

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05107

研究課題名(和文) 鋳鉄用発熱スリーブの発熱量測定法の開発

研究課題名(英文) Development of Method to Measure Heat Generated by Exothermic Sleeves for Steel Castings

研究代表者

太田 弘道(Ohta, Hiromichi)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・特命研究員

研究者番号：70168946

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：鋳鉄用発熱スリーブの発熱量を実操業と同様な熱履歴のもとで測定する熱量計を開発した。装置は急速な昇温状態でスリーブの発熱現象を生じさせる発熱ユニットと、これを内部に組み込んだ発熱量を計測するブンゼン氷熱量計からなる。発熱ユニットは発熱スリーブをニクロムリボンで巻き耐火煉瓦で周囲を覆ったもので投入した電気量の計測装置に接続した。この装置を用い鋳鉄用スリーブの正確な発熱量を求め、スリーブの発熱の機構を考察した。また、さらに銅の厚板で発熱ユニットを覆い銅の温度上昇量から発熱量を求める簡便な断熱型の熱量計を新規開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鋳鉄用発熱スリーブの発熱量を実操業と同様な熱履歴のもとで測定する熱量計を開発した。装置は急速な昇温状態でスリーブの発熱現象を生じさせる発熱ユニットと、これを内部に組み込んだ発熱量を計測するブンゼン氷熱量計からなる。発熱ユニットは発熱スリーブをニクロムリボンで巻き耐火煉瓦で周囲を覆ったもので投入した電気量計測装置に接続した。この装置を用い鋳造用スリーブの正確な発熱量を求め、スリーブの発熱の機構を考察した。また、さらに銅の厚板で発熱ユニットを覆い銅の温度上昇量から発熱量を求める簡便な断熱型の熱量計を新規開発した。

研究成果の概要(英文)：A calorimeter has been developed to measure the calorific value of a heat-generating sleeve for casting under a thermal history similar to that of the casting industry. The device consists of a heating unit, which generates heat in the sleeve under rapidly rising temperature conditions, and a Bunsen ice calorimeter that measures the calorific value of the heating unit built in the calorimeter. The heating unit consists of a heat-generating sleeve wound with nichrome ribbon and surrounded by refractory bricks, which is connected to a device for measuring the amount of electricity input. Using this device, the exact heating value of the casting sleeve was determined and the mechanism of the sleeve's heating was discussed. In addition, a simple adiabatic calorimeter was developed, in which the heating unit was covered with a thick copper plate and the heating value was determined from the temperature rise of the copper.

研究分野：熱物性

キーワード：鋳造 発熱スリーブ テルミット反応 熱物性測定 ブンゼン氷熱量計 鋳造シミュレーション 断熱型熱量計 熱量測定

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鋼や鉄の鑄造工程では引け巣などの欠陥を含まない製品を作るために多くの工夫がなされている。鑄型には溶湯を溜め高温に保つスリーブ、熱伝導率の大きい金属や黒鉛などを溶湯に接触させて冷却を助ける冷やし金が組み込まれる。これらの位置と数を工夫し、凝固の位置および速度を適正化することにより、健全な製品が得られる。それらの設定は経験と勘によるところが大きい。しかし、複雑形状の製品に対するニーズが高まるにつれ、方案と呼ばれる鑄型の設計を経験のみで行う事は困難になり計算機支援が導入されているが、欠陥の発生により最終的には実操業を含めた試行錯誤により方案を決定せざるを得なくなっている。

この課題を克服するため、鑄造シミュレーションシステムと鑄造方案設計ソフトウェアとを組み合わせる鑄造方案を最適化する試みが行われている。しかし発熱スリーブは注湯に伴う急激な温度上昇によって開始される大きな発熱反応であるテルミット反応をはじめとして、図1のように多くの反応が複雑に関与する。

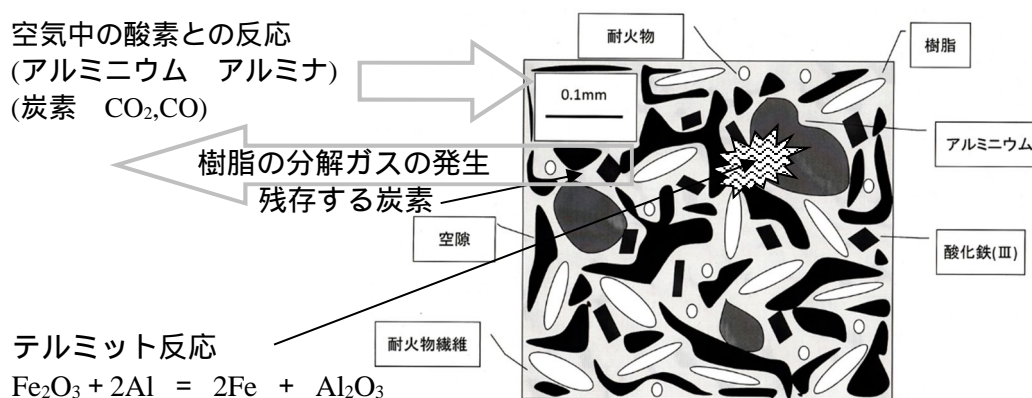


図1 発熱スリーブにおける様々な発熱反応

このように複雑な発熱反応過程を伴っていることや、実操業条件では非平衡状態で反応が進行しており DSC や TG などでは測定が困難であることが知られているが、現在までに以下のようなことが確認されている。1)高温で起こる急激で爆発的な発熱により発熱量が計測できない。つまり、反応が急激で試料からの飛沫などで測定装置を損傷するためバルクでの測定ができない。また酸化鉄と金属アルミニウムとの接触による急激なテルミット反応を、示差走査熱量計(DSC)のような少量の粉末試料でゆっくり昇温して測定すると、実際の操業時とは異なった反応が起こる。2)雰囲気の影響が大きい。つまりスリーブは粘結剤として樹脂を含むため、急速に加熱される実際の操業の条件下では、樹脂の分解・炭化により、スリーブ内部の酸素ポテンシャルが著しく低下する。

2. 研究の目的

以上の状況を踏まえ、本研究では鑄造用発熱スリーブの実際の使用条件に即して、その発熱量を正確かつ簡便に測定することを目的とする。具体的には高温金属融体の注入によりスリーブが急速昇温し、その後保温する過程で平衡に達することなく発熱が終了するといった過程を想定し以下の3点を指針とする。

- 1) 鑄造現場の条件を踏まえ、大きな試料・大きな熱量を測定が可能であること
- 2) 「熔融金属を注ぎ込むことでスリーブが急激に温度上昇する」という、実際のシチュエーシ

オンを想定した急激な温度変化を試料に与えることができること

3) 操業における非定常性を直接反映できるように、種々の条件での測定が可能であること

既存の熱量測定手法を表1にまとめた。

本研究ではブンゼン氷熱量計(以下、氷熱量計)を基礎とする新しいシステムを作成

表1 既存の熱量測定手法における本実験条件の適合性検討

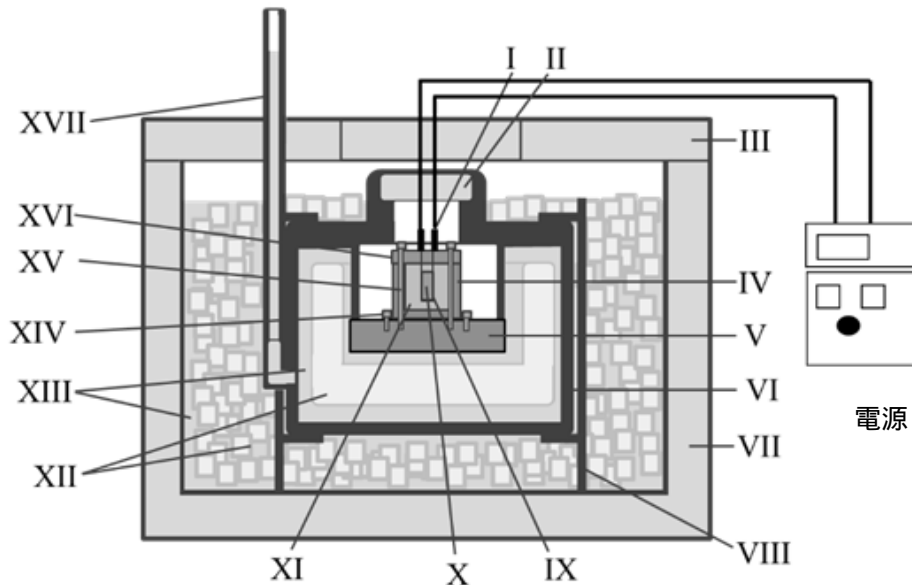
する。氷熱量計は入熱により氷が水に変化する時の体積変化から熱量を検出する手法であり、簡便で正確であるが、一般に広く用いられている DSC などと比較すると感度が低く微小な熱量は測れず数グラムの試料が必要である。これは通常の測定装置としては大きなデメリットになる。しかし、スリーブは mg オーダの材料が相互に反応して発熱が生ずるため、大きな試料が必須である。そのため、氷熱量計の「大きな試料が測定の対象となる」という特性は本研究においてはメリットとなる。また、氷を用いて断熱条件を達成するため基準点は 0 以外の温度は選択できないということも、通常の測定では欠点となるが、本研究で対象とする反応は 1000 程度と高い温度で生じ、またゼロ 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。

	基準温度	大きな反応熱の測定	昇温速度制御	試料量	価格 (目安)
氷熱量計	ゼロ			数g	100万円 (概算)
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		x	1g	1500万円
ボンベ熱量計	1回の測定毎に選択可		x	1g	350万円
カルベ式熱量計	何度でも可	あまり激しい反応は困難		数百mg	5000万円

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。

3. 研究の方法

本研究で使用した氷熱量計の概略を図2に示す。発熱スリーブ材を 20×20×5 mm³ の試料に切り出し、断面積 1.5×0.4mm² のニクロムリボンを一定間隔で 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、燃烧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。プラグポールには 10V の交流電圧をつなぎ、燃烧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、燃烧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。ヒーターには約 30 秒間通電して、1000 K 以上まで加熱する。内容器は、外径 230mm、高さ 218 mm、厚さ 20 mm の円筒形で、厚さ 50mm の上ぶたと下ぶた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 720×430×430mm³ 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、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供給電力を測定した。熱量計に流入する熱量は、指示管内の水位変化から求めた。内容器は外容器を用いて、氷点に保たれた水に浸漬することで外界から断熱した。



- | | | | |
|--------------|------------|----------|--------------|
| I 電源プラグ | V 伝熱プレート | X サンプル | XIV 位置決めネジ |
| II エポキシ蓋 | VI 内容器 | XI アルミナ層 | XV 固定用ボルト |
| III 発泡スチロール蓋 | VII 外容器 | XII 氷 | XVI ガラスエポキシ板 |
| IV 銅板 | VIII クランプ | XIII 水 | XVII 指示管 |
| | IX ニクロムリボン | | |

図2 発熱スリーブの発熱量測定装置

実際の発熱量は測定された発熱量から給電ケーブルを伝わって散逸する熱を加え、給電によって加えられた熱量を差し引くことにより求められる。給電によって加えられた熱量は電流と電圧から求めた。一方給電ケーブルを伝わって散逸する熱量は次のように求めた。(1)ヒーターの温度と電気抵抗の関係を熱電対とテスターにより測定。(2)実際の測定時に給電電圧と電流値から抵抗値を求めヒーターの抵抗値を導出し、その抵抗値からヒーターの温度上昇を推算。(3)発熱も吸熱も行わない熱的に中性なアルミナを用いて測定を行い、ヒーターの温度上昇と熱の散逸量の関係を明らかにする。(4)ヒーターの温度上昇と給電ケーブルを伝わって散逸する熱量が比例するとして、測定中に散逸する熱量を求める。

表2 測定したスリーブの組成

	化学組成 (質量 %)			断熱スリーブ
	S 試料	M 試料	F 試料	
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	-	-	-
炭素	7.5	1-4	-	-
不明	8.3	3.5-9.5	4-34	<15

(*) 不特定の酸化剤を含む

4. 研究成果

測定した発熱スリーブの組成を表2に、測定結果を表3に示す。発熱量はメーカーにより0.4~2.9 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。具体的には、アルミニウムの酸化剤として含まれる酸化鉄を、過剰に含有されているアルミニウムがすべて消費すると反応が停止し、全体の発熱量は酸化鉄の量によって決まる。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、約 1 kJ/g¹⁾と整合することが確認された。

表 3 スリーブの発熱量の測定結果

		発熱スリーブ						断熱スリーブ	
		S		M		F		1 回目	2 回目
		1 回目	2 回目	1 回目	2 回目	1 回目	2 回目		
給電ケーブルからの熱損失	kJ	0.786	0.994	0.939	0.980	0.775	0.779	1.133	0.862
試料の発熱量	kJ	1.381	2.169	1.047	0.672	0.448	0.536	0.732	0.542
試料質量	g	0.791	0.740	1.231	1.075	1.137	1.120	1.190	1.220
1g あたりの発熱量	kJ/g	1.746	2.931	0.850	0.625	0.394	0.478	0.615	0.444
テルミット反応による発熱量*	kJ/g	0.974	0.696	0.508	—	—			
金属アルミニウムの酸化による発熱量*	kJ/g	2.356	6.076	5.871	—	—			
上記の発熱量の総和*	kJ/g	3.330	6.772	5.363	—	—			

*金属アルミニウムおよび 鉄酸化物の含有率からの推算値

参考文献

- 1) 鑄造工学 複雑形状鑄鉄鑄物の CAE シミュレーション法 伊藤 幸司, 山田 裕一, 中島 淳, ゴォ ニュ ホアン 2016 年 88 巻 12 号 p. 745-751

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hoang Nhu Ngo, Tsuyoshi Nishi, Hiromichi Ohta	4. 巻 63
2. 論文標題 Measurement of Exothermic Values of Casting-sleeve Materials Using an Ice Calorimeter	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 678-686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ngo Nhu Hoang, Tsuyoshi Nish, Hiromichi Ohta	4. 巻 41
2. 論文標題 Evaluation of the calorific value of exothermic sleeve material by the adiabatic calorimeter	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 High Temperature Materials and Processes	6. 最初と最後の頁 599-604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/htmp-2022-0240	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 ゴオ ニュ ホアン, 西 剛史, 加賀美 将
2. 発表標題 氷熱量計を用いた鋳造用押湯スリーブ材の発熱量測定
3. 学会等名 第42回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 根崎史歩, 西剛史, 太田弘道
2. 発表標題 氷熱量計を用いた鋳造用スリーブの発熱量測定
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 2021年第181回春季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ゴォ ニュ ホアン, 須賀 美里, 森川 智仁, 太田 弘道, 西 剛史
2. 発表標題 ブンゼンカロリメトリを原理とした氷熱量計開発
3. 学会等名 第 40 回日本熱物性シンポジウム プログラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須賀美里, 太田弘道, 西剛史
2. 発表標題 鋳造用スリーブの発熱量測定を目的とした氷熱量計の開発
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第179回 春季講演大会 学生ポスターセッション
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------