

鋼の着色法に就いて (I)

(昭和 24.10 月本會講演大會にて講演)

澤村 宏* 梅原 雅純**

ON THE METHOD OF COLOURING OF STEEL

Hiroshi Sawamura and Masazumi Umebara

Synopsis: In order to obtain suitable colour on the surface of high carbon steel, when it was quenched, the sample was treated in the weak oxidizing atmosphere at various conditions, and the colour was measured with the Fujii's colorimeter.

The results are as follows:

- 1) As the oxidizing power increases, the colour varies from yellow to blue.
- 2) The reddish purple coloured sample has less content of white and more content of black than other coloured sample when it is measured with the Fujii's colorimeter.

The rate of colour variation is maximum in the part of reddish purple.

- 3) When the sample is more excessively oxidized, its colour becomes all weak blue, and no other colours appear.

I. 緒 言

鐵の研磨面を酸化性雰囲気中で、適当な温度にて加熱すると種々の色を生ずる。これは焼戻し色と稱せられ、昔から焼戻し温度を定める目安に利用されて來た。本報告は安全剃刀用材料のような薄物に對し焼入れと同時に適切な色を附與せんとする事を目的として研究した結果である。焼入れ處理の如き高温度に於いて美しい色を着色する爲には、微弱酸化性雰囲気が必要である。これに對し著者は先づ CO , CO_2 , N_2 の混合ガスを使用して實驗を行つた。

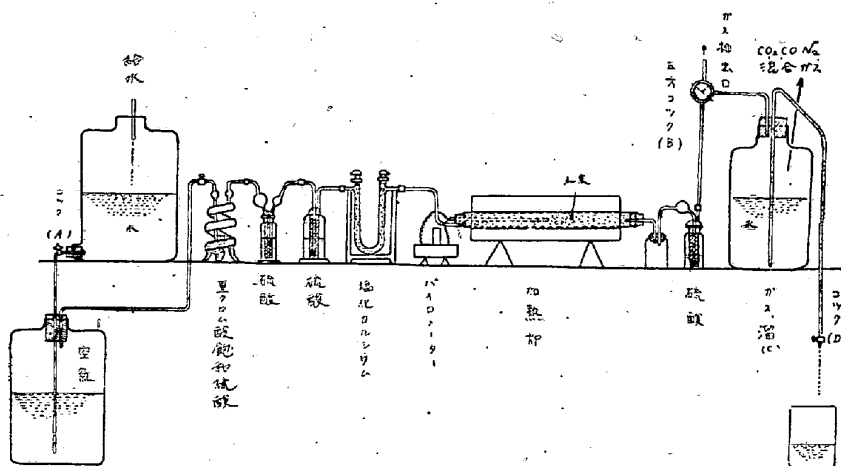
以下その結果に就いて述べようと思ふ。

II. 實驗方法

(1) ガス捕集法

實驗に用いた CO , CO_2 , N_2 、混合ガスは空氣を高温度の木炭中を過す事により捕集する事にした。空氣の流量、木炭の温度を調節する事により、ガス中の CO , CO_2 の容積比を任意に変更する事が出来る。ガス捕集装置は第 1 圖の如くでガス捕集方法及び捕集結果は次のようである。

爐温が所要の温度になるとコック (A) を開きて空氣を清淨装置を通して加熱爐に送りこむ。そこで生成されたガスはコック (B) により外部に排出される。數分後このガスをコック (B) を通じて水を滿したガス溜 (C) に連結しコック (D) を開く。コック (D) により流量を調節する。かくて流量 100cc/min に於いてガス溜にとつたガスをヘンペルの装置で分析した結果は第 1 表の如くなり、この表を圖示すれば第 2 圖及び第 3 圖のようになる。



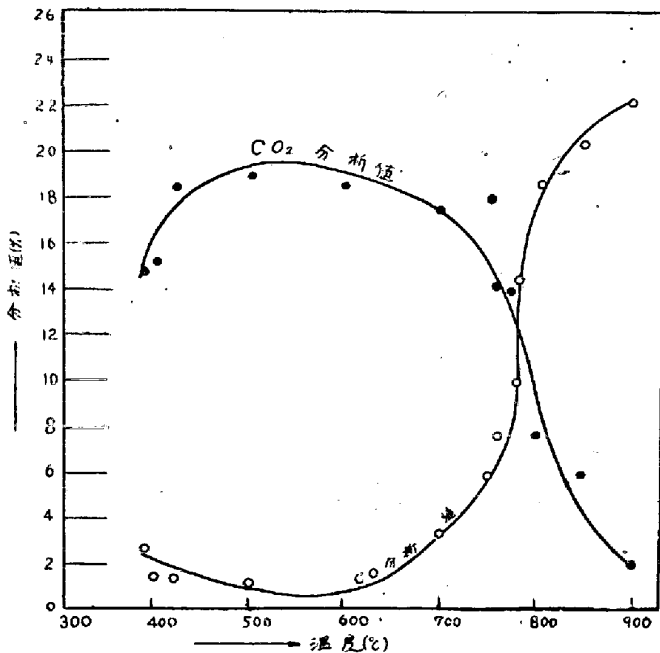
第 1 圖

* 京都大學工學部 ** 澁川製鋼所

第 1 表

木炭温度 (°C)	CO (%)	CO ₂ (%)	CO/(CO+CO ₂) × 100 (%)
385	2.6	14.6	15
400	1.1	15.0	7
420	1.2	18.3	6
500	1.0	18.8	5
600	0.6	18.3	3
700	3.1	17.3	10
750	5.8	18.2	25
760	7.5	14.0	30
775	4.9	13.8	26
780	14.3	9.8	59
802	18.7	7.6	71
850	20.1	5.8	78
900	22.0	2.1	90
940	27.3	1.0	96

(残りは N₂ ガスと極微量の O₂ ガス)

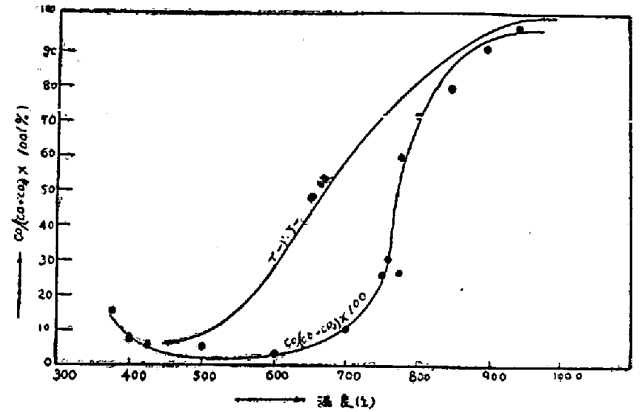


第 2 圖

第 3 圖より分るように CO/(CO+CO₂)×100 の値は 500°C 迄は低くなり 600°C 附近から増加し始む。950°C 以上に於いては CO₂ ガスは極く少量となる。

(2) 試料

試料としては炭素含有量 0.9% 直径 30mm のスウェーデン鋼の丸棒を厚さ 3mm に切斷し、これを半分に切り一定重量にした後エメリー紙 05 番迄磨いたもの、並びに炭素含有量 1.27%、厚さ 0.34mm 幅 15mm のスウェーデン製



第 3 圖

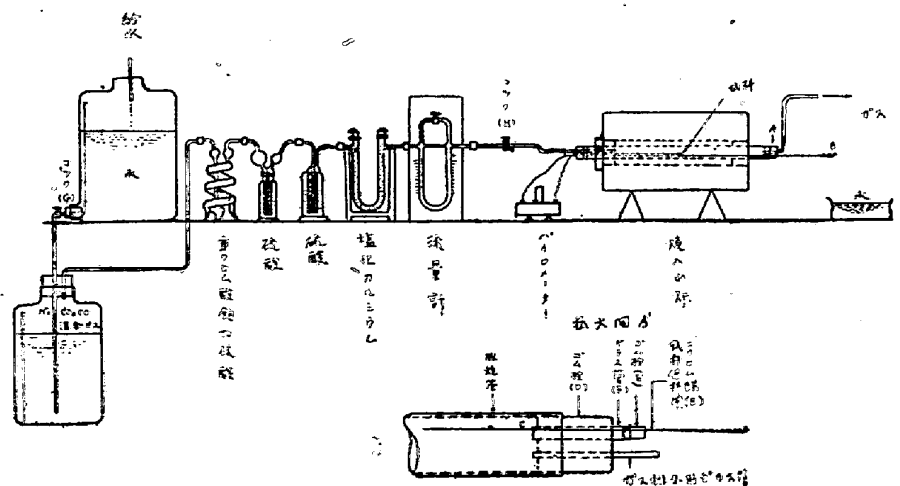
安全剃刀の帶鋼を長さ 25mm に切斷しエメリー紙 05 番にて磨いたものを使用した。

(3) 着色法

焼入れ装置は第 4 圖の如くである。特に試料装入時に空気が入らぬように A の部分を擴大圖 A' のようにした。先づゴム栓 (D) を燃焼管に、ゴム栓 (E) をガラス管 (F) に夫々はめ、しかも針金 (B) の先につけた試料が、C に位置するようにする。爐温が所要温度になるとコック (G) を開きてガスを清淨装置を通じて焼入れ爐の方に送る。焼入れ爐の前のコック (H) よりガスを採集し分析した後、焼入れ爐内が完全にガスで置換された時流量を所要量にコック (G) により調節し針金 (B) を押して試料を加熱帯に運ぶ。一定時間保持した後試料を可及的速かに取出し直ちに水中に焼入れる。尙爐入口に於けるガス分析値はガス捕集時の分析結果と實驗誤差範圍内に於いて一致している。

(4) 色の數量的表示法

分光器による反射光の分解、又は色圖に依る比較法等の實驗を行つたが、操作割合簡單にして、測定値より容



第 4 圖

易に表色波長の計算可能な藤井式測色機¹⁾を使用する事にした。

III. 実験結果

鐵研磨面を加熱した場合に生ずる色は、酸化膜に起因するものであるが、色の變化は酸化度即ち主として膜の厚さに左右される。CO, CO₂, N₂ の混合ガス中で加熱する場合、酸化度即ち色に變化を與える要因としては處理溫度、ガス流量、ガス成分、加熱保持時間、試料の大きさ、材質、表面の狀態等が考えられる。これらの條件と色との關係に就いて實驗を行つた。

(A) スエーデン鋼を用いた場合

(1) 溫度と色との關係

實驗條件

ガス成分 CO₂ 18.6%, CO 0.6%, 残り N₂

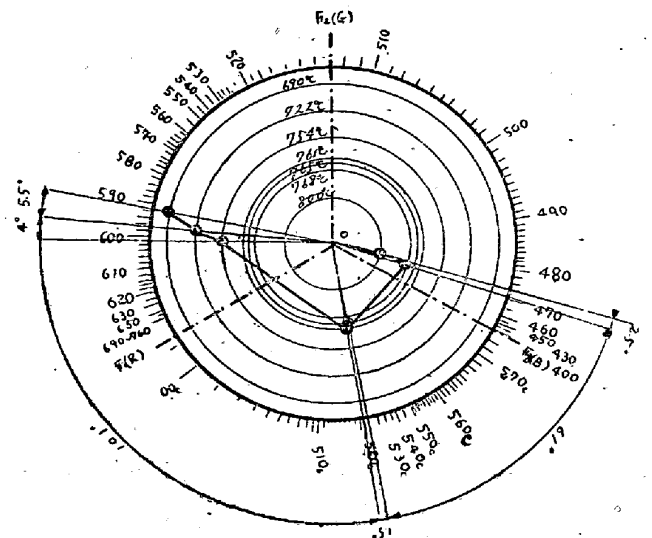
ガス流量 190cc/min

加熱保持時間 1min

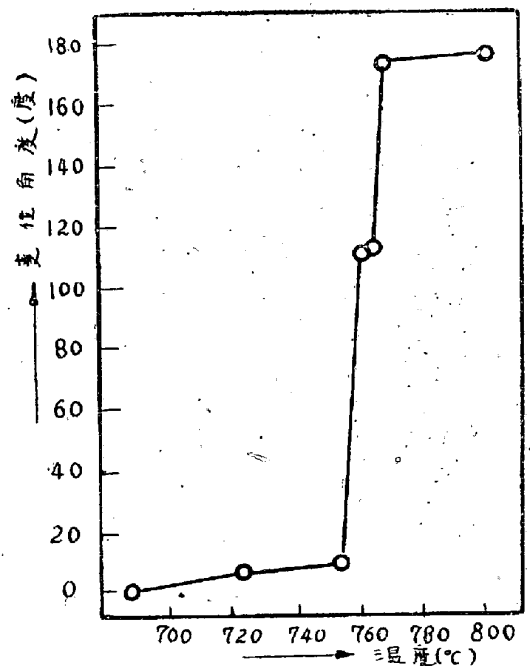
實驗結果

試料番號	120	121	113	118	93	115	117
處理溫度 (°C)	690	722	754	761	765	768	800
色	淡黄	淡黄	濃黄	紫黄	紫青	青	青

但しこの處理溫度とは焼入れ溫度であるが、試料表面の測定値でなくて、試料を装入した雰囲気の溫度である。以下文中溫度とは總てこの意味である。この色の測定結果は第2表の如くである。第2表に於いて F₁, F₂, F₃, とは赤, 綠, 青紫, 各濾光板を用いた時の感光度であつて, W は白含有量, S は黒含有量 V は色含有量, λ は測定値 F₁, F₂, F₃, より計算された表色波長である。この内 C なる記號を附せしはその數字の示す色の補色を意味している。溫度と表色波長の關係を示すに際して赤紫色の部分の表現可能な圓座標を採用した。その結果は第5圖の如くである。



第5圖



第6圖

第5圖に於いて各同心圓の距離は焼入れ溫度差を示す。溫度上昇するにつれて黄色から赤紫色を経て青色迄圖のように變化する。この圖に於いて任意の2點と中心

第2表

試料番號	處理溫度 (°C)	F ₁ (%)	F ₂ (%)	F ₃ (%)	W (%)	S (%)	V (%)	表色波長 (μμ)
120	690	18.6	18.0	17.3	17.3	86.4	1.3	591.6
121	722	8.9	7.3	6.0	6.0	91.1	2.9	596.7
113	754	5.6	4.5	3.9	3.9	94.4	1.7	601.0
118	761	3.6	2.8	3.9	2.8	96.1	1.1	519.5c
93	765	3.5	3.0	3.7	3.0	96.3	0.7	519.9c
115	768	6.4	6.8	10.0	6.4	90.0	3.6	470.3
117	800	7.7	8.5	13.3	7.7	86.7	5.6	473.7

0のなす角度即ち變位角度は、その2點間の色相の變化度を示す。横軸に處理溫度を縦軸にその變位角度をとると第6圖の如くなる。この圖によりて溫度に對する角度の變化割合は754°C—768°Cの範圍即ちこの場合赤紫色の部分が最大値を示す事が分る。

(2) ガス流量と色との關係

實驗條件

ガス成分 CO₂ 18%, CO 0.5%, 残り N₂

加熱保持時間 1min

處理溫度 765°C

實驗結果

試料番號	125	101	89	110
ガス流量 (cc/min)	120	165	210	305
色	淡黄	紫赤	紫赤	青

他の條件は同一としたゞ溫度のみを740°Cに變化さすと次の結果が得られた。

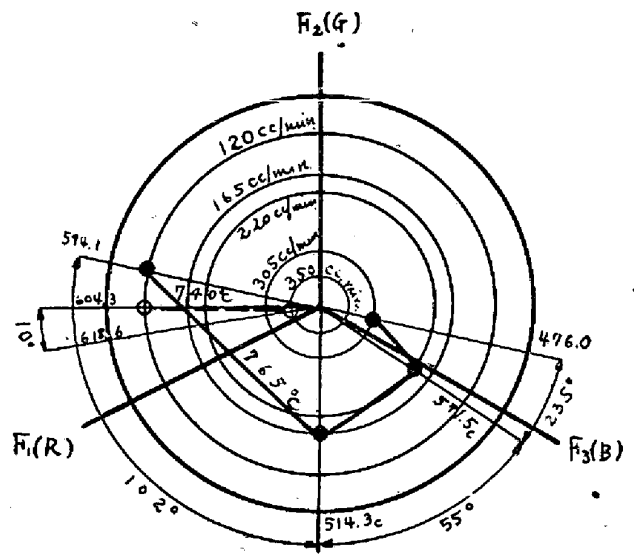
實驗結果

試料番號	124	88
ガス流量 (cc/min)	120	350
色	黄	黄

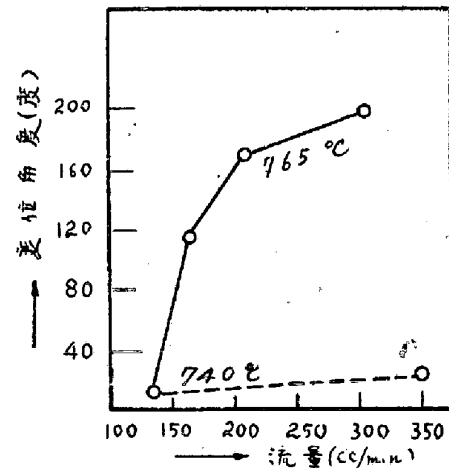
試料の色の測定結果は第3表の如くで前記の如く圓座標に表すと第7圖のようになる。第7圖より明らかな如く流量大になるにつれて即ち酸化度大になるに従つて黄色より青色に變化する。横軸にガス流量を縦軸にその變位角度をとると第8圖の如くなる。この圖に於いて765°Cの場合には流量に對する角度の變化割合は(1)の場合と同様に赤紫色の部分が最大値を示す。740°Cに於いては流量を120cc/minより350cc/min迄増加さずも色相の變化範圍は極めて小である。即ちこの實驗條件では溫度がある限度より低いと種々の色が着色されない事が分る。

(3) ガス成分と色との關係

實驗條件



第7圖



第8圖

處理溫度 780°C

加熱保持時間 1min

ガス流量 190cc/min

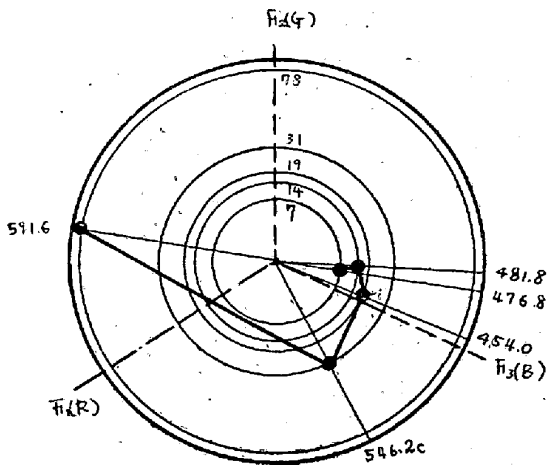
實驗結果は第4表にその色の測定結果は第5表に示してある。圓座標に圖示すれば第9圖のようになり、前記同様ガス中のCO含有量少くなる程即ち酸化度大になるにつれて圖のように黄色より青色に變化する。但しこれらの色は何れも淡色である。

第3表

試料番號	ガス流量 cc/min	F ₁ (%)	F ₂ (%)	F ₃ (%)	W (%)	S (%)	V (%)	表色波長 (μμ)
125	120	11.6	9.6	7.7	7.7	88.4	3.9	594.1
101	165	6.2	4.5	6.3	4.5	93.7	1.8	514.3c
89	210	4.9	4.8	7.4	4.8	92.6	2.6	571.5c
110	305	8.2	9.1	13.6	8.2	86.3	5.4	476.0
124	120	25.3	23.4	22.6	22.6	74.7	2.7	604.3
88	350	12.0	10.3	10.0	10.0	88.0	2.0	618.6

第 4 表

試料 番 號	CO (%)	CO ₂ (%)	CO/(CO+CO ₂) ×100 (%)	色
103	20.1	5.8	78	淡桃色
109	6.3	13.8	31	淡桃色
94	3.9	15.9	19	淡青
100	2.8	17.1	14	青
119	1.4	19.3	7	紺



第 9 圖

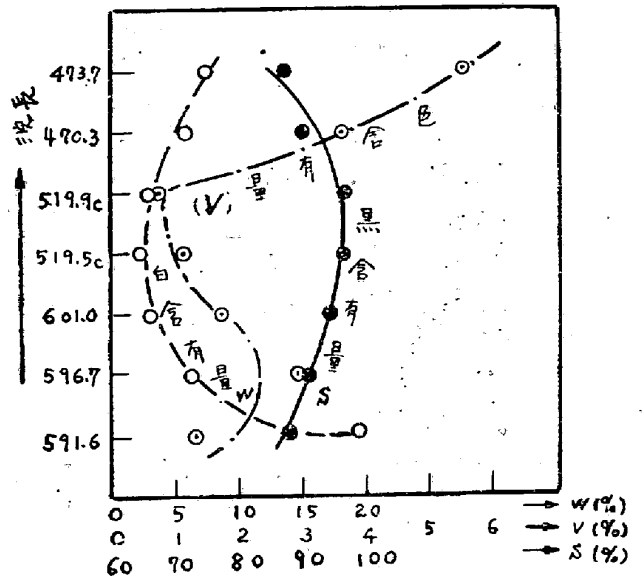
又加熱保持時間、及び重量に關して實驗を行つた結果は保持時間大なるにつれて、重量は減ずるに従つて黄色より青色に變化して行くのが見認められた。

以上種々の實驗條件と着色の關係に就いて得たる結果を述べたのであるが、色を説明するに必要な白含有量、黒含有量、色含有量が色相の變化につれて如何に變るか検討してみよう。第 2 表及び第 3 表に於ける各表色波長と白含有量 (W)、黒含有量 (S)、色含有量 (V) の關係を示すと第 10 圖及び第 11 圖のようになる。但し縦軸は單なる波長の位置を示すにすぎず、波長間の關係を示すものでない。着色試料の内赤紫色が他の青色黄色に比して濃く感じられるのは兩圖より分るよりに赤紫色が黒含有量多く白含有量少き爲と思はれる。第 4 表の結果が淡色を示すのは第 5 表より明らかなよりに、他の場合に比して黒含有量少く白含有量多き爲と思はれる。

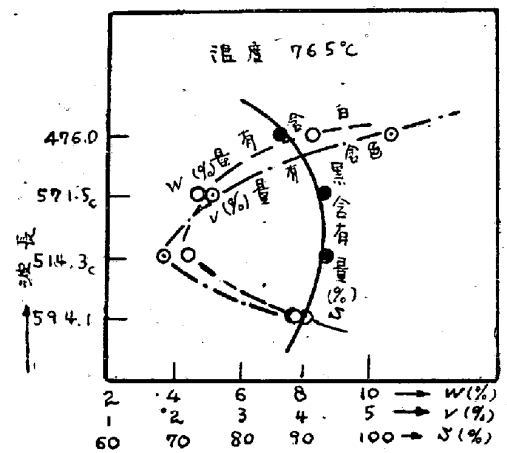
(B) 帶鋼を用ひた場合

第 5 表

試料番 號	CO/(CO+CO ₂) ×100 (%)	F ₁ (%)	F ₂ (%)	F ₃ (%)	W(%)	S(%)	V(%)	表色波長 (μm)
103	78	11.7	11.9	10.6	10.6	88.1	1.3	591.6
109	31	12.1	11.7	12.6	11.7	87.4	0.9	546.2c
94	19	13.0	13.1	15.6	13.0	87.0	2.6	454.0
100	14	7.9	10.4	18.0	7.9	82.0	10.1	481.8
119	7	5.0	6.3	12.4	5.0	87.6	7.4	476.8



第 10 圖

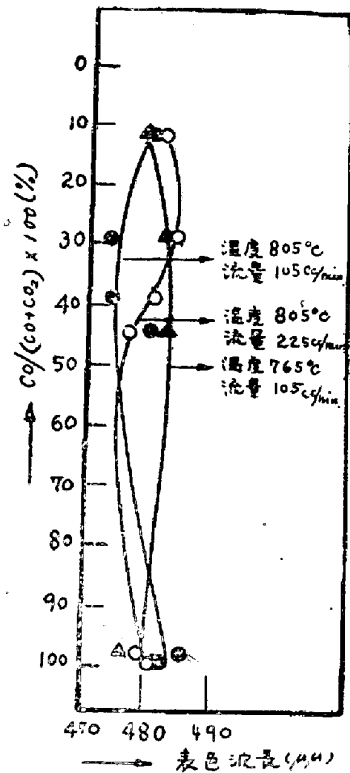


第 11 圖

この場合はスウェーデン鋼の時に比して熱容量少き爲短時間で爐温に達し焼きも完全に入る。この試料を用いて種々のガス成分、温度、ガス流量下で行つた實驗條件及びその色の測定結果は第 6 表並びに第 7 表の如くである。試料の表色波長と CO/(CO+CO₂)×100 の關係は第 12 圖の如くなる。その圖に於いて色相は大體 472μm ~ 486μm の範圍にわたり變化しているが、その傾向は明瞭でない。この試料は色含有量多きにもかゝらず淡

色を示すのは第7表に示されているように第2表, 第3表, 第5表に比して一般に白含有量多く黒含有量少き爲と思はれる。

結局かゝる薄物に對しては種々條件を變化さすも淡青色のものしか得られなかつた。



第12圖

第6表

試料番號	ガス成分		
	CO(%)	CO ₂ (%)	CO/(CO+CO ₂) ×100 (%)
A. G. E.	2.4	18.2	11.6
X. O. P.	5.5	13.7	28.6
3. 1. 4.	8.7	13.8	38.6
11. 8. 12.	10.0	12.4	44.6
20. I. D.	27.6	0.8	97.8
14. B. 16.	25.2	0.4	98.4

IV 總括

高炭素鋼を弱酸化性雰囲気中で種々の條件のもとで加熱し, その表面に現はれたる色相の變化を藤井式測色機で測定し次の結果を得た。

- i) 色相は酸化度大になるにつれて黄色から赤紫色を経て青色に變位する。赤紫色の部分の變位速度が最大である。
- ii) 赤紫色に着色された試料は一般に他色に比して白含有量少く黒含有量多くて濃い感じを與える。
- iii) 薄物の場合は何れも淡青色で他の色相は現れぬこれは酸化度が高すぎた爲と思はれる。斯様な材料に種々の色を着色する爲にはガス成分の全然異つたものを使用するか, 又は強酸化性雰囲気中で焼戻し時に着色するか今後の研究にまたねばならぬ。

第7表

試料番號	F ₁ (%)	F ₂ (%)	F ₃ (%)	W(%)	S(%)	V(%)	表色波長 (μm)
處理溫度 805°C, ガス流量 225cc/min, 加熱保持時間 1min							
A	15.1	16.9	22.7	15.1	77.3	7.6	481.3
X	12.6	14.8	20.7	12.6	79.3	8.1	483.5
3	14.8	17.0	24.6	14.8	75.4	9.8	480.3
11	11.1	12.0	17.0	11.1	82.0	5.9	476.4
20	15.1	16.9	23.8	15.1	76.2	8.7	478.8
14	17.8	19.8	26.4	17.8	23.6	8.6	481.1
處理溫度 805°C ガス流量 105cc/min, 加熱保持時間 1min							
G	12.7	13.8	17.5	12.7	82.5	4.8	480.6
O	15.4	16.3	21.7	15.4	78.3	6.3	473.5
1	13.0	14.2	21.2	13.0	78.8	8.2	472.9
8	14.3	16.3	23.5	14.3	76.5	9.2	479.8
I	15.6	17.3	21.0	15.6	79.0	5.4	485.2
B	18.4	20.4	25.8	18.4	74.2	7.4	483.5
處理溫度 765°C ガス流量 105°C 加熱保持時間 1min							
E	15.0	16.8	24.3	15.0	75.7	9.3	479.0
P	16.1	18.0	23.8	16.1	76.2	7.7	481.9

4	13.0	15.0	21.8	13.0	78.2	8.8	480.9
12	15.7	18.7	28.4	15.7	71.6	12.7	481.5
D	15.0	16.5	24.7	15.0	75.4	9.7	475.2
16	15.5	16.9	21.4	15.5	78.6	5.9	481.9

終りに臨みて本研究を遂行するに當り藤井式測色機の使用を許可され、且つ御援助並びに御指導を賜った工業技術廳陶磁器試験所所長藤井博士に深甚なる謝意を表します。

又種々御助力して頂いた京都大學工學部冶金學教室田田研究所員に心から感謝致します。

(昭和 24 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) 藤井兼籌：商工省陶磁器試験所報告，第 23 號，昭和 20 年 3 月
同 第 24 號，昭和 21 年 4 月

鋼中に於ける水素の挙動に就て (I)

(水素の溶解と擴散)

(昭和 23 年 10 月本會講演大會にて講演)

河 合 正 吉*

ON THE BEHAVIOURS OF HYDROGEN IN STEEL

(Solution and diffusion of hydrogen in steel)

Masayoshi Kawai

Synopsis:— According to a theoretical consideration about the solution and diffusion of hydrogen in steel, it is shown that the solution coefficient is expressed as

$$K = K_1 \text{Te}^{-\frac{T_1}{T}}$$

and that the diffusion coefficient as

$$D = D_0 \text{e}^{-\frac{T_2}{T}}$$

Then each constant is determined by the readjustment of the former researched results. A calculating chart for the remaining rate of hydrogen in the steel heated at constant temperature is worked out from the above-mentioned expressions; and these are ascertained to be useful for investigating semi-quantitatively into the behaviours of hydrogen in steel, as a result of comparing calculated values obtained by the chart with observed values concerning diffusion.

I 緒 言

水素が白點の一原因たる事は既に議論の餘地のない事實として認められている。水素を中心とした白點の研究は H. Bennek 等の研究以來非常に盛んとなり、一時は白點が鐵冶金學に於ける中心問題の如き觀をなしたが我が國に於ては 1940 年頃を境として、白點の出易い比較的大型の特殊鋼の製造が漸減したので、白點の研究も次第に影を潜め、最近では餘り問題とされていない。併し實際的には白點は依然として困難な問題を殘して居り又

水素は單に白點のみでなく、其の他色々な冶金上の諸問題とも關連して居り、特に水素の研究の最大の武器たる水素分析法に關して多くの疑義が存在する現状である。従つて水素に關する各種の實測値は現在の處、理論的な根據とはなり難いものが多く、唯理論的考察の補助資料として役立つに過ぎないであろう。此の意味に於て此の分野の探究に將來益々多數の有能なる研究者の參加されん事が切望される次第である。

* 長崎製鋼株式會社社長崎製鋼所