

平成23年度第3次補正予算 戦略的基盤技術高度化支援事業

「天然由来物を粘結剤とした環境調和型エコ鋳型とその製造方法の開発」

## 研究開発成果等報告書

平成24年12月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公立大学法人大阪市立大学

## 目次

### 第一章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制（研究組織・管理体制・研究者氏名・協力者）	2
1-3 成果概要	3
1-4 当該研究開発の連絡窓口	5

### 第二章 本論

① デキストリンを粘結剤としたRCSの開発Ⅰ （吸湿性の低下や疎水化の検討）	6
② デキストリンを粘結剤としたRCSの開発Ⅱ （不溶・不融となるゲル化の検討）	7
③ デキストリンを粘結剤としたRCSの開発Ⅲ （鑄型の強度や耐熱性の向上の検討）	8
・フェノール樹脂とのブレンド	8
・フェノール類との加熱反応によるフラスコ反応品	9
・液状レゾール型フェノール樹脂とのブレンド	10
・鑄型の鑄造試験	10
・粘結剤や鑄型の評価	15
④ 過熱水蒸気による造型法の開発	17
・鑄造型機の開発	17
・高温空気の利用	17
・過熱水蒸気と空気の混合気体の利用	19
・造型中の諸条件の計測と制御	21
⑤ 過熱水蒸気による造型法の拡大試験	22
最終章 全体総括	22
・研究開発成果	22
・研究開発後の課題・事業化展開	25

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### 1) 研究の目的：天然由来物を粘結剤とした鋳型材料の開発と鋳型造型法の開発

今回の研究開発の目的は、従来法の「シェル鋳型造型法」の欠点である①粘結剤の熱硬化時および熱分解時に発生する臭気問題（環境）、②鋳型造型時の金型温度が高いことによる寸法精度・バリ発生などの問題（品質）、③金型の熱による鋳型表面からの硬化による生産性・ガス欠陥・反り等の問題（品質・生産性）、④粘結剤に起因する鋳型の崩壊性の問題（生産性）の四つの問題点について、新しい粘結剤と鋳型造型法の組み合わせによる新技術で解決し、「低コスト」、「高品質」、「環境改善」の鋳型材料と鋳型造型法の開発を行い実用化する。

#### 2) 研究の概要

<リグナイト株式会社>

##### 2) - 1 鋳型材料の開発

繰り返し生産が可能な植物原料から製造されるデキストリンは、有限の資源である石油原料に対し無限の原料と言える。更に、有害性のガスを殆ど発生させないクリーンな原料でもある。このデキストリンを含め多くの多糖類は、吸湿し易く水分を含むことで膨潤し糊化する。糊化物は粘着力を発現し、乾燥により固化する。

このことを踏まえ、デキストリン系の基本的な特性を把握し、粘結剤としての最適な素材の検証とそれを用いた鋳型材料（RCS）の作製を目指す。

吸湿性をコントロールし、RCSのブロッキングの抑制および鋳型の形状変化の防止を考える。また、粘結剤が不溶・不融となるようゲル化剤の検討を行い鋳型の形状変化の防止を考える。

さらに、鋳型の曲げ強さの向上と耐熱性の向上を目的に、従来から使用されているフェノール類との反応およびフェノール樹脂とのブレンドについて検討する。

これらの最適材料や反応方法についてデータの収集、分析などを実施する。

##### 2) - 2 鋳型造型法の開発

デキストリンを粘結剤として調製したRCSは、熱では溶融も硬化（固化）もしないため、従来法では鋳型を造型することが出来ない。

鑄型を得るには、水分を供給して粘結剤を膨潤・糊化させた後、乾燥を行う必要がある。

そのことを踏まえ、①金型に充填されたRCSに過熱水蒸気を供給する。②水蒸気とRCSとの温度差で凝縮させた凝縮水により粘結剤を膨潤・糊化し粘着性を発現させる。③過熱水蒸気より含有水分量の少ない高温空気を過熱水蒸気の代わりに供給することで効率よく粘結剤を乾燥させ鑄型を形成させる。

この鑄造型法では、鑄造型機、蒸気供給装置、過熱水蒸気発生装置、高温空気供給装置の4つの装置をスムーズに連動させるシーケンスの検討が必要である。さらに、金型温度、金型の通気性、水蒸気供給温度、水蒸気供給時間、水蒸気供給量、水蒸気供給圧力、高温空気の諸条件などと造型性との関連を知る必要がある。

また、骨材となる珪砂の形状により排気性が変わるものと考えられる。そこで、珪砂の形状と通気性との関係や最適な造型条件の見極めのため、造型テストを実施しデータの収集を行う。

さらに、実践に即した造型を考慮し現行商品の複製型で鑄型を造型し、得た鑄型で金属の鑄造を行いその鑄物の評価を行う。

## <公立大学法人大阪市立大学>

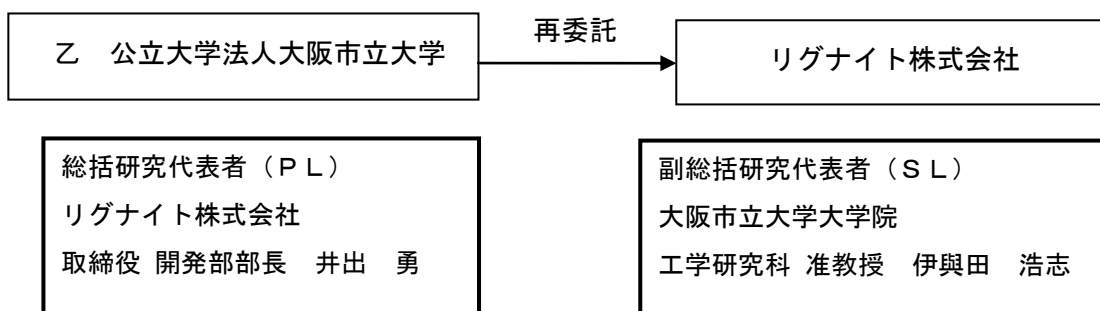
### 2) - 3

過熱水蒸気中に含まれる空気の割合や温度、それらの時間変化などの条件が、多孔質材料中での熱・物質移動に与える影響を調べる。そのため、引き続き基礎実験装置の条件制御性能の高度化技術を確立する。

また、本装置ならびにリグナイト株式会社で実施され得たデータを用い、解析モデルの実用性向上と造型プロセスの最適化について検討する。

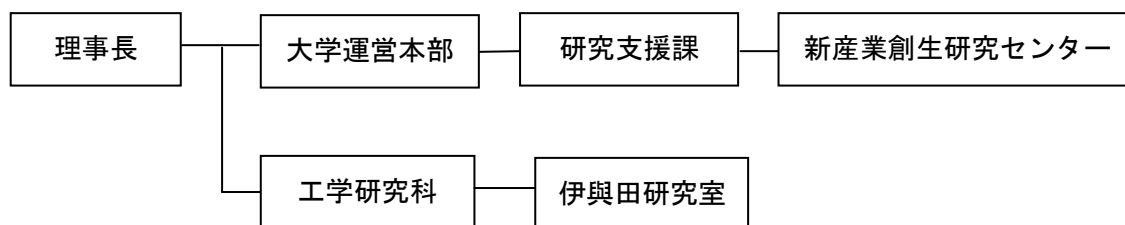
## 1-2 研究体制（研究組織・管理体制・研究者氏名・協力者）

### 1) 研究組織（全体）



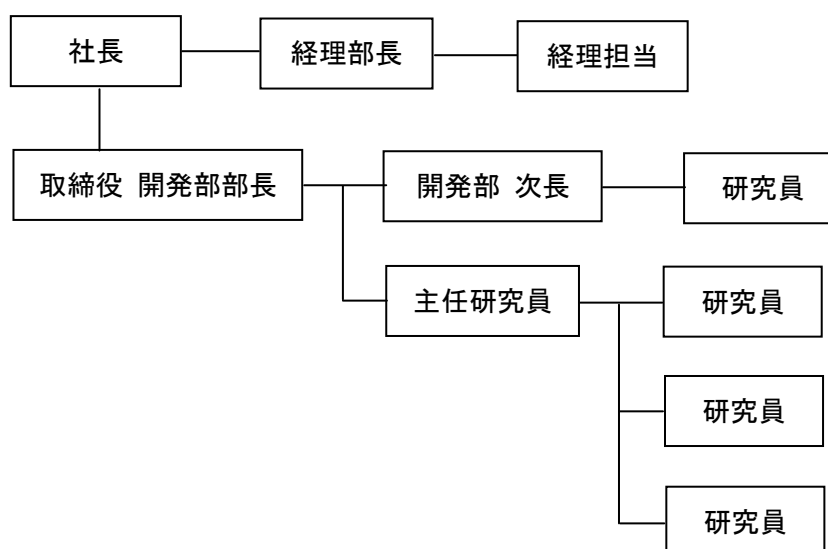
### ①事業管理機関

[公立大学法人大阪市立大学]



### ②（再委託先）

[リグナイト株式会社]



## 1-3 成果概要

<リグナイト株式会社>

### ・粘結剤とRCSの開発

3つの課題に取り組み成果を得た。

- ① RCSの吸湿性の低下や疎水化の検討をするため、粘結剤とするデキストリン系の基礎物性を把握すると共に、低下を抑制する添加剤の検討を行った。  
また、粘結剤が不溶・不融となるゲル化処理方法を検討しその処理を行うと、RCSのブロッキングを抑制出来ることが分かった。
- ② 鑄型の使用までの形状変化を抑えるため、粘結剤の不溶・不融のためのゲル化剤の検討を行った。  
架橋剤を目的としたアルデヒド類、さらに、耐熱性付与と反応の

促進を目的としたフェノール類をデキストリンと混合して室温下で反応すると、反応性の高いフェノール類では反応の進行が速く、調製溶液は短時間でゲル化するため供給が困難なことが分かった。そこで、少し反応性の低いフェノール類でフラスコ内での加熱反応を行った。その結果、ポットライフの長い粘結剤溶液を調製することが出来た。この粘結剤溶液を使用して調製したRCSで成型した鑄型の粘結剤は、不溶・不融であり長期間形状を維持することを見出した。

③ 鑄型の強度や耐熱性の向上を図る検討を行った。

フェノール樹脂とのブレンドを検討したが、お互いが特徴を相殺し合い、良好な鑄型を得られなかった。そこで、親水性の液状のフェノール樹脂とのブレンドを検討した。その結果、良好な鑄型を得ることに成功した。また、鑄型の成型後に不溶・不融となるよう調製したフラスコ反応品の粘結剤溶液を使用すると、鑄型の強度が向上することも見出せた。

・ 鑄型の鑄造評価

2つの課題に取り組み成果を得た。

① 鑄鉄の鑄造試験を行い、鑄物の評価を行った。

流され（荒らされ）とベーニングの鑄造欠陥を見つけ、対策品の検討を行い改善することが出来た。

② アルミニウム合金の鑄造試験を行い、鑄物の評価を行った。

鑄物の肌粘結剤の分解物が付着した色付きの鑄造欠陥を見つけたが、粘結剤の検討や鑄型に塗型処理を行うことで色付きを改善することが出来た。

・ 鑄型成型法の開発

2つの課題に取り組み成果を得た。

① 過熱水蒸気による成型法システムの構築を行った。

金型温度、過熱水蒸気の温度、圧力、供給量、供給時間などの条件を振ることで、成型における最適条件を見出すことが出来た。

② 鑄型の成型時に生成した水分を効率よく除去する方法の一つとして、乾燥過程で乾燥空気を過熱水蒸気の代わりに供給することで鑄型の乾燥に効果のあることを見出した。そこで、より効率的な高温空気による効果を検証し実証することが出来た

<公立大学法人大阪市立大学>

① 過熱水蒸気と空気の混合気体の利用

過熱水蒸気中に空気を混合し、その混合割合の時間変化を最適化することで、極めて短時間でデキストリン等の糖類を被覆したRCSでの造型が可能であることを実験的に示した。また、表面強度評価に基づいた造型条件の最適化の指針を得た。これらの成果は、リグナイト株式会社より特許出願を行った。さらに、基礎的な実験ならびに解析結果については日本機械学会の学術講演会において公表・報告した。

② 造型中の諸条件の計測と制御

混合気体の流量、圧力、混合比の測定方法を検討し、これまでに装置特性として把握が困難であった秒オーダーで時間的に変化する造形中の熱風と造形物内の諸条件を把握した。これらの結果から、造型装置の高性能化、装置最適設計のための計測と制御技術、および基礎的・理論的な知見を得た。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

管理委員および研究員

【事業管理機関】 公立大学法人大阪市立大学

①管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
若林 寿夫	新産業創生研究センター 産学連携コーディネーター	⑥
梅田 佳弘※	大学運営本部 研究支援課 担当係長 TEL : (06) 6605-3465 FAX : (06) 6605-2058 E-mail : umeda@ado.osaka-cu.ac.jp	⑥

※ 問い合わせ担当者

②研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
伊與田 浩志	大阪市立大学大学院 工学研究科 准教授	副総括研究者 ④

【再委託先】 リグナイト株式会社

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
井出 勇	取締役開発部部长	総括研究者
西田 伸司	開発部 係長 主任研究員	①、②、④、⑤
関 徹	開発部 係長	②、③、⑤
早藤 孝平	開発部 研究員	①、④、⑤
平松 潤子	開発部 研究員	①、③、④

（実施内容の番号は第2章①～⑤に対応。⑥はプロジェクトの管理・運営）

## 第2章 本論

### <リグナイト株式会社>

#### ① デキストリンを粘結剤としたRCSの開発 I

（吸湿性の低下や疎水化の検討）

デキストリンとは、デンプンを酸、アルカリ、熱、酵素などで加水分解するとき生ずる中間生成物で、デンプンより分子量の小さい多糖類を総称する。分子量が小さいため、水や温水への溶解性が向上し、且つ、その溶液の粘度が下がるので扱い易くなる。

デキストリンは、加水分解の方法により、分子量、水への溶解性、粘度、安定性、接着性などの特性が変わる。目的に応じてさらに官能基を付与した誘導体もあり、それを含めると多くの品種がある。

デキストリンの水への溶解と糊化の容易さは、過熱水蒸気を利用する造型法に必要な不可欠な要素ではあるものの、反面、経時的な吸湿でRCSの保管時にブロッキングや鑄型の反りなどが起こる心配がある。

デキストリンを粘結剤としたRCSのブロッキング現象を写真1に示す。これは、RCSの調製後、解放状態で室温に放置した翌日の写真である。塊自体の固さは弱く、触れれば崩れる程度である。しかし、ブロッキング状態が軽度であっても、RCSの流動性は悪く、鑄造型時金型への充填不良の原因となる。



写真1：RCSのブロッキング

そこで、二つの方法について検討した。

#### [添加剤]

撥水効果と吸湿を抑える効果のあるシランカップリング剤、RCSの流



動性を高めるために使用する滑材（ワックス）にも撥水効果のあるものがある。そこで、RCSの調製時に添加し、その効果を見た。

表1に調査結果を示す。

表1：RCSのブロッキング対策用添加剤と効果

		1	2	3	4	5
添加剤	種類	添加剤なし	シランカップリング剤A	シランカップリング剤B	ワックスA	ワックスB
	添加量% (対粘結剤)	0.0	1.0	←	←	←
RCS	解放状態 24h後	×	○	△	×	×

○：ブロッキングなし △：ややブロッキング ×：ブロッキング

RCSは、粘結剤ND-S、粘結剤添加量2.0%、骨材ACI珪砂である。

シランカップリング剤Aは、ブロッキングを抑える効果のあることが分かった。

[粘結剤のゲル化]

デキストリンを粘結剤としたRCSの開発Ⅱ（不溶・不融となるゲル化の検討）で検討したゲル化処理を施したところ、写真2のように吸湿性が抑制されブロッキングが起こらず、長期間開放状態で放置していてもブロッキングを起こさないことも確認出来た。



写真2：ゲル化処理を施したRCS

② デキストリンを粘結剤としたRCSの開発Ⅱ  
（不溶・不融となるゲル化の検討）

デキストリンを粘結剤として得られた鑄型は、粘結剤の吸湿性が高いため、吸湿の進行に伴い粘結剤の軟化温度が下がり、反りが発生したり、崩れたりする恐れがある。その対策として、鑄型造型後に粘結剤が不溶・不融になるよう高分子化（ゲル化）を進める必要がある。

[フェノール類によるゲル化処理品]

反応性の高いフェノール類1と、アルデヒド類および日澱化学㈱製 焙

焼デキストリン ND-S（以降、ND-S）を水に溶解し（写真3）、その中に触媒を添加後、一昼夜室温下で養生して粘結剤溶液とした。

この粘結剤溶液を使用しRCS化を行うと不溶物（ダマ）のない流動性のあるRCSが得られ、このRCSを室温で長時間放置していてもブロッキングが発生しなかった。

このRCSを使用し、金型温度120℃、過熱水蒸気を30秒間供給する条件で造型を行った。得た鑄型を水に浸漬しても鑄型が崩れることはなく、粘結剤が不溶・不融であることが分かった。



写真3: 水への浸漬の状況

さらに、粘結剤の添加量を増やしたり、フェノール類1の配合比率を上げたりすると良好な鑄物が得られたので、その実験を進めた。しかし、極度に变化させすぎると反応が促進されるためか、粘結剤溶液は固い寒天状となるゲル化が発生するようになった。

以上の結果から、反応性の高いフェノール類1を使用した反応直後のゲル化処理品のRCSは、ブロッキング対策や鑄型の不溶・不融を達成出来たものの、ゲル化の制御が難しいことが分かった。

### ③ デキストリンを粘結剤としたRCSの開発Ⅲ （鑄型の強度や耐熱性の向上の検討）

デキストリンの熱分解温度は低く、しかも、残留炭素量も少ない。当然、鑄造時の炭化物も少ないので、鑄型の崩壊性は良いことが予想出来る。その反面、耐熱性が低いため、鑄鉄など高い溶融温度の金属では焼き付きの起こることが懸念され、また、デキストリンのみの粘結剤だと鑄型の強度不足も懸念される。そこで、高い耐熱性と高強度の特性をもつフェノール樹脂とのブレンドやフェノール樹脂の原料のフェノール類とデキストリンとの反応を検討する必要がある。

#### [フェノール樹脂とのブレンド]

この分野で多く使用されるノボラック型フェノール樹脂と硬化剤のヘキサミンでは、120℃以上になるとヘキサミンが分解して硬化が始まる。200℃以上になると急激に硬化する。

それに対し、レゾール型フェノール樹脂は、80℃近辺の低温から硬化を始め、200℃以上でも比較的緩慢である。

ND-S と固形レゾール型フェノール樹脂（以下、レゾール樹脂）を 50/50 の重量比でブレンドした粘結剤を添加量 2.3%、骨材 A C I 珪砂で R C S を調製した。温度を変えた金型に R C S を充填し、過熱水蒸気を 30 秒間吹き込み、金型温度と造型性との関係を調べた。

その結果を表 2 に示す。

表 2：金型温度と造型性との関係

金型温度 (°C)	造型の有無	備考
120	造型不可	R C S が固結していない
140	造型不可	金型解放時割れる
160	○	比較的良好だが、強度弱い
180	○	比較的良好だが、表面やや脆い
200	○	表面が脆く崩れ易い

デキストリンの糊化が進む金型温度 120°C 付近では、鑄型が造型出来なかった。これは、50% を占めているレゾール樹脂の硬化が進んでいないためである。

一方、金型温度が 180°C 以上では鑄型は得られるが、得られた鑄型の表面は崩れ易くポロ付きが激しい。これは、金型温度が高いために、デキストリンの糊化が進んでいないことに起因するものと考えられる。金型温度 160°C で比較的良好な鑄型が得られるものの、鑄型の表面はやはり脆い印象を受けた。

以上のことから、デキストリンの固化条件とレゾール樹脂の硬化条件を満たす金型温度が大きく異なっているために、お互いが相殺し合っている状態と推察された。

#### [フェノール類との加熱反応によるフラスコ反応品]

フェノール類 1 に比べ少し反応性の劣るフェノール類 2 を使用し、フラスコ内で温度制御した加熱下の反応を試みた。

ND-S、フェノール類 2、アルデヒド類、触媒、水をフラスコ内へ投入、攪拌しながら ND-S を混合液に溶解させた。所定の温度で反応を進める内、反応溶液は黄濁色を示すようになった。この反応溶液を長時間室温で静置したが、溶液がゲル化をすることもなかった。

得られた粘結剤溶液を使用して R C S 化を行うと不溶物（ダマ）のない流動性の良い R C S が得られた。

この R C S を使用し、過熱水蒸気による鑄型の造型を金型温度 140°C、

過熱水蒸気を 30 秒間供給する条件で鑄型の造型を行った。得られた鑄型は水に浸漬しても鑄型が崩れることがないことから、粘結剤が不溶・不融であることが分かった。

#### [液状レゾール型フェノール樹脂（液状フェノール）とのブレンド]

液状フェノールとのブレンドの可能性について検討した。

ここで検討した液状フェノールは、アルカリ度を高めて樹脂の親水性を上げ、水への溶解度を増すように変性した樹脂である。水への溶解性は、樹脂の分子量と pH に依存し、分子量が大きくなるに従い難溶となる。

この親水性の樹脂と親水性のデキストリンとをブレンドした粘結剤の検討を行った。

RCS 調製時に液状フェノールをブレンドすることで、不溶物（ダマ）のない流動性のある RCS が得られた。

この RCS を使用し、金型温度 120°C 以上、過熱水蒸気を 30 秒間供給すると容易に鑄型の造型が出来た。得られた鑄型を水に浸漬しても鑄型が崩れることはなく粘結剤は不溶・不融であることが分かった。

#### [鑄型の鑄造試験]

当プロジェクトの開始から最終年度に至るまで、川下製造業者で実際に使用されている金型の複製型 5 点、抗折力の測定に使用する測定用金型、関西大学での焼き付き試験用金型の計 7 点を作製した。

初年度は金型 1 と 2 の作製と過熱水蒸気の供給設備を搭載した垂直割鑄型造型機を導入し、可動試験を行うと共に鑄型の造型に関する基礎データの蓄積を行った。

続く、H23 年度から本格的な鑄型の造型試験とその鑄型の鑄造試験を進めると共に金型 3 と 4 を作製し、形状の異なる金型での造型条件の検証を進めた。







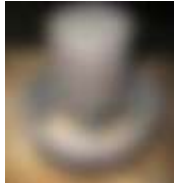




最終年度は、金型 5 の作製と過熱水蒸気の供給設備を搭載した水平割鑄型造型機を導入し、造型条件の見極めると共に鑄造を行い、鑄物を評価した。

また、関西大学 丸山准教授の考案した、表 3 に示す焼き付き試験用金型で造型した鑄型を用いアカデミックな評価をして頂いた。

プロジェクト期間中に実施した鑄造試験は、アルミ合金で 8 回、鑄鉄で 16 回、鑄鋼で 1 回の合計 25 回もの試験をすることが出来た。

表 3 にこれらの金型を使用して造型した鑄型と鑄物を示す。

表 3 : 造型した鑄型と鑄物

金型	金属種	鑄型	鑄物
金型 1	鑄鉄		
金型 2	アルミ合金		
金型 3	アルミ合金		
金型 4	鑄鉄		
金型 5	鑄鉄		
焼き付き 試験用 金型	アルミ合金 鑄鉄		

<鑄鉄>

金型 1 で造型した鑄型を用い、鑄造試験を行った鑄鉄鑄物の表面を写真 4 に示す。RCS は ND-S 単独で添加量 2.3%、骨材は ACI 珪砂を使用した。

また、金型 4 で造型した鑄型を用い、鑄造試験を行った鑄鉄鑄物の表面を写真 5 に示す。RCS は ND-S 単独で添加量 3.3%、骨材は ACI 珪砂を使用した。

ND-S のみを粘結剤とした場合、溶湯の熱で粘結剤が分解し鑄型が崩壊し



写真 4：流され(荒らされ)した鋳物



写真 5：流され(荒らされ)した鋳物



写真 6：ベーニングした鋳物



写真 7：ベーニングした鋳物



写真 8：鋳物



写真 9：鋳物

て流される、鋳造欠陥の一つの流され（荒らされ）が最も湯が長時間当たる溶湯を流し込む湯道に見られた。

そこで、鋳型の耐熱性を上げるため、フェノール類によるゲル化処理品やフラスコ反応品、液状フェノールとのブレンド品の検討を進めた。

その結果、流されは見られなくなったものの、溶湯の熱で鋳型が割れその隙間に溶湯が差し込む写真 6 および 7 に見られるような、ベーニングが発生した。

さらに検討を加え、それ以後に行った鋳造試験の結果、①粘結剤の添加量を増やすこと、②ゲル化処理品でフェノール類 1 の配合比率を上げること、③フラスコ反応品でフェノール類 2 の配合比率を上げること、④ブレンド品で液状フェノールの配合比率を上げることが鋳造欠陥対策に有効であることが分かった。

フェノール類 2 の配合比率を上げたフラスコ反応品を粘結剤とした鋳造試験の結果について、写真 8 と写真 9 に示す。流されもベーニングもない綺麗な鋳物が得られた。

ただ、粘結剤の変性によっては、写真 10 に見られる焼き付きが発生した。

その対策として、鋳型に部分塗型を施した。塗型剤は炭素系で有機溶剤を希釈剤とするものを使用した。

焼き付きが発生した写真 10 の鑄型に部分塗型を施した鑄型での鑄造結果を写真 11 に示す。塗型をしたことで、焼き付きが抑制出来ることが分かった。



写真 10：焼き付きした鑄物

金型 1～5 で造型した鑄型の鑄造試験時のセッティングは、ベントナイト系の粘土に水を加えた混合物を突き固めて造型した主型（生型と呼ばれる）に中子鑄型を入れて行った。

水の存在が鑄型に対し悪影響を与えないか危惧した。

セッティング後、注湯まで 4 時間以上放置していた鑄型でも鑄物に問題がなかった。

この中で、最終年度に導入した水平割鑄造型機と金型 5 の鑄型の鑄物では、焼き付きやベーニングを完全に抑制することは出来なかった。このことは、造型条件を見極め切れなかったこと、鑄型の形状に細い部分があり C 社での鑄造試験に於ける鑄型のセッティングの条件が過酷であったことが理由と考えられる。



写真 11：鑄物

#### <アルミ合金>

金型 2 および 3 を使用して鑄型を造型し、鑄造試験を行った。

RCS は ND-S 単独で添加量 2.3%、骨材は ACI 珪砂である。写真 12 に見られるように鑄物の表面は茶色く変色した。

これは粘結剤の分解で発生したガスが溶湯に染み込む色付きと思われる。さらに、鑄肌が荒らされる現象も起こった。

それに対し、粘結剤の耐熱性を上げるため、フェノール類を添加したり変性したりすると、写真 13 のように色付きや荒らされが軽減されることが分かった。

さらに、鑄肌の改善や溶湯の熱伝導性の改善に使用される添加材（以降、無塗型材）を粘結剤溶液中に添加すると、鑄造時の色付きや荒らされを軽減出来ることが分かった。

また、別の方法として、鑄型表面に予め調製された塗型剤を塗布（以降、塗型）する実験を行った。その結果、色付きや荒らされは軽減し効果のあることが分かった。

無塗型材を添加したり、鑄型の表面に塗型をしたりした結果を表4に示す。

粘結剤はND-S/液状フェノール=70/30のブレンド品、添加量2.3%、骨材はACI/再生6号=50/50である。

何の処理も施さない鑄型の鑄物は、色付きや荒らされが激しい。

それに対し、粘結剤に無塗型材を添加することで色付きは軽減する。また、塗型を行うと色付きや荒らされが改善されている。無塗型材を添加したRCSの鑄型に塗型をすると、色付きや荒らされのない鑄物を得ることが出来た



写真 12：色付きが発生した鑄物



写真 13：鑄物

表 4：塗型・無塗型材の鑄物評価

		塗型なし	塗型あり
無塗型材	無添加		
	添加		

<その他>

ーピンホールー

デキストリンは熱分解温度が低く、しかも残留炭素量が低い。

鑄造時の溶湯により容易に熱分解し分解ガスを多く発生させる。その発



生ガスが鋳物のガス欠陥となることを懸念した。

しかし、本プロジェクトの鋳造試験では、ピンホールに代表されるガス欠陥はなく、フェノール類の配合比率を増やした系の一部にのみ見られただけであった。

—鋳物の寸法—

鋳物の寸法を計測した。

フェノール樹脂を粘結剤とした鋳型の鋳物の寸法に比べて、デキストリン系では一様に僅かに小さかった。これは、粘結剤の膨張率が小さいためと考えられる。

[粘結剤や鋳型の評価]

粘結剤の粘着力は、鋳型の強度に於いて特に重要である。また、鋳型の他の物性を色々な角度から評価し、改善することで、鋳型の品質を向上させ、鋳物に反映出来る。

本プロジェクトで実施した鋳型および粘結剤の評価方法を表5に示す。

表5：粘結剤や鋳型の評価方法

	測定方法	備考
①	引張り試験	 粘結剤溶液に含浸させたろ紙を乾燥し、引張強度を測定。粘結剤の粘着力を測定した。
②	曲げ強さ (抗折力)	 鋳型の強度を数値化する測定法として最もポピュラーな評価方法。鋳型の抗折力を抗折力測定機により測定した。
③	裁断強度	 金型1で造型した鋳型の裁断に要する荷重を測定し裁断強度とした。鋳型の全体強度を測定した。
④	鉛筆引っかき 硬度試験	 硬度の異なる鉛筆で、鋳型の表面の硬度を測定した。
⑤	デュポン式衝撃試験法	 ステンレス球を所定の高さから鋳型の表面に落下させて衝撃を与え、崩れた鋳型の量を測定する。鋳型表面を中心とした硬度を測定した。

鋳物の焼き付きや、ベーニングなどの鋳造欠陥が発生する要因の一つに鋳型の強度が挙げられる。そこで、鋳型の曲げ強さ（抗折力）を測定し、その結果を図1に示す。

ND-Sのみを粘結剤としたblank品、フェノール類1を用いたゲル化処理品、フェノール類2を用いたフラスコ反応品、液状フェノールを用いたブレンド品およびフラスコ品に液状フェノールをさらにブレンドしたRCSの鋳型の抗折力を測定した。粘結剤添加量は3.3%、過熱水蒸気は30秒間供給、金型温度はND-S単独とゲル化処理品で120℃、フラスコ反応品、ブレンド品は140℃で造型を行った。

ND-S単独品は、抗折力が20kgf/cm<sup>2</sup>、他の変性品はさらに低く鋳型の強度としては低いものであった。

フェノール類1を用いたゲル化処理品は、RCS調製時である程度ゲル化が進んだため鋳型の表面が脆い傾向があり、抗折力は一番低い値を示した。ND-S単独品とゲル化処理品の二つを除く他の鋳型は、140℃の乾燥器中で15分間後乾燥することで抗折力がどれも高くなっていることが分かる。これは、フェノール類の硬化が高温で開始したものと考えられる。

フェノール類の添加や変性、さらに、後焼成することで35 kgf/cm<sup>2</sup>付近まで向上させることが出来た。

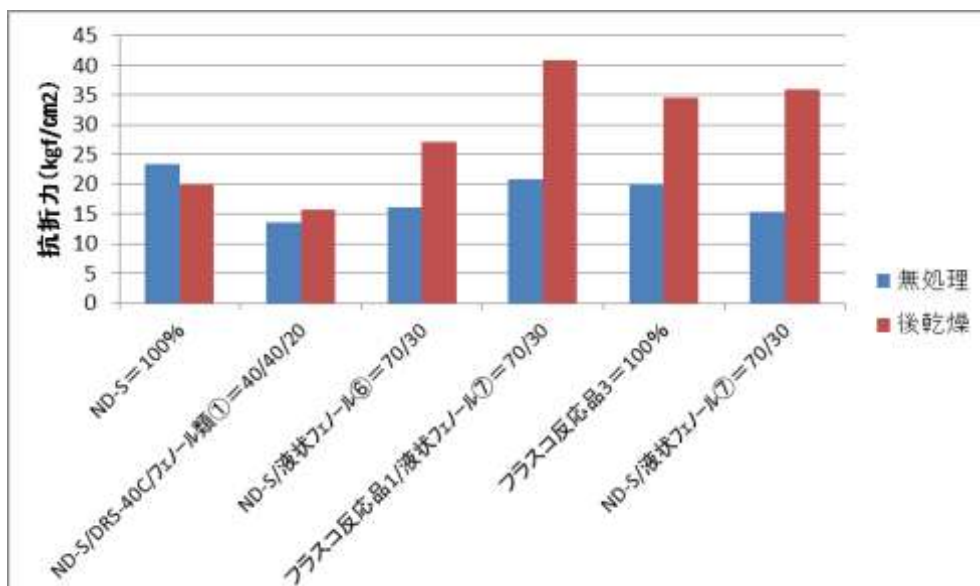


図1：フェノール類の効果

#### ④ 過熱水蒸気による造型法の開発

デキストリンを粘結剤として調製したRCSは、金型に充填後、これに過熱水蒸気を供給し糊化と乾燥固化させることで鋳型の造型が可能とな

る。

造型時の金型温度、過熱水蒸気の供給温度、圧力、流量、供給時間により得られる鑄型に差が生じるものと思われる。

#### [鑄型造型機の開発]

金型からの熱伝達に加えて過熱水蒸気を利用する鑄型造型機を設計し、H22年度写真14に示す鑄型造型機を導入した。

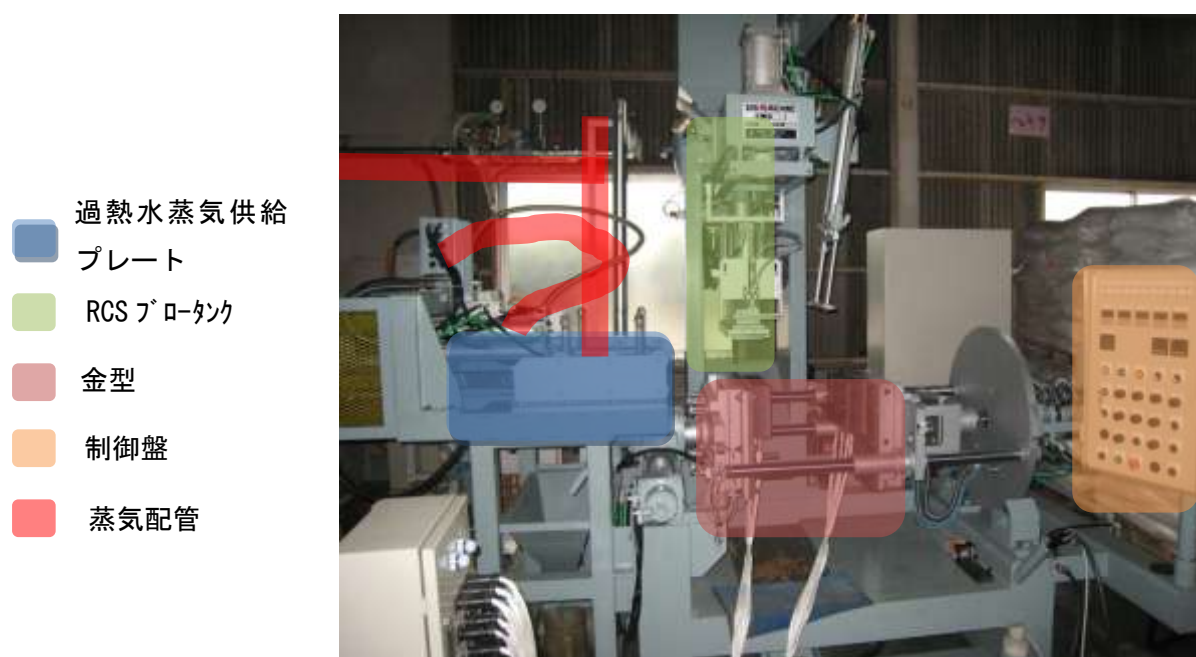


写真14：鑄型造型システム

この造型機の設計と組み立ては、(株)大阪シェルで行った。また、過熱水蒸気発生装置の設計と組み立ては、野村技工(株)が担当した。

当該造型機は、垂直割鑄型造型機であり、過熱水蒸気供給プレートが設置され、型内に水蒸気を供給する時に必要な蒸気プレートを圧着して水蒸気が漏れないよう工夫している。

最終年度には、水平割鑄型造型機も導入した。この導入により、シェルモールド造型法で造型出来る殆どの鑄型に対応した造型試験が出来るようになった。

#### [高温空気の利用]

デキストリン鑄型の造型には、金型温度が重要な要因となる。鑄型表面の硬さや滑らかさ（鑄肌）は、過熱水蒸気の供給時に起こる凝縮水の発

生とそれによる粘結剤の膨潤・糊化による接着力の発現、そして、その後の乾燥工程による粘結剤の固化で決定される。

金型温度が高すぎると発生した凝縮水で、粘結剤が膨潤・糊化する前に金型表面近傍の乾燥が始まり十分な接着力を発揮しないまま鑄型が形成してしまう。そうすると、鑄型の内部は硬くても表面は非常に脆くなり使用出来ないものとなる。そのことから、金型温度は低い方が鑄型表面にとって良いはずである。

しかし、金型温度が低すぎると過熱水蒸気の供給で凝縮した凝縮水の蒸発に長時間を要し、粘結剤の固化が起こらず鑄型を取ることが出来ない。

鑄型を離型出来ても鑄型内に残る水分を最終的には除去しなければならず、造型サイクルの面でも鑄型の品質の面でも鑄型内の効率的な水分除去は重要な課題である。

金型温度は適度な温度が必要であり、これまでの実験では 120℃前後が最適と思われた。

平成 23 年度の研究事業では、この水分除去の方法として過熱水蒸気の供給後に乾燥空気を供給し残存水分の除去を試みた。その結果、水分除去に効果のあることを見出した。

最終年度では、さらに残存水分の除去効率を高める目的で、高温空気を供給することを試みた。

図 2 に高温空気の供給時間と造型性、含水量の関係についての傾向を示した。

RCS は ND-S 単独で添加量 3.3%、骨材は ACI/再生 6 号=50/50 を使用し、金型温度 120℃で行った。その他の造型条件は図 2 中の下記に示す。

表中の棒グラフは、過熱水蒸気と高温空気の供給時間を示した。重ね合わせることでトータルの造型時間を示している。また、グラフ内を過熱水蒸気の供給時間 10、20、30 秒の 3 ブロックに分けて示した。折れ線グラフは、鑄型が離型出来た時の鑄型の残水量を示した。また、同時に造型の可・不可と鑄型の状態を○、△、×により表現した。

残水量を見ると、高温空気の供給時間に大きく左右され、供給時間が長い程残水量は減少している。一方、過熱水蒸気の供給時間に対しては、供給時間を延ばす程残水量は減少するが、減少量は少なく効果が小さいことが分かる。

鑄型の造型性を見ると、造型性は過熱水蒸気の供給時間だけでなく、高温空気の供給時間すなわち乾燥度合に左右されていることが分かる。

大阪市立大学大学院 工学研究科では、後述の通り、過熱水蒸気からの

水分供給に関し必要量以上の供給は必要ないのではという見解を出されおり、その見解を支持する結果となっている。

この実験から、過熱水蒸気の供給時間を短縮しても造型性に影響はなく、高温空気と組み合わせることで、最短で20秒の短い造型時間で鑄型を離型出来ることが分かった。ただ、残水量が多いため、後乾燥が必要である。

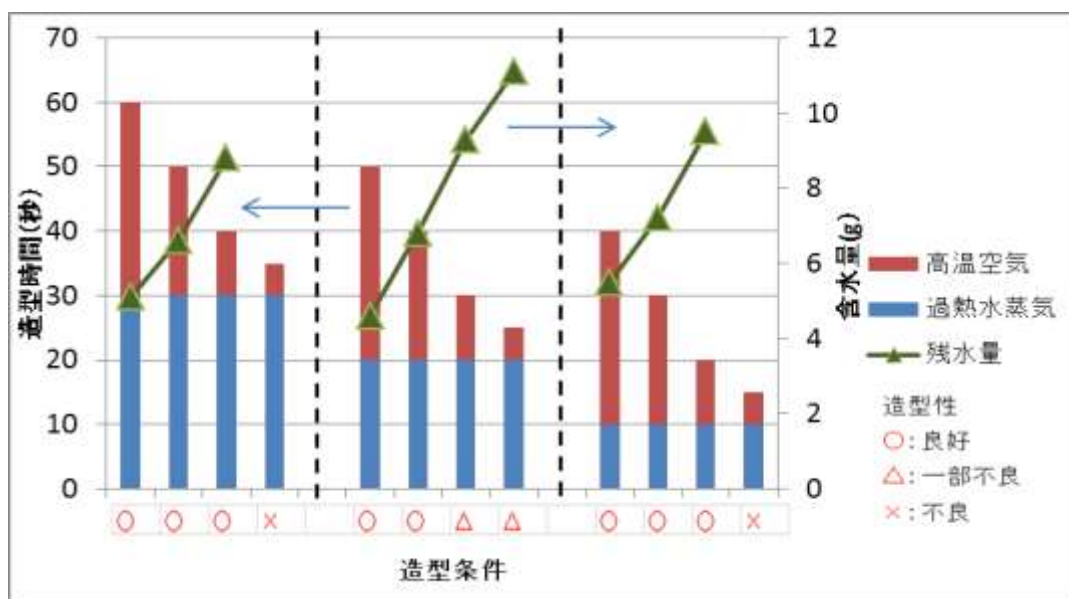


図2：高温空気と造型性の傾向

- ・ 過熱水蒸気 : 供給温度=330°C、供給圧力=0.110Mpa、流量=80kg/h
- ・ 高温空気 : 供給温度=160°C、供給圧力=0.115Mpa、流量=250L/min

<大阪市立大学大学院 工学研究科>

[過熱水蒸気と空気の混合気体の利用]

造型時に加熱用の熱風として用いる過熱水蒸気中に空気を混合し、その混合割合の時間変化を最適化することで、極めて短時間でデキストリン等の糖類を被覆したRCSでの造型が可能であることを、当プロジェクトの基礎実験のために新たに製作・開発した装置を用いて実験的に示すことが出来た。

基礎実験装置は、ガスボイラ((株)三浦工業、GX-40)、コンプレッサからの水蒸気および空気を加熱し、それぞれ任意の割合・温度で混合した熱風を用いて造型することができる。水蒸気の流量測定には本装置用に設計した差圧式流量計((株)技術開発総合研究所)を用いた。

円筒状の小型の金型の熱風入口部分にとりつけたシース熱電対の温度

を熱風の乾球温度  $T_{dry}$  とした。空気と水蒸気の混合割合（水蒸気濃度）は、金型をはずした状態で、熱風気流中に置いた十分に含水させたガーゼ球の温度を湿球温度  $T_{wet}$  として求めた（引用 1）。

充填層内の温度測定のための加熱実験の際には、A C I 珪砂（AFS 粒度指数 55~65、直径約 0.2mm、比熱 710J/(kg·K)）を使用した。造型実験の際には同珪砂を骨材として粘結剤をコーティングした 3 種類の RCS コート砂（RCS I：フェノール樹脂 2.0wt% を使用、RCS II：糖類 2.0wt%、新規開発品 1、RCS III：糖類 2.0wt%、新規開発品 2）を使用した。実験前に恒温槽を用いて砂を任意の温度に調整した後、金型に充填した（初期空隙率は約 0.39）。充填の際は余分な空隙を減らすため金型を十分に振動させた。充填開始から 150 秒後に所定の条件に設定した熱風を下面から供給した。

造形物表面の状態を評価する方法として、デュポン式衝撃試験法\*1（表 5⑤）と鉛筆ひっかき硬度試験\*2（表 5④）を実施した。以上の実験条件ならびに結果の例を表 6 に示す。

表 6：評価結果例 ( $T_{dry}=180^{\circ}\text{C}$ )

試料	気流	露点温度 $T_{dew}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	水蒸気モ ル分率 $x_{gas}$ [-]	壁面温度 $T_{wall}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	崩れた砂*1 $w_s$ [g]	鉛筆硬度*2
RCS I (フェノール)	高温空気	20.1	0.02	70	0.9	2B
	高温高湿度 空気	78.3	0.43	30	0.42	HB
				70	0.23	3H
				130	0.2	3H
過熱水蒸気	100	1.00	70	0.35	F	
RCS II (糖類)	高温空気	20.1	0.02	70	-	-
	高温高湿度 空気	78.3	0.43	30	1.67	4B
				70	0.3	2H
				130	3.53	-
過熱水蒸気	100	1.00	70	1.68	4B	
RCS III (球状粒)	高温高湿度 空気	78.3	0.43	70	0.26	2H

\*1 “塗料一般試験法”，日本工業規格，JIS 5600-5-3，1999

\*2 “塗料一般試験法”，日本工業規格，JIS 5600-5-4，1999

表 6 より、RCS II において、壁面温度と水蒸気モル分率を適切に調節することにより、RCS I と同等の表面強度を有する造形物を得られる

ことが分かった。

また、高湿度空気の利用技術を進めるために作成した高温高湿度域での湿度図表上（引用 1）に表中の蒸気条件の一例（熱風の乾球温度 180°C、露点温度 78.3°C）を示すと図 3 となる。図より、この同条件では水蒸気モル濃度が 0.43（縦軸）で、湿球温度が 80°C であることも容易に知ることが出来る。

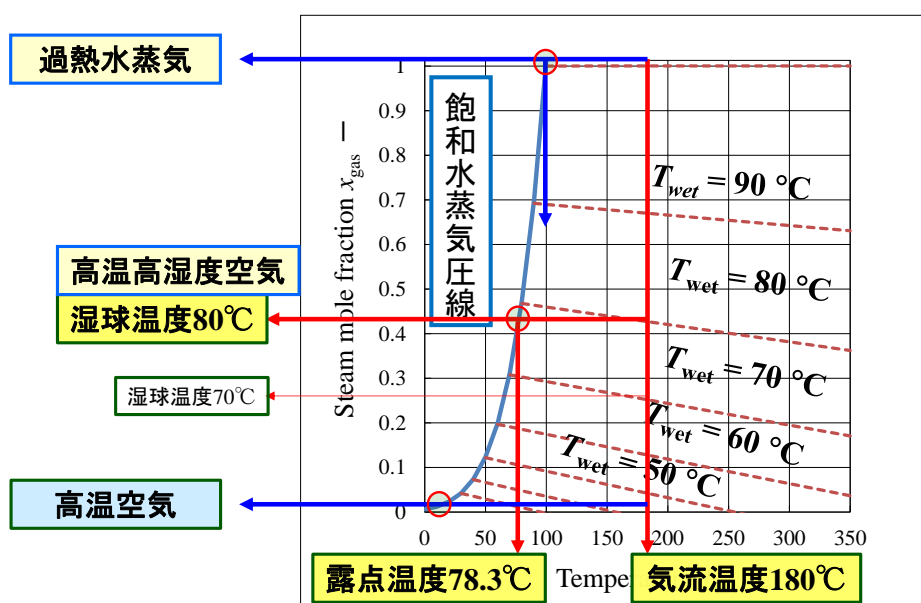


図 3：図表上に示した造型時の熱風条件の一例（引用 1）

ところで、熱風の乾球温度 180°C、露点温度 78.3°C の条件では、理論解析（数値計算）により、砂内部での凝縮水の量が、RCS にコートされた粘着剤に対する重量比で 73% と推算され、実測値においても近い値であった。しかし、RCS II の場合、さらに少量の水分の付着でも十分な粘着性が発現する可能性があった。この結果を踏まえて、さらに、気流条件を詳細に最適化することで、本年度、10 秒以下での造型が可能であることを実験的に確認することが出来た。

これらの研究成果はリグナイト(株)より特許出願を行った(特願 2012 - 210740)。基礎的な実験ならびに解析結果については日本機械学会の学術講演会（熱工学コンファレンス）に於いて公表・報告した（引用 2）。

[造型中の諸条件の計測と制御]

混合気体の流量、圧力、混合比の測定方法を検討し、これまでに装置特

性として把握が困難であった造型中に時間的に変化する気流と造形物内の諸条件を把握した。得られた測定データは、これまで把握出来ていなかったために装置特性と解釈されていたものに相当するものである。その他、水蒸気と空気の混合比をモニタリングするための水蒸気濃度の検出法の導入（引用3）と制御システムについても開発を進めた。同時に、造型装置のスケールアップや高性能化の指針ならびに装置最適設計のための多くの基礎的・理論的な知見を得ることが出来た。

#### <リグナイト株式会社>

##### ⑤ 過熱水蒸気による造型法の拡大試験

デキストリンを粘結剤とし過熱水蒸気を使用して鋳型の造型を行う本造型法では、粘結剤の膨潤・糊化に必要な量の凝縮水を供給すれば十分であることがこれまでの実験で証明された。

大阪市立大学大学院 工学研究科では、過熱水蒸気と高温空気とを任意に混合して水蒸気の露点温度を下げ、凝縮水の生成量を抑えながら粘結剤を膨潤・糊化させ、乾燥を短時間で終わらせる研究を進め成果を得た。

リグナイト(株)はこの結果を基に、今後、現行商品の複製型である金型を使用して検証を行い、最適条件の見極めと型の改良を含めた実験を進め、この方法に適した造型法の確立を目指したい。

#### 最終章 全体総括

##### [研究開発成果]

当プロジェクトでは、主に4つのテーマについて研究開発を進めてきた。

- ①デキストリンを粘結剤としたRCSの開発
- ②造型鋳型の不溶・不融化
- ③鋳型の造型法の理論構築と造型方法の確立
- ④鋳造試験の実施と検証

##### ①デキストリンを粘結剤としたRCSの開発

シェルモールド法で使用するRCSは、140°C近傍に加熱した骨材の表面に粘結剤のフェノール樹脂を被覆した自由流動性のある乾態粒である。それに対し、本プロジェクトではデキストリンを粘結剤とする新手法である。



デキストリンの親水性を利用し、水にデキストリンを分散・溶解し粘結剤溶液を調製、混練ミキサーに加熱した珪砂と共に投入し調製を行った。種々ある条件の中、デキストリンの特徴に適した骨材の砂温を見極めることで流動性の高いRCSを調製することが出来た。

調製したRCSを解放状態のまま長期間保管するとブロッキングを起こした。これは、デキストリンの吸湿性の高さ由来するためと考えられ、その対策として、①シランカップリング剤の添加が有効なことを見出した。また、②フェノール類とアルデヒド類とをデキストリン溶液に加え、室温下で反応を進めたゲル化処理品が、RCSのブロッキングを抑えることを見出した。

## ②造型鑄型の不溶・不融化

デキストリンを粘結剤とした鑄型は、水の吸湿により鑄型の形状を保てず変形や崩壊を起こす危険があった。そのため、鑄型の水に対する不溶・不融化を検討した。

前述のゲル化処理品、デキストリンとフェノール類とアルデヒド類を加熱して反応を進めたフラスコ反応品、液体レゾール型フェノール樹脂（液状フェノール）とのブレンド品の仕様の異なるRCSを調製した。

それぞれ造型した鑄型は、水に浸漬しても崩れず形状を保持した。粘結剤の水への流出を確認するため、水から引き上げた鑄型を乾燥しその重量を測定したところ、重量減少がないことから不溶・不融化したと判断した。

デキストリンを粘結剤とした鑄型は、フェノール樹脂を粘結剤とした鑄型に比べ、鑄型表面が脆くしかも強度が低い。それを改善するために、粘結剤の添加量を増量すると十分ではないものの鑄型表面は滑らかで、強度も向上することが分かった。

さらに改善するため、フラスコ反応品、ブレンド品を粘結剤として使用した鑄型を、後焼成することで強度がより高くなることを見出した。

## ③鑄型の造型法の理論構築と造型方法の確立

デキストリンを粘結剤として調製したRCSを使用して鑄型を得るには、水分を供給して粘結剤を膨潤・糊化させた後、乾燥を行う必要がある。この水分の供給を行う方法の一つとして、過熱水蒸気を使用する研究を進めてきた。

大阪市立大学大学院 工学研究科では、過熱水蒸気中に含まれる空気の

割合や温度、それらの時間変化などの条件が、多孔質材料中での熱・物質移動に与える影響を調べ、その挙動の解明を行った。また、そのデータを基に鋳型造型に於ける最適条件の見極めを行うため基礎実験装置を使用した研究を通して基礎理論を構築することが出来た。

リグナイトでは、実機の形状の違う複製金型5個を使用して、それぞれの金型での造型条件の差や最適条件の見極めを行った。

その中で、硬く滑らかな鋳型表面を持つデキストリン鋳型を造型するには、金型温度が重要であることを見出した。また、過熱水蒸気の供給量は粘結剤の糊化を進めるに足りる量があれば十分であることを見出し、造型サイクルの短縮を行うことが出来た。

さらに、高温空気の併用により、鋳型に残った凝縮水を効率良く乾燥出来ることを見出し、造型サイクルをより短縮することが出来た。

今後は、大阪市立大学大学院 工学研究科で進めていた、過熱水蒸気と高温空気との混合による高温高湿空気を利用した造型法の検証を進め実用化を急ぎたい。

#### ④ 鋳造試験の実施と検証

この3年間のプロジェクトを通して、鋳物製造事業者および大学のご協力により多くの鋳造試験を実施することが出来た。

その検証によると、

##### <アルミ合金>

鋳物の表面に色付きが発生した。

その対策として、フェノール類を使用したゲル化処理品、フラスコ反応品、ブレンド品を使用することで軽減出来ることを、さらに塗型処理を施すことで大幅に改善することが出来た。

##### <鋳鉄>

流され（荒らされ）、ベーニング、焼き付きが発生した。

その対策として、粘結剤の添加量を増やし、フェノール類を使用したゲル化処理品、フラスコ反応品、ブレンド品を粘結剤として使用することで大幅に改善することが出来た。さらに、鋳型表面に塗型を部分的にあるいは全面に施すことで、より改善することが出来た。

しかし、鋳型の形状や鋳造方案によっては、ベーニングや焼き付きを抑えきれない場合もあることも分かった。今後は、個々に最適な方法を見出し、対応して行く。

鋳型の熱による膨張や収縮の挙動を知るため、鋳物の寸法を調査した。

鑄物の変形度合や膨張率を調査すると、変形がなく、膨張率はフェノール樹脂を使用した鑄型よりも小さいことが分かり、品質的にも良好であることが分かった。

しかし、鑄型の形状や鑄造方案によっては、ベーニングや反りが抑えきれない場合もあることも分かった。今後は、個々に対応して行きたい。

#### [研究開発後の課題・事業化展開]

##### <研究開発後の課題>

この3年間の取り組みにより、「デキストリンを含む多糖類を使用したRCSの開発」と「過熱水蒸気による鑄型造型法の開発」は要素技術を確立するまでに至ったと感じている。

RCSの開発と改良は永遠に継続されるものであるため、ユーザーの希望に合わせて例えば①高強度タイプ、②低膨張タイプ、③易崩壊性タイプなどに対応したRCSを提供する必要がある。当面は、鑄型の強度の向上がある。

鑄型の造型方法では、過熱水蒸気と高温空気との混合による高温高湿空気を利用した造型法の検証と確立を行い、造型サイクルの短縮化を図って行く。

##### <事業化の展開>

デキストリンを含む多糖類を使用した鑄型は、シェル鑄型等に比べて臭気が少なく、しかも有害性ガスを発生させないことや、また、易崩壊性の鑄型であることをアピールする必要がある。

一例として、RCSを250°Cの鉄板上で焼成した場合のガスの発生濃度を表7に示す。

表7：RCSの250°C焼成時に発生するガス濃度

RCSの仕様		ガス発生濃度 (ppm/10g)		
粘結剤	粘結剤添加量	アンモニア	ホルムアルデヒド	フェノール
ノック型フェノール樹脂+ヘキサミン	2.5	485	2.5	13
レゾール型フェノール樹脂	2.5	105	2.5	10
ND-S=100%	3.0	0	0.1	0

川下製造業者へ積極的に売り込むため、本鑄型造型機での造型試験のパフォーマンスを行い、直に臭気の違いを実感して貰うようにする。

また、鑄型の崩壊性の良さを強調し、鑄物の砂落とし工程の短縮・簡略化などトータルなメリットを提案する。

その他、各種の展示会への出展や学会での発表も積極的に行っていく。

鑄型の造型には、過熱水蒸気の供給が必要不可欠であり、さらに過熱水蒸気が組み込まれた鑄造型機の導入も必要である。また、より効率を高めるためには、高温空気の併用のための装置、鑄型の後乾燥・後焼成用装置の設置が必要となる。そのため、導入に対してはそれなりの設備費が掛かる。

そこで、鑄型の造型から鑄物の最終製品に至るまでの工場周辺への対応や作業環境の良さ、鑄型の崩壊性などトータルな長所を全面に出して強調し、早期の事業化への実現に向け普及を図って行く。

最後に、従来法であるフェノール樹脂を粘結剤として調製した鑄型材料を Resin・Coated・Sand (RCS) と呼ばれるのに合わせ、デキストリンを含む多糖類を粘結剤とした鑄型材料についても、便宜上、RCSとこれまで表現してきた。

今後事業化を進める上で、鑄型材料を粘結剤コーテッド耐火物を Binder・Coated・Refractory を表現し「BCR」と呼称することとした。

また、過熱水蒸気による新しい造型法システムを、蒸気吹き込み造型プロセス : Stream・Blow・Molding・Process と表現し「SBMP」または「SBMPプロセス」と呼称することとした。

これらの命名により、従来法との違いを明確にし、差別化することで、ユーザーへのアピールを積極的に進めて行く。

以上

#### —引用文献—

(引用1) 球状湿潤材料の温度測定による過熱水蒸気と空気混合比の簡易測定 (高温高湿度域に拡張した断熱冷却線に基づく推算)

伊與田浩志, 一色翔悟, 井上 保, 山形純子

日本機械学会論文集, B78(790), pp. 1267-1278(2012)

(引用2) 加熱媒体として高温高湿度空気を用いた鑄造型に関する研究

小倉達士, 西村俊成, 伊與田浩志, 西田伸司, 井出 勇

熱工学コンファレンス講演論文集, pp. 281-282 (2012),  
日本機械学会.

(引用 3) 高温湿り空気・過熱水蒸気の高度利用のための湿度モニタリング  
法

伊與田浩志

ケミカルエンジニアリング, 57(1), pp. 71-76 (2012)

—謝辞—

「天然由来物を粘結剤とした環境調和型エコ鋳型とその製造方法の開発」という3年間のプロジェクトを行ってきました。これでひとまず発展的完了と致します。

当プロジェクトへの認定と採択に対し、絶大なるご支援とご指導を賜りました経済産業省 近畿経済産業局の皆様へ、深く感謝致します。

さらに、当プロジェクトの推進、ならびに多くの課題解決に向けてご指導とアドバイスを頂きました関西大学 小林武名誉教授、丸山徹准教授、また各専門分野でのご指導とご協力を頂きましたアドバイザー、オブザーバーの皆様へ、厚くお礼申し上げます。

また、リグナイト株式会社、同開発部および公立大学法人大阪市立大学、同研究支援課・工学研究科において、当プロジェクトに尽力いただいた多くのスタッフ、学生諸氏にあわせてお礼申し上げます。

当プロジェクトに残された僅かな課題を早急に解決し、速やかな事業化を行い、素形材産業の海外への技術の流出や産業界の空洞化の抑制に貢献出来るよう努力致します。

3年間本当にありがとうございました。

PL リグナイト株式会社 井出 勇  
SL 公立大学法人大阪市立大学 伊與田 浩志