

2022/10

Authors: P. R. Carey & J. Archibald

サンドバインダーシステム



Technical Paper

第 10 部 アミン硬化フェノールウレタン コールドボックス法

砂バインダーシステムの有用な最新情報 13 部構成のシリーズ第 10 部

セクション A

アミン硬化フェノールウレタン コールドボックス(以下 PUCB 法)は第 10 部、第 11 部と 2 回に渡って考察していきます。A 章では、プロセスの基本、樹脂の構造、再生性、環境へ負荷、独自の生産に関する考察について説明します。B 章では成型で使用される装置や金型、PUCB ならではのお話をさせていただきます。

歴史

PUCB 法は有機系のコールドボックス法の中で最も古い成型プロセスです。コールドボックスという単語は PUCB 法を指していると理解されております。しかし、現在では常温下でのガスや気化された触媒が、樹脂がコーティングされた砂と接することで硬化する中子成型方法として使われております。PUCB 法は 1968 年の米国鋳物協会(AFS)展示会において紹介されました。導入されてから成型法や成型機は改良が続けられ、PUCB は大量且つ高速で中子・主型を生産できる成型法です。

コールドボックス法は生産性や環境面での利点に加え、熱硬化を必要としないため、鋳造での中子や主型の成型に革命をもたらしました。コールドボックスのバインダーは流動性のある混練砂となるため、木型、金型、樹脂型の複雑な形状でも容易に吹き込むことができます。コールドボックス法は中子や主型の大きさによっては機械の容量によって制限されてしまいます。ですが、2,270kg(5,000 ポンド)を超える中子を生産ライン上で吹き込み、ガッシングに成功しております。この成型方法は非常に吹き込み易く、抜型性に優れているため、複雑形状の小さな中子に適しています。常温硬化の為、肉厚部分が硬化している間に、薄肉部分が硬化しすぎることがなく、過剰に焼かれることはございません。他の成型方法より、寸法精度、生産性、高い品質があるため、鋳造において利点の多い成型方法になります。CO₂ ガス成型方法を除いたコールドボックスの成型方法はブロー、ガッシング、パージ、抜型という順番で行われます。

PUCB の成型方法

PUCB 法は 3 液であり、Part 1 フェノール樹脂、Part 2 イソシアネート、気化されたアミン触媒です。砂は Part 1 と Part 2 の樹脂成分でコーティングされます。そして、その砂は空気圧により、常温の型に吹き込まれます。型に砂が充填されたところで、アミン触媒を気化させて、型の開口部からアミン触媒を通して、砂を硬化させます。素早く樹脂を硬化させた後、アミンガスは空気圧により混練砂を通過し、乾燥エアーパージによって硬化した中子から取り除かれます。金型から排出されたアミンは、排気管を通して、スクラバーに送られ、そこで酸性塩へなりと処理されます。この酸性塩は廃棄されるか、化学的に処理されて、再生アミンとなります。

PUCB プロセスで使用するアミンの最適量を決める重要なこと

- ・アミンガスの濃度 (通常キャリアガスの 6-12%)
- ・アミンガスとパーージェアアの量
- ・アミンガスとパーージェアアの配管の太さ
- ・アミンガスとパーージェアアの温度
- ・金型のベント位置とシール
- ・排気面積
- ・排気プレナムからスクラバーへ直接排気

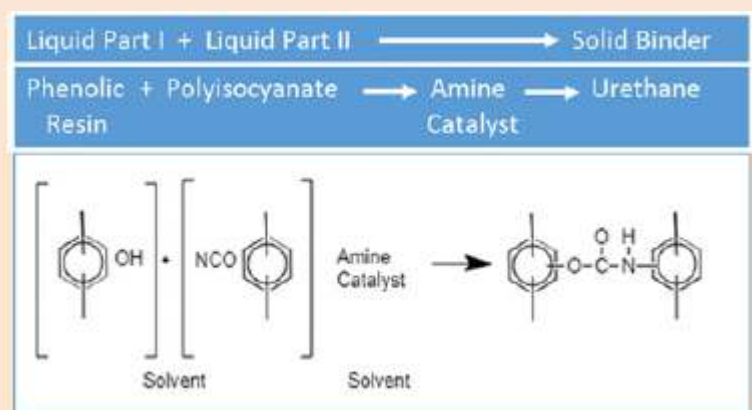
アミンガスの濃度は、ジェネレーターメーカーによって計算され、設計された設備付きで設置される。具体的な濃度は使用する触媒の種類、使用圧力、温度によって異なります。触媒が多すぎると、廃棄物やコストの増加に加え、不快な残留アミン臭のある中子となってしまいます。

PUCB 法では、トリメチルアミン(TMA)やジメチルイソプロピルアミン(DMIA)の様な触媒が使用されていましたが、今ではほとんど使用されておりません。液体アミンは石油缶やドラム缶に詰められて使用されますが、安全で便利なのは 500L の加圧可能なシリンダーでの供給です。シリンダーは使用後に再充填して、返却が可能です。

化学的性質と硬化機構

PUCB 法の Part1 の反応成分はフェノール樹脂です。砂への混練性や他の成分と混ざりやすくするために、フェノール樹脂を溶剤に溶かし、低粘度の状態にします。Part2 はポリメリック MDI 型イソシアネートで、これも溶剤に溶かして低粘度にします。Part1 の水酸基がアミン触媒下で Part2 のイソシアネート基と反応し、図 1 に示す個体のウレタン樹脂を形成します。

図 1. Part1 のフェノール樹脂の水酸基が、アミン触媒下で Part2 のイソシアネート基と反応して、ウレタン樹脂を形成します。



Part1 は 1%未満の水を含みますが、Part2 は水を含みません。ウレタン反応は水や他副産物は生成されません。窒素は 3-4%含まれますが、これは Part2 のイソシアネート基によるものです。PUCB 法は有機樹脂や溶剤により炭素含有率が高く、注湯時に鋳型のキャビティが還元雰囲気となります。炭素含有率の高さは中子の剥離が良くきれいな鋳肌が得られます。残念ながら、過剰な炭素量は適切な工程管理を行わないと、ラストラスカーボン欠陥(スス欠陥)や鋳物表面への浸炭に繋がります。新しい PUCB バインダーはスス欠陥を制御するために導入されました。

基本的なフェノールとイソシアネートの化学的性質の変更に加えて、鋳物特性の改良、離型性の向上、耐湿性の改善、可使時間の延長のために、様々な添加物が使用されています。さらに、排砂装置の設計、砂を取り除きやすいような鋳物設計と大きく前進しております。

オルソクレゾール変性樹脂は軽合金で使用されます。変性樹脂は可使時間、砂の流動性、耐湿性を高めます。アルミ向けの排砂特性はこのオルソクレゾールの使用により大きく向上しました。

アミン触媒

PUCB法の硬化には、一般的にトリエチルアミン(TEA)やジメチルエチルアミン(DMEA)の3級アミンが使用されています。現場毎に合わせたジェネレーターはアミンガスを気化させて、キャリアガスと混合し、中子造型機に運ばれます。最適なジェネレーターは一定で、高濃度のアミンを供給し、硬化サイクルを高速にできるものです。表1はTEAとDMEAの比較になります。DMEAは蒸気圧に優れ、キャリアガスへの溶解性が高いですが、TEAより高価であり、刺激性はるかに高いです。この記事が書かれた当時は、北米で大量のTEAが使用されておりました。しかし、それ以外の世界各国では覆いで困った造型機と一緒にDMEAが使用されております。現在ではジメチルイソプロピルアミン(DMIPA)とジメチルプロピルアミン(DMPA)が一般的に使用されています。それぞれの特性はDMEAとTEAの中間に位置し、反応性と臭気のバランスが取れた魅力的な代替品となっております。アミンを扱ううえで重要なこととして、引火点が低いことです。可燃性ということは、ガソリンを扱うのと同じように注意を払い取り扱う必要が有ります。

	DMEA	DMIPA	DMPA	TEA
蒸気圧 (液体 20°C)	435 mm	142 mm	129 mm	54 mm
重量%アミン	51.1	24.0	22.1	11.7
Ft ³ N ₂ / lb. Amine	13.2	43.7	48.5	103.5
Ft ³ N ₂ / 10 cc Amine	0.20	0.69	0.76	1.67

表 1. 21°C 1 気圧下でのアミンガスの比較

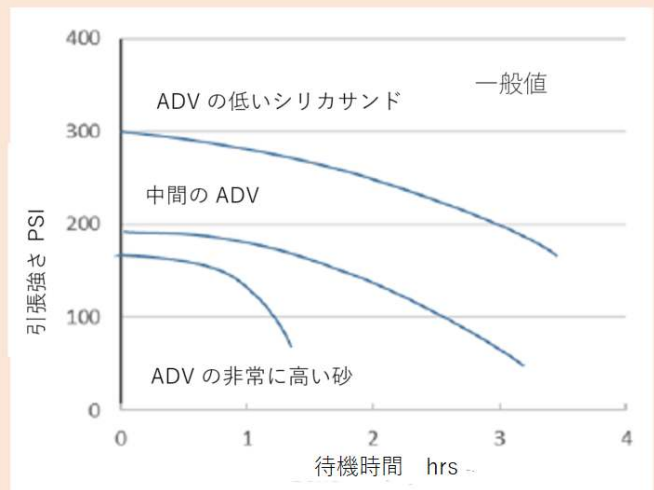
TEAは、造型機に送り出し、硬化させるのに、DMEAに比べ7.8倍の不活性ガスか空気を必要とします。アミンの使用量や硬化速度は、金型のベントと中子/主型の形状に大きく依存します。実験室での実験では、わずか45gのアミンで1tの砂を硬化させることができます。しかし実際には、362~906gのアミンが目標値です。触媒ガスの加熱、アミンを供給する配管の加熱や外気の断熱、パージェアーの加熱によりサイクルタイムの短縮に繋がり、中子/主型を効率よく硬化させ、アミンの使用量を最小化させることができます。アミンを供給する配管を加熱する場合、気化アミンガスが液体にならないようするために、ジェネレーターと中子/主型の入気プレナムを14°C(25F)上昇させる必要が有ります。

アミン触媒の構成成分

PUCB 法は一般的に中子造型に使用されるすべての砂で適用できます。酸消費量が高い珪砂やオリビン砂は可使時間が短くなります。可使時間が短い砂というのは、このプロセスの最もネガティブな要素です。したがって、温度が高い砂、ADV、含水率、ブローエアー、湿度が可使時間に大きな影響を与えるので、そこも考慮にいれなくてははいけません。

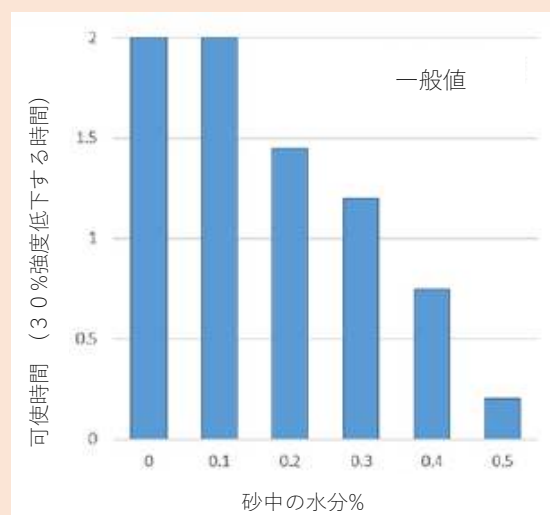
特に砂の温度には注意が必要です。全てのバインダーの反応は、温度によって大きく影響され、PUCB バインダーは 10°C(18F)の温度変化で反応が 2 倍になったり、1/2 になったりします。理想的な砂の温度は 20°C~30°C(70-85F)です。温度が低いと混合効率が低下し、硬化時間が長くなりますが、可使時間は向上します。温度が高いとサイクルを短くできますが、砂の可使時間は短くなります。同様に、アルカリ性の不純物が多い場合や塩基性の砂は、可使時間が短くなりますが、酸性の不純物は図 2 のように可使時間を向上させます。

図 2. 塩基性の不純物を含んだ砂 (ADV・pH にて判断)は可使時間が短くなります。



砂に含まれる水分は引張強度を低下させ、可使時間を短くします。図 3 は水分による影響を示したものです。室温 20°C(70F)での PUCB プロセスでは最大 0.2%の湿気は許容されますが、31°C(90F)を超えた砂の場合、造型が正常に機能するには水分を 0.1%未満に保つ必要があります。

図 3. 砂に含まれる湿気は引張強度を低下させ、可使時間が短くなります。



Part 1 と Part 2 のバインダーはそれぞれの供給システムを通して、別々もしくは同時に砂に入れます。バインダーの割合は金型から中子/主型を抜型し、中子のハンドリング性やセットする工程で問題のない強度を基準とします。通常、鋳鉄で、洗浄・乾燥した砂で、小さく細長い中子を造型する場合、合計 1.5% のバインダー添加量で使用されます。アルミ合金向けで、大型の中子を造型する場合は、0.8% という低い添加量でも造型ができます。50 : 50 の割合で混練した時、樹脂成分が完全に反応するようになっておりますが、多くのユーザーは特定の目的で、比率を変えて使用します。設備機器メーカーはサンドヒーター、バインダー添加システム、重量制御の混練砂供給システムを設計し、適切な量の材料を供給するだけでなく、完全に自動化されています。これらのシステムは気候の状況に基づいて、樹脂や触媒の添加量を調整することにより、労働力の削減と可使用時間の制御を可能にします。パラメータに基づくコンピューター制御は、ノーベークバインダーと関連していますが、この技術はコールドボックスシステムに適用するとき、同じコストと質の利点が得られます。また、混練砂の処理能力は非常に大きいため、コンピューター制御の監視・配送を大容量のコールドボックス用途に適用した場合、一般に投資回収期間は短期間で済みます。

ブローサイクル

ブローマガジンから金型へ砂を運ぶブローエアは中子造型工程において短い時間です。この時間ですが中子型を完全に充填するのに必要な最低限の時間です。ブロー時間を長くしても中子の密度は上がるわけではなく、むしろそれは逆効果となります。ブロー時間を長くすると、樹脂が拭き取られ、しみつきの原因となります。PUCB で必要なブロー圧は、一般的に熱硬化で使用される圧力より大幅に低くすることができます。最小限のブロー圧は樹脂の付着を抑え、清掃の手間を減らし、金型の寿命を延ばします。ブロー時間と同様にブロー圧はできるだけ低く抑えることが必要です。(241kPa~310kPa の範囲(35~45psi))

ガスとパージサイクル

触媒ガスの初期圧力はできるだけ高くする必要がありますが、ガッシングベント直下の中子/主型表面の穴にブローはしてはいけません。これをするためには、金型へのアミンガスの最初の注入は、比較的低い圧力で行い、その後急速に圧力を上げる必要が有ります。エアパージは見切面で中子型が開かず、シールから漏れない最大圧力で使用する必要が有ります。入気プレナムの温度が 68°C~80°C(154~175F)間でパージエアーを加熱することは大きな利点があります。図 4 のような装置で作り出した温めたパージエアーは始動前の金型の温め、最初の樹脂の蓄積を最小限に抑えるために、金型が空の状態で行う必要が有ります。起動時に冷えていると、しみつきの大きな原因となります。工場に人が来る前にスタートアップするタイマーを設定することで、簡単に自動化することが出来ます。

図 4, パージエアーヒーター



ラストラスカーボン

PUCB は炭素含有量が高いため、注湯時にラストラスカーボン(すす)が過剰に発生することがあります。ラストラスカーボンは砂と金属の間に入り込むことで、鋳肌面を綺麗にすることが出来ますが、過剰であると、表面にしわの要因となり、ラストラスカーボン欠陥と呼ばれる欠陥が発生することがあります。ラストラスカーボンは主型内で還元雰囲気を作り出し、ペネトレーション欠陥や生砂系では塗型不良に繋がります。PUCB の中には、鋳造時にラストラスカーボンの量を減らすように特別に配合されたりもします。ラストラスカーボンの量は、樹脂成分の低減、注湯温度の上昇、注湯時間の短縮、中子や主型のベントの改善、1~3%(BOS)酸化鉄の添加、キャビティ内の酸化雰囲気を作ることによって制御することが出来ます。鋳鉄において、黒および赤の酸化鉄を 2~3%(BOS)添加することが推奨されています。ですが残念なことに、酸化鉄の添加は中子や主型の強度特性に悪影響を及ぼすことがあります。中空の球状でできた黒色の酸化鉄は、強度低下を最小限に抑え、鋳鋼工場において成功を収めています。

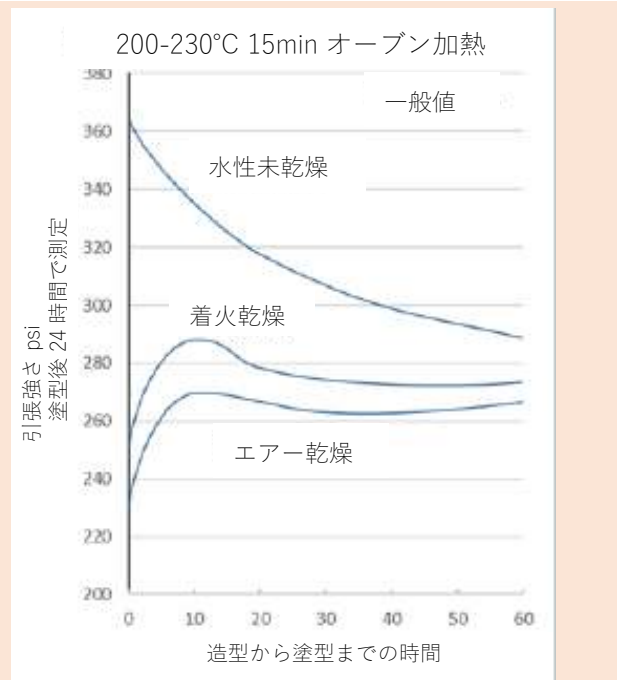
砂添加剤

PUCB 法では、特定の砂添加剤を使用することで、特定の鋳造欠陥を抑えることができます。5~10%の添加だと、石膏タイプの添加剤はペネトレーションや膨張による欠陥に有効であることが証明されています。鋳鉄や真鍮の鋳物のベーキング欠陥は、独自の粘土/砂糖ベントの 1~2%BOS の添加、もしくは酸化鉄の 1~2%添加で大幅に低減することが出来ます。わずか 0.25%の赤色酸化鉄で、ピンホール欠陥がなくなることが示されています。赤色または黒色の酸化鉄を 1~3%添加すると、ペネトレーションと同様にラストラスカーボンを最小限にすることができます。

塗型剤

PUCB 法で製造された中子や主型は塗型することが可能です。水性塗型は、抜型後、出来るだけ早く塗布し、十分に乾燥されたオープンで直ちに乾燥させる必要が有ります。アルコール塗型は、中子が最低 10 分間硬化させた後に、塗布する必要が有ります。図 5 では、着火乾燥の塗型を施すことで、強度の低下を最小限に抑えているのに対し、水性塗型を施すと、強度が低下しています。最近のバインダーの配合は、水性塗型でも強度劣化が大幅に改善されています。

図 5, 引張強度に及ぼす塗型の影響



砂再生

PUCB の中子や主型から出た砂は、機械的、熱的に容易に再生することができます。機械再生では、樹脂のコーティングが強くないため、砂の表面から容易に除去することが出来ます。焙焼再生ではバインダーの有機的性質により、焼き切る燃焼プロセスに加わります。

環境問題・規制

大気汚染防止法とオゾン層破壊化学物質の使用に関する規制によって、PUCB バインダーとコールドボックス用離型剤の開発は推進されてきました。VOC 制御と **タイトル V** の許可に関して、光化学反応性のない新しい PUCB バインダーが開発されました。この PUCB バインダーは、芳香族系溶剤の使用量を減らし、VOC の制御技術の必要性を減らすことが出来ます。加えて、外部離型剤の必要性を減らし、耐湿性・水性塗型プロセスとの適合性を向上させ、バインダーシステムの炭素含有量を減らす為に必要な高い性能特性を有しています。

PUCB プロセスでは、砂混練時の VOC 管理、作業場でのアミンの管理、オゾン層を破壊する外部放出剤の排除、アミンの処理、使用済みスクラバー溶液の廃棄やリサイクルなど、環境に関する問題があります。これらの問題は非光化学反応性の PUCB バインダーの使用や湿式充填塔スクラバー、内部放出特性を持つバインダー、オゾン層破壊キャリアや VOC を含まない外部放出剤、使用済みスクラバー溶液からのアミン触媒のリサイクルによって対処することが出来ます。PUCB バインダーが特定の鑄造プロセス用に開発されていれば、これらの問題全て生産性や鑄造品質を犠牲にすることなく対処することが可能です。

結論

PUCB プロセスは生産性の利点を失うことなく、より良い環境要件に適合するように変化を常にしております。セクション B では、繊細な運用パラメータの理解し、より早く、より綺麗に運転させる調整方法について調査します。PUCB 法をしっかりと理解することは必ず生産性や問題の減少に繋がります。

問い合わせ先:
ASKケミカルズジャパン

info.japan@ask-chemicals.com

ASKCHEMICALS



ASKケミカルズのホームページ:
www.ask-chemicals.com/jp

