

セラミック焼成鋳型工法の開発

Development of Ceramic Mold Process for Steel Castings

技術本部 古河洋文*1

神戸造船所 渡辺 潔*2 山室 繁昭*3

従来の焼成鋳型工法より短時間で鋳型の製作が可能であり、数100 kg程度の鋳物まで適用できる新しい焼成鋳型プロセスを開発した。本工法の特徴は、主型の主骨材として高強度なムライトを、中子の主骨材には崩壊性が良好なポーラスムライトを採用し、バインダとしてのコロイダルシリカ配合量を少なくしてつき固めにより成型する点である。また微細なマグネシア粉末を少量添加することにより、短時間で鋳型を硬化させるとともに、焼成時に割れ及びはく離のない焼成鋳型用の塗型を開発した。現在高圧ポンプ用インペラ等の高能率、高品質な製造プロセスとして実生産に適用している。

We have successfully developed a ceramic mold process which achieves rapid molding and manufacturing large castings with good quality. Some of the important points in producing ceramic mold are the use of mullite ceramic for the mastermolds to achieve a large increase in strength and using porous mullite ceramic for the cores with a view to breaking them. Other merits of this process are adding magnesia powder for hardening the colloidal silica binder in a short time and developing a new coating material without cracking at the firing step. This ceramic mold process has been applied to manufacture pump impellers, runner vanes, etc.

1. ま え が き

ロストワックス法に代表される精密鋳造工法は、高温で焼成した鋳型中に溶鋼を注入することにより、薄肉で複雑形状の鋳造品を高寸法精度で高品質に製造することができるが、ワックス模型を製作する工程で金型を必要とするために、少量生産には不向きである。またワックスの強度面あるいはセラミックシェル鋳型を成型する過程での鋳型の強度面等から、一般には数十キログラム以下の小型製品に適用が限定されている。

一方、木型を用いて成型できる焼成鋳型工法として、ショウプロセス⁽¹⁾、ユニキャストプロセス⁽²⁾等がある。いずれもセラミックとバインダから成るスラリーを型内に流し込み成形し、これを固化させて生型とし、さらに高温で焼成して鋳型を製作する工法である。しかしセラミックをスラリー化するために多量のバインダを配合する必要があるため、乾燥及び焼成時に割れが発生しやすく、これらのプロセスも小型の鋳物に限定されるのが現状である。

そこで当社ではこれまで、

- (1) 数百キログラム程度の鋳物まで適用できること
- (2) 肉厚が数ミリメートルの薄肉鋳物の鋳造が可能なこと
- (3) 比較的短時間で鋳型の製作が可能なこと
- (4) 鋳造後の鋳型の崩壊性が良好なこと

を目標に、成型及び鋳造プロセスの開発を実施してきた。その結果、精密鋳造あるいは従来の焼成鋳型法のようなセラミックスラリーを使用しないで、つき固め方式による新しい焼成鋳型工法を開発し実製品の製造に適用したので報告する。

2. 新しい焼成鋳型工法の特徴

2.1 少ないバインダ量

従来の焼成鋳型工法はセラミックを型内に流し込み成形するためにセラミックに流動性を付与する必要がある。そのために多量の液状バインダを配合する必要があるが、例えば骨材をムライトにした場合の流動限界のバインダ容量とセラミック重量の比は約

0.4 (ml/g) である。それに対して、本開発の焼成鋳型工法はつき固め方式で成型するためにセラミックを流動化させる必要がなく、かつ高強度を発現するバインダの使用によりバインダの配合が少量でよい。本焼成鋳型でムライトを骨材とした場合のバインダ容量とセラミック重量の比は約0.11 (ml/g) と従来の焼成鋳型法の約1/4のバインダ量である。そのために乾燥時の収縮量が少なく、割れが発生しにくい。

2.2 硬化原理と硬化時間の短縮

本開発の焼成鋳型工法では、鋳型硬化用のバインダとしてコロイダルシリカ(シリカゾル)を採用した。このコロイダルシリカを乾燥だけで硬化するには数日程度の長時間を要する。短時間で硬化させるには、アルカリ性のコロイダルシリカ中に塩酸等を添加してコロイダルシリカ中の水素イオン濃度を変化させる方法があるが、多量の酸水溶液を添加する必要があるため、そのために硬化後の強度が低下し、しかも乾燥が困難になる。本焼成鋳型工法ではコロイダルシリカ中に微細なマグネシア粉末を少量添加することにより短時間で硬化を可能にした。コロイダルシリカは、負に帯電した数10 nm (ナノメートル) のシリカ粒子が水中に分散してコロイド化しているものである⁽³⁾。粒子表面には-SiOH基及び-OHイオンが存在し、アルカリイオンによって電気二重層が形成され、粒子間の反発により安定化している。これにマグネシアを添加すると、式(1)のように、



水酸基イオン(OH⁻)が供給され、これによりコロイダルシリカの電荷バランスが崩れて粒子同士が近接し、短時間でゲル化する。硬化する。

2.3 高温での変形が小さい

当社では焼成鋳型の開発過程でけい酸ナトリウム(水ガラス)をバインダとした鋳型を開発してきた経緯があるが、けい酸ナトリウムは約900 K以上で軟化する性質があり、そのために焼成過程及び鋳造後に鋳型が変形する問題があった。これに対してコロイダルシリカは耐軟化性に優れ、焼成時及び注湯後の鋳型の変形が小さい。

*1 高砂研究所製造技術開発センター主務 *2 プラント工作部
*3 プラント工作部主務

3. 鑄型製作材料及び評価試験方法

3.1 鑄型製作に使用した材料

本焼成鑄型工法では高強度が要求される主型用のセラミック骨材として合成ムライト粒子（以後はムライトと記述する）を使用し、強度と崩壊性の両面が要求される中子用の骨材としてポーラス状の人造ムライト粒子を採用した。また主型及び中子の強度増加材として粒径の小さなジルコン粉末を骨材として配合し、硬化促進材として微細なマグネシア粉末を使用した。さらに主型及び中子の塗型用骨材として平均粒径 2 μm の微細ジルコン粉末を採用した。これらの化学組成及び平均粒径は表 1 に示すとおりである。

表 1 使用材料の化学組成と平均粒径
Chemical composition and mean diameter of ceramic

	化学組成 (mass %)	平均粒径 (μm)			
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Zr ₂ O ₃	MgO
主型用主骨材	合成ムライト	70	28	—	700
中子用主骨材	ポーラスムライト	61	37	—	350
強度増加材	ジルコン	—	35	65	10
塗型骨材	ジルコン	—	35	65	2
反応促進材	マグネシア	—	2.4	—	96.1

またバインダであるコロイダルシリカは、無水けい酸（シリカ）を 20 mass % から 50 mass % まで含有する各種濃度のものがあるが、評価試験ではシリカ含有量が 30 mass % 及び 50 mass % のものについて試験した。

3.2 評価試験方法

主骨材であるムライトあるいはポーラスムライトと補強材であるジルコン粉末を混合したセラミックにバインダ及び硬化促進材であるマグネシア粉末を添加し、万能混練機で混練した後に木型中で直径 50 mm、高さ 50 mm の形状につき固め成型した。そのまま常温で送風乾燥した後に木型から試験片を取出して、さらに種々の温度の加熱炉中にて加熱乾燥し、引続き大気雰囲気電気炉にて各種温度で 1 h 焼成した。この送風乾燥後及び焼成後の鑄型試験片を圧壊強度試験に供した。圧壊強度は 3 個の試験片の平均値を採用した。

4. 鑄型製作条件の適正化

4.1 鑄型強度に及ぼすバインダ量の影響

シリカ含有量が 30 mass % 及び 50 mass % のコロイダルシリカをバインダとしたときの各工程での鑄型の圧壊強度を測定した結果、シリカ含有量の多いコロイダルシリカの方が高強度を発現することを把握した。すなわちシリカ含有量の多いバインダの方が同一鑄型強度を得るためには、バインダ配合量が少なくなるために乾燥面で有利であり、本焼成鑄型工法ではバインダとしてシリカ含有量が 50 mass % のコロイダルシリカを選定した。

セラミック骨材に対するコロイダルシリカバインダの配合割合は鑄型の強度、造型性の面から決定しなければならない。まず鑄型強度面では、抜型時のハンドリング及び鑄造後の溶湯重量に耐えるために主型はなるべく高強度である必要がある。一方中子は鑄造後の崩壊性が良好である必要があり、鑄型強度が大きすぎると崩壊性が悪くなることから主型以下の強度であるのが望ましい。したがって本焼成鑄型工法では、抜型時の鑄型強度を主型は 2 MPa 以上、中子は 1 MPa 以上、焼成後の強度を主型は 8 MPa

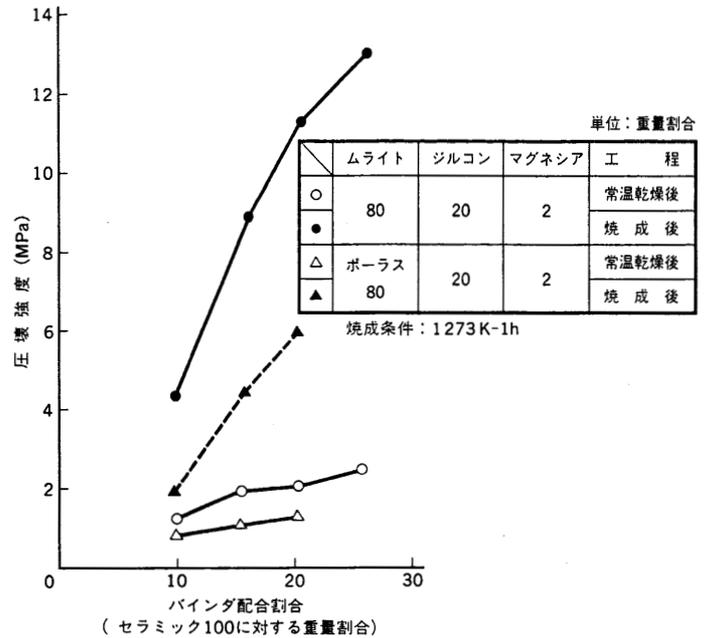


図 1 鑄型強度に及ぼすバインダ配合割合の影響
バインダ配合割合が増加すると鑄型強度が増大し、セラミック 100 に対してバインダ 20 で目標強度を満足する。
Effect of mixing ratio of colloidal silica on squeezing strength of mold

以上、中子は 4~8 MPa を目標値とした。

主骨材がムライト及びポーラスムライトの場合の常温乾燥後すなわち抜型時の鑄型の圧壊強度及び 1273 K で 1 h 焼成後の圧壊強度に及ぼすバインダ配合量の影響を図 1 に示す。これよりバインダの必要配合量はムライトが主骨材の場合セラミック 100 に対して 15 重量割合であり、ポーラスムライトが主骨材の場合には 13 重量割合である。乾燥の観点からはバインダ量が少ない方が望ましく、したがって本焼成鑄型工法ではこの最少限度のバインダ量を採用した。

4.2 鑄型強度に及ぼすジルコン粉末配合量の影響

なるべく少ないバインダ量で鑄型強度を増大するためにはセラミック粒子の接触界面積を増大することが有効であり、主型の主骨材であるムライト及び中子の主骨材であるポーラスムライトに微細なジルコン粉末を添加したセラミック組成について検討した。常温乾燥後及び 1273 K で 1 h 焼成した後の鑄型の圧壊強度に及ぼすジルコン粉末配合割合の影響を図 2 に示す。ジルコン粉末配合割合の増加とともに鑄型強度が増大する。大きな鑄型になれば必要強度が増大し、この場合にはジルコン粉末の配合割合を多くすることにより対処可能である。本開発では主型及び中子ともジルコン粉末の配合割合を 20 mass % とした。

4.3 可使用時間に及ぼす促進材添加量の影響

硬化促進材であるマグネシア粉末を添加すると短時間にコロイダルシリカがゲル化し、ある程度バインダのゲル化が進行した後に造型すると必要鑄型強度が得られない。硬化促進材の添加後に一定時間内に造型する必要がある。すなわち可使用時間が存在する。この可使用時間の目安は図 3 に示したとおりであり、マグネシア添加量が多くなると短時間に硬化し、可使用時間も短くなる。また可使用時間はマグネシア添加量によって調節可能である。

4.4 鑄型の乾燥条件

硬化促進材としてのマグネシアの添加で短時間に約 0.5 MPa の強度を得ることができるが、これだけでは強度不足であり、抜型する前に乾燥により強度を増大する工程が必要である。まず鑄

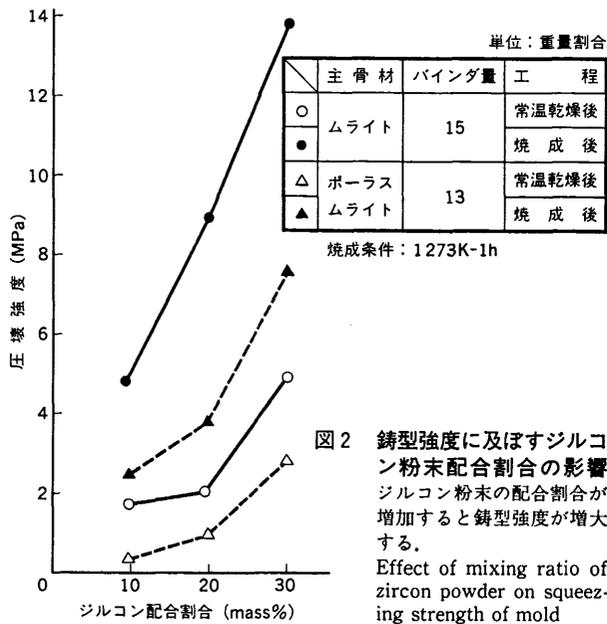


図2 鑄型強度に及ぼすジルコン粉末配合割合の影響
ジルコン粉末の配合割合が増加すると鑄型強度が増大する。
Effect of mixing ratio of zircon powder on squeezing strength of mold

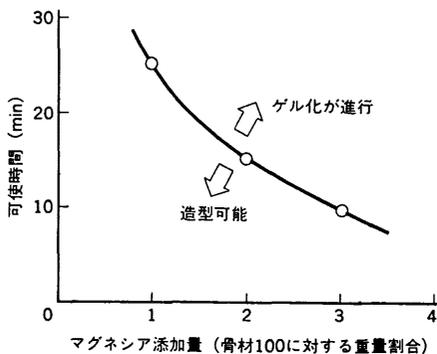


図3 可使用時間とマグネシア添加量の関係
可使用時間は硬化促進材であるマグネシア粉末の添加量によって調節可能である。
Relation between usable time and adding of magnesia powder

型を木型内で6h常温送風乾燥することにより、抜型に必要な強度を得ることができる。その後さらに573Kにて3hの加熱乾燥により、焼成時の割れを防止することが可能である。本焼成鑄型工法では、短時間での抜型及び乾燥時間の短縮のため、造型後に常温送風乾燥並びに加熱乾燥の工程を採用した。

4.5 鑄型の焼成温度

ムライト及びポーラスムライトを主骨材とし、各温度で1h焼成したときの鑄型強度に及ぼす焼成温度の影響を図4に示す。1073K以上で焼成すれば目標強度を得ることができる。本焼成鑄型工法では焼成温度を1273Kとした。

5. 焼成鑄型用塗型材の開発

本焼成鑄型工法は、表1に示したように比較的粒径の大きなセラミックを主骨材として造型するために、鑄型の表面粗さが良くない。そのために鑄物の表面粗さ向上を目的とした塗型を施す必要がある。しかし一般に砂型鑄造に使用されている塗型は有機物質を主なバインダとしているために、これを焼成鑄型に適用すると焼成過程でバインダが熱分解により気化し、塗型層の強度及び鑄型との密着性が小さくなって、焼成時に塗型の割れ及びはく離が発生するという問題がある。したがって焼成鑄型工法の開発の一環として表2に示す新しい塗型材料を開発した。本塗型の特徴

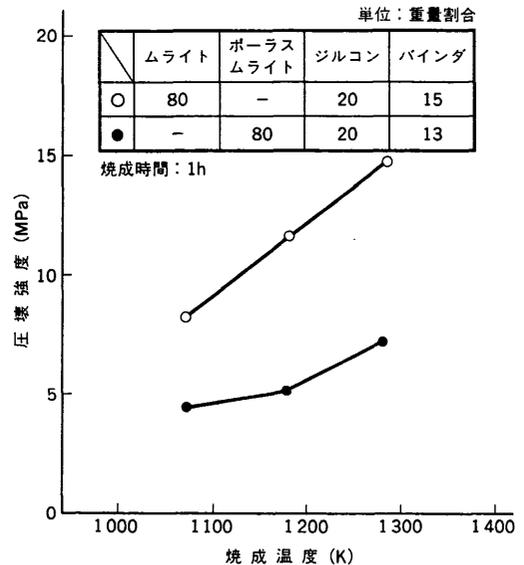


図4 鑄型強度に及ぼす焼成温度の影響 1073K以上の焼成により必要強度を得ることができる。
Effect of sintering temperature on squeezing strength

表2 塗型材の配合割合
Mixing ratio of mold coating material

		配合重量割合
骨 材	ジルコン	100
バインダ	コロイダルシリカ (50 mass%)	10
増 粘 剤	有機エマルジョン	3.3
分 散 剤	無機エマルジョン	2
沈降防止剤	有機ベントナイト	1
溶 媒	水	25

表3 焼成鑄型工法の適用製品例
Some applied castings of ceramic mold

製品名称	材質	製品重量 (kg)	概略サイズ (mm)
水車用ランナベーン	SCS 6	100	500×800
高圧ポンプ用インペラ	SCS 13	20	φ250, ポート幅8

は、平均粒径が2μmの微細なジルコン粉末を採用して塗型自体の表面粗さを向上させた点と、焼成により高強度を発現するシリカ含有量の多い(50 mass%)コロイダルシリカを使用して塗型の強度及び鑄型との密着力を増大させ、焼成時の塗型の割れ及び鑄型からのはく離を防止した点である。

6. 焼成鑄型工法の実製品への適用

新しく開発した焼成鑄型工法を中子を要しない水車用ランナベーンと中子を必要とする高圧ポンプ用インペラに適用した。製品の材質、重量及び大きさは表3に示すとおりである。焼成鑄型工法での鑄型の製作及び鑄造工程の概略を図5に示す。本工法によるランナベーンの主型の組立て状況及び製品の外観を図6に、またインペラの中子、中子と主型の組立て状況及び最終製品の外観を図7に示す。両製品ともガス欠陥等の鑄造欠陥がなく、寸法精度及び表面粗さの点でも問題のないものであった。特に中子を有するインペラでは、ポーラスムライトを使用した中子の崩壊性が良好であり、マグネシア粉末の添加によるコロイダルシリカパイ

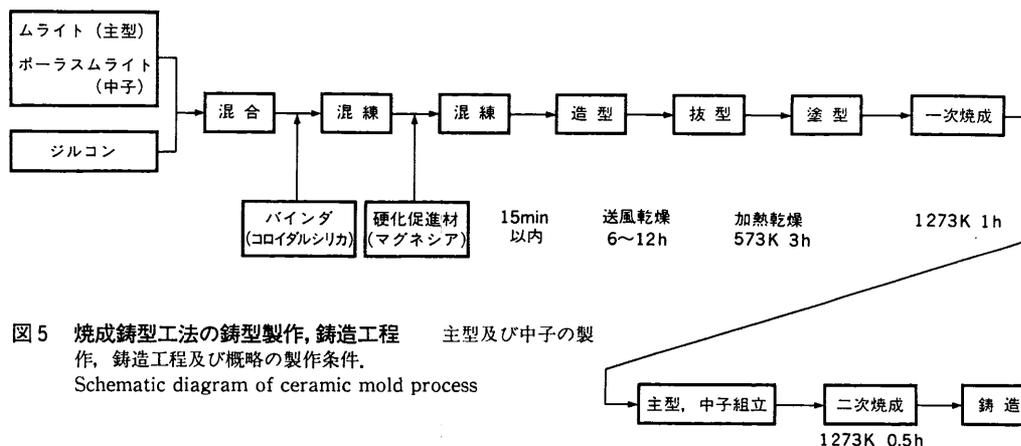
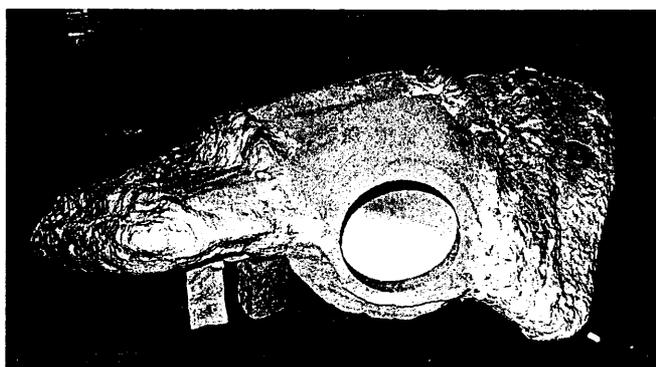
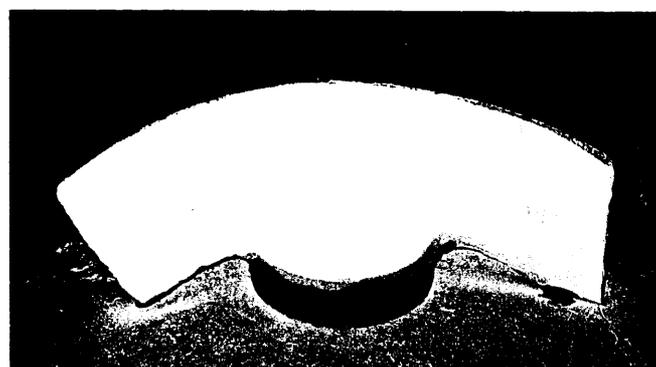


図5 焼成鑄型工法の鑄型製作, 鑄造工程 主型及び中子の製作, 鑄造工程及び概略の製作条件.
Schematic diagram of ceramic mold process



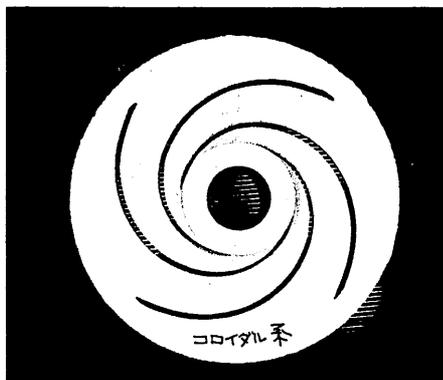
(a) 一次焼成, 組立後の鑄型



(b) 鑄物 (表面浸透探傷状況)

図6 水車用ランナベーンの鑄型と製品の外觀
Ceramic mold for runner vane and product

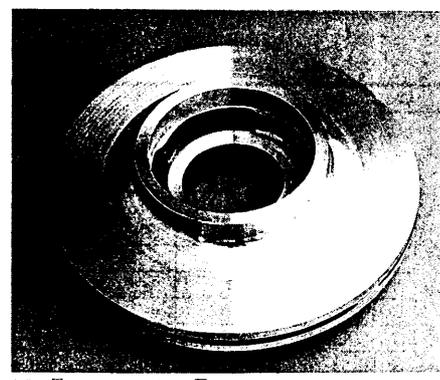
組立て後の水車用のランナベーンの鑄型と鑄物の外觀。



(a) 一次焼成後の中子



(b) 中子と主型の組立状況



(c) 最終製品

図7 高圧ポンプ用インペラの中子, 鑄型組立て状況及び加工後の鑄物外觀 高圧ポンプ用インペラの焼成後の中子, 中子と主型の組立て状況及び機械加工後の製品.
Ceramic core, fabricated mold for pump impeller and product

ングの短時間硬化及びつき固め方式にすることによるバインダ量の減少に基づく短時間乾燥等の造型時間の短縮と併せて, 従来の焼成鑄型法に比較して大幅な製造工程の短縮が可能となった。現在, 本プロセスを上記製品等の実生産に適用している。

7. あとがき

鑄型の高強度化と崩壊性の観点からムライトあるいはポーラスムライトを主成分とし, バインダとしてシリカ含有量の多いコロイダルシリカを, さらに硬化促進材としてマグネシア粉末を使用したつき固め方式による新しい焼成鑄型工法及び焼成鑄型用の塗型を開発した。現在, 本焼成鑄型工法にて高圧ポンプ用インペラ

等の実生産を行っており, 従来の焼成鑄型法に比較して工程の短縮, 製造コストの低減が可能になった。なお本技術は鑄造用の鑄型だけでなく, 特に大型で厚肉の構造用セラミックの高能率な製造法としても利用可能であり, 固体燃料電池の部品製作等へも応用している。

参考文献

- (1) 特公昭 33-8264
- (2) U. S. Patent No.3172176
- (3) スノーテックス, 日産化学工業(株)技術資料