

アルミニウムおよびアルミニウム合金の熱間変形抵抗

千 田 憲 雄
木 村 紘 雄
馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

論 文

アルミニウムおよびアルミニウム合金の熱間変形抵抗*

千田 憲雄** 木村 紘**
馬場 義雄***

Study on the Flow Stress of Aluminum and Aluminum Alloys at High Temperature

by Norio Chida, Hiroshi Kimura and Yoshio Baba

Flow stress of ingots and hot rolled slabs of pure aluminum and aluminum alloys has been investigated experimentally using a cam plastometer and a drop hammer. Materials are 1100, 2017, 3003, 5052 and 5083. The flow stress-strain curves of those materials have been determined over a temperature range 300 to 500°C and strain rate 1.3 to 85.4 sec⁻¹.

The flow stress of 5083 and solution treated 2017 decreases with increase in natural strain.

Mean flow stress of ingots and hot rolled slabs are almost same for those materials. Maximum deviations of the mean flow stress between several lots are 14%. In case of 2017, the solution treatment increases the mean flow stress of annealed material by 20%.

The flow stress K_f is expressed in the following formula.

$$K_f = \left(a_T + \frac{b_T}{T_H} + \frac{c_T}{T_{H^2}} \right) \left\{ K_\epsilon \left(\frac{\epsilon}{0.2} \right)^{a_n T_H + b_n} - K_{\epsilon'} \left(\frac{\epsilon}{0.2} \right)^{a_m T_H + b_m} \right\} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right)$$

where a_T b_T c_T , a_n b_n , K_ϵ $K_{\epsilon'}$ and a_m b_m are material constants, T_H is homologous temperature, ϵ is natural strain, $\dot{\epsilon}$ is strain rate and $\dot{\epsilon}_0$ is base strain rate.

1. はじめに

金属材料の熱間塑性加工における加工力や仕事量を算定するためには、熱間変形抵抗の値を知ることが必要である。炭素鋼の熱間変形抵抗については従来から数多くの測定がなされ^{1)~6)}、変形抵抗におよぼす加工温度、ひずみ速度、加工度および化学成分の影響が詳細に報告されてきた。そして、これらの測定値は数式化されて熱間厚板圧延⁷⁾、熱間コイル圧延⁸⁾、さらに、最近では分塊圧延⁹⁾の際の圧延荷重やトルクの算出に用いられている。

一方、アルミニウムおよびアルミニウム合金の熱間変形抵抗についても、従来から測定されてきたが^{10)~12)}、変形抵抗の測定結果を報告しているものが大部分であり、変形抵抗におよぼす加工温度、ひずみ速度、加工度の影響を考慮し、圧延荷重やトルクの算出に必要な変形抵抗式の形でまとめられているのは2, 3^{13)~15)}にすぎない。さらに、これらの測定値を比較してみると、同一材質であっても測

定者により異なる場合が多く、志田⁶⁾が指摘しているように、試験機の型式、化学成分の差、その他供試材の結晶組織、加工履歴、熱処理条件の差などによるものと思われる。一例をあげれば、Fig. 1はArnoldら¹⁰⁾、Büblerら¹²⁾、本村ら¹⁵⁾が材質3003について測定した変形抵抗値を示しているが、最大40%も異なっていることがわかる。このときの供試材の化学成分および実験条件をTable 1に示す。したがって、あらかじめ、変形抵抗におよぼす各種要因の影響を把握したうえで、変形抵抗の測定値を数式化すべきであろう。

本研究は、まず工業用鋳塊およびこれを熱間圧延した圧延材の3~5ロットにつき落盤式衝撃圧縮試験機を用いて圧縮し、結晶組織、化学成分、加工履歴および熱処理条件の熱間平均変形抵抗におよぼす影響を検討した。さらに、5材質の鋳塊の熱間変形抵抗を、カム・プラストメータにより測定し、加工温度300~500°C、ひずみ速度1.3~34 sec⁻¹、加工度最大50%（対数ひずみ0.7）の範囲で適用できる変形抵抗式について検討したものである。

*軽金属学会第53回大会（昭和52年11月）に発表

**技術研究所

***技術研究所 工学博士

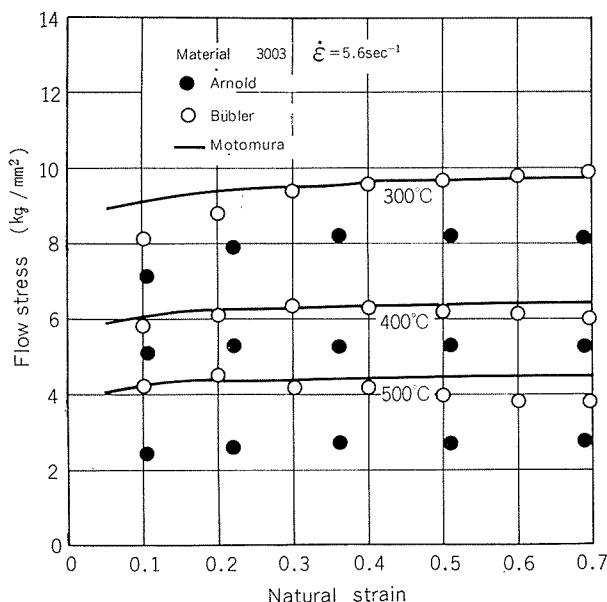


Fig. 1 Flow stress-strain curve for 3003.

2. 実験方法および条件

実験方法および条件を決める前に、予備実験によって変形抵抗の測定精度に影響をおよぼすと思われる各種要因について、調査した。

2.1 予備実験

2.1.1 測定中の試験片温度降下

材質 5056、寸法 $8 \text{ mm}\phi \times 11.73 \text{ mmh}$ の試験片中央部に熱電対を挿入したまま試験片をサブプレス（材質 SKD62）にいれ 300°C , 400°C , 500°C に加熱した。所定温度で10分間保持した後電気炉から取出し、アンビル上に置き、試験片温度降下を測定した。Fig. 2 に試験片温度降下の測定結果を示す。サブプレスを電気炉から取出して圧縮するまでに要する時間は 20 sec 以内であり、30 sec としても 500°C の場合で 5°C , 300°C の場合で 2°C 降下するにすぎない。

2.1.2 バレーリング

バレーリングとは試験片端面と工具間の摩擦により試験片端面の変形が拘束され、圧縮後の試験片形状がたる状にな

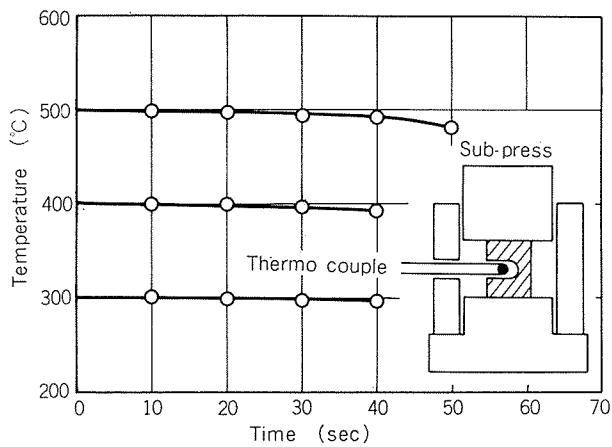


Fig. 2 Temperature drop of specimen.

る現象である。Fig. 3 にバレーリングが生じた場合と生じなかった場合の一例を示す。材質 5056、寸法 $15 \text{ mm}\phi \times 22 \text{ mmh}$ の試験片を落槌式衝撃圧縮試験機を用い温度 250°C , 平均ひずみ速度 148 sec^{-1} で潤滑剤を変えて圧縮して調べたものである。なお平均変形抵抗、平均ひずみ速度は後述のエネルギー法により算出した。Fig. 4 にバレーリングの平均変形抵抗におよぼす影響を示す。縦軸はバレーリングがほとんど生じない場合すなわち潤滑剤として市販プレス油に滑石とステアリン酸亜鉛を混合したものを用いた場合の平均変形抵抗 K_{fmo} で各潤滑剤を用いた場合の平均変形抵抗 K_{fm} を除した値である。横軸は Fig. 3 で定義しているバ

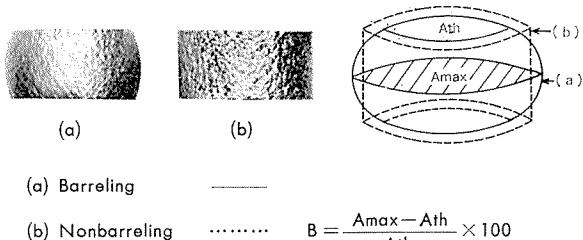


Fig. 3 Specimen shape after compression and the definition of barreling coefficient B.

Table 1 Experimental conditions for Fig. 1

	Chemical compositions (%)					Treatment	Testing machine
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg		
Arnold ¹⁰⁾	0.04	0.30	0.33	1.36	—	Hot rolled slab → annealed ($500^\circ\text{C} \times 6\text{hr}$) → cold rolled → annealed ($400^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$)	Cam plastometer
Bübler ¹²⁾	0.01	0.11	0.27	1.10	0.09	Ingot → extruded → cold drawn → annealed ($420^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$)	Cam plastometer
Motomura ¹⁵⁾	0.13	0.18	0.46	1.01	—	Hot rolled slab → annealed ($410^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$)	Cam plastometer

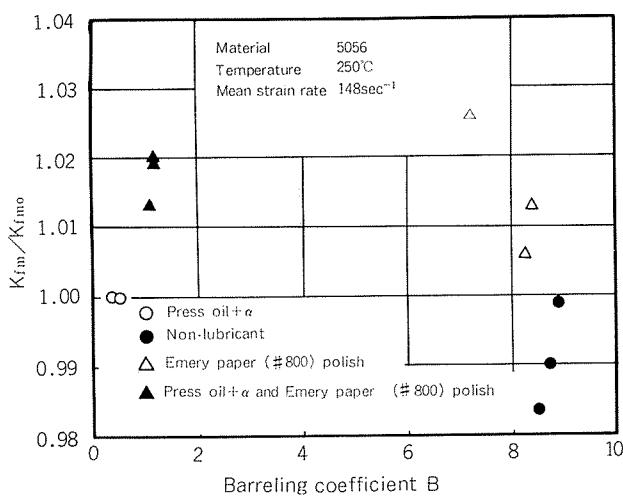


Fig. 4 Relation between the barreling coefficient B and mean flow stress.

レーリング係数Bである。Bが0.3~9と潤滑剤により大きく異なるにもかかわらず平均変形抵抗の値は±3%程度の差が生じるにすぎない。良好な潤滑剤を使用することによりバレーリングの平均変形抵抗におよぼす影響を±2%程度におさえることができる。

2.1.3 寸法効果

Fig. 5に試験片寸法の平均変形抵抗におよぼす影響を示す。材質5056、寸法15mm ϕ ×22mmh, 8mm ϕ ×11.73mmhと大きさの異なる試験片を温度300°C, 400°C, 500°C、平均ひずみ速度124 sec⁻¹と同一の条件で圧縮し、平均変形抵抗を算出したところ両者の平均変形抵抗はほぼ一致した。寸法効果の影響はないものとみなされたので、本実験においては、8mm ϕ ×11.73mmhの試験片を用いることにした。

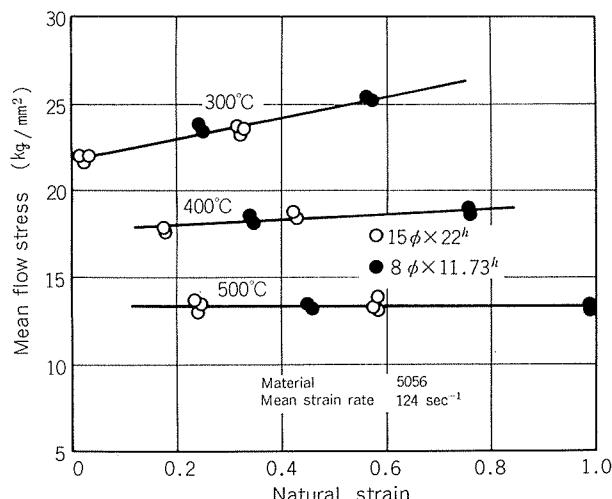


Fig. 5 Effect of the dimensions of specimen on the mean flow stress.

2.1.4 結晶組織

Fig. 6は断面での結晶組織に差のある10インチビレットの平均変形抵抗が場所によってどの程度ばらつくかを示したものである。試験片を鉄込方向に垂直な断面において180 mmの円周上から30°間隔で12個切出し、温度480°C、平均ひずみ速度74 sec⁻¹で圧縮した。縦軸は12個の平均変形抵抗の平均 K_{fM} で各採取位置の平均変形抵抗 K_{fm} を除した値、横軸は採取位置である。これによると採取位置No. 5とNo. 12では平均変形抵抗が13%も異なることがわかる。これら試験片の圧縮後のマクロ組織はFig. 7に示すようであり、No. 5は柱状晶でしかも成長方向に圧縮されているのに対し、低い値を示したNo. 12は羽毛状晶であった。結晶組織により平均変形抵抗は大きな影響を受けることがわかる。本実験において使用する供試材としてはいづれも均一で微細な等軸晶を有する鉄塊を用いることとする。

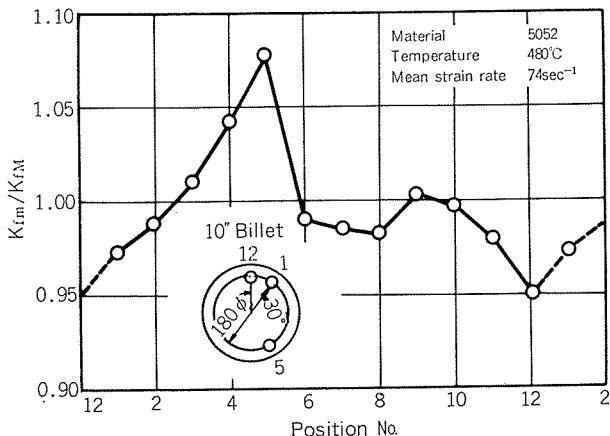
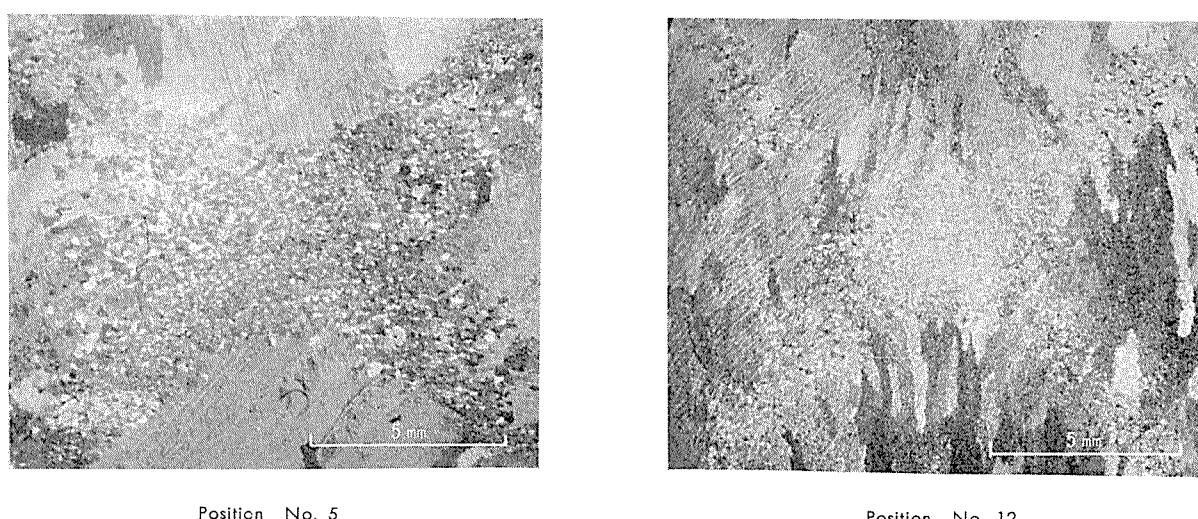


Fig. 6 Mean flow stress deviation in the billet section.

2.2 供試材および実験条件

実験はTest IとTest IIの2つとなる。Test Iでは温度400~500°C、平均ひずみ速度85.4 sec⁻¹で鉄塊と圧延材の平均変形抵抗に差があるかどうか、また同一材質でも化学成分、加工履歴、熱処理条件の異なるロット間でどの程度平均変形抵抗に差があるかを調べた。供試材としては材質2017、5052について検討した。材質2017についてはソーキング(465°C×8hr)後の鉄塊3ロットおよびこの鉄塊を450~400°Cで熱間圧延した圧延材(圧下率25%, 圧下率50%)を、熱処理条件の影響を調査するものとしてはソーキング後、O材処理(490°C×3hrの後冷却速度30°C/hrで250°Cまで炉冷、250°C×12hr保持後空冷)およびT4処理(490°C×3hrの後水冷)して用いた。材質5052についてはソーキング(500°C×8hr)後の鉄塊3ロットおよび500~450°Cで熱間圧延した圧延材(圧下率82~88%, 圧下率96~97%)を用いた。これら供試材の化学成分、機械的性質をTable 2に示す。また実験条件をTable 3に示す。なお



Position No. 5

Position No. 12

Fig. 7 Macro-structures of compressed specimens.

Table 2 Chemical compositions and Mechanical properties of test materials

Materials (Ingot)		Chemical compositions (%)								Mechanical properties			
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	
Test I	2017	1*	4.0	0.29	0.31	0.47	0.50	0.06	—	0.01	14.3	25.6	5
		2*	3.8	0.31	0.33	0.47	0.52	0.04	0.02	0.01	14.0	27.4	8
		3*	3.7	0.27	0.24	0.43	0.49	0.04	0.02	0.01	12.2	25.3	9
	5052	1*	0.02	0.10	0.27	0.02	2.40	<0.01	0.21	0.01	6.6	18.3	31
		2*	0.03	0.09	0.29	0.01	2.30	0.03	0.21	—	6.6	18.6	30
		3*	0.03	0.09	0.23	0.02	2.40	0.01	0.20	—	6.7	18.7	32
Test II	1100		0.07	0.15	0.54	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	3.1	9.3	49
	2017		4.0	0.29	0.31	0.47	0.54	0.06	—	0.01	14.3	25.6	5
	3003		0.13	0.26	0.59	1.10	0.01	<0.01	<0.01	0.01	4.7	11.6	35
	5052		0.02	0.10	0.27	0.02	2.40	<0.01	0.21	0.01	6.6	18.3	31
	5083		0.01	0.11	0.19	0.04	4.30	0.01	0.18	0.01	12.0	28.2	13

* lot No.

Table 3 Experimental conditions

Test I	Temperature	400, 500°C (450°C for 2017)
	Mean strain rate	85.4 sec ⁻¹
	Maximum strain	1.0 in natural strain
	Specimen size	8 mmφ×11.73 mmh
	Lubricant	Colloidal graphite
	Testing machine	Drop Hammer Type
Test II	Temperature	300, 400, 500°C (450°C for 2017)
	Strain rate	1.3~34 sec ⁻¹ (constant strain rate)
	Maximum strain	0.7 in natural strain
	Specimen size	8 mmφ×11.73 mmh
	Lubricant	Press oil+Talc for 300°C, colloidal graphite above 400°C
	Testing machine	Cam plastometer

平均ひずみ速度および平均変形抵抗はいずれもエネルギー法により算出した。この算出方法を Appendix I に示す。

次に Test II では 5 材質の鋳塊の熱間変形抵抗をカム・プラストメータにより測定した。供試材としては材質 1100, 2017, 3003, 5052, 5083 の工業用鋳塊をソーキングして用いた。これら供試材の化学成分、機械的性質を前掲の Table 1 に示す。また実験条件を同じく前掲の Table 2 に示す。なお変形抵抗の算出方法を Appendix II に示す。

3. 実験結果および考察

3.1 Test I

3.1.1 鋳塊 および 壓延材の平均変形抵抗

Fig. 8 に材質 2017 の温度 400°C, 平均ひずみ速度 85.4 sec⁻¹ のものとの鋳塊, 25% 壓延材, 50% 壓延材各 3 ロットの平均変形抵抗を示す。これによると各々の平均変形抵

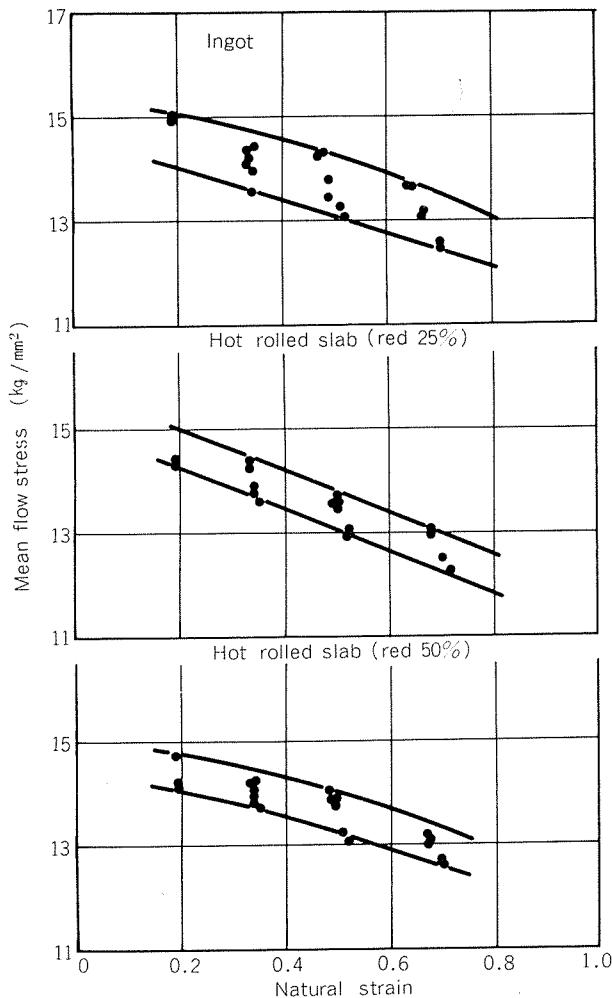


Fig. 8 Variations of mean flow stress between several lots for 2017 at temperature 400°C and mean strain rate 85.4 sec⁻¹.

抗の値はほぼ同じで、鋳塊および圧延材の差は実験範囲内ではみられない。温度 450°C の場合も同様であった。なお、いずれの場合も加工度が増加するにつれ平均変形抵抗が減少する傾向がある。

Fig. 9 に材質 5052 の温度 400°C, 平均ひずみ速度 85.4 sec⁻¹ のものとの鋳塊 3 ロット, 82~88% 圧延材, 96~97% 圧延材各 5 ロットの平均変形抵抗を示す。この場合も 2017 と同様鋳塊と圧延材との差はみられない。

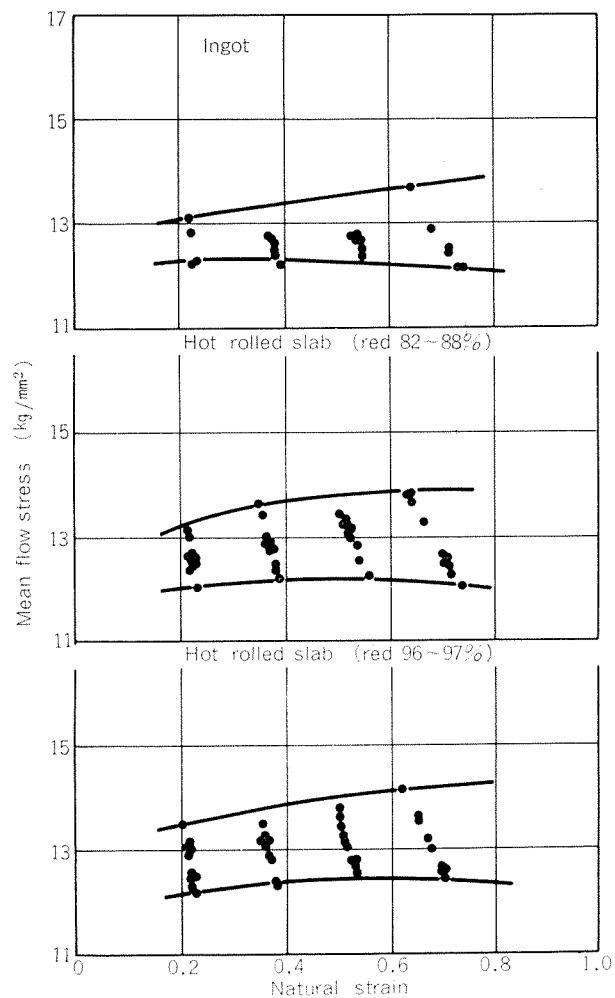


Fig. 9 Variations of mean flow stress between several lots for 5052 at temperature 400°C and mean strain rate 85.4 sec⁻¹.

3.1.2 ロット間の平均変形抵抗のばらつき

化学成分、加工履歴の異なるロット間での平均変形抵抗のばらつきについては、Fig. 8 の材質 2017 の場合は 4~11 %, Fig. 9 の材質 5052 の場合は 9~14% 程度みられる。

3.1.3 热处理条件の差の平均変形抵抗におよぼす影響

Fig. 10 に材質 2017 の熱処理条件を変えた場合の平均変形抵抗を示す。T4 处理の場合が最も高く、次にソーキングのみ、O 材処理の順となっており、最大 20% もの差が生じている。また T4 处理した場合、平均変形抵抗は加工度が増加するにしたがい急激に減少する傾向がみられ、O 材処理の場合と明らかに異なる。したがって熱処理条件が異なると平均変形抵抗は相当異なるものと考えられる。

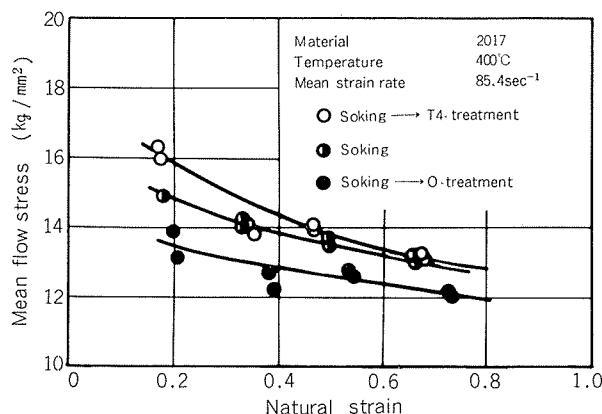


Fig. 10 Effect of heat-treatment on the mean flow stress.

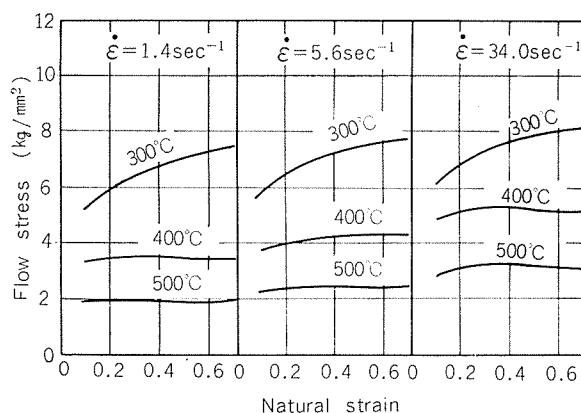


Fig. 11 Flow stress-strain curve for 1100.

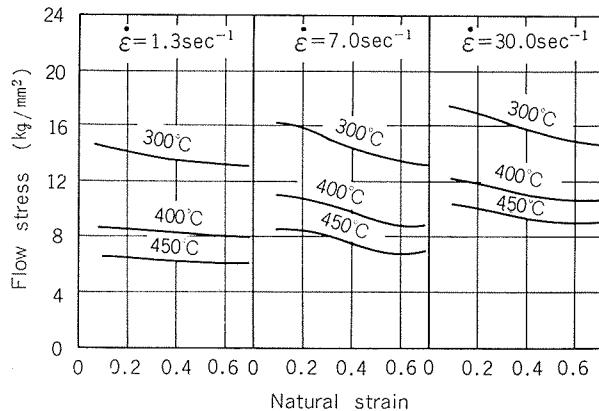


Fig. 12 Flow stress-strain curve for 2017.

3.2 Test II

Fig. 11～15 に変形抵抗曲線を示す。縦軸は変形抵抗、横軸は対数ひずみである。いずれの材質についてもひずみ速度が増加するにつれ変形抵抗が増加し、また温度が高くなる程減少するといった傾向がみられる。しかし加工度の影響は各材質によって異なる。以下に加工度の影響について述べる。

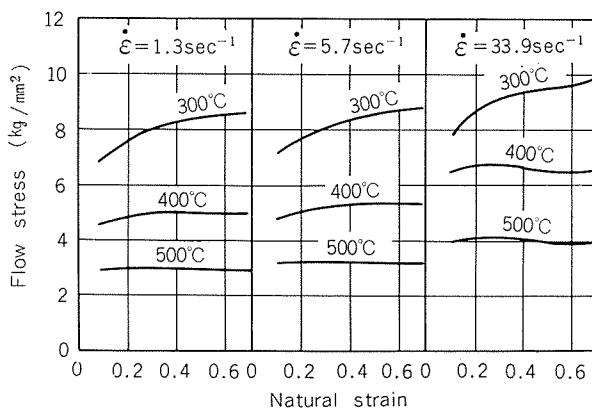


Fig. 13 Flow stress-strain curve for 3003.

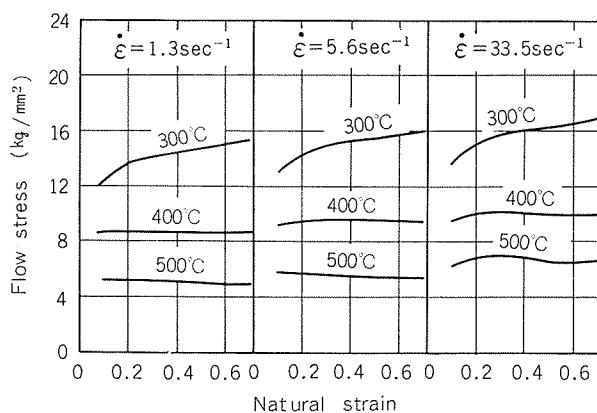


Fig. 14 Flow stress-strain curve for 5052

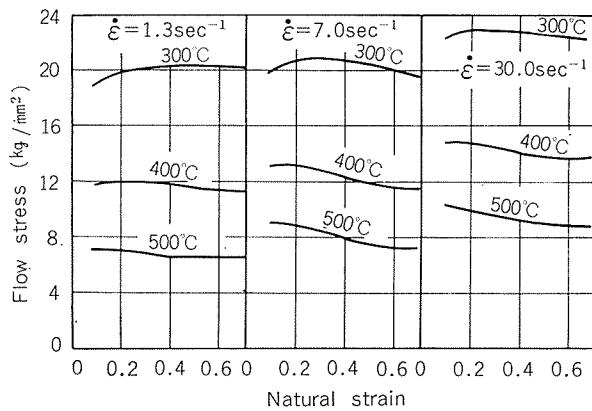


Fig. 15 Flow stress-strain curve for 5083.

Fig. 11 は 1100 の場合であるが、温度 300°C の時は加工硬化が大きく、加工度の増加とともに変形抵抗も増加する。2017 の場合は Fig. 12 に示すように、300~450°C の範囲で加工度の増加とともに変形抵抗が減少する。この傾向は Test I でも同様にみられたが、掘内¹⁶⁾が指摘しているように、固溶体硬化作用の大きい合金の高温降伏現象と関連があると推定される。Fig. 13 は 3003 の場合であるが、500°C では加工度の増加にもかかわらず変形抵抗はほぼ一定の値となる。Fig. 14 は 5052 の場合であるが、300°C での加工硬化は 1100 や 3003 と比較し小さい。400°C 以上では加工度の増加にもかかわらず 3003 と同様ほぼ一定の変形抵抗となる。5083 の場合は Fig. 15 に示すように温度 300°C、ひずみ速度 1.3 sec⁻¹ では加工度の増加とともに変形抵抗も増加する。しかし、ひずみ速度が増加すると減少する傾向がある。400~500°C では 2017 の場合と同様加工度の増加とともに変形抵抗は減少する。

なお、サブプレスを用いて試験片を圧縮しているので、圧縮中の温度低下はないが、加工熱による温度上昇があり、これが変形抵抗に影響すると考えられる。しかしながら、圧縮中の試験片の温度上昇を実測することは困難であるし、理論的に加工仕事より予測したとしても精度はよくない。したがって、本研究においては、加工熱による温度上昇の変形抵抗におよぼす影響については考慮していない。

4. 変形抵抗式

アルミニウムおよびアルミニウム合金の熱間変形抵抗については Smith ら¹⁴⁾、本村ら¹⁵⁾が数式表現しているが、今回のデータに適用してみると、必ずしも精度はよくない。そこで、炭素鋼についての最も厳密と思われる志田の式⁶⁾と本村の式を参考にしつつ今回のデータを精度よく表示する変形抵抗式を求めてみる。

4.1 変形抵抗とひずみ速度との関係

Fig. 16 に材質 1100 の変形抵抗とひずみ速度との関係を示す。これによると変形抵抗 K_f は(1)式で表わすことができる。

$$K_f = K_{\dot{\varepsilon}} \cdot \dot{\varepsilon}^m \quad (1)$$

$K_{\dot{\varepsilon}}$: 材料定数

m : ひずみ速度依存指数

数式化の都合上基準のひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_0$ を定める。ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_0$ の時の変形抵抗 K_{f_0} は(2)式で表わされる。

$$K_{f_0} = K_{\dot{\varepsilon}} \cdot \dot{\varepsilon}_0^m \quad (2)$$

したがって変形抵抗 K_f は(1)、(2)式より(3)式で表わされる。

$$K_f = K_{f_0} \cdot \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^m \quad (3)$$

ここで、基準の対数ひずみ $\dot{\varepsilon}_0=0.2$ とすれば、 K_{f_0} は温度 T (°K) と対数ひずみ(ただし数式化の都合上無次元化して $\dot{\varepsilon}/0.2$ で表わす)との関数 f で表わされる。

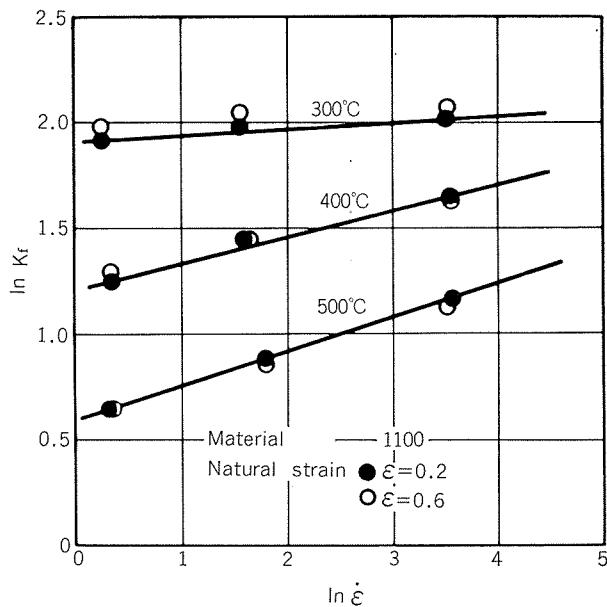


Fig. 16 Relation between $\ln K_f$ and $\ln \dot{\varepsilon}$ at natural strain $\varepsilon=0.2$.

$$K_{f_0} = f\left(T, \frac{\dot{\varepsilon}}{0.2}\right) \quad (4)$$

また m は Fig. 16 の傾きとなるが、これと温度との関係を求めてみると Fig. 17 となる。ここで T_H は相対温度係数¹⁷⁾で次式で定義される。

$$T_H = \frac{\text{実験温度(°K)}}{\text{融点(°K)}} \quad (5)$$

Fig. 17 より m は T_H の関数で表わされるが式の煩雑さをさけるため(6)式で表わす。

$$m = a_m T_H + b_m \quad (6)$$

a_m, b_m : 材料定数

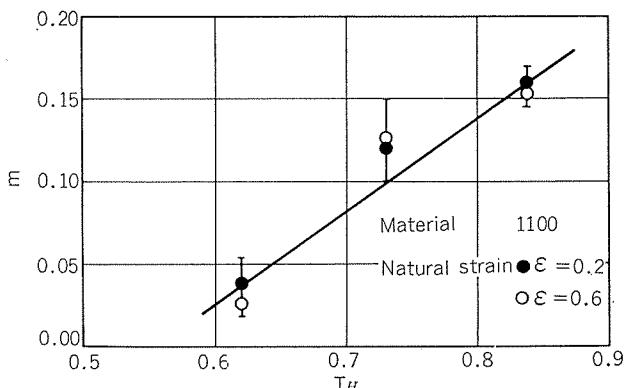


Fig. 17 Relations between m and T_H at natural strain $\varepsilon=0.2$ and $\varepsilon=0.6$.

4.2 変形抵抗と加工度との関係

(4)式の K_{f_0} を求めるため $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0$, $\varepsilon = \varepsilon_0 = 0.2$ の時の変形抵抗 K_{f_1} を考え K_{f_0}/K_{f_1} と対数ひずみ、温度との関係を求める。Fig. 18 に前述の関係を示す。 K_{f_0}/K_{f_1} は単調増加関数ではなく、温度 500°C の場合は加工度が増加するにしたがい減少しているので、志田が提案しているように(7)式で表わすこととする。

$$\frac{K_{f_0}}{K_{f_1}} = \left\{ K_\varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{0.2} \right)^n - K_{\varepsilon'} \left(\frac{\varepsilon}{0.2} \right) \right\} \quad (7)$$

K_ε , $K_{\varepsilon'}$: 材料定数

n : 加工硬化指数

なお(7)式の n や K_ε , $K_{\varepsilon'}$ は以下のようにして決定した。まず、 n に適当な値を仮定し、つぎに(7)式の右辺が Fig. 18 にあうように K_ε を求める。 K_ε は K_{f_0}/K_{f_1} の値が $\varepsilon = 0.2$ で 1.0 になるように決める。このようにして求めた n は(8)式で表わされる。

$$n = a_n T_H + b_n \quad (8)$$

a_n , b_n : 材料定数

なお、温度によりほとんど変化しない材質 2017 については n を定数とした。

4.3 変形抵抗と温度との関係

K_{f_1} の関数形を決定する。 K_{f_1} と $1/T_H$ との関係を Fig. 19 に示す。明らかに K_{f_1} は $1/T_H$ の 2 次関数として(9)式で表わすことができる。

$$K_{f_1} = \left(a_T + \frac{b_T}{T_H} + \frac{c_T}{T_H^2} \right) \quad (9)$$

4.4 変形抵抗式

以上により次のような変形抵抗式が得られる。

$$K_f = \left(a_T + \frac{b_T}{T_H} + \frac{c_T}{T_H^2} \right) \left\{ K_\varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{0.2} \right)^n a_n T_H + b_n - K_{\varepsilon'} \left(\frac{\varepsilon}{0.2} \right) \times \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^{a_m T_H + b_m} \right\} \quad (10)$$

Table 4 に(10)式の各定数を示す。(10)式を用いて K_f を計算

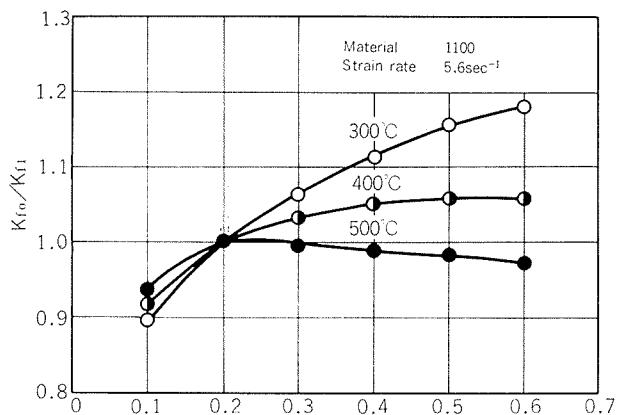


Fig. 18 Relations between K_{f_0}/K_{f_1} and $\dot{\varepsilon}$ at strain rate $\dot{\varepsilon} = 5.6 \text{ sec}^{-1}$.

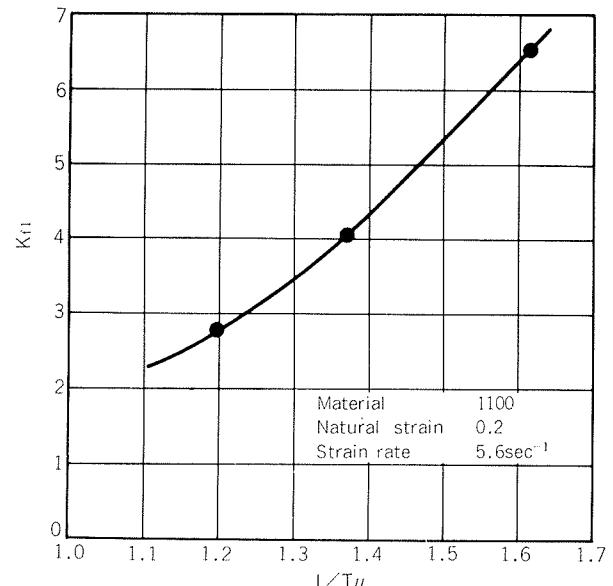


Fig. 19 Relations between K_{f_1} and $1/T_H$ at natural strain $\varepsilon = 0.2$ and strain rate $\dot{\varepsilon} = 5.6 \text{ sec}^{-1}$.

Table 4 Values of constant in the equation

$$K_f = \left(a_T + \frac{b_T}{T_H} + \frac{c_T}{T_H^2} \right) \left\{ K_\varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{0.2} \right)^n a_n T_H + b_n - K_{\varepsilon'} \left(\frac{\varepsilon}{0.2} \right) \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^{a_m T_H + b_m} \right\}$$

	1100	2017	3003	5052	5083
a_T	-3.723	-42.24	-11.96	-20.95	10.34
b_T	1.780	62.32	13.87	25.15	-25.66
c_T	2.829	-14.60	-1.026	-1.313	22.30
K_ε	1.04	1.05	1.05	1.04	1.06
$K_{\varepsilon'}$	0.04	0.05	0.05	0.04	0.06
a_n	-0.384	0.001	-0.287	-0.380	-0.257
b_n	0.412	0	0.337	0.372	0.237
a_m	0.567	0.286	0.361	0.223	0.274
b_m	-0.316	-0.160	-0.181	-0.118	-0.151
$\dot{\varepsilon}_0 (\text{sec}^{-1})$	5.6	7.0	5.7	5.6	7.0
Melt. P (°K)	923	793	923	873	843

し、実測値と比較したところその精度=({(計算値/実測値)-1}×100%は加工温度300~500°C, ひずみ速度1.3~34 sec⁻¹, 加工度0.1~0.7の範囲で全体の79%が±5%内, 98%が±10%内であった。

5. 結 言

材質2017, 5052の鋳塊および圧延材の3~5ロットにつき温度400~500°C, 平均ひずみ速度85.4 sec⁻¹のもとでの結晶組織, 化学成分, 加工履歴および熱処理条件の熱間平均変形抵抗におよぼす影響を調べた。さらに、材質1100, 2017, 3003, 5052, 5083の鋳塊の熱間変形抵抗を測定し、加工温度300~500°C, ひずみ速度1.3~34 sec⁻¹, 加工度0.1~0.7の範囲で適用できる変形抵抗式を求めた。得られた結果は以下のようである。

(1) 材質2017, 5052とも鋳塊と圧延材(温度400~500°C, 圧下率25~97%)の平均変形抵抗の差は上記実験範囲内では殆んどない。

(2) 同一材質、質別でもロットが異なると平均変形抵抗は材質2017の場合で4~11%, 材質5052の場合で9~14%のばらつきがみられた。

(3) 材質2017の鋳塊の熱処理条件をソーキングのまま、ソーキング後O材処理、ソーキング後T4処理と変えて平均変形抵抗を求めたところ、T4処理>ソーキング>O材処理の順になり最大20%の差が生じた。また、T4処理の場合加工度が増加すると平均変形抵抗は急激に低下する。

(4) 変形抵抗式としては(10)式が得られた。ここで各材質ごとの材料定数はTable 4に示す様である。式の精度は上記範囲内で全体の79%が±5%内、98%が±10%内である。

おわりにのぞみ、カム・プラスチックメータを使用に際し御支援、御協力をいただいた住友金属工業K.K. 中央技術研究所林千博氏ならびに杉森良明氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 池島俊雄：日本金属学会誌，17(1953), A-1.
- 2) 橋爪伸：塑性と加工，4(1963), 733.
- 3) 鈴木弘、橋爪伸、矢吹豊：東京大学生産技術研究所報告，18(1968), 1.
- 4) 美坂佳助、吉本吉吉：塑性と加工，8(1967), 414.
- 5) 志田茂：塑性と加工，9(1968), 127.
- 6) 志田茂：塑性と加工，10(1969), 610.
- 7) 横井玉雄、美坂佳助：塑性と加工，16(1975), 10.
- 8) 志田茂：塑性と加工，12(1971), 41.
- 9) 横井玉雄、吉原佳久次：昭和52年度塑性加工春季講演概要，(1977), 109.
- 10) R.R. Arnold, R.J. Parker: J. Inst. Metals., 88 (1959-60), 255.
- 11) J.A. Bailey, A.R.E. Singer: J. Inst. Metals., 92 (1963-64), 404.
- 12) H. Bübler, H.G. Höpferer, J. Löwen: Bänder Bleche Rohre, 11 (1970), 645.

- 13) T. Altan, F.W. Boulger: Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., Nov. (1973), 1009.
- 14) D.J. Smith, R.C. Jones: 未公表.
- 15) 本村貢、島村三郎、西村孝：軽金属，26(1976), 432.
- 16) 掘内良：軽金属第11回シンポジウム予稿集，(1977), 1.
- 17) J.F. Alder, V.A. Philips: J. Inst. Metals., 83 (1954-55), 80.

Appendix I

平均ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_m$ および平均変形抵抗 K_{fm} を美坂ら⁴⁾の方法により算出した。

$$\dot{\epsilon}_m = \frac{\sqrt{2gH}}{h_0} \times 0.8$$

$$K_{fm} = \frac{W \cdot H}{V \cdot \epsilon}$$

ここで g: 重力の加速度

H: ハンマー高さ

h_0 : 圧縮前の試験片高さ

W: ハンマー重量

V: 試験片体積

ε: 対数ひずみ

Appendix II

カム・プラスチックメータを用いて試験片を圧縮する際の荷重はストレンゲージタイプの10tロードセルで、変位は差動トランスで検出した。オシロスコープよりカメラにて記録した荷重曲線、変位曲線をFig. 20に示す。縦軸は圧縮

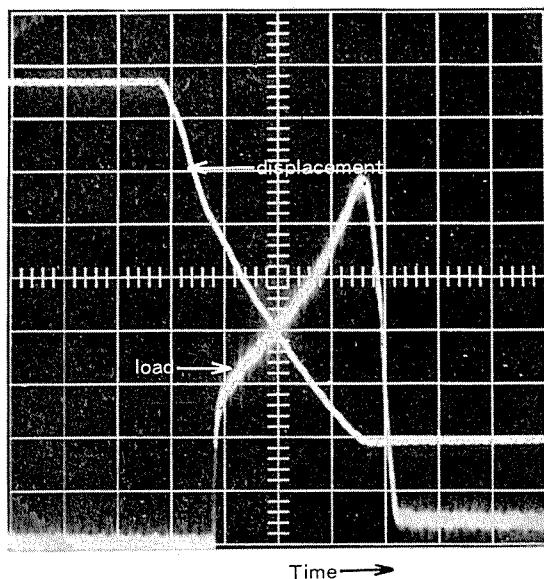


Fig. 20 Example of load, displacement-time curve obtained on oscilloscope.

荷重および、変位である。横軸は時間である。圧縮される試験片はバレーリングが生じることなく変形するものと仮定し、任意の時間における圧縮荷重を、その時の試験片断面積で除し変形抵抗を算出した。またひずみ速度は圧縮後の対数ひずみを変形に要した時間で除し算出した。なお圧縮はひずみ速度一定のもとでなされている。

Titanium Condenser Tubes—Problems and Their Solutions for Wider Application to Large Surface Condensers

Shiro Sato
Yoshihiko Sugiyama
Koji Nagata
Keizo Namba
Mikio Shimono

住友軽金属工業株式会社

Titanium Condenser Tubes—Problems and Their Solutions for Wider Application to Large Surface Condensers*

by Shiro Sato**, Yoshihiko Sugiyama***, Koji Nagata***,
Keizo Namba*** and Mikio Shimono***

To meet the demand for high reliability condensers for thermal and nuclear power plants, especially for PWR plants, the condensers installed entirely with titanium tubes have been investigated and practised. However, some difficulties which are different from conventional copper alloy tubes are known to exist. It is considered that further investigations are necessary on three items; 1) tube vibration 2) joining tubes to tube plate 3) fouling (bio-fouling) control.

Literature survey on the tube vibration suggests that the probability of tube vibration due to decreased stiffness of titanium tubes in comparison with conventional copper alloy tubes can be well decreased by designing the proper span length between supports.

Experiments on seal welding of tubes to a tube plate have successfully proved that pulsed TIG arc welding is applicable to get reliable and strong joints, even on site, by suitable counter-measures.

Experiments on the fouling (bio-fouling) of titanium tubes in marine application have revealed that the increased fouling of titanium tubes could be controlled by proper application of sponge ball cleaning.

1. Introduction

Since its introduction as an engineering material, titanium has been known as an attractive material for condenser tubes due to its very outstanding corrosion resistance against variety of cooling water, especially against aggressive sea water. In Japan, during the period of 1960 ~ 1965, a lot of titanium welded tubes were served for field tests in the power plants where polluted sea water was used as cooling water. Their service results have been very satisfactory. However, successful development of new copper alloy condenser tubes (AP BRONZE) resistant to polluted sea water together with relatively expensive price of titanium tubes had prevented the practical application of titanium tubes in this field. In 1970, titanium tubes revived as the condenser tubes for air removal section of the condensers and, now, 100,000 of pieces welded titanium tubes have been being used in Japan¹⁾. Service experiences of these titanium tubes have revealed that these tubes are free from any type of corrosion by sea water and steam containing ammonia. A few problems experienced are galvanic attack on Naval

brass tube plates by titanium tubes and the hydrogen absorption at the ends of tubes by application of excessive cathodic protection. These two problems are considered to be prevented by controlling the application of cathodic current as shown in our previous paper²⁾. So, they are not necessarily regarded as the serious problems.

On the other hand, it has been reported that in foreign countries, especially in the United States, a number of condensers installed with titanium tubes have been put into practical use and their service results have been very successful³⁾.

Though, at the initial stage, titanium tubes had been selected to prevent the risk of corrosion of tubes by aggressive cooling water, recent trends toward the selection of titanium condenser tubes are being made expecting to have high reliability condensers as one of the ways to solve the troubles experienced in steam generators in PWR plants. These situations have been well demonstrated in the papers by Westinghouse people presented at the American Power Conference in April 1975⁴⁾, Seminar on Condensers in June 1975, and Seminar on Steam Generators in September 1975⁵⁾.

It has been suggested through the discussion with our customers and the literature survey that more detailed investigations on the following three items are necessary for further application of titanium condenser tubes,

1) Vibration of titanium condenser tubes and pre-

*Presented at the Annual Meeting of Institute of Japan Thermal and Nuclear Power Engineering Oct. 7, 1976, at Tokyo. Published in the Journal of Japan Thermal and Nuclear Power 28 (1977), No. 6, 563.

**Technical Research Laboratories, Dr. of Eng.

***Technical Research Laboratories.

- ventive measures.
- 2) Reliable process for joining titanium condenser tubes to tube plate.
 - 3) Fouling and its control of titanium condenser tubes.

2. Vibration of titanium condenser tube

Although tube vibration is not a problem peculiar to titanium tube, this type of problem has been considered to be likely to occur in titanium condenser, simply because titanium tubes are used in light gauge due to their excellent corrosion resistance, low thermal conductivity and high metal price of tube.

Fig. 1 shows the example of the vibration damage of titanium condenser tube in service. This damage is due to the vibration which brings tube into contact repeatedly with neighboring tubes. In this case, the supporting plates were regarded as the fulcrums.

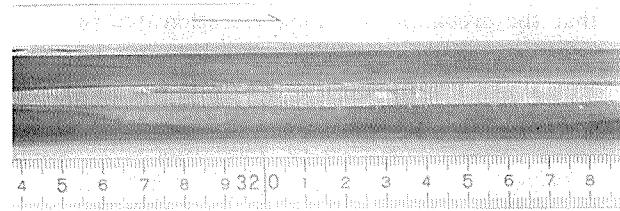


Fig. 1 An example of vibration damage of titanium condenser tube in service.

Following basic considerations have been proposed to explain the tube vibration mechanism in the condenser by Sebald⁶⁾.

- 1) Oscillation produced by lower critical wind velocity which corresponds to Kármán vortex is not usually too severe.
- 2) Self excited vibration produced by high wind velocity can cause severe damage.
- 3) Vibration frequency is the natural frequency regardless of wind velocity.
- 4) The amplitudes increase with increasing wind velocities.
- 5) The force which produces tube vibration is "drag" by steam flow.
- 6) The basic aerodynamic phenomenon causing this behavior is not yet well understood.

He has presented that tube vibration can be prevented by keeping the maximum deflection of tube (Y) within a quarter of ligament (a). The maximum deflection (Y) can be solved as a function of the load by steam (W), assuming that condenser tube is a beam freely supported by plates, as shown in **Fig. 2**.

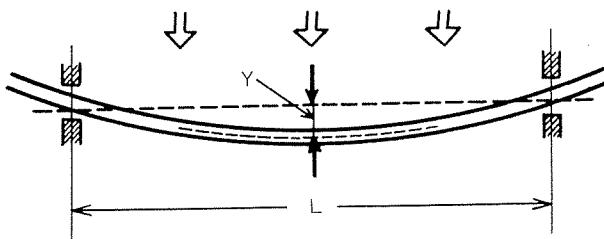


Fig. 2 Tube deflection by a load due to steam flow.

$$Y = \frac{5}{384} \cdot \frac{WL^4}{EI} \quad \dots\dots(1)$$

$$W = C_d \cdot A \cdot \rho \cdot \frac{V^2}{2g} \quad \dots\dots(2)$$

$$Y \leq \frac{a}{4} \quad \dots\dots(3)$$

Allowable maximum span length (L_c) is calculated as eq. (4) by assumption that ligament (a) is 10mm and dragging coefficient (C_d) is 2.0.

$$L_c = 13.68 \left(\frac{E \cdot I}{D \cdot \rho \cdot V^2} \right)^{0.25} \quad \dots\dots(4)$$

Maximum tensile stress (σ_{max}) caused by deflection (Y) is given as eq. (5).

$$\sigma_{max} = \frac{24}{5} \cdot \frac{E \cdot D \cdot Y}{L^2} \quad \dots\dots(5)$$

Natural frequency is also given by eqs. (6) and (7). In these equations, C is 1.57.

$$f_n = C \left(\frac{g \cdot E \cdot I}{W \cdot L^4} \right)^{1/2} \quad \dots\dots(6)$$

$$f_n = 1.57 \left(\frac{5}{384} \cdot \frac{g}{Y} \right)^{1/2} \quad \dots\dots(7)$$

On the other hand, Coit et al.⁷⁾ have proposed the severity index (S) regarding tube vibration given as eq. (8). They have suggested that it is effective to keep the S value less than 1.7 in order to prevent tube vibration based upon their considerations in service.

$$Severity, S = \frac{\pi \cdot \rho \cdot V^2 \cdot D}{\delta \cdot 2g \cdot K} \quad \dots\dots(8)$$

$$K = \frac{384}{5} \cdot \frac{E \cdot I}{L^4} \quad \dots\dots(9)$$

$$L_c = 21.8 \left(\frac{S_c \cdot E \cdot I \cdot \delta}{\rho \cdot V^2 \cdot D} \right)^{0.25} = 10.84 \left(\frac{E \cdot I}{\rho \cdot V^2 \cdot D} \right)^{0.25} \quad \dots\dots(10)$$

Peake et al.⁸⁾ have modified Coit's idea based on their further examinations of the application and recommended to reduce the severity index regarding tube vibration from 1.7 to 1.0 as a more conservative calculated way.

$$S = 1.22 \times 10^4 \cdot L^4 \left(\frac{\rho \cdot V^2 \cdot D}{E \cdot I} \right) \quad \dots\dots(11)$$

$$S_c = 1.0 \quad \dots\dots(12)$$

$$L_c = 9.5 \left(\frac{E \cdot I}{\rho \cdot V^2 \cdot D} \right)^{0.25} \quad \dots\dots(13)$$

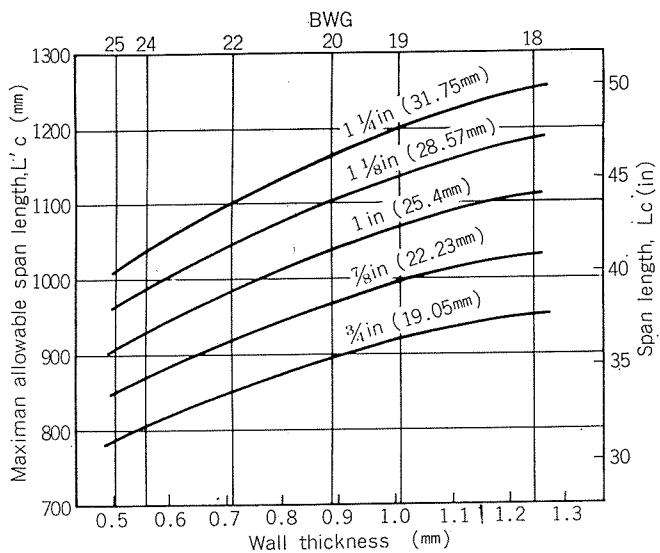
In case of using the unit of m, kg and sec, eqs. (4), (10) and (13) can be rewritten as eqs. (4'), (10') and (13').

$$L'_c = 1.17 \left(\frac{E' \cdot I'}{D' \cdot \rho' \cdot V'^2} \right)^{0.25} \quad \dots\dots(4')$$

$$L'_c = 0.929 \left(\frac{E' \cdot I'}{D' \cdot \rho' \cdot V'^2} \right)^{0.25} \quad \dots\dots(10')$$

$$L'_c = 0.814 \left(\frac{E' \cdot I'}{D' \cdot \rho'' \cdot V'^2} \right)^{0.25} \quad \dots\dots(13')$$

Eq. (13') is the most conservative among three equations. **Fig. 3** shows the relation between the maximum allowable span length and tube wall thickness in tita-



Turbine exhaust flange velocity = 660 ft/s = 200 m/s
 Back pressure = 1 inHg = 25.4 mmHg
 Density = 0.001532 lb/ft³ = 0.0245 kg/cm³
 Modulus of elasticity = 1.49×10^7 psi = 10500 kg/mm²

Fig. 3 Relation between maximum allowable span length and wall thickness in titanium tube condenser [According to eq. (13)].

tanium tube condenser calculated according to eq. (13') under proper operating conditions.

These considerations suggest that the vibration damage of thin wall titanium tubes in condenser can be prevented by setting the span length within the value calculated in Fig. 3, though thin wall titanium tube is inclined to vibrate much more by steam flow in comparison with conventional copper alloy tube due to the decrease in stiffness.

3. Joining titanium condenser tubes to tube plate by seal welding

In case of roller expanding joints, the pull out force of thin wall titanium tube out of tube plate is usually half to one third of that of copper alloy tube. As tubes in a condenser are longitudinally loaded during operation, the pull out force of expanded joints of thin wall titanium tube to tube plate seems to be not

necessarily enough.

In addition, more strict airtightness at the joints are being required in modern condenser, specially in nuclear power plant condenser than conventional one. To meet this requirement the double tube plate system has been put into practice⁷⁾.

Joining of titanium tube to titanium tube plate by seal welding is a very attractive process to avoid the problem of leakage at the joints. Peake et al, however, have considered this process impractical for following reasons; one is difficulty of obtaining large titanium tube plates in their country and another is instability of seal welding on site.

Under the background that Sumitomo is capable of supplying the large titanium tube plates of desired size, the experimental investigations on the seal welding of titanium tubes to tube plate have been made. An experiment on seal welding has been made to demonstrate the basic welding conditions and to evaluate the performances of the welds. In addition to this, considering the possible difficulties expected to arise during the practice of "on site seal welding", the welding experiments regarding the influence of wind blow and of contamination on metal surface on the soundness of welds have been made. Based on the above experiments, seal welding on site was demonstrated under the condition of windy weather in open air at Atsumi Power Station along the sea coast.

3.1 Experiments on the factors affecting seal welding (Test 1)

3.1.1 Materials

Titanium tubes and tube plate used in this test are shown in Table 1. The conditions of tube hole are as follows; size is 19.02 to 19.04 (measured), numbers are 14 (Test 4) and 83 (Test 2), pitch is 27mm, and arrangement is equilateral type.

3.1.2 Experimental procedure

(1) Roller expanding prior to seal welding

Roller expanding was usually made prior to seal welding. The conditions of roller expanding prior to welding are as follows; numbers of mandrel rollers are 3, expanding length is 25 to 30 mm, and expanding ratio (r) is 7.7 to 9.6%.

Nomenclature

A : projected area of tubes, ft ² /in	K : tube flexural stiffness parameter
a : minimum ligament, in	L : span length, in
C : constant	L' : ibid., m
C _d : drag coefficient	L _c : allowable maximum span length, in
D : outside diameter of tube, in	L' _c : ibid., m
D' : ibid., m	S : severity factor
D _e : inside diameter of tube after roller expanding	S _c : critical severity factor
D _h : tube hole diameter	t ₀ : tube wall thickness before roller expanding, in
E : modulus of elasticity, 1bs/in ² (14.9×10^6 1bs/in ² for titanium)	V : steam velocity, ft/sec
E' : ibid., Kg/m ² (1.05×10^{10} Kg/m ² for titanium)	W : load by steam flow, 1bs/in
g : gravitational acceleration, 386 in/sec ²	Y' : maximum deflection of tube, in
g' : ibid., 9.8 m/sec ²	δ : logarithmic decrement
I : moment of inertia, in ⁴	ρ : steam density, 1bs/ft ³
I' : ibid., m ⁴	ρ' : ibid., Kg/m ³
f _n : natural frequency, cycles/sec	

K : tube flexural stiffness parameter
L : span length, in
L' : ibid., m
L _c : allowable maximum span length, in
L' _c : ibid., m
S : severity factor
S _c : critical severity factor
t ₀ : tube wall thickness before roller expanding, in
V : steam velocity, ft/sec
W : load by steam flow, 1bs/in
Y' : maximum deflection of tube, in
δ : logarithmic decrement
ρ : steam density, 1bs/ft ³
ρ' : ibid., Kg/m ³

Where,

$$r = \left\{ \frac{D_e - \left(D_h - 2t_o \left(\frac{D}{D_h} \right) \right)}{2t_o \left(\frac{D}{D_h} \right)} \right\} \times 100 (\%)$$

Table 1 Titanium tube and tube plate.

	Tube	Plate
Material	ASTM-B 338, Grade 2 (as welded)	ASTM-B 265, Grade 2 (as hot rolled)
Size (mm)	19 ⁴ × 0.5 ^t (nominal) 18.84 ⁴ to 18.92 ⁴ O.D. (measured)	310 × 310 × 34
Tensile strength (Kg/mm ²)	41.0	42.7
Yield strength (Kg/mm ²)	36.0	31.4
Elongation (%)	44	42
Vickers hardness	145-165	143-162

(2) Seal welding procedure

Seal welding was made by DCSP (direct current straight polarity) TIG arc welding without filler under the conditions shown in Table 2. Welding equipment which has been developed by Mitsubishi Electric Corp. as "MEL-O-MATIC MITSUBISHI Tube to Tube Sheet TIG Automatic Welder", is designed in order to control heat input and to gain the stable welds even under circular welding of horizontal position by using low frequency pulsed current of about 1 to 4 Hz. Weld zone can be protected by the shielding gas holder from oxidation, as shown in Fig. 4, in which the guide mandrel for torch is combined with the cap for shielding gas.

3.1.3 Results

Weld joints appear to have a very sound surface as shown in Fig. 5. Any defects are not detected by

Table 2 Welding conditions.

Item	Content	
Pulsed welding current	Base	40 Amp, 0.1 sec
	Peak	80 Amp, 0.1 sec
Arc voltage (V)		11~12
Welding speed (cm/sec)		23
Shielding gas (l/min)		Ar, 14
Pre-flow time (sec)		3
After flow time (sec)		7
Pass numbers		1 ~ 2

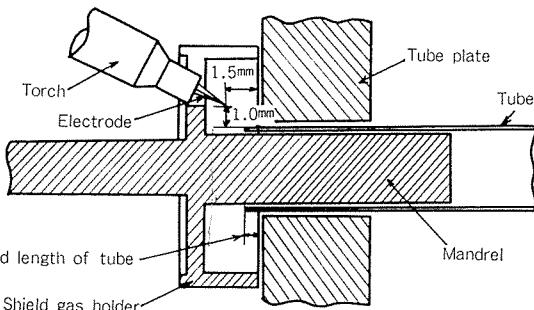


Fig. 4 Schematic illustration of seal welding.

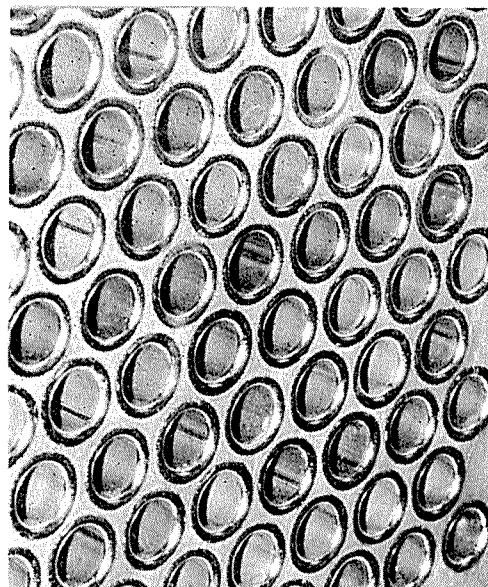


Fig. 5 Appearance of seal welded joints.

liquid penetrant test and the discoloration due to oxidation is not found.

Fig. 6 shows the typical transverse cross sections of a weld zone. Any weld defects such as cracks and blow holes are not found. Little difference is found among the cross sections of welds sampled from top, bottom, right and left.

The penetration depth to the longitudinal direction (a) and the radial direction (b) was measured as shown in Fig. 7. Fig. 8 shows the penetration depth of (a) and (b) as a function of the extended length of tube from the end of tube plate. There is no relation between the penetration depth and the extended length. The second pass was laid so as to increase the penetration depth under the same welding condition as the first pass. However, no effect of the number of welding pass on the penetration depth was found.

Fig. 9 shows the hardness of cross section of welds. Increasing in hardness of the weld metal from about 160 to 250 of Vickers hardness is found in the joint prepared without roller expanding. While, appreciable increasing in hardness is not found in the joint pre-

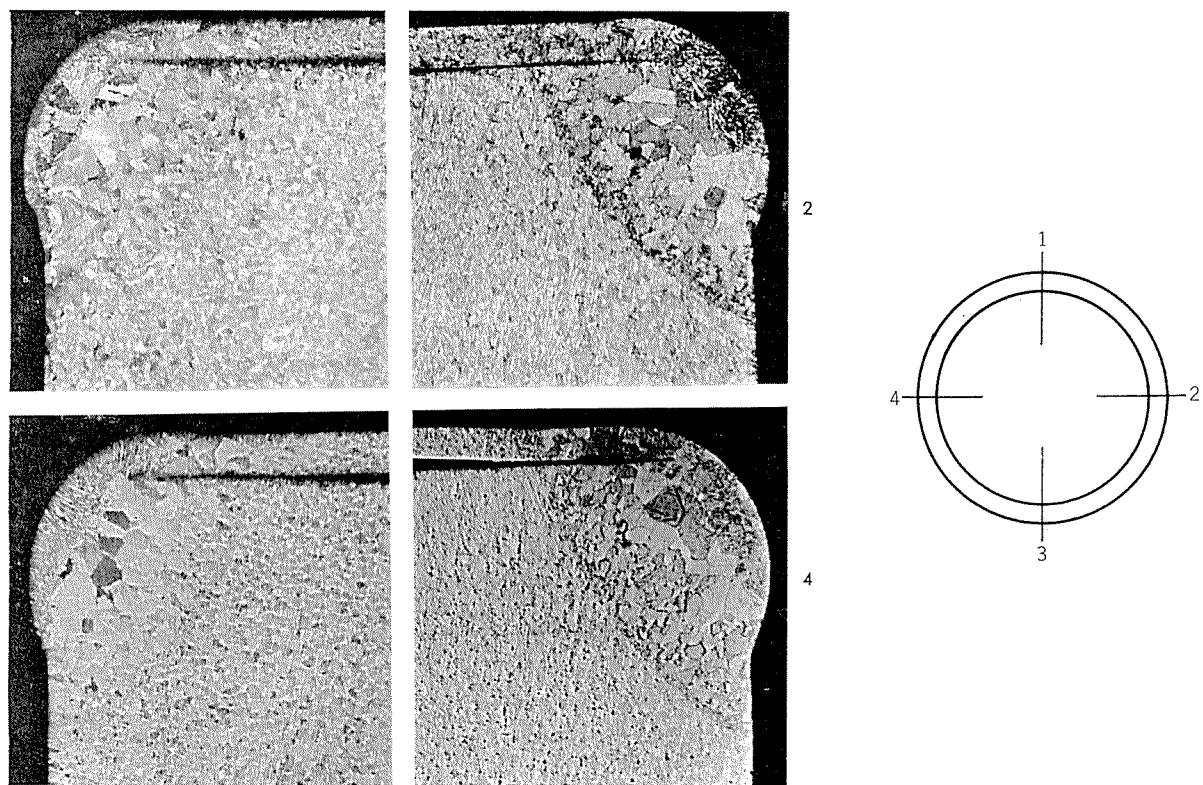


Fig. 6 Transversal cross sections of weld zone.

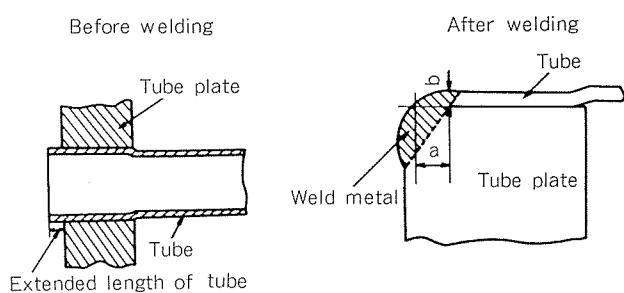


Fig. 7 Measurement of penetration depth at weld zone.

pared with roller expanding. These results suggest that in case of without roller expanding the entering of air from the backing side through the crevice between tube and tube hole brings the contamination of weld metal due to oxidizing and nitriding, which results in appreciable increasing in hardness. Therefore, it is concluded that roller expanding prior to welding has a beneficial effect on the prevention of the weld metal from the contamination from the backing side.

Table 3 shows the pull out load of joints. Samples joined by seal welding, regardless of expanding prior to welding, show high pull out load by a factor of about three times those of expanding joints, and are not pulled out at the joint but ruptured at the tube itself as shown in Fig. 10.

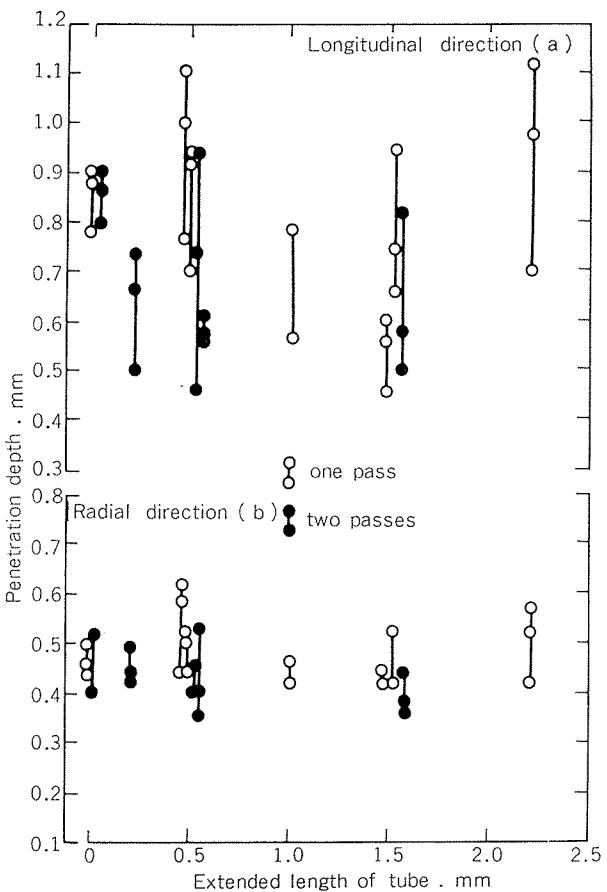


Fig. 8 Effect of extended length of tube on the penetration depth to the longitudinal and radial direction.

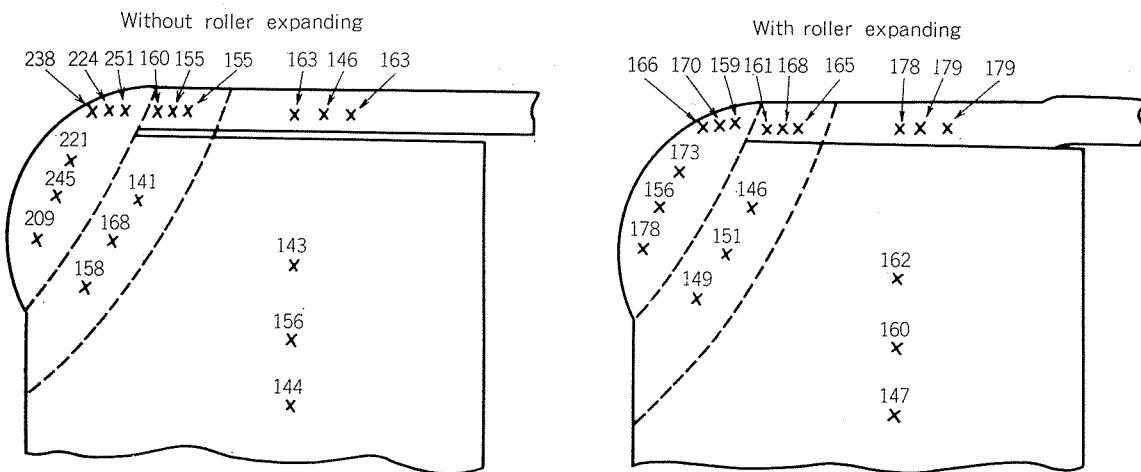


Fig. 9 Vickers hardness distributions at the cross section of weld zone (Load 100g).

Table 3 Pull out load of joints.

Procedure of joining	Pull out load (kg)	Position of rupture
Welding	1280 1250	Away from weld
Expanding and welding	1320 1300	Away from weld
Expanding*	450 500	Joined part

* according to other test data.

Table 4 Test conditions (Test 2).

Factors investigated		Remarks
Contamination of tube surface (without wind blowing)	X ₁ degreased	By acetone
	X ₂ as mill finished	
	X ₃ lubricant oil on outside of tube	
	X ₄ lubricant oil on inside of tube	Wiped by cotton dipped in oil
Disturbance of shield gas by wind blowing (degreasing by acetone)	Y ₁ velocity : 0 (same as X ₁)	
	Y ₂ velocity : 0.7~0.9 m/sec	Blown horizontally by fan located 45° direction to tube plate.
	Y ₃ velocity : 1.0~1.8 m/sec	
	Y ₄ velocity : 2.0~2.8 m/sec	

Velocity of wind blowing is measured at the welding plane by an anemometer (AM-B11/11-2111 of Japan Science Ind. Corp.).

3.2 Experiments on additional factors affecting "On site seal welding" (Test 2)

3.2.1 Materials

Tube and tube plate are as same as those in Test 1. Tube holes are as follows; pitch is 40 mm and numbers are 49. The reason why the pitch is designed larger than that in Test 1 is to avoid the mutual interference with adjacent tubes and to make clear the effect of oil contamination and wind blow on the quality of welded joints.

3.2.2 Experimental procedure

Tests were made under the conditions shown in

Table 4 in order to examine the effects of the contamination with oil on the inner and outer tube surfaces and of the disturbance of shielding gas by a wind blow on the quality of welded joints. Seal welding procedures are as same as those shown in Table 2. In this test, seal welding was made after expanding.

3.2.3 Results

Fig. 11 shows the test conditions and the surface appearance of welds after welding. Each welded joint under the test conditions of X₁ to X₄, which was welded under the various levels of contamination with oil, appears to have a sound surface of silver white

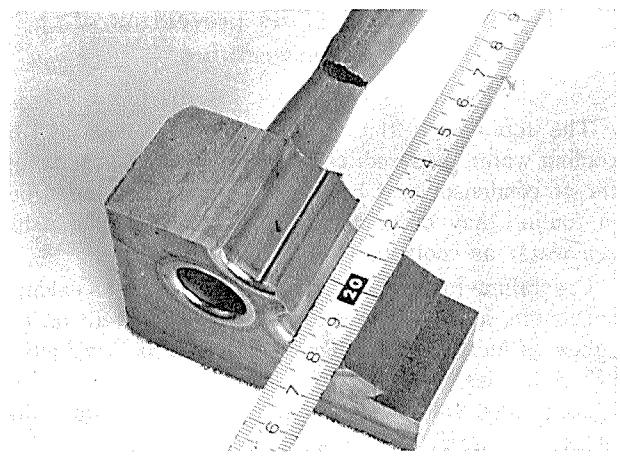


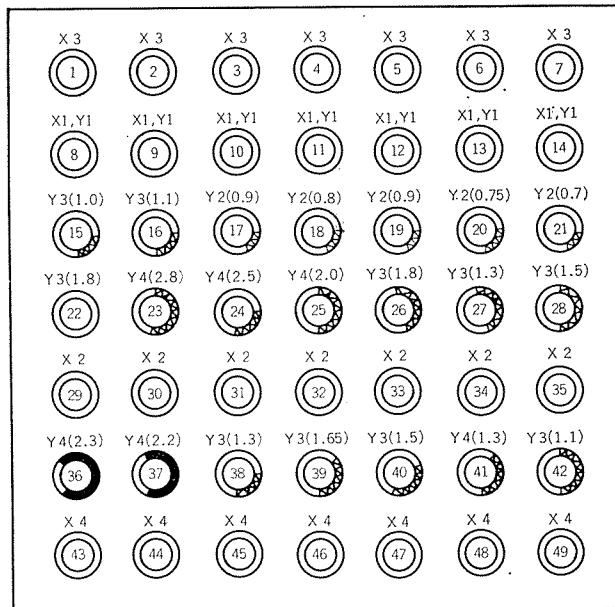
Fig. 10 Pull out test on seal weld joint.

color. It can be considered that there is no serious effect of surface contamination with oil on the surface appearance of the welded joints. While, each welded joint under the test conditions of Y_1 to Y_4 , which was welded under the various velocities of wind blow, appears to have some degree of tinting depending upon the wind velocity. Though joints of Y_1 series under no wind blow show a good weld bead of silver white color, joints of Y_2 series under the gentle wind and joints of Y_3 series under the normal wind show clear tinting due to oxidation at the windward side. These tinting zones consist of two kinds of color: one is purple at the horizontal windward side (2 to 4 o'clock) where the wind blew hard upon the tube plate and another is light yellow at the position of the 45 degree up and down deviated from the horizontal windward direction (1 to 2 and 4 to 5 o'clock). Even in these samples, the rest half zone of a circular weld at the leeward side show silver white color. Joints of Y_4 series under the strong wind show remarkable tinting of dark grey excluding the quarter of a circular weld at the leeward side (7 to 11 o'clock).

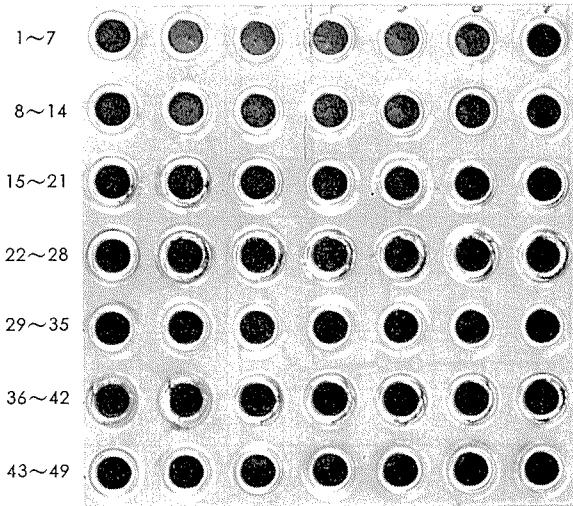
These surface appearances indicate that wind blowing disturbs the shielding of argon gas and consequently welded joints suffer oxidation. Furthermore it is found that the welded joints at the windward side suffer the severe oxidation, and on the other hand, the welded joints at the leeward side suffer the slight and little oxidation. These facts suggest that some protecting plate against wind blow is effective to get the sound joints throughout a circular weld by preventing the disturbance of inert gas shield.

Additional welding experiments were made with protecting plate attached to the torch under the condition of strong wind blowing. Test results are corresponding to the position numbers of 23 to 25 in Fig. 11. Effect of this protecting plate is very remarkable, as compared with the position numbers 36 and 37 without protecting plate.

Figs. 12 and 13 show the microstructure and hardness of the cross section of welded joints, respectively. The welded joints under gentle, medium and strong



Note 1) () : no tinting () : purple () : grey
2) () : speed of wind blow in m/min.



(For No. 23~25, welding was made with shield plate attached to the torch)

Fig. 11 Effect of surface contamination and wind blow on appearance of seal welded joints.

winds with protecting plate do not show the change of structure and the increase in hardness. These results suggest that oxidation in these cases is limited near the surface of the weld. While, the welded joints under strong wind without protecting plate show the over-etched structure and the remarkable increase in hardness due to oxidation all over the weld metal.

3.3 Practice of on site seal welding (Test 3)

These experiments mentioned above have proved that seal welding of titanium tube to titanium tube plate can be applicable to get reliable joints even in wind blowing condition, if proper shielding against wind is applied. Practice of on site seal welding was

carried out successfully with very simple protecting plate under the wind velocity of 3 to 5 m/s at Atsumi Power Station along the sea coast, as shown in Fig. 14.

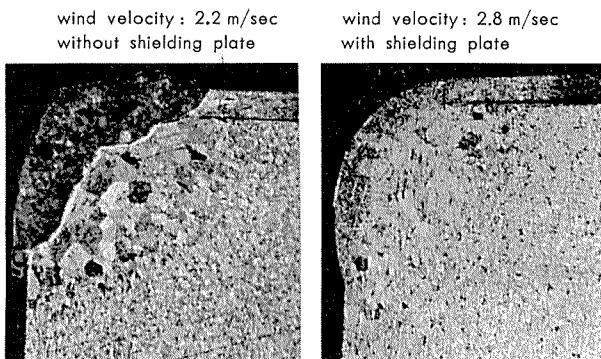


Fig. 12 Longitudinal cross sections of welds showing the effect of wind blow and shielding plate attached to the torch under a strong wind blow.

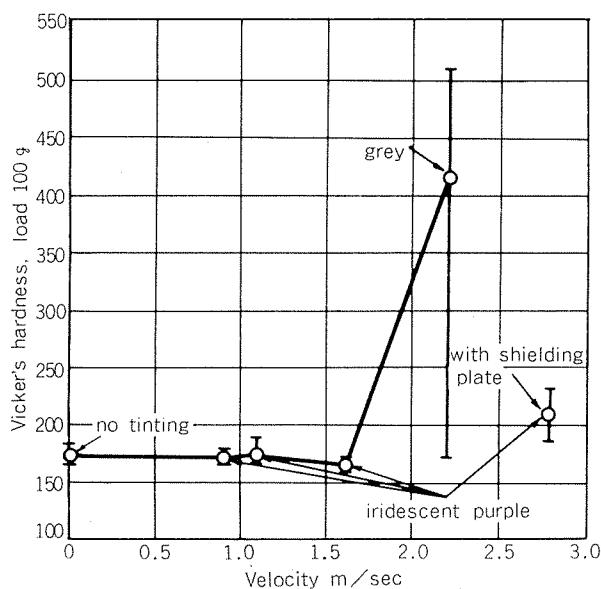


Fig. 13 Effect of wind velocity on micro vickers hardness of weld zone.

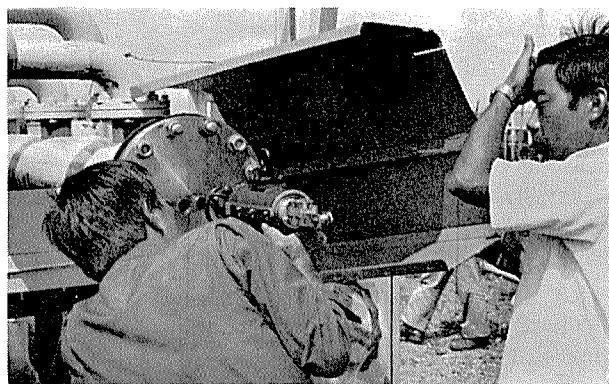


Fig. 14 Practice of on site seal welding with shielding plate under a strong wind blow.

4. Bio-fouling and its prevention of titanium condenser tubes

The fouling on the heat exchanger tubes at the cooling water side reduces remarkably the heat transfer of condenser and heat exchanger. Following types of fouling may occur in heat exchanger tubes using sea water as coolants.

Crystalline fouling: Crystals of salts, such as calcium carbonate, and calcium sulfate, can precipitate on the tubes as increasing temperature due to their reduction of solubilities.

Suspended solid fouling: Many types of silt, sand or other fine particles may settle on the tubes.

Corrosion fouling: Corrosion products are formed on the tubes due to corrosion reaction between tubes and cooling water.

Biological fouling: Different kinds of biological growth including algae, mussels and barnacles, etc., can develop on the tubes.

Among these types, crystalline and suspended solid fouling may occur depending upon the operating conditions, such as temperature of tube surface, water velocity, etc., not directly upon tube materials. On the other hand, corrosion and biological fouling are closely related to the characteristics of tube materials besides the operating conditions.

As titanium has excellent corrosion resistance to sea water, corrosion fouling does not occur. Since titanium is considered not to have the inherent toxicity differing from copper alloys, biological fouling in titanium tubes is apt to be more severe than that in copper alloy tube under the condition of using clean sea water as coolants. Therefore, it is important to examine the tendency for biological fouling of titanium tubes, in adopting all titanium tube condenser using clean sea water.

The model condenser tests⁸⁾ on the fouling and corrosion properties of titanium tubes were conducted under the condition of using flowing clean sea water of 1 to 2.5 m/s without chlorination treatment for 12 months, comparing with aluminum brass tubes. Fig. 15 shows effect of sea water velocity and sponge ball cleaning on the inside deposit of titanium tubes. These results show that the inside deposit decreases with increasing flowing velocity and that the sponge ball cleaning is very effective for removal of inside deposit. Fig. 16 shows the comparison of titanium tubes with aluminum brass tubes concerning inside deposit at the velocity of 2 m/sec. Inside deposit in titanium tubes is clearly increasing after test period of 6 months and reaches 2 or 3 times more than that in aluminum brass tubes.

Recently, INCRA⁹⁾ has reported the test results concerning the fouling properties in flowing sea water for titanium tubes. It shows that the overall fouling rates for titanium tubes were about 2.4 times those for 10% copper-nickel tubes. This result shows good coincidence with our results.

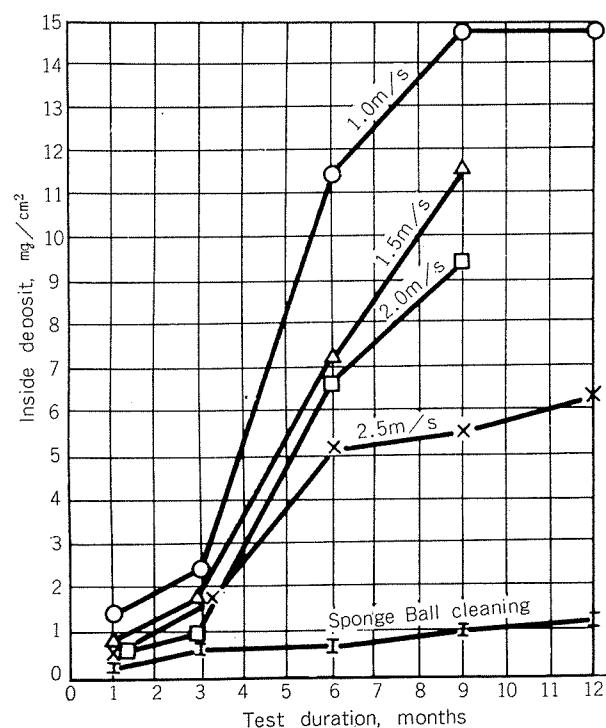


Fig. 15 Effect of sea water velocity and sponge ball cleaning on deposit of titanium tube.

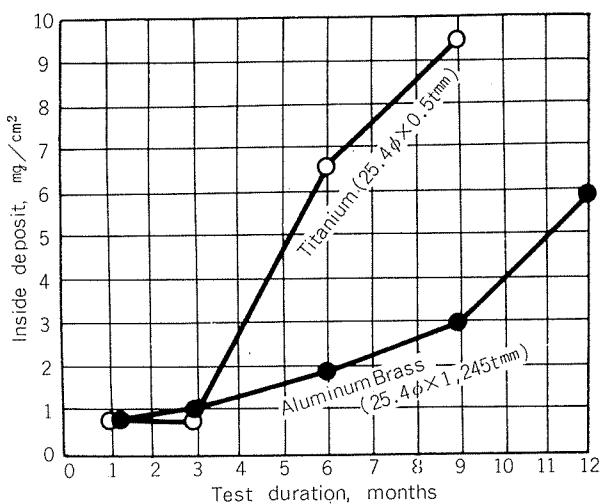


Fig. 16 Comparison of titanium tube with aluminum brass tube concerning inside deposit on a tube.

5. Conclusion

To meet the demand for high reliability condensers for thermal and nuclear power plants, especially for PWR plants, the condensers installed entirely with titanium tubes have been investigated and practised.

However, some difficulties which are different to conventional copper alloy tubes are known to exist. It is considered that further investigations are necessary on three items; 1) tube vibration 2) joining tubes to tube plate 3) fouling (bio-fouling) control.

Literature survey on the tube vibration suggests that the increased probability of tube vibration due to decreased stiffness of titanium tubes in comparison with conventional copper alloy tubes can well be controlled by designing the proper span length between supports. Experiments on seal welding of tubes to tube plate have successfully proved that pulsed arc welding is applicable to get reliable and strong joints.

It has also been proved that the expectable problems on site such as the contamination of tubes and tube plate by oil and the wind blow have no serious effects on the soundness of seal welded joints if suitable countermeasures are taken.

Experiments on the fouling (bio-fouling) of titanium tubes in marine application have revealed that the increased fouling of titanium tubes could be controlled by proper application of sponge ball cleaning.

The authors would like to thank the engineers of the Welding Machine Development Group of Mitsubishi Electric Corp. who carried out the seal welding of titanium tubes to tube plate.

References

- 1) S. Suzuki and M. Shimono: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 16 (1976), 55.
- 2) T. Nosedani, M. Shimono, S. Sato, H. Hirose, K. Onda and Y. Yamaguchi: ibid., 15 (1974), 164.
- 3) R.S. Nycom: Metals (Kinzoku), 46 (1976), No. 7, 14.
- 4) C.C. Peake, G.F. Gerstenkorn and T.R. Arnold: Some Reliability Considerations Large Surface Condensers Presentation for American Power Conference, 1975.
- 5) W.D. Fletcher and D.D. Malinowski: Operating Experience with Westinghouse Steam Generators, Presentation for International Conference of Materials for Nuclear Steam Generators, Sep. 9-13, 1975.
- 6) J.F. Sebald: Control of Tube Vibration in Steam Surface Condensers, Presentation for Seminar on Performance of Surface Condenser in Nuclear and Fossil Power Plants, June 2-4, 1975.
- 7) R.L. Coit: Design Trends in United States Utility Feed Water Heaters and Condensers, Presentation for Power Conference, Lausanne, 1972.
- 8) A. Kawabe, Y. Ikushima, A. Iijima, S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi: The Thermal and Nuclear Power (Karyoku Genshiryoku Hatsudan), 27 (1976) No. 6, 569.
- 9) J. Taborek: Progress Report, INCRA Proj. No. 214A, "Fouling Research on Copper and Its Alloys", 1976.

管材料における渦流探傷および超音波探傷の現状

金 森 照 夫
野 世 溪 精

住 友 軽 金 属 工 業 株 式 会 社

管材料における渦流探傷 および 超音波探傷の現状

金森 照夫* 野世渓 精*

Eddy Current and Ultrasonic Testing for Tubes

by Teruo Kanamori and Tadashi Nosedani

1. はじめに

大型化しつつ複雑化した現代の各種プラントの建設や運転は高品質の管の生産および供給に依存するところが少くない。管はその製造過程によって、継目無管 (Seamless) と溶接管 (Welded) に大別される。前者の基本工程は押出し (Extrusion) と抽伸 (Drawing) であり、後者のそれは板の成形 (Roll-forming) と溶接 (Welding) である。

どの過程によって生産されるにしても、各工程において高水準の品質管理が実施されなければならない。その管理水準は使用水準に合致させるべく検討された厳密な仕様に従って決定され、確実に施行されなければならない。すなわち、優れた品質管理システムは、化学成分、サイズ、溶接部や金属組織などの観点からの製造工程中の検査 (In plant check) のみならず研究、製造および市場などすべての観点との整合および協力によって完成される。

本文の主眼は管のオンライン非破壊検査 (On-line non destructive testing)，特に渦流探傷および超音波探傷の応用の現状について記述することである。加えて、関連のある事項、機器の開発状況などにも言及した。

2. 渦流探傷

2.1 管材料への適用方法

渦流探傷は、電磁誘導の原理に基づいて金属材料の物理的および形状的な変化を探知しようとするものである；励磁コイル (Energizing coil) によって、管壁中に渦電流を発生させ、管壁のクラック、ボイド、異物などの欠陥や管肉厚および外径の変動による渦電流の変化を検出コイル (Pick-up coil) で非破壊的に検出す。本法は日本ではすでに20年以上にわたって実用され、現在最も工業的に普及している管の非破壊検査法の1つである。次の3種の走査法が代表的である。

- (a) 貫通コイル法
- (b) 内挿コイル法
- (c) 回転コイル法

2.1.1 貫通コイル法

励磁コイルおよび検出コイルから構成されるコイルユニット (Encircling coil) によって、図1のように探傷する方法である。この方法は一般にオンラインで応用されている。図1に見るように、わずかの距離を隔てて互いに反対に向い合った2つの検出コイル (自己比較型、Differential type) があり、このため短い欠陥の検出に適している。

図2はBritish Steel Corporation¹⁾の溶接管の渦流探傷設備の概略である。コイルユニットはForging rollsの出口直後に設置され、溶接条件を高度に監視できるように設計されている。検出コイルは自己比較型で、この点では従来通りの信号処理プロセスであり目新しさを欠くが、本設備の特徴は長い欠陥を検出するために2つの検出コイルのうち一方の信号がモニターされており (絶対値検出法)，その信号レベルに従って溶接条件を修正し得ることである。

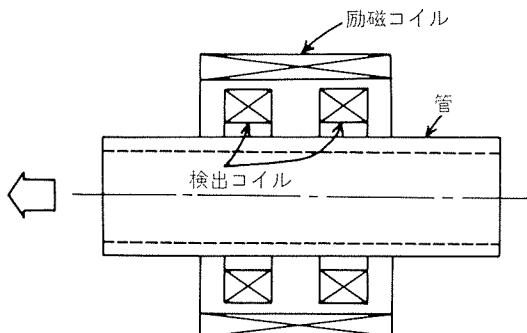
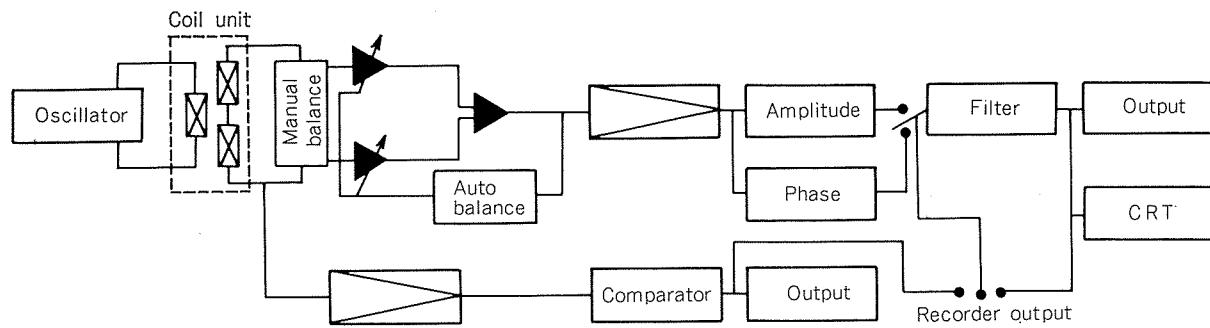


図1 貫通コイル法による管の渦流探傷

* 技術研究所

図 2 溶接管渦流探傷の信号処理方式¹⁾

まれに出現することであるが、Forging rolls や加熱コイルの不良などにより溶接ビード形状不良が連続して発生することがある。この種の長い欠陥は自己比較型コイルでは検出されない場合が多い。したがって高速度の溶接時や高級材料の溶接に際しては、歩留り低減および検査の強化に直結するため、発生箇所での検査と溶接条件の即時修正という製造システムが最良である。

渦流探傷は試料の広範な条件（肉厚、外径、異物やクラックなど）に感応し、このため機器の出力と特に問題となる欠陥の状態とを関連づけることが容易ではない。より明解な渦流探傷に対する要望を充たすために、Libby²⁾によって複素表示型渦流探傷法が開発された。この方式では、従来法によって得られる情報に加えて、C R T (Cathod ray tube) に表示される信号の位相角によって欠陥深さがかなり精度よく検知され得る。複素表示型貫通コイル法は現在のところ PWR (加圧水型原子力発電) の蒸気発生器用管などの極めて高度の品質が要求される場合にのみ応用されている。

2.1.2 内挿コイル法

図 3 に示すようなボビンによって管内を走査する探傷法である。この方法は、製品検査よりもむしろ熱交換器などに装着された管の腐食や劣化の程度を管内から探知するという管の保守管理に主として用いられている。

図 4 はアルミニウム黄銅やキュプロニッケル管を使用している火力発電所の復水器管の渦流探傷結果の例である³⁾。

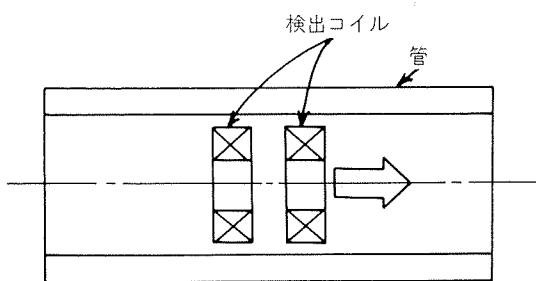
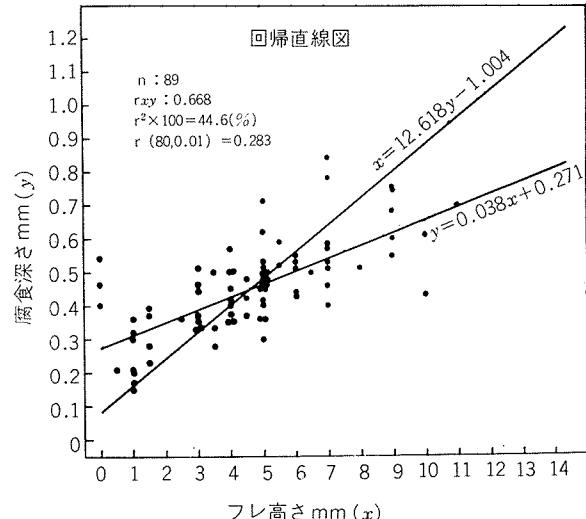


図 3 内挿コイル法による管の渦流探傷

図 4 復水管における腐食深さと渦流探傷フレ高さとの関係³⁾

腐食深さとフレ高さとの相関は腐食形態（全面孔食型、局所的孔食型、孤立した大型の腐食痕あるいは針状腐食など）によってかなり大巾に変動するため、復水器管の腐食状況を統一的に把握することは困難である。しかし、各々の復水器に関しては、1ないし2年毎の渦流探傷検査は腐食形態に関する調査とあいまって、復水器管の腐食の進行度合の把握および漏洩防止のための早期取替え管の発見に役立っている。

非磁性の蒸気発生器伝熱管（原子力プラント）は使用期間中検査（In service inspection）として前述の複素表示型渦流探傷器によって検査されている（ただし ASME 規格の場合）。この規格では、非磁性管の外表面に存在する肉厚の20%以上の深さを有する傷による信号を検出コイルの揺れや支持板などによる信号と識別して検知し、かつ評価することが要求されている⁴⁾。実機の検査に際しては、検出コイルの揺れ、支持板、微小なくぼみ、伝熱管外表面の付着物等の影響によって複合信号となり、深さを評価することは簡単ではない。この複合信号から欠陥信号を分離する技術として重畠法が有効であると報告されている⁵⁾。こ

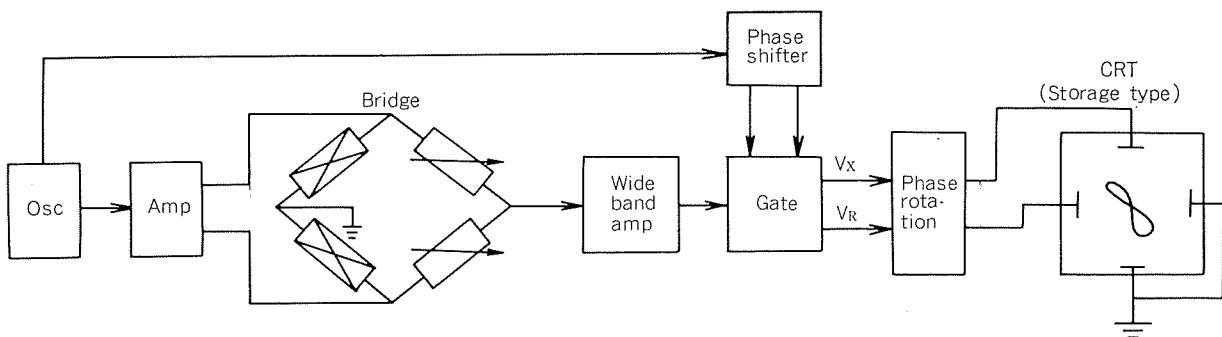


図 5 複素表示型渦流探傷器の動作原理

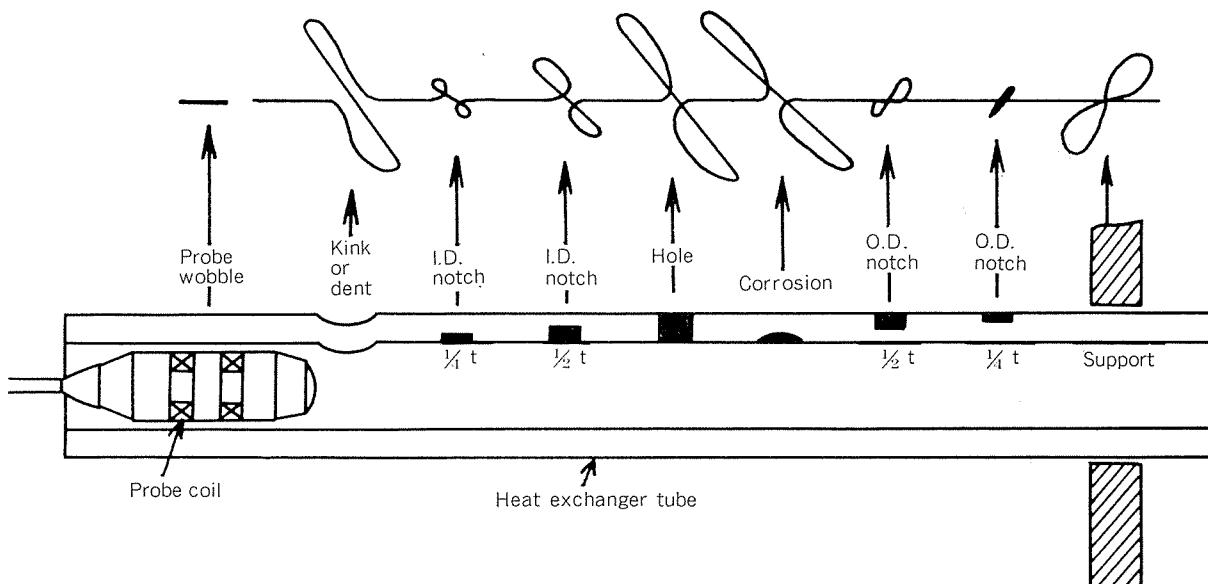
のように、複素表示型渦流探傷法はかなり高度に開発されており、今後他の分野への広い応用が期待されている。そこで、この複素表示型渦流探傷器の動作について以下に要約する。図 5 に示すように、コイルの出力電圧 V を実成分 (V_R) と虚成分 (V_x) に分離し、 V_R および V_x を CRT の水平軸および垂直軸に入力する。コイルの移動に伴なう軌跡の特定部分と水平軸の傾き θ は

$$\theta = \tan^{-1} \frac{V_R}{V_x} \quad (1)$$

と表わされ、信号の位相 (Pattern angle) を示す。通常、コイルの管内での揺れによる軌跡を水平軸に合致させる。このように位相の基準を決定すると、図 6 に示す人工欠陥に対して同図に示す軌跡 (8 の字パターン) を得る。これらの軌跡の位相と欠陥深さの関係は図 7 に与えられる。すなわち、欠陥信号の位相によって欠陥深さを知ることができる。この位相と深さの関係は探傷周波数、伝熱管の材質、寸法などに固有なものである。また、この関係は欠陥形状によって多少変化するが、ある程度の誤差を許容すれば欠陥形状に無関係に深さを探知することが可能である。

図 7 から明らかであるが、外面欠陥と内面欠陥との位相範囲は貫通穴を境にして全く異なっている。このことは欠陥の開口側の探知を容易にする。しかし、外面欠陥の位相範囲は大きいが内面欠陥の位相範囲は小さく、このため内面欠陥の深さ評価の精度は外面欠陥に比して小さい。この特性を貫通型コイル法による製品検査に利用する時には、管内面の状態を管外面より詳細に検査できる。欠陥深さの定量には位相を知るに足る大きい信号振巾が得られなければならない。信号振巾は欠陥の体積に比例するので、大きい表面積の欠陥の深さ定量は容易である。しかしじりット状の欠陥、たとえば開口巾の小さい自然クラックの定量にはその小さい信号振巾のため大きい誤差を生ずることがある。

内挿コイル法による伝熱管の渦流探傷、特に供用期間中の検査は非磁性管に限定されてきた。その理由は、磁性管の場合には磁性ノイズの発生が不可避であり、かつその処理が困難であるからである。しかし、最近磁性管を管内面から磁気飽和させ得る 2 種の内挿コイルが開発され、蒸気発生器管 Monel 400 の供用期間中検査に成功した⁶⁾。これ

図 6 複素表示型渦探傷器における各種欠陥による出力信号²⁾

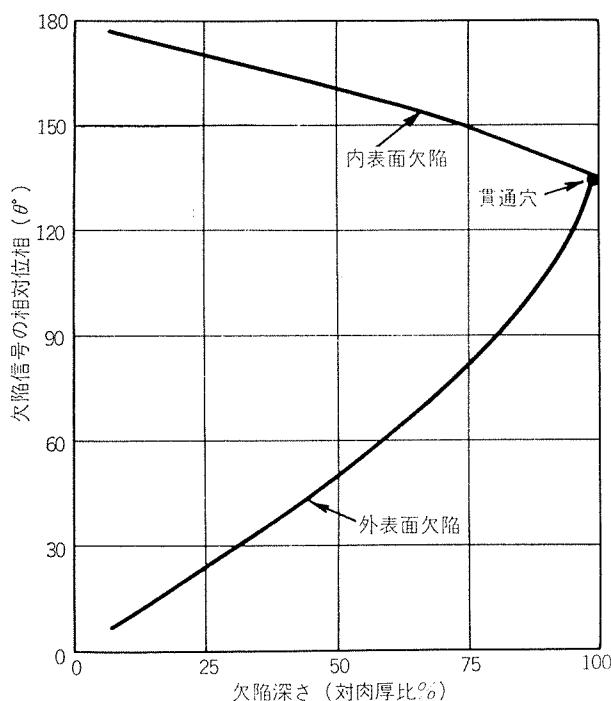


図 7 複素表示型渦流探傷器における内外面欠陥の深さと欠陥信号の位相との関係⁵⁾

らのコイルはDirect current bias probeおよびPermanent magnet probeと呼ばれ、それぞれ磁気飽和のための交流に渦流探傷のための交流が重畠しているコイルおよび磁気飽和のための永久磁石を装備しているコイルである。この飽和技術はMonel 400のような低磁気飽和の他の磁性管にも応用できるものであり、渦流探傷の応用分野を拡大したものといえる。

2.1.3 回転コイル法

直送りされている管の表面近くに位置したプローブ型コイルを管の外あるいは内周に沿って高速回転させることにより図8に示すように、管全長をスパイラル状に探傷する方法である。この変形として2, 3の方法が実用されている⁷⁾;

- (1) 管の内部のコイルにより渦電流を発生させ、欠陥信号を通常の外部回転ヘッドにより得る方法。(2) 15 m以上の長さの回転軸の先端にプローブが取付けられており、管内でプローブを回転させると同時に軸方向に動かす方法(内径18.5~150 mmまでの管につき実用されている)。
- (3) 管が回転し、その中をコイルが移動する方法(静止内挿プローブ法)。(4) コイルは完全静止で、管がプローブの回りを回転し軸方向に動く方法の4種である。回転コイル法は貫通コイル法および内挿コイル法では検出が困難である軸方向欠陥の検出に有効な方法である。本法による渦流探傷器としては Circograph⁷⁾, Rotograph⁸⁾ および Orbitest⁹⁾ 他¹⁰⁾ が知られている。

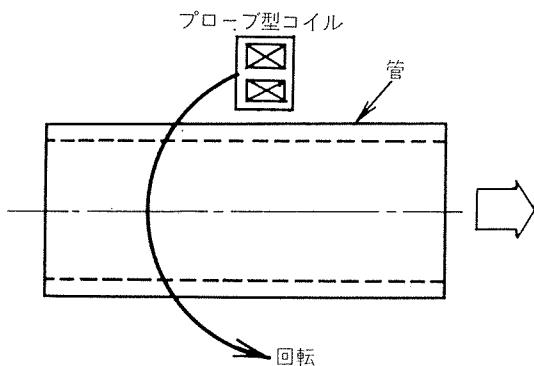


図 8 回転コイル法による管の渦流探傷

Circograph は管の外径に応じて4種の回転ヘッドが用意されており、適用管外径は20~130mmである。回転ヘッドに取付けられるコイル数は2個ないし4個で、管軸方向の探傷速度は15~30 m/min程度である。銀合金製のスリップリングおよびブラシによりノイズの少ない信号の伝達方式が完成されている。回転数は最高約1600 rpmである。コイルは普通非金属例えばテフロンによって固着成形(Wear shoes)され、管外面に一定の距離(Lift-off)を隔てて押付けられている。表面の微小な突起や形状不良は回転による遠心力のために拡大されて Lift-off を変化させ、その結果疑似信号を得ることがある。この Lift-off の変動による疑似信号の防止のため、探傷周波数の選択や遠心力に抗するウェイトをコイルに付属するなどの考案がなされている。なお、この回転コイル法におけるコイルの電力は微小であるため(1 mW未満)、磁性体、非磁性体を問わず探傷することができる。

2.2 信号解析

渦電流の金属材料試験への応用は、1879年 Hughes による異種金属の分類に始まるといわれる¹¹⁾。この応用の古さにもかかわらず、現在のように広範に応用されるようになったのは比較的最近のことである。その理由は被検材の有する傷、熱処理、合金成分、寸法変化や加工による内部応力のような種々の条件に対応する渦電流の反応をできるだけ区別しようとする信号解析技術が不十分であり、このため限定された応用を余儀なくされていたためである。この問題は位相解析技術を導入、開発した Förster によって突破口が与えられた¹²⁾。

本章において、まず第1に Förster による信号解析手法(コイルの1次特性と呼ぶ)を概観し、ついでその後発展した被検材中の傷による信号(コイルの2次特性と呼ぶ)の解析に言及する。

2.2.1 コイルの1次特性

空心ソレノイドコイルのインピーダンス Z_0 は次式で与えられる。

$$Z_0 = j\omega L_0 \quad (2)$$

ここで, $j=\sqrt{-1}$, ω は角周波数(印加電圧の周波数を f とすると $\omega=2\pi f$), L_0 はコイルの自己インダクタンスである。このコイル中に導体を置くと導体中に渦電流が誘起され, その結果コイルインピーダンスは

$$Z = j\omega L \zeta \quad (3)$$

に変化する。 ζ は導体の導電率 σ , 透磁率 μ , 充填率 ν (コイル中に占める導体の断面積比) および試験周波数 f に依存する。このことをコイルの 1 次特性という。コイルに誘起される電圧 V はコイル電流を I とすると,

$$V = ZI = RI + jXI \quad (4)$$

という関係があるから, 電圧の複素平面表示は複素インピーダンス平面上のインピーダンス Z に変換して表示することができる。

一般に実用されているコイル形状について理論的解析を行なうことは非常に困難であり, ここでは無限に長いソレノイドコイル中に無限に長い非磁性管を同軸に配置した場合を考える。導体中の電磁場に関する Maxwell の方程式は, 励起磁場の角周波数を ω とすると

$$\nabla^2 \mathbf{B} = j\omega\sigma\mu\mathbf{B}, \quad \mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (5)$$

$$\nabla^2 \mathbf{i} = j\omega\sigma\mu\mathbf{i}, \quad \mathbf{i} = \sigma\mathbf{E} \quad (6)$$

となる。¹³⁾ここで \mathbf{B} は磁束密度, \mathbf{H} は磁場の強さ, \mathbf{i} は渦電流密度, \mathbf{E} は電場の強さを表わす。これらの微分方程式から, 管の対称性と境界条件を考慮すると, 管内部における磁場の強さおよび渦電流密度は変形ベッセル関数を用いて

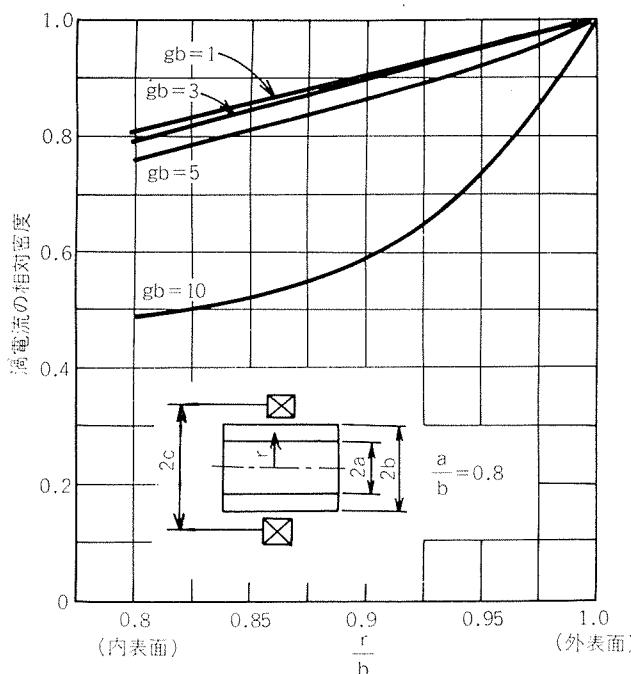


図9 管内部における渦電流の密度分布

次のように与えられる。

$$\frac{H_z}{H_0} = \frac{GI_0(\gamma r) + FK_0(\gamma r)}{GI_0(\gamma b) + FK_0(\gamma b)} \quad (7)$$

$$\frac{i_\phi}{i_0} = \frac{GI_1(\gamma r) - FK_1(\gamma r)}{GI_1(\gamma b) - FK_1(\gamma b)} \quad (8)$$

ここで,

$r^2 = j\omega\sigma\mu \equiv jg^2$, $F = -\gamma a I_2(\gamma a)/2$, $G = \gamma a K_2(\gamma a)/2$ であり, a および b は管の内半径 および 外半径, また H_0 および i_0 は管表面での値とする。(8) 式によって求めた管内部における渦電流の分布(相対密度および相対位相)の例($a/b=0.8$ の場合)を図9および図10に示した。表1は外径 $2b=25.4\text{mm}$ の銅, アルミニウム, アルミニウム黄銅およびチタニウム管について, 図9および図10中の各 gb 値に相当する試験周波数を示している。

管とコイルの空間の磁束密度 B_{00} はこの場合一定であるから, コイルに誘起される電圧 V は

$$V = I j \omega L_0 \left[(1-\nu) + \frac{2\mu_r\nu}{\gamma b} \cdot \frac{GI_1(\gamma b) - FK_1(\gamma b)}{GI_0(\gamma b) + FK_0(\gamma b)} \right] \quad (9)$$

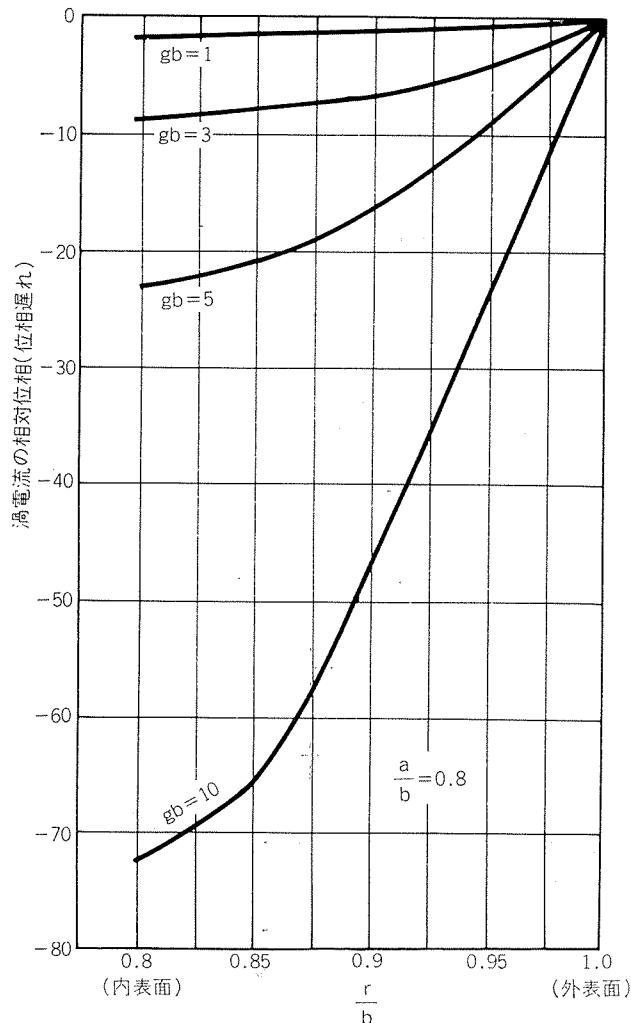


図10 管内部における渦電流の位相分布

表1 管材料における各gb値に相当する試験周波数
および渦電流浸透深さ

管の材料	導電率 I.A.C.S. %	抵抗率 $\mu\Omega \text{ cm}$	周 波 数 (Hz)			
			gb=1	gb=3	gb=5	gb=10
銅	100	1.72	13.5	121	338	1350
アルミニウム	32	5.3	41.6	374	1043	4160
アルミニウム黄銅	23*	7.4	58.1	523	1295	5810
チタニウム	3.1	54.8	430	3870	10750	43000
渦電流浸透深さ δ (mm)			18.0	6.0	3.6	1.8

(1) 管外径 25.4mm (2) 透磁率 $\mu = 4\pi \times 10^{-9} \text{ H/cm}$ (非磁性体)

(3) *は社内測定値 他は文献¹³⁾による。

(4) $\delta = \sqrt{\frac{2}{g}} / g$

となる。ここで、 $\mu_r = \mu/\mu_0$ (非磁性材に関して、 $\mu_r = 1$ としてよい。 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-9} \text{ H/cm}$)、 $\nu = b^2/c^2$ である。

すなわち、

$$\frac{R}{X_0} = \frac{V_R}{\omega L_0 I} = \frac{2\mu_r \nu}{gb} U(gb) \quad (10)$$

$$\frac{X}{X_0} = \frac{V_X}{\omega L_0 I} = \frac{2\mu_r \nu}{gb} W(gb) + (1-\nu) \quad (11)$$

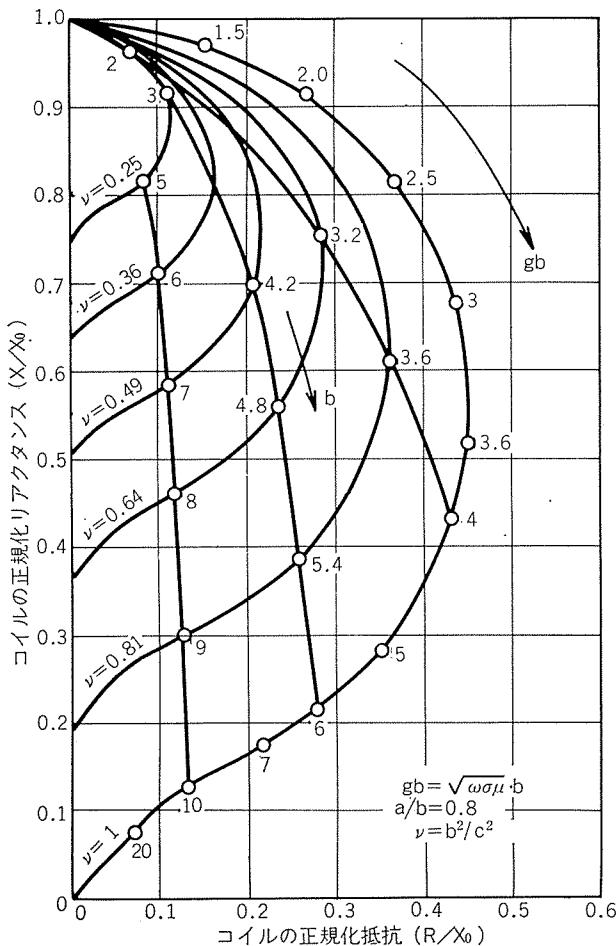


図11 コイルの1次特性¹⁴⁾

(10) および (11) 式はコイルの抵抗およびリアクタンスが試験周波数、導電率、管寸法などによってどのように変化するか、つまりコイルの1次特性を示しており、これらの式から図11 ($a/b=0.8$) が得られる¹⁴⁾。空心コイルの抵抗 R_0 は上述において省略されているので、(10)式の R は管の挿入による抵抗の増分を意味している。このようにして、管の寸法および導電率が同時に変化している時にさえ、これらを別々に測定する方法が少くとも原理的には明らかにされた。

2.2.2 コイルの2次特性

被検材中に存在する局部的な径変化、材質変化および傷は被検材中に誘起されている渦電流の流れを変化させ、その結果検出コイルのインピーダンスは微小な変化を受ける。これを検出コイルの2次特性という。渦電流探傷検査の目的は被検材中に存在する各種の欠陥を検出コイルにより探知することであるから、2次特性すなわち欠陥と検出コイルのインピーダンス変化との対応を解明することは最も重要な問題である。しかし2次特性の理論的解析に際しては欠陥の境界条件の導入が難かしく、各種欠陥に対応する定量的な式を得ることは多くの困難さを伴なう。実験による解明が最も容易で確実な方法である。

ここでは單一コイルおよび自己比較型コイルの人工欠陥に関する2次特性の測定例について記述する。また2次特性についての解析例にも簡単に触れる。

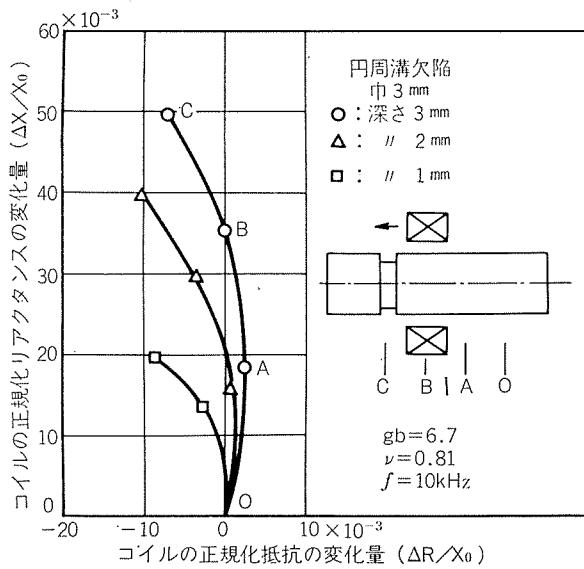
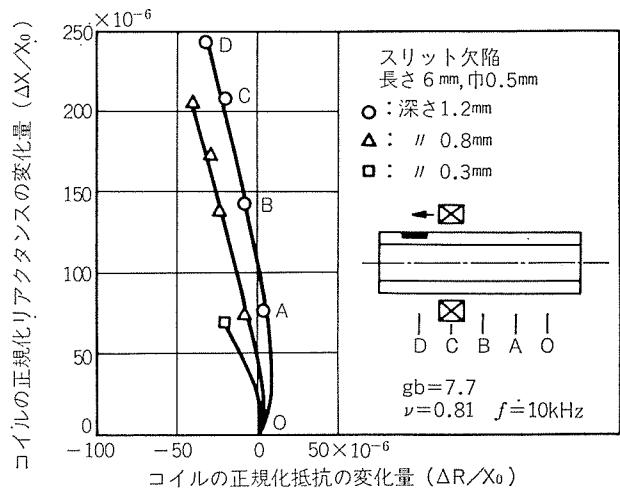
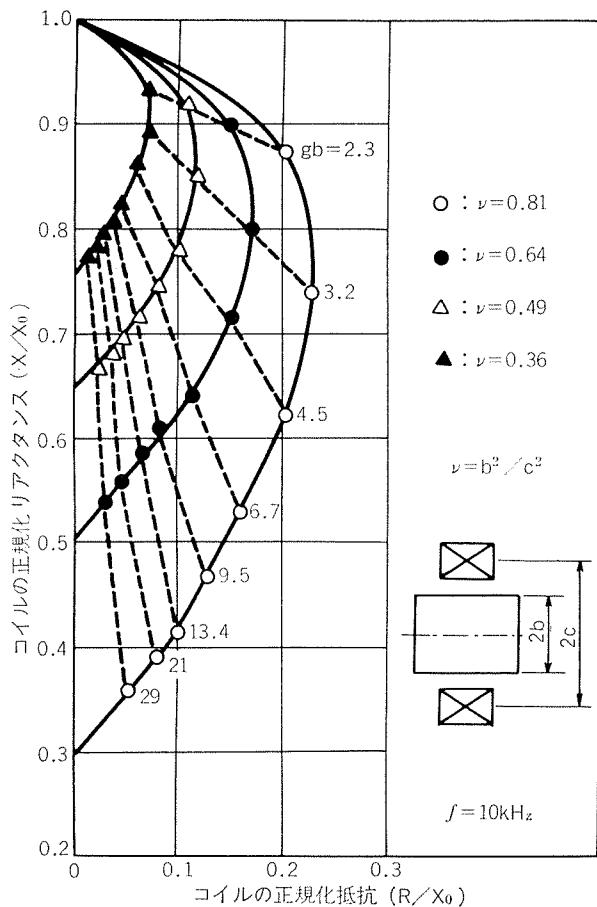
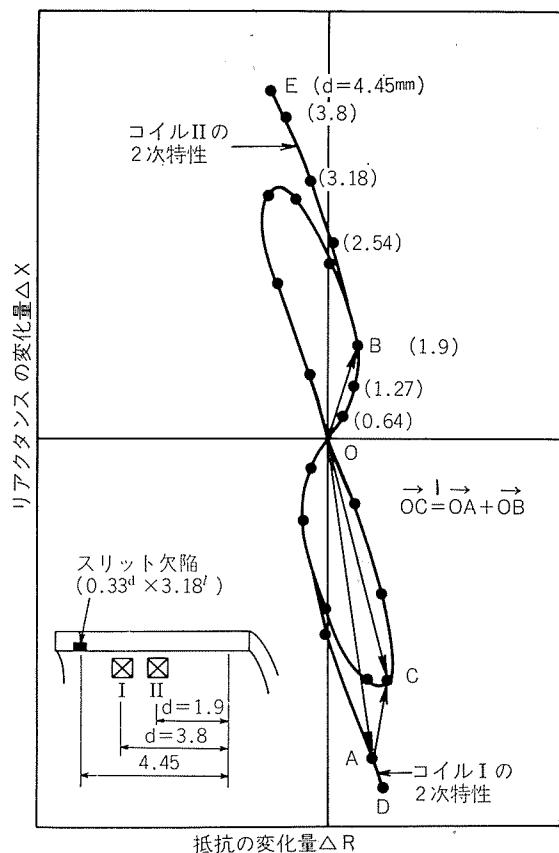
(1) 単一コイルの2次特性

桑江らによって求められた円周溝欠陥および軸方向スリット欠陥に関する貫通型單一コイルの2次特性を図12および図13に示した¹⁵⁾。gb値が異なると、欠陥に対するコイルインピーダンスの変化方向が異なるので、試験中はgb値が一定であると仮定し図14を参照すると、コイルの2次特性は次のようにあった。すなわち、図12においてコイルが欠陥に近づくと ($O \rightarrow A$)、コイルインピーダンスは棒(被検材)の電気伝導度の減少方向へ変化し始め、コイルが更に欠陥に近づくと ($A \rightarrow B$)、棒の直径の減少方向と電気伝導度の減少方向との中間の方向へ変化し、コイルが欠陥に漸近すると ($B \rightarrow C$)、棒の直径の減少方向へ変化した。また図13において、アルミニウム管に加工された軸方向スリット欠陥については主として管の直径の減少方向へコイルインピーダンスが変化した(図11参照)。

また図12および図13において有用なことは、欠陥の寸法の相違(欠陥の深さ)がコイルの2次特性に明瞭な差異をもたらしたことである。すなわち、深い欠陥はコイルインピーダンスの変化量を大きくし、欠陥の深さに応じて変化方向(位相)が異なっていた。これらのこととは、欠陥信号を適切に処理すれば欠陥の分類が可能であることを意味している¹⁶⁾。

(2) 自己比較型コイルの2次特性

自己比較型コイルの2次特性は2つの單一コイルの2次

図12 円周溝欠陥に関するコイルの2次特性¹⁵⁾図13 スリット欠陥に関する単一コイルの2次特性¹⁵⁾図14 SUS27 丸棒における試験コイルの1次特性¹⁵⁾図15 単一コイルの2次特性の合成による自己比較型
コイルの2次特性
(304ステンレス管 15.9φ×3.37t; 200kHz)²⁾

特性をインピーダンス平面上で、コイル間隔が一定であることを考慮して、ベクトル的に合成することにより得られる。図15²⁾において軌跡 OAD および OBE はそれぞれ單一コイル I および II の 2 次特性を示している（図12および図13参照）。コイル I および II は同一条件で巻かれているが差動に連結されているため、両者の軌跡は原点対称となっている。コイル I のインピーダンス変化量がベクトル \vec{OA} ($d=3.8 \text{ mm}$) である時、コイル間隔 (1.9 mm) を考慮するとコイル II のインピーダンス変化量は \vec{OB} ($3.8-1.9=1.9 \text{ mm}$) である。このとき比較型コイルとしての変化量 \vec{OC} は $\vec{OB}+\vec{OA}$ に等しい。 $\vec{OB}=\vec{AC}$ であることは容易に理解される。このように両単一コイルのインピーダンス変化量をベクトル的に順次合成してゆくと、図15に示す如き 8 の字パターンを得ることができる。すなわち、自己比較型コイルの人工欠陥に関する 2 次特性はインピーダンス平面上において 8 の字パターンとなる（図6 参照）。ただし、單一コイルの 2 次特性が図12および図13のような曲線とならず、直線となる場合（例えばコイルの揺動時）には、比較型コイルの 2 次特性も直線となる。

Burrows は理論的および実験的にドリル穴に関する比較型コイルの 2 次特性を求めた¹⁷⁾。図16は、アルミニウム管（直径 25.4 mm 、肉厚 0.8 mm ）に加工された直径 4.76 mm のドリル穴を試験周波数 472 Hz で探傷した時の実験値と理論値を示したものである。理論値の算出にあたって、導体中に存在する微小欠陥は欠陥のない場合の渦電流を打ち消す方向に作用する微小電流として作用すると仮定した。図16において理論値と実験値はよく一致しており、境界条件の導入が比較的容易である場合には理論的に 2 次特性を

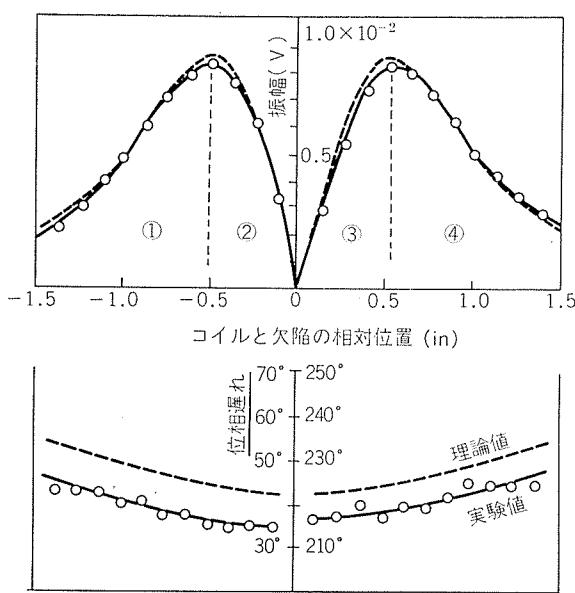


図16 ドリル穴に関する自己比較型コイルの 2 次特性¹⁷⁾

求めることも不可能ではない。しかし彼の手法をより一般的に応用することには限界がある。図16を複素平面上に写像すると図17に示すような 8 の字パターンを得る。図17において細長い 8 の字パターンはコイルの広い間隔 (25.4 mm) によっているものと思われる。

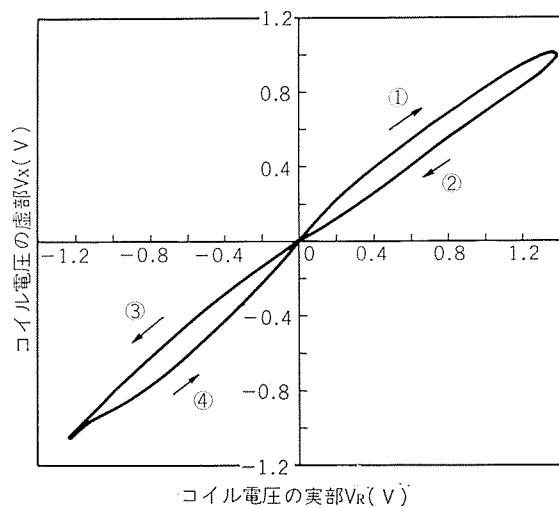


図17 ドリル穴に関する自己比較型コイルの 2 次特性
(図16より得られる 8 の字パターン)

Dodd らは Burrows の求めた式にコイルのベクトルボテンシャル \mathbf{A} を適用して、導体中に存在する微小欠陥によるコイルのインピーダンス変化 Z_d を次式のように導出した¹⁸⁾。

$$Z_d = \left[\frac{2}{3} \sigma \omega^2 \left(\frac{\mathbf{A}}{I} \right)^2 \right] \times [Volume \times \alpha_{22}] \quad (12)$$

ここで、Volume は欠陥の体積、 α_{22} は欠陥の形状および方向に依存する定数である。 \mathbf{A} は電磁場に関する Maxwell の方程式を解くことにより与えられる。(12) 式を計算することにより得られた結果の例を図18に示した¹⁹⁾。図18によ

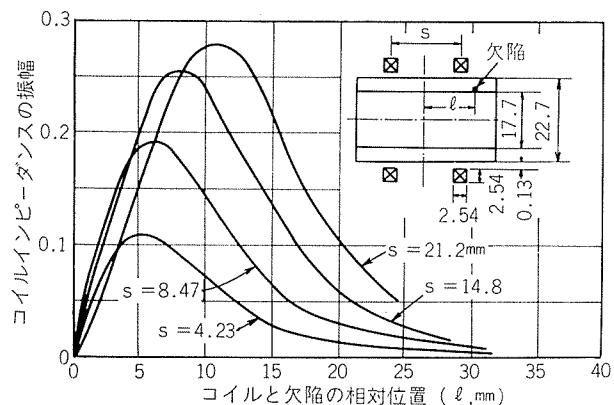


図18 自己比較型コイルの 2 次特性（計算値）¹⁹⁾

ればコイル間隔の増加は Z_d の最大振巾値を増加させかつ半価巾 (Focus) を増加させることがわかる。大きい半価巾は欠陥信号として好ましくないので、コイルの最適間隔は半価巾と最大振巾の妥協点として与えられるべきであろう。

(12)式に見られるようにコイルの2次特性は2要因に大別される。その1つは欠陥の大きさ、形状および方向であり、他の1つはコイルの形状と試験周波数である。これらの要因の2次特性に及ぼす影響については上述のように概観してきた。この2つの要因の間には有用な相似則が知られており、これはコイルの設計上の指針となる。「試験コイルの直径 ($2c$) と試験品の直径 ($2b$) の比 ($\nu = b^2/c^2$: 充填率) および渦電流の浸透深さ ($\delta = \sqrt{1/\pi f \sigma \mu}$) と試験品の直径 ($2b$)との比 ($2b/\delta = \sqrt{2}/gb$) が等しく、しかも試験コイル直径 ($2c$) と試験コイルの巾 (ℓ) の比 ($2c/\ell$) が等しい試験品—コイル系において、試験品に存在する欠陥が試験品の直径に比例した大きさと相似的な形状を持つ場合、試験コイルの2次特性は等しい。」これは試験コイルの2次特性の相似則と呼ばれている¹⁴⁾。

以上実験結果を主体に述べてきたが、2次特性に関しては理論的にも実験的にも解明すべき点が多く残されており、現在活発な研究が進められている。

3. 超音波探傷

超音波探傷は、超音波が音響インピーダンス（密度×音速）の異なる媒質に当ると反射されるという性質を利用して、材料中の欠陥を探知する方法である。管の超音波探傷においては、超音波の入射方式につき斜角横波法が普遍的である。使用する波、接触方式および発、受信方式につき、表2に示すように、管の探傷仕様に応じて最適な方式が選択される。本節では、管の超音波探傷に関して便宜的に全面走査法と部分走査法に区別して、それについて記述する。

表2 超音波探傷の適用方法

超音波の種類	入射方式	接触方式	発、受信方式
縦 波	斜 角	水 浸	反 射
横 波	垂 直	接 觸	透 過
ラ ム 波			

3.1 全面走査法

核燃料被覆管、蒸気発生器用管、ボイラーチューブや油井用管などに代表される小、中径管はその全長につき超音波探傷されるのが普通である。この全面走査を実現する方法として探触子回転方式と管回転方式の2方式が開発、利用されている。

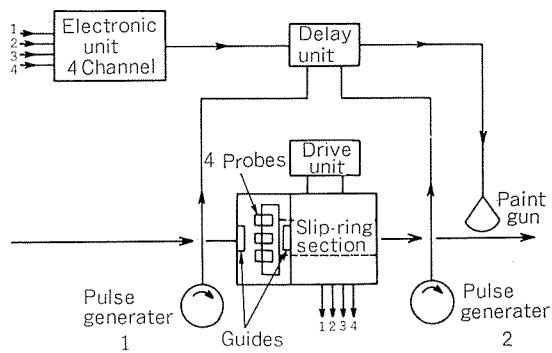


図19 探触子回転式超音波探傷システムの概略¹⁵⁾

3.1.1 探触子回転方式

2ないし4個の探触子を取り付けた回転しているヘッドを貫通して管を送り込むことにより、らせん状に管の全面を走査する方式である。この方式は、蒸気発生器用管や復水器管のように管の回転駆動が困難である薄肉、長尺管の全面探傷に最適である。図19はBritish Steel Corporaitonの外径2インチまでの溶接高圧用鋼管の超音波探傷ラインである¹⁵⁾。このラインで探傷される溶接管の溶接部の内外面に突出したバリ (Burr) は溶接ラインにおいて完全に切除される。このラインにおいて管は30m/minのライン速度で長手方向および周方向の両欠陥に関して水浸斜角パルス反射方式で探傷される。4個の探触子と4チャンネルの機器本体との信号の伝達方式はスリップリングおよびブラシによる接触方式であるが、電磁カップリングおよびコンデンサー式カップリングと呼ばれる非接触伝達方式も実用されている。非接触伝達方式の利点は回転数を接触方式より大きくすることができ、従って探傷速度を増大させ得ることである。

3.1.2 管回転方式

回転しつつ送り込まれて来る管を固定された探触子によって走査する方式および定位置で回転している管を管の軸方向に移動する探触子によって走査する方式が応用されている。この方式で探傷される管は回転駆動に耐え得る剛性を有していなければならない。また駆動装置は管の剛性を考慮して管を完全に回転させるべく設計されなければならない。

探傷部位を完全に水浸させ上下2方式あるいは4方向から走査する方式(図20²⁰⁾)と探傷部の下半分を水浸させる方式(図21)があるが、音波の入射方式は全く同じである。

管全面走査法の応用は、薄肉小径管の探傷に当って考慮されるべき点が多い。そこで、3.3章において薄肉小径管の超音波探傷についてやや詳述することとした。

3.2 部分走査法

中および大径溶接管の溶接部の探傷に限られている。図22に示す水膜接触斜角方式 (Water irrigated transducer) よび図23に示す部分水浸斜角方式が主体である²¹⁾。前者

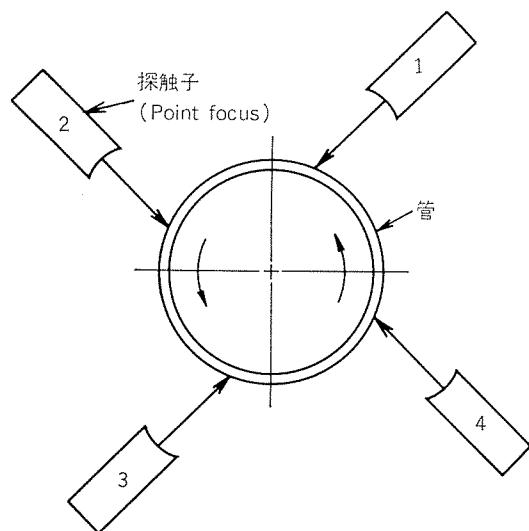


図20 水浸管回転探触子固定式

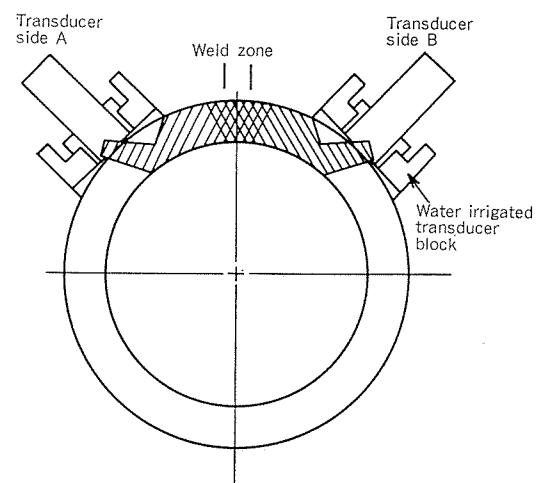
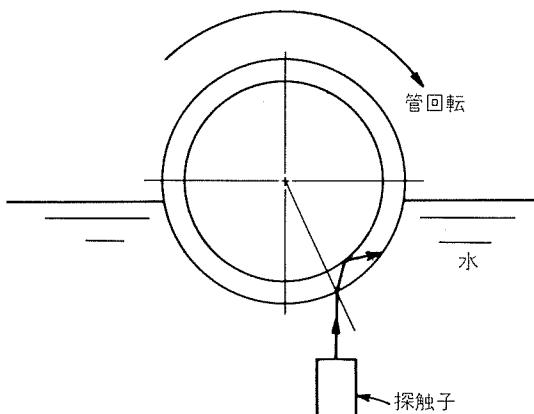
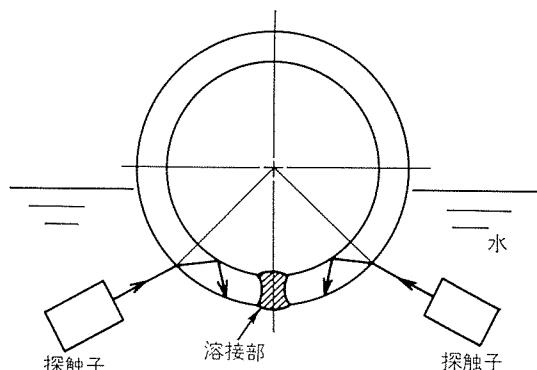
図22 水膜接触式溶接部探傷¹⁾

図21 管回転部分水浸法

図23 部分水浸溶接部探傷²⁾

は構造上大径管に適した方式であるが、中径管に関しては良好な接触を確保し難い。後者は最も安定した接触が得られる方式である。しかし、装置がやや大型になり、探触子と溶接部の相対位置を一定に保持することがやや難しい。

スパイラルあるいはストレートシーム鋼管の溶接部の自動探傷には、外径が非常に大きいため、70°屈折角の水膜接触方式が応用される²²⁾。溶接ビードと探触子との相対位置を一定とするために、ビード倣い装置を用いる。探触子の配置は図24が一般的である。ビードと探触子との距離は薄肉につき1.5~2スキップ、厚肉につき1~1.5スキップとする。探傷動作は、まず第1にA探触子による左側のパルス反射探傷、第2にB探触子による右側の探傷、そしてA探触子からB探触子への透過法によるカップリングチェックに分けられ、これらの繰り返しにより探傷が行なわれる。この繰り返し周波数は数百Hzで、探傷速度は15~20m/minである。

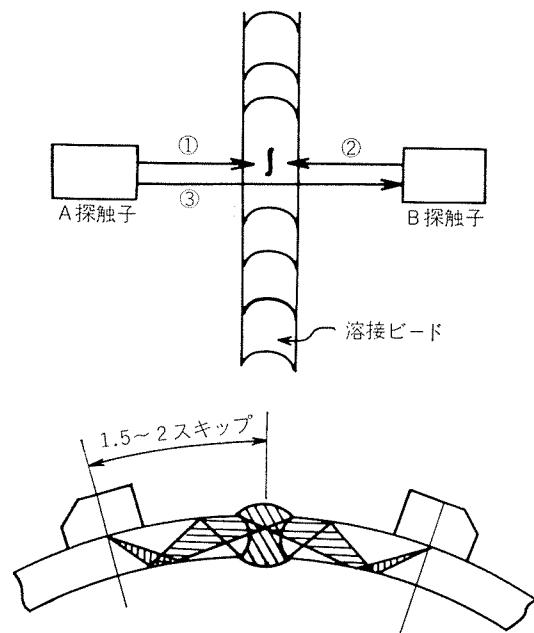
3.3 薄肉小径管の超音波探傷

高度の超音波探傷規準が適用される薄肉小径管の代表的なものは核燃料被覆管である。外径5~20mm 肉厚0.4~0.9mm、長さ500~4000mmの対象管に関して、深さ肉厚の10%、長さ2~3mmの標準欠陥を検出することが要求されている。この種の管の超音波探傷においては、ボイラー管などに使用されている方法に比較して、より細心の注意と技術が必要と思われる。そこで章を改めて、この方面において積極的な研究を推進してきた住友金属工業(株)中央技術研究所の白岩らの研究成果²³⁾²⁴⁾をその基礎と共に要約することとした。

3.3.1 超音波探傷の基礎

(1) 超音波の種類

縦波 (Longitudinal wave または Compressional wave)、横波 (Transverse wave または Shear wave) および

図24 大径溶接管の溶接部の探傷²²⁾

表面波 (Surface wave) の 3 種に分類されている。縦波および横波はその進行方向に対して媒体がそれぞれ平行および直角に振動する波である。表面波は、レーリー波 (Rayleigh wave), ラム波 (Lamb wave) およびラブ波 (Love wave) に分類されている。これらの表面波のうち、薄板中を伝播するラム波 (Plate wave あるいは板波とも呼ばれている) が重要である。

(2) 超音波の速度

縦波および横波の速度 (それぞれ V_L および V_T とする) は次式で与えられる。

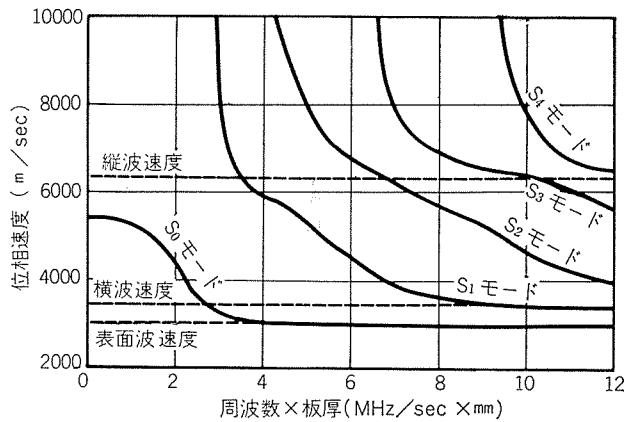
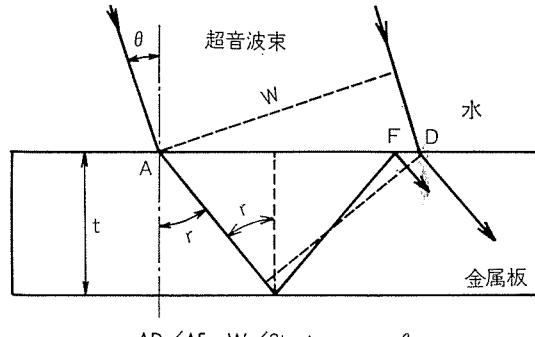
$$V_L = \left[\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)} \right]^{1/2} \quad (13)$$

$$V_T = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} = \left[\frac{E}{2\rho(1+\sigma)} \right]^{1/2} \quad (14)$$

ここで、 E はヤング率、 ρ は密度、 σ はポアソン比、 G は剛性率である。代表的な金属の V_L および V_T を表 3 に示した。

表 3 超音波の音速

材質	密度 ρ g/cm^3	ヤング率 E dyn/cm^2	剛性率 G dyn/cm^2	ポアソン比 σ	V_L m/s	V_T m/s	文献
アルミニウム	2.7	6.85	2.56	0.34	6260	3080	30)
銅	8.9	12.3	4.55	0.35	4700	2260	30)
7.3 黄銅	8.54	11.5	4.07		4600	2060	
ネーバル黄銅	8.1	10.9	3.92		4430	2120	31)
鉄	7.8	19.7	7.65	0.28	5850	3230	31)
チタニウム	4.54	11.0	4.14	0.34	6100	3120	31)
ジルコニア	6.5	10.0	3.28	0.35	4550	2590	32)
水	1.0				1490		31)
空気	0.001				330		31)
ポリスチレン	1.056	0.528	0.117	0.405	2340	1120	32)

図25 アルミニウム板中を伝わるラム波 (板波) の位相速度 (対称波)²⁵⁾図26 ラム波の発生条件²³⁾

ラム波の速度は板厚と周波数の積の関数として図25のように与えられる。薄い平板中を伝播する弾性波は、板の上下面の存在のために入射波と反射波が干渉し、その結果として各周波数に対して許される振動モードが限定される (図26)。Lamb の解析によればラム波は対称波 (S_n モード) や非対称波 (A_n モード) に分類され、それらの位相速度は周波数と板厚の積の関数となる。この関数型は物質のポアソン比により決まる²⁶⁾²⁷⁾。

(3) 反射、屈折およびモード変換

境界面に斜めに入射した縦波は反射および屈折される。この際モード変換され、図27に示すように縦波および横波となってそれぞれの媒質中を進行する。反射および屈折角と各媒質の速度との関係は次式で与えられる。

$$\frac{\sin \theta}{V_L} = \frac{\sin \theta'}{V_T} = \frac{\sin \gamma}{V_L} = \frac{\sin \gamma'}{V_T} \quad (\text{Snellの法則}) \quad (15)$$

ここで、 θ = 入射縦波の入射角および反射角

θ' = 横波の反射角

γ = 縦波の屈折角

γ' = 横波の屈折角

表 3 に見るように、金属中における横波と縦波の速度は相当量異なっているので (大略 1 : 2), 水浸超音波探傷法

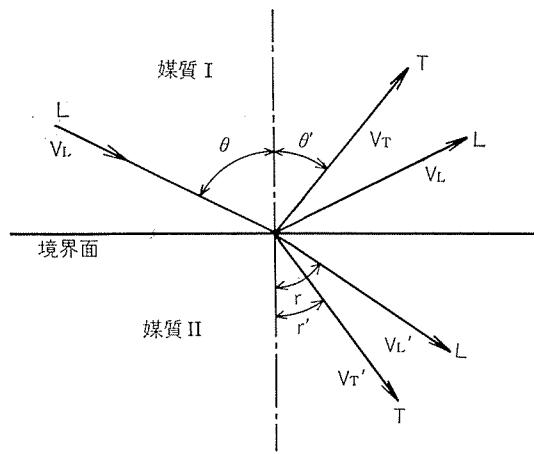


図27 超音波の反射と屈折

の場合には縦波を全反射させ、横波のみを金属中に屈折させることができる。この条件は(16)式より、

$$\sin\theta = \frac{V_L}{V_{L'}} \quad (16)$$

と与えられる。この探傷法は横波探傷法と呼ばれる。

ラム波を薄板中に発生、伝播させる条件は(16)式と同様に与えられる。

$$\sin\theta = \frac{V_L}{V_P} \quad (17)$$

ここで、 V_P は伝播させようとするラム波の位相速度である。

(4) 集束レンズとその効果

小径管の超音波探傷の場合、大きい超音波束の使用は入射角に大きい巾を持たせることになり、伝播方向の異なる波やモードの異なる波を混在せしめる。このため、小径の振動子と集束レンズを使用し、波束を絞ると共にエネルギーを集束させることが望ましい。

薄い平凹レンズ（材質：ポリスチレンあるいはアクリライト）の焦点距離 f は Snell の法則から次のように与えられる。

$$f = r / (1 - W_{LW}/V_L)$$

ここで、 r は曲面の面率半径、 W_{LW} は水中の音速、 V_L はレンズ内の縦波の音速である。 f は大体次の式に従う²⁸⁾。

$$\text{ポリスチレン: } f = r/0.35 \quad (19)$$

$$\text{アクリライト: } f = r/0.44 \quad (20)$$

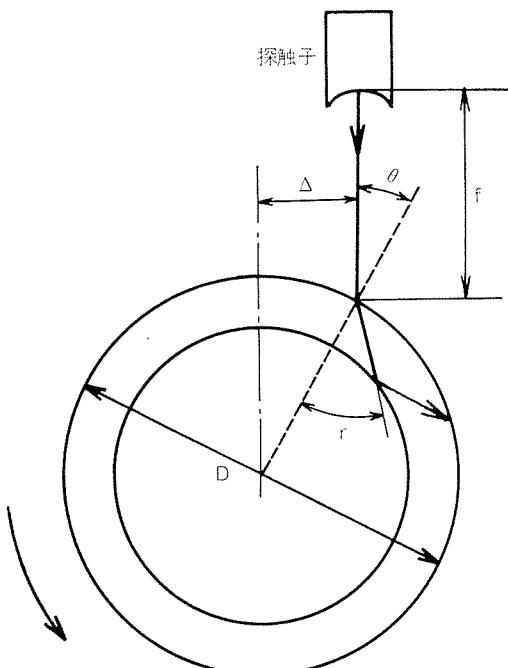
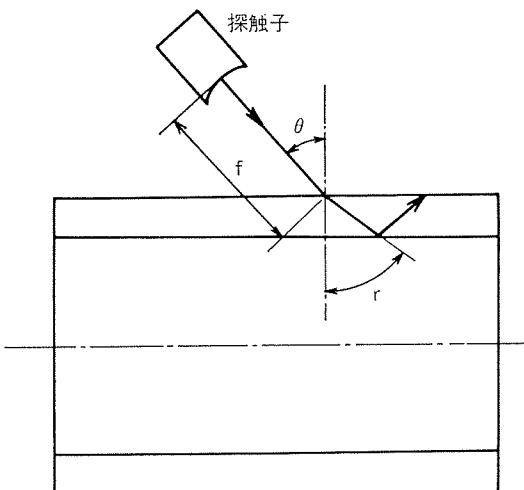
また、焦点面上で最初に音圧が零となる円の直径（焦域直径と呼ばれる）は

$$d = 1.3 \times \lambda / (a/f) \quad (21)$$

で与えられる。ここで、 λ は音の波長、 a はレンズに入る音波束の半径である。 f より d は熱電対プローブやサミスタプローブによって実験的に測定される。

3.3.2 超音波探傷

水浸超音波探傷は、管の軸方向欠陥検出（L-Test）およ

図28 軸方向欠陥検出（T-Test）²³⁾図29 円周方向欠陥検出（L-Test）²³⁾

び円周方向欠陥検出（T-Test）につき、原理的には図28および図29に示すようである。図28および図29について次式が成立する。

$$\frac{\sin\theta}{V_L} = \frac{\sin r}{V_T} \quad \text{あるいは} \quad \frac{\sin r}{V_P} \quad (22)$$

$$\text{または, } \sin\theta = 2\Delta/D \quad (\text{図28において}) \quad (23)$$

ここで、前述したように、燃料被覆管のように超音波束に比して肉厚が薄い場合には、ラム波が伝播し横波を伝播させることは一般的に困難である。そこで、まず第1にラム波探傷、ついで横波探傷について記述する。対象管は外径

14.1 mm, 肉厚 0.76 mm のジルロイ管である。

(1) ラム波探傷

3mm 長さのスリットを有する硫酸リチウム探触子 10MHz を用いた最適入射角決定のための L-Test および T-Testにおいて、それぞれ 25° および 21.5° の値を得た。L-Test に際しては、音波束が管径に比して大きいので、入射角は(10)式によって定義された。

図30は長さ 3 mm の軸方向 Vノッチを内外面に有する標準管のL-Test（入射角 25° ）の結果である。内面欠陥の検出感度は外面欠陥の約半分であった。このような結果がラム波探傷にとって一般的であるか否かは明らかではないが、発生の可能性があることは指摘されている²⁹⁾³⁰⁾。ラム波探傷では、内外面欠陥を識別することは不可能であることから、この大きい感度差は警報レベル（Gate）の設定を困難にする。すなわち、警報レベルは内面標準欠陥に応じて設定しなければならないので、欠陥を過大評価する場合が発生する。

(2) 横波探傷

板波を発生させず横波のみを薄肉管に伝播させるには、その有効波束を管肉厚の $\frac{1}{2}$ 程度に集束させた入射波が最適である。集束レンズを有する直径 4～5 mm の探触子に

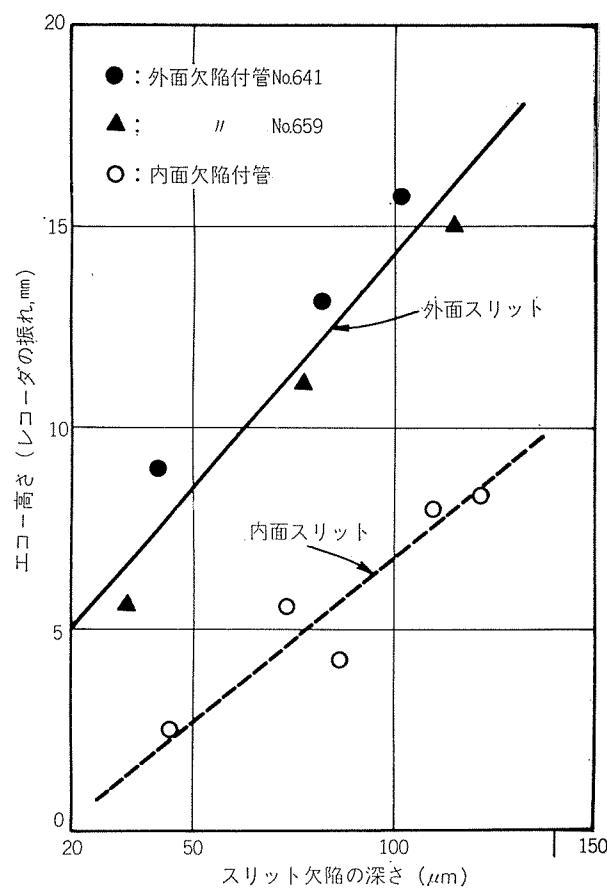


図30 ラム波探傷による内外面スリット欠陥の検出能²³⁾

よって、焦点近傍の有効音波束を 0.4～0.5 mm にすることが可能である。

音波が図31に示すように、Zig-Zag に伝播しているか否かは、入射角したがって屈折角および肉厚に応じたピッチ（1スキップ毎）で欠陥が得られるか否かによって判定することができる。図31において入射角 $\theta=25^\circ$ 、屈折角 $r=42^\circ$ のとき $\alpha \approx 12.5^\circ$ の間隔で欠陥が出現した。

L-Test における最適入射角の決定は、内面欠陥につき 0.5 スキップ、外面欠陥につき 1 スキップで行なう。本例においては入射角約 25° 、屈折角に換算して $40^\circ \sim 50^\circ$ が最適であった。図32は図30と同じ標準管を用いた横波探傷結果である。内外面に対する感度差は実用上全くないといえ

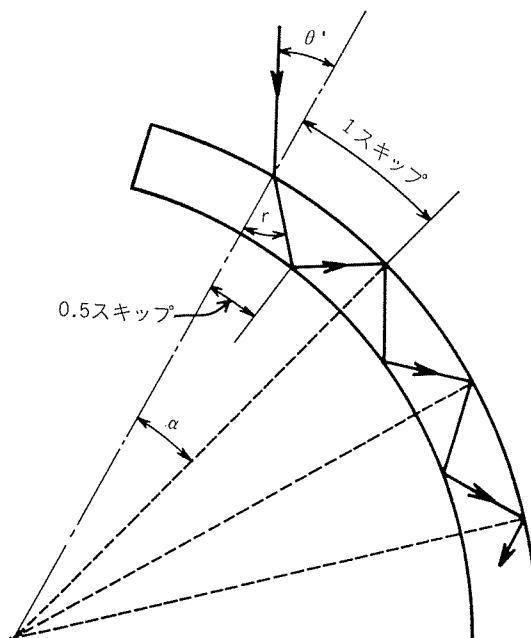


図31 薄肉管を伝わる横波の経路 (Zig-Zag path)²³⁾

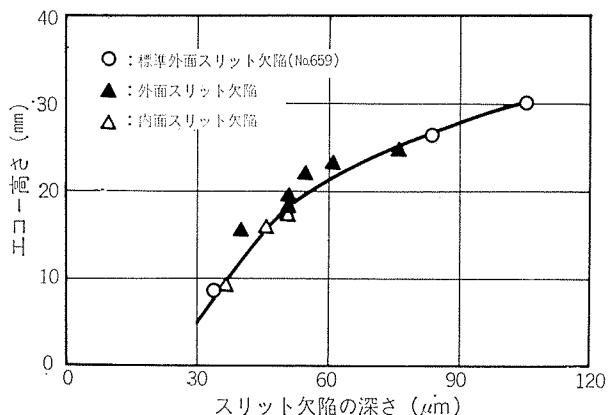
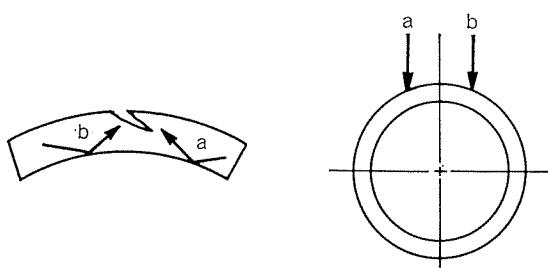


図32 横波探傷による内外面スリット欠陥の検出能²³⁾

図33 方向性のある欠陥の探傷²³⁾

る。横波探傷では、内面欠陥と外面欠陥とには経路差があるので、原理的には両者を区別することができる。しかし欠陥が大きくなると欠陥信号の巾が大きくなり、両ゲートにオーバーラップして完全な分離が困難になる。

図33のように傾斜した欠陥による信号の大きさは、探傷方向により差異を生ずることが明らかである。したがって、両方向からの探傷が望ましい。

ラム波探傷と横波探傷を小径薄肉管に応用するに際しての基本的事項について概説した。その他の付属的な事項として、管の真円度、偏肉、探傷速度、パルスの繰り返し数と回転数、標準欠陥の形状、溶接管であれば溶接部の形状などがあり、これらが探傷結果に及ぼす影響を明確にしなければならない。また、自然欠陥と人工欠陥の対応は今後の発展にとって極めて重要である。しかし、これらのこととは本稿の範囲を越えており、割愛した。

4. まとめ

管の非破壊検査、特に渦流探傷と超音波探傷の現状について要約した。本文に述べたことは、高品質の管を製造するための品質管理の一部にすぎない。品質管理は原料の購入に始まり、製品の出荷に至る一連の過程と深くかかわりっている。非破壊検査は化学分析や金属学的分析および機械的性質の検査と不可分であり、これらと共に品質管理という連鎖の重要な一環を形成している。渦流探傷および超音波探傷はその性質上製品の全数に適用される場合がほとんどであり、そのため製品の平均的品質水準を決定してしまうという性格を有している。したがって、それらの応用にあたって、各々の特徴、留意点や探傷限界、最新の機器や情報を適宜要約することが必要であろう。このことを念頭において、本文は記述されたが、羅列的、表面的に過ぎるという批判は筆者の浅学のためである。

文 献

- 1) R.S. Pitt : Welding and Metal Fabrication, 42 (1974), 32.
- 2) H.L. Libby : Mat. Evaluation, 23 (1965), 181.
- 3) 佐藤史郎, 匂坂喜代治, 小木曾昭夫 : 住友軽金属技報, 6 (1965), 77.
- 4) ASME BOILER & PRESSURE VESSEL CODE SECTION-XI APPENDIX-IV, 1976.
- 5) 遠藤丘, 神村武男, 桜井明文, 西村守康 : 三菱重工技報, 13 (1976), 387.
- 6) V.S. Cecco and C.R. Bax : Mat. Evaluation, 33 (1975), 1.
- 7) W. Stamm : Nondestructive Testing, 7-6 (1974), 301.
- 8) 島津非破壊検査機器ニュース, No.1 (1973), 2.
- 9) T.W. Judd : Mat. Evaluation, 28 (1970), 8.
- 10) J.D. Hoffmann : Ibid., Oct., (1975), 237.
- 11) D.E. Hughes : Phil. Mag., 5 (1879), 50.
- 12) F. Förster : Z. Metallkunde, 45 (1954), 166.
- 13) R. Hochschild : Progress in Nondestructive Testing, London, Heywood and Company Ltd., (1958), 59.
- 14) R.C. McMaster : Nondestructive Testing Handbook, The Ronald Press Comp., New York, (1959), 38-11.
- 15) 桑江良教, 植竹一蔵, 伊藤秀之 : 非破壊検査, 24 (1975), 321.
- 16) 桑江良教, 植竹一蔵, 伊藤秀之 : 非破壊検査, 24 (1975), 145.
- 17) M.L. Burrows : A Theory of Eddy Current Flaw Detection, University Microfilms, Inc. Ann Arbor, Michigan, (1964).
- 18) C.V. Dodd and W.E. Deed : J. Appl. Physics, 39 (1968), 2829.
- 19) C.V. Dodd, W.E. Deed, and W.G. Spoerl : Mat. Evaluation, 29 (1971), 59.
- 20) J.E. Menick and J.E. Robinson : Mat. Evaluation, 33 (1975), 257.
- 21) 白岩俊男, 山口久雄, 斎藤紀彦, 高橋昭夫, 杉山泰久 : 住友金属, 27 (1975), 73.
- 22) 山本哲也, 山本康喬, 吉木紀雄 : 住友金属, 20 (1968), 404.
- 23) 白岩俊男, 阪本喜保, 小野通夫 : 住友金属, 19 (1967), 44.
- 24) 白岩俊男, 山口久雄 : 住友金属, 22 (1970), 476.
- 25) W.J. Mc Gonnagle : Nondestructive Testing, McGraw-Hill Book Company, (1961), 229.
- 26) H-Lamb : Proc. Roy Soc., London, ser. A, 93 (1917), 114.
- 27) D.C. Walton : AEC Report, HW-60662, (1959).
- 28) 超音波探傷便覧 : 日刊工業新聞, (1960), 171.
- 29) C.E. Fitch : AEC Report, HW-75499, (1962).
- 30) 超音波探傷便覧 : 日刊工業新聞, (1960), 1319.
- 31) R.C. McMaster : Nondestructive Testing Handbook, The Ronald Press Comp., New York, (1959), 38-11.
- 32) W.J. Mc Gonnagle : Nondestructive Testing, McGraw-Hill Book Company, (1961) 212.

限外ろ過法の電着塗装への応用

長 谷 川 義 文

住 友 軽 金 属 工 業 株 式 会 社

限外ろ過法の電着塗装への応用

長谷川 義文*

Ultrafiltration of Electrodeposition Paint

by Yoshifumi Hasegawa

1. まえがき

限外ろ過法 (Ultrafiltration, 以下 UF と略す。) 及び逆浸透法 (Reverse Osmosis, 以下 RO と略す。) に関する Loeb-Sourirajan の膜が開発されてから17年が経過した。この間に UF/RO 膜に関する研究は酢酸セルロース膜の造膜機構に関して大いに進展し膜の改良が進められる一方、次々と新しい膜が開発され実用化され現在に至っている。

UF が最も成功裏に工業的に適用されている分野は疑いも無く電着塗装に対する応用である。電着塗装に対する UF の適用は1970年に最初の試みがなされて以来急速に広まり浴管理及びシステムのクローズド化技術の切札として最早電着塗装ラインの不可欠な設備となってしまったが、電着塗装の一つの大きな利用分野であるアルミニウムサッシ類の塗装ラインにだけは UF は長い間（現在も尚）適用されなかった。

ここでは、UF 膜の膜構造、ろ過機構、電着塗装への利用状況等について紹介すると共に、アルミニウム用電着塗料への UF の適用に関する考察を述べる。

2. UF 技術の概要

UF とは、限外ろ過法の事であるが、コロイド化学で云う限外ろ過法とはそのろ過領域は同じであるがろ過の手法は根本的に異っている。種々の粒子の大きさとろ過の手法については図1に示す。

コロイド化学に於ける限外ろ過とは、一般ろ過法（ろ紙等を使用する）ではこし分けることの困難なコロイド粒子や分子をこし分ける方法の事であり通常ろ材としては、セロファンやコロジオン膜（アルコール及びエーテルの混合液中に於けるニトロセルロースの約 4 % 溶液を膜状にして乾燥させたもの）が用いられる。例えばコロジオン膜の場合、溶液の濃度、溶媒の種類、乾燥温度などの条件によって種々の大きさの孔（孔径 $10\text{ m}\mu \sim 200\text{ m}\mu$ ）を持った膜が得られる事が知られている。一般ろ過及び限外ろ過の差異を図2に示す。限外ろ過法はコロイド粒子を分離できると

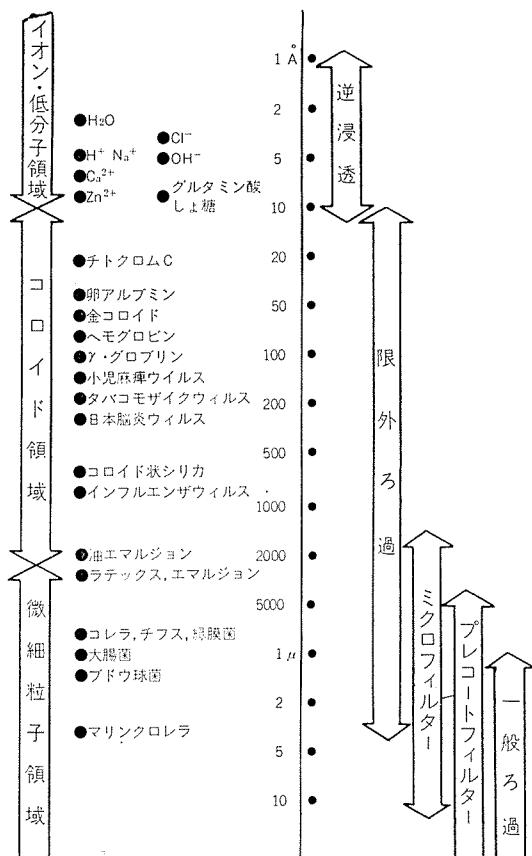


図1 粒子の大きさとろ過方法

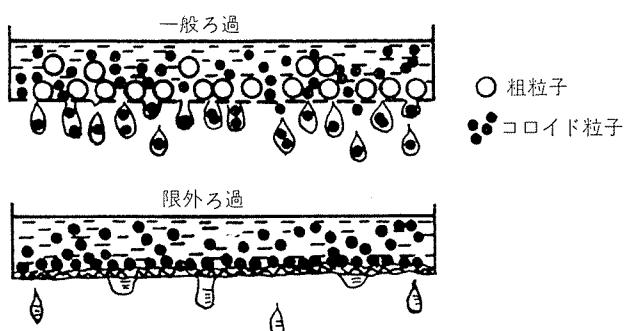


図2 一般ろ過及び限外ろ過

*技術研究所

云う意味で非常に有効なろ過方法ではあったが一方ろ過速度が非常に遅く、これを速める為に吸引又は加圧の装置を用いる必要があり、純化学的分離法としては有用ではあっても実用的、工業的手法としては用いられなかつた。

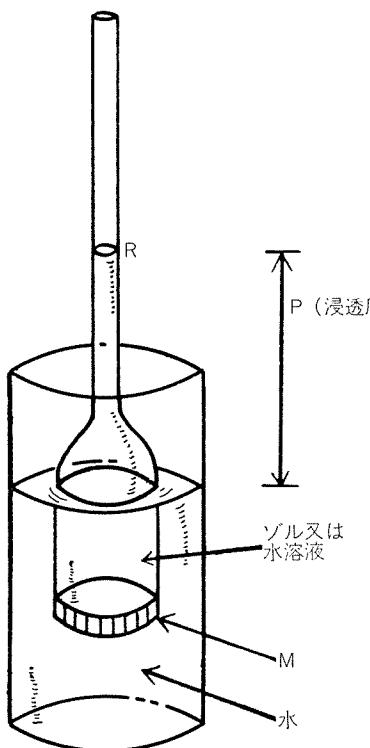
限外ろ過のろ過機構は、基本的には、通常のろ過機構と同じであるので、膜の微孔より大きい粒子(コロイド)は阻止されるが、細かい粒子(分子、イオン等)は膜を通過してしまう。この透過性の差異を利用したコロイド(ゾル)の精製方法を透析法と呼ぶ事はよく知られている。

一方分子やイオン程度の大きさの粒子を通過させない膜による物質移動の現象としては、浸透圧現象がよく知られている。

浸透圧現象とは図3に示す如くゾル又は水溶液(溶質は何でも良い)と水とを半透膜Mでつなぐと水が膜Mを通してゾル又は水溶液側に侵入し静水圧(即ち浸透圧)Pの位置で釣り合う現象である。半透膜の材質はゾル又は溶液の種類により微孔径の制限を受けるが、コロジオン、セロファンの他に酢酸セルロース膜等が用いられる。浸透圧Pは濃度c(gr/l)、温度Tに正比例し分子量Mに反比例し、次式で与えられる。

$$P = R T \frac{c}{M} \quad (R \text{ は気体定数}) \quad (1)$$

これが有名な van't Hoff の式である。図3に於て、Rの位置にP以上の静水圧を掛けば、水は膜Mを通してゾル又は水溶液相から水相へ移動する。この現象が逆浸透と呼ばれるものである。



溶媒分子は膜Mを通ってゾルの中に進む。セルの中の体積増大は圧力を発生させ、液体はRの中を上昇していく。

図3 浸透圧現象

これ等限外ろ過や浸透圧の研究は、Graham (1854年、透析現象)、Schmidt (1861年、限外ろ過)、van't Hoff (1887年、浸透圧)、Bechhold (1907年、限外ろ過)等により発展してきたが1935年頃を境として一時停滞してしまう。

しかし1952年米国で塩水法が制定され、内務省に塩水局が設置されて以来、ROの技術が再検討される事となり、Dobry¹⁾の仕事を手掛りに1960年にLoebとSourirajanが酢酸セルロースを用いた新しいRO膜の開発に成功するに至り²⁾、ここにUF/ROが新しい膜分離技術として登場し以後約15年間の内にすばらしい発展を遂げる事となる。現在では種々のタイプのUF/RO膜が発表され実用化されているが、中心となるのは依然としてLoeb型の酢酸セルロース膜であるので以下の記載は同膜を中心に行う。

図4にはLoeb膜の製造工程を示す。用いられる高分子は主としてアセチル化度39%の酢酸セルロースであるが膨潤剤は初期に用いられた過塩素酸マグネシウムの他にホルムアミドも有効である事が知られている³⁾。又造膜に於ては、アセトンの蒸発速度が膜性能を一義的に決定する要因である事が判明しつつある⁴⁾。UF/RO膜の製法の一例を下に示す。

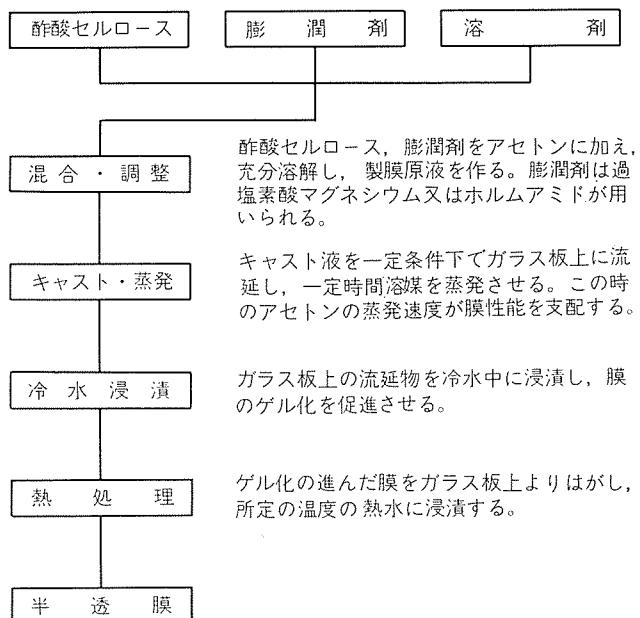


図4 Loeb膜の製造工程

(1) Kunst-Sourirajanの RO 膜⁴⁾

キャスト条件を表1に示す。膜性能は 17.5 kg/cm^2 の圧力下で 3500 ppm の食塩を 90% 分離する時の透過速度は $21.5 \text{ gal./ft}^2 \cdot \text{day}$ ($35 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$) であった。

(2) Kutowy-Sourirajan の UF 膜⁵⁾

Kutowy 等は

酢酸セルロース	15.5%	膨潤剤は
アセトン	65.9%	過塩素酸マグネシウム/水=1/8.5
膨潤剤	18.6%	から成る水溶液

上記キャスト液を使用し、キャスト温度10°C、キャスト霧囲気30°Cの条件で流延後溶媒を50秒間蒸発させ氷水中でゲル化した後65~85°C10分間の熱処理を施しUF膜を得ている。得られた膜は湖精(分子量1370)、チトクロム-C(同12384)、ペクチン(酸性多糖類)、 γ -グロブリン(分子量160000)等を100%分離した。

この様にして登場した新しい意味でのUF技術は、古い意味での限外ろ過法とはその膜が異っているばかりでなく図5に示す如く、比較的低い圧力下に(UFでは圧力は大きな意味を持たない)コロイド液をUF膜と平行に高速で流すと云う新たな手法で液の精製や濃縮を行う技術であり、この平行流方式こそがUFを工業的に価値あるものにした鍵と云えよう。

又UFの工業的利用に際しては、作業性、メンテナンス性(清掃及び不良品の交換)を確保しつつ、単位体積のスペース当たり何m²の膜を詰め込めるかが重要な因子となる。この為UF膜のセット(通常モジュールと呼ばれる)には、チューブラー型、スパイラル型、平行膜型、中空糸型等の形式が考案され実用化されているが、これらの型式に関する解説は多数あるのでここでは省略する。

3. UF膜の構造と膜生成の機構

UF膜の断面を図6、7に示す⁶⁾。これ等の写真から判る如く、UF膜は極く薄い表面層と指状又はスポンジ状の空隙の多い層より成っている事が判る。ここではこれ等2層の構造、膜生成の機構に関する若干の文献を紹介する。

3.1 表面活性層

UFの最も基本的な物性である粒子のろ過はこの表面層で行われるので、この層には膜性能に応じた微孔が開いていると考えるのが自然である。ROの場合分離率や透過流速が膜の成分とろ過液の性質に大きく影響を受けるのに比べて、UFのろ過機構は後述する如く通常の粒子ろ過に似た面が多いので、UF膜のこの様な微孔を電子顕微鏡で観察しようと云う試みは多くの人々によりなされて来た。しかしながらこの試みは現在のところ成功していない。

表1 Kunst-Sourirajan膜のキャスト条件⁴⁾

キャスト液組成、(重量%)

セルローズアセテート(イーストマン393-3)	: 17
アセトン	: 69.2
過塩素酸マグネシウム	: 1.45
水	: 12.35

キャスト温度: 0°C

キャスト霧囲気温度: 23~24°C

キャスト霧囲気: 30重量%のアセトン水溶液と平衡のアセトン蒸気圧

溶媒蒸発時間: 6分

氷水中の膜浸漬時間: >1時間

公称の膜厚み: 0.005インチ

従って表面活性層の微細構造については、間接的な手法を用いての検討が行われている。例えばRO膜(酢酸セルロース)の微細孔の大きさについては下記の様な計算例がある。

測定者	微孔半径	微孔密度/ cm^2	測定方法
Schultz ⁷⁾	21.3Å	6.5×10^{11}	析出セルロースが直径188Åの球として最密充填したとして計算
Ohya ⁸⁾	13~19Å	—	-195°Cに於ける窒素の吸着

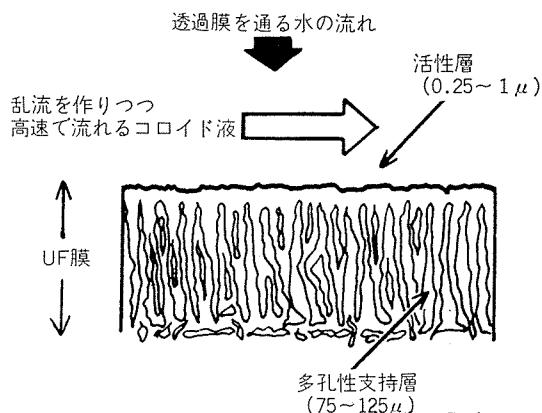


図5 UFの概念図

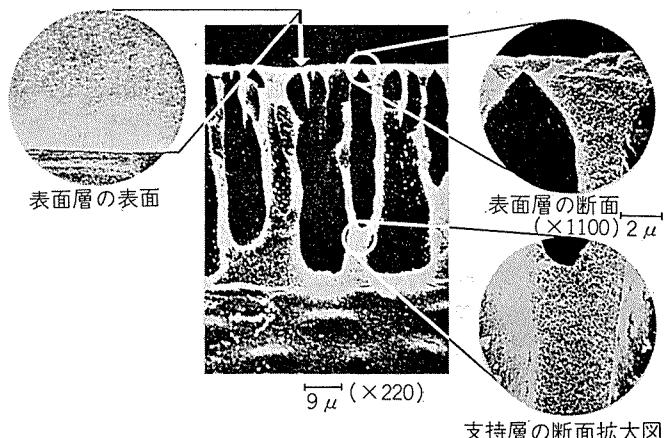


図6 指状構造のUF膜の構造

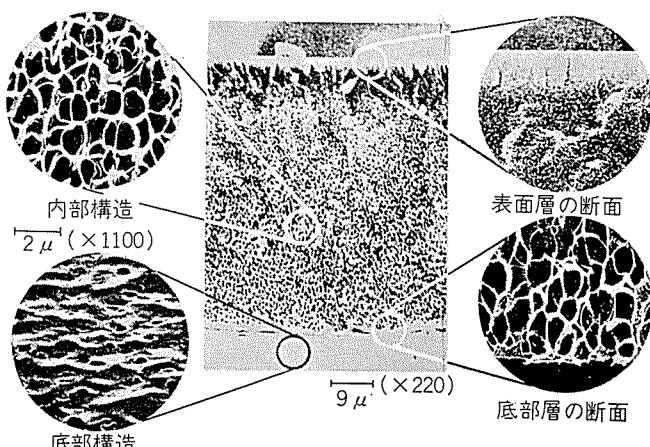


図7 スポンジ状構造のUF膜の構造

一方膜の微細構造については、皮膜中の酢酸セルロースがX線回析⁹⁾、赤外線吸収⁹⁾、Differential Scanning Calorimetry¹⁰⁾等の分析により皮膜内で三酢酸セルロース-IIの結晶構造を取っており、61.5~64%の結晶化度である事が明らかになっている。

また製膜の熱処理の効果については、一般的には結晶化度の増加が起こるといわれて。例えばWasilewskiはマイクロ波吸収による観察で酢酸セルロースの分子内水素結合が加熱により分子間水素結合に変化し、結晶化度を増すと述べている¹¹⁾。

3.2 多孔層

UF膜下部の多孔質層については、指状構造とスponデ状構造が知られている。これらの構造的差異は、現象的には種々検討されており例えは、ポリマー濃度の上昇⁶⁾、キャスト液へのグリセリンの添加¹²⁾、蟻酸の添加¹²⁾等は多孔層を指状構造からスponデ状構造へ変化させる事が知られている。

一般に指状構造を持つ膜は空隙率が大きく、透過流速も大きいが、微小分子に対する分離率が低いのでUFに適している。

3.3 皮膜の生成機構

上述した様な2層を生ぜしめる皮膜の生成機構については、幾つかの研究が発表されているが、その内代表的なものを紹介する。

最も古くはHelmckeの網目構造説がある。¹³⁾彼はニトロセルロースの造膜過程を電子顕微鏡で詳細に観察し、基本的には造膜の初期に於て表面は急速に溶剤が蒸発してゲル化が起り薄い皮膜が先ず生成し（この状態では表層以外は未だ液状である）次いで内部の溶剤が気泡の形で表面層を破りつつ造膜が行われると考えた。発泡の状況を図8、表面層の状況を図9、皮膜内部の状況を図10に示す。

Kesting等¹⁴⁾はLoeb膜に対する表面層の形成モデル図として図11を示し解説している。

図11(a)はポリマー溶液が膜状に展開された状態である。溶剤の蒸発が始まると最表面では溶液相は膨潤層に変化し(b), 次第に発達し(c)の状態となり（一種のミセル状態となる）、やがてミセル同志が接触し(d), 隙間がつまって多角形状となる(e)。この多角形の大きさ、密度が膜の性能を決める。次工程の氷水浸漬により最終的な脱溶剤が起り膜が完成する。(f), この様な考え方の基ではいかにして使用目的に合った多面体を形成するかが膜開発技術の主眼とな

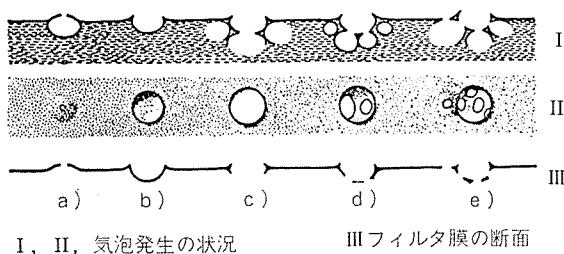


図8 膜表面に於ける気泡¹³⁾

る。例えは前述したKunst-Sourirajan RO膜はこの様な考え方に基いてLoeb-Sourirajan膜より改良されたものである。

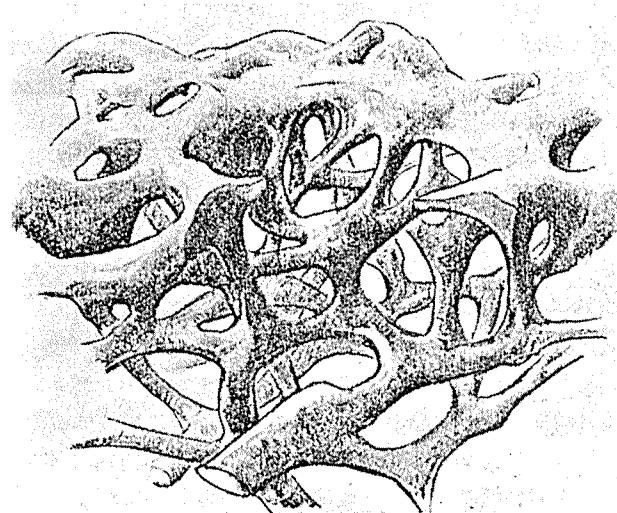


図9 ニトロセルロース膜の表面構造 ($\times 30000$)¹³⁾

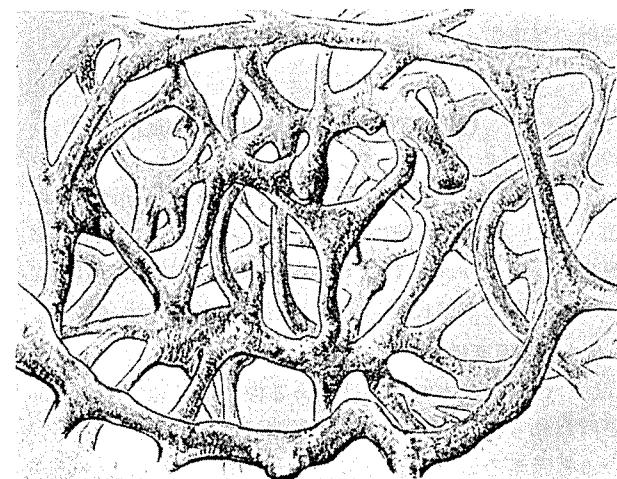


図10 ニトロセルロース膜の内部構造 ($\times 29000$)¹³⁾

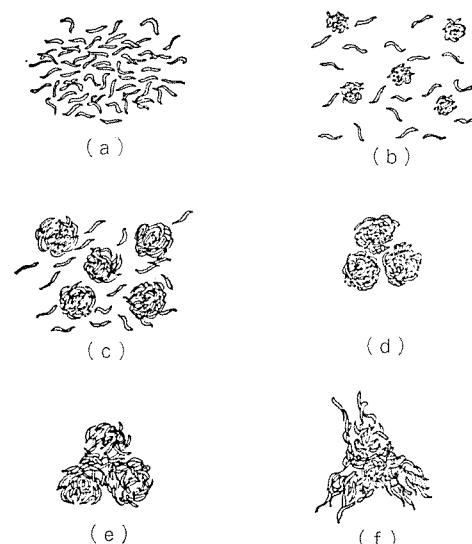


図11 表面活性層の造膜プロセス

一方下部の多孔質層の形成機構は、Matzによると次の如く説明される¹⁵⁾。

製膜手順の第1段階としてキャストと溶剤蒸発が常法により行われた後冰水に浸漬された状態の膜を考える。

酢酸セルロース溶液の表面張力は35~40 dyne/cm程度と考えられるのでゲル層付近での冰水との最初の界面張力は30 dyne/cm程度と考えられる。アセトンが境界層を通して氷水側へ移動すると共に高分子相側の表面張力はアセトンの消失により上昇し、水相の表面張力は減少して来る。かくして界面張力が0となる瞬間が生じる。この時点に於ては表面は準安定状態となり、僅かの温度、圧力その他の要因の変化により引き起こされるいかなる状況の乱れに対しても極度に敏感になる。この瞬間に水と親水性溶媒の間の自動乳化の傾向により水が非水相へ侵入し始め一連のプロセスが開始される。水の侵入により新しく生じた表面は旧いゲル層に比べて粘度が低いのでアセトンの拡散がより速やかである。かくして侵入した水相のキャスト液との界面ではアセトンの濃度勾配が生じてアセトンは次々と水相へ拡散して來るので界面ではアセトンリッチとなりゲル層が生じないまま図12のように拡散が続く。アセトンを吸収した水は体積膨張を起こし、奥にいく程広がった袋状となる傾向を持つが実際には氷水の侵入は一度に多くの個所で生じるので袋と袋の間のアセトンはたちまち不足し高分子のゲル化析出が起こり図6に見られる如く指状の空隙が発生する。

以上膜生成の機構に関して若干の考え方を紹介したが、この方面的研究は、より良い膜を得るために、特に表面活性層の生成機構に関する諸問題がUF/ROに関する最大の関心事であり、広範な研究が現在進められている。

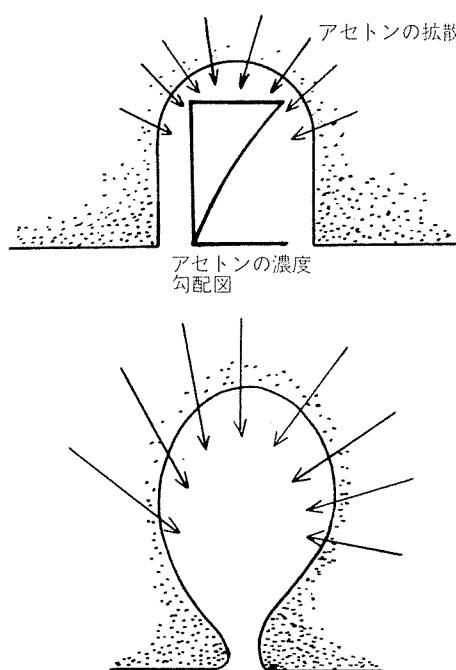


図12 水の侵入と指状構造の発達¹⁵⁾

4. UF のろ過機構

UFではROに比べて比較的大きな溶質（又は粒子）を溶媒から分離する事になる。溶質には真溶液からエマルジョン（或はその中の状態のものも多い）に渡る分野のコロイド懸濁液が含まれ、又コロイド状の固体粒子をろ過する場合もある。ろ過サイズは図1に示す如く0.001μ~5μである。ろ過は、コロイド液をUF膜と平行に高速で流す事により行われる。そのろ過機構は物理的な微孔径一粒子径の大きさによって決まり、類似の製膜法で得られるROのろ過機構が、溶質とRO膜の親和力及び浸透圧が支配的であるのと大きく異っており、一方通常のろ過とは常法に於ては溶液が膜面に対して垂直に移動しUFに於ては膜面に対し平行流を用いると云う点が異っている。

溶質は膜の面上に篩い分け機構により機械的に残留するが、溶質、溶媒、膜材質の組合せによっては膜の表面及び細孔内に於て吸着が起り、ブロッキングが生じてろ過機構が停止する事もある。

UF膜に於ける微孔径と通過する粒子の大きさ（微孔径より小さい粒子が全て膜を通過するとは限らない）との関係は、Ferry¹⁶⁾の考察によれば下記の如くなる。

今、或る瞬間に於ける原液の濃度を c_1 、Fluxの濃度を c_3 とすると篩い分け定数 ϕ は

$$\phi \equiv \frac{c_3}{c_1}$$

で定義される。又 α を溶質分子の大きさ a とUF膜の微孔の大きさ r との比 $(\alpha=a/r)$ とし、

- (1) 吸着或いはブロッキングは起らしない。
- (2) 膜の微孔の構造は膜の両面と垂直に空いた円筒形より成っている。
- (3) 溶質粒子の大きさ、形状は一定であり、膜面に対し垂直に移動して、それが完全に微孔に入った時のみ透過する。
- (4) 微孔内の流れは粘性の影響を受けて放物線状の速度分布を持っている。
- (5) 溶液濃度は場所により均一とする。

の仮定の基では

$$\phi = 2(1-\alpha)^2 - (1-\alpha)^4 \quad (2)$$

となる。

- (2)式を $\log \alpha$ と ϕ に関して計算すると図13が得られる。UFのろ過機構に於ける他の特徴的な現象は、UFろ過に於ては必ず濃度分極（Concentration Polarization）が生じ、この分極層が水の透過性を著しく下げる事である。図14に濃度分極現象を示す。

UF膜を通しての透過流速が高くなると、UF膜表面には溶質（コロイド粒子）が濃縮されて来る。しかしこの濃縮現象は、1つには濃縮が進むに従って透過流速が下がり濃縮現象は進みにくくなり、他方沖合濃度との濃度差によ

り、濃縮層からの拡散現象が生じる。従って、これ等の現象が釣り合った所で濃度分極は図15の(a)のように定常状態となる。

この状態においては、原液の濃度を c_1 (前出)、分極層の濃度を c_2 、Flux の濃度を c_3 (前出)、Flux 量を J 、物質移動係数を k とすると、

$$\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3} = \exp\left(-\frac{J}{k}\right) \quad (3)$$

という関係が得られる¹⁷⁾。ここで物質移動係数 k は、濃度分極層の厚さを ℓ 、拡散定数を D として、

$$k = \frac{D}{\ell}$$

で与えられる。

(3) 式に於て J を大きく取ろうとすると c_2 が急激に大きくなり、分離率の低下や、後述する膜面でのゲル化が発生してしまう。従って c_2 を大きくせずに J を大きくする為には k を大きくする即ち ℓ を小さくする必要がある。これは膜近傍の分極層の厚さを減らす事を示しており、平行流の流速を大きくする事で達成される。

しかしながら高分子コロイド等では、濃度分極が進み c_2 が大きく成って来ると c_2 がコロイドのゲル化濃度を越えてしまい UF 膜面にゲル層が生成してしまう 図15 (b) のような現象が見られる。一たんゲル層が発生すると透過流速

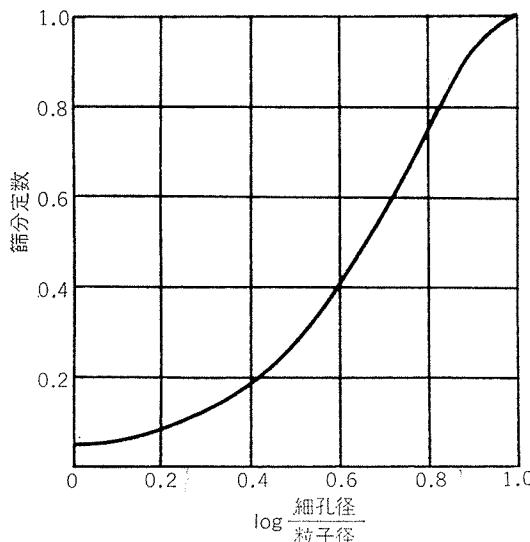


図13 細孔径/粒子径の比と節分定数¹⁶⁾

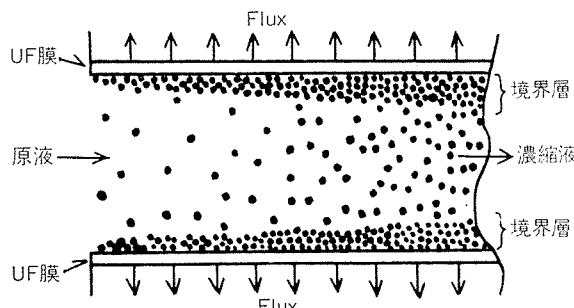


図14 濃度分極現象

はゲル層に於ける拡散が律速と成る。この様な場合の透過流速は、ゲル層に於けるコロイド濃度を c_G とすると

$$J = \frac{D}{\ell} \ln \frac{c_G}{c_1} \quad (4)$$

で与えられる事が知られている。この場合にも J を大にする為には ℓ を小にする必要があり結局はゲル層から分極層へのコロイド粒子の拡散を大にする即ち c_2 を下げる事により達成される。この事は、UF に於ては、ろ過圧は余り大きな意味を持たず(過圧は透過速度を減少させる)，膜面に於けるコロイド液の流速，乱流の程度が透過速度に対して最も支配的な因子である事を示している。

5. 電着塗装への応用

本筋では、UF の電着塗装への応用の経緯を述べると共に、アルミニウム用のクリヤー電着塗料へUF を適用した場合の問題点について考察する。

5.1 UF 適用以前の電着塗装

電着塗装の基本工程は

前処理—水洗—電着塗装—水洗—焼付
より成っている。従って電着塗装が施された被処理品は次の水洗工程で余剰に付着した塗料が水洗除去されるので、この工程からの排水は通常 1~0.1% の塗料固形分を含んでおり、下記の問題点を残していた。

(1) 塗料排水は、そのままでは、PH、外観、BOD/COD 等が基準に適合しない。

(2) 水洗工程より排出される塗料ロスは、全塗料使用量の 20~30% (場合によっては 30% 以上) にも及ぶ。

通常、この様な電着塗装ラインに於ける廃水処理は、(2)項の塗料ロスは無視して(1)項の廃水基準に合格すべく凝集沈殿法又は凝集加圧浮上法が採られて來た¹⁸⁾。また、塗料浴の管理には多くの場合イオン交換樹脂法が用いられていたが、この方法はイオン交換樹脂の活性化時に多量の酸、アルカリが廃出されると云う難点も残していた。

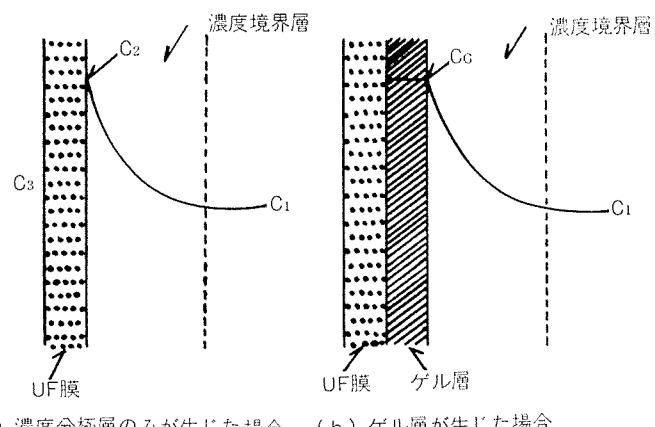


図15 濃度分極現象

5.2 UF の初期の利用

薄膜による電着塗料成分の分離は、しかしながら、先ず微孔薄膜による電着塗料の余剰アミンの除去と云う浴管理の方面から発表された。

電着塗料は一般に酸価 30~150 程度のポリカルボン酸を樹脂成分として、カルボキシル基の一部または全部を有機塩基のアミンで中和後これに顔料を分散させてエマルジョン或は水溶性化して水中に安定な状態で存在させている。電着塗装を連続操業すると塗料分は消費されて行くが、それに連れて中和アミンが過剰となって來るので、この過剰アミンを除去する必要がある。このアミンの管理方法として陽イオン交換樹脂法、隔膜法、酸性塗料添加法等が考案、実施されているが、田中等¹⁹⁾は新しい方法としてポリエスチル不織布によるアミン除去を提案した。即ち電池用セパレーターとして開発された表 2 に示す様なポリエスチル不織布を用い、図 16 に示す装置で表 3.4 に示す諸元を持った粒径 0.1μ 以上のアクリル・メラミン電着樹脂を用いて中和アミンの分離テストを行ない図 17~19 の結果から下記の結論を得た。

- (1) 微孔薄膜 1 m² 当り 1 日で約 50gr の中和アミン (モルホリン) が除去される。
- (2) 塗料固形分の損失は 1m²当り 1 日で約 50gr である。
- (3) 表 4 より塗料固形分 50gr 当りのモルホリンの必要量は 4.2gr であるから $(50 - 4.2)/14.2 = 11$ 倍の速さでモルホリンが選択的に除去される。
- (4) (1)~(3)の現象は塗料及び水のヘッド圧に関係しない。
- (5) 塗料のヘッド圧を水側より 2m 高くすると水の移動は、塗料側から水側へとなる。

この一連の実験 (特に (5) 項) はまさしく UF の電着塗料への利用に他ならなかったが、Flux の水洗水への利用迄は気が付かなかった様である。

同様の事は Selldorff 等²⁰⁾も、最初に米国で UF を工業的に用いたのは PPG 社であったがそれは浴管理の為に Flux を排出する型式のものであり、1971年に始めて UF を連続的に用いて持ち出し塗料の回収が計られたと紹介している。排出型 UF の回路図を図 20 に示す。

5.3 UF による閉回路システム

閉回路式 UF は上述したように 1971 年に始められたが本方式の UF に関する紹介記事も早くも 1971 年には相当数見られるようになる。

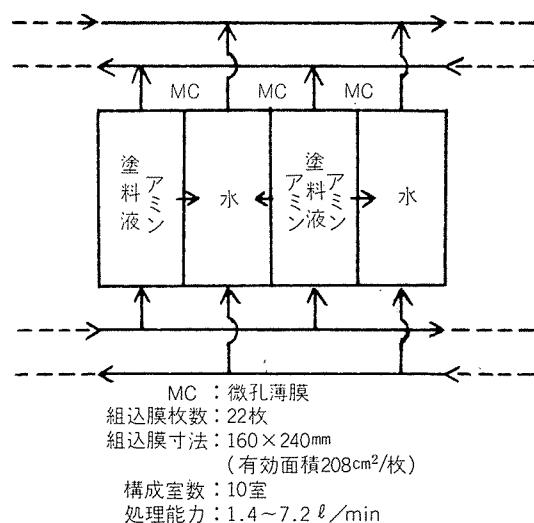


図 16 微孔薄膜槽の概略図¹⁹⁾

表 2 ポリエスチル不織布の諸元¹⁹⁾

ベース	見掛け厚さ (μ)	破裂強度 (kg/cm ²)	電気抵抗 (Ω/dm ² /枚)	透気度 (sec/100ml/枚)	平均孔径 (μ)	孔数 (個/cm ²)
ポリエスチル不織布	90	3.0	0.0010	4000	0.07	5×10^6 $\sim 1 \times 10^8$

表 3 電着塗料諸元¹⁹⁾

項目	
加熱残分	6.65%
P H	8.6
液比抵抗	1190 Ω·cm (25°C)
アミン量	0.084 gr-モルホリン gr-固形分
顔料/樹脂	0.34
メラミン/アクリル	1/9

表 4 電着塗料粒子の大きさと色相¹⁹⁾

粒径	色相
1.0μ 以上	乳白色
0.1~1.0μ	青白色
0.05~0.1μ	半透明
0.05μ 以下	透明

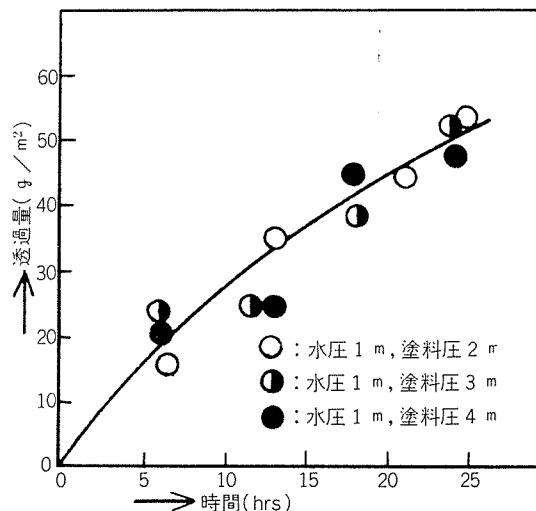
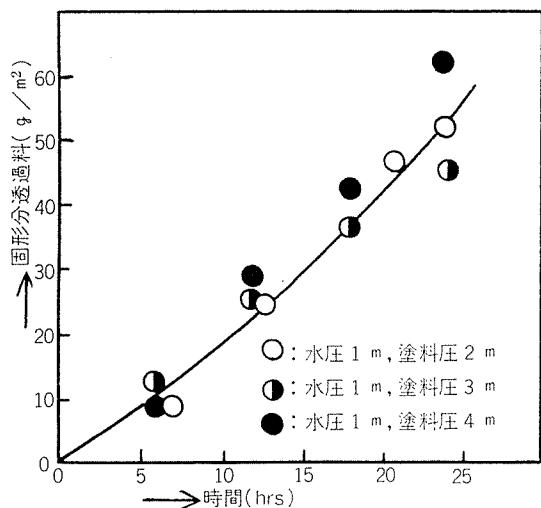
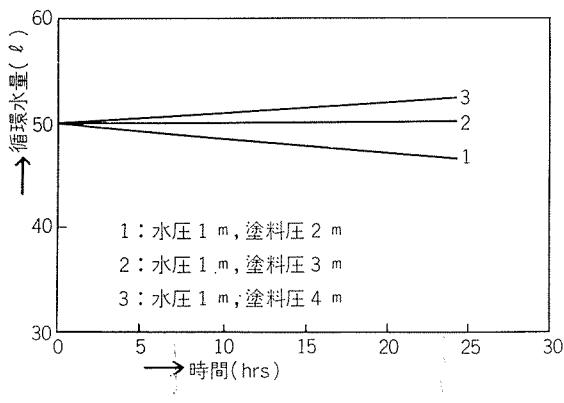
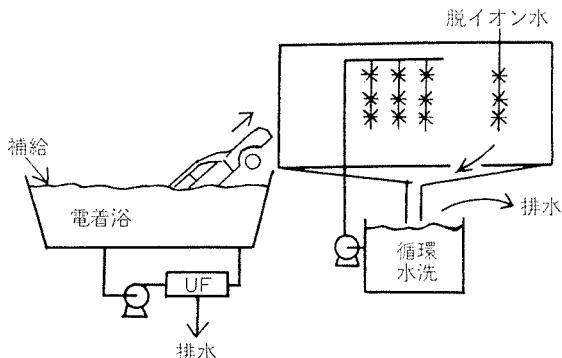


図 17 モルホリンの透過量¹⁹⁾

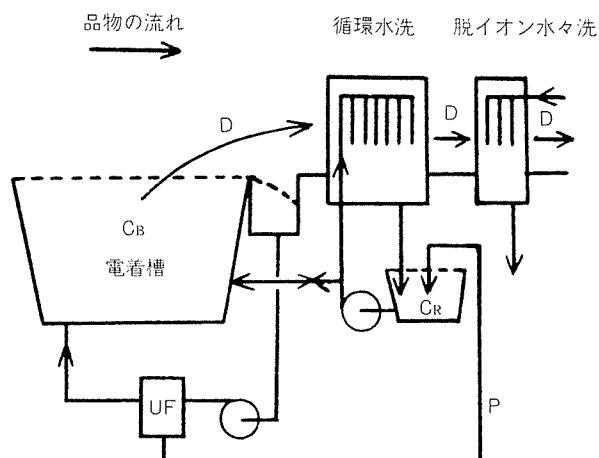
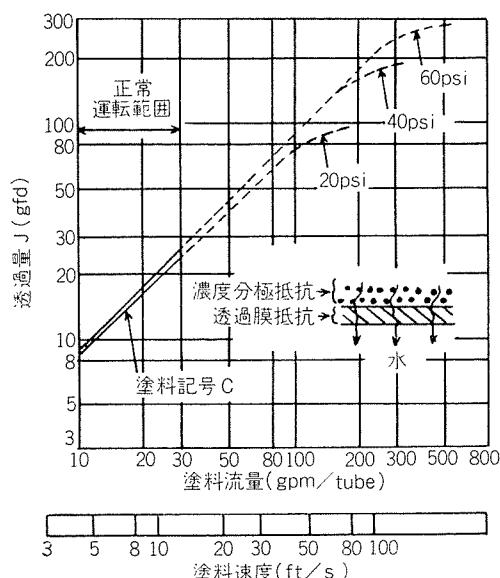
先ず大森²¹⁾は、UFシステムについて解説し、米国に於て既に60ライン以上の電着塗装ラインに採用され多大の効果が認められていると述べると共に、膜の種類（超微小孔膜と透過性膜）、UFとROの差異、UFモジュールの種類等について簡単に述べた後、UFの適用目的として、

- (1) 水分除去（濃縮）
- (2) 雜イオン除去（精製）
- (3) アミン、塩基の除去（浴調整）
- (4) 水溶性溶剤類の一部ろ過（浴調整）
- (5) 低分子量樹脂のろ過（精製）

図18 塗料固体分の透過量¹⁹⁾図19 循環水量と圧力の関係¹⁹⁾図20 排水型UF回路²⁰⁾

とし、例を挙げて現象を説明すると共に図21のUF閉回路図を示し、このシステムが浴塗料の管理、経費節減、公害対策にとって画期的な方法であると述べている。

同年度におけるさらに詳しい解説としては、兼松等²²⁾の“Electrocoat '71”でのSelldorffの講演の紹介がある。同講演は、UFとROの差異、膜構造に就いて略記した後、UF膜の電着塗料に関する透過機構、UFの効果と注意事項、若干の経済性等に関して幅広く言及している。先ずUFの透過機構に関しては、濃度分極の影響を強調し、この分極が透過率値に対する主要因子であり圧力は重要でないとし、図22を示してUFに於ける透過機構を直列に繋がった2つの抵抗を通る流れと考え、第1の抵抗を濃度分極の層（動的抵抗、その抵抗値は圧力に関係せず流速に関係する）、第2の抵抗をUF膜内透過抵抗（ポイズの法則に従い、圧力に比例するが速度には関係しない）とし、電着塗料の透過流速はろ過圧より流速により多く依存する事を示す。

図21 向流型閉回路水洗²³⁾図22 濃度分極と透過膜抵抗の効果²²⁾

した。この事は、電着塗料のUFが前述の一般論がそのまま当てはまる例証と考える事が出来よう。また、注意事項としては、

(1) 電着用UFの形状としてはチューブラ型、または平行板型が優れている。スパイラル型は圧が高くなり適当でない。

(2) 設備中にシリコン系の潤滑剤を用いてはならない。

(3) 塗料は可成り高い希釈比率で安定でなくてはならない。

等の項目を挙げている。又経済的メリットについては、自動車車体の場合を例として、塗斜損失=720万円/月、UF装置=2160~2520万円/一式とし、1ヶ月当たり塗料の回収率=90%の場合 648万円の節約が可能で、4~5ヶ月で設備費を償却出来るとしている。(この他に廃水処理費用の減少、塗料浴管理費用の節約が見込まれる。)

又、最も関心が集まる塗料の回収率については、兼松²³⁾が計算を行っているのでその結果の既要看を次に示す。

(1) 1段閉回路水洗の場合

図21は1段閉回路水洗の場合のフローシートである。図21に於て下記の如く記号を定めると下式が得られる。

$$\eta = \left(1 - \frac{C_R}{C_B} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$\frac{P}{D} = \frac{C_B}{C_R} - 1 \quad (6)$$

P : 循環水洗タンクへのUF-Fluxによく給水量。
(l/min.)

D : 電着槽からの持出し量で、水洗工程からの持出し量も同じとする。(l/min.)

η : 塗料固形分の回収率。(%)

C_R : 循環水洗水の塗料固形分濃度。(%)

C_B : 電着槽内の塗料の固形分濃度。(%)

であり、(5), (6)式における η とP/Dの関係は図23に示される。

(2) 2段閉回路水洗の場合

図24は2段閉回路水洗の場合のフローシートである。図24に於て C_{R2} を第2循環水洗水の塗料固形分濃度(%)とすると、

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{R2}}{C_B} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$\frac{P}{D} = \frac{2 \left(\frac{C_B}{C_{R2}} - 1 \right)}{1 + \sqrt{4 \frac{C_B}{C_{R2}} - 3}} \quad (8)$$

なる関係式が得られ結果は図23に示される。図23は当然2段閉回路水洗方式の方が塗料回収に対して有利である事を示している。但し、2段水洗は設備費がかさむ。

以上が電着塗装のUFに関する初期の紹介記事であるが、ここで注目すべき事は、これらの文献が既にUFのエンジニアリングに関する基本問題の殆んど全てを網羅してしまっている事である。これは、UF技術が電着塗装にとって

全く革新的に有効な技術であった為に一挙に技術的問題解決の努力がなされた事を物語ると共に、UFが電着塗装と非常に相性の良い技術である事を示していると云えよう。UFがこれ程速やかにしかも大規模に普及した分野は他に全く見当らない。1972年以後数多くのUFに関する文献や紹介記事が表わされたが内容的には、殆どのものが大同小異のものであり、紹介する必要も無いと思われる割愛するが、以下それらの内でUF-Fluxの成分に関するも及びアルミニウム上への電着塗装に関する記載のあるものを選んで紹介する。

UF-Fluxの成分に関する多少なりとも具体性を帯びた記載は先ず高橋²⁴⁾の報告に見られる。彼は分画分子量が20000~30000のUF膜を用いた場合、Flux中に含まれる物質(低分子の樹脂分)の分子量分布は400~700と成るが、特にメラミン樹脂等の如く比較的低分子の樹脂の場合には、Flux中にその大部分が透過してしまう事があり塗料によっては数%に迄 Flux の濃度が高くなるものがあると述べている。

Josefson 等²⁵⁾は更にUFと塗料成分、操業条件との基本的な関係を研究し次の結果を得ている。

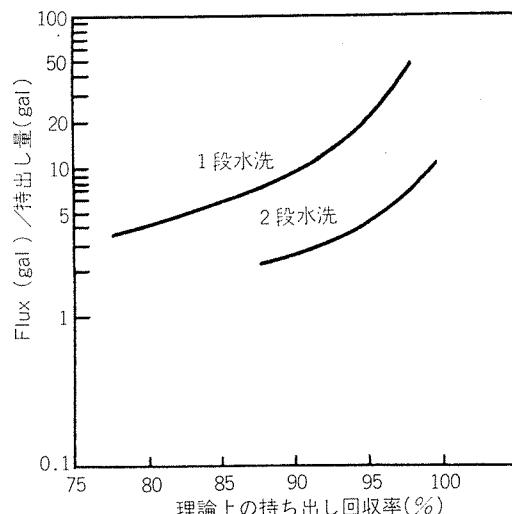


図23 必要な Flux 量の決定²³⁾

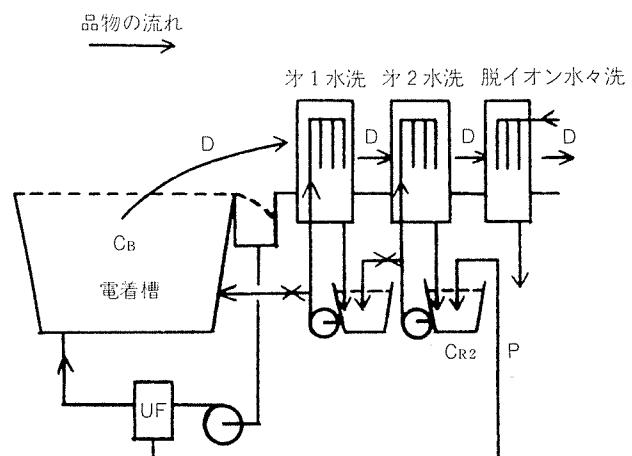


図24 2段式閉回路水洗²³⁾

基本的な実験条件は(i)~(iv)の如く設定した。

- (i) UF膜はセルロース膜を用いる。
- (ii) 膜面積は 0.2m^2 とする。
- (iii) う過ぎ圧は 1.36kgr/cm^2 ~ 2.1kgr/cm^2 の範囲とした。
- (iv) 実験に用いた塗料は、アクリル・メラミン系(ケリヤー), アクリル系, エポキシ・エスチル系の3種類である。

(1) 実験結果-I, UF操作条件と透過速度の関係

(i) 圧力, 流速の影響は前述した傾向²²⁾と同様の結果であるのでここでは省略する。

(ii) 塗料の固形分濃度が増すと透過流速は減少する。この関係は透過流速を対数目盛とすると図25のように直線関係となる。

(iii) 浴温が上昇すると塗料粘度が減少し, 分極層が薄くなり図26に示す如く透過流速が上がる。

(2) 実験結果-II, 塗料成分と透過速度の関係

(i) アミンの種類は他の条件が一定であれば透過速度に影響を与える。表5に示される如くトリエタノールアミンが最高値を, トリエチルアミンが最少値を与える。

(ii) 中和度が減ずるに従って表6の如く透過流速は増大する。これは塗料粘度の変化によるものと考えられる。

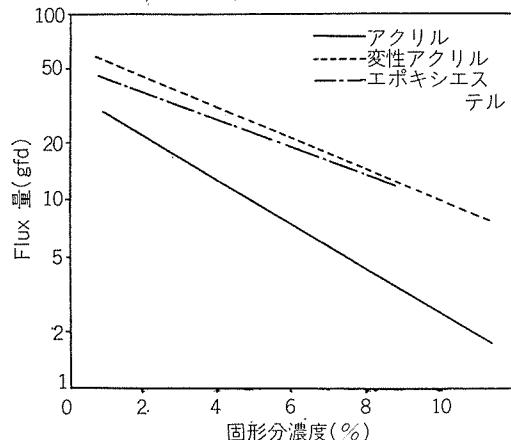


図25 固形分濃度と Flux 量の関係²⁵⁾

(iii) 顔料濃度(樹脂との比)が増加すると, 表7に示す如く塗料粘度の減少と透過速度の上昇が見られる。

(3) 実験結果-III, Flux の組成

(i) アミンの漏洩の程度(%)は PK_b の高い(アルカリ度の弱い)アミンの方が図27の如く高い漏洩率を示す。又中和度が高い程表8に示す如く漏洩率は高くなる。

(ii) 電着浴中に含まれる溶剂量は, それが水溶性のものであれば浴と Flux の溶剂量は同じである。水に不溶の溶剤はUF膜を通らない。

(iii) 樹脂分の漏洩の程度は, 樹脂により異なる。Flux の固形分は, 0.2%~4.5%の範囲に渡るがその大部分は低分子量のものである。メラミンを含む樹脂は, 漏洩率が高い。例えばアクリル・メラミン樹脂では下記の如くメラミンの增加に従って樹脂分の漏洩が多くなる。

樹脂中のメラミン (%)	Flux の固形分 (%)
0	0.88
10	1.98
20	2.69

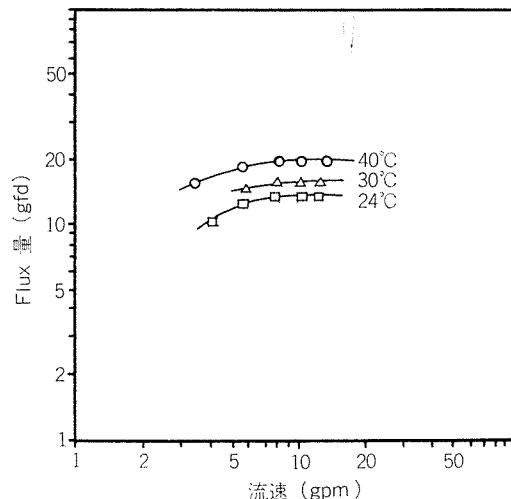


図26 浴温と Flux 量の関係²⁵⁾

表5 アミンの種類と Flux 量の関係²⁵⁾

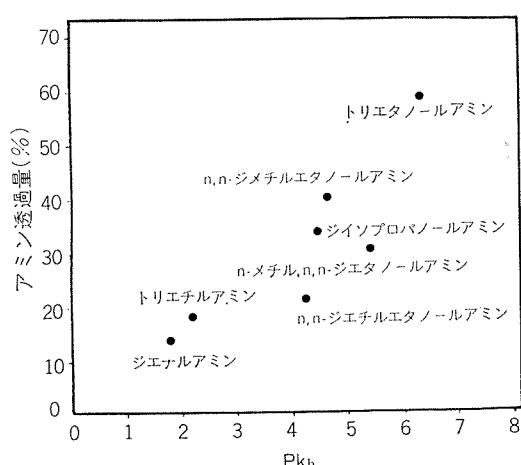
アミン	中和度(%)	温度	圧力	流速	Flux 量
トリエチルアミン	100	30°C	1.33kgr/cm^2	13.42 gpm	14.9 gfd
n, n-ジメチルエタノールアミン	"	"	"	13.44	15.1
ジイソプロパノールアミン	"	"	"	13.62	16.1
トリエタノールアミン	"	"	"	13.55	19.1

表6 中和度と Flux 量の関係²⁵⁾

塗料	アミン	中和度(%)	温度	圧力	粘度	Flux 量
変性アクリル	n, n-ジメチルエタノールアミン	100	30°C	1.26kgr/cm^2	131.4 cp	1.53
"	"	80	"	"	104.6 cp	2.16
"	"	60	"	"	12.8 cp	10.29

表 7 顔料濃度と Flux 量の関係²⁵⁾

顔料／樹脂	固形分濃度(%)	温 度	压 力	流 速	粘 度	Flux 量	Flux の 固形分濃度(%)
0	6.0	30°C	1.4 kgr/cm ²	11.7 gpm	14.5 cp	16.6	3.3
0.1/1	6.2	"	"	11.2	14.2	17.8	3.2
0.2/1	6.0	"	"	11.2	14.0	19.8	3.0
0.4/1	5.9	"	"	11.6	13.9	23.4	2.5
0.8/1	6.1	"	"	11.3	12.6	24.5	2.3

図27 pkoとアミン透過量の関係²⁵⁾表 8 中和度とアミン透過量の関係²⁵⁾

樹 脂	中和度(%)	ア ミ ン	透過量(%)
変性アクリル	100	n, n-ジメチルエタノールアミン	13.9
	80		11.4
	60		10.3

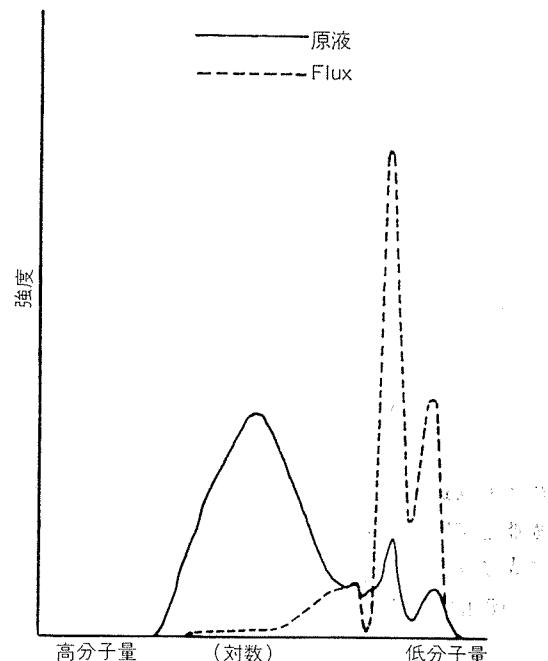
また、この漏洩物の GPC (Gel Permeation Chromatography) は、図28に示される如くこの漏洩物の主成分がメラミンである事を示している。

以上述べて来た如く鉄素材用の電着塗装に UF を適用する場合の現象は下記に要約される。

(1) UF の透過理論は電着塗料系に於ても適用出来る。塗料成分により透過流速、Flux 成分等に差があるのは当然であるがこれらは、膜と塗料間の相互作用によると云うよりも浴中に於ける塗料形態の変化、粘度の変化等によるものと考えた方が自然である。

(2) ただし、塗料成分の内、メラミンは分子量が他の塗料成分より小さい為、UF 膜を透過してしまうので UF には適さないと考えられる。

アルミニウムに対する電着塗装は1968年頃より陽極酸化皮膜上に電着塗装を施す方法として開始され H 社の塗料が汎用されて來たが、塗料成分中にメラミンを含んでいた為に UF の適用に関しては少くとも初期の塗料に関しては、工業的に充分成功を納めなかつた様である。

図28 メラミン系の GPC グラフ²⁵⁾

この H 社の塗料に UF を適用した場合の実験結果については、兼松²⁶⁾が解説を行っているので下記にその概要を示す。即ち H 社のアクリルクリヤー電着塗料を UF 处理した所、表 9 の様な結果が得られたが Flux の固形分濃度が高すぎて実用にならなかった。この膜分離による状況を解説してみると、塗料の分子量分布と UF 膜が分画出来る範囲との対照に於て次のような事が判る。例えば図29は一般電着塗料の場合をモデル的に表わしたものであり、低分子量の領域にある樹脂が UF 膜を透過する。併しながらこの透過分は全固形分量に対して比較的少ない。

表 9 UF による塗料の分離例²⁶⁾

	固 形 分	電気伝導度
電 着 浴	8.1%	884 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$
透 過 液	2.6%	502 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$

注 塗 料：H 社の電着用アクリルクリヤー塗料

透 過 膜：アブコー UF 膜 HFA-300

压 力：2 kgr/cm²

一方H社のクリヤー塗料について同様に表わすと図30のようになる。この場合塗料は2成分からなり、低分子量成分の樹脂が一つの独立した成分領域となっていてその領域の殆んどがUF膜を透過する範囲にあるためこの成分系がUF膜を透過して Flux 中に漏洩して来る。従ってこの様な塗料系についてはUFは不適でROを用いるべきだとしている。ROの結果を表10に示す。Fluxの固形分濃度は0.1~0.2%である。

以上述べて来たようにアルミニウム用電着塗料(アクリル・メラミン系)に於ては、メラミンの漏洩によりUFの適用は困難である様に思われる。

6. アクリル・メラミン系電着塗料のUF適性

前述した如くアクリル・メラミン系電着塗料は、UFに於てメラミンが漏洩する事が明らかとなった。しかしながらメラミンは単独では電気泳動性は無いので塗料浴中ではもう一つの成分であるアクリル樹脂と何等かの親和力で結び付いておりアクリル樹脂と被塗物に向かって共進するものと考えられる。もしもUFに於て漏洩して来るメラミンが塗料浴中の全メラミン成分の内アクリル樹脂と親和し得なかったメラミン分であると考えると、メラミンのタイプによりUF挙動は異って来ると考えられる。即ちアクリル樹脂と相容して電着可能なメラミン誘導体は幾つか知られているので、その各々のメラミンはそれぞれアクリル樹脂との親和力が異なるであろうし、それ故UF時の挙動も異つ

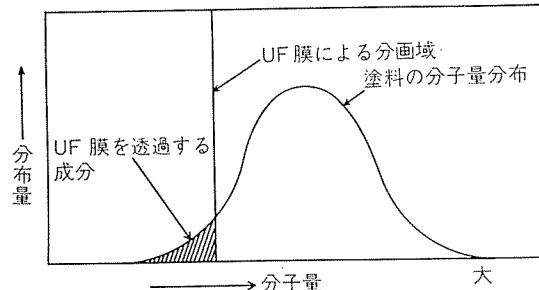


図29 UFによる電着用プライマー塗料の膜分離のモデル²⁶⁾

表11 UF膜の諸元

膜の種類	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
分子量	10000	30000		
微孔径		100Å	0.2μ	0.4μ
膜孔造績	不均一膜	不均一膜	均一膜	均一膜
実験膜厚	試作 (100~800μ)	試作 (100~830μ)	試作 鉄プライマー用実績有り	
空隙率	(50~85%)		(50~80%)	
Fluxの固形分濃度				
塗料A	0.16%	0.69%	0.87%	10%
塗料H		3.9%	4.1%	10%

たものになると予想される。そこでその様な観点から2種類のメラミンをアクリル樹脂と相溶させ電着塗料となし、そのUF適性に就いて検討した。

(1) 予備試験

電着塗料2種類、UF膜4種類の組合せでUF試験を行ない漏洩して来る固形分の量(%)を測定した。実験諸元を下記に示す。

(i) 塗料(2種類)

塗料は東亜合成製のアクリル・メラミン系の電着塗料(塗料-Aとする。)及び前述のH社製(と思われる)電着塗料(塗料-Hとする。)を各々脱イオン水で固形分濃度10%に稀釈して使用した。

(ii) UF膜

UF膜はオルガノ(株)より提供された4種類のアセチルセルロース膜を用いた。膜の諸元を表11に示す。

(iii) 実験方法

直徑76m/mのテストセルに膜を装着して攪拌機にて原

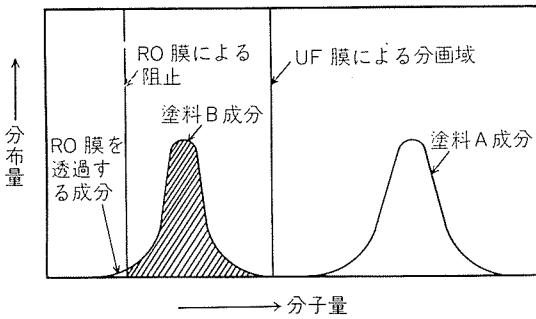


図30 RO膜による電着用アクリルクリヤー塗料の膜分離モデル²⁶⁾

表10 ROによる塗料分離例²⁶⁾

	固形分	電気伝導度
電着浴	12%	760 μΩ ⁻¹ /cm
透過液	0.1~0.2%	25~40 μΩ ⁻¹ /cm

注 塗料: H社の電着用アクリルクリヤー塗料

透過膜: アブロー RO膜(管状膜)

圧力: 42 kgr/cm²

液を攪拌しながら圧力 3 kgr/cm²にて透過試験を行った。

(iv) 実験結果

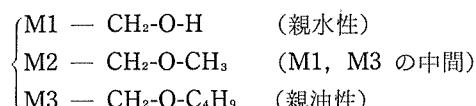
実験結果を表11に示す。

表11の結果から同じアクリル・メラミン系電着塗料でも塗料Aと塗料Hでは電着適性が異っており、塗料HにはUF適性が無いが塗料AはUF適性を備えている事が判る。そこでこの差異についてその原因を調査する為、塗料Aを用いて2成分の内アクリル分（アクリルAとする）を固定し、メラミン成分についてメラミンの種類、アクリルAとの比率等とUF適性の関係について実験を行った。

(2) 実験-II, メラミンの種類、量とUF適性

(i) 塗料

塗料はアクリルAをベースとし2種類のメラミンについて検討を行った。メラミンの基本構造は図31で示されるが電着塗料用として用いられるのはメラミンのメチロール誘導体、即ち6ヶの水素原子をメチロール基（—CH₂-O-R、RはH又はアルキル基）に置換したものであり、このメチロール基の種類とその数により塗料性状、塗膜物性は大きく変化する。今回の実験ではメチロール基として下記のものを用いた。



塗料液は何れも脱イオン水で固形分濃度8~10%に稀釀した。又メラミン単独での試験に於てはメラミンを可溶化させる為にイソプロピルアルコールを添加した。

(ii) 実験方法

実験方法は予備試験の場合と同じである。但No.3膜を使用した。

(iii) 実験結果

実験結果を表12に示す。

以下表12の実験結果に対する考察を述べる。

(1) 実験No.1及び2はメラミン単独の場合の結果を示しており、この場合はメラミンはその構造と関係無く全てUF膜を素通りする。

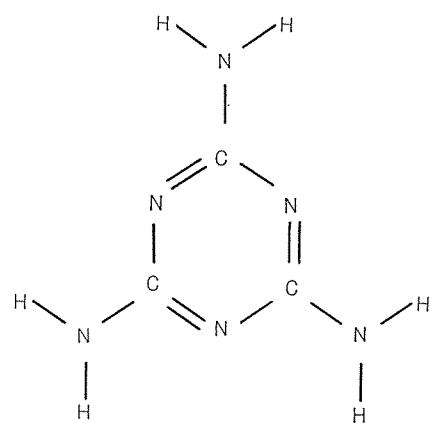


図31 メラミンの構造

(2) 実験No.3とNo.4、No.5とNo.6は各々のメラミン/アクリル比に於てメラミンの影響を調べている。Fluxの固形分濃度は何れの比較に於てもM3< M1の傾向を示している。

(3) 実験No.3とNo.5、No.4、No.6とNo.9の組合せは、同一メラミンを用いた場合のメラミン/アクリルの比の影響を示している。これ等の結果よりアクリル分の多い方がUF-Fluxの固形分濃度が低くなる事が判る。No.4、No.6に比べてNo.9の固形分濃度が急激に高くなっているのは明らかにアクリルと親和していないメラミンがこのメラミン/アクリル比に於て急激に増えている事を示している。

(4) アクリルAの基本構部を一定とし、酸価を変えた場合のFluxの固形分変化をNo.5とNo.7、No.6とNo.8に示す。これ等の結果は2つのメラミンに対して酸価が大きくなると（即ちアクリルAがより親水性になると）Fluxの固形分濃度が増加する事を示している。

(5) これ等の結果よりアクリル・メラミン塗料のUF適性はメラミンが塗料浴中でどの様な形で存在するかと云う事に支配されると考えられる。つまりメラミンが塗料浴中に於て単独で水溶化している可能性が大きい程UF膜を漏洩する。又メラミンが単独で塗料浴に存在しにくい状態である程UF適性が出て来ると云える。メラミンは本来水に不溶である為メチロール基の親水性を制限し親油性を保つていればアクリル樹脂と強く親和し、UF膜を漏洩しないと考えられる。この事は、アクリル樹脂自体をより親水性（酸価を上げる）にすればそれだけメラミンとの会合が弱まりFluxの固形分濃度が上昇する事からも支持される。従ってメラミンの親油性の程度を上げさえすればアクリルメラミン系の電着塗料に於てもUF適性は一応賦与出来ると考えられるが、この場合に於ても塗料が充分な塗膜を持つと共に、Selldorff²⁰⁾が云う様に今度はFlux中に於ける如く高度に稀釀された状態で薄いメラミン液が安定であるかどうかを吟味する必要が出て来る。メラミンが親油性であればFlux中では反対に極度に不安定な状態になるので、メラミンは必然的にある程度の親水性も持たねばならない。従ってUF適性を持つアクリル・メラミン電着塗料を考える場合には、親油性と親水性が適度にバランスしており、しかも充分な塗膜性能を持つアクリル・メラミンの選定がなされねばならない。

7. あとがき

電着塗装にUFを組込む事は当たり前と考えられる様になってから久しいが、アルミニウム(サッシ)用の電着塗料に関しては、市場を独占するハニライト法の初期の塗料がUFに適さなかった為にとり残されてしまったが本文中に述べた如くアクリル・メラミン系の塗料であってもUF適用の可能性は残されていると考えられるので、今後はこの分野

表12 アクリルメラミン樹脂のUFテスト結果

No.	液の状態	メラミン構造	メラミンの比 アクリル	固形分(%)	pH	比電導度 $\times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$	酸価	その他
1	原液	1-CH ₂ -OH	100	9.65	7.63	0.020		IPAを添加 142.8%/メラミン
	Flux	5-CH ₂ -O-CH ₃	0	9.35	7.77	0.015		
	濃縮液			9.48	7.26	0.040		
2	"	5-CH ₂ -O-CH ₃	100	7.97	7.40	0.005		IPAを添加 500%/メラミン
		1-CH ₂ -O-C ₄ H ₉	0	7.49	7.23	0.005		
3	"	1-CH ₂ -O-H	50	8.33	7.13	0.005		
		5-CH ₂ -O-CH ₃	50	9.45	7.67	0.610		
				4.00	7.61	0.315		
4	"	5-CH ₂ -O-CH ₃	50	13.22	7.52	0.840		
		1-CH ₂ -O-C ₄ H ₉	50	9.88	7.87	1.025		
				1.07	8.00	0.295		
5	"	1-CH ₂ -O-H	30	15.76	7.84	1.405		
		5-CH ₂ -O-CH ₃	70	10.59	8.04	0.600		
				2.38	7.81	0.335	45	
6	"	5-CH ₂ -O-CH ₃	30	13.99	7.95	0.615		
		1-CH ₂ -O-C ₄ H ₉	70	0.93	7.71	0.295	47	
				12.58	8.02	0.795		
7	"	1-CH ₂ -O-H	30	10.19	7.30	1.260		
		5-CH ₂ -O-CH ₃	70	4.49	7.04	0.990	85 ~ 90	
				12.58	7.07	1.475		
8	"	5-CH ₂ -O-CH ₃	30	14.26	7.12	1.325		
		1-CH ₂ -O-C ₄ H ₉	70	1.47	7.08	0.775	85 ~ 90	
				10.42	7.11	1.580		
9	"	5-CH ₂ -O-CH ₃	70	12.04	10.20	0.985		
		1-CH ₂ -O-C ₄ H ₉	30	4.37	9.34	0.835		中和度 0.8
				12.04	9.63	1.265		

の塗料にもUFの適用が試みられ必ず成功するものと期待される。また、電着塗装以外の表面処理技術の分野にもUF/ROが順次適用されて来る事は間違いない、最早UF/RO技術は、通常の粒子ろ過と同じ感覚で対処出来る技術になりつつある様に思われる。

最後に、各種試験塗料を合成頂いた東亜合成化学工業㈱の鈴木忠信殿に謝意を表します。

文 献

- 1) A. Dobry: Bull. Soc. Chim., 3 (5), (1963), 312
- 2) S. Loeb, S. Sourirajan: U.S. Pat. 3, 133, 132, (1964)
- 3) S. Manjikian, S. Loeb, J. W. McCutchan: Proc. First Intern. Symp. on Water Desalination, Washington, D. C., (1965)
- 4) B. Kunst, S. Sourirajan: J. Appl. Polym. Sci., 14, (1970), 723
- 5) O. kutowy, S. Sourirajan: ibid., 19, (1975), 1449
- 6) H. Strathmann, K. Kock, P. Amar: Desalination, 16, (1975), 179
- 7) R. Schultz, S. Asunmaa: Recent Progr. Surface Sci., 3, (1970), 291
- 8) H. Ohya, Y. Imura, T. Moriyama, M. Kitaoka: J. Appl. Polymer Sci., 18, (1974), 1855
- 9) B. Keilin: OSW R & DP Report, No. 84, (1963)
- 10) L. Marrow, J. Sauer: OSW R & Progress Report on Grant, 14-01-001-2130, Aug. 31, (1969)
- 11) S. Wasilewski: Department of Engineering, UCLA Report, No. 65-10, (1965)
- 12) H. Strathmann, H. D. Saier: 4 th Int. Symp. on Fresh Water from the Sea, 4, (1973), 381
- 13) von J.G. Helmke: Kolloid Zeitshrift, 135 (1), (1954), 29
- 14) R. E. Kesting, A. Menefee: Kolloid-Z. Z. Polym., 230, (1969), 341
- 15) R. Matz: Desalination, 10, (1972), 1
- 16) J.D. Ferry: Chem. Rev., 18, (1936), 373
- 17) S. Kimura, S. Sourirajan: A. I. Ch. E. J., 13, (1967), 497
- 18) 兼松雅務, 大宅直毅: 色材, 43 (1), 1970, 34
- 19) 田中 孝, 草野 肇, 元山芳彰: 色材, 43 (6), 1970, 22
- 20) J.T. Selldorf, B.S. Horton: Ind. Fin. & Sur. Coatgs., Oct., 1973, 36
- 21) 大森 洋: 塗料, No. 75, 1971, 6
- 22) 兼松雅務, 林 一正: 塗装技術, 1971年 12月号, 47
- 23) 兼松雅務: ibid., 1971年 12月号, 70
- 24) 高橋正春: 塗装と塗料 1972年 5月号, 69
- 25) A.J. Josefson, L.R. Munson: Proc. ACS Symp. Nonpollut Coatings Processes, N.Y. City, (1973), 69
- 26) 兼松雅務: 塗装技術, 1975年 8月号, 121

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-213)

最近のアルミニウム表面処理について

鈴木 敏夫* 長谷川 義文*

The Latest Focus on Finishing Aluminum

by Toshio Suzuki and Yoshifumi Hasegawa

住友軽金属工業株式会社技術研究所

最近のアルミニウム表面処理について

鈴木 敏夫* 長谷川 義文*

The Latest Focus on Finishing Aluminum

by Toshio Suzuki and Yoshifumi Hasegawa

1. 緒言

過去数年来のアルミニウム表面処理の分野を振り返ると時代区分毎の社会のニーズに応じて技術動向に著しい傾向がみられる。その1つは生産工程における処理技術が改良、簡素化されて組み合わされ、自動化と連続化が進められて合理化されたことである。その2は、特に陽極酸化処理において、従来の耐食性向上、装飾仕上げの段階から新しく薄膜としての物性、すなわち誘電的特性、光電的特性、磁気的特性などを新機能として開発し、エレクトロニクス工業への応用が見られるようになったことである。そしてその3は前項のような表面物性の改良研究に関し、新しい機器分析法が種々導入され、表面物性に関するより豊富で、より正確な情報が示されるようになってきたことである。

そしてこれらの情報が從来技術の改良と新技術開発に寄与し、表面処理のファインケミカルズアプローチを推進させていることである。

2. 表面処理法の動向

過去10年間にさかのぼって表面処理技術を振り返るとアルミニウム建材の処理技術の変遷にふれざるを得ない。これを社会のニーズに対する技術指向としてとらえると、表1のようになる。

大きな流れとして昭和48年まではアルマイドの複合皮膜としての塗装法(電着塗装、TFS塗装、浸漬塗装)とそれらを設備上に組み込んだ搬送キャリアー方式によるラインの自動化(ピンボード制御、I.C.制御)である。更にこれにカラー化技術(主として2次電解法)が組み入れられて

表1 アルミニウム表面処理の技術開発の動向

時代区分	社会のニーズ	技術指向	工業化技術	関連技術
高度経済成長前期 昭和43~46年	生産性向上 製品多様化	連続処理 プレ化	化成皮膜処理を含むコンビネーションライン コイルコーティング コイルアルマイド 型材アルマイドラインの大型化 自動化、連続化 自然発色法 二次電解着色法 複合皮膜	リアクションセル、ケミコーティング 無接触通電法 門型キャリアー、タクトキャリアー イオン交換樹脂による電解液の再生 SCR、電流波形変換装置 電着塗装、TFS塗装、浸漬塗装
高度経済成長後期 昭和46~48年	公害防止	クローズド・システム化 回収、再利用技術 ノーリンス処理	廃酸回収法 廃アルカリ回収法 電着塗料回収法 二次電解法によるNi回収法 クロムレス化成処理 低公害塗装	アルミニウムバーン法、電解透析法 濃縮法 バイヤー法 ノーリンス法 U.F., R.O. 電解透析法、イオン交換法、キレート樹脂法 樹脂型化成皮膜、ベーマイト型化成皮膜 ハイソリッド・ラッカー、水溶性塗料、粉末塗料、U.V.塗料、E.C.塗料、インシネレーター
石油危機以降 昭和49年~	省エネルギー 省資源 新機能の開発	ファインケミカルズアプローチ システムズアプローチ 複合材料化	機能アルマイド 気相メッキ 自動車部材アルミ化 耐刷印刷版 太陽熱コレクター	電解コンデンサー、I.C.基板、記憶素子 イオンプレーティング、プラズマ溶射 Al-Fe用リン酸亜鉛化成皮膜、カチオン電着塗装 電解グレイニング、水無し印刷版 ブラック・コーティング

*技術研究所

いるものが多い。同時に公害対策にかかるアルカリ回収法(バイヤー法など)、酸回収法(透析法、アルミニウム法など)も開発され実施に移されてきた。電着塗料の塗料効率向上のためのU.F., R.O.の適用も昭和48年から昭和49年にかけて実施してきたものである。

昭和49年以降は省エネルギー、省資源の観点から、これまでの技術が徹底的に合理化され、同時にそのための設備も改良されて、装置の大型化、自動化、省力化が一層進められている。しかし同時に生産を増して売上げを増加させ、そのために操業度を高めて利潤を上げるという状態から、商品価値を高めて適正利潤の得られる新製品の開発、そのための新機能の開発が表面処理加工品の各市場向けに高まって来ている。従来技術の高度化、新機能の開発に関するいくつかの傾向を以下に概括する。

3. 表面処理技術における新しい傾向

3.1 高速アルマイド法

アルミニウムの陽極酸化も電気化学反応としてとらえると、ファラデーの法則に従い、生成する皮膜量は通じた電気量に比例する。従って単位面積当たりの電気量を単位時間当たりに多くすれば皮膜成長は速くなる。ところで、陽極酸化における電解電圧はその大半が酸化皮膜にかかる抵抗さらに具体的にはバリヤー層の抵抗に支配されている。従ってバリヤー層を出来るだけ薄くすれば大きな電流が容易に流しうる。このバリヤー層の厚さは電解液毎に電解電圧に比例しているから、できるかぎり電解電圧をあげないようにすることが必要である。一般に電流密度をあげると電解電圧は高くなり、発生熱量も多くなる、すると被処理材の形状などによっては攪拌による対流伝熱が不均一になって局部的に温度上昇が起り、ここに電流集中、いわゆる焼け(バーニング)などの欠陥を生じることになる。従って電流密度をあげるほど均一な攪拌が重要になってくる。

積極的に電解電圧を少しでもあげさせない方法は浴の比導電率($\mu\Omega/cm$)を高めること、すなわち一般的には浴の濃度を高めることであり、ほかには同じ目的で液温を高めることである。これらはいずれもバリヤー層の薄膜化として知られていることであるが、同時に生成皮膜もこれらの条件では溶解が増し、皮膜の生成効率は低下してしまう。以上の基本的条件を考慮して最近の高速アルマイド法を検討してみる。

3.1.1 パルス電解法¹⁾²⁾³⁾

本法は高電圧による電解と低電圧による電解をあるサイクルタイム(例えば100秒と30秒など)で繰り返すことを特徴としている。この場合、高電解電圧従って高電流密度である時間陽極酸化してこれを急激に低電解電圧に切りかえると、電流は一旦ほとんど停止し、ある時間経過後に徐々に電流が回復し、低電圧に応じた定常電流値に達する。

このことは電流の回復現象としてよく知られた事実であるが、この電位を低下させて電流が回復するときに、バリヤー層が変化し、低電位に応じた厚さになる。だから次のサイクルで高電流密度をうるために必要な電圧上昇は少なくてすむことになる。

さらに、バリヤー層と金属界面での熱の蓄積が低電位電解の間に解消され、温度上昇が少なくなって、バーニングの防止ができることがある。

本法に関する技術的特徴は上述のように推測されるが、この方法は硬質アルマイドを生成させる場合に連続電解では電解電圧の上昇が大きいため、その上昇を抑制するために断続電解を行なうことを報告した以前の技術⁴⁾と思想的には同じであると考える。

3.1.2 スプレー電解法⁵⁾⁶⁾⁷⁾

本法は陽極に接続した被処理物に対し、陰極に接続したノズルから電解液をスプレーし、同時に空気も混合して気泡含有電解液で陽極酸化することを特徴としている。この方法は液処理面へのスプレーが均一で適量であれば被処理材側の境膜伝熱抵抗は下げられ、冷却効果はきわめて大きくなり、だから高電流密度を維持しやすい。

スプレー方式であることの特徴を最大限に生かせて、同一処理槽内でサイクル的に脱脂液や水洗水をバルブ操作を行えば、多くの槽を並列的にならべて場所と空間と多量の薬品を使用する従来設備がきわめてコンパクト化できることになり、その経済的価値は高い。

本法に相当する技術はストリップやワイヤーの処理に古くから知られた方法⁷⁾であるが、被処理材と槽、槽と槽との空間を槽数そのものを無くするというアイデアで再開発されたことはまことに興味深い。

3.1.3 バッキ冷却電解法⁹⁾¹⁰⁾

本法は通常の陽極酸化処理槽において、極微細な気孔を有するセラミック質の多孔体を電解槽の底部に設置し、送風機により空気を吹き込み、微細な気泡を液中に発生させ懸濁した状態で電解を行なわせることを特徴とした方法である。この場合、微細な気泡は液中では方向性を持たないため、被処理物にさまざまな角度であたり、被処理物の表面の液置換がミクロ的に行なわれる。すなわち前記のスプレー法におけると同様に有効な冷却効果が期待できるものである。このように冷却が有効であると電流密度を高くとることができると、そのための電解電圧の上昇は液濃度を高めたり、あるいは液温をあげて比導電率をあげて防止するようにする。冷却が有効であるから少くとも被処理材表面温度と液の冲合温度との差は小さくなつて酸化皮膜の化学的溶解はそれほど大きくならないと思われる。しかし実際にはこの皮膜溶解に対しては何らかの抑制添加剤の使用が必要であろう。

この方法は従来の設備において陽極酸化がネックとなつて生産性があがらないような場合に比較的少ない追加資本

で効率よく生産性を高めることができる特徴である。

また微細な気泡による液攪拌は複雑な形状の被処理材に対するアルマイドのつきまわり性の向上にも有効と思われる。多孔質バッキン管の選択とその適正な使用法が技術のポイントとなる。

3.2 電着塗装法

複合皮膜化による防食性向上の効果により、建材の発展伸張とともに電着塗装法も大いに普及を続けたが、同塗装法は塗装の自動化、水系による連続化、運転の自動管理が容易であること、U.F.あるいはR.O.の適用により塗料効率が高められることなどがニーズに適合しているからである。

この電着塗装法も建材分野では単なる防食法から、1コート仕上げのカラー化による装飾性の付与で用途の拡大がなされている。

この電着塗装法における最近の傾向はカチオン電着の開発と交流電解法の開発である。前者はアルミニウムと鉄、あるいは亜鉛鋼板などの組合せ複合体の塗装に特に注目されている。これは被処理物からの溶出（イオン化）がないことによっている。しかし、現状ではカチオン型電着塗料はアミノ基を有する樹脂を有機酸で中和して水溶化したものが主流であり、塗料コストが相対的に高くなること、電着設備も耐酸性機材を必要とするためアニオニン型塗料用のそれよりも高価になること、その他いくつかの点で欠点があり、カチオン電着は当面複合体の塗装方向に限定されるであろう。アニオニン電着との比較を表2に示す。

表2 アニオニン電着とカチオン電着の比較¹¹⁾

	カチオン電着	アニオニン電着
電極反応	Cathode; $2H^+ + 2OH^- + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ↓ 2R-N ⁺ -H ↓ 2R-N ⁺ + H ₂ O (Soluble) (Insoluble)	Anode; $2H^+ + 2OH^- \rightarrow H_2O + O + 2H^+ + 2e^-$ ↓ R-COO ⁻ (Soluble) R-COOH (Insoluble)
利点	基材溶出がない（ステインが出ない） 耐アルカリ性が良好	原料樹脂が比較的安価で選択性がある。 (カチオン電着の欠点を実質的にカバーしている)
欠点	原料樹脂が高価で選択性少 い アノード電極材料が高価 比導電率が低い（高電圧電 源を必要） 黄変しやすい（トップコー トに使用不可） 焼付硬化がしくい 中和剤が酸性（耐酸設備を 要する） ガス発生量が多い	被塗物基材の溶出がある（ステ インがでる） 残留カルボキシル基のため耐酸 性が本質的に低い。

交流電着塗装の開発が報告¹²⁾¹³⁾されている。本法は水溶性の低いポリマーをバインダーとするタイプで、この種で問題となる分散安定性を向上させたものである。塗料の特徴はポリマーが高純度に製造されていることであり、これにより、浴中での解離度を安定化させて分散安定性を向上させたこと、電着時の塗膜の体積固有抵抗が高く、クローラン効率も高いのでつきまわり性と厚膜化が可能などである。特に後者の特性と交流電着の可能性については、非対称電極面（被処理材の面積を大きくする）による整流作用と電着塗膜の体積固有抵抗が大きいことが交流による電着を可能にしている基本である。本法に関する工業化の実績は未調査であるが、塗膜物性、U.F.の適性、電着塗料中の溶剤低減、2次電解着色後の交流による電着での色抜けがないことなど、アルミニウム建材には魅力的な処理技術であると思われる。

3.3 型材への木目模様着色法

製品の多様化において、カラー化の段階と同時に木目模様着色法に進展して一部工業化されるようになったが、その技術的詳細は明らかでない。公表された資料¹⁴⁾の範囲内からは、通常の前処理（脱脂、エッティング、中和）のあとで特殊な交流電解を行ない、その後の直流電解で不均一な皮膜生成が生じるようにすることが特徴のようである。

他方、同一の目的に対して具体的な研究成果の報告がなされているので今後の工業化の可能性を検討する。

3.3.1 バリヤー型皮膜電解法¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾

通常の前処理を行なってから、 $20g/lH_3BO_3 + 1g/lNaOH$ 溶液を用いて、40V 前後の交流電解を数分間行なう。通電直後は全面から微細な気泡が発生するがやがて全面にバリヤー層が形成されて気泡発生は、このバリヤー層の破壊されたところに集中するようになる。気泡が集中的に発生するようになると、上昇気泡による電解液の流速が増大し、バリヤー層の溶解が促進されて局部的に薄いバリヤー層となり、上昇気泡のあとが帶となって凹みを発生させる。この上昇気泡と凹みとの関係は液を攪拌したり、被処理材の置き方を変えて気泡の流れを変えると、その流れに沿って凹みが生じることで確認される。

この方法で生じたバリヤー層は電解波形から判断すると、陽極電流が極めて流れにくくなつことを示す波形の歪みがみられることから被処理材表面における電気抵抗皮膜の形成されたことを意味していることがわかる。

模様着色を行なうということは、このバリヤー層が存在する状態で自然発色法（例えばカルカラ法）を行うことで、この場合、凹部では薄いバリヤー層、平坦部では厚いバリヤー層が存在していて、電解の初期に前者（凹部）のバリヤー溶解が進み、凹部にのみ自然発色皮膜が形成される。その後平坦部の厚いバリヤー層も電解液に溶解されて自然発色皮膜が生成されはじめる。そして最終的には凹部は濃色で平坦部は淡色となって濃淡による模様が形成され

るという。

以上から本法の特徴はバリヤー層の形成にあり、そのバリヤー層形成をホウ酸系浴を用いて交流電解を行なうことがある。このことは特徴のあるバリヤー層の形成機構がポイントであるが、次のようにも解釈されよう。すなわち、ホウ酸の酸としての解離は極めて低い(25°C で $K_1=5.8\times 10^{-4}$, $K_2=1.7\times 10^{-5}$, $K_3=4.0\times 10^{-7}$)。従って交流電解で被処理材表面がカソード極になった場合に、水素イオンが濃縮すると H_3BO_3 として析出してくる。この析出物と本浴組成による電解生皮膜とが不安定なゲル状物質となってバリヤー層を形成すると考えると、このバリヤー層の絶縁破壊が容易であり、また上昇気泡によっても容易に凹部をつくることが考えられる。このことを確認するため佐藤らの実験をトレースし、自然発色前の表面を原子吸光で分析したら、明らかにBの検出が認められた。

先人の研究を勝手に解釈することは誠に恐縮であるが、本法を上述の如く解釈すると現象の理解が明解となる。

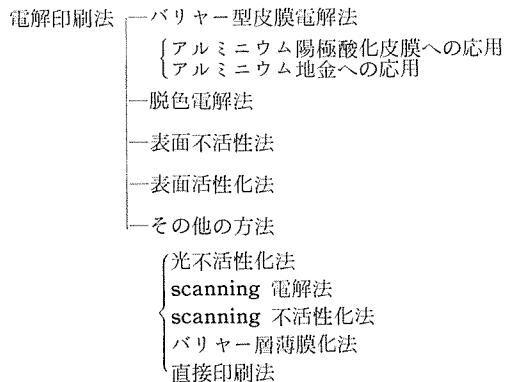
いずれにしろ、原理的に理解しやすい本法は今後の工業化も容易であろうし、今後の発展が期待出来るものである。

3.3.2 電解印刷法¹⁸⁾

佐藤らは前項の方法のほかにも、硫酸浴で陽極酸化処理した皮膜のバリヤー層を贋版式電解印刷法で局部的に厚くして、しかるのちこれを2次電解着色処理に供すると、バリヤー層が厚くなった部分には金属が析出しないので模様着色ができるなどを明瞭にしているなどいくつかの方法を提案している。これらの方法例を電解印刷法として、表3に示している。

これらのいくつかは被処理材形状に応じて最適方法が選ばれることになる。これらの処理法による商品開発も十分に可能性がある。

表3 電解印刷法による模様着色¹⁸⁾



3.3.3 化成処理法¹⁹⁾

金属塩一ふっ素化合物浴においてアルミニウムを浸漬処理すると表面に一種の化成皮膜が生成する。この場合に硝酸亜鉛または硝酸コバルトと硅ふっ化アンモニウムから成

る浴では実用化が可能な模様となる。この模様の形成には被処理材表面に析出してくれる金属が重要な役割を果すようであるが、そのメカニズムはなお解明される段階にある。得られる模様は灰白色と黒色の模様であり、生成した化成皮膜も耐食性が低いので、この皮膜を脱膜して陽極酸化と着色処理を施すことにより木目に近い感じの模様がえられるというものである。

3.4 化成皮膜処理法

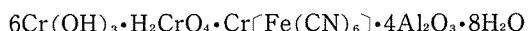
塗装下地適性、耐食性、着色などの特性のため化成皮膜処理法はアルミニウム表面処理の重要な分野を占めている。この処理技術の最近の傾向は低公害化、カラー化（着色皮膜の応用）アルミニウム一鉄複合体の塗装下地処理にある。しかし、問題となることは、生成皮膜の物性が十分に解明されないままに新しい商品のかたちで市場にでてくることである。勿論処理基準に関するノウハウは提示されるが、生成皮膜の性能判定基準は乏しい。そこでまず化成皮膜の物性から検討する。

3.4.1 化成皮膜の物性

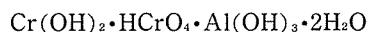
塗装下地処理として化成処理を行なう目的は2つある。その1はアルミニウムの臨界表面張力を低下させている汚れを除去し、塗料の表面張力以上に表面エネルギーを高めることである。その2は不均質で塗装後に塗膜と金属アルミニウム間に弱い境界層を形成する要因、たとえば表面の粗さ、浸透していく水に反応するものなどを除去することである。従って化成処理は塗料の濡れ性を向上させ、かつ均質で稠密なものでなければならない。

従来、アルミニウムの化成処理としてもっとも典型的であった、イエロークロメートは生成皮膜が非晶質のゲル状皮膜であり、顕微鏡的にも、高倍率($\times 8000$)のSEMで観察してもその結晶性は識別されていない²⁰⁾。しかしその成分は化学的、熱分析的にさらに赤外吸収スペクトロスコピーなどの測定により解明され、次のように示されるようになった²¹⁾。

促進型イエロークロメート



非促進型イエロークロメート



これらの皮膜は結晶水を持っているが同時に付着水もあると考えられ、これが化成処理後の乾燥段階でその水分付着量を変化させ、表面エネルギーを変動させる原因になっているものと思われる。またこの皮膜は水に溶出することができ、塗料種によっては（水媒系電着塗料など）塗装後の弱い境界層となることがある。しかし、イエロークロメート皮膜を単独で防食用に使用しうるのはこの水に溶解することによって軽度の腐食媒に対しては、 Cr^{+6} の酸化力で無害化したり、皮膜の欠陥部に対する自己回復作用となることも指摘されるべきである。

食品容器用下地処理としてはグリーンクロメートが一般

的であるが、これも皮膜の構造、成分、結晶性などの一部が判明している²²⁾状態から今一步の進展がない。しかし用途開発はこれが水不溶性であることから電着塗装、U.V.塗装の下地へと展開をみている。

このような状態であるから、最近の市販のノークロム型化成処理については殆んどその物性が判明されていないといつても過言でない。化成処理の新規開発はその物性調査から行なわれるべきである。

3.4.2 化成皮膜着色法

カラーテレビ用アンテナやガス器具部材がイエロークロメートで着色（と防食）がされたり、MBV 皮膜がそのままあるいは染色されてそのカラーが利用されていた例はあるが、ペーマイト皮膜の着色が工業的に検討されたようになったのは最近のことである。水とアルミニウムが反応してペーマイト型皮膜が生成される際に水質や使用アルミの材質によって着色皮膜が生成されることを経験的によく知られている。

この着色皮膜は原子吸光分析、オージェ電子スコピー、赤外分光法などで調査すると、着色の原因は水の中の Si, Fe, Ca などによる²³⁾ことがわかつてきた。分析例を表4に示す。

この現象を利用して、ペーマイト型皮膜生成浴に錯化剤と共に存する形で2価の鉄イオンを添加してペーマイト皮膜の生成と同時に黄色系の着色を行なう研究²⁴⁾が報告されている。この着色は鉄の水和酸化物がペーマイト皮膜に沈着することによって生じるもので、紫外線に対する堅牢度が高く、高温加熱によっても脱色しないとしている。

今後、この種のカラーペーマイトと塗膜との複合皮膜が耐食性、耐候性で十分な評価を得れば、カラーアルマイト一辺倒の建材分野にも新しい用途開発がなされるものと期待できる。

水とアルミニウムの反応に関する着色皮膜の生成原因が解明すれば、特に黒色皮膜に関して、安定な再現性と皮膜性能がわかれば、太陽熱コレクター用表面処理としての応用も考えられる。

3.4.3 アルミニウムと鉄の複合体の表面処理²⁵⁾²⁶⁾

自動車軽量化に関する開発が進むにつれ、アルミニウムと鉄あるいは亜鉛鋼板との多成分金属複合体の同時化成処理法が検討されるようになってきた、この現状をみてみる。

防食と美装を目的とした鉄の塗装はその下地処理にリン酸亜鉛系化成処理が自動車工業界では主流を占めているが、この業界ではライン化された電着塗装が確立されていて、この操業を妨げることなく、アルミニウムと鉄の複合材料の処理がなされることが必須条件となっている。

ところでアルミニウムは通常その面粗度が明らかに鋼板のそれよりも小さく、しかも電気伝導度は鋼板よりも大きい。従ってアルミニウムと鉄の複合体をそのまま電着塗装を行うと、電着塗膜はその塗膜量と仕上りの滑めらかさにおいて明らかに差が生じてしまう。そこで化成処理の目的は、単に塗料密着性の向上、耐食性の向上のみならず、両者の面粗度の差異を小さくすること、化成処理によって両者間の表面の電気伝導度の差ができるかぎり小さくすることになってくる。

ところで鉄系用のリン酸亜鉛系化成処理剤はその皮膜生

表4 アルミニウムの煮沸水処理と着色皮膜²³⁾

煮沸処理条件	色差計の色調			外観色調	皮膜の成分元素(原子吸光法)						
	L	a	b		Si	Fe	Mg	Ca	Cu	Na	Cr
脱イオン水 1Hr ($50 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上)	38.5	-4.4	+1.7	無色	2.6	2.5	<0.1	0.5	—	<1	<0.1
水道水 1Hr (堺市上水道)	15.2	-5.1	+4.6	暗褐色	21.7	12.2	0.5	1.1	—	<1	<0.1
同上 1Hr (老化水-1)	18.7	-4.7	+4.1	褐色	9.2	8.7	0.4	0.9	—	<1	<0.1
同上 1Hr (老化水-2)	24.5	-4.7	+3.4	淡褐色	/	/	/	/	/	/	/
同上 1Hr (老化水-3)	32.0	-4.7	+3.4	無色	3.4	3.1	<0.1	0.7	—	<1	<0.1
水道水+アルミン酸ソーダ PH 10.5~11.5, 1Hr	41.0	-5.0	+1.3	無色	2.6	3.1	<0.1	0.5	—	<1	<0.1

注 1) アルミニウム材質 : A1100-H24

2) 老化水-1, -2, -3 はいずれも同一水道水浴を、繰り返し煮沸処理して老化させたもの、老化の程度は 3>2>1 である。

成促進剤に通常亜硝酸塩または同時に硝酸イオンが添加されているが、この種の浴に対してアルミニウムの反応性はきわめて小さい、すなわちアルミニウム上に皮膜の生成は少なく、前記の目的が達成しえないことになる。

そこで、アルミニウムに対する反応性を高めるためにふつ素イオンの添加が推奨されている。この結果、明らかにアルミニウムに対する皮膜生成は促進されるが、ここで問題となることは、アルミニウムが処理液中に溶出してくることにより、今度は鉄に対する化成が抑制されることである。この問題の解決がこの種の複合材の同時処理に対するポイントとなるが、具体的対策としては溶出してきた Al^{+3} を不溶性塩の沈殿物を形成させて溶液の系外に除去することしかない。現状では Na^+ 共存下で Cryolite (Na_3AlF_6) の生成、あるいは K^+, Na^+ 共存下で Elpasolite (K_2NaAlF_6) の生成が有効である。前者の場合にはなお溶存アルミニウムイオンが 25~50 ppm 残留し、鉄のリン酸亜鉛皮膜の生成を抑制するが、後者の場合には 5 ppm 以下となってほとんど抑制作用はないようである。

このような場合にアルミニウム上に生成する皮膜は板状結晶 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{AlPO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) かあるいは液中に Ca^{+2} が存在していると、針状結晶 ($\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{AlPO}_4$) であることが EPMA などで確認され、SEM でその結晶形が区別されている。これらの結晶のどちらが面粗度の改良や電導度の統一あるいは塗料密着性に寄与するかが当面の課題である。

なお、 F^- の添加は従来の設備（槽、配管、ポンプなど）の耐食性に問題を生じること、および上述からもわかるように沈殿物がより多く生成されることなど、今後に解決すべき問題は残している。ただ、 F^- の添加はアルミニウムの化成処理（クロメート処理）に従来からよく用いられており、浴中の遊離イオンの濃度管理などは容易（Si 電極面のエッティング）であるからトータルの技術開発は近い将来に可能であろう。

3.4.4 低公害型化成処理

クロメート処理におけるノーシアン化、ノーリンス化から、ノークロム化まで最近の化成処理については既に概説したが²⁷⁾、米国においてはノークロム化が着々と進められているようであるが、わが国ではなお遅々として進まない。この理由は前項で述べたように化成処理の物性がわからぬことによる。実際、測定しようとする生成皮膜がゲル状非晶質で解析が困難である。しかしながら、ある種のもの（例えば樹脂型化成皮膜）は水溶性塗料に類似した取り扱い易さにより、軽度の腐食環境に対する防食処理として使用されるようになった。この場合には塗料と同じように十分に乾燥固化させて使用する。

4. 新機能開発のための新しい表面処理

特に陽極酸化皮膜の利用は将来の防食、表面硬化、装飾

などの応用分野から、表面物性のコントロールによる新機能の開発で新しい市場開拓が進められている。その代表的ないくつかを取りあげてみる。

4.1 陽極酸化皮膜の用途

陽極酸化皮膜の用途例を表 5²⁸⁾ に示す。

表 5 アノード酸化 Al_2O_3 皮膜の用途²⁸⁾

表面処理	……アルマイドサッシ、浅田法、自然発色、細孔電解パルス化成など
誘電体	……電解コンデンサー、固体コンデンサー、薄膜コンデンサー
IC 基板	
光 物 性	……EL, PL, 光起電力効果、光導電効果
記憶素子	……磁性皮膜、アモルファス光メモリー
整流作用	……Proton 電導、p-i-n 接合、ガス説
トンネル効果	……負性抵抗素子、メタルベーストランジスター
そ の 他	……アルミナ被覆電線、クロミズム、触媒作用

昨年夏の軽金属学会シンポジウムで馬場は近い将来の夢を含めて次のように報告²⁹⁾した。

多孔質皮膜の孔を利用した“機能アルマイド”とよばれる一連の応用開発が進められている。例えば触媒能をもつ貴金属を電析または熱分解法により析出させ、これを排気ガスなどに含まれる CO , NO_x , NH_3 などを無害化することが試みられている。触媒金属としては Pt, Pd, Ni, Fe, Co, などが試みられている。

この種のポーラス皮膜の孔の中に目的物質を封入して独特の性能を発揮させるべく開発中の一群は次のようなものである。

- | | |
|---------------------------------|-------------------|
| (1) 潤滑剤（例えば MoS_2 ） | 潤滑アルマイド |
| (2) 強磁性体（例えば Fe, Co, Ni） | 磁性アルマイド
メモリー素子 |
| (3) 強誘電体（例えば PdTiO_3 ） | 圧電板 |
| (4) 光電導体（例えば CdS ） | 感光板 |
| (5) 液晶など | デスプレイ、温度検知器 |
| (6) 螢、リン光体 | 電解発光、光発光パネル |

また多孔質な陽極酸化膜だけでも適当な方法で単離して、これを膜として使用すれば、次のような応用分野を考えられる。

- (i) ウルトラフィルター
濾過用膜としてバクテリヤなどをこし分ける。
- (ii) イオン選択性透過膜
特別のイオンに対し選択性がある。
- (iii) アイソトープ分離膜
この膜で同位体の分離が考えられている。
- (iv) 燃料電池などの隔膜
 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような膜ができれば燃料電池用の O^{2-} 透過性隔膜が作れるかもしれない。

(vi) 回折格子の代用

多数の平行に並んで規則正しい孔の構造はその回折格子として利用できるかも知れない。

以上にみたように機能アルマイドに関する一群の用途開発はまことに前途洋々たるものを感じる。その代表的なものについて次に示す。

4.1.1 IC 基板³⁰⁾

IC 基板に陽極酸化したアルミニウムが選択された理由は次のとおりである。

印刷配線板に搭載されている IC などの集積回路は電気信号の高速化に対応してスイッチングタイムが速くなっている。それだけ消費電力が増大し、集積回路に発生する熱量が大きくなる。また情報の処理能力を増大するため電気信号が高周波化された場合、従来集積回路で問題となっていた発熱の問題が印刷配線板そのものの発熱となる。従って耐熱性でかつ熱伝導性の良い材料がます要求されている。次にそれらの特性を有する金属板上に電気絶縁性のよい皮膜を形成させるのに陽極酸化法が選ばれたのは、各種の酸化皮膜生成法のなかで、回路の特性インピーダンスやシールド層を通しての線間ロウ話を小さくする関係で比較的厚い(>20μ) 酸化皮膜を得る必要があるからである。

金属心陽極酸化被覆印刷配線板の問題点は陽極酸化皮膜の高湿度下における整流性、順方向での電気抵抗の低下と絶縁破壊であるが、それらの機構が皮膜のバルクの構造(微細孔)と空気中から供給される水分との相互作用、すなわち高湿度下において皮膜の微細孔に凝縮した水分は、そこに残存している電解質などの不純物により、より容易に解離し、プロトンが皮膜中の微細孔、ミクロな欠陥を通して負に印加されたアルミニウム基板側に移動し、酸化皮膜との界面で水素ガスを発生し、それにより絶縁破壊を起こすと解明された。これから陽極酸化皮膜の順方向での絶縁破壊を防止するには沸騰水処理で皮膜の整流性を減少させたり、加圧水蒸気封孔で絶縁耐圧を向上させることである。陽極酸化アルミニウムの表面が平滑であることも蒸着による回路部の剥離などの断線事故防止に期待されたことであった。

4.1.2 記憶素子

コンピューターなどに、記憶素子として磁性体が広く使われているが、この磁性体に要求される特性は、(1) 初透磁率が高いこと、(2) 保磁力、異方性磁界があまり大きくないこと、(3) 角形比が高く、なるべく 1 に近いことなどである。

磁性膜を得るために川合³¹⁾は硫酸アルマイド皮膜の孔に、Ni, Co, Fe, Mn あるいはその合金磁性体を 2 次電解法で析出させ、ヒステリシスループ、保磁力、析出状態などについて調べ磁区が微細孔に分離された条件下での特性を次のように検出している。

(1) 磁気異方性は表面に垂直方向にとる場合が多いが、

水平方向にも、また同時に両方向の異方性をも示すことも可能である。

- (2) 角形比は 100% を示すものも少なくなく、一般的に良好な値を示した。
- (8) 保磁力は広い範囲にわたって得られるが、ほぼ 500 ~2000 Oe の間にあり、一般的に高い値を示した。
- (4) 残留磁化の大きさは 0.025 (emμ) にも達したが、メッキなどの磁性材に比較して低い値にとどまっている。しかし、微細孔の底部に近い部分の残留磁未密度は 2000 G 以上に達した。
- (5) 微細孔の間隔はおよそ数 100Å にあって、硫酸皮膜の場合には 7×10^5 個/in という値を示す。従って高密度の磁性薄膜を示すものと考えられる。
- (6) この微細孔に磁性金属が充填されており、一様な磁区構造を呈していることが認められた。
- (7) 陽極酸化皮膜は耐摩耗性に優れており、表面が物理的に損傷されることはない。
- (8) 陽極処理皮膜はアルミニウムベースが電気化学的に変成されたものであるから、塗膜やメッキのように密着性に關係する問題は少ない。

これらの特性をいかして磁気メモリーとして定期、クレジットカード、電算機ドラムなどが考えられているようである。

4.1.3 光 物 性

絶縁性のアノード皮膜を生成するバルブ金属としてのアルミニウムは、バルブ金属としての特有の性質をほとんど示すが、とりわけルミネッセンス(面発光)すなわち電解発光(EL)と光発光(PL)、電解によるアノード皮膜の発色、および電解絶縁破壊($\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -電解質電極サンドイッチによる絶縁破壊)は極めて重要な性質であるが、これら 3 つの現象には相互に関連があることが報告され³²⁾、このうち、田島は EL に関して次のように分類した³²⁾。

- (1) 皮膜内に封入されたカルボキシル基の高電解による励起による電解発光。
ショウ酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸などの脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸で化成した皮膜のバリヤー層部分(高電解部分)で発生する。発光の強弱は酸の溶解度とカルボキシル基の量、疎水基の有無に關係し、ショウ酸皮膜が最も強く発光し、高級脂肪酸になるほど弱くなる。低温、大電流密度程、カルボキシル基の皮膜へのとりこみが多くなり、かつ高電解を発生するので、EL は強くなる。発光スペクトルは 430~450 nm にピークを持ち、280~620 nm に分布する。この種の皮膜は UV 照射により PL を示す。発光スペクトルも同じである。

芳香族カルボン酸(安息香酸、スルホサリチル酸)で化成した皮膜は EL も PL も示さない。疎水性フェニル基をもつ芳香族カルボン酸は皮膜中にとりこまれない。

(2) Mn, Eu などの賦活剤 activator を含む Al のバリヤー皮膜形成型の電解液（高電界生成型電解液）例えばホウ酸アンモニウム液中での発光。

UV 照射により PL を示さない。

(3) 酸化皮膜の 'flaw' 部分での pre-breakdown (scintillation) による発光。

これも高電界生成型 (barrier 皮膜生成型) の電解液でみられ、dc よりも ac 電解の方が強く全面が白色に発光する。UV 照射による PL はみられない、「にせ」の EL である。電解研磨特に最もキレな一面を与えるとされる $\text{HClO}_4\text{-MeOH}$ 系で研磨した後、アノード酸化すると、'flaw free' の皮膜ができるが、この電解中は EL はみられない。これに反しショウ酸皮膜では、'flaw free' でも発光する。

以上の EL に関する現象解析と電解発色における低級脂肪族カルボン酸皮膜の化成中の発光から、より高電圧下でのカルボキシル基の分解、環化あるいはタール化して発色し、EL が消滅する現象の関連性などが報告された。

4.2 種々の表面被覆法

食生活の変化に応じてホットプレートが静かなブームをよんでいる。これはアルミニウム基材に溶射を施し、その

上に PTFE (ふっ素樹脂) 加工を行なったもので、調理において、(1)くっつかない、(2)腐食しない、(3)キズがつかないことが認められたからである。

PTFE は非粘着性、耐食性、耐熱性などにおいて格段にすぐれているが、表面エネルギーが低くアルミニウム基材への塗装は困難なものである。そこで基材表面を粗面化 (電解エッティング、ブラスト処理) して物理的な凹凸をつくりアンカー効果で塗装することが開発された。この基本工程による塗装は保温ジャー、炊飯ジャーでは成功した。

しかしホットプレートでは調理金具で塗膜にキズをつけてしまうので十分ではなかった。この対策として開発されたのが、いわゆるハードコート法であり、サンドブラスト後に溶射で硬い下地をつくり、それから PTFE 塗装をしたものである。

この溶射による被覆層は耐熱、耐食、耐摩耗などの性能と同時に、基材に強固に付着して適当にあらく、その粒子間に樹脂が入り込んで塗膜付着性を向上させるという機能を持たせることを目的としている。溶射材料としては、鉄系のものはさびやフクレが生じやすいので適さず、Ni-Cr、あるいは Ni-Cr-Al 系のものが一部使用されているが、最近はセラミックになりつつある。このセラミックを溶射する場合にはプラズマ溶射法が採用される。

表 6 溶射法の比較³³⁾

	ワイヤー溶射法	自溶性合金溶射法	プラズマ溶射法
熱源	酸素、アセチレン炎 酸素、プロパン炎	酸素、アセチレン炎 酸素、水素炎	プラズマ炎 (使用ガス; N ₂ , H ₂ , Ar, Ar/He)
溶射材料	高炭素鋼、ステンレス鋼、非鉄、その他線引き可能な材料	Ni 基合金、Co 基合金、Ni 基 WC 系合金、 自溶性合金は Si, B をおのおの 1 ~ 5 % を含む	金属、合金、アルミナ、ジルコニアなど金属酸化物、WC, CrC など金属炭化物、サーメットなど複合材料
溶射後の熱処理	不要	溶射皮膜の再溶融 (フェーシング)，母材が特殊鋼の場合後熱処理が必要	不要
溶射による母材の変形	なし	フェーシング中または冷却時に若干ひずみが発生する。	なし
溶射厚み (通常適宜範囲)	0.5~5.0 mm	0.5~2.0 mm	0.05~0.5 mm
母材質の適否	非鉄系、鉄系材の機械部品なら何でも可	アルミ、銅合金のような低融点の材料、窒化鋼、多孔質材料には適用不可	非鉄系、鉄系の材料のほか、セラミックスやグラファイトにも適用可能
母材との密着性 (kg/cm ²)	良、200~300 ボンドコート必要	優、3500~4000 ボンドコート不要	良、100~600 材料・用途でボンドコート適用
気孔率	大 10~20% の気孔がある。	なし、フェーシングにより気孔はなくなる。	小、0.5~8.0% 材料や溶射条件によりかなり差がある。
機械部品への適用のポイント	・溶射による変形がないので補修に適している。 ・厚肉溶射や大型機械部品にも適用可。 ・衝撃・重荷重は避ける。 ・腐食性の強い液中や雰囲気中は要注意。 ・シール材塗布可。	・耐摩耗性、耐食性を強く要求されるところに用いる。 ・若干の変形が出ることを考慮する。新製品製作に適している。 ・母材の材質や形状に注意を要する。 ・厚盛りや大型機械部品は避ける。	・難溶融材料や超硬材料の薄い高級皮膜をつくるのに適している。 ・衝撃や重荷重は避ける。 ・溶射条件により皮膜の性質が大きく変ることに注意。

このプラズマ溶射法は、高度に電離していて、しかも全体としては電気的中性の状態にある超高温ガスすなわちプラズマを細かいノズルから噴出させて形成したプラズマジェットに粉末状の溶射材を吹き込んで溶融させつつ飛行させて基材表面に付着させる方法である。この方法は従来の燃焼炎では得られない多くの特徴、特に超高温、高速度のため溶射材料の選択範囲が広がり極めて実用性にすぐれている。表6³³⁾に溶射法の比較を示す。

ところで上述のプラズマ溶射は新しい機能を付加するための表面被覆法の分類（表7³⁴⁾）では気相めっきとして位置づけされている。気相めっきは表7に示されるように、真空蒸着、スペッタリング、イオンプレーティングなどを主にする物理蒸着（PVD; Physical Vapor Deposition）と化学蒸着（CVD; Chemical Vapor Deposition）さらにプラズマ溶射などが含まれる。これらの被覆法による加工品は既にわれわれの目につくところに出はじめている。特にアルミニウムを基材とするものでは装飾品から電子工業のプリント基板まで非常に広範囲におよんでいる。このように開発は他の分野でのものであってもその技術を移行させることによって従来にない機能を付加させることができ、いくつかの用途分野で可能になりつつある。気相めっきは半導体製造技術の中で培われ大きく成長してきた、そして表面硬化法としても、また耐摩耗、耐熱に対しても、更には耐食、装飾性といった特性についてわれわれによびかけ

表7 種々のめっき法³⁴⁾

	電場	真空度
湿式(液相)めっき 電解めっき	あり	常圧
無電解めっき	なし	常圧
乾式(気相)めっき 化学蒸着 開管式	なし	常～減圧
(CVD) 閉管式(化学輸送)	なし	常～減圧
プラズマ溶射		
物理蒸着 真空蒸着	なし	真空
スペッタリング	あり	真空～減圧
イオンプレーティング	あり	真空～減圧
活性化反応蒸着	あり	真空～減圧

ているように思われる。表8³⁵⁾に各種の表面被覆法の比較を示す。

5. 表面処理と表面測定法の関係

被処理材の表面はどうなっているか、何故そうなったか、ということを知らなければ本来表面処理はできない。また表面処理を行なって表面がどうなったか、その物性は目的に適合しているかということを測定しなければ表面処理の結果の判定はできない。すなわち表面物性に関する正確な情報がなければ既存技術に対しても、新しい処理技術に対しても改良、開発は進められない。このため表面処理と表面測定法とは一体化していかなければならない。幸いにも、

表8 各種の表面被覆法の比較³⁵⁾

被覆法	被覆物質	基板材料	基板形状	蒸着速度 (mm/h)	密着度
電気めっき	耐熱金属を除いた純金属とそれらの合金の一部	めっき液に侵されない導体又は導電性被覆された不良導体	複雑な形状が可能、但し鏡い端部や深い穴は均一性悪い	0.001～0.25	比較的良好
CVD (化学蒸着)	耐熱性金属とその炭化物、窒化物、ケイ化物、ホウ化物、酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物	蒸着温度(500～2000°C)、と蒸着物質の化学腐食に耐える金属、または非金属	複雑な形状でも比較的均一な被覆可能	0.01～2.0	比較的良好
真空蒸着	すべての純金属、多くの合金、多くの化合物(反応蒸着による)	ガスの出ないすべての表面；金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、紙	均一な被覆には回転が必要、複雑な形状のものはガス散乱法で可能	0.015～4.5	基板の加熱により比較的良好 基板のスペッタリングで良好な密着
スペッタリング	すべての金属と非金属	ガスの出ないすべての表面；金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、紙	広い面積にわたって均一度すぐれる、複雑な形状でも均一性良好、但し深い凹面は均一性悪い	0.00025～0.25 (高速スペッタで1mm/h)	一般に良好 基板のスペッタクリーニングですぐれた密着度
イオンプレーティング	純金属に最も効果的、いくつかの合金にも可能、反応性イオンプレーティングで酸化物、炭化物、窒化物なども可能	導体には容易、但し不良導体にも可能、基板はイオン衝撃による加熱に耐えることが必要	複雑な形状でも可能、但し均一な被覆は困難	0.005～1.5	すぐれる
活性化反応蒸着	すべての金属の炭化物、窒化物、酸化物、ケイ化物、ホウ化物、硫化物、セレン化物、テルル化物	金属、ガラス、セラミックス、蒸着温度は100～1000°C	均一な被覆は回転が必要	0.015～4.5	真空蒸着と同じ

ここ数年来機器分析法、例えばEPMA, SEM, IMA, AES, NMR等々の開発、普及が進みこれらの機器分析による情報は表面処理に大いに貢献してきた。例えば、Cote³⁶⁾はX線マイクロアナライザーを用いてマトリックスの合金成分が陽極酸化処理によって皮膜中に残留するのかあるいは電解液に溶出してしまったのかを、種々の合金で調査した。このような研究手段はその後の陽極酸化処理の研究に大いに利用されるようになった。また阿部ら³⁷⁾は接着に対する金属表面層の影響を検討するさいに幾つかの表面測定法の組合せ利用を試みている。すなわち表面が有機物汚染か無機物汚染かをAESで知り、その汚染層がどれほどの厚さかをエリプソメトリーで測定し、汚染層がどのような構造を持っているのかについては、多種反射赤外吸収スペクトロスコピーあるいは表面から深さ方向へ表面を削りながら成分分析が可能なIMAを利用している。

このように表面測定法は1つだけの方法でなく、幾つかの方法を組合せて、はじめて目的にあった正確な情報が得られる場合が多いものである。

それでは表面処理の研究において必要とする情報はどのような測定手段を組み合わせるべきかについては村川³⁸⁾が表9に、また金属材料の研究において活用すべき方法の組み合せとしては佐藤³⁹⁾が表10にその指針を示している。

表9 表面測定法の分類³⁸⁾

物理量の測定	表面の形状	電子顕微鏡、表面アラサ計、光学顕微鏡など
	膜 厚	エリプソメーターなど
化学量の測定	表面の物性	接触角、摩擦係数、表面電位の測定など
	成分 分析	オージェ電子スペクトロスコピー、X線マイクロアナライザー、イオンマイクロアナライザーなど
構造 解析	状態 分析	ESCA、反射型赤外吸収スペクトロスコピーなど
	構造 解析	低速電子線回折、電場イオン顕微鏡など

新しい表面測定法で得られた情報を総括し、その成果を解析すれば、そこにいくつかの新技術開発に対する示唆が含まれていることは明らかである。これは別の機会に是非ともトライしてみたいことである。

6. まとめにかえて

アルミニウムの表面処理はアルマイトに代表される。しかしそれも単なる防食、表面硬化あるいは装飾といった従来の範囲から、カラー化という段階を経て機能アルマイト

表10 表面分析の諸方法とその適用性³⁹⁾

解析手法 表面情報の対象	X線分析		電子分析		質量分析		赤紫外分光		その他		
	X線マイクロアナリシス	X線回折	けい光X線	オージェ電子	X線光電子	イオンマイクロアナリシス	赤外分光	紫外分光	発光分光	電子回折	走査電顕
a凝固偏析	◎	△		○		○			○		△
b結晶粒界偏析	△			○		○					△
cブリスター	△			○		○					△
d析出物、介在物	◎	△	○	△	△	△	△		△		△
e摩擦面、潤滑	○	△	○	△	△	△	○	△			△
f表面汚れ、付着物	△	△		△	△	△	△		△	△	△
gめっき、化成処理	◎	△	◎	○	△	△	△	○	△	△	△
h塗装皮膜	△		○		△		◎	○	△		△
i溶接部の割れ	○			○		△			△		△
jさび、酸化	○	△	△	△	△	△	○		△		△

注) ◎, ○, △の評価は厳密なものではなく、可能であることを示す、例外も多い。

◎; 定量, ○; 半定量, △; 定性。

へと発展している。しかしながら現実には(1)本来、社会的ニーズが高まった時期に確立されるべきであった技術が、なお改良すべき問題を残しているもの、(2)既存技術がよりファインな技術に脱皮しようとしているもの、(3)他産業から技術移行されてアルミニウム表面処理の分野に根をおろそうとしているもの、等々が渾然となっている。

他方、社会のニーズはより厳しく省エネルギー、省資源、公害防止および新機能の開発を求めている。

この様な現状を打破するには新しい測定法を活用し、より精度の高い情報から研究のシードを見つけだすことが急務であろう。しかしそのためには測定技術として高価な分析装置一資本がいる。それがなければ前に進めないというのが現状の問題である、と考え易いのだがはたしてどうであろうか。小坂の提案⁴⁰⁾から次の短文が浮んだ。

めっき業界では公害対策に追いまくられる時期があった。やっと排水処理技術が完成したと思ったら、今までのめっき製品の多くの市場がプラスチックスに置き換えられてしまっていた。めっき業界はこれからどうするかという大問題がひかえていた。そこでめっきの機能を見直せという訳でいろいろ調査をしたら「めっきの上には細菌の繁殖が少ない」というシードがあった。これを武器にすれば電気冷蔵庫の把手や内部部品をプラスチックスからめっき製品に取り返せるのではないか。

すなわちアイデアの問題であり、現実の現象を如何に見落さずに見つめるかという日頃の研究者の姿勢の問題である。

文 献

- 1) 横山一男: 日本特許 735119.
- 2) 横山一男: アルミニウム研究会誌, No. 5 (1976), 21.
- 3) 横山一男: 金属表面技術, 28 (1977), 314.
- 4) 石禾和夫, 古市昭夫, 高村和彦: 理化学研究報告 38 (1962), 635.
- 5) 特公昭 49-8772.
- 6) 特公昭 47-40614.
- 7) 富永良一: アルミニウム研究会誌, No. 5 (1976). 10.
- 8) B.P. 608557.
- 9) 佐藤充弘: Al-ある, 9月号 (1975), 54.

- 10) 佐藤充弘, 伊藤義夫: アルトピア, 11月号 (1976), 15.
- 11) H. Verdino: J.O.C.C.A., 59 (1975), 81.
- 12) 牧浦一司: Al-ある, 9月号 (1976), 44.
- 13) 砂盛 敬, 小花幸生, 佐藤弘三: アルトピア, 9月号 (1977), 21.
- 14) 柴田喜三: Al-ある, 4月号 (1976), 13.
- 15) 佐藤敏彦, 吉池富士夫: アルトピア, 4月号 (1976), 9.
- 16) 佐藤敏彦: 金属表面技術協会, 第52回学術講演大会要旨集.
- 17) 吉池富士夫, 小野幸子, 佐藤敏彦: 金属表面技術協会, 第53回学術講演大会要旨集.
- 18) 大崎昇一, 小野幸子, 佐藤敏彦: 同上.
- 19) 柴田喜三, 大塚一郎, 穴田敬一, 山辺成雄, 村山 宏: 金属表面技術協会, 第54回学術講演大会要旨集.
- 20) C.Ries: Aluminium, 51 (1975), 472.
- 21) Newhard Jr., J.Nelson: Metal Finishing, No. 7 (1972), 49, ibid., No. 8 (1972), 66.
- 22) 一柳昭成: 本誌, 14, No. 2 (1973), 7.
- 23) 阿部 隆, 相沢浩司, 内山利光, 磯山永三: 軽金属, 24 (1974). 254.
- 24) 阿部 隆, 内山利光, 長谷川 実, 松本裕志: 金属表面技術協会, 第51回学術講演大会要旨集.
- 25) SAE Report, 740079, (Automotive Engineering Congress, Detroit. Mich., Feb.. 1974).
- 26) ibid., 740099.
- 27) 一柳昭成, 鈴木敏夫, 前田利徳: 本誌 16-3 (1975), 131.
- 28) 水木一成: アルミニウム表面処理研究調査報告, No. 99 (1975), 13.
- 29) 馬場宣良: 軽金属学会第9回シンポジウム要旨集, (1976).
- 30) 中村孔三郎, 田中啓順: 金属表面技術, 24-1 (1973), 2.
- 31) 川合 懿, 石黒郁夫: 金属化学, 11-4 (1974), 81.
- 32) 田島 栄: 軽金属学会第53回秋期大会講演要旨集, (1977).
- 33) 中平 宏, 中平 晃: 金属材料, 17-8 (1977), 37.
- 34) 高横武彦, 伊藤秀章: 同上 16-12 (1976), 10.
- 35) 河野 昌: 同上, 16-12 (1976), 38.
- 36) J.Cote et al: Plating, 56 (1969), 386, ibid., 56 (1969), 486.
- 37) 阿部 隆, 内山利光, 磯山永三, 田端康三, 村川享男: 金属表面技術, 25 (1974), 386.
- 38) 村川享男: ibid, 27 (1976), 2.
- 39) 佐藤敏彦: 金属材料, 17-9 (1977), 13.
- 40) 金属表面技術, 26 (1975), 534.

X線によるアルミニウム帶板の強度連続測定方法について

広 沢 栄 一
土 田 信

住友軽金属工業株式会社

X線によるアルミニウム帯板の強度連続測定方法について

廣沢 栄一* 土田 信**

Continuous Measurement by X-ray Diffraction Method on the Mechanical Properties of Aluminium Alloy Strips

by Eiichi Hirosawa and Shin Tsuchida

1. はじめに

調質された金属帯板の強度をその全長に渡り連続的にかつ非破壊的に測定することは、圧延機あるいは連続焼鈍炉のような生産設備の操業管理または製品の品質確保のうえで望ましいことである。

この目的のために、これまでにも種々の強度（硬度）測定方法が考案されている。例えば放射線源を用いた β 線後方散乱法¹⁾、残留磁気や透過磁気など材料の電磁気特性を利用した方法²⁻⁴⁾である。これらはいずれも測定対象を鉄鋼板として開発されたものであるが、前者は精度上の難点があると言われ、また後者は物理的性質の異なるアルミニウム板には適用が難しい。

いっぽう、冷間加工で導入される第二種の結晶格子ひずみをX線によって測定し材料の調質を判定しようとする試み⁵⁾は、X線回折学の分野で理論的にも解析されている回折線積分幅の変化を利用したものであるが、この方法は測定対象に鉄、非鉄を問わないのが利点である。

そこで、本報では移動するアルミニウム板の加工または軟化状態をX線回折線の幅広がりによって連続的に測定する場合の基礎となる実験結果を報告するとともに、実験室的に試作したX線連続硬度（強度）測定装置の概要を紹介することにする。

2. X線による材料強度の測定法

X線による金属の加工または軟化状態は、特性X線を入

射して得られる回折線の幅広がり、あるいは加工、再結晶による結晶方位集積度の変化として測定される。図1は純アルミニウム板について得られるX線回折線プロファイルの一例で、入射される特性X線の波長の異なる $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線による二つのピークが記録されている。ピークの幅は第二種格子ひずみ、結晶粒度、積層欠陥、転位、熱振動など試料の物理状態のほかに、測定装置の幾何学的諸原因によつても変化するので⁶⁾、測定条件を一定にすることは基本的に重要である。

図1に示すような回折線プロファイルから材料の調質を判定するには、その積分幅あるいは半価幅($W_{1/2}$)を測定するのが適当であり、厳密な解析方法も提示されているが⁷⁻⁸⁾、ここでは格子ひずみの絶対量を求める必要はないので、実

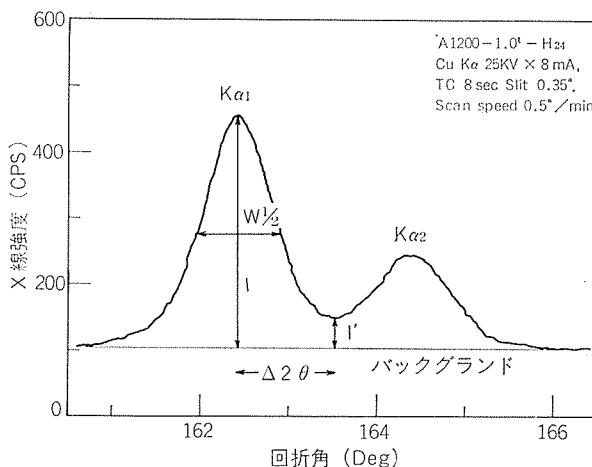


図1 Al200合金板半硬材の(333, 511)面による回折X線プロファイル

*技術研究所主任研究員、現在システム部部長

**技術研究所

用的見地から簡便的に $K_{\alpha 1}$ ピーク強度 (I) と二つのピーク間にある鞍部値 (I') の比を指標とすることができる⁵⁾。すなわち試料に導入された（または残留する）格子ひずみが大きいとき、ピークの幅は拡大するが、 $K_{\alpha 1}$ ピークと $K_{\alpha 2}$ ピークが現れる回折角の変化が小さいので、ピーク幅の増大につれて強度比 I'/I も上昇する。

図2は調質の異なる工業用純アルミニウム板 (A1200, 0.8 mm 厚) について得られたX線強度比 (I'/I) と引張強さ (σ_B) の関係を示したものである。図から推定されるように、圧延調質材 (H_{1n} 系) においては冷間圧延率50%以上、軟化調質材 (H_{2n} 系) では再結晶が起る領域においては、格子ひずみの変化が少ないために強度比 (I'/I) の変化が小さく指標として用いることは困難である。このような場合には後述のようにピーク強度 (I) の変化による結晶方位集積度の測定が有効である。

このように、試料から回折されるX線強度を二点以上の回折角度において測定すれば試料の機械的強度を知ることができますので、適当に配設された二組以上のX線検出装置で同時測定することにより走行する金属板の全長に渡って材料強度あるいは硬度の変化を探知できる。この場合、測定すべき回折X線の強度を I および I' とするのが最も簡単であるが、三点以上の測定値からピークプロファイルを近似計算し半価幅を求めることは測定精度向上のために理想的である。

3. 実験方法

実験に用いた装置は理学電機株式会社製のX線応力測定装置(ストレンフレックス, Cat. No. 2902)を基本に、このゴニオメータ部分を必要に応じて改造し、シンチレーションカウンター、パルハイ、レートメータから成る二系列のX線検出装置を取り付けたものである。ターゲットには Cu, 加速電圧 25KV 電流 8mA, 発散角 0.35° の入射側スリットにより垂直に入射されるX線照射面積は約4mm×10mm である。検出側スリットには装置附属のソーラ型スリット

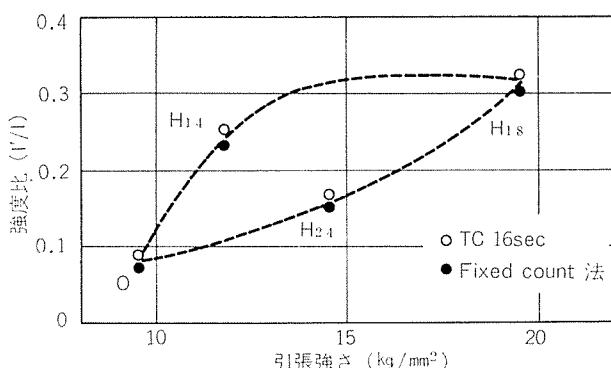


図2 A1200合金板 (0.8mm厚) の調質とX線強度比

表1 供試材の化学成分 (wt%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A1200	0.10	0.30	0.05	T	T	T	T	0.02	R
A3003	0.25	0.50	0.15	1.2	T	T	T	T	R
A5052	0.10	0.25	0.10	0.05	2.5	0.20	0.05	T	R

発散角 0.17°, 0.35° および自家製の 0.5° の三種を用いている。ストレンフレックスはX線発生部およびゴニオメータ部分を試料に対して自由な角度に設定できる機構を有し、特に板状試片の測定面に対するX線入射角度を調整できることおよび大きな形状をもつ試片を測定できるので都合がよい。

最大 200mm 直径の円板または幅 50~100mm, 長さ 200mm に用意された試片は回転試料台あるいは XY 二方向に往復運動する試料台上にセットされ, 0~600 RPM で回転または X 方向に 2 往復/秒 (スパン 100 mm), Y 方向に 1 往復/秒 (スパン 40 mm) の平面運動を与えられる。これら各条件の組合せは次節に示されている。なお、一般的な X 線回折装置も、集合組織の測定など基礎的な調査に利用されている。

測定に用いた試験片は厚さ 300 mm 以上の大型スラブから通常の方法により圧延された 0.35~1.5mm 厚さの工業用純アルミニウム、および合金板である。化学成分代表値を表1に示すが、これらの合金板は、一般に圧延調質または軟化調質して使用されるもので、本実験では冷間圧延された板を 170~320°C の電気炉で 30 分間焼鈍して測定に供した。なお冷間圧延された広幅の (800~1200 mm) 板は幅方向にX線的組織が変化していることが予備調査で確認されたため、供試材の切出位置は板幅の中央附近でX線的組織が均一と見られる範囲に制限した。

4. 結果および検討

4.1 測定結果

反射X線法でアルミニウム板の回折強度を測定するには回折角 (2θ) の大きい方が装置の幾何学的要因による誤差を小さくすることができると考えられる。結晶面 (422) は $2\theta=137.5^\circ$, (333, 511) 面は $2\theta=162.5^\circ$ 附近に Cu K α 線による回折ピークを示す。図3はA1200合金 1mm 厚さの冷間圧延板を焼鈍したときの (422) 回折線の半価幅 $W_{1/2}$ と強度比 I'/I を引張強さとの相関として示したものである。軟化に伴う半価幅の変化は強度比を指標として十分示しうることがわかる。A3003, A5052 合金板についてもほぼ同様の関係が得られる。この図からも分る通り、軟化初期には残留ひずみの減少が大きいので強度比から材料強度を判定できるが、再結晶領域に入ると強度比の変化は小さ

く、材料強度の判定は困難になる。再結晶領域では残留ひずみの変化よりむしろ再結晶組織の発達に伴う回折ピークの強度変化が大きくなるのでこれを指標とすることができるが、この場合測定する結晶面は(422)よりも(333, 511)面が適している。

図4は二つの結晶面による $K_{\alpha 1}$ ピーク強度が軟化再結晶の進行とともに変化する様子を示す一例であるが、冷間圧延されたアルミニウム板の再結晶が(100)[001]成分の発達を伴うために(511)≡(100)面成分を含む(333, 511)面の回折強度の変化が(422)面回折強度の変化より大きいことが分る。(333, 511)面の回折ピークから測定される半価幅あるいは強度比は(422)面のそれと同様に変化するので軟化調質の全範囲を監視するためには(333, 511)面の方が(422)面より適しているといえる。

以下に示す測定はすべて(333, 511)面について行なったものである。

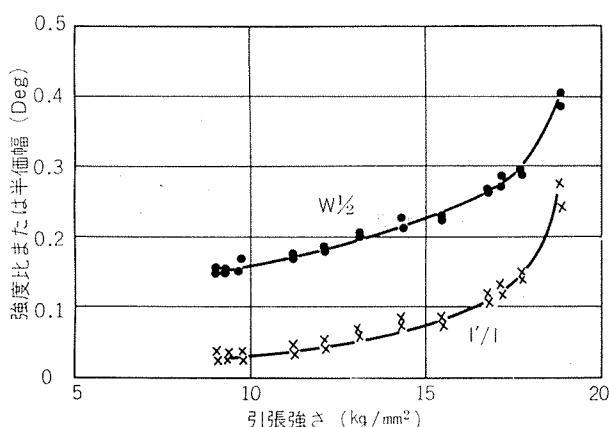


図3 A1200合金板軟化調質材(1.0mm厚)の(422)面による強度比と半価幅の変化

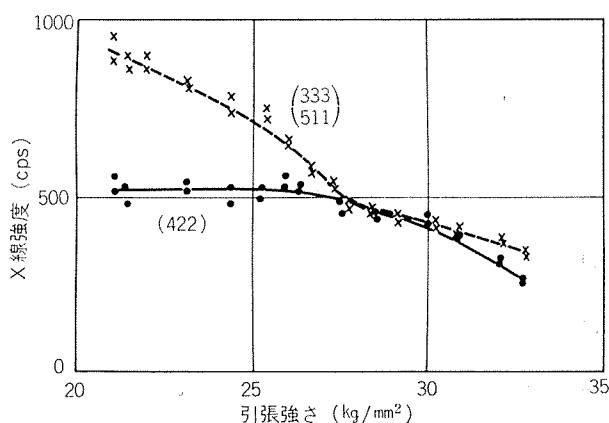


図4 A5052合金軟化調質板(0.5mm厚)の $K_{\alpha 1}$ ピーク強度変化

4.2 スリット発散角の影響

検出器の直前に取りつけられるソーラスリットの発散角は回折ピークの分解能に影響するが、発散角0.17°と0.35°のスリットを用いて比較測定した結果、図5に見られるように強度比の測定に支障はないものの、発散角が小さい場合にはスリットによる回折X線の散乱のために検出感度が低下するので強度比 I'/I の調質による変化が小さくなる傾向にある。

また図6はX線強度 I および I' を測定すべき $K_{\alpha 1}$ ピークの回折角 $2\theta_1$ と鞍部の回折角 $2\theta_1'$ の調質による変化を示すもので、回折角は調質によって最大0.15°変動するが、スリット発散角0.35°の方が回折角変化が見掛け上小さくなっている。固定された二点の回折角において回折X線強度を測定する場合、この角度変動は直ちに回折強度の変動として現れるので、スリットの選択は測定に支障のない限りブロードなものを使用する方がよく、これは同じ強度のX線源を用いた場合に、より強い回折X線強度を得るために適している。

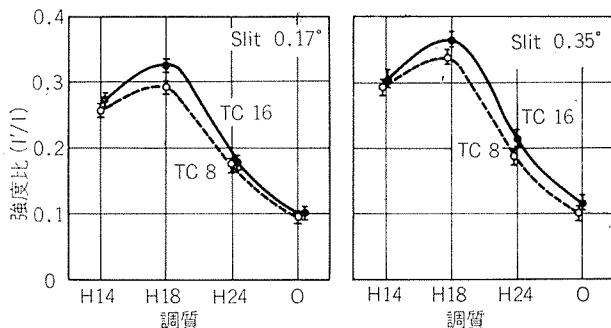


図5 A1200合金板(0.8mm厚)強度比測定に及ぼすスリット発散角と時定数の影響

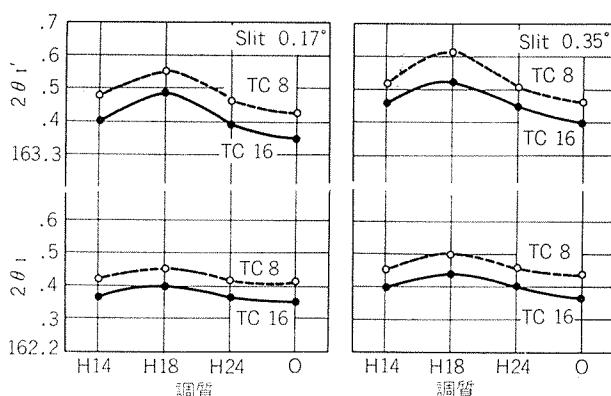


図6 A1200合金板(0.8mm厚)(333, 511)面回折角の変化

4.3 レートメータ時定数の選択

レートメータの時定数 (Time Constant = TC) は刻々変化する回線X線の強度をある時間内で平均化するための単位時間を決定するもので、通常のX線回折においては回折角の走査速度に応じて選択される。図5および図6に見られるように時定数は見かけの回折X線強度、回折角を変化させるが、一定条件に設定すればいずれを利用しても差支えない。走行する金属帯板の全長に渡って連続測定する場合には、時定数に対応して通過する材料長さが測定単位長さになるので、できるだけ時定数を小さくすることが望ましいが、4秒以下の時定数は回折X線強度の統計変動を平均化しきれず、測定される強度比の異常な変動の原因となりやすい。本実験ではこれらの結果をもとに時定数は8ないし16秒を標準条件とした。

4.4 試料の移動速度の影響

走行する金属帯板を測定対象とする場合を想定し、直径200mmの円板状試片を回転させながら強度比 I'/I を測定した結果を図7に、また H₂₄ 材の回折角変動と時定数の影響を図8に示す。平均速度0~300m/minの試料移動によって強度比 I'/I は0.03程度変動しているように見えるが、これは試料移動の影響というよりはむしろ測定精度内でのバラツキと考えられる。回折角度においても0.05°程度の変化が見られるが、移動速度の影響が時定数で変わることもなく、連続測定において問題になるほどの変化量ではない。すなわち、本測定法において測定対象物が移動することは測定上に何ら障害とならないばかりでなく、試料内の位置的変動要素を平均化するために好ましい方法であるといえる。

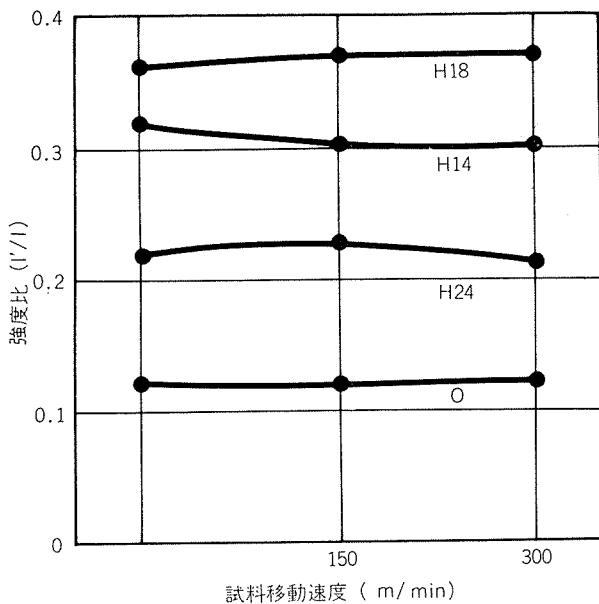


図7 Al200合金板(0.8mm厚)強度比に及ぼす試料移動速度の影響(Slit 0.35°, TC16)

4.5 集合組織の非対称性

冷間圧延されたアルミニウム板に形成される集合組織は一般的に (110)[112]+(112)[111] を主方位とし、圧延方向および幅方向に対称的であるが、厳密には非対称である。

図9は測定面に垂直に入射したX線によって回折される(333, 511)面 $K\alpha_1$ ピーク強度を圧延方向の前後二方向から測定した結果で、結晶面集積度のちがいが再結晶領域でも消滅しないことが示されている。このような集合組織の非対称性は圧延方向に対する左右の二位置においても同じように認められる。この測定において試料は圧延方向に平行な往復運動を与えられており、また入射角設定の誤差を消去するために試料の向きを反転して測定している。

図10は集合組織の非対称性を打消すために試料を回転させながら、X線源の両脇に180度の開きをもって配設された二組のX線検出装置(図12(A)参照)によって(333, 511)面の回折X線強度を同時測定した結果である。予め同一感度になるよう調整された二組の検出器によって測定される $K\alpha_1$ ピークの強度は、集合組織の非対称性が消滅したために有意差が現れない。この測定において検出側スリットには発散角0.5°のものが使われている。

このように、試料とX線回折装置を相対的に回転させることによって圧延板に存在する集合組織の非対称性に起因する変動を解消することは、測定面に垂直に入射して得られる回折環に沿って複数のX線検出器を取りつけて同時測定する場合に、検出器取りつけ位置の選択を自由にする。

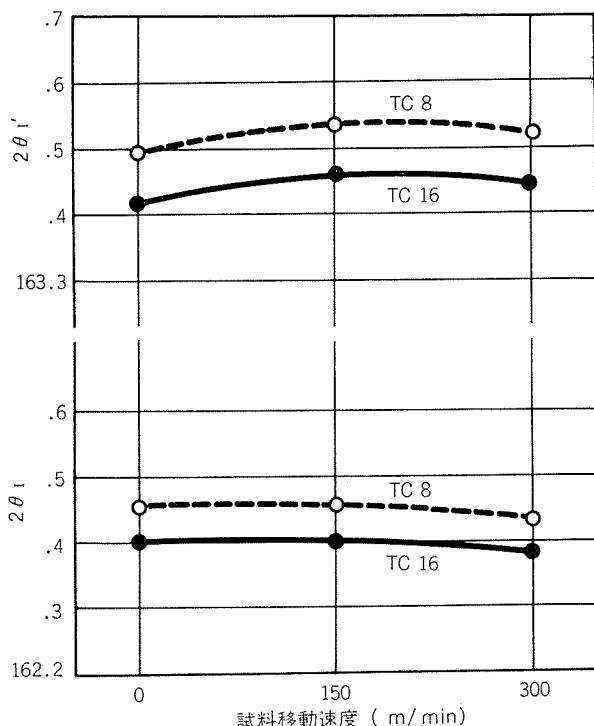


図8 Al200-H24板(0.8 mm厚)試料移動速度が回折角に及ぼす影響(Slit 0.35°)

走行する帶板を測定対象とする場合には、回折装置を回転させることになるが、往復回転させれば十分であることは言うまでもないが、X線入射角を測定面に対して垂直に設定することが重要である。

なお、往復直線運動をする試料に対しX線入射角を揺動することは、前述の方法によって測定されるX線回折強度を同一化することに全く効果がなく、むしろ集合組織の非対称性を強調することが認められた。

4.6 回折X線検出角度の固定

回折X線の強度比 I'/I を測定するためには、調質によって変化する所定の回折角 $2\theta_1$ や $2\theta_1'$ にX線検出器を設定することが理想的である。小型試片の実験室的測定においてはX線検出器を回折角に沿って走査すればよいが、帶板の連続測定において検出器を走査することは測定単位時間を長くするので好ましい方法ではない。所定の回折角を中心にその前後の回折角における回折X線強度を同時測定しその最大値、最小値を取り出すような測定方法は必ずしも不可能ではないが、ここでは二組のシンチレーションカウンタを所定角度に固定したまま強度比 I'/I を測定することを検討した。図11は回転法によって集合組織の非対称性を消去したA1200合金板について、X線を垂直入射し、二つのX線検出器の一方でX線強度 I を、他方で I' を同時測定して得られた結果を検出器走査法によって求めた強度比変化と比較したものである。強度 I を測定する検出器は半硬材の $K_{\alpha 1}$ ピーク検出角度に、強度 I' を測る検出器は180度開いた位置に角度 $\Delta 2\theta$ だけずれた回折角に固定されているが、適当な $\Delta 2\theta$ を選択すれば検出器を走査して得られる正確な強度比とほぼ同じ測定値を得られることが判明した。使用された検出側スリットの発散角は 0.5° 、時定数は16秒である。検出器を走査することによって決定される二つの

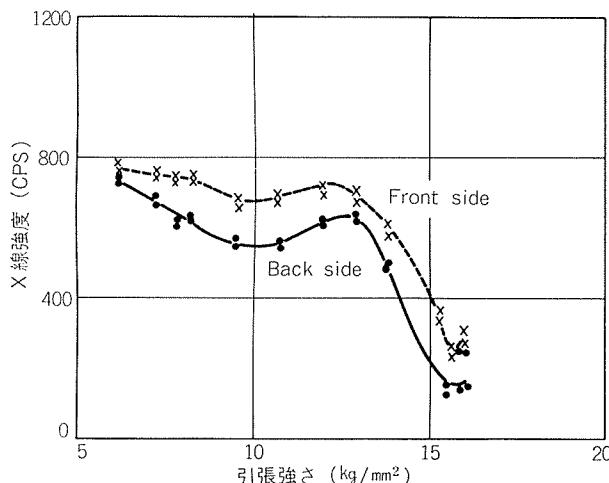


図9 A1200軟化調質板(1.0mm厚)における(333, 511)面 $K_{\alpha 1}$ ピーク強度の前後方非対称性(X軸に沿って試料移動, TC8)

回折角 $2\theta_1$, $2\theta_1'$ は図6に示したとおり調質によって変化するが、軟化調質の全範囲にわたって固定する場合には半硬材に得られる回折角に固定すれば十分である。A1200合金板の場合 $2\theta_1=162.4^\circ$, $\Delta 2\theta=1.1^\circ$, A5052合金板の場合 $2\theta_1=160.0^\circ$, $\Delta 2\theta=1.0^\circ$ に近い回折角が実験的に決定され、また $\Delta 2\theta$ はプラス側にずれた方が測定値に及ぼす変動を小さくできることが認められたため、試作装置においては $\Delta 2\theta$ を約 1.1° に固定し、 $2\theta_1$ は半固定とした。

4.7 X線検出器の配設位置

二つの回折X線強度 I および I' を測定するための二組の検出器は図12(A)に示すように、測定面に対して垂直に入射されるX線の両脇に配置するのが装置の構造上最も簡単である。それはX線源の両脇に設けられた1本のゴニオステージを二組の検出器のために共通して利用できることと近接した二つの回折角に配置する検出器の角度調整が自由にできるためである。しかしながらこの方法は4.5項に述べた如く圧延板の集合組織非対称性の影響を受けるので、測定装置と測定対象材を相対的に回転させる必要が生ずる。装置を回転させずに直線的に移動する圧延板を測定するためには二組の検出器を同一側に配置すればよいが、一般的な外径40mm前後の検出器を1本のゴニオステージ上の近接する二つの回折角 $2\theta_1$ と $2\theta_1'$ に設置するためには半径2m以上のゴニオステージを要し、また半径250mmのゴニオステージ上に $\Delta 2\theta=1^\circ$ で配置するには外径4.4mm以下の検出器が要求される。

そこで通常用いられる外径40mmのX線検出器を利用し

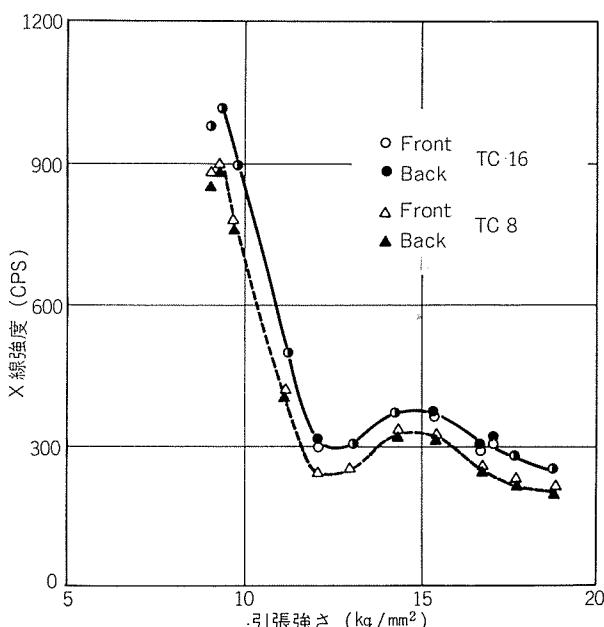


図10 A1200軟化調質板(1.0mm厚)回転法によるピーク強度非対称性の消去(Slit 0.5°, X軸試料移動)

て一方から二つの回折X線強度を測定するために考案したのが図12(B)に示す検出方法である。この方法において回折角 $2\theta_1$ および $2\theta_1'$ にセットされる検出器は回折環に沿って 2α の開きを与えていている。半径158mmのゴニオステージ上に長さ50mmのソーラスリットを介して外径40mmのシンチレーションカウンタを配置するに必要な開き角(2α)は約9°である。開き角をかえて各位置で測定される回折X線強度を1mm厚さのA1200合金板軟化調質材について測定比較した結果、圧延方向に関して対称的に $\pm 6^\circ$ の角度で開かれた位置で得られる $K_{\alpha 1}$ ピーカー強度および鞍部のX線強度は $\alpha \leq 6^\circ$ のとき強度比 I'/I の測定に支障ない

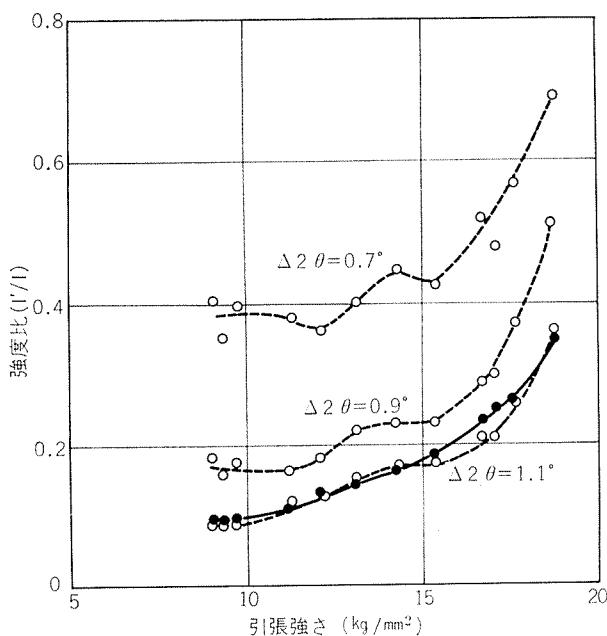


図11 回折角固定により得られるA1200合金軟化調質板(1.0 mm厚)の(333, 511)面における強度比(Slit 0.5° TC16 実線は検出器を走査させて得られる強度比)

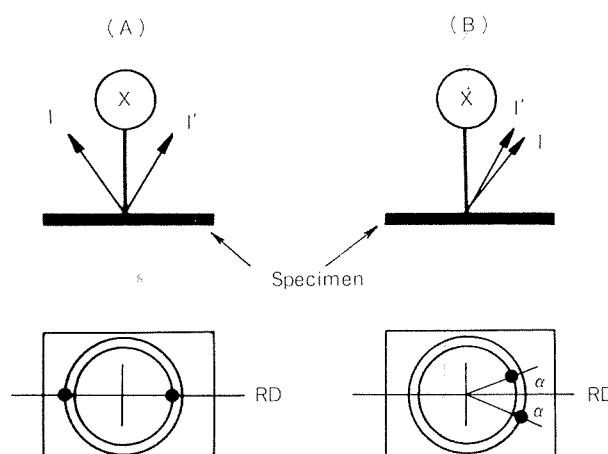


図12 回折X線強度の検出位置

ことが確認された。 $\pm 6^\circ$ 以内の開き角を与えることによって検出される回折X線強度は $\alpha=0^\circ$ における測定値よりもやや小さくなる傾向を示すが、その差は $\alpha=0^\circ$ における測定値の統計変動偏差相当量以下であり、左右二つの検出器によって測定されるX線強度はほぼ同一と見なしうる。このようにして測定される二つの回折X線強度 I および I' から計算される強度比の $\alpha=0^\circ$ における値からの変動は $\alpha=2^\circ$ のとき3%以内、 $\alpha=6^\circ$ のとき5%以内で、圧延方向の前後二位置から測定される強度比の変動8~15%に比べはるかに小さい。この検出器配設方法は被測定板のX線的組織の非対称を問題にしないばかりでなく、回折X線の測定方向を任意としまたX線入射角の自由度を増すのできめて実用性が高く、次節に紹介する試作装置においても良好な結果をもたらしめている。

5. X線連続硬度(強度)測定装置

5.1 試作装置

前節に示した諸結果をもとに、走行する金属帶板の材料強度を連続的に判定する装置を試作した。装置はストレンフレックスを基本に、4.7項に示す方法で二つのX線検出器を取りつけ、図13実線部分に示すような信号処理回路と組合せられている。信号処理回路のうちパルハイ、レートメータは既製のものを使用したが、強度比 I'/I を算出する演算回路は市販されているディスクリート型演算素子を組合せることにより自作した。レートメータで時定数に応じて平均化される回折X線強度は60 dBの直線増幅器でバックグランド分を差し引いて増幅されたあとアナログ除算器で演算処理され、予め設定された強度比値範囲からはずれた場合に警報を発する。基準電圧を入力して測定されたこの信号処理回路の直線性は $\pm 3\%$ 以内の精度である。

二つのX線検出器は回折角走査機構によって動く基盤上に開き角 $\alpha=\pm 5^\circ$ 、角度差 $\Delta 2\theta$ をもつ二つのくさび台を介してそれぞれ取り付けられており、くさび台を交換することにより $\Delta 2\theta$ を調整される。測定に際し、回折角は半硬材の(333, 511)面による $K_{\alpha 1}$ ピーカー位置に固定され、くさ

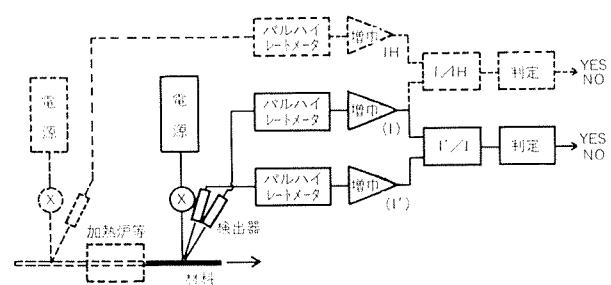


図13 X線連続硬度(強度)測定装置の系統図
(実線部分のみ試作)

表2 試作装置による材料強度の測定精度 (Kg/mm^2)

材質	板厚 (mm)	再結晶領域 (I/I_{th})		回復領域 ($I'/I, W_{1/2}$)	
		2検出器 固定	1検出器* 走査	2検出器 固定	半価幅 測定
A1200 -H _{2n}	0.5	± 0.5	± 0.5	± 1.5	± 0.8
	1.0	± 0.5	± 0.5	± 1.3	± 1.0
	1.5	± 0.5	± 0.5	± 1.5	± 0.0
A5052 -H _{2n}	0.35	± 0.5	± 0.5	± 1.3	± 1.0
	0.5	± 0.8	± 0.8	± 1.0	± 1.0

*1つのX線検出器を走査して記録される回折プロファイルから測定。

び台は $\Delta 2\theta=1.1^\circ$ 用のものが使用された。検出側スリットの発散角は 0.5° である。試片は圧延方向に平行なX軸とそれに直交するY軸に沿ってそれぞれ往復運動を与えられている。X軸に沿う運動は帯板の走行を想定したものであり、Y軸に沿う運動は圧延板の幅方向に分布して存在する変動要素を平均化することにより材料強度判定の精度を高めるために附加された。なおX線は測定面に垂直に入射されX軸方向において検出されている。図14は試作装置のゴニオメータ部分を示すものである。

このようにして測定した厚さ1mmのA1200合金板軟化調質材3コイル分の結果を図15に、厚さ0.35mmのA5052合金板3コイル分に関する結果を図16に示す。また図17には再結晶領域における材料強度が軟化調質材の $K_{\alpha 1}$ ピーク強度 I を軟化前の圧延板について得られる $K_{\alpha 1}$ ピーク強度 I_{th} で規準化することにより精度よく判定できることを一例

として示した。材質、板厚ごとに得られる同様の相関から軟化調質材の回復領域と再結晶領域における材料強度の測定精度は表2のように求められた。簡便な硬さ測定による材料強度の測定精度が $\pm 1 \sim 2 \text{ Kg/mm}^2$ であることと比べるとこれらの値は決して劣るものではなく、本測定方法が十分実用に耐えられるものであることを示している。

5.2 装置の発展

冷間圧延されたアルミニウム合金板は材質、板厚により異なる集合組織を有し、さらに同じ材質板厚であっても微妙な圧延条件の変化により異なるX線的組織を持っている。これらの組織差は軟化状態でも認められ、測定誤差の大きな原因となる。測定精度を左右する他の原因は二つの回折X線強度 I および I' を固定した回折角において検出していることにある、回折X線ピークの半価幅もしくは積分幅に代えて強度比 I'/I を測定していることによって、現有のX線検出器の寸法的制約によるところが大きい。回折環上的一点において回折角 1° 以内に3点以上の分離されたX線強度を検出することができれば、近似計算処理によって半価幅を算出することは容易である。これにかなう検出器として半導体検出器(SSD=Solid State Detector), PSPC(Position Sensitive Proportional Counter), 双頭GM管などがあり、また回転あるいは平行移動する切換スリット

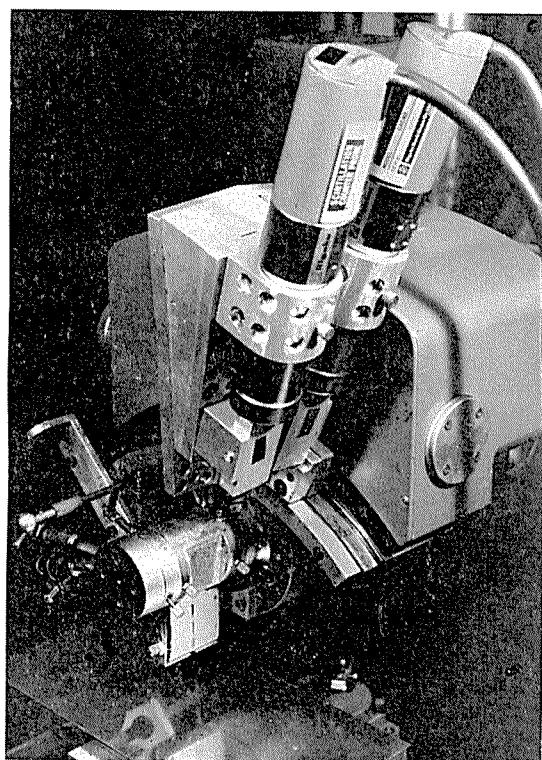


図14 試作装置のゴニオメータ部

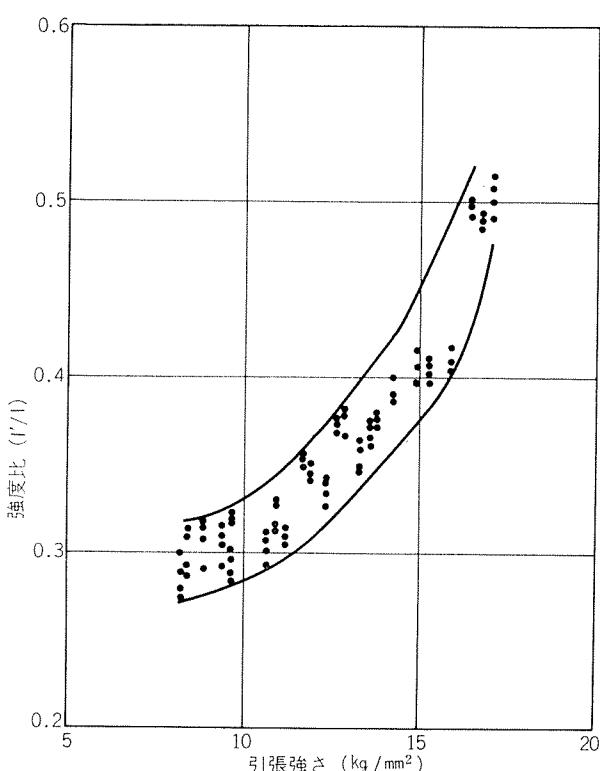


図15 A1200合金軟化調質板(1.0mm厚)3コイル分の試作装置による測定結果(2θ 固定, $\Delta 2\theta=1.1^\circ$, $\alpha=\pm 5^\circ$, TC16, Slit 0.5° , 試料XY移動)

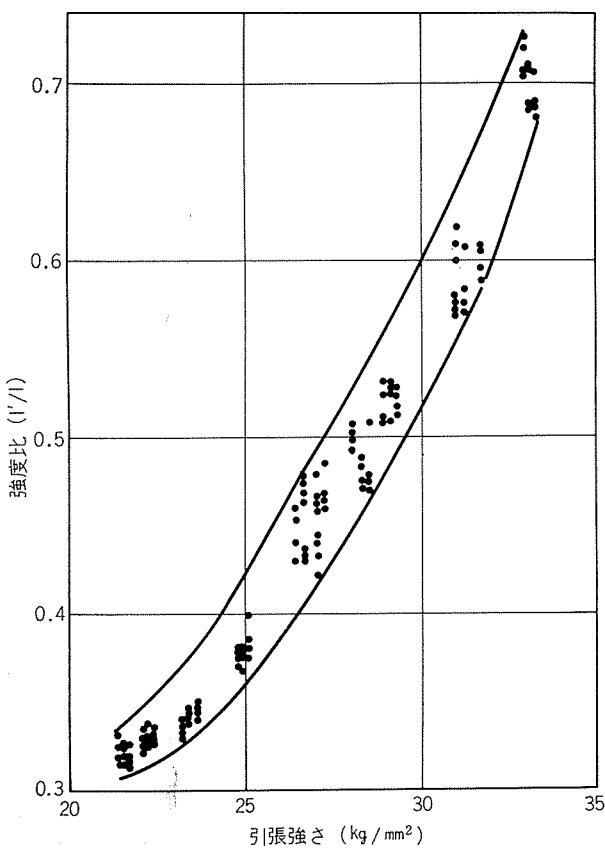


図16 A5052合金軟化調質板(0.35mm厚)3コイル分の試作装置による測定結果(2θ 固定, $\Delta 2\theta=1.1^\circ$, $\alpha=\pm 5^\circ$, TC16, Slit 0.5°, 試料XY移動)

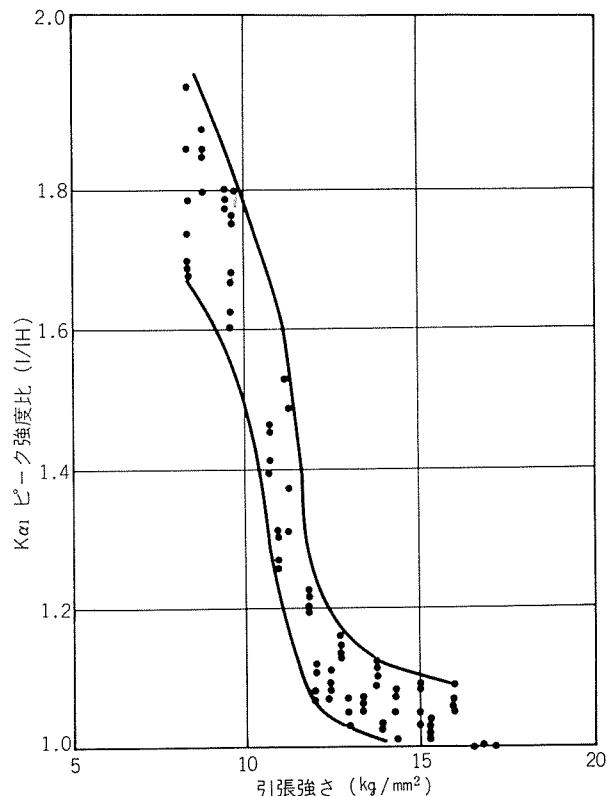


図17 A1200合金軟化調質板(1.0mm厚)3コイル分の(333, 511)面K α_1 ピーク強度変化(2θ 固定, $\Delta 2\theta=1.1^\circ$, $\alpha=\pm 5^\circ$, TC16, Slit 0.5°, 試料XY移動)

と同期させて回折X線強度を測定する方法や、X線検出用TVカメラなどがある。これらの新しいX線検出器を利用して回折X線ピークの半価幅を求め、さらに軟化調質の測定においては軟化前後の測定値を比較補正することによって測定精度の向上、測定範囲の拡大が可能と考えられる。

また試作装置のような検出方法でもより強力なX線源を利用することおよび帶板の幅方向に沿って測定値を平均化することは圧延された金属板の材料強度の測定精度向上のために有効かつ簡単な方法である。

6. おわりに

金属板の調質をX線回折法によって測定することは原理的に可能であり、ここでは走行するアルミニウム合金帶板の軟化調質による材料強度変化を連続的に探知するための方法について紹介した。試作した測定装置は簡便な硬さ測定による材料強度の判定と同じ程度の測定精度を有し、連續焼鈍炉のような生産設備における監視装置として十分実用に耐えるものである。最新のX線検出器と信号処理技術の応用は測定精度向上のために有効でありこれら新技術が廉価に実用化される時、この測定方法は一段とその実用性を高めるものと期待される。ここに示した筆者らの実験結果がアルミニウム合金板の品質安定化を目指す諸氏とX線による新しい測定装置の開発に携わる諸兄の御参考になれば幸いである。

謝辞： この測定方法の検討に際してストレンフレックスの改造に必要な資料および最新のX線検出器に関する情報を提供して下さった理学電機株式会社技術部の小木曾克彦主任部員、同研究部の遠藤成章氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) W.A. Wilson : Beta Radiation Hardness Gage, ISA J., Dec. (1963), 64.
- 2) ASSEMBLY PRODUCTS, INC. (Chesterland, Ohio) : Continuous Non-Destructive Testing with the Flux-Flaw Non-Contact Magnetic Hardness Gage.
- 3) 川島捷宏ほか：非破壊検査, 21 (1972), 401.
- 4) 荒川淳三, 落合俊武, 荒川海造：特許公報, 昭46-12427.
- 5) 白岩俊男, 寺崎富久長：住友金属, 23 (1971), 54.
- 6) 阿部秀夫, 井形直弘：応用金属物理学実験法, (1961), コロナ社.
- 7) B.E. Warren and B.L. Averbach : Prog. in Metal phys., 8 (1959), 147.
- 8) W.A. Rachinger : J. Sci. Instr., 25 (1948), 254.

住軽アルミニウム工業株式会社の紹介

宗 像 達 雄
西 田 羊 三
大 津 武 通
木 寅 健 一 郎

住友軽金属工業株式会社

住軽アルミニウム工業株式会社の紹介

宗像 達雄* 西田 羊三**
大津 武通*** 木寅 健一郎****

Introduction of Aluminium Reduction Plant at Sumikei Aluminium Industries, Ltd.

by Tatsuo Munakata, Yozo Nishida,
Takemichi Otsu and Kenichiro Kitora

Sumikei Aluminium Industries, Ltd., which was established as the affiliated company of Sumitomo Light Metal Industries Ltd. in February 1973, has started up the Aluminium Reduction Plant in January 1977. The Rolling Plant is scheduled to be constructed in future.

The output of this plant is about 100,000 short-ton/year at present. This plant has the Reduction shop (220 pots, 175,000 A prebaked type), the Green Block shop, the Baking furnace, the Rodding shop and the Casting shop.

In order to comply with severe public demand for pollution control, many newly designed equipments were adopted. Electric Power is supplied from the adjoining power station.

1. 緒 言

住軽アルミニウム工業株式会社は、1973年2月、アルミニウムの精錬一圧延の一貫事業を行う目的で設立され、山形県酒田市の北港臨海工業地帯に、精錬第一期工場（年産9万トン）の建設を進め、1977年1月に操業を開始した。

この第一期精錬工場は、175000アンペアという大容量のプリベーク式電解炉220基を持つ最新鋭工場である。

精錬に必要な電力は東北電力株式会社と共同出資により設立した酒田共同火力発電株式会社の火力発電所より供給される。

公害防止については、炉ガス系と建家系の二系統の沸化水素ガス除去装置を持ち、建家系は70mのスタックを有する画期的なもので、操業開始以来工場周辺環境に全く影響を与えていない。

以下に、工場配置、製造工程、主要設備について述べる。

2. 工 場 配 置

図1に工場の配置図を示す。

所在地 山形県酒田市大字宮海字南砂畑4番の1
工場敷地 1,110,000 m²
建家面積 90,000 m²

*住軽アルミニウム工業株式会社 会長

** " 専務取締役

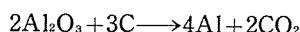
*** " 常務取締役製造部長 工学博士

**** " 工作部次長兼建設本部

3. 製 造 工 程

アルミニウムの電解は、ホール・エール法で行われ、この方式としてゼーダーベルグ式と、プリベーク（既焼成電極）式が行なわれているが、当工場ではプリベーク式を採用している。アルミナを溶解した氷晶石、沸化アルミの溶融塩電解浴中で、焼成済の炭素ブロックを陽極とし、直流電流を通してアルミナを電気化学的に還元しアルミニウムを生成する。

化学式で単純に示せば、下記のような反応となる。



電解法によるアルミニウムの生産量はファラディの法則により下式で示される。

$$P = 0.33543 \times I \times \eta \times h$$

P : 1基当たりの生産量

I : 電流=175000A

η : 電流効率=通常 87~89%

h : 時間

よって当工場の生産量は、9万数千トン/年となるが炉の再築炉時の停止による稼働率を考慮しなければならない。

また、電力原単位は下式で求められる。

$$C_D = \frac{I \times V \times h}{P} = \frac{V}{0.33543 \times \eta}$$

C_D : 直流電力原単位 (KWH/kg)

V : 1炉当たりの操炉電圧=4.0~4.2V

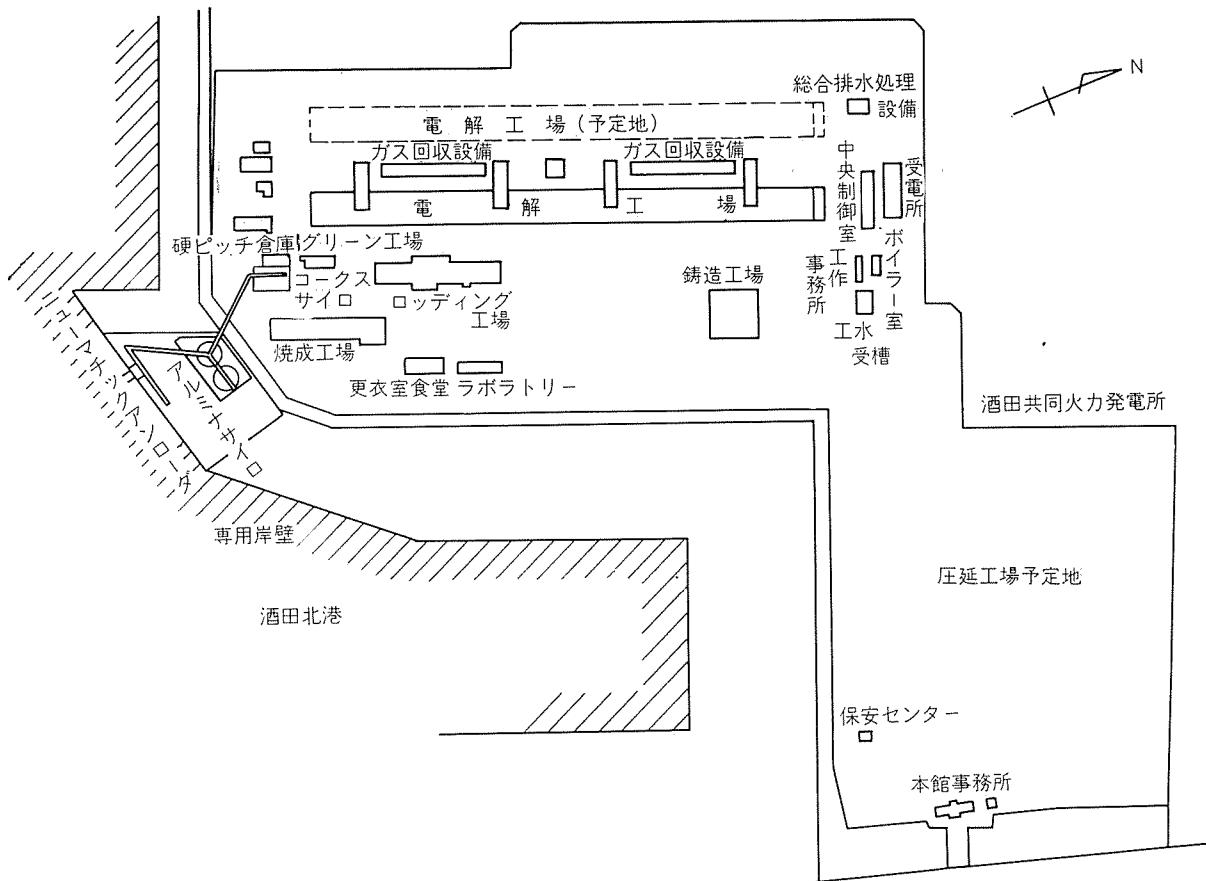


図1 工場配置略図

よって $C_D = 13350 \sim 14200 \text{ KWH/トン}$ となる。

図2に製造工程概略を示す。

4. 主要設備

4.1 電解工場

図3に電解炉の構造を、図4に電解工場内写真を示す。焼成された炭素電極が \oplus で、アルミナを溶解した電解浴を通じ、生成したアルミニウムが \ominus となり炉底の陰極カーボンを通じて次の炉に電流は流れる。電解浴は $960^{\circ}\text{C} \sim 980^{\circ}\text{C}$ に保たれる。アルミナは中央部のホッパーより落され、クラスト破碎と同時に電解浴中に入る。生成したアルミニウムは定期的に真空レードルのノズルをアルミニウム中に突込み吸収する。また、電解炉ホッパーへのアルミナの配給、真空レードルの吊上げ、陽極の交換等のために多目的クレーンが設置されている。

i) 電解炉

電 流： 175000A

焼炉電圧： 4.0~4.2V

配 列： サイドバイサイド

炉 数： 220 基

ii) 整流器

入 力： AC 33000V 50Hz

出 力： DC 940V 37000A

台 数： 6基

iii) 多目的クレーン

製作者： NKM社一宮崎鉄工

型 式： 天井走行式多目的クレーン

用 途： メタル汲取、アルミナ配給、陽極交換、サイドクラスト破碎

台 数： 6台

iv) ディサイロ

建家上にあり多目的クレーンにアルミナを供給する。

台 数： 2台

容 量： 600トン

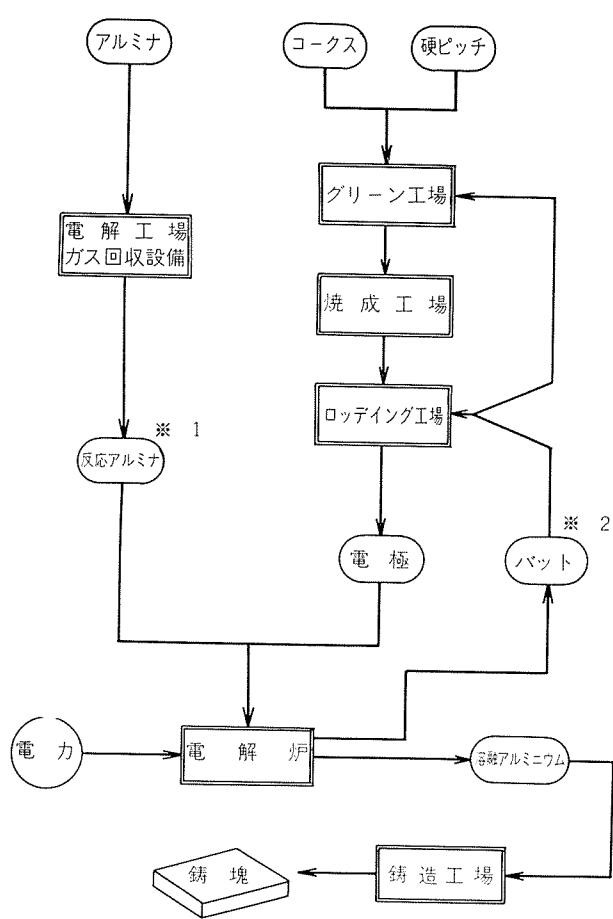
4.2 ガス回収設備

電解に伴って蒸発する電解浴中の弗化物を回収し再び電解炉へ戻す装置で、現状では世界的に最も厳しい規制を満足している。図5にガス回収設備の写真を示す。

4.2.1 地方自治体との公害防止協定値

弗化水素ガス

規制排出濃度： 0.25 mgF/Nm³ (日間平均)



※1 HFガスを吸着したアルミナ
※2 電解工場で使用した残りの電極ブロック

図2 概略製造工程

環境濃度基準: 1.2 ppb (日間平均)

(参考) 大気汚染防止法

建家系排出濃度: 1.0 mgF/Nm³

炉ガス系排出濃度: 3.0 mgF/Nm³

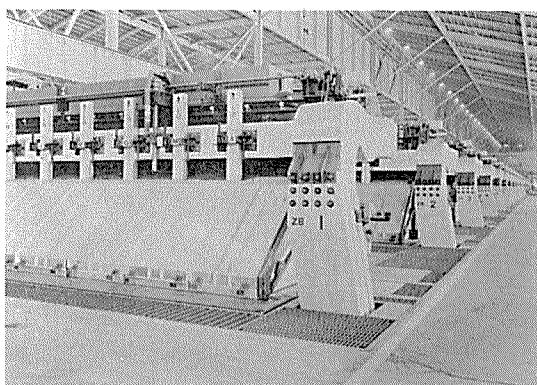


図4 電解工場内部

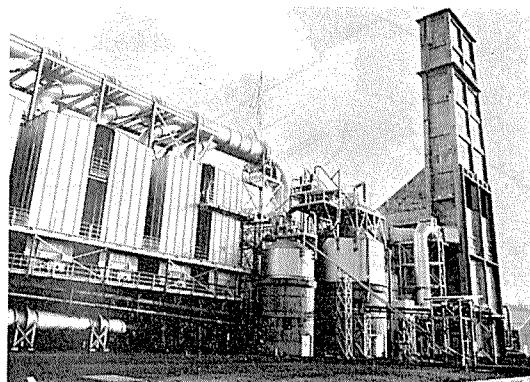


図5 ガス回収設備

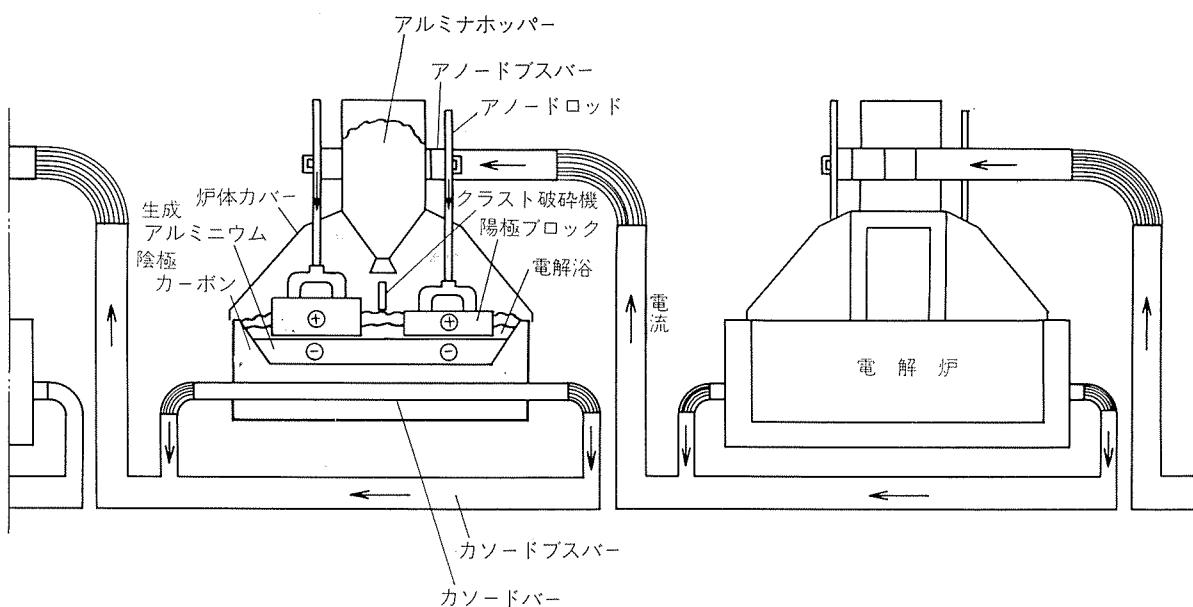


図3 電解炉構造図

4.2.2 回収システム

図6に回収システムを示す。

i) 炉ガス系乾式沸化水素回収装置

炉カバー内のガスを吸引し原料アルミナに沸化水素を吸着させ電解浴に必要な沸素分を戻す装置である。

製作者：アルコア一新鶴鉄工

処理風量：50000 m³/hr/台×10台×2

アルミナ量：電解操業用アルミナの100%

ガス回収効率：99.7%以上

原料サイロ：1500トン×2基

反応アルミナサイロ：500トン×2基

台 数：4基

処理風量：200万 m³/hr×4基

iv) 排水処理設備

製作者：東レエンジニアリング

型 式：中和沈澱式

能 力：1200トン/日

4.3 荷役貯蔵設備

図7に岸壁全景及びアルミナ運搬船の写真を示す。

i) 専用岸壁

全長：266m

水深：10m(将来13m)

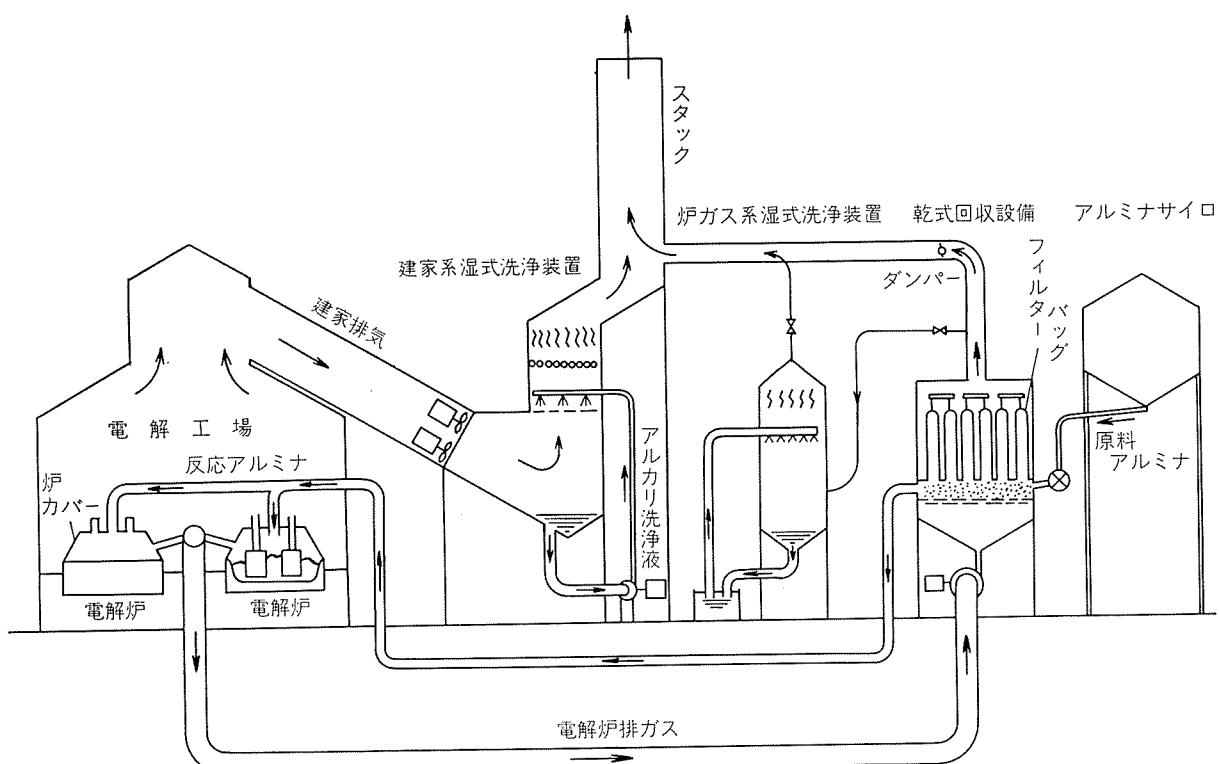


図6 電解工場ガス回収系統図

ii) 炉ガス系湿式ガス洗浄装置

乾式沸化水素回収装置にトラブルがあった時に運転する。

製作者：荏原製作所

型 式：目皿漏壁湿式ガス洗浄装置

処理風量：28万 m³/hr×4基

iii) 建家系湿式ガス洗浄装置

炉カバーを開いて作業した時に建家内に洩れた沸化水素ガスを回収する装置である。

製作者：S F社(スエーデン)一大林組

型 式：S F式マルチベンチュリー型

ガス回収効率：83%以上

ス タッ ク 高：70 m

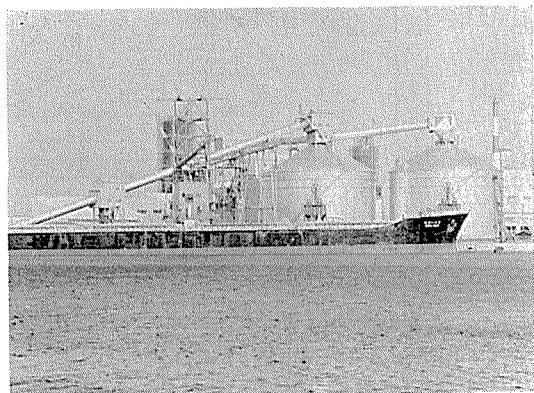


図7 岸壁全景及びアルミナ運搬船

ii) 荷役装置

製作者： ハルトマン（西ドイツ）一住友重機械
 型式： 自走式ニューマティックアンローダー¹
 用途： アルミナ、コークス
 能力： 150トン/hr × 2ノズル

iii) 貯蔵設備

アルミナサイロ： 25000トン × 2基
 コークスサイロ： 5000トン × 1基
 7000トン × 1基

4.4 グリーンブロック工場

電解炉で使用する陽極を成型する設備で図8に工程を示す。所定の粒度に破碎、篩分されたコークスはホッパーに貯えられ、バット粉、硬ピッチと共に一定の割合で切出される。プレヒーターで予熱された後、二段のコニーダーで約130°Cに加熱されながら混捏される。加熱は熱媒体による間接加熱である。

混捏され加熱されたペーストが成型機のモールドに一定重量づつ装入されると、ペーストの上に錘を載せ、モールドを上下方向に約26Hzで振動させる。2分間で見掛け比重1.5~1.6のグリーンブロックができる。

ブロックの成型にはプレス方式と振動方式があるが大型のものでは振動方式の方が均一なブロックが得やすいので当工場では振動方式を採用している。

i) コニーダー

製作者： ブス社（スイス）
 能力： 18~22トン/hr

ii) 成型機

製作者： KHD社（西ドイツ）
 能力： 22トン/hr

4.5 焼成工場

成型されたグリーンブロックを焼成する設備で、ブロックは約21日間かかる、最高1200°Cに加熱され、冷却されて、電解炉で使用する既焼成陽極となる。

i) 焼成炉

製作者： リードハンマー社（西ドイツ）
 一三菱化工機

型式： 密閉式3ファイヤーリングファーネス
 能力： 60000トン/年
 室数： 42室
 装入数： 90個/室

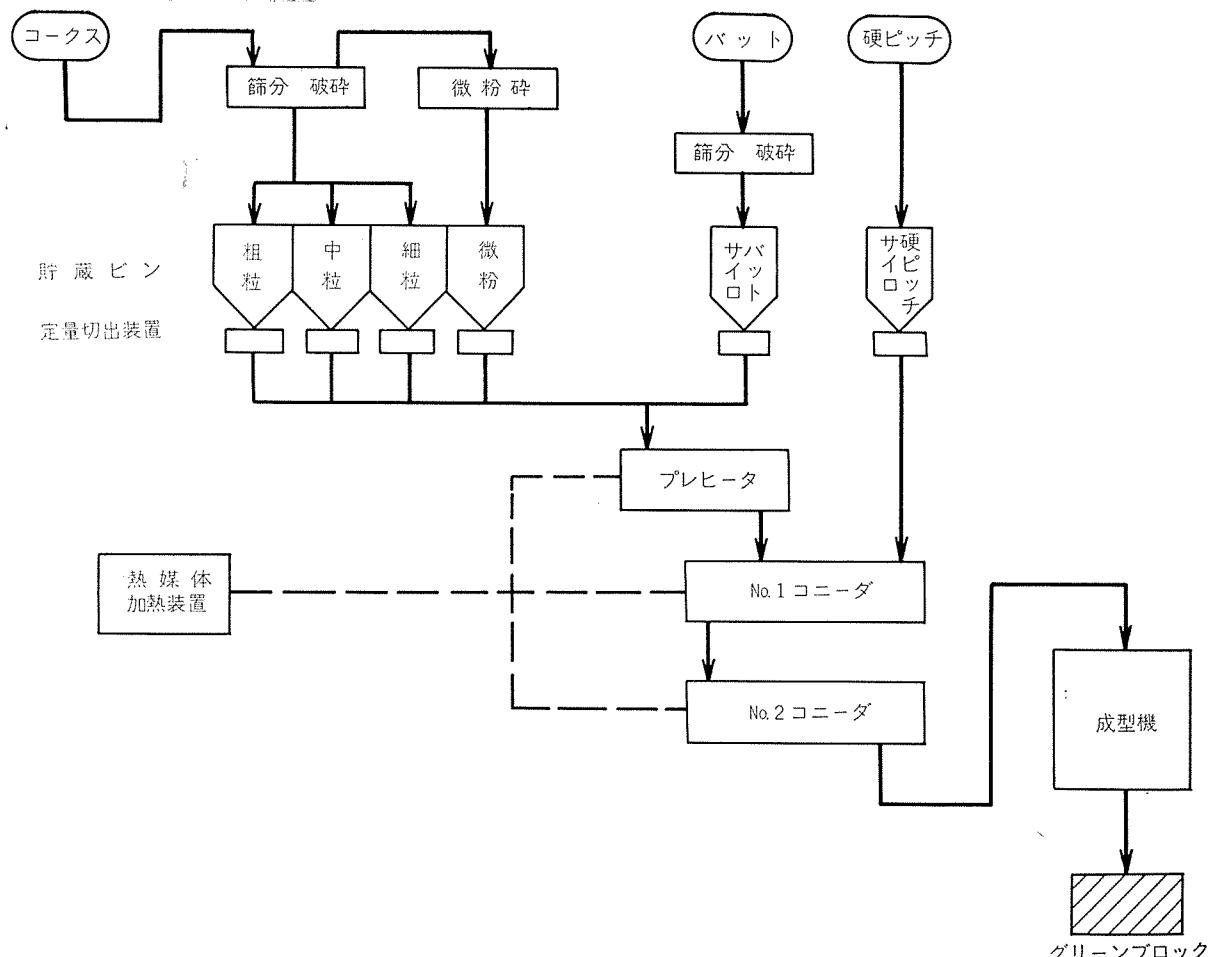


図8 グリーンブロック製造系統図

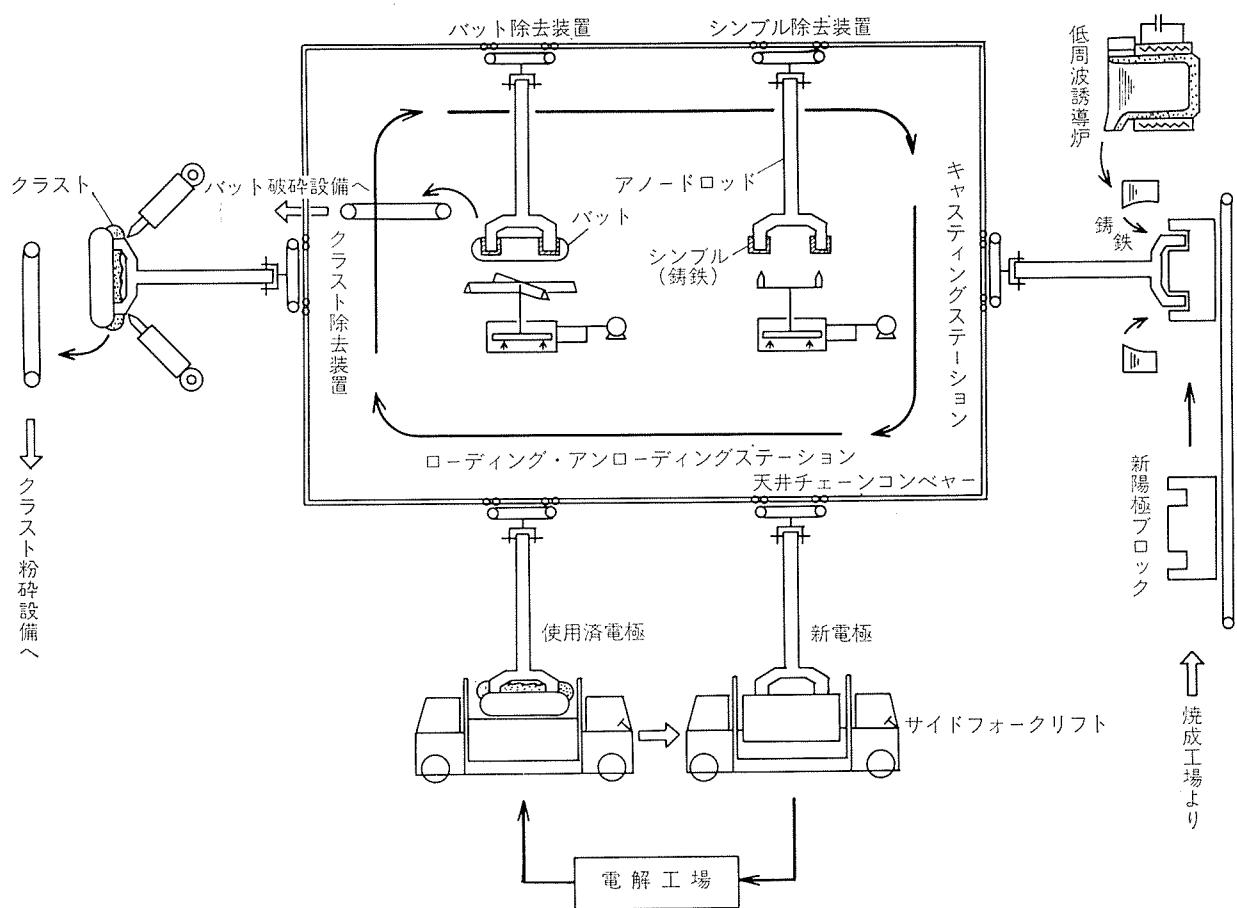


図9 ロッディング工場工程図

温 度： 1200°C～1300°C

ii) アノードベーキングクレーン

製作者： NKM社—宮崎鉄工

台 数： 2台

用 途： ブロックの装入取出、パッキングコーカ
スの出入、炉カバーの着脱

4.6 ロッディング工場

焼成された陽極ブロックにアノードロッド（ブロックの吊下げおよび電流を通すためのロッド）を取り付ける設備で大略の工程を図9に示す。

大別して、

i) クラスト、バット及びシンプル（ロッドとカーボンを接合するために用いられた鋳鉄）の除去系統

ii) ロッドのクリーニング系統

iii) カーボンブロックとロッドを接合するための鋳鉄の鋳込み装置

iv) 除去したクラスト（電解浴の固ったもの）、バットの粉碎貯蔵装置

に分けられるが、一連のチェーンコンベアにより吊下げられて各装置に自動的に送られる。

4.7 鋳造工場

電解炉で生成した溶融アルミニウムを受入れ、不純物、酸化的を除去し、合金成分を調整して鋳塊を製造する。

i) 溶解炉、保持炉

製作者： ロザイ工業

型 式： 定置式 45T (溶解炉)
傾動式 40T (保持炉)

基 数： 各 2基

燃 料： 重油

ii) 鋳造機

製作者： 住友重機械

型 式： 縱型降下台式

iii) ピグ炉

型 式： 定置式 25T

製作者： ロザイ工業

iv) ピグ鋳造機

型 式： チェーンコンベア式 20 kg ピグ連続鋳造機

能 力： 15トン/hr

5. 結 言

第一期精錬工場の概略について述べたが、1977年1月に電解炉をスタートして以来順調に立上っている。電力原単位も所期の値に近づきつつあるが、なお一層の技術改善に努め、能率、原単位の向上を計る所存である。

構造用アルミニウム合金の軸方向疲れ限度線図(データ・シート)

竹 島 義 雄
伊 藤 正 夫

住友軽金属工業株式会社

TECHNICAL DATA SHEET

January 1978

構造用アルミニウム合金の軸方向疲れ限度線図

1) 5083-O 壓延板

表 1 化学成分

材質		化学成分(%)							
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
5083-O	試材	<0.01	0.08	0.18	0.66	4.4	<0.01	0.18	<0.01
	JIS規格	<0.10	<0.40	<0.40	0.30~1.0	4.0~4.9	<0.25	0.05~0.25	<0.15
		Bal.							Bal.

表 2 引張性質

材質	寸法	方向	引張性質		
			耐力(kg/mm ²)	引張強さ(kg/mm ²)	伸び(%)
5083-O	12mm圧延板	圧延方向	16.1	32.2	25
		JIS規格	13~20	28~36	>16

表 3 疲れ強さ

材質と寸法	方向	応力条件	疲れ強さ*(kg/mm ²)			
			N=10 ⁵	N=2×10 ⁵	N=10 ⁶	N=2×10 ⁶
5083-O 12mm圧延板	圧延方向	R=-1	—	15.2	11.5	10.4
		R=-0.5	13.0	11.9	9.7	9.1
		R=0	10.0	8.9	7.2	6.8
		σ _m =10kg/mm ²	10.0	8.4	6.5	6.2

* 油圧形ローゼンハウゼン式疲れ試験機(500 cpm)による軸方向疲れの応力振幅

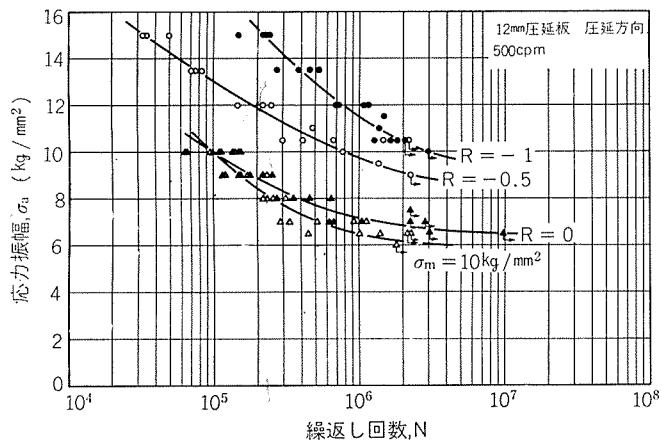


図 1 5083-O 圧延板の S-N 曲線

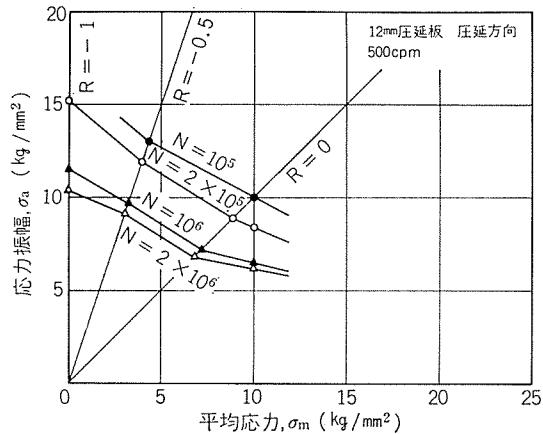


図 2 5083-O 圧延板の疲れ限度線図

TECHNICAL DATA SHEET

Vol. 19 No. 1, No. 2

(75)

構造用アルミニウム合金の軸方向疲れ限度線図

2) 6061-T4 壓延板

表 4 化学成分

材質		化学成分(%)							
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
6061-T4	試材	0.26	0.68	0.20	0.03	0.94	0.02	0.24	0.04
	JIS 規格	0.15~0.40	0.40~0.8	<0.7	<0.15	0.8~1.2	<0.25	0.04~0.35	<0.15
		Bal.							Bal.

表 5 引張性質

材質	寸法	方向	引張性質		
			耐力(kg/mm ²)	引張強さ(kg/mm ²)	伸び(%)
6061-T4	12 mm 壓延板	圧延直角方向	20.8	26.0	26
		JIS 規格	>11	>21	>16

表 6 疲れ強さ

材質と寸法	方向	応力条件	疲れ強さ* (kg/mm ²)			
			N=10 ⁵	N=2×10 ⁵	N=10 ⁶	N=2×10 ⁶
6061-T4 12 mm 壓延板	圧延方向	R=-1	14.2	12.6	9.8	9.1
		R=-0.5	13.5	12.0	8.8	7.8
		R=0	—	9.7	6.9	5.9
		$\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	—	9.6	6.2	5.3

* 油圧形ローゼンハウゼン式疲れ試験機 (500 cpm) による軸方向疲れの応力振幅

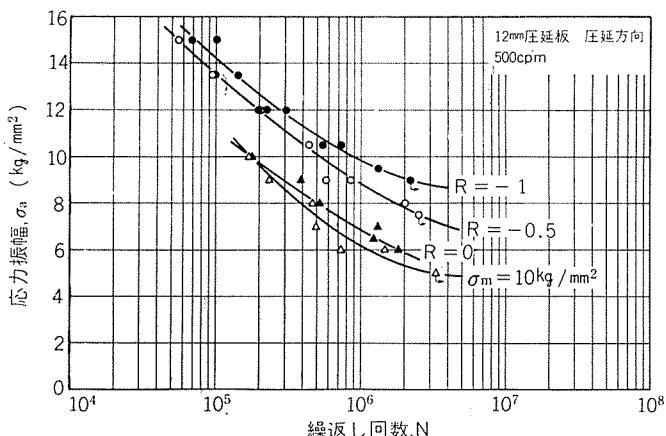


図 3 6061-T4 壓延板の S-N 曲線

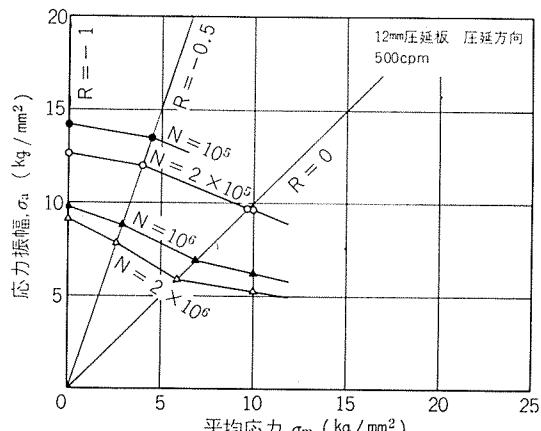


図 4 6061-T4 壓延板の疲れ限度線図

(昭和53年1月)



住友軽金属工業株式会社

技術研究所 竹島義雄
開発部 伊藤正夫

構造用アルミニウム合金の軸方向疲れ限度線図

3) 6061-T6 壓延板

表 7 化学成分

材質		化 学 成 分 (%)							
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
6061-T6	試材	0.26	0.68	0.20	0.03	0.94	0.02	0.24	0.04
	JIS 規格	0.15~0.40	0.40~0.8	<0.7	<0.15	0.8~1.2	<0.25	0.04~0.35	<0.15
		Bal.							

表 8 引張性質

材質	寸法	方 向	引張性質		
			耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
6061-T6	12 mm 壓延板	圧延直角方向	30.9	33.1	20
		JIS 規格	>25	>30	>10

表 9 疲れ強さ

材質と寸法	方 向	応力条件	疲れ強さ* (kg/mm ²)			
			N=10 ⁵	N=2×10 ⁵	N=10 ⁶	N=2×10 ⁶
6061-T6 12 mm 壓延板	圧延方向	R=-1	—	14.7	11.0	9.9
		R=-0.5	15.1	13.0	8.9	7.7
		R=0	—	9.6	7.1	6.2
		$\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	—	9.5	6.1	5.2

* 油圧形ローゼンハウゼン式疲れ試験機 (500 cpm) による軸方向疲れの応力振幅

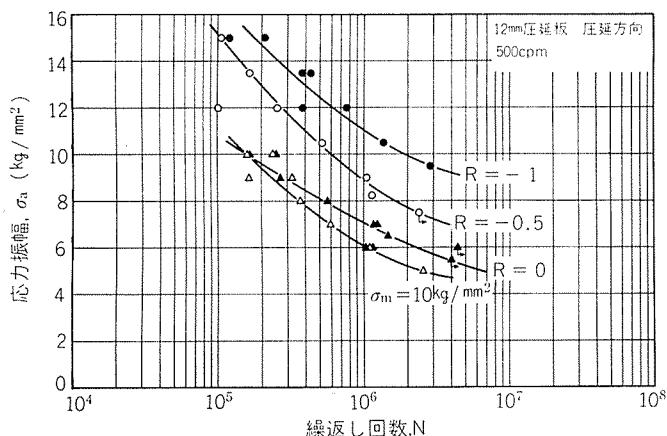


図 5 6061-T6 壓延板の S-N 曲線

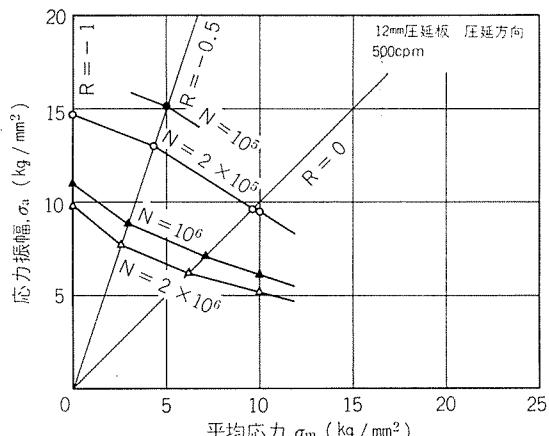


図 6 6061-T6 壓延板の疲れ限度線図

TECHNICAL DATA SHEET

Vol. 19 No. 1, No. 2

(77)

構造用アルミニウム合金の軸方向疲れ限度線図

4) 6061-T6 押出板

表 10 化学成分

材質		化学成分(%)							
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
6061-T6	試材	0.28	0.60	0.18	0.04	1.0	0.05	0.06	Tr.
	JIS 規格	0.15~0.40	0.40~0.8	<0.7	<0.15	0.8~1.2	<0.25	0.04~0.35	<0.15
		Bal.							

表 11 引張性質

材質	寸法	方向	引張性質		
			耐力(kg/mm ²)	引張強さ(kg/mm ²)	伸び(%)
6061-T6	10 mm 押出板	押出方向	27.8	31.3	15
		JIS 規格	>25	>27	>10

表 12 疲れ強さ

材質と寸法	方向	応力条件	疲れ強さ*(kg/mm ²)		
			N=10 ⁵	N=10 ⁶	N=10 ⁷
6061-T6 10 mm 押出板	押出方向	R=-1	—	10.3	8.2
		R=0	—	6.5	5.1
		σ _m =20 kg/mm ²	—	4.5	3.0

* 電磁共振形疲れ試験機(7500 cpm)による軸方向疲れの応力振幅

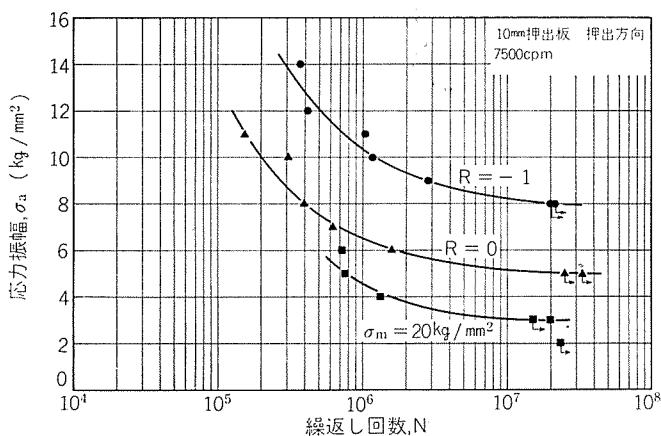


図 7 6061-T6 押出板の S-N 曲線

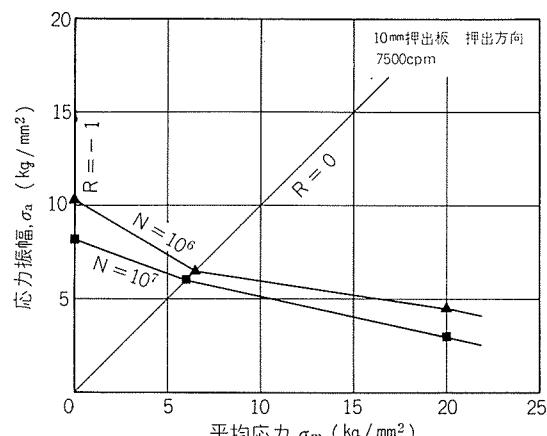


図 8 6061-T6 押出板の疲れ限度線図

(昭和53年1月)

住友軽金属工業株式会社

技術研究所 竹島義雄
開発部 伊藤正夫

構造用アルミニウム合金の軸方向疲れ限度線図

5) ZK141-T4 壓延板

表 13 化学成分

材質		化 学 成 分 (%)									
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Al
ZK141-T4	試材	0.16	0.08	0.24	0.34	1.7	4.3	0.15	0.08	0.14	Bal.
	JIS 規格*	<0.25	<0.30	<0.40	0.20~0.9	1.0~2.2	3.8~5.0	<0.30	<0.20	<0.30	Bal.

* 7N01 の規格値

表 14 引張性質

材質	寸法	方 向	引張性質		
			耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
ZK141-T4	6 mm 壓延板	圧延方向	31.7	45.9	16
		圧延直角方向	31.1	45.2	16
		JIS 規格*	>20	>32	>11

* 7N01-T4 の規格値

表 15 病れ強さ

材質と寸法	方 向	応力条件	病れ強さ* (kg/mm ²)		
			N=10 ⁵	N=10 ⁶	N=10 ⁷
ZK141-T4 6 mm 壓延板	圧延方向	R=-1	—	16.4	13.2
		R=0	16.8	11.9	9.8
		$\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	14.5	9.0	8.0
	圧延直角方向	R=-1	19.3	15.5	12.8
		R=0	15.2	10.6	9.1
		$\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	13.2	7.6	5.5

* 電磁共振形疲れ試験機 (6900 cpm) による軸方向疲れの応力振幅

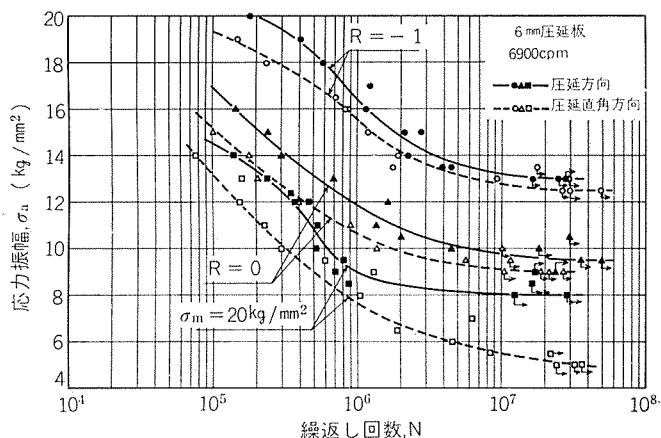


図 9 ZK141-T4 壓延板の S-N 曲線

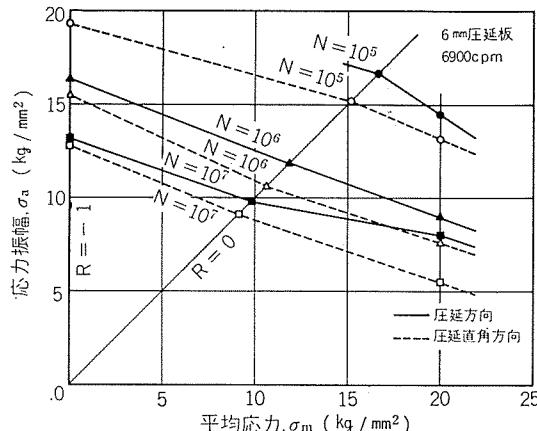


図 10 ZK141-T4 壓延板の疲れ限度線図

TECHNICAL DATA SHEET

Vol. 19 No. 1, No. 2

(79)

構造用アルミニウム合金の軸方向疲れ限度線図

6) ZK141-T7 壓延板

表 16 化学成分

材質		化 学 成 分 (%)									
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Al
ZK141-T7	試材	0.16	0.08	0.24	0.34	1.7	4.3	0.15	0.08	0.14	Bal.
	JIS 規格*	<0.25	<0.30	<0.40	0.20~0.9	1.0~2.2	3.8~5.0	<0.30	<0.20	<0.30	Bal.

* 7N01 の規格値

表 17 引張性質

材質	寸法	方 向	引張性質		
			耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
ZK141-T7	6 mm 壓延板	圧延方向	29.4	37.6	16
		圧延直角方向	29.4	37.5	16
		JIS 規格*	>28	>34	>10

* 7N01-T6 の規格値

表 18 病れ強さ

材質と寸法	方 向	応力条件	疲れ強さ* (kg/mm ²)		
			N=10 ⁵	N=10 ⁶	N=10 ⁷
ZK141-T7 6 mm 壓延板	圧延方向	R=-1	19.0	14.7	13.6
		R=0	15.0	11.0	10.5
		$\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	10.3	7.8	7.5
	圧延直角方向	R=-1	17.2	14.3	12.7
		R=0	13.0	10.3	9.6
		$\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	9.9	6.8	5.7

* 電磁共振形疲れ試験機 (6900 cpm) による軸方向疲れの応力振幅

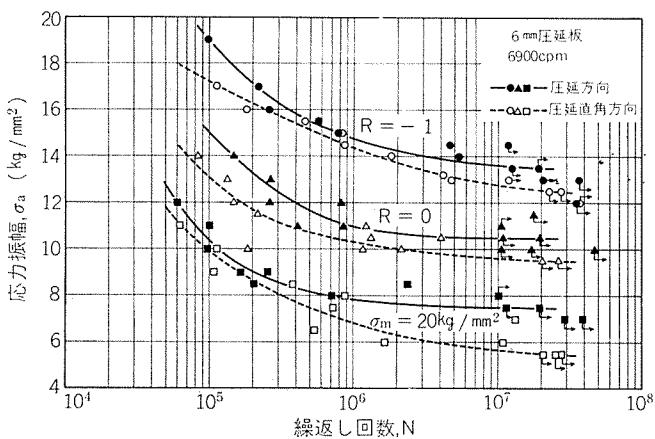


図 11 ZK141-T7 壓延板の S-N 曲線

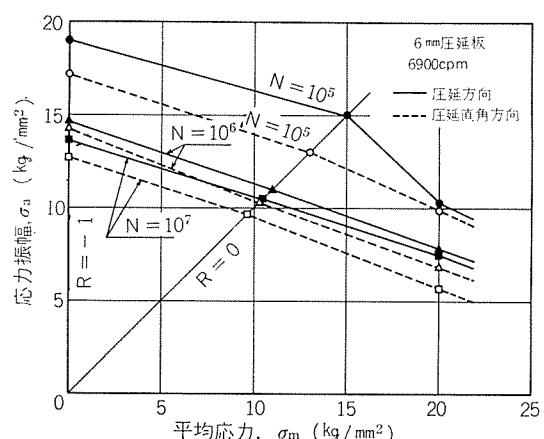


図 12 ZK141-T7 壓延板の疲れ限度線図

TECHNICAL DATA SHEET

January 1978

構造用アルミニウム合金の軸方向疲れ限度線図

7) ZK47-T5 押出板

表 19 化学成分

材質		化学成分 (%)									
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Al
ZK47-T5	試材	0.14	0.04	0.16	0.28	1.2	4.5	0.06	<0.01	0.15	Bal.
	JIS 規格*	<0.25	<0.30	<0.40	0.20~0.9	1.0~2.2	3.8~5.0	<0.30	<0.20	<0.30	Bal.

* 7N01 の規格値

表 20 引張性質

材質	寸法	方向	引張性質		
			耐力 (kg/mm²)	引張強さ (kg/mm²)	伸び (%)
ZK47-T5	6 mm 押出板	押出方向	32.9	39.6	15
		JIS 規格*	>25	>33	>10

* 7N01-T5 の規格値

表 21 疲れ強さ

材質と寸法	方 向	応力条件	疲れ強さ* (kg/mm²)		
			N = 10⁵	N = 10⁶	N = 10⁷
ZK47-T5 6 mm 押出板	押出方向	R = -1	19.1	14.7	11.8
		R = 0	14.5	11.1	10.0
		σ _m = 20 kg/mm²	12.6	9.5	7.4

* 電磁共振形疲れ試験機 (6900 cpm) による軸方向疲れの応力振幅

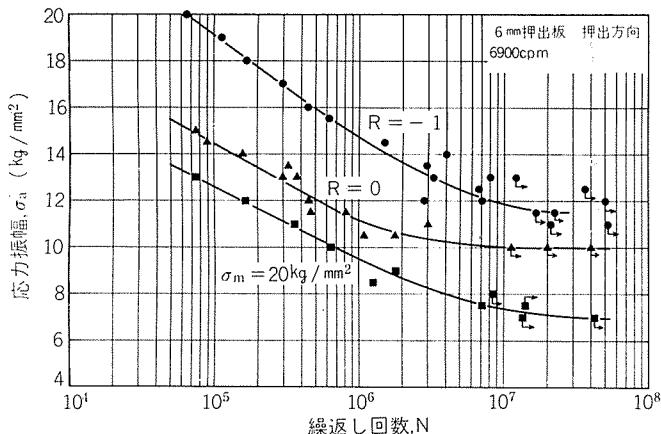


図 13 ZK47-T5 押出板の S-N 曲線

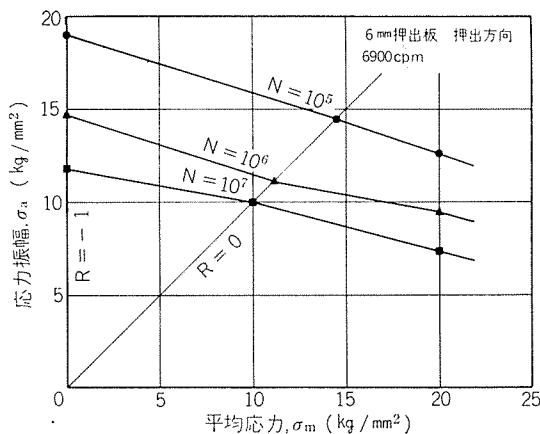


図 14 ZK47-T5 押出板の疲れ限度線図

TECHNICAL DATA SHEET

Vol. 19 No. 1, No. 2

(81)

構造用アルミニウム合金の軸方向疲れ限度線図

8) ZK60-T5 押出板

表 22 化学成分

材質		化 学 成 分 (%)									
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Al
ZK60-T5	試材	0.05	0.08	0.16	0.17	0.80	5.8	<0.01	<0.01	0.17	Bal.
	JIS 規格*	<0.20	<0.30	<0.35	<0.30	0.5~1.0	5.0~6.5	<0.20	<0.20	0.05~0.25	Bal.

* 7003 の規格値

表 23 引張性質

材質	寸法	方 向	引張性質		
			耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
ZK60-T5	30 mm 押出板	押出方向	28.5	33.6	16
		押出直角方向	26.1	31.5	17
		JIS 規格*	>24	>28	>10

* 7003-T5 の規格値

表 24 疲れ強さ

材質と寸法	方 向	応力条件	疲れ強さ* (kg/mm ²)		
			N = 10 ⁵	N = 10 ⁶	N = 10 ⁷
ZK60-T5 30 mm 押出板	押出方向	R = -1	—	17.0	14.3
		R = 0 $\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	15.2	13.0	11.7
	押出直角方向	R = -1	—	9.1	8.5
	R = 0 $\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	13.8	16.0	13.0	
	—	—	11.2	10.6	
	—	—	7.5	7.0	

* 電磁共振形疲れ試験機 (6000 cpm) による軸方向疲れの応力振幅

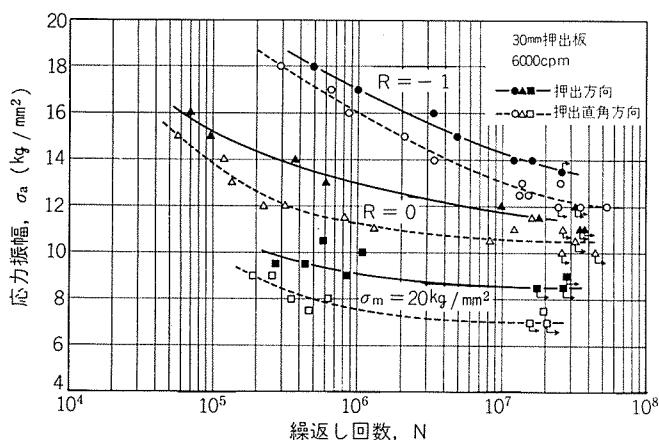


図 15 ZK60-T5 押出板の S-N 曲線

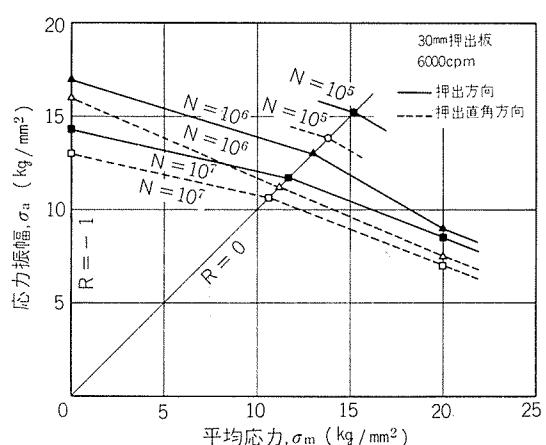


図 16 ZK60-T5 押出板の疲れ限度線図

(昭和53年1月)

住友軽金属工業株式会社

技術研究所 竹島義雄
開発部 伊藤正夫