

Authors: P. R. Carey & J. Archibald



Technical Paper

第9部：アクリル-エポキシ/SO₂ コールドボックスプロセス

サンドバインダーシステムに関する最新情報を満載した全13回の連載の第9部。

コールドボックスプロセスとは、鋳物砂の中子や鋳型を常温で成型することである。

砂の表面に均一に塗布され、中子型と呼ばれる箱に充填された樹脂バインダー膜を硬化（重合）させるために、気化またはガス状の化学物質を触媒または共反応剤として使用する特殊技術である。硬化が完了すると、砂の一粒一粒が強固に結合される。

コールドボックスプロセスには、いくつかの種類があります。いずれも熱硬化性樹脂を使用し、さまざまな触媒や共反応剤を併用する。ここでは、主に二酸化硫黄（SO₂）ガスを硬化剤とするものと、アクリル-エポキシ樹脂を硬化剤とするものを取り上げる。

SO₂ プロセスの評価

"オリジナル"SO₂ プロセス - "SO₂ プロセス"と呼ばれる SO₂ ガス入りバインダーシステムはいくつかあります。1975年にヨーロッパから初めて米国にもたらされた。Sapic プロセスと呼ばれるこのシステムは、フェノール変性フランバインダーとシラン添加剤を使用し、ハンドリング性を向上させた。

しかし、このシステムでは、樹脂のしみつきによる中子/主型の硬化が過剰で、金型を 52°Cに温め、砂の温度を 27~38°Cに制御し、パージェアーを少なくとも 104°Cに加熱しなければならないという生産性の問題が常に発生していたのです。フラン/SO₂中子が硬化すると、樹脂コーティングの色が黒に変わり、重合した部分がはっきりとわかる。

やがて、フラン樹脂の代わりにエポキシ樹脂を用い、過酸化物の種類を変えることで、より硬化特性を制御しやすく、鋳造性も向上するシステムが得られることがわかった。現在も一部の鋳造工場では、シェイクアウトを考慮したフラン/SO₂系を使用していますが、ほぼ完全にアクリル-エポキシ/SO₂ (A-E/SO₂) 系に置き換わっています。

フリーラジカルキュアリング (FRC) プロセス

フェノール変性フランやエポキシの代わりにアクリル樹脂を使用したもの。1983年頃に導入され、業界最速の硬化システムとなった。しかし、サイクルスピードが速いにもかかわらず、鉄系鋳物を製造するには十分な熱間強度がなく、大型のアルミ鋳物でさえ問題があることが判明した。

しかし、このシステムをエポキシで改良すれば、十分な熱間強度が得られるのではないかと考え、その通りになった。アクリルをエポキシで改質すると、硬化速度が少し犠牲になるだけで十分な熱間強度が得られる。しかし、エポキシ/SO₂システムを販売している会社の特許の関係で、使用するエポキシの量に制限があった。

また、エポキシ/SO₂系をアクリルで改質すると、硬化サイクル、ハンドリング強度、抜型強度が向上することがわかった。しかし、皮肉なことに、アクリル/SO₂システムを販売した会社は、エポキシを改質するために使

用するアクリルの供給を制限するシステムの特許を取得していたのです。法的に使用できるアクリルの量は、エポキシ/SO₂システムまでの十分な抜型強度とハンドリング強度を得るには不十分であった。

したがって、エポキシ系はアクリルの割合が多くないとダメで、アクリル系はエポキシで相当量変性しないとダメなシステムだった。

A-E/SO₂ コールドボックスプロセス

一方のバインダーに重要な成分が含まれていないと機能しないというジレンマを解決するために、2つの技術を組み合わせることにした。1983年、アクリル系を販売していた会社が、エポキシ系を製造していた会社から特許権を譲り受けました。これが「アクリル-エポキシ/SO₂システム」の誕生である。導入以来、このシステムは casting 業界で最も汎用性が高く、サイクルの早いコールドボックス用中子/主型造型システムとなった。

A-E/SO₂ 樹脂

このバインダーシステムは、アクリル樹脂（ガラスに代わる飛散防止透明プラスチックとして有名）とエポキシ樹脂（優れた接着性で知られる）という、明確に異なる2つの樹脂で構成されています。この2つの樹脂の組み合わせにより、互いの欠点を補い合い、相乗的な物性を実現している。

アクリルは、剛性、硬度、速硬化をもたらす。迅速な中子の抜型、粗い取り扱い、取出し時のたわみ防止に必要な剛性を提供する。また、排砂性や再生性の向上にも寄与する。

エポキシは、強靱性、耐摩耗性、優れたハンドリング性に寄与する。エポキシの優れた凝集性・接着性により、砂のコーティングと砂粒の結合の両方に優れたメカニズムを提供する。難燃性に優れているため、熱間強度に優れ、鋳物の鋳肌がきれいになる。エポキシ樹脂の中子・主型造型の利点には、金型からの優れた離型性と速硬化速度がある。エポキシ樹脂の比類なき耐湿性は、中子の保管を容易にし、湿度劣化を低減する。

2つの樹脂を1つのバインダーに配合することで、コールドボックスシステムの中で最も高い強度、混練砂の可使用時間は最も長く、最も優れた鋳造特性を持つシステムが誕生しました。また、樹脂配合担当者には、特定の中子/主型の造型、取り扱い、鋳造特性を最大化するために配合できる2つの材料が提供されます。作業には、特定の作業に合わせてカスタマイズできるシステムを提供します。

システムの特徴

A-E/SO₂ プロセスは、2成分系をベースにしています。パート A はエポキシ樹脂で、有機ヒドロペルオキシドとブレンドされています。パート B はアクリル樹脂、エポキシ樹脂、添加剤、そして（場合によっては）溶剤で構成されています。砂は2つの成分でコーティングされた後、A-E/SO₂ プロセスは2成分系をベースにしています。パート A はエポキシ樹脂で、有機ヒドロペルオキシドとブレンドされています。パート B はアクリル樹脂、エポキシ樹脂、添加剤、そして（場合によっては）溶剤から構成されています。砂は2つの成分でコーティングされると、SO₂ ガスを吸収する。SO₂ は共反応剤として働き、この重合反応の段階で硬化反応の一部となる。

アクリル成分は素早く完全に硬化し（システムに初期のハンドリング強度を与える）、エポキシはゆっくりと反応する（システムに良好な離型性と最終的に良好な熱間強度特性を与える）。

特に、水や窒素を使用しないため、混練砂をほぼ無期限に保存できる。また、砂の種類を選ばないのも特徴である。

バインダー添加量は 0.5~2% で、1.1% が一般的である。バインダーは、特定の金属に適合し、個々のユーザーのニーズを満たすために、いくつかの異なるバージョンが調合されています。例えば、鉄や鋼には、優れた耐ベタリングとあらわれが起きにくい熱間強度の高いバインダーがあり、アルミニウムやその他の非鉄金属に使用できるシステムもある。特定のバインダーの配合により、良好な排砂性と中子の保存性が改善されます。ガス欠陥を減らし、揮発性有機化合物（VOC）規制に対応する、無溶剤バージョンのシステムもあります。

中子／主型造型

砂は 2 つの樹脂成分でコーティングされた後、エアーベントを配置した金型に吹き込まれ、SO₂ でガガッシングされる。

設備メーカーは、バインダーを硬化させるために SO₂ と窒素（N₂）をブレンドした様々な新しいガッシング装置（図 1 参照）を提供している。SO₂/N₂ のブレンドにより、SO₂ の使用量を少なくすることができ、中子/主型に残留する SO₂ 量を減らすことができる。

図 1 . SO₂/N₂ ガス発生装置(A-E/SO₂ プロセス用)



SO₂ ガスに続き、乾燥空気によるパージが行われる。パージエアーは SO₂ を金型全体に行き渡らせ、完全に硬化させた後、砂に残留している A-E/SO₂ ガスを洗い流す。パージエアーを加熱することで、より効率的に SO₂ を砂から金型外に排出させることができる。

中子/主型からパージされた SO₂ ガスは、図 2 に示すような充填塔スクラバーに送られる。スクラバー雰囲気に入れた SO₂ はスクラバー内で 5% 濃度の水酸化ナトリウムと反応し中和される。中和反応の生成物は、硫酸ナトリウムの水溶液である。スクラバーから排出される硫酸ナトリウム水溶液は pH8.5 に制御されており、通常、自治体の下水道への排出が可能である。

図2. 充填塔スクラバー
(A-E/SO₂ から発生する SO₂ ガスの中和)



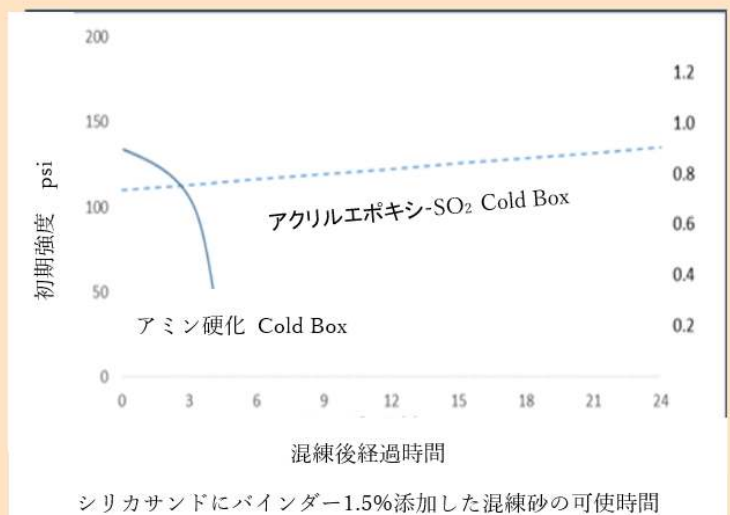
中子／主型の造型特性

E-A/SO₂ 中子造型機とスクラバーの間に砂回収装置を設置することがよく推奨される。A-E/SO₂ 法の最大の利点は、混練砂の可使時間がほぼ一定であることだ。

一度混練した砂は、SO₂ にさらされるまでは何の反応も起こりません。混練砂は、ミキサー、砂ホッパー、ブローマガジンで固まることはありません。アクリルエポキシ混練砂は、ホッパーの側面を滑り落ち、固着物を残さないため、ホッパーの清掃を最小限に抑えることができるのが特徴である。

図3に示すように、強度の低下がほとんどないため、砂の流動性、ブロー性が一定に保たれる。このため、廃棄中子が大幅に減少し、ブロー圧が下がり、中子と主型の密度が均一になり、バインダーの使用量も減少する（弱くなったねっとり砂を補うためにバインダーレベルを上げる必要がないため）。使用可能な可使時間を過ぎた砂で中子をブローしないため、廃棄中子が減少する。ある鋳物工場では、ホットボックスから A-E/SO₂ に変更したところ、中子不良率が 7.7% から 2.2% に減少したと報告しており、別の工場では、フェノールウレタンコールドボックスから AE/SO₂ プロセスに変更したところ中子不良率が 4% から 1% 未満に減少したと説明している。

図3. 中子の樹脂システムの可使時間による引張強さの低下



混練砂の特性が変化せず、その結果、中子強度が一定であるため、生産の遅延や工場の長期停止後でも容易に立ち上げることができる。製造工程を瞬時に開始・停止することができるため、特に同期生産に有効である。また、ブローマガジンやホッパーから混練砂を抜く必要がないため、立ち上げの遅れや停止時間の延長がなく、大幅な省力化・生産性向上がはかれる。

塗型剤の塗布

同期生産とジャストインタイム納入の両方において、A-E/SO₂ のもう一つの魅力は、金型から取り外した後、すぐに鑄造や塗型工程に対応できる中子/主型を用意できることである。塗型剤の種類や塗布方法は、ほぼすべて対応でき、粉体、アルコールまたは水性塗型剤は、どぶ漬け、はけ塗り、スプレー、および流し込みと組み合わせ使用することができる。

水性塗型を使用する場合は、パターンから取り出したらできるだけ早く中子/主型に塗布し、直ちに乾燥させ、最大風量でオープン乾燥湿度を低くし、温度は 93~177°C の範囲にする必要がある。温度と湿度をできるだけ低く保つことで、中子や主型の破損が少なくなり、鑄造特性が向上する。

塗型乾燥炉

乾燥炉は、最大風量と最低温度で塗膜をすばやく乾燥させるように設計製作する必要がある。赤外線または石英ヒーターで砂の表面から塗膜を「加熱」できる「予熱ゾーン」を備えていた方が良い。対流電熱部は、湿度を最小限に抑えるため、空気交換を最大限に行いながら最低温度を維持する必要がある。炉で乾燥させた中子や主型は、室温になる前にハンドリング強度が低下するため、最後に冷却ゾーンを設けて、高温の中子のハンドリングによる破損を減らす必要がある。

中子/主型の保管特性

A-E/SO₂ の中子/主型の保管特性は、他のコールドボックスプロセスと同等かそれ以上のものです。バインダーシステムは高温の影響を受けますが、コールドボックスシステムの平均以上であり、事実上すべての中子/主型を環境の影響なく保管できる。

鑄造特性・用途

A-E/SO₂ システムは、鉄系および非鉄系の鑄造に優れた特性を発揮します。水を含まず、新システムの一部は無溶剤です。無溶剤系は、熔融金属がバインダー中の水分や溶剤と接触することで発生するガスによる欠陥の可能性を低減することができます。

A-E/SO₂ プロセスは、アルミ合金、鑄鉄、鑄鋼を製造するために使用される中子と主型の生産に使用されている。それは単純なものから複雑なものまでに対応している。用途としては、モーターブロック、ディーゼルエンジン用シリンダーヘッド、ポンプ部品、吸排気マニホールド、ステアリングギア部品、ピストン、ディスクブレーキローター、ボイラー鑄物、構造部品などがあります。

A-E/SO₂の化学組成は、すべての鑄造溶湯に適合している。バインダーの元素は、炭素、酸素、水素で構成されており、中子/主型は硬化後に少量の硫黄を含んでいるが(0.02~0.025%)、それでも生砂やスルホン酸触媒のノーベークシステムと比較して3分の1以下に過ぎない。残留硫黄の量は、バインダーの硬化に使用したSO₂の量に依存します。完成した中子/主型に残留するSO₂量を減らすために、より少ないSO₂で済むシステムの開発に取り組んでいるところである。

窒素を含まないので、酸化鉄などの窒素除去剤を砂に混ぜる必要がない。

もちろん、バインダーの分解時に発生するガス量を最小限にするため、樹脂の使用量を最小限にすることも重要であり、A-E/SO₂は、業界最低レベルのバインダー量で操業できる。砂の重量に対して0.5%という低レベルで、非常に複雑な鑄物を作ることができる。中子が複雑で、良好な砂の流動性、ハンドリングのための高い引張強度、ベンチライフの延長が必要な場合、低いバインダーレベルは特に重要です。バインダー添加量が重要であっても、適切なガス抜きの実施、適切な中子形状設計、および正しい塗型の手順によって、潜在的なガス欠陥を最小限に抑えることも同様に重要である。

中子のたわみ

A-E/SO₂ バインダーは、主型内の中子のたわみを軽減するために再調合することができる。A-E/SO₂は、アクリル/エポキシの比率を変えることで、金型温度でのたわみを最小にするように配合することができます。

排砂工程

A-E/SO₂は排砂時の鑄物温度を177-232°Cに制御すると、最高の排砂特性を発揮する。この温度範囲での排砂により、砂の除去率を最大80%まで向上させることができる。これにより、鑄造技術者はジャストインタイムまたは同期生産システムで中子を排砂するよう鑄造工程を設計することができる。また、砂出し時間や残砂を削減し、鑄造工程の合理化を図ることができる。

このシステムは、以下のプラス面もある。

- 窒素に関連する欠陥の防止。
- ホルムアルデヒドを使用しないため、従業員の安全性が向上し、OSHA規格を容易に遵守できます。
- 砂ホッパー、砂マガジン、ブローチューブ、サンドミキサーの清掃にかかる非生産的な労働力を排除する。
- 優れたシェイクアウト特性とホット・ティアの可能性の低減。
- ベーニング欠陥の減少または除去。
- 混練砂を保持する装置の起動・停止が不要なため、生産性が向上する。
- サンドベンチの寿命が延びるため、中子や鑄型の品質が安定する。

砂の再利用と再生化

生型砂

A-E/SO₂の排砂は、生砂系との物理的・化学的相性に優れています。樹脂は鑄造時に比較的よく燃焼するため、生砂システムへ投入される砂はLOI（灼熱減量）値が低くなっています。バインダーは窒素を含まないので、再生砂に窒素が蓄積される心配がありません。

機械的再生

A-E/SO₂バインダーは、機械的な再生が容易です。砂粒上に残る光沢炭素の量が比較的少ないため、再接着強度が高く、また窒素含有量がゼロのため、再生砂に窒素が蓄積される心配がありません。

焙焼再生

焙焼再生は、砂に残った有機物を除去するため、採用されることが多い。そのため、LOIを最小化し、ガス関連の欠陥を抑制することができる。

A-E/SO₂砂の焙焼再生には、特別な問題はない。有機バインダーであるため、砂から燃焼する際に、燃料として働くことがある。ノーベーク作業や金型鑄造の鑄物工場からの排砂は、機械的および熱的に容易に再生できる。

最新の焙焼再生装置は、バインダー分解生成物が燃焼中に二酸化炭素、一酸化炭素、水に完全に変換されるように設計されており、それによってVOC排出の可能性がなくなる。

環境面での効果

鑄造業界では、金型鑄造やアルミ砂型鑄造の用途が増える中、A-E/SO₂は、これらのプロセス用にイソシアネートやホルムアルデヒドを含まない中子システムを提供する。これは、他の有機コールドボックスプロセスと比較して大きな利点がある。

A-E/SO₂プロセスは、世界中の100以上の鑄物工場で中子や鑄物を生産している。その利点は十分に証明されているが、SO₂ガスの取り扱いと制御のために、このプロセスの導入には消極的になりやすい。

労働者の暴露および管理

二酸化硫黄は刺激的な臭いがあり、臭気の閾値は0.5 ppm未満です。従業員の暴露は、8時間の時間加重平均で2 ppm未満に制御する必要があり、15分間に5 ppmを超えてはならない。このレベルは低いものの、フェノールウレタンのコールドボックスプロセスで使用されるアミン触媒に推奨されるレベルと同様。これは、熱硬化型ホ

ットボックスの作業から排出されるホルムアルデヒドの管理に必要なレベルよりかなり低い。さらに、SO₂は刺激臭があるため、ユーザーはコールドボックスガスの密閉と封じ込めに注意を払う必要がある。

SO₂の管理については、いくつかの金型マニュアルやアメリカ鋳造者協会の会報で発表された産業衛生評価で十分に文書化されている。見切り面へのダブルシールの設置、適切なシール硬度の選択、適切なメンテナンスなどの基本的な管理により、硬化やパージサイクル中の洩れ発生を防止できる。

作業者がSO₂にさらされる可能性がある場所としては、他に中子保管庫がある。金型から排出された後の中子や金型に残留ガスが残っている可能性がある。造型されたばかりの中子や主型からのSO₂曝露を減らすために、2つの方法が有効であることがわかり、過去30年以上にわたって利用されてきた。1つ目は、SO₂ガスに窒素を混合するブレンダーを使用する方法である。これにより、A-E/SO₂中子や主型を硬化させるための幅広いSO₂/N₂ブレンドが可能となり、ガッシングサイクル完了時の中子への残留SO₂が大幅に減少した。もう一つは、バインダーの改良により残留SO₂が少なくなったものです。この2つの方法を組み合わせることで、残留SO₂を最大個人暴露レベルである2ppmよりも十分に低くできる。混合SO₂および窒素を使用する場合、鋳造工場は混合されている濃度を測定する必要がある。これは、中子ガス流の赤外線検査を使用することで達成できるかもしれない。

砂の廃棄

サンドミキサー、サンドホッパー、サンドマガジンの清掃から発生する廃棄物の流れがない。混練砂の廃棄や洗浄剤の廃棄は問題ない。それでも、A-E/SO₂システムで硬化させた中子と未硬化の混合砂は、連邦有害物溶出試験法(TCLP)の基準で試験されている。その結果、未硬化の混練砂と硬化した廃棄中子は、金属と有機物に関する米国のガイドラインを超えないことが判明した。

大気への排出量

鉄系および非鉄系鋳物製造時のA-E/SO₂プロセスからの大気放出量を、フードスタック調査により測定した。図4に示す装置を用いて、注湯時および冷却時に発生する分解生成物の種類と量を把握し、定量化している。

図4. フードスタック装置の外観とガス気流
サンプルポート



フードスタック法は、点発生源ガスを収集するための公認の方法である。この方法では、鑄造後 24 時間未満の主型から空気中の分解排出物を収集することが求められている。フードスタック試験では、1427°Cのクラス 30 ねずみ鑄鉄を点火源として使用し、サンプリングは注湯の完了後直ちに開始される。

基本的にすべての排出ガスは、適切なサンプリング装置を備えた煙突から吸い上げられる。フードの底にある放出ガスの希釈を最小限に抑えるため、可変速ファンを使って一定の流速を維持する。気流のサンプリングは、スタックサンプリング用に開発された方法を用いて行われている。

フードスタック調査中に測定された分解生成物の濃度は、従業員の暴露を表すものではなく、作業場の暴露限界と比較されるべきではない。しかし、このデータは、注湯および冷却中に見られる潜在的な放出率の近似値を提供するために外挿することができる。

結 論

鑄造業界では、熱硬化プロセスからコールドボックスシステムへの転換が日常的に行われているが、その理由は寸法精度と予測可能性が向上するためである。また、加熱しない金型工程は、エネルギーを節約し、より良い作業環境にも貢献する。しかし、新しい鑄造設計で生産性の高い精密砂型鑄造法が求められた場合、A-E/SO₂プロセスは、コスト削減、鑄造生産の合理化、現在または予想される環境規制を満たす、または上回るという理由で、ますます多く選ばれるようになってきている。

参考文献

図 1 & 2: Gaylord Foundry Equipment Inc.

図 3 & 4: ASK owned pictures

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

