

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-382)

論 文

アルミニウムの接着下地処理

安 藤 誠*

Surface Treatments of Aluminium for Adhesive Bonding

by Makoto Andoh

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウムの接着下地処理

安 藤 誠*

Surface Treatments of Aluminium for Adhesive Bonding

by Makoto Andoh

For adhesive bonding, 1050-H24 and 5052-H34 aluminium alloy sheets were treated by the following process; degreasing, caustic soda etching, sulfuric acid anodizing, phosphoric acid anodizing, chemical conversion coating and FPL etching. And then, these sheets were bonded together, using nylon/epoxy powder adhesive (curing condition: 200°C × 10min).

Caustic soda etching, sulfuric acid anodizing and phosphoric acid anodizing exhibited a higher adhesive strength. The lower strength was obtained with degreasing, chemical conversion coating and FPL etching. But primer coating improved the adhesive strength on chemical conversion coating and FPL etching. In the case of sulfuric acid anodizing, the adhesive strength increased at the anodic conditions which enlarged the pore size of anodic oxide film. But, adhesive strength with phosphoric acid anodizing was not influenced by the anodic conditions. These results could be explained by the anchor effect of the adhesive or primer into the pore.

To estimate of the durability of anodic oxide/adhesive bonds, the bonded specimens prepared by sulfuric acid anodizing and phosphoric acid anodizing were placed in a salt spray chamber and a humidity chamber held at 80°C and 95%RH for 30 days, respectively. After the durability tests the adhesive strength was measured. Sulfuric acid anodizing had higher durability than phosphoric acid anodizing in adhesive strength after the environmental exposure tests.

1. 緒 言

アルミニウムの接着継手は、接着剤の進歩とともに航空機、土木建築、自動車、電子部品等さまざまな分野に広がり、利用されている。アルミニウムを接着接合する際、機械的強度、耐久性向上のため、被着体となるアルミニウム表面には種々の前処理がなされている。例えば、航空機部品の場合は、脱脂後均一な薄い酸化皮膜を厳密な管理のもとに生成させ、クリーンルーム内で表面活性が失われないよう直ちにプライマーを塗布している。

このように、アルミニウムの接着下地処理は、被着体の大きさ、用途によって多様である。しかし、その大きさ、用途にかかわらず、基本的な接着下地処理の目的は、接着阻害要因となるアルミニウム界面側のweak boundary layer の除去、接着剤の濡れを良くするための表面の高エネルギー化にある。すなわち、アルミニウム材料の製造工程で生成した、不均一でもろい表面上の自然酸

化皮膜及びその後の工程で付着した汚染物の除去、あるいは積極的に表面を活性化することである。

本報は、1050及び5052板について脱脂、アルカリエッティング、アルマイト、化成処理等の計6種類の下地処理を行い、ナイロン/エポキシ系熱硬化型接着剤を用いた場合の接着強さと、それらの下地適性を、耐久性を含めて評価した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は1050-H24及び5052-H34板、厚さがそれぞれ0.5, 2.0mmのものを用いた。

2.2 試験片形状

接着強さは、180°剥離強さと引張せん断強さの2種類について測定した。

- (1) 180°剥離強さ : 0.5^t × 25^w × 120^lmm
接着長さ : 40mm

* 技術研究所化学研究部

- (2) 引張せん断強さ : $2.0^t \times 25^w \times 100^l$
接着長さ : 12.5mm

2.3 接着下地処理

接着下地処理には、次の6種類の表面処理法を用いた。

- (1) 脱脂 有機溶剤メチルエチルケトン(MEK)を用い、室温で脱脂綿により拭い、自然乾燥した。
- (2) エッチング 中性洗剤(商品名:ディプソールAl#47)3%溶液を用い、温度50°Cで5min間浸漬し、流水で洗浄した。次に、10%水酸化ナトリウム溶液に浴温60°Cで3min間浸漬エッチング処理後水洗、15%硝酸溶液に室温で1min間浸漬し、スマット除去後水洗・乾燥した。
- (3) 硫酸アルマイト 上記エッチング処理後、150g/l硫酸溶液を用い、温度23°C、電流密度1A/dm²で4min間直流電解し、流水で十分水洗後、常温で乾燥した。
- (4) リン酸アルマイト 硫酸アルマイト皮膜と同様に、前記エッチング処理後、120g/lリン酸溶液を用い、温度28°C、電圧20Vで7min間直流電解し、水洗後室温で乾燥した。
- (5) 化成皮膜処理 中性洗剤(ディプソールAl#47)を用い、前項と同じ条件で洗浄後、リン酸クロメート型化成皮膜処理剤アロジン#401(日本ペイント(株))の3%とアロジン#45(同)の0.3%混合溶液に35°Cで45sec間浸漬し、水洗後室温にて乾燥した。生成した皮膜中の全Cr量は、蛍光X線分析法による測定の結果、20~30mg/m²であった。
- (6) FPLエッチング 化成皮膜処理の場合と同様に、中性洗剤(ディプソールAl#47)で洗浄後、30g/l重クロム酸ソーダと300g/l硫酸の混合浴(FPLエッチング浴)に温度50°Cで5min間浸漬し、水洗後室温にて乾燥した。

以上の工程により、処理された供試材は、処理面どうしを合せて保管し、表面処理後2日以内に接着試験に使用した。

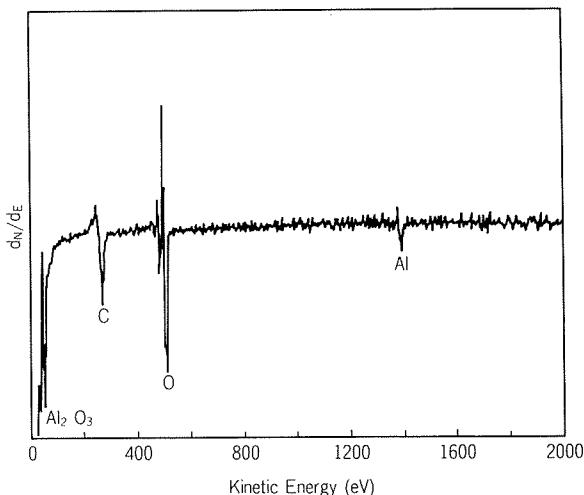


Fig. 1 AES spectrum of outermost layer of 1050-H24 aluminium specimen sheet.

2.4 プライマー処理

前記6種類の接着下地処理材を、エポキシ系プライマーS-10(東亜合成化学工業(株))の原液に常温で浸漬し、熱風循環炉により200°C、10min間加熱処理した。

2.5 接着剤及び接着処理

市販されている熱硬化型粉末状接着剤FS-175P(東亜合成化学工業(株))を用いた。

接着剤の接着後の厚さが100μmになるよう均一に塗布し、ホットプレスにより加熱接着した。硬化は、加圧力10kg/cm²で200°Cに昇温し、10min間保持した。

2.6 耐久性試験

接着下地の耐久性試験として、塩水噴霧(5%塩化ナトリウム溶液、液温35°C)及び恒温恒湿試験(95% R.H., 80°C)にそれぞれ1か月暴露し、水洗乾燥後、180°剥離試験で接着強さを測定した。

2.7 接着強さの測定

(1) 180°剥離強さの測定 東洋精機(株)ストログラフM-50型引張試験機を用い、200mm/minのクロスヘッド速度で剥離し、その時の引裂き荷重を測定した。

(2) 引張せん断強さ 島津オートグラフIS-10T型を用い、10mm/minのクロスヘッド速度で引張り、その破断荷重を測定した。

なお、いずれの測定も室温で実施した。

2.8 表面観察

接着下地処理表面及び皮膜断面の観察には、AES、TEMをそれぞれ用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 素材の表面分析

接着下地処理する前の供試材の表面をAESにより分析した。表面からは、Fig. 1に示すように汚染物によるC,

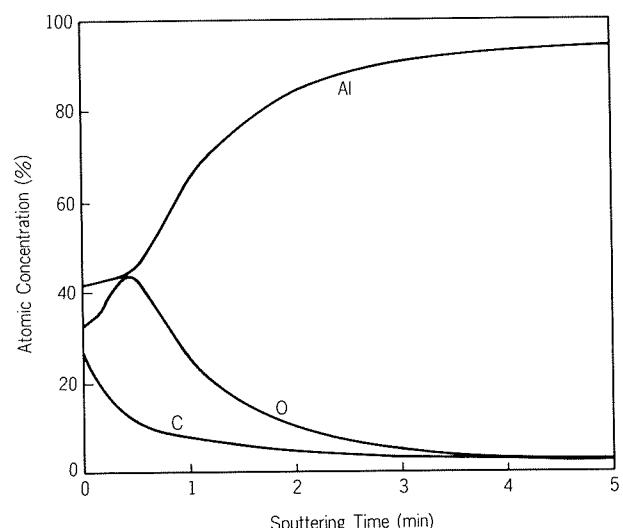


Fig. 2 AES depth profile of 1050-H24 aluminium alloy sheet.

酸化皮膜 Al_2O_3 の成分である O と Al が検出された。また、これらの検出された 3 元素の皮膜深さ方向の分布を Fig. 2 に示す。この酸化皮膜の厚さは、O が半減した位置を皮膜の界面とすると、約 40 Å であった。そして、汚染物は、その最表面に存在していた。なお、AES のアルゴンによるエッティング速度は、ハンター・ホール法¹⁾により求めた皮膜厚さと対応させたところ、40 Å/min であった。

3.2 接着下地処理と接着強さ

6 種類の接着下地処理材に対する 180° 剥離強さの結果を Fig. 3 に、引張せん断強さを Fig. 4 にそれぞれ示す。

接着下地処理が接着強さに及ぼす影響は、180° 剥離試験において顕著に現れた。これら 6 種類の接着下地処理のうち、水酸化ナトリウムエッティング、硫酸アルマイト、りん酸アルマイトは、安定した高い接着強さをもち、その破壊は、接着剤層間で起る凝集破壊であった。一方、他の処理では、界面破壊または凝集破壊が点在する不安定な破壊形態を示し、接着強さも安定しなかった。

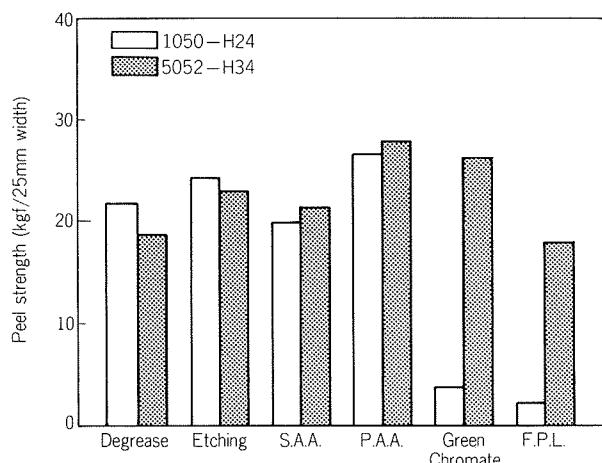


Fig. 3 Effects of surface pretreatments of 1050-H24 and 5052-H34 aluminium alloy sheets on the peel strength.

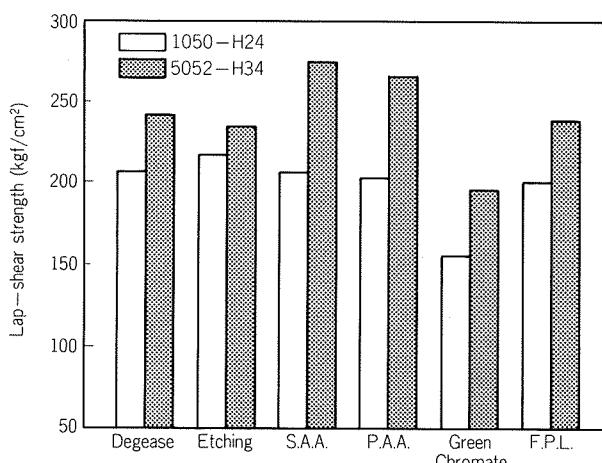


Fig. 4 Effects of surface pretreatments of 1050-H24 and 5052-H34 aluminium alloy sheets on the lap-shear strength.

そこで、これら接着下地処理材の上にプライマーを処理し、180° 剥離強さを測定した。結果を Fig. 5 に示す。

プライマー処理の効果は、化成処理、FPL エッティングに対して著しく、また、硫酸アルマイトにも有効であった。しかし、他の処理においては、その効果が認められなかった。

これらの結果を基にして、接着下地処理と接着強さの関係を下地のアンカー効果の点から考察した。

まず、初期接着強さで安定し、優れた性能を示したりん酸アルマイト皮膜について考える。りん酸アルマイト皮膜の微細孔直径は、硫酸アルマイト皮膜の場合よりも大きいことは既に知られている²⁾。そこで、本実験で用いたりん酸アルマイト皮膜の微細孔を TEM により観察した。

Fig. 6 は、微細孔を観察し易くするため、孔中に Ni を電気的に析出させ、ミクロトームにより皮膜を断面方向に切断し、TEM により観察した写真である。孔は Ni の析出により黒く見え、その直径は 330 Å であり皮膜の厚さは 0.3 μm であった。この直径は、レプリカ法により測定した Keller ら²⁾の値と良く一致した。一方、同様にして測定した硫酸アルマイト皮膜の孔径は 150 Å で

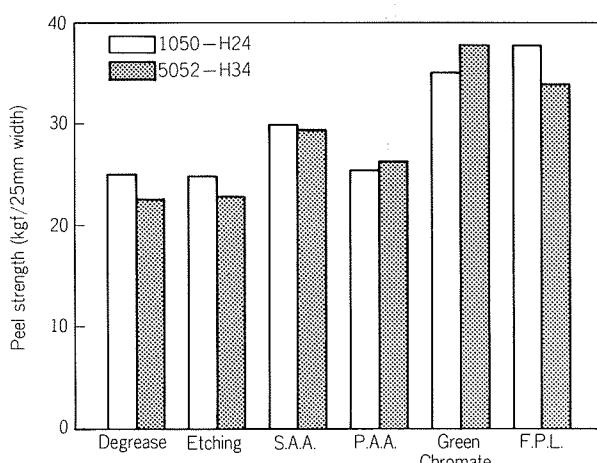


Fig. 5 Effects of the primer coating of 1050-H24 and 5052-H34 aluminium alloy sheets on the peel strength.



Fig. 6 Cross section of oxide film of phosphoric acid anodized (P.A.A.) 1050-H24 aluminium alloy.
(×30,000)

あり、りん酸皮膜の約1/2であった。このように、りん酸アルマイド皮膜は、孔径が大きく、皮膜厚さが薄く、構造的に接着剤が入込み易い形状になっていた。従って、硫酸アルマイド皮膜より、りん酸アルマイド皮膜はアンカーエフエクトが大きく、高い接着強さを示したものと考えられる。

次に、プライマー処理による接着強さの向上を検討した。使用したプライマーは溶液型樹脂であり、粉末状接着剤が溶融した時の粘度 (1×10^5 cps at 200°C) と比較すると、その粘度 (3 ~ 5 cps at 25°C) は十分小さい。従って、孔径の小さい硫酸アルマイド皮膜へは、接着剤より粘度の低いプライマーが入込み易く、アンカーエフエクトを増加させたと考えられる。それに対し、りん酸アルマイド皮膜の場合、孔径が接着剤の侵入に対して十分大きいため、プライマーの効果が現れなかったと推定される。また、プライマー処理の効果が著しかった化成皮膜、FPLエッティングについても、プライマーのアンカーエフエクトが影響しているようである。Venalbeら³⁾は、良好な接着性を示すFPLエッティングの酸化皮膜は、400Å厚さの指状突起構造を持つ薄膜であることを報告している。この皮膜も表面の凹凸を利用して接着性を持たせており、プライマーのアンカーエフエクトが接着強さを向上させたと考えられる。

3.3 アルマイド条件と接着強さ

接着下地としては、被着体表面の汚染物除去後、形態上、表面に凹凸を持つ薄い均一な酸化皮膜が要求される。この条件を満すものは、前項6種類の表面処理の中で、アルマイド皮膜のみ、その形態を電気的にコントロールできる。そこで、その生成条件と接着強さの関係について検討した。

実験は、硫酸アルマイド皮膜については、1及び2A/dm²の定電流密度、25~30°Cの浴温で2~6min間電解した。その結果はFig. 7に示すように180°剥離強さは、電流密度、浴温とは関係がなく、電解時間にのみ依存し電解時

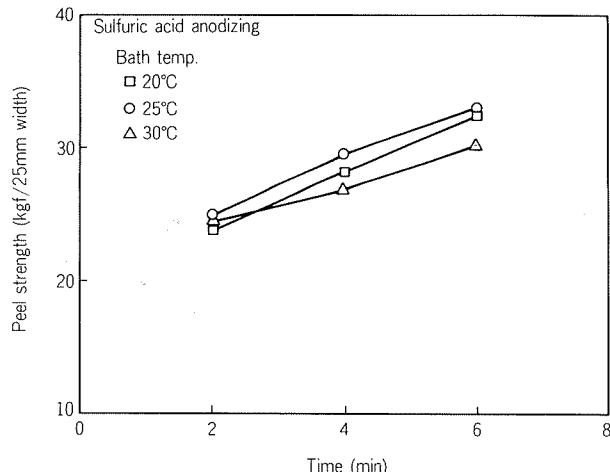


Fig. 7 Effect of anodizing time on the peel strength of 1050-H24 aluminium alloy sheet.

間とともに増加した。

一方、りん酸アルマイドについては、浴温を28°Cに一定として、電解条件、電解時間を変え、180°剥離強さを測定した。結果をTable 1に示すように、この実験範囲内では、電解条件により180°剥離強さは変化しなかった。

これらの結果から、硫酸アルマイド皮膜はその孔径が大きくなる条件⁴⁾に対して接着強さも高くなり、その値はりん酸アルマイド皮膜により得られた接着強さに近づいていることがわかる。従って、接着強さは、アルマイド皮膜の孔径が大きくなるに従い向上し、本実験範囲では孔径が330Åであるりん酸アルマイド皮膜がピーク値であるように考える。これらの現象は、前項のアンカーエフエクトの結果と良く一致する。ただし、アンカーエフエクトについては酸化皮膜の厚さが影響を及ぼすと考えられるので、膜厚と接着強さについての調査が必要である。

3.4 アルマイド処理と耐久性

前項までの結果をもとに、接着強さの大きくなる電解条件により生成したアルマイド皮膜を用いて接着耐久性を調査した。すなわち、硫酸アルマイドでは、2 A/dm²の定電流密度、25°Cの浴温で6 min間電解し、また、りん酸アルマイドでは、20V定電圧、28°Cの浴温で7 min間電解して供試材とした。耐久性試験後の180°剥離強さをFig. 8に示す。

Table 1 Peel strength test data for phosphoric acid anodized conditions

Anodized condition	Peel strength (kgf/25mm width)		
	3 min	5 min	7 min
0.75A/dm ²	29.4	30.5	32.0
1.50 "	31.2	31.6	31.4
20V	30.8	29.1	30.5

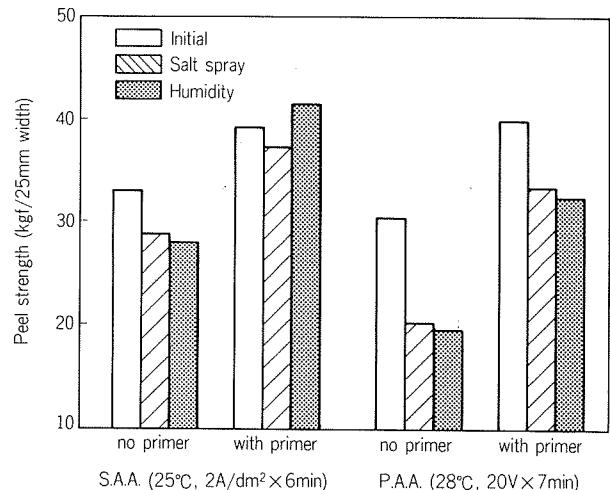


Fig. 8 Effects of surface pretreatments and primer coating on the peel strength after the durability test of 1050-H24 aluminium alloy sheet.

耐久性試験後の180°剥離強さは、硫酸アルマイトの場合、保持率が85%以上あり、プライマー処理した試験片では保持率はほぼ100%を示し優れた耐久性をもつ。それに比較して、りん酸アルマイトでは、接着強さの保持率は64%まで低下し、プライマー処理をしても81%しか得られなかつた。

接着界面の劣化には、水分が関与していることは既に良く知られている^{5,6)}。従って、耐久性には酸化皮膜の水バリヤー性、すなわち、膜厚が大きく影響すると考えられる。耐久性試験に用いた酸化皮膜厚さは、硫酸アルマイトが2μm、りん酸アルマイトが0.3μmと差があった。また、プライマー処理することにより、保持率がそれぞれ約15%向上した。これらのことを考え合せると、接着性は、界面の水バリヤー性を高くすることにより向上させることができると結論づけられる。

4. ま と め

脱脂、エッティング、硫酸アルマイト、りん酸アルマイト、化成処理、FPLエッティングの6種類の表面処理をしたアルミニウム板に熱硬化型粉末状接着剤を塗布し、その接着強さにより下地適性を調査した。

初期接着性は、エッティング、硫酸アルマイト、りん酸アルマイトが優れた性能をもつ。一方、化成皮膜、FPLエッティングは、接着強さが低く、材質によるばらつきもあったが、プライマー処理することにより接着強さは大幅に向上した。良好な接着性を示した硫酸アルマイト皮膜は、皮膜の孔径が大きくなる生成条件で最大の接着強さをもち、りん酸アルマイト皮膜の場合、本実験範囲では変化しなかった。また、そのりん酸アルマイト皮膜を下地として用いた時の接着強さは、硫酸アルマイト皮膜の最大値と同じであった。本実験では、接着強さは下地のアンカー効果に依存し、接着剤、プライマーが入込みやす

い、孔径の大きい酸化皮膜が安定した良い性能を示した。

接着接合部の耐久性は、皮膜厚さの大きい硫酸アルマイトがりん酸アルマイトより優れていた。また、プライマー処理は初期接着性ばかりでなく、耐久性も向上させた。

接着下地処理としてりん酸アルマイトは優れた特性を持つが^{7,8)}、本報では硫酸アルマイトも優れた特性を持つ事が示された。しかし、実際に接着下地処理を選定する際は、接着系に要求される性能、使用されるプライマー、接着剤等の物性、アルミニウム基材の材質等を十分検討した上で決定しなければならない。なお、本報では、アルマイト皮膜の形態から接着強さを考察したが、次の機会にはその化学的特性について調査したいと考えている。

本研究は、昭和57、58年度通商産業省重要技術研究開発費補助金による「省エネルギー型接着剤及び接着加工技術に関する応用研究」の一環として行ったものである。

文 献

- 1) M. S. Hunter and P. Fowle : J. Electrochem. Soc., **101** (1954), 481.
- 2) F. Keller, M. S. Hunter and R. L. Robinson : J. Electrochem. Soc., **100** (1953), 411.
- 3) J. D. Venables, D. K. McNamara, T. S. Sun, B. Ditcheck, J. M. Chen and R. L. Hopping : Appl. Surf. Sci., **12** (1978).
- 4) O. G. Wood, J. P. O'Sullivan : Electrochimica Acta., **15** (1970), 1865.
- 5) D. M. Brewis, J. Comyn and J. L. Tegg : Int. J. Adhesion and Adhesives, (1980), 35.
- 6) D. M. Brewis, J. Comyn, B. C. Cope and A. C. Moloney : Polymer, **21** (1980), 1477.
- 7) Kent K. Knock, Melvin C. Locke : 13th National SAMPE Technical Conference, (1981), 445.
- 8) Daniel B. Arnold, Erick E. Peterson : 13th National SAMPE Technical conference, (1981), 162.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-383)

論文

二元系アルミニウム合金表面のX線光電子分光法
による定量分析

花木和宏*

Quantitative Analysis of Binary Aluminium Alloy Surface
by X-ray Photoelectron Spectroscopy

by Kazuhiro Hanaki

住友軽金属工業株式会社技術研究所

二元系アルミニウム合金表面のX線光電子分光法による定量分析

花木和宏*

Quantitative Analysis of Binary Aluminium Alloy Surface by X-ray Photoelectron Spectroscopy

by Kazuhiro Hanaki

Using the XPS technique, the compositions of binary aluminium alloy surface which sputtered with argon ion were studied.

- (1) Photoelectron intensity ratios between alloy elements and aluminium showed a linear relation with the bulk concentration ratio.
- (2) The experimental calibration curve for Al-Si binary alloy agreed with the theoretical. But the significant deviations were obtained as for Al-Mg and Al-Mn binary alloys. In later cases it was necessary to consider the spectrometer function for the theoretical treatment.
- (3) Quantitative analysis using the atomic sensitivity factor was sufficient to know the order of the concentration of elements. The application of this method brought the useful quantitative informations to the compositions of aluminium alloy surface.

1. 緒 言

X線光電子分光法（以下、XPS**と略す）は、固体に軟X線を照射して発生した光電子のエネルギー分析を行って、元素の種類、存在量及び電子の結合エネルギーに関する情報（化学結合状態の解析）を得ることができる手法である。また、用いる光電子の固体表面からの脱出深さが、数Åから数十Åであることから、固体の最表面の情報が得られる。XPSにおける定量分析については、標準試料を用いる検量線法、モデル化した理論式を用いる方法及び一定の実験条件で相対的な感度係数を求める方法などのアプローチが提案されている^{1~6)}。表面分析においては、内部組成と表面組成を比較する場合が多く、定量分析精度は結果の解釈に重要な意味を持つ。しかし、アルミニウム合金について、XPSの定量分析精度を調べた報告は殆ど見受けられない。

そこで本報では、Al-X系二元合金を用いて実験的に求めた検量線と簡易理論式を用いた方法及び原子感度係数法による検量線を検討し、標準試料を用いない方法の

定量分析精度を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、蛍光X線分析用に製作したAl-Mg, Al-Si, Al-Mn系合金標準試料を用いた。試料は、表面を仕上げ羽布研磨し、アセトン及びエチルアルコールでそれぞれ10min超音波洗浄後、実験装置内に導入して測定に供した。

2.2 実験装置及び光電子強度の測定

実験に用いたXPS装置は、Perkin-Elmer Corp. 製 MODEL 560 ESCA/SAM である。

供試材は測定前にAr⁺イオンスパッタリングを加速電圧3kV、エミッション電流20mA、Arガス分圧1.0~1.4×10⁻⁷Torr、イオンビームラスター 7mm×7mmの条件で7~10hr行い、表面の汚染及び酸化皮膜を除去した。

光電子スペクトル測定条件をTable 1に示す。測定中の分析装置内の真空度は1.0~2.0×10⁻⁹Torrであった。光電子強度は、Table 1に示す二点間の直線ベースラインを使用したピーク面積強度で評価した。

* 技術研究所化学研究部

** X-ray Photoelectron Spectroscopy

Table 1 Measurement conditions.

Instrument	PHI MODEL 560 ESCA/SAM			
Energy analyzer	Double pass cylindrical mirror type			
Multiplier voltage	2200 V			
Aperature	1st-L, 2nd-L			
Pass energy	25 eV			
X-ray	Mg K α (15kV-20mA) Al K α (15kV-20mA)			
Photoelectron line	Al 2p	Mg 1s	Si 2p	Mn 2p $^{3/2}$
Upper limit ⁽¹⁾ (eV)	85	1315	110	655
Range (eV)	20	20	20	20
Energy scan (eV/step)	0.1	0.1	0.1	0.1
Energy scan rate (ms/step)	100	100	100	100
Sweeps	10	10	20	20
Cycles	5	5	5	5
Base line for peak area measurement ⁽¹⁾ (eV)	78	1310	101	644
	70	1300	97	636

⁽¹⁾ Binding energy scale

3. 実験結果及び考察

3.1 実験結果

供試材のバルクの化学分析値より算出した原子濃度と光電子強度の測定結果を Table 2 に示す。

Fig. 1 に Al-Mg 合金の Mg 1s スペクトルを示す。Al-Mg 合金においては、Mg 2s は Al 2p のエネルギーロス線と重なり、また、Mg 2p は測定強度が弱く、1.14 及び 4.41 at% ではほとんど検出されなかったため、Mg 1s を測定対象とした。Fig. 2 に Al-Si 合金の Si 2p スペクトルを示す。Al-Si 合金では、Si 2s が Al 2s のエネルギーロス線と重なるため、Si 2p を測定対象とした。Fig. 3 に Al-Mn 合金の Mn 2p $^{3/2}$ スペクトルを示す。0.14 at% Mn では、Mn 2p $^{1/2}$ 線がほとんど検出されなかった。

本実験における試験材は、2.2 項で述べた前処理を行っており、以下のことを仮定している。すなわち、

- (1) Ar $^+$ イオンスパッタリングによる選択スパッタリングはない。
- (2) 表面組成と内部組成が同一である。

(3) ミクロ的な偏析は XPS の測定面積 ($\sim 5 \text{ mm}\phi$) よりはるかに小さいオーダでその影響はない。
このように仮定すると、Al-X 系二元合金においては、Fig. 4～Fig. 6 に示すようにバルクの濃度比と光電子強度比の間には、良好な直線関係があることがわかった。これより、(1)式が成立する。

$$\frac{I_X}{I_{\text{Al}}} = K \frac{C_X}{C_{\text{Al}}} = \frac{k_X \cdot C_X}{k_{\text{Al}} \cdot C_{\text{Al}}} \quad \dots \dots (1)$$

ここで、 I は光電子強度、 C は原子濃度、 k は元素固有の定数である。すなわち、

$$I_X = k_X \cdot C_X \quad \dots \dots (2)$$

$$I_{\text{Al}} = k_{\text{Al}} \cdot C_{\text{Al}} \quad \dots \dots (3)$$

しかし、実用的な問題としては、標準試料の製作が困難な元素があり、検量線法をすべての元素に適用することはできない。このため、実際の測定値を使用して理論的または実験的に求められたパラメータとともに分析結果を算出する方法が必要である。

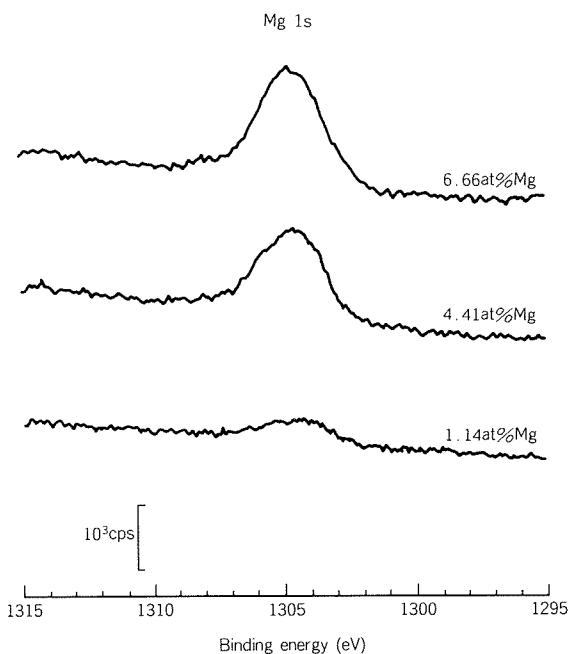


Fig. 1 Mg 1s spectra of Al-Mg binary alloy.

Table 2 Chemical compositions of the alloys and measured photoelectron intensities.

Al-X	C_X (at%)	C_X/C_{Al}	X-ray	Photoelectron intensity (cps · eV)				$I_X/I_{\text{Al} 2p}$
Al-Mg	1.14	0.0116	Al K α	Mg 1s	1.04×10^3	Al 2p	3.57×10^3	0.291
	4.41	0.0461		"	4.26×10^3	"	3.71×10^3	1.148
	6.66	0.0713		"	5.48×10^3	"	3.32×10^3	1.650
Al-Si	1.27	0.0129	Mg K α	Si 2p	1.02×10^2	"	5.37×10^3	0.0190
	3.10	0.0320		"	2.14×10^2	"	4.80×10^3	0.0446
	7.14	0.0769		"	6.07×10^2	"	4.36×10^3	0.1392
Al-Mn	0.14	0.0014	Mg K α	Mn 2p $^{3/2}$	1.37×10^2	"	4.79×10^3	0.0286
	0.40	0.0040		"	6.03×10^2	"	7.00×10^3	0.0861
	0.77	0.0077		"	1.14×10^3	"	6.94×10^3	0.1643

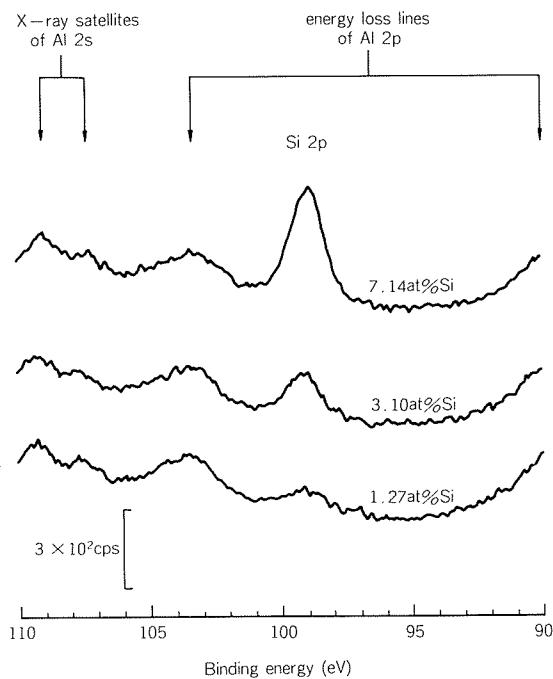


Fig. 2 Si 2p spectra of Al-Si binary alloy.

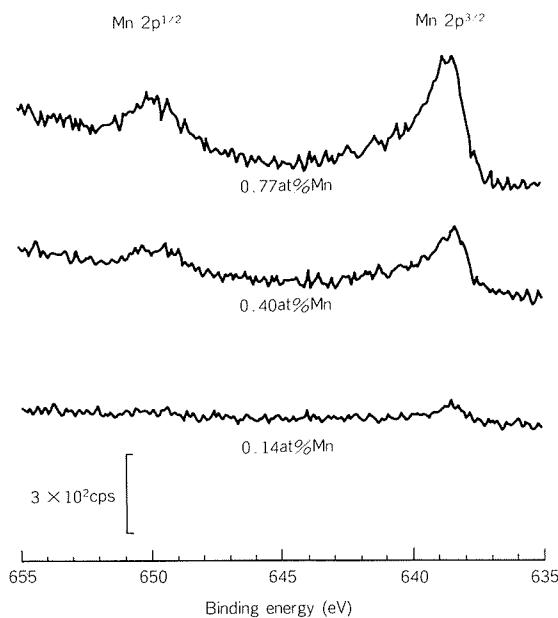


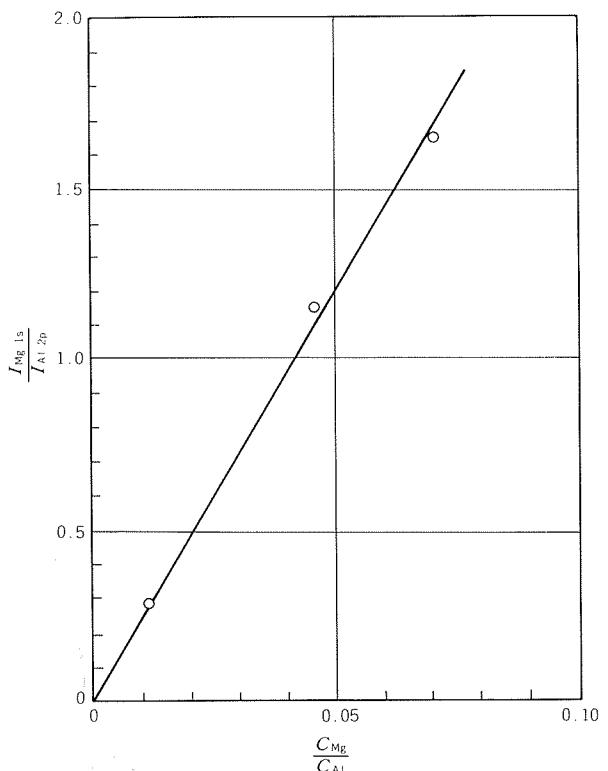
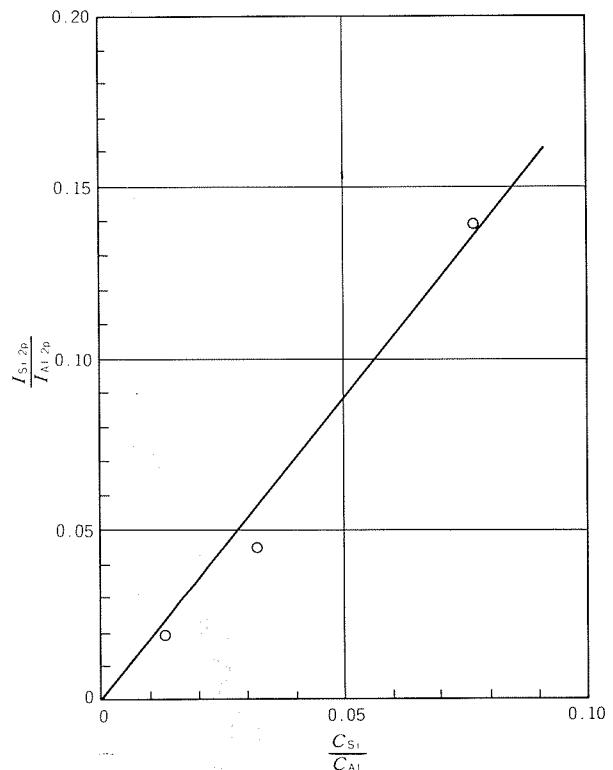
Fig. 3 Mn 2p spectra of Al-Mn binary alloy.

3.2 簡易理論定量法による解析

3.1 項の測定結果をモデル化した理論式と比較した。ここでは、以下の式を用いた²⁾。

$$I_a^l = n_a \cdot \sigma_a^l \cdot \lambda_a^l \cdot S_a^l \cdot k_t \quad \dots \dots (4)$$

ここで、 I_a^l は a 元素の l 裂光電子強度、 n_a は単位体積当たりの a 元素の原子数、 σ_a^l は a 元素の l 裂電子の光イオノ化断面積、 λ_a^l は a 元素の l 裂から出る光電子の平均自由行程、 S_a^l は a 元素の l 裂から出る光電子に対する分析器の装置関数（光電子検出感度の運動エネルギー依存性）、 k_t は定数である。この(4)式は、十分な厚さを持つ均質試料で、その表面の汚染及び X 線の入射角による影響は無

Fig. 4 Relation between the intensity ratio $I_{\text{Mg } 1s}/I_{\text{Al } 2p}$ and the bulk concentration ratio $C_{\text{Mg}}/C_{\text{Al}}$.Fig. 5 Relation between the intensity ratio $I_{\text{Si } 2p}/I_{\text{Al } 2p}$ and the bulk concentration ratio $C_{\text{Si}}/C_{\text{Al}}$.

視できるなどの仮定の下に成立している。ここで、 n_a の代りに原子濃度 C_a を入れることにより

$$I_a^l = C_a \cdot \sigma_a^l \cdot \lambda_a^l \cdot S_a^l \cdot k_t \quad \dots \dots (5)$$

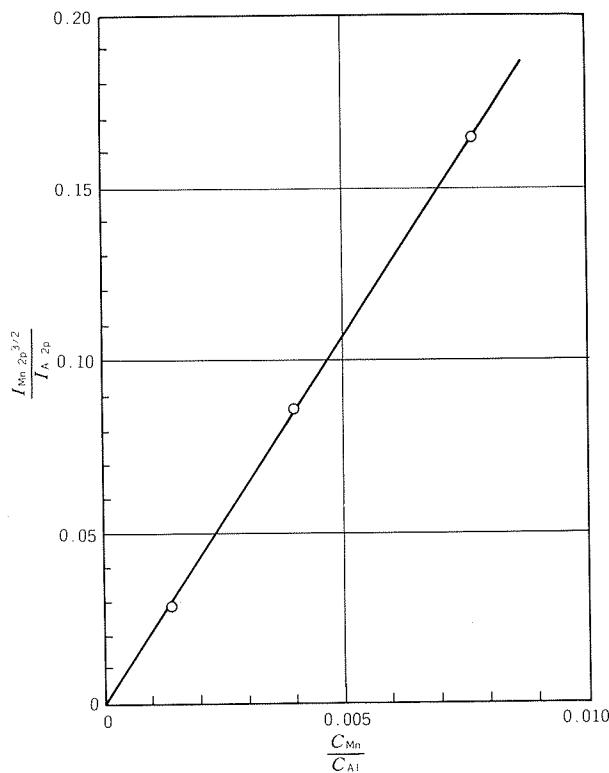


Fig. 6 Relation between the intensity ratio $I_{Mn\ 2p^{3/2}}/I_{Al\ 2p}$ and the bulk concentration ratio C_{Mn}/C_{Al} .

さらに、装置関係を無視すると、

$$I_a^l = C_a \cdot \sigma_a^l \cdot \lambda_a^l \cdot k_t^l \quad \dots(6)$$

となる。

元素 a, b の二元系試料の場合、光電子強度比は、

$$\frac{I_a^l}{I_b^m} = \frac{C_a \cdot \sigma_a^l \cdot \lambda_a^l \cdot k_t^l}{C_b \cdot \sigma_b^m \cdot \lambda_b^m \cdot k_t^m} = \frac{C_a \cdot \sigma_a^l \cdot \lambda_a^l}{C_b \cdot \sigma_b^m \cdot \lambda_b^m} \quad \dots(7)$$

となり、 k_t^l を無視できる。ここで、 σ , λ に理論値を用いると、実験より求めた a, b 二元素の光電子強度比から原子濃度比がわかる。多元素系においても(6)式が成立すると仮定すれば、 I に実測値、 σ , λ に理論値を代入すると $C_a' (C_a \cdot k')$ が求まる。ここで $\sum_{i=1}^n C_i' = 100$ となるように規格化すれば、すべての元素の原子濃度がわかる。

(7)式の妥当性を検討するため、実験による検量線の勾配と理論による検量線の勾配を比較した。(7)式による理論検量線の勾配は次式で求められる。

$$\frac{I_a^l}{I_b^m} = \frac{\sigma_a^l \cdot \lambda_a^l}{\sigma_b^m \cdot \lambda_b^m} \quad \dots(8)$$

ここで、実験による検量線の勾配が(8)式の右辺に一致すれば、(6)式を用いて多元素の分析が可能となる。ここでは、光イオン化断面積 σ には Scotfield により計算された値⁷⁾ を、電子の平均自由行程 λ に対しては Penn の近似式による計算値⁸⁾ もしくは光電子の運動エネルギー E_k の $1/2$ 乗に比例するという簡単な仮定による相対値⁹⁾ を使用した。Table 3 に実験検量線の勾配と理論検量線による勾配の比較結果を示す。Al-Si 合金については、実験値と計算値がほぼ良好な一致を示したが、Al-Mg 合金で

Table 3 The slopes of experimental and theoretical calibration curves.

Al-X	X-ray	K (Experimental)	$\sigma_X \lambda_X / \sigma_{Al} \lambda_{Al}$, (Theoretical)	
			λ : Penn's formula	$\lambda \propto \sqrt{E_k}$
Al-Mg	Al K α	23.7	4.44	7.38
Al-Si	Mg K α	1.74	1.48	1.49
Al-Mn	Mg K α	21.3	9.40	11.3

は計算値が実験値の $1/3 \sim 1/5$ 、Al-Mn 合金では計算値が実験値の $1/2$ 程度であり、測定光電子線間の運動エネルギー差が大きいほど計算値と実験値の差が大きかった。これは、(5)式における装置関数 S'_a を無視したために生じたものと考えられた。藤野ら¹⁰⁾は VG 製の ESCA 装置を用いて、Fe-X 系二元合金についてこの方法を適用し、装置関数を無視しても $3 \sim 23\%$ の差で実験勾配値と計算値が一致したと報告している。これは、本実験に使用した装置とエネルギーアナライザの形式が異なるためと考えられる。¹¹⁾

3.3 原子感度係数法による解析

Wagner によれば、均一な試料に対し、ある特定ピークの単位秒あたりの光電子数 I は次式で表わされる¹⁾。

$$I = n f \sigma A \lambda \phi y T \quad \dots(9)$$

ここで、 n は試料 1 cm^3 中の原子数 (atoms/cm 3)、 f は 1 cm^2 、 1 sec あたりの X 線束 (photons/cm $^2 \cdot \text{sec}$)、 σ は光イオン化断面積 (cm 2 /atom)、 A は光電子が検出される試料の面積 (cm 2)、 λ は試料中の光電子の平均自由行程 (cm)、 ϕ は X 線路と検出電子路の角度に基づく装置配置に依存する角度効率係数、 y は光電過程の効率 (photoelectrons/photon)、 T は試料から放出される光電子の検出効率である。さらに、実際の固体試料には炭化水素の汚染があるため、効率係数 C (炭化水素による減衰因子) を加えて、

$$I = \frac{I}{f \sigma A \lambda \phi y T C} = \frac{I}{S} \quad \dots(10)$$

(10)式の分母を原子感度係数 (Atomic Sensitivity Factor) S と定義する。試料中の二つの元素のピークを考えるならば、

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad \dots(11)$$

である。もし、すべての物質に対して S_1/S_2 がマトリックスの影響を受けないならば、(11)式は、すべての均一な試料に適用できる。従って、ある装置に対して、すべての元素の S 値の相対値がわかれば、(12)式によって原子濃度 C_X を求めることができる。

$$C_X = \frac{n_X}{\sum_{i=1}^n n_i} = \frac{I_X/S_X}{\sum_{i=1}^n I_i/S_i} \quad \dots(12)$$

Wagner らは、二重収束円筒鏡型エネルギーアナライザを用いて、F 1sを基準 ($S_{F\ 1s} = 1.0$) にして各種元素の光

電子線の相対的な S 値を求めていた¹²⁾。Table 4 に本報に用いた S 値を示す。

本定量方法の実用性を検討するため、実験検量線の勾配と原子感度係数法による検量線の勾配 (S_X/S_{Al}) を比較した結果を Table 5 に示す。原子感度係数法による検量線勾配の計算値は実験値とほぼ良好な一致を示した。Table 6 に原子感度係数法を用いた定量分析結果を示す。XPSによる定量分析結果は、Al-Mn 系合金でやや相対誤差が大きい問題はあるが、元素濃度のオーダ把握の意味においては十分な精度であった。Al-Mn 系における差は、 S 値がフッ化物の測定を基準に求められているため、金属状態との化学結合状態の変化による S 値の変動⁴⁾ や測定前に行った Ar イオンスパッタリング時の選択スパッタリングの影響があるかもしれない。当面比較すべき標準試料のない実試料の分析には、この原子感度係数法での解析で十分有用なデータが得られると判断された。

3.4 応用結果

Fig. 7 に Al-4.5%Mg 冷間圧延板 (1 mm^t) の焼鈍後の表面の XPS による深さ方向組成分析結果を示す。この測定は、X 線を AlK α (15kV, 20mA), Ar⁺ イオンスパッタリングは、加速電圧 2 kV, エミッション電流 25mA, Ar ガス分圧 $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-7}$ Torr, イオンビームラスター

Table 4 Atomic sensitivity factor, S .

Photoelectron line	Al 2p	Mg 1s	Si 2p	Mn 2p ^{3/2}
Atomic sensitivity factor (area)	0.17	3.5	0.26	2.6

Table 5 Comparison of the slope of experimental calibration curve and the ratio S_X/S_{Al} .

Al-X	K (Experimental)	S_X/S_{Al}
Al-Mg	23.7	20.6
Al-Si	1.74	1.53
Al-Mn	21.3	15.3

Table 6 Results of quantitative analysis using the atomic sensitivity factors.

Al-X	C_X (at%)	XPS analysis (at%)	Errors (%)
Al-Mg	6.66	7.42	+11.4
	4.41	5.24	+18.8
	1.14	1.38	+21.1
Al-Si	7.14	8.34	+16.8
	3.10	2.83	-8.7
	1.27	1.23	-3.1
Al-Mn	0.77	1.07	+39.0
	0.40	0.56	+40.0
	0.14	0.19	+35.7

7 mm × 7 mm で行った。定量分析には、C 1s, O 1s, Al 2p, Mg 1s の面積強度を用い、原子感度係数法で解析した。ただし、この解析では、酸化物ピークと金属ピークの原子感度係数は近似的に等しいと仮定した。

Al 2p と Mg 2p スペクトルの変化を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。アルミニウムとマグネシウムは、ともに最表面では酸化物ピークを示し、その後イオンスパッタリングの進行に伴い、徐々に金属ピークが増加した。定量分析結果から、表面には酸化マグネシウムを主成分とする酸化層が存在し、合金内部から表面へのマグネシウムの熱拡散が生じていることが明らかになった。

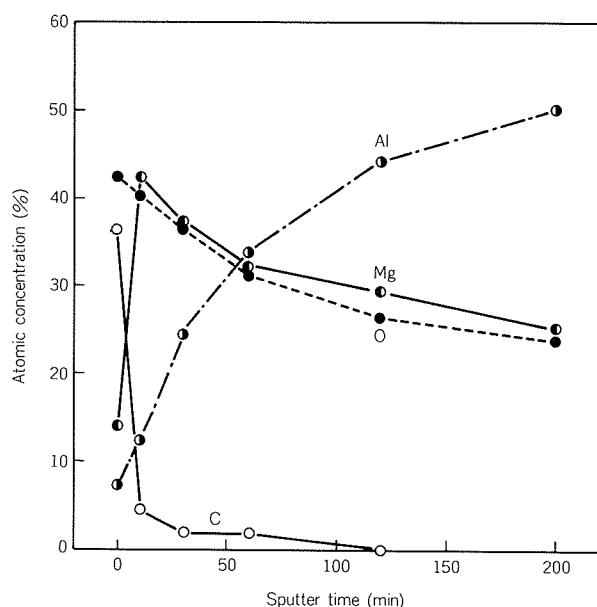


Fig. 7 XPS analysis of annealed Al-4.5%Mg alloy sheet.

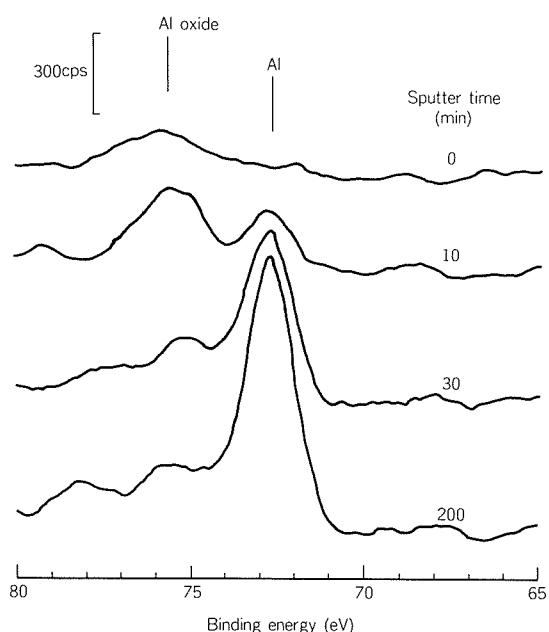


Fig. 8 Al 2p spectra of annealed Al-4.5%Mg alloy sheet.

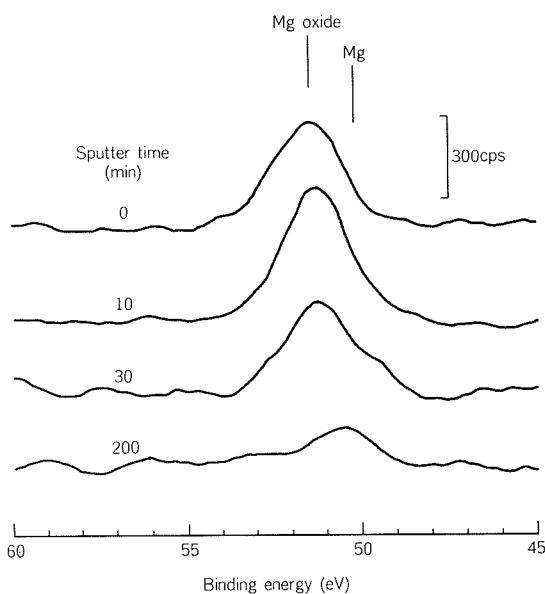


Fig. 9 Mg 2p spectra of annealed Al-4.5%Mg alloy sheet.

4. 結 言

二元系アルミニウム合金を用いてXPSにおける定量方法の分析精度の検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) Arイオンスパッタリングを十分に行った表面における合金成分とアルミニウムの光電子強度比は、バルクの組成比と良好な直線性を示した。
- (2) 実験検量線と理論検量線の勾配は、Al-Si合金ではよく一致したが、Al-Mg及びAl-Mn合金では後者が前者より小さい。この点は装置関数の検討が必要と考えられる。

(3) 原子感度係数を用いた定量分析は、試料中の元素濃度のオーダ把握の意味においては、十分な精度であった。

文 献

- 1) C. D. Wagner : Anal. Chem., **44** (1972), 1050.
- 2) W. J. Carter, G. K. Schweitzer and T. A. Carlson : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **5** (1974), 827.
- 3) C. J. Powell : *Quantitative Surface Analysis of Materials*, ASTM STP643, American Society for Testing and Materials, (1978), 5.
- 4) C. D. Wagner : *Quantitative Surface Analysis of Materials*, ASTM STD643, American Society for Testing and Materials, (1978), 31.
- 5) M. F. Ebel, H. Ebel and K. Hirokawa : Spectrochim. Acta, **37B** (1982), 461.
- 6) M. P. Seah : Analysis, **4** (1982), 125.
- 7) J. H. Scotfield : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **8** (1976), 129.
- 8) D. R. Penn : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **9** (1976), 29.
- 9) M. P. Seah and W. A. Dench : Surf. Interface Anal. **1** (1979), 2.
- 10) 藤野允, 村山順一郎, 薄木智亮 : 住友金属, **32** (1980), 226.
- 11) 日本化学会編 : 化学総説 No.16 電子分光, 学会出版センター, (1972), 26.
- 12) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. M. Moulder and G. E. Muilenberg : *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, (1979), 188.

論 文

復水器管の海生生物汚損に及ぼす諸因子の影響*

永田公二** 須藤久治***
川辺允志**** 勝山一郎*****

The Effects of Some Factors on the Biofouling of
Condenser Tubes

by Koji Nagata, Kyuji Sudo, Atsushi Kawabe
and Ichiro Katsuyama

住友軽金属工業株式会社技術研究所

復水器管の海生生物汚損に及ぼす諸因子の影響*

永田公二** 須藤久治***
川辺允志**** 勝山一郎*****

The Effects of Some Factors on the Biofouling of Condenser Tubes

by Koji Nagata, Kyuji Sudo, Atsushi Kawabe
and Ichiro Katsuyama

Marine biofouling tests of condenser tubes were repeatedly undertaken during July '83 to August '84 to examine the effects of tube materials, surface roughness of titanium tubes, flowing rate and test season in test facility of one-through type installed at Tanagawa Power Station of Kansai Electric Power Co. faced to the south of Osaka Bay. Pressure drop of each tube at a constant quantity of flowing water was intermittently measured and the slime deposited was analysed at the expiration of each run by means of optical microscopic observation and some bacteriologic tests.

The pressure drop changed typically in the following four steps; (1) induction, (2) increase, (3) saturation and (4) sudden fall. These steps were considered to be due to the following formation processes of microbial fouling film because of the fairly good correspondence between the increase in pressure drop and the amount of slime deposition; (1) adsorption and/or attachment of micro-organisms, (2) growth of biofilm, (3) reentrainment of biofilm by fluid shear (4) detachment of biofilm at the metal surface.

Aluminum brass tube was likely to take a long time of the saturation of pressure drop and reach low saturated value, compared with those of titanium and APF tubes. The amount of deposit of aluminum brass tube was 1/2 to 1/10 of those of other tubes. Anti-fouling property of aluminum brass is due to a small amount of copper contained in the slime which dissolved from base metal.

Titanium tube made of smooth surface hoop finished $R_a = 0.05\mu$ by electrolytic-abrasive had not the alleviating effect of the attachment of the slime, comparing with that of usual titanium tube of $R_a = 0.3\mu$.

The maximum ratio of increase in pressure drop of tested tube decreased with the increase in flowing rate, namely 4, 3 and 2 of maximum ratio of increase in pressure drop compared with new tube at the flowing rate of 1, 2 and 3 meter per second, respectively. While, in case the pressure drop was kept at the initial value of new tube, the quantity of flowing water of tested tube reduced by about 30 to 40%. Therefore, there seems to be two problems of condenser due to the attachment of slime in a tube bore, namely, one is the increase in pumping power and another is the decrease in the heat transfer rate.

Observation of optical microscope showed that the organic matters of the slime were mainly composed of filamentous bacteria and bacteria flock regardless of tube material and flowing conditions. Bacteriological examination showed that the most of bacteria were divided into the rod morphology with negative gram stain.

* 腐食防食討論会（昭和59年10月、於・横浜）及び化学工学協会関西支部“伝熱に伴う汚れの発生と洗浄セミナー”（昭和60年6月、於・大阪）にて発表
** 技術研究所金属材料研究部 工学博士

*** 技術研究所金属材料研究部
**** 栗田工業株式会社（左記発表当時：関西電力株式会社）
***** 日本エヌ・ユー・エス株式会社

1. 緒 言

海水を冷却水とする復水器管内面の海生生物汚損には、フジツボ、イガイ等のマクロな生物の付着や閉塞によるものと、ミクロ的な生物が主役を演じる、いわゆるスライムの付着がある。これらの生物付着により管自体に腐食の生じるのは無論のこと、伝熱性能の低下、水頭損失の増加による循環水ポンプ動力の増大等の障害が生じる。マクロ生物の付着や閉塞による復水器管の腐食の発生については既に検討^{1~3)}してきたが、スライム付着による障害は、外面加熱型モデル交換器による伝熱性能測定が行われた⁴⁾程度であって十分でない。近年、冷却海水に対する塩素処理が規制されつつあることと相俟って復水器管内面のスライム付着が関心を集め、工学的及び生物学的見地からの検討が盛んになってきた^{5,6)}。

スライムの復水器管への付着・成長、いわゆる生物汚損は海水水質、温度、流速等の環境因子の影響を強く受けるが、復水器管材質の影響も大きく、チタン管が銅合金管に比べ数倍もスライムが付着しやすいことが確認されている⁷⁾。更に、管表面粗さもスライム付着の初期段階においては付着基盤に影響する因子と考えられるが、これについては検討されていないようである。生物汚損の生じ難い復水器管の下地を形成・制御できれば工学的価値は大きい。その第一段階として復水器管内面へのマクロ及びミクロ生物付着から成長に至る過程、付着物質の種類、及びこれに及ぼす諸因子の影響等を把握する必要がある。

本研究は、海水通水に伴う復水器管内面の生物汚損の状況を水頭損失の変化から把握しようとしたもので、復水器管材質、管内表面粗さ、管内流速、海水通水時期の影響を検討したものである。

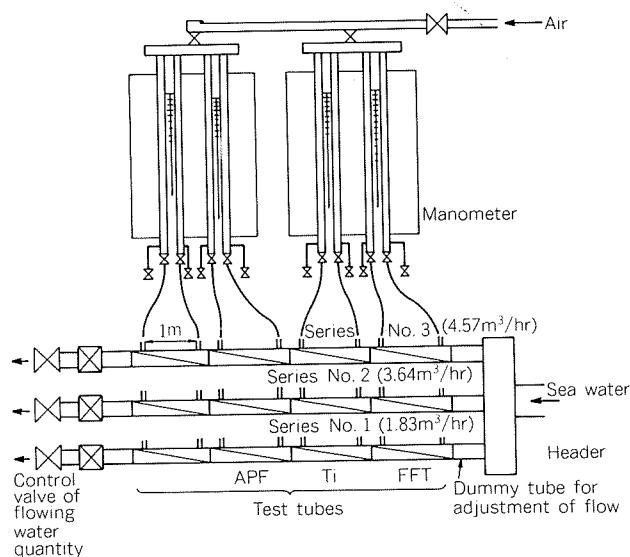


Fig. 1 Diagram of experimental system.

2. 試験方法

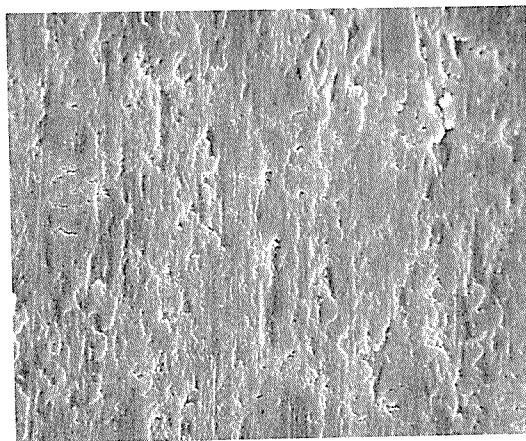
海水通水試験は、関西電力(株)多奈川第二発電所復水器冷却用海水取水口近傍に設置した一通過式海水通水試験装置にて、1983年7月より約1か年にわたって行った。

2.1 装置

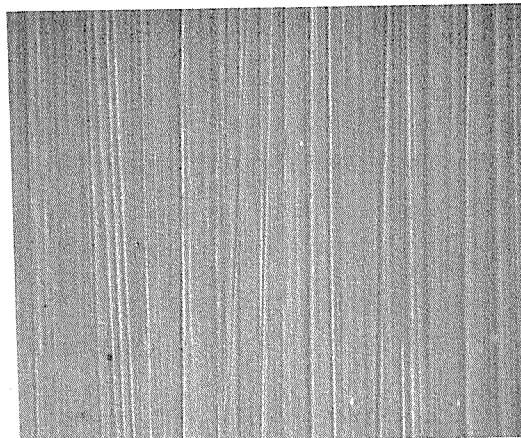
実機復水器冷却海水用として取水した海水の一部を分岐し、Fig. 1に示す通水試験装置のヘッダーに導入し、ヘッダーから設定値に従って三つの系列に分岐させた。各系列とも、長さ1mの助走管の後に、1.2m長さの供試管を4本直列に取付け、その後に流量調整弁を設けた。各供試管には1mの間隔で静圧測定孔を設け、マノメータに導いた。なお、助走管としては、チタン管内面に有機錫を塗布したものを用いた。試験に用いた海水は塩素処理のされてないものである。

2.2 試験条件

供試管としては代表的な復水器管材料であるアルブラック管 (JIS H3300, C6871), 溶接チタン管 (JIS H4631, TTH 35), 内面塗装アルブラック管 (APF) を用いた。チタン管については電解研削法にて平滑な面に仕上げた



A : As mill finished ($R_a = 0.3a$, $R_{max} = 2.5S$)



B (FFT) : As electrolytic-abrasive mirror
($R_a = 0.05a$, $R_{max} = 0.6S$)

Fig. 2 Inner surface of titanium tube. ($\times 1,000$)

フープから造管した溶接管(以後、FFTと称す)を加えた。チタン管の表面を Fig. 2 に示す。チタン管の内面粗さは製造のままの状態で、中心線平均粗さ $R_a = 0.3a$ 、最大高さ $R_{max} = 2.5S$ 、一方、内面研削管は各々 $0.05a$ 、 $0.6S$ であった。管の寸法は外径 1", 肉厚はアルブラック管並びに APF 管が 1.24mm、チタン管は 0.7mm、内面研削チタン管は 0.5mm である。

管内流速は、各系列毎に 1, 2 及び 3 m/sec を目標にしたが、内径が異なるため供試管毎に若干差があり、各系列の設定流量より算出した各供試管の値は Table 1 のようである。

2.3 試験方法

1983年 7月から1984年 8月の約 1か年の間、次の 3 期間にわたって海水を通水した。海水温度は最低 7°C (2 月)、最高 26°C (9月) であった。

第1期(Run 1)：1983年 7月14日～9月12日(60日間)

第2期(Run 2)：1983年 9月13日～12月23日(95日間)

第3期(Run 3)：1984年 1月12日～8月20日(220日間)

この間、定期的に流量を計測し、設定流量として Table 1 に示す初期値を確保するように出口側バルブを微調整した。また、ほぼ 2 週間に水頭損失を測定した。各期間の通水終了後、各管毎に $\phi 26\text{mm}$ の中硬質スponジボールを少量の海水とともに 3 回通過させて洗浄し、管内面付着物を採取した。採取した付着物を 17hr 沈静し、湿体積を求め、これをろ過後、75°C で 24hr 乾燥させて乾燥重量とした。両者の比を見掛け密度とした。

第1期終了後、付着物をスponジボールにて取除いた各供試管を引き続き第2期に供し、第2期終了後も同一操作によって内面を清浄にし第3期に供した。各期の終了時に実施したスponジボール洗浄によって、管内面は外観上新管状態に戻ったものとみなされた。

2.4 生物調査

スponジボールにより内壁に付着した物質を少量の海水とともに洗い出し、これに海水を加え 1ℓ にした。十分に攪拌した状態で 100mℓ 分取し、氷冷下で実験室に搬入した。

JIS K0101(工業用水試験方法)に準じて、全蒸発残留物(MLSS)、強熱減量(MLVSS)を求めた。前者は 105~110°C で 1 hr 乾燥後の重量であり、後者は 600°C で 30

Table 1 Flowing rate of sample tube at each flowing series.

Series No.	Quantity of flowing sea water (m³/hr)	Flowing rate (m/sec)			
		FFT ⁽¹⁾ (φ1" × 0.5)	Ti (φ1" × 0.7)	APF (φ1" × 1.24)	Albrac (φ1" × 1.24)
1	1.83	1.09	1.12	1.23	1.23
2	3.64	2.16	2.23	2.45	2.45
3	4.57	2.71	2.81	3.08	3.08

(1) Titanium tube finished by electrolytic-abrasion.

min 加熱後算出した数値である。

第3期の付着物については全有機物炭素量(TOC)、アデノシン-3リン酸(ATP)を定量した。前者は有機物量の指標となるもので、ベックマン社製 TOC アナライザーで測定した。後者は生物活性度の指標となるもので、パッカード社製ルミノールメータで測定した。

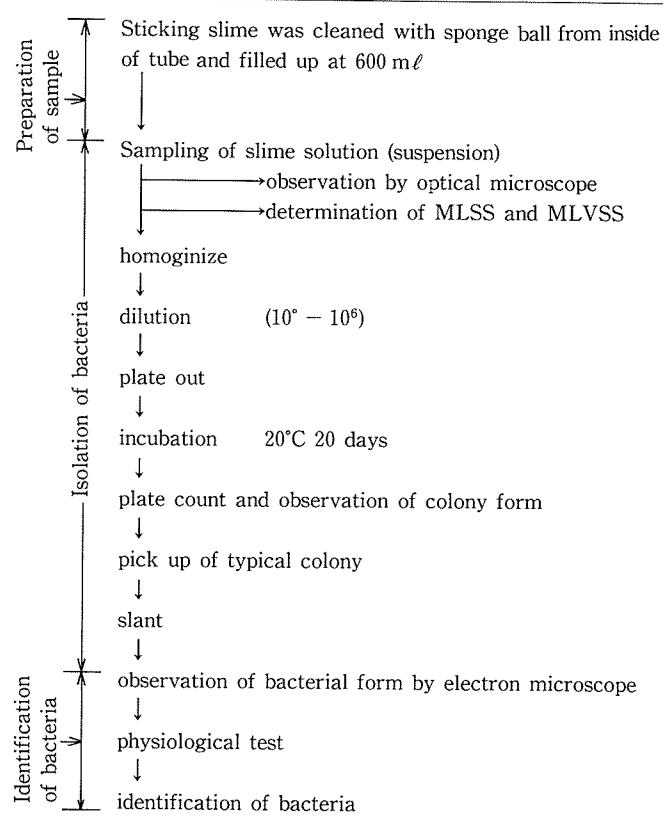
光学顕微鏡観察とバクテリアの検査を次の要領で行った。バクテリアの検査は、滅菌ろ過水を $10^0 \sim 10^6$ 倍に希釈し平板寒天培地に接種し、20°C × 20 日間培養後生細菌数を測定するものあり、同時にコロニーの形態観察及び染色試験も行った。バクテリアの検査法、特に生細菌数の測定法と菌の分離並びに同定法については Appendix 1 に示した。

3. 結 果

3.1 水頭損失

第1～3期の水頭損失増加比の経時変化を海水温度変化とともに Fig. 3 に示した。本図の縦軸に示した水頭損失の増加比は、各流量毎の第1期の通水開始時の値、すなわち、新管の値を基準(Table 2 参照)にしたものである。第2, 3期通水開始時の値が必ずしも 1 でないのは、前期の付着物がスponジボールの洗浄によっても完全には除去されず、わずかとはいえ残存したためと考えられ

Appendix 1 Flow chart of bacteriological examination.



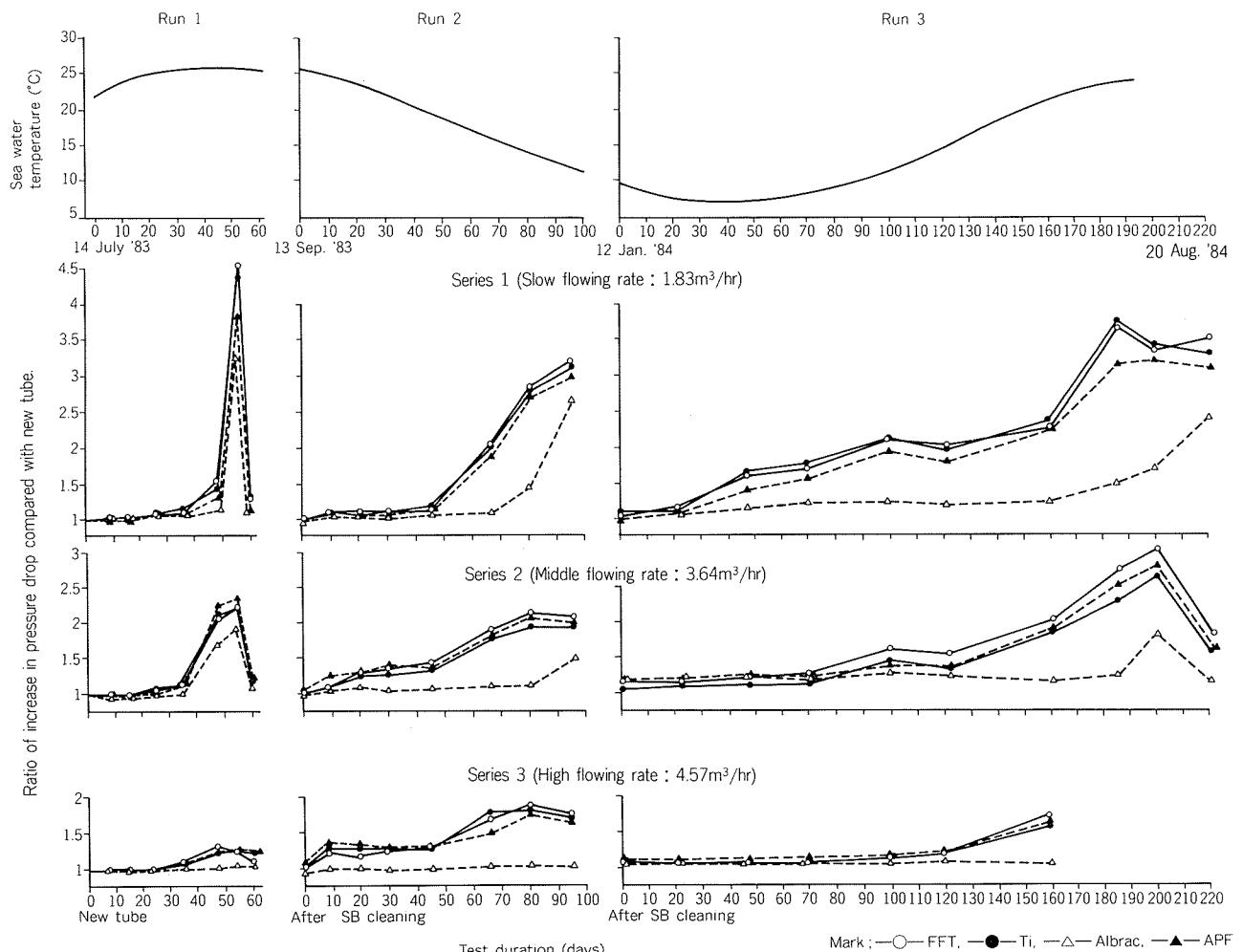


Fig. 3 Changes of ratio of increase in pressure drop of each tube.

Table 2 Pressure drop of new tube.

Series No.	Quantity of flowing sea water (m³/hr)	Pressure drop (mm H₂O/m)			
		FFT	Ti	APF	Albrac
1	1.83	62	66	86	87
2	3.64	186	223	243	249
3	4.57	294	313	368	394

る。また、全試料においてイガイ、フジツボ等のマクロ的な海生生物の付着はみられなかった。

3.1.1 第1期（高水温期）

通水20日目までは全くといっていいほど水頭損失の増加がみられないが、その後の20日程は極めてゆるやかに増加し、その後流速2 m/sec以下のNo.1, 2系列では急激な増加を、そして短い期間一定値を示した後、急激に新管値近くまで低下した。すなわち、潜伏期→増大期→飽和期→減少期の順に変化した。飽和期における水頭損失増加比は、No.1系列(流速1 m/sec)では3~4.5、No.2系列(流速2 m/sec)では約2であった。高流速系列の

No.3では、最大増加比は1.3程度と小さかった。

No.1, 2系列での水頭損失増加比の4段階にわたる変化は、付着物の存在状態に密接に関係しているものと推定された。このうち、50日目以降にみられた急速な減少は特異な現象であると考えられた。多分、付着物の成長に伴い下地金属との密着力が低下し、流体せん断応力が密着力を上回ったために付着物が下層から塊状に脱落する現象が生じたものと考えられる。

管材質の差異については、アルブラック管がすべての系列で最も低い水頭損失増加比を示した。基盤より溶出した銅イオンが付着物の成長を抑制したためと考えられる。FFT管とチタン管の挙動には差がなく、管表面粗さを $R_a = 0.05\mu$ 程度に滑かにした程度では付着物の形成に効果のないことを示している。

3.1.2 第2期（高水温→低水温期）

第1期との差異は、10日以内のごく短期間でわずかながら水頭損失増加がみられること、増大期、飽和期が長く続き95日間の通水期間内では急激な減少が生じなかっただことである。前者については、第1期終了後に実施したスポンジボール洗浄後の面が製造のままの面に比べ、

スライムの付着について好都合の基盤であったことを示している。後者については、付着物の種類、付着層の厚み、付着物の死滅等の差異によるものと考えられる。また、第1期では水頭損失変化が顕著でなかったNo.3系列でも、本期では他系列と類似の水頭損失増加比変化を示している。

アルブラック管は、APF、チタン管に比べ、いずれの流速下でも潜伏期が長く、80日目以降で増大期に入りかけている。ただし、No.3系列では試験期間内の95日目まで潜伏期の段階にとどまっている。この期においてもFFT管とチタン管との間に差異はみられず、管内面を平滑にしたことによるスライム等の付着抑制効果は生じなかつたとみなされた。

3.1.3 第3期（低水温→高水温）

前二期よりも長期の220日間にわたって試験した。最初の90日間は水温10°C以下の低温であった。220日間の試験期間内でNo.3系列を除き、水頭損失増加比は飽和期あるいは減少期に至った。第3期の特長としては、飽和期に至るまでの日数が更に長くなっていることで、アルブラック管を除くと、No.1,2系列で約180日を要している。この日数は第1期の4倍、第2期の2倍に当る。また、飽和期における水頭損失増加比は、No.1系列で3.5、No.2系列で2.5であり、第2期の値よりやや大きい。なお、No.2系列では明瞭な減少期がみられる。

アルブラック管の挙動は第2期のそれと類似し、他の3材質に比べ変化がゆるやかで、かつ水頭損失増加比も低く、試験期間内では飽和値に達していない。また、この期でもFFT管とチタン管との間に差異はみられない。

以上の3期間の試験結果から水頭損失増加比の変化に及ぼす各因子の影響についてまとめると、次のようにある。

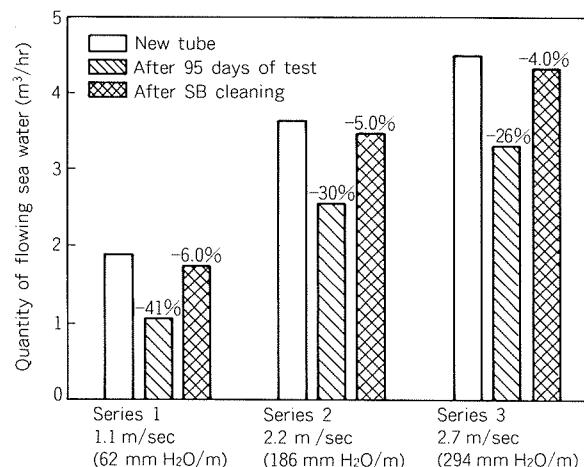


Fig. 4 Changes of quantity of flowing sea water of FFT tubes tested at Run 2 under the same pressure drop as that of new tube.
(Reduction percentage refers to the pressure drop value of new tube)

(1) 材質： 銅イオンが僅かに溶出するアルブラック管（後述のように、スライム中から0.9~1.9%の銅分が検出された）では、他の3材質に比べ水頭損失増加比が小さい。特に流速3m/secのNo.3系列では、試験期間内の水頭損失増加比はほぼ1であった。

(2) 内面粗さ： チタン管について平滑処理（中心線平均粗さ $R_a=0.05\mu$ 、最大高さ $R_{max}=0.6S$ ）の効果を検討したが、認められなかった。

(3) 流速： 低流速ほど水頭損失増加比は大きい。飽和期に至るまでの時間には大幅な差異はない。

(4) 水温： 高水温期には水頭損失増加比は大きく、かつ、飽和期に至るまでの時間が短い。

また、水頭損失増加比変化状況は試験条件によって必ずしも同一でないが、一定の潜伏期間の後増加し、次いでほぼ一定値で推移した後急減するといった変化をたどった。

3.2 流量低下

第2期に供したチタン内面研削管について、通水終了後、およびスポンジボール洗浄後、それぞれの状態で新管通水開始時と同一水頭損失になるよう流量を調整し、計量した。結果をFig.4に示す。通水試験終了状態における流量低下は新管状態に比べ26~41%に達し、低流速系列程大きい。

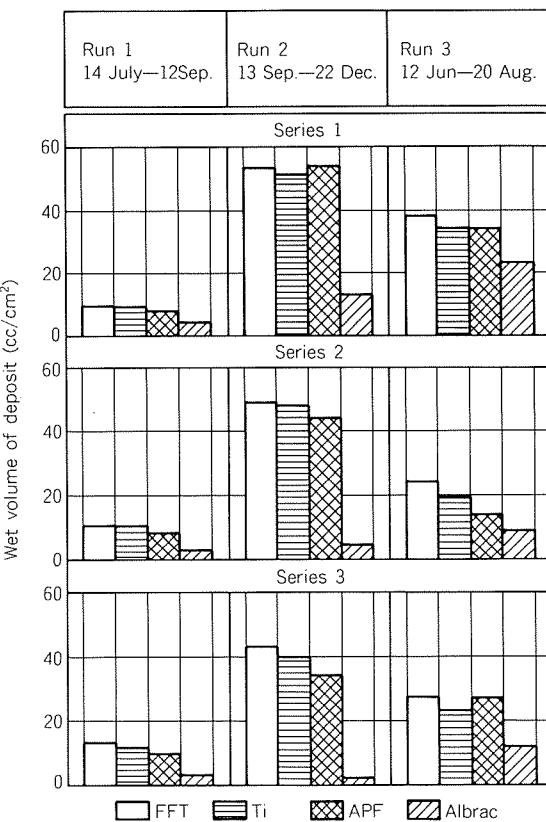


Fig. 5 Inside deposit vs. tube alloy at each series of each term.

3.3 管内面付着量

各期における各試料内面付着量を湿体積表示にて Fig. 5 に示した。第 1 期の全系列及び第 3 期の No. 2 系列の測定は、水頭損失の低下後になされたものであり、一方、第 2 期及び第 3 期の No. 1, 3 系列の測定は水頭損失の飽和期になされたものである。アルブラック管の値はいずれの期・系列においても他の試料管の $1/2 \sim 1/5$ と小さい。アルブラック管を除く他の試料管の付着量は、水頭損失の低下後測定した場合で $10 \sim 20 \text{ cc/cm}^2$ 、飽和期に測定した場合で $30 \sim 50 \text{ cc/cm}^2$ であった。Fig. 6 に第 2, 3 期ににおける付着量と流速の関係を、Fig. 7 に第 2, 3 期に

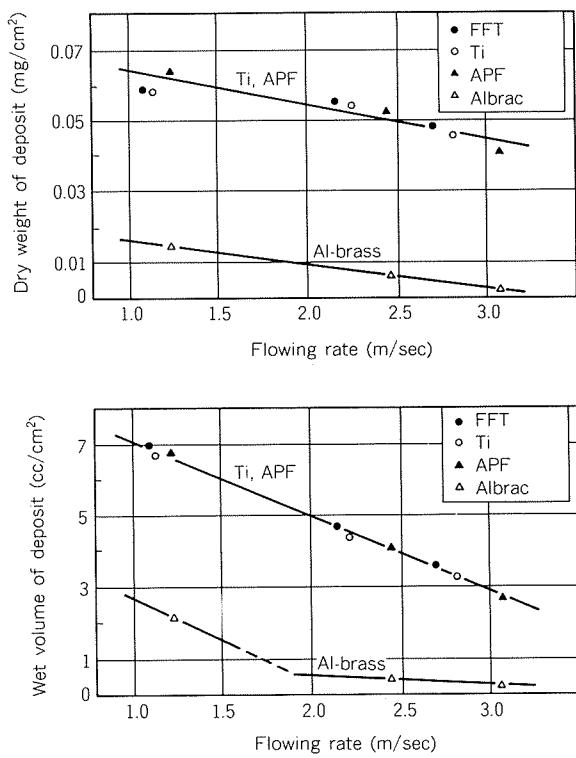


Fig. 6 Inside deposit vs. flowing rate at Run 2.

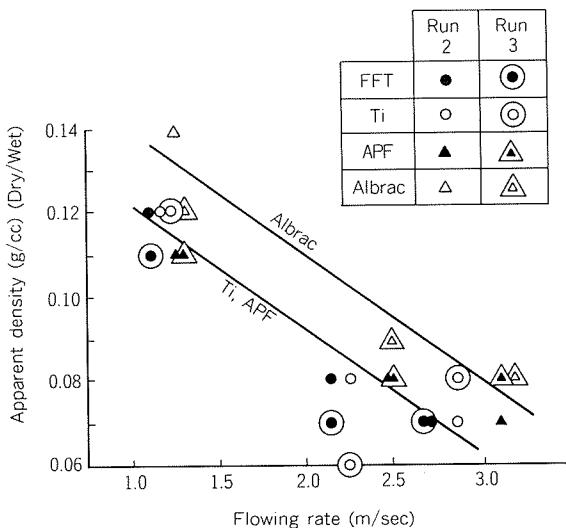


Fig. 7 Apparent density vs. flowing rate at Runs 2 and 3.

おける見掛け密度と流速の関係を示した。付着量、見掛け密度の流速依存性が大きいこと、アルブラック管付着物のみかけ密度が他の 3 試料管よりやや大きいことが認められる。

3.4 付着物成分

3.4.1 無機物

各期において、管材質毎に付着物を一括し、化学分析に供した。結果を Table 3 に示す。SiO₂ と強熱減量が主体である。後者は有機物量に該当するので、これを差引き無機物のみの百分率を求めるとき、SiO₂ が 40~50%, Al が約 8%, Fe が約 5%, Mn が約 3% となる。通水期毎の差異はみられない。すなわち、付着物の半分またはそれ以上が無機質分であり、かつ無機質の主体は土砂とみなされた。アルブラック管の付着物からは 1% 前後の銅分が検出された。また、助走管に供した有機すず防汚塗料塗布チタン管の付着物から 0.1% の Sn が検出された。

3.4.2 有機物

付着物中の有機物の指標となる MLVSS, TOC 更に生物の活性度を表わす ATP に関する結果を Table 4 に示す。

付着物中の有機物含有率 (MLVSS/MLSS) は、25~61% であった。管材質や流速による差異はそれほど大きくないが、通水時期の差異はかなり顕著であって、第 1 期の平均値は 47.6 であるのに対し、第 3 期の平均値は 29.8 と小さかった。

付着物中の TOC, ATP の値は、試験条件にほとんど

Table 3 Chemical compositions of the inside deposit on a tube bore.

Tube	Run No.	Cu	Mn	Fe	SiO ₂	Al	LOI ⁽²⁾
FFT	1	<0.1	2.5	3.6	29.8	—	28.3
	2	<0.1	0.6	3.9	39.5	—	19.6
	3	<0.1	1.3	4.1	35.7	5.5	25.1
Titanium	1	<0.1	2.6	4.0	35.2	—	32.1
	2	<0.1	1.0	4.3	25.9	—	23.3
	3	<0.1	1.1	3.9	35.4	5.8	23.5
APF	1	<0.1	2.6	4.0	37.0	—	31.4
	2	<0.1	0.8	4.1	27.2	—	21.7
	3	0.1	1.3	3.9	35.8	5.8	30.4
Albrac	1	1.3	0.7	6.3	20.2	—	32.2
	2	0.7	0.3	4.7	40.2	—	18.8
	3	1.0	0.4	5.0	31.5	5.6	28.4
(1)	3	0.1	1.1	3.5	27.3	4.0	32.2

(1) Titanium tube coated with organic tin paint.

(2) Loss on ignition.

Table 4 Content of organisms of the inside deposit on a tube bore.

Run No.	Series No.	Quantity of flowing sea water (m ³ /hr)	Alloy	Item ⁽¹⁾					
				MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	MLVSS/MLSS (%)	TOC (mg/l)	ATP (mg/l)	ATP/TOC (%)
1	2	3.64	Ti	1,300 ⁽²⁾	530	41	—	—	—
			Ti	1,850 ⁽²⁾	570	31	—	—	—
			APF	1,570 ⁽²⁾	870	55	—	—	—
			Albrac	360 ⁽²⁾	222	61	—	—	—
2	3	4.57	Ti	2,870	1,430	50	—	—	—
			Ti	1,325	332	25	93	0.115	0.1
			Ti	758 ⁽²⁾	252	33	131	0.262	0.2
			APF	1,260 ⁽²⁾	365	29	102	0.261	0.3
			Albrac	1,213 ⁽²⁾	350	29	81	0.256	0.3

(1) Sampling area is 293 cm².

(2) Slime had peeled partially away from tube inside.

Table 5 Results of optical microscopic observation of micro-organisms of the inside deposit at Run No. 3.

Micro-organisms Series No.	Alloy	Titanium			APF			Albrac		
		1	2 ⁽¹⁾	3	1	2 ⁽¹⁾	3	1	2 ⁽¹⁾	3
Bacteria flock		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Filamentous bacteria		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Planktonic diatom		+	—	—	+	—	—	+	—	—
Protozoa		+	+	—	—	—	—	—	—	—
Nematoda		+	—	+	+	—	—	+	—	—

(1) Slime had peeled partially away from inside.

(2) + : observed, - : not observed

依存していない。有機物 (MLVSS) 中の TOC 含量は、5 例中 1 例を除き 23~28% であり、また TOC 中の ATP は、0.1~0.3% であった。

3.5 生物観察

3.5.1 光学顕微鏡観察

第 3 期供試管についての光学顕微鏡の観察結果を Table 5 に示す。すべての試料に糸状細菌 (Filamentous bacteria) と細菌のフロック (Bacteria flock) が観察され、低流速試料に浮遊性の海藻 (Planktonic diatom) と線虫 (Nematoda) が観察された。顕微鏡写真の典型は Fig. 8(a) のようであって、鉄細菌 (*Sphaerotilus*) と思われる糸状細菌のコロニーにそれ以外の細菌のフロックが付着しているようにみえる。以後、このような細菌の集合体をスライムと呼ぶことにする。

以上の観察結果から、スライムを形成しているのは主としてバクテリア類であって、管内壁に付着して活発に

増殖を続けたものと考えられる。Fig. 8(b) に示すような線虫 (Nematoda) も観察されたが、数は少ない。Fig. 8(c) に示すような原生動物 (Protozoa) と黄色ベン毛藻類 (Ceratium) も観察されたが、これらは付着性でないこと、及び数が非常に少ないとから、海水中に浮遊していたものが種々混入したもので、管表面のスライムを構成して増殖していたものではないと考えられる。

3.5.2 バクテリア

(1) 生菌 付着物中の生菌数を Table 6 に示す。付着物脱落の如何によらず、付着物湿体積 1 cc 中に 10^5 ~ 10^8 個程度存在し、有機物 1 mg 中には 10^6 個程度存在する。また、管内表面積当たりにすると $10^4/\text{mm}^2$ 程度となる。この生菌数は管材質や流速等の試験条件に依存していない。上村ら⁶⁾は、チタン板表面の生菌数として、約 50 日間の浸漬試験結果から 10^5 ~ $10^6/\text{mm}^2$ を報告している。彼らの実験条件と本研究とでは水質、時期、流動状

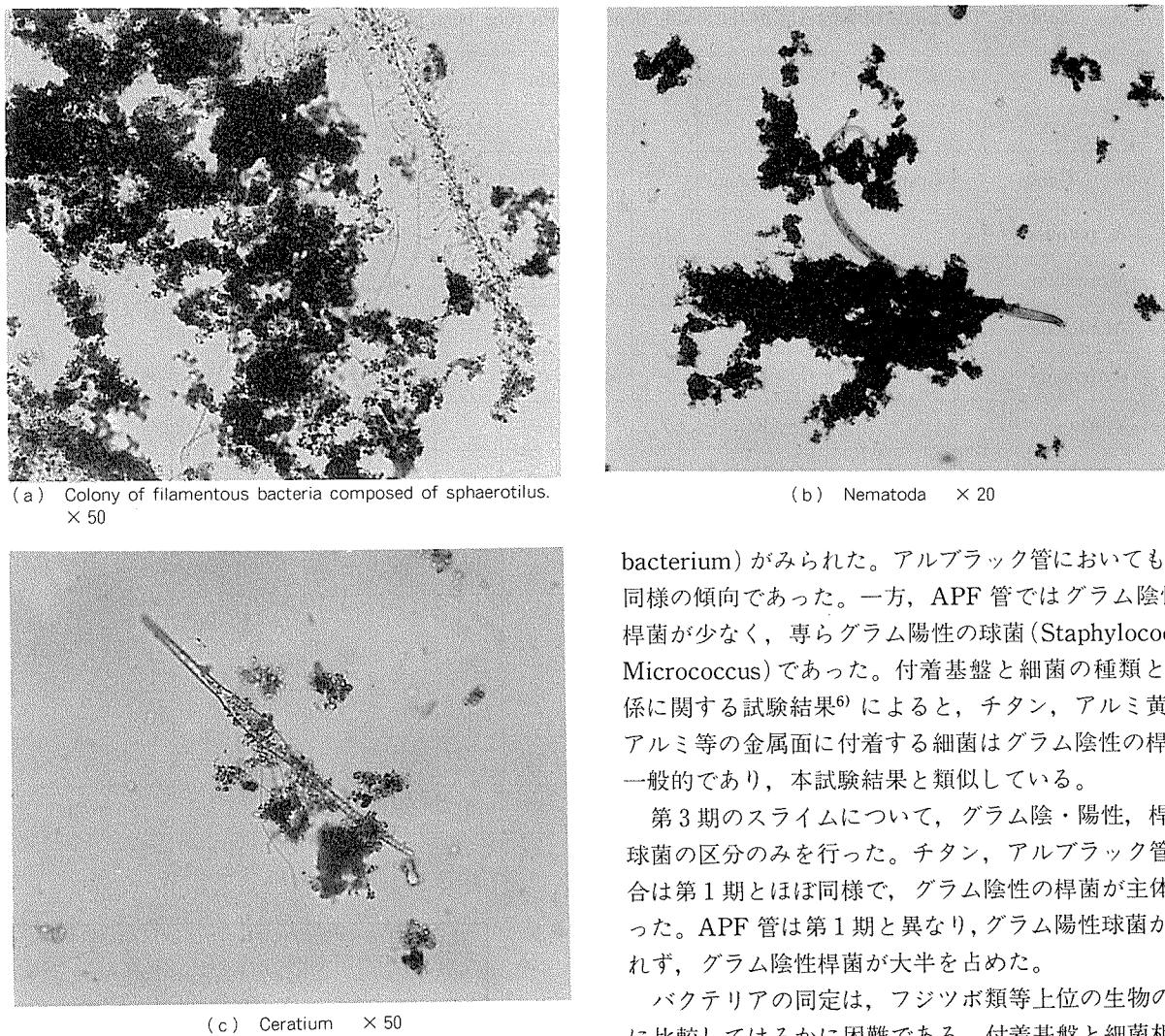


Fig. 8 Micro-organisms of slime deposited on a tube bore tested in Run 3.

態、太陽光線の状態等が異なり、直接比較できないが、得られた結果に大差はないとみなされる。

(2) 細菌 スライム中の細菌の属名と総生菌数中に占める比率を Table 7 に示す。第 1 期のチタン管スライムは各流速ともグラム陰性の桿菌 (Acinetobacter 等) が主体であり、高流速に限ってグラム陽性の球菌 (Coryne-

bacterium) がみられた。アルブラック管においてもほぼ同様の傾向であった。一方、APF 管ではグラム陰性の桿菌が少なく、専らグラム陽性の球菌 (Staphylococcus, Micrococcus) であった。付着基盤と細菌の種類との関係に関する試験結果⁶⁾によると、チタン、アルミ黄銅、アルミ等の金属面に付着する細菌はグラム陰性の桿菌が一般的であり、本試験結果と類似している。

第 3 期のスライムについて、グラム陰・陽性、桿菌、球菌の区分のみを行った。チタン、アルブラック管の場合は第 1 期とほぼ同様で、グラム陰性の桿菌が主体であった。APF 管は第 1 期と異なり、グラム陽性球菌がみられず、グラム陰性桿菌が大半を占めた。

バクテリアの同定は、フジツボ類等上位の生物の同定に比較してはるかに困難である。付着基盤と細菌相の種類との関係については今後の課題である。

4. 考 察

海水通水に伴う水頭損失増加比の経時変化は、基本的には次のようであった。①比較的長期間にわたる変化のない状態→②ゆるやかな、あるいは急激な増加→③飽和期→④急激な低下の 4 段階であり、試験時期、管材質、

Table 6 Number of viable cell in the inside deposit on a tube bore tested at Runs 1 and 3.

Number of viable cell Series No.	Run No.		1			3				
	Alloy		Titanium		APF	Albrac	Titanium		APF	Albrac
	1 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾	3	2 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾	1	2 ⁽¹⁾	3	2 ⁽¹⁾
Viable cell / MLVSS, ($10^6/\text{mg}$)	1.2	2.6	0.2	1.4	3.4	2.1	6.0	1.5	0.5	2.4
Viable cell / wet volume of slime, ($10^7/\text{cc}$)	4.0	8.5	15	8.6	14	0.2	0.8	0.02	5.9	2.3
Viable cell per inside surface, ($10^4/\text{mm}^2$)	2.2	5.1	1.0	4.4	2.7	2.4	0.5	1.7	0.6	2.9

(1) Slime had peeled partially away from inside.

Table 7 The kinds of bacteria in the inside deposit on a tube bore and its ratio at Runs No. 1 and 3.

(%)

Bacteria			Run 1				Run 3					
			Titanium		APF	Albrac	Titanium		APF	Albrac		
Genus	Gram stain	Morphology ⁽²⁾	1.83 m ³ /hr	3.64 m ³ /hr	4.57 m ³ /hr	3.64 m ³ /hr	3.64 m ³ /hr	1.83 m ³ /hr	3.64 m ³ /hr	4.57 m ³ /hr	3.64 m ³ /hr	3.64 m ³ /hr
Acinetobacter	-	R	37	28	43	-	22	76	62	16	57	79
Moraxella	-	R	4	13	1	8	-					
Alcaligenes	-	R	7	37	7	-	27					
Cytophaga	-	R	-	<1	<1	1	6					
Vibrio	-	R	7	-	-	-	-					
Aeromonas	-	R	4	-	-	-	-					
Enterabacteriaceae	-	R	13	<1	-	1	-	28	28	28	28	28
Staphylococcus	+	C	-	-	8	56	10					
Streptococcus	+	C	-	-	-	<1	-					
Micrococcus	+	C	-	-	-	30	3					
Bacillus	+	R	-	-	-	1	-					
Corynebacterium	+	R	-	-	23	-	3					
Unconfirmed			29	21	19	0	28	24	38	56	43	21

(1) + : Positive, - : Negative

(2) R : rod, C : coccus

流速によってはすべての段階が現れたわけではない。著者らは、先に本報と同じ多奈川発電所において、取水口近傍にモデルコンデンサーを設置し、ここで無処理清浄海水通水下におけるチタン管の付着量の経時変化を調査した⁷⁾。結果は Fig. 9 に示すように、流速 2 m/sec 以下では通水開始後 3か月間は付着量の増加が少なく、これに次ぐ 6か月間は一様に増大しその後急減した。すなわち、本報における水頭損失増加比の経時変化と類似のパターンを示した。ただし、先の研究では、流速 1.5 m/sec 以下では、イガイやフジツボ等の生息によるマクロ的な生物汚損も生じた。

Characklis⁸⁾は、スライム皮膜*の形成過程は Fig. 10 に示す 5 段階よりなると提案している。すなわち、

- ① 有機物質 (Organics) の基盤への輸送
- ② 有機物質の吸着
- ③ 細胞 (Cell) の付着 (栄養物、無機塩などの溶解成分、シルトなどの微粒子が皮膜形成に寄与する)
- ④ 成長 (細胞の供給、付着、細胞分裂、増殖の過程による)
- ⑤ 成長の停止 (皮膜の成長と流体せん断応力による皮膜の表層剥離が平衡する)

更に、飽和期においては、流体せん断応力によって皮膜が根こそぎ脱落、剥離する現象もある。これは、皮膜内

* 有機物を主体とする付着物をスライムと定義した。

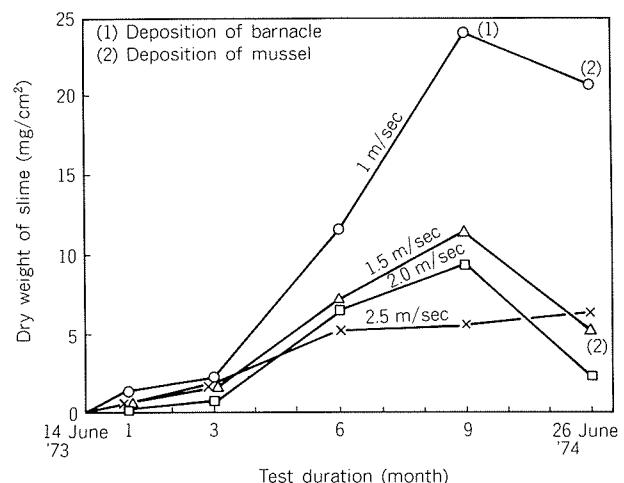


Fig. 9 Changes of dry weight of slime deposited on a titanium tube bore in non-chlorinated clean sea water of various flowing rate.⁷⁾

での栄養分や酸素の拡散と代謝に関連するもので、皮膜内での微生物の死滅によって、皮膜と基盤の密着力が低下するためと考えられている。

本報の結果は、先の研究^{7,8)}に照らしてみても、水頭損失が付着量の変化に対応するとみなされる。すなわち、各期毎の試験終了時に測定した付着量（湿体積）と水頭損失を図示すると Fig. 11 のようであって、両者には比較的よい相関が認められる。Bryers⁹⁾は、スライム付着

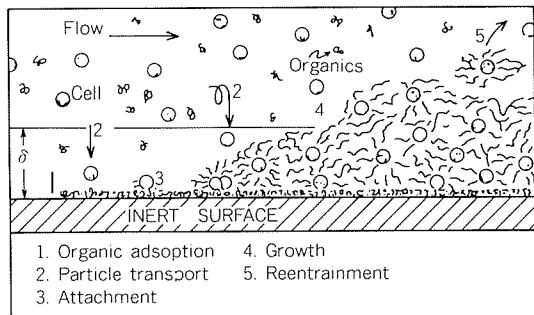


Fig. 10 Model of formation of biofilm proposed by Characklis³⁾

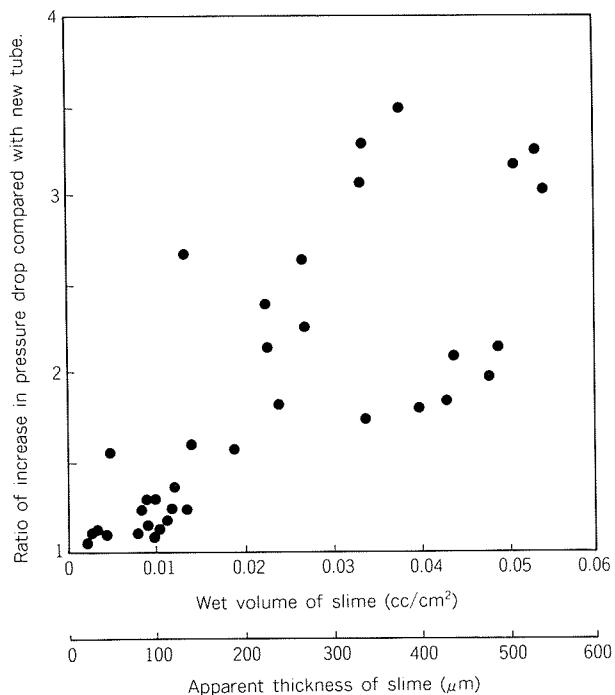


Fig. 11 Relation between slime volume and ratio of increase in pressure drop compared with new tube.

量と水頭損失との関係について、通水初期を除くと両者は類似の経時変化を示すと述べている。そして、スライム皮膜の形成過程を次の3段階でとらえている。

- ① 核発生期 (Induction)
- ② 成長期 (Exponential growth)
- ③ 飽和期 (Steady state)

核発生期は、Characklis の5段階過程における①～③を含むもので、この期間は、水頭損失の増大がほとんどみられないと述べている。

本報の目的の一つは、供試管表面粗さとスライム付着量との関係を明らかにすることであった。スライムの付着しやすいチタン管において、もし表面を平滑にすることがスライム付着防止に有効であるならば、チタン管復水器における最大の難点が解決しうる。そこで、フープを電解研削法によって $R_a=0.05\mu$ まで平滑にし、これをティグ溶接にて溶接管として試験に供した。この平滑面

と通常の表面粗さ面(圧延後焼鉄した面, $R_a=0.3\mu$)との差は認められなかった。本報での供試面粗さ程度では有機物の吸着やバクテリアの付着・成長に影響しないのか、あるいは元来表面粗さの影響自体が無視しうる程度のものなのかも明らかでないが、供試材表面をこれ以上平滑にするのは実用上無理と考える。

スライム付着と供試管との関係について、上述の表面粗さの影響に加え、管材質と管表面の洗浄後に残存する汚れとが考えられる。前者については、銅イオンのスライム付着に対する抑制効果がよく知られており、塩素無処理清浄海水における銅合金管の付着量はチタン管の1/2以下であると報告されている。^{7,10,12)} 本報においても、アルブラック管の付着量は、チタン管やAPF管より大幅に少なく、また付着物から常に銅分が検出されたことから、アルブラック管より溶出した銅イオンの抑制効果によるものと考えられた。後者については、スポンジボール洗浄やブラシ打ちによって付着物を除去した場合であっても、新管に比べると核発生期間は著しく短縮され、成長期が通水開始後速かに始まる例が多いと報告されている。^{4,11,12)} 本報においては第2、第3期の供試管が、いずれも前期に付着したスライムをスポンジボール洗浄にて除去した状態で通水試験に供したものであり、製造のままの面に比べると幾つかは汚れた面であった。これらの試験期における核発生期は、第1期に比べると短縮されているように見えるが(Fig. 4における第2期のNo. 2,3系列、第3期におけるNo. 1系列)，文献に報告されている程顕著でない。第2,3期の核発生段階において特長的なことは、アルブラック管ではこの期間が著しく長いことである。これらの期間の試験に新管を供していないため明確なことはいえないが、銅合金のように元来スライム付着に対し抑制力の強い材質では、スポンジボールやナイロンブラシにて清浄化した程度の表面であっても未だ十分核発生抑制効果があるのに対し、チタンやAPF管では除去されなかったスライムは、その後のスライム形成に有利な下地になりうるものと考えられた。材質面から、スライム付着の抑制を計るとすれば、チタン管の内面に銅合金をクラッドする¹³⁾とかAPF塗膜中に銅イオン溶出源を添加する¹⁴⁾といった複合化の方向に向わざるをえない。いずれの材質を使用するにせよ、下地とスライム皮膜形成の関係を明らかにしておくことは、スポンジボール、カーボランダムボールあるいはナイロンブラシの最適使用条件を決めるに際しては必要であり、今後検討すべき課題と考える。

5. 結 言

各種復水器管のスライム付着におよぼす管材質、管表面粗さ、管内流速及び通水時期の影響を3期間にわたって水頭損失変化と付着物質の分析結果に基づいて検討し

た。

(1) 水頭損失の増大とスライム付着量の増大とは比較的よく対応した。水頭損失変化を復水器管内面のスライム付着量をモニターする手段として利用できよう。

(2) 水頭損失増加比変化から推定したスライム付着形成過程は、核発生期→成長期→飽和期→脱落期である。この過程に対し、管材質、管内流速、通水時期の影響がみられた。

(3) 水頭損失増加比の最大値は、流速1, 2, 3 m/secにおいて、各々およそ4, 3, 2であった。アルブラック管はチタン、APF管に比べ最大値に到るまでの時間が長く、かつ、最大値が小さい傾向を示した。

(4) 電解研削法にて表面粗さを $R_a=0.05a$ に仕上げたフープより製管した溶接チタン管のスライム付着量は、通常の表面粗さ ($R_a=0.3a$) のチタン管と同程度であり、表面平滑化によるスライム付着抑制効果はみられなかつた。

(5) 水頭損失一定下で通水を続けると仮定すると、スライム付着とともに流量(管内流速)が低下する。第2期試験終了後のFFT管でこれを評価すると、流量の減少は初期値の30~40%に達する。

(6) 付着物のおよそ1/2は SiO_2 を主体とする無機物であった。有機物量を MLVSS/MLSS にて評価すると、30~60%となる。この値は管材質や流速によらないが試験期により異なった。付着したバクテリアは、糸状細菌とそのフロックであり、グラム陰性の桿菌が主体であつ

た。バクテリア生菌数は $10^4/\text{mm}^2$ 程度であった。

文 献

- 1) 佐藤史郎、永田公二：本誌、19 (1978), 83.
- 2) 渥美哲郎、永田公二、佐藤史郎：本誌、25 (1984), 74.
- 3) 川辺允志、永田公二：腐食防食討論会、1985年8月、札幌。
- 4) 野世渕 精、佐藤史郎、恩田勝弘、柏田 潤、川口 要：火力原子力発電、31 (1980), 747.
- 5) 例えは野世渕 精：電気化学協会関西支部、海生生物汚損対策懇談会(60年4月)，“スライム付着の機械的側面”
- 6) 上村一雄：付着生物研究、5 (1984), 19.
- 7) 例えは川辺允志、生島保一、飯島訓司、佐藤史郎、永田公二、山内重徳：本誌、18 (1977), 93.
- 8) W.G. Characklis : *Microbial fouling: A process analysis, "Fouling Heat Transfer Equipment"*, Hemisphere pub Co., (1980), 251.
- 9) J.D. Bryers : Proc. OTEC Conference, Washington D.C. (1979), Paper 15-1
- 10) R.B. Ritter and J.W. Suitor : HTRI, Report No. F-EX-1-9 (1978), Report F-EX-1-5 (1976).
- 11) J.S. Nickels, R.J. Lott, D.F. Lott, R.F. Marty, P.H. Benson and D. C. White : Applied Environmental Microbiology (1981), 1442.
- 12) B.E. Liebert, L.R. Berger, H.J. White, J. Moore, J.R. Berger and J. Lareen-Basse : Proc. OTEC Conference, Paper No. 7A-1/1, Washington, D. C. (1979), June 19-22.
- 13) 永田公二、須藤久治、水野 稔、川辺允志：本誌、26 (1985), 113.
- 14) K. Nagata and S. Sato : 本誌、27 (1986), 18.

技術資料

The Determination of Hydrogen Content in
Molten Aluminium and Aluminium Alloys by
SLM Hydrogen Determinator

Sakae Kato* and Masaya Imai*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

The Determination of Hydrogen Content in Molten Aluminium and Aluminium Alloys by SLM Hydrogen Determinator

Sakae Kato* and Masaya Imai*

The direct measuring system to make continuous determination of hydrogen in molten aluminium and aluminium alloys has developed. The newly devised high stability thermal conductivity detector and the micro computer for data process are comprised in the system. The capability of the system yields development on the research of dissolution and removal mechanisms of hydrogen, and enables to do routine control of the metal and alloys qualities during melting—casting process. The system has been applied now to the direct and continuous determination of real hydrogen content in molten aluminium and aluminium alloys in a location inside a furnace or inside transfer troughs during the operation of the process of two long hours.

1. Preface

Hydrogen dissolving in molten aluminium and aluminium alloys, which precipitates during cooling and solidification process, is the principal cause of gas porosity in ingots and castings. It is, therefore, necessary to reduce the hydrogen content in molten aluminium and aluminium alloys during their casting to an acceptable level^{1,2)}.

An examination of the available literature as for the measurement of the content of hydrogen dissolved in molten aluminium and aluminium alloys has shown that many papers and patents have appeared during each of the last three decades^{3~10)}. In view of this extensive commercial interest, it would appear that the apparatus which is capable rapidly of the quantitative measurement of hydrogen concentration in molten aluminium and aluminium alloys is most useful for the quality control.

The Telegas instrument seems to be a device for rapid and accurate measurement of the hydrogen content in molten aluminium and aluminium alloys^{11,12)}, though it necessitates the calculation to determine the real hydrogen content. The calculation involves two functions: The reasonable final meter scale reading is converted to the hydrogen content at the molten metal temperature noted at the same time the reading is noted, by reference to the calibration curves supplied in respect of the

temperature dependency of hydrogen solubility in molten pure aluminium. The real hydrogen content is then determined to multiply the converted value by the correction factor which adjust to the hydrogen concentration in the appropriate molten aluminium alloys.

Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. Technical Research Laboratories has developed a direct measuring system to make continuous determination of hydrogen in molten aluminium and aluminium alloys during their melting—casting process. The newly devised high stability thermal conductivity detector¹³⁾ and the micro computer for data process¹³⁾ are comprised in the system. The system (Sumitomo Light Metal (SLM) Hydrogen Determinator apparatus) can be applied easy with superior operating efficiency to the continuous determination of real hydrogen content in the melts. The apparatus has been used now in the specific locations of laboratories and casting shops in many aluminium industries.

This paper gives the brief description of the specification of SLM Hydrogen Determinator and the experimental results obtained by laboratory-like and industrial applications of the apparatus.

2. SLM Hydrogen Determinator

2.1 Special features

Fig. 1 shows the view of SLM Hydrogen Determinator to determine the content of hydrogen dissolved in molten aluminium and aluminium alloys.

* Technical Research Laboratories, Chemical Technology Department

The apparatus comprises two modules : one the measuring unit and the other control-computer

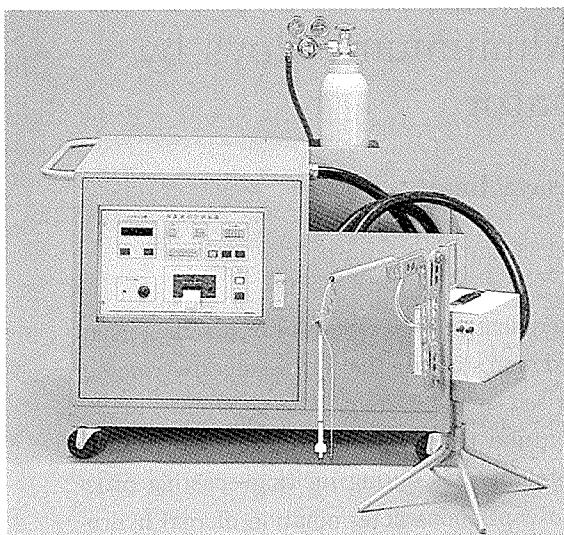


Fig. 1 View of SLM Hydrogen Determinator.

unit. As shown in **Fig. 2**, the measuring module contains the nitrogen gas pumping system connected to the probe, the newly devised high stability thermal conductivity detector¹³⁾ for sensing the hydrogen, the nitrogen gas purge system, and the terminals for a chromel-alumel thermocouple. The module is mounted on a quaternary support to use in specific location. The control-computer module comprises the measuring bridge circuit, the melt temperature measuring circuit, and the arithmetic circuits system which consists of the microcomputer to compute the real hydrogen concentration. The data entries and the three display systems are also comprised in. The measured hydrogen content can be displayed continuously through the screen, and at the same time the hydrogen content can be recorded on the strip of the micro dot printer with selected time interval. The graphing presentation of the hydrogen content versus time is also possible at the same time on a strip chart recorder.

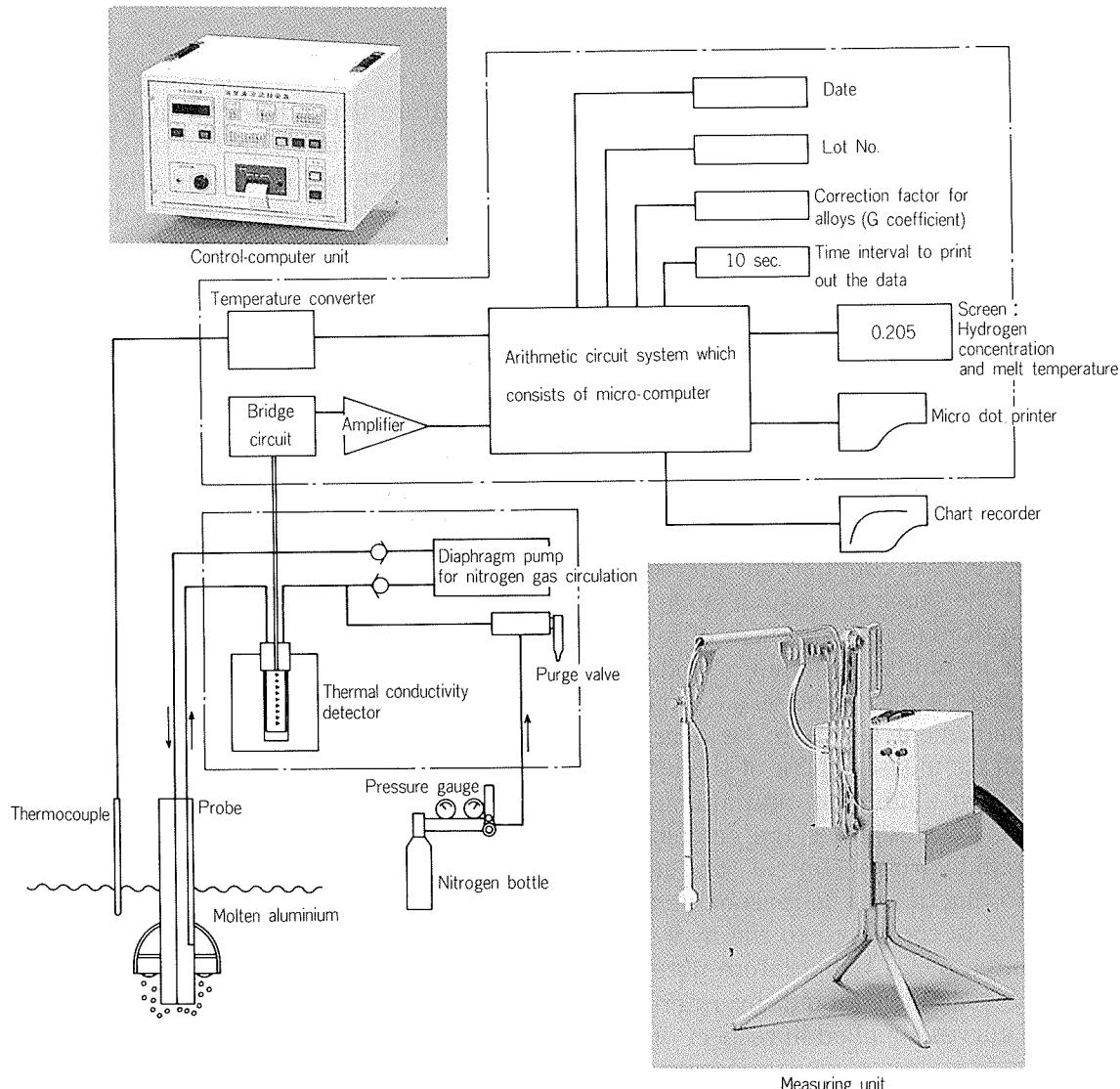


Fig. 2 System of SLM Hydrogen Determinator.

2.2 Speciality of system

(1) Using SLM Hydrogen Determinator, the real hydrogen concentration in molten wrought and casting aluminium alloys can be determined continuously with the reliability of the sensitivity of $0.001\text{ml H}_2\text{ NTP}/100\text{g}$ of melt. The value is successively displayed through the screen.

(2) The measured melts temperature, and the correction factor (or call G coefficient) entry to adjust the effect of alloy constituents which pre-entered manually prior to the operation can also be displayed to be checked their figures through the screen, at all times, respectively.

(3) The value of real hydrogen concentration at arbitrary measuring time interval between 10 and 90 seconds entry, with except of the continuous mode, that is, the time entry of zero, are able to record on the strip of the micro dot printer together with the time and the melt temperature measured at the same time the hydrogen is measured. When the operation data such as a melt lot numberes up to six figures, a number of the correction factor and date have entered before the start of measurement, these can also be recorded

on the strip of the printer. **Table 1** is an example and shows the reported results.

The graphing presentation of the determined hydrogen concentration versus time is possible using a conventional strip chart recorder with the range of 0 to 5 volt d.c. for full scale. **Fig. 3** shows the graphing of the characteristic response of the hydrogen determination.

As shown in **Table 1** and **Fig. 3**, the real hydrogen concentration in molten aluminium is able to directly, precisely determines from the result in which hydrogen has being attained to the equilibrium between the circulating nitrogen gas and the molten aluminium phases according to Sieverts' Law.

(4) The operation of SLM Hydrogen Determinator can be performed easily with the manipulation sequence as shown in **Fig. 4**. The two interesting applications are fundamentally possible in the locations of both static and dynamic flows of liquid metals, respectively.

The one is the separate determination by an arbitrary short time during the melting-casting process in an in-line location. In this case, the each separate determination will be completed mostly within seven minutes as shown in **Fig. 3**.

The other is the continuous determination over the long time in an in-line location. The changing aspect of the hydrogen contents with the lapse of time in molten aluminium and aluminium alloys during their melting-casting process can be quantitatively observed by the continuous measurement in a location inside a furnace. Therefore, with the measuring capability of two long hours without any difficulty, SLM Hydrogen Determinator allows the continuous monitoring of the hydrogen content

Lot No.	No. 850223	Lot No.	No. 850223		
Date	86/02/18	Date	86/02/18		
G Coefficient No.16		G Coefficient No.16			
Data	ml/100g	Data	ml/100g		
Temperature	(C)	Temperature	(C)		
Time Interval [sec]		Time Interval [sec]			
*****	*****	*****	*****		
Time	Data	Temp.	Time	Data	Temp.
[301]	0.060	(729)	[301]	0.070	(733)
[301]	0.097	(730)	[301]	0.098	(731)
[301]	0.117	(730)	[301]	0.117	(732)
[301]	0.131	(730)	[301]	0.122	(731)
[301]	0.137	(731)	[301]	0.132	(732)
[301]	0.145	(731)	[301]	0.140	(731)
[301]	0.150	(731)	[301]	0.142	(731)
[301]	0.151	(731)	[301]	0.145	(731)
[301]	0.156	(732)	[301]	0.147	(731)
[301]	0.154	(732)	[301]	0.151	(731)
[301]	0.157	(731)	[301]	0.151	(731)
[301]	0.156	(732)	[301]	0.150	(731)
[301]	0.158	(732)	[301]	0.149	(731)
[301]	0.159	(733)	[301]	0.150	(731)
[301]	0.157	(733)	[301]	0.151	(731)
[301]			[301]	0.152	(731)
[301]			[301]	0.150	(731)
[301]			[301]	0.150	(731)
[301]			[301]	0.149	(731)
[301]			[301]	0.148	(731)
[301]			[301]	0.149	(731)
[301]			[301]	0.150	(731)
[301]			[301]	0.150	(730)
[301]			[301]	0.150	(730)
[301]			[301]	0.150	(730)
[301]			[301]	0.149	(730)
[301]			[301]	0.149	(730)
[301]			[301]	0.150	(730)

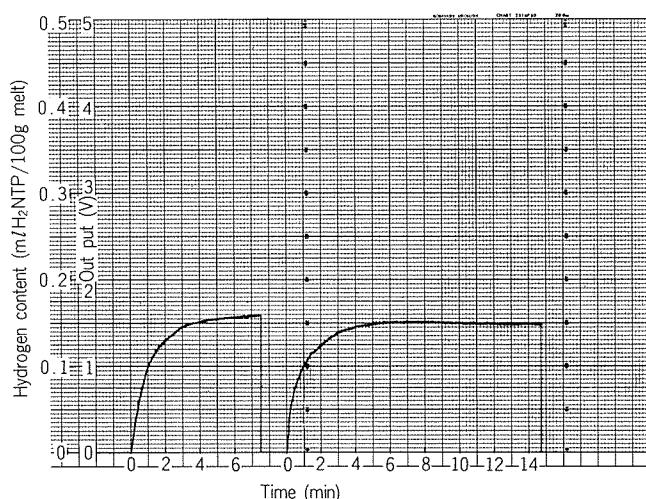


Fig. 3 Characteristic response curves of hydrogen determination.

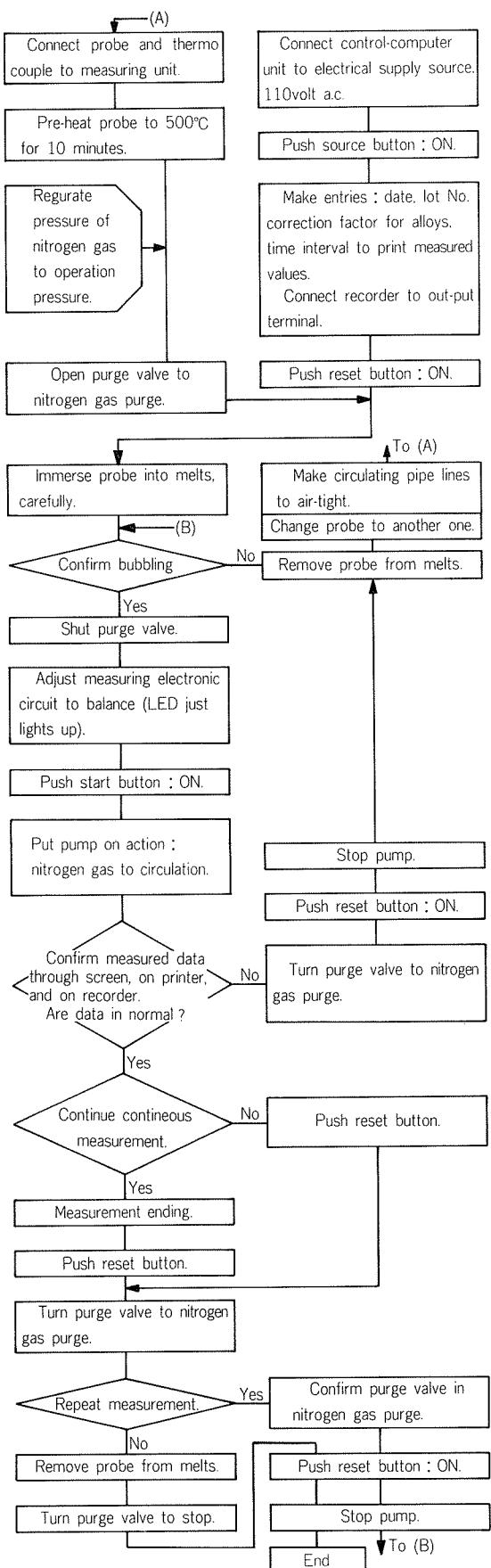
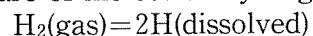


Fig. 4 Manipulation sequence.

in the melts during the process. An example will be appears in the later paragraph.

2.3 Principal of determination

Sievert's Law¹⁴⁾ relating pressure and solubility may be restated by saying that the solubility of hydrogen in aluminium and aluminium alloys at constant temperature varies directly as the pressure of molecular hydrogen above the metal.



$$S = K \cdot P_{H_2}^{1/2} \quad \dots\dots(1)$$

where

S is the solubility of hydrogen in ml H_2 NTP/100g Al,

K is the constant depended on the temperature and chemical constituents of metal and alloys,

P_{H_2} is the partial pressure of hydrogen above the metal in mmHg (1mmHg=133.3 Pa).

In endothermic solution such as aluminium-hydrogen system, with the increase in the temperature the solubility of hydrogen increases, the regularity being expressed by the following equation.

$$S = C \exp(-\Delta H/2RT) \quad \dots\dots(2)$$

where

C is the constant,

ΔH is the heat of solution of molecular hydrogen,

R is the gas constant,

T is the absolute temperature.

The equation of the general form on the solubility of hydrogen as to the pressure of molecular hydrogen and the metal temperature is derived from equations (1) and (2).

$$\log S = -\frac{A}{T} + B + \frac{1}{2} \log P_{H_2} \quad \dots\dots(3)$$

where

A and B are the constants.

The solubility of hydrogen in pure aluminium (99.99%) has been given by

$$\log S = -0.652 - \left(\frac{2080}{T}\right) + \frac{1}{2} \log P_{H_2} \quad \dots\dots(4)$$

for the solid metal¹⁵⁾, and

$$\log S = 1.356 - \left(\frac{2760}{T}\right) + \frac{1}{2} \log P_{H_2} \quad \dots\dots(5)$$

for the liquid metal¹⁵⁾, respectively.

Fig. 5 shows the plot of the equilibrium solubility of hydrogen in pure aluminium (99.99%) as a function of temperature under the conditions of one atmosphere pressure of hydrogen.

When the solubility of hydrogen at given temperature and pressure is known (for example, the equilibrium solubility of hydrogen S_0 at 760mmHg of hydrogen gas), then a given hydrogen gas content S will result in an equilibrium pressure of hydro-

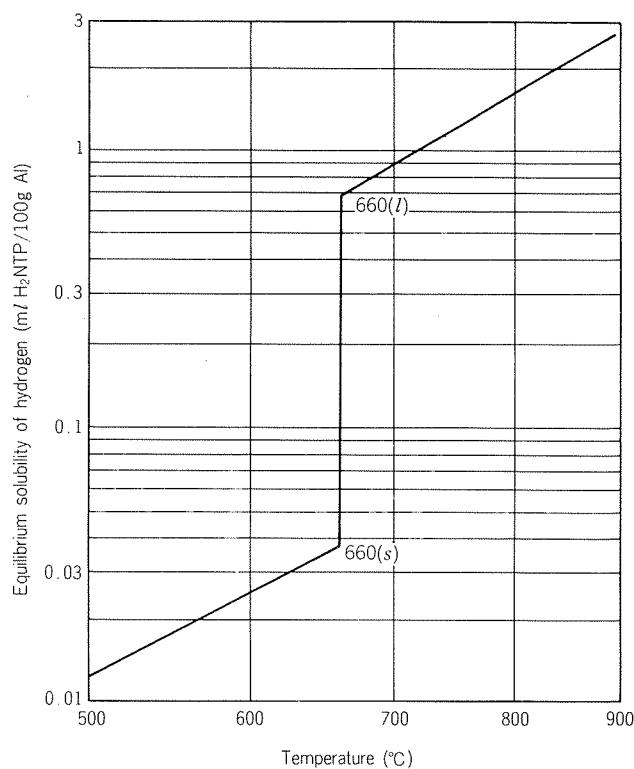


Fig. 5 Solubility of hydrogen in 99.99% aluminium in state of equilibrium with one atmospheric pressure of hydrogen^{15).}

gen above the metal P_{H_2} (mmHg). That is

$$S = S_0 (760)^{-1/2} (P_{H_2})^{1/2} \quad \dots\dots(6)$$

where

$$S_0 = K (760)^{1/2}. \quad \dots\dots(7)$$

When nitrogen gas being circulated through the melts, the hydrogen in the melts is transported to the bubble surface of nitrogen gas by a combination of convection and diffusion, and then the diffusion of hydrogen as a gaseous species inside the bubble will occurs to hold up an equilibrium between the two phases according to Sieverts' relationship. The incremental changes of hydrogen gas content in the circulating nitrogen gas composition are able to detect as the value which is in proportion to the increase of thermal conductivity of the composited gases. Therefore, the hydrogen content in a melts can be determined continuously by measuring an out of balance voltage from the detector circuit owing to the thermal conductivity change of the gases. The sensitive measuring system is comprised in SLM Hydrogen Determinator.

3. Applied experiments and results

3.1 Experiments

3.1.1 Experimental procedures in location of laboratory

The effect of water vapour to the hydrogen con-

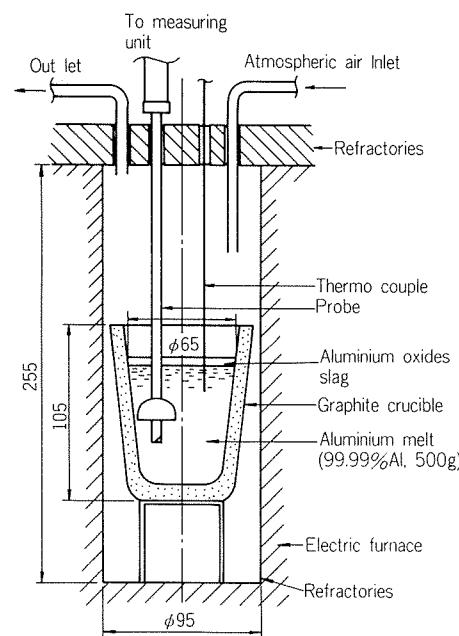


Fig. 6 Sketch of experimental furnace assembly.

tent in the melts were examined with molten aluminium and aluminium-magnesium alloys under the conditions of atmospheric air. **Fig. 6** shows a sketch of the probe which has immersed in the molten aluminium as the circulator of nitrogen gas, and the flow scheme of an atmospheric air above the melts.

The atmospheric air was used as damped and dried compositions. To damp, an air was flowed through into the water column at various temperatures to give desired partial pressures of water vapour, and then the content was further confirmed by the analysis. The dried air was prepared through an air into the cold-traps at -78°C and then synthetic zeolite column.

The metal samples which weighed to 500g were melted by resistance heating in the graphite crucible sealed in the electric furnace with the specific covering made from refractories as shown in **Fig. 6**.

The measurements of the dissolution of hydrogen under the conditions of an atmospheric air were made at the melting temperatures of 720 to 830°C and at various partial pressures of water vapour above the melts by the use of SLM Hydrogen Determinator.

3.1.2 Experimental procedures in location of cast shop

The continuous determinations of hydrogen contents in aluminium alloys melts were examined.

In order to measure in a location inside a furnace, improvements were made on the probe to

protect and to support. These made the probe able to withstand an environment in a furnace.

The cooling and support equipment for the probe was made from 2m long and 20mm inner diameter of stainless steel pipe which made thermal insulation by the covering with refractories. The one end of the equipment was formed to the elbow which could support vertically the probe as shown in **Fig. 7**. The air is flowed through from the inlet to the outlet of the cooling pipe so as to cool the joint parts of the probe below 200°C. A conventional air pump used has the capacity of 50 l per minute. The equipment protects effectively the connecting and jointing parts of the probe from high heat over long hours.

In consequence of the improvement, the equipment provides a mean for direct measurement of the hydrogen content in the melts inside a furnace. In a location inside a furnace, the continuous measurements of the hydrogen contents in aluminium alloys melts during melting-casting process were examined by the use of SLM Hydrogen Determinator coupled the equipment to the measuring unit as shown in **Fig. 8**.

3.2 Results and discussions

3.2.1 Results in laboratory

The dissolution of hydrogen into molten alumin-

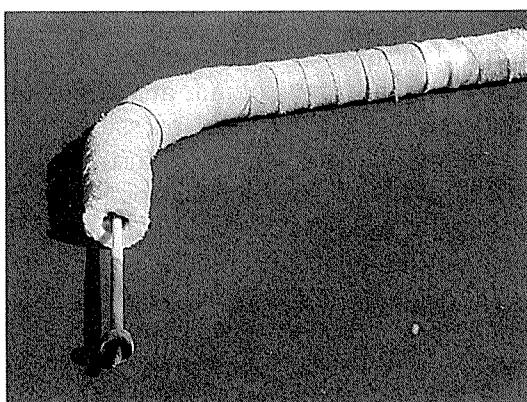


Fig. 7 Probe equipment covered with refractories.

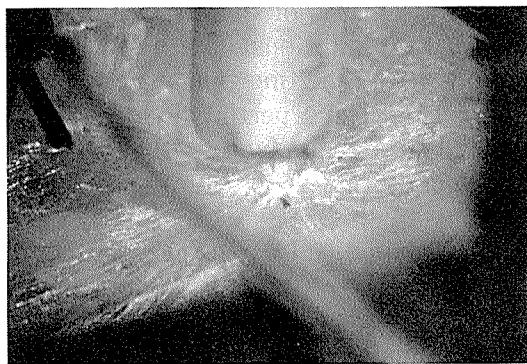


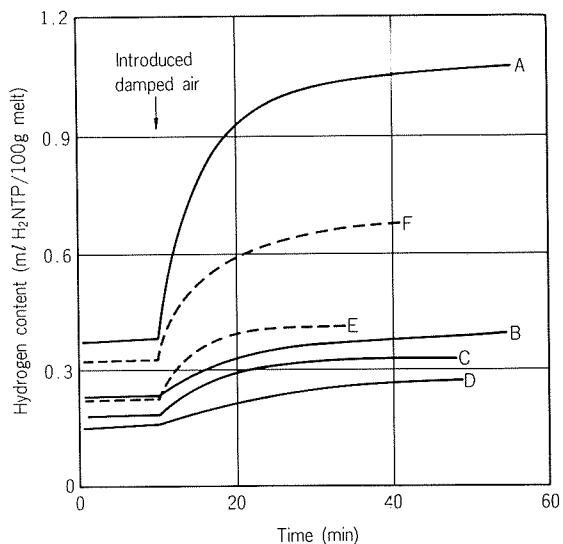
Fig. 8 Probe equipment immersed into aluminium alloy melt in a location inside a furnace.

ium, and aluminium-magnesium binary alloys were examined at various temperatures with the atmospheric air contained water vapour of 4 to 24 vol. %.

Fig. 9 shows that the contents of hydrogen both in aluminium and aluminium-magnesium binary alloys melts increased rapidly, even if the melts surfaces being covered by thick and dense oxides layer, with the increases of melt temperature and partial pressure of water vapour above the melts. Relative large increment of hydrogen content is also observed in aluminium-magnesium binary alloy melt (E) over against that in aluminium (C) under the same conditions as shown in **Fig. 9**.

The dissolution and the removal of hydrogen were also examined, as shown in **Fig. 10**, using aluminium melt.

The content of hydrogen in the melt, as soon as the damped air with 24 vol.% of water vapour being introduced above the melt at a constant flow rate, was rapidly increased from 0.4 to the level of 1ml H₂NTP/100g melt at 830°C. The time was within 20minutes. The removal of hydrogen from the melt was observed by flowing of the dried air having a dewpoint at -78°C instead of the damped air. The most part of dissolved hydrogen was effectively



Trace	Metal and alloys	Melt temperature (°C)	Water vapour content of atmospheric air (vol %)
A	99.99Al	830	24
B	//	720	24
C	//	720	18
D	//	720	4
E	Al-4%Mg	720	18
F	Al-1%Mg	790	22

Fig. 9 Effect of water vapour on hydrogen content in molten aluminium and aluminium-magnesium binary alloys.

removed at early short time within 20 minutes, and the remaining decreased as a level as initial content or to something less content with time. The hyperbola-like traces for both dissolution and removal of hydrogen seemed to suggest an existence of rate control layer of the diffusions of chemical species : water vapour, aluminium vapour, and hydrogen.

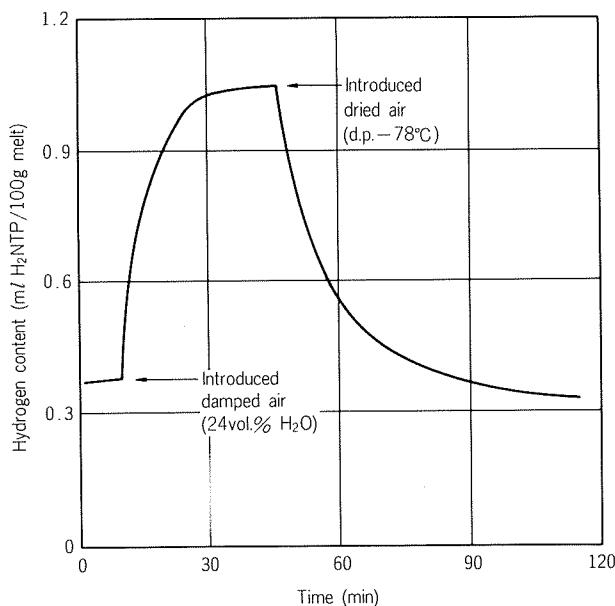


Fig. 10 Dissolution and removal of hydrogen in 99.99% aluminium melt at temperature of 830°C.

3.2.2 Results in cast shop

The continuous measurements of hydrogen content in commercial aluminium alloy melts were made by inserting the probe into the melts in a location inside a furnace during melting-casting process. The traces of hydrogen content are shown in Fig. 11.

The removal of hydrogen to degassing gasses bubbles in the alloy melts at 720°C was continuously observed for 40minutes of degassing treatment. For following 20minutes, significant decrease of hydrogen content was observed while there was no further treatment. It was thought to the reason that an excess hydrogen deviated from real equilibrium concentration diffused out of the melts, and then took off as a gaseous hydrogen from the atmospheric gases-melts interface. The sufficient increment of water vapour partial pressure in combustion atmospher inside a furnace had brought a noticeable increment to the hydrogen content in the alloy melts during the followed holding treatment of about 60minutes. A little temperature decrement of the alloy melts on the solubility of hydrogen had not enough to overcame the effect of an existed water vapour pressure.

At that time, the probe was resetted into the melts in a location near an exit of the furnace and the measurement was further continued for 50minutes. The trace (D) in Fig. 11 had ensured an out-

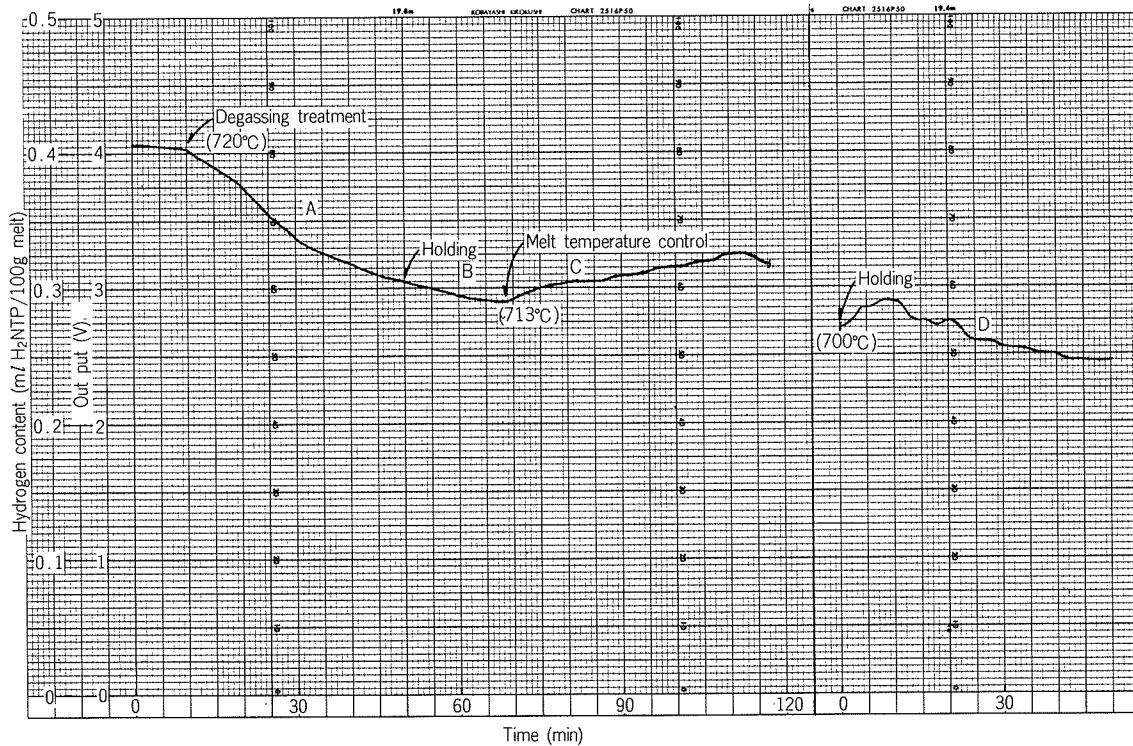


Fig. 11 Continuous measurements of hydrogen content in commercial aluminium alloy melt during melting process.

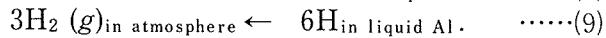
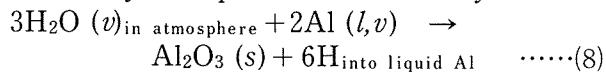
fitting towards followed process to the alloy melts. The decrease of the content of hydrogen in the alloy melts was considered to be the combination effects of decreases of hydrogen solubility at the alloy melts temperature lowered to 700°C and of water vapour partial pressure above the alloy melts.

3.2.3 Discussion

We now consider the change of hydrogen content in molten aluminium in an atmospheric air. **Fig. 12** shows a section of the phases which exist above the aluminium melt.

As described in section 3.2.1, there is experimental evidence that hydrogen in aluminium melt is derived from water vapour. Moreover, we shall assume for the reaction site that hydrogen is evolved. It may be an oxides layer above the melt surface as shown in **Fig. 12**.

The diffusive transports of water vapour and aluminium vapour through the layer being occur each other, the reaction sites for the transported chemical species will be produced, and then the reactions may take place simultaneously for



Under the conditions of an atmospheric air, equations (8) and (9) may consider practically to be irreversible reactions, respectively : since the free energy of the oxide formation of equation (8) is enough large negative value which gives the equilibrium constant $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ at the temperature of 750°C to 1.8×10^{13} ¹⁶⁾, and since P_{H_2} in atmospheric air composition $\ll P_{\text{H}_2}$ from equation (9).

Denoting the rate of reaction as v_n and the rate constant as k_n , rate equations may be written.

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [\text{H}_2\text{O}]^3 [\text{Al}]^2 \\ v_2 &= k_2 [\text{Al}_2\text{O}_3] [\text{H}]^6 \\ v_3 &= k_3 [\text{H}_2]^3 \\ v_4 &= k_4 [\text{H}]^6 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \} (8') \\ \} (9') \end{array} \right.$$

Assuming an equilibrium for overall reactions, the general equation becomes

$$a_{\text{H}} = k_{1/2} \cdot k_{3/4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/4} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/4} \quad \dots\dots(10)$$

where, a_{H} is the activity of hydrogen in molten

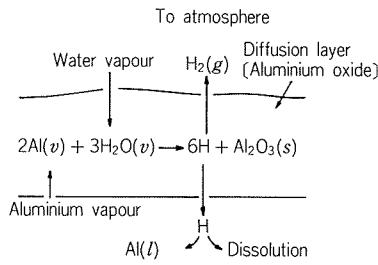


Fig. 12 Hypothetic reaction site.

aluminium, and P denotes the partial pressure.

Since $P_{\text{H}_2\text{O}} \gg P_{\text{H}_2}$, and $P_{\text{H}_2} \rightarrow 0$ in atmospheric air composition, the dissolution of hydrogen in molten aluminium is therefore given by

$$a_{\text{H}} = k_{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad \dots\dots(10a)$$

and the removal of hydrogen in molten aluminium is given by

$$a_{\text{H}} = k_{3/4} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \quad \dots\dots(10b)$$

In the extent in which diffusion of hydrogen through the layer is not rate controlling, equations (10a) and (10b) may give an approximate estimation of the effect of water vapour partial pressure on the hydrogen content in molten aluminium.

Seeing that water vapour partial pressure is the source of hydrogen, equation (10a) is equivalent to the solubility equation (11) which had been studied by Ransley and Talbot¹⁷⁾.

$$[\text{H}] = k P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad \dots\dots(11)$$

where, $[\text{H}]$ is the hydrogen concentration dissolved in aluminium melt, k is the constant depends on the melt temperature, the melt composition and properties of oxides layer produced on the melt surface, and $P_{\text{H}_2\text{O}}$ is the partial pressure of water vapour above the melt.

An evaluation is made to deduce the magnitude of hydrogen removal (according to equation (10b)) which balanced to that of hydrogen dissolution (according to equation (10a)) under the conditions of laboratory experiments. **Fig. 13** shows the plots of individual measured real hydrogen content in molten aluminium against calculated value from each experimental water vapour partial pressure.

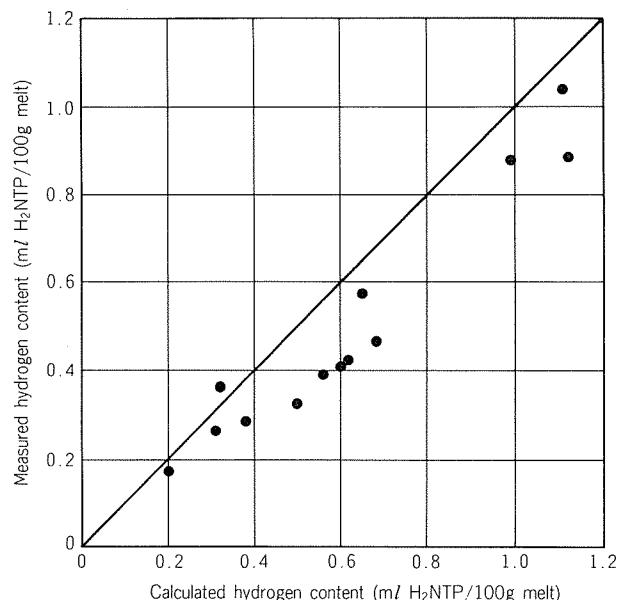


Fig. 13 Plots of measured hydrogen content against calculated value by using equation (5) from each experimental water vapour partial pressure.

As we might expect, the each calculated hydrogen content is deviated to higher value because of no consideration is made on the value of the heat of solution of hydrogen resulted from the reaction (8) and on the equilibrium between hydrogen gas—hydrogen in aluminium melt system according to equation (10b). Though the evaluation has to be limited only to the experimental results in laboratory, the removal of hydrogen in the system amounts relatively to 30% of calculated value of dissolved hydrogen.

As shown in **Fig. 11** on the results in cast shop, the dynamic equilibrium has existed there between hydrogen dissolution and hydrogen removal during the melting—casting process. This means that important state parameters as to the reactions for the dissolution and removal of hydrogen in the melts are always varied to large extent with time. Moreover, not only thermodynamic factors for melts composition but also kinetic factors for diffusion transports of the related chemical species must be consider to determine the dissolution of hydrogen in aluminium alloys melts.

Therefore, special technique is required for the quantitative measurement of hydrogen in the melts.

By the use of SLM Hydrogen Determinator it will be realize to the determination of real hydrogen content in molten aluminium and aluminium alloys.

4. Conclusion

SLM Hydrogen Determinator apparatus makes the direct determination of real hydrogen content in molten aluminium and aluminium alloys. Its capability yields development on the research of dissolution and removal mechanisms of hydrogen, and

enables to do routine control of the metal and alloys qualities during melting—casting process by continuous monitoring of real hydrogen content. The continuous measurements on dissolution and removal of hydrogen in molten aluminium and aluminium alloys give us the consideration of dynamic equilibrium between related chemical species to develop the degassing process under the conditions of atmospheric air. We are now able to determine directly, continuously the real hydrogen content in molten aluminium and aluminium alloys in a location inside a furnace or inside transfer troughs during the operation of the process of two long hours.

References

- 1) H. Kostron : Z. Metallkde., **43** (1952), 269, 373.
- 2) L. I. Sokol'skaya : *Gases in Light Metals*, Pergamon Press, (1961).
- 3) P. Schneider, W. Büchen : Giesserei, **45** (1958), 561.
- 4) D. J. Neil, A. C. Bull : Trans. AFS, **69** (1961), 272.
- 5) H. Ginsberg, A. N. Agrawal : Aluminium, **41** (1965), 293.
- 6) M. Heckler : Aluminium, **43** (1967), 239.
- 7) H. Plate : Giesserei, **47** (1960), 208.
- 8) P. D. Hess : *Light Metals*, AIME, (1972), 367.
- 9) J. D. Dassel : *Light Metals*, AIME, (1972), 387.
- 10) J. C. Miller, S.A. Levey, P. McNamara : *Light Metals*, AIME, (1976), 229.
- 11) C. E. Ransley, D. E. J. Talbot and H. C. Barlow : Aluminium, **34** (1958), 643.
- 12) ALCOA : *Telegas Hydrogen Determination Instrument, Instruction Manual*, (1976).
- 13) Patent : U.S. Patent No. 4,454,748, U. K. Patent No. GB 2 123 957B.
- 14) A. Sieverts : Z. Metallkde., **21** (1929), 37.
- 15) C. E. Ransley, H. Neufeld : J. Inst. Metals, **74** (1948), 599.
- 16) S. Kato : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **14** (1973), 253.
- 17) C. E. Ransley, D. E. J. Talbot : Z. Metallkde., **46** (1955), 328.

技術資料

最近の溶湯鍛造法の研究開発と工業化の現状

鈴木 鎮夫* 後藤 靖夫**
片岡 義典** 大福根 康夫**

Recent Trend of Research and Development
on Squeeze Casting

by Shizuo Suzuki, Yasuo Goto, Yoshinori Kataoka,
and Yasuo Ohfukune

住友軽金属工業株式会社技術研究所

最近の溶湯鍛造法の研究開発と工業化の現状

鈴木 鎮夫* 後藤 靖夫**
片岡 義典** 大福根 康夫**

Recent Trend of Research and Development on Squeeze Casting

by Shizuo Suzuki, Yasuo Goto, Yoshinori Kataoka,
and Yasuo Ohfukune

Squeeze casting is a hybrid metal-forming process which combines gravity die casting with closed die forging in a single operation by the application of high pressure during solidification.

These squeeze casted aluminium alloy components have high-level metallurgical and mechanical properties compared with normally forgings and casting configuration details. For example, to strengthen their mechanical properties, the hitherto practiced method of manufacturing some computer accessory components, ie. by means of gravity die casting, has been replaced by squeeze casting process, and 7075 aluminium alloy comes into use their material. The paper deals with the present research and the recent development for manufacturing commercial aluminium alloy products of squeeze casting process in Japan.

1. はじめに

近年、自動車産業による大量の需要に支えられて、鋳造における量産技術の発展は目覚しい。アルミニウム合金鋳物の分野でのダイカスト、低圧鋳造など誠に日を見張るばかりであり、生産性の向上、不良率の減少、寸法精度の向上等が一段と進んできている。しかし、品質面から見ると、まだまだ不満足の点が多い。特に、ダイカストに適しない比較的厚肉な製品から完全に鋳造欠陥を除去することは、凝固機構から考えて非常に難しい。極論すれば、通常の肉厚鋳物には、容認し得る範囲の欠陥が常に内在しているものといえよう。

溶湯鍛造法¹⁾が高品質鋳物の製造法として、鋳造技術の世界に名乗りを上げてからほぼ20年が経過し、その間、関係者の関心は、ある時は高く、ある時には低く、現在は三度目の注目を集めている。直接のきっかけは、アルミニウム合金鋳物の最大の需要家であり、製造者でもあるT自動車㈱が数年前より大量生産を始めた乗用車用一体型アルミニウムホイール²⁾に加えて、バルブロッカー

アーム、コントロールバルブハウジング³⁾、更には、必要部所のみを繊維強化したFRM (Fiber Reinforced Metal) ピストンの溶湯鍛造法による実用化を発表⁴⁾したことによるところが大きい。

溶湯鍛造法そのものについては、実験室的研究の段階を通り過ぎ、いかに実用化に結び付けるかに関心が高く、一方、FRMへの適用については、ニーズ面からよりも、シーズ面からの研究開発が活発に行われている。最近の学会発表も、溶湯鍛造法によるFRM関連の研究が多い。

本報では、まず溶湯鍛造法の原理と特徴を概説し、次いで工業化の現状を紹介し、最後に当社における主として展伸用アルミニウム合金についての研究開発状況を述べる。

2. 溶湯鍛造法とは

品質の改善、より複雑な、より精密な製品、あるいは生産の合理化のため、重力以外の力を積極的に利用する鋳造法は数多く実用化され、一般に加圧鋳造法と呼ばれ、表1に示す。溶湯鍛造法は加圧凝固法とも称し、プランジャ加圧法、直接押込法及び間接押込法に大別される。

* 技術研究所顧問

** 精密加工品事業部(投稿当時：技術研究所プロセス研究部)

表1 加圧鋳造法の特長

分類	鋳造法	圧力利用の主目的	適用圧力(kgf/cm ²)	溶湯補給能	加圧装置の形式	熱処理
加圧鋳込法	低圧鋳造	A	0.3~0.7	小	縦	可
	普通ダイカスト	A	500~1,000	なし	横	不可
	層流ダイカスト	A・B	800~1,000	中	横	可
	アキュラッド	A・B	300~700	中	横	可
加圧凝固法(溶湯鍛造法)	プランジャ加圧	B	500~2,000	大	縦	可
	直接押込	B	300~1,000	大	縦	可
	間接押込	B・A	500~1,200	大	縦	可

A: 加圧鋳込み, B: 加圧凝固

すなわち、金型内の溶湯に油圧プレスを利用した機械的手法の高圧力を直接加えて、そのまま、もしくは別個に設けた精密なキャビティに溶湯を静かに押込んで成形・凝固させる鋳造法である。凝固過程に加える高圧力により、鋳造欠陥の発生を抑制し、高品質製品を得ようとする方法である。液相から固相に不連続的に体積変化する凝固過程にプレス鍛造の手法を組合せた複合加工法⁵⁾である。作業工程の後半は、鍛造と類似であり、この点から溶湯鍛造法の名称が生まれた。高圧下で凝固させるところから高圧(凝固)鋳造法⁶⁾、豊形装置を用いるところから豊形加圧鋳造法³⁾、あるいはスクイズキャスティング⁵⁾(Squeeze Casting)とも呼ばれる。

2.1 溶湯鍛造法の加圧方式

加圧方法により、基本的には次の3方式⁵⁾に分類されるが、実際の生産においては、下部加圧あるいは種々の加圧方法が考案されている。

2.1.1 プランジャ加圧凝固法

図1に示す方式をいう。溶湯面に直接静水的高圧力を加え、圧縮しながら成形・凝固させる。比較的単純形状の厚肉製品に適用しやすい。

溶湯の全外周は、金型内面に強制的に押付けられたまま、急冷・凝固する。凝固時間は重力金型鍛造に比べ、1/3程度に短縮され、鋳肌は非常に平滑となる。欠陥の除去、高密度化、凝固組織の微細化などにより、機械的性質の優れた高品質鋳物が得られる。静水的高圧力を用いるので、局部加圧方式を行うこともできる。

2.1.2 直接押込溶湯鍛造法

図2に示す方式をいう。雄型パンチと金型とでダイキャビティを構成するため、雄型パンチの最終位置は注湯量によって上下に変動し、底部及びフランジ部の肉厚が変化する。従って、定量給湯が極めて重要である。上記変動部位以外は寸法精度が高く、輪部が鋭く、鋳肌も優れ、ガスや収縮に起因する欠陥の全く無い製品が得られる。気密性が非常に高く、機械的性質も優れている。

2.1.3 間接押込溶湯鍛造法

図3に示す方式をいう。別個に設けたダイキャビティに溶湯を低速で連続した流れとして押込む方式で、湯道

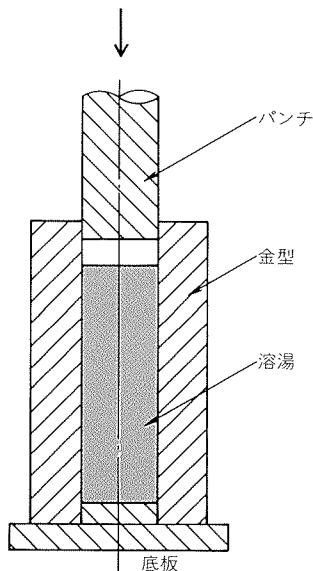


図1 プランジャ加圧凝固法

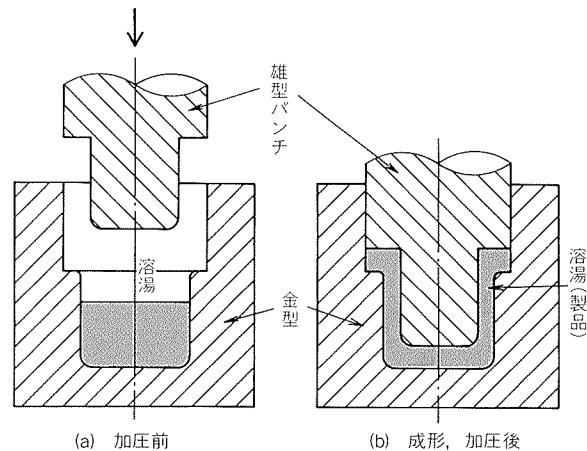


図2 直接押込溶湯鍛造法

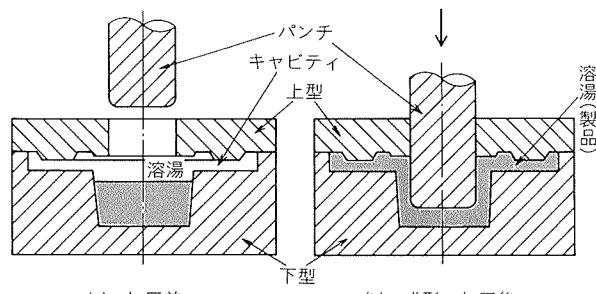


図3 間接押込溶湯鍛造法

ができるだけ太く、短くする必要がある。通常のダイカストに必ず起きる噴流、あるいは極端な渦流は発生せず、キャビティ内の空気の追出しも比較的容易である。ある程度の肉厚があれば、かなり複雑な形状にも適用でき、前記二法にやや劣るとはいえるが、強制溶湯補給が期待でき、収縮巣やブローホールのない健全な製品が得られる。ダイカストと同程度の高い寸法精度で、機械的性質、鋳肌とも良好で、熱処理及び溶接が可能である。

下部加圧方式や豎形方式による小物部品の多数個取りの研究開発が積極的に進められており、これらの方は高圧（凝固）鋳造法、豎形加圧鋳造法とも呼ばれている。

3. 溶湯鋳造法の特徴

3.1 冷却速度の増大、凝固組織の微細化

図1に示す方式で加圧した場合の冷却曲線の例を図4に示す。重力鋳造法の場合には、金型に鋳込まれた溶湯は凝固が始まると、収縮のため、鋳物と金型壁との間に空隙、いわゆる、エアギャップが発生し、冷却速度が遅くなる。凝固過程に高圧力を加える溶湯鋳造法の場合には、このエアギャップが発生せず、熱伝達が良いため、冷却速度が大きい。重力鋳造法に比べ、凝固時間は1/3程度に短縮される。このため、図5に示すように、凝固組織が微細化される。

3.2 収縮巣、マクロ・ミクロポロシティの除去

図6に加圧凝固と重力鋳造の場合の凝固形態の相違を模式的に示す。図6(a)に示す溶湯鋳造法の場合は、図6(b)に示す重力鋳造法の場合と異なり、溶湯の全外周面は金型内面に強制的に押付けられた状態で凝固が進行する。

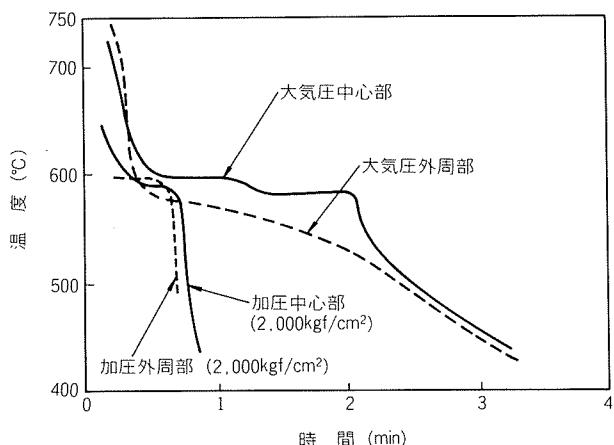
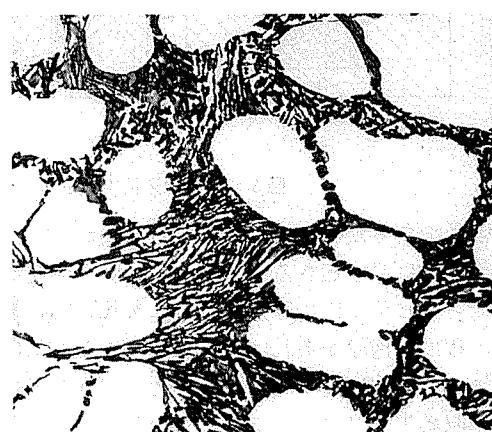


図4 加圧下と大気圧下における冷却曲線
(φ80mm, アルミニウム合金)



(a) 溶湯鋳造法（加圧力：1,000kgf/cm²）

図7に加圧力と鋳造欠陥の染色探傷試験結果を示す。図7(b)に示すように、加圧力が外周から発達した凝固層の変形抵抗に打勝つのに不十分の場合には、加圧力が時間の経過とともに発達する凝固層の変形抵抗と平衡する時点以降は圧縮効果がなくなるため、内部の溶湯は凝固層で構成される密閉殻内で自由に凝固する。凝固収縮は、固体収縮よりかなり大きいため、最終凝固域に大きな収縮巣が発生する。図7(c)のように、加圧力が変形抵抗より大きい場合には、圧縮により収縮巣はもちろん、含有水素等によるポロシティも発生しなくなる。このように、マクロ的にも、ミクロ的にもポロシティの発生を完全に防止することが可能となる。

3.3 残留水素の影響

水素溶解度は図8に示すように、液相から固相に変る温度、すなわち、凝固温度において、急激に減少する。Al溶湯中に含まれる水素は凝固の際、外部に放出されないとポロシティとなる。水素溶解度は圧力の平方根に比例して増大する。例えば、500kgf/cm²の加圧下では大気圧(1kgf/cm²)の場合に比べて、溶解度は22倍程度とみ

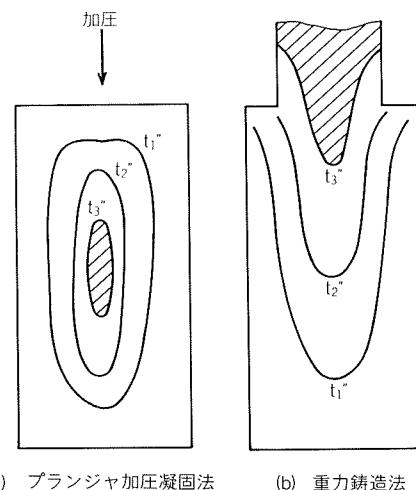


図6 凝固様式の相違
(斜線部分はt₃後における液相を示す)



(b) 重力鋳造法

図5 Al-7%Si合金のミクロ組織 (Na処理なし, ×400)

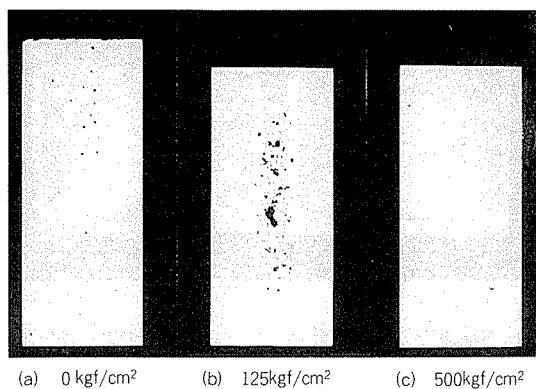


図7 加圧力と铸造欠陥（染色探傷試験、Al-7%Si合金）

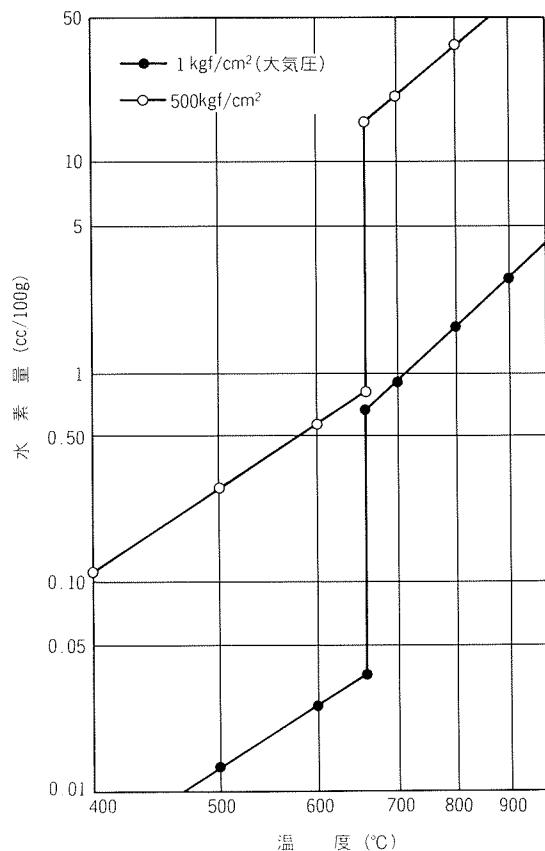


図8 Ransleyの実験式による純アルミニウム中の水素分圧と水素量

なしてもよい。大気圧下で過飽和の水素を含有する溶湯でも、高圧下では強制固溶となるため、ポロシティが発生しなくなる。図9¹⁾にAl-4%Cu合金について加圧力と機械的性質、比重との関係の一例を示す。故意に湿った空気を吹込んで、水素を過飽和に含ませた溶湯の場合でも、500kgf/cm²以上の加圧下で凝固すると、その悪影響は認められなくなる。この事実は、溶湯鍛造法では脱ガス工程を場合によっては省くことが可能であることを示している。

3.4 相平衡の変化

高圧力下では、凝固収縮する金属の融点は上昇し⁷⁾、純アルミニウムでは、加圧力1,000kgf/cm²で約7°Cである。

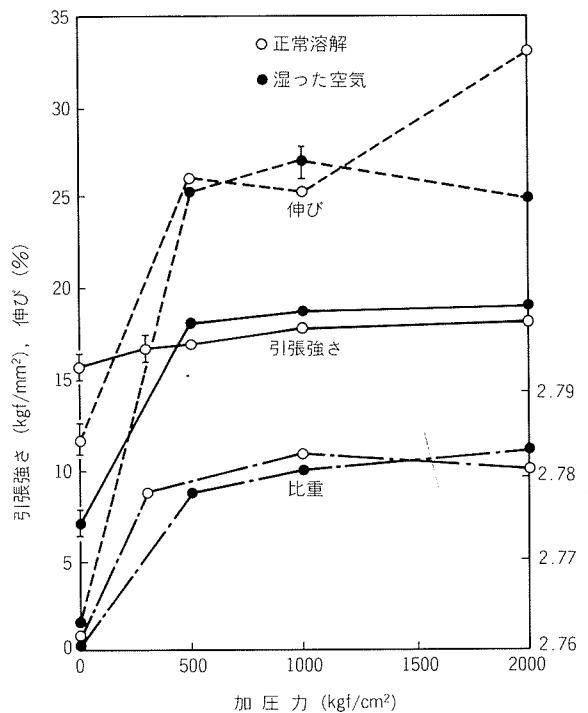


図9 Al-4%Cu合金の加圧力と機械的性質並びに比重の関係（鋳放しのまま）

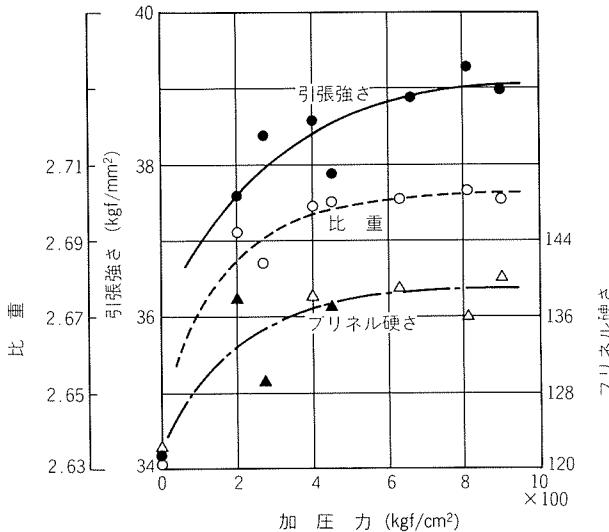


図10 AC8A合金の加圧力と機械的性質の関係

平衡状態図も当然変化するが、実用上は無視できる。

4. 機械的性質

機械的性質に対する加圧効果についての研究結果は比較的多く発表されている。しかし、材質はほとんどすべて鋳物用合金に限られている。図10⁸⁾にAC8A合金、表2¹⁾にAC4C合金の一例を示す。

加圧効果により、機械的性質は重力鍛造法に比べてかなり向上し、現在実用されている鍛造法のなかで最高水準の値をもつ。

これは既述のとおり、マクロ的にはもちろん、ミクロ

表2 AC4C合金の機械的性質に及ぼす加圧力の影響

加圧力 (kgf/cm ²)	処理	熱処理	引張性質		
			耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)
0 (重力鋳造法)	無処理	F	9.6	18.7	4.4
	Na		9.2	19.3	6.4
1000	無処理	F	9.8	23.8	9.8
	Na		10.3	23.0	7.6
0 (重力鋳造法)	無処理	T6	22.3	27.7	3.7
	Na		21.8	29.1	6.7
1000	無処理	T6	22.7	30.6	11.8
	Na		22.8	30.5	10.5

的にもポロシティを除去すること、冷却速度の増加に伴う凝固組織の微細化（共晶組織の微細化、テンドライトアームスペーシングの減少）等により改善されるものと思われる。特に、Al-Mg系、Al-Cu系のような凝固温度範囲が広く、ポロシティの発生しやすい合金系に対する加圧効果は大きい。また、Al-Si系合金のような、比較的粗い共晶組織をもちやすい合金系に対しても加圧効果は著しい。

図11に示すように、気密性は大きく向上し、更に、鋳肌が良好となり、鋭い輪郭が得られ、常に安定した高水準の品質が得られる。

5. 溶湯鍛造装置と作業工程

装置としては油圧プレスを用い、通常、加圧プランジ

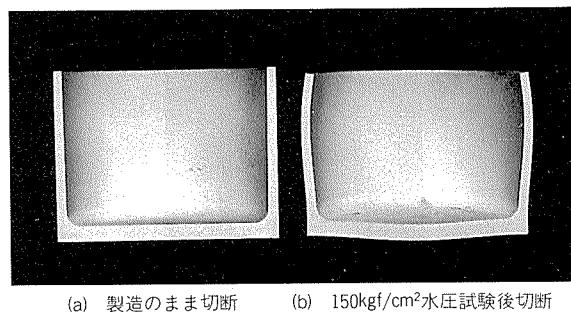


図11 直接押込法による薄肉カップ鋳物断面の染色探傷試験
(外径90mm、スカート部肉厚3mm)
(材質Al-7%Si合金、加圧力300kgf/cm²)

ヤを上部あるいは下部の垂直方向に、型締プランジャを垂直あるいは水平にそれぞれ備えている。必要に応じて、これらを組合せた装置が開発され、現在、大型機として型締力1,500ton、中型機として300~600ton、小型機として100ton前後のものが稼動している。

作業工程の1サイクルは、次の基本5工程からなる。

- (1) 金型の準備（清掃、予熱、塗型、型締め）
- (2) 定量給湯
- (3) 溶湯加圧（製品の成形と凝固完了まで）
- (4) 加圧除去、型開き
- (5) 製品取出し

作業工程はダイカストに類似しているが、加圧プランジャの速度が遅く、引戻し力を必要とする点、加圧保持時間を必要とする点が異なっている。

図12⁵⁾は、上部に加圧用、水平方向に型締用のシリンダをもった小型装置による直接押込溶湯鍛造法の一例である。

ダイカストと同様、加圧方案を含む金型の設計が極めて重要である。金型材質としては、SKD61に代表されるダイス鋼が多用されている。パンチと金型とのクリアランスは、アルミニウム合金で0.1mmくらいが一般的に用いられ、空気抜きを設けることも重要である。

6. 技術的諸因子の影響

溶湯を加圧下で凝固させることが溶湯鍛造法の基礎である。従って、加圧力の大きさのほか、加圧効果に影響

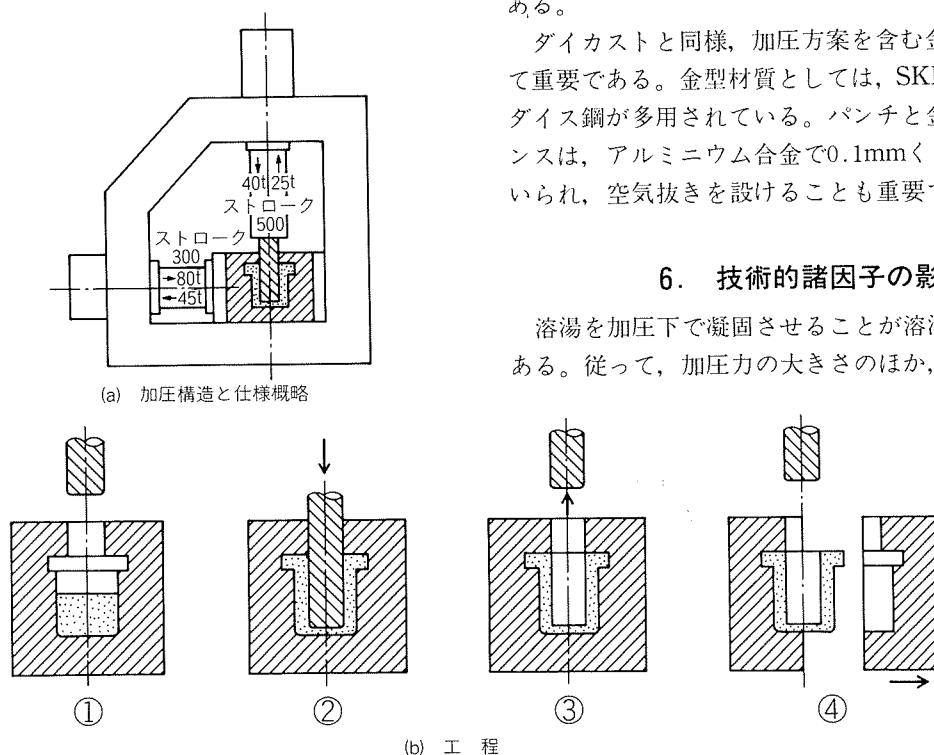


図12 水平型締をもつ溶湯鍛造機の概略機構と工程

を与える次のような技術的諸因子をも考慮しなければならない。

6.1 加圧力

いかに有効に加圧するかが重要である。図1において上部加圧パンチによって溶湯上面に加えた荷重⁷⁾のうち、約80%は底板に達する⁹⁾。間接押込法の場合¹⁰⁾には、これが60~70%と小さくなる。

実用上の適用圧力は加圧方式によって異なり、アルミニウム合金の場合を前掲の表1に示した。しかし、圧力の選定、その他諸条件の決定に当っては、製品の形状・寸法、使用する合金の種類、その他を総合的に判断して、個々の製品に応じて経験的に決定せざるを得ない。

6.2 溶解、鋳造及び金型温度

他の鋳造法に比べ、鋳造温度を高めにする場合が多い。一般には、溶解・鋳造温度を高くすると、吸収ガスや酸化物の増加による悪影響が顕著になるため、極力低めに押える必要があるが、溶湯鍛造法では溶けているうちに加圧・成形させる必要のあること、3.3項で述べたように加圧効果によりポロシティの発生を抑制できることによる。

金型温度は、通常、200~300°Cの範囲が用いられるが、製品の形状・寸法、鋳造サイクルなどを考慮して具体的な温度を選定する。

6.3 加圧開始時期、加圧保持時間

溶けている間に加圧し、凝固完了後まで保持することが原則である、注湯後はできるだけ早く加圧することが望ましい。加圧が遅れると、低融点成分の偏析を助長する傾向がある。

6.4 脱ガス

一般的鋳造法では、不活性ガスや種々の塩類からなる溶剤を用いて脱ガスを行わなければならぬが、溶湯鍛造法においては3.3項に述べたように脱ガス処理を行わなくてもよい。ただし、酸化物の混入はそのまま機械的性質の劣化につながるので極力除去する必要がある。

7. 適用の考え方

(1) 鋳造品の代替として 適用合金によっては、鍛造品に匹敵する品質が得られる。自動車・二輪車部品、電子機器部品等。

(2) 高品質鋳物の製造法として 鋳造欠陥を除去し、従来の量産技術では困難であった高品質を要求される各種ピストン、耐圧部品、アルミニウムホイール等が製造できる。従来の金型鋳造品に劣らず、ダイカスト相当の寸法精度をもつ製品の量産法として比較的厚肉の中・小物品の多数個取りが容易である。装置としてダイカストマシンよりも簡単な堅型プレスを用いることが可能で、使用できる合金の種類も多い。家電部品、産業機器部品等。

(3) 歩留り改善、工程節減の方策として 加圧方式

によれば、押湯がほとんど不要か、または少量ですみ、面倒な脱ガス工程を省略することができる。厚肉製品では、凝固時間の短縮により生産性が向上する。

(5) 鋳造金型の製造法として 精密な輪郭・寸法と良好な鋳肌が得られるので、多数の同一金型を必要とするような場合には、金型製造法として利用できる。特殊銅合金については、実用化されている。

(6) 複合材料の製造法として 繊維強化金属(FRM)は、近い将来の軽量・高強度構造材料、耐摩耗材料、耐熱材料として世界的に注目を集めている。カーボン、炭化けい素、アルミナ系など、ウィスカを含め、多くの高強度の長・短繊維が開発され、金属を強化する材料として非常に期待されている。しかし、金属と複合化してFRMを製造する場合、繊維の配列方法のほか、繊維と溶湯が濡れ難いことが問題である。溶湯鍛造法の高加圧力により、繊維間の微細な空隙に溶湯を浸入させ、かつ、繊維と金属との密着を良くすることから、FRM製造技術^{11,12)}の一つとして数年前から有望視されていた。最近、ピストンへの利用⁴⁾、炭化けい素ウィスカ強化アルミニウムの開発が報じられ¹³⁾、一段と関心が高まっている。繊維のみならず、異種金属、セラミックなどとの複合化等、複合加工法として興味ある研究分野である。

8. 実用例

8.1 自動車用アルミニウムホイール

1ピースホイールの製造に最も大規模に実用²⁾されている。製品の一例を図13に、装置の加圧機構の概略を図14にそれぞれ示す。型締力は1,500ton、上型を閉じたままで、注湯、加圧が行えるよう下部機構に新しい工夫がなされ、下部シリンダは傾動式で、二重構造になっている。製品の機械的性質は表3に見られるように、伸び、衝撃値、疲れ強さが重力鋳造品に比べてかなり優れている。

8.2 ディーゼルエンジン用FRMピストン、他

従来のディーゼル用ピストンのリング溝部にはニレジ

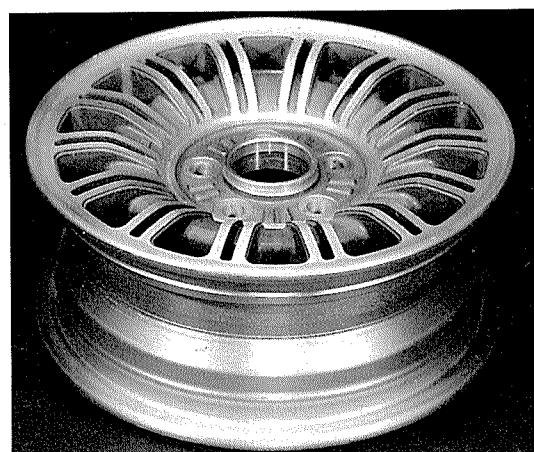


図13 溶湯鍛造ホイール

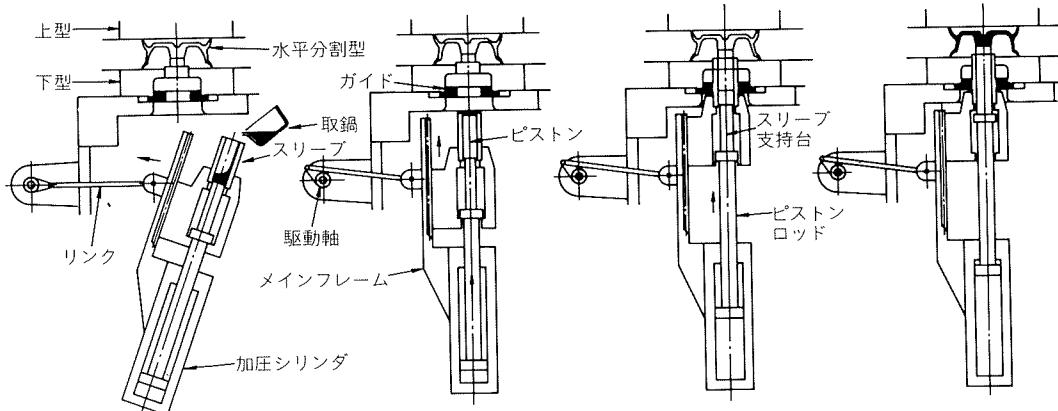


図14 加圧機構概略

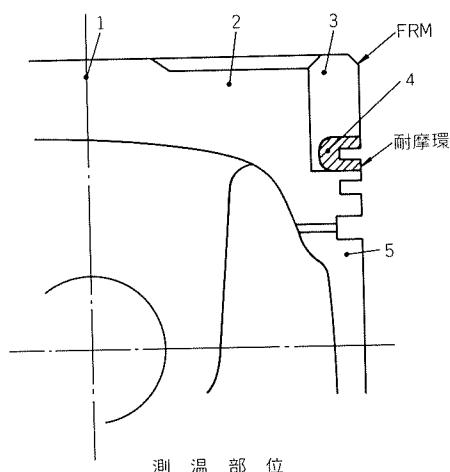


図15 ピストン測温部位と測温結果

表3 アルミニウム合金ホイールの機械的性質(AC4C-T6合金)

区分	引張性質		硬さ (H _V 5 kg)	シャルピー衝撃値 (kgf·m/cm ²)	疲れ強さ, (N=10 ⁶ kgf/mm ²)
	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)			
溶湯鍛造品	29.5	12.5	105	1.8	12.4
重力鋳造品	28.0	2.4	103	0.3	8.5
鍛造品 ⁽¹⁾	32.0	19.6	105	0.4	—

注. (1) 6061-T6合金

スト鉄を鋳ぐるんでいた(Al-Fin法)が、その代りにアルミナ系纖維を用いたFRMピストンの実用化が報告⁴⁾され、世界の注目を集めた。マトリックスにAC8A合金を用い、豊富な上部加圧による生産方式をとっている。ピストンのFRM化した部位と、運転中におけるピストンの昇温測定結果を図15に、高温引張強さを図16にそれぞれ示す⁴⁾。このFRMの特徴⁴⁾を、以下に列記する。

- (1) 優れた耐摩耗性を有し、ニレジスト鉄と同等以上である。
- (2) シリンダ・ボアとの耐焼付性を著しく向上する。
- (3) 低比重、高強度、高剛性であり、軽量ピストンが可能である。

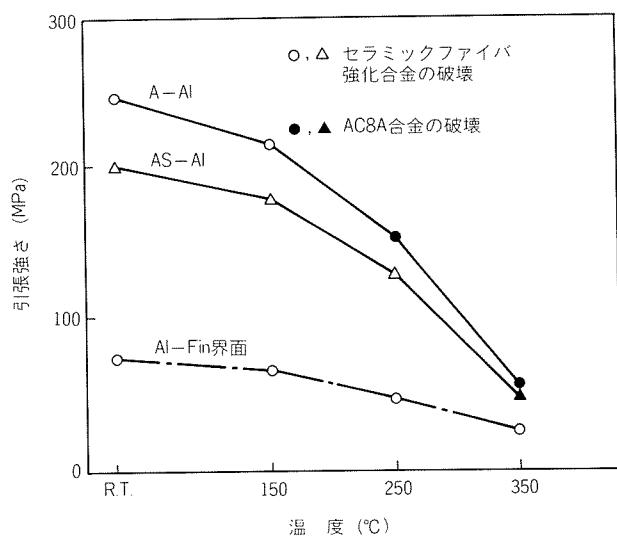


図16 FRMの高温引張強さ

(4) 優れた熱伝導により、ピストン温度を低下させることができる。

現在、アルミナ系及びアルミナシリカ系の2種が量産されている。Al-Fin法によるニレジスト鉄インサートピストンに比べ、コストや生産性を犠牲にすることなく、生産工程が確立できたことが実用化につながった

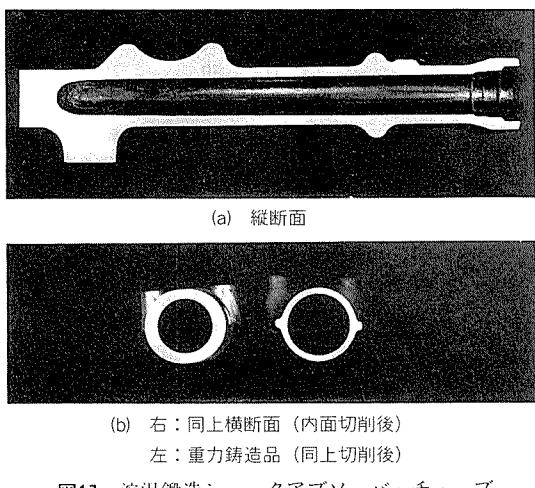


図17 溶湯鍛造ショックアブソーバ・チューブ

ことになろう。この他、コントロールバルブハウジング、ロッカーアームなども同様の加圧方式³⁾により量産されている。

8.3 二輪車用部品

大型オートバイ用ショックアブソーバ・アウターチューブが生産されている¹⁴⁾。図17に示すように、中空の細長い形状のため、2,000kgf/cm²の加圧が必要である。断面にも鋳造欠陥は全く認められず、重力鋳造品に比べ薄肉化が可能で軽量化製品が得られる。

8.4 その他

現在までに、大型ボビンフランジ¹⁵⁾、熱交換器部品¹⁶⁾などの実用化が行われてきている。従来は大型厚肉高品質部品の製造に適した方法と考えられていたが、現在では100g以下の小物部品の多数個取りの開発も行われている。また、FRM 製造法^{17,18)}としての開発が多方面で急速に進められている。

溶湯鍛造法実用化の実態は企業秘密などとの関係もあり、正確にはつかみにくいが、現在までに約10社が企業化しているものと思われ、ほとんど鋳物用アルミニウム合金である。最近、英国においても本格的企業化が報告¹⁹⁾されている。基本的には鉄鋼にも適用でき、ソ連²⁰⁾において古くから行われていることは広く知られているが、実態は不明である。中国においても、規模は大きくなないが、アルミニウム合金のみならず、鋼についても生産が行われていることを、筆者の一人は実際に現場を訪れて確認している。

9. 当社における研究開発について

溶湯鍛造法における各種アルミニウム合金に対する加圧効果の基礎データ及び実用化の報告例は、ほとんどすべて鋳物用合金についてである。

溶湯鍛造法が高品質化の特性を十分に發揮するためには、鋳造品に匹敵しうる機械的性質を製品に与えることができるかどうかが、キーポイントである。

9.1 展伸用アルミニウム合金に対する加圧効果

周知のように、展伸用アルミニウム合金は展伸などの塑性加工を与えて、板や棒あるいは管などに成形し、初めて機械的強度に優れた特性を付与することができる。しかし、これを鋳物に使用するには、あまりにも鋳造性が悪く、鋳物の最も得意とする3次元の複雑形状を得ることができず、ダイカストはもちろん、金型鋳造法も困難である。また、たとえ比較的単純形状で、一旦は外観的形状が得られる場合でもき裂を生じやすく、健全な鋳物を得ることが難しい。

しかし、溶湯鍛造法は3章で述べたような特徴を持つことにより種々の鋳造欠陥の発生を抑制することができる、高強度展伸用アルミニウム合金に対する唯一の可能性をもった鋳造法であるといえよう。当社では、SSF法(Sumikei Squeeze Forming)と名付け、生産を開始した。

表4は1,000kgf/cm²加圧した場合の6061合金の熱処理後の機械的性質を示し、図18は加圧力と引張強さの関係を示す。また、表5は各種展伸用アルミニウム合金の機械的性質を示し、型打鍛造品のJIS H4140の規格値をほぼ満足する値を示している。

表6は7ND1-T6合金溶接継手の1か月常温時効後の

表4 6061合金溶湯鍛造品の熱処理後の機械的性質
(加圧力 1,000kgf/cm²)

熱処理	引張性質 ⁽¹⁾		
	耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)
T 4	平均値	14.1	26.6
	範囲	12.7~14.7	25.4~28.0
T 5	平均値	14.2	20.0
	範囲	13.4~14.9	18.0~21.1
T 6	平均値	31.8	34.4
	範囲	30.9~32.4	33.8~35.0

注. (1) 小型試験片(平行部径5mm, GL=15mm), 製品より採取.

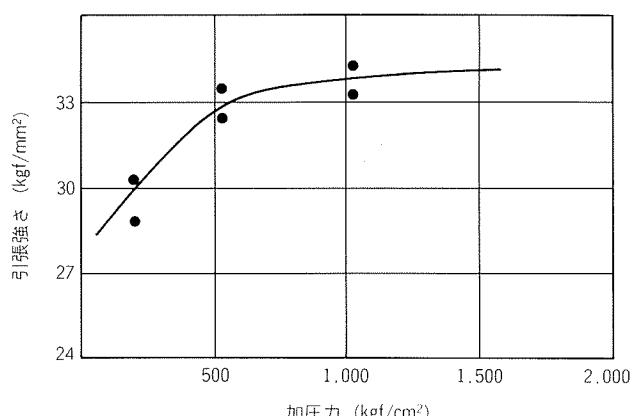


図18 6061-T6合金の加圧力と引張強さの関係

表5 各種アルミニウム合金溶湯鍛造品の機械的性質

展伸用アルミニウム合金	質別	溶湯鍛造品 ⁽¹⁾			JIS H 4140 型打鍛造品規格 ⁽²⁾		
		耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)	耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)
2014	T 4	25.1	39.7	10	≥21	≥39	≥11
	T 6	36.9	42.3	4	≥39	≥44	≥ 6
2017	T 4	26.8	39.7	12	≥22	≥35	≥10
2218	T 6	29.0	34.1	2	≥28	≥39	≥ 7
	T 7	22.4	28.4	3	—	—	—
2024	T 4	30.0	43.3	9	—	—	—
5083	H112	13.3	27.7	24	≥13	≥28	≥16
	O	13.6	30.9	22	≥12	≥28	≥16
6061	T 6	29.7	33.7	9	≥25	≥27	≥ 7
7075	T 6	50.8	57.7	5	≥44	≥51	≥ 7
	T 7	44.3	52.1	10	≥39	≥45	≥ 7
7N01	T 6	30.5	37.5	21	—	—	—

注. (1) 加圧力: 1,000kgf/cm²

(2) 鍛造織維の流れに平行

表6 7N01-T6合金溶接継手の機械的性質 (JIS 5号試験 1本)

加圧力 (kgf/cm ²)	余盛	引張性質	
		引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)
500	有り	32.6	12
	削除	29.0	10
750	有り	32.1	19
	削除	29.0	10
1000	有り	32.1	12
	削除	29.0	8

注. 片側一層突合せミグ溶接、溶接材はA5356-WY, φ1.6mm.

機械的性質を示し、良好な値が得られている。

9.2 開発例

このような優れた機械的性質と、鋳造欠陥のない製品

が得られるところから、当社においては、特に高品質の要求されるコンピュータ部品、自動車部品などを中心に開発を進めている。その二、三例を図19~21に示す。

10. これからの課題

現場の生産技術として、歴史が浅く、技術の蓄積が少い。多くの特徴をもつ反面、解明すべき問題も多い。

(1) 適用合金の開発 加圧効果が大きく、鋳造性の良い高力合金の開発が望まれる。

(2) 偏析の防止 加圧凝固に特有の現象として、低融点成分が最終凝固域に偏析する場合がある²¹⁾。この現象の解明と、防止技術を確立することが重要である。

(3) 形状、大きさの制約 凝固過程を圧力で制御し得る形状、大きさの限界を明確にするとともに、この限

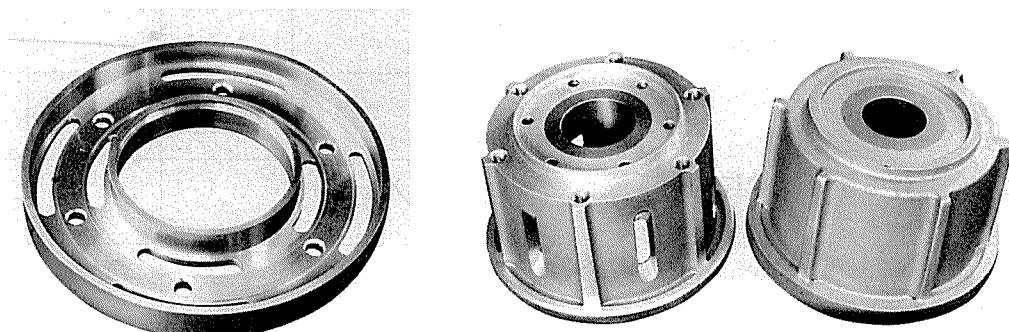


図19 コンピュータ部品

界を拡大することが必要である。新しい加圧方式による装置も開発²²⁾されているが、更に色々の工夫が必要である。

(4) 定量注湯技術の確立 より精度の高い、迅速な定量注湯が可能になれば、金型設計、加圧方法の自由度が大きくなり、適用範囲が広がる。



図20 ノホータタイプホイールハブ

(5) 金型材質の選定と開発 ダイカストと同じ金型材料が使われているが、コストに与える影響が大きいので、安価、かつ一層高寿命の金型材料の開発が必要である。

(6) 最適プレスの仕様 経済的、かつ生産性のよい装置の仕様の一般化が望まれている。

(7) コスト評価 長期操業データの発表がなく、トータルコストの評価がなされていないが、コスト低減へのあらゆる努力が必要である。

11. おわりに

溶湯鍛造法全般、及び当社における現状を紹介した。溶湯鍛造法は従来の鋳造法に比べ、かなり高品質の製品が得られることは実証されつつあるが、実用化の歴史が浅く、まだまだ研究開発すべき課題も多い。

今後、需要家各位の御指導と御協力を得て、さらに品質の向上、安定化、コストの低減に努力したい。

文 献

- 1) 鈴木鎮夫：鑄物，41（1969），464。
 軽金属，32（1982），395。
 2) 松原永吉，村上秀樹：自動車技術，34（1980），749。
 22) 内田正志：綜合鑄物，23-10（1982），1。

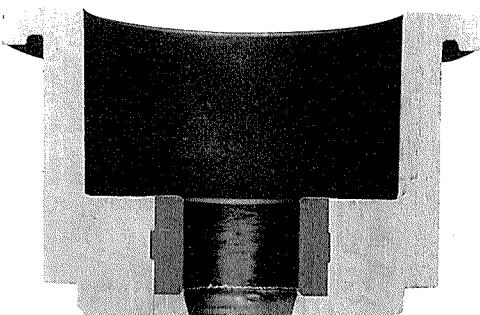
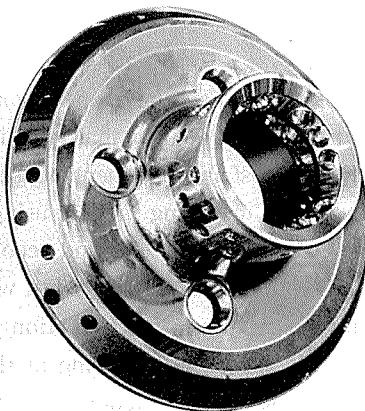


図21 コンピュータ部品（鋸ぐるみ部分の縦切断面）



(精密切削加工仕上品)

- 3) 徳井雅昭, 森田章義, 正岡利鹿, 太田厚, 鈴木育夫, 川野方生: トヨタ技術, 33-1 (1983), 71.
 - 4) 堂ノ本忠: 自動車技術, 37 (1983), 884.
 - 5) 鈴木鎮夫: 複合加工技術, 産業図書, (1984), 39.
 - 6) 鈴木鎮夫: 特殊鋳造法, 日刊工業, (1968), 335.
 - 7) 鈴木鎮夫: 日本金属学会会報, 10 (1971), 464.
 - 8) 藤井則久, 岡田千里, 森本庄吾, 藤井満: 軽金属, 33 (1983), 392.
 - 9) 松原弘美, 西田義則, 鈴木鎮夫: 鋳物, 49 (1977), 341.
 - 10) 松原弘美, 西田義則, 鈴木鎮夫: 鋳物, 51 (1979), 655.
 - 11) 北村厚: 日経メカニカル, 1985年2月11日, 150.
 - 12) 日経メカニカル, 1985年6月3日, 66.
 - 13) 渡辺英雄他5名: 軽金属学会第66回春季大会講演概要 (1984-5), 11.
 - 14) 日経メカニカル, 1980年3月31日, 35.
 - 15) 鍛治祐一: 金属材料, 15-2 (1975), 44.
 - 16) 森本庄吾, 藤井則久, 岡田千里, 安田哲太郎: アルトピア, 10-9 (1980), 17.
 - 17) 木内学: 鉄と鋼, 71 (1985), 12.
 - 18) 中田栄一: 鋳物, 52 (1980), 292.
 - 19) G. Williams: Foundry Trade J., Feb. 2, (1984), 66.
 - 20) V. M. Plyatskii: *Extrusion Casting*, Primary Sources, (1956).
 - 21) 鈴木鎮夫, 西田義則, 白柳格, 井沢紀久, 松原弘美: 軽金属, 32 (1982), 395.
 - 22) 内田正志: 総合鋳物, 23-10 (1982), 1.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-311)

技術資料

プリゾール・チューブZのサヤ管工法について

宮木英生* 宮田勝夫*
野世溪精**

Conduit Piping System of "Prisol Tube Z"

by Hideo Miyaki, Katsuo Miyata
and Tadashi Nosetani

住友軽金属工業株式会社技術研究所

プリゾール・チューブZのサヤ管工法について

宮木英生* 宮田勝夫*
野世溪精**

Conduit Piping System of "Prisol Tube Z"

by Hideo Miyaki, Katsuji Miyata
and Tadashi Nosetani

A conduit piping system has been developed as a suitable method for the construction of western style floor structures, which are gradually taking the place of Japanese style floor structures to reduce the construction cost in apartment houses.

This system has its origin in wiring method using conduit pipes; firstly conduit pipes are buried in the structural floor or cinder concrete, and secondly pre-isolated copper tubes "Prisol Tube Z" are passed through the conduit pipes to supply hot water in the central heating system. The advantage of the conduit piping system is the reduction in plumbing space, in addition to the decrease in delayed leakage by accidental nail-piercing at the finishing of Japanese style floor.

This paper deals with a selection of conduit pipes, specifications of "Prisol Tube Z", burying procedures of conduit pipes and passing-through procedure of "Prisol Tube Z" in the conduit piping system.

1. はじめに

1972年に発売した当社の被覆銅管プリゾール・チューブPは、その優れた施工性、納まり性等が評価され、給湯、暖房、給水配管等に多く使用されている。このプリゾール・チューブPの配管工法は、軟質銅管の特性を生かした転がし配管工法が主体である。近年、建築業界では集合住宅等の建築の合理化やコストダウンを目的として、在来工法の二重床から直床に変りつつあり、それに適応した配管工法として、東京ガス㈱殿のご指導を得て被覆銅管（プリゾール・チューブZ）のサヤ管工法を実用化した。

本報はサヤ管工法の概要を、在来工法に比較して紹介するものである。

2. 被覆銅管の在来の配管工法

在来の配管工法を大別すると、配管工法で3種、接続方式で2種に分類できる。

* 伸銅所加工品開発部

** 技術研究所応用研究部

2.1 配管工法

2.1.1 二重床の床下転がし配管

木質床と構造床（コンクリートスラブ）からなる二重床は、木造住宅に似た居住性を提供することに加えて、床面の弾力性及び断熱性に優れていることから、従来、主流をしてきた。この二重床における床下転がし配管の概略を図1及び図2に示した。本工法では、二重床特有の空間に各種の配管を敷設している。

2.1.2 ピット内配管工法

本工法においては、床面に設置された配管用ピット内に各種の配管を敷設している。図3(a)に示すように、配管後ピット内にシンダコンクリートを充填する方式と、図3(b)に示すように蓋板を設置する方式がある。

2.1.3 シンダコンクリート内埋設配管工法

この工法の概略を図4に示す。構造床面に転がし配管した後、シンダコンクリートで全面埋設する工法である。

2.2 接続方式

2.2.1 枝管方式

枝管方式は主管から分岐管を用いて各機器へ接続する方式で、その一般的な配管例を図5に示す。この接続方式では、継手箇所が多くなるため、施工時間が増大する。

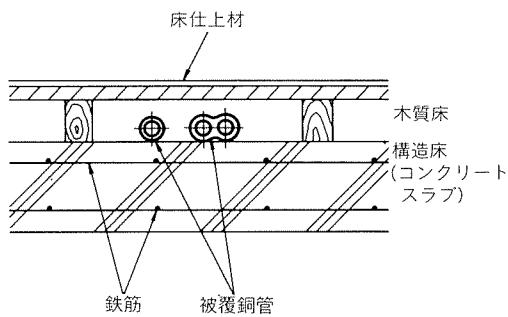


図1 二重床の床下転がし配管

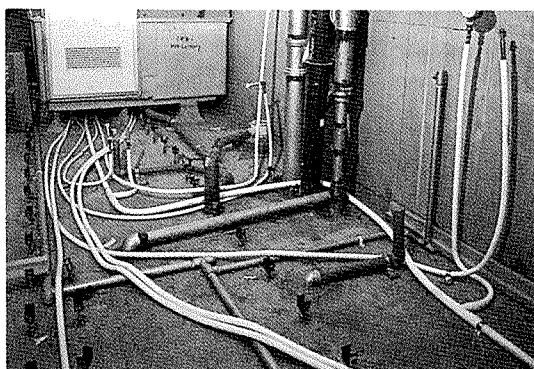
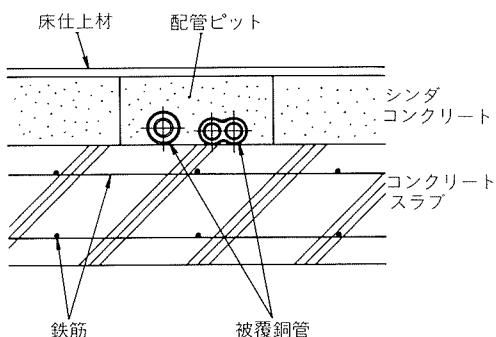
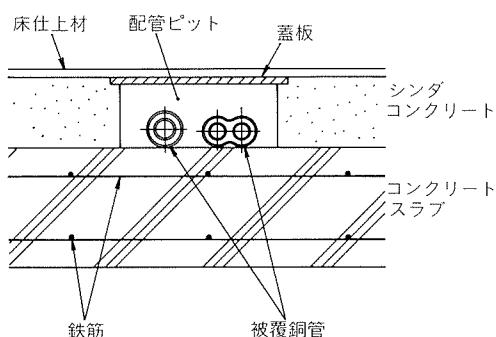


図2 二重床施工前の床下転がし配管



(a) シンダコンクリート充填方式



(b) 蓋板設置方式

図3 ピット内配管工法

各機器を同時に使用すると、末端機器の流量低下が起こる場合がある。また、給湯配管系においては、使用時に発生する銅管の伸び対策を怠ると、継手部及びその近傍において、疲労割れによる漏洩事故が稀に起こることが

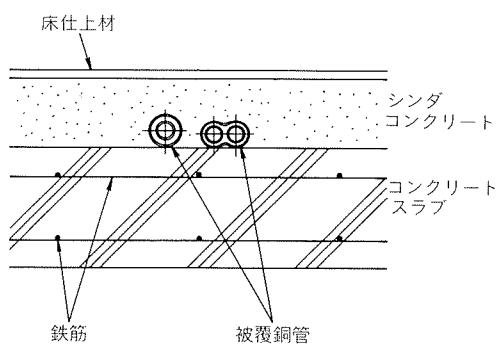


図4 シンダコンクリート内埋設配管工法

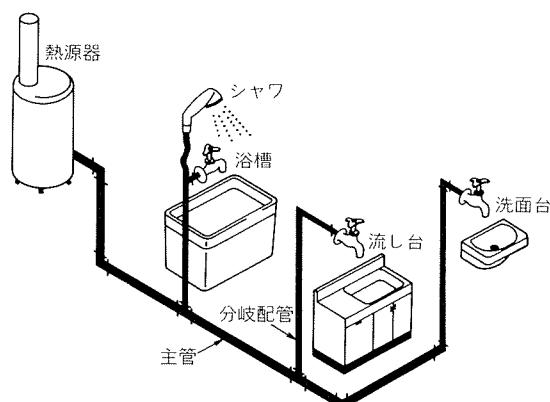


図5 枝管方式

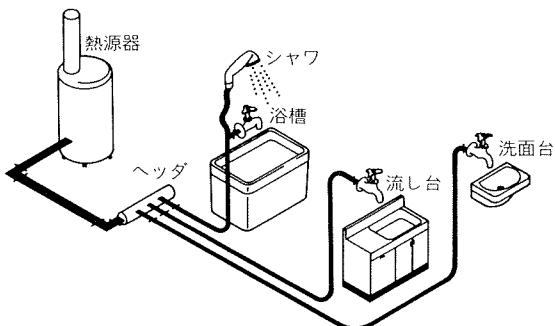


図6 ヘッダ方式

ある。

2.2.2 ヘッダ方式

ヘッダ方式は、枝管方式の欠点を補った配管方式であり、最近では、住宅設備配管方式の主流となって来ている。本方式は、熱源器や流量計付近に設置したヘッダより各機器へ直接接続する方法である。その例を図6に示す。本方式では、継手箇所が少なくなるため、施工時間が減少し、漏洩事故の発生率が低くなる。更に、各機器の同時使用の場合でも、流量の低下はわずかである。

3. サヤ管工法

3.1 開発の目的

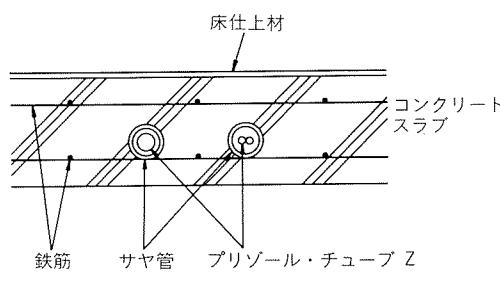
最近、床構造は二重床から、コンクリート床面へ直接

じゅうたんや畳を敷く直床に移行して来ている。この直床構造においては、床面の遮音効果を向上させるため、床スラブは、二重床構造における空間を侵食する形で、厚くなる傾向にある。このため、直床構造では、二重床構造におけるような十分な配管スペースを確保することは出来ない。一方、建設省からは、建物の耐用年数を100年とするセンチュリ・ハウジング思想が提案されている。この思想は、建物に比べ耐用年数の短い配管や付帯設備の更新を容易とする施工技術の導入を要求している。このような直床構造やセンチュリ・ハウジング思想に対応した配管工法が、以下に詳述するサヤ管工法である。

3.2 サヤ管工法の概要

本工法は、コンジット配管による電気配線や、軟質銅管を使用したガス配管の工法を応用したものである。図7に示すように、建物の構造床やシンダコンクリート内に、あらかじめサヤ管を埋設しておき、後から専用の被覆銅管を配管する工法である。その施工状況を図8に、一般的な施工例を図9にそれぞれ示す。

サヤ管工法の主な特長は次のようにある。



(a) サヤ管をスラブ床へ埋設

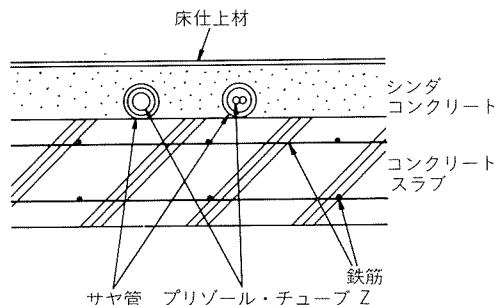
- (1) 床に埋設したサヤ管内に、後から配管するため、特別な配管スペースが不要である。
- (2) サヤ管工法では、ヘッダ配管方式を採用しており、接続箇所が少ない。
- (3) 万一の漏洩事故の場合、配管の取替えが容易である。
- (4) 配管は機器取付の直前に行えばよいため、工事期間中における他の工事とのトラブル、配管の潰れ、釘打ち等の事故が減少する。

3.3 施工基準

本工法の概略の施工基準は、次のようである。

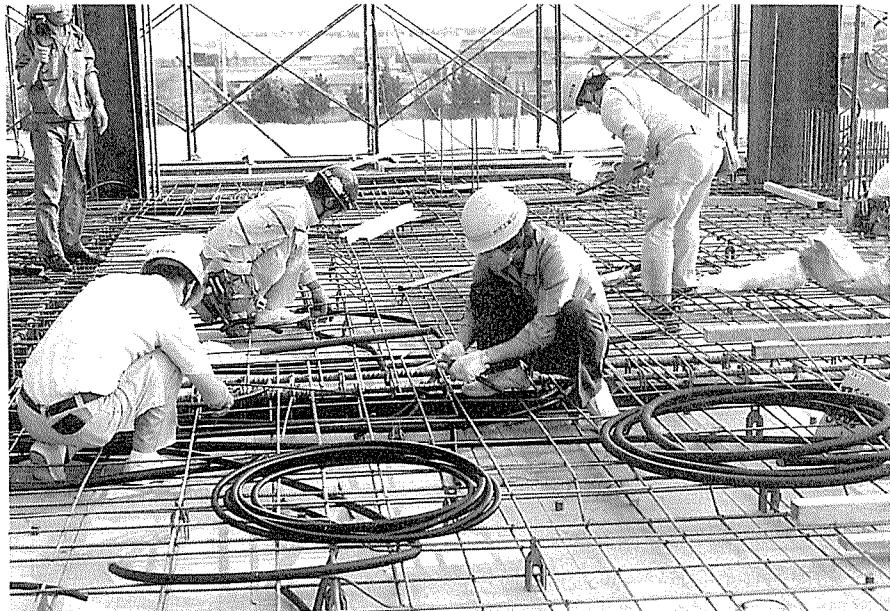
3.3.1 サヤ管の選定

本工法で使用するサヤ管は、その中へ配管する被覆銅管の外径や、サヤ管の埋設条件に適応したものを、選定しなければならない。選定基準を表1に示す。「サヤフレキ」及び「フリーパイ」は未来工業㈱の商品名である。「フリーパイ」は自己消火性が求められる箇所及び不陸（サヤ管の配管途中の上下のうねり）を少なくしたい場合に使用する。



(b) サヤ管をシンダコンクリートへ埋設

図7 サヤ管工法



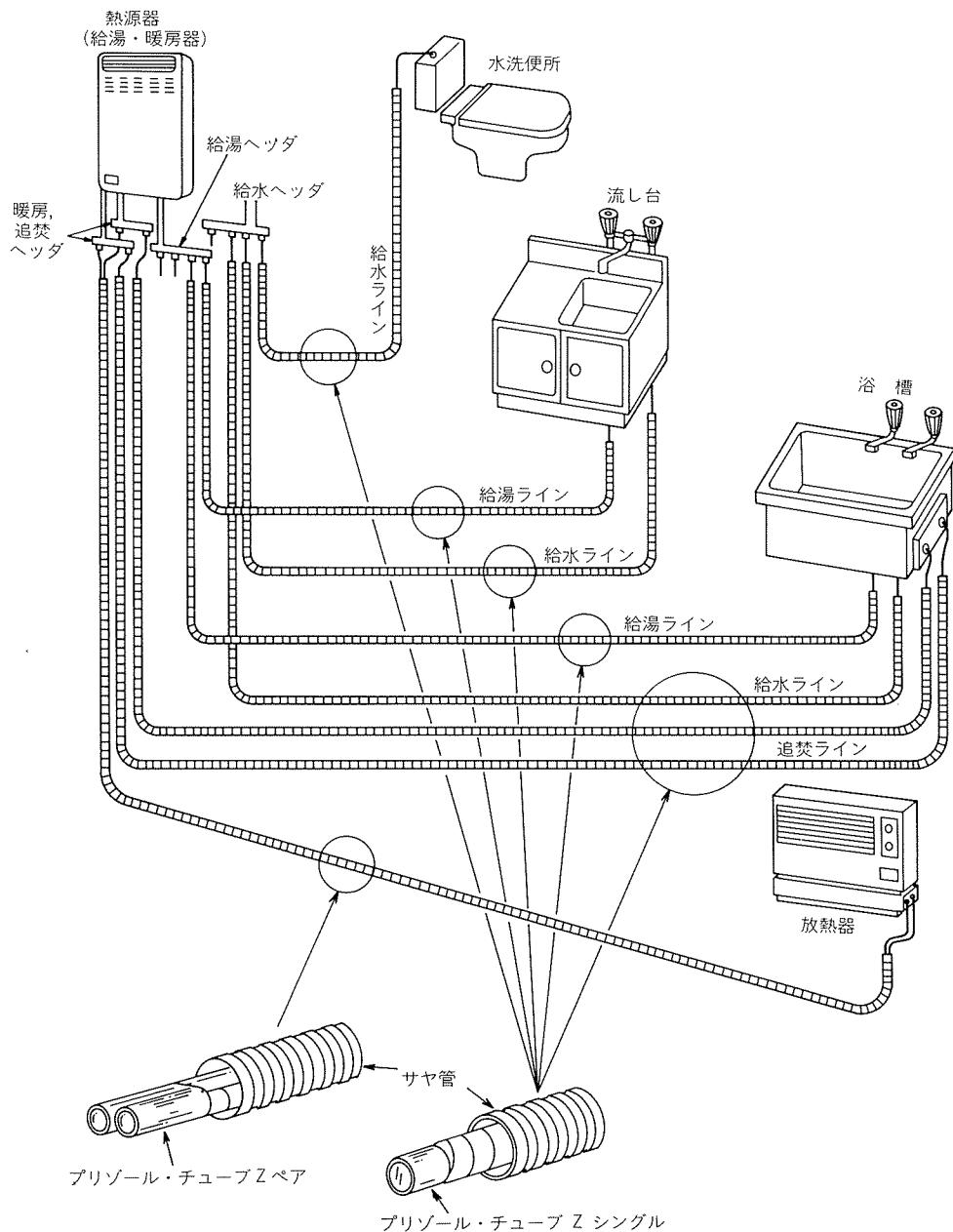


図9 サヤ管工法の施工例

表1 サヤ管の選定基準

配管系	プリゾール・チューブZ 呼び径（外径mm）	使用 サ ャ 管				
		サヤフレキ22 (MCS-22)	フリーパイ22 (FP-22)	サヤフレキ25 (MCS-25)	サヤフレキ28 (MCS-28)	フリーパイ28 (FP-28)
給水、 給湯、 ガス	シングル 1/4" (9.52)	◎	○	○		
	シングル 3/8" (12.70)	○	○	◎	○	
	シングル 1/2" (15.88)	×	○	◎	○	
	シングル 3/4" (22.22)	×	×	×	○	◎
暖房	ペア 8mm (8.00)	◎	○	○		
	ペア 1/4" (9.52)	×	○	◎	○	

注) ◎: 最適

○: 使用可能であるが、配管長さ、経路、経済性等を十分考慮して選定する。

×: 通管不能のため、使用しない。

表2 サヤ管の仕様

品名 品番	寸法(mm)		構造	材質	色	包装			
	外径	内径				長さ(m/巻)	外径(mm) 内径(mm)	コイル幅(mm)	参考重量(kg)
サヤフレキ22 MCS-22	27.5	22.0	波付管	PP	緑		740 500		6.8
フリーバイ22 FP-22	30.5	24.5	平滑二重管	外 内	PE*	50	1000 800		13.6
				PE					
サヤフレキ25 MCS-25	30.5	24.5	波付管	PP	緑		780 500	200	7.5
サヤフレキ28 MCS-28	34.0	27.0				30	780 600		5.6
フリーバイ28 FP-28	36.5	30.0	平滑二重管	外 内	PE*	50	1050 800		17.6
				PE					

注) PP: ポリプロピレン

PE*: 自己消火性ポリエチレン

PE: ポリエチレン

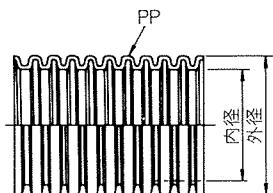
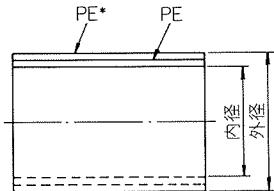
(a) 波付管
(サヤフレキ: 未来工業(株)製)(b) 平滑二重管
(フリーバイ: 未来工業(株)製)

図10 サヤ管の構造 (表2 参照)

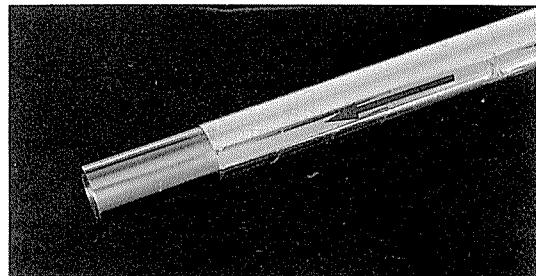
3.3.2 サヤ管の仕様

サヤ管の仕様及び構造を表2及び図10にそれぞれ示す。これらのサヤ管は施工性に優れ、コンクリート打設時の負荷に対しても十分な強度を有している。

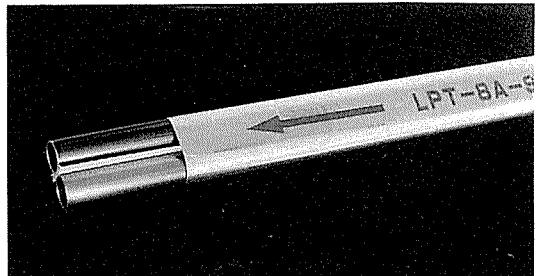
3.3.3 プリゾール・チューブZの仕様¹⁾

プリゾール・チューブZは、本工法用に開発した被覆銅管で、シングルタイプとペアタイプがある。これらの外観を図11に、構造を図12に、製品寸法を表3及び表4にそれぞれ示す。

プリゾール・チューブZシングルは、軟質銅管に滑り性の良いアクリルコート付アルミニウム箔積層フィルムの遮熱テープを巻付けたものであり、このテープのほつれ防止用としてアルミニウム蒸着フィルムの粘着テープが貼付けてある。この粘着テープには、通管方向が示してある。ペアタイプにおいては、2本の銅管間の熱移動



(a) シングルタイプ



(b) ペアタイプ

図11 プリゾール・チューブZの外観

を少なくするために、スペーサを設けた。そして、往管・復管の識別のため、2本の銅管の一方の外周面を着色している。

プリゾール・チューブZは、サヤ管との間に空気層があり、アクリルコート付アルミニウム箔積層フィルムの低い放射率と相俟って、空気断熱を実現している。BL認定基準に準じた測定結果では、プリゾール・チューブZペアは高断熱型被覆銅管プリゾール・チューブAペアと在来品のプリゾール・チューブPペアの中間の断熱性能を有しており、これに関する別報¹⁾を参照されたい。

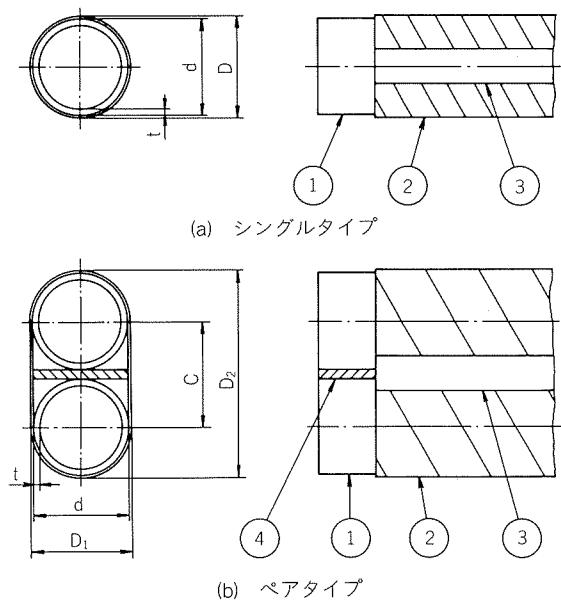


図12 プリゾール・チューブZの構造

表3 プリゾール・チューブZシングルの寸法

銅 管			製品外径 〔参考値〕 D (mm)	標準コイル長 (m/本)	
呼び径	外 径 d (mm)	肉 厚 t (mm)			
1/4"	9.52	0.64	10.0	25	
3/8"	12.70	0.64	13.2		
1/2"	15.88	0.71	16.4		
3/4"	22.22	0.81	22.7		

表4 プリゾール・チューブZペアの寸法

銅 管			製品寸法〔参考値〕 (mm)			標準コイル長 (m/本)
呼び径	外 径 d (mm)	肉 厚 t (mm)	D ₁	D ₂	C	
8 mm	8.00	0.50	8.5	17	8.8	50
1/4"	9.52	0.64	10	20	10.3	

3.3.4 施工手順

本工法の施工手順を図13に示す。

3.3.5 サヤ管の敷設基準

サヤ管の敷設基準を次に示す。

- 1 敷設経路は、曲り部や不陸部を少なくし、最短路

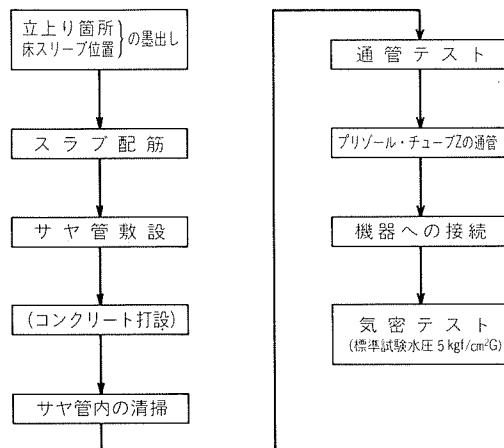


図13 サヤ管工法の施工手順

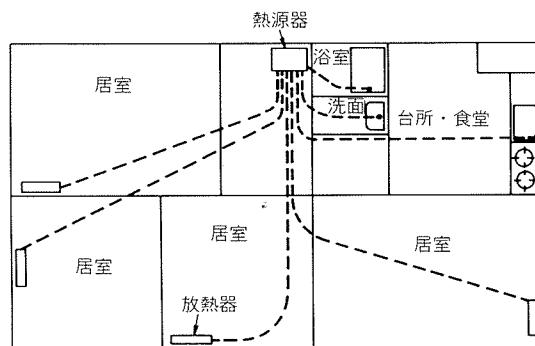
(居室への配管は暖房用ペアタイプ配管,
(台所, 浴室, 洗面へは給湯用シングルタイプ配管)

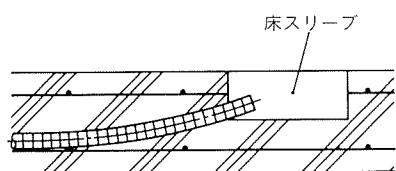
図14 サヤ管の配管経路の施工例

表5 サヤ管水平曲げ部の基準半径と基準箇所数

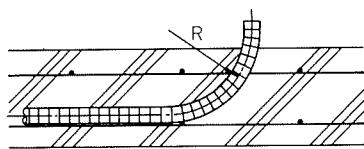
プリゾール・チューブZ 呼び径(外径mm)	最小半径 (mm)	最大曲げ箇所数
シングル 1/4" (9.52)	450	3
シングル 3/8" (12.70)	600	
シングル 1/2" (15.88)	800	
シングル 3/4" (22.22)	1000	
ペア 8mm (8.00)	450	3
ペア 1/4" (9.52)	600	

離をとる。一般的な施工例を図14に示す。

- (2) 曲り部はプリゾール・チューブZの通管所要引張力を増大させるため、極力大きな半径をとり、曲げ角度も90°以上とする。曲げ部の施工基準を表5に示す。
- (3) サヤ管の両端末の納まりは、原則として図15(a)に示すような床スリープ方式とするが、表6に示す基準により、図15(b)に示す床面への立上り配管を施工することができる。
- (4) 他管との交差配管等の不陸部は、曲り部と同様に



(a) 床スリープ方式



(b) 立上り方式

図15 サヤ管の端末の納まり

表6 サヤ管立上り部の基準半径

プリゾール・チューブZ 呼び径(外径mm)	最小立上り半径 (mm)
シングル 1/4" (9.52)	150
シングル 3/8" (12.70)	
シングル 1/2" (15.88)	300
シングル 3/4" (22.22)	不可
ペア 8mm (8.00)	150
ペア 1/4" (9.52)	300

大きな通管所要引張力を要するため、極力避けることとし、止むを得ない場合には図16に示すように緩やかな乗越え配管とする。

(5) 潰れや変形が発生する恐れのある箇所には、図17に示すような保護具を取付ける。

(6) サヤ管の両端末には、図18に示す保護キャップを取り付ける、サヤ管内へのコンクリート、ごみ、雨水等の侵入を防止する。

3.3.6 プリゾール・チューブZの通管要領

プリゾール・チューブZの通管要領の概略を表7に示す。通管の際の最も重要なポイントは、曲り部での抵抗が大きく作用するので、引張作業と押込作業を連動させ、通管所要引張力を軽減させることである。この場合、引張側と押込側の作業者の呼吸の合った共同作業が必要である。引張側及び押込側の作業要領を図19及び図20にそれぞれ示す。

3.4 プリゾール・チューブZの通管性

3.4.1 通管所要引張力の測定方法

プリゾール・チューブZの通管所要引張力は、サヤ管の敷設状況により異なるので、サヤ管の埋設条件による通管所要引張力を測定した。

図21～23に示すように、立上り、床水平曲り、不陸部について模擬コンクリートスラブ(厚さ150mm)に、サヤフレキ22(外径27.5mm×内径22mm)を埋設した。

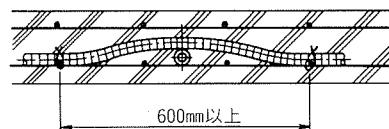


図16 サヤ管の交差配管

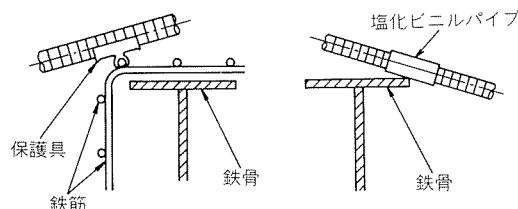


図17 サヤ管の潰れ防止対策

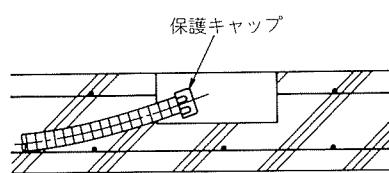


図18 サヤ管の端末の養生

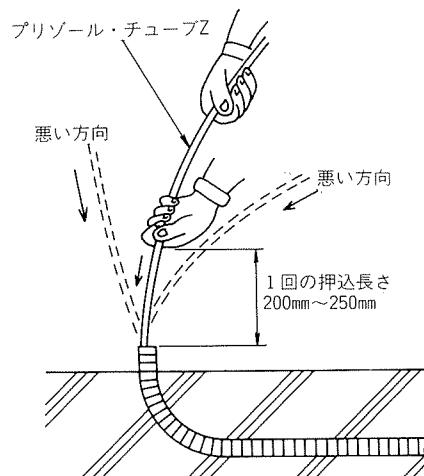


図19 押込側作業要領

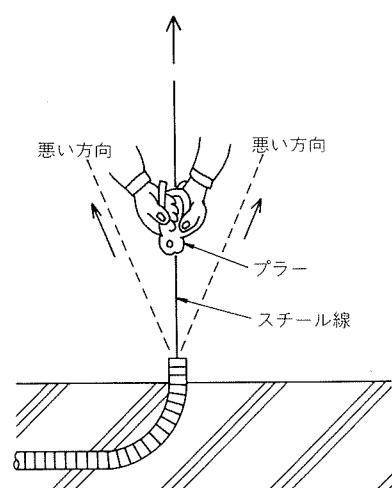
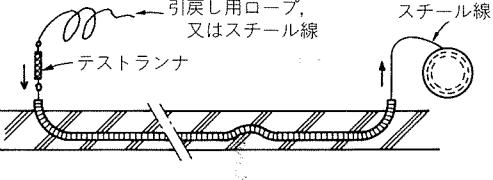
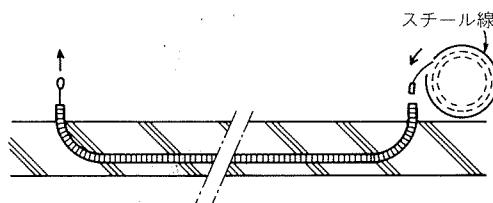
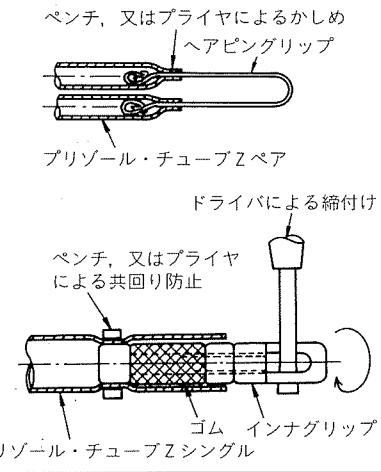
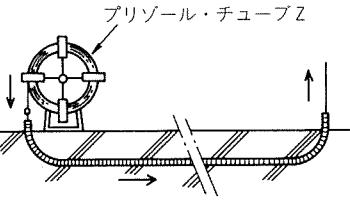


図20 引張側作業要領

表1 プリゾール・チューブZの通管要領

No.	手 順	内 容
1	通管テスト	 <p>引戻し用ロープ、又はスチール線 スチール線 テ스트ランナ</p> <p>テストランナによるサヤ管埋設状況の確認をする。</p>
2	引張用スチール線の通線	 <p>スチール線</p> <p>引張側よりスチール線を通線する。</p>
3	引張用接続金具の取付	 <p>ペンチ、又はプライヤによるかしめ ヘアピングリップ プリゾール・チューブZペア ドライバによる締付け ペンチ、又はプライヤによる共回り防止 ゴム インナグリップ プリゾール・チューブZシングル</p> <p>プリゾール・チューブZの先端にヘアピングリップ（ペア8 mm, ペア1/4", シングル1/4"用), 又はインナグリップ（シングル3/8", シングル1/2", シングル3/4"用）を取付ける。</p>
4	プリゾール・チューブZの通管	 <p>プリゾール・チューブZ</p> <p>引張用スチール線とヘアピングリップ、又はインナグリップを接続し、押込みと引張りの二人作業で通管する。</p>

供試管はプリゾール・チューブZペア(呼び径8 mm)を使用し、引張作業のみ、押込作業のみ、引張り及び押込みの組合せ作業をそれぞれ想定し、通管所要引張力を測定した。続いて、実際の施工現場においては、立上り部と曲り部は必ずといってよいほど併存することから、図24に示す組合せ配管についても通管所要引張力を測定した。すなわち、押込力 $F = 0$ における通管所要引張力を $P = P_0$ とすると、 $F = F_1$ で押込むときには、 $P \approx P_0 - F_1$ となるが、このときの F_1 と P の関係を調査した。測定に当たっては、零センタのバネ秤を使用した。

3.4.2 通管所要引張力測定結果

(1) 立上り部、曲り部、不陸部各単独の測定結果

立上り部及び水平曲り部の通管引張力測定結果を図25に示した。図21に示した立上り配管の場合、引張り単独なら

$P_0 = 18\text{kgf}$ 、押込み単独なら $F = 12\text{kgf}$ を要した。この図25から、押込力を主とし、引張力を従にして通管させるのがよいことがわかる。

不陸部の測定結果を図26に示した。この場合も、立上り部及び水平曲り部と同様に、押込作業の方が小さな通管所要引張力を示した。

(2) 組合せ配管における測定結果

図24に示した床スラブの組合せ配管において、引張りのみ ($F = 0$) 及び引張り・押込み ($F = F_1 = 30\text{kgf}$) の場合の各測定点での通管所要引張力測定結果を表8に示す。

測定点Dにおいて、引張りのみの場合、 $P_0 = 97\text{kgf}$ の通管所要引張力を要するが、 $F_1 = 30\text{kgf}$ の押込力を加えると引張側の通管所要力は 24kgf に減少する。すなわち、加

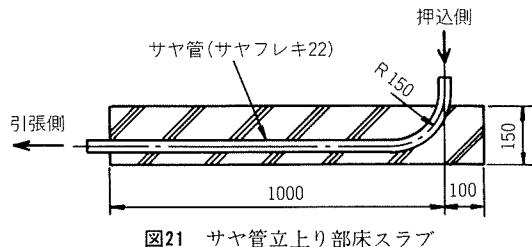


図21 サヤ管立上り部床スラブ

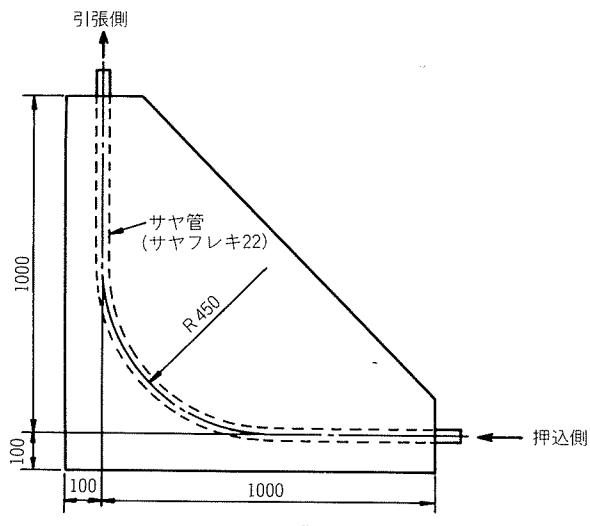


図22 サヤ管水平曲り部床スラブ

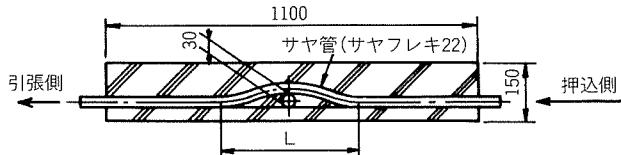
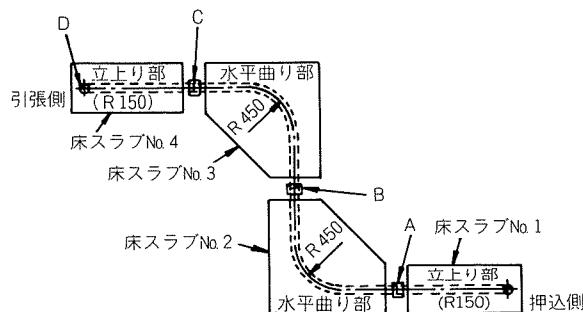


図23 不陸部(サヤ管交差配管部)床スラブ

図24 組合せ床スラブ
(立上りR150mm×2+水平R450mm×2の組合せ)

えた押込力よりも軽減された引張力の方が大きく、通管作業においては押込作業との併用が効果的であることを裏付けた。

3.4.3 通管所要引張力の計算方法

サヤ管埋設の際、配管経路、曲り部、立上り部等の条件により、事前にその系統の通管所要引張力を計算することができる。図24に示す配管系統を例にとれば、図25により各曲り部の通過時点の通管所要引張力が求まる。押込側で $F=30\text{kgf}$ の押込力を加えると、A点の場合には、図25の立上り部 $R=150\text{mm}$ のデータから $P=-5\text{kgf}$

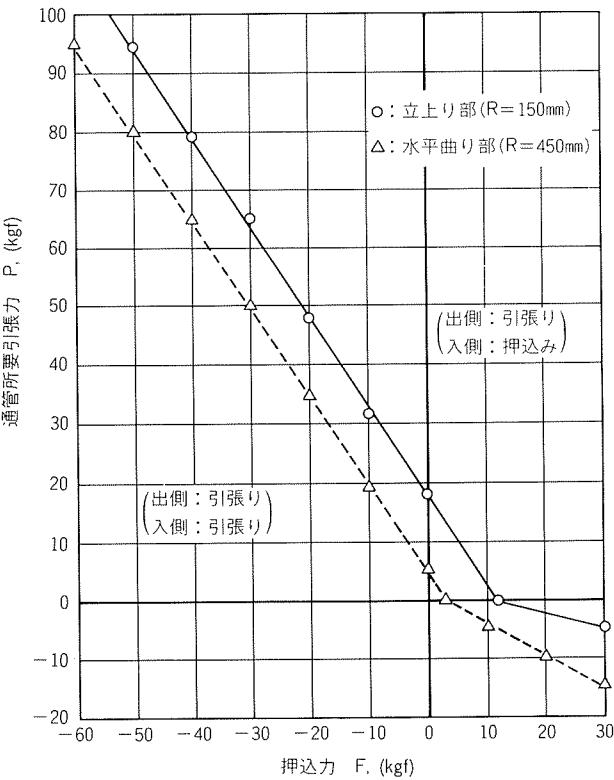
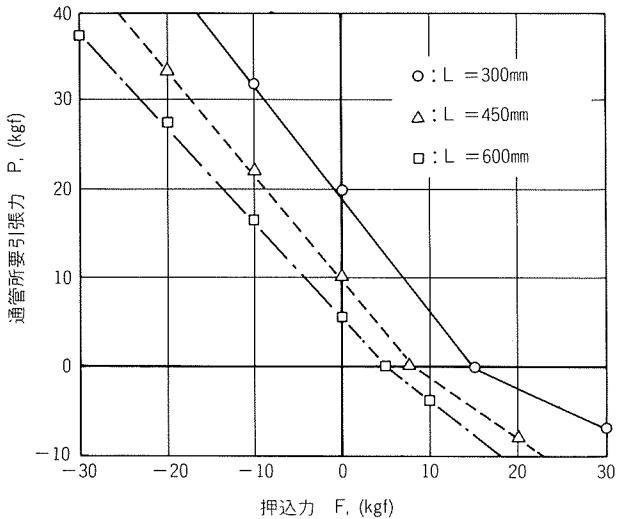
図25 立上り部及び水平曲り部の通管所要引張力
(ブリゾール・チューブZペア 8 mm)図26 不陸部の通管所要引張力
(ブリゾール・チューブZペア 8 mm)

表8 作業条件と通管所要引張力の関係

作業条件	通管所要引張力, P (kgf)			
	A	B	C	D
引張りのみの場合 (押込力F=0)	18	31	52	97
押込み・引張りの場合 (押込力F=30kgf)	-5	-1	3	24

注) 図24の組合せ配管の場合

となり、B点に向って $F=5\text{kgf}$ の押込力を有していることを意味する。B点では 5kgf の押込力が加わっているから、水平曲り部 $R=450\text{mm}$ の曲線から $P=-1\text{kgf}$ が求められる。同様に、C点では $P=3\text{kgf}$ 、D点では $P=22\text{kgf}$ が求まる。これらは表8の値とほぼ合致する。

3.4.4 通管所要引張力の標準値

実際の工事現場における通管所要引張力の標準値は、作業姿勢、長時間作業等の悪条件を考慮すると、 30kgf 以下が望ましい。また、押込力の標準値も 30kgf 以下がよい。配管計画段階での推定通管所要引張力が、標準値より大幅に大きくなる場合には、配管経路の変更やサヤ管のサイズアップ等の対策が必要である。サヤ管の敷設後に、通管所要引張力が大きくなった場合は、通管潤滑剤を使用する。

4. おわりに

建築業界及び建築設備分野のニーズに対応するサヤ管工法の概要を紹介した。本工法はまだ日が浅く、施工実績も多くないが、更に開発を進め、安心して施工していただけるシステムとしたい。今回のサヤ管工法の実用化に当たって、東京ガス株式会社商品開発部の各位から多大のご指導、ご鞭撻を賜わった。ここに、厚く謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 橋本博實、宮木英生、清水藤雄、宮田勝夫、野世渓精：本誌、26(1985), 237.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-312)

技術資料

東洋フィッティング(株)のバルジ成形品

横田博文* 生田長治**

Bulge Forming Products of Toyo Fitting Co., Ltd.

by Hirobumi Yokota and Choji Ikuta

住友軽金属工業株式会社技術研究所

東洋フィッティング(株)のバルジ成形品

横田博文* 生田長治**

Bulge Forming Products of Toyo Fitting Co., Ltd.

by Hirobumi Yokota and Choji Ikuta

Toyo Fitting Co., Ltd. has been manufacturing all kinds of wrought copper and copper alloy solder joint pressure fittings used on plumbing, air conditioning systems and so on.

In the process of forming fittings, many kinds of technique are used and bulge forming process is mainly utilized.

Several years ago, we founded new hydrostatic bulge forming machine and began to manufacture new products besides copper fittings like high voltage electric machinery parts, spouts, flower vase, etc.

In this report, we intend to introduce our company through the products of wrought copper and copper alloy fittings and also the products of some hydrostatic bulge forming.

1. はじめに

管材のバルジ成形法は、昭和10年代にアメリカにおいて発達し、銅管から成形されたろう付け接合用の継手類が開発された。そこで、アメリカでは給水・給湯を始めとして都市ガス等の配管に、銅管の需要が急速に増加した。

当社は、我が国では最も早くこの成形法に着目し、創立以来、低融点金属を利用したバルジ成形法により、図1に

示すようにチーズ（T字管継手）を始めとする各種銅管継手類を製造販売してきた。また、数年前から液圧バルジ成形機を導入し、高電圧用開閉器部品や黄銅管製の水道用吐水口その他の開発を行ってきた。

本報では当社に於いて製作している銅管継手類の製品並びに液圧バルジ成形法に依る二、三の製品を紹介し、需要家各位のご参考に供したい。

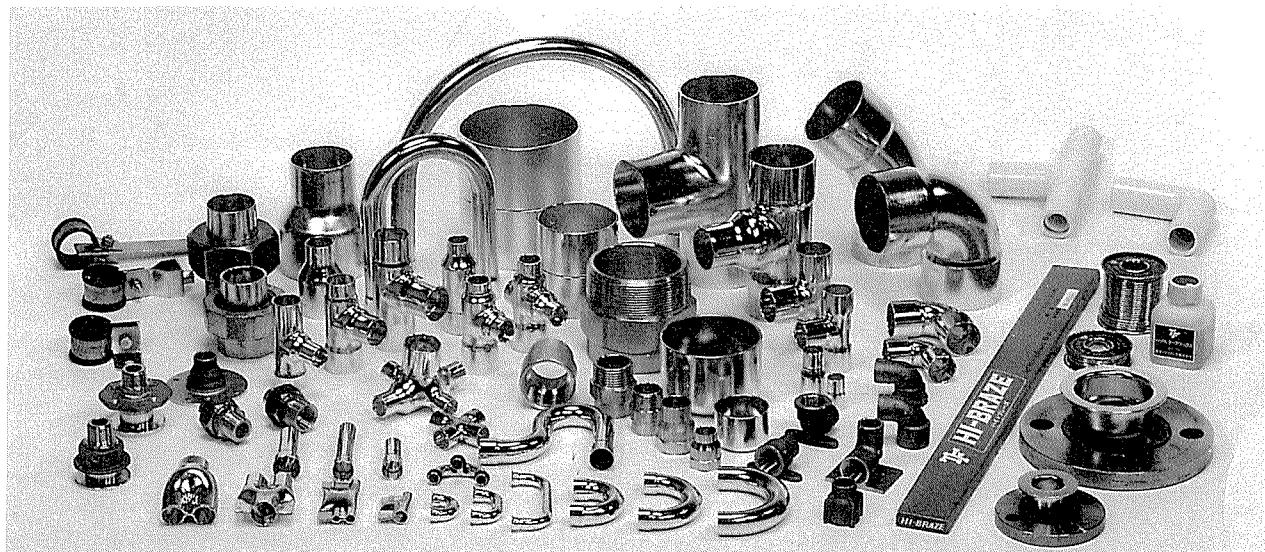


図1 銅管継手類（りん銅ろう及びフラックス、吊りバンド類も併せて示す）

* 東洋フィッティング(株) 取締役技術部長

** 東洋フィッティング(株) 技術課長

2. 銅管継手類の生產品種

銅管継手は、一般に通常 JIS H3300 銅及び銅合金継目無管の配管用銅管に適合するように製作されたものが主流である。

当社では、主として基準外径9.52mmから155.58mmの銅管に適合する銅管継手類を生産しているが、これらを規格別に区分してみると、次のようである。

(1) JIS H3401 銅及び銅合金の管継手

この規格では、差込みろう付用の管継手が規定され、5~8 kgf/cm²の気密試験並びに水圧25kgf/cm²の耐圧試験に合格することを規定している。品種としては、チーズ、90°及び45°エルボ類がある。

(2) 銅及び銅合金の管継手 JCDA 0001

この規格は(社)日本銅センター規格と呼ばれ、JIS H3401と同等の寸法許容差と気密並びに耐圧試験が規定されている。この規格ではチーズ、90°及び45°エルボ類、ソケット、フィッティングレジューサー、キャップ、ユニオン、おす及びめすアダプター類、水せんエルボ類がある。

(3) 水道用銅管継手 JWWA H102

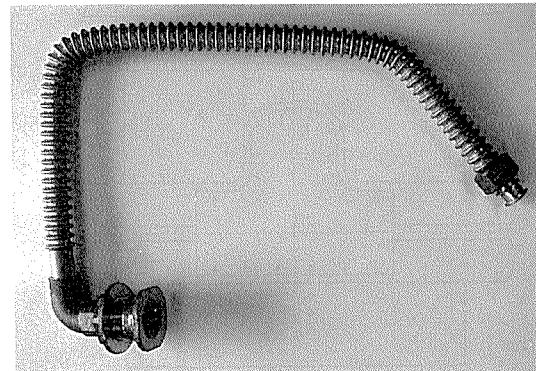
この規格は日本水道協会規格で、管継手の接合部内径寸法上から1形と2形とに区分されている。品種としては、日本銅センター規格とほとんど同様であり、銅管基準外径53.98mmまでのものが規定されている。

(4) その他製作している管継手類

異種金属との電触防止用の絶縁フランジや絶縁ユニオン類、集合住宅のユニット・バスに於ける混合水栓取付用継



(a) 給湯用



(b) 給水用

図2 混合水洗取付用継手

手(図2、住宅・都市整備公団ご指定)、及び空調機器・冷媒配管用の特殊寸法の継手類(図3)がある。

なお、当社はJIS規格表示許可工場であり、日本水道協会検査工場、日本銅センター認定工場でもある。

3. 銅管継手の製造方法

3.1 使用材料

使用材料としてはJIS H3300のC1220(りん脱酸銅管)がほとんどを占め、継手の品種によってはC1020T(無酸素銅管)、C1100(タフピッチ銅棒または板)を用いることもある。

3.2 製作工程

製作工程の代表例として、チーズの場合を述べると次のようにある。

素管→面取り→低融点金属の充てん→バルジ成形→充てん金属の除去→T字分岐部仕上げ→管端部の端末加工→洗净→検査→刻印

3.3 低融点金属によるバルジ成形

バルジ成形は管の両端から充てん物を介して管に負荷をかけてふくらませたり、また、部分的な突起を付ける技術である。充てん物には低融点金属、油(または水)、ウレタン・ゴム及び圧縮空気等が用いられる。その中で、低融点金属によるバルジ成形の場合には鉛等を使用する。具体的には、素管の内部に低融点金属を溶して充てん冷却後、上下の割り型内へそれをセッティングする。次に、両側のピストンで軸方向に左右同調させながら充てん金属及び素管を押込み圧縮し、常温でチーズ等の突起を成形する加工法である。従って、その製品は鋳物品と比較すると組織が比較的均一であり、大きな塑性変形を受けているため、耐圧性の高いものが得られる特長がある。

一方、生産面から見ると、この低融点金属を利用した方法は液圧バルジ成形法と比べると、低融点金属の充てんにより、管を棒に準じた成形ができるため、十分な差込みろう付長さをもつチーズの製法に適している。更に、成形終了後加熱することにより充てん金属を簡単に除去できるのが特長である。

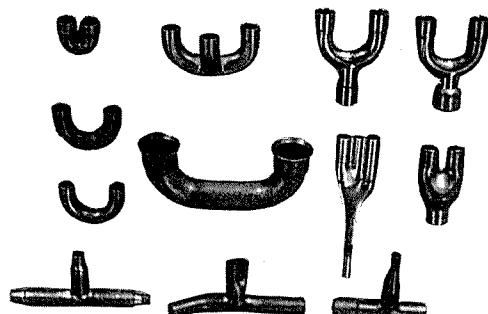


図3 空調機器・冷媒配管用継手

4. 液圧バルジ成形

4.1 基本工程

図4に液圧バルジ成形による突合せ溶接タイプのチーズの製作工程を代表例として示す。すなわち、図4(a)は上下の割り型内への素管のセッティング、図4(b)では素管の両端部分を左右のピストンで内圧を封入するために液体(油または水)をパッキングした状態をそれぞれ示している。図4(c)では素管へ圧縮力を負荷せず、内圧のみで張出した状態、つまり、“初圧”完了時を示し、図4(d)では内圧を徐々に増加しながら、左右のピストンで同速に素管の押込量を調整しつつ所定の形状への成形が完了した状態を示す。この加工法では、圧力伝達に液体を利用するため素管内へ圧力を如何に封入するかがこの技術の基本となる。特長としては、素管の内容積と比較して成形品のそれが2倍近くも増加するような場合には、他のバルジ成形法に比べて最も有利な成形法である。

4.2 バルジ成形の限界

図5はこの成形法によって発生する不良品の代表例を示す。まず、図5(a)では内圧に比較して左右からの押込圧縮量が大きいために分岐中央部に“しわ”が発生した場合で

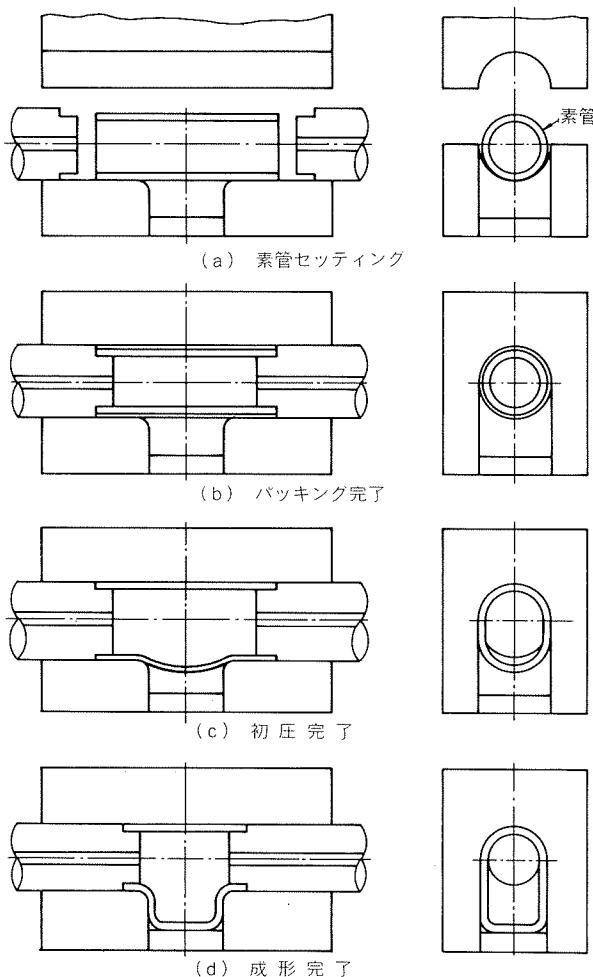


図4 液圧バルジ成形によるチーズの製作工程

ある。図5(b)では内圧不足のまま左右の押込圧縮量が多過ぎるため、すなわち、据込みが分岐立上り部に生じている。

(これは図5(a)の極端な場合である。この反対の場合、すなわち、内圧に比較して非常に押込圧縮量が少ない状態では、分岐先端部で破断を生じる。) 図5(c)では、内圧と左右からの押込圧縮量がバランスした正常な成形状態を示す。

以上のことから、この成形法では座屈と破断との間の範囲が成形可能な領域である。従って、内圧と左右からの素管押込圧縮量を調整して圧力経過曲線がこの領域に入るようにならなければならない(図6)。

4.3 開発商品

4.3.1 可動接触子

これは6,000Vの地中埋設用配電線の開閉器に使用され、通常の切換スイッチとしての役目を果たすもので、中継基地における高圧キャビネット内で、9本セットで使用されている。

図7は製作工程別に形状を示す。素管には外径17mm×肉厚4mmの無酸素銅管を用い、U字曲げ後、中央部をだ円形にプレス加工する。その後、液圧バルジ成形で両脚部を外径20mmに膨管し、更に、内径サイジング加工を施す。最終的には両脚部端にそれぞれ部品(タンクステン-銅)を銀ろう付後、銀めっきをする。

製作上で重要なことは、まず、厚肉素管をほとんど偏肉がないように成形し、そして表面の傷を完全に除去することである。

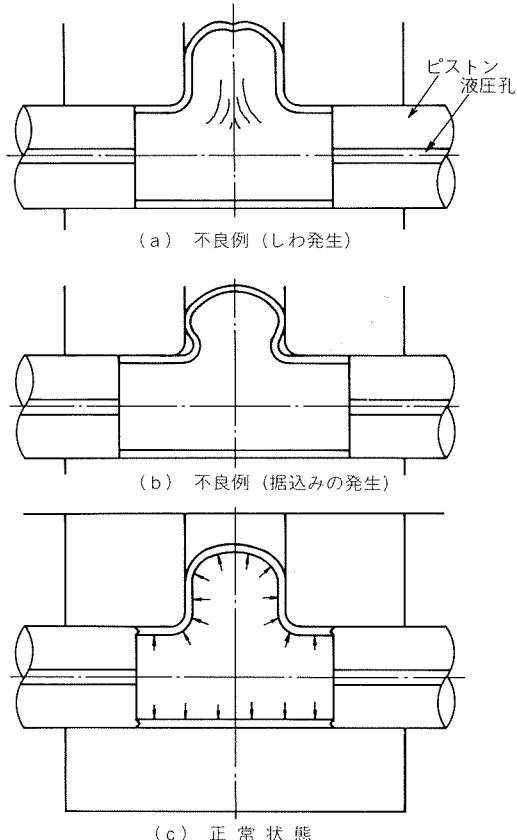


図5 液圧バルジ成形における不良例

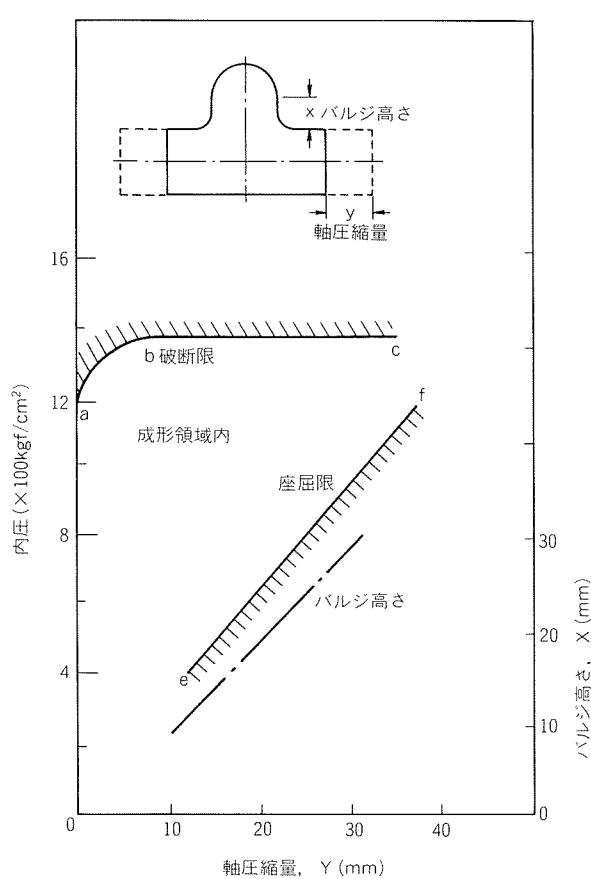


図 6 液圧バルジ成形領域¹⁾
(炭素鋼管の外径 40mm × 2mm)

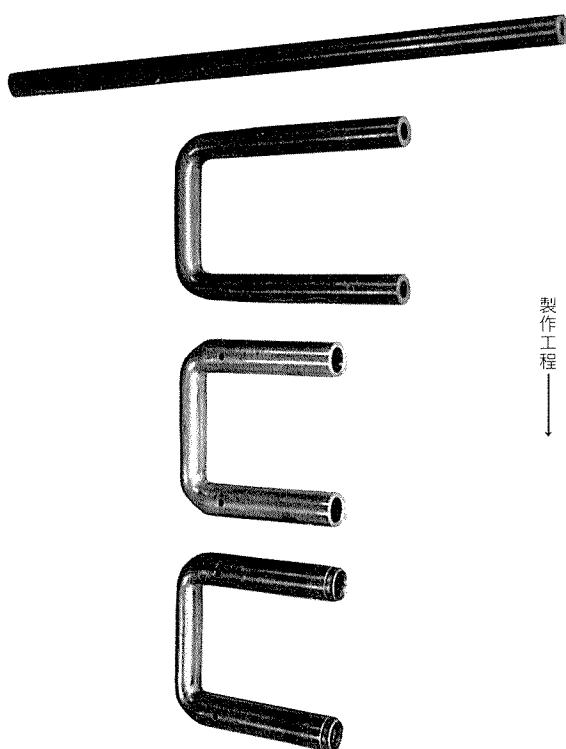


図 7 可動接觸子製作工程

4.3.2 水道用吐水口

高級品の混合水栓には、従来から青銅鋳物製の吐水口が使用されていたが、最近ではこの水栓類に温度調整機能をもつものが取付られるようになり、そのため全体重量を軽減する必要が生じた。更に、鋳物製品の場合はバフ仕上工程や鋳造欠陥等の問題もあり、薄肉黄銅管製の高級吐水口が普及してきた。

製作工程は、図8に一例を示すようにまずU字（またはS字）形状への曲げを施し、次に入水側管端部を絞り加工後、液圧バルジ成形を行い、所定の形状に仕上げる。最後に混合水栓への取付のための溝加工等を行い、バフ研磨後Crめっき仕上げを施す（図9）。

製作上の問題は曲げ加工した配管をバルジ成形する場合、曲り部のふくらみによる薄肉化を防止するための押込圧縮量と内圧の関係によって発生する“しづわ”の対策である。

4.4 一輪活花びん

最近では、玄関や洋間の置物として一輪活花びんの需要があり、バルジ成形法での生産を始めた（図10）。

製作工程としては、外径45mm×肉厚1.5mmのりん脱酸銅管を用いて、鶴首の部分をスウェーリング加工し、次に液圧バルジ成形を施した後、底部の仕上げを行ってからバフ研磨・鏡面仕上げ等を行う。時には、銀めっきを施すこともある。

この製品は素管の3倍近くの内容積を有するため、液圧バルジ成形前における素材の円周上の硬さのばらつきや偏肉が不良発生の原因となる。

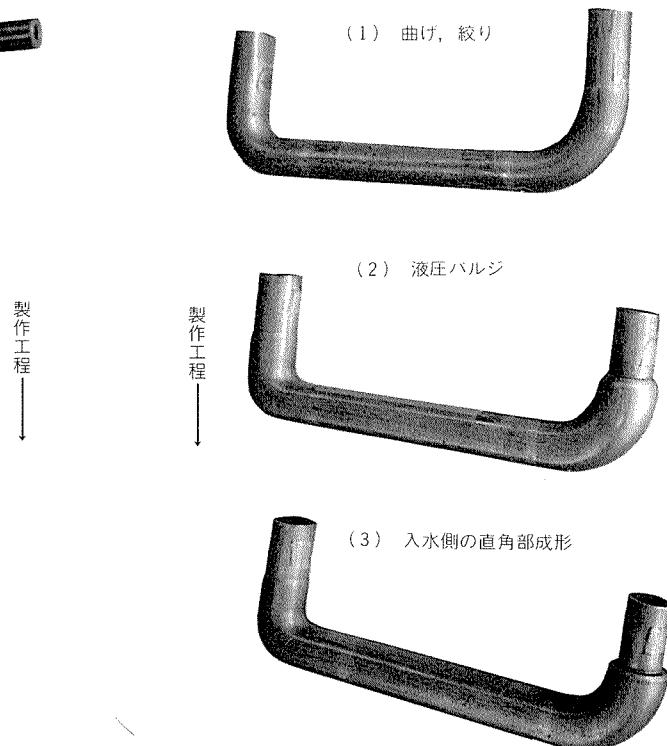


図 8 U字吐水口の製作工程

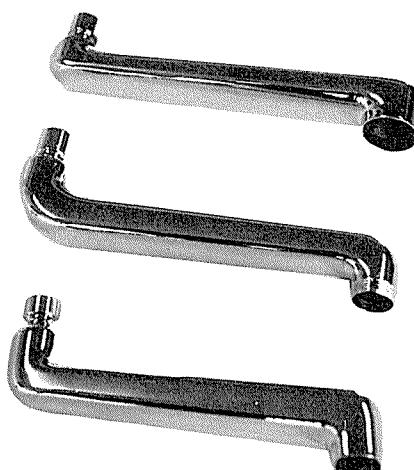


図9 S字吐水口(製品)

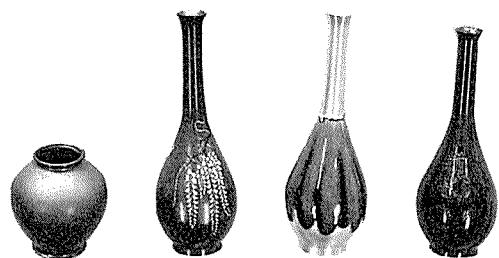


図10 一輪活花びん

当社は需要家各位における種々の使用条件に応じて銅管継手類の設計・製作を行い、更に、液圧バルジ成形技術までその範囲をひろげている。今後は長尺管の端末加工やろう付組立てによる各種配管ユニットの製作等の面でも、需要家各位のご要望に沿うよう、一層の努力をする所存である。

5. おわりに

当社のバルジ成形による銅管継手とその製作工程及び特長、また、液圧バルジ成形機による最近の開発商品の紹介をした。

文 献

- 1) 高木六弥：塑性と加工、12 (1971), 59.