

研究論文

オーリチックの生成とはく離に及ぼす
生型材料の影響

黒川 豊* 市岡雅義* 太田英明** 三宅秀和***

Effects of Green Sand Materials on Oolitics Formation and Peeling

Yutaka Kurokawa, Masayoshi Ichioka, Hideaki Ota and Hidekazu Miyake

The oolitics formation of green sand is a significant composition which effects the sand property greatly. However the oolitics mechanism has not yet been clarified. Therefore in this study, we made green sand, burnt it to 1473 K, peeled off the oolitics which had adhered using a rammer, and observed the mechanism of oolitics formation. The results showed that oolitics adhered at 873 K are easy to peel off and those over 1073 K are difficult. The results also showed that the CO₂ process core sand increases oolitics and the core sand using organic binder decreases the formation of oolitics.

Keywords: green sand, oolitics, burning, adhesion, peeling

1. 緒言

オーリチックは、ベントナイト及び他の生型材料が注湯により焼結して、けい砂表面に薄片状に積層して付着した焼結層¹⁾²⁾である。焼結層には、ベントナイトや他の生型材料に含まれる揮発分が気化する際に発生した小孔及び積層する薄片のすきまが存在する。オーリチックの役割は、これら小孔及びすきまに、水分が吸着することで、生型砂の保水性向上に寄与することである。この結果、生型砂の耐砂かみ性や耐型落ち性などが改善される。また、オーリチック自体が低膨張量であり、高温で軟化熔融することにより、けい砂の膨張量を吸収し、鑄型のクッション性を改善することで、すくわれ及びしぼられなどの欠陥防止にも寄与している。

これらのことから、鑄物工場ではオーリチック量を適正に管理することが重要な課題となっている。このオーリチック量は、補給した生型材料と除去した生型廃砂及び集じん微粉などの量比(以下、サンドバランスと称する)と鑄型として繰返し使用した回数の影響を受ける。一般に、生型砂は新たに加えたものから無限回使用したものの集合体であるから、生型ラインのオーリチック量は、結果的にサンドバランスに見合った値になる。このことからオーリチック量の直接的な制御は、サンドバランスの調整が一般的な手法となる。しかしながら、省資源あるいは公害対策から、生型廃砂や集じん微粉の廃棄をできるだけ少なくすることが要求され、サンドバランスの調整ができないことが多いのが実状であ

る。これらサンドバランスの調整以外に、オーリチック量は、使用するベントナイト、石炭粉、でんぷん及び中子砂等の生型材料の種類によって変化する³⁾⁻⁵⁾と予想される。そこで、生型砂の特性を適正値に維持するために、それら生型材料とオーリチック生成の関係を解明することが必要になる。本報では、オーリチックの生成とはく離について生型材料の種類を変化させて調査し、オーリチックの基本的な制御法を検討した。

2. 実験方法

2.1 オーリチック付着砂の作製方法

Table 1 にけい砂の粒度分布を示す。SiO₂ 99.5 mass %以上のオーストラリア産の高純度けい砂である。このけい砂を選定した理由は、熱りん酸法シリカプログラム⁶⁾の基礎砂補正值が小さいため、オーリチック量の測定精度が高くなるからである。**Table 2** に主粘結剤のベントナイトの化学組成を示す。米国産 Na ベントナイト(Na, Bt-1)、米国産 Ca ベントナイト(Ca, Bt)、国産活性化処理ベントナイト(Activate, Bt)及び国産 Na ベ

Table 1 Grain size distribution of silica sand (mass %)

opening (μm)	600	425	300	212	150	106	75	53	Pan	JIS.FN
silica sand	0.1	1.5	11	29	44	14	0.5	tr	0.2	115.5

平成 10 年 4 月 28 日 原稿受理

* (株)ツチヨシ

** 中部科学技術センター 工博

*** 関西大学 工博

Table 2 Properties of bentonite.

	Moisture mass%	Ignition Loss mass%	Grain (+20 μ) mass%	Chemical compositions mass%				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
Na, Bt-1	10.7	6.38	0.47	63.6	21.4	3.8	2.7	0.7
Ca, Bt	12.7	16.45	1.47	50.9	20.8	1.5	1.6	4.0
Activate Bt	11.4	6.65	0.30	67.0	14.1	1.4	2.9	1.8
Na, Bt-2	8.8	7.15	0.09	77.3	13.5	1.5	2.9	1.0

Table 3 Properties of starch.

Moisture mass%	Ash mass%	Starch mass%	Swelling ml	α-starch mass%
12.9	0.1	99.0	76	97.0

Table 4 Properties of sea coal.

Ash, mass%	Volatile matter, mass%	Fixed carbon, mass%
8 ± 1	35 ± 3	52 ± 3

Table 5 Conditions of core making.

Shell mold	addition resin by 2mass% vs. sand addition hexamethylenetetramine by 15mass% vs. resin addition calcium stearate by 0.15mass% vs. sand
Cold box	addition part1,part2 by 0.9mass% vs. sand addition triethylamine by 0.02mass% vs. sand
CO ₂ process	addition water glass by 4mass% vs. sand, mol rate:2.3 CO ₂ gas 60sec gasing

ントナイト (Na, Bt-2) の 4 種類を使用した。

実験用混練機に、けい砂とベントナイトを 100 : 8 の比率で投入し、水を補給しながら累加混練して混練砂とした。累加混練は、混練中に蒸発する水分を補給しながら混練する方法である。添加したベントナイトの分散が十分になされ、生型特性が変化しないところまで混練した。本実験ではすべて 2 時間以上の累加混練とした。上記混練砂を 373 ~ 1473 K の各温度で焼成して、オーリチック付着砂を作製した。焼成時間は、焼成砂のしゃく熱減量及び全粘土分が一定状態となる 2 時間とした。Table 3, 4 に生型砂の 2 次添加材として、でんぷん及び石炭粉をそれぞれ示す。でんぷんの場合は、けい砂、Na, Bt-1 及びでんぷんをそれぞれ 100 : 8 : 1 の比率で累加混練して混練砂とし、その後焼成してオーリチック付着砂を作製した。石炭粉の場合は、けい砂、Na, Bt-1 及び石炭粉をそれぞれ 100 : 8 : 3 の比率で、同様に、オーリチック付着砂を作製した。中子砂の場合は、Table 5 に示す条件であらかじめ中子を作製し、硬化した後解粒したけい砂に、Na, Bt-1 を 100 : 8 の比率で、同様に、オーリチック付着砂を作製した。また、付着したオーリチック量は、熱りん酸シリカプログラム法⁶⁾で調べた。

2.2 オーリチックのはく離試験

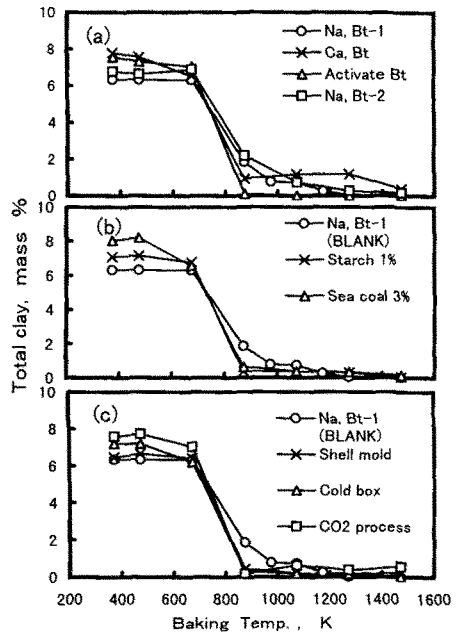


Fig. 1 Relationships between total clay and various oolitics coated sand. (a) different bentonite, (b) starch and sea coal, (c) different core binder

オーリチックのはく離試験は、生型用けい砂の破砕度試験方法⁷⁾に準拠した。あらかじめ JIS Z 2601 により全粘土分を除去したオーリチック付着砂 50 g を試験片作製器 (JIS Z 2601) の試験筒に投入し、6 500 g の重りを 50 mm の高さから 500 回落下させてオーリチックをはく離し、その量を JIS Z 2601 の全粘土分測定法で調べた。

3. 実験結果及び考察

3.1 オーリチックの付着量

Fig. 1 に各オーリチック付着砂の全粘土分の変化を示す。各生型材料別 (a) (b) 及び (c) 間で、373 K の全粘土分がそれぞれ異っている。このうち、(a) ではベントナイトの種類により水分や粗粒分含有量が異なるためである。(b) では、2 次添加材の添加量の違いである。(c) では焼成中子から発生する微粉量の違いに起因している。これに対して、すべての生型材料で、673 ~ 873 K にかけて、全粘土分がオーリチック化により急激に減少している。さらに、873 ~ 1473 K では、各生型材料間によりわずかな相違はあるが、全粘土分が 0 ~ 1 mass % の範囲で残存し、ほとんどオーリチック化している。

Fig. 2 にオーリチック付着砂のオーリチック量の变化を示す。オーリチック量は、焼成温度が 673 K

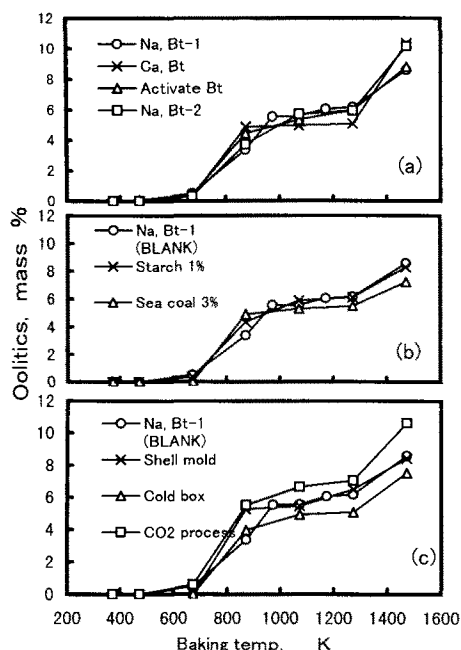


Fig. 2 Relationships between oolitics and various oolitics coated sand. (a) different bentonite, (b) starch and sea coal, (c) different core binder

より高くなるにつれて順次増加している。873 Kで全粘土分のおよそ1/2が、1073 K以上ではほとんどすべてがオーリチック化している。1473 Kでは、オーリチック量が当初の全粘土分よりも高い値となっているが、これはけい砂の一部がオーリチック化したものである⁸⁾。

3.2 オーリチックのはく離量

Fig. 3にオーリチック付着砂のはく離試験後の全粘土分の変化を示す。全粘土分は873 Kでピークを示し、その後1473 Kまで順次減少する。このことは873 Kで付着したオーリチックのはく離が容易で、それ以上の温度でははく離しにくいことを示唆している。このうち373 Kから673 Kにおける全粘土分は、Fig. 2で示したように、オーリチックが付着していないので、はく離試験によってけい砂が破碎によって生成した20 μm以下の微粉である。873 Kから1473 Kにかけても同様にけい砂の破碎が生じていると考えなければならない。したがって、これらの温度域の全粘土分は、オーリチックのはく離とけい砂の破碎により発生したものの合計量であるといえる。なお、各生型材料間の全粘土分は、おのおのわずかに異なるが、この変化傾向は同様である。

3.3 走査電子顕微鏡によるオーリチックの観察

Fig. 4にNa, Bt-1によるオーリチック付着砂のはく

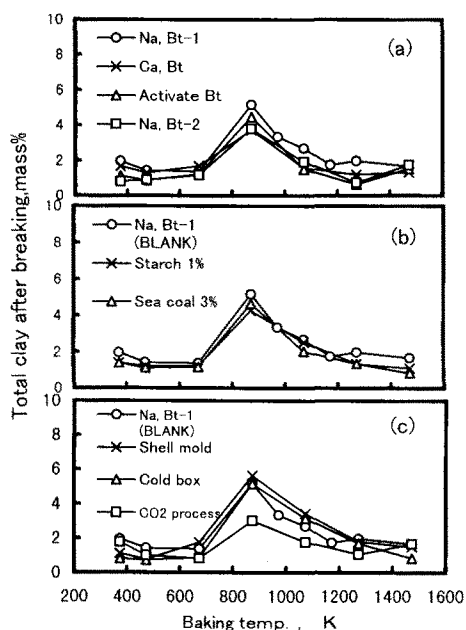


Fig. 3 Relationships between total clay after breaking and various oolitics coated sand. (a) different bentonite, (b) starch and sea coal, (c) different core binder

く離前後のSEM像(前処理で金蒸着)を示す。図中には砂粒子形状像とその表面マイクロ像を併記している。はく離前の状態は、673 K以上の焼成温度で薄層のしわ状のオーリチックが積み重なるように付着し、1473 Kになるとオーリチックがガラス化している。はく離後の状態は、Fig. 4左側の砂粒子形状像の観察によると、673 K及び873 Kともに、オーリチック層が砂粒表面からはく離し、他の所に残存している。1073~1473 Kでは、滑らかな砂粒子に観察される。しかし、表面マイクロ像の観察では、ランマの打撃によりつぶされたオーリチックの残存物が認められる。この残存物は、打撃により薄層のしわがつぶされて丸みを帯びているが、はく離することなく強固に砂粒に付着しているようである。

3.4 オーリチック残存量の推定

鑄造工場における生型砂中のオーリチックは、注湯による焼成と繰返し使用によるはく離によって、けい砂表面に残存する。したがって、オーリチックの残存量を推定することはその制御につながる。そこでこれを試験室的計算によって推定した。各温度でのオーリチック量付着量(Fig. 2)とはく離全粘土分(Fig. 3)との差を求め、けい砂の粉碎による破碎を補正する意味で、373 Kと473 Kで発生したはく離全粘土分の平均値(す

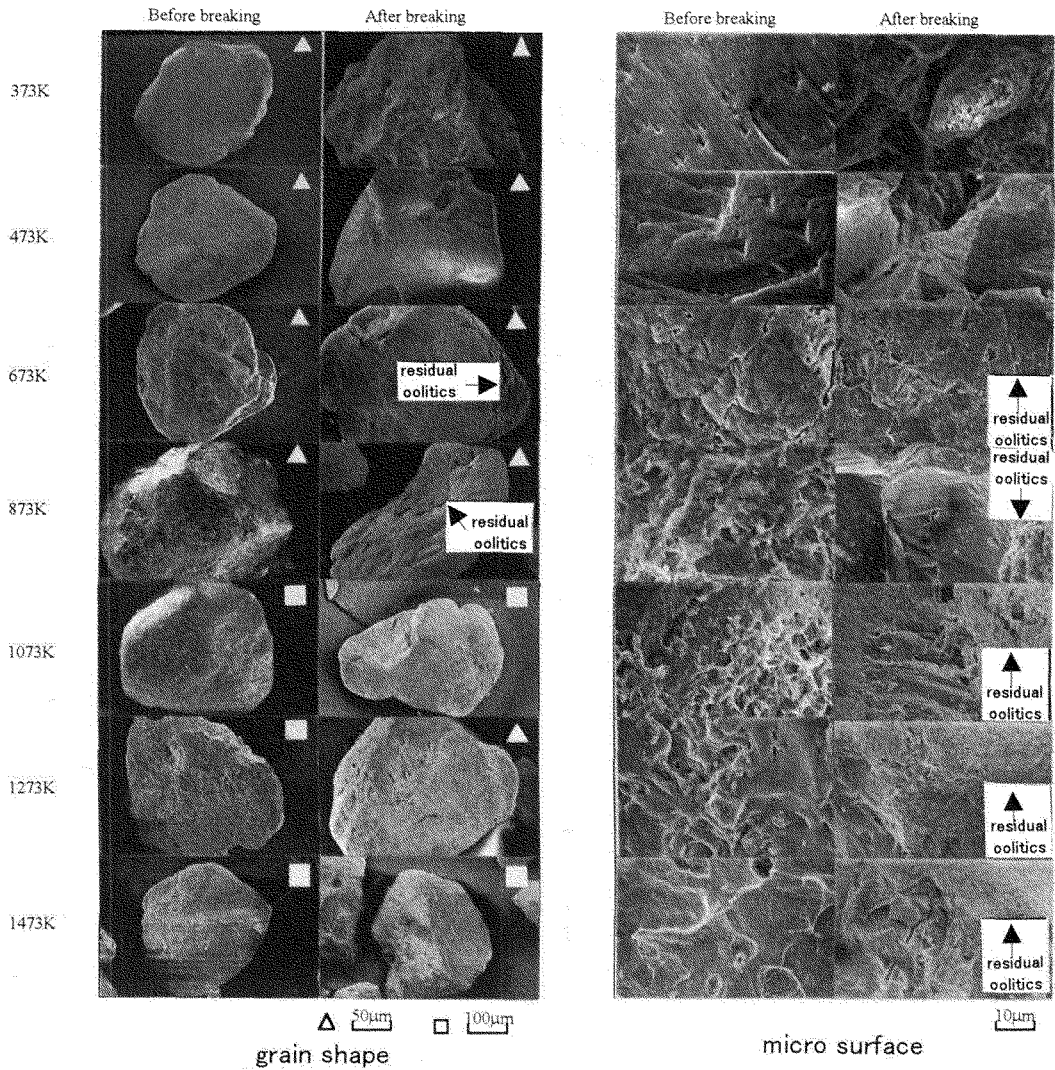


Fig. 4 The SEM photograph of burned oolitics coated sand before and after breaking.

べてけい砂の破碎によるものである)を加えることで真のオーリチック残存分が求まる。

Table 6 に計算によるオーリチック残存量を示す。

本来ならば残存量は付着量より低い値を示すものと考えられる。しかし、計算により求めたために誤差が積み重なり、最大で約 0.6mass% 程度の高い値が得られているが、全般的には残存量が低くなっている。主粘結剤のベントナイト間では、オーリチック残存量に大きな差が認められないものの、Ca, Bt がやや高めである。2次添加材のでんぷん及び石炭粉を添加するとオーリチック残存量が若干増加する傾向にある。中子砂の場合、有機粘結剤系のシェルモールド型及びコールドボックス

Table 6 Relationships between quantity of residual oolitics and various oolitics coated sand (mass %).

	burning temperature, K					Average
	673	873	1073	1273	1473	
Na, Bt-1	0.9	0.0	4.7	6.0	8.7	4.1
Ca, Bt	0.1	2.6	4.9	5.4	10.5	4.7
Activate Bt	0.2	1.0	4.9	6.3	8.3	4.1
Na, Bt-2	0.0	0.7	4.6	6.0	9.2	4.1
Starch 1mass%	0.5	1.4	4.7	6.1	8.5	4.2
Sea coal 3mass%	0.1	1.5	4.5	5.4	7.6	3.8
Shell mold	0.0	0.5	2.9	5.6	7.8	3.4
Cold box	0.0	0.0	2.5	4.1	7.4	2.8
CO ₂ process	1.2	3.9	6.3	7.4	10.4	5.8

ス型ともに、オーリチック残存量が減少した。これは、けい砂表面に被覆した有機粘結剤が、オーリチック

クの付着強度を下げるため、はく離を助長したものとと思われる。無機粘結剤系ガス型中子砂の場合は、オーリチック残存量が増加した。これは、オーリチックの定量を熱りん酸法で行ったため、ガス型中の水ガラス成分が熱りん酸に溶解し、オーリチック分として定量されたものと考えられる。

3.5 オーリチックの付着とはく離のメカニズム

オーリチックの付着とはく離は、モンモリロナイト結晶構造の変化と密接な関係があると考えられる。Fig. 5 に焼成温度を変えたときの Na, Bt-1 の X 線回折図形を示す。モンモリロナイトは、ベントナイトの主成分であり、これによりベントナイトが粘結力を発現する。回折角 (2θ) $5\sim 10^\circ$ のピークは、モンモリロナイト結晶層間面からの回折ピークである。このピークは、層間水の量により変化する⁹⁾。他のモンモリロナイトのピークは、層間水の影響を受けないため、結晶構造が保たれていればほぼ同一の高さになる⁹⁾といわれている。したがって、 2θ が $5\sim 10^\circ$ 以外のモンモリロナイトピークの高さと面積から、結晶構造崩壊の状態が分かる。873K までは、それらのモンモリロナイトのピーク高さが同じである。なお、1073K では、徐々に幅広い波形になり、1173K では認められない。

以上述べてきた現象を追求するために、OH 基の脱水や結晶崩壊の吸熱反応を正確に検知できる示差熱分析

(DTA)によって検討した。Fig. 6 に Na, Bt-1 の DTA 分析結果を示す。DTA 曲線には3つの吸熱ピークが検出された。第1段の吸熱ピークは層間水の蒸発に伴うものである。約 900 K の第2段吸熱ピークはモンモリロナイト結晶構造からの OH 基の脱水に伴うものである。さらに高温側の約 1100 K 近辺の第3段吸熱ピークは、結晶崩壊に伴うガラス化¹⁰⁾現象に相当するものと考えられる。

したがって、本実験条件下でのオーリチックの付着とはく離は、二つの温度段階があると考えられる。最初の段階は、873K 前後である。この段階では、OH 基の脱水とともに付着が開始するが、生成したオーリチックは、結晶構造自体が壊れていないために、はく離しやすい。次の段階は、1100K 以上である。この段階では結晶構造が完全に崩れガラス化により、はく離しにくい状態となる。

Fig. 7 に、鑄物工場で実際に使用されている生型砂(現用砂4種類)の全粘土分を除去したオーリチック付着砂の X 線回折図形を示す。また、Table 7 に、これ

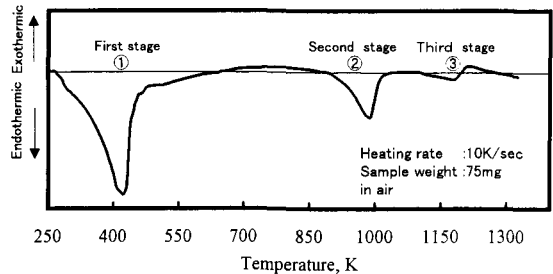


Fig. 6 DTA curve of bentonite Na Bt-1.

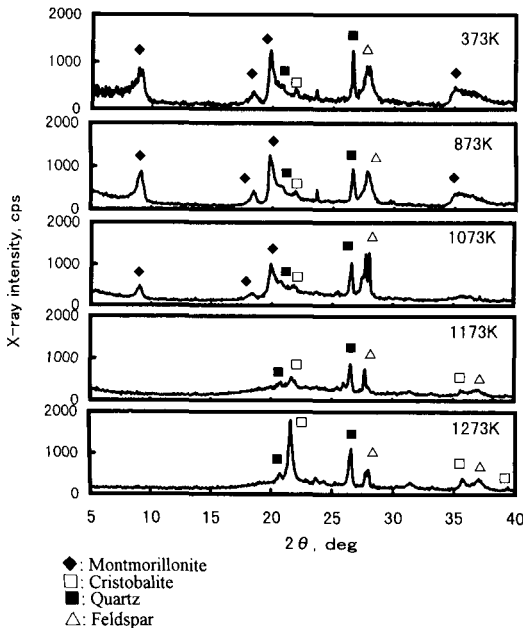


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of bentonite Na, Bt-1 with burning treatment on various temperature.

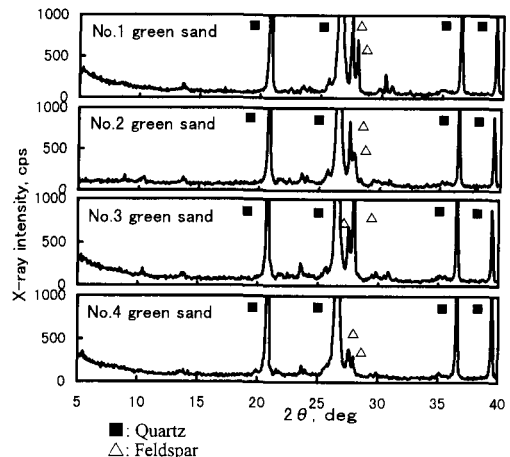


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of system sand (No.1-No.4: green sand) without total clay.

Table 7 Properties of green sand used in foundry.

	oolitics mass%	silica mass%
No.1	12.1	74.9
No.2	24.5	63.2
No.3	19.6	62.3
No.4	9.1	89.0

らの現用砂のシリカプログラム分析結果を示す。4種類の現用砂のオーリチック量は9.1～24.5mass%の範囲で変化している。これに対して回折角(2θ)5～20°には、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイト結晶の回折ピークがいずれの場合も検出されていない。したがって、現用砂のオーリチックは、Fig.5で示したように少なくとも1073 K以上で焼成されたものが残存しているといえる。つまり、現用砂は、鑄造工場での繰返し使用により、はく離試験に近い状態におかれていると考えられる。このことは、1073 K以下の温度で付着するオーリチックはすべてはく離し、その後の砂処理により除去あるいは全粘土分中に移行し、1073 K以上のオーリチックが残存していると考えられる。

4. 結 言

生型砂の表面に生成するオーリチックをベントナイト、でんぷん、石炭粉及び各種中子砂から検討した。その結果をまとめると以下ようになる。

- (1) オーリチックは673 K以上で付着するが、673 Kから873 Kで付着したオーリチックは容易にはく離する。一方、1073 Kより高い熱影響を受けたものは、容易にはく離しない。
- (2) 現用砂のオーリチックは、X線回折結果より、1073 Kより高温で付着するオーリチックである。
- (3) 各生型材料とオーリチック残存量との関係が明確になったことで、生型砂のオーリチック量の制御が可能になるものと思われる。

文 献

- 1) H. W. Dietert, A. L. Graham, R. Piaski and F. Hofmann: AFS Trans. 83 (1975) 233
- 2) F. Hofmann, F. Satmar: AFS Trans. 88 (1980) 177
- 3) 黒川豊, 熊野章一, 太田英明: 鑄物 58 (1986) 166
- 4) 黒川豊, 水田豊昭, 市岡雅義, 太田英明: 鑄造工学講演概要集 129 (1996) 50
- 5) 黒川豊, 水田豊昭, 市岡雅義, 尾添伸明, 太田英明: 鑄造工学講演概要集 130 (1997) 107
- 6) 生型砂の管理の現状: 日本鑄物協会東海支部無機砂型研究部会報告書 I (1981) 100
- 7) 生型材料の評価方法: 日本鑄物協会東海支部無機砂型研究部会報告書 II (1982) 105
- 8) 黒川豊, 尾添伸明, 太田英明: 鑄造工学 70 (1998) 543
- 9) 森正博: 鑄物講演概要集 105 (1884) 78
- 10) 武司秀夫, 宇野泰章: 粘土化学 20 (1980) 67