

鋳物製品の内部欠陥の低減に関する研究 (第1報)

大平武俊、水谷 予志生、足立 隆浩

Study on Reduction of Internal Defects in Castings (I)

Taketoshi Ohira, Yoshiki Mizutani, Takahiro Adachi

鋳造時に発生する内部欠陥の低減化のために、粘結剤からの熱分解ガスの分析方法の検討及びその分析を行った結果、フェノール系粘結剤から発生するガスの種類に応じた捕集方法及び分析方法を確立し、その熱分解ガスは、アンモニア、フェノール類、BTX類、メタン、二酸化炭素、水素等様々な化合物があり、温度域ごとで発生するガスの種類や発生量の特性を把握した。

1. はじめに

鋳物製品はその製造過程で、鑄巣が発生し、材料強度の低下や破損、仕上げ加工後にこの鑄巣が表面に現れることによる不良品等が発生させ、鋳物業界では長年の大きな課題となっている。鋳物の製造工程は、砂を樹脂で結合させた砂型に溶融した金属を流し込む(注湯)方法で、注湯時に高温の溶融金属からの熱伝導による加熱で樹脂が熱分解して大量のガスが発生し、このガスが鋳物製品の内部に欠陥を発生させる原因のひとつとなっている。

本研究では、この内部欠陥の低減化のために、粘結剤からのガスの発生特性について検討する。

本年度は、粘結剤からの熱分解ガスの分析方法の確立及びその分析を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 供試品

本試験には、フェノール系樹脂を砂にコートしたコートサンドを2種類(以下 CS-A, CS-B)用いた。

2.2 TG/MS分析

発生ガス状況を把握するために、供試品 70mg をアルミナパンに入れ、示差熱天秤/質量分析同時測定装置(BrukerAXS(株)製 TG-DTA2020SA / MS9610)にて、熱分解及びその熱分解ガスの質量分析を行った。試験条件を表1に示す。

表1 TG/MS試験条件

昇温条件	室温 - 20°C/min to 1000°C
キャリアガス	ヘリウム(エア・リキッド工業ガス(株)アルファガス②)
流量	150ml/min
測定質量数	1~400 amu

2.3 熱分解試験

アルミナパンに 70mg の供試品を入れ、示差熱天秤(BrukerAXS(株)製 TG-DTA2020SA)にて熱分解試験を行った。採取方法は、示差熱天秤のガス排出口に PTFE チ

ューブ及び PTFE 三方コックを取り付け、それぞれのガス種に応じて、捕集袋に直接採取または固相・液相吸着により採取した。また、流路を切り替えることで所定の温度区分ごとの採取を行った。熱分解条件を表2に示す。

表2 熱分解試験条件

昇温条件	室温 - 50°C/min to 250°C - 100°C/min to 1000°C
キャリアガス	ヘリウム
流量	150ml/min(吸着採取時)、75ml/min(気体採取時)

2.4 発生ガス分析方法

2.4.1 水素分析方法

水素測定装置は、質量分析装置(BrukerAXS(株)製 MS9610)の導入用キャピラリーカラムに水素分離用にパックドカラム(GLサイエンス製 Molecular Sieve 13X 30/60Mesh を充填したステンレスカラム)を、その前段にアンモニア等の除去用にプレパックドカラム(GLサイエンス(株)製 Silicagel 30/60Mesh をステンレス管に充填したカラム)を接続し、これらパックドカラムをオープン((株)島津製作所製 CTO-10ASVP)に入れて、さらにそのプレカラムの前段にステンレス製三方継手を接続し、一方に GC 用セプタムを取り付け簡易注入口とし、もう一方にキャリアガス管を接続し、分析装置として組み上げ、分析に供した。捕集袋(GLサイエンス(株)製 スマートバッグ PA)に捕集した検体から 1mL 採取し、本装置に注入することにより分析した。分析条件は表3に示す。標準として、水素(GLサイエンス(株)フッ素缶タイプ標準ガス)を、ヘリウムガスを充填した捕集袋に希釈することにより所定の濃度に調整して、分析に用いた。

表3 水素分析条件

GC条件	ヘリウム 50ml/min
キャリアガス	42°C
オープン条件	
MS条件	
MS測定モード	EI, Scan
イオン源温度	200°C
スキャンレンジ	2-4amu
定量イオン	水素 2

2. 4. 2 メタン・二酸化炭素分析方法

捕集袋により捕集した検体から1 mL 採取し、ガスクロマトグラフ質量分析計（サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 TRACE GC Ultra/ITQ1100）（以下GC/MS）にて分析した。分析条件を表3に示した。標準ガスとして、メタン（GLサイエンス（株）プッシュ缶タイプ標準ガス）、二酸化炭素（GLサイエンス（株）プッシュ缶タイプ標準ガス）を、ヘリウムガスを充填した捕集袋に希釈することにより所定の濃度に調整して分析に用いた。

表3 GC/MS試験条件

GC条件	
使用カラム	Rt-Qbond 30m×0.32mm×10μm
注入口温度	200°C
注入量	1mL スプリット比 50:1
キャリアガス	ヘリウム コンスタントフローモード 41kPa
オープン条件	40°C(2min)-10°C/min to 150°C-(5min)
トランスファーライン温度	200°C
MS条件	
MS測定モード	EI, Scan
イオン源温度	200°C
スキャンレンジ	10-200amu
定量イオン	メタン 16, 二酸化炭素 44

2. 4. 3 ベンゼン・トルエン・キシレン類（BTX）分析方法

活性炭充填管（柴田化学（株）製 カーボンピース®アクティブ）に吸着させ、吸着させた活性炭を取り出し、二硫化炭素（和光純薬工業（株）作業環境測定用）1mL 加え、振とう後2時間放置し、ナフタレンd8（和光純薬工業（株）環境分析用）を二硫化炭素で1000 μg/mL に調整した溶液を内部標準として10 μL 添加し、GC/MSで測定した。分析条件を表4に示す。

標準溶液は、ベンゼン（和光純薬工業（株）インフィニティピュア）、トルエン（和光純薬工業（株）インフィニティピュア）、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン（和光純薬工業（株）和光特級）を二硫化炭素で所定の濃度に希釈し、1mL 採取し検体と同様に分析に用いた。

表4 GC/MS試験条件

GC条件	
使用カラム	DB-1ms 30m×0.25mm×0.25μm
注入口温度	200°C
注入量	1μL スプリット比 20:1
キャリアガス	ヘリウム コンスタントフローモード 1.0ml/min
オープン条件	40°C(1min)-10°C/min to 200°C-(2min)
トランスファーライン温度	220°C
MS条件	
MS測定モード	EI, Scan
イオン源温度	200°C
スキャンレンジ	75-140amu
定量イオン	ベンゼン 78 トルエン 92 キシレン 106

2. 4. 4 フェノール類分析方法

固相吸着カートリッジ（waters（株）製 Sep-Pak Plus PS-2 Cartridge）にフェノール類を吸着させて採取し¹⁾、下段に脱水用カートリッジ（GLサイエンス（株）InertSep Slim-J DRY）を接続し、酢酸エチル（和光純薬工業（株）残留農薬・PCB 試験用）4mL で抽出・脱水し、5mL にメスアップ後、1mL 分取し、誘導体化試薬（GLサイエンス N, O-

Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA)) 20 μL 添加後1時間放置し、フェナントレンd10（和光純薬工業（株）環境分析用）を酢酸エチルで1000 μg/mL に調整した溶液10 μL を内部標準として添加し、GC/MSで測定した。分析条件を表5に示す。

標準溶液は、フェノール、o-, m-, p-クレゾール（関東化学（株）特級）2,3-キシレノール（関東化学（株）鹿特級）、2,4-（関東化学（株）>95%GC）、2,5-, 2,6-, 3,4-キシレノール（関東化学（株）鹿特級）、3,5-キシレノール（和光純薬工業（株）和光一級）を酢酸エチルで所定の濃度に希釈し、1mL 採取し検体と同様に分析に用いた。

表5 GC/MS試験条件

GC条件	
使用カラム	DB-1ms 30m×0.25mm×0.25μm
注入口温度	240°C
注入量	1μL スプリット比 50:1
キャリアガス	ヘリウム コンスタントフローモード 1.0ml/min
オープン条件	50°C(2min)-10°C/min to 260°C-(5min)
トランスファーライン温度	240°C
MS条件	
MS測定モード	EI, Scan
イオン源温度	200°C
スキャンレンジ	50-400amu
定量イオン	フェノール 151 クレゾール 165 キシレノール 179

2. 4. 5 アルデヒド類等分析方法

アルデヒド類は、吸着用固相吸着カートリッジ（waters（株）製 Sep-Pak DNPH Silica Cartridge）の前段にオゾンスクラバー（waters（株）Sep-Pak Ozone Scrubber Potassium Iodide）を接続し捕集した。捕集したカートリッジの下段に強カチオン交換樹脂カートリッジ（東ソー（株）TOYO PAK IC-SP）及び脱水用カートリッジを接続し、アセトニトリル（和光純薬工業（株）アルデヒド分析用）5mL で抽出・脱水し、窒素吹き付け濃縮後酢酸エチル1mL に転溶し、ジフェニルアミン（和光純薬工業（株）悪臭物質試験（GC用））を酢酸エチルで10 μg/mL に調整した溶液を内部標準として100 μL 添加し、GC/MSで測定した。分析条件を表6に示す。

標準試薬は、2種アルデヒドDNPH混合標準液（和光純薬工業（株）大気汚染物質測定（GC用））を酢酸エチルで所定の濃度に希釈し、1mL 採取し内部標準を添加して分析に用いた。

表6 GC/MS試験条件

GC条件	
使用カラム	DB-1ms 30m×0.25mm×0.25μm
注入口温度	240°C
注入量	1μL スプリットレス(1min)
キャリアガス	ヘリウム コンスタントフローモード 1.0ml/min
オープン条件	50°C(2min)-15°C/min to 200°C-3°C/min to 260°C-(5min)
トランスファーライン温度	240°C
MS条件	
MS測定モード	EI, Scan
イオン源温度	200°C
スキャンレンジ	50-400amu
定量イオン	ホルムアルデヒド 210 アセトアルデヒド 224

2. 4. 6 アンモニア分析方法

吸収瓶（柴田化学(株)製 ガス洗浄瓶）にホウ酸（和光純薬工業(株)試薬特級）溶液 5g/L を 60mL 入れ、発生ガス中のアンモニアをホウ酸溶液に吸収させ、インドフェノール法²⁾にて吸光度を分光光度計（日本分光(株)製 V-530）にて測定することにより分析した。標準溶液は、アンモニア標準溶液（和光純薬工業(株)JCSS 1000mg/mL）をホウ酸溶液で所定の濃度に希釈し、検体と同様に測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 TG/MS分析

TG/MS分析によるマスクロマトグラムの結果を図1、図2に示す。

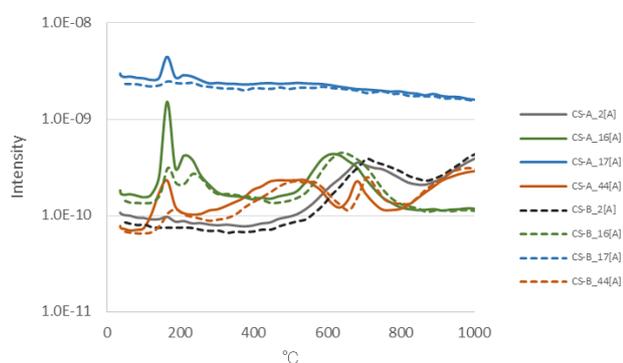


図1 TG/MSによるマスクロマトグラム (1)

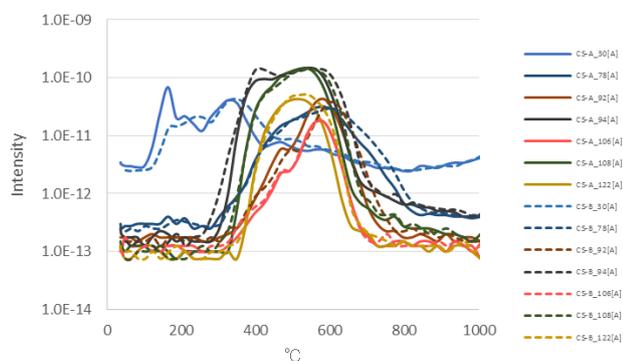


図2 TG/MSによるマスクロマトグラム (2)

本装置にはカラムによる分離がなく、マスクロマトグラムは、複数の化合物が同時に発生した場合、複数の化合物の質量数とそのフラグメントが同時に検出されるため、この分析では測定されたマスクロマトグラムがその質量数の化合物の発生状況と必ずしも一致するとは限らないが、今回は発生ガス種及びその発生状況を推定するために用いた。その結果、200℃付近の質量数 17 のピークはアンモニア、700℃付近の質量数 16 のピークはメタン、700, 1000℃付近の質量数 2 のピークは水素、500, 700, 1000℃付近の質量数 44 のピークは二酸化炭素、

180, 350℃付近の質量数 30 のピークはホルムアルデヒド、400~600℃付近の質量数 92, 94, 106, 108, 122 のピークはそれぞれベンゼン、フェノール、トルエン、キシレン、クレゾール、キシレノールと推察された。これらの他の質量数にもマスクロマトグラムのピークは観測されたが、本測定結果及びフェノール系樹脂ということから、今回の分析の対象化合物を、水素、メタン、フェノール類、アンモニア、アルデヒド類、BTX類とした。

3. 2 TG分析

供試品のTG測定結果を図3に示す。

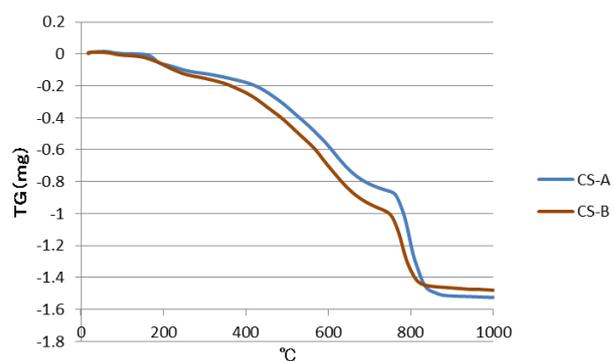


図3 熱分解による重量変化

TGの結果、重量減少は400~750℃付近で最も多く、次いで750~850℃付近で、200℃付近でも僅かに起きていることがわかる。また、CS-AとCS-Bでは、熱重量変化が類似している。そこで、今回は、採取区分を50~250℃(区分Ⅰ)、250~750℃(区分Ⅱ)、750~1000℃(区分Ⅲ)とし、それぞれの区分で採取することとした。

3. 3 定量分析結果

それぞれの採取区分ごとの定量分析結果を表7に示す。また、その種類ごとの質量を図4に示す。

区分Ⅰでは、アンモニアとアルデヒドを検出し、そのほとんどを占めるアンモニアの発生量がCS-AよりCS-Bの方が多く、差が見られた。その他の化合物が検出されないことから、未反応のモノマーが揮発してきたものと考えられ、フェノール樹脂自体の分解はしていないと考えられる。

区分Ⅱではフェノール類が最も多く発生し、次いで、メタン、二酸化炭素、アンモニア、水素等多くの化合物が検出された。樹脂の種類による大きな差は見られなかった。また、フェノール類は、測定総質量中の半分以上を占めており、区分Ⅱの温度域では樹脂の分解過程でモノマー単位への分解が多く進むためと考えられた。

区分Ⅲでは、区分Ⅱに比較して、発生量が1/8程度に減少し、樹脂の種類による大きな差は見られなかった。特にフェノール類は大きく減少し、BTX類も検出されなかったが、水素は2倍弱増加しており、また、二酸化

炭素は区分Ⅱと同程度であった。フェノール類が減少したことは、区分Ⅱでフェノール樹脂のほとんどが分解するか、残留していても区分Ⅲでは高温のため、さらに分解が進むためと考えられる。これに対し、水素が増加したことは、区分Ⅲは区分Ⅱより高温ため、還元雰囲気での炭化水素からの水素発生が容易となったためと考えられる。

表7 発生ガスの定量分析結果

樹脂の種類 区分名	CS-A			CS-B		
	I	II	III	I	II	III
	50 ~ 250	250 ~ 750	750 ~ 1000	50 ~ 250	250 ~ 750	750 ~ 1000
水素	-	12.4	22.2	-	12.9	23.0
メタン	-	43.3	6.7	-	42.6	6.91
二酸化炭素	-	16.9	14.9	-	22.0	20.2
アンモニア	67.2	17.8	2.64	23.6	18.6	2.97
ホルムアルデヒド	3.37	1.52	0.08	1.44	1.03	0.19
アセトアルデヒド	-	0.08	-	-	0.10	-
ベンゼン	-	7.84	-	-	8.05	-
トルエン	-	18.6	-	-	16.9	-
m,p-キシレン	-	9.66	-	-	1.04	-
o-キシレン	-	-	-	-	-	-
フェノール	-	95.8	2.18	-	119	1.87
o-クレゾール	-	73.5	1.46	-	71.1	0.81
m-クレゾール	-	-	-	-	-	-
p-クレゾール	-	38.9	0.89	-	41.4	-
2,5-キシレノール	-	-	-	-	-	-
2,4 & 3,5-キシレノール	-	19.6	-	-	24.0	-
2,6-キシレノール	-	11.3	-	-	13.3	-
2,3-キシレノール	-	-	-	-	-	-
3,4-キシレノール	-	-	-	-	-	-
合計	70.57	367.2	51.05	25.04	226.92	32.95

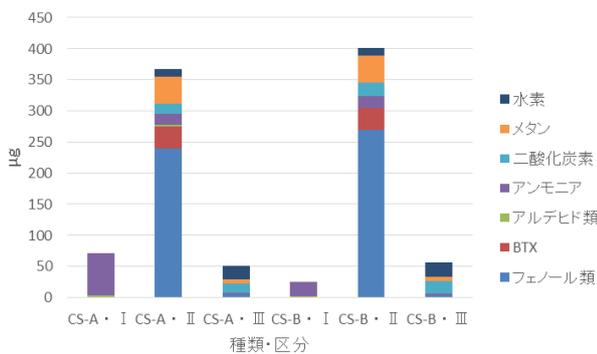


図4 発生ガスの種類別質量

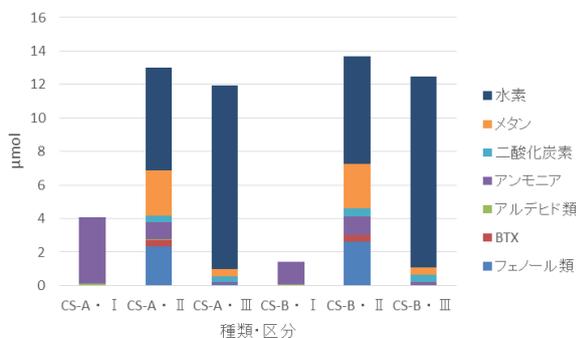


図5 発生ガスの種類別物質量

発生量を物質量としたものを図5に示す。化合物のモル比は気体状態での体積比と同じであるため、ガス発生時の化合物の体積の状況を比較することができる。その結果、区分Ⅱで発生した体積が最も多く、区分ⅢはⅡよりやや少ないものの同程度で、樹脂の種類には関係なかった。区分Ⅰでは、区分Ⅱに比較してCS-Aは1/3程度、CS-Bは1/10程度であり樹脂の種類による差があった。

区分Ⅱでは質量ではフェノール類がその半分以上を占めていたが、体積では1/5程度と低く、それに対し、水素は質量では3%程度であったが、体積としては区分Ⅱ全体の半分弱を占めている。メタンについては質量では1/10程度であったが体積としては1/4を占めている。

区分Ⅲでは、区分Ⅱに比較して、合計した質量では1/8程度と少なかったが、水素の量が区分Ⅱのそれより倍程度あるため、その体積比は同程度であった。

4. まとめ

粘結剤からの熱分解ガスの分析方法の検討及びその分析を行った結果は次のとおりであった。

- 1) 粘結剤から発生するガスの種類に応じた捕集方法及び分析方法を確立した。
- 2) 熱分解ガスは、温度域ごとにガスの発生種類や発生質量が異なり、50~250℃では主にアンモニア、250~750℃ではフェノール類をはじめBTX類、メタン、アンモニア、二酸化炭素、水素等様々な化合物、750~1000℃では主に水素、メタンが発生していた。
- 3) 発生したガスの体積量は、250~750℃、750~1000℃ともに同程度で、250~750℃で水素が半分程度、次いでメタン、フェノール類がそれぞれ2割程度で、750~1000℃で水素がそのほとんどを占めていた。

【謝 辞】

本研究に際し、試験体を提供いただきました株式会社マツバラ、株式会社瓢屋に対し感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 細野, 埼玉県公害センター研究報告究報告, pp19-25, 1993
- 2) JIS K0099 排ガス中のアンモニア分析方法