

銅合金溶湯とシェルモールドとの鑄型反応について

Mold Reaction between Shell Mold and Molten Copper Alloys

江 刺 清 夫* 高 橋 三 雄*
Seifu Esashi Mitsuo Takahashi

内 容 梗 概

銅合金を反射炉（スクレナー炉）で溶解し、シェルモールドによって水圧部品を鑄造した場合、従来の砂型鑄造の場合に見られぬ水圧不良が発生した。筆者らはこの原因を究明するため、銅合金溶湯とシェルモールド間の鑄型反応について検討した結果、シェルモールドとの反応を少なくするためには、溶湯中の酸化物および硫化物を極力少なくすること、このための溶解方法としては弱酸化性ふん囲気で溶解し完全脱酸することが適切であることを確かめた。

1. 緒 言

銅合金（材質：BC-6）の井戸ポンプ部品をシェルモールド鑄造により量産化するにあたり、従来の砂型鑄造に見られぬ高率の水圧不良が発生した。筆者らはこの原因を究明するため、まず反射炉（スクレナー炉）における銅合金溶解法の検討を行ない、反射炉においては、炉内ふん囲気の溶湯特性に及ぼす影響がきわめて大きいことと同時に、同一溶湯でもシェルモールドと砂型では、明らかに異なった現象を呈することを確認した。

したがってこれは、シェルモールドより発生する特有のガスと溶湯との鑄型反応であると想定し、この鑄型反応を極力少なくするための溶解条件の探究を行なった。

本稿はこの間における、主として銅合金溶湯とシェルモールドとの鑄型反応について考察したものである。

2. 予 備 実 験

まず溶解条件、および鑄型の影響を検討するために純銅を採り、反射炉における炉内ふん囲気を第1表のように変化させて溶解したものを、50φ×50hの砂型およびシェルモールドに鑄造した。

この場合の溶湯中に残留する〔O〕、〔S〕を分析した結果を第2表に、また酸化溶解でP-Cu 0.5%添加処理した溶湯の試験片の顕微鏡組織を第1図に示した。

さらに上記同様の方法で、銅合金（BC 6）の機械的性質に及ぼす影響を調べ、この結果を第2図に示した。

これらの結果を要約すれば、

- (1) 反射炉の炉内ふん囲気を酸化性とした場合、銅合金の溶湯中には0.1~0.4%〔O〕が含有し、また還元溶解した場合には0.04~0.07%〔S〕が含有する。
- (2) 同一溶湯において、シェルモールド鑄造の場合は、砂型鑄造よりピンホールの発生しやすいことが明らかである。
- (3) 機械的性質は、シェルモールド鑄物においても、酸化溶解を行なって十分に脱酸処理をしたものが最も良い結果を示した。

3. 溶湯の冶金学的考察

銅合金鑄物の溶解およびシェルモールドへの注湯時に伴うと考えられる化学反応を考察するにあたり、これらの標準生成自由エネルギーを第3表に示す⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

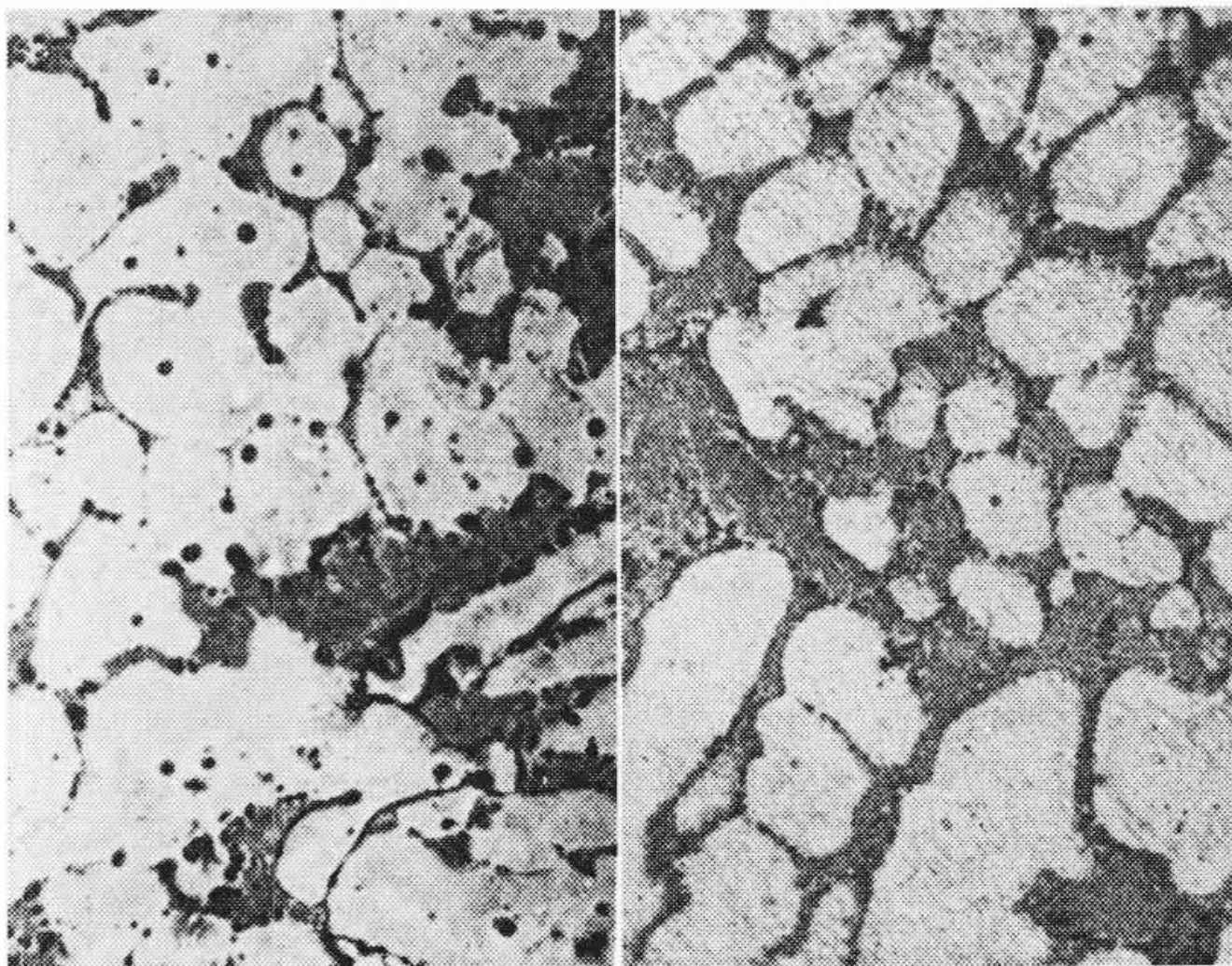
反射炉における炉内ふん囲気は、送風量と重油供給量の多少によって変化し、この場合は前述第2表の結果から明らかなように、〔O〕〔S〕が溶解条件によって大きく変化する。したがって銅合金鑄物の溶湯に及ぼすO、Sの挙動について考察すると、たとえば第3

第1表 各溶解条件の炉内ふん囲気

炉内ふん囲気	燃 焼 条 件		ガ ス 組 成 (%)			過剰空気率
	風 圧 (in/H ₂ O)	重油供給	CO	CO ₂	O ₂	
酸 化 性	15	多	0 ~ 2.8	7.8~10.2	5.4~7.5	1.5
弱 酸 化 性	13	中	2.4~ 4.5	5.3~ 9.6	2.3~6.2	1.3
還 元 性	10	少	7.6~11.4	5.3~ 7.0	1.3~2.0	1.0

第2表 溶銅中の〔O〕、〔S〕分析結果

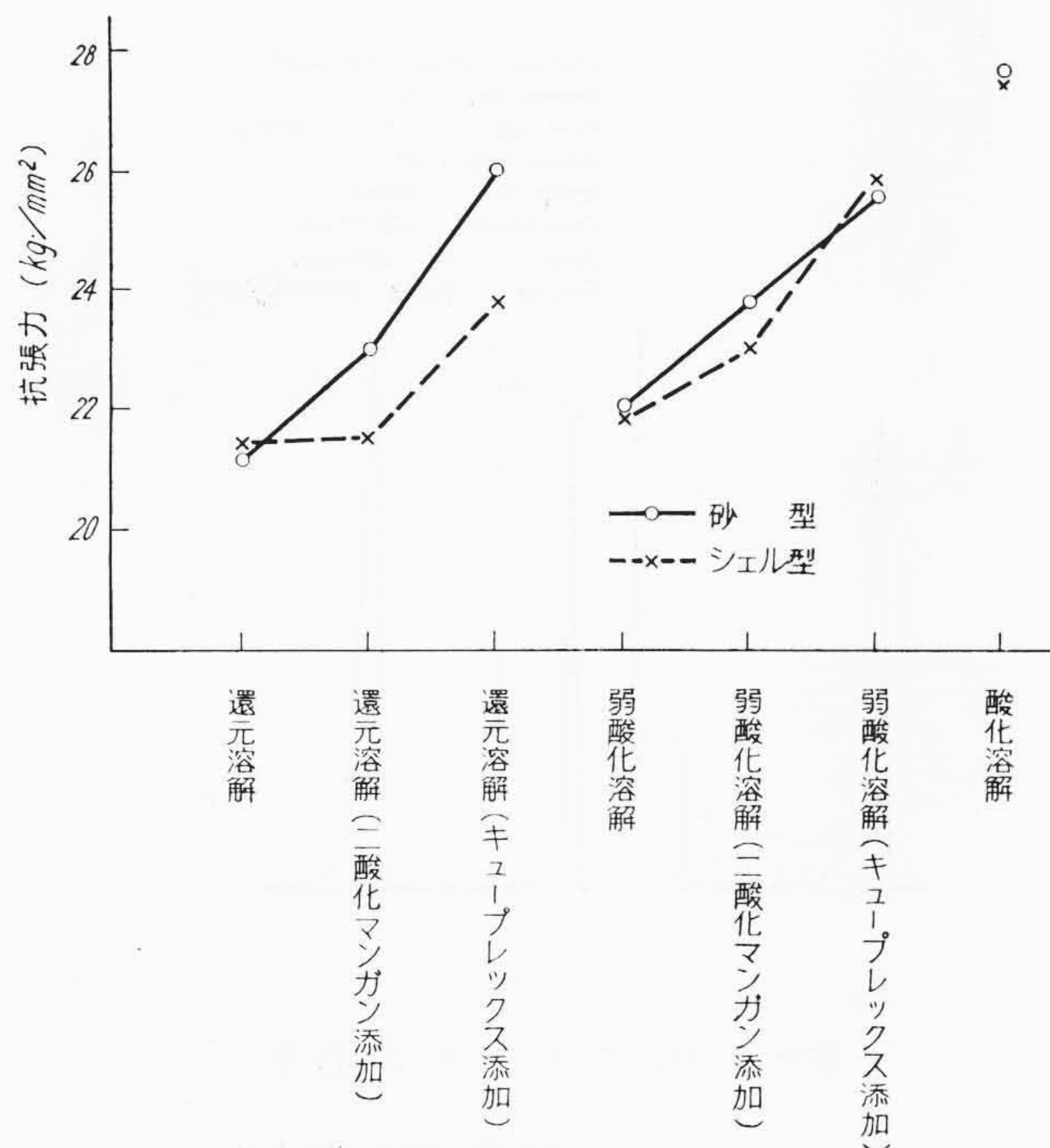
溶 解 条 件	試 料 採 取	〔O〕 %		〔S〕 %	
		砂 型	シェル型	砂 型	シェル型
酸 化 溶 解 0.5% P-Cu	溶	0.3	0.3	0.004	0.005
	脱 酸 前	0.2	0.2	0.004	0.002
	脱 酸 直 後	0.2	0.2	0.004	0.002
	出 湯 時	0.1	0.1	0.004	0.001
酸 化 溶 解 1.0% P-Cu	溶	0.45	0.45	0.002	0.004
	脱 酸 前	0.45	0.5	0.002	0.001
	脱 酸 直 後	0.4	0.4	0.001	0.001
	出 湯 時	0.4	0.4	0.001	0.002
酸 化 溶 解 1.5% P-Cu	溶	0.35	0.35	0.003	0.002
	脱 酸 前	0.35	0.36	0.003	0.002
	脱 酸 直 後	0.03	0.03	0.002	0.003
	出 湯 時	0.035	0.035	0.003	0.003
還 元 溶 解 0.5% P-Cu	溶	0.05	0.05	0.042	0.048
	脱 酸 前	0.045	0.045	0.060	0.061
	脱 酸 直 後	0.04	0.04	0.072	0.070
	出 湯 時	0.04	0.04	0.070	0.072
還 元 溶 解 1.0% P-Cu	溶	0.05	0.05	0.046	0.040
	脱 酸 前	0.055	0.055	0.059	0.053
	脱 酸 直 後	0.04	0.025	0.055	0.043
	出 湯 時	0.03	0.02	0.050	0.054



材質 CuC, 酸化溶解, 脱酸処理後 (0.5% p-Cu 添加)
左: シェル型 右: 砂 型

第1図 顕 微 鏡 組 織 倍率 ×100 電解研磨

* 日立製作所多賀工場



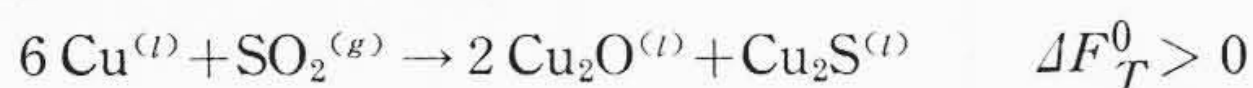
第2図 溶解条件と機械的性質の関係

表により,



となり, 純銅鋳物の溶湯中には, Cu , Cu_2O , Cu_2S が存在することが明らかである。

また重油の燃焼によって生ずる SO_2 ガスは,



となり, 熔融状態において逆反応を起こし, Cu_2O と Cu_2S が反応して SO_2 ガスを発生するため, 溶湯と反応するとは考えられない。

ここで溶湯中の $[\text{O}]$ と $[\text{S}]$ の関係を調べると, (3)式は質量作用の法則により,

$$[\text{Cu}_2\text{S}][\text{Cu}_2\text{O}]^2 = K_g \quad \text{あるいは} \quad [\text{S}][\text{O}]^2 = K_g'$$

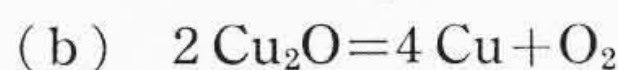
と置ける。今液相と気相間の分配平衡を知るには,



$$P_{\text{S}_2} = K_S [\text{Cu}_2\text{S}]^2 \quad (4)$$

または,

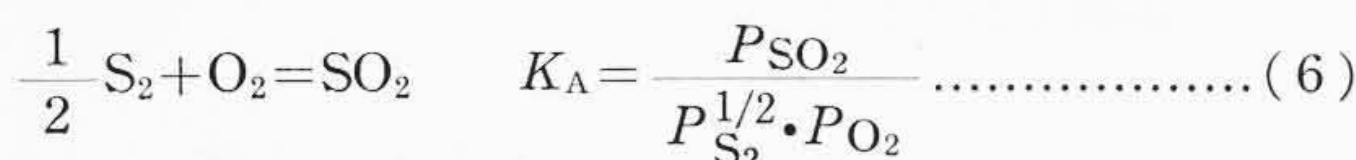
$$P_{\text{S}_2} = K'_S [\text{S}]^2 \quad (4)'$$



$$P_{\text{O}_2} = K_O [\text{Cu}_2\text{O}]^2 \quad (5)$$

$$P_{\text{O}_2} = K'_O [\text{O}]^2 \quad (5)'$$

これらの恒数 K を知ることである。気相内においては,



の関係があるゆえ,

$$K_g = \frac{P_{\text{SO}_2}}{K_A \cdot K_S^{1/2} \cdot K_O} \quad (7)$$

$$K_g' = \frac{P_{\text{SO}_2}}{K_A \cdot K_S^{1/2} \cdot K'_O} \quad (7)'$$

に代入して K_g , K_g' がわかる。

ここで分解圧 P_{S_2} , P_{O_2} は (1), (2) 式の ΔF を用いて,

$$\log P = -\frac{\Delta F}{R \cdot T} \quad (R=4.57)$$

により, 注湯温度を考え, $1,100^\circ\text{C}$ の場合を計算すればそれぞれ,

第3表 標準生成自由エネルギー

反応番号	反 応	ΔF_T^0 (cal/mol)	℃ 範 囲
1	$4\text{Cu}^{(s)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}^{(s)}$	$-79,700 + 30.12T$	$\sim 1,083$
	$4\text{Cu}^{(l)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}^{(g)}$	$-92,140 + 39.28T$	$1,083 \sim 1,236$
	$4\text{Cu}^{(l)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}^{(l)}$	$-65,260 + 21.44T$	$1,236 \sim 2,000$
2	$4\text{Cu}^{(s)} + \text{S}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S}^{(s)}$	$-68,670 + 27.57T$	~ 103
	$4\text{Cu}^{(s)} + \text{S}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S}^{(\beta)}$	$-64,067 + 15.36T$	$103 \sim 1,127$
	$4\text{Cu}^{(l)} + \text{S}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S}^{(\beta)}$	$-60,650 + 12.92T$	$1,083 \sim 1,137$
	$4\text{Cu}^{(l)} + \text{S}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S}^{(l)}$	$-49,650 + 5.07T$	$1,127 \sim 2,000$
3	$\text{S}(\text{Rh}) + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow \text{SO}_2^{(g)}$	$-70,845 - 1.71T$	$0 \sim 557$
	$1/2\text{S}_2^{(g)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow \text{SO}_2^{(g)}$	$-86,525 + 17.25T$	$557 \sim 2,000$
4	$6\text{Cu}^{(s)} + \text{SO}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}^{(s)} + \text{Cu}_2\text{S}^{(s)}$	$-25,205 + 20.55T$	$\sim (1,190)$
	$6\text{Cu}^{(l)} + \text{SO}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}^{(l)} + \text{Cu}_2\text{S}^{(l)}$	$-3,560 + 6.72T$	$(1,190) \sim 2,000$
5	$2\text{Cu}_2\text{S}^{(l)} + 3\text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}^{(l)} + 2\text{SO}_2^{(g)}$	$-188,660 + 50.87T$	$(1,000) \sim 2,000$
6	$2\text{H}_2^{(g)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}^{(g)}$	$-118,000 + 26.75T$	$\sim 2,000$
7	$2\text{SO}_2^{(g)} + \text{CH}_4^{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}^{(g)} + \text{CO}_2^{(g)} + \text{S}_2^{(g)}$	$-17,630 - 34.56T$	$(1,000) \sim 2,000$
8	$2\text{C}^{(\beta-G)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{CO}^{(g)}$	$-53,400 - 41.90T$	$\sim 2,000$
9	$\text{C}^{(\beta-G)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow \text{CO}_2^{(g)}$	$-94,200 - 0.20T$	$\sim 2,000$
10	$2\text{SO}_2^{(g)} + 4\text{H}_2^{(g)} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}^{(g)} + \text{S}_2^{(g)}$	$-62,950 + 19.00T$	
11	$2\text{SO}_2^{(g)} + 2\text{CO}^{(g)} \rightarrow \text{CO}_2^{(g)} + 2\text{O}_2^{(g)} + \text{S}_2^{(g)} + \text{O}^{(g)}$	$132,250 + 7.20T$	
12	$2\text{CO}^{(g)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{CO}_2^{(g)}$	$-135,000 + 41.50T$	
13	$\text{Cu}_2\text{O}^{(s)} + \text{H}_2^{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^{(g)} + 2\text{Cu}^{(l)}$	$-12,930 - 6.27T$	$1,083 \sim 1,236$
	$\text{Cu}_2\text{O}^{(l)} + \text{H}_2^{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^{(g)} + 2\text{Cu}^{(l)}$	$-26,370 + 2.66T$	$1,236 \sim 2,000$
14	$\text{C}^{(G)} + 2\text{H}_2^{(g)} \rightarrow \text{CH}_4^{(g)}$	$-21,960 + 26.61T$	$(200) \sim 2,000$
15	$2\text{H}_2^{(g)} + \text{S}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{S}^{(g)}$	$-41,700 + 22.70T$	
16	$3\text{Cu}_2\text{O}^{(l)} + \text{CH}_4^{(g)} \rightarrow 6\text{Cu}^{(l)} + 2\text{H}_2\text{O}^{(g)} + \text{CO}^{(g)}$	$-26,250 - 52.24T$	$1,236 \sim 2,000$
	$3\text{Cu}_2\text{O}^{(s)} + \text{CH}_4^{(g)} \rightarrow 6\text{Cu}^{(l)} + 2\text{H}_2\text{O}^{(g)} + \text{CO}^{(g)}$	$14,070 - 78.98T$	$1,083 \sim 1,236$
17	$\text{Cu}_2\text{O}^{(l)} + \text{CO}^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}^{(l)} + \text{CO}_2^{(g)}$	$-33,930 + 9.43T$	$1,236 \sim 2,000$
	$\text{Cu}_2\text{O}^{(s)} + \text{CO}^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}^{(l)} + \text{CO}_2^{(g)}$	$-20,490 + 0.51T$	$1,086 \sim 1,236$
18	$2\text{Cu}_2\text{S}^{(s)} + \text{CH}_4^{(g)} \rightarrow 4\text{Cu}^{(l)} + 2\text{H}_2\text{S}^{(g)} + \text{C}^{(G)}$	$40,910 - 16.83T$	$1,086 \sim 1,127$
	$2\text{Cu}_2\text{S}^{(l)} + \text{CH}_4^{(g)} \rightarrow 4\text{Cu}^{(l)} + 2\text{H}_2\text{S}^{(g)} + \text{C}^{(G)}$	$29,910 - 8.98T$	$1,127 \sim 2,000$
19	$\text{Cu}_2\text{S}^{(s)} + \text{H}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}^{(l)} + \text{H}_2\text{S}^{(g)}$	$9,475 + 4.89T$	$1,080 \sim 1,127$
	$\text{Cu}_2\text{S}^{(l)} + \text{H}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}^{(l)} + \text{H}_2\text{S}^{(g)}$	$3,975 + 9.31T$	$1,127 \sim 2,000$
20	$\text{Cu}_2\text{S}^{(s)} + 2\text{CO}^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}^{(l)} + \text{SO}_2^{(g)} + 2\text{C}^{(G)}$	$-2,800 + 52.69T$	$1,080 \sim 1,127$
	$\text{Cu}_2\text{S}^{(l)} + 2\text{CO}^{(g)} \rightarrow 2\text{Cu}^{(l)} + \text{SO}_2^{(g)} + 2\text{C}^{(G)}$	$-8,300 + 57.11T$	$1,127 \sim 2,000$
21	$\text{Zn}^{(l)} \rightarrow \text{Zn}^{(g)}$	$28,000 - 25.80T$	$420 \sim 910$
22	$2\text{Zn}^{(s)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{ZnO}^{(s)}$	$-165,000 + 44.00T$	~ 420
	$2\text{Zn}^{(l)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{ZnO}^{(l)}$	$-175,000 + 58.50T$	$420 \sim 920$
	$2\text{Zn}^{(g)} + \text{O}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{ZnO}^{(g)}$	$-195,500 + 75.50T$	$920 \sim 1,300$
23	$2\text{Zn}^{(g)} + \text{S}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{ZnS}^{(s)}$	$-119,800 + 43.10T$	~ 910
	$2\text{Zn}^{(l)} + \text{S}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{ZnS}^{(l)}$	$-188,500 + 101.00T$	$910 \sim 1,300$
	$2\text{Zn}^{(g)} + \text{S}_2^{(g)} \rightarrow 2\text{ZnS}^{(g)}$		
24	$\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$	$-135,800 + 42.40T$	
25	$\text{Sn} + \text{S}(\text{Rh}) \rightarrow \text{SnS}$	恒温, 恒圧反応熱 $\Delta H_{18} = -22,700 \pm 1,000$	$18^\circ\text{C}, 1\text{ atm}$
26	$\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO}_2$	$\Delta H_{18} = -63,700 \pm 130$	$18^\circ\text{C}, 1\text{ atm}$
27	$\text{Pb}^{(s)} + \text{S}^{(g)} \rightarrow \text{PbS}^{(s)}$	$-72,000 + 33.6T$	~ 320
	$\text{Pb}^{(l)} + \text{S}^{(g)} \rightarrow \text{PbS}^{(l)}$	$-75,500 + 40.0T$	$320 \sim 1,100$
28	$2/5\text{P}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2/5\text{P}_2\text{O}_5$	$-150,500 + 50.7T$	

$$P_{\text{S}_2} = 1.17 \times 10^{-6}$$

$$P_{\text{O}_2} = 2.6 \times 10^{-5}$$

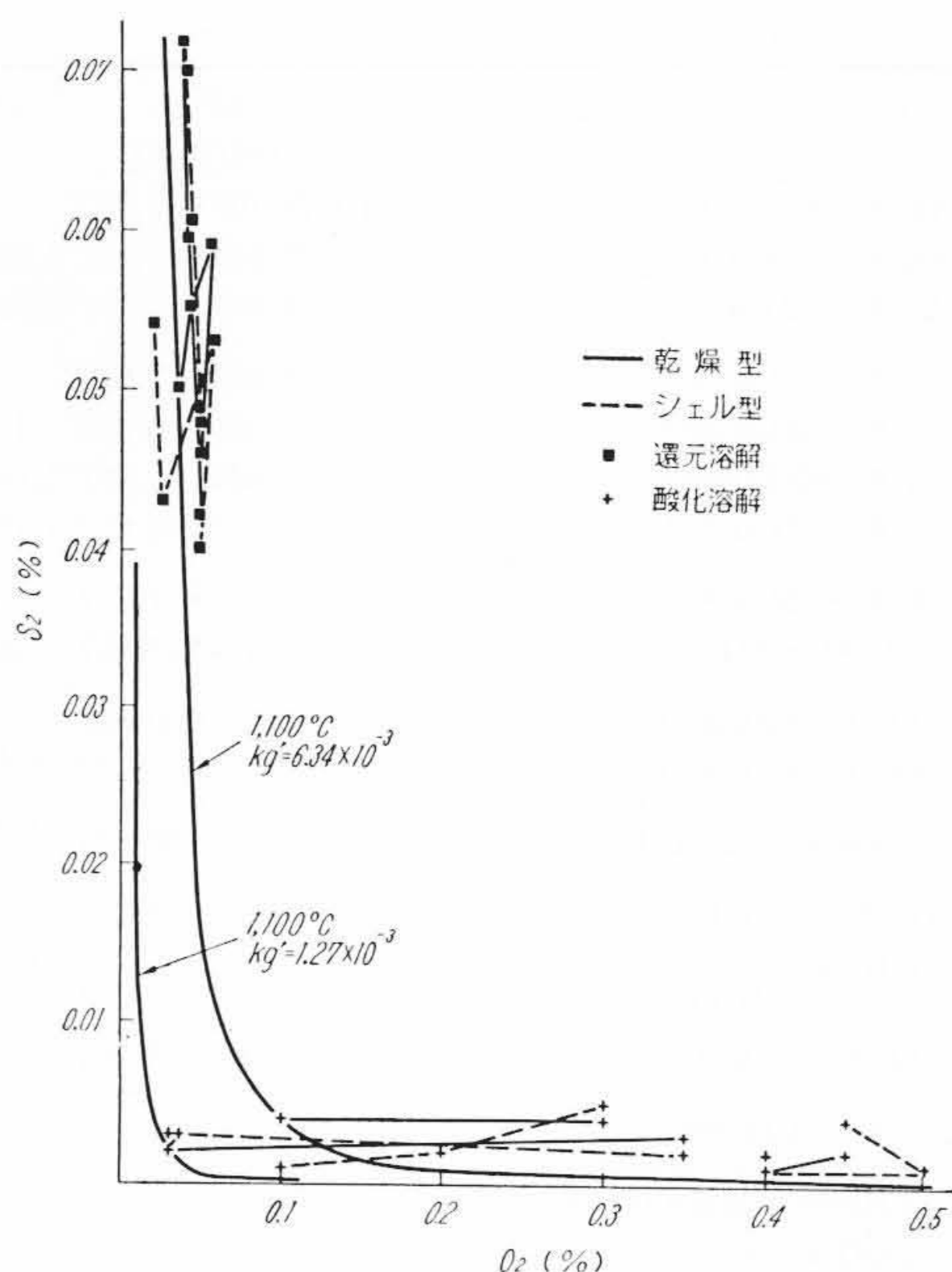
が得られる。また $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$ 系状態図において銅側飽和融液と, これに対して平衡する硫化物とは, 同一の硫黄蒸気圧を有すると考える。酸素も同様に $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ 系状態図を基とすれば, $1,100^\circ\text{C}$ における飽和融液は, $\text{Cu}_2\text{S} = 8\%$ ($[\text{S}] = 1.6\%$), $\text{Cu}_2\text{O} = 4.8\%$ ($[\text{O}] = 5.3\%$) となる。これらを用いて恒数 K_S , K_O を計算すると,

$$K_S = 1.83 \times 10^{-8} \quad K'_S = 4.57 \times 10^{-7}$$

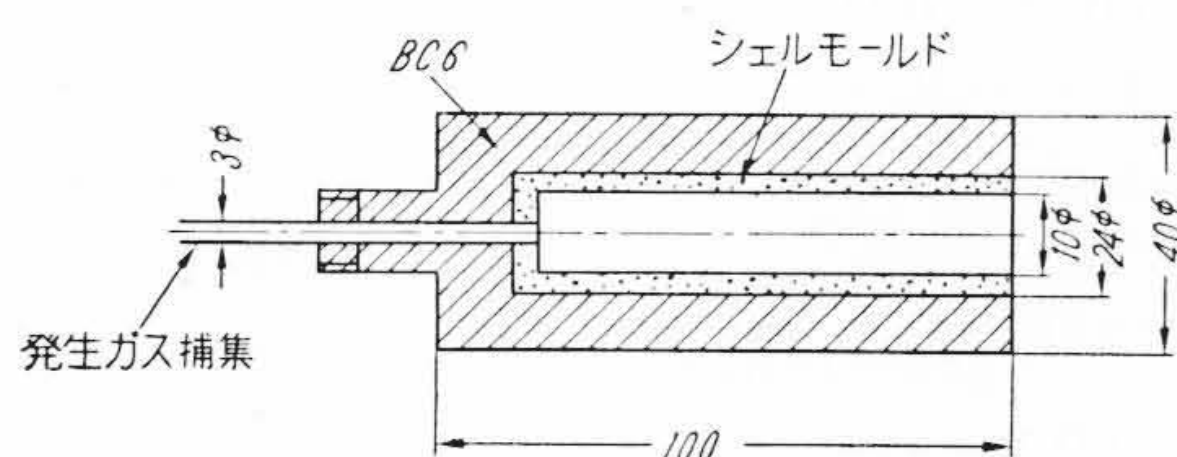
$$K_O = 1.12 \times 10^{-6} \quad K'_O = 1.40 \times 10^{-4}$$

となる。また (6) 式における ΔF_T^0 は,

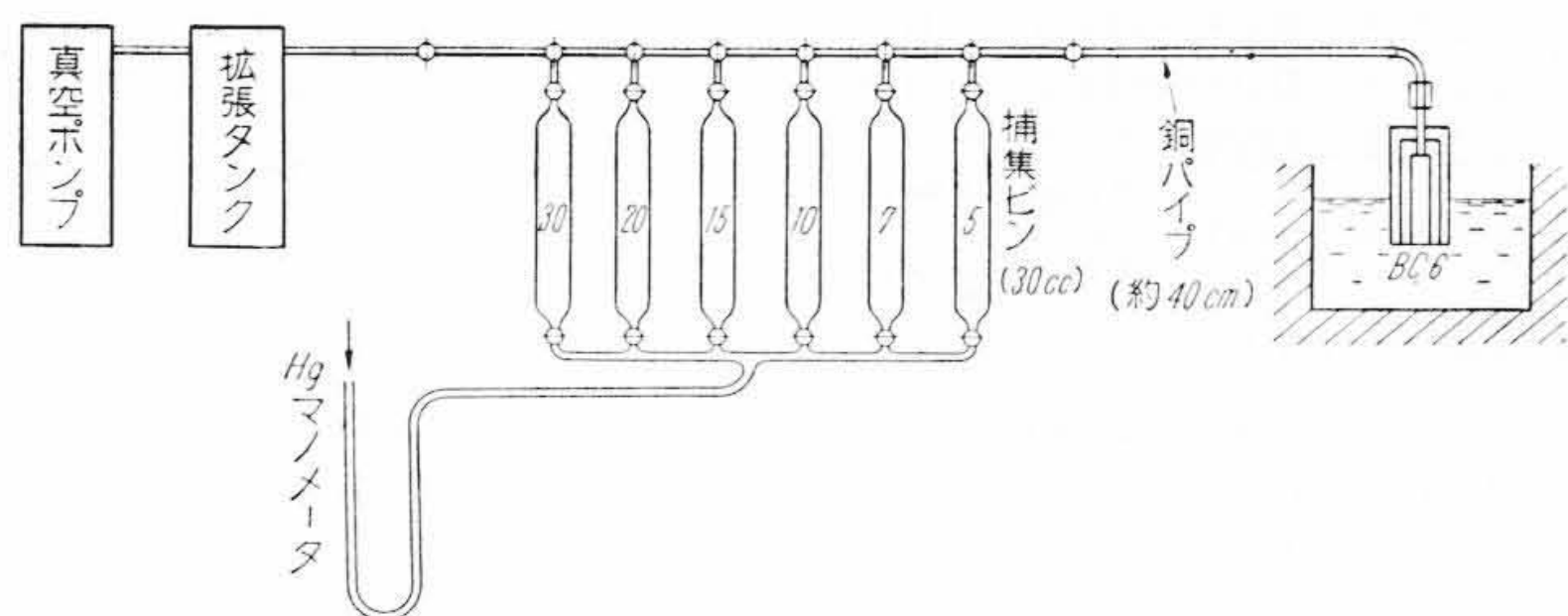
$$\Delta F_T^0 = -86,525 + 17.25T$$



第3図 溶銅中の酸素と硫黄の関係



第4図 ガス発生容器



第5図 発生ガス捕集装置

$$\Delta F = -RT \log K_A$$

より 1,100°C において, $K_A = 2.64 \times 10^9$ を得る。

これらの値を(7), (7)' 式に代入してみると, 発生する SO_2 ガス分圧が1気圧のとき,

$$K_g = 2.51 \quad K_g' = 0.00634$$

となる。

同様にして, 1気圧のもとではつぎのようになる。

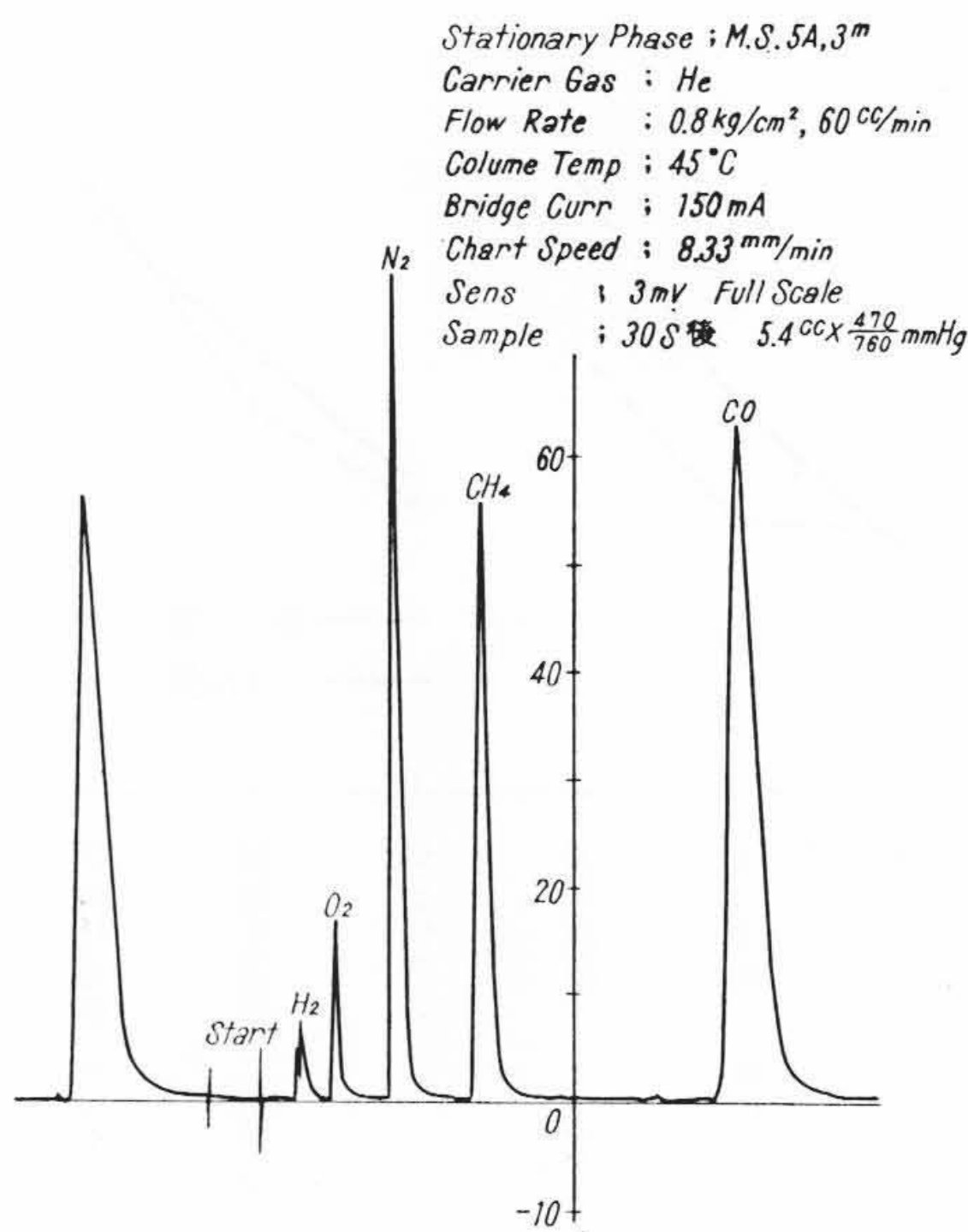
1,200°C では,

$$K_g' = 0.0186$$

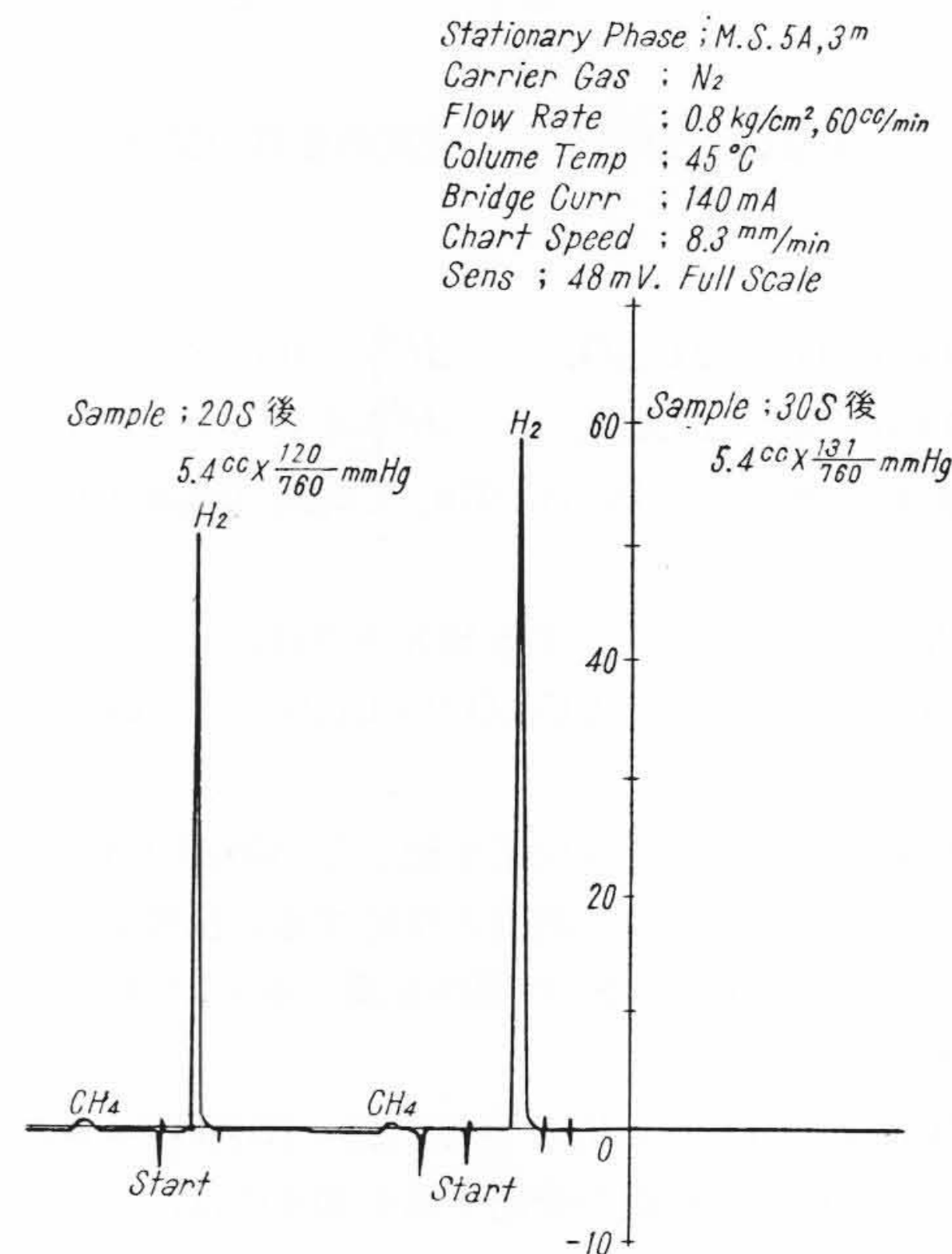
1,400°C では,

$$K_g' = 0.0726$$

これによって溶湯中における硫黄含量の平方根と, 酸素含量の積がこれらの値を超過すれば, SO_2 ガスをつくって放出されることになる。 SO_2 1気圧と考えたのは, 気ほうをつくって溶湯から脱出するために必要なのであるが, しかし溶湯の層がはなはだ薄いか, あるいはかくはん作用が十分な場合には, もっと低くてよいわけで, 普通は0.2~1気圧の間と考えられている⁽¹⁾。いま 1,100°C にて SO_2



第6図 He による分析結果



第7図 N_2 による分析結果

ガスの分圧を 0.2 気圧として計算すれば,

$$K_g' = 0.00127$$

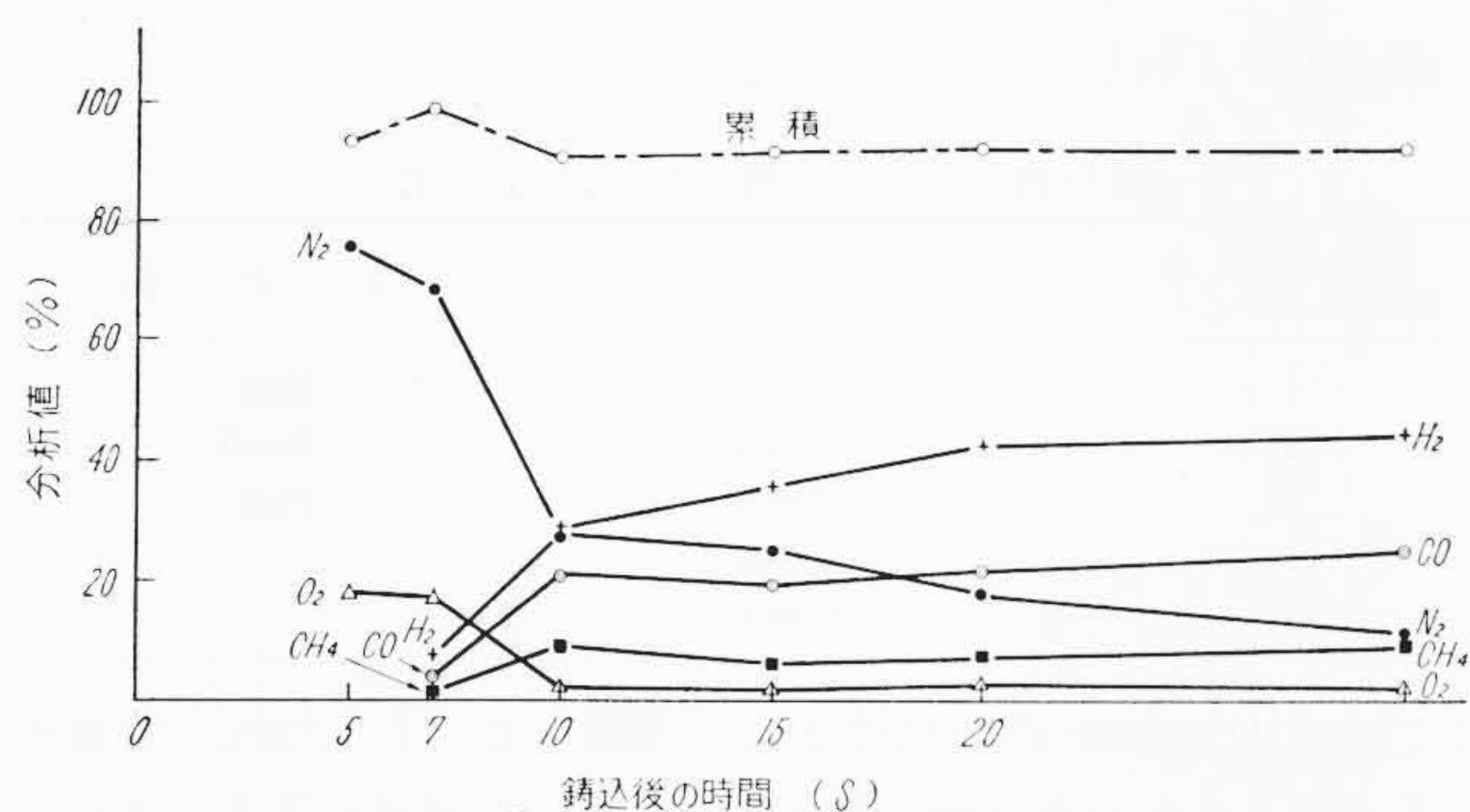
を得る。

これらの関係を第3図の曲線で示した。実際に前述の実験により得た第2表の分析値を, この図に示すと, 良くこれらの理論値と一致することが明らかである。

4. シェルモールド発生ガス分析

シェルモールドに熔融金属を鋳込んだ場合, 鋳型の結合剤であるフェノールレジンが急速に加熱されて熱分解を起こす。この発生ガスの組成について, 小林氏らは鋼を用いて測定した値を報告されているが⁽⁴⁾, 日立製作所多賀工場のシェルモールドについて銅合金を鋳込んだ場合にいかなる結果を生ずるかを知らるため, 次のようなガス分析を行なった。

すなわち, 材料には自家製レジン・コーテッドサンド(3.5% レンジ配合)を使用し, ガス発生装置として第4図に示した容器を使用した。



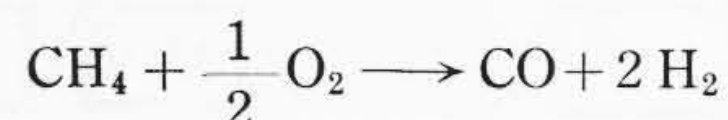
第8図 鑄込後の時間と発生ガス組成成分の関係

この容器の内面に、金型(材質: BC 6) 温度 230°C ・セッティングタイム 15 秒・キュアタイム 60 秒・炉内温度 350°C の条件で、シェル厚を約 7 mm にコーテッドサンドを焼成した。焼成した容器は、第 5 図に示す捕集装置にセットし、ガラス製捕集ビン (30 cc) 中を 2 mmHg まで減圧したところで発生容器の下部から 30~40 mm 高さまで溶湯中 (BC 6) に急速に浸漬し、直後より所定時間に従ってコックを開き発生ガスを各捕集ビン中に常圧になるまで採取した。

ガス分析は、ガスクロマトグラフィー (日立, KGL-2 形) によって行なった。最初 O_2 , N_2 , CH_4 , CO を分析するためにキャリアガスとして He を使用し、次にキャリアガスを N_2 に変えて H_2 の分析を行なった。結果はグラフに現われたピークの位置によって定性分析をし、ピークの高さを測定し、検量線を利用して各組成の分圧を求め、これによって各成分の混合割合 (%) を求めた。分析結果の一部を第 6, 7 図に示す。

各成分の鑄込み後の経過時間に対する影響を第 8 図に示す。すなわち、5 秒後には N_2 と O_2 のみで空気のみが存在していることを示している。その後 N_2 , O_2 は急激に減少し、特に N_2 の減少量と発生ガスとは反比例的關係にあり、 N_2 の減少量から発生ガス量の傾向を知ることができると思われる。7 秒以後からは H_2 , CO , CH_4 が増加し、これから発生ガスは、 H_2 , CO , CH_4 と考えられる。

発生ガスの組成としては、 H_2 が大部分で、つぎに CO , CH_4 の順である。 CH_4 が割合に少ないが、これは



なる反応が起こることを考えれば、当然シェルモールドを急速に加熱した場合には CH_4 が多く、徐熱の場合には H_2 が多くなるものであろう⁽⁴⁾。

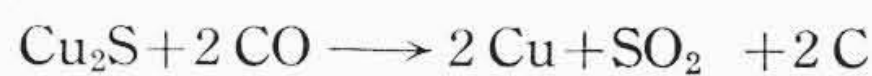
5. 溶湯とシェルモールドの反応

このような発生ガス (H_2 , CO , CH_4) は、第 1 表に示したように、銅合金と非常に反応しやすく、溶湯が鑄型内において凝固する間に、これらのガスと反応することは明らかである。たとえば筆者らの行なった鑄型内の凝固時間の測定結果では、拡張力試験片鑄型 (シェルモールド, JIS. 4 号) 内において、肉厚 20 φ の平行部分の冷却速度は BC-6 溶湯を、 $1,120^{\circ}\text{C}$ で鑄込んだ場合、鑄込み後約 7 秒で凝固点に達し、約 15 秒後に凝固終了点に達することが明らかとなっている。

ここでは、溶湯中に存在する酸化物 (Cu_2O) や硫化物 (Cu_2S) およびこれらが凝固中に反応して生ずる SO_2 と、シェルモールドの発生ガス (H_2 , CO , CH_4) との間の反応について二、三の考察を行なった。

5.1 Cu_2S と発生ガスの反応

反応式



これらの標準生成自由エネルギーは、 $1,000 \sim 1,400^{\circ}\text{C}$ で、すべて $\Delta F_T^0 > 0$ であるゆえ、上式の反応はすべて逆反応をすることがわかる。したがって溶湯中の Cu_2S とシェルモールドの発生ガスとの反応はないと考えてよい。

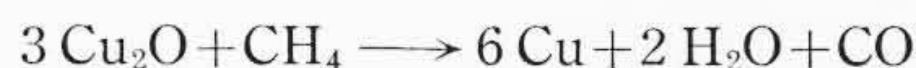
5.2 Cu_2O と発生ガスの反応

第 1 表により溶湯の凝固点付近の標準生成自由エネルギーを計算すると、第 4 表のとおりである。

第 4 表 標準生成自由エネルギー (cal/g・mol)

反 応	ΔF_{1273}^0	ΔF_{1373}^0	ΔF_{1473}^0
$3 \text{Cu}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow 6 \text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	-86,400	-94,400	-103,200
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	-20,900	-21,500	-22,400
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{CO}_2$	-19,800	-19,700	-20,000

これらはすべて $\Delta F_T^0 < 0$ であり、特に CH_4 による反応は、温度が高いほど進行しやすいことを示している。たとえば $1,000^{\circ}\text{C}$ において



なる反応によって発生するガス (H_2O , CO) が 1 気圧になれば、鑄物に気孔ができる原因と考えられる。この発生するガスが 1 気圧になるためには、 CH_4 の分圧は次の計算によってほぼ知ることができる。

$$\Delta F_{1273}^0 = -86,400 \text{ (cal/g・mol)}$$

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CH}_4}}$$

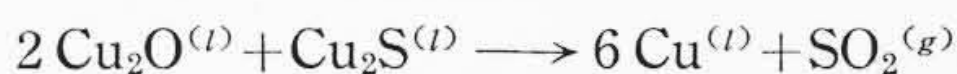
$$\log K = -\frac{\Delta F}{R \cdot T}$$

の関係から、 $P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{CO}} = 1$ とおけば、

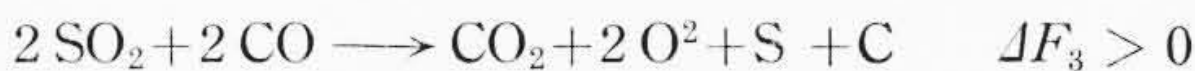
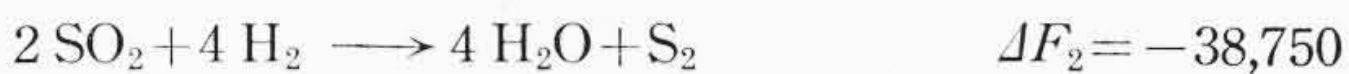
$$P_{\text{CH}_4} = \frac{1}{K} = 1.41 \times 10^{-15} \text{ (atm)}$$

となる。実際に発生するガスが 1 気圧の場合は $P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} < 1$ であるゆえ、 $1.41 \times 10^{-15} \text{ atm}$ 以下の CH_4 が溶湯中に存在することによって気孔を生ずる原因になるものと考えられる。

5.3 SO_2 と発生ガスの反応



上式の反応は、溶湯が凝固中に進行し $\text{SO}_2^{(g)}$ の分圧が上昇し、1 気圧以上となって気孔を発生しようとする。さらにこの分圧が 1 気圧以下の状態でも鑄型の発生ガスと反応すれば、その生成気体の圧力が 1 気圧以上に達することがあり、したがって気孔を生ずることも考えられる。すなわちシェルモールドの発生ガスとの反応式としては、 $1,000^{\circ}\text{C}$ において、



であり、 CH_4 の反応が著しいことがわかる。ただし CO は SO_2 とは反応しないことも明らかである。

いま、 SO_2 と CH_4 および H_2 について次式が考えられる。



$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2$$

$$= -80,580 - 15.56 T \text{ (} 1,000^{\circ}\text{C 付近において)}$$

したがって、この反応の $1,100^{\circ}\text{C}$ における平衡恒数 K を求めると、

$$\Delta F_{1373}^0 = -101,940 \text{ (cal/g・mol)} = -RT \log K$$

ゆえに、

$$K=1.76\times10^{16} \quad (\text{atm})$$

となる。ここで

$$K=\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^6\cdot P_{\text{S}_2}^2\cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{SO}_2}^4\cdot P_{\text{CH}_4}\cdot P_{\text{H}_2}^4}$$

なる関係において、溶湯中の SO₂ の分圧は前述のとおり、1,100℃においては、0.00634 であり、またシェルモールドの発生ガスがすべて溶湯と反応したと仮定し、その分圧をそれぞれ $P_{\text{CH}_4}=0.3$, $P_{\text{H}_2}=0.3$ であったとすれば、これらの値を上式に代入して、

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^6\cdot P_{\text{S}_2}^2\cdot P_{\text{CO}_2}=7.26\times10^4 \quad (\text{atm})$$

となる。したがって反応によって発生するガスは、すべて 1 気圧以上の分圧をもつことになる。

また逆に、等圧の P_{CH_4} , P_{H_2} が上式によって反応を起こし $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{S_2} , P_{CO_2} をそれぞれ 1 気圧ずつ発生したと仮定してみれば、

$$P_{\text{CH}_4}\cdot P_{\text{H}_2}^4=\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^6\cdot P_{\text{S}_2}^2\cdot P_{\text{CO}_2}}{K\cdot P_{\text{SO}_2}^4}$$

$$P_{\text{CH}_4}\cdot P_{\text{H}_2}^4=P_A^5$$

なる関係より、

$$P_A=3.20\times10^{-2} \quad (\text{atm})$$

を得る。すなわち 1,100℃ において、溶湯中に CH₄, H₂ が、それぞれ約 0.03 気圧以上あれば、0.00634 気圧の SO₂ と反応して、発生するガス (H₂O, S₂, CO₂) の分圧はそれぞれ 1 気圧以上となることになる。

このように、この反応を起こすことによって発生するガス圧は、著しく大きいことが明らかである。

5.4 溶湯中の酸化物および硫化物について

銅合金の溶湯中には、Zn, Sn, Pb があり、これらは大部分 Cu と固溶体をつくるものであるが、しかし一部はこれらの酸化物または硫化物として存在することも考えられる。第 3 表を用いて、1,000℃における酸化物および硫化物を安定度の大きなものから順に示す

と、第 5 表のとおりである。

第 5 表 化 合 物 の 安 定 度

安定度順位 (大なるものより)	酸 化 物	硫 化 物
1	ZnO	ZnS
2	SnO ₂	Cu ₂ S
3	PbO	PbS
4	Cu ₂ O	
5	CuO	

ここで ZnO および ZnS はほとんど沸騰してしまうため、溶湯中に存在するこれらの化合物 (気体) は、ごく少量であろう。これらの化合物はすべて前述の反応と同様に、溶湯中において、また鋳型と反応を起こすことが考えられるのである。

6. 結 言

以上の考察を要約すれば、次のとおりである。

- (1) シェルモールドの発生ガスは、鋳込み後約 6 秒で、H₂, CH₄, CO を発生する。
- (2) シェルモールドの発生ガスは、溶湯中の硫化物とは反応しないが、酸化物とは非常に反応しやすく、気孔をつくる原因となる。また溶湯中の硫化物と酸化物が、凝固中に反応して発生する 1 気圧以下の SO₂ とも、シェルモールドの発生ガスは反応しやすく、鋳物に気孔をつくる原因になる。
- (3) シェルモールドに注湯する溶湯としては、溶湯中の酸化物および硫化物をできるかぎり少なくすることが最も重要である。

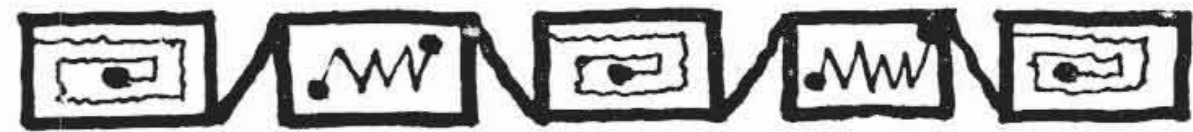
参 考 文 献

- (1) 小川：非鉄製錬の基礎，121 (昭 27，産業図書)
- (2) 沢村：理論鉄冶金学，89 (昭 30，丸善)
- (3) R. W. Ruddle：The Physical Chemistry of Copper Smelting, 151 (1952)
- (4) 小林：S 32 年度 JSMA 研究報告，24 (昭 33，日本シェルモールド協会)



特許 第 401683 号

特 許 の 紹 介



山 崎 勇

マ ン ト ロ リ

カンチレバーが両側にあるアンロードでは、マントロリがたとえば左側から右側のカンチレバーに移動する場合は、後退しながら運転室からグラブパケットを見ることになるので非能率的である。

この発明は前記の欠点を簡単に除いたものである。

駆動スプロケットホイールを回転してチェーンを矢印方向に駆動すれば、トロリおよび運転室はともに右方へ移動する。そしてトロリはストップに当って停止される。止め棒を引っぱって止め穴から抜き出せば運転室は旋回自由となる。さらに駆動スプロケットホイールを回転すれば、トロリは停止したままでスプロケットホイールが回転されるので、運転室が旋回してその向きが変わる。向きの変ったところで止め棒を別の止め穴にはめこめば運転室はトロリに対して固定される。

この発明によれば、簡単に運転室をマントロリのフレームに対して移動および旋回させることにより、常にグラブパケットをマントロリの前進方向に対して前方に位置させることができるので、作業が便利になり能率が向上する。

(富 田)

