

平成26年度  
ものづくり中小企業・小規模事業者等連携事業創造促進事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「ナノ空間を利用した高リサイクル鋳物砂による  
無機系砂型鋳造技術の高度化」

研究開発成果等報告書概要版

平成27年 3月

委託者 中部経済産業局

委託先 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

## 目 次

<b>第1章</b>	<b>研究開発の概要</b> . . . . .	<b>3</b>
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標 . . . . .	3
1-2	研究体制 . . . . .	5
1-3	成果概要 . . . . .	7
1-4	当該研究開発の連絡窓口 . . . . .	9
<b>第2章</b>	<b>本論</b> . . . . .	<b>10</b>
①	作業環境及び広域環境課題への対応 . . . . .	10
①-1	水ガラス-CO <sub>2</sub> ガス硬化法における多孔性粒子の添加効果 . . . . .	10
①-2	高リサイクル可能な複合化鋳物砂の開発 . . . . .	11
②	砂再生課題への対応 . . . . .	13
②-1	実験室レベルでの砂再生試験 . . . . .	13
②-2	実スケールでの砂再生試験 . . . . .	14
③	アルミ合金による鋳造実証試験 . . . . .	15
③-1	砂型鋳造評価システムの設計 . . . . .	15
③-2	砂型鋳造評価システムによる実証試験 . . . . .	17
③-3	アルミ合金による複合化鋳物砂の実用化試験 . . . . .	18
④	事業化の検討 . . . . .	21
	<b>研究開発に対する総括</b> . . . . .	<b>23</b>
<b>第3章</b>	<b>全体総括</b> . . . . .	<b>28</b>

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### 研究の目的

[特定ものづくり基盤技術の種類]

主たる技術：鋳造

[川下製造業者等の課題・ニーズ]

オ. 環境配慮

[研究開発の背景]

現在、使用済み鋳物砂の廃棄物低減の観点から、砂型鋳造法として、崩壊性に優れ再生効率の高い有機粘結剤を用いたシェルモールド法やガス硬化法（コールドボックス方式等）が採られている。しかし、有機系では硬化メカニズムにかかわらず、注湯時熱分解によりベンゾール、トルエン、キシレン、フェノール、ホルムアルデヒド等の有害物質が放出され、最近では大きな環境問題となっている。優れた鋳型強度、寸法精度及びガス抜き特性を確保しつつ、鋳造後の崩壊性に優れ、再生利用が可能な鋳物砂を用いた省エネルギー、高生産性鋳型造型法の技術開発は、業界としては大きな研究開発課題である。

[高度化指針に定める高度化目標]

キ. 環境配慮に資する技術の向上

[具体的内容]

自動車産業を始め種々の鋳造業界では、作業環境の改善及び広域環境対策のため、有機系から無機系粘結剤による砂型鋳造法に移行する上で、鋳物製品の複雑・薄肉化ニーズを満たすと同時に、長年の未解決課題である砂再生率の飛躍的向上を図ることが不可欠の課題である。このため、鋳物砂として最も使用割合の高いけい砂と水ガラスに、多孔性物質を添加した高リサイクル可能な複合化鋳物砂の製造技術と、アルミ合金等軽金属鋳造による実証試験に基づいた省エネ、高生産性砂型鋳造法を開発する。

具体的には実験室スケールでの硬化・崩壊性機構を明らかにし、現場アルミ鋳造試験によって多孔性物質添加による高リサイクル可能な複合化鋳物砂を開発し、環境配慮した砂型無機鋳造プロセスの開発を目指す。

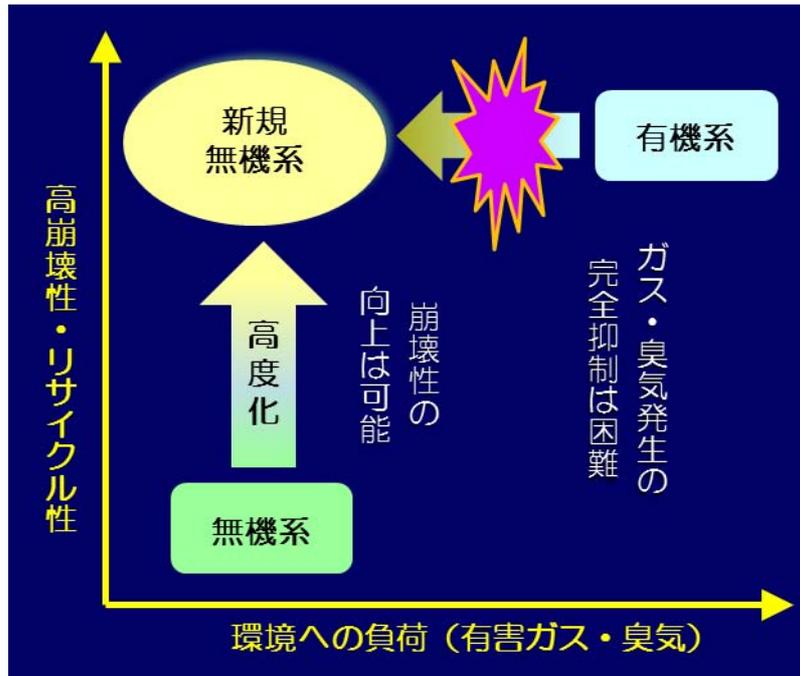


図1 本研究開発の背景：課題と目的

従来技術の特徴		新技術での変化	新技術目標値	改善
<b>有機系粘結剤</b>				
臭気の発生あり	→	臭気の発生無し	あり→なし	○
非常に高い砂再生率	→	高い砂再生率	95%→95%	○
<b>無機系粘結剤</b>				
低い砂の再生率	→	高い砂再生率	60%→90%	○
低い崩壊性	→	高い崩壊率	80%→90%	○

従来技術からの新技術への革新点

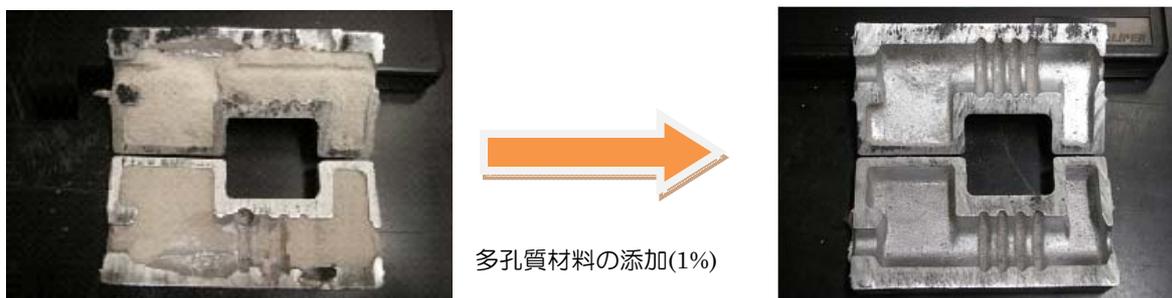
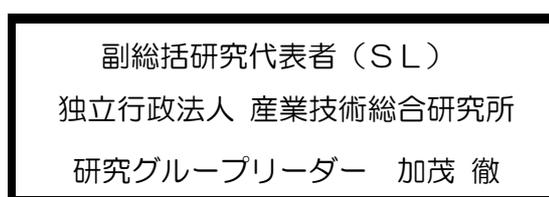
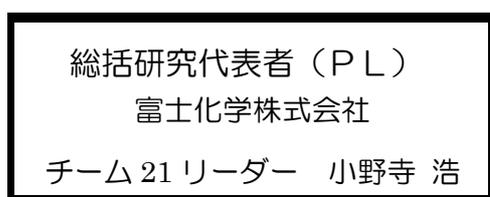
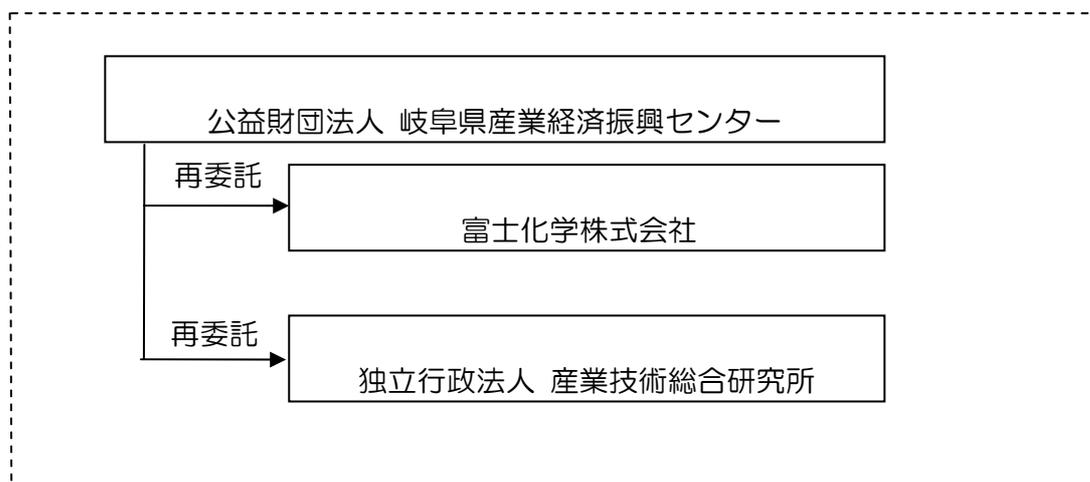


図2 多孔質材料の添加により鑄込み後の砂の崩壊性を改善(フラタリー使用)

多孔質材料の添加により容易に砂の除去が可能となった。未添加のものは非常に固い砂が残り除去が困難であった。

## 1-2 研究体制

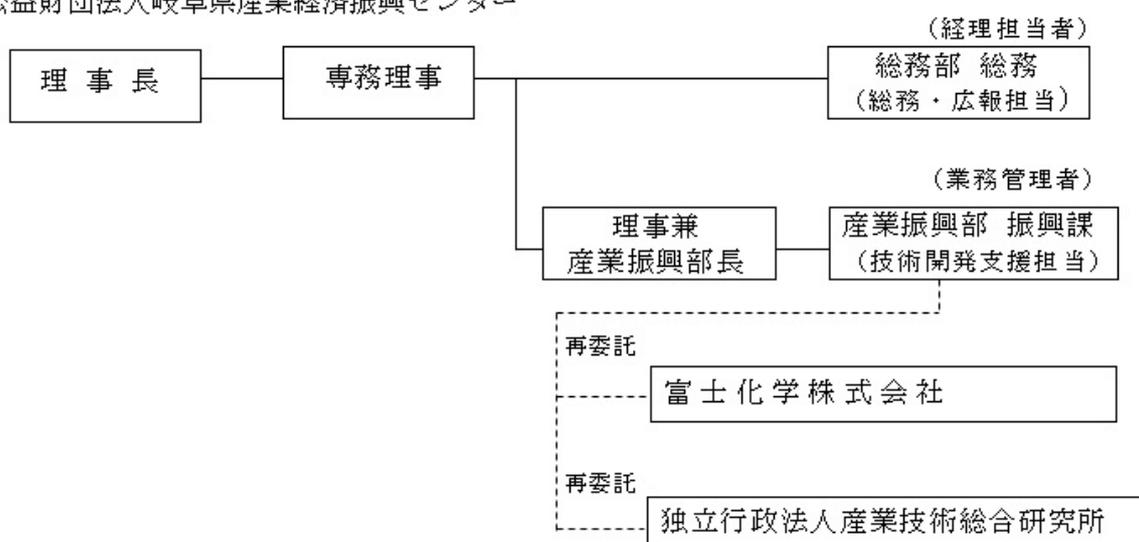
### (1) 研究組織全体



### (2) 管理体制

#### ①事業管理機関

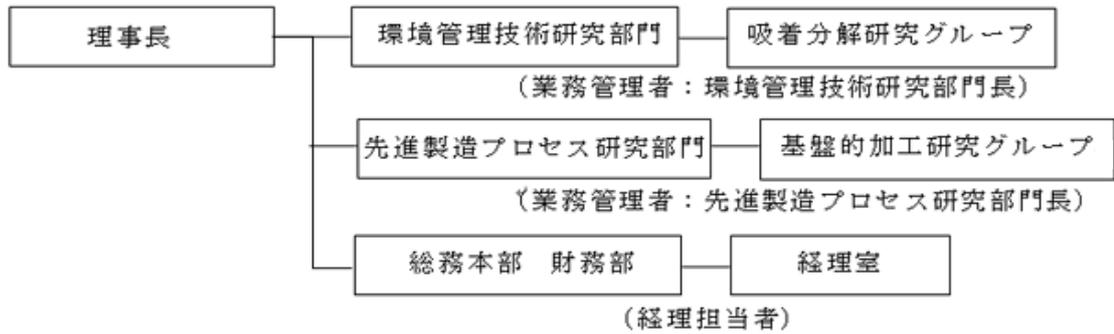
公益財団法人岐阜県産業経済振興センター



② 再委託先  
富士化学株式会社



独立行政法人 産業技術総合研究所



(3) 管理員及び研究者

公益財団法人岐阜県産業経済振興センター

氏名	所属・役職
石樽 芳直	理事兼産業振興部長
清水 正裕	産業振興部次長兼総合相談課長
山田 博義	産業振興部振興課長
小川 誠	産業振興部振興課 統括主査
戸松 薫	産業振興部振興課 主事
足立 良介	総務部総務課 主事

富士化学株式会社

氏名	所属・役職
小野寺 浩	チーム21 リーダー
須永 基男	チーム21 研究員
合田 龍平	チーム21 研究員

独立行政法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職
加茂 徹	環境管理技術研究部門 吸着分解研究グループ・グループ長
岡根 利光	先進製造プロセス研究部門 基盤的 加工研究グループ・グループ長
王 正明	環境管理技術研究部門 吸着分解研究グループ・主任研究員
小菅 勝典	環境管理技術研究部門 吸着分解研究グループ・招聘研究員

(4) アドバイザー

氏名	所属・役職
小岩井 修二氏	株式会社コイワイ 専務取締役
吉田 誠氏	学校法人早稲田大学 創造理工学部 教授
山縣 裕氏	国立大学法人岐阜大学 金型創成技術研究センター 教授

1-3 成果概要

①作業環境及び広域環境課題への対応

①-1 水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス硬化法における多孔性粒子の添加効果

フラタリー、多孔質材料および水ガラスを用いて JIS に規定する模擬的な砂型の作製を行い、初期強度の測定および 700℃焼成後の強度測定を行った。その結果、初期強度 2.0N/mm<sup>2</sup> および、強度低下率 90%以上となる条件を決定する事が出来た。

①-2 高リサイクル可能な複合化鋳物砂の開発

多孔質材料の合成を独自に行う事が出来、実験などに合わせた調整が可能となった。また鋳物砂崩壊性に関するメカニズムの解明を行った。

② 砂再生課題への対応

②-1 実験室レベルでの砂再生試験

実験室で調整したフラタリー中子などの再生試験を実施した。再生は問題なく可能であり、

再生砂確認システムを用いて確認を行ったところ、砂の形状をほぼ維持しての再生砂を得る事が出来た。

#### ②-2 実スケールでの砂再生試験

機械的砂再生装置の試作を行い、現場実験から回収した大量の鋳物砂を迅速に再生可能となった。また、それらを再度、現場に持ち込み試験を行う事が出来た。

### ③アルミ合金による鋳造実証試験

#### ③-1 砂型鋳造評価システム的设计

砂型鋳造評価システムの改造を行い、迅速かつ高精度での鋳物砂の熱測定が可能となった。その結果、アルミ鋳造時の実際の鋳物砂の温度の推定が可能となった。

#### ③-2 砂型鋳造評価システムによる実証試験

中子組成確認装置、砂型鋳造評価装置、鋳込時発生ガス評価装置などを用いて、熱分析、温度測定、ガス分析などを行う事で鋳物砂の総合的な評価システムを構築する事が可能となった。これにより現場実験の検証や鋳物砂の迅速な調整が可能となった

#### ③-3 アルミ合金による複合化鋳物砂の実用化試験

現場実験で本開発複合化鋳物砂を用いて鋳物の製造試験を行った。汎用的な天然珪砂では、中子砂の崩壊性、および砂のリサイクル性の大幅な向上を達成した。主型を同種の砂で行うワンサンド化試験に関しても問題なく実施する事が出来た。

### ④事業化の検討

天然珪砂に関しては 3 年間の目標を達成し、ほぼ商品化実用例が構築できたと考えている。この結果もとに、従来の顧客や自動車メーカーなどに対して営業活動を開始する予定である。

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

所属	公益財団法人岐阜県産業経済振興センター
氏名	産業振興部 振興課 主事 戸松 薫
電話	058-277-1093
FAX	058-273-5961
E-mail	gifu-sapoin@gpc-gifu.or.jp

## 第2章 本論

### ①作業環境及び広域環境課題への対応

本研究開発では、砂型鋳造法において鋳物砂として最も使用割合の高い珪砂中の砂粒子と水ガラスに、微量の多孔性物質を複合化し非常に高い崩壊性を示す鋳物砂の開発を実施した。

目標値：初期圧縮強度：2.0N/mm<sup>2</sup>以上，鋳造後の高崩壊性：強度の低下率90%以上

### ①-1 水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス硬化法における多孔性粒子の添加効果

原料砂に多孔体を添加した複合化鋳物砂に、水ガラスを添加して、JIS 準拠の圧縮強度試験片（50φ×50）を、(株)ナカヤマ製サンドランマーを用いて作製し、CO<sub>2</sub>ガスをガス圧0.2Pa/s、20L/minで15sec流通させ、24時間室温に放置し硬化させた。それぞれの多孔性物質添加試験片について、その半数は700℃で加熱処理を行った。なお、多孔性物質を添加しない試験片はblankと記載する。上記のように作製した圧縮強度試験片について一軸圧縮強度測定を行い、加熱前後における圧縮強度ピーク値を比較し、強度の低下率を算出した。

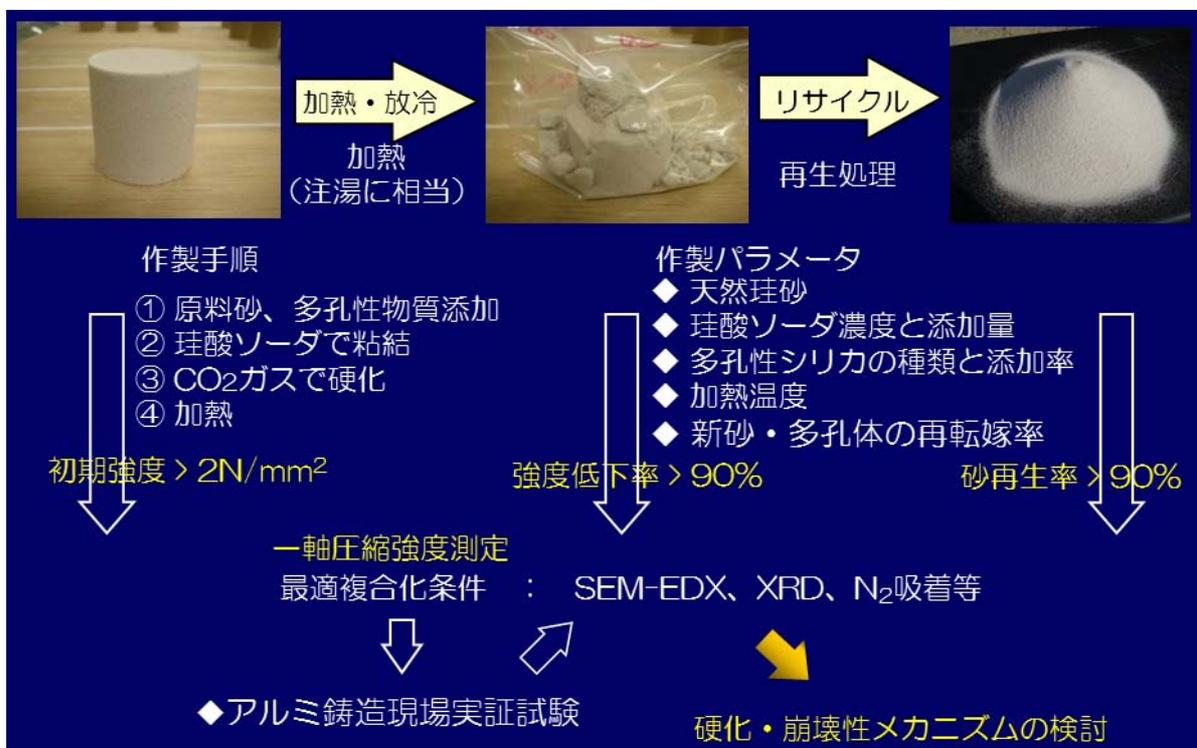


図3 実験内容と開発目標値

表1 数種の鋳物砂原料と多孔性シリカ添加の有無が鋳型強度に及ぼす影響

原料砂	複合化条件	未焼成体強度 (N/mm <sup>2</sup> )	焼成体強度 (N/mm <sup>2</sup> )	強度低下率 (%)
フラタリー	ブランク	3.56	0.59	84
	多孔性シリカ	2.26	0.19	92
日光珪砂6号	ブランク	2.09	0.35	83
	多孔性シリカ	2.30	0.22	90
フリーマントル	ブランク	5.50	0.25	95
	多孔性シリカ	2.82	0.13	96
オリビン6号	ブランク	2.69	2.31	14
	多孔性シリカ	0.98	0.67	32
市販練砂		2.72	0.39	86

表1 からフラタリーと同様いずれの鋳物砂原料においても多孔性シリカの添加による焼成試験片の強度低下率は明瞭であり崩壊性の向上に寄与していることが分かる。ただし、原料砂によっては初期強度が十分ではなく、配合比は鋳物原料砂ごとに再検討する必要がある。練砂は市販品であり、多孔性シリカ無添加でも十分崩壊性は高いと考えられるが、原料砂に含まれる不純物の影響でリサイクルはできない。このことは開発中の複合化鋳物砂が市販品と同様な崩壊性を有することに加え、リサイクルが可能であることを示唆するもので、鋳物砂として大きな優位性を持つことを意味している。

以上のことから水ガラス-CO<sub>2</sub> ガス硬化法における多孔性粒子の添加効果により鋳込み後の砂崩壊性が向上する事を示し目標値である初期圧縮強度：2.0N/mm<sup>2</sup> 以上、鋳造後の高崩壊性：強度の低下率 90%以上を到達する事が出来た。

#### ①-2 高リサイクル可能な複合化鋳物砂の開発

最適配合比を持つフラタリーベース複合化鋳物砂を用いて作製した JIS 試験片については表1 のように強度低下率は 90%以上となり高い崩壊性を発揮することが分かった。この高崩壊性を検証するために、木型を用いて最適配合比を持つ原料砂を調製して中子を作製し、

アルミ合金（AC7A）を 760℃で溶湯しアルミ鑄造実験により二重円筒鑄物を作製した。  
図4は得られた二重円筒鑄物に中子のイメージを重ねて示した。



図4 二重円筒鑄物と中子モデル図

図5は二重円筒鑄物をプラスチックハンマーで打錠して中子を崩壊後、鑄物中に残った中子の状態で、それぞれ多孔質シリカ添加（左）と無添加の場合（右）とを比較して示した。

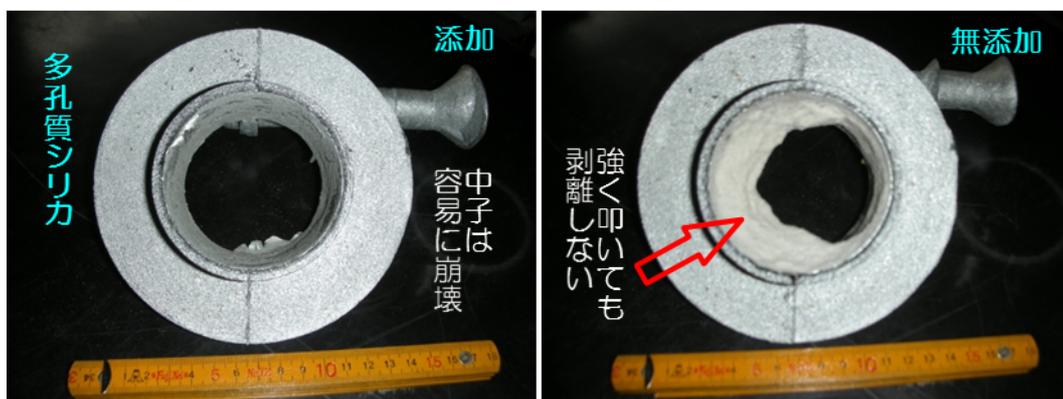


図5 多孔質シリカ添加効果を示す中子の崩壊性

多孔質シリカ無添加の場合、かなり強く叩いても崩壊せず、その残留部分の中子は強く固着して簡単に破碎したり剥がし取ることができない。一方、多孔質シリカの添加は注湯後の砂崩壊性に極めて効果的であり、金属接触面にごく少量の砂粒は固着するものの、中子の大部分は簡単な打錠によって崩壊させ回収できることが確認できた。また、ショットブラスト加工により良質な鑄肌となることを確認した。

## ② 砂再生課題への対応

開発した複合化鋳物砂の再生試験を行った。主に JIS 準拠の圧縮強度試験片（50φ × 50）での再生試験を②-1として現場から回収した鋳物砂に関しては②-2で示している。

### ②-1 実験室レベルでの砂再生試験

再生試験はボールミルを用いて行っている。再生前後のフラタリーに関して再生砂確認システムで観察した結果を示す。



図6 フラタリー新砂



鋳込み再生後

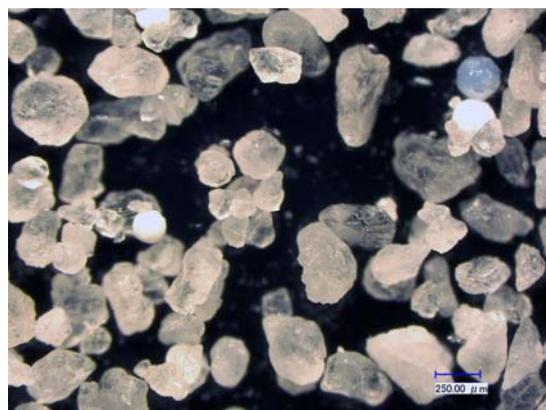


図7 フラタリー複合化再生砂

図7より、フラタリーに関してほぼ新砂と同様の形状が保たれており、微粉なども見られなかった。また、添加を行った多孔質材料に関して割れなどが見られず初期形状を維持していた。多孔質材料が初期形状を維持しているのは球状であるために耐摩耗性が高いためであること、多孔材料の添加効果により鋳物砂の崩壊性が向上しているなどが要因として考えられる。

## ②-2 実スケールでの砂再生試験

現場試験で回収する大量の砂を再生するために機械的砂再生装置の試作を行った。



図8 機械的砂再生装置

次に現場実験を行った本研究開発複合化鋳物砂に関して再生試験を行った。

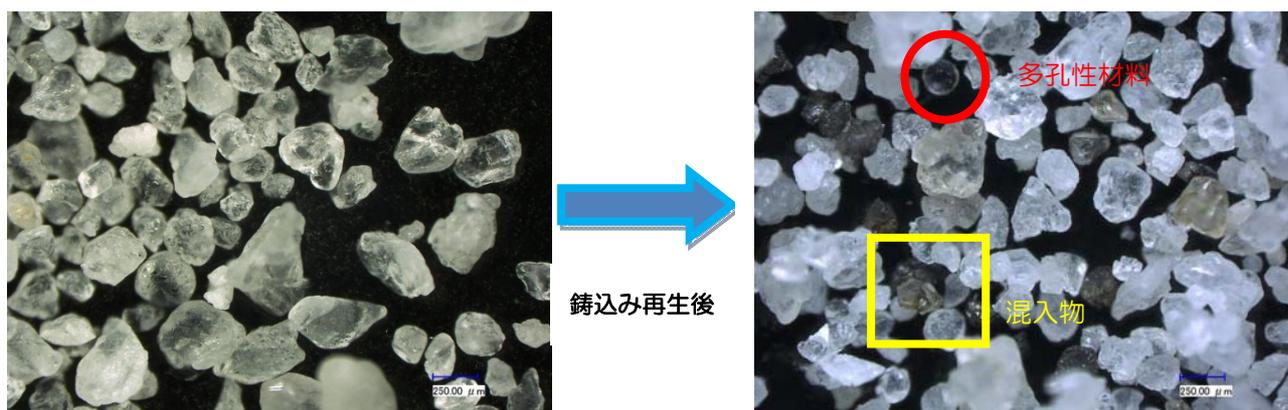


図9 現場実験を行った複合化鋳物砂の再生

現場実験の砂再生に関して機械的砂再生装置を用いて問題なく実施可能であった。添加した多孔性材料に関しても球形を維持しており形状的にリサイクルに問題ないと考えられる。しかしながら主型からの黒い砂の混入が多く見られている。当然の事ながらこれらの砂に関しては再利用時に問題となると考えられるが現時点では完全に除去分離する事は不可能である。

これらの再生砂を用いて再度、現場試験が可能であり崩壊性の向上も確認する事が可能であった。

### ③アルミ合金による鑄造実証試験

実際の現場での鑄造試験および、溶湯アルミを用いて鑄造時の鑄物砂の温度の測定を行う装置の製造を行った。

#### ③-1 砂型鑄造評価システムの設計

溶湯したアルミ合金と鑄物砂を平面で接触させてどのように熱の移動が起こるかの実測を行う装置の設計を行った。以下にその設計略図を示す。

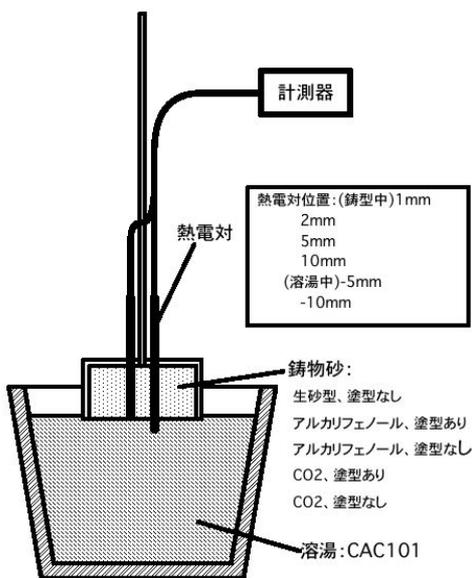


図10 砂型熱物性値評価手法概

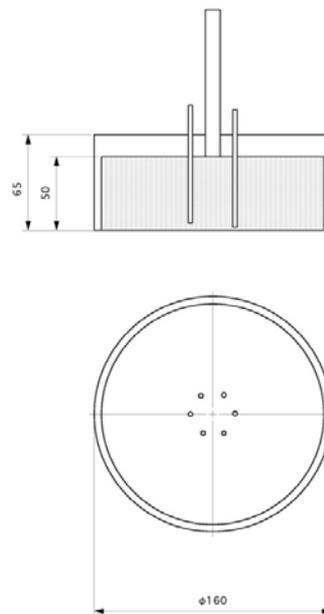


図11 測定部詳細

図10で示すように測定部位を溶湯アルミの中および鑄物砂の中に設置してそれぞれの温度の同時測定を行う。このような測定をもとに新規開発鑄物砂の熱物性の評価の蓄積が可能となった。



図12 砂型鑄造評価システム

次にこの装置を用いて測定したフラタリーに関するデータを示す。

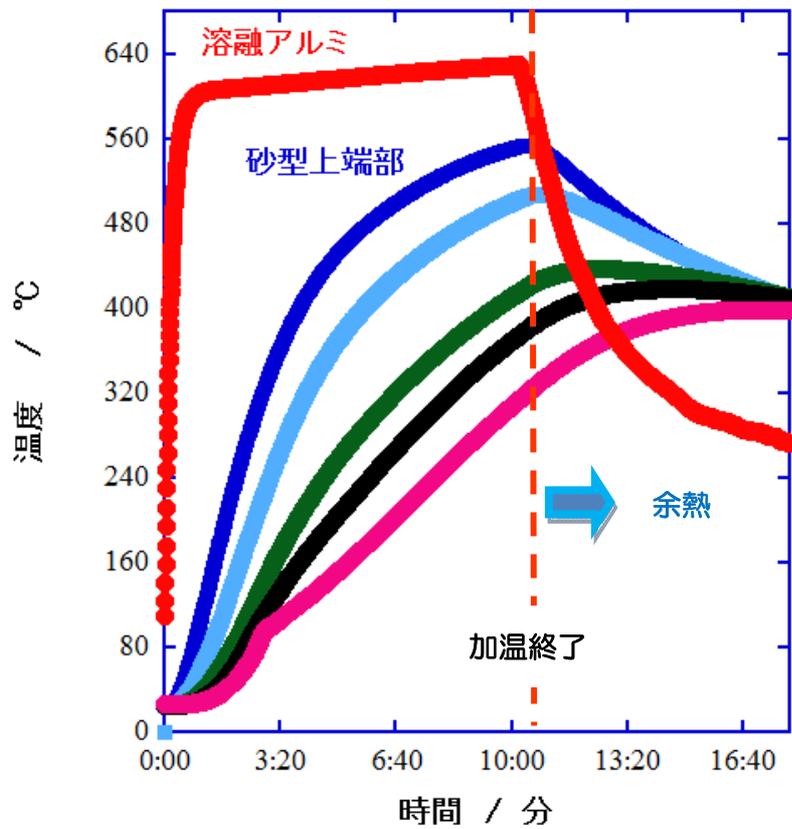


図13 砂型鑄造評価システムによる温度測定

図13は溶融アルミに砂型を接地した後に、10分後引き上げを行った結果である。この結果よりアルミ鑄造時には砂の温度はアルミと接する部分においても550℃程度しか上がっていない事がわかる。また砂の深さにより当然温度が変わり、今回の測定で最もアルミと遠い部分の測定部は300℃程度しか温度が上がっていない事が確認された。しかし、鑄造終了後も砂の内部の温度は上昇し最終的に砂型全体の温度は400℃程度で均一となる。それまでに有する時間は今回の測定では約10分であった。

以上の結果から崩壊性に関して議論する場合、アルミと接する部分の温度に関しては550℃程度、砂内部の温度に関しては400℃程度まで温度が上昇する事を念頭において議論する必要がある。当然ながらこれは鑄物の大きさや形状において変わるものである。しかしながら今回の測定により、砂の厚みから温度の予測が可能となり、熱分析やX線構造解析と合わせて鑄物砂の温度による変化から崩壊性が予測可能となったと考える。崩壊性の綿密なメカニズムに関する考察は後述する。

### ③-2 砂型鑄造評価システムによる実証試験

#### 砂型鑄造評価システムの流れ

- (1) JIS法に規定する直径50mmφの試験体により砂の加熱前後の強度低下率を測定する。
- (2) 熱分析により粘結剤の強度低下温度の測定を綿密に行う。
- (3) 砂型鑄造評価システムにより実際の鑄造において鑄物砂の温度が上昇するかを確認する。
- (4) 砂型鑄造評価システムでガスの採取を行い、イオンクロマトグラフ、ガスクロマトグラフなどでガス測定を行う。

以上のような評価を行う事で鑄造時の鑄物砂の総合的な性能を判断する事が可能である。また、これらの結果とX線回折パターン解析やSEM像データなどを併用することで、より正確な情報を得ることが可能である。

### ③-3 アルミ合金による複合化鋳物砂の実用化試験

次に本開発複合化鋳物砂を用いて、アルミ鋳造を行なった結果を示す。木型は次のようなものを使用した。

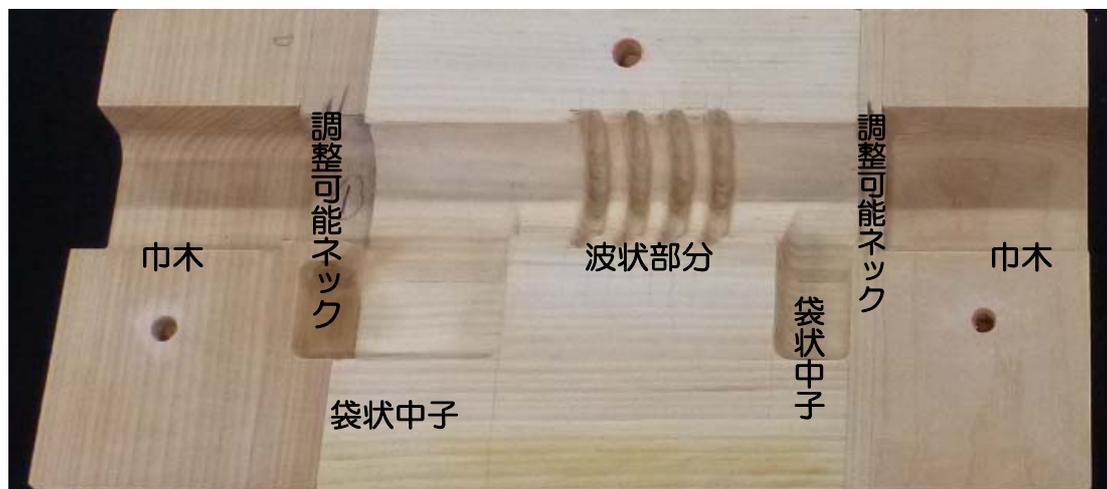


図14 使用した木型

崩壊性評価のポイント

- 袋状中子における砂の崩壊性の確認
- 波部分における中子複雑部分の崩壊性の確認
- 中子巾木ネック部を絞ることによる中子強度の確認
- ネック部の太さを調整することが可能な木型

#### フラタリー複合化鋳物砂のアルミ鋳造

天然珪砂である CO<sub>2</sub>硬化法を用いてフラタリー複合化鋳物砂から中子の作製を行ない、アルミ鋳造を行なった。比較のために市販の無機系鋳物砂とアルカリフェノール樹脂を用いて中子の作製を行なった。

試験の手順およびその結果を示す。



中子の作製



中子完成品



鋳造品回収（生型との分離）



中子の崩壊



鋳造品



鋳造品のカット



中子崩壊・ブラスト加工後カット

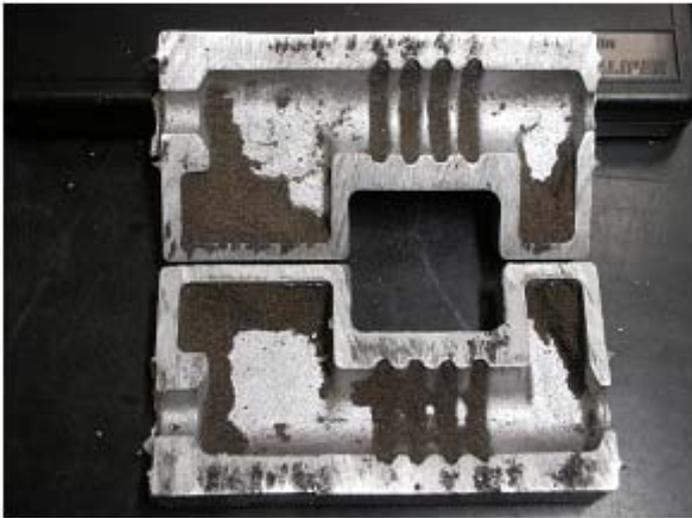


完成品の内部



#### ■複合化鋳物砂 CO<sub>2</sub>法

ボトルネック、袋状、波状構造など問題なく砂の除去が可能であり高い崩壊性を有する。



#### ■飯豊珪石 CO<sub>2</sub>法

袋状や波状部分に非常に固い砂が残っている。

多孔性シリカを添加しない従来法で作製した鋳造品は、複雑部分に大量の中子が付着すると共に、残留物は極めて硬く剥がし難いことが明らかであった。一方、開発中の複合化鋳物砂の場合、機械的振動法によって容易に崩壊し、複雑部分に残留する中子は極めて少なく、弱く凝集した小塊が形成されるものの、多孔性物質の添加による高い崩壊性が確認できた。

一般に袋状中子及び波状部分等複雑形状部分の中子砂は崩壊し難く、無機粘結剤を用いる現行の砂型鋳造プロセスでは砂リサイクルは難しいとされている。開発中の多孔性物質を添加した複合化鋳物砂は、複雑形状の中子部分に対しても高い崩壊性を発揮すること、また通常のショットブラスト加工により良質な鋳肌が賦与されることが明らかになった。

#### ④ 事業化の検討

##### 【川下企業(顧客)ニーズの状況と対応方針】

自動車産業を始め種々の鑄造業界では、有害ガス・悪臭による作業環境及び広域環境対策が問題となっている。本研究開発の成果により無機粘結剤の従来からの難崩壊性の問題を解決しかつ廃ガスの大幅な低減を実現する。

また、粘結剤を水ガラスとした場合、砂のリサイクル率はそれぞれの現場により大きく異なるが、最大でも 80%程度であり、有機系粘結剤の 95%程度より極めて劣っている。本事業で鑄物砂の崩壊性を向上させ、リサイクル性 90%以上を達成する事が出来、リサイクル可能な砂の割合の飛躍的な増大が可能となった。

無機系増粘剤を用いた鑄物の研究開発は自動車メーカーなどにおいて積極的に行われており本研究開発の成果に対しても多くの期待が寄せられている。一方、鑄物の製造法は各社および製品により様々である。早期の実用化を目指すためには目標となる製品を設定し、そのためのデータ蓄積に早急に取り組む事が必要である。現在、営業部門と協力し実際の製造設備および製品による試験を予定している。

##### 【想定する市場(現状、今後の動向)】

鑄造用の水ガラスの市場規模は、平成 11 年で約 7.5 億円程度であったが、平成 22 年でその 3 分の 1 程度の約 2.4 億円程度となっている。これは有機粘結剤に市場を奪われている為である。

しかしながら有機粘結剤に代わる環境負荷が少ない造型法として、無機粘結剤を用いた砂型鑄造法への回帰が見られ、特にヨーロッパで先行して進められている。これらの状況を踏まえて水ガラスを用いた鑄造技術の開発は極めて重要である。

また、無機系の粘結剤では有機系と異なり有害ガスが発生しないため、アルミなどの非鉄鑄造分野では特に注目されており、本開発で鑄物砂の崩壊性およびリサイクル性の画期的な向上が行われれば市場の規模は 10 倍程度になると予想される。

アルミ鑄造でのターゲットとしては自動車エンジンのシリンダーヘッドが度々話題として挙がる。無機系増粘剤の利点を積極的にアピールし市場の開拓を目指す。実際、自動車メーカーなどから水ガラスの問い合わせが増加している。本研究開発により従来、水ガラスが不得意であった分野での技術革新が可能になりつつあることを提示する事が可能となった。更なるユーザーの獲得および、鑄物分野での水ガラスの売り上げ増加が見込まれる。

## 【販売促進戦略】

本事業で行う開発は、その技術の導入にあたりユーザーに対して新規の設備投資や煩雑な作業変更を求めるものではない。その為に比較的規模の小さな鑄造業者にも自信をもって勧められる。鑄物砂の原料コストは 50%程度上昇する事を想定しているが、砂のリサイクル性およびトータル運用などを考えた場合のコスト削減は提案できると考えられる。

また、サンプルワークに関しては本年度行った現場実験が実質的にそれに該当すると考え非常に大きなフィードバックを得る事が出来た。その結果を活かしより実践的な開発を行うために本事業従事アドバイザーである株式会社コイワイや富士化学株式会社の従来製品の販売メーカーなどに協力を求める予定である。

その後自動車エンジン関係に展開してメーカーを中心に営業活動を行う。更に、砂の崩壊性、リサイクル性などの観点から無機系粘結剤に関して積極的でなかったメーカーに関しても本事業製品の優位性を積極的にアピールする。

本事業でのサンプルワークおよび製品出荷に関して、従来有機系の粘結剤を使用している新規メーカーの獲得を積極的に行うことはもちろんであるが、既に水ガラスで鑄造を行って頂いている既存の販売ルートから販路を拡大していく事も可能である。

製品の形態に関しては現状、水ガラスを用いた製品は 100 個以下の比較的少量生産のものが多いが 1000 個程度の中規模生産品のものに本製品を積極的に営業活動することで水ガラスの使用量は数倍に上昇するはずである。

以上のような事業化に向けた方針を持ち、本複合化鑄物砂が水ガラスの更なる売上増加に繋がるよう営業および現場対応、研究開発の継続を行う予定である。

## 研究開発に対する総括

水ガラス-CO<sub>2</sub> 硬化法における鑄造後の中子の難崩壊性の課題克服を目標に、珪砂、特にフラタリーサンド等天然珪砂を使用し、多孔性物質を添加することで、高い崩壊性を持つ複合化鑄物砂の開発に成功した（特許公開）。開発した多孔性シリカを複合化した天然珪砂を中子としたアルミ鑄造現場試験により高い崩壊性とリサイクル性を実証し、さらに市販量産品の肌砂として活用できることを明らかにした。

ここでは開発中の複合化鑄物砂を利用した鑄型に高崩壊性を賦与する多孔性シリカの役割、さらに鑄型の硬化・高崩壊性メカニズムについて記載する。表2には粒子形態及び細孔特性の異なる非晶質シリカを添加して作製した JIS 鑄型の強度データを無添加の場合（ブランク）と比較した。球状多孔性シリカの他に、ほぼ同等な細孔特性値の不定形多孔性シリカ、及び前記球状多孔性シリカを 1000℃で焼成した無孔性球状シリカの3種類である。また、物理化学的特性の異なる上記3種類の非晶質シリカと水ガラス由来の架橋成分との相互作用を図15の概念図に示す。

表2 多孔性シリカの形態及び細孔特性が鑄型強度に及ぼす影響

複合化条件	未焼成体強度 (N/mm <sup>2</sup> )	焼成体強度 (N/mm <sup>2</sup> )	強度低下率 (%)
最適配合			
球状シリカ	2.26	0.19	92
不定形多孔性シリカ	1.94	0.49	75
無孔性球状シリカ	3.94	0.67	83
ブランク	3.56	0.59	84

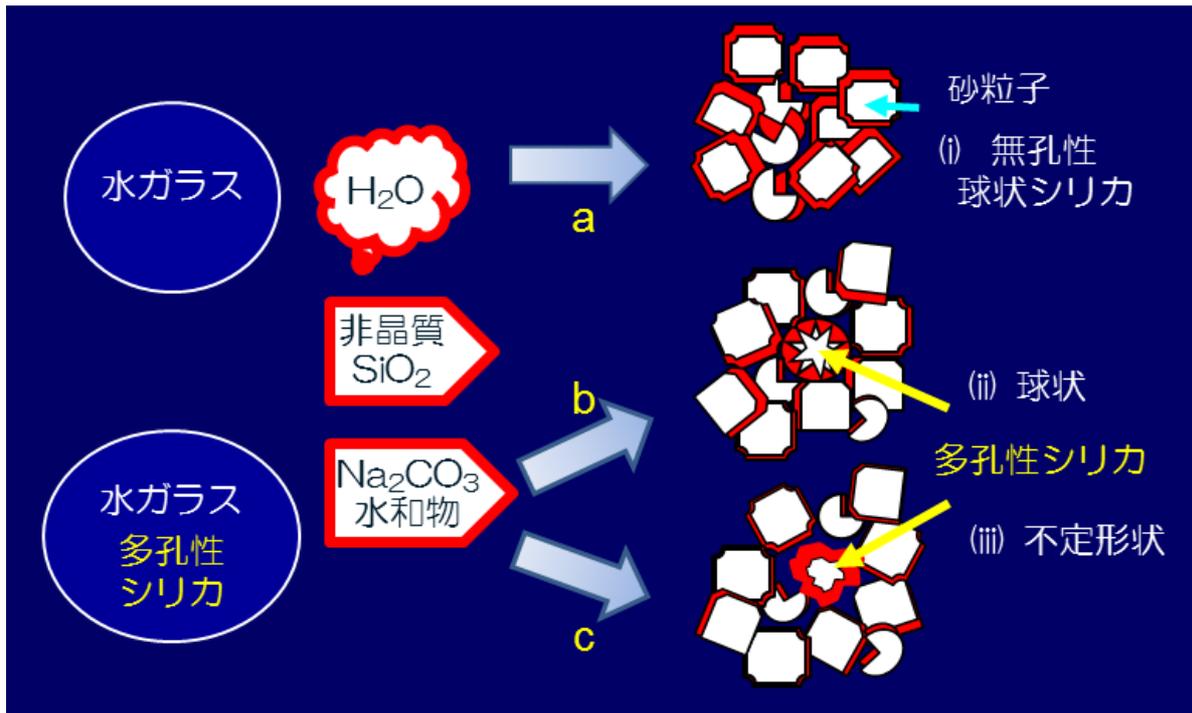


図15 硬化・崩壊性に与える多孔性シリカの添加効果

図15中白い部分が珪砂粒子（フラタリーサンド）、白い粒子の周りを囲む赤い部分は（1）式の水ガラスとCO<sub>2</sub>ガスとの反応で生成する架橋体の前駆体成分であるNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水和物及び非晶質シリカSiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>Oに対応する。



多孔質シリカ無添加(a)ルートと比較すると、多孔性シリカが存在する(b)及び(c)の場合、ナノ空間との相互作用によって、架橋成分は粒子表面ばかりでなく、細孔内にも取り込まれ、相対的に赤色の架橋成分の割合は小さくなると推定される。したがって、(a)では相対的に多量の粘結物質によって架橋され、圧縮強度は(b)及び(c)より高いと考えられる。さらに、球状(b)であれば全ての方向からの架橋が可能で、多孔性シリカの周りの砂粒子密度は、立体的な制約を受ける(c)の不定形シリカの場合より高く、架橋構造はより強い相互作用で形成されることが考えられる。上記した多孔性シリカと架橋構造との関係によって表2の圧縮強度の差異が生ずる原因を矛盾なく説明できる。また、球状無孔性シリカ(i)の場合、添加物の無いブランク条件と同等な圧縮強度となり、無孔性粒子はナノ空間機能を持たないため、架橋成分から見ると砂粒子と識別できない粒子であることが分かる。このことは添加するシリカ粒子のマクロ形態及び細孔特性が圧縮強度に極めて敏感に影響することを示

している。

したがって、複合化鋳物砂の高い崩壊性を誘起するためには、添加粒子が多孔性を有することが必須の要件であると同時に、球状であることが高い崩壊性の発現を促し、鋳型形成を可能とする一定の初期強度を賦与するという相反の役割を担うと考えられる。

次に粒子間の架橋成分の加熱に伴う形態変化と、結晶相の晶出過程を考慮しながら崩壊性について説明する。X線回折法、窒素吸着法、並びに透過型電子顕微鏡観察及び走査電子顕微鏡観察と元素分布データから、ここでは SEM-EDX 分析による解析結果を主に示す。

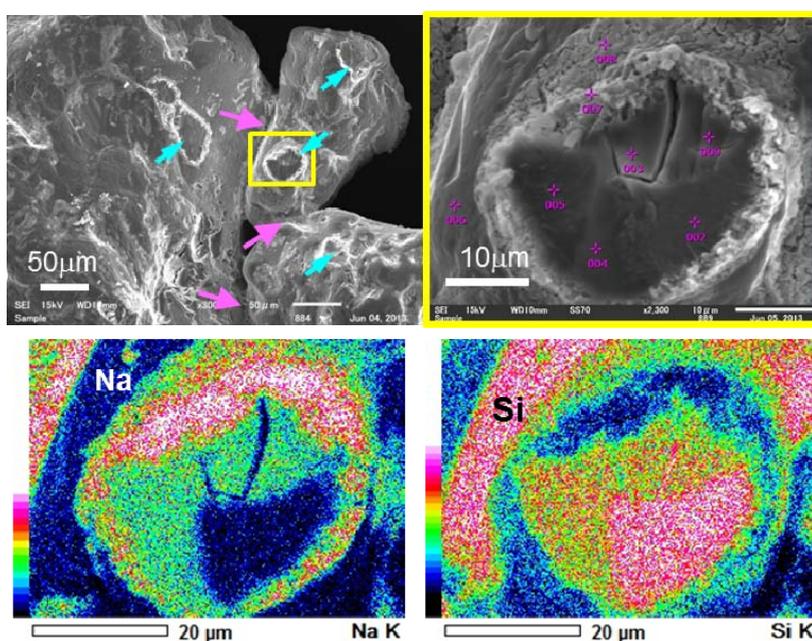


図 1 6 架橋体及び痕跡拡大部とその元素分布

図 1 6 は未加熱状態の鋳型を構成する砂粒子及び架橋体の SEM-EDX 像である。桃色矢印方向からの架橋体はこれまでの論文・特許等公開資料で良く目にする粒子間構造である。この架橋体は捉えやすく図 1 7 に温度に伴う形態変化として示した。一方、粒子表面には空色矢印の Na の濃集するリング形状部分が数多く認められる。このリング構造は一旦接触した粒子が剥がれ落ちた架橋体の痕跡、すなわち粒子表面に垂直方向の架橋構造そのものであり、架橋構造と崩壊性を考察する上で重要な意味を持つ画像データである。Na が濃集するリング状の高い部分には 2 μm 以下の不均一小粒子が凝集し、裾から底部は比較的滑らかな領域で Na と Si が共存し、リング内部には架橋成分に触れていない地の砂粒子表面が認められる。架橋体痕跡構造は (1) 式の水ガラスと CO<sub>2</sub> ガスとの反応場を直接反映し、Na は

相対的には Si をほとんど含まない領域と、Si と共存する部分に存在し、他方 Si は架橋体中では単独で存在する割合は極めて低く Na と共存している。鑄型に注湯することは、架橋体が加熱されることであり、架橋体の構造並びに形態・元素分布の変化を誘起することになる。

架橋構造は多様で同一加熱温度でも差異が認められ、下図の焼成温度による架橋構造の変化は、各温度において観察される代表的な組織構造を示している。

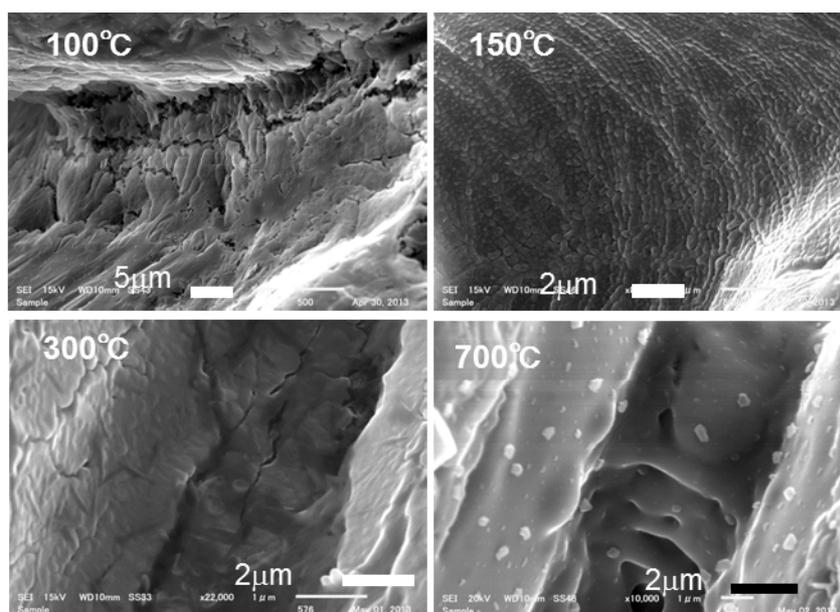


図 1 7 加熱に伴う架橋体構造の変化

未加熱状態での均質で平滑な架橋構造から、加熱に伴って  $1\ \mu\text{m}$  位の小粒子の凝集構造が形成され、徐々に小粒子間が融着して起こり比較的滑らかな表面状態の架橋構造に変化する。さらに高温になると架橋体内の結晶相の変化に伴い、平滑構造が収縮することで歪が生じ、架橋体中に島構造が形成されることで、隙間と共に亀裂の発生が観察される。

図 1 8 に XRD 分析によって解析した架橋体の加熱に伴う相変化と圧縮強度を重ねて示す。未加熱環境下で (1) 式の水ガラスと  $\text{CO}_2$  ガスとの反応で生成する 2 つの架橋成分である  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と非晶質シリカは、 $100^\circ\text{C}$  付近で脱水を始め、 $300\sim 550^\circ\text{C}$  において前者は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  へ変化すると共に非晶質シリカとの反応によって  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  が結晶化し始め、より高温になると  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  の他に  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  とクリストバライトが晶出することが分かった。

これまでの結果から、(1) 式で生成する炭酸ナトリウム水和物と含水非晶質シリカの加熱による  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  前駆体への変化が、粒子間の硬化・崩壊性に重要な役割を發揮するこ

とが考えられる。今後さらに詳細な検討を行い複合化鋳物砂の硬化・崩壊性メカニズムを明らかにし、無機砂型鋳造法の新展開に貢献したいと考えている。

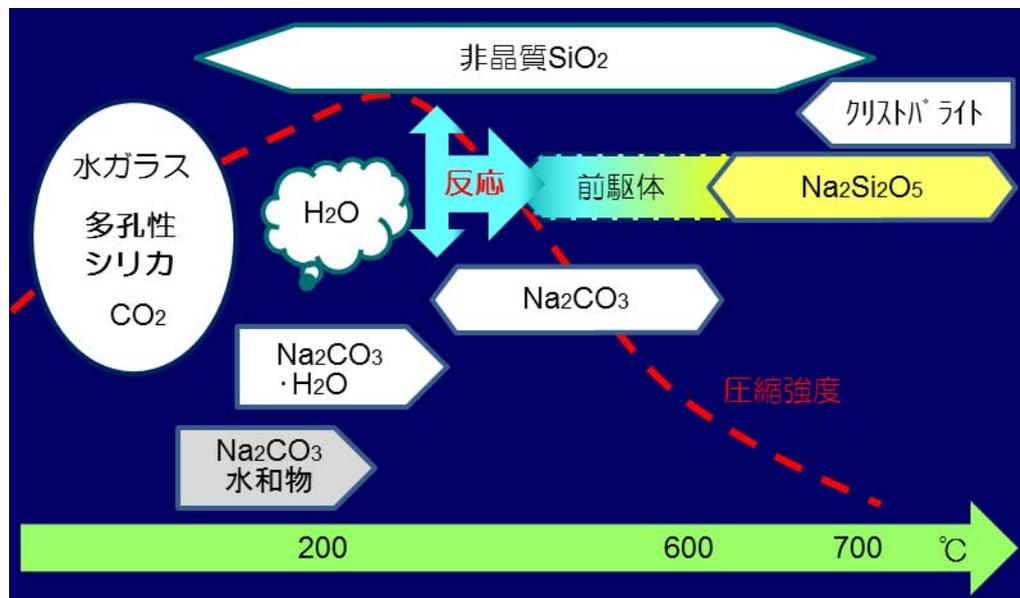


図18 架橋体の加熱に伴う相変化と圧縮強度

### 第3章 全体総括

本研究開発は、砂型鑄造法において鑄物砂として最も使用割合の高いけい砂の砂粒子と水ガラスについて、水ガラス-CO<sub>2</sub> ガス硬化法における最大の課題である崩壊性に優れた複合化鑄物砂を開発するとともに、製造した鑄物砂を用いてアルミ合金を対象に砂型鑄造による実証試験を実施し、無機粘結剤水ガラスを用いた環境負荷低減プロセスを実現することを目標とした。

3年間の開発期間を終了し、天然珪砂に関しては多くの現場実験を繰り返し行う事で、無機系材料としては非常に高い砂崩壊性および再生性能を示す製品の試作品が完了した。また、それらを用いて、既存の無機系材料および有機系材料との比較を行い、本製品は水ガラスを用いた環境負荷低減プロセスを実現する事が出来たと考えている。さらに本製品の實用化例の一つとしてワンサンド化試験を行う事で中子砂の再生を飛躍的に高めることが出来た。ワンサンド化は条件さえ整えば砂の再生率を高めるだけでなく作業効率および砂管理の簡略化にもつながる技術であり、本製品の大きなアピールとなると考えている。

一方、基礎的な開発分野としては極めて現場実験と近い条件で鑄物砂の評価が可能な、砂型鑄造評価システムの開発を行うことが出来た。熱分析、温度測定、ガス分析などを行う事で鑄物砂の総合的な評価が可能であり、開発の加速や基礎データの蓄積が自社で可能となった。また、それらを用いて本研究開発、複合化鑄物砂でのデータを得て、現場実験などのデータとの照らし合わせを行った。

以上のような内容に関して開発を実施し、無機粘結剤水ガラスを用いた環境負荷低減プロセスを実現するための商品開発において非常に大きな成果を得ることができた。