

鋳物に生じる内部欠陥の低減化に関する研究（第2報）

関 範雄、三原 利之、水谷 予志生、大平 武俊*

Study on reduction of internal defects in castings (II)

Norio Seki, Toshiyuki Mihara and Yoshiki Mizutani, Taketoshi Ohira*

レジンコーテッドサンド（RCS）にて造型された中子が700～1100℃の溶湯に接触したときに発生するアンモニアを採取し、インドフェノール青の比色法により定量した。その結果、溶湯温度700～800℃で中子1g当たり0.24mg、1000～1100℃で0.04mgのアンモニアが採取された。この採取量は、それぞれRCSから発生する潜在的なアンモニア発生量の約20%および約3%に相当し、比較的少量であることがわかった。このことから中子が1000℃超の溶湯に接触したときに瞬時に発生する大部分のアンモニアは、外部に放出されることなく、瞬時にさらなる反応が進行し、他の窒素化合物に分解・変換されることが示唆された。

1. はじめに

鋳物は、溶湯（溶融した金属）を鋳型（生型等）に流し込み、鋳型の中で金属を冷やし、固めて製造される（図1）。鋳物に中空部を作るときには、鋳物内面を作る目的で生型とは別に中子とよばれる鋳型を生型の中に置き、溶湯が流し込まれる。このような鋳物の製造工程では、金属の凝固、収縮過程で鋳型内に意図しない様々な欠陥が発生しやすい。とりわけ“鋳巣（いす）”とよばれる内部欠陥（鋳物内部の気孔）は、鋳物業界で長年の課題となっている。

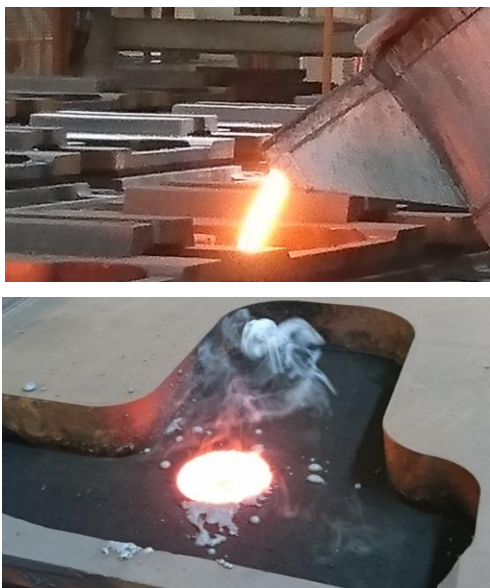
鋳物に生じる鋳巣は、高温の溶湯が鋳型に流し込まれたときに、鋳型に使われる樹脂から発生する熱分解ガス

が原因の一つである。特に、レジンコーテッドサンド（RCS）で造型された中子からの熱分解ガスは多量に発生するため、溶湯と反応して様々なガス欠陥を引き起こす。

鋳造現場で使用されているRCSは、硅砂等の骨材、ノボラックタイプの熱可塑性フェノール樹脂、硬化剤のヘキサメチレンテトラミン（ヘキサミン）および滑剤から成る。樹脂は鋳物砂に対して概ね1～3%、ヘキサミンは固形分換算で樹脂添加量に対して10～20%添加されている。これらの添加量が多いほど高強度、高融着点のRCSとなり、中子の生産性が高くなる。一方で、樹脂添加量が増えると中子成型時や鋳造時にアンモニアやフェノール類などの発生ガスが増大し、鋳物内部欠陥が発生しやすくなる。また、発生ガスは鋳造作業環境を悪化させる発煙、臭気の原因物質であることから、その発生量や特性の把握が望まれている。

これまでに我々のグループでは鋳造時に発生する熱分解ガスを想定し、モデル化した加熱条件においてガス発生挙動と特性を調査してきた¹⁴⁾。本研究では鋳造作業時に発生するガス、具体的には鋳物砂が溶湯に接触したときに発生するガスの発生特性を把握し、鋳物の内部欠陥の低減を目指す。

鋳物の内部欠陥の発生メカニズムの1つに、溶湯が鋳型に注湯されると、中子からの発生ガスが溶湯に吸収され、その後散逸する途中でその一部が鋳物表皮に取り残されることが考えられている。例えば、鋳鉄では溶湯中の窒素による欠陥発生^{5, 6)}が昔から詳しく報告されている。鋳造時の発生ガス種であるアンモニアは、熱平衡状態において高温かつ低圧条件のもとで水素と窒素へと分解が促進される傾向にあることから、窒素発生源として鋳物の内部欠陥発生に関与していると考えられる。そこで本報告では、鋳造工程において中子に用いられるRCSの熱分解ガスであるアンモニアについて、注湯時の発生量および発生特性について検討した。



（上）注湯作業、（下）湯口から出る熱分解ガス

図1 鋳造作業の様子

* 産業技術センター

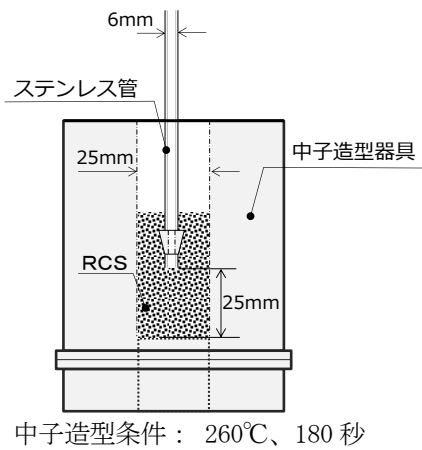


図2 中子の調製

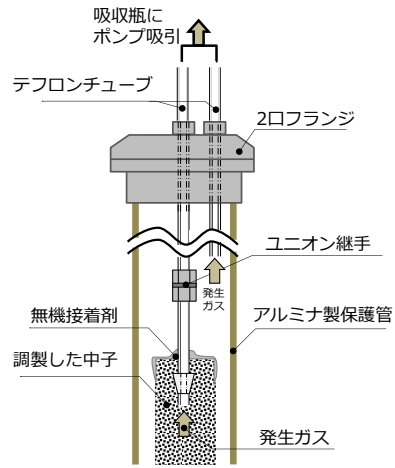


図3 溶湯投入管

2. 試験方法

2. 1 材料

ノボラックヘキサミンタイプのフェノール系樹脂を珪砂にコートしたレジソコートサンド（RCS、樹脂分：2.1%）を用いた。

2. 2 中子の調製

図2に示すように円筒形中子造型器具の内径（φ20mm）上部中央にガス排出用ステンレス管（SUS306、外径φ6mm、内径φ3mm）を造型器具の底から25mmの位置に端部がくるように配置し、これを260°Cに加熱した後、造型器具上部からRCS 25gを投入、180秒保持した。その後、オープンから造型器具を取り出し、さらに粗熱を取り除いた後に造型されたRCSを取り出し、冷ました。RCSと排出用ステンレス管の隙間を無機系耐熱接着剤（スリーボンドファイネケミカル（株）製 Three Bond 3732）で埋め、乾燥した後、これを溶湯投入分解法に用いる中子とした。

2. 3 熱分解方法

2. 3. 1 昇温熱分解法

既報の方法¹⁾にて、RCS 70mgを加熱、分解した。

2. 3. 2 瞬間熱分解法

既報の方法²⁾にて、RCS 140mgを加熱、分解した。

2. 3. 3 溶湯投入分解法

RCSから調製した中子をアルミナ製保護管（（株）ニカトー HB チューブ 外径30mm 内径24mm 長さ600mm）に挿入した。保護管の片端には導入口が2口のフランジ（（株）ヒートテック製 SNW30SW-40-304）を取り付けた。フランジの導入口にはステンレス管、もう一方の導入口にはアルミナ管を付けた。フランジに取り付けたステンレス管の端は調製した中子のステンレス管に繋ぎ、図3に示す溶湯投入管を作製した。溶湯投入

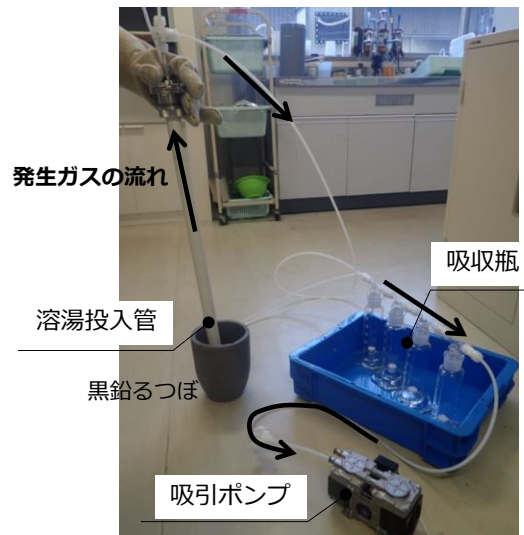


図4 溶湯投入分解法の概要

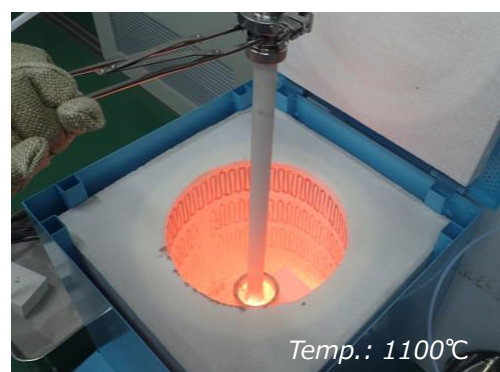


図5 溶湯投入管の溶湯投入の様子

管のフランジの2つの導入口はテフロンチューブで合流し、その先には分解ガスを吸収する吸収瓶を配置した(図4)。吸収瓶は吸引ポンプに繋がり、分解ガスが溶湯投入管からフランジの導入口を通り、吸収瓶に吸引される。

電気炉にて800℃および1100℃に加熱したアルミニウム合金(ADC12)の溶湯に、作製した溶湯投入管の先端部を中子部分が浸るように30秒投入した(図5)。また、溶湯投入管の溶湯投入と同時にポンプにて発生ガスを吸引した。30秒後、直ちに投入管を溶湯から引上げ、さらにその10秒後に分解ガスの吸引を停止した。溶湯投入からポンプを停止するまでの間、中子から発生した分解ガスを吸収瓶に捕集した。

2.4 アンモニア捕集および分析方法

2.4.1 アンモニア捕集方法

熱分解によって発生したアンモニアは、吸収瓶を用いて5g/l ほう酸水溶液に吸収させ、捕集した。昇温熱分解および瞬間加熱熱分解による発生アンモニアは、5g/l ほう酸水溶液60mlに吸収させた。溶湯投入分解では、5g/l ほう酸水溶液200mlが入った吸収瓶を4連結して、合計800mlの捕集液に捕集した。

2.4.2 アンモニア分析方法

吸収瓶にてアンモニアを吸収したほう酸水溶液中のアンモニウムイオンをインドフェノール青吸光光度法⁷⁾に従って、予め作成した検量線から定量した。インドフェノール青の吸光度は分光光度計(日本分光(株)製V-530)にて測定した。アンモニウムイオンの検量線を図6に示す。検量線は、アンモニウムイオン標準液(和光純薬工業(株)JCSS 1000mg/mL)をほう酸溶液で所定の濃度に希釈して、同様にインドフェノール青の吸光度を測定し、作成した。なおアンモニア量はアンモニウムイオン定量値(アンモニウムイオン1mgに相当するアンモニアの質量(mg):0.944)から換算した。

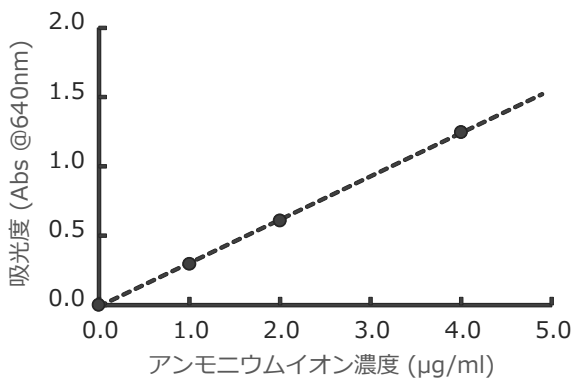
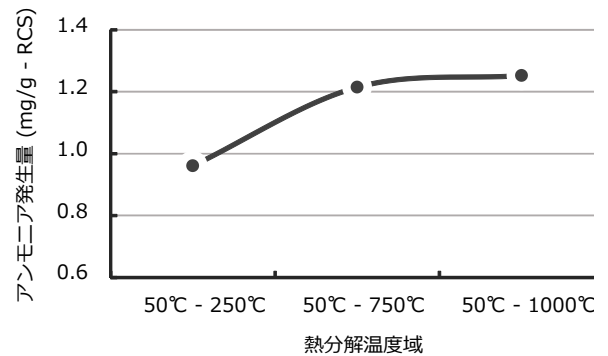


図6 インドフェノール青吸光光度法によるアンモニウムイオンの検量線



熱分解条件：雰囲気 He
 昇温速度 室温 → 250℃ ; 50℃/min
 250℃ → 1000℃ ; 1000℃/min

図7 分解温度域とアンモニア発生量(昇温熱分解法)

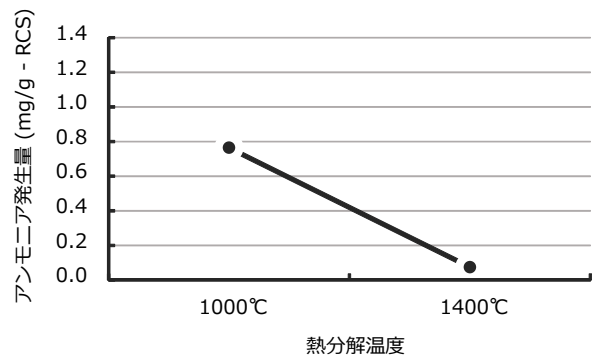


図8 熱分解温度とアンモニア発生量(瞬間熱分解法)

3. 結果及び考察

3.1 熱分解温度とアンモニアの発生

不活性雰囲気下の昇温熱分解法で各温度域から発生したRCS 1g当たりのアンモニア発生量を図7に示す。全アンモニア量の77%が250℃までの昇温時に発生し、750℃には97%に達した。これまでの報告¹⁾から250℃までの発生はRCS中の樹脂未反応物の揮発によることから、実際の鑄造工程では溶湯が中子に接触した瞬間、溶湯の輻射が中子内部に達する前、および熱分解が進む前に、接触から数秒間の間に大部分のアンモニアが発生すると考えられる。

1000℃、1400℃の不活性雰囲気下の瞬間熱分解法で発生したRCS 1g当たりのアンモニア発生量を図8に示す。1000℃でのアンモニア発生量は、昇温熱分解法の1000℃までの全発生量と比べて約60%と低く、1400℃時のそれは6%とさらに微量であった。昇温熱分解法に比べて瞬間熱分解法のアンモニア発生量が低くなる理由は、瞬間熱分解法ではRCSが高温下に瞬間的に曝され、瞬時にアンモニアが発生するが、さらに瞬時にアンモニア

が逐次分解されたためと考えられた。瞬間熱分解法に用いた RCS 量が少量であることから 1400°C のような高温では発生したアンモニアの大部分が瞬時に分解されると考えられる。一方、1000°C、1400°C ともに酸化雰囲気下の瞬間熱分解法ではアンモニアの発生は確認されなかった。

3. 2 溶湯接触時に中子から発生するアンモニア

溶湯投入分解法に用いた中子の RCS 量は、瞬間熱分解法に用いたそれに比べて約 180 倍であり、大量の熱分解ガスの発生が見込まれたため、アンモニアの捕集では、余裕を持たせて 4 本連結した吸収瓶を使い十分な量の捕集液（ホウ酸水溶液）を用いた。しかし、第一番目の吸収瓶（捕集液 200ml）のみで捕集が可能であった。

溶湯投入分解法にて測定されたアンモニアの捕集量は、700~800°C および 1000~1100°C の溶湯温度域において RCS 1g 当たりそれぞれ 0.24mg および 0.04mg であった（図 9）。不活性雰囲気下の昇温熱分解法で発生した全アンモニア量と比較すると、これらは 20% および 3% であった。このように捕集アンモニア量が低くなる理由は、溶湯投入管に挿入した中子を溶湯内に投入する際に空気

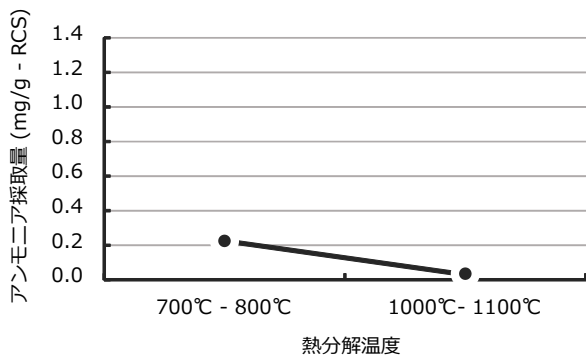


図9 熱分解温度とアンモニア採取量
(瞬間熱分解法)

が溶湯に巻き込まれ、中子の熱分解が酸化雰囲気になるためであると考えられる。しかし、酸化雰囲気下の瞬間熱分解法の場合には捕集されなかったアンモニアが、溶湯投入分解法では少量ながらも確認された。これは溶湯投入分解法に用いた中子の RCS 量が多く、瞬時にすべて加熱されなかったため、また溶湯に投入した際に巻き込んだ空気中の酸素が消費され中子近傍が無酸素雰囲気になったためであると考えられる。

4. まとめ

RCS にて造型された中子が 700°C~1100°C に加熱された溶湯に接触したときに発生するアンモニアを採取し、インドフェノール青の比色法により定量した。その結果、RCS の潜在的なアンモニア発生量（不活性雰囲気下の昇温熱分解法で RCS から発生するアンモニア発生量）に対して、その採取量は溶湯温度 800°C で 20%、1100°C では 3% であり、少量であることが分かった。このことから中子から発生したアンモニアは、その大部分がアンモニアとして外部に放出されず、瞬時に溶湯または空気と反応して分解または窒素化合物が生成されたと考えられた。

【参考文献】

- 1) 大平ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告 No. 2, pp 19 - 22, 2014
- 2) 大平ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告 No. 3, pp 20 - 23, 2015
- 3) 大平ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告 No. 4, pp 19 - 21, 2016
- 4) 大平ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告 No. 5, pp 23 - 24, 2017
- 5) 池田ら, 鑄物, 29, pp 499 - 507, 1957
- 6) 池田ら, 鑄物, 29, pp 631 - 637, 1957
- 7) JIS K0099: 排ガス中のアンモニア分析方法