

自硬性鑄型の特性におよぼす 気温、湿度の影響

養田 実・吉本 隆志

Influence of Temperature and Humidity on Characteristics of Self-Hardening Mold

Minoru YOHDA · Takashi YOSHIMOTO

概 要

従来けい酸ソーダとけい酸カルシウム塩による自硬性鑄型に関する数多くの研究が、多くの研究室で種々の観点からなされてきた。本鑄型の強度発生の理由は、けい酸ソーダとけい酸カルシウムとの間の化学反応と、その反応に与らなかった未反応けい酸ソーダからの水分の離脱に依存したものであろうというふうにと考えられている。

従って本鑄型の諸特性は、気温、湿度が変化することによって変動することが予想される。本実験では、自硬性鑄型の諸性質（圧縮強さ、SSI、残留水分）におよぼす気温、湿度の影響について研究した。

得られた結果は次のとおりである。

- (1) 最適混練時間は、気温が高くなるにつれて短縮された。
- (2) 圧縮強さは、湿度が低くなるにつれて増加した。
- (3) 表面安定度は、湿度が低くなるにつれて不十分となった。
- (4) 気温が高くなるほど残留水分は、少なくなりまた湿度が高いほど多くなった。

Synopsis

Until now many studies on the self-hardening mold by sodium silicate and calcium salt silicate

have been researched from several points of view in many laboratories. The strength-en-
ing of this mold has been considered probably
to depend upon the chemical reaction between
sodium silicate and dicalcium silicate, and the
removal of the water from the sodium silicate
solution retaining in molding sand without un-
dergoing the self-hardening reaction.

Therefore, it is expected that the characteristics
of this mold will be influenced by varying
the temperature and humidity.

In this experiment we studied the effects of the
temperature and humidity on the various properties
of self-hardening mold, (ie, the compressive
strength, the surface safety intensity, the
residual moisture)

The results obtained are as follows;

- (1) The most favorable time of mixing is
shortened as the temperature rises.
- (2) The compressive strength of this mold in-
creases as the humidity lowers.
- (3) The surface safety intensity becomes
inadequate as the humidity lowers.
- (4) The higher the temperature, the fewer the
residual moisture, and the higher the hum-
idity, the more the residual moisture.

1. 緒 言

水ガラス-けい酸カルシウム塩による自硬性鑄型いわゆるダイカル鑄型に関しては、教多くの研究報告が各方面でなされてきているが、造型上最も問題とされるのは型込め後の鑄型強度ならびにその他の鑄型特性の推移でありなるべく短時間に型抜き可能な強度に達し鑄込み可能な性能を持つようになることが望まれている。こうした点に関する本鑄型における従来の報告1)2)3)の多くは、主として配合材料側因子に着目したものであって造型における環境すなわち気温、湿度の鑄型特性におよぼす影響について調査した報告4)はあまりみられない。ところが本鑄型の強度の発現に寄与する要因としてけい酸ソーダとスラグ中の $2CaO \cdot SiO_2$ との化学反応5)および鑄型中の水分の蒸発が考えられているので6)7)8)、同一造型条件のもとでも気温、湿度の変化によって鑄型強度従って硬化速度それにSSI、残留水分に変動が起こりまたそれらに対する適正な混練時間がかなり異なってくるのが予想される9)。

そこで今回の実験では、造型能率の向上と鑄型性能のよりいっそうの安定化を図る意味で四季の気温湿度の変化に対応した適正混練時間、放置圧縮強さSSI、残留水分の変動を把握すべく実験を行ない検討した。

2. 供 試 材

本実験に使用したケイ酸ソーダの性状およびけい砂、フェロクロムスラグの化学組成、粒度分布を表1～5に示す。

表-1 けい酸ソーダの性状

No.	モル比	Be'	Na ₂ O	SiO ₂	比重
1	3.2	41	9.09	28.94	1.39
2	3.0	43	9.44	28.56	1.42
3	2.7	47	11.05	29.90	1.48
4	2.5	52	13.05	32.09	1.57

表-2 けい砂の粒度分布

ミクロン	1190	840	590	420	297	210	149	105	74	53	Pan
%	0.6	0.8	2.4	19.2	34.8	26.8	10.0	4.4	0.4	0.2	0.2

表-3 けい砂の化学分析値

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	I.g. Loss
%	86.48	9.34	1.10	0.57	0.24	0.49	0.84

表-4 フェロクロムスラグの粒度分布(%)

ミクロン	149以下	149~74	74~53	53以上
フェロクロムスラグ	0.8	6.5	7.0	85.1

表-5 フェロクロムスラグの化学分析値(%)

成 分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	その他
%	50.8	27.0	8.3	9.8	6.1

3. 実 験 方 法

けい砂3kgに対してフェロクロムスラグ粉末を3%(wt.)配合して小型シンプソンミル(容量5kg、36r, p, m,)で15秒間混合した後各種モル比(2.5, 2.7, 3.0, 3.2)のけい酸ソーダを6%(wt.)添加して各条件に応じた適当な時間攪拌混練した。混練後直ちに50mmφ×50mmhの鑄物砂標準試験片を作成し各種試験に供した。

まず適正混練時間を求める実験については混練時間を15秒~180秒にわたって7とおりに変化させたサンプルを作成しそれらを恒温恒湿器中に設定した湿度を70%に一定して気温を5℃、15℃、30℃の3段階に変化させた条件のもとに放置して、圧縮強さを基準にして各気温における適正な混練時間を推定した。

次にこうして得られた適正混練時間をもとにして各種モル比のサンプルを同様に恒温恒湿器中に設定した実験条件(気温5℃、15℃、30℃の各々に対して湿度を50%、70%、85%と設定)のもとに放置して圧縮強さ、SSI、残留水分の経時変化を測定した。圧縮強さは5kg/cm²までは、ペンデュラム型鑄物砂万能試験機でそれ以上の場合は3t荷重のアムスラー試験機で測定した。SSIはJIS規格に基づいてロータップ型自動篩器においてサンプルを6mesh篩上で60秒間揺動後の重量変化で示した。残留水分はサンプルを乾燥器中で105~110℃に乾燥しサンプル1gあたりの遊離水分含有率で示した。

4. 実験結果および考察

4.1 混練時間におよぼす気温の影響について

けい酸ソーダモル比 2.5の場合の結果を図-1に

示す。24時間段階での抗圧力が最高値を示す混練時間を各条件における適正混練時間と考える。気温5℃についてみると混練時間が150秒において24時間圧縮強さが最高値を示している。従って気温5℃で

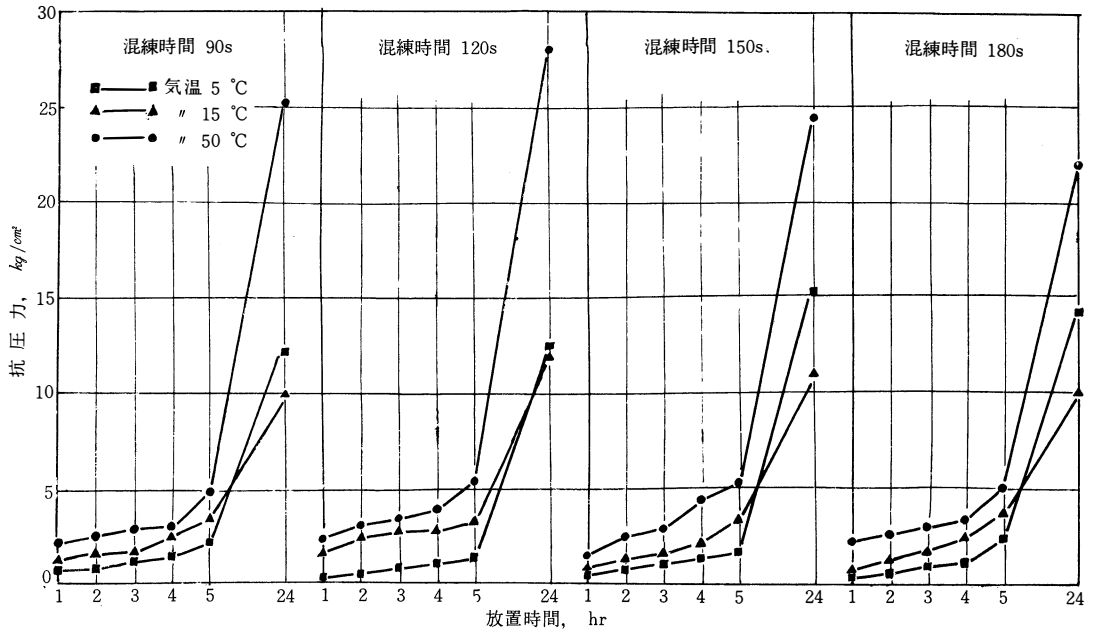


図-1 気温、混練時間と強度の関係 (モル比2.50)

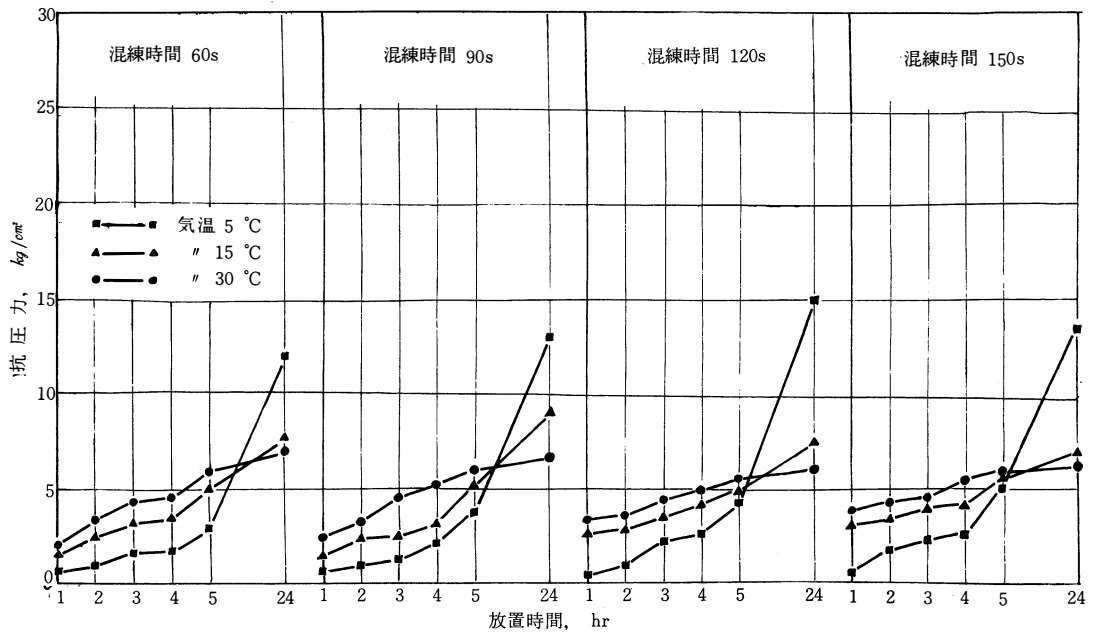


図-2 気温、混練時間と強度の関係 (モル比2.72)

は適正混練時間は 150秒と考えられる。同様に気温 15℃については120秒、気温30℃については120秒が適正混練時間と考えられる。

けい酸ソーダモル比 2.7 の場合の結果を図-2に

示す。気温5℃では 120秒、気温15℃では90秒、気温30℃では60秒がそれぞれの条件における適正混練時間であることが示されている。

けい酸ソーダモル比 3.0の場合の結果を図-3に

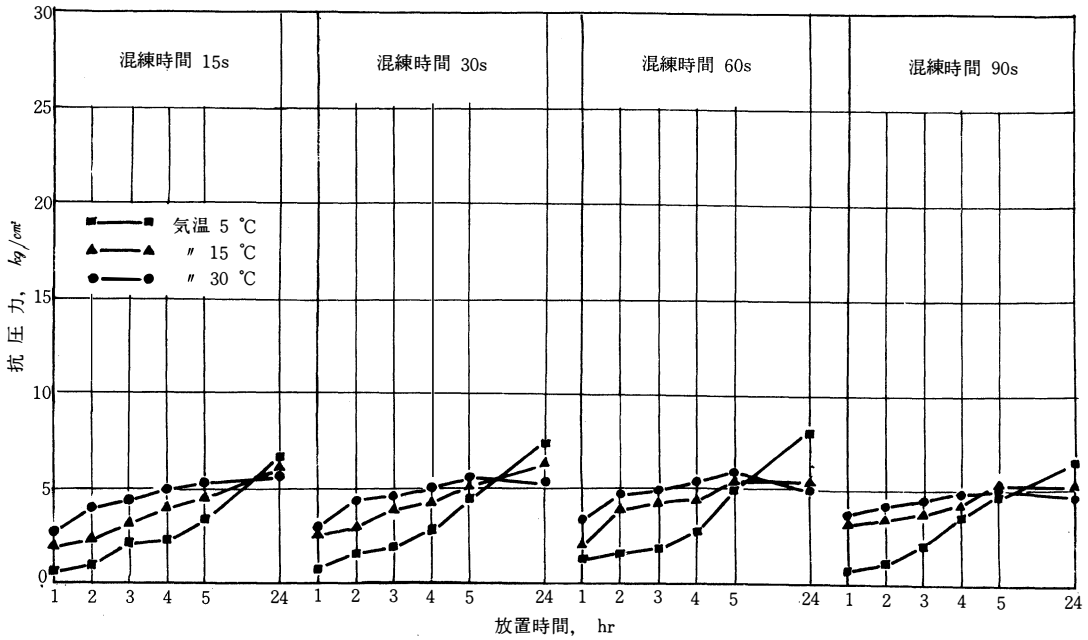


図-3 気温、混練時間と強度の関係 (モル比3.00)

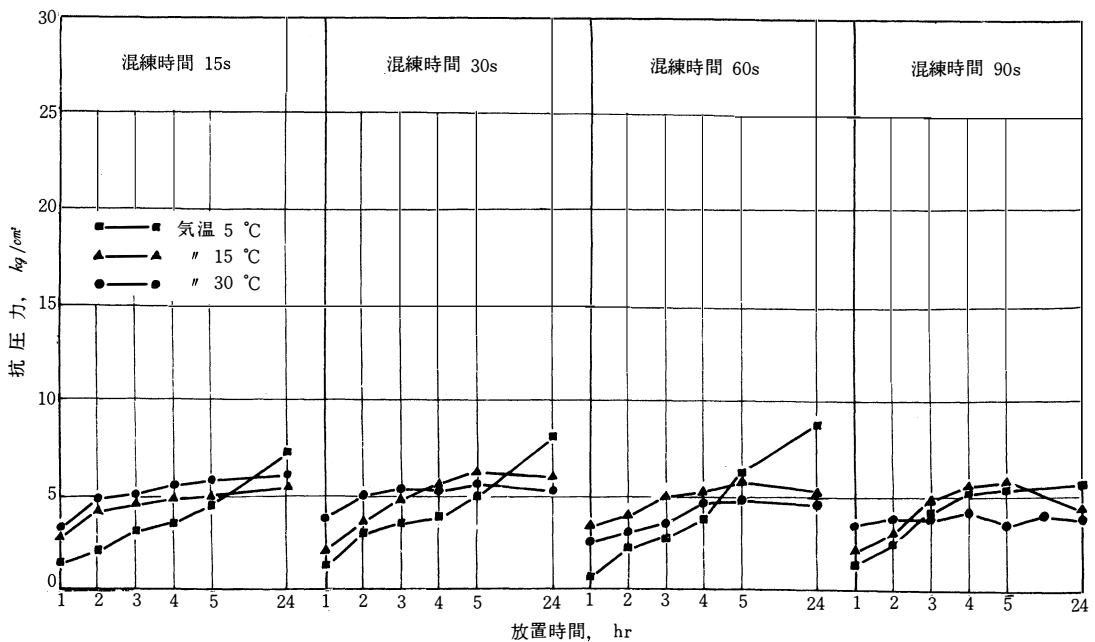


図-4 気温、混練時間と強度の関係 (モル比3.20)

示す。気温5℃では60秒、気温15℃では30秒、気温30℃では15秒がそれぞれの条件における適正混練時間であることがわかる。

けい酸ソーダモル比 3.2の場合の結果を図-4に示す。気温5℃の場合は60秒、気温15℃では30秒、気温30℃では15秒がそれぞれの適正混練時間であることが示されている。これはモル比 3.0の場合と同じ結果となっている。

次にこのようにして求めた気温、適正混練時間とけい酸ソーダモル比との関係を一括して図-5に示す。破線で示してあるのは最適混練時間を推定したものである。けい酸ソーダモル比が一定の場合は、気温が高くなるにつれて適正混練時間が短くなっていることが示されている。その傾向はモル比が高くなるほど大きくなっている。すなわち気温が5℃から30℃に変化すると適正混練時間は、モル比 2.5では20%の短縮、モル比 2.7では50%の短縮、モル比 3.0、3.2では $\frac{1}{4}$ にまで短縮されることがわかる。また一般にモル比が高くなるほど各気温での適正混練時間が短くなっていることがわかる。こ

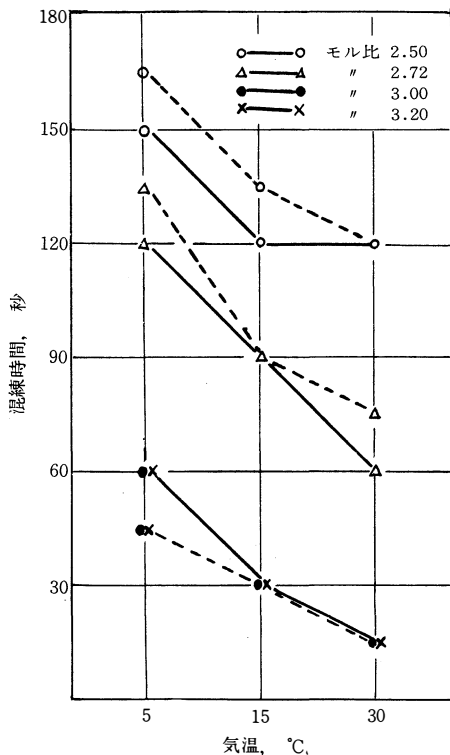


図-5 気温と適正混練時間との関係

れは気温が高いほど初期のけい酸ソーダとスラグとの化学反応硬化が促進されることとモル比が高いほどけい酸ソーダの反応性が大きくなること(10)によるものと考えられる。

4.2 放置抗圧力について

4.2.1 放置強度の発生機構について

養輪ら、岡林らによって提唱されている放置強度の発生機構に関する理論を以下に簡潔に紹介する。けい砂-水ガラス-C₂S 基本三元系の自硬性鋳型の放置強度の発生に寄与する要因をまとめて表にする次のようになる。(6)

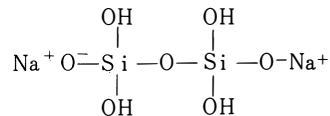
表6 放置強度の発生に寄与する要因

強度	要因	強度の発生に寄与する要因
短時間放置強度	(1)水ガラスとC ₂ Sとの硬化反応 (2)水ガラスと大気中のCO ₂ ガスとの硬化反応	
長時間放置強度	(3)鋳型中水分(特に末反応水ガラスの含有水分)の蒸発による硬化	

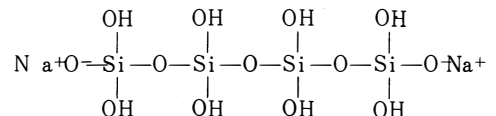
これらの要因の中で(1)の反応は本鋳型の主反応であり、他の二つは副反応と考えられる。次に主反応である水ガラスとC₂Sとの硬化反応について考察してみる。

一般に水ガラスと称せられるものはNa₂O・nSiO₂ (n=1.5~4)無水けい酸ソーダの水溶液であり、その構造はNa₂SiO₃の網目構造に似た形で水溶液となった場合、モノマイオン〔SiO₃〕²⁻は含まずポリマーイオン、鎖状の〔SiO₃〕_∞の重合酸素酸(polymeric oxacid ion)を含み、化学式はSiO₃で示されその単位の整数倍あるいは無限の巨大な鎖状構造をもっている。浮橋(4)は希薄水ガラス溶液における水ガラスの構造式を次のように示している。

SiO₂/Na₂Oモル比2の水ガラスについて

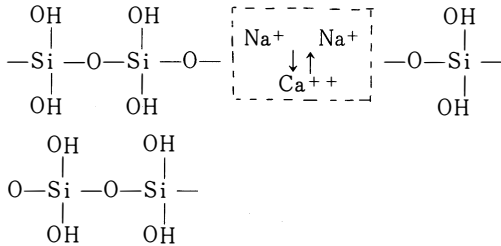


SiO₂/Na₂Oモル比4について

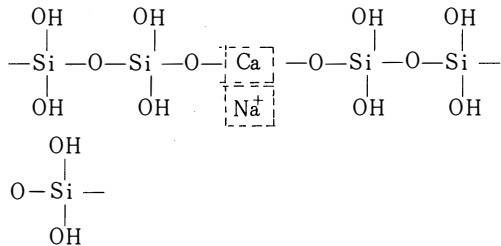


今このような水ガラス溶液にCa²⁺イオンが加えら

れた場合、水ガラス分子の末端に配位するNa⁺イオンの位置にホフマイスター系列に従いCa²⁺イオンが吸着され、Na⁺イオンが解離する。これをBase-exchange反応（塩基交換反応）と呼ぶ。^{10) 12)}水ガラス溶液中に存在する隣接水ガラス分子は



点線内の塩基交換反応によって



のごとき結合を生ずるため両分子内の-Si-OH結合にひずみを生じSi-O結合の縮合反応を起こす。この反応が継続して起こればSi-OH(シラノール)結合から縮合酸〔SiO₃〕を生じ〔H₂O〕分子が遊離して段々ゾル状態からゲル状態まで移行する。Iler¹³⁾はシラノール結合のOH基含有量はけい曹モル比が高くなるほど多くなり、水素結合を生じやすいOH基を有するため2次の結合を生ずる傾向が多いと報告している。すなわちけい曹モル比が高いほどゲル化を起こしやすいことになる。すなわちスラグから解離したCa²⁺イオンが縮合反応の導火線となってモル比の大きいケイ酸ソーダになるほど2次結合による縮合反応が継続して起こり、ゾル状態からゲル状態までいたる。これが水ガラスの脱水縮合反応である。こうした事を根拠に峯輪ら、岡林らはこの主反応生成物を追究する実験を行なっている。

峯輪は、水ガラスとC₂Sとの硬化反応における主反応生成物を偏光顕微鏡観察、X線回折、屈折率の測定等から検討して、かなりSiO₂分の高ハシリカゲル状の物質であることを認めている。そしてこの反応生成物の生成には主としてC₂Sから遊離したCa⁺⁺イオンの作用(Ca⁺⁺イオンの凝結作用ならびにCa⁺⁺

～Na⁺イオンの交換反応)が寄与しているものとしている。¹⁴⁾

また岡林は、ケイ酸ソーダのアルカリ性がケイ酸カルシウム塩の水和を促進させて遊離したCaOがケイ酸ソーダ中のH₂SiO₃と反応しCaSiO₃を生成し硬化するものと予想している。⁵⁾

結局こうした考え方を総合すると本鑄型の強度の増大には、両者間の主反応と考えられる遊離Ca⁺⁺イオンの作用による効果が大きく、この主反応によって生成したシリカゲル状物質およびそのゲル組織中にかなりの水分がとりこまれるために、未反応水ガラスの粘度が上昇し接着力を増すことによって本鑄型の放置強度が増大するように考えられる。

4.2.2 抗圧力におよぼす気温、湿度の影響について湿度を70%に一定して気温、モル比と抗圧力の関係について調べた結果を図-6に示す。

モル比2.5の場合についてみると、初期の硬化段階においては、気温5℃、15℃、30℃と順次硬化速度が大きくなっており、24時間段階では逆に低くなっている。こうした傾向はモル比2.7、3.0、3.2と同様に現われている。これは初期においては、主要硬化因子が、けい酸ソーダとスラグ中のC₂Sとの化学反応であることから気温が高いほど反応を促進する結果硬化速度が大きくなったものと思われる。また初期の化学反応硬化が終了した段階での未反応水ガラスの量は、気温が高いほど少なくなるために長時間段階においては主要硬化因子である未反応水ガラスからの水分の蒸発⁶⁾による硬化量がかえって減少する結果気温が高いほど抗圧力が低下したものと思われる。

気温を15℃に一定して湿度、モル比と抗圧力の関係について調べた結果を図-7に示す。モル比2.5の場合についてみると湿度50%、70%、85%と順次抗圧力は、初期、24時間段階ともに低下している。この傾向はモル比2.7、3.0、3.2と同様であるが、高モル比になるほどその影響は少なくなっている。これは鑄型中水分の蒸発が強度増加の主要因子であること⁶⁾からすれば、当然考えられる現象でありまたそれが立証されたことを示している。

次に24時間後の抗圧力と気温、湿度の関係をプロ

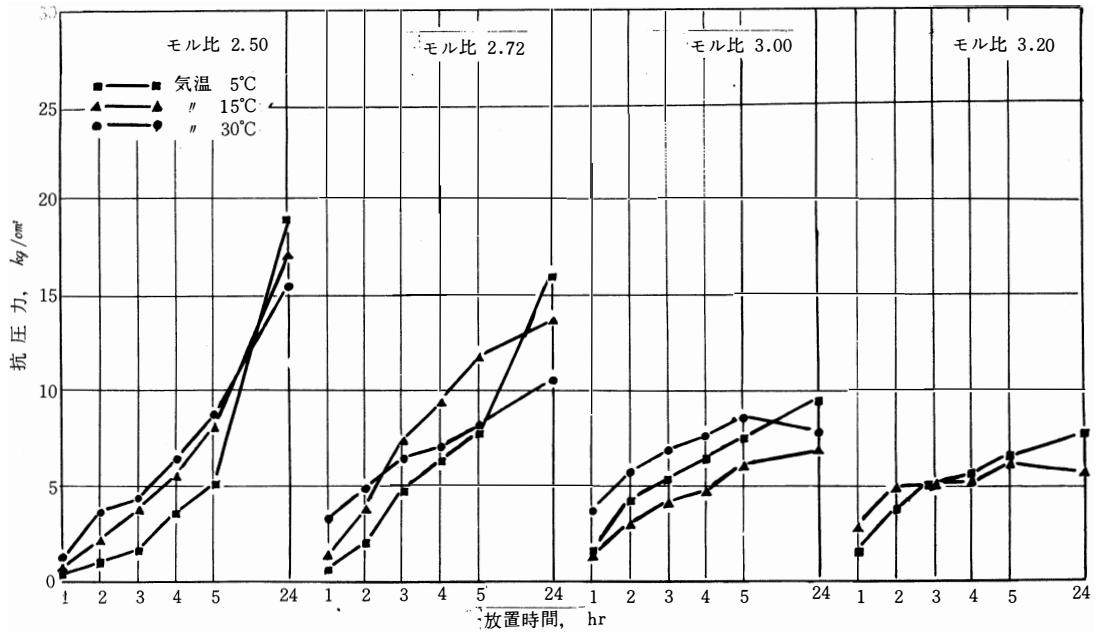


図-6 気温、モル比と強度の関係 (湿度70%)

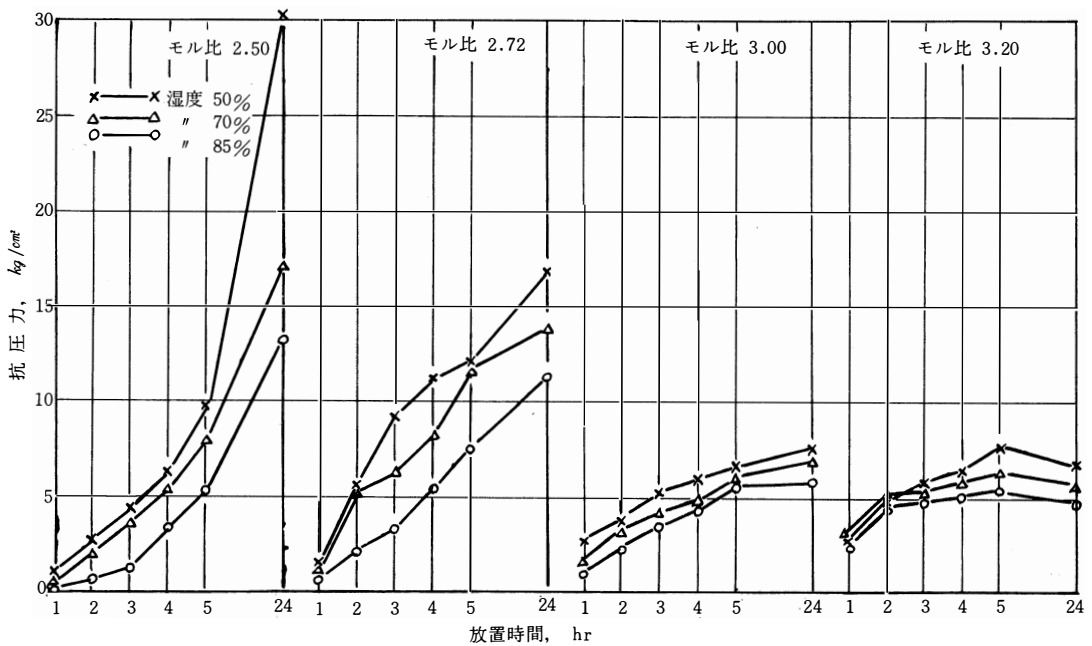


図-7 湿度、モル比と強度の関係 (気温15°C)

ットした結果を図-8に示す。気温5°Cの場合をみるとモル比2.5では湿度50%で約28 kg/cm²だったものが湿度85%では約13 kg/cm²にまで低下しているこ

とがわかる。モル比2.7も湿度が高くなるにつれて漸減しておりモル比3.0、3.2も大差ないがいくらか減少している。気温15°C、30°Cにおいても同様に低

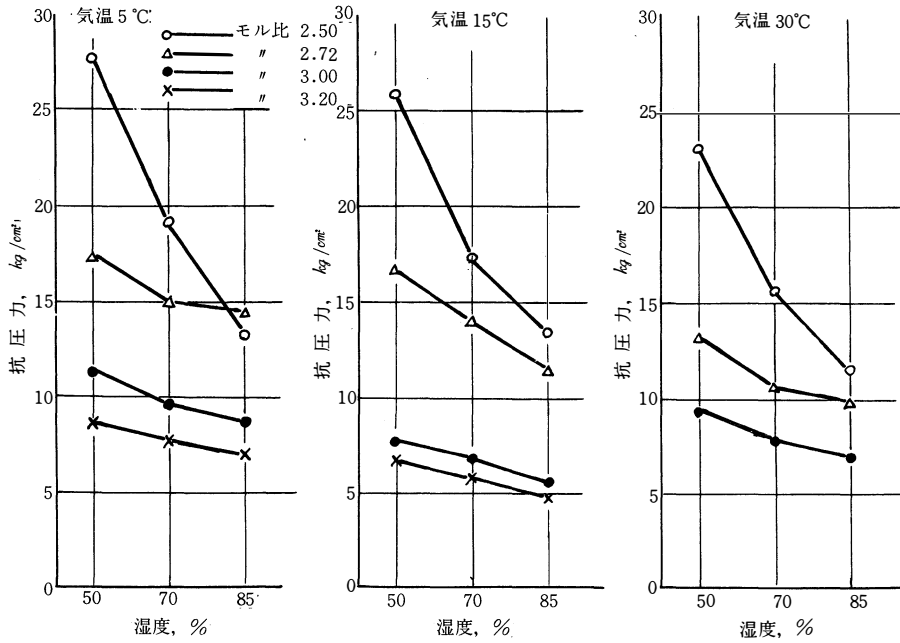


図-8 24時間強度と気温、湿度の関係

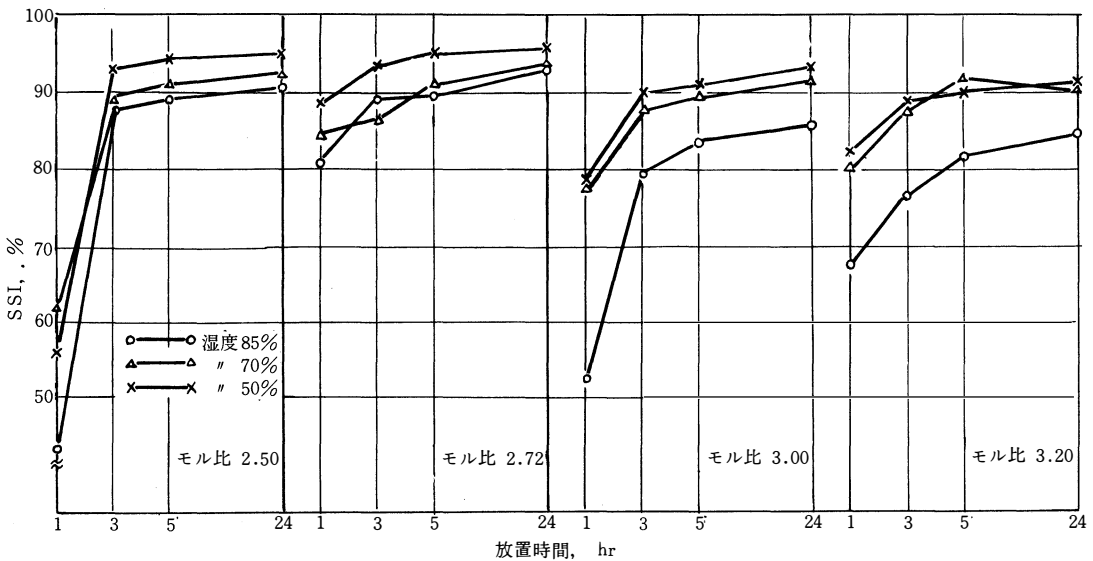


図-9 湿度、モル比とSSIとの関係 (気温15°C)

モル比においては、はなはだしく湿度の影響をうけ湿度が高くなるにつれて抗圧力が激減しており高モル比においてはわずかの減少でそれほど影響がないことがうかがわれる。

4.3 SSIにおよぼす気温、湿度の影響について
 気温を15°Cに一定した場合の湿度、モル比とSSIとの関係を調べた結果を図-9に示す。モル比 2.5 についてみると湿度が低いほどSSIは高い値を示し

モル比 2.7、3.0、3.2についても同様の傾向が示されている

次に湿度を70%に一定した場合の気温、モル比 SSI との関係について調べた結果を図-10に示す。

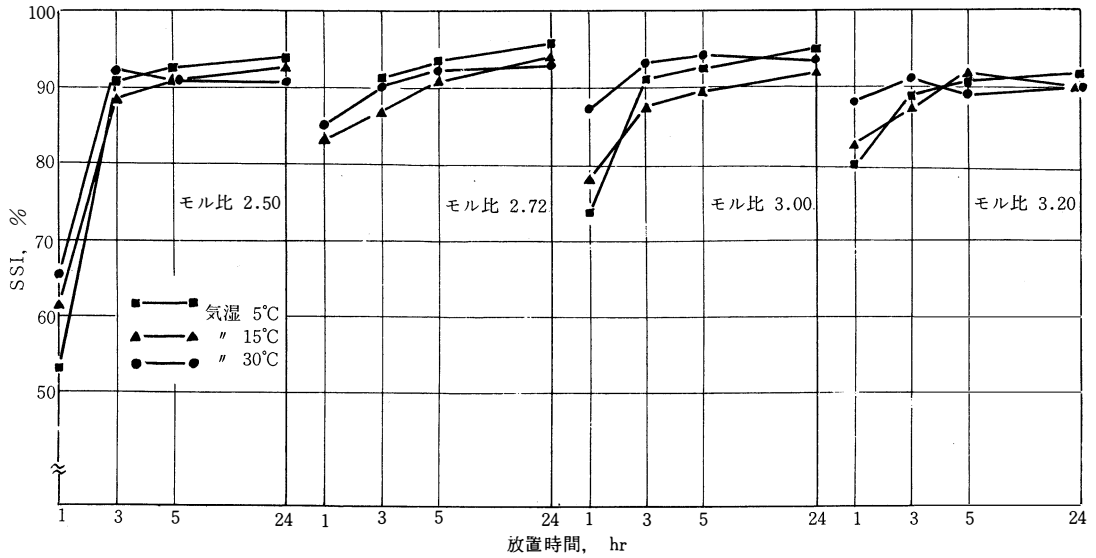


図-10 気温、モル比とSSIとの関係（湿度70%）

モル比 2.5についてみると24時間段階では気温が低いほどSSIが若干高くなっている。モル比 2.7、3.0、3.2についても同様である。すなわちSSIに対する気温の影響は僅少でありあまり問題とならないと

思われる。

以上の結果から気温15°C一定のもとで24時間後のSSIと湿度との関係をプロットしたのが図-11である。

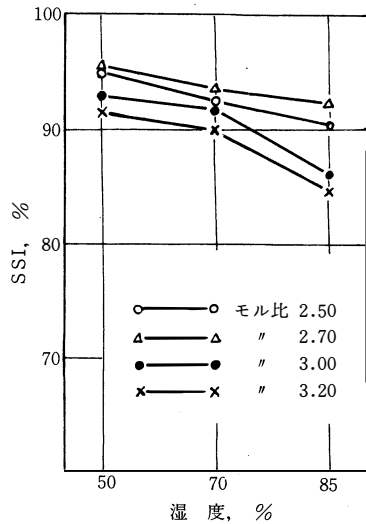


図-11 湿度、モル比と24時間後のSSIとの関係（気温15°C）

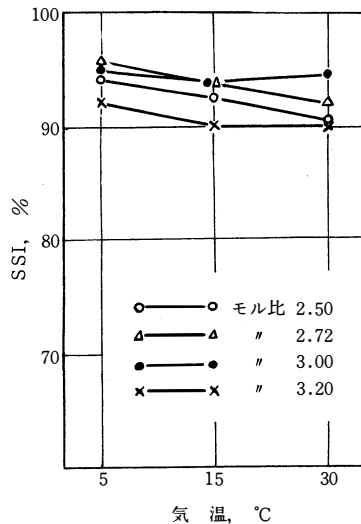


図-12 気温、モル比と24時間後のSSIとの関係（湿度70%）

これを見るとモル比2.5、2.7は同程度の勾配で湿度が高くなるほど低くなっておりまた3.0、3.2もそれより急な勾配で低下している。これから多湿下においてはSSIがかなり要することがうかがわれる。

湿度を70%に一定した場合の24時間後のSSIと気温との関係について示したのが図-12である。

ここでも図-11と同様にモル比2.5、2.7とモル比3.0、3.2は2つのグループに分かれた挙動を示しており、前者は気温が高いほど漸減し、後者は大差なしとなっている。いずれにせよ気温の変化に対しては、SSIの変動が小さいことが示された。またこれらは抗圧力の変化に対応した関係となっておりSSIが抗圧力に対応して変化するものであることが示された。

4.4 残留水分におよぼす気温、湿度の影響について
 気温を15°Cに一定して湿度モル比と残留水分との関係を調べた結果を図-13に示す。モル比2.5の場合をみると湿度85%では湿度50%におけるよりも約3倍もの水分を示している。また他のモル比の場合についても値は低下しながら同様の傾向が示され

ている。このことから多湿下と低湿下では残留水分にかなりの差を生じるであろうと思われる。

湿度を70%に一定して気温、モル比と残留水分との関係を調べた結果を図-14に示す。モル比2.5の場合についてみると気温5°Cの場合は30°Cの場合に比べて約3倍の水分値を示している、こうした差はモル比が高くなるにつれて少なくなっている。低温下においてはかなり残留水分が多くなるが、高モル比水ガラスの使用によってこれを少なくすることが可能であると思われる。

湿度、モル比と24時間後の残留水分との関係について調べた結果を図-15に示す。また気温、モル比と24時間後の残留水分との関係について調べた結果を図-16に示す。

これらを見るとモル比2.5、2.7とモル比3.0、3.2とは2つのグループに分かれた挙動を示している。これはけい酸ソーダの粘度が比較的大きい前者と比較的小さい後者に二分されていること(11)と対応しているものと思われる。

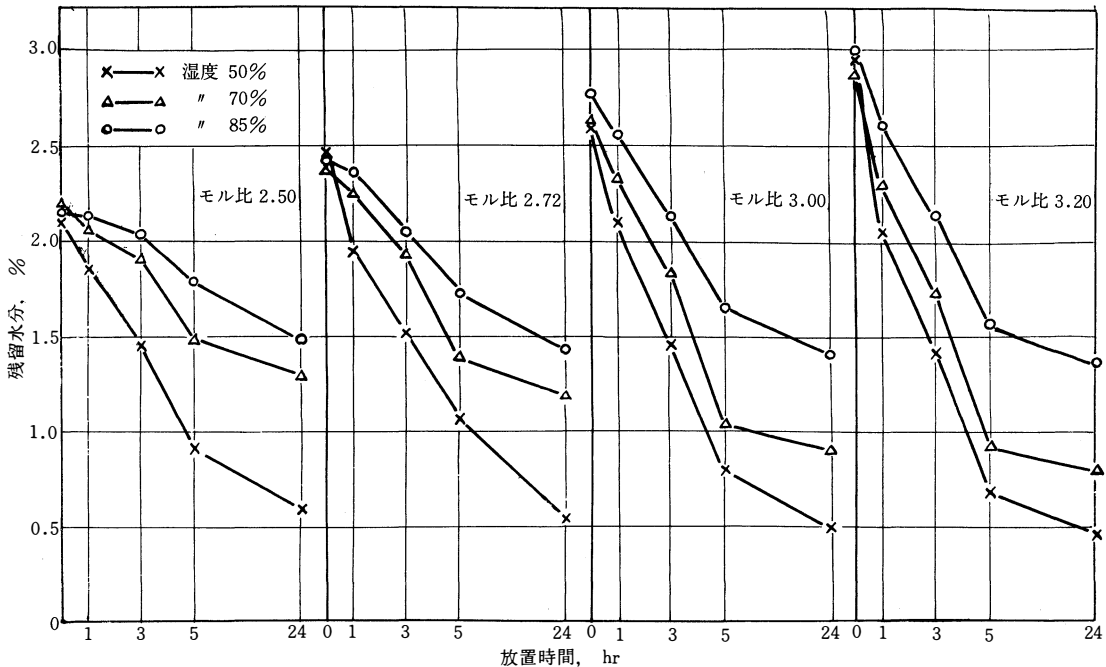


図-13 湿度、モル比と残留水分との関係 (気温15°C)

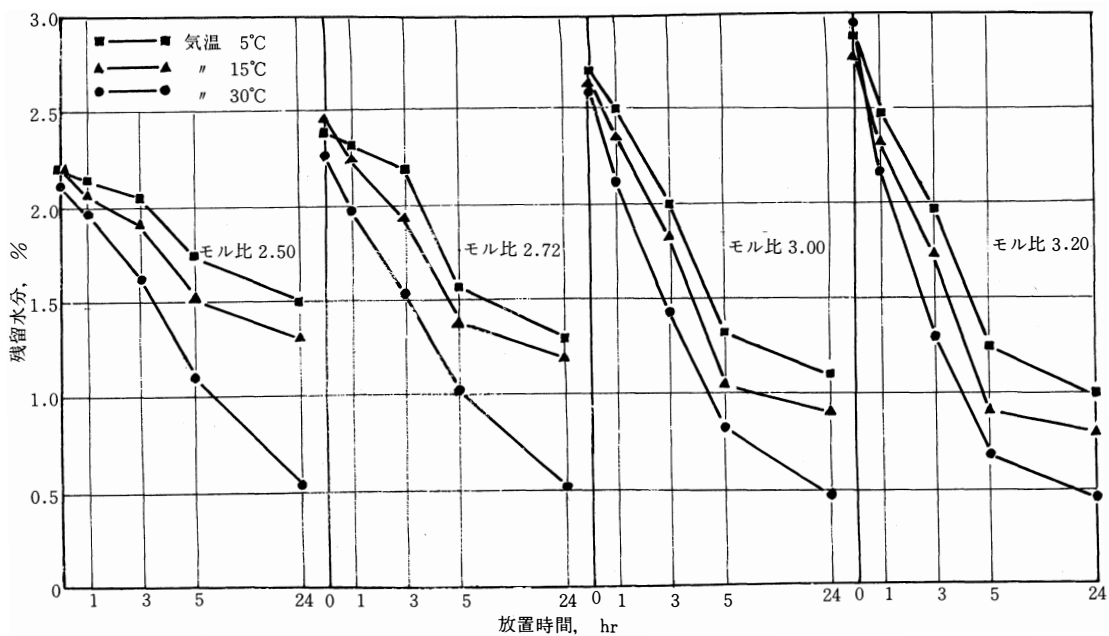


図-14 気温、モル比と残留水分の関係 (湿度70%)

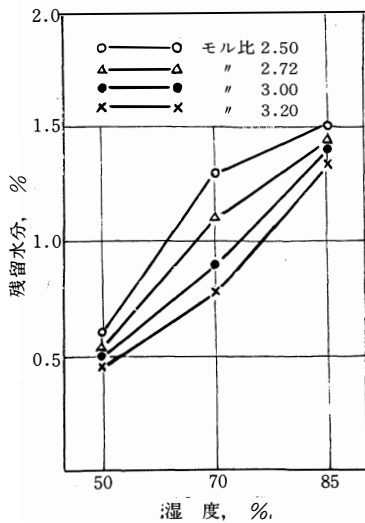


図-15 湿度、モル比と24時間後の残留水分の関係 (気温15°C)

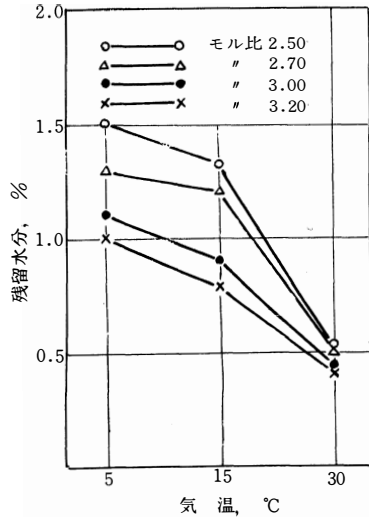


図-16 気温、モル比と24時間後の残留水分の関係 (湿度70%)

5. 結 言

(1) 混練時間におよぼす気温の影響については気温が高くなるにつれて適正混練時間は短縮され、こ

の傾向はモル比が高いほど顕著となる。

(2) ダイカル鋳型の諸特性におよぼす気温の影響については、特に抗圧力の変動が著しい。とりわけ初期の硬化速度に対する影響がはなはだしく冬期は

夏期に比して模型の回転効率が $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{3}$ に低下するものと思われる。また残留水分は気温が低いほど多くなりSSIにおいてはその影響は僅少となる。

(3) 湿度の影響については、抗圧力、SSI、残留水分ともかなりの影響を示し、湿度が高いほどSSIは不十分となり、残留水分は多くなる。また抗圧力は、湿度が低いほど大きくなり、ことに低モル比水ガラス使用の場合に著大な影響が現われる。

(4) けい酸ソーダのモル比と気温、湿度の影響との関連性については、一般にけい酸ソーダのモル比が高くなるにつれて気温、湿度の影響が小さくなる。またけい酸ソーダのモル比自体もこれらの特性を左右する重要な因子であることからモル比を適切に調節すれば、気温、湿度の変化に対応した鑄型性能の変動をかなりの程度まで適正化することが可能である。これは従来いわれてきたことではあるが夏期には比較的lowモル比、冬期には比較的高モル比のけい酸ソーダを使用すればよいと思われる。

[日本鑄物協会第82回講演大会に於て講演したもの。]

文 献

1) 岡林、井口、中林、大橋、浜田：鑄物40(1968)7

569

- 2) 養田、高山、野村、西：富山大学工学部紀要19(1968)、1、39
- 3) 養田、高山、小松、今村：富山大学工学部紀要21(1970)、20
- 4) 水谷、杉浦：鑄物39(1967)、4、257
- 5) 岡林、浜田、大橋、中林、井口：鑄物40(1968)5449
- 6) 養輪、加藤、高柳：鑄物41(1969)、3、206
- 7) 養輪、加藤、高柳：鑄物41(1969)、2、94
- 8) 岡林、中林、大橋、浜田：鑄物42(1970)、4、265
- 9) 岡林、井口、中林、大橋、浜田：鑄物41(1969)、4、267
- 10) 養輪、加藤、高柳：鑄物40(1968)、1、3
- 11) 浮橋実：旭硝子研究報告, 10, [1], 69(1960)
- 12) 月岡一泰：旭硝子研報, 5[2], 51(1955)
- 13) R. K. Iler: J. phys. chem. 57, 604(1953)
- 14) 養輪ほか：鑄物43(1971)1, 3
- 15) 岡林、井口、中林、大橋、浜田：鑄物41(1969)8、573