



回収砂の蓄燐による表面品質への影響

(株)宇部スチール

生産本部 鑄造製造部 鑄造課

主任 李 保柱
 係長 大草 勉
 課長 守武 伸
 糸藤 春喜

東北大学 ACSセンター

1. はじめに

大型鑄造品の鑄型において、鑄型の強度や経済性の面から、フランププロセスが適用されている¹⁾。その触媒としての硬化剤には、硫酸系と燐酸系の2種類がある。硫酸系の場合、鑄鋼品や球状黒鉛鑄鉄品への硫黄系熱分解ガスに起因する表面割れや黒鉛球状化阻害が問題となる。このため、他方の燐酸系硬化剤を適用して来た。しかし、この燐酸系硬化剤は、回収・再生工程を通過させているにも関わらず鑄物砂に、徐々に蓄積される傾向にある。

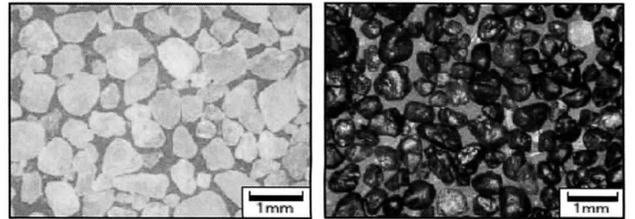
これまで、鑄鋼品に対しては、鑄型からの浸燐に伴い、ヒートスポット部やヘッド圧の高い部分にヒビ割れ等の発生事例が多く発表されていた。しかし、球状黒鉛鑄鉄品への影響は殆ど報告されていない。また、鑄物砂への蓄燐機構は、理解されておらず、難解とされていた。

本研究では、珪砂の蓄燐現象とその発生機構を解明し、球状黒鉛鑄鉄品における表面欠陥対策を行った。

2. 蓄燐現象

鑄物砂は、型バラシ→回収→再生→微粉抜き→磁選の工程を経たものを使用している。その品質管理は、Ig.loss量・成分及び粒度構成にて行い、新砂の投入で更にきめ細かい調整を行っている。珪砂砂粒の外観を図1に示す。

表1には、繰返し再生した際のIg.loss量と燐酸の値を示す。混練毎の樹脂及び硬化剤添加量は、各々1.0%、40%と一定にした。鑄物砂の使用・再生回数が増すことに伴い、Ig.loss量はほぼ一定であることに対して、燐酸の含有量は増加している。これは、燐酸が再生砂に蓄積されていることと意味している。



a) 新砂 b) 再生砂

図1 珪砂砂粒のSEM像

表1 珪砂のIg.lossと蓄燐の変化

| 再生履歴 | Ig.loss (wt%) | P ₂ O ₅ (mass%) |
|-------|---------------|---------------------------------------|
| 新砂 | 0.01 | 0.00 |
| 新砂混練後 | 1.34 | 0.33 |
| 1回再生後 | 0.98 | 0.19 |
| 2回再生後 | 1.55 | 0.44 |
| 3回再生後 | 1.61 | 0.60 |
| 4回再生後 | 1.60 | 0.73 |

3. 蓄燐の発生機構

鑄物砂のIg.loss量に対する燐量の変化は、燐酸が砂粒表面のみならず、砂粒内部にも蓄積されているためと考えられた。そこで、砂粒表面及びその断面の観察・分析を試みた。再生珪砂をエポキシ樹脂に埋め込んでダイヤモンドカッターにて切断し、その切断面を研磨して観察・分析試料とした(図2)。観察・分析には、SEM-EDSを用いた。これら結果を図3-a)、図3-b)、図3-c)に示す。

図3-b)に示す様に、砂粒表面にはくぼみ(凹)が存在し、内部には空孔が観察された。更に、砂粒表面から内部へのヒビ割れも観察された。表面の凹は、再生工程に砂粒間の衝突により生じたものと考えられる。内部の割れや空孔については、

铸造時の熱衝撃より形成したものと推察される。

図3-c)に燐のマッピング分析結果を示す。燐は、砂粒表面の凹部のみならず、内部のヒビ割れや空孔部に蓄積されていることが分かった。

以上の観察・分析結果より、燐酸は、再生珪砂の混練時に、砂粒のヒビ割れや空孔に浸入した結果として、蓄積されている²⁾ことが分かった。その蓄燐機構を図4に示す。

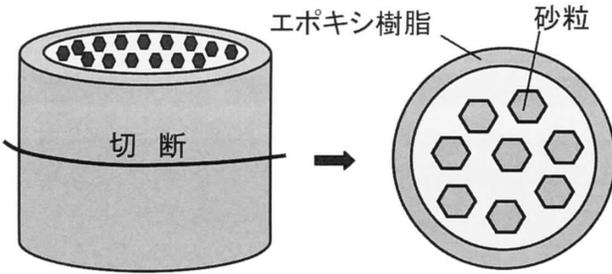


図2 珪砂粒の観察・分析試料の作製要領

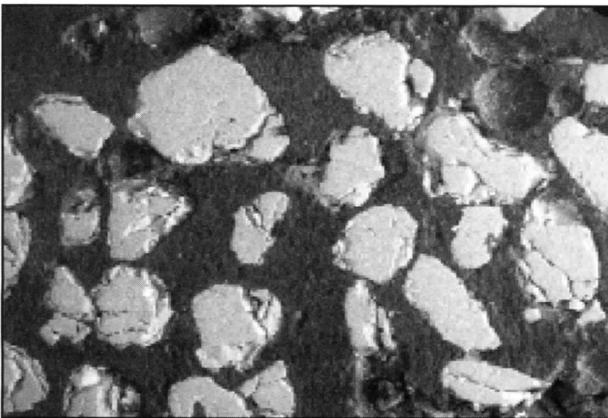


図3-a) 切断面

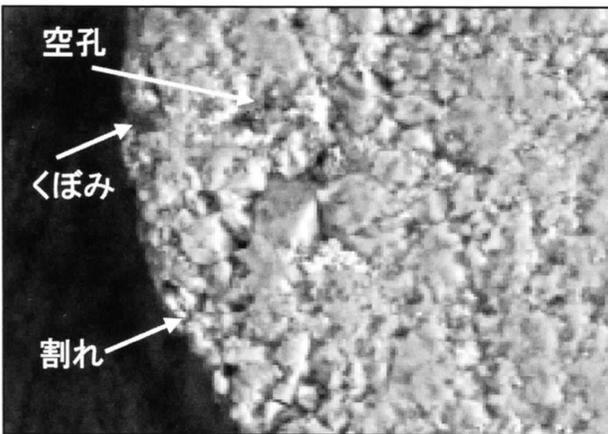


図3-b) 分析面

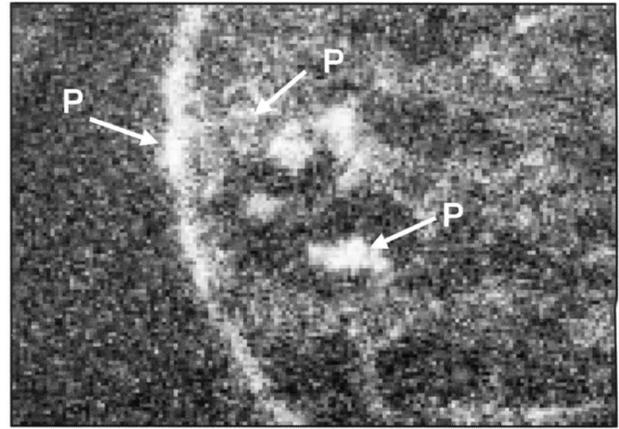


図3-c) 分析面の燐の分布

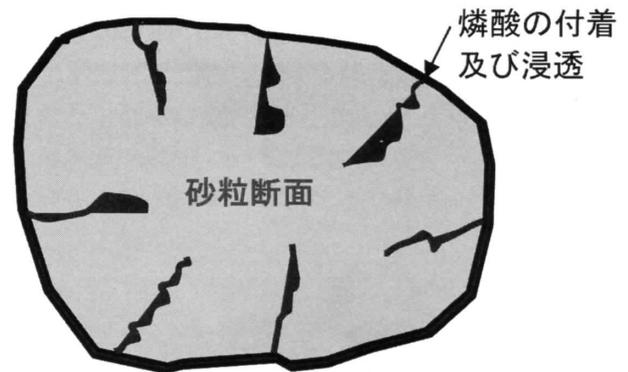


図4 砂粒の蓄燐機構

4. 製品品質への影響

再生砂への燐酸の蓄積に伴い、浸燐や鋳物との界面反応による製品品質への悪影響が懸念される。铸造現場では、鋳物砂の再生・混練サイクルや新砂の投入時期により、燐酸の蓄積量にはバラツキが発生する。ここでは、鋳放し重量が約20tの球状黒鉛鋳鉄品(FCD)の事例を紹介する。鋳型条件は、鋳物砂、同蓄燐量、樹脂・硬化剤添加量及び塗型剤を管理項目とした(表2)。塗型剤は、市販のものを使用した。その成分組成を表3に示す。

鋳込み試験の結果、蓄燐量の低い鋳型①の製品鋳肌には、異常が認められなかった。その鋳肌状況を図5に示す。

これに対して、蓄燐量の高い鋳型②で製作された鋳肌には、直接冷し金面を除く鋳肌の全面にアバタ欠陥が発生した、その鋳肌状況を図6に示す。

表2 鑄型の管理項目

| | 鑄型① | 鑄型② |
|---------------------|------|------|
| 鑄物砂 | 再生珪砂 | 同左 |
| 燐量 (mass%) (混練前) | 0.48 | 0.71 |
| 樹脂量 (%) | 1.0 | 同左 |
| 硬化剤量 (%) (対樹脂) | 40 | 同左 |
| 塗型剤 | 黒鉛系 | 同左 |

表3 塗型剤の組成 (mass%)

| 種別 | 炭素 | 骨材 | 溶剤分 | 揮発分 |
|-----|------|------------------------------------|------------------|-----|
| 成分 | C | ZrO ₂ ・SiO ₂ | H ₂ O | — |
| 含有量 | 20.3 | 65.0 | 35.0 | 3.6 |

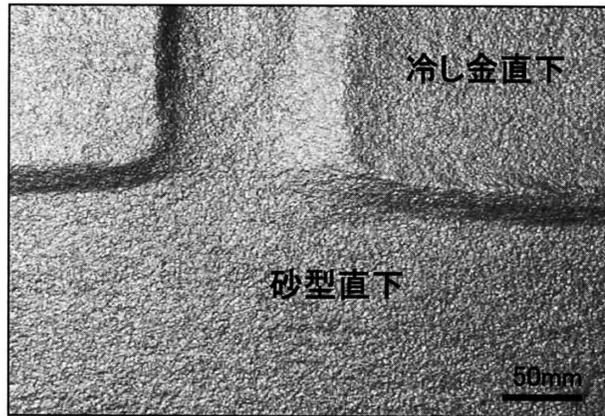


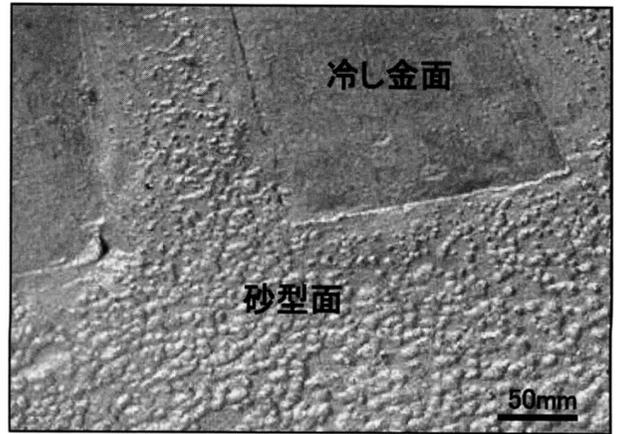
図5 鑄型①における20tFCDの鑄肌

アバタ欠陥の発生傾向は、以下の通りである。

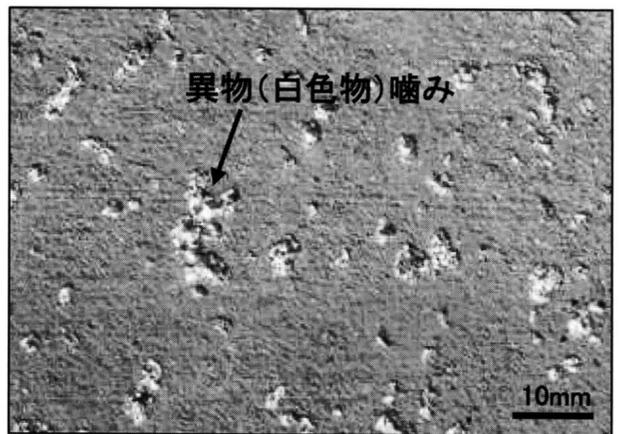
- 1) 直当ての冷し金面には、発生しない。
- 2) 表面のみで、内部にまで及んでいない。
- 3) 白色の異物を嚙んでいる。
- 4) その内壁は、滑らかになっている。

以上の特徴から、欠陥は、再生砂に起因するガス欠陥であると推定した。このガス源を特定するため、図6-b)に示す白色異物を採取し、SEM-EDSを用いて成分分析した。その結果を図7に示す。

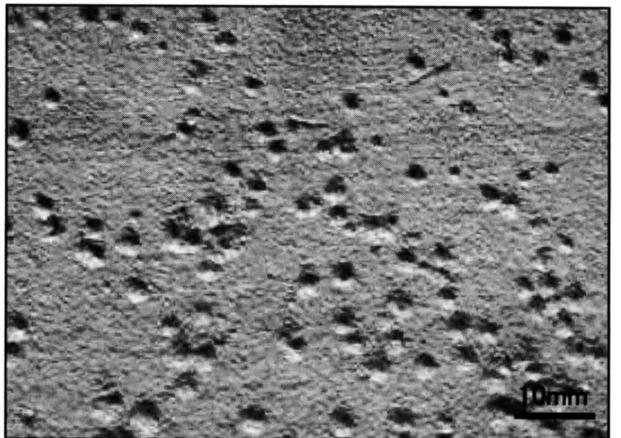
分析結果から、白色異物は、珪砂、塗型剤及び燐から成っていることが分かった。この結果より、アバタ欠陥は、鑄型の燐酸を塗型剤の黒鉛が還元し、それにより発生したガスが原因と推測される。この推測は、燐鉱石からコークスによる燐の還元プロセス反応³⁾を参考に生まれた。



a) 鑄肌外観

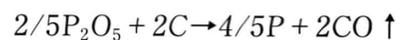


b) アバタ部の拡大(ショットプラスト前)

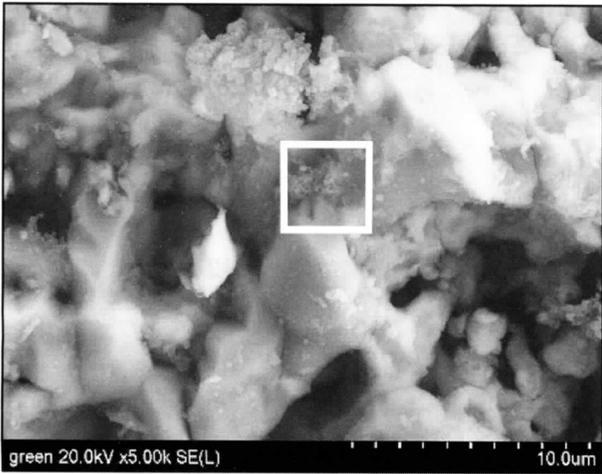


c) アバタ部の拡大(ショットプラスト後)

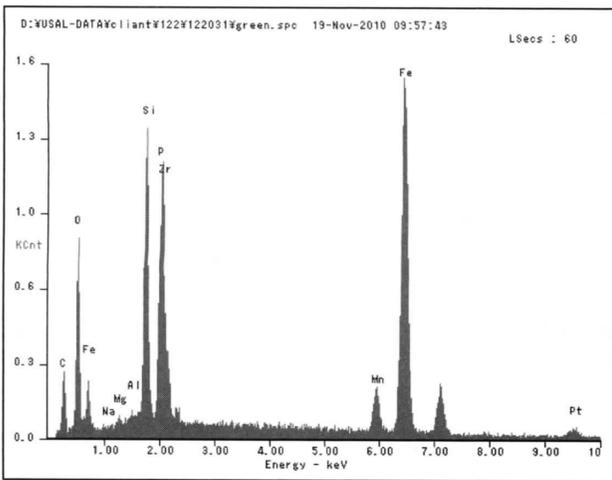
図6 鑄型②における20tFCDの鑄肌



この推測を検証するため、アバタ欠陥が発生した鑄型②と同等レベル蓄燐量を含有する再生砂を用い、非黒鉛系マグネシア系塗型を用いて、試験鑄込みを実施した。その組成を表4に示す。



a) 異物のSEM像



b) EDS 分析結果

図7 異物のSEM観察・EDS分析結果

表4 マグネシア系塗型剤の組成 (mass%)

| 種別 | 骨材 | 溶剤分 | 粘着材 |
|-----|------|--------------------------------|-----|
| 成分 | MgO | C ₂ H ₆₀ | — |
| 含有量 | 65.0 | 23.0 | 2.0 |

その結果、鑄肌へのアバタ欠陥は、皆無となった。

以上のことから、再生砂への燐酸の蓄積量が過剰になると、塗型の黒鉛と反応してガスを発生し、そのガスによるアバタ欠陥が生じることが検証された。更に鑄型①の結果から、アバタ欠陥は、蓄燐量が0.50mass%以下の場合に発生しないことが分かった。蓄燐をこの臨界量以下に抑えるため、定期的な新砂の投入やIg.loss分析による日常の砂管理が必要である。

5. 人工砂の可能性

珪砂は、熱衝撃により割れ易いことから、再生砂に蓄燐することが分かった。更に珪砂は遊離珪酸、環境面で大きな問題となっており、恒久的な使用が懸念されている。これらにより、人工砂が珪砂の代替として期待できる。

5.1 砂粒形態

粒形が丸く且つ表面が平滑なため、回収・再生時に、その表面に凹凸が発生し難い。例として人工砂粒子のSEM像を図8に示す。

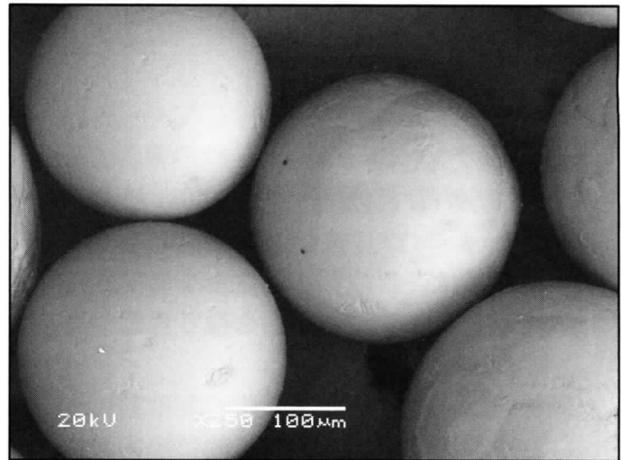


図8 エスパールのSEM像

5.2 強度・硬度

耐破砕性に優れるため、蓄燐の可能性が少なく、再生歩留りも向上し、粉塵発生量が低減する。遊離珪酸の心配がなく、作業環境の大巾改善が期待できる。

5.3 耐熱衝撃性

熱膨張率が低く、珪砂の様な850K付近に現れる変態による急激な熱膨張がない。このため、熱衝撃によるヒビ割れが発生し難く、蓄燐の可能性が低い。回収・再生後の人工砂のSEM像を図9に示す。しかし、人工砂は、耐焼着性や冷却能の点で、クロマイト砂に劣る。

5.4 課題

鑄鉄では、低膨張に起因した寸法不良や外引けの発生等の品質課題が残されている⁴⁾。

鑄鋼では、表層への浸燐による絞り特性の低下により、キレット助長が懸念される。

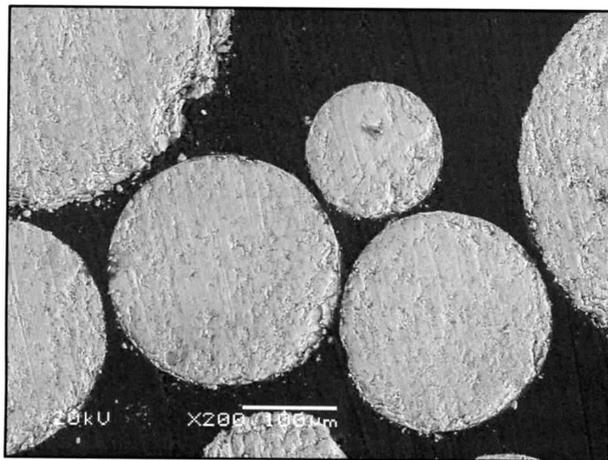


図9 再生エスパールの断面SEM像

参考文献

- 1) 糸藤、山田：H7年度技術賞・トヨタ証受賞記念講演集(1995)
- 2) 濱崎, 李ら：鑄造工学会第160回全国講演大会(2012) 85
- 3) 日本鉄鋼協会：鉄鋼便覧 改訂3版 製鉄・製鋼(丸善)
- 4) 川上学：鑄鋼と鍛鋼No.534(2012)

6. まとめ

燐酸系フランにおける再生珪砂の蓄燐、その発生機構及び製品への影響を調査し、以下の結果を得た。

- 1) 蓄燐量は、再生砂のIg.lossをほぼ一定に管理しても、回収・再生を繰り返して増加する。
- 2) 蓄燐は、熱衝撃により生じた砂粒のヒビ割れや空孔に、燐酸が物理的に浸入して発生した現象である。
- 3) 蓄燐が0.50mass%以上になると、塗型の黒鉛と反応して鑄肌表面にガス欠陥を生じる。

最後に、本研究は山川産業(株)の濱崎有也氏にご協力を頂きました。深くお礼申し上げます。