

有機、無機鋳型の熱拡散率およびそのAl合金のミクロ組織に及ぼす影響

概要

本稿は、鋳造用主型および中子の生産に使用されるポリウレタンコールドボックスバインダーシステム (PUCB) およびシリケートベースの (INOTEC™) の諸特性を、比較論的観点から概観する。両バインダーシステムの化学成分、鋳型造型法および硬化メカニズムを比較し、さらに無機バインダーの優位性に焦点を当てつつ、性能ならびに環境および経済性について論じる。

また、バインダーシステムがアルミニウム (Al) 鋳物のミクロ組織に及ぼす影響は極めて重要でありこの点についても検証する。有機と無機バインダーがそれぞれAl溶湯の凝固、そしてミクロ組織の特性に与える影響とはどのようなものか？ この研究プロジェクトの目的は、有機と無機系バインダーで造型した鋳型の熱拡散率が、Al溶湯の冷却率と凝固時間、ならびに鋳造されたAl合金鋳物のデンドライトアーム間隔にどのように影響するかを観察することにあった。そして、INOTEC™鋳型 (無機バインダーシステム) の場合、冷却速度が速く凝固時間がより短くなりデンドライトアーム間隔の短縮と相関することが認められた。

1. ポリウレタンコールドボックスプロセス (PUCBプロセス)

高度に複雑かつ薄肉設計の鋳造部品、特に軽合金 (例: Al低圧鋳造) の鋳造においては、バインダーシステムの選択が非常に重要となる。

使用するバインダーシステムは、技術的、経済的、そして生環境等諸要素に対して決定的影響を及ぼすからである。ポリウレタンコールドボックスプロセス (PUCBプロセス) は、今日、有機中子生産においては最も広く使用されている造型法である。この中子、主型用造型プロセスは、鋳型骨材 (例: 珪砂) をフェノールホルムアルデヒド樹脂とポリイソシアネート誘導体をバインダーとして、第三級アミンの触媒作用により硬化させる。この硬化反応は、高オルソ配向フェノールレゾールの末端メチロール基 (1) とポリイソシアネートのNCO基 (2) が重付加してポリウレタン (3) を生成するものである。

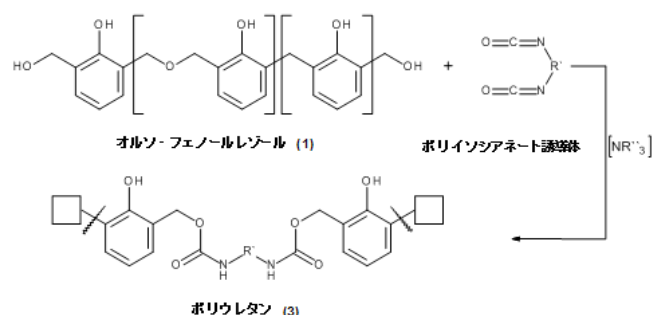


図 1. フェノールホルムアルデヒド樹脂とポリイソシアネート誘導体がウレタン結合を形成する反応



有機、無機鋳型の熱拡散率およびそのAI合金のミクロ組織に及ぼす影響

Copyright 2012 American Foundry Society

一般的なPUCBシステムは、上図から分かるとおり3成分システムであり(図2)、第1成分は約50-55%のフェノール-ホルムアルデヒド樹脂と約45-50%の溶剤、第2成分は主成分のポリイソシアネートと15-30%の溶剤とからそれぞれ成っており、第3成分は反応触媒として作用する第三級アミンである。第1および第2成分によく使われる溶剤としては芳香族および脂肪族系溶剤、ならびに極性エステル溶剤や脂肪酸誘導体などがある。

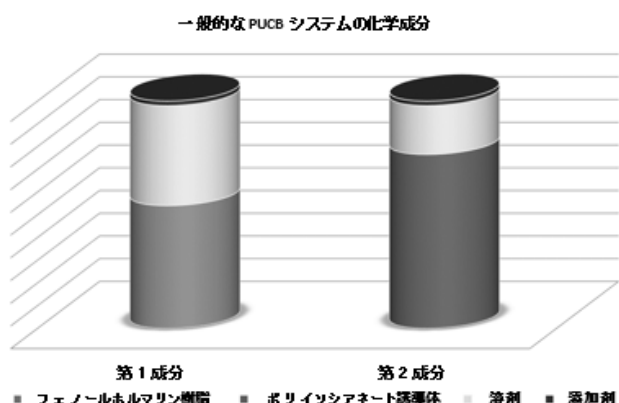


図2. 一般的なPUCBバインダーシステムの化学成分

多成分系バインダーシステムであるPUCBバインダーによる中子製造プロセスは、バインダーの化学成分がために、環境面における欠点を有する。中子製造および貯蔵の段階で、既に揮発性有機化合物(VOC)として排出物と臭気を発生するが、これらはバインダーの第1,第2および第3成分に含まれているものである。注湯、冷却および型ばらし工程においては、鋳型中の溶剤ならびにポリウレタンの網目構造が熱分解により、BTX(ベンゼン、トルエン、キシレン)、NOX(窒素酸化物)系排出物および大気汚染物質を発生する。完全に分解されない有機成分は、凝縮物、タール、あるいはススとなって、温度が低い鋳型、あるいは鋳造用金型の表面に沈着、堆積する。

これが結果として、鋳造用金型清掃およびメンテナンスコストの上昇、そして生産性低下につながるのである。ただ、近年、PUCBバインダーは、第1、第2成分に特殊な溶剤を使用するなど改良開発がなされ、中子造型、貯蔵、および注湯工程における有害物質の排出量低下を図っている(例: ECOCURE技術; ASK Chemicals GmbH) [1]。しかしながら、経済的優位性においてPUCBプロセスが他プロセスを圧倒していることは明らかである。適度な設備投資によって、中子造型を加熱することなく、高い造型サイクルで経済的な鋳型生産が可能なのである。PUCBバインダーシステムは、添加量が低くても鋳型の機械強度が高いので、造型工程(造型、取り扱い、貯蔵)の全般にわたって高度な自動化を図ることが可能で、その結果として生産性および費用対効果の向上を実現している。

2. INOTEC™プロセス

ASK Chemicals GmbHによって開発されたINOTEC™技術は、既存の有機中子造型技術に替わる極めて省資源的かつ環境に優しい造型プロセスである。この造型法は、主としてアルミニウム製シリンダーヘッドとクランクケースの低圧鋳造用中子の高生産性造型技術として確立している。

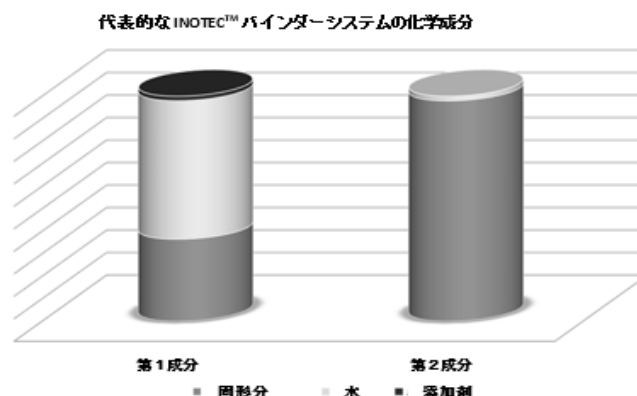


図3. 代表的無機バインダーシステムの化学成分

有機、無機鋳型の熱拡散率およびそのAl合金のミクロ組織に及ぼす影響

Copyright 2012 American Foundry Society

INOTEC™プロセスは2成分バインダーシステムである。第1成分 (INOTEC™バインダー) は変成アルカリシリケート水溶液であり、第2成分 (INOTEC™プロモーター) は、造型された鋳型の諸特性(例えば、初期強度、熱間安定性等)に大きな影響を与える合成、もしくは天然鋳物粉の混合物であるといえる (図3)。

無機鋳型 (主型、中子) の生産は、耐火骨材 (例: 珪砂) と無機バインダーシステムの混合物を130 - 200°Cに加熱された金型内で硬化させ、100°C以上の加熱エアーを通過することによって行う。物理的および化学的作用による硬化のメカニズムは、まず鋳型材料から水が蒸発し、さらに熱によって開始される脱水反応によりSi-O-Si結合が生成する重縮合によってSiO₄の四面体が三次元網目構造を形成するものである [2]。

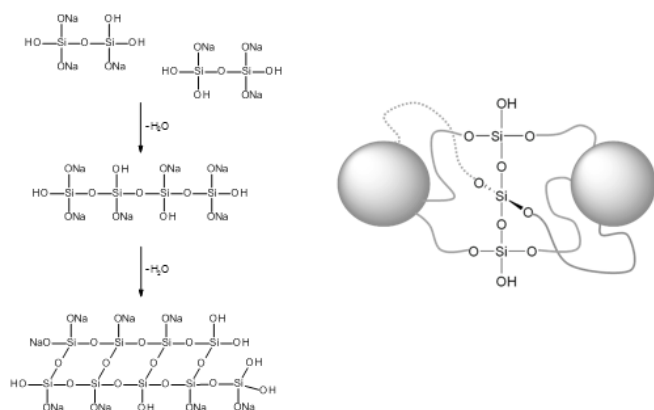


図4. SiO₄の3次元網目構造を形成する重縮合反応 (左図) と、INOTEC™プロモーターの網目構造形成成分がシリケートの網目構造と形成する結合の概略図 (右図)

シリケートのアルカリ水溶液 (第1成分) には、単量体、2量体、およびポリシリケートアニオンが、その一部は、静電二重層の存在によって安定化したコロイド粒子として含まれている。例えば中子、主型生産過程における水分の除去によって、外的状態が変わると化学的平衡状態が縮合物および分子の巨大化の方向にシフトする。

このシフトの過程で、シリケートのアルカリ水溶液のpHの値によっては、粒子の巨大化 (ゾル化)、あるいは個々の粒子の集塊作用による鎖状化もしくは網目構造化が起きる。

3次元のバインダー構造は、網目構造形成体 (例:SiO₂) および網目構造変成体 (例:Na₂O) を含んでいる。バインダーの第2成分中の網目構造形成体は、鋳物粉および/または合成鋳物粉表面の反応基を介してシリケートの基本構造と結合する。これにより、INOTEC™バインダーシステムの硬化反応が速くなる。

INOTEC™による中子生産は、生態環境上の利点が非常に大きい。中子の生産および貯蔵中に有害な排出物の発生がないこと、ならびに注湯、冷却、および型ばらし工程から空気清浄機を除去することが可能となる。これは、無機バインダーの良く知られた優位性である。INOTEC™バインダーシステムとPUCBバインダーシステムの比較環境ライフサイクル評価において、前者が後者より明らかに環境に優しいことが確認されている[3]。連続生産 (例: Al低圧鋳造) において使用される場合、INOTEC™は注湯工程で凝縮物を全く発生させることがないので、鋳造用金型の清掃が大幅に軽減される。INOTEC™はこのように鋳物生産量向上を可能にするものであるが、これに止まらず、INOTEC™中子の選択的冷却性は、Al溶湯の凝固挙動の制御をも可能にする。この生産性向上による利益は、比較的大きな設備投資および加熱式中子取りの製作、保全および運転に要する費用を相殺する。

3. 有機および無機粘結鋳型の熱拡散率測定方法

熱拡散率 α は、密度が ρ 、比熱が c_p である物質の熱伝導率 λ と熱容量 $\rho \cdot c_p$ との比を表す。無機および有機粘結鋳型の熱伝導率測定は、ホットワイヤー法またはホットストリップ法[4]によって行う。発熱体から熱パルスを出すと温度勾配をもって吸熱源へと拡散する。吸熱源は、その場所および経過時間に依って温度上昇が起きる $\Delta T(r,t) = T(r,t) - T_0$ 。このように、Al溶湯が時間 T_0 に鋳型内へ注入されると、熱パルス H が発生し、鋳型内へと拡散し、溶湯(熱発生源)から所定の距離 r にセットされた熱電対により温度上昇が検知される (式1) :



有機、無機鋳型の熱拡散率およびそのAl合金のミクロ組織に及ぼす影響

Copyright 2012 American Foundry Society

$$\Delta T(r, t) = \frac{H}{4\pi Lat\rho c_p} \exp\left(-\frac{r^2}{4at}\right)$$

式1：時間および場所に依存する温度上昇

加わる熱量に関らず、各温度ピークは時間 t_{max} に現れる(式2)。発熱源からの距離が異なる温度センサー r_1 と r_2 ($r_2 > r_1$)とによって検知されたピーク温度の差を求めることにより、熱拡散率 α が算出できる。

$$t_{max} = \frac{r_1^2}{4\alpha} \quad \Delta t_{max} = \frac{(r_2^2 - r_1^2)}{4\alpha} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = \frac{(r_2^2 - r_1^2)}{4\Delta t_{max}}$$

式2：熱拡散率の計算式

4. 熱拡散率の測定試験

熱拡散率の測定用に使用した鋳型は、一定の粒度分布を持った珪砂を用いて第1項および2項に述べた有機、無機それぞれの造型法によって造型した。縦割りの模型は全面発熱式の外部ヒーターで加熱し、パージエアは排気バントを通じて排出した。得られた鋳型は造型後直ちに実験に使用した。

熱拡散率測定のための試験の段取りとして、まず縦割り模型を用いて、同形状の砂型2個を用意する。この一対の鋳型は外付け固定具で固定される。鋳型の形状は、概ね矩形を呈し、表面に、一方に鋳込み口を備えたキャビティーを形成する四角形のくぼみ部をもったものである。反対側は平らな表面であり、型合わせによってキャビティーを塞ぐ形となる。これによってできる四角形の鋳物の寸法はおおよそ20.5cm x 18.0cm x 5.8cmである。

鋳型を造型した後、片側の鋳型の上面にドリルで穴を開け、合計6個の温度センサーを手作業で埋め込んだ(図5)。Al溶湯の冷却率を測定するために、温度センサーT1は、石英ガラス管内に収め、鋳物キャビティー端から距離50mm、深さ60mmの箇所を設置した。残り5個の温度センサー(T2 - T6)は、鋳物キャビティー端から、各15mm間隔で、深さ60mmの箇所に組み込まれた。ここで温度センサーT2からAl溶湯までの距離は10mmとし、以後の温度センサーはそれぞれ一つ前のセンサーから5mm離して設置することによって、測定点が斜線上に並ぶ配置となった。温度分布の記録は、溶湯が鋳型内へつぎ込まれたときに相当する時間 T_0 に開始した。

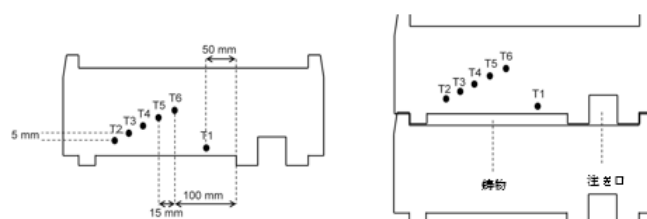


図5：片側の鋳型上面に組み込んだ温度センサーの配置(上面図、左)、と鋳型の構成

るつぼ型溶解炉にAlSi10Mg(Cu)を75kg挿入し、注湯温度 $745^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ になるまで加熱した。溶解後、ロータリー式脱ガス装置(インペラー、15分、アルゴン)によって脱ガスを行った。次いで、ひしゃくを使って溶湯を一定速度で鋳型に注いだ。この時が時間 T_0 (温度測定開始点)であった。温度分布のデータ記録は約50分後、鋳物温度が 400°C 以下に達した時に終了した。鋳型は翌日まで放置冷却後、型ばらしし、鋳物の清掃を行った。



有機、無機鋳型の熱拡散率およびそのAI合金のミクロ組織に及ぼす影響

Copyright 2012 American Foundry Society

VDG (ドイツ鋳造技術者協会) ガイドラインP220に従ってデンドライト二次アーム間隔 (SDAS) の分析を行うために、できた鋳物をそれぞれサイズ30mm x 25mm x 20mmの金属検査用試験片6個に切り分けた。SDASは主として当該部分の凝固時間の影響を受ける ($SDAS = K \cdot t_E^{1/3}$)。即ち、凝固が速い場合は通常SDAS値は低くなり、得られた鋳物が良好な機械的特性を有することが確認できる。

5. PUCB鋳型およびINOTEC™鋳型の熱拡散率測定結果、ならびにSDASの比較

図6および7は、AI溶湯の冷却曲線 (T1) と、PUCBおよびINOTEC™鋳型に組み込んだ温度センサー (T2-T6) によって得られた温度プロフィールを示したものである。記録された値は、統計的および系統誤差を最小化するために同時に行った重複試験の結果に基づくものである。液相温度および固相温度は、当該AI溶湯の冷却曲線から計算でき、その結果から溶湯の凝固挙動に関する結論を導くことが可能となる。AI溶湯の当該部位における凝固時間は、凝固の開始点および終点間の時間差として計算できる。液相温度 (T_{Liq}) および固相温度 (T_{Sol})、ならびに凝固時間 (t_E) の各計算値を表1に示す。INOTEC™鋳型に鋳込んだAI溶湯はPUCB鋳型に鋳込んだものよりも顕著に早く凝固することが分かる。

表1: 当該部位における PUCB および INOTEC™ 鋳型中の AI 溶湯の凝固時間の比較

	PUCB 鋳型	INOTEC™ 鋳型
液相温度 T_{Liq} [°C]	591	588
固相温度 T_{Sol} [°C]	532	530
凝固時間 t_E [sec]	1915	1375

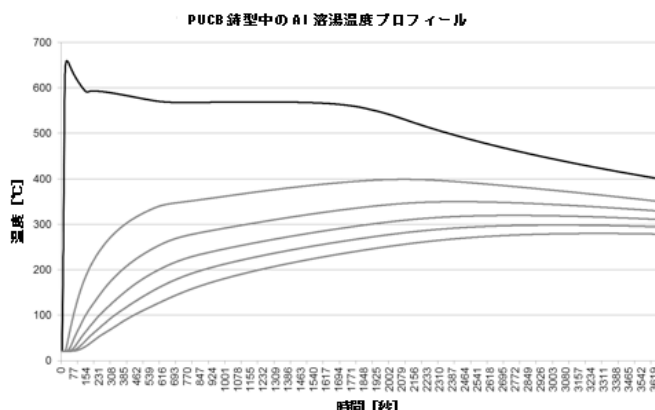


図6: PUCB 鋳型の温度プロフィール

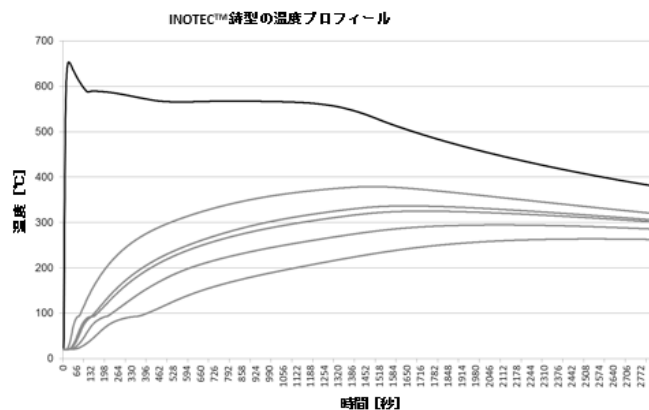


図7: INOTEC™ 鋳型の温度プロフィール

表2: PUCB および INOTEC™ 鋳型の測定点 T2-T6 におけるピーク温度

温度センサー間隔	PUCB 鋳型		INOTEC™ 鋳型	
	T_{max} [°C]	t_{max} [sec]	T_{max} [°C]	t_{max} [sec]
r_2 (10 mm)	398.8	2092	379.2	1480
r_3 (15 mm)	349.7	2413	336.5	1640
r_4 (20 mm)	319.5	2741	325.0	1755
r_5 (25 mm)	298.2	3021	294.6	2094
r_6 (30 mm)	279.7	3253	263.8	2525



有機、無機鋳型の熱拡散率およびそのAl合金のミクロ組織に及ぼす影響

Copyright 2012 American Foundry Society

各温度測定点T2-T6からAl溶湯までの距離が大きくなるほどPUCBおよびINOTEC™鋳型の温度曲線に示されるピーク温度が低くなり、また検知が遅くなった(表2)。両鋳型の比較では、INOTEC™鋳型の各ピーク温度は一貫してPUCB鋳型のそれらより低かった。Al溶湯からの距離が異なる2個の測定点(r_1 と r_2 ; $r_2 > r_1$)においてピーク温度が検知された時間の差(Δt_{\max})を考慮に入れ、結核拡散率を算出した(表3)。

表3: PUCBおよびINOTEC™鋳型の熱拡散率計算値

測定点間隔	PUCB鋳型	INOTEC™鋳型
	$a \cdot 10^{-6}$ [m ² /sec]	$a \cdot 10^{-6}$ [m ² /sec]
r_3-r_2	0.097	0.195
r_4-r_3	0.133	0.461
r_5-r_4	0.201	0.157
r_6-r_5	0.296	0.160

PUCB鋳型の場合、その熱拡散率はAl溶湯からの距離が遠くなるほど大きくなる。この現象は、有機バインダーの網目構造がAl溶湯近傍で高度に熱分解することによるものと思われる。これと比較して、INOTEC™バインダー粘結鋳型は、最初の間隔 r_3-r_2 において既に熱拡散率は2倍になっている。その次の間隔においては熱拡散率がピークに達し、その後、Al溶湯から隔たると一貫して極小値を示す。

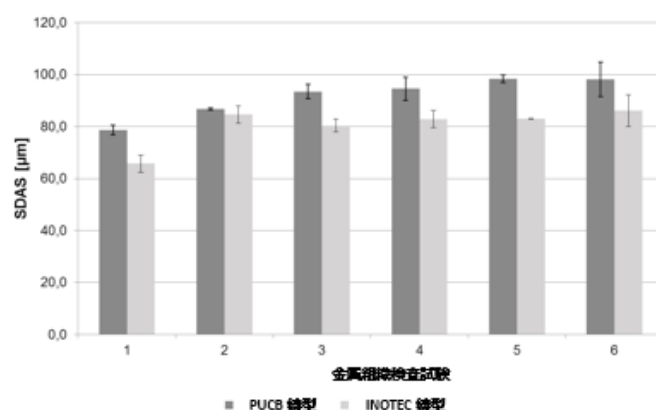


表8: 金属検査試験片のデンドライト2次アーム間隔(SDAS)試験値

無機バインダー粘結鋳型の比較的高い熱拡散率は、Al溶湯の凝固時間短縮化と確かな相関性を示す。INOTEC™鋳型におけるAl溶湯の短い凝固時間は、得られた鋳物のSDASに大きな影響を及ぼす。PUCB鋳型の場合、鋳物のSDASは79μmから99μmであるのに対し、INOTEC™鋳型に鋳込んだ鋳物では66μmから86μmの範囲であった。平均するとINOTEC™鋳型に鋳込んだ鋳物で観察されたSDAS値は約9.8%低いものであった。

6. 参考文献

- [1] Vacelet, P. H., Priebe, C., Muniza, J.: Neue Solventless Cold-Box-Technologie reduziert Emissionen während des gesamten Gießereiprozesses (A New Solventless Cold-Box Technology reduces Emissions in the Foundry Process), Giesserei-Rundschau, 60, 2013, 67-70.
- [2] Iller, R. K., The Chemistry of Silica, John WILEY & Sons, 1979.
- [3] Dr. Deters, H., Dr. Müller, J.: Ökobilanz-Vergleich von INOTEC™, dem anorganischen Bindersystem, mit einem klassischen Cold-Box Bindersystem (A comparative Environmental Lifecycle Assessment of

INOTEC™, the Inorganic Binder System and a conventional Cold Box System), Giesserei-Rundschau, 61, 2014, 74-76.

- [4] Patentschrift (Patent Specification) DE 102 06 275 B4. (1988posure Limits in the Foundry Industry," Am. Ind. Hygiene Assoc. J.-47, No. 12. (1988)

本論文は、「鋳造ジャーナル」2017年1月号に掲載されました。

ASKケミカルズジャパン株式会社

〒231-0011

神奈川県横浜市中区太田町四丁目50番地

電話 045-227-8130 | FAX 045-227-8135

info.japan@ask-chemicals.com |

www.ask-chemicals.com

ASKCHEMICALS 