}$  で 2hr 滲炭し、表面炭素量を  $1.1\%$  にした場合  $0.8\%$  の点が  $0.1\text{mm}$ 、全滲炭深さが  $0.75\text{mm}$  となっている。河上博士の前記の研究では  $900^{\circ}\text{C}$  で 2hr. の滲炭中、常に表面炭素濃度を飽和状態 ( $1.15\%$ ) に保った場合、重量増加は  $2.75\text{mg}/\text{cm}^2$ 、滲炭深さは  $0.62\text{mm}$  と

なっている。

本実験の結果をこれらと比較してみると、ヘッド差  $40\sim 55\text{mm}$  では大体これらのデータと同程度或いはそれ以上の滲炭能力を示しており、一応すべて飽和滲炭し得ることがわかるが、表面炭素量のバラツキ、滲炭深さ、更に  $60\text{mm}$  以上では黄色結晶の生成が著しくなることから飽和滲炭にはヘッド差は  $50\text{mm}$  程度が最適であると考えられる。

ヘッド差  $35\text{mm}$  の場合は滲炭能力の安定に長時間を要しており、飽和値以下の任意の滲炭の困難性を示している。

全体を通じ、黄色結晶、煤の生成は非常に少なかった。変成剤の重量は最初の2回では変化なしか減少しているが、以後は漸増の傾向がある。これは最初は残留水分、揮発性物質の消失により減量し、以後は炭素の付着により増量するものと思われる。このことは変成剤の寿命に限度のあることを意味すると考えられるが、本実験の範囲ではその限度は確認できなかつた。

## 5. 総括

プロパンガスを原ガスとして用い、 $5\%$  の炭酸バリウムを添加した木炭を変成剤として変成したガスによる滲炭実験を行なった。結果を総括すると

- (1) 木炭への炭酸バリウムの添加は、滲炭ムラを少なくし、有効である。
- (2) 変成温度は  $950^{\circ}\text{C}$  が適当で、 $900^{\circ}\text{C}$  以下ではナフタリン臭の黄色結晶や煤の生成が多くなる。
- (3) 空気に対するプロパンの流量が多くなると、黄色結晶や煤を生成するが、飽和滲炭させ、しかも黄色結晶や煤の生成を微量に抑えるようにプロパンと空気の混合比を調節することは本実験に用いた程度の装置でも可能である。
- (4) 飽和値以下の任意の炭素濃度の変成ガスを得ることは本実験程度の装置では困難であり、プロパンの微量流量計、ならびに変成ガスの露点計、又は分析装置の使用が必要である。

## 6. 補足 (都市ガスによる滲炭)

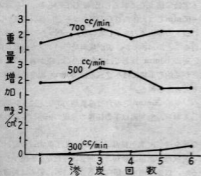
補足として都市ガスを原ガスとして滲炭実験をおこなつた。これについては河上博士が詳細な研究を発表しておられる。装置はプロパンの場合と同様であるが、空気と混合せずに都市ガスのみを元コックから直接送るので第1図の①~④は使用しない。

試料と実験方法も同様であるが流量は変成ガスの流量を  $300, 500, 700\text{cc}/\text{min.}$  の3種とした。

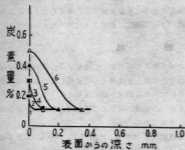
結果は第8~11図に示す通りである。



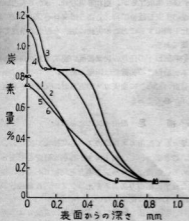
第8図 滲炭回数と重量増加の関係(都市ガス)



第9図 300cc/min. の場合の滲炭深さ(都市ガス)



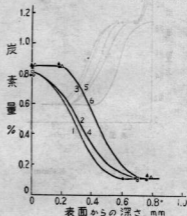
第10図 500cc/min. の場合の滲炭深さ(都市ガス)



流量 300cc/min. ではガス量の不足のため滲炭能力は

低い。700cc/min. で表面炭素量の低いのは流量過大のため変成不十分で、変成ガス中に  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  が多かった為と推定される。500cc/min. では表面炭素量が低い

第11図 700cc/min. の場合の滲炭深さ(都市ガス)



場合も多いが、一応飽和滲炭しているので、本実験の場合 500~600cc/min. 程度が適当な流量であろう。

都市ガスを原ガスとして飽和滲炭する場合は、空気との混合が不要なので装置や操作がプロパンの場合に比べて簡単である。但し実験中の原ガス、そしてそれに伴なう変成ガスの組成の変動については分析しないのでわからないが、流量にはかなりの変動が見られ、その調節に留意を要する。

#### 参考文献

- 1) 河上, 小室; 日本金属学会誌, 18 (1954) 3, 158
- 2) F. E. Harris: Metal Progress, 68 (1955), 2-A, 139.
- 3) H. M. Heyn: Metal Progress, 68 (1955), 2-A, 138.

(31.10.26)

## ねじ切用櫛型双物の耐久力に就て

石 田 節

## 第一 緒 言

本県東部地方に於てはボルト類のねじ切り作業に高速度鋼第二種或は第三種の櫛型双物を多く使用している。しかしこれ等、双物の切削耐久力は正規の高速度鋼工具としては短かい様に思われる。今この原因について色々考えて見ると、先づ一般に双物が使用出来なくなる原因としては双先の磨耗による場合が多いが、時には双先の欠損による場合もある。しかし上記作業の場合には双先の欠損によつて双物が使用出来なくなる事がしばしばある。所で双先が磨耗して使用出来なくなる場合は、工具素材の材質及び不完全な熱処理作業等が影響し、双先の欠損は工具材料の毛割れ、熱処理作業中の焼割れ状態、及び工作中に双物に与えられる衝撃等が影響するものと考えられる。

著者は東部地区の工場で使用している工具素材及びその熱処理作業方法について、以上のような双物の耐久力に影響する諸事項に関する二、三の実験及び測定を行なつた。

## 第二 素 材

切削工具の耐久力に対しては、熱処理作業の良否が大きく影響するが、根本的には工具の材質が影響することになるので、先づ現在工場で購入している高速度鋼材が適当なものであるかどうかを検査する一つの方法として、工場で熱処理を行なつた双物で特に耐久力の悪かつたものについて組織並に硬度試験を行なつて見た。その結果は例えば第1図に示す通りで、工具の上面で約0.5mm、下面で約1mmの脱炭層（図中斜線の箇所）があり、熱処理も適当でなく硬度も低い。



第 1 図

この場合双物の形状から考えて、この脱炭層が直接双物の耐久力に影響すると考えられないが、工具材料としてはあまり感心できず、たとえ理想的な熱処理を行なつたとしても作業中に問題が起る可能性がある。

次に工場で成形された双物（未熱処理）10本を工場でソルトバスによつて熱処理を行い、毛割れの状況を見た。これ等双物中内限で検出出来る割れを持つているものが一本あり他の物も毛割れを内蔵しているのではないかと想像された。先づ熱処理前に双物附近をエメリーペーパー0.4まで研磨し顕微鏡で毛割れの無いことを確認して熱処理を行い、後再び顕微鏡で検査した所第2図に



第 2 図

示すような割れを持つた双物が二本程あつた。図の割れの発生状況から見て、これ等の割れがいわゆる焼割れに属するものではなく、熱処理前に已に割れる原因

（微細な毛割れ）があつたのではないかと考える。この原因としては、次の事が考えられる。先づ高速度鋼の鍛造には高度の技術が必要で、もし960°C以下での鍛造を続行すると、毛割れ或いはその発生の原因を生じ、これが後の熱処理によつて焼割れとして現われて来る場合がある。前記割れの原因は、このようにして鍛造時に生じたものではないかと思われる。しかし現在各工場ではほとんど双物として寸守の素材を購入しているため素材を鍛造することは余りなく、従つてこの場合、素材の購入時にはすでに毛割れの原因があつたものと想像される。（若し素材を自工場で火造りする場合は、特にこの点に留意しなければならない）この毛割れに基づく熱処理後の割れは一般に内限では発見しにくいから双先の欠損の原因としては見落し易いから、この双先の毛割れに起因する欠損が最も多いようである。

更に今一つ割れの原因として考えられる事は、双物に黒皮を残したまま熱処理する事で、高速度鋼のような高合金の鋼では、工具の表面に黒皮がある事により外部と内部との組織的な差によつてしばしば焼割れを生じることがあるから、黒皮は少くとも成る程度の深さまたは除いた上熱処理を行なつた方がよい。又第1図のごとく脱炭層の深い場合も焼割れの原因となりうる。

以上のように素材の良否が双物の良否に対し根本的に影響するので、先づ素材を購入する時には良材を手に入れる様特に注意しなければならぬ。

### 第三 双物の熱処理

工場で双物を熱処理する場合、ほとんどコークスによる加熱法を採用している。しかし高速度鋼をコークスで加熱すると表面が酸化され或場合には増炭或場合は逆に脱炭作用を受け、これらは双物の耐摩耗性に悪影響を与へると共に、双先の欠損を越す原因ともなる。このようにコークスによる加熱法を採用すると、程度の差はあるがこれら悪現象が必ず生じていて、工場で使用されている双物の双先にもしばしば増炭現象が見受けられた。

この増炭現象は焼入状態の組織では全体が白く見わけがつかないが、焼戻しを行なった組織では双先の増炭した部分は白いままのこりすこし内に入った正常な部分は黒い焼戻し組織となる。この白い増炭部分は2、3回繰返し焼戻しを行なつてやつと黒い焼戻し組織となる。

すなわち工場で実際に使用している双物にはこの様な異常組織が生じて居る場合があり、これが双物の耐久力を下げ更に双先の欠損を助長する事になる。

このコークス加熱による異常組織の発生は加熱時に硝砂を用いる事により或る程度防止出来る<sup>1)</sup>。しかし多くの工場では、このコークスによる加熱によつて双先が酸化損傷することを防止する為焼入温度を幾分低くして居る。その結果として双物の硬度は一般に低く、Hv700前後である。この種の双物を熱処理する場合この異常組織を生じさせない為にはソルトバスによる加熱法を用いるのが最もよく、双先の損傷も起らない。たとへば当場に於てソルトバスを用いて、% $\gamma$ 、% $\delta$  ねじ切用双物を熱処理し、これの実用試験を行なつた。熱処理条件は焼入温度1280°Cで2分間保持後油冷し、焼戻温度590°Cで15分間保持しこの焼戻を2回繰返した。第1表にこの熱処理後の硬度を示す。(双物は三本が一組となつて居て表中のNo.はこれを示す。)

第 1 表

工具の大きさ	No.	焼入硬度 Hv	焼戻硬度 Hv
% $\gamma$ ねじ切用	1	798	790
	2	798	775
	3	750	735
% $\delta$ ねじ切用	1	779	786
	2	802	786
	3	802	764

前記のソルトバスで熱処理した双物を用いて実際に工

場でボルトを製作し、その結果と従来のコークスにより熱処理した双物の平均製作本数とを比較し、その結果を第2表に示す。表中の本数はボルトのねじ切本数である。

第 2 表

工具の大きさ	コークスの加熱	ソルトバス加熱
% $\gamma$ ねじ切用	約20,000本	約2,000本
% $\delta$ ねじ切用	約6,000本	約12,000本

表に示す通り % $\gamma$  ボルト製作の場合はほとんど差は見受けられなかったが、% $\delta$  ボルト製作の場合はソルトバスによつて熱処理した双物の方が約2倍の耐久力があつた。この% $\delta$ のボルト製作の場合耐久力に大きな差が生じて居るのは、コークス加熱により増炭組織が双先に生じて居る(若し脱炭が生じて居ると、とても6,000本の切削は出来ない)これが双物の磨耗及び欠損等を助長した為である。% $\gamma$ のボルト製作の場合差が生じて居ないのは切削作業が% $\delta$ の場合程強切削でない事と、双物の双型が小さく密である為、コークスによる加熱時に% $\delta$ の双物の場合程増炭組織が生じて居ない事が原因しているであろう。

以上の様な比較の結果から高速度鋼の双物をコークスによつて加熱すると、双物の耐久力が悪くなるという事が一応云える。更に高速度鋼工具の熱処理において特に留意しなければならないのは焼戻後の冷却速度である。すなはち高速度鋼に於ては焼戻後の冷却中に残留オーステナイトのマルテンサイト化により工具が膨張し、この時期に急冷を行なうと双物に割れを生じる危険があるのでこの時期の冷却としては空冷またはそれ以上の徐冷を行なはねばならない。ある工場で焼戻後双物を油で冷却して居たのを見受けしたが、この様な操作は高速度鋼双物では絶対に行なつてはならない。

### 第 4 其の他の欠損の原因

この作業では被工作物としてのボルトをチャツクで片持ちとして3本の切削双物を一組として切削しているのので双物は振れ止めの役目も兼ね、切削初めにボルトの端で双物に衝撃を与へ欠損することになり、更に工具に毛割れ或いは異常組織があると双物の欠損を促進することにもなる。

但し一般の高速度鋼工具より耐久力が悪い最大の原因は成型上の問題になるが、この作業の性質上双物の形状を一定に研ぎかへねばならぬ関係から双物に前2番(逃げ角)を与える事が出来ない事であろう。

## 第5 結 言

ねち切用双物の耐久力に影響を及ぼす諸因子について測定及実験を行なつた結果を要約すると次の通りである。

1. 工具の耐久力に対しては材質が根本的に影響を及ぼすので素材購入にさいしては、異常組織及び鋭造割れ（毛割れ）等のない良材を手する様心掛ける事。
2. 工具の熱処理時にコークスによる加熱法を採用すると、双先が酸化損傷し、更に異常組織を生じさせ双物の耐久力を悪くするので、出来るだけソルトバスか又は鉛浴による加熱法を採用した方がよいが、やむなくコークスによる加熱法を用いる場合には、硼砂を用いて異常組織の発生を最少限に止める様にする事。

3. 焼戻後は冷却を出来るだけ緩やかにし、工具に焼割れ等を生じさせない様にする事。

4. 切削時に出来るだけ工具に衝撃を与へぬ様被切削物の心が正しく出る様工作機を調整する事。

終りに臨み本報告が各工場の作業に関しいくらかでも参考になる点があれば筆者の幸とする所である。

なお本実験遂行にあたり種々の援助を戴いた福山地区の関係諸工場並に足田技部に深甚なる謝意を表すると共に本報告作成にあたり色々御助言を戴いた佐久間科長に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 大和久重雄 工具鋼の熱処理技術（下巻）  
(1955.9.5)

# 高速度鋼の簡易軟化法 (第1報)

(日本金属学会, 昭和31年度秋季講演会にて発表)

石 田 節

## 第一 緒 言

元来高速度鋼は他の鋼材に比べて自硬性が非常に強く、単に鍛造温度(1000°C~1200°C)に加熱して後空冷するだけで機械加工が出来ない程度に硬化し、而も軟化焼鈍が非常に厄介な為、完全な焼鈍研を完備していない工場では此高速度鋼の軟化に対して相当苦労して居るものと思われる。高速度鋼の焼鈍には組織を均一正常化する事と機械加工を容易にする為の軟化との二つの目的がある。しかし一般小工場ではしばしば完全な焼鈍は出来なくても、せめて第二の目的である機械加工が出来る程度の軟化処理が容易に出来れば現場作業上非常に有利になる様な場合が多い。この様な軟化を目的とした簡易焼鈍法の一つに水鈍(沸騰水鈍, 空気鈍)法がある。

水鈍法については大和久博士の実験<sup>1)</sup>もあるが、筆者は主として軟化作業時間の短縮を目的として之に関する研究を行つて見た。

## 第二 水鈍法について

高速度鋼で普通行なわれている焼鈍法は例えば高速度鋼第二種であれば、先づ880~900°Cで1吋角につき1~2時間程度の時間加熱し、その後500°Cまでは毎時20°C位の冷却速度で冷却する必要がある(500°C以下は炉冷でも空冷でもかまわない)温度管理はむづかしく、作業時間も非常に長時間を要すると言う欠点がある。そこで焼鈍法としてはかなり不完全であるが水鈍法がしばしば用いられる。水鈍法は高速度鋼の取鋼分析等普通焼鈍法軟化を行っている余裕のない場合等によく用いられる。即ち方法の要点は高速度鋼を変態点以下のある温度で加熱した後直ちに水中急冷を行い軟化させるのである。従つてこの方法によると完全焼鈍程十分に軟化しないけれども機械加工の可能な程度には軟化し、なお普通のコークス炉でも作業が行なえるという利点もある。尚冷却水でやると割れる場合があるので、その時は沸騰水鈍法又は空気冷を用いてこれを沸騰水鈍法、空気鈍法と名付けている。

## 第三 実験方法

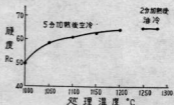
高速度鋼を焼入して硬化させた試料に対してはすでに実験<sup>1)</sup>が行なわれている。一般に機械加工が明題となるのはすこし鍛造を行なつて硬化した場合が多い。然しこれは一度焼入したものよりも硬度は幾分低く軟化処理も楽に行なわれるのではないかと考えられる。そこで著者は一度焼入温度並に鍛造温度に加熱した硬化試料の軟化に及ぼす処理温度、処理時間及び冷却方法等の影響について実験を行なつた。この実験では処理温度を一定に保つ為及、試料の表面の保護、並びに其の他の実験誤差を少くする目的で加熱はすべてソルトバス(塩浴炉)を使用した。実験操作としてはあらかじめ焼入温度並に鍛造温度に加熱して硬化させた試料を所定の温度のソルトバス中に一定時間保持し引上げた後、直ちに冷水、沸騰水及び空気中に冷却し軟化処理を行なつた。

## 第四 供 試 材

実験試料としては高速度鋼第二種(分析値C 0.76%, W18.19%, V0.46%, Cr 4.56%)製の8mmφのドリルノツドを用い、之から長さ8mmの試料を切り出して使用した。

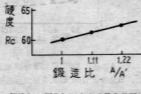
これらの材料をソルトバスを使用し一つは鍛造温度範囲の1000, 1050, 1100, 1150, 1200°Cに5分間加熱空冷し、他は焼入温度範囲の1250, 1280°Cの2分間(この温度範囲では2分間の加熱で充分焼入硬化する事が出来る)加熱後油焼入して硬化させた。第一図はこの高温硬化させた供試材の加熱温度と硬度との関係を示すもので、同図によると1200°Cまでの加熱では試料硬度は温度が上昇するにつれて増して居るが1200°C以上では硬

第 1 図



度はほぼ一定になつて居る。実際に鍛造を行うと之に加工硬化が加わり、単に鍛造温度で加熱硬化させた上記試料よりも硬度は上昇する筈である。しかし加工硬化の影響が入ると実験が複雑化するので、一応この実験では加工硬化の影響を別として鍛造温度に加熱硬化させただけの試料を使用した。尚参考の為此の試料を $1100^{\circ}\text{C}$ に5分間加熱した後鍛造比1, 1.11, 1.22の加工を行つて硬度の上昇を調査

第2図



した結果を第2図に示す。即ち鍛造温度で鍛造を行なつた場合も焼入硬度 (Rc 64~65) より硬くなると思われないので、鍛造して硬化したものの軟化状況は焼入試料の軟化実験結果で代替出来るものと思う。

## 第五 実験結果

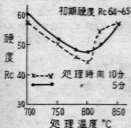
### 1. 焼入材に対する実験

供試材……… $1280^{\circ}\text{C}$ で2分間保持後油焼入したもの (Rc64~65)

#### a. 処理温度が軟化に及ぼす影響

一般に焼入した高速度鋼は $580\sim 600^{\circ}\text{C}$ 附近に加熱すると焼入硬度とはほぼ同じ位の硬度を示しそれより温度が上昇すると硬度は下る現象があるので供試材を $700, 750, 780, 800, 820, 850^{\circ}\text{C}$ に5及び10分間保持し直ちに室温の水 ( $20^{\circ}\text{C}$ )

第3図



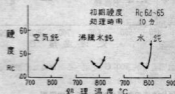
に投入しその硬度及び温度の関係を求めた。第3図にこれを示す。図中10分間保持した曲線からこの試料では $800^{\circ}\text{C}$ 附近が最も軟化度が大きく $800^{\circ}\text{C}$ より上ると変態点にかかると硬度は急増加し $800^{\circ}\text{C}$ より下ると最初焼入して出来ていたマルテンサイトの分解が、温度が低くなる程困難になる為軟化試料の硬度は高くなっている。保持時間5分のもは10分のもと同様であるが、時間の長い10分加熱した方が軟化度は大となつて居る。 $820^{\circ}\text{C}$ 以上では保持時間5分のもより10分のもの方が硬化度は大きくなっている。これは保持時間5分ではオーステナイト化が10分のものほど進行

して居ない為と思われる。この実験により最も軟化するの $780\sim 800^{\circ}\text{C}$ に加熱した時でありこれは大久博土の実験結果<sup>1)</sup>と良く一致している。

#### b. 冷却法が軟化に及ぼす影響

焼入材を前項の実験で求められた最大軟化温度範囲 $780, 800, 820^{\circ}\text{C}$ に夫々10分間保持し、直ちに水冷、沸騰水冷却及び空冷と冷却方法を三通りに変えて見た。その結果を第4図に示す。

第4図



同図によると $800^{\circ}\text{C}$ 以下では冷却方法による差異はほとんど見受けられないが、 $820^{\circ}\text{C}$ では水冷法を施したものの硬度が他の二方法によるものよりも異状に上昇して居る。これは $820^{\circ}\text{C}$ と云う温度が高速度鋼の変態点のすぐ上部であるので僅少ではあろうが材料の一部がオーステナイト化しそのオーステナイトの炭素及び合金濃度も比較的低いものと思われるので急冷(水冷)によつて除冷(空気冷、沸騰水冷)したのもよりも硬度が高かつたのではあるまいかこの三種の冷却法の内水鏡法ではしばしば材料に割を生ずる危険があり、又現場で肉眼により温度を見て軟化作業を行う様な場合温度の正確さを保ちにくい為、処理温度が $780\sim 800^{\circ}\text{C}$ より少し高めになつて軟化の目的を達しないやうな場合もあろうかと予想されるので空気鏡法に沸騰水鏡を用いる方が無難の様に考えられる。

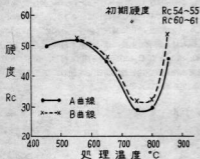
### 2. 鍛造温度加熱処理に対する軟化実験

供試材……… $1100^{\circ}\text{C}$ に3分 (Re 54~55) 及び5分 (Re 60~61) 間保持した後空冷して硬化させた試材

前項では焼入硬化試料に対して種々の実験を行なひ軟化温度及び冷却法による差異を調べたので本項では鍛造温度で加熱硬化させた試料について軟化温度の影響に関する実験を行ひこの結果を第5図に示す。

図中A曲線は $1100^{\circ}\text{C}$ に3分間加熱、B曲線は5分間加熱して硬化させた試料で、夫々 $450\sim 850^{\circ}\text{C}$ に10分間保持した後空冷して軟化させた場合の処理温度と硬度との関係を示す。この結果も焼入硬化試料の場合と同様に $750\sim 800^{\circ}\text{C}$ の処理温度が最も軟化に対して効果的である。又同一の硬化温度でも鍛造加熱保持時間が短い方(つまり軟化処理前の硬度が低い)が軟化は案に行なは

第 5 図



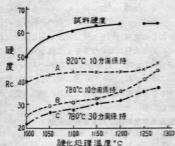
れ又処理温度が 800°C を越へると硬度は急激に増加するのは前実験の場合と同様である。

### 3. 硬化温度の差異が軟化に及ぼす影響

供試材…1000, 1050, 1100, 1150, 1200°C に各々 5 分間保持後空冷及び 1250, 1280°C に各々 2 分間保持後油焼入した硬化試料

上記供試材を前実験で求められた軟化効果の多い 780°C 及び 820°C で 10 及 30 分軟化処理し、その軟化度を調査した結果を第 6 図に示す。

第 6 図



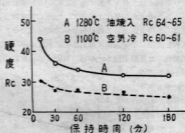
図中試料硬度はそれぞれの温度で硬化させた供試材の硬度を示し A 曲線はこれ等供試材を 820°C に 10 分間保持後空冷、B 曲線は 780°C に 10 分間 C 曲線は 30 分間保持後空冷したものの軟化硬度を示す。820°C で処理した硬度は Rc 40 以上であり軟化状態はあまりよくないが 780°C で処理した硬度は焼入材をのぞいては機械加工が可能と想像される程度迄軟化して居る。尚加熱(硬化)温度が低い程又軟化処理時間の長い程軟かくなつて居る。

### 4. 軟化処理時間が軟化に及ぼす影響

軟化の処理時間が軟化にいかん影響するかを実験した

の結果を第 7 図に示す。

第 7 図



図中 A 曲線は 1280°C に 2 分間加熱後油焼入したものの、B 曲線は 1100°C に 5 分間加熱後空冷したものを処理温度 780°C で図に示すそれぞれの時間保持した後空冷を行なつた軟化硬度を示す。同図より焼入材では 120 分以上加熱しても余り硬度は変化しないから、処理時間としては 120 分程度が適当と思はれる。又製造条件に近い 1100°C に加熱した試料は 30 分程度の処理時間で充分である。

## 第六 切削試験

以上この実験の目的は機械加工出来る程度軟化させる事にあるが機械加工の出来る程度の硬度と云つても分析試料をとる程度なら Rc 50 位までは可能であると云う実験があるが、筆者も本実験で得られた軟化試料に対してドリルによる孔明け加工の難易を実験した。その切削の条件としては 2.9mmφ 高速度鋼第二種製ドリル (Hv 750~770, Rc 62~63) を用ひ切削速度 11m/分、切削油を使用し、送りは手動として孔明け深さは試料の長さをもとにして 8mm とした。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表

試料硬度 Rc	孔 明 状 態
47 以上	切削不能
40 ~ 46	抵抗は非常に大きい 8mm 深さの孔明け可能
35 ~ 39	抵抗はやや大きい 8mm 深さの孔明け可能
30 ~ 34	切削可能
25 ~ 29	楽に切削出来る

同表より 2.9mmφ のドリルによる孔明け加工の様な弱切削しか出来ない場合でも、Rc40 位までのものであればどうにか機械加工出来る事がわかつた。従つて旋盤等強切削の出来る工作機械を使用し更に優秀な切削工

具（硬質合金工具等）を使用してやると機械加工は本実験よりもつと容易になり Rc 40 以上の硬度のものでも機械加工が可能であろうと想像される。

### 第七 結 言

高速度鋼第二種を焼入並に鍛造温度に加熱して硬化させた材料に水鈍法（空気鈍法，沸騰水鈍法）による簡易軟化処理を施した実験の結果は次の通りである。

1. 軟化の処理温度としては、焼入並に鍛造温度に加熱して硬化した試料共に  $780\sim 800^{\circ}\text{C}$  が最も適当である。なおこの温度範囲より温度がすこしでも上ると硬度は急激に増加するから処理温度は  $800^{\circ}\text{C}$  に止める様注意しなければならない。
2.  $780\sim 800^{\circ}\text{C}$  附近を処理した後の冷却法（空冷，沸騰水冷，水冷）が軟化に及ぼす影響は  $800^{\circ}\text{C}$  以下で加熱した場合はほとんど見受けられないが、 $800^{\circ}\text{C}$  より温度が上昇すると水冷の場合は特に硬度増加が甚だしい。尚水冷すると割を生ずる危険があるので出来得るだけ水冷は行なわない方がよい。
3.  $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$  の鍛造温度に加熱して硬化した試料を軟化させた場合鍛造温度（硬化温度）が低い程軟化

処理は容易である。この事から鍛造加工を行なう場合には、加工後の軟化処理の点から考へると鍛造割れを生じない範囲で出来るだけ鍛造温度を低くする事が望ましい。

4. 処理時間としては、焼入試料の場合30分位で既に機械加工が可能な程度軟化するが、120分以上加熱すれば充であり、鍛造温度  $1100^{\circ}\text{C}$  で硬化した試料は10分位で機械加工が可能となるが、之も30分以上加熱すれば充分である。

以上の様に焼入又は鍛造により硬化した高速度鋼第二種の簡易軟化処理の為の軟化温度、冷却法、処理時間を明かにしたが、此結果が現場作業上すこしも益する所があれば筆者の幸ひとする所である。なお今後更に処理時間をもつと短かくして軟化の効果を大にする様な方法について実験して見たいと思う。

終に本報告を製作するに付色々御助言を戴いた佐久間安正科長に深く感謝の意を表します。

### 参 考 文 献

- 1) 大和久重雄 工具鋼の熱処理技術 下巻 (1953), 186 (1955.1.15)



## 高速度鋼の簡易軟化法(第2報)

(日本金属学会昭和31年度秋期講演会にて発表)

石 田 節

### I 緒 言

高速度鋼は他の鋼材にくらべて自硬性が非常に強く単に鍛造温度(約1000~1200°C)に加熱した後冷却するのみで機械加工が出来ない程度に硬化し、しかもこれを軟化させる正式な焼鈍作業は非常に厄介で設備を要する為、完全な焼鈍にくらべて満足とは云えないが機械加工が出来る程度に軟化させる目的で簡易焼鈍法(水、空気焼等)がしばしば用いられていて、焼入材に対する研究はすでに二、三<sup>1)</sup>行なわれて居る。

しかし当地方でしばしば相談を受けるのは、中小工場で完全な焼鈍を持って居ない場合、高速度鋼を鍛造成形(この場合一般に鍛造は小さい)して硬化した材料の軟化処理に関してである。この鍛造後硬化した高速度鋼は焼入材よりもオーステナイト中での複炭化物等の固溶が少ない為硬度も割に低いので簡易焼鈍法も案に行なえるのではないかと考えられる。筆者は第一報に高速度鋼の鍛造硬化材を簡単に軟化する目的で焼入材及び鍛造温度加熱硬化材の一回処理の場合の軟化処理温度、時間及び冷却法等の影響についてしらべた。

本報告では更に軟化効果を上げる目的で焼入材及び鍛造温度加熱硬化材に対して繰返し軟化焼鈍の研究を行い鍛造による硬化した高速度鋼の簡易焼鈍法を研究した。

### II 実験方法

軟化焼鈍の加熱は、処理温度を一度に保ち、試料の表面を保護し、その他実験誤差を少なくする目的ですべてソルトバス(塩浴炉)を使用し、処理時間は試料の温度が所定の温度に達してから測定した。試料は所定時間保持した後、引上げ直ちに、空温水冷、沸騰水冷及び空冷を行なった。

### III 供試材

実験試料は高速度鋼第二種(分析値 Co 0.71%, W 18.19%, V 0.46%, Cr 4.56%)製の8mmφのドールロッドより長さ8mmのものを切断して使用した。

これらの材料をソルトバスにて、鍛造温度範囲の

1000, 1050, 1100, 1150, 1200°C で5分間加熱後空冷したものと焼入温度範囲1250, 1280°Cに2分間加熱後油焼入したものとを供試材とした。これ等供試材の処理温度と硬度の関係は第1報第1図に示してある。

前記鍛造温度範囲に加熱して硬化させた試料は実際に鍛造作業を行なつて硬化した材料にくらべて加工の条件が入つて居ないが軟化処理に対しては大差ないものと考えられるので、一応この実験では加工の影響を別として鍛造温度に加熱して硬化させた試料を使用した。

### IV 実験結果

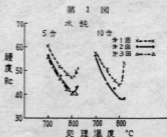
#### 1. 焼入材に対する繰返し軟化実験

供試材—1280°Cで2分間保持後油焼入したもの  
(硬度 Re 64~65)

第1報で報告した様に、1回のみ処理では処理温度は変態点(この試料では約800°C)直下で処理時間は水の方がよく、冷却法は、水焼、沸騰水焼、空気焼はほぼ同一の結果を得て居る。水焼法は試料に割符の入る恐れがあるのであまり使用しないのがよい。本実験では上記第一報の結果により各試料に対し同温及び異なる繰返し処理を行い次の様な結果を得た。

#### (a) 同温繰返し軟化処理

高速度鋼では焼入材を焼戻す場合処理時間を同一にした場合1回の焼戻よりも繰返した方がより効果が上る事に着目して、軟化処理の場合も繰返し処理を行なう方がより効果的ではないかと推察出来るので供試料に対し同温繰返し処理を行なった。



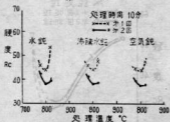
分  
処理  
理に  
開  
た  
テ  
み  
水  
に  
軟  
は  
軟  
く  
し  
さ  
水  
で  
居  
る。  
以後  
には  
(b)  
前  
二回  
単点  
後の  
変態  
と思  
900,  
にて  
示す。  
同  
に上  
械加  
料共

先ず供試料を処理温度700, 750, 780, 800, 820°C, 処理時間, 5.10分として温度及び時間を各々同一として繰返し水鈍処理を行い, その結果を第1図に示す。

同図に示して居るように5分間処理は3回, 10分間処理は2回繰返し処理を行った。これによると第2回の処理は第1回の処理よりも硬度は低くなっていて, 又10分間処理を1回行なった場合よりも5分間処理を2回行なった方が硬度は低くなって居て, 繰返し処理を行うとマルテンサイトの分解が促進されるようである。

次に同一実験温度で処理時間を10分とし, 水鈍, 沸騰水鈍, 空気鈍の繰返し軟化処理を行いその結果を第2図に示す。同図によると水鈍, 沸騰水鈍, 空気鈍同一の軟化傾向を示して居る。

第2図



以上の実験により変態点以下(約800°C)の同温繰返し軟化処理では1回の時間を長くするよりも, 時間を短くし繰返し処理を行う方がマルテンサイトの分解を促進させる様に思われ処理温度としては800°C直下がよく, 水鈍, 沸騰水鈍, 空気鈍の処理はほぼ同一の傾向を示して居るので割れの危険性のない空気鈍処理がよい様である。変態点直上(800°C直上)での繰返し処理も第2回以後の処理により軟化を示しているがこの現象は理論的には不明である。

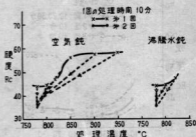
#### (b) 異温繰返し軟化処理

前項の実験で変態点直上での同温繰返し処理の場合第2回の処理で相当軟化が認められるので第1回処理は変態点以上(この場合オーステナイト化が始り第1回処理後の硬度は着に高い)に加熱し第2回以後の処理温度を変態点以下として軟化処理を行うと硬度が更に低下すると思われるので第1回処理温度を780, 800, 820, 850, 900, 950°Cで各10分間保持, 第2回処理温度を各780°Cにて各10分間保持し, 空気鈍を行いその結果を第3図に示す。同図右は沸騰水鈍の結果を示す。

同図によると第1回の処理では850°Cより硬度は急激に上りそれから徐々に上昇して居る。このままでは機械加工は出来ないが第2回処理を780°Cで行なうと各試料共軟化して居るが第1回処理温度820°Cのものが最

も軟化して居て, 空気鈍, 沸騰水鈍共に同一の傾向を示す

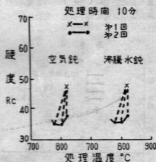
第3図



して居る。

この実験により第1回処理温度820°Cが比較的效果があるので, 第1回処理温度820°Cとし第2回処理温度を780, 800, 820°Cに変えて各10分間保持し空気鈍, 沸騰水鈍を行なった場合の結果を第4図に示す。

第4図



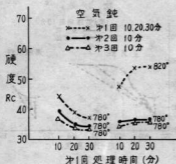
同図によると空気鈍, 沸騰水鈍共第2回処理温度800°Cのものが最もよく軟化して居る。

本項の実験結果により第1回処理温度を800°C直上とし第2回処理温度は800°C直下とした場合は800°C直下の繰返し軟化処理の場合よりも一層マルテンサイトの分解を促進する様である。冷却法としては空気鈍でよい。

#### (c) 繰返し軟化処理と処理時間の関係

前二項の実験では処理時間を各10分として行なつたが, 本実験では第1回処理温度780°C, 820°Cとし処理時間を10, 20, 30分とし第2回処理温度を780°C処理時間を10分と各々同一として空気鈍処理を行いその結果を第5図に示す。同図により第1回処理温度780°Cの場合処理時間が長い程軟化度は大であり, 処理時間合計が同一の場合は繰返し処理を行なつた方が軟化度は大である。又第1回処理温度820°Cの場合は第1回の処理時間が長い方が第2回以後の処理第5図により軟化しにくい

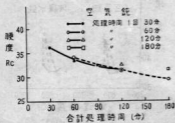
第 5 図



様である。これは820°Cが変態点直上であるので保持時間が長いと試料のオーステナイト化が進み硬度が増すのであろう。故に第1回処理温度を変態点直上で行う場合には保持時間をあまり長くしない方がよい。

次いで処理温度を780°Cとし1回の処理時間を30分以上にした場合の空気焼処理の軟化の実験を行いこの結果を第6図に示す。

第 6 図



図中●印は1回の処理時間を30分とし、この処理を4回繰返し、○印は1回の処理時間60分としこれを3回繰返し、△印は1回120分、□印は1回180分処理した場合の各々の軟化状態を示して居り、繰返し処理の有効な事を示して居る。

本項の実験結果より、1回の処理時間は長い程よいが処理時間を一定とした場合1回の軟化処理よりも繰返し処理を行なった方が軟化効果は大である。例えば780°Cで30分1回処理よりも10分間を3回繰返す方がよく軟化する。

又第1回の処理温度を変態点直上で行なつた場合はこの処理時間はあまり長くしない事である。

以上の如く焼入材に対する軟化処理は一般に困難であるが繰返し処理を行なうと比較的軟化し易く特に第1回処理温度を変態点直上で短時間処理し第2回以後の繰返

し処理を800°C直下で行なうとマルテンサイトの分解が更に促進される。又処理時間は繰返し処理の場合変態点以下の処理温度では長い程軟化効果は上る。

## 2. 鍛造温度加熱材に対する繰返し軟化実験

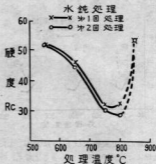
供試料 1100°Cに5分間加熱後空冷 Rc 60~61

1150°C 〃 Rc 61.5~62.5

前節で焼入材に対する繰返し軟化処理の種々な条件を求めたので更に軟化の容易な鍛造温度加熱材に対し、焼入材と同様な軟化処理を行なつた。

先づ1100°Cで5分間加熱して硬化させた試料を550, 650, 750, 800, 850°Cで保持時間は各10分とし繰返し水焼処理を行ない。その結果を第7図に示す。

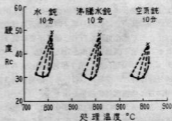
第 7 図



同図によると750~800°Cで10分間2回繰返し処理を行くと Rc30 附近になり軟化に比較的容易である。

次いで1150°Cで5分間加熱して硬化させた試料に対して同温繰返し処理より効果のある異温繰返し処理を行なつた。すなはち第1回処理を820°Cで10分間保持第2回処理を750, 780, 800, 820°Cで各10分間保持し、水焼、沸騰水焼、空気焼による軟化処理を行い、その結果を第8図に示す。

第 8 図

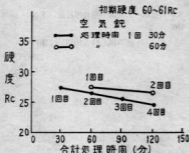


同図によると焼入材の軟化処理の場合と同様に冷却法による差は処理温度800°C以下ではあまりなく、軟化

効果は第2回処理温度780~800°Cの間が最も効果がある。

以上の実験は処理時間を10分としたものであるが次に1100°C 5分間加熱により硬化させた試料に対し、処理温度780°Cで処理時間を30, 60分とし前者を4回、後者を2回繰返し空気純処理を行なつて時間を長くした場合の硬化状態をしらべその結果を第9図に示す。

第9図



同図により繰返し処理の有効な事は焼入材の場合と同様であるが軟化硬度は焼入材の場合よりはるかに低くなる。

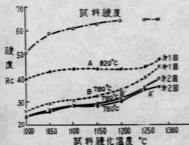
本項の実験により初期オーステナイトへの複炭化物の固溶度が小さいと、すなわち硬化温度が低いと、焼入材と同一の処理を行なつてもマルテンサイトの分解は容易に行われ軟化処理度には更に低くなる。

### 3. 硬化温度の高低が繰返し軟化処理に及ぼす影響

供試料 1000, 1050, 1100, 1150, 1200°C に各5分間保持後空冷及び1250, 1280°C に各2分間保持後焼入して硬化させた試料

硬化温度の高低すなわちオーステナイト中への複炭化物の固溶度の大小が硬化効果に影響する事が前実験により知れたので、更にその状態を詳細に知る点上記供試料

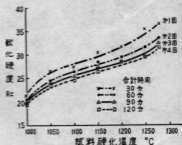
第10図



群に対し、硬化効果の大なる第1回処理 780, 820°C, 第2回処理780°Cで各10分間空気純処理を行ない、この結果を第10図に示す。

同図中試料硬度曲線は各試料の処理前の硬度を示し曲線Aは第1回処理温度820°C曲線A'は第1回処理820°C第2回780°C曲線Bは第1回処理780°C, 曲線B'は第1回処理780°C第2回780°Cで各10分間保持後空冷した場合の各硬度を示している。加熱温度1200°Cまでの高速度鋼の軟化処理は上記処理を2回繰返す事により充分機械加工が行える程度に軟化出来る。更に同一試料に対し一回の処理時間30分処理温度を780°Cとし空気純処理を4回繰返すこの場合の軟化状態を第11図に示す。

第11図



同図により処理時間が長くなると一層軟化度が増す事が知られる。

本項の実験結果により、繰返し処理の有効な事が更に察知されると共に、オーステナイト中への複炭化物の固溶度が小さい程同一処理条件により軟化が容易に行なへる事が知れた。これは複炭化物の固溶度の小さいオーステナイトより生じたマルテンサイト程簡単に分解される為である。

## V 切削試験

試料の機械加工性を知る為の切削試験は第1報で詳細に述べて居り、この処理で軟化させた場合 Rc 35 以下では機械加工は可能であり、Rc 35~45 の硬度では切削速度及び送り速度を適切にする事により、切削抵抗は多いが一応機械加工は可能である。

## VI 結 言

高速度鋼第二種の鍛造加工後硬化した材料の簡易焼鈍法を知る為、高速度鋼第二種の焼入材及び鍛造温度加熱材に対し種々の繰返し簡易焼鈍を行ないその結果を次に示す。同この処理で軟化させた試料は完全焼鈍を行なつた

場合に比べて満足とは云えないが、機械加工は可能な程度軟化する。

1. 硬化した高速鋼を簡単に軟化するには変態点直下で繰返し処理を行うが、第1回処理を変態点直上で短時間第2回以後の処理を変態点以下で繰返すとよい。後者の処理の方が一層効果が上る。
2. 繰返し軟化処理の冷却法としては空気焼がよい。この場合水冷のごとく試料を急激に冷却すると試料に割れの入る恐れがある。
3. 繰返し軟化処理の時間としては長い方がよいが1回の処理時間を長くするより繰返し回数を増した方がよい。
4. オーステナイト中の炭化物の固溶の少い程すなわち硬化温度の低い程軟化の処理は容易に目的を達する

事が出来る。

以上のごとく焼入又は焼退温度に加熱硬化させた高速鋼第二種に対する簡易繰返し焼鈍の種々な条件を求めたが、この研究がこの種の現場作業に何から益すれば筆者の幸とする所である。終に本報告を製作するに付色々御助言を戴いた佐久間科長に深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 大和久重雄・工具鋼の熱処理技術, 下巻 (1953), 186
- 2) 〃・鉄の鋼, 41 (1955), 1184 (1956.5.10)



図1 焼入・焼退による硬度変化の比較

この図は、焼入と焼退の両方の処理方法における硬度（HV）と温度（°C）の関係を示しています。焼入処理では、温度が上がるにつれて硬度は急激に低下しますが、焼退処理では、同じ温度でも硬度が若干高く維持されています。これは、焼退処理が材料の内部応力を緩和し、一部の炭化物を再溶解させるためと考えられます。

また、焼入後の焼退処理は、材料の脆性を軽減し、加工性を向上させる効果があります。特に、高速鋼のような高硬度材料では、焼入後の焼退処理は非常に重要な工程となります。



図2 焼退温度による硬度変化の比較

## 防錆剤に関する研究(第9報)

### C.M.C. 溶液への亜硝酸ソーダ添加による 防錆効果と粘度低下に就て

東 正 十 郎

既報 兵工試験報告「防錆包装に関する研究」の  
表題を「防錆剤に関する研究」と改め通算番号  
を附す。

#### 1. 緒 言

鉄鋼防錆剤として亜硝酸ソーダ ( $\text{NaNO}_2$ ), V.P.I. (Dicyclohexylamine, Nitrite) が有効であることは既に筆者が既報<sup>1)</sup>に於て報告した所であるが、最近特許品の成る粘質液が市販され、そのものの防錆性賦与の為の添加薬剤選択の依頼を受け C.M.C. (Carboxy, Methyl Cellulose) 溶液への前記薬剤の添加効果と、その粘度に及ぼす影響等に就き実験を行い、2, 3の結果を得たので次に報告する。因に特許粘質液(以下これをA液と略記す)はその使用時に於て鉄片の混入を来たしそれが為、発錆に依る着色、著しい粘性減少の為、その効果を失う怖れが多い。

#### 2. 実験方法

##### 1) 防錆試験

第1表 鉄釘の重量減少率に及ぼす防錆剤の添加効果

実験番号	原 液	添 加 剤	添 加 % (wt)	浸 漬 日 数		
				5 日	9 日	21 日
1	A 液	—	—	0.084	0.138	0.196
2	〃	$\text{NaNO}_2$	0.2	0.014	0.014	0.013
3	〃	〃	0.5	0.006	0.007	0.007
4	〃	V.P.I.	0.1	0.053	0.066	0.081
5	〃	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (硼砂)	0.2	0.079	0.098	0.132
6	A' 液	—	—	0.053	0.056	0.064
7	〃	$\text{NaNO}_2$	0.2	0.002	0.002	0.002
8	C.M.C. 2.5%	—	—	0.062	0.079	0.113
9	〃	$\text{NaNO}_2$	0.2	0.002	0.002	0.002

備 考 A'液はA液に界面活性剤添加品

100ml 容量ビーカーに A液, A'液 及びそれに各種防錆剤を添加したものを入れ、直径 2mm, 長さ 33mm の鉄釘(酸洗, 脱脂処理品) 5本宛を室温に於て浸漬し一定経過日数後の重量減少を測定した。

##### 2) 粘度変化試験

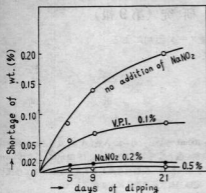
粘質液を1号レツドウツド粘度試験器により、50°C に於て落下秒数を測定し、JIS-K 2283 (1956) 石油製品動粘度試験方法附表2に基き動粘度(センチ・ストークス C. S.) を換算し比較を行った。

#### 3. 実験結果とその考察

##### 1) 特許粘質液への防錆剤の添加効果

前記実験法に基き実験を行い又 C.M.C. 2.5% 液に就ても同様実験を行った結果を第1表に示す。第1表中A液系列(実験番号1~5)の結果を図示せば第1図の如くなる。

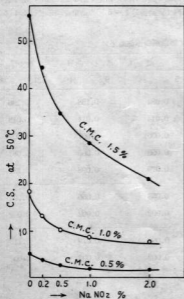
第 1 図



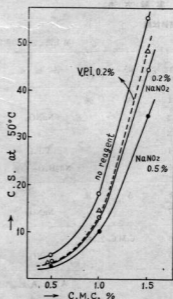
第1表第1図より明らかな如く、三種の添加剤の中、 $\text{NaNO}_2$  最も良く V.P.I. 鋼砂の順となる。A' 液は A 液に比し防錆性良好で、それに  $\text{NaNO}_2$  0.2% 添加のものは殆ど発錆を見なかつた。微量添加の界面活性剤の効果に依るものかと考えられる。

C.M.C. 2.5% 溶液への  $\text{NaNO}_2$  添加も有効であつた。 $\text{NaNO}_2$  の添加量の増加 (実験番号 2, 3) に伴い防錆性の向上が認められる。

第 2 図



第 3 図



防錆剤無添加の原液 (A, A') は共に試料鉄釘の全表面に基しい発錆を来し発錆部分に塗した原液は A, A' 両液の場合、緑色に変化し、C.M.C. 液に於ては茶褐色に変色した。

## 2) C.M.C. 溶液への防錆剤の添加

他の防錆剤に比し前記実験に依り  $\text{NaNO}_2$  の少量添加が、C.M.C. 系水溶液中の鉄片の防錆効果顕著なものであることを認めたが、各添加剤とも幾分粘度の低下を来して居る現象が見られたので粘性保持を考慮せねばならぬ A 液の特性上微量の防錆剤の添加が C.M.C. 溶液の粘度変化に及ぼす影響を実験した。その結果を第2表及び第2図に示す。 $\text{NaNO}_2$  の添加率の増加に伴い、粘性は可成り低下する。特に濃厚溶液の場合その傾向が甚しい。即ち1.5%溶液に於ては  $\text{NaNO}_2$  の1%添加により48%約迄に粘度は低下する。実用A液への  $\text{NaNO}_2$  の添加は0.2~0.5%で防錆性は充分である。0.2~0.5%添加時、20~40%の粘度の降下が認められる故、第3図に依つて  $\text{NaNO}_2$  0.5%添加の場合、30 C.S. の粘度の溶液が必要であれば1.425%の C.M.C. 濃度にすれば良いことが判る。

V.P.I. の添加によつても  $\text{NaNO}_2$  同様に C.M.C. 液粘度の低下が認められたが  $\text{NaNO}_2$  に比しその割合は幾分少であつた。これは Na イオンの多少に依るものと考えられる。

別  
粘性  
を伴  
属地  
り、  
ある  
3)  
C.  
変化  
日よ  
殆ど

経過

Sec.

Na

は好新

第2表 C.M.C. 各濃度液への防錆剤添加による粘度変化

実験番号	防錆剤	添加 % (wt)	C.M.C. 濃 度 (%)		
			0.5	1.0	1.5
10	—	—	5.13	18.06	55.37
11	NaNO <sub>2</sub>	0.2	3.87	13.07	44.08
12	〃	0.5	2.92	10.07	34.74
13	〃	1.0	1.94	8.70	28.62
14	〃	2.0	1.80	7.70	20.78
15	V.P.I.	0.2	3.93	14.54	48.38

別の実験で硫酸第二鉄の少量を添加した場合、著しく粘性が向上し、鉄の発錆による粘度低下と相反した結果を得た。一般に C.M.C. は硫酸アルミニウムの如き金属塩に依り防水性を与え得ると云われていること等<sup>2)</sup>より、C.M.C. 粘液性に及ぼす金属イオンの影響は興味ある問題であろう。

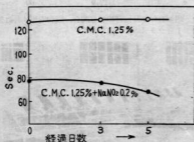
### 3) NaNO<sub>2</sub> 添加 C.M.C. 溶液の粘度変化

C.M.C. 溶液に NaNO<sub>2</sub> を添加したものの粘度の経日変化を試験した結果は第3表、第4図に示す如く、調整日より幾分粘度が低下することを認めた、原液のそれは殆ど変化を認めなかつた。

第3表

経過日数	1.25% C.M.C. 溶液	左記溶液へ NaNO <sub>2</sub> 0.2% 添加
0	128.4 sec.	77.4 sec.
3	129.0 〃	75.7 〃
5	129.5 〃	67.5 〃

第4図



NaNO<sub>2</sub> の C.M.C. 溶液への添加は防錆性試与の為に好結果を与えるが、粘度を低下せしめ且つ経日粘度変

化も無視出来ない処から有機添加剤(チオ尿素、安息香酸)の添加が寧ろ好ましいかとも考える。尙此の件に就ては次報に報告する。

## 4. 結 言

特許品A液に防錆性試与の為に試験から本研究を開始し、C.M.C. 溶液への防錆剤の選択及び、防錆剤添加が、C.M.C. 溶液の粘度に及ぼす影響等に就き試験した結果次の結論を得た。

- 1) A液への防錆剤としては、NaNO<sub>2</sub>、V.P.I.及び硝酸の3種に就き試験した結果、これら薬剤の中ではNaNO<sub>2</sub>が防錆効果最も良好であった。
  - 2) NaNO<sub>2</sub>のA液への添加率は0.2~0.5%で充分で0.5%の場合殆ど発錆を認めなかつた。
  - 3) C.M.C. 溶液へのNaNO<sub>2</sub>の添加もA液同様防錆性極めて優秀で好結果を得たが粘度低下の缺點を有する。
  - 4) C.M.C. 0.5~1.5%溶液にNaNO<sub>2</sub> 0.2~2.0%添加した場合可成り粘度が低下し1%添加で約半減する。
  - 5) NaNO<sub>2</sub> 添加 C.M.C. 粘液の粘性は経過日数と共に幾分低下することを認めた。C.M.C. 溶液への添加は可及的少量となし、必要粘度を考慮の上、その濃度を増加せねばならぬと考えられる。
- 終りに当り、本研究の為に試料の提供と協力を得た貝市共和実業K.K.、田村常務に深謝致します。

## 引用文献

- 1) 貝工試報告, No. 5, 防錆包装の研究第8報 (1964) 56P
- 2) 厚木勝基, バルブ及紙(丸善), 311P



## 亜鉛鍍鉄板塗装の曝露試験

(磷酸塩被膜の効果について)

下 勝 秋 夫

## 1. ま え が き

亜鉛鍍鉄板は工場の外部建築又は雨樋用として近時その需要も増加しつつある。それ自体を大気中で使用するときは酸化による侵蝕度が極めて大であるため、長年月の使用に耐えさせるために表面に錆止塗装を行うのが汎例である。

亜鉛鍍鉄板の表面は塗料の密着が不良であるためこれを屋外に露出させて風化させたり、薬品により腐蝕させてから塗装するのが通例であったが、現今採用されつつあるものとして化成処理による被膜生成法が行われている。鉄板並に亜鉛鍍鉄板の化成処理としては磷酸塩、クロム酸塩等があるが、磷酸塩被膜が長年に亘り塗装下地として賞用されておるためこの磷酸塩被膜による塗装効果の究明を曝露試験により試みた。

## 2. 試験方法

試験は150×75mm 平板を使用し、曝露架台は写真にみられる如く丸棒にて組立てた。試料は北向き45°傾斜とし地上より850mm、試料間距離は20mmとした。

試験期間は自昭和31年4月10日、至昭和32年4月9日の1年間連続曝露である。試験片の作製条件、試験期間の天候条件及び試験片の種別は夫々第1表、第2表、第3表の通りである。

第1表 試験片作製条件

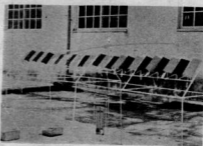
処理種別	処理条件
電気亜鉛メッキ	Zn(CN) <sub>2</sub> 60g/l 浴組成 NaCN 50 g NaOH 30 g 40°C, 3.5A/dm <sup>2</sup> , 10min., メッキ厚さ 0.006mm
溶融亜鉛メッキ	市販亜鉛引鉄板(月星印, #29) メッキ厚さ 0.008mm
ボンデライト #34	浸漬, 65°C, 2 min.
ボンデライト #36	塗布 2回
ボンデライト C	浸漬, 85°C, 2 min.

クロメート処理	クロメート処理液5 sec. 浸漬, 中和液(5% NaOH) 5sec.
錆止ペイント塗装	中国塗料製, 1回塗
コールタール塗装	1回塗

第2表 試験期間の月別平均気温と相対湿度  
(気測候所調)

	平均気温(°C)	相対湿度(%)
昭和31年4月	13.1	67
〃 5月	16.7	77
〃 6月	21.5	80
〃 7月	26.5	78
〃 8月	26.3	74
〃 9月	23.4	79
〃 10月	19.1	72
〃 11月	11.5	65
〃 12月	6.0	57
昭和32年1月	6.6	65
〃 2月	4.3	60
〃 3月	7.2	61
〃 4月	12.6	60

(注) 昭和31年4月は自10日至30日, 昭和32年4月は自1日至9日の平均値を示す。



### 3. 試験結果

曝露試験を開始したときは塗装面は「濡れない」所謂撥水性を有していたが、試験が進むにつれて光沢と撥水性が比例して失われ2~3ヶ月頃より腐蝕箇所が現われ出した。この腐蝕初期に於ては発錆は板面一様に現れるのではなく概して端部と吊し穴の周辺に多くみられた。腐蝕は6ヶ月頃まで急速に進み以後は外見上緩慢となった。

発錆率並に発錆外観結果を第4表に示す。

第3表 試 験 片 種 別

試料番号	処 理 工 程
A <sub>1</sub>	電気亜鉛メッキ—ボンデライト#34—錆止ベイント塗装
A <sub>2</sub>	電気亜鉛メッキ—ボンデライト#34—コールタール塗装
A <sub>3</sub>	電気亜鉛メッキ—ボンデライト#36—錆止ベイント塗装
A <sub>4</sub>	電気亜鉛メッキ—ボンデライト#36—コールタール塗装
B <sub>1</sub>	熔融亜鉛メッキ—ボンデライト#34—錆止ベイント塗装
B <sub>2</sub>	熔融亜鉛メッキ—ボンデライト#34—コールタール塗装
B <sub>3</sub>	熔融亜鉛メッキ—ボンデライト#36—錆止ベイント塗装
B <sub>4</sub>	熔融亜鉛メッキ—ボンデライト#36—コールタール塗装
C <sub>1</sub>	電気亜鉛メッキ—錆止ベイント塗装
C <sub>2</sub>	電気亜鉛メッキ—コールタール塗装
D <sub>1</sub>	熔融亜鉛メッキ—錆止ベイント塗装
D <sub>2</sub>	熔融亜鉛メッキ—コールタール塗装
E <sub>1</sub>	ボンデライトC—錆止ベイント塗装
E <sub>2</sub>	ボンデライトC—コールタール塗装
E <sub>3</sub>	ボンデライト#36—錆止ベイント塗装
E <sub>4</sub>	ボンデライト#36—コールタール塗装
F <sub>1</sub>	錆止ベイント塗装
F <sub>2</sub>	コールタール塗装
G <sub>1</sub>	電気亜鉛メッキ(クロメート処理)—ボンデライト#34—錆止ベイント塗装
G <sub>2</sub>	電気亜鉛メッキ(クロメート処理)—ボンデライト#34—コールタール塗装
G <sub>3</sub>	電気亜鉛メッキ(クロメート処理)—ボンデライト#36—錆止ベイント塗装
G <sub>4</sub>	電気亜鉛メッキ(クロメート処理)—ボンデライト#36—コールタール塗装
H <sub>1</sub>	電気亜鉛メッキ(クロメート処理)—錆止ベイント塗装
H <sub>2</sub>	電気亜鉛メッキ(クロメート処理)—コールタール塗装
I	熔融亜鉛メッキ(ハンダ付け)—ボンデイト#34—錆止ベイント塗装
K <sub>1</sub>	熔融亜鉛メッキ
K <sub>2</sub>	熔融亜鉛メッキ—ボンデライト(鋼板用補修液)

コールタール塗装は錆止ベイントに比し発錆率は極めて大で、曝露用防錆塗料としての効果はみられなかったが、これに比し亜鉛鍍鉄板の防錆並びに錆止ベイントの塗装下地処理としての磷酸塩被膜は防錆のための有効な処置であると考えられる。

向一年間の曝露を行った場合には塗装面に相当の光沢低下と色調の變化がみられ、光沢度の低下(塗装直後の原板に対する比較)を光電式光沢計で測定した結果はコールタール塗装面で91~96%減、錆止ベイント塗装面で70~84%減となった。

第4表 発錆率と発錆外観

試料番号	発錆率(面積比) %	発 錆 外 観
A <sub>1</sub>	0	変化なし
A <sub>2</sub>	100	厚膜発錆, 発錆色調濃
A <sub>3</sub>	0	変化なし
A <sub>4</sub>	100	厚膜発錆, 発錆色調濃
B <sub>1</sub>	0	変化なし
B <sub>2</sub>	90	稍厚膜発錆, 発錆色調に濃淡ムラあり
B <sub>3</sub>	0	変化なし
B <sub>4</sub>	80	稍厚膜発錆, 発錆色調に濃淡ムラあり
C <sub>1</sub>	1.5	微薄膜発錆
C <sub>2</sub>	100	厚膜発錆, 発錆色調濃, 侵蝕度大
D <sub>1</sub>	1.5	微薄膜発錆
D <sub>2</sub>	95	厚膜発錆, 発錆色調, 濃侵蝕度大
E <sub>1</sub>	2	薄膜発錆
E <sub>2</sub>	95	厚膜発錆, 発錆色調濃, 侵蝕度増大
E <sub>3</sub>	4	厚膜発錆, 一部侵蝕度大
E <sub>4</sub>	95	厚膜発錆, 発錆色調濃
F <sub>1</sub>	6	厚膜発錆, 一部侵蝕度大
F <sub>2</sub>	95	厚膜発錆, 発錆色調濃, 侵蝕度極めて大
G <sub>1</sub>	0.5	微薄膜発錆
G <sub>2</sub>	95	厚膜発錆, 発錆色調濃
G <sub>3</sub>	0	変化なし
G <sub>4</sub>	90	稍厚膜発錆, 発錆色調に濃淡ムラあり
H <sub>1</sub>	2	厚膜発錆
H <sub>2</sub>	100	厚膜発錆, 発錆色調に濃淡ムラあり
I	0	変化なし
K <sub>1</sub>		黒色化18%, 白色斑点(塩基性炭酸亜鉛)多
K <sub>2</sub>		白色斑点僅少

## 4. 考察とむすび

- 1) 曝露による腐蝕は2ヶ月～6ヶ月間に於て急激に進む。
- 2) コールタール塗装は錆止ペイントに比し発錆が極めて顕著である。
- 3) 亜鉛鍍金(溶融, 電気)板に錆止ペイント塗装を施したものは僅に発錆をみたが, 亜鉛メッキ板にボンデライト加工を行い錆止ペイント塗装を施した場合は全然変化がみられず完全塗法に思える。
- 4) 鉄板にボンデライト加工を行い錆止ペイント塗装を施したものは, 亜鉛鍍鉄板に錆止ペイント塗装を行ったものより発錆は僅に大である。
- 5) 亜鉛鍍鉄板をハンダ付けした場合に, これにボンデライト加工, 錆止ペイント塗装を行うならばハンダ付

け部に何等発錆変化をみない。

- 6) 亜鉛(溶融)メッキのみの板では黒色酸化が多いが, これにボンデライト加工を施したものは白色斑点が僅に出るのみでボンデライト加工の効果が認められる。
  - 7) コールタール塗装を行う場合には, 下地処理としての亜鉛メッキ, ボンデライトの加工は概して効果はない。
- 終りに本試験に終始御熱心に協力賜った河本史郎氏に感謝し, 併せて資料の提供を賜った日本ペーカライジング広島工場と貝瀬候所に対し感謝する。

## 文 献

1. 金属表面技術協会: 金属表面技術便覧5・1
2. 猪股武: Machinery 17巻, 7号

## 鍍金に関する研究(第3報)

## 硬質クロム鍍金について

下 勝 秋 夫  
河 本 史 郎

## §1. 緒 言

クロムメッキは用途により裝飾クロムメッキと硬質クロムメッキに分けられる。前者は厚さが0.0002~0.0005 mm程度で下地メッキとしての鋼、ニッケルと併用されるもので美しい光沢を有して大気中、水中に於て腐蝕しない所謂美観と耐蝕性を目的としたものであるが、後者は耐摩耗性、耐熱性、高硬度性等のクロムメッキの有する特徴を利用して各種機械部品の摩耗防止と寿命の延長を目的としたもので、工具、ゲージ、ローラ、シリンダー、印刷板、金型等に利用範囲は広く、硬質クロムメッキの名称のもとに今日では極めて広く応用されている。裝飾クロムと硬質クロムの両者には何等本質的な差異はなく、単に硬質クロムメッキは厚膜である点のみを異にするのであるが、連続厚メッキを行うため浴の管理には充分注意し、メッキ後の熱処理、研磨加工等硬質クロムメッキ独特の技術を必要とするものである。

筆者はこれに関する研究を進めるに際し、前処理、電着条件の基礎的考察を行い、各種用途別に応用について検討を行った。以下前処理条件、電着条件の考察結果について記述する。

## §2. 陽 極 処 理

硬質クロムメッキは次の順序で行う。素地仕上—治具取付け—脱脂—水洗—弱酸処理—水洗—陽極処理—メッキ—水洗—湯洗—乾燥—加熱処理—仕上加工。

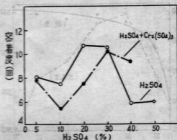
メッキ前の洗滌その他は普通メッキと同様に入念に行わねばならない。この際予備操作として重要なことは三個クロムの調整管理のためにも非附着部を被覆絶縁することであるが、このためにビニール、ゴムテープ並に硝酸纖維素塗料を主に用いる。塗料を使用するときは1回のみでなく何回も塗布し電解中に発生する水素ガスの影響を受けない様に心掛ける必要がある。

陽極処理は水洗後メッキの直前に硬質クロムの鍍膜の密着性を完全にするため品物を陽極として被メッキ部表面の電解液を出し、直に還元除去され易い不働態皮膜を生成させるものである。

この陽極処理液としては通常クロムメッキの廃液及びクロム酸150~200g/l、硫酸1.5~2.0g/lで30~40°Cの混液を使用しているが、田崎氏<sup>1)</sup>の20~50%硫酸並に10~55%硫酸+5~10%硫酸塩による場合も興味ある結果が得られる。

第1図は硫酸濃度差による場合のメッキ密着度を示すもので硫酸クロムの添加量は5%である。

第 1 図



茲に陽極処理の条件としては浴温 35°C、電流密度 15 A/dm<sup>2</sup>、時間 60sec. で密着度試験は90°折曲げを行い一往復を以て1回とする。尚硬質クロムメッキの条件はCrO<sub>3</sub> 250g/l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5g/lの浴組成で50°C、40A/dm<sup>2</sup>で20min. メッキを行ったものである。

図より硫酸濃度としては20~30%に於て良好密着を示し、硫酸クロム5%を添加するときは30~40%に於て良好なる密着をみた。

## §3. メッキ条件

メッキ浴については過去数多くの添加剤が試みられてきたが硬質クロムメッキに於てはCrO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=100:1の標準液がいまだに使用されている。この標準液は浴の管理に當つて連続使用しても変化することが少く、たとえ変化しても補正が容易である等の点より実作業に即した液組成と云い得る。因つて供試クロムメッキ液はCrO<sub>3</sub> 250g/l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5g/lの標準液を使用した。

以下電流密度、浴温、電着時間の条件について記述す

る。茲に光沢度測定はマツダ光電色沢計、硬度測定はマルテンス式引張硬度試験機によるものである。

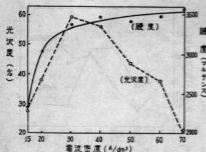
### 1. 電流密度

クロムメッキは電流効率悪く通常15%位であるため他のメッキに比し極めて大なる電流密度を必要とする。電流効率は同一電流密度による場合は浴温の大なる程低下することは周知の通りであるが、電流密度が電着クロムに及ぼす影響は可成り大きい。

第2図は電流密度の硬度、光沢度に及ぼす影響をみたもので、硬度は30A/dm<sup>2</sup>までは急上昇しそれ以上に於て漸増の傾向を示した。石田氏<sup>2)</sup>も55°C以上に於て電流密度を増すに従つて硬度大となることを認めている。

光沢度は30~40A/dm<sup>2</sup>に於て最も良好な光沢を有し、これ以下に於ては乳白色、以上の場合には霜降状を呈し、著しく光沢の低下をみた。

第2図

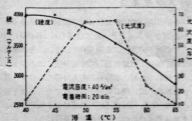


浴温: 50°C. 電着時間: 20min.

### 2. 温度

既述の如く電流効率は浴温により左右されるため、比較的短時間に厚メッキを施す場合には低温で行う方が有利であるが、然しこの場合に電着物は光沢に乏しいばかりでなく脆い性質を有するため、浴温は使用状態を考慮の上選定すべきである。

第3図



硬度は40~45°Cより高温となる程低下した。光沢度は50~55°Cに於て最も優れ、それ以下では乳白色となり、以上の場合は霜降状の無光沢性となる。

### 3. 電着時間

硬質クロムメッキの好適厚さの一例を第1表に示す。電着時間と厚さは略比例的関係にあり、好適厚さは品物により異なるため使用目的に応じて電着時間を決定すべきである。

第1表 硬質クロムメッキの好適厚さ G. Dubpernell

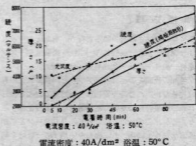
名 称	硬 (ロツクエルC)	メッキ厚さ (mm)
ドリル	62~64	0.0016~0.015
リーマ	g	0.0025~0.015
引抜ダイス	62 (中), 45 (外)	0.015 ~0.2
プラスチック成型用金型	55~60	0.005 ~0.05
ゲージ類	48~58	0.003 ~0.004
ポンプシヤフト	55~62	0.02 ~0.08
ロール	g	0.007 ~0.3
印刷板	g	0.005 ~0.02

(注) メッキ液組成: CrO<sub>3</sub> 250g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5g/l  
メッキ条件: 50°C, 30A/dm<sup>2</sup> 電流効率: 16%

硬度は電着時間の増加と共に大となり、光沢度も漸増の傾向を示したが、硬度の増加限界はプリネル硬度で800~900にあるものと思われる。

硬質クロムメッキ面は平滑であるため、そのままでは油の保持性は不充分である。

第4図



硬質クロムはこのため人為的に多孔性にして油溜りとする所謂ポラスクロムメッキ法が1942頃 Van der Horst により考えられたが、今日その最も有効な手段としてメッキ後に陽極腐蝕を行う方法が挙げられている。

この場合は耐摩耗性の向上は充分認められるが硬度低下は免れず、第4図にみられる如く電着時間の差異によらず均等な低下をみた。

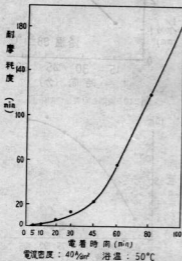
因つて硬質クロムメッキ後に於て陽極腐蝕を行う場合は或る程度以上の電着時間を持たなければ硬質の意義を発揮出来ないとも云える。茲に行つた陽極腐蝕は $40\text{A/dm}^2$ , 30sec.である。

#### 4. 耐摩耗度

硬質クロムメッキは高度の耐摩耗性を目的としていることは周知の通りである。クロムメッキの硬度の大なる原因については今日種々なる説がなされているが、既述の如くクロムメッキの硬度はメッキ条件により相当な差を生じてくる。

電着時間と耐摩耗度の関係を回転研磨盤により一定荷重で試験を行つた比較値をみると第5図の通りである。

第5図



電着時間45分以上の場合に耐摩耗度は急激な上昇をみたが、今後ポラスクロムメッキを施したときの耐摩耗性の種々な試験につき西原式摩耗試験機により詳細な資料を調べてゆく心算である。

#### §4. 結 言

硬質クロムメッキの基礎的研究に於て得られた結果を総括すると次の如くである。

- (1) メッキ前処理としての陽極処理は硫酸浴による場合も良好密着が得られる。
- (2) メッキ条件としては電流密度は  $30\sim 40\text{A/dm}^2$  に

於て光沢、硬度共良好であり、浴温は  $50\sim 55^\circ\text{C}$  に於て光沢最も優れ、硬度は浴温上昇に伴い低下した。

- (3) 耐摩耗性はクロムメッキ面をポラス化した場合に一段と向上されるが、陽極腐蝕を行わないメッキ面のみについては電着時間45分以上に於て耐摩耗度の急上昇がみられた。

#### 文 献

- (1) 田崎: 早大鉤研報告1 (昭18)
- (2) 石田: 金表処理講演会 (昭28)

## 無電解鍍金に関する研究(第1報)

下 勝 秋 夫  
河 本 史 郎

## 1. 緒 言

ニッケルを金属に被覆する工業的方法としては電気鍍金法があり、防錆と美観を目的として益々広範囲に利用されている。電解法によるニッケルメッキでは電流分布が均一でなく、品物の形状によりメッキされる厚さが異なり、特定の品物では全然メッキを施すことのできない部分もあるため、単に大気防錆のみを対照とし化学的耐蝕の目的で使用されることは稀である。

無電解ニッケルメッキ (Electroless Nickel Plating) は如何なる形状の金属表面にもニッケルを均一析出させることが出来る特徴があり、析出されたニッケルは相当の光沢と硬度を有しているため、従来の電解法によるニッケルメッキの欠点を完全に解決したものと云い得よう。

本法は米国の National Bureau of Standard の Blenner によって実際的な研究が行われ、現在では相当な規模で使用されるようになったものである。そこで筆者等は、光沢度及び附着量、更に緩衝剤であるところの有機酸塩の選定に関する実験を試みた。

尚、試料は鉄板を使用した。

## 2. 実 験

第1表(3)に示されるところの塩化ニッケル、次亜磷酸ソーダ、クエン酸ソーダの浴にて、第1図～第3図の実験を試みた。

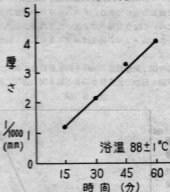
第1表 ビューロー・オブ・スタンダード液

	1	2	3
塩化ニッケル	30	30	30
次亜磷酸ソーダ	10	10	10
ヒドロキシ酢酸ソーダ	50	10	—
クエン酸ソーダ	—	—	10

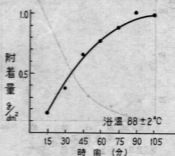
尚メッキ前処理としての脱脂、酸洗は次の処方により行つた。

- ① 脱脂—オルソ硫酸ソーダ 4%, 80°C  
② 酸洗—塩酸 5%, 常温

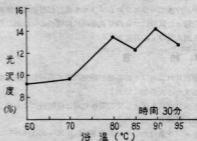
第1図 時間と厚さの関係



第2図 時間と附着量の関係



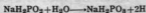
第3図 温度と光沢度の関係



析出速度はニッケル濃度及び成分によって変化を受けるが温度、pH、有機物の種類にも大きく影響を受ける。析出時間60分までは厚さは略々比例的に増加するが、一定時間の析出後は附着量の飽和点が存在する。

光沢は第3図に示す如く80~90°Cにおいて最も良好であった。

pHは液の使用と共にしたいに低下していくが、これは次式(1)に示すごとく、ニッケルの析出が起れば、HClが生成するためpHが下って行くものと考えられる。



第2図にみられる如く析出の短い程(pHの高い程)速やかに析出するが、時間が長くなれば析出速度は緩慢になる。又塩化ニッケルの代りに硫酸ニッケル、クエン酸ソーダの代りに各種の有機物のソーダ塩が用いられる場合もある。

有機物の塩類は単に液の緩衝剤としてのみ用いられるのではなくニッケルと錯塩を形成して分解生成物たる亜硫酸ニッケルの沈澱生成を防止するに役立つ。其の他各種

の抑制剤、光沢剤、活性剤等が用いられているようである。

そこで筆者等は界面活性剤 Hydroxalphite の影響について実験してみたが、いずれも黒色あるいは暗灰色の無光沢のものばかりで、わずかに界面活性剤 Algepon-2%, Anthraquinon 0.1% を添加したのが良かった程度で、無添加のものと比較すると稍々劣っていた。無電解メツキと電解メツキとの比較をみると第2表の通りである。

筆者等は本法の実験を実施するに際し、無電解ニッケルのピンホール僅少を最も期待していたが、この試験では同一厚さにおいて電解法に劣る結果となつた。

条件としては

無電解メツキ		電解メツキ	
塩化ニッケル	30g/l	硫酸ニッケル	240g/l
次亜磷酸ソーダ	10g	塩化ニッケル	45g
クエン酸ソーダ	10g	硼酸	30g
温度	88±1°C	ナフタリン・チスルホン酸ソーダ	0.5g
		温度	30±2°C
		電流密度	0.54A/dm <sup>2</sup>

第2表

厚さ(%)	無電解メツキ				電解メツキ			
	フェロキシ ル試験	塩水浸漬後 フェロキシ ル試験	(回) 折曲試験	(%) 光沢度	フェロキシ ル試験	塩水浸漬後 フェロキシ ル試験	(回) 折曲試験	(%) 光沢度
1.2/1000	11.4	32.8	6	18.7	8.1	20.7	6	18.6
2.1/1000	17.9	29.7	6	23.0	8.9	9.0	6	18.6
3.3/1000	13.2	25.2	6	24.6	5.2	9.0	5	18.8
1.0/1000	19.1	22.2	6	27.0	4.0	5.4	4	18.6

※ 塩水浸漬は食塩水3%24時間浸漬した。  
フェロキシル試験は1cm<sup>2</sup>当りのハン点数。  
光沢度は原板を10%としての比較値。

### 3 実験 II

塩化ニッケルの代りに硫酸ニッケルを用い、クエン酸ソーダの代りに他の有機物のソーダ塩が用いられるので、第3表のような6種の組成にて、附着量及び光沢度を見た。

第3表

液名	A	B	C	D	E	F
塩化ニッケル	30		30		30	
硫酸ニッケル		30		30		30
次亜磷酸ソーダ	10	10	10	10	10	10
酒石酸ソーダ	10	10				

ナフタリン・チスルホン酸ソーダ					10	10
酢酸ソーダ			5	5		

(いずれも水1l当りのg数)

※ ①試料としては20%×15%×0.5%の鉄板  
②附着量は60分間浸漬、光沢度は15, 30, 45, 60分の4回に分けて測定した。  
③温度は88±2°C

第4表 光沢度(%)

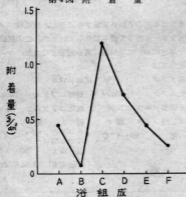
浴組成	時間(分)			
	15	30	45	60
A	13.4	14.8	14.8	14.8
B	17.8	19.2	17.2	15.8



C	11.6	15.6	15.4	14.8
D	13.8	12.0	15.2	14.8
E	17.4	20.6	22.6	23.3
F	10.7	11.3	15.6	13.6

(原板を10%としての比較値)

第4図 附 着 量



第4図で見られる如く、附着量の点においては“C”液即ち塩化ニッケル 30g/l、次亜磷酸ソーダ 10g/l 酢酸ソーダ 10g/l、の浴が、特に優れているが、光沢の点ではあまり芳しくない。又“E”液、即ち塩化ニッケル 30g/l、次亜磷酸ソーダ 10g/l、ナフタリン・チ・スルホン酸ソーダ 10g/l 浴は、附着量は余り芳しくないが、光沢は非常に優れている。しかし酢酸ソーダが混入する

浴は、亜磷酸塩と思われる沈着物が多く、常に濾過を必要とするが、ナフタリン・チ・スルホン酸ソーダの混入する浴はあまり沈着物を生じない。

ナフタリン・チ・スルホン酸ソーダを添加する場合は10~20 g/l の濃度に於て光沢は最も優れている。

#### 4 結 言

- 1 電解法に依るメッキでは電流分布が均一でないので品物の形状によつて、メッキされる厚さが異なり中には全然メッキされないところもあるが、無電解法では液に接した面にはほぼ均一なメッキが出来る。
- 2 電解メッキにおいてみられるような不可欠の「ひっかけ跡」と称される品物と導線との接触部の不メッキ箇所がない。
- 3 無電解メッキでは主に(1)式の様な反応によつて金属を析出して行くので液中の金属濃度、次亜磷酸濃度が減少して亜磷酸塩や塩酸を生成するので、これ等をたえず管理して行かねばならない。
- 4 メッキ槽は金属では析出が起るのでホーロー、ガラスライニング又は高温に耐え得る樹脂張りのものを使用しなければならない。

#### 文 献

- 1) C. A. Wurtz Compt Rend., 78, 702 (1844)
- 2) Brenner A and Riddell, Prace E. J. Research N.B.S., 37, 1 (1946)  
Proc. American Electroplaters Soc. 33.1.6, (1946)
- 3) 金属表面技術 Vol. 8, No. 3 (1957)

## 潤滑油添加剤に関する研究 (第1報)

市販2, 3の添加剤の減摩効果等に就て

藤 井 健 三  
東 正 十 郎

### §1. 緒 言

最近潤滑油添加剤として、輸入品、国産品等各種製品が市販されているが、その中二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) 製品はその組成、潤滑効果等に就て詳細な理論的説明があり、又実際使用面に於ても相当効果が出ている様であるが、軽質油をキャリアーとした減摩添加剤に就ては、その効能として潤滑作用、耐荷重能、酸化防止作用、清浄作用、腐蝕発錆防止、温度降下作用、抗乳化性向上等、ひいては燃料、潤滑油、更に電力の節減、エンチン、機械各部分の寿命の延長等とその万能を表示しているが、それらの組成、潤滑効果の理論的説明等に就ては詳細な報告が少なく、只それらの「組成中の有効成分が減摩作用により、金属面にある種の層が形成され、この摺動金属面に形成された強靱な特殊皮膜の成分に就ては未だ解明がついていないが、添加剤の活性分子の反応によるものと思われ、強い吸着性と異常な潤滑性をもっていることは明らかであり、この皮膜の作用により金属間の固体摩擦による減摩損傷が減少される<sup>1)</sup>」と説明されている。

上記事由及び実用に当つて之等添加剤の効果の有無に就て、予備的な実験を行った結果の概要を次に述べる。

### §2. 供 試 品

実験に用いた添加剤は市販軽質油状減摩添加剤 (A, B) 及び  $\text{MoS}_2$  液状製品 (C) の三種で、基油としては20番モビール油 (摩耗試験)、180番タービン油 (抗乳化性試験)、コンプレツサー油 (引火点試験) を用いた。

### §3. 減摩添加剤 (A) の簡単な性状試験

#### 1) 分 留 性 状

蒸留試験により第1表の如き結果を得た。

第 1 表

初留	90~300°C留分	残 留 油	灼熱残渣
90°C	約 80 vol. % 黄色透明芳香性、Clの反応認め	黑色粘稠油状、揮発油可溶	鉛状金属、淡黄色結晶、白色微粉末 etc.

#### 2) 引 火 点 試 験

減摩剤の引火点は潤滑油のそれに比べて低く、一例によると使用適量2~3%、添加程度では殆んど影響はないとしているが実際によれば第2表に示す如く相当その低下がみられ、高引火点油使用の必要無効に於ては、この点考慮を払ふ必要があらう。

第 2 表

区 分	引 火 点 (P.M.C.C.)
コンプレツサー油	221°C
同油に減摩剤 2% 添加	174°C

#### 3) 抗 乳 化 性

減摩剤を添加した場合の潤滑油の抗乳化性の向上を無添加の場合と比較した結果第3表の如く多少の差は認められた。

試験法は石油製品蒸気乳化度試験方法に依つた。

第 3 表

区 分	蒸 気 乳 化 度 (sec.)	平 均 (sec.)
180 番タービン油 (無添加)	200	194
	180	
	195	
180 番タービン油 減 摩 剤 (A) 2% 添加	200	176
	180	
	195	
	180	

尚上記試験は可及的に蒸気乳化状態を均等にす為、無添加油と添加油とを交互に試験を行った。

#### 4) 酸 価

酸価が潤滑油に比べて非常に高いが、之は活性酸によるものではなく、見掛上の酸価であるにしても、とに尙従来の観点よりすれば問題となるが、この点2%程度の

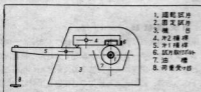
添加率の場合、基油に与える影響は僅かであろう。添加剤の酸価の実面の一例を次に示す。

酸 値	7.78
-----	------

#### §4. 摩 耗 試 験

##### 1) 試験機の機構及び実験条件

第 1 図



1. 回転試片
2. 滑走試片
3. 機 構
4. 荷 重
5. 変位検出器
6. 駆動モーター
7. 速度計
8. 荷重受付部

条件：固定試片の材質 炭素鋼、硬度シヨア-81~83

回転試片の材質 〃 〃 〃 83以上

同上回転数 760 R.P.M.

〃 直 径 34.80mm

荷 重 分銅1箇実重500 gr；前重(試

第 5 表

添加剤	添加 wt. %	摩 耗 痕			電 動 機 電 流 (Amp.)			
		W mm	L mm	Area mm <sup>2</sup>	start	max	stop	down(sec.)
Base Oil		4.03	7.57	23.95	3.08	3.90	3.13	62
A	0.5	3.83	7.20	21.60	3.20	3.88	3.25	52
	1.0	3.54	6.68	18.57	3.20	3.86	3.26	38
	3.0	3.45	6.67	18.07	3.24	4.10	3.30	22
	5.0	3.28	6.43	16.57	3.19	3.90	3.23	14
B	0.5	3.71	6.94	20.20	3.20	3.96	3.29	37
	1.0	3.51	6.59	18.12	3.20	4.05	3.25	25
	3.0	3.27	6.15	15.80	3.16	3.93	3.18	12
	5.0	2.68	5.12	10.78	3.16	3.87	3.19	9
C	0.5	3.71	7.08	20.60	3.00	4.20	3.06	17
	1.0	3.77	7.20	21.30	3.20	4.10	3.26	62
	3.0	3.19	6.07	15.20	3.23	4.00	3.29	35
	5.0	3.17	5.90	14.69	3.20	4.05	3.29	25

摩 耗 痕



試験片接触面)  
基 油 20番モビール油約20倍の負荷となる。

摩耗現象は多くの因子に左右され、その中摩耗面粗さが摩耗量に与える影響は、粗さ大なるに従い略直線的に増大し、その影響顯著であり、一般にすべり摩耗に於ける粗さの影響は高硬度の鋼材同志を組合せた場合特に著しい。本実験に於てはこの点固定試片は硬度表面仕上げ一定のものを使用した。回転試片は次の如き条件で試験の都度研磨した。

第 4 表

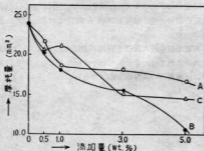
順序	研 磨 材	研 磨 時 間
1	60# AV 砥石	摩耗条痕の消滅する迄
2	サンドペーパー 1-G	45 sec.
3	〃 〃 〃 〃 0-3	〃 〃

##### 2) 添加剤の添加率の相違が摩耗痕の大きさに与える影響

試験方法 前記条件で120秒間回転後試験片摩耗痕の大きさを比較 荷重500 g × 2

第5表及び第2図に見られる如く、添加量の増加に従い、明らかに摩耗量の減少が認められた。第2図のCに於て1%点に於ける増大は、住友金属鉱山製の MoS<sub>2</sub> 添加、摩耗試験例の0.5%添加に於て最良の効果が示され、

第 2 図



1%添加の場合速に摩擦係数の増大が認められた。(Tech Note 0) という試験例との一致が認められるが 1%以上の添加に於る好結果については今後の実験により解明の必要がある。

### 3) 添加剤が電動機の電流に与える影響

試験方法 2) の場合と同じ、添加率各 3% (wt.) のものにつき行つた。

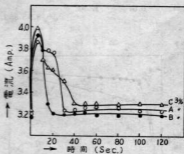
第 6 表

区 分	添加率 wt. %	start	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120	down/sec.
A	3	3.20	3.86	3.78	3.78	3.72	3.22	3.23	3.26	3.26	3.26	3.23	3.22	25
B	3	3.16	3.93	3.78	3.30	3.20	3.20	3.22	3.22	3.19	3.18	3.19	3.18	12
C	3	3.23	4.00	3.70	3.63	3.60	3.50	3.30	3.30	3.30	3.28	3.29	3.29	35

各添加剤の 3% 添加につき、電動機の電流の変化を測定した。

三者共殆んど同様の傾向を示したが特に B の電流低下が早く認められた。

第 3 図

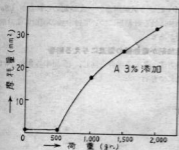


### 4) 荷重の変化による摩擦係数の相違

第 7 表

荷重 (g)	摩 擦 係 数			電 流 (Amp.)			
	W mm	L mm	Area mm <sup>2</sup>	start	max	stop	down/sec.
0	0.94	1.56	1.15	3.03	3.07	3.02	no
500	0.73	1.12	0.64	3.00	3.09	3.03	no
1000	3.36	6.53	17.21	3.00	3.80	3.07	26
1500	4.05	7.82	24.85	2.98	4.50	3.09	47
2000	4.65	8.75	31.95	2.99	6.00	3.10	46

第 4 図

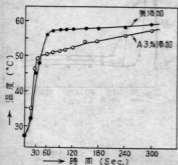


5) 減摩剤 (A) の添加に依り油温上昇に及ぼす影響

第 8 表

W mm	L mm	mm <sup>2</sup> Area	経時変化 temp(°C)/Amp																			
			0	5	10	15	20	30	40	50	60	75	90	105	120	2.5	3.0	4.0	5.0			
3.72	7.00	20.45	27.0				32.0		45.0	48.5		56.5	57.0	57.3	57.3	58.0	58.4	58.4	58.9	4.58	4.59	4.4
			3.00	4.0	4.3	4.0	3.7	3.6	(44)	3.01	3.02	3.02	3.02	3.02	3.03	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02
3.44	6.64	17.92	27.0				35.0	(24)	46.0	49.2	50.4	50.5	51.0	51.0	51.5	52.0	52.4	52.4	52.4	52.4	52.4	52.4
			2.98	3.9	3.85	3.7	3.66	3.2	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06

第 5 図



試験条件及方法は廻転時間を除き他の場合と同様である。表中( )内数値は電流低下時間秒数を示す。第5図に於て添加剤添加により油温上昇に於て無添加の場合の相違が認められた。又第8表に於て、電流の経時変化に於て電流低下の遅延が認められた。

## 5. 結 言

市販 2, 3 の潤滑油添加剤につき、その添加効果を減摩試験機を用い試験し、又軽質油状減摩剤の基礎試験を

荷重条件を除きその他の試験条件は 2), 3) の場合と同様である。第4図及び第7表に見られる如く、当然荷重の増加と共に摩耗量の時直線的な増大が認められた。

又電流値の最大及低下時間秒数は共に増加し、2,000 g 負荷に於ては、2 分間廻転中 3 回停止した。尚この実験は減摩剤(A) 3% 添加油につき行った。

行つた結果、次の知見を得た。

- 1) 軽質油状減摩剤 A, B 共に 0.5~5% と添加量を増加するに従い、摩耗量の減少を認めたが、顕著な効果を得る為には可成り大量の添加が必要の様である。
- 2) 各添加剤とも電動機電流は大なる差異を認めなかつたが、電流の急低下時間が基油のみの場合に比し、可成り短時間の内に認められた。
- 3) 荷重の増加と共に摩耗量も増大し、減摩剤(A) 添加油につき試験した場合実重 2,000 g 負荷時に廻転が停止した。基油では更に低荷重時に運転休止が認められる所から極圧潤滑に於る添加剤の効果が期待される。
- 4) 軽質油状減摩剤(A) は 80% (Vol) の芳香性塩素含有 90~300°C 揮出の溶剤を含み、灼熱残渣中には金属を認めた。
- 5) 減摩剤(A) の引火点は比較的 low、高引火点潤滑油への多量の添加は基油の引火点の低下を示す故注意を要する。
- 6) 減摩剤(A) をタービン油に 2% 添加し、蒸気乳化度を測定した結果若干の抗乳化性向上を認めた。終りに当り本実験を行うに於て試料油、文献等の提供と熱心なる御協力を戴いた氏酸素森川宮務、広瀬工場長、名倉技師、試験機の使用を許され多くの便宜を与え



## パルプ製造に関する研究(第8報)

## 中性亜硫酸法の蒸解条件に関する基礎的研究

底報「クラフトパルプの研究」Rep. 1~7 に引続き本報より  
表題の如く改題し通算 Rep. No. を冠することにする。

東 正 十 郎

## §1. 緒 言

本邦産商業樹のパルプ工業材としての活用には中性亜硫酸法によるパルプ化が最近業界の注目を引いている。一般に中性亜硫酸法による蒸解には次の2方法がある。

## 1) Impregnation method (滲透法)

1種の多段法で多量の蒸解液を以て100~110°Cで薬液の滲透をはかったのち、過剰の薬液を抜き、その後本蒸解を行う。

## 2) Basting method (どぶ煮法)

通常の化学的パルプ化法と同様の一般蒸解法で、直立定置型蒸解釜によく適応している。

従来は前法が用いられていたが、操業が簡易で蒸解条件を制御し易く、更に大容量でパルプ化当りのコストを安くする直立蒸解釜に適合する後者が現在では用いられようとする傾向にある。

この為、本研究では後者の方法を採用した。Buffer(緩衝剤)としては重曹及び炭酸ソーダーが工業的に使用されているが、コスト安なることを考慮して後者を用いた。セミケミカルパルプ化法では蒸解物の精砕が特に重要な役割を演ずるが、これに就ては蒸解チツブをリファイナーにかけ、次いでスクリーンを通し、スクリーン粕を再リファイナー、スクリーンにかけて解繊する方法を採る様にした。

## §2. 実験試料及び実験法

## 1) 実験試料

広島県下の産材活用目的から本研究では広島県産赤楠、白楠及び下駄製造時の産材として比較的少量に調生する『しなの木』を夫々25×20×2~3mmのチツブ状にしたものを用いた。赤楠、しなの木の成分分析を第1表に示す。

第1表 赤楠、しなの木の成分

材名	灰分	アルコール ベンゼン 抽出物	ホロセル ローズ	ペントザ ン	リグニン
赤楠	0.45	1.60	79.02	22.21	23.21
しなの木	0.91	2.98	84.25	22.56	19.69

## 2) 蒸解条件

蒸解は不銹鋼製オートクレーブ内に容量200ccのバイレツクスガラス管を4本同時挿入し、絶乾50gr.のチツブを充填し、外浴は概ね蒸解液と同一の組成のものを用い蒸解に附した。4本1組の実験を行ったので、少くとも温度圧力の不平均を避け得たものと考えられる。別にチツブ絶乾300g充填の本蒸解をも行った。蒸解条件範囲を次に示す。

最高温度	160~180°C
同上到達時間	2時間
同上保持時間	0~8時間
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 使用量	15~25%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	no Buffer~1:4まで
液比	3~7

蒸解物は一夜充分水洗し、廢液をよく洗い去った後、軟化したチツブをホモゲナイザーに2~3分間かけてパルプ化した。長時間この機器にかけることは繊維を切断する怖があるので上記の如く短時間の処理にとどめた。

## 3) 分析手法

薬液中のNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>の分析はその1ccを100ccに稀釈しその10cc(原液0.1cc相当)に澱粉液を指示薬としてN/100I<sub>2</sub>液にて滴定した<sup>1)</sup>。

ペントザン、リグニンの定量はTappi T223m-43及びT222m-50に依り、又Cl<sub>2</sub>吸収量は改良Tingle法<sup>2)</sup>を用いた。

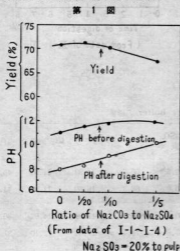
## §3. Buffer(緩衝剤)の影響

Phelps<sup>3)</sup>は晒用パルプ(70%収率)を製造する時にはNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>と重曹の比が4:1、未晒用パルプ(80%収率)を製造する時には7:1の薬液が良いとし、又最良のパルプを与える蒸解終了時のpHは7.2~7.5がよいという<sup>4)</sup>。

一般に亜硫酸法を以てするセミケミカル法では蒸解後の液が中性或は微アルカリ性となる様な条件を用うる。木材から脱リグニンを行う薬剤の主成分は此の場合、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>ではあるが、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>のみの蒸解液は木材からの精酸、タンニン酸等の存在、生成によつて蒸解液が微酸性となり、パルプの酸加水分解を起し、又鉄製の蒸

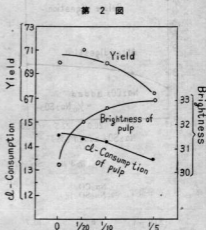
解釜や器械を著しく腐蝕するから、これを防止する為、補助成分としての  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  又は  $\text{NaHCO}_3$  の共存を必要とする。

Buffer の必要量は樹種により異なるも、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  使用量 15~20% (対チップ)、最高温度  $170^\circ\text{C}$ 、その持続時間 2 時間、液比 4~5 の通常の蒸解条件下では赤楠及び赤松は使用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  量の 1/5 以上、酸性成分を多く含むと考えられるしなの木、及び白楠は 1/5 以上の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



を必要とすることが実験の結果認められた。

赤楠を試料とした場合を例にとり、蒸解条件の Buffer に及ぼす影響と Buffer がバルブ収率及び白色度に及ぼす影響を第 1~第 4 図、第 2 表に示す。



第 1 図、第 2 図から明らかな如く、Buffer 量の増加に伴い、①収量は減少、② pH は上昇し、③  $\text{Cl}_2$  消費量の低下からリグニンの溶出が増し、④白色度が増加することが分る。第 2 表からベントザンの溶出程度の差は赤楠の場合僅少の様である。

第 2 表 赤楠蒸解に及ぼす Buffer の影響

蒸解番号	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 添加量 (対 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 比)	pH 蒸解前後	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 消費率	バルブ収率	ベントザン	$\text{Cl}_2$ 消費量	白色度
I-1	no.	10.9 7.9	50.4	70.8	20.67	14.5	30.3
2	1 : 20	11.5 8.2	56.4	71.2	21.40	14.4	32.1
3	1 : 10	11.7 9.0	65.5	70.2	21.20	14.2	32.7
4	1 : 5	11.9 10.2	70.0	67.6	20.28	13.6	33.0

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  使用量(対チップ)% 20%、最高温度  $165^\circ\text{C}$ 、圧力  $6.7\text{kg}/\text{cm}^2$ 、最高温度保持時間 2.0 時間、液比 4

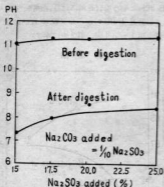
第 3 図は各種  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  添加量に対し  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を一定とした場合の蒸解前後の pH を示したが  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  量の大なるもの程、廢液の pH 高く従つて  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  量を少くしても良いことを示している。

第 4 図は  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  15% 対絶チップ添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  の 1/5 Buffer として用いたもの蒸解時間経過毎の廢液の pH を示したが、比較的蒸解温度の高い此の場合 (XII-1~XIV-1) に於ても 4 時間蒸解後に於て始めて pH 7.0 に低下するのを認めた。第 3 表は

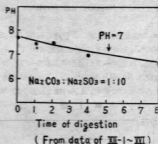
しなの木、白楠を用いて Buffer の影響を調べた結果であるが、no Buffer 時は明らかにベントザン量少く、ベントザン分の酸加水分解が進み、収率も低下することが認められる。



第 3 圖



第 4 圖



第 3 表 しの木、白物蒸解に及ぼす Buffer の影響

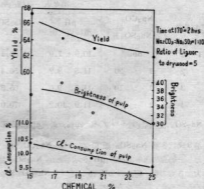
材 種	蒸解番号	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (対Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 比)	pH		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費率	パルプ 収 率	ペントザン Cl <sub>2</sub> 消費量	白色度
			蒸解前	後				
しの木	XIV-1	no	10.7	6.0	62.5	66.5	14.34	11.51
	-2	1:5	11.8	6.7	60.0	68.3	18.80	11.32
白 物	XIV-3	no	10.7	6.1	60.6	69.3	17.39	14.97
	-4	1:5	11.8	7.0	57.8	71.4	17.81	12.10

## § 4. 薬品使用量及び薬品濃度の影響

実際にパルプ化作用に寄与する Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> の使用量は通常木材に対し 10~20% であるが樹種により異なり、又目的とするパルプが未晒用か漂白用であるかにより異なる。工業的には廃液中に 8~10gr/l 残存するとされているが、この薬品残存量も可及的少くし面も所望の収率と品質を持つパルプを作る様に留意せねばならぬ。McGovern は米國産 Black gum を試料とし詳細に研究を行い、望ましい蒸解度のパルプを得るためにはこの薬品の使用量及び濃度を適当に選択する必要があることを指摘している。この為本実験では赤楠を試料として他の条件を一定として薬品使用量及び濃比を変化してそれら及びその影響を検討した。先ず薬品使用量に就て第 5 図及び第 4 表に実験の結果を示す。

薬品使用量の増加と共に収量、白色度、Cl<sub>2</sub> 消費量が低下することが認められる。収率 70% 附近を希望する蒸解に於ては、本蒸解条件下赤楠の場合、薬品使用量は 15% 位で良い様である。

第 5 圖



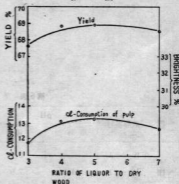
第4表 赤糖蒸解に及ぼす薬品使用量の影響

蒸解番号	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 使用量 (対チツブ%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 添加量 (対Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 比)	pH		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費量	パルプ収率	ペントザン	Cl <sub>2</sub> 消費量	白色度
			前	後					
II-1	25	1:10	11.4	8.4	48.4	62.2	19.53	9.72	36.5
2	20	※	11.3	8.1	55.2	63.1	18.79	9.92	39.0
3	17.5	※	11.3	8.0	58.0	64.3	18.80	10.52	33.0
4	15.0	※	11.1	7.4	69.0	66.4	18.02	10.29	31.5

最高温度 173°C, 最高圧力 8.3kg/cm<sup>2</sup>, 最高温度保持 2時間 液比 5

次に薬品濃度に就ては薬品使用量を一定にし液比を種々変化せしめた結果を第6図及び第5表に示す。

第6図



第5表 赤糖蒸解に及ぼす薬品濃度の影響

蒸解番号	液比	pH		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費量	パルプ収率	ペントザン	Cl <sub>2</sub> 消費量	白色度
		蒸解前	後					
III-1	3	11.55	7.68	58.7	67.6	19.15	11.76	32.0
2	4	11.5	7.69	67.9	68.8	19.88	13.06	30.1
3	5	11.38	7.72	62.9	69.2	21.60	13.21	30.0
※ 4	7	11.35	—	—	68.5	19.20	12.60	32.5

最高温度 167°C, 最高温度保持 2時間, 最高圧力 7.2kg/cm<sup>2</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(対チツブ) 17.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(対 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 1/2

※ガラス管破損し幾分外溢の影響を受く。

液比3の場合は本実験では蒸解終了時残液少く、不均一な蒸解となった。回転木釜を用いるとか蒸解液循環方式を此の場合は採用する必要がある。薬品濃度が大なる程蒸解度が進む様である。

### §5. 蒸解温度の影響

M. W. Brag 及び P. R. Eastwood<sup>2)</sup> は蒸解温度の影響を詳細に研究して温度 10°C の上昇により、脱リグニン速度が2倍となることを示した。即ち薬品使用量同

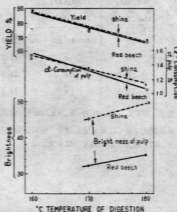
一でも収率及び品質を同じくするパルプが蒸解時間約 1/2 で蒸解出来ることになる。温度に関連して圧力の問題があるが蒸解圧力は酸性亜硫酸の場合程重要視されていない。中性亜硫酸法の場合は水蒸気以外の圧力としては蒸解中に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の分解により、又木材成分より発生する CO<sub>2</sub> のみであり、これは蒸解液をアルカリ側から酸性側に向ける以外蒸解の化学反応に関与しない。

又薬品の滲透に関しては、これも酸性亜硫酸の場合程重要でないが、滲透が不完全な場合は解繊し難く褐色の

芯 (Shive) を生じ漂白を行う場合はこれが障害となる  
ことが経験される。各蒸解温度毎、材種毎の実験結果を  
第7図及び第6表に示す。

各材共に160°C 2時間ではホモグナイザーによる解繊  
は困難であつた。四種の材の内、しなの木が最も白色度  
高かつた。F. G. Rawlingら<sup>4)</sup> はアスペンの蒸解では  
170°C迄はリグニン以外の物質が何ら除去されないと云  
っているが本実験では170°Cで既に幾分ペントザン分の  
溶出が起つていることが認められた。

第7図 赤楠、しなの木の蒸解に及ぼす最高  
温度の影響



第6表 蒸解温度の影響

材種	蒸解番号	pH		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費率	収率	ペントザン	Cl <sub>2</sub> 消費量	白色度
		蒸解前	後					
赤楠	IV-1		8.8	25.4	86.8	21.39	15.41	—
	V-1	11.5	7.9	53.4	73.4	20.82	13.34	32.0
	VI-1		7.5	—	65.8	—	10.50	35.5
しなの木	IV-2		7.05	10.0	87.8	19.21	14.95	—
	V-2	11.5	6.8	40.2	74.8	16.42	12.80	45.0
	VI-2		6.0	86.7	67.0	13.99	11.31	49.0
白楠	IV-3		7.1	15.4	89.0	20.44	16.40	—
	V-3	11.5	6.7	44.4	77.0	18.69	14.43	38.0
	VI-3		6.5	75.6	69.0	16.59	12.81	35.0
赤楠	IV-4		8.4	15.4	91.6	9.09	22.21	—
	V-4	11.5	8.4	31.2	87.2	7.48	19.09	—
	VI-4		8.6	—	75.2	6.28	13.97	30.0

蒸解条件 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 対チップ% 15.0 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 対 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 1/20  
液比 4 最高温度保持時間 2時間

## §6. 蒸解の時間的経過

最高温度到達から0~8時間にかけて最高温度保持時  
間を変えて蒸解を行った結果を第7表~第10表に一括示  
し、その内赤楠に就ての時間的経過を図示せば第8図の

如くなる。

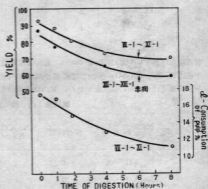
第7表 赤楠及びしなの木(其の一)

材種	実験番号	保持時間	pH		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費率	バルブ収率	ペントザン	Cl <sub>2</sub> 消費量	白色度
			蒸解前	後					
赤楠	VI-1	0		8.0	15.7	93.2	21.90	17.90	24.0
	VII-1	1		7.7	29.0	88.2	21.62	16.93	14.3
	IX-1	2	11.6	7.6	51.1	80.4	21.42	15.28	20.0
	X-1	4		7.5	79.7	72.1	20.15	12.74	29.7
	XI-1	8		7.2	81.1	69.2	19.82	11.12	26.6
しなの木	VII-2	0		7.0	13.6	90.3	20.37	17.08	—
	VIII-2	1		6.7	—	86.3	19.41	16.12	—
	IX-2	2	11.6	6.4	84.3	81.0	18.98	14.57	—
	X-2	4		6.1	—	69.8	17.91	12.91	39.6
	XI-2	8		6.2	82.1	64.1	14.68	11.91	38.0

最高温度 160°C (圧力 6.0kg/cm<sup>2</sup>), 最高温度到達 2時間 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 添加量(対チップ) 15.0%,  
液比 4 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> = 1 : 10

しなの木の場合, Buffer としての Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> の 1/4 程度では廃液 pH 7.0 以下に 1 時間蒸解後にはなり, 赤楠に比しペントザンの溶出多きことを示している。

第8図 赤楠の蒸解時間的経過



第8表 赤楠及びしなの木(其の二)

材種	実験番号	保持時間	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	pH		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費率	バルブ収率
				蒸解前	後		
赤楠	XII-1	0			7.7	25.0	86.8
	XIII-1	1			7.5	54.2	76.4
	XIV-1	2	1:10	11.7	7.5	72.1	65.0
	XV-1	4			7.0	84.1	65.2
	XVI-1	8			6.7	91.1	58.6

しなの木	XII—2	0	1:4	12.0	6.8	22.4	83.7
	XIII—2	1			6.6	47.5	76.7
	XIV—2	2			6.3	77.8	70.3
	XV—2	4			6.1	80.0	64.0
	XVI—2	8			6.0	88.9	61.6

最高温度 173°C (圧力 8.3kg/cm<sup>2</sup>), Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 添加量 (対チップ) 15.0%, 液比 5

第9表 白楠及び赤松(其の一)

材種	蒸解番号	保持時間	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費率	バルブ取率	白色度
				蒸解前	後			
白楠	VII—3	0	1:10	11.6	7.5	13.9	93.8	—
	VIII—3	1			6.6	30.4	91.1	—
	IX—3	2			6.5	43.6	82.6	—
	X—3	4			6.5	62.5	73.4	38.7
	XI—3	8			6.1	75.7	68.3	36.3
赤松	VII—4	0	1:10	11.6	8.8	11.1	95.6	—
	VIII—4	1			8.7	26.8	94.7	—
	IX—4	2			8.6	40.0	89.7	—
	X—4	4			8.5	60.0	83.9	—
	XI—4	8			8.3	77.9	81.5	—

最高温度 160°C (圧力 6.0kg/cm<sup>2</sup>), 最高温度到達 2時間 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 添加量 (対チップ) 15.0%, 液比 4  
赤松は15.0% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 添加では蒸解が困難で可成り多量の薬品を使用する必要がある。又白楠の場合も、チップの厚さが3mmを越すものは中央部未蒸解に終るものが多かった。

第10表 白楠及び赤松(其の二)

材種	蒸解番号	保持時間	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費率	バルブ取率
				蒸解前	後		
白楠	XII—3	0	1:4	12.0	7.8	20.0	88.6
	XIII—3	1			7.6	45.7	77.2
	XIV—3	2			7.2	75.1	68.8
	XV—3	4			7.0	78.9	65.7
	XVI—3	8			6.4	88.9	59.3
赤松	XII—4	0	1:10	11.7	8.6	17.8	90.8
	XIII—4	1			8.5	41.3	87.4
	XIV—4	2			8.5	61.5	82.3
	XV—4	4			8.2	80.4	76.6
	XVI—4	8			7.9	86.7	72.5

最高温度 160° (圧力 6.0kg/cm<sup>2</sup>), 最高温度到達 2時間, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 添加量 (対チップ) 15.0%, 液比 4

赤楠、しなの木に就て第7表の結果から両材の蒸解の

時間的経過を比較せば第11表の如くなる。

第 11 表

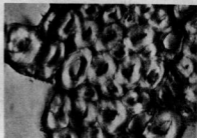
材 種	蒸 解 時 間	リグニン(対原木%)		ペントザン(対原木%)		ペントザン溶出量 + リグニン溶出量	収率減少
		残 留 量	溶 出 量	残 留 量	溶 出 量		
しなの木	原 試 料	19.69		22.56			
	0	14.4	5.3	18.3	4.3	9.6	9.7
	1	14.0	5.7	16.7	5.8	11.5	13.7
	2	12.7	7.0	11.4	6.2	13.2	19.0
	4	5.6	14.1	12.5	10.1	24.2	30.7
	8	4.8	14.9	9.4	13.2	28.1	35.9
赤 楠	原 試 料	23.21		22.21			
	0	16.5	6.7	21.90	0.3	7.0	6.8
	1	14.0	9.2	21.62	0.6	9.8	11.8
	2	10.3	12.9	21.42	0.8	13.7	19.6
	4	5.8	17.4	20.65	1.6	19.0	27.9
	8	3.5	19.7	19.82	2.4	22.1	30.8

第11表のリグニン量は  $Cl_2$  消費量より改良 Tingle 法<sup>2)</sup>によるセミカルパルプ中のリグニン算出法により算出した。ペントザンの溶出量がしなの木の場合が赤楠に比し大なるは蒸解液の pH が中性より微酸性になっている為、ヘミセルロース部分たるペントザンが加水分解溶出を来した為である。収率減少とペントザン溶出量+リグニン溶出量の差が長時間蒸解物に就て大なるはペントザン以外の水可溶性成分の多いによるものであろう。

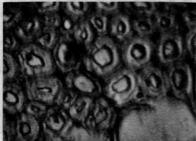
#### §7. クロスセクションによる蒸解物の観察

白楠を実験試料とし、温湯にて一週間煮沸軟化せしめたものをマイクロトープにより厚さ  $5\mu$  程度にとり、スタンレス鋼に入れ蒸解に附し、蒸解時間経過毎の中間層溶出の程度を写真観察した結果は蒸解4時間後に於ても中

間層は完全に除去されあらず、中間層としてのリグニンの溶出は他の化学パルプ化程著しくなかつた。



Digestion time = 2 hrs.



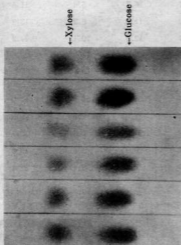
Digestion time = 1 hr.



Digestion time = 4 hrs.

## §8. ペーパー・クロマトグラフによるヘミセルロース溶出の状況

赤松の原木及び各時間経過毎の取得パルプに就て72%  $H_2SO_4$  処理, 4時間30分; 3%  $H_2SO_4$  濃度での加熱加水分解6時間後,  $BaCO_3$  にて中和し濾過後, 醋酸にて微酸性 ( $pH=4\sim5$ ) とし濃縮シラップ状となし1mm単位にてペーパークロマトグラフにかけ, Butanol:



Digestion time = 8 hrs.	(Pentosan = 19.82%)
Digestion time = 4 hrs.	(Pentosan = 20.15%)
Digestion time = 2 hrs.	(Pentosan = 21.42%)
Digestion time = 1 hr.	(Pentosan = 21.62%)
Digestion time = 0	(Pentosan = 21.90%)
Original Wood	(Pentosan = 22.21%)

## §9. 結 言

以上の実験結果を総括せば次の如くなる。

- 1) しなの木, 白樺は酸性成分多く, 従つて, 赤松, 赤松に比し多くの Buffer を必要とし, 薬品使用量15~20% (対チップ) に於ては  $Na_2CO_3$  を前者の場合  $Na_2SO_4$  の1/2, 後者では1/3を要する。
- 2) 薬品使用量は最高温度保持2時間蒸解で70%の取率を得るためには赤松, しなの木, 白樺の如き調葉樹林では15%, 赤松は20%以上を要する。
- 3) 薬品濃度としての液比は直立罐に於ける Basting method では4~5を適當とし, 3では不足である。
- 4) 蒸解温度は調葉樹では170°C, 針葉樹では180°Cが適當である。
- 5) 蒸解時間は最高温度170°C, 薬品添加量15%では2~3時間が調葉樹の場合適當であるが, 赤松に於ては同一条件の場合4~8時間の最高温度保持時間を必要とする。
- 6) 各蒸解時間毎のクロスセクション及び加水分解物のペーパークロマトグラフ観察の結果は中間層の溶出は

Alcohol: 水 = 4 : 1 : 1 にて2次展開をなし, 乾燥後 Butanol 100cc, anilin 0.93gr, フタル酸 1.66gr 配合の顯色劑にて顯色せしめた結果の比較をなしたが, キシロースの溶出量僅少で8時間蒸解物に就ても原木に近いクロマトグラフを与えた。即ち, 中性亜硫酸での調葉樹の蒸解はキシロース分の溶解が少く従つて高収率を与えることが出来ることが認められる。

僅少でキシロース分の除去も少いことを認めた。

終りに当り, 本実験の爲に御指導を与えられた京大繊維化学教室の堀尾, 今村両博士に深謝する。

## 参 考 文 献

- 1) Solvay Process Comp.: Tech. Service. Rep. No. 28, 46 (1946)
- 2) P. E. Irout etc.: Tappi 36, No. 3, 3 (1953)
- 3) M. W. Phelps: Northeastern Wood Utiliz.
- 4) E. L. Keller & J. N. McGovern: Tappi 32, 400 (1946)
- 5) M. W. Brag & P. R. Eastwood: Paper Trade J. 93, No. 17, 188~192 (1931)
- 6) F. G. Rawling & J. A. Staidl: Paper Trade J. 81, No. 8, 49-51 (1925)

# パルプ製造に関する研究 (第9報)

## 中性亜硫酸パルプの造紙性に関する研究

東 正 十 郎

### § 1 結 言

中性亜硫酸パルプの造紙性及び強度的性質はそのパルプ収率と密接な関係があり、強度の最高は収率50~60%間にあり、収率80%を越えると急激に強度が減少すると云われている<sup>1)</sup>。又中性亜硫酸パルプの漂白には三段漂白法が一般に用いられている<sup>2)</sup>。又明解時間はヘミセルロースが多く残留している関係上、少くて済む<sup>3)</sup>。これら中性亜硫酸パルプの明解漂白、低力性等造紙性に関する基礎的研究を行った。

しなの木、赤楠を試料とし 300 gr. を本蒸解に附しその生成パルプに就て化学成分のバランスを調べた。

第1表 蒸解条件

樹 種	赤楠 (XIII)	しなの木 (XIX)
最高温度及保持時間	170°C 2hrs.	〃
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 使用量 (対チツブ%)	15	〃
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (重量比)	1 : 10	1 : 4
液 比	4	4

### § 2 化学的にみた中性亜硫酸パルプの特質

第2表 化学成分のバランス

樹 種	赤 楠		し なの 木					
	原 木	パ ル プ 対パルプ 対原木	除 去 率	原 木 パ ル プ 対パルプ 対原木	除 去 率			
収 率 %		70.6	29.4		68.6	31.4		
灰 分	0.45			0.91				
アルコール抽出	1.60			2.98				
リグニン %	23.21	7.6	5.5	17.7	19.69	8.0	5.6	14.1
ペンタザン %	22.21	17.35	12.3	9.9			10.2	
Cl <sub>2</sub> 収 率 %		12.2		(27.6)		12.7		(24.3)

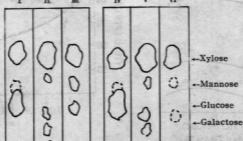
リグニン、ペンタザン溶出量の和と収率からの除去率の差からしてしなの木の方が赤楠より水溶性成分多きことが明らかである。

赤楠に就て L. E. Wise<sup>4, 5)</sup> の方法に従い、原木及び

取得パルプのホロセルロース及びホロセルロースから5%及び24% NaOH 抽出によるヘミセルロースA、Bの酸加水分解物によるペーパー・クロマトグラフは第1図の如くキシロース分の溶出が殆ど認められない。

第 1 図

ホロセルロース I のヘミセルロース A の抽出物  
ホロセルロース II のヘミセルロース B の抽出物  
ホロセルロース IV のヘミセルロース A の抽出物  
ホロセルロース V のヘミセルロース B の抽出物





中性重硫酸パルプの特質であるペントサン (Xylose, Mannose) 分の溶出の量少であることが第1図からよく知ることが出来る。

### § 3 ヘミセルローズよりみたバランス

赤楠、しなの木の原木、本蒸解パルプに就て、前述の

Wiseの方法により分離したヘミセルローズの収率は第3表に示す如く両材とも、ヘミセルローズ中蒸解過程に於て失われるものはヘミセルローズAの部分が大部分でヘミセルローズB溶出は少い。又 $\alpha$ -纖維素は両材共に殆ど溶出してないことが認められる。

第 3 表

材 種	赤 楠		し なの 木	
	原 木	パ ル プ	原 木	パ ル プ
ホロセルローズ収率%	79.02	60.20	84.25	56.10
ヘミセルローズA(対原木%)	29.42	10.90	34.05	9.90
ヘミセルローズB(%)	5.60	3.30	4.85	4.40
$\alpha$ -纖維素(%)	44.0	46.0	46.2	42.2

### § 4 蒸解度とパルプの強度的性質との関係

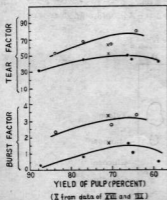
赤楠しなの木に就て、叩解度40°SRにて各収率のパルプの機械的性質を比較した結果は第4表及び第2図に

示す如く収率65%附近に於て最大強度を示し得た。時間の経過による収率の低下は第3図の如く両材とも同様であつた。

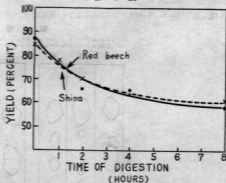
第 4 表

樹 種	蒸解番号	蒸解時間 (170°Cにて)	収 量 (%)	機 械 的 性 質		
				叩解度SR	比較強度kg/cm <sup>2</sup>	引 裂 度
赤 楠	XII -1	0	86.8	40	0.3	33
	XIII -1	1	76.4	40	0.8	44
	XIV -1	2	66.0	40	1.7	49
	XV -1	4	65.2	40	1.1	44
	XVI -1	8	58.6	40	0.4	35
	し なの 木	XII -2	0	83.7	40	2.3
XIII -2		1	78.7	40	3.9	67
XIV -2		2	70.3	40	2.8	64
XV -2		4	64.0	40	3.4	80
XVI -2		8	61.6	40	0.3	50

第 2 図



第 3 図



蒸解結果を第5表に示す。

第5表

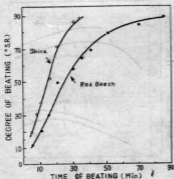
材種	蒸解番号	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	液比	pH		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費率	パルプ収率	ペントザン	Cl <sub>2</sub> 消費量	白色度
				蒸解前	後					
赤楠	XVII	1:10	4	11.6	7.9	75.5	70.6	19.35	12.20	29.0
	XVIII		5	11.4	7.1	74.5	74.5	19.52	11.50	31.0
しなの木	XIX	1:4	4	12.1	7.2	71.3	68.6	18.09	12.90	50.0
	XX		5	12.0	7.2	69.2	69.2	16.43	11.10	43.0

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 使用量 (対チップ) 15%, 最高温度到達 2時間  
最高温度170°C (圧力 8.0kg/cm<sup>2</sup>) 最高温度持続 2時間

### §5. パルプの叩解度と強度の性質

中性亜硫酸パルプの叩解はヘミセルロース含量の多き所より一般に叩解が容易であるが、本蒸解赤楠、しなの木両材に就き叩解速度を比較した結果は第4図に示す如く非常に叩解容易にして、しなの木の方が赤楠より叩解がより容易であることを認めた。各叩解度に於ける紙力性の試験は第6表及び第5図に明らかなる如く叩解度60°SR附近に於て最大強度を示すことを認めた。

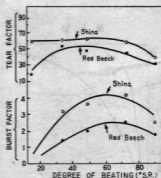
第4図



第6表

蒸解番号	叩解度 (SR)	比破裂度 kg/cm <sup>2</sup>	引裂度
赤楠	未叩解	0	18
	34	1.4	55
	49	2.0	46
	XVII 72.5	2.5	47
	90.0	1.7	33
しなの木	未叩解	0	58
	31	3.1	59
	49	3.6	61
	XIX 72.5	4.4	58
	89	2.5	31

第5図



### §6. 漂白に於けるパルプの強度の性質の向上

未晒セメキカルパルプは漂白用として、蒸解した時でも普通の化学パルプより多くのリグニンを含有している。僅かしかリグニンを除去しないで可成り高い白色度

のものを得る為の一段次亜硫酸塩漂白法と、リグニンを可及的多く除去して高い白色度を得るための三段漂白法が中性亜硫酸パルプの漂白には用いられているが筆者は赤楠に就て三段漂白を行った。漂白用供試品及び漂白条件、漂白結果を第7表に示す。

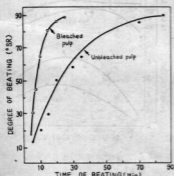
第 7 表

供 試 品	区 分	蒸解番号	薬 品 量		温度保持	液 比	収 率 %	Cl <sub>2</sub> 収収量		
			Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>						
未 晒 バ ル プ	未 晒	XVII	15%	3/10	170°C 2hrs.	4	70.6	12.2		
	晒 用	XVIII	15%	3/10	同 上	4	74.5	11.5		
三 段 漂 白	行 程	バルブ濃度%	有効塩素使用量 (対バルブ Cl <sub>2</sub> 収収量)		NaOH 添加%	温 度 (°C)	時 間 (hrs)			
	第 1 段	塩 素 化	80%		(HCl 添加)	室 温	1.5			
	第 2 段	アルカリ処理	—		2.0	50	1.0			
	第 3 段	晒 粉 漂 白	20%		1.5	35	2.5			
漂 白 結 果	pH		収 率 (%)		分 析 値 %		白 色 度			
	塩 素 化 前	アルカリ処理前	晒 粉 前	晒 粉 後	対 バ ル ブ	対 チ ヅ プ	リグニン	ペントザン		
	1.7	1.9	—	11.3	11.3	11.2	84.6	63.0	2.21	20.31
漂 白 バ ル ブ の 強 度	比 破 裂 度 kg/cm <sup>2</sup>			引 裂 度						
	45°SR	72.5°	88°	45°	72.5	88.5				
	2.2	2.9	2.7	70	62	48				

収率は対チツプ63.0%で白色度が低かつたが、ペントザンの漂白中での溶出は僅少であつた。

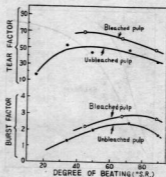
叩解速度は漂白バルブが未晒バルブより大であることが第6図に於て明らかである。第7図は漂白前後のバルブの低力性の比較を图示したものであるが漂白により比破裂度、引裂度共向上した。

第 6 図



赤楠、しなの木の叩解前後の繊維図を写真観察した結果からしなの木の方が赤楠より繊維が広く叩解が容易であることを認めることが出来た。

第 7 図

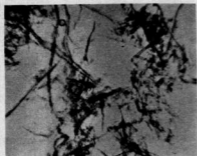


## 第8回 叩解前後の繊維図

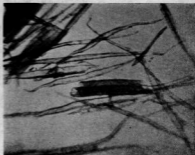
赤楠未叩解



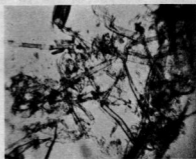
赤楠叩解度 50°S.R



しなの木未叩解



しなの木 50°S.R



## §6. 結 言

- 1) 中性亜硫酸蒸解バルブの溶出へミセルローズ中へミセルローズAの溶出が大でBは殆ど残留し、 $\alpha$ -繊維素は殆ど冒されぬことが、ペーパー・クロマトグラフの結果及びへミセルローズのバランスからも認められる。
  - 2) 中性亜硫酸バルブの叩解速度は大で赤楠に比し、しなの木が叩解容易であった。
  - 3) 比較強度、引裂度は Aspen 程度の強度を与え、しなの木の方が、赤楠に比し低力性大の傾向がある。
  - 4) 三段漂白によつてもペントザンの溶出少く、対チツブ60%以上の収率を以て白色度70に近い漂白バルブを得、その強力性は未晒のそれに比し向上した。
- 終りに当り本研究の為、御指導を与えられた堀尾教授

今村課頭に深謝致すと共に実験に協力を得た山下助手、西雇員、大学4回生岡村圭造、山陽バルブ実習員竹村氏に感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) G. H. Chidester : Paper Mill News June (1949)
- 2) D. J. MacLaurin & Co-worker : Tappi 553 (1953)
- 3) Henry, J. Perry : Paper Trade J. 131, No. 22, 152 (1950)
- 4) L. E. Wise : Ind. Eng. Chem. Anal. Edition 63, 17 (1945)
- 5) L. E. Wise : Paper Trade J. 122, No. 2, 35 (1946)

## パルプ製造に関する研究 (第10報)

## 中性亜硫酸ソーダ蒸解法の研究

東 正 十 郎  
社 和 多 留  
金 屋 敷 み よ 子

## §1. 緒 言

近時パルプ原木事情は乱伐により益々悪化の傾向にある。これが為、調製樹の利用が熱心に研究され既に事業化の域に達したのも少なくないが、調製樹の欠点は繊維長が2mmに満たぬ為、通常のパルプ化法では高い強度の紙料が得難い。成分的には針葉樹に比し、リグニン、繊維素分少く、ヘミセルローズが多い。リグニン含有量の少い事はパルプ化の為には好ましいが、亜硫酸法、グラフト法等によつてはヘミセルローズの大部分が除かれ、パルプ収率が原木に対し35~45%となる。

このヘミセルローズはパルプに強度を与え調製樹の短繊維の欠点を補い得るものである。収率に於て碎木パルプに近く性質に於て化学パルプと似たパルプを従来パルプ材として余り用いられなかつた調製樹から製造せんとして近時業界の注目を集め、その生産が急激に我国でも見られるに至つた中性亜硫酸セミケミカルパルプ化法は、木材を亜硫酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) を主薬とする蒸解液で柔軟化して繊維素結束物質であるリグニンを幾分除去し繊維素、ヘミセルローズを多く残留せしめる化学的操作の後、ドフドミル等による機械的離解の操作で以て解繊する2段階化法で原木に対し板紙用及び調合紙料としてのパルプが60~80%の高収率で得られるものである。

本県松永市の下駄製造の際生ずる“しなの木”“どろの木”等の多量の調製樹廃材は上記の中性亜硫酸ソーダ法により、高収率のパルプ化が可能であろうと考え、しなの木を実験試料として適当な中性亜硫酸法による蒸解の基礎的研究として適当蒸解条件を見究め且つ、蒸解中の繊維素ヘミセルローズの溶出挙動をも併せて観察した。

## §2. 実験方法

1) 原料チップ……広島県松永市下駄製造時の廃材しなの木  $120 \times 25 \times 35 \text{mm}$  を小型実験用チップにより生長方向に平行な断面 ( $25 \times 30 \text{mm}$ ) をもつ直方体 (厚さ2mm) の均一チップとなしたものを使用した。

2) 蒸解罐……鉤鉄製内容 1.5l 耐圧釜の蒸解罐を用い、ガスバーナーにより下部より直接加熱した。

3) 蒸解工程……絶乾 100gr. 相当チップと所要薬液 (液比5) を罐に装填し1時間で  $120^\circ\text{C}$  に上げ、 $120^\circ\text{C}$  到達時30秒間ガス抜きを行い、更に1時間で所定蒸解温度に到達せしめた。薬液のチップへの滲透を充分ならしめる為、最高温度到達時間を長く選んだ。蒸解終了後は釜を直接水にて急速に冷却し、内容物を取り出し廃液と蒸解チップを蒸解終了後5分以内に分離した。

4) パルプ取得率……チップ状原料は水洗後、小型ビーター (内容5l) により単繊維に離解し充分水洗し、 $100\sim 105^\circ\text{C}$  で乾燥後秤量し絶乾原料チップに対する%で示した。

5) 薬品使用量…… $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (純度85.7%) は純度換算し純  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は試薬1級をそのまま計量し絶乾チップに対する%で示した。 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  の純度及び廃液中の  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  残存量は沃度測定法即ち沃度規定液を塩酸性となして後試験液を加え、チオ硫酸ソーダ規定液を以て滴定する方法により行つた。

6) パルプ分析法……ベントザンは TAPPI-T-223m-43 に依り、リグニンは TAPPI-T-223m-50 の方法に依り行い、原木に対する%を以て表わした。

ヘミセルローズは L. E. Wise<sup>1)</sup> の方法によりホロセルローズを調製し、5%、24%、NaOH 抽出残渣から原木に対する%で求めた。ヘミセルローズA、Bは L. E. Wise<sup>1)</sup> の方法によつてホロセルローズの5% NaOH 抽出物からAを、その残渣の24% NaOH 抽出物からBを得て原木に対する%で示した。

7) pH……島津製ガラス電極 pH メーターを用い蒸解後直ちに測定を行つた。

## §3. 実験結果とその考察

通常の中性亜硫酸ソーダ蒸解法には多量の蒸解液を用いて  $120^\circ\text{C}$  前後で薬液の滲透を行つて後、過剰の液を排出後本蒸解を行う滲透法 (Impregnation method) と

比較的少量の蒸解液を以て通常のバルピングを行う“どぶ煮法”(Basting method)の2法があるが、筆者らは蒸解薬液の少量使用、蒸解時間の短縮の見地から後

者の蒸解法を採用した。

実験試料として用いたしなの木の化学成分試験の結果を第1表に示す。

第1表 供試しなの木の成分

成分	水分	アルコールベンゼン(1:1)抽出物	灰分	ペントザン	リグニン	ホロセルロース
%	6.59	1.97	0.98	19.80	20.97	78.34

中性亜硫酸ソーダ法の化学段階に於ける大きな因子の中には一般のバルピングの条件としての薬品使用量、同濃度、蒸解時間、最高温度の外に他の因子として緩衝剤(Buffer)、加水分解前処理等があるが、筆者らは此等因子の内、Buffer、薬品使用量、最高温度及び同保持時間の4条件に就て検討を行った。

### 1). 緩衝剤(Buffer)の影響

$\text{Na}_2\text{SO}_3$ のみを以て no Buffer で蒸解を行った場合は蒸解中に木材から生成する有機酸の為、釜中の pH は酸性となり鉄製容器を侵蝕し、且つ繊維素の加水分解のためバルブを弱くする。

生成有機酸を中和し pH をアルカリ性に維持するため Buffer として重炭酸ソーダ或は炭酸ソーダ等が用いられる。此等 Buffer は成る程度のバルピング反応はあるが、その作用は選択的ではなく、リグニンは勿論繊維素の除去も行はれる故、その選別は避けられるべきであ

ろ。Phelps<sup>2)</sup>は晒可能バルブ(収率70%)を製造する時には  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  と重曹との比 4:1、晒不能なバルブ(収率80%)の場合 7:1 の薬液が良いとしている。又蒸解終了時の pH は最適バルブを得る為には 7.2~7.5 が良いという。

沢田氏<sup>3)</sup>は樹の中性亜硫酸ソーダ蒸解の実験に於て pH 7.2~7.7 の範囲で白色度最良である事を認め、又 McGovern<sup>4)</sup>は廃液の pH が 7.2~7.4 の時、白色度の最も高いバルブが得られたと報じている。

樹種に依り酸性成分生成量に相違がある故、筆者らはしなの木の場合の適当 Buffer 添加量決定の為、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  に対し  $\frac{1}{10}$ ~ $\frac{1}{2}$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の添加量を変化して蒸解を行い、Buffer 添加量の相違がバルブ収率、廃液 pH、バルブ成分に及ぼす影響を検討した。その結果を第2表及び第1図に示す。

第2表 Buffer の影響 C/S= $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$

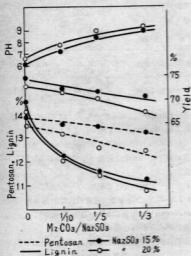
No.	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ %	C/S	最高温度 °C	同左保持時間 hrs.	廃液 pH	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 消費率,	バルブ収率 %	ペントザン	リグニン
1	15	0	170	2	6.3	69.5	75.2	13.90	14.51
2	〃	$\frac{1}{10}$	〃	〃	7.3	78.4	72.9	13.52	12.19
3	〃	$\frac{1}{5}$	〃	〃	8.4	80.7	72.0	13.45	11.58
4	〃	$\frac{1}{2}$	〃	〃	9.0	92.4	70.8	13.10	11.21
5	20	0	170	2	6.7	55.6	73.5	13.51	14.14
6	〃	$\frac{1}{10}$	〃	〃	7.7	59.4	72.3	13.20	12.03
7	〃	$\frac{1}{5}$	〃	〃	8.8	69.8	70.4	12.58	11.49
8	〃	$\frac{1}{2}$	〃	〃	9.1	75.5	67.8	12.40	10.74

図表より明らかな如く  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  添加量15及び20%の両場合共 Buffer 添加量の増加と共に、収量、ペントザン、リグニン量は減少するが、特にリグニンの減少がペントザンのそれらに比して大となる様である。

no Buffer の場合と C/S= $\frac{1}{10}$  の場合とを比較するとペントザンの減少は前者と後者とは大した差異を認められないが、リグニンの減少は大である。

no Buffer では廃液の pH は明らかに酸性を呈する。C/S= $\frac{1}{10}$  に於いて PH は 7.0 以上となり得た。pH 7.0~8.0 に蒸解液を保つ為には C/S= $\frac{1}{10}$  程度が適当であろうと考えられる。

第1図 Buffer の影響



第3表 薬品使用量の影響

No.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> %	c/s	最高温度 °C	同左保持 時間hrs.	廃液 pH	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 消費率%	パルプ 収率 %	ペントサン	リグニン
3	15	3/6	170	2	8.4	80.7	72.0	13.45	11.58
7	20	”	”	”	8.8	69.8	70.4	12.58	11.49
9	25	”	”	”	9.3	58.3	69.2	12.50	10.31

筆者らは Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 使用量を15, 20, 25%と変化した際の収率及び Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 消費率等を測定し第3表及び第2図の結果を得た。

収率70%前後に於て薬品消費は原木に対し20~30%であった。薬品量を25%に増加した場合は収率の低下は余り大ではなかつたが、廃液中に残存する薬品量を低くする為には Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> の使用量は20% 或はそれ以下が適当と考へられる。

### 3) 最高温度及び最高温度保持時間の影響

140°~170°C の範囲ではパルプ化の速度は10°Cの上昇により2倍になる。<sup>3)</sup> 又蒸解液は比較的にリグニンに対して選択的に働き白楊のパルプ化に於ては170°C迄はリグニン以外の物質が何も除去されなかつたと Rawling<sup>4)</sup> は述べている。

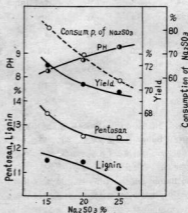
最高温度を160, 170, 180°C に変し保持時間を2時間となして、蒸解の比較を行った結果を第4表及び第3図に、又 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 添加量15及び20%の両場合に就き170°C保持時間を0~4時間と変せしめ蒸解を行った結果

## 2) 薬品使用量の影響

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> は実際にパルプ化作用を行う薬品でその使用量は通常木材に対し10%~20%である。樹種及び目的とするパルプによりその使用量が異なるが、板紙用未晒では木材重量に対し8~14%、漂白用では15~20%と云はれている。土屋氏<sup>4)</sup> は薬品消費量は用途によつて変化せしめねばならぬが、絶乾試料に対し12%以下で充分であると述べている。

を第5表及び第4図に示す。

第2図 薬品使用量の影響



第4表及び第5表の結果から  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  15%, 170°C 1時間の収率, パルプ成分(No. 15)は160°C 2時間のそれ(No. 10)と近似し, 170°C, 4時間の収率等(No. 16)は180°C, 2時間のそれ(No. 11)に類似して居り, 又  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  20%の場合にも同様の傾向が認められることから蒸解温度の10°Cの増加によつて収率等々等しくパルプの化学的性質も同等のものが約1/4の蒸解時間に於て得られることが認められる。

第4表に於ける160°C,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  15%の場合の原質は甲解困難であつた。180°C,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  20%の場合のベ

ントザンの溶出が大となる様である。又第5表に於て蒸解時間の増加と共に収率は低下し特に4時間後に於てはベントザンの溶出が大となる。収率70%迄はリグニンが幾分撰別的に除去されているが, 70%以下ではリグニンに比しベントザンの溶出が可成り大である。

最高温度保持1時間の原質は爾後の甲解が難しく且つ漂白困難な褐色芯を生ずる。蒸解後の甲解或は漂白を考慮し収率70%前後の漂白用パルプを得る為には170°C, 2時間の蒸解条件(No. 7)が適當と考へられる。

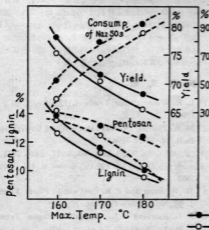
第4表 最高温度の影響

No.	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ %	C/S	最高温度 °C	同左保持時間 hrs.	廃液 pH	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 消費率 %	収率 %	ベントザン	リグニン
10	15	1/4	160	2	7.8	52.3	78.7	14.15	13.96
3	"	"	170	"	8.4	80.7	72.0	13.45	11.58
11	"	"	180	"	8.7	93.5	68.1	12.40	10.21
12	20	1/4	160	2	8.6	40.0	75.7	13.70	12.60
7	"	"	170	"	8.8	69.8	70.8	12.58	11.49
13	"	"	180	"	8.9	86.8	65.9	10.37	9.53

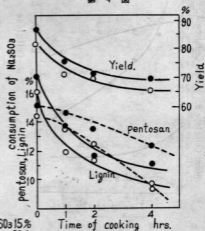
第5表 最高温度保持時間の影響

No.	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ %	C/S	最高温度 °C	同左保持時間 hrs.	廃液 pH	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 消費率 %	収率 %	ベントザン	リグニン
14	15	1/4	170	0	7.6	31.2	87.9	15.20	17.12
15	"	"	"	1	7.8	59.2	76.0	14.65	13.67
3	"	"	"	3	8.4	80.7	72.0	13.45	11.58
16	"	"	"	4	8.3	96.3	69.6	12.10	11.07
17	20	1/4	170	0	8.3	19.9	82.9	14.42	16.11
18	"	"	"	1	8.4	55.3	71.9	13.60	11.98
7	"	"	"	2	8.8	69.8	70.4	12.58	11.49
19	"	"	"	4	8.8	90.8	65.4	9.08	9.48

第3図



第4図





#### 4) ヘミセルロースA, B及び $\alpha$ -セルロースの溶出状況

通常のパルプ化ではリグニンの90~98%, ヘミセルロースの60~80%が除去されるのに比較して中性亜硫酸法ではリグニンの25~50%, ヘミセルロースの30~40%が除去される程度で、従って通常の蒸解法よりパルプ収率が

が25~50%も高く、ヘミセルロースが多く残留していることは消費樹の短繊維である欠点を補いパルプ強度を補強するに有効である。Phelps<sup>3)</sup>も中性亜硫酸法漂白パルプは残留ヘミセルロースの多いことが、短時間叩解での加水分解を容易にし紙に最大に破裂強度を与えることを指摘している。

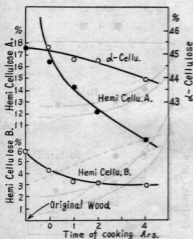
第6表 蒸解過程に於けるセルロース類の溶出溶状

No.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> %	C/S	最高温度 °C	同保持時間 hrs.	収率%	ホロセルロース	ヘミセルロース A	ヘミセルロース B	$\alpha$ -セルロース
原木						78.34	27.21	5.90	45.23
17	20	1/2	170	0	82.9	66.18	16.51	4.35	45.31
18	"	"	"	1	71.7	62.32	14.17	3.35	44.80
7	"	"	"	2	70.4	60.10	12.22	3.12	44.76
19	"	"	"	4	65.4	56.76	9.81	3.01	43.94

L. E. Wise<sup>1)</sup>の方法によりヘミセルロースA, B及び $\alpha$ -セルロースを分離定量し原木に対する%を各蒸解時間毎の原質に就き求めた結果を第6表及び第5図に示す。

ヘミセルロースAは蒸解の初期に於て著しく溶出されるが、ヘミセルロースBの溶出は極少であること、及び $\alpha$ -セルロースは殆ど溶解されずにパルプ中に残存することが明らかで蒸解過程に於て主として失はれるものはリグニンとヘミセルロースAの部分が主なものである。

第5図



#### 5) 結 言

しなの木を試料として Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 主薬, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Buffer の蒸解液を用いて中性亜硫酸法蒸解の基礎的研究を行った結果、

- 1) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>=1/10 の Buffer 添加量で液の pH はアルカリ性に保たれる。
- 2) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> の添加量は絶乾チップに対し 20% 以下で充分である。
- 3) 最高蒸解温度は 170°C, 同保持時間は 2 時間が適当である。
- 4) 収率 70% 前後の漂白用パルプを得る為の最適蒸解条件は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>=1/10, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 20%, 最高温度 170°C 同保持時間 2 時間と認められる。  
未晒パルプでは Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 15% で蒸解するのが適当と考えられる。
- 5) 蒸解時間経過に於けるヘミセルロース A, B 及び  $\alpha$ -セルロースの溶出状況はヘミセルロース A が蒸解の初期に於て著しく溶出する以外はヘミセルロース B 及び  $\alpha$ -セルロースの溶出は非常に僅少であった。  
本研究は終りに当り本実験試料の提供を戴いた員市広町中国チップ KK に対し感謝の意を表す。

#### 参 考 文 献

- 1) L. E. Wise: Paper Trade J. 122, No. 2, 35 (1946)
- 2) M. W. Phelps: Northeastern Wood Utilization Bull. 14, 59-70 (1947)
- 3) 沢田博: パルプ紙工誌 5 No. 3, 17 (Jun., 1951)
- 4) 土屋彦次郎等: パルプ紙工誌 6 No. 6, 411 (Oct., 1952)
- 5) M. W. Brag and P. R. Eastwood: Paper Trade J. 93, No. 17, 38-42 (Oct. 22, 1931)
- 6) F. G. Rawling & J. A. Staidl: Paper Trade J. 81, No. 8, 49-51 (Aug. 20, 1925)

## パルプ製造に関する研究(第11報)

## 竹パルプの製造に関する研究

東 正 十 郎  
社 和 多 留

## §1. 緒 言

製紙工業、化学繊維工業、木材加工業等の飛躍的伸長や燃料用材の消費増大に基づくパルプ原木の世界的欠乏に対処する処置が、真剣に考慮されつつある。その対策としては化学的な森林の育生、管理が大切であるが、これに加えて原木の合理的利用、未利用資源の活用は重要な事である。

この点に関しては県内一業者着目の産材、小径木を利用するチップ製造が筆者らの小さな研究実験協力を得て、既に昭和29年末より操業を開始し、現在では県内で同業数社が設立準備中であり、又、静岡地方でも漸く注目され始めた。

かかる未利用資源利用の観点からも、竹をパルプ用資源として着眼し、此の方面の研究に着々と有益な貢献をして居られる大阪府大(農)大野一月氏等の努力に敬意を捧げると共に、筆者等も遅れ馳せ乍ら竹のクラフトパルプ製造に関する研究として原竹のチップ形状が蒸解度に及ぼす影響を主として実験を行い次の結果を得た。

周知の如く、日本の竹は寒冷地と特殊地帯とを除いては極めて旺盛なる繁殖力を有し、至る所の山野に成育繁茂し、所謂地床優生種であり、更に又、竹を山野に栽植して集約的栽培を行うことが必ずしも困難でなく、年産約100万トンの紙パルプの生産を期待することも決して不可能ではない。この点に関しては既に政府に対する詳細な報告としても発表されている。<sup>1)</sup>

又米国でも漸く竹がパルプ用資源として注目され、不毛地帯での栽培の可能性について言及され、<sup>2)</sup> インドでは現在専ら竹からのパルプが年産約10万トン生産されている。<sup>3)</sup>

竹は生長が迅速で、更新は7~8年で、北洋材の50~60年に比較して非常に短期間で、土地単位面積当りの纖維素生長量は木材に優ると考えられる。竹は短期間に再生産されて永続的に供給出来、且つ容積重が大で、一釜当りの釜詰量大となり、木材の如く皮剥の作業を要しない利点を持つている。

## §2. 実験方法

## 1) 実験材料

- 兵市内にて販売の苦竹及び孟宗竹。
- 広島県山県郡戸内町産の苦竹及び孟宗竹。
- 大分県下毛郡小国村産の苦竹及び孟宗竹。

## 2) 蒸解方法

チップ無水物換算 250g を 1.5l 容鈍鉄製耐圧釜に入れ、都市ガスで直火加熱し、所定時間後急冷し、直ちに蒸解物を箱布袋に入れてよく水洗風乾した後以後の実験に供し、腐液については少時放冷後分析した。最高蒸解温度到達所要時間半ばで120°Cに達せしめ、30秒ガス抜きを行い、所定最高温度に一定時間保持後、水で直接釜を冷却して後、内容物を黒液から分離した。(冷却開始後分離迄に約5分)

## 3) 薬品使用量

何れもチップ無水物に対する量で示し、薬品量は  $(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})$  を % で、酸化度は何れも  $\text{Na}_2\text{O}$  に換算し、 $\text{Na}_2\text{S} \times 100 / \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$  で示した。

## 4) 蒸解度及び腐液試験

## ㊦ 蒸 解 度

N-HCl 滴定によりフェノールフタレン、メチルオレンジを指示薬として NaOH、 $\text{Na}_2\text{S}$  及び酸化度を決定<sup>4)</sup>した。

## ㊦ 腐 液

現存遊離苛性ソーダは塩酸滴定<sup>5)</sup>により、比重は比重計で測定して「ミユラー」の表により 15°C に換算した。

## ㊦ 蒸 解 度

改良エストランド法により測定した。<sup>6)</sup>

## §3. 実験結果とその考察

## 1) 竹の蒸解条件

竹が薬品量、蒸解度等の如何なる条件で蒸解可能であるかの見当をつける実験を行った結果を第1表に示す。

第1表 竹蒸解の所要薬品量

竹種：呉市内で購入の径90~150mmの竹を輪切りにし、長さ×巾×厚み25×20×(7~14)mmの短冊状として供試。

実験番号	竹の種類	薬品量 %	酸化度 %	液比 ml/gr.	最高蒸解温度 170°C		収率			蒸解度
					到達時間 時間・分	持続時間 時間・分	蒸解残渣 %	精選パルプ %	未蒸解物 %	
101	苦竹	21.9	—	4	1.00	2.00	37.1	37.1	0	3.0
102		16.4	—	?	?	?	40.9	39.2	1.7	5.1
103		20.0	—	?	1.10	?	39.9	39.6	0.3	3.8
104		?	—	?	?	1.30	39.5	38.8	0.7	4.0
105		?	—	?	1.20	2.30	37.0	37.0	0	3.5
106		17.5	—	?	1.25	2.00	39.4	38.9	0.5	2.5
107		19.5	28.7	?	1.30	?	38.4	38.3	0.1	2.0
108		21.2	19.6	?	1.20	?	36.1	36.0	0.1	2.1
109		21.2	24.7	?	2.00	?	36.4	36.4	0	1.9
110		15.8	24.3	?	1.00	?	38.9	37.4	1.5	3.5
201	孟宗竹	15.0	19.8	4	1.00	2.00	52.4	26.4	26.0	5.7
202		20.0	19.8	?	1.00	?	41.7	29.8	11.9	3.5
203		?	?	3	2.00	?	43.4	35.2	8.2	5.15
204		?	?	?	1.00	?	43.5	32.2	11.3	5.67
205		?	?	4	2.00	?	44.1	32.0	12.1	6.20

苦竹は薬品量16.4%で、170°C、2時間の反応(102)で蒸解可能であり、針葉樹の完全な蒸解(未蒸解物1.75%以下)には有効アルカリ20%添加を要するに比し<sup>2)</sup>、蒸解は容易であり、20%のアルカリでは2時間以上の反応時間では過蒸解となつた。

酸化ソーダ添加による効果を見るに、蒸解度は高く、これを7程度に止めるには薬品量は20%を超えることは寧ろ悪い影響を及ぼしている。

従つて苦竹の蒸解に対しては薬品量15.8%、酸化度24

%でよく、蒸解度の犠牲において酸化度を更に減少して収率の向上を計る事が可能と考えられる。

一方孟宗竹は苦竹に比し蒸解困難で、パルプの色は赤味を帯び、且つパルプが粗剛の感があり、供試した短冊状の同じ大きさのチップでは、苦竹との同時蒸解は不能である。

蒸解の最も良かった薬品量20.0%、酸化度19.8%、170°C、2時間(203)でも蒸解不完全であつた。

## 2) チップの形状が薬液の滲透に及ぼす影響

第2表 チップの形状と蒸解との関係

蒸解条件：最高蒸解温度……170°C

同上到達時間……1~2時間

薬品添加量……20%

酸化度……19.7%

液比……3 ml/gr.

実験番号	竹の種類	チップの形状 長さ×巾×厚み mm	最高蒸解温度		収率 %			蒸解度
			到達時間 時間・分	持続時間 時間・分	蒸解残渣	精選パルプ	未蒸解物	
206	孟宗竹	25×10×7	2.00	2.00	39.8	36.4	3.4	3.0
207		30×20×13	1.00	2.00	46.6	24.4	22.2	
208		15×15×13	1.00	2.00	43.6	29.6	14.0	
209		30×7×13	1.00	2.00	41.1	38.2	2.9	
210		30×10×13	2.00	2.00	40.6	40.4	0.2	



114	香	20.0	19.7	1.00	1.30	43.6	43.0	0.6	3.0	13.3 (1.1015)	6.77	86.46	17.29
115	竹	20.3	20.3	1.00	1.00	45.0	45.0	0	3.52	13.6 (1.1040)	8.55	82.90	16.58
214	孟	17.5	19.3	2.00	2.00	45.2	42.4	2.8	4.19		1.89	95.67	16.74
215	宗	20.0	19.4	2.00	2.00	46.5	43.3	3.2	4.20		1.64	96.25	16.84
216	竹	20.0	20.0	2.00	2.00	40.8	39.8	1.0	2.98		4.29	91.42	18.28
217	孟	20.0	20.0	2.00	2.00	46.0	41.5	4.5	3.86		4.29	91.42	18.28
218	竹	24.0	25.5	1.30	1.00	40.5	39.8	0.7	2.42	15.5 (1.1199)	11.57	80.72	19.37

備考：217は216の廃液 (600ml=25.2g NaOH) を新 NaOH の代りに一部代用

収率40%前後を得たが、チツプが小さくなった為収率が低くなった(対第3表)と考えられる。

収率、アルカリ消費率より見ても明らか如く孟宗竹は苦竹に比し蒸解困難である。

廃液中に残存する遊離苛性ソーダを再使用する時は、未蒸解物、蒸解度に僅かに悪い影響があるようである。

#### 5) 最高蒸解温度の影響

#### 第5表 最高蒸解温度の影響

蒸解条件：最高蒸解温度……160~170°C

同上到達時間……1時間

薬品添加量……16~20%

硫化度……18.5~20.0%

液比……4ml/gr.

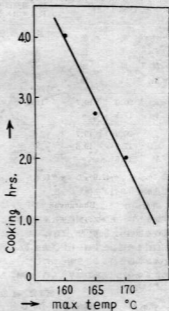
供試竹……(116)~(120) 第4表と同じ

もの

(219)~(221) 第3表と同じ

もの

表 最高蒸解温度と反応時間との関係



実験 番号	竹 の種類	薬 品 量 %	硫 化 度 %	最 高 蒸 解 温 度 °C	同 左 到 達 時 間 時 間・分	収 率 %			蒸 解 度	廃 液		消費率 %	
						蒸 解 残 渣	精 選 パ ル プ	未 蒸 解 物		“Be (比重)	残 存 性 ソ ー ダ 難 ダ gr./l	対 アル カリ 有 効 り	対 原 竹
116	香	18.0	19.6	165	2.15	47.7	47.3	0.4	3.74	13.2 (1.1005)	5.38	88.04	15.85
117	竹	16.0	19.8	2.30	50.1	46.5	3.6	5.22	12.2 (1.0924)	3.24	91.90	14.70	
118	竹	19.9	2.4	49.2	46.8	2.4	4.20	12.8 (1.0973)	3.79	90.53	14.48		
119	竹	18.0	19.6	2.15	46.8	43.7	3.1	3.65	13.3 (1.1018)	5.44	87.91	15.82	

120		19.5	18.5	〃	〃	48.8	45.5	3.3		18.9 (1.1567)	6.20	87.35	17.02
219	苦竹	20.0	20.0	170	2.00	45.9	44.1	1.8	2.68	14.01 (1.1074)	4.77	90.46	18.09
220	孟宗竹	〃	〃	165	2.45	47.4	46.6	0.8	2.74	13.50 (1.1032)	4.72	90.56	18.11
221	孟宗竹	〃	〃	160	4.00	46.6	46.6	0	2.43	13.40 (1.1024)	4.90	90.20	18.04

備考: 1) (118) は (117) の黒液に20時間浸漬せる後試料とした。

2) (120) は (119) の廃液 (560ml=3.79g NaOH) を新NaOH の代りに一部使用。

苦竹については、硫化度20.0%に於ては、最高蒸解温度165°C、2時間15分で45%以上の収率を得た。

第4表に比するに170°Cで短時間(1~1.30時間)、薬品量を多くして蒸解するより、緩徐な条件で蒸解する方が収率の点で好結果が得られた。

収率が等しければ、最高蒸解温度低い方が生成パルプの分子重合度の高いものが得られることを福田<sup>1)</sup>が指摘

しているが、苦竹では165°Cを適當と考える。

(219)~(221)で見られる様に、公知の如く蒸解温度10°Cの上昇で反応時間は短くなっているが、このチップの形状では孟宗竹と苦竹との混蒸は良好な結果が得られた。

#### 6) 水亜硫酸ソーダ添加による蒸解

第6表 水亜硫酸ソーダの効果  
蒸解条件: 最高蒸解温度……170°C  
同上来達時間……1~2時間  
液 比……4 ml/gr.

実験番号	竹種	薬品量 %	最高蒸解温度 170°C		収 率 %			蒸 解 度	廃 液 °Be (比重)
			到達時間 時間・分	持続時間 時間・分	蒸 解 残 査	精 造 パ ル プ	未 蒸 解 物		
214	九州産孟宗竹	NaOH+Na <sub>2</sub> S 17.5	1.00	2.00	45.2	42.4	2.8	4.19	
		硫 化 度 19.3							
301	孟宗竹	NaOH 18.0	2.00	1.00	51.8	43.7	8.1	6.39	13.27 (1.1013)
		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 6.0							
219	広島県産	NaOH+Na <sub>2</sub> S 20.0	1.00	2.00	45.9	44.1	1.8	2.68	14.01 (1.1074)
		硫 化 度 20.0							
302	苦竹	NaOH+Na <sub>2</sub> S 18.0	1.00	2.00	43.0	43.0	0	2.06	13.30 (1.1015)
		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 6.0							
303	孟宗竹	NaOH 15.0	1.00	2.15	49.5	48.7	0.8	3.80	13.28 (1.1013)
		Na <sub>2</sub> S 3.0							
		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2.0							

備考: (302) は原竹無水物に対し、15%の CaO で95~97°Cで2時間煮沸後水洗して上記の蒸解を行った。

E. Besser 等<sup>11)</sup>がヒントを貰った水亜硫酸ソーダを、アルカリ性蒸解に用いることは G. Jayme<sup>12) 13)</sup>等により発展されているが、水亜硫酸ソーダを竹に適用せる場合、48.7%の収率でパルプを得る事が出来た。

#### 4. 要 約

- 1) 竹の種類により蒸解に難易があり、苦竹は孟宗竹よりも蒸解容易である。
- 2) 竹の組織的特性から、チップ調整の条件で蒸解の難易、収率に大きな影響があり、小型チップの場合の方が短冊状のものより好結果が得られた。
- 3) 苦竹では、総薬品量16.0~20.0%、硫化度20.0%最

高蒸解温度160~170°C、同持続時間1~4時間で、45~50%の収率で、

又孟宗竹では総薬品量 18.0~20.0%、硫化度 20.0%、最高蒸解温度 160~170°C、同持続時間 1~4時間で、40~47%の収率で未蒸パルプが得られた。

- 4) 苦竹、孟宗竹の単独蒸解が好ましいが、混蒸も可能である。
  - 5) 水亜硫酸ソーダをクラフト法へ応用する事は収率の点で竹の場合にも興味ある問題である。
- 終りに臨み、文献の御供与を頂いた大野一月教授に深甚なる謝意を表し、実験に協力頂いた原敏郎氏、野上匠頭氏、チップ調整に協力頂いた貝市広町中田チップ工業

KK, 三和興業KKに感謝します。

### 参 考 文 献

- 1) 経済安定本部調査会：資源調査会勧告第8号，昭和25年11月30日
- 2) Reavis C. Sprouce：TAPPI, Vol. 38, No. 10, 598 (1955)
- 3) 大野一月：パルプ紙工業雑誌，Vol 7, No. 3, 189 (1953)
- 4) 右田伸彦：パルプ及び製紙工業 実験法，309P (昭和27年)
- 5) J. N. Stephenson：The Manufacture of Pulp & Paper § 6. 113, Vol. 3 (1957)
- 6) 東正十郎等：呉工試報告，No. 5, 81P (1954)
- 7) 福田祐作：化学評論，第8巻，第2号，昭和16年1月28日発行別冊，153P
- 8) M. P. Bhargava：Paper Trade J., 128, No. 8, 63 (1949)
- 9) 加藤厚之助：紙ノ技協誌，Vol. 9, No. 3, 109 (1955)
- 10) 同上：同上，Vol. 9, No. 5, 193 (1955)
- 11) E. Besser, R. E. Montonna & F. Smith：Nature, 166, 196 (1955)
- 12) G. Jayme u. G. Wörner：Das Papier, 6, No. 5/6, 80 (Mar., 1952)
- 13) 同上：同上，6, No. 17/18, 381 (Sept., 1952)

## 陸用小型ディーゼル機関の試作研究

辰 本 金 藏  
 国 岡 孝 之

### 1 概 言

陸用小型内燃機関の国内の生産は年々増大している傾向にあり、昨年度(29年)の生産は10IP以下に於て、水冷石油機関20,000台/月、ディーゼル8,800台/月、ガソリン2,700台/月の多数に昇り、内燃機関工業中重要な地位を占め、国内の需要をみたす外、近年輸出にも次第に進出し、将来機械工業輸出品目中有望な品目となっている。之に対し広島県では水冷石油機関200台/月位、ディーゼル機関10台/月程度の極く少量である。

一般に内燃機関の製作は、多年の経験と、かなり高度の技術を要し、又小型は小型なりに製造技術其他に困難はあるが、本県では純玉、ディーゼル機関の技術者も多数潜在しており、育成次第では県内産業として大いに進展出来るものと思われるので、此の際試工型を設計試作して広く関係業者の参考たらしめ、より優秀な機関を

作る工場が多数出来ることを希望すると共に陸用小型内燃機関の製造が県内の産業となるよう研究指導せんとするものである。

尙試作に当り機種を選定に多少の疑問はあつたが、現在ディーゼル機関が輸出量最も多く、一般需要量も3~4IP級が最高であり、又横型ディーゼル機関製造計画中の工場も二、三ある等から、試作機種にディーゼル機関の4IPを選んだ。此の度試作1号機の試作を完了し(31年1月)性能試験も先ず予定通りの結果を得たので、以下機関の要目、特長、試験結果等を概括的に記述する。

### 2 試作機関の要目

機関の諸元、弁調整、遊隙および使用部品材料の諸元は次の通りである。尙機関の外観並に分解せるものを写真1および写真2に示す。



写真 1

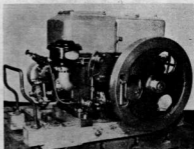


写真 2

#### 2.1 機関の諸元

機 関 諸 元 表

試作開始 年月日	製造者名	製造者の 形式名称	機 関 型 式	製 造 年月日	機関番号	標記出力 IP
30.7.1	広島県立 工業試験場	試工試ディーゼル エンジンKK3型	4サイクル横型水冷(ボウバ 付)機関	31.1.20	KK3-1	4



標記回転速度 r.p.m.	主用燃料	総排気量 l	シリンダ径mm×行程 mm×シリンダ数	圧縮比	機関重量 kg	総重量 (ブリー、木台付) kg	燃焼室 形式	機関寸法 長さmm×巾mm×高さmm
1500	A重油	0.442	75×100×1	20	102.5	110	予燃焼室	650×440×480

全寸法 長さmm× 巾mm×高さmm	燃焼タンク 容量l	ホツバ 容量l	潤滑装置		燃料噴射ポンプ				
			ビス/ピストン ピンクランクピン	主軸受	形式	製造所名	フランジヤ径mm ×カム揚程mm	噴射圧力 kg/cm <sup>2</sup>	
723×512×490	4.1	満水 常時 6.5 5.5	飛沫	圧送	飛沫	NPFIA60BOO (ボツシユ形)	ディーゼル 機器	6×7	120

噴射時期	噴射ノズル				潤滑油ポンプ			行程 一直径比	クランク 半径-連 桿長さ		
	形式	製造所名	噴射角 (°)	針弁径 (φmm)	ピストン径 (φmm)	回転数/分	吐出量 cc/分			油圧 kg/cm <sup>2</sup>	形式
上死点前 2°~6°	NDN 4 SD24 (スワトル形)	ディーゼル 機器	4	6	1	750	700	1.0	ギヤ ポンプ	1.33	1/4

ピストン 平均速度 m/s	平均有効 圧力 kg/cm <sup>2</sup>	立当り 馬力	馬力当り機 重 kg/HP	予燃焼室	
				容積 cc	予燃焼室容積- 総燃焼室容積比 (%)
5.0	5.38	9.05	25.6	8.78	36.4

## 2.2 機関の調整および遊離

### (1) 弁開閉時期

吸気	開	上死点前	10度
		閉	下死点後
排気	開	下死点前	45°
	閉	上死点後	10°

燃料噴射時期	上死点前	2~6°
--------	------	------

### (2) 弁間隙

吸気	0.32mm
排気	0.32mm

### (3) 機関の遊離 (図面寸法)

ピストン第一ランド とシリンダのスキマ	0.29~0.34mm
ピストンスカートと シリンダのスキマ	0.06~0.10mm
ピストンリングの間 隙	0.02~0.05mm
ピストンリングの合 口スキマ	0.3mm(第1, 第2リング) ~0.2mm(第3, 第4リング)
クランクピンと同メ タルのスキマ	直径0.05~0.095mm 傾斜0.1~0.2mm
ピストンピンと同メ タルのスキマ	0.04~0.07mm

## 2.3 使用部品材料諸元

附表第1表に示す通り。

## 3 機関の特長

設計および工作の方法について特に研究した事項

機型小型ゼーゼル機関の要件として、軽量小型で高出力、取扱容易、信頼性、耐久性等に応ずるよう、設計および工作に留意したが、特に設計に於て軽量高出力となす手段として、當場考案による接種鉤鉄及び特許粒状炭素鉤鉄をなるべく多量に用い、全重量の軽減に努めるとともに適応する予燃焼室の選定と、主軸にローラーおよびボールベアリングを用いることにより性能の向上を計つた。尚

- (1) シリンダフレーム、ヘッド、ライナー及びピストン
  - a) シリンダフレームおよびヘッドは軽量且堅牢なものとすため強度大なる接種鉤鉄を使用した。
  - b) 鋳造並に機械工作を容易にするためシリンダフレームとホツバを別体とし、ホツバ取付面とクランク室取付面を同一面とした。又ホツバを軽合金として重量を軽減した。
  - c) 全密閉式とししかも分解点検が容易な構造とし、又シリンダライナーは皿式としピストンおよびシリンダライナーの使用材料は熱処理を施すことにより所要の硬度を附与し得て耐磨耗性を有する接種鉤鉄

とした。

## (2) 主軸受、連接棒およびクランク軸

a) 従来此の種ディーゼル機関の主軸受には一般にホワイトメタルの平滑軸を用いておるが本機関では之をローラーおよびボールベアリングとして機械的効率の向上を計り、又起動を容易ならしめるとともに軸受換装の際の組合せの手数等が省けるようにした。

b) 連接棒は型打鍛造品で内部に鉋孔を貫通し、半強圧注油によりピストンピンを完全に潤滑するようにし、クランク軸は材質 S F 55 の型打鍛造品として小型軽量化につとめ、又クランク軸内に鉋孔を貫通してハンドル側ベアリングハウジングよりクランクピン軸受およびピストンに潤滑油を連通せしめる構造とした。

## (3) バルブ系統

弁座の角度を排気45°に対し吸気を30°として弁座の通過面積を増して体積効率の向上につとめ、又カム歯車は強度大にして延性7%有する粒状KN鋼鉄(特許205131号)を使用した。

## (4) 潤滑装置

潤滑機のシリンダフレームへの組立分解を容易にするためシリンダフレームにガバナ歯車径より大なるブツシユ鋼孔を穿ち同歯車ブツシユ鋼を組立状態にて之をフレーム外部よりフレームに取付、取外し可能な構造にした。

## (5) 消音器および空気清浄器

a) 排気消音器の内容積、排気の流出方向および面積其他に留意して構造簡單にして消音効果大なるものとするにつとめた。又重量軽減のため鉄板製とした。

b) 油槽式の空気清浄器(東京濾器KK製)を装備し dust proof 性の向上につとめた。

## (6) 潤滑油装置および燃料系統

a) 歯車式潤滑油ポンプによる自動潤滑式とし、燃料タンクは軽合金鋼物として外力による凹を防止し、又タンクの固定は締付バンドによらず前後をホヅパに上下をシリンダフレームに鉄板で簡単に且完全に固定する構造にした。

b) 燃料タンクより燃料ポンプへの導管は軟質透明ビニール管を使用し管中の空気介在の視認を容易にして空気抜を確実たらしめた。

## (7) 其他

部品材料の熱処理、加工、組立其他に留意した。尚燃料ポンプおよびノズルはディーゼル機器KK製を使用した。

## 4 試験結果

### 4.1 部品の硬度検査

部品の硬度測定結果は附表第2表に示す通りで両面の所定硬度値である。

### 4.2 機関性能試験

予燃焼室式機関の性能は予燃焼室の適否によりかなり影響があるので原案と別に2案3案を試作し、ピントル及びピストル形ノズルを之等に組合せ噴射時期も変えて種々試験を行い、良好結果を得た組合せで JIS B 8103 による商用及び形式の連続運転試験並に調速試験を行った。その結果は次の通りである。(商用試験成績は紙面の都合で略す)

#### (1) 連続運転試験

10時間連続運転試験(形式試験)成績は附表第3表に示す通りで負荷4全負(4 IP)回転速度 1500rpm に於て燃料消費率 200g/IP/h (TIS では 250g/IP/h 以下)であり、又無負荷より過負荷の全負荷試験を通じて回転調子、振動其他運転状況は良好であった。

#### (2) 調速機試験

試験成績は次の通りで回転速度変動率は同時 4.7% (JIS では 10%以下) 整定 2.0 (JIS では 5%以下) である。

調速機試験成績

% 調 時				% 整 定			
回転速度 rpm	回転速度 rpm	差 rpm	変動率 %	回転速度 rpm	差 rpm	変動率 %	整定迄の時間 s
1500	1670	70	4.7	1530	30	2.0	8

### 4.3 分解検査

10時間連続試験後分解検査を行った結果は各部とも問題はなかつた。

## 5 結 言

以上良工試一試作ディーゼル機関1号機の概要と試験結果を記したが汎用内燃機関としての要件、需要量、一般需要者のディーゼル機関の取扱知識の程度其他を考慮し、一応回転速度 1500rpm として設計した。従つて機関重量は前記程度のもとなつたが之は現在では此の種ディーゼル機関では軽量のものであり、又性能も先ず優秀であると考えらる。又主軸受のボール及びローラーベアリングに関しては計70時間運転後の結果は良好である。之はシリンダライナーの耐磨性とともに更に長時間の実用

試験の結果にまちたい。尙将来材料の進歩、又作業現場の要件その量等によつて、之に適応するため高速回転に於ける燃焼其他の実験研究と相まつて更に躍記回転速度をあげて出力を増大し、或は水冷を空冷とする等により、より以上小型軽量高出力の方向に設計製造は進められねばならぬと考える。又ピストンの軽合金、ロッド、クランク軸等の特殊鋼の使用等も考慮さるべきであら

う。

この機関が陸用小型ディーゼル機関の設計並に製作に關し多少とも参考となつて各 maker 夫々がより品質性能の優秀な機関を設計製作されて優秀な陸用小型ディーゼル機関の製造工場が多数出来ることを希望する。

(31.5.30)

附表 第 1 表 使用部品材料諸元表

項 目	材 質	製 造 元	其 他
シリンダライナー	接 種 鈎 鉄	自 製	引 張 強 さ 35~40kg/mm <sup>2</sup>
シリンダフレーム	〃	〃	〃
シリンダヘッド	〃	〃	〃 32~34kg/mm <sup>2</sup>
シリンダヘッドボルト	S45C	〃	〃
フ ラ イ ホ イ ル	接 種 鈎 鉄	〃	引 張 強 さ 32~34kg/mm <sup>2</sup>
ピ ス ト ン	〃	〃	〃
ピストンリング	FC23	日本ピストンリング K K	
ピストンピン	SH50B	自 製	浸 炭 層 深 さ 1mm
連 接 棒	SF50	自 製 (粗材は東洋鍛工造機K K)	
連 接 棒 ボ ル ト	SNC2	自 製	
連 接 小 端 軸 受	PBC	〃	
連 接 大 端 軸 受	BC3及〇WJ2	〃	
主 軸 受	ボールベアリング	#2309 (IKF)	光 洋 精 工 K K
ロ ー ラ ー ベ ア リ ン グ	NF309	〃	複 列 自 動 調 心 球 軸 受 (大 中 荷 重) 円 筒 ころ 軸 受 (中 荷 重)
ク ラ ン ク 軸	SF55	自 製 (粗材は東洋鍛工造機K K)	
吸 排 気 弁	SEH <sub>2</sub>	自 製	
弁 ば ね	SWP <sub>2</sub>	葵スプリング製作所	
カ ム 歯 車	KM鈎鉄 (特許206131号)	自 製	粒 状 炭 素
ク ラ ン ク 歯 車	S40C	〃	
ガ バ ナ ー 歯 車	〃	〃	
カム軸受 (ボールベアリング)	# 6296	不 二 越 鋼 材 K K	単 列 ラ チ ャ ル 球 軸 受 (軽 荷 重)
カ ム 軸 (吸排カム一体)	SH50	自 製	
ガ ス ケ ッ ト	アスベスト CuPA	広 島 フ ル バ ー ラ ン ド 商 会	
木 台	松	自 製	

附表第2表 部品硬度検査結果

項 目	材 質	硬 度		項 目	材 質	硬 度	
		図 面	実測値			図 面	実測値
シリンダライナー	接種鉤鉄	HS 35~45	HS 35	弁 座	SEH2	HS 38~45	HS 44
シリンダフレーム	〃		HS 35~40	吸気弁 弁 軸		〃	
シリンダヘッド	〃	HS 32~38	HS 32	弁 端 面	SEH2	HS 65以上	HS 72
フライホイール	〃		HS 35	弁 座		HS 38~45	HS 40
ピ ス ト ン	〃	HS 32~38	HS 38	排気弁 弁 軸	〃	HS 37	
ピストンリング	FC23	HRB 95~105		弁 端 面	KM鉤鉄	HS 65以上	HS 73
ピストンピン	SH50B	HS 80以上	HS 80~85	カ ム 歯 車		HS 28~34	HRB94~97 HS30~33
連 接 棒	SF50	HS 25~29	HS 25	クランク歯車	S40C	〃	HS 47
連接棒ボルト	SNC2	HS 32~38	HS 35	ガバナ歯車	S40C	〃	HS 42
連接棒 小端軸受	PBC		HS 26	カム軸	S H50	HS 75以上	HS 79
連接棒 大端軸受	BC3及 〇WJ2			軸 頸 (ポンプ鎖)			
クランク軸	SF55	HS 25~29	HS 26 HB170				

備 考

HSシヨア硬度 HRBロツクウェル硬度Bスケール HBブリネル硬度を示す。

附表第3表 10時間連続運転試験成績

負 時 荷 刻	回 轉 速 度 r.p.m	輸 出 力 IP	燃 料 消 費 量		燃 料 消 費 率		運 転 状 況										
			cc/h	g/h	cc/IP	g/IPh	排 気 色	ノ ツ ク	失 火	回 調 火	音 響	ガ ス 洩 れ タ ン ク	油 洩 れ シ リ ン ダ ベ ツ ド	燃 料 潤 滑 油	水 洩 れ		
始動	9.50																
1/4	10.10	1500	4.00	904	837	228	209	A~B	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	11.10	1503	4.01	892	824	222	206	A~B	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	12.10	1503	4.01	893	826	223	207	A~B	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	13.10	1500	4.00	889	823	222	206	A~B	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	14.10	1500	4.00	885	818	221	204	A~B	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	15.10	1502	4.00	879	815	220	204	A	A	B	A	B	A	A	A	A	A
	16.10	1498	4.00	852	787	213	197	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	17.10	1498	4.00	847	784	211	196	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	18.10	1495	3.99	877	812	219	203	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
平均値		1500	4.00	878	812	219	203	A~B	A	A	A	B	A	A	A	A	A
1/10	18.15	1465	4.38	966	894	220	204	A~B	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	18.35	1465	4.38	962	892	219	202	A~B	A	A	A	B	A	A	A	A	A

平均値		1495	4.38	964	893	219	203	A~B	A <sup>A</sup> ~ <sup>B</sup> B	A	A	B	A	A	A	A	A
%	18.40	1500	3.00	703	652	234	216	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	19.00	1500	3.00	695	643	232	214	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
平均値		1500	3.00	699	647	233	215	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
%	19.05	1510	2.01	522	+82	259	240	—	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	19.25	1510	2.01	522	482	259	240	—	A	A	A	B	A	A	A	A	A
平均値		1510	2.01	522	482	259	240	—	A	A	A	B	A	A	A	A	A
%	19.35	1520	1.01	402	372	398	368	—	—	A	A	B	A	A	A	A	A
	19.55	1520	1.01	402	372	398	368	—	—	A	A	B	A	A	A	A	A
平均値		1520	1.01	402	372	398	368	—	—	A	A	B	A	A	A	A	A
%	20.00	1525	—	238		—	—		—	A	A	B	A	A	A	A	A
	20.00	1525	—	226		—	—		—	A	A	B	A	A	A	A	A
平均値		1525	—	232	215			—	—	A	A	B	A	A	A	A	A
停止	20.05	冷却水消費率 0.8l/Wh															

- 記事 1. 燃料: A重油(比重0.925) 2. 動力計: プロニー式(アームの長さ=0.4776m)  
3. 潤滑油: モビール油 4. ノズル: スロツトル形

## 弁開閉時期

吸気弁	開閉	上死点前	10°
		下死点後	25°
排気弁	開閉	下死点後	45°
		上死点前	10°
噴射時期		上死点前	2°

## 運転状況記録標準

	A	B		A	B
排気色	殆んど無色	微かに有 色時折1回 づつ 時折僅か に変動	ノツク ガス洩れ 油洩れ 水洩れ	時折軽 し 〃	連続軽 小 微かにじ む 〃
失火 回調 音響	時折軽 突動なし 微	微 小			

# 鋸 に関する 研究 (第7報)

—再び鋸の切削性能試験について—

機 械 科 協 一 雄

## 【 結 言 】

従来鋸の切削性能に関する研究は非常に少く、最近決定された鉄工鋸の日本工業規格 (JIS B7403) においても品質の項に於ける鋸の切味および耐久性については何ら具体的な説明はなされておらず、ただ単にその良否を数値的に確めることが望ましいとのみ記されている。ために鋸製造メーカーとしては切味および耐久性に対する数値的な標準がつかめず、その検査も極めて曖昧な事しかやっていない現状である。

先に鋸に関する研究第5報 (1963) において鋸の切削性能試験の基礎実験について報告したが、少々資料がまとまつたのでその後の実験結果について報告する。

## 【 試 験 方 法 】

試験の対称とした鋸はやはり12号鉄工用平鋸で荒目、中目、細目の各種鋸である。佐々木式鋸試験機による鋸の切削性能試験法は前報告において述べた通りであるが、その後の実験においては少々試験条件に変更した部分があるので、それについて述べる。被切削試験は材質SK2として直径10mmのものを熱処理して使用するのであるが、前第5報の実験の場合はH<sub>n</sub>C21.8のものを使用したが、その後これをH<sub>n</sub>C41とした。鋸を試

験機に取り付けて使用する場合、手作業にて鋸を使用する場合に較べて非常に均一な切削をするため、硬度の低い被切削試験片を切削させたのでは10,000回程度の切削では切味の低下を示す鋸は少いので、硬度をあけて苛酷な試験条件としたわけである。

切削行程は80mmとし、切削行程数は毎分15回で以前と変更していない。直圧力は前報告にも述べた如く、荒目、中目、細目と目の大きさが異れば違つた値をとるのであるが、その値にはあまり差がなく、比較の便も考慮して同じ値 2.5kg を与えることにした。

## 【 実験結果とその考察 】

実験結果は第1表に示す通りである。表に示す切削合力、切削量および切味の値は10,000回切削の500回毎の値を算術平均したもので、一応その鋸の平均の切削能力を表すものと思う。

耐久性は10,000回切削に於ける切味線図の増減の傾向を示すもので、実験初期の切味の値と終期の切味の値の比を百分率で表わしたものである。

第1図は第1表に示す各鋸の実験結果を図に表わしたもので、切削合力、切削量および切味の各鋸に対する大体の傾向を示したものである。

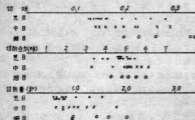
切削合力は荒目鋸が他のものに比べて少し低く、約

第1表 各 実 験 鋸 の 切 削 性 能

目の種類	実 験 鋸	切削合力 kg	切削量 gr	切 味	スクイ角	耐久性 %
荒 目	T-1	4.70	0.605	0.129	-25°	102
"	T-2	5.06	1.270	0.251	+ 3°	91
"	T-3	4.64	0.749	0.161	- 4°	81
"	T-4	4.73	0.772	0.163	- 6°	89
"	T-5	4.75	0.606	0.127	-10°	71
"	S-1	4.62	0.664	0.144		92
"	S-2	5.47	1.530	0.279		74
"	O-1	4.10	0.564	0.136		61
"	O-2	3.43	0.759	0.220		76
"	O-3	3.86	0.538	0.139		87
"	S-3	5.23	0.791	0.151	-14°	92

荒目	S-4	5.11	0.998	0.193	-6°	57
〃	S-5	4.87	0.722	0.148		66
中目	W-1	5.17	1.376	0.264	0°	71
〃	W-2	4.37	0.605	0.139	-7°	114
〃	B-1	5.05	0.747	0.148	-17°	83
〃	B-2	4.93	0.971	0.196	-15°	77
〃	S-1	5.53	1.223	0.221		97
〃	O-1	5.26	0.862	0.159	-6°	54
〃	O-2	6.13	1.821	0.291	+7°	66
〃	T-1	5.80	1.048	0.181	-9°	93
〃	O-3	3.30	0.739	0.224		73
細目	S-1	5.12	1.667	0.330	-7°	91
〃	M-1	4.24	0.947	0.226	-8°	83
〃	M-2	6.01	2.025	0.338	-4°	83
〃	M-3	4.79	0.941	0.196	-6°	99
〃	M-4	5.50	1.424	0.261	-6°	96

5.0kg、中目、細目では共に約5.5kg程度で、目の大きさによる差は大してないようである。しかし鏝によつてはかなりのひらきがあるが、大体において切削能力の悪い鏝は低い切削合力を示し、良いものは高い値を示す。



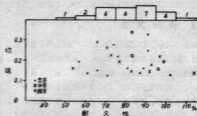
第1図

切削量は目の大きさによつて明らかに差が認められ、荒目から中目、細目と単位面積当たりの目数が大きくなるにつれて、切削量も増す傾向が見受けられた。尚切削の形状も目の大きさによつて異り、荒目の場合はその形状は太くて短い片状になっているが、中目、細目となるにつれて細く、かつカール状になつてくるようである。亦切削能力の良い鏝程切粉は長目となりカール状になるようである。切削量は大体電目で1.0g、細目で1.3gくらいが標準ではないかと思われる。

切味の値は前報告でも述べた如く、切削量と切削合力の比で示すもので、当然切削量に比例するもので、荒目、中目、細目となるにつれて大きくなつていく。図に示すように各鏝とも相当のひらきが認められるが、大体におい

て標準として荒目鏝で0.15、中目鏝で0.18、細目鏝で0.23程度のもので普通ではないかと思う。

第2図は切味と耐久性をグラフに示したものである。

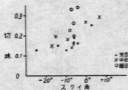


第2図

筆者をはじめ切味の良好なものほど比較的耐久性は劣るのではないかと想像していたのであるが、この実験結果からはそういった傾向は認めることは出来なかつた。大部分の実験結果は70%から90%の間であり、特に耐久性の低いもの即ち60%以下になるような鏝は極くわずかであつた。又耐久性の値が100%以上の値を示すもの即ち切削回数が増すにつれて次第に切味の向上しているものが少しあつたが、これらは種々の原因が考えられるが、結果的に見て、切削量が小さくかつ切削合力が比較的大きいものがこういつた結果を示すようである。従つてこれらの鏝の切味の値は比較的小さい値を示している。

切削工具においてその刃物角度が切削性能に与える影響は切削理論からも明らかなる事で、前報告では切味と間隙角との関係について述べておいた。

今回の実験では特にスライ角との関係について調査して見た。各鏝について測定したスライ角の値は第1表に示す通りである。鏝目のスライ角はその製作上からも正の値にはなり難く、大体において負の値を持つたものが多いのであるが、近時鏝メーカーも鏝目立機の機構の改良又は整備を行って、出来るだけスライ角を正の値にも



第3図

つてゆくべく努力しており、第1表からも分るように、正のスライ角のもの又は負の値であってもその角度の小さいものが見受けられる。第3図はスライ角と切味との関係を図に示したものである。図からも分るように、負の値の大きいものほど切味の値は小さく、スライ角の値が負から正になるに従って切味の値は各鏝共向上している。

#### IV 結 言

以上の実験結果をまとめてみると大体次の如くである。

- ① 切味の値の標準は12 $\frac{1}{2}$ 鉄工用平鏝荒目で0.15、中目

で0.18、細目で0.23程度と思われ、将来目立法を研究してスライ角を改良すれば切味の値はもつと向上出来る。

- ② 切削合力は鏝の目の種類による大きな差はないように思われ、その値は5.0~5.5kg程度である。
- ③ 切削量は単位面積当たりの目数の大きくなるに従って、即ち荒目から中目、細目となるにつれて大きな値を示し、荒目鏝で0.7g、中目鏝で1.0g、細目鏝で1.3g程度が標準と思われるが、これも切味と同様スライ角を改良することによつてもつと大きい値にすることが出来る。
- ④ スライ角は負の値が大きいものほど切味の値は低く、正の値に近づくにつれて切味の値は向上する。しかし正の値の余り大きい鏝には目の損傷がかなり見られ、筆者としては鏝の製造法から見て大体0 $^{\circ}$ 附近に作るのが最も望ましいように思う。
- ⑤ 耐久性は各鏝によつてその値はまちまちであるが、大体70~90%のものが大部分であるように思われる。耐久性の値の特に低い60%以下のもの又は100%以上になるような鏝は一般に切削性能は不良のようである。実験に供した鏝の数がまだあまり多くないので、今回の実験のみで充分な結果は望み得ないと思うが、幾分でも鏝製作上における資料ともなれば幸甚である。



## A 日 常 作 業

昭和32年度 業務件数月別総括表

月 別	件 別	技 術 相 談	技 術 指 導	依 頼 試 験
4	月	101	21	131
5	月	89	15	160
6	月	113	2	154
7	月	103	9	127
8	月	85	6	131
9	月	61	7	171
10	月	89	13	132
11	月	93	17	152
12	月	64	24	104
1	月	87	17	115
2	月	140	9	183
3	月	120	27	158
合	計	1145	167	1718

## B 技 術 的 会 合      昭和32年度分

- |             |                         |                             |          |         |
|-------------|-------------------------|-----------------------------|----------|---------|
| 32. 5. 31.  | 鑄の日立用タガネの熱処理について        | 呉工業試験場                      | 石田 節氏    | 於三鐘製作所  |
| 32. 6. 21.  | 超硬合金工具講習会               |                             |          | 於呉工業試験場 |
|             | 超硬合金工具について              | 呉工業試験場                      | 日下 和 治氏  |         |
|             | 超硬合金設計及び使用法             | 住友電気工業株式会社                  | 川崎 康 雄氏  |         |
| 32. 8. 12.  | 鉤物砂について                 | 尼崎製鋼(株)呉製鋼所                 | 岡本 春 人氏  |         |
| 32. 10. 25. | 切削技術講習会                 |                             |          | 於呉工業試験場 |
|             | 最近の切削工具について             | 呉工業試験場                      | 小川 逸 司氏  |         |
|             | 鉤造工具について                | 不二越鋼村工業株式会社                 | 石 塚 定 次氏 |         |
| 32. 10. 28. | 潤滑油添加剤講習会               |                             |          | 於呉工業試験場 |
|             | 潤滑油添加剤について              | 呉工業試験場                      | 藤井 健 三氏  |         |
|             | 減磨剤の効能と適正使用             | ユナイテッド・スペツシヤ<br>リタイーズ、カンパニー | 田 巻 技 郎  |         |
|             | 潤滑油添加剤に関する最近の米国<br>一般事情 | #                           | ヘンリー 藤井氏 |         |
| 32. 12. 19. | 鉤物講演会                   |                             |          | 於呉工業試験場 |
|             | 最近の欧米の鉤鋼技術について          | 東 都 製 鋼 (株)<br>茅 ヶ 崎 鉤 鋼 所  | 日下 和 治氏  |         |
| 33. 2. 26.  | 潤滑油講習会                  |                             |          | 於呉工業試験場 |
|             | 潤滑油の進歩について              | 呉工業試験場                      | 東 正 十 郎氏 |         |
|             | 潤滑油の管理上の一方法             | 海上保安大学校                     | 小 川 教 官  |         |
|             | 工場の潤滑油管理について            | 出光興産株式会社                    | 須 藤 技 郎  |         |

---

昭和33年8月1日印刷

昭和33年8月11日発行

広島県具工業試験場報告 第6

編集兼発行人

具市公園通り6丁目 工武内 三宅 暢之

印刷所

広島市大洲町1丁目 中本印刷株式会社

印刷者

中本 庚子郎

発行所

具市公園通り6丁目 広島県具工業試験場

---