

ゼンマイ材料の熱処理に関する二、三の問題

(昭和 25 年 4 月 本會講演大會にて講演)

三島 徳七* 三橋鐵太郎** 淺野榮一郎***

A STUDY ON THE HEAT TREATMENT OF WATCH-SPRINGS

Tokushichi Mishima, Dr. Ing., Tetsutaro Mitsuhashi & Eiichiro Asano

Synopsis:

- (1) The oxidation of steel strips for watch-springs by heating in air are severe upwards 800°C, therefore overheating over 850°C shall be unallowed.
- (2) The steel strips heated already are attacked more severely than of virgin state.
- (3) The decarburisation of steel strips are affected by higher temperature than blow-in of air into heating furnace.
- (4) Sample # A plate shows the germination of grains at 900~950°C.
- (5) The best oil quench temperature of samples # M and # A are decided as 800~850°C.
- (6) The use of salt bath in low temperature below 500°C will be dangerous by attacking of nitrate salts.

I. 緒 言

時計ゼンマイの品質改善は現下の重要問題である。特に疲労が問題となつてゐるが、著者等はその原因の一として、熱処理中の脱炭に着目し、實際の時計ゼンマイ材料について、加熱温度、時間、爐内空氣の條件を変えて、その酸化、脱炭作用を調べ、併はせて粒子成長についても調べた。亦、焼入焼戻の硬度及組織の變化、その場合の鹽浴使用の可否について考察した。

本報告では、實際の製造過程に於いて、ゼンマイ材料が、その時々現場作業の變化によつて、どんな影響を受けているか、について、これに準じた條件下で行つた基礎實驗であり、テスト方法についての新しいやりかた等については、著者の一人が別に發表する豫定である。

II. 實驗試料及装置

試料は素材として東洋時計 K. K. (記號 #B₁) と、アーサーバルハー社製の特殊磨帶鋼 (記號 #A) 及び、スウェーデンモンズホース製 (記號 #M) を使い、成品としては、東洋時計 K. K. のもの、(記號 #B₂) を使用した。何れも、超共析鋼で、#B₁ は C1.19%、#A は C

0.88%、#M は C0.99% である。

素材の組織として、#B₁ は球狀化組織を示し、#B₂ では、ソルバイト地に球狀化セメントイトが認められた。#A、#M については、共に細かい球狀化セメントイトとフェライトが認められ、トルースタイト、ソルバイト等の塊は認められなかつた。又、脱炭によるフェライトの集團も認められなかつた。

加熱爐はエレマ爐で、爐の内容積は約 186cm³ である。

III. 實驗方法及結果

1. 酸化、脱炭。

先づ工場で行う加熱方法に準ずる目的で、爐内雰囲気考慮せず、空氣中で加熱した。即ち、第一に爐の中央に試料をおき加熱した。次にこれより多少條件を悪くする爲、爐の片側を開き、その半分を石綿で蔽い、残りの半分より空氣を流入せしめた。一方、爐内容積を狭める目的で、試料を熱電對保護管中で 10 分、或は 1 時間加熱後、爐外にて放冷した。

(1) スケーリングによる試料の厚さの變化

高温加熱した試料の表面は、スケーリングにより失はれ、残つたスケールも反射しないので、顯微鏡下ではよく見えぬが、便宜上、スケーリングに依る厚みの變化として、顯微鏡寫眞上で加熱後の試料の厚みと、加熱前の

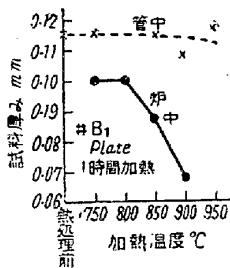
* 東京大學冶金學教室 工博

** 東京大學冶金學教室、工業技術廳機械試驗所

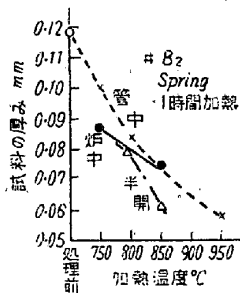
*** 東都製鋼株式會社技術部

試料の厚みの差を取つて表わした。

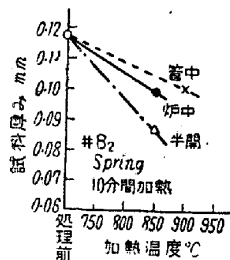
第1圖、第2圖、第3圖は、これらの結果の一部を示すものである。これらより、酸化は、保護管中、爐中、爐片側半開の順に激しくなる。故に、製造上、爐の内容積は小さい方がよく、且空氣の流入があつてはならない。亦、800°C以上になると酸化が激しくなるから⁽¹⁾、加熱温度を850°C以上にはならぬ事は、第1圖より明かである。猶、焼入の面からの加熱温度については後述する。第2圖、第3圖を對比すれば明かであるが、同一材でも素材より製品の方がスケーリングが激しく速いように思われる。



第1圖



第2圖



第3圖

(2) 空氣中加熱の場合の脱炭層の厚さ

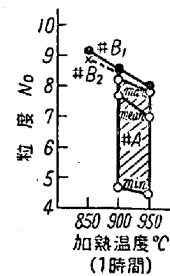
#A材で脱炭層の厚みは第1表の如くである。これは、スケーリングの層をはいで、その下のフェライト(實際には焼が入っているから、マルテンサイト)の多量にあるパーライト部分の厚さである。850°Cの方は爐中であり、900°Cの方は保護管中であるから、条件は後者の方がよいはずであるが、温度が50°C高いと、脱炭層の厚みは3倍となる。つまり、爐内の空氣の出入を許さぬ事も大切であるが、加熱温度が一層大切である事が分つた。

第1表

| 温度 | 時間 | 条件 | 脱炭層の厚さ |
|-------|------|------|----------|
| 850°C | 1 hr | 爐中 | 0.0315mm |
| 900°C | 1 hr | 保護管中 | 0.114 mm |

2. 加熱による粒子成長

粒子の大きさの測定は Zimmer 法⁽²⁾を用い、生長した粒子の大きさを、脱炭したフェライト網によつて測つた。フェライト網は脱炭によつて生じたものと思われ。粒度の表示は、學振19小委員會の決定⁽³⁾によつた。一般に、試料は、爐中加熱のものについては、酸化が激しくて測れないので、保護管中加熱のものについて行つた。結果を第4圖に示す。#Aの材料は、900°C、950°Cで著しい混粒⁽⁴⁾を示していた。即ち、#Aは、900°Cより著しい粒子成長を行う温度範囲に入るものである。#Bの方は、その傾向は無かつた。

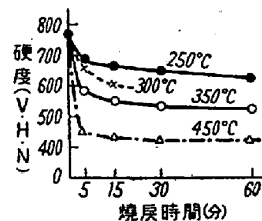


第4圖

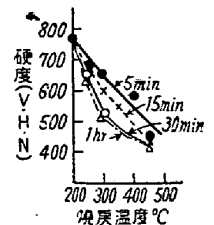
3. 焼入、焼戻の場合の硬度

#A材を用いて、焼入焼戻処理をした。750°C×30 min. 加熱後、260°C、300°C、350°C、400°C、450°C、520°Cに夫々5分間焼戻し、水冷して硬度を測つた。加熱方法は、普通に爐内で行うと、開閉の都度温度の上下があるので、これを避ける爲、鹽浴を使用した。鹽は、佐藤知雄氏⁽⁵⁾、河上益夫氏⁽⁶⁾の文獻により、第2表の如く定めた。焼入焼戻硬度は、第5圖、第6圖に示す。

亦、#A #M 兩材について、種々の温度から焼入を行つてみた結果では、850°C以上では、脱炭その他の原因で結果がむらになり易い。従來の最良の焼入温度は750~810°Cと云はれているが、著者等の結果ではやや高く、800~850°Cの區域が最良であつた。



第5圖



第6圖

第2表 鹽浴の組成

| 使用温度°C | 成分 | 重量比 |
|---------|-------------------------------------|-------|
| 750 | BaCl ₂ +KCl | 7:7 |
| 300~500 | KNO ₃ +NaNO ₃ | 55:45 |

4. 鹽浴による侵蝕量と脱炭量

初の厚みを標準にとり、これを×150の顯微鏡寫眞に撮つて、處理後の厚みとの差を以て侵蝕量とした。一方、脱炭層の厚さは×600の寫眞上より、物指で測つて換算した。猶試料は#Aである。

この結果によると、750°Cの鹽は750°C×30minでは殆ど侵蝕がない。一方260~520°Cで用いた鹽(KNO₃, NaNO₂)の方は試料の損失が著しい。これは、何れも佐藤氏の報告⁽⁶⁾により豫想される處である。

一般に、鹽浴中には脱炭は餘り起らないとされているが、KNO₃+NaNO₂浴中では、低温度にても脱炭はおこる。前記の如く、空氣中加熱で、850°C×1hr, 900°C×1hr, の時の脱炭が夫々0.0315mm, 0.114mmであるに反してBaCl₂+KCl浴中で750°C×30minでは0.00868mm, KNO₃+NaNO₂浴中で300°C×30min, 400°C×2min 500°C×1minで夫々0.0166mm 0.0166mm 0.00832mmの脱炭があつた。

此等の脱炭が總て時間と共に同一割合で進行するものと假定して、各温度で1時間加熱して、スケーリングを除いた後の脱炭層の厚さを計算すると、第3表の如くなる。即ち、400°C, 500°Cの硝酸鹽浴に於いては、空氣中で900°C加熱したときの約5倍の脱炭があり、その

第3表 脱炭層の厚さ(1時間加熱)

| 温度 °C | 脱炭層の厚さmm | 条件 |
|-------|----------|---------------------------------------|
| 900 | 0.114 | 保護管中 |
| 850 | 0.0315 | 爐中 |
| 700 | 0.0134 | BaCl ₂ +KCl浴 |
| 500 | 0.4992 | KNO ₃ +NaNO ₂ 浴 |
| 400 | 0.4980 | " |
| 300 | 0.0332 | " |

作用は非常に激しい。一方、750°Cの鹽化物浴に於いては空氣中で加熱する時より遙かにその脱炭は少く、850°Cの保護管中で大氣にふれたまま加熱したときの1/3程度の脱炭である。これによつてみると、鹽浴の構成成分により、空氣中で加熱した時よりも激しく脱炭するものと、然らざるものがあるから、防止剤を使はずに、脱炭防止の目的で鹽浴を使用するには充分注意を要す

る。結論として、ゼンマイ製造に鹽浴を使用することは、可成の困難がある。

IV. 總 括

1. 外國産及國産の時計用ゼンマイ材料の成分は腕時計用はC≒1%で、掛、置時計用はC≒0.8%で、小型のものの方が、炭素量が高く、素材の組織は、共にフェライト地に球状セメントイトが分布している。

2. 空氣中で加熱した場合の素材の酸化は800°C以上になると激しくなるが、850°C以上に加熱温度を上げないことが大切である。亦、一回熱處理されたものは、パージンのものより酸化、脱炭が激しがつた。

3. 脱炭は、爐内への空氣の出入より、加熱温度の方が大きなファクターとして影響する。

4. 加熱による粒子成長については、#Aは900~950°Cで著しい混粒を示した。

5. #A, #Mでの焼入テストでは、850°C以上では脱炭その他の原因で結果がむらになり、800~850°Cの區域が焼入温度として最良であつた。

6. #Aにつき各温度で焼戻を行い、硬度を調べた。

7. 鹽浴による侵蝕量と脱炭量については、これが空氣中の加熱より激しい場合と、然らざる場合があり、時計ゼンマイに鹽浴を使うことは一考を要する。

終りに、種々の便宜を與えられたる東洋時計株式会社並びに同、雄賀多英氏に感謝するものである。

(昭和25年9月寄稿)

文 献

- (1) 三島徳七、相山正孝; 鐵と鋼, 29(昭18) 218.
- (2) 松山芳治, 仁科存; 最新金屬學大系第二卷(昭16) 44.
- (3) 19小委; 鐵と鋼 27年8號(1941) 1.
- (4) Bain; Functions of the Alloying Elements in Steel (1940).
- (5) 佐藤知雄; 金屬の研究 10(1933) 12.
- (6) 河上益夫; 日本金屬學會誌 9. 1~2號(1945) 25.