

自硬性鑄型の機械的特性及び環境性能向上に関する
研究

Improvement of Mechanical Properties and
Environmental Performance on Self-Hardening Sand
Molds

2024年2月

永井 康弘

Yasuhiro NAGAI

自硬性鋳型の機械的特性及び環境性能向上に関する
研究

Improvement of Mechanical Properties and
Environmental Performance on Self-Hardening Sand
Molds

2024年2月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科

永井 康弘

Yasuhiro NAGAI

目次

頁

第1章

1. 1	世界の鋳物生産量	1
1. 2	鋳造型プロセスの比率	1
1. 3	鋳型の分類	2
1. 4	自硬性鋳型に求められる課題	4

参考文献

第2章

2. 1	緒言	8
2. 2	自硬性鋳型の調査	8
2. 2. 1	有機自硬性鋳型の調査	8
2. 2. 2	無機自硬性鋳型の調査	11
2. 2. 3	鋳物砂の調査	13
2. 3	従来の研究	16
2. 3. 1	型工法におけるフランノーベーク鋳型	16
2. 3. 2	型工法におけるフランノーベーク鋳型の課題	21
2. 3. 3	3D積層造形有機鋳型の従来技術と課題	22
2. 3. 4	3D積層造形無機鋳型の従来技術と課題	27
2. 4	鋳造品への自硬性鋳型拡大のための課題	28
2. 5	本研究の目的	31
2. 6	本論文の構成	32

参考文献

35

第3章 複分解反応利用によるフランノーベーク鋳型の亜硫酸ガス低減

3. 1	緒言	42
3. 2	実験方法	43
3. 2. 1	フラン樹脂用硬化触媒の概要	43

3. 2. 2	酸解離定数	45
3. 2. 3	複分解反応を利用したフラン樹脂開発	45
3. 2. 4	SO _x の測定	46
3. 2. 5	鑄型の強度測定	47
3. 3	実験結果および考察	47
3. 3. 1	SO _x 発生量におよぼす開発樹脂の影響	47
3. 3. 2	鑄型の強度におよぼす開発樹脂の影響	49
3. 4	結言	50
	参考文献	51
第4章 焼結法により作製された人工砂の固体触媒コーテッドサンドによるフランノーベーク鑄型の3D積層造形技術		
4. 1	緒言	52
4. 2	実験方法	53
4. 2. 1	焼結法人工砂の固体触媒コーテッドサンドによるフランバインダ硬化機構とその物性評価	53
4. 2. 2	固体触媒コーテッドサンド及び3D積層造形フランノーベーク鑄型の特性評価	55
4. 3	実験結果及び考察	60
4. 4	結言	66
	参考文献	68
第5章 無機バインダコートした球状人工砂の積層性と鑄型特性		
5. 1	緒言	70
5. 2	実験方法	71
5. 2. 1	焼結法人工砂に無機バインダを被覆したバインダコーテッドサンドによる無機バインダ硬化機構とその物性評価	71
5. 2. 2	バインダコーテッドサンド及び3D積層造形無機自硬性鑄型の特性評価	74

5. 3	実験結果及び考察	76
5. 4	結言	81
	参考文献	82
第6章 3D 積層造形フランノーベーク鋳型にリン酸塩と硫酸塩を含浸置換して製作した無機鋳型とその特性		
6. 1	緒言	83
6. 2	実験方法	84
6. 2. 1	3D 積層造形フランノーベーク鋳型から無機鋳型への置換試験	85
6. 2. 2	鋳型特性試験	87
6. 3	実験結果および考察	90
6. 4	結言	95
	参考文献	96
第7章 熱再生砂を使用した 3D 積層造形フランノーベーク鋳型の固体触媒による強度改善		
7. 1	緒言	98
7. 2	実験方法	99
7. 2. 1	鋳物砂の性状分析	99
7. 2. 2	固体触媒コーテッドサンドによる鋳型特性評価	102
7. 3	実験結果および考察	104
7. 4	結言	111
	参考文献	113
第8章 総括		
8. 1	本論文の総括	115
8. 2	研究成果	116
	研究業績	120

第1章 本研究の社会的背景

1.1 世界の鋳物生産量

現在、世界の鋳物生産量は、モダン・キャスティング・スタッフ・レポート¹⁾⁻⁸⁾によると年間1億トン以上に達している。

そして、主要五ヶ国の鋳物生産量を Fig.1.1 に示す通り中国が約50%を占め、インドや米国を加えた3カ国で生産量の約70%、更に日本とドイツを加えると生産量の約80%となる。

また、主要5ヶ国に鋳物材質の割合は大きな変化がなく横ばいであるが、日本、米国、ドイツの先進国は、鋳物生産量に占めるアルミニウム合金鋳物の割合が高いのに対し、中国とインドはアルミニウム合金鋳物の割合が先進3カ国よりも低い。

先進3カ国は、鉄鋳物と比較して軽量化に有効なアルミニウム合金鋳物を自動車等に積極的に使用している結果、アルミニウム合金鋳物の割合が高いことが要因として考えられる。

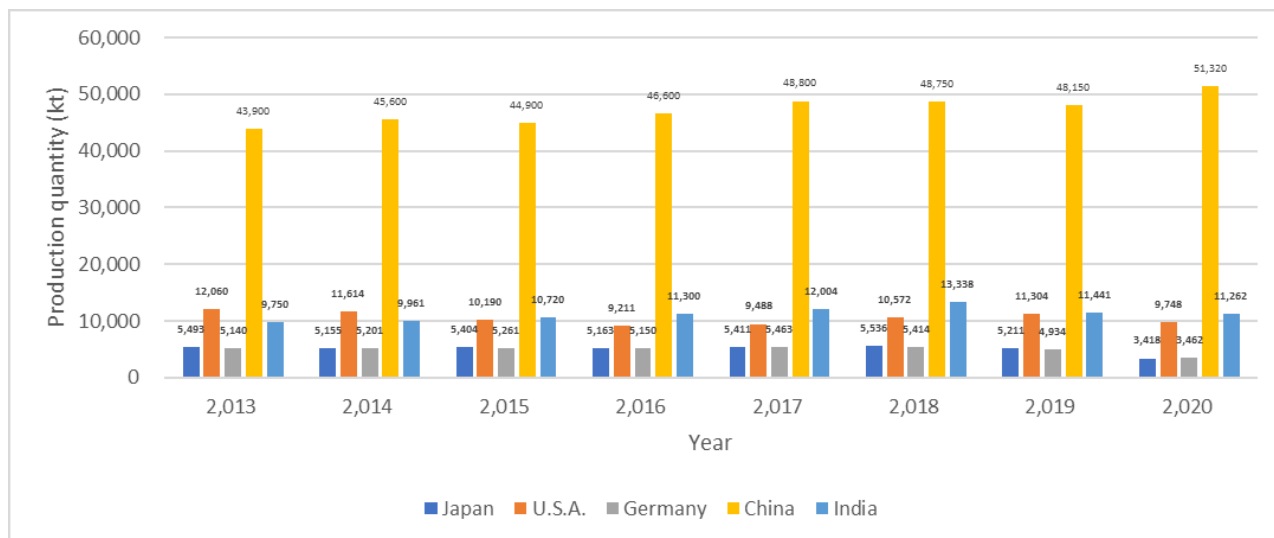


Fig.1.1 Casting production in five major countries in 2013-2020.

1.2 鋳型造型プロセスの比率

欧米における鋳鉄製造に適用されるの鋳型の構成割合⁹⁾について Fig.1.2 に示した。

文献に西暦の記載がないため正確な時期は不明であるが、文献の発行年が2020年であることから2019年頃と推察される。

文献の統計データから，生型の構成割合が76%，更に特殊鑄型の割合が9%で合計85%が砂型造型プロセスで，金型は4%となっている。

また，鑄鉄を含む全ての鑄物材質において，70%以上が砂型鑄造によって製造されている¹⁰⁾。

しかし，生型は主型に使用され，中子には複雑形状の鑄型造型が可能な特殊鑄型となり，シェルモールド鑄型，コールドボックス鑄型，フランノーベーク鑄型，エステル硬化フェノールノーベーク鑄型，フェノール・ウレタン鑄型等が使用される。

また，全ての鑄物材質に適用される特殊鑄型の構成比と使用量は，正式な統計データがないため，経済産業省の通関統計や市場状況からの推定となり，主型と中子に使用される特殊鑄型の約50%程度がフランノーベーク鑄型の使用であると推察している。

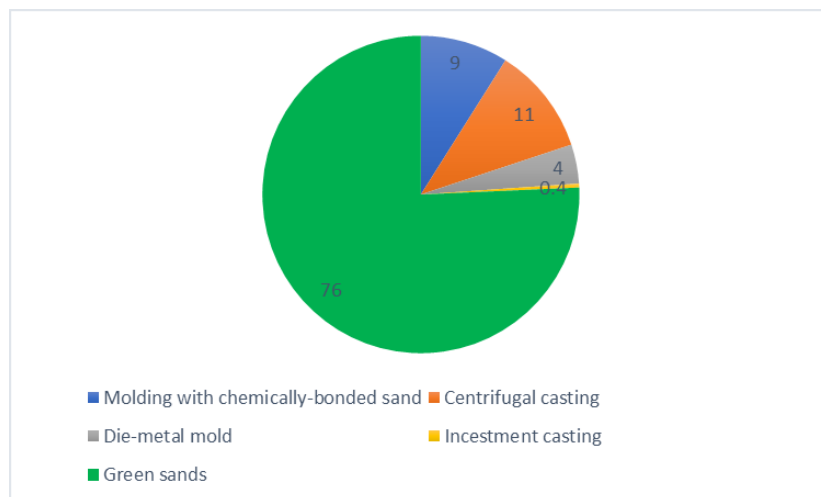


Fig.1.2 Fraction of molds applied for cast iron production in Europe and U.S.A.(per cent).

1. 3 鑄型の分類

鑄型は金型と砂型に分別され，更に砂型は，Fig.1.3に示す通り普通鑄型と特殊鑄型¹¹⁾に分別される。

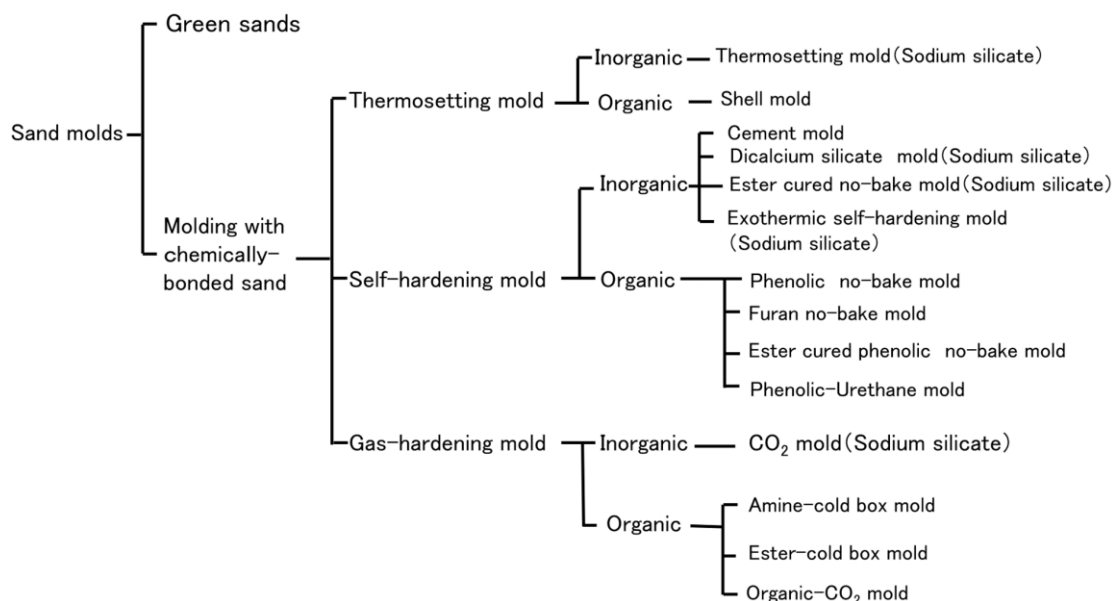


Fig.1.3 Types of molding processes.

特殊鋳型は、熱硬化性鋳型、自硬性鋳型、ガス硬化鋳型¹¹⁾に分類されており、環境負荷低減への取り組みも進められ、特に自硬性有機鋳型と熱硬化性無機鋳型においては人工砂使用による樹脂添加量削減や耐破砕性向上による砂再生率向上に伴う産廃低減¹²⁾も図られ、近年では自硬性プロセスの3D積層造形鋳型¹³⁾も注目されるようになった。

ここで樹脂とバインダの用語の違いについては、JISの定義（樹脂：不明確でかつしばしば高い相対分子質量を有し、応力を受けると流動する傾向を示し、通常は軟化又は溶融範囲を有し、かつ通常は貝殻状に割れる固体、半固体、又は凝固体の有機材料¹⁴⁾）、バインダ（本稿ではモノマーで構成されている有機材料および無機材料を示す）に準じて用語を使用する。

3D積層造形鋳型は、使用する樹脂およびバインダに有機バインダと無機バインダに分けられ、更にレーザー式、バインダジェット式に分けられる。（Fig.1.4）

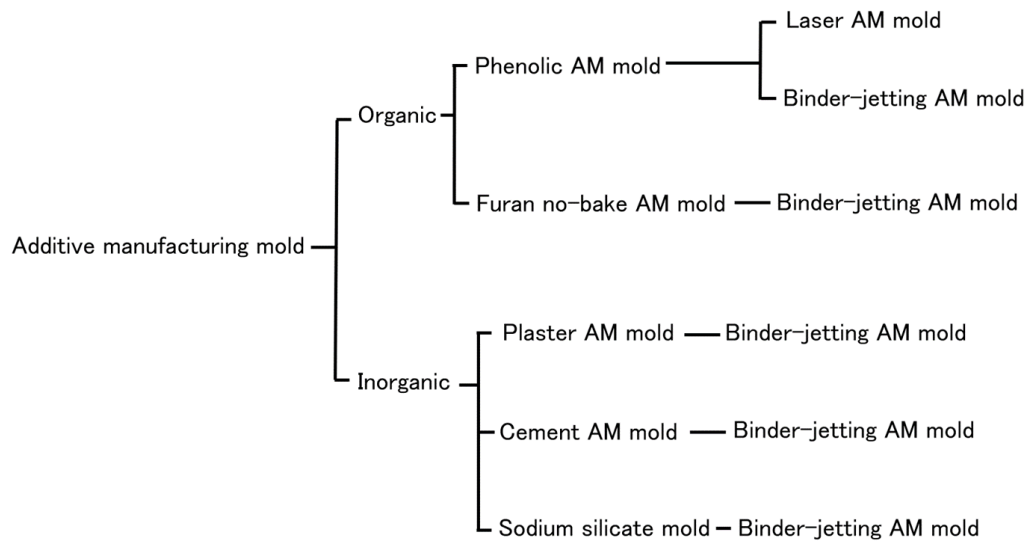


Fig.1.4 Types of additive manufacturing molds.

特に注目されているのが、積層砂に人工砂を使用し、フランバインダをバインダジェットする方式で自硬性鋳型として完結するプロセス¹⁵⁾¹⁶⁾であり、大型3Dプリンタによる3D積層造形鋳型（Fig.1.5）が可能であるため普及が進んでいる。

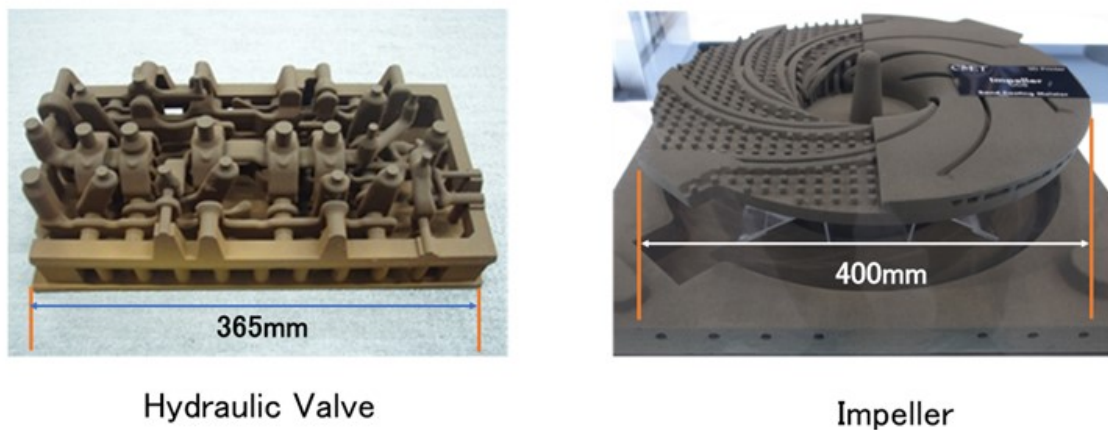


Fig.1.5 Additive manufactured sand molds.

1. 4 自硬性鋳型に求められる課題

型工法のフランノーベーク鋳型は、 可使時間（JACT 試験法 HM-2 で定義され、 鋳物砂と樹脂及び硬化触媒を混練し、 混練砂を放置できる実用的な時間の長さを可使時間と定める）¹⁷⁾5 分以上を確保した中、 抜型に必要な圧縮強さ（JACT 試験法 HM-1 で定義され、 常温自硬性鋳型の硬化挙動測定に適用）¹⁸⁾1.0MPa 以上を、 混練から 1 時間以内で可能とする技術が未確立である。

また、 リン酸触媒を使用せずに注湯時の亜硫酸ガスを削減する技術が未確立である。

3D 積層造形フランノーベーク鋳型は、 ベーニング欠陥低減が期待できる低線膨張率（鋳型の線膨張率は、 JACT 試験法 M-2 で定義され、 急線膨張率測定による熱膨張量を百分率で表示記録する¹⁹⁾）の人工砂を使用した 3D 積層造形技術²⁰⁾⁻²²⁾、 及び時間当たり 10 万 cc の高速・大型の 3D 積層造形技術が未確立である。

有害ガスの発生がない水ガラスを使用した 3D 積層造形自硬性鋳型において、 時間当たり 1 万 cc を超える 3D 積層造形技術が未確立である。

また、 3D 積層造形フランノーベーク鋳型から有害ガスの発生が無い無機鋳型への置換技術が未確立であり、 更に 3D 積層造形フランノーベーク鋳型の鋳造後にリサイクルした再生砂を用いた 3D 積層造形技術も未確立である。

課題群を解決すべく、 本研究にて研究開発を遂行した。

参考文献

- 1) 鑄造ジャーナル(日本鑄造協会)11,(2015),14
- 2) 鑄造ジャーナル(日本鑄造協会)12,(2016),22
- 3) 鑄造ジャーナル(日本鑄造協会)13,(2017),16
- 4) 鑄造ジャーナル(日本鑄造協会)14,(2018),16
- 5) 鑄造ジャーナル(日本鑄造協会)15,(2019),20
- 6) 鑄造ジャーナル(日本鑄造協会)16,(2020),20
- 7) 鑄造ジャーナル(日本鑄造協会)17,(2021),14
- 8) 鑄造ジャーナル(日本鑄造協会)18,(2022),16
- 9) Mold and Core Sands in Metal Casting: Chemistry and Ecology, (2020),130
- 10) Philip Hackney, Richard Wooldridge: December 2017Procedia Manufacturing
11:457-465
- 11) 伊豆井省三：鑄造工学(日本鑄造工学会)72,(2000),794
- 12) 永井康弘：鑄造工学(日本鑄造工学会)82,(2010),753
- 13) 永井康弘：鑄造工学(日本鑄造工学会)92,(2020),669
- 14) 日本規格協会編：JIS K 6900 プラスチック I ,(2001),76
- 15) 岡根利光,吉田誠,神戸洋史,大場好一,永井康弘,小岩井修二,戸羽篤也,兼吉高宏：鑄造工学(日本鑄造工学会)90,(2018),266
- 16) 岡根利光：日本画像学会誌 60,(2021),351
- 17) 中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),79
- 18) 中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),76
- 19) 中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),46
- 20) 林健一,福田葉椰,富田祐輔,駒井貴志,漆畑雄亮,小林俊文：日本鑄造工学会第 161 回全国大会講演概要集(2012),92
- 21) 福田葉椰,林健一,駒井貴志,漆畑雄亮,富田祐輔：特許第 5249447 号(日本国特許),(2013)

22)富田祐輔,櫻井佑介,藤井英俊：特許第 7061935 号(日本国特許),(2022)

第2章 従来の研究開発と本研究の目的

2.1 緒言

第1章で述べたように、 鋳鉄を含む全ての鋳物材質において、 70%以上が砂型鋳造によって製造されている。

そして、 生型造型で製造不可能な形状を有する鋳型（主型及び中子）は、 特殊鋳型によって製造される中、 型工法及び3D積層造形法における有機自硬性鋳型と無機自硬性鋳型に関して、 下記の調査視点でレビューを行い、 各従来研究の特徴と課題を整理した。

調査視点① 有機自硬性鋳型の調査と課題

調査視点② 無機自硬性鋳型の調査と課題

調査視点③ 鋳物砂の調査と課題

調査視点④ 3D積層造形鋳型の調査と課題

2.2 自硬性鋳型の調査

2.2.1 有機自硬性鋳型の調査

(1) フランノーベーク鋳型の型工法における課題

自硬性鋳型であるフランノーベーク鋳型は、 型工法の主流であり、 且つバイндаジェット式3D積層造形鋳型においても主流となっている。

フランノーベーク鋳型は、 1940年代に米国において発明され、 フラン樹脂が酸触媒で常温硬化する性質を利用したものである¹⁴⁾¹⁵⁾。

1956年に尿素とフルフリルアルコールの組合せによる熱硬化性鋳型と自硬性鋳型用に尿素変性フラン樹脂に関する技術が米国で開発され 1960年に米国で特許が成立²⁾し、 日本に導入された。

この技術に更に鋳型強度向上目指し、 フラン樹脂にシランカップリング剤を添加する技術が開発され³⁾、 従来のフラン樹脂と比較して鋳型強度が大きく向上し、 鋳造品への

適用が更に容易となった。

導入当初は、硬化触媒としてリン酸を用いた自硬性鋳型であったものの、1970年代に有機スルホン酸を主成分とした硬化剤が開発され、その結果、砂同士の接着力向上による高強度鋳型¹⁶⁾となり、更に1974年には、尿素変性量の少ないハイフラン樹脂とソフトスクラビング再生を組み合わせ「フラン・クロズド・機構」の技術を完成させた¹⁶⁻²⁶⁾。

フランノーベーク鋳型は、無機自硬性鋳型よりも可使時間から抜型までのリードタイムが短縮でき、砂再生率も極めて高く、その結果産廃も少ない^{17)~26)}。

更に鋳型表面と鋳型内部との不均一な強度発現も無機自硬性鋳型より改善でき、多品種少量生産の鋳物工場での切り替えが進み、生産性の向上、品質の改善、廃棄物の削減、労働負荷の軽減およびコストダウン等に大きな成果を挙げ、自硬性鋳型としての地位を確固たるものとした。

しかし、硬化触媒に硫黄を含む硫酸や有機スルホン酸を使用する関係上、鋳造型作業時に、強酸取り扱いによる薬品やけどの危険性、注湯時に樹脂硬化物が熱分解による亜硫酸ガスの発生による建屋の腐食や作業環境悪化等が問題として挙げられ、改善が求められている^{27)~41)}。

更にフランノーベーク鋳型は、注湯時の熱による鋳型の可縮性が少ない、即ちナリヨリ性が低い鋳型であり、その鋳型を使用して鋳鋼鋳物を鋳造した場合、鋳物の割れ欠陥（熱間亀裂）を誘発することが課題となっている。

鋳鋼鋳物は、凝固収縮により体積が縮小することで、鋳型内に圧縮応力が発生し、この圧縮応力を鋳型の可縮性により応力が緩和されれば、鋳物の割れ欠陥（熱間亀裂）が低減する。

この鋳型の可縮性は、英国鋳物研究所（British Cast Iron Research Association）が開発した熱間ひずみ試験機（Hot Distortion Tester）を用いて測定^{42)~44)}でき、英国や米国の欧米諸国、日本において重要な鋳型特性の試験法として確立され、熱間時の鋳型のひずみは、日本ではナリヨリ性試験として実施されている。

ナリヨリ性の低いフランノーベーク鋳型の鋳物の割れ欠陥（熱間亀裂）対策は、硬化触媒に無機酸（硫酸及びリン酸）を使用することが一般的な対策である⁴⁵⁾。

鋳物凝固収縮の際に発生する鋳型の圧縮応力は、鋳型の崩壊によって圧縮応力が緩和

されることで、 鋳物の割れ欠陥（熱間亀裂）が低減する⁴⁶⁾。

しかし、リン酸の使用を繰り返し行くと再生砂にリンが蓄積し、フラン樹脂を構成している尿素樹脂の分解によって生成したアンモニアと反応することでリン酸アンモニウムが生成、そのリン酸アンモニウムに起因する鋳型強度低下や鋳物ガス欠陥が懸念される⁴⁶⁾。

また、ダクタイル鋳鉄鋳物では、硫酸に硫黄が含まれることが起因して、その硫黄による球状化阻害等^{47)~51)}があり、その改善が強く求められている。

上述の課題を解決するためには、硫酸及びリン酸に代わる新たな無機酸を開発することが必要不可欠で、無機酸によるフランノーベーク鋳型の鋳型強度発現の向上、注湯時に発生する亜硫酸ガス低減の研究を第3章で進めた。

（2） エステル硬化フェノールノーベーク鋳型の課題

エステル硬化フェノールノーベーク鋳型は、1970年代に入り鋳鋼鋳物を中心に水ガラスを使用した鋳型からフランノーベーク鋳型に置き換えが進み、鋳型造型サイクルの向上による生産性向上は達成したが、注湯時に発生する亜硫酸ガスの課題が新たに浮上し、その課題を解決するため、英国及び米国において生産性をフランノーベーク鋳型並みとし、かつ亜硫酸ガスの発生がないプロセスとして開発した⁵²⁾。

1980年代に日本に導入され、有機エステルがアルカリフェノール樹脂に含まれている水で加水分解して酸とアルコールに分解し、その酸がアルカリフェノール樹脂に含まれるナトリウムやカリウムと結合、活性化した遊離したフェノール樹脂同士が脱水縮合することにより鋳物砂同士を粘結して鋳型造型する自硬性鋳型である⁵³⁾。

エステル硬化フェノールノーベーク鋳型は、硫黄分を含まないことから、硫黄による鋳造欠陥が発生せず、鋳型にナリヨリ性があるため鋳鋼鋳物での鋳物割れ欠陥低減にも貢献する鋳型である反面、鋳物砂表面にアルカリ金属が残留することからフランノーベーク鋳型の砂再生よりも機械再生における再生力を強める必要があり、砂再生歩留りもフランノーベーク鋳型よりも悪い。

更に注湯時の熱により、鋳物砂が珪砂の場合には、表面に残留するアルカリ金属が鋳物砂と反応して低融点の珪酸ナトリウムや珪酸カリウム生成による鋳物砂表面の化学組成に変化が生じるが、型工法においては鋳鋼鋳物を中心として広く普及が進んでいる

自硬性鋳型である⁵⁴⁾⁵⁵⁾。

しかし、フランノーベーク鋳型よりも鋳型強度が低く、鋳物砂を熱再生した際には繰り返し使用が困難で、3D積層造形自硬性鋳型への適用は不可とした。

(3) フェノールウレタン鋳型の課題

米国において、鋳物砂にフェノール樹脂とイソシアネートを添加混合後、型込みし、トリエチルアミンを硬化触媒としてガッシングしてウレタン反応させるアミンコールドボックス鋳型が開発された⁵⁶⁾。

この方法は、ガス硬化鋳型であるため、その性質を自硬性鋳型へ転用させるべく、ウレタン反応を緩慢化させる触媒に塩基性アミンを用いることで解決させた⁵⁷⁾。

自硬性鋳型としてのフェノールウレタン鋳型は、フェノール樹脂とイソシアネートを添加混合して混練砂とし、型込みして一定時間放置し抜型する。

この一連の工程は、自硬性鋳型として一般的な工程であるが、フランノーベーク鋳型やエステル硬化フェノールノーベーク鋳型の脱水縮合と異なり、硬化反応時に水が生成しないため、鋳型表面と鋳型内部とが均等に硬化するという特徴がある。

この性質は、鋳型表面の硬度を調べることで、鋳型全体の硬度を知ることが出来、抜型時期決定が極めて容易となる⁵⁸⁾。

鋳型の性質は、接着層がフェノールウレタンの結合によって粘結しているため、鋳型の熱間圧縮強さが400℃でフランノーベーク鋳型の約40%、600℃で約42%、800℃で約38%程度と低く⁵⁹⁾、鋳鋼のような高融点鋳物では耐熱性が不十分なこと、熱分解時に有害ガスの種類や量が多い⁶⁰⁾ことが挙げられ、その欠点により型工法のフランノーベーク鋳型やエステル硬化フェノールノーベーク鋳型よりも普及が進んでいない。

また、3D積層造形鋳型への適用した場合、2種類のバイндаを2種類のプリンタヘッドからバイндаジェットングする必要があり、装置の複雑化を招き、3D積層造形自硬性鋳型への適用は不可とした。

2. 2. 2 無機自硬性鋳型の調査

1950年代、水ガラスと鋳物砂を混練し、その混練砂に二酸化炭素を通気させて水ガ

ラス中にシリカゲルを形成させて鋳物砂同士を粘結させて鋳型造型する方法⁶⁰⁾⁶¹⁾が日本に導入され、常温硬化型の鋳型造型プロセスの先駆けとなった。

しかし、水ガラスに二酸化炭素を通気させて硬化させるプロセスは、ガス硬化鋳型に分類され、自硬性鋳型としてみなされない。

1950年代の同時期に自硬性鋳型として成立したプロセスは、鋳物砂に水ガラスと硬化剤としてフェロシリコン粉末を添加して混練砂を作り型込めし、一定時間放置し抜型して鋳型造型する自硬性鋳型⁶⁰⁾、1960年代に鋳物砂に水ガラスとダイカルシウムシリケート ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) を添加して混練砂を作り型込めし、一定時間放置し抜型して鋳型造型する自硬性鋳型⁶⁰⁾が日本において開発されたが、硬化剤に粉末を使用しているため、プリンタヘッドからバイндаージェットティングすることが出来ず、3D積層造形無機自硬性鋳型への適用は不可とした。

一方で、液体硬化剤を使用する無機自硬性鋳型は、1967年に米国において鋳物砂に水ガラスと硬化剤として有機エステルを混合して混練砂を作り型込めし、一定時間放置し抜型する鋳型造型する自硬性鋳型が開発され、1973年に日本に導入された¹⁴⁾¹⁵⁾が、日本におけるエステル硬化鋳型は、鋳型崩壊性と砂再生による歩留まりの低さから普及が芳しくなく、鋳造後の鋳物砂の再生方法の一つである乾式再生による歩留まり向上を米国や南アフリカ共和国で検討⁶²⁾⁶³⁾が試みられ、更に世界最大の鋳物生産国の中国は、エステル硬化鋳型を使用した鋳物生産に積極的で、課題となっている砂再生による歩留まり向上を、従来の乾式再生法以外に熱再生、水や化学薬品を使用した湿式再生法の開発に取り組み、鋳物砂再利用技術の開発を継続して進めており⁶⁴⁾⁻⁸⁹⁾、有害ガスの発生が殆ど無いエステル硬化鋳型による鋳物生産がなされている。

上記のような性質を有するエステル硬化鋳型の特徴を活かし、エステルをバイндаージェットティングすることで3D積層造形無機自硬性鋳型の適用を第5章で研究を進めた。

しかしながら、これらの無機自硬性鋳型は、可使時間⁹⁰⁾経過後に抜型に必要な鋳型強度を得るまでに時間がかかること、珪酸ナトリウム同士の脱水縮合による結合でシリカゲルとなるため、水の放出が容易な鋳型表面と水の放出しにくい鋳型内部とで硬化速度に差が生じ、抜型に必要な鋳型強度になるための時間が多く必要なこと、鋳物を取り出す際の鋳型崩壊性が悪いこと、砂再生率が低いこと等のデメリットがあり、生産性や経済性を考慮すると不十分な自硬性鋳型であったため、欧米や日本の型工法では、

有機自硬性鑄型への切り替えによる鑄物生産がなされている。

2. 2. 3 鑄物砂の調査

鑄型を構成する鑄物砂は、一般的な珪砂、鑄造品の焼き付き欠陥や差し込み欠陥対策として耐火度の高いジルコン砂やクロマイト砂⁹¹⁾⁹²⁾が使用されてきたが、近年のジルコン砂の高騰やクロマイト砂廃棄の際に産廃業者が引き取らない問題が発生し、それに置き換わるべく人工的に製造された人工砂の普及が加速している⁹³⁾⁻⁹⁵⁾。

ここで、耐火度とは、鑄物砂が加熱によって軟化する温度を示す値である。

耐火度の低い鑄物砂は、低融点物質が予め存在する場合や、注湯時の熱の影響を受けて、鑄物砂と他の物資（樹脂硬化物等）の間で、低融点物質が化学変化によって生成する砂である⁹⁶⁾。

人工砂には、(a)焼結法人工砂、(b)熔融法人工砂、(c)火炎熔融法人工砂の三種類が存在しており、比較のため一般的な珪砂と従来から使用されている高耐火度の特殊砂の特性も併せて Table 2.1 に示し、人工砂の顕微鏡写真を Fig.2.1 に示した。

Table 2.1 Properties of different sand materials.

	Sand material			Artificial sand		
	Silica sand	Chromito sand	Zircon sand	Sintered	Fusion	Flame fusion
Chemical composition	SiO ₂	(Fe,Mg)O・Cr ₂ O ₃	ZrO ₂ ・SiO ₂	Al ₂ O ₃ ・SiO ₂	Al ₂ O ₃ ・SiO ₂	Al ₂ O ₃ ・SiO ₂
Refractoriness(°C)	1,730	1,880	1,850	1,850	1,800	1,850
Rate of thermal expansion (%)	1~1.5	0.3~0.5	0.2~0.4	0.1~0.2	0.2~0.3	0.1~0.2

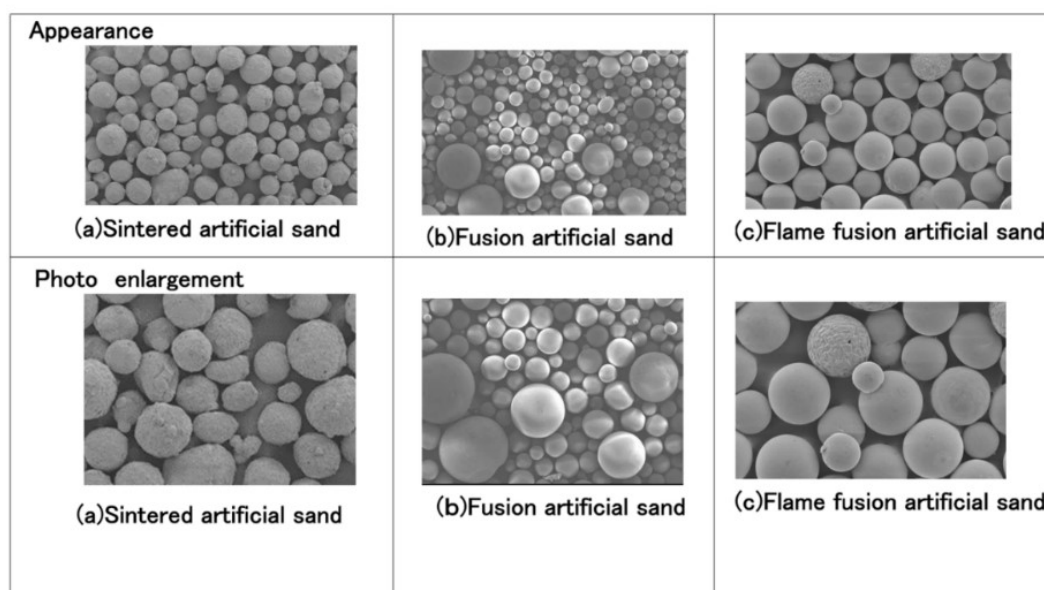


Fig.2.1 Scanning electron micrograph of three kinds of artificial sands.

(1) 焼結法人工砂は，1990年代から普及が開始され，砂自体は球形であるものの，フランノーベーク鑄型で使用した場合には表面に凹凸が存在しているが故に，低粘性，低表面張力の樹脂およびバインダが凹凸内に入り込み，砂同士の接点箇所の粘結力が低下し，鑄型強度が低下する⁹⁷⁾⁹⁸⁾。

一方のエステル硬化フェノールノーベーク鑄型で使用した場合，新砂使用時には特に問題が発生しないものの，機械式研磨によって再生された砂は，砂表面の凹凸部位にアルカリ金属を含んだ樹脂硬化物が残留し，可使時間の短縮や混練砂の流動性（JACT試験法 HM-4 の流動度試験法により定義され，流動性が高い混練砂が流動し易い）⁹⁹⁾が低下，残留アルカリ金属による鑄物砂の耐火度の低下がある⁹⁷⁾⁹⁸⁾。

また，フェノールウレタン鑄型の場合もエステル硬化フェノールノーベーク鑄型と同様に，機械式研磨によって再生された砂表面の凹凸部位に樹脂硬化物が残留し，混練砂の流動性の低下がある。

(2) 熔融法人工砂は，2000年代から普及が開始され，砂自体は球形で表面も平滑であるが比重が大きく熱容量も大きい。

フランノーベーク鑄型で使用した場合は，砂の熱容量が大きいことに起因して，フ

ラン樹脂およびバインダの硬化反応時に発生する反応熱を砂が吸収し、その熱吸収により可使時間から抜型時間までのリードタイムに時間がかかり抜型時間が他の人工砂を使用した場合よりも遅延する⁹⁷⁾⁹⁸⁾。

一方のエステル硬化フェノールノーベーク鋳型で使用した場合、新砂使用時には特に問題が発生しないが、機械式研磨によって処理された再生砂は、砂表面が平滑で焼結法人工砂よりもアルカリ金属を含んだ樹脂硬化物が残留しにくいものの、再生研磨時に発生する微粉が静電気により付着しており、混練砂の流動性が低下し、鋳型の強度も低下する傾向がある。

また、フェノールウレタン鋳型も、エステル硬化フェノールノーベーク鋳型と同様に、新砂使用時には問題は発生しないが、機械研磨式によって再生された砂は、再生研磨時に発生する微粉が静電気によって付着しており、混練砂の流動性が低下し、鋳型の強度も低下する傾向がある。

(3) 火炎溶融法人工砂は、2000年代から普及が開始され、砂自体は球形で表面も平滑で比重も焼結法人工砂に近く、焼結法人工砂と溶融法人工砂の特徴を合わせ持つ鋳物砂である。

フランノーベーク鋳型で使用した場合は、溶融法人工砂よりも熱容量が小さく、可使時間から抜型までのリードタイムが短く鋳型強度発現も良好となり、抜型時間が遅延することはなく生産性に優れた鋳物砂である¹⁰⁰⁾。

一方のエステル硬化フェノールノーベーク鋳型で使用した場合、新砂使用時には特に問題が発生しないが、機械式研磨によって再生された砂は、砂表面が平滑で焼結法人工砂よりもアルカリ金属を含んだ樹脂硬化物が残留しにくいものの、再生研磨時に発生する微粉が静電気により付着しており、混練砂の流動性が低下し、鋳型の強度も低下する傾向がある。

また、フェノールウレタン鋳型も、エステル硬化フェノールノーベーク鋳型と同様に、新砂使用時には問題は発生しないが、機械研磨式によって再生された砂は、再生研磨時に発生する微粉が静電気によって付着しており、混練砂の流動性が低下し、鋳型の強度も低下する傾向がある。

このような特徴から火炎溶融法人工砂は、鋳型性能の高い鋳物砂であるが、製造コ

ストが高く、このコスト高により焼結法人工砂や熔融法人工砂よりも普及が進んでいない。

本章の第4章から第7章までの各章において使用する人工砂は、高耐火度、低線膨張率、かさ密度が珪砂と同等の焼結法人工砂が3D積層造形時のリコート性に優れ、鑄型の機械的性質として鑄型強度（圧縮強さ及び曲げ強さ）に優れるため適用した。

2.3 従来の研究

2.3.1 型工法におけるフランノーベーク鑄型

(1) フラン樹脂の組成

型工法に使用されるフラン樹脂の殆どは尿素-ホルムアルデヒド-フルフリルアルコール樹脂であるが、一部に非尿素系のフラン樹脂は、フェノール-ホルムアルデヒド-フルフリルアルコール樹脂がある。

フラン樹脂は、主原料のフルフリルアルコールの含有量によって種類が異なり、その用途、性能も大きく異なる。

大別すると次のようになる。

用途	鑄鉄用		鑄鋼用
フルフリルアルコール含有量	少	←→	多
窒素含有量	多	←→	少
価格	安	←→	高

(2) フラン樹脂の硬化機構

尿素-ホルムアルデヒド-フルフリルアルコール樹脂の硬化機構は、Fig.2.2に示す脱水縮合反応の進行により発生する。

脱水縮合反応は酸性下でのみ進行し、一般的に酸強度の高い触媒を使用する程反応速度が高い。

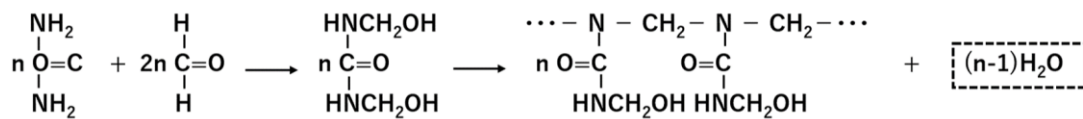
脱水縮合は H_2O の分離により、メチレン結合(- CH_2 -)、或いはエーテル結合(- CH_2-O-CH_2 -)を生じ、フルフリルアルコールと尿素とホルムアルデヒドの交

差結合 (Fig.2.3) を経て, 最終生成物として三次元架橋構造の高分子量の重合体が生成する.

従って水分を除去する要素が反応速度に大きな影響を及ぼす.

即ち, 反応雰囲気の高温度が高い場合, 湿度が低い場合, 鋳物砂粒間の通気性が良い場合は, 水分の蒸発速度が大きく, 硬化反応はより早く完結し, 逆に水分の除去が緩慢な雰囲気においては反応速度が低い¹⁰¹⁾.

Dehydration condensation of urea-formaldehyde.



Dehydration condensation of Furfuryl

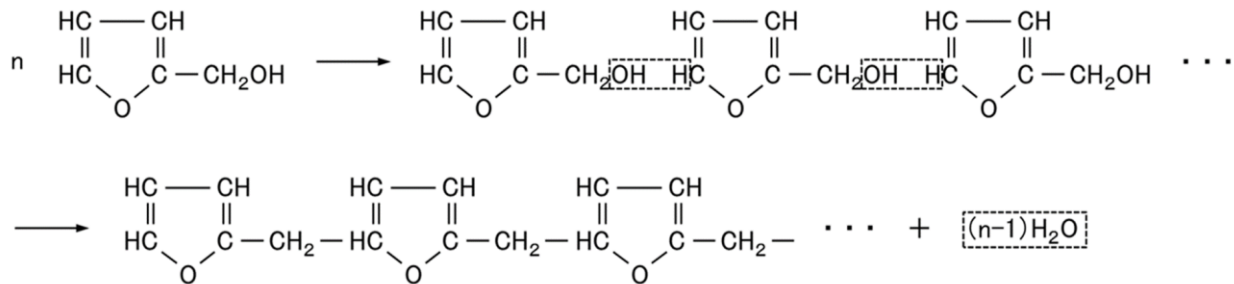


Fig.2.2 Polycondensation reaction steps of urea-formaldehyde and

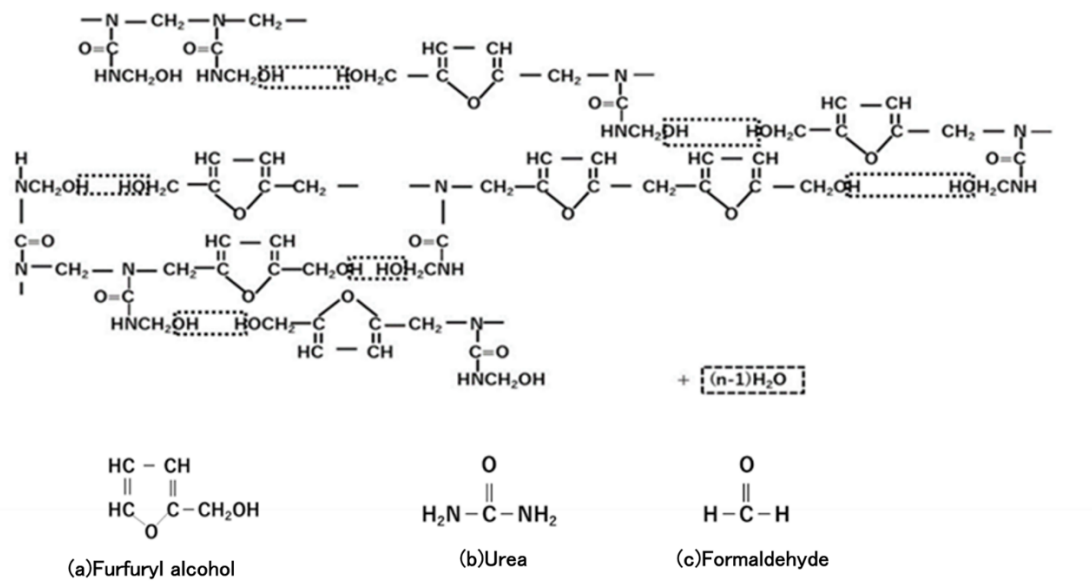


Fig.2.3 Crosslinking structure of Furfuryl alcohol and urea-formaldehyde.

(3) フラン樹脂の硬化触媒

フラン樹脂の硬化触媒³⁶⁾は、一般的に次に示す酸が使用されている。

a)硫酸触媒

尿素-ホルムアルデヒド-フルフリルアルコール樹脂系の中で、窒素含有量の多い低級フラン樹脂に適する硬化触媒で、鉄用、非鉄用に使用される。

酸強度が最も高い酸であるため超速硬化や酸消費量の多い鑄物砂に適するが、注湯時に亜硫酸ガスが大量に発生する。

また、フェノール-ホルムアルデヒド-フルフリルアルコール樹脂系に使用する場合、フラン樹脂と硫酸触媒の相溶性が悪く、樹脂の脱水縮合反応が進むにつれ、硫酸触媒が硬化反応進行中の樹脂に溶け込むことが出来なくなり、硫酸触媒が分散した状態で硬化反応が完結する。

その結果、砂同士を接着する樹脂硬化物の接着面積が低下し、尿素-ホルムアルデヒド-フルフリルアルコール樹脂系よりも低鑄型強度となり、使用に適さない触媒である¹⁰²⁾。

b)有機スルホン酸触媒

全てのフラン樹脂に適用でき、特にフェノールホルムアルデヒドフルフリルアルコール樹脂系にも十分な接着力を発揮し、高鑄型強度の鑄型が造型可能で、代表的な有機スルホン酸は、オルトキシレンスルホン酸及びパラキシレンスルホン酸である。

しかしながら、フラン樹脂を硬化させる触媒力については硬化速度が硫酸触媒よりも劣るため、硫酸触媒と併用して使用される。

c)リン酸触媒

触媒中に硫黄原子を含まないため、注湯時に亜硫酸ガスの発生はない。

しかし、フェノールホルムアルデヒドフルフリルアルコール樹脂系には、フラン樹脂とリン酸触媒の相溶性が悪く、樹脂の脱水縮合反応が進むにつれ、リン酸触媒が硬化反応進行中の樹脂に溶け込むことが出来なくなり、リン酸触媒が分散した状態で硬化反応が完結する⁴⁵⁾。

その結果、砂同士を接着する樹脂硬化物の接着面積が低下し、尿素ホルムアルデヒドフルフリルアルコール樹脂系よりも低鑄型強度となり、使用に適さない触媒である¹⁰³⁾。

また、鑄型解体後、回収と再生処理をした再生砂に際しては鑄物砂中にリン酸根が残留し、そのリン酸根がアンモニアと反応して生成するリン酸アンモニウムによる鑄型強度の低下や鑄物ガス欠陥が懸念される⁴⁶⁾。

(4) 鑄物砂の影響

フラン樹脂の硬化速度および鑄型強度は砂の粒子径、微粉、pHおよび不純物（塩類、アルカリ成分、粘土分）の含有量に影響を受ける。

特にアルカリ成分は硬化触媒と反応して酸濃度を低下させるため、硬化反応速度低下を誘発し、抜型時間の遅延をもたらす。

従って、鑄物砂の特性が異なればフラン樹脂の硬化反応を進行させる状態にするまでの触媒の種類や量は異なり、アルカリ成分が多くなるにつれて酸の量が多く必要である。

このアルカリ成分との反応によって消費する酸の量を酸消費量と定義される。

フランノーベーク鑄型用の鑄物砂の適否は、酸消費量を測定することで判断可能であり、酸消費量が6~9ml/50g以上となると不適な鑄物砂となる¹⁰³⁾。

尚、フランノーベーク鑄型で鑄物砂として使用する珪砂新砂は、酸消費量が0ml/50gとなるのが一般的であり、酸消費量が6~9ml/50g以上の珪砂新砂は、不適の鑄物砂となる。

鑄物砂の酸消費量試験法（J A C T 鑄物砂の試験法 S - 4）¹⁰⁴⁾は、以下の通り。

a) 鑄物砂 50g を 300ml ビーカーに採取し、純水 50ml および 0.1mol/l 塩酸水溶液 50ml を加え 60 分攪拌する。

b) この液を濾過し、濾液 50ml を分取し 0.1mol/l 水酸化ナトリウム水溶液で pH7.0 となるまで滴定する。

c) 鑄物砂 50g を採取せず前述の操作を行う（空試験）

d) 酸消費量の算出方法

$$\text{酸消費量} = 2 \times (B - A) \times f$$

A : 本試験による 0.1mol/l NaOH の滴定量 (ml)

B : 空試験による 0.1mol/l NaOH の滴定量 (ml)

f : 0.1mol/l NaOH の力価

(5) 再生砂の影響

フランノーベーク鑄型における鑄型解体後に得られる回収砂を乾式研磨により処理された再生砂は、再生を繰り返すと鑄物砂中に樹脂硬化物や酸が蓄積される。

この蓄積量は、強熱減量としてあらわすことができ、強熱減量が増えるとガス発生量の増大や、鑄物ガス欠陥が発生する確率が高くなる。

そして、この強熱減量の測定は、熱分解や燃焼によって物質の質量変化を測定する。

鑄鉄における強熱減量は 2.5~3.0 質量%¹⁰⁵⁾、鑄鋼では 1.5~2.0 質量%¹⁰⁵⁾、非鉄では特に管理数値は設定されていない。

鋳物砂の強熱減量試験法（J A C T 鋳物砂の試験法 S - 2）¹⁰⁶⁾は、以下の通り。

JIS Z 2601 により遊離水分を除去した試料， 約 10g を坩堝に正確にはかりとり， 予め約 1,000°C に保った電気炉に蓋をして 15 分間入れ， 蓋を取って 45 分間強熱後， 坩堝を取り出し， デシケーター中で室温迄放冷後， 正確に質量をはかり， 次式により強熱減量を算出する。

$$\text{強熱減量 (質量\%)} = \frac{W1 - W2}{W1} \times 100$$

W1 強熱前の試料量 (g)

W2 強熱後の試料量 (g)

2. 3. 2 型工法におけるフランノーベーク鋳型の課題

型工法のフランノーベーク鋳型は， 硬化触媒に硫酸， 有機スルホン酸， リン酸の硬化触媒を適宜調整し， 適切な可使時間をオールシーズンコントロールすることで， 効率性の良い自硬性鋳型となっているが， 硫酸や有機スルホン酸に含有される硫黄元素に起因する亜硫酸ガスの発生や， リン酸に含有されるリン元素に起因する砂中の残留リンの問題がある。

上述の課題を解決するため， 1990 年代にフラン樹脂の硬化速度を向上させて， 使用する硬化触媒の酸価を低減させる技術が日本において開発された。

但し， 他の国において同様の研究は見当たらず， 硫酸， スルホン酸， リン酸を使用したフランノーベーク鋳型の注湯時の亜硫酸ガス発生の問題は， 鋳造工場に活性炭フィルターの設置による装置面での対応， 鋳型に残留するリンの問題は， 使用砂の廃棄割合を多くする対応， エステル硬化フェノールノーベーク鋳型への置換する対応で対処していると考えられる¹⁰⁷⁾。

開発技術は， フラン樹脂組成物を構成するフルフリルアルコールの他に 2,5-ビス(ヒドロキシメチル)フラン(BHMF)を併用したことである¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾。

比較のため， フルフリルアルコールと 2,5-ビス(ヒドロキシメチル)フラン(BHMF)の構造式を次の Fig.2.4 に示す。

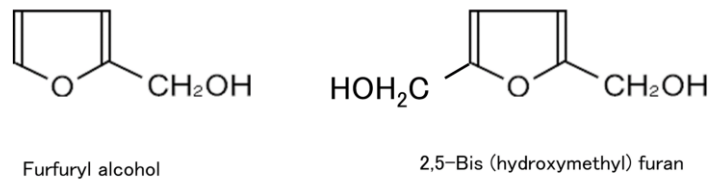


Fig.2.4 Structure of Furfuryl alcohol and 2,5-Bis (hydroxymethyl) furan.

この 2,5-ビス(ヒドロキシメチル)フラン(BHMF)は、フルフリルアルコールのメチロール基が一つに対し、メチロール基を二つ有することで反応性を高め、その結果、使用する硬化触媒の酸強度を下げることができ、硫黄の含有量を減らすことができる技術である。

その一方、硬化触媒に使用するリン酸については、従来フラン樹脂と同等量である。

こうしたことから、本技術をもってしても硬化剤中に硫黄が存在することから、従来よりもわずかに亜硫酸ガス低減ができたことに留まっている。

2. 3. 3 3D 積層造形有機鋳型の従来技術と課題

(1) レーザー式 3D 積層造形鋳型

3D 積層造形技術は、かつてはラピッドプロトタイプ (Rapid Prototyping, RP) と呼ばれ、3DCAD データを元に一層ずつ繰り返し積み上げて造形する方法⁵⁾⁻⁷⁾で、従来の加工プロセスの制約にとらわれず、複雑な三次元形状を一体で製作できるのが特徴である。

3DCAD データからの直接・迅速造形、複雑形状の一体成形等の特徴は、鋳造におけるいずれの段階の型においても有効である。

しかしながら、レーザー式 3D 積層造形鋳型における課題については、以下の通りである。

a) 積層するための鋳物砂は、珪砂と焼結法人工砂および火炎熔融法人工砂が適用可能で

あるが、熱容量の大きい熔融法人工砂はレーザー照射時の熱が砂に吸収されるため、樹脂の硬化不良を引き起こし、使用不可である。

b)珪砂と焼結法人工砂および火炎熔融法人工砂を使用する場合、フェノールノボラックタイプの樹脂を使用し、架橋剤にヘキサメチレンテトラミンを使用するレジンコーテッドサンドを製造する必要がある、工程に時間と手間がかかる。

c)レジンコーテッドサンドを積層し、レーザー照射を繰り返して造形した鋳型は、樹脂の硬化途上の状態であるが故に砂同士の接着力が低く、この状態で注湯すると、鋳型強度不足に起因する型割れが発生し易い。

それ故に、後工程として熱処理を行い、樹脂の完全硬化を行う必要がある。

完全硬化のためは、200°Cで5時間から10時間の熱処理を必要とするが、この熱処理により接着層の樹脂硬化物が十分に硬化し、注湯に耐え得る鋳型となる。

この熱処理を行う上で、硬化途上の樹脂硬化物は、熱により塑性変形し易い状態であり、その塑性変形を防止するため、鋳型を支える砂型のサポートが必須となる。

この砂型サポートも3D積層造形時に作製することから、歩留が低下する。

d)レーザー式3D積層造形の積層能力は、時間当たり2,500ccの積層造形能力であり、この造形速度では小物や試作品に限定され、量産品の鋳型造形は不可である。

e)レーザー式3D積層造形鋳型は、型工法のシェルモールド鋳型と同じフェノールノボラックタイプの樹脂で鋳物砂同士を接着しており、この樹脂硬化物が注湯時に熱分解してアンモニアやアルデヒド類、ベンゼン環を有する有機ガス等が発生し、これらのガスの臭気や鋳物ガス欠陥低減のためのガス抜き方案等が必要となる。

次の Fig.2.5 にフェノール樹脂の硬化反応を示す¹¹⁰⁾。

また、レーザー式3D積層造形用のプリンタは、ドイツのEOS社から製造されていたが、普及拡大出来ずプリンタの生産は終了している。

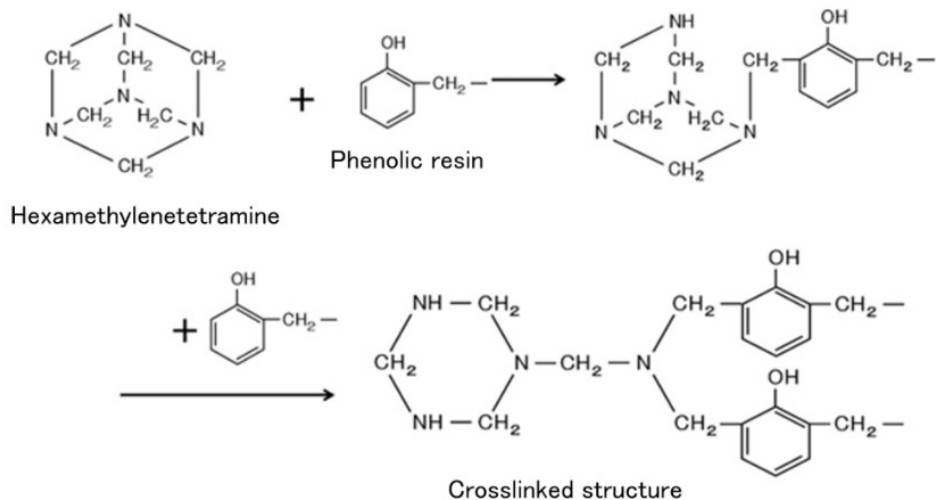


Fig.2.5 Crosslinking structure of phenol-formaldehyde resin.

(2) バインダジェット式 3D 積層造形鋳型

レーザー式 3D 積層造形鋳型の課題に対し、ドイツや米国ではバインダジェット式による 3D 積層造形自硬性鋳型の開発に着手し、液体触媒と珪砂を混合して積層し、そこにフランバインダをバインダジェットして鋳型を造形する 3D 積層造形フランノーベーク鋳型⁸⁾⁻¹⁰⁾を完成させた。

しかし、この 3D 積層造形フランノーベーク鋳型には以下の課題がある。

a)積層するための鋳物砂は、珪砂と液体触媒の混練砂であり、液体触媒の溶媒は水であり、その水による界面張力のため湿態砂となり、砂同士は凝集してしまう。

そのためリコート時にバイブレーションを加える必要があり、リコート時間も長くなると同時に装置の複雑化を招くと同時に、鋳型造形速度向上に不適な方法である。

b)珪砂以外に使用可能な鋳物砂は、表面凹凸のある焼結法人工砂のみで、他の熔融法人工砂や火炎熔融法人工砂では、形状が球形であること、表面が平滑であることから、液体触媒と混合した混練砂の流動性が極端に悪くなり、リコートできない¹¹¹⁾⁻¹¹³⁾。

c)使用鋳物砂は、珪砂と液体触媒を混合した混練砂であるため、造形後の鋳型の発掘作業時に鋳型に鋳物砂が張り付き、デパウダー性が悪く作業性に劣る。

d)フランバインダによるバインダジェット式 3D 積層造形鋳型は、フルフリルアルコールの純度の高く、窒素も含有しないバインダを使用し、有機スルホン酸を触媒として鋳物砂同士を接着しているものの、バインダ硬化物が注湯時に熱分解して亜硫酸ガスやフラン環を有する有機ガス等が発生し、これらのガスの臭気や鋳物ガス欠陥低減のためのガス抜き方案等が必要となる。

また、鋳物を取り出したの鋳型は、鋳物砂の粒子径が細かいことから、リサイクルされず殆どの場合廃棄されている。

次に、フランバインダを使用したバインダジェット式 3D 積層造形鋳型におけるバインダの硬化反応¹¹⁴⁾を次の Fig.2.6 から Fig.2.8 に示す。

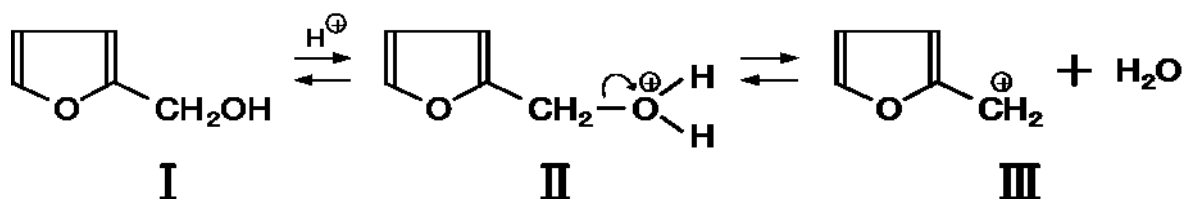


Fig.2.6 Generation of the carbocation in an acidic region.

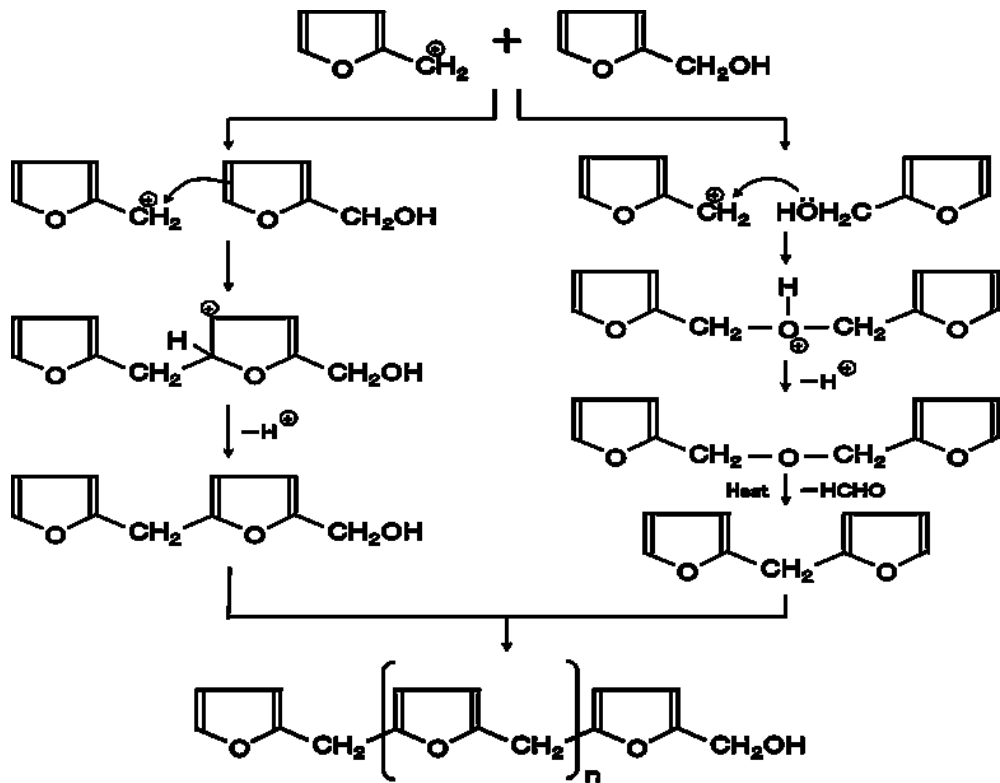


Fig.2.7 Generation of methylene bond.

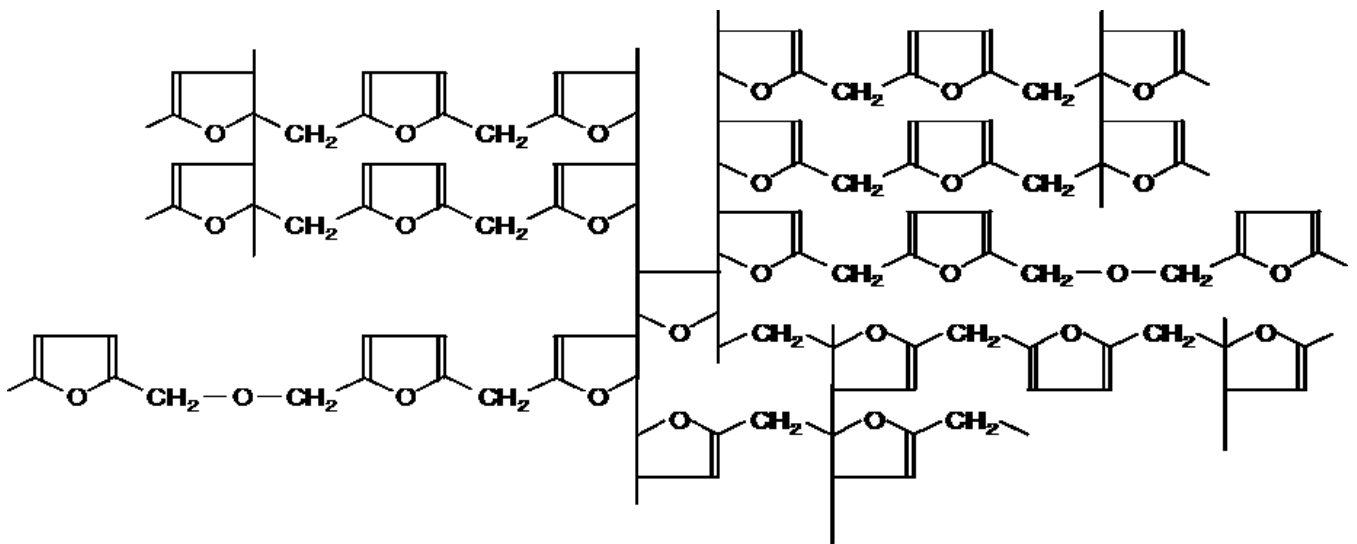


Fig.2.8 Three dimensional crosslinking structure.

硬化反応は、 Fig.2.6 に示す通りフルフリルアルコールのフラン環 2 位についているメチロール基 (-CH₂OH) の O 原子は、酸性域に存在するプロトン (H⁺) を引き寄せ、正電荷を帯びる。その後、C-O 間で結合が切れ、カルボカチオンが生成する。

このカルボカチオンは電子欠乏状態であり， Fig.2.7 に示す通りフラン環 5 位の水素と脱水によるメチレン結合， メチロール基同士の脱水縮合によるメチレン結合により高分子化が進行する．

次に， Fig.2.8 に示す通りフラン環の開裂によるレブリン酸構造の生成等の反応が爆発的に進行し， 三次元架橋構造へと成長する．

このようにフランバインダの硬化反応が進み， バインダジェット式 3D 積層造形鋳型が造形されるが， 初期強度の更なる向上とベーニング欠陥低減のために高耐火度で低線膨張率の人工砂使用を可能とする技術開発が必要不可欠である．

2. 3. 4 3D 積層造形無機自硬性鋳型の従来技術と課題

3D 積層造形無機自硬性鋳型で実用化されている技術は， 先ず石膏を主体とした無機粉末に水溶性高分子材料と界面活性剤を配合した水を吐出することで自硬性完結する 3D 積層造形無機自硬性鋳型¹¹⁾¹²⁾がある．

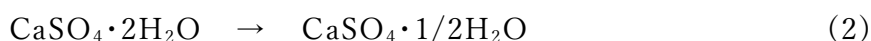
このような石膏を主体とした無機粉末の大部分は， 硫酸カルシウムが占めることとなり， 石膏も化学組成からいくつかの種類に分類される．

化学組成から二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， 原料石膏， 結晶石膏狭義一石膏)， 半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ， 焼石膏)， および無水石膏 (CaSO_4 ， 硬石膏) の三種類に分類され， その鋳型用石膏の水和による凝固硬化¹¹⁵⁾については， 次式の通りである．

常温 (20°C 付近)



120°C 付近



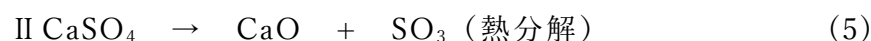
200°C 付近



400°C 付近



1,200°C 付近



石膏は、このような状態変化による構造となり、造形された鋳型は通気性がなく、鋳型の大部分が硫酸カルシウムで占められており、その硫酸カルシウムの分解により亜硫酸ガスを放出する約 1,200°C を超える温度領域において、鋳物ガス欠陥、浸硫、ダクタイル鋳鉄における球状化阻害等、鋳造欠陥が多発するため、鋳型乾燥によるガス欠陥対策により一定の改善は見られるものの、鋳造品は小物に限られる¹¹⁶⁾。

こうした 3D 積層造形無機自硬性鋳型で造形された石膏鋳型には、前述の問題があることから、石膏粉末とアルミナセメントを混合した無機粉末を水溶性高分子材料と界面活性剤を配合した水で 3D 積層造形し、3D 積層造形無機自硬性鋳型とし、ダクタイル鋳鉄における球状化阻害を無くして鉄鋳物への適応を可能としている¹¹⁷⁾。

しかし、造形チャンバーが小さく、鋳型崩壊性も悪く、鋳造した鋳型は廃棄となり、鋳物砂の砂再生は不可である。

2. 4 鋳造品への自硬性鋳型拡大のための課題

前節で解説したように、鋳造品への自硬性鋳型の適用は、1950 年代に始まったが、鋳型の生産効率や砂再生性を向上させるため、無機自硬性鋳型から有機自硬性鋳型へと移行し、鋳型を構成する鋳物砂も、一般的な珪砂、高耐火度のジルコン砂やクロマイト砂を組み合わせる方法から人工砂へと移行して来た。

このような状況の中、自硬性鋳型の主力となっているフランノーベーク鋳型において、型工法では更なる鋳型強度発現の向上や注湯時の亜硫酸ガスの低減による作業環境の改善が課題となっている。

また、3D 積層造形フランノーベーク鋳型においては、プロセスとしての有効性を最大限に活用し、複雑形状の鋳型を高速・大型の 3D 積層造形によって鋳型の生産性を向上させることが課題となっている。

更には、鋳造業界からの強い要望であるゼロエミッションに基づく作業環境改善や鋳造時の有機ガスに起因する鋳物低減に有効とされる無機バインダを使用した 3D 積層造形を実現が望まれていることから、現在までの課題として以下の 5 つを考える。

(1) 型工法におけるフランノーベーク鋳型は、硫酸、有機スルホン酸が主体とした硬化触媒であり、注湯時の亜硫酸ガス低減の他、鋳鋼鋳物の割れ欠陥対策やダクタイ

ル鉄の球状化阻害対策のため、リン酸を併用して使用する技術がある。

しかし、鋳物砂中にリンが蓄積する蓄リンの問題が発生し、そのリンがフラン樹脂を構成する尿素樹脂由来で発生するアンモニアと反応してリン酸アンモニウムが生成、このリン酸アンモニウムによる鋳型強度の低下や鋳物ガス欠陥の誘発があり⁴⁶⁾、これを解決するため、リン酸触媒を使用せず、鋳型の強度発現向上と注湯時の亜硫酸ガスを低減させる技術開発が必要不可欠である。

(2) 3D 積層造形フランノーベーク鋳型は、バインダの主成分であるフルフリルアルコールが低粘度、低表面張力の物理的性質を持ち、更に酸触媒にてフルフリルアルコールのモノマーのみで高分子化が進行して三次元架橋構造（ゲル化）となり、この作用によって砂同士の接着が進行し、鋳型が造形できることから、ドイツや米国ではフルフリルアルコールを主体としたバインダジェットによる 3D 積層造形鋳型とする研究が進められてきた。

その結果、ドイツの Voxeljet 社、米国の Ex One 社の両社が珪砂に液体酸触媒を混合してリコートし、フルフリルアルコールを主体とするバインダを一層毎に吐出して、バインダの自硬性完結により鋳型を造形する 3D 積層造形鋳型を完成させたが、使用する鋳物砂が珪砂であり、3D 積層造形後の鋳型は、線膨張率の大きい鋳型となるため、ベーニング欠陥を誘発し易い。

このベーニング欠陥を低減させるには、高耐火度で低い線膨張率の人工砂使用が必要不可欠である¹¹¹⁾⁻¹¹³⁾。

また、鋳型の生産性向上のために更なる高速・大型の 3D 積層造形を可能とする造形技術開発¹¹⁸⁾も必要不可欠であり、ドイツや米国においても高速・大型の 3D プリンタの開発が進められている。

(3) 3D 積層造形法における無機自硬性鋳型は、石膏やセメントを積層し、高分子材料を含む水をバインダジェットすることで 3D 積層造形鋳型としているものの、造形速度が遅く、更に造形チャンバーが小さいこと、3D 積層造形により作製した鋳型の通気性がなく、鉄の融点以上の高融点鋳物においては、石膏の熱分解による亜硫酸ガスによって鋳物ガス欠陥を多発させてしまうことから¹¹⁶⁾¹¹⁷⁾、鋳型の生産性向上と有害ガ

スの発生がない 3D 積層造形無機自硬性鋳型を可能とする技術が必要不可欠である。

(4) 有機バインダで 3D 積層造形を行い、その後有機バインダを焼失させて無機鋳型とする技術が韓国で開発されているものの製造工程数が多く、造形チャンバーが小さいことから、3D 積層造形フランノーベーク鋳型に無機バインダを含浸し、焼成により有機バインダを焼失させて有害ガスの発生がない無機鋳型とすれば、鋳型の適用範囲が拡大することから、含浸・置換を可能とする技術が必要不可欠である。

(5) 焼結法人工砂を使用した 3D 積層造形フランノーベーク鋳型の実用化が進む中で、鋳造後の鋳型を解体して得られる回収砂が再利用されずに廃棄されている。

こうした再利用されず産廃として廃棄している現状を、産廃として廃棄せず再利用を目的とした熱再生処理によるリサイクルが試みられている。

しかしながら、熱再生された再生砂は、砂の種類によって異なるが、熱履歴を受けて砂表面に化学変化が生じる場合がある。

化学変化が生じると、砂表面の化学組成が新砂と異なり、アルカリ性物質の化合物が砂表面に生成することもある。

また、砂再生時の摩擦研磨によって形状が変化する場合や、水分が砂表面に吸着又は放出して水分量に変化する物理的変化も生じる場合もある。

そのため、JACT 試験法には、前述の化学的及び物理的変化を鋳物砂の測定法として定め、粒度、水分、強熱減量、pH、酸消費量を測定し鋳物砂の性状を管理するのが一般的である。

更に本章の研究では、純水と熱再生した鋳物砂を混合して抽出した水溶液の ICP 分析による元素解析を行い、熱履歴により鋳物砂表面にアルカリ性物質が生成した痕跡があるか否かも調査し、アルカリ性物質が生成した場合には、フランバインダを硬化させる酸触媒の触媒作用が中和により酸強度の低下するため、このような化学変化を生じてもフランバインダを硬化させる触媒作用を有する固体触媒の探索と、探索した固体触媒を被覆するコーテッド技術の開発が必要不可欠である。

2. 5 本研究の目的

2. 4 節で解説した課題を解決して、フランノーベーク鑄型の鑄型強度（圧縮強さ）の向上と、注湯時の亜硫酸ガスの低減、3D 積層造形自硬性鑄型の高速・大型の3D 積層造形が可能となる造形プロセスの確立、3D 積層造形鑄型が中子に使用される場合には曲げ強さの向上、更に低線膨張率鑄型によるベーニング欠陥低減、注湯時に有害ガスが発生しない無機鑄型プロセスの確立、3D 積層造形鑄型の注湯後の砂再生技術の確立に向けた研究開発を遂行した。

第3章は、型工法のフランノーベーク鑄型において、硬化触媒に使用する硫酸の使用量増大やリン酸を併用することなく、迅速に抜型に必要とされる圧縮強さ 1MPa 以上の鑄型強度が得られ、且つ注湯時に発生する亜硫酸ガスの低減、再生砂の蓄リンのない鑄物砂を目的に、研究開発を遂行した。

第4章は、固体触媒コーテッドサンドの開発によるフランバインダのバインダジェットによる高速・量産化3D 積層造形技術は、高耐火度と低線膨張率の人工砂を使用しても、良好な流動性を示す固体触媒コーテッドサンドの開発であり、フランバインダをバインダジェットした際には、従来法よりも鑄型強度発現の向上と、低線膨張率鑄型によるベーニング欠陥が低減されることを目的に、研究開発を遂行した。

第5章は、3D 積層造形フランノーベーク鑄型から造形や注湯時に有害性のガスが発生し、作業環境を悪化させている課題に対し、造形時や注湯時の有害ガス低減若しくは撲滅に向け、珪酸ナトリウムを焼結法人工砂に被覆し、エステル水溶液の吐出によりシリカゲルを生成させて鑄物砂同士を粘結させることで自硬性完結可能な3D 積層造形自硬性鑄型を開発すれば、注湯時の有害ガスの発生が無くなり、低線膨張率鑄型によるベーニング欠陥低減を目的とし、研究開発を遂行した。

第6章は、有機バインダで3D 積層造形を行い、その後有機バインダを焼失させて無機鑄型とする技術が韓国で開発されているものの製造工程数が多く、造形チャンバーが小さいことから、3D 積層造形フランノーベーク鑄型に無機バインダとしてリン酸

塩と硫酸塩の水溶液を含浸し、その後焼成によりフランバインダを焼失させると同時に、リン酸塩の重合による架橋ネットワークを生成させて無機鑄型に置換すれば、注湯時における鑄型からのガス発生が殆どなく、硫酸塩の効果で鑄型崩壊性も確保と、低線膨張率鑄型によりベーニング欠陥低減を目的に、研究開発を遂行した。

第7章は、実用化が進む3D積層造形フランノーベーク鑄型は、鑄造後に廃棄されている現状を、鑄型を解体して再生砂としてリサイクルし、その再生砂を使用しても十分な鑄型強度が得られる循環型3D積層造形フランノーベーク鑄型を開発する研究開発である。

砂再生方法の検証と再生砂特性の検証を実施し、再生砂を使用しても触媒作用が十分に発揮する固体触媒を開発すれば、バインダの迅速硬化が可能となる3D積層造形フランノーベーク鑄型となり、及び低線膨張率鑄型によるベーニング欠陥低減を目的に、研究開発を遂行した。

2.6 本論文の構成

本論文は以下に示す8章で構成されている

第1章 本研究の社会的背景

序論として本研究の社会的背景を述べる。

第2章 従来の研究開発と本研究の目的

研究の対象とする自硬性鑄型の現状と課題、および本分野における従来の研究を説明した上で、本研究の目的を示す。

第3章 複分解反応利用によるフランノーベーク鑄型の亜硫酸ガス低減

型工法によるフランノーベーク鑄型の環境改善と鑄型特性向上のため、複分解反応を利用して触媒作用向上と注湯時の亜硫酸ガス低減を目的とした研究開発である。

第4章 焼結法により作製された人工砂の固体触媒コーテッドサンドによる 3D 積層造形フランノーベーク鑄型の積層造形技術

焼結法人工砂に固体有機酸を被覆したコーテッドサンドによる 3D 積層造形フランノーベーク鑄型技術により，時間当たり 10 万 cc の 3D 積層造形と未硬化砂の再利用，低線膨張率鑄型によるベーニング欠陥低減を目的とした研究開発である。

第5章 無機バイндаコートした球状人工砂の積層性と鑄型特性

焼結法人工砂に珪酸ナトリウムを被覆したコーテッドサンドとし，エステル水溶液を吐出する 3D 積層造形自硬性無機鑄型とすれば，バイндаの硬化速度向上，造形サイズも時間当たり 1 万 cc が可能となり，低線膨張率鑄型によるベーニング欠陥低減を目的とした研究開発である。

第6章 3D 積層造形フランノーベーク鑄型からリン酸塩と硫酸塩を用いて置換して製作した無機鑄型とその特性

3D 積層造形フランノーベーク鑄型にリン酸塩と硫酸塩を併用した無機バイнда水溶液を含浸させて，焼成と同時にリン酸塩を高分子化させて無機バイндаによる接着層を形成させて無機鑄型とすれば，鑄造時に有害ガスの発生がなく，低線膨張率鑄型によるベーニング欠陥低減を目的とした研究開発である。

第7章 熱再生砂を使用した 3D 積層造形フランノーベーク鑄型の固体触媒による強度改善

鑄造後に鑄型を解体し熱再生した焼結法人工砂を使用しても，十分な触媒作用に優れた新たな固体触媒が開発できれば，鑄型強度発現に優れた 3D 積層造形フランノーベーク鑄型と，低線膨張率鑄型によるベーニング欠陥低減を目的とした研究開発である。

第8章 総括

章の研究で得られた知見を総括した。

尚，文献調査は，鑄造工学，鑄造工学講演概要集，素形材，鑄造ジャーナル，鑄鋼と鍛鋼，日本鑄造技術協会 鑄型造型法，Modern Casting，AFS Transaction，Foundry，Foundry Trade Journal，Giesserei，Chemical Binders in Foundry，JP-NET，Google Patents，特許情報プラットフォーム，SciFinder，Scopus，Web of science，Google Scholar，Science Direct による調査を各章で行っている。

参考文献

- 1) Herman. Hersh: : U.S. Patent, US2437955, (1948)
- 2) David D Watson, Lloyd H Brown, Kenneth J Siegfried: : U.S. Patent, US3020609, (1960)
- 3) L. H. Brown, D. S. P. Eftax : U.S. Patent, US3734936, (1971)
- 4) 神戸理化学工業株式会社編 : XFURAN GUIDE(神戸理化学工業),(1980),2
- 5) Massachusetts Institute of Technology: U.S. Patent US5204055A, (1989)
- 6) H. L. Marcus, D. L. Bourell: U.S. Patent US5182170, (1991)
- 7) EOS GmbH Electro Optical Systems: Germany Patent DE19846478, (1998)
- 8) R. Hochsmann, I. Ederer: U.S. Patent US8506870B2, (2008)
- 9) R. Hochsmann, I. Ederer: European Patent, EP1268165, (2008)
- 10) エーデラー・インゴ, ホオスマン・ライナー: 特許第 4785333 号, (2011)
- 11) Emanuel M. Sachs, John S. Haggerty, Michael J. Cima, Paul A. Williams: US5204055A, (1989)
- 12) ブレット, ジェームズ・エフ, アンダーソン, ティモシー・シー, ラッセル, デービッド・ビー : 特許第 4907766 号(日本国特許), (2012)
- 13) Hyun-Hee Choi, Eun-Hee Kim, Hye-Yeong Park, Geun-Ho Cho : July 2017 Surface and Coatings Technology 332
- 14) Recent Advances in Binder Science boost Conference, Foundry Trade Journal, (1986), 23
- 15) 日本鑄造技術協会編 : 第 4 版鑄型造型法(日本鑄造技術協会),(1996), 109
- 16) 日本鑄造技術協会編 : 第 4 版鑄型造型法(日本鑄造技術協会),(1996), 130
- 17) Yamamoto, Osamu; Yamada, Hiroyuki; Saito, Masahiro : Imono (1978), 50(10), 600-4
- 18) Noguchi, Hiroshi; Matsui, Susumu; Katae, Takayuki : Imono (1980), 52(6), 362-7
- 19) Yamamoto, Osamu; Aoki, Shuzo; Saito, Masahiro, : Imono (1980), 52(7), 405-10
- 20) Watanabe, Teishiro; Matsuoka, Koji; Satake, Toshiyuki; Jahami, Yoshimine; Suzuki, Kenji; Iwato, Kenji, : Technical Review - Mitsubishi Heavy Industries (1980), 17(1), 39-45

- 21) Guo, Lingjun; Wang, Yang, : Zhuzao Jishu (1995), (4), 13-15
- 22) Baek, Ko Kil; Choi, Yang Jin; Hwang, Kyo Hyun : Chawon Risaikring (1996), 5(1), 21-28
- 23) Deren, M.; Lucarz, M.; Roczniak, A.; Kmita, A., : Archives of Foundry Engineering (2017), 17(4), 43-46
- 24) J. Kamińska, E. Basińska, M. Angrecki, A. Palm : December 2018 Archives of Metallurgy and Materials 63(4):1843-1846
- 25) J. Kamińska, E. Basińska, M. Angrecki, A. Palm : December 2018 Archives of Metallurgy and Materials 63(4):1843-1846
- 26) S. Puzio, M. Angrecki, A. Łoś, : Published in Archives of Metallurgy and... 20 July 2023
- 27) Levelink, H. G.; Julien, F. P. M. A. : Gieterij (1977), 11(4), 5-10
- 28) Noguchi, Hiroshi; Matsui, Susumu; Katae, Takayuki : Imono (1980), 52(6), 362-7
- 29) J.-J. Liang, G.-S. Tsay : January 2010 Sustainable Environment Research 20(2):115-125
- 30) Mariusz Holtzer, Michał Kubecki, Rafał Dańko : February 2013, I:10.1002/9781118663448.ch77
- 31) Haifeng Zhang, Hongqing Zhao, Kuo Zheng, Xiangyu li : April 2013 Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 116(1):373-381
- 32) Mariusz Holtzer, Artur Bobrowski, Angelika Kmita : May 2014 Metalurgija 53(4):451-454
- 33) Sylwia Żymankowska-Kumon : January 2015 Metalurgija 4(4):607-610
- 34) Holtzer, Mariusz; Danko, Rafal; Kmita, Angelika : Water, Air, & Soil Pollution (2016), 227(1), 1-12
- 35) Mariusz Holtzer, Sylwia Żymankowska : December 2015 China Foundry 44612(6)
- 36) Shailee Ghanshyambhai Acharya, Jeetendrakumar Arjunbhai Vadher, Prakash Kanjariya : January 2016 Archives of Foundry Engineering 16(3)
- 37) Laurentiu Nasta, Shian Jia, Mihaela N. Nastac, Robert Wood : February 2016 International Journal of Cast Metals Research 29(4)

- 38) Mariusz Holtzer, Angelika Kmita, Sylwia Żymankowska-Kumon, Artur Bobrowski :
March 2016 Archives of Foundry Engineering 16(1)
- 39) Sylwia Żymankowska-Kumon, Artur Bobrowski, Beata Grabowska : June
2016 Archives of Foundry Engineering 16(4)
- 40) Mizuki, T., Kanno, T. : International Journal of Metalcasting, 12(4), pp. 772–778
- 41) Holtzer, Mariusz, Danko, Rafal, Kmita, Angelika : Materials (2020), 13(19), 4395
- 42) 波多野登 : 鋳物(日本鋳物協会)66,(1994),521
- 43) A. D. Morgan and E. W. Fasham : BCIRA Report 1127, (1973)
- 44) Levelink, H. G.; Julien, F. P. M. A. : Gieterij (1977), 11(4), 5-10
- 45) 神戸理化学工業株式会社編 : フラン樹脂鋳型結合状態の観察(神戸理化学工業), (1977), 10
- 46) R. Wooton, T. D. Law and A. Scrim Shire : The British Foundryman 70, (1977), 104
- 47) Liu, Dang-ku, Cui, Feng : Xiandai Zhutie (2012), 32(3), 61-64
- 48) Danko, R., Holtzer, M., Gorny, M., Zymankowska-Kumon, S. : Journal of Materials Engineering and Performance (2013), 22(11), 3592-3600
- 49) Danko, Rafal, Gorny, Marcin, Holtzer, Mariusz, Zymankowska-Kumon, Sylwia : ISIJ International (2014), 54(6), 1288-1293
- 50) Vasková, I., Hrubovčáková, M., Malik, J., Eperješi, Š. : Archives of Metallurgy and Materials (2014), 59(3), pp. 1037–1040
- 51) Xiu, Kun; Wang, Cheng-gang, Wu, Jing-bo; Bi, Yong : Zhuzao (2014), 63(6), 599-603, 607
- 52) ピーター・ハーバード・リチャード・ブライアン・レモン, ジェフレイ・ダビッド・レイルトン, デレック・ウィリアム・ベイカー, 特開昭 58-154433(日本国特許出願), (1983)
- 53) P. H. R. B. Lemon, J. D. Railton, D. W. Baker, V. J. Coppock: US Patent, USRE32812E, (1988)
- 54) Lemon, P. H. R. B. : International Journal of Materials & Product Technology (1990), 5(1), 25-55
- 55) 日本鋳造技術協会編 : 第 4 版鋳型造型法(日本鋳造技術協会), (1996), 152
- 56) J. Robins: US Patent, US3409579A, (1966)

- 57)日本鑄造技術協會編：第4版鑄造型法(日本鑄造技術協會),(1996),120
- 58)日本鑄造技術協會編：第4版鑄造型法(日本鑄造技術協會),(1996),127
- 59)波多野登：鑄物(日本鑄物協會)66,(1994),522
- 60)伊豆井省三：鑄造工学(日本鑄造工学会)72,(2000),795
- 61)Andre Knop, Louis A. Pilato: Phenolic Resins, (1960),257
- 62) Leidel, D. S. : Transactions of the American Foundrymen's Society (1985), 93, 429-34
- 63)Ashton, Michael Cornelius : South Africa, ZA8500694 A 1985-09-25
- 64)Fan, Zitian; Zhang, Daozeng; Huang, Youmou, Zhuzao : Jishu (1993), (6), 43-6
- 65)Toussaint, Philippe Marie; Queval, Patrick Robert; Geraedts, Johannes-Aldolf-Jacobus; Caumont, Jacques Andre, : World Intellectual Property Organization, WO9426439 A1 1994-11-24
- 66)Dopp, Reinhard; Alekassir, Abdolkarim; Xiao, Bo, Nowoczesne Technologie Odlewnicze--Ochrona Srodowiska, Miedzynarodowa Konferencja, : Krakow, Sept. 6-8, 1995 (1995), 7-15
- 67)Fan, Zitian; Zhang, Daozeng; Huang, Youmou, : Zhuzao (1995), (3), 15-19
- 68)Wang, Hongyu, Zhongguo Zhuzao Zhuangbei Yu : Jishu (1999), (3), 37-39
- 69)Pezarski, Franciszek; Smoluchowska, Elzbieta; Izdebska-Szanda, Irena, Krzepnicie Metali i : Stopow (1999), 41, 123-128
- 70)Fan, Zitian; Huang, Naiyu; Liu, Hongyong; Luo, Biquan, : Zhuzao (2000), 49(10), 773-775
- 71)Fan, Zitian; Huang, Naiyu; Wang, Huafang; Dong, Xuanpu, : China Foundry (2005), 2(1), 38-43
- 72)Liu, Jun; Fan, Zitian; Wang, Jina : Zhuzao (2006), 55(12), 1287-1290
- 73)Jelinek, Petr; Miksovsky, Frantisek; Zizka, Ivo; Marko, Ervin; Heczko, Stanislav; Kachlir, Antonin, : Slevarenstvi (2007), 55(10), 459-465
- 74)Fan, Zitian; Wang, Jina; Liu, Jun, : Zhuzao (2007), 56(11), 1203-1206
- 75)Wan, Ren-fang; Xiong, Ying : Xiandai Zhutie (2009), 29(6), 18-23
- 76)Wang, Jina; Fan, Zitian; Zhang, Huiming : Zhuzao (2009), 58(1), 67-70

- 77)Zhang, Puqing; Sun, Qingzhou; Zhao, Zhongkui; Liu, Xijun, : Zhuzao Jishu (2010), 31(8), 1051-1053
- 78)Long, Wei; Fan, Zi-tian; Li, Guo-na, : Zhuzao (2012), 61(12), 1397-1400
- 79)Sun, Qingzhou; Du, Hang; Zhang, Puqing; Zhao, Zhongkui; Yan, Jingguang, : Advanced Materials Research (Durnten-Zurich, Switzerland) (2014), 1004-1005, 1008-1012
- 80)Tang, Ling-bo; Lu, Ji-jun; Tan, Yuan-you; Wen, Xiang-dong; Wang, Hua-fang, : Zhuzao (2016), 65(1), 49-51
- 81)Yin, Haijun; Bao, Yuchong; Feng, Junlong; Qin, Shener, : China, CN110405136 A 2019-11-05
- 82)Lu, Jijun; Yang, Kaisheng; Xu, Zili; Yu, Lianqing; Lu, Xin; Li, Jichang : China, CN110523917 A 2019-12-03
- 83)Lu, Jijun; Li, Jichang; Xu, Zili; Yu, Lianqing; Lu, Xin; Yang, Kaisheng : China, CN110640080 A 2020-01-03
- 84)Tang, Ling-bo; Lu, Ji-jun; Tan, Yuan-you; Wen, Xiang-dong; Wang, Hua-fang, : Zhuzao (2016), 65(1), 49-51
- 85)Lu, Jijun; Yang, Kaisheng; Xu, Zili; Yu, Lianqing; Lu, Xin; Li, Jichang, : World Intellectual Property Organization, WO2021047487 A1 2021-03-18
- 86)Yin, Haijun; Bao, Yuchong; Feng, Junlong; Qin, Shener, : China, CN110405136 A 2019-11-05
- 87)Lu, Jijun; Yang, Kaisheng; Xu, Zili; Yu, Lianqing; Lu, Xin; Li, Jichang : China, CN110523917 A 2019-12-03
- 88)Lu, Jijun; Li, Jichang; Xu, Zili; Yu, Lianqing; Lu, Xin; Yang, Kaisheng : China, CN110640080 A 2020-01-03
- 89)Tang, Ling-bo; Lu, Ji-jun; Tan, Yuan-you; Wen, Xiang-dong; Wang, Hua-fang, : Zhuzao (2016), 65(1), 49-51
- 90)中小企業事業団編：鋳型および鋳型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),79
- 91)日本鋳造技術協会編：第4版鋳型造型法(日本鋳造技術協会),(1996),322

- 92) Hatton, W. L. S., Cross, S.: Chemical Binders — the Supplier's Point of View. In: Chemical Binders in Foundries, BICRA, Birmingham, (1976), 257
- 93) 永井康弘, 伊藤智幸: 鋳鋼と鍛鋼(日本鋳鍛鋼会) 528, (2008), 69
- 94) 永井康弘: 鋳鋼と鍛鋼(日本鋳鍛鋼会) 533, (2010), 49
- 95) 永井康弘: 粉体技術(粉体工業技術協会) 6, (2014), 22
- 96) 黒川豊, 上林仁司, 市岡雅義, 太田英明, 三宅秀和: 鋳造工学(日本鋳造工学会) 74, (2002), 298
- 97) 永井康弘: 鋳造工学(日本鋳造工学会) 82, (2010), 755
- 98) 永井康弘: 鋳造工学(日本鋳造工学会) 92, (2020), 670
- 99) 中小企業事業団編: 鋳型および鋳型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部), (1999), 82
- 100) 永井康弘: 鋳造工学(日本鋳造工学会) 94, (2022), 730
- 101) 神戸理化学工業株式会社編: XFURAN GUIDE(神戸理化学工業), (1980), 4
- 102) 鋳造技術普及協会編: 鋳型造型法概説(鋳造技術普及協会), (1981), 107
- 103) 神戸理化学工業株式会社編: XFURAN GUIDE(神戸理化学工業), (1980), 5
- 104) 中小企業事業団編: 鋳型および鋳型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部), (1999), 6
- 105) 神戸理化学工業株式会社編: XFURAN GUIDE(神戸理化学工業), (1980), 6
- 106) 中小企業事業団編: 鋳型および鋳型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部), (1999), 2
- 107) D. Ghosh: Published in Archives of Foundry... 8 May 2023, Materials Science, Engineering
- 108) 木内一彦, 中井茂夫, 酒井満, 野村真也: 特許第 2784715 号(日本国特許), (1998)
- 109) 木内一彦: 日本鋳造技術協会春季大会講演要旨, (1996), 6
- 110) 共立出版株式会社編: 高分子材料設計(共立出版), (1981), 112
- 111) 林健一, 福田葉椰, 富田祐輔, 駒井貴志, 漆畑雄亮, 小林俊文: 日本鋳造工学会第 161 回全国大会講演概要集(2012), 92
- 112) 福田葉椰, 林健一, 駒井貴志, 漆畑雄亮, 富田祐輔: 特許第 5249447 号(日本国特許), (2013)

- 113)富田祐輔,櫻井佑介,藤井英俊：特許第 7061935 号(日本国特許),(2022)
- 114)日本鑄造技術協会編：第 4 版鑄型造型法(日本鑄造技術協会)(1996),131
- 115)日本鑄造技術協会編：第 4 版鑄型造型法(日本鑄造技術協会)(1996),259
- 116)戸羽篤也,稲野浩行,平野繁樹,八幡一宏,小川貴行：日本鑄造工学会第 159 回全国大会講演概要集(2011),146
- 117)扇嘉史,小川洋二,谷村充,中崎豪士,内田俊一郎,戸羽篤也,鈴木逸人：日本鑄造工学会第 167 回全国大会講演概要集,(2015),140
- 118)岡根利光,吉田誠,神戸洋史,大場好一,永井康弘,小岩井修二,戸羽篤也,兼吉高宏：鑄造工学(日本鑄造工学会)90,(2018),266

第3章 複分解反応利用によるフランノーベーク鑄型の亜硫酸ガス低減

3.1 緒言

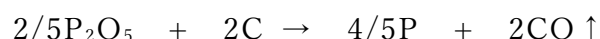
フランノーベーク鑄型は鑄型強度に優れ、砂再生性も良好であることから鑄物製品全般に広く使用されている¹⁾⁻⁵⁾。

しかしながら、硬化触媒に硫酸(H₂SO₄)、オルトキシレンスルホン酸及びパラキシレンスルホン酸[(CH₃)₂(C₆H₃)SO₃H]等の液体の強酸が必要であるため、注湯時に亜硫酸ガス(以下、SO_xと称す)の発生が避けられず作業環境を悪化させている⁶⁾⁷⁾。

また、鑄型によっては注湯時にSO_xが環境基準≦2質量ppm⁸⁾を上回る場合もある。その対策として、リン酸(H₃PO₄)を硬化触媒に用いれば、SO_xの発生は無い。

しかし、再生砂中への五酸化ニリンの状態が蓄積が生じ、フラン樹脂中の尿素樹脂から遊離されるアンモニアとリンが反応してリン酸アンモニウム[(NH₄)₃PO₄]が生成し、これに起因するガス欠陥が懸念されている⁹⁾¹⁰⁾。

また、再生砂の再生回数の増加に伴い、強熱減量値が一定であってもリンの蓄積が増加することも報告されており、その蓄リンが五酸化ニリンの状態が蓄積されて、塗型剤中の黒鉛や再生砂中の残留炭素と次式に示す還元反応により、一酸化炭素が発生し、その一酸化炭素による鑄物ガス欠陥(アバタ欠陥)が発生することも報告されている¹¹⁾。



酸価の観点からすると、塩化水素(HCl)を水に溶解させた塩酸が最も硬化速度の速い触媒であり、硫黄(S)も含有しないものの、常温で塩化水素の揮発が発生するために、安全な保管が出来ず、作業環境も悪化することから鑄物工場での使用に適さない。

そこで、本章の研究では複分解反応を利用して、硬化触媒として最適な硫酸を使用しつつ、SO_xの発生を防止あるいは大幅に削減させることを目的に、新しいフラン樹脂を開発した。

開発フラン樹脂には、塩化物として塩化カルシウムを添加し、SO_xと発生源である硫酸よりも、熱分解温度の高い硫酸塩に変換する機能を持たせた¹²⁾¹³⁾。

開発フラン樹脂中の塩化カルシウムと一般的に触媒として使用される硫酸とが複分解反応し、硫酸カルシウムと塩化水素(HCl)を生成する。

但し、この反応系は水の存在下であるため、塩化水素は水に溶解し塩酸となり、この塩酸は、直ぐに触媒としてフラン樹脂の硬化触媒として作用する。

開発フラン樹脂を大型鋳鉄・鋳鋼鋳型に適用して、注湯後のSO_x発生量を測定し、その効果の確認を行った。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 フラン樹脂用硬化触媒の概要

フランノーベーク鋳型に用いられる硬化触媒は、硫酸、リン酸、オルトキシレンスルホン酸及びパラキシレンスルホン酸等である。

(1) 硫酸 (H₂SO₄)

フランノーベーク鋳型で使用されている硬化触媒中、最も酸価が高く硬化反応が最も速く進行するが、注湯時に硫酸の分解によるSO_xが発生する。

(2) リン酸 (H₃PO₄)

フランノーベーク鋳型で使用されている硬化触媒中、中速域の硬化剤であり、硫黄分を含まないことから注湯時にSO_xの発生はない。

(3) オルトキシレンスルホン酸及びパラキシレンスルホン酸 [(CH₃)₂(C₆H₃)SO₃H]

フランノーベーク鋳型で使用されている硬化触媒中、低速域の硬化触媒であり、硫酸と同様に硫黄分を含み、注湯時にSO_xの発生がある。

この中で最も硬化特性に優れるのは硫酸であるが、約290℃以上で熱分解し、SO_xが発生する¹⁴⁾。

その一方でリン酸を用いれば、SO_xは発生しないものの、再生砂中の蓄リンの問題がある。

3. 2. 2 酸解離定数

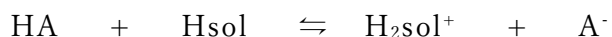
(1) 定義

酸解離定数は酸の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、酸性度定数とも言

われる。

酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数 K_a またはその負の常用対数 pK_a によって表され、 K_a が大きいほど、または pK_a が小さいほど強い酸であることを示している¹⁵⁾。

酸の一般式を HA 、溶媒を $Hsol$ とすると、解離平衡反応は次のように表される¹⁵⁾。



このとき酸解離定数 K_a は、溶媒濃度 $[Hsol]$ を定数内に含めた形で次式となる¹⁵⁾。

$$K_a = \frac{[H_2sol^+][A^-]}{[HA]}$$

K_a は溶媒の種類に依存し、また平衡定数であるため温度によっても変化する。

また、 K_a は物質によって大きく異なり、場合によっては非常に桁数が大きく（小さく）なるため取扱い上不便であり、負の常用対数 $-\log_{10}K_a = pK_a$ で表す場合が多い¹⁶⁾。

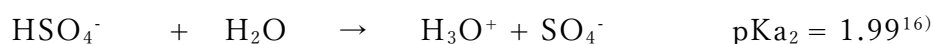
式から明らかのように、 pK_a が小さい酸ほど酸性が強い。

(2) 硬化触媒の酸解離定数

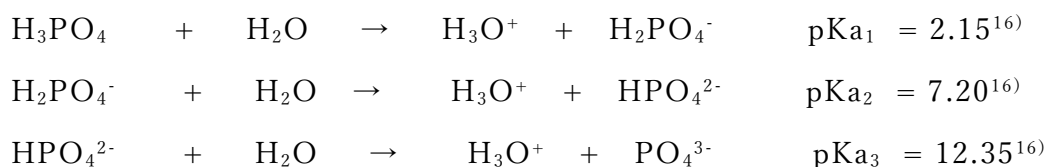
I 塩化水素



II 硫酸



III リン酸



塩化水素は一価の酸であるため一度のみ，硫酸は二価の酸であるため二度の解離，リン酸は三価の酸であるため三度の解離がある。

それゆえに同じ酸触媒に位置づけられるものの，酸の強さが異なり，解離が一度で pKa の値が小さい塩酸が最も触媒作用が高い。

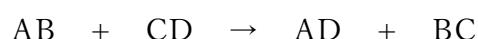
一方，硫酸は一度の解離で pKa の値が塩酸よりも大きく，更に二度の解離を経なければならず，結果として触媒作用は塩酸よりも小さい。

リン酸に関しては，三度の解離と pKa の値が高く，触媒効果が他の無機酸よりも小さい。

3. 2. 3 複分解反応を利用したフラン樹脂開発

(1) 複分解反応

二種類の化合物が，その成分である原子または原子団（基）を交換して，二種類の新しい化合物になる変化を複分解反応¹⁷⁾と定義される。

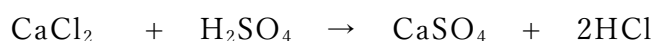


(2) フラン樹脂開発

開発フラン樹脂は，尿素-フルフリルアルコール-ホルムアルデヒド樹脂であり，窒素 1.8 質量%，水分量 8.5 質量%，塩化カルシウム 1.5 質量%を含んでいる。

また，従来のフラン樹脂に塩化カルシウムを添加したものは存在していない。

この開発樹脂は，鋳造型時には，フラン樹脂中に添加した塩化カルシウムと硬化触媒中に含まれる硫酸が複分解反応し，硫酸カルシウムと塩化水素が生成される。



この塩化水素は、樹脂及び硬化触媒中の水に溶解し塩酸となり、硫酸よりも強力な触媒作用が発揮されフラン樹脂を迅速に硬化させる。

一方、注湯時には、複分解反応によって硬化触媒に使用される一定量の硫酸が、硫酸カルシウムへの化学変化しており、より熱分解温度の高い物質のため、硫酸よりもSO_xの発生が少なくなる。

メカニズムを解析すると、硫酸は分解温度が約290℃、生成される硫酸カルシウムの融点は約1,450℃¹⁸⁾である。

しかし硫酸カルシウムは、融点到達前に熱分解反応に段階的な過程が存在しており、「脱水 → 相転移 → 共融」を経て熱分解反応が進行する。

先ず1,250℃付近でI型無水石膏への相転移が完結し、温度の上昇に伴って徐々に熱分解反応が起こる。

分解反応後に生成する酸化カルシウムと未反応の硫酸カルシウムとが1,280℃～1,300℃付近で共融状態(CaSO₄・CaO)を形成し、さらに温度が上昇すると熱分解反応が急速に促進される¹⁹⁾。

こうした熱分解過程を経るものの、硫酸の分解温度よりも分解温度が大幅に高いことが注湯時のSO_x低減に効果を奏すると考えられる。

3. 2. 4 SO_xの測定

再生クロマイト砂（原砂：南アフリカ共和国産クロム鉱石を精製）に対して開発フラン樹脂および従来フラン樹脂を1.2質量%、硬化触媒を0.48質量%（硫酸0.10質量%、パラキシレンスルホン酸0.12質量%、水0.26質量%）混合し、裏砂に再生珪砂（原砂：カムラン珪砂）に対して開発フラン樹脂および従来フラン樹脂を0.8質量%、硬化触媒を0.32質量%（硫酸0.06%、パラキシレンスルホン酸0.08質量%、水0.18質量%）を用いて、試験材の開発樹脂と比較材のフラン樹脂と混練し主型及び中子を成型した。

この鋳型を用いて鋳込み重量3,500～237,700kg、鋳込み温度で鋳鉄鋳物1,320±20(°C)、鋳鋼鋳物1,550±10(°C)で鋳込を行った。

SO_x発生量の測定は鋳型の直上及び側面から500～1,000mm離れた任意の箇所で、鋳込み終了から約1分後より5分間隔を目安にサンプリングし測定した。

SO_x発生量の測定は、2種類の検出範囲の異なる北川式ガス検出器を用いた。

一つは 0.4～60 質量 ppm, もう一つは 20～30 質量 ppm の範囲のものとした.

SO_x 発生量の測定は雰囲気ガスの吸引により実施するが, 一回の測定時間を約 60 秒とした.

またその際に, 鋳型から発生する亜硫酸ガス測定の様子を Fig.3.1 に示した.

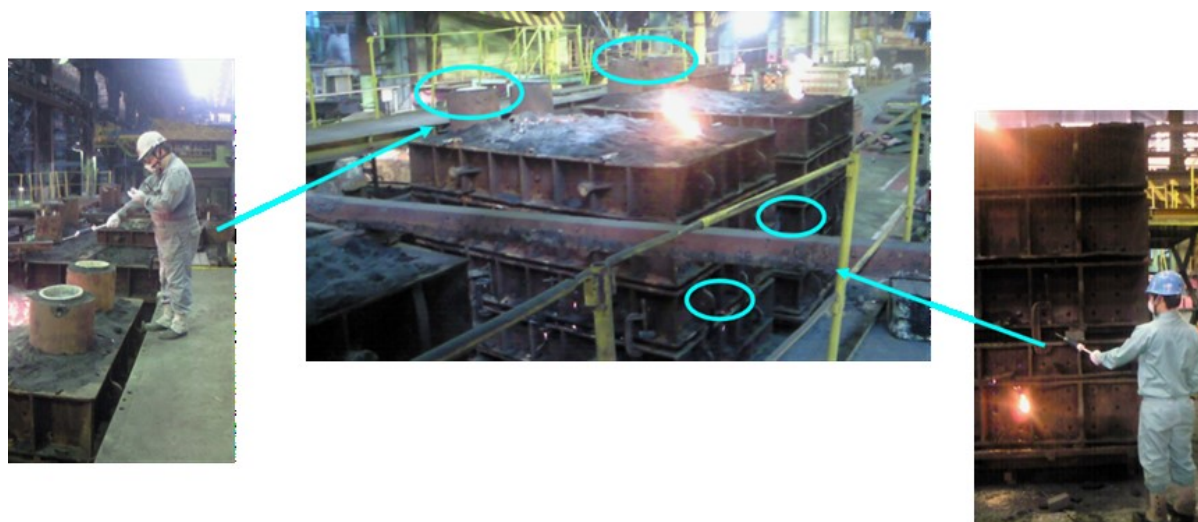


Fig.3.1 Monitoring sulfurous acid gas.

3. 2. 5 鋳型の強度測定

鋳型サイズ 50φ×50mm テストピース作製用木型に, 試験材に開発フラン樹脂(窒素量 1.8 質量%, 水分 8.5 質量%, 塩化カルシウム 1.5 質量%), 比較材に従来フラン樹脂(窒素 1.8 質量%, 水分 10 質量%)をフリーマントル(珪砂)に対して 1.0 質量%と硬化触媒を 0.4 質量%(硫酸 0.12 質量%, パラキシレンスルホン酸 0.12 質量%, 水 0.16 質量%)混合し, 温度 25 (°C), 相対湿度 50%の雰囲気下, 可使用時間 5 分とした条件にて, JACT 試験方法 HM-1 (圧縮強さ試験方法)²⁰⁾に準じて測定した.

3. 3 実験結果および考察

3. 3. 1 SO_x発生量に及ぼす開発樹脂の影響

開発樹脂を使用した試験材と従来樹脂を使用した比較材の各鋳型に, 同一材質・同一製品の鋳鉄鋳物を鋳造し, 時間の経過と SO_x発生量を Fig.3.2 に示す.

従来樹脂を使用した比較材で造型した鋳型の平均値が約 30 質量 ppm であるのに対し

て、開発樹脂を使用した試験材で造型した鑄型の平均値は約 15 質量 ppm であり、SO_x 発生量が約 1/2 に低減することを確認した。

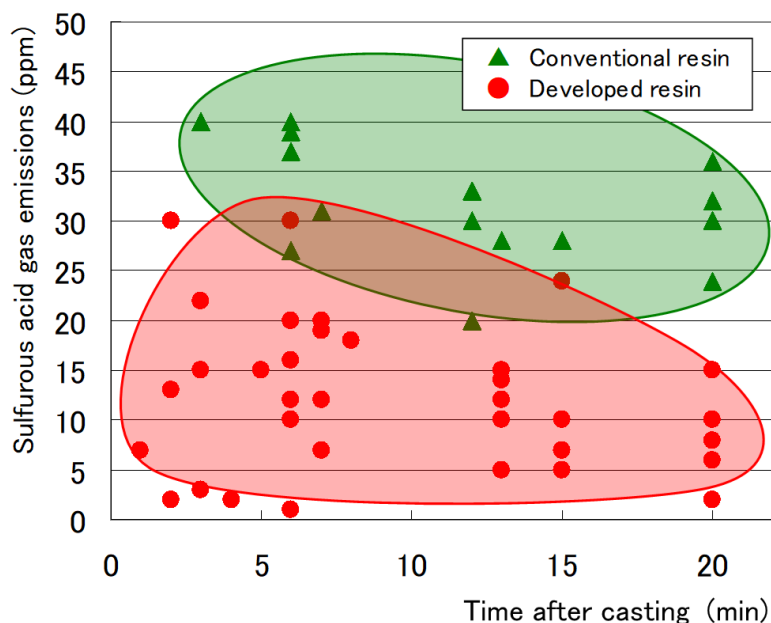


Fig.3.2 Sulfurous acid gas emissions in the same products.

次に、開発樹脂を使用した試験材と従来樹脂を使用した比較材の各鑄型に、鑄鉄鑄物と鑄鋼鑄物との材質別に鑄造し、時間の経過とSO_x発生量を Fig.3.3 に示す。

SO_x発生量は開発樹脂を使用することで、鑄鉄鑄物および鑄鋼鑄物のいずれにおいても低減した。

材質から見ると、鑄鋼鑄物よりも鑄鉄鑄物の方が顕著に低減しており、この現象は鑄鉄の注湯温度が鑄鋼に比べて低く、より硫酸カルシウムが分解されにくいことが要因として考えられる。

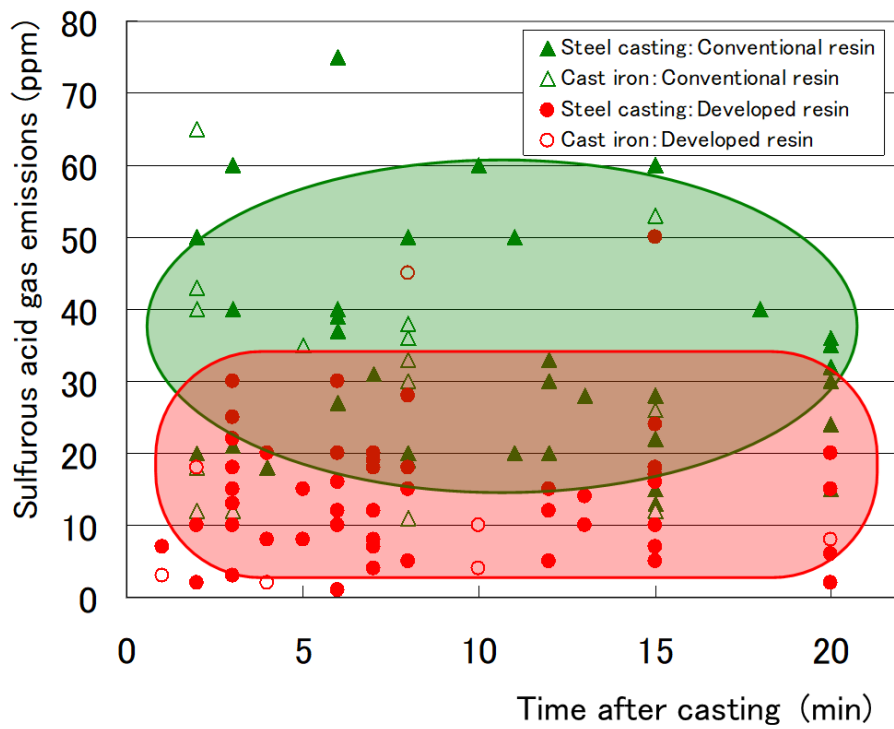


Fig.3.3 Sulfurous acid gas emissions in Cast iron and Steel casting.

3. 3. 2 鑄型の強度に及ぼす開発樹脂の影響

同一可使時間 5 分に設定し，開発樹脂を使用した試験材と従来樹脂を使用した比較材の圧縮強さを測定し，比較した結果を Fig.3.4 に示す。

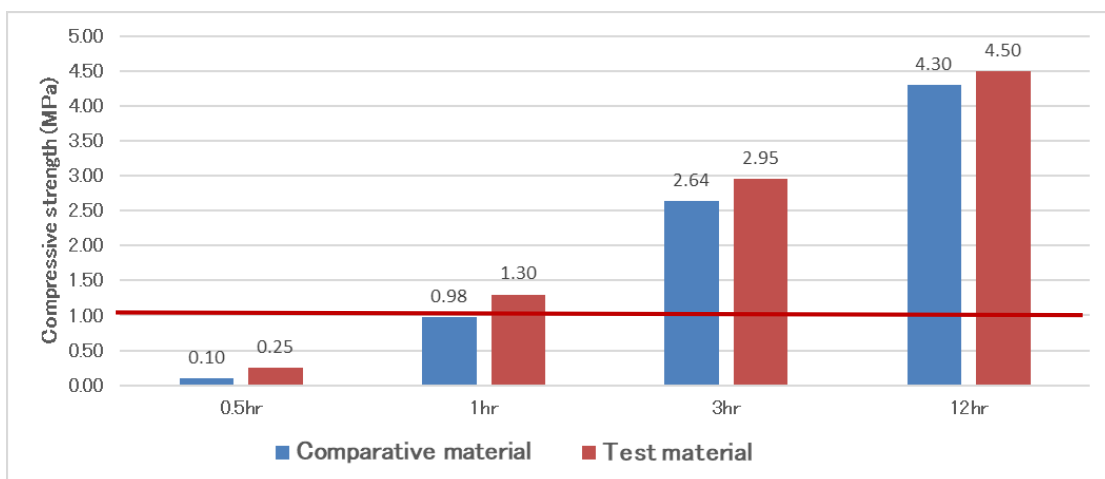


Fig.3.4 Compressive strength of furan no-bake molds.

従来樹脂を使用した比較材に対し，開発樹脂を使用した試験材は，混練開始から1時間経過後の鑄型強度発現に優れており，実用上の抜型に必要とされる1MPaの圧縮強さを超える1.30MPaが得られ，従来樹脂を使用した比較材よりも約1.33倍高いことを確認した。

この効果はフラン樹脂に内添された塩化カルシウムと硬化触媒中の硫酸が複分解反応により塩化水素が生成された後，組成物中の水に溶解して塩酸となり，硫酸よりも硬化性に優れた触媒として作用した結果である。

3. 4 結言

本章の研究により，以下の結言を得た。

(1) 塩化カルシウムを内添させたフラン開発樹脂を硫酸等の硬化触媒で鑄造型した鑄型は，複分解反応により硫酸が塩化水素と硫酸カルシウムに化学変化し，生成した硫酸カルシウムの効果により，注湯時には SO_x を従来樹脂使用鑄型の約1/2まで低減した。

(2) 塩化カルシウムを内添させた開発フラン樹脂を硫酸等の硬化触媒で鑄造型した場合，複分解反応により硫酸が塩化水素と硫酸カルシウムに化学変化し，その際に生成した塩化水素が組成物中の水に溶解して塩酸となり，硫酸よりも硬化性に優れた触媒として作用し，従来樹脂使用鑄型よりも初期強度が向上し，混練開始から1時間経過後で実用上の抜型に必要とされる圧縮強さ1MPaを超え，比較材よりも約1.33倍高いことを確認した。

(3) 塩化カルシウムを内添させた開発フラン樹脂は，注湯時の亜硫酸ガス低減と鑄造型時の鑄型強度発現が良好であり，鑄型の生産性向上と環境対応の両立が図れた。

参考文献

- 1) Herman. Hersh: U.S. Patent, US2437955, (1948)
- 2) David D Watson, Lloyd H Brown, Kenneth J Siegfried: U.S. Patent, US3020609, (1960)
- 3) L. H. Brown, D. S. P. Eftax: U.S. Patent, US3734936, (1971)
- 4) 神戸理化学工業株式会社編：XFURAN GUIDE(神戸理化学工業),(1980),2
- 5) 日本鑄造技術協会編：第4版鑄型造型法(日本鑄造技術協会),(1996),130
- 6) ピーター・ハーバード・リチャード・ブライアン・レモン, ジェフレイ・ダビッド・レイルトン, デレック・ウィリアム・ベイカー, 特開昭 58-154433(日本国特許出願), (1983)
- 7) 日本鑄造技術協会編：第4版鑄型造型法(日本鑄造技術協会),(1996),152
- 8) 国立研究開発法人産業技術総合研究所編：安全データシート (2020)
- 9) R.Wootton, T.D.Law, A.Scrim Shire : The British Foundryman70,(1977),104
- 10) 永井康弘, 馬場和明, 糸藤春喜, 清中海舟：鑄造工学 83,(2011),618
- 11) 李保桂, 大草勉, 守武伸, 糸藤春喜：鑄鋼と鍛鋼 538,(2013),32
- 12) 永井康弘, 吉村正司：特許第 4663764 号(日本国特許),(2011)
- 13) Yasuhiro Nagai, Masaji Yoshimura: IN289362B, (2017)
- 14) 株式会社東京化学同人編：化学大辞典(東京化学同人)(1996),2489
- 15) 丸善株式会社編：第4版化学便覧 基礎編Ⅱ(丸善)(1993),316
- 16) 丸善株式会社編：第4版化学便覧 基礎編Ⅱ(丸善)(1993),317
- 17) 株式会社東京化学同人編：化学大辞典(東京化学同人)(1996),1986
- 18) 株式会社東京化学同人編：化学大辞典(東京化学同人)(1996),2492
- 19) 福田浩之, 大岡幸裕, 草野洋平：第17回廃棄物学会研究発表会講演論文集(2006),1154
- 20) 中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),76

第4章 焼結法により作製された人工砂の固体触媒コーテッドサンドによるフラン砂型積層造形技術

4.1 緒言

近年、砂型3D積層造形技術で造形した鑄造用砂型を用いて、試作品や少量生産の鑄造品への適用が進められている。

砂型3D積層造形技術と鑄造技術の高度化による、将来的な量産適用を目指した技術開発が進められており、量産適用、より複雑な内部構造の実現、キャビティの寸法精度の向上による薄肉軽量化等を達成すべく、研究開発が進められている。

しかしながら、現在実用化されている砂型3D積層造形技術¹⁾²⁾は、硫酸やオルトキシレンスルホン酸やパラキシレンスルホン酸を水に溶解させた液体触媒と鑄物砂を混合した湿態砂でのリコートとなっており、主に比表面積の広く形のいびつな珪砂が主流であり、比表面積の小さい球形の熔融法人工砂には、液体触媒の溶媒としての水が持つ表面張力による凝集のためリコートすることができない。

しかし、球形でありながらも表面に凹凸のある焼結法人工砂の使用と、液体触媒の使用量を少なくした場合のみ、砂同士の凝集を低下させることができ、リコートすることが可能であった。

球形の人工砂は、アルミナやムライトの構造を持った砂で、線膨張率が小さく、高耐火度であり、注湯時の熱影響を受けても熱膨張が殆ど無く、寸法精度の高い鑄物を鑄造できるとされている³⁾。

一方の珪砂は、注湯時の熱影響を受けて573°Cでの α 石英から β 石英への変態による熱膨張がある⁴⁾。

その際、鑄型に微細な割れが発生し、溶湯が侵入して発生するベーニング欠陥を誘発し易い⁵⁾⁻⁸⁾。

鑄物欠陥低減の観点からすると、球形の人工砂を使用することが好ましいものの、球形であるが故の同一体積で最小の比表面積を持つ物理的特性から、硬化触媒の溶媒として使用している水の表面張力により、砂同士の凝集が発生し易い。

そこで、常温で固体であるメタキシレンスルホン酸を水に溶解させた水溶液を作製し、その水溶液を約120°Cに加熱した球形の焼結法人工砂に添加した後、攪拌しながら溶媒としての水を揮発させた。

常温まで冷却した後，無水硫酸マグネシウムを添加混合して目的の固体触媒コーテッドサンドを作製した。

固体触媒コーテッドサンドは，溶媒として使用した水の殆どが揮発しており，完全な乾態状態となっている。

固体触媒コーテッドサンドには，メタキシレンスルホン酸が被覆されており，その触媒作用により，フルフリルアルコールのメチロール基同士のメチレン結合等により架橋し三次元架橋構造へと成長していく。

その際に多くの水を発生するが，その水を効果的に排出できると反応速度が向上し，それに伴い鑄型強度発現が向上する。

鑄物砂に被覆した無水硫酸マグネシウムは，反応時に発生する水を，水和による硫酸マグネシウム水和物として状態変化⁹⁾していく。

この水和は，極めて速度が高く，この効果によりバインダの硬化反応速度向上による鑄型の強度発現が向上する。

そして，鑄型の強度発現の向上は，鑄型の寸法精度の向上に貢献した¹⁰⁾⁻¹⁸⁾。

本章の研究では，試験型による方法と砂型用 3D 積層造形装置を用いて焼結法人工砂に固体触媒コーテッドサンドを適用して，従来の液体触媒使用方法と比較し，触媒含有砂の流動性，バインダの硬化速度，3D 積層造形後の鑄型の線膨張率の測定をおこない，その効果を検証した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 焼結法人工砂の固体触媒コーテッドサンドによるフランバインダの硬化機構とその特性評価

(1) 固体触媒コーテッドサンドによるフランバインダの硬化機構

常温で固体であるメタキシレンスルホン酸を硬化触媒とし，これを焼結法人工砂の表面に被覆することで固体触媒コーテッドサンドを作製し，フランバインダによるフルフリルアルコールを主体とする溶液をバインダジェットする 3D 積層造形技術とした。

メタキシレンスルホン酸 $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_3)\text{SO}_3\text{H}]$ は，融点 64.0°C の物理的特性¹⁹⁾により，常温(20°C)で固体の性質を有し，更にフルフリルアルコールを主体としたバインダを，

常温で硬化させる能力を持つ触媒である。

フルフリルアルコール ($C_5H_6O_2$) は、沸点が $171.0^{\circ}C^{20)}$ と高く、低い表面張力 $38.0mN/m$ の性質 ²¹⁾ を持ち、酸固体触媒によって容易に重合する

本章の研究では、更に 3D 積層造形用フランバインダとしての性能向上のため、レゾルシノール ($C_6H_6O_2$) と N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン [$H_2NC_2H_4NHC_3H_6SiCH_3(OCH_3)_2$] を組み合わせている。

レゾルシノール ($C_6H_6O_2$) は、ベンゼン環に 2 個のヒドロキシル基を有するベンゼンジオールの 1 種であり、フルフリルアルコールの硬化反応を促進する ²²⁾。

[$H_2NC_2H_4NHC_3H_6SiCH_3(OCH_3)_2$] は、シランカップリング剤の 1 種であり、砂とバインダ硬化物の間に化学結合をもたらし、鋳型強度向上に効果がある ²³⁾²⁴⁾。

この硬化機構は、フルフリルアルコールのフラン環の 2 位についているメチロール基 ($-CH_2OH$) の O 原子は、酸性域に存在するプロトン (H^+) を引き寄せ、正電荷を帯びる。

その後、C-O 間で結合が切れカルボカチオンが生成する ²⁵⁾。

このカルボカチオンは電子欠乏状態であり、電子を求めて次々と連鎖反応が起こり、フラン環第 5 位の水素と脱水によるメチレン結合により高分子化が進行する ²⁵⁾。

次に、フラン環の開裂によるレブリン酸構造の生成等の反応が爆発的に進行し、三次元架橋構造へと成長する ²⁵⁾。

(2) 固体触媒コーテッドサンドの作製

固体触媒コーテッドサンドに使用する焼結法人工砂 (平均粒子径 $106\mu m$) を約 $120^{\circ}C$ まで加熱し、加熱した砂にメタキシレンスルホン酸 60 質量%水溶液を砂に対して 0.3 質量%添加し、約 10 分間攪拌した。

約 10 分間攪拌後、砂温が約 $80^{\circ}C$ になったところで、無水硫酸マグネシウムを砂に対して 0.3 質量%添加し、砂温が約 $25^{\circ}C$ まで攪拌を続けて、固体触媒コーテッドサンドを取り出した。

(3) フランバインダの作製

バインダをバインダジェットするために必要な物理特性は、バインダジェットの仕様

から、20°Cにおける表面張力が25.0~40.0mN/m、溶液粘度が6.0~15.0mPa・s、密度0.5~1.5g/cm³である²⁶⁾²⁷⁾。

上述の物理的特性から、20°Cにおける表面張力が38.0mN/mのフルフリルアルコール89.7質量%に、耐熱性と硬化特性向上を目的にレゾルシノール10質量%を組み合わせた溶液に対し、砂との接着力向上を目的としたN-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン0.3質量%添加混合シランバイндаとした。

4.2.2 固体触媒コーテッドサンド及び3D積層造形フランノーベーク鑄型の特性評価

(1) 固体触媒コーテッドサンドの流動性試験

流動性はスランプコーンによる評価を行った。

試料をFig.4.1に示すカップ：スランプコーン（サイズ：開口部50mm×高さ80mm×底部40mm）に入れてすり切り、プレート上でスランプコーンを垂直に抜き取り、試料の広がり直径を計測してスランプコーンの直径との比²⁸⁾²⁹⁾を求めるとともに、凝集（ブロッキング）の状況を確認した。

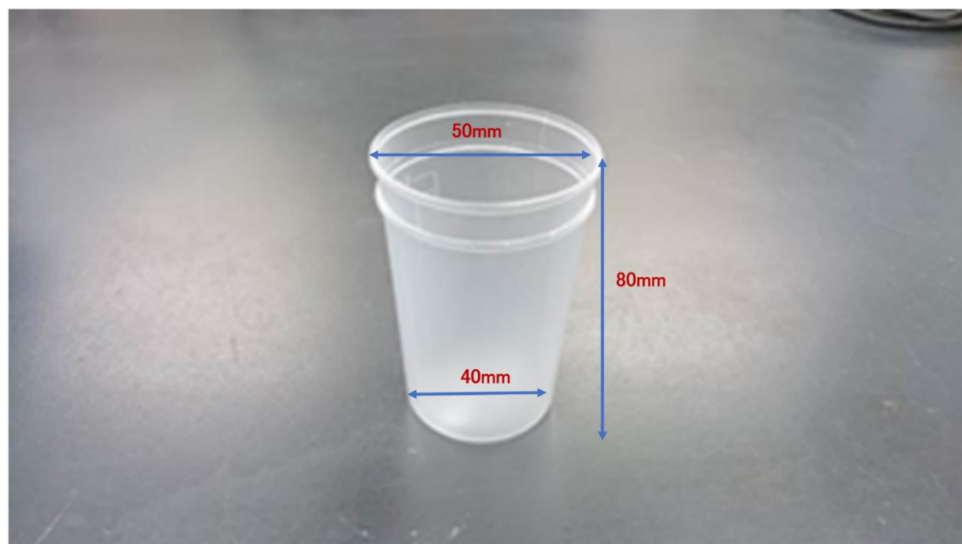


Fig.4.1 Photo of slump cone.

次に、一連の実験に使用した試験材及び比較材の一覧を Table4.1 に示す。

Table4.1 Comparison of test material and comparative materials.

	Test material	Comparative material 1	Comparative material 2	Comparative material 3
Sand	Sintered artificial sand	Sintered artificial sand	Sintered artificial sand	Silica sand
Catalyst (mass%)	Solid of metaxylene sulfonic acid	60mass% metaxylene sulfonic acid solution(0.2)	60mass% metaxylene sulfonic acid solution(0.3)	60mass% metaxylene sulfonic acid solution(0.2)
Anhydrous magnesium sulfate(mass%)	0.3	—	—	—
Furan Binder(mass%)	2.0	2.0	2.0	2.0
Conditions for sand	Dry	Wet	Wet	Wet

試験材は固体触媒コーテッドサンド，比較材は焼結法人工砂にメタキシレンスルホン酸 60 質量%水溶液を 0.2 質量%，0.3 質量%，珪砂にメタキシレンスルホン酸 60 質量%水溶液を 0.2 質量%の 3 水準について測定した。

(2) 鋳型強度試験

鋳型強度発現を評価するために、50φ×50mm のテストピース作製用木型に混錬砂を込めた後、1 時間後、2 時間後、3 時間後及び 12 時間後の圧縮強さを温度 25°C，相対湿度 50%の環境下，JACT 試験方法 HM-1（圧縮強さ試験方法）³⁰⁾に準じて測定した。

試験材は、温度 25°C，相対湿度 50%の環境下，平均粒子径 106 μm の焼結法人工砂に対して、硬化触媒としてメタキシレンスルホン酸 60 質量%水溶液 0.2 質量%添加し

た比較材 1, 0.3 質量%添加した比較材 2 とし, 平均粒子径 $106\mu\text{m}$ の珪砂に対して, 硬化触媒としてメタキシレンスルホン酸 60 質量%水溶液 0.2 質量%添加した比較材 3 とし, 更にフランバインダ 2.0 質量%を添加して混練した.

(3) 固体触媒コーテッドサンドの 3D 積層造形性確認

バインダジェット式 3D 積層造形装置を用いて, $280\mu\text{m}$ ピッチによる 3D 積層造形を行い, 造型性は, 時間当たり 10 万 cc のシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-1800 で確認した.

(4) 鋳型の線膨張率測定

線膨張率を測定する鋳型は, 時間当たり 1 万 cc のシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-800 で, $30\phi \times 50\text{mm}$ の円柱テストピースを X 軸, Y 軸, Z 軸の各方向にて積層造形して作製した.

鋳型の線膨張率は, JACT 試験法 M-2 (熱膨張試験のうちの急線膨張率測定試験法)³¹⁾に基づいて, $1,000^\circ\text{C}$ の雰囲気下で 5 分間測定した.

試験材は, 固体触媒コーテッドサンドに対して, フランバインダを 2.0 質量%でバインダジェットする条件で, 3D 積層造形を行った.

比較材は, 平均粒子径 $106\mu\text{m}$ の焼結法人工砂に対して, 60 質量%のメタキシレンスルホン酸水溶液を 0.2 質量%添加混合した比較材 1 を積層砂とし, フランバインダを 2.0 質量%でバインダジェットする条件で, 3D 積層造形を行った.

更に, 線膨張率の大きい珪砂で作製した鋳型も比較対象とするため, 平均粒子径 $106\mu\text{m}$ の珪砂に対して, 60 質量%のメタキシレンスルホン酸水溶液を 0.2 質量%添加混合した比較材 3 を積層砂とし, フランバインダを 2.0 質量%でバインダジェットする条件で, 3D 積層造形を行った.

(5) 非印刷部位の未硬化固体触媒コーテッドサンドの再利用性評価

フランバインダのバインダジェットによる 3D 積層造形は, 3D 積層造形時にバインダジェットされず, 未硬化のコーテッドサンドが大量に発生するため, 未硬化砂のコーテッドサンドを再利用することはコスト面でも非常に有効である.

尚、本章の研究で得られた固体触媒コーテッドサンドは、従来の液体触媒と砂との混練砂と比較して、既に水等の揮発成分を取り除き、固体状態としているために触媒としての能力低下は少ないと考えられ、その確認のために再利用性の評価を行った。

実験方法は、温度 25°C、相対湿度 50%の環境下、3D 積層造形時にバインダジェットされず未硬化となった固体触媒コーテッドサンドについて、7日後に木型を使用した手詰め法によるテストピースを作製し、鋳型強度試験を行った。

造形条件は、固体触媒コーテッドサンドに対してフランバインダ 2.0 質量%添加混合後、50φ×50mm のテストピース作製用木型に混練砂を型詰めした後、1 時間、2 時間、3 時間、12 時間経過後の圧縮強さを測定した。

また、比較として未使用の固体触媒コーテッドサンドも、同一試験条件にて鋳型強度試験を行った。

(6) 鋳造試験によるベーニング欠陥発生有無の確認試験

本章の研究で得られる低線膨張率鋳型のベーニング欠陥発生有無の確認のため、温度 25°C、相対湿度 40%の環境下、平均粒子径 150 μm の熔融法人工砂に 60 質量%のメタキシレンスルホン酸水溶液を 0.3 質量%と本章の研究で使用しているフランバインダ 2.0 質量%とを混練し、ペンシル型のベーニング評価用樹脂型に詰め、24 時間後に抜型した。

一方、平均粒子径 150 μm の熔融法人工砂にアルカリフェノール樹脂を 1.5 質量%で造形した円柱型のエステル硬化フェノールノーベーク鋳型をセットした。

鋳型の線膨張率の測定のため、平均粒子径 106 μm の熔融法人工砂に 60 質量%のメタキシレンスルホン酸水溶液を 0.3 質量%と本研究で使用しているフランバインダ 2.0 質量%とを混練し、30φ×50mm の円柱テストピース作製用樹脂型に詰め、24 時間後に抜型し、JACT 試験法 M-2 (熱膨張試験の内の急熱膨張率測定試験法)³¹⁾に基づいて、1,000°Cの雰囲気下で 5 分間測定した。

比較用として新砂の珪砂とした場合、平均粒子径 106 μm の珪砂に対し、60 質量%のパラトルエンスルホン酸水溶液 0.3 質量%と混合して積層砂とした。

3D 積層造形用フランバインダは、フルフリルアルコール 87.0 質量%、ビスフェノール A10.5 質量%、レゾルシノール 2.0 質量%、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピル

メチルジメトキシシラン 0.5 質量%の混合物である。

鑄型は、 Fig.4.2 に示された寸法で、 米国製 3D 積層造形用プリンタ S-Max を使用し、 積層ピッチ $280\mu\text{m}$ で積層し、 積層砂に対して 2.3 質量%となるようにバインダジェットして 3D 積層造形鑄型を作製した。

鑄型の線膨張率の測定のため、 $30\phi \times 50\text{mm}$ の円柱テストピース用樹脂型に、 平均粒子径 $150\mu\text{m}$ の珪砂新砂に、 60 質量%のメタキシレンスルホン酸水溶液を 0.3 質量%と本研究で使用しているフランバインダ 1.0 質量%とを混練し、 $30\phi \times 50\text{mm}$ の円柱テストピース用樹脂型に詰め、 24 時間後に抜型し、 JACT 試験法 M-2 (熱膨張試験のうち急熱膨張率測定試験法)³¹⁾に基づいて、 $1,000^\circ\text{C}$ の雰囲気下で 5 分間測定した。

鑄型の寸法：Fig.4.2 に示す。

鑄物材質：FC300,CE 値：4.2 ($1,164^\circ\text{C}$) ,接種：フェロシリコン：15g/取鍋

○で囲った中央部の鑄型は塗型無し。

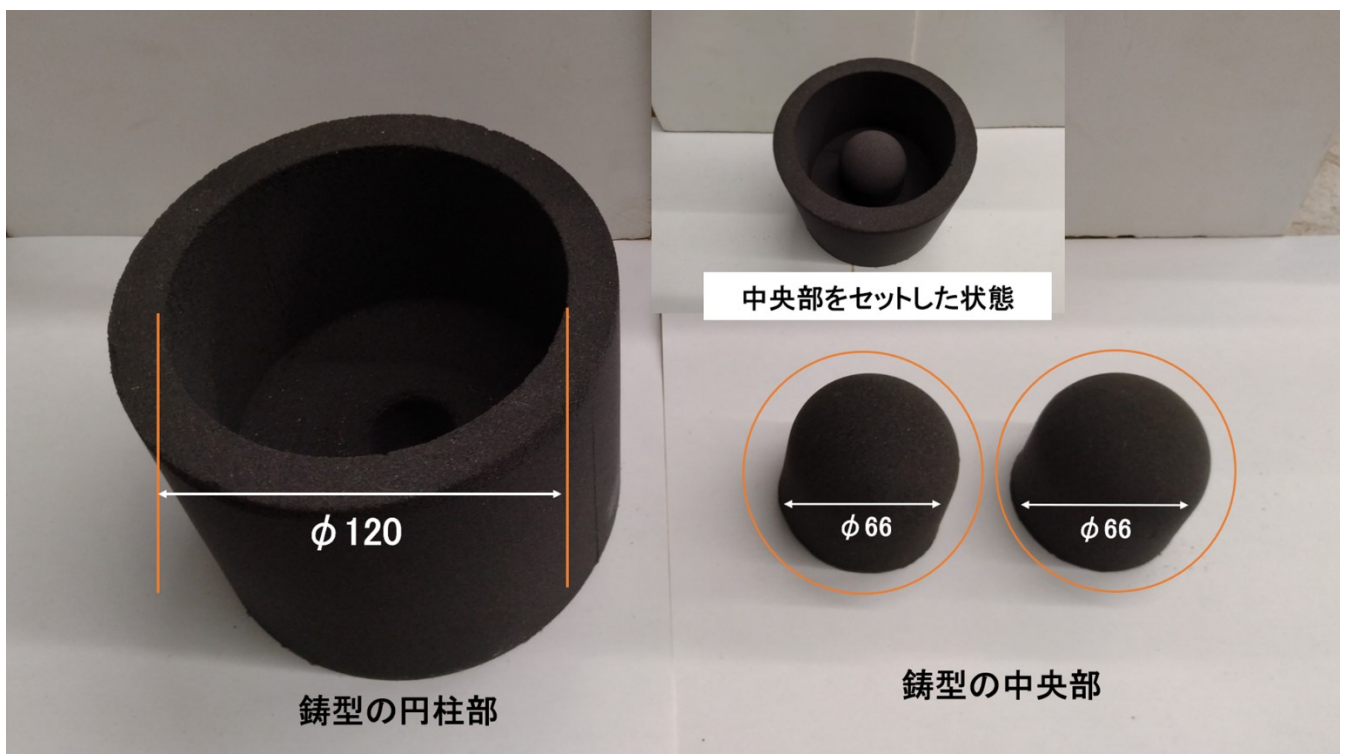


Fig.4.2 Dimensions of sand molds.

4. 3 実験結果及び考察

(1) 固体触媒コーテッドサンドの流動性試験結果

Fig.4.3 と Table4.2 に示す各種試験材料の流動性試験結果より，焼結法人工砂に液体触媒を混合すると，流動性の低下とともに砂同士の凝集も発生し，液体触媒の添加量別では，0.2 質量%添加した場合よりも 0.3 質量%添加した場合の方が，液体触媒の添加量の増大により流動性は更に低下し，凝集は更に増大することが確認された。

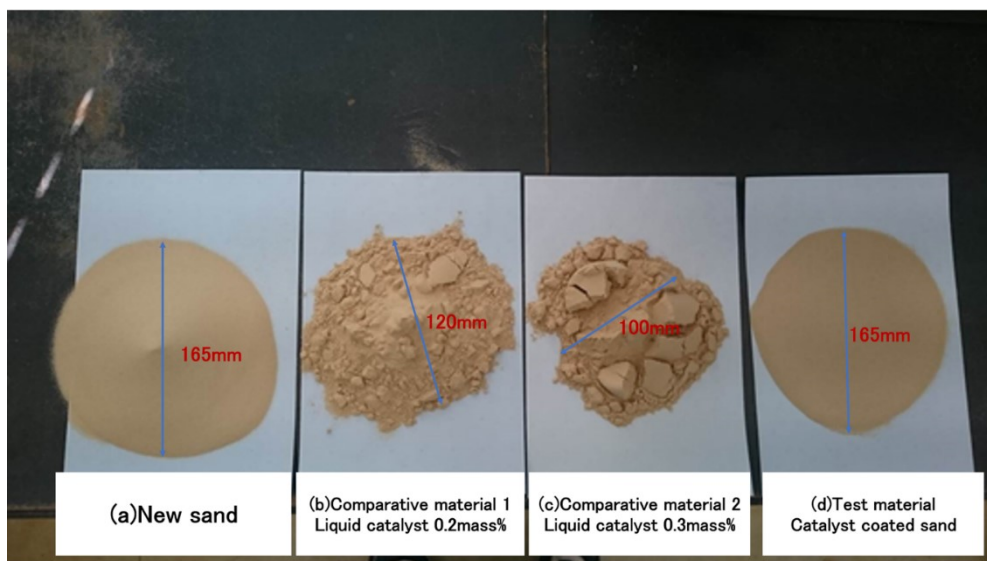


Fig.4.3 Results of fluidity (slump cone).

Table 4.2 Results of fluidity (D/d).

New sand (Sintered sand)	3.3
Comparative material 1 (Liquid catalyst 0.2mass%)	2.4
Comparative material 2 (Liquid catalyst 0.3mass%)	2.0
Test material (Catalyst coated sand)	3.3

流動性の結果は，砂同士の凝集する液体の影響が大きく，その液体が持つ表面張力が重要となる。

硬化触媒に使用する各溶媒の表面張力を³²⁾を Table 4.3 に示す。

Table 4.3 Solvent of surface tension.

Solvent	Surface tension (mN/m)
Water	72.8
Methanol	22.6
Ethanol	22.8

この溶媒の中で主体として使用するのが水であり、その水は最も表面張力が大きく、それが故に砂同士が凝集し、その影響により混練砂の流動性が低下したものと考えられる。

一方の固体触媒コーテッドサンドの流動性は、未コーティングの焼結法人工砂と変わらないことが示された。

流動性が向上した理由を考察すると、本研究で開発した固体触媒コーテッドサンドは、表面張力の高い水を予め蒸発させて触媒を固体状態とした中、無水硫酸マグネシウム微粉を固体触媒表面に覆ったことで界面張力低下し、新砂と同等の流動性が得られた。

よって、固体触媒コーテッドサンドは、優れた流動性により球形である人工砂による3D積層造形を可能としたのみならず、積層砂の充填性向上、造形スピードの高速化への貢献が可能であることが確認された。

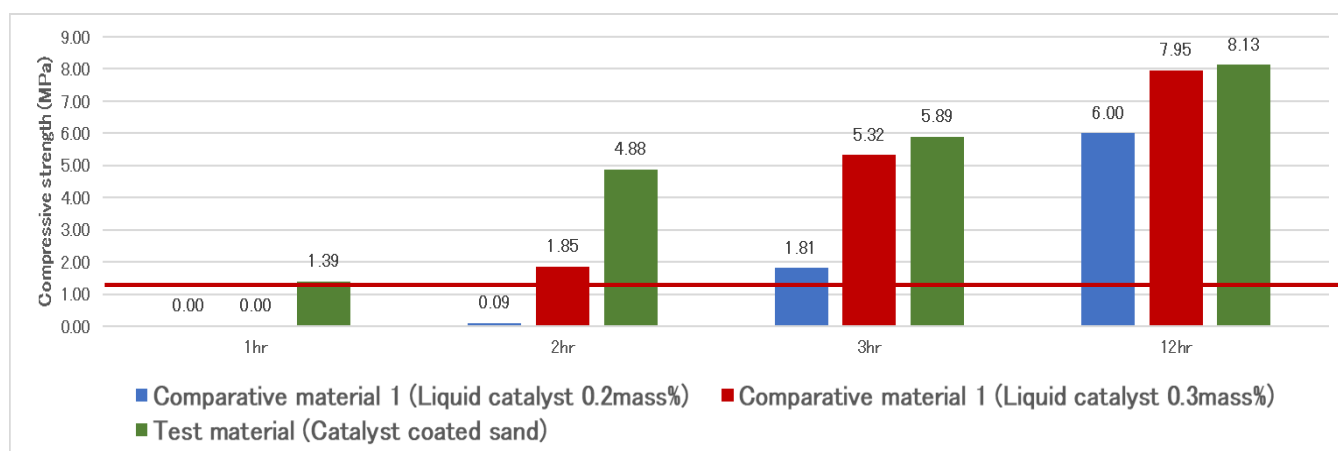


Fig. 4.4 Compressive strength of furan no-bake molds.

固体触媒コーテッドサンドを使用した試験材と液体触媒を使用した比較材に，このような差が発生した理由について，以下に考察する．

液体触媒では，砂に液体触媒とバインダが混合され，それによりバインダの硬化反応の進行と同時に水が発生し，その水は鑄型外部に放出される．

一方の固体触媒コーテッドサンドには，メタキシレンスルホン酸が固体状態で被覆されており，その被覆されている固体触媒とバインダとが混合され，その触媒作用によりバインダの硬化反応が進行し，その硬化反応過程で水が発生する．

その水は，通常であれば鑄型外部への放出となるが，無水硫酸マグネシウムを被覆した固体触媒コーテッドサンドであるが故に，発生した水と無水硫酸マグネシウムとの間で水和による状態変化が起こり，鑄型外部への放出よりも効果的に液体の水が消失することで，鑄型の強度発現が向上したものと考えられる．

また，無水硫酸マグネシウム (MgSO_4) の水和物は，1，2，4，5，6，7，12の水和物が生成するが，最も生成し易いのは7水和物である³³⁾．



(3) 3D 積層造形フランノーベーク鑄型の造形性確認

時間当たり 10 万 cc のシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-1800 の造形チャンバーを Fig.4.5 に，デパウダーの様子を Fig.4.6 に示す．



Fig.4.5 Molding chamber of 3D printer.



Fig.4.6 Depowering of furan additive manufacturing sand molds.

本章の研究にて開発した固体触媒コーテッドサンドを使用し，フランバインダによる3D 積層造形プロセスは， Fig.4.5 及び Fig.4.6 に示す通り， 時間当たり 10 万 cc の 3D プリンタにて 3D 積層造形が可能であることを確認した。

(4) 鋳型の線膨張率測定結果

3D 積層造形した試験材及び比較材による線膨張率の試験結果を Table 4.4 に示す。

Table 4.4 Rate of thermal expansion

	Test material (Catalyst coated sand)	Comparative material 1	Comparative material 2
Sand	Sintered artificial sand	Sintered artificial sand	Silica sand
X-axis (%)	0.10	0.11	1.50
Y-axis (%)	0.10	0.10	1.51
Z-axis (%)	0.11	0.11	1.51

固体触媒コーテッドサンドの試験材，焼結法人工砂を使用した液体触媒混合の比較材 1 共に同一の低線膨張率であった。

しかしながら，珪砂を使用した液体触媒混合の比較材 3 は，線膨張率が高い結果となった。

このことから，鋳型の線膨張率は Table 4.4 に示す骨材である鋳物砂の種類に依存し，特に珪砂（新砂）の場合には，573°Cでの相転移により熱膨張して線膨張率が高くなるのに対し，焼結法人工砂使用の鋳型は低線膨張率となる。

(5) 未硬化固体触媒コーテッドサンドの再利用性

Fig.4.7 に，3D 積層造形後に発生した未硬化の固体触媒コーテッドサンドを温度 25°C，相対湿度 30%の条件下で 7 日経過したものと未使用の固体触媒コーテッドサンドの鋳型強度試験の圧縮強さ測定結果を示す。

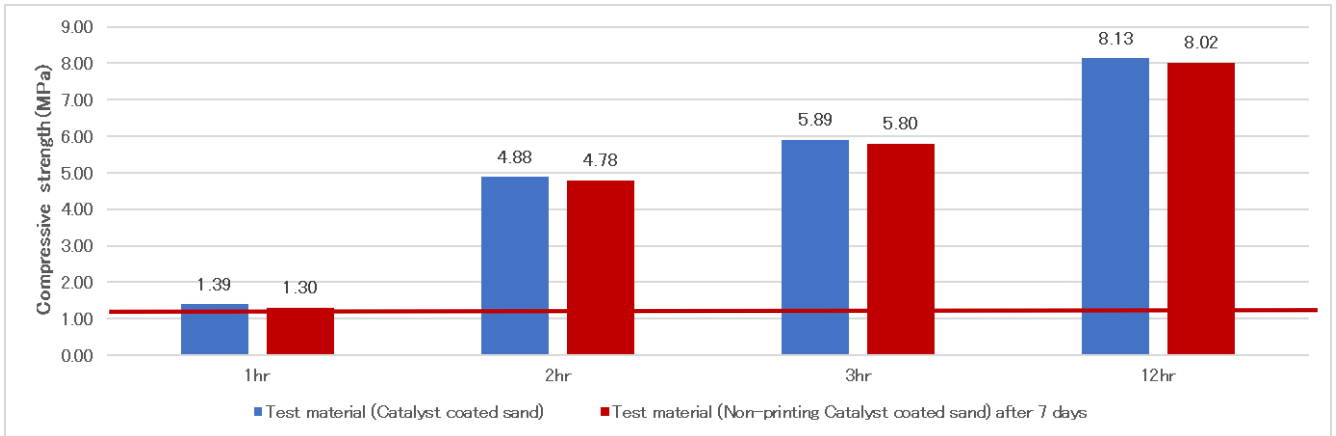


Fig.4.7 Compressive strength of furan no-bake molds.

Fig.4.7 より， 初期強度から最終強度まで， 鑄型の圧縮強さは同等であることから， 未硬化砂の再利用は可能である．

(6) 鑄造試験によるベーニング欠陥発生有無の確認結果

鑄造試験によるベーニング欠陥発生有無の結果を Fig.4.8 と Fig.4.9 に示す．

熔融法人工砂で作製した鑄型の線膨張率は， 0.20%であり， 珪砂（新砂）で作製した鑄型の線膨張率は， 1.50%であった．

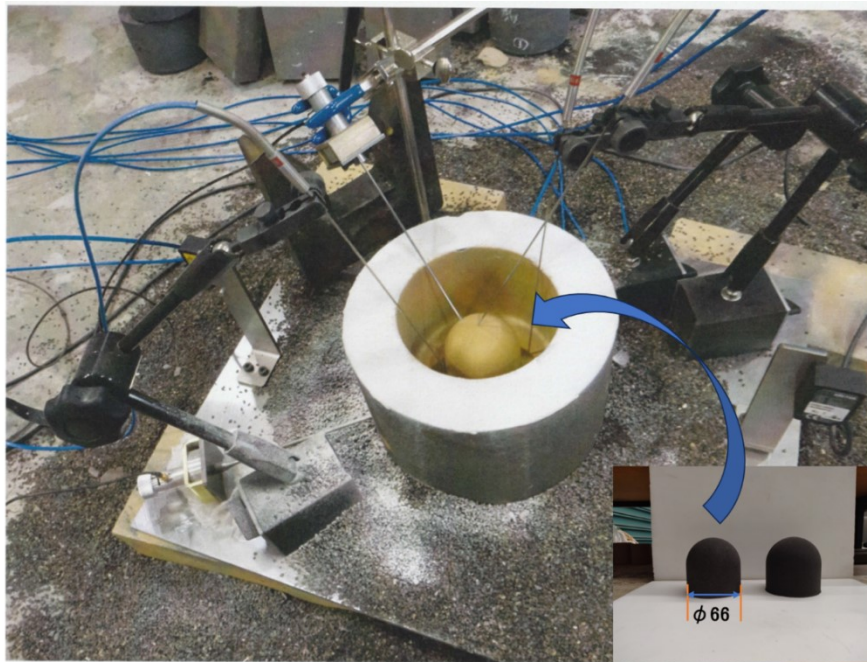


Fig.4.8 Casting test molds.

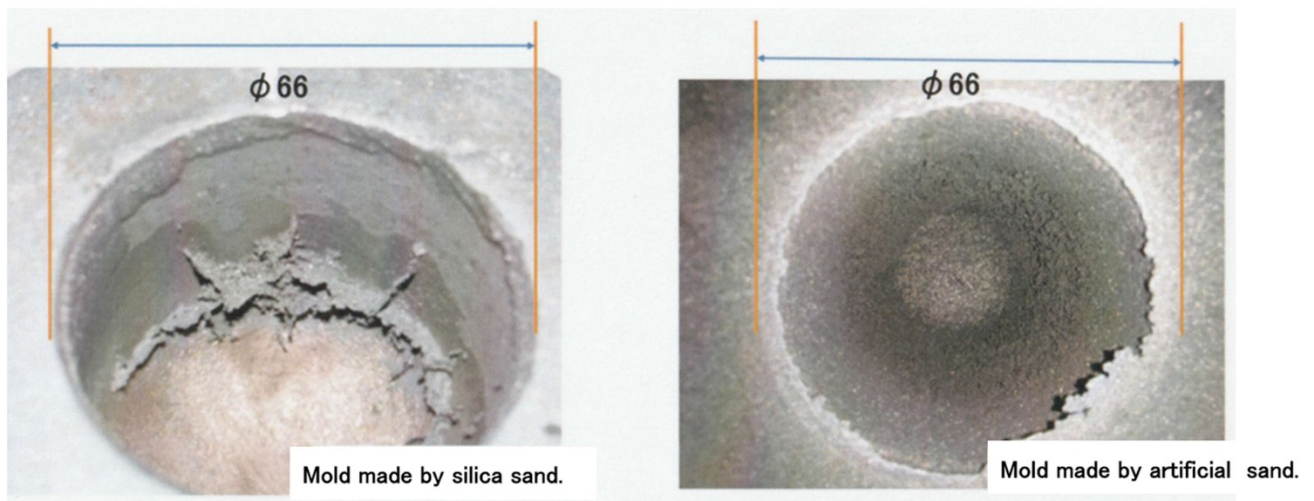


Fig.4.9 Results of castings.

鑄造試験の結果より，線膨張率が1.50%の珪砂（新砂）を使用した鑄型にはベーニング欠陥が発生した一方で，線膨張率が0.20%の溶融法人工砂を使用した鑄型を用いた場合には，ベーニング欠陥の発生は確認されなかった。

この理由について考察すると，線膨張率の大きい珪砂（新砂）使用鑄型は，注湯時の熱により鑄型が膨張し，鑄型内部にサーマルクラックである亀裂が発生，その亀裂箇所が溶湯接触面においても耐熱性に劣る部位となり，更に圧縮応力によって，溶湯が侵入しベーニング欠陥が発生したと考えられる。

4. 4 結言

本章の研究により，以下の結言を得た。

(1) 常温で固体であるメタキシレンスルホン酸と無水硫酸マグネシウムを被覆した固体触媒コーテッドサンドは，無水硫酸マグネシウムが持つ微分による物理的効果で表面張力が低下し，流動性の良好な乾態状態での使用を可能とした。

(2) 固体触媒コーテッドサンドとフランバインダの組合せによる鋳型強度は、抜型に必要な圧縮強さ 1MPa を 1 時間経過後で超える圧縮強さが得られるのに対し、従来法のフランバインダと液体触媒量 0.2 質量%の組合せの比較材 1 で 3 時間経過後であり、触媒量を増大させた液体触媒量 0.3 質量%の組み合わせの比較材 2 においては、2 時間経過後で到達する結果となった。

この結果は、固体触媒コーテッドサンドに被覆された無水硫酸マグネシウムによる効果で、バインダの硬化反応により発生する水を、無水硫酸マグネシウムが水和物として捕捉することで、系外に放出するのみの従来法と異なり、鋳型強度発現が向上したと考えられる。

(3) 固体触媒コーテッドサンドを使用した 3D 積層造形フランノーベーク鋳型と液体触媒と焼結法人工砂の混練砂で造形した 3D 積層造形フランノーベーク鋳型の線膨張率は 0.10~0.11%の低線膨張となり、液体触媒と珪砂（新砂）の混練砂で造形した 3D 積層造形フランノーベーク鋳型は 1.50~1.51 の結果となった。

よって、鋳型の線膨張率は、使用する鋳物砂に依存する。

(4) 固体触媒コーテッドサンドをリコートし、フランバインダをバインダジェットすることで 3D 積層造形フランノーベーク鋳型を成立させる本開発プロセスは、時間当たり 10 万 cc の 3D プリンタであるシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-1800 を使用しての 3D 積層造形において、リコート不良を発生せず、造形可能であることを確認した。

(5) 線膨張率 0.20%の鋳型を用いた鋳鉄鋳物の鋳造試験の結果、ベーニング欠陥の発生がなく、線膨張率 1.50%の鋳型を用いた場合には、ベーニング欠陥が発生した。

この結果は、珪砂（新砂）で製造した線膨張率の大きい鋳型を用いた場合、注湯時の熱により鋳型が熱膨張してサーマルクラックである亀裂が鋳型内部に発生、その亀裂箇所が溶湯接触面においても耐熱性に劣る部位となり、更に圧縮応力によって、溶湯が侵入しベーニング欠陥が発生したと考えられる。

よって、低線膨張率鋳型を用いることでベーニング欠陥が低減する。

参考文献

- 1 R. Hochsmann, I. Ederer : U.S. Patent, US8506870B2, (2008)
- 2) ブレット, ジェームズ・エフ, アンダーソン, ティモシー・シー, ラッセル, デービッド・ビー : 特許第 4907766 号(日本国特許),(2012)
- 3) 永井康弘 : 鋳鋼と鍛鋼 533,(2010),49
- 4) 日本鋳造技術協会編 : 第 4 版鋳造型法(日本鋳造技術協会),(1996),321
- 5) 林健一, 福田葉椰, 富田祐輔, 駒井貴志, 漆畑雄亮, 小林俊文 : 日本鋳造工学会第 161 回全国大会講演概要集(2012),92
- 6) 福田葉椰, 林健一, 駒井貴志, 漆畑雄亮, 富田祐輔 : 特許第 5249447 号(日本国特許),(2013)
- 7) 富田祐輔, 櫻井佑介, 藤井英俊 : 特許第 7061935 号
- 8) 永井康弘 : 粉体技術 6,(2014),22
- 9) 株式会社東京化学同人編 : 化学大辞典(東京化学同人)(1996),2497
- 10) 永井康弘, 竹下幸佑, 大場好一, 今村聡, 岡根利光 : 特許第 6027263 号(日本国特許),(2016)
- 11) Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita, Yoshikazu Ooba, Satoshi Imamura, Toshimitsu Okane : U.S. Patent, US10174183B2, (2019)
- 12) Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita, Yoshikazu Ooba, Satoshi Imamura, Toshimitsu Okane : C.N. Patent, CN1017427903B, (2019)
- 13) Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita, Yoshikazu Ooba, Satoshi Imamura, Toshimitsu Okane : I.N. Patent, IN385758B, (2022)
- 14) 永井康弘, 竹下幸佑, 岡根利光 : 鋳造工学(日本鋳造工学会)90,(2018),280
- 15) Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita, Toshimitsu Okane :
Material Transactions,61(2020),729
- 16) 永井康弘, 竹下幸佑, 大場好一, 今村聡, 岡根利光 : 特許第 6027263 号(日本国特許),(2016)
- 17) 永井康弘, 竹下幸佑, 岡根利光 : 特許第 6289648 号(日本国特許),(2018)
- 18) Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita, Toshimitsu Okane : U.S. Patent, US10654991B2, (2020)

- 19)伊藤忠ケミカルフロンティア株式会社編：製品安全データシート(2015)
- 20)株式会社岩波書店編：岩波理化学辞典(岩波書店)(1982),1183
- 21)乾延彦：特許第 5699252 号(日本国特許),(2015)
- 22)株式会社東京化学同人編：化学大辞典(東京化学同人)(1996),2542
- 23)Xuqi, D. et al. : AFS Int. Cast Metals J. 6, 54, (1981)
- 24)東芝シリコン株式会社編：新・シリコンとその応用(東芝シリコン)(1994),36
- 25)日本鑄造技術協会編：第 4 版鑄造型法(日本鑄造技術協会),(1996),131
- 26)永井康弘,竹下幸佑,岡根利光：鑄造工学(日本鑄造工学会)90,(2018),282
- 27)Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita, Toshimitsu Okane :
Material Transactions,61(2020),731
- 28)永井康弘,竹下幸佑,羽鳥祐樹,岡根利光,今村聡,大場好一：日本鑄造工学会第 161 全国
大会概要集,(2015),15
- 29)林健一,福田葉擲,富田祐輔,駒井貴志,漆畑雄亮,小林俊文：日本鑄造工学会第 161 回全
国大会講演概要集(2012),92
- 30)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技
術部),(1999),76
- 31)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技
術部),(1999),46
- 32)吉野治一：水に学ぶ物質科学,(2015),59
- 33)小池敬一,特開昭 53-119724(日本国特許出願),(1978)

第5章 無機バインダコートした球状人工砂の積層性と鑄型特性

5.1 緒言

近年、砂型 3D 積層造形技術で造形した鑄造用鑄型を用いて、試作品や少量の鑄造品への適用が進められている。

砂型 3D 積層造形技術と鑄造技術の高度化による、将来的な量産適用を目指した技術開発が進められており、量産適用、より複雑な内部構造の実現、キャビティの寸法精度の向上による薄肉軽量化等、研究開発が進められている。

しかしながら、ドイツや米国で実用化されている自硬性完結の砂型 3D 積層造形技術¹⁾²⁾は、硫酸やオルトキシレンスルホン酸やパラトルエンスルホン酸を水に溶解させた液体触媒と鑄物砂を混合したリコートとなっており、フルフリルアルコールを主体とした有機バインダで 3D 積層造形するフランノーベーク鑄型の造型プロセスを応用したものである。

この方式で作製した鑄型は、注湯時における熱によりバインダ硬化物の分解による有機ガスや亜硫酸ガスが発生し、作業環境を悪化させている。

その一方で、無機バインダとして粉末珪酸ナトリウムを使用し、そのバインダと鑄物砂を混合させた乾燥積層砂をリコートして水をバインダジェット、その後に加熱装置による珪酸ナトリウムの熱硬化反応による 3D 積層造形無機熱硬化性鑄型がドイツで開発³⁾、更に鑄物砂を積層した後、水ガラス（珪酸ナトリウム水溶液）をバインダジェット、その後に加熱装置による珪酸ナトリウムの熱硬化反応による 3D 積層造形無機自硬性鑄型もドイツで開発⁴⁾された。

現在、その技術に基づく 3D プリンタが米国の Ex One 社、ドイツの Voxeljet 社の両社で開発され、日本においても紹介されている。

この方式で作製した鑄型は、3D 積層造形時及び注湯時における発生するガスは水のみとなることから有害ガスの発生がなく、良好な作業環境と有機ガスに起因する鑄造欠陥低減に効果を発揮する。

しかしながら、ドイツで開発された無機バインダによる 3D 積層造形プロセスは、積層毎に加熱装置によるバインダの熱硬化工程が必須となり、3D プリンタの構造複雑化や加熱装置にエネルギーコストが必要となることからコスト増加となり、加熱装置不必要な自硬性完結による 3D 積層造形無機自硬性鑄型は、効率の良い造形プロセスとな

る。

本章における研究では，注湯時の作業環境改善と加熱装置が不必要な無機バインダによる自硬性完結の硬化システムによる3D積層造形無機自硬性鋳型の開発を目的に，焼結法人工砂に珪酸ナトリウムを被覆したバインダコーテッドサンドをリコート，更にリコートした積層砂に選択的にエステル水溶液をバインダジェットする自硬性鋳型プロセスを開発した。

その結果，鋳物砂の流動性に優れた乾態状態でのリコートとなり，注湯時を想定した高温時に発生するガス成分は，有害ガスの発生が無くなると同時に低線膨張率の鋳型が得られることを確認した⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 焼結法人工砂に無機バインダを被覆したバインダコーテッドサンドによる無機バインダ硬化システムとその特性評価

(1) バインダコーテッドサンドによる3D積層造形無機自硬性鋳型

バインダコーテッドサンドは，焼結法人工砂に無機バインダとして水ガラスの水分を揮発させた珪酸ナトリウムが被覆される。

バインダジェットする硬化剤は，50質量%トリエチレングリコールジアセテート水溶液とした。

鋳型に用いられる耐火性骨材は，一般的な珪砂の他，焼結法人工砂がある。

Table5.1 Properties of different sand materials.

	Silica sand	Sintered artificial sand
Chemical composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Refractoriness (°C)	1,730	1,850
Thermal expansion rate at 1,000°C (%)	1~1.5	0.1~0.2

珪砂は線膨張率が大きく⁸⁾，溶けた高温の金属の熱影響を受けて膨張による鋳型割れ

を SiO₂ 誘発し、そこに溶けた金属が流れ込むベーニング欠陥を誘発し易い⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。

一方、焼結法人工砂はシリカとアルミナのムライト構造であるため、線膨張率が小さくベーニング欠陥が発生し難い。

水ガラスは、一般に Na₂O・nSiO₂・mH₂O の分子式で表され、SiO₂/Na₂O の分子比がモル比と呼ばれ、SiO₂ 及び Na₂O 成分の重量比とモル比の関係は次式で示される¹²⁾。

$$\text{モル比} = \text{質量比} (\text{SiO}_2 \text{ 質量} \% / \text{Na}_2\text{O 質量} \%) \times \text{Na}_2\text{O 分子量} / \text{SiO}_2 \text{ 分子量} = \text{質量比} (\text{SiO}_2 \text{ 質量} \% / \text{Na}_2\text{O 質量} \%) \times 1.032$$

水ガラスの物性と用途はモル比によって異なり、n=0.5~4.0 程度の範囲で工業的に再生されている。

n が 1 以下のものは結晶性珪酸ナトリウムと呼ばれ、n が 1 以上のものは非結晶でモル比を連続的に変化させることが可能であり、水溶液あるいは粉末品として工業化されている。

本バインダコーテッドサンドは、モル比 2.5 のものを使用した。

バインダジェット用の有機エステルは、トリエチレングリコールジアセテート [CH₃COO(C₂H₄O)₃OCCH₃] とした。

この有機エステルは、沸点 (286°C) が高く、水に溶解可能である¹³⁾。

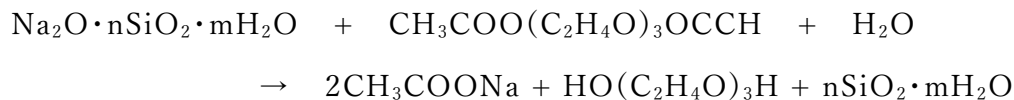
そのため、水と混和させた水溶液の状態でバインダジェットが可能であり、バインダコーテッドサンドとの組合せにより 3D 積層造形鑄型とすることが可能である。

具体的には、バインダジェット式 3D プリンタによりエステル水溶液をバインダジェットすると、エステル水溶液中の水がバインダコーテッドサンドに被覆されている珪酸ナトリウムを溶出させていく。

同時に水溶液中のトリエチレングリコールジアセテートの加水分解も並行して発生し、塩とトリエチレングリコールの生成と同時に珪酸ナトリウム中のシリカ分が増大していき、砂同士を接着していく¹⁴⁾¹⁵⁾。

尚、この生成物の中で、トリエチレングリコールは揮発し、塩は残留する。

珪酸ナトリウムの硬化反応



(2) 焼結法人工砂に無機バイндаを被覆したバイндаコーテッドサンドの作製
試験材と比較材の各配合を Table5.2 に示す.

Table5.2 Comparison of comparative materials and the test materials.

	Test material	Comparative material 1	Comparative material 2
Chemical composition	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	SiO_2	SiO_2
Coating agent (mass%)	Sodium silicate (1.48)	Paraxylene sulfonic acid 60mass% solution (0.20)	Triethylene glycol diacetate (0.45)
State of the sand	Dry	Wet	Wet

試験材として珪酸ナトリウム水溶液である水ガラス(モル比 2.5,20°Cのボーメ 50°)を砂に対して 3.0 質量%, 約 120°Cに加温した焼結法人工砂(平均粒子径 106 μm)に添加しながら攪拌し, 溶媒としての水を揮発させながら常温まで冷却して珪酸ナトリウムが 1.48 質量%被覆されたバイндаコーテッドサンドを作製した.

比較材 1 は, 従来の 2 液混合式の 3D 積層造形フランノーベーク鑄型に準じ, 鑄物砂に珪砂(平均粒子径 106 μm)に対し, 液体触媒には 60 質量%のパラキシレンスルホン酸水溶液 0.2 質量%を混合し, 1 分間攪拌した混練砂である.

比較材 2 は, 従来のエステル硬化鑄型に準じ, 鑄物砂には珪砂(平均粒子径 106 μm)に対し, 液体硬化剤にはトリエチレングリコールジアセテート 0.45 質量%を混合し, 1 分間攪拌した混練砂である.

尚, 本研究では, 焼結法人工砂に無機バイндаとして珪酸ナトリウムを被覆したバ

インダコーテッドサンド，珪砂に液体触媒を混合した混練砂をそれぞれ積層砂としている。

5. 2. 2 バインダコーテッドサンド及び 3D 積層造形無機自硬性鋳型の特性評価

(1) バインダコーテッドサンドの流動性試験

Fig.5.1 に示すカップ：スランプコーン（サイズ：開口部 50mm×高さ 80mm×底部 40mm）に積層砂を入れてすり切り，プレート上でスランプコーンを垂直に引き取り，試料の広がり直径(D)を計測してスランプコーンの開口部の直径(d)との比を求めるとともに，凝集（ブロッキング）の状況を評価した。

試験材，比較材 1 及び比較材 2 も同様に評価した。

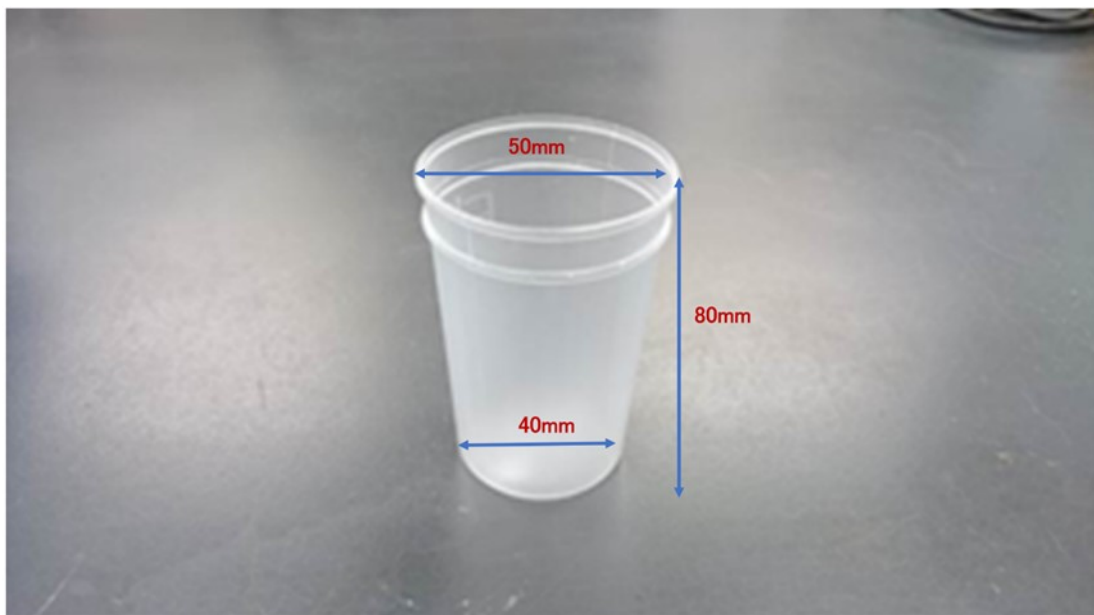


Fig.5.1 Photo of slump cone.

(2) 鋳型強度試験

試験材及び比較材の鋳型の強度発現と鋳型の圧縮強さを評価するために， $50\phi \times 50\text{mm}$ テストピース作製用木型に混練砂を込めた後，1時間，2時間，3時間及び12時間経過後の圧縮強さ JACT 試験法 HM-1（圧縮強さ測定方法）に基づいて測定した¹⁶⁾。

試験材は、温度 25°C、相対湿度 50%の環境下、無機バインダとして珪酸ナトリウムを被覆したバインダコーテッドサンド 100 質量%に、硬化剤としてトリエチレングリコールジアセテート 50 質量%の水溶液を 3.6 質量%添加し、1 分間混合して混練砂を作製して木型に型込みを行った。

比較材 1 は、有機自硬性のフランノーベーク鋳型の有機自硬性鋳型となり、本章の研究である無機自硬性鋳型との対比は割愛し、鋳型強度比較は比較材 2 のみとした。

比較材 2 は、平均粒子径 106 μm の珪砂 100 質量%に対し、トリエチレングリコールジアセテート 0.45 質量%添加し、1 分間混合した後、水ガラス：モル比 2.5 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)：ボーム 50° (20°C) を 3.0 質量%添加し、1 分間混合した混練砂を木型に型込みを行った。

(3) バインダコーテッドサンドの 3D 積層造形性確認

時間当たり 1 万 cc のシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-800 を用いて、280 μm ピッチによる 3D 積層造形を行い、造形性を確認した。

(4) 鋳型の線膨張率測定

線膨張率を測定する鋳型は、時間当たり 1 万 cc のシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-800 で、30 ϕ \times 50mm の円柱テストピースを 280 μm の積層ピッチにて X 軸、Y 軸、Z 軸の各方向にて積層造形して作製した。

鋳型の線膨張率は、JACT 試験法 M-2 (熱膨張試験のうち急熱膨張測定試験法)¹⁷⁾に基づいて、1,000°C の雰囲気下で 5 分間測定した。

(5) 鋳型から発生するガス発生成分測定

試験材 1 及び比較材 1 の 3D 積層造形後の 30 ϕ \times 50mm の円柱テストピースを GC/MS (ガスクロマトグラフィー、日本電子製 Q1000-GCMS) を使用し、350°C におけるガス成分の定性分析を実施した。

5. 3 実験結果及び考察

(1) バインダコーテッドサンドの流動性試験結果

Fig.5.2 及び Table5.3 に流動性試験¹⁶⁾の結果を示す.

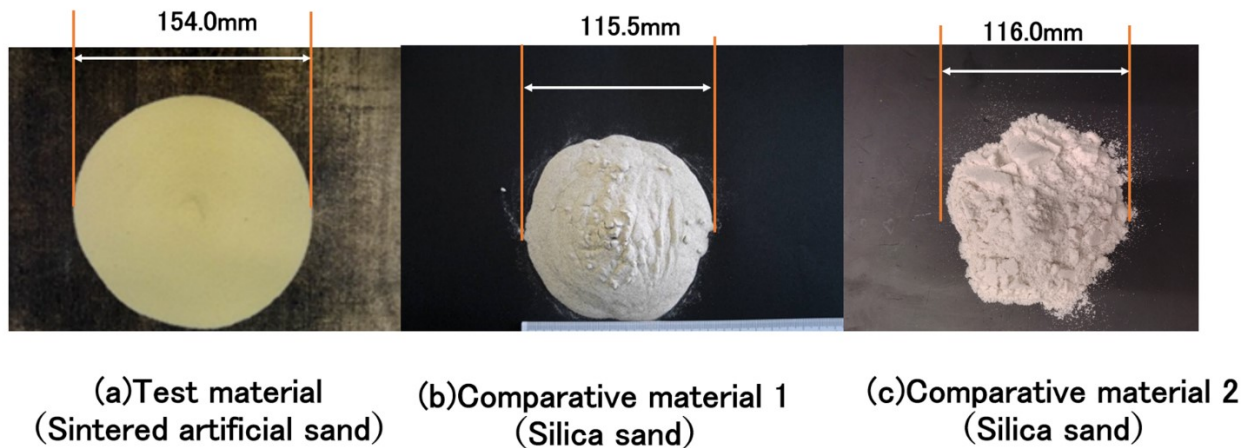


Fig.5.2 Results of fluidity (slump cone).

Table5.3 Results of fluidity (D/d) .

Test material (Sintered artificial sand)	3.1
Comparative material 1 (Silica sand)	2.3
Comparative material 2 (Silica sand)	2.3

従来法の比較材 1 及び比較材 2 は,珪砂に液体の硬化触媒及び硬化剤を添加した湿態砂であり, 試料の広がり直径 (D) とスランプ開口部の直径 (d) の比 D/d が 2.3 であった.

これに対して, 珪酸ナトリウムを被覆した焼結法人工砂のバインダコーテッドサンドである試験材は, D/d が 3.1 となり, 良好な流動性が示された.

これらの結果より, 珪酸ナトリウムを被覆したバインダコーテッドサンドによる 3D 積層造形無機自硬性鋳型として, 時間当たり 1 万 cc の造形スピードのシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-800 に使用可能なプロセスとなった.

(2) 鑄型強度試験結果

Fig.5.3 に鑄型強度試験の結果を示す。

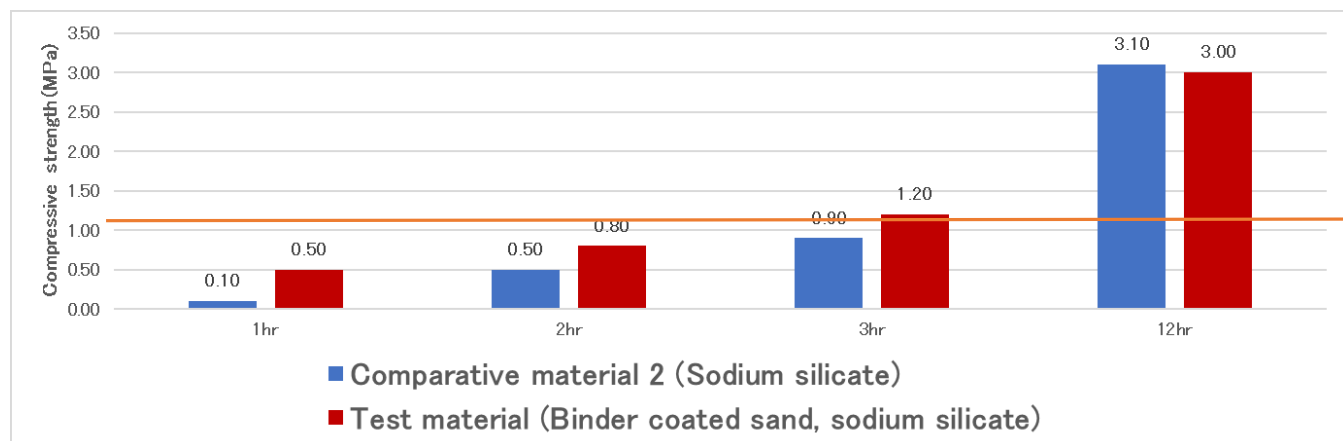


Fig.5.3 Results of compressive strength.

焼結法人工砂に珪酸ナトリウムを被覆したバイндаコーテッドサンドに有機エステル水溶液を混練した試験材，珪砂に有機エステルと水ガラス（珪酸ナトリウム水溶液）を混練した比較材 2 の鑄型強度試験の結果，試験材の混練開始から 3 時間の圧縮強さが，主型造型の抜型に必要とされる 1MPa を超えており，比較材 2 の約 1.33 倍の圧縮強さが得られ，鑄型強度発現に優れていることが確認された。

そして，この鑄型強度発現が向上した理由について以下に考察する。

珪酸ナトリウムを被覆したバイндаコーテッドサンドに有機エステルであるトリエチレングリコールジアセテート水溶液が混合されると，被覆してある珪酸ナトリウムが水に溶解していくと同時に，トリエチレングリコールジアセテートの加水分解が進行し，塩とトリエチレングリコールの生成とシリカゲルの生成が進行することで砂同士を粘結していく。

この砂同士の粘結は，比較材 2 の液体である水ガラス（珪酸ナトリウム水溶液）と有機エステルの混合の場合と比較して，予め珪酸ナトリウムを溶解させていた水を取り除き，トリエチレングリコール水溶液に含まれる水のみで硬化反応が進むプロセスとしたため，予め被覆されている珪酸ナトリウムの分子量が増大しており，この分子量増大した分の効果により鑄型強度発現が向上したものと考えられる。

(3) 3D 積層造形鑄型の造型性確認

本章の研究により開発した珪酸ナトリウムを焼結法人工砂に被覆し、そのコーテッドサンドを使用しての3D積層造形無機自硬性鑄型のパウダーの様子を Fig.5.4 に示し、3D積層造形鑄型を Fig.5.5 に示した。

造形した3D積層造形鑄型は、加熱装置による熱処理を加えることなく自硬性完結によるバインダ硬化反応で鑄型造形が完結している。

上述の確認を時間当たり1万ccのシーメット社製SCM-800で実施した。



Fig.5.4 Depowering of additive manufacturing sand molds.

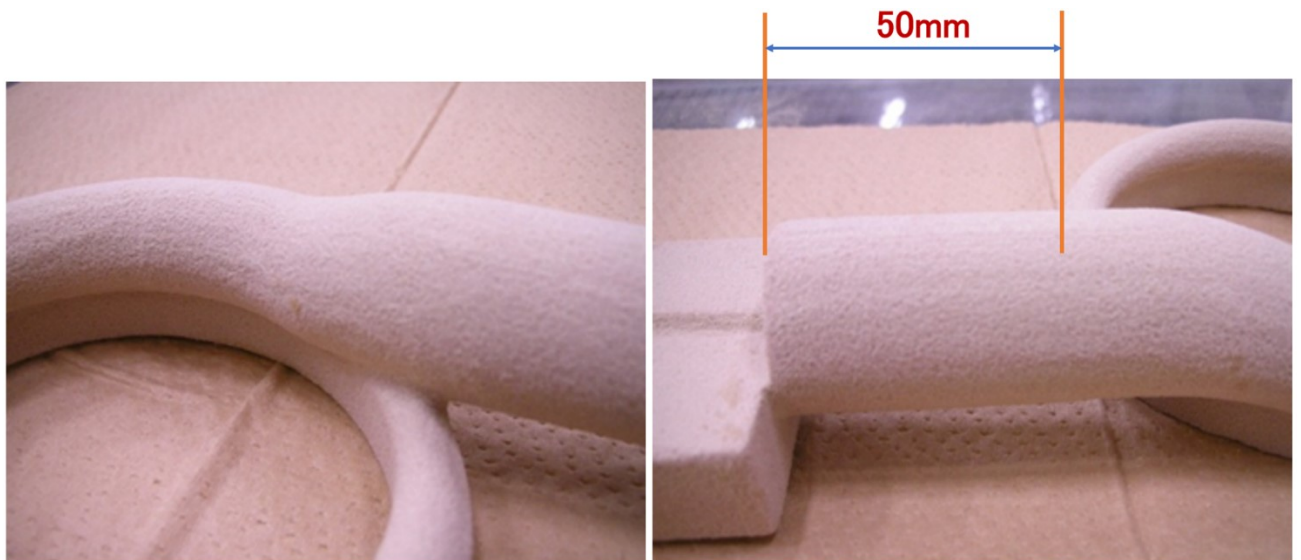


Fig.5.4 Photo of sand molds.

自硬性完結による 3D 積層造形鋳型は，ドイツで開発された積層毎に加熱装置による熱処理が必要なプロセスよりも，装置を簡素化でき，且つ熱を発生させるエネルギーコスト削減に効果的である。

(4) 鋳型の線熱膨張率測定結果

試験材及び比較材の線膨張率測定結果を Table5.4 に示す。

Table5.4 Results of thermal expansion rate.

	Test material (Sodium silicate, Binder coated sand)	Comparative material 1 (Furan, Silica sand)
X-axis (%)	0.21	1.51
Y-axis (%)	0.25	1.50
Z-axis (%)	0.24	1.50

珪砂を使用した比較材と比べて，線膨張率が 0.21 から 0.25 の低線膨張率であることが本試験により確認できた。

よって、本章の研究において作製する 3D 積層造形無機自硬性鋳型は、鋳造時のベ
ーニング欠陥が低減される。

(5) 鋳型からの発生ガス成分

350°Cにおけるガス成分の定性分析結果を Fig.5.6 及び Table5.5 に示す。

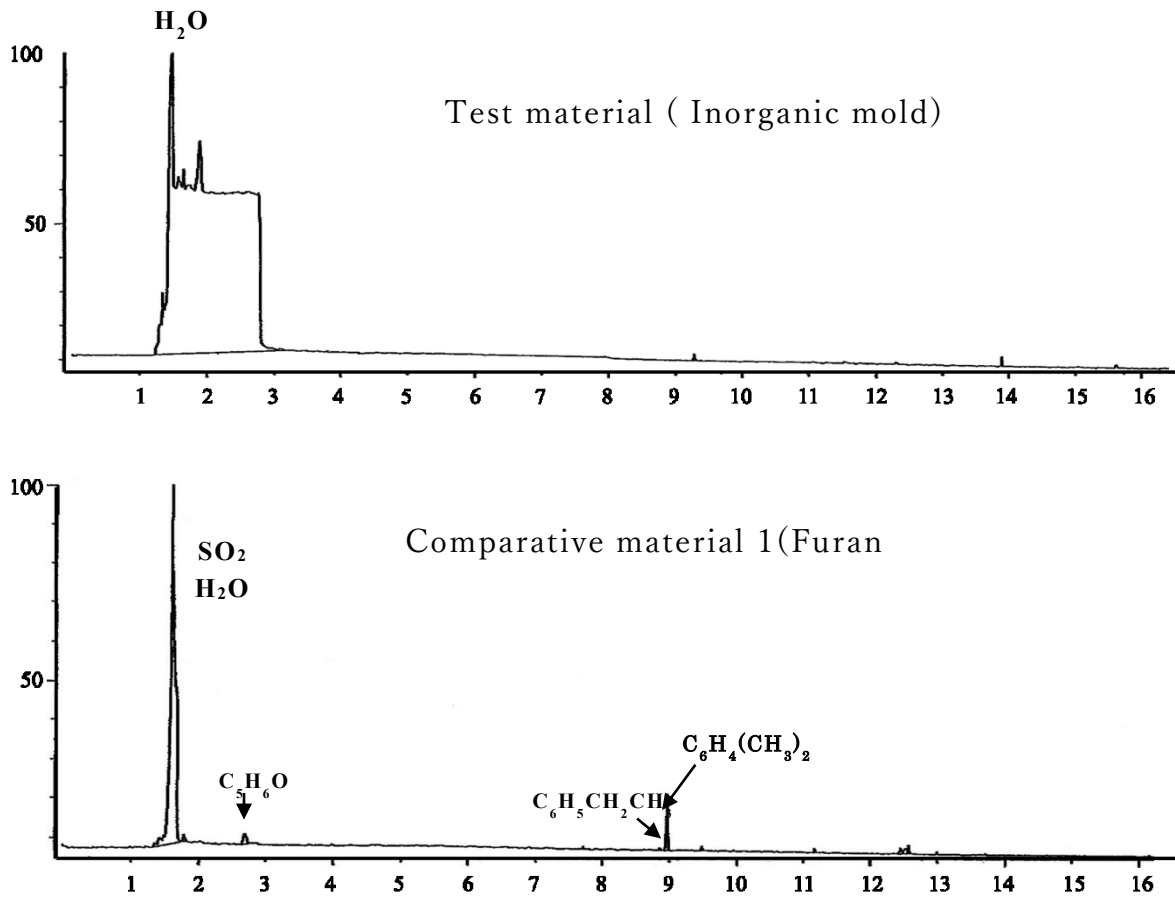


Fig.5.6 Results of generated gas component.

Table5.6 Results of generated gas component.

Test material (Inorganic mold)	Comparative material 1 (Furan mold)
Water	Methyl furan, Ethyl benzene, Xylene, Sulfur dioxide

比較材 1 は、フランノーベーク鑄型を使用しているため、そのバインダ硬化物が熱分解する際にメチルフラン、エチルベンゼン、キシレン、二酸化硫黄の発生が確認された。

一方の無機鑄型である試験材は、発生したガスの殆どが水であり、作業環境改善及び有機ガスによる鑄物ガス欠陥低減に対して有効である。

5. 4 結言

本章の研究により、以下の結言を得た。

(1) 焼結法人工砂に珪酸ナトリウムを被覆したバインダコーテッドサンドは、トリエチレングリコールジアセテートを水に溶解させたエステル水溶液のバインダジェットにより、自硬性完結の 3D 積層造形無機自硬性鑄型を可能とした。

(2) 珪酸ナトリウムをバインダとしたことで、高温時に発生するガスの殆どが水となり、作業環境改善と有機ガス由来の鑄物ガス欠陥が低減される。

(3) 焼結法人工砂を使用した積層砂で 3D 積層造形した鑄型の線膨張率は、0.2～0.3%の低線膨張率となるため、ベーニング欠陥が低減される。

参考文献

- 1) R. Hochsmann, I. Ederer: U.S. Patent, US8506870B2, (2008)
- 2) ブレット, ジェームズ・エフ, アンダーソン, ティモシー・シー, ラッセル, デービッド・ビー: 特許第 4907766 号(日本国特許),(2012)
- 3) インゴ グニユヒテル, ダニエル ギュンター, インゴ エーデラー, クリスティアン ルスティヒ, エトガー ミュラー: 特許第 5946526 号(日本国特許),(2016)
- 4) デーテルス, ハイנטツ, ツッパン, ヘニング: 特許第 7049112 号(日本国特許),(2022)
- 5) 永井康弘, 羽鳥祐樹, 大場好一, 今村聡, 岡根利光: 特許第 6027264 号(日本国特許),(2016)
- 6) 永井康弘, 羽鳥祐樹, 岡根利光: 鑄造工学(日本鑄造工学会)90,(2018),286
- 7) Yasuhiro Ngai, Yuuki Hatori, Toshimitsu Okane: Materials Transaction,61(2020),734
- 8) 日本鑄造技術協会編: 第 4 版鑄型造型法(日本鑄造技術協会),(1996),321
- 9) 林健一, 福田葉椰, 富田祐輔, 駒井貴志, 漆畑雄亮, 小林俊文: 日本鑄造工学会第 161 回全国大会講演概要集(2012),92
- 10) 福田葉椰, 林健一, 駒井貴志, 漆畑雄亮, 富田祐輔: 特許第 5249447 号(日本国特許),(2013)
- 11) 富田祐輔, 櫻井佑介, 藤井英俊: 特許第 7061935 号(日本国特許),(2022)
- 12) 富士化学株式会社編: 製品カタログ,(1996),5
- 13) 兼松株式会社編: 製品安全データシート,(1996),1
- 14) 日本鑄造技術協会編: 第 4 版鑄型造型法(日本鑄造技術協会),(1996),109
- 15) Recent Advances in Binder Science boost Conference, Foundry Trade Journal, (1986),23
- 16) 中小企業事業団編: 鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),76
- 17) 中小企業事業団編: 鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),46

第6種章 3D 積層造形フランノーベーク 鋳型にリン酸塩と硫酸塩を含浸置換して製作した無機鋳型とその特性

6. 1 緒言

近年、砂型 3D 積層造形技術で造形した鋳造用鋳型を用いて、試作品や少量生産の鋳造品への適用が進められている。

砂型 3D 積層造形技術と鋳造技術の高度化による将来的な量産適用を目指した技術開発が進められており、量産適用、より複雑な内部構造の実現、キャビティ精度の向上による薄肉化等、研究開発が進められている。

現在、実用化され普及が進んでいる砂型 3D 積層造形技術¹⁾は、フランバインダを使用した 3D 積層造形フランノーベーク 鋳型であるが、注湯時に亜硫酸ガスやバインダ硬化物の熱分解により発生する有機ガスがあり、鋳型のガス抜き方を考慮する等の対策が必要な場合があり、作業環境悪化と鋳造欠陥の観点から改善すべき課題である。

また、無機バインダによる 3D 積層造形無機自硬性鋳型は、石膏やセメントに水をバインダジェットする方式、珪酸ナトリウムを被覆したコーテッドサンドにエステル水溶液をバインダジェットする方式²⁾³⁾等が提案されているものの、高速大型 3D 積層造形装置開発が未達であり、注湯後の鋳型崩壊性も困難で課題を残している。

また、韓国では 3D 積層造形有機鋳型から無機鋳型へ置換する技術としてポリビニルアルコール (PVA) と珪酸ナトリウムを被覆したコーテッドサンドに水のバインダジェットングにより 3D 積層造形をおこなった後、250°C の爆熱温度でポリビニルアルコールを焼失させて無機鋳型へと置換する技術が提案されているものの、積層造形速度が遅く、且つ熱処理等の製造時間が長いことが課題となっている⁴⁾。

こうした状況の中、3D 積層造形フランノーベーク 鋳型にリン酸塩と硫酸塩を組合せた無機バインダ水溶液を含浸させた後、850°C の雰囲気下で熱処理し無機鋳型へ置換した。

そのプロセスは、フランバインダ硬化物の熱分解を進行させると同時に、リン酸塩の高分子化によるポリリン酸生成と硫酸塩の熔融着により、堅固な接着層を形成する。その結果、無機バインダのみで砂同士を粘結した無機鋳型となる。

その鋳型は、1,000°C の条件下でもガス発生が検出されず、臭気も人が感じられない程度にまでに低減した鋳型となった。

鑄型崩壊性は、鑄型に水を加えることで接着層を形成している硫酸塩が水に溶解し、この作用により鑄型を崩すことができる。

よって、本章の研究の無機鑄型は、注湯時の有害ガス低減、注湯後の鑄型崩壊性も良好な鑄型であることを確認した。

6. 2 実験方法

6. 2. 1 3D 積層造形フランノーベーク鑄型から無機鑄型への置換

(1) 固体触媒コーテッドサンドによるフランバインダの硬化触媒

常温で固体であるメタキシレンスルホン酸を硬化触媒とし、これを焼結法人工砂の表面に被覆することで固体触媒コーテッドサンドを作製し、フランバインダはフルフリルアルコールを主体とする溶液をバインダジェットする 3D 積層造形技術とした。

メタキシレンスルホン酸 $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_3)\text{SO}_3\text{H}]$ は、融点 64.0°C の物理的特性⁵⁾により、常温 (20°C) で固体の性質を有し、更にフルフリルアルコールを主体としたバインダを、常温で硬化させる能力を持つ硬化触媒である。

フルフリルアルコール ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$) は、沸点が 171.0°C ⁶⁾ と高く、低い表面張力 38.0mN/m の物理的性質⁷⁾ を持ち、酸触媒によって容易に重合する。

本章の研究では、更に 3D 積層造形用フランバインダとしての性能向上のため、レゾルシノール ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) と N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン $[\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2]$ ⁸⁾ を組み合わせている。

レゾルシノール ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) は、ベンゼン環に 2 個のヒドロキシル基を有するベンゼンジオールの 1 種⁹⁾ であり、フルフリルアルコールの硬化反応を促進する。

また、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン $[\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2]$ は、シランカップリング剤の 1 種であり、砂とバインダ硬化物の間に化学結合をもたらし、鑄型強度向上に効果がある。

この硬化機構は、フルフリルアルコールのフラン環の 2 位についているメチロール基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) の O 原子は、酸性域に存在するプロトン (H^+) を引き寄せ、正電荷を帯びる。

その後、C-O 間で結合が切れカルボカチオンが生成する¹⁰⁾。

このカルボカチオンは電子欠乏状態であり、電子を求めて次々と連鎖反応が起こり、フラン環 5 位の水素と脱水によるメチレン結合、メチロール基同士の脱水縮合によるメチレン結合により高分子化が進行する¹⁰⁾。

次に、フラン環の開裂によるレブリン酸の生成等の反応が爆発的に進行し、三次元架橋構造へと成長する¹⁰⁾。

(2) 固体触媒コーテッドサンドの作製

固体触媒コーテッドサンドに使用する焼結法人工砂（平均粒子径 $106\mu\text{m}$ ）を約 120°C まで加熱し、加熱した砂にメタキシレンスルホン酸 60 質量%水溶液を砂に対して 0.3 質量%添加し、約 10 分攪拌した。

約 10 分攪拌後、砂温が約 80°C になったところで、無水硫酸マグネシウムを砂に対して 0.3 質量%添加し、砂温が約 25°C まで攪拌を続けて、固体触媒コーテッドサンドを取り出した。

(3) フランバイндаの作製

バイндаジェットするための必要な物理的特性は、プリンタヘッドの仕様から、 20°C のおける表面張力が $25.0\sim 40.0\text{mN/m}$ 、溶液粘度 $6.0\sim 15.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、密度 $0.5\sim 1.5\text{g/cm}^3$ である¹¹⁾¹²⁾。

上述の物理的特性から、 20°C における表面張力が 38.0mN/m のフルフリルアルコール 89.7 質量%に、耐熱性と硬化特性向上を目的にレゾルシノール 10.0 質量%を組合わせた溶液に対し、砂と接着力向上を目的とした N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 0.3 質量%添加混合しフランバイндаとした。

(4) 無機バイнда

無機バイндаとして、リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) の 40 質量%の水溶液を用いた。

リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) は、 850°C 付近の温度で活発に重合反応し Fig.6.1 に示す通りポリリン酸ナトリウム¹³⁾となる。

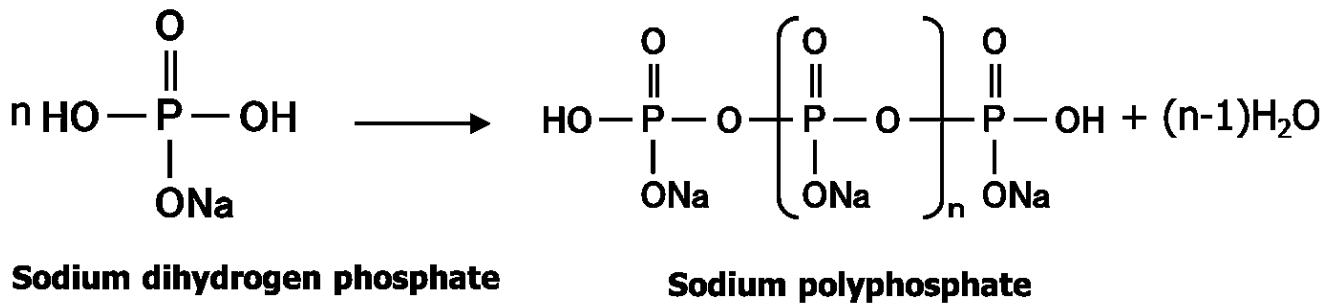


Fig.6.1 Polycondensation reaction steps of sodium polyphosphate.

更に， Fig.6.2 に示す通り， 水酸基とホスフィンオキシドの酸素原子による水素結合ネットワーク形成され， 堅固な接着層となる．

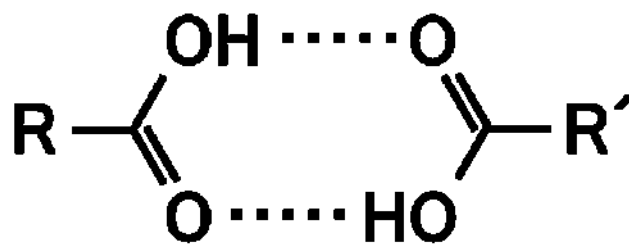


Fig.6.2 Hydrogen-bond network.

また， 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) は， 融点が 884.0°C ， 沸点が $1,429.0^\circ\text{C}$ ， 水に対する溶解度が $48.8\text{g}/100\text{g}$ (40°C) であり， リン酸二水素ナトリウムと混合した場合には溶融塩¹⁴⁾となる．

溶融塩は融点が下がるため， 溶融着による接着層も形成し， 更に硫酸ナトリウムは水に溶解する性質を有するため， 鋳型解体時に水を加えることで鋳型を崩すことができる．

(5) 含侵用無機バインダの作製

試験材 1 用の含侵用無機バインダは， リン酸二水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの質量比で高強度鋳型であるが鋳型の水崩壊性無し（質量比 50：50）の鋳型とする．

上述の鋳型とするため， リン酸二水素ナトリウム 25.0 質量%， 硫酸ナトリウム

25.0%，水 50.0 質量%を混合させて水溶液とした。

試験材 2 用の含浸用無機バインダは， 鑄型強度と鑄型の水崩壊性をバランスさせた質量比 30：70 とするため， リン酸二水素ナトリウム 15.0 質量%， 硫酸ナトリウム 35.0%， 水 50.0 質量%を混合させて水溶液とした。

試験材 3 用の含浸バインダは， 鑄型の水崩壊性を重視した質量比 15:85 とするため， リン酸二水素ナトリウム 7.5 質量%， 硫酸ナトリウム 42.5 質量%， 水 50.0 質量%を混合させて水溶液とした。

6. 2. 2 鑄型特性試験

(1) 鑄型強度試験

温度 25℃， 相対湿度 50%の環境下， フランバインダを固体触媒コーテッドサンドに対して 2.0 質量%添加混合し， 10mm×10mm×60mm テストピース作製用木型に混練砂を込めてから 24 時間経過後に抜型した。

比較材は， 抜型直後のテストピースを使用し， 温度 25℃， 相対湿度 50%の環境下， JACT 試験方法 SM-1（曲げ強さ試験方法）¹⁵⁾に準じて曲げ強さを測定した。

試験材 1 は， 含浸用バインダとしてリン酸二水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの質量比で高強度鑄型であるが， 鑄型の水崩壊性無しの質量比 50:50， 試験材 2 は， 鑄型強度と鑄型の水崩壊性の両方をバランスさせた質量比 30:70， 試験材 3 は， 鑄型の水崩壊性に優れる質量比 15:85 を用意し， 用意した各試験材に水を加えて 20.0 質量%の無機バインダ水溶液とした。

次に強度測定に使用していないフランバインダにより作製したテストピースに前記調整した無機バインダ水溶液を含浸させ， 200℃で 30 分の条件で溶媒の水を揮発させた後， 850℃で 15 分間の焼成を行い， 砂の質量に対して 5.0 質量%となる無機鑄型を作製し， 曲げ強さ試験に使用した。

曲げ強さは， 温度 25℃， 相対湿度 50%の環境下， JACT 試験法 SM-1（曲げ強さ試験方法）¹⁵⁾に準じて測定した。

(2) 鑄型からのガス発生量測定

試験材及び比較材のテストピースを JACT 試験方法 M-5（ガス発生量測定法）¹⁶⁾によ

り 1,000°Cにおけるガス発生量を測定した。

(3) 鑄型崩壊性試験

試験材の各テストピースを水の中に浸漬し、鑄型が崩れるか否かを目視により判断した。

一方の比較材は、850°Cの焼成時に約2分でフランバインダ硬化物が熱分解により崩壊した。

(4) 鑄型の線膨張率試験

線膨張率を測定する鑄型は、時間当たり1万ccのシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-800で、30φ×50mmの円柱テストピースをX軸、Y軸、Z軸の各方向にて積層造形にて作製した。

この円柱テストピースにリン酸二水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの質量比50:50の20.0質量%水溶液の試験材1に含浸し、リン酸二水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの質量比30:70の20.0質量%水溶液の試験材2に含浸し、リン酸二水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの質量比15:85の20.0質量%水溶液の試験材3に含浸し、それぞれを200°Cで1時間乾燥後、850°C×15分焼成して線膨張率測定用のテストピースとした。

尚、テストピースに含有するリン酸二水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合による無機バインダは、砂の質量に対して5.0質量%である。

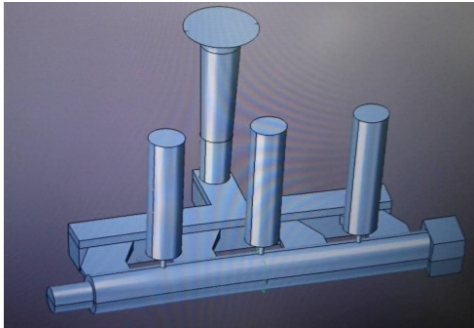
比較材は、固体触媒コーテッドサンドに対して、フランバインダを砂に対して2.0質量%バインダジェットする条件で、時間当たり1万ccのシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-800で、30φ×50mmの円柱テストピースをX軸、Y軸、Z軸の各方向にて積層造形して作製した。

テストピースの線膨張率は、JACT試験法M-2（熱膨張試験のうちの急熱膨張率測定試験法）¹⁷⁾に基づいて、1,000°Cの雰囲気下で5分間測定した。

(5) 鑄型の鑄造評価

焼結法人工砂（平均粒子径106μm）を使用した触媒コーテッドサンドを使用し、Fig.6.3に示した鑄型（中子φ15mm×200mm、巾木部30mm×20mm×23mm）を時間

当たり 1 万 cc のシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-800 でフランバインダによる積層造形を行った。



Core dimensions

Pipe part : $\phi 15\text{mm} \times 200\text{mm}$

Core print : $30\text{mm} \times 20\text{mm} \times 23\text{mm}$

Casting dimensions : $4\text{mm}(\text{Thickness}) \times 150\text{mm}(\text{Length})$

Fig.6.3 Casting dimensions and core dimensions.

比較材はその鋳型を使用し，試験材はリン酸二水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの質量比 50:50，質量比 30:70，質量比 15:85 の各配合で 20 質量%とした水溶液を含浸させて， 850°C で 15 分間焼成を行った。

鋳造用の鋳型は，バインダ量が砂に対して 5.0 質量%である。

主型は，3D 積層造形に使用した焼結法人工砂（平均粒子径 $106\mu\text{m}$ ）に対してモル比 2.5, ポーメ 48° (20°C) を 4.0 質量%，有機エステルとしてトリアセチン 0.4 質量% 添加した混練砂を型工法により造型した。

作製した鋳型に注湯温度 700°C ，アルミニウム合金鋳物（材質 AC4C）の鋳込みを行い，注湯時の臭気，鋳物の鋳肌確認を行った。

その様子を Fig.6.4 に示す。

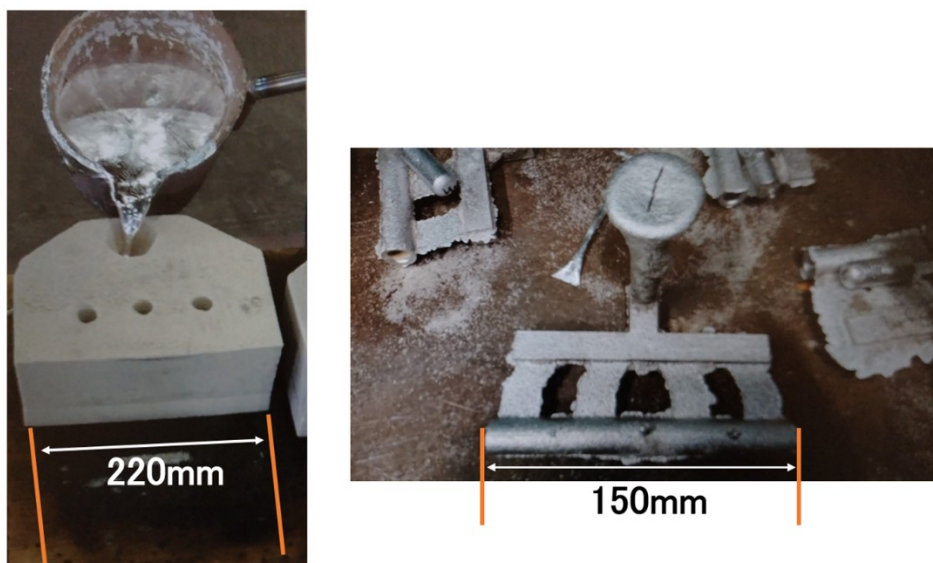


Fig.6.4 Photo of casting.

6. 3 実験結果及び考察

(1) 鑄型強度試験結果

Fig.6.5 に鑄型強度試験の結果を示す.

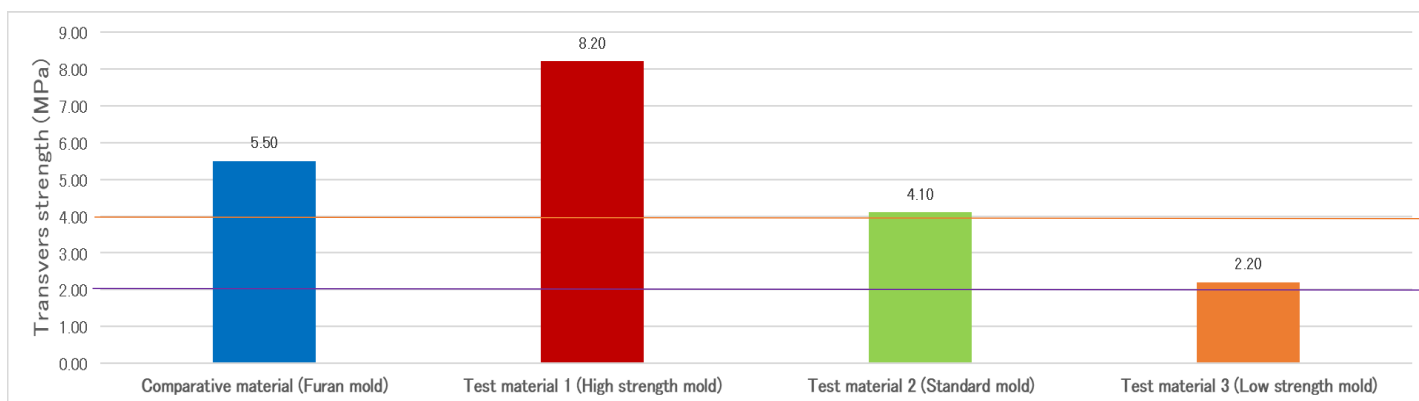


Fig.6.5 Transverse strength of furan mold and inorganic molds.

鑄型試験結果より，試験材 1（質量比 50:50）で 8.20MPa，試験材 2（質量比 30:70）で 4.10MPa，試験材 3（質量比 15:85）で 2.20MPa の曲げ強さが得られた。

本結果より，リン酸二水素ナトリウムの割合が多くなるにつれて曲げ強さが向上し，鑄造用中子の取り扱い強度を目安とする有機鑄型強度の 4MPa，無機鑄型強度の 2MPa の曲げ強さを有していることが確認された。

（2）鑄型からのガス発生量測定結果

Fig.6.6 にガス発生量の結果を示す。

結果より，試験材の無機バインダに置換した全ての鑄型からのガス発生は殆ど見られず，比較材の有機鑄型からは，15 秒経過からガスの発生がある。

よって，ガス発生が少ない鑄型は，作業環境が良好で鑄物ガス欠陥が低減される。

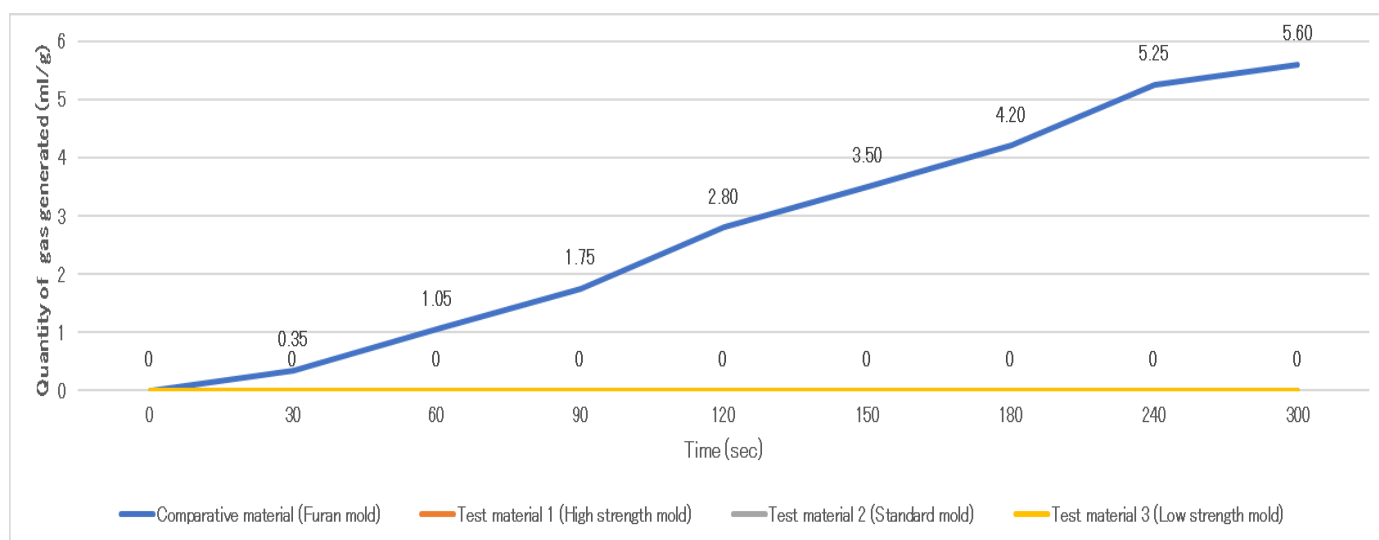


Fig.6.6 Quantity of gas generated at 1,000°C

(3) 鑄型崩壊性試験

Table6.1 に鑄型の崩壊性試験の結果を示す.

Table6.1 Collapsibility of molds.

	Test material 1	Test material 2	Test material 3	Comparative material
Mold	Inorganic binder (High strength mold)	Inorganic binder (Standard mold)	Inorganic binder (Low strength mold)	Furan mold
NaH ₂ PO ₄ /Na ₂ SO ₄ (Mass rate)	50/50	30/70	18/85	—
Collapsibility	Hard	Somewhat hard	Easy	—

試験材は、850℃焼成後のテストピースを水の中に投入し、水により鑄型が崩れるか否かを目安して判定した.

一方の比較材は、850℃の焼成時に鑄型が崩壊している.

(4) 鋳型の線膨張率

鋳型の線膨張率測定結果を Table6.2 に示す.

Table6.2 Rate of thermal expansion.

	Test material 1	Test material 2	Test material 3	Comparative material
Mold	Inorganic binder (High strength mold)	Inorganic binder (Standard mold)	Inorganic binder (Low strength mold)	Furan mold
NaH ₂ PO ₄ /Na ₂ SO ₄ (Mass rate)	50/50	30/70	18/85	—
X-axis (%)	0.21	0.24	0.28	0.10
Y-axis (%)	0.20	0.24	0.28	0.11
Z-axis (%)	0.21	0.25	0.29	0.11

比較材及び試験材の全てが低線膨張率の焼結法人工砂を使用しているため、低線膨張率の結果となった。

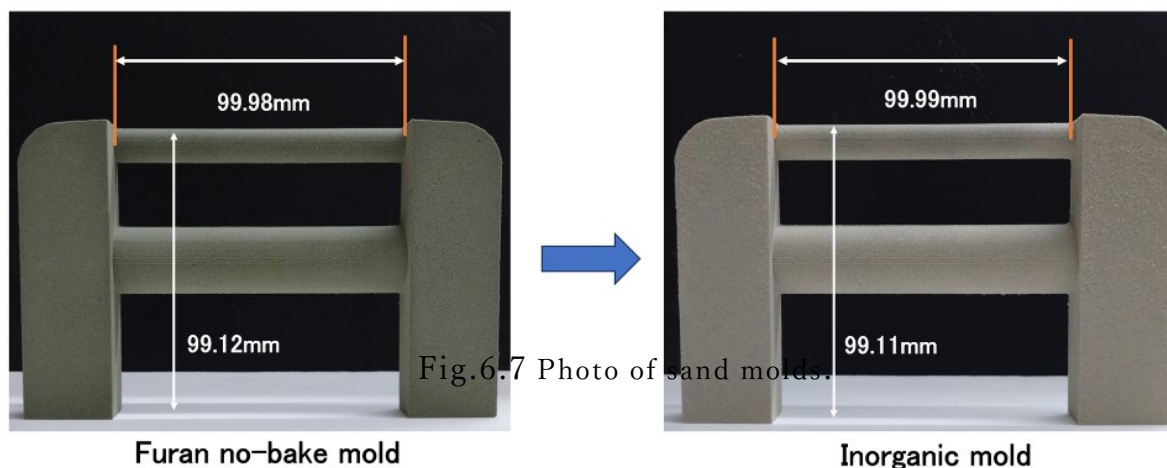
しかしながら、試験材の無機鋳型は、フランノーベーク鋳型よりも線膨張率が大きく、且つ硫酸ナトリウムの比率が高くなるにつれて線膨張率が大きくなる傾向となった。

これは、接着層を形成している硫酸ナトリウムが重合リン酸ナトリウムよりも線膨張率が大きいためと考えられる。

しかし、鋳鉄鋳物等の高融点鋳物におけるベーニング欠陥は、線膨張率が 0.9%以上を超えると発生し易くなることが報告¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾されており、本章の研究によって作製された無機鋳型は線膨張率が 0.9%以下の低線膨張率であり、この線膨張率であればベーニング欠陥低減に効果を奏するものとする。

(5) 含浸・置換した無機鋳型

フランノーベーク 3D 積層造形鋳型から無機鋳型へ含浸・置換した外観と寸法を Fig.6.7 に示す.



結果より, 元の 3D 積層造形フランノーベーク鋳型と含浸・置換した無機鋳型の寸法に違いは確認されず, 3D 積層造形フランノーベーク鋳型が造形可能であれば無機鋳型へ置換することができ, 鋳造することも可能となる.

(6) 鋳型の鋳造試験

鋳造試験の結果,3D 積層造形フランノーベーク鋳型からは, バインダ硬化物の熱分解による臭気が確認されたものの, 無機鋳型に置換した各鋳型からは臭気は感じられなかった.

試験材, 比較材の全てが鋳肌良好であった.

6. 4 結言

本章の研究により，次のような成果を得ることができた．

(1) フランバイндаによる 3D 積層造形鑄型を造形し，その鑄型に無機バイндаとしてリン酸二水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合バイндаを含浸し，乾燥・焼成すれば無機鑄型へと置換できる．

(2) 無機鑄型の曲げ強さは，リン酸二水素ナトリウムの配合量を多くすれば重合ポリリン酸が多く生成され，その効果で高強度鑄型となる．

(3) 無機鑄型崩壊性は，硫酸ナトリウムの配合量を多くすれば，鑄型に水を加えることで，硫酸ナトリウムが水に溶解することにより，良好な鑄型崩壊性が得られる．

(4) 無機鑄型は，1,000°Cにおける発生ガスが殆どなく，水素や窒素等の鑄物ガス欠陥が低減される．

(5) 無機鑄型の線膨張率は 0.2~0.3%であり，鑄物のベーニング欠陥が低減する．

(6) 3D 積層造形フランノーベーク鑄型から含浸・置換した無機鑄型は，寸法変化が殆ど無い．

(7) 無機鑄型は，アルミニウム合金鑄物での鑄造時，臭気が殆ど無く，リン酸二水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの質量比 15:85 は，水を加えて容易に鑄型を崩壊させることができ，アルミニウム合金鑄物での鑄肌も良好であった．

参考文献

- 1)岡根利光,吉田誠,神戸洋史,大場好一,永井康弘,小岩井修二,戸羽篤也,兼吉高広： 鑄造工学(日本鑄造工学会)90,(2018),266
- 2)永井康弘,羽鳥祐樹,岡根利光： 鑄造工学(日本鑄造工学会)90,(2018),286
- 3)Yasuhiro Nagai, Yuuki Hatori, Toshimitsu Okane： Material Transactions61,(2020),734
- 4) Hyun-Hee Choi, Eun-Hee Kim, Hye-Yeong Park, Geun-Ho Cho： July 2017 Surface and Coatings Technology 332
- 4)伊藤忠ケミカルフロンティア株式会社編：製品安全データシート(2015)
- 5)株式会社岩波書店編：岩波理化学辞典(岩波書店)(1982),1183
- 6)乾延彦：特許第 5699252 号(日本国特許),(2015)
- 7)東芝シリコン株式会社編：新・シリコンとその応用(東芝シリコン)(1994),36
- 8)東京化学同人編：化学大辞典(東京化学同人)(1996),2542
- 9)日本鑄造協会編：第 4 版鑄型造型法(日本鑄造技術協会)(1996),130
- 10)永井康弘,竹下幸佑,岡根利光： 鑄造工学(日本鑄造工学会)90,(2018),280
- 11)Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita, Toshimitsu Okane： Material Transactions,61(2020),729
- 12)大橋茂：有機合成化学 19,(1961),70
- 13)共立出版株式会社編：化学大辞典(1962),721
- 14)小木曾千秋：安全工学 14,(1975),139
- 15)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),66
- 16)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),56
- 17)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),54
- 18)林健一,福田葉椰,富田祐輔,駒井貴志,漆畑雄亮,小林俊文：日本鑄造工学会第 161 回全国大会講演概要集(2012),92

19) 福田葉椰, 林健一, 駒井貴志, 漆畑雄亮, 富田祐輔 : 特許第 5249447 号(日本国特許), (2013)

20) 富田祐輔, 櫻井佑介, 藤井英俊 : 特許第 7061935 号

第7章 新たな固体触媒による熱再生砂を使用したフラン積層造形鑄型の強度改善

7.1 緒言

近年、砂型 3D 積層造形技術で造形した鑄造用鑄型を用いて、試作品や少量生産の鑄造品への適用が進められている。

砂型 3D 積層造形技術と鑄造技術の高度化による将来的な量産適用を目指した技術開発が進められており、量産適用、より複雑な内部構造の実現、キャビティ精度の向上による薄肉軽量化等、研究開発が進められている。

現在、実用化され普及が進んでいる砂型 3D 積層造形技術¹⁾は、フランバインダを使用した 3D 積層造形フランノーベーク鑄型であるが、このプロセスにより造形した 3D 積層造形鑄型は、鑄造後に再生することなく廃棄されており、海外製プリンタを用いたフラン積層造形鑄型も再生することなく廃棄されている。

その一方で、現在の主力である型工法により作製された鑄型は、その殆どが再生処理され再生砂として使用されている²⁾。

環境面、経済面を考慮すると鑄造後の鑄型は、再生処理を行い、再利用することが好ましい。

こうした状況から、3D 積層造形フランノーベーク鑄型を解体し、再生砂としてリサイクルする技術として、摩擦研磨する機械再生、熱により有機物や硫化物を分解させて行う熱再生、水とイソプロピルアルコールを使用した湿式再生、これらの再生方法により再生砂としてリサイクルが可能であることが発表されている³⁾⁴⁾。

しかしながら、再生を可能としているのは、一般的な鑄物砂である珪砂のみを対象としており、ムライト構造の焼結法人工砂の砂再生と砂特性変化も示唆されていない。

また、中国においては、鑄造後の鑄型を解体し、リサイクル対象の砂を焼結法人工砂の原料として使用することが提案されている⁵⁾。

従って、現在提案されている方法では、再生処理された焼結法人工砂による 3D 積層造形において、十分な鑄型強度発現は得られないものと考えられる。

本章の研究では、鑄造後の 3D 積層造形鑄型を解体し回収砂とした上で、その砂を加熱し、表面に付着しているバインダ硬化物を熱分解させて強熱減量約 0.0%の再生砂を作製した結果、その再生砂は強熱減量が約 0.0%となるも、砂表面の一部に化学変化によるアルカリ土類のカルシウムとアルカリ金属のナトリウム及びリチウムが確認され、

この元素と結びついたアルカリ性物質がフランバインダを硬化させる酸触媒の機能を低下させ、その影響により鑄型の強度発現も低下することが判明した

そこで、鑄型強度発現低下を未然に防止するため、固体触媒として触媒作用の高いメタンスルホン酸を従来の固体触媒であるメタキシレンスルホン酸と併用することにより酸触媒の機能を向上させ、アルカリ性物質が生成した再生砂を用いても良好な鑄型強度発現が得られる技術を開発した⁶⁾⁷⁾。

開発技術による固体触媒コーテッドサンドで3D積層造形による鑄型を作製した結果、鑄型強度発現に優れ、低線膨張率の3D積層造形フランノーベーク鑄型であることを確認した。

7. 2 実験方法

7. 2. 1 砂の性状分析

(1) フラン積層造形鑄型再生砂の作製

焼結法人工砂とフランバインダにて作製した3D積層造形鑄型を解体して回収砂とし、その回収砂をステンレスバットに厚さ約20mmに敷き詰め、温度600℃設定の電気炉で、大気雰囲気中で約1時間の熱処理を行い再生砂とした。

(2) 砂分析

焼結法人工砂と(1)で作製した再生砂の表面に付着している有機物や生成物を調査するため、各砂分析としての強熱減量、pH、酸消費量、水分測定を行い、更に純水抽出による元素の定性・定量分析を実施した。

砂分析は、JACT試験法S-2(鑄物砂の強熱減量試験法)⁸⁾、JACT試験法S-3(鑄物砂のpH試験法)⁹⁾、JACT試験法S-9(鑄物砂の水分試験法)¹⁰⁾、JACT試験法S-4(鑄物砂の酸消費量試験法)¹¹⁾に準じて測定を行った。

一方の元素の定性・定量分析は、新砂及び再生砂を純水で100倍に希釈後、5分間振とうさせた後、ICP発光分光分析装置にて測定した。

(3) 固体触媒コーテッドサンドの作製

本試験において使用する固体触媒は、メタキシレンスルホン酸 $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_3)\text{SO}_3\text{H}]$ とメタンスルホン酸 $(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})$ である。

まずメタキシレンスルホン酸は、分子量 180.23、融点 $64.0^\circ\text{C}^{12)}$ であり、常温 20°C で固体である。

また、酸解離定数(pKa)が $-2.6^{13)}$ の強酸で、フルフリルアルコールを主体としたバインダを常温で硬化させる能力を持つ触媒である。

一方のメタンスルホン酸は、分子量 96.11、融点 $20.0^\circ\text{C}^{11)}$ であり、酸解離定数(pKa)が $-2.6^{10)}$ の強酸で、フルフリルアルコールを主体としたバインダを常温で硬化させる能力を持つ触媒である。

上述の触媒を使用して、試験材及び比較材の固体触媒コーテッドサンドを作製した。

試験材 1 として、焼結法人工砂（平均粒子径 $106\ \mu\text{m}$ ）再生砂を約 120°C まで加熱し、加熱した砂に対して、メタキシレンスルホン酸 60 質量%水溶液を 0.3 質量%添加して 10 分攪拌した。

その後、砂温が約 80°C になったところで、無水硫酸マグネシウムを砂に対して 0.3 質量%添加し、砂温が約 25°C まで攪拌を続け、固体触媒 0.18 質量%のコーテッドサンドを取り出した。

試験材 2 として、焼結法人工砂（平均粒子径 $106\ \mu\text{m}$ ）再生砂を約 120°C まで加熱し、加熱した砂に対して、メタキシレンスルホン酸 60 質量%水溶液を 0.6 質量%添加して 10 分攪拌した。

その後、砂温が約 80°C になったところで、無水硫酸マグネシウムを砂に対して 0.6 質量%添加して、砂温が約 25°C まで攪拌を続けて、固体触媒 0.36 質量%の固体触媒コーテッドサンドを取り出した。

試験材 3 として、焼結法人工砂（平均粒子径 $106\ \mu\text{m}$ ）再生砂を約 120°C まで加熱し、加熱した砂に対して、メタキシレンスルホン酸 60 質量%水溶液を 0.9 質量%添加して 10 分攪拌した。

その後、砂温が約 80°C になったところで、無水硫酸マグネシウムを砂に対して 0.9 質量%添加して、砂温が約 25°C まで攪拌を続けて、固体触媒 0.54 質量%の固体触媒コーテッドサンドを取り出した。

試験材 4 として、メタンスルホン酸とメタキシレンスルホン酸の質量比 20:80 とし、その混合物を 60 質量%水溶液として調整した。

次に、焼結法人工砂（平均粒子径 $106\ \mu\text{m}$ ）再生砂を約 120°C まで加熱し、加熱した砂に対して、上述の水溶液を 0.3 質量%添加して 10 分攪拌した。

その後、砂温が約 80°C になったところで、無水硫酸マグネシウムを砂に対して 0.3 質量%添加して、砂温が約 25°C まで攪拌を続けて、メタキシレンスルホン酸 0.144 質量%、メタンスルホン酸 0.036 質量%、合計で固体触媒 0.18 質量%の固体触媒コーテッドを取り出した。

試験材 5 として、メタンスルホン酸とメタキシレンスルホン酸の質量比 20:80 とし、その混合物を 60 質量%水溶液として調整した。

次に、焼結法人工砂（平均粒子径 $106\ \mu\text{m}$ ）再生砂を約 120°C まで加熱し、加熱した砂に対して、上述の水溶液を 0.4 質量%添加して 10 分攪拌した。

その後、砂温が約 80°C になったところで、無水硫酸マグネシウムを砂に対して 0.3 質量%添加して、砂温が約 25°C まで攪拌を続けて、メタキシレンスルホン酸 0.192 質量%、メタンスルホン酸 0.048 質量%、合計で固体触媒 0.24 質量%の固体触媒コーテッドを取り出した。

比較材として、焼結法人工砂（平均粒子径 $106\ \mu\text{m}$ ）新砂を約 120°C まで加熱し、加熱した砂に対して、メタキシレンスルホン酸 60 質量%の水溶液を 0.3 質量%添加して 10 分攪拌した。

その後、砂温が約 80°C になったところで、無水硫酸マグネシウムを砂に対して 0.3 質量%添加して、砂温が約 25°C まで攪拌を続けて、メタキシレンスルホン酸 0.18 質量%の固体触媒コーテッドを取り出した。

(4) フランバイндаの作製

バイндаジェットするために必要な物理的特性は、プリンタヘッドの仕様から、 20°C における表面張力が $25.0\sim 40.0\text{mN/m}$ 、溶液粘度が $6.0\sim 15.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、密度 $0.5\sim 1.5\text{g/cm}^3$ である¹⁴⁾¹⁵⁾。

フルフリルアルコール($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$)は沸点が 171.0°C ¹⁶⁾と高く、低い表面張力 38.0mN/m の性質¹⁷⁾を持ち、酸触媒によって容易に重合する。

本章の研究では,更に砂型積層用バインダとしての能力を持たせるため, レゾルシノール(C₆H₆O₂)と N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン [H₂NC₂H₄NHC₃H₆SiCH₃(OCH₃)₂] を組み合わせている¹⁸⁾.

レゾルシノール(C₆H₆O₂)はベンゼン環に 2 個のヒドロキシル基を有するベンゼンジオールの 1 種であり¹⁹⁾, フルフリルアルコールの硬化反応を促進する.

N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン [H₂NC₂H₄NHC₃H₆SiCH₃(OCH₃)₂] は, シランカップリング剤の 1 種であり,砂とバインダ硬化物間に化学結合をもたらし, 鑄型強度向上に効果がある.

上述の物理的特性から, フルフリルアルコール 89.7 質量%に耐熱性と硬化特性向上を目的にレゾルシノール 10 質量%を組合わせた溶液に対し, 砂との接着力向上を目的とした N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 0.3 質量%添加混合し, フランバインダとした.

7. 2. 2 固体触媒コーテッドサンドによる鑄型特性試験

(1) 固体触媒コーテッドサンドによるフランバインダの硬化反応メカニズム

鑄物砂表面に固体の有機スルホン酸が被覆されており, フランバインダと混合されると, フルフリルアルコールの脱水縮合反応により高分子化して, 砂同士を粘結する.

硬化反応メカニズムは, フルフリルアルコールのフラン環の 2 位についているメチロール基 (-CH₂OH) の O 原子は, 酸性域に存在するプロトン (H⁺) を引き寄せ正電荷を帯びる.

その後, C-H 間で結合が切れカルボカチオンが生成する²⁰⁾.

このカルボカチオンは電子欠乏状態であり, 電子を求めて次々と連鎖反応が起こり, フラン環 5 位の水素と脱水によるメチレン結合, メチロール同士の結合によるメチレン結合により高分子化が進行する²⁰⁾.

次にフラン環の開裂によるレブリン酸構造の生成等の反応が爆発的に進行し, 三次元架橋構造¹⁸⁾へと成長する.

(2) 固体触媒コーテッドサンドの流動性試験

流動性はスランプコーンによる試験を行った。

試料を Fig.7.1 に示すカップ：スランプコーン（サイズ：開口部 50mm×高さ 80mm×底部 40mm）に入れてすり切り，プレート上でスランプコーンを垂直に抜き取り，試料の広がり直径を求めるとともに，凝集（ブロッキング）の状況を確認した。

一連の実験に使用した試験材及び比較材の一覧を Table7.1 に示す。

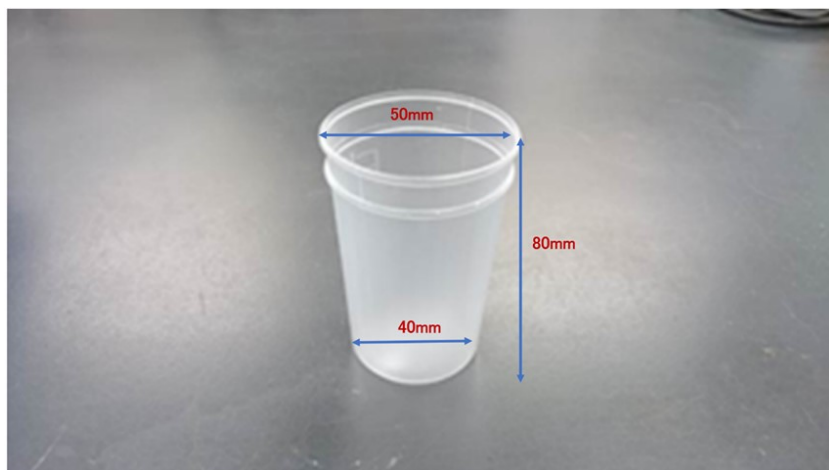


Fig.7.1 Slump cone.

Table7.1 Comparison of test material and comparative material.

	Test material 1	Test material 2	Test material 3	Test material 4	Test material 5	Comparative material
Sintered artificial sand	Reclaimed sand	Reclaimed sand	Reclaimed sand	Reclaimed sand	Reclaimed sand	New sand
Meta-xylene sulfonic acid(mass%)	0.18	0.36	0.54	0.144	0.192	0.18
Methane sulfonic acid(mass%)	0.000	0.000	0.000	0.036	0.048	0.000

(3) 鑄型強度試験

鑄型強度を評価するために、試験材と比較材を温度 25℃、相対湿度 50%の環境下、10mm×10mm×60mm テストピース作製用木型に混練砂を込めてから 1 時間、3 時間及び 24 時間経過後の曲げ強さを JACT 法試験方法 SM-1 (曲げ強さ試験法)²¹⁾に準じて測定した。

(4) 鑄型の線膨張率測定

線膨張率を測定する鑄型は、時間当たり 1 万 cc のシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-800 で、積層砂に対してフランバインダを約 2.0 質量%の吐出量でバインダジェット、積層ピッチ 280 μm で 3D 積層造形を行い、30 φ × 50mm の円柱テストピースを X 軸、Y 軸、Z 軸の各方向にて 3D 積層造形して作製した。

テストピースの線膨張率は、JACT 試験法 M-2 (熱膨張試験のうち急熱膨張率測定試験法)²²⁾に基づいて、1,000℃の雰囲気下で 5 分間測定した。

7. 3 実験結果及び考察

(1) 砂分析の測定結果

砂分析結果を Table7.2 に示し、ICP 発光分光分析測定用サンプルの外観を Fig.7.2 に示し、定性・定量分析の結果を Table7.3 に示した。

Table7.2 Result of analysis.

	Loss on Ignition (%)	Moisture content (%)	pH	Acid Demand Value(ml/50g)
New sand	0.02	0.00	6.4	0.1
Reclaimed sand	0.01	0.01	6.5	1.1

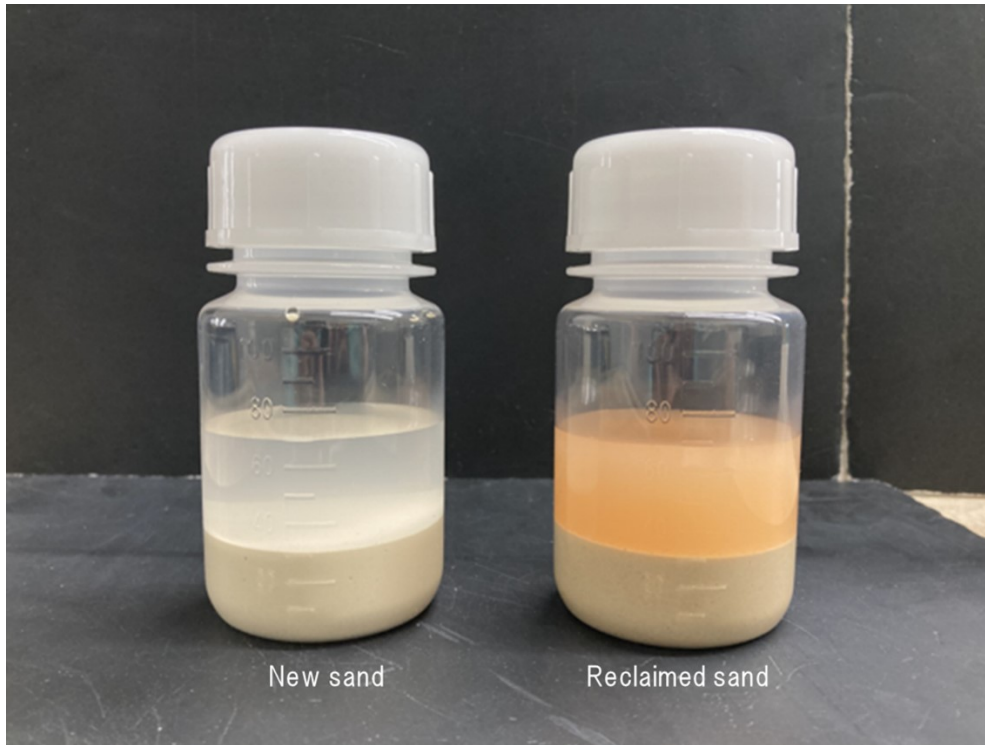


Fig.7.2 Appearance of sample solution.

Table7.3 Result of ICP emission spectrochemical analysis.

	Ca(ppb)	K(ppb)	Li(ppb)	Na(ppb)
New sand	61	200	115	297
Reclaimed sand	10,681	1,880	1,278	6,933

Table7.2 の砂分析結果より，再生砂は新砂と比較して，強熱減量値，pH，水分値が同等ながら，酸消費量が高めとなっている。

これは，溶出液として使用する塩酸の作用により，アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含んだアルカリ性物質が溶出したことを示している。

また，Fig.7.2 の ICP 発光分光分析用サンプルの外観比較は，再生砂を使用した水溶液が新砂を使用した水溶液と比較して，外観が茶色となっている。

これは，水中に懸濁している不溶性物質（Suspended Solids）による懸濁である。

そして，定性・定量分析の結果は，アルカリ土類であるカルシウム，アルカリ金属であるナトリウム，リチウムが新砂よりも多く検出された。

これは，熱再生時に新たなアルカリ性の成分が化学変化により生成されたことを示し

ており、これらアルカリ性の成分は、砂中に長石が含まれる場合は、二酸化炭素と水の作用により炭酸塩が生成²³⁾し、長石が含まれない場合においても炭酸塩以外のアルカリ性物質が生成しているものとする。

尚、長石はアルミノケイ酸塩を主成分とする三次元構造のテクトケイ酸塩の一種である。

例示として、二酸化炭素と炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム）が生成した化学反応式を次に示す。

炭酸塩（炭酸カルシウム）の生成



炭酸塩（炭酸ナトリウム）の生成



(2) 鑄型強度試験結果

試験材 1 と比較材の鑄型強度試験の結果を Fig.7.6 に示す。

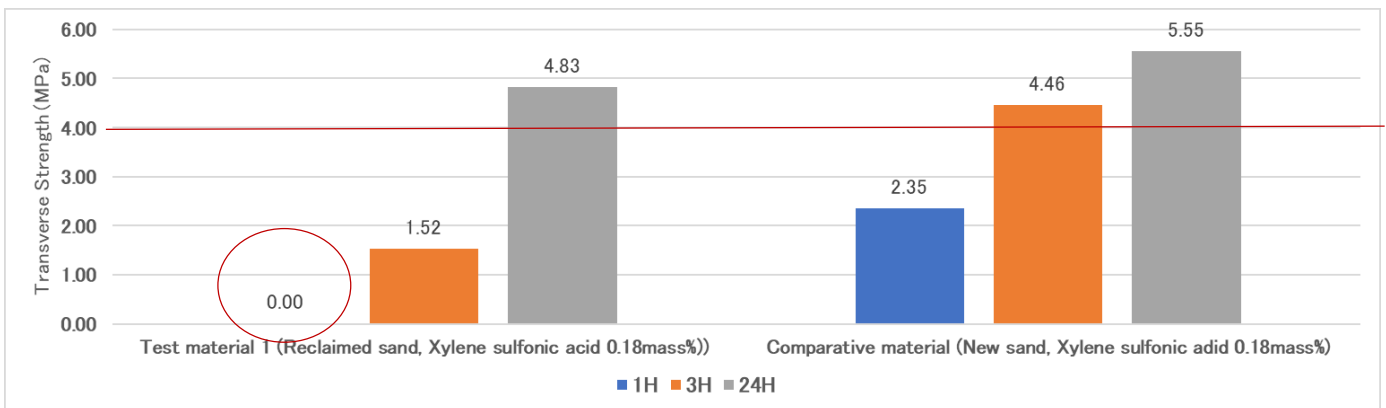


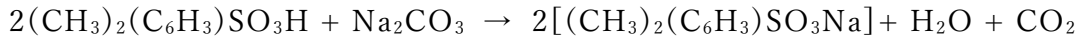
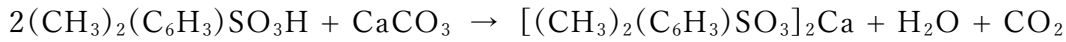
Fig.7.6 Transverse strength of furan no-bake mold used catalyst coated sands.

試験結果より、再生砂を使用した試験材 1 は、新砂を使用した比較材と比較して、初期強度の強度発現が大きく低下した。

これは、前述で解説した再生砂表面に生成したアルカリ性物質である炭酸カルシウム

や炭酸ナトリウムと固体触媒であるメタキシレンスルホン酸との間で中和反応が発生し、フランバインダに作用する酸触媒量が低下したためと考えられる。

メタキシレンスルホン酸と炭酸塩の中和反応の例示



初期強度改善の一環として、固体触媒であるメタキシレンスルホン酸を増量による鋳型強度改善の結果を Fig.7.7 に示す。

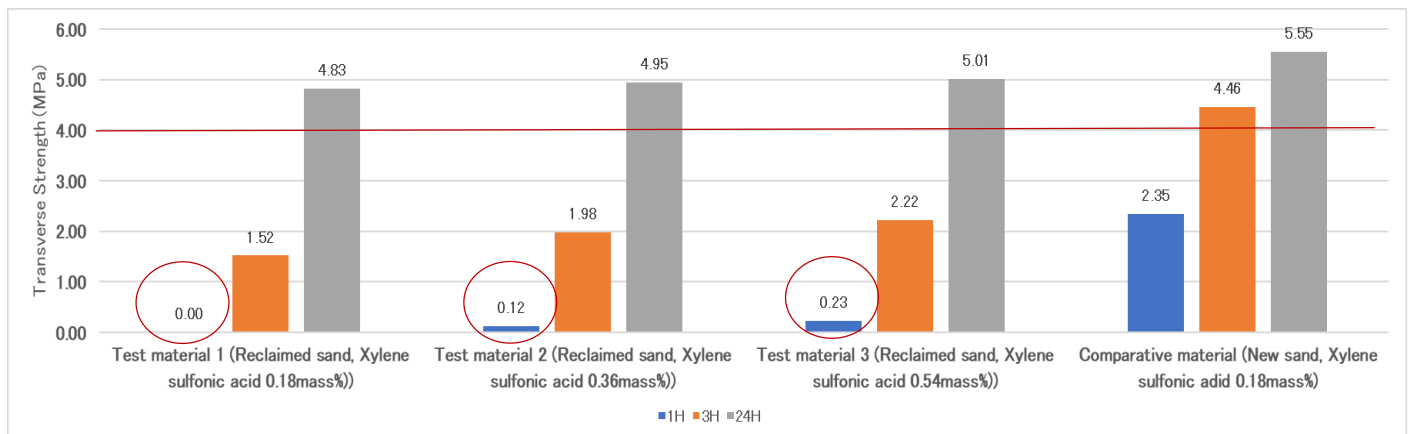


Fig.7.7 Transverse Strength of furan no-bake molds use solid catalyst coated sands.

Fig.7.7 の結果より、メタキシレンスルホン酸のみ増量しても、触媒作用が不十分であり、初期強度改善には至っていない。

初期強度改善のため、メタキシレンスルホン酸と触媒作用に優れるメタキシレンスルホン酸を併用した固体触媒コーテッドサンドで成型した試験材 4、試験材 5 と比較材の鋳型強度試験結果を Fig.7.8 に示す。

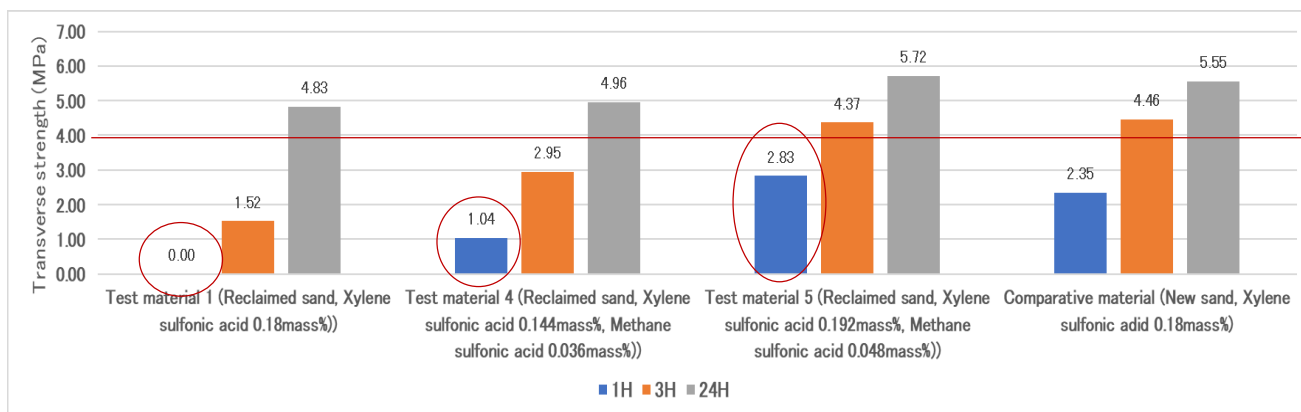


Fig.7.8 Transverse Strength of furan no-bake mold used catalyst coated sands.

Fig.7.8の結果より、メタキシレンスルホン酸とメタンスルホン酸を併用した固体触媒コーテッドサンドで鋳造型した場合は、初期強度が大きく改善され、新砂と同等の硬化挙動が得られた。

初期強度発現が改善される理由について以下に考察するが、化学反応における酸触媒の作用は、酸解離定数や酸触媒のモル数に依存せず、未だ説明できない作用効果があり、酸触媒の種類と量によって、バイнда硬化時の反応性が大きく異なる。

メタンスルホン酸及びメタキシレンスルホン酸の酸解離定数 pka は-2.6であり、同等である。

しかし、これは水溶液中での値であり、フランバイндаの主成分であるフルフリルアルコール中での酸解離は、メタンスルホン酸の方がメタキシレンスルホン酸よりも酸解離し易いこと、触媒作用がより高く迅速に硬化反応が進むこと²⁴⁾が報告されている。

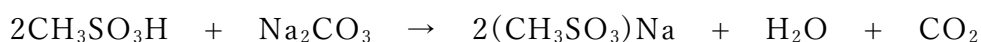
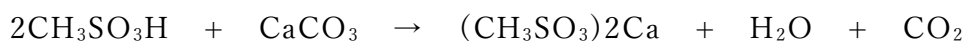
フランバイнда中での酸解離が良好となる理由の一つとして分子量の違いが考えられ、メタンスルホン酸の分子量 96.11, メタキシレンスルホン酸の分子量 180.23 であることから、分子量が小さいメタンスルホン酸の分子は、フランバイндаと混合した際、メタキシレンスルホン酸の分子よりも相溶性が良好となり、酸解離度が向上したものと考える。

良好な相溶性は、酸触媒としての能力を高め、砂表面に生成しているアルカリ性物質との中和反応と、フランバイндаの硬化反応に必要な触媒作用がメタキシレンスルホン酸よりも強力に作用し、初期強度改善に繋がったものと考えられる。

しかしながら、触媒作用の高いメタンスルホン酸の融点は $20.0^{\circ}C$ であり、 $20^{\circ}C$ 超え

る外気温度の場合には液体状態となるため、固体状態で鋳物砂表面に被覆し、コーテッドサンドの流動性を良好とさせる本章の研究において、メタンスルホン酸のみで固体触媒コーテッドサンドを作製するのは不可であり、必ずメタキシレンスルホン酸との併用とした上での使用となる。

メタンスルホン酸と炭酸塩の中和反応の例示



(3) 固体触媒コーテッドサンドの流動性試験結果

再生砂，試験材 1，試験材 3 の流動性比較を Fig.7.9 に示した。

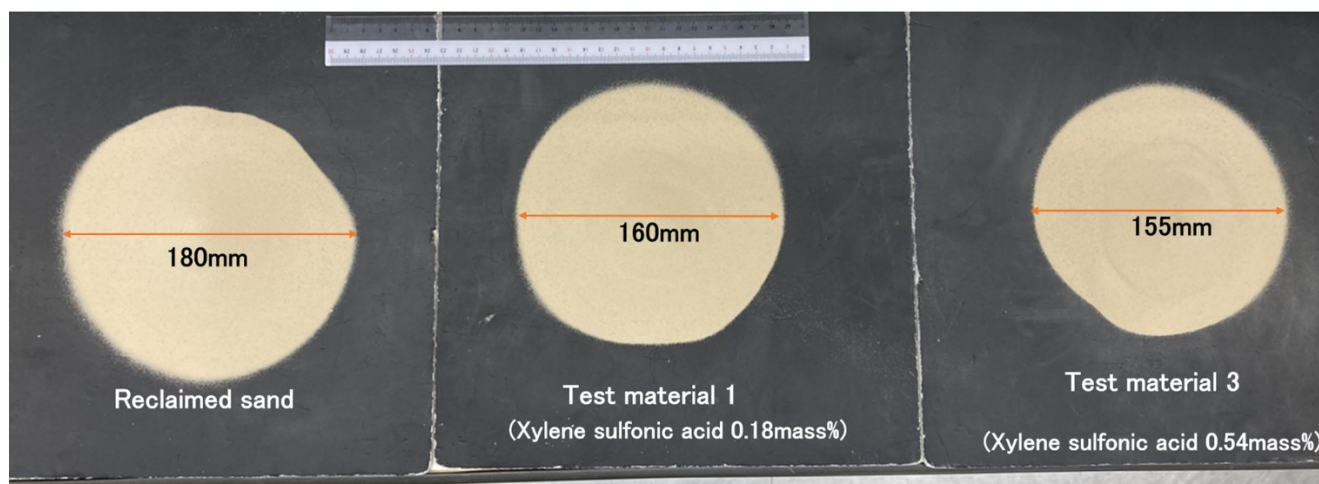


Fig.7.9 Results of fluidity (slump cone).

再生砂にメタキシレンスルホン酸の被覆量を増大させるにつて、砂の広がりには大きな差は見られないものの、砂同士の凝集が僅かながら発生している。

上述の砂同士の凝集を改善するため、メタキシレンスルホン酸よりも触媒作用に優れたメタンスルホン酸を併用して固体触媒コーテッドサンドとした試験材 6 とアルカリ性

物質の成分が少ない新砂に，メタキシレンスルホン酸でコーテッドサンドとした比較材の流動性比較を Fig.7.10 に示す．

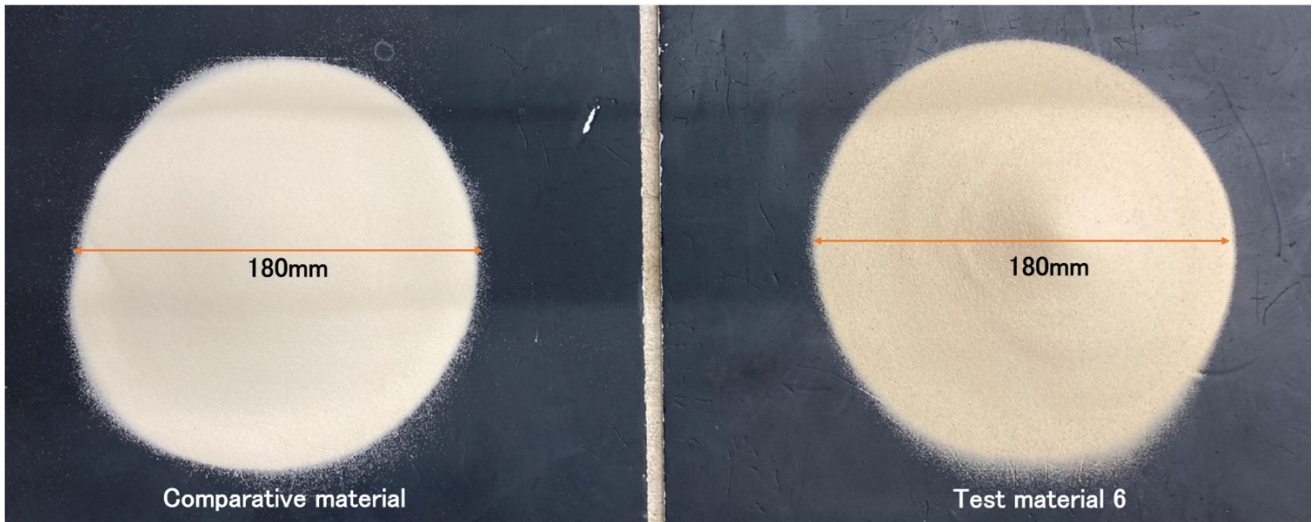


Fig.7.10 Results of fluidity (slump cone).

Fig.7.10 の結果より，再生砂にメタキシレンスルホン酸とメタンスルホン酸を併用して固体触媒コーテッドサンドとした試験材 6 は，新砂使用の比較材と同等の流動性を示している．

従って，再生砂にメタキシレンスルホン酸とメタンスルホン酸を併用してコーテッドサンドとすることで，砂同士の凝集が発生せず流動性が良好となる．

(4) 鑄型の線膨張率測定結果

試験材 4 及び 5，比較材の固体触媒コーテッドサンドとフランバインダを使用して 3D 積層造形にて熱膨張測定用鑄型を，時間当たり 1 万 cc のシーメット社製 Sand Casting Meister SCM-800 で， $30\phi \times 50\text{mm}$ の円柱テストピースを X 軸，Y 軸，Z 軸の各方向にて積層造形して作製した．

造形性は良好であり，X 軸，Y 軸，Z 軸それぞれの方向で 3D 積層造形したテストピースの線膨張率測定結果を Table7.4 に示す．

Table7.4 Result of thermal expansion rate.

	Test material 4	Test material 5	Comparative material
Sintered artificial sand	Reclaimed sand	Reclaimed sand	New sand
X-axis (%)	0.11	0.11	0.10
Y-axis (%)	0.11	0.10	0.10
Z-axis (%)	0.10	0.11	0.11

Table7.4 の線膨張率測定結果より， 試験材及び比較材の全ての鋳型において 0.10~0.11%の低線膨張率であり， ベーニング欠陥が低減できる鋳型である。

7. 4 結言

本章の研究により， 次のような成果を得ることができた。

(1) フランバイндаと焼結法人工砂で 3D 積層造形した鋳型を解体し熱再生した砂は， 砂表面にアルカリ性物質が生成する。

(2) 砂表面にアルカリ性物質が生成した再生砂に固体触媒であるメタキシレンスルホン酸で被覆したコーテッドサンドは， アルカリ性物質の影響により酸触媒の能力が低下し， 初期強度が大幅に低下する。

(3) アルカリ性物質が生成した再生砂の初期強度改善を目的にメタキシレンスルホン酸を増量しても， 初期強度改善は不十分である。

(4) アルカリ性物質が生成した再生砂にメタキシレンスルホン酸とメタンスルホン酸を併用したコーテッドサンドは， 鋳型強度発現が改善され， 新砂にメタキシレンスルホン酸を被覆したコーテッドサンドと同等の鋳型強度発現が得られた。

(5) アルカリ性物質が生成した再生砂にメタキシレンスルホン酸とメタンスルホン酸

を併用したコーテッドサンドは，3D積層造形時のリコート性も良好であり，低線膨張率鋳型であることから，ベーニング欠陥が低減できる鋳型である．

参考文献

- 1)岡根利光,吉田誠,神戸洋史,大場好一,永井康弘,小岩井修二,戸羽篤也,兼吉高広：鑄造工学(日本鑄造工学会)90,(2018),266
- 2)神戸理化学工業株式会社編：XFORAN GUIDE(神戸理化学工業),(1980),6
- 3) Nilesh T. Mohite, Harsh H. Upadhyay, Onkar E. Patil,Rasika S. Jadhav：March 2023 International Journal of Metal casting
- 4)Accolade Motlhabane, Didier Nyembwe, Malan van Tonder：November 2022 South African Journal of Industrial Engineering 32(3)
- 5)Zhang, Jingyu; Guo, Yongbin; Zhang, Yong：China, CN108655335 A 2018-10-16
- 6)永井康弘：鑄造工学(日本鑄造工学会)95,(2023),169
- 7)Yasuhiro Nagai：Material Transactions64,(2023),1029
- 8)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),2
- 9)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),4
- 10) 中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),15
- 11)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),8
- 12)伊藤忠ケミカルフロンティア株式会社編：製品安全データシート(2015)
- 13)伏見一郎：特開発 2016-011436(日本国特許公開公報),(2016)
- 14)永井康弘,竹下幸佑,岡根利光：鑄造工学(日本鑄造工学会)90,(2018),280
- 15)Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita, Toshimitsu Okane：Material Transactions61, (2020),729
- 16)株式会社岩波書店編：岩波理化学辞典(岩波書店)(1982),1183
- 17)乾延彦：特許第 5699252 号(日本国特許),(2015)
- 18)東芝シリコン株式会社編：新・シリコンとその応用(東芝シリコン)(1994),36
- 19)株式会社東京化学同人編：化学大辞典(東京化学同人)(1996),2542
- 20)日本鑄造協会編：第 4 版鑄型造型法(日本鑄造協会)(1996),130

21)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),66

22)中小企業事業団編：鑄型および鑄型材料に関する試験方法(中小企業事業団情報・技術部),(1999),46

23)高田和樹,森田勉司,山川晟男,河上高庸：特許第 6868333 号(日本国特許),(2021)

24)畑中利文,米倉明季,伊藤和良：特開平 09-234540 公報(日本国特許出願),(1997)

第 8 章 総括

8. 1 本論文の総括

鋳物の世界生産量は年間約 1 億トンであり、砂型鋳造品が 7 割を占め、生型で製造不可能な形状や生産性を求められる砂型に自硬性の鋳型（以下特殊鋳型）が用いられている。

この特殊鋳型の主力工法はフランノーベーク鋳型であるが、リン酸触媒を使用せず、注湯時に発生する亜硫酸ガスを低減させる技術開発が必要とされている。

3D 積層造形法においては、高耐火度で低線膨張率の人工砂を使用した時間当たり 10 万 cc の造形能力を有する 3D 積層造形フランノーベーク鋳型の技術開発が要求されている。

また 3D 積層造形時及び注湯時に発生する有害ガスの削減又は撲滅を目的とし、無機バインダによる自硬性完結の 3D 積層造形法の技術開発が必要とされている。

更に 3D プリンタの造形チャンバーの大小を問わず、造形したフランノーベーク鋳型に、無機バインダの含浸・置換により、注湯時の有害ガス撲滅を目的とした鋳造型法の技術開発が必要とされている。

そして 3D 積層造形フランノーベーク鋳型は、鋳造後の鋳型が廃棄されているため、廃棄せずに再生処理し、新砂と同等の鋳型強度発現が得られる技術開発が必要とされている。

本論文では、型工法に用いる尿素変性フラン樹脂と硫酸及び有機スルホン酸触媒を用いた自硬性鋳型でも亜硫酸ガスが低減する技術開発、時間当たり 10 万 cc の 3D 積層造形技術を達成させるための流動性に優れ、且つバインダの硬化反応を向上させる 3D 積層造形用バインダ及び固体触媒技術を開発し、造形及び注湯時に有害ガスの発生が無い又は少ない 3D 積層造形無機自硬性鋳型を開発し、3D 積層造形フランノーベーク鋳型に無機バインダを含浸・置換することで注湯時に有害ガスの発生が無い又は少ない 3D 積層造形無機鋳型を開発し、3D 積層造形フランノーベーク鋳型を解体し、熱再生後も鋳型強度発現が新砂と同等になる固体触媒技術を開発した。

8. 2 研究成果

各章で得られた研究成果を以下にまとめる。

第1章

本研究の背景を述べ、目的を明確化した。

第2章

研究の対象とするフランノーベーク鋳型及び3D積層造形鋳型の現状と課題、従来の研究を説明した上で、本研究の目的を示した。

第3章

尿素変性フラン樹脂に使用する硬化触媒を調査し、各触媒が持つ課題を明確にした上で、注湯時の亜硫酸ガスが低減できる技術を開発した。

本章で得られた知見を要約すると以下の3点である。

(1) 尿素変性フラン樹脂に使用する硬化触媒中、最も触媒作用に強い酸は、塩酸であるが、揮発性や金属への腐食性が強く、鋳物工場での使用に適さない。

(2) 尿素変性フラン樹脂中に塩化カルシウムを内添させ、硬化反応時に硫酸と複分解反応により塩化水素が発生し、系内の水で塩酸となり、塩酸触媒の作用により鋳型強度発現が従来法よりも向上した。

(3) 尿素変性フラン樹脂に内添された塩化カルシウムと硫酸との複分解反応により、硫酸カルシウムが生成し、硫酸よりも熱分解温度が高くなることで、注湯時の亜硫酸ガスが低減した。

第4章

従来法の3D積層造形フランノーベーク鋳型に使用する硬化触媒は液体であるため、鋳物砂と混練した際に砂同士に凝集が発生し、形状がいびつな珪砂しか使用出来ず、

一つの造形チャンバーに対し，時間当たり 5 万 cc が限界であった。

そこで，焼結法人工砂に固体有機酸を被覆したコーテッドサンドを開発し，従来法よりも積層性とバインダの硬化反応を向上させた技術を開発し，時間当たり 10 万 cc の 3D 積層造形に到達した。

本章で得られた知見を要約すると以下の 4 点である。

(1) 鋳物砂に液体触媒を使用した混練砂は，砂同士が凝集するため，形状が球形の人工砂を使用することが出来ず，いびつな形状の珪砂しか用いることが出来ない。

(2) 焼結法人工砂に固体有機酸としてメタキシレンスルホン酸を被覆したコーテッドサンとし，そのコーテッドサンドに無水硫酸マグネシウムを更に被覆したダブルコート
のコーテッドサンドとし，積層時の流動性が新砂と同等と流動性が得られた。

(3) フランバインダの硬化反応時に発生する水は，ダブルコートした無水硫酸マグネシウムと水和による状態変化で，鋳型外に水を放出する従来法よりもフランバインダの反応速度が向上し，鋳型強度発現が向上した。

(4) 積層性とフランバインダの反応速度が向上したことで，時間当たり 10 万 cc の 3D 積層造形フランノーベーク鋳型に到達した。

第 5 章

3D 積層造形フランノーベーク鋳型は，造形や注湯時に有害ガスが発生し作業環境を悪化させる課題がある。

そのため，鋳物砂に珪酸ナトリウムを被覆したコーテッドサンドとし，有機エステル水溶液をバインダジェットイングするプロセスを開発し，従来法よりもバインダの硬化反応を向上させた技術を開発し，時間当たり 1 万 cc の 3D 積層造形無機自硬性鋳型に到達した。

本章で得られた知見を要約すると以下の 4 点である。

(1) 焼結法人工砂に珪酸ナトリウムを被覆したコーテッドサンドは、乾態で流動性に優れ、3D積層造形装置での使用を可能とした。

(2) トリエチレングリコールジアセテート水溶液を用いたバイндаジェットングを開発し、プリンタヘッドからの吐出を達成した上で、珪酸ナトリウム用の硬化剤として使用を可能とした。

(3) コーテッドサンドと有機エステル水溶液の組合せは、従来のエステル硬化鋳型よりも、珪酸ナトリウムバイндаの硬化反応が向上したことで、鋳型強度発現も向上した。

(4) 積層性と珪酸ナトリウムバイндаの反応速度が向上したことで、時間当たり1万ccの3D積層造形無機自硬性鋳型に到達した。

第6章

3D積層造形フランノーベーク鋳型は、注湯時に有害ガスが発生し作業環境を悪化させる課題がある。その課題解決のため、3D積層造形フランノーベーク鋳型にリン酸塩と硫酸塩を組合わせた無機バイндаを含浸・置換することで無機鋳型とするプロセスを開発し、注湯時の有害ガスの撲滅及び低減を達成させた。

本章で得られた知見を要約すると以下の4点となる。

(1) 無機バイндаに使用したリン酸二水素ナトリウムは、850°Cの温度領域でポリリン酸ナトリウムに縮合反応し、砂同士に堅固な接着層を形成した。

(2) 無機バイндаに使用した硫酸ナトリウムは化学変化せず、鋳型を解体する際、水を加えて硫酸塩を溶出させることで、鋳型崩壊性を向上させた。

(3) 含浸・置換した無機鋳型の曲げ強さは、リン酸二水素ナトリウム塩と硫酸ナトリウムの比率により異なり、リン酸二水素ナトリウムの比率を多くすると鋳型強度が向上

し、硫酸ナトリウムの比率を多くすると鑄型崩壊性が向上した。

(4) 含浸・置換した無機鑄型は、有害ガスの発生が殆ど無く、人が感じられない程の臭気であった。

第7章

3D 積層造形フランノーベーク鑄型（固体有機酸で焼結法人工砂を被覆したコーテッドを使用）を解体し熱再生すると、砂表面にアルカリ性物質が生成し、その再生砂を使用して3D 積層造形を行うと鑄型強度発現が低下する課題がある。

その課題解決のため、被覆する固体触媒を従来触媒よりも触媒作用の強い新たな固体有機酸をもちいる技術を開発した。その結果、熱再生砂を使用しても新砂と変わらない3D 積層造形フランノーベーク鑄型の製造を可能とした。

本章で得られた知見を要約すると以下の3点となる。

(1) 3D 積層造形フランノーベーク鑄型（固体有機酸で焼結法人工砂を被覆したコーテッドを使用）を解体し熱再生すると、砂表面にアルカリ性物質が生成した。

(2) 砂表面に生成したアルカリ性物質は、固体有機酸（メタキシレンスルホン酸）の触媒作用が低下し、鑄型の強度発現が低下した。

(3) 鑄物砂に被覆する固体有機酸を従来のメタキシレンスルホン酸から、新たな固体触媒としてメタンスルホン酸をもちいるコーテッドサンドとしたことで、新砂と変わらない鑄型強度発現が得られ、3D 積層造形フランノーベーク鑄型の製造を可能とした。

第8章

各章の研究で得られた結果と成果の適用状況をまとめた。

研究業績

種類別	題名 発表・発行掲載誌名 発表・発行年月日 連名者(申請者を含む)	関連する章
1.論文	1)永井康弘,馬場和明,糸藤春喜,清中海舟:複分解反応によるフランノーベーク鑄型の亜硫酸ガス低減,鑄造工学,83(2011),618	第3章
	2)永井康弘,竹下幸佑,岡根利光:焼結法人工砂により作製された人工砂の固体触媒コーテッドサンドによるフラン砂型積層造形技術,鑄造工学,90(2018),280	第4章
	3)永井康弘,羽鳥祐樹,岡根利光:無機バインダーコートした球状人工砂の積層性と鑄型特性,鑄造工学,90(2018),286	第5章
	4)Yasuhiro Nagai, Yuuki Hatori, Toshimitsu Okane:Molding and Mold Properties of Spherical Artificial Sand Coated with Inorganic Binder,Materials Transactions,61(2020),729	第5章
	5)Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita,Toshimitsu Okane: Additive Manufacturing Technology by Furan Sand Mold Using Sintered Artificial Sand Coated with Solid Catalyst, Materials Transactions,61(2020),734	第4章
	6)永井康弘:フラン積層造形鑄型にりん酸塩と硫酸塩を含浸置換して製作した無機鑄型とその特性,鑄造工学,94(2022),181	第6章
	7)永井康弘:熱再生砂を使用したフラン積層造形鑄型の固体触媒による強度改善,鑄造工学,95(2023),169	第7章
	8)Yasuhiro Nagai, Characteristics of Inorganic Mold Made by Impregnation and Reaction Substitution of Phosphate and Sulfate to Furan AM Sand Mold,Materials Transactions,64(2023),1029	第6章
2.総説	1)永井康弘:三次元積層造形装置用砂材料,粉体技術,6(2014),22	第4章
	2)永井康弘:三次元積層造形鑄物砂及びバインダーの現状と将来展望,鑄鋼と鍛鋼,542(2015),34	第4章
	3)永井康弘:特殊鑄型造形,鑄造工学,92(2020),668	第3章
	4)永井康弘,簗輪幸三,丸山徹:特殊鑄型システムの省エネルギー化と環境保全,鑄造工学,93(2021),562	第4章

種類別	題名 発表・発行掲載誌名 発表・発行年月日 連名者(申請者を含む)	関連する章
3.講演	5)永井康弘: 鋳造用 3D プリンタ技術と材料開発, 車載テクノロジー, 9(2021), 12	第 4 章
	6)永井康弘: 特殊鋳型造型法及び使用砂の特徴と解説, こしき, 45(2022), 42	第 4 章
	7)永井康弘: 人工砂を用いたフラン自硬性鋳型とその応用, 鋳造工学, 94(2022), 728	第 4 章
	1)永井康弘, 竹下幸佑, 羽鳥祐樹, 岡根利光, 今村聡, 大場好一: 有機自硬性バインダによる三次元積層造形プロセス, 日本鋳造工学会第 166 回全国講演大会 (2015)	第 4 章
	2)永井康弘, 竹下幸佑, 羽鳥祐樹: 無機触媒硬化型有機自硬性バインダによる三次元積層造形プロセス, 日本鋳造工学会第 166 回全国講演大会 (2015)	第 4 章
	3)永井康弘, 竹下幸佑, 羽鳥祐樹, 岡根利光, 今村聡, 大場好一: 無機自硬性バインダによる三次元積層造形プロセス, 日本鋳造工学会第 166 回全国講演大会 (2015)	第 4 章
	4)永井康弘: 砂型用三次元積層造形の解説及び新規開発技術の紹介, 長野県テクノ財団浅間テクノポリス地域センター(2015)	第 4 章
	5)永井康弘: 各種鋳型造形法及び人工砂の動向, 長野県テクノ財団浅間テクノポリス地域センター(2015)	第 3 章
	6)永井康弘, 竹下幸佑, 羽鳥祐樹, 岡根利光, 大場好一: バイオマスバインダによる三次元積層造形プロセス, 日本鋳造工学会第 167 回全国大会(2015)	第 4 章
	7)永井康弘: 砂型用 3D プリンタ材料の最新技術について, ニューガラスフォーラム 第 3 回ガラス科学技術研究会(2016)	第 4 章
	8)永井康弘: 積層造形用材料開発, 日本鋳造工学会第 169 回全国大会技術講習会(2017)	第 4 章
9)永井康弘: 砂型用三次元積層造形の解説及び新技術の紹介, 日本セラミックス協会 第 48 回エンジニアリングセラミックスセミナー(2017)	第 4 章	
10)永井康弘: 特殊鋳型の最新動向, 三重県鋳造技術研究会(2017)	第 4 章	
11)永井康弘: 砂型 3D 積層造形用バインダ技術の優位性, 早稲田大学各務記念材料技術研究所オープンセミナー(2017)	第 4 章	

種類別	題名 発表・発行掲載誌名 発表・発行年月日 連名者(申請者を含む)	関連する章
4.特許	12)3D プリンタ用の鋳物砂及び造型法の特徴について, 川口鋳物工業協同組合 (2017)	第 4 章
	13)永井康弘, 竹下幸佑, 岡根利光:焼結法により作製された人工砂の固体触媒コーテッドサンドによるフラン積層造形技術, 日本鋳造工学会第 173 回全国大会 (2019)	第 4 章
	14)永井康弘:特殊鋳型の種類と最新動向について, 日本鋳造工学会第 177 回全国大会技術講習会(2021)	第 4 章
	15)永井康弘:フラン積層造形鋳型の焼成による無機バインダ鋳型への移行技術, 日本鋳造工学会第 177 回全国大会(2021)	第 6 章
	16)永井康弘:特殊鋳型造型法及び使用砂の特徴と解説, 日本鋳造工学会中国四国支部講演会(2022)	第 4 章
	17)永井康弘:3D 積層造形鋳型再生砂の固体触媒コーテッド技術, 日本鋳造工学会第 179 回全国大会(2022)	第 7 章
	18)永井康弘:鋳型用造型バインダの技術進展による環境負荷低減, 日本鋳造工学会 181 回全国大会技術講習会(2023)	第 5 章
	1)群栄化学工業:鋳型造型用粘結剤組成物および該鋳型造型用粘結剤組成物を用いた鋳型の製造方法 特許第 4663764 号(登録日:2011.1.14)	第 3 章
	2)技術研究組合次世代 3D 積層造形技術総合開発機構:有機バインダ, 粒状材料, 3 次元積層造形鋳型の装置および3次元積層造形鋳型の製造方法 特許第 6027263 号(登録日:2016.10.21)	第 4 章
	3)技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構:粒状材料, 3 次元積層造形鋳型の装置および 3 次元積層造形鋳型の製造方法 特許第 6027264 号(登録日:2016.10.21)	第 5 章
	4)技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構:3 次元積層造形鋳型製造用粒状材料の製造方法および 3 次元積層造形鋳型の製造方法 特許第 6096378 号(登録日:2017.2.24)	第 4 章

種類別	題名 発表・発行掲載誌名 発表・発行年月日 連名者(申請者を含む)	関連する章
	5)GUN EI Chemical Industry Co., Ltd.:BINDER COMPOSITION FOR CASTING MOLD, AND METHOD FOR PRODUCING MOLD USING THE SAME, IN 289362 B (登録日:2017.11.8)	第 3 章
	6)技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構:粒状材料,粒状材料の製造方法および3次元積層造形鑄型の製造方法 特許第 6289648 号(登録日:2018.2.16)	第 4 章
	7)TRAFAM, Tokyo (JP): ORGANIC BINDER, GRANULAR MATERIAL, THREE-DIMENSIONAL LAMINATION-SHAPED MOLD MANUFACTURING APPARATUS, AND THREE-DIMENSIONAL LAMINATION-SHAPED MOLD MANUFACTURING METHOD, US 10,174,183 B2 (登録日:2019.1.8)	第 4 章
	8)TRAM, Tokyo (JP):Organic binder, granular material, apparatus for producing three-dimensional laminated mold, and method for producing three-dimensional laminated mold, CN 107427903 B (登録日:2020.5.1)	第 4 章
	9)TRAFAM, Tokyo (JP):GRANULAR MATERIAL, GRANULAR MATERIAL MANUFACTURING METHOD, THREE-DIMENSIONAL LAMINATED AND SHAPED MOLD MANUFACTURING METHOD, US 10,654,991 B2 (登録日:2020.5.19)	第 4 章
	10)TRAFAM, Tokyo (JP):Granular material, method for producing granular material apparatus for producing three-dimensional laminated mold, and method for producing three-dimensional laminated mold, CN 107530765 B (登録日:2020.7.24)	第 4 章
	11)TRAFAM, Tokyo (JP):ORGANIC BINDER GRANULAR MATERIAL DEVICE FOR PRODUCING THREE-DIMENSIONAL LAMINATE MOULDING MOULD AND METHOD FOR PRODUCING THREE-DIMENSIONAL LAMINATE MOULDING MOULD, IN 385758 B (登録日:2022.1.7)	第 4 章

謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切丁寧なご指導を頂きました、主査の早稲田大学創造理工学部総合機械工学科 吉田誠教授に深く感謝の意を表します。

また、本論文の3D積層造形フランノーベーク鋳型は、国家プロジェクトによる産官学連携で行われ、世界最高速の3D積層造形フランノーベーク鋳型に到達できたことは、副査のものづくり大学技能工芸学部情報メカトロニクス学科 岡根利光教授のプロジェクトリーダーとしてのご指導の賜物であり、心より感謝申し上げます。

学位審査において、貴重なご指導とご助言を頂戴いたしました、早稲田大学創造理工学部総合機械工学科 宮下朋之教授、本山雄一客員准教授に心より感謝申し上げます。

本研究は、群栄化学工業株式会社、株式会社宇部スチール、国立研究開発法人 産業技術総合研究所、株式会社コイワイで実施いたしました。

研究の機会を与えてくださった皆様、研究にご協力をいただいた皆様に心より感謝申し上げます。

本研究成果の実用化、そして本論文執筆にご協力いただいたシーメット株式会社、株式会社コイワイ、株式会社鶴見製作所、TANIDA株式会社の皆様に心より感謝申し上げます。

論文執筆および諸手続きにご協力いただきました早稲田大学創造理工学部 沖村泰彦様をはじめとした吉田研究室の皆様、心より感謝申し上げます。

最後に、いつも笑顔で応援してくれた家族に心から感謝いたします。

皆様、本当に有り難うございました。