

鐵と鋼 第二十年第二號

昭和九年二月二十五日發行

論 説

鑄物砂粘結部分の性質に関する研究

(鑄物砂の研究 第3報)

(日本鐵鋼協會 第10回講演會講演)

松塚清人*

ON THE PROPERTIES OF THE BONDING MATERIALS OF MOLDING SANDS

By Kiyoto Matuzuka

SYNOPSIS—Though it is a well-known fact that the bonding materials of molding sands play an important part in casting, there is usually no method to clarify this part.

In this report, to investigate the properties of molding sands of Japan and Manchuria at high temperatures, a molding sand was separated into two parts (sand material and bonding material), and to research the latter part alone several new methods were adopted, e. g. the dehydration, the expansion and the contraction of the bonding materials were studied by thermobalance and dilatometer introduced by Prof. K. Honda respectively, and the thermal analysis of them also intended.

The molding sands of Japan and Manchuria are classified into 4 types according to the above-mentioned properties of the bonding materials, the important factor of which are kaolin and ferric hydrogel. The bonding power of "Hirado" type and "Fukuoka" type are chiefly founded on kaolin, that of "Kawaguchi" type mostly due to ferric hydrogel in addition to kaolin and "Kobe" type to both equally.

As water constituent of kaolin is reversible after 400°C heating and that of ferric hydrogel mostly irreversible after equal treatment, water constituents of "Fukuoka" and "Hirado" types are almost reversible after 400°C heating, "Kawaguchi" type is markedly irreversible and "Kobe" type is middle in this property.

目 次

緒 言

第1章 研究の方法

第2章 水分焼失実験

第1節 實驗並に結果 第2節 結果に對する所見

第3章 膨脹收縮実験

第1節 實驗装置 第2節 實驗並に結果 第3節
結果に對する所見

第4章 熱分析実験

第1節 實驗装置 第2節 實驗並に結果 第3節
結果に對する所見

總 括

緒 言

從來鑄型の性能を支配する鑄物砂の性質は從業者多年の経験によりその概略を判断するのみにして、其の良否を砂の物理的、化學的性質に分析し、更に地質的性状に綜合し鑄物材料の變化並に鑄物の形狀及び大小等に應じ適當に鑄物砂を選択使用し、或は工場附近に好適材料を發見し、不經濟なる實驗を重ねることなく合理的に操業を行ふが如きは頗る困難なる事情にあり。

然るに近來鑄物の損害が使用する鑄物砂の不適當なるに起因するもの多大なる事實の漸く認識せらるゝに至り、歐米從業者並に關係技術研究者のこの方面に對する研究漸く旺盛となり¹⁾我國に於ても著者の此の問題に關する研究發

¹⁾ P. G. H. Boswell, A Memoir on British Resources on Refractory Sands, Part 1. 1918
Transactions of the American Foundrymen's Association, 1921 (以降)

表²⁾³⁾と前後して數氏の有益なる研究⁴⁾の發表せらるゝありてそれぞれ裨益するところありたり。

著者は已に第1報²⁾にて上述の各種鑄物砂の機械分析を行ひその結果各種鑄物砂の粒度組成上の長短特質を述べ第2報³⁾にては上述の鑄物砂を以て製作せる鑄型の物理的性質につき検討し特にこれら物理的性質と第1報粒度との間に存する密接なる關係を求めたり。

本研究は鑄物砂の性質に関する研究の第3報にして高溫時に於ける鑄物砂の諸性質判定の基礎的方法として鑄物砂粘結部分の高溫時に於ける諸性状を闡明せんとするにあり

第1章 研究の方法

已に第1報鑄物砂機械分析に於て述べし如く鑄物砂の粒子組成は砂類泥類粘土の三者に亘り、而もその成分も粒子の大きさにより著しく異なるを以て、かゝる複雑なる砂状物質の性状を研究するに當りては特殊の注意を拂ふを必要とすべし。

然るに從來鑄物砂の化學的、鑄物學的組成並に之に基く諸性質の判定上不備なる點多し。例へば上述の如き成分異なる各種粒子の聚合よりなる鑄物砂の化學分析を行ふに當り之を其儘破碎混合して分析したるのみにては、鑄物砂中特に重要な要素たる粘結部分の成分を判定し得ず、又鑄物砂の耐火度測定に當りても同様にして各種粒子を破碎混合しゼーゲル錐と同形に作りて行ふ耐火度試験一般に用ゐられ居るも、之により判断さるゝ結果は鑄物砂使用上上述の如き鑄物砂組成の本性より推斷して、往々誤差を生ずべきは想像に難からず。

依つて茲には日本及び滿洲產鑄物砂の性質を研究するに當り暫く鑄物砂を砂粒部分と粘結部分とに分ち特に粘結部分の性状を考察せんとす。(鑄物砂粘結部分は鑄物砂に水を加へて一定の攪拌をなしサイフォンにより浮遊部分を他に移し、加へし水の透明となるまで之を繰返へし斯くて

各鑄物砂を通じ同一方法に依り分離す。この部分の量及び粒度は第1報に示せり。)尚ほ各種鑄物砂並に該鑄物砂の砂粒部分、粘結部分の化學分析結果(砂粒部分に就ては鑄物砂及び粘結部分の兩結果より計算により求めたるもの)を第1表に示す。

この表に就てみると粘結部分に於ては砂粒部分に比し SiO_2 は著しく減少す即ちその減少量も淡路砂の 32.7% を最大とし川口砂の 13.5% まで鑄物砂により異なる、之に反し Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO 濕分並に化合水分は著しく増加し其の他の成分は其の砂粒部分は勿論鑄物砂自身の成分と著しく異なり而も鑄物砂の種類によりその程度を異にし、粘結部分の成分を鑄物砂の成分より推定することは到底不可能に屬す、之れ鑄物砂生成の複雑多岐の事實よりするも寧ろ當然と云ふ可し。

第 1 表

砂名	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	化合水分	濕分
平戸砂	83.00	7.30	1.01	0.12	0.69	0.18	1.03	2.35	3.01	1.64
	61.42	20.06	2.84	0.28	1.08	0.45	1.71	2.48	6.07	5.35
	86.81	5.05	0.68	0.09	0.62	0.13	0.91	2.33	2.35	0.99
福岡砂	77.13	11.51	1.76	0.09	0.62	0.44	0.20	1.39	5.09	1.57
	54.95	27.97	4.09	0.30	0.28	0.08	0.20	1.76	9.28	2.73
	86.64	4.46	0.76	0.00	0.77	0.06	0.20	1.23	3.30	1.07
神戸砂	71.75	14.86	2.42	0.39	1.57	0.60	1.69	1.88	3.22	1.38
	57.62	21.76	5.66	0.62	1.22	1.30	0.71	1.98	6.93	4.01
	77.81	11.90	1.03	0.29	1.72	0.30	2.11	1.83	1.63	0.25
淡路砂	73.09	13.14	3.91	0.34	1.52	1.11	2.72	1.60	3.09	0.97
	50.23	25.40	8.32	0.59	1.10	1.36	2.66	2.24	5.20	2.38
	82.89	7.89	2.02	0.23	1.70	1.00	2.75	1.33	2.19	0.37
漠江砂	66.04	17.12	5.36	0.55	1.51	1.44	3.78	1.47	3.21	1.69
	54.14	21.51	7.83	0.24	2.19	1.73	2.96	3.58	5.75	2.08
	71.14	15.24	4.30	0.68	1.22	1.32	4.13	0.57	2.13	1.55
川砂	66.19	15.71	4.03	1.77	3.46	1.57	1.50	1.34	3.41	1.13
	55.11	18.57	6.33	1.44	2.01	1.49	2.17	1.66	7.63	3.48
	68.62	15.08	3.53	1.84	3.78	1.59	1.35	1.27	2.48	0.61
三堡里砂	73.70	12.19	4.43	0.70	3.14	0.64	1.92	1.62	1.15	0.92
	59.64	17.20	6.95	0.53	2.21	1.47	1.59	2.82	5.28	2.76
	75.26	11.63	4.15	0.72	3.24	0.55	1.96	1.49	0.69	0.72

而も鑄物砂粘結部分の性状が鑄物砂の性能を支配する極めて重要な因子にして鑄造上極めて重大なるは第2報鑄物砂の物理的性質試験結果より見るもその一班を窺ふを得べく、實に鑄物砂に關する各種問題解決の少くも一部の關鍵はこの粘結部分に秘藏されるものと云ふを得べし。唯憾むらくは從來この部分を闡明す可き適當なる研究方法の見出されざりしことなり。

依つて、本篇に於ては日本及び滿洲に產する鑄物砂の高溫時に於ける性質研究の一方法として、前記各種鑄物砂粘結部分に對し、本多式熱天秤による水分燒失試験、本多式膨脹計による收縮試験並に熱分析試験を併せ行ひ、その結果各種鑄物砂をその粘結部分の特性により4型に分類し且つ各型の性能を決定し、以て鑄物砂使用につき確固たる根

2) 九州帝國大學工學彙報 第1卷 第1號

3) 同 第2卷 第5號 第6號

4) 三島德七氏：鐵と鋼 第12年 第4號、第15年 第11號

藤田守太郎氏：鐵と鋼 第14年 第3號

高橋越二氏：金屬の研究 第2卷 第9號、第4卷 第10號

第7卷 第10號

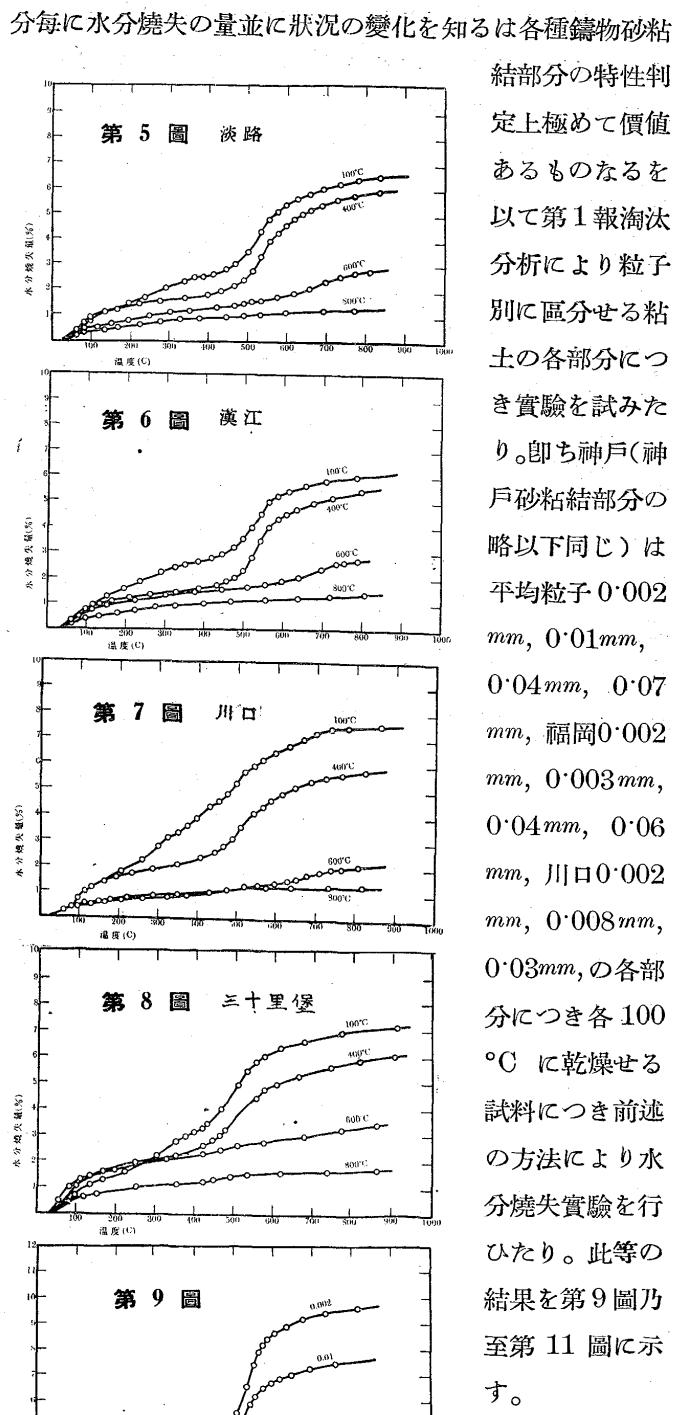
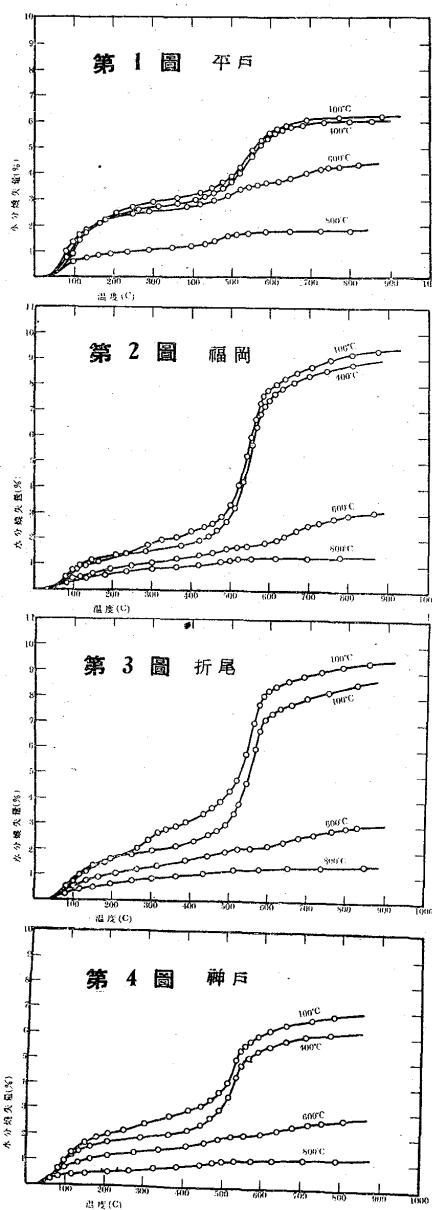
據を求める企圖したものなり。

第2章 水分焼失実験

第1節 実験並に結果 鑄物砂粘結部分に含まれたる水分並に結晶水は粘結部分の性質判定上必要なるのみならず鑄型の強度を支配する重要な要素にして、且つ鑄造による加熱のために此等水分の焼失後に於ける水分並に結晶水の可逆性及び不可逆性は次報にて述べるが如く鑄物砂耐久度決定に缺く可からざる要素にして、茲には斯かる目的を以て各種鑄物砂粘結部分の水分焼失試験を行ひたり。

水分焼失試験には豫め補正せる本多式熱天秤¹⁾を使用す感度は $10\cdot6\text{mm}/0\cdot01\text{gr}$ なり。試料は各種を通じ $0\cdot6\text{gr}$ とし加熱速度は $2^\circ\text{C}/\text{分}$ とす。各種とも 100°C に乾燥せるものにつき試験を行ひ、次に 400°C , 600°C , 800°C , の各温度に豫熱(これらの上昇温度も同様に總て $2^\circ\text{C}/\text{分}$ とせり)せるものを一週間水に浸した後 100°C に乾燥し、水分焼失試験を行ひたり。以上の実験結果を圖示すれば第1圖乃至第8圖の如くなる。

又或る種の粘結部分に就てもその粒子の大きさの異なる部



分毎に水分焼失の量並に状況の變化を知るは各種鑄物砂粘結部分の特性判定上極めて價値あるものなるを以て第1報淘汰分析により粒子別に區分せる粘土の各部分につき實験を試みたり。即ち神戸(神戸砂粘結部分の略以下同じ)は平均粒子 $0\cdot002\text{mm}$, $0\cdot01\text{mm}$, $0\cdot04\text{mm}$, $0\cdot07\text{mm}$, 福岡 $0\cdot002\text{mm}$, $0\cdot003\text{mm}$, $0\cdot04\text{mm}$, $0\cdot06\text{mm}$, 川口 $0\cdot002\text{mm}$, $0\cdot008\text{mm}$, $0\cdot03\text{mm}$, の各部分につき各 100°C に乾燥せる試料につき前述の方法により水分焼失試験を行ひたり。此等の結果を第9圖乃至第11圖に示す。

尙ほ上記各水分焼失を説明する爲め粘結部分中の主要成分たるカオリン並にコロイド状水酸化第二鐵の水分焼失状況を検するため各々單獨に實験を試みたり。第12圖は近江産カオリン($\text{SiO}_2 56\cdot68\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 28\cdot61\%$, $H\cdot W\cdot 5\cdot13\%$, $C\cdot W\cdot 7\cdot31\%$)の實験結果にして第13圖は硝酸鐵より沈澱により作れるコロイド状水酸化第二鐵を 100°C に乾燥後同様の實験を行ひしものなり。

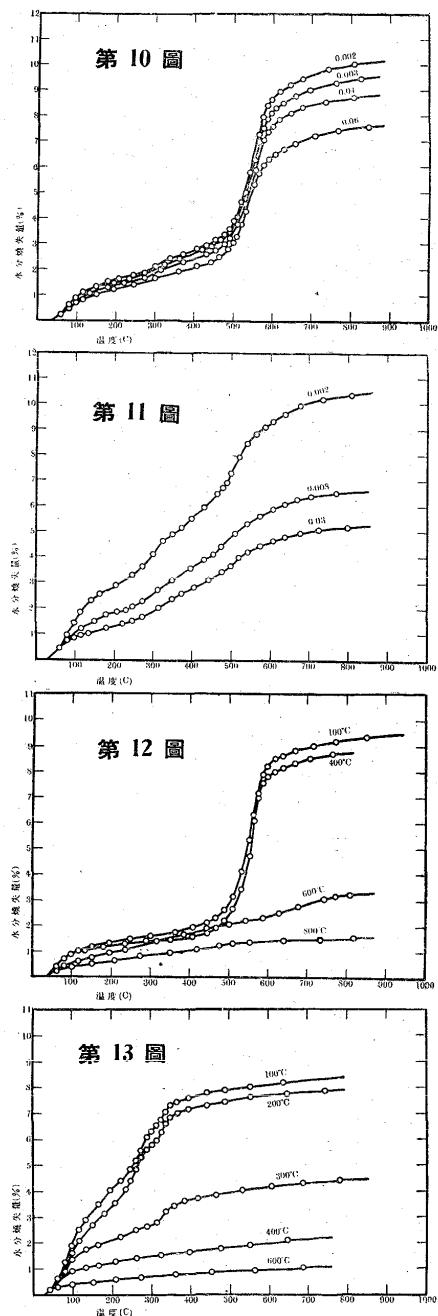
¹⁾ 東北帝國大學理科報告 第4卷 第2號 97

第2節 結果に對する所見 前節に得たる鑄物砂粘結部分の水分焼失結果につき考察するに各種を通じ水分焼失に共通なる3段の階梯あるを見る可し。

即ち第一段は $0^{\circ}\sim150^{\circ}\text{C}$ の間にして所謂水分の蒸發に當るものにしてその量及び速度は主として粒子の大きさ並に形狀等に關するものとす。第二段は $150^{\circ}\sim450^{\circ}\text{C}$ 間に起るものにして粘結部分の化學分析(第1表)並に前節水酸化第二鐵單獨の水分燒失實驗(第13圖)より推論して主として酸化鐵(第二鐵)のコロイド狀微粒子間に吸着されたる水分又は一部此等と化合せる水分(所謂水酸化鐵の水分)の蒸發に基くものにして、又酸化鐵の外に鑄物

砂の種類により珪酸及び礫土珪酸のコロイド狀微粒子間に吸着されたる水分の蒸發による影響をも考慮しうべし。第三段は $450^{\circ}\sim700^{\circ}\text{C}$ の間にあるものにして前記カオリン單獨につきての實驗(第12圖)尙ほカオリンの脱水現象は約 400°C と 600°C の間にあることは諸家の實驗の結果の殆んど一致する所なり)よりも明かなる如くカオリンの結晶水焼失に基くものと云ふを得べし。

更に前記第二段及第三段水分燒失につき考察せんに、各



種粘結部分の 100°C , 400°C , 600°C , 800°C 豫熱各曲線につき比較研究するに、各種を通じ第二段水分は 400°C 豫熱にてすでに一部不可逆となり豫熱溫度の昇ると共に全然不可逆となる。第三段水分は 400°C 豫熱にて概して變化なく 600°C , 800°C 豫熱にて全然不可逆なるを認めうべし。この現象は前記水酸化第二鐵並にカオリン單獨につきての各實驗と併せ考察すれば自ら了解しうる所なり。即ち上記水酸化第二鐵の水分は比較的低溫度にて部分的に不可逆となるをみる可く從つて水酸化第二鐵を多く含む第二段水分は 400°C にて已に不可逆となるなり。(上記水酸化第二鐵單獨につきての實驗によれば第二段水分は 400°C 豫熱にて水分 $3\cdot55\%$ より $0\cdot4\%$ に減退す)。

第三段カオリンの結晶水焼失に就ては各種粘結部分を通じ且つ前記カオリン單獨の實驗と共に同一結果を示し即ち普通の狀況に於ては諸家の實驗と同様カオリンの結晶水焼失は殆んど不可逆なるを示す。

次に各種鑄物砂の粘結部分に就きその水分燒失狀況を検討の爲め第2表を作れり。此は前記各粘結部分の水分燒失曲線(第1圖～第13圖)より前述の第二段及第三段に相當する水分燒失の全量を求めたるものなり。この表を参考として前記各水分燒失曲線を通覽するに平戸は一種の型をなし第二段の水分燒失量最も少く、且つ 400°C 豫熱曲線は 100°C 豫熱曲線と略同様にして低溫度にてはこの砂は可逆性なるを示す。

神戸、淡路、漢江は又自ら一型をなし前記平戸型と異なるは第二段水分の稍々多く 400°C 豫熱曲線にて少しく不可逆性を認め得可し、尙ほ第三段水分は平戸より少しく多量にして各種を通じて略中位にありと云ふをうべし。

折尾、福岡は又他の類型にして第三段水分の著しく多量

第2表

豫熱溫度	第二段水分燒失量%				第三段水分燒失量%			
	100°	400°	600°	800°	100°	400°	600°	800°
平戸	1.0	0.9	0.9	0.4	1.9	2.0	0.9	0.3
福岡	1.0	0.7	0.6	0.4	4.4	4.4	1.0	0.2
神淡	1.1	0.7	0.5	0.3	2.4	2.4	0.7	0.1
淡路	1.2	0.6	0.5	0.4	2.6	2.5	0.9	0.2
漢江	1.1	0.6	0.5	0.3	2.1	2.4	0.8	0.2
川口	2.1	0.9	0.3	0.3	2.0	2.0	0.7	0.1
三十里堡	1.8	0.8	0.6	0.4	2.2	2.0	0.6	0.4

なるをその特徴とす即ち福岡 $4\cdot4\%$, 折尾 $3\cdot7\%$ を含む、川口、三十里堡は第三段水分の量は略中位にあるも第二段水分量著しく多く三十里堡 $1\cdot8\%$ 川口 $2\cdot1\%$ あり而も 400°C 豫熱曲線に於てこの部分著しく減少す。即ち三十里堡は $1\cdot8\%$ より $0\cdot8\%$ に、川口は $2\cdot1\%$ より $0\cdot9\%$ となる。これ各種粘結部分中にて低溫度に於て最も不可逆な

るを示す。

前述の如く粘結部分の水分焼失状況及び豫熱後の復活水分量即ち可逆性により日本及び満洲産鑄物砂の粘結部分を平戸型(平戸)、神戸型(神戸、淡路、漢江)、福岡型(福岡折尾)、川口型(川口、三十里堡)の4型に分類することを得たり。(尙ほ各型の特性に就ては後章に詳説すべし)

最後に第9圖～第11圖に示せる粒別水分焼失実験は粒別の成分變化を知り粘土部分の組成判定上極めて興味あるものにして、神戸、川口兩種の各段水分焼失量は粒子小なる程著しく増加するを認めうべく、粒子小なる程カオリン水酸化第二鐵の量増加するを示す。尙ほ神戸は第二段水分に於ては粒別に依る變化少なきも第三段水分に於ては 0.002 mm にて水分焼失量最大にして 0.07 mm にては極めて小量なり。川口は之に反し寧ろ第二段水分に於て著しき變化を認めうべし。福岡は上記二種の如く粒別の水分變化著しからず。カオリンも各粒子を通じ相當量を有するは注目すべきことにして、これ粘結部分の地質的生成即ち風化の進度と密接の聯關係あるものといふべし。

之を要するに鑄物砂粘結部分の研究に本多式熱天秤を利用して水分焼失実験を行ひし結果(1)水分焼失に三階梯ありて、(2)水分焼失状況並に水分の可逆性を併せ考察して日本及び満洲産鑄物砂を4型に分類し、(3)粒別水分焼失実験結果は粒子小なる程各段水分焼失量多く且つ水酸化第二鐵、カオリンの含有量増加するを示す。

第3章 膨脹收縮實驗

第1節 實驗裝置 鑄物砂粘結部分の焼成膨脹收縮、特に焼成收縮は鑄物砂の高溫度に於ける通氣度に影響するのみならず、その膨脹收縮の溫度並にその量は前章の水分焼失實驗並に次章に述ぶる熱分析實驗と相俟つて粘結部分の性狀判定上多大の参考となるものなり。

實驗裝置には本多式膨脹計¹⁾を使用せるも、供試體の性質形狀を全然異にせるを以て、目的に應するが如く供試體支持法を改良し即ち別にニッケル製の供試體受器を附加したり。すべてトータル膨脹計として使用し感度は供試體(長さ 2 cm)の1%の變化はスケールに 1.78 cm の読みを與ふ。

加熱に用ひし爐は白金電氣抵抗爐にして溫度測定には豫め補正せるミリボルトメーターと白金及び白金ロヂウムの熱電對とを使用せり。尙ほ還元瓦斯中に於ける測定にはニ

ッケル、ニッケルクロム熱電對を使用せり。

供試體の製作には通氣度強度測定に際し用ひたる加重裝置を使用せり、(第2報第1圖)但しこの際は供試體の大きさを直徑 1 cm 長さ 2 cm とするを以て別に第2報第1圖A乙型と全然同型にして内徑 1 cm の眞鍮製圓筒を製作した。

第2節 實驗並に結果 供試體製作の爲め粘結部分混和に際し添加する水分の量は乾燥後高溫時に於ける膨脹收縮の量に影響ある事實を實驗的に確めたり。第14圖は平戸粘結部分に就て此の關係を示すものにして、12%水分のものは8%水分のものに比し 573°C 附近の膨脹率は少しく大なるも、 840°C 以上の高溫時に於ける收縮率は少しく小なるを示す。之れ蓋し混和に際し多量の水分あるものは水が一種の滑剤の作用をなし各粒子間の關係がより安定の状態に位置するに至る爲めにして、從つて各溫度を通じ膨脹收縮の各變位點には影響なきも、膨脹に際しては直に影響をうけ膨脹率少しく多く、收縮に際しては收縮率幾分少なき傾向を示すものと云ふべし。

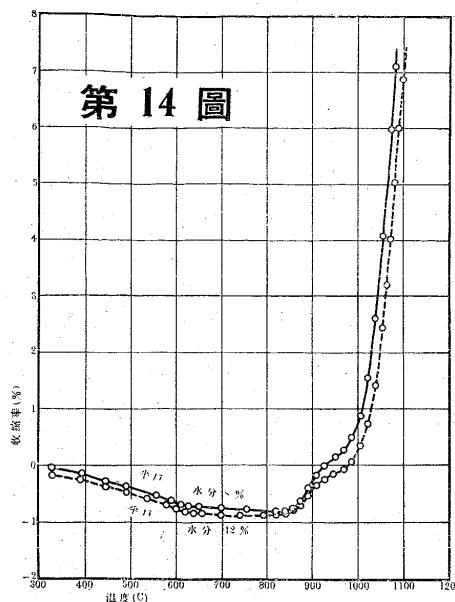
以上の事實は各種の粘結部分を通じ同一結果を得たり。又この外に供試體製作にあたり錘の落下により加へらる加重の量も亦膨脹收縮率に水分と同様の影響を及ぼす即ち加重の大なるは水分多きと同一影響にして、膨脹率は少しく大となり收縮率は幾分減少するを實驗的に確めたり。

依つて本實驗にありては各種粘結部分の供試體を通じ略一定の水分値(11%～12%)にて混和し且つ加重を一定とせり。即ち粘結部分に上記の水分を添加しよく混和して一晝夜密閉器に入れ、所要量を秤り前記の加重裝置により3回の錘落下により供試體を作り $100^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ の電氣恒温裝置にて50時間以上乾燥せしめたり。

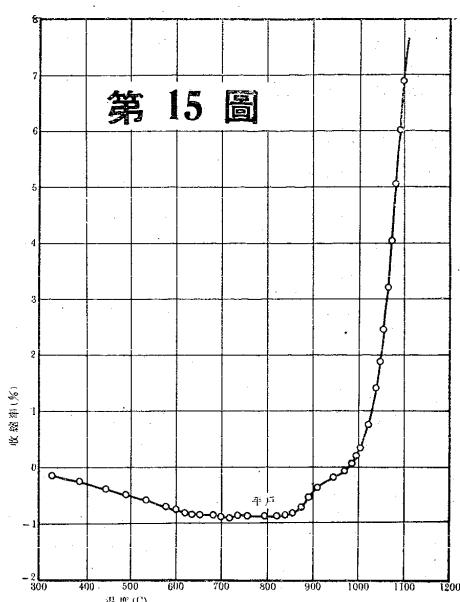
加熱速度は前實驗と同様 $2^{\circ}\text{C}/1\text{分}$ を用ひしも補助として $1^{\circ}\text{C}/1\text{分}$ の速度も併せ實驗を試みたり。

次に鑄物砂は實際鑄造に際し還元瓦斯に曝露されること屢々なるを以て還元氣中に於ける收縮状況の實驗を試みたり。還元瓦斯には CO 50%， CO_2 50%を選べり。(松原氏¹⁾ $\text{Fe} \sim \text{CO} \sim \text{CO}_2$ 平衡圖よりすれば粘結部分中の酸化鐵はこの氣中にてはすべて一酸化鐵として存在すべく實際鑄造の場合と同一状況なり)。尙ほ瓦斯流入後の複雑なる變化を避ける爲めに還元瓦斯の流入溫度を 670°C とせり。即ち

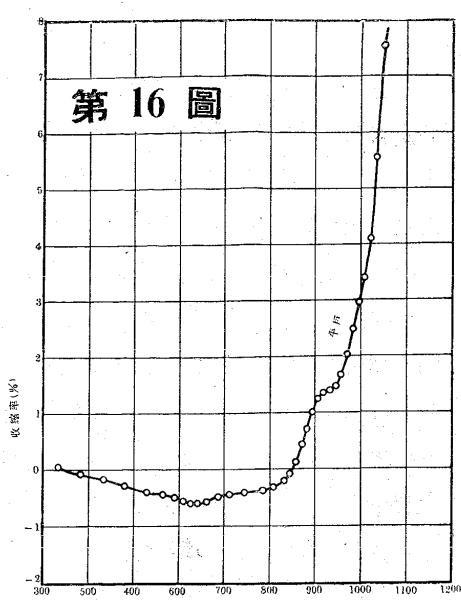
¹⁾ A. Matsubara, Trans. Am. Inst. of Min. and Met., Vol. LXVII. (1922) p. 3.



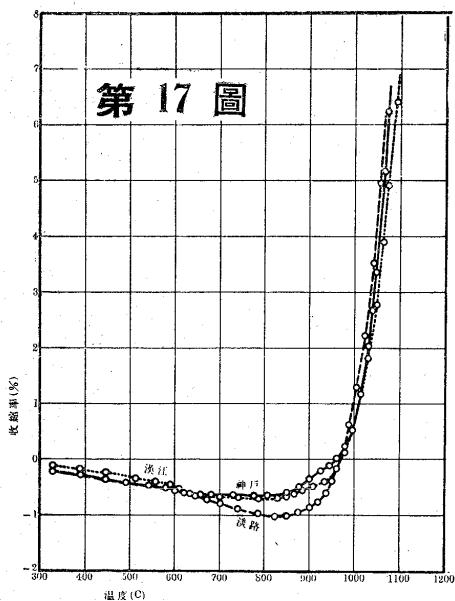
第14圖



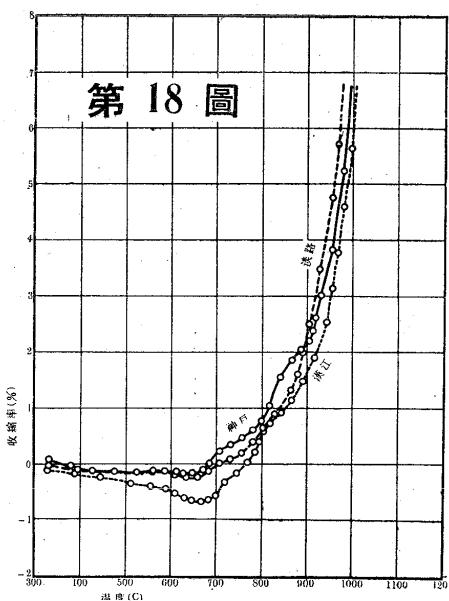
第15圖



第16圖



第17圖



第18圖

此溫度まで空氣中にて加熱しこの溫度に達するや CO, CO_2 の混合瓦斯と置換し以後實驗を通じ一定の速度 (87 cc/分) にて瓦斯を流入せしめたり。混合瓦斯は各實驗の前日 CO , CO_2 各別に製造しタンク中に混合放置せるを利用せり。

前述の方法により各種粘結部分につき實驗せる結果を圖示すれば第 15 圖～第 22 圖の如くなる。

第3節 結果に對する所見 第 15 圖平戸粘結部分の膨脹收縮につき檢するに 600°C 附近まで膨脹し殊に 573°C 附近にて著しき膨脹を認む。850°C にて收縮を始め、910°C より少しく收縮率小となり 970°C にて再び著しき收縮を始む。第 16 圖は還元氣中に於ける收縮を示すものにして他種に比し酸化氣中に於ける收縮と著しき相違をみず、而して 910°C 附近の部分的緩傾斜も同様に存在するを認む。

第 17 圖に就てみると神戸、淡路、漢江共に加熱と同時に徐々に膨脹し 573°C 附近にて著しき膨脹あり。而して三者とも 850°C 附近にて收縮を始む。940°C にて著しき收縮を起すも神戸、漢江は 890°～940°C 間に少しく緩傾斜の部分あり。第 18 圖の還元瓦斯に於ける收縮率は三者とも平戸に比し著しく收縮率を増加す。

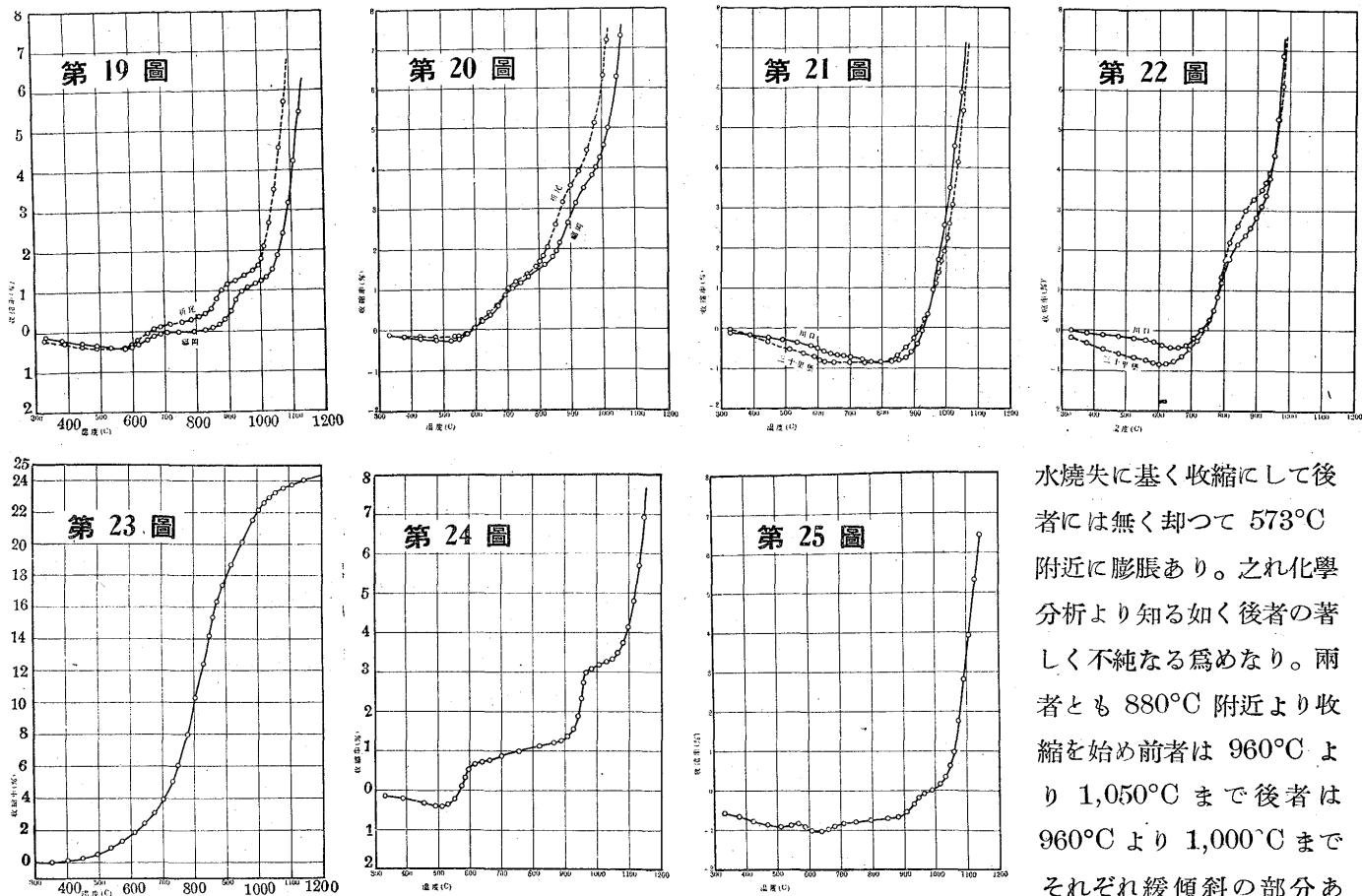
第 19 圖福岡、折尾の兩曲線は少しく前記の各曲線と趣きを異にし 570°C まで極めて徐々なる膨

脹をなせども 570°C より急激なる收縮を起し、共に 700°C にて緩となり 820°C より收縮率再び急激となり折尾は 890°C にて再び緩となり 1,000°C より收縮率著しく増大す。福岡は 940°C より緩となり 1,020°C より急變す。

第 20 圖還元氣中に於ける收縮は共に著しく收縮率を増大するもその各曲線は空氣中に於ける收縮曲線と極めて相似たるをみる。

第 21 圖三十里堡は 620°C までやゝ急激なる膨脹をなしこの點より略水平となり、川口は 760°C まで膨脅し以後水平となり三十里堡は 820°C より川口は 840°C より共に收縮を始め 940°C 附近に至り收縮率急激に増大す。

第 22 圖の還元氣中に於ける收縮率の増大は殊に著しく大となり唯 840°～940°C に少しく部分的に緩傾斜あるを認めうべし。



上述の結果より判断しうる如く日本及び満洲産鑄物砂の粘結部分の収縮曲線につきて類型を合し、異型を別ちて4型を得たり。即ち平戸型（平戸）、神戸型（神戸、淡路、漢江）、福岡型（福岡、折尾）、川口型（川口、三十里堡）これなり。而して此等は前章の水分焼失実験結果を基準として分類せる4型と全然一致せるをみる可し。

次に前記各種粘結部分の膨脹収縮曲線の性質を検討する爲めに粘結部分中の重要成分たる酸化第二鐵並にカオリンの収縮曲線を實験すべし。

第23圖は酸化第二鐵の収縮曲線なり（酸化第二鐵は硝酸鐵より作りたる水酸化鐵を300°～350°Cにて加熱し水分を全部焼失せしめたるものと前と同一方法により供試體を作成せるものなり）。450°Cより収縮を始め700°Cにて収縮率著しく増大するを認めうべし。尙ほCO、CO₂混合瓦斯を前と同一方法により流入すれば著しく収縮率を増大し750°Cにて収縮率酸化氣中の約2倍となりたり。

第24圖、第25圖はカオリンの収縮曲線なり。第24圖はメルク製カオリン (SiO_2 45.60%, Al_2O_3 37.77%, H.W. 1.48%, C.W. 14.30%) にして第25圖は近江產カオリン（化學分析前出）なり。

前者に就てみると520°Cより急激なる収縮あるは結晶

水焼失に基く収縮にして後者には無く却つて573°C附近に膨脹あり。之れ化學分析より知る如く後者の著しく不純なる爲めなり。兩者とも880°C附近より収縮を始め前者は960°Cより1,050°Cまで後者は960°Cより1,000°Cまでそれぞれ緩傾斜の部分あり。

（尙ほカオリンの焼成収縮に就ては神津氏¹）の支那山東省博山產カオリンに就ての實驗ありてこれによれば脱水現象の伴ふ温度にては膨脹を示せり。之れ本實驗に使用せる試料と粒度通氣度其他を異にせる爲めなり）。

今上述の酸化第二鐵並にカオリンの収縮實驗を参考として各種粘結部分の収縮曲線を検討すべし。

（1）各種粘結部分を通じて温度の上昇と共に徐々なる膨脹をなし573°Cの石英變體點にて特殊の膨脹あり。鑄物砂そのものにつき同様の収縮實驗を行ひし結果はこの點に於ける膨脹の極めて大なるを示し粘結部分は砂粒部分に比し石英の量極めて少なきを示す。

（2）福岡型に於ては582°Cより兩種共著しき収縮を始むこれ上記カオリンのみの収縮實驗と一致するものにしてカオリンの結晶水焼失に原因する現象にしてカオリンの含有量最も多きこの型に最も著しきを示す。

（3）各粘結部分を通じ820°～840°C附近より収縮を始む。これ恐らく粘結部分の融結期²に到達せるを示せるものにして粘結部分が一部熔融し流動性物質が毛細管を通じ引かれ収縮を來す。この温度附近にて強度の著しく増大す

1) 神津假祐：日本學術協會報告二 81～88(大正15年)

2) H. Wilson. Ceyanics 1927

る事實を實驗的に確め以上の推定の妥當なるを確認せしめる。

(4) 次に著しき收縮あり。これカオリンに基く外に、Hedvall¹⁾により主張せらるゝ固體粒子間の反応により收縮現象の加重せられたるものと云ふべし。

(5) 還元氣中に於ては一般に收縮溫度を早め且つ收縮率を増大するは已に説明せるところにして、粘結部分中に酸化鐵以外に還元さる可き成分無きこと、尙ほ收縮の增加率が略粘結部分中の酸化鐵に比例する事實によりこの收縮の增加は酸化鐵の還元に基くものと云ふをうべし。

之を要するに各種鑄物砂の粘結部分につき本多式膨脹計を利用し酸化氣中並に還元氣中に於ける收縮曲線を求め、前章水分燒失實驗と同一結果の4型に分類するを得且つ酸化鐵、カオリンと比較して各型の膨脹收縮現象の説明を行ひ各粘結部分の性質を確めたり。

第4章 熱分析實驗

第1節 實驗裝置 物質を加熱する際各物質内に又は各物質間に化學變化起りたりとせば、前記體積變化、重量變化の外に物質分子構造の變化に起因する熱エネルギーの増減により發熱及び吸熱現象を呈するものなり。茲に行ひし示差法による熱分析實驗は鑄物砂が高溫に曝されたる場合にその粘結部分の化學變化を起す溫度を求むると共に、前記重量並に體積變化と對照し其の變化の性質を明かにせんことを目的としたるものなり。

示差法による熱分析實驗裝置は第26圖に示す如き裝置を製作せり。Aは全部ニツケル製の圓鑄にして供試體並に中性體を容る、3箇の穴（直徑1cm長さ2cm）は中心よ

り等距離にありてすべて均等の加熱をうくるものとす。Sは供試體、Nは中性體を容る、白金ロヂウム線により連結され、各々はガルバノメーターGと白金線により連結されるTは溫度測定のために使用す。

試料は各種粘結部分を通じ前記水分燒失、膨脹收縮二實驗に使用せると全く同一のものを用ひ、供試體製作には收縮實驗に使用せし加重裝置（第2報第1圖）によれり。この場合も供試

體1cm³につ

き3kg/cmの仕

事を與ふる如

く錘を落下

し、且つ供試

體の一端中央

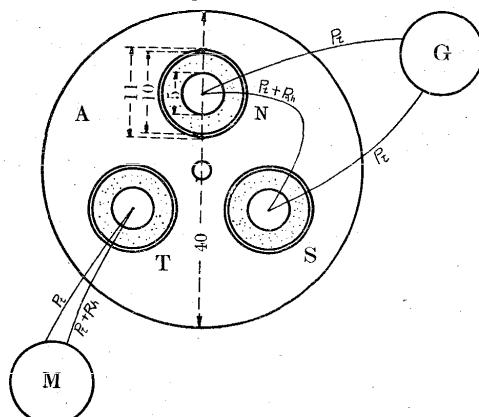
に直徑5mm

長さ10mmの

穴を穿つ如く

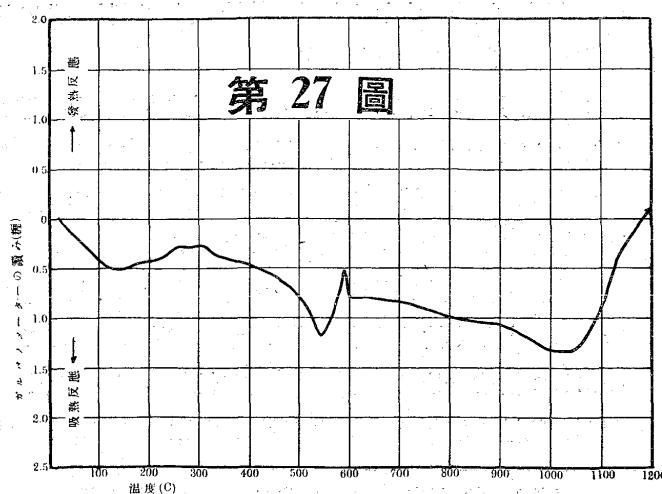
供試體受器を改造したり。

第26圖

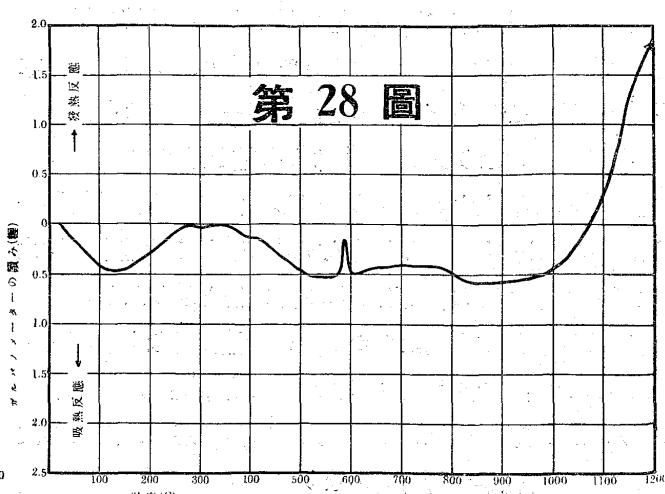


加熱に使用せし爐は前記二實驗に使用せる白金電氣抵抗爐にして加熱速度は2°C/1分なり。

第2節 實驗並に結果 一般に中性體に燒成石英粉を選ぶは便利なるも第27圖第28圖（前者は神戸粘結部分後者は川口粘結部分につき石英粉を中性體として行ひし實驗結果なり）。より明かなる如く石英粉を使用せる場合には石英の變體點573°Cの點にて中性體自身が吸熱反應を起し粘結部分の重要な成分たるカオリンの結晶水燒失溫度と略同位置にして誤認し易きを以て本實驗に於ては總て燒成アルミナを中性體として使用す。

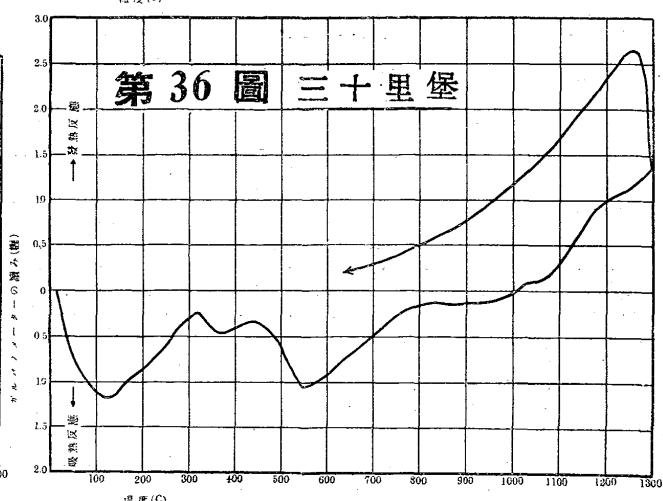
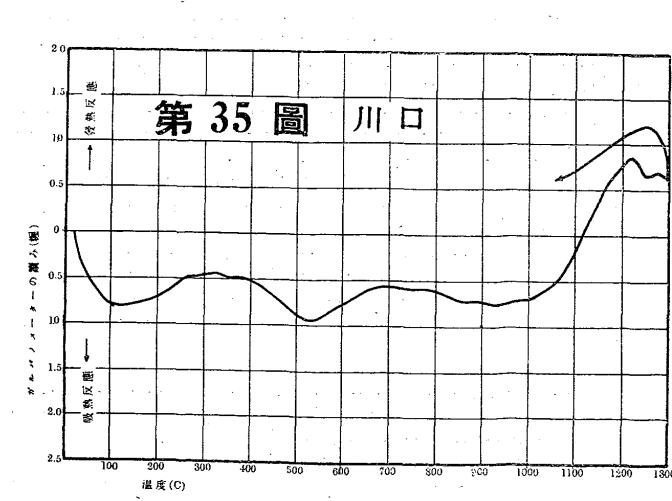
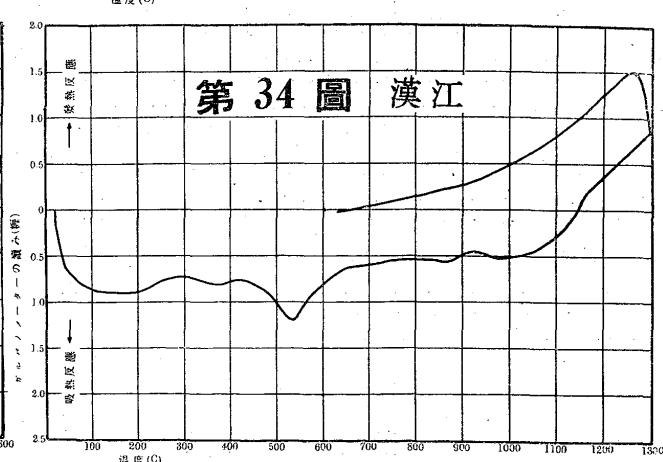
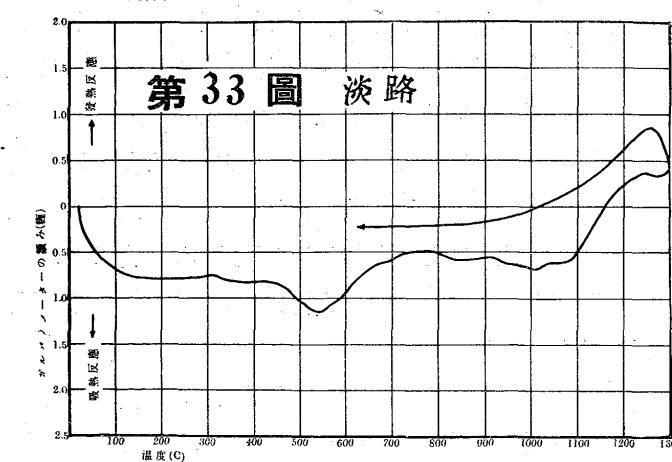
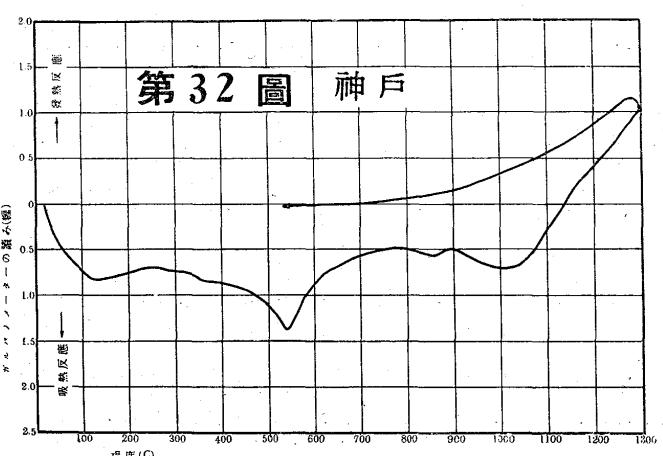
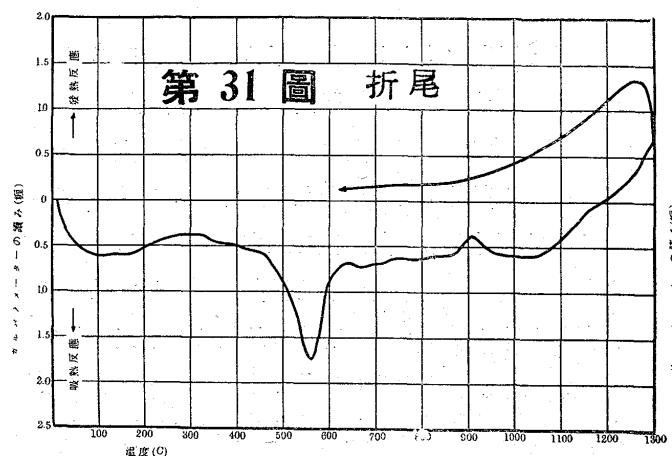
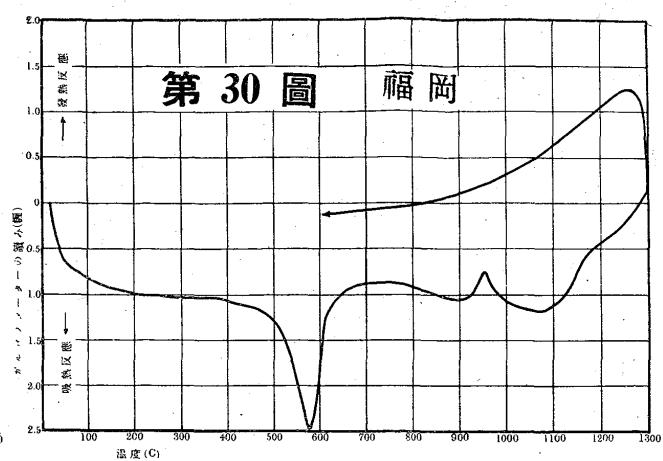
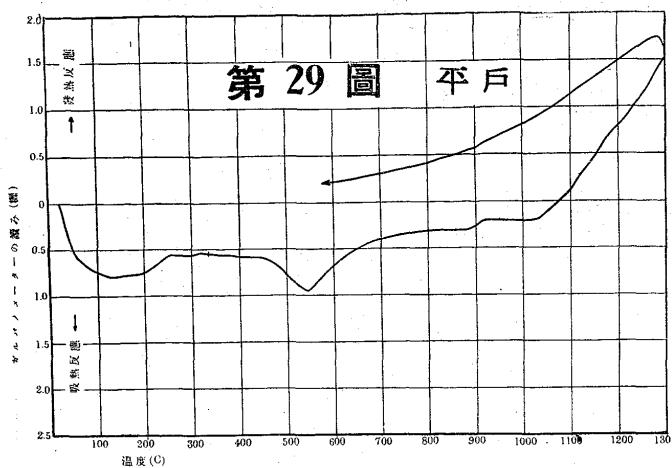


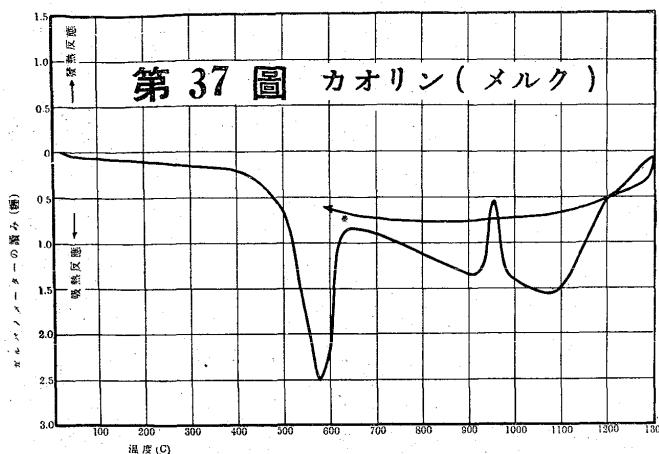
第27圖



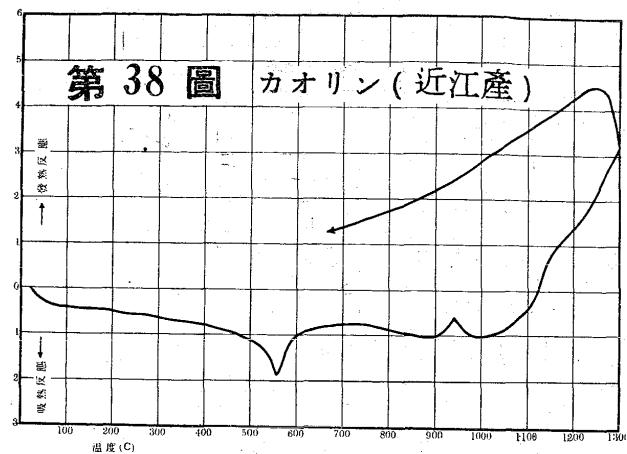
第28圖

¹⁾ J. A. Hedvall. Zeitschrift für Phy. Che., Band 123. (1926)





第37圖 カオリン(メルク)



第38圖 カオリン(近江産)

上述の方法により各種粘結部分につき熱分析実験を行ひし結果を第29圖～第36圖に示す。尙ほ第37圖はメルク製カオリン第38圖は近江産カオリンの同一方法による熱分析結果なり。此等のカオリンは前實験に使用せると同一のものとす。

上記の結果は諸家¹⁾のカオリンに就ての熱分析結果と略一致するものにして 450°C, 650°C にて始まる 2 吸熱反応と 1,000°C 附近及び 1,200°C 以上にて始まる 2 発熱反応あり。又硝酸鐵の沈澱より作りたる水酸化第二鐵につき行ひし結果は水分焼失に際し吸熱反応を呈する外 1,300°C 迄の實驗に於て熱の増減に特異を認めず。

第3節 結果に對する所見 以上各種粘結部分の熱分析結果(第29圖～第36圖)に就て前述のカオリン並に水酸化第二鐵の熱分析結果と對比しつゝその反應の性質を攻究すべし。

今各種粘結部分の熱分析曲線を通覧するに先づ注目すべき 5 段の熱量變化あるを認めうべし。今各段につき説明せんに

(1) 50°～150°C, 吸熱反応、これ供試體中の濕分の蒸發に原因するものにして熱天秤實驗結果と全く一致す。

(2) 450°～550°C, 吸熱反応、主として粘結部分中のカオリンの結晶水焼失に基くものにしてこれ又水分焼失實驗と一致す。(カオリンは結晶水放出し終るや俄かに構造的に大なる變化を生じメタカオリンとなる。この新状態に就ては從來諸學者の論争の焦點となりしものにして、近時光學的或は X 線的研究、又は熱量的研究により無水珪酸鹽說漸く勢力を得つゝあり。)

(3) 粘結部分の種類により異なるも一般に 900°C 近く

に少許の發熱反応あり、即ち平戸 900°C, 神戸 850°C, 淡路 850°C, 漢江 870°C, 福岡 900°C, 折尾 870°C 附近にして川口、三十里堡は共にこの部に發熱反応を認めずカオリン單獨の熱分析より明かなる如くカオリンは 900°C 附近より略明瞭なる發熱反応を呈するものにして、カオリンを最も多量に含む福岡が最も發熱量大にして以下各型とも發熱量が略カオリンの含有量に比例せる事實よりするも、この部の現象のカオリンに基くものなること明かなり。(而してこのカオリンの發熱現象は如何なる原因に基くか諸家の説區々にして目下合理的説明を缺く状況にあり。)

(4) 各種を通じ 1,000°～1,100°C 附近、即ち平戸 1,050°C, 神戸(淡路、漢江) 1,000°C, 福岡 1,100°C, 折尾 1,050°C 川口(三十里堡) 1,000°C 附近より著しき發熱現象を呈するものにして恐らくカオリンの分解生成物其他酸化鐵等の化合によるものとみるを得べし。尙ほ川口及び三十里堡が 1,220°C にて吸熱を呈するは一部成分の熔融の爲めなるべし。

之を要するに水分焼失並に膨脹收縮の兩實驗により平戸型、福岡型、神戸型、川口型の 4 型に分類されたる各種粘結部分につき熱天秤實驗により各反応の種類を確め各型の特性を一層明確ならしめたり。

而して上記各實驗を綜合して鑄物砂粘結部分の性状を支配する主要なる要素はコロイド狀水酸化鐵及びカオリンにして、平戸型、福岡型はその主要なる粘結力をカオリンに仰ぎ、川口型はカオリンの外にコロイド狀水酸化第二鐵に負ふ所大にして、神戸型はこの兩者を相當量共存するを知る。

尙ほ斯く成分並に性状分明せる各種粘結部分が實際鑄造に際し如何なる影響を及ぼすべきかにつきては第四報に述べんとする所なり。

¹⁾ S. Satoh: Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ. 3, Vol. 1. 175
～189. S. Kozu, & M. Masuda: 同上 3.

總 括

本研究を總括して述べれば下の如し。

- (1) 日本及び満洲に産する鑄物砂の代表的のもの、粘結部分につき本多式熱天秤、本多式膨脹計による水分焼失實験、膨脹收縮實驗並に熱分析實驗を行ひたり。
- (2) 鑄物砂粘結部分の主要成分はカオリン及びコロイド状水酸化第二鐵にしてこの兩者につきてもそれぞれ上記の3 實驗を遂行し、主としてこの結果を基礎として上記粘結部分實驗結果の説明を試みたり。
- (3) 前述の實驗結果より日本及び満洲に産する鑄物砂の

粘結部分を4型に分類せり、而して平戸型、福岡型は主としてその粘結力をカオリンに仰ぎ、川口型はカオリンの外に大部分コロイド状水酸化鐵に仰ぎ、神戸型は兩者を適當に共有するを知れり。

(4) 400°C 加熱にてカオリンの水分は可逆なるもコロイド状水酸化鐵の水分は大部分不可逆なり、從つて福岡型平戸型は400°C 加熱にて水分吸收に變化なく川口型は著しく水分吸收量を減じ、神戸型は略中位にあり。

終りに實驗に際し助力を與へられし都築堅太郎一村重幸の兩君に感謝の意を表す。

シルクローム鋼の脆性原因に就て

(日本鐵鋼協會 第11回講演大會講演)

錦織清治*

Abstract.

ON THE CAUSE OF THE BRITTLENESS OF SILCHROME STEEL.

Seiji Nishigori.

The transformation temperature of the following two kinds of Silchrome Steels, Such as were

C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Mo
0.406	2.81	0.39	0.017	0.003	12.89	0.07	0.90
0.451	2.49	0.30	0.020	0.006	12.68	0.04	1.00

studied by means of dilatometer, microscope and Rockwell hardness tester. The begining temperature of the transformation was 965°C. The impact resistances under various heat-treatment were studied. The brittleness was mainly caused by the primary carbide segregated on the grain boundary, and was prevented by such a following heat treatment. First; heat for 30minutes at 1070°~1100°C and quenched into oil

Second; heat again for same time at 1,000°~1,030° and quenched into oil.

Third; tempered for 30~60 minutes at 850° and cooled in air.

目 次

I 緒 言

II 金相學的研究

- a. 熱膨脹計による變態點の測定
- b. 焼戻による體積變化
- c. 烧入試片の硬度及び顯微鏡組織

III 衝擊抗力に及ぼす熱處理の影響

- a. 烧入溫度と衝擊抗力との關係
- b. 焼戻溫度と衝擊抗力との關係
- c. 冷却速度と衝擊抗力との關係
- d. 烧入溫度における保持時間の影響
- e. 焼戻脆性的有無
- f. 質量效果及び加熱速度の影響

IV 衝擊脆性的原因及び其防止法

- a. 衝擊脆性的原因に關する考察
- b. 脆性的防止

V 總 括

* 株式會社大同電氣製鋼所

I. 緒 言

シルクローム鋼は次の如き化學成分範囲の鋼、即特殊元素として Si, Cr, Mo を合金せる耐熱特殊鋼の一種である

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo%
30~45	2.0~3.0	<60	<0.30	<0.30	9.0~13.0	70~130

其機械的諸性質は次の如きものである。

抗張力 kg/mm ²	降伏點 kg/mm ²	延伸率% 率%	斷面收縮率% 率%	ブリネル硬度	衝擊值 260~300 >3
>95	>65	>15	>35	260~300	>3

本鋼は主として航空機、自動車等の機關、或は大型ディーゼル機關等のヴァルブ材として使用さるゝ鋼で、急冷、急熱に耐へ且高溫に於て空氣、機關の排氣等によつて酸化せらるゝ事少く、又高溫に於て強力且耐磨耗性を具備する