

軟鋼用耐熱珐瑯に関する研究

小林 種 雄
大橋 吉 尚

STUDIES ON REFRACTORY CERAMIC BASE COATS FOR STEEL SHEET

TANEO KOBAYASHI
YOSHINAO OHASHI

The fundamental compositions and properties of the heat resisting enamels were studied.

1. To prevent the diffusion of oxygen gas through the enamelling layers, it was better to use the soft frits added refractory materials as mill additions than the hard frits,
2. For the spalling resistance the enamels by the hard frits were weak, and the thin enamels by the soft frits were strong.
3. The harder the frits, chipping were caused more frequently.

(一) 緒言

耐熱珐瑯は素地金属が高温に於いて酸化を受けない様に素地金属に対して珐瑯釉層を施したものである。軟鋼を空气中で加熱すると 550°C 附近から黒皮を生じ始め、更に温度が高くなると際限なく酸化が進行してゆくの、軟鋼を高温度で使用することは不可能である。この軟鋼に耐熱珐瑯を施して高温度でも酸化に耐える様にして、耐熱合金の代りに使用する所謂軟鋼用耐熱珐瑯の研究は第2次大戦中1942年米国で始められ、飛行機の排気管等に用いられたが、現在では航空機の排気管を始めとして、家庭用ストーブの部品、マツフル、バーナー、ダンパー等工業用窯炉の部分品、その他熱交換器、バスやトラックのマツフル、化学工業用装置といったものに広く利用されている。我日本では未だあまり工業的には使用されていないが、新しい珐瑯の用途を開き発展させるために耐熱珐瑯に対する研究を行うことは意義あることである。米国においては戦後ジェットエンジンの急速な発展にともない、最早軟鋼用耐熱珐瑯の域を脱し特殊鋼耐熱珐瑯、ceramal 珐瑯、モリブテン珐瑯と進んで来ている状態にある。

(二) 実験方法

〔概要〕 先ず最初にフリットを作製した後、釉を調製してこれを普通珐瑯用軟鋼板にかけ乾燥後8×8×40 cm のニクロム線マツフル電気炉中で適当温度で焼成し後に述べる如き試験法によつて試験を行つた。

〔実験〕

1. 釉原料 フリット釉の原料(焚込)としては珪石以外はすべて化学薬品を使用した。

ミル添加剤には粘土、長石、珪石以外は化学薬品を用いた。次に用いた珪石、長石、粘土等の分析結果を示す。

珪石(福島県伊達郡小島村産)

SiO ₂	98.33%
Al ₂ O ₃	0.28 "
Fe ₂ O ₃	0.50 "
CaO	0.23 "
MgO	Trace
Igloss	0.56 "
合計	99.90 "

長石(福島県石川郡野木村産)

SiO ₂	65.95%
Al ₂ O ₃	18.49 "
Fe ₂ O ₃	0.72 "
K ₂ O	12.08 "
Na ₂ O	3.62 "
CaO	0.44 "
MgO	Trace
Igloss	0.28 "
合計	101.58 "

蛙目粘土(愛知県西加茂郡藤岡村御作)

SiO ₂	47.21%
AlO ₃	36.39 "
Fe ₂ O ₃	1.99 "
CaO	0.52 "
MgO	0.38 "
Igloss	12.66 "
合計	99.15 "

2. フリットの調製

(i) フリットの酸化物組成

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
SiO ₂	50	67	40.9	49.2
Al ₂ O ₃	7.5	7.5	7.7	7.7
B ₂ O ₃	13	3	17.5	17.4
CaO			8.4	2.9
K ₂ O	5	3	4.5	4.5
Na ₂ O	17	17	15.3	15.2
CaF ₂	6	1	3.5(F ₂)	0.04(F ₂)
NiO			0.5	0.7
CoO	0.5	0.5	0.6	0.6
MnO ₂			1.2	1.4
合計	100	100	100.1	100

No.1, No.2 は琺瑯工業会誌(1953年3月号)を参考にして調製したフリット組成No.3, No.4は National Bureau of Standard (U. S. A.) による組成のものである。

この4つの frit の熔融度は No.3, No.4, No.1, No.2 の順でありこの中 No.2 は一番硬い frit であった。

(ii) バッチ調合. 酸化物組成より調合計算により求めた。バッチ 100g を調製するには次表の如く原料を調合した。次いで各バッチ 300g を秤量しポットミルの中に入れよく混合してから 150g づゝ蠟石ル

ツボに入れ2回に分けてガス炉中で 1200~1350°C で1時間保つた後、急冷(水中に投ずる)し乾燥後ポットミルで乾式粉砕を行つた。フリットの粒度は 200メッシュ(タイラー篩)全通とした。

下表の調合の中

SiO ₂	}	耐火成分
Al ₂ O ₃		
H ₃ BO ₃	}	強熔融成分
K ₂ CO ₃		
Na ₂ CO ₃		
CaF ₂	}	弱熔融成分
CaCO ₃		
NiO	}	密着成分
MnO ₂		
CoO		

に分類することが出来る。

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
珪石	41.1	60.0	31.8	38.9
アルミナ	6.0	6.2	5.8	5.9
硼酸	18.6	4.5	23.7	23.9
炭酸カルシウム			6.3	3.9
炭酸カリ	5.5	3.8	5.1	5.1
炭酸ソーダ	23.4	24.9	20.0	20.2
螢石	4.8	0.8	5.5	0.06
酸化ニッケル			0.4	0.38
酸化コバルト	0.4	0.42	0.5	0.48
二酸化マンガン			0.9	1.1
合計	99.8	100.6	99.9	99.0

3. スリップの調製

次に示す様にフリットにミル添加剤を加へ更に粉砕してスリップを調製した。その 50g をとる時 200メッシュ篩上の残渣は 0~2% であつた。

(i) A

フリット No.1	50 g
粘土	4 "
硼砂	0.3 "
水	25 "

(ii) B

フリット No.2	70 g
粘土	5 "
硼砂	0.4 "
水	35 "

(iii) A-1

このスリップは Aスリップに 10% の珪石を加えたものである。

フリット No.1	50 g
粘土	4 "
硼砂	0.3 "
水	25 "
珪石	5.5 "

(iv) A-2

A スリッパに30%の珪石を加えたもの。

フリット No.1	50 g
粘土	4 "
硼砂	0.3 "
水	35 "
珪石	16 "

(v) A-3

A スリッパに50%の珪石を加えたもの。

フリット No.1	50 g
粘土	4 "
硼砂	0.3 "
水	40 "
珪石	27 "

(vi) A-4

フリット No.1 と No.2 を等量にとつたもの。

フリット No.1	25 g
フリット No.2	25 "
粘土	4 "
硼砂	0.3 "
水	30 "

(vii) A-5

A スリッパに30%の長石を加えたもの。

フリット No.1	30 g
長石	10 "
粘土	4 "
硼砂	0.3 "
水	25 "

(viii) A-6

A スリッパに30%のアルミナを加えたもの。

フリット No.1	30 g
アルミナ	10 "
粘土	4 "
硼砂	0.3 "
水	25 "

(ix) C

フリット No.3とNo.4 とを等量に加えたものにアルミナを添加剤として20%強加えた。又密着剤として酸化コバルトを少量加えた。

フリット No.3	50 g
フリット No.4	50 "
アルミナ	25 "
粘土	10 "
酸化コバルト	1 "
クエン酸	0.05 "
水	70 "

(x) D

No.4 フリットに20%弱のアルミナを添加剤として加えたもの。

フリット No.4	70 g
アルミナ	14 "
粘土	4.2 "
酸化コバルト	0.04 "

極く少量の酸化コバルトを密着剤として加えた。

(xi) E.

フリット No.4 に20%弱のアルミナを添加剤として加えたもの。

No.4	70 g
アルミナ	10.5 "
粘土	10.5 "
酸化コバルト	0.4 "
クエン酸	0.03 "
水	50 "

4. 素地 素地としては厚さ1.23mmの普通珐瑯用軟鋼板を用いた。次に示す表に従つて処理を行つた。尙試料に供した軟鋼板の大きさは4cm×4cm, 3cm×5cmの2種類である。

軟鋼板処理工程表

液	調製法	pH	温度	濃度	浸漬時間	液の寿命
洗滌液	45~60g/l(水)のアルカリ洗滌剤水溶液		100°C	3~4%Na ₂ O	20分	1lにつき17~27ft ²
水洗	流水				完全水洗	
硫酸液	25lの水に66° Bé 硫酸1lを使用		60~70°C	6~8%	10~15分	13~27ft ² /l 硫酸鉄13.5gで取変へる
水洗	流水				完全水洗	
ニツケル液	10~15g 硫酸ニツケル/l水	3~4	65~70°C	1~1.5%	3~6分	2~2.7ft ² /l
水洗	流水				完全水洗	
中和	シアン化ソーダ3g/l(水)		85~90°C	0.3%	3~5分	毎日取変へる

一洗濯は油焼せぬ場合に行われるこれはアメリカで実施されている。

一ニッケルデイツプ：ニッケルデイツプは又ニッケルフラッシュとも云われ鋼板を酸洗後 Ni 塩の水溶液に浸してその表面に Ni の薄膜を析出させる方法である。ニッケル処理を施した鋼板に珪藻釉を焼付けると密着がよくなり、種々の欠点(瓜飛, 泡, 其他)が防止される事が多くの研究者によつて報告され、米国では既に珪藻用鋼板酸洗操作の必須工程となつている。文献によれば硫酸ニッケル溶液のpH3附近で3分位が一番よい結果が得られるとされている。pH の調節は pH 試験紙を用いて硫酸とアンモ

ニヤで調節するのである。

5. 施釉方法

すべて浸し掛け法によつた。施釉量は秤量によつて求めた。

スリップの施釉原則として施釉量は乾燥後に測定した。施釉量は

- 1 回掛の場合(両面) $0.4 \sim 0.5\text{g}/(4\text{cm})^2$ 即ち $2.6 \sim 3.0\text{g}/\text{dm}^2$
- 2 回掛(一回施釉後焼成してから二回目の施釉を行つたもの) $0.24 \sim 0.32\text{g}/(4\text{cm})^2$ 即ち $1.6 \sim 2.2\text{g}/\text{dm}^2$ (U.S Blue of Standard 会社の基準による)

スリップの種類	テストピース鋼板の大きさ	枚数	施釉前の重さ (4枚の平均)	施釉後の重さ (4枚の平均)	施釉量(4枚の平均)	
					$\text{g}/(4\text{cm})^2$	g/dm^2
A	5cm×3cm	4	13.9g	14.6g	0.7	4.6
	4"×4"	"	15.6"	16.2"	0.6	3.7
A-1	5"×3"	"	14.4"	15.3"	0.9	5.9
	4"×4"	"	14.9"	15.7"	0.8	4.9
A-2	5"×3"	"	13.5"	14.1"	0.6	3.9
	4"×4"	"	14.2"	15.8"	0.6	3.7
A-3	5"×3"	"	14.3"	14.8"	0.5	3.3
	4"×4"	"	15.7"	16.3"	0.6	3.7

上表の中で A-3 の水分が先の基準も照合して一番適当であつた。それでこの場合のスリップの水分の検討を行つた。即ち A-3 スリップを蒸発皿に秤取して定温乾燥器中で蒸発乾涸して秤量し次の計算を行つた。

蒸発皿に秤取した A-3 スリップの量 7.2g

定温乾燥中で蒸発乾涸したスリップ残渣の量
4.9g

$$7.2\text{g} - 4.9\text{g} = 2.3\text{g} \text{ (水分)}$$

$$\text{求める水分の量} = \frac{2.3}{4.9} \times 100 = 46.9(\%)$$

適当な水分は乾量基準で47%である。

スリップの種類	テストピース鋼板の大きさ	枚数	施釉前の重さ (4枚の平均)	施釉後の重さ (4枚の平均)	施釉量(4枚平均)	
					$\text{gr}/(4\text{cm})^2$	gr/dm^2
A-4	5cm×3cm	4	13.2g	13.8g	0.6	3.9
	4"×4"	"	15.1"	15.8"	0.7	4.3
A-5	5"×3"	"	14.1"	14.5"	0.4	2.6
	4"×4"	"	15.1"	15.6"	0.5	3.1
A-6	5"×3"	"	13.7"	14.0"	0.3	2.2
	4"×4"	"	15.3"	15.6"	0.3	1.9

A-6 は2回掛けの原則にあてはまる。

水分の検討 蒸発皿に秤取した A-6 スリップの量
5.3g

スリップを蒸発乾涸した時の残渣 2.4g, 5.3g-2.4g

$$= 2.9\text{g} \text{ (水分)}, \text{ 求める水分量} = \frac{2.9}{5.3} \times 100 = 54.7(\%)$$

となる。

A-3, A-6 の水分検討で知れたことは50%の水分の

場合は1回掛でよく、100%の水分にすると2回掛が必要となつて来ることである。

スリップの種類	テストピース鋼 鈹の大きさ	枚 数	施釉前の重さ (4枚の平均)	施釉後の重さ (4枚の平均)	施釉量(4枚の平均)	
					g/(4cm) ²	g/dm ²
A	5cm×3cm	4	13.4(g)	13.8(g)	0.4	2.6
	4"×4"	"	15.1"	15.7"	0.6	3.7
C	4"×4"	"	15.0"	15.5"	0.5	3.1
D	5"×3"	"	14.2"	14.9"	0.7	4.6
	4"×4"	"	15.45"	15.95"	0.5	3.1
E	5"×3"	"	14.4"	15.1"	0.7	4.6
	4"×4"	"	14.5"	15.1"	0.6	3.7

一施釉の際に注意すべき点

施釉は均一にむらなく掛けなければならない。厚く掛けると乾燥収縮のため亀裂の起る原因となる。Cスリップは特に収縮が甚しく、出来るだけ薄くかけることが必要であった。取扱中にテストピースに傷のつかない様に注意することも必要であり、この傷は焼成後も残るものである。水分の調節は施釉法のうちで一番大切なものである。水分の量が少なすぎると厚くかゝつてひび割の原因となり、又水分の量が多すぎると不均一にかゝつて適当に「止まらない」ことがある。従つて水分の量は乾料基準で50%程度が最も適当であると思われる。尙この結果から考察するに「浸し掛け法」は大半は必要量より多くかゝりすぎるので薄く均一に掛けるにはスプレーガンによる吹付方法が絶対的に必要である。

6. 焼 成

焼成は8×8×40cmのニクロム線マツフル電気炉で行つた。焼成温度は釉の組成により相異があるが厚さ1.23mmの鉄板では850~900°C位であつて焼成時間は2~5分である。次に各釉を施したテストピースについて最良の焼成条件を述べる。

最 適 焼 成 条 件

種類	温度(°C)	時 間 (分)	種類	温度(°C)	時 間 (分)
A	850	2	A-6	900	4
A-1	900	4	B	900	3
A-2	900	2	C	850	3
A-3	900	3	D	850	3
A-4	900	3	E	850	2
A-5	900	2	F	850	1.5

Fは市内の珐瑯工場で普通に用いているチタン珐瑯の下釉を施したもの。

全般的には焼成温度が低ければ多少時間を長くし焼成温度が高くなれば時間を短くすることが出来る。上の表では900°Cで3分と云うのが多いがこれを850°C位に下げて5分位に時間を延長した方がよい結果を生ずる。

一焼成による欠点

一番多いのは発泡することである。これはエナメルの膜が厚い時に起り易いのであるが、一般的には軟鋼鈹素地中に炭素が多過ぎたり、スラッグその他不純物が混入したりする時に発泡が起る。軟鋼鈹の酸洗の不充分、過度、ニッケルデイツプをしない場合、中和の不充分、フリットの熔融不充分、ミル添加剤として用いる粘土、長石中の不純物も又発泡の原因となる。又止め薬中の亜硝酸塩の量が多すぎるといけない等いろいろな原因がある。しかし一番大きな原因はエナメルの層の厚すぎることである。之を出来るだけ薄くするのが良いのであるが、薄くすると鋼鈹の方からも欠点が生じて来る。この点を考慮して適当な厚さの範囲を決めるべきである。

(三) 試験方法

先ず耐熱材料として耐熱珐瑯を施した鋼鈹が具備しなければならない条件として W. N. Harrison¹⁾氏は次の5項目を挙げている。

- (1) 高温度に於ける耐久力大なること。
- (2) 素地に対する和層の密着力大なること。
- (3) 再沸の起らぬこと。これは2回掛けの場合に注意すべきことである。

1) W. N. Harrison. 珐瑯工業 1953. 3月号

(4) 釉層の厚み小なること。

(5) 熱衝撃及び局部加熱に耐えること。

以上の条件に基き次に述べる如き酸化試験，ポタン流動度試験，熱衝撃試験，密着度試験等を行った。

1. 酸化試験

30×50×1.23mmの鋼板に図の如き穴をあけてから既述の耐熱珐瑯釉を焼付したものを試料とし穴に白金線をつるして電気炉の中央に吊り下げ白金線の上端は熱天秤の水平桿に結び付けておく。試料を一定温度で加熱すると空気中の酸素は釉層を通過して素地鉄面を酸化して酸化鉄を生ずるので酸化が進むにつれて試料の重量が増加する。この酸化による重量増加を熱天秤によつて 10^{-1} mg迄読んで鉄の酸化の程度を測定した。尙普通の軟鋼用耐熱珐瑯は常用最高温度は650°C附近であるが本実験に於ては各釉間の酸化防止能力の差を短時間で大きく出す為に加熱温度は常用最高温度より高い850°Cをとり又釉の厚さも実験中の焼切れを防ぐ為に普通の2倍で2回掛を行った。

試験結果

(i) 先ず釉を焼付していない珐瑯用軟鋼板の酸化を調べてみた。酸化前の鋼板の重さ14.1770g白金線の重さ1.6054g天秤の荷重を調節することによりスケールの読みの範囲を調節することが出来る。荷重量15.1g, 1目盛当量0.17mg 1目盛当量は感度曲線により求めた。

時間間隔(分)	温度(°C)	スケールの読み	差	増量(mg)	最初からの増量(mg)
0	400	235	0	0	0
20	550	230	5	0.9	0.9
15	610	221	9	1.3	2.2
10	650	213	8	1.4	3.6
10	670	202	11	1.9	5.5
10	700	173	29	4.9	10.4
5	720	156	17	2.9	13.3
5	730	141	15	2.3	15.6
5	750	123	18	3.1	18.7
5	770	100	23	3.9	22.6
5	780	70	30	5.1	27.7
5	800	40	30	5.1	32.8
5	810	14	26	4.4	37.2

次に850°Cで温度を一定に保つた場合の酸化増量を示す。

焼成前 15.2555g 荷重 16.2g

1目盛当量 0.13mg

時間間隔(分)	温度(°C)	スケールの読み	差	増量(mg)	最初からの増量(mg)
0	850	230	0	0	0
5	〃	170	60	7.8	7.8
5	〃	118	52	6.8	14.6
5	〃	65	53	6.9	21.5
5	〃	18	47	6.1	27.6

以後 Scale over

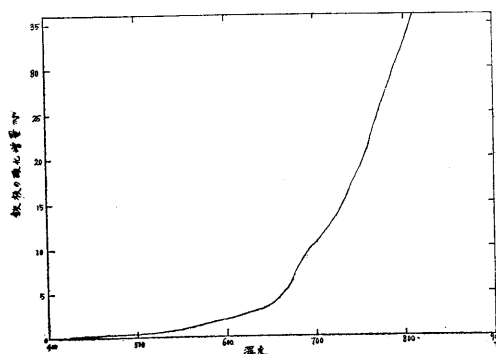


Fig. 1 普通珐瑯用裸軟鋼板の酸化曲線

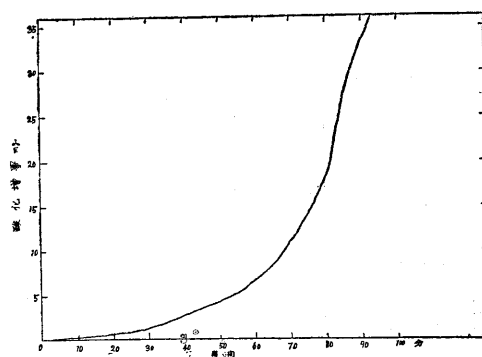


Fig. 2 普通珐瑯用裸軟鋼板の酸化曲線

(ii) 次にこの珐瑯用軟鋼板に既述の種々の耐熱珐瑯を施したものの酸化試験を行った結果について述べる。

記号は鋼板に施したフリットの種類を示す。

(ii-1) A (釉Aを施し焼成したもの、以下同様)

焼成条件850°C, 3分。酸化試験前のテストピースの重量 15.6g, 1目盛当量 0.18mg,

時間 (分)	温度 (°C)	スケール の読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	160.0	0	0	0
10	"	160.0	0	0	0
20	"	160.0	0	0	0
30	"	157.0	3.0	0.5	0.5
40	"	152.0	5.0	0.9	1.4
50	"	146.0	6.0	1.1	2.5
60	"	141.5	4.5	0.8	3.3

(ii-2) A-1

テストピースは 900°C で 3分焼成したもの。重量
17.0g, 1目盛当量 0.13mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケール の読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	160	0	0	0
10	"	156	4.0	0.5	0.5
20	"	152	4.0	0.5	1.0
30	"	148.5	3.5	0.4	1.4
40	"	146.0	2.5	0.3	1.7
50	"	142.8	3.2	0.4	2.1
60	"	139.0	3.8	0.5	2.6

(ii-3) A-2

900°C で 3分焼成したテストピースの重量 15.6g,
1目盛当量 0.17mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケール の読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	190.0	0	0	0
10	"	186.0	4.0	0.7	0.7
20	"	182.0	4.0	0.7	1.4
30	"	179.5	2.5	0.4	1.8
40	"	177.3	2.2	0.4	2.2
50	"	174.5	2.8	0.5	2.7
60	"	172.5	2.0	0.3	3.0

(ii-4) A-3

900°C で 3分焼成したテストピースの重量 16.7g,
1目盛当量 0.13mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケール の読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	198.0	0	0	0
10	"	195.5	2.5	0.3	0.3
20	"	193.0	2.5	0.3	0.6
30	"	191.3	1.7	0.2	0.8
40	"	189.0	2.3	0.3	1.1
50	"	186.3	2.7	0.4	1.4
60	"	184.5	1.8	0.2	1.6

(2-5) A-4

900°C で 4分焼成したテストピースの重量 16.8g,
1目盛当量 0.13mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケール の読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	200.0	0	0	0
10	"	192.0	8.0	1.0	1.0
20	"	188.5	3.5	0.5	1.5
30	"	184.0	4.5	0.6	2.1
40	"	179.0	5.0	0.7	2.8
50	"	173.5	5.5	0.7	3.5
60	"	167.5	6.0	0.8	4.3

(ii-5) A-5

900°C で 3分間焼成したテストピースの重量
16.8g, 1目盛当量 0.13mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケール の読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	190.0	0	0	0
1	"	186.3	3.7	0.5	0.5
20	"	183.0	3.3	0.4	0.9
30	"	180.2	2.8	0.4	1.3
40	"	177.3	2.9	0.5	1.8
50	"	174.7	2.6	0.3	2.1
60	"	172.0	2.7	0.4	2.5

(ii-7) A-6

900°C で 5分間焼成したテストピースの重量
16.7g, 1目盛当量 0.13mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケール の読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	170.0	0	0	0
10	"	168.5	1.5	0.2	0.2
20	"	167.5	1.0	0.1	0.3
30	"	166.3	1.2	0.2	0.5
40	"	165.5	0.8	0.1	0.6
50	"	165.0	0.5	0.1	0.7
60	"	163.8	0.2	0.2	0.9

(ii-8) B

900°C で 3分間焼成したテストピースの重量
15.1g, 1目盛当量 0.17mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケール の読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	190.0	0	0	0
10	"	186.0	3.4	0.6	0.6
20	"	185.0	1.6	0.3	0.9
30	"	182.7	2.3	0.4	1.3
40	"	181.7	1.0	0.2	1.5
50	"	180.1	1.6	0.3	1.8
60	"	178.8	1.3	0.2	2.0

(ii-9) C

870°C で 3分間焼成したテストピースの重量
15.3g, 1目盛当量 0.13mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケールの 読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	200.0	0	0	0
10	"	188.6	11.4	1.0	1.0
20	"	180.5	8.1	1.1	2.1
30	"	172.3	8.2	1.1	3.2
35	"	167.6	4.7	0.6	3.8
40	"	163.5	4.1	0.5	4.3
50	"	156.5	7.0	0.9	5.2
60	"	149.8	6.7	0.9	6.1

(ii-10) D
850°C で 3 分間焼成したテストピースの重量
16.4g, 1 目盛当量 0.13mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケールの 読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	200.0	0	0	0
15	"	197.0	3.0	0.4	0.4
25	"	196.0	1.0	0.1	0.5
40	"	194.0	2.0	0.3	0.8
50	"	192.0	2.0	0.3	1.1
60	"	191.0	1.0	0.1	1.2

(ii-11) E
850°C で 3 分間焼成したテストピースの重量
16.4g, 1 目盛当量 0.13mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケールの 読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	180.0	0	0	0
10	"	178.0	2.0	0.3	0.3
20	"	176.0	2.0	0.3	0.7
30	"	173.0	3.0	0.4	1.1
40	"	171.0	2.0	0.3	1.4
50	"	168.0	3.0	0.4	1.8
60	"	165.0	3.0	0.4	2.2

(ii-12) F
普通に用いるチタン珪酸下釉を施して 870°C で
1.5 分間焼成したものをテストピースとして酸化増
量を調べた。重量 16.3g, 1 目盛当量 0.13 mg

時間 (分)	温度 (°C)	スケールの 読み	差	増量 (mg)	初めから の増量 (mg)
0	850	140.0	0	0	0
10	"	104.0	36.0	4.7	4.7
20	"	84.0	20.0	2.6	7.3
30	"	70.0	14.0	1.8	9.1
40	"	56.0	14.0	1.8	10.9
50	"	46.0	10.0	1.3	12.2
60	"	36.0	10.0	1.3	13.5

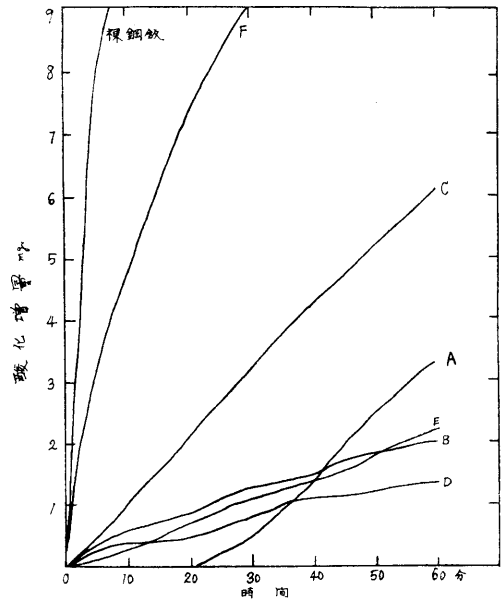


Fig. 3 各釉を焼付けた軟鋼鉄の酸化曲線

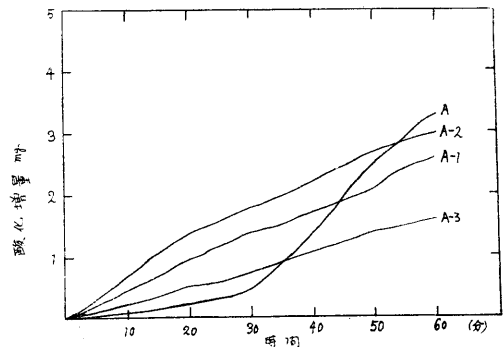


Fig. 4 A釉に珪石を10%, 30%, 50%ミル
添加した釉の酸化曲線

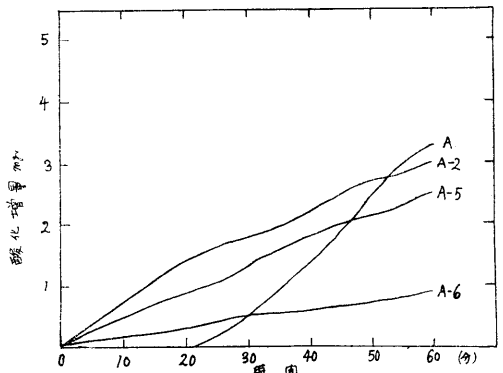


Fig. 5 A釉に珪石, 長石, アルミナ等各 30
%づミル添加した時の酸化曲線
A: 添加剤なし A-2: 珪石30%
A-5: 長石30% A-6: アルミナ30%

2. ボタン流動度試験

方法：ボタン流動度試験は各スリップの乾燥粉末 2.2g をとり、これに結合剤として水を数滴加へ、竹へらで良く混合して次の図に示す如き黄銅製の金型に

入れ、直径 12mm 高さ 12mm の円筒形に成形する。此の際高さを一定にするため雄型に輪印をつけておく
と便利である。成型は油圧機で行い圧力は700kg/cm² である。

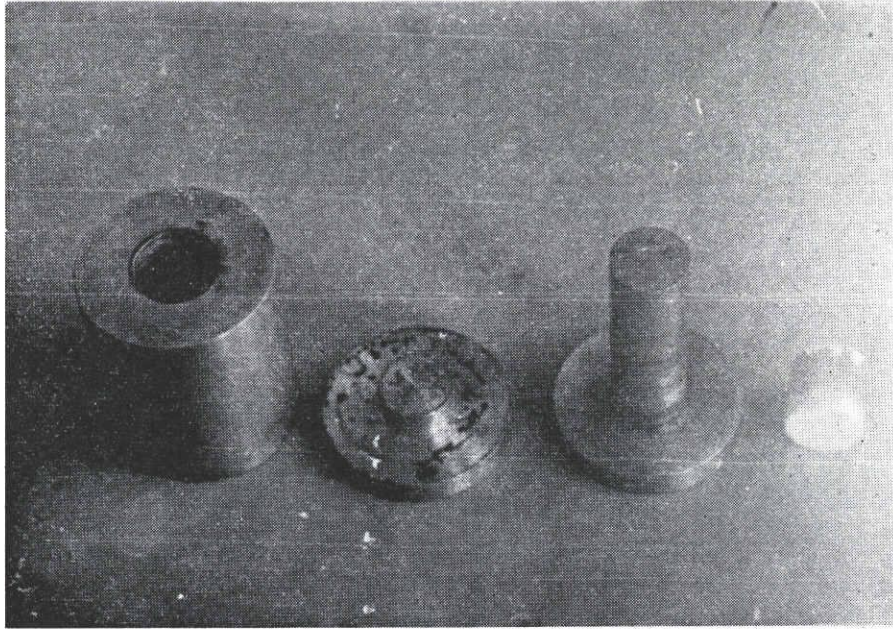


Fig. 6 ボタン成形用金型並にボタン

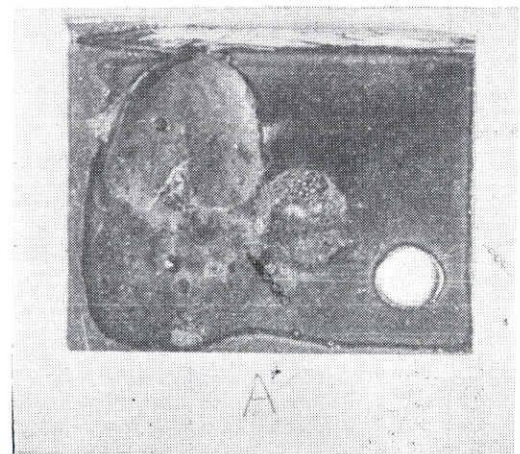
成型後は70°Cの乾燥器中で乾燥して普通のチタン珪珪用下釉を焼付した鉄板上に乗せ、予め930°C迄加熱した電気炉中で水平の位置で3分間、後垂直の位置で7分間加熱して、流下した釉の面積を測定したものである。使用した鉄板は7×11cmの鉄板を真中より直角に折り曲げたものを使用した。

尙文献²⁾によればボタン流動度試験は釉の流動性、可溶性を測定する量的な試験であり、熔融ボタンの流れに影響する支配的な原因は原料の組成による所が大である。電気炉内での温度時間により大きな影響がある。テストピースの重さ高さ等も流動度に多少影響があると云われている。

ボタン流動度試験の結果：

釉の種類	焼成温度 (°C)	幅(mm)	長さ(mm)	面積 mm ²
A	930±10	31	50	1550
A-1	"	29	33	957
A-2	"	27	34	918
A-3	"	23	35	805
A-4	"	32	43	1376

A-5	"	33	46	1518
A-5	"	21	25	525
B	"	27	45	1215
C	"	30	46	1380
D	"	25	44	1100
E	"	25	27	675



2) "FACTORS AFFECTING REPRODUCIBILITY OF FLOW-BUTTON TEST" BY W. J. PLANKENHORN.

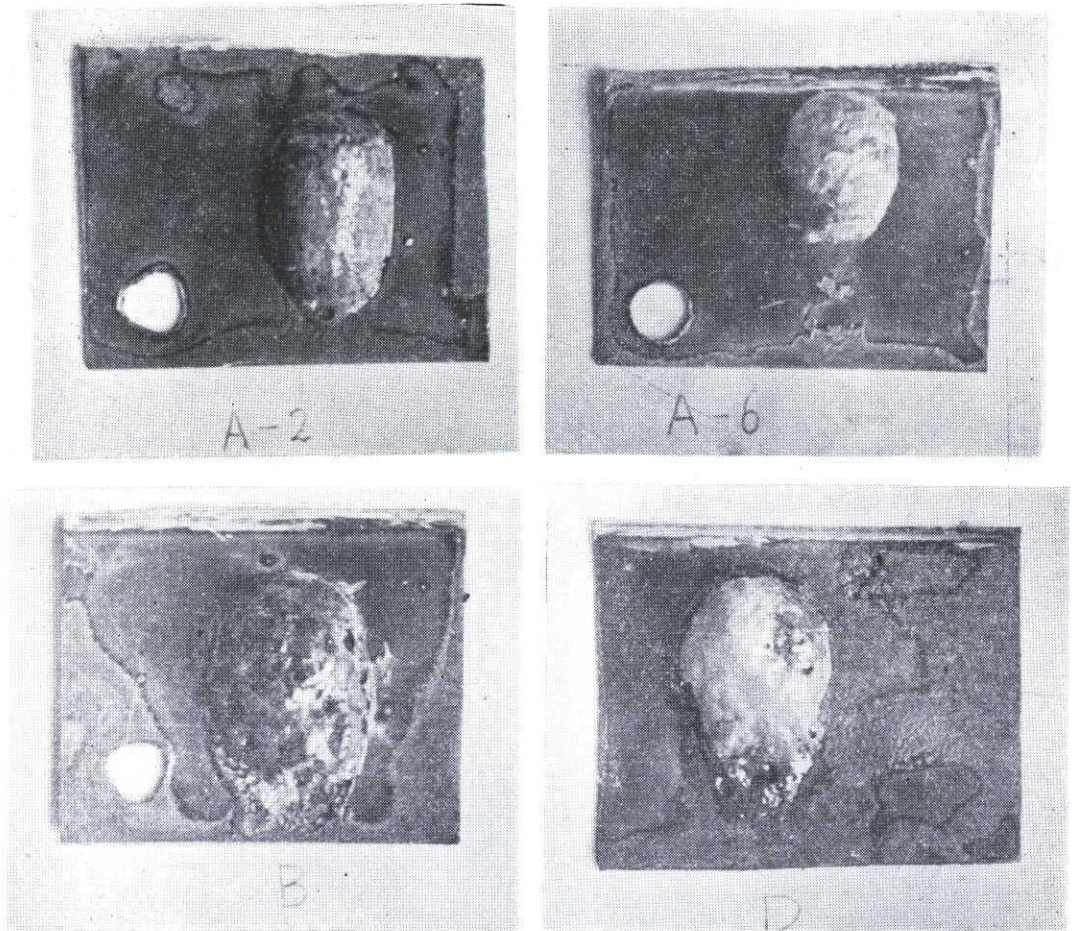


Fig. 7 ボタン流動度試験結果

考察：各軸間の硬軟を比較するためにAの流動面積を1.00としてこれに対する各軸のそれと比率を求め又実験開始後60分迄の平均酸化速度（1分間1平方種についての酸化重量増加率）を求めた。

軸の種類	面積 mm ²	面積比	酸化速度 (10^{-3} mg/cm ² /min)
A	1550	1	1.8
A-1	957	0.62	1.3
A-2	918	0.59	1.7
A-3	805	0.52	0.9
A-4	1376	0.88	2.4
A-5	1518	0.98	1.4
A-6	525	0.34	0.5
B	1215	0.78	1.1
C	1380	0.89	3.4
D	1100	0.71	0.7
E	675	0.44	1.2

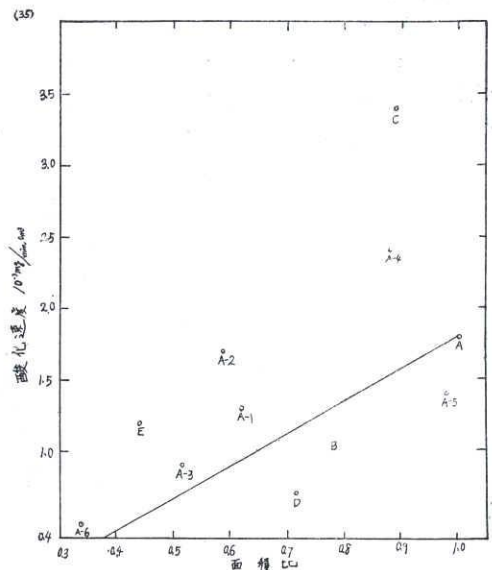


Fig. 8 各軸の流動面積比と酸化速度との関係

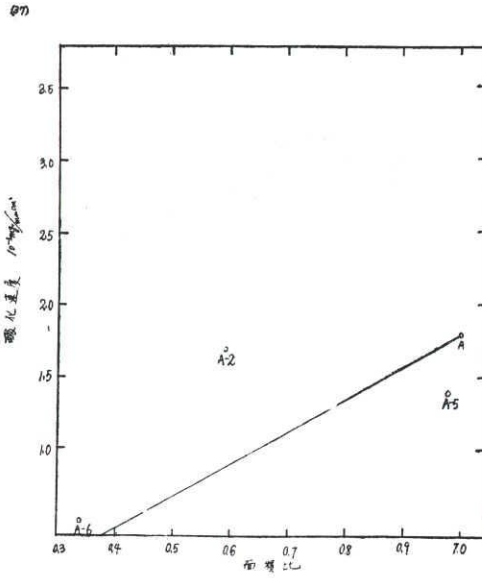


Fig. 9 A釉に珪石を10%, 30%, 50%ミル添加した場合の流動面積比と酸化速度との関係

Ai	珪石	0%
A-1i	珪石	10%
A-2i	珪石	30%
A-3i	珪石	50%

3. 熱衝撃試験

耐熱珐瑯を施したテストピースの熱衝撃に対する抵抗性を知るために米国の W. N. Harrison³⁾ 氏の水中投下急冷試験に準ずる下記の試験を行つた。すなわち先ず試料を電気炉中で 300°C に5分間加熱した後直ちに取出して、25±5°C の水中に試料を浸漬する。水中には5分間浸漬し取り出して布で水を拭い去り肉眼で

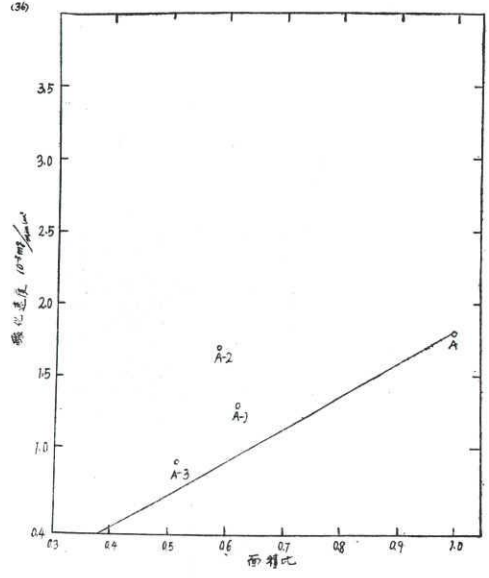


Fig. 10 A釉に珪石, 長石, アルミナ等各々30%づゝミル添加した場合の面積比(流動による)と酸化速度の関係

A-1	ミル添加剤無し
A-2	珪石 30%
A-5	長石 30%
A-6	アルミナ 30%

試料の表面の状態を観察する。次に前より 50°C 高い温度すなわち 350°C の炉中で加熱し同様に水中急冷を行う。つゞいて 50°C づゝ高い温度で加熱急冷を順次繰返す。次に示す表中の記号 N は該当する温度で加熱急冷しても表面に変化が観られない場合であり, L は微細な点状の釉の剝離が起る場合であり, F はより大きな剝離が生ずる場合を示す。

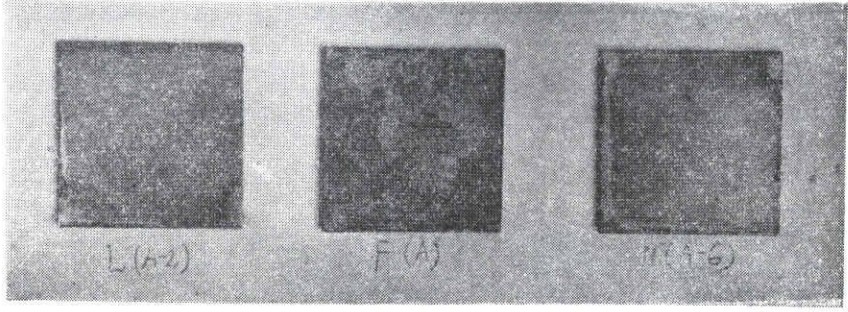


Fig. 11 N, L, F の状態を示す

結果

種類	焼付温度 (°C)	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
A	850	N	N	N	N	N	N	L	L	F	F	F	F	F
A-1	900	N	N	N	N	N	L	L	F	F	F	F	F	F
A-2	900	N	N	N	N	N	N	N	N	N	L	F	F	F
A-3	900	N	N	N	N	N	N	N	N	N	L	L	F	F
A-4	900	N	N	N	N	N	L	L	L	F	F	F	F	F
A-5	900	N	N	N	N	N	N	N	N	L	L	F	F	F
A-6	900	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
B	900	N	N	N	N	N	L	L	F	F	F	F	F	F
C	850	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	L
D	850	N	N	N	N	N	N	N	L	F	F	F	F	F
E	850	N	N	N	N	N	L	L	N	L	L	F	F	F
F	870	N	N	N	L	L	L	L	F	F	F	F	F	F

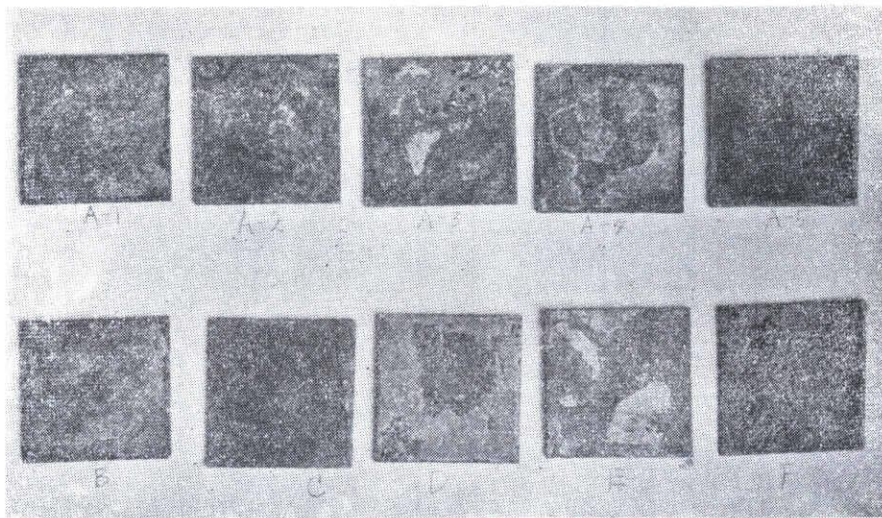


Fig. 12 熱衝撃試験後のFの状態

観察と結果：

- E 550~600°C で片面に2、3箇所剥離が生じた。これは厚掛が原因。
- A 600°C で厚掛部分に亀裂が入った。
- A-2 厚掛の部分のみ 700°C でひびが入った。
- A-4 550°C~600°C で全体に微細な剥離を生じた。
- D 650°C で全体に微細な亀裂が入った。
- E 650°C で極く少々の点々が生じた。
- A 650°C で大部分剥離した。
- B 650°C で全部剥離した。これは2回掛をして厚くかゝった為である。
- C 850°C~900°C 間で焼切れる、これは薄かけのためと見なされる。剥離は 900°C 迄

全然起らなかった。

- A、-6 900°C でも表面に何ら変化は認められなかった。これはアルミナ添加剤を多く入れたためである。

4. 密着度試験

密着性の如何をたしかめのために 230g の鋼鉄製円筒状の錘を高さ30cmから落して其の状態を観察した。錘は先端を球面状に研磨したものをを用いた。試料は次の Fig. 13 に示す如き鋼鉄製のリング状の台にのせた。このリングは直径4cm 深さ4cm の穴が空いて居りこの上に耐熱珪瑯を施したテストピースをのせるのである。

結果：密着度試験の結果を Fig. 14 に示す、密着度試験の結果剥離した部分を実物大でスケッ

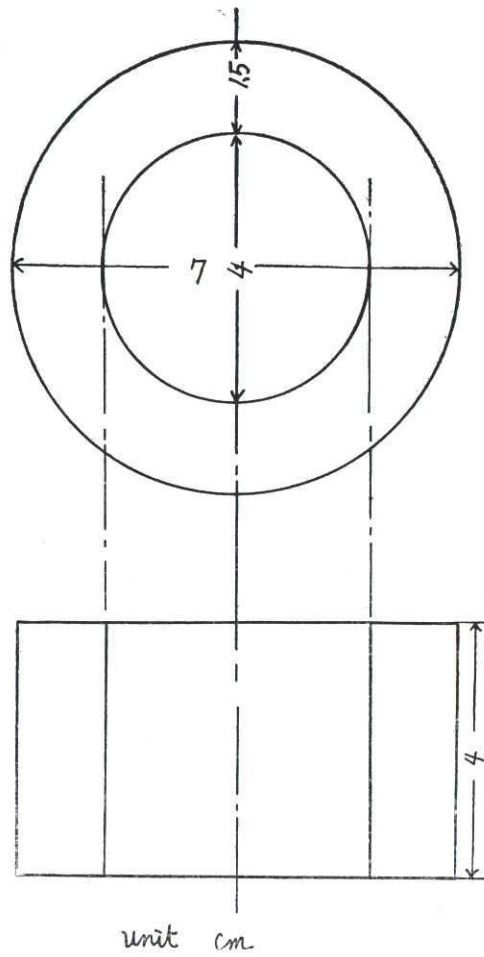


Fig. 13 密着度試験用鋼鉄製リング

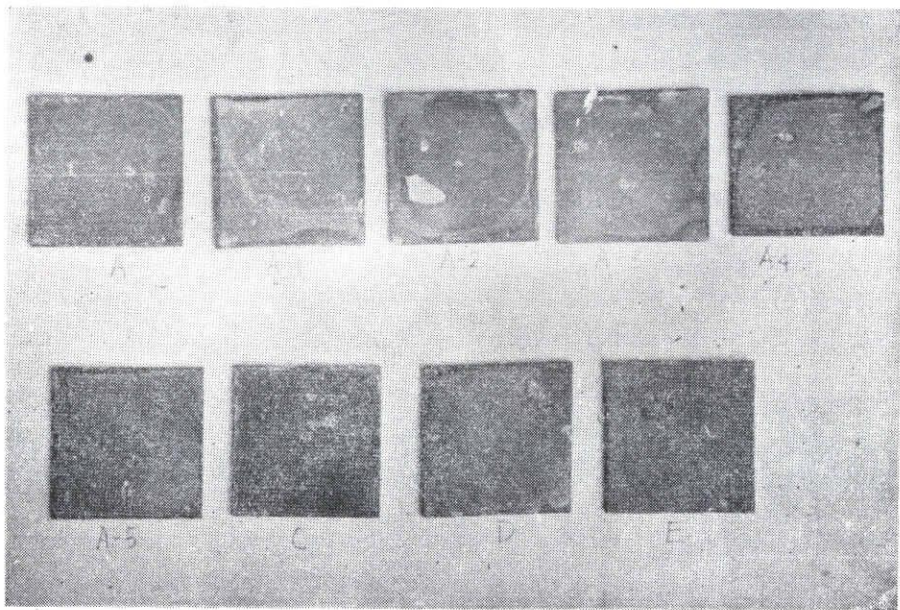


Fig. 14 密着度試験後の状態

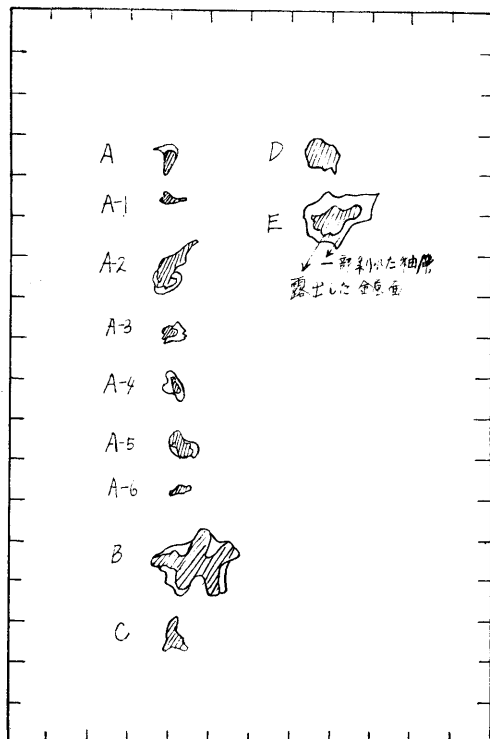


Fig. 15 密着度試験の結果剥離した部分のスケッチ(1/2倍)

チした。

(四) 結論

- 軟鋼用耐熱珐瑯の施釉方法として一番大切なことは水分の調節である。水分の量如何により厚くなつたり薄くなつたりするが厚く施釉した場合乾燥収縮によりヒビが入り釉のめくれる原因となる。
- 乾燥により亀裂の入つたものは焼成により焼切の原因となる。出来るだけ薄く均一にかける必要がある。
- 焼成に於ける一番大きな欠点となる所は発泡である。これを防止する為には鋼板の酸洗を特に注意しニッケルデツプは必ず行ひ、且つ鋼板は出来るだけ不純物の少いのを使用すべきである。スリップ中の気泡を除去することも多少発泡を防止出来る。
- 耐熱珐瑯釉を施した鋼板に対する酸化防止能はその化学組成の如何に関せず流動度の小さい程大であ

る。

- 流動度の小さい酸化防止能の大きな釉を得るには焚込によるよりもミル添加による方が焼成も容易で欠点も少い。
- 熱衝撃によつて一番剥離し易いものは釉の如何にかゝわず厚くかけたもので、特に薄く均一にかける必要がある。
- 焚込釉で特に硬い釉を施したものは熱衝撃に対して一番弱い。
- 焚込釉よりミル添加剤の方が熱衝撃に強い。ミル添加剤では珪石、長石、アルミナを加えたものが一番強く同じ珪石でも其の量の多い程強い。長石は両者の中間に位する。
- 剥離が一番起り易いのは釉の如何にかゝらず厚掛りで不均一な場合に一番多い。出来るだけ薄く掛けることが望ましい。
- 焚込釉でも硬いものは特に剥離し易い傾向がある。アルミナ添加剤の量が多い程剥離が少い。

一般的に硬く軟鋼用耐熱珐瑯には硬い焚込釉よりも比較的軟い焚込釉でもつて添加剤の量を多くする。特にアルミナの量を多くし施釉に注意し出来るだけ薄く均一に掛けることが出来るならばよい結果が得られる。このためにはスプレーガンによる吹付法が最も望ましい。

参考文献

- J. Amer. Ceram. Soc.
 1947年 35⁴ Dec, Improvement in the Button test for Determination of frit Fluidity, by EEwarde.
 1947, Set, Suppression of Radiations at High Temp. by Beans, q Ceramic Coatings, D. GBennett.
 1948, June, Refractory Ceramic Base Coats for metal Test.
 1948, Dec, Factors affecting Reproducibility of flow-Button Test, By W. J. Planckenhorn.
 窯業協会誌 1949, 57, 1671952, 9月号 1949, 57, 30. 1953 11月号
 珐瑯工業 1953, 6~7月号, 1953 3月号, 1954 1月号