

博士学位論文

鑄造現場を模擬した押湯スリーブ
の発熱量測定

令和4年8月

茨城大学大学院理工学研究科
量子線科学専攻

NGO NHU HOANG

目次

1 章 序論	1
1. 1 背景	1
(a) 材質ごとの物性値	2
(b) 人工砂配合量による熱物性値	2
(c) 鋳型硬度による物性値の差	3
(d) 冷し金使用による物性値の変化	3
(e) 発熱材の燃焼による保温効果への影響	3
(f) 押湯保温効果に対するふりかけ材の影響	4
(g) 押湯の発熱スリーブの発熱量の検討	4
1. 2 熱量測定法	7
1. 2. 1 断熱型熱量計	7
1. 2. 2 非断熱型熱量計	8
A. 等温壁型熱量計	8
B. 伝導型熱量計	9
C. 等温型熱量計	10
D. 示差熱量計	10
1. 2. 3 落下型熱量計	11
1. 2. 4 ボンプ型熱量計	11
1. 3 本研究の目的	13
第1章の参考文献	14
第2章 電気炉を用いた急速加熱試験による発熱スリーブ材の発熱挙動評価	38
2. 1 緒論	38
2. 2 実験方法	39
2. 3 実験結果と考察	40
2. 3. 1 電気炉の保持温度473 Kの場合	40
2. 3. 2 電気炉の保持温度673 Kの場合	40
2. 3. 3 電気炉の保持温度873 Kの場合	41
2. 3. 4 電気炉の保持温度1073 Kおよび1273 Kの場合	42

2. 4	鑄造用押湯スリーブ材の評価方法の検討	45
2. 5	第2章のまとめ	46
	第2章の参考文献	47
第3章	断熱型熱量計によるスリーブ材の発熱量評価	62
3. 1	緒言	62
3. 2	実験方法	63
3. 2. 1	原理	63
3. 2. 2	鑄造用断熱型熱量計	63
3. 2. 3	通電	63
3. 2. 4	熱量計の温度変化	64
3. 2. 5	装置の熱容量, C	64
3. 2. 6	発熱スリーブの発熱量	65
3. 2. 7	発熱スリーブ材	65
3. 3	測定結果と考察	66
3. 4	第3章のまとめ	67
	第3章の参考文献	68
第4章	ブンゼンカロリメトリ原理とした氷熱量計開発	75
4. 1	緒言	75
4. 2	試料	77
4. 3	実験方法	78
4. 3. 1	原理	78
4. 3. 2	装置	78
4. 3. 3	測定熱量	79
	(a) 水位変化	79
	(b) 発熱量測定, Q_m	80
	(c) 高温銅ブロックによる発熱量測定検証	80
4. 3. 4	着火熱量, Q_i	81
	(a) 通電ケーブルによるヒーターから熱損失, Q_l	81
	(b) 抵抗値からヒーター温度推定	81

(c) 熱損失比例定数, A	83
4. 3. 5 試料の発熱, Q	84
4. 4 結果と考察	85
4. 5 第4章のまとめ	87
第4章の参考文献-	88
第5章 総括	103
謝辞	105
研究業績一覧	106

第1章 序論

1. 1 背景

建設，産業機械向け鋳物は，複雑形状の多品種少量生産の世界であり，国内の鋳造産業にはグローバル化のもとで，高品質で低価格，短納期に対応できる高度なものづくり技術が求められている．このため，鋳造産業はIT技術，特に鋳造シミュレーション (Computer Aided Engineering/CAE)活用が進みつつあるが，中小企業のものづくり現場におけるシミュレーション適用の成果は少ないのが実状である．

上記課題を解決するため，今後大きな需要が見込まれる鋳鉄材，特に球状黒鉛鋳鉄材の複雑一体鋳鉄鋳物に的を絞り，研究実施者のもつ鋳造ノウハウを取込み，試作プロセスにおいて鋳造方案改良や欠陥を事前予測し，一回で試作品の完成品を得ることができる高精度鋳造シミュレーション技術を開発することにより，複雑一体部品の一気通貫鋳造法を確立することを目的として研究開発を行う．

目標として，中小企業でも簡単に利用できる使いやすい鋳造シミュレーションを開発し，試作一回で量産に入れるようにしコストの低減，納期の半減化を掲げる．

最終技術目標を達成するために，以下の研究開発を実施する．

- ① CAEシミュレーション時に設定する物性値として，鋳造条件である溶湯材質，人工砂配合率，鋳型硬度の違い，これらをどのような物性値にするかの測定．
- ②局部的に熔融金属の凝固促進材質(冷し金)，押湯部の凝固を遅らせる材質(発熱スリーブ)，押湯上部から凝固を遅らせる発熱材(ふりかけ材)が鋳造にどのような影響を与えるかの調査．
- ③ CAEシミュレーションをするときに，押湯の発熱量，大気圧，湯流れ等の設定条件の調査及び引け欠陥の最適評価法の調査
- ④代表的な製品に関する鋳造方案設計基準，製造基準，品質保証基準の設定

研究事業における組織の全体構成をFig. 1-1に示す．この研究事業は株式会社ひたちなかテクノセンターが事業管理機関となり，再委託先として株式会社伊藤鋳造鉄工所，株式会社アイ・エム・エス，株式会社アイティオウ，及び国立大学法人茨城大学が再委託先となって平成25年度から28年度にかけて進めてきた．その時の研究事業の目標と期待される成果は以下の通りである．

<研究事業の目標>

- ① 物性値測定法の開発
- ② 球状黒鉛鋳鉄の材質ごとの熱伝導率等の物性値の測定
- ③ 鋳型砂への人工砂配合による物性値測定

- ④ 鑄型強度の変化に対する物性値の確認
- ⑤ 鑄造に使う冷し金，発熱スリーブ，ふりかけ材の鑄造への影響調査

<期待される成果>

- ① 熱伝導率等の物性値の測定装置を整備し，測定法を開発する。
- ② FCでの2材質，FCDでの3材質について物性値を測定し，材質による物性値の差を確かめる。
- ③ 人工砂20%珪砂80%配合，人工砂100%での熱伝導率比較。
- ④ 砂詰めが十分でない鑄型と砂を十分詰めた鑄型は熱伝導率が変化するか確かめる。
- ⑤ 黒鉛冷しと鑄鉄製冷し金の熱伝導率を比較して，効果を確認する。

物性値測定法の開発では，パソコンと温度ローガーを合わせ，Fig. 1-2に示す温度測定装置を開発した。装置の役割は鑄型に入れ込んだ熔融金属の温度曲線を取得し，そのデータから様々な物性値を推測した。Fig. 1-3に示す測定鑄型用模型を作製し，そこに4点の熱電対をセットする。これらの熱電対は上記の装置に繋ぎ，溶湯を鑄型に注ぐ際に，冷却曲線を取得した。そのデータをFig. 1-4に示す熱物性値同定ソフトを用い，その冷却曲線に合った種々の物性値を使った想定冷却曲線と比較し標準偏差値が最小となる冷却曲線を選び出し，その時の熱物性値を被測定物の熱物性値とした。一例として，同定した熱物性値と従来からある市販のソフトの値との差をTable 1-1に示す。さらに，熱物性値の測定結果について検討したものを以下の(a)から(g)に示す。

(a) 材質ごとの熱物性値

鑄鉄の材質には主としてねずみ鑄鉄（以降FCと称する）と球状黒鉛鑄鉄（以降FCDと称す）がある。これらの材質の間で熱物性値はどうなっているかを調べた。また，同一材質でも炭素当量($CE\text{値}/CE\% = C\% + Si\%/3$)が異なることがあるため，CE値の熱物性値への影響を調べた。材質ごとの熱物性値測定結果をTable 1-2に示す。

この測定結果より次の事が言える。

- ① FC200（FCの後の数字はJISの表記で引張強さをあらわす。200N/mm²），FC300の間，およびFCD450～FCD700（FCDの後の数字はJISの表記で引張強さをあらわす）の間，また，FCD450におけるCE値の高低においては密度，比熱，熱伝導率，潜熱の差は少ない。
- ② FCグループとFCDグループの固相線温度に大きな差はない。

(b) 人工砂配合量による熱物性値

造型ラインによって人工砂100%のラインと珪砂80%・人工砂20%のラインがある。そこでこれらにおいて鑄造品の熱物性値が変わるかを確認することとした。測定結果をTable 1-

3に示す。参考のために化学成分も併記した。

- ① 人工砂100%のものは密度が高いが熱伝達率は低い
- ② 砂型と鋳物の間の界面熱抵抗値測定例は見当たらないが今回測定でき20から30 $\text{cm}^2 \text{s K/cal}$ であることが分かった。

(c) 鋳型硬度による熱物性値の差

造型時に鋳枠の中の砂を充分につき固めた時とそうでないときでは鋳型硬度は変わり、当然熱物性値は変わってくるものと思われる。そこでスタンプで十分につき固めた時と、砂を入れて簡単に抑えただけとその中間で測定用鋳型を造型しその差を見ることにした。Table 1-4に熱物性値測定結果を示す。結果をまとめると

- ① 砂の充填度を増すと、当然ながら鋳型密度は上昇し、熱伝達率も高くなる。
- ② 鋳型密度が高くなると当然鋳型硬度も高くなる。
- ③ 鋳型密度が高くなっても界面熱抵抗値は変わらなかった。

(d) 冷しによる熱物性値の変化

凝固を速めるために外部に金属片を当てる冷し金や黒鉛片を使う冷し黒鉛がある。また、古い冷し金は新しい冷し金に比べ冷却能が低いのではないかと言われてきた。また、最近ではステンレス鋼材（以降、SS材と称す）の冷し金も使われている。これらに冷却能に差があるとCAEシミュレーション（以降CAEと略す）の精度が変わってくるのが考えられるので、これらの冷し材の冷却能の差を調べることにした。測定方法をFig. 1-5に示す。例として、新しい冷し金を使った時の冷却曲線をFig. 1-6に示す。

各種の冷し金を使った時の冷却曲線比較結果から、次のような結論を得た

- ① 新しい冷し金と古い冷し金との冷却能に差は認められなかった。
- ② 鋳鉄製の冷しと、SS材冷しでは冷却能には大きな差は認められなかった。
- ③ 黒鉛冷しは鋳鉄製の冷しに比べて冷却能が低かった。これは密度と熱伝導率が低いことによると考えられる。
- ④ 冷し金と鋳物との間の界面熱抵抗は、冷却曲線から初期は小さく時間と共に増加しそれによる熱流の変化が大きいと考えられる。

(e) 発熱材の燃焼による保温効果への影響

押湯の冷却を遅くし、いつまでも溶湯補給ができるようにと押湯の部分に発熱材を含ませた発熱スリーブが多く使われている。発熱スリーブを使うと、どの程度押湯が機能して

いるか調べることとした。なお、溶湯を注湯した後のスリーブを見ると黒いままで、燃焼発熱していないと思われる。そこで、一方のスリーブに空気が入るよう繊維密度が低いセラミックウールでスリーブを囲い、また空気取り入れ口をつけてみた。その効果も確認してみた。

Fig. 1-7に実験方法を示す。また、測定結果をFig. 1-8に示す。

測定結果から、次のようなことが分かった。

- ① この押湯では中心温度は1423 Kで16分は凝固しないで熔融状態である。
- ② ウールを巻いた押湯の凝固時間は、巻かないものの2倍である。
- ③ 発熱材の中心部温度はウールを巻いたものは、巻かないものより150 K高い。
- ④ 押湯中心部の温度には大きな差はない。以上からウールを巻いて空気が入ったものは燃焼し、ウールを巻かないものは十分に燃焼していないと推測される。

(f) 押湯保温効果に対するふりかけ材の影響

押湯には鋳型の中に設置される「ブラインド押湯」と、鋳型の中には設置されるが上が解放されている「開放押湯」が有る。この「開放押湯」において少しでも凝固を遅らせて製品内の収縮部に溶湯を補給し続けようと押湯内に溶湯が上がってきたところで、発熱ふりかけ材を使用する。

鋳造方案を立てるのに、このふりかけ材がどの程度、押湯の凝固を遅らせるかを測定しておく必要がある。

そこで、ブラインド押湯、開放押湯にふりかけ材350g、および500gの3種類の比較を行ってみた。Fig. 1-9に実験法を、実験結果（温度測定結果）をFig. 1-10に示す。

その結果、以下のことが明らかとなった。

- ① 押湯内の最高温度はブラインド押湯が1632 Kと高く、ふりかけ材を多くした方が低い結果となった。
- ② 発熱スリーブ内部の温度では、ふりかけ350gが1565 Kと一番高く、500gのものより高かった。
- ③ 上記より、ふりかけ材量による効果は確認できなかった。

(g) 押湯の発熱スリーブの発熱量の検討

発熱スリーブの発熱量はメーカーの推奨値が7500 J/gとなっていた。この値を使ってCAEを行ったが、CAE結果と現物の欠陥状況が合わなかったため、この発熱量を再検討した。

Fig. 1-11に示すように製品のモデルでΦ100発熱スリーブ押湯を付けて、CAE解析と実際の

鑄造を行い、結果を比較した。解析条件は上記の同定した物性値を利用した。発熱スリーブ材の発熱量は使っている大きな値から小さくして、解析結果は現物現象に近くなるように合わせ込んだ。

CAEシミュレーションの引け巣欠陥を評価するのに、健全度法(要素内での鑄物の体積率)、修正温度勾配(温度勾配 $G(K/cm)$ と冷却速度 $R(K/s)$ の比)である G/\sqrt{R} 法、最終凝固部等がある。これらの評価方法で最も適切な評価法も検討した。現物の欠陥調査は超音波探傷試験(UT: Ultrasonic Testing)や切断で欠陥の位置や大きさを確認する。

発熱量を変化させながら解析行くと1045 J/gでCAE解析行った結果が現物と一致する。その結果はFig. 1-12に表す。

比較結果から下記のようなことが分かった。

- ① 健全度¹⁻¹⁾というパラメーターが95%以上設定する評価法で評価すると鑄造品実体の欠陥と合致する。
- ② 発熱スリーブの発熱量が1045 J/gで解析すると最も物理現象近い。この値が正しいかの検証が別途必要であるが現物と一致するので妥当と考えられる。

したがって、これらの物性値同定結果をまとめると以下のようになる。

- ① それぞれ材質の物性値を得られたがFC200, FC300の間、およびFCD450~FCD700の間、また、FCD450におけるCE値の高低においては密度、比熱、熱伝導率、潜熱の差は少ない。したがって、FCグループとFCDグループの固相線温度に大きな差はない。
- ② 人工砂と珪砂の配合率によって、鑄型の物性値が変化する。人工砂100%の砂型は密度が高いが熱伝達率は低い。砂型と鑄物の間の界面熱抵抗値測定例は見当たらないが今回同定結果で、20 から 30 $cm^2 s K/cal$ であることが分かった。
- ③ 砂の充填度を増すと、当然ながら鑄型密度は上昇し、熱伝達率も高くなる。鑄型密度が高くなると鑄型硬度も高くなる。但し、鑄型密度が高くなっても界面熱抵抗値は変わらなかった。
- ④ 新しい冷し金と古い物との冷却能に差は認められなかった。鑄鉄製の冷し金と、鋼材冷し金では冷却能には大きな差は認められなかった。一方、黒鉛冷し金は鑄鉄製の冷し金に比べて冷却能が低かった。これは密度と熱伝導率が低いことによると考えられる。冷し金と鑄物との間の界面熱抵抗は、冷却曲線から初期は小さく時間と共に増加し、それによる熱流の変化が大きいと考えられる。
- ⑤ ウールを巻いて、空気が入ったものは燃焼し、ウールを巻かないものは十分に燃焼していないと推定された。酸素が多い雰囲気では発熱が多く、押湯の効果が高いことを

示唆している。

- ⑥ ふりかけ材量によりの効果は確認できなかった。
- ⑦ 発熱スリーブの発熱量が1045 J/gで解析すると最も実際の現象に近い結果が得られた。

以上を行うことで、様々な物性値を予測し、解析シミュレーションと実物が合う傾向になった。押湯スリーブの発熱量はメーカーにより推定された値が 7500 J/g だが発熱量が 1045 J/g でシミュレーションを行うと予測と現物が一致するのでこの発熱量は妥当と考えられる。但し、この発熱のメカニズムは不明瞭である。そこで、まず押湯スリーブの発熱のメカニズムを把握すると共に、高精度な熱量の実測値を得るための測定装置を開発する。

1. 2 熱量測定法

上述のように、押湯スリーブの発熱量は 1045 J/g と推定され、メーカー推定値より小さいことが示された。この値を使用して解析すると最も現場に近い現象を再現できた。しかし、この発熱量の値が正しいかを実測により検証する必要がある。そこで、熱量測定について以下のように調査した。

熱量測定は 18 世紀から始められ、多くの分野に応用された。熱量測定によって得られた値は熱力学的諸量の確立、熱収支の計算、相変態の解明、熱処理等多く利用されている¹⁻²⁾。

物質の熱力学的状態に変化が起れば、それには必ず熱エネルギーの変化を伴う。この熱をできるだけ精密に測定するためにいろいろな方法があり、各種の熱量計が設計されてきた。従来考案された熱量計を原理的に大別すると、断熱型熱量計、非断熱型熱量計、等温型熱量計、その他の特殊熱量計に大別できる。

本節ではこれまで行われてきた発熱量の測定方法および測定装置について検討を行った^{1-3~1-7)}。

1. 2. 1 断熱型熱量計

断熱型熱量計の原理図を Fig. 1-13 に示す。熱量計本体(C)と断熱容器(M)の間で熱移動しないように考案された断熱容器の温度を熱量計本体の温度に自動的に等しくなるよう断熱制御する。

一般的に熱量計において熱量計の温度変化を $\Delta\theta$ 、熱容量を W 、熱量計より外部へ移動する熱量を q (熱損失による熱量)とすると、熱量変化 ΔQ は式(1-1)で求められる。

$$\Delta Q = W \cdot \Delta\theta + q \quad (1-1)$$

断熱型熱量計では熱量計本体から断熱容器に熱移動がないので式(1)における熱損失 $q=0$ となるので ΔQ は、簡単に求められる。

$$\Delta Q = W \cdot \Delta\theta \quad (1-2)$$

ここで、 W は熱量計の熱容量、 $\Delta\theta$ は熱量計の反応前と反応後の温度変化量である。急激な発生熱の場合は熱量計本体と断熱容器の熱移動が全くないような完全な断熱は得ら

れないため、熱損失 q をできるだけ小さくするように装置の工夫をされ、どの程度断熱に近い条件が得られるかが熱量測定の精度を左右する。

断熱型が非断熱型熱量計と比較して優れている点は以下のようなになる。

- ① 簡単に熱量が計算できる。
- ② 熱平衡状態に、より近い状態で測定できるため、精密な熱量測定に適している。
- ③ 完全な断熱状態が得られなくても、熱量計本体と断熱容器の温度差が非常に小さいため、輻射、対流による熱損失が少ないから熱損失の補正も比較的容易である。
- ④ 反応が遅い系の測定に適している。

したがって、本熱量計は鑄造用スリーブの発熱量を測定するのに適した熱量計の一つと考えられる。

1. 2. 2 非断熱型熱量計

A. 等温壁型熱量計

Fig. 1-14 は等温壁型熱量計の原理図を示す。熱量計本体 (III) を一定温度に保持した等温容器 (I) の中に入れ、熱量計本体で発生した熱の一部は等温壁に移動する。この熱移動による損失熱量をできるだけ小さくして、大部分発生した熱量は本体にとどめて、損失熱量は補正計算によって補正する熱量計である。

熱量計本体と等温容器の熱移動はいくつかの道がある。熱量計を支持している固体から熱伝導による熱移動がある。この他に周囲の気体の対流、輻射等があるが温度差が小さい時は輻射と対流による熱移動は近似的に Newton の冷却法則に従う。

すなわち、熱量計本体の温度を θ 、等温容器の温度を θ_i とすると時間 t における熱量計から等温容器に移動する熱量は次のようになる。

$$dQ = -k(\theta - \theta_i)dt \quad (1-3)$$

ここで、 dQ は微小時間 dt の移動する熱量、 k は熱移動係数である。

装置の条件として、熱量計本体からの発生熱量により等温容器の等温状態が乱されないように等温容器の熱容量が熱量計本体の熱容量より十分大きいことが必要である。

(等温容器の熱容量/熱量計本体の熱容量 > 10)

$$\begin{aligned} \Delta Q &= W \cdot \Delta\theta_{\max} + W \cdot \Delta\theta_{\text{loss}} = W \cdot \Delta\theta_{\max} + W \left\{ -k \int_0^{t_{\max}} (\theta - \theta_i) dt \right\} \\ &= W \cdot \Delta\theta_{\max} + W \cdot \{-k A(t)\} \end{aligned} \quad (1-4)$$

ここで、 ΔQ は発生熱量、 W は熱量計の熱容量、 $\Delta\theta_{\max}$ は熱量計の最大温度変化、 $\Delta\theta_{\text{loss}}$ は反応終了までに移動した熱量による温度変化、 $t_{\theta_{\max}}$ は $\Delta\theta$ が最大になった時の時間、 $A(t)$ は反応期の温度の時間に対する積分値である。

$A(t)$ は昇温曲線から積分することにより、 k は冷却曲線を解析することにより、 W は式(1-4)の ΔQ の代わりに一定の電気エネルギーを供給する、もしくは熱量既知の標準物質による熱量検定から求めることができる。

等温容器を等温にするためには、常温には水等の液体を、高温には低融点金属か熔融塩が利用されている。しかし高温領域にはこのような液体を等温容器として使用することはこれらを保持する適当な材質の容器に限られる等、いろいろな困難がある。

B. 伝導型熱量計

伝導型熱量計は熱容量の大きい等温容器と熱量計本体を適当な熱伝導体で連結し、熱の流れを積算して熱量を測定する熱量計である。熱伝導体として、多くの熱電対で熱量計本体と等温容器の間の温度差を検出する。反応で生じた熱の流れが熱量計本体の表面温度 θ と等温容器の温度 θ_i の差に比例するならば、熱の移動が Newton の冷却法則に従う。熱の総量 ΔQ は次の式で求められる。

$$\Delta Q = \alpha \int_{t=0}^{t=\infty} (\theta - \theta_i) dt \quad (1-5)$$

ここで α は見かけの熱容量および熱伝導係数を含んだ値であり、熱量検定より α を求めておけば、温度と時間曲線の面積を積分することで発生熱量 ΔQ が求められる。この際、反応終了後冷却期では Newton の冷却法則に従うので測定は無限大まで測定する必要はない。

Fig. 1-15 は伝導型熱量計の一例である¹⁻⁸⁾。これは Calvet¹⁻⁹⁾ の考案した微小熱量計をより高温領域の測定可能なように工夫した装置である。円柱状のステンレス鋼に 2 つの円筒状の穴をくり抜き、これを等温容器とし、内部に構造が同一の熱量計本体を 2 つ設置する。熱量計本体は試料を封入したパイレックスガラス製アンプルを装入し熱容量検定発熱体を内蔵した銀製容器から成り立っている。等温容器と熱量計本体の間に 84 対の Pt.13%Rh-Pt 熱電対を配置し、直列に接続し、温度差を検出するとともに熱伝導の役目をしている。熱量検定は発熱体に電気エネルギーを供給するか、金を落下させ、その熱容量から求める方法がある。

この熱量測定方法は原理、構造からきわめて高感度で精度の高い測定可能で、発生する熱量が少量で、反応速度が遅い場合に適している。しかし、この形式の熱量計は等温

容器の耐熱性，熱電対の電気絶縁性から高温用への拡張は非常に難しく，1273～1473 Kの測定が上限と考えられている。

C. 等温型熱量計

この熱量計は熱量計本体内で熱変化が生じても，熱量計本体の温度は時間的に変化しない。すなわち，物質の潜熱を利用したり，または内部の発熱体や Peltier 効果を応用した熱電対を設置し，電氣的に熱補償したりする。

この方法の代表としてはブンゼン氷熱量計にある。Fig. 1-16 に Bunsen の氷熱量計を示す¹⁻¹⁰。反応容器は氷と水で囲まれていて，273 K に保った外側の容器に装入することにより，氷と水の比を一定に保ってある。反応に伴う熱移動のための氷の融解，または氷の凝固が起る。このように反応熱を 273 K の氷の融解熱に換え，水 - 氷混合物の体積変化から熱量を測定する。熱量計の熱容量は内部発熱体に一定電力を供給して決定する。原理も比較的簡便であるため，鑄造用スリーブの発熱量を測定するのに適した熱量計であると考えられる。

D. 示差熱量計

示差熱量計(DTA: Differential Thermal Analyzer)の原理は Fig. 1-17 に示す。試料(A)と標準物質(B)を入れた同じ熱量計容器(C)に内部発熱体を埋め込み，両者を互いに熱的に絶縁し，一定温度の容器内に対称的において両方の熱量計の熱移動が等しくなるように配置する。試料を入れた熱量計内で何らかの反応が起り，熱量計の温度が変化すると，両方の熱量計の温度差 (ΔT) が常に零となるように，試料側の熱量計の，あるいは基準物質側の熱量計の内部発熱体から電氣的に熱エネルギー (ΔE) を供給する。この条件が十分に満たされれば反応によって生じた熱量変化と電氣的に供給した熱エネルギーとが等しくなる。したがって本熱量計は原理的に最も簡単に熱量測定が可能である。

示差熱量計は小さな熱量の測定に適し，高感度であるが，高温における測定では両方の熱量計の熱移動を等しくしたり，温度差を零にしたりすることが難しいため，高精度な物性値を得るのが不得手である。したがって，高温 (1273 K 以上) に本熱量計を使用している例は少ない。実際の応用例としては，示差熱量計を一定速度で昇温あるいは降温させ動的に熱量測定を行えるようにした差動熱量計 (DSC : Differential Scanning Calorimeter) がある。この差動熱量計は示差熱分析に比べ定量性，再現性，分解能等の点で優れた性能がある。

1. 2. 3 落下型熱量計

落下型熱量計の原理を Fig. 1-18 に示す. 試料(A) を炉(B) で測定温度まで加熱し, 一定温度に保持し, 温度を正確に測定した後に, これとは別に用意した水, 氷, 金属あるいは液体金属などを吸熱体 (heat sink) とした熱容量既知 (前述の通り標準物質あるいは電気エネルギーにより同一実験条件下で予め求める) の熱量計(C) 中に落下させる. 断熱型熱量計の場合には温度変化 $\Delta\theta$ を求め, 式(1-2) によりその放出熱量を測定し, 測定温度でもっていた試料の熱含量を求める. このように試料温度を種々変化させて熱含量と温度との関係を求め, この傾斜から比熱, 変態や相変化がある場合には熱含量曲線における急激な変化から変態熱を求めることができる.

落下型熱量計は試料を加熱し, その温度を測定し, 常温付近の熱量計により熱含量を求めればよく, 原理的にも装置の上でも最も簡単であり, 十分に注意して測定を行えば相当の精度が得られる. また非常に高温まで比較的容易に測定できる利点があり, 現在熱物性表に掲げられている数値はこの方法により求められたものが多い. しかし, 実際にはつぎのような問題がある.

- ① 精度を上げるには測定回数を多くする必要がある. 狭い温度範囲で起る現象を見落とす可能性がある.
- ② 落下過程で一部の熱が失われる. 高温になる程, 失われる熱量が多くなる.
- ③ 高温の試料を常温付近に保った熱量計中に急冷するので, 試料が十分平衡状態に達せず, 途中の状態にとどまるものもある. その場合, 過冷状態にある物質の熱量変化を測定する恐れがあるため, 熱含量を過小評価する結果となる. したがって冷却途中で反応速度の遅い変態や, 複雑な分解反応がある場合には, 冷却速度や試料重量などによって異なる値を得ることがあり, この測定手法の適用範囲も限られる.

1. 2. 4 ボンプ型熱量計

Fig. 1-19 にボンプ型熱量計の原理図を示す. ボンプ型熱量計ではボンプ(C) と呼ぶ, 高張力鋼などによって作られた丈夫な容器中で試料を高気圧に圧縮した過剰酸素のもとで完全燃焼させる. この発熱量を水に吸収させ, その温度変化より燃焼熱を測定する. 熱量計の水当量 W の決定は試料の代りに燃焼熱既知の標準物質を装入し, 全く同一条件の下で燃焼させて行う. 標準物質の代りに試料部分に発熱体を設置し, 一定の電気エネルギーを供給して熱量計の水当量 W を求める方法がある. 反応に従い水の温度変化 $\Delta\theta$ を求めれば発熱量 ΔQ は次式で得られる.

$$\Delta Q = W \Delta\theta c_p \quad (1-6)$$

ここで c_p は水の比熱である。

ボンブ型熱量計では容積一定、高圧のボンブ中で反応が起きるから高圧の際の定積燃焼熱が求まる。したがって実際には 298 K, 1 気圧のもとにおける定圧燃焼熱に換算しなければならない。次の式により定圧燃焼熱 ΔH が求められる。

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U_v + \Delta n R T \\ &= -\Delta Q \times M + \Delta n R T\end{aligned}\tag{1-7}$$

ΔU_v : 定積燃焼熱

Δn : 生成系と反応系における気体分子のモル数の差

R : 気体定数

T : 絶対温度

このようにして得られた試料の燃焼熱と試料を構成する元素の燃焼熱とを組み合わせることにより、試料の生成熱を求めることができる。ボンブ型熱量計では圧力と酸素濃度が高いため、通常引火性を持たない物質でも燃焼させることができる。これによって燃焼熱の測定が可能になるが、一部の物質は不完全燃焼となるので残留質量を考慮に入れる必要がある。このため解析は困難となり、誤差が増加しデータが損なわれる。

1. 3 本研究の目的

鑄造用スリーブの発熱量は直接測定することがなく、メーカーによる推奨値しか存在していない。そのため、実際の現象に合わせた形で鑄造用スリーブの発熱量をシミュレーションにより算出すると、メーカーの推奨値よりも 1/7 程度小さくなる結果となった。しかし、この値に信憑性がないため、妥当な値であるかを検証する必要がある。そこで現行の発熱量測定手法を調査し、いくつか熱量計について調査した。その結果、断熱型熱量計と等温型熱量計が鑄造用スリーブの発熱量測定に適しているのではないかという結論に至った。これらの装置は、鑄造現場の条件に即し、大きな試料での測定が可能、急激な温度上昇に対応可能などの長所を有している。これらの条件に対応する熱量計は他になく、市販で販売などされていないため、熱量計の作製から必要と考えられる。

そこで本研究では、まず、鑄造用スリーブの発熱メカニズムを明確にした上で、それに対応した断熱型熱量計および等温型熱量計の 1 つである氷熱量計を開発し、高精度な鑄造用スリーブの発熱量を求めることを目的とした。

第 1 章の参考文献

- 1-1) T. Koibuchi, Y. Chinone, T. Yamagata: Casting simulation system ADSTEFAN, J. JFS, Vol.86 No.12 (2014) pp. 906-910
- 1-2) 日本金属学会：金属の化学的測定法 1, 実験技術集 4, (1976), 1-21.
- 1-3) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock : Metallurgical Thermochemistry, 4th edition, Pergamon Press, England, (1967).
- 1-4) W. D. Kingery : Property Measurements at High Temperature, Wiley and Sons, N. Y., (1959)
- 1-5) 実験化学講座第 5 巻, 日本化学会, 丸善, (1958).
- 1-6) 熱, 温度測定と示差熱分析: 化学の領域 78 号, 南江堂, (1967), 第 2 版(1974).
- 1-7) 実験物理学講座第 12 巻 (温度と熱), 共立出版, (1970).
- 1-8) 丹羽貴知蔵, 横川敏雄, 前川尚: 日本鉄鋼協会基礎共研溶鋼溶滓部会第 1 分科会資料
- 1-9) E. Calvet : Compt. rend., 226 (1948), 702.
- 1-10) D. C. Ginnings and R. J. Corruccini: Nat. Bur. Standard s, J. Res., 38 (1947), 583.

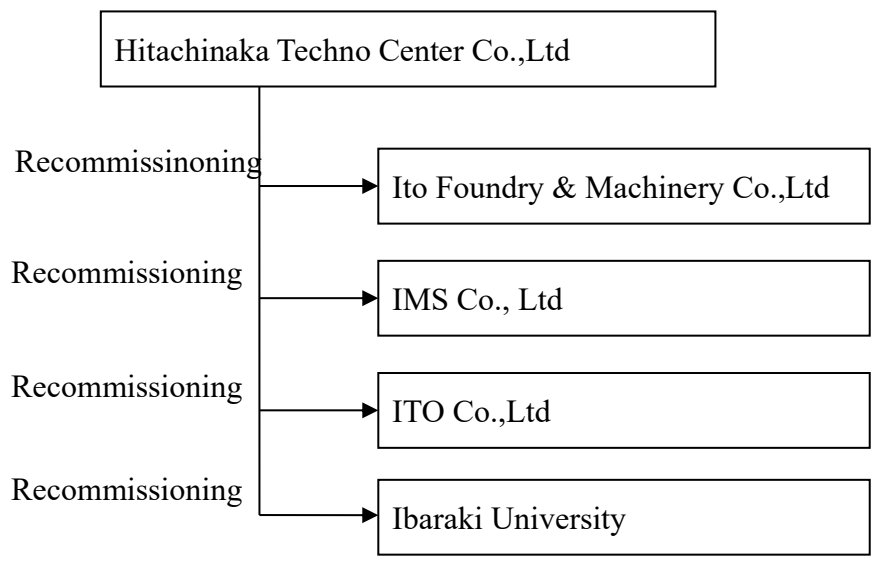
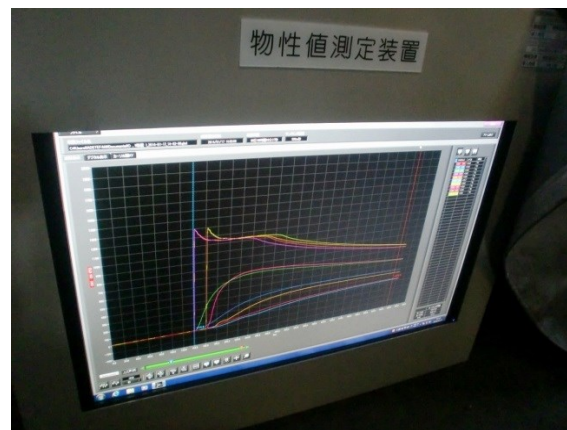


Fig. 1-1 Structure of the research organization

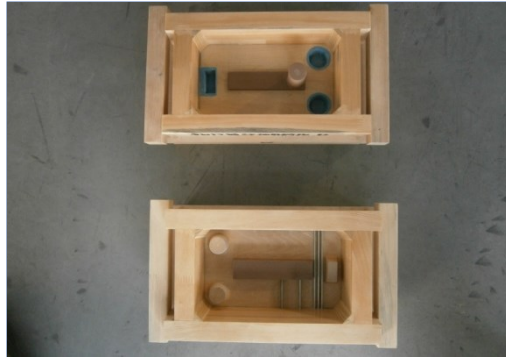


(a) Main body

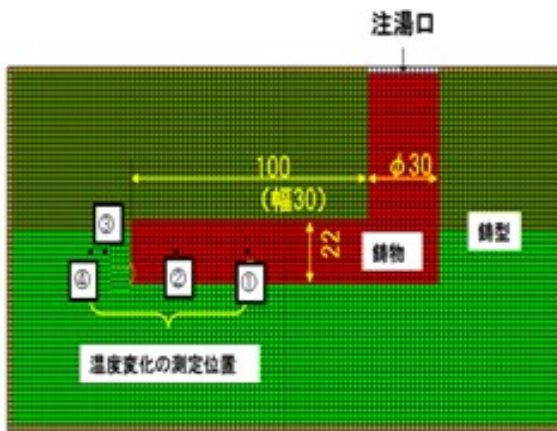


(b) Measurement in progress

Fig. 1-2 Physical property measurement equipment



Thermophysical property measurement model



Thermocouple measurement position



Preparation for measurement

Fig. 1-3 Thermophysical property measurement model and thermocouple set-up

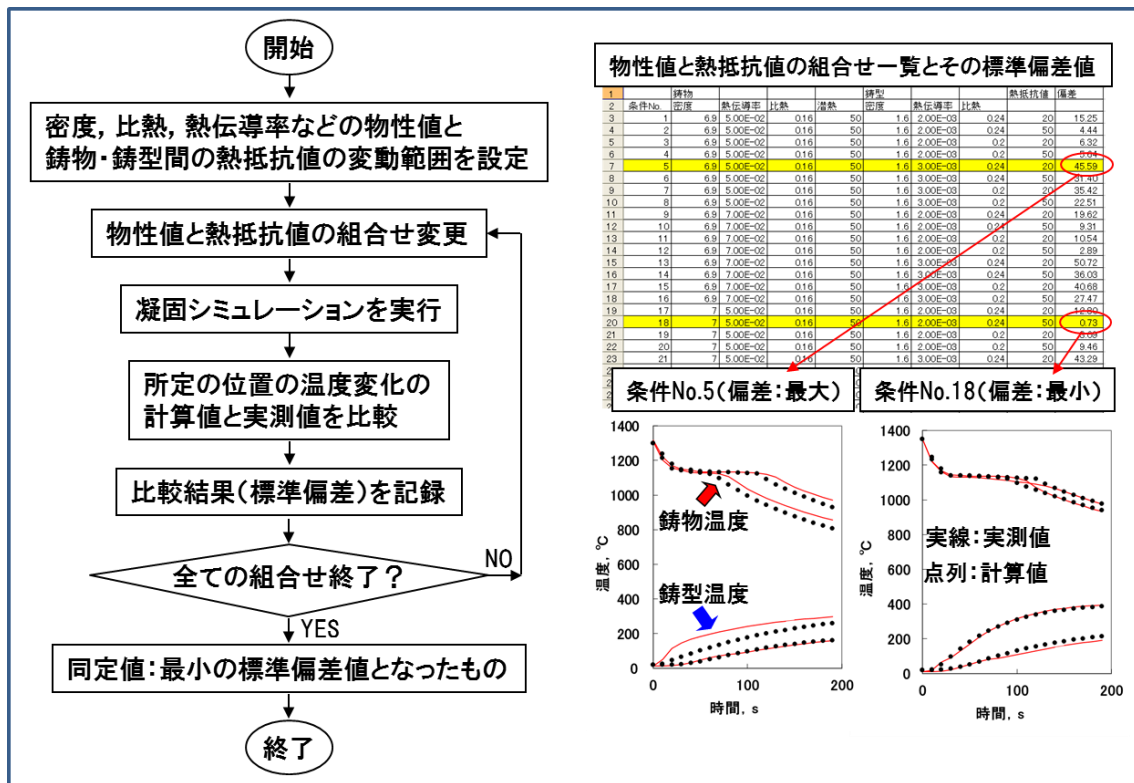
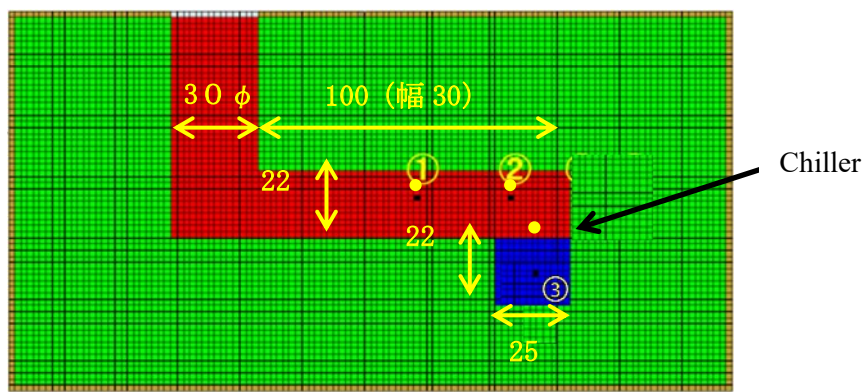


Fig. 1-4 Thermophysical Property Identification Software



- ① ② for measurement casting temperature
- ③ for measurement chiller (22×25×32mm) temperature

Fig. 1-5 Experimental method of investigation cooling capacity of chiller

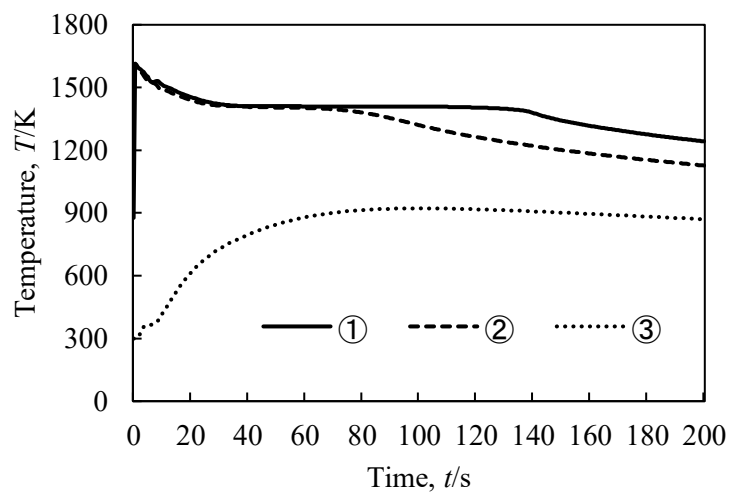


Fig. 1-6 Cooling curve when using chiller

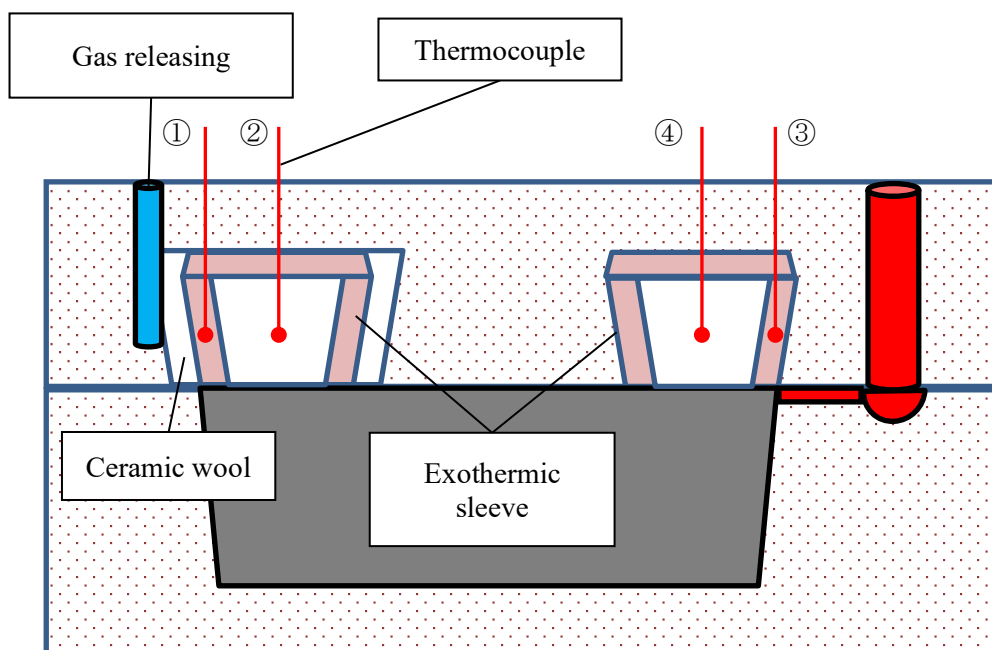
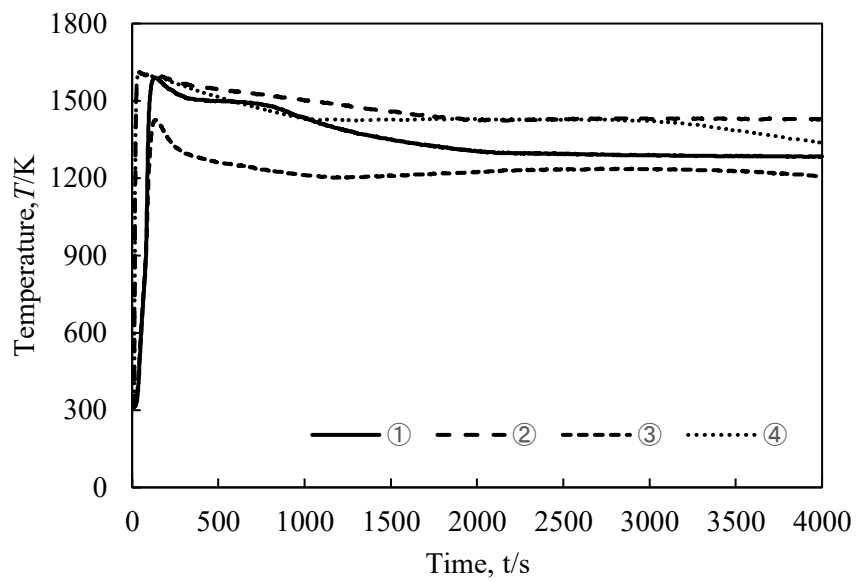


Fig. 1-7 Evaluation effective of exothermic sleeve



- ① Riser center (with ceramic wool): solidification time (32 min)
 - ② Exothermic sleeve (with wool)
 - ③ Exothermic sleeve (without wool)
 - ④ Riser center (without ceramic wool): Solidification time (16 min)
- (*) Solidification time is the time from MAX to eutectic temperature

Fig. 1-8 Temperature measurement result

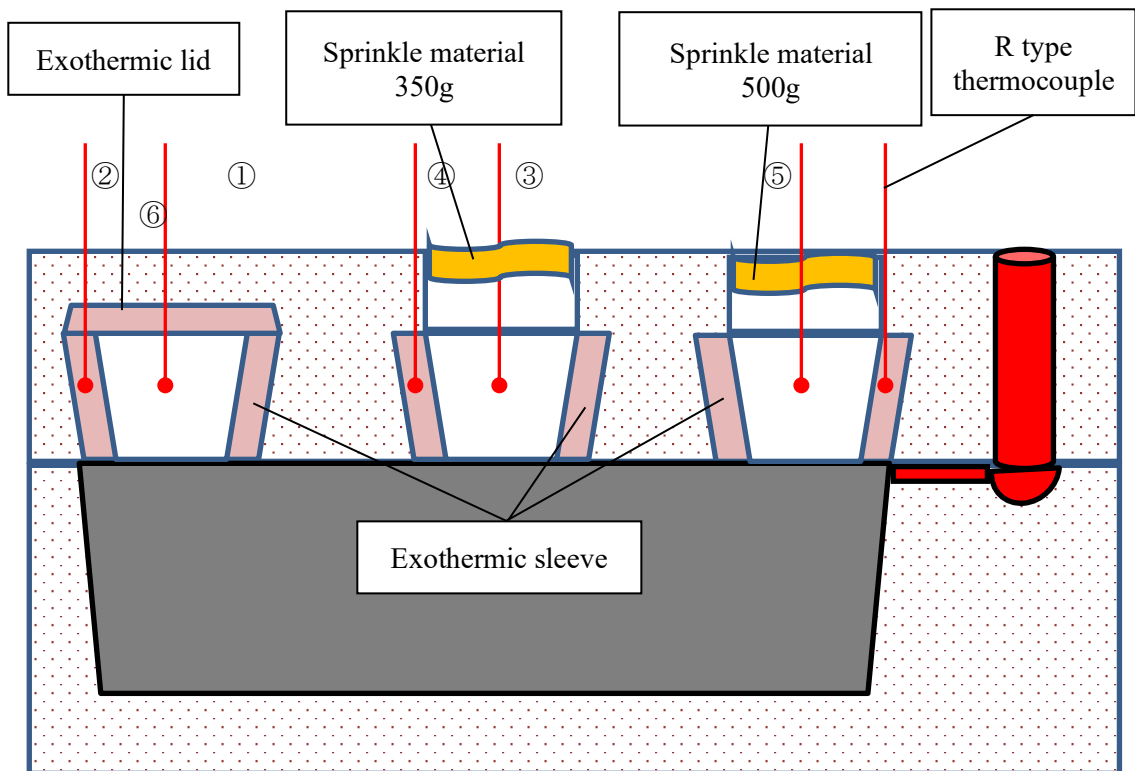


Fig. 1-9 Evaluation the effective of sprinkle materials

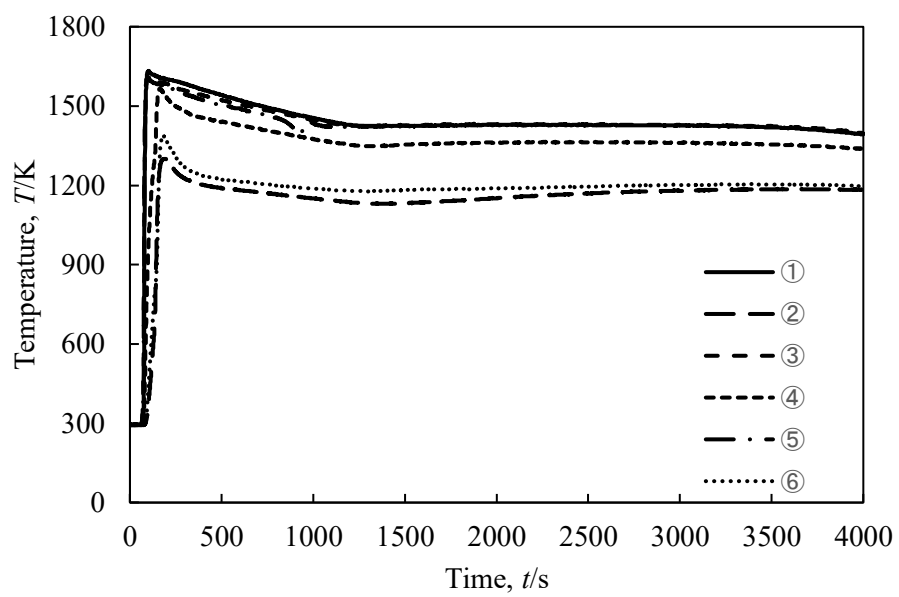


Fig. 1-10 Temperature measurement result

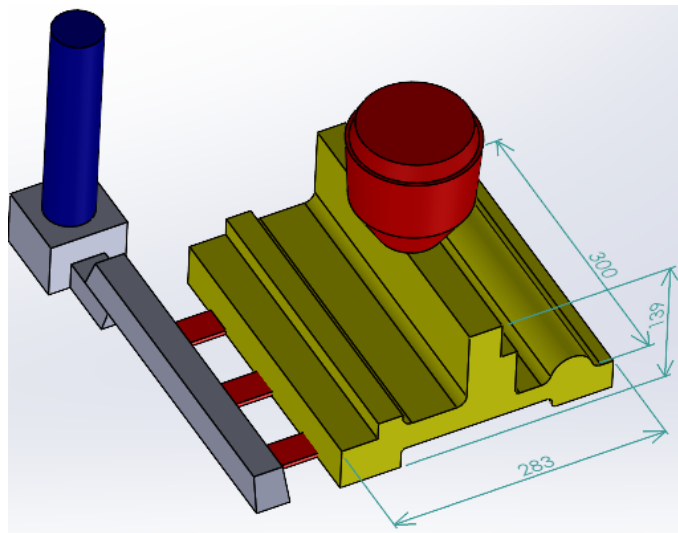


Fig. 1-11 Analytical modeling

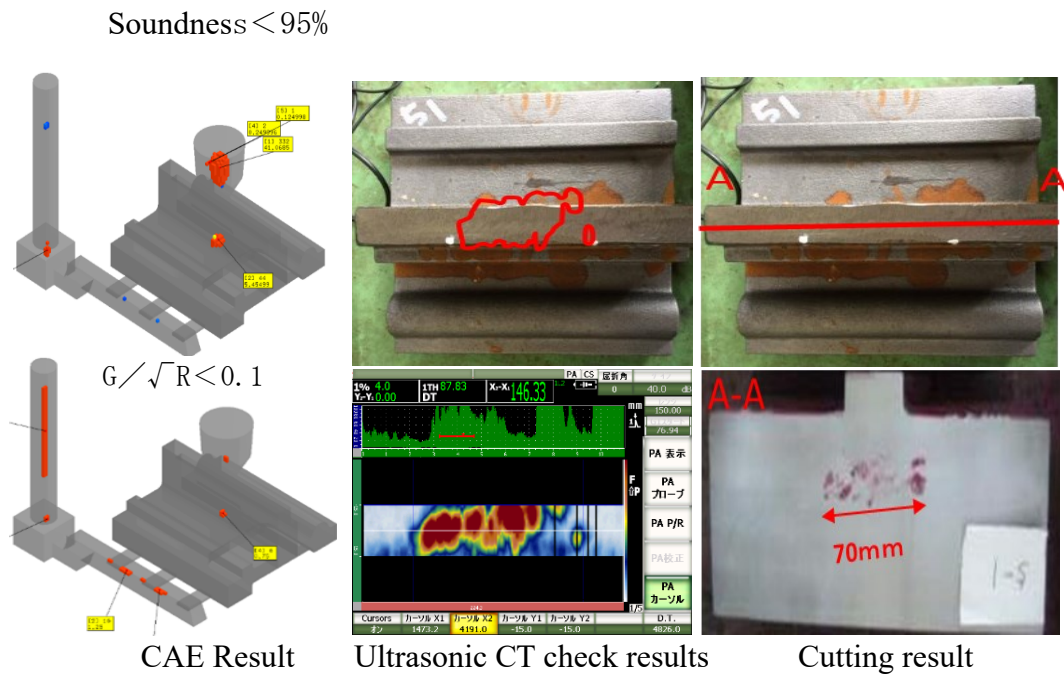
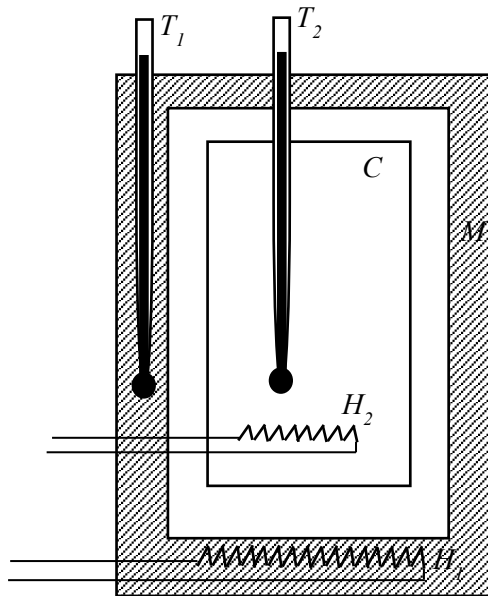
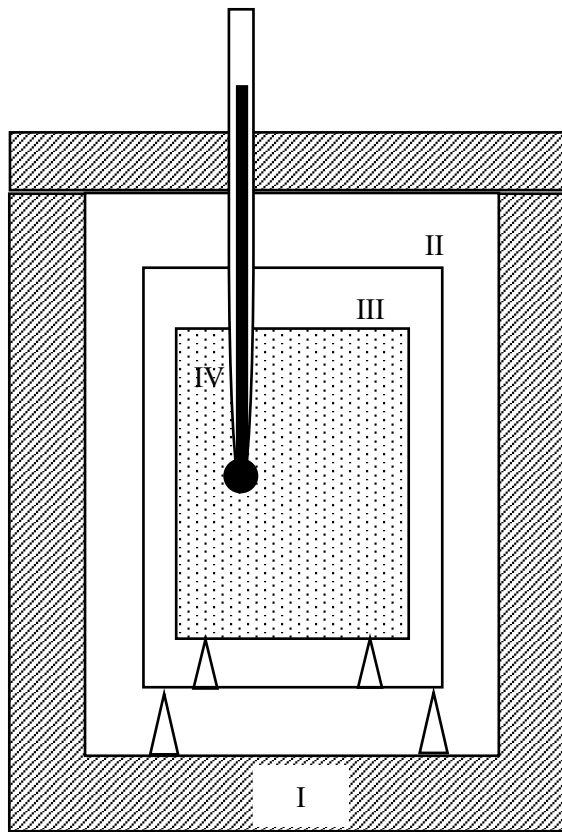


Fig. 1-12 Comparison of analysis results and internal defects of castings by using $\Phi 100$ sleeve with heating value of 1045 J/g



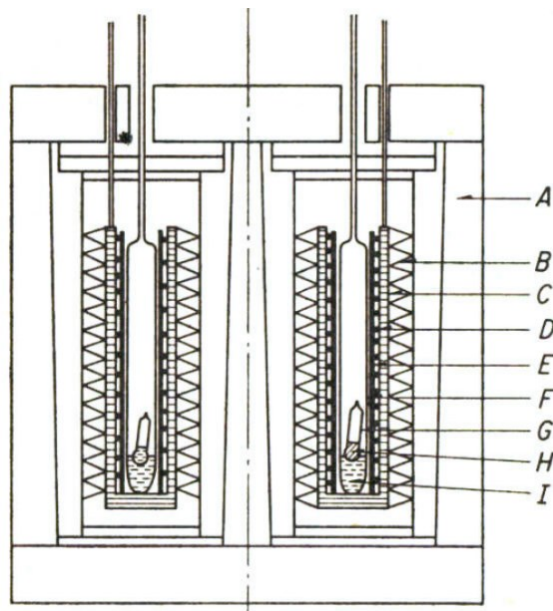
C: Calorimeter body *M*: Insulating container
*T*₁, *T*₂: Thermometer *H*₁, *H*₂: Heater

Fig. 1-13 Principle diagram of adiabatic calorimeter



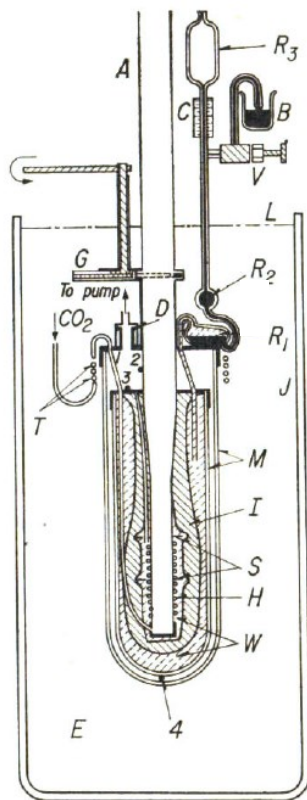
I: Isothermal II: Radiation plate
III: Calorimeter body IV: Thermometer

Fig. 1-14 Principle diagram of isothermal wall type calorimeter



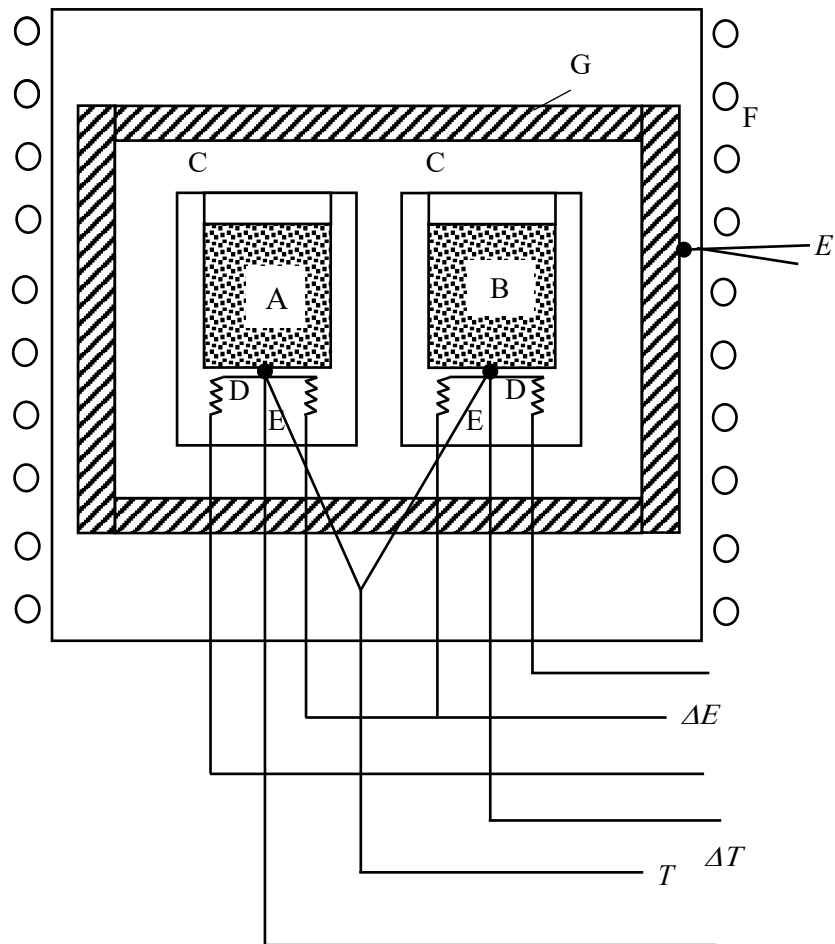
A: Isothermal container B: Thermometer C: Silver container D: Nichrome wire
 E: Alumina tube F: External ampoule G: Internal ampoule H: Sample1 I: Sample2

Fig. 1-15 Example of conduction calorimeter⁷⁾



- A: Sample drop tube
- B: Weight measurement beaker
- C: Indicator tube
- D: Internal heating element lead wire
- E: Ice water
- G: Switch
- H: Internal heating element
- I: Ice layer
- M: Pyrex container
- S: Heat conduction plate
- V: Needle valve
- W: Water
- R₁, R₂, R₃: Mercury tank
- 1, 2, 3, 4: Thermocouple contact point
- T: Cooling coil
- L: Ice-water surface

Fig. 1-16 Bunsen ice calorimeter



A: Sample B: Reference material C: Vessel D: Internal heating element
 E: Thermocouple F: Heating furnace G: Jacket T: Sample temperature
 ΔT : Temperature difference between sample and reference material
 ΔE : Thermal energy supplied by electrically

Fig. 1-17 Principle diagram of differential calorimeter

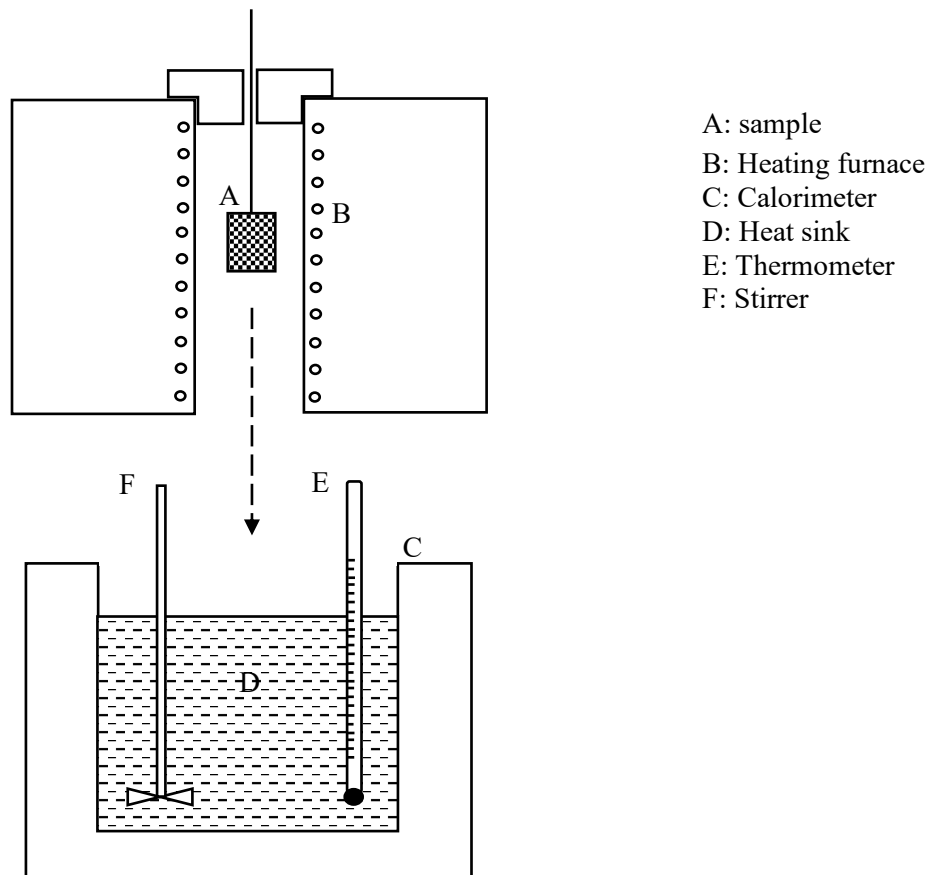


Fig. 1-18 Principle diagram of drop calorimeter

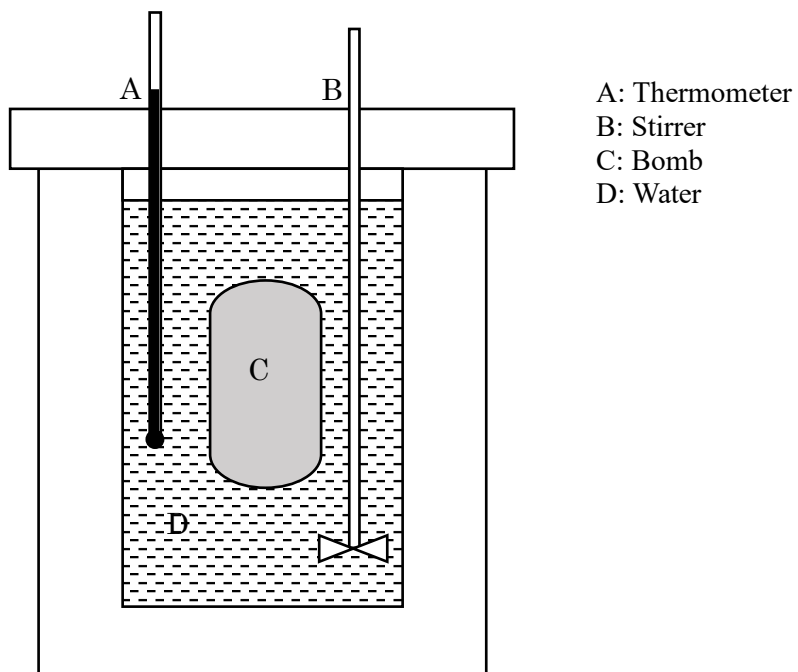


Fig. 1-19 Principle diagram of bomb calorimeter

Table 1-1 Comparison of conventional and identified thermophysical properties

■従来値

材料	密度 g/cm ³	熱伝導率 cal/cm·s·°C	比熱 cal/g·°C	潜熱 cal/g	液相線温度 °C	固相線温度 °C
鋳物(FCD450)	7.1	0.0700	0.16	50	1180	1140
鋳型(砂型)	1.5	0.0020	0.20	-		

境界	熱抵抗値 cm ² ·s·°C/cal
鋳物・鋳型間	100

■同定値

材料	密度 g/cm ³	熱伝導率 cal/cm·s·°C	比熱 cal/g·°C	潜熱 cal/g	液相線温度 °C	固相線温度 °C
鋳物(FCD450)	7.2	0.0700	0.17	50	1140	1135
鋳型(砂型)	1.6	0.0020	0.20	-		

境界	熱抵抗値 cm ² ·s·°C/cal
鋳物・鋳型間	20

実測値を使用

* 朱書き部が従来との相違値

Table 1-2 Thermophysical Property Values by Material

Material	C %	Si %	CE %	Density g/cm ³	Specific heat cal/g.°C	Thermal conductivity cal/cm.s.°C	Latent heat cal/g	Liquidus temperature °C	Solidus temperature °C
FC200	3.40	2.07	4.09	7.10	0.17	0.07	48	1200	1150
FC300	3.17	2.04	3.85	7.10	0.12	0.10	49	1228	1134
FCD450	3.65	2.27	4.41	7.10	0.17	0.11	49	1146	1120
FCD500	3.62	2.32	4.39	7.08	0.17	0.09	44	1154	1130
FCD700	3.61	2.32	4.38	7.11	0.17	0.10	50	1160	1130
FCD450	3.42	2.15	4.14	7.10	0.15	0.13	49	1159	1117
FCD450	3.58	2.17	4.30	7.10	0.24	0.15	49	1152	1114
FCD450	3.85	2.26	4.60	7.10	0.19	0.15	49	1146	1118

Table 1-3 Thermophysical Properties by Artificial Sand mixed

Sand conditions	C %	Si %	CE %	Density g/cm ³	Specific heat cal/g.°C	Thermal conductivity cal/cm.s.°C	Interfacial thermal resistance cm ² .s.°C/cal
Artificial sand 100%	3.63	2.31	4.39	1.79	0.20	0.0016	27
Artificial sand 20% Silica sand 80%	3.61	2.25	4.36	1.64	0.22	0.0019	22

Table 1-4 Thermophysical property by mold density

Sand conditions	C %	Si %	CE %	Density g/cm ³	Mold surface hardness kgf	Specific heat cal/g.°C	Thermal conductivity cal/cm.s.°C	Interfacial thermal resistance cm ² .s.°C/cal
Low density	3.71	2.35	4.49	1.46	2.493	0.20	0.0018	29
Medium density				1.55	3.445	0.22	0.0021	29
High density				1.65	3.536	0.19	0.0021	29

第2章 電気炉を用いた急速加熱試験による発熱スリーブ材の発熱挙動評価

2.1 緒論

鋳型に熔融金属を流し、融体から固体に経過する際に金属の収縮により引け巣がよく発生する。引け巣を防止するために押湯が付加され、押湯の機能を長時間保つためにしばしば発熱スリーブが用いられる²⁻¹⁾。(Fig. 2-1)

発熱スリーブの使用方法による効果あるいは発熱スリーブの妥当発熱量の検証は前章の「戦略的基盤技術高度化支援」(サポイン)事業に述べた。シミュレーションには熔融金属の流れ方や熱の伝わり方が重要になるため、スリーブ材の発熱量は正確なシミュレーション結果を得るためにも必要不可欠な物性値の1つである。このような背景から、当研究グループでは示差走査熱量計を用いた鋳造用押湯スリーブ材の発熱量評価を実施した²⁻²⁾。しかし、スリーブ材はアルミニウムの小片を含む不均質な試料であるため、DSC測定で使用した少量の試料では熱量のバラツキが大きくなること、加熱速度が毎分10Kと溶湯を注ぎこむ速度に比べて非常に遅いことから、鋳造現場の状況に即したスリーブ材の発熱量測定に至っておらず、その発熱のメカニズムも十分把握できていないのが現状である²⁻³⁻²⁻⁵⁾。特に、新山らの研究²⁻⁴⁾では、伝熱速度の観点からスリーブ材の発熱挙動の把握を試みており、発熱機構として複数の反応があるという知見が得られている。しかし、それらの反応のメカニズムや発熱量を明らかにするまでには至らなかった。また、試験法として、昇温速度を(0.5K/s)として実施しているが、鋳造現場の急速加熱条件を模擬した試験という観点から判断すると、急速加熱とは言い難い昇温速度となっている。

そこで本研究では、球状黒鉛鋳鉄の鋳造現場の状況に即した鋳造用押湯スリーブ材の発熱挙動を評価するため、電気炉を用いた急速加熱実験を行った。急速加熱は一定の温度に保持したマッフル炉(アズワン製: HPM-0G)に試料を素早く挿入することで実現した。本実験は試料寸法に依存するため、3種類の異なる寸法の試料を用いて試料の温度計測により発熱挙動を評価した。

2. 2 実験方法

試料は S 社製の市販発熱スリーブ材である。主な成分を Table 2-1 に示す²⁻⁶⁾。なお、成分中の炭素は主にノボラック樹脂系の粘結剤由来のものであり、Unknown の成分は炭素以外のノボラック樹脂によるものである。

試料は鑄造現場で使用されている押湯スリーブを切り出したもので、試料の 1 辺はスリーブの厚さ(18 mm)であり、その他の 2 辺の寸法を 10 mm, 20 mm, 30 mm とした 10 mm × 10 mm × 18 mm (以下□10 と表記), 20 mm × 20 mm × 18 mm (以下□20 と表記), 30 mm × 30 mm × 18 mm (以下□30 と表記) の 3 試料を加熱試験のために準備した。各辺の長さから求めた試料の見かけの体積と試料の重量から試料の平均密度を求めた。10 個のデータに対する平均密度 ρ は $6 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ であった。切り出した試料の外観写真を Fig. 2-2 に示す。

試料の温度は測定時に試料の中心部に $\phi 1 \text{ mm}$ シース熱電対 (K type) の先端が来るように設置した。なお、保持温度の精度、試料投入による温度低下、試料の発熱による炉内の温度変化を確認するため、試料近傍の炉内温度も同時に計測したところ (Fig. 2-3), 保持温度と炉内温度に大きな差は見られなかった。

電気炉の保持温度は 473 K, 673 K, 873 K, 1073 K, 1273 K とした。各試料および電気炉の保持温度につき 3 回実験を行い、試料の中心温度 (以降「試料温度」と表記) 変化を計測した。

2. 3 実験結果と考察

2. 3. 1 電気炉の保持温度 473 K の場合

電気炉を 473 K に保持した時のスリーブ材試料の温度の時間変化を Fig. 2-4 に示す。保持温度が 473 K の場合、試料温度は電気炉の保持温度まで上昇したが、それ以上の温度上昇は見られなかった。保持温度が炉内温度よりも高いと試料からの発熱が生じたと思わせるが、試料温度は保持温度までしか上がらなかったため、試料からの発熱が起きなかったと判断できる。したがって、試料の発熱開始温度は 473 K よりも高いことが明らかとなった。

また、□10、□20、□30 と試料寸法が大きくなるに伴い温度上昇が遅くなること、わずかな変化ではあるが 373 K 付近に水分の蒸発によると考えられる温度上昇速度の低下がみられた。373 K に見られる温度上昇速度の低下は□10、□20、□30 の試料の順で顕著となった。これは、試料寸法が大きいがスリーブ材に含まれる水分の含有量が多いことによると考えられる。

2. 3. 2 電気炉の保持温度 673 K の場合

電気炉を 673 K に保持した時のスリーブ材試料の温度の経時変化を Fig. 2-5 に示す。

保持温度が 673 K の場合、上述の 473 K の場合と異なり、3 つの試料温度とも電気炉の保持温度より高くまで上昇し、試料からの発熱が確認された。したがって、スリーブ材の着火温度は 673 K 以下であることが分かった。着火温度を知るため、Fig. 2-5 の結果の温度差分を算出し、プロットしたものを Fig. 2-6 に表す。□10 の試料でははっきりしないが、□20 と□30 の試料のところで温度差分の傾きに変化が見られ、この温度でスリーブ材からの発熱が始まったと考えられる。一度スリーブ材が着火すると、試料の寸法と関係なく燃焼反応が続くため、試料の温度は上昇し続ける。しかし、□10 試料は温度上昇速度が早く、□20、□30 と試料の寸法が大きくなるにつれて、試料の温度上昇速度が遅くなる傾向が見られた。このような傾向が見られるのは、寸法が大きくなるにつれて試料の熱容量が大きくなることが影響していると考えられる。なお、発熱の終了時間も□30 の試料が最も遅い。

全ての試料において 933 K 付近に温度上昇速度が低下する領域が見られる。これはアルミニウムの融解に伴う吸熱によるものと推測される。この現象はアルミニウムの含有量に比例するため、□30 の試料に顕著に見られ、□20、□10 と試料の寸法が小さくなるにつれて試料の温度が一定になる領域が短くなることが確認された。また、スリーブの最高到達温度は試料の寸法が大きいがほど高くなる傾向があり、□10、□20、□30 の試料の最高到達

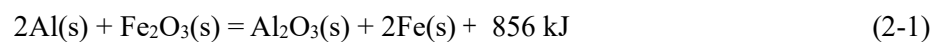
温度はそれぞれ 1093 K, 1133 K, 1263 K となった。最高到達温度以降は電気炉の保持温度まで単調に降温していくため、測定を行っている試料中央部分の温度が最高温度に到達した時点で発熱反応は終了したと判断できる。

2. 3. 3 電気炉の保持温度 873 K の場合

電気炉を 873 K に保持した時のスリーブ材試料の温度の経時変化を Fig. 2-7 に示す。

上述の 473 K と 673 K の場合の時と同様、試料の温度上昇速度は試料の寸法に依存し、寸法が小さいほど温度上昇速度が速いことが確認された。933 K 付近の温度上昇速度低下の領域も 673 K の場合に比べて短時間であるが確認することができる。

一方、試料の最高到達温度は電気炉の保持温度が 673 K の場合と比較して高温になっており、□10, □20, □30 の最高到達温度はそれぞれ 1233 K, 1503 K, そして K 熱電対では計測できない 1645 K 以上となった。これは 673 K の場合と燃焼挙動が異なることを示唆しており、□20 および□30 のスリーブの時は 1473 K を超えていることから、アルミニウムと酸化鉄が式(2-1)のテルミット反応を起こしたものと推測される²⁻⁷⁾。テルミット反応とは、酸化鉄とアルミニウムを混合した状態で加熱すると、アルミニウムが酸化鉄を還元し、発熱反応により高温になる反応である。この熱量が押湯部に伝わり、押湯部の溶湯の凝固時間を遅らせることで、溶湯の補充能力を高める効果がある。スリーブ材の酸化鉄は主成分が Fe₂O₃ と仮定した時、標準状態(298 K)でのテルミット反応の化学式を以下に示す²⁻⁸⁾。



試料平均密度 ρ ($6 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$) と成分表(Table 2-1)から Al と Fe₂O₃ の量を求める。

Al 量

$$\frac{13.7\% \times 6 \times 10^2 \text{ kg/m}^3}{27 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}} = 3.044 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$$

Fe₂O₃ 量

$$\frac{18.2\% \times 6 \times 10^2 \text{ kg/m}^3}{160 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}} = 0.682 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$$

Al の物質量は酸化鉄の約 4 倍である。このため酸化鉄がなくなった時点でテルミット反応が終了する。テルミット反応による発熱量は酸化鉄の量から見積ることができる。

$$Q_{\text{テルミット}} = 0.682 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \times (-856 \text{ kJ/mol}) \\ = -0.584 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$$

この結果から、試料 1 m³あたりのテルミット反応による発熱量は 0.584 × 10⁶ kJ である。

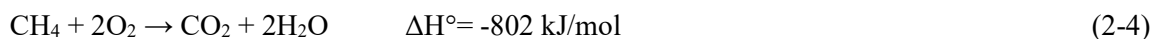
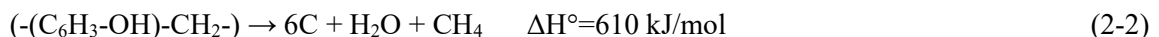
試料の大きさが大きくなるに伴い、最高到達温度は高くなる。これは、大きい試料は物質質量も多くなるため、燃焼やテルミット反応による発熱量が大きくなり、最高到達温度も高くなる。一方、試料の大きさが大きくなるに伴い、燃焼時間は長くなる。これは、試料の大きさが大きくなるにつれて体積単位毎の各成分の接触面積が小さくなり、発熱量に対し熱の出入りが小さくなるため、燃焼時間が長くなる。

2. 3. 4 電気炉の保持温度 1073 K および 1273 K の場合

電気炉を 1073 K に保持した時のスリーブ材試料の温度の経時変化を Fig. 2-8 に、1273 K に保持した時の試料の温度の経時変化を Fig. 2-9 に示す。

アルミニウムの融点以上の温度に急速加熱した場合、933 K 付近の試料温度の上昇速度が変化する領域は確認できなかった。この炉内温度は球状黒鉛鋳鉄の鑄造現場で鋳鉄溶湯を注ぐ温度 1073~1273 K に近い温度であり、アルミニウムの融解の潜熱が実際の操業においてはスリーブ材の発熱挙動に殆ど影響を及ぼさないことが確認できる。

保持温度が 1073 K の場合、Fig. 2-8 より□20 および□30 の試料では 1143 K 付近に温度上昇速度の低下が確認できる。しかし、□10 試料では、温度上昇速度の低下は見られない。前節で述べたように、小さい試料では発熱量に対して熱の出入りが大きくなるため、燃焼時間が短くなり、はっきりとした温度変化が見られなくなったと推測される。1173 K 前後の温度域で、式(2-2)に示すスリーブ材に含まれるノボラック型樹脂 $(-\text{C}_6\text{H}_3-\text{OH})-\text{CH}_2-$ の分解反応が起きてから、式(2-3)、(2-4)のように酸化反応が起きると推測される²⁻²⁾。結合エンタルピーから反応熱を算出した結果、式(2-2)は 610 kJ/mol の吸熱反応であり、式(2-3)、(2-4)は 394 kJ/mol と 802 kJ/mol の発熱反応である²⁻⁸⁾。



式(2-2)より $(-\text{C}_6\text{H}_3-\text{OH})-\text{CH}_2-$ を物質質量 1 mol として 6 mol の炭素と 2 mol のガスが生ずる。全ての炭素がノボラック樹脂中のものであると考えると Table 2-1 の成分表より、上記の式(2-2)、(2-3)、(2-4)により、試料の体積単位当たり熱量を見積もることが出来る。

式(2-2)の分解吸熱 $Q_{\text{分解}} = 0.34 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$

式(2-3)の燃焼発熱 $Q_{\text{炭素燃焼}} = 1.32 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$

式(2-4)の燃焼発熱 $Q_{\text{メタン燃焼}} = 0.45 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$

この温度域では式(2-3)、式(2-4)の燃焼反応が生ずるが、その前に式(2-2)のような吸熱反応が起こるため、この温度域においては温度上昇速度が低下したと推測される。また式(2-2)の反応では大量の還元性のガスが生成する。このガスは空気を遮断し、またガス中のメタンは式(2-4)の反応で酸素を消費する。酸素がパージされ反応に寄与できなくなると式(2-3)、(2-4)の反応が進まず、吸熱の傾向がさらに大きくなる。現場の反応後のスリーブでも表面は炭素が消えて白化していることがあるが、内部には黒い炭素が残り、式(2-3)の反応が進行していないことから内部の酸素分圧は実操作では最後まで低いままであることが推察できる。

大気中で DSC を用いて比表面積が大きい微小な試料を測定した神戸らの報告によると、毎分 10 K での加熱した試料では、テルミット反応を起こす前にアルミニウムが大気による酸化によって発熱することが明らかとなっているが²⁻²⁾、試料の寸法が大きく比表面積が小さい場合には、873 K 程度まで急激に加熱されると、ごく一部のアルミニウムが酸化されるだけで、スリーブ材が 1173 K 付近に達した時点で急激にテルミット反応が起こり、K 熱電対の計測限界温度以上まで急激に温度が上昇したものと考えられる。

保持温度が 1273 K の場合、試料の温度上昇は Fig. 2-9 に示されるようにさらに急激に K 熱電対の計測限界温度まで達することが確認できる。炉内温度が 1273 K まで急速に上昇すると、試料表面でテルミット反応が起こり、急速な温度上昇が生ずる。これに伴う温度勾配を駆動力として試料内部の温度が上昇し、様々な要因の発熱反応が急激に起こることを示唆している。また、一旦最高温度に到達し、スリーブ材の温度降下が見られた後、1473 K まで再発熱する現象が確認された。これは試料が均一でなく、温度も一様には上昇しないため、スリーブ材の多くの部分での発熱反応が終了しても、他の箇所でも再度テルミット反応が生じていることを示唆している。

保持温度が 873 K および 1273 K の場合、試料の中心の他、試料の側面の深さ 0.5 mm の位置に K 熱電対の先端を設置することで、中心温度と同時に表面温度についても測定した。その結果を Fig. 2-10 と Fig. 2-11 に示す。

Fig. 2-10 と Fig. 2-11 より、表面でも内部でも急激な発熱反応が起こり、試料全体の温度が上昇することが明らかとなった。また、Fig. 2-8 と Fig. 2-9 とともに急激な温度上昇が起きてから後に約 300 秒間ゆるやかな発熱反応が見られた。式(2-1)、(2-3) および式(2-5)のよう

にテルミット反応以外にも発熱反応であるアルミニウムの酸化やスリーブ材に含まれる炭素の酸化も²⁻⁹⁾、 鑄造用押湯スリーブの保温効果に寄与しているものと推測される。



式(2-1) によるテルミット反応ですべての酸化鉄 Fe_2O_3 が消費された後で残る Al 量 (試料 1 m^3 あたり) は以下のように求められる。

$$\begin{aligned} \text{Al}_{\text{残量}} &= 2.88 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 - 2 \times 0.278 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \\ &= 2.324 \times 10^3 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

式(2-5)の反応でこのアルミニウムがすべて酸化したとすると

$$Q_{\text{Al 酸化}} = \frac{-1677 \text{ kJ/mol} \times 2.324 \times 10^3 \text{ mol/m}^3}{2} = -1.95 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$$

この値はテルミット反応による発熱量 $0.24 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$ と比較してかなり大きいですが、Al の酸化反応は、アルミニウムは液体状態でも酸素との反応が進むと表面に強固な酸化被膜を作りそれ以上の反応が進まないこと、樹脂からの還元性のガスの発生によりスリーブ内部では酸素分圧が低いことなどから、これらの反応によるスリーブの発熱は限定的なものと考えられる。

2. 4 鑄造用押湯スリーブ材の評価方法の検討

スリーブ材試料の最初の温度の立ち上りは発熱開始温度と考えられる。発熱開始の温度判定には変曲点を用いた²⁴⁾。

1秒間隔で記録した温度の差分をプロットしたものを Fig. 2-12 に示す。Fig. 2-12 は電気炉の保持温度を 1273 K にした時の□30 試料の温度変化の差分値の一例である。この曲線の極大点が上述の温度上昇の経時変化の変曲点であり、この時点の温度を発熱開始温度と定義した。

この方法を用いて発熱開始温度を算出した。電気炉の保持温度が 673 K, 873 K, 873 K の時の発熱開始温度を Table 2-2 に示す。

Table 2-2 より発熱開始温度は 561~726 K の範囲にあり、623 K 前後で発熱が開始されると考えられる。Table 2-1 に示すように測定で用いた鑄造用スリーブには樹脂系の粘結剤が含有されているため、これらの温度で粘結剤が燃焼し始めたものと考えられる。

粘結剤が燃焼すると次にアルミニウムの酸化が始まり、1173 K に到達するとテルミット反応が起きる。電気炉の保持温度が 1273 K の時には試料を挿入して比較的短時間で試料温度が 1645 K 以上に達したが、これらの段階的な発熱が短時間で連鎖的に生じることで発熱スリーブからの熱リークが小さくなり効率的に発熱することを示唆している。

以上より、鑄造用押湯スリーブの実操業における熱的挙動の定量的な評価のためには、昇温速度が毎分 10 K の DSC では不十分であり、急激に 1273 K まで加熱できる熱量計を用いて発熱量測定を実施する必要がある。今後は急速な昇温が可能な熱量計を開発することで鑄造用押湯スリーブの発熱量を測定し、スリーブの定量的な評価を系統的に実施していくことが必要であると考えられる。

2. 5 第2章のまとめ

鑄造現場の実操業に即した鑄造用押湯スリーブの発熱挙動を評価するため、電気炉を用いた急速加熱実験を行った。急速加熱は一定の温度に保持したマッフル炉に試料を素早く挿入することで実施した。炉の温度は 473 K, 673 K, 873 K, 873 K, 1273 K に設定し、□10, □20, □30 の 3 種類の異なる寸法の試料を用いて発熱挙動を温度計測により評価した。本研究により明らかになったことを以下に示す。

- ① 電気炉の保持温度が 473 K の場合、スリーブ材試料の発熱は開始されなかったが、保持温度が 673 K の時は発熱が確認でき、試料の温度は 1073 K~1273 K まで上昇することを確認した。さらに、873 K 以上になると大きな試料ではテルミット反応が確認され、1073 K 以上になるとテルミット反応が確実に生じることが明らかとなった。
- ② スリーブ材試料の温度上昇の速度を確認したところ、□10, □20, □30 の順に速度が速いことを確認した。寸法が大きくなるにつれて試料の熱容量が大きくなるため、試料寸法の小さい方が温度上昇の速度が速くなる。
- ③ 上述の実験により、実験で使用したスリーブ材試料は樹脂系の粘結剤が燃焼したことにより 623 K 前後から発熱が開始され、さらに 1173 K くらいまでアルミニウムの酸化が起これ、1173 K からテルミット反応が起これ、この反応により試料温度が 1645 K 以上になるまで発熱が続くことが明らかとなった。高温では種々の反応によるスリーブ材の発熱が短時間で連鎖的に生じることが示唆している。

以上のようなスリーブ材の温度計測による発熱挙動評価方法はマッフル炉、熱電対、記録計があれば実施できる評価方法であり、様々な発熱材の発熱挙動を定性的に評価するための簡便な方法として有効である。本実験では、発熱量の定量的な比較できない。しかし、現場に近い条件で発熱量が測定可能な装置を開発することで、発熱量の定量的な検討ができる。

第2章の参考文献

- 2-1) M. Sakai and T. Takahashi: Bull. Jpn. Inst. Met. **2** (1963) 700.
- 2-2) K. Kanbe, T. Nishi, H. Ohta. N. N. Hoang: Jpn. Inst. Met. **82** (2018) 384.
- 2-3) H. Nomura, E. Kato, Y. Maeda and S. Okubo: J. JFS. **73** (2001) 656.
- 2-4) E. Niyama, K. Fujioka and T. Uchida: J.JFS. **85** (2013) 84.
- 2-5) K. Fujioka and E. Niyama: J.JFS. **86** (2015) 54.
- 2-6) Information of non-RCF exothermic sleeve, Internal document, August 8, 2017.
- 2-7) O. Kubaschewski, C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry 5th Ed., Pergamon Press, (1979) 268.
- 2-8) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th Ed., Pergamon Press (1979). 268-356.
- 2-9) P. Atkins, J. D. Paula: Elements of physical Chemistry 4th Ed., Oxford University Press, (2005) 64.

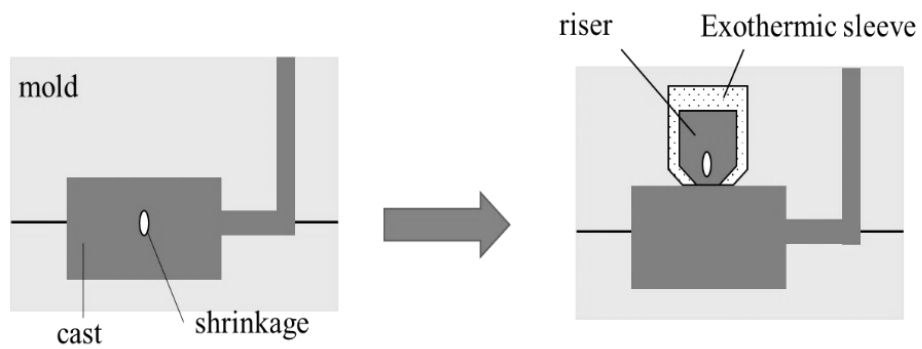


Fig. 2-1 Schematic diagram of exothermic sleeve for casting

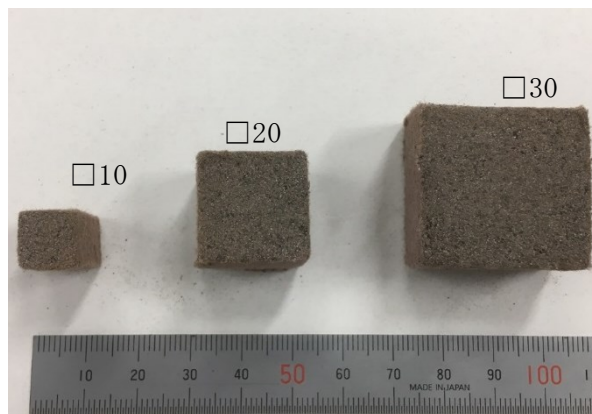


Fig. 2-2 Appearance of the riser sleeve sample

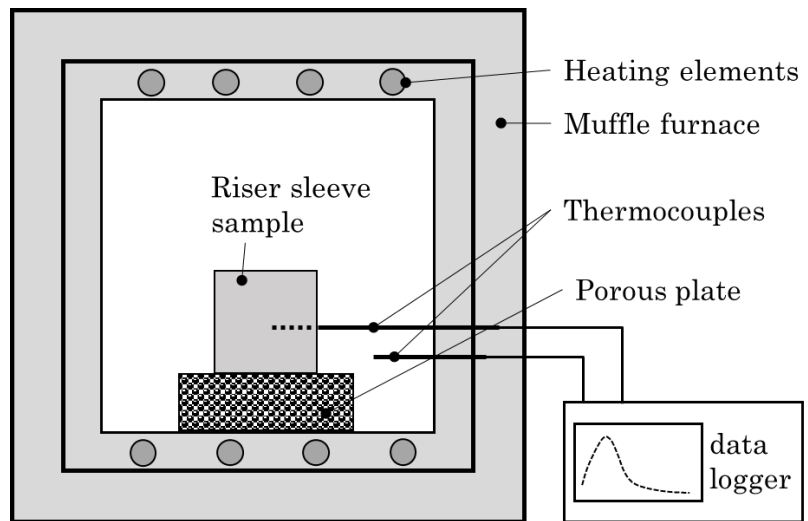


Fig. 2-3 Schematic diagram of the measurement of the exothermic behavior for the riser sleeve material

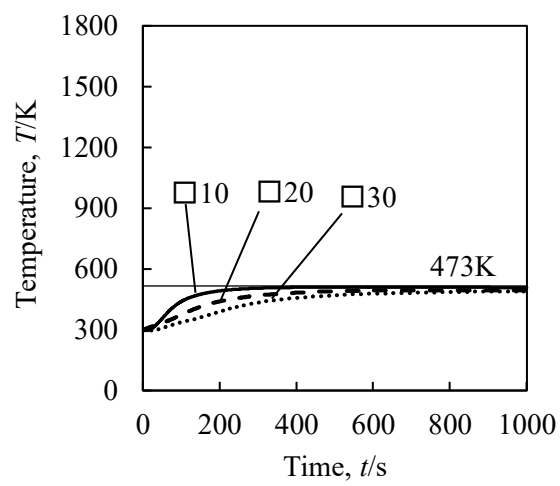


Fig. 2-4 Time dependence of temperature in the riser sleeve samples when the electric furnace is kept at 473K

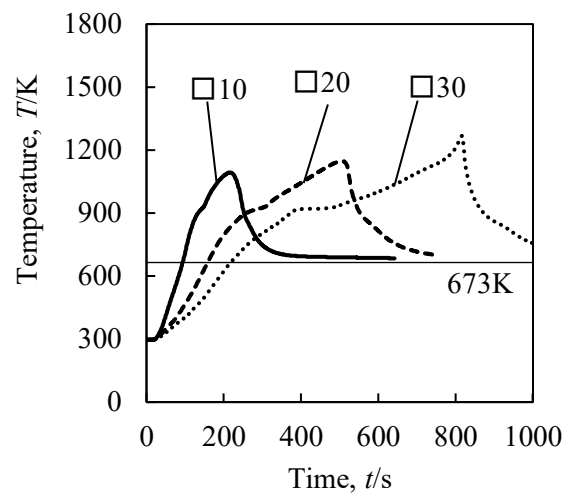


Fig. 2-5 Time dependence of temperature in the riser sleeve samples when the electric furnace is kept at 673 K

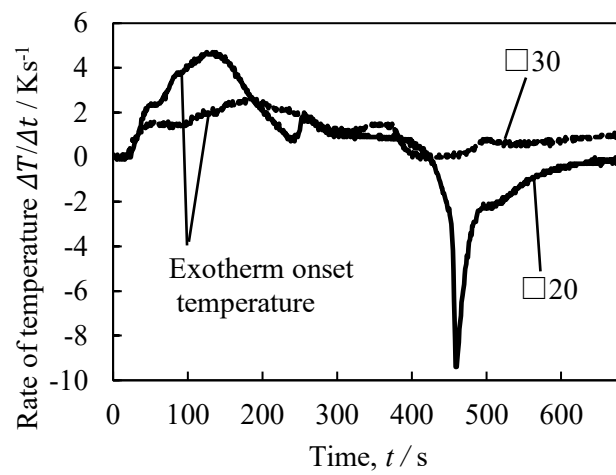


Fig. 2-6 Time dependence of rate of temperature in the riser sleeve samples (\square 20mm/ \square 30mm) when the electric furnace is kept at 673 K

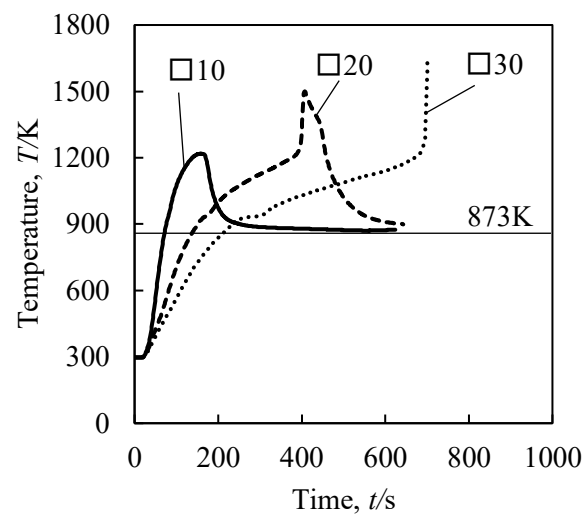


Fig. 2-7 Time dependence of temperature in the riser sleeve samples when the electric furnace is kept at 873 K

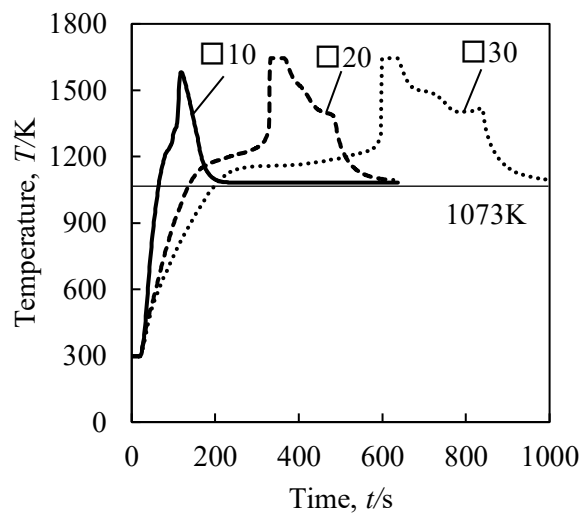


Fig. 2-8 Time dependence of temperature in the riser sleeve samples when the electric furnace is kept at 1073 K

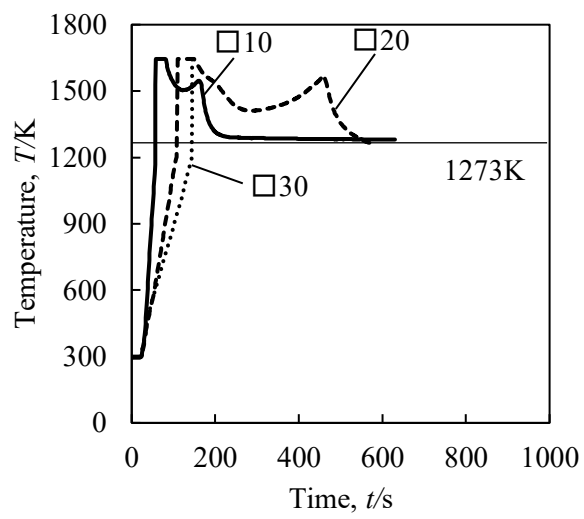


Fig. 2-9 Time dependence of temperature in the riser sleeve samples when the electric furnace is kept at 1273 K

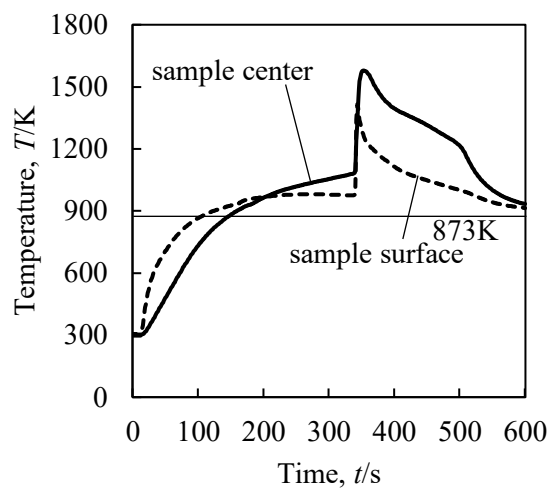


Fig. 2-10 Time dependence of temperature in the center and surface of the riser sleeve samples when the electric furnace is kept at 873K

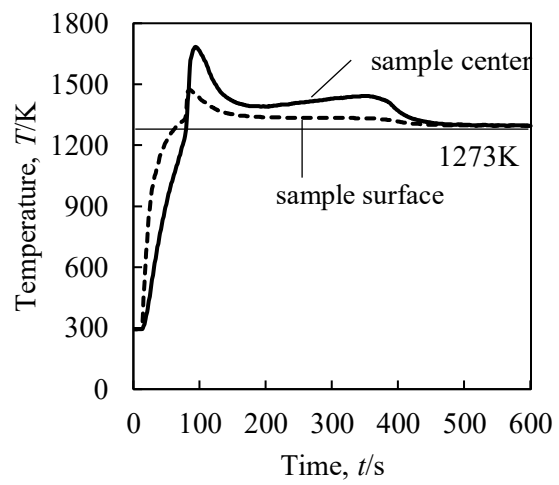


Fig. 2-11 Time dependence of temperature in the center and surface of the riser sleeve samples when the electric furnace is kept at 1273 K

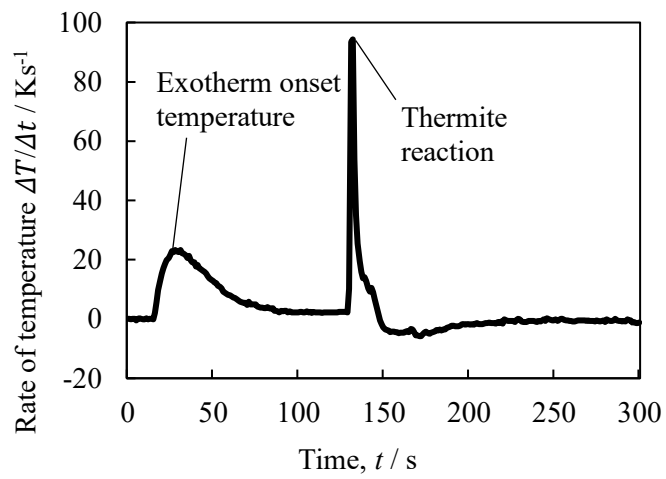


Fig. 2-12 Time dependence of rate of temperature in the riser sleeve samples (\square 30mm) when the electric furnace is kept at 1273 K

Table 2-1 Composition of the riser sleeve material for casting

Composition	Composition ratio (Mass %)
Al	13.7
Al ₂ O ₃	31.4
SiO ₂	14.8
FeOxide	18.2
MgO	2.1
CaO	4.0
Carbon	7.5
Unknown	8.3

Table 2-2 Exothermic onset temperature of the riser sleeve material for castings

Sample	Furnace temperature (K)		
	673	873	1073
□10	726	572	574
□20	585	561	620
□30	632	583	580

第3章 断熱型熱量計による発熱スリーブ材の発熱量評価

3.1 緒言

鑄造製品を作るには製品の品質，歩留り向上のため，鑄造シミュレーションが行われる。しかし，鑄造シミュレーションの結果は実際とは一致していない。高精度なシミュレーションを行うにはさまざまな物性値が必要である。これらの物性値のうち多くものは測定値や信頼性の高い推定値を用いてシミュレーションが行われている。しかし発熱スリーブの発熱量については製造会社によるカタログ値しかない。スリーブは鑄型に注ぎ込まれる溶湯を溜める発熱の断熱材である。これの断熱材に溶湯注入時の昇温による化学反応で発熱する物質を混合し，溶湯温度をより長い時間高温に保つことにより鑄物の健全性を向上させる効果を高めたものが発熱スリーブである。発熱スリーブの発熱量は製品の健全性に関わる物性値であるが通常はメーカーのカタログ値からしかなかった。そのため，発熱スリーブの発熱量を測定してメーカーのカタログ値を検証し，正確なシミュレーションを保証して，最終製品の品質を向上させることは重要である。発熱スリーブは，アルミニウムチップを含む不均一な材料であり，DSC測定に使用される少量のサンプル³⁻¹⁾は，発熱量の変動が大きく，1分あたり10Kの加熱速度は，熔融金属がスリーブ材に注がれる速度に比べると遅いのである。したがって，鑄造条件におけるスリーブ材の発熱量はまだ測定されていません。新山ら³⁻²⁾はスリーブ材の熱伝導率から熱挙動を説明した。彼らは，複数の発熱反応を報告しているが，そのメカニズムや発生する熱量について明確な説明はしていない³⁻³⁻³⁻⁴⁾。

伊藤ら³⁻⁵⁾は溶湯の温度降下に伴う湯流れ性の低下による欠陥の生じやすい複雑な形状の製品をターゲットとして，実際に生ずる鑄造欠陥とシミュレーションの結果から得られる欠陥を比較した。その結果，シミュレーションでは健全な結果が得られる条件でも実操業では多くの欠陥が生ずること，発熱スリーブの発熱量をカタログ値7.5 KJ/gの1/7程度とすることで欠陥の発生状況がシミュレーションと実際の製品でほぼ一致することを明らかにした。本研究では鑄造用発熱スリーブ材の発熱量の測定できる断熱型熱量計を開発し，発熱量を評価する。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 原理

熱力学第1法則より，外界とのエネルギー交換がない場合は，系に発熱による熱エネルギー Q が加わると系の温度が T_1 から T_2 に上昇する．

$$\begin{aligned} Q &= C(T_2 - T_1) \\ &= C\Delta T \end{aligned} \tag{3-1}$$

ここで C は系の熱容量， ΔT は温度上昇である．発熱量の測定に先立ち，通電加熱により様々な既知の熱量 Q を与え，それに伴う温度上昇 ΔT を求めれば， C が求められる．この C を用いて Q を求める．

3. 2. 2 鋳造用断熱型熱量計

断熱型熱量計の概略を Fig. 3-1 に示す．発熱スリーブは $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ の試料に切り出し，幅 1.5 mm ，厚さ 0.4 mm^2 のニクロムリボンヒータを試料に一定間隔で5回巻きつけ，装置の中央部にセットする．試料とニクロムリボンの周りには厚さ 10 mm のアルミナ繊維で作られたレンガを設置し，加熱部周辺の部品の急激な温度上昇による破損を防止する．このアルミナレンガは熱的にも化学的にも高温まで不活性で，絶縁性も高い．試料から発熱した熱量はアルミナレンガをゆっくりと通過して，装置の金属の部分に到達する．金属部分は厚さ 5 mm の真鍮板で，外形寸法が $100 \times 50 \times 35 \text{ mm}^3$ の直方体である．直方体の全面を 30 mm の発泡スチロール板で覆い，装置を断熱する．通電中に 10V の直流電圧を与え加熱した．ニクロムリボンは30秒程度で 1200K まで温度が上昇し発熱スリーブを着火する．式(3-1)の発生熱量は発熱スリーブによる発熱量と通電による発熱量の和となる．

3. 2. 3 通電

通電による熱量は 0.02 秒毎に電圧・電流を測定し，時間に対して積分して求めた．

$$Q_e = \int_0^t IEdt \tag{3-2}$$

ここで Q_e 通電による熱量 (J), I 瞬間電流 (A), E 瞬間電圧 (V), t 微小時間
間隔 (s)

電力測定回路を Fig. 3-2 に表す. 通電時に装置上部の蓋を開け, 通電柱を KIKUSUI 製 (PWR801ML)電源に繋ぐ. スイッチを入れると電流がニクロムリボンに流れる. HIOKI 製 (MR8870)データローガーで 0.02 秒ごとに電流と電圧を記録する. 記録したデータから電力を算出する. 通電終了後, すばやく通電ケーブルを抜き, 装置の上部に蓋をし, 装置と外界を断熱する.

3. 2. 4 熱量計の温度変化

装置の熱量計の温度変化は金属本体の外側に K タイプ熱電対を接続して測定した. 測定配置を Fig. 3-2 に表す. 熱電対は金属本体の広い面の中央部に接続し, 前と後 2 点で測定する. この 2 点の温度差は 0.2-0.3 K 程度でかなり小さい. 計算にはこれらの平均値を使用した.

Fig. 3-3 は温度測定結果の 1 例であるこれを見ると, 測定開始時点で約 290K, 通電後, 温度が上昇し, 最高温度, 約 310 K に到達する. Fig. 3-3 に示すように測定する 2 点には温度差がほとんどないことが明らかになった.

$$\Delta T = T_{\max} - T_{\min} \quad (3-3)$$

ここで ΔT 温度変化 (K)

T_{\max} 最高到達温度 (K)

T_{\min} 測定開始温度 (K)

3. 2. 5 装置の熱容量, C

熱的に不活性な $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ の大きさのアルミナレンガを模擬試料として実際の実験と同様の 10V を印加し様々な時間で通電を行い, 温度上昇を測定した. 式(3-2) により求めた投入電力と温度上昇の関係を Fig. 3-4 に示す. 温度上昇と投入電力は良い線形性を示し, 本測定の信頼性が確認できる. 装置の熱容量 C は温度上昇 ΔT と熱容量 Q_e の間に線形の関係, $Q_e = C\Delta T$ を仮定し, 最小二乗法により $C = 391 \text{ (J/K)}$ を求めた.

3. 2. 6 発熱スリーブの発熱量

試料からの発熱量は Q_s とすると以下の関係が成り立つ。

$$Q = C \Delta T = Q_e + Q_s \quad (3-4)$$

熱量計の温度変化 ΔT と測定時の電流と電圧から式(2)によって求められる投入電力 Q_e から、式(3-4)より試料の発熱量 Q_s を求めた。

3. 2. 7 発熱スリーブ材

メーカー提供データによる試料の発熱スリーブの成分を Table 3-1 にまとめた^{3-6~3-8)}。試料 T, M, F とも市販の発熱スリーブ材である。

発熱反応は式(2-1)に示すアルミニウムと酸化鉄のテルミット反応である。1000K 程度で着火すると反応熱により 2000K 以上に温度が上昇し急激に反応が進行する。

式(2-1)と Al および Fe_2O_3 の 1 モルあたりの質量から酸化鉄質量はテルミット反応に必要なアルミニウムの 3 倍であることが分かる。しかし、Table 3-1 の成分表では、酸化鉄の質量はアルミニウムの 2 倍程度であり、式(2-1)のテルミット反応に対してどの試料でもアルミニウムは過剰となっている。周囲に酸素があれば、アルミニウムは酸化反応により発熱する。この反応は、発熱量が大きいですが、アルミニウム表面に生成する酸化アルミニウム層が反応の障壁として働き酸素を遮断するため大気下では反応の進行が遅い。

3. 3 測定結果と考察

各種試料の測定結果を Table 3-2 に示す。試料 F と M は 2 回ずつ、試料 T は再現性確認のため 4 回の測定を行った。

目視でも切り出した試料のアルミニウムの含有量に差があることが分かるほど試料の均一性が低いため、やや測定値にバラツキがあるが、試料に有意の発熱量の差は見られない。試料 T, M, F それぞれの平均発熱量は 2079, 2021 と 2076 J/g である。

Table 3-2 には、すべての酸化鉄がテルミット反応によりアルミニウムと反応したときの発熱量(Thermite reaction heat) 仮定し、このテルミット反応で残ったアルミニウムが空気中の酸素と反応したときの発熱量(Al oxidation reaction heat), これら 2 つの反応を合わせた総発熱量も示す(Total reaction heat)。計算に用いた含有量は成分範囲の中央値、試料 F はアルミニウム 20.5%, Fe_2O_3 9.5%, 試料 T はアルミニウム 25%, Fe_2O_3 7.5%, 試料 M はアルミニウム 24%, Fe_2O_3 13%を用いて求めた。得られた試料から発生した熱量(Sample heat/ Q_s)は試料の質量(g)を割ると 1g 試料の発生する熱量(Calorific value)が求められる。この熱量は総発熱量よりはかなり小さいが、テルミット反応のみを仮定した発熱量と比較するとかなり小さい。このことから、テルミット反応とアルミニウムの酸化が共に進行していると考えられる。また、欠陥の発生のシミュレーションから想定される値は、1 kJ/g 程度であり、この値の二倍程度の値となっているが、カタログ値の 7.5 kJ/g よりは妥当な値と考えられる。

一方、大気中で DSC により測定された値は、約 3.4 kJ/g^{3-1} であり、本研究で測定された値よりもかなり大きい。DSC 測定では、試料を細かく砕いて 1 分間に 10 度ずつ定速で 120 分かけて 1473 K まで温度を上昇させて発熱量を測定した。この条件では大気中の酸素とアルミニウムがゆっくりと反応し式(2-5) に示される緩慢ではあるが発熱量の大きい酸化反応がかなり進んだと考えられる。実操業では溶湯の注入による急激な加熱とその後の砂型への熱の散逸による冷却という過程で発熱反応がおこるため、DSC による測定値は実操業に用いる値としては意味を持たないと考えられる。

3. 4 第3章まとめ

断熱型熱量計による発熱スリーブ材の発熱量評価を実施した。得られた値から、メーカーのカタログ値として示されている発熱量は過大であり、実際の値はその半分程度である可能性が示された。この結果は数値シミュレーションによって示された傾向と一致している。一定熱量を通電して行ったキャリブレーションのための実験では線型性の高い再現性のある値が得られていることから考えると、発熱スリーブの発熱量のデータにばらつきがある原因は、もともと発熱スリーブが巨視的に不均一であり³⁻¹⁾、発熱スリーブから切り出したサンプルに個体差があることから考えて、妥当なものである。

しかし、数値シミュレーションによって推定された値と比較すると、なお、2倍程度測定値が大きいこと、また、発熱スリーブの種類により組成が変わっても測定値に差が見られないという疑問点が残った。

これらの点を明らかにするため、厳密に発熱量の絶対値を測定する氷熱量計を新たに開発し測定を行った。

--

第3章の参考文献

- 3-1) K. Kanbe, T. Nishi, H. Ohta, N. N. Hoang, Evaluation of the evolved heat behavior of the exothermic sleeve by thermal and XRD analyses, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, 82, 2018, pp. 384-389.
<https://doi.org/10.2320/jinstmet.JAW201802> (in Japanese).
- 3-2) E. Niyama, K. Fujioka, T. Uchida, Heat conduction analysis and in-furnace combustion test of exothermic mold materials, *J. JFS.*, 85, 2013, pp. 84-91.
<https://doi.org/10.11279/jfes.85.84> (in Japanese).
- 3-3) K. Fujioka, E. Niyama, Insulation effects of exothermic sleeves for steel casting, *J.JFS.*, 86, 2015, pp. 54-59.
<https://doi.org/10.11279/jfes.73.656> (in Japanese).
- 3-4) H. Nomura, E. Kato, Y. Maeda, S. Okubo, Melt cooling and formation of solidified phase in die casting sleeve, *J. JFS.*, 73, 2001, pp. 656-661.
<https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711711> (in Japanese).
- 3-5) K. Ito, Y. Yamada, J. Nakajima, N. N. Hoang, CAE simulation method for complicated cast iron castings *J. JFS.*, 88, 2016, pp. 745-751.
<https://doi.org/10.11279/jfes.88.745> (in Japanese).
- 3-6) T. Inc, Information on feeder sleeve, March 15, 2022.
- 3-7) F. Japan, Information on feeder sleeve, December 22, 2017.
- 3-8) M. Co. Ltd., Information on feeder sleeve, December 18, 2013.

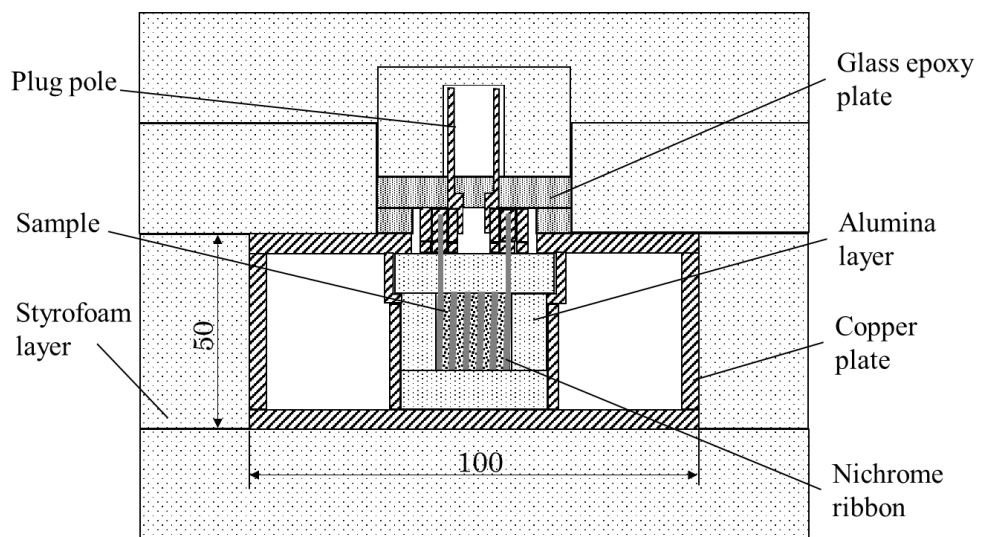


Fig. 3-1 Schematic diagram of adiabatic calorimeter

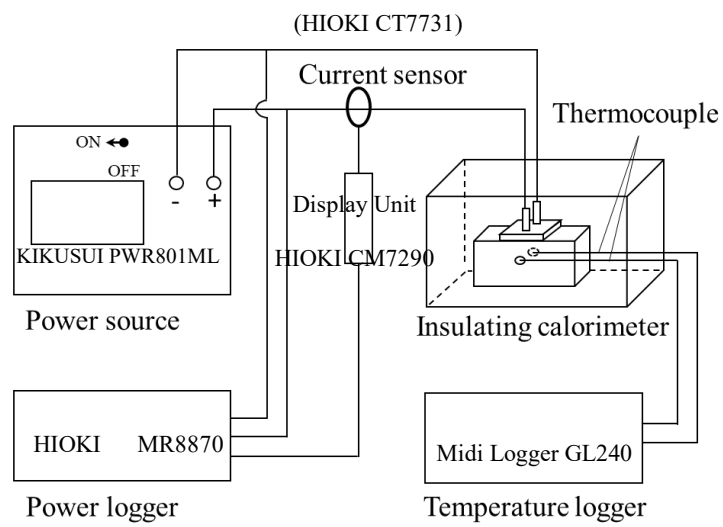


Fig. 3-2 Power measuring circuit

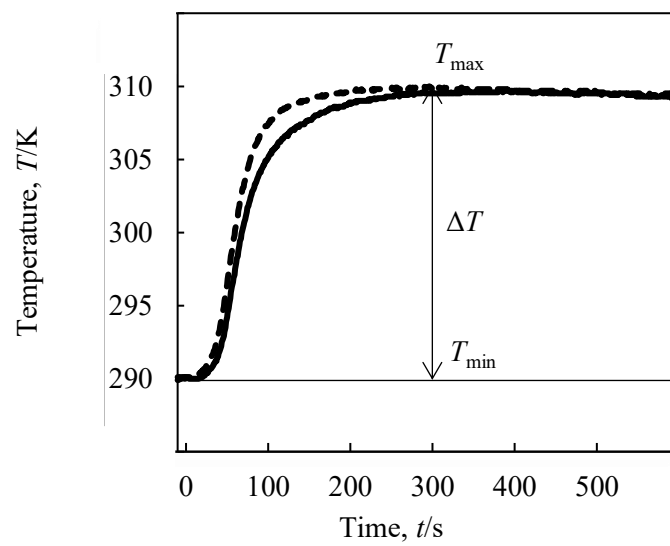


Fig. 3-3 Temperature measurement results

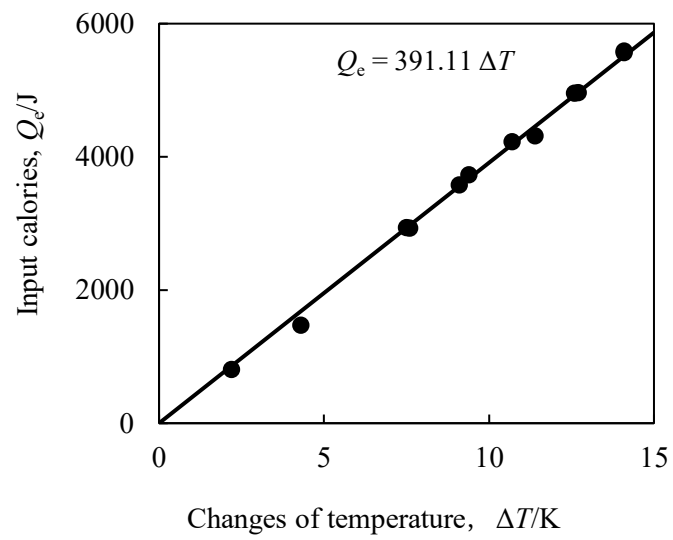


Fig. 3-4 Heat input and temperature change

Table 3-1 Compositional properties of sleeve materials

	Composition ratio (Mass %)		
	Sample T	Sample M	Sample F
Al	20–30	20–28	18–23
Al ₂ O ₃	15–40	12–20	13–23
SiO ₂	20–30	19–25	28–38
Fe Oxide	5–10 ^(*)	10–16	7–12 ^(*)
Fe ₂ O ₃	< 1	< 2	–
MgO	–	–	–
CaO	< 1	–	–
Carbon	5–10	1–4	–
Unknown	5–10	3.5–9.5	4–34

(*) Unspecified oxidant included

Table 3-2 Measurement results

		Sample T				Sample F		Sample M	
Sample mass	g	1.030	1.127	1.128	1.124	1.054	1.052	1.300	1.300
Temperature T_{\min}	K	290.0	294.0	295.0	294.0	292.1	295.4	295.0	296.0
Temperature T_{\max}	K	309.8	313.7	315.2	314.1	311.7	314.0	316.4	317.3
Ignition heat Q_e	J	5491	5355	5395	5529	5398	5166	6022	5537
Heat capacity C	J/K	391							
Measured heat Q	J	7742	7664	7781	7742	7664	7273	8485	8328
Sample heat Q_s	J	2251	2309	2386	2213	2266	2107	2463	2791
Calorific value	J/g	2185.2	2048.4	2115.2	1968.7	2149.5	2002.5	1894.4	2147.2
Thermite reaction heat*	J/g	401				508		696	
Al oxidation reaction heat*	J/g	6965				5878		6706	
Total reaction heat*	J/g	7366				6386		6772	

* Calculated heat from the content of Al and Fe Oxide

第4章 氷熱量計による鑄造用発熱材スリーブ材の発熱量測定

4.1 緒言

前章述べたように鑄造製品を作成する際には製品の品質，歩留りを向上させるために，常に生産技術の改善が行われる．鑄造欠陥は製品の品質に最も影響を与えるパラメーターである．一方、生産コストを削減するために，鑄造シミュレーションを用いて，溶湯金属の流れや凝固過程を再現し，欠陥の予測が行われる．欠陥の影響を軽減するため，多くの場合に押湯が使用されている⁴⁻¹⁻⁴⁻¹⁰⁾．押湯を使用することにより，溶湯は押湯部から補充され，欠陥は製品部に影響を与えない位置に誘導される．押湯の効果をよくするために，押湯の外側にスリーブといった発熱材で囲んで，高温溶融と接触した時に発熱し，熱を加えて押湯部の凝固時間を延長し，溶融金属の補充効果を高める⁴⁻¹¹⁻⁴⁻¹³⁾．

酸化鉄とアルミニウム金属を含む発熱押湯スリーブは，高温になるとアルミニウムと酸化鉄の反応により発熱が起き，押湯溶湯に熱を加えることで，押湯の効果を向上することができる．このため，発熱押湯スリーブの熱量は，鑄造工程に重要なパラメーターである．しかし，このスリーブ材の発熱量は鑄造現場と同じ急速加熱条件下で測定されていない．発熱スリーブの推奨熱量は各メーカーから公表されているが，その評価方法は公表されていない．さらに，多くの鑄造メーカーから，発熱スリーブの実際の発熱量は推奨値よりもかなり低い可能性があるとのコメントが寄せられている．

押湯スリーブおよび発熱材の発熱量を測定するには，第1章に述べたように，いくつかの方法がある．一方，第3章に簡易的な熱量測定装置を作成し，熱量測定を行った．この結果は数値シミュレーションによって示された傾向と一致している．しかし，数値シミュレーションによって推定された値と比較すると，2倍程度測定値が大きいことを示しているため，より精度の高い測定装置が求められている．それで，第1章の測定方法を比較し，適切な測定手法を検討した．比較結果はTable 4-1に纏めた．まとめた結果より，ブンゼン式氷熱量計⁴⁻¹⁴⁾を原理にして新しい氷熱量計（以下，氷熱量計と称する）を開発した．氷熱量計は入熱により氷が水に変化する時の体積変化から熱量を検出する手法であり、簡便で正確であるが，一般に広く用いられているDSCなどと比較すると感度が低く微小な熱量は測れず数グラムの試料が必要である．これは通常の測定装置としては大きなデメリットになる．しかし，スリーブはmgオーダーの材料が相互に反応して発熱が生ずるため，大きな試料が必須である．そのため，氷熱量計の「大きな試料が測定の対象となる」という特性は本研究においてはメリットとなる．また，氷を用いて断熱条

件を達成するため基準点は 273 K 外の温度は選ばないということも、通常の測定では欠点となるが、本研究で対象とする反応は 1273 K 程度と高い温度で生じ、また 273 K 近傍の比熱と比較して圧倒的に反応による発熱量が大きいいため、測定の基準温度が測定値に与える影響は無視できる。また氷熱量計自体は原理も装置も単純で安価である。このことから手軽に使える炉前分析用装置としても鑄造業界へのインパクトは極めて高い⁴⁻¹⁵⁻⁴⁻¹⁷⁾。

一方、氷の熱量計の昇温速度は、要求を満たすのに十分な速さである。また、原理が簡単であり、装置も安価である。

押湯スリーブは第 2 章の式(2-1)のようにアルミニウムと酸化鉄の反応により発熱するが接触点のみで反応が進行する。そのため、試料のどこに物質があるかによって反応が異なる可能性があります。また、反応するアルミニウムの大きさは $0.03\sim 4\text{mm}^{4-18)}$ と大きく異なり、試料中に不均一に分散している。そのため、細かく粉碎された試料の測定や、小さな試料の測定では正しい熱量が得られない。急速加熱条件下で発熱スリーブの発熱量を測定するには、氷から水への変態に伴う体積変化を測定する氷熱量計が適当な装置である。最近、Li ら⁴⁻¹⁹⁾は、この方法を利用し、マクロな熱流束の測定に成功した。シート状試料の熱伝導率を決定するために、氷熱量計を原理して新しい測定する装置が提案された。この方法を実際の熱間圧延工程における急激な温度勾配下で鋼板表面に形成される酸化スケールの熱伝導率測定に適用した。得られた熱伝導率の値は、それぞれの報告値と高い一致を示した。

本研究では、鑄造用スリーブ材の発熱量を測定し、ブンゼン氷温計の原理を原理にした新しい氷熱量計装置を確立することを目的としている。

4. 2 試料

試料の主な組成を、メーカー提供のデータに従って Table 4-2 に示す⁴⁻²⁰⁻⁴⁻²²⁾。ノボラック樹脂バインダーが炭素成分および未知成分の主成分であった。試料 S,M,F は市販の発熱スリーブ材である。参考として、断熱スリーブ材も測定した。表 2 に式(1)のテルミット反応に必要なアルミニウムと酸化鉄の含有量を示す。式(2-1)より、酸化鉄の重量は、テルミット反応に必要なアルミニウムの 3 倍であることがわかる。一方、Table 4-2 の組成では、酸化鉄の重量はアルミニウムの 2 倍と少なくなっています。これは、周囲に酸素があれば、アルミニウムが酸化反応に参加できることを意味している。

4. 3 実験方法

4. 3. 1 原理

氷熱量計の原理を Fig. 4-1 に示す。発熱試料は内側容器の中央に配置されている。熱平衡に達した氷水で満たした内容容器を試料の周りに置き、これを熱平衡に達した氷水の外容器で包み、内容容器と環境の間に断熱層を形成した。内側容器の氷が溶けたことによる氷水の体積変化を指示管に示される水位変化で測定し、発熱する試料から発生する熱量を求めた。

4. 3. 2 装置

本研究で使用した氷熱量計の概略を Fig. 4-2 に示す。Fig. 4-3 は Fig. 4-2 の中央部分を示している。発熱スリーブ材を $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ の試料に切り出した (Fig. 4-2 X)。断面積 $1.5 \times 0.4 \text{ mm}^2$ のニクロムリボン (Fig. 4-2 IX) を一定間隔で 5 回巻き付け、氷熱量計の中心にセットした。試料とニクロムリボンの周囲には厚さ 10 mm の軽量アルミナ繊維レンガ断熱層 (Fig. 4-2 XI) を設け、加熱部周辺の部品の過熱による破損を防止した。試料から発生した熱は断熱層をゆっくりと通過して、厚さ 5 mm の銅板に到達し、燃焼ユニット下部の直径 110mm、厚さ 20mm の銅製熱交換板を通して、氷を溶かす (Fig. 4-2 IV)。プラグポール (Fig. 4-3) は 10V の交流電圧を繋ぎ、燃焼ユニットの上部に設置し、ニクロムリボンを接続して、試料を着火させた。電源は、燃焼ユニットからの熱漏れを防ぐため、供給時のみプラグポールに接続する。ヒーターに ~30 秒間通電して、1000 K 以上まで加熱する。位置決めネジ (Fig. 4-2 XIV) および固定ボルト (Fig. 4-2 XV) で燃焼ユニットを底面の熱交換板に固定した。内容器は、外径 230mm、高さ 218 mm、厚さ 20 mm の円筒形で、厚さ 50mm の上蓋と下蓋を備えたアクリル製である。外容器は発泡スチロールの箱で、大きさは $720 \times 430 \times 430 \text{ mm}^3$ である。水位を測定するために、30 秒間隔で指示管の高解像度写真を自動的に取得した。交流電圧・電流の測定には、Fig. 4-4 に示すようにマルチファンクションモジュールを PC に接続した回路を採用した。

4. 3. 3 測定熱量

熱量計に流入する熱量 Q_m は、指示管内の水位変化から次のようにして求めた。

(a) 水位変化

水位変化 Δh と指示管の内径 D (Fig. 4-2 XVII) がわかれば、式(4-1)ら容器内の氷水の体積変化 ΔV が算出できる。

$$\Delta V = \pi D^2 \Delta h / 4 \quad (4-1)$$

指示管の内径 D を求めるために、273K で計量した水を指示管に注ぎ、水位変化 Δh を測定した。繰り返し測定した結果、Fig. 4-5 に示すように ΔV と Δh の直線関係が得られた。Fig. 4-5 と式 (4-1) から、指示管の内径 D は以下の式で求めた。

$$D = \sqrt{\frac{4 \times 0.238}{\pi}} = 0.551 \text{ (cm)} \quad (4-2)$$

内容器は外側容器を用いて、氷点に保たれた水に浸すことで外界から断熱された。ただし、指示管を介して、環境からの熱混入がわずかに発生した。この装置を 24 時間定常状態に保ち、水位変化を記録した。水位は 24 時間ごとに約 1.2 cm、または 10^{-3} cm/min で変化していた。環境からの熱混入は約 0.73 J/min であることが分かった。これは、試料の発熱量を測定したときの水位変化速度 0.1~0.5 cm/min と比較して、小さく、断熱効果は十分に測定できると判断された。発熱の前後で熱量計と外部環境との熱交換による水位変化率を考慮し、その影響を補正した。Fig. 4-6 は、燃焼ユニットで発熱したときの水位経時変化を示したものである。 t_1 時点から t_2 時点までは定常的な熱の流れによる緩やかな低下が見られ、 b 点で発熱が始まり、水位が低下していることがわかる。発熱終了時および終了後、熱量計と外部環境との熱交換による水位変化率を考慮し、補正を行った。 t_1 時点から t_2 時点までは定常的な熱の流れにより緩やかに減少し、 t_2 で発熱が始まり、水位が低下する。発熱中および発熱終了後、熱は内容器内の氷に移動し、 t_3 時点で全体が氷点下となる。定常的な熱流入を補償するために、発生した熱による水位変化 Δh を、線形 ab と cd の水位変化を考慮して、以下の手順で外挿により推定する。まず、点 a と前の点 b を直線で結ぶ。次に、発熱終了から十分な時間が経過した後、水位変化の傾きが変わらなくなった 2 点を選び、その 2 点間に直線を引く。この直線が水位測定値の曲線から離れる点を c 点と

し、この点での水位を h_3 とする。発熱前の水位を h_2 とし、 $(h_2+h_3)/2$ が水位曲線と交差する時点の外挿した 2 本の直線間の水位差を Δh とする。定常状態で熱の漏れ率が同じであれば、同時刻の 2 つの直線の差 h は一定となるが、実験的には若干異なることがある。実測値との偏差が大きいと外挿値が不正確になる。そこで、 h の差を求める時間を短い方の外挿時間とする。b と c の間の時間は～2 時間で、 Δh は 5～15cm である。

(b) 発熱量測定, Q_m

断熱状態で熱平衡にある氷と水の混合物に熱を加えると、氷が溶けて氷水の体積が減少する。このとき、3680 J の熱量を加えると 1 cm³ 体積減少することが知られている^{4,23)}。したがって、測定された発熱量 Q_m は以下の式で計算できる。

$$Q_m = 3680 \Delta V \quad (4-3)$$

ここで ΔV は氷点における氷から水への体積変化である。指示管(Fig. 4-2 XVII)の内径を $D(\text{cm})$ 、水位変化を $\Delta h(\text{cm})$ とすると、体積変化 ΔV は式(4-1)で求められる。

(c) 高温銅ブロックによる熱量測定検証

熱量計の検証には、323 K の温水で平衡化した寸法 $15 \times 15 \text{ mm}^2$ 、長さ 4 ～ 25 mm の正方形の銅ブロックを用い、燃焼ユニットを取り外した装置の熱交換板の中央部に銅ブロックを素早く載せた。Fig. 4-7 は、測定した熱量 Q_m と、銅ブロックの温度、熱容量、質量を用いて計算した入熱量 Q_{in} の関係を示している。実線は $Q_m = 1.024$ の式を示しており、 Q_{in} は得られたデータから最小二乗法を用いて求めた。この結果から、入熱量は誤差～2%程度で正確に測定されていることがわかる。

4. 3. 4 着火熱量, Q_i

一般に燃焼熱の測定では, 細い電熱線に瞬間的に通電して試料に着火させる. 通電によって加えられる熱量 Q_e は, I を電流, E を電圧として, IE を時間 t に関して積分することで得られる. 発熱スリーブは高温の溶湯金属に接触するため, 大きな熱量が流入した後に発熱する. そのため, 一般的な自然発熱材料とは異なり, 断熱性が高く, 試料中の燃焼物質が少ないため, 着火に長時間と大きな電力を必要とする. そのため, ヒーターから供給ラインへの熱の漏れ Q_l が無視できない. この場合, 着火のために供給される熱量は $Q_i = Q_e - Q_l$ となる. Q_l は給電と試料の発熱によりヒーター温度が上昇すると増加する. 従って, Q_l は給電などの実験的に制御可能な条件では決定できないため, 次節の手順で推定する.

(a) 通電ケーブルによるヒーターから熱損失, Q_l

Q_l は以下の仮定に基づいて推定した.

- 1) 加熱時間が短く, 熱伝達率の大きい太い銅線が接続されているため, ヒーターに接続されたプラグポールの温度は室温 T_E に留まる.
- 2) ヒーターは絶縁性のアルミナ繊維レンガで覆われているため, 内部の温度分布は無視できる.
- 3) 熱損失はヒーター温度 T および室温 T_E に比例して発生する. そして, 以下の式が導き出される.

$$Q_l = A \int (T - T_E) dt \quad (\text{J}) \quad (4-4)$$

ここで, A は熱損失の比例係数です. 熱電対や放射温度計でヒーター温度を求めると, 温度測定用のリード線や穴による熱損失が避けられない. そこで, 電流と電圧でヒーター抵抗を求め, その抵抗値で温度を求めることにした.

(b) 抵抗値からヒーター温度推定

ニクロム合金の抵抗値は, 他の金属や合金に比べて温度依存性が小さい. 室温から 1300 K の間では抵抗変化が非線形であり, 抵抗値は絶対値の 3% しか変化しない. 熱電対を用いた予備実験により, 本研究の測定条件下で温度が単調に上昇することを確認した後, ヒーターリボンのニクロム合金について抵抗値と温度の関係を求め, 合金の抵抗値から試料

の温度を以下のように推定することができる。

熱量計のヒーターと同じニクロムリボン 2m をマッフル炉に入れ、一定温度に加熱し、抵抗値を測定した。異なる温度での抵抗値の測定結果を Fig. 4-8 に示すが、4 回の測定結果はほぼ同じであった。測定値の近似値で定義される抵抗値から温度を推定する関数を決定したところ、Fig. 4-8 に実線で示すような結果が得られた。抵抗値には R_r , R_p , R_b の 3 つの特徴点があり、 R_r は室温での抵抗値、 R_p は約 770K で見られる最大値、 R_b は約 1040 K で見られる最小値であった。 R_r から R_p への近似関数は、 R_p の近傍と考えられる室温から 773 K までの測定値を用いて一次方程式の最小二乗法により求めた。 R_b の点は、 R_p と測定終点との間の最小値付近の 8 点を用いて最小二乗法により求めた二次方程式の極値として決定した。 R_b 以上の温度と R_b 以下の温度の 2 つの近似関数 (1 変数) は、 R_b を通る 2 次曲線として得られた。二次関数の変数は、測定した抵抗値から最小二乗法を用いて決定し、

(1) $766 < x < 1039$ の範囲に 4 つの温度で 773, 823, 873, 923K と

(2) $1039 < x$ の範囲に 6 つの温度で 1123, 1173, 1223, 1273, 1323, 1373 K

抵抗値を求めた。ここで x は温度である。

Fig. 4-8 の抵抗値は、 a, b, c をそれぞれ定数とし、 y を抵抗値とする 3 つの推定式 $y = a x^2 + b x + c$ を用いて近似した。

その結果、

$x < 766$ では $a = 0$, $b = 27.5 \times 10^{-5}$, $c = 3.87$;

$766 < x < 1039$ では $a = 8.71 \times 10^{-7}$, $b = -0.00226 \times 10^{-5}$, $c = 5.18$;

$1039 < x$ では $a = 7.21 \times 10^{-7}$, $b = -0.00150 \times 10^{-5}$, $c = 4.78$ となることが判明した。

測定された抵抗値変化は小さく、ノイズの影響を受けやすい。そこで、電磁誘導による短周期ノイズは数値ローパスフィルタで低減し、デバイスドリフトなどによる長周期ノイズは特性点との線形変換による正規化で低減した。温度推定手順は以下の通りである。

1) 測定値にカットオフ周波数 1.5 s^{-1} の数値ローパスフィルタを適用した。

2) 測定値に対して特性値 R_r, R_p, R_b が求まった。

3) 測定値および推定式に対して線形変換を適用した。

3-1) 室温から抵抗値 R_p の到達温度まで、抵抗値 y を $\hat{y} = (y - R_r) / (R_p - R_r)$ の線形変換で変換した。抵抗値は 0 から 1 の間で変化する関数に変換された。

3-2) 766 K 以上の温度では、 $\hat{y} = (y - R_b) / (R_p - R_b)$ の線形変換を行った。

- 4) Fig. 4-8 の推定式は、温度に対する耐性を決定する関数である。推定式の逆関数から、温度値を求めた。逆関数は多値であるが、測定条件では温度変化が単調な関数であるため、温度が決定される。

(c) 熱損失比例定数, A

熱量計には、熱的に不活性なアルミナ繊維レンガを試料として、加熱時間を数秒から 50 秒まで変化させながら、9V の定電圧を印加した。熱量測定値 Q_m から $Q_e = \int (I E) dt$ の式で計算した電気としての印加熱量を差し引き、熱損失量 Q_l を算出した。ヒーター温度から求めた積分値 $\int (T - T_E) dt$ を熱損失量に対してプロットすると Fig. 4-9 に示すようになる。温度による電気抵抗の変化から温度を推定しているため、精度が高くなりやすく、データのばらつきが見られたが、全体の 3% 未満であった。系統的なばらつきが見られないことから、フーリエの法則を仮定した式(5)による解析が妥当であると考えられる。プロットの傾きから、最小二乗法を用いて熱損失の比例係数 $A = 0.0280 \text{ J/Ks}$ が得られた。

4. 3. 5 試料の発熱, Q

試料の発熱量を測定する手順は, 試料 S の 1 回目の測定を例に挙げて以下に示す.

- 1) 加熱スリーブを装置にセットし, ヒーターに 40 秒通電して着火させ, 電源ケーブルを外し, 熱絶縁を行う. 水位変化 Δh による発熱量を求め, 4. 3. 4(b) 項の手順に従って $Q_m = 5.973 \text{ kJ}$ 求められる.
- 2) 0.02 秒ごとに供給される電圧と電流を測定する. 測定結果を Fig. 4-10 (a), (b) に示す.
- 3) 電圧と電流を時間に対して積分し, 通電による供給熱量 $Q_e = 5.378 \text{ kJ}$ を求める.
- 4) 電圧と電流から算出した抵抗値を Fig. 4-10 (c)に示す. この値から 4.3. 4(b)項の手順でヒーターの温度 T を求める. 実際の温度は単調に上昇する. しかし, 800~1200K では, 温度変化に対する抵抗値の変化が 1%以下となり, この温度域ではノイズによる見かけ上の温度変動が見られる.
- 5) 4. 3. 4(c) 節で求めた熱損失比例定数 A に, 室温 T_E とヒーター T の温度差を時間積分した値を乗じ, 通電時の熱漏洩 $Q_l = 0.786 \text{ kJ}$ を求める.
- 6) 点火に供給される正味の熱量 $Q_i = Q_e - Q_l$ の値は, 4.592 kJ である.
- 7) スリーブの発熱量 $Q = Q_m - Q_l$ の値は 1.381 kJ である.

4. 4 結果と考察

Table 4-3 は、スリーブの発熱量をまとめたものである。スリーブの均一性が低いため、値にばらつきがあるが、サンプル間で差が見られる。Table 4-2 の組成で試料の発熱量を比較すると、Al の含有量では値が上がらず、酸化鉄の含有量で値が上がっている。これは、テルミット反応を起こす全ての試料において、アルミニウムが酸化鉄よりも過剰に存在するため、酸化鉄の量がテルミット反応による熱量を決定しているためと推測される。また、Table 4-3 には、試料の組成から発熱量を計算した結果を示す。

- 1) すべての酸化鉄がテルミット反応によりアルミニウムと反応したときの発熱量
- 2) テルミット反応で残ったアルミニウムが空気中の酸素と反応したときの発熱量
- 3) これら 2 つの反応を合わせた総発熱量である。

計算のための含有量値は、組成範囲の中央値を用いて求めた。S はアルミニウム 13.7%， Fe_2O_3 18.2%，M はアルミニウム 24%， Fe_2O_3 13%，F はアルミニウム 20.5%， Fe_2O_3 9.5% であった。

このことから、発熱に寄与する主な反応はテルミット反応であり、空気によるアルミニウムの酸化は発熱の主な原因ではないことがわかる。一方、DSC で測定した発熱スリーブの発熱量は $\sim 3.4\text{J/g}^{4-18)}$ であり、本研究で測定した値より大きい。DSC 測定では、試料を微粉砕し、一定速度で 1473 K まで長時間(120 分)昇温しているため、アルミニウムが十分に大気と接触し、酸素と反応していると推測される。

発熱スリーブは、形成にノボラック樹脂系のバインダーを使用している。熔融金属の注入により樹脂が分解され、大量の還元ガスが発生する。実際の使用環境では、発熱スリーブは砂に埋め込まれているため、このガスは発熱スリーブ内に残留し、アルミニウムの酸化を抑制する⁴⁻²⁴⁾。本実験では発熱スリーブの周囲をアルミナ繊維レンガで囲んでいるため、発生したガスは実使用時と同様にスリーブ内部に留まり、アルミニウムの酸化反応が進行しない。

また、発熱スリーブには直径 1 mm 以上の粗粒のアルミニウムが含まれているため、酸素との反応により表面に緻密な酸化膜が形成され、スリーブ内部では反応が進行しない。

以上の考察から、試料 M と F の発熱に寄与する主要な反応はテルミット反応であり、アルミニウムの酸化は発熱の主要な原因ではないと推察される。しかし、試料 S の測定値は、アルミニウムの完全酸化を仮定した値より低く、テルミット反応のみから予想される値より大きくなっている。ほぼ同じ体積の試料を測定していることから、この重量値はスリー

ブの空隙率に関係すると考えられる。試料 S は他の試料より 20%以上有意に軽く、気孔率高い割に酸素が多く、アルミニウムの酸化が部分的に進行している可能性が示唆された。また、測定値のばらつきが大きいのは、空隙率が大きいため、反応にばらつきが生じるためと考えられる。

また、断熱スリーブも発熱量が低く、発熱スリーブと同程度の発熱量であった。断熱スリーブの成分として公表されているのは、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 である。これらの成分はいずれも酸化雰囲気下や相互反応によって大きな熱を発生しないと考えられるため、含有量が全重量の 15%未満で不明と記載されている物質によって熱が発生したと推測されるが、原因は特定できなかった。

スリーブの発熱量の平均値 1.2 kJ/g は、最近得られた平成 27 年度戦略的基盤技術高度化支援事業による発熱量 $\sim 1 \text{ kJ/g}^{4-25}$ と一致し、現実に合う傾向である。測定結果より実際の使用条件（酸素の少ない環境）を再現できたと考えられる。

4. 5 第4章のまとめ

本章では、氷の融解潜熱を利用して絶対熱量を測定するアイスカロリメトリーを開発し、溶融金属による急激な温度上昇で着火する発熱スリーブの熱量を測定した。発熱スリーブの着火には、断熱性の高いニクロムヒーターから付与される大きなエネルギーが必要である。また、ヒーターからの電源ケーブルからの熱漏れが測定に影響を与えることが明らかになった。そこで、ヒーター電流と電圧の関数としてヒーター温度を用いて漏れ熱を考慮し、結果として発熱量を算出した。

その結果、発熱量はメーカーにより 2.9~0.4 kJ/g の範囲であり、平均値は 1.2 kJ/g であった。この平均値は、メーカーのカタログ値である約 5 kJ/g や DSC の値である ~3 kJ/g と比較すると、かなり低い値であることがわかる。組成と発熱量を比較すると、アルミニウムと酸化鉄のテルミット反応が主な発熱源と考えられること、さらに、酸化剤として含まれる酸化鉄を過剰なアルミニウムがすべて消費すると反応が停止するため、発熱量は酸化鉄の量によって決まることがわかった。アルミニウムの酸化反応に対する空気中の酸素の寄与は大きくないと考えられる。これは、有機バインダから発生する熱分解ガスが空気中の酸素をパージすることが他の実験で確認されていること、熱分解の分解物である炭素がスリーブ内に常に残存しているため、スリーブ内の酸素ポテンシャルは低く、酸素供給量が著しく少ないことが主な原因であると思われる。また、本研究で得られた値は、数値シミュレーションと模擬鋳造条件下での部品温度分布実験に基づき、最近発熱スリーブについて推定された熱量、~1 kJ/g と整合することが確認された。

第4章の参考文献-

- 4-1) H. Nakamura, T. Takase: J-JFS, Vol.32 No.10 (1960), 703-712.
https://doi.org/10.11279/imonono.32.10_703
- 4-2) T. Kinoshita, Y. Takemoto, H. Matsuo: J.JFS, Vol.42 No.5 (1970), 411-418.
https://doi.org/10.11279/imonono.42.5_411
- 4-3) A. Sakai, K. Yokowo, S. Takada, T. Sugiyama: J-JFS, Vol.75 No.7 (2003), 496-503.
<https://doi.org/10.11279/jfes.75.496>
- 4-4) I. Koori: J-JFS, Vol.35 No.3 (1963), 129-137.
https://doi.org/10.11279/imonono.35.3_129
- 4-5) E. Niyama: J.JFS, Vol.84 No.4 (2012) pp. 214-221.
<https://doi.org/10.11279/jfes.84.214>
- 4-6) O. Ohashi, H. Tazaki, T. Okada, A. Kamio, S. Kiguchi, Y. Maeda, H. Matsumoto: J.JFS, Vol.148 No.0 (2006), 140-140.
https://doi.org/10.11279/jfeskouen.148_140
- 4-7) N. Kondou, K. Hosoda: J.JFS, Vol.61 No.12 (1989) pp. 861-868.
https://doi.org/10.11279/imonono.61.12_861
- 4-8) S. Takamori, E. Niyama: J.JFS, Vol.65 No.1 (1993), 31-35.
https://doi.org/10.11279/imonono.65.1_31
- 4-9) M. Miki: J. Report. JFS, Vol.136 No.0 (2000), 124.
https://doi.org/10.11279/jfeskouen.136_102
- 4-10) T. Kinoshita, H. Watanabem, JFS, Vol.43 No.11 (1971), 965-970.
https://doi.org/10.11279/imonono.43.11_965
- 4-11) Casting handbook, 3rd Ed. (1973), Japan Foundry Association, pp. 8, 178.
- 4-12) M. Sakai and T. Takahashi: Bull. Jpn. Inst. Met. 2 (1963) 700.
- 4-13) H. Nakae: New Edition Cast Iron Materials (In Japanese), 2012, 154~158.
- 4-14) R. Bunsen: Phil. Mag., 41(1871), 161.
<https://doi.org/10.1080/14786447108640464>
- 4-15) H. Nomura, E. Kato, Y. Maeda and S. Okubo: J. JFS, Vol.73 No.10 (2001), 656-661.
<https://doi.org/10.11279/jfes.73.656>
- 4-16) E. Niyama, K. Fujioka and T. Uchida: J.JFS, Vol.85 No.2 (2013), 84-91.
<https://doi.org/10.11279/jfes.85.84>
- 4-17) K. Fujioka and E. Niyama: J.JFS, Vol.86 No.1 (2014), 54-59.
<https://doi.org/10.11279/jfes.86.54>
- 4-18) K. Kanbe, T. Nishi, H. Ohta and N. N. Hoang: J. Japan Inst. Met. Mater., 82(2018), 384.

<https://doi.org/10.2320/jinstmet.JAW201802>

4-19) M. Li, R. Endo, L. J. Wang, L. Li and M. Susa: ISIJ Int., 56(2016), 366.

<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-531>.

4-20) S. Co. Ltd., Information on feeder sleeve, November 29, 2017.

4-21) M. Co. Ltd., Information on feeder sleeve, December 18, 2013.

4-22) F. Japan, Information on feeder sleeve, December 22, 2017.

4-23) Science Chronological Table 2013 (desk version), National Institute of Natural Sciences, National Astronomical Observatory of Japan, Maruzen Press, (2012), p.383.

4-24) N. N. Hoang, T. Nishi, S. Nezaki and H. Ohta: J. JSEM, 21(2021), 240.

<https://doi.org/10.11395/jjsem.21.240>

4-25) K. Ito, Y. Yamada, J. Nakajima and N. N. Hoang: J. JFS, Vol. 88, No. 12 (2016), 745-751.

<https://doi.org/10.11279/jfes.88.745>

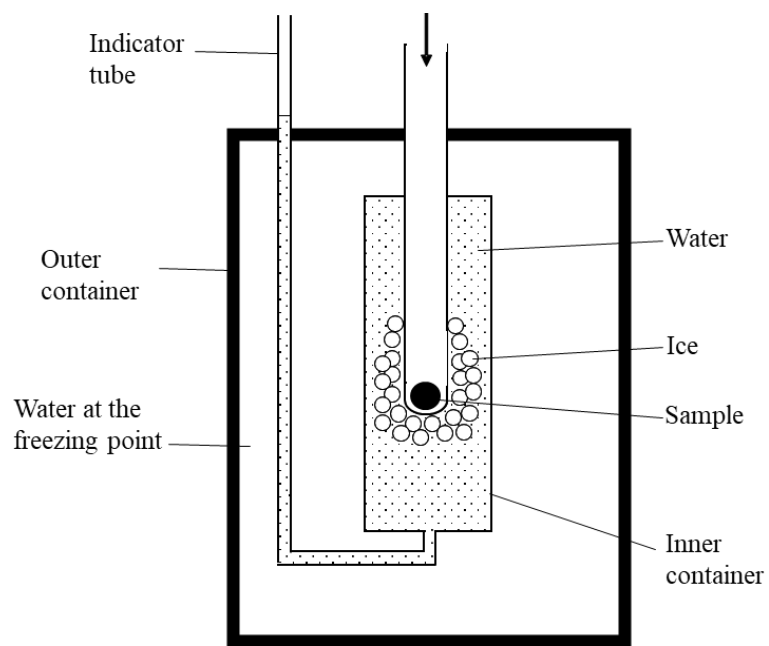


Fig. 4-1 Principle diagram of developed ice calorimeter.

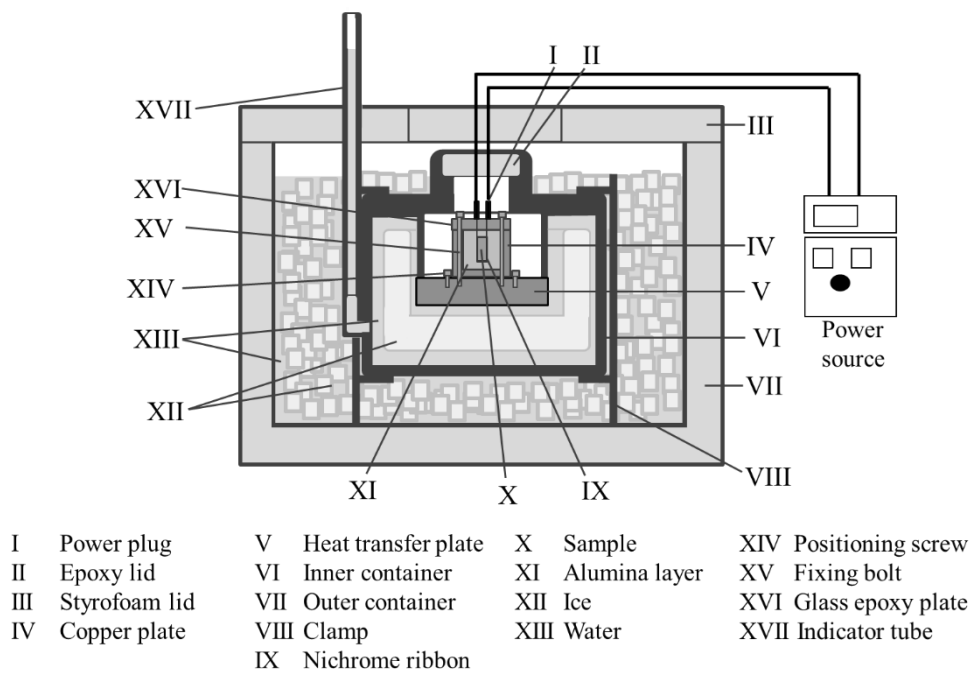


Fig. 4-2 Schematic diagram of the ice calorimeter developed for this study.

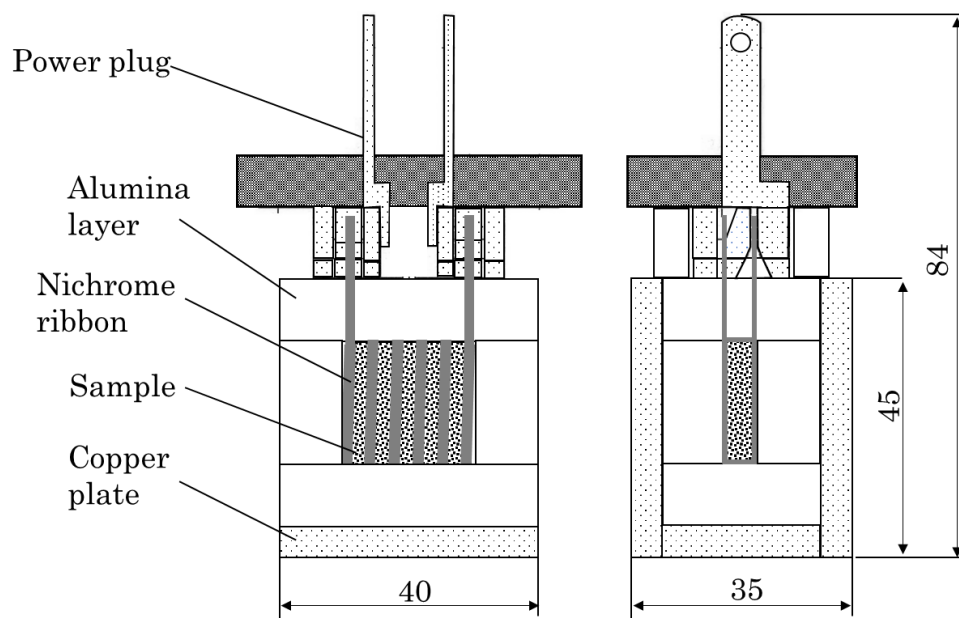


Fig. 4-3 Heating unit and sample

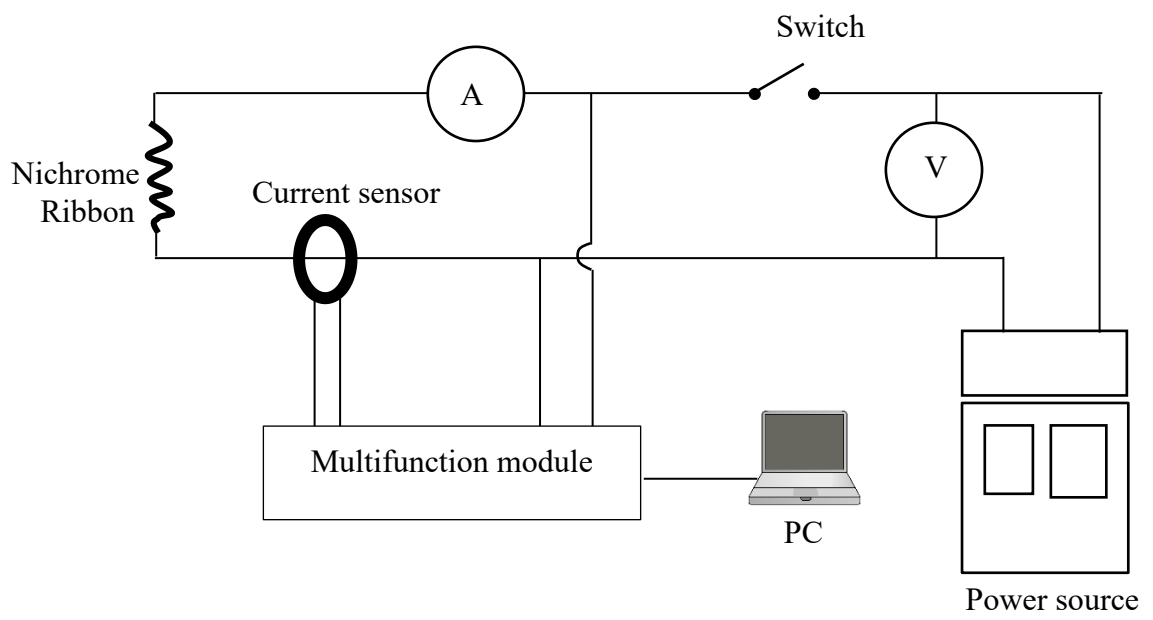


Fig. 4-4 Circuit of electric power measuring.

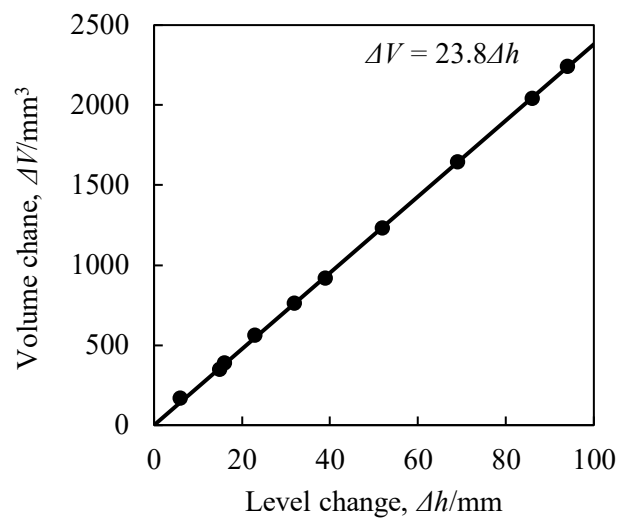


Fig. 4-5 Relationship between the water level and volume change by added water.

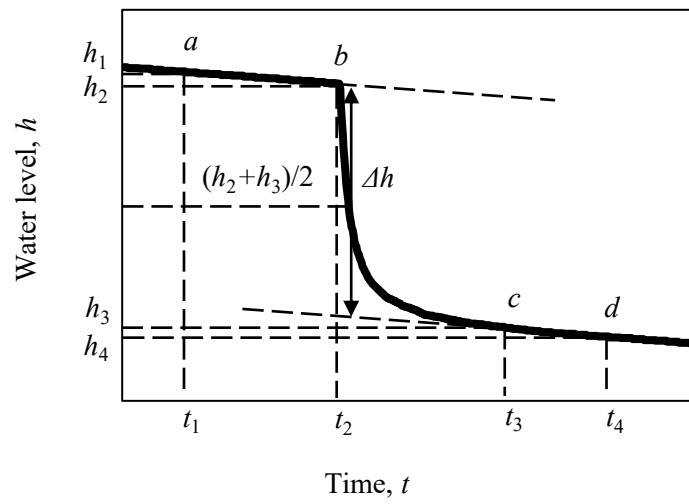


Fig. 4-6 Theoretical water level change by exothermic reaction.

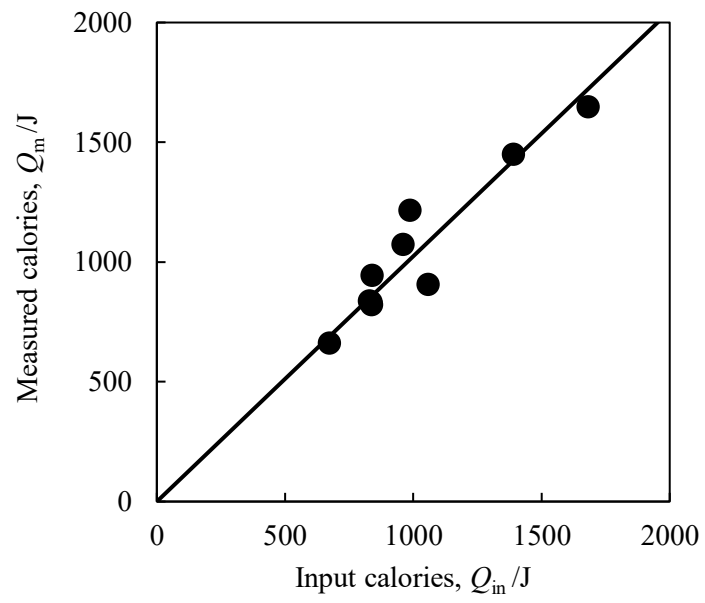


Fig. 4-7 Measurement results of input calories and measurement calories

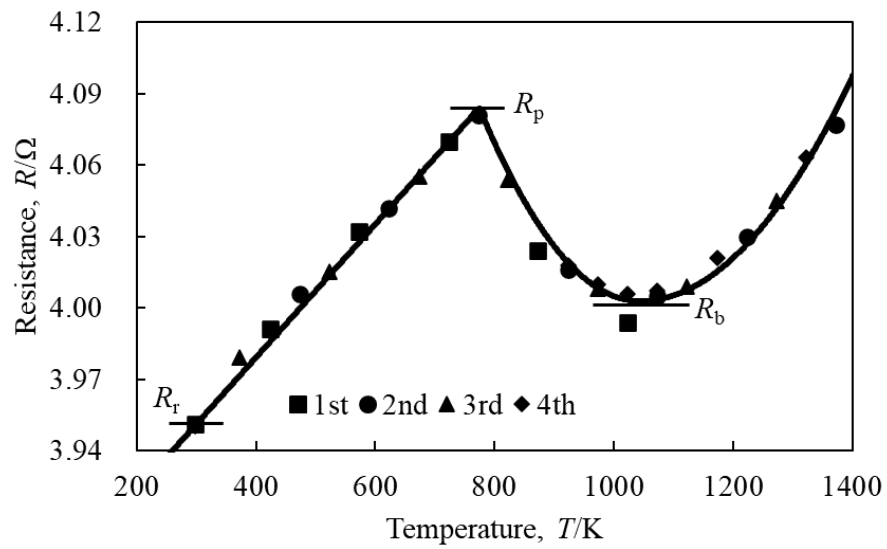


Fig. 4-8 Relationship between the resistance and temperature of the nichrome alloy used as the heater. Results shown for four tests.

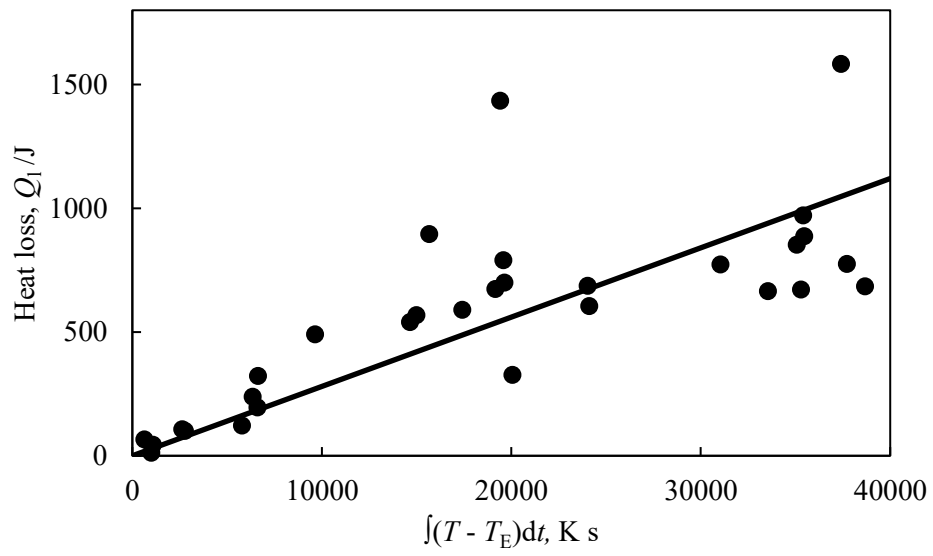


Fig. 4-9 Relationship between $\int(T - T_E)dt$ and Q_1

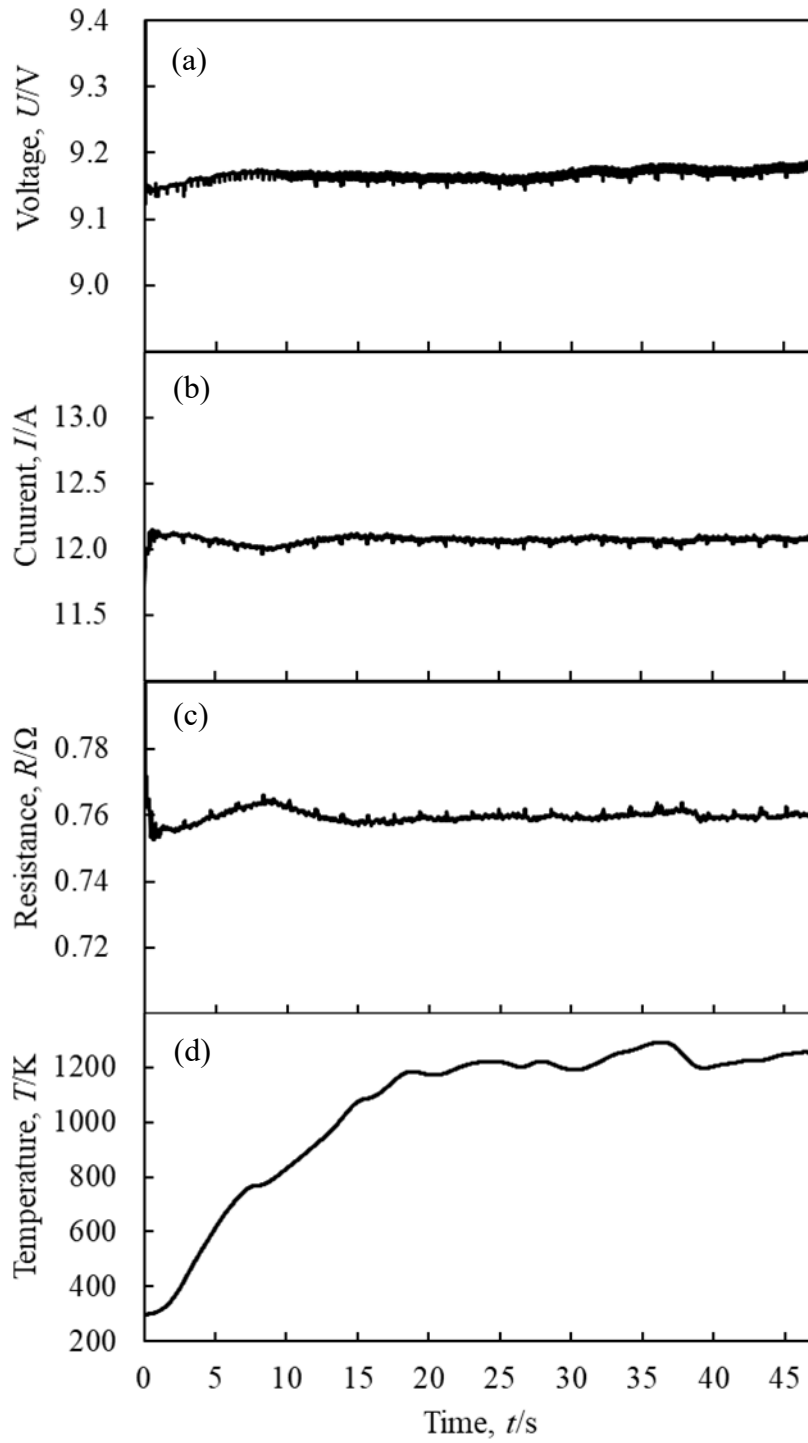


Fig. 4-10 Applied voltage (a), current (b), obtained resistance (c) and temperature (d)

Table 4-1 Suitability of experimental condition in the existing measurement method of calorific value

	基準温度	大きな反応熱測定	昇温速度制御	試料量	価格 (目安)
氷熱量計	0°C	◎	◎	数 g	100 万円
DSC	何度でも可	△	△・急速昇温 は困難	数十 mg	700 万円
ドロップカロ リメトリ	1 回の測定 毎に選択可	△	×	1 g	1500 万円
ボンベ熱量計	1 回の測定 毎に選択可	○	×	1 g	350 万円
カルベ式熱量 計	何度でも可	○	○	数百 mg	5500 万円
		激しい反応は困難			

Table 4-2 Compositional properties of sleeve materials

	Composition ratio (Mass %)			
	Exothermic material			Insulation material
	S sample	M sample	F sample	
Al	13.7	20–28	18–23	–
Al ₂ O ₃	31.4	12–20	13–23	60–70
SiO ₂	14.8	19–25	28–38	25–35
Fe Oxide	18.2	10–16	7–12 ^(*)	–
Fe ₂ O ₃	–	< 2	–	<0.05
MgO	2.1	–	–	–
CaO	4.0	–	–	–
Carbon	7.5	1–4	–	–
Unknown	8.3	3.5–9.5	4–34	<15

(*) Unspecified oxidant included

Table 4-3 Experimental results for the exothermic sleeve and insulation materials

		Exothermic Sample						Insulation Sample	
		S		M		F		1st	2nd
		1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd		
Water level change Δh	cm	6.820	6.260	6.530	6.100	4.390	4.600	5.310	5.630
Volume change ΔV	cm ³	1.623	1.490	1.554	1.452	1.045	1.095	1.264	1.340
Measurement heat Q_m	kJ	5.973	5.483	5.719	5.343	3.845	4.029	4.651	4.931
Supplied heat Q_e	kJ	5.378	4.307	5.611	5.651	4.172	4.272	5.052	5.251
$\int(T-T_E)dt$	K s	28068	35479	33516	34999	27675	27818	40459	30782
Heat leakage Q_1	kJ	0.786	0.994	0.939	0.980	0.775	0.779	1.133	0.862
Heat by sample Q	kJ	1.381	2.169	1.047	0.672	0.448	0.536	0.732	0.542
Sample mass	g	0.791	0.740	1.231	1.075	1.137	1.120	1.190	1.220
Calorific value	kJ/g	1.746	2.931	0.850	0.625	0.394	0.478	0.615	0.444
Thermit reaction*	kJ/g	0.974		0.696		0.508		–	–
Oxidation of Al*	kJ/g	2.356		6.076		5.871		–	–
Total heat*	kJ/g	3.330		6.772		5.363		–	–

* Calculated heat from the content of Al and Fe Oxide

第5章 総括

鑄造は長い歴史を持つ金属加工手法である。科学の発展に伴い、鑄造技術も大きな進歩を遂げた。特に、前世紀の最後の数年間から生産に情報技術が適用されている。鑄造プロセスにおける情報技術の適用は、多くの場合、湯流れシミュレーション、または凝固シミュレーションを指し、それによって製造プロセスを最適化する。一般に CAE と通称している。鑄造シミュレーション (CAE)では正確な結果を得るには、多くの正確な入力情報が必要。精度の低い情報やパラメータは、予測結果に大きく影響する。実際の使用状況からパラメータについて多くの疑問点が挙げられ、パラメータの適切な検証が必要である。このため、物性値同定を行い、使いやすい鑄造シミュレーションを開発し、「H27 年度戦略的基盤技術高度化支援事業 (サポイン)」を始めた。プロジェクト通して、工場での実際のデータを用いた測定が行われた。プロジェクトで収集された結果をもとに、第1章で報告される。測定と実際の結果との比較を通じて、入力パラメータが最適な結果になるように調整される。これらのパラメータの1つとして、発熱材の発熱量である。メーカーカタログの推定値は約 7 kJ/g と高いがプロジェクトを通して、発熱材の発熱量が合わせ込みで最適化し、他のパラメータと合わせた結果、鑄造シミュレーションは実物結果に合う傾向になった。しかし、発熱材の実際発熱量と発熱メカニズムが不明瞭であることから、発熱材の発熱メカニズムを把握すると共に、高精度な熱量の実測値を得るための測定装置を開発するという経緯があった。

第二章では、発熱押湯スリーブの発熱挙動評価について述べている。鑄物用発熱押湯スリーブ材の発熱挙動を実際の鑄造工程での状況に即して評価するために、電気炉を用いた急速加熱試験を実施した。急速加熱は、保持温度に保たれたマッフル炉に、押湯スリーブ試料を素早く挿入することで行った。保持温度は、473 K, 673 K, 873 K, 1073 K, 1273 K に設定した。試料の大きさは、それぞれ、10 mm × 10 mm × 18 mm, 20 mm × 20 mm × 18 mm, 30 mm × 30 mm × 18 mm とした。この結果、実際の鑄造工程と同様の条件である炉内温度 1273 K では、試料の温度が 623 K のとき、試料中の樹脂が燃焼していることが明らかとなった。また、1173 K では、アルミニウムの酸化が発生し、さらに、1173 K を超えるとテルミット反応が発生することも明らかとなった。試料の温度が 1645 K 以上になると連鎖的な発熱反応が起こり、鑄物用押湯では効率的な発熱反応が起こっていることを示唆している。

第三章では、簡易型の断熱型熱量計を開発し、押湯スリーブの発熱量を測定した。熱量計の原理は装置に流入した熱量と装置の温度上昇が比例することから、温度測定すること

で流入した熱量が求められる。試料に巻いたニクロムリボンに通電することで、試料を発熱させた。装置の温度差を熱電対により測定し、装置に入熱した熱量を算出する。算出された熱量から通電による着火用熱量を差し引くと、試料からの熱量が求められる。測定結果によって、開発した断熱型熱量計で求めた押湯スリーブ材の発熱量は種類依存性が小さく 2000 J/g 程度であった。メーカーのカタログ値より半分程度小さいことが明らかになり、第 1 章の数値シミュレーションによって示された傾向と一致した。

第四章では、正確に発熱押湯スリーブの発熱量を測定するため、氷熱量計を開発し、熱損失の補正などを詳細に実施した。氷熱量計では熱量の絶対値の測定が可能であり、高精度の測定結果が得られる。精度を向上するために熱損失の補正も行った。主な熱損失は装置の中心部にある試料の温度と外界の温度差による。試料の温度とニクロムリボンの温度が同一として、ニクロムリボンの温度が求めることで試料の温度も分かる。ニクロムリボンの抵抗変化から温度に算出し、その温度に対して熱損失を算出することで熱補正を行った。測定した結果、押湯スリーブの発熱量は、断熱スリーブで 0.4 kJ/g、発熱スリーブで～2.9 kJ/g であり、メーカーのカタログ値である約 7 kJ/g や DSC 測定の値である 3 kJ/g と比較して、かなり低い値であることが明らかとなった。本研究で得られた値は、数値シミュレーションと模擬鑄造条件下での部品温度分布実験に基づき、最近発熱スリーブについて推定された熱量、～1 kJ/g と整合することが確認された。

謝辞

本研究は、著者が在籍した茨城大学大学院理工学研究科 太田研究室および西研究室において行われたものであります。

本研究の遂行並びに本論文の作成に当たり、直接のご指導、ご鞭撻を賜りました茨城大学工学部 太田弘道名誉教授ならびに茨城大学大学院理工学研究科 西 剛史教授に心から御礼申し上げます。

本研究の遂行に際し、様々な実験のご助言、終始有益なご指導を頂きました茨城大学大学院理工学研究科 池田輝之教授、佐藤成男教授、NIT 研究室 新山英輔先生に深く御礼申し上げます。

本研究の現場での諸熱物性測定を行うにあたり、治具作成や測定方法のご指導を賜りました(株)日立産業制御ソリューションズ 内田敏夫氏に感謝致します。また、熱物性測定に関してアドバイスを頂きました(株)伊藤鑄造鉄工所取締役社長 伊藤幸司氏および品質保証部長 手井克之氏には大変お世話になりました。また、測定やデータのまとめにあたり石原技術士事務所 石原安興氏にご指導を賜りました。この場を借りて謝意を表します。

押湯スリーブの発熱挙動評価実験を行うにあたり、押湯スリーブ材の提供やマッフル炉を借りて頂き、(株)伊藤鑄造鉄工所から多大なるご協力を承りました。厚く御礼申し上げます。

断熱型熱量計および氷熱量計の製作と改良を行うにあたり、実験をサポート頂きました茨城大学太田研究室、西研究室の卒業生 勝又淳友氏、神戸健志郎氏、森川智仁氏、須賀美里氏、根崎史歩氏、加賀美将氏に深く感謝致します。

また、氷熱量計に関しまして、沢山の意見やアドバイスを頂きました東京工業大学(現：芝浦工業大学) 遠藤理恵先生に感謝申し上げます。

本研究は日立地域技術支援センターのサポートを頂きました。大変感謝致します。

最後に、太田研究室、西研究室の皆様および家族には本研究の遂行にあたり多大なサポートを頂きました。ここに誠意の意を表します。

研究業績一覧

論文

- (1) 熱分析・XRD 測定による鑄造スリーブの発熱量挙動評価, 神戸健志郎, 西 剛史, 太田弘道, ゴ ニュ ホアン, 日本金属学会誌, 82 (2018) 384-389.

- (2) 電気炉を用いた急速加熱試験による鑄造用押湯スリーブ材の発熱挙動評価
ゴォ ニュ ホアン, 西 剛史, 根崎 史歩, 太田 弘道, 実験力学, 21 (2021) 240-246.

- (3) Measurement of exothermic values of casting-sleeve materials using an ice calorimeter, Ngo Nhu HOANG, Tsuyoshi NISHI, Hiromichi OHTA, ISIJ International, Submitted.

- (4) Evaluation of the calorific value of exothermic sleeve material by the adiabatic calorimeter, Ngo Nhu Hoang, Tsuyoshi Nishi, Hiromichi Ohta, High Temperature Material Processes, Submitted.

本研究に関連する学会発表等

- (1) ゴォ ニュ ホアン, 勝又淳友, 神戸健太郎, 西剛史, 太田弘道 「鑄造用発熱鑄型材の炉内加熱による発熱挙動評価」, 第 38 回熱物性シンポジウム講演論文 (2017) C322.

- (2) ゴォ ニュ ホアン, 須賀美里, 森川智仁, 太田弘道, 西剛史 「ブンゼンカロリメトリを原理とした鑄造発熱材用熱量計開発」, 第 40 回熱物性シンポジウム講演論文 (2019) C324

- (3) ゴォ ニュ ホアン, 西剛史, 加賀美将, 太田弘道, 「氷熱量計を用いた鑄造用押湯スリーブの熱量計測定」, 第 42 回熱物性シンポジウム講演論文 (2021) C223.