

水溶性有機高分子を粘結材  
とする鑄型の開発

中 澤 哲 夫

①

# 水溶性有機高分子を粘結材 とする鑄型の開発

中 澤 哲 夫



# 水溶性有機高分子を粘結材 とする鑄型の開発 目 次

第一章	緒 論	1
1.1	本研究の動機と目的	1
1.2	従来本研究との比較	5
1.3	本研究の特徴及び論文の構成	6
1.3.1	本研究の特徴	6
1.3.2	本論文の構成	7
1.4	参考文献	8
第二章	水溶性有機高分子を粘結材とする自硬性鑄型	10
2.1	緒 言	10
2.2	鑄型用粘結材としてのPVA	11
2.2.1	水に対する溶解性	12
2.2.2	PVA水溶液の粘度及びその安定性	12
2.3	自硬性鑄型粘結材としてのPVAの反応	14
2.3.1	アセタール化反応	14
2.3.2	PVAとほう素化合物との反応	16
2.3.3	PVAとアルコールとの反応	18
2.3.4	PVAと粘土及びセメントとの反応	20
2.4	PVA水溶液とほう素化合物の反応を利用した 自硬性鑄型の開発	21
2.4.1	PVAと各種ほう素化合物との反応性	21
2.4.2	PVAの溶剤の検討	23
2.5	PVAとほう素化合物の反応を利用する 自硬性鑄型の改善	28
2.5.1	PVA水溶液とほう素化合物及びセメントとの反応性	29
2.5.2	PVA水溶液とほう素化合物及びセメントを 粘結材とする鑄型の性質	30
2.6	小 括	32
2.7	参考文献	32
第三章	PVAを粘結材とする自硬性鑄型の実用化	34
3.1	緒 言	34

3.2	PVAの種類及び濃度と鋳型性質	34
3.3	セメントの添加量と鋳型性質	36
3.4	ほう素化合物(コレマナイト)の添加量と鋳型性質	39
3.5	PVA水溶液添加量と鋳型性質	40
3.6	鋳型の高温性質	41
3.7	ガス発生量、ガス組成	43
3.8	実用化の検討	45
3.9	鋳型砂の回収、再利用	46
3.10	小 括	52
3.11	参考文献	53
第四章	水溶性有機高分子を粘結材とするCO <sub>2</sub> ガス迅速硬化鋳型	54
4.1	緒 言	54
4.2	水溶性有機高分子系CO <sub>2</sub> ガス硬化粘結材の探索	54
4.3	PVAを粘結材とするCO <sub>2</sub> ガス迅速硬化造型法	55
4.3.1	PVAの種類と鋳型性質	55
4.3.2	PVA水溶液濃度と鋳型性質	56
4.3.3	PVA水溶液添加量と鋳型性質	58
4.3.4	Ca(OH) <sub>2</sub> 添加量と鋳型性質	58
4.3.5	CO <sub>2</sub> ガス吹き込み量と鋳型性質	59
4.3.6	鋳型の硬化形式	61
4.3.7	鋳型の吸湿性	61
4.3.8	鋳込み試験	62
4.3.9	PVAを粘結材とする迅速造型法の特徴及び問題点	63
4.4	イソプチレン-無水マレイン酸共重合体(IM樹脂)を 粘結材とするCO <sub>2</sub> ガス迅速硬化鋳型	64
4.4.1	粘結材の選定	64
4.4.2	IM樹脂使用粘結材の調製及び粘結材の特性	65
4.5	IM樹脂を粘結材とするCO <sub>2</sub> ガス迅速硬化鋳型の特性	72
4.5.1	IM樹脂の中和剤の種類と鋳型性質との関係	72
4.5.2	IM樹脂の中和度と鋳型性質との関係	74
4.5.3	IM樹脂の重合度と鋳型性質との関係	75
4.5.4	Ca(OH) <sub>2</sub> 添加量と鋳型性質	76
4.5.5	CO <sub>2</sub> ガス吹き込み量と鋳型性質	78
4.6	小 括	80
4.7	参考文献	81
第五章	IM樹脂を粘結材とするCO <sub>2</sub> ガス迅速硬化鋳型の適用	83
5.1	緒 言	83



5.2	鑄型製造方法の改良	83
5.2.1	鑄型の硬化促進	83
5.2.2	粘結材及び鑄型砂の調製方法	88
5.2.3	鑄型砂の可使時間	99
5.3	鑄型の熱的性質	101
5.3.1	鑄型の熱伝導特性	101
5.3.2	鑄型の加熱残留強度	104
5.3.3	鑄型内温度分布の推定	107
5.3.4	鑄込み実験による崩壊性の確認-適用範囲の推定	108
5.4	工場での適用実験	114
5.4.1	鑄鉄鑄物への適用	114
5.4.2	鋼鑄物への適用	126
5.4.3	Al合金鑄物への適用	130
5.5	小 括	130
5.6	参考文献	134
第六章	総 括	135
	謝 辞	139

# 第 1 章 緒 論

## 1. 1 本研究の動機と目的

鑄造用材料を提供する鑄造工業は、鑄型製作、溶解、注湯、仕上げ等に対するさまざまな技術開発によって、鑄物の品質の向上はもちろんのこと作業条件あるいは鑄物の生産活動による周辺環境への影響も大幅に改善されてきた。しかし、更なる品質の向上、低コスト化に対する要求は大きくなっている。また、近年、若年者の工業生産に対する意識の変化から、厳しい作業環境にある鑄物生産に携わる人材の確保が困難になってきている。更に、鑄物の生産活動による環境汚染の防止に対する社会的要求も一層厳しくなっている<sup>1) 2)</sup>。

このような背景の中で、鑄造業界においては、上記した問題点の改善に対処できる技術の開発が強く望まれている。そこで、本研究においては、鑄造工程で使用される鑄型及び中子の材料、造型方法について、作業環境の保全、鑄物製作工数の低減、材料コストの低減等を可能とする技術の開発を目指した。

ここで、鑄型及び中子製作に視点を当てて、現在実用化されている主な造型方法とそれらの特徴点を整理して表1.1及び表1.2に示す。

水ガラスを粘結材とする造型法を適用した鑄型は、強度が大きく精度の高い鑄物を製作することができる。さらに材料費が比較的安価であるために広く実用化されている。しかし、鑄造後の鑄型の崩壊性が悪く、砂落し作業に多くの工数を必要とする大きな問題点が存在する<sup>3) 4)</sup>。

ベントナイトと水を粘結材とする生型造型法は、自動化による高い造型スピードと、優れた鑄物砂の復元性、さらにコストが安価である等のため、鑄物生産量の80%近くに適用されている。しかし、生型造型法は主型が主体であり、中子としては適用が難しい<sup>1) 3) 12)</sup>。

有機高分子化合物を粘結材とする造型法は、1944年にクローニングがフェノール樹脂を鑄型粘結材として適用したことに端を発して、中子用としてばかりでなく主型としても広く実用化されるようになった。

実用化された造型法の具体例としては、クローニングのシェルモールド法がまず挙げられる<sup>1) 3)</sup>。引き続き、乾性油を使用するエア・セット法、さらにフラン樹脂の縮重合あるいはアルキッド樹脂、フェノール樹脂のような活性水素を持つ物質とイソシアネートとの付加重合を利用した常温自硬性造型法等が生産に導入された。フラン樹脂の縮重合や、活性水素を持つ物質とイソシアネートとの付加重合を利用したガス硬化造型法(コールドボックス法)も実用化された。これらの導入により鑄型の均一性、量産性の向上が可能となり、鑄型の造型技術に大変革をもたらした。しかし、鑄型硬化剤の毒性、粘結材に使用している溶剤の臭気、毒性等その取扱いにおいて安全性に不安があり、さらにコスト面でも問題点が残されている<sup>1) 3) 12) 26)</sup>。

新しい技術の開発によって鑄造用鑄型の製作法は、急速に進歩した。しかし、上



表 1. 1 主な鋳型、中子造型法とその特徴（無機系）

N0.	分類	粘結材構成成分	硬化形式	特 徴
1		ベントナイト/水	ベントナイト/水/粘結剤の懸濁凝結合、表面張力、膨張力	(1) 自動心により量産化が可能。 (2) 材料コストが安い。 (3) 砂の反発力低減が可能。 (4) 型強度、剛度等から、製品の大ささ、形状に優れる。 (5) 発生ガス量が多く、ガス欠陥が発生しやすい。
2		水ガラス/ $\text{CO}_2$ ガス (ガス硬化)	$\text{CO}_2$ ガスによる水ガラスの中和。 水ガラスのゲル化。	(1) 型の硬化が迅速、本型の回数を多い。 (2) 製品の可変時間十分確保できる。 (3) 有機系型に比べて耐熱性に優れる。
3	無機系	水ガラス/ $\text{Fe-Si}$ (自硬化)	薬液 $\text{NaOH}$ と $\text{Fe-Si}$ の反応、酸による。 $\text{SiO}_2$ 分の増加と薬液 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ の凝集。 彫刻材の浸透硬化。	(1) 潤滑成分が少なく、ガス欠陥の発生が防止できる。 (2) 型強度が大きい、合金の縮減などを助けて製品が良くなる。 (3) 反応による発生ガスの発生。 (4) 有機系型に比べて耐熱性に優れる。
4		水ガラス/ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (自硬化)	Caイオンによる水ガラスのゲル化。 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水和反応に伴う 水ガラスのゲル化。	(1) 材料費が安い。 (2) 製品の歪みがない。 (3) 有機系型に比べて耐熱性に優れる。
5		水ガラス/樹脂エポキシ (自硬化)	樹脂エポキシの水ガラスによる反応硬化、有機物の生成。 有機物による水ガラスの中和、水ガラスのゲル化。	(1) 粘結材が溶媒であるため型の剛性が低い。 (2) 型強度と剛度、剛度の差がない。 (3) 樹脂系に比べて耐熱性に優れる。 (4) 型の表面に砂とで気泡が発生する。
6		セメント (自硬化)	セメントの水和反応。 セメント樹脂は分母ポリマーとセメントのキレート反応	(1) 材料費が安い。 (2) 製品の歪みがない。 (3) 型の表面に砂とで気泡が発生する。 (4) 樹脂系に比べて耐熱性に優れる。

表 1. 2 主 な 鋳 型、中 子 造 型 法 と そ の 特 徴 (有 機 系)

NO. 分類	粘結材構成成分	硬化形式	特 徴 (利点、欠点等)
1	フロン樹脂/樹脂 (自硬化)	樹脂硬化は下での硬化結合による	(1) 型強度が大い。なるの強固なことを含めて作業容易。 (2) 注湯後の型硬化が早い。 (3) 型の硬化は型材の温度、湿度によつてはされる。 (4) 乾燥中のコストが低く、また乾燥が大い。
2	フロン樹脂/樹脂 (ガス硬化)	樹脂硬化は下での硬化結合による	(1) 型の硬化は迅速。大型の型も早い。 (2) 注湯後の型硬化が早い。 (3) ガス硬化は型材の温度、湿度によつてはされる。
3	活性炭含有物/ポリ イソシアネート/塩化炭素 (高圧加熱、高圧加熱)	付着硬化	(1) 注湯後の型硬化が早い。 (2) 型強度が大い。なるの強固なことを含めて作業容易。 (3) 乾燥は、型材の温度、湿度によつてはされる。 (4) 注湯後の型硬化は型材の温度、湿度によつてはされる。
4	活性炭含有物/ポリ イソシアネート/アミンガス (ガス硬化)	付着硬化	(1) 型の硬化は迅速。大型の型も早い。 (2) 型強度が大い。なるの強固なことを含めて作業容易。 (3) 注湯後の型硬化が早い。 (4) 乾燥は型材の温度、湿度によつてはされる。 (5) 分層は型の硬化、型材の温度、湿度によつてはされる。
5	フェノール樹脂/ペキサ メチレンテトラミン /樹脂 (熱硬化)	付着硬化	(1) 型硬化が早い。 (2) 型の硬化は型材の温度、湿度によつてはされる。 (3) 分層は型の硬化、型材の温度、湿度によつてはされる。 (4) 材料コストは型材の温度、湿度によつてはされる。



記したようになお多くの課題が残されている。表1.3に無機及び有機粘結材を使用する代表的な造型法を例にして、具体的に問題点を整理した結果を示す。鑄型粘結材の取扱において、有機粘結材は無機粘結材に比べて環境面、衛生面、さらに安全面において多くの問題点があげられる。それにもかかわらず、表1.3の鑄型性質の欄に示した鑄造後の鑄型の崩壊性が良好であるという利点等によって広く実用化されている。現在使用されている有機粘結材は、表1.3に例として示した遊離フェノールが残留するフェノール樹脂やポリイソシアネートのように樹脂そのものに毒性があるものが多い上に、溶剤が有機物であることが環境、安全、衛生面で問題点を多くしている。また、アミンガスのような臭気、毒性、火災面等で問題のあるものを使用している点も課題を多くしている原因となっている。

無機粘結材を使用する鑄型の問題点である、鑄造後の鑄型の崩壊性の課題が克服でき、しかも現在使用されている有機粘結材を用いる鑄型の問題点をも削除できる造型法の開発が望まれる。

本研究はこのような背景の中で、水を溶剤とする有機高分子の多くが、現在使用されている表1.3に例として示したような無機及び有機粘結材の問題点が回避できる特徴を持っていることに着目し、これを主粘結材とする鑄型材料あるいは造型方法の開発、及びその適用について検討したものである。

表1.3 造型法の比較

分 類		無機粘結材使用鑄型	有機粘結材使用鑄型
代表的造型法例		水ガラス- $\text{CO}_2$ 法	フェノール樹脂- $\alpha$ -リジンアネート-アミンガス法
粘結材取扱上の問題点	環境汚染 (大気)	なし	遊離フェノール及び溶剤である芳香族炭化水素の臭気 アミンガスの強いアンモニア臭気
	健康障害	水ガラス： $\text{pH}$ 値としての注意が必要 $\text{CO}_2$ ガス：酸素欠乏に対して注意が必要	フェノール樹脂 $\alpha$ -リジンアネート：皮膚や粘膜を侵す アミンガス 漏洩や蒸気の吸入を避ける。 耐薬品性の手袋、眼鏡の着用が必要。 アミンガス：労働安全衛生法抑制濃度25ppm以下
	火災	問題なし	フェノール樹脂 $\alpha$ -リジンアネート：可燃性（第4類第2石油類） (含む溶剤) アミンガス：可燃性（第4類第1石油類）
造型設備コスト		安価	高価 アミンガスの漏洩防止のため造型用型のシーラ、使用後ガスの中和処理設備の充実が必要。
鑄型性質	鑄造作業時の鑄型の取扱性——強度	良好	良好
	鑄物からの鑄型の除去し易さ——残留強度 (鑄造後の鑄型の崩壊性)	無機粘結材である水ガラスの結合力が維持されており崩壊性が悪い。	有機粘結材が熱分解。結合力がなくなるために崩壊性は良好。

## 1. 2 従来の研究と本研究の比較

長い歴史をもっている鑄造用鑄型製作技術の発展の過程を考えてみるといくつかの大きな変遷があった。

砂にベントナイトを混合して成形し、焼き固める、いわゆる焼型が鑄造技術の歴史の中では主流を占めてきた。しかし、長時間の乾燥工程が必要なことから、工業生産の急激な発展に対応が困難になった。そこで、高精度な鑄物を早く、安く、きれいな環境で製造できる造型技術の開発が急速に進められた。この中では粘結材料とともに造型プロセス及び装置の開発が相俟って技術の向上がなされてきていることが認められる。

例えば、生型造型法が鑄物の生産に広く使用されるようになった点についてみると、これは造型装置、造型におけるキャビティ設計、ベンディング等に対する技術開発があったことによるものであるといえる<sup>1) 2) 3)</sup>。これによって、他の造型法では得られない造型スピードと鑄物砂の復用性及び鑄型コストを廉価にすることができたためである。

生型造型法の進歩と同様に、より早く、より安く鑄型を作ろうとする要求は多くの造型法、造型装置開発を生んだ。

水ガラスを $\text{CO}_2$ ガスで硬化させる、いわゆる水ガラス- $\text{CO}_2$ 法もそのうちの一つである。このプロセスは、鑄型砂の可使時間が長く、短時間に大きな強度の鑄型が得られる等多数の特長があるため広く普及した。しかし、水ガラス- $\text{CO}_2$ 法で製作した鑄型の加熱残留強度（熱影響を受けた鑄型が保持している強度、鑄型の崩壊性等を評価するのに重要な特性）は、加熱温度が低い場合は、水ガラスの脱水等で強度は多少小さくなるが、 $800^\circ\text{C}$ 以上の熱影響を受けると水ガラスと鑄型の耐火物との焼着によりまた強度を回復する性質がある。そのために、鑄型の崩壊性は極端に悪く、鑄物の取り出し作業に多くの工数を必要とする問題点があった。

造型が容易であるこの水ガラス- $\text{CO}_2$ 法の特長を活かし、崩壊性の問題点を克服するための研究が多方面でなされた<sup>4) 5) 6) 7) 8) 9)</sup>。しかし、水ガラスを粘結材とする中では十分な改善効果を得るまでに至らなかった。

水ガラスを粘結材とする鑄型の最大の問題点である崩壊性の改善に対して、有機粘結材を使用する鑄型が開発された<sup>10) 11) 12) 13)</sup>。フラン樹脂を酸触媒の存在下で縮重合させて硬化させる造型法(A)、活性水素を持つアルキッド樹脂あるいはフェノール樹脂とポリイソシアネートとの付加重合で硬化させる造型法(B)などがその代表的なものである。(A)、(B)の造型法は、常温で自硬化するタイプのものと(A)に対しては $\text{SO}_2$ のような酸性ガスを、また(B)に対しては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ のようなアミンガスを鑄型内に吹き込んで硬化させるガス硬化タイプの造型法が開発された。有機高分子を粘結材としていることから鑄型の崩壊性が良好であることに加えて、鑄型強度も大きく型の取扱が容易であることなどの特長があつて、広く普及した。しかし、常温で自硬化するタイプのものは鑄型砂の可使時間、鑄型の硬化速度等のコントロールの自由度が少ないこと、ポリイソシアネートのように取扱いにおいて安全上危険性がある物質を使用すること、またガス硬化タイプの造型法の場合は、硬化剤として使



用するガスの毒性、腐食性等の問題点が指摘されていた。

そこで、本研究では、上記した従来の技術による鑄型の問題点を解消するべく、安全及び衛生面において取扱上の問題のない粘結材及び硬化剤を使用することによって、効率良く鑄型の製作ができ、かつ崩壊性が良好である造型法の開発を目指した。研究の推進に当たっては、鑄型の主粘結材として、開発の要求を満足させる上で期待できる特性を備えている水溶性有機高分子に着目した。

水溶性有機高分子を粘結材とする鑄型材料あるいは造型方法の研究は、鹿島<sup>2,3)</sup>、<sup>30)</sup>、R.E. Moren<sup>31)</sup>、森<sup>32)</sup>、B.P. Kuchkov<sup>33)</sup>、P.P. Berg<sup>34)</sup>等によっても行われており、その結果が報告されている。例えば鹿島の研究は、水溶性有機高分子であるポリビニルアルコールを生型の改良に使用すること、あるいはスチレン-マレイン酸共重合体の無機アルカリ塩水溶液が水ガラスと良好な相溶性を示すことに着目し、これを水ガラスに添加することによって、水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス鑄型の崩壊性を改善する造型法の開発に関するものである。また、B.P. Kuchkov、P.P. Berg等は、鑄物工場の保健、衛生条件の改善に中子造型用粘結材としてポリビニルアルコールの利用を検討し、乾燥硬化型の造型法を開発した。

本研究では、前記研究者等が注目した水溶性有機高分子の安全及び衛生面の特徴と、これらの高分子の持つ特徴ある反応性に着目し、これらを粘結材とした新しい自硬化鑄型及びガス硬化鑄型造型法の開発及びその適用について検討した。

### 1. 3 本研究の特徴及び論文の構成

#### 1. 3. 1 本研究の特徴

本研究の特徴とするところは、つぎの7項目である。

- (1) 鑄造用鑄型、特に中子を主体とした鑄型の粘結材として、取扱いにおいて環境面、衛生面及び安全面で問題がなく、コスト面でも有利になり得る水溶性有機高分子を選定、その新しい利用技術を開発した。
- (2) 鑄型用粘結材として水溶性有機高分子であるポリビニルアルコール(PVA)を選定し、PVAとほう素化合物とのDidiol型の反応を利用した自硬性鑄型造型法を開発した。
- (3) 鑄型用粘結材として水溶性有機高分子であるポリビニルアルコール(PVA)を選定し、PVAと水酸化カルシウム及びCO<sub>2</sub>ガスとの組合せによる、ガス硬化型の鑄型造型法を開発した。
- (4) 鑄型用粘結材としてイソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ中和物を選定し、この水溶液と水酸化カルシウム及びCO<sub>2</sub>ガスとの組合せによる、新しいガス硬化型の鑄型造型法を開発した。
- (5) イソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ中和物について中和剤、中和度、共重合体の重合度その他、鑄型用粘結材としての最適適用条件を明らかにした。
- (6) 開発した鑄型の熱的性質の実験結果と、鑄型が鑄造によって受ける熱影響

の計算結果から、開発鑄型の適用可能範囲を明らかにし、ポンプ用インペラ、モータハウジング、軸受その他の鑄造品製造用の主として中子の製作に適用した。

- (7) 著者の研究によって開発した造型法の適用により、鑄造工数の低減、作業環境の改善が図れた。

### 1. 3. 2 本論文の構成

本論文は作業環境の保全と同時に、鑄物製作工数の低減、材料コストの低減を可能とする鑄造用鑄型、特に中子の造型材料、造型法の開発に関する研究をまとめたものであり、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の動機、目的並びに特徴を示す。

第2章では水溶性有機高分子を粘結材とする自硬性鑄型の開発について述べた。水溶性有機高分子には天然のもの及び合成されたものを含めると非常に多くの種類のものがあるが、本研究では、(1)大きな砂粒結合力を示す、(2)反応性に富む水酸基を分子中に持っている(この反応を利用して自硬性鑄型とする)、(3)毒性が無い、等の点に着目して、粘結材としてポリビニルアルコール(PVA)を選定した。PVAを粘結材とする鑄型を自硬化させるのに、PVAとほう素化合物とのMonodiolあるいはDidiol型の反応を利用した。PVAとほう素化合物との反応は急激に進行する。そこで両者の反応を制御する技術として、ほう素化合物の種類、添加量の検討に加え、各種アルコール類及びセメント添加の効果を検討し、自硬性鑄造型法を開発した。

第3章では第2章で開発した水溶性有機高分子を粘結材とする自硬性鑄型の適用検討結果について述べた。PVAとほう素化合物の反応を利用した鑄型は、硬化の過程で一時期ゴム状の弾性を示す特徴がある。この特徴を応用してスクリュウロータのような三次元的に複雑な形状をもつ鑄造用鑄型の製作に適用できる可能性を示した。また、非量産品で良好な鑄造後の鑄型の崩壊性が要求されるポンプあるいはモーター部品の鑄造に適用した。

第4章では水溶性有機高分子を粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化鑄型の開発について述べた。

量産品の鑄造に対応するためには、鑄型の硬化スピードが速く、また調製した鑄型砂が有効に使用できる時間、すなわち可使時間が十分確保できるものが望まれた。この要求に対応する造型法は、ガス硬化型の造型法であるとの考えから、水溶性有機高分子を粘結材とするガス硬化鑄型の開発を目指して研究した。

まずポリビニルアルコール(PVA)と水酸化カルシウムの組合せからなる粘結材をCO<sub>2</sub>ガスで硬化させる造型法を検討した。この検討の中で、水溶性有機高分子と水酸化カルシウムを粘結材組成とし、これをCO<sub>2</sub>ガスで硬化させる場合、分子中にカルボキシル基を持つ高分子がPVAに比べて硬化特性が優れ、より有効に应用できることを見出した。特にイソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ中和物で良好な特性を持った鑄型が得られることを明らかにした。研究においては、イソ



ブチレンー無水マレイン酸共重合体の中和剤、中和度と鑄型特性との関係や、共重合体の分子量の影響等についても検討した。

第5章では、水溶性有機高分子を粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化鑄型の適用検討結果について述べた。

粘結材としては、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体のナトリウム中和物を使用した。適用範囲は、自硬性鑄型を非量産品としたのに対して、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化鑄型は、量産品の鑄造用の鑄型製作に適用した。特にポンプインペラの鑄造用中子の製作には、(1) CO<sub>2</sub>ガスで急速に硬化すること、(2) 水溶性有機高分子を粘結材としているために硬化後も鑄型内に水分がわずかに残留すること、等の点に着目して、三次元に入り組んだインペラの羽根部を形成する模型材に熱可塑性樹脂を使用し、マイクロ波加熱処理して、鑄型の硬化の完結とその時に発生する熱で模型を軟化させ、模型の除去を容易にできるようにして、複雑形状のインペラが精度良くできるプロセスを開発、適用した。

また、開発した鑄型の高温強度あるいは加熱残留強度等の熱的性質の検討結果と鑄造する鑄物の材質及び大きさによって鑄型が受ける熱影響の計算結果から、この鑄型が有効に適用できる範囲を推定し、この推定結果の妥当性を鑄込み実験及び工場での適用実験で確認した。

第6章では、本研究で得られた結論を列記し、総括とした。

#### 1. 4 参考文献

- (1) 阿田明: 鑄物 63 (1991) 743
- (2) 生井亨: 鑄物 63 (1991) 946
- (3) 木下永大、中山勝: 鑄物 (1969) 993
- (4) 藤井恒弥、尾崎正道: 鑄物 (1974) 614
- (5) 薮内清三、正楽井映治: 鑄物 (1973) 757
- (6) N. Saileswaran, V. Panchanathan: Metals and Minerals Review (1971) 2
- (7) K. Srinagesh: AFS International Cast Metals Journal (1979) 50
- (8) G. J. Martin: The British Foundryman (1979) 164
- (9) S. F. Rogers: The British Foundryman (1972) 125
- (10) 前田安郭、野村宏之: 鑄物 (1989) 687
- (11) 野村宏之、坂野武男、寺嶋一彦、新実真: 鑄物 (1988) 378
- (12) 前田安郭、寺嶋一彦、野村宏之: 鑄物 (1991) 889
- (13) J. Croning: G. P. NO. 832937 (1944)
- (14) E. F. Thomas: Foundry 92 (1964) 121
- (15) R. J. Mulligen: Foundry 89 (1961) 88
- (16) W. H. Buehl: Modern Castings 43 (1963) 97
- (17) E. Heap: BCIRA, J. 11 (1963) 605
- (18) E. Epstein: Foundry Trad. J. 122 (1967) 5
- (19) A. W. Morgan: BCIRA, J. 12 (1964) 733

- (20) J.W. Middleton: The British Foundryman 58 (1965) 13
- (21) H. Berndt: Giesserei 56 (1969) 605
- (22) 高野恵三、中澤哲夫: 鑄物 (1972) 848
- (23) 高野恵三、中澤哲夫: 第89回鑄物協会講演概要集 (1976) 30
- (24) 高野恵三、中澤哲夫: JACT News (1973.7.3)
- (25) K.E. Davis: Foundry 98 (1970) 101
- (26) E.H. Getterman: AFS. Trans. 83 (1975) 463
- (27) J.H. Schaum: Modern Casting (1979) 74
- (28) 加藤朝道: 特許公報 昭 56-6816
- (29) 鹿島次郎: 特許公報 昭 37-8555
- (30) 鹿島次郎: 公開特許広報 昭 53-70028, 70029
- (31) R.E. Moren: Modern Castings 6 (1962) 82
- (32) 森篤雄: 特許公報 昭57-13382
- (33) B.P. Kuchkov, V.T. Tsibizov, V.I. Samoilov et al: Russian Castings  
production (1973) 221
- (34) P.P. Berg, V.F. Tsibizov, N.A. Osipova et al: Russian Castings  
production (1973) 222



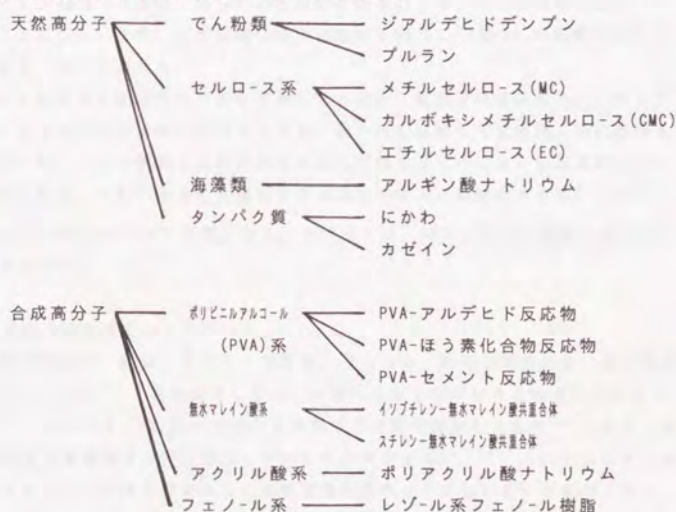
## 第2章 水溶性有機高分子を粘結材とする自硬性鑄型

### 2.1 緒言

現在鑄物工場で使用されている各種鑄型では、鑄造後の鑄型の崩壊性が悪く、砂落し作業に多くの工数を必要としたり、あるいは粘結材が高価であったり、その取扱いにおいて安全性に不安がある等の問題点が残されている。そこで、これらの問題点を改善するため、水溶性有機高分子を鑄型の粘結材とする造型法の研究を行った。

鑄造用鑄型粘結材として利用されているもの、あるいは利用出来る可能性のある水溶性有機高分子には天然のものあるいは合成されたもの等を含めると表2.1に示したように非常に多くの種類のものがある<sup>1)~6)</sup>。

表2.1 鑄型粘結材として利用可能な水溶性有機高分子



本研究では、天然高分子の中からブルラン、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アルギン酸ナトリウム、カゼインを、また合成高分子の中からポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリル酸ナトリウムを選定して予備的な検討を行った。その結果、例えばカルボキシメチルセルロース(CMC)、アルギン酸ナトリウムの場合は、水に溶解すると、低濃度であっても粘度が高くなってしまうことが問題となった。耐火物粒子の十

分な結合力を確保するためには一定量以上の粘結材固形分が必要である。低い濃度であっても粘度が高くなってしまふ高分子の場合、耐火物に均一に分散、混合できる粘度になるまで希釈して粘結材を調製すると、粘結材中に含まれる固形分が少ないために、耐火物に対する粘結材の添加量を多くする必要が生じ、結果として水分をも鑄型内に多量に持ち込んでしまうことになる。またポリビニルアルコール（PVA）以外には鑄型粘結材として利用した場合、自硬性が確保できるような硬化反応をする水溶性高分子材料、及び利用できる有効な硬化反応を見出すことができなかった。そこで本研究では、（１）大きな砂粒結合力を示す、（２）反応性に富む官能基を分子中に持ち、自硬性鑄型粘結材として使用できる可能性がある、（３）毒性がない、等の点に着目して、ポリビニルアルコール（以後PVAと記す）を取上げた。

鑄型用粘結材としてPVAを使用する研究は、鹿島<sup>1)</sup>、河野<sup>2)</sup>、E.A.Stolyar<sup>3)</sup>、B.P.Kuchkov<sup>4)</sup>等によって行われており、有効に利用できる可能性のあることが認められている。しかし、これらのほとんどが、乾燥によって鑄型を硬化させるものであったり、生砂型の補助粘結材として利用するものであった。本研究では、鑄型の造型性、生産性等を考慮して、PVAの持つ反応性に富んだ水酸基の反応を利用する自硬性鑄型粘結材について検討することにした。また、この自硬性鑄型粘結材を使用して製作した鑄型の諸性質についての検討をすることにした。

なお、PVAを鑄型用自硬性粘結材として利用する場合、鑄型砂は粘結材と硬化剤とを混合、調製した直後から硬化反応が進行するため、限られた時間（可使時間）内に鑄型を成型する必要がある。そこで調製した鑄型砂を有効に利用するためには、反応速度のコントロールが重要となる。また、水溶性有機高分子であるPVAを粘結材とすることから、その溶剤である水の除去が大きな課題となる。本研究では、特にこれらの課題の解決法に重点をおいて研究した。

## 2. 2 鑄型用粘結材としてのPVA

PVAの一般的用途は、繊維、紙加工、接着剤、フィルム、乳化安定剤あるいは化粧品等広範囲にわたっている<sup>11)</sup>。鑄型用としては、生型に添加してPVAと粘土との反応を利用したもの<sup>12)</sup>、水ガラス-CO<sub>2</sub>型の崩壊性を改善する目的で使用したもの<sup>13)</sup>、あるいは乾燥によって鑄型の接着強度を得て使用しているもの等がある<sup>14)</sup>。これらはいずれも鑄型性質の向上を目的とする添加剤あるいは乾燥型の改良として用いているものである。

PVAの基本構造を図2.1に、また一般的な性質等を表2.2に示す。

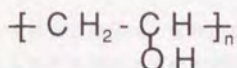


図2.1 PVAの基本構造



表2.2 PVAの一般的性質

項 目	備 考
外 観	白色粉末または粒状
真比重	1.27-1.31
熱安定性	100℃で長時間加熱すると次第に着色する。150℃以上では、短時間で着色する。200℃以上で分解する。
水に対する溶解性	完全ケン化PVAは冷水には溶解せず膨潤するだけであるが、熱水には溶解する。部分ケン化PVAは、冷水にも温水にも溶解する。しかし、冷水より温水の方が溶解度は大きい。
p H	5-8
毒性	急性及び慢性の毒性とにもない。化粧品用クリーム等にも用いられている。

PVAの基本的な性質は、図2.1に示した分子構造における重合度（ $n$ ）によって支配されるところが大きい。また、PVAはポリ酢酸ビニルをケン化して製造するのが一般的である<sup>13)</sup>。そのため、ポリ酢酸ビニルの $\text{CH}_3\text{COO}$ -基がある割合で残存する。ポリ酢酸ビニルの $\text{CH}_3\text{COO}$ -基が $\text{-OH}$ 基に置換した割合をケン化度という指標によって表示する。PVAの特性は、このケン化度によっても支配される。

PVAの一般的用途においては、重合度500-2000、ケン化度80-98モル%のものが広く使用されている。

PVAを選定する場合、上記したようにPVAの重合度とケン化度によって鑄型用粘結材として必要な特性が変化することに注意することが重要である。

### 2.2.1 水に対する溶解性

PVAを鑄型粘結材として使用するには、基本的には水溶液にする。PVAの水に対する溶解性は、重合度とケン化度に大きく支配される。

重合度を大きくしケン化度を高くしたPVAは常温の水には溶解が困難で、それを溶解するためには、水を80℃付近まで加熱する必要がある。

### 2.2.2 PVA水溶液の粘度及びその安定性

一般的用途に使用されているPVA水溶液の粘度及びその安定性についての検討結果を図2.2及び2.3に示す。

同一濃度におけるPVA水溶液の粘度は、重合度及びケン化度が低いものほど小さい値を示す。一方、粘度の安定性はPVAの重合度との関連もあるが特にPVAのケン化度に大きく依存している。図2.3からわかるようにケン化度が低いPVAの水溶液は安定性が良好であるのに対して、ケン化度が高いPVAの水溶液は高濃度になると水溶液を調製してから日数が経過するに伴って、粘度が高くなる傾向を示し安定性が悪くなる。PVA水溶液の粘度の経時変化は、PVA分子間あるいは分子内での水素結合の進行で起こるとさ

れている。上記したようにケン化度が低いPVA水溶液の粘度安定性が良好であるのは、PVA中に残留している $\text{CH}_3\text{COO}$ -基が水素結合の進行を抑制しているためであると考えられる。

鑄型用粘結材としてPVAを用いる場合、砂粒と粘結材との混合を均一に行うためには粘度の低いものが、また粘結材の貯蔵期間を確保するためには、粘度安定性の良いものが望まれる。以上のことから、鑄型粘結材としてPVAを選定するに当たっては、その重合度及びケン化度あるいは濃度とPVA水溶液の特性との関係を認識しておくことが重要と言える。

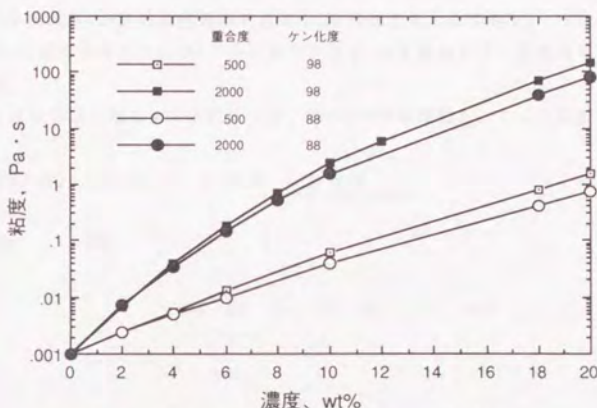


図2.2 PVAの重合度及びケン化度とPVA水溶液粘度との関係(20°C)

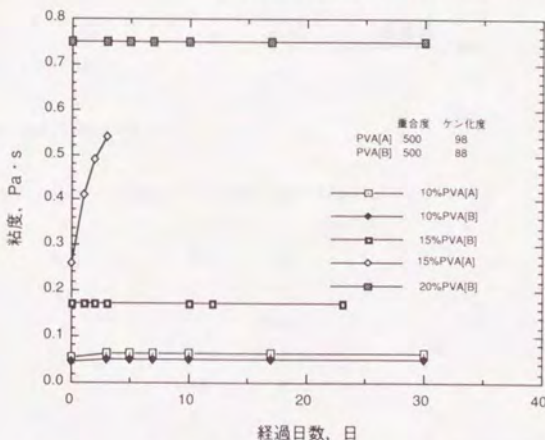


図2.3 PVA水溶液粘度の経時変化(20°C)



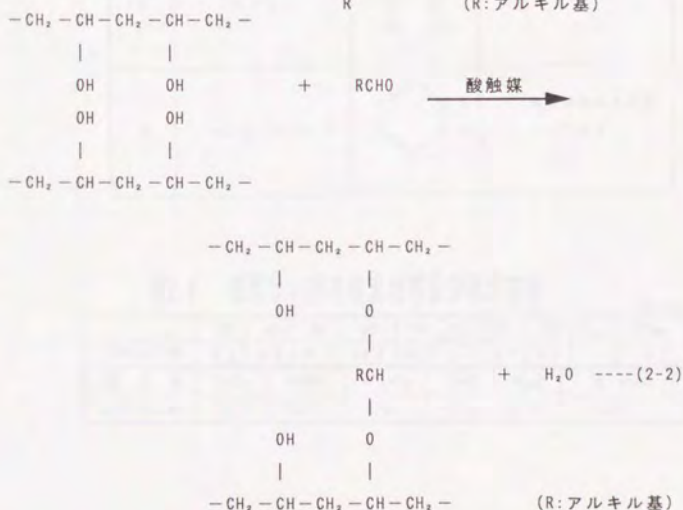
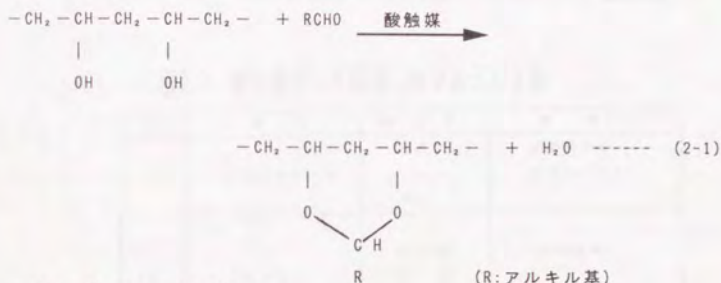
## 2. 3 自硬性鑄型粘結材としてのPVAの反応

PVAは反応性に富む水酸基をもつため、低分子のアルコールと類似した、あるいはPVA特有の化学反応をする。そこで、PVAを鑄型粘結材として使用する場合、利用できる可能性のある種々の反応を調査、検討した。

### 2.3.1 アセタール化反応<sup>1,3)</sup>

PVAのアセタール化反応は、PVAを原料とするビニロンに耐水性を付与し、さらに機械的性質を改善するため広く利用されている重要な反応である。これは、酸を触媒として各種のアルデヒドとPVAとの反応を行うもので、主として(2-1)式のような分子内の隣り合う水酸基間に6員環の分子内アセタールを形成するものである。(2-1)式の反応の他に、(2-2)式に示すようにPVAの分子間でアセタールを形成して、架橋反応を起こす可能性もある。

このような反応を起こすことによって、PVA水溶液は増粘し、ついには固化する。



(2-1)及び(2-2)式に示したようにPVAのアセタール化反応を利用した自硬性鑄型の可能性を確認するため、表2.3に示す3種類のアルデヒドとリン酸を用いて造型実験を行なった。

粘結材には、重合度(n):500,ケン化度:88モル%のPVAを暫定的に選定し、それを20wt%の水溶液として使用した。

鑄型用けい砂としては、表2.4に示す粒度分布及び化学成分組成をもつJIS65号相当のけい砂を用いた。また鑄型砂の混合は、下記の条件で遊星攪拌型ミキサーにより行った。調製した鑄型砂は、50mmφ×50mmHの木製の型に充填して試験片を作成し、24h経過後の圧縮強度及び表面安定度を測定した。なお、表面安定度は、試験片を10メッシュのフルイ上に乗せ、ロータップ型振動機(偏心13mm,回転数250rpm)で2分間処理して試験前後の重量比から求めた。

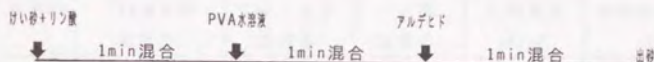


表2.3 硬化剤として検討したアルデヒド類

NO.	名 称	構 造 式	備 考
1	グリオキサール	$\begin{array}{c} \text{HCO} \\   \\ \text{HCO} \end{array}$	最も簡単なジアルデヒド
2	フルフラール	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\    \quad    \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{CO} \\ \quad   \\ \quad \text{O} \end{array}$	水に難溶
3	ベンズアルデヒド	$\begin{array}{c} \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \backslash \quad // \quad   \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{CO} \end{array}$	最も簡単な芳香族アルデヒド

表2.4 使用けい砂の粒度分布及び化学成分

メッシュ	(Wt%)								Pan	Clay
	28	35	48	65	100	150	200	270		
65号けい砂	0.1	0.8	14.5	54.6	28.1	1.4	0.1	0.1	—	0.3
成 分 名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ig. loss				
65号けい砂	78.6	10.7	3.3 <sub>3</sub>	1.6 <sub>2</sub>	0.9 <sub>3</sub>	0.9 <sub>2</sub>				



結果を表2.5に示す。

粘結材組成物がPVAのみで、硬化剤であるアルデヒド及びリン酸を添加しないもの(試験N0.1)は、24h経過後でもほとんど圧縮強度が発現せず、測定が不可能であった。一方、アルデヒド及びリン酸を添加したものは、アセタール化反応の進行によって考えられる強度の発現が認められた。このことからPVAとアルデヒドとのアセタール化反応が、自硬性鑄型として利用できる可能性があるものと考えられた。ただし、造型24h経過後であっても強度が小さいことに加えて、硬化剤であるアルデヒドに毒性があることから、取扱いにおける安全性への配慮等が必要である。

表2.5 アセタール化反応を利用した鑄型の性質

試験N0.	粘結材組成物及び添加量			24h経過後の鑄型性質	
	PVA水溶液 (重量部)	アルデヒド (重量部)	リン酸 (重量部)	圧縮強度 (N/cm <sup>2</sup> )	表面安定度 (%)
1	4.5	0 (グリオキサル)	0	-	-
2	4.5	0.4 (グリオキサル)	0.4	30	96.4
3	4.5	0.8 (グリオキサル)	0.8	43	95.9
4	4.5	0.4 (フルフラール)	0.4	56	98.2
5	4.5	0.4 (ベンズアルデヒド)	0.4	62	98.0

(粘結材組成物の添加量は、けい砂を100重量部としたときの値)

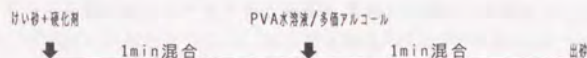
### 2.3.2 PVAとほう素化合物との反応

ほう砂、ほう酸は、PVAと化学反応をすることによってゲル化、増粘することが古くから知られている。これは、図2.4に示すように、ほう砂と Didiol型の反応を、またほう酸と Monodiol型の反応をするためである<sup>14)</sup>。

表2.6にPVAの重合度、及びケン化度とそれをゲル化させるのに必要なほう砂、ほう酸の最低濃度等について検討した本山等の結果を示す<sup>15)</sup>。

ほう酸のゲル化力は、ほう砂のそれに比較するとはるかに小さい。これは、前述した反応形式の相違によるものと考えられる。

PVAとほう素化合物との反応を利用した自硬性鑄型の可能性を確認するため、PVA分子間で架橋反応をするほう砂を硬化剤とする鑄型の造型実験を行った。鑄型砂の調製は下記の順序で行ったが、他は2.3.1で行った方法に準じた。



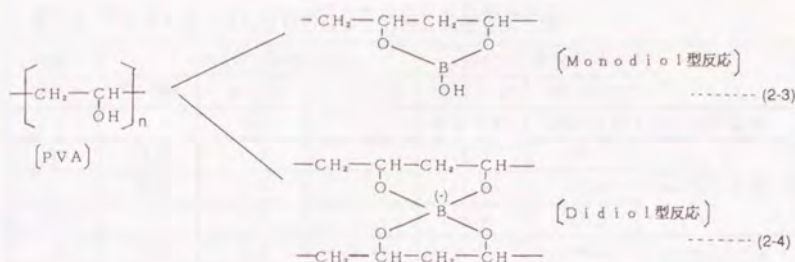


図2.4 PVAとほう素化合物との反応

表2.6 ほう酸、ほう砂によるPVAのゲル化

PVA水溶液 濃度 (wt%)		10		8		5		3	
PVAの平均 重合度	温度 (℃)	ほう酸	ほう砂	ほう酸	ほう砂	ほう酸	ほう砂	ほう酸	ほう砂
2010	20	2.7	0.1	3.1	0.2	4.0	0.5	4	1.2
2010	60	>12	0.6	>12	3.1	>12	7.3	>12	18
1470	20	4.0	0.3	4.5	0.5	5.0	1.0	>5	1.5
1470	60	>12	4.6	>12	7.6	>12	15	>12	>20
980	20	4.5	0.8	4.5	0.9	5.0	1.2	>5	1.7
980	60	>12	1.3	>12	14	>12	18	>12	>20
300	20	5	1.0	5	1.3	>5	1.5	>5	2.0
300	60	>12	1.5	>12	>20	>12	20	>12	>20

(注)PVA水溶液とほう酸またはほう砂水溶液を等量混合し、ゲル化した場合のほう酸またはほう砂水溶液の濃度を示す。

なお、検討の中で、PVAとほう砂との反応が非常に速く、PVA水溶液を添加した鑄型砂に硬化剤であるほう砂を添加すると同時に反応が進行してしまい、この反応を鑄型粘結材として利用するには、鑄型砂の可使時間の確保に課題があることが明らかになった。これに対して、ほう砂が多価アルコールの存在下で錯塩を生成する点<sup>14)</sup>に着目して、PVA、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ほう砂)及び多価アルコールとしてソルビトールを選定し、この組合せによる反応速度の調節の可能性についても検討した。結果を表2.7に示す。

PVAの硬化剤としてほう砂を添加しなかった試料(試験N0.1)は、ほとんど強度が発現していなかったのに対して、ほう砂を添加した試料(試験N0.2-4)はPVAとほう砂との反応によって硬化し、自硬性鑄型粘結材とすることが可能であることが認められた。なお、ほう砂の添加量を変化させた場合、ほう砂の添加量の増加に伴って、強度、表面安定度は



表2.7 PVAとほう素化合物の反応を利用した鑄型の性質

試験 NO.	粘結材組成物及び添加量(*重量部)			24h後の鑄型性質		備考
	PVA水溶液	ほう 砂	ソルビトール	圧縮強度(N/㎡)	表面安定度(%)	
1	5.0	-	-	測定不可	測定不可	ほう砂無添加
2	5.0	0.2	-	14.2	97.3	ほう砂の 添加量の影響
3	5.0	0.5	-	13.9	95.6	
4	5.0	1.0	-	9.9	92.9	
5	5.0	1.0	0.15	11.7	94.7	ソルビトール 添加の効果
6	5.0	1.0	0.25	11.4	96.2	

(\*: 添加量はけい砂100重量部に対する数値)

共に低下する傾向を示すことが認められた。これは、前述したように、PVAとほう砂との反応が急激に進行するために、ほう砂添加量が多いほど鑄型砂の可使時間確保が困難になるためと考えられる。PVAとほう砂との急激な反応を緩和する目的でソルビトールを添加した結果を試験NO.5-6に示した。ほう砂と錯塩を生成するソルビトールのような多価アルコールの添加が有効に作用することが、ほう砂の添加量が試験NO.5-6と同量でソルビトールを添加していない試験NO.4の鑄型性質と比較することによってわかる。

これらのことから、この反応は、PVAの種類、添加量、ほう素化合物の種類、及びその添加量、さらに多価アルコールの利用等により、鑄型用自硬性粘結材として活用できる可能性があるものと考えられた。

### 2.3.3 PVAとアルコールとの反応

水はPVAの良好な溶剤である。一方、鑄造分野で塗型等の溶剤として広く利用されているアルコールは、PVAとの相溶性がない。これは、主として溶質であるPVAとアルコールとの溶解性パラメータ(S.P値)が相違することによる。この点については、2.4.2項で詳細に検討する。

PVA水溶液にアルコールを添加した場合、PVA水溶液の粘度が変化することを各種アルコールの添加量との関係において検討した内藤等の結果が報告されている<sup>17)</sup>。この現象に着目して、PVA水溶液を混合した鑄型砂を調製後、その鑄型砂に各種のアルコールを浸透させて、鑄型砂の硬化状況を調べた。その結果、鑄型砂はアルコールの添加によって即座に硬化層を形成する特性を示すことが判った。そこで、この現象を利用した鑄型造型法の可能性について検討を加えた。

PVA水溶液及びけい砂はアセタール化反応の検討と同一のものを使用し、けい砂100重量部に対してPVA水溶液を5重量部添加、混合し鑄型砂を調製した。この鑄型砂50gを図2.5に示す試験片作製用金型に充填後、上部よりアルコールを10cc滴下した。その後、金型から試験片を取り出し硬化層の厚さを測定した。

結果を表2.8に示す。形成された硬化層の厚さは、使用したアルコールの種類によって異なり、特にイソプロピルアルコール(IPA)の硬化層形成作用が優れていた。この造型法の場合、鑄型砂はアルコールを添加する前までは密閉しておけば長期間貯蔵が可能であり、鑄型砂の可使時間確保の点において大きな特徴となり得る可能性がある。また、例えば

2.3.1あるいは2.3.2項に示した造型法との併用で効果が得られる可能性もある。表2.9に表2.7で作成した試料にIPAを噴霧してその効果を調べた結果を示した。IPA噴霧処理なしの試験片と噴霧処理をした試験片強度の比較で明らかなように、アルコール噴霧の効果が顕著であることが認められた。この結果は、アルコールを溶剤とする塗型材料を使用して鑄型の塗型をする場合、この塗型作業が鑄型の硬化促進を兼ねることができることを期待させるものである。

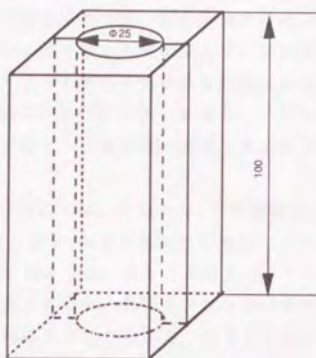


図2.5 試験片作成用金型

表2.8 アルコールにより形成された硬化層の厚さ

アルコールの種類	硬化層の厚さ(mm)
メチルアルコール	2
エチルアルコール	12
イソプロピルアルコール	20
n-プロピルアルコール	18
n-ブチルアルコール	14
オクチルアルコール	3

表2.9 IPA噴霧による鑄型の硬化促進

試験NO.	成型2h後の圧縮強度、N/cm <sup>2</sup>	
	未処理	IPA噴霧処理
1	—	—
2	2	37
3	7	53
4	2	49
5	16	88
6	15	88



### 2.3.4 PVAと粘土及びセメントとの反応

PVAは土壌改良剤、土質安定剤、紙加工用粘土の安定剤等に使用されている。これらは、PVAと粘土との反応を利用したもので、この研究は貴田、井本等によって行われており、かなり明かになっている<sup>18)</sup>。それによると、PVAと粘土との間には、次のような反応が起こるものと考えられる。すなわち、PVA分子の水酸基と粘土粒子表面の珪酸層の酸素とが水素結合し、粘土粒子の表面は、PVA分子の疎水部分で覆われて疎水化する。この粒子は乾燥されると脱水によって、粒子間隔が接近し、粘土粒子に吸着されていないPVA粒子によって、粘土粒子間の架橋が起こり、相互に結合する。

鑄型用としてこのようなPVAと粘土との反応を利用したものに、生型の改良を目的とした技術が特許として出されている<sup>19)</sup>。これによると、PVAの添加により鑄型の成型性が良くなるとともに、強度も向上し、吹かれ、湯廻り不良等が除去されると報告されている。

PVAとセメントの反応については、コンクリートの高強度化を目的として検討がなされている<sup>19)</sup>。この中で、コンクリートの高強度化に対してPVAの添加が効果を示すことが報告されている。本研究においては、PVAとセメントとの間においても、PVAと粘土との反応に準じた反応が起こること、及びセメントの水和反応で粘結材中の水分の処理ができ、鑄型強度の向上が期待できることから、PVAとセメントの反応を利用した自硬性鑄型の可能性について検討した。

セメントとしてポルトランドセメントを使用し、けい砂、PVA水溶液等はアセタール化反応を利用した鑄型の検討と同じものを使用した。なお、鑄型砂の調製は以下に示す順序で行った。結果を表2.10に示す。

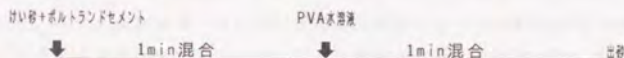


表2.10 PVA添加セメント鑄型の強度

試料NO.	添加量(重量部)*		圧縮強度、N/cm <sup>2</sup>	
	PVA水溶液	ポルトランドセメント	24h後	72h後
1	4.5	2.0	88	320
2	4.5	4.0	122	356

(\*: 添加量はけい砂100重量部に対する数値)

ポルトランドセメントを使用するセメント型の場合、けい砂100重量部に対してセメントを7-10重量部、また水を6-10重量部添加している。これによって、100-200N/cm<sup>2</sup>の鑄型強度を得ている。表2.10に示したように、PVAの使用によりセメント及び水(表2.10の場合PVA水溶液中の水分としては、3.6重量部に相当する)を大幅に減少させても従来のセメント型相当あるいはそれ以上の強度が得られた。

以上、PVAを自硬性鑄型鑄型粘結材として使用する場合、利用できる可能性のある種々の反応、及びその反応を利用した簡単な造型実験の結果を示した。

## 2. 4 PVA水溶液とほう素化合物の反応を利用した自硬性鑄型の開発

本項においては、2.3項の検討で得られた結果の中から、優れた鑄型性質が得られる可能性があり、安全性等の点でも問題発生の心配がない、PVAとほう素化合物との反応を中心とした自硬性鑄型を取り上げて、さらに詳細な検討を行った。

### 2.4.1 PVAと各種ほう素化合物との反応性

本研究では、PVA分子間の架橋反応をする表2.11に示す各種のほう素化合物を硬化剤として選定して、これらのほう素化合物とPVAとの反応性を検討した。

表2.11 PVA水溶液の硬化剤として検討したほう素化合物

ほう素化合物	項目	化学式	式量	備考
ほう酸ナトリウム		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381.3	試薬一級、ほう砂
ほう酸カリウム		$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	323.4	試薬一級
過ほう酸ナトリウム		$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	153.8	試薬一級
ほう酸アンモニウム		$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	263.2	試薬一級
ほう酸マンガン		$\text{MnB}_4\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	354.1	試薬一級
ほう酸カルシウム		$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	303.4	試薬一級
コレマナイト		$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	410.8	工業用

反応性の検討は、以下に示す方法で行った。

100mlのビーカーにほう素化合物の所定量を取り、イソプロピルアルコール5gに分散させ、マグネッスターラーで攪拌しながら、これにPVA水溶液(PVA固形分15wt%)を50g添加した。PVA水溶液は、ほう素化合物との反応によって次第に粘度を増して、最終的にはマグネッスターラーの回転子の回転が不可能になる。本研究では、PVA水溶液を添加してからマグネッスターラーの回転子の回転が止まるまでの時間(これをゲル化時間と仮定)を測定して、PVAとほう素化合物との反応性を比較した。得られた結果を図2.6に示す。

PVAとほう素化合物との反応性は、ほう素化合物の種類及び添加量の相違により大きく異なる。例えば、ほう素化合物の添加量が $10 \times 10^{-4}$ モルの場合について比較すると、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ほう酸ナトリウム、ほう砂)ではPVAに添加して1分弱でゲル化するのに対して、 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (コレマナイト)では、ゲル化に約16分かかった。

このように、ほう素化合物の種類及び添加量の相違によって、PVAとほう素化合物との反応速度が異なることが分かったことは、これを自硬性鑄型粘結材として利用するに際して、(1)鑄型砂の可使時間の確保及び(2)硬化速度の調節等がほう素化合物の種類及びその添加量の適切な選定によって可能となることを示すものであり、有益な知見であると考えられる。

図2.6に示した結果から、 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (コレマナイト)がPVAとの反応性をその添加量を変化させることによって広範囲に制御できることから、鑄型の硬化剤として有望と考えられる。表2.12に $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (コレマナイト、Colemanite)の一般的な性状を示



す<sup>20) 21)</sup>。コレマナイトは、ほう素化合物製造用の原料鉱物として多用されているものであるが、原子炉用の材料としても注目されている。日本国内で工業的に利用できる鉱脈はなく、輸入されているものであるが供給量に問題はない。なお、鑄型の硬化剤として利用するに当たっては、表2.12に示したようにコレマナイト自身の融点が990℃と低いことと、コレマナイトの成分が鑄型の耐火物であるけい砂等と低融点のガラスを生成する危険性があるためにその添加量は必要最少限に押さえることが望ましい。

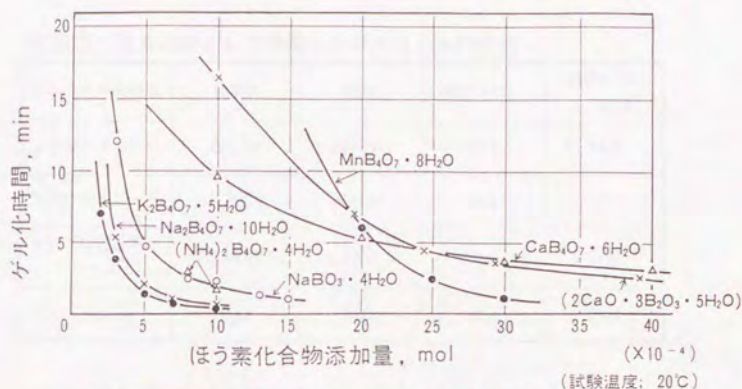


図2.6 各種ほう素化合物とPVA水溶液との反応性  
[PVA:重合度500、ケン化度88モル%]

表2.12 コレマナイトの性状

項 目	内 容
化学式	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{B}_2\text{O}_3$ 含有量(wt%)	50.8
結晶系	単斜晶
硬度(モース)	4
比重	2.42
融点(℃)	990
主な用途	ほう砂、ほう酸他のほう素化合物製造用原料 原子炉遮蔽用コンクリート骨材他
主な産地	米国(カリフォルニア)、英国他

#### 2.4.2 PVAの溶剤の検討

PVAとほう素化合物との反応を自硬性鑄型用粘結材として有効に利用するためには、粘結材中の溶剤の放出を容易にし、乾燥なしで自然放置後の強度を向上できることが重要と考えられることから、溶剤の検討を行った。

本研究では、PVAの溶剤の主体は水として、水と各種のアルコールとの混合溶剤とすることの効果を調べたものである。

表2.13に使用したアルコール及びその性状を示す。また、図2.7に表2.13に示した各種のアルコールと水の混合溶剤で調製した粘結材を使用して得られた鑄型の性質を示す。

表2.13 混合溶剤として使用したアルコールの性状

アルコールの種類	化学式	略号	沸点(℃)	溶解性パラメータ(sp値)
メチルアルコール	$\text{CH}_3\text{OH}$	Me-OH	64.5	14.8
エチルアルコール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Et-OH	78.3	12.7
イソプロピルアルコール	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	I.P.A	82.3	11.5
水	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	100.0	23.4

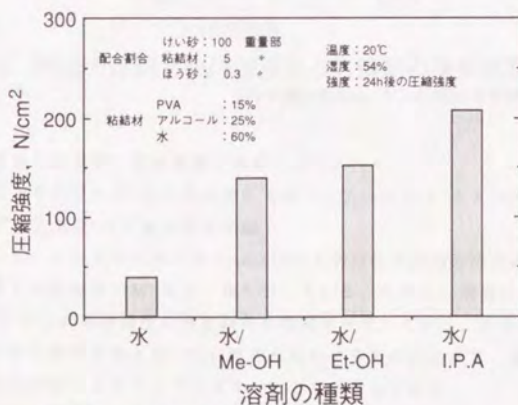


図2.7 溶剤の種類と鑄型強度  
[PVA:重合度500、ケン化度88モル%]



水とアルコールの混合溶剤で調製した粘結材によって得られた鑄型は、水だけを溶剤とする粘結材のものに比べて、24h経過後の強度が大幅に向上している。特にイソプロピルアルコールと水の混合溶剤を使用した粘結材において良好な結果が得られた。PVAの溶剤として水とアルコールの混合溶剤を使用することによって、図2.7に示したように鑄型性質が顕著に向上する点を考察するため、表2.13に示したアルコールと水の混合溶剤で調製したPVA溶液について、溶剤の揮発減量の測定を行った。結果を図2.8に示す。この図は、水だけを溶剤とするPVA溶液からの溶剤の揮発減量を1.0として比較したものである。

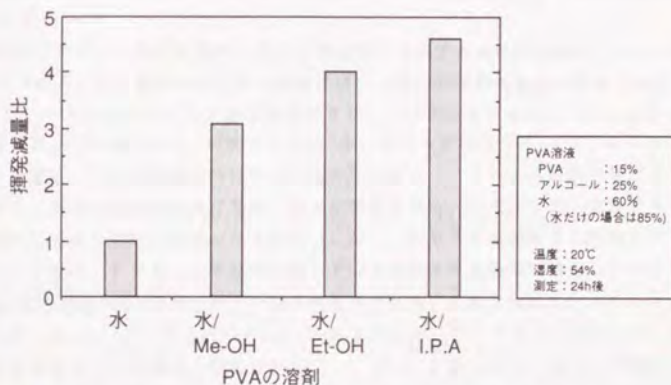


図2.8 PVAの溶剤とPVA溶液からの溶剤の揮発減量

[PVA:重合度500、ケン化度88モル%]

PVA溶液からの溶剤の揮発減量は溶剤により、

水だけ<メチルアルコールと水の混合溶剤<エチルアルコールと水の混合溶剤<イソプロピルアルコールと水の混合溶剤

の順になった。イソプロピルアルコール(IPA)と水の混合溶剤の揮発減量は、水だけを溶剤とする場合の揮発減量の約5倍近い値を示している。しかも、溶剤の揮発減量の比較結果は、図2.7に示した鑄型強度の測定結果と傾向が一致している。これは、鑄型強度の発現がPVAとほう素化合物とのDiol型の反応によるものに加えて、鑄型から粘結材の溶剤が放出される速度によるところも大きいことを示唆している。

次に、PVAの溶剤として水とアルコールの混合溶剤を使用することにより、溶剤の揮発減量速度が大きくなることの理由を検討した。まず第一に、溶剤として使用したアルコールが、表2.13に示したようにいずれも沸点が水より低く、これらを使用した場合には、溶剤を放出しやすくなることがその理由として考えられた。しかし、これだけの理由では説明できない現象が、図2.7及び図2.8に示した測定結果において明らかになった。すなわち、図2.7で、鑄型の24h放置後の強度を、使用した粘結材の溶剤について整理すると、

水だけ<<メチルアルコールと水の混合溶剤<エチルアルコールと水の混合溶剤<<  
イソプロピルアルコールと水の混合溶剤

の順になっている点である。しかも、図2.8の結果は図2.7の結果と一致する傾向を示している。もし、溶剤として使用したアルコールの沸点だけで溶剤の揮発減量速度、鑄型強度等を考えるならば、水だけを溶剤とする場合を別として、

イソプロピルアルコールと水の混合溶剤<エチルアルコールと水の混合溶剤<メチルアルコールと水の混合溶剤

の順になるはずである。しかし、図2.7及び図2.8に示したような結果が得られたことから、溶剤と溶質(この場合はPVA)との間になんらかの相互作用を考える必要があろうと思われる。

粘結材の溶剤を選択する場合、相互の溶解性を予測するのに溶解性パラメータ(SP値)が有効である。SP値が近似している物質は、一般に相互の溶解性が良好であるとされている<sup>22)</sup>。PVAについてSP値を検討すると、PVAのSP値が23.4であるのに対して、その溶剤として使用する水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールのSP値は、それぞれ表2.13に示したとおりである。PVAと水のSP値が同じであることから、相互の溶解性が良好であることが理解できる。したがって、水はPVAの手近な溶剤として良く使用されるわけである。しかし、PVAを粘結材として使用する場合、溶剤である水は、PVAとSP値が近似しているがゆえに粘結層に残留し、そのために結合強度(鑄型強度)の上昇が小さいという欠点が生じる。これに対して、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールのSP値は、PVAのそれとは大きく異なるため、単独ではPVAの溶剤とはなり得ない。しかし、これらも水と混合して使用すると、PVAとの相溶性が生じる。これは、SP値に(2-3)式に示すような加成性が成立し<sup>22)</sup>、そのため、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等を水と混合することにより、混合溶剤がPVAを溶解できるまでのSP値になったためと考えられる。

$$\text{混合溶剤のSP値} = X_1 \delta_1 + X_2 \delta_2 \text{-----} (2-3)$$

ここで、X：成分1、2のモル分率( $X_1 + X_2 = 1$ )

$\delta$ ：成分1、2のSP値

粘結材において、溶質(この場合はPVA)と良い相溶性を示す溶剤が必ずしも良い溶剤として働くとは言えない。むしろ、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のように、それ自身では溶剤として使用できないものを混合溶剤の形で使用すると、ある目的に対しては有効な溶剤となる場合がある。その例が図2.7の結果であり、PVAあるいは水のSP値との差が大きいアルコールの場合に溶剤の揮発減量速度が大きくなり、鑄型強度も高くなったと考えられる。

以上、PVAの溶剤として水とアルコールの混合溶剤を使用した場合の鑄型強度の発現に対するアルコールの種類による影響を溶解度パラメータ(SP値)で整理して、現象が良く説明出来る事を示した。しかし、混合溶剤の場合、その溶剤が共沸混合物を生成し<sup>23)</sup>、そのために鑄型系内の水分を早期に揮発除去させている可能性もある。そこで、確認のた



めにPVAと混合溶剤との相互作用を無視できる形にするため、水とアルコールのみの混合物について揮発減量速度を測定した。結果を図2.9に示す。

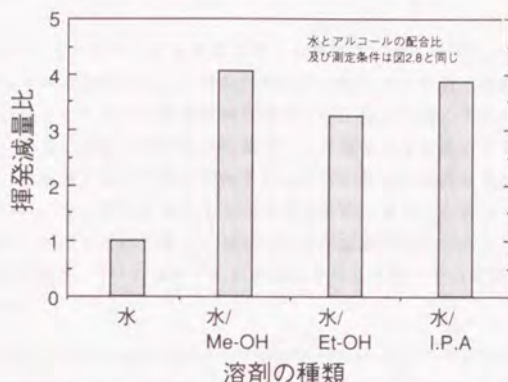


図2.9 PVAの溶剤の揮発減量

揮発減量速度は、

水+メチルアルコール>水+IPA>水+エチルアルコール> 水

の順であり、混合溶剤のみの揮発減量速度の比較では図2.7の結果は説明困難であることが認められた。この結果からもPVAとの相互作用を考慮したSP値で図2.7の結果を整理することが妥当であろうと考えられる。

これまでの検討結果から、PVAを鋳型用粘結材として利用する場合、その溶剤として水とIPAの混合溶剤を選定し、IPAの使用量と鋳型性質についてさらに検討を進めた。結果を図2.10に示す。なお、粘結材中のPVAの濃度は15wt%一定とした。

IPA使用量の増加に伴い、鋳型の24h自然放置後の強度が向上している。これは、前述のようにIPAの多い粘結材はその溶剤の揮発速度が大きくなるためと考えられる。IPAの使用量としては35wt%までの結果を示した。これは、IPAの使用量をさらに多くすると、(2-3)式に示した関係から、PVAと溶剤とのSP値の差が大きくなり、粘結材としてのPVA溶液の安定性が悪くなり、ついには相分離を起こしてしまうからである。鋳型用粘結材として実用的なアルコールの濃度は30-35wt%が限度と考えられる。

IPAの濃度が高くなるに従って、24h自然放置後の強度及び表面安定性(SSI値)が良好な結果を示す点については、これまで述べたとおりである。ところで、鋳型を24h自然放置後100℃で2h乾燥してその強度を測定すると、図2.10に示したとおり、これもIPAの濃度が高い粘結材によって良好な結果が得られた。この結果は、鋳型を乾燥しているために、溶剤の鋳型内残留量とは関係ないと考えられる。

PVAとほう素化合物との反応が非常に速いことはこれまでに述べた。この急激な反応を調節するのにほう素化合物と錯体を生成する多価アルコールの使用が有効であることも

2.3.2項で述べた。その後の検討で、IPAのような一価のアルコールにもPVAとほう素化合物との急激な反応を調節する効果があることがわかった。そこで、図2.6に示したPVAとほう素化合物との反応性の検討には、まずほう素化合物をIPAに分散させて試験した。

IPAの存在によってPVAとほう素化合物との急激な反応が緩和される現象は、図2.10に示した結果でも明らかのように、鑄型性質にも反映されている。鑄型用自硬化性粘結材として広く使用されているフラン樹脂型等の場合でも、硬化を速くするために硬化触媒を多く使用したり、あるいは強い硬化触媒を使用すると鑄型強度が低下することが認められている。これは、鑄型砂の可使時間に関連するもので、それに類似した状況がPVAとほう素化合物とのDidiol型の反応を使用する本自硬化性鑄型の場合にも現れているものと考えられる。すなわち、PVAとほう素化合物との反応が急激であるために、鑄型砂の可使時間の確保が困難であるが、IPAの使用で反応が緩和されるため、その問題点が改善されたものと考えられる。

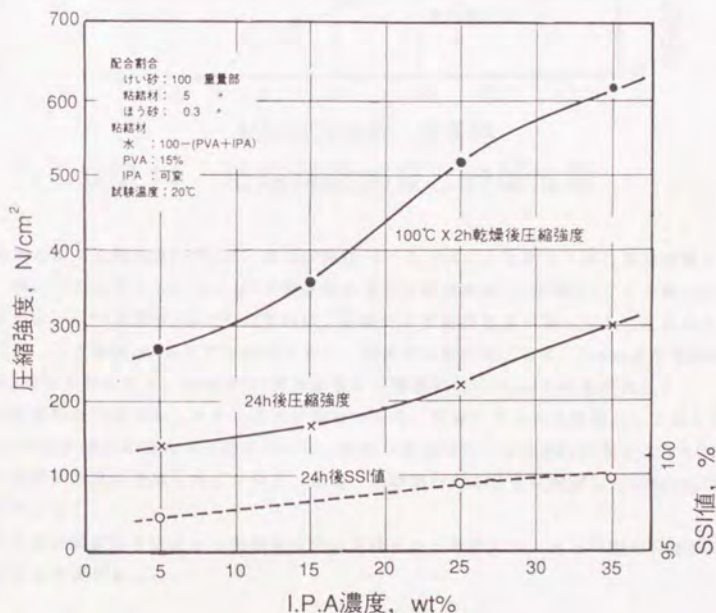


図2.10 I.P.A.濃度と鑄型性質

次に、粘結材としてPVA 15wt%, IPA 25wt%, 水 60wt%の組成の粘結材を用い、その添加量をけい砂100重量部に対して3.0-6.0重量部の間で変化させて、鑄型性質を調べた。結果を図2.11に示す。



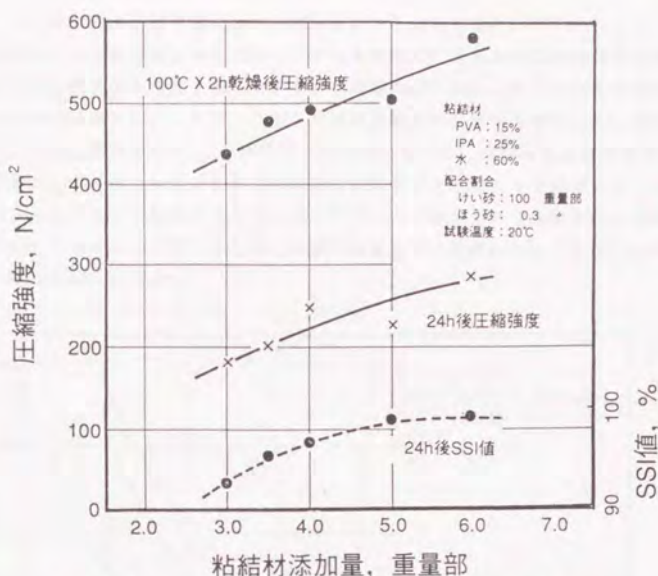


図2.11 粘結材添加量と鋳型性質

仮に鋳型として圧縮強度200N/cm<sup>2</sup>、表面安定度(SSi値)95%以上を実用可能な鋳型性質とすると、図2.11の結果から、けい砂100重量部に対して粘結材は3.5重量部(PVA固形分に換算すると、0.53重量部)以上添加すれば、必要とする鋳型性質が得られることになる。

ところで、この鋳型を100°Cで2h乾燥すると、強度は大幅に向上して、24h自然放置後の強度の約2倍強の値となる。粘結材3.5重量部添加の場合で約500N/cm<sup>2</sup>の強度が得られ、PVAの砂粒結合力が非常に大きいことが認められる。同時にPVAの溶剤として水とアルコールとの混合溶剤を使用することにより、水だけを溶剤とする粘結材の場合よりも強度の発現速度を大幅に改善したとはいえ、なお、その結合力を十分に発揮していないことも明らかである。

PVAの結合力が大きいという特徴を十分に発揮させるためには、さらに溶剤の除去方法を検討する必要がある。

## 2. 5 PVAとほう素化合物の反応を利用する自硬性鋳型の改善

前項でPVA水溶液は、ほう素化合物とDiol型の架橋反応をして硬化し、これが自硬性鋳型として利用できる可能性があることを明らかにした。しかし、問題点として、PVAの溶剤である水が鋳型内に残留し、PVAの特徴である大きな砂粒結合力を十分発揮できていないことがわかった。そこで本項では、この問題点を改善するため、PVA水溶液の硬化剤としてほう素化合物に加えてセメントの使用を検討した。

### 2.5.1 PVA水溶液とほう素化合物及びセメントとの反応性

PVAの溶剤である水が鑄型内に残留し、PVAの特徴である大きな砂粒結合力を十分発揮できていない問題点を改良するためPVA水溶液の硬化剤としてほう素化合物に加えてセメントの使用を検討した。まず、上記した粘結材組成の反応性を検討した。反応性の検討に当たっては、基本的には2.4.1項で示した方法に準じて、粘結材組成物の混合によって反応が進行しゲル化するまでに要する時間を測定することによって評価した。なお、後述するようにセメントを添加することによってPVA水溶液とほう素化合物の急激な反応は大幅に抑制できることが判ったため、本項での反応性の検討においてはIPAは使用しなかった。結果を図2.12に示す。

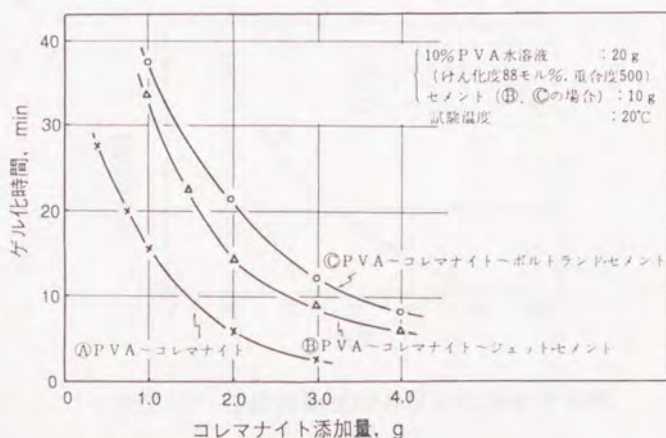


図2.12 PVAのゲル化に及ぼす  
コレマナイト及びセメントの作用

PVA水溶液とほう素化合物との反応において、ほう素化合物の種類及び添加量により反応速度がコントロールできることについては2.4項において既に述べたが、本項での検討によって、PVA水溶液とほう素化合物及びセメントとの組合せによっても、PVA水溶液とほう素化合物の急激な反応をさらに広範囲にコントロールできる可能性のあることが認められた。PVA水溶液とほう素化合物とのDiol型の反応を利用した自硬性鑄型の場合、両者の反応が急激であるために、鑄型砂の可使時間を確保する上で、如何にその反応をコントロールするかが鑄型中の水分の除去と共に大きな課題であった。その点において、水和反応によって鑄型中の水分を除去できる可能性のあるセメントの添加でもう一つの大きな課題である急激な反応の進行をもコントロールできることが判ったことは、有益な知見である。セメントの添加により、PVA水溶液とほう素化合物との急激な反応が緩和される理由としては、PVAの水酸基とセメントとの反応により、同じくPVAの水酸基との反応であるほう素化合物によるPVA分子間のDiol型の反応が抑制されること、



あるいは、セメントによるほう素化合物の希釈等が作用していると考えられる。

次に粘結材組成物の反応性に及ぼす温度の影響を検討した。

粘結材組成物の化学反応を利用した自硬性鋳型鋳型の場合、その硬化特性は温度の影響を大きく受ける。そこで、PVA水溶液、ほう素化合物(コレマナイト、 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、及びセメントの組成からなる粘結材の硬化反応の温度依存性を検討した。結果を図2.13に示す。

温度は10-50℃の範囲で変化させた。

温度の変化により、粘結材組成物の反応性は大きな影響を受ける。したがって、鋳型の硬化速度も気温、砂温度等によって変動することは明らかであり、この粘結材組成物を使用する自硬性鋳型鋳型の適用に当たっては、温度条件を十分考慮する必要がある。

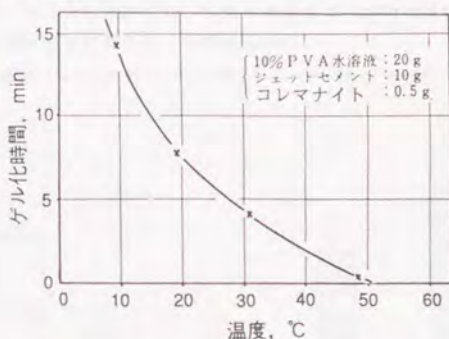


図2.13 粘結材組成物の反応の温度依存性

#### 2.5.2 PVA水溶液とほう素化合物及びセメントを粘結材とする鋳型の性質

セメントの添加は、鋳型中に残留する水分の除去を目的として検討したわけであるが、セメントの添加が、他の大きな課題であった反応速度のコントロールにも効果が期待できることが判った。

図2.14にPVA水溶液とほう素化合物(コレマナイト)及びセメント(ジェットセメント)を粘結材とする鋳型の24h自然放置後の圧縮強度を示す。

PVA水溶液とコレマナイト、あるいはジェットセメントと水を粘結材とする鋳型(図2.14-①、②)は、100N/cm以下の圧縮強度であるのに対して、PVA水溶液とジェットセメント、あるいはPVA水溶液とコレマナイト及びジェットセメントを粘結材とする鋳型(図2.14-③、④)は、その3~4倍の圧縮強度を示している。特に、PVA水溶液とコレマナイト及びジェットセメントを粘結材とする鋳型(図2.14-④)は、高い強度を示している。図2.14の結果から、PVAの水溶液を粘結材とする鋳型では、セメント添加の効果が顕著に認められた。次に、セメントの種類と鋳型性質についての検討結果を示す。

図2.12では言及しなかったが、図示したとおり、セメントの種類の相違によっても反応性が異なることが認められている。すなわち、ジェットセメントの方がポルトランドセメン

トよりも速くゲル化する傾向を示した。これは、セメントの水和反応速度の差によるところが大きいと考えられる。実際の鑄型において、セメントの種類と鑄型の硬化特性との関係について検討した結果を図2.15に示す。鑄型強度の発現は、ジェットセメントを添加した鑄型の方が、ポルトランドセメントのものより速い。この結果も、反応性の検討結果と同様、セメントの水和反応速度の差によるところが大きいと考えられる。造型してから、24h経過後の強度は、ポルトランドセメント添加の鑄型が320N/cm<sup>2</sup>であったのに対して、ジェットセメントの場合には、約480N/cm<sup>2</sup>と大幅に優れた値を示した。これは、添加したセメントそのものの結合力及びセメントの水和反応によりPVA水溶液の水分の処理がジェットセメントの場合により大きく現れたためと考えられる。

以上に示した結果からPVA水溶液とほう素化合物にセメントを添加した粘結材は、PVAの砂粒結合力を十分に発揮させ、しかも鑄型砂の可使時間確保も可能とし、自硬性鑄型として期待できるものになることが認められた。

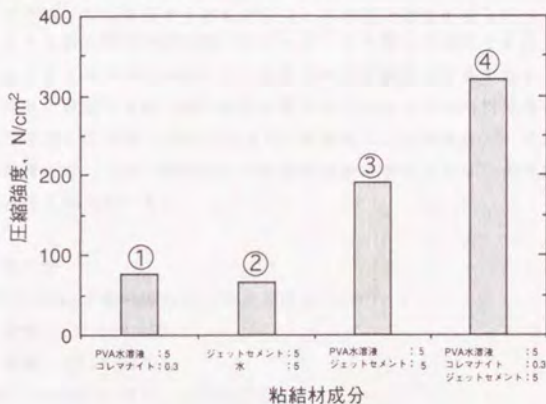


図2.14 粘結材組成と鑄型強度 (造型24h後)

[粘結材成分の数値は、けい砂100重量部に対する添加量、重量部]

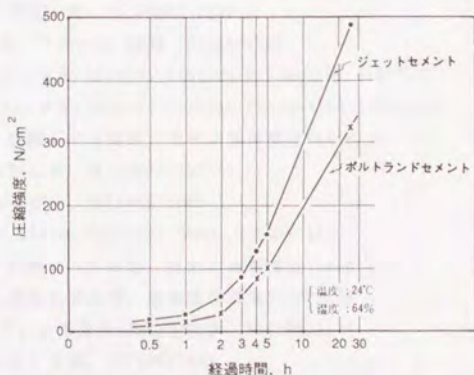


図2.15 鑄型の硬化状況の比較



## 2. 6 小括

PVAの持つ反応性に富んだ水酸基の反応を利用する自硬性鑄型について検討し、以下の結果を得た。

- (1) PVA水溶液を鑄型用粘結材として利用するには、粘結材の粘度及びその安定性、鑄型性質等の点でPVAの重合度、ケン化度の適切な選定が重要である。
- (2) PVAの持つ反応性に富んだ水酸基の反応を利用する自硬性鑄型としては、(a) PVAとアルデヒド化合物とのアセタール化反応、(b) PVAとほう素化合物との反応等が利用できる。(b)にPVAとセメントあるいはアルコールとの反応を併用するとPVAの持つ砂粒結合力をより活かすことができる。
- (3) PVA水溶液とほう素化合物との反応を利用する鑄型の課題である、水分の鑄型系外への除去は、(a) PVAの溶剤として水とアルコールの混合溶剤を使用、(b) セメントの使用等で改善できる。
- (4) PVAの溶剤として使用する水とアルコールの混合溶剤の鑄型系外への除去され易さは、PVAと混合溶剤の溶解度パラメータ(SP値)で推定できる。
- (5) PVA水溶液とほう素化合物との反応を利用する鑄型の課題である、反応速度のコントロールは、使用するほう素化合物の選定及びセメントの利用で改善できる。
- (6) PVA水溶液とほう素化合物にセメントを添加した粘結材は、PVAの砂粒結合力を十分に発揮させ、しかも鑄型砂の可使時間確保も可能となり、自硬性鑄型として期待できる特性を備えている。

## 2. 7 参考文献

- (1) 高分子刊行会編:水溶性高分子、化学工業社(1976)、1
- (2) 田口昇:接着、17(1973)298
- (3) 西出満:接着、18(1974)318
- (4) 田村靖夫、山田忠和:接着、17(1973)631
- (5) 町田誠之:高分子、27(1978)235
- (6) 井本稔:接着、21(1977)362
- (7) 鹿島次郎:特許公報、特公昭37-8555
- (8) 河野良次郎、今尾一右:鑄物 29(1964)266
- (9) E. A. Stolyar, ほか:Russian Casting Production (1971)421
- (10) B. P. Kuchkov, ほか:Russian Casting Production (1973)221
- (11) 井本三郎:酢酸ビニル樹脂、日刊工業新聞社(1970)137
- (12) 松本弘:特許公報、特公昭39-237019
- (13) 坂口康義:高分子、14(1965)1085
- (14) H. Deuel, H. Neukom: Makromol. Chem., 3(1949)13
- (15) 井本三郎:酢酸ビニル樹脂、日刊工業新聞社(1970)112
- (16) 千谷利三:無機化学上巻、産業図書出版(1966)368
- (17) 内藤龍之介、小南次夫:高分子化学、11(1954)444
- (18) 井本稔:化学と工業、16(1963)442
- (19) 小谷田秀雄、後藤誠史、木村脩七:セメント技術年報、39(1985)396

- 1955) 1057



### 第3章 PVAを粘結材とする 自硬性鑄型の実用化

#### 3.1 緒言

第2章では、PVAのもつ反応性に富んだ水酸基の反応を利用した自硬性鑄型の開発を目指した研究を行なった。この中で、PVA水溶液とほう素化合物との Didiol 型の反応を利用し、これを粘結材とする自硬性鑄型を有力な造型法として選定した。しかし、この自硬性鑄型の実用化に当たっては、PVA水溶液とほう素化合物との急激な反応のコントロール及びPVAの溶剤として使用する水の処理に課題があった。これらの課題について検討を加えた結果、PVAの硬化剤として添加するほう素化合物の種類及び添加量の適切な選定と、少量のセメントを使用することによって、PVAの持つ大きな砂粒結合力を活かすことができる見通しを得た。本章では、この自硬性鑄型を実用化する上で把握しておくべき性質及び工場での実用化の検討結果について示す。

#### 3.2 PVAの種類及び濃度と鑄型性質

PVAの基本的な性質は、重合度とケン化度によって大きく異なる。PVAを鑄型粘結材として使用する場合、粘結材を耐火物に均一に分散させるのには、粘度は低い方が望ましい。第2章で示したようにPVAの粘度は、特に重合度に依存するところが大きく、粘結材の粘度を低くするには重合度の小さいPVAの選定が有効と考えられる。そこで、重合度が約500と小さいPVAで、ケン化度が98及び88モル%と異なるA, B, 2種類のPVAを選定し、ケン化度と鑄型性質との関係を検討した。結果を図3.1に示す。

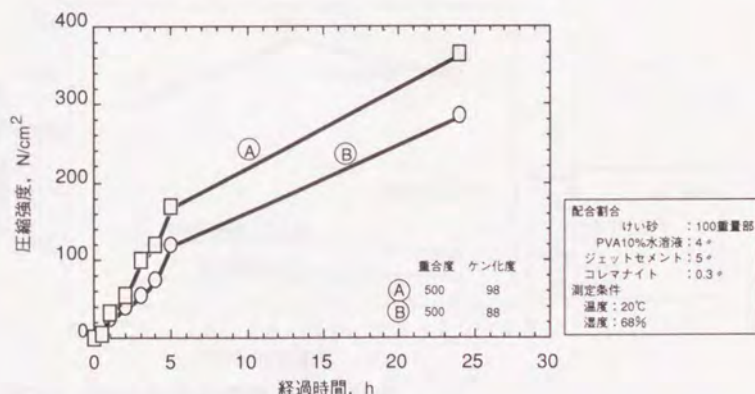
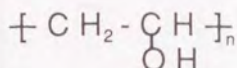


図3.1 PVAの種類による鑄型の硬化特性の変化

A及びBを粘結材とする鑄型の強度を比較すると、A、すなわちケン化度が高いPVAを使用した方が、造型初期における強度、24h経過後の強度ともに大きく、良好な結果を示した。PVAの基本構造は、



で示される。重合度(n)は両者共約500と同じであり、異なるのは、AのPVAには-OH基が入るべき場所の約2モル%に相当する部分に、またBのPVAには約12モル%に相当する部分に $\text{CH}_3\text{COO}$ -基(酢酸基)が存在する点である。高分子を立体的に考えた場合、側鎖等の存在によって原子あるいは原子団が近接するのを妨げられることを立体障害と呼んでいる<sup>1)</sup>。

PVAに存在している $\text{CH}_3\text{COO}$ -基は-OH基に比べて立体的に大きな空間を占める側鎖であり、ほう素化合物あるいはセメントがPVAの-OH基と反応して架橋するためには、それが多く存在するBの方が立体的な障害が大きい。

立体障害の大きいBのPVAを使用した場合の方がAに比べて硬化の進行及び24h経過後の強度等が劣っているのは、-OH基が存在する部分に残留する $\text{CH}_3\text{COO}$ -基の立体障害が関与している可能性があると考えられる。

次に、A及びBのPVA水溶液濃度と鑄型性質について検討した結果を図3.2及び図3.3に示す。

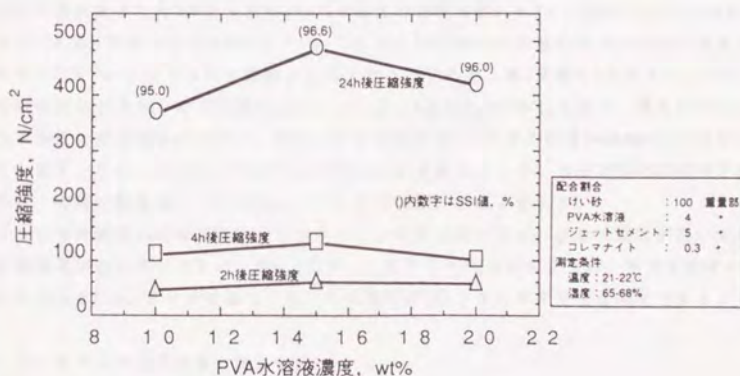


図3.2 PVA水溶液濃度と鑄型性質  
PVA: A(ケン化度98、重合度500)



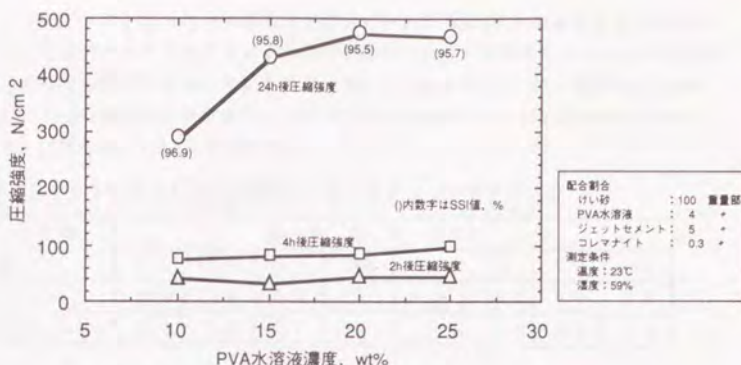


図3.3 PVA水溶液濃度と鑄型性質

PVA: B(ケン化度88, 重合度500)

図3.2にはAのPVAを使用した場合の結果を示した。PVAの濃度を10-20wt%の範囲で変化させて検討した結果、濃度が15wt%で強度のピークを示した。また、鑄型の表面安定度(SS値)においてもこの濃度で良好な数値が得られた。

図3.3には、BのPVAの結果を示した。PVAの濃度は10-25wt%の範囲で変化させた。PVAの濃度が20wt%までは濃度を高くするに伴って造型24後の強度が向上した。

ところで、鑄型粘結材の粘度は、それが耐火物粒子上に短時間に均一に分散されるためには、 $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  以下が望ましいといわれている<sup>2)</sup>。A及びBのPVA水溶液の粘度の濃度依存性及び粘度の安定性については、第2章の図2.2及び図2.3に示した。図3.2に示した結果で良好な強度を示したAのPVAの15wt%水溶液の粘度は約 $0.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、図3.3に示したBのPVAの20wt%水溶液のそれは約 $0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。Bの20wt%水溶液になると前述の望ましいとされる $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  以下という数値より高くなっているが、第2章図2.3に示したように粘度の経時変化が小さいので問題は少ない。一方、Aは図2.3に示した通り、濃度が15wt%になると粘度の経時変化が大きく、例えば水溶液調製後2日でその粘度は調製時の約2倍になってしまう。このことから、AのPVAは15wt%の濃度において、強度で良好な結果が得られたが、実際に粘結材として使用していくには課題があると言える。

PVA水溶液粘度の経時変化は、PVAのケン化度が高いほど、水溶液濃度が高いほど、また貯蔵温度が低いほど大きい。図2.3に示した結果でも明らかなように、水溶液粘度の経時変化の大きいAのPVAであっても、その濃度が10%であれば安定性を保持できる。

### 3.3 セメントの添加量と鑄型性質

第2章での検討の結果、少量のセメントを使用することによって鑄型中の水分の処理が加速でき、PVAの持つ大きな砂粒結合力を十分に発揮できることがわかった。ここでは、使用するセメントの添加量の影響について検討した。

セメントの種類としてジェットセメントを選定し、その添加量と鑄型の性質について検

討した。なお、ジェットセメントは超速硬化性のセメントで表3.1に示すように従来から使用されている普通ポルトランドセメントとは化学成分が大きく異なるものである<sup>1)</sup>。粘結材はPVA水溶液の粘度及びその安定性等を考慮して、重合度500、ケン化度98モル%のPVA(A)の10wt%水溶液及び重合度500、ケン化度88モル%のPVA(B)の20wt%水溶液の2種類とした。結果を図3.4及び3.5に示す。

表3.1 ジェットセメント及び普通ポルトランドセメントの化学成分

組成 セメント	化 学 成 分 ( % )							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	ig. Loss
ジェットセメント	13.9	11.4	1.5	59.1	0.9	10.2	0.8	0.6
普通ポルトランドセメント	22.2	5.1	3.2	65.1	1.4	1.6	0.7	0.6

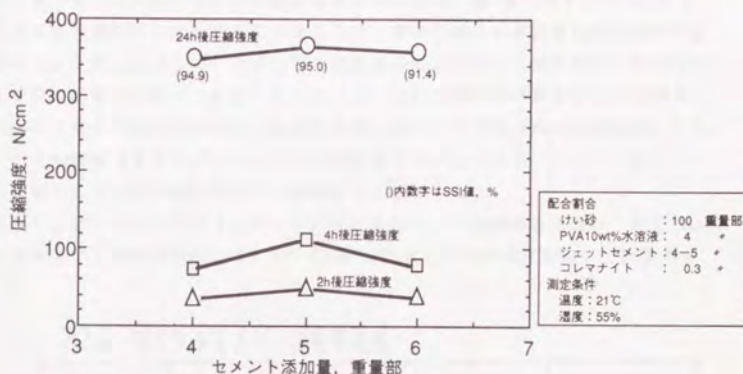


図3.4 セメント添加量と鋳型性質  
PVA : A(ケン化度98、重合度500)

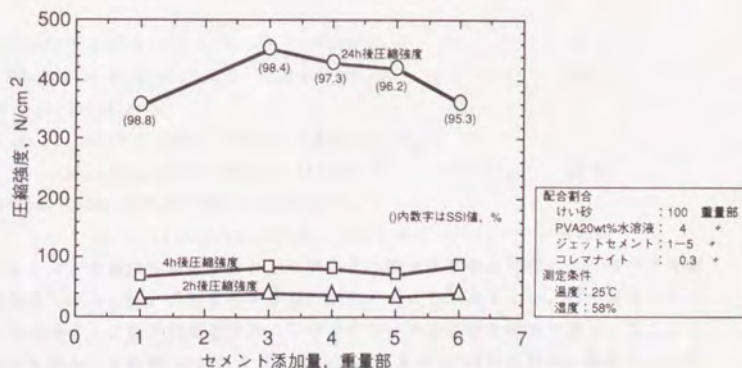


図3.5 セメント添加量と鋳型性質  
PVA : B(ケン化度88、重合度500)



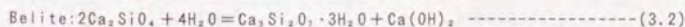
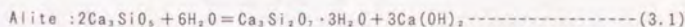
Aの10wt%水溶液の場合(図3.4)、造型初期(造型後2、4h経過時)の強度については、ジェットセメント5重量部(けい砂100重量部に対して)添加の場合に良好な結果が得られた。造型24h後の鑄型強度では、ジェットセメント添加量の影響は少ない。しかし、図3.4中の( )内に数値で示したが、6重量部添加の場合に造型24h後の鑄型の表面安定度(SSI値)が低下している。これは、PVA水溶液の添加量を4重量部一定としたため、微粉末で比表面積が大きいジェットセメントに主粘結材であるPVA水溶液が消費されてしまい、けい砂の表面を被覆する粘結材量が不足となる領域になってしまったためと考えられる。Bの20wt%水溶液の場合(図3.5)、セメント添加量3重量部で鑄型強度及び表面安定性の点等において良好な結果が得られた。しかし、実験の中での所見として、セメントの添加量を減少すると鑄型砂が型に付着する傾向が大きくなると同時に、鑄型砂の可使時間も短縮される傾向にあることが認められた。この傾向はセメント4-5重量部添加することで改善された。

本造型法におけるジェットセメントの添加効果については、第2章でセメントの水和反応によるPVA水溶液中の水分の除去とPVAとほう素化合物との急激な反応の制御であることを述べた。上記したように、セメントの添加量の減少に伴って鑄型砂の可使時間が短縮される傾向が認められた。これは、PVAとほう素化合物との急激な反応の制御作用をするセメントの量の不足によるためと考えられる。次に、PVA水溶液を粘結材とする鑄型中でPVAの溶剤である水がどのような形で反応するかについて、ジェットセメントの水和反応に関する内川等の検討結果<sup>3)</sup>を参考にして整理した。

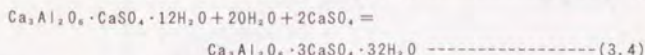
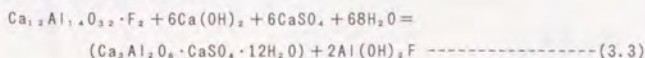
本研究で取り上げているジェットセメントの水和反応による理論結合水量は、表3.2に示すジェットセメントの鉱物組成と(3.1)～(3.4)式に示す水和反応式を用いて計算できる。

表3.2 ジェットセメントの鉱物組成

鉱物名	Alite	Belite	Calcium fluoroaluminate	Ferrite
含有率(wt%)	60.2	2.0	20.6	4.5



Calcium Fluoroaluminate:



ジェットセメントを鑄型粘結材成分として添加する場合、これの使用によって大きな鑄型強度を短時間で得るには、水和反応が早期に進行することが望ましい。内川等は、ジェットセメントの場合、この水和反応はポルトランドセメントよりも極めて速く、ジェットセメントと水を混合した後約1日経過すると理論結合水量の約80%の水和率が得られると報告している<sup>1)</sup>。

そこで、(3.1)－(3.4)式から求めた理論結合水量と、1日経過後の水和率を約80%と仮定して、鑄型中の水分の動きを検討した。けい砂100gに対してジェットセメント及びPVAを10wt%含むPVA水溶液をそれぞれ5g添加した鑄型砂を例とした。ジェットセメントの結合水量は、(3.1)－(3.4)式より求めた理論結合水量及び水和率から推定すると約2gとなる。添加した水分は、PVA水溶液中の固形分を差し引くと4.5gであるから、ジェットセメントにより消費された水分量は、鑄型中に添加された水分量の約50%と考えられる。

PVA水溶液を粘結材とする鑄型は、乾燥して水分を鑄型系外に除去すれば大きな鑄型強度を得ることができることは第2章での検討で述べた。

ジェットセメントの添加によってPVA水溶液を粘結材とする鑄型の強度が大きくなったのは、鑄型中においてジェットセメントの水和反応が進行し、それが一種の鑄型の乾燥と同じ作用となって効果が現われたものと考えられる。

### 3.4 ほう素化合物(コレマナイト)の添加量と鑄型性質

PVA水溶液とDidiol型の反応をする硬化剤として、両者の反応速度の制御が比較的容易で、工業的に使用する場合コスト面でも安価であるコレマナイト( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )を選定した。図3.6にこのコレマナイトの添加量を0-0.6重量部(けい砂100重量部に対して)と変化させ、それによる鑄型強度の変化を検討した結果を示す。粘結材としては、重合度500、ケン化度98モル%のPVA(A)の10wt%水溶液を使用した。コレマナイトの添加量の変化による鑄型強度の相違は、造型後3-4h経過してから明確になる。24h経過後の強度についてみると、コレマナイト添加量が0.3重量部までは添加量の増加に伴って強度が増大した。しかし、0.6重量部添加すると強度の増大は認められず、逆に低下することが認められた。

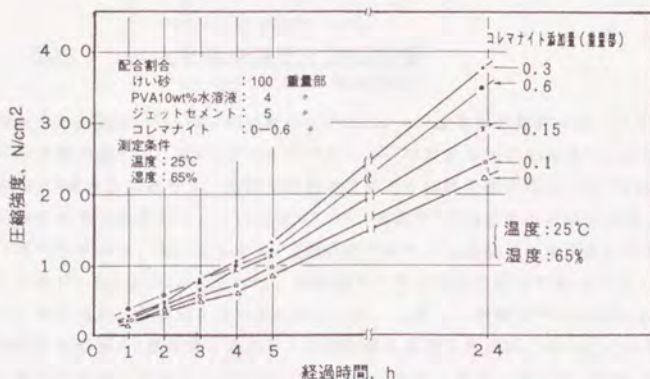


図3.6 鑄型の硬化に及ぼすコレマナイト添加量の影響

PVA: A(ケン化度98, 重合度500)



コレマナイトの添加量の増加に伴って強度が向上するのは、PVAとコレマナイトのDidiol型の架橋反応の結果であると考えられる。一方、上述したように、コレマナイトを0.6重量部添加した場合、24h経過後の強度が0.3重量部添加の場合よりも低下した。鑄型砂調製時の所見として、コレマナイトを0.6重量部添加した場合、鑄型砂を調製した直後の鑄型砂の流動性が添加量の少ないものに比べて劣っていることが認められた。この状況から、コレマナイト0.6重量部添加による強度低下は、鑄型砂中におけるコレマナイト濃度の増大でPVAとコレマナイトとの反応が速く起こり、鑄型砂の可使時間が短くなったためと推定された。

以上の結果から、コレマナイトの添加量はけい砂100重量部に対して0.3重量部前後が妥当であると判断した。

### 3.5 PVA水溶液添加量と鑄型性質

PVA(A)水溶液の添加量と鑄型性質について検討した結果を図3.7に示す。

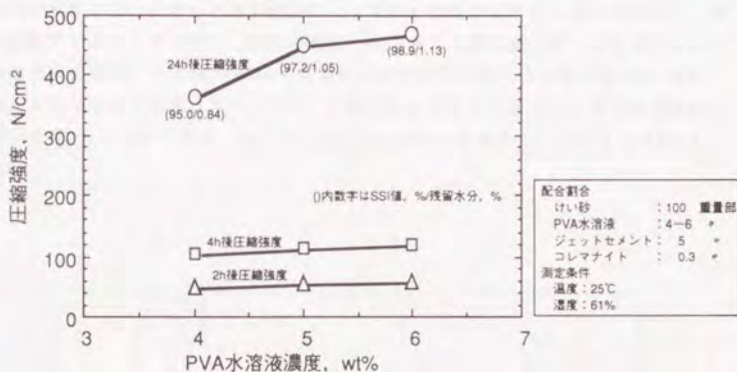


図3.7 PVA水溶液濃度と鑄型性質  
PVA: A(ケン化度98, 重合度500)

PVA水溶液の添加量は、けい砂100重量部に対して、4-6重量部の範囲で変化させた。なお、PVA水溶液の濃度は、第2章での検討結果から、粘度安定性との関係で10wt%とした。

PVA水溶液4重量部添加では、鑄型の圧縮強度あるいは表面安定性(SSI値)が低い。そのため、小さな鑄物の製造においては問題ないが、重量が100kg前後の製品を対象とする鑄型としては特性が十分でない。しかし、5重量部添加すると鑄型の圧縮強度は400N/cm以上、表面安定性(SSI値)は95%以上となり、共に満足できる特性の鑄型が得られた。6重量部添加すると鑄型強度、表面安定性は更に向上した。しかし、実験の中での所見として、PVA水溶液の添加量を6重量部とするとこの鑄型砂を使用して成形、硬化させた鑄型は、型に付着し離型が困難になることが欠点として認められた。また、図3.7に造型してから24h経過した時点で鑄型中に残留する水分の測定結果を併記した。残留水分の測定は、試料を105℃の乾燥器にて2h乾燥し、この処理による重量減少量を処理前の試料の重量で割って求めたものである。鑄型中に残留する水分は、鑄造欠陥発生の原因となる危険性があるため可能な限り少なくするべきである。PVA水溶液の添加量を増加させると鑄型強度、

表面安定性(SSI値)等が向上する反面、残留水分は多くなってしまふ。これらのことから、PVA水溶液の添加量は最少限度に押さえることが必要と言えらる。

これまでに示した結果から、PVA水溶液とほう素化合物とのDidiol型の反応を利用した自硬性鑄型の配合割合としては、下記の値が妥当と考えられる。

けい砂	: 100 重量部	
10wt%PVA水溶液	: 5 重量部	(PVA:重合度500, ケン化度98ミル%)
ジェットセメント	: 5 重量部	
コレマナイト	: 0.3重量部	

但し、この配合割合は、PVA水溶液とほう素化合物及びジェットセメントとの反応を利用した自硬性鑄型の一応の基準値であり、用途あるいは使用けい砂(耐火物)の種類、気温、湿度等の条件によって変わり得るし、また変える必要がある。

### 3. 6 鑄型の高温性質

金属溶湯の高熱と圧力にさらされる鑄型にとって最も重要視されるべき鑄型特性は、高温における性質である。本項では、鑄型の高温性質である加熱残留強度と熱間強度を測定した。加熱残留強度は、 $\phi 50\text{mm} \times \text{H}50\text{mm}$ の試験片を電気炉中で所定の温度にて30min保持した後、炉から取り出して室温まで冷却して、圧縮強度を測定して求めた。また熱間強度は、所定の温度にて30min保持した後、炉内で圧縮強度を測定して求めた。結果を図3.8および図3.9に示す。

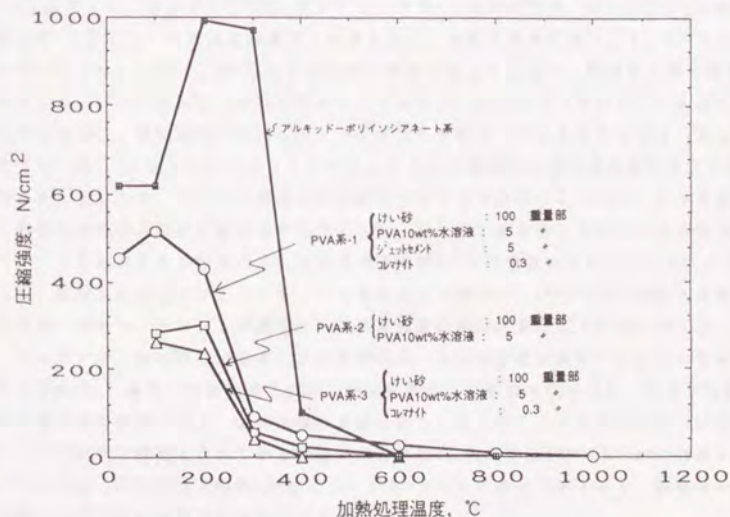


図3.8 鑄型の加熱残留強度



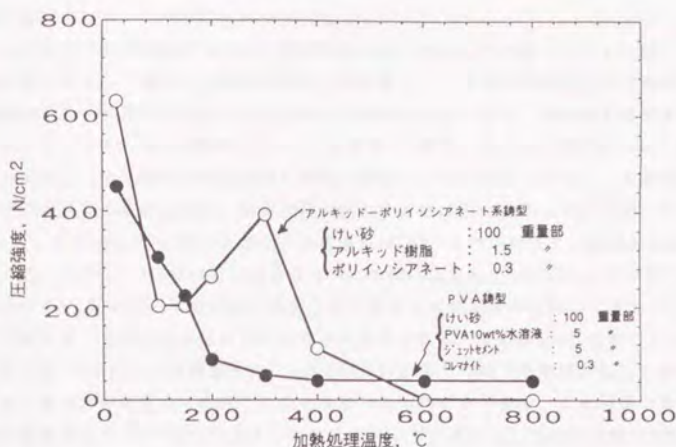


図3.9 鑄型の熱間強度

まず加熱残留強度の結果について検討する。PVA水溶液とコレマナイト及びジェットセメントとの反応を利用した自硬性鑄型の加熱残留強度は、100°C処理においてピークを示し、それ以上の温度で処理すると強度は急激に低下して、1000°Cではゼロとなった。この鑄型の加熱残留強度を、代表的な有機自硬性鑄型であるアルキッド樹脂-ポリイソシアネート系のそれと比較すると、加熱残留強度の特性は両者で大きく異なっている。結果を図3.8に併記した。アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系の鑄型は、200-300°Cで加熱残留強度のピークを示し、それ以上の温度で処理すると、強度は急激に低下して、600°C以上ではゼロとなった。これは、600°C以上の温度で加熱することにより、粘結材が熱分解するためである。一方、本研究で開発を進めている鑄型が、1000°Cまで多少なりとも強度を保持しているのは、粘結材の一部にジェットセメントを使用しているためと考えられる。参考までに、図3.8にジェットセメント及びコレマナイト添加が加熱残留強度に及ぼす影響を明らかにするため、PVA水溶液のみの鑄型及びPVA水溶液とコレマナイトを組成とする鑄型の加熱残留強度の検討結果を併記した。PVA水溶液のみ及びPVA水溶液とコレマナイトを組成とする鑄型は共に加熱処理温度が600°Cで強度はゼロとなった。これに対して、前記したようにジェットセメントを添加した鑄型は、1000°Cまで強度を保持しているため、ジェットセメントが鑄型の加熱残留強度の保持に寄与していると言える。しかし、コレマナイトの加熱残留強度に及ぼす影響は、その添加量が微量であることもあってほとんどない。鑄型の加熱残留強度は、鑄造後型からの鑄物の取り出し、あるいは鑄型砂の回収処理等を考えると、金属溶湯の高熱と圧力に耐えることができれば小さいほど望ましい。本研究で開発を進めている鑄型が例えば800°C処理でなおかつ5N/cmの強度を保持しているのは、アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系のそれと比較すると、鑄造後の鑄型の崩壊性の点で多少問題となる場合もある。

次に熱間強度についての検討結果を述べる。

鑄型としては、熱間強度が大で加熱残留強度が小であることが望ましいとされている。これは前述したように鑄型が溶湯の高熱と圧力に耐え、注湯後は鑄型が容易に崩壊し、鑄物から鑄型を取り出すのに必要とする工数を低減するためである。本研究で開発を進めている鑄型についてアルキッド樹脂-ポリイソシアネート系のそれとの比較でみると、図3.9に示したように、加熱残留強度の特性と同様、両者は大きく異なっている。本研究で開発を進めている鑄型の熱間強度は、処理温度を高くするに伴って低下しているが、アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系のそれは、処理温度が150℃までは低下し、室温時の約1/3になっている。しかし、150-300℃付近までは逆に強度が回復し、300℃以上の温度では再び低下している。150℃付近までの処理温度で低下するのは粘結材の分解によるものでなく、粘結材が熱を受けて軟化するためではないかと考えられる。これは図3.8に示した加熱残留強度及び図3.9に示した熱間強度共に150-300℃付近までの間では強度が低下しないばかりか、逆に室温時の強度よりも向上している事からも明らかである。この鑄型の熱間強度及び加熱残留強度が150-300℃付近までの間で向上しているのは、粘結材の酸化重合が進行したためと考えられる。300℃以上での強度の低下は、粘結材の分解によるものである。本研究で開発を進めている鑄型では、加熱による重合の進行等ではなく粘結材の軟化とそれに引き続いて起こる分解で、熱間強度は処理温度の上昇に伴って低下する。

### 3. 7 ガス発生量、ガス組成

PVAのような有機高分子を鑄型用粘結材として用いる場合、粘結材の分解により発生するガスの量、発生時期、ガス組成等が鑄物あるいは環境に問題点を生じることがないかを確認することが重要となる。

本研究では、鑄型からのガス発生量の測定は次に示す方法によって行った。

使用した装置は自家製のもので略図を図3.10に示す。測定試料を②の石英製試料ポートに採り、ポートの端に金属環③を取り付けて、石英管④の中に挿入後ゴム栓⑤をする。その後、磁石①によりポートを試料分解部に移動して分解する。分解温度は、1000℃とした。分解して発生するガス量は、経過時間ごとにシリンダ⑦の水の移動量で測定した。なお、系内のガス圧は⑧のゴム管の移動により⑨のマノメータで確認しながら大気圧に調節した。

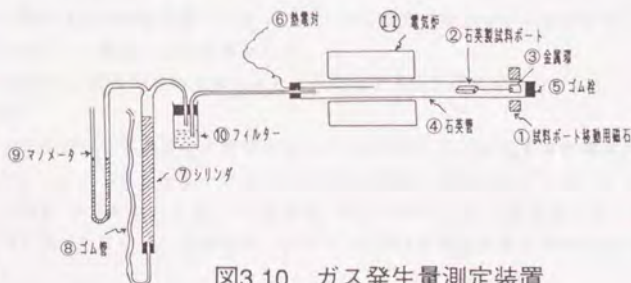


図3.10 ガス発生量測定装置



鑄型のガス発生量の測定は、発生速度の急激な変化、あるいはガス組成が多様多様である等の点で測定に多くの問題があり、規格化された測定装置、測定方法がない。本研究で採用した方法においても、分解により発生するガスの絶対量の測定はできていない。

ガス発生量の測定結果を図3.11に示す。比較のためにアルキッド樹脂-ポリイソシアネート系鑄型のガス発生量測定結果も併記した。本研究で開発をしている鑄型の場合、10wt% PVA水溶液をけい砂100重量部に対して5重量部添加した。したがって、けい砂中のPVA固形分は、0.5重量部である。一方、アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系鑄型は、添加成分の約70%が固形分であるので、けい砂中に約1.2-1.3重量部のガス発生源となる有機物が存在することになる。

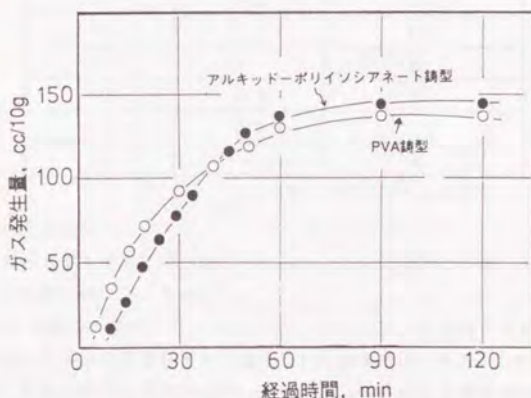


図3.11 鑄型砂のガス発生量(1000°C)

測定結果をみると、ガス発生量はほぼ両者同一であった。けい砂中の有機物量からの推定では、PVAを粘結材とする鑄型の方が少ないはずであるにもかかわらずほぼ同一であった。これは、ガス発生速度の比較でPVAを粘結材とする鑄型のほうが速かったことから、鑄型に残留するPVAの溶剤である水分の影響であると考えられる。

ガスの発生量は両者ほぼ同一であったが、次に鑄造欠陥及び環境保全の面で考慮する必要がある発生ガス組成について検討した。

表3.3は両者の粘結材を熱分解したときに発生するガスの組成を分析したK.Eitre等の結果である<sup>5) 6)</sup>。

PVAを粘結材とする鑄型の構成成分のうち熱分解してガス化する有機成分はC, H, Oで構成されている。したがって、発生ガスも炭化水素ガスとCO, CO<sub>2</sub>が主体である。一方、アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系鑄型は、ポリイソシアネートを使用しているため、C, H, Oの他にNも含まれている。そのため、わずかではあるが毒性の強いHCNの発生が認められている。

鑄型中のN, S, P成分は鑄造する鑄物の材質によっては欠陥を発生させる原因になるもの

として研究されている<sup>7)</sup>。PVAを粘結材とする鑄型はC, H, Oの成分で構成されており、N, S, P等の元素を含まないため、鑄型からの発生ガスは環境面及び鑄物材質に問題を発生させる危険性が少なく有利であると考えられる。

表3.3 鑄型用粘結材から発生する分解ガス組成 (Vol%)

粘結材 ガス成分	PVA*	アルキッド樹脂-ポリ イソシアネート **
H <sub>2</sub>	—	72.3
O <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	—	3.5
CO	55.0	14.0
CH <sub>4</sub>	23.5	5.8
CO <sub>2</sub>	13.5	3.8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	微
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.5	微
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.8	0.2
HCN	—	微

注: \*980℃、\*\*1,000℃

### 3. 8 実用化の検討

PVAを粘結材とする鑄型に鑄鉄溶湯を鑄込み、できた鑄物の外観、不良発生の有無、鑄造後の鑄型の崩壊性等について検討した。

表3.4に示した実験N0.1では、モートルハウジングの中子への適用を検討した。

PVAを粘結材とする型の適用状況及び鑄造品の外観写真等を表3.4に併記した。鑄物の外径は約450mm、内径約400mm、長さ約400mm、最大肉厚35mmで素材重量は約83kgである。

表3.5に示した実験N0.2では、ハウジングの中子への適用を検討した。PVAを粘結材とする型の適用状況及び鑄造品の外観写真等を表3.5に併記した。鑄物の素材重量は約69kgである。

表3.6に示した実験N0.3では、軸受け箱の中子への適用を検討した。PVAを粘結材とする型の適用状況及び鑄造品の外観写真等を表3.6に併記した。鑄物の素材重量は約23kgである。

以上PVAを粘結材とする鑄型の適用例として3種類の鑄物の中子として検討した結果を示した。適用箇所は中子で、従来はアルキッド樹脂-ポリイソシアネート系型を適用していたものである。アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系型は、その強度、安定性等の点において満足する特性をもっている。しかし、粘結材、特に硬化剤が有毒であるために最善の安全、衛生面の配慮が必要である。また、型から鑄造品を取り出すときには、発生する臭気が目あるいは咽喉を刺激する問題点があった。これに対しPVAを粘結材とする鑄型は、中子の強度、安定性の点ではアルキッド樹脂-ポリイソシアネート系型には劣るが、適用実験において実用的に問題がないことが確認された。また、粘結材の身体への付着に対しては、PVA水溶液自体毒性がなく安全なものである上に、付着しても水洗で容易に除去できる点も特徴と言える。



このように、PVAを粘結材とする鑄型の適用によって、アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系型の適用時の問題点を改善できる結果が得られた。

PVAを粘結材とする鑄型は、上記した鑄込み実験の結果から、表3.4, 3.5及び3.6で適用実験したもの以外に図3.12に示したようなポンプあるいはモーター-部品の鑄造用の型として実用化した。

なお、実用化までには至っていないが、PVAを粘結材とする鑄型は、硬化の初期の段階でゴム状の弾性を示す特徴ある性質がある。この性質を利用して図3.13に示したようにスクリュウロータシャフト用型のような複雑な形状の型が成形できることも特徴の一つとして認められた。



図3.13 PVAを粘結材とする鑄型の  
ゴム状弾性を応用した造型例

### 3. 9 鑄型砂の回収、再利用

PVAを粘結材とする鑄型の実用化の推進と同時に、鑄型砂の回収、再利用の可能性を検討した。試料は3.8項の適用実験に使用した鑄型砂を回収し、再生装置で処理して得た。図3.14に回収砂再生処理後の砂の顕微鏡写真を示す。再生処理により、鑄型砂の表面が清浄になっている状態が認められる。

次に、再生処理により鑄型砂に付着していた成分の除去がどの程度達成されているかを、回収して再生処理をする前と処理後の砂について酸消費量を測定して検討した。ここで、酸消費量は、一定量の鑄型砂中に残留するアルカリ分を中和するのに必要な1Nの塩酸の量(ml)とした。PVAを粘結材とする鑄型を鑄造に使用した後、鑄型砂を回収、再生して利用する場合に、回収再生砂に残留して問題となる主な成分は、硬化剤として添加したコレマナイト、あるいはセメントで、塩酸と反応する成分であることから、この方法を採用したわけである。比較のために、水ガラスとフェロシリコンとの組合せからなる発熱自硬性鑄型の回収砂についても水ガラス成分の残留が問題となることから、同じ手法で酸消費量を測定した。結果を表3.7に示す。

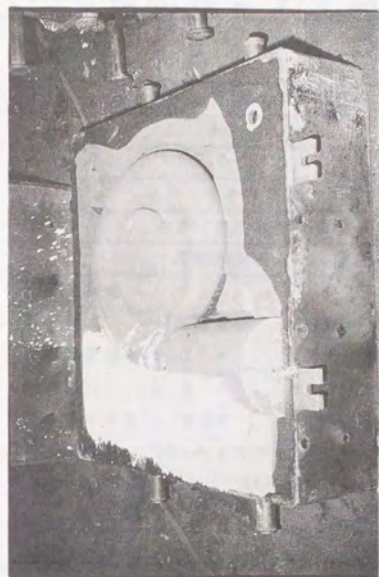


図3.12 PVAを粘結材とする鑄型の適用例



表 3.4 PVAを粘結材とする鑄型の適用(1)

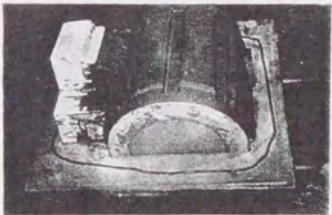

項 目	適 用 実 験 1
適用品名	モートルハウジング
素材重量	82.5kg
材 質	FC15
鑄込温度	1400℃
適用部所	中子(主型はVプロセス)
塗 型	黒鉛系アルコール塗型
鑄型(中子) 造型条件	<p>(1) 配合割合</p> <p>けい砂 ; 100重量部 (透射65号 50重量部、白炭N50 50重量部)</p> <p>PVA10%水溶液 ; 5 # (重合度500、ケン化度98モル%)</p> <p>ジェットセメント ; 5 #</p> <p>コレマナイト ; 0.3 #</p> <p>(2) 混練順序 (ワ-ルミキサー使用、一回60kg)</p> <p>けい砂+PVA水溶液                      セメント+コレマナイト</p> <p>↓                      1min                      ↓                      0.5min                      出砂</p>
適用結果	<p>(1) 鑄造欠陥の発生なし(7組鑄造)。</p> <p>(2) 崩壊性はアルキッド-ポリイソシアネート系と同等。</p> <p>(3) 注湯、型バラシ時の臭気はアルキッド-ポリイソシアネート系より低減。</p>
適用品の写真	 <p>写真1 主型(Vプロセス)に中子をセット</p>  <p>写真2 鑄造品</p>

表 3.5 PVAを粘結材とする鋳型の適用(2)

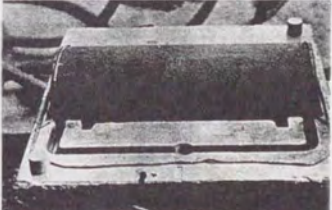
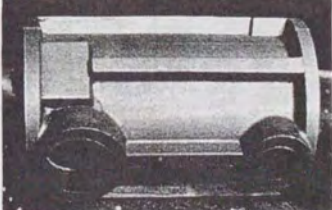

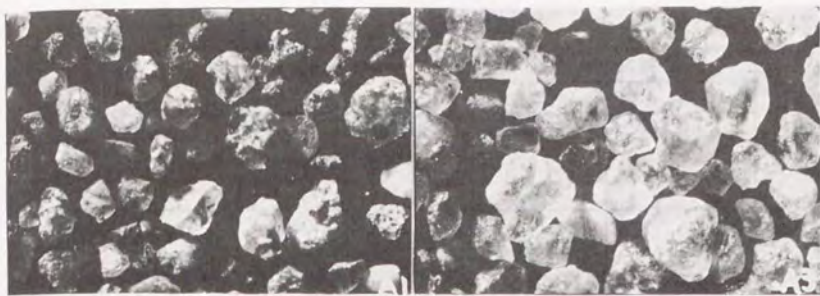
項 目	適 用 実 験 2
適用品名	ハウジング
素材重量	69kg
材 質	FC15
鋳込温度	1400℃
適用部所	中子(主型はVプロセス)
塗 型	黒鉛系アルコール塗型
鋳型(中子) 造型条件	<p>(1) 配合割合</p> <p>けい砂 ; 100重量部 (通称65号 100重量部)</p> <p>PVA10%水溶液 ; 5 " (重合度500、ケン化度98モル%)</p> <p>ジェットセメント ; 5 "</p> <p>コレマナイト ; 0.3 "</p> <p>(2) 混練順序 (ワ-ルミキサ-使用、一回60kg)</p> <p>けい砂+PVA水溶液                      セメント+コレマナイト</p> <p>↓                      1min                      ↓                      0.5min                      出砂</p>
適用結果	<p>(1) 鋳造欠陥の発生なし(2組鋳造)。</p> <p>(2) 崩壊性はアルキッド-ポリイソシアネート系と同等。</p> <p>(3) 注湯、型バラシ時の臭気はアルキッド-ポリイソシアネート系より低減。</p>
適用品の写真	 <p>写真1 主型(Vプロセス)に中子をセット</p>  <p>写真2 鋳造品</p>



表 3.6 PVAを粘結材とする鑄型の適用(3)

項 目	適 用 実 験 3
適用品名	ハウジング
素材重量	22.5kg
材 質	FC15
鑄込温度	1400℃
適用部所	中子(主型はVプロセス)
塗 型	黒鉛系アルコール塗型
鑄型(中子) 造型条件	<p>(1) 配合割合</p> <p>けい砂 ; 100重量部 (透射65号 100重量部)</p> <p>PVA10%水溶液 ; 5 " (重合度500、ケン化度98モル%)</p> <p>ジェットセメント ; 5 "</p> <p>コレマナイト ; 0.3 "</p> <p>(2) 混練順序 (ワルミキサ-使用、一回60kg)</p> <p>けい砂+PVA水溶液      セメント+コレマナイト</p> <p>↓                      1min                      ↓                      0.5min                      出砂</p>
適用結果	<p>(1) 鑄造欠陥の発生なし(2組鑄造)。</p> <p>(2) 崩壊性はアルキッド-ポリイソシアネート系と同等。</p> <p>(3) 注湯、型バラシ時の臭気はアルキッド-ポリイソシアネート系より低減。</p>
適用品の写真	 <p>写真1 主型(Vプロセス)に中子をセット</p> <p>写真2 鑄造品</p>



(1) 再生処理前

(2) 再生処理後

図3.14 PVAを粘結材とする鑄型の回収砂

500 μm

PVAを粘結材とする鑄型に含まれるアルカリ分は、硬化剤として添加しているセメント及びコレマナイト中のカルシウム分である。一方、発熱自硬性鑄型は水ガラスのナトリウム分である。したがって、測定値を直接比較することはできない。しかし、再生処理した鑄型砂の酸消費量の低減率を見ると、PVAを粘結材とする鑄型に含まれるアルカリ分の低減率が約80%であったのに対して、発熱自硬性鑄型の低減率は約40%で、PVAを粘結材とする鑄型に含まれるアルカリ分の方が再生処理によって除去され易いと言える。

再生砂を用いて鑄型の硬化試験を実施した結果を表3.8に示す。新砂の場合、造型後24h経過した時点での鑄型の強度、表面安定性はそれぞれ約430N/cm<sup>2</sup>、97%であった。再生砂のそれは、それぞれ約400N/cm<sup>2</sup>、95%であり、PVAを粘結材とする鑄型の回収砂は、新砂とほぼ同等に再使用できるものと考えられる結果を得た。

表 3.7 鑄型砂の酸消費量

再生処理 鑄型砂	酸消費量(ml)		再生処理による酸消費量の 低減率[(①-②)/①×100、%]
	処理前(①)	処理後(②)	
PVA鑄型 回収砂	15.1	2.5	83.4
水ガラス-フェロシリコン 発熱自硬性鑄型回収砂	10.5	6.5	38.1



表3.8 回収、再生砂使用鑄型の硬化試験

使用砂	配合割合	造型24h経過後	
		圧縮強度(N/cm <sup>2</sup> )	S.S.I値(%)
新砂	けい砂 ; 100重量部 PVA10%水溶液 ; 5 # ジェットセメント ; 5 # コレマナイト ; 0.3 #	430	97
再生砂		400	95

## 3.10 小括

PVAを粘結材とし、ほう素化合物及びセメントを硬化剤とする自硬性鑄型について、実用化する上で把握しておくべき性質の検討と、その結果に基づいての工場での実用化実験を行ない、以下に示す結果を得た。

- (1) PVAのケン化度の相違は、鑄型の硬化速度あるいは鑄型強度等に顕著に影響を及ぼす。ケン化度の高いPVAを使用すると、鑄型の硬化が速く、また、得られる鑄型の強度も大きい。
- (2) ケン化度の高いPVAは、水溶液とした場合にPVAのOH基の水素結合に基づく粘度の経時変化が生じる。特に濃度が高い場合に変化が顕著である。ケン化度98モル%のPVAの場合、粘度の経時変化は濃度を10wt%以下にすることによって避けられる。
- (3) PVAの硬化剤であるほう素化合物としてはコレマナイト( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )が、またセメントとしては超速硬性のジェットセメントが有効に作用する。
- (4) PVAを粘結材とする自硬性鑄型の加熱後の残留強度は、100℃処理でピークを示し、それ以上の温度で処理すると強度は低下して1000℃でゼロとなった。熱間強度は、処理温度の上昇に伴って低下した。
- (5) 鑄型の熱分解によって発生するガス量は鑄物工場で実用化されている有機粘結材を使用する鑄型と同等である。一方、ガス組成は開発した造型法の粘結材組成物のうち熱分解する成分はC, H, Oのみであり、環境あるいは鑄物材質に問題を発生させる危険性のあるS, N, P等の元素を含んでいないために有利である。
- (6) 開発した鑄型を非量産のポンプ部品鑄造用の中子に適用する検討を行ない、良好な結果を得て実用化した。また、鑄型砂は回収して再生処理をすることによって再利用できることも確認した。

### 3. 1 1 参考文献

- (1) 藤井光雄: 高分子化学通論(共立出版)、(1968)、38
- (2) US Patent 308361, 1963
- (3) 内川浩、加藤肇、福永俊美: 小野田研究報告、第26巻、第1冊、第92号  
(1974)82
- (4) 内川浩、宇智田俊一郎: 小野田研究報告、第28巻、第1冊、第95号(1976)67
- (5) 総合鑄物センター: 鑄物工場の公害防止対策調査報告書〔Ⅱ〕(1972)7, 21
- (6) K. Ettre, P. F. Varadi: Anal. Chem., 35(1963)69
- (7) 鑄造技術普及協会: 鑄型造型法(1977)Ⅲ-84



## 第4章 水溶性有機高分子を粘結材 とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化鑄型

### 4. 1 緒 言

水溶性有機高分子を粘結材とする造型法は、(1)作業環境の改善、(2)鑄造後の仕上げ工数の低減、(3)材料費の低減、等の実現が期待できるため開発を進めている。第2、3章でポリビニルアルコール(PVA)水溶液を主粘結材とする自硬性鑄型について検討し、その結果を報告した<sup>1)2)3)</sup>。

この自硬性鑄型は、上記した水溶性有機高分子を粘結材とする造型法に対する要求をほぼ満足するもので、非量産鑄物鑄造用の鑄型(中子)として実用化した。しかし、量産鑄物の鑄造に対してこの造型法は、鑄型の硬化速度が鑄物の生産速度に対応できず、改良の余地のあることが明らかになった。また、鑄型砂調製作業の合理化及び鑄型砂の無駄をなくすことを可能とするため、鑄型砂の可使時間(調製した鑄型砂が有効に使用できる時間)が十分に確保できる造型技術の開発が要望された。これらの問題点及び要望に対処できる造型法としては、ガス硬化型の迅速造型法が考えられる。ガス硬化型の迅速造型法として鑄造業界において実用化されている技術としては、CO<sub>2</sub>ガスで硬化させる、いわゆる水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス造型法及びライム法<sup>4)5)</sup>、あるいはフェノール系樹脂とポリイソシアネートをトリエチルアミンガスで硬化させる造型法<sup>6)</sup>、フラン樹脂をギ酸メチルガスで硬化させる造型法<sup>7)</sup>等々、数多くある。これらは、鑄型の生産性が高く、また鑄型砂の可使時間が自硬性鑄型の場合と比較して、長く確保できる等の点で優れた特徴を持っている。しかし、鑄造後の鑄型の崩壊性、鑄型の吸湿性、粘結材あるいは硬化剤の毒性あるいは臭気等の点で、種々の問題点があった。

そこで本研究では、硬化剤として安全性の高いCO<sub>2</sub>ガスを用いる造型法に着目して、これまでに実用化されているガス硬化型の迅速造型法の利点を活かし、問題点が改善できる造型技術の研究開発を行なった。

### 4. 2 水溶性有機高分子系CO<sub>2</sub>ガス硬化粘結材の探索

CO<sub>2</sub>ガス硬化型の迅速造型法に使用する粘結材として水ガラスが最も広く使用されている。水ガラスを粘結材とする鑄型は、鑄造後の鑄型の崩壊性の点で大きな問題があるが、鑄型の硬化特性、作業環境保全あるいは工場周辺の環境汚染防止等の点においては、他のガス硬化型の迅速造型法であるフェノール系樹脂とポリイソシアネートをトリエチルアミンガスで硬化させる造型法、フラン樹脂をギ酸メチルガスで硬化させる造型法等に比べて問題点は少ない。鑄型の崩壊性の問題点は、主粘結材の水ガラスが無機物であるために、鑄造時に粘結材が熱分解せず、強度を保持してしまうために生じる。そこで、水ガラスに代わるCO<sub>2</sub>ガス硬化型の粘結材を水溶性有機物より探索した。

本研究では粘結材として、第2、3章で検討したPVAに加えて水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス造型法において水ガラスとCO<sub>2</sub>ガス間で起こる反応と類似の反応が期待できる水溶性有機物をその分子構造、CO<sub>2</sub>ガスとの反応性等の面から探索した。表4.1に粘結材として選定した化

合物を示す。

表4.1 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化鋳型用粘結材

試料NO.	名 称	略 称	備 考
1	ポリビニルアルコール-A	PVA-A	重合度: 500、ケン化度: 88モル%
2	ポリビニルアルコール-B	PVA-B	重合度: 2000、ケン化度: 88モル%
3	ポリビニルアルコール-C	PVA-C	重合度: 500、ケン化度: 98モル%
4	ポリビニルアルコール-D	PVA-D	重合度: 2000、ケン化度: 98モル%
5	グルコン酸ナトリウム	-	白～淡黄色の結晶性粉末、分子式: C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> Na
6	イソブチレン-無水マレイン酸共重合体-A	IM樹脂-A	重合度: 400、分子量: 5.5-6.5×10 <sup>4</sup>
7	イソブチレン-無水マレイン酸共重合体-B	IM樹脂-B	重合度: 600、分子量: 8-9×10 <sup>4</sup>
8	イソブチレン-無水マレイン酸共重合体-C	IM樹脂-C	重合度: 1000、分子量: 16-17×10 <sup>4</sup>
9	ポリアクリル酸ナトリウム	-	東亜合成化学工業(株) 試供品
10	スチレン-無水マレイン酸共重合体	-	日立化成工業(株) 試供品
11	エチレン-無水マレイン酸共重合体	-	日立化成工業(株) 試供品

なお、水ガラス以外の鋳型用粘結材でCO<sub>2</sub>ガスを吹き込んで硬化させる造型法の代表的なものにライム法<sup>11,12)</sup>がある。ライム法は、セメント型にCO<sub>2</sub>ガスを吹き込んで迅速に鋳型を硬化させる方法<sup>13,14,15)</sup>に端を発している。しかし、CO<sub>2</sub>ガスと反応するセメント組成物のCaOは、大部分がSiO<sub>2</sub>と反応して3CaO·SiO<sub>2</sub>あるいは2CaO·SiO<sub>2</sub>等の化合物となっているため、CO<sub>2</sub>ガスを吹き込んででも反応の進行が緩慢で鋳型の硬化特性は良くなく、また、鋳型の強度も満足できるものでなかったと報告されている<sup>11)</sup>。その後、セメントに代えてCO<sub>2</sub>ガスとの反応性の高いCa(OH)<sub>2</sub>を用い、さらに粘結材としてセルロース誘導体を用いる造型法が提案された<sup>16)</sup>。この造型法は鋳型の硬化特性は水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス法に匹敵、また崩壊性は有機粘結材を使用する鋳型に匹敵するものとして注目された。しかし、本格的な実用化には至らなかった。その理由は明確ではないが、CO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後の強度不足が課題の一つになっていたようである<sup>17)</sup>。このような従来技術の存在を認識した上で、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化鋳型開発へのアプローチとして、まずPVAを粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の可能性を検討した。

#### 4. 3 PVAを粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法

##### 4.3.1 PVAの種類と鋳型性質

PVAはそのケン化度及び重合度が異なると、化学的あるいは物理的性質が変わる。この点については、第2、3章で既に述べた。そこで、表4.1の試料NO.1-4に示した4種類のPVAの水溶液を粘結材として用いて、PVAの種類の違いと鋳型強度との関係を検討した。

鋳型の硬化剤としては、上述した従来技術の知見から、水酸化カルシウム



[ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、試薬特級]及び $\text{CO}_2$ ガスを使用した。また、耐火物には、第2章で使ったものと同じけい砂を使用した。このけい砂は、 $\text{SiO}_2$ 分が約80%であり、他に若干の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 等を含むものである。

鑄型砂の調製は、けい砂に粘結材(PVA水溶液)を添加し、1min混合後、さらに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて1min混合して鑄型砂とした。なお、混合には遊星攪拌型ミキサー(回転数70rpm)を使用した。

調製した鑄型砂は約150gずつ計量して、それを直径50mmの木製試験片作成用型に入れて、サンドランマーで3回つき固めて試験片を成形した。この試験片は、型の一端から25ℓ/minの流量(圧力1kgf/cm<sup>2</sup>)の $\text{CO}_2$ ガスを所定時間吹き込むことによって硬化させた。検討結果を図4.1に示す。なお、PVAは濃度10wt%の水溶液として粘結材に供した。鑄型強度は、PVAのケン化度及び重合度によって顕著に異なる。図4.1でケン化度88mol%、重合度2000のPVA-Bが $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後、24h放置後、100℃で2h乾燥後のいずれでも、高い強度を示した。

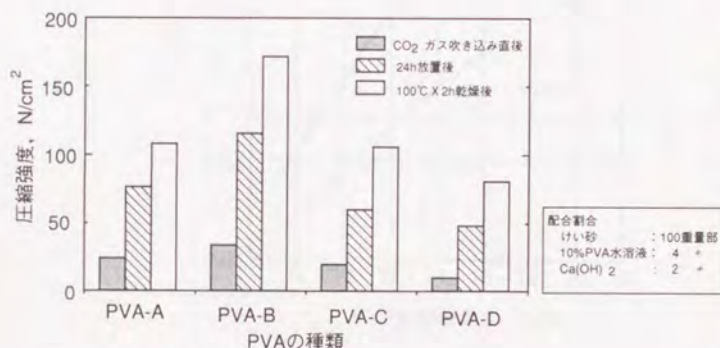


図4.1 PVAの種類と鑄型強度  
(PVAの種類: 表4.1の試料NO.1-4)

#### 4.3.2 PVA水溶液濃度と鑄型性質

PVAは重合度が大きくなると、その水溶液の粘度はわずかな濃度変化でも著しく変わる。図4.2にケン化度88mol%で重合度が500と2000のPVA-A及びPVA-Bについて示した。

粘結材をけい砂(耐火物)に均一に混合するには、その粘度は低いほうが望ましく、0.5 Pa·s以下にするべきであるとの報告もある<sup>19)</sup>。図4.1に示した検討で良好な結果を示したPVA-Bは、濃度10wt%で0.15Pa·s、15wt%では10wt%の場合の10倍以上の2Pa·sになる。一方、重合度の小さいPVA-Aは、濃度10wt%で0.04Pa·s、15wt%では0.2Pa·sである。この結果から、PVA-Bを粘結材として使用する場合、大幅に濃度を変えることが難しい。しかも、図4.1でPVA-Bが良好な結果を示したが、鑄型の強度は乾燥後で約180N/cm<sup>2</sup>であり、実用上十分であるとはいえない。そこで本項では、PVAの濃度を容易に変えること

ができるPVA-Aを選定し、濃度を10-25wt%の範囲で変化させて、PVA水溶液の濃度と鑄型性質との関係を検討した。結果を図4.3に示す。鑄型強度及び表面安定度(SSI値)は、PVA水溶液濃度の増大にほぼ比例して大きくなる。PVA水溶液濃度を15~20wt%にすると、図4.1で得られたPVA-Bを使用した鑄型よりも優れた鑄型性質が得られる。

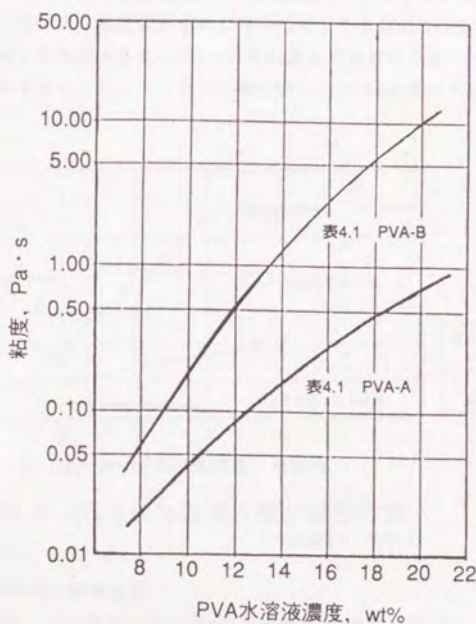


図4.2 PVA水溶液粘度の濃度依存性(20°C)

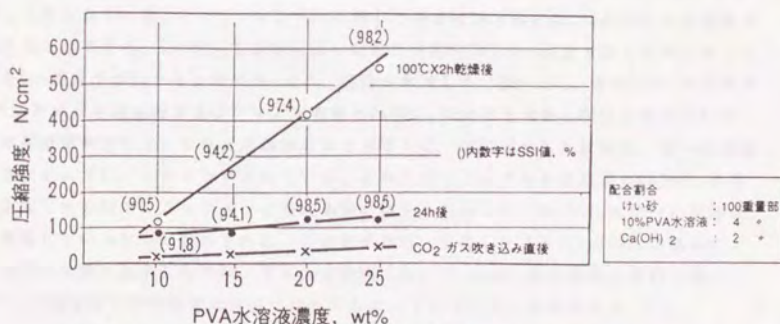


図4.3 PVA水溶液濃度と鑄型性質 [PVA:表4.1 PVA-A]



#### 4.3.3 PVA水溶液添加量と鑄型強度

図4.2に示した粘度の測定結果及び図4.3に示した鑄型性質の試験結果から、PVA-Aの18wt%水溶液を調製し、その添加量をけい砂100重量部に対して3-5重量部の範囲で変化させて、鑄型強度を調べた。結果を図4.4に示す。造型後24h経過した試験片及び100℃、2h乾燥後の試験片強度は、いずれも添加量の増加に比例して向上している。一方、CO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後の強度は、逆に添加量の増加に伴って低下する傾向を示した。これはPVA水溶液の添加量と硬化剤であるCa(OH)<sub>2</sub>の添加量との量的なバランスによるもので、PVA水溶液の添加量を多くしたことによって相対的にCa(OH)<sub>2</sub>の量が不足したためと考えられる。

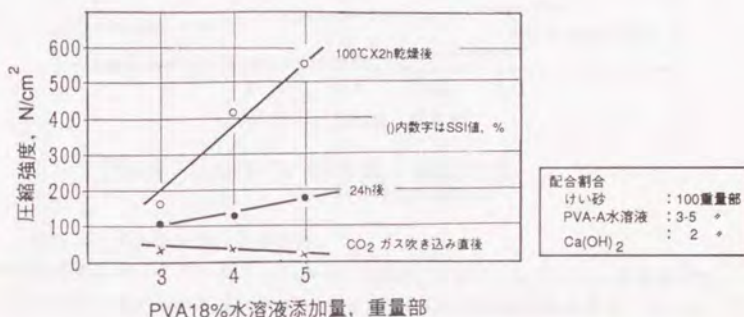


図4.4 PVA水溶液添加量と鑄型性質  
[PVA:表4.1 PVA-A]

#### 4.3.4 Ca(OH)<sub>2</sub>添加量と鑄型性質

けい砂100重量部に対してPVA-Aの18wt%水溶液を4重量部一定とし、Ca(OH)<sub>2</sub>の添加量を0-2.5重量部の範囲で変化させて、鑄型強度を調べた。結果を図4.5に示す。

CO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後及び造型後24h経過した試験片の強度は、Ca(OH)<sub>2</sub>の添加量にほぼ比例して向上している。一方、100℃で2h乾燥した後の試験片強度は、Ca(OH)<sub>2</sub>の添加量が増加すると低下する。Ca(OH)<sub>2</sub>を添加しない場合には約800N/cm<sup>2</sup>の強度を示したのに対して、これを0.5重量部添加すると約400N/cm<sup>2</sup>と、強度が半減した。図4.6に、直径0.8mmのガラスビーズにPVA水溶液のみ及びPVA水溶液とCa(OH)<sub>2</sub>の両者を混合し硬化させた試料のSEM観察結果を示す。PVA水溶液のみをガラスビーズに混合した試料は、均一な皮膜がガラスビーズにコーティングされている。これに対して、PVA水溶液とCa(OH)<sub>2</sub>の両者を混合した試料は、コーティング層に亀裂が認められる上に、Ca(OH)<sub>2</sub>は均一に分散せずに凝集している状況が認められた。この結果から、上述したようにCa(OH)<sub>2</sub>の添加によって強度が急激に低下したのは、PVA水溶液に対してCa(OH)<sub>2</sub>の分散性が良好でなく、Ca(OH)<sub>2</sub>が粘結層で介在物的な存在になってしまっているためと考えられる。

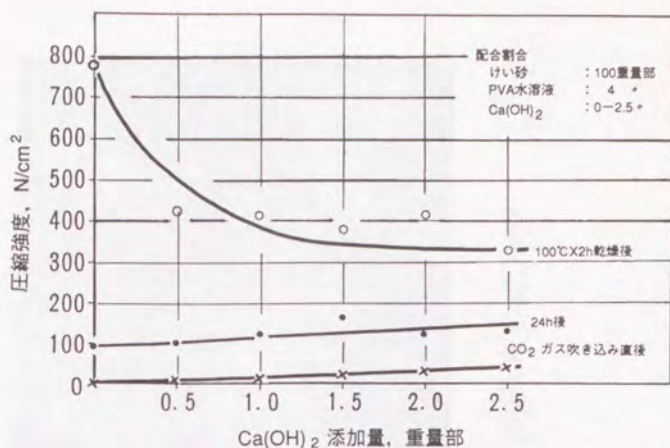


図4.5  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加量と鋳型性質  
 [PVA:表4.1 PVA-A]

#### 4.3.5 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み量と鋳型性質

けい砂100重量部に対してPVA-Aの18wt%水溶液を4重量部、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を2重量部添加し、 $\text{CO}_2$ ガスを型的一端から25 L/minの流量(圧力1kgf/cm<sup>2</sup>)で所定時間吹き込み、 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の強度を測定した。なお、 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み時間は10-120sの間で変化させた。結果を図4.7に示す。

$\text{CO}_2$ ガスの吹き込み時間が10-60sの間は、吹き込み時間にほぼ比例して強度が向上する。しかし、 $\text{CO}_2$ ガスを60s以上試料に通しても、強度の向上はほとんど認められなかった。

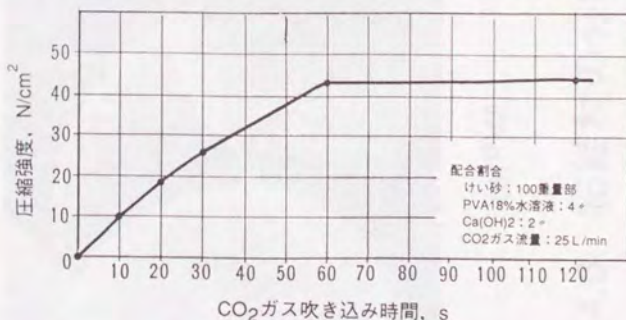
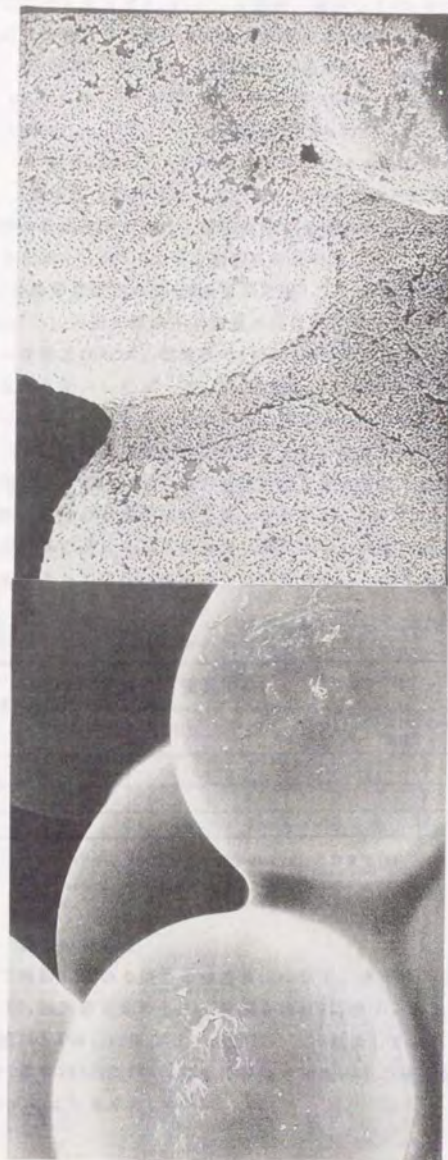


図4.7  $\text{CO}_2$ ガス吹き込み量と鋳型強度  
 [PVA:表4.1 PVA-A]





(a)PVA

(b)PVA-Ca(OH)<sub>2</sub>

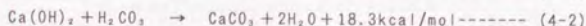
0.1mm

図4.6 粘結材の分散状況

#### 4.3.6 鑄型の硬化形式

けい砂にPVA水溶液とCa(OH)<sub>2</sub>を添加、混合してCO<sub>2</sub>ガスで迅速に硬化させる鑄型の硬化は、次の2段階により進行するものと考えられる。

第1段階: Ca(OH)<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>ガスとの反応<sup>1,4)</sup>



第2段階: (4-1)、(4-2)式の反応熱による鑄型中の水分の除去

(鑄型の主粘結材であるPVA水溶液の水分が蒸発して結合力が生じる)

第1段階の反応そのものは、鑄型強度の発現に対してほとんど寄与していない。この点を裏付けるために、表4.2に示す実験を行なった。

Ca(OH)<sub>2</sub>の添加量はけい砂100重量部に対して2-4重量部の範囲で変化させた。鑄型の圧縮強度はCa(OH)<sub>2</sub>の添加量が4重量部の時に最も高い値が得られたが、その試料でもCO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後で10N/cm<sup>2</sup>、乾燥後で14N/cm<sup>2</sup>であり、ほとんど鑄型としての強度を示すものは得られなかった。したがって、第1段階の反応が鑄型の硬化に対して示す作用は、反応熱を発生し鑄型の乾燥を促進させるところにあると考えられる。

(4-1)、(4-2)式の反応熱が鑄型の温度上昇に示す程度を、図4.3に示した配合割合の鑄型砂で直径200mm、高さ400mmの円柱状鑄型を硬化させて検討した。その結果、CO<sub>2</sub>ガスを吹き込む前の鑄型の温度が18℃であったものが、CO<sub>2</sub>ガスを吹き込んだ後には、鑄型中心部の温度が57℃に達した。この温度上昇により、鑄型内の水分が除去され、CO<sub>2</sub>ガスを吹き込むことによって迅速に鑄型の強度が発現するものと考えられる。

表4.2 Ca(OH)<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>による鑄型試験

試料No.	配合割合 (重量部)			圧縮強度 (N/cm <sup>2</sup> )		備 考
	けい砂	Ca(OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> ガス 吹き込み 直後 (*)	レンジ3min 乾燥後 (**)	
1	100	2	4	3	4	・試験片の取り扱い困難 ・本型にしみつく
2	#	3	4	7	7	
3	#	4	4	10	14	

(\*) : CO<sub>2</sub>ガス吹き込み量、25ℓ/minの流量で15s

(\*\*) : レンジ(マイクロ波加熱器)、0.6kW

#### 4.3.7 鑄型の吸湿性

本研究で検討している鑄型の吸湿性について、水ガラスを粘結材とする従来の水ガラス-CO<sub>2</sub>鑄型砂と比較した。結果を表4.3に示す。なお、吸湿量は表4.3に示した試料N0.1-7の試料を105℃に保温した乾燥器にて2h乾燥して重量(A)を測定後、水を満たしたデシケータ中(温度20℃)に24h保管して吸湿させた。その後吸湿させた試料の重量(B)を測定して(4-3)式により求めた。



表4.3 鑄型砂の吸湿性

試料No.	配 合 割 合 (重量部)				吸湿量(%)
	けい砂	PVA (A) 18% 水溶液	Ca(OH) <sub>2</sub>	水ガラス	
1	100	—	—	—	0.2s
2	"	4	0	—	0.3s
3	"	"	1.0	—	0.4s
4	"	"	1.5	—	0.4s
5	"	"	2.0	—	0.3s
6	"	"	2.5	—	0.4s
7	"	—	—	6	4.0s

\*: 市販水ガラス-CO<sub>2</sub>プロセス用水ガラス、モル比2.0

$$\text{吸湿量}(\%) = \frac{(B) - (A)}{(A)} \times 100 \quad \text{----- (4.3)}$$

試料N0.1はけい砂だけのものであり、N0.2-6はPVA水溶液の添加量を一定としてCa(OH)<sub>2</sub>の添加量を変えた試料である。吸湿量はいずれも0.4wt%前後であった。Ca(OH)<sub>2</sub>の添加量は鑄型の吸湿性にほとんど影響しないといえる。一方、試料N0.7に示した従来の水ガラス-CO<sub>2</sub>鑄型砂の吸湿量は約4wt%であった。これは、水ガラスとCO<sub>2</sub>ガスの反応によって生じるNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>あるいはNaHCO<sub>3</sub>等と、Ca(OH)<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>ガスの反応によって生成するCaCO<sub>3</sub>との吸湿性の差によるためと考えられる<sup>15)</sup>。以上に示した結果から、PVA水溶液とCa(OH)<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>ガスを組成とする鑄型は、水ガラスを粘結材とする従来の水ガラス-CO<sub>2</sub>鑄型に比べて吸湿性の点で優れた特徴を持っていることが認められた。

#### 4.3.8 鑄込み試験

けい砂にPVA水溶液とCa(OH)<sub>2</sub>を添加、混合してCO<sub>2</sub>ガスで迅速に硬化させる鑄型の鑄造後の崩壊性の良否を評価する目的で図4.8に示す鑄型を成形して鑄込み試験を行なった。比較のために水ガラスを粘結材とする従来のCO<sub>2</sub>鑄型についても同時に試験した。なお、鑄型の配合は、表4.3の試料N0.5及びN0.7と同じである。また鑄込み試験条件は次の通りとした。



図4.8 鑄込み試験用鑄型

材 質:FC20相当

溶湯温度:1380℃

鑄込み重量: 4kg

塗 型:ジルコン系アルコール塗型

鑄込み試験後、試験片を切断して鑄型の崩壊性を調べた。結果を図4.9に示す。

水ガラスを粘結材とする従来の水ガラス- $\text{CO}_2$ 鑄型(図4.9、右側)に比べてPVA水溶液を粘結材とする鑄型の崩壊性は良好である。しかし、鑄型の構成成分として相当量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用しているため、一部に焼着欠陥が認められた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の使用は、この試験でも認められたように、鑄型の耐熱性の低下及び $\text{CO}_2$ ガスとの反応生成物である $\text{CaCO}_3$ の熱分解による $\text{CO}_2$ ガスの発生で、鑄物にガス欠陥を生じさせる危険性がある<sup>14)</sup>。したがって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の使用量は必要最少限に押さえる必要があるといえる。

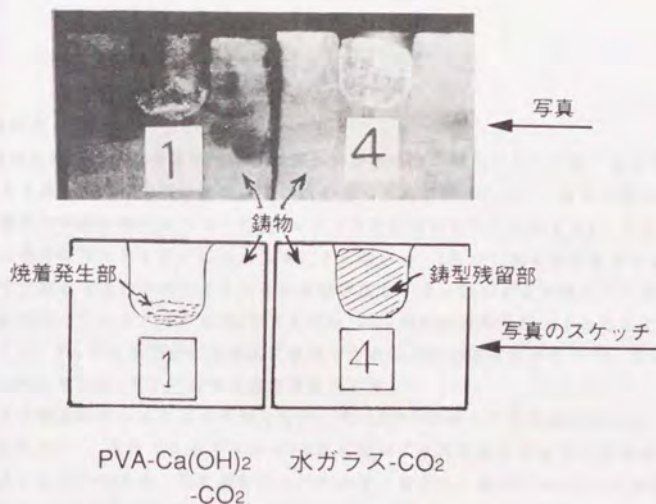


図4.9 鑄込み試験結果

#### 4.3.9 PVAを粘結材とする迅速造型法の特徴及び問題点

以上、PVAを粘結材とする迅速造型法について鑄型の諸特性の検討結果を示した。その結果、鑄造用鑄型の造型法として広く実用化されている水ガラスを粘結材とする $\text{CO}_2$ 鑄型に比べて、吸湿性が小さくまた鑄造後の鑄型の崩壊性も良好であることが明らかになった。しかし、鑄型強度の点について見ると、図4.5に示した結果でも明らかなように、 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の強度は20-50N/cm<sup>2</sup>、また造型24h経過後でも100-150N/cm<sup>2</sup>である。この強度は、小物単純形状の鑄物を鑄造するための鑄型の場合には問題ないにしても、例え



ばポンプ用インペラの中子等複雑な形状の型を安全に取り扱うためには十分とはいえない。

この問題点は、本造型法による鑄型の硬化が4.3.6項に示したように、主として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{CO}_2$ ガスとの反応熱によるPVA水溶液の乾燥によって進行しており、鑄型の強度発現に対してPVA水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ あるいは $\text{CO}_2$ ガスとの反応の寄与が少ないところに起因していると考えられる。

PVAの持つ大きな砂粒結合力に期待して、PVAの水溶液と少量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{CO}_2$ ガスとで迅速に硬化する造型法の検討を進めてきた。この造型法はRolf E. Morenの論文あるいは特許に示されているライム鑄型に類似した技術であると言える。検討の結果明らかになった問題点はライム鑄型でも課題となっているとされている $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後及び造型24h経過後の強度の不足であることが明らかになった。そこで、粘結材と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ あるいは $\text{CO}_2$ ガスとの反応性、硬化剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の粘結材中への分散性等を考慮し、次項以降で強度特性の向上を目指した粘結材の選定、改良、評価を進めた。

#### 4. 4 イソブチレン-無水マレイン酸共重合体を

##### 粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型

##### 4.4.1 粘結材の選定

$\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型の粘結材としては、水ガラスが最も広く使用されている。水ガラスを粘結材とする鑄型は、鑄造後の鑄型の崩壊性の点で難点があるものの、鑄型の硬化特性の点では、優れた特長を備えている。4.3項でPVAを粘結材として使用する $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法の検討結果を示した。この造型法による鑄型は、 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の強度不足あるいは造型後時間の経過に伴う強度の増加速度が小さい等の点が問題となっていた。これは、主粘結材であるPVAと $\text{CO}_2$ ガス及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応特性に起因するものと考えられた。そこで、 $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法に使用できる粘結材の選定に当たって、まず水ガラスを粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス型の硬化機構を検討した。

水ガラスの分子構造はモル比によって異なるが、モル比2.0の水ガラスを例に示すと、図4.10のようになる<sup>17)</sup>。水ガラス分子中の-OH基はお互いに水素と結合しようとするが、水和した $\text{Na}$ イオンの存在のため、接近が妨げられている。しかし、水ガラスに $\text{CO}_2$ ガスを通すと、それまで-OH基同志の水素結合を妨げていた $\text{Na}$ イオンが $\text{CO}_2$ ガスと反応して $\text{Na}_2\text{CO}_3$ となって奪われてしまうため、接近した-OH基間の結合が進み、ゲル化、鑄型強度の発現に至るものと考えられている。

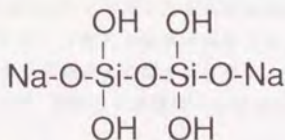


図4.10 水ガラスの分子構造 (モル比2.0)

これが水ガラスを粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス硬化鑄型の硬化機構の概略である。粘結材の選定に当たって、この硬化機構は非常に興味深いものであり、これに類似の反応が期待できる水溶性有機物質を主体に選定して検討を行うことにした。選定した粘結材は表4.1に示したが、そのうち試料NO.5-11について、鑄型の硬化試験を行った。結果を表4.4に示す。4.3項で検討したPVAの結果も併記したが、PVA以外はいずれも分子中にカルボキシル基のNaあるいはアンモニウム塩を含むものであり、粘結材とCO<sub>2</sub>ガスとの間において水ガラスとCO<sub>2</sub>ガスとの反応に類似する反応を起こすことが期待された。しかし実験の結果、これらの粘結材の中にはCO<sub>2</sub>ガスだけで鑄型が硬化するまでに至る反応を起こすものはなかった。ただし、表4.4の試験NO.2,3,5,7の粘結材を使用した鑄型が、粘結材と少量のCa(OH)<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>ガスとの組合せで迅速に、しかも均一に硬化することが認められた。このうち、特に良好な結果が期待されたNO.3の粘結材、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体(以下IM樹脂と略称する)を選定して、さらに詳細な検討を進めた。

表4.4 選定した粘結材の検討結果

試験NO.	粘結材	配合割合(重量部)			CO <sub>2</sub> ガスによる 鑄型の硬化状況	備 考
		けい砂	粘結材	Ca(OH) <sub>2</sub>		
1	PVA18%水溶液 (表4.1, PVA-A)	100	4	1	△	CO <sub>2</sub> ガス吹き込み後及び24h経過後の強度はNO.2,3,5より劣る
2	グルコン酸ナトリウム 40%水溶液	100	4	1	△	CO <sub>2</sub> ガス吹き込み後及び24h経過後の強度は大であるが、鑄型砂の可塑性が低い
3	IM樹脂15%水溶液(NaOH で中和、表4.1, IM樹脂-A)	100	4	1	◎	良好
4	IM樹脂15%水溶液(NH <sub>3</sub> で 中和、表4.1, IM樹脂-A)	100	4	1	×	Ca(OH) <sub>2</sub> を粘結材と混合すると アノモニウム臭が発生、成形不可
5	ポリアクリル酸ナトリウム 20%水溶液	100	4	1	○	良好
6	スチレン-無水マレイン酸共重合体 20%水溶液(NaOHで中和)	100	4	1	×	鑄型強度及び鑄型の表面安定性が劣る
7	エチレン-無水マレイン酸共重合体 15%水溶液(NaOHで中和)	100	4	1	○～△	24h経過後の鑄型強度がNO.3 あるいはNO.5より劣る

#### 4.4.2 IM樹脂使用粘結材の調製及び粘結材の特性

##### 1) IM樹脂の中和剤

IM樹脂それ自身は水に溶解しないが、これに表4.5に示すようなアルカリ化合物を中和剤として添加してアルカリ塩型の共重合体とすると、水溶性を示す。図4.11は各種のアルカリ化合物を中和剤として使用して水溶液とした共重合体固形分濃度15wt%の粘結材の粘度測定結果を示したものである。中和剤の種類の相違によって、得られる粘結材の粘度が異なる。LiOHで中和、溶解した粘結材の粘度が最も高く、約0.22Pa・sであった。最も低い粘度を示したのは、NH<sub>3</sub>で中和、溶解して水溶液とした粘結材で約0.13Pa・sとLiOH中和のその約1/2であった。

IM樹脂のアルカリ塩は水溶液中で解離し、例えばNaOHを中和剤として使用した場合、図4.12に示すような形になっているものと考えられる。LiOH, KOH, NH<sub>3</sub>中和のIM樹脂も同様で



表4.5 イソブチレン-無水マレイン酸共重合体の中和剤

NO.	中和剤	化学式	備 考
1	水酸化ナトリウム	$\text{NaOH}$	試薬一級
2	水酸化リチウム	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	試薬一級
3	水酸化カリウム	$\text{KOH}$	試薬一級
4	アンモニア	$\text{NH}_3$	試薬一級

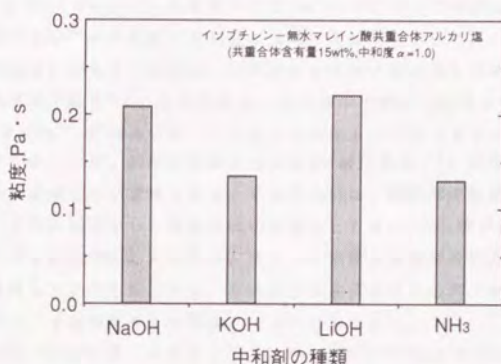


図4.11 中和剤の種類と粘度との関係(30℃)

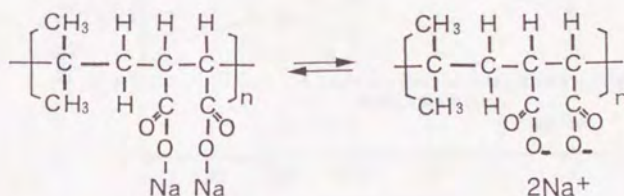


図4.12 イソブチレン-無水マレイン酸  
共重合体Na塩の水溶液中での解離

ある。解離した $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 等のカチオンは水溶液中で水和して、水溶液の粘度増大作用を示すことが知られている<sup>1, 9, 10</sup>。この作用は、イオンの水和の強さに関連するもので、一定の順序関係(離液系列)があるとされている。実験に使用した中和剤についてみると、次に示す順序となる。



イオンの水和の強さは、イオン半径にも密接に関連するものであるので、参考までに( )

内にそれぞれのイオンのイオン半径( $\text{\AA}$ )を併記した<sup>21)</sup>。

粘度の測定値を示した図4.11の結果と上記した離液系列に関連したカチオンの粘度増大作用の傾向は、良く一致している。

次にIM樹脂の1g当量に対して、加えた中和剤のg当量の比を中和度( $\alpha$ )とし、粘結材の中和度を変化させて、中和度と粘度及びpHとの関係を検討した。結果を図4.13, 14に示す。

図4.13は中和剤としてNaOH, KOHを使用した粘結材の粘度について示したもの(一部にLiOHのデータも含む)であるが、両者共中和度( $\alpha$ )=1.2において粘度のピークを示し、それ以上あるいはそれ以下の中和度では粘度が低下する傾向を示した。このように中和度によって粘結材の粘度が変化する現象は、IM樹脂のアルカリ塩のような高分子電解質において良くみられる現象である<sup>21)</sup>。この現象は、水溶液中で解離した高分子イオンと対イオン(図4.13の場合は $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ あるいは $\text{Li}^+$ )の相互作用によって生じるものであるとされている。

第2、3章でも示したが、鑄型用粘結材はけい砂(耐火物粒子)に容易に、しかも均一に分散できるものであることが重要である。そのためには、粘結材の粘度は低い方が望ましい。本項で検討して得た結果から、粘結材の中和剤としてはKOH,  $\text{NH}_3$ 等が低粘度の粘結材の調製に期待がもてる材料であるといえる。また、中和度も粘結材の粘度に影響するが、これは本研究で検討している粘結材のような高分子電解質特有の性質であるため、粘結材の調製に当たっては、その特性を十分認識しておく必要がある。

粘結材のpHは中和度が高くなると上昇し、中和度0.5ではpH7.2でほぼ中性であるが、1.0にするとpH12.5と強アルカリ性を示した。

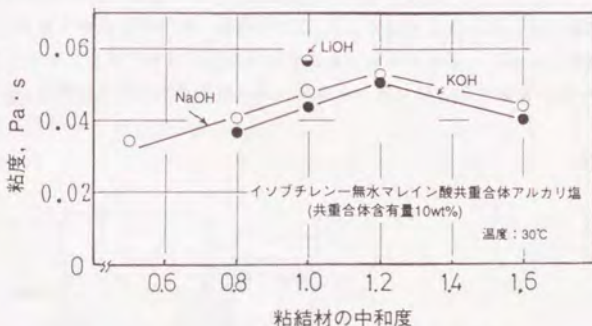


図4.13 粘結材の中和度と粘度との関係



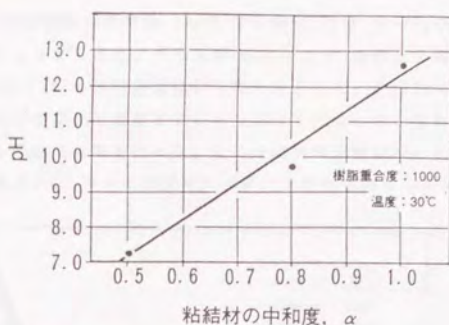


図4.14 粘結材の中和度とpH

## 2) 粘結材とCO<sub>2</sub>ガスとの反応性

IM樹脂のアルカリ塩水溶液を粘結材とし、それをCO<sub>2</sub>ガスで硬化させることを考えた場合、次の二つの方法が期待できる。

まず第1は、水ガラス-CO<sub>2</sub>ガスプロセスの場合と同様、CO<sub>2</sub>ガスで粘結材を中和し、樹脂を析出させて鑄型の粘結力を得る方法である。第2の方法としては、CO<sub>2</sub>ガスを吹き込んで粘結材を中和すると同時に、粘結材中の樹脂成分が硬化剤の一つであるCa<sup>++</sup>等の金属イオンと架橋反応を起こして硬化することを利用するものである<sup>2) 2) 2) 2)</sup>。

第1の方法を実現させるためには、粘結材にCO<sub>2</sub>ガスを吹き込むことにより樹脂が析出するpHまで低下させることができるか否かが重要なポイントとなる。この点を確認するために、粘結材とCO<sub>2</sub>ガスとの反応性を検討した。検討は、図4.15に示す装置を用いて、以下に示す手順で行った。

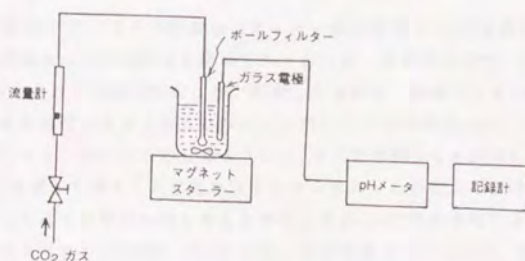


図4.15 粘結材とCO<sub>2</sub>ガスとの反応性試験

まず粘結材(樹脂固形分含有量;10wt%, 中和度;1.0)10gを140gの水で希釈し、マグネッ  
スター-で攪拌しながらそれにガラスボ-ルフィルター-を介してCO<sub>2</sub>ガスを吹き込んだ。CO<sub>2</sub>  
ガスの流量は75ml/min, 試料温度は20℃で一定とした。反応性は、粘結材とCO<sub>2</sub>ガスとの  
中和反応によるpHの変化を測定することによって評価した。なお、粘結材とCa(OH)<sub>2</sub>の混  
合物についても同様な測定を行った。この時試料は粘結材10g, 水140g, Ca(OH)<sub>2</sub> 2.5gとした。

図4.16に粘結材とCO<sub>2</sub>ガスとの反応によるpHの変化を測定した結果を示す。

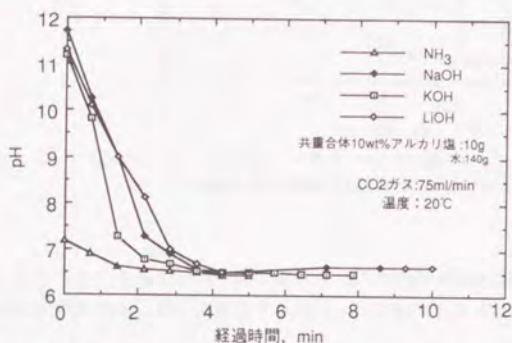


図4.16 中和剤の異なる粘結材のCO<sub>2</sub>ガスによる中和

CO<sub>2</sub>ガスを導入する前の粘結材のpHはNH<sub>3</sub>で中和したものは約7.2であったが、他の粘結  
材は11-12を示した。これらは、いずれもCO<sub>2</sub>ガスを導入すると急激にpHが低下し、中和  
剤として使用したアルカリの種類とほとんど関係なく6.5前後で一定となり、さら  
にCO<sub>2</sub>ガスを継続して導入してもpHは変化せず、また沈殿の生成も認められなかつた。そ  
こで、粘結材の樹脂が析出するpHの値を確認するため、NaOHで溶解した粘結材を1N(規定)  
のHCl水溶液で中和し、pH及び沈殿の析出等粘結材の外観の変化を観察した。結果を図  
4.17に示す。

粘結材水溶液のHClによる中和曲線は、マレイン酸が作用して2塩基酸型となることが予  
想されたが、明確な二つの当量点は認められなかつた。粘結材は図中に示したようにpH  
1.0弱になったところで沈殿が析出した。析出した沈殿は、粘着性があり鑄型の粘結材と  
して利用できる可能性があると考えられた。しかし、この沈殿はpHが1.0以下にならない  
と析出しないことと、図4.16に示したようにCO<sub>2</sub>ガスで中和してもpHは6.5前後で一定とな  
り、CO<sub>2</sub>ガスを継続して導入してもそれ以下にならなかつたことから、CO<sub>2</sub>ガスだけで鑄型  
を硬化させることはできないものと考えられる。なお、HClでの中和によって、析出した  
沈殿の赤外吸収スペクトルを図4.18に示した。赤外吸収スペクトルは、沈殿を105±5℃で  
2h乾燥後、KBr錠剤法で試料を作成して測定した。

沈殿の吸収スペクトル[図4.18、(c)]にはカルボキシル基のNa塩に基づく1580cm<sup>-1</sup>の吸  
収が認められず、NaOHで中和する前のイソブチレン無水マレイン酸の吸収スペクトル[図  
4.18、(a)]に認められるマレイン酸のC=Oの伸縮振動に基づく1850、1780cm<sup>-1</sup>の吸収が現  
れた。水に溶解したイソブチレン無水マレイン酸のNa塩の吸収スペクトル[図4.18、(b)]



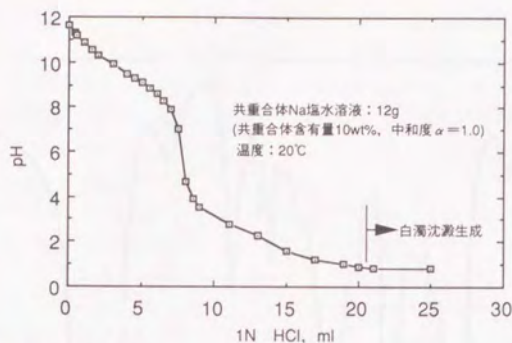


図4.17 イソブチレン-無水マレイン酸  
共重合体Na塩水溶液のHClによる中和

には、カルボキシル基のNa塩に基づく  $1580\text{cm}^{-1}$  の吸収が認められる。このことから、HCl による沈殿の生成は、図4.19に示す反応によって起ったものと考えられる。

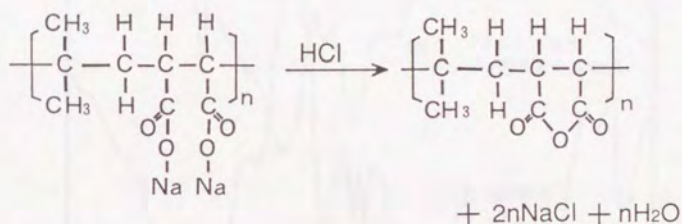


図4.19 イソブチレン-無水マレイン酸共重合体Na塩の  
HCl中和による沈澱の生成

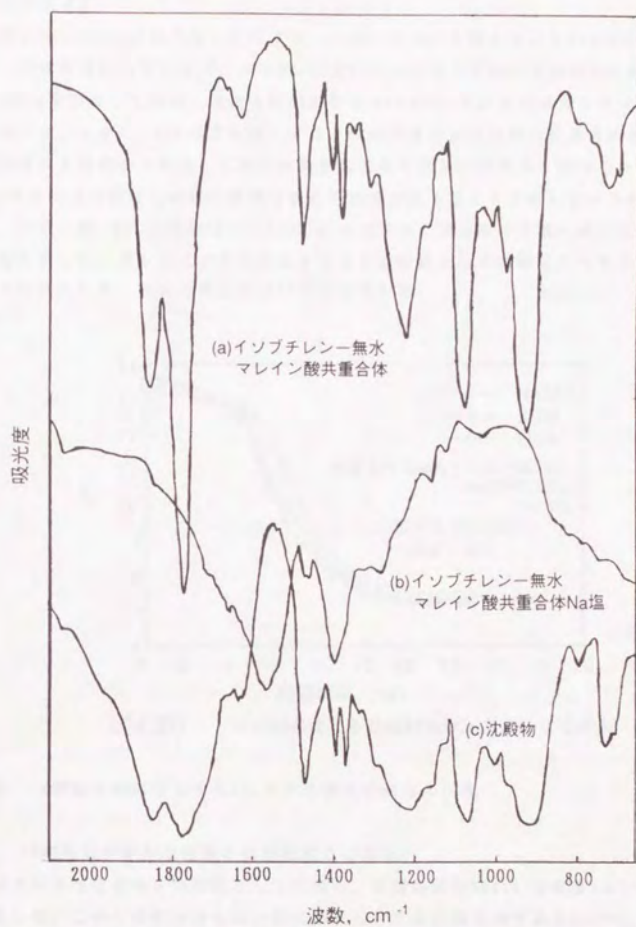


図4.18 HCl中和により生成した沈澱の赤外吸光スペクトル



次に第2の方法に対して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した系で $\text{CO}_2$ ガスとの反応性を検討した。結果を図4.20に示す。

粘結材に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加することにより、pHは13以上に上昇した。これに $\text{CO}_2$ ガスを導入すると、pHは急激に低下したが、pHが約7に達したところでそれ以上の低下は起らなかった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合、沈殿の析出の有無は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在で白濁しているため確認できなかった。しかし、 $\text{CO}_2$ ガスを導入すると試料の表面に短時間に粘着性のある皮膜が形成されることが認められた。これは中和剤の種類に関係なく認められ、第2の方法が $\text{CO}_2$ ガスによる鑄型の硬化に利用できる可能性があることを示唆しているものと考えられた。なお、 $\text{NH}_3$ 中和の粘結材は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加するとアンモニア臭を発生させ、粘結材の安定性を失った。アンモニア臭を発生させたこの粘結材は作業環境の汚染等の問題があると考えられたため、以後の検討においては除外した。

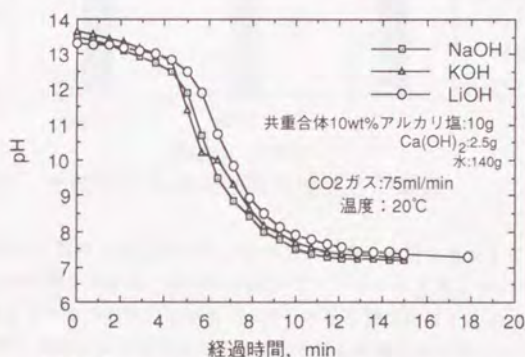


図4.20 中和剤の異なる粘結材の $\text{CO}_2$ ガスによる中和

#### 4.5 IM樹脂を粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型の特性

##### 4.5.1 IM樹脂の中和剤の種類と鑄型性質との関係

各種のアルカリ化合物を中和剤として使用し、樹脂固形分15wt%、中和度( $\alpha$ )=1.0の粘結材を調製した。これらの粘結材をけい砂に添加し、さらに硬化剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて鑄型砂とし、それに $\text{CO}_2$ ガスを吹き込んで硬化させ、中和剤の種類と鑄型性質との関係を検討した。結果を図4.21に示す。

中和剤の相違が鑄型性質の違いとなって最も顕著に現れるのは、 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の鑄型の強度である。中和剤としてNaOHを使用した粘結材の場合、 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の強度が35N/cm<sup>2</sup>であったのに対して、KOH及びLiOHを中和剤とした粘結材は良好な硬化特性を示し、それぞれ55及び85N/cm<sup>2</sup>であった。

$\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後において、実用上必要とする鑄型の強度は、当然のことながら適用対象によって異なる。筆者等の経験では、例えば単純形状のケーシング用中子の場合、20~30N/cm<sup>2</sup>の強度があれば取扱上問題はない。しかし、ポンプインペラ用の中子のように、

複雑形状のものは70N/cm<sup>2</sup>あるいはそれ以上の強度が必要であり、強度が不足の場合には中子を取り扱い中に破損したり変形してしまうことを経験している。

このような経験から、造型作業を安全に行うためには、CO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後の強度が大きいことが望ましく、その点で中和剤の選定は重要であると考えられる。

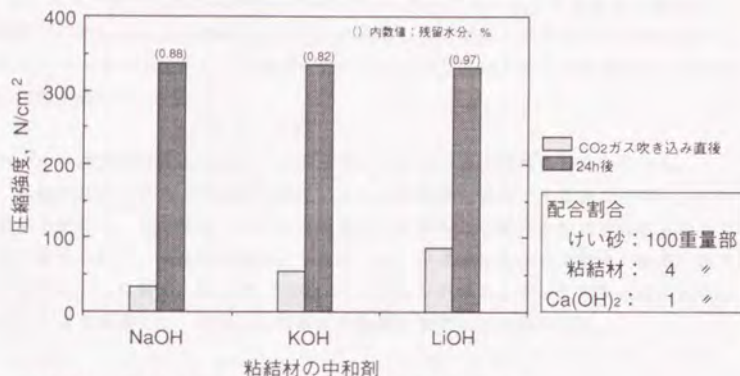


図4.21 粘結材の中和剤と鑄型性質との関係

粘結材にCa(OH)<sub>2</sub>を添加してこれにCO<sub>2</sub>ガスを吹き込み、鑄型を硬化させる場合、CO<sub>2</sub>ガスによる粘結材の中和及び青柳、沖津等の報告<sup>2,21, 22)</sup>にみられるように、1M樹脂のカルボキシル基に導入された中和剤のアルカリイオンと硬化剤の金属イオン(この場合はCa<sup>++</sup>イオン)とのイオン交換による分子内あるいは分子間の架橋反応が起こって鑄型が硬化することが予想される。これらの反応の進行が、中和剤の相違によって異なるために図4.21に示したようにCO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後の強度の顕著な違いが認められたものと考えられる。

CO<sub>2</sub>ガス硬化型の鑄型においては、前述したように適用対象によって必要とする強度の値は異なるが、例えば造型作業の中での鑄型の破損を避けるためには、ガス吹き込みによって鑄型が迅速に硬化し、より高いガス通気直後の強度を示すものであることが要求される。そのためには、Ca(OH)<sub>2</sub>を金属イオン源として添加する場合、粘結材の中和剤としてはNaOHよりKOHが、またKOHよりLiOHを使用するのが有利であると言える。

次に造型24h後の鑄型強度であるが、この値は中和剤の種類にほとんど関係なくほぼ同一で、約330N/cm<sup>2</sup>であった。本研究では、200N/cm<sup>2</sup>以上の強度が得られることを当面の目標とした。4.3項で検討したPVAを粘結材とした鑄型の造型24h後の強度は、図4.3から図4.5に示したように200N/cm<sup>2</sup>以下で、この強度の不足が問題点の一つであった。これに対して、1M樹脂を粘結材とする鑄型は、上記したように300N/cm<sup>2</sup>を超える強度が得られ、強度面では目標を満足している。

図4.21の( )内に鑄型の残留水分の測定結果を示した。残留水分は造型24h後の鑄型中に残存している水分量の測定値である。鑄型中の水分は、鑄造時鑄物に欠陥を発生させる危



陰性が大きいと、その値は小さい方が望ましい。測定結果についてみると、LiOHを中和剤とした粘結材の鑄型が0.97wt%で最も大きく、ついでNaOH, KOHの順でそれぞれ0.88、0.82wt%であった。

本研究で検討している造型法は、粘結材が水溶液であるため、鑄型砂中には比較的多くの水分が存在している(図4.21に示した配合割合の場合、造型時には約3wt%強の水分が存在)。したがって、水分は造型後鑄型外に相当量放出されているわけであるが、残留水分の値が図4.21に示したように差があるのは、粘結材として使用した中和剤の相違によるものと考えられる。先に中和剤として使用したアルカリ化合物のイオンの水和について言及したが、水和の強さは、

$$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$$

の順であった。鑄型中の残留水分は、このイオンの水和の強さの順に一致している。

以上、粘結材に使用する中和剤と粘結材及びその粘結材を使用した鑄型の性質についての検討結果を示した。その結果、中和剤の相違により得られる鑄型の性質が異なるものであることが認められた。粘結材の調製に当たっては、粘度特性あるいは鑄型の強度、硬化特性等と中和剤との関係や、例えばLiOHとNaOHとでは材料費の点でも大きな相違があるので、これらの点も認識して、総合的な判断で中和剤を選定する必要がある。

#### 4.5.2 IM樹脂の中和度と鑄型性質との関係

IM樹脂の10wt%水溶液(中和剤;NaOH)について、その中和度を0.5-1.6の範囲で変化させて粘結材を調製し、中和度と鑄型性質との関係を検討した。結果を図4.22に示す。CO<sub>2</sub>ガ

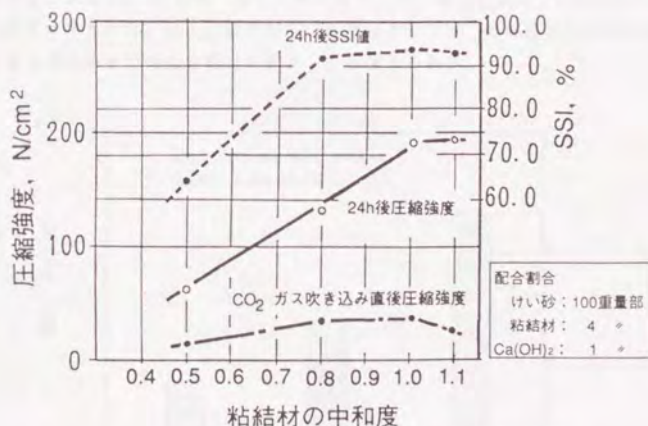


図4.22 粘結材(10%水溶液)の中和度と鑄型性質

ス吹き込み直後の強度及び表面安定度(SSI値)は、いずれも中和度の高い粘結材を使用した場合に良好な結果が得られた。これは、粘結材水溶液の安定性に関係しているものと考えられる。すなわち、IM樹脂はNa分の存在によって水に安定に溶解している。Na分が十分に存在する、すなわち中和度の高い粘結材の安定性は良好であるが、Na分の少ない、中和度の低い粘結材は不安定で、わずかな条件(pH, 濃度など)の変化によって凝集を起す。

中和度の低い粘結材を使用した鑄型の強度あるいはSSI値が中和度の高い粘結材のものより小さな値で良好でなかったのは、粘結材が前述したように不安定であり、それを使用した鑄型砂の可使時間等を十分に確保できなかったためと考えられる。実験を行っている中でも、中和度の低い粘結材を使用した場合、可使時間が短く、鑄型の成形が十分にできない状況が認められた。

#### 4.5.3 IM樹脂の重合度と鑄型性質との関係

表4.1示した重合度の異なる3種類のIM樹脂の15wt%水溶液(中和剤;NaOH)を調製して、粘結材とした。中和度は1.0である。調製した粘結材について、IM樹脂の重合度と粘結材の粘度との関係を検討した。結果を図4.23に示す。重合度400の樹脂を使用した粘結材の粘度は、約0.3Pa・sであったのに対して、重合度600,1000の樹脂を使用したものは、それぞれ0.7,3Pa・sであった。粘結材の粘度は使用する樹脂の重合度によって顕著に異なる。次に、これらを粘結材とした鑄型性質の比較結果を図4.24に示す。CO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後の強度は、わずかではあるが重合度の大きい樹脂を使用した粘結材によって、良好な結果が得られた。一方、造型24h経過後について見ると、樹脂の重合度の相違は鑄型強度にほとんど影響していない。SSI値は、むしろ重合度の小さい樹脂を使用した粘結材の場合に、良好な結果が得られた。以上の結果から、粘結材としては、低粘度の粘結材の調製が可能である重合度の小さい樹脂の選定が望ましいと考えられる。

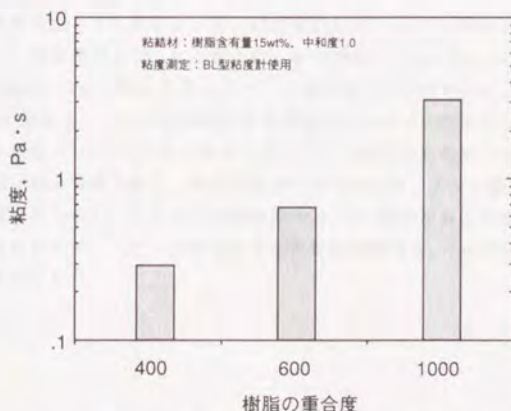


図4.23 使用した樹脂の重合度と粘結材の粘度(30℃)



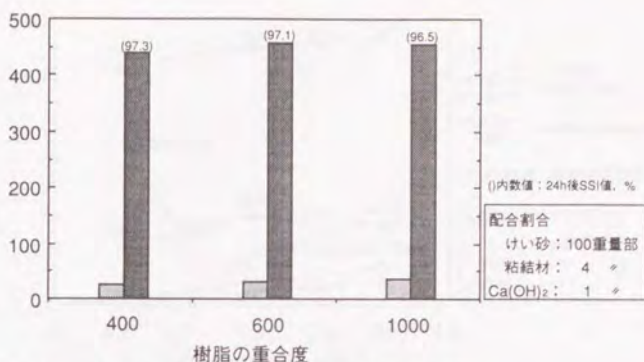


図4.24 使用した樹脂の重合度と鑄型性質

#### 4.5.4 Ca(OH)<sub>2</sub>添加量と鑄型性質

けい砂100重量部に対して粘結材(IM樹脂;重合度400、中和剤NaOH, 中和度1.0、樹脂固形分濃度15wt%)添加量を4重量部一定とし、Ca(OH)<sub>2</sub>の添加量を0.5-2.0重量部の範囲で変化させて、Ca(OH)<sub>2</sub>添加量と鑄型性質との関係を検討した。結果を図4.25に示す。比較のために4.3項で検討したPVA水溶液を粘結材とする鑄型の検討結果も併記した。

IM樹脂を粘結材とする鑄型の場合、CO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後の強度は、Ca(OH)<sub>2</sub>0.5重量部添加で約10N/cm<sup>2</sup>であったが、その添加量を増加させると強度は比例的に向上した。2.0重量部添加した場合は、50N/cm<sup>2</sup>の強度を示した。また、24h放置後の強度もCa(OH)<sub>2</sub>添加量の増加によって向上した。SSI値については、実験の範囲ではCa(OH)<sub>2</sub>添加量の増減による明確な変化は認められなかった。

IM樹脂を粘結材とする鑄型と、図4.25に併記したPVA水溶液を粘結材とする鑄型とを比較すると、次の事項が明らかになった。まず強度については、CO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後及び24h経過後は、共にIM樹脂を粘結材とする鑄型が大きな値を示し、優れている。特に、24h経過後の強度は、例えばCa(OH)<sub>2</sub>1重量部添加のもので比較すると、PVA水溶液を粘結材とする鑄型が120N/cm<sup>2</sup>であったのに対して、IM樹脂を粘結材とする鑄型のそれは、約430N/cm<sup>2</sup>で約4倍の強度を示し、顕著な相違が認められた。また、鑄型のSSI値を図4.25中に()内数値で示したが、PVA水溶液の場合Ca(OH)<sub>2</sub>の添加量の増加にともなって低下する傾向が認められた。一方、IM樹脂の方は実験の範囲では、Ca(OH)<sub>2</sub>の増減に関係なくほぼ一定値を示した。

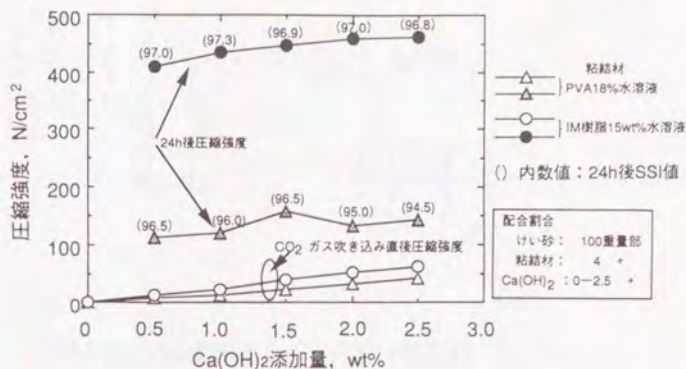


図4.25 鑄型性質の比較

以上において示したようなPVA水溶液あるいはIM樹脂水溶液を粘結材とした場合に鑄型特性の相違が生じる理由としては、次の事項が考えられる。

PVA水溶液の場合には、鑄型造型後の強度増加が鑄型からの水分の蒸発を主体として進行するのに対して、IM樹脂水溶液の場合はPVA水溶液の場合と同様、鑄型からの水分の蒸発による強度の増加に加えて、例えば図4.26に示したような $\text{Na}^+$ と $\text{Ca}^{++}$ の置換による水不溶性樹脂の生成反応、あるいは樹脂と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 間のイオン結合等<sup>24) 25)</sup>が起り、鑄型強度の増加及び鑄型の表面安定性の上昇が得られるものと考えられる。

なお、ガラスビーズを使用してその結合状況を観察した結果を図4.27に示した。図4.27の左側の写真に示したPVA- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系及び右側の写真に示したIM樹脂- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系共に、次に示す様に同じ条件で粘結材及び硬化剤をガラスビーズにコーティングしたものである。

平均粒径0.8mmのガラスビーズにPVA水溶液あるいはIM樹脂水溶液を添加し、1min混合後、さらに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて1min混合した。この混合物を型に充填した後、 $\text{CO}_2$ ガスを吹き込んで硬化させたものを試料として、走査型電子顕微鏡で観察したものである。

PVA水溶液の場合、硬化剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が均一に分散できておらず、結合部で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が介在物的な存在になっている。そのため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量を増加すると、特に鑄型のSSI値が低下するという問題点が生じる。これに対して、IM樹脂水溶液の場合には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分散性が良好で図4.27に見られるような均一な結合層が形成され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量の増加によりPVA水溶液の場合のようなSSI値の低下が起らなかったものと考えられる。



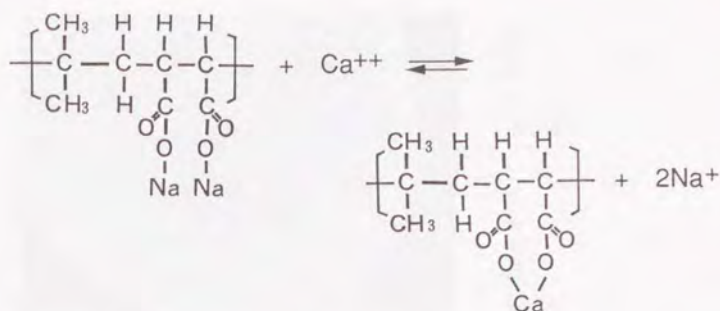


図4.26 IM樹脂とCa<sup>++</sup>イオンの反応

#### 4.5.5 CO<sub>2</sub>ガス吹き込み量と鑄型性質

IM樹脂を粘結材とする鑄型の硬化特性を、従来の水ガラスを粘結材とする水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス型及びPVAを粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス型と比較して検討した。試験は、内径30mm、長さ285mmの金型に表4.6に示した配合割合の鑄型砂を充填した後、25ℓ/minの流量のCO<sub>2</sub>ガスを金型の一端から10-60s吹き込んで、鑄型の硬化部の長さを測定することによって行った。結果を表4.6に併記した。なお、水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス型の粘結材として使用した水ガラスは、モル比2.0相当のものである。

表4.6 鑄型の硬化特性試験結果

試験NO.	中子砂	* 硬化特性		
		CO <sub>2</sub> ガス吹き込み時間, s		
		10	30	60
1	JIS65号けい砂 : 100重量部 水ガラス : 5 "	硬化しない (離型不可)	100mm	285mm
2	JIS65号けい砂 : 100重量部 IM樹脂(15%水溶液) : 4 " Ca(OH) <sub>2</sub> : 1 "	240mm	285mm	285mm
3	JIS65号けい砂 : 100重量部 PVA(18%水溶液) : 5 " Ca(OH) <sub>2</sub> : 2 "	50mm	80mm	90mm

\* 中子を金型から離型して、中子の一端を支えたとき、変形せずに形状を保持できる長さ。

IM樹脂を粘結材とする鑄型は、CO<sub>2</sub>ガスを10s吹き込むことで型全体の約85%が、また30sで型全体が硬化した。一方、水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス型は10sではほとんど硬化せず30sで約35%の硬化に止まっている。PVA水溶液を粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス造型法は、CO<sub>2</sub>ガス吹き込み口付近は硬化するが、型全体の硬化はCO<sub>2</sub>ガスを60s吹き込んでも達成できなかった。



0.1mm

PVA—Ca(OH)<sub>2</sub>



0.1mm

IM樹脂—Ca(OH)<sub>2</sub>

図4.27 粘結材の分散状況



以上の結果から、IM樹脂を粘結材とする鑄型の硬化特性が良好であり、硬化剤である $\text{CO}_2$ ガスの使用量は、比較した水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス造型法あるいはPVAを粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型より削減できることが期待される。

本章の第3項においてPVAを粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型の検討結果を示したが、この造型法の課題は硬化特性、特に $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の鑄型の硬化が不十分である点であった。そこで、粘結材と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ あるいは $\text{CO}_2$ ガスとの反応性を考慮して、粘結材にIM樹脂選定したわけである。表4.6に示した結果は、IM樹脂を粘結材とする鑄型の硬化特性が、PVAを粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型より優れていること、また、この鑄型は、水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス型の硬化特性と比べても、むしろ優れたものであることを示している。

これまでに本章で報告してきた結果から、水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス型における水ガラスと $\text{CO}_2$ ガスとの反応、鑄型の硬化進行機構に着目して選定したイソブチレン-無水マレイン酸共重合体(IM樹脂)のアルカリ塩水溶液が $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型の粘結材として優れた特性をもったものであることが認められた。また、この粘結材を使用した鑄型は、主粘結材であるIM樹脂が有機高分子であるため、水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス型の課題であった鑄造後の仕上げ過程における鑄型の崩壊性の面でも大幅な改善ができるものと期待される。

#### 4. 6 小括

水ガラスを粘結材とし、 $\text{CO}_2$ ガスで迅速に硬化させる造型法の特長を活かし、鑄造後の鑄型の崩壊性の問題点を改善する造型法の開発を目的に、水ガラスと同様に $\text{CO}_2$ ガスで迅速に硬化する水溶性有機粘結材の探索を行った。また、探索した粘結材の利用技術、鑄型特性の評価を行い、以下の結果を得た。

- (1) PVA水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加、混合した鑄型砂は、 $\text{CO}_2$ ガスと反応して迅速に硬化する。
- (2) PVAのケン化度及び重合度によって、粘結材としての性質が異なる。ケン化度が低く、重合度が大きいPVAを使用することによって、より良好な特性を備えた鑄型が得られる。
- (3) PVA水溶液の濃度が高いほど、また $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量が多いほど、 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の強度は大きくなる。ただし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量を多くすると、乾燥後の鑄型強度は低下する。
- (4) PVA水溶液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し $\text{CO}_2$ ガスで硬化した鑄型は、水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス鑄型と比較して、吸湿性が小さく、鑄造後の鑄型の崩壊性が良好である反面、 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後及び時間経過後の強度が小さい。
- (5) PVA水溶液及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し $\text{CO}_2$ ガスで硬化する鑄型の(4)に示した問題点に対して、粘結材として分子中にカルボキシル基をもつ化合物を選定すると、顕著に改善される。
- (6) 特にイソブチレン-無水マレイン酸共重合体(IM樹脂)の水溶液を粘結材とする鑄型は、PVAの場合よりも少量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加で $\text{CO}_2$ ガスにより迅速に硬化する。
- (7) IM樹脂の中和剤の選定は粘結材及び鑄型性質に及ぼす影響が大きい。粘結材の粘度は、使用した中和剤が $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NH}_3$ の順に高い値を示した。これは、中和剤

- として添加したカチオンの水和による粘度の増大作用と関連するものと考えられる。
- (8) 粘結材と $\text{Ca(OH)}_2$ をけい砂に添加、これに $\text{CO}_2$ ガスを通気すると迅速に硬化したが、通気直後の強度は、中和剤の種類により異なり、 $\text{LiOH} > \text{KOH} > \text{NaOH}$ の順であった。
  - (9) IM樹脂は中和度によって、粘結材の粘度、及びその粘結材を使用して得られる鑄型性質が異なる。粘結材は中和度1.2で粘度の極大を示した。これは、高分子電解質特有の性質である対イオン固定現象によるものと考えられる。鑄型性質は、中和度が1.0前後の粘結材で良好な特性のものが得られた。
  - (10)  $\text{Ca(OH)}_2$ の添加量を増加すると $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後及び24h経過後の鑄型強度が向上する。PVAの場合には $\text{Ca(OH)}_2$ の添加量が多いと乾燥後の強度が低下したが、IM樹脂ではそれが無い。これは、粘結材中への $\text{Ca(OH)}_2$ の分散性の相違による。
  - (11) 粘結材(IM樹脂水溶液)をHClで中和すると、 $\text{pH}=1.0$ 弱で酸無水物の沈殿を生成する。
  - (12) 粘結材の $\text{CO}_2$ ガスによる中和では、沈殿の生成等はなかったが、粘結材と $\text{Ca(OH)}_2$ の混合物を $\text{CO}_2$ ガスで中和すると、瞬時に混合物の表面に粘着性のある皮膜を生成した。この皮膜生成反応が $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法による鑄型の硬化に寄与しているものと推察される。
  - (13) IM樹脂を粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型の硬化特性は、PVAを粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型より優れている。また、水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス型の硬化特性と比べても、むしろ優れていると判断できる結果を得た。
  - (14) 水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス型における水ガラスと $\text{CO}_2$ ガスとの反応、鑄型の硬化機構に着目して選定したIM樹脂のアルカリ塩水溶液は、 $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型の粘結材として優れた特性をもつものであることが認められた。また、この粘結材を使用する造型法は、鑄造用鑄型の新しい製作法として期待できるものであることが認められた。

#### 4. 7 参考文献

- (1) 中沢哲夫、森本庄吾、酒井淳次：鑄物、55(1983)、5、285
- (2) 中沢哲夫、森本庄吾、酒井淳次、谷川隆俊、八重樫盛：鑄物、56(1984)、8、473
- (3) 中沢哲夫、森本庄吾、酒井淳次、谷川隆俊、八重樫盛：鑄物、56(1984)、10、617
- (4) Rolf E. Moren: Modern Castings, (1962) 6, 82
- (5) 太田英明、岡田守浩、小出孝一、三浦、都築：鑄物、37(1965)、9、859
- (6) E. T. Affenborough: F. W. P. JOURNAL, (1973), 11, 23
- (7) 川畑大二: JACT NEWS, (1990), 10月20日発行、50
- (8) 英国特許 960,075(1964)
- (9) 日本特許 特公昭35-14105(1960)
- (10) 久恒中陽、清水章：鑄物、3(1960)46-47
- (11) 三浦徳七監修：近代鑄造、(1970)、119
- (12) 太田英明：JACT NEWS, (1981), 10月20日発行、17
- (13) U. S. Patent 308361, (1963)
- (14) 日本化学会編：化学便覧、基礎編Ⅱ、(1966)、808
- (15) 日本化学会編：化学便覧、基礎編Ⅰ、(1980)、103



- (16) エム・エヌ・ソスネンコ:新しい鋳型便覧(新日本鋳造協会)、(1971)、10
- (17) 浮橋寛:工業化学雑誌、61(1958)、11、20
- (18) 日本化学会編:化学便覧、基礎編Ⅱ、(1966)、70
- (19) 岩波書店:理化学事典第3版、(1976)、6824
- (20) 常用化学便覧編集委員会編:常用化学便覧、(1963)630
- (21) 藤井光雄:高分子化学通論(共立出版)、(1968)、83
- (22) 沖津俊直:高分子、27(1978)、4、252
- (23) 青柳重郎、土田英俊、篠原功:工業化学雑誌、73(1970)、12、2688
- (24) 柳下正、井本三郎、大原治:木工材料、26-11、9
- (25) 笠原文雄:工業化学雑誌、61(1958)、10、1282

## 第5章 IM樹脂を粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化鑄型の適用

### 5.1 緒言

鑄物の生産性の向上を図るため、(1)鑄型の硬化速度が大きい (2)鑄型砂の可使時間が十分確保できる (3)鑄造後の鑄型の崩壊性が良好である (4)鑄型材料及び製作コストが安価である等の条件を満足する造型法の開発が要望されている。また、使用する粘結材あるいは硬化剤については、臭気、毒性の低減など環境、衛生面に対する改善も強く望まれている。

そこで、水溶性有機高分子を粘結材として使用し、 $\text{CO}_2$ ガスで迅速に硬化させる造型法に注目して、上記した要望を満たす造型法を開発を進めた。この中で、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体(以下IM樹脂と略記する)の水溶液を主粘結材とし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加して、これを $\text{CO}_2$ ガスで硬化させる迅速造型法を開発した。第4章に示した基礎研究の結果、それが初期の目的をほぼ満足する特性を備えており、新しい鑄造用鑄型として期待できる造型法であることがわかってきた。

一方、このような新しい造型法を適用して鑄物を製作する場合、鑄型製作条件、鑄型の熱的性質の把握、さらに適用できる鑄物の材質、大きさの範囲の把握等々実用に先立って明らかにしておくべき事項が沢山ある。そこで本章では、粘結材の調製あるいは鑄型の製作方法等実用的な観点に立つての改良技術、さらに鑄物の材質、大きさにより鑄型が受ける熱影響を計算で推定し、この推定結果を実際の鑄造実験で確認し、本研究で開発した造型法が有効に適用できる範囲を明らかにしようとした。また、その結果に基づいて工場での鑄物の生産への適用を推進した。

### 5.2 鑄型製造方法の改良

#### 5.2.1 鑄型の硬化促進

IM樹脂を主粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法は、IM樹脂と硬化剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{CO}_2$ ガスとの反応性が良く、鑄型の硬化特性が優れている。そのため鑄型砂は、 $\text{CO}_2$ ガスを吹き込むと瞬時に硬化する。しかし、 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の鑄型強度は、 $50\text{N}/\text{cm}^2$ にとどまっていた。本造型法を、例えばポンプの羽根車の鑄造用中子のような複雑形状で肉厚が薄い鑄型の製作に実用化する場合、硬化した鑄型を破損させることなく取扱うためには、より大きな $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の強度が要求される。この点に関しては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量を多くするとか、IM樹脂の中和剤の選定等である程度改善できることが第4章で行った基礎研究の中で判っている。しかし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量の増加は、鑄型の熱的性質の低下を引き起こす危険性があるため、その添加量は必要最少限に抑えることが望ましい。そこで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量の増加以外の方向から鑄型の $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の強度を向上させる検討をした。

5.2.3項で述べるが、本造型法の鑄型砂の可使時間を十分に確保するため、調製した鑄



型砂中の水分量が保管中に変化しないようにするため、保温性のあるソルビトールのような多価アルコールの利用を検討した。その際、これらの多価アルコールが、鑄型のCO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後の強度(初期強度)向上に顕著な効果を示すことが偶然ともいえる形で見出された。そこで、ここでは、この知見をもとに多価アルコールを中心にした各種アルコール類の初期強度向上に対する効果を検討した。

#### 1) 各種多価アルコール添加による鑄型の初期強度の向上

表5.1に示す3種類の多価アルコールを選定して、これらを粘結材に添加して、鑄型の初期強度の向上に対する効果を検討した。なお、多価アルコールは粘結材中に5wt%添加した。図5.1に試験結果を示す。多価アルコール添加のない粘結材を使用した鑄型の初期強度を1.0として、多価アルコール添加の効果を強度比で示したものである。多価アルコールを添加した粘結材はいずれも添加のないものに比べて初期強度が2倍強の値を示し、顕著な効果を示すことが認められた。なお、図中に数値を示していないが24h後の強度及び表面安定度(SSI値)は、多価アルコール添加の有無及び多価アルコールの種類に関係なくそれぞれ400N/cm<sup>2</sup>、97%前後の値が得られた。この結果から、IM樹脂を粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法においては粘結材に多価アルコールを添加すると、Ca(OH)<sub>2</sub>の添加量を増加することなく鑄型の初期強度の向上が可能であることがわかった。これによって、鑄型が離型直後の取扱い時に破損する危険性を減少することができ、単純形状の鑄型ばかりでなく、複雑形状の鑄型の造型法としても適用できる見通しを得た。

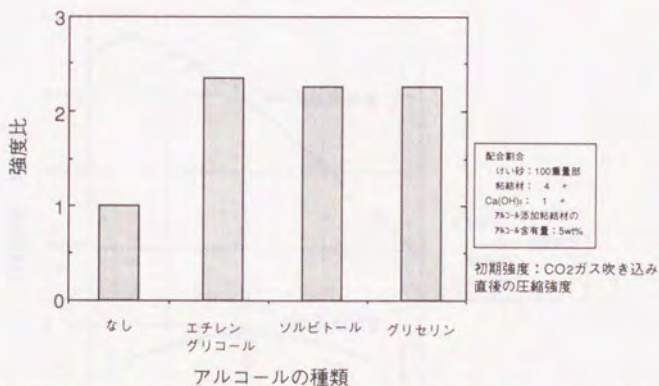


図5.1 初期強度向上に対する各種アルコール添加の効果

表5.1 選定した多価アルコール

多価アルコール	示性式	一般的性質	沸点(℃)	引火点(℃)	備考
ソルビトール	$  \begin{array}{ccccccc}  \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \\    & &   & &   & & \\  \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\  & &   & &   & &   \\  & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH}  \end{array}  $	6価のアルコール。 吸湿性があるが、グリセリンより小さい。	—	— (融点: 90~97)	試薬一般
エチレン グリコール	$  \begin{array}{ccc}  \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\    & &   \\  \text{OH} & & \text{OH}  \end{array}  $	2価のアルコール。 吸湿性がある。	197.9	111(密閉) 116(開放)	試薬一般
グリセリン	$  \begin{array}{ccc}  \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\    & &   & &   \\  \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH}  \end{array}  $	3価のアルコール。 吸湿性がある。	290.9	150(密閉) 177(開放)	試薬一般

## 2) 粘結材へのソルビトール添加量と鑄型性質との関係

1)において、鑄型の初期強度向上に対して効果を示した多価アルコールのうちから安全性及び経済性等を考慮してソルビトールを選定し、粘結材へのソルビトールの添加量と鑄型性質との関係を検討した。結果を図5.2に示す。

粘結材に添加したソルビトール量が10wt%までは、その添加量を増加することによってCO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後の初期強度は向上した。しかし、10wt%を越えると、むしろ低下する傾向を示した。図示していないがソルビトール添加量が50wt%を越えた粘結材では、CO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後にはほとんど強度は得られなかった。一方、24h経過後の強度については、

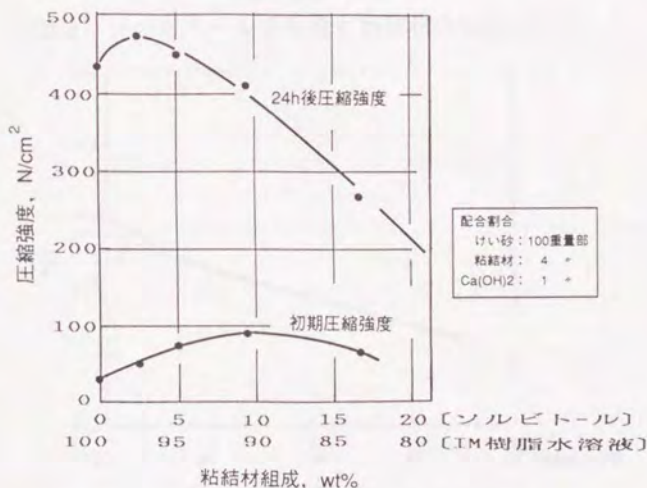


図5.2 ソルビトール含有量と鑄型の強度



ソルビトール添加量2.5wt%において強度のピークが認められた。図5.3及び5.4にソルビトールの添加量を変化させた粘結材の粘度及びpHを示した。まず粘結材の粘度について見ると、図5.3に示したように、ソルビトール添加のない粘結材の粘度が $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるのに対して、ソルビトールを添加するとその添加量の増加に伴って粘度は徐々に上昇した。一方、粘結材のpHは図5.4に示したように、ソルビトールの添加量の増加に伴って低下する傾向を示した。

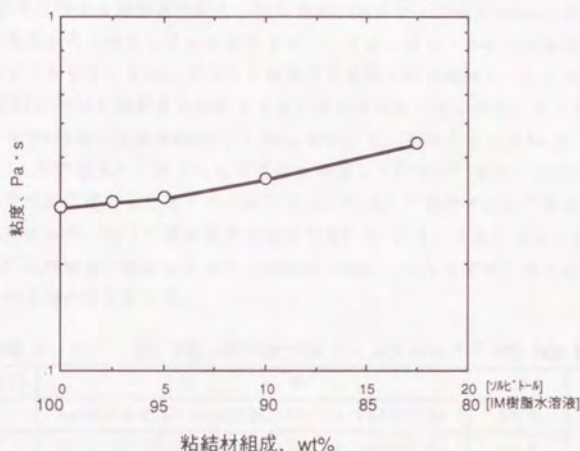


図5.3 ソルビトール含有量と粘結材の粘度(30℃)

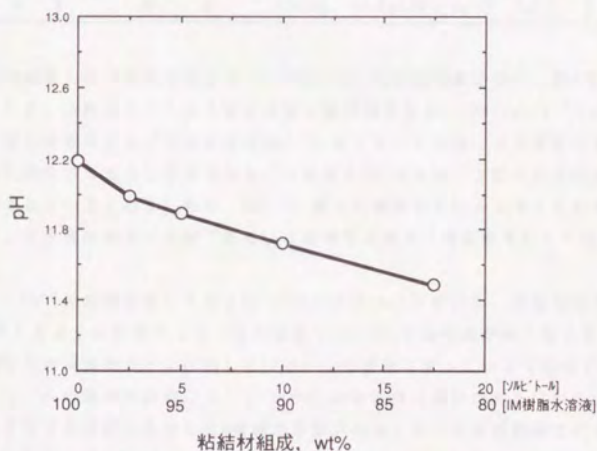


図5.4 ソルビトール含有量と粘結材のpH(30℃)

3) 多価アルコール添加による鑄型の初期強度向上作用

2) 項に示した結果で、ソルビトールの添加量が10wt%を越え、初期強度は低下する傾向を示し、50wt%を越えた粘結材ではCO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後にはほとんど強度は得られなかった。このことから、ソルビトールを多くすれば鑄型の初期強度が向上すると単純に言えるものではなく、ソルビトールとIM樹脂水溶液及びCa(OH)<sub>2</sub>との組合せとそれらの組成割合によるところが大きい。

Ca(OH)<sub>2</sub>の水に対する溶解度は低く、20℃の水100gに対して僅か160mgしか溶けない。この溶解度は温度が高くなるとさらに低下する<sup>1)</sup>。それに対して本研究で検討した多価アルコールのうちソルビトールは、アルカリ溶液中で金属イオンをキレートするため、これを含む水溶液はCa(OH)<sub>2</sub>の溶解度を大きくすることが報告されている<sup>2)</sup>。そこで、各種多価アルコールを5wt%含む水溶液200gにCa(OH)<sub>2</sub>を5g加え、マグネツスターで1h攪拌後(温度:20℃)、自然濾過し、得られた濾過液に溶解しているCa<sup>++</sup>量をJISK0101, 0102のカルシウム硬度分析法に準じて分析した。比較のために純水に溶解するCa<sup>++</sup>量についても同様の処理をして分析した。Ca<sup>++</sup>の溶解量分析結果を表5.2に示す。多価アルコールを添加した水溶液はCa<sup>++</sup>の溶解量が増加しており、例えばソルビトールを添加したものは純水の場合の溶解量の約3倍の値を示した。

表5.2 各種溶液中へのCa<sup>++</sup>の溶解量

試料NO.	試料	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)
1	5wt%ソルビトール水溶液200g + Ca(OH) <sub>2</sub> 5g	13.0	2940
2	5wt% エチレングリコール 水溶液200g + Ca(OH) <sub>2</sub> 5g	12.9	1090
3	5wt% グルセリン水溶液200g + Ca(OH) <sub>2</sub> 5g	12.9	1330
4	純水 200g + Ca(OH) <sub>2</sub> 5g	13.0	872

本研究で開発したIM樹脂を粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法は、第4章、4.3項で簡単に述べたが、IM樹脂のアルカリ塩水溶液と硬化剤であるCa(OH)<sub>2</sub>のCa<sup>++</sup>との分子内あるいは分子間の架橋反応及び粘結材組成物とCO<sub>2</sub>ガスとの中和熱による鑄型中の水分の蒸発等によって硬化するものと考えられる。この場合CO<sub>2</sub>ガスは、上記した反応の進行を加速する役割をしていると考えられる。図5.5に硬化に関与していると考えられる反応をこれまでに示した研究結果及び沖津<sup>3)</sup>あるいは青柳等の論文<sup>4)</sup>等を参考にして整理した結果を示す。

ここで、Ca<sup>++</sup>の供給を多くすると(5-1)式の反応は右に移行し、鑄型の硬化が進行する。表5.2に示したように多価アルコールの添加でCa(OH)<sub>2</sub>の溶解量が多くなっていることは、これが鑄型の初期強度向上に作用している一つの理由になっている可能性がある。ただし、多価アルコールの種類の違いによってCa(OH)<sub>2</sub>の溶解量に違いがあるにもかかわらず初期強度向上作用が本研究で使用した3種類の多価アルコールではほぼ同等であったことなど、溶解量との関係だけで説明するには無理である点もあり、さらに詳細な詰めが必要であると考えられる。



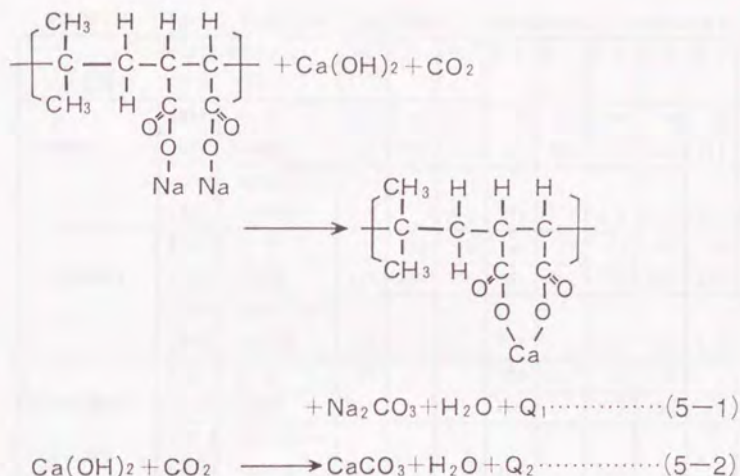


図5.5 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化鋳型の硬化機構

### 5.2.2 粘結材及び鋳型砂の調製方法

本研究で開発したIM樹脂を粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の実用化を検討している中で、粉末硬化剤であるCa(OH)<sub>2</sub>の計量、添加、混合の操作が煩雑であることが指摘された。また、Ca(OH)<sub>2</sub>は大気中のCO<sub>2</sub>ガスを吸収して劣化し、鋳型の硬化不良を発生することが問題となった。そこで、これらの問題点の発生原因を取り除くため、液状の主粘結材と粉末硬化剤であるCa(OH)<sub>2</sub>の2成分を前もって混合しておき、粘結材を一つの液状成分だけ(一液化)にする検討を行った。これにより、造型作業の簡略化と粘結材の安定供給の可能性を追究した。

#### 1) Ca(OH)<sub>2</sub>の大気中での劣化

IM樹脂を粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法を工場での生産に適用している中で、鋳型の硬化不良が発生した。その原因調査をした結果、硬化剤であるCa(OH)<sub>2</sub>の劣化によるものであることがわかった。表5.3に保管方法の異なるCa(OH)<sub>2</sub>を使用した鋳型の硬化特性について試験した結果を示す。Ca(OH)<sub>2</sub>の容器を開放状態にして保管したものは、保管日数の経過に伴い、特にCO<sub>2</sub>ガス吹き込み直後の初期強度が確保できなくなった。ポリエチレン袋あるいはクラフト紙袋に密封保管したものは、保管日数が経過しても鋳型の硬化特性の低下は認められなかった。

表5.3 Ca(OH)<sub>2</sub>の保管条件、保管期間による硬化剤としての特性の変化

保管期間(日)		0	2	7	13	21	27	37	43	57	
保管条件 項 目											
保管容器開封	鋳型強度	初 期	77	57	51	40	37	28	20	18	10
	(N/d)	24h経過後	212	276	172	240	288	156	173	161	141
	CaCO <sub>3</sub> 量	Ca(OH) <sub>2</sub> 中の									
	(wt%)	CaCO <sub>3</sub> 量	1.5		4.7	7.1	13.0	14.6	16.0	24.1	24.4
クラフト紙袋密封保管	鋳型強度	初 期	77	80	77	78	79	75	70	78	75
	(N/d)	24h経過後	212	259	176	221	251	171	235	180	226
	CaCO <sub>3</sub> 量	Ca(OH) <sub>2</sub> 中の									
	(wt%)	CaCO <sub>3</sub> 量	1.5			1.4		3.5	1.2	1.6	1.8
ポリエチレン袋密封保管	鋳型強度	初 期	77			87		85	75		78
	(N/d)	24h経過後	212			208		217	199		191
	CaCO <sub>3</sub> 量	Ca(OH) <sub>2</sub> 中の									
	(wt%)	CaCO <sub>3</sub> 量	1.5			1.3		1.5			
塩化ジシレータ中保管	鋳型強度	初 期	77			98		98	79		93
	(N/d)	24h経過後	212			264		196	219		200
	CaCO <sub>3</sub> 量	Ca(OH) <sub>2</sub> 中の									
	(wt%)	CaCO <sub>3</sub> 量	1.5			1.7		1.5			

Ca(OH)<sub>2</sub>は大気中のCO<sub>2</sub>ガスを吸収した場合も図5.5の(5-2)式に示す反応をする。

この反応によって生成したCaCO<sub>3</sub>は水に難溶な化合物で、その溶解度は20℃の水100gに対して約0.82mg程度であり、Ca(OH)<sub>2</sub>の水に対する溶解度[20℃の水100gに約160mg溶解]に比べて顕著に小さい。また、Ca(OH)<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>ガスとの反応のように発熱反応が起こらないため、CO<sub>2</sub>ガスを吸収して劣化した硬化剤[Ca(OH)<sub>2</sub>]では図5.5、(5-1)式及び(5-2)式に示したような硬化反応が起こりにくい。これによって、Ca(OH)<sub>2</sub>の容器を開放して保管した場合に、鋳型の硬化特性の低下が起こった可能性がある。

表5.3にCa(OH)<sub>2</sub>の劣化の程度を示す指標としてCa(OH)<sub>2</sub>中のCaCO<sub>3</sub>量の測定を行った結果を併記した。なお、CaCO<sub>3</sub>量の測定は以下に示す方法で行なった。図5.6にCa(OH)<sub>2</sub>の示差熱天秤(TG-DTA)による分析結果の一例を示した。図中のTGA曲線において、(B)の重量減少はCa(OH)<sub>2</sub>の劣化[(5-2)式に基く]により生成したCaCO<sub>3</sub>が(5-3)式に示すように熱分解してCO<sub>2</sub>ガスを分離することで起こる減量であると考えられる。そこで、(B)の重量減少量からCa(OH)<sub>2</sub>中のCaCO<sub>3</sub>量を計算して求め、結果を表5.3にCa(OH)<sub>2</sub>の劣化の程度を示す指標として併記した。なお、図中のTGA曲線において(A)の重量減少は(5-4)式に基づく、正常なCa(OH)<sub>2</sub>の熱分解による水分の放出によるものである。





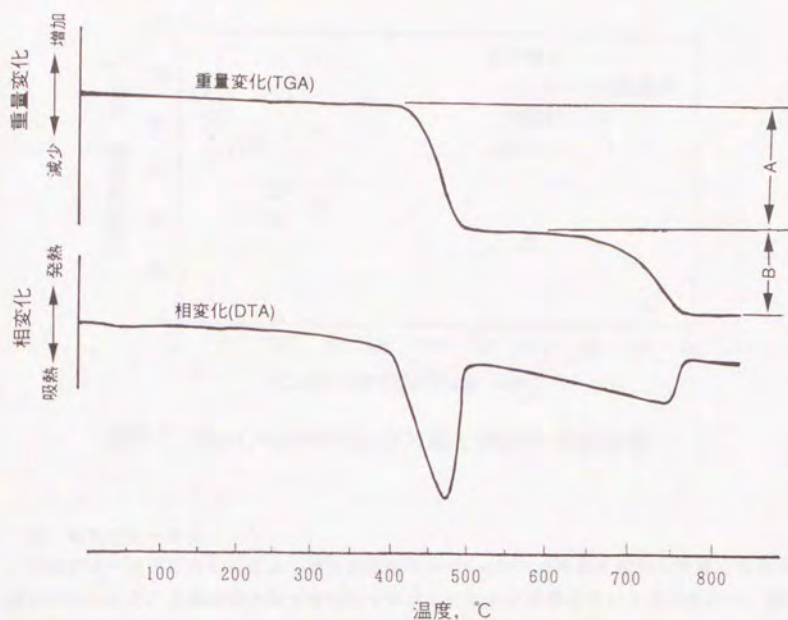
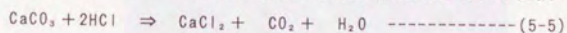


図5.6 劣化した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分析結果

図5.7に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中の $\text{CaCO}_3$ 量と $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の初期強度との関係を示す。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ が大気中の $\text{CO}_2$ ガスと反応して劣化し、 $\text{CaCO}_3$ 量が増加するのに伴って $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の硬化剤としての特性が低下することが明らかになった。

なお、硬化特性が低下した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に $\text{HCl}$ を添加すると、(5-5)式に示した反応が起こって $\text{CO}_2$ ガスが発生した。硬化特性が良好であった $\text{Ca}(\text{OH})_2$ についても同様な試験をしたが、 $\text{CO}_2$ ガスの発生はなかった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の劣化の有無は簡易的にはこの方法でも確認できる。



IM樹脂を粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法の場合、硬化剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が上記したように保管中に劣化することと、微粉状であることからけい砂(耐火物)に混合するのに計量の煩雑さと粉塵の発生による環境の汚染が懸念された。そこで、実用性の面から液状の主粘結材(IM樹脂水溶液)と粉末硬化剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の2成分を前もって混合しておき、粘結材を一つの液状成分だけ(一液化)にする検討を行った。

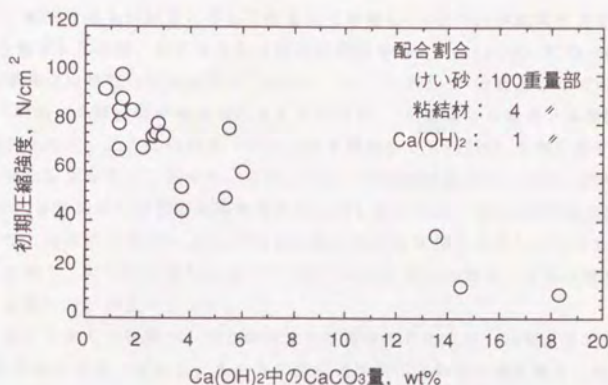


図5.7 Ca(OH)<sub>2</sub>中のCaCO<sub>3</sub>量と鑄型の初期強度

## 2) 粘結材の一液化

粘結材の一液化に当たっては、粉末硬化剤であるCa(OH)<sub>2</sub>の沈降を抑制し貯蔵安定性を確保することと、主粘結材と粉末硬化剤を混合したものが貯蔵している間に反応し、硬化特性の低下が起こらないことを確認する必要がある。

まず、主粘結材であるIM樹脂水溶液に粉末硬化剤であるCa(OH)<sub>2</sub>を混合した液中でのCa(OH)<sub>2</sub>の分散状況とその安定性について検討した。図5.8は、混合液をスライドガラス上に滴下し、その上にカバーガラスをして偏光顕微鏡でCa(OH)<sub>2</sub>の分散状況を観察したものである。Ca(OH)<sub>2</sub>粒子間の凝集がなく、混合溶液中でCa(OH)<sub>2</sub>は良く分散している。観察時にカバーガラスを加圧してから圧力を開放すると、Ca(OH)<sub>2</sub>粒子が混合溶液中で自由に動き回っている様子が認められた。

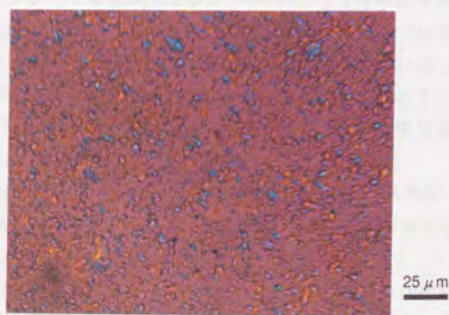


図5.8 IM樹脂水溶液中におけるCa(OH)<sub>2</sub>の分散状況



次に、この混合液を試験管に移して栓をして静置し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の沈降状況を調査した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合した液は、混合直後から数時間経過時点までは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が均一に分散しており、特に明確な沈降層の形成は認められなかった。しかし、1日経過した時点からIM樹脂水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の相分離が認められるようになり、7日経過した時点では明確な沈降層の生成が確認された。この沈降層は、ガラス棒で攪拌しても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を再分散することが困難である程の強固なものであった。このように、IM樹脂水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合液において、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が短時間に強固な沈降層を形成してしまうのは、図5.8の写真の観察結果で示したように、混合溶液中で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が自由に動き回れる状態で分散しているために、重力によって沈降し、密な沈降層を形成してしまうものと考えられた。この状況をモデル図にして示すと図5.9(a)のようになる。

以上において示した結果から混合液の安定性確保のためには、IM樹脂水溶液に分散した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が自由に沈降するのを抑制する安定性改良剤が必要であると考え、利用できる材料の探索及びその利用技術の検討をした。

安定性改良剤としては、IM樹脂水溶液のようなアルカリ水溶液中において安定で、かつ、例えば図5.9(b)の(1)にモデルで示したようにIM樹脂水溶液中に網状に分散し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の沈降を抑制する物質を探索した。その結果、SBRラテックス(スチレン-ブタジエン系共重合体ラテックス)が有望な候補材料として見出された。

図5.10にSBRラテックスをIM樹脂水溶液に混合した液を図5.8の場合と同様の方法で観察した結果を示す。IM樹脂水溶液中にSBRラテックスが網状に分散している状況が認められる。図5.11には、IM樹脂水溶液にSBRラテックスを分散し、さらに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合した液について図5.8の場合と同様の方法で観察した結果を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、図5.9(b)の(2)にモデルで示したようにSBRラテックスが網状に分散した部分に保持されている。図5.8で試験したと同様、この試料のカバ-ガラスを加圧してから圧力を開放して、混合液中での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の動きを観察した。この場合は、図5.8に示した試料において観察されたように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が自由に動き回ることではなく、IM樹脂水溶液中に分散したSBRラテックスによりその動きが抑制されていた。

この混合液を試験管に移して栓をして静置し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の沈降状況を調査した。試料を調製してから60日間に渡って調査したが、前記したIM樹脂水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合液の場合のように強固な沈降層の形成がなく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が安定に分散していることが認められた。

IM樹脂水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、鋳型の初期強度の向上効果を示すソルビトールおよび安定性の改良剤であるSBRラテックスの組成割合を変化させた混合物(一液化粘結材)の安定性の調査結果をまとめて表5.4に示す。

IM樹脂水溶液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみを添加混合して一液化した粘結材(試料N0.1)は、前述したように調製後約1日で相分離が見られ、7日以上経過すると再び混合することが困難である強固な沈降層が生成した。この現象はソルビトールの有無に関係なく、ソルビトールを添加した粘結材にもほぼ同様な沈降層が生成した(試料N0.2)。一方、IM樹脂水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合し、これにSBRラテックスを添加した粘結材は顕著に安定性が向上した(試料N0.3)。ソルビトールが存在しても同様に安定であった(試料N0.4)。表5.4の結果は、粘

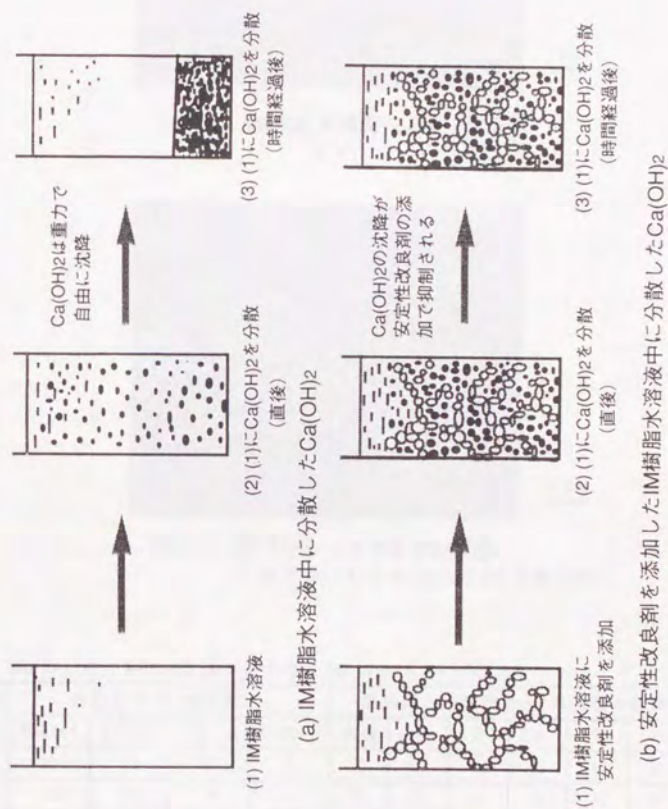


図5.9 粉末硬化剤[Ca(OH)<sub>2</sub>]を分散させた粘結材〔一液化粘結材〕の安定性



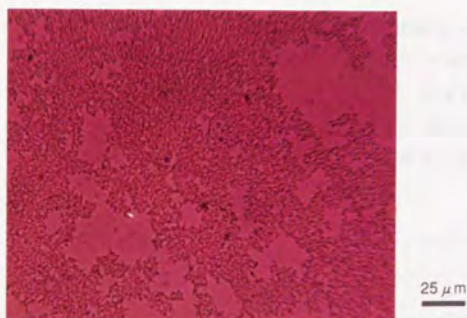


図5.10 IM樹脂水溶液中におけるSBRラテックスの分散状況

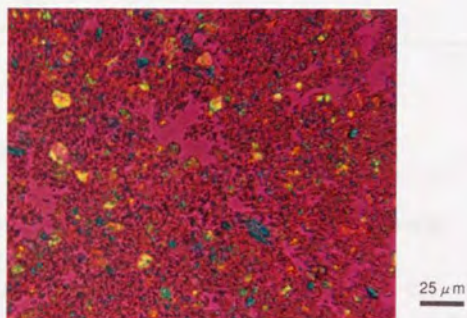


図5.11 SBRラテックス添加IM樹脂水溶液中におけるCa(OH)<sub>2</sub>の分散状況

表5.4 粘結材の安定性(30℃)

試料 NO.	粘結材組成(重量部)				粘結材の貯蔵安定性(混合後の経過時間)						
	M樹脂水溶液	Ca(OH) <sub>2</sub>	ソルビトール	SBRラテックス	直後	4hr	1日	2日	7日	20日	60日
1	100	25	—	—	○	○	△	△	×	×	×
2	95	25	5	—	○	○	△	△	×	×	×
3	80	25	—	20	○	○	○	○	○	○	○
4	75	25	5	20	○	○	○	○	○	○	○

〔註：○印；安定性良好、△印；一部相分離、×印；強固な沈降層生成〕

結材の安定性についての観察結果であるが、図5.12に表5.4、試料NO.4の粘結材の粘度安定性の測定結果を示した。調製した粘結材を栓をしたプラスチック容器中に保管し、約1ヵ月間粘度を測定したがその期間内での粘度変化は認められず、粘度安定性も良好であることが認められた。粘結材の貯蔵安定性を確保するために、安定性改良剤としてSBRラテックスに着目し、その利用を検討して効果が顕著であることを確認した。



図5.12 粘結材粘度の経時変化(30°C)

### 3) 一液化粘結材の粘度特性及びその粘結材を使用した鑄型の性質

#### (1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響

表5.5に示したようにIM樹脂水溶液、SBRラテックス及びソルビトールをそれぞれ80、20、5重量部一定とし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を0 - 40重量部の範囲で変化させて一液化した粘結材を調製し、その粘度特性及びその粘結材を使用した鑄型の強度を測定した。粘度測定結果を図5.13に示す。粘度は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量の増加に伴って高くなった。なお、SBRラテックスを含む粘結材は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加の有無にかかわらず粘度計のロータの回転数によって粘度が変化し、非ニュートン粘性を示した。

表5.5の試料NO.2-5の粘結材を使用して製作した鑄型の強度を測定した。結果を図5.14に示す。 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の初期強度及び24h経過後の強度共に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の多い粘結材によって僅かではあるが大きな値が得られる傾向が認められた。

表5.5 粘結材組成 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量の影響)

試料 NO.	粘結材組成(重量部)			
	IM樹脂水溶液	SBRラテックス	ソルビトール	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
1	80	20	5	0
2	80	20	5	25
3	80	20	5	30
4	80	20	5	35
5	80	20	5	40



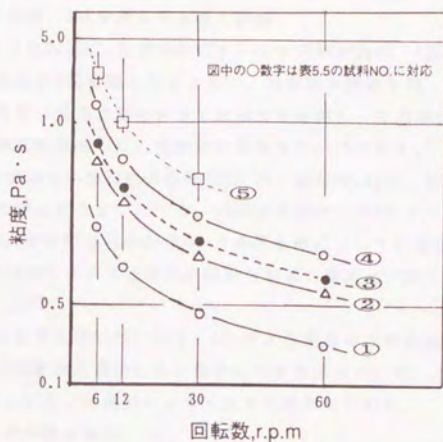


図5.13 粘結材の粘度— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響 (20℃)

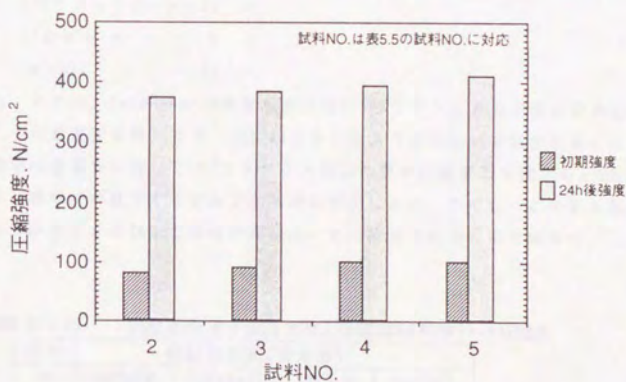


図5.14 鋳型の強度— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響

(2) IM樹脂水溶液、SBRラテックス量の影響

表5.6に示すように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及びソルビトールをそれぞれ40、5重量部一定とし、粘結材の液状成分の合計が100重量部となるように、IM樹脂水溶液を70 - 100重量部、SBRラテックスを30 - 0重量部の範囲で変化させて粘結材を調製し、その粘度特性及びその粘結材を使用した鑄型の強度を測定した。粘度測定結果を図5.15に示す。

SBRラテックス添加のない粘結材の粘度(図5.15、試料NO.1)は、粘度計のロータ回転数を変化させても粘度の変化は小さい。一方、IM樹脂水溶液にSBRラテックスを添加した粘結材(図5.15、試料NO.2から4)は粘度計のロータの回転数によって粘度が変化し、非ニュートン粘性を示した。SBRラテックスの増加は粘結材粘度の増大と、非ニュートン粘性の傾向を大きくする。

鑄型強度の測定結果を図5.16に示す。 $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の強度についてはIM樹脂水溶液量が粘結材組成中に多い場合に大きな値を示した。一方、24h経過後の強度は、SBRラテックスの多い粘結材によって大きな値が得られた。

(3) 一液化粘結材の配合割合

鑄型性質(図5.2, 5.14, 5.16)、粘結材の粘度(図5.13, 5.15)及び粘結材の貯蔵安定性(図5.12, 表5.4)等の結果から、

IM樹脂水溶液-----80重量部

SBRラテックス-----20 //

ソルビトール ----- 5 //

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  -----35 //

を選定した。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がIM樹脂水溶液及びSBRラテックスの液状成分の合計100重量部に対して40重量部を越えると、図5.13に示したように粘結材の粘度が高くなり、またIM樹脂水溶液80重量部に対してSBRラテックスの添加量が20重量部を越えると $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後の初期強度が低下する傾向がある等の理由による。ただし、この配合割合は適用対象によって必要とする鑄型の特性が異なるために固定されるものではない。

表5.6 粘結材組成 (IM樹脂水溶液及びSBRラテックス量の影響)

試料 NO.	粘結材組成(重量部)			
	IM樹脂水溶液	SBRラテックス	ソルビトール	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
1	100	0	5	40
2	90	10	5	40
3	80	20	5	40
4	70	30	5	40



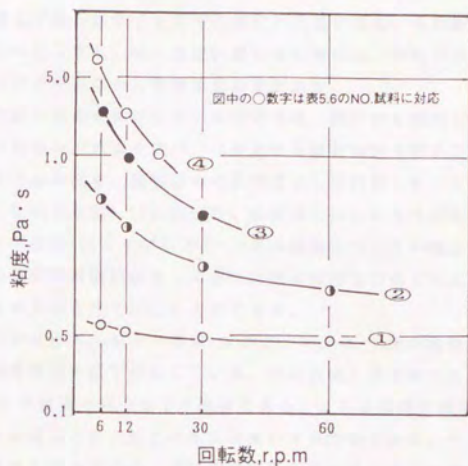


図5.15 粘結材の粘度  
—IM樹脂及びSBRラテックス量の影響 (20℃)

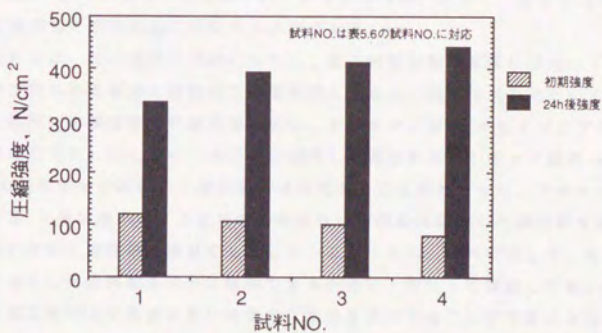


図5.16 鋳型の強度  
—IM樹脂水溶液及びSBRラテックス量の影響

### 5.2.3 鑄型砂の可使時間

鑄型砂を調製してから成形するまでの時間が経過すると、その鑄型砂を使用した鑄型の特性は一般的には低下する。特に自硬性鑄型砂の場合は、特性の低下が短期間で起こるため調製後できるかぎり速やかに使用する必要がある。

鑄造用鑄型の製作技術を検討している分野では、鑄型砂を調製してから成形するまでの時間と、鑄型の特性との関係を調べ、必要とする鑄型特性を得ることができる、鑄型砂調製後から成形までの時間を、鑄型砂の可使時間として評価している。本造型法について可使時間を検討した結果を図5.17に示した。比較のために自硬性鑄型砂として広く適用されているアルキッド樹脂-ポリイソシアネート系の鑄型についての検討結果も併記した。

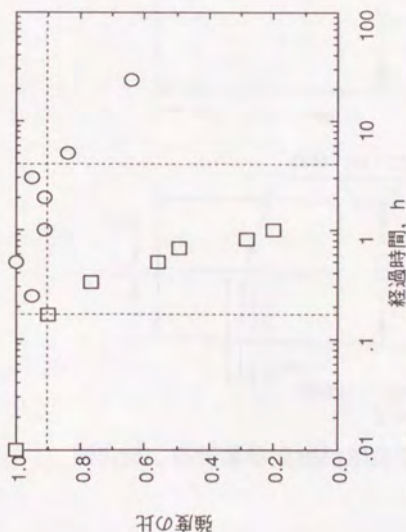
図5.17は鑄型砂調製直後に成形して得た鑄型の強度及び表面安定特性を1.0として時間経過に伴う特性の変化を比で示したものである。

本研究の鑄型砂及びアルキッド樹脂-ポリイソシアネート系の鑄型砂共に調製後の時間経過に伴って、鑄型特性の低下が生じている。特に自硬性鑄型砂であるアルキッド樹脂-ポリイソシアネート系鑄型の特性低下が顕著である。これは自硬性鑄型の場合、鑄型砂を調製した時点から粘結材と硬化剤との反応が進行するためである。一方、本研究の鑄型砂は特性の低下が認められるものの、自硬性鑄型砂と比べると低下の進行は非常にゆっくりである。これは、鑄型の硬化反応が $\text{CO}_2$ ガスを吹き込むことによって始まるため、調製した鑄型砂を保管している間は自硬性鑄型砂のように硬化反応が進行しないためである。なお、本研究の鑄型砂の特性低下がゆっくりではあるが起こる主な原因は、保管中に大気中の $\text{CO}_2$ ガスとの反応が徐々に進行するためであると考えられる。従って、成形するまでは鑄型砂を大気と遮断して密閉容器に保管する必要がある。

鑄型の特性変化は、特に強度に明確に現れた。仮に鑄型砂調製直後に成形して得た鑄型の90%の特性が得られる期間を鑄型砂の可使時間とすると、強度特性の変化により厳しく制約される。本研究の鑄型砂の可使時間は約4h、アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系の鑄型砂の可使時間は約0.2hとなり、本研究で開発した鑄型砂はアルキッド樹脂-ポリイソシアネート系の鑄型砂の約20倍の可使時間が確保できることがわかった。アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系の鑄型のように可使時間が短い鑄型砂は調製した鑄型砂を短時間に使用してしまわないと鑄型砂を無駄にしてしまうことになる。それに対して、本研究で開発した鑄型の場合は可使時間を充分に確保できるために、前もって調製しておいた鑄型砂を使用して作業工程の上で都合の良い時間帯に鑄型を成形することができるようになり、鑄型の成形作業が大幅に合理化できることが明らかになった。また、調製した鑄型砂を無駄にすることがなく、コスト低減に対しても有効な技術となることがわかった。なお、結果を示していないが本研究で開発した鑄型砂の可使時間は、ガス硬化型の代表的な造型法である水ガラス- $\text{CO}_2$ プロセスの鑄型砂の可使時間と比較してもほぼ同等であると考えられる結果であった。

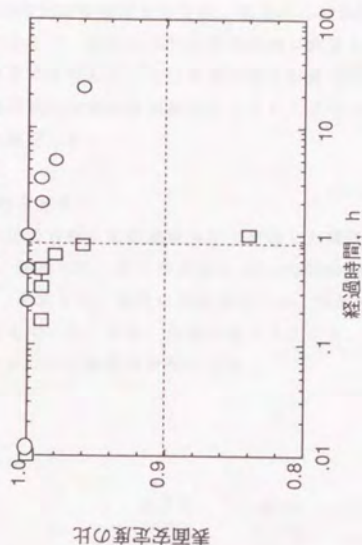


強度の比 — 鋳型の鋳製後、時間経過時点で成型した鋳型の強度  
鋳型の鋳製直後に成型した鋳型の強度



(a) 鋳型の強度

表面安定度の比 — 鋳型の鋳製後、時間経過時点で成型した鋳型のSSI  
鋳型の鋳製直後に成型した鋳型のSSI



(b) 鋳型の表面安定度 (SSI)

図5.17 鋳型砂調製から鋳型成型までの経過時間と鋳型の24h後の特性との関係

○—CO<sub>2</sub> ガス迅速硬化鋳型  
□—アルキュッド・ポリウレタン系鋳型

### 5.3 鋳型の熱的性質

CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法を適用する場合、鋳造品の材料特性に及ぼす影響あるいは鋳型の耐熱性を評価する上で、鋳型の熱的性質の把握が重要となる。そこで本項においては、鋳物の材質、大きさにより鋳型が受ける熱影響を計算で推定し、この推定結果を鋳型の加熱残留強度測定及び鋳込み実験で確認した。これによって、本造型法による鋳型が有効に適用できる範囲を推定した。

#### 5.3.1 鋳型の熱伝導特性

図5.18に示す形状の鋳型に高周波電気炉で溶製した鑄鉄溶湯(C≒3.5%, Si≒2.3%)を1,350℃で鋳込み、鋳物の中心部及び鋳物から5, 10, 20mm離れた位置の合計4カ所の温度を鋳込んでから20min測定した。鋳物の温度測定には、外径3mmの石英管で保護した白金-白金ロジウム熱電対を用いた。また、鋳型の温度測定には、ガラスウールで被覆された外径0.3mmのアルメル-クロメル熱電対を使用した。

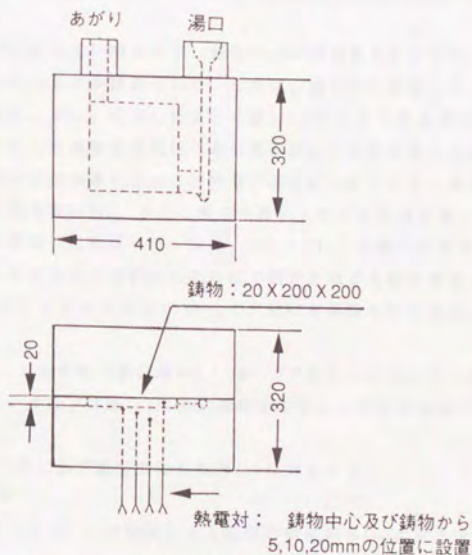


図5.18 熱伝導特性検討用鋳型及び温度測定位置



また、鋳物及び鋳型を任意のブロックに分割し、微小時間ずつ各ブロック間の熱の移動量を算出し、温度変化を求めるいわゆる差分法により、鋳物及び鋳型の温度変化を計算で求めた。この時、表5.7に示した熱定数を与えて計算し、本実験で得られた温度測定結果に最も良く対応する熱伝導率( $\lambda$ )及び比熱( $c$ )を探し求めた。なお計算プログラムは、奥本等によって報告されているものを使用した<sup>3)</sup>。

表5.7 計算に用いた定数

鋳物の初期温度	1350℃	凝固終了温度	1169℃
鋳型の初期温度	20℃	凝固潜熱	60cal/g
空気の温度	20℃	鋳物、鋳型間の熱伝達係数	$\infty$
凝固開始温度	1170℃	鋳型、空気間の熱伝達係数	0.005cal/cm <sup>2</sup> ・℃・s
	鋳物		
	液体	液体+固体	固体
密度(g/cm <sup>3</sup> )	6.8	7.0	7.2
比熱(cal/g・℃)	0.2	0.2	0.17
熱伝導率(cal/cm・℃・s)	0.07	0.07	0.10
			0.0005-0.0035

図5.19に鋳物及び鋳型の温度測定結果を示す。鋳型部分の温度変化において、100℃付近で一定温度を保つ時期があることが認められた。これは、鋳型中に残留している水分の蒸発によるものと考えられる。次に、前述したように表5.7に示した定数を用いて差分法で熱計算を行い、図5.19に示した温度測定結果に最も良く対応する熱定数を求めた。なお、計算に当たっては、本実験の鋳物の厚さに対して幅及び高さが大きいので、厚さ方向の熱伝導だけを扱った。求めた値を表5.8に、また比較のためにこれらの数値を用いて計算で求めた温度変化を図5.19の実測値に併記した。なお、表5.8には、同様の方法で相沢等が求めたNプロセス(けい砂を水ガラスと金属Siとの反応で結合させる自硬化性鋳型)及びVプロセス(けい砂をプラスチックフィルムで真空シールして、形状を保持させる鋳型)の数値も併記した<sup>3)</sup>。

CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法による鋳型の熱伝導率( $\lambda$ )は、Vプロセスとほぼ同じ値(0.001cal/cm・℃・s)であり、また、比熱( $c$ )は他の造型法の値より大きな値を示し、0.425cal/g・℃であった。

鋳物の冷却速度は、(5-6)式に示す鋳型の熱拡散率( $k$ )に対応する<sup>3)</sup>。

$$k = \sqrt{\rho \cdot c \cdot \lambda} \quad \text{----- (5-6)}$$

ここで、 $\rho$ は鋳型の密度である。各造型法による鋳型の熱拡散率( $k$ )の値を求め結果を表5.8に併記した。

Vプロセス鋳型の場合、Nプロセスよりも鋳物が徐冷されるため、材質が軟らかくなる傾向があることが報告されている<sup>1)3)</sup>。これは、表5.8に示した熱拡散率( $k$ )の値から理解できる現象である。CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法による鋳型の熱拡散率( $k$ )の値は、VプロセスとN

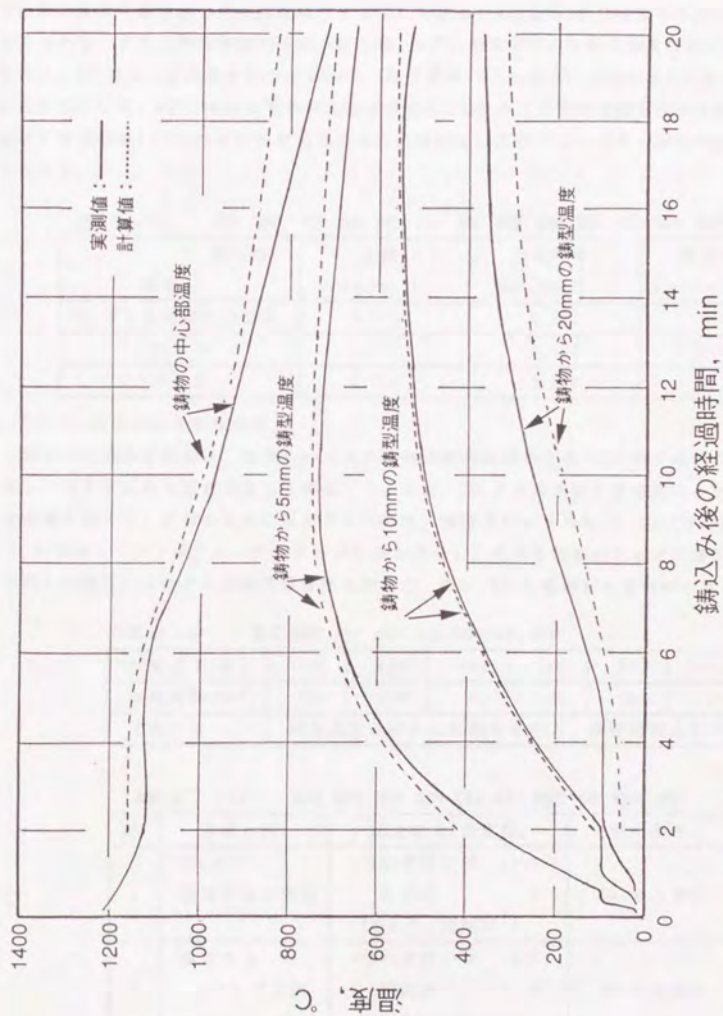


図5.19 鋳物・鋳型温度の測定結果及び計算結果



プロセスの中間の値を示している。従って、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の場合、Vプロセスのように鋳物が徐冷されることによって材質の軟化が起こる危険性は少ないと考えられる。なお、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の比熱(c)がVプロセス、Nプロセスに比べて大きいのは、鋳型中の水分及び熱分解して吸熱反応をする粘結材成分(1M樹脂等)が存在するためであると考えられる。また、熱伝導率( $\lambda$ )については、Nプロセスが特に大きな値を示している。これは、Nプロセスが鋳型を結合する成分に熱伝導率( $\lambda$ )の大きい金属粉末(Si)を含んでいるのに対して、Vプロセスは粘結材を含まないし、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法は金属粉末に比べて熱伝導率( $\lambda$ )の小さい有機高分子を主粘結材としていることがその理由であると考えられる。

表5.8 計算で求めた各種鋳型の熱定数

鋳型	熱定数 比熱 (cal/g·°C)	熱伝導率 (cal/cm·°C·s)	熱拡散率 (cal/cm <sup>2</sup> ·°C·s <sup>1/2</sup> )
CO <sub>2</sub> ガス迅速硬化造型法	0.425	0.001	0.027
Nプロセス	0.275	0.002	0.031
Vプロセス	0.250	0.001	0.021

### 5.3.2 鋳型の加熱残留強度

鋳型の加熱残留強度は、直径50mm×高さ50mmの鋳型試験片を表5.9に示す条件で加熱処理し、冷却後圧縮強度を測定して評価した。なお、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法により成形した鋳型に加えて、比較のために水ガラス-CO<sub>2</sub>ガス鋳型及びシェルモールド法(けい砂にフェノール樹脂とヘキサメチレンテトラミンを添加混合し、それを加熱硬化させた鋳型)により成形した鋳型についても加熱残留強度を求めた。表5.10に各種鋳型の配合割合等を示す。

表5.9 試験片の加熱条件

加熱温度(°C)	100	200	400	600	800	1000	1200
加熱時間(min)	180	120	68	45	33	24	18
加熱方法	所定温度の炉中に試験片を挿入。所定時間大気中加熱処理。						

表5.10 試験用鋳型の配合割合

NO.	造型方法	配合割合(重量部)	硬化条件
1	CO <sub>2</sub> ガス 迅速硬化造型法	JIS65号けい砂 :100 粘結材 : 5 (表5.5、試料NO.4)	CO <sub>2</sub> ガス硬化
2	水ガラス -CO <sub>2</sub> ガス法	JIS65号けい砂 :100 粘結材 : 5 (JIS2号水ガラス)	CO <sub>2</sub> ガス硬化
3	シェルモールド法	JIS65号けい砂 :100 粘結材 : 2.5 (フェノール樹脂+ヘキサメチレンテトラミン)	熱硬化 (200°C X 5min)

加熱残留強度測定結果を図5.20に示す。 $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法により成形した鋳型は、加熱温度が高くなると強度は急激に低下し、 $600^\circ\text{C}$ の加熱でほぼ0となった。以後 $1100^\circ\text{C}$ までの温度範囲では強度は0であるが、それ以上の温度で処理すると再び強度が発現した。図5.21に加熱残留強度測定後の鋳型砂表面のSEM観察結果を示した。 $1200^\circ\text{C}$ に加熱した鋳型では、砂粒に粘結材成分が溶融付着している状況が認められ、そのために加熱残留強度が発現したものと考えられる。この結果より、 $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法により成形した鋳型は、 $600 - 1100^\circ\text{C}$ の範囲の熱影響を受けた場合は良好な崩壊性を示すが、鋳型の温度が $600^\circ\text{C}$ 以下、あるいは $1100^\circ\text{C}$ 以上の場合には、鋳造後にも鋳型の強度が保持されているため、鋳物から鋳型を取り除くのに何らかの機械的な処理が必要になるものと推定される。水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス鋳型は全温度領域において加熱残留強度が保持されている。シェルモールド法により成形した鋳型は、粘結材としてフェノール樹脂を使用しており、本研究で開発した $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法において使用しているIM樹脂より耐熱性があるために $800^\circ\text{C}$ 以下の熱影響では強度を保持している。 $800^\circ\text{C}$ 以上になると強度は0になる。シェルモールド法により成形した鋳型を中子としてアルミ合金の鋳造に適用した場合、アルミ合金の鋳造温度(鋳込み温度: $750^\circ\text{C}$ 前後)では粘結材が完全に熱分解しないため、中子の加熱残留強度が高く崩壊性に難点があることが指摘されている<sup>9)10)11)</sup>。これに対して、本研究の $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法の粘結材は約 $600^\circ\text{C}$ で分解して加熱残留強度がほぼ0になるために、アルミ合金の場合でもシェルモールド法より良好な崩壊性が期待できる。

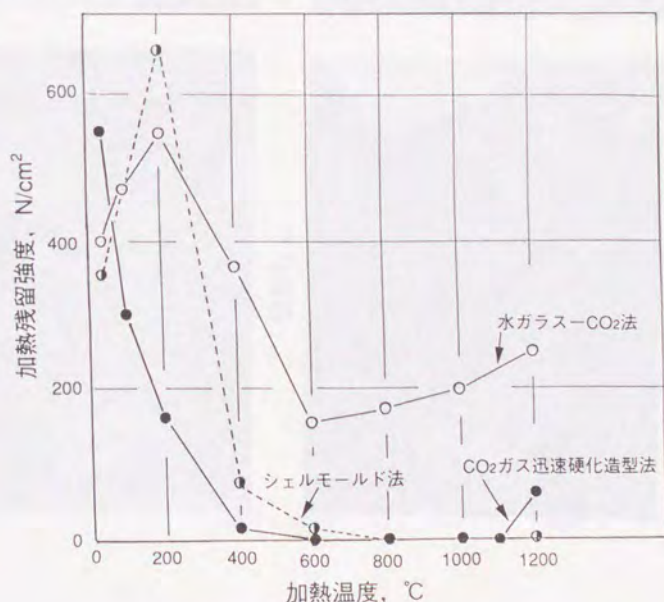


図5.20 鋳型の加熱残留強度





加熱なし



600°C加熱



800°C加熱



1200°C加熱

500  $\mu$ m

図5.21 熱影響による鋳型砂の表面状態の変化  
CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法



### 5.3.3 鋳型内温度分布の推定

CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法により成形した鋳型を中子として使用した場合、中子内部の温度が中子の径、鋳物の材質(アルミ合金、鋳鉄、鋳鋼)あるいは肉厚との関係でどのように変化するかを計算により求めた。

計算に当たっては、ポンプ用羽根車、ケーシングその他、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の適用対象を念頭において、鋳物肉厚、及び中子径を図5.22に示すように鋳物材質によって変化させた。また、鋳物、中子及び主型は、それらの大小により、鋳物は4分割、中子は3-5分割、主型は5-11分割して計算した。主型の体積は、鋳物の体積の10倍になるように条件を設定した。なお、計算に使用したアルミ合金、鋳鉄及び鋳鋼の鋳込み温度はそれぞれ750℃、1350℃、1550℃とした。

計算結果を図5.22に示した。なお、図中の○、×、△の表示は5.3.2項に示した加熱残留強度の測定結果を考慮して次のようにした。計算によって得られた中子の最高到達温度の推定値が1100℃を超える部分がある場合を×、600℃以下の場合を△で表示して鋳型の崩壊性に難点がある領域と判定し、また、600-1100℃の部分は、崩壊性が良好な領域であると判定し、○で表示した。

アルミ合金の場合、(中子の径)/(鋳物の肉厚)=15以下でないと中子の熱分解が進行しないため△で表示する領域となってしまう、良好な崩壊性が得られないことが予想された。また、鋳鉄の場合は、(中子の径)/(鋳物の肉厚)=1以上でないと×で表示する領域、すなわち鋳物からの熱影響が1100℃以上となり、鋳型が焼着して崩壊性に難点が生じると推定された。鋳鋼の場合には、(中子の径)/(鋳物の肉厚)=2以上でないと鋳鉄の場合と同様、鋳型が焼着して崩壊性に難点が生じると推定された。アルミ合金、鋳鉄及び鋳鋼とで良好な崩壊性が得られる(中子の径)/(鋳物の肉厚)の値が異なる最も大きな理由は鋳込み温度の相違である。

アルミ合金の場合					鋳鉄の場合					鋳鋼の場合					
中子径(mm) 鋳物肉厚(mm)	30	50	70	100	中子径(mm) 鋳物肉厚(mm)	25	50	100	200	中子径(mm) 鋳物肉厚(mm)	50	100	200	400	800
2	○	△	△	△	6	○	○	○	○	12.5	○	○	○	○	○
4	○	○	△	△	12.5	○	○	○	○	25	×	○	○	○	○
8	○	○	○	△	25	×	○	○	○	50	×	×	×	○	○
16	○	○	○	○	50	×	×	○	○	100	×	×	×	○	○
										200	×	×	×	×	○

○印 : 崩壊性良好  
×、△印 : 崩壊性否

図5.22 CO<sub>2</sub>ガス迅速造型法適用範囲の推定

#### 5.3.4 鑄込み実験による崩壊性の確認—適用範囲の推定

図5.23に示す型に $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法、水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス鑄型及びシェルモールド法により成形した3種類の鑄型を組み込んで、AC4A相当のアルミ合金、FC20相当の鑄鉄、SC46相当の鑄鋼をそれぞれ750℃、1350℃、1550℃で鑄込み、熱影響を受けた鑄型の崩壊性を比較、検討した。なお、この試験用型の場合、(中子の径)/(鑄物の肉厚)の値は2である。

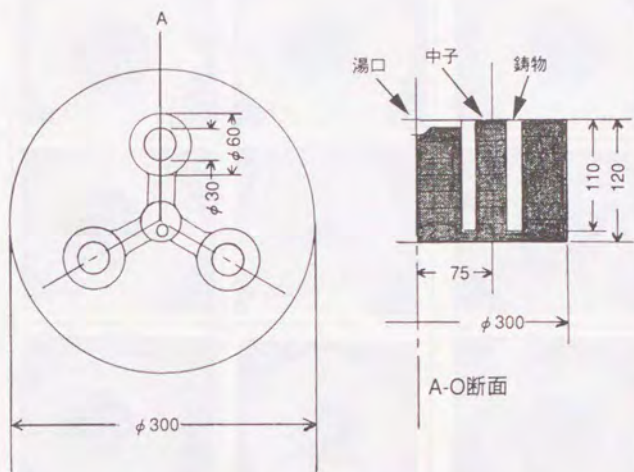











図5.23 各種中子の崩壊性比較用型

結果を図5.24に示す。

$\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法の中子はアルミ合金及び鑄鉄の場合に、またシェルモールド法の中子は鑄鉄、鑄鋼の場合に中子が鑄物から完全に除去されており、良好な崩壊性を示すことが認められた。水ガラス- $\text{CO}_2$ ガス鑄型はどの材質の場合も中子が鑄物の中に残留しており、崩壊性の問題点が本実験でも明確に示された。これらの結果は図5.20に示した加熱残留強度の測定結果に良く対応していると考えられる。なお、本研究で開発した $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法については、5.3.3項で適用可能範囲の推定を計算で行った。ここで、計算での推定結果と鑄込み実験結果との対応を検討した。鑄込み実験でアルミ合金及び鑄鉄の場合は図5.24の写真で明らかに中子が鑄物から完全に除去されており、良好な崩壊性を示すことが認められた。また、鑄込み実験に使用した崩壊性比較用型の(中子の径)/(鑄物の肉厚)の値は2であるから、計算による熱影響の推定結果でも良好な崩壊性が得られた範囲に入っている。従って、アルミ合金及び鑄鉄の場合は計算での推定結果と鑄込み実験結果と対応している。鑄鋼の場合は、計算では(中子の径)/(鑄物の肉厚)=2以上で良好な崩壊性が得られると推定した。鑄込み実験では(中子の径)/(鑄物の肉厚)=2の場



造型法 材質	CO <sub>2</sub> ガス 迅速硬化造型法	水ガラス -CO <sub>2</sub> 法	シェルモールド法
アルミ 合金 (AC4A)			
鋳鉄 (FC20)			
鋳鋼 (SC46)			

[鋳込み後1kgf/cm<sup>2</sup> のサンドブラストにて30s処理]

図5.24 各種中子の崩壊性比較

合の結果が得られたことになる。鑄込み実験でわずかに中子が鑄物の中に残留していたが、崩壊性の良否の境界にある(中子の径)/(鑄物の肉厚)の寸法であったことを考慮すると、ほぼ計算での推定結果と鑄込み実験結果と対応していると判断しても差し支えないと考えられる。しかし、計算での推定結果と鑄込み実験結果との対応をさらに確認するため、鑄型の崩壊性に関する現象が顕著に現れる例として図5.25に示す型にSC46相当の鑄鋼を1550℃で鑄込んで、鑄物の肉厚が変化するときCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法で成形した鑄型が受ける熱影響と崩壊性との関係を検討した。結果を図5.26に示す。鑄放し状態のものでも、鑄物の肉厚が20mm以下の場合 [①:(中子の径)/(鑄物の肉厚)=7、②:(中子の径)/(鑄物の肉厚)=3.5] は中子が既に除去されており、崩壊性は良好であった。しかし、肉厚が40mm以上 [③:(中子の径)/(鑄物の肉厚)=1.75、④:(中子の径)/(鑄物の肉厚)=0.88] になると中子は容易に除去できない。ショットブラスト処理によって肉厚40mmの中子(③)はほぼ除去できたが肉厚80mmの中子(④)は除去不可能であった。ここで、図5.22に示したと同様の計算をこの鑄込み実験に対応させて行つた。結果を図5.27に示す。この結果から、鑄物の肉厚が40mmのものは、中子の約1/2が1100℃以上になり、また、肉厚が80mmの場合は、中子全体が1100℃以上になっていることが認められた。鑄物に残留していた中子の状況とこの計算結果から、鑄物に残留していた中子は1100℃以上の熱影響を受けた部分であると考えられる。以上の結果を総合すると、計算による温度分布の推定結果は、加熱残留強度測定結果及び鑄込み実験結果と比較的よく対応している。



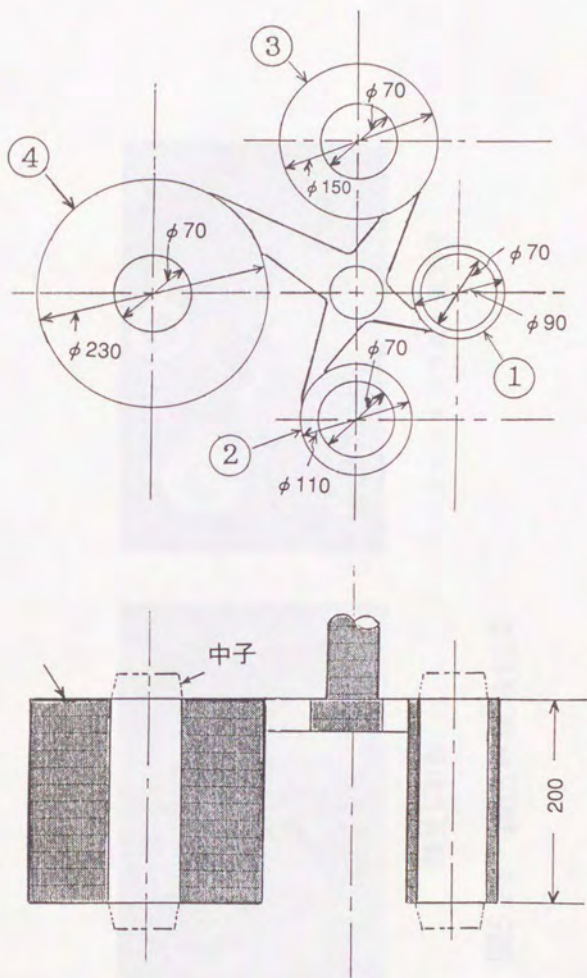
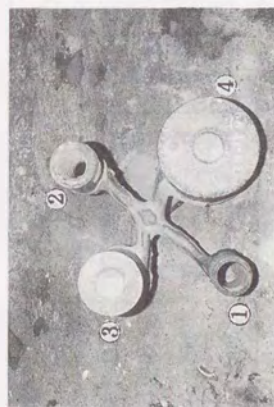
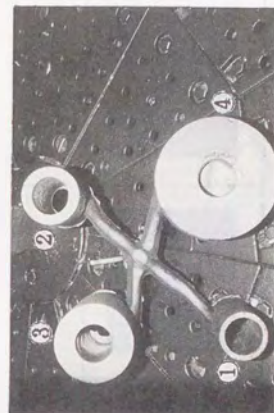


図5.25 崩壊性試験用型



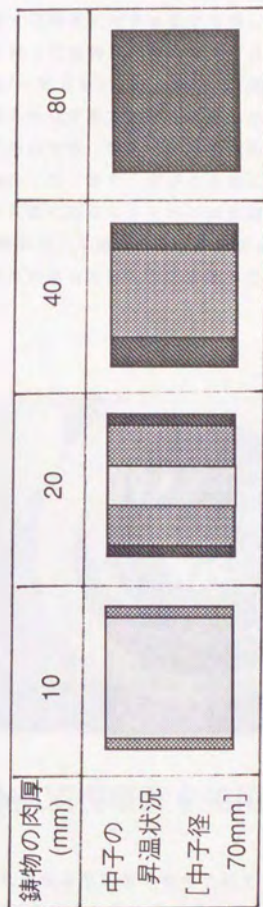
鑄放し状態



ショットブラスト処理後

図5.26 鑄込み試験結果





中子の温度  
 : 600℃以下  
 : 600—1100℃  
 : 1100℃以上

図5.27 中子を受ける熱影響 (最高到達温度、計算値)

70mm

## 5. 4 工場での適用実験

### 5.4.1 鋳鉄鋳物への適用

#### 1) 汎用ポンプ用羽根車の鋳造用中子への適用

ポンプの小形、軽量化及び高性能化を図るために、回転体である羽根車の形状が三次元的に複雑になり、かつ寸法精度に対する要求も厳しくなっている。

従来、三次元形状を持った羽根車の鋳造用中子は、羽根の部分を分割して成型した後組み合わせて中子とする(一間どり)方法、あるいは図5.28に示すように羽根模型を分割して三次元形状の羽根部分を形成する方法等を適用して、手作業で造型するのが一般的であった。しかし、これらの方法では、型あるいは模型の分割部分での寸法精度、鋳物の表面精度の低下が避けられなかった。また、中子の造型に多くの熟練と工数が必要であり、安定で信頼性の高い中子を安価に製造するためには課題があった。そこで、(1)中子造型作業の機械化、(2)寸法精度の向上を図るため、中子の成形を圧縮空気による吹き込み成形とすること、羽根模型の分割を避けることを条件に、 $CO_2$ ガス迅速硬化造型法の適用の可能性を検討した。

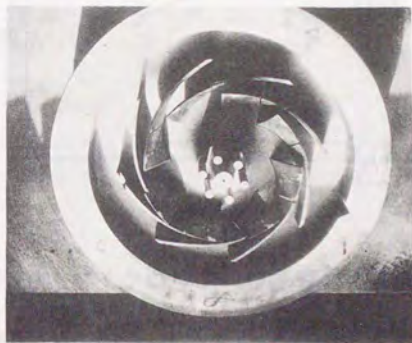


図5.28 分割羽根模型を使用した中子成型用型

#### (1) $CO_2$ ガス迅速硬化造型法で成形した中子のマイクロ波加熱

$CO_2$ ガス迅速硬化造型法で成形した中子が硬化後も多少の水分を含んでいることに着目して、 $CO_2$ ガスで一次硬化した中子をマイクロ波加熱した。これは中子の硬化の加速と、同時に発生する熱で熱可塑性樹脂製の羽根模型を軟化させて、模型を分割することなく引き抜き除去するの十分に熱量の確保が出来るか否かを調べたものである。なお、熱可塑性樹脂を使用する羽根模型についての詳細は(2)項に示す。



粘結材添加量を4 - 6重量部の範囲で変化させて成形した中子について、初期強度、マイクロ波で2min処理直後の強度及び加熱後冷却してからの強度を調べた。検討結果を図5.29に示す。なお、中子砂調製に当たって、粘結材には5.2.2項 3)に示した組成のものを、また耐火物としては表5.11に示したように、 $\text{SiO}_2$ が約99.6%で他に微量の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 等を含むJIS100号相当の豪州産のけい砂を使用した。マイクロ波処理には、出力1.6kWの加熱装置を使用した。

表5.11 化学成分及び粒度構成

化学成分(wt%)					粒度構成, メッシュNO. (wt%)												
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	10	14	20	28	35	48	65	100	150	200	270	Pan	
99.6	trace	0.01	0.01	trace	—	—	—	0.6	6.4	19.8	29.6	30.8	12.2	0.4	0.1	0.1	

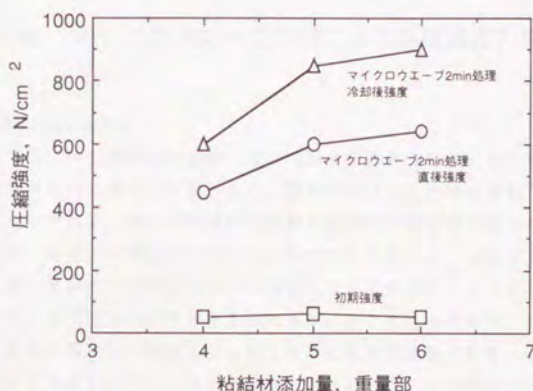


図5.29 マイクロウェーブ処理による鋳型強度の変化

中子強度は $\text{CO}_2$ ガス吹き込み直後約70N/cm<sup>2</sup>であったものが、わずか2minのマイクロ波加熱処理で6 - 9倍の強度に向上した。

次に適用対象としている羽根車用中子を成形し、 $\text{CO}_2$ ガスで一次硬化した中子をマイクロ波加熱処理(処理時間を0 - 8minの範囲で変化)し、処理時間と中子の温度との関係を調べた。結果を図5.30に示す。

温度上昇速度、最高到達温度等はマイクロ波の出力、中子の大きさ、水分含有量等に関連して異なるものであり、図5.30の結果は一例を示したにすぎない。しかし、マイクロ波加熱処理で中子を短時間に約100℃まで加熱することができ、しかも中子強度も顕著に向上させることができる結果が得られた。また、マイクロ波での処理は中子全体がほぼ均一に加熱されるために、100℃以下で軟化する熱可塑性樹脂を羽根模型として使用すると模型の軟化が均一にでき、三次元に複雑な形状をしている羽根模型も分割することなく容易に引き抜き除去できる可能性があることが明らかになった。

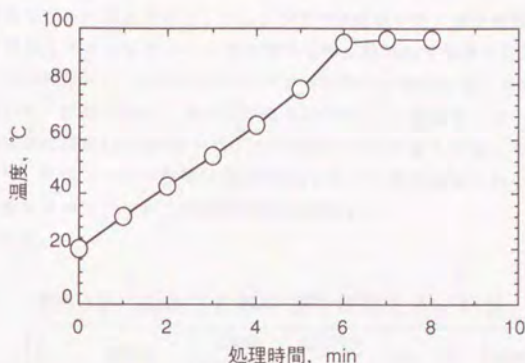


図5.30 マイクロウェーブ処理による鋳型温度の変化

## (2) 羽根車模型材料の選定

鋳物を製造するには、鋳型内に製品とほぼ同型の空洞を作りその中に熔融金属を注入する。この空洞を作るのに模型が必要となる。模型の出来、不出来は造型作業の能率を大きく左右するばかりでなく、製品の精度にも影響を及ぼす。鋳造用の模型材料としては木材、金属、ワックス、あるいは発泡ポリスチレン等のプラスチック、ゴムその他様々な材料が使用されている。本研究で対象とした羽根模型について見ると、ワックスあるいはゴム製の模型は離型性の点では応用可能と考えられるが、ワックスの場合は、50～60℃付近で溶融するもののそれが鋳型中に浸透してしまうために適用が困難である。ゴム型は、室温で応力による変形が大きいため、中子を圧縮空気により吹き込み成形する時に変形してしまい、寸法精度を確保することが難しい。このようなことから、本研究では、熱可塑性樹脂が備えている室温での変形に対する抵抗力と、加熱により軟化する特性に注目して羽根車の中子成形用模型材として検討した。

熱可塑性樹脂は、加熱して温度を上げていくと、次第に軟化してゴム状になり、さらに温度を上げ力を加えると流動するようになる。このような特性を備えた熱可塑性樹脂には、多くの種類のものがあるが、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法で成形した鋳型をマイクロ波で加熱した時に発生する熱で軟化する樹脂でなくてはならない。さらに羽根模型材として具備すべき性質として、

- 1) 室温で中子砂の圧縮空気による充填に耐えられるだけの応力に対する抵抗力、硬さがあること
- 2) マイクロ波加熱で軟化した模型の硬さ、強度等が模型の引き抜き除去時に鋳型を破損する危険性がないものであること
- 3) 模型の製作性が良く、精度が高いこと

等が挙げられる。

表5.12に各種の代表的な熱可塑性樹脂の特性を示す<sup>1,2)</sup>。これらのうちから上記した各



条件を満足できる可能性のある、表5.13に示す8種類の熱可塑性樹脂を選定して、羽根模型として使用する状況に近似した形で変形特性、熱軟化特性等検討した。

変形特性の試験には、図5.31に示すダンベル型の試験片を表5.13に示した条件で射出成形して用いた。試験方法は、支点間距離を150mmとし、恒温槽中で一定温度に保持した後、試験片の中央に荷重(26.6g)をかけてその温度での変形量を差動トランスで連続的に測定した。また、室温での変形強度は荷重を50gにして同様な試験を行い、荷重をかけた時点での変形量を求めた。なお、変形量の測定範囲は、0-20mmとした。

表5.12 代表的な熱可塑性樹脂とその特性

NO	樹脂名	熱変形温度 (°C)	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	吸水率 (%)	比重
1	アイオノマー	38	—	350~450	1.1~1.4	0.93~0.97
2	ポリエチレン (高密度)	60~82	70	15~100	<0.01	0.94~0.97
3	酢酸セルロース	49~98	140~1100	20~30	4.5~7.0	1.22~1.34
4	エチレン酢酸ビニル共重合体	60~64	—	650~1000	—	0.92~0.95
5	塩化ビニル	57~82	560~910	2~40	0.07~0.4	1.35~1.45
6	ポリスチレン	82~113	700~1190	1.4~2.5	0.05~0.4	1.05~1.11
7	アクリル樹脂	74~107	910~1200	2~10	0.3~0.4	1.17~1.20
8	ポリプロピレン	96~110	420~560	200~700	<0.01	0.90~0.91
9	A B S樹脂	88~99	700~770	5~25	0.2~0.45	1.05~1.07

表5.13 検討した熱可塑性樹脂と成形条件

NO.	樹脂名	成形条件		備 考
		成形温度 (°C)	成形圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	
1	アイオノマー	200	750	三井ポリケミカル (サーリン)
2	酢酸セルロース (A)	220	800	ダイセル (M1:2.05)
3	酢酸セルロース (B)	220	850	ダイセル (M1:1.65)
4	塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	160	700	信越化学
5	塩化ビニル	190	700	理研ビニール
6	ポリエチレン	200	700	三井ポリケミカル (ミラソン17)
7	A B S樹脂	240	700	三菱モンサント (タフレックス)
8	ポリスチレン	200	700	昭和電工 (エスブライト)

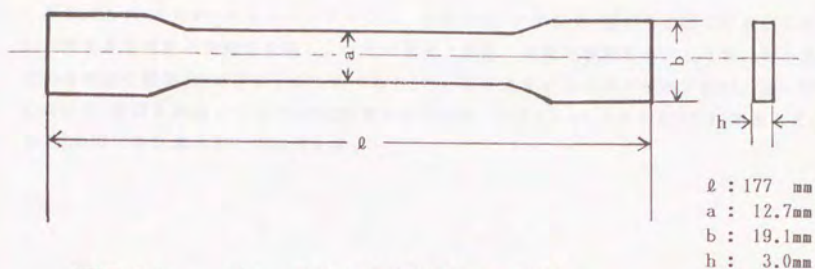


図5.31 ダンベル型試験片の形状

(a) 室温での変形

図5.32に測定結果を示す。アイオノマ-は、表5.12に示したように熱変形温度が他の樹脂に比べて低いことから、本研究で考えているような用途の材料として期待したが、室温での変形量が大きく鑄物砂を充填する時に変形してしまい、寸法精度を確保することが出来ない危険性がある。

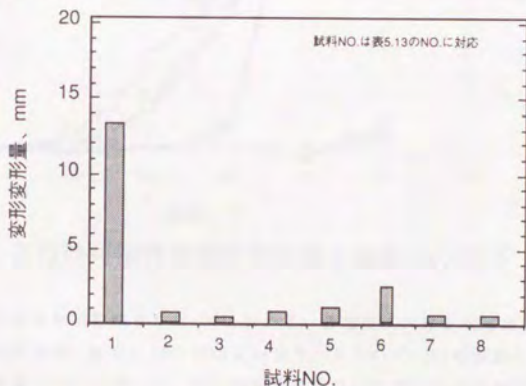


図5.32 各種熱可塑性樹脂の常温における変形量

(b) 加熱時の変形

図5.33に加熱温度と変形量との関係について検討した結果を示す。各温度で荷重をかけてから一分間経過後の測定値で示した。

酢酸セルロース、塩化ビニル樹脂は、40 - 50℃の範囲で変形を開始する。塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体は前2者より熱変形温度は高いが、変形を開始する温度に達すると急激に変形する。ポリスチレン、ポリエチレン、ABSは、測定した80℃までの温度では僅かしか変形が起こらず、80℃で10分間保持しても軟化による変形の進行はなかった。



酢酸セルロースはMI(メルトインデックス、流動指数)の異なる2種類を選定して検討した。MIは熱可塑性樹脂の流動性を表し、一定の温度、荷重、時間で樹脂を押出した時、押し出される樹脂の重量(g)で表示するものである<sup>13)</sup>。MIが大きいものほど流れが良い。図5.33において2種類の酢酸セルロースの変形量の相違はMI 1.65と2.05(JIS K 6760 に準拠して測定)の違いを考慮すると理解できる。

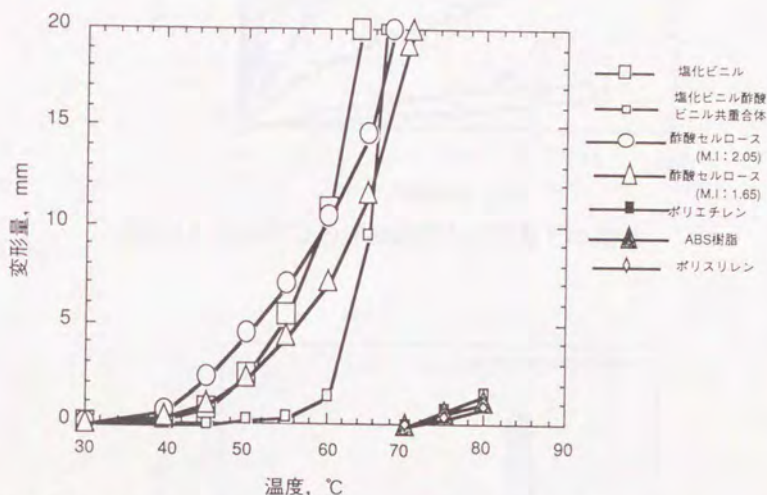


図5.33 各種熱可塑性樹脂の変形量と温度との関係

図5.34にMIの異なる酢酸セルロースについて、各温度における保持時間と変形量との関係を示す。70℃では、MIが2.05の樹脂は25秒で、またMIが1.65の樹脂は58秒で測定範囲とした最大変形量(20mm)に達した。60℃の雰囲気では、MIが2.05の樹脂では約3分で測定範囲とした最大変形量(20mm)に達した。MIが1.65の樹脂では約6分であった。樹脂の軟化は処理温度が高温であるほど、またMIが大きい樹脂であるほど短時間で模型を鑄型から除去できる変形量まで軟化させることが出来ると考えられる。

#### (c) 樹脂の成形時の収縮

熱可塑性樹脂は加熱、溶融させて成形するために、凝固時の収縮が起こる。この収縮が大きいと羽根模型のように湾曲した形状の成形体はひけや反り等により変形して寸法精度を悪くする。そこで、成形体の収縮率をダンベル型試験片の $\ell$ 部の寸法変化から求めた。結果を図5.35に示す。

収縮率の最も小さい樹脂は酢酸セルロース(試料NO.2及び3)で約0.2%, アイオノマー(試料NO.1)、塩化ビニル(試料NO.5)、ポリエチレン(試料NO.6)は1.2%以上であった。酢酸セルロースは、寸法精度の面からも利用し易い樹脂であることがわかった。

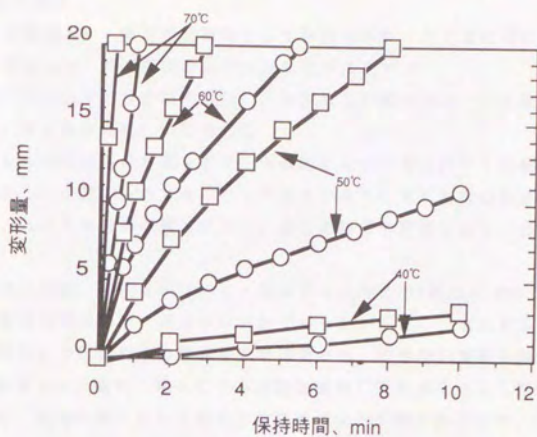


図5.34 各温度での保持時間と変形量との関係

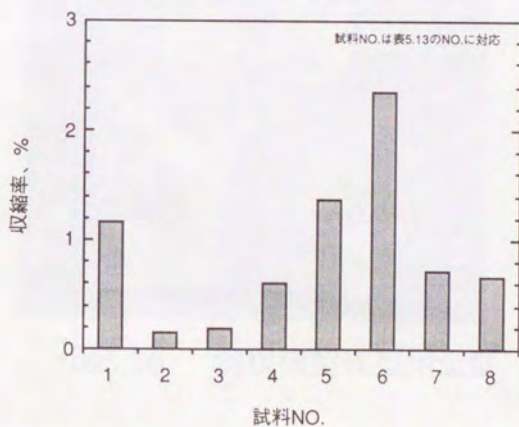


図5.35 各種熱可塑性樹脂の収縮率



(d) 羽根模型の試作

これまでの検討結果より、熱可塑性樹脂として酢酸セルロースと塩化ビニル樹脂を選定して羽根模型を試作した。羽根模型の製作方法を以下に示す。

羽根模型は図5.36に示すAl合金製の金型に、選定した酢酸セルロースと塩化ビニル樹脂を射出成形した。成形条件は表5.13に準じた。

図5.37に成形した羽根模型の外観を示す。外観的にはほぼ満足のいく羽根模型を得ることが出来た。しかし、金型の合わせ面にバリの発生があり、また羽根の表面に小さな突起が発生していた。これらの欠陥の発生原因は、金型の精度の問題であり、金型の改良で防止出来た。

樹脂の材質については、酢酸セルロースと塩化ビニル樹脂の2種類について検討したが、両者共成形した羽根模型の形状、精度等は良好であった。ただし、塩化ビニル樹脂は、成形時樹脂の熱分解によって発生する塩素ガスが確認され、成形機の腐食の観点で注意が必要であることがわかった。また、塩化ビニル樹脂は実際に羽根模型として使用した後の廃棄の点においても、焼却処理において発生する塩素ガスの問題があるため、羽根模型材料としては酢酸セルロースを選定することにした。試作した酢酸セルロース製羽根模型を中子成形用型にセットした状態を図5.38に示す。

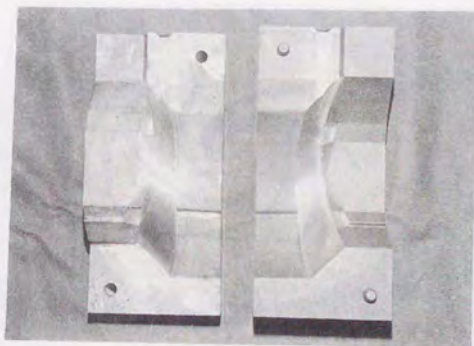


図5.36 羽根模型成型用金型

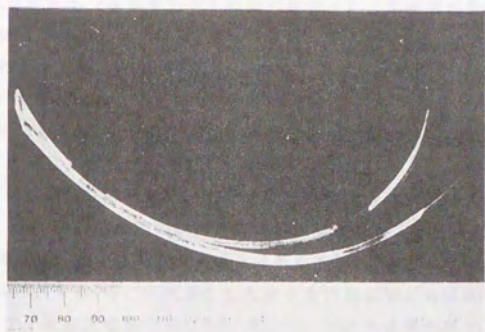


図5.37 熱可塑性樹脂製羽根模型



[熱可塑性樹脂模型をセットした状態]

図5.38 中子成形用型



### (3) 羽根車用中子の試作

三次元の羽根形状をもつ羽根車用中子の試作を行った。羽根車の外径は200mm、出口幅(水路幅)は8mm、材質は鋳鉄で重量は約3.5kgである。

中子の試作に当たっては、羽根模型として前項で選定した酢酸セルロース(メルトインデックス、M1;2.05)を使用した。中子砂は表5.11に示したJIS100号相当のけい砂に図5.29の検討で使用した粘結材を5重量部添加して調製した。なお、成形には新東工業製スーパーロ-SB0-3C型機を使用し、吹き込み圧力は6kg/cm<sup>2</sup>で行った。

CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法を適用した三次元の羽根形状をもつ羽根車用の中子の成形工程を図5.39に示す。まず、Al合金製の成形用型に羽根模型をセットする(1)。次に型に上蓋をして成形機に固定し、圧縮空気で吹き込み成形する(2)。成形した型にCO<sub>2</sub>ガスを吹き込んで中子を一次硬化させる(3)。一次硬化した中子を羽根模型と共に成形用型から離型する(4)。離型した中子を耐火物製の受け型に移して、マイクロ波加熱する(5)。中子の硬化の完結と同時に発生する熱で可塑性した羽根模型を除去する(6)。(7)に完成した中子を示す。

(4)、(5)の工程で一次硬化した中子を耐火物製の受け型に移すのは、Al合金製の成形用型の中には、マイクロ波が透過しないためである。この時、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法で成形した中子は、一次硬化で約70N/cm<sup>2</sup>の強度になっているため破損させることなく処理ができる。羽根模型材としては、酢酸セルロースを採用したが(6)の工程の写真でわかるように模型は、マイクロ波加熱による熱で十分に軟化し容易に除去できた。この操作においても中子を破損させたり表面状態を低下させることはなかった。

以上の結果より、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法を適用して三次元羽根形状をもつ羽根車用の中子が模型を分割することなく製作できることが認められた。

### (4) 羽根車の試作

製作した中子にアルコールを溶剤とする黒鉛系の塗型をして、1400℃でFC20相当の鋳鉄を鑄込んで製品の性状を調査した。製品重量は3.5kgである。その結果、吹かれ、あらされ、焼き着き等の欠陥は認められず中子の崩壊性も良好であった。図5.40に鑄物の外観を鑄造に使用した中子と共に示す。

CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法を適用する前は、アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系の粘結材を使用する自硬性造型法を適用し、羽根模型は3分割して手作業で成形していた。羽根車の両製造技術を比較して結果を表5.14に示す。

CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法と熱可塑性樹脂製の羽根模型を使用することで、羽根の厚さそのものが薄くすることができ、分割がないことから鑄肌も向上する結果が得られた。また、中子の生産性も機械成形の適用で従来の約2.5倍に向上した。以上に示した結果に基づいて、外径160-320mm、出口(水路)幅8-40mm、製品重量2-15kgの羽根車の製造に開発技術を実用化した。

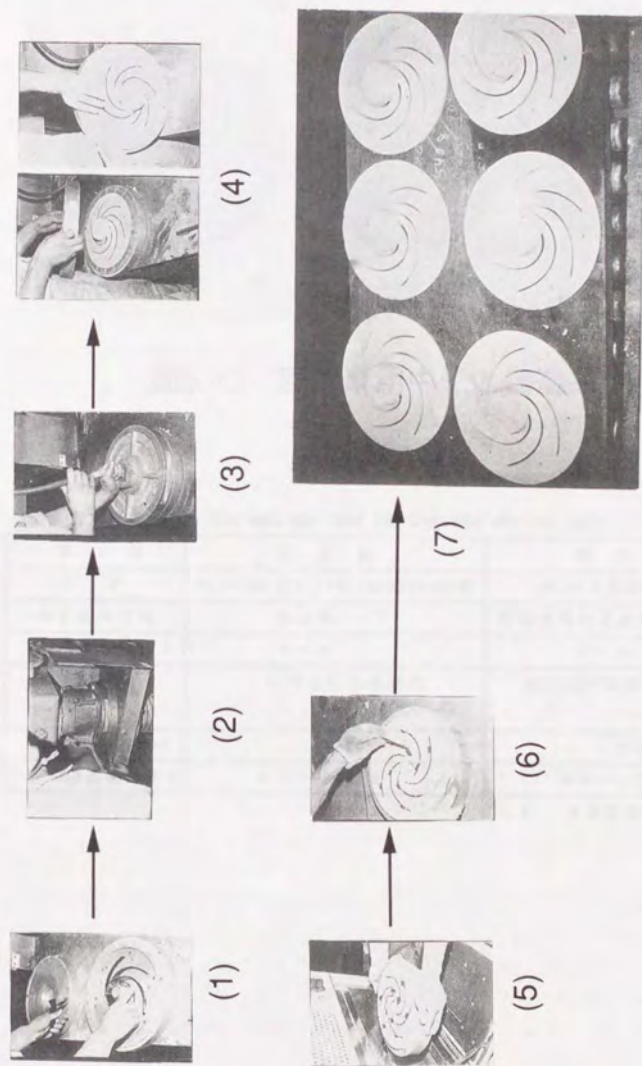


図5.39 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法を適用した羽根車用中子の製作工程



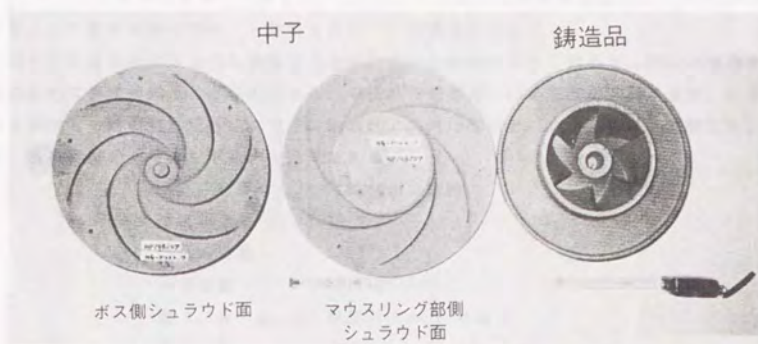


図5.40 羽根車用中子と铸造品

表5.14 羽根車製造技術の比較

項 目	従 来 法	新 方 法
中 子	アルキッド樹脂-ポリイソシアネート系粘結材使用自硬化成型	CO <sub>2</sub> ガス迅速硬化造型法
中子成形方法	手込め	圧縮空気による吹き込み成形
羽根厚さ(mm)	5～6	3～4
羽根模型	Al合金性羽根模型 2～3分割	熱可塑性樹脂を使用する 一体型模型
中子の生産性*	100	250
羽根車铸造品の铸肌	40～50 S	30～35 S

〔\*：従来法の値を100とする〕

## 2) その他の鑄鉄鑄物製造への適用

CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の特徴を活かして特に中量産の鑄鉄鑄物製造用の中子あるいは主型として適用実験を行い、一部のものについて実用化した。

図5.41は従来水ガラス-CO<sub>2</sub>造型法を適用していた鑄物の製造に対して、特に崩壊性の改善の目的で適用実験をしたものである。中子の外観を図5.41の左側の写真に示す。この中子を使用して鑄造実験を行い、中子の崩壊性、鑄物の性状等について両者を比較した。なお、鑄造実験の条件は以下に示す通りである。

鑄込み材質	: FC20相当の鑄鉄
鑄込み重量	: 10.5kg
鑄込み温度	: 1380℃
中子重量	: 12.7kg
塗 型	: 黒鉛系アルコール塗型
主 型	: 生型

図5.41の右側の写真は両者の崩壊性の違いを示すものである。CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の中子は、鑄造後主型（生型）からの鑄物の取り出し操作の過程でほぼ完全に除去され、崩壊性が良好であることが認められた。一方、水ガラス-CO<sub>2</sub>造型法の中子は、鑄造後も大きな強度を保持し、中子はほとんど鑄物に残留していた。

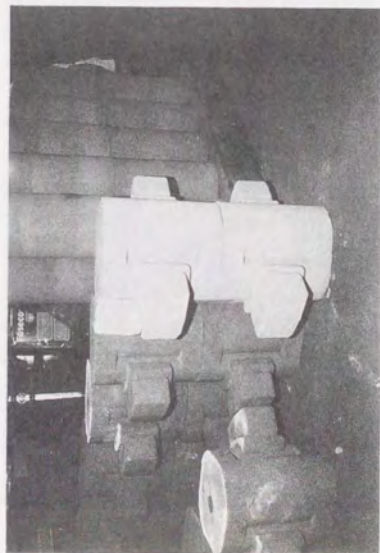
図5.42は鑄物重量が約18kgのフレームの製造に適用実験をしたものである。左側の写真に中子を示す。この場合のように比較的小さな中子を数多く必要とする対象において、① CO<sub>2</sub>ガスで迅速に硬化するため、中子成形用の型の回転を速くすることができる、② 調製した中子砂の可使時間が長い、中子砂の無駄がなくなる等、本造型法の特徴がより明確に発揮できることが認められた。図5.42の右側の写真に鑄造品を示す。図5.43に製品の材質が球状黒鉛鑄鉄であるロータの製造用型として適用実験を行い実用化した例を示す。型の成形は、1)項で示した羽根車用中子の成形に使用した吹き込み成形機で行ったものである。熟練した高度な成形技術が必要とすることなく、効率良く鑄型を製作することができた。

以上示した例の他にモーターハウジング、ポンプケーシング等の製造用中子としても本造型法の特徴を活かして実用化した。

### 5.4.2 鋼鑄物への適用

図5.44にCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法で製作した中子を使用して鋼鑄物の鑄造実験を行った結果を示す。中子重量は約30kg、製品はハウジングでその重量は約60kgである。鑄造後の中子の崩壊性は良好で、湯口の除去作業時にほぼ除去でき、従来から使用している水ガラス-CO<sub>2</sub>型の場合のように多くの中子除去のための作業が削減できる結果を得た。ただし、ハウジングの筒部に5.3節の結果に示したと同様、中子の温度が1100℃以上に達する部分が生じ、中子の除去に若干の加振作業が必要であった。





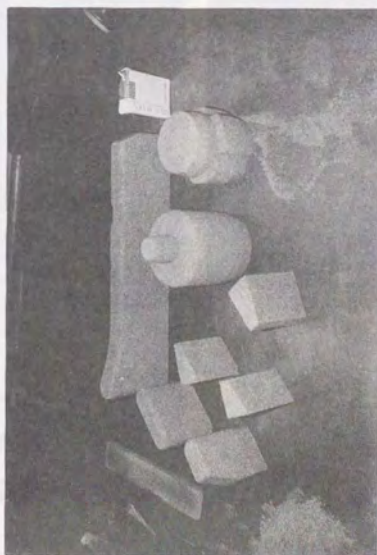
(A) 中子



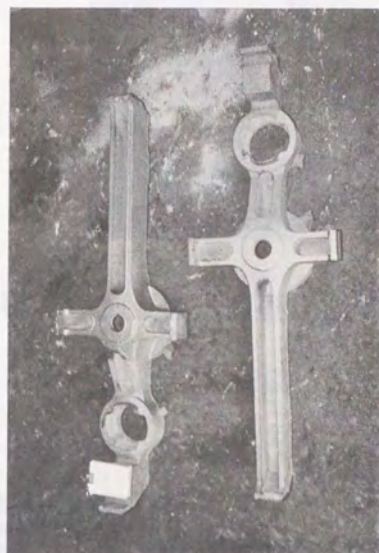
(B) 鑄造品

左：CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法  
右：水ガラス-CO<sub>2</sub>プロセス

図5.41 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の適用例ー1



中子



鋳造品

図5.42 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の適用例-2

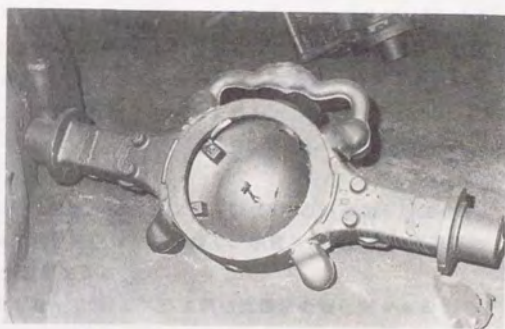




図5.43 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の適用例－3



中子



铸造品

図5.44 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の適用例－4

図5.45に他の適用実験例を示す。 $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法で製作した中子の重量は約80kg、製品はケーシングでその重量は約110kgである。通常はフラン樹脂型を使用して製造している製品であるが、中子の硬化が速いことと、中子砂の可使時間が十分に与えられる等の本造型法の特徴が活かして中子の生産性の向上にも期待できる結果が得られた。鑄造後の中子の崩壊性についてはほぼフラン樹脂型のそれに匹敵する結果であったが、図5.44に示した例と同様、鑄物の厚肉部において一部の中子の残留が認められた。

$\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法において、鑄型の崩壊性は極めて良好であるが、5.3節で示した鑄物の材質、肉厚等の条件による制約があることを改めて確認した。

#### 5.4.3 Al合金鑄物への適用

Al合金鑄造用中子としては、シェルモールド法、水ガラス- $\text{CO}_2$ 法、その他多くの造型法が使われている。しかし、例えばシェルモールド法で使用されている粘結材は、一連の鑄造作業に伴う熱量では十分に分解しない。そのため、鑄造後鑄造品から中子を除去するのに粘結材の熱分解を目的とする熱処理(砂焼き)をしており、多大なエネルギーと工数を必要としている<sup>11)</sup>。これに対して、 $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法で使用している粘結材は、5.3節で示したようにAl合金の鑄造温度でも熱分解し、中子の加熱残留強度は600℃でほぼ0となることから、この造型法をAl合金鑄造用中子として使用することにより、エネルギーと工数の低減が期待できると考えられた。図5.46及び5.47にマニホールド(製品重量約5kg)及び弁(製品重量約2.2kg)の鑄造用中子として適用実験した例を示す。Al合金は740℃で鑄造した。その結果、中子は鑄物が主型から取り出された時点でほとんど落ちており、粘結材の熱分解を目的とする熱処理(砂焼き)が削除できることが認められた。また、製品に欠陥の発生もなくAl合金鑄造用の型として活用できる見通しを得た。

#### 5.5 小括

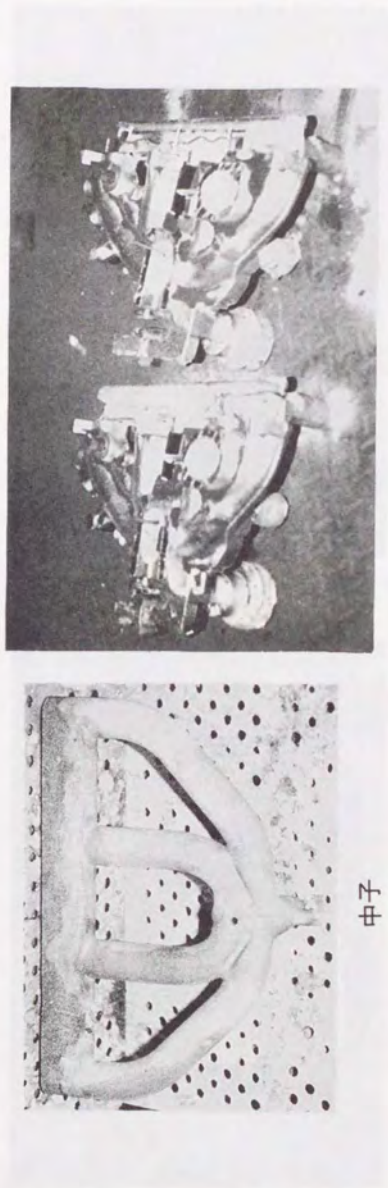
- 1) 粘結材成分に多価アルコールを使用することにより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量を増加せず初期強度の向上ができ、単純形状の鑄型ばかりでなく、複雑形状の鑄型の造型法としても $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法が適用できる。
- 2) 多価アルコールはアルカリ水溶液中で $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法の硬化剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の $\text{Ca}^{++}$ イオンの溶解度を大きくする。これが多価アルコールの初期強度向上に作用していると推定された。
- 3)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は大気中の $\text{CO}_2$ ガスを吸収して劣化し、鑄型の硬化剤としての特性が低下する。
- 4) 1M樹脂水溶液に予め $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合しておいた粘結材(一液化粘結材)を $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法に使用することが出来る。混合した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の沈降を防止し、長期間粘結材の安定性を保持するのにSBRラテックスの利用が有効である。
- 5) 一液化粘結材の使用で、微粉末である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の取扱に伴う環境の汚染、計量の煩雑さ、3)に示した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の劣化の問題等が避けられる。
- 6) 鑄型砂の可使時間は自硬性鑄型砂と比べると長くすることができ、鑄型砂の調製作業及び造型作業が大幅に合理化できる。





鑄造品

図5.45 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の適用例－5

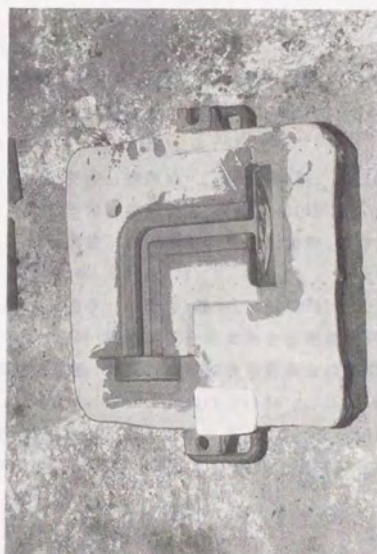


鑄造品

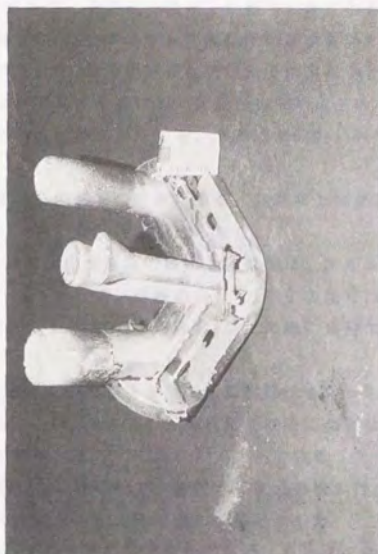
中子

図5.46 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の適用例-6





中子



铸造品

図5.47 CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の適用例－7

- 7)  $\text{CO}_2$  ガス迅速硬化造型法で製作した鑄型の熱拡散率は、NプロセスとVプロセスのほぼ中間の値を示す。Vプロセスの熱拡散率が小さいことに関連して発生する鑄物の軟材質化の傾向は $\text{CO}_2$  ガス迅速硬化造型法では少ないと考えられる。
- 8) 鑄造によって鑄型が受ける熱影響が $1100^\circ\text{C}$ 以上の場合、砂粒に粘結材成分が熔融焼着して、崩壊性に難点が生じる。熱影響が $600\text{--}1100^\circ\text{C}$ の場合は、良好な崩壊性を示す。
- 9) 鑄型が受ける熱影響の計算による推定結果と加熱残留強度の測定結果及び鑄込み実験結果とに、良い相関性が認められた。
- 10)  $\text{CO}_2$  ガス迅速硬化造型法で製作した鑄型は、アルミ合金の場合は(中子の径)/(鑄物の肉厚) $=15$ 以下の時に、鑄鉄の場合は(中子の径)/(鑄物の肉厚) $=1$ 以上の時に、鑄鋼の場合(中子の径)/(鑄物の肉厚) $=2$ 以上の時に良好な崩壊性が得られ有効に適用できる。
- 11)  $\text{CO}_2$  ガス迅速硬化造型法を三次元羽根形状をもった鑄鉄製羽根車鑄造用の中子の製作に適用した。 $\text{CO}_2$  ガスでの一次硬化で取扱に必要な中子の強度が得られること、型中に水分が残留することに着目して、一次硬化した中子をマイクロ波で処理。中子の硬化の加速とこの時に発生する熱で三次元形状の熱可塑性樹脂製羽根模型を軟化させて引き抜き除去する技術を開発して実用化した。
- 12) 11)に示した例以外の鑄鉄鑄物の製造、さらにアルミ合金、鋼鑄物の製造用型としての適用検討を行ない、開発した造型法の特徴が活用できる対象の確認と実用化の推進をした。

## 5. 6 参考文献

- (1) 理化学辞典 第4版: 岩波書店、(1987)、639及び760
- (2) 佐藤薫、小松高介、平馬康良: 鑄物、45(1973)、5、34
- (3) 沖津俊直: 高分子、27(1978)、4、252
- (4) 青柳重郎、土田英俊、篠原功: 工業化学雑誌、73(1970)、12、2688
- (5) 奥本武臣、岡田千里、相沢達志: 鑄物、45(1973)、1、31
- (6) 相沢達志、名取達雄、渡辺昭英、長谷川啓治: 鑄物、49(1977)、1、20
- (7) 中田邦位: 金属材料、13(1972)、2、101
- (8) 河野良治郎、三浦孝、杉野肇: 鑄物、47(1975)、9、153
- (9) 日本鑄物協会: 有機・無機鑄型合同委員会技術資料NO. 44-2, 44-3(1979.9)
- (10) 鑄造技術普及協会: 有機鑄型部会技術委員会技術資料NO. 14(1978.8)
- (11) M. Stevenson, D. Railton: Foundry Trade J., 161(1987), 3348, 373
- (12) 射出成形 増訂第6版: プラスチックス・エー・ジ。(1970)、374
- (13) プラスチックハンドブック、村橋俊介、小田良平、井本稔、編集、朝倉書店(1967)、644



## 第6章 総括

素形材を提供する鑄造工業は、鑄型製作、溶解、注湯、仕上げ等に対するさまざまな技術開発によって、鑄物の品質の向上はもちろんのこと作業条件あるいは鑄物の生産活動による周辺環境への影響も大幅に改善されてきた。しかし、更なる品質の向上、低コスト化に対する要求は大きくなっている。また、近年、若年者の工業生産に対する意識の変化から、厳しい作業環境にある鑄物生産に携わる人材の確保が困難になってきている。更に、鑄物の生産活動による環境汚染の防止に対する社会的要求も一層厳しくなっている。

このような背景の中で、鑄造業界においては、上記した問題点の改善に対処できる技術の開発が強く望まれている。そこで、本研究では、鑄型の製作面、安全面及び衛生面において有利で、しかも生産性の向上、高精度化、低コスト化の面でも期待できる水溶性有機高分子を粘結材とする鑄型材料あるいは造型方法の開発、及びその適用について検討した。造型方法としては、(1)非量産鑄物鑄造用の鑄型(中子も含む)の製造を対象とした自硬性鑄型造型法(粘結材と硬化剤との化学反応によって鑄型を硬化させる造型法)及び(2)量産鑄物鑄造用の鑄型の製造を対象としたCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の大別して2タイプの造型法及びその適用技術の開発を行った。得られた結論を要約して以下に示す。

### (1) 水溶性有機高分子を粘結材とする自硬性鑄型の開発

水溶性有機高分子には天然のもの及び合成されたものを含めると非常に多くの種類のものがある。本研究では、代表的な水溶性有機高分子であるプルラン、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリル酸ナトリウムを選定して予備実験を行った。その結果、PVAを除いては、粘結材の粘度調節の自由度が小さいことと、自硬性鑄型とすることができるとような硬化反応をする高分子材料を見出すことはできなかった。そこで、(a)大きな砂粒結合力を示す、(b)反応性に富む水酸基を分子中に持っている(この反応を利用して自硬性鑄型とする)、(c)毒性が無い、等の点に着目して、粘結材としてポリビニルアルコール(PVA)を選定した。

PVAを粘結材とする鑄型を自硬硬化させるのに、PVAとアルデヒド化合物とのアセタール化反応、PVAとほう素化合物との反応等が利用できる可能性があることを明らかにした。特にPVAとほう素化合物とのDidiol型の反応を利用した造型法について詳細な検討を行った。

PVA水溶液とほう素化合物との反応を利用すると鑄型砂は自硬硬化するが、PVAの溶剤として添加する水分の処理及びPVAとほう素化合物との急激な反応の制御に課題があった。水分の処理については、(a)PVAの溶剤として、水とアルコールの混合溶剤を使用、(b)セメントの使用等で改善できる結果を得た。PVAの溶剤として使用する水とアルコールの混合溶剤を使用すると、水は鑄型系外へ除去され易くなるが、その傾向はPVAと混合溶剤の溶解度パラメータ(SP値)の違いの大小で推定できることがわかった。PVAとほう素化合物との急激な反応の制御は、ほう素化合物の種類、添加量の最

適化と、各種アルコール類及びセメントの添加で顕著な効果が見られることを見出した。これらの検討結果により、PVA水溶液を粘結材とする造型法の課題であったPVAの砂粒結合力を十分に発揮させることと、鑄型砂の可使時間の確保が可能となり、鑄造用鑄型として必要な特性を備えた自硬性鑄型造型法を完成させることができた。

## (2) PVAを粘結材とする自硬性鑄型の特性

PVAを粘結材とする自硬性鑄型について、実用化する上で把握しておくべき鑄型特性の検討を行った。

粘結材として使用するPVAの特性は、その重合度及びケン化度によって異なる。特にPVAのケン化度の相違は、鑄型の硬化速度あるいは鑄型強度等に顕著に影響を及ぼす。ケン化度の高いPVAを使用すると、鑄型の硬化が速く、また、得られる鑄型の強度も大きい。しかし、ケン化度の高いPVAを水溶液とした場合に、PVAの-OH基の水素結合に基づく粘度の経時変化が生じる。特に濃度が高い場合に変化が顕著である。ケン化度98モル%のPVAの場合、粘度の経時変化は濃度を10wt%以下にすることによって避けられ、粘結材として安定な特性を確保できることがわかった。

PVAの硬化剤であるほう素化合物には、両者の反応速度の制御が容易であり、かつコストが安価であるコレマナイト( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )が有効に利用できる。またセメントとしては超速硬化性のジェットセメントが鑄型中の水分の処理及びPVAとほう素化合物との反応速度の制御に有効に作用する。

PVAを粘結材とする自硬性鑄型の加熱後の残留強度は、100℃処理でピークを示し、それ以上の温度で処理すると強度は低下して1000℃でゼロとなった。熱間強度は、処理温度の上昇に伴って低下した。

鑄型の熱分解によって発生するガス量は鑄物工場で実用化されている有機粘結材を使用する鑄型と同等である。一方、ガス組成は開発した造型法の粘結材組成物のうち熱分解する成分が炭素(C)、水素(H)、酸素(O)のみであり、環境あるいは鑄物材質に問題を発生させる危険性のある硫黄(S)、窒素(N)、リン(P)等の元素を含んでいないために有利である。

## (3) PVAを粘結材とする自硬性鑄型の実用化

開発した鑄型を非量産のポンプ部品鑄造用の中子に適用する検討を行ない、良好な結果を得て実用化した。また、鑄型砂は回収して再生処理をすることによって再利用できることも確認した。

## (4) 水溶性有機高分子を粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の開発

量産品の鑄物の鑄造に対応するためには、鑄型の硬化スピードが速く、また調製した鑄型砂が有効に使用できる時間、すなわち可使時間が十分確保できるものが望まれた。この要求に対応する造型法は、ガス硬化型の造型法であるとの考えから、水溶性有機高分子を粘結材とするガス硬化鑄型の開発を目指して研究した。

まずポリビニルアルコール(PVA)と水酸化カルシウムの組合せからなる粘結材を



$\text{CO}_2$  ガスで硬化させる造型法を検討した。鑄型の硬化機構の検討結果から、 $\text{CO}_2$  ガスで鑄型を硬化させる場合、分子中にカルボキシル基を持つ水溶性有機高分子が PVA に比べて硬化特性が優れ、より有効に応用できる。特にイソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ中和物で良好な特性を持った鑄型が得られる可能性があることを見出した。

#### (5) イソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ中和水溶液の特性

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体 (IM 樹脂) の中和度、中和剤の種類と鑄型特性との関係や、共重合体の分子量の影響等について検討した。

IM 樹脂は中和度によって、粘結材の粘度、及びその粘結材を使用して得られる鑄型性質が異なる。粘結材は中和度 1.2 で粘度の極大を示した。これは、高分子電解質特有の性質である対イオン固定現象によるものと考えられた。IM 樹脂の中和剤の選定は粘結材及び鑄型性質に及ぼす影響が大きい。粘結材の粘度は、検討した中和剤のうちでは  $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NH}_3$  の順に高い値を示した。これは、中和剤として添加したカチオンの水和による粘度の増大作用と関連するものと推定された。粘結材 (IM 樹脂水溶液) と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  をけい砂に添加、これに  $\text{CO}_2$  ガスを通気すると迅速に硬化したが、通気直後の強度は、中和剤の種類により異なり、 $\text{LiOH} > \text{KOH} > \text{NaOH}$  の順であった。

粘結材を  $\text{HCl}$  で中和すると、 $\text{pH}=1.0$  弱で酸無水物の沈殿を生成した。粘結材の  $\text{CO}_2$  ガスによる中和では、沈殿の生成等はなかったが、粘結材と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の混合物を  $\text{CO}_2$  ガスで中和すると、瞬時に混合物の表面に粘着性のある皮膜を生成した。この皮膜生成反応が  $\text{CO}_2$  ガス迅速硬化造型法の硬化に寄与しているものと推定された。

IM 樹脂水溶液を粘結材とする鑄型の硬化特性は、PVA 水溶液を粘結材とする  $\text{CO}_2$  ガス迅速硬化鑄型より優れている。また、水ガラス- $\text{CO}_2$  ガス型の硬化特性と比べても、むしろ優れていると判断できる結果を得た。

#### (6) IM 樹脂水溶液を粘結材とする $\text{CO}_2$ ガス迅速硬化造型法の改良

$\text{CO}_2$  ガス迅速硬化造型法の粘結材成分に多価アルコールを使用することにより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加量を増加せずに初期強度を向上させることができる。これによって、単純形状の鑄型ばかりでなく、複雑形状の鑄型の造型法としても適用できる結果を得た。多価アルコールが初期強度向上作用を示すのは、硬化剤である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解度を大きくするためであると推定された。

硬化剤として使用する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は大気中の  $\text{CO}_2$  ガスを吸収して劣化し、鑄型の硬化剤としての特性が低下する。工場における硬化剤の管理を容易にすることと、微粉末である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の取扱に伴う環境の汚染、計量の煩雑さを回避する目的で、IM 樹脂水溶液に予め  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を混合しておく粘結材 (一液化粘結材) の形態を検討した。一液化粘結材は  $\text{CO}_2$  ガスで迅速硬化させることができるが、混合した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の沈降が短期間で起こってしまい粘結材の安定性の点で問題があった。この問題点の改良に対して、コロイド溶液である SBR ラテックスを安定性の改良剤として添加すると、混合した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が沈降することなく長期間の安定性が確保できることがわかった。

(7) IM樹脂水溶液を粘結材とするCO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法の実用化

PVAを粘結材とする自硬性鋳型の適用対象を非量産品としたのに対して、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法は、量産品の鋳造用の鋳型製作を主体に適用した。特にポンプ用羽根車の鋳造用中子の製作には、(a) CO<sub>2</sub>ガスで急速に硬化すること、(b) 水溶性有機高分子を粘結材としているために硬化後も鋳型内に水分がわずかに残留すること、等の点に着目して、三次元に入り組んだ羽根車の羽根部を形成する模型材に熱可塑性樹脂を使用し、マイクロ波加熱処理して、鋳型の硬化の完結とその時に発生する熱で模型を軟化させ、模型の除去を容易にできるようにした。この方法によって、複雑形状の羽根車が精度良くしかも効率良く製造できることを確認し、実用化した。

また、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法で製作した鋳型の高温強度あるいは加熱残留強度等の熱的性質の検討結果と鋳造する鋳物の材質及び大きさによって鋳型が受ける熱影響を計算で推定し、推定結果の妥当性を実際の鋳造実験で確認した。

加熱残留強度の測定結果から、鋳造によって鋳型が受ける熱影響が600℃以下の場合には粘結材の熱分解が十分になされないため、また1100℃以上の場合、砂粒に粘結材成分が溶融焼着して、崩壊性に難点が生じる。熱影響が600-1100℃の場合は、良好な崩壊性を示すことが認められた。

鋳造する鋳物の材質及び大きさ等の相違によって鋳型が受ける熱影響を計算によって推定した結果と加熱残留強度測定および鋳込み実験の結果等を評価した結果、相互に良い相関性が認められた。

以上の結果から、CO<sub>2</sub>ガス迅速硬化造型法で製作した鋳型は、アルミ合金の場合は(中子の径)/(鋳物の肉厚)=15以下の時に、鋳鉄の場合は(中子の径)/(鋳物の肉厚)=1以上の時に、鋳鋼の場合(中子の径)/(鋳物の肉厚)=2以上の時に良好な崩壊性が得られ有効に適用できるものと判断した。

この推定結果は工場での実用化実験においても妥当性があることが確認された。



## 謝 辞

本論文は、東京大学工学部梅田高照教授より全体の構成から個々の研究結果の解析に至るまで、詳細な御教示をいただいて完成をみたものであり、御指導に厚く御礼申し上げます。また、本論文をまとめるに当たって、研究の内容及び結果の解析について御指導、御討論いただいた東京大学工学部木原諒二教授、辻川茂男教授、牧島亮男教授、小川修助教授に心から謝意を表します。

本研究は、株式会社日立製作所、日立研究所及び機械研究所において行ったものであり、長期にわたる研究の過程で終始研究の遂行に当たって御指導と暖かい激励をいただいた日立製作所 元技師長の西山太喜夫博士、日立製作所日立研究所 森本庄吾主任研究員に深く謝意を表します。また、本研究の遂行に当たって終始多大な御援助と御指導をいただいた日立製作所元素形材事業部 根本忠行技師長、日立製作所習志野工場 小林忠明元原料部部長、日立製作所日立研究所 元主管研究員岡田千里博士に厚く御礼申し上げます。さらにそれぞれの研究では、鑄型粘結材の調製及び特性評価について日立研究所 酒井淳次研究員に、鑄型が受ける熱影響の計算による推定には日立研究所 内田敏夫技師及び元日立研究所 故相沢達志博士に、鑄造実験及び実用化の推進に当たっては、日立製作所習志野工場 谷川隆俊元原料部課長、八重樫盛元原料部課長、日立製作所日立工場 内田睦夫主任技師、日立製作所元勝田工場 鶴谷貞夫技師、日立金属(株) 岡崎清治主任研究員、日製産業(株) 園清見技師長、キンセイマテック(株) 畑地正彦課長に多大な御協力をいただいたことを記して感謝の意を表します。

最後に、本論文をまとめるに当たって、終始御親切な御指導と励ましをいただいた日立製作所日立研究所材料第二研究部部長 児玉英世博士に厚く御礼申し上げます。

