



Title	フラン自硬性鋳型の積層造形
Author(s)	富田, 祐輔
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/76546">https://doi.org/10.18910/76546</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

フロン自硬性鋳型の積層造形

富 田 祐 輔

2019 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科



# 目次

第1章 緒論 .....	1
1. 1 目的 .....	1
1. 2 本論文の構成 .....	3
第2章 砂型の積層造形の現状と問題点 .....	7
2. 1 鋳型の積層造形の現状 .....	7
2. 1. 1 精密鋳造用のモデルを作製する積層造形 .....	7
2. 1. 2 砂型鋳造用の砂型を作製する積層造形 .....	8
2. 2 フラン自硬性鋳型の歴史と現状 .....	10
2. 2. 1 フラン自硬性鋳型の開発経緯 .....	10
2. 2. 2 フラン自硬性鋳型の反応機構 .....	12
2. 2. 3 フラン自硬性鋳型における砂の再生利用 .....	14
2. 2. 4 フラン自硬性鋳型における人工砂の導入 .....	14
2. 2. 5 鋳造用の砂及び砂型に求められる性能と評価方法 .....	16
2. 2. 5. 1 粒度指数 .....	16
2. 2. 5. 2 通気度 .....	17



2. 2. 5. 3 強熱減量 .....	17
2. 2. 5. 4 酸消費量 .....	18
2. 2. 5. 5 熱膨張率 .....	18
2. 2. 5. 6 強度 .....	22
2. 3 フラン自硬性鑄型の問題点 .....	23
2. 3. 1 硬化速度の変動 .....	23
2. 3. 2 分解ガスによる溶湯の汚染 .....	24
2. 3. 3 鑄型物性値の原理的な未解明点 .....	24
2. 4 フラン自硬性鑄型を応用した積層造形砂型の問題点 .....	24
2. 4. 1 硬化速度の変動 .....	25
2. 4. 2 分解ガスによる溶湯の汚染 .....	25
2. 4. 3 表面品質 .....	25
2. 4. 4 生産性とコスト競争力 .....	28
第3章 砂型の充填率と強度の関係 .....	37
3. 1 緒言 .....	37
3. 2 実験方法 .....	38
3. 2. 1 砂型の積層造形装置の設定値と強度及び充填率の測定方法 .....	38

3. 2. 2	ワークスペース内の砂型の充填率分布と強度分布の関係	41
3. 2. 3	破断面に現れる砂粒の結合点数と強度の関係	41
3. 3	ワークスペース内の砂型の充填率分布	42
3. 4	砂型の強度に及ぼす充填率の影響	43
3. 5	砂型の表面結合点数に及ぼすかさ密度の影響	45
3. 6	砂型強度の定式化に関する考察	46
3. 7	結言	50
第4章 積層造形砂型の強度に及ぼす積層ピッチと樹脂添加量の影響		53
4. 1	緒言	53
4. 2	実験方法	54
4. 2. 1	積層ピッチと砂型強度の関係	55
4. 2. 2	樹脂添加量と砂型強度の関係	56
4. 3	積層ピッチと砂型強度の関係	57
4. 4	樹脂添加量と砂型強度の関係	61
4. 5	砂型の積層造形における生産性	64
4. 6	結言	64

第5章 熔融法人工砂の積層造形における粒子径の影響 .....	67
5. 1 緒言 .....	67
5. 2 実験方法 .....	68
5. 2. 1 試料 .....	68
5. 2. 2 硬化剤混練砂の流動性評価 .....	69
5. 2. 3 熔融法人工砂を用いた積層造形試験 .....	70
5. 3 硬化剤混練砂の流動性評価 .....	71
5. 4 熔融法人工砂を用いた積層造形手法の開発 .....	76
5. 5 結言 .....	78
第6章 ステンレス鋳鋼の組織に及ぼす鋳型の種類と砂型厚さの影響 .....	81
6. 1 緒言 .....	81
6. 2 実験方法 .....	83
6. 2. 1 溶湯の調製 .....	83
6. 2. 2 鋳型の作製条件 .....	85
6. 3 浸炭現象に及ぼすバインダシステムの影響 .....	88
6. 4 浸炭現象に及ぼす砂型肉厚と塗型の影響 .....	91
6. 5 結言 .....	97

第 7 章 総括 .....	101
----------------	-----

謝辞

研究業績



# 第1章 緒論

## 1. 1 目的

2013年米国の当時のオバマ大統領による一般教書演説<sup>1)</sup>の中で、米国から海外に流出した製造業の回帰する技術として、また国民の生活を大きく変える技術として、3D PRINTERが取り上げられた。これを契機として付加製造(Additive Manufacturing: AM)は世界全体で大きく注目されることとなり、以降の技術トレンドとなる。

そのころ、日本の鑄造業界では少子高齢化による労働力不足、後継者不足、また技術の伝承の問題について深刻化がはじまっていた<sup>2,3)</sup>。鑄造業界では、各社が鑄造材質ごと棲み分けるだけではなく、製造数や製品サイズ等で専門化・細分化されている<sup>4)</sup>。自動車用鑄物のような大量生産品は大企業が内製することが多く、こういった企業は多くの工程が自動化された鑄造ラインを有している。逆に中小規模の企業ほど、小ロットの一般機械用部品などの多品種少量生産を請け負う傾向にあり、手作業で行う工程が多いのが現状である。小規模事業所ほどノウハウの継承が重要であるにも関わらず労働力の確保に難があり、さらに多品種少量生産においては砂型を製造するための木型が膨大となることから、保管スペースや資産管理の面で大きな負担となっている。こういった小規模事業所ほど、大幅な製造プロセスの革新と生産性の改善が求められており、まさに製造プロセスの変革期に差し掛かっていると言える。

そのような状況下で前述の世界的な積層造形のブームも起こり、鑄造の分野においても木型を使用せず直接的に砂型を製造する積層造形の技術が注目されることとなった。様々な積層造形プロセスの中で、特に有望視されているのは砂に対してフラン樹脂を選択的に印刷して硬化させるプロセスである<sup>5)</sup>。この方式では樹脂を印刷するプリントヘッドやワークスペースを大型化しやすいことから生産性を向上させやすい。Fig.1-1に本方式で製造された砂型の取り出し作業の写真を示す。人力では扱えないような大きな砂型であっても1日で複数と同時に造形可能であり、積層造形装置としては破格の高い生産性を有している。後処理の少なさや常温で扱える作業性の良さも相まって多品種少量生産への期待が大きい。

本方式の積層造形装置への期待は大きく今後一層の普及が見込まれるが、これまで本方式の積層造形装置のほとんどを製造していたのはドイツの企業であった。そこで生産性を更に



Fig.1-1 Photo of picking up an additive-manufactured sand mold (S-MAX, Exone). 1.26m<sup>3</sup> workspace is printed in 28h.

改善させた日本独自の装置を開発するべく、日本においても国家プロジェクトとして装置開発が推進された<sup>6)</sup>。

積層造形砂型が多品種少量生産に応用されることで、木型の在庫保管が3D CAD(Computer-Aided Design)データの保管に変わり、砂型の修正は手作業による木型の修正から3D CADデータの修正に代わることになる。さらに3D CADデータを中心に据えた製造工程に変化することによって、鋳造CAE(Computer-Aided Engineering)がより一層浸透すると予想され、熟練のカンで行われていた鋳造方案についても、先進的な鋳造CAEに切り替わるという付帯効果が期待できる。このように、CAD、CAE、AM、CAM(Computer-Aided Manufacturing)、IoT(Internet of Things)といった技術は相互補完的な関係にある。将来の小規模事業所の大変革を見据えたとき、積層造形の果たす役割は非常に大きい。

しかしながら、生産性を改善させる目的で装置の大型化・高速化が装置メーカー各社によ

り進められている一方で、積層造形により作製される砂型の素性についてはこれまでほとんど研究されていない。積層造形砂型の強度に及ぼす積層ピッチや樹脂添加量の影響は未だに明らかとなっておらず、製造コストの点で既存のプロセスを置き換えるほどの競争力を有していない点も課題である。一般的に砂型の強度は砂型の製造コストと相反する。樹脂添加量の低減は砂型の強度低下をもたらすが、同時に製造原価の低下ももたらす。積層ピッチの増大は砂型の強度低下をもたらすと予想されるが、生産性の大幅な改善が期待され、これはコスト低減に直結する。したがって、積層造形砂型の強度について理解を深めることは製造コストの改善にも繋がる。

本研究では、積層造形により製造した砂型の強度がどのように発現するかを明らかにするため、強度に及ぼす砂型のかさ密度の影響、樹脂添加量の影響、積層ピッチの影響について明確化することを目的とした。さらに、少量の樹脂添加で高強度の砂型を得るため熔融法人工砂を用いた積層造形プロセスを開発するとともに、積層造形砂型の具体的な応用先として有望なステンレス鋳鋼製品の製造技術の確立についても目的とした。

## 1. 2 本論文の構成

本論文は以下に示す7章から構成されている。

第1章	緒論
第2章	砂型の積層造形の現状と問題点
第3章	積層造形砂型の強度に及ぼすかさ密度および接触点数の影響
第4章	砂型の強度に及ぼす積層ピッチ及び樹脂添加量の影響
第5章	熔融法人工砂の積層造形に及ぼす粒子径の影響
第6章	ステンレス鋳鋼の浸炭組織に及ぼす鋳型プロセスの影響
第7章	総括

本論文の構成をFig.1-2に示す。

第1章では、本論文の研究背景および研究目的について述べた。

第2章では、砂型の積層造形およびフラン自硬性鋳型の現状と問題点について指摘した。



第3章では、積層造形砂型のかさ密度と強度の関係について調査した。積層造形砂型におけるかさ密度のばらつきを調査するとともに、強度に及ぼすかさ密度の影響についてその原因を明らかにした。

第4章では、積層造形砂型の積層ピッチと強度の関係を調査した。積層ピッチを変化させた際の強度の変化について、砂型のかさ密度の影響と樹脂の浸透の影響を切り分けて評価した。さらに樹脂添加量と強度の関係についても考察した。

第5章では、熔融法人工砂を用いた積層造形について、液体の硬化剤を添加した際に砂が凝集する原因について考察した。その結果から熔融法人工砂を適用可能な条件を明らかにした。

第6章では、積層造形砂型を用いて、ステンレス鋳鋼品を健全に製造するプロセスを確立した。3種類の自硬性鋳型を用いて鋳造した際のステンレス鋳鋼品の組織を比較評価した。さらに浸炭組織の生成に及ぼす砂型厚さの影響について明らかにした。

第7章では本研究で得られた知見を総括した。

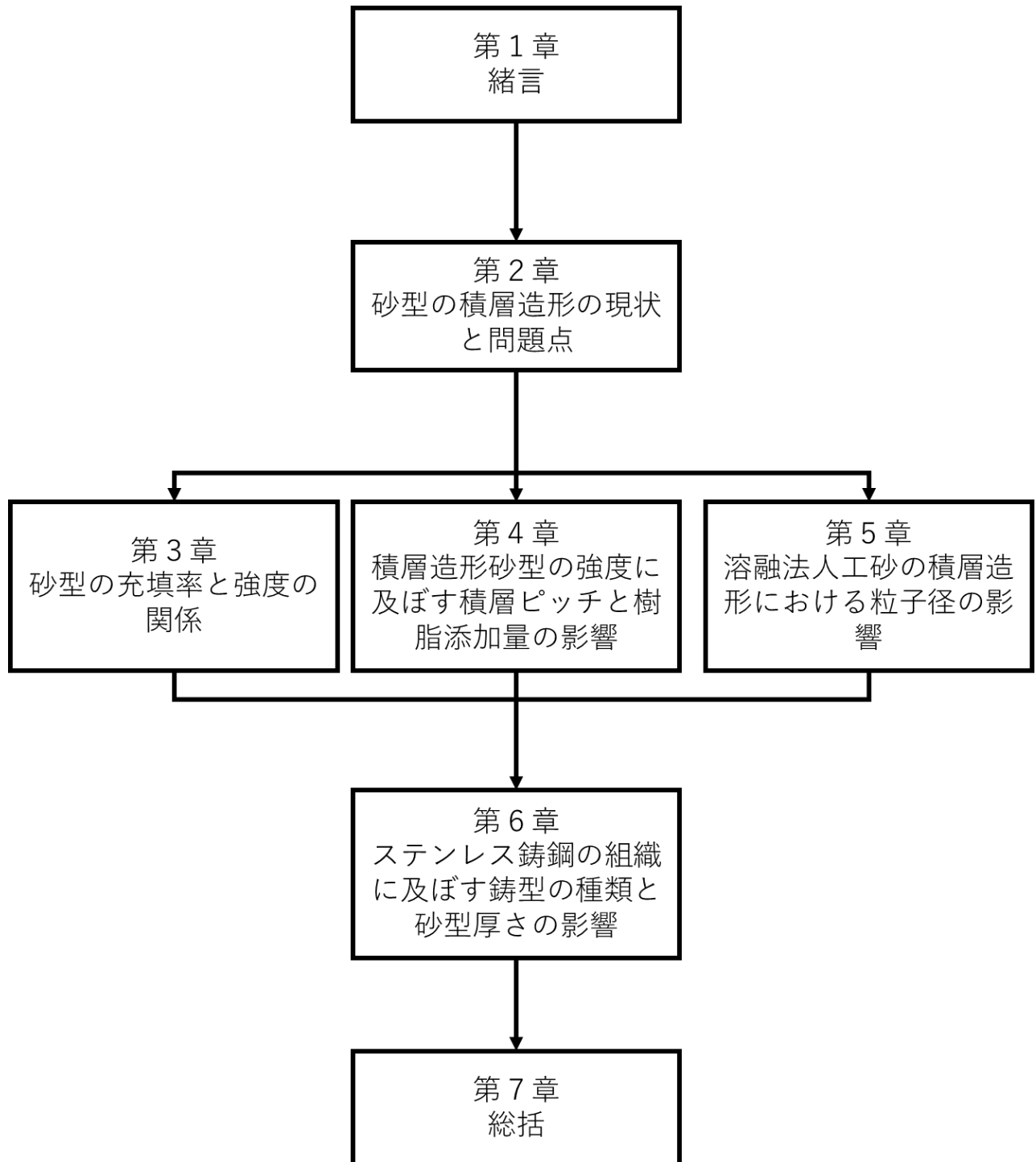


Fig.1-2. The structure of this thesis.

## 参考文献

- 1) The Obama White House: <https://www.youtube.com/watch?v=S7doAXkmGJw/>, (参照 2019-11-01).
- 2) 経済産業省, 財団法人素形材センター: 素形材技術戦略 -ものづくり基盤を支える素形材技術の羅針盤-, (2008), 43.
- 3) 中小企業庁: 我が国重要産業の国際競争力強化に向けた鑄造技術の高度化の方向性等に係る基礎調査, (2006).
- 4) 永島昂: 産業学会研究年報, 30(2015), 113.
- 5) R. Hochsmann, I. Ederer: U.S. Patent US6423255B2 (2002).
- 6) 遠山毅, 君島孝尚, 橋谷道明: 精密工学会誌, 82(2016), 613-618.

## 第2章 砂型の積層造形の現状と問題点

### 2. 1 鋳型の積層造形の現状

付加製造(Additive Manufacturing: AM)は日本では一般的に積層造形もしくは3Dプリンティングと呼ばれる。樹脂や金属の造形が注目されるが、同時に古くから鋳造にも応用されてきた。本章では、これまでに開発された付加製造技術のうち、鋳造のための積層造形技術に関して調査し、この技術の現状を把握する。

付加製造の起源は1980年に小玉により開発された光造形法<sup>1, 2)</sup>であるとされるが、その後様々な方式の製造技術が考案され、現在では付加製造技術はその方式により、ISO/ASTM 52900ではTable 2-1に示す7種類に一般に分類されている<sup>3)</sup>。鋳造分野での積層造形の応用には、用途の点から分類して大きく2種類存在する。精密鋳造用のモデルを作製する場合と、砂型鋳造用の砂型を作製する場合である。

#### 2. 1. 1 精密鋳造用のモデルを作製する積層造形

ロストワックス法は、最終製品の形状（モデル）をワックスで作製し、このワックスの周囲にセラミックスシェル層を成形した後に内部のワックスを除去し、代わりに溶融金属を流し込む鋳造法である<sup>4)</sup>。樹脂の積層造形品をもとに金属製品を製造するために、ロストワックスに用いるモデルを積層造形で製造する方法が検討され、現在では一般的に行われている。

Table 2-1 Seven Categories of Additive manufacturing<sup>3)</sup>.

Method	Outline
Vat photopolymerization	Curing liquid monomer of resin by light.
Material extrusion	Deposition by thin extrusion of flowable materials.
Powder bed fusion	Fusion by selective heating of powder bed.
Binder jetting	Curing by printing binder to powder bed.
Sheet lamination	Lamination and adhesion of film-like materials.
Material jetting	Deposition by injection of flowable materials.
Directed energy deposition	Deposition by supplying materials and heat energy.

このモデルの製造においては、特に光造形法(Vat photopolymerization)による方法がよく用いられている。光造形法は積層ピッチを非常に小さく設定することができ、なめらかな表面と微細な構造を得意とする手法である。補聴器や歯科などの医療分野や、指輪などの宝飾品の用途で実用化されており<sup>5)</sup>、比較的小さな铸造品の製造に向くプロセスである<sup>4,6)</sup>。

## 2. 2. 2 砂型铸造用の砂型を作製する積層造形

砂型を作製する積層造形技術は、精密铸造のそれよりも大きな製品に向くプロセスで、医療分野よりも工業分野で活用されている。歴史的にはエンジンを中心とした自動車用部品の試作を通じて発展してきた。

砂型を積層造形で作製する手法は、その製造方法から大きく2つに分かれる。ひとつはPowder bed fusionに分類される手法で、レジンコーテッドサンド(Resin Coated Sand: RCS)をレーザーにより硬化させるものである<sup>7-9)</sup>。この手法では大量生産で広く用いられているシェルモールドと同等の砂型を得ることができることから、他のプロセスで製造された砂型と組み合わせて自動車部品の試作などに用いられてきた<sup>10)</sup>。

もう一つの手法は、砂を積層し粘結剤を塗布する方法である。この手法はBinder Jettingに分類される。Binder Jettingの技術は1989年にSachsらにより開発された<sup>11,12)</sup>。これは、粉体にインクジェットで粘結材を選択的に塗布しCADデータ通りの形状を得る手法で、当初は石膏粉末に対して水系のバインダーを印刷するプロセスとして開発された<sup>11,12)</sup>。この手法ではフルカラーの模型を作製でき、造形時にサポート材が不要という特徴を持つ。さらに、それまで主流であった光造形法(Vat photopolymerization)や粉末床焼結積層法(Powder bed fusion)と比べて圧倒的に高速という利点がある<sup>13)</sup>。この方式による装置はZ corporationから3D Printing (3DP)の商標で販売され、今日の3D Printerの直接の語源となっている。このBinder Jettingの技術を応用した鋳型の製造方法はこれまでに多数開発されている。これまでに開発されたプロセスの例を以下に列挙する。

- ー 石膏粉体に対して水系のバインダーを印刷する方法<sup>11,12)</sup>
- ー セラミック粉体に対してコロイダルシリカを印刷する方法<sup>14)</sup>
- ー フラン樹脂を散布した砂に対して酸硬化剤を印刷する方法<sup>15)</sup>
- ー 酸硬化剤を混練した砂に対してフラン樹脂を印刷する方法<sup>16-18)</sup>

- ー セメント粉末を混練した砂に対して水系のバインダーを印刷する方法<sup>19)</sup>
- ー 水ガラスを混練した砂に対してエステル系硬化剤を印刷する方法<sup>20)</sup>
- ー 砂に対して熱硬化性フェノール樹脂を印刷し加熱する方法<sup>21)</sup>

以上の中でも、硬化剤を混練した砂に対してフラン樹脂を印刷する方法は、品質、生産性、コストの点から総合的に特に優れているため<sup>9,22)</sup>、複数の企業から装置が発売されており、多品種少量生産への期待が大きい。このフラン自硬性鋳型を積層造形に応用した例は、ドイツで装置が市販されたのがはじまりである。2019年現在では、装置を販売しているメーカーにはドイツのVoxeljet AG<sup>23)</sup>、米国のExOne<sup>24)</sup>、中国のKocel<sup>25)</sup>、日本のシーメット株式会社<sup>26)</sup>などがある。いずれの装置も積層造形としては非常に高速で大容量であることを特徴としており、多くの製品で1m<sup>3</sup>を超えるワークサイズと40L/h以上の造形速度を有する。

日本においてもこの方式の積層造形が有望視され、国家プロジェクトとして装置開発が推進された。2013年6月の閣議決定<sup>27)</sup>の中で、積層造形技術の研究開発を国家プロジェクトで推進することが盛り込まれたことをふまえ、翌年の2014年に新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託研究として、技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構（TRAFAM）<sup>28-30)</sup>が設立された。TRAFAMには2つの開発プロジェクトが存在し、ひとつは電子ビームおよびレーザーにより金属粉末を溶融結合させる積層造形装置の開発であり、もうひとつが、このインクジェット印刷によりフラン自硬性鋳型を得る積層造形装置の開発である。後者の砂型の積層造形装置については、固体の酸硬化剤をコーティングした砂（Catalyst Coated Sand: CCS）を薄く積層し、フラン樹脂をインクジェット印刷する方式が開発された<sup>31,32)</sup>。砂型の研究プロジェクトは2018年度で終了し、100L/h以上の造形速度を有する装置がシーメット株式会社から発売されている。

前述の通り、砂型の積層造形の大きな目的は自動車用部品の試作開発である。自動車用の鋳造部品はそのほとんどがアルミニウム合金であり、砂型の積層造形においても自動車向けにアルミニウム合金の鋳造用途での利用が多い。ケイ砂のフラン自硬性鋳型を用いた鋳鉄・鋳鋼の鋳造では後述するベーニング欠陥が多数発生することから、当該分野での応用はほとんど行われてこなかった。しかし、ケイ砂と人工砂を混合した砂を用いることでベーニング欠陥を抑制できることが明らかになり、鋳鉄及び鋳鋼材質への適用が進むこととなった<sup>33)</sup>。

## 2. 2 フラン自硬性鑄型の歴史と現状

砂型鑄造では、これまでに様々な砂型の製造プロセスが開発され、現在でも多様なプロセスが実用に供されている。多様なプロセスが現存する理由は、それぞれに利点と欠点が存在しており、用途に合わせて使い分けられているためである。砂型の積層造形技術においても、これらの様々な製造プロセスを応用している。したがって、フラン自硬性鑄型を応用した積層造形においても、フラン自硬性鑄型の持つ利点と欠点を有しており、それらが実用上の応用の限界を決めることになる。本章では、他のプロセスと比較したときのフラン自硬性鑄型の立ち位置と、これまでの研究について調査することを目的とする。

### 2. 2. 1 フラン自硬性鑄型の開発経緯

砂型鑄造において、現在では生型及び乾燥型を普通鑄型と呼び、それ以外のすべての砂型製造プロセスをまとめて特殊鑄型と呼ぶ。現在使用されている鑄型の分類をFig.2-1に示す。このうち、少なくともベントナイトの利用が始まった1920年代以降から現代まで、鑄鉄の大量生産においては生型を用いるのが基本である。生型は砂を粘土と水でつき固めた鑄型で、砂はほぼ完全に再利用され、サイクルタイムも短いことから低コストで大量に製造することができる。一方で、多品種少量生産においては扱いが難しいため適用されにくく、また鑄型強度が低いため1tを超えるような大きな製品には適用が難しい。こういった大型製品や多品種少量の鑄鉄製品の製造分野においては、その鑄型の製造プロセスは時代により変化してきた<sup>35,36)</sup>。

これらの製造には、古くは乾燥型を用いていた。乾燥型は粘土分の多い砂を水で練って成形した後乾燥させて使用するものである<sup>35,36)</sup>。有史以前から使用されている手法であるため、その様式は地域や時代により様々である。その後、19世紀にはCO<sub>2</sub>型と呼ばれる水ガラスを粘結剤とした砂型が開発されており、1950年代から使われるようになった<sup>37)</sup>。CO<sub>2</sub>型は水ガラスと砂を混練したものを型に詰め、CO<sub>2</sub>ガスを通気させ硬化するプロセスである。砂型製造に熟練を要しないことと、時間のかかる乾燥工程がなくなることで生産性が向上した。

しかしながら、鑄鉄溶湯の熱により水ガラスが溶融することから、高温で砂型の変形がおこりやすく、また鑄造後の砂落としや砂の再利用に難があった。そんな中、フラン自硬性砂型は1940年に米国で開発された<sup>38)</sup>。樹脂を粘結剤とした砂型は、溶湯の熱により粘結剤が分解されるため、鑄造後に製品から砂を落とすのが容易というメリットがある。また鑄造時に

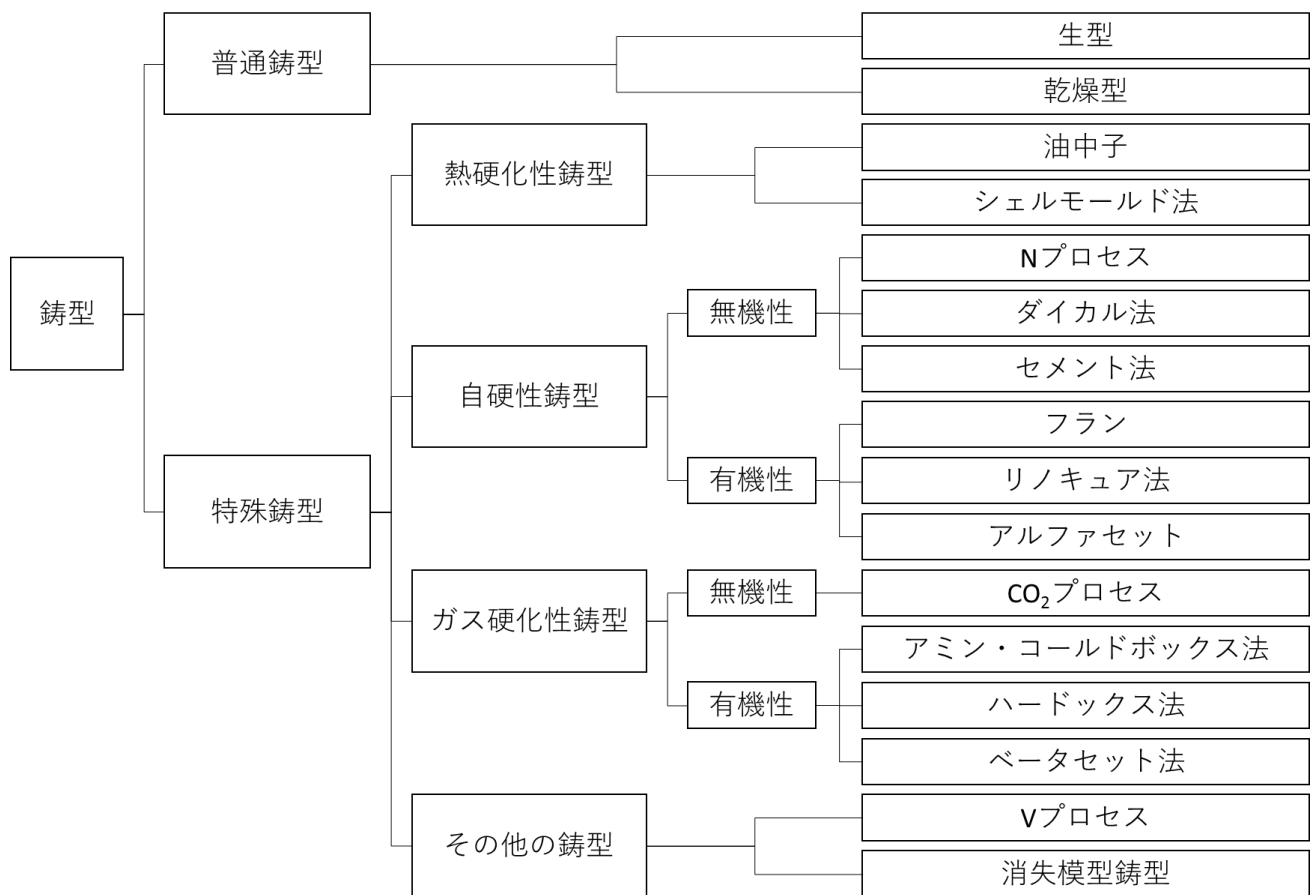


Fig.2-1. Classification of molding processes<sup>34)</sup>.

砂が溶融しないため、砂の再利用が容易である。開発当初は硬化剤としてリン酸が使用されていたが、1970年代に有機スルホン酸を主成分とした硬化剤が開発されてから硬化特性が改善され、広く普及することとなった<sup>39)</sup>。有機自硬化性鑄型としては他にアルキッドウレタン自硬化性鑄型(リノキュア)<sup>40)</sup>、フェノールウレタン自硬化性鑄型(ペプセット)<sup>41)</sup>、アルカリフェノール自硬化性鑄型(アルファセット)<sup>42)</sup>などが開発された。

有機自硬化性砂型は、予め砂に硬化剤と粘結剤を混練しておいて、型に込めると徐々に反応が進行し、強度が発現する。自硬化性砂型の特徴としては、ミキサーと型以外の設備が不要で初期コストが低い点と、硬化を待ち離型するのに少なくとも10分以上の時間を要することである。有機自硬化性鑄型は木型に対して人力で砂を込めつけるのが一般的である。例えばサイクルタイムを30分とすると、1日8hの稼働で1セットの木型から得られる砂型は16個にしかない。有機自硬化性鑄型は安い初期投資と長いサイクルタイムを持つことから、多品種



少量生産向けのプロセスであるといえる。

## 2. 2. 2 フラン自硬性鋳型の反応機構<sup>43-45)</sup>

フラン樹脂とは、フルフリルアルコールをモノマーとして、これを酸触媒存在下で主に脱水縮合させたものをいう。フラン樹脂の初期重合反応はFig.2-2に示すような過程で進行し、水の脱離により重合する場合と、水とホルムアルデヒドの脱離による重合の場合があるとされる。付加重合も発生し、最終的にFig.2-3に示すような三次元の網目状構造を形成する。こ

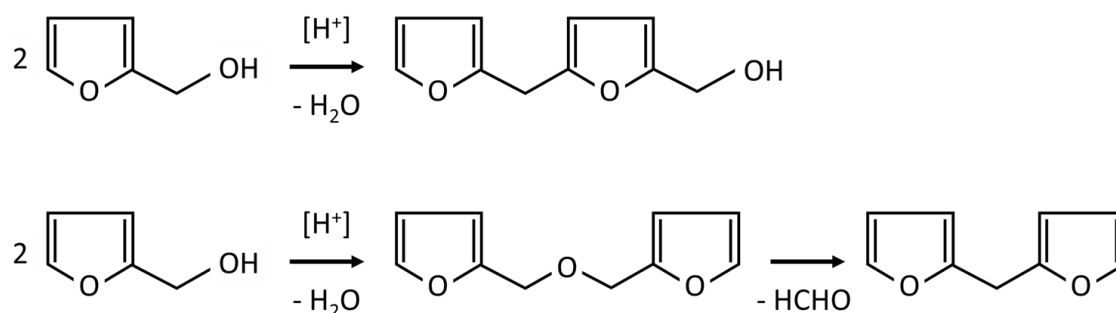


Fig.2-2. Initial reaction of polymerization of furfuryl alcohol.

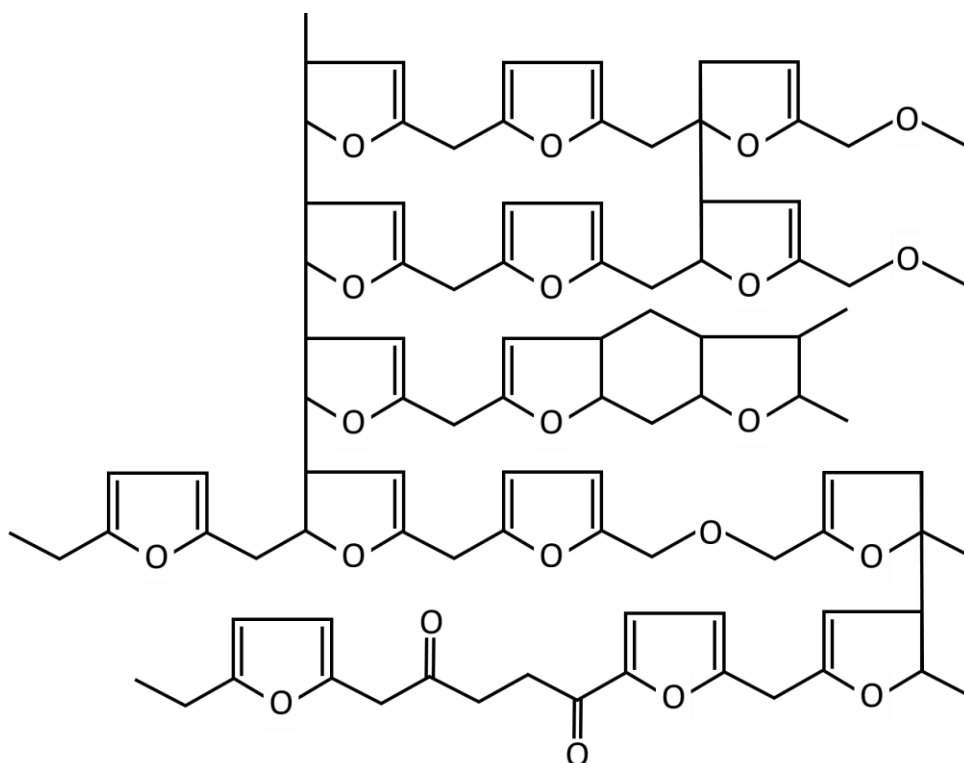


Fig.2-3. Structure of furan resin.

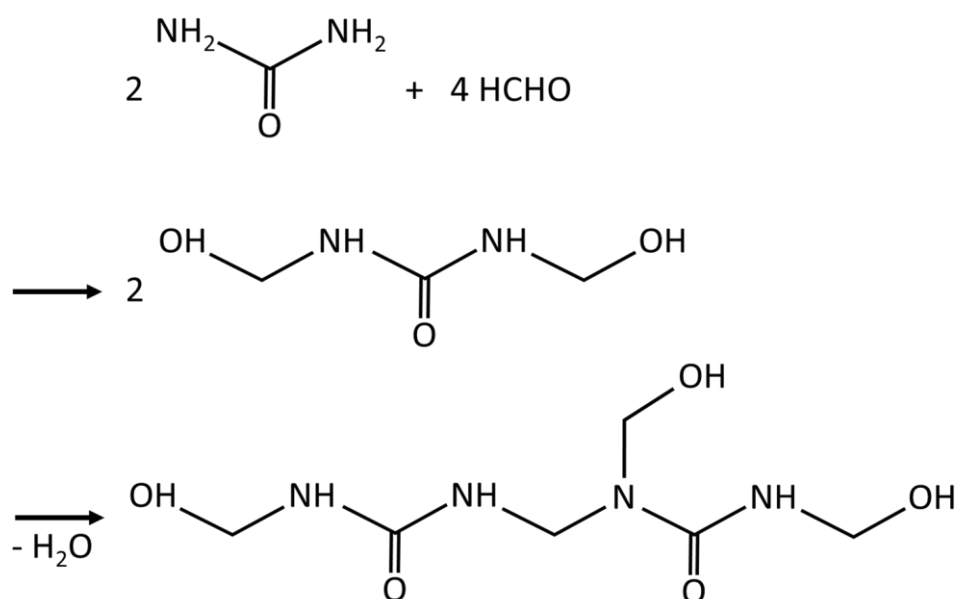


Fig.2-4. Initial reaction of polymerization of urea and formaldehyde.

の反応は発熱反応であり，温度が高いほど反応の進行が早まる．通常は砂の熱容量に対して反応による発熱量が少ないため温度の上昇は限られるが，樹脂と硬化剤を直接混練すると発火温度を超え爆発的に反応が進行することがあり，注意が必要である．

酸触媒としては，どのようなものでもある程度の効果が得られるとされるが，現在では硫酸とアルキルスルホン酸の混合物が一般的である．主となる反応が脱水縮合反応であるため，発生した水分が系外に排出されるかどうかは反応性を左右することになる．砂型表面では発生した水分が蒸発しやすいため反応が十分に進行するが，砂型内部では反応の進行が遅いことがある．この現象は深部硬化不良として知られている．フラン自硬性鑄型が開発された当初はリン酸系の硬化剤が用いられていたが，アルキルスルホン酸系の硬化剤が開発されることでこの深部硬化の問題が大きく改善された<sup>39)</sup>．近年では注湯時の臭気を低減するために反応中に塩酸を生成させ硬化剤として機能させるもの<sup>46)</sup>や，夏場などの高温時に反応速度を抑制する目的で乳酸のようなカルボン酸が添加されたもの<sup>47)</sup>なども開発されている．

市販されているフラン樹脂には，フルフリルアルコールの他に，尿素，ホルムアルデヒド，フェノール，水などが含まれている．その分量はグレードによって異なり，一般的にフルフリルアルコールの含有量から大きく三種類に分類されている．フルフリルアルコール濃度が80%以上のグレードを高フラン(ハイフラン)と呼び，主に鑄鋼用として用いられる．逆に尿素や水分の含有量が多く，フルフリルアルコール濃度が40-60%のグレードを低フラン(ロー

フラン)と呼び、主に鑄鉄用として用いられる。フルフリルアルコール濃度が上記2種の中間にあたるものは中フランと呼ばれる。尿素については、多くなるほど硬化特性が改善される反面、溶湯の熱により発生する分解ガス中に窒素ガス成分が増え、ガス欠陥の原因となることがある。尿素とホルムアルデヒドの重合反応をFig.2-4に示す。また、特に日本において、フルフリルアルコールは消防法の危険物において引火性液体に定められる。引火点を引き上げ、保管上の安全性を高める目的から水分が添加されたグレードについても市販されている。

### 2. 2. 3 フラン自硬性鑄型における砂の再生利用<sup>43-45)</sup>

フラン樹脂により硬化した砂を解砕し、再度フラン樹脂を添加して硬化させた場合には、砂型の強度が上昇することが知られている。フラン自硬性鑄型の破壊は、樹脂と砂の剥離により発生する。くり返し樹脂を添加した場合に、以前に付着した樹脂と新しく添加した樹脂の間の結合力が、砂と樹脂の結合力より強いためである。したがってフラン自硬性鑄型の場合には以前に付着した樹脂を削ぎ落とすことなく新規樹脂を少量添加することで砂の再利用ができる<sup>48,49)</sup>。この特性は後述の強熱減量を0.7%以下に維持しなければ強度が十分に発現しないアルカリフェノール自硬性鑄型とは対照的である。フラン自硬性鑄型は再利用の際に機械的な研磨等が最小限で済むことから砂の減耗が少なく再生利用の際のコストが安い。また再利用した砂の場合には特に樹脂添加量が少なく済むために薬剤のコストも少ない。こういった特徴から、有機粘結剤を用いた鑄型の中ではフラン自硬性プロセスが最も安価であるとされている。

### 2. 2. 4 フラン自硬性鑄型における人工砂の導入

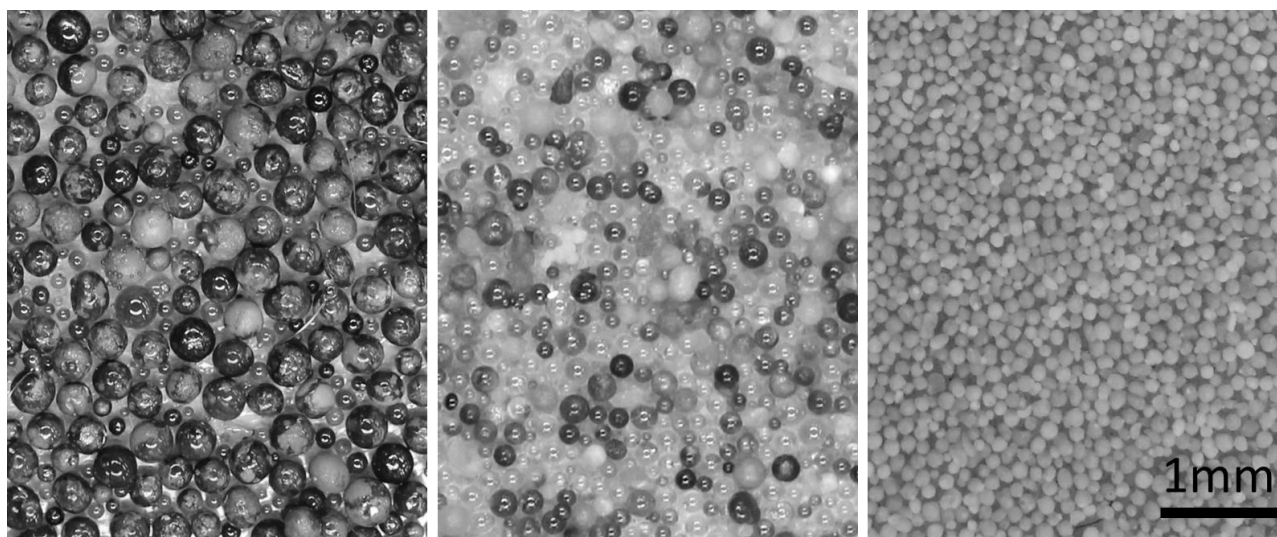
通常、鑄造用の砂といえば天然に産出されたケイ砂が一般的である。ケイ砂以外の天然に産出されている砂としては、鑄鋼用に使われるクロマイトサンド、北海道などの一部地域で使用されていたオリビンサンド、資源の枯渇により現在ではほとんど使用されていないジルコンサンドなどがある<sup>50,51)</sup>。

2000年代に入り、主に日本でフラン自硬性鑄型への人工砂の適用が始まる<sup>52)</sup>。現在の人工砂は主に3種類の製法により作製され、それぞれ、溶融法もしくは電融風砕法(Electromelted atomized method)<sup>53)</sup>、火炎溶融法(Flame fusion method)<sup>54)</sup>、焼結法(Sintering method)<sup>55)</sup>と呼ばれている。溶融法と呼ばれる方法は、溶融した材料をアトマイズし、液滴を空中で急冷

することで球形の粒子を得る方法である。火炎溶融法は、粉碎した原料を火炎中に落下させ、空中で溶融および凝固させることにより球状の粒子を得る方法である。焼結法は、原料スラリーをアトマイズ法で球状に造粒した後に高温で焼結させる方法である。Fig.2-5にそれぞれの方式で作製された人工砂を示す。いずれの方式の人工砂であっても、耐破碎性に優れることから再生利用の際の歩留まりが良い。発生する粉塵が少ないことから、鑄造工場の作業環境の改善を目的としても採用される<sup>56,57)</sup>。

このうち、フラン自硬性プロセスに早くから適用されたのは溶融法および火炎溶融法で作製された人工砂である。これらの人工砂は形状が真球に近く、滑らかな表面を持つことから、少量の樹脂添加で高い強度の砂型を得られることが大きな特徴となっている。なかでも火炎溶融法で製造された砂は、急冷によりガラス化率が高く、特に滑らかな表面と真球に近い形状を有しているために、砂型の強度面では有利である。ただし、ガラス化率が高い砂は繰り返し使用した場合に耐熱性が劣るという報告もある<sup>58)</sup>。

一方で、焼結法の人工砂はフラン自硬性鑄型への適用が少ない。砂型強度が著しく低いためである。フルフリルアルコールは比較的粘性が低いことから、添加したフルフリルアルコールのほとんどが焼結体内部に浸透してしまうためであると考えられている<sup>59)</sup>。フラン自硬性鑄型では普及が進まなかった一方で、焼結法の人工砂はアルカリフェノール自硬性鑄型で



(a) Electromelted  
atomizing method

(b) Flame fusion method

(c) Sintering method

Fig.2-5. Macro pictures of the three kinds of artificial sand.

広く用いられるようになった。フェノール樹脂はフルフリルアルコールと比較して粘性が高いため、強度の問題が発生しない。

アルカリフェノール自硬性鋳型は主に鋳鋼の製造で用いられている。鋳鋼分野では以前よりクロマイトサンドを用いて鋳造が行われてきたが、クロマイトサンドは溶湯の熱により六価クロムを生じると指摘され、廃棄物の処理に問題が生じた<sup>60)</sup>。そこで近年ではクロマイトサンドの代用として、焼結法の人工砂に切り替える動きが起こった<sup>61,62)</sup>。焼結法で製造された砂は他の製法と比較して結晶化率が高く、アモルファス成分の含有率が低かったことから、繰り返しの熱影響による耐熱性低下の問題も少なく、溶湯温度の高い鋳鋼分野で広く普及することとなった。近年になりフラン自硬性プロセスでも硬化する焼結法人工砂が開発された<sup>63)</sup>、表面の滑らかさの点で他の製法に劣るため強度の面では依然として不利である。

人工砂は一般的に $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とし、ムライト組成に近い成分を有している。ムライト成分の他に $\text{ZrO}_2$ を含有している砂<sup>64)</sup>や、スピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )を主成分とする砂も開発されている<sup>65)</sup>。

## 2. 2. 5 鋳造用の砂及び砂型に求められる性能と評価方法<sup>66,67)</sup>

砂及び砂型の評価方法として以下のような指標が用いられている。言い換えるならば、鋳型に以下のような性能が求められることを意味する。これらの評価方法はISO等によって国際的に統一されてはおらず、国によって異なる指標で評価される事が多い。本稿では日本における事例を中心に記載する。

### 2. 2. 5. 1 粒度指数

鋳物砂の細かさを示す指標として、粒度指数がある。ロータップ型のふるい機を用いて各メッシュ上に残った砂の質量を求め、それぞれに対して係数をかけたものをすべて合算し、粒度指数とする。JISにも規定があるが、日本国内でもAmerican Foundry Society (AFS)の規定した係数を用いることが多い。どのような係数を用いるにしても、粒度指数は砂の比表面積に相当するものである。

砂粒が細かいほど鋳造品の表面の面粗度が改善される。粒度指数は後述の通気度と強い相関があることが知られており、砂が細かいほど通気度が低下し、各種ガス欠陥が生じやすくなる。逆に砂が粗い場合には通気度の上昇とともに焼着が発生しやすくなる。焼着は物理的

焼着と化学的焼着に分類され、前者は静水圧により溶湯が砂粒間隙に染み込む現象であり、後者は砂自体の熔融である。砂粒が粗くなるほど砂粒間隙は大きくなり、物理的焼着が生じやすくなる。また、鑄型の温度が上昇したり、外部から酸素が供給されたりすることで鑄型と溶湯の濡れ性が改善され、より焼着を生じやすくなることが指摘されている<sup>68,69)</sup>。凝固に時間がかかるほど鑄型温度が上昇しやすく、また製品下部で生じる静水圧が大きいために、大型の製品ほど焼着を生じやすい。以上のことから、実用面では適切な粒度指数の範囲が存在しており、フラン自硬性鑄型を用いた鑄造ラインでは一般的にAFS粒度指数で $60 \pm 20$ 程度の砂が用いられることが多い<sup>70,71)</sup>。

## 2. 2. 5. 2 通気度

有機自硬性鑄型では、注湯の際に溶湯の熱により粘結剤である樹脂が分解し、大量の分解ガスを生じる。溶湯の近傍で発生した分解ガスは、理想的には砂型を通じて外部に排出される必要がある。しかし、砂型の通気性が十分に確保されていない場合には、分解ガスは溶湯側に浸入し、バブリングを生じる。これにより樹脂の分解成分が溶湯に吸収されたり、スラグを形成したり、バブルが排出される前に凝固して大きな穴欠陥（ブロー、吹かれ）を生じる。こういった不具合を予防するため、鑄造ラインでは砂型の通気度が管理されている。

通気度は一定の圧力勾配下に置かれた砂型が、規定量の空気を通過するのに要する時間を測定することによって求められる。JISでは試験片は $\phi 50\text{mm}$ の円筒中に込めて作製されるが、積層造形砂型の場合には筒に砂を込めて成形することができない。したがって別途製造した砂型を筒にはめ込むことになるが、筒と砂型の間に隙間が生じ、正確に通気度を測定することができない。したがって、積層造形鑄型においては、新しい通気度の測定方法が提案されている<sup>72)</sup>。通気度は粒度指数との相関が強いことが知られている。測定中の砂型内部の空気の流れが層流となる条件を満たしていれば、通気度は粒度指数の2乗に反比例する<sup>73)</sup>。

## 2. 2. 5. 3 強熱減量

砂を $1000^{\circ}\text{C}$ で加熱処理し、処理後の質量の減少量を求めたものが強熱減量 (Loss on ignition: LOI) である。強熱減量は俗にイグロスとも呼ばれ、主に砂に含まれる水分や有機物の量を意味している。フラン自硬性鑄型においては、砂の再利用を繰り返すことで砂に有機物が蓄積すると、注湯時に溶湯の熱で発生する分解ガス量が増すことになる。これがガス

欠陥を誘発するので、主に砂中の有機分が増えすぎないように監視する目的で試験される。

#### 2. 2. 5. 4 酸消費量

フラン自硬性鋳型では酸触媒によって硬化が進行するため、酸と反応する何らかの物質が砂に含まれていた場合には重合反応が著しく遅延される。代表的なものとしては塩基性の他のプロセスの砂型が混入する場合であり、例えば水ガラス砂型やアルカリフェノール砂型がそれにあたる。注湯後に鋳鉄・鋳鋼製品が冷却される過程で表面に発生した酸化物が砂に混入するが、この酸化鉄は酸触媒と反応する。したがって砂のくり返し利用によって酸化鉄の含有量が増えた場合なども砂の酸消費量が増加する。本質的に酸と反応しやすい表面を持つ材質の砂も存在する。単に砂を水に溶き、pHを測定しただけでは判定できないことがあるため、酸消費量という形で測定される。一般的に新砂の状態では酸消費量が高い砂の場合には、フラン自硬性鋳型に用いるのには適さない。しかし、砂の再利用をくり返しながらかつ造ラインに少しずつ新砂を添加することで使用に適した条件となる。

#### 2. 2. 5. 5 熱膨張率

砂型の熱膨張率は、ベーニング欠陥、引け性、鋳造品の寸法精度などに関連付けられて測定される。通常、物質の熱膨張率は融点と相関があり、融点が高い物質ほど熱膨張率は低い

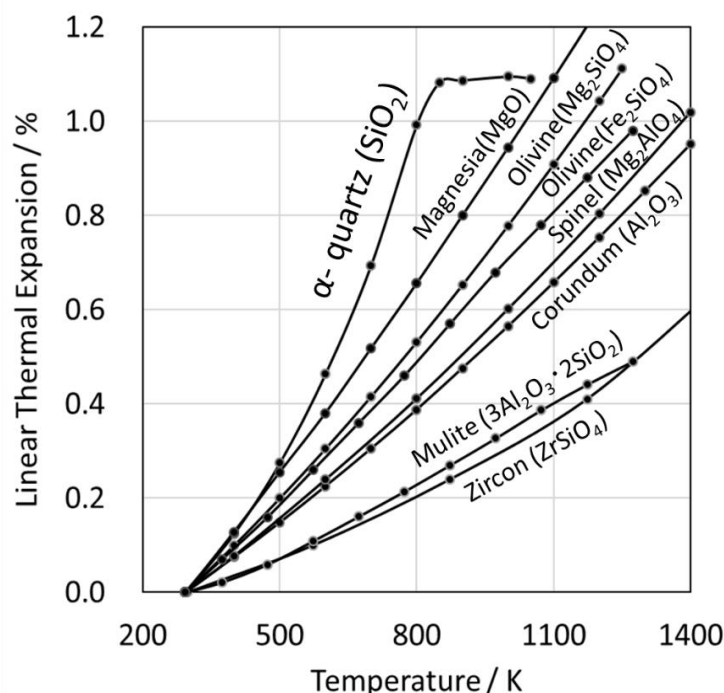


Fig.2-6. Thermal expansion rate of various materials known as typical refractories.

傾向にある。鑄造の分野では常温から1000℃まで加熱した際の線熱膨張率を指標に用いることが多い。Fig.2-6に一般的な耐火材の熱膨張率を示す<sup>74)</sup>。鑄造で最もよく用いられているケイ砂( $\alpha$ -quartz)は加熱されると570℃付近で構造相転移が起こり $\alpha$ 石英から $\beta$ 石英へ変化する。この際に大きく膨張する。熱膨張率はサンプルの品位に大きく影響を受けるが、鑄造で用いられるようなグレードの砂について、常温から1000℃までの熱膨張率を測定するとおよそ1.3%程度となる。

他の鑄造用の骨材と比較して特異的に高いケイ砂の熱膨張率がベーニング欠陥の原因であると考えられている。ベーニング欠陥とは、注湯中から注湯直後の間で、砂型に微細なひび割れが多数発生し、その隙間に溶湯が入り込んで形成される鑄バリのことである。典型的なベーニング欠陥をFig.2-7に示す。この鑄バリは鑄造品の外側に生じたとしても大きな問題にはならないが、複雑な中空構造の内部に生じると除去が困難で大きな問題となる。ベーニング欠陥は、ケイ砂の砂型でしか発生の報告がなく、ジルコン、クロマイト、オリビンな



Fig.2-7. Veining defects on the surface of ductile iron that cast with furan self-hardening mold. (JIS FCD450-10)



どの砂では発生しないとされる。ケイ砂が溶湯の熱で急速に加熱された際に大きく膨張し、その際に発生した応力によって砂型に割れが発生していると説明されている<sup>43-45)</sup>。ベーニング欠陥については古くから生型や油中子において研究されていた<sup>75)</sup>。フラン自硬性鋳型は、様々な有機粘結剤の中でも特にベーニング欠陥を生じやすいプロセスであったことから、ベーニング欠陥の研究はフラン自硬性鋳型に引き継がれることになる。

生型の分野においては、ベーニングとスクワレとが類似の現象であるとみなされ研究された<sup>76,77)</sup>。スクワレ欠陥(scab)とは生型において砂型が剥離するように破壊し、Fig.2-8(b)に示すように砂型の一部が溶湯側に突き出し形状不良となる現象である。場合によってFig.2-8(c)に示すように剥離した砂が別の場所に流されることもあり、この場合はトバサレと言われることもある。これらの欠陥と砂型の熱膨張率との関連が強く指摘され、ベーニング欠陥の原因はケイ砂の熱膨張率が高いためであると考えられた。すなわち、鋳型の微細な割れであるベーニングが悪化すると、鋳型の破壊と移動であるスクワレに至るという理解である。

一方、油中子や自硬性鋳型のような有機バインダーを用いた鋳型においては、ベーニング欠陥が生型よりも多く発生するものの、スクワレ欠陥の発生は一般的ではない。油中子の研究においては、ケイ砂に近い熱膨張率を有する骨材を用いてもベーニング欠陥が生じないことが示され、ベーニングの発生原因は膨張ではなくそれ以上の温度域で生じる収縮によるとしている報告がある<sup>78)</sup>。時代が下りフラン自硬性鋳型におけるベーニング欠陥の研究においては、特に酸化鉄を鋳型に添加することにより発生が抑制されることが広く知られるようになる。酸化鉄の添加により鋳型の熱膨張率が低下するために発生が抑制されているという見解と、鋳型の熱膨張率とベーニング欠陥の間に相関はないとする研究結果がある<sup>79,80)</sup>。さら

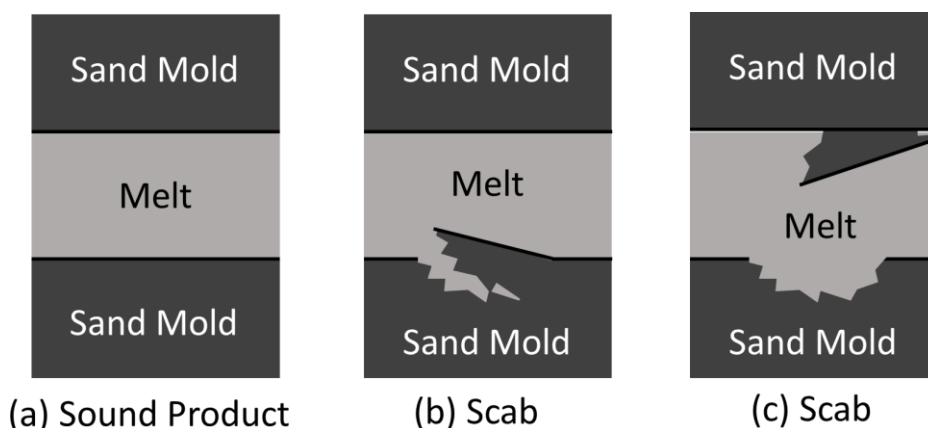


Fig.2-8. Schematic diagrams of scab defects cast with green sand mold.

に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の添加は効果があるものの $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の添加では効果がないという報告もあり<sup>81)</sup>、メカニズムについては全く明らかになっていない。

フラン自硬性鑄型においては、砂をくり返し利用することによって徐々にベーニング欠陥の発生率が低下する<sup>79,82)</sup>とされる。こちらも詳しいメカニズムについては報告がないものの、鑄型の熱膨張率は砂の再利用回数が増すほど低下していく傾向にある。このようにベーニング欠陥の発生原因やその対策方法の原理については未だに未解明である。しかしながら、高純度の新しいケイ砂を用いるほど熱膨張率とベーニング欠陥の発生頻度は高くなるため、何らかの方法で砂型の熱膨張率を下げることにより、少なくとも結果的にはベーニング欠陥を低減することができる。ケイ砂の代わりに人工砂を用いるのも対策の1つとして非常に有効であり、Fig.2-9に示すとおりベーニング欠陥は発生しなくなる<sup>33)</sup>。

人工砂の実用化に伴い、鑄造品に引け巣欠陥が生じることが問題となった<sup>52)</sup>。Fig.2-10(a)に模式的に示すように、ケイ砂を用いて鑄造すると、ケイ砂は溶湯の熱により溶湯側に向かって膨張する。この膨張が溶湯の圧力を高めるため、製品内部や上部に引け巣欠陥を生じにくい。一方でFig.2-10(b)に示すとおり、人工砂を用いた場合には、膨張が少ないために製品内部や上部に引け巣欠陥を生じやすくなる。人工砂を用いた場合には引け巣欠陥が増大するが、一方で製品の寸法精度については改善する。

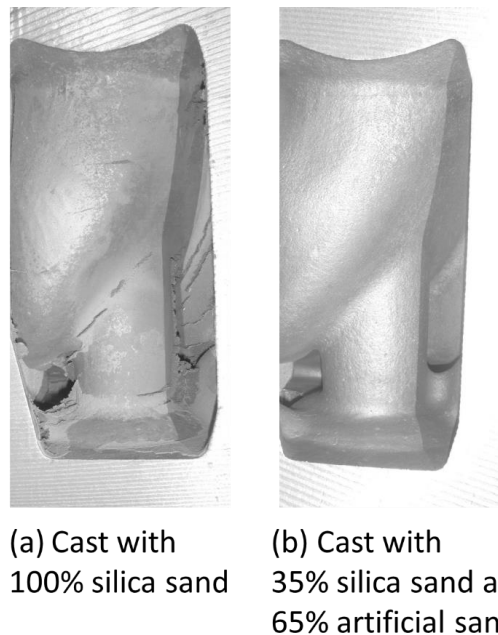


Fig.2-9. Veining defects prevention effect of artificial sand mold.

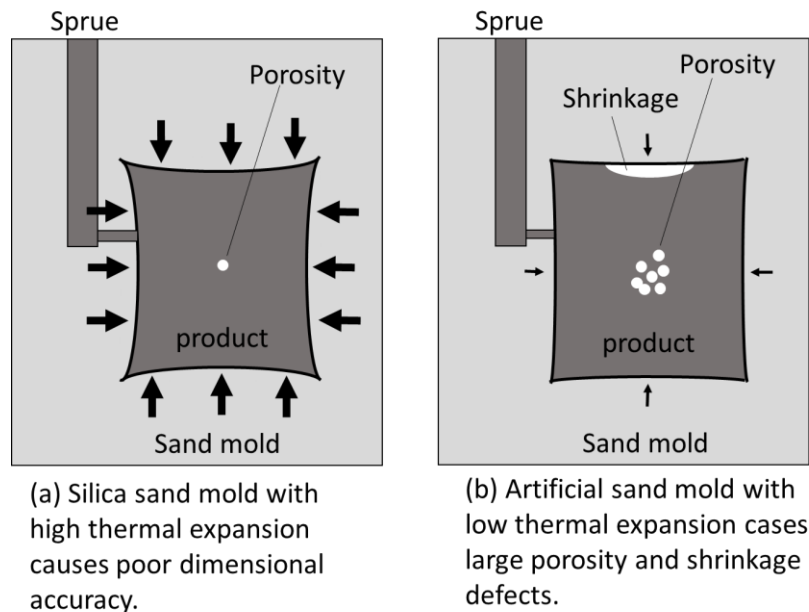


Fig.2-10. Schematic illustration of the influence of thermal expansion coefficient of mold.

## 2. 2. 5. 6 強度

日本においては、砂型の強度は圧縮試験で測定するのが一般的である。JISでは $\phi 50\text{mm}$ で高さが50mmの円柱形試験片を用いて測定する。一方、曲げ試験についてはJACT試験法<sup>83)</sup>により規定があるが、主にシェルモールド砂型に対して用いられる。シェルモールド砂型は金型により砂を加熱して作製する熱硬化性の鋳型である。通常硬化するのは金型から10-20mmで、 $\phi 50\text{mm}$ の試験片を健全に作製できないためである。欧州では自硬性鋳型についても曲げ強度を測定することがあり、JACT試験法に定める形状よりも大きな試験片を用いる<sup>84)</sup>。

フラン自硬性鋳型の強度に及ぼす各種因子の影響については、これまでに多く実験結果が報告されてきたが、原理的な解明の点では十分な成果が得られているとはいえない。一般的に樹脂添加量の増加に伴い、強度も増加する<sup>85)</sup>。しかし、強度の絶対値は使用する砂の性状に影響されるため樹脂添加量と強度の関係について理論的な説明はなされていない。砂型の充填率と強度の影響についても、一般的に充填率が増加するほど高強度になることが知られている<sup>86)</sup>が、その原理については明らかではない。また、使用する砂の粒径と強度の関係についても明確ではない。粗い砂を用いた場合の方が少量の樹脂添加で強度を得られ、粗い砂の方が高強度になるという意見<sup>87)</sup>と、鋳型強度は砂粒径に反比例し、細かい砂ほど強度が出

る<sup>86)</sup>という意見がある。粒径と強度の関係は古くから議論されており関心が高いにも関わらず、書籍等では一切触れられていない。

砂を結合させている樹脂は高温の溶融金属に触れることで熱分解する。しかし、注湯直後の鑄型内は還元的な雰囲気となるため、樹脂を完全に分解するために必要な酸素が十分に存在しない。したがって、樹脂は、炭化して砂表面に残る成分と、可燃性ガスとして放出される成分に分かれる。鑄型の強度は炭化した樹脂によって、高温下にあってもある程度維持される<sup>70)</sup>。

## 2. 3 フラン自硬性鑄型の問題点

フラン自硬性鑄型は、自硬性鑄型の中でも早期に開発されたプロセスであるものの、現在でもなお最もよく使用されている。前述の通り、有機鑄型の中では最も安価で、少ない薬剤の使用量でも強度のある砂型を得やすい。したがって全体的に優秀な性能を有しているが、後発のプロセスであるアルカリフェノール自硬性鑄型と比較して大きく2つの点で劣る。一つは硬化速度が不安定であり、温度や湿度をはじめとする様々な要因により影響を受けることであり、もう一つは分解ガスが溶湯を汚染することである。

### 2. 3. 1 硬化速度の変動<sup>43-45)</sup>

自硬性鑄型では、添加された薬液はその表面張力によって砂粒と砂粒の隙間に集まり、ネッキングを形成する。その後に樹脂の重合反応が進行して硬化し、砂粒同士を結合させる。樹脂が低粘性の間は流動しやすいためネッキングを形成しやすいが、粘性の増大に伴いネッキングの形成が難しくなってくる。したがって、樹脂と硬化剤を混練した後、一定時間内に木型内に充填を完了させる必要があり、この時間のことを可使時間と呼んでいる。

フラン自硬性鑄型は硬化速度が温度や湿度に影響されやすい特徴がある。気温あるいは砂温が高いほど反応の進行が早く、可使時間を確保しづらい。逆に砂温が低い場合には硬化に時間がかかりすぎる問題がある。近年の市販のフラン用の連続ミキサーでは強い硬化剤と弱い硬化剤のタンクを備えており、砂温から、強い硬化剤と弱い硬化剤を適切な比率で混合したり、硬化剤添加量を変更したりすることで自動的に硬化時間を調整する機能が備わっている<sup>88)</sup>。

### 2. 3. 2 分解ガスによる溶湯の汚染

フラン自硬性鋳型では、樹脂の分解ガスが注湯材質の組織や成分に悪影響を及ぼすことがある。ひとつは硬化剤に用いられている硫酸やアルキルスルホン酸の分解に伴い発生する無水硫酸ガスである。ダクタイル鋳鉄やCV黒鉛鋳鉄では、無水硫酸ガスを吸収することで溶湯中のマグネシウムと反応し、マグネシウムが枯渇した鋳肌近傍で片状黒鉛組織を呈することがある。これは浸硫現象と呼ばれる。特にマグネシウム含有量の少ないCV黒鉛鋳鉄では悪影響が大きい。もう一つは樹脂の分解ガスの吸収によって溶湯中の炭素濃度が高まる現象であり、主にステンレス鋳鋼において問題となる。ステンレス鋳鋼では、炭素の含有量が高くなると粒界にクロム炭化物を形成する。クロム炭化物近傍の基地中ではクロム濃度が低下し、粒界腐食を引き起こす<sup>89)</sup>。

後発で開発されたアルカリフェノール自硬性鋳型においては、これらの問題が大きく改善されている。硫黄の含有がないために浸硫現象を起こさず、還元性雰囲気下での熱分解ガスが少ないことから浸炭現象も少ない。したがって多くの鋳鋼品の製造と、一部のダクタイル鋳鉄品の製造ではアルカリフェノール自硬性鋳型が使用されている<sup>43-45)</sup>。一方で、フラン自硬性鋳型向けに浸硫現象を低減する効果を持つ塗型剤が市販されている<sup>90)</sup>。

### 2. 3. 3 鋳型物性値の原理的な未解明点

前項2. 2で述べた通り、フラン自硬性鋳型については鋳型の特性値について未解明の点がいくつかある。ベーニングの発生原理については未解明なものの、様々な対策が考案されており、実用上問題となることは少ない。しかし、強度の点については実用上重要であるにも関わらず、不明な点が多い。

## 2. 4 フラン自硬性鋳型を応用した積層造形砂型の問題点

積層造形においても、原理的にフラン自硬性鋳型のデメリットを引き継ぐこととなる。したがって、浸炭、浸硫といった現象は積層造形においても同様に発生する。一方で、従前のフラン自硬性鋳型では起き得なかった新たな問題点が、積層造形に応用されることによって発生することとなった。本章では、現在のフラン自硬性の積層造形における問題点について述べる。

#### 2. 4. 1 硬化速度の変動

フラン自硬性鋳型の特徴からくる問題点を、積層造形の場合においても引き継いでいる。従前のフラン自硬性鋳型のプロセスでは、外的要因の変動に対して硬化剤の条件を変化させて対応することが多い。しかし、積層造形においては外的要因の変動を抑制する方向で対処し、運用されることが多い。例えば、積層造形装置を置く建屋の温湿度を年間通して一定とすることを多くの装置メーカーが要求する。また、不純物を多く含む再生砂を使用しない、といった対策が必要とされる<sup>91)</sup>。

#### 2. 4. 2 分解ガスによる溶湯の汚染

分解ガスによる溶湯の汚染の問題についても、フラン自硬性鋳型の特徴からくる問題点を積層造形は引き継いでいる。通常の鋳造工場では、木型があれば別のプロセスを用いて砂型を作製することができるため、問題が発生した場合にも比較的対応しやすい。しかし、積層造形の場合には代替となるプロセスに乏しいという点で、より深刻である。また、特に量産品の試作を行おうとした場合には、量産品より特性が劣る鋳造品になる点で問題となる。生型で鋳造される量産品では浸硫の問題が発生しないためである。

#### 2. 4. 3 表面品質

積層造形により成形された砂型の表面品質は、従前の型工法で製造されたものと比較して明確に劣る。積層造形では、積層ピッチの厚さを最小単位としてZ方向に立体を成形する。したがって、成形体には積層ピッチの厚さの段差が現れる。傾斜が緩やかな部分で特に目立つこの段差は、一般的に積層痕(Layer line)と呼ばれる。Fig.2-11に示すとおり積層痕は鋳造品に転写されることから、要求される面品質によっては表面を削る必要がある。鋳造後の金属製品を研磨することも可能であるが、当然ながら鋳造前に砂型を削ったほうが簡便に済む。

Fig.2-12およびFig.2-13に同様の砂を用いて作製した積層造形の砂型と型工法の砂型の表面の比較を示す。積層痕を別としても、積層造形砂型のほうが表面の面粗度は悪くなることわかる。したがって、積層造形の砂型を用いて鋳造された製品についても、面粗度は悪化する。Fig.2-14およびFig.2-15に示した模式図の通り、型工法の場合には型の表面に砂が配列することから滑らかな鋳型表面を得ることができるが、積層造形の場合には樹脂の印刷の有無で砂型の界面が決まるために、表面が粗くなる。この表面の粗さは砂粒の大きさに起因

するものであるため、仮に砂型の表面を削ったとしても面粗度は改善しない。逆に、型工法で作製された砂型であっても、表面の砂を削り落とした場合には積層造形と同等の面粗度に悪化する。

例えばシリンダーヘッドの給排気ポートのように、鋳造品には高い面粗度が要求される部位が存在している。積層造形では通常のプロセスと比較して面粗度が悪くなる傾向が強いため、面粗度改善のために通常の砂型と比較して細かい砂を用いる必要がある。しかし、粒度の細かい砂の場合には鋳型の通気性が低下する。さらに樹脂添加量が多いために鋳造時に発生する樹脂の分解ガス自体が多いことも合わさって、鋳造品にガスブロー欠陥が生じやすいという別の問題が生じる。

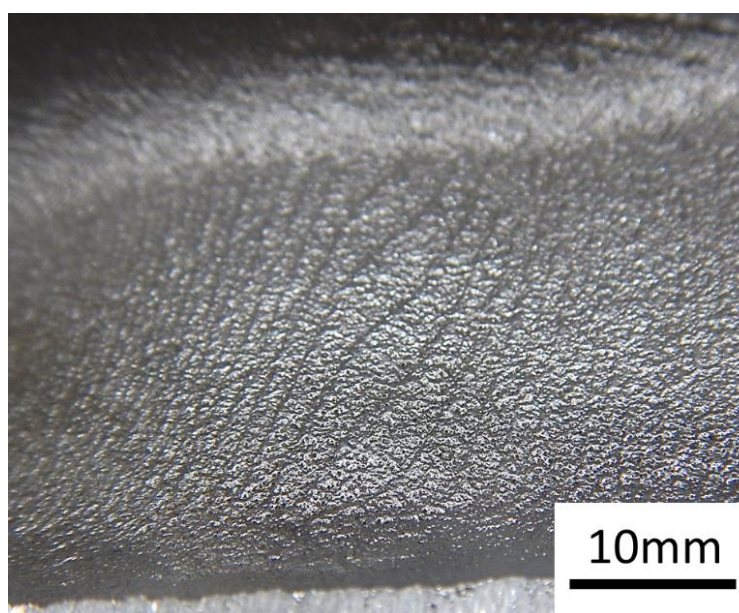
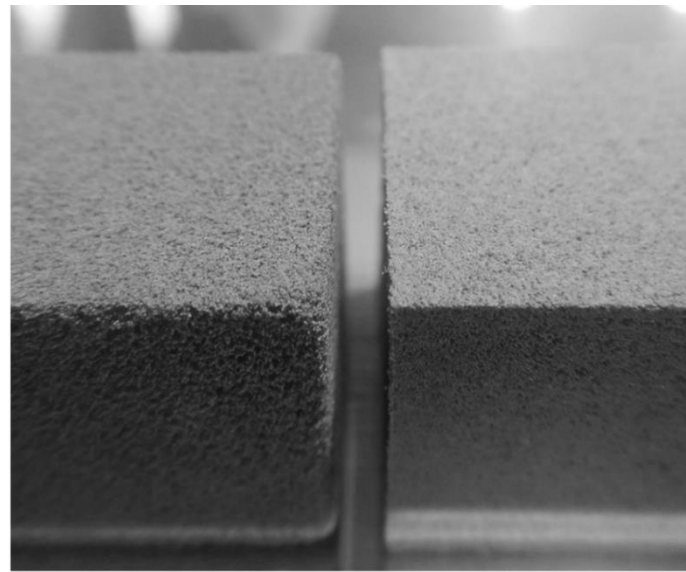


Fig.2-11. Layer lines on the surface of cast aluminum alloy (JIS AC4C).





Additive manufactured  
Sand mold

Die molded  
Sand mold

Fig.2-12. Comparison of surface quality of additive manufactured sand mold (left side) and Die molded sand mold (right side).

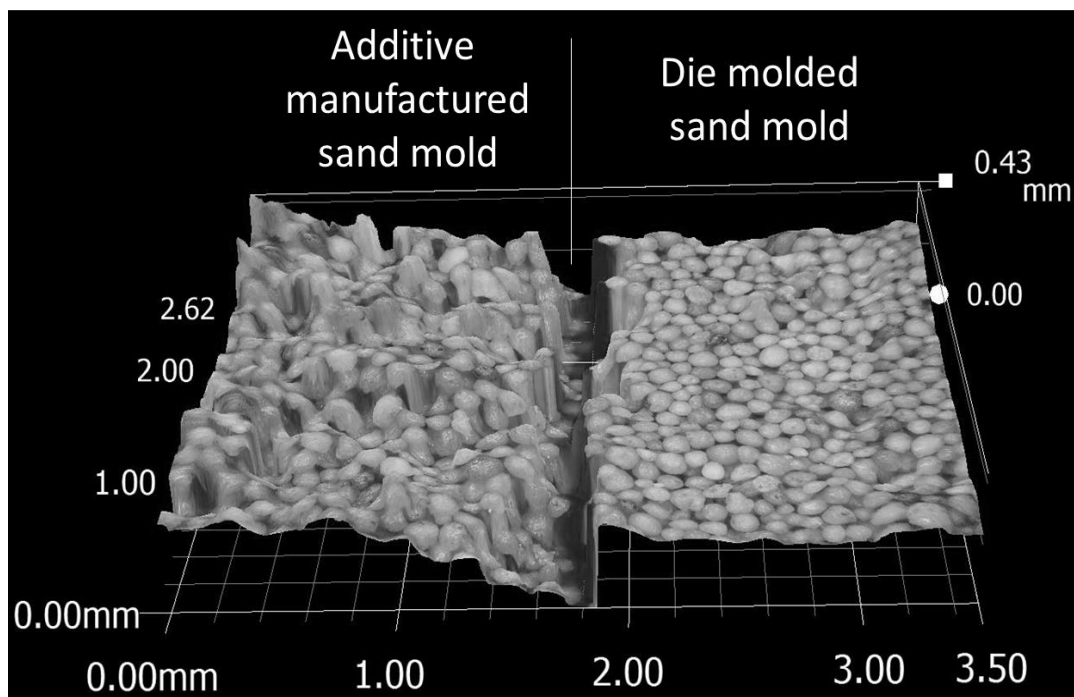


Fig.2-13. Comparison of surface roughness of additive manufactured sand mold (left side) and Die molded sand mold (right side).



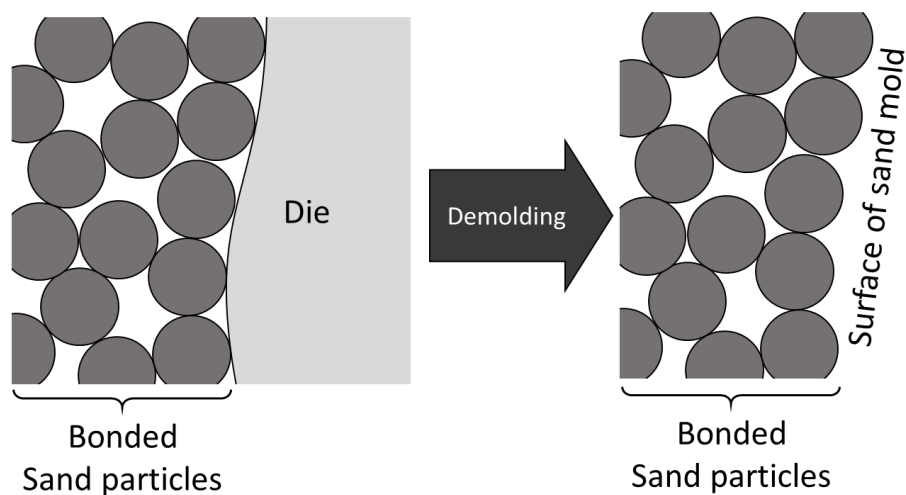


Fig.2-14. Schematic diagram of Die molded sand mold.

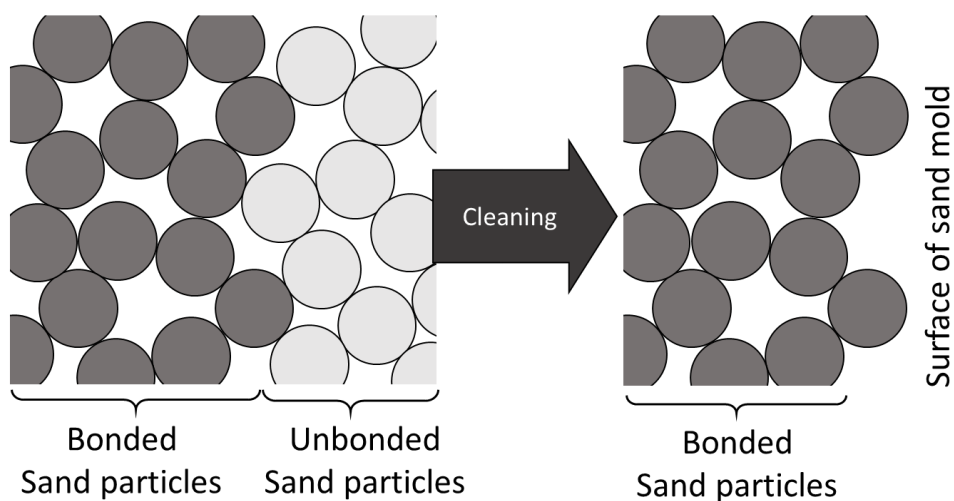


Fig.2-15. Schematic diagram of additive manufactured sand mold.

#### 2. 4. 4 生産性とコスト競争力

製造に要する費用は、仮に同じ装置を用いていたとしても各社により異なる。よって、積層造形と従来の型工法とを比較したときに、どちらが砂型製造のコストが有利であるかは、定量的に論じることが難しい。ただし、一般的には以下のような特徴がある。

通常の型工法では、木型や金型を用いて砂型を作製する。特に常温で反応が進行する自硬性鋳型では金型と比べて安価な木型を用いる。木型は樹脂や木を機械加工して製作される。

または、1回限りの使い捨てとして、発泡スチロールを機械加工して作製するいわゆる簡易木型と呼ばれる方法も存在する。簡易木型を別とすると、木型は一定の初期費用がかかる反面、一度制作してしまえば同様の形状の砂型を多数製造できる特徴がある。一方、積層造形で砂型を製造する場合には、初期費用がかからない反面、製造のたびに費用がかかる。模式的に示すと、生産する数量と要するコストはFig.2-16のようになる。積層造形砂型がコスト的に有利になるには、生産数量が一定以下である必要がある。非常に簡易な形状である場合には生産数量が1点であっても型工法のほうがコスト的に有利になることがある。逆に、1つの製品に要する砂型の種類が20種類を超えるような製品では、相当数（例えば100点）製作した場合でも積層造形砂型がコスト的に有利になることもある。

1つの砂型を積層造形で作る際に要する時間は、その原理から印刷高さに比例する。しかしながら、Binder Jettingの積層造形では、例えばFig.2-17に示す通り、砂型を重ねて一度に大量に印刷することができる。ここで、ワークスペースが砂型に対して十分に大きい場合には、砂型を製造するのに要する時間は、砂型のかさ体積に比例しているとみなすことができる。したがって、作製したい砂型の形状が同じで一片の長さが2倍になったとすると、砂型のかさ体積は8倍となり、その製造コストもおおよそ8倍になる。一方、型工法で砂型を製造するとき、その木型の製造コストは砂型が大きくなるにしたがって増大するが、体積が8倍になったからと言って費用が8倍になることはない。模式的に示すとFig.2-18のようになる。

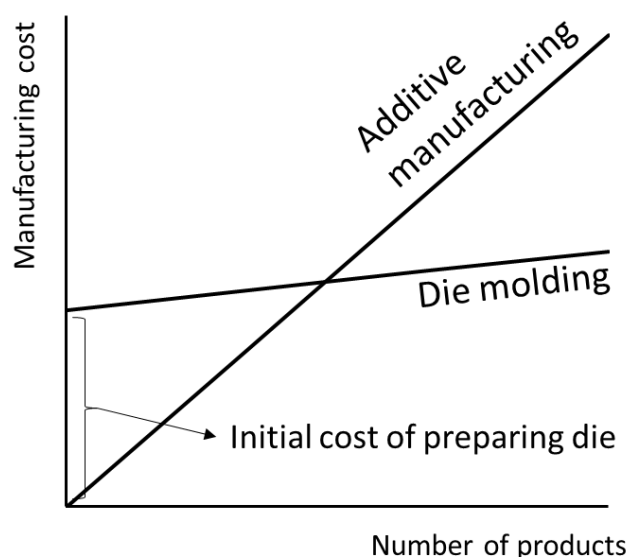


Fig.2-16. Schematic diagram of relationship between production cost and production number.

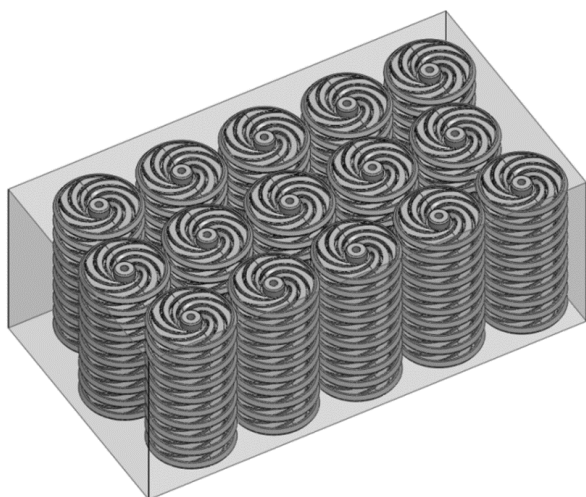


Fig.2-17. CAD image of printing layout of 120 cores of impeller.

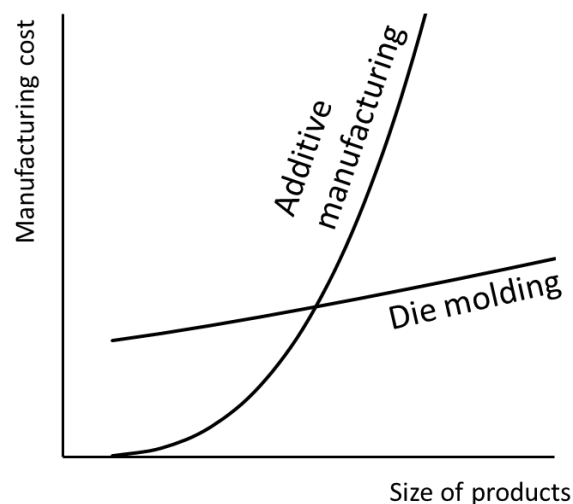


Fig.2-18. Schematic diagram of relationship between production cost and production size.

積層造形砂型は製品サイズが極端に大きくなる場合にはコスト面から型工法と比較して不利になる。例えば、積層造形砂型を用いて10tを超えるような铸铁製品を製造することは十分可能であるが、現在ではまだコストの点から合理的とは言えない。

以上のことから型工法と比較した場合には、積層造形は小さな製品ほどコスト的に有利となる。しかし、铸造品の最小肉厚が砂型铸造の限界として存在している。铸物便覧には铸造品の最小肉厚が記載されている。実際にはより薄肉が求められることがあると注記されているが、例えば、FC10(FC100)で大きさが100mm以下の製品の最小肉厚は3mmとある。铸造品は小さくなるほど肉厚も薄く設計されることになるため、事実上100g以下の製品を砂型で铸造することは難しい。これらの製品はロストワックス法などの精密铸造法で铸造されるのが一般的である。

以上のことから積層造形砂型がコスト面で従来の型工法よりも明確に有利になる条件は限られている。具体的にはエンジン用のシリンダーブロックやシリンダーヘッドおよび排気集合管、自動車用ターボチャージャーのタービンハウジングやコンプレッサーハウジング、建機類で用いる油圧コントロール用のバルブボディといった製品群の試作である。すなわち、ラピッドプロトタイピング(Rapid Prototyping: RP)である。これらの製品は大量生産が前提となっているため、実製品に搭載される铸造品に対して積層造形砂型を適用するのは難しい。積層造形の砂型がこういった量産試作から抜け出すためには、さらなる生産性の改善が必要

である.

## 参考文献

- 1) 小玉秀男: 特願昭55-48210 (1980).
- 2) 小玉秀男: 電子情報通信学会論文誌C, 64 (1980), 237.
- 3) ISO/ASTM 52900: 2015, (2015).
- 4) 一般社団法人日本鑄造協会 ロストワックス精密鑄造教本編集委員会: ロストワックス精密鑄造法, 産業図書株式会社,(2015), 130.
- 5) 萩原恒夫: 素形材, 53(2012), 51-57.
- 6) 笹川 俊夫, 増田 伸二, 矢澤 貞春, 岡田 健司, 田口 順, 安田 広: 日本鑄造工学会第140回全国講演大会講演概要集 (2002), 70.
- 7) H. L. Marcus, D. L. Bourell: U.S. Patent US5182170 (1991).
- 8) EOS GmbH Electro Optical Systems: Germany Patent DE19846478 (1998).
- 9) P. R. Carey, Sr., K. S. Kerns, T. Sorovetz: AFS trans, 105 (1997), 769-774.
- 10) G. Doellner, D. Hansch, J. Trumper and F.Wendt: MIT Mottortechische Zeitschrift 59(1998), 5.
- 11) Massachusetts Institute of Technology: U. S. Patent US5204055A (1989).
- 12) E. M. Sachs, J. S. Haggerty, M. J. Cima, P. A. Williams: J. Eng. Ind., 114(1992), 481.
- 13) 萩原恒夫: 素形材, 54(2013), 37.
- 14) R. Beaudoin, P. Carey, T. Sorovets: Modern casting, (1997)11.
- 15) R. Hochsmann, I. Ederer: U.S. Patent US6423255B2 (2002).
- 16) R. Hochsmann, I. Ederer: U.S. Patent US8506870B2 (2008).
- 17) R. Hochsmann, I. Ederer: European Patent, EP1268165 (2008).
- 18) 永井康弘, 竹下康佑, 岡根利光: 鑄造工学, 90(2018), 280-285.
- 19) 扇嘉史, 小川洋二, 谷村充, 中崎豪士, 内田俊一郎, 鳥羽篤也 鈴木逸人: 日本鑄造工学会第168回全国講演大会講演概要集(2016), 140.
- 20) 永井康弘, 羽島祐樹, 岡根利光: 鑄造工学, 90(2018), 286-291.
- 21) D. Gunther, F. Mogle: Germany Patent, DE102015006363A1 (2015).
- 22) M. Upadhyay, T. Sivarupan, M. E. Mansori: J. Manuf. Processes, 29(2017), 211-220.
- 23) <https://www.voxeljet.com/>
- 24) <https://www.exone.com/>

- 25) <http://enkocel.kocel.com/>
- 26) <http://www.cmet.co.jp/>
- 27) 平成25年6月14日閣議決定, “日本再興戦略－JAPAN is BACK－”, (2013), 54.
- 28) 遠山毅, 君島孝尚, 橋谷道明: 精密工学会誌, 82(2016), 613-618.
- 29) 大胡田稔: 素形材, 54(2013), 32-36.
- 30) 大胡田稔: 素形材, 55(2014), 54-59.
- 31) 大場好一, 鈴木幸吉, 諏訪光範, 宮野英昭, 加藤陽介, 江端幹夫, 岡根利光: 鑄造工学, 90(2018), 274-279.
- 32) 岡根利光, 吉田誠, 神戸洋史, 大場好一, 永井康弘, 小岩井修二, 鳥羽篤也, 兼吉高宏: 鑄造工学, 90(2018), 266.
- 33) 福田葉椰, 富田祐輔: 計測と制御, 54(2015), 412.
- 34) 伊豆井省三: 鑄造工学, 72(2000), 794.
- 35) 石野亨: 鑄物, 67(1995), 118-123.
- 36) 中江秀雄: 鑄造工学, 85(2013), 809.
- 37) 伊豆井省三: 鑄造工学, 72(2000), 794.
- 38) L. H. Brown, J. W. Hill: U.S. Patent, US3020609 (1956).
- 39) L. H. Brown, D. S. P. Eftax: U.S. Patent, US3734936 (1971).
- 40) P. H. R. B. Lemon, J. D. Railton, D. W. Baker, V. J. Coppock: US Patent, USRE32812E (1988).
- 41) J. Robins: US Patent, US3409579A (1966).
- 42) J. J. Engel, V. L. Guyer, R. J. Schafer: U.S. Patent, US3255500A (1965).
- 43) 社団法人日本鑄物協会: 改訂4版 鑄物便覧, 丸善株式会社, (1986), 145.
- 44) 社団法人鑄造技術普及協会: 新版鑄型造型法, 社団法人鑄造技術普及協会, (1988), 107.
- 45) 鑄型の生産技術教本編集部会: 鑄造技術シリーズ 2 鑄型の生産技術, 財団法人素形材センター, (2002), 283.
- 46) 永井康弘, 馬場和明, 糸藤春喜, 清中海舟: 鑄造工学, 83(2011), 618.
- 47) 立川 俊之: 熱硬化性樹脂, 12(1991), 176.
- 48) 山本治, 山田博之, 斎藤誠宏: 鑄物, 50 (1978), 600.
- 49) 山本治, 青木修三, 斎藤誠宏: 鑄物, 52 (1980), 405.

- 50) 馬場猛夫, 針谷宥: Gypsum & Lime, 163 (1979), 253.
- 51) 那須征雄: 鑄造工学, 82 (2010), 758.
- 52) 水木徹, 片山祐輔, 須藤利也: 日本鑄造工学会第168回全国講演大会講演概要集(2015), 69.
- 53) 易宏治: 特許第3878496号 (2002).
- 54) 加藤雅之: 特許公開2006-7319, (2004).
- 55) 平田雄候: 特許第1757280号 (1988).
- 56) 三宅秀和: 鑄造工学, 73 (2001), 35.
- 57) 笹谷純子: 鑄造工学, 82 (2010), 772.
- 58) 松原眞: 鑄造工学, 76 (2004), 777.
- 59) 永井康弘: 鑄造工学, 82 (2010), 753.
- 60) 鑄鋼の生産技術教本編集部会: 鑄造技術シリーズ 4 鑄鋼の生産技術, 財団法人素形材センター, (1996).
- 61) 村田証一: 鑄造工学, 89(2017), 477.
- 62) 中橋篤, 工藤博昭, 富樫大祐: 日本鑄造工学会第167回全国講演大会講演概要集(2015), 97.
- 63) 伊藤忠セラテック株式会社: 特許第5355805号 (2013).
- 64) 牛丸之浩: 特許第5507262号, (2008).
- 65) 谷浩吉, 畑地正彦: 特許第5815328号, (2011).
- 66) JIS Z2601-1993 鑄物砂の試験方法.
- 67) 鑄型の生産技術教本編集部会: 鑄造技術シリーズ 2 鑄型の生産技術, 財団法人素形材センター, (2002), 535.
- 68) 中江秀雄, 松田泰明: 鑄造工学, 72 (2000), 102.
- 69) 中江秀雄, 松田泰明: 鑄造工学, 71 (1999), 28.
- 70) 山本治, 山田博之, 斎藤誠宏: 鑄物, 50 (1978), 14.
- 71) 野口紘, 松居進, 片江隆行: 鑄物, 52 (1980), 362.
- 72) 鳥羽篤也, 鈴木逸人, 兼吉高宏, 岡根利光, 吉田誠: 鑄造工学, 90(2018), 292-297.
- 73) 鹿島次郎, 牟田口元堂: 鑄物, 30 (1958), 468.
- 74) Y.S. Touloukian, R.K. Kirby: Thermophysical Properties of Matter; Volume 13; Thermal

Expansion; Nonmetallic Solids, (1977).

- 75) A.F.S. Sand Division Committee 8-J: Trans. American Foundry Society, 60 (1952), 218.
- 76) 原田梅治, 西山圭三, 久保田保: 鋳物, 31 (1959), 186.
- 77) H. W. Meyer: Trans. American Foundrymens Association, 63 (1955), 17.
- 78) R. E. Morey, J. R. Kattus: Trans. American Foundry Society, 54 (1946), 129.
- 79) 中野俊雄, 武蔵耕治, 田辺博司: 鋳物, 50 (1978), 50.
- 80) 八島美雄, 長谷久男: 鋳物, 55 (1983), 765.
- 81) G. D. Sylvestro: Trans. American foundry Society, 65 (1957), 323.
- 82) 西尾憲行, 河合真, 水谷稔, 森啓, 高橋和久: 鋳物, 58 (1986), 460.
- 83) JACT試験法, SM-1, 曲げ強さ試験法, (1999).
- 84) VDG-Merkblatt, P72 (1999).
- 85) 鋳型の生産技術教本編集部会編: 鋳型の生産技術, 第二版, 財団法人素形材センター (1994), 290.
- 86) 波多野登: 鋳物, 66 (1994), 517.
- 87) 鹿島次郎: 鋳物, 22 (1950), 12.
- 88) 吉田悦治, 前田実: 特願平05-259321号, (1993).
- 89) 津田昌利, 小林武, 玉田健治, 伊東秀夫: 鋳物, 53 (1981), 227.
- 90) 岡本正勝, 中根昭治: 特許第2117655号, (1987).
- 91) 福田葉椰, 林健一, 駒井貴志, 漆畑雄亮, 富田祐輔, 小林俊文, 高木宏哲, 瀧田東穂: 特許第5916789号, (2014).





## 第3章 砂型の充填率と強度の関係

### 3. 1. 緒言

バインダージェットイングに分類されるフラン自硬性プロセスを応用した積層造形砂型では、硬化剤が混錬された砂を敷きつめる工程とバインダーをインクジェット印刷する工程がある。積層造形ではこの砂を敷きつめる工程において、砂のかさ密度にばらつきが生じる現象が見られる。焼結法によって作製された人工砂を用いて造形した場合、このかさ密度のばらつきは $1500 \pm 70 \text{ kg/m}^3$ 程度であり、外観からはかさ密度の違いはわからない。かさ密度と鑄型強度の関係については、波多野の解説や三ヶ島ら及び鹿島らの研究がある。波多野は解説の中で、鑄型の充填性が良いほど砂型の強度は高くなると述べているが<sup>1)</sup>、実験方法やデータは示されていない。ベントナイトを用いる生型における三ヶ島らの研究<sup>2)</sup>や鹿島の研究<sup>3,4)</sup>では、低密度砂型については砂同士が接触せず離れていると仮定して、鑄型の強度のモデル化を試みている。

しかし、バインダーの流動性が高い自硬性鑄型では、生型のように流動性の悪いベントナイトがバインダーの場合と異なり、Fig.3-1のように添加した樹脂が表面張力によって狭い砂粒間に集まり、ネッキングを形成する現象が起こる。このため自硬性鑄型では、砂粒子同士が接触していないと、樹脂が集まらずネッキングが形成されない。よって、自硬性鑄型では砂と砂の接触点の数が鑄型強度と深く関係することが予測される。

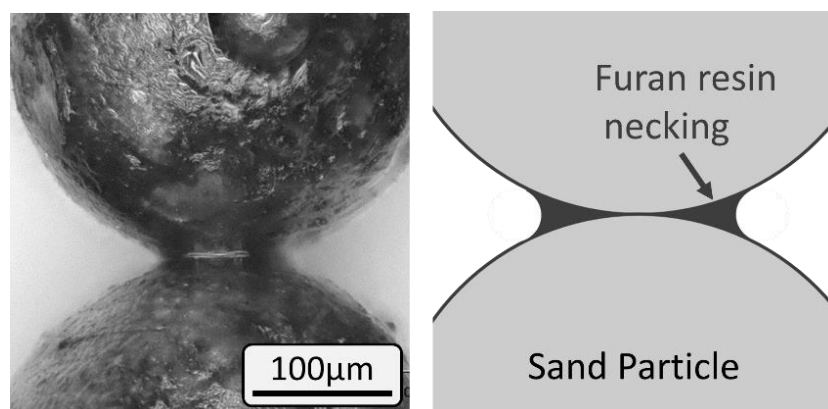


Fig.3-1. Schematic illustration and picture of a necking formed on contact point.

自硬性鋳型においてかさ密度と強度の関係についての報告が少ない理由として、試料作製の難しさが挙げられる。自硬性鋳型における強度の測定は、一般的に圧縮試験で行われる。圧縮試験片の作製では手作業により砂を詰め付けるため、作業者によるばらつきが発生しないよう、均一で高密度な圧縮試験片を得る手順<sup>9)</sup>が確立している。しかしながら、手作業による砂詰めを行う場合には、低密度の砂型を意図的に均一に作製するのは難しい。したがって、これまでは鋳型の強度とかさ密度の関係について評価することが困難であった。一方、積層造形砂型では、装置の特性から砂詰め時に手作業のような粗大な空隙や欠陥の発生する可能性が低い。したがって均一な低密度の砂型を得ることができ、かさ密度と強度の関係を評価するのに適している。そこで本章では、フラン自硬性プロセスを応用した積層造形砂型を用いて、砂型のかさ密度と強度の関係について評価することを目的とする。

## 3. 2 実験方法

### 3. 2. 1 砂型の積層造形装置の設定値と強度及び充填率の測定方法

本研究で使用した砂型の積層造形装置は、フラン自硬性プロセスを積層造形に応用したシステムである。キシレンスルホン酸水溶液が主成分の硬化剤と砂をバッチミキサーで混練し、リコータと呼ばれる砂の供給装置へ送る。リコータは装置のY軸を摺動し、造形ボックス上

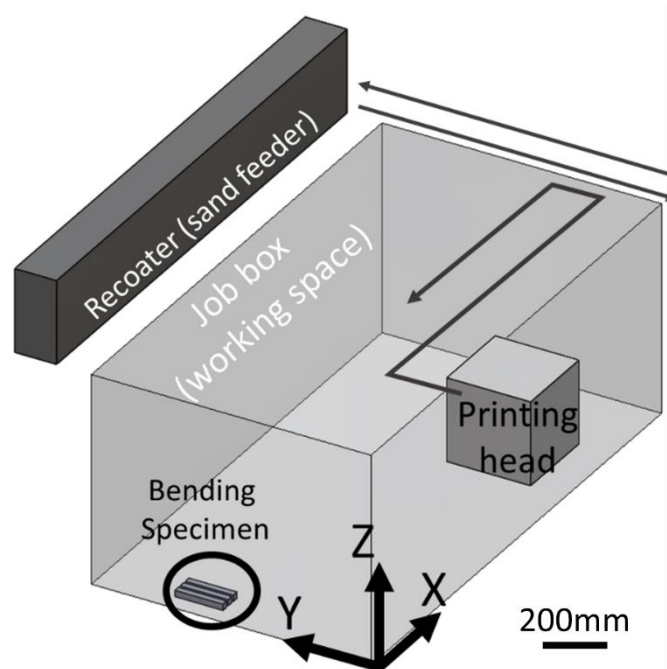


Fig.3-2. Definition of axes of the AM equipment and movement of the recoater and printing head.

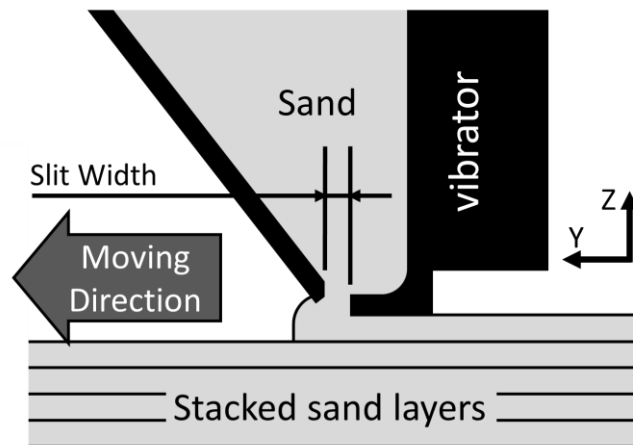


Fig.3-3. Structure of the recoater.

に砂を薄く積層する．次にプリントヘッドが造形ボックス全体を走査し，CADデータにしたがってフuran樹脂を印刷する．その後，一層分だけ造形ボックスが下がり，次の砂の層が積層される．積層造形装置の一般的な軸の取り方はISO/ASTM<sup>6)</sup>により規定されていることから，これに倣ってFig.3-2に示すように装置前面の左端を原点とし，装置の左右をX軸，装置の前後をY軸，高さ方向をZ軸とした．

本研究で用いた装置の造形ボックスのサイズは，X軸方向に1800mm，Y軸方向に1000mm，Z軸方向に700mmである．リコータのYZ断面の模式図をFig. 3-3に示す．本研究で用いた装置<sup>7)</sup>では，バイブレータが付属されておりバイブレータが駆動している間はリコータ下部のスリットから砂が流出する．そしてバイブレータが停止すると同時に砂がブリッジを形成し，砂の流出が停止する仕組みとなっている．スリットの幅やリコータの傾きなどは，積層造形砂型が正常に作製できるように，装置ごとにその装置の特性を考慮した異なったセッティングをする必要がある．多くの場合，X軸方向の位置によってスリット幅は微妙に異なるセッティングとなっている．本章では，市販の焼結法<sup>8)</sup>で作製された人工砂（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ，SCBX #1450，伊藤忠セラテック株式会社製）を用いた．使用した砂の光学顕微鏡写真をFig. 3-4に示す．また，レーザー回折式の粒度分布測定装置で求めた粒度分布をFig. 3-5に示す．平均粒径は $128\mu\text{m}$ で，AFS粒度指数は108である．Z軸方向の積層ピッチは $0.24\text{mm}$ とし，硬化剤添加量は砂に対して $0.20\text{mass}\%$ ，樹脂添加量は砂型に対しておよそ $2.5\text{vol}\%$ である．粘結剤の添加量は，従来の砂型製造方法においては砂に対する重量分率で設定するが，積層造形の場合には単位体積あたりの添加量で設定することになる．

砂型の試験片は、Verein Deutscher Giessereifachleuteが規定した試験片形状<sup>9)</sup>を参考にして22.4mm×22.4mm×172mmとした。印刷に要する時間は、約40minである。砂型のかさ密度 $\rho_b$ は、試験片の外形寸法と質量から求めた。強度測定は三点曲げ試験により行い、Fig.3-6に図示する通りスパンを150mmとして測定した。破断後に破断位置の試験片寸法を測定し、三点曲げ強度を算出した。本章で用いた砂について、粒子密度 $\rho_p$ の測定をアルキメデスの原理を利用して、懸吊法<sup>10)</sup>により行った。ここで言う粒子密度 $\rho_p$ とは、砂粒内の閉気孔を体積の一部とみなして測定した密度<sup>10)</sup>である。試験片作製には積層造形砂型を用い、寸法はおよそ20mm×20mm×20mmとした。また、試験片を単に水中に沈めた際の水中重量と、水

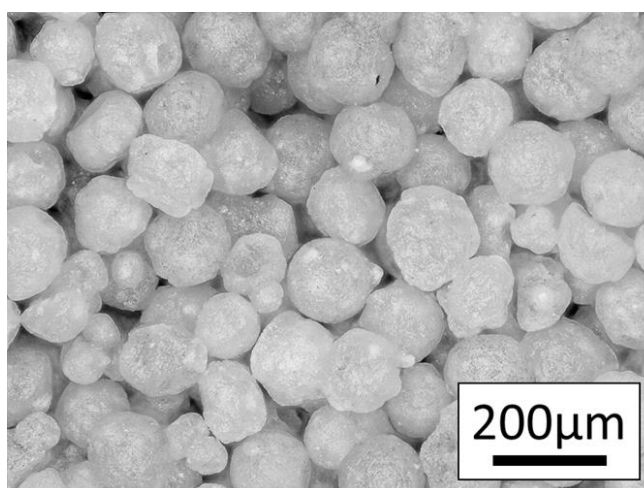


Fig. 3-4. Microstructure of used sand particles.

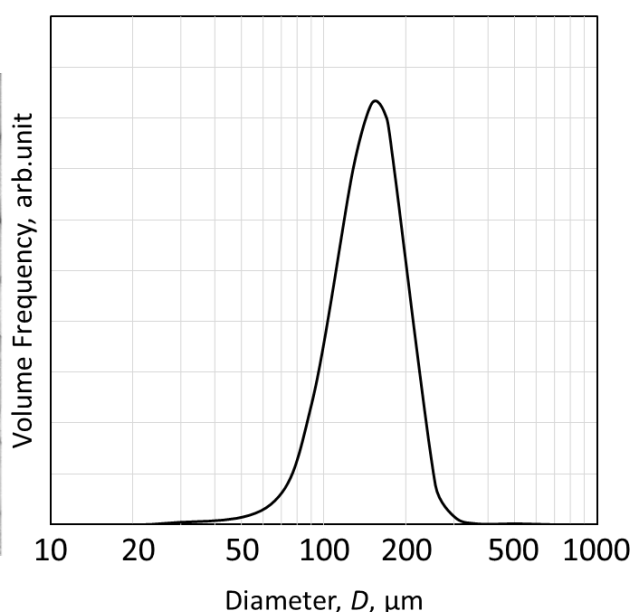


Fig.3-5. Particle size distribution of sand.

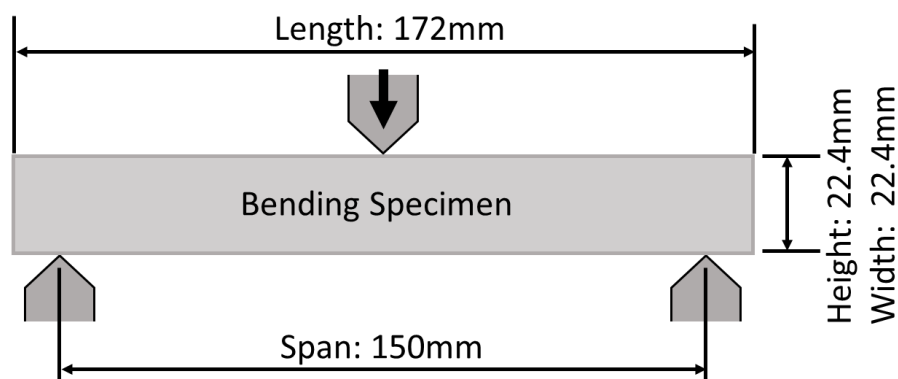


Fig.3-6. Schematic illustration of bending testing.

中に沈めた後に5kPaまで減圧し、15min静置した条件での水中重量を比較した。両者に差がみられなかったことから、単に水中に沈めた際の重量を水中重量として用いた。測定は3回行い、平均値の2790kg/m<sup>3</sup>を粒子密度 $\rho_p$ の値として用いた。

一般的に砂型の充填率 $f$ は、見かけ上の砂型の密度（かさ密度）を砂の真密度で除した値として求められる。しかし焼結法で作製された人工砂には、ある程度の閉気孔がふくまれている。本章では、人工砂の閉気孔部も充填しているとみなして充填率を求めるために、上述の粒子密度 $\rho_p$ を真密度として用いた。よって、充填率 $f$ はかさ密度 $\rho_b$ を粒子密度 $\rho_p$ で除した値で求められることになる。

### 3. 2. 2 ワークスペース内の砂型の充填率分布と強度分布の関係

積層造形装置のXY平面の全面に曲げ試験片を配置した。便宜上この試験を1回目の印刷と称する。Fig.3-7に積層造形レイアウトを示す。試験片はY軸方向に5本、X軸方向に65本の合計325本を印刷した。試験片と試験片の間には、X軸方向は5mm、Y軸方向は35mmの隙間を設けている。Fig.3-7において4-57および2-03と表記した2本については、強度測定前に欠陥の見られたため除き、残る323本についてかさ密度と三点曲げ強度を評価した。測定は印刷完了20h後に開始し、印刷完了32h後に終了した。

### 3. 2. 3 破断面に現れる砂粒の結合点数と強度の関係

強度による破断面の差異を評価するため、1回目の印刷で高強度砂型が得られた位置と低

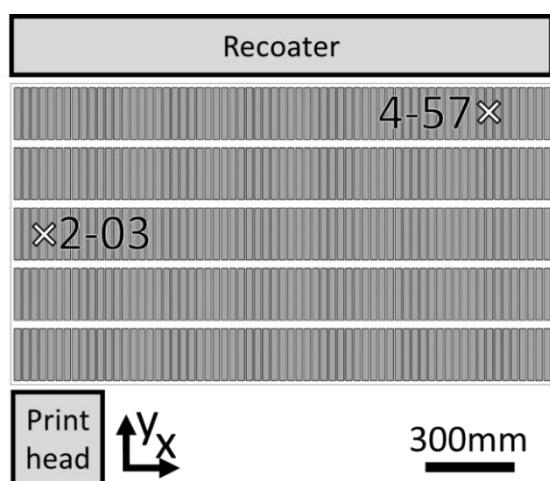


Fig.3-7. Layout of the 1<sup>st</sup> printing. The two specimens (No. 2-03 and 4-57) are eliminated from measuring due to their defects.

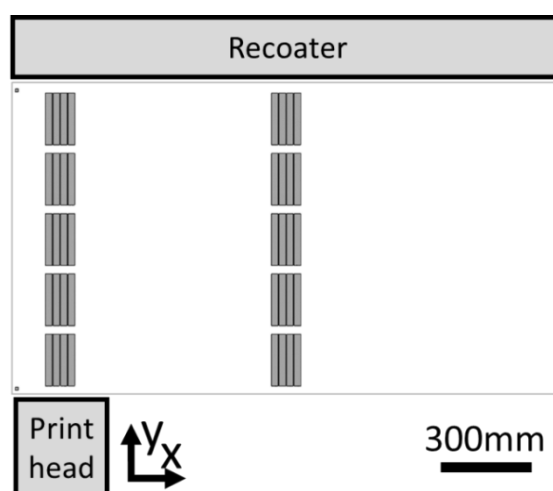


Fig.3-8. Layout of the 2<sup>nd</sup> printing.

強度砂型が得られた位置について再度印刷を行い，曲げ試験片を作製した．Fig.3-8に，積層造形レイアウトを示す．便宜上この試験を2回目の印刷と称する．試験片形状と装置の条件は1回目と同様である．Fig.3-8に示すようにY軸方向に5本，X軸方向に8本の合計40本について印刷し，充填率と強度を測定した．強度の測定は，印刷完了25h後に行った．2回目の印刷で得られた40点の試験片のうち，三点曲げ強度の上位10点と下位10点の合計20点について，破断面の観察を行った．デジタルマイクロスコープを用いて深度合成撮影を行い，それぞれの破断面の中心付近2mm×2mmの範囲について，露出した樹脂のネッキングの痕跡の数を数えた．測定に用いた画像の例をFig.3-9に示す．カウントされたネッキングの痕跡の例を矢印で示す．

### 3. 3 ワークスペース内の砂型の充填率分布

Fig.3-10に，1回目の印刷で得られた323本の試験片のかさ密度 $\rho_b$ を示す．X軸とY軸は印刷した試験片の座標を示しており，Z軸方向に測定した試験片のかさ密度 $\rho_b$ を示している．

造形ボックス内には密度の分布があり，砂型が高密度になる部位と低密度になる部位があ

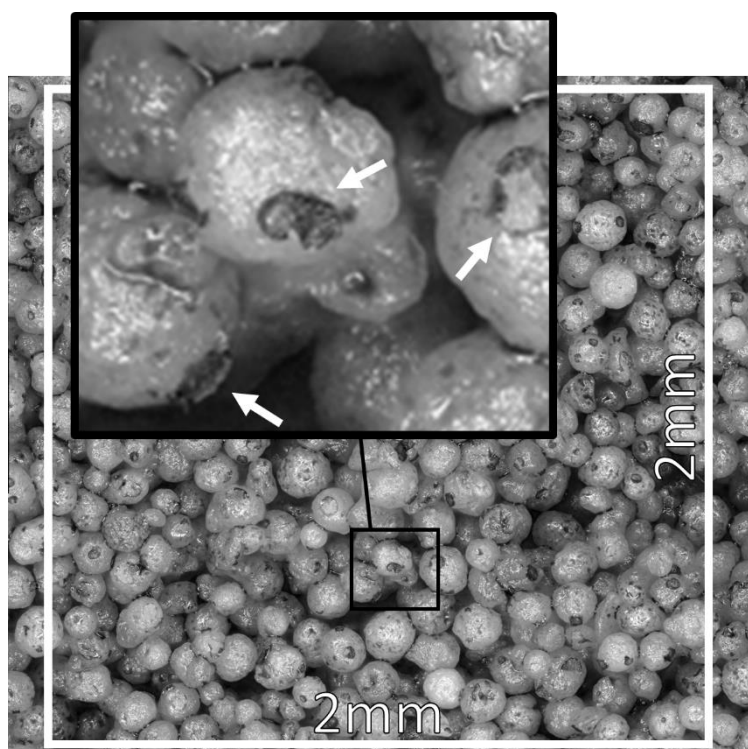


Fig.3-9. Micrograph for counting the number of necking.

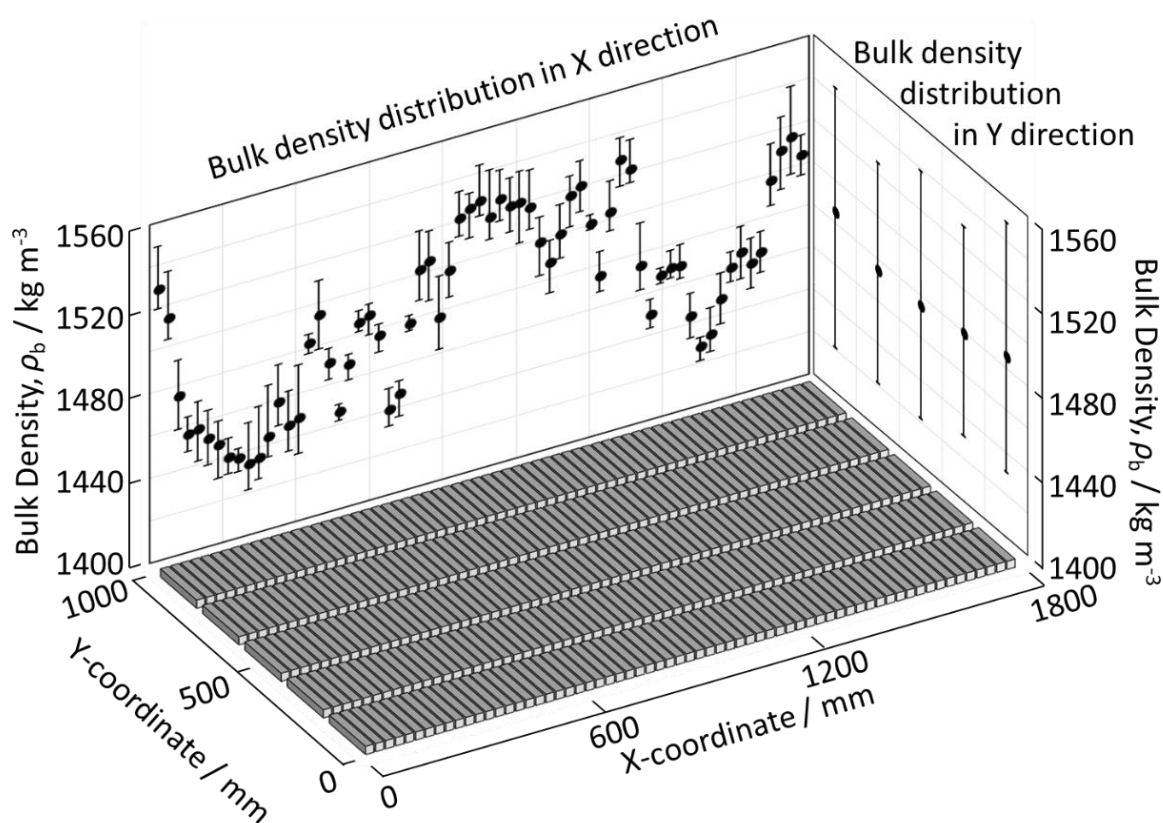


Fig.3-10. Bulk density of 323 specimens obtained in the first printing.

ることがわかる．特にX軸方向の座標によって得られる砂型のかさ密度 $\rho_b$ が大きく変動しており，Y軸方向のかさ密度に大きな差は観察されない．砂型の積層造形では，リコータのスリット幅や傾きといった設定を変えることで，かさ密度 $\rho_b$ を調整することができる．X軸方向の密度が大きく変動しているのは，X方向のリコータの設定が場所により微妙に異なっていることを示している．この分布は，本章で使用した装置固有のものであり，すべての積層造形装置が同様の傾向を示すとは限らない．

### 3. 4 砂型の強度に及ぼす充填率の影響

本章では，試験片を造形順番ではなくランダムな順番で，三点曲げ強度の測定を行った．1回目に印刷された試験片は数量が多いため，測定に12hを要した．フラン樹脂は硬化剤及び砂と混錬すると徐々に反応が進行し，強度が上昇する．フラン樹脂の反応速度は気温，湿度，



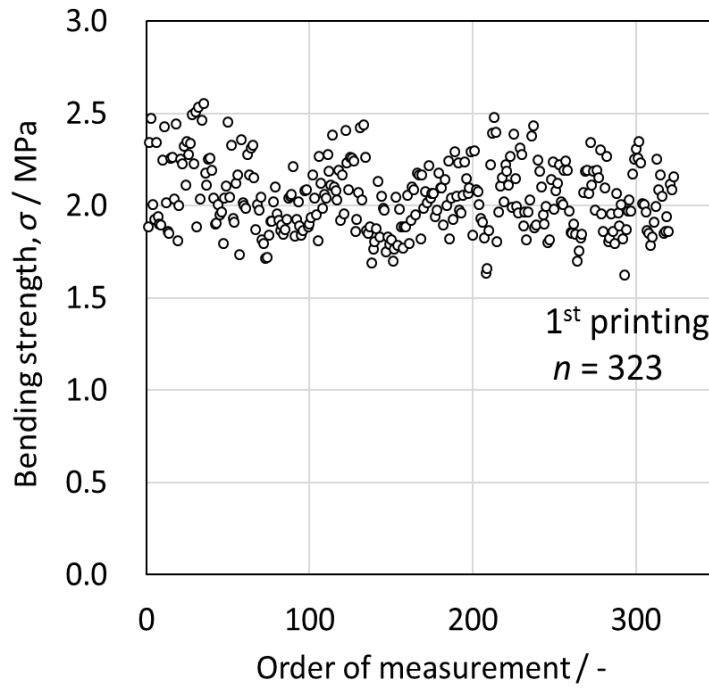


Fig.3-11. Relationship between the order of measurement and bending strength.

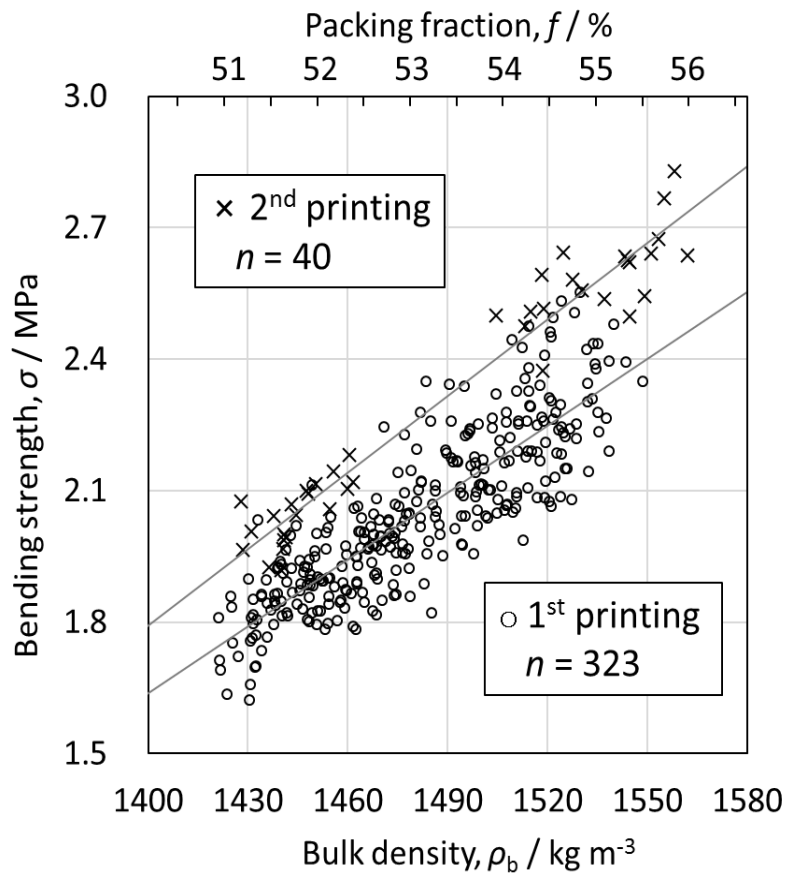


Fig.3-12. Relationship between the bulk density of sand mold and the bending strength.

周囲の空気の流れ，砂に含まれる不純物等の影響を強く受けるために安定しない<sup>11-13)</sup>．造型後24hを以て最終強度とすることが一般的であるが，それ以降に強度が上昇しないことを保証することは困難である．そこで，Fig.3-11に測定した順番と三点曲げ強度 $\sigma$ の関係を示す．本章の試験では測定に長時間を要しているが，時間経過と共に鑄型強度は上昇していないので，曲げ試験の開始時には砂の硬化が十分に進んでいたものと考えられる．Fig.3-12に，砂型のかさ密度 $\rho_b$ 及び充填率 $f$ と三点曲げ強度 $\sigma$ の関係を示す．実験結果より，かさ密度が高いほど砂型は高強度となることがわかる．相関係数 $R$ は0.85となり，強い正の相関を示している．2回目の試験では，1回目よりもやや高強度で高密度の砂型が得られている．作製時の砂や機械の微妙な違いや，作製時の温湿度の影響を受け，強度が変動したと考えられる．2回目の試験では特に丁寧な取り扱いによりばらつきの少ない測定結果が得られている．本章で作製した砂型の充填率 $f$ の範囲は，51-56%である．充填率は，前述したようにかさ密度を人工砂の粒子密度2790kg/m<sup>3</sup>で除した値であり，かさ密度と同じ意味合いの指標である．

### 3. 5 砂型の表面結合点数に及ぼすかさ密度の影響

三点曲げ試験片の，破断面のマクロ写真と光学顕微鏡写真をFig.3-13に示す．破断面から，樹脂がネッキングを形成していた痕跡が確認できる．ネッキングの痕跡には樹脂が多く残留しているもの（右の矢印）と，ほとんど残留していないもの（左の矢印）が観察される．これはFig.3-14に示すように，砂型の破断が樹脂と砂の剥離により起きていることを示すものである．

2回目の印刷により作製した試験片について破断面をデジタル顕微鏡で深度合成撮影し，

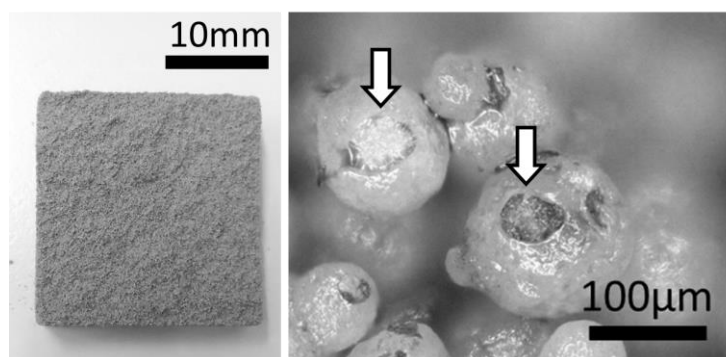


Fig.3-13. Macrograph and microstructure of fracture surface of bending specimen.

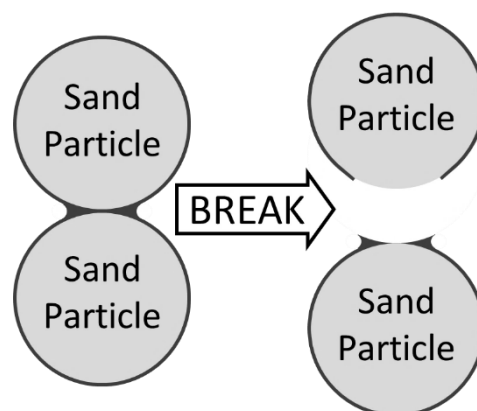


Fig.3-14. Schematic illustration of fracture of sand mold.

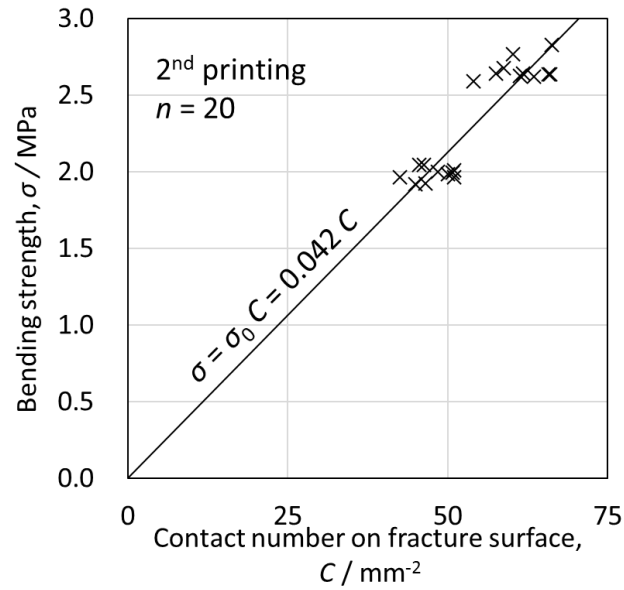


Fig.3-15. Relationship between contact number on fracture surface and bending strength.

破断面に現れた結合点数 $C$ を実際に数えた。破断面に現れた結合点数 $C$ を横軸に、三点曲げ強度 $\sigma$ を縦軸に取った図をFig.3-15に示す。三点曲げ強度 $\sigma$ は、原点を通る直線上にあり、破断面に現れる結合点数 $C$ に正比例していることがわかる。ここで直線の傾きは結合1箇所あたりの強さ $\sigma_0$ に相当し、およそ $0.042 \text{MPa} \cdot \text{mm}^2 (=0.042 \text{N})$ である。これを式で示すと(3-1)式となる。ただし、これは今回の実験における値であり、砂の種類や樹脂添加量等に影響されるものである。

$$\sigma = \sigma_0 C = 0.042 C \quad \cdots (3-1)$$

### 3. 6 砂型強度の定式化に関する考察

砂型のかさ密度 $\rho_b$ が、破断面に現れる結合点数 $C$ にどのような影響を及ぼすかについて考察する。単位体積中に含まれる砂粒同士の全結合点数 $C_V$ は、単位体積中に含まれる粒子数 $N_V$ と、砂粒の平均配位数 $M$ を用いて、(3-2)式のように表すことができる。ここで、平均配位数 $M$ は、砂粒が三次元的に周囲のいくつかの別の砂粒と接しているかを示す数値である。平均配位数 $M$ はあくまで1つの粒子が何個の粒子と接しているかを表しているため、結合数としては二重に数えていることになる。よって、平均配位数単位体積中の全結合点数 $C_V$ を表現する

場合には、2で割る必要がある。

$$C_V = \frac{1}{2} M N_V \quad \dots (3-2)$$

ここで、単位体積の砂型中に含まれる粒子数 $N_V$ は砂型のかさ密度 $\rho_b$ と砂粒1つの質量 $w$ から(3-3)式で表される。また、砂粒を球と仮定すると、砂粒の質量 $w$ は粒子密度 $\rho_p$ と平均粒径 $D$ を用いて(3-4)式で表せる。

$$N_V = \rho_b / w \quad \dots (3-3)$$

$$w = \frac{1}{6} \pi D^3 \rho_p \quad \dots (3-4)$$

(3-3)式および(3-4)式から、充填率 $f$ の関数として単位体積に含まれる砂粒の数 $N_V$ を求めると(3-5)式となる。

$$N_V = \frac{6}{\pi D^3} f \quad \dots (3-5)$$

一方Smithら<sup>14)</sup>は均一径の鉛玉と酢酸を用いて、充填率52%から74%の間における、充填率の違いによる平均配位数 $M$ の変化を実験的に調べている。その結果をFig.3-16に示す。

本実験の充填率 $f$ は51%から56%なので、このSmithらの実験で得られている数値のうち図中で実線の部分を充填率 $f$ の一次関数として近似すると、平均配位数 $M$ は(3-6)式のようにおくことができる。

$$M = 35.7f - 12.7 \quad \dots (3-6)$$

(3-2)式、(3-5)式及び(3-6)式より、単位体積中に含まれる総結合点数 $C_V$ を充填率 $f$ の関数として表すと(3-7)式となる。

$$C_V = \frac{3}{\pi D^3} (35.7f^2 - 12.7f) \quad \dots (3-7)$$

砂の平均粒径 $D$ は128 $\mu\text{m}$ であるので、砂型の充填率 $f$ から(3-7)式を用いて単位体積中の総結合点数 $C_V$ を求めることができる。Fig.3-15の各データは、充填率 $f$ も測定されているので、この測定した充填率 $f$ を(3-7)式に代入して、単位体積中の総結合点数 $C_V$ を求める。この単位体積中の総結合点数 $C_V$ と、実測により求めた破断面の結合点数 $C$ の関係をFig.3-17に示す。

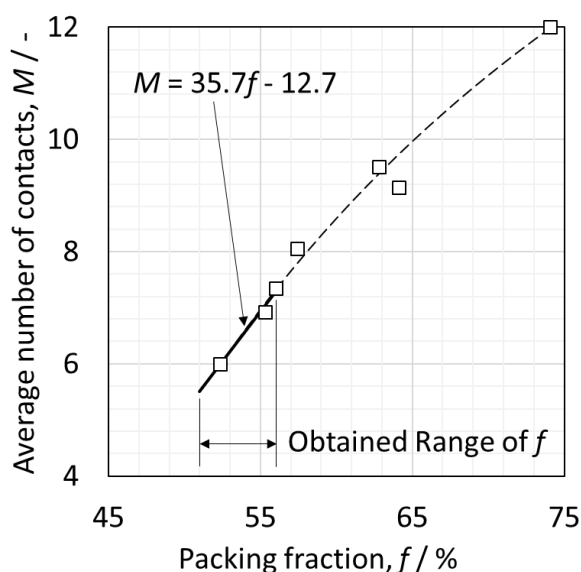


Fig.3-16. Relationship between the packing fraction ( $f$ ) and the average coordinate number ( $M$ ) obtained by Smith et al<sup>8)</sup>.

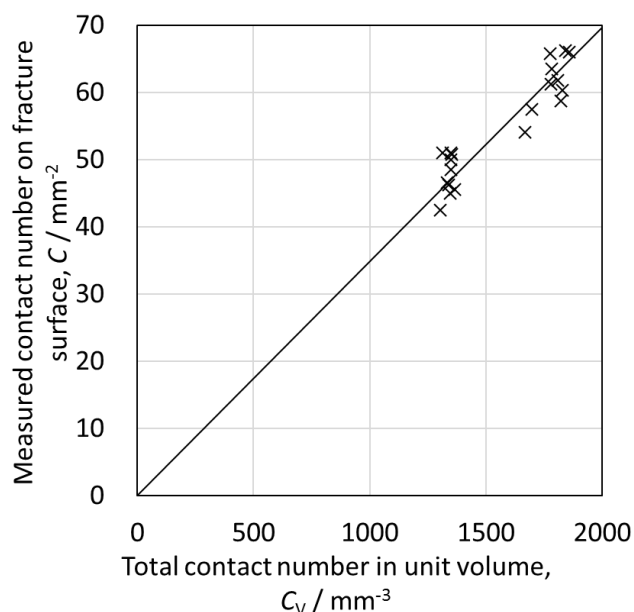


Fig.3-17. Relationship between the contact number ( $C$ ) on fracture surface and the contact number per unit volume ( $C_V$ ).

原点を通る比例関係が認められ、その傾きは0.035である。これは単位体積中の全結合点数のうち破断面に現れる結合点数が3.5%であることを意味しており、これを結合の露出率 $E$ とすると、(3-8)式となる。ただし、この露出率 $E$ は今回の砂型に固有の値であると考えられ、特に砂粒径の影響を強く受けると考えられる。

$$C = E C_V = 0.035 C_V \quad \dots (3-8)$$

砂型の三点曲げ強度 $\sigma$ と結合点数 $C$ の間には(3-1)式の関係があることから、(3-5)式、(3-7)式、(3-8)式を用いて砂型の曲げ強度を(3-9)式のように充填率 $f$ の関数で表すことができる。

$$\sigma = \sigma_0 C = \frac{3\sigma_0 E}{\pi D^3} (35.7f^2 - 12.7f) \quad \dots (3-9)$$

ここで、平均粒径 $D$ を0.128mm、Fig.3-14より結合1箇所あたりの強さ $\sigma_0$ を0.042N、Fig.3-16より結合点の露出率 $E$ を0.035とおくと、本試験の砂型の曲げ強度 $\sigma$ は(3-10)式で表される。

$$\sigma = 23.9 f^2 - 8.50 f \quad \dots (3-10)$$

Fig.3-18に示すこの近似曲線は、曲げ強度 $\sigma$ の実測値とよく一致していることがわかる。

これらのことから、本章で用いた積層造形砂型の曲げ強度 $\sigma$ はかさ密度 $\rho_b$ あるいは充填率 $f$ の二次関数で近似することができることがわかる。また、かさ密度 $\rho_b$ は充填率を粒子密度 $\rho_p$ で除した値であるため、曲げ強度 $\sigma$ はかさ密度 $\rho_b$ の二次関数で近似できることが言えることにもなる。以上より、樹脂がネッキングを形成するような有機自硬性鋳型においては、砂の接触点数が強度を決定することが明らかとなった。この接触点数は、かさ密度すなわち充填率が高いほど多くなる。砂の三次元的な接触点数 $C_V$ に対して、曲げ強度 $\sigma$ に影響している破断面の二次元的な接触点数は、わずか3.5%程度であることが明らかとなった。

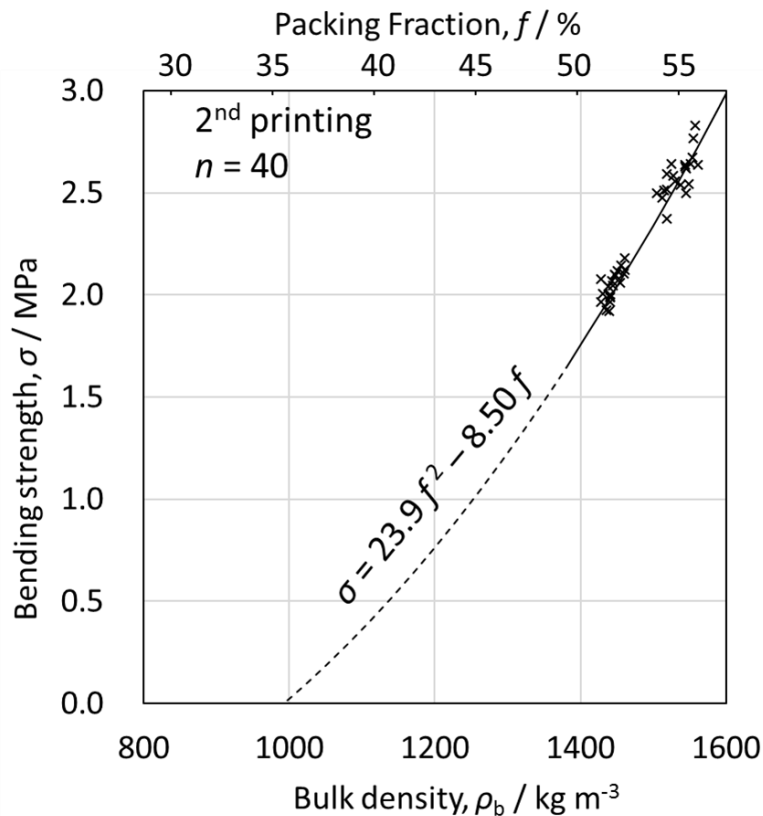


Fig.3-18. Bending strength as a function of packing fraction.

### 3. 7. 結言

フラン自硬性プロセスを応用した積層造形砂型を用いて、自硬性鋳型のかさ密度および接触点数と強度の関係について調査した。

(1) 砂型のかさ密度が上昇するほど、砂型の強度も向上する。積層造形の場合にはワークスペース内でかさ密度のばらつきが大きいため、砂型の強度もワークスペース内で大きくばらつく傾向にある。

(2) 樹脂のネッキングを形成する有機自硬性鋳型においては砂と砂の接触点数が強度と深く関係する。接触点数はかさ密度すなわち充填率が増すほど増加するため、接触点数の増加により強度も増加する。

(3) 砂型の強度は、砂の充填率もしくはかさ密度の二次関数となる。ただし、通常得られる砂型の充填率では、一次式でも近似できる直線的な分布となる。

(4) 本実験で求めたネッキングの一箇所あたりの結合強度は0.042N程度である。

## 参考文献

- 1) 波多野登: 鋳物, 66(1994), 517.
- 2) 三ヶ島秀雄, 大和田野利朗: 鋳物, 24(1952), 17.
- 3) 鹿島次郎: 鋳物, 55(1983), 572.
- 4) 鹿島次郎: 鋳物, 22(1950), 10.
- 5) 鋳型の生産技術教本編集部会: 鋳造技術シリーズ 2 鋳型の生産技術, 第二版, 財団法人素形材センター, (2002), 558.
- 6) ISO/ASTM 52900:2015, (2015).
- 7) R. Hochsmann, M. Stachulla, B. Krabler, S. Huhn, A. Muller, F. Sonntag: U.S. patent 7799253, (2010).
- 8) 伊藤忠セラテック株式会社: 特許第5355805号 (2013).
- 9) VDG-Merkblatt P72 (1999).
- 10) 粉体工学会編: 粉体工学叢書 第1巻 粉体の基礎物性, 日刊工業新聞社 (2005), 53.
- 11) 社団法人日本鋳物協会: 改訂4版 鋳物便覧, 丸善株式会社, (1986), 145.
- 12) 社団法人鋳造技術普及協会: 新版鋳型造型法, 社団法人鋳造技術普及協会, (1988), 107.
- 13) 鋳型の生産技術教本編集部会: 鋳造技術シリーズ 2 鋳型の生産技術, 財団法人素形材センター, (2002), 283.
- 14) Smith, W. O., Foote, P. D., Busang, P.F.: Phys. Rev., 34 (1929), 1271-1274.





## 第4章 積層造形砂型の強度に及ぼす積層ピッチと樹脂添加量の影響

### 4. 1 緒言

フラン樹脂を用いた積層造形砂型では、Fig.4-1に示すように硬化剤が混練された砂を敷きつめる積層工程とバインダーをインクジェット印刷する印刷工程がある<sup>1-3)</sup>。砂型の製造に要する時間は、これらの1サイクルの時間と層数の積により決まる。近年ではプリンタヘッドを大型化し、印刷工程に要する時間を短縮することでさらに高速化しようという開発が試みられている<sup>4-6)</sup>。しかし、プリンタヘッドの大型化は同時に初期投資の高額化も意味しており、装置の低廉化という観点からは不利に働いてしまう。

一方で、積層ピッチを大きくとり、層の数を減らすことによっても装置の高速化は可能となる。積層ピッチを大きく設定した場合の問題点として、寸法精度の悪化と強度低下が考えられる。例えば、積層ピッチが0.5mmの場合には、砂型の寸法精度は最高でも $\pm 0.25\text{mm}$ となる。

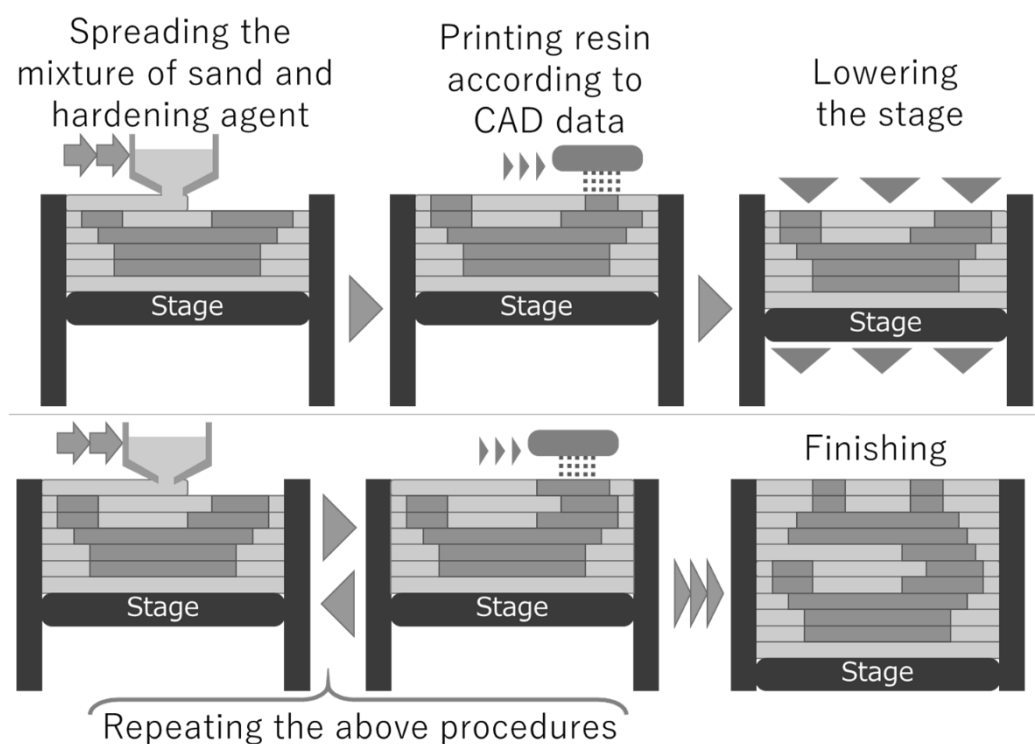


Fig.4-1. Schematic illustration of the printing procedure of additive manufacturing of self-hardening furan process.

る。しかし、積層ピッチの寸法精度への影響はその数値から容易に推定できるので、製品の要求品質によっては大きく設定することも可能となる。特に大型の鋳造品においては、注湯後の冷却過程における変形及び収縮が寸法精度を支配するため、積層ピッチが寸法精度に及ぼす影響は相対的に小さい。一方で、積層ピッチを大きく設定した場合の砂型の強度低下についてはこれまで報告がない。そこで本章では、積層ピッチと強度の関係を明らかにし、強度の観点から積層ピッチの上限値を求めることを目的とした。

また、積層ピッチを変化させることは、積層造形においては積層の高さ方向であるZ軸方向の印刷解像度を変化させていることに等しい。印刷解像度を低く設定するということは、すなわち樹脂添加量の減少を意味する。自硬性鋳型において、樹脂添加量の増加に伴い砂型強度が増加することは広く知られているが<sup>7-9)</sup>、積層造形砂型における樹脂添加量と強度の関係については明確にされていない。そこで本章では、積層造形砂型の強度に及ぼす樹脂添加量の影響を可能な限り定量的に示すことについても目的とした。

## 4. 2 実験方法

フラン自硬性プロセスを応用した積層造形装置（S-MAX, ExOne GmbH）を用いて、砂型を印刷し、かさ密度と三点曲げ強度を測定した。砂は、市販の焼結法<sup>10)</sup>で作製されたムライト質の人工砂（SCBX #1450, 伊藤忠セラテック株式会社）を用いた。用いた砂の顕微鏡写真をFig.4-2に示す。砂のAFS粒度指数は108である。粘結剤としては、90mass%程度のフルフリルアルコールを含む、ハイフラン<sup>11)</sup>に分類される市販のフラン樹脂を用いた。硬化剤としては、アルキルスルホン酸及び硫酸及び水の混合物である市販の酸触媒を用いた。硬化剤の添加量は、すべての条件で砂に対して0.24mass%とした。印刷は22℃、相対湿度40%の条件で行った。

三点曲げ試験片はVDG規格<sup>12)</sup>を参考とし、22.4mm×22.4mm×172mmとした。装置内の座標はFig.4-3に示すとおり、プリントヘッドの印刷方向がX軸、リコータ（砂供給装置）の可動方向がY軸、積層方向がZ軸である。この軸のとり方は一般的で、ISO/ASTMにより推奨されている<sup>13)</sup>。

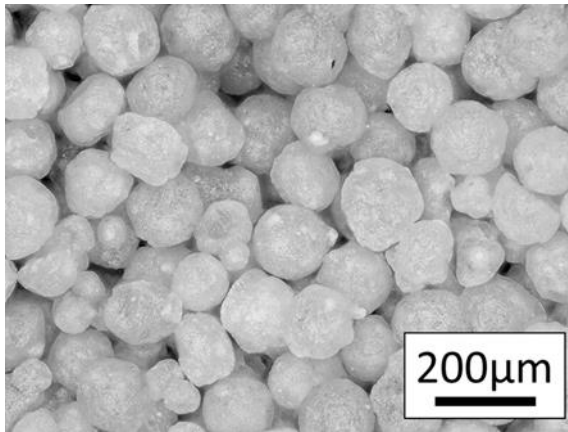


Fig.4-2 Used artificial sand prepared with sintering method.

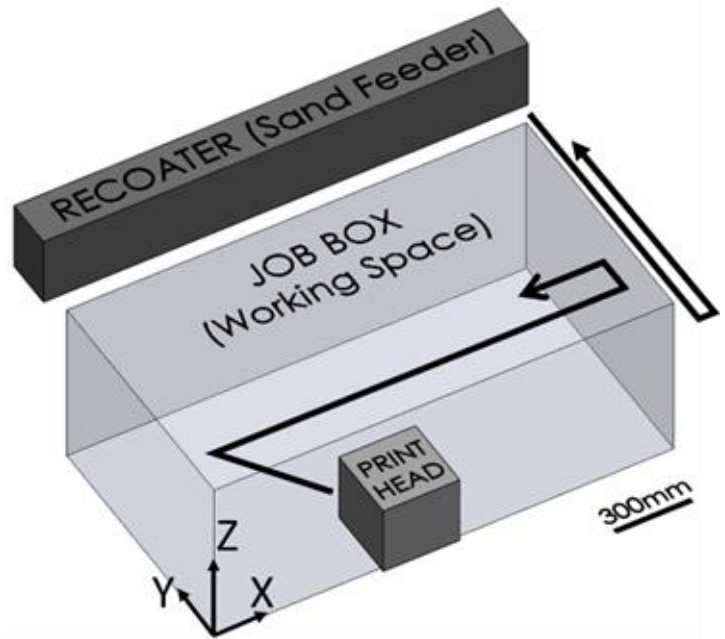


Fig.4-3 Definition of axes of printing equipment.

#### 4. 2. 1 積層ピッチと砂型強度の関係

樹脂添加量が多いほど強度が高まるため、強度に及ぼす積層ピッチの影響を調査するためには単位体積中に含まれる印刷点の数が概ね一定となるよう調整する必要がある。そこで、積層ピッチ $R_z$ の変更に合わせ、平面方向の印刷解像度を調整することで樹脂添加量を一定とした。概念図をFig.4-4に示す。

本実験で用いた装置では、設けられた吐出口間隔により機械的に定まっているため、Y軸方向の印刷解像度 $R_y$ については変更することが難しい。一方、X軸方向の印刷解像度 $R_x$ 及び積層ピッチ $R_z$ については電子的に設定することが可能である。Table 4-1に積層造形条件を示す。砂型内の印刷点密度 $D_p$ がおよそ $234\text{mm}^{-3}$ となるようなX軸方向の印刷解像度 $R_x$ と積層ピッチ $R_z$ の組み合わせを選んだ。積層造形レイアウトとしてはFig.4-5に示す位置に曲げ試験片をそれぞれの印刷条件で15本ずつ配置した。強度の測定は印刷完了から24h後とした。

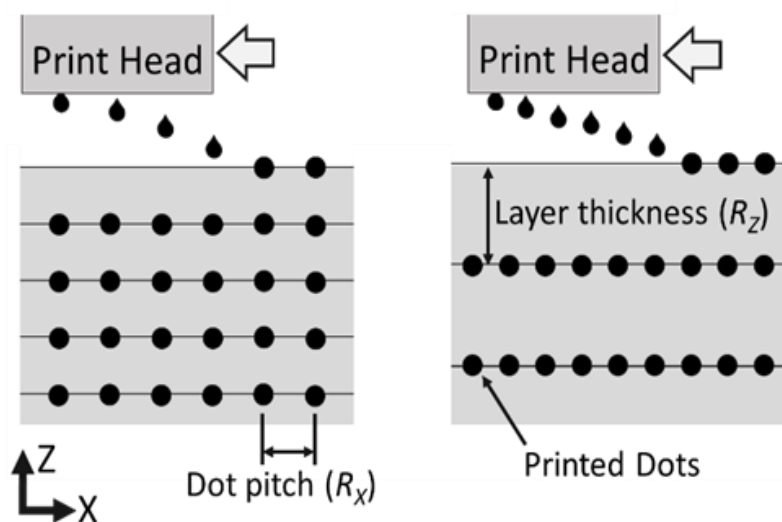


Fig.4-4. Conceptual illustration of resin addition adjustment. Assortment of short layer thickness and long printing interval (left) and assortment of long layer thickness and short printing interval (right).

Table 4-1. Conditions of layer thickness and printing interval.

Dot pitch of X dir., $R_X$ / mm	Dot pitch of Y dir., $R_Y$ / mm	Layer thickness, $R_Z$ / mm	Density of printed dots, $D_P$ / $\text{mm}^{-3}$
0.14	0.1016	0.30	234
0.12		0.35	234
0.10		0.42	234
0.09		0.47	233
0.08		0.53	232
0.07		0.60	234
0.06		0.70	234

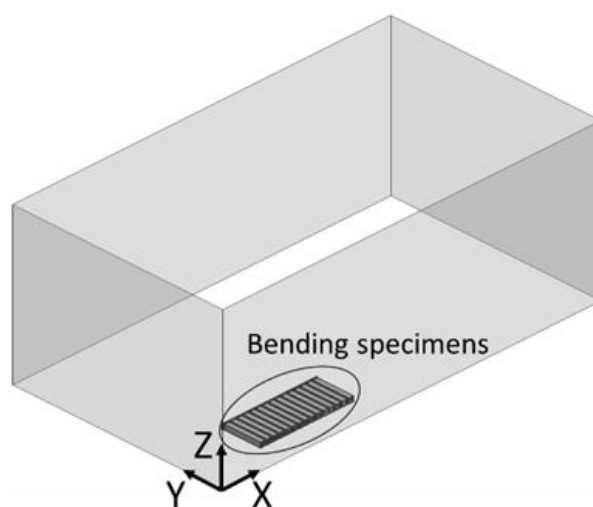


Fig.4-5. Printing position of bending specimens.

#### 4. 2. 2 樹脂添加量と砂型強度の関係

樹脂添加量と強度の関係を調査するため、印刷点密度 $D_P$ を $141\text{mm}^{-3}$ から $584\text{mm}^{-3}$ まで変化させた10種類の砂型を作製し、強度を比較した。積層ピッチ $R_Z$ およびX軸方向の解像度 $R_X$ の組み合わせをTable 4-2に示す。これらの条件で砂型を作製し強度試験を行った。積層造形レ

Table 4-2. Conditions of layer thickness and printing interval.

Dot pitch of X dir., $R_X / \text{mm}$	Dot pitch of Y dir., $R_Y / \text{mm}$	Layer thickness, $R_Z / \text{mm}$	Density of printed dots, $D_P / \text{mm}^{-3}$
0.08	0.1016	0.24	513
0.10			410
0.12			342
0.14			293
0.06		0.28	586
0.10			352
0.14			251
0.07		0.50	281
0.10			197
0.14			141

イアウトとしてはFig.4-5に示す位置に曲げ試験片をそれぞれの印刷条件で10本ずつ配置した。強度の測定は印刷完了から24h後とした。

#### 4. 3 積層ピッチと砂型強度の関係

Fig.4-6に作製した試験片の写真を示す。いずれの条件においても健全な形状の試験片が得られる。ただし、積層ピッチ $R_Z$ が0.42mm以上の試験片では、積層方向に層状の構造が現れ、積層ピッチが大きくなるほど明瞭になる。Fig.4-7に各条件の砂型の算術平均した強度 $\sigma_A$ および、算術平均した充填率 $f_A$ を示す。砂型の平均曲げ強度は積層ピッチが増大するにしたがって低下する。同時に砂型の平均充填率の低下も観察される。

第3章で示したとおり、砂型の強度と充填率には強い相関があり、強度に及ぼす積層ピッチの影響を評価するにあたっては充填率の影響を除いて考察する必要がある。焼結法の人工砂を用いた砂型において、砂型の充填率 $f$ と曲げ強度 $\sigma$ の関係は以下の(4-1)式が成立することが前章で明らかとなっている。

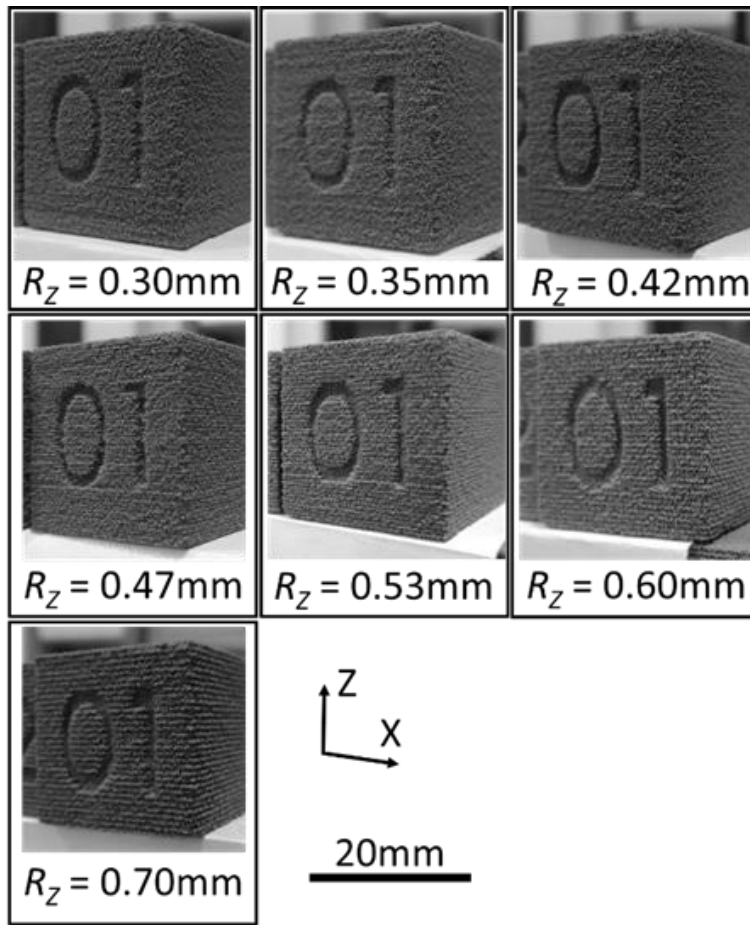


Fig.4-6. Change in appearance of specimen with changing layer thickness.

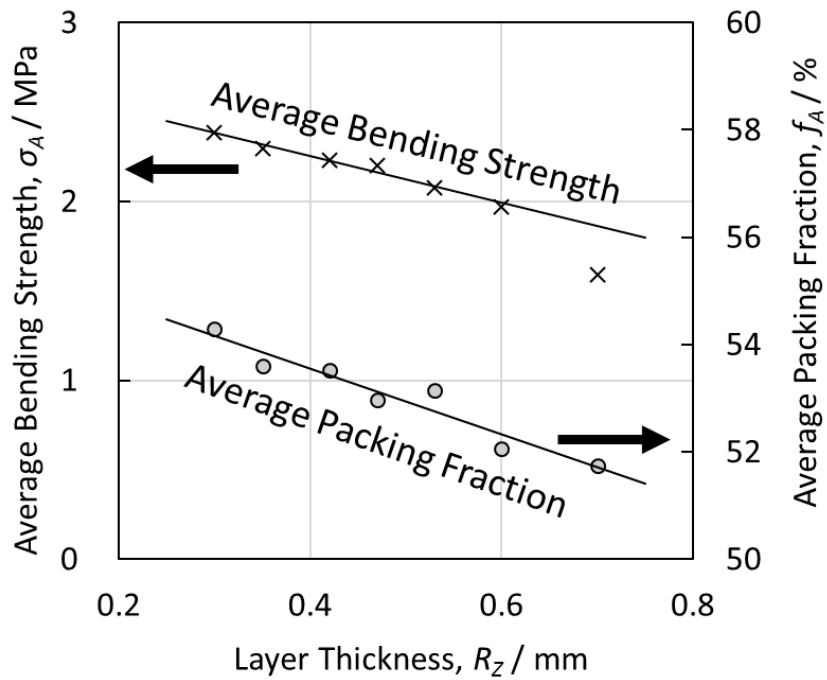


Fig.4-7. Relationship between layer thickness and average bending strength, and layer thickness and packing fraction.

$$\sigma = \frac{3\sigma_0 k}{\pi D^3} (35.7f^2 - 12.7f) \quad \dots (4-1)$$

ここで、 $\sigma$ は砂型の曲げ強度、 $f$ は砂型の充填率、 $\sigma_0$ は砂型の1箇所あたりの強度、 $D$ は平均粒径、 $k$ は結合の露出率である。 $\sigma_0$ および $k$ は製造要因により変動し、またこれらは平均粒径 $D$ の関数であると予想されるが、容易に求められないため、これらをまとめて定数 $A$ と置くと(4-2)式となる。

$$\sigma = A (35.7f^2 - 12.7f) \quad \dots (4-2)$$

$A$ の値は製造条件ごとに異なる数値になり、例えば樹脂添加量が異なる場合には大きく異なる値になると考えられるが、同一ロットでの製造では同一の値であると期待できる。様々な $A$ の値における(4-2)式の曲線と、今回得られた強度と充填率の関係をFig.4-8に示す。砂型強度は図中の曲線上に分布しており、今回の試験においても(4-2)式が成立していることがわかる。ここで、積層ピッチが0.35mmから0.60mmまでの条件では、同一の曲線上に強度が分布している。一方で積層ピッチが0.70mmの砂型の強度は異なる曲線上に強度が分布してお

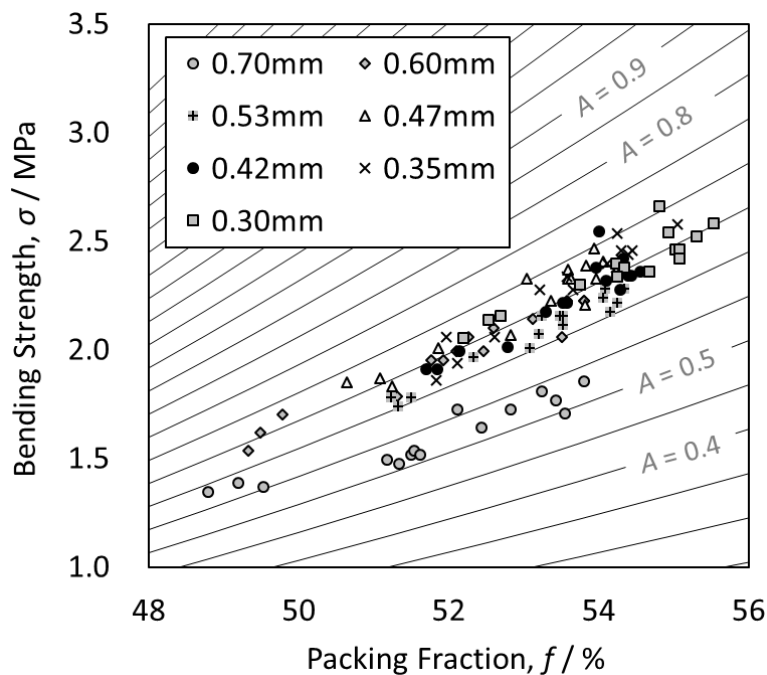


Fig.4-8. Curve of equation (4-2) and distribution of bending strength.



り、他の条件よりも強度が低いことを意味している。

前述の通り、充填率が高いほど砂型は高強度となる。したがって積層造形以外の一般的な砂型の製造においては、限界まで砂型の充填率を高めることが好ましい。しかし積層造形で砂型の製造においては、砂型の充填率は高すぎても低すぎても形状不良を引き起こしやすく、またFig.4-8に示したとおり同一条件で作製された場合でも充填率にばらつきが生じやすい。本研究で用いた砂と装置の組み合わせでは、48%から60%まで幅広い充填率で砂型が得られているが、砂型製造の安定性と強度のバランスから、経験的に最も適切な充填率は55%程度であると考えている。このことから、本研究においては充填率の標準値を55%とした。Fig.4-8に示した充填率と強度の分布から、最小二乗法で各条件の定数 $A$ の値を求め、(4-2)式を用いて標準充填率 $f_s = 55\%$ における強度へ換算した。この充填率における砂型のかき密度はおよそ $1530\text{kg/m}^3$ である。

この標準充填率 $f_s = 55\%$ における強度 $\sigma_c$ を用いることで充填率の影響を排除して各条件の強度を比較した。標準充填率 $f_s$ における強度 $\sigma_c$ と積層ピッチの関係をFig.4-9に示す。積層ピッチ $R_z$ が $0.6\text{mm}$ 以下の条件では、標準充填率 $f_s$ における強度 $\sigma_c$ は一定であることがわかる。すなわち、積層ピッチ $R_z$ が $0.6\text{mm}$ 以下の条件では、同等の充填率を得ることができれば、いずれの積層ピッチにおいても同等の強度の砂型を得られることを意味している。Fig.4-8に示したとおり、積層ピッチが増加するほど平均強度は低下しているが、この現象は充填率の変

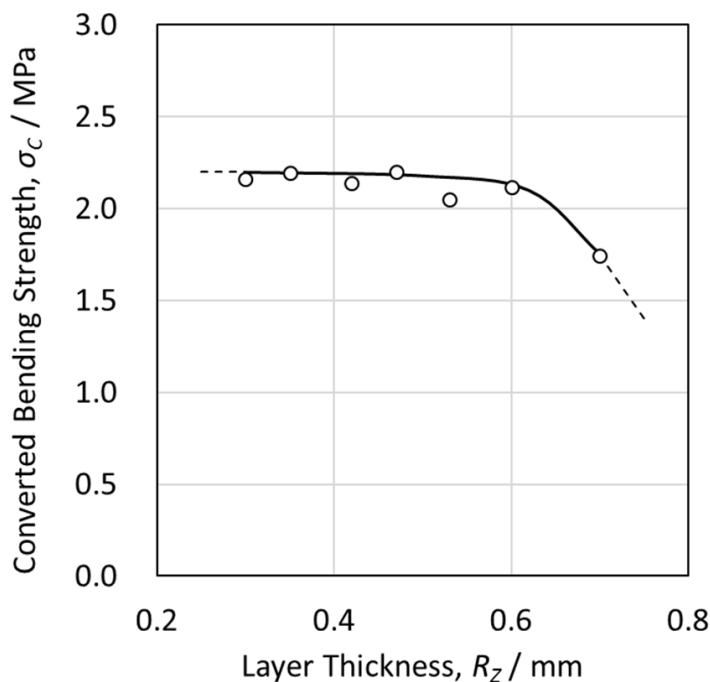


Fig.4-9. Relationship between layer thickness and bending strength of sand mold with standard value of packing fraction.

化だけですべて説明でき、樹脂のZ方向の浸透不良は発生していないことを意味する。一方で、積層ピッチ $R_z$ が0.7mmの条件では、標準充填率 $f_s$ における強度 $\sigma_c$ が他の条件より低いために、他の条件より強度が低いことを充填率の低さだけでは説明することができない。この条件で得られた砂型では、Z方向に剥離する傾向が見られることから、樹脂のZ方向への浸透が十分ではなく、層間の癒着が不十分となっており、これが強度低下の原因となっている。したがって、積層造形砂型の積層ピッチ $R_z$ の上限値は、強度の点から見たときには0.6mmと0.7mmの間にある。一方で、それ以下の積層ピッチにおいては、砂型の充填率を十分に高めることができれば、いずれの条件でも同等の強度が得られることが明らかとなった。

#### 4. 4 樹脂添加量と砂型強度の関係

Fig.4-10に様々な樹脂添加量で作製した砂型の強度 $\sigma$ と充填率 $f$ の関係を示す。この試験結果においても(4-2)式が成立し、いずれの条件においても図中のいずれかの曲線上に強度 $\sigma$ が分布する。次に標準充填率 $f_s=55\%$ における強度 $\sigma_c$ と印刷点密度 $D_p$ の関係をFig.4-11に示す。積層造形装置においては、プリントヘッドの経年変化により印刷点1箇所あたりの樹脂添加量の変動する。また使用に伴い樹脂が詰まり吐出されなくなるノズルも増してくる。したがって、樹脂添加量を正確に設定することが難しい。そこで、樹脂添加量のかわりに砂型の強

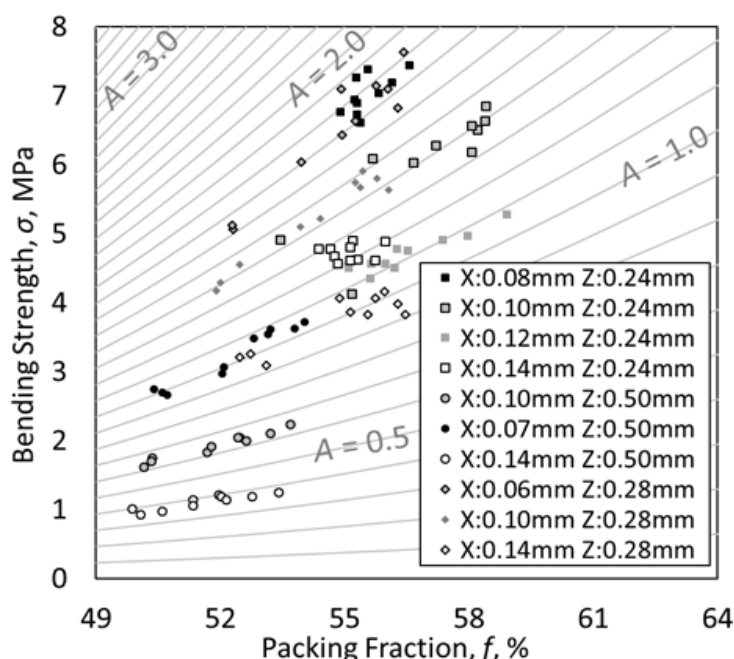


Fig.4-10. Relationship between resin addition and bending strength of sand mold with standard value of packing fraction.

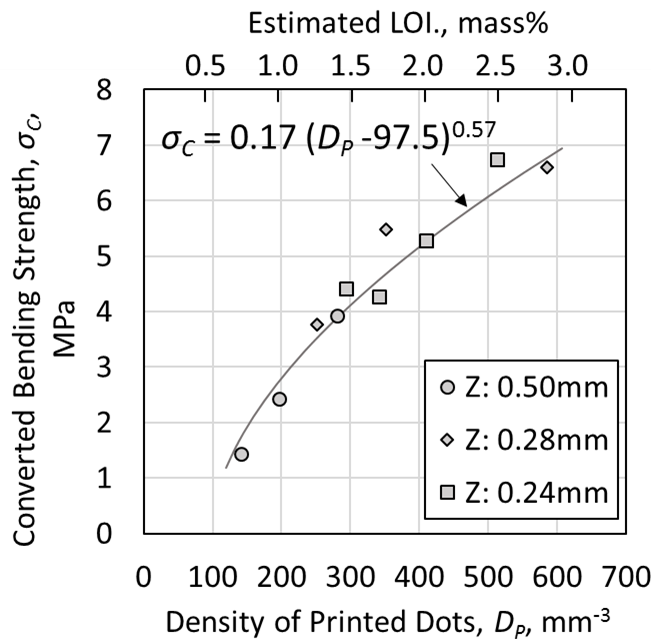


Fig.4-11. Relationship between resin addition and bending strength of sand mold with standard value of packing fraction.

熱減量(LOI)の概算値について示している。LOIの概算値については、Table 4-1に示す積層ピッチ0.35mmの条件の砂型で測定されたLOIである1.114mass%と、硬化剤のみ添加した砂のLOIである0.078mass%を元に(4-3)式を使用した。

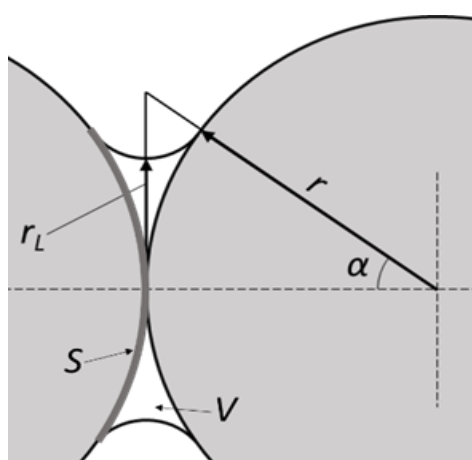
$$\text{LOI}(\text{mass}\%) = 4.75 \times 10^{-3} D_p - 0.078 \quad \dots(4-3)$$

一般に広く知られている通り、樹脂添加量が多いほど砂型は高強度となる。積層ピッチによらず、同様の曲線上に強度 $\sigma$ が分布することから、この実験においても、Fig.4-9に示したのと同様に、0.50mm以下の積層ピッチにおいては、積層ピッチと強度の間に関係がないことが示されている。樹脂添加量と強度の関係については、意外にも報告が少ないが、例えば「鋳型の生産技術<sup>9)</sup>」に記載があり以下のような特徴を有する。

- － 樹脂添加量を増すほど強度が増加する。
- － 強度の曲線は原点を通らない。
- － 添加量が増すほど強度上昇の傾きが緩やかになる。

これらの特徴はFig.4-11にも見られ、積層造形であっても手込め造型と同様の傾向を有することが明らかとなった。有機自硬性鋳型は樹脂が砂粒同士の接点に集まり、ネッキングを形成することで硬化する。ここで、フラン自硬性鋳型の場合には、砂型の破壊は砂と樹脂の剥離によって起きることが報告されている<sup>8,12)</sup>。また、破断面に現れる剥離の面積の総和と

鑄型の強度は比例するという報告もなされている<sup>14)</sup>。Fig.4-12に砂の結合の模式図を示す。ここで、形成されるネッキングの体積は図中の変数を参照して(4-4)式で表される<sup>15)</sup>。一方、結合面積 $S$ は球冠の表面積であるため、(4-5)式で表される。砂の半径 $r$ を1として、角度 $\alpha$ を媒介変数として樹脂添加量 $V$ と結合面積 $S$ の関係を示すと、Fig.4-13の実線のようなになる。樹脂添加量が増すほど、結合面積 $S$ の増加率は低下していき、樹脂の効率が悪くなることがわかる。この曲線は $S = a V^{0.57}$ で近似することができ、図中の点線で示した曲線である。ここで $a$ は樹脂と砂の接着強度を意味するが、砂の形状や樹脂の種類、硬化条件等の影響を受けることがよく知られているため、汎用的に使用できる値を得ることは難しい。



$$V = 8\pi r^3 K(\alpha)$$

ただし、

$$K(\alpha) = \frac{\sin^4(\frac{\alpha}{2})}{\cos^2 \alpha} \left\{ 1 - \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) \tan \alpha \right\} \quad \dots (4-4)$$

$$S = 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha) \quad \dots (4-5)$$

Fig.4-12 Schematic illustration of a necking formed between sand particles.

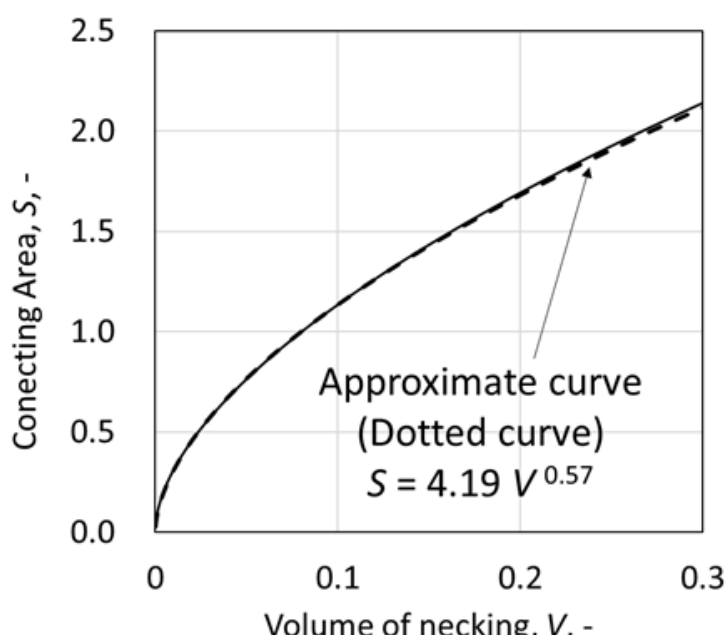


Fig.4-13. Relationship between volume of necking  $V$  and connecting area  $S$ . Solid curve obtained from equation (3) and (4), and dotted approximate curve.

しかし、砂が球形とみなせる場合に砂型の強度は樹脂添加量の0.57乗に比例することが示唆され、Fig.4-11に示した砂型の強度についても、樹脂添加量の0.57乗の曲線で近似することができている。一方で、実測の結果において曲線が原点を通らないのは、ネッキング以外の場所に樹脂があることを示唆しており、砂表面の凹凸を埋めるために樹脂が消費されている可能性がある。本実験においては、Fig.4-11中の式より、印刷点密度 $D_p$ にしておよそ $97.5\text{mm}^{-3}$ （LOIに換算しておよそ0.55mass%）の樹脂がネッキングの形成に使用されていないと見られる。

#### 4. 5 砂型の積層造形における生産性

積層造形砂型においては、積層ピッチを増すほどに生産性が向上するが、XY方向の印刷解像度を一定以上に高めるにはプリントヘッドの移動速度を遅く設定する必要がある。プリントヘッドの移動速度を遅くした場合には、印刷工程に要する時間が延び、積層ピッチを大きく設定しても期待されるような大きな生産性の改善効果が得られない。しかし、一層ごとにかかる砂を積層（リコート）する工程や各所の駆動時間を削減することが可能である。生産性が高くなる条件とは、積層ピッチを大きく設定し、なおかつXY方向の印刷点密度も低く設定した場合である。すなわち樹脂添加量が少ない条件を意味する。積層造形砂型においては、積層ピッチを0.6mm以下の範囲とし、要求される強度を達成できる最小限の樹脂添加量に制御することが、生産性を最大にするために有効である。

#### 4. 6 結言

フラン自硬性プロセスを応用した積層造形砂型における、積層ピッチと強度の関係及び樹脂添加量と強度の関係について調査した。

（１）焼結法の人工砂を用いた砂型において、砂型の充填率 $f$ と曲げ強度 $\sigma$ の関係は以下の式が成立する。

$$\sigma = A(35.7f^2 - 12.7f)$$

ここで、 $A$ の値は製造条件ごとに異なる数値である。

（２）積層造形砂型の強度は、積層ピッチの増加に伴い低下する。積層ピッチが0.6mm以下の場合には、砂型の充填率 $f$ （かさ密度）の低下が強度低下の原因である。積層ピッチが

それ以上の場合には、砂型の充填率かさ密度の低下に加え、樹脂のZ方向の浸透が不十分になることが原因であるため、強度は急激に低下する。

（３）0.6mm以下の積層ピッチでは、樹脂のZ方向の浸透は十分であるため、かさ密度の低下を抑えることで強度の低下なく砂型を作製することができる。

（４）砂型の強度は樹脂と砂の結合面積に比例することから、砂型の強度は樹脂添加量の0.57乗の関数で表される。本実験では砂型の強熱減量に換算しておよそ0.55%の樹脂が砂同士の結合に使用されていないと示唆される。

（５）XY平面の印刷密度を一定以上に高める場合には、プリントヘッドの稼働駆動速度の低下が必要な場合がある。その場合には印刷工程の時間が短縮されなくなる。

（６）0.6mmを超えない範囲でできる限り大きく積層ピッチを設定し、なおかつ、XY方向の印刷解像度をできる限り低く設定した条件で、本方式の積層造形は生産性が最大となる。すなわち、必要最小限の樹脂を添加する条件で生産性が最大になることを示している。

## 参考文献

- 1) R. Hochsmann, I. Ederer: U.S. Patent US6423255B2 (2002).
- 2) R. Hochsmann, I. Ederer: U.S. Patent US8506870B2 (2008).
- 3) R. Hochsmann, I. Ederer: European Patent, EP1268165 (2008).
- 4) 八下田健次, 神戸洋史, 佐藤武志: 鑄造工学, 90(2018), 310-313.
- 5) 大場好一, 鈴木幸吉, 諏訪光範, 宮野英昭, 加藤陽介, 江端幹夫, 岡根利光: 鑄造工学, 90(2018), 274-279.
- 6) 岡根利光, 吉田誠, 神戸洋史, 大場好一, 永井康弘, 小岩井修二, 鳥羽篤也, 兼吉高宏: 鑄造工学, 90(2018), 266.
- 7) 社団法人鑄造技術普及協会: 新板鑄型造型法, 社団法人鑄造技術普及協会(1988), 145-148.
- 8) 山本治, 青木修三, 斎藤誠宏: 鑄物, 52(1980), 499.
- 9) 鑄型の生産技術教本編集部会編: 鑄型の生産技術, 第二版, 財団法人素形材センター (1994), 290-293.
- 10) 伊藤忠セラテック株式会社: 特許第5355805号 (2013).
- 11) 社団法人鑄造技術普及協会: 新板鑄型造型法, 社団法人鑄造技術普及協会(1988), 132-144.
- 12) VDG-Merkblatt P72 (1999).
- 13) ISO/ASTM 52900:2015, (2015).
- 14) 山本治, 青木修三, 斎藤誠宏: 鑄物, 50(1978), 14.
- 15) Keen, B. A.: J. Agr. Sci., 16(1924), 170-177.

# 第5章 熔融法人工砂の積層造形における粒子径の影響

## 5. 1 緒言

ケイ砂のフラン自硬性鋳型で鋳鉄・鋳鋼製品を鋳造した場合には、ベーニング欠陥が多発することが知られており、これらの解決策として人工砂を用いる方法や、酸化鉄を添加する方法が提案されている<sup>1-3)</sup>。フラン自硬性鋳型の積層造形においても、人工砂を用いた方法が提案されているが、この方式ではムライト質の人工砂とケイ砂を混合して用いている<sup>4)</sup>。本研究の他章で示している通り、焼結法の人工砂を使用して砂型を作製できることが後に明らかとなっているが、熔融法人工砂を単体で用いた場合の積層造形については報告がない。その理由は、熔融法人工砂のみを用いると砂を薄く積層できないためである<sup>4)</sup>。

二液自硬性プロセスを応用した積層造形装置では、予め砂と液体の酸硬化剤を混練しておき、これを薄く積層した後にプリントヘッドを走査させ樹脂を選択的に印刷する<sup>5,6)</sup>。この酸硬化剤と砂の混合物についてはこれまでに名称が提案されていないため、本章では便宜上、硬化剤混練砂と称する。熔融法人工砂を用いて本方式による積層造形を行おうとした場合には、硬化剤混練砂の流動性が劣り薄く均一に積層できない。例えば、Fig.5-1のように凝集し塊状になる。熔融法<sup>7)</sup>あるいは火炎熔融法<sup>8)</sup>は熔融した原料を空中で急速凝固させることにより球形の砂を得る手法である。これらの砂はなめらかな表面を持ち、焼結法の人工砂と比較して少量の粘結剤の添加で高強度が得られることから、フラン自硬性鋳型に限らず、鋳型

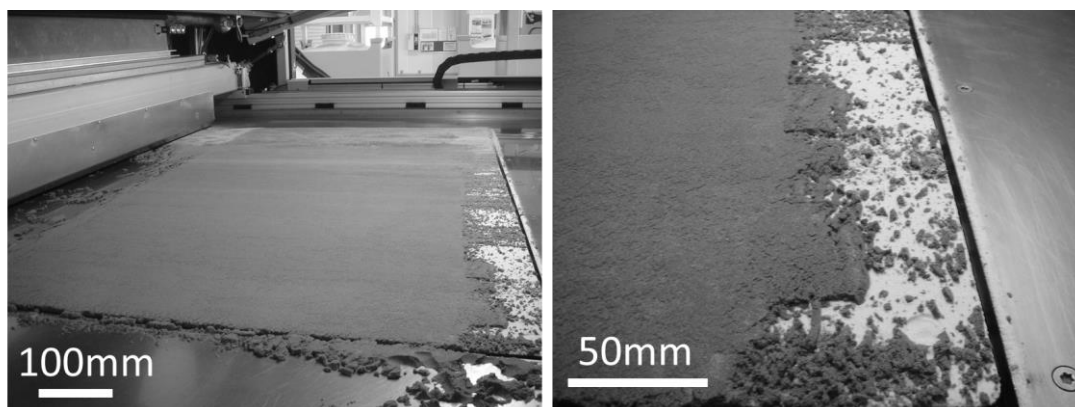


Fig.5-1. Unspread sand made by electromelted atomizing method.



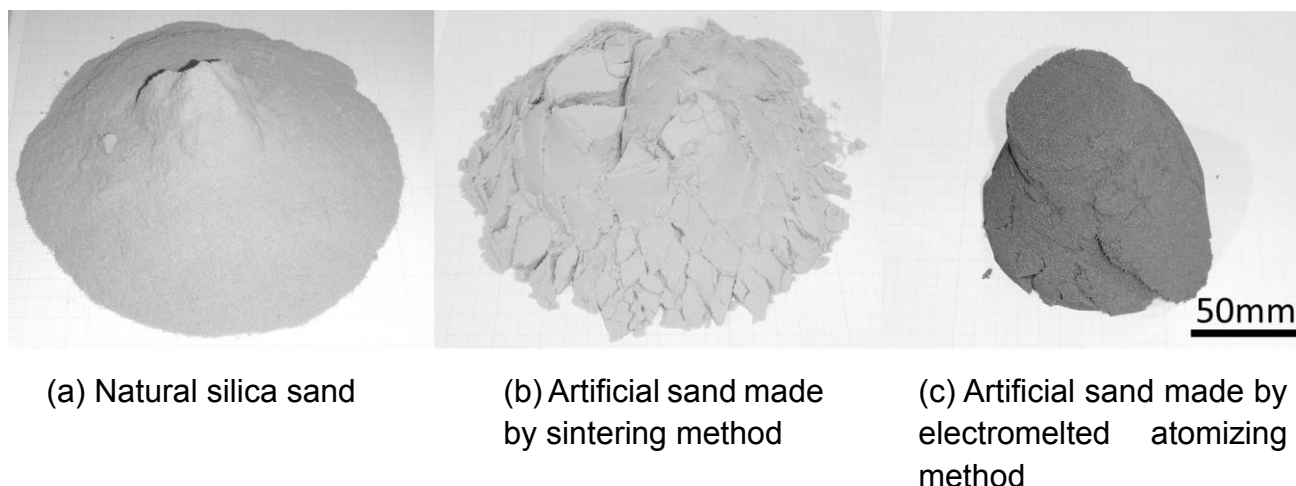


Fig.5-2. Slump testing of the mixture of sand and acid catalyst.

全般で広く用いられている<sup>9)</sup>。したがって、積層造形砂型の製造においても、熔融法人工砂を適用することで少量の樹脂添加で高強度の砂型を得られる可能性がある。

硬化剤混練砂の流動性評価は、視覚的に理解しやすいためスランプ試験によりスランプフローを確認する方法で行われる<sup>4,10)</sup>。Fig.5-3にケイ砂，熔融法人工砂，焼結法人工砂の硬化剤混練砂のスランプ試験結果を示す。熔融法人工砂の流動性は他の砂と比較して圧倒的に低いことがわかる。しかし，この試験方法は定性的な比較は可能であるが定量的な評価には向いていない。また，スランプ試験における砂の広がり（スランプフロー）の程度と，積層の可否との関係性についても明らかではない。

熔融法人工砂による硬化剤混練砂の流動性が低い理由はこれまで明らかになっていないため，二液式の積層造形に適用する方法は不明である。本章では，硬化剤混練砂の流動性に及ぼす砂粒特性の影響を調査するとともに，流動性の評価方法について提案することを目的とする。また，上記知見をもとに熔融法人工砂を用いて積層造形砂型を得る方法を開発することについても目的とする。

## 5. 2 実験方法

### 5. 2. 1 試料

積層造形に及ぼす人工砂の粒径の影響を精細に調査するため，市販の熔融法で作製されたムライト系の球状人工砂(エスパール，山川産業株式会社製)について，ふるいにより分級し，5種類の砂を得た。砂のSEM像をFig.5-3に，レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した粒度分布をFig.5-4に，レーザー回折式粒度分布計で測定したメジアン径 $D_{50}$ をTable 5-1に示す。

Table 5-1. Median diameter of the sieved sand.

	36 mesh	50 mesh	70 mesh	100 mesh	140 mesh
Median Diameter, $D_{50}$ / $\mu\text{m}$	445	322	245	168	128

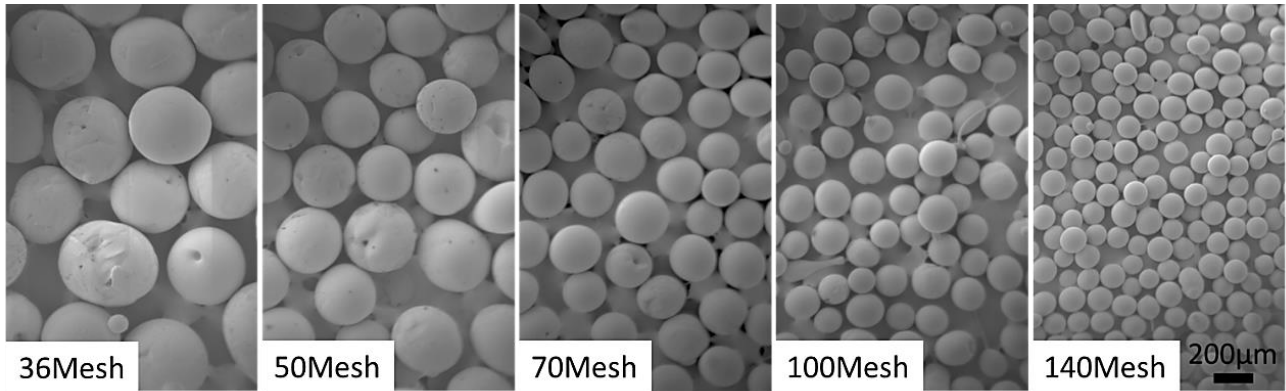


Fig.5-3. SEM images of the sieved sand.

いずれの砂も球形で，粒度は概ね揃っていることがわかる．ここでメジアン径 $D_{50}$ とは累積頻度が50vol%となる粒子径を指す．

### 5. 2. 2 硬化剤混練砂の流動性評価

本研究で用いた積層造形システムでは，ワークの上をリコーターと呼ばれる砂タンクが摺動する．この際にリコーターに振動を付加し幅1-2mmのスリットから流出した砂をワーク全

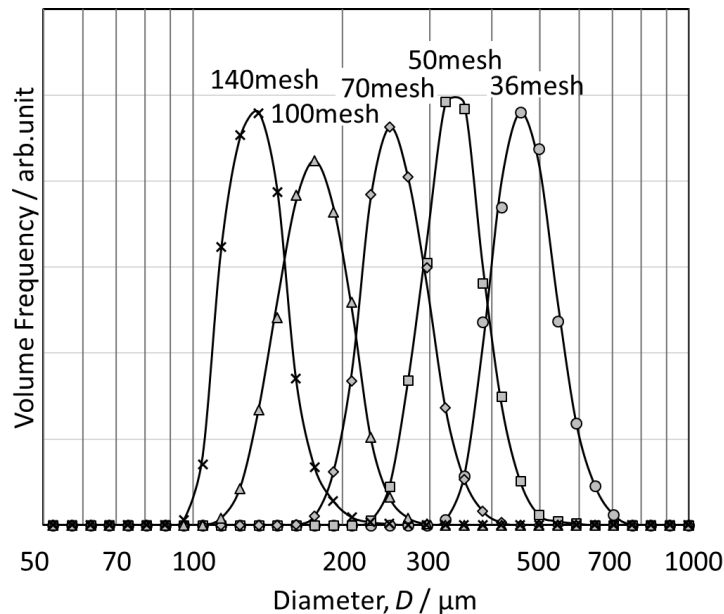


Fig.5-4. Particle size distribution of the sieved sand.

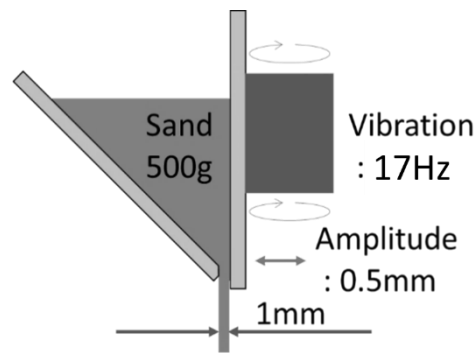


Fig.5-5. Model of the recoater (sand feeder) of the equipment of additive manufacturing.

体に均一に積層する。したがって、積層造形法においては、砂と硬化剤の混合物の流動性が製造の可否に大きな影響を及ぼす。そこで、分級により得た5種類の砂について、Fig.5-5に示すような積層造形装置の模型を用いて、砂の流動性の評価を行った。装置の幅は200mmである。砂500gに対しフラン自硬性鋳型用の硬化剤を0.04-0.16mass%添加し混練した後、この装置に上部から投入し、装置下部の幅1mmのスリットから砂が流出するかどうかを確認することで、流動性の良否を判定した。まず、装置に硬化剤混練砂を投入し装置下部から流出するかどうかを確認し、その後、装置全体に17Hzで振幅がスリット幅の半分となる0.5mmとなるような振動をかけ、同様にスリットから砂が流出するかどうかを確認した。

### 5. 2. 3 溶融法人工砂を用いた積層造形試験

50meshおよび36meshで篩い分けた砂について、市販の積層造形装置（S-15、エクスワン株式会社）を用いて、0.32mmから0.48mmまでの5水準の積層厚さで積層造形を行った。一般的に積層厚さは使用する粒子の平均粒径の2倍程度とされることが多い。しかし積層厚さを増すと砂型への樹脂塗布量が減少するため、36meshの砂では、実用的な強度が確保できる0.6%程度の樹脂塗布ができるよう積層厚さの上限を0.48mmとした。また、50meshで篩い分けた砂の平均粒径に近い0.32mmを積層厚さの下限とした。硬化剤の添加量は砂に対して0.20mass%とした。平面方向の印刷解像度の条件をTable 5-2に示す。ここで、dpiは一般的な

Table 5-2. Printing resolution conditions.

	X direction	Y direction
Distance between dots / mm	0.10	0.128
Resolution / dpi	250	198

印刷機と同様に1インチあたりの印刷点の数を意味している。

積層造形装置では、プリントヘッドから吐出される樹脂量を計量することが難しい上に、樹脂の粘性やヘッドの経年劣化により吐出量の変動する。そこで、砂型の強熱減量（以下LOIと称する）から積層造形砂型の樹脂添加量を推定した。樹脂の添加量を変化させた試料を調製し、これにより積層造形装置の樹脂塗布量を求める検量線を作成した。100gの砂に対して、積層造形と同様に砂に対して0.20%の硬化剤を添加し、混練後、樹脂を砂に対してさらに0-0.7mass%添加し、混練した。この混練物を24h放置した後、120℃で1h乾燥させ、JIS<sup>11)</sup>に従いLOIを測定し、Fig.5-6に示す検量線を作成した。樹脂添加量の増加に伴いLOIも直線的に増加しており、精度良く検量線を引くことができる。検量線の切片は砂そのもののLOIと乾燥した硬化剤のLOIであるため、この検量線は原点を通らない。また、砂種や硬化剤添加量等を変更した場合には検量線を引き直すか、適切に補正する必要がある。積層造形で作製した砂型について、同様に印刷後に常温で24hの硬化時間をおき、120℃で1h乾燥させた後LOIを測定して、検量線から樹脂添加量を推定した。

### 5. 3 硬化剤混練砂の流動性評価

流動性評価の結果をFig.5-7に示す。硬化剤混練砂を装置の模型に投入した際に、装置に振動を加えなくても硬化剤混練砂がスリットから流出する条件を流動性が過剰な条件(□)とした。振動を加えない条件では硬化剤混練砂がスリットから流出せず、振動を加えることによ

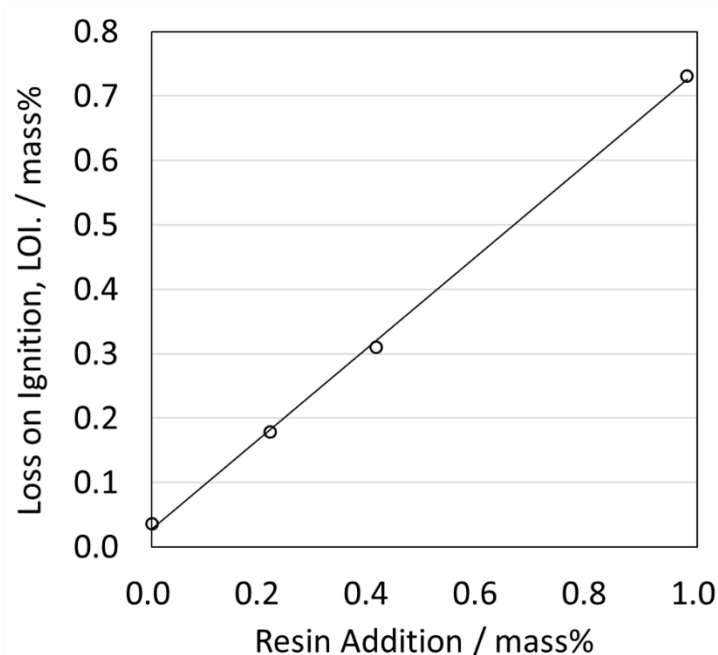


Fig.5-6. Calibration line to estimate binder addition.

り流出する条件を流動性が適切な条件(o)とした．さらに，振動を加えてもスリットから硬化剤混練砂が流出しない条件を流動性が不十分な条件(x)とした．本実験では，流動性が適切な条件はほとんど発見されず，流動性が不十分な条件と過剰な条件しか見つからない場合がほとんどとなる．最適範囲は検出できないものの，流動性が過剰な範囲と不十分な範囲の間に存在していると考えられ，熔融法人工砂を用いた場合には最適範囲が非常に狭いことが明らかとなった．

いずれの粒径の砂でも硬化剤の添加量を増すと流動性が不十分になるが，添加できる硬化剤の量は粒子が粗い砂ほど多くなる．逆に，平均粒径が250 $\mu\text{m}$ を下回る硬化剤混練砂では粒径によらずほぼ一定の結果が得られた．通常の積層造形で用いられているAFS粒度指数100前後の砂(平均粒径約130 $\mu\text{m}$ )では，硬化に十分な硬化剤を添加しつつ流動性を確保することは難しく，積層造形に使用することは困難であることが明らかとなった．ただし，この試験では，スリット幅や振動の設定を変更することにより添加可能な硬化剤の量は変動する．

砂の流動性に対する粒度の影響に関して，その機構を次のように解析した．140meshで篩い分けた平均粒径128 $\mu\text{m}$ の砂に対し，硬化剤を0.20mass%添加し，混合した後自然乾燥させたものについてSEM観察を行った結果をFig.5-8に示す．硬化剤が砂粒間にネッキングを形成していた痕跡が観察される．このように粉体が微量の液体を含むことにより凝集する現象は

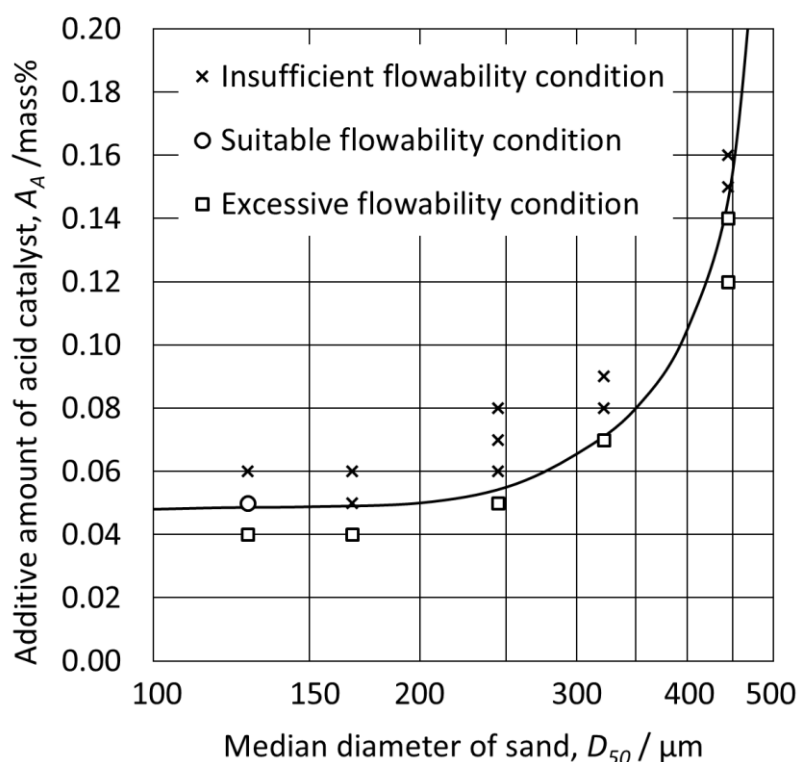


Fig.5-7. Flowability of mixture of sand and acid catalyst.

液架橋あるいは液体架橋と呼ばれ、粉体工学の分野でよく知られている<sup>12)</sup>。すなわち、液体で表面が濡れた2球が隣接するとき、液体は表面張力により球体間に集まりネッキングを形成する。直径が等しい2球間に生成するネッキングの模式図をFig.5-9に示す。

ここで、液体と砂の接触角を $0^\circ$ とすると、2球体間で保持される液体の体積 $V$ はKeen<sup>13)</sup>の式で与えられ、(5-1)式のようになる。

$$V = 8\pi r^3 K(\alpha) \quad \dots (5-1)$$

ただし、

$$K(\alpha) = \frac{\sin^4(\frac{\alpha}{2})}{\cos^2 \alpha} \left\{ 1 - \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) \tan \alpha \right\}$$

砂に対する単位質量あたりの硬化剤添加量 $A_A$ 、硬化剤の密度 $\rho_A$ 、砂の真密度 $\rho_S$ 、砂の平均配位数 $M$ を用いて $V$ を表すと(5-2)式のようになる。これを変形して(5-3)式を得る。

$$V = \frac{8}{3} \pi r^3 \frac{A}{M} \frac{\rho_S}{\rho_A} \quad \dots (5-2)$$

$$A_A = 3M \frac{\rho_A}{\rho_S} K(\alpha) \quad \dots (5-3)$$

ここで、 $\alpha$ を代数的に解くのは難しいため数値的に求める。砂のかさ密度を $1,900\text{kg/m}^3$ 、砂の真密度 $\rho_S$ を $3,400\text{kg/m}^3$ とすると、その充填率は約56%であり、Smithら<sup>14)</sup>によれば充填率55%の球形粒子の平均配位数は7と報告されているので、 $M$ を7とおく。 $\rho_A$ を $1,200\text{kg/m}^3$ 、硬化剤

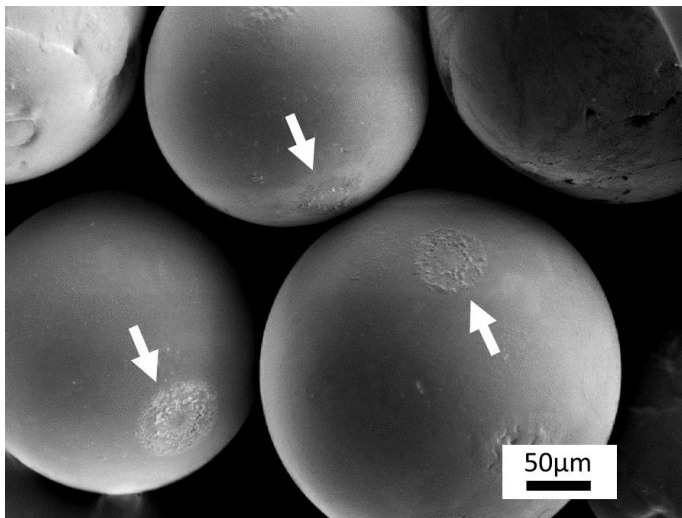


Fig.5-8. SEM image of acid catalyst neckings formed between sand particles.

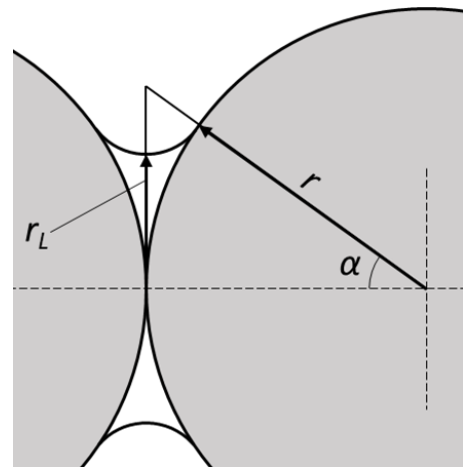


Fig.5-9. Model of liquid held between two spheres of equal diameter.

添加量 $A_A$ を0.20mass%とすると、 $\alpha$ はおよそ0.28radとなる。このときの硬化剤ネックの模式図をFig.5-10に示す。 $A_A$ が一定の時、粒子径と硬化剤ネックの直径の比は粒子径によらず一定で相似形となる。Fig.5-8で観察されたネックの痕跡と比較してもほぼ同等の大きさであることがわかる。

硬化剤によるネックの半径 $r_L$ は(5-4)式で表すことができるので、硬化剤ネックの円周長 $L$ と硬化剤の表面張力 $\gamma$ をかけ合わせたネックに発生する凝集力 $F_C$ は(5-5)式のようになる。

$$r_L = r (\tan \alpha - \sec \alpha + 1) \quad \dots (5-4)$$

$$F_C = 2\pi\gamma r (\tan \alpha - \sec \alpha + 1) \quad \dots (5-5)$$

この凝集力 $F_C$ は粒子径 $r$ に比例する。この液架橋による砂同士を凝集させようとする力が流動性を阻害する主要原因であると考えられる。

一方で、砂を流動させようとする力 $F_G$ は砂にかかる重力であり、砂一粒の重さを $M$ 、重力加速度を $g$ として(5-6)式で表すことができる。これは硬化剤混練砂を流動させる駆動力が粒径 $D$ の3乗に比例することを意味する。

$$F_G = Mg = \frac{4}{3}\pi g\rho_s r^3 \quad \dots (5-6)$$

ここで、(5-5)式中の硬化剤の表面張力 $\gamma$ を75mN/m と仮定すると、凝集力 $F_C$ と流動力 $F_G$ の関係はFig.5-11に示すようになる。小さい粒子では凝集力 $F_C$ が支配的であるが、大きい粒子では流動力 $F_G$ が支配的になることがわかる。砂の流動性については、この流動力と凝集力の比の値の影響が大きいと考えられる。硬化剤添加量が増すほどネッキングが太くなり砂の凝集力 $F_C$ が増大する。 $\alpha < 90^\circ$ の条件下での計算では、任意の粒子径において、 $F_G$ と $F_C$ の比の値が一定値となるような硬化剤添加量 $A_A$ を求めることができる。その曲線をFig.5-7に入れたものがFig.5-12となる。ここで、 $F_G/F_C = 1$ とは、粒子にかかる重力とネッキングにかかる表面張力が等しいことを示している。実際には、 $F_G/F_C = 1$ の条件よりもはるかに重力が少ない条件下で砂が流動しており、流動に必要な条件は $F_G/F_C = 0.07$ 程度である。これは、砂の流動の際に全てのネッキングが同時に切断される必要はないためであると考えられる。実際の測定結果での硬化剤添加量は、計算結果と異なり0には漸近しない。硬化剤が砂粒間でネッキングを形成するためには、硬化剤が砂粒表面で自由に移動できる必要がある。すなわち、砂粒全体が硬化剤によって濡れている必要があり、砂全体が濡れないような添加量の条件ではネ

ッキングが十分に生成していないことを意味している。また、砂粒径 $D$ が細くなるほど表面積が増大し、砂全体を濡らすために必要な硬化剤量も増大すると考えられるが、本章の結果では砂粒径の影響は大きくなく、どの条件でもおよそ0.05%程度の硬化剤がネッキングの形成に使用されていないと見られる。

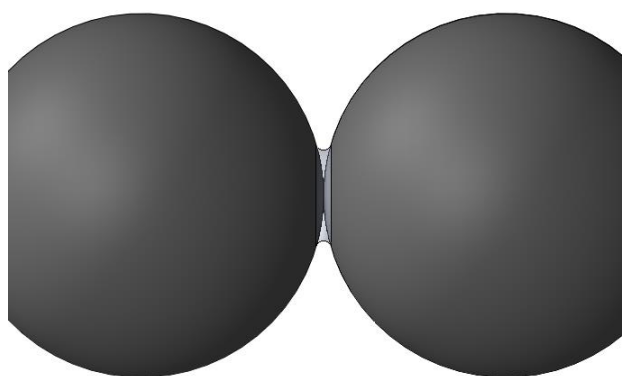


Fig.5-10. Model of a necking of 0.2% acid catalyst forming between sand particles.

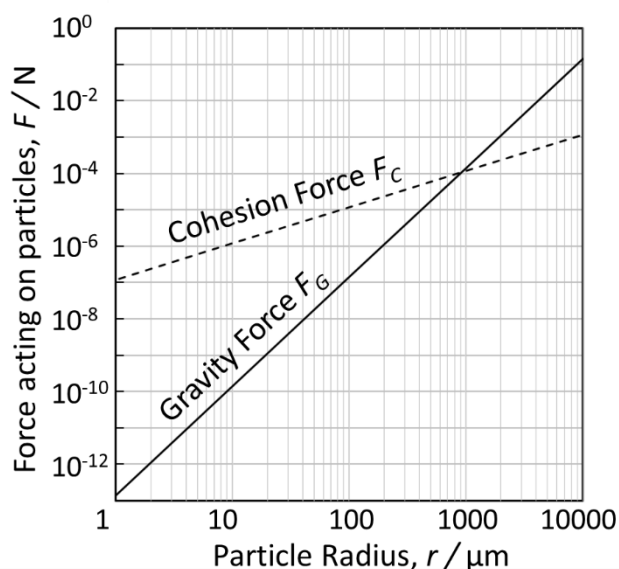


Fig.5-11. Relationship between the particle size and the gravity force  $F_G$  and the cohesion force  $F_C$ .

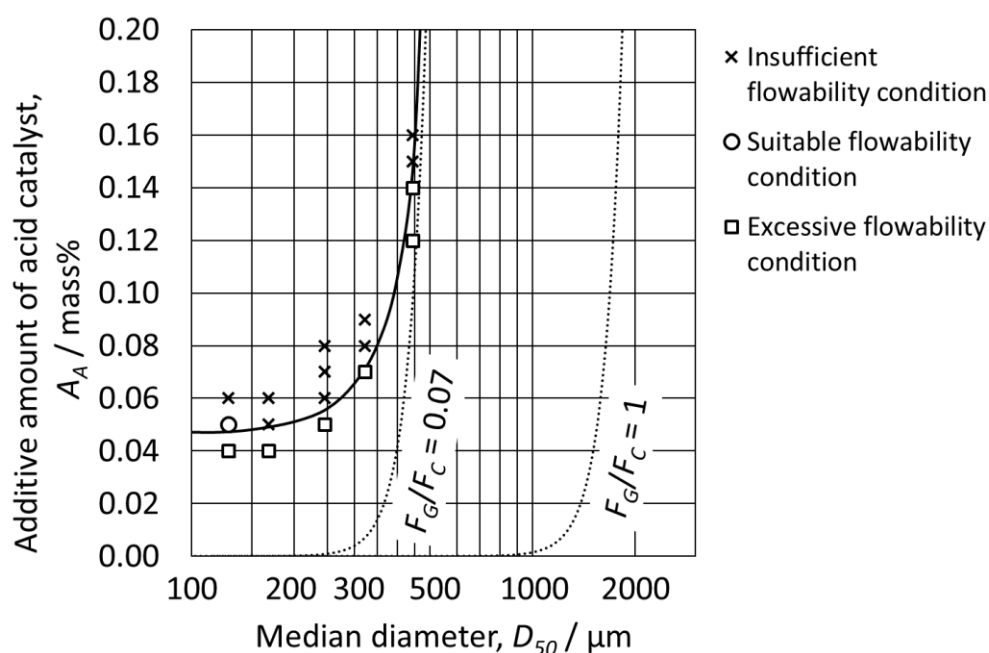


Fig.5-12. Relationship between the particle size and the additive amount of acid catalyst.



## 5. 4 溶融法人工砂を用いた積層造形手法の開発

前項の5. 3における調査から、従来積層造形への応用が困難であると考えられていた溶融法の人工砂についても、粒子径が十分に大きければ積層可能である可能性が示唆された。したがって、本章では、分級した2種類の砂について、実際に積層造形装置を用いて積層造形試験を行った。本章で実施した全ての条件で健全な外観の砂型を得ることができる。作製した砂型の強度をFig.5-13に示す。今回の試験では積層厚さが小さいほど樹脂添加量が増しており、それにとまって強度も向上する傾向が見られる。しかし50meshで篩い分けた砂を0.32mmの積層厚さで造形したもののについては、他の条件と比較して強度が低い結果となった。50meshで篩い分けた砂の平均粒径 $D_{50}$ は0.322mmであり、積層厚さよりも大きな粒子が多分に含まれている。また36meshで篩い分けた砂についても強度が低い結果となるが、今回の全条件で積層厚さよりも大きな粒子が多数含まれている。これらのことから、積層厚さよりも砂粒子が大きい場合には、強度に対して何らかの悪影響を及ぼす可能性が示唆される。

積層造形において、積層ピッチはZ方向の印刷解像度と考えることができ、積層ピッチが薄くなり解像度が高くなるに従って印刷点が増える。したがって他の設定値を変更しない場合には、積層ピッチが薄いほど樹脂添加量は増すことになる。各砂型への樹脂添加量 $A$ についてはFig.5-6に示した検量線を用いてLOIより推定した。樹脂添加量 $A$ と曲げ強度 $\sigma$ の関係についてFig.5-14に示す。第4章に記述した通り、砂型の強度 $\sigma$ は樹脂添加量 $A$ の0.57乗の関数に

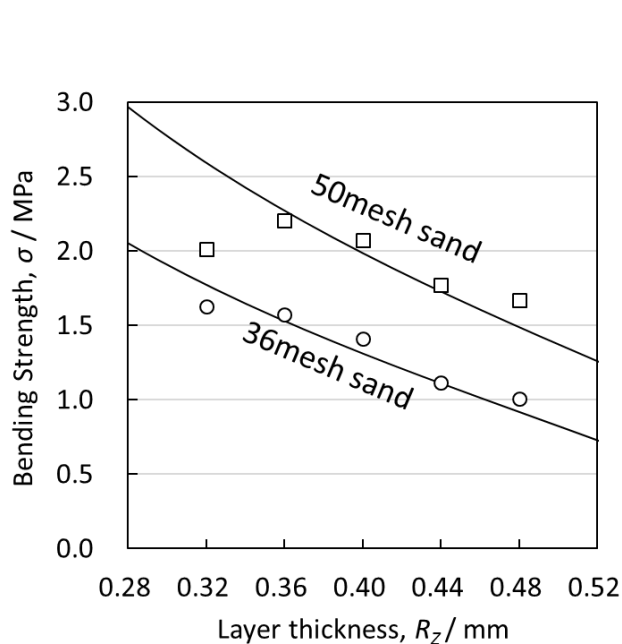


Fig.5-13. Relationship between the layer thickness and the bending strength.

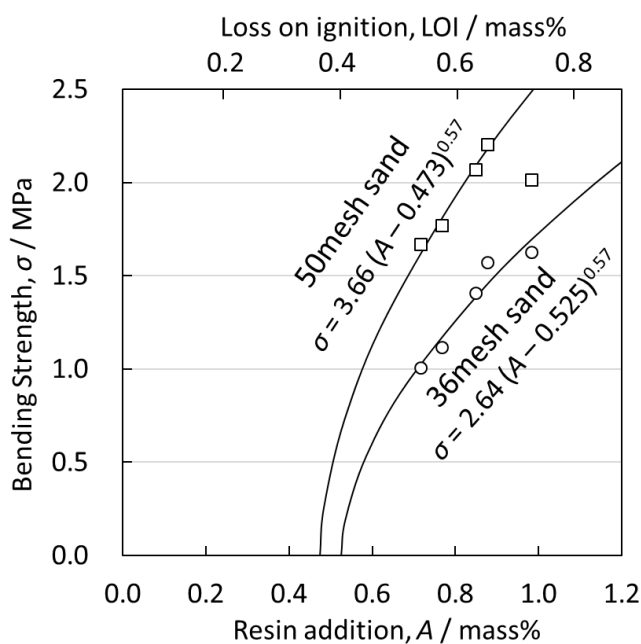


Fig.5-14. Relationship between the Resin addition and the bending strength.

なると考えられる．ここで，4章で用いた焼結法の人工砂では，結合に使用されていない樹脂量をLOI換算でおよそ0.55mass%と見積もっている．本章で用いた熔融法人工砂の場合には，結合に使用されない樹脂量はLOI換算で0.36mass% (50mesh sand) および0.40mass% (36mesh sand)である．焼結法人工砂の場合には表面に凹凸を有していることから，表面の凹凸を埋めるために多量の樹脂を消費していると予想されるが，熔融法人工砂の場合には表面が滑らかなことから，積層造形の場合においても，通常のフラン自硬性鋳型で言われている場合と同様に，少量の樹脂添加で高強度の砂型を得られる．

実際の使用例に近い砂型として，丁字型のパイプ形状を鋳造する際の砂型を積層造形により作製した．砂は市販のAFS粒度指数60 (平均粒径 $270\mu\text{m}$ )の熔融法人工砂を用い，硬化剤の添加量は砂に対して0.18mass%とした．印刷解像度の条件はTable 5-2に示したものと同様に，1層の積層厚さは0.36mmとした．得られた砂型をFig.5-15に示す．これより，数十センチメートルの複雑で大きな形状も再現可能であることがわかる．LOIより推定される樹脂添加量は約0.9mass%である．同時に作製した試験片の曲げ強度は2.4MPaであり，実用上十分な強度の砂型を得ることが可能である．

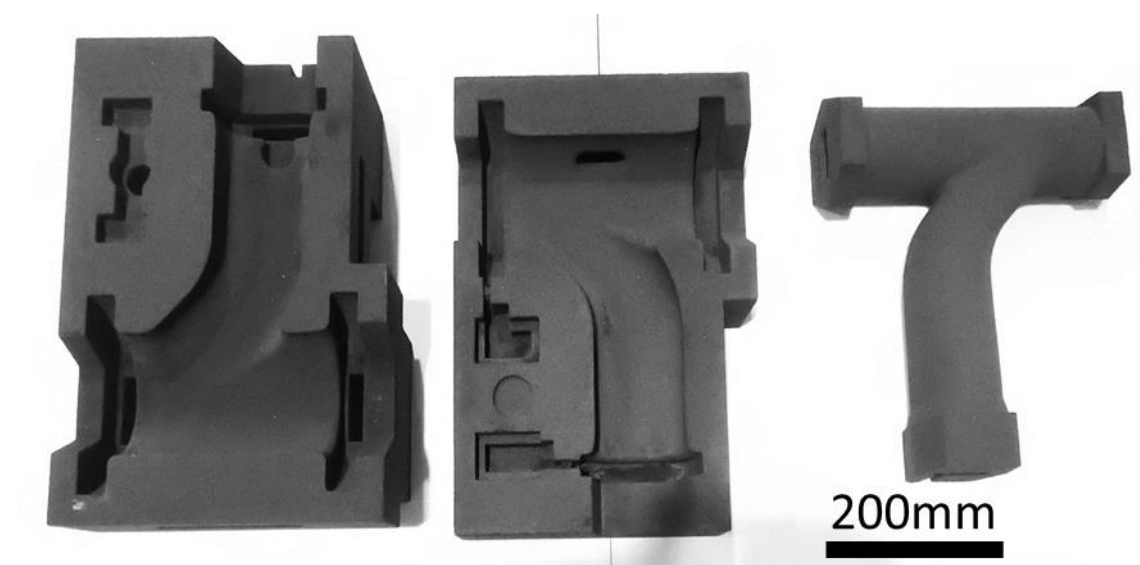


Fig.5-15. Additive manufactured sand molds with the electromelted atomized artificial sand.

## 5. 5 結言

二液混合のインクジェット式の積層造形に熔融法人工砂を適用した際の粒径の影響を調査し、以下の知見を得た。

- (1) 硬化剤を混練した球状人工砂は粒度が細かいほど流動性を損ないやすく、通常の積層造形で用いられているAFS粒度指数100前後の砂では積層が難しい。一方で、平均粒径が270 $\mu$ mを超える砂では十分な流動性が得られ、積層造形に適用することが可能である。
- (2) 熔融法人工砂がフラン自硬性鋳型の積層造形に向かない理由は、液体の硬化剤を添加した際にネッキングを形成し、液架橋によって凝集するためである。リコーターと呼ばれる砂供給装置の模型を作製し、狭いスリットから砂が流出するかどうかを評価することで、硬化剤混練砂の流動性と平均粒径の関係を評価することができる。
- (3) 積層造形により砂型を作製した場合には、積層厚さが薄くなるほど樹脂添加量が増し、強度が上昇する。しかし砂粒径が積層ピッチを上回るような条件では砂型の強度が大幅に低下する。
- (4) 熔融法人工砂で積層造形を行った際には、結合に用いられない樹脂量はLOI換算で0.36-0.40mass%である。この値は焼結法人工砂の場合よりも少なく、熔融法人工砂を用いた場合には焼結法人工砂を用いた場合よりも高強度の砂型を得ることができる。

## 参考文献

- 1) 中野俊雄, 武蔵耕治, 田辺博司: 鋳物, 50 (1978), 50.
- 2) 八島美雄, 長谷久男: 鋳物, 55 (1983), 765.
- 3) G. D. Sylvestro: Trans. American foundry Society, 65 (1957), 323.
- 4) 福田葉椰, 富田祐輔: 計測と制御, 54(2015), 412.
- 5) R. Hochsmann, I. Ederer: U.S. Patent, US8506870B2 (2008).
- 6) R. Hochsmann, I. Ederer: European Patent, EP1268165 (2008).
- 7) 易宏治: 特許第3878496号 (2002).
- 8) 加藤雅之: 特許公開2006-7319, (2004).
- 9) 永井康弘: 鋳造工学, 82(2010), 753.
- 10) 永井康弘, 竹下幸佑, 岡根利光: 鋳造工学, 90(2018), 280.
- 11) JIS Z2601-1993, (1993).
- 12) 三輪茂雄: 粉体工学通論, 日刊工業新聞社, (1981), 43.
- 13) B. A. Keen: J. Agr. Sci., 16(1924), 170.
- 14) W. O. Smith, P. D. Foote, P. F. Busang: Phys. Rev., 34(1929), 1271.



## 第6章 ステンレス鋳鋼の組織に及ぼす鋳型の種類と砂型厚さの影響

### 6. 1 緒言

スーパー二相ステンレス鋼は高い機械的性質と高い耐食性を併せ持つことで知られている。フェライト相とオーステナイト相の二相の組織が現れる二相ステンレス鋼は強度/硬さと伸び/靱性が高いレベルでバランスしているうえに、40以上の耐孔食指数 (Pitting Resistance Equivalent Number: PREN) が得られ、耐食性も特に優れている材質群である<sup>1)</sup>。Fig.6-1に現在使用されている代表的なステンレス鋳鋼材質の代表的な成分のときのPRENと引張強度を示す<sup>2,3)</sup>。スーパー二相ステンレス鋳鋼はマルテンサイト系ステンレス鋳鋼と同等の強度を有しつつ、高い耐食性も兼ね備えていることがわかる。

こういった特徴からスーパー二相ステンレス鋳鋼品は、例えば海水などのための水車やポンプとして用いられている。現在最も一般的なフランス水車<sup>4-6)</sup>は、エネルギー効率を

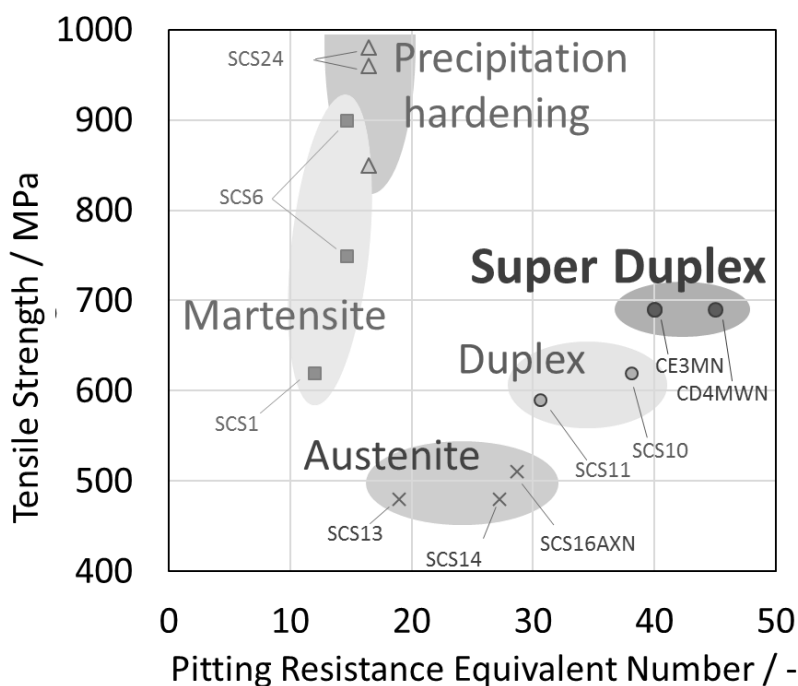


Fig.6-1. Balance between PREN and tensile strength for various stainless steels.

最大化するために流量等の使用条件によって個別に設計されることが多い<sup>4)</sup>。その場合に使用されるインペラーやケーシングは必然的に小ロット生産あるいは1点のみの生産となる。こういった製品群では、積層造形砂型を用いて鋳造することにより、従来工法と比較して生産コストの低減や短納期化が期待できる。砂型の積層造形の実用化にとって特に有望な分野の一つである。

しかしながら、有機樹脂を用いた砂型による鋳造では、鋳造品の表面の耐食性が劣ることが知られている<sup>7)</sup>。製法に関わらずステンレス鋼では、粒界に $M_{23}C_6$ 型のクロム炭化物を生成すると、耐食性が低下する<sup>8-12)</sup>。通常の固溶化熱処理を行った鋼材では問題になりにくいですが、鋭敏化熱処理やそれと類似の条件下での使用によって粒界に炭化物が生成する。これにより炭化物周辺の基地組織中のクロム濃度が低下することで粒界腐食が発生するとされる。有機樹脂を用いた鋳造においては、樹脂の分解ガスを溶湯が吸収し鋳肌近傍の炭素濃度が上昇する。この浸炭現象が生じると、過剰な炭素によって固溶化熱処理後も消失しない炭化物が生成し、特に鋳肌近傍の耐食性が大きく劣ることに繋がる。Fig.6-2に積層造形砂型で製造した二相ステンレス鋳鋼の鋳肌付近の組織を示す。10mass%シュウ酸水溶液

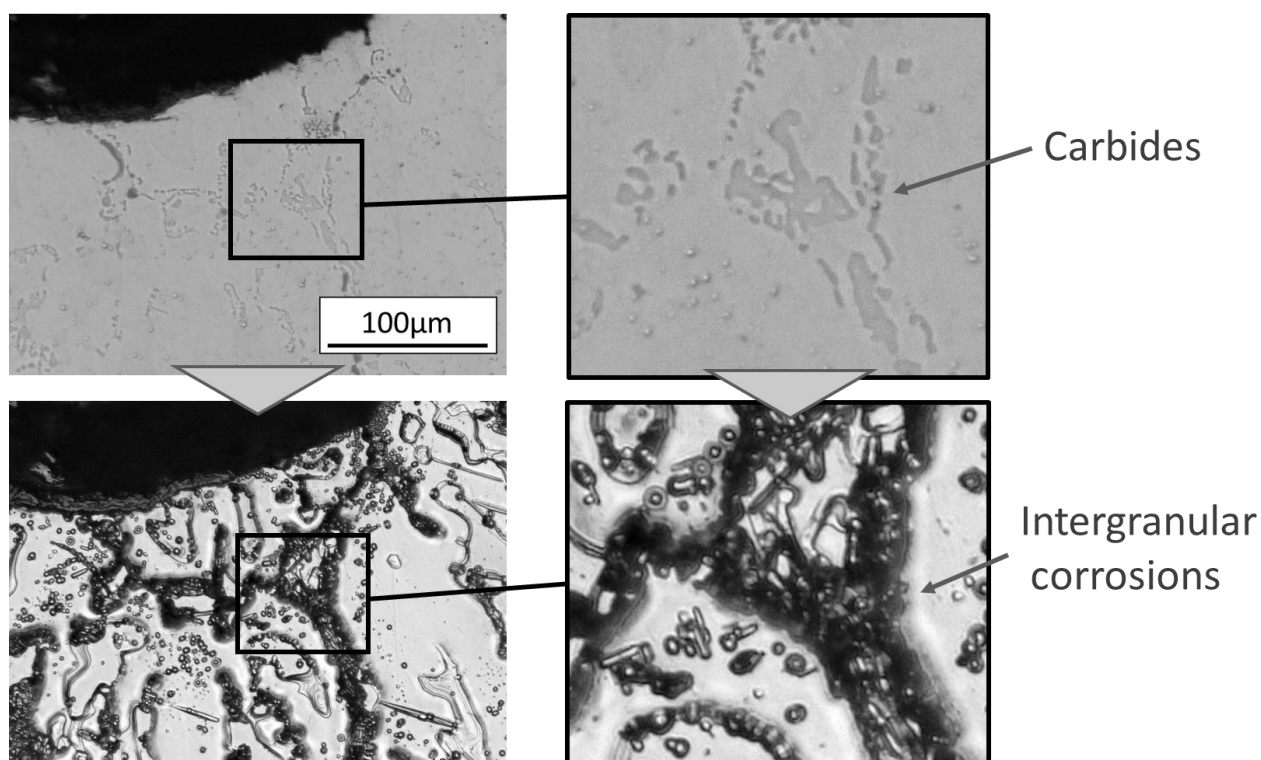


Fig.6-2. Image of intergranular corrosion of cast duplex stainless steel before (upper picture) and after (lower picture) the electrolytic etching. This phenomenon is related with the superficial carburization of the material.

で電解腐食を行うと、炭化物の近傍が優先的に腐食され、深い粒界腐食を生じていることがわかる。

特に積層造形砂型の場合には樹脂添加量が多く、浸炭組織も極めて深く生成される傾向にある。しかしながら、積層造形砂型は特別に複雑な形状を作り出せるという利点も併せ持っている。そこで、本章では、積層造形砂型の肉厚を制御することで浸炭現象を制御することを目的とした。また、現在一般的に用いられている3種類の有機自硬性鋳型の製造プロセスで作製された砂型で鋳造をおこない、浸炭現象の比較を行った。

## 6. 2 実験方法

### 6. 2. 1 溶湯の調製

注湯材質はASTM A890/A890M<sup>3)</sup>に規定された5A(CD3MN)を用いた。5AはPREN $\geq 40$ が求められるスーパー二相ステンレス鋼と呼ばれる材質のうちの一つである。PRENの計算方法は様々あるが、この材質の場合には同規格に定められた以下の式で計算し、40以上となることが求められる。

$$\text{PREN} = (\text{mass\%Cr}) + 3.3 (\text{mass\%Mo}) + 16 (\text{mass\%N}) \geq 40$$

溶解は150kgの高周波誘導炉を用いて行った。溶解材料は純鉄、鉄クロム合金、電解ニッケル、鉄マンガン合金、鉄シリコン合金、鉄モリブデン合金、窒化鉄クロム合金を用いた。C, P, Sについてはできる限り少なくなるよう、他の材料から混入するもの以外には添加していない。

二相ステンレス鋼では一般的に熱処理後のフェライト率がおおよそ50vol%（オーステナイト率についてもおおよそ50vol%）となるような成分を狙って溶鋼を調製する<sup>1)</sup>。ステンレス鋼の組織予測するにあたっては、組織のオーステナイト化を促進する元素をニッケル当量(Ni<sub>eq</sub>)として表し、フェライト化を促進する元素の含有量をクロム当量(Cr<sub>eq</sub>)として表すのが一般的である。本章で鋳造した5Aのように窒素を含む材質では、以下のDeLong<sup>13,14)</sup>の式を用いてNi<sub>eq</sub>およびCr<sub>eq</sub>を求めることができる。

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = (\text{mass\%Ni}) + 30 (\text{mass\%C}) + 30 (\text{mass\%N}) + 0.5 (\text{mass\%Mn})$$

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = (\text{mass\%Cr}) + (\text{mass\%Mo}) + 1.5 (\text{mass\%Si}) + 0.5 (\text{mass\%Nb})$$



上記式から読み取れるように、特にニッケル当量は炭素及び窒素の含有量の影響を非常に強く受け、結果として最終的に得られるフェライト率も大きく変動する。通常の鋳鋼材質と異なり、各元素に濃度管理範囲を定めてフェライト率を制御するのは困難である。したがって、狙い通りのフェライト率を得るために、材料が溶け落ちたあとに溶湯成分を分析し、その際の各元素の分析値から溶鋼の目標成分を再設計し、成分調製を行った。ステンレス鋼の組織予測はDeLong<sup>13-14)</sup>やSchaeffler<sup>15)</sup>の図が有名であるが、フェライト率が20vol%以上の組織予測では誤差が大きい。二相ステンレス鋼での組織予測の式は、例えば安田らにより報告されているが<sup>16)</sup>、溶製において十分な精度を伴って組織予測が可能な式は少ない。

脱酸処理は合計3回行った。すべての材料が溶け落ちた直後に0.05%のケイ素カルシウム合金(60mass%Si-30mass%Ca)で処理し、成分調製後に再度同様の条件で処理した。出鋼後、トリベ内で0.10mass%のシリコンジルコニウム鉄合金(50mass%Si-35mass%Zr-15mass%Fe)で処理した。最終的な溶鋼成分値をTable 6-1に示す。固溶化熱処理は真空熱処

Table 6-1. Chemical composition of the melt (5A Super Duplex Stainless Steel Alloy)

Content / mass%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	N	PREN
<b>ASTM A890/890M 5A</b>	<0.03	<1.0	<1.5	<0.04	<0.04	24.0 -26.0	4.0 -5.0	6.0 -8.0	<1.3	0.12 -0.30	>40
<b>Analyzed</b>	0.023	0.43	0.77	0.008	0.007	24.1	4.8	7.9	0.32	0.24	43.8

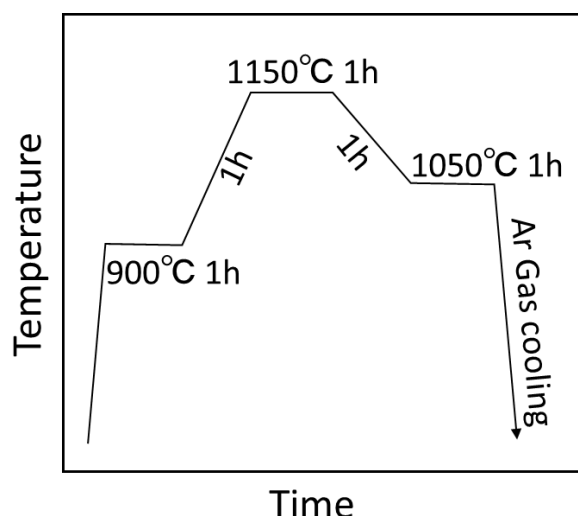


Fig.6-3. Applied thermal cycle in the heat treatment.

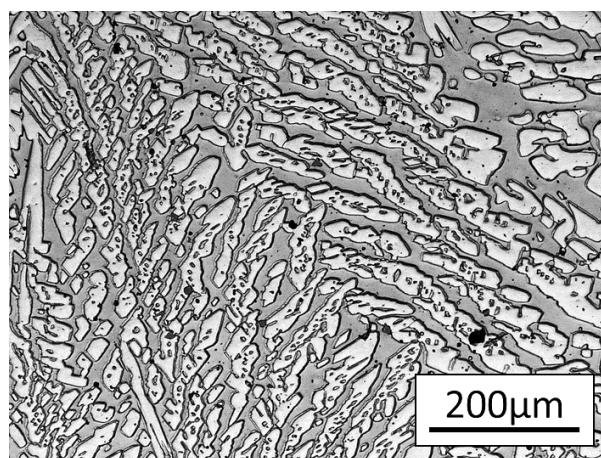


Fig.6-4. Microstructure formed by ferrite and austenite phases.

Table 6-2. Mechanical properties of the cast (5A Super Duplex Stainless Steel Alloy)

	ASTM A890/890M 5A	Measured
<b>Tensile strength / MPa</b>	>690	780.3
<b>0.2% Yield strength / MPa</b>	>515	535.5
<b>Elongation / %</b>	>18	24.9

理炉を用いてFig.6-3に示す温度プロファイルで行った。冷却はアルゴンガスを用いたガス冷である。Fig.6-4に熱処理後に得られた金属組織を示す。フェライトとオーステナイトからなる典型的な二相ステンレス鋳鋼の組織であり、組織写真から求めたフェライト率は53vol%である。機械的性質については、別取り供試材(形状b)<sup>17)</sup>を作製し、14A号試験片<sup>18)</sup>に加工して引張試験を行った。Table 6-2の通り良好な機械的性質を示し、ASTM A890/890Mの要求値についても十分に満たしている。

## 6. 2. 2. 鋳型の作製条件

Fig.6-5(a)に示すような直径50mm、長さ150mmの中子を一般的な手込め造型により製造した。使用したバインダシステムは、フラン自硬性、フェノールウレタン自硬性、アルカリフェノール自硬性である。また、Fig.6-5(b)に示すような、直径50mm、長さ150mmの異なる肉厚の中子について、フラン自硬性プロセスを応用した積層造形方法により作製した。この方法で作製された砂型の中心部分はいわゆるガス抜き穴となっており、中子の肉厚は3mm、5mm、7mm、10mm、20mmである。また、穴の空いていない砂型も作製した。すべ

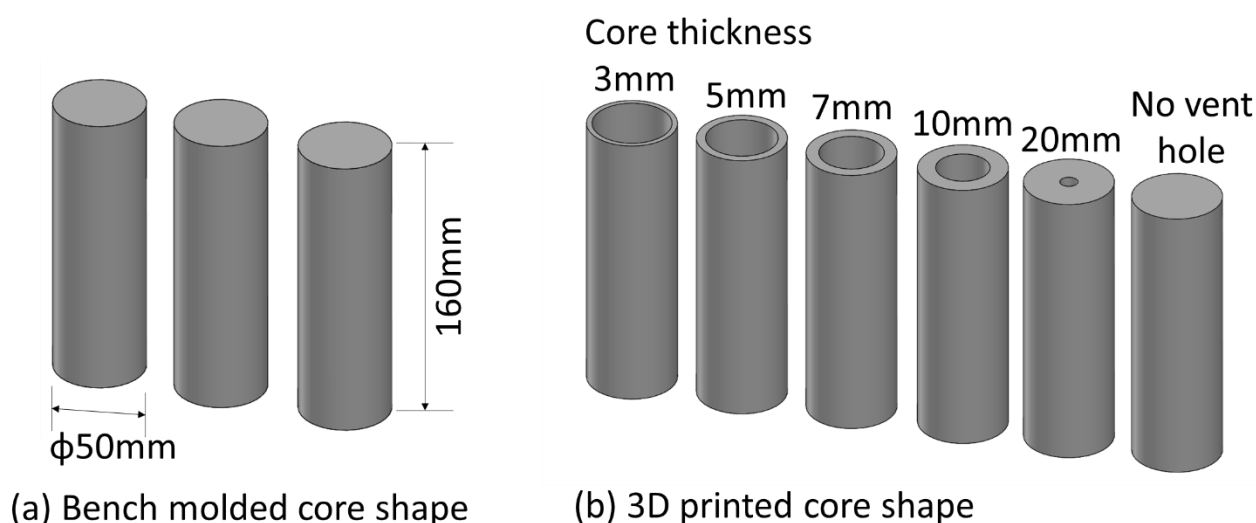


Fig.6-5. Schematic diagram of the different shapes of cores used in this study.

ての砂型は焼結法の人工砂を用いて製造され、そのAFS粒度指数は108、平均粒径は128 $\mu$ mである。

鋳鋼用の塗型剤として一般的に用いられている、市販のZrSiO<sub>4</sub>(オカペイント308, 岡崎鋳産物株式会社)の水性塗型剤を砂型表面に塗布した。塗布した砂型の断面写真をFig.6-6に示す。塗型剤の塗布による砂型の寸法変化は0.1mm以下である。塗型の浸透厚さは場所によりばらつきが見られるが、およそ0.3mmである。

まず、バインダシステムの影響を調査するため、塗型をした手詰め造型砂型を用いて浸炭現象の比較を行った。次に、積層造形砂型の肉厚と浸炭現象の影響を調査するため、塗

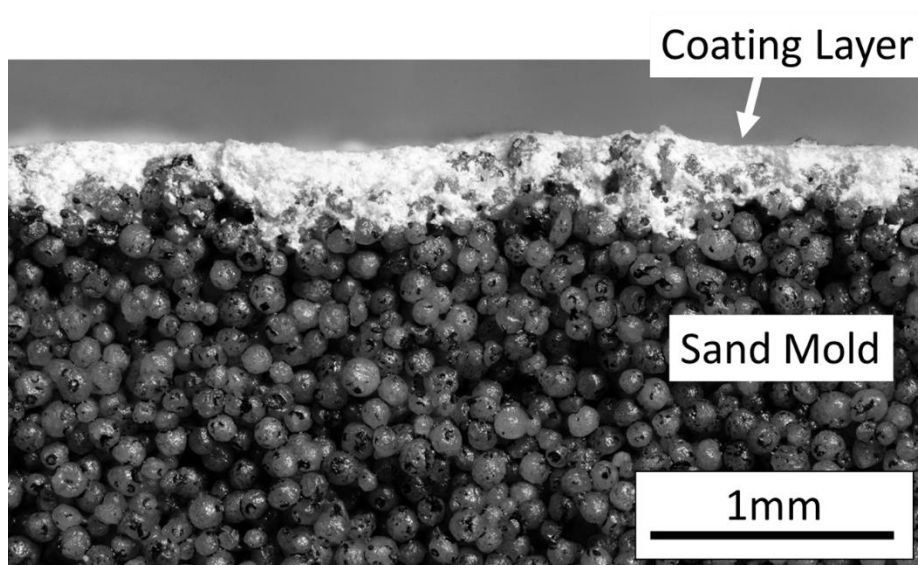


Fig.6-6. Cross sectional microstructure of the coating on a sand

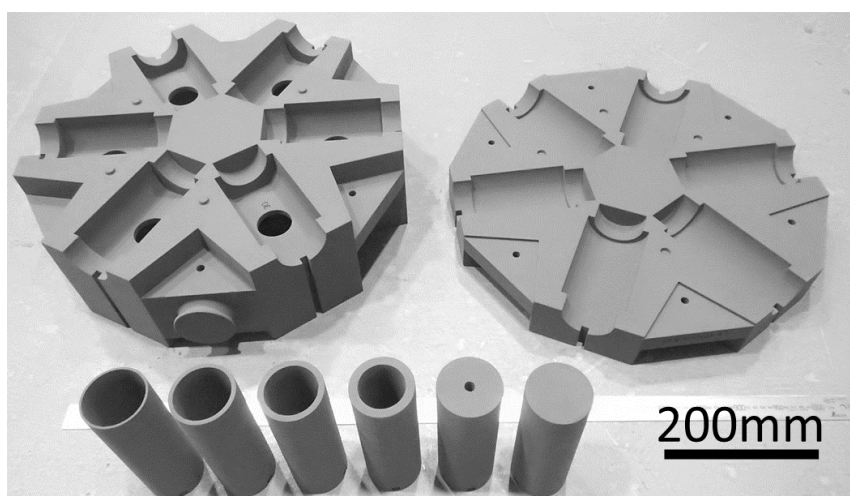


Fig.6-7. Additive manufactured the cope mold, the drag mold and the cores.

型を施したものと施していないものについてそれぞれ浸炭現象の比較を行った。試験に用いた中子の条件をTable 6-3に示す。これらの中子をFig.6-7に示すような主型に組み込み、Fig.6-8に示すような形状に鑄造した。すべての条件で主型はフラン自硬性の積層造形により作製した。得られた試験片はFig.6-9に示したとおりに切断し、10mass%シュウ酸水溶液を用いて電解腐食し、砂型との界面近傍の組織を観察した。

Table 6-3. preparing conditions of cores

System	method	Resin Addition / mass%	Catalyst Addition / mass%	Core Thickness / mm	Coating Condition
Furan	Bench molding	2	0.3	No vent hole	ZrSiO <sub>4</sub>
Alkaline Phenol		2	0.4		
Phenol Urethane		1.2phenol + 0.8isocyanate	0.07		
Furan	Additive manufactured	1.8	0.27	3	Without coating
				5	
				7	
				10	
				20	
				No vent hole	
				3	ZrSiO <sub>4</sub>
				5	
				7	
				10	
				20	
				No vent hole	

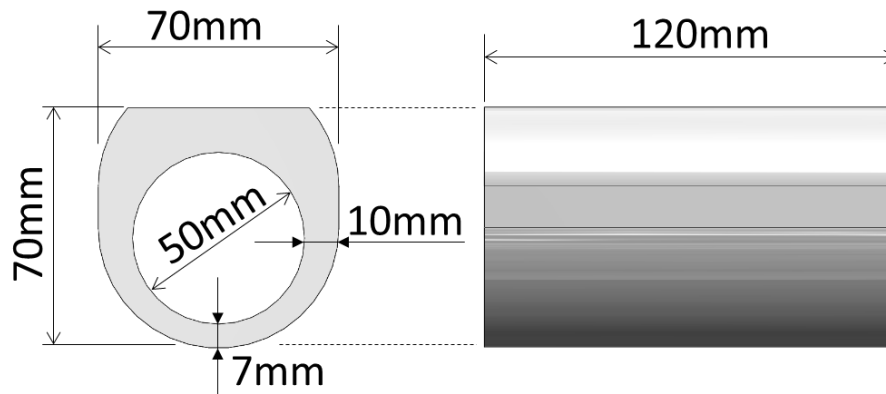


Fig.6-8. The shape and dimensions of the cast specimens.

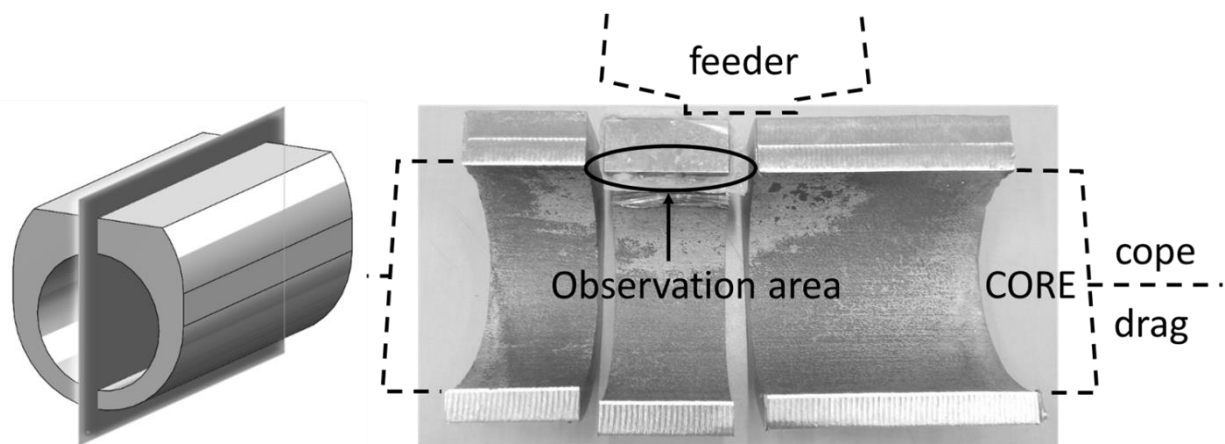


Fig.6-9. Cross section analysis of the test specimens.

### 6. 3. 浸炭現象に及ぼすバインダシステムの影響

本章では、ジルコン塗型を塗布した三種類のバインダシステムにより手込め造型された砂型について、同一のステンレス鋼溶湯を鑄造した際の表面組織を比較した。いずれの条件でガス抜き穴は施工されていない。Fig.6-10にその結果を示す。試験片(a)は、アルカリフェノール自硬性鑄型を用いて鑄造したものを示している。僅かな介在物が観察されるが、電解腐食を行っても粒界の腐食は観察されない。現在、鑄鋼材質の鑄造においては最も一般的に用いられているバインダシステムである。試験片(b)は、フェノールウレタン自硬性鑄型を用いて鑄造したものを示している。組織中に介在物が観察されるが、粒界腐食は観察されなかった。試験片(c)は、フラン自硬性鑄型を用いて鑄造したものを示している。フラン自硬性鑄型を用いて鑄造したものについて、拡大したものをFig.6-11に示す。鑄肌近傍に腐食が観察され、特徴的な球状の介在物が多数観察される。この介在物について、EDS

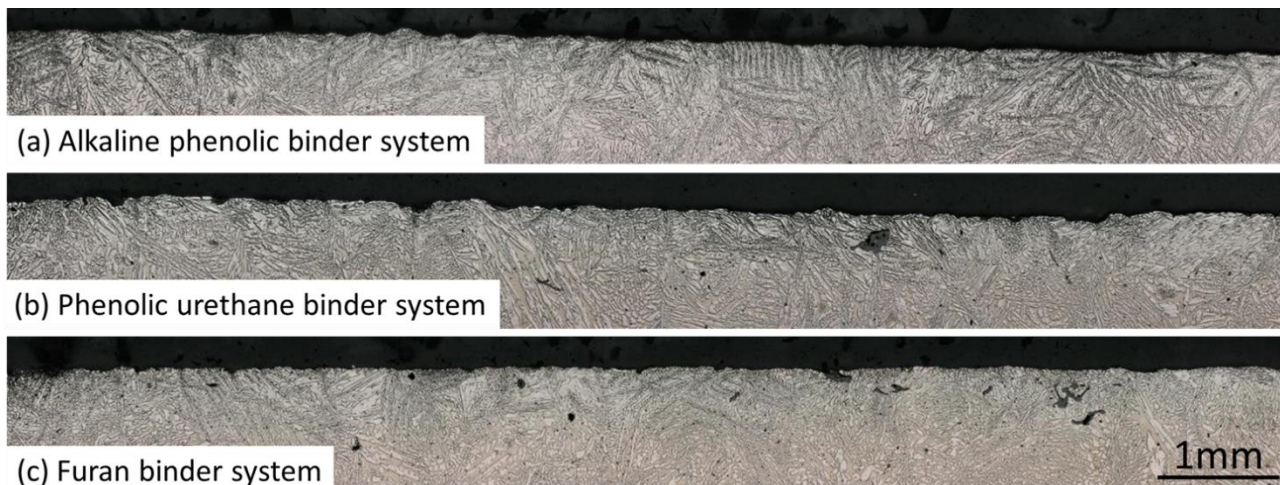


Fig.6-10. Microstructure of the specimens cast with various binder systems: (a) alkaline phenol, (b) phenolic urethane and (C) furan system.

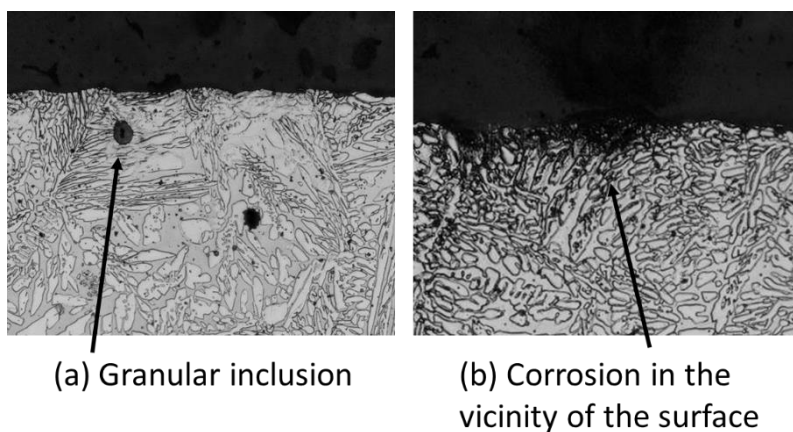


Fig.6-11. (a) granular inclusions and (b) corrosion in vicinity of the surface in the microstructure of for the specimen cast with Furan system.

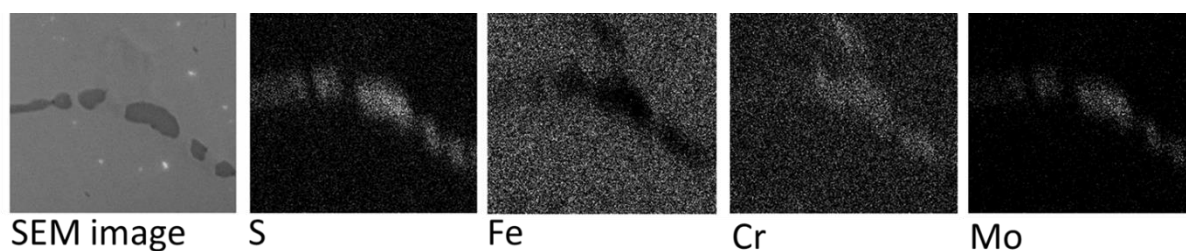


Fig.6-12. EDS analysis of the inclusions from the specimen cast with a furan system core.

分析の結果をFig.6-12に示す。硫黄，クロム，モリブデンが検出され，CrSやMoSといった硫化物が生成していることが明らかとなった。フラン自硬性鋳型は酸触媒による脱水縮合により硬化が進行する。現在では硫酸及び有機スルホン酸の混合物を硬化剤として使用する

るのが一般的で、本章でも使用している。この硫酸系の硬化剤の分解ガスが溶湯に吸収される。特にダクタイル鋳鉄では悪影響が大きく、鋳肌表面に球状化不良を引き起こすことが知られている。本章の結果より、フラン自硬性鋳型の硬化剤は、ステンレス鋳鋼の場合であっても金属組織に影響があることが明らかとなった。

各バインダシステムで鋳造した試験片の、表面から内部への炭素濃度の分布をFig.6-13に示す。いずれの条件でも、鋳肌では非常に高い炭素濃度が検出されるが、内部に行くにしたがって急速に炭素濃度は低下する。アルカリフェノールプロセスでは、表面の炭素濃度が高い反面、鋳肌から0.2mmの深さでは取瓶での分析値とほぼ同等となる。フランプロセスは、モノマーであるフルフリルアルコールの粘性が低く、インクジェット印刷しやすいことから積層造形によく用いられる。しかしながら、ステンレス鋳鋼の製造においては、深くまで浸炭現象が生じることが大きな不利として働く。

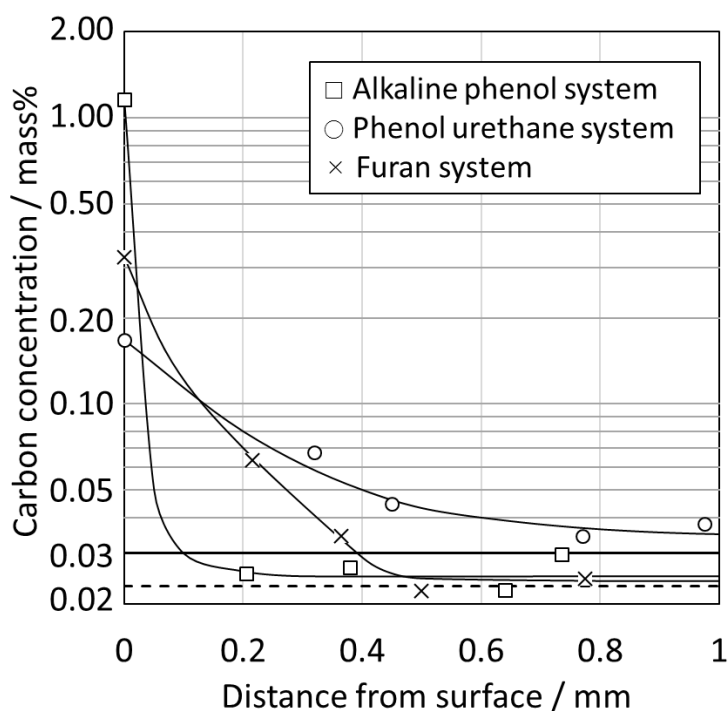


Fig.6-13. Carbon concentration near the surface for different binder systems.



## 6. 4 浸炭現象に及ぼす砂型肉厚と塗型の影響

異なる肉厚を持つ積層造形された砂型について前項と同様に比較を行った。中子に対して塗型行わなかった条件の金属組織の観察結果をFig.6-14に示す。3mmの肉厚の砂型については注湯の際に溶湯により破損したが、5mm以上の肉厚の砂型については、いずれも健全な外観の試験片が得られている。定量的な評価は難しいが、肉厚が薄い砂型では浸炭による粒界腐食が少ない。

砂型の肉厚が20mmの場合とガス抜き穴がない条件では、ほとんど差は見られない。本章の実験条件では、砂型の肉厚が20mmの場合のガス抜き穴の直径は $\phi 10\text{mm}$ である。これは、通常の砂型を設計する際に設ける常識的なガス抜き穴の直径である。しかし、このような一般的なガス抜き穴を設けただけでは、浸炭を防止する効果はほとんどないことがわかる。浸炭現象を緩和するためには、従来の常識よりも砂型をはるかに薄く設計する必要がある。しかし、砂型を5mmまで薄く設計したとしても浸炭現象を完全に抑制することはできず、それ以上に薄い場合には鑄造に必要な強度を確保できない。

次に全ての中子に対して塗型を行い、同様の条件で鑄造を行った結果をFig.6-15に示す。この条件では、3mm厚さの中子についても破損することなく鑄造品が得られている。塗型を行うことによって浸炭現象は大幅に低減され、砂型の肉厚が7mm以下の条件では、粒界腐食は観察されない。ガス抜き穴のない条件であっても、塗型を使用しなかったと比較すると、どの肉厚の条件よりも浸炭が少なくなる。塗型層の通気度は砂型と比較して極めて低いいため、分解ガスの吸収を阻害したためであると考えられる。試験片の深さ方向の炭素濃度について、Fig.6-16に示す。炭素濃度は塗型を施すことによって大きく低減されていることがわかる。これらのことから、砂型の肉厚を一定以下（本章で実施した条件では7mm以下）とし、かつ通気性の悪い塗型剤を砂型表面に塗布することによって、鑄肌近傍での炭化物生成を完全に抑制できる。



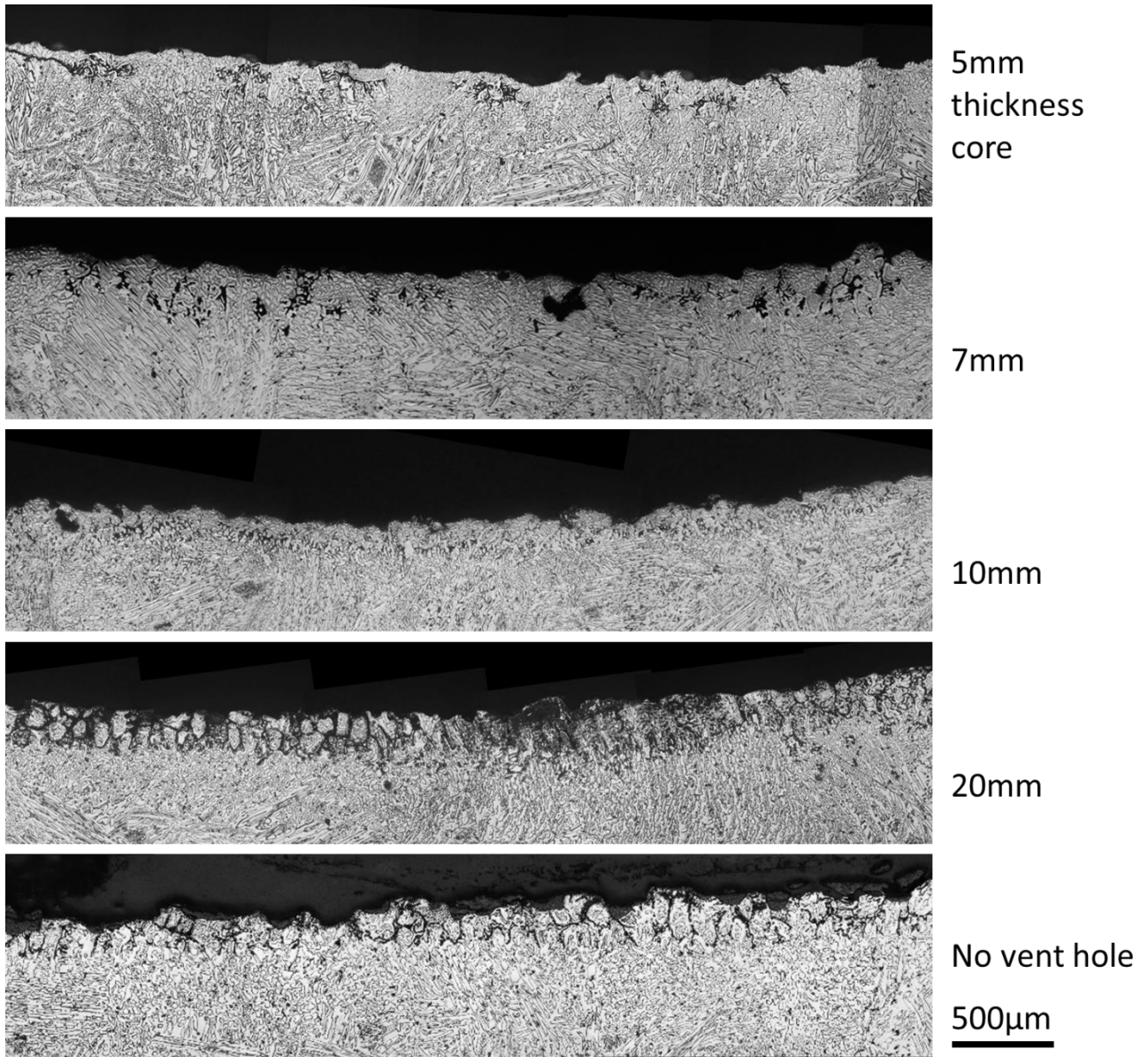


Fig.6-14. Microstructure of the specimens cast with different core thickness without coating.

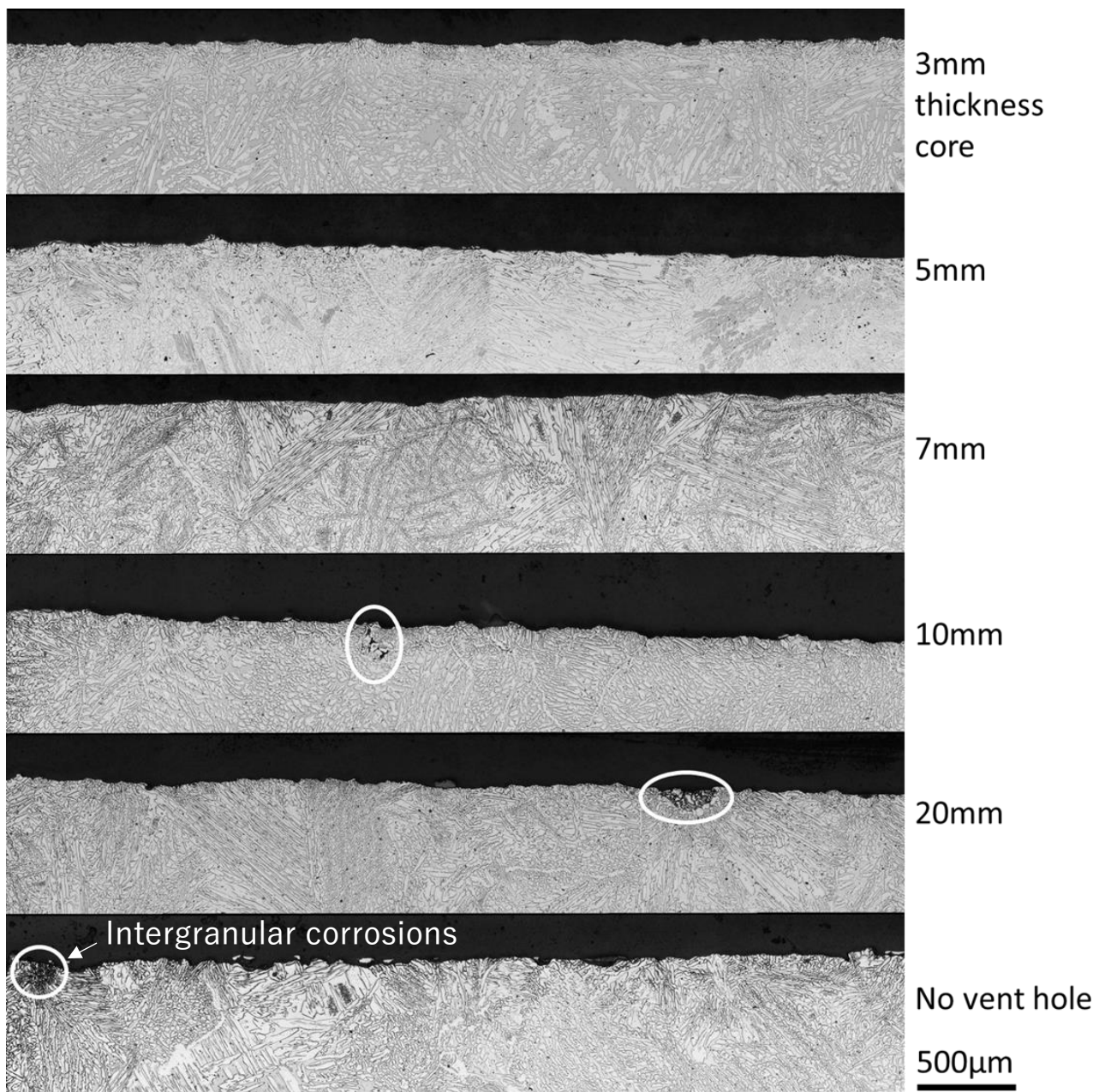


Fig.6-15. Microstructure of the specimens cast with different core thickness with coating.

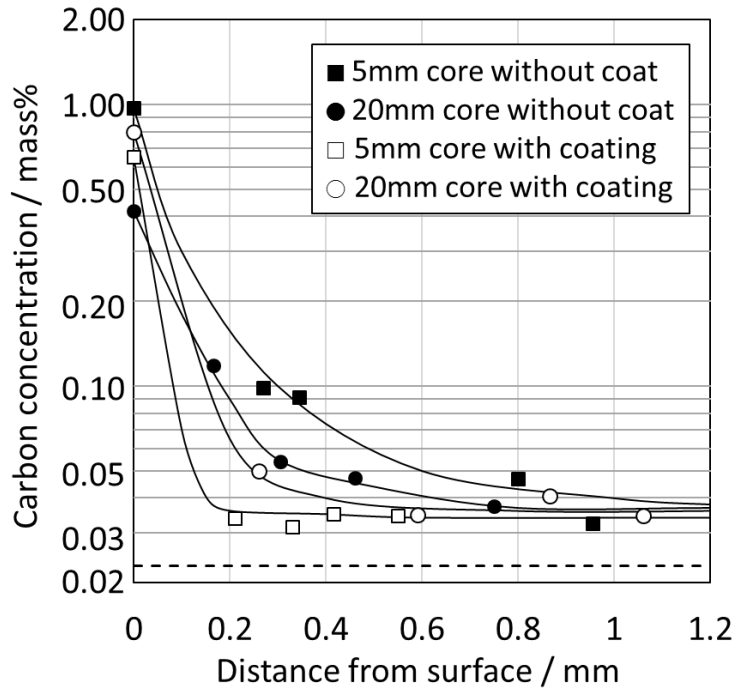


Fig.6-16 Carbon concentration near the surface for different thickness core and coating conditions.

本章では厚さ3mmの中子を使用した際に、注湯時に破損する結果と破損しない結果が得られている．本実験のような円筒に対して外圧  $\Delta P_m$  がかかる際に生じる圧縮応力  $\sigma_c$  は(6-1)式で表される<sup>19)</sup>．

$$\sigma_c = \frac{R}{t} \Delta P_m \quad \dots (6-1)$$

ここで、 $R$ は円筒の半径、 $t$ は円筒の厚さである．外圧  $\Delta P_m$  は溶湯の静水圧であるとする．溶湯密度  $\rho_m$  を  $7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、重力加速度  $g$  を  $9.8 \text{ m/s}^2$ 、水頭  $h$  を本実験での最大値である  $0.11 \text{ m}$  とそれぞれおいて、(6-2)式のベルヌーイの定理より、生じる外圧  $\Delta P_m$  はおよそ  $7.8 \text{ kPa}$  となる．

$$\Delta P_m = \rho_m g h \quad \dots (6-2)$$

したがって、(6-1)式より、砂型に生じる圧縮応力は  $0.13 \text{ MPa}$  程度であると予想される．本章で用いた砂型の高温強度は得られていないが、一般的なフラン自硬性鋳型の高温強度については例えば山本ら<sup>20)</sup>により調査されている．それによれば、フラン自硬性鋳型の高

温強度は酸素濃度の影響を受け、1000℃で酸素濃度0.1%の条件での圧縮強度はおよそ2.5kgf/cm<sup>2</sup> (=0.25MPa)、1000℃で酸素濃度が5%の条件でおよそ0.7kgf/cm<sup>2</sup> (=0.07MPa)であるとしている。本実験で発生している圧縮応力の値と近いことから、本試験における砂型の構造では、3mmの肉厚は注湯時に破壊するかどうかの限界であることがわかる。

さらに以下のような条件で浸炭現象に及ぼす砂型の厚さの影響について考察した。

- － 樹脂の分解ガスは砂型と溶湯の界面近傍のみで発生する。
- － ガスの生成速度は一定である。
- － 定常状態である。

ここで、発生した分解ガスが外部へ移動する速度 $V$ は、(6-3)式で表される。ここで、 $p$ は砂型の通気度である。 $\Delta P$ は溶湯近傍の圧力と、外部の圧力の差である。 $L$ は砂型の厚さである。

$$V = p \frac{\Delta P}{L} \quad \dots (6-3)$$

定常状態では、ガスの移動速度 $V$ はガスの生成速度に等しい。また、通気度 $p$ は砂型に固有の物性値である。したがって、砂型の肉厚によらず、分解ガスの圧力勾配( $\Delta P/L$ )は一定である。その結果、溶湯界面近傍での分解ガスの分圧は、Fig.6-17に示したようになり、砂

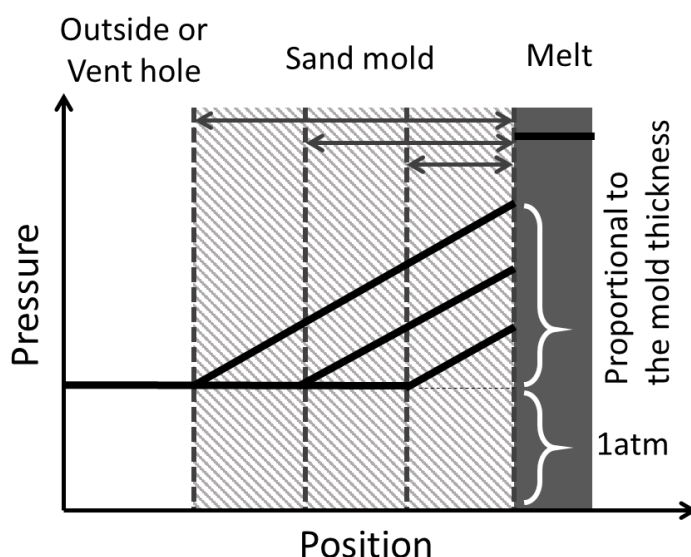


Fig.6-17. Schematic diagram of the relationship between sand mold thickness and gas pressure near the casting surface.

型が厚いほど圧力が高まる。溶湯へのガスの吸収速度は分解ガスの分圧に比例すると考えられるので、砂型の肉厚が薄いほど浸炭は進行しにくく、影響が少なくなると考えられる。

これらの結果をふまえ、実際の製品形状に近いインペラー状の試験片について、鑄造試験を行った。Fig.6-18に示す3mmの肉厚に設計された中子を使用し、 $\text{ZrSiO}_4$ の塗型を施して鑄造した。Fig.6-19に鑄造したインペラーを示し、Fig.6-20に中子使用部位の組織写真を示す。引け、割れ、ガス欠陥といった鑄造欠陥は確認できず、健全な鑄造品を得られ、また、中子部分の組織観察結果からも浸炭による炭化物の生成は観察されない。

積層造形による砂型を用いた鑄造では、浸炭現象の点でフラン自硬性鑄型特有の欠点を有する。しかし、塗型の使用と、砂型設計の最適化により実用に耐える鑄造品を得られることが明らかとなった。積層造形による製造は、その形状の自由度の高さから機械的な強度を維持しつつ中空構造の中子を製造しやすい。近年では形状の内部にハニカム等の格子構造を自動で生成するソフトウェアも市販されており、データの作成も容易である。

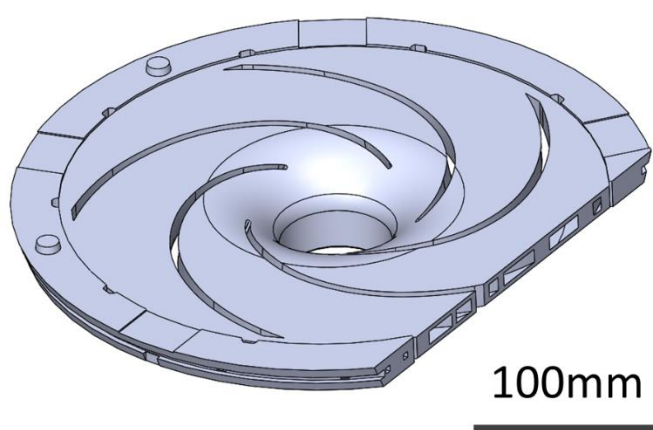


Fig.18 Cross sectional CAD image of hollow structured core (3mm thickness).



Fig.19 Cast impeller specimen with hollow structured core.

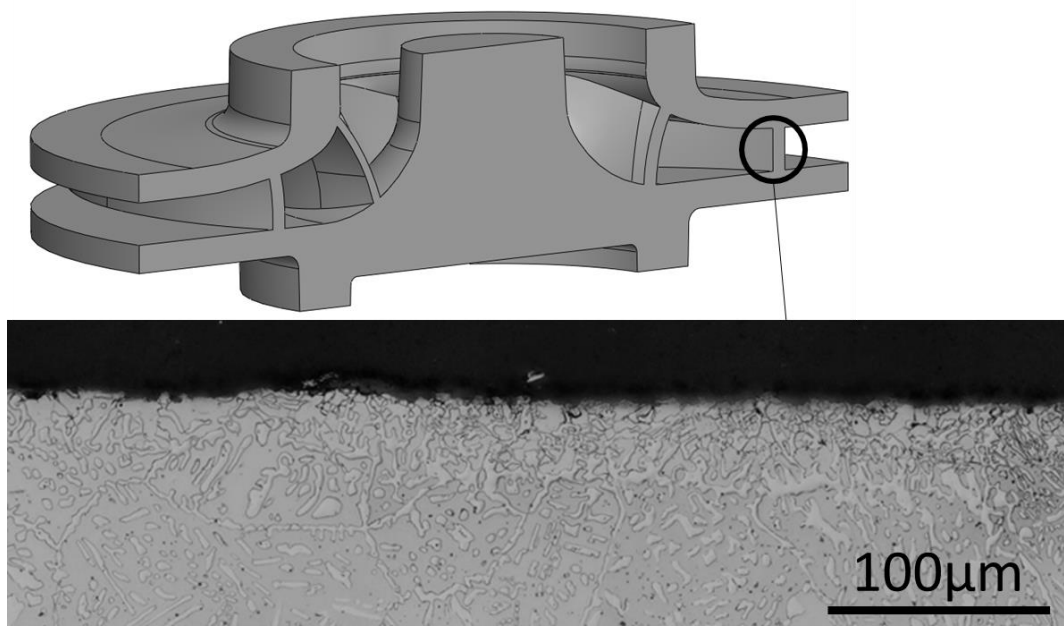


Fig.20 Microstructure of cast impeller specimen with hollow structured core.

## 6. 5. 結言

現在一般的に使用されている三種類の有機バインダシステムによる手込みの中子と、積層造形により製造された中子について、スーパー二相ステンレス鋳鋼に適用した際の組織の違いを調査した。また、様々な肉厚の積層造形砂型を用いて鋳造したステンレス鋳鋼の組織の違いについても調査した。

(1) 三種類の有機バインダシステムを比較では、最も良好な金属組織が得られるのはアルカリフェノール自硬性鋳型である。一方で、フラン自硬性鋳型を用いる場合には、粒界に炭化物が生成されるほか、特徴的な硫化物の介在物が生じる。

(2) 砂型の肉厚が薄くなるほど浸炭は低減される。しかし、塗型を用いない条件では、極めて薄い中子を使用した場合でも完全に粒界炭化物の生成を抑えることはできない。

(3) 中子に塗型を行うことで、浸炭の影響は大幅に低減できることが明らかとなった。本研究での試験片の条件では、中子の肉厚を7mm以下として、塗型を行うことで粒界炭化物の生成を抑制できる。

（４）以上の知見を踏まえ、実際の製品形状に近いインペラーについて、積層造形の砂型を用いて鑄造試験を行った。中子は3mmの肉厚とし、市販のジルコン系骨材の塗型を施した。ガス欠陥、引け巣、割れなどの欠陥は生じず、粒界炭化物の生成も観察されない。積層造形砂型を用いた鑄造では、その自由度の高さを生かし、砂型の肉厚を制御することでステンレス鑄鋼において健全な組織を得ることができる。

## 参考文献

- 1) 小若正倫: 日本金属学会会報, 17(1978), 657.
- 2) JIS G 5121:2003, (2003).
- 3) ASTM A890/A890M -18, (2013).
- 4) 堀内康雄, 宇賀田健, 森田保治: 鋳物, 56(1984), 110.
- 5) 長藤友建: ターボ機械, 10(1982), 24.
- 6) 角田佐智雄, 青木宏之: ターボ機械, 10(1982), 165.
- 7) 津田昌利, 小林武, 玉田健治, 伊東秀夫: 鋳物, 53 (1981), 227.
- 8) 小若正倫, 工藤赳夫: 日本金属学会誌, 37(1973), 1320.
- 9) 藤井政夫, 熊田誠: 日本金属学会誌, 34(1970), 729.
- 10) 井川博, 新成夫, 中尾嘉邦, 西本和俊: 溶接学会誌, 44(1975), 755.
- 11) 小若正倫, 工藤赳夫: 日本金属学会誌, 43(1979), 595.
- 12) E.C. Bain, R.H. Aborn, and J.J.B. Rutherford: Trans. ASST., 21(1933), 481.
- 13) W.T. DeLong, G.A. Ostrom, and E.R. Szumachowski: Weld. J., 21(1956), 521.
- 14) W.T. DeLong: Weld. J., 53(1974), 273.
- 15) A.L. Schaeffler: Metals Progress, 56(1949), 680.
- 16) 安田功一, R. N. Gunn, T. G. Gooch: 溶接学会論文集, 20(2002), 68.
- 17) JIS G 0307: 2014 (2014).
- 18) JIS Z 2241: 2011 (2011).
- 19) 市川昌弘, 江藤元大, 船見国男, 本間恭二: 材料力学, 技報堂出版株式会社, (1994), 139.
- 20) 山本治, 青木修二, 斎藤誠宏: 鋳物, 52(1980), 499.





## 第7章 総括

本研究では、フラン自硬性鋳型のシステムを応用した積層造形プロセスについて、砂型の強度の発現に係る因子を調査するとともに、より少ない樹脂添加によって高強度の得られる溶融法人工砂を用いた積層造形プロセスを開発し、また積層造形砂型を用いて健全な組織のステンレス鋳鋼品を鋳造するプロセスを開発した。本研究で得られた主たる知見を以下に総括する。

第1章では、研究の背景を述べ、目的を明確化した。

第2章では、現在のフラン自硬性鋳型及び積層造形の現状について調査し、その問題点を明確化した。

第3章では自硬性鋳型のかさ密度および接触点数と強度の関係について調査した。本章で得られた知見を要約すると以下の3点である。

(1) 砂型のかさ密度が上昇するほど、砂型の強度も向上する。積層造形の場合にはワークスペース内でかさ密度のばらつきが大きいため、砂型の強度もワークスペース内で大きくばらつく傾向にある。

(2) 樹脂のネッキングを形成する有機自硬性鋳型においては砂と砂の接触点数が強度と深く関係する。接触点数はかさ密度すなわち充填率が増すほど増加するため、接触点数の増加により強度も増加する。

(3) 砂型の強度は、砂の充填率もしくはかさ密度の二次関数となる。ただし、通常得られる砂型の充填率では、一次式でも近似できる直線的な分布となる。

第4章ではフラン自硬性鋳型の積層造形における、積層ピッチと強度の関係及び樹脂添加量と強度の関係について調査した。本章で得られた知見を要約すると以下の4点である。

(1) 積層造形砂型の強度は、積層ピッチの増加に伴い低下する。積層ピッチが0.6mm以下の条件では、砂型の充填率（かさ密度）の低下が強度低下の原因である。積層ピッチがそれ以上の場合には、砂型の充填率かさ密度の低下に加え、樹脂のZ方向の浸透が不十分になるため、強度は急激に低下する。

(2) 0.6mm以下の積層ピッチでは、樹脂のZ方向の浸透は十分であるため、かさ密度の低下を抑えることで強度の低下なく砂型を作製することができる。

(3) 砂型の強度は樹脂と砂の結合面積に比例することから、砂型の強度は樹脂添加量の0.57乗の関数で表される。本章で用いた焼結法人工砂の砂型の場合には強熱減量に換算しておよそ0.55mass%の樹脂が砂同士の結合に使用されていないと示唆される。

(4) 積層ピッチを大きく設定することにより生産速度は上昇する。しかし、体積あたりの樹脂添加量を確保するためにXY平面の印刷密度を一定以上に高める場合には、プリントヘッドの稼働駆動速度の抑制が必要な場合がある。その場合には印刷工程の時間が短縮されない。0.6mmを超えない範囲でできる限り大きく積層ピッチを設定し、なおかつ、XY方向の印刷解像度をできる限り低く設定した条件で、本方式の積層造形は生産性が最大となる。すなわち、必要最小限の樹脂を添加する条件で生産性が最大になることを示している。

第5章では二液混合のインクジェット式の積層造形に溶融法人工砂を適用した際の粒径の影響を調査し、要約すると以下の4点の知見を得た。

(1) 硬化剤を混練した球状人工砂は粒度が細かいほど流動性を損ないやすく、通常の積層造形で用いられているAFS粒度指数100前後の砂では積層が難しい。一方で、平均粒径が270 $\mu$ mを超える砂では十分な流動性が得られ、積層造形に適用することが可能である。

(2) 溶融法人工砂がフラン自硬性鋳型の積層造形に向かない理由は、液体の硬化剤を添加した際にネッキングを形成し、液架橋によって凝集するためである。リコーターと呼ばれる砂供給装置の模型を作製し、狭いスリットから砂が流出するかどうかを評価することで、硬化剤混練砂の流動性と平均粒径の関係を評価することができる。

(3) 積層造形により砂型を作製した場合には、積層厚さが薄くなるほど樹脂添加量が増し、強度が上昇する。しかし砂粒径が積層ピッチを上回るような条件では砂型の強度が大幅に低下する。

(4) 溶融法人工砂で積層造形を行った際には、結合に用いられない樹脂量はLOI換算で0.36-0.40mass%である。この値は焼結法人工砂の場合よりも少なく、溶融法人工砂を用いた場合には焼結法人工砂を用いた場合よりも高強度の砂型を得ることができる。

第6章では現在一般的に使用されている三種類の有機バインダシステムによる手込みの中子と、積層造形により製造された中子について、スーパー二相ステンレス鋳鋼に適用した際の組織の違いを調査した。また、様々な肉厚の積層造形砂型を用いて鋳造したスーパー二相ステンレス鋳鋼の組織の違いについても調査した。本章で得られた知見を要約すると、以下の4点となる。

(1) 三種類の有機バインダシステムを比較では、最も良好な金属組織が得られるのはアルカリフェノール自硬性鋳型である。一方で、フラン自硬性鋳型を用いる場合には、粒界に炭化物が生成されるほか、特徴的な硫化物の介在物が生じる。

(2) 砂型の肉厚が薄くなるほど浸炭は低減される。しかし、塗型を用いない条件では、極めて薄い中子を使用した場合でも完全に粒界炭化物の生成を抑えることはできない。

(3) 中子に塗型を行うことで、浸炭の影響は大幅に低減できることが明らかとなった。本研究での試験片の条件では、中子の肉厚を7mm以下として、塗型を行うことで粒界炭化物の生成を抑制できる。

(4) 実際の製品形状に近いインペラーについて、積層造形の砂型を用いて鋳造試験を行った。中子は3mmの肉厚とし、市販のジルコン系骨材の塗型を施した。ガス欠陥、引け巣、割れなどの欠陥は生じず、粒界炭化物の生成も観察されない。積層造形砂型を用いた鋳造では、その自由度の高さを生かし、砂型の肉厚を制御することでステンレス鋳鋼において健全な組織を得ることができる。

第7章では、本研究の成果を総括した。



# 研究業績

## (1) 雑誌掲載論文

題目	掲載誌名	著者
積層造形砂型の曲げ強度に及ぼすかさ密度及び接触点数の影響	鑄造工学, 91(2019), 148.	富田祐輔 藤井英俊
Cast Components in Super Duplex Alloys Intercomparison Between Bench Molding and Three Dimensional Printing	Foundry Trade Journal International, 192(2018), 282.	Yusuke Tomita Hidetoshi Fujii Ibai Gallastegi Julián Izaga
積層造形砂型の強度に及ぼす積層ピッチおよび樹脂添加量の影響	鑄造工学 (掲載決定, 掲載号未定)	富田祐輔 藤井英俊
熔融法人工砂の積層造形における粒子径の影響	鑄造工学 (投稿中)	富田祐輔 藤井英俊

## (2) 学会発表

題目	掲載誌名	著者
砂型の積層造形における砂の焙焼再生	日本鑄造工学会 第167回全国講演大会 日本鑄造協会 平成27年度秋季大会 講演概要集, 2015, 95.	富田祐輔 福田葉椰 中江秀雄 藤井英俊
球状人工砂を用いたインクジェット式の砂型積層造形	鑄造工学 第169回全国講演大会 講演概要集, 2017, 120.	富田祐輔 藤井英俊

人工砂を用いた砂型積層造形	日本鑄造工学会 第170回全国講演大会 日本鑄造協会 平成29年度秋季大会 講演概要集, 2017, 101.	富田祐輔 藤井英俊
積層造形砂型に及ぼす嵩密度の影響	鑄造工学 第171回全国講演大会 講演概要集, 2018, 86.	富田祐輔 藤井英俊
Cast Components in Super Duplex Alloys Intercomparison Between Bench Molding and Three Dimensional Printing	73 <sup>rd</sup> world Foundry Congress “Creative Foundry” Congress Proceedings, 2018, 467.	Yusuke Tomita Hidetoshi Fujii Ibai Gallastegi Julián Izaga
積層造形砂型における造形方向と強度の関係	日本鑄造工学会 第172回全国講演大会 日本鑄造協会 平成30年度秋季大会 講演概要集, 2018, 61.	富田祐輔 藤井英俊
二液自硬性の砂型積層造形における積層ピッチと強度の関係	鑄造工学 第173回全国講演大会 講演概要集, 2019, 83.	富田祐輔 藤井英俊

### (3) 本論文に関連した受賞

賞の名称	受賞年月日	受賞者
The Best Technical Award for Regular Congress Participants given by Hüttenes-Albertus	2018年9月27日	Yusuke Tomita Hidetoshi Fujii Ibai Gallastegi Julián Izaga

#### (4) その他の受賞

賞の名称	受賞年月日	受賞者
素形材産業技術賞 中小企業庁長官賞	平成30年11月2日	木村寿利 福田葉椰 大川洋幸 漆畑雄亮 富田祐輔 高木宏哲





# 謝辞

本研究を遂行するにあたり、また論文を執筆するにあたり懇切丁寧なご指導を頂きました、主査の大阪大学大学院接合科学研究所教授 藤井英俊博士に深く感謝の意を表します。

また、論文の執筆にあたりお忙しい中ご指導頂きました副査の大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 中野貴由博士、大阪大学接合科学研究所教授 麻寧緒博士、大阪大学接合科学研究所准教授 柳楽知也博士に深く御礼申し上げます。

本研究は株式会社木村鋳造所先端プロセス技術センターで行われました。本研究を行うにあたり大きなご助力を頂きました福田葉椰博士に、また上司として研究をサポートして頂いた大川洋幸氏、檜垣雅義氏に深く感謝いたします。論文の執筆にあたりお忙しい中ご指導頂きました菅野利猛博士に感謝申し上げます。また様々なご助言とご助力を頂きました中江秀雄博士に感謝申し上げます。共同研究にあたって技術的な指導を頂くとともに論文執筆にあたり多大なご協力を頂きましたIK-4 Azterlan研究所のIbai Gallastegi氏、Julián Izaga氏に感謝申し上げます。鋳造技術に関して様々なご指導ご協力をいただきました佐々木秀氏、神田英喜氏に御礼申し上げます。

最後に、暖かく迎えてくださった藤井研究室の皆様と、ご理解、ご協力、ご配慮を頂きました株式会社木村鋳造所の皆様に心から感謝いたします。

