鑄込特性の動的測定について*

沢井郁太郎** 梅屋 薫*** 西川 友三**** 川 本 晋****

On the Dynamic Measurement of the Casting Process

Ikutarō SAWAI, Kaoru UMEYA, Tomozō NISHIKAWA and Susumu KAWAMOTO

Constructing an apparatus being similar to that of Ferry and his co-workers which was used for measuring the dynamic properties of some hypolymers, the changes in dynamic viscosity and dynamic rigidity during the casting of clay slips for refractory crucibles were measured.

It was found out that the casting properties were affected by

- (1) the distance from the mold surface,
- (2) the amount of defloculant, and
- (3) the quality of the defloculating electrolyte.

1. 緒 言

鑄込とは窯業の分野で用いられる成形法の一つであるが、操作の違いから、流動鑄込 (drain casting) と固形鑄込 (solid casting) とに分けられる。流動鑄込では、原料は流動性を本質として持つている泥漿であつて、鑄込操作の途中で脱水を行つて、坯土の状態として固(体)化させる。これに反して固形鑄込では、原料は本質的に固体である坯土であつて、鑄込に際しては、揺変性といわれているコロイド化学的挙動によつて流動化させる。

このように流動鑄込では、用いる泥漿の濃度が比較的薄くて流動性を持つているので、鑄型 (mold) 中に注いだ時、よく鑄型の隅々まで達することができる。鑄型としては、石膏などのように吸水性のある材質のものを撰び、注加された泥漿中の水分は鑄型の材質に吸われ、脱水を受ける。脱水とともに鑄型の壁面に鑄込体が形成される。一定時間経過して、鑄込体の厚さが所期の厚さとなつたとき、鑄型を傾けて残存泥漿を排出し、次いで鑄込体を取り出す。

固形鑄込に用いる泥漿は高濃度であるので、そのままの状態では、流動して鑄型の隅々まで達することはできない。流動化は thixotropy あるいは false body といわれている揺変挙動によつて与えられる。すなわち泥漿自身を、あるいは鑄型を、あるいは泥漿と鑄型を相方とも、外部より、主として機械的な力を加えて振動なり揺動なりさせて、泥漿の見掛の粘性を一時的に低下させて流動化させる。外力を印加するのを中止すると、粘性は元に復つて粘糊なものになるので、この

場合の鑄型の材質は吸水性であることを必要条件としない。また固化は内容物全体にわたつて起こるので、鑄込体と残存泥漿とは分かれぬ。流動鑄込が薄手の器物で、主として内部に空孔部のあるものを作るに利用されるに反して、固形鑄込は中空部を持たない厚手の器物の成形に利用される。

このように鑄込は、原料である泥漿の流動性と、製品である鑄込体の硬さが支配的な性質となつている。泥漿の流動性が小さいと、複雑な型の隅々まで達することができないので、形を作る性質 (造形性と呼ぶことにする) が劣化する。鑄込体の硬さが小さいと、脱型後切角造形した形を重力に抗して崩さずに保つことができない (保形能と呼ぶことにする)。従来行われている考察では、造形能は泥漿の粘性 (流動性の逆数) により、保形能は鑄込体 (坯土) の降伏値によつて測定し、かつ、これらの値は毛管粘度計か、共軸回転粘度計、あるいは振り可塑計による準静的測定によつて決定された値を基にして考察を進めたものである。

鑄込とは、流動性のある泥漿が流動度を失つて硬さを増し、坯土となる過程であるので、鑄込特性としては、粘土の水に対する懸濁体である泥漿—坯土系の粘弾、あるいは塑弾特性の時間的経過を追求することである。このように時間に敏感な特性の時間的経過を測定することであるので、一定小容量の試料を採集し、て、準静的に測定するのみでは充分でない。

Woodward⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾らは vibrating reed を用い、共振法で懸濁液の粘度を測ることを提案し、その応用として、“powdered iron” の流動鑄込、artware の流動鑄込などの鑄込特性の時間的変動を測定し、鑄型中の位置による変動、解膠剤の量による影響などについての考察を行つた。この場合、装置の特質から、鑄込特性は

* 原稿受付 昭和30年5月31日
 ** 正員 京都大学工学部
 *** 正員 京都大学化学研究所
 **** 正員 京都大学化学研究所

(粘性)×(密度)=($\eta\rho$) で示された。

銑込体は高濃度の懸濁体であるので、そのコロイド化学的な挙動は複雑であつて、thixotropy あるいは false body などの挙動を考えなければならず、 $\eta\rho$ の積のみではよく状態を表わせない。かつ銑込体の硬さを表わすために降伏値のみをもつてすることの妥当性についても検討を要する。降伏値以内の応力しか働かないとしても、坏土の弾性係数が小さければ変形は大きい。坏土の弾性係数は他の物質に比べて小さいので、この弾性限界内の変形も、精密な造形に対しては考慮を要する。たとえば陶磁器などの薄物銑込で、素地のたれと称して嫌っている現象は、塑性流動以外に Hook 領域での変形も加味されていると推定される。

筆者らは、Ferry らが用いた軸方向を振動方向とする共軸円筒型粘度計を用いて、銑込特性の動的測定に当つた。当報告はその結果についての報告である。Ferry の装置では、動粘性係数 η' の外に動弾性係数 G' の値も測定できる。

銑込特性の時間的経過を測定するには、reed(Woodward)を用いるにしても、rod(Ferry)を用いるにしても不つごうなことが起こる。それは reed なり rod なりの一方の側から固化した壁が近づき、その面から固化が進行する。したがつて固化の途中では、粘度計で測れる粘弾性係数は厳密なものではない。

動弾性係数を準静的に測定された弾性係数と比較するには幾多の疑問が存在する。動的弾性係数の測定値から銑込操作中の硬さの変動について論ずるのは、検討を要する余地が多い。しかし、とにかく Ferry の装置から得られる動弾性係数と動粘性係数の時間的変化の測定値を基礎として銑込特性の考察を行つてみたいと思う。

2. 測定装置ならびに理論的根拠

測定装置は Ferry らによつて用いられた装置と同型式のものとし、共軸円筒浸入型 (coaxial penetration type) の測定部分を持つている (Fig. 1)。rod の上部に可動線輪 (Fig. 2. A) があつて、A は固定永久磁石 B の磁場内の定位置に、4 本の鋼線 C で懸垂されている。可動線輪を交流 bridge (D_1, D_2, D_3, D_4 —Fig. 3) の一要素として、周波数領域 40~200 Hz を発信器 (Fig. 3. E) により導入さす。 D_2 の端子電圧を真空管電圧計 F で測定して入力電流を一

Fig. 1. Measuring part of the coaxial penetration type viscometer.

Fig. 2. Vibration viscometer

Fig. 3. Measuring system.

定とする。G は補償回路の電圧計である。

共軸円筒浸入型の粘度計については、Ferry の外に Bikermann, Pattersen, Markovitz, 堀尾, 小野木両氏によつて取扱われ、それらの結果によると、検液の mechanical resistance R_M は

$$R_M = \frac{f}{v_i} = \frac{2\pi\eta L (r_a^2 + r_i^2)}{(r_a^2 - r_i^2)} = a'\eta' L \quad (1)$$

$$= \frac{(r_a^2 + r_i^2) \ln \frac{r_a}{r_i}}{(r_a^2 - r_i^2)} - 1$$

で与えられる。ただし、 v_i は rod の速度、 η は検液の粘性係数で、他の値は Fig. 1 に示されたものである。

ここで η' を動粘性係数、 G' を動弾性係数と称することとする。

$$\eta' = \frac{1}{a'} \cdot \frac{R_M}{L}, \quad G' = -\frac{\omega}{a'} \cdot \frac{1}{L} (X_M - X_{M0}) \quad (2)$$

によつて決まる〔外に参照した文献：(19)(20)〕。ここに R_M は検体に対する mechanical resistance, X_M , X_{M0} は検体並に空気中での振動に対する mechanical reactance である。 η' も厳密な意味では

$(1/a')\{(R_M - R_{M0})/L\}$ で表わさるべきであるが、 R_{M0} (空気中での値) は R_M (検体中での値) に比べると無視できるくらい小さい測定値となる。 R_M, R_{M0}, X_M, X_{M0} は transducer 回路で

$$R_M = (Bl)^2 \times 10^{-9} (R - R_0) / [(R - R_0)^2 + (X - X_0)^2]$$

$$R_{M0} = (Bl)^2 \times 10^{-9} (R_{air} - R_0) / [(R_{air} - R_0)^2 + (X_{air} - X_0)^2]$$

$$X_M = (BI)^2 \times 10^{-9} (X - X_0) / [(R - R_0)^2 + (X - X_0)^2]$$

$$X_{M0} = (BI)^2 \times 10^{-9} (X_{\text{air}} - R_0) / [(R_{\text{air}} - R_0)^2 + (X_{\text{air}} - X_0)^2] \quad (3)$$

より得られる. R , X , R_{air} , X_{air} , R_0 , X_0 はそれぞれ検体中, 空气中, および振動棒を固定したときの electrical impedance の resistance 部分ならびに reactance 部分である. $(BI)^2 \times 10^{-9}$ は変換常数である.

慣性項が入ると, (1)式の右辺に係数 $(1+i\omega\rho\beta/\eta)$ ¹⁸⁾が掛かる. ω は周波数, ρ は検液の密度, β は補正項で, r_a , r_i , ならびに r の函数であるが, 当実験に用いた $r_a = 0.24$ cm, $r_i = 0.15$ cm, ($L = 2 \sim 4$ cm) の範囲では, $\omega\rho\beta/\eta$ の値は 1 に比べて無視できるくらい小さい.

3. 測定結果ならびに考察

(3)式中の R_{air} , X_{air} , R_0 , X_0 の測定値は Fig. 4, Fig. 5 に示される. 装置の測定範囲は, η' は 100 ~ 25 000 cp, G' は $10^3 \sim 10^5$ dyne/cm² である.

常数 $(BI)^2 \times 10^{-9}$ を決めるには

$$X_{M0} = \omega M - \frac{S_{M0}}{\omega} \quad (4)$$

¹¹⁾による. ただし, M は振動系の可動部分の質量, S_{M0} は可動部分の支持系統の硬さ (stiffness) から決まる数値, ω は周波数である. したがって $(BI)^2$ は ω の高い領域での $X_{M0}/(BI) \times 10^{-9}$ と $\omega = 2\pi f$ の関係から決

Fig. 4.

Fig. 5.

められる. このようにして決定した $(BI)^2$ の値を, 標準グリセリン ($D_{25^\circ} = 1.255$, $\eta = 550$ cp) を用いて補正し, 4.19×10^4 を決定して常数の値とした.

なお, このグリセリンを用いて周波数依存性を測定した結果は Fig. 6 であり, 40 ~ 150 cps の間には依存性が存しない. G_1 , G_2 , G_3 の区別は振動棒の浸漬 (L) の深さによる変化を示す. 更に L に関する

$X_M/(BI)^2 \times 10^{-9}$, $R_M/(BI)^2 \times 10^{-9}$ の依存性の詳細を示すと Fig. 7 のようになる. 検液はグリセリンであるので, $X_M/(BI)^2 \times 10^{-9}$ の L に関する依存性は

Fig. 6. Frequency dependency for the standard glycerine.

Fig. 7. Dependency for the immersion depth.

Fig. 8. Relation between shape factor a' and the cap radius r_a .

いわゆる mass effect と称せられている振動棒への検液の附着に原因する rod の有効質量の増大する結果が出ていと解釈できる。

(1) 式に示されるように, shape factor a' は環状空間(annular space)の大きさの函数であつて, 内径(rod の径 r_i)を固定するとき, 外径(cap の径 r_a)の函数である. Fig. 8 は, $r_i = 0.15$ cm として, r_a を変化させたときの (1) 式による計算値(実線)ならびに測定値を示したものである. 理論値では r_a 無限大で零に漸近するが, 実測値では 0.5 cm 以上で恒数 1.2 に漸近する. 以下 r_a の大きい値での測定値においての shape factor は $a' = 1.2$ として計算した.

当装置を用いて鑄込特性を測定するには, 振動棒を Fig. 9. に示すように鑄型中に, 鑄型面より一定距離 d だけ離して設置する. 鑄込の進行とともに, 鑄込体は厚さを増して行くが, この際, 固化した壁である鑄込体が振動棒の一つの側から近づいてきて, 鑄込体の厚さが充分厚くなつた時, 振動棒は鑄込体で包まれる. したがつて, 初めと終りの状態を除く途中の状態では, 測定値は厳密な粘弾性係数を与えない. Fig. 10. はこの壁の近づく影響をグリセリンで検した結果である. この結果より, 壁が rod の近傍 1 mm 以内にあれば壁の影響を受けるが, 1 mm 以上離れておれば壁の影響はないこと, および 1 mm 以内においてもその影響は大きくて倍の order であることが判る.

Fig. 9.

Fig. 10. Relation between R_M and the distance d in Fig. 9.

Fig. 11. Change in the dynamic properties (η' , G') during the casting process.

鑄込特性の測定のために用いた鑄型の大きさは, $90 \times 90 \times 70$ mm の外形の中に $33 \times 33 \times 45$ mm の直方形の内孔部を有する. 試料泥漿は木節粘土 40, 蠟石質骨材 40, シヤモット質骨材 20 を珪酸ソーダで解膠させたガラス熔融坩堝用坯土である. Fig. 11 は, 鑄型の型面と測定棒との距離 (Fig. 9 の d) を 2, 3, 5 mm に変えて測定した結果である.

η_1' , G_1' は最初の泥漿の特性であるが, 鑄込が進行して固化した壁である鑄込体が, 振動棒の近傍に到達すると(時間 t_1 において), η' も G' も上昇を始める. この上昇は振動棒が鑄込体である坯土で包まれてしまうと(t_2 において), 坯土に相当した η_2' , G_2' を示す. η_1' , G_1' から η_2' , G_2' に至る間は, 図の例では指数函数的に示されるが, この間では前記のように厳密な粘弾性係数を示さないの, 変化の形から鑄込特性を特徴づけることはできない. 鑄込特性を表現する値としては, (1) t_1 の大きさ, (2) $t_2 - t_1$ の大きさ, (3) η_2' , G_2' の大きさ, (4) $(t_2 - t_1)/(G_2' - G_1')$ あるいは $(t_2 - t_1)/(\eta_2' - \eta_1')$ などの値が考えられる.

鑄型の型面を隔れるにつれて, t_1 , $t_2 - t_1$ は大きくなる. η_2' は小さくなる傾向にあり, 鑄込体は壁を隔れるにつれて軟くなることを示している. G_2' は t_2 でいったん極大を示して, その後で少し低下する傾向を示す. $(t_2 - t_1)/(\eta_2' - \eta_1')$ [あるいは $(t_2 - t_1)/(G_2' - G_1')$] の値は, 壁をはなれるにしたがつて大きくなる. 鑄込体が型面に接する部分で硬さの大きいのは, 型面に近いほど早く構成されて, 石膏による脱水の効果を受けるために硬いのでなくて, 鑄込体が構成される瞬間における硬さも壁を隔れるにつれて低い. Table 1 は

Table 1.

Sample	d mm	Casting time min.	Retained water %	Linear shrinkage %
No. 1	5	55	19.9	5.2, 4.79
No. 2	3	31	18.9	4.71, 4.89
No. 3	2	13	17.6	4.36, —

Fig. 11 のおのおのの試料について、鑄込体の保有水分と乾燥収縮を測定した結果であるが、上記の結論のよい裏付となつていと思う。

振動法によつて鑄込特性を測定するには、硬化体である鑄込体を振動によつて擾乱しながら測定するので、この意味でも厳密な値を示さないおそれがある。しかし、上記のようにして比較的な値として鑄込操作中の硬化の模様を推定することができた。

4. 総 括

振動法によつて動粘性、動弾性係数を測定する方法を用いて、鑄型中で鑄込体が構成されて行く模様の推定を行つた。その結果、泥漿から坯土になるにつれて η' も G' も高い値となる。そのなり方は型面を離れるにつれて要する時間が大きくなり、できる鑄込体も“soft”になるなどのことを結論した。

鑄込特性に影響する変数としては、(1)泥漿の濃度、(2)泥漿の解膠度、(3)用いた解膠剤の種類、(4)泥漿中の固体分中の粘土分、(5)固体分の粒度分布、(7)温度などがあり、また、その結果として表われる(8)揺変性などがある。次の機会には、これらの因子が鑄込特性に及ぼす影響について考察を行う予定であ

る。さらに以上の測定はすべて流動鑄込についてであつたが、固形鑄込についても同様な測定が可能であり、それらについても別に報告する。

当測定に用いた音声域発振器の検定については、京大、工研、西朋太助教授の御好意と御指導によつた、厚く御礼を申し上げます。

注：—

- 1) A.L. Johnson, F.H. Norton, J. Amer. Cer. Soc., 25, 337 (1942)
- 2) 茂木、武田、日立評論, 32 (1950)
- 3) 桑木、窪協, 59, 96 (1951) 外多数
- 4) R.G. Graham, J.D. Sullivan, J. Amer. Cer. Soc., 18, 97 (1939)
- 5) W.D. Kingery, J. Franci, J. Amer. Cer. Soc., 37, 596 (1954)
- 6) G.W. Phelps, J.G. Woodward, S.G. Magurie, J. Amer. Cer. Soc., 35, 60 (1953)
- 7) J.G. Woodward, Amer. Cer. Bull., 31, 389 (1952)
- 8) J.G. Woodward, Electronics, 25, 98 (1952)
- 9) J.G. Woodward, J. Colloid Sci., (1951)
- 10) 桑木氏は高濃度泥漿について準静的に粘性と弾性を測定している、窪協, 63, 194 (1955)
- 11) T.L. Smith, J.D. Ferry, F.W. Scheremp, J. Appl. Phys., 20, 144 (1949)
- 12) Ferry の装置は畑氏、小野木氏〔化学と工業, 5, 577 (1952)〕により、また、村上氏〔材料試験, 3, 186 (1954)〕により紹介実用されている。
- 13) J.D. Ferry, W.M. Sawyer, J.N. Ashworth, J. Poly. Sci., 2, 593 (1947)
- 14) R.D. Andereus, Ind. Eng. Chem., 44, 707 (1952)
- 15) W. Philippoff, J. Appl. Phys., 25, 1102 (1954)
- 16) J.J. Bikermann, J. Coll. Sci., 3, 75 (1948)
- 17) J.T. Beiger, W. Patterson, J. Appl. Phys., 24, 712 (1953)
- 18) H. Markovitz, J. Appl. Phys., 23, 1070 (1952)
- 19) H. Leaderman, J. Coll. Sci., 4, 193 (1949)
- 20) A.W. Nolle, J. Poly. Sci., 5, 1 (1950)
- 21) M.L. Sheely, Ind. Eng. Chem., 24, 1060 (1932)

Tread type 防振ゴムのクリープについて*

榎 木 義 一** 谷 口 肇 彦*** 古 市 稔***

On the Creep of Rubber Vibration Absorber of Tread Type

Yoshikazu SAWARAGI, Toshihiko TANIGUCHI and Minoru FURUICHI

In the creep of rubber vibration absorber of Tread type, we recognized experimentally the existence of virgin curve and found the creep strain was not proportional to the stress at a certain time after loading. These phenomena are explained reasonably by the dynamical model proposed by Sawaragi and Tokumaru for nonlinear viscoelastic bodies. In practice, it is not desirable to use these materials in the state in which virgin curve will be obtained, for then the permanent set from internal solid friction results. In order to make these materials useful in practice, we must get them to creep to a certain degree and to recover enough. Then we can get the stable state of these materials. In this report a suitable load and the duration time of load to give such a stable state are estimated.

1. 緒 言

粘弾性体のクリープ現象には、カーボンブラックを含まない加硫ゴムのように、Fig. 1 にみる Voigt 要素

* 原稿受付 昭和30年5月11日
** 正員 京都大学工学部
*** 京都大学工学部大学院学生