

論 文

復水器用ネーバル黄銅管板の超音波探傷*

高 橋 彰** 野 世 溪 精**
金 森 照 夫***

Ultrasonic Testing of Naval Brass Tube Sheets
for Surface Condensers and Heat Exchangers

by Akira Takahashi, Tadashi Nosetani and Teruo Kanamori

住友軽金属工業株式会社技術研究所

復水器用ネーバル黄銅管板の超音波探傷*

高橋 彰** 野世溪 精**
金森照夫***

Ultrasonic Testing of Naval Brass Tube Sheets for Surface Condensers and Heat Exchangers

by Akira Takahashi, Tadashi Nosetani and Teruo Kanamori

The successful operation of modern power station depends to a large extent on the production of high quality condenser tube. The non-destructive work in this field has been concentrated on the application of eddy currents and ultrasonics to the tubes, while being to a very lesser extent in conjunction with tube sheets. Naval brass sheets are widely used to surface condensers in Japan and overseas, but the application of non-destructive test for the sheets was carried out only on a few of our products because firstly there had been experienced a scarce flaws in the sheets up to date, secondly large attenuation of ultrasonics and its fluctuation due to microscopic inhomogeneity of $(\alpha + \beta)$ phase make it difficult to apply the non-destructive test and evaluate its results from the practical point of view. To meet the demand for the highest possible quality, the experiment was conducted to obtain details of the ultrasonic data for Naval brass sheets.

The objective of this report is to describe experimental results on factors affecting ultrasonic test of Naval brass tube sheet for surface condenser.

(1) Microscopic structure: attenuation of ultrasonics highly depended on grain size (α particle). Normally rolled sheet presented a wide range of attenuation of 100 to 140 dB/m, which was about twice of that given in a forged sheet which had the smaller grain size.

(2) Finishing: excess undulation, caused from belt-grinding for surface finishing of large-sized sheet hindered ultrasonics from transmitting in the case of direct contact where the probe was pressed against the sheet covered by a thin film of coupling liquid. Surface roughness was less detrimental to immersion test compared with the direct contact, but in case of immersion, also, large surface roughness such as 200 to 300 μm in height per pitch of the probe diameter impaired the coupling markedly.

(3) Detectability of artificial flaw: in both direct contact and immersion, a very high correlation was obtained between diameter of artificial flaws and their echo-heights. There was no correlation between the depth of artificial flaws and their echo-heights, because artificial flaws are in near field of probes.

1. はじめに

ネーバル黄銅は火力・原子力発電所の復水器や熱交換器の管板材料および強度メンバーとして広く用いられており、重要な工業材料の一つである。

復水器に用いられる管について非破壊検査（特に渦流探傷および超音波探傷）は盛んに行われているが、管板についての非破壊検査はほとんど行われていないのが現状である。この理由として、材料メーカーにおいては管板の製作

数が少ない、管板が大きいために取扱いが容易でない、また非破壊検査の実績および要求が少ないなどが挙げられる。一方、ユーザー側（プラントメーカー）においても管板には多数の管取付け用貫通穴を加工するわけであるが、従来、管板の内部欠陥に起因する事故を経験したことがない、非破壊検査のための JIS 規格がないなどが挙げられる。しかし、プラントの大型化に伴い管板も大型化される傾向にあり、限界設計およびプラントの信頼性向上の観点より、非破壊検査の必要性が高いと考えられる。

管板の非破壊検査としては、その形状（約 4 m 横 × 5 m 縦 × 40 mm 厚さ）から超音波探傷検査（以下 UT と略す）が適している。しかし、ネーバル黄銅においては超音波の透

*日本非破壊検査協会春季講演会に発表（昭和57年3月）。

**技術研究所

***住軽伸銅工業㈱

過性が弱い、すなわち減衰が大きいことが知られている¹⁾。また、ネーバル黄銅は金属組織的には二相組織 ($\alpha + \beta$) であり、製造工程上は熱間圧延のままのため、金属組織は板表面に平行なかなり大きい板状 α 相結晶粒とその α 相結晶粒間の空間を埋めるように β 相が存在している。このため、超音波の減衰は基本的には場所によりかなり変動する傾向にある。また、探傷周波数が高いと林状エコーが生じることもあって低い周波数を使用せざるを得ず、欠陥の検出精度の低下を招くことがある。加えて、ネーバル黄銅板の表面仕上げはベルト研磨により行われているために粗く、直接接触超音波探傷（以下直接 UT と略す）において探触子と探傷面との接触を不良とし、探傷結果を不安定とする要因になっている。以上のことから、ネーバル黄銅管板の非破壊検査（UT）が一般的に行われなかった理由に挙げられる。

本文の目的は、実際的な見地よりネーバル黄銅大板の UT 結果におよぼす諸要因（超音波の減衰、金属組織および探傷面の表面粗さの影響）および人工欠陥検出能について報告することである。

2. 調査

2.1 供試板

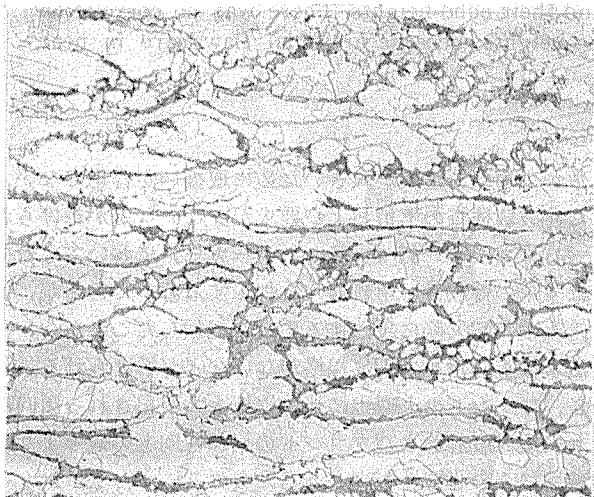
厚さ 300mm のスラブを平均 41mm の板厚に熱間圧延後、ベルト研磨により仕上げた大板（約 3.5×5m）から任意に切出した供試板を圧延板と呼称し、次の 3 種類の圧延板を供試した。

圧延板 I : 減衰が大、表面粗さが中、200×200mm

圧延板 II : 減衰が小、表面粗さが大、100×200mm

圧延板 III : 減衰が大、表面粗さが小、100×200mm

また、圧延板の比較材として直径 300 mm のビレットを板厚が 40mm となるよう熱間鍛造し、 α 相結晶粒子を圧延板より微細に仕上げたものを鍛造板と呼称する。



Rolled sheet I

鍛造板における超音波の減衰状況はほぼ均一であり、人工欠陥は鍛造板に加工することにした。

鍛造板の化学成分は圧延板 (JIS; C4621) とほぼ同じになるようにした。両供試板の分析結果を Table 1 に示した。また、代表的な個所の金属組織を Fig. 1 に示した。

超音波厚み計 (Krautkrämer 社製 CL204) を用い、供試板各 5 個所における音速を測定した。圧延板 II の平均縦波音速は 4360 m/秒、鍛造板は 4420 m/秒であった。圧延板 I および III においては減衰が著しいため測定出来なかった。

Table 1 Chemical compositions in %.

Naval brass sheet	Cu	Zn	Sn	Fe	Pb
Rolled sheet	61.03	R	1.11	0.108	0.004
Forged sheet	61.59	R	1.15	0.006	0.002

2.2 探傷条件

探傷に用いた探触子の仕様を Table 2 に示した。探傷周波数の影響を調べるために 5 MHz および 2.25 MHz、振動子径の影響を調べるために $\phi 19.05$ および $\phi 12.70$ mm の探触子を用いた。また、減衰の大きい材料の探傷に有利とされている広帯域特性の探触子 (V タイプ) および一般の探傷に用いられる狭帯域特性の探触子 (A タイプ) を用いた。

供試板の音速、探傷周波数および振動子径より計算した近距離音場限界距離 χ_0 を Table 2 に併記した。

$$\chi_0 = D^2 / 4\lambda \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$\lambda = c/f \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

直接 UT および水浸 UT の探傷条件を Table 3 に示した。ほとんどの探傷は直接 UT により行なった。水浸 UT は探傷面の表面粗さの影響および人工欠陥検出能を調べるために直接 UT と併用した。

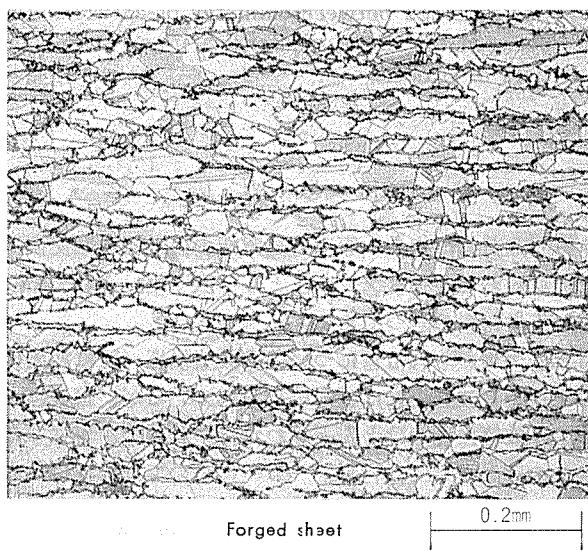


Fig. 1 Photomicrographs of test sheets.

Table 2 Probes and near-field length in Naval brass sheets.

Probe mark	Test frequency MHz	Probe diameter mm	Type (Maker)	Near-field length mm	
				Rolled sheet	Forged sheet
5Z19NV	5	19.05	V108 ⁽¹⁾ (Panametrics)	104	103
5Z19NA	5	19.05	A108R ⁽²⁾ ("")	104	103
5Z13NV	5	12.7	V109 ("")	46	46
2Z19NV	2.25	19.05	V105 ("")	47	46
2Z19NA	2.25	19.05	A105R ("")	47	46
2Z13NV	2.25	12.7	V106 ("")	21	21
5Z19I ⁽³⁾	5	19.05	Z5N (Krautkrämer)		

(1) V: Wide band transducer

(2) A: Narrow band transducer (normal probe)

(3) I: Immersion type transducer

2.3 調査方法および結果

2.3.1 超音波の減衰

供試板における超音波の減衰の一例を Fig. 2 に示した。圧延板 I の B_2/B_1 は鍛造板の約 1/7 であり、減衰が著しいことを示していた。そこで、供試板から Fig. 3 に示した形状の試料を作成し、減衰定数を測定した。試料の仕上げ状態が同一であることより探触子面における反射損失および底面における反射損失を各反射の場合に一定であると仮定し、次式により減衰定数を求めた²⁾。

$$\alpha' = \frac{20 \log_{10} (B_1/B_2)}{2 t} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{t_1 \alpha'_1 - t_2 \alpha'_2}{t_1 - t_2} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

α は試料の各厚み t の逆数と見掛けの減衰定数 α' との関係より最小自乗法を用いて求めた。結果を Table 4 に示した。圧延板 I および II についても場所により B_2 エコーが大きく変化し、 α' のバラツキが大きいため結果を割愛した。また、探触子 2Z19NA についても α' のバラツキが大きいため割愛した。5MHz における圧延板 II の減衰定数は鍛造板

Table 3 Inspection condition.

Direct contact method	Flaw detector	USIP-11 (Krautkrämer)
	Probe	see Table 2
Couplant	Water	
Sensitivity level	STB G V15-4 F=200%	
UT Image display	E300 (Hitachi Engineering)	
Scope	C-Scope, B-Scope	
Display sensitivity	Sensitivity level+6dB	

Immersion method	Flaw detector	S303-K, USIP-11(Krautkrämer)
	Water distance	50 mm, 15~75 mm
	Working sensitivity level	B_1 max. 50%
	Scanning pitch	2 mm
	Scanning speed	20 mm/sec

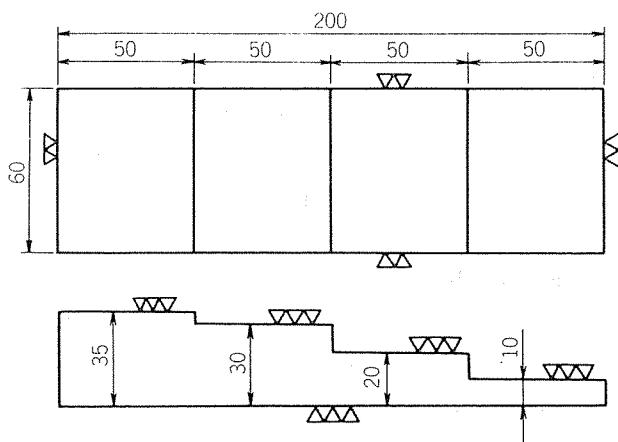
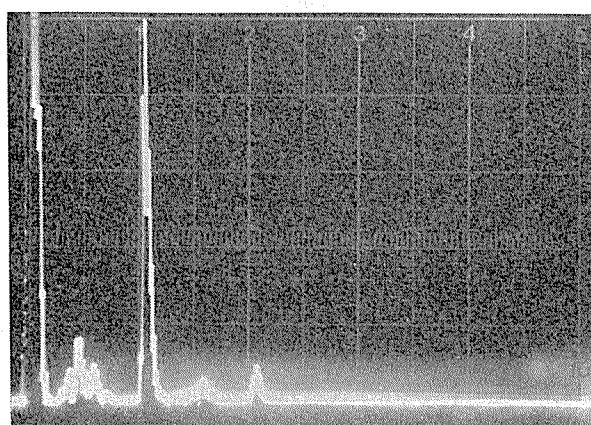
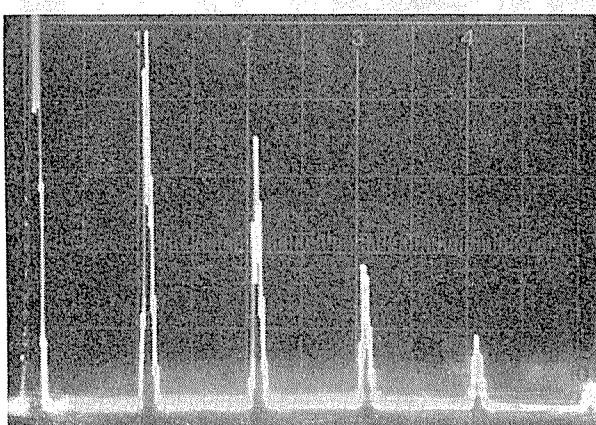


Fig. 3 Configuration of test piece for measurement of attenuation coefficients.

の約 2 倍の大きさであった。これは、Fig. 1 に見るよう圧延板の結晶粒が鍛造板よりも大きいことによるものであり、その結果圧延板において散乱減衰が大きくなつたためと考えられた。なおネーバル黄銅の減衰定数は探触子の帯域特



Rolled sheet I



Forged sheet

Fig. 2 Attenuation of ultrasonic : A-scope.

性にはほとんど影響されないように思われた。5Z19NVを使用した場合の減衰定数は5Z13NVを用いた時より約2倍程度大きかった。これは、径の小さい振動子の方が音圧が低いため、減衰が大きくなったものと考えられた。

2.25MHzにおける圧延板および鍛造板の減衰定数に大きい差は見られなかった。

Table 4 Attenuation of longitudinal waves at 5 MHz and 2.25 MHz in Nabal brass sheets (dB/m).

Probe	Rolled sheet II	Forged sheet
5Z19NV	115	67
5Z19NA	138	59
5Z13NV	253	114
2Z19NV	96	96
2Z13NV	121	122

2.3.2 表面粗さの影響

(1) 直接UT 圧延板I～IIIの底面エコーCスコープ像および表面形状測定結果をFig. 4に示した。減衰の著しい領域が帯状に連続しており、表面の起伏が大きい個所と一致していた。さらに、圧延板Iの探傷面を機械仕上げにより平滑化(▽▽▽)したところ、減衰状況は格段に均等化した(Fig. 4-1-b)。探傷面のわずかな起伏による大きい減衰の理由として次のことが挙げられた。接触媒質の不均一な厚みによる反射損失、探触子と探傷面との間に形成される微小な空気層、あるいは探触子の傾きにより音波ビームの中心が振動子の中心軸上を外れる見掛け上の減衰増加などである。そこで、圧延板Iにつき小さい径の探触子を用いたところFig. 5に示したように減衰状況はかなり均等化された(探傷感度は基準板に対し同じとなるようにした)。

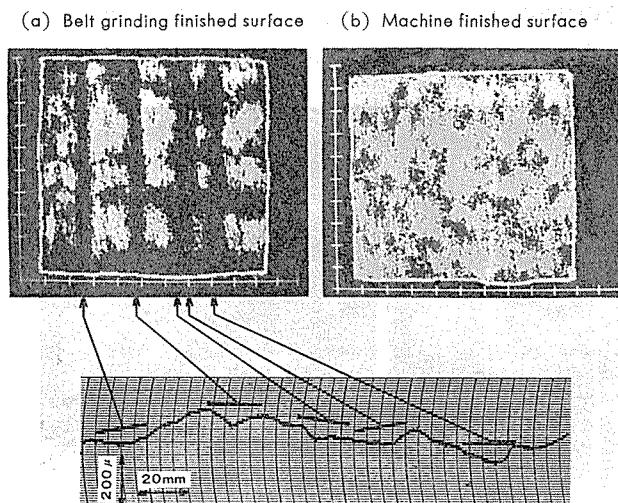


Fig. 4-1 Back reflection v.s. test surface of rolled sheet I.

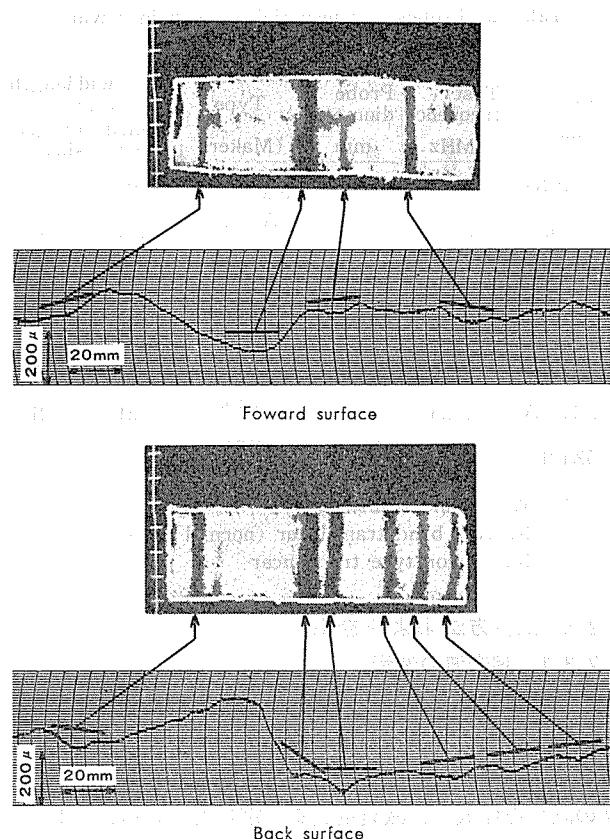


Fig. 4-2 Back reflection v.s. test surface of rolled sheet II.

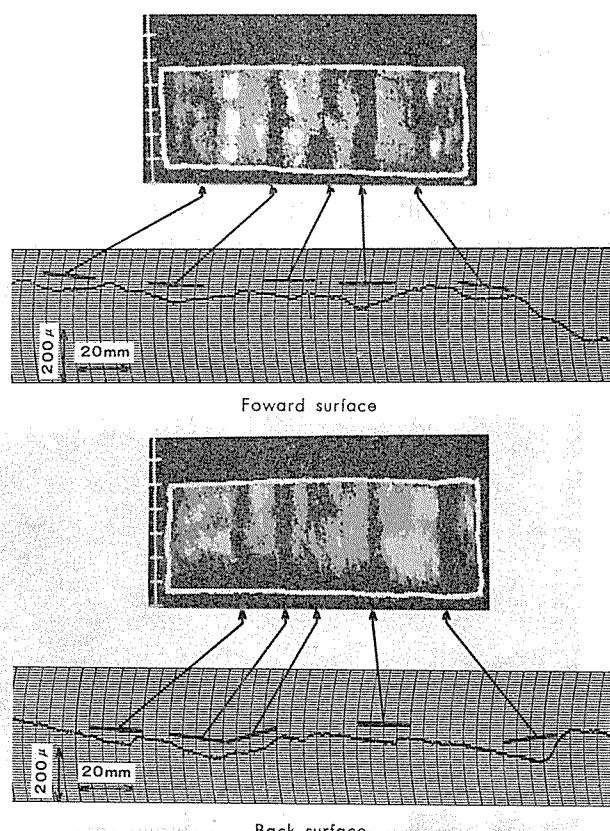


Fig. 4-3 Back reflection v.s. test surface of rolled sheet III.

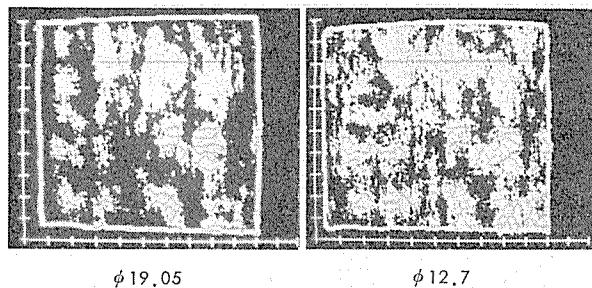


Fig. 5 Back reflection of rolled sheet I v.s. probe diameter.

探傷面と同程度の起伏は裏面にも存在するが、その影響はほとんどなかった。しかし、その程度を明確化するために傾斜底面と底面エコー高さとの関係を調査した。Fig. 6 に示したように、傾斜角が 4 度以内であれば平行部の 75% 以上のエコー高さが得られた。ベルト研磨により生じる探傷面 20 mm 長当りの起伏部の傾きは最大 2 度程度であったことより、反射底面の起伏が探傷結果におよぼす影響についてはごく小さいものと判断された。

(2) 水浸 UT 研磨板 I の両面より水浸 UT を実施し、それぞれの底面エコーチャートを Fig. 7 に示した。両面からの減衰状況はほとんど同じであった。研磨板 II および III の探傷面機械仕上げ前後における底面エコーチャートを

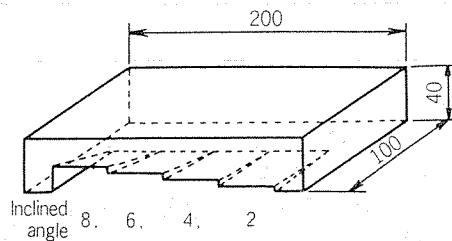


Fig. 6 Effect of inclined back surface.

Fig. 8 に示した。III の減衰状況は機械仕上げ前後においてほとんど同じであったが、II のベルト研磨面の探傷においては減衰の大きい箇所が帶状に連続しているのが見られた。この部分の起伏は $200\sim300 \mu\text{m}/20\text{mm}$ と大きかった。従って、水浸 UT においても、正確な探傷のためには探傷面

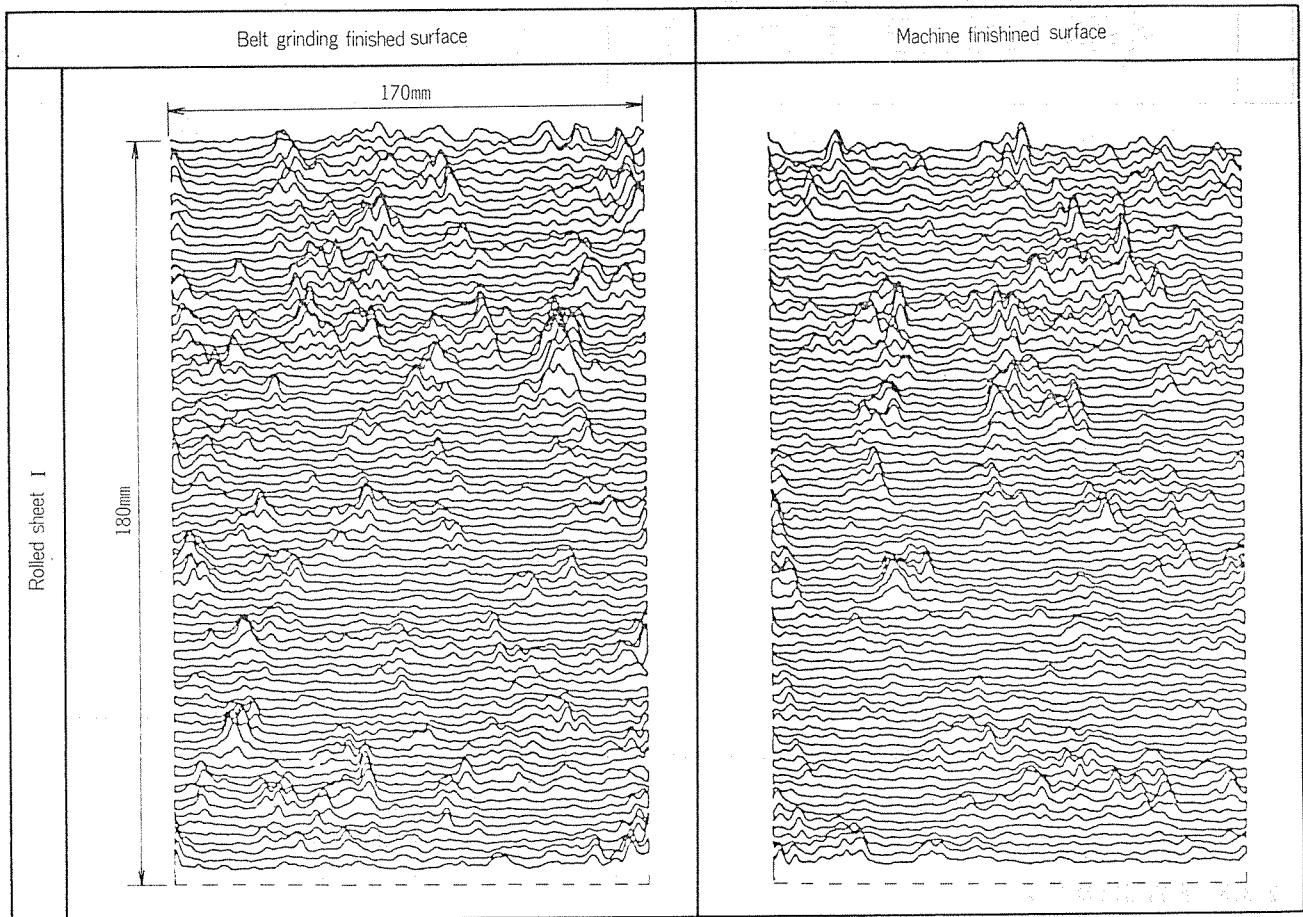


Fig. 7 Back reflection charts of rolled sheet I by immersion method.

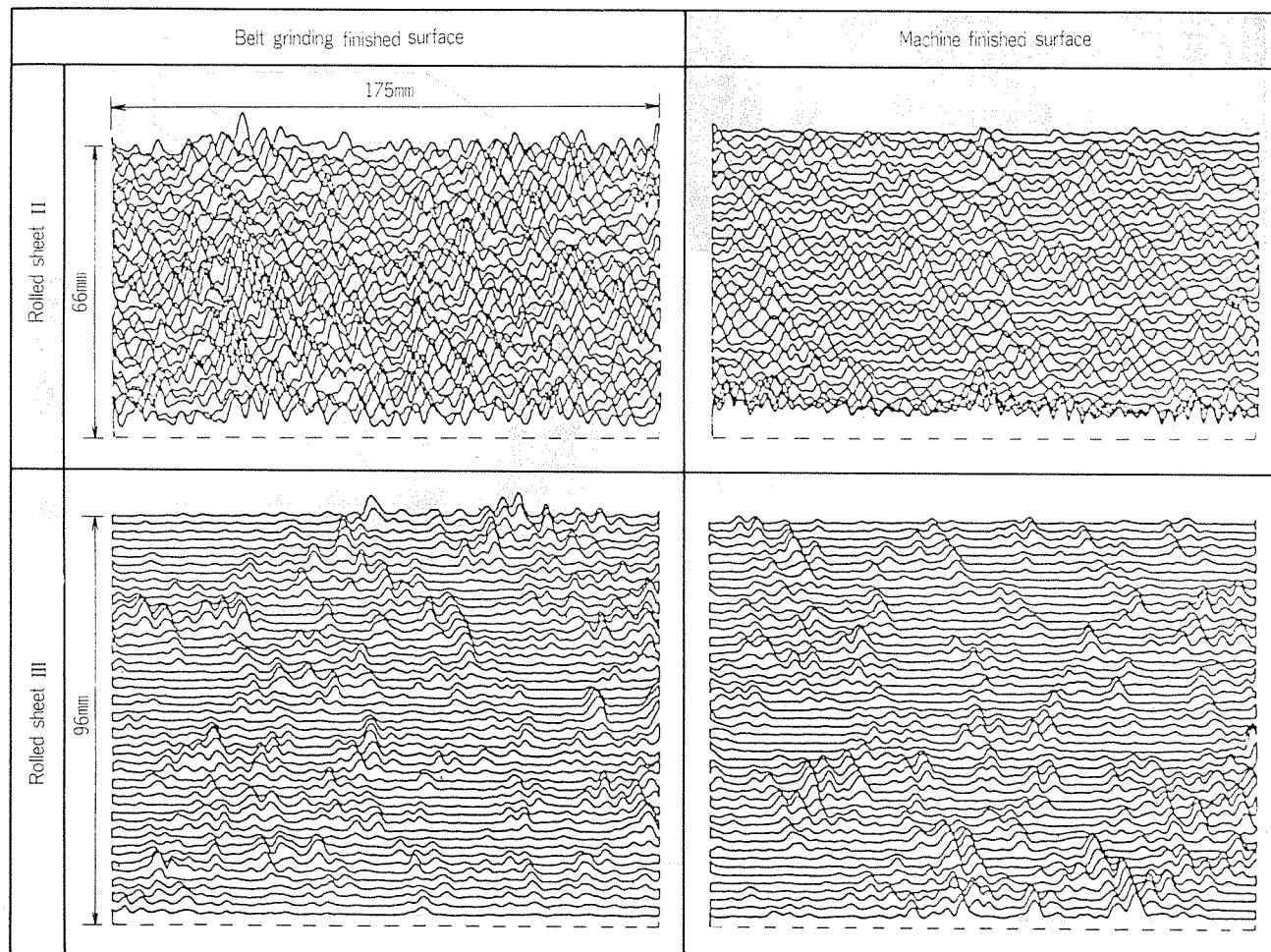


Fig. 8 Back reflection charts of rolled sheets II and III by immersion method.

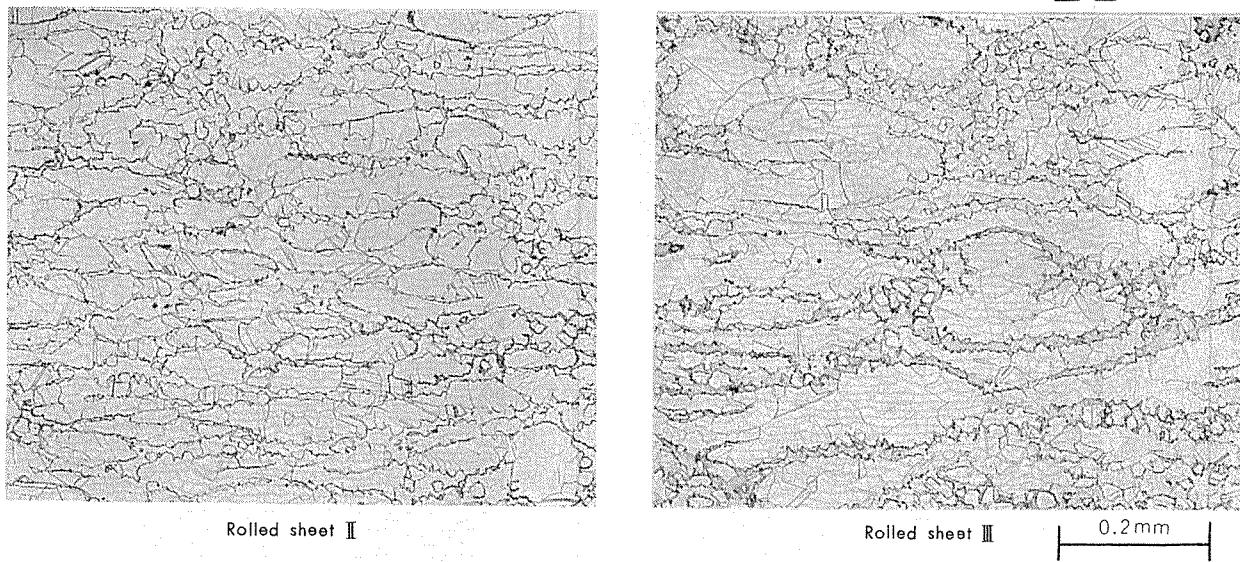


Fig. 9 Photomicrographs of rolled sheet II and III.

の起伏を探触子径の長さ当り $100 \mu\text{m}$ 以下にする表面仕上げが必要と考えられた。

2.3.3 金属組織の影響

Fig. 8 に見るように同じ圧延板であっても II より III において超音波の減衰が著しかった。これは Fig. 9 に示したよ

うに II の方が II より α 相結晶粒が大きいためと考えられた。そこで、熱処理 ($200 \sim 800^\circ\text{C} \times 2$ 時間 → 空冷) による金属組織 (α 相結晶粒の大きさ) の変化と超音波減衰の関係を調査した。

圧延板および鍛造板の熱処理前後における金属組織をそれぞれ Fig. 10 および Fig. 11 に示した。6種類の直接 UT

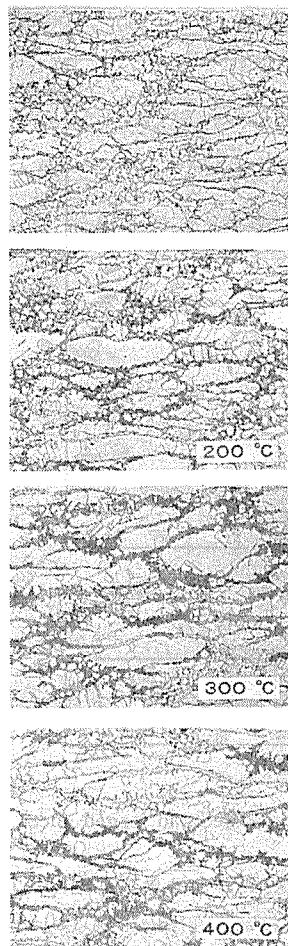


Fig. 10 Photomicrographs of rolled sheets with heat treatment.

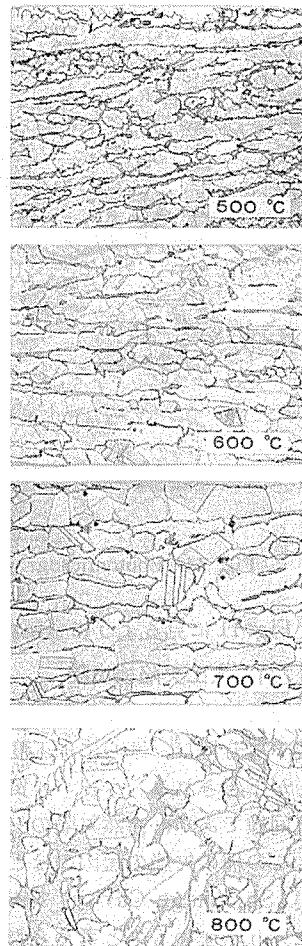
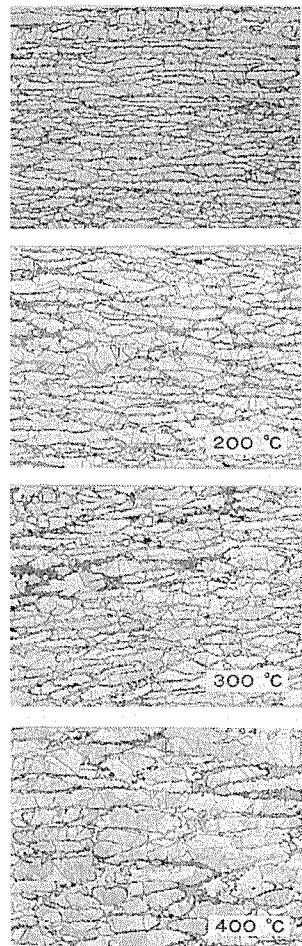
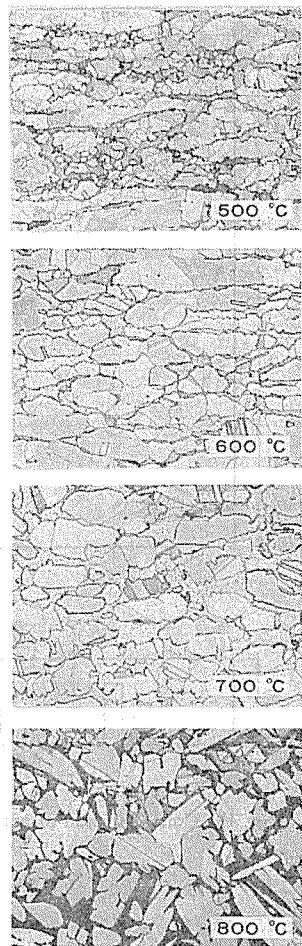


Fig. 11 Photomicrographs of forged sheets with heat treatment.

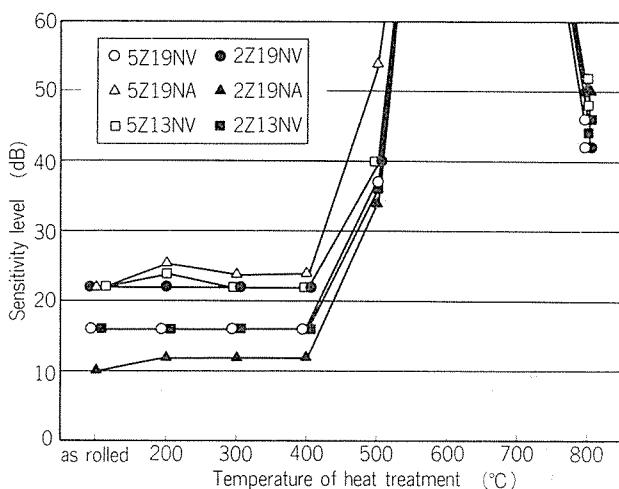


Fig. 12 Effect of heat treatment of rolled sheet to ultrasonic attenuation.

用探触子を用い、100% の底面エコー高さを得る探傷器感度を圧延および鍛造熱処理板について求め、結果を Fig. 12 および Fig. 13 に示した。圧延板において、熱処理温度が 400°C までは超音波の減衰に大きい差はなかったが、500°C 以上では減衰が著しかった。この状況は熱処理による金属組織の変化よりもたらされたものである。すなわち、Fig.

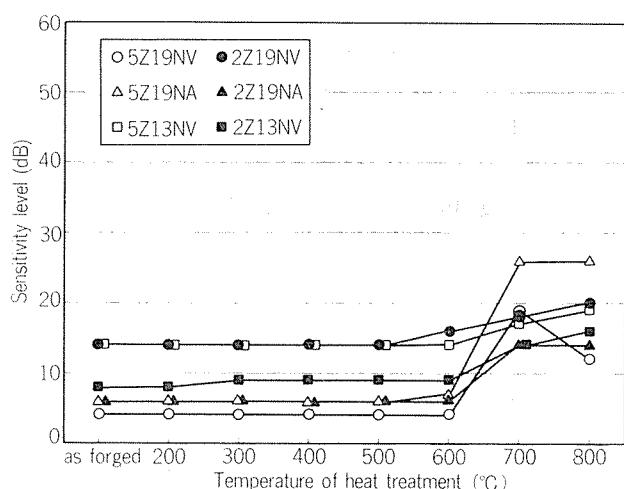


Fig. 13 Effect of heat treatment of forged sheet to ultrasonic attenuation.

10 に見るように 400°C までの熱処理板の金属組織に大きい差は認められなかったが、500°C で α 相結晶粒が丸味を帯びるようになり、600°C で圧延組織はかなり消滅、800°C では完全に消滅した。一方、鍛造板においても 600°C までの熱処理板の超音波の減衰に大きい差は認められなかったが、700°C 以上では減衰が大きかった。これは、圧延板と同じ

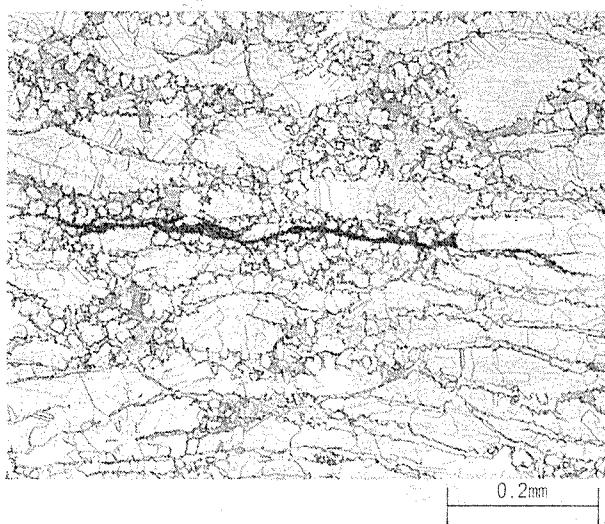


Fig. 14 Photomicrograph of flaw in rolled sheet.

< Fig. 11 に見るように金属組織の変化によるものである。

2.4 人工欠陥検出能

圧延板の欠陥はその製造上ほとんどが圧延方向と平行に板中に分散し、さらに加工度が増すほど拡散し消滅することが予想される。ネーバル黄銅圧延板においてもその傾向は同様であり、自然欠陥の一例を Fig. 14 に示した。

この種の欠陥の起因のほとんどはスラブ中の微小な引け巣(Shrinkage Cavity)であり、加工度が小さいほど板中に残りやすいものと考えられた。そこで、このような欠陥を検出するため、Fig. 15 に示したような平底穴を鍛造板に加工し、その検出能を調査した。加工に先立ち、この鍛造板について UT を実施した。底面エコー高さの変動は圧延板に比して小さく、1~2 dB 程度であった。また、傷エコーも検出されなかった(Fig. 17 参照)。

(1) 直接 UT 6種類の探触子を用い、平底穴からの傷エコー高さが CRT 上 40% となる時の探傷器のゲインを求め、結果を Fig. 16 に示した。5Z19NA を除くどの探触子

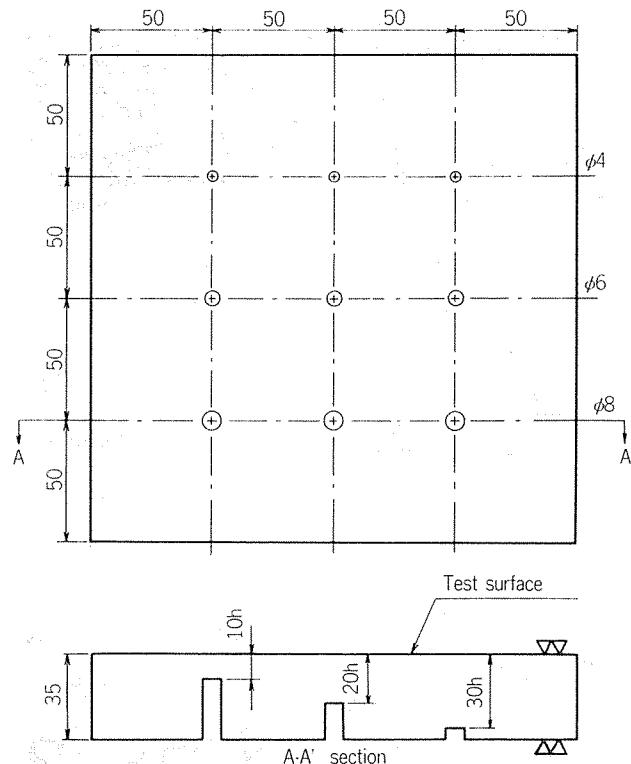


Fig. 15 Configuration of artificial defects in forged sheet.

においても、平底穴径と傷エコー高さとは良好な相関を示した。また、いずれの探触子においても探傷距離(10~30 mm)の影響は小さかった。これは、人工欠陥の位置が探触子の近距離音場内にあるためである。

本供試板の C スコープ像および B スコープ像を Fig. 17 に示した。傷エコー分布の拡がりは実際の穴径の 2~3 倍の大きさであった。欠陥の位置および深さについては加工状況を良く表わしていた。

(2) 水浸 UT 直接 UT と同様に平底穴からの傷エコー高さが 40% となる時の探傷器のゲインを調べ、結果を Fig. 16 に併記した。直接 UT と同じく、穴径にはほぼ比例した傷

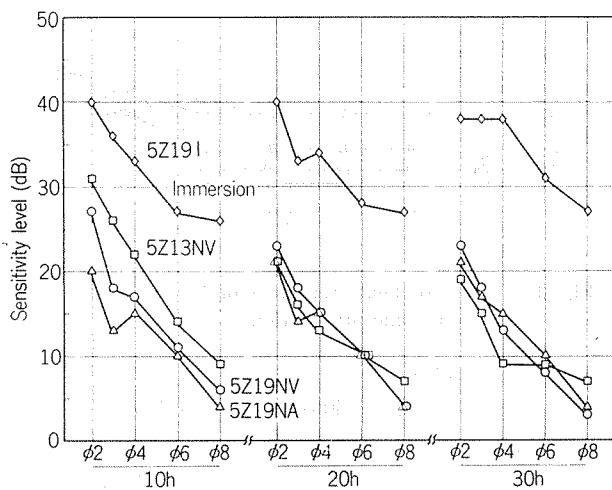


Fig. 16-1 Flaw detectability of artificial defects by 5 MHz probes. (F-Echo=40% constant)

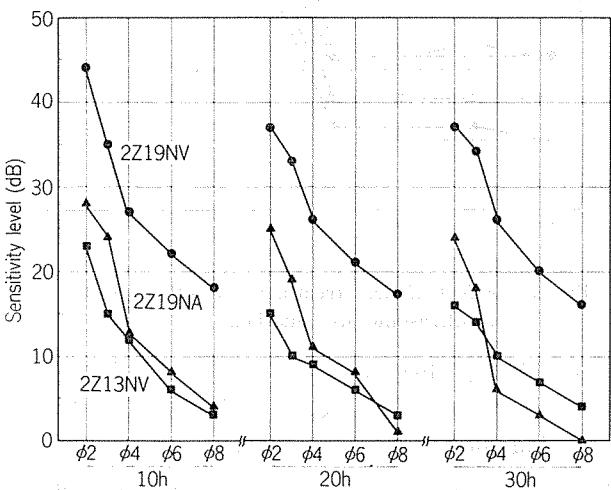


Fig. 16-2 Flaw detectability of artificial defects by 2.25 MHz probes. (F-Echo=40% constant)

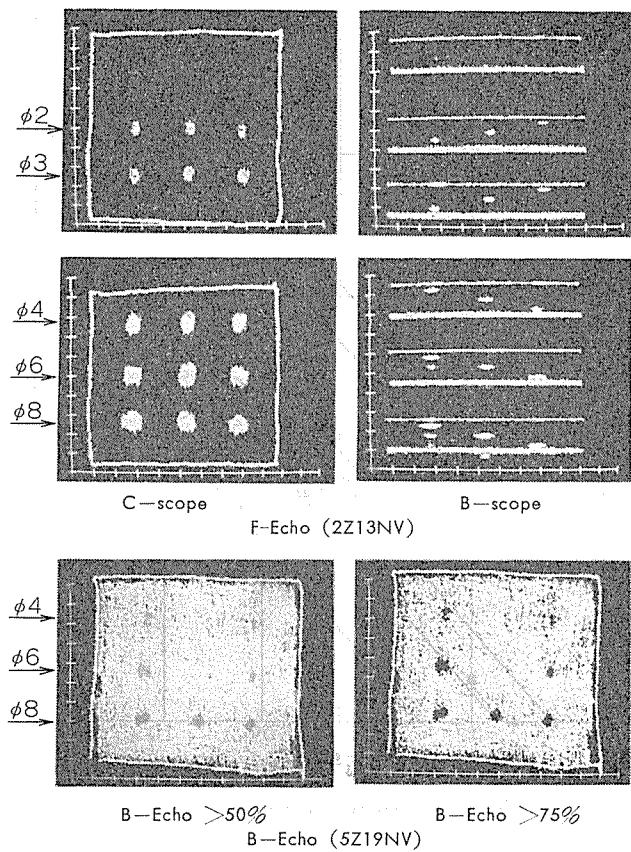


Fig. 17 C-scope and B-scope of forged sheets with calibration holes.

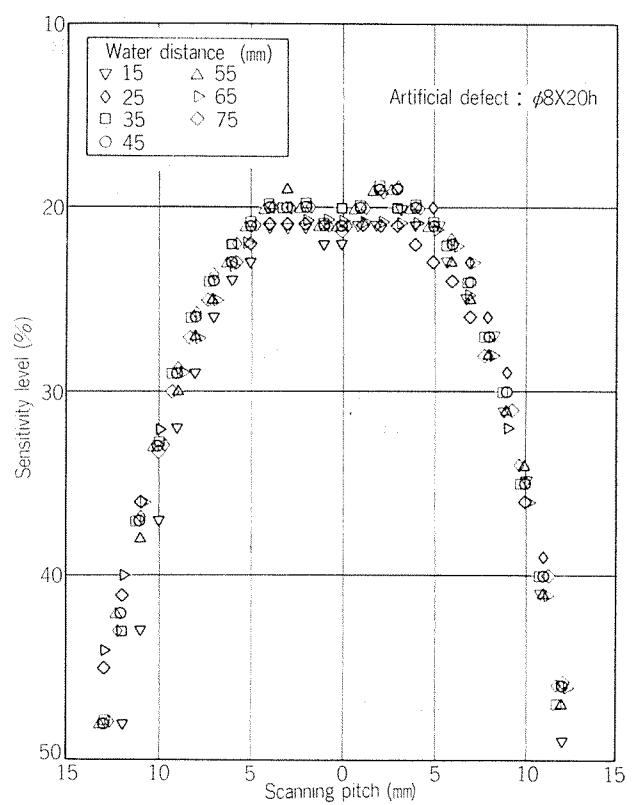


Fig. 18 Flaw detectability of artificial defect v.s. water distance. (F-Echo=40% constant)

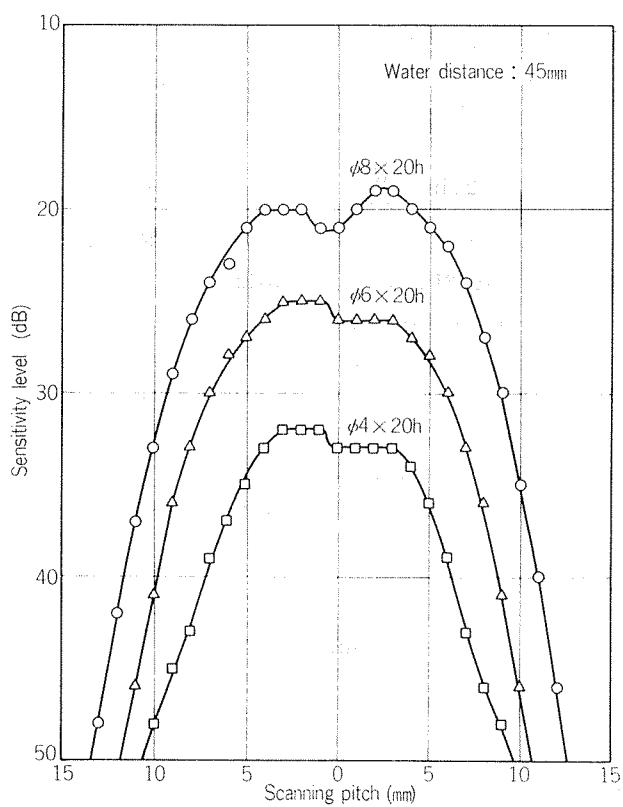


Fig. 19 Flaw detectability v.s. diameter of artificial defects. (F-Echo=40% constant)

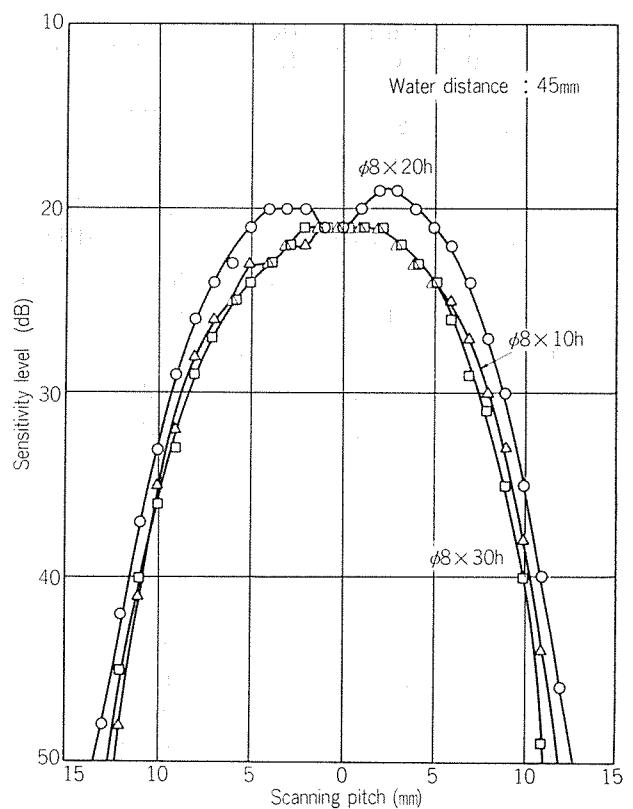


Fig. 20 Flaw detectability v.s. depth of artificial defects. (F-Echo=40% constant)

エコー高さが得られた。また、探傷距離の影響は小さかった。直接UTに比し、水浸UTのゲインは約10~25dB高かった。

$\phi 8 \times 20h$ の平底穴の検出において水距離(10~75mm)の影響を調査した。40%の傷エコー高さを得る探傷器のゲインと探触子の水平方向移動距離の関係をFig. 18に示した。傷エコー高さにおよばず水距離の影響は小さかった。次に、水距離を一定とし、穴径の影響を調査した。Fig. 18と同様に異なる穴径($\phi 8, \phi 6, \phi 4 \times 20h$)からの傷エコー高さと探触子移動距離の関係をFig. 19に示した。傷エコー高さの最大値から3dB下がったゲインにおける傷エコーの範囲はそれぞれ12, 11および10mmであり、実際の穴径の1.5~2.5倍の大きさであった。また、異なる加工深さ($\phi 8 \times 10h, 20h, 30h$)の平底穴について加工深さ(探傷距離)の影響を調査し、同様の関係として結果をFig. 20に示した。直接UTと同じく、傷エコー高さにおよばず探傷距離の影響は小さかった。

3. 考 察

(1) 結晶粒度と超音波減衰の関係

圧延板IおよびIIにおいては結晶粒が大きく、また不均一なために音速および減衰定数の測定を行えなかった。そこで、散乱減衰について干渉³⁾の示した式を用い、供試板の減衰定数を求めた。

$\lambda > \pi d$ のとき

$$\alpha \approx \frac{8}{9} \cdot \frac{\pi^4 d^3 f^4}{c^4} \cdot \left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$\left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 = \frac{4}{21} A \quad \dots \dots \dots (6)$$

計算にあたり、圧延板I, IIおよび鍛造板の結晶粒度として観察面での平均結晶粒を超音波の伝搬方向の結晶の大きさとした。異方性係数は7:3黄銅の値を用いた⁴⁾。5MHzにおける α の計算結果はそれぞれ、93, 27.5および11dB/mであり、圧延板Iの減衰定数は鍛造板の約8.4倍、圧延板IIの減衰定数は鍛造板の約2.5倍であった。測定結果における圧延板IIの減衰定数は鍛造板の約2倍であり、計算値の方が実測値より若干大きかった。これは、圧延板と鍛造板との加工方法の違いによる異方性の差、結晶粒度の決め方による誤差およびネーバル黄銅の異方性が大きいためによる差と考えられた⁵⁾。

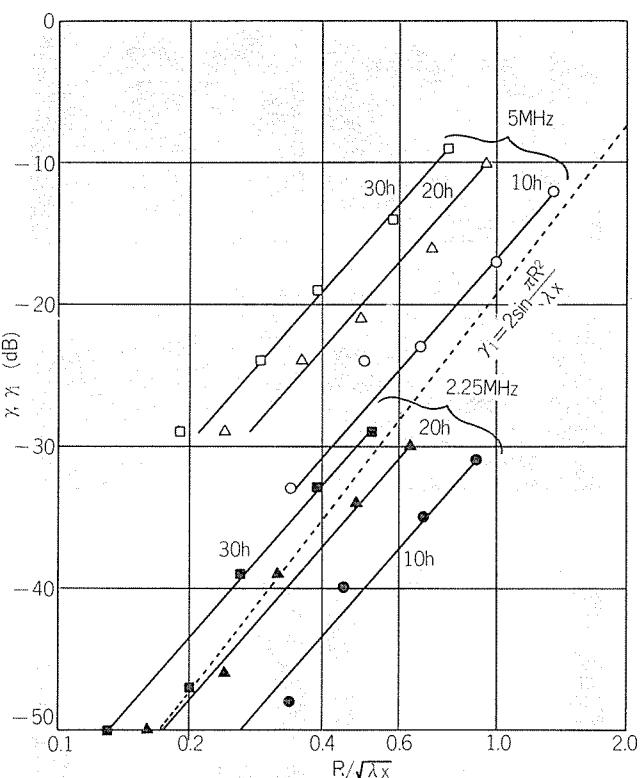


Fig. 21 Reflection coefficients of artificial defects.

(2) 傷の反射率

Fig. 15に示した人工欠陥の検出において、Fig. 16に見るように傷エコー高さにおよばず探傷距離の影響は小さかった。そこで、Fig. 3に示した試料における底面エコーを平底穴と同じ深さからのエコーとし、傷の反射率を求めた。

$$\gamma = \left| \frac{P_F}{P_\infty} \right| \quad \dots \dots \dots (7)$$

円形平面傷の反射率は次式¹⁾により示されている。

$$\gamma_1 = 2 \sin \frac{\pi R^2}{\lambda x} \quad \dots \dots \dots (8)$$

(7)式による実験結果および(8)式の計算結果を $R/\sqrt{\lambda x}$ との関係としてFig. 21に示した。5MHzにおける測定値は計算結果より1~17dB程度大きい反射率を示し、探傷距離が増すほど計算値より大きくなる傾向を示した。2.25MHzにおける測定値と計算値との差は-10~5dBであり、5MHzと同様に探傷距離が増すほど反射率が大きくなる傾向を示した。測定値と計算値の反射率の差は、エコー高さの測定が近距離音場内であること、探触子および探傷器の特性等の影響と考えられた。

記号

A : 異方性係数	ΔK : 媒体と粒子との弾性率の差	α' : dB/m 見かけの減衰定数
B_1, B_2 : 底面エコー高さ	P : 傷による反射波の音圧	γ : 傷の反射率
c : m/s 音速	P_∞ : 完全反射面による反射波の音圧	γ_1 : 傷の反射率(計算値)
D : m 振動子の径	R : m 円形傷の径	λ : m 波長
d : m 結晶粒子の径	t : m 試料の厚み	X_0 : m 近距離音場限界距離
f : Hz 探傷周波数	x : m 探傷距離	
K : 媒体の弾性率	α : dB/m 減衰定数	

4. ま と め

ネーバル黄銅圧延板の超音波探傷結果におよぼす影響を把握するため、鍛造板を比較材に用いて直接および水浸UTを実施し、次の結論を得た。

(1) 超音波の減衰 ネーバル黄銅の金属組織は α 相および β 相の二相組織であり、加工方法により α 相結晶粒子の大きさが異なる。ネーバル黄銅圧延板の減衰定数は5MHzにおいて約100~140 dB/mであり、鍛造板の約2倍の大きさであった。これは、 α 相結晶粒子の大きさの違いによるものとみられた。圧延板の結晶粒子は位置によりかなり大きさが異っていたため、超音波の減衰も1~6 dB程度変化した。このため、実際の探傷においてはこの点を考慮した判定基準を設定する必要がある。

(2) 表面粗さの影響 ベルト研磨仕上げよりもたらされる圧延板表面の過度の起伏は、特に直接UTにおいて超音波の伝播を阻害する場合がある。これは、探触子と探傷面との間にギャップを生じ、その結果、接触媒質の不均一な厚みによる反射損失が増加するためである。小さい径の探触子を用いることにより、起伏の影響は緩和されるが万全ではない。起伏が大きい個所においては底面エコーのみならず傷エコーも大きく減衰してしまうため、直接UTの場合には入念な表面仕上げが厳正な探傷のための条件であ

る。反射底面の起伏の影響は小さかった。

水浸UTは直接UTより起伏の影響を受けにくかった。これは、水距離に比して起伏が格段に小さく、従って接触媒質の状態がほぼ均一に保たれるためと考えられた。しかし、探触子径の長さ当たり、200~300 μm の大きい起伏においては超音波の減衰が見られた。このため、水浸UTにおいても適正な探傷のためには直接UTと同様に、起伏を100 μm 以下にするような表面仕上げが必要と考えられた。

(3) 人工欠陥検出能 直接および水浸UTにおいて、平底穴径と傷エコー高さとは良好な相関を示した。探触子の違いによる傷エコー高さの差は顕著ではなく、探傷距離の影響も小さかった。これは、ネーバル黄銅において超音波の減衰が著しく、また人工欠陥の位置が探触子の近距離音場内にあるためと考えられた。

文 献

- 1) 学振製鋼第19委員会編：超音波探傷法，(1974)，554/42.
- 2) 木村勝美、松本昭五郎：非破壊検査，11 (1962)，231.
- 3) 千渕 昭：機械試験所報告第39号 (1960)，27.
- 4) 畑 栄一、広沢栄一：住友軽金属技報，2 (1961)，323.
- 5) J. Krautkrämer and H. Krautkrämer；Ultrasonic Testing of Materials, (1977), 114.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-337)

静水圧押出 A2024 合金の特性

家 田 詔 夫* 佐 野 秀 男*

Some Useful Properties of Hydrostatically Extruded A2024 Alloy

by Tsuguo Ieda and Hideo Sano

住友軽金属工業株式会社技術研究所

静水圧押出 A2024 合金の特性

家 田 詔 夫* 佐 野 秀 男*

Some Useful Properties of Hydrostatically Extruded A2024 Alloy

by Tsuguo Ieda and Hideo Sano

Hydrostatic extrusion (HE) of aluminium alloy has been investigated by many researchers from view points of extrudability, dimensional accuracy and mechanical properties. But these properties are not enough for this process to be replaced with the conventional hot extrusion (CE).

So in this paper some unique properties gained only by hydrostatic extrusion have been found and investigated quantitatively on aluminium alloy A2024. The results are followings.

(1) The differences of the mechanical properties between Longitudinal (L) and Transverse (T) direction are very small. The T/L ratios of the A2024-T4 mechanical properties are 0.79~0.95, while (they are) 0.52~0.65 in conventional hot extrusion.

(2) The elongation and charpy impact value are 1.5~2 times higher, because the undissolved compounds are dispersed well and the grain sizes are changed into fine ones by the severe deformation.

(3) So the annealed material has excellent plastic formability, the comparatively higher reduction in cold upsetting or drawing is possible without fracture.

1. 緒 言

静水圧押出法は、ビレット外周部に液圧力を負荷するためエネルギーの損失が小さく、高速、高加工度および高品質（寸法精度良好等）の得られることが報告されている¹⁾。しかし、大型工業規模の静水圧押出機は高圧（1000~1500 MPa）液体をとり囲む工具、シール等の周辺部品が高価なため、汎用アルミニウム合金の加工法として一般の熱間押出をしのぐ状況には至っていない。1970年代前半にいくつかの大型設備が各所で導入された²⁾ものの、その後の新設は見られなく、近年、複合材料の製造への適用³⁾とか、方式の温・熱間化^{3~4)}へとその研究方向を転じてことからも、上記の状況が裏付けられる。

アルミニウム合金を用いた本法の基礎的実験研究は多いが、得られる品質的特性を利用する目的で実生産を行っている報告は見当らない。比較的加工性の悪いアルミニウム合金 A2017 および A7075 の管の押出しについては、その寸法精度、組織等の実生産例を既に報告⁵⁾している。今回、A2024 について得られた新しい特性とそれを利用した実例について報告する。

2. 試料 および 実験方法

押出しに供した材料は JIS A2024 合金であり、軟化熱処理（683K 上昇後 533K まで炉冷）後の硬さは HRF 55 である。その化学成分と機械的性質を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of billet.

Alloy	Composition (wt.%)							Mechanical properties		
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)
A2024	0.11	0.15	4.18	0.58	1.61	0.01	0.01	200	100	20

Table 2 Outline of the hydrostatic extrusion press.

Type	Horizontal oil hydraulic press	
Capacity	(kN)	15,680
Diameter of container bore (mm)		124
Hydrostatic pressure	Maximum (MPa)	1,300
	Usable (MPa)	1,200
Velocity of ram	(mm/s)	0~20
Dimension of max. billet (mm)	115φ×500L	

*技術研究所

Table 3 Hydrostatic extrusion conditions.

Diameter of the billet (mm)	Profile of extrusion					Extrusion ratio	Velocity mm/s
	Rectangle 30×48	Round 34φ	Round 25.5φ	Tube 48φ×1.6t	Tube 25.5φ×2.5t		
80	○	—	—	—	—	3.5	167
90	○	—	—	—	—	4.4	167
100	○	○	○	○	○	5.5~41	167~1267
110	○	○	○	○	—	6.6~33	167~830

○ : extruded, — : not extruded

静水圧押出機の容量は通称 1600 トンで、その概略仕様を Table 2 に示す。比較材を作成した熱間間接押出機は 1350 および 300 トンである。

以後本文中では、熱間間接押出しを CE (Conventional Extrusion), 静水圧押出しを HE (Hydrostatic Extrusion) とそれぞれ略記する。

HE は常温でラム速度 20 mm/s で、CE は 723K で製品速度 67mm/s で押出した。押出し条件の詳細を Table 3 に示す。HE の製品速度は押出比によって異なり 167~1267 mm/s という換算速度となる。

機械試験片は、押出し長手および直角方向を調べるため、全長約 30 mm の Fig. 1 に示す小形状としている。棒材は 765K×3.6ks, 管材は展開して板状にしてから 765K×900s 加熱後それぞれ水焼入れして T4 としている。棒の長手方向機械的性質について、本小型試験片と正規 JIS 4 号試験片とで 5 本ずつ比較しているが、前者の伸びが約 1 % 低く

表示される外に有意差は認められなかった。そこで以後本報中で方向性の比較を行う数値は、全てこの小型試験片によるものとした。

変形能を調べる圧縮試験に供した試料は、押出比 5.5 の HE と押出比 8 の CE 材を軟化（素材と同じ熱処理条件）した後旋削して、それぞれ 14mmφ×25mmℓ の円柱形状試験片とした。脱脂後、二硫化モリブデンを含む潤滑剤を塗布して、設定圧縮率まで一気圧縮する方法をとった。圧縮速度は 8 mm/s であり、材料と接触する工具端面は粗さ 1.6 S の平滑仕上げとした。圧縮率は次の式による。

$$\epsilon_h = \frac{h_0 - h}{h_0} \times 100$$

ここに ϵ_h : 圧縮率

h_0 : 試験片の始めの高さ

h : 試験片の圧縮後の高さ である。

圧縮材側面を目視することにより、割れ発生の有無を判定する方法をとった。

3. 実験結果

3.1 押出し圧力

Fig. 2 に押出し圧力と押出比の関係を示す。棒については、丸と矩形状の相違による圧力差は認められなかった。これは、矩形状でも比較的長・短辺長さの差が小さく、断面積の周長に対する比率が丸形状に近いものであったことによる。管の押出し圧力が低くなるのは、移動マンドレル方式としているためマンドレル部分の圧力が押出し力に附加されたことによるものである。この補正を行った結果を同図に併記するが、棒材とほぼ同じ線上にあることが認められる。

3.2 機械的性質

押出長手 (Longitudinal) および 直角 (Longitudinal Transverse) もしくは肉厚 (Short Transverse) 方向をそれぞれ L および T と略記する。

Fig. 3 に押出比と T4 後の機械的性質の対応を示す。HE 材は、押出比の増加とともに L 方向の引張強さ σ_B 、耐力 $\sigma_{0.2}$ が漸減するのに反し T 方向の σ_B 、 $\sigma_{0.2}$ は漸増し、互に接近する。また伸び δ は、L 方向は大きい値で変化が少く T 方向は押出比とともに増大する。但し、押出比が 5.5 未

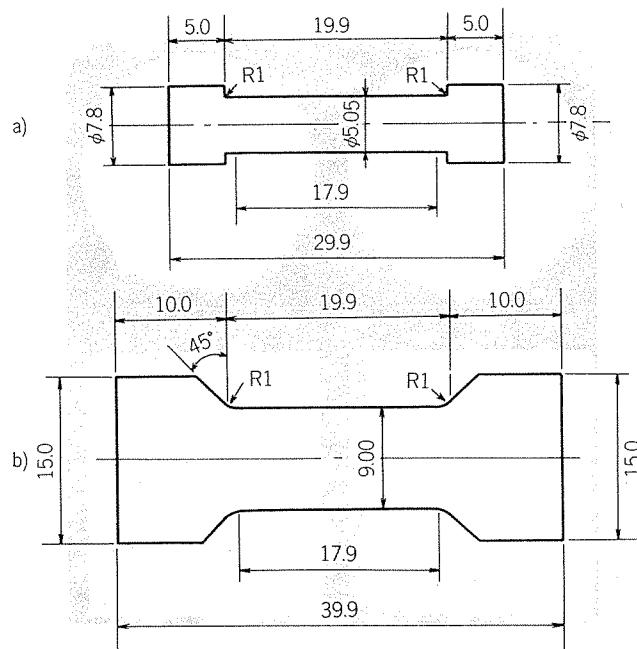


Fig. 1 Geometries of specimens for mechanical property test. (mm)

a) for rod
b) for plate from opened tube

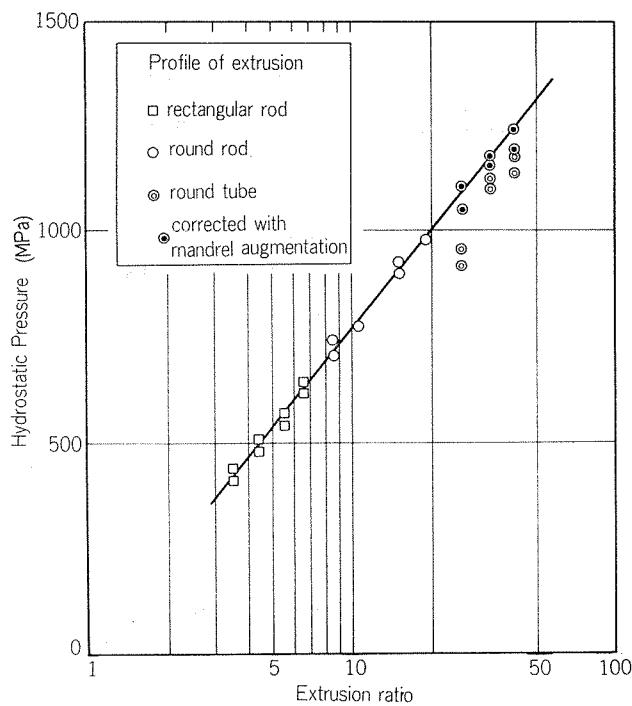


Fig. 2 Relationship between hydrostatic pressure and extrusion ratio of A2024 alloy.

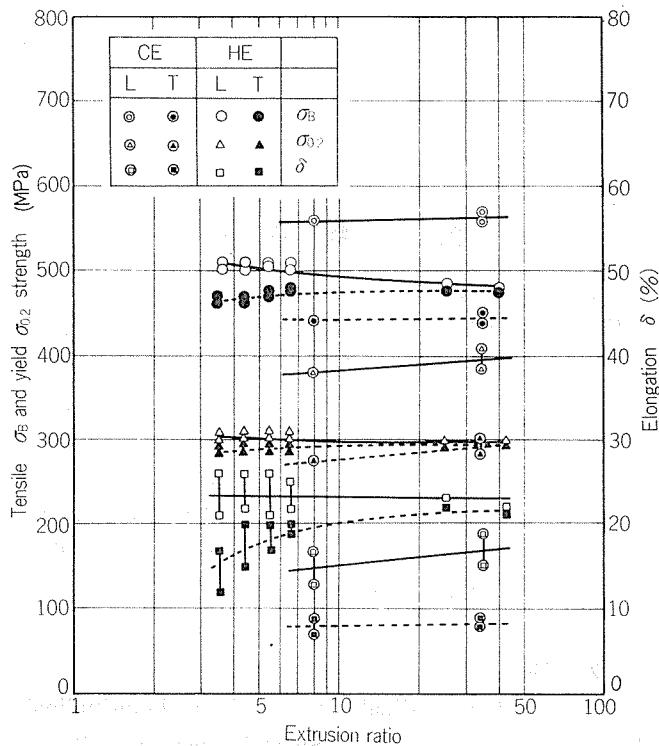


Fig. 3 Effect of extrusion ratio on Longitudinal (L) and Transverse (T) mechanical properties of A2024-T4 by Conventional (CE) and Hydrostatic (HE) extrusion.

満では δ 値のバラツキが大きい。各性質の T/L 比をそれぞれ $[\sigma_B]$, $[\sigma_{0.2}]$, $[\delta]$ にて表記すると押出比 5.5 では

$[\sigma_B] : 0.93$, $[\sigma_{0.2}] : 0.95$, $[\delta] : 0.79$ であり、押出比 20 ではそれぞれ 0.98, 0.98, 0.91 であり、押出比が大きいものほど各 T/L 比が 1 に近くなる。すなわち等方性の良い材料となる。

一方、CE 材は押出比による機械的性質の変化が小さく、押出比が 8 でも 35 でもほぼ等しく $[\sigma_B] : 0.79$, $[\sigma_{0.2}] : 0.85$, $[\delta] : 0.52$ であり、HE 材と比較して T と L の差が大きい。

絶対数値で CE 材と比較すると、HE 材は L 方向の σ_B や $\sigma_{0.2}$ がともに 80 MPa 小さく、逆に T 方向は 30 MPa 大きくなっている。一方、 δ は 5~10% 両方向とも大きい。

シャルピー衝撃値は、CE 材が 1.4~1.6 kg·m/cm² であるのに対し、HE 材では 2.0~2.2 kg·m/cm² であり、後者が約 1.4 倍大きい。

3.3 組織観察

Fig. 4 の T4 後のマクロ組織に見られるように、HE 材の結晶は断面内全体に均一・微細であるのに比べ、CE 材は間接押出法であるにも拘らず表層部の結晶粒が粗大化している。ミクロ組織 Fig. 5 の長手断面からは、押出材特有の纖維状組織が、CE 材には顕著であるが HE 材には殆ど認められない。又、黒斑点状の不溶性化合物は、CE 材ではいくつかの団塊状を成している部分を残すが、HE 材では押出比が大きくなるにつれて一様によく分散している。その状況は 400 倍写真により明瞭に観察される。分散に関しては、押出比 5.5 以上の HE 材はほぼ良好であった。

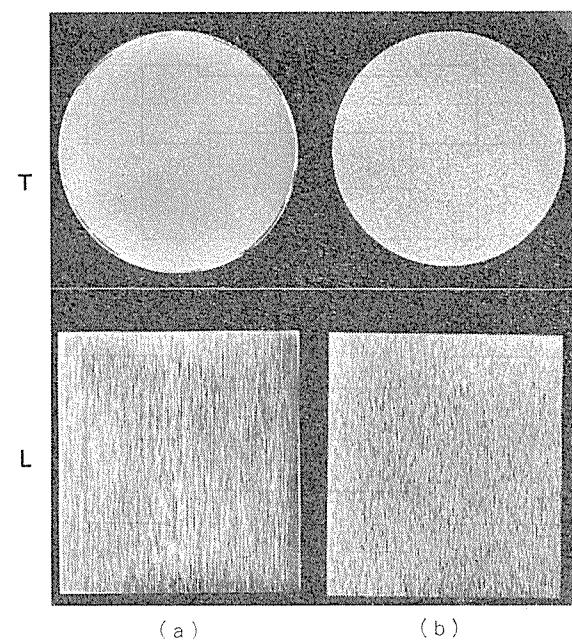


Fig. 4 Macro-structures of 25.5 mmφ rods quenched from 765K.

(a) conventional extrusion
(b) hydrostatic extrusion

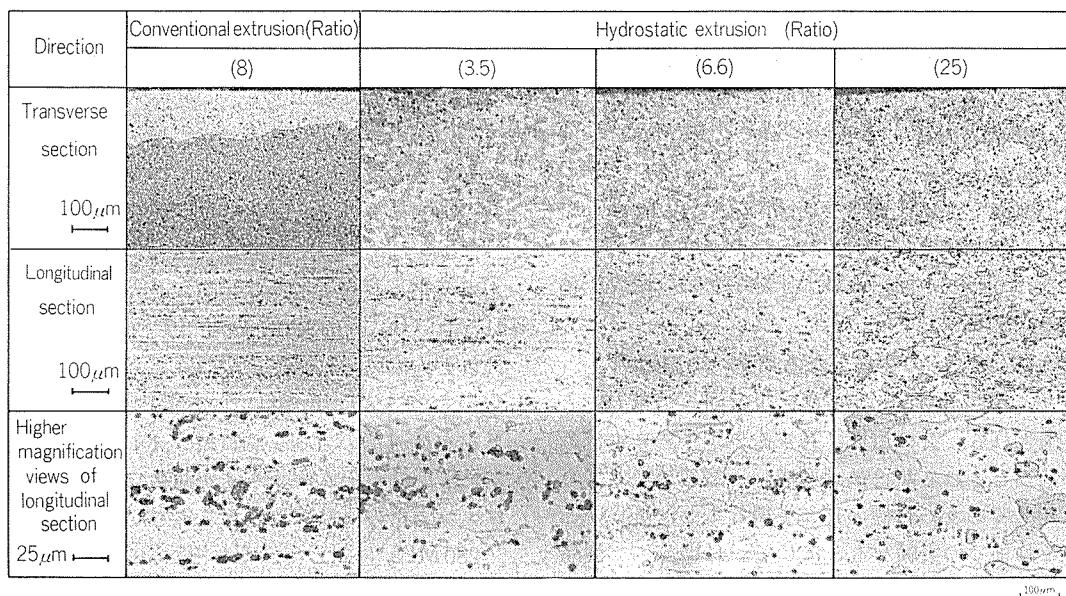


Fig. 5 Micro structures of various materials quenched from 765K.

3.4 圧縮試験

Table 4 に圧縮率ごとの圧壊数を示す。5本ずつの圧縮試験中で全く割れの発生していない最大圧縮率は、それぞれ HE 材 67.5%, CE 材で 52.5% であり両者の差が明瞭であった。圧縮材の代表外観を Fig. 6 に示すが、外表面の凹凸が HE 材は比較的小さいのに対し CE 材は大きく波打つ

Table 4 Number of cracked specimens by upsetting test. (cracked no./test)

Process	Height reduction (%)									
	50	52.5	55	57.5	60	62.5	65	67.5	70	72.5
CE	%	%	%	%	%	—	—	—	—	—
HE	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%

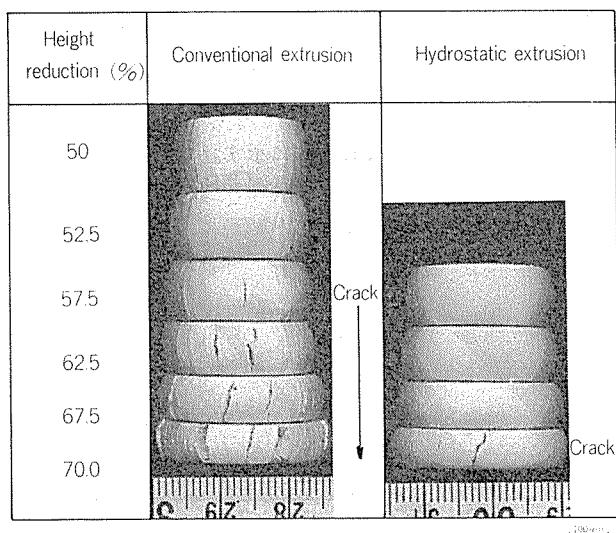


Fig. 6 Appearance of typical specimens after being upset.

状を呈している。なお、ここで用いた試験材は表層を旋削除去しており、CE 材にも表層の粗大結晶層は含まれていない。又、本圧縮前材料の機械的性質を Table 5 に示すが、

Table 5 Mechanical properties of annealed materials.

Process	Direction	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)
C E	L	196	98	23
	T	168	80	19
H E	L	187	79	27
	T	172	71	26

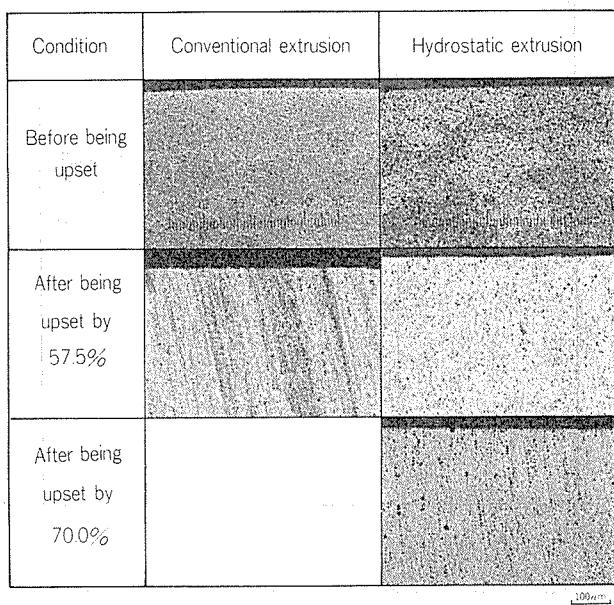


Fig. 7 Micro structures before and after being upset.

この軟質材の T/L 比はそれぞれ HE 材で $[\sigma_B]$: 0.92, $[\sigma_{0.2}]$: 0.90, $[\delta]$: 0.97, CE で $[\sigma_B]$: 0.85, $[\sigma_{0.2}]$: 0.82 $[\delta]$: 0.88 であり、T4 材と同様に HE 材性状の方向差が小さい。なお δ の値についても同様に HE 材が 5~6 % 大きい値を示している。

圧縮前後の断面ミクロ代表例を Fig. 7 に示す。すべり帯が、HE 材では圧縮率 70%, CE 材では 57.5% でそれぞれ明瞭に観察されており、前記の最大圧縮率がほぼ限界圧縮率に近いことを証明している。

3.5 大きい T 方向 δ の要求される用途への適用例

発電機のコイルウェッジとしては、T 方向 δ の極力大きい材料が要求される。この用途に対するアルミニウム合金は A2024 が適当とされるが、熱間押出し、鍛造等では T 方向 δ が 5~10% であり、目標の 15% を得ることは難しいといわれる。これまでの実験をもとにして、HE 法にて製品化した結果を次に記す。なお、本製品には後工程での旋削

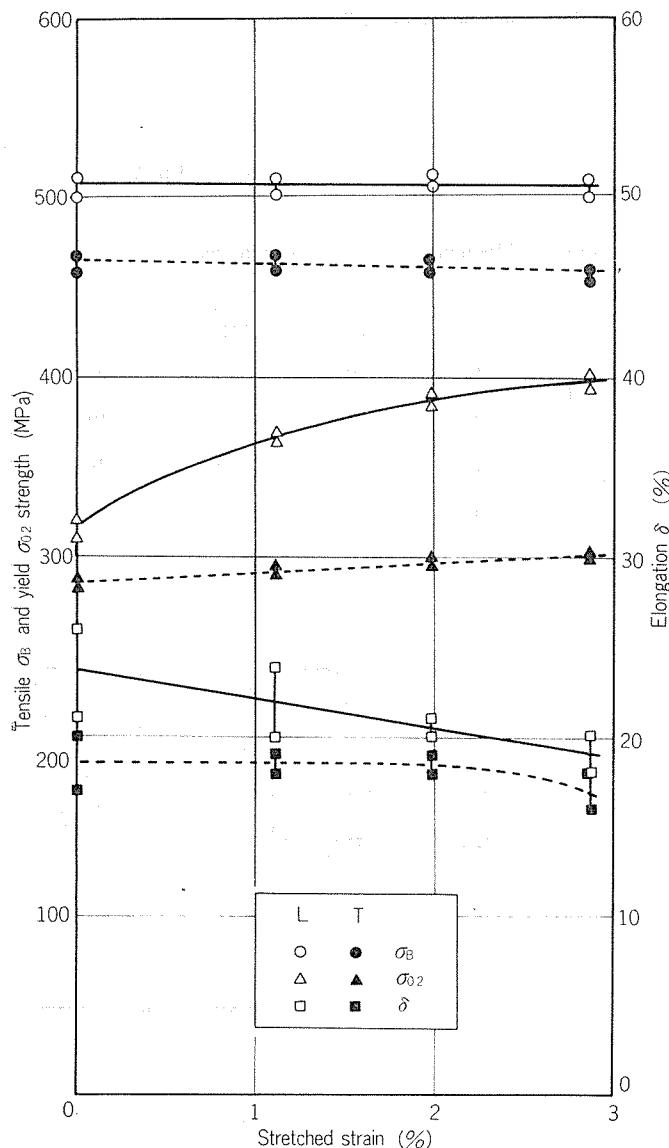


Fig. 8 Effect of stretched strain on longitudinal (L) and transverse (T) mechanical properties of A2024-T4.

時に歪を生じないために、残留応力を除がわせて要求される。

(1) 機械的性質

残留応力を除去するために、焼入後引張り歪を 1~3 % 付加する T351 調質としている。この引張り歪量と機械的性質の関係を Fig. 8 に示す。引張り歪量の増加にしたがい、 $\sigma_{0.2}$ は増大し δ は減少する傾向を示すが、 σ_B はほとんど変化しない。引張り歪量が 2 % の場合の T/L 比はそれぞれ $[\sigma_B]$: 0.93, $[\sigma_{0.2}]$: 0.77, $[\delta]$: 0.90 であり、 $\sigma_{0.2}$ のみ L 方向の増加量が 70 MPa と大きいためこの数値の変化が大きい。Table 6 に他の調質との比較一覧を示すが C E 材と比べてこの T351 調質材も T4 と同様 δ の方向差が非常に少い。引張りにより δ が減少するにも拘らず、コイルウェッジ材の目標値とされる T 方向の性状 $\delta \geq 15\%$, $\sigma_{0.2} \geq 280$ MPa に対して、それぞれ δ : 17%, $\sigma_{0.2}$: 295 MPa と十分満足できる実績値を示した。

Table 6 T/L ratios of mechanical properties.

Process	Temper	T/L ratio		
		$[\sigma_B]$	$[\sigma_{0.2}]$	$[\delta]$
C E	T4	0.79	0.85	0.52
	T4	0.93	0.95	0.79
H E	T351	0.93	0.77	0.90
	O	0.85	0.82	0.88
H E	O	0.92	0.90	0.97

(2) 残留応力

T4 および T351 の残留応力について、X 線法⁶⁾で測定した結果を Fig. 9 に示す。T4 材には焼入れ材特有の負の応力が絶対値で最大 200 MPa 残存するのに比べて、引張り歪 2 % の T351 材では 50 MPa の正の残留応力へと大幅な変化が認められる。なお、この T351 材については切削加工時の歪発生トラブルは全く生じなかった。製品単長に切断された品物の外観を Fig. 10 に示す。

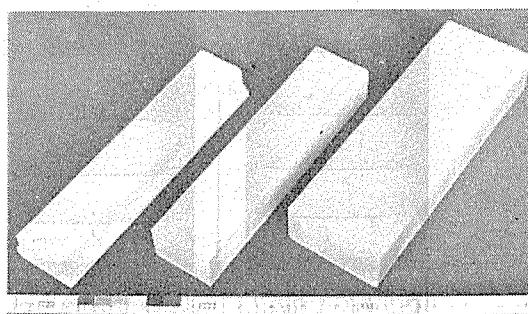


Fig. 10 Appearance of typical coil wedges by hydrostatic extrusion.

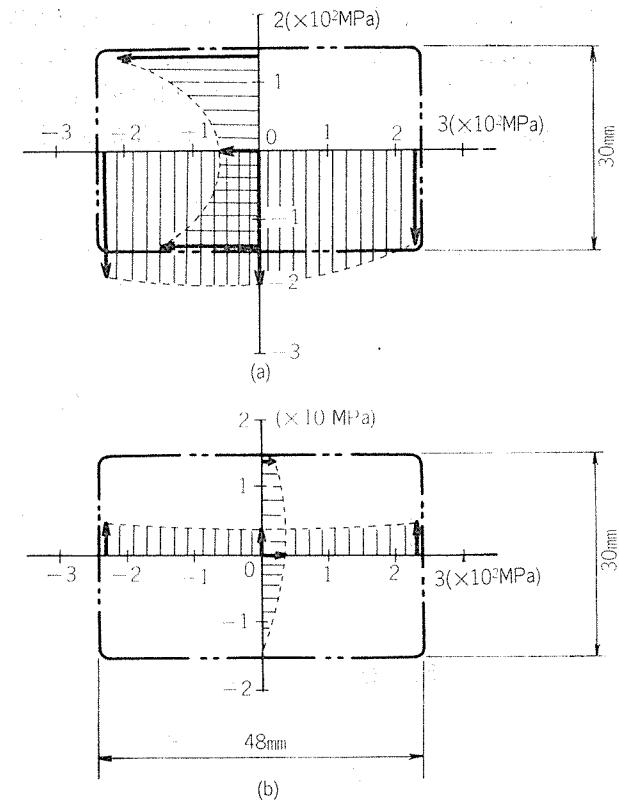


Fig. 9 Residual stress distributions by X-ray diffraction method.

a) T4
b) T351

3.6 すぐれた冷間加工性の利用例

アルミニウムは塑性加工に適した金属であり、鍛造、絞り、しごき加工等が冷間で行われる例が多い。しかし、高力アルミニウム合金は変形能が小さいため、その加工に対し種々の制約がある。塑性加工法の改善⁷⁾により材料の短所を補うことも考えられているが、前記の結果をもとにHE材の長所を冷間引き抜きに利用した例を次に記す。

(1) 引き抜き

A2024管を軟質状態から引き抜く場合、1パスの減面率を20~30%として3パス（総減面率50%）の繰り返しが限度であり、それ以上の引き抜きを軟化なしで行えば破断してしまうのが一般材の傾向である。ところが、HE材を用いることによりこの限度を向上することが可能である。Fig. 11は、HE管 25.5 mmφ×2.5 mmの軟質材から 12 mmφ×1.2 mmの硬質材（総減面率76%）まで途中に軟化処理を加えずに製品化した管の外観である。Fig. 12はこの管の内外面粗さの変化を、Fig. 13には引き抜きのままでそれをT4処理した後のミクロ組織をそれぞれ示す。途中軟化を加えなくても、引き抜き回数と共に表面粗さは改善され、且つ焼入れ後の組織も微細であった。

(2) 繰り返し引き抜きによるCEおよびHE材の比較

CEおよびHEで作られた25.5 mmφ棒（A2024）を、軟化後1パス25%減面率で各5本づつ全く途中軟化をせずに繰り返し引き抜きした結果をTable 7に示す。破断を全く

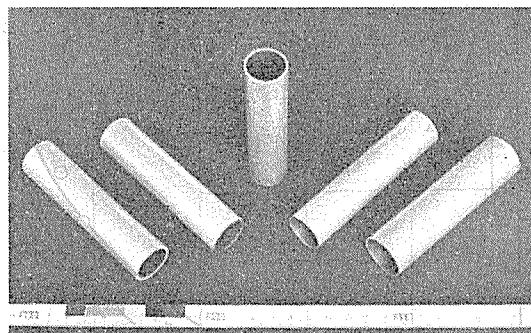


Fig. 11 Appearance of 76% drawn tubes.

Surface	As extruded	As drawn by 25%	As drawn by 68%	As drawn by 76%
Outer				
Inner				

Fig. 12 Changes in surface roughness of tubes before and after being drawn.

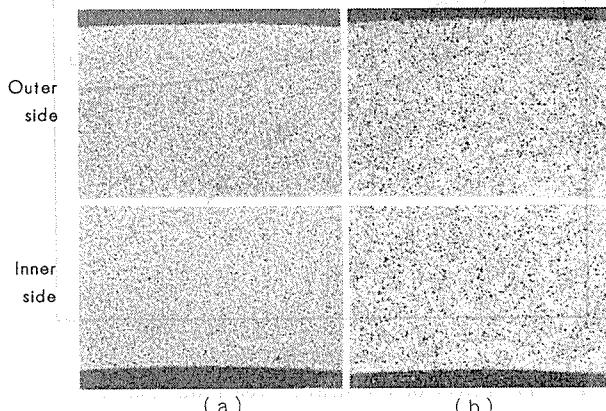


Fig. 13 Micro structures of 76% drawn tubes.

(a) As drawn
(b) As quenched from 765K after being drawn.

Table 7 Number of broken specimens by drawing.
(broken no./test)

Process	Profile	Accumulated area reduction (%)									
		25	44	58	68	76	82	87	90	92.5	94.4
CE	Rod	%	%	%	%	%	—	—	—	—	—
HE	Rod	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	Tube	%	%	%	%	%	%	%	—	—	—

生じていない最大総減面率は、CE材では58%であるのに対しHE材では96%以上であった。両方式について比較すると前述の一気圧縮試験では限界圧縮率の差が15%であったが、この繰り返し引き抜き試験での限界総減面率の差は39%以上となっている。

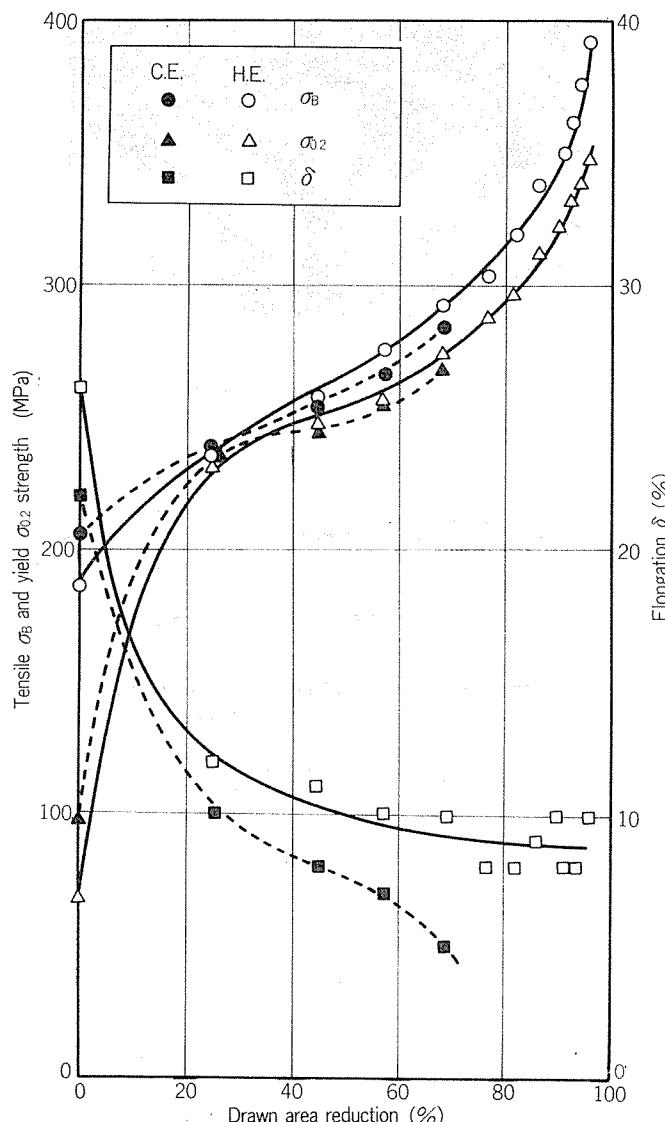


Fig. 14 Effect of the drawn area reduction on mechanical properties of A2024 by CE and HE process.

Fig. 14 に引き抜き減面率と機械的性質の関係を示す。 σ_B と $\sigma_{0.2}$ の変化傾向についてCEとHE材の差は少いが、 δ は減面率 57.5% にて CE 材では 7%まで低下するのに比べ HE 材では 10%以上を維持しており、特に HE 材では減面率 96% でもなお 8% となっており両押出法による差が顕著である。なおこの高減面率材を T4 处理した後の機械的性質は、それぞれ σ_B : 475 MPa, $\sigma_{0.2}$: 291 MPa, δ : 22% であり、引き抜き前の HE 材 T4 とはほぼ同等の値を示した。

4. 考 察

以上のように静水圧押出しきされた材料は、溶体化、軟質化等の再結晶温度以上の熱処理を付加することにより、L および T 方向の機械的性質の差が極めて小さく、しかもシャルピー衝撃値や伸びが大きくて冷間塑性加工性がすぐれたものになることがわかった。以下その理由について考察する。

等方性については、高加工度の塑性加工により母材の铸造組織が消え、且つ冷間加工であるため Fig. 5 に見られるように熱処理により押出特性も残されず微細に再結晶するため L 方向の強度は小さくなるが、一方 L と T の差の小さいものが得られるものと考えられる。

シャルピー衝撃値の向上については、高力合金に内在する脆く硬い不溶性化合物が、マトリックス金属の変形抵抗の大きい状態でしかも断面内一様に加工される方式のため、微細に且つ均一に分散するので、破壊の起点となる性向を著しく低下していることによるものと考えられる。

伸びについては、上記事項が重なり合って大きい数値が得られているものと考えられる。

塑性加工の変形では、引張り歪の大きいところが弱点となって限界となるので、殊に伸びの絶対値が大きく方向性の小さいことが大幅な加工性改善に連っているものと考えられる。

5. 結 論

静水圧押出しきされたアルミニウム合金 A2024 に熱処理を施すことにより、一般の押出しでは得られないすぐれた特性の生ずることが定量的に明らかにされた。その特性を以下にまとめる。

(1) 押出比 5.5 以上の T4, T351 および O 材は、長手と直角方向での機械的性質の差が小さく、押出比が大きくなるほどその等方性がすぐれたものとなる。

(2) 結晶粒が細かく、不溶性化合物が一様に分散しているため、伸びおよびシャルピー衝撃値がすぐれている。

(3) 軟質材では上記(1)および(2)の特性が寄与して、冷間塑性加工性が極めて良い材料となる。すなわち一工程の成形では加工量の増大が、多工程の成形では途中軟化の省略が図られ得る。

以上の特性は、他の高力アルミニウム合金 A7075 や A7178 にも同様の傾向としてあらわれるので、今後も多方面に活用されることが期待される。

文 献

- Pugh, H. L. I. D.: N.E.L. Report.
- 清藤雅宏, 参木貞彦: 塑性と加工, Vol. 21 no. 238 (1980-11), 942.
- R. Hogland, S. Friberg, D. Ermel: Metallwissenschaft und Technik, 33 Jahrgang. Heft 8 (1979), 827.
- T. Matsushita, Y. Yamaguchi, M. Noguchi: TMS paper selection A80-30 (1980), The Metallurgical Society of AIME.
- 家田詔夫: 圧力技術, Vol. 17 No. 1 (1979), 46.
- 本山盛太郎: 残留応力, (1963), 72, 共立出版.
- Z. Marciniaik: Proceedings of the 4th International Conference on Production Engineering (1980), 759.

二次電解着色反応機構と陽極酸化皮膜構造に関する研究
—アルマイド皮膜の光沢と色調に及ぼす材料組織の影響*—

林 美 克**

The Study of the Mechanism of Electrolytic
Coloring and the Structure of Anodic Oxide
Films

—The Effect of the Structure of 6063 Alloys on
Brightness and Color Tone of Electrolytically
Colored Anodic Oxide Films—

by Yoshikatsu Hayashi

二次電解着色反応機構と陽極酸化皮膜構造に関する研究 —アルマイド皮膜の光沢と色調に及ぼす材料組織の影響*—

林 美 克**

The Study of the Mechanism of Electrolytic Coloring and the Structure of Anodic Oxide Films

—The Effect of the Structure of 6063 Alloys on Brightness and Color Tone of Electrolytically Colored Anodic Oxide Films—

by Yoshikatsu Hayashi

The effect of Fe content and aging conditions of 6063 alloy on brightness and color tone of anodic oxide films formed by electrolytic coloring was examined, and then the structure of anodic oxide films and the mechanism of electrolytic coloring were considered. The results were as follows:

- (1) The amounts and forms of Mg₂Si precipitates greatly affected on the structure of oxide films, e.g., thickness and capacitance, which resulted in the difference of brightness and color tone.
- (2) Conditions of electrolytic coloring should be fully examined to control the amounts, forms and distribution of Ni precipitates impregnated into the oxide films.
- (3) Adsorption layer model of anodic oxide films was proposed and applied to the electrolytic coloring.

1. はじめに

Al-Mg-Si 系 6063 合金は建材用途に広く用いられているが、二次電解着色処理を行なうとしばしば、光沢の違い、色調の違いを生じることがある。シルバー色の硫酸アルマイド処理において現われる黒斑点¹⁾、自然発色アルマイド処理後の色調の違い²⁾などは主に Mg₂Si の析出形態の違いによるものと考えられているが、二次電解着色皮膜の場合には着色反応機構そのものが不明確なこともあります、色調の違いが材料に起因するのかあるいは表面処理条件に起因するのか明らかでない場合が多い。

本報では材料、表面処理両面から二次電解着色皮膜の色調の違いについて考察した。

2. 実験方法

2.1 表面処理後の色調に及ぼす材料組織の影響

2.1.1 材料組織の調査

Table 1 に示す Fe 量の異なる 3 種の Al-Mg-Si 合金を通常の条件で鋳造、押出加工をしたのち、175°C、195°C、および 215°C の温度で 50 分～12 時間焼戻し (T5 処理) を行なった。T5 処理による材料組織の変化を調査するため、引張り強度、導電率、硬度を測定し、また硝酸浸漬試験、透過電顕 (TEM) 観察を行った。これらの調査から T5 処理により析出した Mg₂Si の析出状態の違いを検討した。

Table 1 Chemical composition of 6063 alloy. (%)

No.	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
A	0.39	0.11	0.01	0.01	0.48	0.01	0.01	0.0047
B	0.40	0.17	0.01	0.01	0.53	0.00	0.02	0.0080
C	0.44	0.25	0.02	0.02	0.48	0.01	0.03	0.0043

2.1.2 表面処理後の光沢および色調

T5 処理を行なった押出型材を 16 × 100 mm の寸法に切断加工した後、10% NaOH 60°C の水溶液中で 1 分間エッティング処理を行なった。ひきつづいて、15% H₂SO₄ 20°C の水溶液中電流密度 1 A/dm² で 36 分間陽極酸化処理した。二次電解着色を行なう場合には、150 g/l NiSO₄ · 6 H₂O と

*軽金属, 31 (1981), 798 に一部発表。

金属表面技術協会第65回、66回学術講演大会で発表。

**技術研究所

40 g/l のホウ酸水溶液(以下 Ni浴と略す)中、20°Cで交流定電圧電解を行なった。陽極酸化処理後の試料は封孔処理を行なうことなく、村上色彩科学製光沢計 GM-3D型を用いて鏡面反射率を測定し、また色差、皮膜量の測定などを行なった。なお反射率の測定に限り、黒色塗装板の中央に 10×80mm のスロットを設けて測定し、全試料について比較値を求めた。

2.2 陽極酸化皮膜構造と二次電解着色反応機構

15×30mmに切削し切削面をシェーパー加工した各種T5処理押出板を、常法に従って苛性ソーダ水溶液中でエッチング処理した後、25°Cの15% H₂SO₄水溶液中電流密度1A/dm²で20分間定電流陽極酸化を行なった。純水で洗浄後 NiSO₄-H₃BO₃水溶液中で白金板を対極とし、Ag/AgCl電極を参照電極として、北斗電工製ガルバノスタット/ポテンショスタットを用いて定電流カソード電解を行ない、電位の経時変化をレコーダーに記録した。Ni析出による皮膜容量の変化をYHP製LCRメーター4262型で測定し、着色処理前後の等価直列容量の比を求めた。着色皮膜はまた色差を日本電色工業製色差計ND101型で測定し、皮膜断面のNiの分布をEPMAにより測定した。一部の試料について等価直列容量が皮膜のバリヤー層容量および吸着容量の和であることを確認するため、容量の膜厚依存性、アノード分極依存性などを調査した。

3. 実験結果と考察

3.1 表面処理後の色調に及ぼす材料組織の影響

Fig. 1に合金Bの導電率、耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張り強度 σ_B とT5処理条件の関係を示した。導電率は時効温度の上昇、時間の増加とともに大きくなるが、一方、 σ_B 、 $\sigma_{0.2}$ は175°Cでは時間とともに増加するものの、195°C、215°Cでは最大値が現われた。このことは導電率にはMg₂Siの析出量が影響

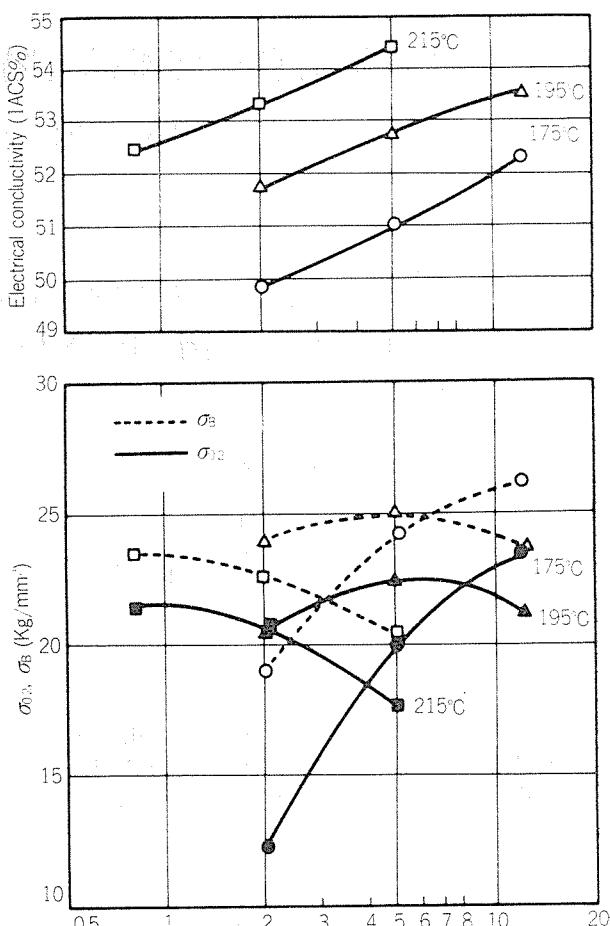


Fig. 1 Typical curves of $\sigma_{0.2}$, σ_B and IACS (%). (alloy B)

するのに対し、 σ_B 、 $\sigma_{0.2}$ では析出形態が影響するためと考えられる。他の合金においても同傾向のグラフが得られた。
Table 2には硬度、導電率および硝酸浸漬試験の結果を示

Table 2 Hardness, electrical and chemical properties of 6063-T5 alloy.

Alloy	Aging	175°C			195°C			215°C		
		2 hr	5 hr	12 hr	2 hr	5 hr	12 hr	0.83hr	2 hr	5 hr
A	Hardness (Hv)	54.2	74.0	78.9	68.9	78.2	75.5	74.6	72.4	66.9
	IACS (%)	50.2	51.0	52.5	51.8	52.9	53.4	52.4	53.1	54.3
	HNO ₃ test	○	○	○	○	●	●	●	●	●
B	Hardness (Hv)	58.3	75.9	80.6	71.9	79.6	76.5	76.5	72.4	68.4
	IACS (%)	49.8	51.0	52.3	51.7	52.7	53.5	52.5	53.3	54.4
	HNO ₃ test	○	○	●	○	●	●	●	●	●
C	Hardness (Hv)	62.0	76.9	80.3	75.5	78.2	76.9	77.9	76.9	66.2
	IACS (%)	49.8	50.7	52.2	51.6	52.5	53.5	52.1	52.7	54.1
	HNO ₃ test	○	○	○	○	●	●	●	●	●

Remark : HNO₃ test ○ unchanged ● a little whitened
 ○ whitened ● severely whitened

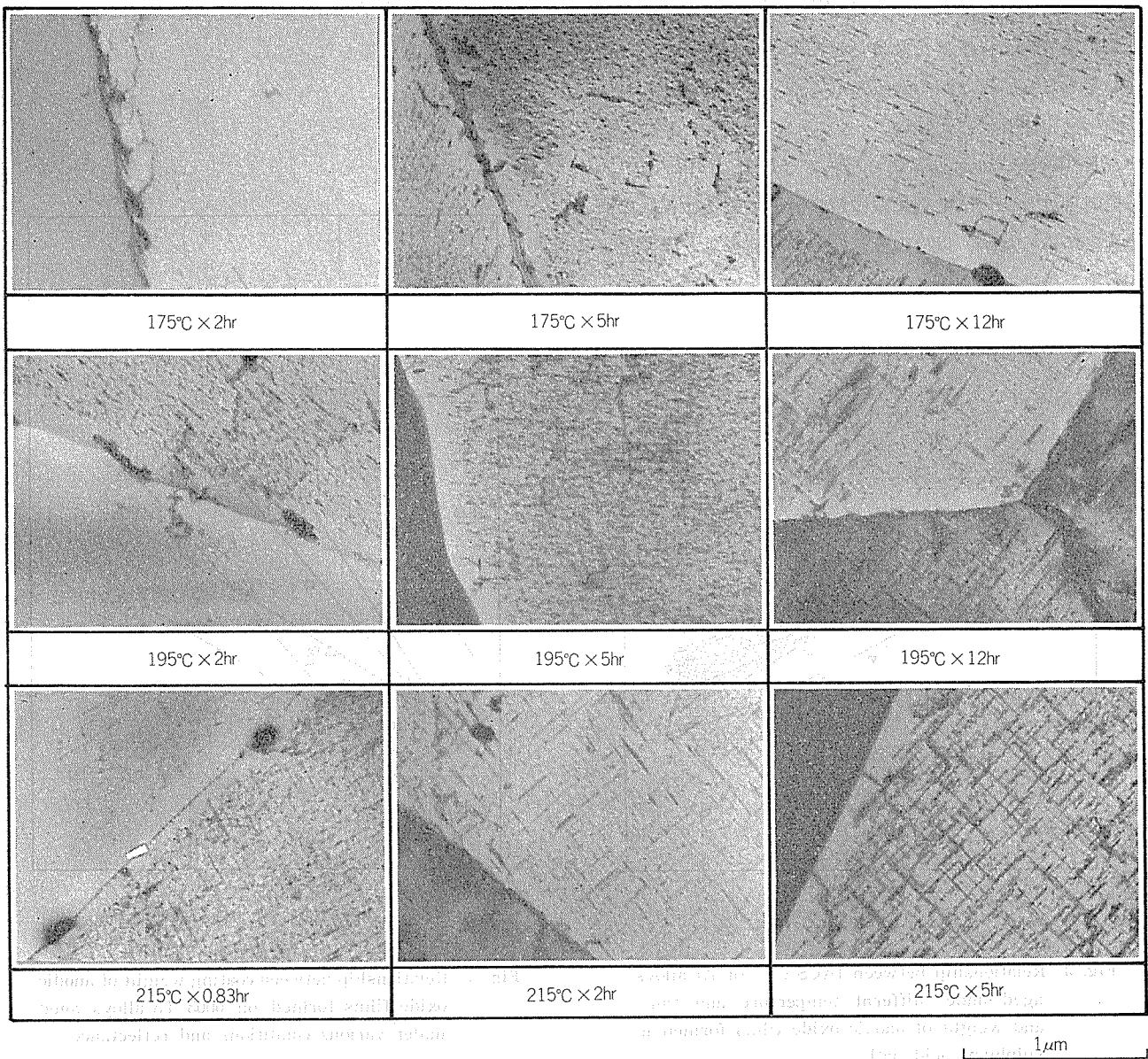


Fig. 2 Electron micrographs of 6063-T5 alloy.

した。硬度は $\sigma_{0.2}$, σ_B と同様な曲線となった。T5 处理によって β' 相が析出する場合、硝酸浸漬後表面が白濁することが知られており、Table 2 から、硬度が時効曲線の最大値を経た後の試料には β' 相が析出していることが推定される。

透過電顕による材料組織の観察結果は硝酸浸漬試験の結果とよく対応している。高温長時間時効では棒状および板状の粗大析出物が存在しており、低温短時間時効では針状の微細析出物が存在している。その中間領域たとえば、195°C 5 時間では両相が混在しているものと考えられる。(Fig. 2)。これらの析出物の形態は明らかではないが針状析出物は β'' 相、棒状は β' 相、板状は β 相と考えられる。Table 3 は各種 T5 处理を行なった試料の硫酸アルマイト、二次電解着色後の反射率、色差の差異を示したものである。ここで L 値はその値が小さいほど暗色であることを示す。時効の進行とともに反射率は低下するが、L 値については、

時効との明確な相関々係がないように思われる。合金成分中の Fe 量の反射率に対する影響が顕著に現われている。Fe 量の少ない合金 A がもっとも高い反射率を示し、Fe の多い合金 C がもっとも低い反射率を示す。

Fig. 3 は各合金の導電率と陽極酸化皮膜重量をプロットしたものであり、いずれの合金においても導電率が大きいほど（すなわち析出物が多いほど）皮膜量が小さくなっている。このことは析出物の存在する部分で Al の溶解反応が生じ、皮膜生成効率が低下したためと考えられる。Fig. 4 は皮膜重量と反射率の関係を表わしたもので、明瞭な相関々係が認められる。一般に同一試料をアルマイト処理した場合、皮膜厚さが増すほど反射率が低下するが、ここでは異なる条件で T5 处理した試料を比較しているため、逆の関係が得られた。二次電解着色後の L 値については皮膜厚さとの間に明確な相関々係が認められなかったが、皮膜が厚くなるほど濃色となった (Fig. 5)。

以上の結果から材料組織 (Mg_2Si の析出量・形態) が陽極酸化皮膜構造に影響を及ぼし、結果として色差、光沢の違いをもたらすことがわかった。

陽極酸化皮膜は六角柱のセルの中心に微視孔を持ついわゆる Keller モデルが長く認められてきた³⁾。Keller モデルが提唱された背景には電子顕微鏡の発達による微視孔の直接観察があったが、以後の分析機器の発達により皮膜のより微細な構造が明らかになりつつある。

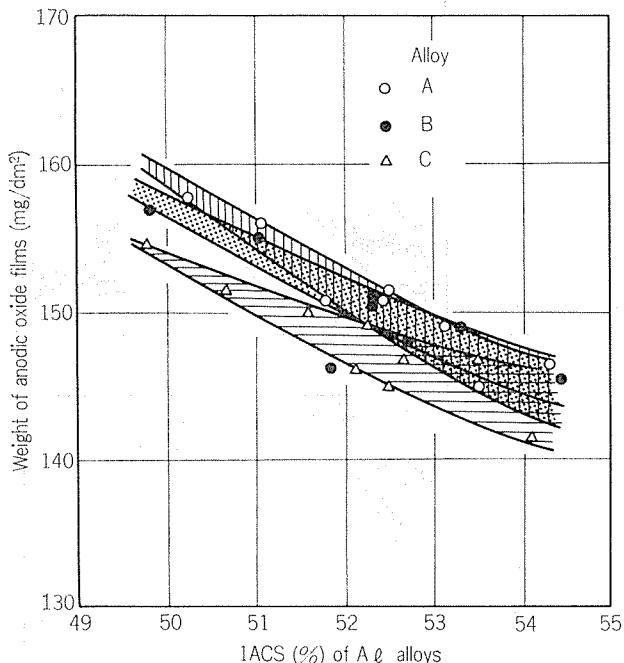


Fig. 3 Relationship between IACS (%) of Al alloys aged under different temperature and time, and weight of anodic oxide films formed in sulphuric acid bath.

ここでは電気化学的な測定により皮膜構造を推定し、金属組織の影響を考察した。

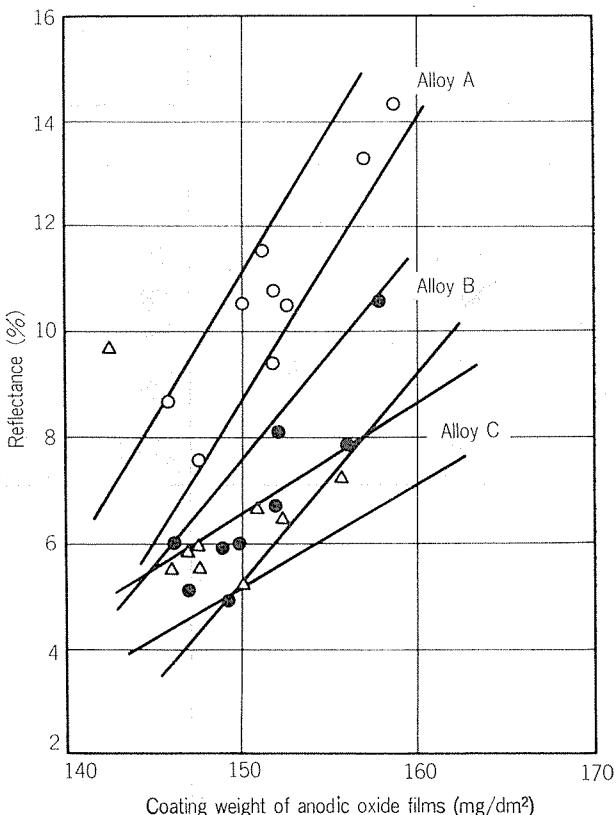


Fig. 4 Relationship between coating weight of anodic oxide films formed on 6063-T5 alloys aged under various conditions and reflectance.

Table 3 Surface properties after anodising and coloring.

Alloy	Aging	175°C			195°C			215°C		
		2 hr	5 hr	12 hr	2 hr	5 hr	12 hr	0.83hr	2 hr	5 hr
A	Reflectance after anodising (%)	14.3	13.3	10.5	11.5	9.4	8.7	10.6	10.5	7.6
	Reflectance after coloring (%)	7.0	6.2	5.2	5.9	4.9	4.9	5.2	5.2	4.1
	L-value after coloring	27.0	27.8	25.9	28.4	26.8	28.1	26.7	26.4	30.1
B	Reflectance after anodising (%)	10.1	7.9	6.7	8.2	5.2	4.9	6.0	6.0	6.0
	Reflectance after coloring (%)	5.0	4.5	4.1	5.0	3.1	3.4	3.6	3.7	3.2
	L-value after coloring	25.5	26.5	27.5	29.6	29.8	30.3	29.3	29.4	38.4
C	Reflectance after anodising (%)	7.2	6.5	5.3	6.7	5.5	5.5	5.9	6.0	9.7
	Reflectance after coloring (%)	3.6	4.1	3.4	4.0	3.0	3.2	4.1	3.5	3.4
	L-value after coloring	26.0	26.1	27.8	30.4	28.0	32.8	27.4	28.4	29.9

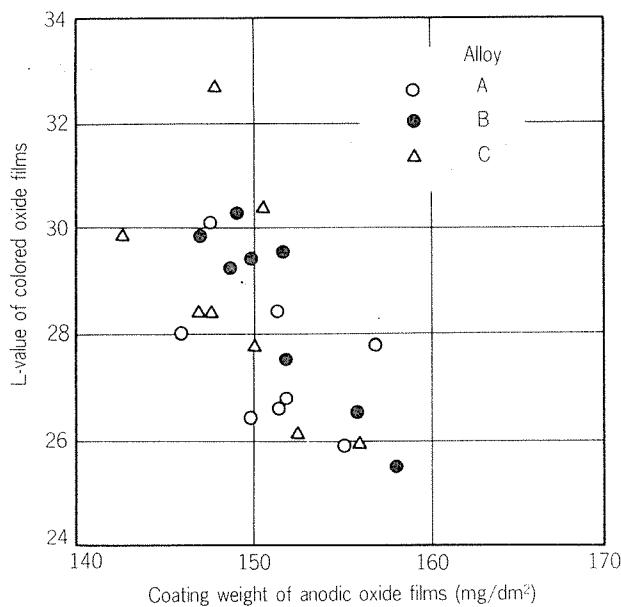


Fig. 5 Relationship between coating weight of anodic oxide films formed on 6063-T5 alloys aged under various conditions and L-value of colored films.

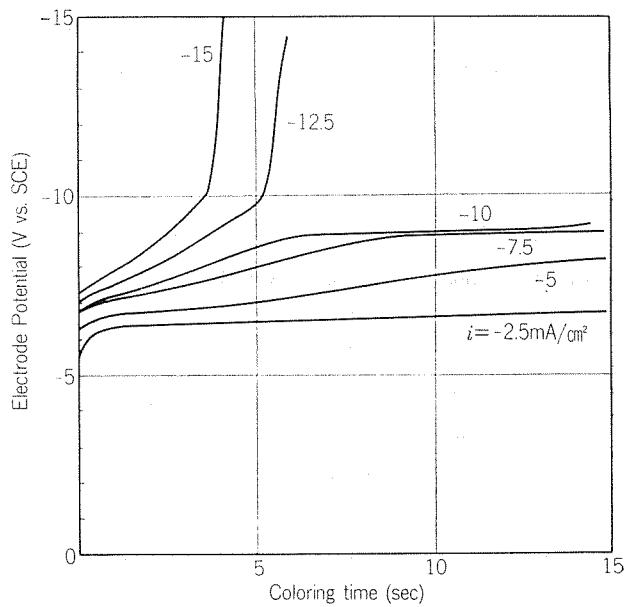


Fig. 6 Potential decrease during galvanostatic coloring (alloy C).

3.2 陽極酸化皮膜構造と二次電解着色反応機構

Fig. 6 は合金 C に 5 μm の陽極酸化皮膜を生成させたのち、Ni 溶液中で定電流カソード電解を行なったときの電位の変化を示している。E-t 曲線は電解初期には 2 つの直線部分が見られる。たとえば 5 mA/cm² の電流密度ではこの 2 つの直線を延長すると 4.3 秒のところで交わる。i の絶対値が 10 mA/cm² より小さい場合には経時とともに電位 E は定常値に達するが、-12.5, -15 mA/cm² の場合には dE/dt が急激に大きくなり定常状態は得られない。皮膜の着色状態を観察してみると、この定常状態における時間が長いほど濃色皮膜が得られることがわかった。このことから、第 2 の直線部 dE_2/dt は着色反応の過電圧の変化を表わしているようであり、第一の直線部 dE_1/dt は dE_2/dt 部分とは別の反応が生じていることを表わしている。 dE_1/dt と dE_2/dt の交点を t_c とすると、この t_c の逆数と着色反応における電流密度 i とは Fig. 7 に示すように直線関係となる。このことは t_c が通電量に依存する値であることを示している。

Fig. 8 は電解中の皮膜容量の変化を示したグラフであり、Fig. 6 の E-t グラフ同様 t_c の前後において傾きの異った 2 つの直線関係が得られた。一般に容量 C は平行平板コンデンサーの式 $C = \epsilon S / 4\pi d$ (ϵ は誘電率、S は表面積、d は誘電体層の厚さ) で表わされるので、着色反応により皮膜が形成されるとすればその皮膜厚さは $1/C$ に比例するので ϵ が一定であれば $t < t_c$ のときは成長速度が大きく、 $t > t_c$ になると成長速度が低下することを示唆している。

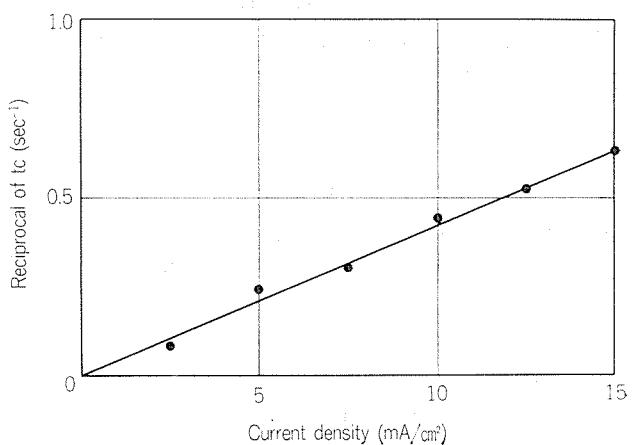


Fig. 7 Relationship between reciprocal of t_c and current density of galvanostatic coloring.

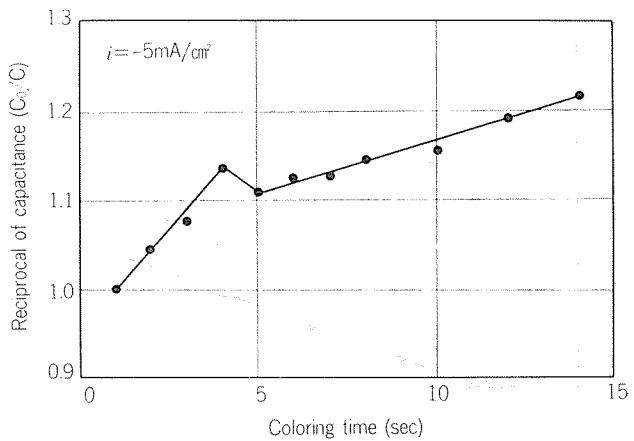


Fig. 8 Change of capacitance during galvanostatic coloring.

Hoar らは定電流陽極酸化の実験結果をつぎのように考察した⁴⁾。陽極酸化皮膜の生成反応が高電場の式(1)に従うものと仮定し、さらに皮膜の成長速度が通電量に比例すると仮定すると、(1)(2)の式から(3)が得られる。

$$i = A \exp(BE/d) \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$d = M i / z F \rho = C i t \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\begin{aligned} dE/dt &= 2.303 (\log i - \log A) Ci/B \\ &= 2.303 (\log i) Ci/B \quad \dots \dots \dots (3) \\ &\quad (\log i \gg \log A) \end{aligned}$$

ここでAは交換電流密度に相当する定数、Bは転移係数をふくむ定数、Eはバリヤー層にかかる電位差、dはバリヤー層の厚さ、Mは Al_2O_3 の分子量、Zは価数(=3)、Fはファラデー定数、ρは皮膜密度である。

(3)式はバリヤー型皮膜に対してのみならず、ポーラス型皮膜を形成する硫酸皮膜についても成立することが述べられている。

Fig. 9 はカソード着色反応に対して(3)式を適用してみたグラフである。 dE_1/dt , dE_2/dt ともに $-5 \sim -12.5 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度範囲において $dE/dt \sim i$ のよい直線関係から得られた。アノード反応において Hoar は Al^{3+} イオンの皮膜内活性化反応を考えたが、カソード反応では Al^{3+} イオンの移動を考えにくい。この場合(1)式には電子移動を考えるべきと思われる。そこでカソード反応に対して(2)式が成立するのは皮膜が生成するためと考えられる。 $dE/dt \sim i$ 直線の傾きは(3)式より C/B に比例する。もし dE_1/dt と dE_2/dt で全く別の反応が生じているとすれば当然のことながらB定数が異なってくる。一方、 dE_1/dt と dE_2/dt とで単に反応の効率が異なっていると考えれば、(2)式の定数Cが異なっているものと思われる。

Fig. 10 はカソード電解中の皮膜の着色状態を示したグラフである。電解とともにL値が小さくなり、皮膜が析出したNiにより着色されてゆく状態がわかる。ここで t_c 近傍のL値の変化に注目してみると、 $t < t_c$ ではL値は振動

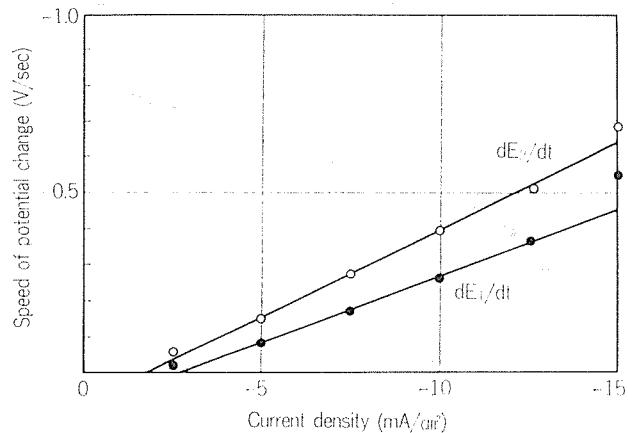


Fig. 9 Relationship between dE/dt and i .

現象(着色と脱色の繰り返し)を示し、 $t > t_c$ となってはじめて急激なL値の低下(着色)が生じている。Fig. 11 は電解着色後の試料の皮膜断面をEPMAにより走査分析したグラフであり、 $t = 4, 8, 12$ 秒と電解とともにNiの強度が大きくなっているが、そのピークの中心位置はほとんど変化していない。 $t = 4$ (t_c は4.3秒)においても相当量のNiが検出されていることは $t < t_c$ における反応が、 $t > t_c$ と同じくNiの析出反応であることを示している。 $t < t_c$ に

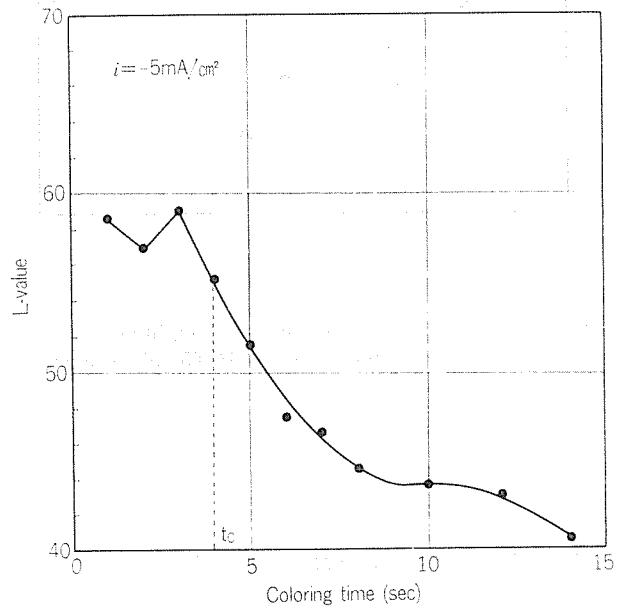


Fig. 10 L-value of colored oxide films.

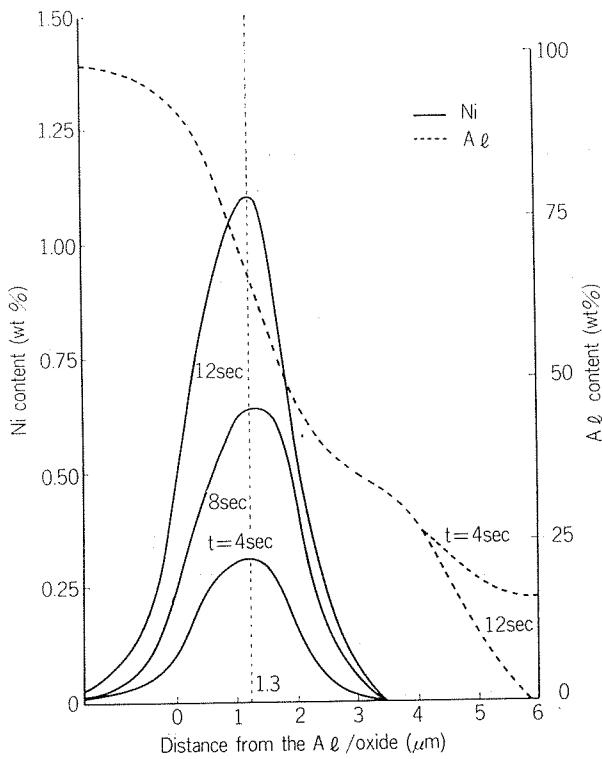


Fig. 11 Ni and Al_2 content of colored films.

おいて振動現象が生じるのは析出 Ni の形態が不安定なためと思われる（皮膜表面に固定されない、又は形態が化学的に不安定）。これらのことから、 $dE_1/dt \rightarrow dE_2/dt$ への E および容量の変化は Ni 析出反応のメカニズムの変化（定数 B の変化）と考えられる。

Fig. 12 は T5 处理条件を変えた 6063 合金押出板を 20 分間陽極酸化したのち、Ni 浴中で測定した皮膜の等価直列容量と定電流カソード電解を行なったときの dE_1/dt と dE_2/dt の交点 t_c の関係をプロットしたグラフである。 $t_c \sim C$ は合金種にかかわらずほぼ直線関係を示す。ここで Mg₂Si の形態は Table 2, Fig. 2 から判断した。Mg₂Si の析出形態によって直線の傾きが異なっている。なお C は析出物量が多いほど大きくなることが認められた。つぎにこの関係を確認するため同一履歴の材料を用い皮膜厚を変えて生成した皮膜に対して測定してみると、やはり同様な $t_c \sim C$ の直線関係が得られた (**Fig. 13**)。すでに述べたように t_c は Ni 析出反応のメカニズムが変化するのに要する電気量に相当する値と考えられる。今 C をバリヤー層容量と考えてみると析出した Mg₂Si が多いほどバリヤー層がうすくなり、そのため Ni 着色とは異なった反応が起りやすくなることが考えられる。そこで皮膜容量と定電流電解によって生成した陽極酸化皮膜厚さの関係を **Fig. 14** に示してみた。横軸は皮膜厚さに相当する陽極酸化時間となっている。C は電解時間 1 分と 7.5 分のところでピーク値をとる複雑な曲線となっている。この曲線を図のように破線 C_A, C_B から合成されたグラフと考えてみると。ここで C_B はバリヤー層の容量を表わす。すなわち電解時間とともにバリヤー層が厚くなるために C_B が小さくなる。一方 C_A は表面積増加による効果とを考えることができる。膜厚が大きくなるにつれて多孔質層の表面積が大きくなるが、このことは同時に有効なバリヤー層表面積の増加を意味する。C_B から C_A への変化はこのように考えることができるが、C_A への変化は

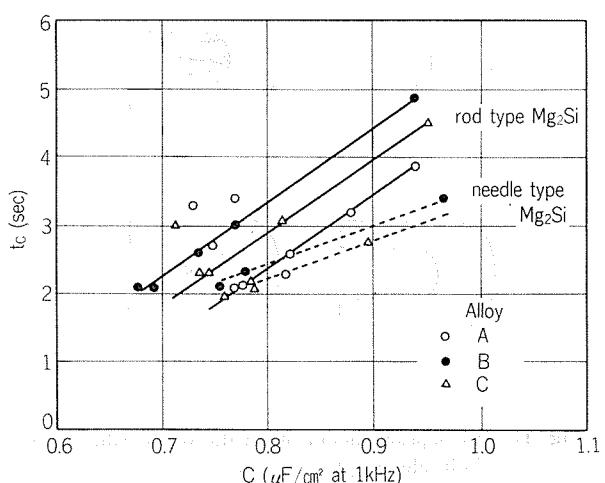


Fig. 12 Relationship between capacitance and t_c of galvanostatic coloring. (-10 mA/cm²)

明らかではない。すでに述べたように容量は誘電率 ε および表面積 S に比例し、膜厚 d に逆比例するので、第一に考えられるのは ε あるいは S が小さくなることであろう。ε の変化する原因としては皮膜中のアニオンの混入および合金成分の溶出が考えられる。一方、S が小さくなる原因としては佐藤らが述べているような、孔底部における水酸化アルミ沈殿の存在が考えられる⁵⁾。ただしこの場合、皮

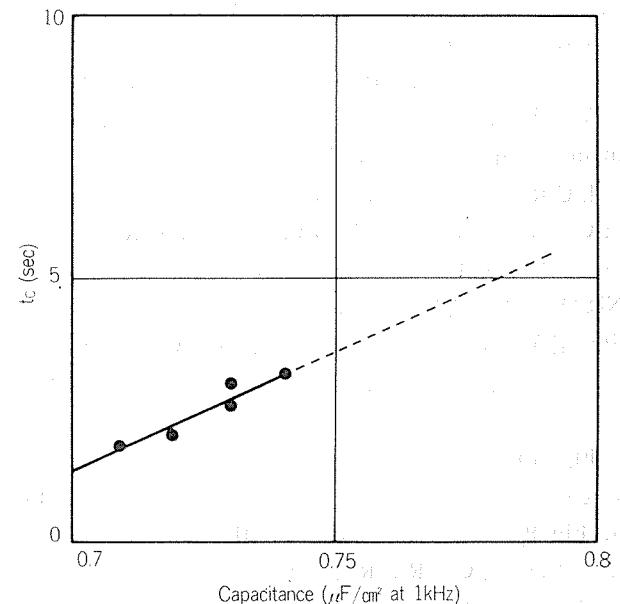


Fig. 13 Relationship between capacitance and t_c of galvanostatic coloring.

Alloy A aged at 175°C for 5 hrs was anodised at 10 mA/cm² for 12.5, 15, 20, 30 and 40 min., followed by coloring at -5 mA/cm².

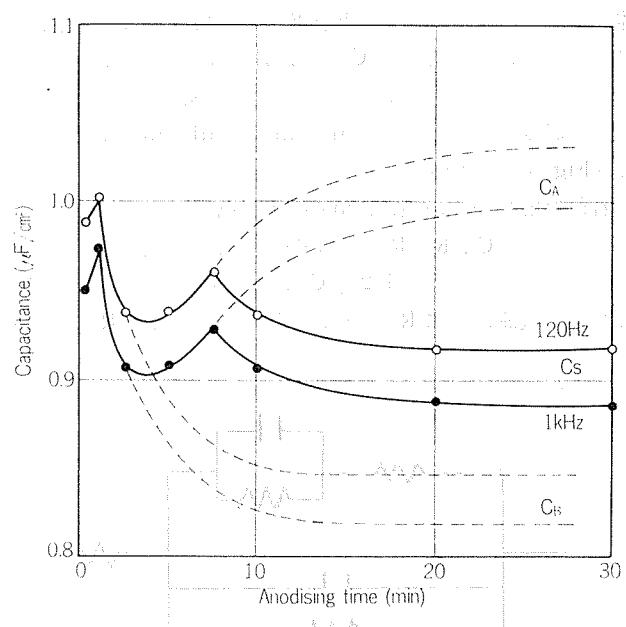


Fig. 14 Relationship between capacitance and anodising time. (alloy B aged at 175°C × 5 hrs, galvanostatic anodising at 10 mA/cm², measured in 150 g/l NiSO₄ · 6H₂O + 40 g/l H₃BO₃)

膜容量そのものが変化するとは考えにくいので、吸着容量を仮定し、この容量が減少することによって、トータル容量が減少すると考えるのが妥当と思われる。

以上の直流および交流測定から皮膜の構造を Fig. 15 のようなRC等価回路で表わした。ここで C_0 , R_0 は有効バリヤー層の等価並列容量と抵抗であり、 C_1 , R_1 は吸着層の容量と抵抗であり、 R_2 は Ni の析出反応に伴なうバリヤー皮膜内電子の放電抵抗である。また R_s は溶液抵抗である。通常吸着容量は C のみで表わすが、ここでは皮膜層を形成しているものと考えてRC回路で表わした。この等価回路は Wood らが仮定したものと同一であるがそれぞれの Element の意味が異なっている⁶⁾。

L C R メーターでの測定によって得られる等価直列容量は C_1 および C_0 の和である。Fig. 16 には L C R メーターで測定した等価直列容量の溶液濃度依存性を示した。容量は NiSO_4 濃度の逆数ときれいな直線関係を示している。 NiSO_4 濃度がきわめて大きいとき吸着容量 C_1 は最大値をとり、濃度が小さくなると表面被覆率が小さくなつて、 C_1 は小さな値となる。

Fig. 15 のモデルに基づいて二次電解着色反応メカニズムを考察してみる。まず定電流カソード電解の初期 (Fig. 6, Fig. 9 における第一の直線部, dE_1/dt) には フラーデー電流は吸着層 C_1 , R_1 , R_2 を流れ皮膜の孔底部には金属 Ni が還元析出する交流電解において初期に観察されるカソードピーク電流^{7), 8)} はこのフラーデー電流である。同時に皮膜充電電流としての非フラーデー電流が C_0 を流れる。陽極酸化皮膜は生成直後はランダムな配向をしたイオンから構成されているが、分極により、構成イオンが一定方向に配向しようとするため誘電率 ϵ が小さくなり、皮膜は半導体特性をもつようになる。Fig. 8 において $1/C$ が電解初期に急増するのは主として C_0 の ϵ がこのイオン配向の結果小さくなるためと思われる。またイオン配向には一定の電気量が必要であり、これが dE_1/dt から dE_2/dt への変化点 t_c (Fig. 7) のもつ意味と考えられる。

着色反応の第二段階は、Ni の析出の結果 フラーデーインピーダンス (C_1 , R_1 , R_2 を含む回路) が大きくなり、また C_0 のインピーダンス ($1/2\pi f C_0$; f は周波数) が大きくなるため、電流は主に R_0 を通るようになる。この R_0 を通る

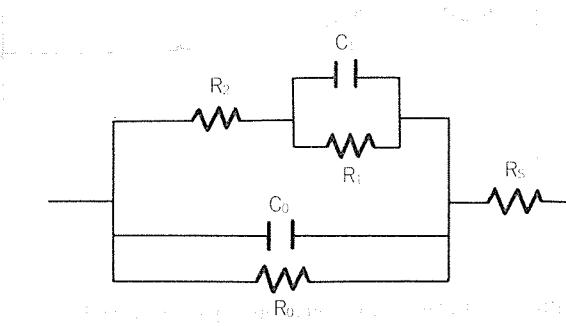


Fig. 15 Equivalent circuit of anodic oxide films.

電流は水素発生反応 フラーデー電流である。水素発生により局部アルカリ化が生じ水酸化ニッケルが誘起されて沈殿する。皮膜が着色するのは金属 Ni の周辺にこの水酸化ニッケルが析出してコロイドを形成するためと考えられる。

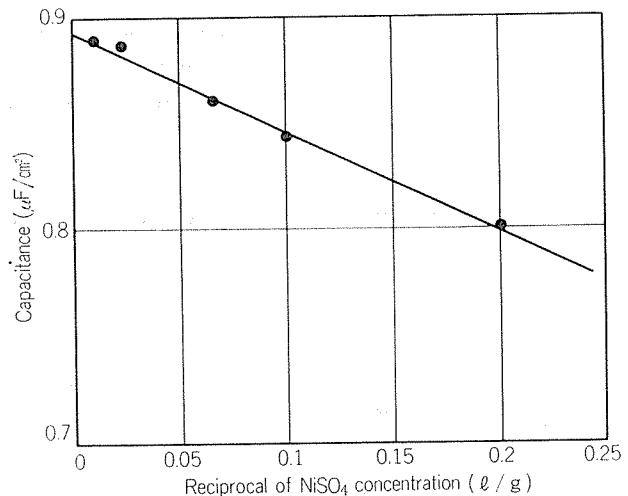


Fig. 16 Relationship between capacitance and NiSO_4 concentration including H_3BO_3 40 g/l.
Thickness of anodic oxide film is 5 μm.

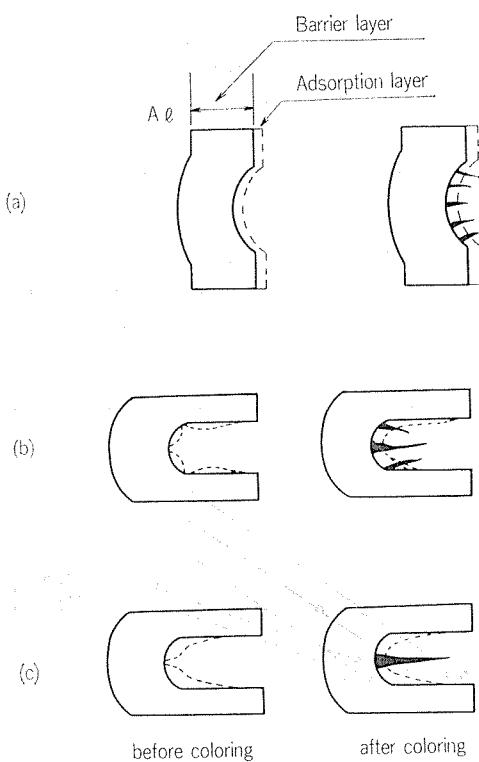


Fig. 17 Adsorption model of anodic oxide films and their electrolytic coloring.

- (a) Thin oxide film.
- (b) Thick oxide film.
- (c) Thick oxide film followed by anodic polarization in Ni bath.

このように考えてみると Ni の析出速度は着色とは全く無関係であり、電解初期において Ni が析出するにもかかわらず、(Fig. 11 EPMA 分析)，着色がほとんど生じない (Fig. 10 の L 値が t_c に達するまで小さくならない) 理由が説明できる。PH が小さい着色浴中でカソード電解を行なった場合にも同様に、Ni の析出はみられるが着色しない⁹⁾のは水酸化ニッケルの共析が生じないためと考えられる。Fig. 6 において 12.5 mA/cm^2 以上で電解した場合電位の立ち上がりがみられるのは Ni^{2+} イオンが拡散律速となり、水素反応が支配的となるためと思われる。このような電位変化を示す場合、皮膜の表面に緑色の水酸化ニッケルの沈着が認められた。

Fig. 17 は着色反応をモデル的に示したものである。カソード電解前の膜厚の比較的小さい皮膜では吸着層が皮膜表面全体に広がっており (a)，一方、膜厚が厚い皮膜では吸着層は Flaw や水酸化アルミ沈殿物のために局部的にうすくなっている (b)。カソード電解を行なうと (a) では全表に均一に Ni が析出するが、吸着層の抵抗が小さいためただちに破壊され水素発生反応が激しく生じる。着色物は分散した状態となっているため淡色となる。(b) では吸着層の薄いところに優先的に析出するため密な析出となり、濃色が得られる。(c) はあらかじめアノード電解をした後カソード電解をした場合のモデルである。アノード電解により、皮膜の欠陥部が補修され、抵抗 R_o が大きくなる。

Fig. 18 に陽極酸化皮膜を Ni 浴中でまずははじめにアノード電解し、ついでに電流を反転してカソード電解したときの電位の経時変化を示した。A はカソード電解のみを行なった場合で、傾きの小さい部分が 5 ~ 8 秒においてみられる。アノード電解を行なうにつれてバリヤー層の厚膜化が生じ、皮膜抵抗が大きくなるためアノード電位が上昇し、同時にカソード電位も大きくなる。また Fig. 6 で述べた傾き dE_2/dt が大きくなる。Fig. 19 はアノード分極時間と、 dE_1/dt と dE_2/dt の交点 t_c をプロットしたもので、アノード分極が大きくなるにつれて t_c が直線的に増加することを示している。通常、アノード電位の上昇はバリヤー層の増加、したがって C の減少を意味するので、Fig. 19 は Fig. 12 あるいは Fig. 13 と相反する結果を示しているように思われるが、アノード分極直後は皮膜の側壁に吸着容量が十分存在している状態であり、Fig. 19 は分極とともにこの容量が増加してゆくことを表わしているものと考えれば矛盾は生じない。

以上のことから 6063 の二次電解後の光沢・色調の違い合金は皮膜の構造の違い、すなわち皮膜を等価回路的に表わした場合の容量、抵抗の違いに基づくものと考えられる。

光沢および色違を揃えるためには、基本的には皮膜構造および着色条件を一定にすることであり、材料の組成構造を一定にすることである。

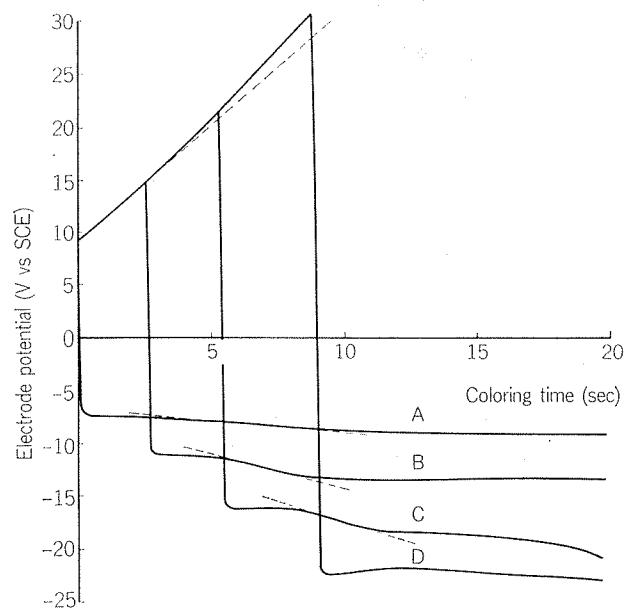


Fig. 18 Potential change of galvanostatic coloring. Current was suddenly changed from 5 mA/cm^2 to -5 mA/cm^2 . Thickness of anodic oxide film is $5 \mu\text{m}$.

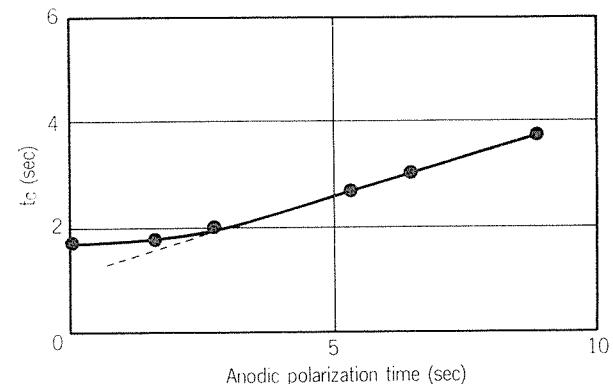


Fig. 19 Effect of anodic polarization on t_c . Anodic and cathodic polarization were measured at 5 mA/cm^2 in standard NiSO_4 bath.

4. 結論

Fe 量および時効処理条件を変えた Al-Mg-Si 系 6063 合金押出型材の二次電解着色後の光沢、色調について調査し、下記の結論を得た。

- (1) 素材の Mg₂Si の析出形態により陽極酸化皮膜の構造（等価回路で表わした場合の抵抗と容量）に差が生じ、これが光沢および色調に影響する。
- (2) 陽極酸化皮膜とその着色反応を定電流直流電解法および交流法によって調査し、二次電解浴中の皮膜のモデルを提唱した。

(3) 二次電解反応の初期には金属 Ni の析出および皮膜構成イオンの配向変化が生じ、その結果電位およびインピーダンスが大きく変化するものと考えられる。第二の過程では水素発生反応と、局部アルカリ化による水酸化ニッケルの析出が生じ、この過程で皮膜は着色するものと考えられる。

(4) 皮膜の着色濃度は Ni の析出量ではなく析出形態に依存する。

謝辞

材料の電顕組織観察と有益な助言をいただきました技術研究所吉田英雄勤務員に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 中川弘昭, 山口敏通, 小沢秀義: 軽金属, 23 (1973), 239.
- 2) D. Achenbach: Aluminium, 49 (1973), 147.
- 3) F. Keller, M.S. Hunter and D.L. Robinson: J. Electrochem. Soc., 100 (1953), 411.
- 4) J. Yahalom. and T.P. Hoar: Electrochimica Acta, 15 (1970), 877.
- 5) 佐藤敏彦, 福久孝治, 酒井茂: 金属表面技術, 30 (1979), 633.
- 6) A. C. Jason and J. L. Wood: Proc. Phys. Soc. B, 68 (1955), 1105.
- 7) 省部俊樹, 秋山明胤, 佐治孝: 金属表面技術, 27 (1976), 531.
- 8) 横山正義, 林美克: 本誌, 21 (1980), 233.
- 9) 林美克: 金属表面技術協会第65回学術講演大会要旨集, (1982), 74.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-339)

高温酸化法による太陽熱選択吸収面*

安 藤 誠**

Solar Selective Surface on Aluminum Substrate by Thermal Oxidation Process

by Makoto Andoh

住友軽金属工業株式会社技術研究所

高温酸化法による太陽熱選択吸収面*

安 藤 誠**

Solar Selective Surface on Aluminum Substrate by Thermal Oxidation Process

by Makoto Andoh

Thermal Oxidation process of manufacturing solar selective surface on aluminum substrate has been developed. In this process, the chemical conversion coating which included chromium in the form of chromium oxides or chromium phosphate was formed on Al-Mg alloy substrate. This pre-treated Al-Mg alloy substrate was exposed to high temperatures of 450°C or above. Consequently solar selective surface was formed on Al-Mg alloy substrate. The spectral selectivity of this coating was a solar absorptance of 0.93 ± 0.01 and a corresponding thermal emittance of 0.08 ± 0.02 . In addition to the good selectivity, another good point of this coating is that the volume of gas release at heating in vacuum from this selective surface is lower than that of Nickel Pigmented Anodic Oxide. So, this selective surface is suitable for the absorber plates of evacuated tubular collectors. This paper will report the effect of the treatment conditions on the optical performance and the structure of character of the selective surface formed on Al-Mg alloy substrate. The structure character of this selective surface was investigated by means of Auger-ESCA.

This selective surface was found to consist mainly of chromium oxides with a surface layer consisting of oxides of magnesium.

1. 緒 言

石油ショック以来、日本における太陽エネルギー利用に関する研究は、内外のエネルギー事情、通産省のサンシャイン計画等をその推進力として積極的に進められ、その技術レベルは海外においても高く評価されている。

給湯・暖房を目的とした太陽熱コレクターには、その使用温度範囲において、特殊な集熱面を必要とせず、一般には黒色塗装が施されている。しかし、冷房に太陽エネルギーを利用しようとする場合、現状の吸式冷凍機、ランキンサイクル等の設計条件から、85~90°Cの温水が必要とされ、コレクターには集熱効率の高い選択吸収面が不可欠となる。

太陽熱選択吸収面は、太陽光の放射波長領域では、吸収率が高く、熱線が放射される赤外線波長領域では放射率の低い特性、即ち太陽光を効率よく吸収し、高温になった集熱板からの放射損失を最小限に抑える性質を持っている。このような選択吸収皮膜が、金属表面上に酸化物を生成することにより得られることは、古くから知られている。その酸化法としては、電気的・化学的反応¹⁾を利用して湿式

法が大半を占め、加熱による酸化反応を利用した乾式法の例は少ない。

Sharmaら²⁾は、オーステナイト系ステンレス鋼を空気中で 550°C、15 分間加熱すると吸収率 $\alpha = 0.90 \pm 0.04$ 、放射率 $\epsilon = 0.20 \pm 0.02$ の選択吸収性を持つ、Fe と Cr から成る皮膜が得られると報告している。一方、Al を基材とした選択吸収皮膜としては、二次電解法³⁾ Black Chrome 法⁴⁾、Black Nickel 法等の湿式法がよく知られているが、高温酸化を利用した乾式処理法の報告はない。

一般に真空ガラス管型コレクターの製造においては、ガラス管ならびに集熱板からのガス発生による真空中度の低下を防止する目的で、ガラス管に集熱板を組み込んだ後、400°C 前後の温度で真空引きし、脱ガス処理を行なう。しかし、従来の湿式法による選択吸収面は、皮膜からのガス発生量が多い。そこで、この欠点を克服する目的で乾式法による選択吸収面の製造法開発に着手した。その結果、表面からのガス発生量が少ないので優れた皮膜を得ることができた。

本報告では、Al-Mg 合金を化成処理後、空気中で高温酸化することにより放射率の低い優れた選択吸収皮膜が得られたこと、さらにその最適処理条件、皮膜の光学的特性、一般的な特性、ならびに皮膜構造について検討した結果を報告する。

*Solar World Forum, 1 (1982), 243. '81 ISES Congress.

軽金属学会第62回春期大会に発表

**技術研究所

2. 実験方法

実験には、Mgを0~4.1 wt %含んだAl-Mg合金を用いた。試験片はすべて $50^w \times 50^e \times 0.8^t$ の板材とした。試験片の表面程度は、選択吸収特性の放射率 ϵ に大きな影響を与える為、波長 $2.5 \mu\text{m}$ における単色分光反射率が、90%以上のものを用いた。

高温酸化法による選択吸収皮膜の処理手順をFig. 1に示す。

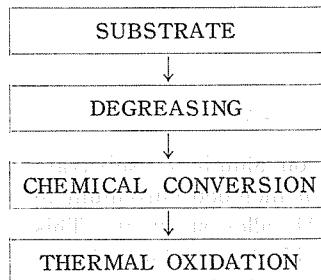


Fig. 1 Thermal Oxidation Process.

試験片は、基材表面の反射特性を損わないよう中性洗剤や、ノンエッチングタイプの脱脂剤により洗浄した。水洗後表面に均一な皮膜を生成させる為に、化成皮膜処理を行なった。この化成皮膜は、一般に塗装下地処理として使用されているクロメート系皮膜であり、生成した皮膜は、Crの酸化物またはリン酸クロムの形でCrを含んでいる⁵⁾。従って、この化成皮膜の生成量は、皮膜のCr量を螢光X線法によって求めた単位面積当たりの全Cr量で表わした。なお、化成皮膜の生成量は、試験材を化成処理浴へ浸漬する時間を変えることにより調節した。この化成皮膜処理をしたAl-Mg合金試験材を450°C以上の温度で常圧、空気中で加熱した。その結果、表面に黒青色の選択吸収特性を持つ皮膜が得られた。本実験においては、Al-Mg合金基材中のMg量、化成皮膜量ならびに加熱処理条件が、それぞれ選択吸収特性に与える影響を調査した。

生成した皮膜の選択吸収特性は次の方法により求めた。

(1) 太陽光吸収率： α

積分球反射付属装置付き日立340型自記分光光度計により、波長 $0.3 \sim 2.2 \mu\text{m}$ の分光反射率を測定し、Air Mass 2に対する吸収率 α を計算により求めた。

(2) 熱放射率： ϵ

一回正反射付属装置付き日立260-30型赤外分光光度計により、波長 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ の分光反射率を測定し、90°C黒体放射に対する放射率 ϵ を計算により求めた。

選択吸収皮膜の特性として、真空度 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr($1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa)において400°C、1時間加熱した時に表面から発生するガス量をANELVA製四重極質量分析計により測定した。また皮膜の組成、構造解析には、Physical Electronics Industries Inc. 社製のAuger-ESCA 590/555型を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 選択吸収皮膜の生成条件

3.1.1 Al-Mg合金中のMg量

Mgを0~4.1 wt %含むAl-Mg合金基材を用いて選択吸収皮膜を生成し、その光学的特性を測定した結果をFig. 2に示す。この時の処理条件は、化成皮膜量を全Cr量として 45 mg/m^2 、加熱温度 510°C 、保持時間30分と一定にした。

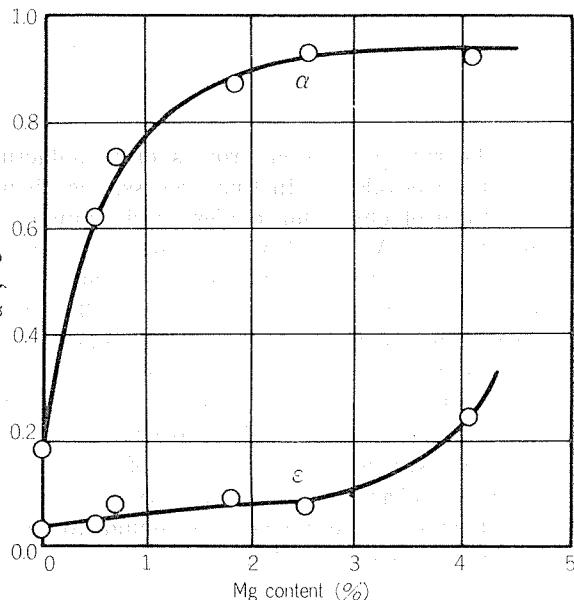


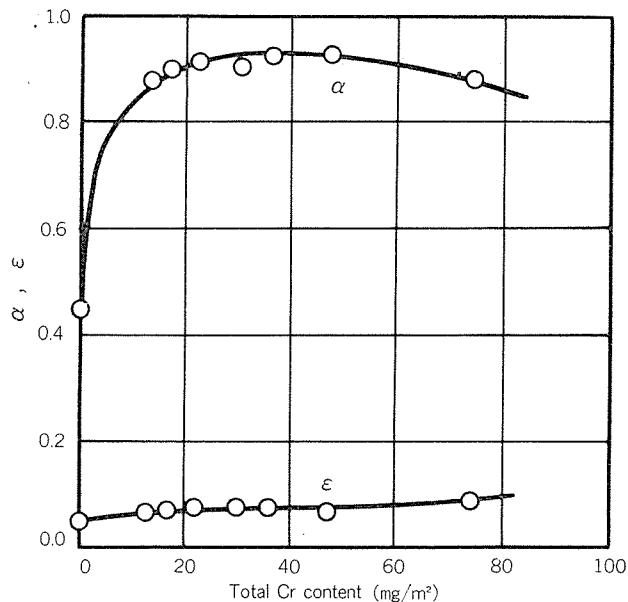
Fig. 2 Relation between α , ϵ and Mg content.

基材中のMg量が2%以下では、生成した皮膜は黒青色に着色しているものの、吸収率 α が小さい。また純Alにより生成した皮膜は全く着色しなかった。3%以上のMg量では、吸収率 α は0.90以上なるが、放射率 ϵ もMg量の増加とともに増加し0.10以上になる。これはAl-Mg合金の酸化皮膜がMgOから成るポーラスな皮膜⁶⁾と考えられ、Mg量が多い程その表面が荒れたことによるものと思われる。従って、最適の選択吸収特性は、Mg量が2~3%の時に得られる。

3.1.2 化成皮膜量

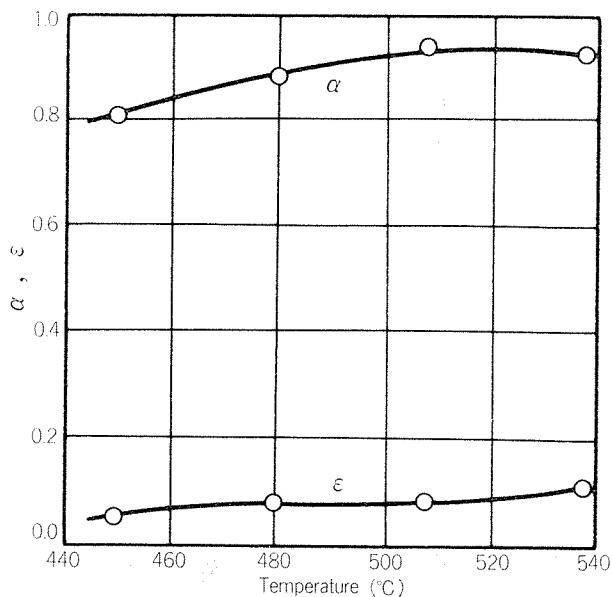
3.1.1の結果から、Al-2.5%Mg合金板を用いて、クロメート系化成皮膜量を全Cr量として0~75 mg/m²の範囲で変え、510°C×30分加熱処理し、生成した皮膜の選択吸収特性を測定した。結果をFig. 3に示す。

化成皮膜量は、放射率 ϵ にはほとんど影響を与えないが、全Cr量が20 mg/m²以下では、吸収率 α は0.90以下と不充分であり、そして0 mg/m²では吸収率 α は0.45と低く皮膜は着色せず灰色を呈した。また皮膜量が多い時、全Cr量として60 mg/m²以上の場合にも吸収率 α は0.90以下となった。従ってクロメート系化成皮膜の最適量は、全Cr量として20~60 mg/m²にある。

Fig. 3 Relation between α , ϵ and total Cr content.

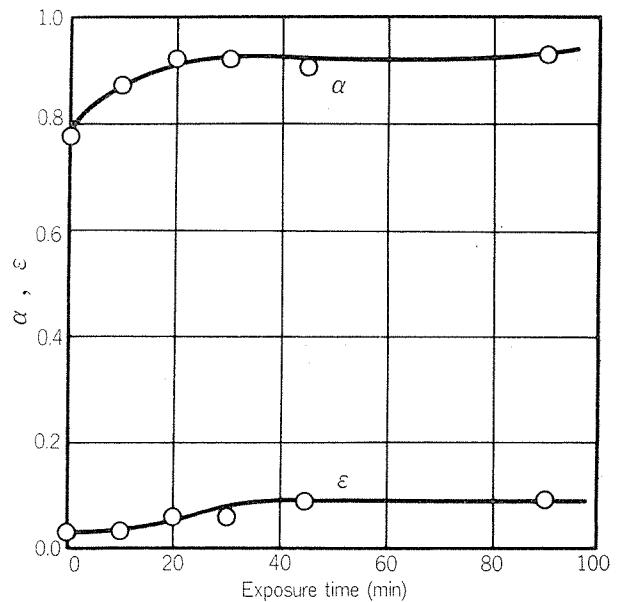
3.1.3 高温酸化条件

全Cr量が45 mg/m²のクロメート系化成皮膜を持つAl-2.5%Mg合金基板を、実体温度を変えて30分間保持し、選択吸収皮膜を生成した。その結果をFig. 4に示す。

Fig. 4 Relation between α , ϵ and the elevated temperature of the Thermal Oxidation Process.

実体保持温度を上昇させると吸収率 α は増加し、500°C以上で一定値となる。一方、放射率 ϵ は、530°Cまで一定値であるが、それ以上の温度で増加している。

同様の試験材により実体温度を510°C一定にし、保持時間を変えた結果をFig. 5に示す。なお、この時昇温に要した時間は約30分であった。保持時間が長くなるにつれて、吸収率 α は増加するが、20分以上の保持時間ではほぼ一定値となる。同様に放射率 ϵ もわずかであるが増加し、40分

Fig. 5 Relation between α , ϵ and exposure time of the Thermal Oxidation Process.

以上ではほぼ一定値となる。

3.1.4 生成条件のまとめ

高温酸化法による選択吸収皮膜の最適処理条件は、下記に示すとおりである。

- (1) Al-Mg合金基材中のMg含有量: 2~3 wt%
- (2) クロメート系化成皮膜中の全Cr量: 20~60 mg/m²
- (3) 高温酸化条件: 510±20°C × 20~40分間保持

3.2 選択吸収皮膜の特性

3.2.1 選択吸収特性

得られた皮膜の分光反射特性をFig. 6に示す。

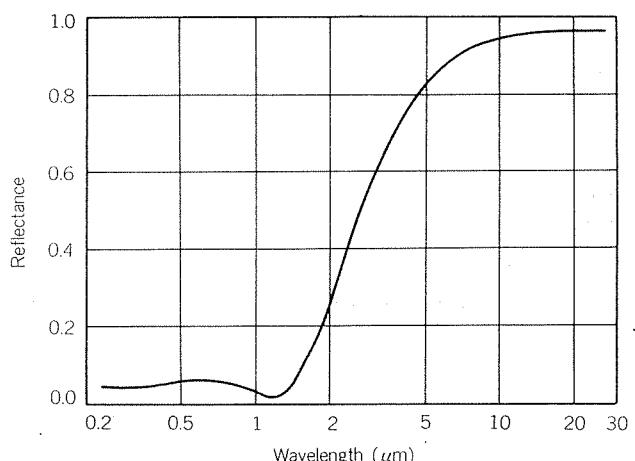


Fig. 6 Spectral reflectance for the selective surface by Thermal Oxidation Process.

Fig. 6は、太陽光放射領域である波長 0.3~2 μm の範囲で反射率が低く、cut off 波長が約 1.5 μm にあり、そして赤外線領域の反射率が高い理想的な選択吸収特性を示す。この時の選択吸収特性は、それぞれ吸収率 $\alpha = 0.93$ 、放射率 $\epsilon = 0.08$ であった。

3.2.2 皮膜特性

皮膜の一般耐久性を Table 1 に示す。

Table 1 Durability of the selective surface.

Items	Test conditions	Result
Heat resistance	350°C × 1,000 hr	O.K.
	400°C × 24 hr	O.K.
Waterproof	Dipping at room temp. × 24 hr	Fading
	40°C × 91% R.H. × 1,000 hr	O.K.
Weathering (in vacuum)	Sunshine Weather Meter × 3,000 hr	O.K.
	Outdoor exposure × 1.5 year	O.K.

製法上、この皮膜は耐熱性に優れ、真空管内での1年半空焼き暴露試験において、表面の劣化は全く認められなかった。但しこの皮膜は、水に弱く24時間の常温浸漬で脱色し、吸収率 α は0.7以下になる。この脱色は皮膜の主成分であるMgOが水に溶けるか又は水と反応してMg(OH)₂に変化したことによるものと考えられる。

次に、高温・真空時における選択吸収皮膜からのガス発生量を、二次電解法による選択吸収皮膜と比較して Table 2 に示す。

Table 2 Gas release from selective surface.

		H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	μl/dm ²
This selective surface		40~130	7	3	10	
Nickel Pigmented	Non-sealing	200~400	50	50	20	
Anodic Oxide	Sealing	250~400	160	50	20	

発生するガスの大半は、H₂とH₂Oにより占められている。これは、Al基材中のH₂ガス、皮膜中の水和物ならびに大気からの吸着水がその発生源となっている。従って、選択吸収皮膜製造の最終工程において加熱処理の入る高温酸化法は、製造時にガスを予め発生させており、皮膜生成後は二次電解法に比較してガス発生量が総量で約1/4と少ない。

3.3 選択吸収皮膜の解析

3.3.1 皮膜の断面写真

超ミクロトームにより皮膜を切断し、透過型電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 7 に示す。皮膜の厚さは約 0.3 μm

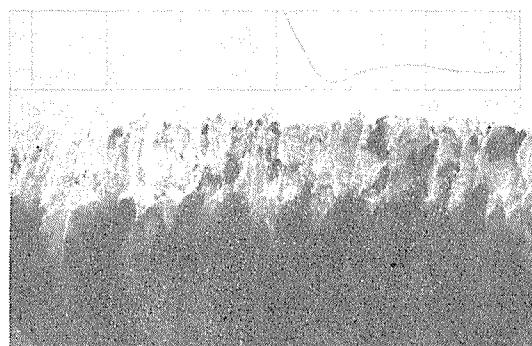


Fig. 7 TEM sectional picture of the selective surface. (×36,000)

で皮膜の縦方向にクラックの入ったポーラスな皮膜である。

3.3.2 Auger-ESCAによる解析

皮膜表面を Auger により分析した結果を Fig. 8 に示す。

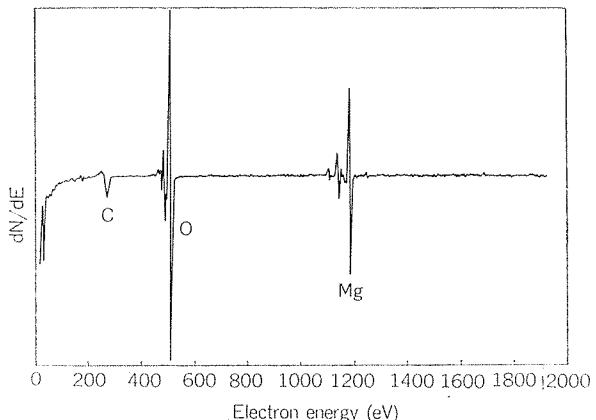


Fig. 8 Auger profile at the surface of this coating.

皮膜の表面では、C, O および Mg が検出され Al は検出されない。また、表面を Ar イオンで Sputtering し皮膜内部、底部を分析した結果を Fig. 9 および Fig. 10 にそれぞれ示す。

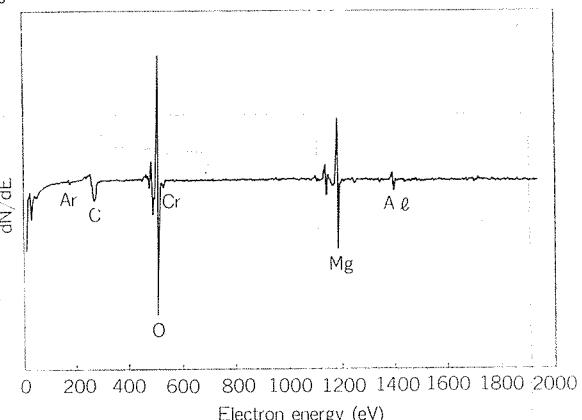


Fig. 9 Auger profile at the bulk of this coating.

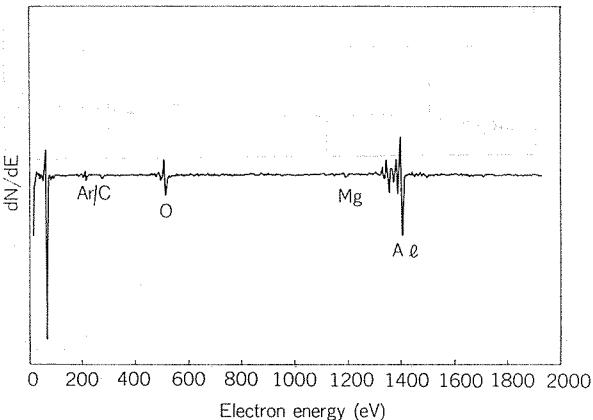


Fig. 10 Auger profile at the bottom of this coating.

皮膜内部では、C, O, Cr, Mg および Al が、皮膜底部では、C, O, および Al⁺が検出される。これら検出元素の皮膜断面方向の分布を Fig. 11 に Auger Depth Profile としてまとめた。

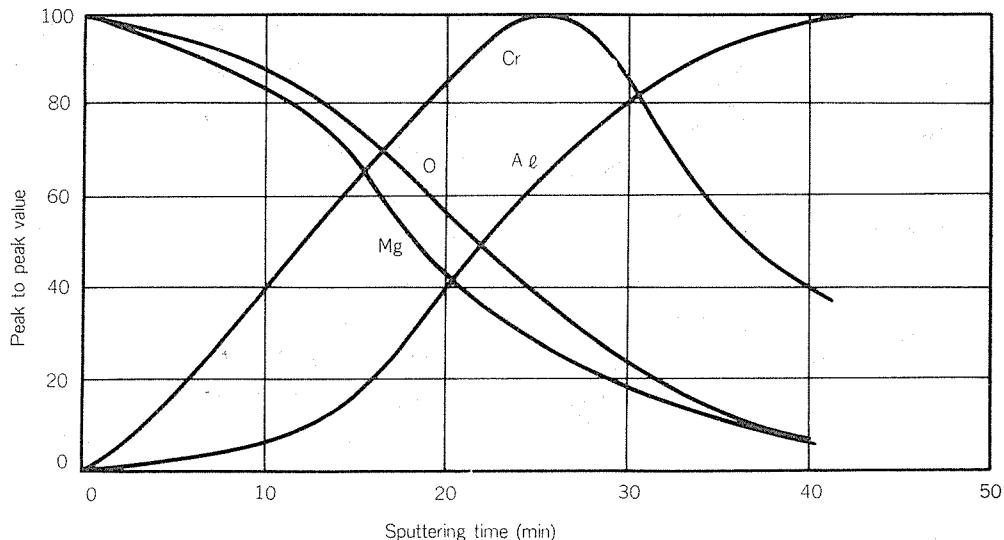


Fig. 11 Auger depth profile of the selective surface.

この時の Sputtering rate は、約 100 \AA/min で、皮膜厚さは、約 $3000\text{--}4000\text{ \AA}$ となり Fig. 7 の断面写真の結果と一致する。

皮膜表面には、Mg と O が多く、皮膜内部に入るにしたがってその量は減少する。Al は皮膜表面に存在せず、Cr は皮膜底部にそのピークを持ち皮膜全体に分布している。また、微量ではあるが検出された C は、大気からの汚染が原因と思われ、Ar イオンによる Sputtering で消滅していく。これらの結果から皮膜は、Mg, Cr, および Al の酸化物より成り、Mg の酸化物が皮膜表面に多く存在することが明らかとなった。Fig. 12 に同一材を化成処理せずに高温酸化した場合の、Auger Depth Profile を示す。

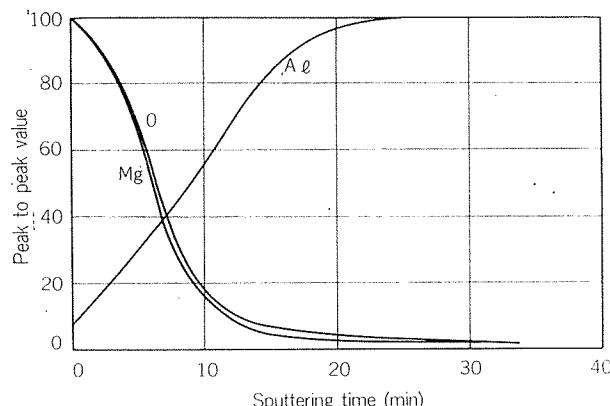


Fig. 12 Auger depth profile of the heated Al-2.5%Mg alloy.

生成した皮膜は、Mg, O および Al より成り、クロメート系化成皮膜成分である Cr は検出されない。また各元素の皮膜断面方向の分布状態は、Fig. 11 と同じであるが皮膜厚さは、 $1000\text{--}1500\text{ \AA}$ にすぎない。一方、加熱前の常温におけるクロメート系化成皮膜の厚さは 500 \AA 程度⁶⁾ しかない。これら両皮膜の厚さを考えると、高温酸化法における化成皮膜は、酸化膜の成長を助長する役割を持っていると思われる。

次に、選択吸収皮膜の各成分元素について ESCA を用いてその状態分析を行なった。Fig. 11 の Auger Depth Profile の Sputtering 時間 0, 10, 20, 40 min における皮膜の Mg についての ESCA Profile を Fig. 13 に示す。

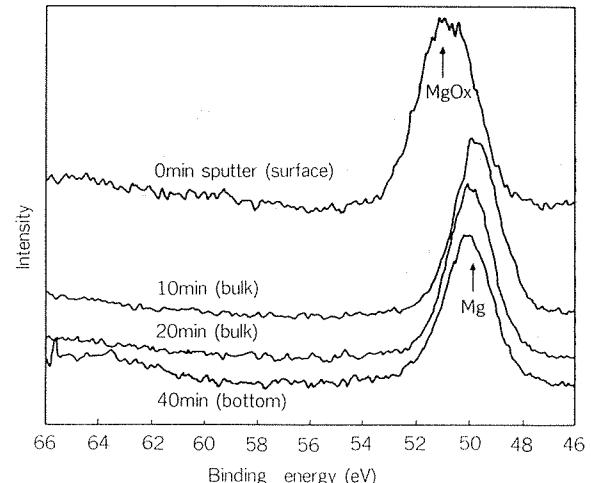


Fig. 13 ESCA (Mg 2p) profile of the selective surface.

皮膜表面と皮膜中の Mg の結合エネルギーを比較すると、明らかに結合エネルギーはシフトしている。即ち、検出された Mg は、皮膜表面では Mg 酸化物として、皮膜内あるいは基材との界面では金属 Mg として存在していることを示している。同様に、Cr についての ESCA Profile を Fig. 14 に示す。

皮膜中の Cr は、 Cr_2O_3 および CrO_3 等の酸化物であり、基材との界面では金属 Cr として存在する。この酸化物は、高温加熱により酸化されたのではなく、クロメート系化成皮膜を生成した段階すでに酸化物の形態をとっている。このように、Mg と Cr に関する Auger-ESCA の分析結果からこの選択吸収皮膜の生成機構は、Al-Mg 合金上に生成した Cr の酸化物から成るクロメート系化成皮膜中を、合金中の Mg が高温加熱により化成皮膜を押し抜げながら表面へ拡散し、表面で大気中の酸素と反応し、 MgO を形成

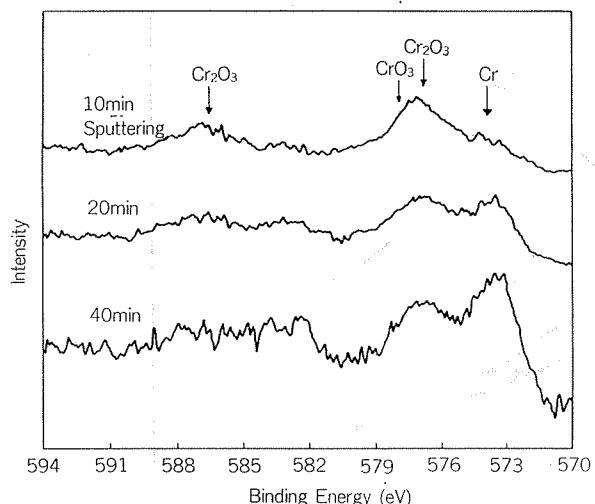


Fig. 14 ESCA (Cr 2p) profile of the selective surface.

したものと考えられる。この表面に生成された MgO の量と皮膜厚さが選択吸収皮膜の光学的特性を決定づける。従って、3.1 選択吸収皮膜の生成条件に示したように、クロメート系化成皮膜中の全 Cr 量と表面に拡散していく Mg 量即ち高温酸化条件とを調節することにより優れた光学的特性を持つ選択吸収皮膜を安価に製造することができる。

4. 結 論

$Al-2.5\%Mg$ 合金に全 Cr 量として $20\sim60\text{ mg/m}^2$ のクロメート系化成皮膜を生成した後、空気中で $510\pm20^\circ\text{C}\times20\sim40$ 分間加熱処理することにより次の優れた特性を持つ太陽熱選択吸収面が得られた。

- (1) 皮膜厚さは $3000\sim4000\text{ \AA}$ と薄く、その組成は $Mg_{x}Cr$ よび Al の酸化物より成り、表面は Mg 酸化物が多い。
- (2) その選択吸収特性は、吸収率 $\alpha = 0.93 \pm 0.01$ 、放射率 $\epsilon = 0.08 \pm 0.02$ 、と従来にない低放射率の優れた性能を有する。
- (3) 得られた皮膜は耐熱性に優れ、 $350^\circ\text{C}\times1000\text{ hr}$ の連続試験において、皮膜に異常は認められない。また、その表面から発生するガス量は、二次電解法による選択吸収皮膜の約 $1/4$ である。

以上の特性から、高温酸化法によって生成された選択吸収皮膜は、真空ガラス管型コレクター集熱板への適用が最適である。

文 献

- 1) D.M. Mattox and P.R. Sowell: J. Vac. Sci. Technol., **11** (1974), 793.
- 2) V.C. Sharma and M.G. Hutchins: Proc. ISES. Congress, (1980), 1940~1944.
- 3) C.G. Granquist, Å Andersson and O. Hundre: Proc. ISES. Congress, (1980), 1955~1959.
- 4) D.A. DiBari and P.P. Turillon: Proc. ISES. Congress, (1980), 1917~1921.
- 5) J.T. Trevorton and N.C. Davies: Metals. Technology, Oct. (1917), 480.
- 6) H.A. Katzman and G.M. Malouf: Application of Surface Science: 2 (1979), 416.

アルミニウム合金のミグスポット溶接部の割れについて*
—高合金電極ワイヤ及びアルゴンへのヘリウム添加の影響—

杉山禎彦**

Cracking of MIG Spot Weld in Aluminium Alloys
—Effects of High Alloy Electrode Wires and
Addition of Helium to Argon—

by Yoshihiko Sugiyama

アルミニウム合金のミグスポット溶接部の割れについて*

—高合金電極ワイヤ及びアルゴンへのヘリウム添加の影響—

杉山禎彦**

Cracking of MIG Spot Weld in Aluminium Alloys

—Effects of High Alloy Electrode Wires and Addition of Helium to Argon—

by Yoshihiko Sugiyama

In order to reduce weld crack of MIG spot weld in aluminium alloys, an experiment was carried out on the effect of chemical composition of weld metal on weld crack by using high alloy aluminium electrode wires.

Base metals of 5052, 5053 and 6061 alloys, and electrode wires of Al-Mg (with or without titanium addition as a grain refiner) and Al-Si alloys were used respectively in this experiment. Firstly, the effect of chemical composition of weld metal on cracking susceptibility was evaluated with the aid of slit type weld cracking test specimen. Secondly, cracking percentage obtained from MIG spot welds made on lapped joints in various combinations of base metals and electrode wires were evaluated. Also distribution of crack was observed macro- and microscopically. Furthermore, tensile shear strength of MIG spot welds was measured.

The results obtained in this experiment are summarized as follows:

(1) The slit type cracking test using MIG spot welding showed that in Al-Mg alloys cracking susceptibility was decreased with an increase of magnesium content in weld metal, but the effectiveness of titanium addition was not observed. On the other hand, Al-Si weld metal showed higher cracking susceptibility than Al-Mg weld metal.

(2) According to the cracking percentages obtained from MIG spot welds made on lapped joint, in the case of Al-Mg electrode wires cracking percentage decreased totally with an increase of magnesium content of weld metal in the range of 2.5 to 6.4%. However, cracking percentages seemed to be rather dependent on type of base metals with decrease in the order of 6061 > 5052 > 5083 alloys.

On the other hand, Al-Si electrode wires showed less cracking percentage than Al-Mg electrode wires when they were used for the base metals of 5052 and 6061 alloys respectively.

(3) To reduce cracking susceptibility of MIG spot weld, it is preferable to select base metal having less weld cracking susceptibility, to control composition of weld metal in the direction of less cracking susceptibility and to obtain adequate profile of weld having no excessively flat reinforcement and no finger-like or stepped shape in cross section.

(4) Mixing of helium with argon as a shielding gas is effective for obtaining adequate profile of MIG spot weld.

1. はじめに

アルミニウム合金のミグスポット溶接部には、母材の材質、上板と下板の板厚及び溶接条件などによって溶接割れが発生する。割れの大部分は溶接金属の上板側に相当する部分に円弧状に生じ、合金に関しては 5083 よりも 5052 や 6061 合金に生じやすく、溶接条件に関しては、余盛が扁平

な溶接部、すなわち、アーク電圧が高く、アークタイムが長い条件による溶接部に生じやすい¹⁾。また、板厚の組合せについては、通常の、上板の板厚が下板より薄い組合せよりも、その逆の組合せにおける溶接部のはうが割れが生じやすいようである。

因みに、筆者がそれぞれ板厚が 1.0, 1.6, 2.0, 2.6 及び 3.2 mm の 1100-H14, 3003-H14, 5052-H34, 5083-H34 (実験室的な質別) 及び 6061-T6 合金を上及び下板に組合せ、各組合せについて 10 点ずつの溶接を行なって溶接部 (各合

*軽金属溶接, 19 (1981), 439 に掲載。

**技術研究所

Table 1 Chemical compositions of electrode wires.

No.	Alloy	Chemical composition (%)								
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
1	1100	0.00	0.18	0.17	0.002	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.
2	5052	0.04	0.13	0.18	0.03	2.47	0.01	0.23	0.01	Bal.
3	5556	0.01	0.11	0.22	0.74	5.08	0.03	0.13	0.14	Bal.
4	Al-6%Mg	—	—	—	—	5.98	—	—	0.00	Bal.
5	Al-6%Mg-0.2%Ti	—	—	—	—	5.81	—	—	0.19	Bal.
6	Al-7%Mg	—	—	—	—	7.02	—	—	0.00	Bal.
7	Al-7%Mg-0.2%Ti	—	—	—	—	6.86	—	—	0.24	Bal.
8	Al-8%Mg	—	—	—	—	7.80	—	—	0.00	Bal.
9	Al-8%Mg-0.2%Ti	—	—	—	—	7.91	—	—	0.20	Bal.
10	4043	0.00	5.14	0.23	0.02	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	Bal.
11	4047	0.02	12.05	0.27	0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.02	Bal.

1) Diameter : 1.6 mm

Table 2 Chemical compositions of base metals used for slit type cracking test.

Base metal	Chemical composition (%)								
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
5052	0.01	0.09	0.24	0.01	2.34	0.01	0.23	0.01	Bal.
5083	0.03	0.09	0.23	0.67	4.37	0.02	0.20	0.01	Bal.
6061	0.21	0.64	0.28	0.01	0.95	0.01	0.25	0.04	Bal.

Table 3 Chemical compositions of base metals used for tensile shear test of MIG spot welds.

Base metal	Thickness (mm)	Chemical composition (%)								
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
5052	1.6	0.01	0.11	0.27	0.01	2.53	<0.01	0.21	0.01	Bal.
	3.2	0.01	0.10	0.26	0.01	2.40	<0.01	0.22	0.01	Bal.
5083	1.6	0.02	0.10	0.22	0.64	4.32	0.01	0.20	<0.01	Bal.
	3.2	0.03	0.10	0.24	0.67	4.41	0.02	0.20	0.01	Bal.
6061	1.6	0.27	0.64	0.26	0.02	1.05	0.01	0.24	0.04	Bal.
	3.2	0.25	0.60	0.23	0.02	1.02	0.02	0.24	0.04	Bal.

金について 250 点) の割れの発生程度を調べたところ、発生率は上記合金の順にそれぞれ 21.2, 45.2, 48.4, 12.0 及び 86.8% であった (Appendix 参照), なおこの実験においては、電極ワイヤとして直径 1.6 mm の 5056 合金を用いた。

したがって、溶接金属に発生する割れは溶接金属の化学成分を調整すれば、ある程度まで避けられるものと考えられる。そこで、本実験においては比較的割れを生じやすい合金に対して、高合金電極ワイヤを用いてミグスポット溶接を行ない、溶接金属の化学成分が割れに及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

母材にはミグスポット溶接において比較的割れを生じやすい 5052-0 及び 6061-T4 合金とともに、比較のために割れ感受性の低い 5083-0 合金をそれぞれ用いた。電極ワイヤには一般の 1100, 5052, 5556 の他に、試作した Al-6, 7, 8%Mg-(0.2%Ti) 合金を主として用い、5052 及び 6061 合金母材に対しては一部に 4043 及び 4047 合金電極ワイヤを用いた。電極ワイヤの化学成分を Table 1 に示す。なお電極ワイヤの径はともに 1.6 mm である。

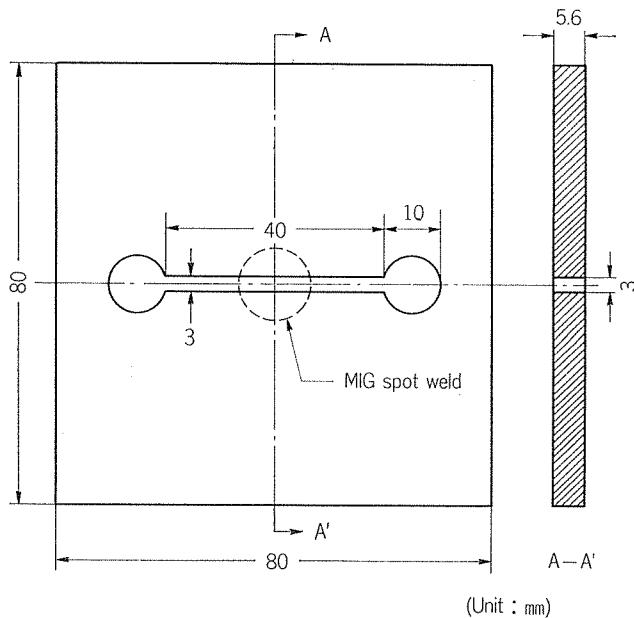


Fig. 1 Slit type cracking test specimen for MIG spot weld metal.

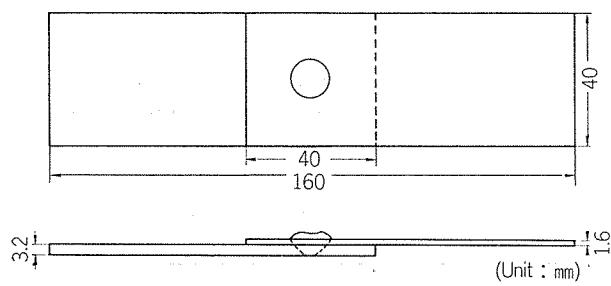


Fig. 2 Test specimen used for tensile shear test.

まず Fig. 1 に示すスリット形試験片²⁾により、2種類の溶接条件で、各条件について3組ずつの試験を行ない、それぞれの電極ワイヤによる溶接金属の割れ感受性を求めた。割れ試験片に用いた母材の化学成分を Table 2 に示す。

つぎに、上板及び下板の板厚がそれぞれ1.6及び3.2mmの母材を用い、Fig. 2 に示す引張せん断試験片を同図に付記した溶接条件により作製し、溶接部の割れの発生程度をX線透過試験により調べた後で引張試験に供した。試験片数はそれぞれの組合せについて10枚ずつである。引張せん断試験片の作製に用いた母材の化学成分を Table 3 に示す。ここでは電極ワイヤにはそれぞれ5052合金母材に対してはTable 1のNo. 2～11、5083合金母材に対してはNo. 3～9及び6061合金母材に対してはNo. 3～11を用いた。その他溶接部の割れの発生状況を顕微鏡にて観察した。

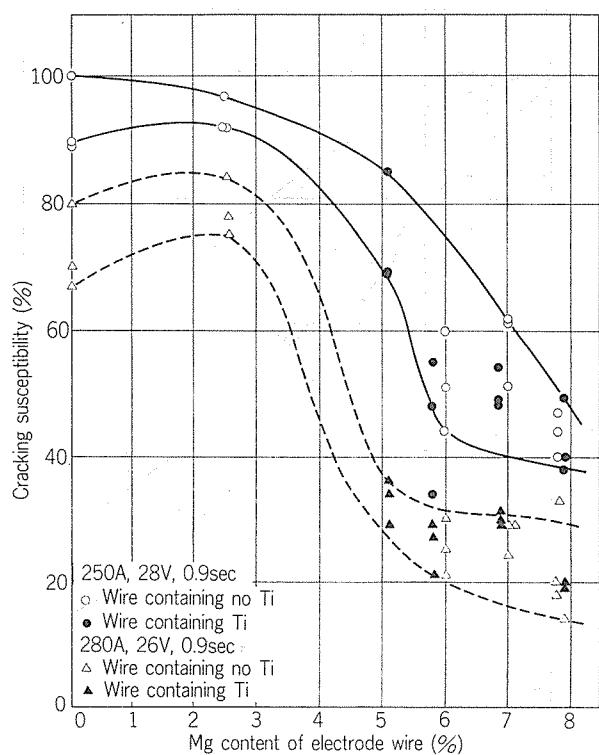


Fig. 3 Relation between Mg content of electrode wires and weld cracking susceptibility (tested by slit type cracking test on 5052 alloy).

3. 実験結果

3.1 スリット形割れ試験

5052, 5083 及び 6061 合金に対し、各種電極ワイヤを用いて行なったスリット形割れ試験による溶接金属の割れ試験結果をそれぞれ Fig. 3～5 に示す。ここで溶接条件をそれぞれ溶接電流、アーク電圧及びアークタイムが(A) 250A, 28V, 0.9 sec 及び(B) 280A, 26V, 0.9 sec の2条件に選んだのは、溶接条件によって溶接部の形状、溶着金属量、母材による布状の程度などが異なり、これらによって割れ感受性に差が生ずるからである。

この試験において、割れは外観が円状の溶接金属のスリットに接した両端からスリットの長手方向に沿って入り、はなはだしい場合には、溶接金属を縦断して溶着径がすなわち割れの長さになる。したがって、ここでは外観上の溶着径に対する割れの長さ(%)を以って溶接割れ感受性とした。

これらの図から、結果に幾らかのばらつきはあるが、5052, 5083 及び 6061 合金のいずれにおいても、溶接金属の割れ感受性は電極ワイヤ中の Mg 量(約 8%まで)の増加とともに低下することがわかる。これらの図において母材の種類による割れ感受性にほとんど差異がみられないのは、溶込み部分の溶着径に対してスリットの幅(3 mm)が広く、したがって、溶接金属への母材からの希釈が比較的

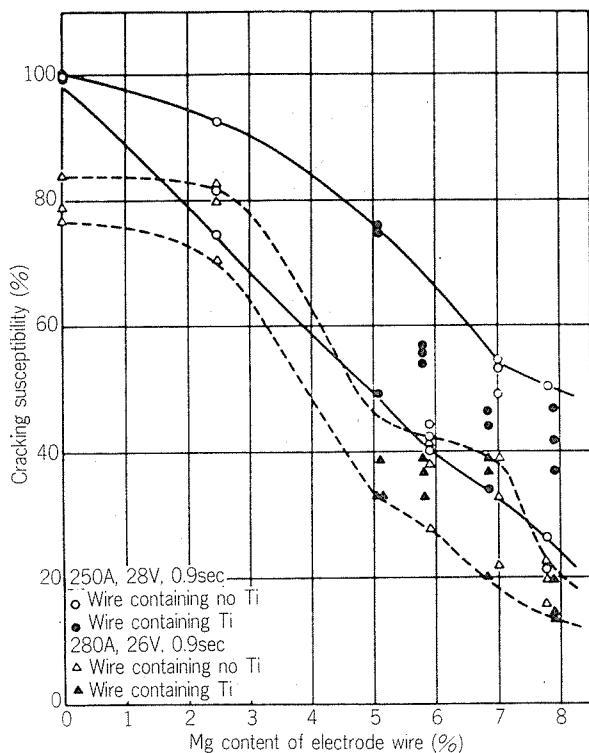


Fig. 4 Relation between Mg content of electrode wires and weld cracking susceptibility (tested by slit type cracking test on 5083 alloy).

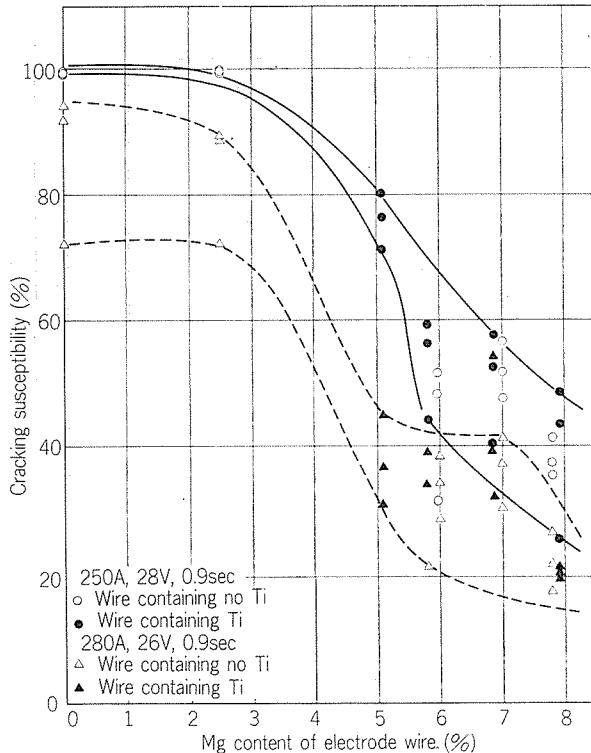


Fig. 5 Relation between Mg content of electrode wires and weld cracking susceptibility (tested by slit type cracking test on 6061 alloy).

Table 4 Results of slit type cracking tests for MIG spot weld metals in 5052 and 6061 alloys made with Al-Si electrode wires.

Base metal	Electrode wire	A ¹⁾			B ²⁾		
		Crack length (mm)	Nugget diam. (mm)	Cracking susceptibility (%)	Crack length (mm)	Nugget diam. (mm)	Cracking susceptibility (%)
5052	4047	11.77	11.77	100	12.19	12.19	100
		12.42	12.42	100	11.84	11.84	100
		11.76	11.76	100	11.82	11.82	100
6061	4043	11.43	11.43	100	11.81	11.81	100
		11.70	11.70	100	11.80	11.80	100
		11.58	11.58	100	12.61	12.61	100
	4047	11.02	11.02	100	12.08	12.08	100
		11.19	11.19	100	12.54	11.56	98
		11.75	11.75	100	11.80	11.80	100

1) Welding current: 250 A. Arc voltage: 28 V. Arc time: 0.9 sec

2) Welding current: 280 A. Arc voltage: 26 V. Arc time: 0.9 sec

少ないことによるものと思われる。溶接金属の幾つかを分析したところでは、溶接金属のMg量が2%ほどで割れ感受性が大きく、4%以上になると割れ感受性は低下している。添加元素として約0.2%のTiの影響は、この試験に関する限り明らかでない。なお、Mn, Cr, Fe, Siなどの影響については、高Mg電極ワイヤの試作には高純地金を用いたので、本実験においては求めることができない。

つぎに、5052合金に対し4047、6061合金に対しそれぞれ4043及び4047電極ワイヤを組合させて行なったスリット形割れ試験の結果をTable 4に示す。

表にみられるように、母材及び電極ワイヤの種類ならびに溶接条件に関係なく、この試験においてAl-High Si電極ワイヤによる溶接金属は100%の割れ感受性を示した。一般にAl-Si-Mg系合金の割れ感受性は、鋳造割れ及び溶接

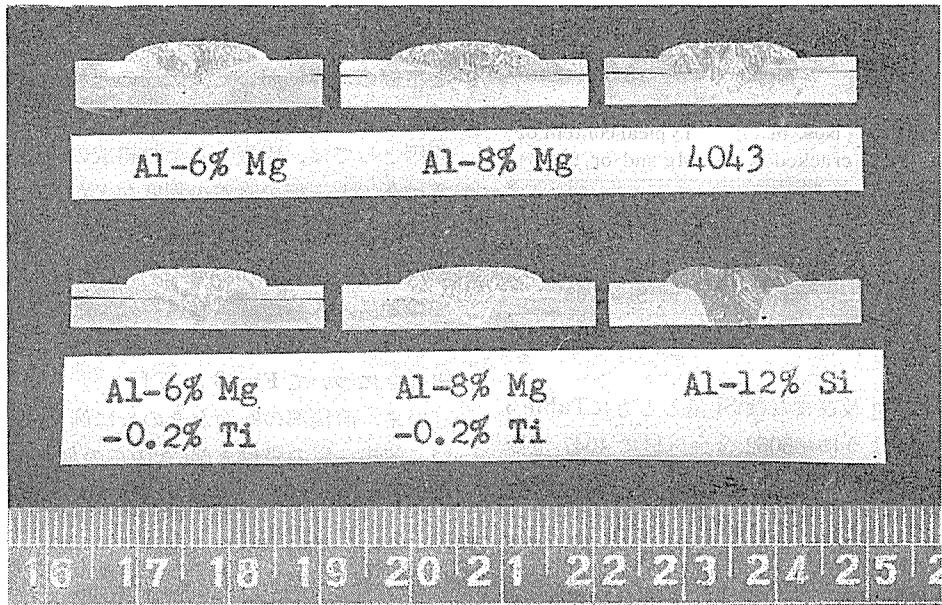


Fig. 6 Typical cross-sections of MIG spot welds in 6061 alloy made with various electrode wires.

割れのいずれにおいても、Si 又は Mg 量の増加とともに低下することが知られており³⁾、例えば 6061 合金の溶接においては 4043 溶加材が Al-Mg 系の 5356 溶加材などとともに用いられている。

本実験においては、上述のように 6061 合金のスリット形割れ試験で、Mg 量の増加とともに割れ感受性が低下する傾向が認められたが、Si 量については予想に反してこの傾向が認められなかった。この原因についてはここでは検討していないが、同じ溶接条件においても電極ワイヤないしは溶接金属の組成の差に基づく溶接部の形状差や凝固温度近傍での溶接金属の機械的性質の差異など考えられる。

3.2 継手試験における割れ

引張せん断試験片を作製したものと同じ溶接条件による溶接部断面のマクロ組織の一例を 6061 合金と各種電極ワイヤの組合せについて Fig. 6 に示す。写真に示したもの及び他の母材においても Ti を添加した電極ワイヤによる溶接金属は添加しないものに比べて組織が細かい。なお、上板と下板との境界部の溶着径は約 6 mm 程度である。

つぎに、それぞれの母材及び Al-Mg 電極ワイヤの組合せによる溶接部各 10 点において、溶接割れを含む溶接部の数とそれぞれの組から溶接部一点を選び、化学分析により求めた溶接金属中の Mg 量の関係を図示すると Fig. 7 のようになる。なお、割れは引張せん断試験に先立ち、X 線透過試験により検出されたもので、大部分が円弧状の割れである。

図によると、まず溶接金属中の Mg 量や電極ワイヤへの Ti の添加の影響よりも、母材の合金の種類によって割れ発生の傾向が異なることが明らかである。すなわち、用いた 3 種類の合金の中では、それぞれ 6061 合金が 90~100%，

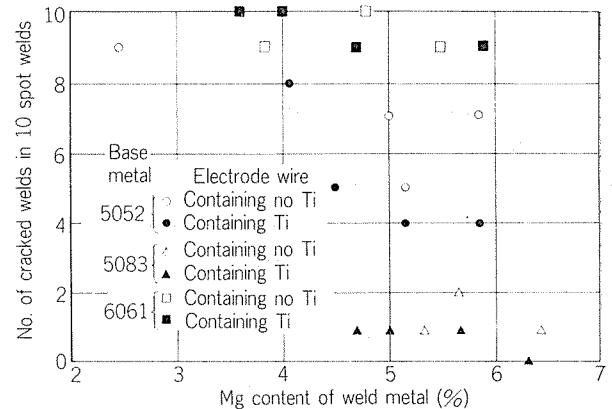


Fig. 7 Relation between Mg content of weld metals and cracking tendency of MIG spot welds in 5052, 5083 and 6061 alloys made with Al-Mg electrode wires.

5052 合金が 40~90% の割れ率を示しているのに比べ、5083 合金の割れ率は 0~20% でもっとも低い。

Fig. 7 において、全体的には溶接金属中の Mg が約 2.5~6.4% の範囲で、Mg 量の増加とともに、割れ率が低くなっているようにみられる。しかし、個々の合金母材について Mg 量及び電極ワイヤへの Ti の添加の影響をみると、強いていえばそれ Mg 量の多い方が、また Ti が添加されている方がやや割れの発生が少ないようであるが、これらの影響は明らかでない。

一方、上述の Al-高 Mg 電極ワイヤによって割れの発生が多かった 5052 及び 6061 合金に対し、Al-高 Si 電極ワイヤを用いて行なった溶接部各 10 点中の割れを有する溶接部

Table 5 Numbers of cracked welds in 10 spot welds on 5052 and 6061 alloy sheets using Al-Si electrode wires.

Base metal	Electrode wire	Nos. of cracked weld	Typical content of Mg and/or Si(%)
5052	4047	0 (8 ¹⁾)	Mg : 1.28 Si : 5.91
6061	4043	6	Si : 3.05
	4047	5	Si : 6.08

1) Cracks were detected at the top of weld metal.

の数を溶接金属中の Mg 及びまたは Si 量とともに Table 5 に示す。表にみられるように、5052 合金母材に 4047 電極ワイヤを用いた溶接部においては、上述の Al-高 Mg 電極ワイヤを用いた場合と異なり、円弧状の割れは検出されず、ただ溶接金属の頂部に収縮割れとみられる微小な割れが認められた。6061 合金溶接部においては、4043 及び 4047 電極ワイヤを用いた場合の割れ率はそれぞれ 60 及び 50% で、上述の Al-高 Mg 電極ワイヤを用いた場合のそれより低い。割れの発生位置はそれぞれ前者で 6 点中 5 点が母材と溶接金属、1 点が溶接金属、後者で 5 点中 4 点が母材と溶接金属、1 点が母材であった。なお、割れの大きさは、4047 より 4043 電極ワイヤによる溶接部のほうが大きかった。

先に行なったスリット形割れ試験においては、Al-高 Mg 電極ワイヤによる溶接金属は Mg 量の増加とともに、割れ感受性が低下し、Al-高 Si 電極ワイヤによる溶接金属は 100% の高い割れ感受性を示した。しかし、重ね継手においては比較的の割れを生じやすい 5052 及び 6061 合金に対して、高 Si 電極ワイヤの方が高 Mg 電極ワイヤよりも低い割れ率を示した。この差異については本実験の範囲では推察の域を出ないが、その原因は本質的には試験方法の差異にあるものと思われる。すなわち、スリット形割れ試験においては、溶接金属がスリットの延長上の直徑方向にはほぼ直線状に割れるのに対し、重ね継手に対するミグスポット溶接部においては、後で写真に示すように、溶接金属の上板側に相当する部分や上板側の熱影響部に X 線フィルム上には円弧状の割れが発生する。スリット形試験片では、溶接金属の凝固時にスリットによる拘束のために、溶接金属がスリット直角方向に引裂かれようとする。一方、ミグスポット溶接部では上板下面の融合部付近に凝固遅れの部分が生じ、ここに凝固ひずみが集中することによって割れが発生すると考えると⁴⁾、両者では凝固温度近傍において溶接部に働く力に差があるものと考えられる。スリット形割れ試験の結果からは Al-Mg 合金より Al-Si 合金のほうが凝固温度近傍において延性が劣ると推察されるが、詳細は明らかでない。

3.3 割れの形態

3.3.1 マクロ組織

ミグスポット溶接部断面のマクロ組織の一例を先に Fig.

6 に示した。これらはすべて同一溶接条件にて行なったものであるが、ミグ溶接部に特有のフィンガ状ないしは上板と下板の境界において熱伝達の遅れから溶接部に段のついたものや、溶着径、溶込みなどにも差異がみられる。この原因としては、電極ワイヤの組成の差、溶接条件因子のばらつき、上下板の密着の程度などが考えられる。

溶接金属のマクロ組織は Ti を含む電極ワイヤによるもののが細かい。

つぎに、X 線透過試験において割れが検出された溶接部断面のマクロ組織の幾つかを種々の母材及び電極のイヤの組合せについて Fig. 8 に示す。

いま、溶接部の断面をきのこに例えると、ある断面について溶接金属の段付き部(きのこの傘と茎の交点)が上板側にあるもの(例えば、A)と上下板の境界にあるもの(例えば、B), いいかえれば、傘の部分の溶接金属が上板の板厚方向全域にわたっていないものと、全域にわたっているものの及びこれらの両者を含むもの(例えば、D)がみられる。そして、これらの写真によると、割れがきのこの茎と傘の交点で生じているものではなく、つぎのように分けることができる。すなわち,

- (i) 上板側の溶接金属内で板厚方向に生じているもの(例えば、B, E)。
- (ii) 傘の下部で上板母材の板厚方向に生じているもの(例えば、C, G)。
- (iii) (i) と (ii) の形の割れが一体になって母材と溶接金属を貫いているもの(例えば、F)。
- (iv) 溶接金属の頂部における微小な割れ。

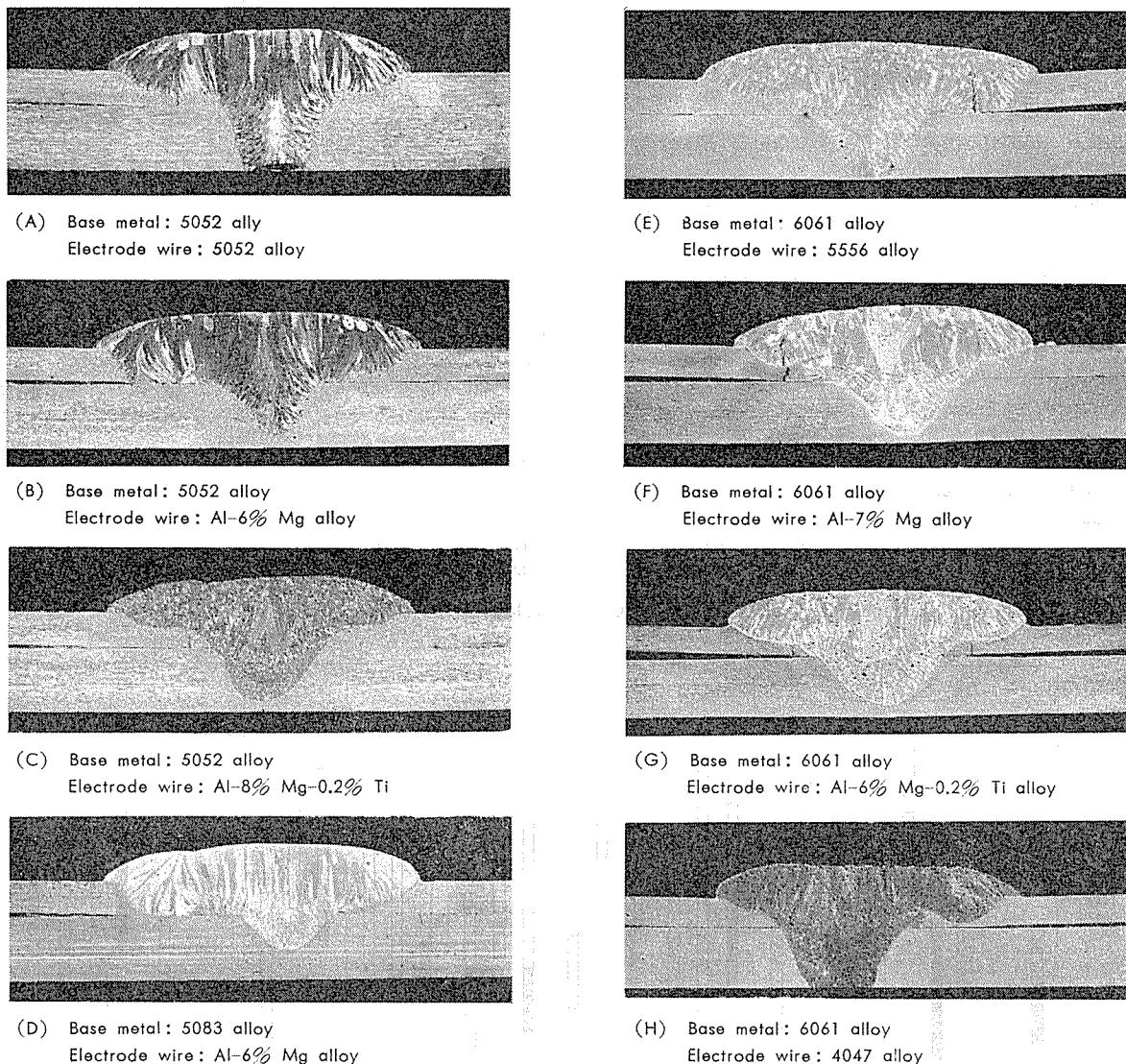
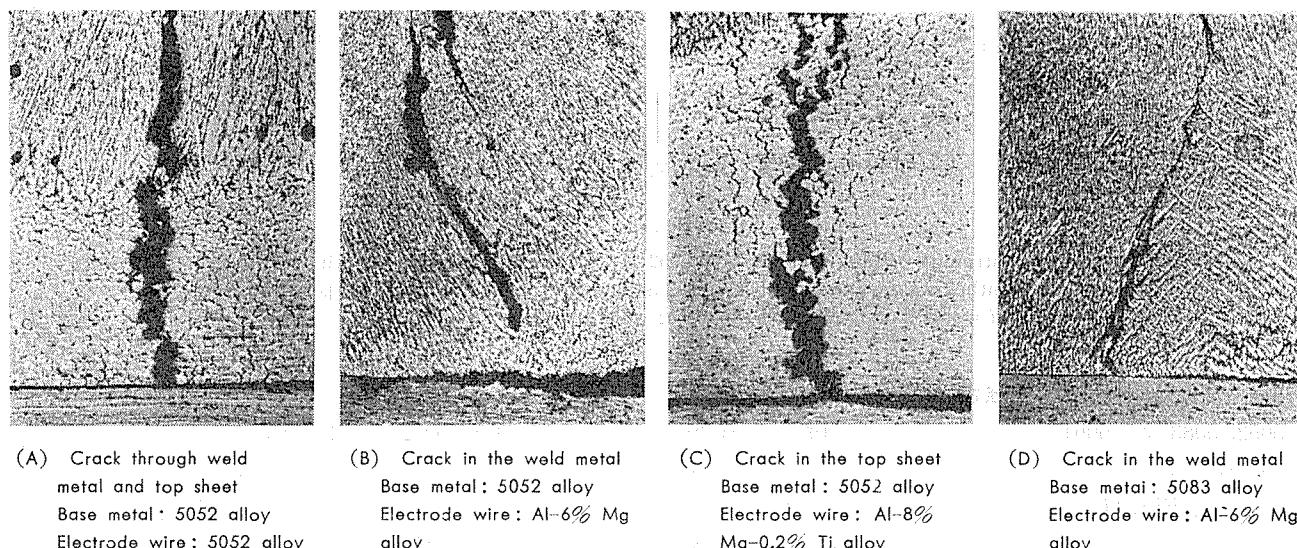
この他、Fig. 8 ではみられないが、傘と茎の交差部に微小な割れが発生することがある⁵⁾。上記の割れは、溶接金属の頂部に生ずるものを除き、X 線透過検査においては、円弧状ないし円状に検出される。

3.3.2 ミクロ組織

溶接部の割れの数例を Fig. 9 及び 10 に示す。先ず、Fig. 9 の (A)～(C) は 5052 合金母材に対してそれぞれ 5052 及び高 Mg 電極ワイヤを組合せたものであるが、それぞれ (A) では上板の母材と溶接金属を通って、(B) では溶接金属に、(C) では上板の母材に割れが生じている。同じく Fig. 9 の (D) は 5083 合金母材に Al-6% Mg 電極ワイヤを組合せた溶接部の溶接金属に生じた割れである。

なお、5083 合金の溶接部においては割れの発生が少なかったのは上述のとおりである。これらの写真によると、5052 合金母材に生じた割れは粒界を通っているのが分る。

つぎに、Fig. 10 は 6061 合金母材にそれぞれ 5556 及び高 Mg 電極ワイヤを組合せた溶接部の割れの例で、それぞれ (A) では溶接金属に、(B) では上板の母材に、(C) では上板の母材と溶接金属を通って、また (D) では上板の母材と溶接金属に別々に割れが発生している。これらの写真によると、6061 合金母材に生じた割れは粒界を通っていることが分る。

Fig. 8 Peripheral cracks in MIG spot welds (\times 約2.5).Fig. 9 Photomicrographs of weld cracks in MIG spot welds ($\times 100 \times 0.54$).
— Base metal: 5052 and 5083 alloys —

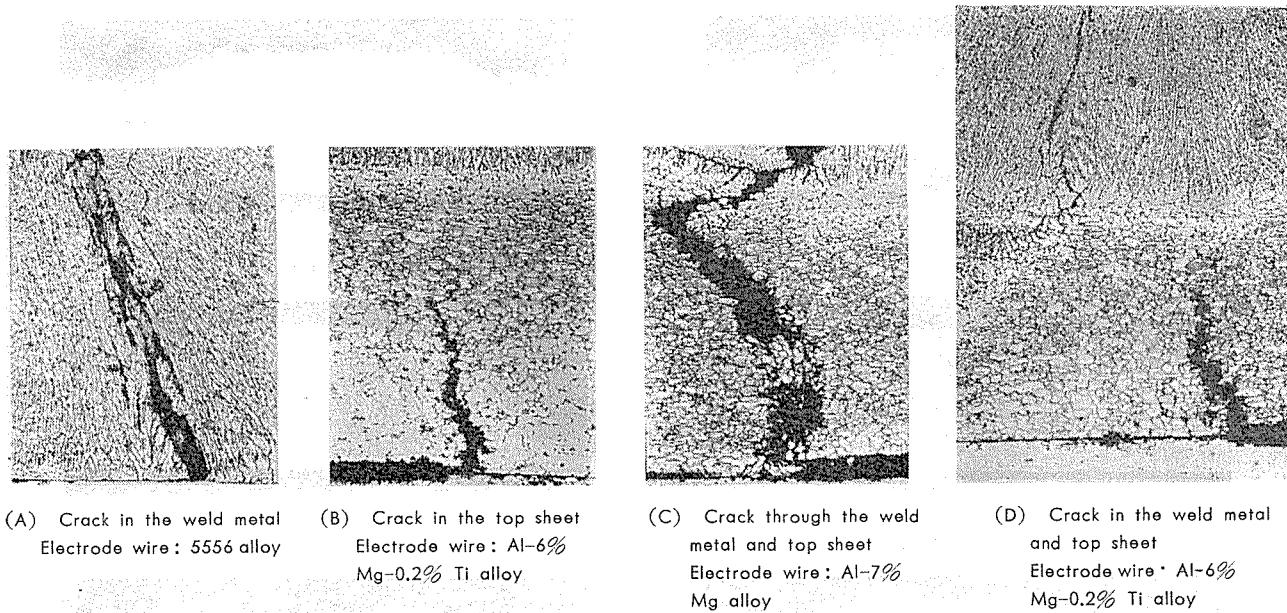


Fig. 10 Photomicrographs of weld cracks in MIG spot welds ($\times 100 \times 0.46$). — Base metal: 6061 alloy —

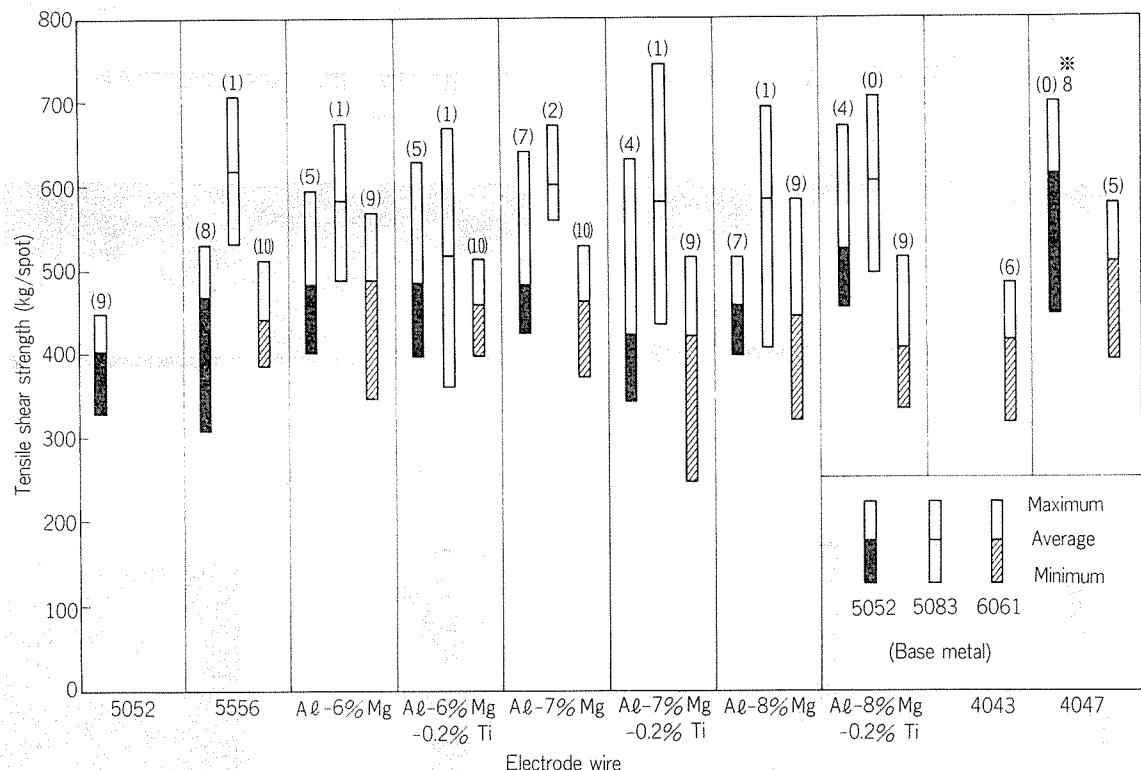


Fig. 11 Tensile shear strength of MIG spot welds in 5052, 5083, and 6061 alloys made with various electrode wires.
Figure in parenthesis shows the number of welds having crack within 10 MIG spot welds tested.
*: Number of welds having crack at the top of weld metal.

3.4 溶接部の引張せん断強さ

5052, 5083 及び 6061 合金をそれぞれ Al-Mg 及び Al-Si 系の各種電極ワイヤでミグスポット溶接した継手の引張せん断強さを Fig. 11 に示す。なお、図中で棒グラフ上のかっこ内に示した数字は、それぞれ10点の溶接部においてX線透過検査により検出された割れを含む溶接部の数を示す。溶接部の引張せん断強さにはばらつきがあるが、平均値

で比較すると、引張せん断強さは Al-Mg 系電極ワイヤによる場合、 $5083 > 5052 > 6061$ 合金の順に低い。この傾向は前掲の Fig. 7 に示した溶接金属中の Mg 量と比較的よく対応しており、とくに同系統の 5052 及び 5083 合金溶接部について比較すると Mg 量の多いほど強さが大きいことが分る。しかし、個々の合金については、Al-5~8% Mg 電極ワイヤによる溶接部の引張せん断強さには余り差がみられ

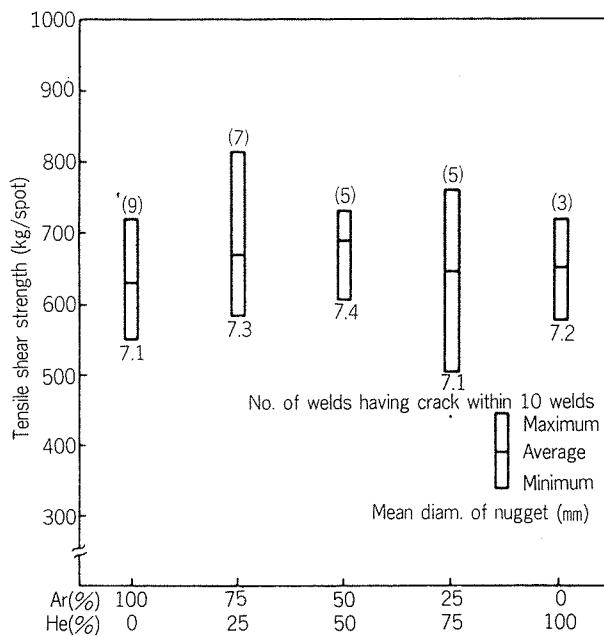


Fig. 12 Numbers of welds having crack within 10 MIG spot welds and tensile shear strength of welds in 5052-H34 alloy made under mixtures of argon and helium (Flow rate of shielding gas: 20 l/min).

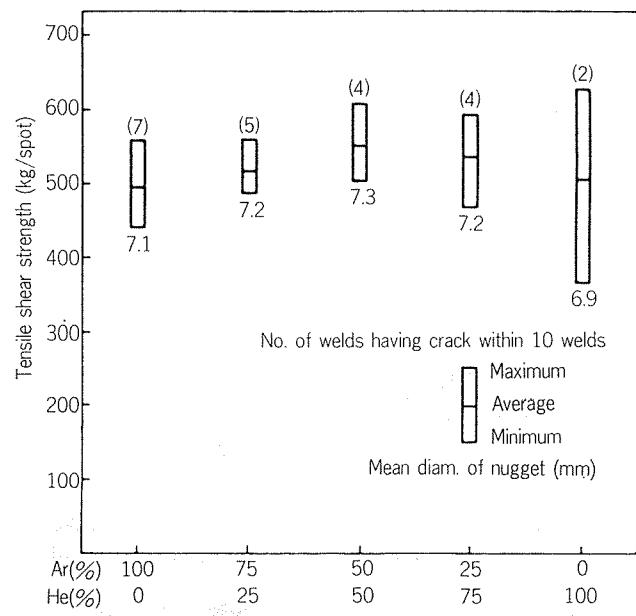


Fig. 13 Numbers of welds having crack within 10 MIG spot welds and tensile shear strength of welds in 6061-T6 alloy made under mixtures of argon and helium (Flow rate of shielding gas: 20 l/min).

ない。いっぽう、6061合金母材とAl-Si系電極ワイヤとを組合せた溶接部では、4043より4047電極ワイヤによる溶接部のほうが引張せん断強さが大きい。これらをAl-Mg電極ワイヤによる溶接部の強さと比較すると、両者には余り差がない。

参考までに、抵抗スポット溶接に関するMIL-W-6858Cにおいて要求される引張せん断強さは、本実験に用いた母材では、板厚1.6mmの場合、それぞれ最小が276kg、最小平均が347kg/点で、これをFig. 11と比較すると、6061合金母材をAl-7%Mg-0.2%Ti電極ワイヤで溶接したものの最小値を除けば、ミグスポット溶接部の引張せん断強さは規格を満足している。

Fig. 11においては、割れを含む溶接部の数を記したが、引張試験後の破断状態及び強さからみて、円弧状の割れは、ミグスポット溶接部がFused rivetともいわれているように、継手の引張せん断強さにはほとんど影響しない。

4. 結果に対する検討

本実験においては、ミグスポット溶接部の割れが、溶接金属の化学成分を割れ感受性の低い方向に調整することによって軽減されることを期待した。しかし、上述のとおり、X線透過検査で検出される円弧状の割れには、断面マクロ及びミクロ組織の観察によると、種々の形態があり、結果として溶接部の割れ感受性は6061>5052>5083合金の順に低いことがわかった。この傾向は一般の溶接におけるそれぞれの合金の溶接割れ感受性と対応している。それぞれの合金の発生形態と比べると、前二者では、上板側の溶接

金属直下の母材に粒界割れが観察された。また、溶接部に段が付き、上板側が溶接金属で占められているもの（例えば、Fig. 8 (E)）では、溶接金属に割れが生じているものがあった。いっぽう5083合金においては、上述のような上板側の溶接金属直下の母材に割れが生じたものは認められなかった。この種の母材の割れは溶接時の熱影響により粒界が溶融し、溶融金属の凝固時の収縮応力によって割れに至ったものと考えられる。したがって、この場合の割れ感受性は母材の固有の性質を示していると考えられよう。

いっぽう、溶接金属の割れは母材と電極ワイヤの適当な組合せにより溶接金属を割れ感受性の低い方向に成分調整することによって軽減することができるはずである。しかしながらFig. 8 (D)にみられるように、割れ感受性の低い5083合金とAl-6%Mg合金電極ワイヤの組合せによる溶接部においても、割れ発生率は低かったが、溶接金属に割れが認められたものがあった。これには溶着部の形状が不適当、すなわち、写真にみられるように、余盛が扁平かつ段付きないしはフィンガ状溶接部であることが起因しているものと思われる。

以上のことから、ミグスポット溶接部の割れを軽減させるためには、つきの点を考慮する必要があろう。すなわち、

- 割れ感受性の低い母材を選定する。
- 割れ感受性の低い組成の溶接金属となるような母材及び電極ワイヤの組合せを選定する。
- 溶着部の形状を適当にする。

これらのうち、(iii)については、余盛が過度に扁平にならず、かつ段付きの溶接部にならないような溶接条件の選定が望ましい。

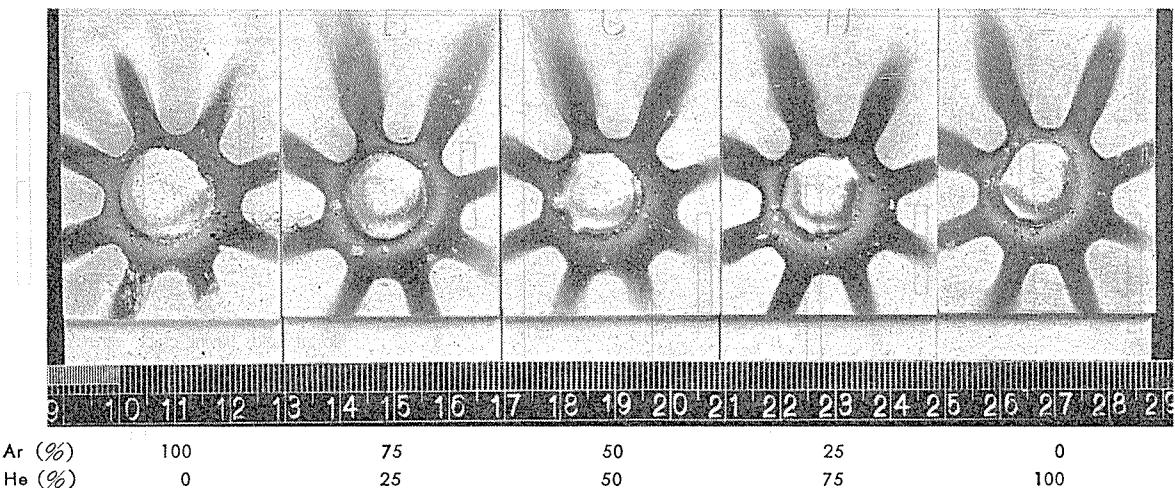


Fig. 14 Appearances of MIG spot welds in 5052-H34 alloy made under mixtures of argon and helium (Flow rate of shielding gas : 20 l/min).

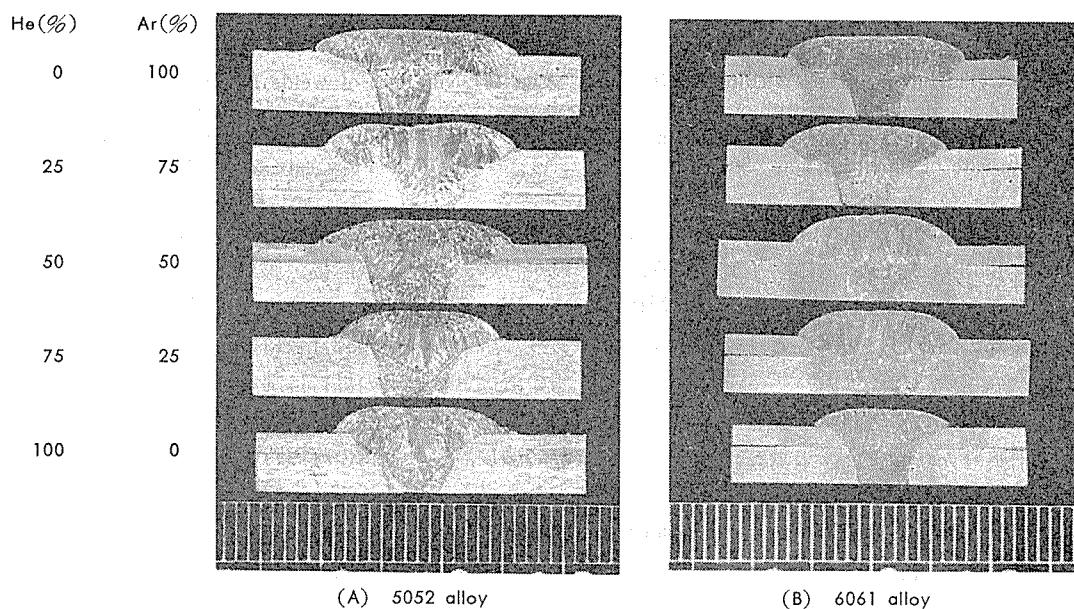


Fig. 15 Cross-sections of MIG spot welds in 5052-H34 and 6061-T6 alloys made under mixtures of argon and helium (Flow rate of shielding gas: 20 l/min).

ところで、段付きの溶接部にならないようにするために、入熱を増やすためにシールドガスとしてのアルゴンにヘリウムの添加が考えられる。そこで、上述の実験で割れ感受性の比較的高かった5052及び6061合金について、先にFig.2に示した試験片及び溶接条件により、それぞれ前者では5356、後者では4043電極ワイヤ（ともに直径1.6mm）を用いて10点ずつの溶接を行ない、X線透過検査で割れを検出するとともに、参考までに溶接部の引張せん断強さを求めた。なお、アルゴンへのヘリウムの混合率はそれぞれ0, 25, 50, 75及び100%（流量20l/min）である。得られた結果をそれぞれ5052及び6061合金についてFig.12及び13に示す。また溶接部の外観の一例及び断面のマクロ写真をそれぞれFig.14及び15に示す。図によると、5052及び6061合金のいずれにおいても、アルゴンへのヘ

リウムの混合率の増加とともに、溶接部10点中の割れを含む溶接部の数が減少している。しかし、100%ヘリウムにおいてもその数は0には至っていない。いっぽう、溶接部の断面マクロ写真によると、アルゴンへのヘリウムの混合率の増加とともに、溶接部の段付き、またはフィンガ状の傾向が少なくなっている。写真によると、アルゴンへのヘリウムの混合率は50%以上が適当とみなされる。

なお、溶接部の引張せん断強さについては、ヘリウムの混合率の影響は明確でない。しかし、一般にはヘリウムの混合率とともに溶込みが増し、また溶接部の断面形状もフィンガ状でなくなるので、上及び下板の合せ面における溶着径が増え、したがって強さもむしろ大になるものと思われる。本実験の範囲では、この傾向をみるためににはむしろ溶接部の強さのばらつきが大き過ぎたと考えるべきであろう。

5. 結論

アルミニウム合金のミグスポット溶接部における割れを軽減させるために、高合金電極ワイヤを用いてミグスポット溶接を行ない、溶接金属の化学成分が割れに及ぼす影響について検討した結果をまとめると、つぎのとおりである。

(1) ミグスポット溶接を利用して行なったスリット形割れ試験の結果によれば、Al-Mg系合金においては、Mgの増加とともに溶接金属の割れ感受性は低下した。しかし、結晶粒微細化元素のTiの添加の効果は認められなかった。いっぽう、Al-高Si系溶接金属はAl-高Mg系溶接金属よりも高い割れ感受性を示した。

(2) 重ね継手によるミグスポット溶接部の割れ率によると、Al-Mg系電極ワイヤにおいては、溶接金属中のMg量が2.5~6.4%の範囲において、全体としてはMg量の増加とともに割れ率は低くなっているが、割れ率はむしろ母材の種類によって異なり、用いた3種類の合金の中では、6061>5052>5083合金の順に低かった。

いっぽう、Al-Si系電極ワイヤはそれぞれ5052及び6061合金に組合せた場合、Al-Mg系電極ワイヤによるよりも低い割れ率を示した。

(3) ミグスポット溶接部の割れ感受性を軽減させるためには、割れ感受性の低い母材を選定するとともに、溶接金属の組成を割れ感受性の低い方向に調整し、さらに溶接部の形状を過度に扁平にせず、断面においてフィンガ状ないしは段付にならぬようにすることが望ましい。

(4) 溶接部を適当な形状にするためには、シールドガスとしてのアルゴンにヘリウムを混合すると有効である。

文 献

- 1) 杉山禎彦：溶接学会誌, 33 (1964), 654.
- 2) 杉山禎彦：溶接学会誌, 34 (1965), 92 (講演概要).
- 3) 例えは、The Work of the Welding Research Team at the University of Birmingham, July 1944 to January 1947 (A. D.A.).
- 4) 内田 彰：軽金属溶接, 4 (1966), 532.
- 5) 杉山禎彦：軽金属溶接, 17 (1979), 539.

Appendix Mean cracking percentages of MIG spot welds in typical aluminium alloys.

Sheet combination		Welding condition			Numbers of cracked welds within 10 welds				
Top sheet (mm)	Bottom sheet (mm)	Welding current (A)	Arc voltage (V)	Arc time (sec)	1100-H14	3003-H14	5052-H34	5083-H34	6061-T6
1.0	1.0	240	21	0.7	0	0	3	4	8
"	1.6	270	22	"	0	0	3	1	9
"	2.0	290	23	"	0	0	2	2	6
"	2.6	260	22	"	0	0	1	1	3
"	3.2	280	"	"	1	2	5	3	7
1.6	1.0	270	"	"	0	4	2	2	8
"	1.6	290	23	"	2	5	4	1	10
"	2.0	300	"	"	1	7	4	0	9
"	2.6	270	22	"	2	5	7	0	9
"	3.2	290	23	"	0	6	5	1	10
2.0	1.0	290	"	"	3	7	4	0	10
"	1.6	300	"	"	6	10	7	3	10
"	2.0	310	"	"	7	8	1	0	10
"	2.6	290	"	"	3	8	10	2	10
"	3.2	310	"	"	4	6	9	0	10
2.6	1.0	320	"	"	5	4	7	1	10
"	1.6	340	24	"	5	6	7	1	7
"	2.0	360	"	"	3	5	5	0	9
"	2.6	320	23	"	2	5	8	0	10
"	3.2	340	24	"	1	3	6	2	9
3.2	1.0	350	24	"	1	0	3	3	9
"	1.6	370	25	"	3	8	7	0	10
"	2.0	390	"	"	3	6	2	0	8
"	2.6	340	24	"	1	5	5	3	9
"	3.2	360	25	"	0	3	4	0	7
Numbers of cracked welds within 250 welds					53	113	121	30	217
Mean cracking percentage (%)					21.2	45.2	48.4	12.0	86.8

1) Electrode wire: 1.6 mm diam. 5056 alloy

Argon flow rate: 20 l/min

技术資料

選択吸収膜と太陽熱集熱器に関する技術資料

竹内勝治* 平田勝彦** 竹島義雄**
今井正也** 安藤誠** 入江宏***
岡本正司*** 大中隆****岡田哲朗****

Selective Surface and Technical
Information of Solar Collectors

by Katsuzi Takeuchi, Katsuhiko Hirata, Yoshio Takeshima,
Masaya Imai, Makoto Andoh, Hiroshi Irie, Shoji Okamoto,
Takashi Onaka and Tetsuro Okada

選択吸収膜と太陽熱集熱器に関する技術資料

竹内勝治* 平田勝彦** 竹島義雄**
 今井正也** 安藤誠** 入江宏***
 岡本正司*** 大中隆**** 岡田哲朗****

Selective Surface and Technical
Information of Solar Collectors

by Katsuzi Takeuchi, Katsuhiko Hirata, Yoshio Takeshima,
 Masaya Imai, Makoto Andoh, Hiroshi Irie, Shoji Okamoto,
 Takashi Onaka and Tetsuro Okada

1.はじめに

ソーラー市場は汲置型、自然循環型に代表されるように、太陽光を集熱して水を暖めて貯湯し、必要な時に使用する“太陽熱温水器”と、太陽熱集熱器及びこれと一体になってその機能を果す蓄熱槽、補助熱源機器、冷凍機器、自動制御機器その他からなる強制循環式“ソーラーシステム”に大別され、その需要は住宅用給湯設備を例にあげると表1のようだ、昭和74年には普及率が全世帯軒数の $\frac{1}{3}$ に達すると予測されている¹⁾。

太陽熱温水器の用途はすべて住宅用給湯であり、ソーラー元年といわれている昭和55年以降年間100万台の需要見通しであった。しかし、同年後半からの灯油事情と関連して市況が低迷し、同年が70万台、昭和56年が50万台、昭和57年以降は年間60万台程度で推移すると予測されてい

る²⁾。その主流は自然循環型ではあるが、最近は凍結問題からヒートパイプ方式利用のものも市販され始めた。

強制循環型ソーラーシステム需要の現状は90%以上が住宅用給湯で、残りが病院、老人ホーム学校その他公共施設の給湯冷暖房である。施工実績は図1³⁾に示すように昭和55年から急増し、昭和56年は32,184件、集熱器販売実績で325,074 m²であり、表1に併せて示したように今後の伸びはかなり大きいものと予測される。技術開発の方向は単に給湯システムにとどまらず、給湯暖房、給湯冷暖房と進み、量的拡大とともに質的にも第2段階に移行し始めている。使用される集熱器も中高温集熱用の平板型や真空ガラス管型へと進み、したがって、太陽光集熱効率を左右する集熱板選択吸収膜の性能が重要となってくる。

当社はソーラーシステムの集熱器（以下コレクターと称す）の集熱板選択吸収膜に関してスミケイC法⁴⁾（特殊化成

表1 昭和57~74年における住宅用太陽熱利用給湯設備・需要予測（岡屋¹⁾）

区分		昭和57年	昭和58年	昭和59年	昭和60年	昭和64年	昭和69年	昭和74年	昭和74年灯油節約量
太陽熱温水器	年間設置数（千台）	602	602	602	650	750	600	600	
	累計設置数（千台）	3,478	4,009	4,403	4,978	7,074	7,730	7,730	240ℓ×7,730千台 =1,855,000 kℓ
	普及率（%）	10.2	11.6	12.6	14.1	19.3	20.2	19.4	
強制循環式	年間設置数（千台）	74	115	162	223	502	552	607	
	累計設置数（千台）	149	264	426	649	2,103	4,084	4,999	441ℓ×4,999千台 =2,205,000 kℓ
	普及率（%）	0.4	0.8	1.2	1.8	5.7	10.6	12.6	
住熱宅給用湯太計陽	年間設置数（千台）	676	717	764	873	1,252	1,152	1,207	
	累計設置数（千台）	3,627	4,273	4,829	5,627	9,177	11,778	12,729	4,060,000 kℓ
	普及率（%）	10.6	12.4	13.8	15.9	25.1	30.7	32.2	
住宅ストック ⁽¹⁾	34,089	34,539	34,989	35,389	36,589	38,339	39,839		

注) (1) 住宅ストックは、昭和53年住調の居住世帯あり総数32,189千戸をベースに昭和50~54年は55万戸/年、

昭和55~59年は純増45万戸/年、昭和60~64年は40万戸、昭和65~69年は35万戸、昭和70~74年は30万戸として計算。

処理法) 及びスミケイD法(特殊二次電解法)を開発し、前者は真空ガラス管型、後者は平板型コレクターにそれぞれ最適の性能をもち、市販開始以来2年余、市場で好評を得している。

本報はこれらの選択吸収膜の特性を紹介すると共に、真空ガラス管コレクター集熱板に関する二、三の技術、および開発した平板型コレクターの仕様と性能その他について報告する。

2. 当社の選択吸収膜の特性

2.1 スミケイC法(真空ガラス管型用)

Al-Mg合金基材表面を脱脂後、化成処理を施し、特殊ふん囲気中で高温酸化すると、基材中のMgが表面へ拡散し、ふん囲気中のO₂と反応して表面にMgOを主成分とする薄い酸化膜が生成され、これが優れた選択吸収性をもつ。酸化膜の構造解析、選択吸収性に及ぼすMg量、化成処理後の全Cr量、高温酸化処理温度等の影響は別報^{4,5)}を参照頂きたい。スミケイC法はこの機構を真空ガラス管型コレクターの集熱板選択吸収膜として工業化したもので、集熱板基材は5052-H24、HB仕上げ(ハイブライド、表面粗さ0.15μ)を用い、以下にその特性を述べる。

(1) 選択吸収性 選択吸収膜の分光反射率曲線を図2に示す。太陽放射域では非常に小さい反射特性をもち、長波長放射域での反射性が大きい。Air Mass 2に対する吸収率 $\alpha=0.93\pm0.01$ 、90°C黒体放射に対する放射率 $\varepsilon=0.08\pm0.02$ が標準値である。図3は量産品の α と ε を示し、 ε が0.10以下と小さいのが特長である。

(2) 耐熱性 真空ガラス管型コレクターを製造する場合、真空中度維持のための脱ガス($10^{-4}\sim10^{-5}$ Torr)工程と封孔工程があり、集熱板はおよそ400°Cで数時間の加熱を受ける。表2は350°Cおよび400°Cで24hr保持後の α 、 ε を示し、加熱により何らの損傷を受けないことがわかる。

また、真空ガラス管型コレクター設置後の空焚温度(熱媒が集熱管内にない状態での放置温度。この場合、集熱板温度が200°C以上に上昇する)に対しては、図4に350°Cにおける1,000hrでの耐熱試験結果を示すように実用上の問題が全くなく、熱的に安定している。

(3) 選択吸収膜からのガス発生量 前項で述べた真空ガラス管に組立時の脱ガス工程の温度と処理時間はコレクターの生産性に著しく影響を及ぼす。表3は集熱板からの発生ガス量を示し、スミケイC法は二次電解法(スミケイD法、または市販の二次電解法による選択吸収膜付き集熱

表2 加熱による性能の変化(大気中加熱)

区分	加熱前	350°C × 24hr	400°C × 24hr
		保持後	保持後
吸収率 α	0.93	0.93	0.93
放射率 ε	0.08	0.08	0.08

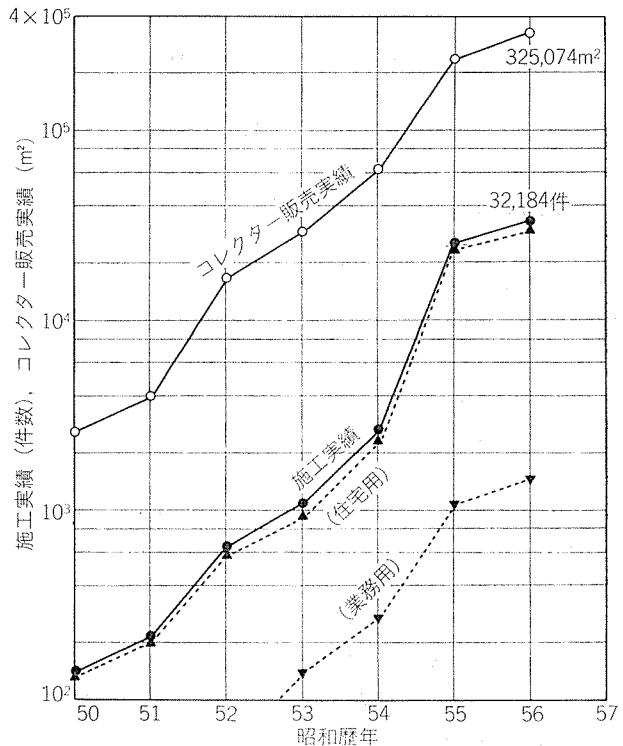


図1 ソーラーシステムの施工実績

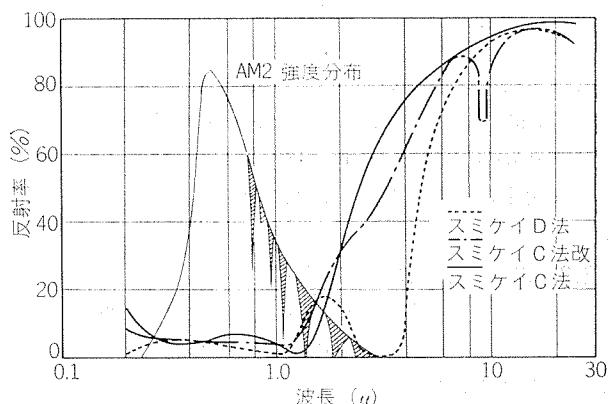


図2 選択吸収膜の分光反射率曲線

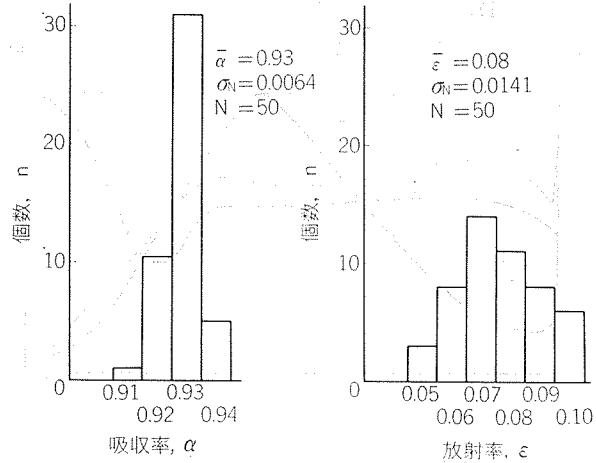


図3 スミケイC法選択吸収膜の選択吸収性能

板)と比べてガス発生量が極めて少ない。発生するガスの大半はH₂であり、表4に加熱抽出温度とH₂量の1例を示す。

(4) 耐湿性 選択吸収膜は一般に大気中、特に湿気のある大気中では不安定であるといわれているが、スミケイC法は図5に示すように40°C×91%R.H.の耐湿試験および屋内放置試験で比較的安定した性能をもち、εに多少の変化がみられる程度である。しかし、水道水に浸漬すると24hr程度でα=0.7前後に低下する。

耐湿性は真空ガラス管に封入すれば真空中にあるから全く問題はないが、それに至るまでの保管・梱包、特に結露に対する注意が必要となる。この点に関しては過去2年間余、トラブルの例が全くない。

以上のように、スミケイC法は高温性能にすぐれ、かつεが0.10以下と小さく、またガス発生量が少ないとから真空ガラス管型コレクター集熱板の選択吸収膜として最適であるといえよう。

なお、スミケイC法の耐水性を改良して平板型コレクター集熱板選択吸収膜としたのが“スミケイC法改”である。C法選択吸収膜の表面に特殊シリコン樹脂を厚さ0.8μ(標準)または1.5μの焼付塗装したもので、ある時期に量産したことがある。分光反射率曲線は前掲の図2に併せて示したが、C法との差は長波長9~10μにシリコン特有の吸収による反射率の低下があり、シリコン樹脂塗膜が厚くなるとこの波長域の吸収が大きくなり、εが劣化する。量産品はα=0.93、ε=0.09が中央値で、偏差はそれぞれ0.0118および0.0278であった(n=189)。耐水性はかなり改善されて実用上の問題はないが、耐熱性は200°C程度までである。

2.2 スミケイD法(平板型用)

純アルミニウムまたはその合金基材表面に特殊二次電解法で皮膜厚さ1μ以下の陽極酸化処理を施すと、微細セル構造の中にNiを析出させることにより、優れた選択吸収性をもつ皮膜が得られる。図6は皮膜のAuger Depth Profileを、図7はその透過電顕写真をそれぞれ示す。

スミケイD法はこの機構を平板型コレクターの集熱板選択吸収膜として工業化したものである。集熱板基材は5052

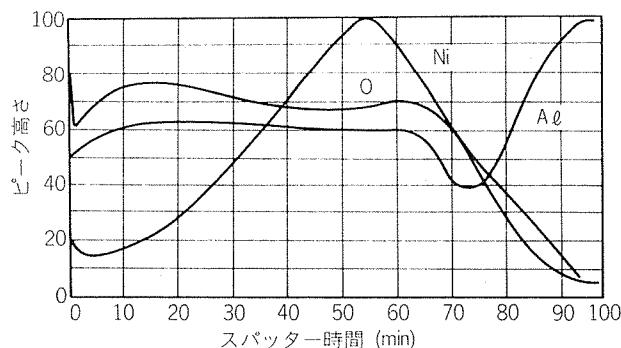


図6 AugerによるスミケイD法選択吸収膜の断面解析

表3 集熱板からの主要な発生ガス

選択吸収膜付き集熱板	発生ガス量(μl/dm ²)			
	H ₂	H ₂ O	CO ⁽¹⁾	CO ₂ ⁽²⁾
スミケイC法	40~130	7	3	10
スミケイD法(封孔あり)	250~400	160	50	20
“(封孔なし)	200~400	50	50	20

注) (1) CO, CO₂は表面吸着に起因するものと推定される。

(2) 400°C×1hrの脱ガス処理で、スミケイC法は70~90%, スミケイD法で90%以上のガス量が脱ガスされ、残留するガスはCO及びH₂が主である。

表4 スミケイC法集熱板からのH₂ガス抽出量

加熱抽出温度 (°C)	供試材		抽出時間 (min)	抽出H ₂ 量 (ml/100g)
	表面積 (cm ²)	重量 (g)		
300	75	7.9	240	0.16
400	50	5.4	150	0.57
450	50	5.4	120	0.75
500	50	5.4	90	0.83

注) 400°CにおけるH₂ガス抽出曲線

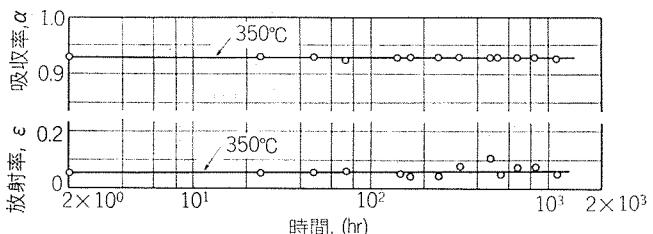
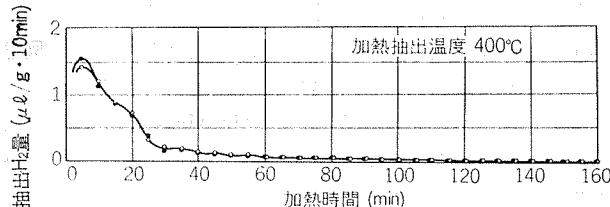


図4 スミケイC法選択吸収膜の耐熱性

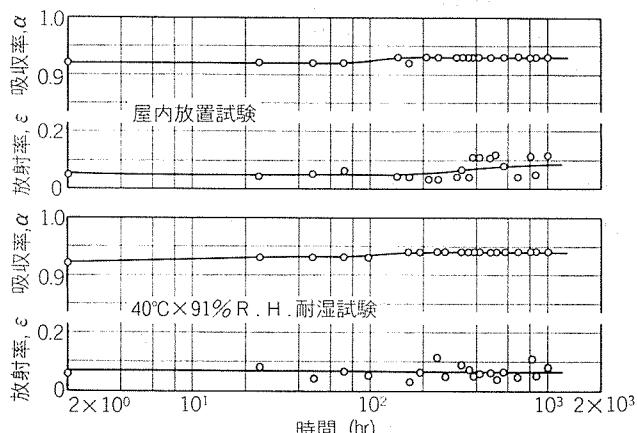


図5 スミケイC法選択吸収膜の耐湿性

-O, HB 仕上げ板または 6063-T5 押出形材を用い、工程は脱脂→水洗→一次電解→水洗→二次電解→水洗→乾燥であり、板材の場合、 ε を向上させるための前処理としての基材表面研磨が不必要的点が特長である。

(1) 選択吸収性 選択吸収膜の分光反射率曲線は前掲の図2に5052-O板の場合を代表例として示した。 $\alpha=0.93$, $\varepsilon=0.12$ が標準であり、表5に量産品の性能を示す。

(2) 耐久性 表6に耐熱性、耐候性、耐食性を調査した結果を示す。スミケイD法による集熱板を用いた平板型コレクターの空焚温度は180°C未満とみなされるので耐熱性は問題がなく、また、耐候性、耐食性も優れている。

3. 真空ガラス管コレクター集熱板

3.1 工程および集熱管との嵌合

集熱板基材は5052-H24板、HB 仕上げ圧延コイルを用い、化成処理後、表面に保護フィルムを貼り、所定の幅にスリットしたのち、ロール成形する。保護フィルムを除去後、500°C以上の特殊ふん囲気中で高温酸化処理するのが集熱板工程の概略である。

集熱板の板厚は0.8mmが標準であり、ロール成形時の各工程断面および成形後の断面図を図8～9にそれぞれ示す。

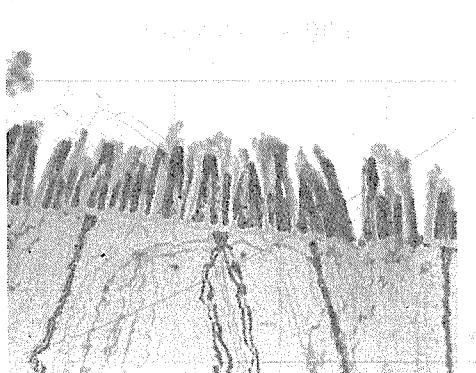


図7 スミケイD法選択吸収膜断面の透過型電子顕微鏡写真 ($\times 30,000$)

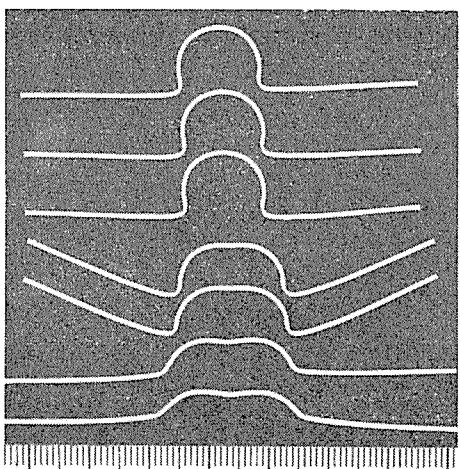


図8 ロール成形工程 (t0.8板)

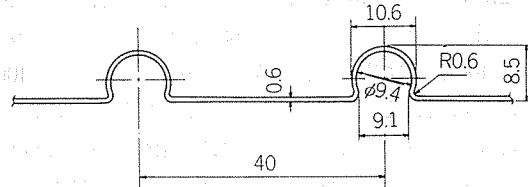
表5 スミケイD法の選択吸収性

基材	吸 収 率 α		放 射 率 ε		備考
	中央値 \bar{x}	偏 差 σ	中央値 \bar{x}	偏 差 σ	
5052-O板	0.93	0.0095	0.12	0.035	個数 93
6063-T5 形材	0.93	0.0090	0.12	0.037	個数 70

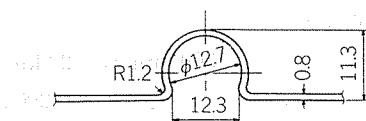
表6 スミケイD法の耐熱、耐候、耐食性

項 目	試験条件	結果
耐 热 性	300°C × 1,000 hr	変化なし
耐 候 性	耐湿試験 85% R.H. 40°C × 1,000 hr	変化なし
	ウェザメーター試験 1,000hr	変化なし
	大気ばくろ試験 100 days	変化なし
耐 食 性	耐水性試験 イオン交換水浸漬, 1,000 hr	変化なし
	耐アルカリ性試験 10 ⁻⁴ N NaOH sol. 浸漬, 1,000 hr	変化なし
	耐酸性試験 10 ⁻⁴ N H ₂ SO ₄ sol. 浸漬, 1,000 hr	変化なし
	耐塩水試験 300ppm NaCl sol. 浸漬, 1,000hr 塩水噴霧, 1,000 hr	変化なし

集熱管は外径12.7または9.52mmのリン脱酸銅管が標準であり、集熱板の成形みぞにプレスでかしめ嵌合する。そのかしめ程度は、あらかじめ300mm長さのものについて、かしめ高さhと引抜力の関係を図10に示すように測定



a) 2条みぞ集熱板



b) 1条みぞ集熱板

図9 集熱板断面図

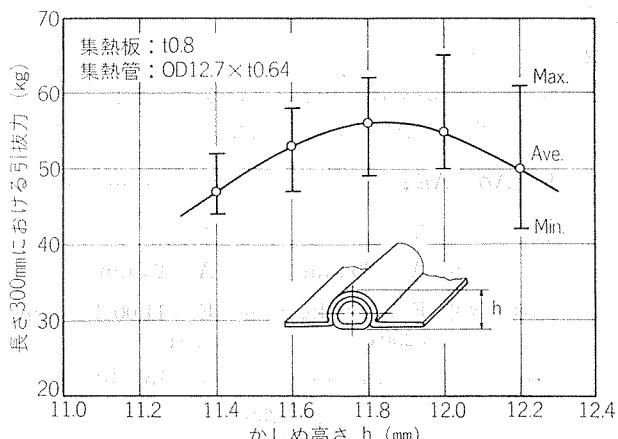


図10 かしめ高さと引抜力の関係

し、 h が一定(図10の場合、 $h=12\text{ mm}$)となるように管理している。図11は嵌合後の断面写真を示す。

なお、集熱板の幅、長さ、ロール成形管理限界等は真空ガラス管型コレクターの仕様と関係するので省略するが、一般に集熱板成形後の幅は60~100mm未満、1枚の長さは900~2,000mm余(通常は真空ガラス管1本当たり集熱板2枚使用)である。図12は真空ガラス管型コレクターの設置例を示す。

3.2 集熱板と集熱管の結合方法

真空ガラス管型コレクター集熱体(集熱板と集熱管)は2.1、(2)項で述べたように封入時におよそ400°Cの加熱を受け、また、ソーラーシステム稼動時には空焚による最高250°Cのヒートサイクル、あるいは空焚直後の熱媒(水)流入による急冷(ヒートショック)などが設置条件によっては繰返される。特にヒートショックは長年月の稼動上から無視できない問題である。この場合、アルミニウム合金と銅の線膨張係数の差により集熱板の移動もしくは集熱板フィン部の波打ち現象、或いは支持方法と関係するが、集熱体の“そり”が発生する恐れがあり、3.1項で述べたかじめ嵌合後、集熱板をいかに集熱管に固定結合するかということが重要となる。

(1) 引抜力の温度による変化

板厚0.8mm×成形後の幅88mm×長さ300mmの集熱板に外径12.7mm×肉厚0.64mmの集熱管をかしめ嵌合後、100°C、250°Cおよび400°Cで加熱した場合の引抜力を図13に示す。引抜力は温度の上昇につれて低下し、常温で54kgのものが400°Cでは23kgとなる。しかも、この値は400°Cで焼なました場合とほぼ同じであった。参考までに、真空ガラス管型コレクターから採取した集熱体について同様の実験を行なった結果も図13に示したが、各温度における引抜力はほぼ20kgであった。

これらから、真空ガラス管に封入後の引抜力は集熱体の受ける温度に関係なく、長さ300mm当たり23kg程度とみなされる。したがって、集熱板の長さを1,200mmとすれば、熱膨張差によって集熱体に作用する力が92kg程度をこえると摩擦力に打勝って集熱板の摺動が発生するものと考えられる。

(2) 集熱板と集熱管を固定した場合

集熱板と集熱管が密着固定されているとすると、ヒートショック時の作用力Pは次のような。

$$P = A\sigma = AE\varepsilon \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで	集熱板	集熱管
面積	$A_1 = 80\text{ mm}^2$	$A_2 = 24\text{ mm}^2$
縦弾性係数 (250°C)	$E_1 = 5,000\text{ kg/mm}^2$	$E_2 = 11,000\text{ kg/mm}^2$
線膨張係数	$\alpha_1 = 24 \times 10^{-6}$	$\alpha_2 = 18 \times 10^{-6}$
温度差	$\Delta t = 230^\circ\text{C}$	
とする。		

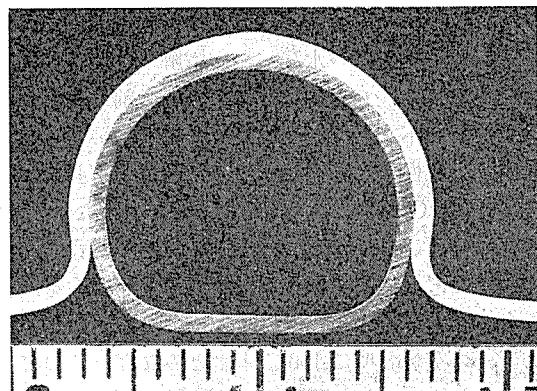


図11 嵌合断面

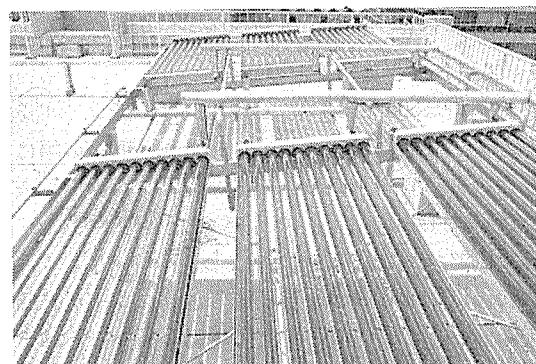


図12 真空ガラス管型コレクター設置例
(当社技術研究所屋上)

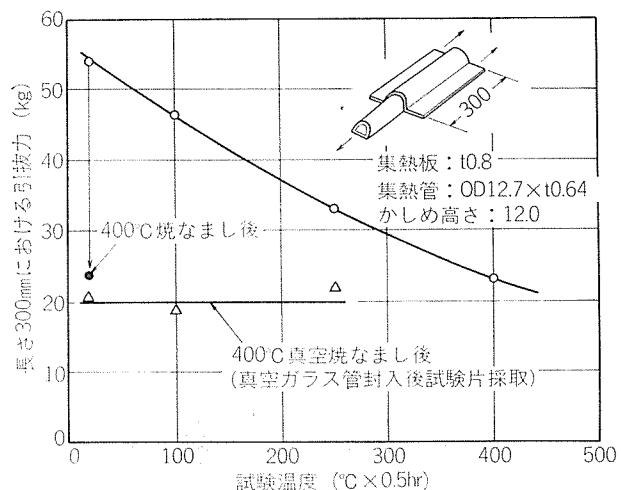


図13 溫度と引抜力の関係

$$\varepsilon_1/\varepsilon_2 = A_2 \cdot E_2 / A_1 \cdot E_1$$

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \alpha_2 \cdot \Delta t$$

$$\varepsilon_1 = \alpha_2 \cdot \Delta t \cdot \frac{\varepsilon_1/\varepsilon_2}{1 + \varepsilon_1/\varepsilon_2}$$

$$\varepsilon_2 = \alpha_2 \cdot \Delta t \cdot \frac{1}{1 + \varepsilon_1/\varepsilon_2}$$

$$P = A_1 \cdot E_1 \cdot \varepsilon_1 = A_2 \cdot E_2 \cdot \varepsilon_2 = 658.4 \text{ kg}$$

このPから作用する応力 σ を求めるとき、集熱板が8.2kg/mm²、集熱管27.4kg/mm²と高く、集熱板フィン部の座屈

なり集熱体の“そり”が発生するとみなして差支えない。図14は集熱体のフィン部両端を後述する機械的方式で銅板と結合し、a)はその銅板を集熱管にTIGろう付けして固定し、b)はろう付けなしで摺動可能としたものを、それぞれ400°Cで焼なました場合を示す。前者は集熱板フィン部の波打ちや集熱体の“そり”が見られ、後者は異常がない。

以上のことから、集熱板は集熱管上を密着して摺動し得ることが必要となる。

(3) 集熱板の固定方法

集熱板の摺動や“そり”による集熱管からの外れを防止するため、図15に示すような固定方法が考えられる。

図15 a) はストッパー方式でT社が採用している。b) は集熱管の長手方向中央部に銅板をTIGろう付けし、その銅板と左右の集熱板フィン部を機械的結合したもので、各集熱板他端のフィン部も結合させたが摺動可能となっている。c) は各集熱板長手方向中央の位置で集熱管TIGろう付けで固定された銅板にフィン部が機械的結合され、各集熱板端部は b) と同じく摺動可能である。機械的結合は実験結果からデルタ・ロック社製 DER22 型装置によるメカニカル・ファスニングのダブル型^⑥とした。

以上の b), c) の各集熱体を組込んだ真空ガラス管型コレクターを作成し、常温から250°Cにわたるヒートサイクル試験を150回、ヒートショック試験を1,500回それぞ

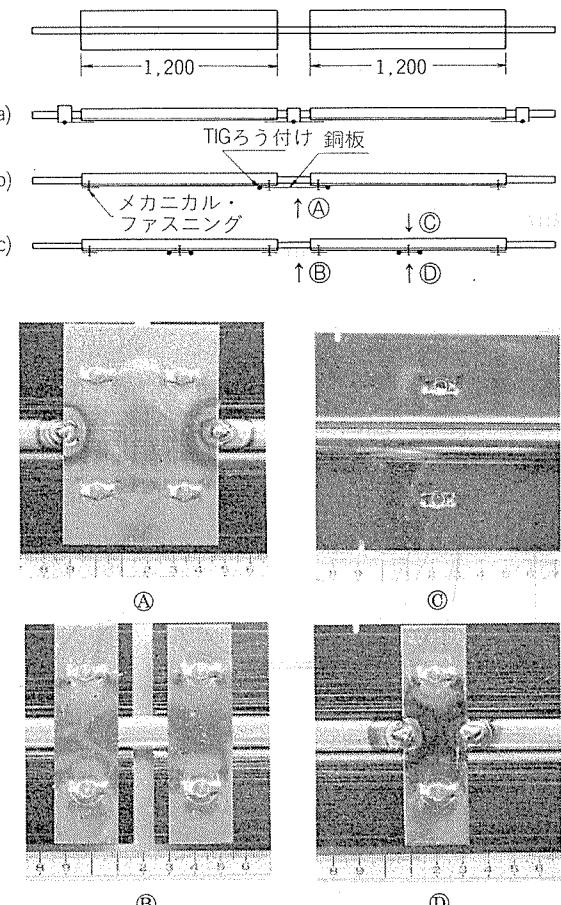
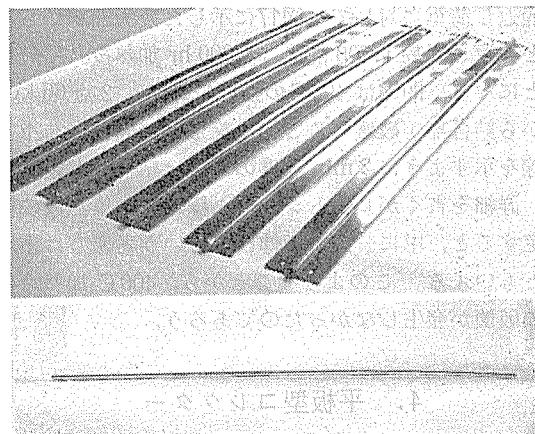
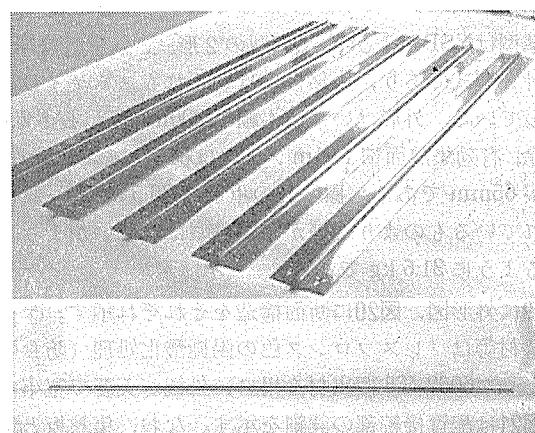


図15 集熱板固定方法



a) 両端固定（波打ち現象と“そり”的発生）



b) 両端摺動

図14 集熱板と集熱管の結合方法の相違の影響

(集熱体長さ 1,265mm, 400°C × 1.5 hr 焼なまし)

実施した。結果はいずれも良好であって、特に c) は何らの変化も認められなかった。b) は集熱管長手方向中央が固定となるため、熱膨張による伸びまたは収縮が各両端の機械的結合部に繰返し荷重となって作用し、集熱板の多少の摺動や結合部のゆるみが観察されたが、いずれも問題となるようなものではなかった。

c) は集熱板長手方向中央を固定したので両端部の摺動は自由である。前述したように集熱板長さを1,200 mm とすれば、機械的結合部は1点当たり23 kg の繰返し荷重に耐えればよい。c) を標準固定方式とし、参考までに集熱板一枚のみ、または集熱体の長手方向片面のみのヒートショック試験を1,000回まで実施したが、異常はなかった。

(4) 機械的結合部の強度

前述の b) のような固定方式の場合は集熱板の長さと関連して集熱板とあて板との結合強度を検討する必要がある。図16はダブル型一点当たりの高温強度を示し、常温で80 kg のものが250°Cで61 kg に低下する。250°Cの場合、3.2, (1) 項の条件で検討すると、集熱板摺動は92 kg を越えると発生するから、b) 方式で一方伸びるとしても2点で122 kg の強度をもつて結合部の破壊は発生しない。しか

し、繰返し荷重に対しては図17に示した疲労曲線から検討すると繰返し回数1,700前後(1,000 hr 加熱後)で破壊することになる。問題は400°Cの強度であり、2点66 kgであるから結合部が破壊することになるが、図18に荷重一変位曲線を示すように2 mm程度の変位は結合部が吸収する。また、詳細を省くがヒートショック繰返時の集熱板の変位を測定すると、単に一方のみ伸びるという考え方には極端であるともいえる。このようなことから、400°C加熱時に結合部の破壊が発生しなかったのであろう。

4. 平板型コレクター

4.1 標準仕様および構造

当社の平板型コレクターの仕様を表7に示す。標準型はNSPおよびNSQA型の2形式、軽量型はNSSC型、計3形式であり、集熱板にはいずれもスミケイD法を適用している。外形はいずれも幅1,000mm余、長さ2,000mm余、有効集熱面積1.91m²、高さは標準型で93 mm、軽量型が65 mmである。標準型の重量は36.5 kgと一般に市販されているものより軽いが、軽量型は取扱いがより容易となるよう31.6 kgである。

図19に外形図、図20に断面構造をそれぞれ示す。ケーシング枠材等はパレスブルンズ色の陽極酸化処理(防食塗膜付き)した6063-T5押出材を用い、外観が美麗で堅牢である。図21は配管接続部の詳細を示す。なお、集熱板と集熱管の結合はかしめ嵌合方式である。

表8は各コレクターの強度算定値を示す。これらの値は、6063-T5押出形材の許容応力度を1,100 kg/cm²(短期)および730 kg/cm²(長期)とし、ガラス面に負荷される場合であるが、半強化ガラスの強度は無視した。

標準型の許容風速は106 m/sec、許容積雪は241 cm(一般地域)または161 cm(多雪地域)で、据付条件が苛酷な場合は各値がほぼ半分となる。軽量型は薄型設計のため前者の60%程度の強度をもつ。

風洞実験を標準型について行なった結果は、ガラス面に300 kg/m²の風圧力でも、加圧後のコレクター中央部残留変形量は無視できるほど小さかった。また、底板側の加圧では、200 kg/m²の風圧力において十分安全であることを確認した。なお、降雹に対する強度確認の意味で、直径19.8 mmの鋼球(32.1g)を3 m高さから自然落下させてガラス面に衝突させたが、破損は認められなかった。

図22は平板型コレクターの設置例を示し、2年以上経過したものもあり、いずれも順調に機能を果たしている。

4.2 集熱性能と圧力損失

集熱性能は図23に示す。標準型と軽量型の集熱効率はほぼ同等であり、前者が50 mm厚さのグラスウールのみで底部断熱をしているのに対し、後者はグラスウール(10 mm)と発泡ウレタン(20 mm)の組合せで同等の断熱性能

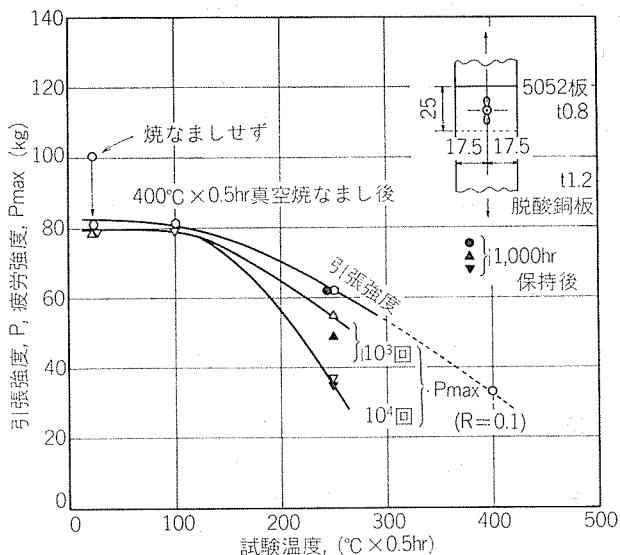


図16 メカニカル・ファスニング(ダブル型)の高温強度

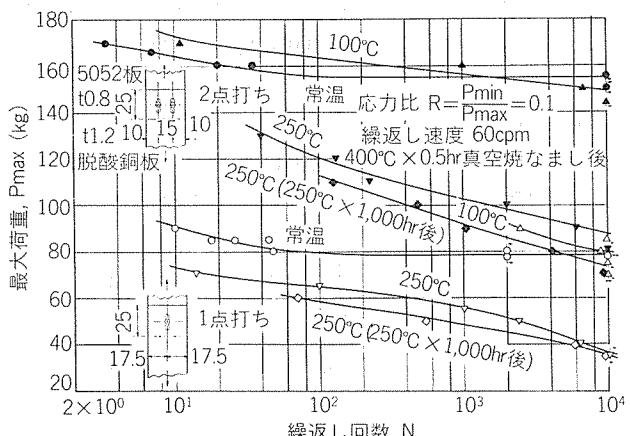


図17 メカニカル・ファスニング(ダブル型)の疲労曲線
(常温, 100°C, 250°C)

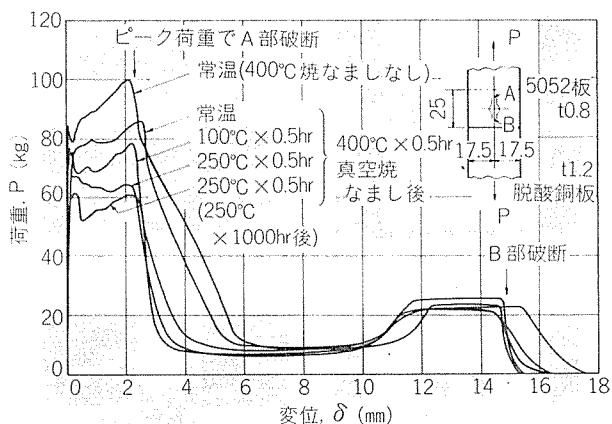


図18 メカニカル・ファスニング(ダブル型)の荷重一変位曲線

をもつようにした。集熱管内通水時の圧力損失は図24に示す。

表7 平板型コレクターの仕様

型 式		標 準 型		軽 量 型
項 目		N S P型 (認定番号 0238401)	N S Q A型 (認定番号 0238402)	N S S C型 (認定番号 023804)
主要諸元	外 形 尺 法 (mm)	幅 1,029×長さ 2,029×高さ 93		幅 1,022×長さ 2,022×高さ 65
	有効集熱面積 (m ²)	1.91		1.91
	空 状 態 重 量 (kg) 通 水 時 重 量 (kg)	36.5 37.6	36.5 38.0	31.6 33.1
主要構成部材	集 热 板 (mm)	スミケイD法選択吸収膜付き 6063-T5形材 厚さ 0.8×幅 121		スミケイD法選択吸収膜付き 5052-H24板 厚さ 0.6×幅 123
	集 热 管 (mm)	リン脱酸銅管 $\phi 9.52 \times t 0.4$		同 左
	ヘッダーパイプ (mm)	リン脱酸銅管 ⁽¹⁾ $\phi 15.88 \times t 0.7$	リン脱酸銅管 ⁽¹⁾ $\phi 22.22 \times t 0.81$	リン脱酸銅管 ⁽¹⁾ $\phi 22.22 \times t 0.81$
	吸 収 率 α	0.93		0.93
	反 射 率 ϵ	0.12		0.12
	常 用 圧 力 (kg/cm ²)	5 以下		5 以下
	最 高 許 容 圧 力 (kg/cm ²)	10		10
	集熱管の構成(本/台)	8		8
	接続口径	PT $\frac{1}{2}$ メネジ	PT $\frac{3}{4}$ オネジ PF $\frac{3}{4}$ オネジ 直管	PT $\frac{3}{4}$ オネジ, PF $\frac{3}{4}$ オネジ, 直管
	透 過 体	特殊半強化ガラス 3.2 mm		同 左
	透 過 率	0.91 以上(太陽光)		同 左
	断熱材	グラスウール 50 mm (24 kg/m ³)		グラスウール 10 mm (32 kg/m ³) +発泡ウレタン 20 mm
	側 部 断 热	グラスウール 25mm(24kg/m ³), アルミ箔付		同 左
	ケーシング	枠 材	6063-T5 形材 (着色陽極酸化処理 ⁽²⁾) 防食塗膜付	同 左
	底 板	着色亜鉛鉄板(屋根用)		同 左

注) (1) JIS H 3300 C1220T

(2) パレス ブロンズ色

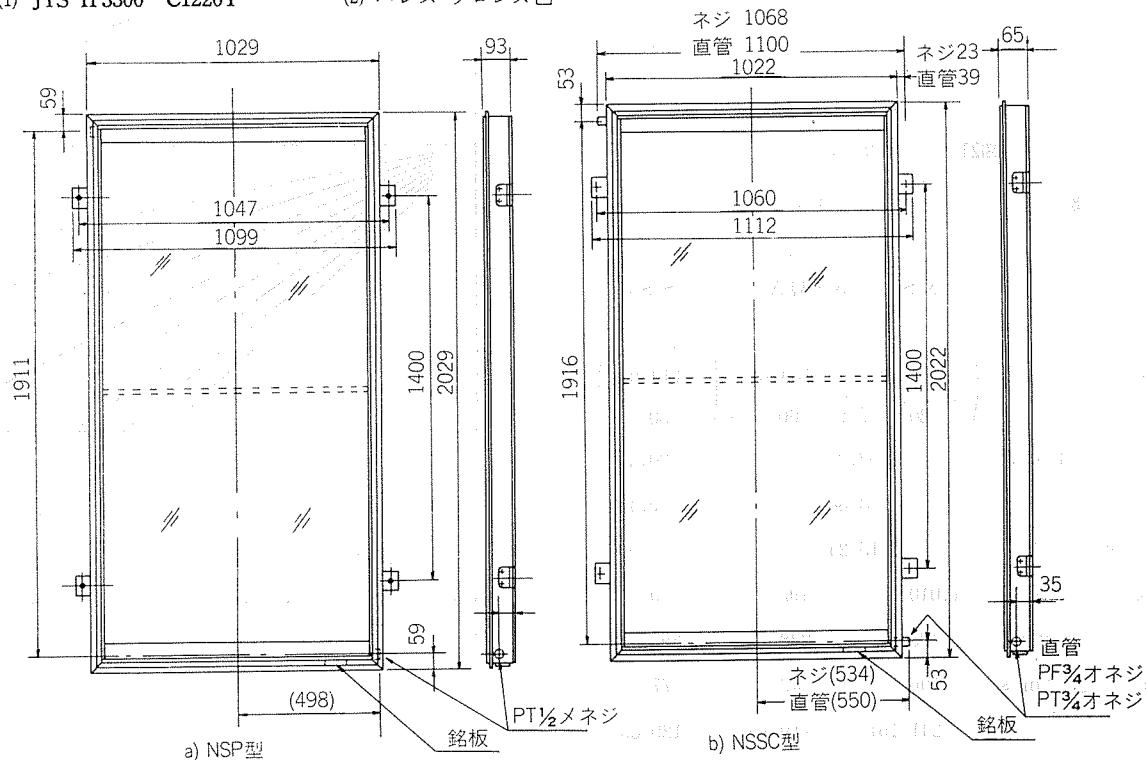


図19 平板型コレクター外形図

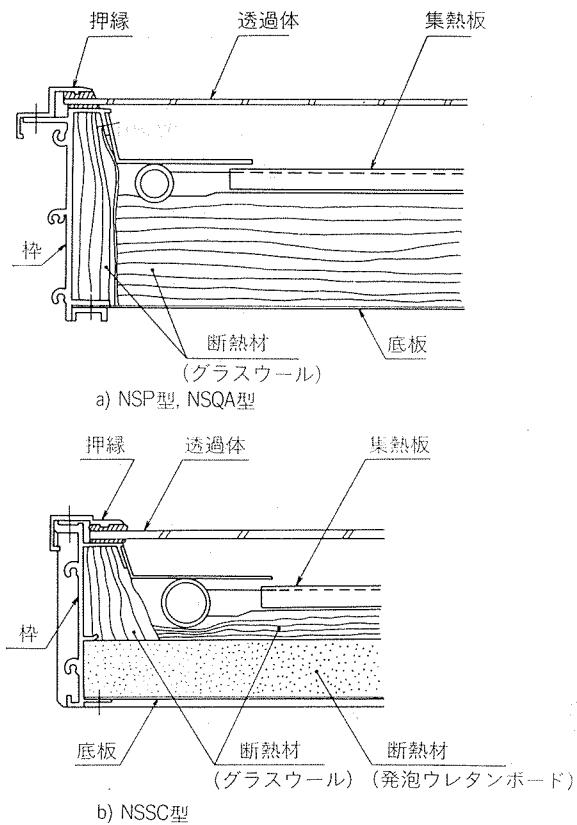


図20 平板型コレクターの構造

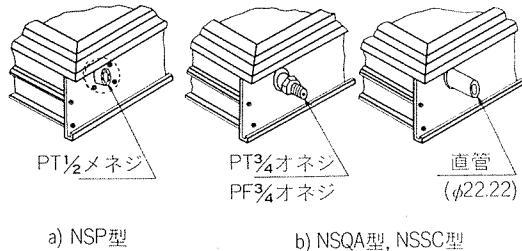


図21 配管接続部

表8 平板型コレクターの強度(計算値)

型式	標準型		軽量型
	NSP, NSQA	NSSC	
据付状態	標準 金具スパン 140cm 傾斜角度 30°	最苛酷 金具スパン 180cm 傾斜角度 60°	標準 金具スパン 140cm 傾斜角度 30°
断面性能	断面二次モーメント I (cm ⁴)	52.2	20.4
	上部 Z ₁ (cm ³)	8.86	9.46
	下部 Z ₂	15.24	4.63
許容強度	荷重 (kg)	1.010	497
	風圧力 (kg/m ²)	483	238
	風速 (m/s)	106	49
	積雪厚さ (cm) (1) 通常地域 (2) 多雪地域	241(161) 161(107)	119(79) 79(52)
			129(86) 86(57)

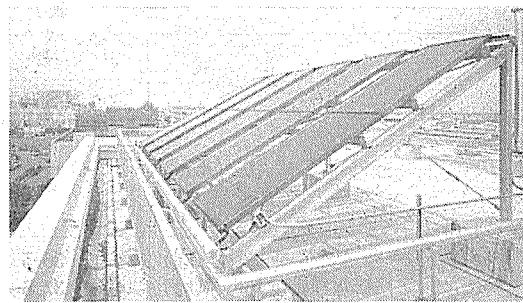


図22 強制循環式平板型コレクター設置例

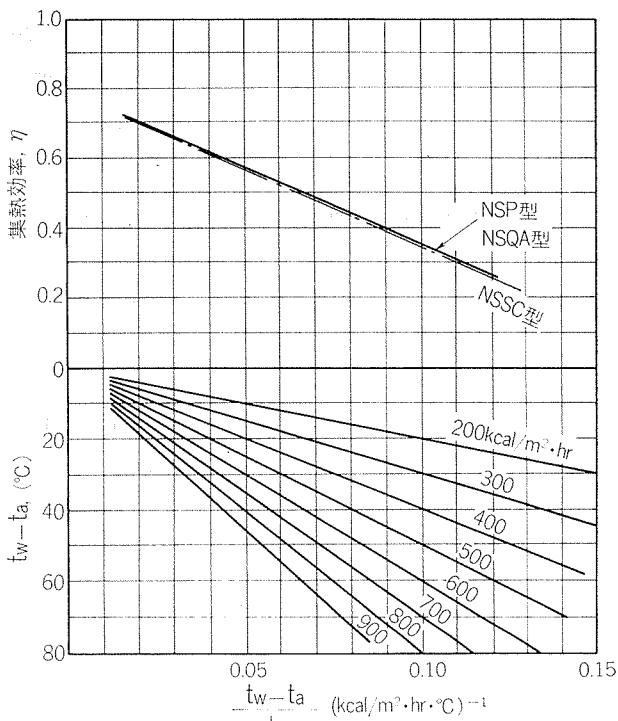


図23 集熱効率曲線図

(t_w : 平均集熱温度, °C I: 受熱面日射量, kcal/m²·hr
 t_a : 外気温度, °C η : コレクター集熱効率)

注) (1) 積雪の密度は一般地域で 200 kg/m³, 多雪地域で 300 kg/m³とした。また () 内の数値は長期の場合で、他は短期である。

4.3 コレクター内部の温・湿度について

標準型コレクター NSP 型について稼動時の結露、温度および湿度を測定した。貯湯タンクへの給・排水は 1 日 1 回（給水：午前 6～7 時、排水：午後 6～7 時）として強制循環方式でない、集熱面上に結露センサー（相対湿度 R.H.=92～95%で感知）を貼付け、また、温・湿度の測定位置は集熱面と半強化ガラス内面の中間部位で、いずれもセンサーを用いて自動記録とした。

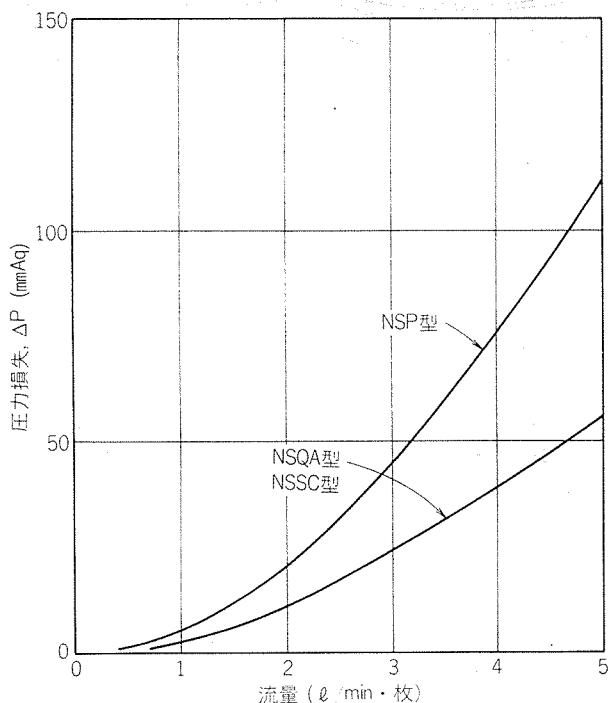


図24 圧力損失

測定は昭和55年10月から1年間にわたって行なったが結露は発生しなかった。温・湿度の測定例として図25に昭和50年7月20日ないし9月15日における最高および最低値を示す。

詳細を省略するが、各日の温・湿度の経時変化から特定温度に対する各湿度を求め、これからコレクター内気相中の水分含有量を算出したのが図26である。これはコレクター内の空気の入れ替わりがあり、また、コレクター内で吸湿特性をもつもの、すなわち、断熱材として用いたグラスウールが湿度に影響を及ぼしていることが考えられる。図27は使用したグラスウールの含水率特性を示し、図26から求めた含水率も併記した。

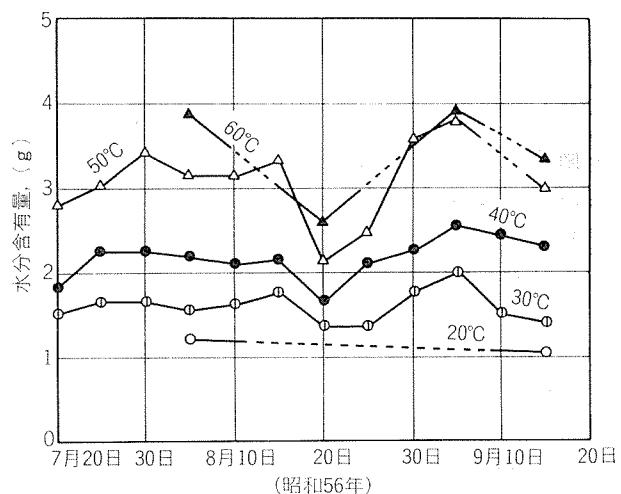


図26 平板型コレクター内気相中の水分含有量

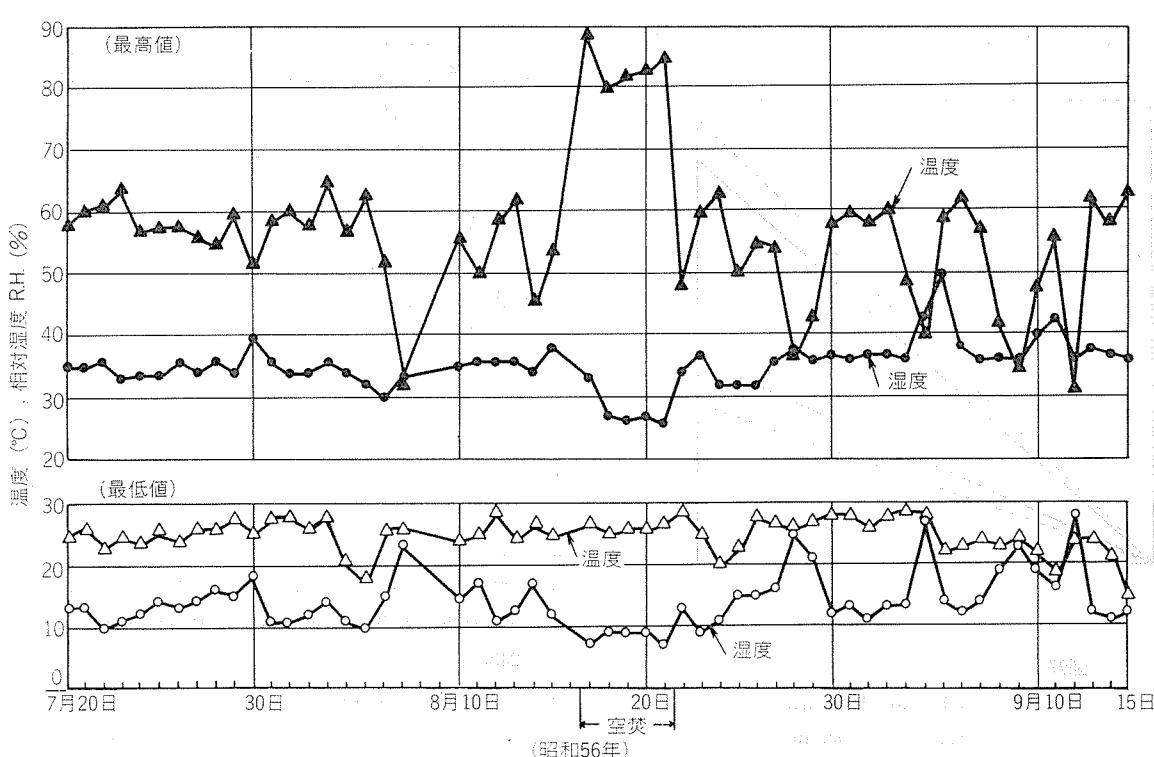


図25 平板型コレクター内の温・湿度の経日変化

コレクター内の空気の入れ替わりは、温度の上昇およびグラスウールの水分の蒸発からの体積増加による内部の空気の流出と、温度の下降および水蒸気の凝縮による外部の空気の流入により発生する。この場合、平衡状態と仮定すると(2)式が成立する。

$$A = m \cdot x + P \cdot x \cdot V \cdot M_{(H_2O)} / R \cdot T \quad \dots \dots \dots (2)$$

ただし、A：コレクター内の全水量、g

m：グラスウールの飽和吸湿量(R.H.100%)、g

P：水の飽和蒸気圧、g/cm²

x：湿度(相対湿度、ただし%表示ではない)

V：コレクター内の気相体積、cm³

M_(H₂O)：水の分子量、g/mol

R：モルガス定数、g·cm/°K·mol

T：コレクター内の温度、°K

名古屋市の平年の各月における最高および最低温度、平均湿度の値を用い、(2)式からコレクター内の湿度の経時変化を図28に示す。ただし、コレクター内の最高温度は外気最高温度より20°C高く、同じく最低温度は外気最低温度より1°C高い。また、コレクター内への流入空気は外気の平均温・湿度である、と仮定した。

以上の湿度計算はコレクター内が平衡状態にあるものとしたが、実際には集熱板を境として上部・下部の2領域に分離された非平衡状態と考えられる。すなわち、下部はグラスウールの含有水分の蒸発によって高湿度となりやすく、また、空気の流出は下部より発生するとみなされるから、流出する空気の含有水分は計算値より高くなる。また、空気の入れ替わりはコレクター内の温度差が大きいほど起りやすいから、湿度の低い晴天時が雨天時よりも入れ替わりが烈しく、流入空気の含有水分は計算値より低くなる。

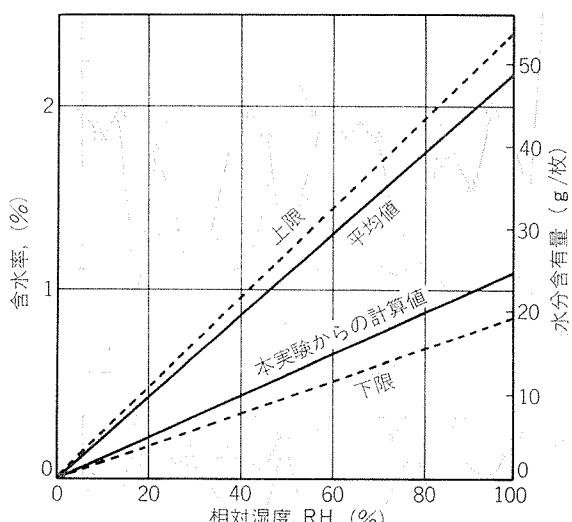


図27 グラスウールの含水率

(N社製、50×940×1940 mm)
（単重 2.188 kg, 24 kg/m³）

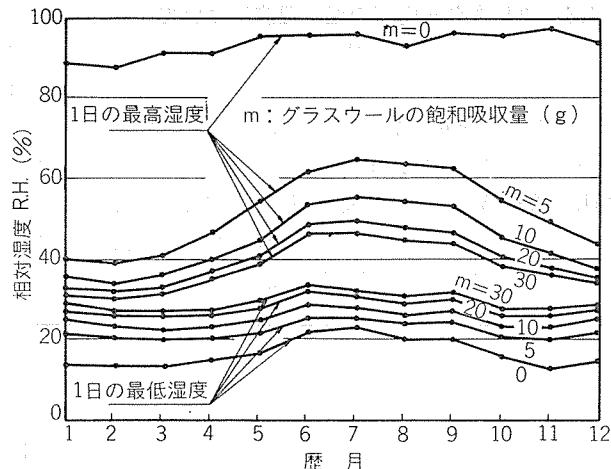


図28 平板型コレクター内の最高・最低湿度に及ぼす
グラスウールの吸湿量の影響

これらから、図28に示したコレクター内の湿度は図25と比較して明らかのように実際よりも高い傾向にある。いずれにしてもコレクター内で結露が生じないよう低湿度に維持する必要があり、そのためには断熱材(吸湿材)の選択、雨水の浸入や管継手からの洩れ防止等、設計面で考慮を十分払わねばならない。

5. まとめ

当社が開発した選択吸湿膜スマケイC法およびD法について、前者は真空ガラス管型コレクター集熱板用、後者は平板型コレクターの集熱板用として最適の性能をもつことを紹介すると共に、二、三の加工技術関係事項も述べた。

スマケイC法はロール成形した集熱板に集熱管(リン脱酸銅管)をかしめ嵌合した状態で、スマケイD法はコレクターまたは集熱板に通水管(ヘッダー管を含む)を結合したもので、それぞれ加工品として販売している。ソーラーシステムの需要増加が期待されるので、ご採用頂ければ幸甚である。

なお、本資料において、耐食性関係諸実験の一部は横山正義氏(現在、関西パイプ工業(株)勤務)が担当した。茲に謝意を表する次第である。

文 献

- 電波新聞社(編)：ソーラーガイドブック、(岡屋武幸：ソーラー市場の現状と問題点)、(昭57-4)，31.
- 日本冷凍新聞：需要期を迎えたソーラーシステム、(昭57-4-15).
- '82日本冷凍空調暖房展、ソーラーシステム展資料、(昭57-3-15).
- M. Andoh, S. Terai, & S. Kato : Proc. ISES Congress, (1982), 243.
- 安藤 誠：本誌、23(1982), 110.
- 杉山禎彦、安永秀樹：本誌、20(1979), 90.

温水式床暖房パネルの開発

若松千代治* 平田勝彦*
岡野澄太** 坂井輝茂**

Development of a Warm Water Type Floor Heating Panel

by Chiyoji Wakamatsu, Katsuhiko Hirata
Sumita Okano and Terushige Sakai

温水式床暖房パネルの開発

若松千代治* 平田勝彦*
岡野澄太** 坂井輝茂**

Development of a Warm Water Type Floor Heating Panel

by Chiyoji Wakamatsu, Katsuhiko Hirata
Sumita Okano and Terushige Sakai

1. はじめに

近年、生活水準の向上につれてより快適な生活環境への欲求が一段と高まるとともに、より経済的な手段が求められるようになってきた。たとえば、室内暖房方式については各種の方式があるが、最近注目をあびているのが温水式床暖房であり、次の特長を持っている。

i) 床からの輻射による暖房のため、室内は上下方向の温度差が小さく、暖寒足熱の理想的な暖房形態である。

ii) 室内温度が比較的低くても暖かさを充分に感じることができ、他の暖房方式に比較して熱負荷が少なく、したがって運転経費が安い。

iii) 温度制御が容易であり、温水温度以上に加熱されないので安全性に優れている。

iv) 室内の対流が少ないので空気は清浄であり、かつ乾燥しないため健康的である。

v) 暖房用の放熱器が不用のため、居住空間が広く使用できる。

いっぽう、従来のコンクリート埋込型温水式床暖房は優れた暖房方式であるにもかかわらず普及が遅れているのは、設備費が高く施工期間が長い、既設住宅には適用が難しい、暖房立上り時間が長いことなどに關係するのであろう。そこで、我々はこれらの点を補うべく薄型軽量化した床暖房パネルとしてユニット化し、さらに種類を一種類に絞ることにより取扱いと施工面の改善を図り、かつ既設住宅への適用を容易にした。これが住友温水式床暖房パネル SYP-1型であり、以下にその仕様ならびに特徴について述べる。

2. 仕様および特徴

住友温水式床暖房パネル SYP-1型は、暖房ならびに床材としての機能を合わせ持つており、その仕様を表1に、断面構造を図1に、形状寸法を図2にそれぞれ示す。

パネルの外形寸法は、長さ 1,700 mm × 幅 850 mm × 厚さ 18 mm、重量 13 kg であり、施工・運搬・既設住宅への採用が容易である。

配管材は表面輻射板（厚さ 0.7 mm の亜鉛鉄板）との接触面積を増やすため、外径 12.7 mm の銅管を対辺 9 mm に偏平加工し、放熱量向上および表面温度均一化をはかるため図1に示す要領でアルミはくテープに接合させた。断

表1 床暖房パネル SYP-1型の仕様

外形寸法	長さ 1,700 mm × 幅 850 mm × 厚さ 18 mm
重量	13 kg
配管口径	φ 12.7 mm
標準流量	3 ℥/min
使用温度	85°C 以下
保有水量	1 ℥
施工方法	荒床上敷設

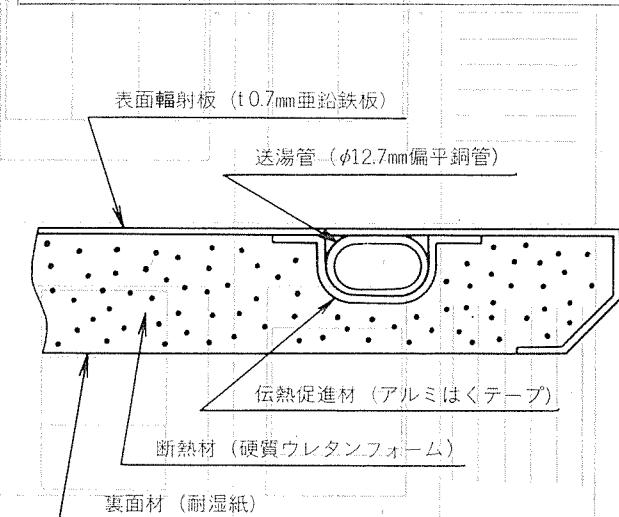


図1 床暖房パネル SYP-1型の断面構造

*技術研究所

**住友銅工業

熱材は発泡倍率10倍の硬質ウレタンフォームを用いて床材としての充分な強度を持たせ、裏面材には耐湿紙を用い、パネルとして一体成形している。なお、偏平銅管下側の断熱層は円管の場合に比較して厚くなっているので、床上への熱伝導性ならびに床下への断熱性は良好である。

次に、その標準敷設例を図3に示す。SYP-1型は一種類でほとんどの部屋に適用が可能であり、使用する場合は床暖房パネルを荒床上に敷設し、パネルの上面にビニールフローリングまたはカーペットを敷くだけでも、施工は容易である。いっぽう、床暖房パネルの構成部品を表2に示し、ジョイント管の形状を図4に示す。ジョイント管を

S型、L型およびC型の三種類用意することにより、床暖房パネルの種類が一種類ですむわけであり、床暖房パネル組合せの悩みを解消した。

表2 床暖房パネル SYP-1型の構成部品

名 称	内 容	数 量
パネル本体	切欠部カバー付き	1枚
ジョイント管	S型、L型、C型	各1本
パネル固定ネジ	パネルを荒床に固定する。	22本

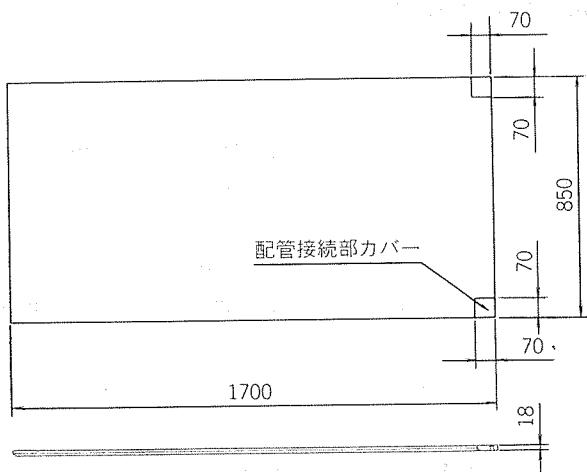


図2 床暖房パネル SYP-1型の形状寸法(単位:mm)

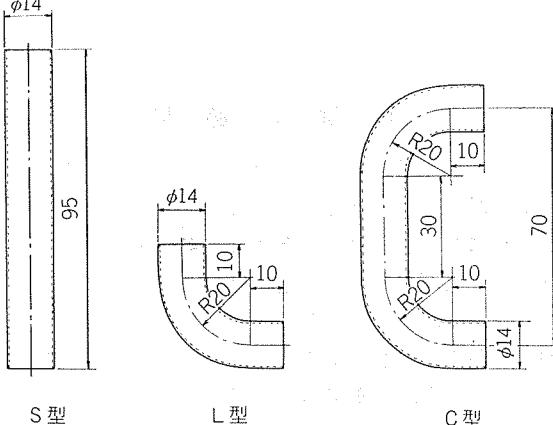


図4 ジョイント管の形状(単位:mm)

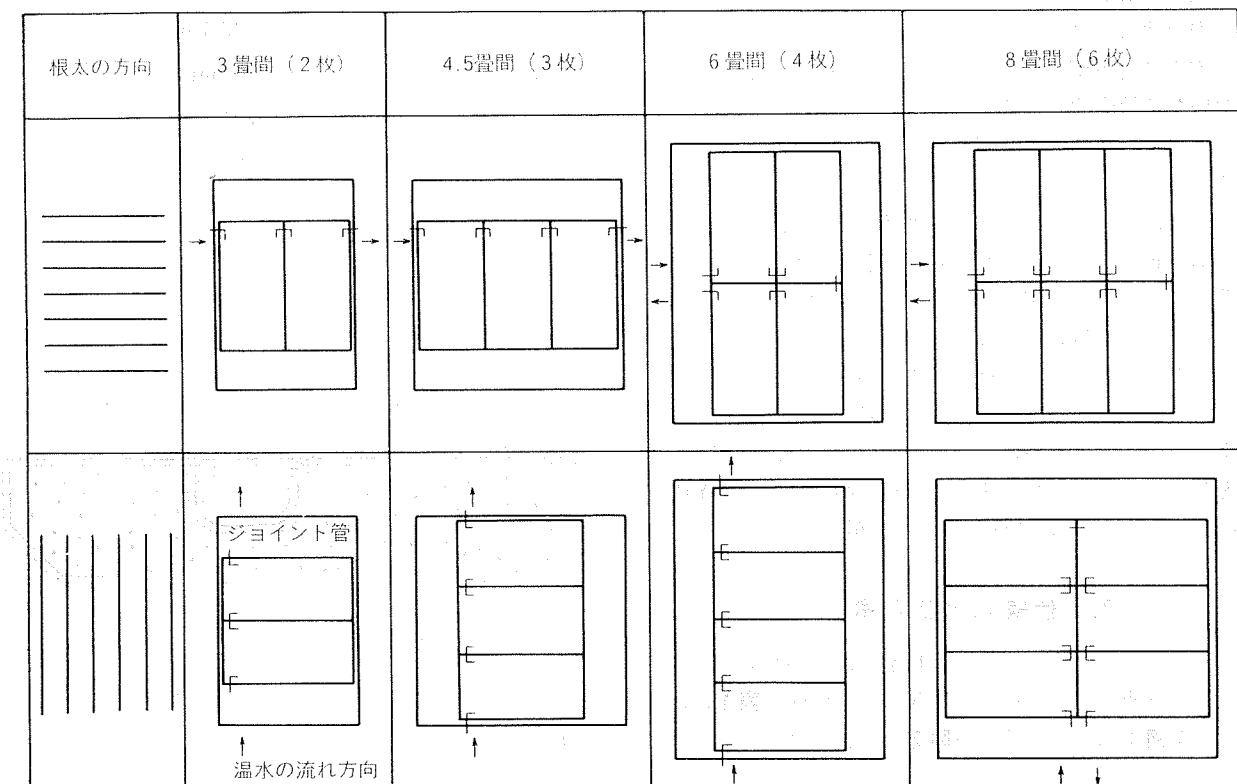


図3 床暖房パネル SYP-1型の標準敷設例

3. 性能

3.1 放熱量

床暖房パネルの放熱量は、外気温度、建屋の構造などできまる暖房負荷と、床面仕上材、パネル敷設枚数および温水温度などによって異なってくる。

放熱量の測定はプレハブ冷蔵庫(幅 2,700 mm × 長さ 3,600 mm × 高さ 2,120 mm, 壁材は両面に厚さ 1 mm のアルミ板を貼った 45 mm 厚さの硬質ポリウレタン)内に床暖房パネル SYP-1 型を 2 枚直列につないで行なった。外気温度 0 °C, 室内温度 17 °C, 温水流量 3 ℓ/min の時の温水温度と床暖房パネル一枚当りの放熱量の関係をビニールフローリング敷きおよびカーペット敷きの場合について図 5 に示す。床暖房は輻射による暖房なので、強制対流暖房に比較して熱負荷が少なくてすみ、輻射床暖房の場合の 1m²当たりの熱負荷は 70~115 kcal/m²h ですむため、カーペット敷きの場合、温水温度は 50°C 程度で充分である。

3.2 暖房立上り性能

外気温度 0 °C, 温水温度 70 °C, 温水流量 3 ℓ/min, カーペット敷きの場合における暖房立上り性能を図 6 に示す。

床暖房パネルは温水の熱を効率良く伝えるので、暖房立上り性能は良好である。また、床暖房は輻射熱で室内を暖めるため、高さ方向の室内温度分布はほぼ一定であり、頭寒足熱の理想的な温度分布を示している。

上手な使い方としては、初めの温水設定温度を 70°C 程度にして暖房立上り時間を短くし、温度が定常に達したら 50°C 程度に下げるといい。

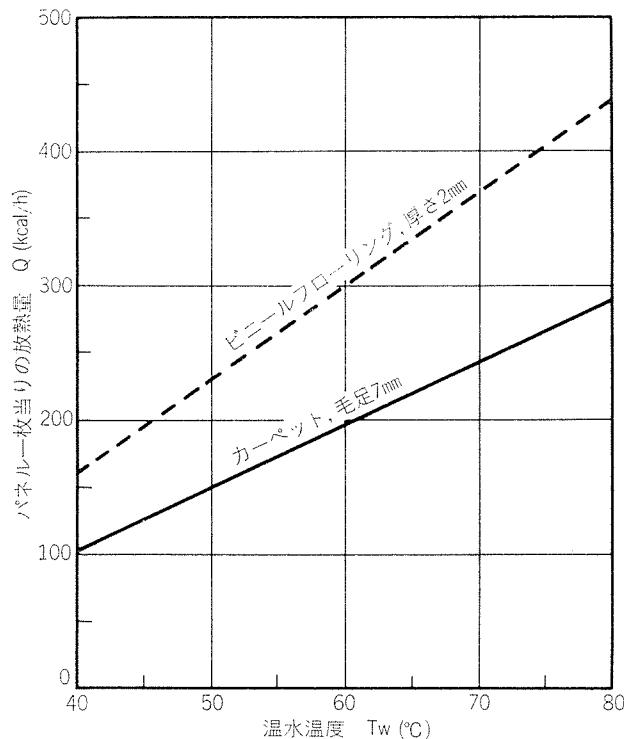


図 5 SYP-1 型パネル一枚当りの放熱量

3.3 流水摩擦抵抗

温水流量とパネル一枚当りの流水摩擦抵抗の関係を図 7

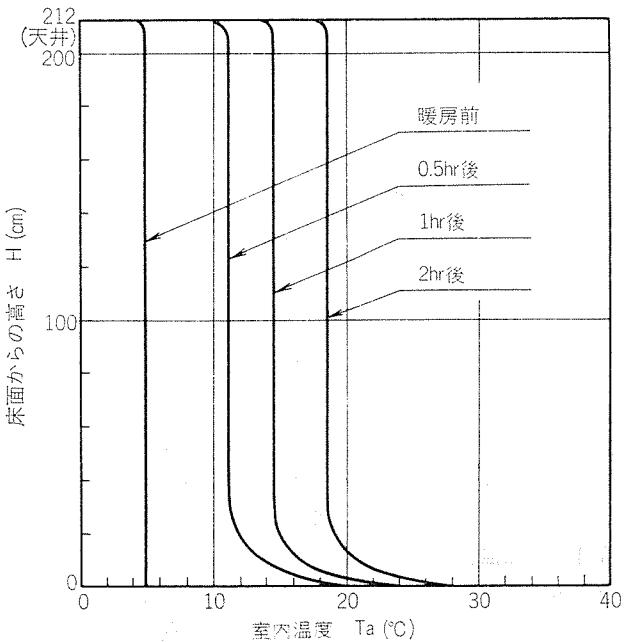


図 6 SYP-1 型パネルの暖房立上り性能

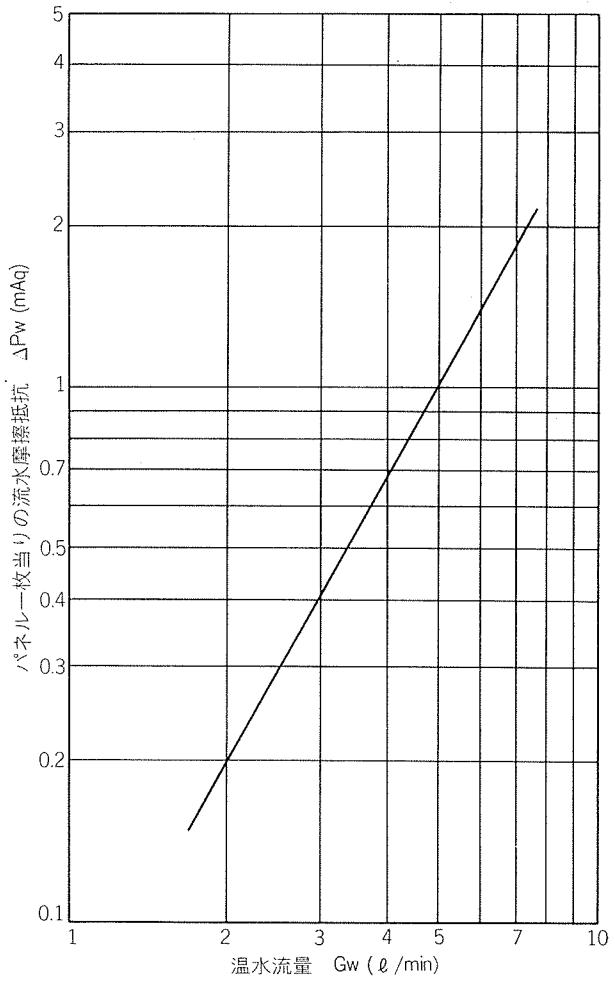


図 7 SYP-1 型パネル一枚当りの流水摩擦抵抗

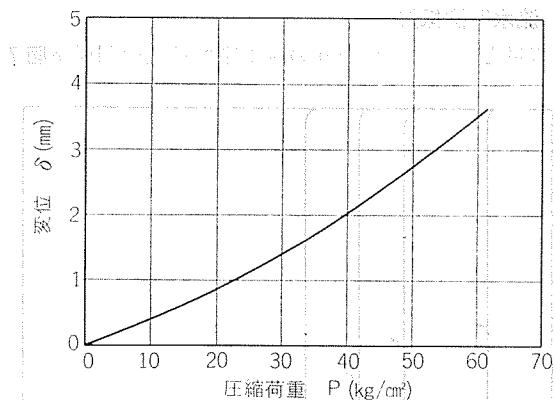


図8 床暖房パネル SYP-1型の圧縮強度

に示す。通常の循環ポンプで直列に接続する枚数は6枚までが望ましく、それより多くの枚数を使用する場合は、ヘッダーを用いて並列に流す方が良い。

3.4 圧縮強度

床暖房パネルの圧縮荷重と変位の関係を図8に、一般家庭で使用される器具類の重量および受板の荷重の代表例を表3にそれぞれ示す。圧縮荷重が10 kg/cm²の時でも変位は0.4 mm程度であり、床暖房パネルは床板としての強度を充分に持っている。

表3 一般家庭で使用される器具類の重量および受板の荷重の代表例

品名	重量(kg)	受板(mm)	荷重(kg/cm^2)
ピアノ	250	和室用 100×600 2枚	0.2
		洋室用 ϕ 120 4枚	0.6
冷蔵庫(200ℓ)	140	ϕ 30 の足 4本	5.0
冷蔵庫(400ℓ)	250	ϕ 30 の足 4本	8.8
椅子	70	30×30 の足 4本	1.9

4. おわりに

省エネルギーの重要性は資源の乏しいわが国においては、今後ますます増大すると考えられる。温水式床暖房パネルは他の暖房方式に比較して、エネルギーが節約でき、しかも健康的で快適な暖房方式であるので、今後の伸びが期待される。

この理想的な暖房形態である温水式床暖房パネルを普及させるため、より一層の努力をパネルの改良に傾注していく所存である。

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-255)

不活性雰囲気ろう付によるアルミニウム製
自動車用熱交換器の腐食防止

池田 洋 田部 善一

Corrosion Protection of Aluminum Heat Exchangers
for Automobile Brazed in Inert Gas Atmosphere

by Hiroshi Ikeda and Zen-ichi Tanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

不活性雰囲気ろう付によるアルミニウム製自動車用熱交換器の腐食防止

池田 洋* 田部 善一*

Corrosion Protection of Aluminum Heat Exchangers for Automobile Brazed in Inert Gas Atmosphere

by Hiroshi Ikeda and Zen-ichi Tanabe

1. はじめに

アルミニウムおよびその合金は高い熱伝導性や良好な加工性および軽量などの性質を持つため広く熱交換器用材料として用いられているが¹⁾、なかでも近年注目されるのはラジエターやカーエアコンなど自動車用熱交換器への応用であろう。カーエアコンは近年急速に普及しつつあるが、構造的にも高能率化や小型軽量化などを目的として旧来の銅円管とアルミプレートフィンとの機械的接合からなるクロスフィン型からサーペンタイン曲げした多穴型アルミ押出形材管とコルゲート加工したアルミ合金プレージングシートフィンをろう付け接合するコルゲートフィン型へと改良されつつある²⁾。

このようなアルミニウム製カーエアコンの進歩にはろう付け法の改良が重要な役割を果たしてきた³⁾。従来の塩化物フラックスを用いるろう付け法では昇華したフラックスに対する公害防止対策や製品に付着した腐食性フラックスの除去などが必要であったが、フラックスを用いない真空ろう付け法(GE法)⁴⁾⁵⁾や不活性ガス雰囲気ろう付け法(VAW法)³⁾⁶⁾および腐食性の少ないフッ化物フラックスを用いたNocolok法⁷⁾などが開発されたため自動化が容易になり生産性が著しく改善された。

ろう付け接合が採用されたことで管材が銅からアルミニウムに変り、管材の腐食という新たな問題が出現した。大気および水中でのアルミニウム材料に特有な孔食をいかに防止するかは熱交換器のアルミ化の上で不可欠な課題であり、各所で検討されてきた⁸⁾⁻¹³⁾。

本稿は不活性雰囲気ろう付け(以下VAW法と呼ぶ)で接合されたカーエアコンエバポレータ及びコンデンサについて、ろう付け性や加工性など用途上必要なさまざまな特性を満たしつついかに耐食性の向上を計るかについて述べたものである。

2. カーエアコンの腐食状況

D.T.Bullら¹⁴⁾によれば世界中で自動車の腐食の激しい

地域は北アメリカやヨーロッパなど凍結防止用の塩類の散布が行なわれ大気汚染も進んでいる高緯度工業地域と、南アメリカ東岸や中央アフリカ西岸および東南アジアなど高温多湿な低緯度海岸地域に大別される。このうちカーエアコンの腐食にとって重要なのはもちろん後者であり、その一例として沖縄で約5か月間実車に装着した防食処理の施されていない試作コンデンサの腐食状況を図1に示す。

それによれば外観上腐食は軽微でフィンやろう付け部にはほとんど腐食が認められなかったが、フィンとの中間部の管材に腐食による貫通孔が生じていた。切り出した実車試験品コア(約10×10cm)に付着していた塵埃を3ℓの純水で2時間煮沸抽出して概略成分を分析した。その結果を表1に示す。微量の塵埃を多量に溶媒で抽出したにもかかわらず、弱アルカリ性でカルシウムと塩素を多く含み高い電気伝導性を示したことから、付着物は腐食性の大きな海洋性のものであると推察される。実車試験品から採取したフィンと、ペイントで他の部分を被覆して抽出した管外面フィン～フィン間、管外面ろう付け部および管内面の各部位についての自然電極電位の測定結果を表2に示す。そ

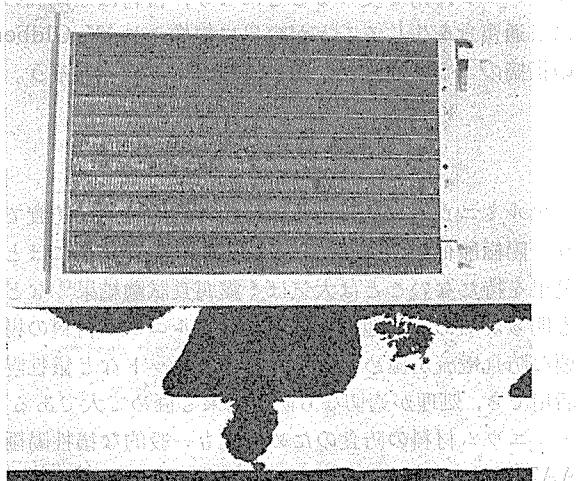


図1 非防食型コンデンサの供試前外観(上)および5か月間沖縄モニターで生じた貫通孔部断面拡大(下: ×15).

*技術研究所

表1 VAW法ろう付コンデンサ沖縄モニター品の付着物分析結果

可溶性成分			残査				
pH	電導度 (μΩ/cm)	Cl ⁻ (mg/l)	Cu (%)	Fe (%)	Ca (%)	Mg (%)	Si (%)
8.6	550	22	<0.1	1.3	12.0	0.6	6.6

表2 VAW法ろう付非防食型コンデンサ沖縄モニター品の各部位についての自然電極電位測定結果

部位	電位 (V vs SCE)
フィン	-0.690
管外面 フィレット部	-0.694
管外面 フィン～フィン間	-0.762

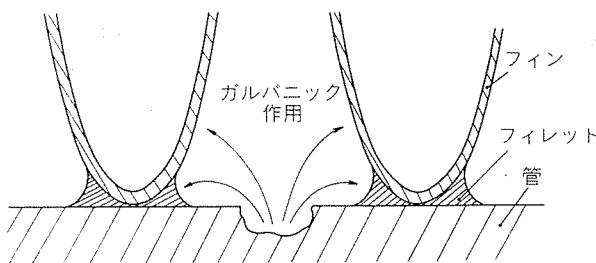


図2 非防食型コンデンサの腐食作用模式

れによれば明らかにフィンおよびろう付部が管材より貴な自然電極電位を呈しており、図2のようなガルバニック作用がフィンやろう付部と管材との間に生じて管が優先的に腐食すると考えられる¹⁵⁾。

各種カーエアコンの腐食事故例はほとんど公表されていないが、防食処理が施されずに高温多湿の海洋性雰囲気で用いられたならば極めて強い腐食環境下で好ましくないガルバニック作用を受けることになり、管材は短期間のうちに貫通腐食を生じることが容易に想像され、Y. Oldberg¹³⁾の指摘のように何らかの防食処理が不可欠であろう。

3. ろう付方法と防食処理

アルミニウムの孔食防止の最良の方法は陰極防食であろう。陽極酸化など皮膜による防食が孔食の防止にはほとんど効果を持たないことは大気ばく露腐食試験結果¹⁶⁾などからも明らかである。他方陰極防食はアルミニウム材料の場合必要な防食電流が極めて低い¹⁷⁾のでクラッドなど犠牲陽極が活用でき、処理が適切なら防食効果も極めて大である^{11), 12)}。アルミニウム材料の防食のための最も一般的な犠牲陽極材はAA7072などAl-Zn合金であるが、その用法や効果などはろう付方法によって著しく異なる¹⁸⁾。

塩化物フランクスを用いた炉中ろう付の場合、ZnCl₂を含有するフランクスを用いるとZnCl₂はろう付時の高温で

分解してアルミニウム材料表面にZnとして析出しさらに材料中に拡散する。この結果アルミニウム材料表面近傍には特定の亜鉛濃度分布が形成され、いわゆる亜鉛拡散処理となるため耐食性は著しく向上する^{19)~22)}。

高真空中でのフランクスレスろう付(GE法)の場合、蒸気圧の高い亜鉛やマグネシウムなどの元素は炉中に昇華してしまう。よって犠牲陽極効果を期待してAl-Zn合金を用いる場合材料中の亜鉛濃度は2%以上にする必要があり²³⁾、特にブレージングシートフィン材のように肉厚が極めて薄い場合亜鉛の残存は期待できないようである²⁴⁾、結局GE法の場合昇華を抑制するための対策を探るか^{25), 26)}、昇華性のない犠牲陽極材を使用する²⁷⁾必要があろう。

GE法の真空度を0.1 torr程度下げて用いるキャリヤ法²⁸⁾では亜鉛の昇華はかなり抑制できるためAl-Zn合金による防食効果が期待できよう。しかし、真空中でのろう付において重要な表面酸化皮膜の破壊や雰囲気中の酸素の消化に役立つマグネシウムの昇華も低減するため、ろう付け性の確保により多くの注意が必要であろう。

Nocolok法では、フランクス残査がアルミニウム表面に皮膜として残るため耐食性を向上させる²⁹⁾とされているが、前述のように皮膜による防食法には孔食の抑制効果は期待しくなく、逆に犠牲陽極効果を阻害するように働くこともあるようである²⁹⁾。

VAW法は炉中の大気を窒素などの不活性ガスで置換してろう付する方法であり、ろう付のためのマグネシウムの昇華も不要で亜鉛の昇華も生じないのでろう付け性を低下させることなく最も理想的な方法でAl-Zn合金を防食用に用いることができる。

4. VAW法ろう付カーエアコンの防食

前記のようにろう付型カーエアコンはサーペンタイン曲げした多穴型押出材管とコルゲーション加工したブレージングシートフィンから成る。したがってそれぞれの材料には次に示す諸特性が要求される。

管材の必要特性

- i) 押出加工性が良好なこと。
- ii) 曲げ加工性が良好なこと。
- iii) ろう付け性が良好なこと。
- iv) 耐食性が良好なこと。
- v) フィン材より貴な自然電極電位を有すること。

フィン材の必要特性

- vii) ろう材を皮材とするクラッド材として圧延加工性が良好なこと。
- viii) コルゲーション加工やルーバー切削加工性が良好なこと。
- ix) ろう付加工性が良好なこと。
- ix) 管材より卑な自然電極電位を有すること。

これらの諸特性を満足するための材料開発が行なわれた。そのうち腐食および防食に関する調査結果を以下に示した。

4.1 管材の開発

従来カーエアコン用押出管材はほとんど純アルミ系材料であったが、前述のように自然電極電位がろう付部に比べ著しく卑で防食し難い傾向があり、自己耐食性を劣化させることなく、より貴な自然電極電位を有する材料が必要であった。J. T. Reding, J. J. Newport³⁰⁾によれば自然電極電位を貴にする添加元素はマンガンおよび銅である。そのうち銅は多量添加すると著しく耐食性が低下する³¹⁾ので微量添加に留めるべきであり、マンガンも添加により加工性が低下する³²⁾ので 1.5% 以上の添加は好ましくないようである。そこで Al-0~1.2% Mn-0~0.5% Cu 合金について耐食性を調査した。

4.1.1 自然電極電位測定結果

AA1050 に Mn を 0, 0.3, 0.6, 1.2% および Cu を 0, 0.1, 0.3, 0.5% 添加した 16 種の Al-Mn-Cu 合金を溶製した。これらを熱間および冷間で最終肉厚 1 mm まで圧延し、ろう付を模して 600°C × 10 min の熱処理を施したのち強制空冷方式で急冷して供試した。

これら試験片についての静止室温状態での 3% NaCl 水溶液(酢酸で pH=3 に調整)中における飽和カロメル電極を基準とする自然電極電位の測定結果を図 3 に示す。自然電極電位はマンガンや銅の添加量が大なるほど貴になる傾向があった。このような傾向のうち Mn の効果については W.A. Anderson らの報告³³⁾とも定性的に一致している。

陰極防食系において被防食体となる管材はより自然電極電位が貴なるほど好ましいので、純アルミニウムよりも Al-Mn-Cu 合金を採用すべきと判断される。

4.1.2 管材単体についての促進腐食試験結果

前項で用いた 16 種板材を以下のような各促進腐食試験に供した。

CASS 試験³⁴⁾

50°C, 4% NaCl + 0.26 g/l CuCl₂ 水溶液連続噴霧

交互浸漬試験³⁵⁾

40°C, 3% NaCl (酢酸にて pH 3) 水溶液浸漬 × 30 min
↑ ↓
50°C, 空気吹付乾燥 × 30 min

2 週間の各試験後の外観調査結果を表 3 に、そのうちの代表的供試材の外観を図 4 に示した。腐食状況は試験方法によって異なるが、銅濃度が高いほど孔食し発生が著しく特に高マンガン高銅濃度材の耐食性は劣っていた。

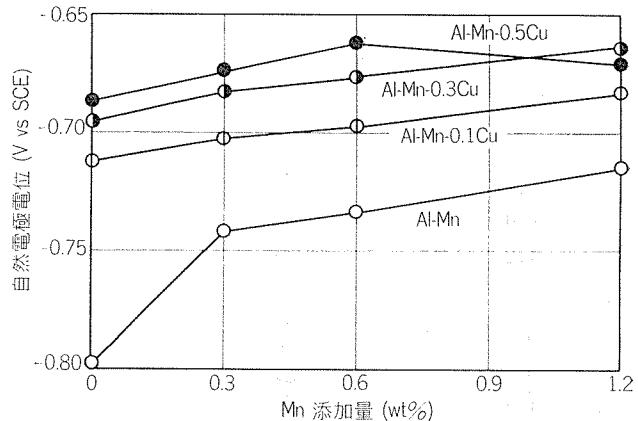


図 3 Al-Mn-Cu 合金の自然電極電位測定結果
溶液 3% NaCl 水溶液 (pH3: 酢酸にて),
室温, 静止

ところで陰極防食が活用されるためもあって、熱交換器用材の促進腐食試験には上述のような極めて腐食性の強い方法がよく用いられている。なかでも CASS 試験は、本来の目的とは異なるものの、方法が規格化されており、極めて強い腐食性を有し、陰極防食効果をよく評価できる²¹⁾ため各所で用いられている。しかし図 4 でもわかるように形成された腐食は極めて人工的であり、大気中でのアルミ材料の腐食状況を反映させるには交互浸漬試験のほうが好ましいと思われる³⁶⁾。

表 3 の結果をふまえ、さらに Al-0~1% Mn-0~0.2% Cu 合金板材 11 種を 2 ~ 8 週間の交互浸漬および CASS 試験に供し、孔食深さの経時変化から腐食速度を求めた。結果を図 5 に示す。それによればマンガン添加の影響については両試験とも共通に 0.3% 近傍で耐食性が最良となる傾向が見出された。

ところが銅の添加の影響については、CASS 試験では耐食性を向上させる傾向として表わされていたが、交互浸漬試験では全く逆の傾向となっていた。両者の傾向の違いは溶液中に銅を含むか否かによると思われ、銅を溶液中に含む CASS 試験の場合試験中に材料表面に析出した銅によってカソード分極が著しく小さくなり³⁷⁾、材料中に含まれる銅のカソード作用が隠れてしまうことが原因と考えられる。したがって本件の評価に対し CASS 試験は不適当なので、交互浸漬試験結果をもとに判定するならば、銅添加量は 0.3% 以下に抑えるべきであろうと思われた。銅添加の主たる目的は前述の如く自然電極電位を貴にして陰極防食を受け易くすることであるが、Hector S. Campbell ら³⁸⁾の指摘のように銅が添加された材料を防食するには micro-galvanic cell の作用を制するために逆により強い陽極材料を用いる必要が生じることもあり過剰な銅の添加は避けるべきであろう。結局管材として最適な合金は Al-0.3% Mn-0.1~0.3% Cu であろうと考えられる。

ところで、近年ろう付処理された AA3003 合金は粒界腐食を生じることがあるとして Al-Mn 系合金の腐食挙動が見直されつつある。電気化学的調査によれば³⁹⁾粒界腐食の

表3 各種Al-Mn-Cu合金の促進腐食試験2週間後の外観調査結果

試験法	Cu(%)	0		0.1		0.3		0.5	
		Mn(%)	形態	程度	形態	程度	形態	程度	形態
交互 浸漬	0	全面腐食	●	微細な孔食	●	微細な孔食	●	微細な孔食	●
	0.3	"	●	"	●	"	●	"	●
	0.6	"	●	"	●	"	●	"	●
	1.2	"	●	"	●	"	●	"	●
C	0	広い孔食	●	広い孔食	●	不均一腐食	●	不均一腐食と孔食	●
A	0.3	"	●	"	●	"	●	底の広い孔食	●
S	0.6	"	●	"	●	不均一腐食と孔食	●	"	●
S	1.2	"	●	広い孔食と底広の孔食	●	フクレ状の孔食	●	フクレ状の孔食	●

● 軽微な腐食 ● 明らかな腐食 ● 著しい腐食 ● 極めて激しい腐食

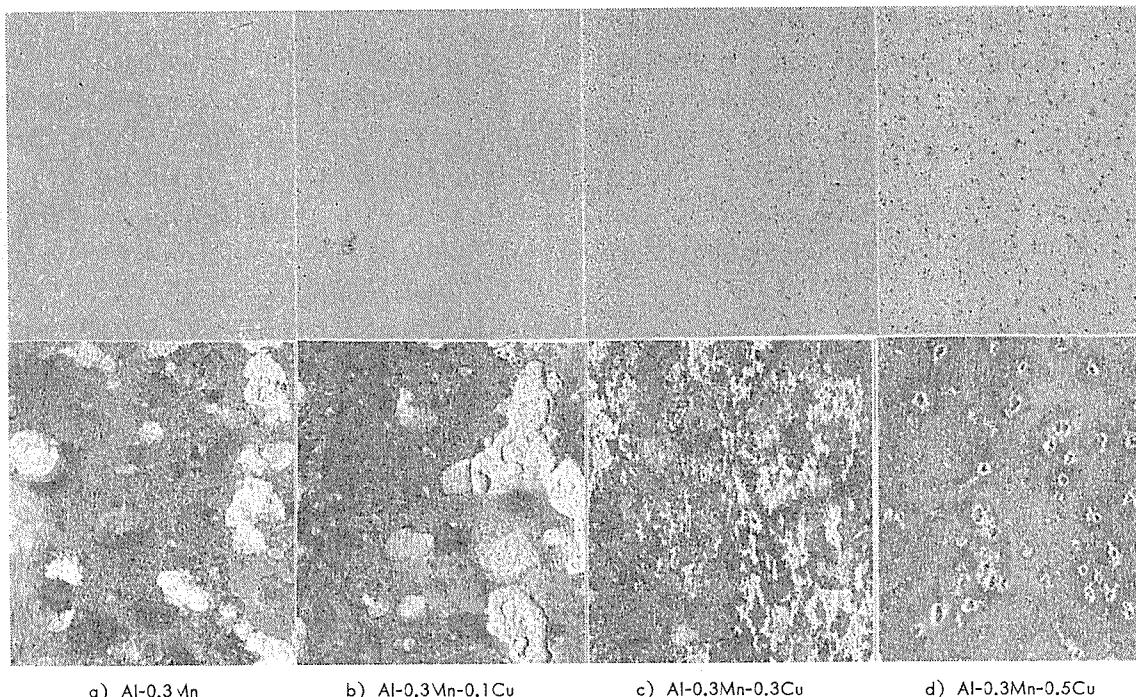


図4 促進腐食試験2週間後の各種Al-Mn-Cu合金の外観(×1)
上段: 交互浸漬試験, 下段: CASS試験

原因是粒界に析出した $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})^{40}$ がカソードとなり、近傍の固溶 Mn 欠乏層がアノードとなる micro-galvanic cell が形成されることと考えられている。また粒界腐食の抑制には急速冷却^{41), 42)}、マンガン⁴²⁾や銅⁴¹⁾の添加抑制などが効果的であるとされている。また孔食の発生も $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ と関連づけられ、Mn/Fe が大なるほど耐食性が良好のようである^{43), 44)}。本項で示された管用材料はこれらにすべて合致し、粒界腐食の懸念は無く良好な耐食性を有し、さらに低 Mn、低 Cu であるため押出性、曲げ加工性、ろう付け性も優れるものである。

4.2 フィン材の開発

フィン材はろう材で被覆されたクラッド材であり、ろう材合金成分はろう付方法により決定されている³⁾。芯材もろうの侵入が少なくろう付け温度でも強度を保っているこ

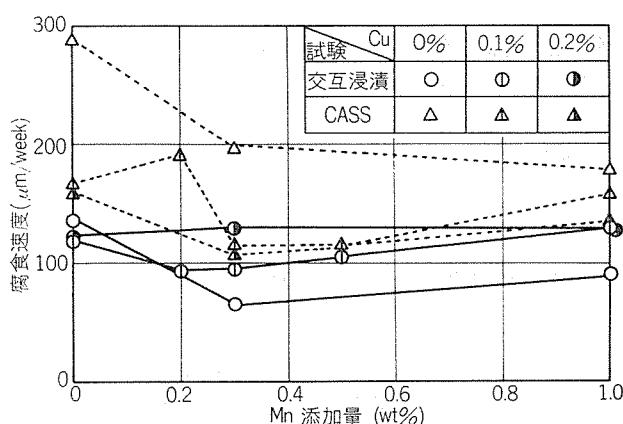


図5 各種Al-Mn-Cu合金の促進腐食試験での腐食速度

と、すなわち耐垂下性が重要であり、Al-Mn合金が最適である。したがってフィン材の開発はいかにして犠牲陽極作用を付与するかであり、前述のようにVAW法ろう付ではAl-Zn合金が使用できるので、残された問題は亜鉛添加量を決定することに尽きる。

真空ろう付法でAl-Mn合金に1.5%Znを添加しても耐垂下性等ろう付に必要な性能は劣化しないようである²⁵⁾。孔食を生じる環境、即ち室温の中性から酸性のハロゲン量を含む溶液中、におけるAl-Zn合金の電気化学特性は亜鉛が大なほど自然電極電位が卑になりカソード分極が小さくなり腐食速度が大きくなる傾向として示され^{20),45)}、この傾向は基材がAl-Mn合金でも同一である²¹⁾。従ってフィン

材を管材より卑な自然電極電位にすることは添加亜鉛量を調節することで可能である。

一方フィン材は熱交換性能を高めるためだけでなく構造体としての強度を維持する部材でもあり腐食は必要最小限に留めるべきである。特にエバポレーターの場合にはフィン材のウォーターステインと乾燥のくり返しによって生じる鱗片状の腐食生成物の吹き出しが問題になるので^{46),47)}、

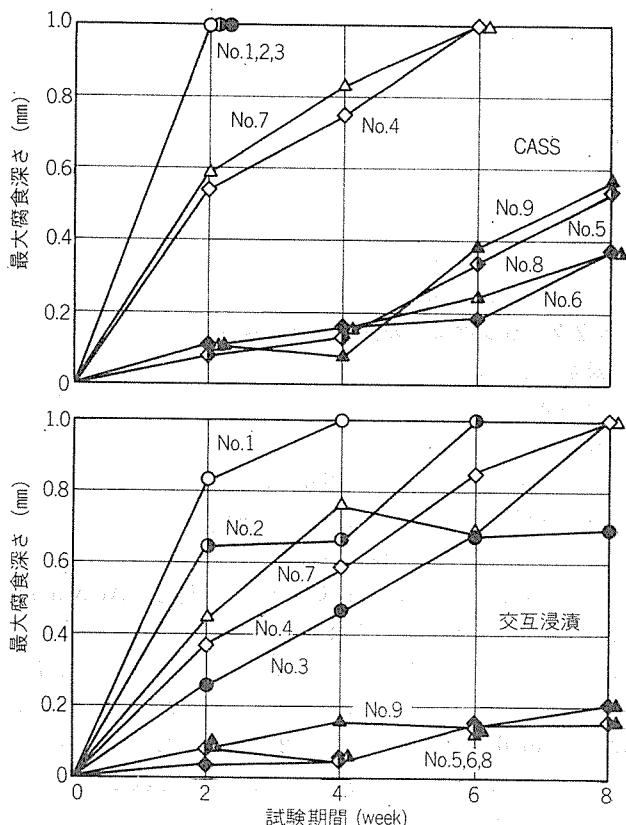


図6 各種VAW法ろう付コンデンサコアの促進腐食試験結果
(試料構成は表4参照)

表4 促進腐食試験用コアについての各部材の合金添加元素概略

No.	管材(4穴型押出形材)	フィン材(VAW法用ろう)(材を被覆)
1	AA1050	AA3003
2	"	Al-1.2%Mn-0.7%Zn
3	"	Al-1.2%Mn-0.4%Zn
4	Al-0.3%Mn-0.2%Cu	AA3003
5	"	Al-1.2%Mn-0.7%Zn
6	"	Al-1.2%Mn-0.4%Zn
7	AA3003	AA3003
8	"	Al-1.2%Mn-0.7%Zn
9	"	Al-1.2%Mn-0.4%Zn

表5 VAW法ろう付促進腐食試験用コアの各部位についての自然電極電位測定結果
(単位: V vs SCE)

No.	フィン	管外面フィレット部	管外面フィン～フィン間
3	-0.709	-0.717	-0.760
6	-0.712	-0.720	-0.695

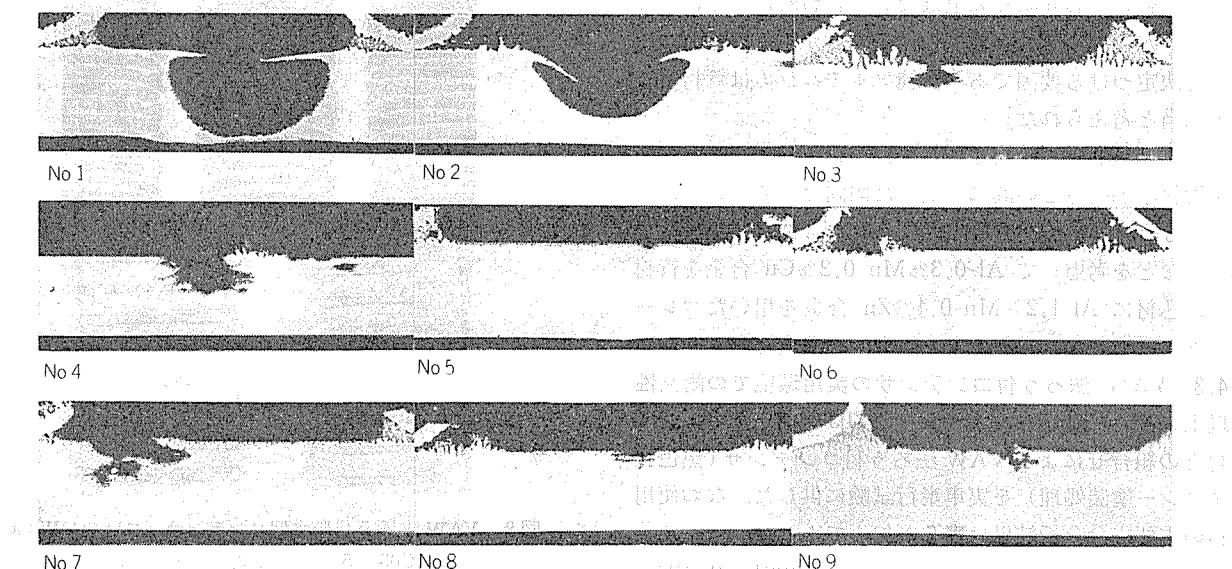


図7 各種VAW法ろう付コンデンサカットコアの交替浸漬試験2週間後における最大腐食部断面拡大(×15)
各試料番号に対応するフィンおよび管材組成については表4参照

表6 VAW法ろう付コンデンサ用材料の主要成分分析結果(数値はwt %)

合 金 名	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
MC 03	0.06	0.16	0.16	0.30	0.00	0.00	0.00	0.02
W 38 C { 芯 皮	0.07	0.28	0.01	1.03	0.09	0.00	0.39	0.01
	9.23	0.46	0.01	0.05	0.07	0.01	0.01	0.03

腐食速度の大きな材料は使用すべきでない。家庭用クーラーに関する試験結果によれば、エバポレータの腐食環境はコンデンサに比べ明らかに穏かであるが^{11), 48)}、管材の貫通は熱交換器として致命的事故であり、特にカーエアコンの場合エバポレータであっても家庭用クーラーに比べ腐食性は著しく大であると考えられ、何らかの防食が必要であろう。結局フィン材に添加する亜鉛をいかに少なくしつつ十分な防食効果を得るかが課題である。

4.2.2 ろう付コアの促進腐食試験結果

表4に示す3種管材及び3種フィン材の組合せからなる9種VAW法ろう付コアについてCASS及び交互浸漬試験を実施した。各促進腐食試験でのフィン接合部管材における最大孔食深さの経時変化を図6に、交互浸漬試験2週間後の各供試材の最大腐食部断面拡大を図7に示した。管材の耐食性は管材とフィン材の組合せにより異なり、良好な耐食性が得られたのはAl-Mn-Cu合金を管材としAl-Mn-Zn合金をフィン芯材に用いた4種組合せであった。他方管材に純アルミニウムを用いた場合にはフィン芯材に0.7%の亜鉛を添加しても有効に防食できなかった。そこでNo.3およびNo.6のコアについて表2で行なったと同様の方法で各部位の自然電極電位を測定した。結果を表5に示す。それによれば管材がAl-Mn-Cu合金の場合フィン材およびろう付部は管材に対して陽極的に作用し管材を防食するが、管材が純アルミニウムの場合には各部材間での電位の傾向は逆転しており防食効果はないと思われた。このようにフィンが管材に対し陽極的に作用するか否かが管材の耐食性を決定づける要因であり、純アルミニウムは管材として不適当と考えられた。

防食が効果的であった4種コアについて耐食性とフィン材・管材添加成分との間に一貫した傾向は認められず、全コアともほぼ同等の耐食性と評価された。従って生産性や加工性などを考慮してAl-0.3%Mn-0.2%Cu合金を管材とし、芯材にAl-1.2%Mn-0.4%Zn合金を用いたブレージングシートをフィン材とする組合せが最良と考えられた。

4.3 VAW法ろう付コンデンサの実用環境での耐食性

以上の結果に基いて決定されたMC03管材とW38Cフィン材との組合せによるVAW法ろう付コンデンサ(黒色塗料スプレー塗装処理)を実車走行試験に供した。なお使用材料の主要成分分析結果は表6の如くであった。

コンデンサは沖縄県那覇市のタクシーに1981年9月28日から翌年2月18日まで装着され、その間タクシーは52,000kmの距離を走行した。実車走行後の管材の腐食状況を図

8に、最大腐食深さ測定結果を表7に、最大腐食部の断面拡大を図9に示した。それによれば外観的にも腐食は軽微で、最大腐食深さも0.2mm以下と良好な耐食性を示していた。同等の地域および期間についての実車試験で非防食型コンデンサが貫通腐食を生じていたことと比較して、本品における防食法の効果は明らかであり、既に用いられている2~3の例⁴⁹⁾から推して、耐用年数は十分長いものと思われる。表6に示したように腐食深さはグリル側R部>エンジン側R部>フィン接合部となっていたが、これはフィンからの距離の遠いR部では防食電流の供給を受け難いことがあり、グリル側は空気の入側で塵埃が付着しやす

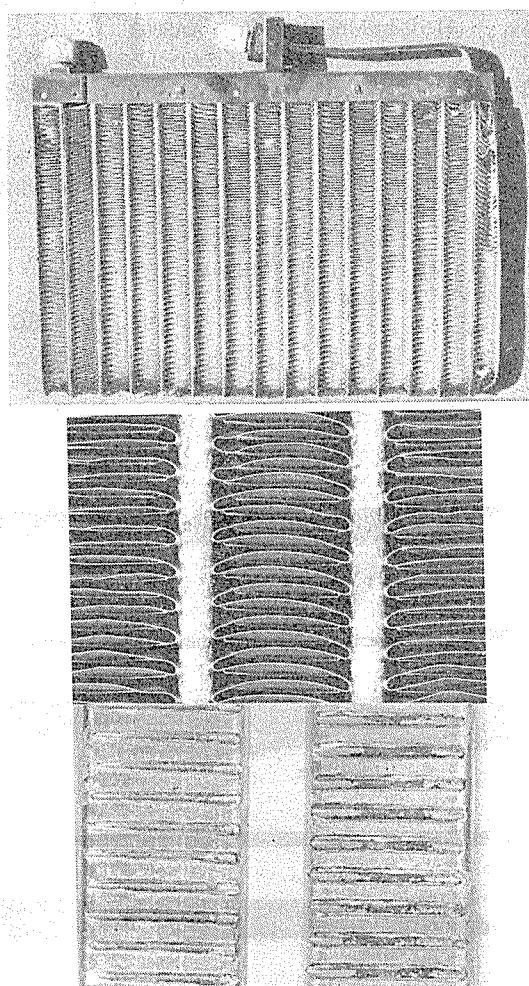


図8 VAW法ろう付防食型コンデンサ(フィン: W38C, 管: MC03) 5か月間沖縄モニター品の外観
(上) 1/2切断後外観
(中) 塗膜除去後 グリル側面外観(×1)
(下) フィン除去後 フィン接合面外観(×1)

表7 VAW法ろう付防食型コンデンサ沖縄モニター品の各部位についての最大孔食深さ測定結果

(顕微鏡焦点深度法による 単位: mm)

フィン接合面	グリル側R面	エンジン側R面
0.107	0.203	0.180

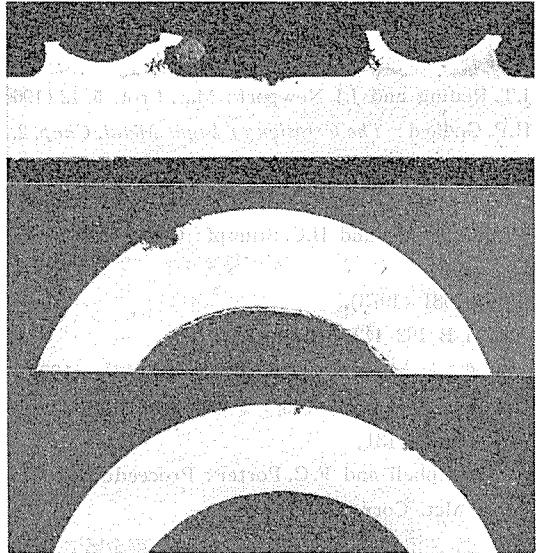


図9 VAW法ろう付防食型コンデンサ(フィン: W38C, 管: MC03) 5か月間沖縄モニター品の最大腐食部断面拡大($\times 15$)
(上) フィン接合面
(中) グリル側R面
(下) エンジン側R面

く水分塩分など腐食性物質の滞留が他の部分より多いことによるものと思われる。

5. 電気化学的考察

以上のようにアルミニウム材料の孔食は陰極防食によって極めて効果的に防食できる。この防食機構は材料の電気化学的特性を考えることにより理解できるであろう。

図10に孔食を生じるような環境下でのアノードおよび、カソード材(ともにアルミニウム材料)の分極曲線を模式的に示した。図10中実線は両材料の外部分極曲線であり、破線はそれから推定される腐食電地のアノード・カソード両反応の分極曲線である。孔食とは不働態皮膜の欠陥や活性点をアノードとし、その周辺をカソードとする局部電地作用による腐食と理解される⁵⁰⁾したがって孔食を生じる金属のアノード反応には図10中破線で示されるように不働態化領域が存在するが、鉄やステンレス鋼などと異なり不働態化領域が極めて電位の卑な部分に存在するため局部電地反応のカソード反応に穏れてほとんど測定されない^{45), 46)}。不働態化領域と活性化領域の遷移点 E_{pit} は孔食を生じる臨界電位として孔食電位と呼ばれ、アルミニウム材料については H. Kaesche⁵²⁾により最初に求められたが、それより

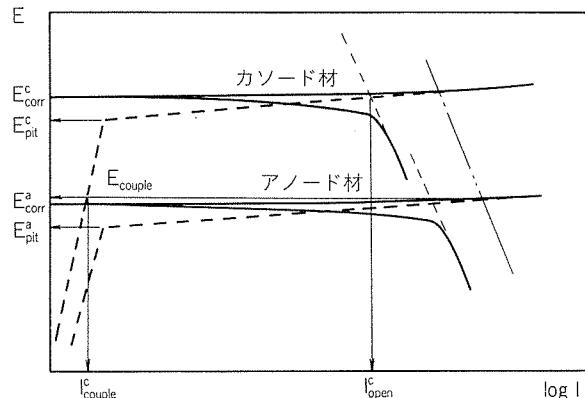


図10 アルミニウム材料の分極曲線模式

卑な電位でも孔食は生じ得る⁵⁰⁾ので腐食速度が著しく増減する遷移点と理解すべきと思われる。他方カソード反応は主に水素の発生や溶存酸素の還元で、そのどちらが主体かは溶液組成などにより異なるが⁵³⁾、どちらにしろ腐食速度を律するようである^{45), 54)}。

単体の状態でカソード材の自然電極電位 E_{corr}^c は孔食電位 E_{pit}^c より貴であり材料は活性な、すなわち腐食し易い、状態にある。(この時の腐食速度は I_{open}^c で示される)。ところがアノード材とカソード材が同一溶液中で電気的に接合されていると、galvanic cell が形成され両材は同一の電位 E_{couple} で各自の電気化学反応を起すことになる。アルミニウム材料どうしの galvanic couple の場合腐食はカソード支配でありカソード分極の著しい変化もない、 E_{couple} はアノードおよびカソード面積によって変化するもの、アノード材の自然電極電位 E_{corr}^a のごく近傍に位置するだろう。このときのカソード材の腐食挙動は E_{pit}^c と E_{couple} との関係により著しく異なる。図10に示したように E_{couple} が E_{pit}^c より卑ならばカソード材は不働態化領域内にあり腐食速度は I_{couple}^c にまで減少する。逆に E_{couple} が E_{pit}^c より貴ならば、単体の場合と同様にカソード材は活性な状態にあり孔食は抑制されないであろう。

鋼材の陰極防食の場合にはアノード反応の平衡電位以下に電位を規制することで達成されるが、電位-pH図⁵⁵⁾で示されているように酸性およびアルカリ性両方に活性領域を持つアルミニウム材料の場合過防食によりアルカリ溶解を生じる^{17), 56)}ので必要以上卑な電位に設定することは避けるべきで、現実には単体の自然電極電位からごくわずか(100mV以下)卑な電位に設定されるべきである。結局 H. H. Uhlig^{57), 58)}が示したように、アルミニウムなど不働態を持つ金属の陰極防食は材料の電位を孔食電位より卑な電位に規制し材料を不働態化領域内に置くことで達成されるといえよう⁵⁹⁾。

6. おわりに

ろう付法の発展などにより熱交換器のアルミ化が促進さ

れ、従来フィン材に限られていたアルミニウム材料の用途は管材にまで広がった。しかしそれに伴い、アルミニウム材料に特有な孔食をいかに防止するかが重要な課題となつた。本報では孔食防止に極めて効果的な陰極防食を VAW 法でろう付したカーエアコンに活用した結果を示した。VAW 法ろう付の場合、犠牲陽極として最も信頼性の高い Al-Zn 系合金をフィンに使用でき、さらに防食に適した合金を管材として用いることにより耐食性を飛躍的に向上できることが見出された。

熱交換器のアルミニ化はラジエータなどさらに高度の技術が要求される分野へと進展しつつあるが、腐食の分野ではより良好な耐食性を得るための材料開発とともに、実用環境における腐食のより詳細な把握や信頼性評価、促進腐食試験法の妥当性や実用環境との相関性の検討、ラボ的な電気化学特性測定から動的腐食モニターへの転換などが今後の課題といえよう。

文 献

- 1) 竹内勝治、杉山禎彦、伴又寿、姫野健、入江宏：本誌，14, 1 (1973), 35.
- 2) 福井利安、竹内勝治：本誌，21, 4 (1980), 271.
- 3) 福井利安、入江宏、種田充絃、杉山禎彦：本誌，21, 1 (1980), 76.
- 4) J. R. Terrill et al: Weld. J., 50 (1971), 833.
- 5) J. C. Warner and W. C. Weltman: SAE Technical Paper, 780299 (1978).
- 6) H. Schoer and W. Schultze: Weld. J., 52 (1973), 644.
- 7) W. E. Cooke, T. E. Wright and J. A. Hirschfield: SAE Technical Paper, 780300 (1978).
- 8) 竹内勝治、杉山禎彦、伴又寿、姫野健：本誌，14, 3 (1973), 141.
- 9) 馬場義雄、直江正久、萩原理樹：本誌，12, 3 (1971), 139.
- 10) 萩原理樹：本誌，15, 2 (1974), 131.
- 11) D. G. Vandenburg and A. J. Haygood: *Performance of Aluminum in Air Conditioners*, Reprint of Refrig. Eng., Sept. (1958).
- 12) W. King: *Corrosion Tests on Air Conditioner Condenser Coils*, ALCOA Res. Lab., May (1972).
- 13) O. Oldberg: *Report of Corrosion Tests and Analysis of Compact Heat Exchangers*, U. S. Army Eng. Res. & Dev. Lab., June (1967).
- 14) D. T. Bull and C. E. Sonnenstein: Instn. Mech. Engrs. Conference Publication, 16 (1974), 50.
- 15) 海部昌治、藤本日出男、竹本政男：軽金属学会第60回春期大会講演概要，(1981), 139.
- 16) 軽金属協会 大気ばく露試験委員会：アルミニウム合金板の耐候性，(1977).
- 17) 重永光治、田部善一：本誌，17, 3・4 (1976), 109.
- 18) 福井利安、入江宏、池田洋、田部善一：本誌，21, 2 (1980), 114.
- 19) M. R. Bothwell: Metal Progress, March (1965), 81.
- 20) 田部善一、萩原理樹、重永光治：防食技術，23, (1974), 485.
- 21) 池田洋：本誌 21, 2 (1981), 101.
- 22) 川瀬寛：軽金属学会第59回秋期大会講演概要，(1980), 77.
- 23) P. McNamara and O.R. Singleton: SAE Technical Paper, 780301 (1978).
- 24) 宮本三也、山口元由、石川和徳：古河電工時報，63, 2 (1978), 7.
- 25) 山田一雄：軽金属溶接，17, 11 (1979), 491.
- 26) 川瀬寛、山口元由、石川和徳：軽金属学会第62回春期大会講演概要，(1982), 149.
- 27) 川瀬寛、山口元由、石川和徳：軽金属，29, 11 (1979), 505.
- 28) 中村愛次郎：Al-ある，(1975), 8.
- 29) 池田洋：未発表。
- 30) J.T. Reding and J.J. Newport: Mat. Prot., 5, 12 (1966), 15.
- 31) H.P. Godard: *The Corrosion of Light Metal*, Chap. 2. John Wiley & Sons Inc., (1967).
- 32) L. F. Mondolfo: Light Metal Age, 37, Feb. (1979), 20.
- 33) W.A. Anderson and H.C. Stumpf: Corrosion, 36, 4 (1980), 212.
- 34) JIS H 8681 (1973).
- 35) ASTM B 192-44T (1944).
- 36) 服部武：軽金属学会第61回秋期大会講演概要，(1981), 129.
- 37) 当摩建、杉山昭美、竹内庸：軽金属学会第61回秋期大会講演概要，(1981), 131.
- 38) H.S. Campbell and F.C. Porter: Proceedings of 1st Int. Cong. Met. Corr., (1961), 517.
- 39) 当摩建、飯田政尚、高橋憲昭、竹内庸：軽金属学会第60回春期大会講演概要，(1981), 133.
- 40) J.J. Theler and P. Furrer: Aluminium, 50, 7 (1974), 467.
- 41) 海部昌治、八木稻記：軽金属，31, 2 (1981), 116.
- 42) 海部昌治、藤本日出男、竹本政男：軽金属，32, 3 (1982), 135.
- 43) 福塚敏夫、下郡一利、藤原和雄：防食技術，28, 6 (1979), 323.
- 44) M. Zamin: Corrosion, 37, 11 (1981), 627.
- 45) 須藤延、阿部隆、相沢浩司、長谷川実：軽金属，20, 3 (1970), 129.
- 46) D. Buchnea and A. Buchnea: Env. Sci. Tech., 8 (1974), 752.
- 47) 鈴木敏夫：本誌，17, 1・2 (1976), 88.
- 48) 萩原理樹、入江宏、姫野健：本誌，14, 3 (1973), 151.
- 49) 住友精密工業(株)：資料 SHM 1511.
- 50) 久松敬弘：防食技術，21, 11 (1972), 503.
- 51) 佐藤栄一、田村寿康、岡部泰二郎：金属表面技術，24, 3 (1973), 139.
- 52) H. Kaesche: Z. Physik. Chem. N. F., 34 (1962), 87.
- 53) 寺井士郎、田部善一、萩原理樹：本誌，7, 3 (1966), 159.
- 54) P. M. Azliz and H. P. Godard: J. Electrochem. Soc., 102 (1955), 577.
- 55) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press Ltd., (1966).
- 56) H. H. Uhlig: *Corrosion and Corrosion Control*. Chap. 12, John Wiley & Sons Inc., (1963).
- 57) H. Leckie and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), 1262.
- 58) H. Böhni and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 906.
- 59) 池田洋：Aluminium 投稿中。

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-256)

取替手すり, “バラスタ 1200”

鳴沢 収* 小川三郎**
畠山 誠一**

Refreshing Type Railings, “Balusta 1200”

by Osamu Narusawa, Saburo Ogawa and Seiichi Hatayama

住友軽金属工業株式会社技術研究所

取替手すり，“バラスタ1200”

鳴沢 収* 小川三郎**
畠山誠一**

Refreshing Type Railings, “Balusta 1200”

by Osamu Narusawa, Saburo Ogawa and Seiichi Hatayama

1. はじめに

集合住宅は住宅公団（住宅都市整備公団）あるいは民間デベロッパーを中心として、昭和43年頃より建設ラッシュが始まり、特に昭和48年にはピークに達し年間約60万戸もの集合住宅が建設された。

当時使用された手すりはスチール製が大部分でアルミ製はわずかであった。このスチール製手すりが設置後10～15年経た現在、腐食の発生により安全上・美観上問題となってきた。特に海岸地区における場合はその進み具合がはなはだしく5～6年で取替えという事態も起こってきた。コンクリート躯体の耐久年数は50年とも70年とも言われており、建築物外観のポイントとなる手すりの耐久性・外観の良し悪しは大きな影響をもっている。

従来、スチール製手すりの腐食の対処法は2～3年に一度補修塗装を行なうことであったが、その補修費用の高騰、補修手間の面倒さと共に構成部材の強度低下は避けられず安全性の面から取替えの要求が生じてきている。

当社ではこのスチール製手すりの取替え需要を対象とした「アルミ製取替手すり」を開発し販売を始めた。ここにその機能・強度を中心として紹介する。

2. 取替手すりの要求機能

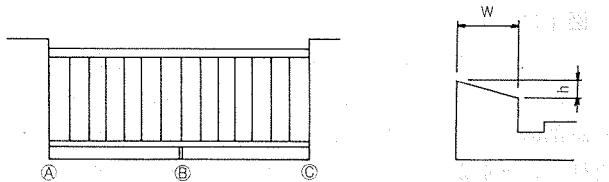
既設手すりを取替える目的で設計される取替手すりの要求機能としては主に次の4項目が考えられる。

- i) 支柱の施工はパラペットの水切り勾配に容易に対応可能のこと。
- ii) 支柱は長さ方向の自由な位置に設置できること。
- iii) 施工が容易で居住者への迷惑を最小限とすること。
- iv) 手すりは強度が十分で安全であること。

i)はパラペットの水切り勾配はモルタル施工時に左官職人が適当に勾配をつけるのが慣例となっており、勾配は建築図面には明記されていない。この水切り勾配に十分対応できるような機能が必要となる。表1にパラペット水切り勾配の調査結果の一例を示す。

表1 パラペット水切り勾配の調査結果
(単位:mm)

測定位置	(A)		(B)		(C)	
	h	w	h	w	h	w
1	27	167	32	170	27	170
2	27	160	35	165	37	165
3	20	170	22	172	30	170
4	26	170	27	170	27	170
5	34	167	31	161	33	162
6	12	175	12	175	13	175
7	15	180	—	—	10	180
8	13	190	12	190	11	185
9	10	182	6	190	7	195
10	16	180	11	175	14	170



ii)は取替手すりの場合、建築物が古いため建築図面を入手できない、あるいは入手しても実際の手すりの寸法が違っているといった事態が多い。したがって支柱の位置は現地で決定することが多い。その場合支柱は手すり子とは無関係に自由な位置に移動、設置できる必要がある。

iii)は新築の場合手すりの施工において支柱は躯体が既に箱抜きされている場合、その躯体の中の鉄筋あるいは既に設置してあるアンカプレートに直接固定し、その後モルタル充填するが、取替手すりの場合は、箱抜きとするにはコンクリートのはつり工程を必要とする。はつりはハンマによる騒音とほこりが発生し、居住者に迷惑をかけ、施工性も悪い。したがってはつり工程の不要な工法を考える必要がある。

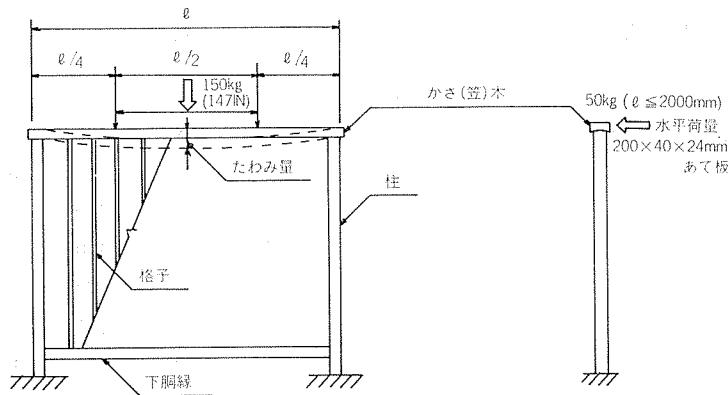
iv)は手すり本体の強度はJIS A 6601「住宅用金属製バルコニ及び手すり構成材」M形の強度規定に沿ったものとし、また最大荷重は1m当たり大人が3名押したと想定される力である200kg/mとした。表2にJIS A 6601の強度試験の抜粋を示す。

*加工品開発室

**加工品部

表2 JIS A6601 の強度条件

試験項目	性 能		
	L形	M形	H形
鉛直荷重試験	最大たわみ量は $\frac{l}{150}$, 最大残留たわみ量は $\frac{l}{1000}$ (最大値 3 mm) 以下で, 緩み, はずれのないこと。	最大たわみ量は $\frac{l}{250}$, 最大残留たわみ量は $\frac{l}{1000}$ (最大値 2 mm) 以下で, 緩み, はずれのないこと。	最大たわみ量は $\frac{l}{500}$, 最大残留たわみ量は $\frac{l}{1000}$ (最大値 1 mm) 以下で, 緩み, はずれのないこと。
水平荷重試験	最大たわみ量は $\frac{l}{120}$, 最大残留たわみ量は $\frac{l}{1000}$ (最大値 3 mm) 以下で, 緩み, はずれのないこと。	最大たわみ量は $\frac{l}{250}$, 最大残留たわみ量は $\frac{l}{1000}$ (最大値 2 mm) 以下で, 緩み, はずれのないこと。	最大たわみ量は $\frac{l}{500}$, 最大残留たわみ量は $\frac{l}{1000}$ (最大値 1 mm) 以下で, 緩み, はずれのないこと。



3. 手すりの構造・構成材・機能・施工手順

3.1 手すりの構造及び構成材

図1に示すとおり笠木, 下弦材, 手すり子, 裏板, エンドキャップより構成される手すり子ユニットと支柱, キャップ, ベースアジャスタ, ブラケット, 壁付ブラケット, 基礎部のアンカボルト, 及びケミカルアンカで構成される支柱ユニットからなっている。このうち手すり子ユニットはA6063S-T5の押出形材, 支柱, キャップ, ベースアジャスタ, ブラケット類はアルミ鋳物製でAC4A-T6, アンカボルトはSUS304で作られている。手すりの構造及び構成材の形状・材質・仕上げを図2に示す。

3.2 手すりの機能

3.2.1 パラペットの水切り勾配への対応

支柱底部とベースアジャスタを図2に示すように表面を球面とし, アンカボルト用の穴を長穴としたベースアジャスタを支柱とパラペットの間に介在させる。支柱の裏面もアジャスタと同じ径の球面となっており, 前後左右の勾配の変化に対してはベースアジャスタの位置を微調整することにより, 支柱は常に垂直を保持することが可能となる。調整可能範囲は水平面から $1/10$ 勾配までである。図3に水切配水平, $1/10$ 勾配, $1/5$ 勾配の納まり例を示す。

3.2.2 支柱設置位置の自由性

図2に示すように笠木をそれぞれ手すり子の取付く部分と支柱の取付く部分とに分け, 笠木と支柱をキャップを介して接続する。キャップは笠木の中を長さ方向に自由にス

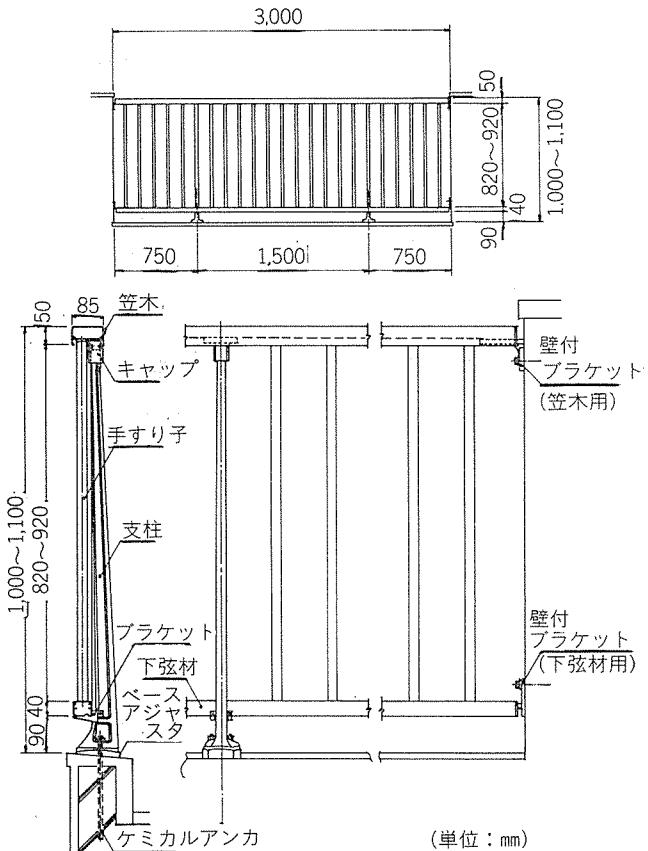


図1 標準組立図

品番名称	笠木	下弦材	裏板	手すり子
形状				
材質	アルミニウム合金押出形材	アルミニウム合金押出形材	アルミニウム合金押出形材	アルミニウム合金押出形材
表面処理	アルマイト処理, クリヤ塗装	アルマイト処理, クリヤ塗装	アルマイト処理, クリヤ塗装	アルマイト処理, クリヤ塗装
品番名称	スリーブ	エンドキャップ(一般トッパレール用)	エンドキャップ(一般ボトムレール用)	エンドキャップ(壁付ボトムレール用)
形状				
材質	アルミニウム合金押出形材	アルミニウム合金板	アルミニウム合金板	アルミニウム合金板
表面処理	アルマイト処理, クリヤ塗装	アルマイト処理, クリヤ塗装	アルマイト処理, クリヤ塗装	アルマイト処理, クリヤ塗装
品番名称	エンドキャップ(壁付ボトムレール用)	ジョイナ(笠木用)	ジョイナ(下弦材用)	
形状				
材質	アルミニウム合金板	アルミニウム合金押出形材	アルミニウム合金押出形材	
表面処理	アルマイト処理, クリヤ塗装	アルマイト処理, クリヤ塗装	アルマイト処理, クリヤ塗装	
品番名称	支柱			ベースアジャスター
手すり子ユニット構成材	形状			
	材質	アルミニウム合金鋳物	アルミニウム合金鋳物	
	表面処理	アクリル樹脂焼付塗装	アクリル樹脂焼付塗装	
	品番名称	キャップ		
形状				
材質	アルミニウム合金鋳物	アルミニウム合金鋳物		
表面処理	アクリル樹脂焼付塗装	アクリル樹脂焼付塗装		
品番名称	ブラケット			壁付ブラケット
形状				
材質	アルミニウム合金鋳物	アルミニウム合金鋳物		
表面処理	アクリル樹脂焼付塗装	アクリル樹脂焼付塗装		

図2 構成部材の形状

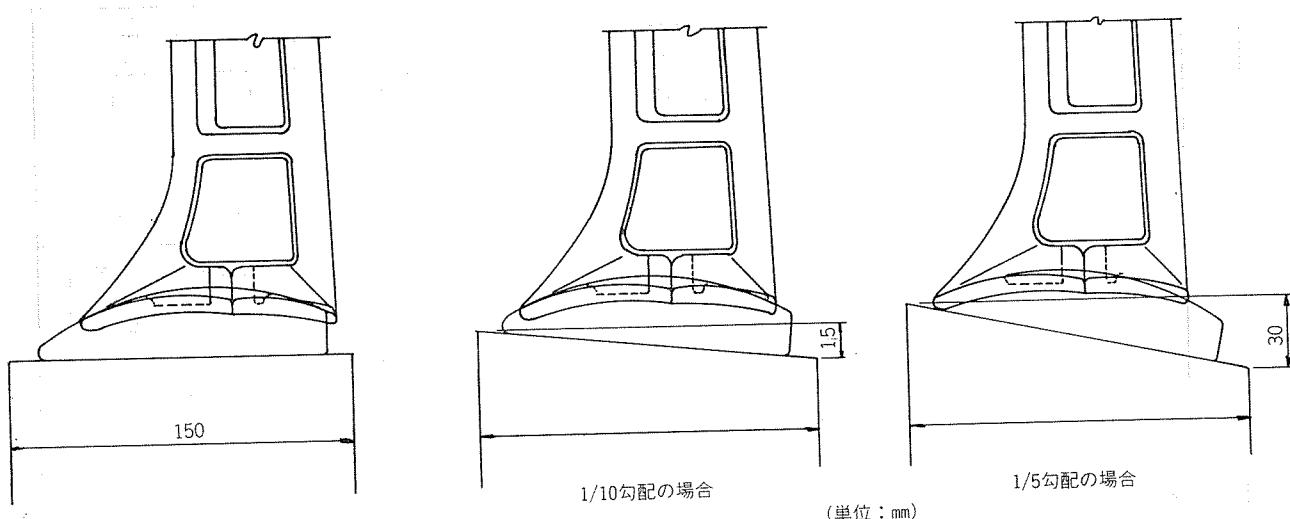


図3 水切り勾配に対する、支柱の納まり例

ライドできる構造となっており、キャップと笠木及び支柱の固定はゆるみ止め付き止めネジをそれぞれ2個使用して行なう。下弦材と支柱の固定は、あらかじめ支柱にセットしておいたブラケットにて下弦材の下部を受け、ゆるみ止め付き止めネジにて下弦材を支柱側に引寄せて固定する機構となっている。この機構により支柱の手すり子ユニットにおける位置の制約は無くなり、支柱は既設手すりの支柱を避けた全ての位置に設置することが可能である。

3.2.3 接着型アンカ方式による施工性の向上

支柱と基礎部コンクリートの固定方法は接着型アンカシステムのケミカルアンカを採用した。ケミカルアンカはガラス管の中に樹脂、骨材、硬化促進剤を充填したものであり、接着タイプなので引張強度のばらつきが少なく、安定した固着力が得られ、また耐候性も良い。施工手順はハンマドリルにて躯体に穴を、支柱1本につき2コあけケミカルアンカを挿入後、振動ドリルにてアンカボルトを穴に打ち込む手順で行う。この方法によりはつりのような著しい騒音やほこりの発生を防ぐことができ、施工も容易となる。

3.3 施工手順

手すりの施工手順を図4に示す。なお取替前の鋼製手すりと施工後の外観を図5、及び6に示す。

4. 強度試験

4.1 手すり本体の鉛直・水平荷重試験

强度試験はJIS A 6601「住宅用金属製バルコニー及び手すり構成材」の鉛直及び水平荷重試験方法に沿って行なつ

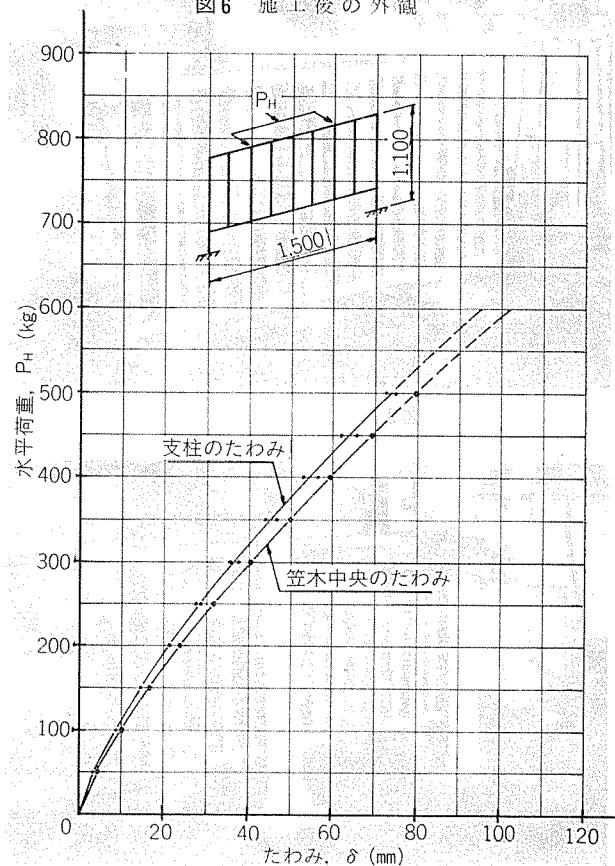
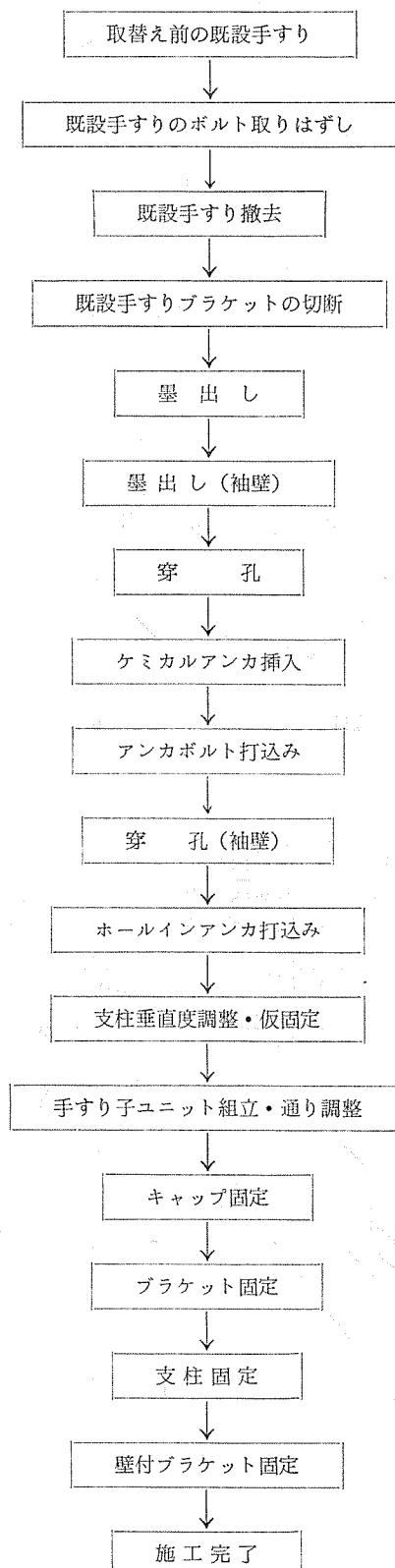
た。手すり本体は鋳物支柱ユニットと手すり子ユニットを組合せ、支柱の固定はベースアジャスタを介してM12のボルト2本により行なった。手すり寸法は、高さ1100mm、支柱間隔1500mmとした。荷重は鉛直荷重は油圧ジャッキ、水平荷重はロードセルを介したワインチでかけた。そのときの荷重一たわみ線図を図7及び8に試験状況を図9及び10に示す。またJIS A6601M形との強度比較表を表3に示す。

鉛直荷重における破壊は笠木載荷点の座屈であったが、座屈荷重は明瞭でなく、荷重の増大とともに笠木がじょじょに変形していった。水平荷重においては荷重600kgで一方のベース部が破壊した。いずれもJIS M形の強度を満足している。

4.2 基礎部アンカの引抜試験

圧縮強度約150kg/cm²(コンクリートテストハンマによる)のコンクリートにて図11のような基礎を打設し、ケミカルアンカにてM12のアンカボルトを埋込深さ150mmにて設置した。支柱と基礎の固定はベースアジャスタを介してアンカボルト2本により行なった。支柱高さ1000mmの位置に水平荷重を油圧ジャッキにてかけた。そのときの荷重一たわみ線図を図12に、試験状況を図13に示す。

荷重が急激に低下するのはコンクリートに亀裂が発生し破壊するために起る。コンクリートの破壊した状況を見るとボルト埋込み先端を頂点として約130~140°の頂角の円錐形をなしている。破壊状況を図14に示す。一般に支柱のみの必要強度とされている水平荷重300kg-mは十分満足している。



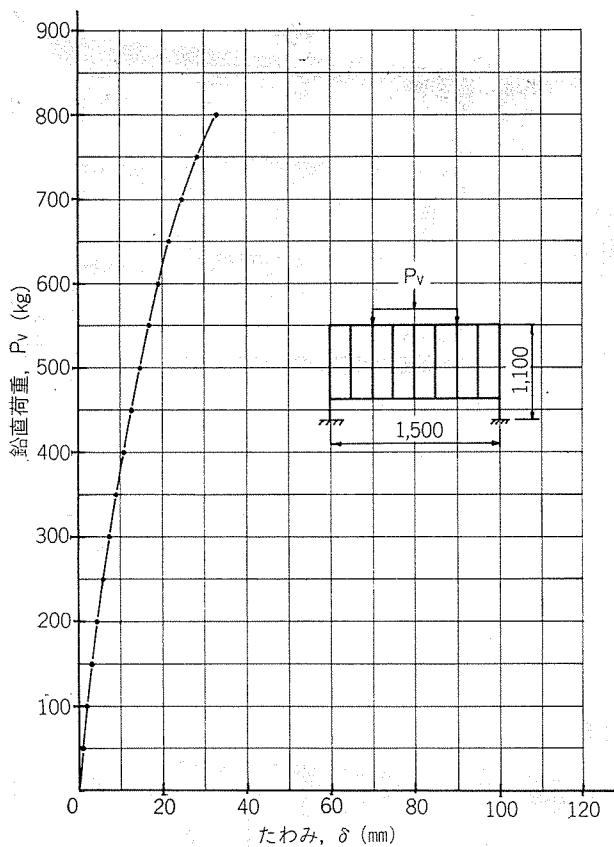


図8 鉛直荷重試験における荷重ーたわみ線図

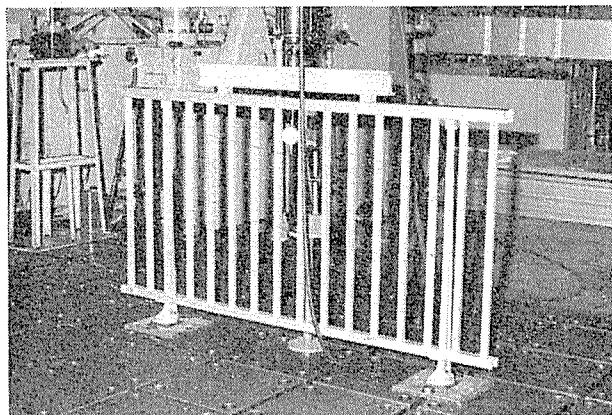


図9 鉛直荷重試験



図10 水平荷重試験

表3 JIS A 6601 M形との強度比較

試験項目	荷重	試験結果	JIS M形強度	合否
鉛直荷重試験	150kg×5分	たわみ 3.5mm	たわみ 6mm以下	○
		残留たわみ 0.15mm	残留たわみ 1.5mm以下	○
		たわみ 4.0mm	たわみ 6mm以下	○
水平荷重試験	50kg×5分	残留たわみ 0.2mm	残留たわみ 1.5mm以下	○

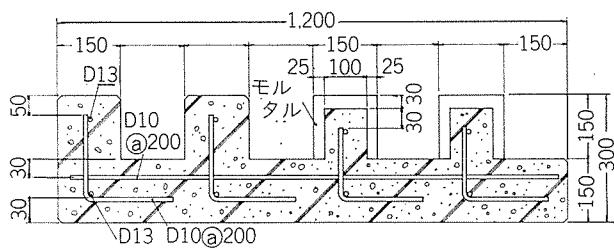


図11 基礎供試体図(単位:mm)

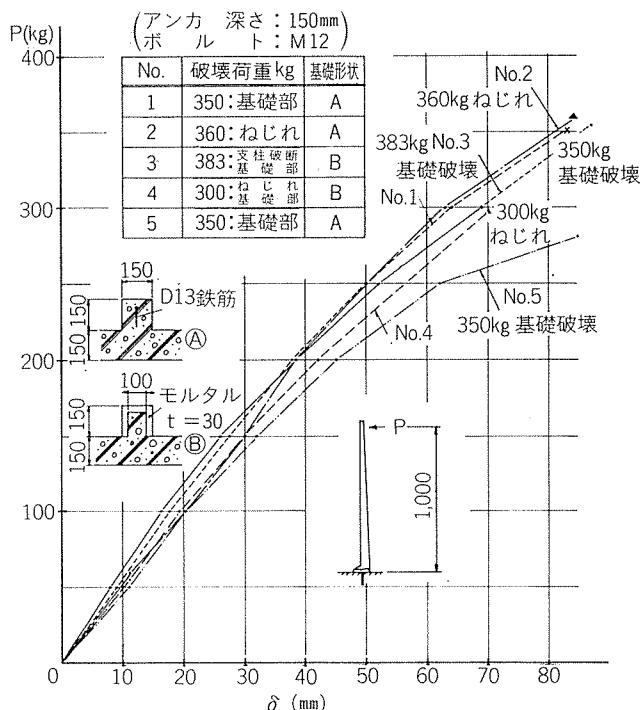


図12 水平荷重、荷重ーたわみ線図



図13 試験状況

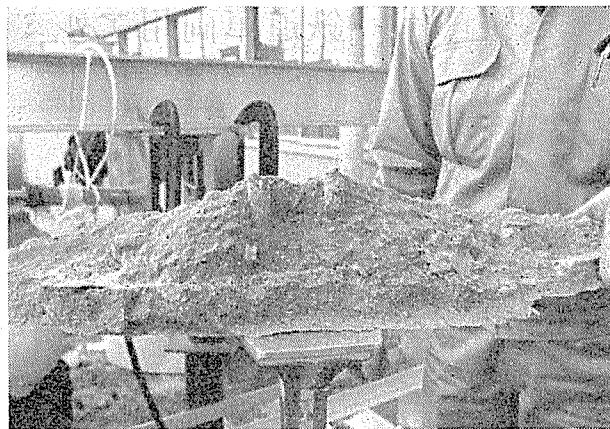


図14 コンクリート破壊状況

5. おわりに

集合住宅用取替手すり「バラスタ1200」をその機能・強度を中心に紹介した。手すり本体については鋳物製による支柱、キャップ、ベースアジャスタ、ブラケット類にさまざまな機能を持たせ、あらゆる集合住宅の手すり取替えに対応できるよう設計している。またデザイン面においても支柱と手すり子の設置位置が分離されているブロックアウト型式として、外観は手すり子のみが連続的に展開される美しさを持っている。もちろんアルミ素材の持つ美しさ、

耐久性もこの手すりの特徴の1つである。

今後の展開としては、施工時の人や物の落下防止、作業中のほこりや火花の飛散防止のため、従来の足場、シートに代わる、容易に設置、解体の可能な取替手すり専用の簡易プロテクタの開発、そしてさらに施工性の向上を計るために施工々具の検討を進めていく必要がある。

また現在建設省にて進めている「優良住宅部品認定制度」による集合住宅手すりの認定を取得し、公共建築、民間建築への販売強化に努めたい。

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-257)

鉄道車両用アルミニウム合金の開発動向

福井利安* 竹島義雄**
馬場義雄***

Trend of Development of Aluminum Alloys for Railway Cars

by Toshiyasu Fukui, Yoshio Takeshima
and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

鉄道車両用アルミニウム合金の開発動向

福井利安* 竹島義雄**
馬場義雄***

Trend of Development of Aluminum Alloys for Railway Cars

by Toshiyasu Fukui, Yoshio Takeshima
and Yoshio Baba

1. はじめに

近年、省資源、省エネルギーはきわめて重要な社会的ニーズであり、わが国の場合、エネルギー総量の約15%を消費する運輸部門は省エネルギーの主要対象となりつつある¹⁾。鉄道車両は大量高速型輸送、省エネルギー型輸送、高信頼性輸送、システム輸送として多くの利点を有するため、エネルギー問題をかかえる今日、その重要性が見直されつつあるが、同時に、鉄道輸送そのものの一層の省エネルギーについて多方面から論議と関心が寄せられている。

鉄道車両の省エネルギーは力行エネルギー節減、ブレーキエネルギー回収、サービス・補機エネルギー節減、製作・メンテナンスエネルギー節減、ソフト面の省エネルギー策など、総合的な施策によって進められているが、このうち、車体の軽量化による力行エネルギー節減の占める比率はきわめて大きい^{2)~5)}。この点で、車体へのアルミニウムの利用は非常に効果的である。

鉄道車両へのアルミニウムの利用は、旅客車の窓わくや室内装備品、タンク車などの特殊車両に始まるが、本格的な実用化は、昭和37年わが国で初めて製作された山陽電鉄2000系のオールアルミ合金製電車が最初である。その後、地下鉄車両、通勤電車、特急車、モノレール車、東北・上越新幹線車両などにアルミニウムが全面的に用いられるようになり、その総数は表1に示すとく昭和56年末で2,000両を突破した。今後ますます加速度的に増加するものと期待されている^{3)~5)}。

本報は鉄道車両におけるアルミ車両のメリット、鉄道車両に用いられる各種アルミニウム合金の特徴および諸性能ならびに新しい車両構体および材料開発などについて最近の動向を加味しつつまとめたものである。

表1 わが国におけるアルミ車両の製作数

製造年	両数	製造年	両数
昭和37年	3	昭和48年	73
38	2	49	141
39	6	50	68
40	0	51	141
41	44	52	55
42	20	53	83
43	153	54	62
44	119	55	353
45	191	56	441*
46	54		
47	89	合計	2,098

*モノレールは含まず。

2. 鉄道車両におけるアルミニウム合金の用途

2.1 アルミ車両のメリット

わが国のみならず諸外国においても公共輸送機関として鉄道が優れたエネルギー効率の点で再評価されつつあるが、自動車や航空機など他の輸送機関より厳しい挑戦を受け続けていることは否定できない。このような環境下において鉄道が存続し、さらに発展するためには、いっそうの高速化、サービスの向上、省エネルギー、省力化、公害防止などが課題として挙げられ⁴⁾、またその施策が進められている。

鉄道車両に要求される基本的要素は、構造強度（主として新幹線車両の場合の一例として表2参照）、耐久性、経済性および乗り心地である。鉄道車両にアルミニウム合金が多く用いられるようになった理由は、アルミニウム合金（あるいはアルミ車両）が従来の鉄鋼（あるいは鋼製車）に、上記の点で十分に対抗でき、むしろ優れた点を多々有しているからに他ならない。具体的には、アルミニウム合金（あるいはアルミ車両）は次のメリットを有している⁴⁾⁵⁾。

1) 軽量性

軽量化（アルミ製構体は従来の鋼製の1/2も可能）による

*開発企画室、工学博士

**技術研究所

***技術研究所、工学博士

表2 構体の荷重試験内容

試験項目	試験内容	試験条件
1 車端圧縮試験	構体両端の連結器取付位置に、構体を前後から圧縮するように荷重を加え、各部の応力、たわみ、変形などを調査する。	新幹線電車では、100 tonを加える。なお、通常、次項の垂直荷重を加えた状態で実施する。
2 垂直曲げ試験	客室の床となる位置を主体に垂直方向平均分布荷重を加え、各部の応力、たわみ、変形などを調査する。	車両の条件により異なるが、新幹線電車では、車両完成時の自重、乗車人員、走行中の振動加速度による増分を勘案し、約40tonの分布荷重を加える。
3 摆り試験	構体の一端に死重を搭載して固定し、他端を中心一点で支持し、揃りモーメントを加え、各部の応力、たわみ、変形などを調査する。	新幹線電車では、4 t·m のモーメントを加える。
4 三点支持試験	構体を支持している四点のうち一点をはずして三点で支持し、構体が自重で揃れながらたわむようになり、各部の応力、たわみ、変形などを調査する。(揃り試験の一種とみることができる。)	特に負荷をかけず、自重により構体がたわむようとする。
5 横曲げ試験	構体の側面中央部台わく付近に、枕木方向の荷重を加え、各部の応力、たわみ、変形などを調査する。	新幹線電車では4 tonの荷重を加える。
6 気密試験	構体内を気密状態に保持し、内部に圧力空気を送って内圧を上げ、各部の応力、たわみ、変形などを調査する。	新幹線電車特有の試験で、構体内圧力を400 mmAqに上昇させて実施する。
7 ボルスタ・アンカ受引張試験	走り装置と車体の間の牽引力を伝達するボルスタ・アンカ受を前後方向で結び、引張荷重を与える、各部の応力、たわみ、変形などを調査する。	新幹線電車では4 tonの荷重を加える。
8 垂直曲げ固有振動数測定	構体中央部下面に重錘を吊下げ、瞬時に切り放して垂直方向に自由振動させ、その波形を記録して振動数を求める。重錘の代りに可搬式加振器を用いる場合もある。	垂直荷重試験と同状態に構体を支持して実施する。
9 揆り固有振動数測定	揆り試験の負荷はりの重錘を瞬時に切り放して自由振動させ、その波形を記録して振動数を求める。	揆り試験と同状態に構体を支持して実施する。

省エネルギー、加速性の向上、騒音の低減と乗心地の向上、メンテナンスコストの低減（線路の損傷の軽減、衝突時の車両損傷の低減）などのメリットがあり、さらに特殊線区での車体重心の低位置化（振子式車両）、軸重制限（ゴムタイヤ車両など）に効果がある。

2) 耐食性および美観

耐食性が優れているので、無塗装も可能（塗装設備および人員の削減）であり、また強度、機能部材のメンテナンス（定期的再塗装）の低減が図れる。さらに車内の美観向上や車体外板の美観維持に役立つ。

3) 工作性

押出形材の合理的な使用により車両構造およびその工作法の簡略化が可能である（将来的にはアルミ車両の唯一の欠点である高価格の解消にも結びつく）。工作時の機械加工（切断、切削、曲げ、プレス）および表面仕上げ（ブランシング、アルマイト、塗装）が容易である。

4) 再利用

アルミニウムはスクラップ価格が高いので、廃車時に多くのメリットがある。

2.2 アルミ車両の変遷および現状

アルミ車両の歴史は、その使用材料の変遷と切離して考

える事はできない。欧米においてアルミ車両が実用化された初期にはAl-Mg系合金(5000系)およびAl-Mg-Si系合金(6000系)の鍛接構造が採用されたが、その後一部を除き溶接構造が主流となり、Al-Zn-Mg系合金(7000系)の開発と相まって、この押出形材を多用した構造へと変ってきた。

わが国においては昭和37年山陽電鉄2000系車両(川崎重工製作)の当初より溶接構造が採用されている。材料はAl-Mg系合金でスタートしたが、間もなくAl-Zn-Mg系合金が用いられるようになり、その後、押出性にすぐれたA7003合金(Al-Zn-Mg系)の開発、大型押出プレス(軽金属押出開発)の設置とも相まって広巾形材を有効に活用した車体構造も実用化された。

その後、欧州において押出性がすぐれかつ比較的強度、溶接性にもすぐれたAA6005A合金(Al-Mg-Si系)が開発され、この合金の薄肉広巾形材および広巾中空形材を利用した全断面形材構造の新しい車両が開発され斯界の注目をあびるに至った。本構体については後述する。

前述したことなく、わが国では川崎重工業、日本車両製造、東急車両製造、日立製作所、近畿車両、アルナ工機などの各社により、昭和56年末で総計2000両以上のアルミ車両が

製作された。この納入先の内訳は車両数でみて概略、国鉄27%，營団地下鉄21%，大阪地下鉄17%，その他地下鉄17%，私鉄18%である。

2.3 鉄道車両におけるアルミニウムの用途

鉄道車両におけるアルミニウム合金の用途は、構造強度部材（構体、台わく、台車わく、まくらはり）、内装部材（壁面、天井面、ドア、収納部）、設備部材（荷だな受、つり手棒受、取っ手）および機能部材（水タンク、車輪々心）に大別される⁵⁾。

表3に鉄道車両に用いられるアルミニウム合金の種類および主な用途を示す（本来ならJISに定められた合金名のみで記載すべきであるが、JIS以外の合金の適用も考えられるので弊社の材質名称も併記した事をお断りしておく）。この内、現在わが国で主として用いられているのはA5005、A5052、A5083、A6061、A6063、A7N01、A7003などである。しかし後述するごとく、最近歐州ではAA6005A、AA5754相当合金、主として前者の利用が著しい。AA6005A合金は最近わが国でもA6N01としてJIS化された。

表4にわが国の代表的なアルミ合金製車両の主要諸元（車両形式、車長、自重、構体重量および外板仕上）および使用材料を示す。

3. 鉄道車両用アルミニウム合金の諸性能

3.1 熱処理特性

鉄道車両に用いられるアルミニウム合金には熱処理型、非熱処理型の両方があり、鉄道車両の構造強度部材として用いられる主要材料では次の質別で使用されることが多い。すなわち、A5083ではO(板)およびH112(形)、A6061ではT6(板および形)、A6063およびA6N01(AA6005A相当)ではT5(形)、A7N01ではT4、T6(板)、T5(形)、A7003ではT5(形)である⁴⁾⁵⁾。これらの質別およびその熱処理条件は、要求される強度、機械加工性、耐応力腐食割れ性などによって決められる。Al-Zn-Mg系のA7N01およびA7003合金は焼入れ感受性が鈍く、かつ溶体化処理後の室温あるいは高温時効で著しく強度が向上するのが特徴である。この特性は溶接後の強度回復にも生かされ、優れた継手強度を示す結果となる。

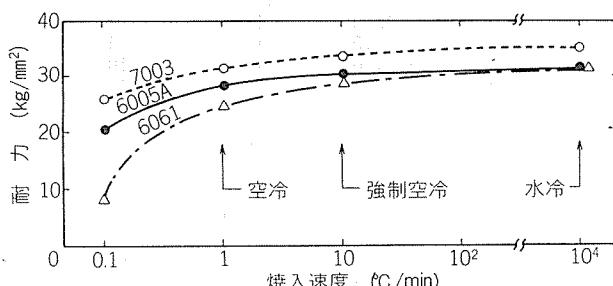
一方、Al-Mg-Si系合金は焼入感受性が強く、かつ室温時効性がとぼしい。従ってA6061合金では強制冷却(例えば水冷)による焼入れが実施される。また溶接による強度低下も著しい。しかしAA6005A合金はSi-richの合金であり図1に示すごとく、比較的焼入感受性が鈍く、押出時プレス焼入れ(例えば強制空冷あるいは空冷)が可能である⁷⁾。

表3 鉄道車両におけるアルミニウム合金の用途

合金系	材質名		形態	使用個所	備考
	JIS記号	住友名称			
Al	A1050	A50	管	客車、気動車等の電線管。	
Al-Mn	A3003	303S	板	内装用化粧板。	
Al-Mg	A5005	150S	板	屋根板。キーストンプレート。内装板。	AA5454系。 溶接性良好。
	A5052	52S	板	屋根板。客車、貨車等の引戸板。 垂木。屋根桁。構体補強材。	
	—	GK28	板	屋根板。垂木。構体補強材。	
	A5083	183S	板	屋根板。外板。キーストンプレート。 構体補強材。 構体部材。台枠部材。	
Al-Mg-Si	A6063	63S	形	雨樋。窓枠。ガラス戸枠。内装押面。	AA6005A相当。 押出性良好。 AA6009, AA6010相当。 成形性良好。
	A6061	61S	板	構体補強材。屋根板。外板。キーストンプレート。	
	A6N01	165S	形	構体部材。台枠部材。	
	—	GV10	板	構体部材。台枠部材。軒桁。屋根桁。(薄肉大型形材) 成形部材。 先頭車等(流線形)の外板。	
	—	ZK141	板	台枠。構体補強材。	
Al-Zn-Mg	A7003	ZK47	形	構体部材。台枠部材。	A5083のみの強度を有し、押出性が特に良好(A6063のみ)。
	—	ZK60	形	構体部材。	
	—	ZK61	形	屋根桁。軒桁。(薄肉大型形材)	
	—	X269	板	屋根板。外板。キーストンプレート。 構体補強材。台枠部材。	
その他	—	X278	板	構体部材。台枠部材。 成形部材。 先頭車等(流線形)の外板。	A5083より強度がすぐれ、A7N01より溶接性、耐食性が良好。 成形性良好。引張強さが30kg/mm ² 以上で伸びが約30%。 A1070とA5052の合せ板 A1070とA5083の合せ板
	—	W6C1	板	タンク車(鏡板、胴板、ドーム板)	
	—	W9C1	板	タンク車(鏡板、胴板、ドーム板)	

表4 わが国の代表的なアルミ車両の主要諸元および使用材料

製造年	車両形式	車長(m)	自重(t)	構体重量(t)	主要アルミニウム合金材料	外板仕上	記事
昭和37	山陽電鉄 2000系	18.0	28.42	3.8	5083, 6061	クリヤーラッカー	
41	国鉄 301系	19.5	30.00	4.63	7N01, 5083	クリヤーラッカー	
41	営団地下鉄5000系	19.5	31.5	5.17	7N01, 5083, 5005	クリヤーラッカー	
43	大阪地下鉄 30系	18.0	27.6	4.08	7N03, 5083, 5005	無塗装	
43	営団地下鉄6000系	19.505	35.0	5.0	7N01, 5083, 5005	無塗装	1次試作車
44	国鉄新幹線 951系	21.9	61.0	7.5	5083, 7N01	塗装	試験車
44	大阪地下鉄 60系	18.2	31.0(M1)	4.43	7N01, 5083, 5005	無塗装	
45	国鉄 591系 連続43.2	82.3	10.1		7N01, 5083, 5005, 5052	塗装	3車体連接・振子式
45	札幌地下鉄2000系	13.2	連接33.0	2.96	5083, 7N01, 5005	塗装	ゴムタイヤ連接
45	京阪電鉄 5000系	18.0	32.0	4.29	7N01, 5083, 5005, 5052	塗装	
48	国鉄 381系	20.8	35.1(M')	4.58(M')	7N01, 7003, 5083, 5052, 5005	塗装	
48	国鉄新幹線 961系	24.5	61.0	7.5	7N01, 5083	塗装	試作車
48	大阪地下鉄 10系	18.0	35.0(M1)	4.58	7N01, 5083, 5005	無塗装	
49	営団地下鉄7000系	19.5	33.9(M1)	4.0(M1)	7N01, 5083, 5005	無塗装	
50	札幌地下鉄6000系	17.0	23.5(T)	3.99(T)	7N01, 7003, 5083, 5005	塗装	ゴムタイヤプロト車
51	神戸市営地下鉄 1000系	18.5	35.0	4.50	7N01, 5083, 5005	塗装	
53	国鉄新幹線 962系	24.5		8.0	7N01, 7003, 5083	塗装	試作車
56	国鉄新幹線 200系	25		7.5	7N01, 5083, 7003	塗装	

図1 AA6005A合金および比較合金の焼入感受性
(焼戻し時効後の強度)

3.2 機械的性質

表5に鉄道車両用アルミニウム合金の引張性質(保証値および標準値)を示す。

表6に主要な構造用合金の疲労強度を示す⁸⁾。疲労強度は試験条件(試験および応力の種類)によって若干異なる結果となる。なお、 10^7 回の値のうち、カッコで示してあるのは $2 \sim 5 \times 10^6$ 回までの試験値より外挿して推定した値である。

3.3 溶接性および継手強度

表7に主要な構造用アルミニウム合金の耐溶接割れ性(溶接性)の比較を示す。本来、溶接性は耐溶接割れ性のみならず、継手強度や割れ以外の溶接欠陥(気孔、融合不良など)の発生程度など総合的に評価されるべきであるが、ここでは溶接割れのみで評価した。

一般的にいってAl-Mg系合金は溶接性が優れ、Al-Mg-Si系およびAl-Zn-Mg系合金は若干劣る。しかしこれらの合金系も、溶接材の選定をあやまらなければ、実用上問題はない。母材の組合せによる溶接材(電極ワイヤ)の選定は軽金属車両委員会のリコメンデーションに従うのが良い⁹⁾。

ただし、実構造物(製品)の溶接では、過大入熱によるミクロフィッシャ、過小入熱による溶込み不足、溶接条件の不備や溶接作業者の未熟などによるクレータ割れなどを生ずることが多く、適正な溶接条件の選定、溶接作業者の熟練が望まれる¹⁰⁾。

表8に車両用アルミニウム合金の溶接継手の強度(標準値)を示す。溶接材はA5356(一部A5183)である。

表9に主要な構造用アルミニウム合金の溶接継手(両面、片面突合せおよび十字型グループ継手)の疲労強度を示す⁸⁾。

3.4 耐食性および耐応力腐食割れ性

アルミニウム合金の耐食性は使用環境でかなり異なるが、概略的には、純アルミニウム、Al-Mn系、Al-Mg系、Al-Mg-Si系が最も優れ、次いでAl-Zn-Mg系であり、Al-Cu系、Al-Zn-Mg-Cu系(但しCu量の多いもの)は劣る。鉄道車両に用いられる主要なアルミニウム合金では耐食性の評価で次の様に分類することができる。

- 1) A5005, A5052, A6063
- 2) A5083, A6061, AA6005A
- 3) A7N01, A7003

軽金属協会によるアルミニウム合金の5年間にわたる大気曝露試験の結果によれば¹¹⁾、アルミニウム合金に対する腐食性のもっとも強いのは海洋上の大气である。陸上では臨海工業地帯の大気がもっとも強く、以下海浜地帯、内陸工業地帯、田園地帯の順に弱くなるが、腐食性の強い大気（海上）を除いては材料間の差はあまり認められない。総括的には、Al-Cu系、Al-Zn-Mg-Cu系を除いたアルミニウム合金は陸上の大气での耐食性は良好である。汚染はされるものの十分長期間の使用に耐えることができる。また一般的に腐食速度は時間とともに減少する。

次に応力腐食割れはAl-Cu系、Al-Zn-Mg系、Al-Zn-Mg-Cu系などの高力系に限られたものであるが（ただしAl-Mg系でも、成分、質別、使用条件により若干可能性がある）、脆性的な破壊現象があるので問題は大きい。

鉄道車両に多く用いられるAl-Zn-Mg系合金の応力腐食割れ性は合金成分（Zn、Mg量）、微量添加元素（Mn、Cr、Zrなど）、質別（熱処理条件）、組織などの影響を強く受け、実用合金ではそれぞれ耐応力腐食割れ性の対策が施されて

いる⁶⁾。しかし長期間の使用に際しても完全であるとは明言できない。とくに一般的な処理条件によるT4材（あるいは溶接熱影響部の再溶体化域）は、長期間の使用中に徐々に時効硬化が進み、応力腐食割れ感受性は増大する。

Al-Zn-Mg系合金の耐応力腐食割れ性（とくにST方向）は過時効処理（T7処理）あるいは応力除去処理等の熱処理および微量Cuの添加（溶接性¹²⁾耐食性を阻害しない範囲での添加）により著しく改善されることがよく知られている。表10は実用のAl-Zn-Mg合金の肉厚（ST）方向の応力腐食割れ試験の結果を示す⁶⁾。この結果より微量のCuを含むZK141合金は微量のCuを含まない一般のA7N01合金よりはるかに耐応力腐食割れ性が優れ、また質別ではSR処理（応力除去）が最も優れ、次いでT6処理で、T4処理が最も劣っていることがわかる。

実用Al-Zn-Mg合金のすみ肉溶接部板端面（溶接ビードの凝固収縮および拘束力により板端面の肉厚方向に残留応力が生じている）の応力腐食割れ試験においても同様の傾向が認められ¹³⁾、微量Cu、質別および板厚の影響が確認

表5 車両用アルミニウム合金の引張性質（保証値および標準値）

材質名		形態	質別	保証値 ¹⁾			標準値		
JIS記号	住友名称			引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)
A1050	A50	管	H112	≥6.5	≥2	—	8.0	3.5	—
A3003	303S	板	H14 H16	14~18 17~21	≥12 ≥15	≥4 ≤3	16.5 18.5	16.0 17.0	7 7
A5005	150S	板	H14 H18 H24 H32	14~18 — 14~18 12~16	≥11 ≥18 ≥11 ≥8.5	≥2 ≥2 ≥2 ≥4	15.0 20.5 17.0 14.0	14.0 19.5 15.0 12.0	7 4 10 11
A5052	52S	板	O H12 H14 H32 H112	18~22 22~27 24~29 22~27 ≥18	≥6.5 ≥16 ≥18 ≥16 ≥6.5	≥18 ≥5 ≥4 ≥5 —	20.5 22.5 25.5 24.0 19.5	9.5 16.5 21.5 19.5 10.0	26 19 9 11 —
—	GK28	板	O H16	—	—	—	23.0 29.0	12.0 27.0	26 10
A5083	183S	板形	O H32 H112	28~36 32~38 ≥28	13~20 24~31 ≥11	≥16 ≥8 ≥12	31.5 36.0 32.5	16.0 26.5 18.5	23 14 18
A6063	63S	形	T1 T5	≥12 ≥16	≥6 ≥8	≥12 ≥8	13.0 21.0	6.5 18.0	24 13
A6061	61S	板形	T6 T4 T6	≥30 ≥18 ≥27	≥25 ≥11 ≥25	≥10 ≥16 ≥8	32.0 — 29.5	28.5 — 27.0	15 — 13
A6N01	165S	形	T5	≥25	≥21	≥8	29.5	27.0	11
—	GV10	板	T4	—	—	—	25.0	13.0	25
A7N01	ZK141	板	T4 T6 T7	≥32 ≥34 —	≥20 ≥28 —	≥11 ≥10 —	40.0 43.0 42.5	25.0 37.0 30.5	18 16 19
ZK47	形	T5	≥33	≥25	≥10	—	38.5	32.5	15
A7003	ZK60	形	T5	≥28	≥24	≥10	34.5	29.5	16
—	ZK61	形	H112	—	—	—	27.5	16.5	17
—	X269	板	T4	—	—	—	35.0	20.0	23
—	X278	板	T4	—	—	—	32.0	16.0	30

注 1) JIS H 4000, H 4080, H 4100.

表6 車両用アルミニウム合金の疲労強度（標準値）

材質名		試験条件	疲労強度 (kg/mm²)										
JIS記号	住友名称		質別	試験方法	応力の種類	圧延あるいは押出方向		直角方向					
						10⁵回	10⁶回	10⁷回	10⁵回	10⁶回	10⁷回		
A5083	183S	O	平面曲げ ¹⁾	軸方向 ³⁾	R = -1	15.0	10.0	10.0	15.0	11.0	10.0		
					R = -1	—	11.5	(10.5)	—	—	—		
		O			R = -0.5	13.0	9.5	(9.0)	—	—	—		
					R = 0	10.0	7.0	(7.0)	—	—	—		
A6061	61S	T6	回転曲げ ²⁾	軸方向 ³⁾	R = -1	20.0	14.0	11.0	—	—	—		
					R = -1	14.0	10.0	(9.0)	—	—	—		
		T4			R = -0.5	13.5	9.0	(8.0)	—	—	—		
					R = 0	—	7.0	(6.0)	—	—	—		
		T6			$\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	—	6.0	(5.5)	—	—	—		
					R = -1	—	11.0	(10.0)	—	—	—		
					R = -0.5	15.0	9.0	(7.5)	—	—	—		
					R = 0	—	6.0	(6.0)	—	—	—		
		T7			$\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	—	7.0	(5.0)	—	—	—		
					R = -1	27.0	20.0	17.0	—	—	—		
					R = -1	20.0	16.5	13.0	19.5	15.5	13.0		
					R = 0	17.0	12.0	10.0	15.0	10.5	9.0		
A7N01	ZK141	T6	軸方向 ⁴⁾	ZK47	$\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	14.5	9.0	8.0	13.0	7.5	5.5		
					R = -1	19.0	14.5	13.5	17.0	14.5	12.5		
					R = 0	15.0	11.0	10.5	13.0	10.5	9.5		
					$\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	10.5	8.0	7.5	10.0	7.5	5.5		
		T7		T5	R = -1	24.0	19.0	16.0	—	—	—		
					R = -1	19.0	14.5	12.0	—	—	—		
					R = 0	14.5	11.0	10.0	—	—	—		
					$\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	12.5	9.5	7.5	—	—	—		
A7003	ZK60	T5	回転曲げ ²⁾	ZK61	R = -1	22.0	17.5	14.5	—	—	—		
					R = -1	—	17.0	14.5	—	16.0	13.0		
—	X269	T4	回転曲げ ²⁾	H112	R = 0	15.0	13.0	11.5	—	11.0	10.5		
					$\sigma_m = 20 \text{ kg/mm}^2$	—	9.0	8.5	14.0	7.5	7.0		
—	ZK61	H112	平面曲げ ¹⁾	—	R = -1	18.5	12.5	10.0	—	—	—		
					R = -1	—	—	—	21.0	16.0	12.0		
—	X269	T4	回転曲げ ²⁾	—	R = -1	—	—	—	16.0	14.5	12.0		
					R = -1	—	16.0	13.5	—	9.0	8.5		
—	X269	T4	軸方向 ⁴⁾	—	R = 0	—	10.5	9.0	—	—	—		

注 1) シェンク式 (3,500 cpm)。

2) 小野式 (1,700 rpm)。

3) ローゼンハウゼン式 (500 cpm)。

4) 電磁共振式 (6,000~7,000 cpm)。

表7 車両用アルミニウム合金の耐溶接割れ性

材質名		耐溶接割れ感受性			
JIS記号	住友名称	溶加材	評価	溶加材	評価
A5052	52S	共金	B	A5356	A~B
	GK28	共金	A	A5356	A
A5083	183S	共金	A~B	A5356	A~B
	—	共金	C	A5356	B
A6061	61S	共金	C	A5356	B
	X336	共金	C	A5356	B
A7N01	ZK141	共金	C	A5356	B
	ZK47	共金	C	A5356	B
	一般のA7N01	共金	C	A5356	B
A7003	ZK60	共金	C	A5356	B
	ZK61	共金	C	A5356	B
—	X269	共金	A~B	A5356	A~B

評価 A: 溶接性良好。

B: 溶接性良好。

C: 溶接可能。但し溶接条件等、特別の配慮が必要。

D: 実用上溶接不能。

3.5 その他の加工性

鉄道車両の工作、施工においては、切断、パンチング加工、曲げ、プレス、歪取り、ブラッシングなども不可避である。

この内、シャー 切断およびパンチング 加工に関しては Al-Zn-Mg 系合金 (A7N01) の場合、切断端面での応力窓食割れとの関連で加工条件に十分な配慮が必要であり軽金属車両委員会で加工条件 (上刃の傾斜角、クリアランスなど) のリコメンデーションがなされている⁹⁾。

表11は代表的なAl-Zn-Mg系合金のシャー切断およびパンチング加工の限界肉厚を示す。耐応力窓食割れ性の優れた材料では、より厚肉材の加工も可能であるが、耐応力窓食割れ性の劣る材料では限界肉厚も薄肉側に規定しなければならない。

次に曲げ加工に関しては、各種車両用アルミニウム合金の標準および最小曲げ半径のリコメンデーションがある⁹⁾。特にAl-Zn-Mg系合金の場合、曲げ加工は冷間を原則とするが、曲げ製品の機能上、標準曲げ半径以下の曲げ半径を

表8 車両用アルミニウム合金溶接継手の強度(標準値)

材質名		質別	溶加材	余盛	引張性質			最小曲げ半径(t:板厚)	シャルピー衝撃値 ¹⁾ (kg-m/cm ²)
JIS記号	住友名称				引張強さ(kg/mm ²)	耐力(kg/mm ²)	伸び(%)		
A5052	52S	O H14	5356	有無	20~22 20~21	9~11 9~11	10~14 11~16	— 2t	—
—	GK28	O	5356	有無	23~25 23~25	10~12 10~11	22~25 20~30	— 2t	—
A5083	183S	O	5356 5183	有無	30~32 28~30	15~16 14~15	8~15 10~15	— 3t	5~7
A6061	61S	T6	5356	有無	20~23 20~23	13~16 11~15	7~10 7~12	— 2t	—
A7N01	ZK141	T4	5356	有無	34~36 32~34	21~23 21~23	8~10 8~10	— 3t	— 5~7
		T6	5356	有無	33~35 32~34	21~23 21~23	8~10 8~10	— 3t	— 5~7
		T7	5356	有無	32~34 32~34	20~22 20~22	8~10 8~10	— 3t	— 5~7
	ZK47	T5	5356	有無	33~35 32~34	21~23 21~23	8~10 8~10	— 3t	— —
A7003	ZK60	T5	5356	有無	31~33 31~33	21~23 20~22	9~11 9~11	— 3t	— —
—	ZK61	H112	5356	有無	27~29 26~28	16~18 16~18	8~11 8~11	— 3t	— —
—	X269	T4	5356	有無	31~33 30~32	19~21 18~20	11~14 11~15	— 3t	— 6~7

注 1) V型ノッチ。

2) 溶接継手の機械的性質は、溶接入熱、熟練度などにより異なる。

3) 非熱処理型合金では、母材軟質材の最小引張強さ(規格)が継手強度の一応の目安になる。

4) 熱処理型合金では、溶接後の熱処理(焼入れ、焼戻し)により、継手強度は異なる。

表9 車両用アルミニウム合金溶接継手の疲労強度(標準値)

材質名		継手形状	試験条件		疲労強度(kg/mm ²)						
JIS記号	住友名称		試験方法	応力の種類	余盛あり			余盛削除			
					10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	
A5083	183S	突合せ継手 (両面溶接)	平面曲げ ¹⁾ 軸方向 ²⁾ $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	R = -1 R = 0 $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	16.0 — 6.0	8.0 — 3.5	6.5 — 3.0	17.0 9.0 8.5	12.0 6.0 5.5	10.0 5.5 5.0	
				R = -1 R = -1 R = 0 $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	18.0 12.5 7.5 7.5	12.0 8.0 5.5 4.0	8.0 — — 2.5	19.0 — — —	13.0 — — —	11.0 — — —	
A7N01	ZK141	突合せ継手 (片面溶接)	平面曲げ ¹⁾ 軸方向 ³⁾	R = -1 R = -1 R = 0 $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	18.0 10.0 9.5 7.0 7.5	12.0 6.6 6.0 4.0 4.0	8.0 4.0 3.5 3.0 2.0	19.0 — — — —	13.0 — — — —	11.0 — — — —	
				R = -1 R = 0 R = -0.5 $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	18.0 10.0 9.5 7.0 7.5	12.0 6.6 6.0 4.0 4.0	8.0 4.0 3.5 3.0 2.0	19.0 — — — —	13.0 — — — —	11.0 — — — —	
		十字形グループ継手	軸方向 ²⁾	R = -1 R = 0 $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	9.0 6.5 6.0	5.5 4.0 2.5	4.5 3.5 2.0	— — —	— — —	— — —	
		突合せ継手 (片面溶接)	軸方向 ³⁾	R = -1 R = -0.5 R = 0 $\sigma_m = 10 \text{ kg/mm}^2$	10.5 9.0 7.5 6.5	7.0 5.5 4.5 3.5	5.0 4.0 3.0 2.0	— — — —	— — — —	— — — —	
A7003	ZK60	突合せ継手 (両面溶接)	平面曲げ ¹⁾ 軸方向 ²⁾	R = -1 R = -1 R = -0.5 R = 0 $\sigma_m = 14 \text{ kg/mm}^2$	15.0 10.0 8.0 8.0 5.5	10.0 5.0 4.0 4.0 2.5	7.0 4.5 3.5 3.0 1.5	18.0 — — — —	12.0 — — — —	10.0 — — — —	
				R = -1	13.5	9.0	6.0	15.0	12.0	10.0	
—	ZK61	突合せ継手 (片面溶接)	平面曲げ ¹⁾	R = -1	—	—	—	—	—	—	
—	X269	突合せ継手 (片面溶接)	軸方向 ³⁾	R = -1 R = 0	9.0 5.5	5.0 3.5	4.5 2.5	17.0 —	13.5 —	11.0 —	

注 1) シェンク式(3,500 cpm)。2) ローゼンハウゼン式(500 cpm)。3) 電磁共振式(6,000~7,000 cpm)。

表10 Al-Zn-Mg 合金の肉厚(ST)方向の耐応力腐食割れ性

材質名	質別	負荷応力 (kg/mm ²)				
		7	10	13	15	20
ZK141	T4	○	○	○	●	●
	T6	○	○	○	●	●
	SR	○	○	○	○	●
ZK47 ¹⁾	T5	○	○	○	○	○
ZK60 ¹⁾	T5	○	○	○	○	○
ZK61 ¹⁾	H112	○	○	○	—	—
一般のA7N01合金 (実用合金)	T4	○	●	●	●	●
	T6	○	●	●	●	●

注 1) 押出形材のため, LT 方向でテスト。

2) 評価: ○ 割れなし

- ごく微小な割れ発生 ● 小さな割れ発生
- やや大きな割れ発生 ● 著しい割れ発生

表11 Al-Zn-Mg 合金のシャー切断およびパンチング加工限界肉厚

材質名		限界肉厚 (mm) ¹⁾			
JIS記号	住友名称	T4	T6	SR ²⁾	T5
A7N01	ZK141	12	12	15	—
	ZK47	—	—	—	12
A7003	ZK60	—	—	—	10
一般のA7N01合金		8	10	—	10

注 1) 板端面 (ST方向) で応力腐食割れが発生しない範囲。

2) SR: 応力除去熱処理。

必要とし、そのために加熱する場合は、同様に軽金属車両委員会のリコメンデーションに従うことが望ましい⁹⁾。

一方、歪取りの方法は点熱急冷による材料の熱収縮と同時に加熱による加工性の向上を利用して外力を与えて歪を除去するのが一般的である。この時の加熱温度範囲も軽金属車両委員会でリコメンデーションがなされている⁹⁾。

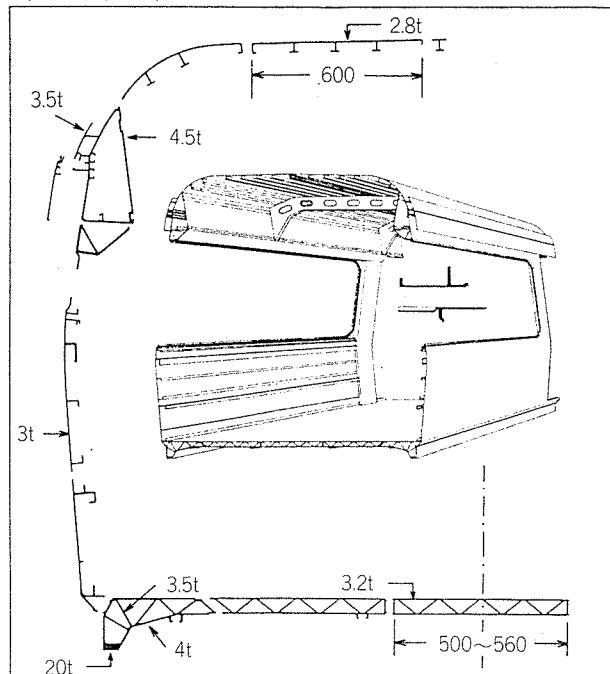
4. 新しい車両構体および材料開発の動向

4.1 新しい車両構体の開発

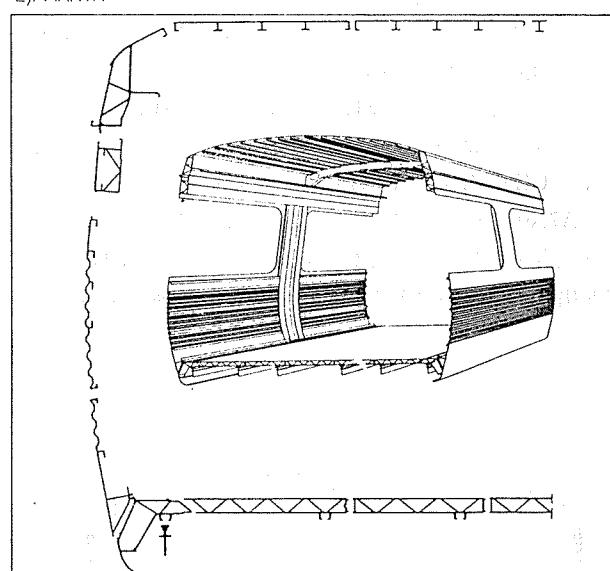
初期のアルミニウム車両の構造は、鋼製車の思想をそのまま受け継いだ骨組一外板構造のものであったが、その後押出形材の有効利用が進み、さらに外板にまで大型押出形材（薄肉広巾）が利用されるようになった¹⁴⁾。

ところで最近、欧州で薄肉広巾の大型形材を全面的に活用した新しい形式のアルミ車両が開発され、世界的な注目を集めている。例えばAlusuisse 社(スイス)とFranco Belge 社(フランス)の共同開発による self-supporting 構造の RATP (パリ地下鉄, MF77), MARTA (アトランタ地下鉄), CPIS (RATP と SNCF の相互乗り入れ線, MI79), APT (英國国鉄新幹線), および MBB 社(西独)の開発による integral 構造の DB-S-Bahn(ドイツ国鉄近郊線)向けの車両などである¹⁴⁾。

1). RATP (MF77)



2). MARTA

図2 RATP および MARTA 向け車両の構体概念図
(Alusuisse)

これらの車両は車体長手方向の形材の組合せで構成した全断面形材利用構体である。この方式では自動溶接の大巾な採用が可能となり、歪取り作業も軽減され、組立て作業の合理化によって、終局的には、従来のアルミ車両の欠点であった高価格の解消（具体的には不明であるが）にも役立つとされている¹⁴⁾。

参考までに図2にRATP および MARTA 向け車両の構体断面(概念図)を示す。構体全断面がホローおよびソリッドの薄肉広巾の形材で構成され、縦縫手の溶接で組立てられている。クロスメンバーの点数は非常に少なくなっている。

わが国においても同様の考え方のもとに、大型アルミ形材の活用は地下鉄や東北、上越新幹線車両などで実現しているが、ごく最近、川崎重工業(株)で欧州と同様の本格的な全断面形材利用の試験構体が開発された⁵⁾¹⁵⁾。この試験構体は図3に示すとく構体寸法が18.3m長×2.78m幅×2.67m高で構体重量は4,300kg(戸袋内柱、裏座を除く)との事であり、全アルミニウム材料中の形材の比率は78.8%，全形材中の中空形材の比率は64.3%である。試験構体の構造強度テストの結果、相当曲げ剛性、相当ねじり剛性、曲げ固有振動数、ねじり固有振動数等全て満足すべきものであったとの事である¹⁵⁾。

その後、本型式の構体は山陽電鉄で初めて採用され、すでに実稼動に入っており、わが国での実用化の第一歩を踏み出した⁴⁾。これらの新型車両はアルミニウム車両に一つの転換期をもたらすもので、今後の進展が大きく期待されている。

4.2 材料開発の動向

わが国においてオール・アルミ車両が開発されてまだ20年であるが、この間におけるアルミ車両の発展とともに材料開発においても著しい進展がみられた。

とくに重要な構造強度部材に使用されるAl-Zn-Mg系合金の耐溶接割れ性、耐応力腐食割れ性の改善、さらに押出性を著しく改善したZK60(A7003), ZK61合金の開発は特筆されてよい。一方、Al-Mg系合金でも溶接割れの少ないGK28合金(AA5454系), A5083合金より強度が優れ、A7N01合金より溶接性が優れているX269合金(逆転型三元合金)などの開発が見られる⁷⁾。さらにKOK(軽金属押出開発)における大型形材の製作、各種車両用アルミ

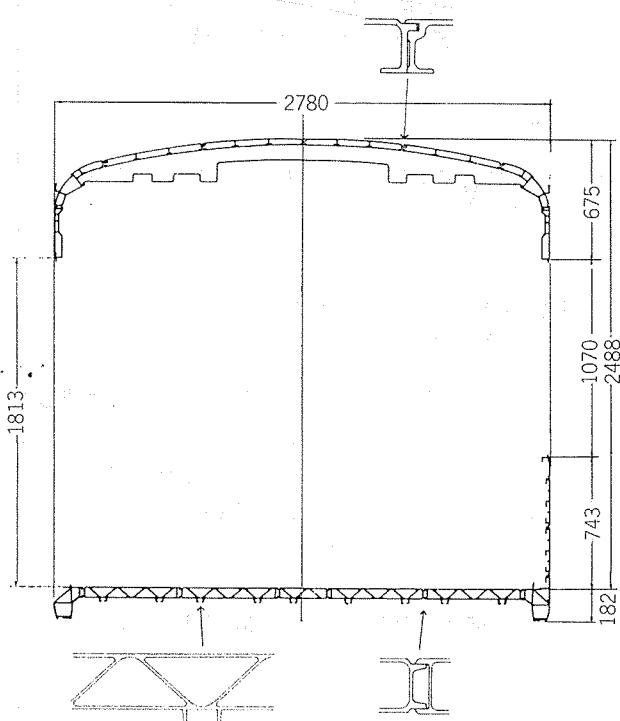


図3 テスト車(試験構体)の構体断面(川崎重工業)

ニウム合金の加工、使用条件の確立などである。

ところで前述の全構体断面形材構造の新型車両にはAA6005A相当合金が用いられている。本合金は前述したごとく、押出性が優れ、かつプレス焼入れが可能であり、鉄道車両用の薄肉広巾形材の製造に適している。欧州ではAA6005A合金やAA6106合金、AA6060合金の開発など鉄道車両用にAl-Mg-Si系合金が見直されつつある。参考までに図4に代表的なAl-Mg-Si系合金の組成範囲、表12~14にAA6005A合金母材および溶接継手の引張性質および疲労強度を示しておく。

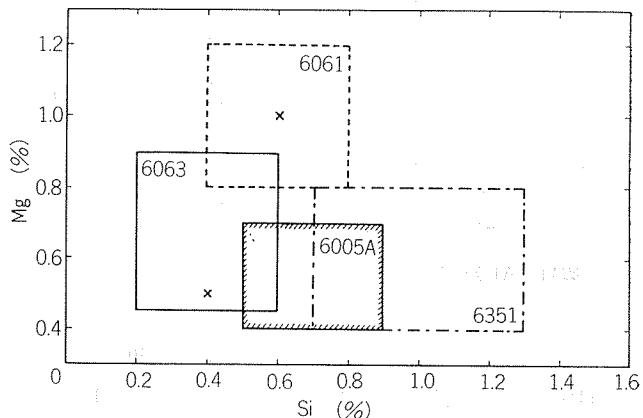


図4 代表的なAl-Mg-Si系合金の組成範囲
(JIS A6N01: Si 0.40~0.9%, Mg 0.40~0.8%)

表12 A6N01およびAA6005A合金の引張性質

	合金名	引張性質			備考
		引張強さ N/mm ² (kg/mm ²)	耐力 N/mm ² (kg/mm ²)	伸び %	
外国規格	6005A	265 (27.04)	235 (23.98)	8	France
	AlMgSi0.7	270 (27.55)	225 (22.96)	8	FRG (VAW)
JIS	6N01(\leq 6t)-T5	(\geq 25)	(\geq 21)	\geq 8	—
	6N01(>6t)-T5	(\geq 23)	(\geq 18)	\geq 8	—
	6N01(\leq 6t)-T6	(\geq 27)	(\geq 24)	\geq 8	—
	6005A-T5	290 (29.59)	270 (27.55)	11	PUK
標準値	6063-T5	230 (23.47)	200 (20.41)	17	PUK
	6061-T6	310 (31.68)	275 (28.06)	12	PUK

表13 A6N01合金溶接継手の引張性質

溶接材	溶接入熱 (J/cm)	引張性質			破断位置
		引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)	
4043	5000	17~18	10~11	13~14	HAZ
	6000	17~18	9~11	12~14	HAZ
	7000	16~18	9~10	11~12	HAZ
5356	5000	17~18	10~11	12~14	HAZ
	6000	17~18	9~11	12~14	HAZ
	7000	16~18	9~10	12~13	HAZ

表14 A6N01 合金およびその溶接継手の疲労強度

試 料	試 験 条 件	疲労強度 ($\text{kg/mm}^2 \cdot 10^7$ 回)	
		押出のままの表面	ペーパー仕上表面
母 材	平面曲げ ($R=-1$)	8	10
	軸 方 向 ($R=-1$)	6	8
溶接継手	平面曲げ ($R=-1$)	—	9
	軸 方 向 ($R=-1$)	—	7

5. おわりに

鉄道車両の省エネルギー、メンテナンスフリー、乗り心地の改善などにアルミ車両はきわめて有効であり、新型車両の開発とも相まって、今後加速度的に増大するものと強く期待されている。このような背景において材料メーカーにおいても、材料の信頼性の確立、材料精度の向上、さらには新材料の開発など、課せられた責務は重い。

本稿においては弊社の材質名も併記したため、ややP.R.くさいものとなったことをおわびしたい。また筆者の理解不足により多々不備な点もあると思われる。識者のご批判を賜れば幸甚である。

最後に、本稿をまとめるに際しては下記の文献を引用させて戴いた。中でも、軽金属車両委員会の資料および川崎重工業(株)設計部長・安井義彦氏および同・石塚寿彦氏の文献から多く引用させて戴いた。記して深謝したい。

文 献

- 1) 佐藤金司: JREA, Vol. 23 (1980), No. 10, 13383.
- 2) 石井幸孝: JREA, Vol. 23 (1980), No. 10, 13387.
- 3) 松田和夫: 日本機械学会第508回講習会 (1980).
- 4) 安井義彦: 「軌道系車両の軽量化・エレクトロニクス化によるエネルギー節減対策」セミナー (1980), ある, No. 179 (1981), 8.
- 5) 石塚寿彦: 第2回「需要家から見たアルミ材料への要望」シンポジウム (1981), 軽金属協会主催.
- 6) 馬場義雄, 高島 章: 住友軽金属技報, Vol. 17 (1976), No. 1, 2, 28.
- 7) 馬場義雄, 吉田英雄: 軽金属, Vol. 31 (1981), No. 3, 195.
- 8) 竹島義雄: 第61回軽金属車両委員会, (1981).
- 9) 軽金属車両委員会: 軽金属車両委員会報告書 No. 1 (1970), No. 2 (1973), No. 3 (1978).
- 10) JIS Z3604.
- 11) 軽金属協会: アルミニウムハンドブック.
- 12) 福井利安, 杉山禎彦, 馬場義雄: 住友軽金属技報, Vol. 17 (1976), No. 1, 2, 38.
- 13) 吉田英雄, 福井利安, 馬場義雄: 住友軽金属技報, Vol. 19 (1978), No. 3, 4, 95.
- 14) たとえば, R. Jaccard: Schweizer Aluminium Rundschau, Vol. 30 (1980), 123, W. David: Aluminium, 55 (1979), 453, M. Bönisch: ZEV-Glaser Annalen, 103 (1979), Nr. 4, N. Neumann: Railway Gazzete (1978), 469, Alusuisse社資料 (1979).
- 15) 川崎重工業カタログ (1980).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-258)

淡水中における銅管の腐食と防食*

山内重徳** 佐藤史郎***

Corrosion and Its Prevention of Copper Tubes in Fresh Water

by Shigenori Yamauchi and Shiro Sato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

淡水中における銅管の腐食と防食*

山内重徳** 佐藤史郎***

Corrosion and Its Prevention of Copper Tubes in Fresh Water

by Shigenori Yamauchi and Shiro Sato

1. 緒 言

銅管は淡水を扱う配管や熱交換器伝熱管として広く用いられている。淡水用銅管の主な用途は次のようなものである。

- (1) 建築用を主体とする配管
- (2) 冷温水を使用する空調機器の伝熱管
- (3) 湯沸器の伝熱管
- (4) 各種熱交換器の伝熱管

(1)は給水、給湯および暖房などの用途における配管である。(2)～(4)は各々の機器において伝熱管としての機能を有するものである。これらの用途においては、銅管の韌性、延展性、ろう付け接合性などとともに、淡水に対する銅管のすぐれた耐食性が好まれている。

淡水用材料とくに給水配管としての銅管の利用は極めて古くから行われ、紀元前2800年頃古代エジプトで建設された神殿にその緒を見る事ができる。その後も各地で給水用銅管が使用された例が知られているが、銅管が本用途に本格的に使用されるようになったのは20世紀（1920年頃）になってからであった。まずこの分野で先鞭をつけ、最も急速な普及をみたのは英國そして米国であり、それに欧州各国が追随した。今日、欧米においては給水給湯配管の分野が銅管の独壇場といえる国も少なくない。わが国でも20世紀初頭から淡水配管に銅管を用いる試みがなされたが、実際に広く普及したのは比較的最近になってからである。そして今日では銅は淡水配管の標準材料とされ、建築用の給水給湯配管や各種熱交換器の伝熱管として広く用いられている。

このような銅管の普及とともに、水による銅管の腐食問題が提起され、銅管の耐食性に関する調査や研究がなされてきた。とくに、欧米における給水給湯配管の普及に伴って提起された問題、すなわち銅イオンの溶出^{1)～3)}、孔食^{4)～6)}ならびに潰食^{3)～7)}の問題が1940～1950年頃からとりあげら

れてきた。わが国においても同様に銅イオンの溶出^{8)、9)}や孔食¹⁰⁾の問題がとりあげられてきた。

このように銅管の腐食の研究は古くから内外で行われてきたが、個々の研究が単発的で相互の関連に乏しいくらいがなくもない。これは腐食に大きく影響を与える水質が、国、地域、季節、天候などに影響されて変動するため、現象や要因を一般化することが難しいことによるものと思われる。そして、このことが銅管の腐食問題を複雑にし、その解決を遅らせてきたものとみられる。

淡水中における銅管の腐食問題については、これまでに多くの論文や解説^{11)～18)}があり、とくに孔食に関しては Campbell¹⁹⁾および Lucey^{20)～22)}により詳しい解説がなされている。しかしながら、最近の研究、なかでもわが国の孔食に関する最近の研究に特筆すべきものがあるうえ、本年3月東京において「建築における銅および銅合金の腐食に関する国際シンポジウム」が開催され最近の研究結果が発表されているので、それらを紹介するとともに銅管の腐食と防食について解説したい。

2. 銅管の腐食事故例

表1は筆者らが最近11年間に経験した配管用銅管、空調機器用銅管および熱交換器用銅管の漏洩事故を分類したものである。配管用銅管の漏洩事故の占める割合が多いこと、事故のうち淡水による腐食、すなわち潰食と孔食によるものが多いことなどが指摘される。また、これらの事故以外に銅イオンの溶出の問題も知られている。

表2はわが国の配管用銅管の年間平均事故件数を米国¹⁶⁾およびスウェーデン²³⁾におけるものと比較したものである。わが国の調査が最近11年間にわたるものであるのに対し、米国およびスウェーデンの調査はかなり以前のものであるが、孔食と潰食が多く、事故全体の大半を占めるという共通点がみられる。欧州の他の国において事故件数に関するデータは公表されていないようであるが、銅イオンの溶出、孔食および潰食の問題が古くより指摘されてきたことから、

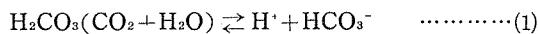
*防食技術 30 (1981), 469 に一部発表。

**技術研究所

***技術研究所 工学博士

っても指摘されており、管内の湛水の中の溶存酸素の減少と pH の上昇を伴いながら、一度溶出した Cu^{2+} が Cu と反応して Cu^+ となり、 Cu_2O として管内面に付着するためとみられている^{1), 2)}。

pH とともに銅イオンの溶出量に影響する水質上の要因として遊離炭酸が知られている³⁾。水中の炭酸成分は次のような平衡関係にあって、遊離炭酸 ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$)、重炭酸イオン (HCO_3^-) および炭酸イオン (CO_3^{2-}) として存在し、その存在比は pH に依存する。



$$K_1 = 4.45 \times 10^{-7} (25^\circ\text{C})$$



$$K_2 = 4.69 \times 10^{-11} (25^\circ\text{C})$$

pH 8 以下において優勢に存在するのは遊離炭酸と重炭酸イオンである。そして、(1) 式から明らかなように、水中の遊離炭酸の増大は銅管内において時間の経過に伴う pH の上昇を抑制し、その結果として銅の溶出を増す方向に働く。図 3⁹⁾ は銅イオンの溶出量と pH および全炭酸成分との関係を示す。溶出量は pH の低下によって増大し、全炭酸の増大によって増加している。ここで、この実験条件の pH における全炭酸の増大は遊離炭酸の増加に対応し、これが銅の溶出を助長しているものとみられる。現実には、地下水などでみられるように遊離炭酸を多く含み、そのため pH が低い水の場合に、水の腐食性、Cuprosolvency が高いことが知られている³⁾。

銅管から溶出した銅イオンが問題視されるケースとして次のような場合が知られている。

(1) 銅イオンに起因するステインがタオルや浴槽に付着し、美観を損ねる場合。

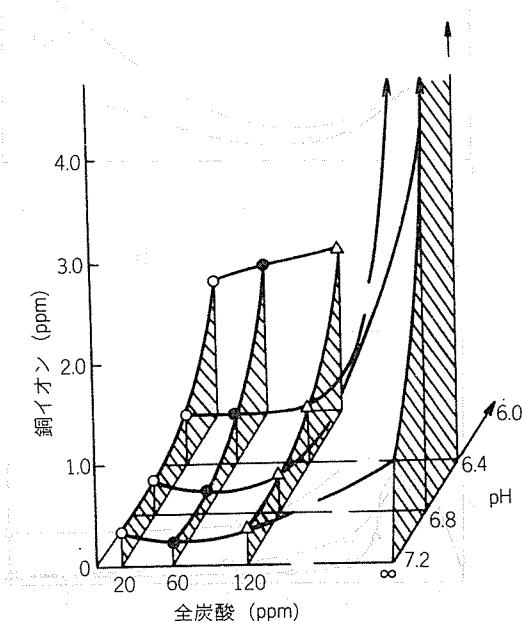


図 3 銅イオン溶出量に及ぼす全炭酸、pH の影響
(開放型環流装置による 23 hr のテスト)⁹⁾

(2) 水中の銅イオン濃度が飲料水の水質基準値を越える場合。

(3) 衛生上または味覚上向らかの害が懸念される場合。

(4) 水中に溶出した銅イオンが、亜鉛めっき鋼やアルミニウムの腐食を促進する場合。

(1) は一般に青い水または green water と称せられているが、これは銅イオンそのものにより水が着色するものではなく、銅イオンに基づく沈殿物がステインとしてタオルや浴槽に付着するものである。この沈殿物は石けん中の高級脂肪酸ナトリウム、すなわちオレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウムやパルミチン酸ナトリウムなどが銅イオンと反応して銅石けんの沈殿を生ずるものである。この現象は 1 ppm 程度の銅イオンの場合にも生ずる。銅石けんに基づくステインの発生はタオルや浴槽をよく水洗することにより一般に防止される。また、既に生じてしまったステインは食酢などの弱酸で拭うことにより除去できる。

(2) の場合わが国では水道法「昭和32年法律第177号」に基づく厚生省令によって水中の銅イオンは 1.0 ppm まで許容されている。

(3) の場合、水中の 1 ppm 程度の銅イオンが人体に全く無害であることは確かめられており^{26), 27)}、衛生的な見地から実害は全くないと言える。この点に関して、筆者らは全くの門外漢であるので責任ある言動をとる立場にはない。しかし、上記のことから厚生省令に定められた銅の許容量 1 ppm という基準はかなりの安全係数をみたものということができる。

(4) の問題は微量の銅イオンが亜鉛めっき鋼^{28), 29)} やアルミニウム^{29), 30)} の腐食を促進するとして古くから指摘されている。腐食を促進するための銅イオンの臨界濃度は必ずしも明確にされていないが、亜鉛めっき鋼の場合 0.1 ppm^{28), 29)} アルミニウムの場合は更に低い濃度であると言われている。

以上の現象は銅管より溶出した 1 ppm 前後の銅イオンに起因するものである。そして銅イオンがこの濃度に達するのは、銅管内に水が停滞したままで長時間放置されたり、あるいは同一の水が循環使用されたときである。

銅イオンの溶出に対する抜本的対策は水の腐食性を減ずることである。すなわち、 NaOH 、 CaO や NaHCO_3 を添加して pH を上昇させることが推奨される。図 4 は名古屋市水道水に HCl を添加して pH を 6.5 に調整した水を用いて、銅管内に温水を封入したときの銅イオンの溶出量に及ぼす NaHCO_3 添加の影響を調べたものである。10~100 ppm の NaHCO_3 の添加が有効であることがわかる。

筆者ら³¹⁾ は図 5 に示すように、合金元素として 0.5% 以上の Mg を添加すれば銅イオンの溶出量が大幅に減少することを見出し、本現象に対する対策として Cu-Mg 系合金を用いることを提示している。

表1 わが国における銅管の漏洩事故の分類

	配管用銅管												空調機器用銅管、熱交換器用銅管										総計				
	'71	'72	'73	'74	'75	'76	'77	'78	'79	'80	'81	計	'71	'72	'73	'74	'75	'76	'77	'78	'79	'80	'81	計			
孔食	C1220 ^{*1}	1	2	—	4	1	3	5	5	13	9	5	48	1	2	2	2	—	—	2	—	2	2	3	16	64	
	C1020 ^{*2}	2	1	1	3	4	3	6	1	—	4	3	28	—	3	—	—	2	—	—	—	—	—	1	6	34	
潰食		1	5	2	2	7	10	12	15	16	18	17	105	—	2	1	—	—	—	1	4	13	6	2	29	134	
応力腐食割れ		1	4	—	2	1	2	1	5	5	5	3	29	1	—	1	—	—	2	—	1	1	2	—	8	37	
疲労・腐食疲労		—	4	1	2	3	3	4	3	5	5	5	12	42	1	—	3	—	4	—	5	5	3	3	2	26	68
外面腐食		—	2	3	2	—	4	3	3	7	10	8	42	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1	—	4	46	
工事ミス		2	3	1	2	8	1	8	6	13	6	9	59	—	—	—	—	—	—	—	1	—	2	1	4	63	
その他		—	—	—	1	1	1	4	—	6	3	11	27	1	1	2	2	4	7	5	4	1	3	11	41	68	
計		7	21	8	18	25	27	43	38	65	60	68	380	4	8	9	4	10	9	13	15	23	19	20	134	514	

^{*1} りん脱酸銅, ^{*2} 無酸素銅

表2 日本、米国およびスウェーデンにおける銅配管の事故の年間平均件数

	日本	米国 ¹⁶⁾	スウェーデン ²²⁾
	1971~1981	1967~1971	1962~1965
孔食	6.9 (20.0)	24 (33.8)	6.4 (48.1)
潰食	9.5 (27.5)	12 (16.9)	4.3 (32.5)
全面腐食(溶出)	—	3 (4.2)	—
応力腐食割れ	2.6 (7.5)	—	—
疲労・腐食疲労	3.8 (11.0)	—	2.6 (19.6)
外面腐食	3.8 (11.0)	2 (2.8)	—
溝状腐食	—	8 (11.3)	—
硫化水素ガスによる腐食	—	6 (8.5)	—
工事ミス	5.4 (15.7)	8 (11.3)	—
その他	2.5 (7.2)	8 (11.3)	—
計	34.5 (100)	71 (100)	13.3 (100)

() 内は百分率

実情は上記3か国と大きく異なるものではないようみられる。

3. 淡水中における銅管の腐食と防食

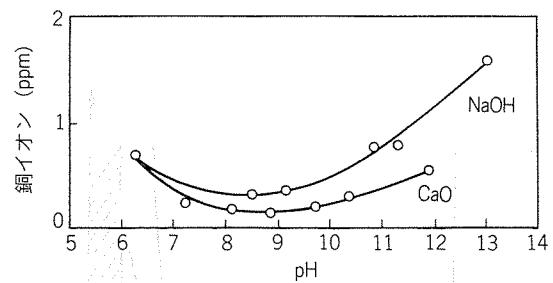
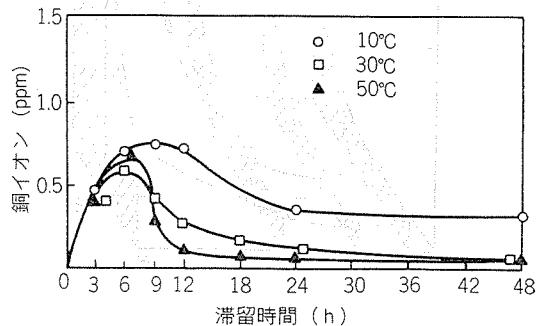
3.1 銅イオンの溶出

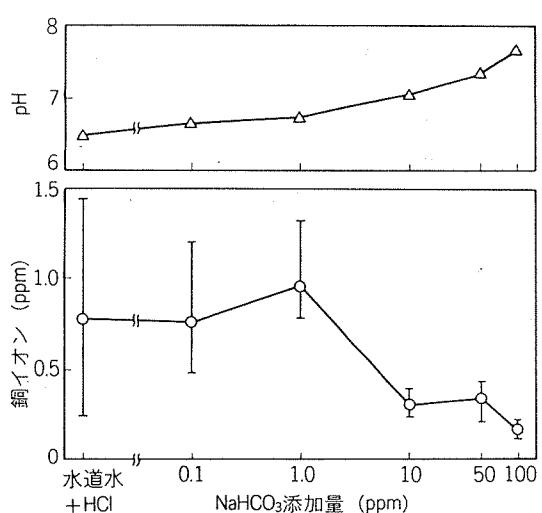
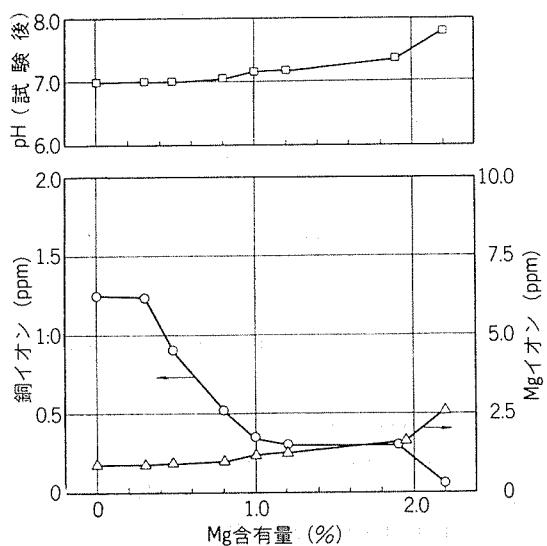
溶存酸素の存在下で腐食した銅は Cu_2O を形成し、さらに Cu^{2+} となって水中に溶出して陰イオンと反応して銅塩をつくる。こうして淡水中における銅の表面は Cu_2O および銅塩の皮膜を形成し安定化する。銅塩の種類は水中の陰イオンの種類と量によって変わるが、一般には塩基性炭酸銅 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) であるといわれる。なお、わが国においては塩基性炭酸銅が形成されることは少なく、オルト珪酸銅 ($\text{Cu}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)^{24), 25)} やその他の非晶質物質が皮膜を形成するといわれる。

これらの銅化合物の溶解度に応じて銅は水中へ溶出する。従って、銅イオンの溶出量は水の pH に大きく依存する。

図1¹⁾ は水中に2種類のアルカリ性物質を添加して銅イオンの溶出におよぼす pH の影響を調べたものである。溶出量は pH 8 前後において最も少なく、それより低 pH および高 pH において溶出量が多くなっている。実際的には銅イオンの溶出が問題となるような高 pH の水はほとんどなく、低 pH において溶出の問題が生ずる。すなわち、pH が低い地下水を扱うような場合に溶出量が多くなる事例が多い³⁾。

図2⁸⁾ は銅管内に水道水を入れ、溶出する銅イオン量を測定したものである。銅イオン量は数時間後にピークに達し、その後減少している。この現象は Tronstadら¹⁾ によ

図1 銅イオンの溶出に及ぼす pH の影響¹⁾図2 銅管内に水を滞留させたときの銅イオン溶出量の時間変化⁸⁾

図4 pHならびに銅イオン溶出量に及ぼすNaHCO₃添加の影響図5 管内に名古屋市水道水を滞留させたときの銅イオン溶出量に及ぼす合金中のMg含有量の影響³¹⁾

3.2 孔食

配管用銅管の孔食は1950年ごろから欧米において経験されてきた^{2), 4)}。そして Campbell^{19), 32)}は孔食をその形態上の特徴により2種類、Type IとType II, に分類している。Type Iの孔食は、硬水を扱う給水用銅管に主に生じており、孔食部の上に炭酸カルシウム(CaCO₃)と塩基性炭酸銅(Cu₂(OH)₂CO₃)からなる緑色の盛上がりを生成し、孔食内部に軟らかい亜酸化銅(Cu₂O)および塩化第一銅(CuCl)を含むことを特徴とする。Type IIの孔食は、主として軟水を扱う給湯用銅管に生じ、孔食部の上に塩基性硫酸銅(Cu₂SO₄(OH)₆)およびCu₂Oを含む暗緑色の盛上がりを生成し、孔食内部に硬いCu₂Oを含むとされている。

Franquéら³³⁾は更にType IIIの孔食をも紹介し、それの孔食を生ずる水の特徴を表3のようにまとめている。Type Iの孔食が生ずる場合、pHは7前後でありかなり多くの塩類を含み、硬度が高いのが特徴である。Type IIの孔食は酸性の軟水で遊離炭酸を多く含む水の中で生じている。Type IIIの孔食はアルカリ性の軟水中で生じている。

欧米においてはType Iの孔食が米国、英国、西独、ベルギー、オランダなど多くの国で見られ、そのためこのTypeの孔食に関する調査や研究が盛んになされてきた。これに対し、Type IIの孔食はスウェーデンや西独で見られるものの他の国においてその事例が稀であったため、等閑に付されるきらいがなくもなかった。そして、両者は全く別種のものとして扱われ、形態や水質の特徴のみでなく原因やとるべき対策も互いに異なるものと考えられてきた。

わが国においては逆に、これまで専らType IIの孔食が見られてきたが¹⁰⁾、ごく最近になって筆者らはType Iの孔食を1件経験している。

3.2.1 欧米の孔食

(1) Type Iの孔食

Campbell⁴⁾が孔食事例の調査結果に基づき、Type Iの孔食と銅管内面の炭素質皮膜(製管時の潤滑油の焼付き)との間の因果関係を指摘して以来、Type Iの孔食は銅管の表面状態との関係を中心的なテーマとして議論されてき

表3 欧州における孔食の種類と水質の特徴³³⁾

項目	Type I	Type II	Type III
pH	6.5～7.5	4～6.5	>6.5
遊離炭酸(ppm)	<10	10～50	<10
全硬度(ppm as CaCO ₃)	>215(80%)*	0～143	<143(90%)*
炭酸塩硬度/全硬度	>0.5(85%)*	>0.25(70%)*	>0.6(90%)*
塩素イオン(ppm)	10～100	<60	10～30
硫酸イオン(ppm)	30～200	{C.W. 30～100** H.W. 10～100***}	<30
硝酸イオン(ppm)	<50	5～80	<15

*記述されたパーセントにおいて有効, **冷水の場合, ***温水の場合

た。Campbell の指摘は多くの研究者や管製造者に受継がれてきた。すなわち、銅管内部の炭素質皮膜が孔食発生の原因になるとする報告^{34), 35)}や、管製造者が炭素質皮膜を除去するようになってから孔食による漏洩事故が激減したとする報告^{35), 36)}、あるいは炭素質皮膜の除去方法に関する報告³⁷⁾がなされている。それらのうち内面清浄度と孔食発生との関係を最も鮮明に示したものは Cornwell ら³⁵⁾であろう。彼らの結果を図 6 に示す。内面に炭素質皮膜が存在する銅管は時間の経過とともに電位が異常に上昇し、電位が 170 mV vs SCE に上昇したところから孔食が観察されるようになり 5 ヶ月後に穿孔したという。これに対して内面に炭素質皮膜が存在しない銅管は電位が 50 mV vs SCE 程度まで上昇するに過ぎず、孔食発生はなかったという。

炭素質皮膜が孔食発生に重要な役割を果たすとする考えは、今日では欧州において広く認識されているようである²⁰⁾。英国の工業規格 (BS 2871) の中に、管は “Clean and free from deleterious films in the bore” あることとの規定も見られている。内面の炭素質皮膜の量を測定する方法としては、英國非鉄金属技術センター (BNFMT C) で実施されている Campbell テストおよびベルギーで提唱された VTR カーボンブラックテストが知られている。前者は銅管を 25% 硝酸水溶液に浸し、浮上してくる不溶性物質（炭素質皮膜）を低倍率顕微鏡を用いて観察するという定性的な方法¹⁹⁾である。後者は 25% 硝酸と 10% 弗酸を含む溶液に銅管を浸した後溶液をフィルター汎過し、このフィルターの汎過残分の量を、予め所定量のカーボンブラックを用い同様に汎過して作成した標準（カーボンブラックの量を変えて作成した 8 段階の見本）と比較するという半定量的な方法¹⁹⁾である。

孔食発生における炭素質皮膜の役割については、この皮膜が効果的な陰極面を提供するとするもの^{4), 28)}、孔食の内

部と外部を遮り孔食の発生および成長に好都合な “membrane” になるとするもの^{39), 40)}、あるいは炭素質皮膜は電位が貴であるため銅の電位を貴にして孔食発生の臨界電位を越えさせるとするもの⁴¹⁾などが公表されている。

孔食の機構に関する詳しい報告を最初に行ったのは May⁵⁾ である。彼は孔食の内部に存在する塩化第一銅 ($CuCl$) に注目し、これが孔食底部への酸素拡散を妨げるために孔食の内部と外部との間に酸素濃淡電池が形成されるとしている。Campbell³⁸⁾は May の考え方を受けて、さらに炭素質皮膜が孔食外部において陰極面になると述べている。

Pourbaix⁴¹⁾ は孔食内部に存在する亜酸化銅 (Cu_2O) と塩化第一銅 ($CuCl$) に注目し、 $CuCl$ の生成とその加水分解による HCl の生成が孔食発生に重要な役割を果たすとしている。そして、孔食発生に至るまでの過程を次のように考えている。

- (1) 銅を水中に浸漬すると、溶解して Cu^+ , Cu^{2+} および $CuCl$ が生成する。 $CuCl$ は加水分解して Cu_2O と HCl を生成するが、浸漬当初はこの HCl は流水により流されるので銅の表面近傍における pH 低下にはつながらない。
- (2) しかし、時間の経過に伴って銅の表面に亜酸化銅が生成し、さらにその上に塩基性炭酸銅が生成すると、加水分解によって生成した HCl が流されず、塩基性炭酸銅の皮膜の下に酸性溶液を含む閉じた孔ができる。
- (3) 孔の中の溶液の pH は徐々に低下し、ついには $CuCl$ が安定に存在できるまでになる。この状態は、 Cu , Cu_2O および $CuCl$ が平衡する状態であり、電位-pH 図において、pH=3.5, E=19 mV vs. SCE の条件に対応すると見積られる。孔の中の電位がこの平衡電位より貴であれば、孔の中の腐食すなわち孔食が進行する。こうして、孔食が発生するための臨界電位が存在することになる。臨界電位の実測値は、Brussels の水道水の中で 100~170 mV vs. SCE と平衡電位より貴であるが、これは孔食の上の盛上がりによる抵抗分極を含むためである。

以上の考えに基づき、孔食を防ぐためには電位を貴にしないことが重要であり、銅管内部に存在する炭素質皮膜は銅の電位を貴にするので除去されねばならないとしている。Pourbaix が測定した臨界電位は英國における測定値³⁵⁾とよく一致している。このような臨界電位はわが国における Type II の孔食の場合にも存在することが最近確かめられている⁴²⁾。

Lucey³⁹⁾ は孔食発生について図 7 に示すような独自の機構を提示している。“Membrane cell theory” と称されるこの機構においては、孔食の内部と外部を隔てる Cu_2O 膜 (membrane) の内側および外側において陽極反応および陰極反応が起こるとされ、孔食部近傍の自由表面における陰極面は必要とされない。そして、銅管内部に存在する炭素質皮膜は Cu_2O 膜と同様に membrane として作用したり、

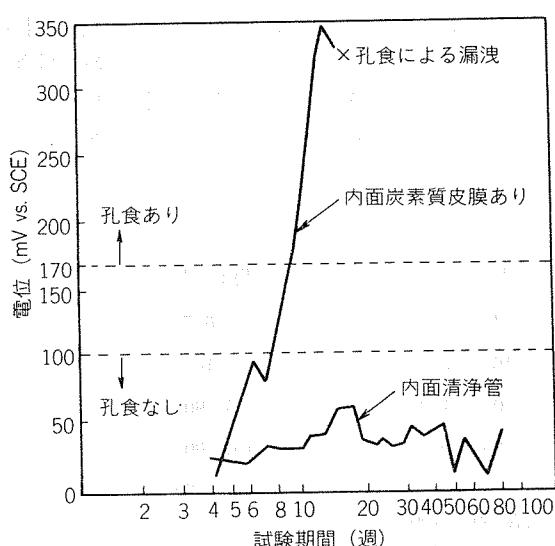


図 6 英国 Bramham 給水所の水による孔食 (Type I) と電位、銅管内面状態の関係³⁵⁾

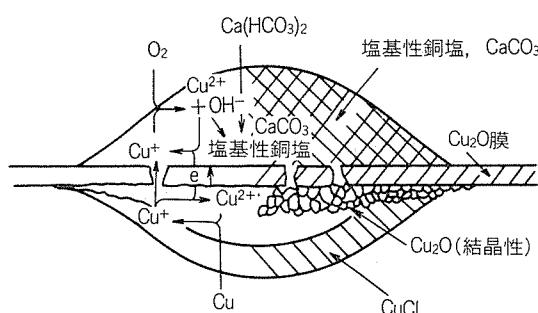


図7 Type I の孔食部における腐食反応図
(Membrane cell theory)³⁹⁾

Cu₂O membraneの生成を機械的に助けるとされている。

Type I の孔食に関する重要な事実の指摘が最近なされた。すなわち、Cohenら⁴³⁾およびFranqué⁴⁴⁾はろう付フラックスがType I の孔食を促進する場合があることを見出した。そして、Cohenらはフラックスの種類によって孔食発生に及ぼす影響に大きい差が存在することを示した。わが国のType II の孔食においても、フラックスが孔食を促進した事例が見られており、実用的な見地からは勿論のこと、孔食発生の機構を検討する上においても上記の指摘は無視できないであろう。

Type I の孔食を発生させる水の特徴について多くの報告がなされている。まず、Lucey⁴⁵⁾は英国における121地点の水質分析値を対象として検討を行い、水質分析値より孔食発生傾向、すなわち“Pitting Propensity Rating”を求める方法を考案した。この方法により評価された孔食発生傾向は英國における銅管の実用経験とよく一致したが、この方法は西独⁴³⁾および米国⁴⁶⁾の孔食事例には適用できないとされている。米国においては孔食は遊離炭酸の多い水中で発生する¹⁶⁾とされ、遊離炭酸をアルカリで中和することにより孔食が防止され得るとの報告^{47), 48)}もなされている。さらに、Lucey⁴⁵⁾が検討した121の水質分析値を電子計算機により再評価し、孔食の発生に最も大きな影響を及ぼすのはpHと遊離炭酸であるとする報告⁴⁹⁾もなされている。Type I の孔食に関する最近の研究の中で注目されるのは、水の腐食性を迅速に評価する試験方法^{50), 51)}や銅管の孔食感受性を迅速に判定するための試験方法⁵²⁾を開発しようとする研究である。実用的な見地から研究の成果が期待されるところである。

(2) Type II の孔食

Type II の孔食に関する最初の重要な指摘はMattssonら²³⁾によってなされた。彼らはスウェーデンで生じた15件の孔食事例について調査を行い、孔食はpHが7以下で、HCO₃⁻/SO₄²⁻が1以下の場合に生じやすいことを見出した。さらに、孔食の発生機構について検討を行い、HCO₃⁻が多い水中では塩基性炭酸銅の保護皮膜が銅の表面に密着してできるのに対し、SO₄²⁻が多い場合には塩基性硫酸銅の

“かさぶた”が銅の表面から離れた位置に生成し、その下の腐食電流が大きくなると結論している。水質上の特徴に関するMattssonら²³⁾の指摘は、西独における経験^{53), 53)}とよく一致している。

上記の指摘に基づき、Type II の孔食に対する対策として水処理すなわちNa₂CO₃等のアルカリを添加すること²³⁾が推奨されている。そして、Mattsson⁵⁴⁾はある地域に発生した孔食をCa(OH)₂の添加により防止した実例を報告している。また、浄水場において硫酸バンドを使用する際、不必要にSO₄²⁻濃度を高めないことも重要とされる²³⁾。

Type II の孔食と銅管内部の炭素質皮膜とは無関係であるとされ^{19), 33)} 炭素質皮膜の除去はこの孔食の対策になり得ないことが確かめられている⁵⁴⁾。

3.2.2 わが国の孔食

筆者ら¹⁰⁾は先にわが国の36件の孔食事例について調査を行い、次のような特徴を見出している。孔食の一例を図8に示す。

配管用銅管の孔食について：

- (1) 孔食はわが国の特定地区にのみ生じている。
- (2) 孔食の発生は給湯銅管に多く給水銅管に少ない。
- (3) 孔食は塩基性硫酸銅(Cu₄SO₄(OH)₆, Brochantite)の堆積物の下部に生じている。
- (4) 非孔食部には管と密着してCu₂O、上層に非晶質付着物がある。
- (5) 水は軟水であり、日本の河川水の一般値に比して、HCO₃⁻に対するSO₄²⁻とCl⁻の比が多い(表4)。

空調機器用および熱交換器用銅管の孔食について：

- (6) 磷(P)を含む腐食生成物に覆われた孔食もみられている。これらの事例において磷酸塩系防錆剤が使用されていたことが確かめられている。

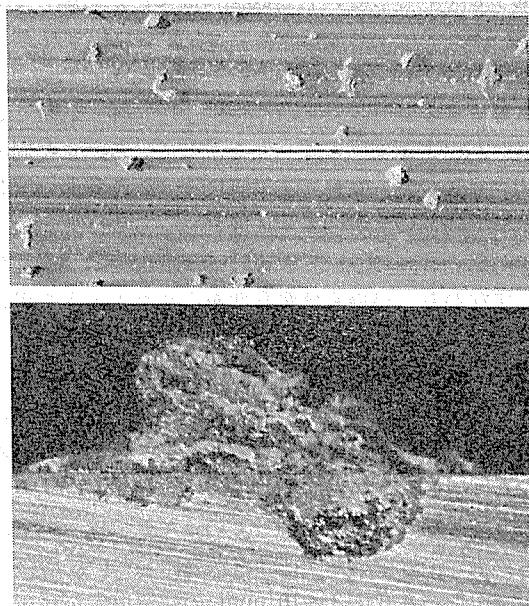


図8 わが国の孔食 (Type II) の例

表4 わが国の孔食事例における水質上の特徴¹⁰⁾

項目	配管用銅管	空調機器用銅管	熱交換器用銅管	参考：日本の河川水の平均
調査件数	28	5	3	
pH	6.4~7.6	7.4~9.1	6.5~8.0	
電気伝導度 ($\mu\Omega/cm$)	55~296	142.5~1,150	102.5~800	111.5
HCO_3^- { (ppm) (me/l)}	8.5~52.5 (30.1) 0.14~0.86 (0.49)	53.7~219.6 0.91~3.6	6.1~52.5 0.10~0.86	39.0 0.64
SO_4^{2-} { (ppm) (me/l)}	9~70.4 (32.6) 0.19~1.5 (0.68)	8.4~41.0 0.17~0.85	33.7~300 0.70~6.24	13.9 0.29
Cl^- { (ppm) (me/l)}	3.6~31.3 (17.3) 0.10~0.89 (0.49)	7.6~25.5 0.21~0.72	4.1~70 0.12~1.97	8.5 0.24
防錆剤	25件：防錆剤なし 5件：珪酸塩	3件：磷酸塩又は磷酸塩+クロム酸塩 1件：亜硝酸塩	2件：磷酸塩又は磷酸塩+クロム酸塩	

以上のような調査結果から、筆者らは、わが国の孔食は Type II に属するものであり、その発生機構の一つの側面として次のような考えも成りたつものと考えた。すなわち、水中の炭酸成分の濃度に対して、それにかわる陰イオンとして SO_4^{2-} , Cl^- , または PO_4^{3-} などがかなりの濃度で存在する場合には、条件によって局部的にこれらの陰イオンを含む反応生成物が生ずる。これらの腐食生成物は加水分解により強酸を生じ、局部的に pH の低下を起こして孔食を発生する。これに対して塩基性炭酸銅は加水分解して強酸を生ずることがない。このことが、 HCO_3^- 濃度（活量）に比して、他の陰イオン濃度（活量）が大きいときに、孔食を生ずる一つの条件を与えるものと考えることができよう。

最近になって、筆者らは日本銅センター銅管腐食研究専門委員会において東京都の孔食事例の詳細な調査を行い、上述のような孔食の特徴に加えて、孔食内部の pH は 3~4 まで低下していること、孔食底部には Cl^- が濃縮しており、 $CuCl$ が検出される場合があることなどを見出した²⁴⁾。これら的事実は孔食内の溶解が $CuCl$ を介して進行し、 $CuCl$ の加水分解により孔食内の液性は低 pH に保たれることを示しており、上記推測の妥当性を示している。また同委員会の調査を通じて、孔食発生銅管にオルト珪酸銅の皮膜が形成されていることが明らかにされている^{24), 25)}。

Type II の孔食について、極めて重要な指摘が最近なされた。すなわち、馬場らは腐食性を高めた人工水を用いて検討を行い、次のことを明らかにした^{42), 55)}。

(a) Type I と同様に、Type II の孔食にも孔食発生の臨界電位が存在し、その値は +150 mV vs. SCE である。銅管の電位がこの値を越えると、実配管で見られるものと同様な孔食が発生する。

(b) 水中に溶存酸素が飽和しているだけでは、銅管の電位が臨界電位を越えず、孔食が発生しない。溶存酸素が飽和し、さらに 3~10 ppm の残留塩素が存在する場合に、電位が臨界電位を越え孔食が発生する（図9）。

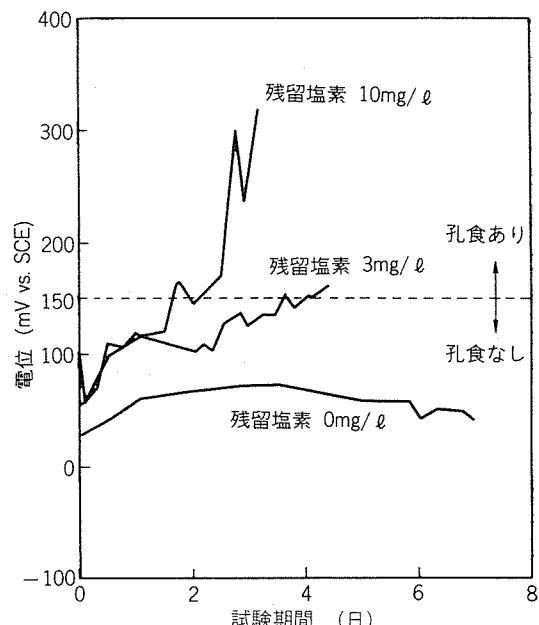


図9 60°Cの温水(人工水、溶存酸素飽和)による孔食(Type II)と電位、残留塩素濃度の関係⁵⁵⁾

更に、藤井ら⁵⁶⁾は東京都の水道水を用いて長期間の実験を行い 2~3 ppm の残留塩素の存在下で孔食が発生することを明らかにし、残留塩素が減少すれば孔食の進行が停止することを示唆した。また鈴木ら⁵⁷⁾は Type II の孔食の発生過程において銅の電位が臨界電位に達する機構について検討し、電位の貴化は Cu_2O 皮膜の形成とそれに続いて生ずる皮膜内への ClO_2^- の蓄積によるものであること、そして水中の残留塩素はこの両方の過程に寄与することを指摘した。

以上に述べた Type II の孔食に関する調査および研究の結果から、孔食の対策として、先に述べたアルカリ処理とともに、残留塩素に関するものが指摘される。ビル竣工時

や通常運転時に殺菌や消毒の目的で塩素ガスや次亜塩素酸ナトリウムが注入されることがあるが、その濃度は必要に高くしないことが肝要である。

わが国においてはこれまで専ら Type II の孔食が見られてきた。しかし、筆者らはごく最近 Type I と思われる孔食を 1 件経験したので紹介しておく。

図10はある地区的給水用銅管に生じた孔食である。孔食上部の緑青色盛上りには塩基性炭酸銅 ($Cu_2(OH)_2CO_3$) が主として含まれ、孔食内部の緑白色生成物には塩基性塩化銅 ($Cu_2(OH)_2Cl$) や亜酸化銅 (Cu_2O) が含まれている。断面の形態は Type II の特徴とされる“間口が狭く深い”というもののより、むしろ、Type I の特徴とされる“間口が広く浅い”というものである。水質は表5に示すように、Type II のものとは明らかに異なる。すなわち全硬度がかなり高く、M アルカリ度、遊離炭酸を多く含む。 SO_4^{2-} 、 Cl^- はそれほど多くない。以上のような特徴からこの孔食は Type I に属するものと考えられる。

従来から孔食が Type I と II に分類され、両者は全く異なる現象として扱われてきた。しかしながら、わが国の孔

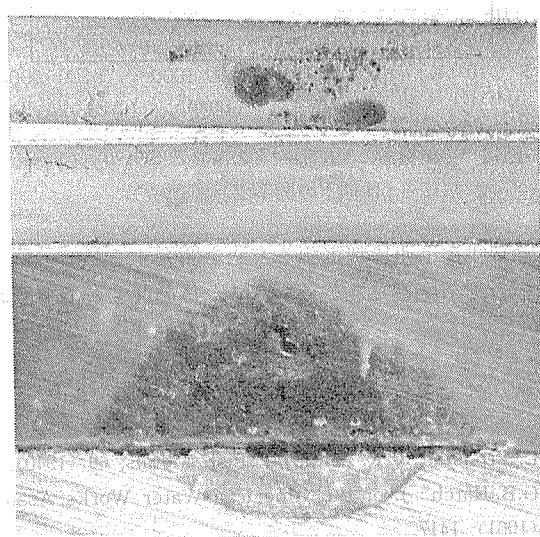


図10 わが国で経験された Type I の孔食

表5 わが国で Type I の孔食を生ぜしめた水質

pH	7.1
電気伝導度 ($\mu S/cm, 25^\circ C$)	420
全硬度 (ppm, $CaCO_3$)	160
Ca 硬度 (ppm, $CaCO_3$)	110
M アルカリ度 (ppm, $CaCO_3$)	150
遊離炭酸 (ppm, H_2CO_3)	25.5
Cl^- (ppm)	22
SO_4^{2-} (ppm)	20
SiO_2 (ppm)	31
蒸発残留物 (ppm)	260

食 (Type II) に関する最近の調査や研究の結果から、Type II の孔食と欧米の孔食 Type I との間に多くの共通点が存在することが明らかになってきた。すなわち、水質や孔食上部の盛上りの組成は両者で異なるものの、断面形状において孔食の内部と上部の盛上がりとが明瞭な境界 (“membrane”) により区別されている点、いずれの Type の孔食にもほぼ似通った値の臨界電位が存在する点、および両者ともに腐食の進行過程において Cl^- あるいは $CuCl$ が重要な役割を演じている点などに共通点が見られる。これらのことから両者は必ずしも別種の現象というものではなく、腐食発生や進行の基本的な機構は類似しており、両者に共通の機構も存在するという考えが浮かび上ってくる。このように考えてみると、Type I において重要な役割を演じ、Type II においてそうではないとされる炭素質皮膜については、その主な役割は Lucey^{22), 39)} のいうように、 Cu_2O の “membrane”的生成を機械的に助けるものであり、それは必ずしも “炭素質” である必要はなく他の物質で代替され得るとの推測も成り立つ。そして、わが国の Type II の孔食においては、炭素質皮膜に替り珪酸塩皮膜が “membrane” を補強しているものであるように考えられてくる。これらの皮膜の作用について更なる検討が必要であると考える次第である。

3.3 潰食

銅管の表面上の保護皮膜が何らかの機械的な作用を受けて継続的に除去されると、その部分の腐食反応が急速に進行する。これが潰食であり、Erosion corrosion または Impingement attack とも称される。潰食は損傷面に腐食生成物が見られないことを特徴とし、馬蹄形の腐食形態を示し、水の下流側に向って深く侵食されることが多い。一例を図11に示す。

淡水と接している銅管の内面には亜酸化銅（下層）と塩基性炭酸銅その他の銅塩（上層）を主成分とする 2 層による保護皮膜が自然に形成され、これが銅管を保護する。一方、銅管内の皮膜は流れによる剥離作用を受けている。この剥離作用の大きさは流体剪断応力 (τ_w) によるもので

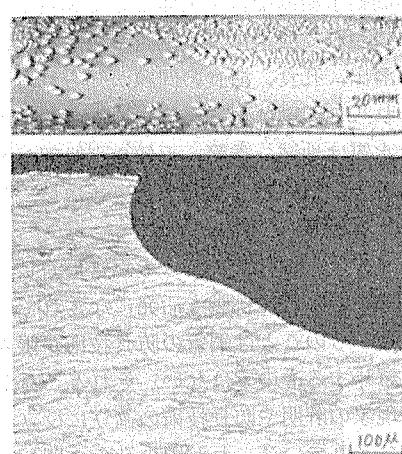


図11 銅管の潰食例

ある。発達した乱流において τ_w は Brasius の式から導かれる。

$$\tau_w = 0.03956 \rho U_m^2 Re^{-1/4}$$

ここで ρ : 密度
 U_m : 平均流速

Re : レイノルズ数 ($3 \times 10^3 \sim 10^5$)

保護皮膜が除去される速度がその形成速度を上回ったときに潰食が発生する。潰食現象には機械的な要因と化学的な要因が密接に関係する。前者としては皮膜を剥離する作用に関係あるものとして流速、管径、管の曲り、流路の断面形状変化がある。後者としては皮膜の形成速度と皮膜の安定さに関係のあるものとして pH、炭酸成分、陰イオン、塩成分の飽和度など水質が重要である。温度は両方の要因に影響する。すなわち、皮膜の形成速度や安定性に影響を及ぼすとともに、流体剪断応力に影響し、さらに温度が上昇すると水中に気泡を含有して皮膜剥離作用を増大するという影響を有することもある。

潰食現象は管内流速に大きく影響されるものであるため、銅管の潰食発生の臨界流速を求めようとする試みがなされている^{15, 58~62)}。腐食試験により求められた臨界流速の主なものを表6に示す。温度の上昇ならびに pH の低下が潰食の発生を著しく助長している。このように銅管の潰食発生のための臨界流速は水質や温度との関連なしに与えることはできない。

図12⁶³⁾は冷凍空調機器の凝縮器の銅管において発生した潰食を主体とする損傷例と水質の関係を示したものである。冷却塔の冷却水が大気汚染成分である SO₂などを吸収して酸性化するようになったもので、この調査例では pH 3 以下において潰食が発生している。

4. む す び

欧米において銅管が淡水用材料として本格的に用いられるようになってから半世紀が過ぎた。わが国はこの点に関して後発国であると言わざるを得ないが、わが国においてもこの10年間給水給湯配管を主体として銅管が著しく普及した。それについて淡水による銅管の腐食問題、すなわち銅イオンの溶出、孔食、潰食の問題が知られるようになってきた。これらの問題は銅管が接する水の質に大きく影響され、また水質は地域、季節、天候や水処理などに影響される。このことが銅管の腐食問題を複雑にし、その解決を遅らせてきたものとみられる。

そして一方では、本分野における銅管に対しステンレス鋼やプラスチックなどの挑戦も活発になされている。しかしながら、これらのこととは銅管の防食技術が限界に達していることを意味するものではない。それどころか、最近になって腐食現象の解明や防食技術の確立に役立つ重要な指摘や報告もなされている。わが国の孔食に関してなされた全く新しい指摘、欧米の孔食に関して水の腐食性や材料の

表6 銅管の潰食を発生させる臨界流速

研究者	水	pH	温度(℃)	臨界流速(m/s)
Obrecht ⁵⁸⁾	軟化水	6.8~7.5	10~43	>3.9*
			60~93	2.4*
佐藤ら ¹⁵⁾	上水	~7	常温	7.0
	工業用水	~7	常温	>8.0
	上水(軟水)	8.0	30	12.0
Knutssonら ⁵⁹⁾		8.0	65	6.0
		6.5	65	1.5
		7.1~8.7	20	>3.0
佐藤ら ⁶⁰⁾	再生水(中水)	6.0~6.6	28	>3.9
	上水	6.8~7.2	60	2.0
Yamamotoら ⁶¹⁾				

*臨界流速は明記されていないが、腐食が著しく加速される流速を図から読み取った。

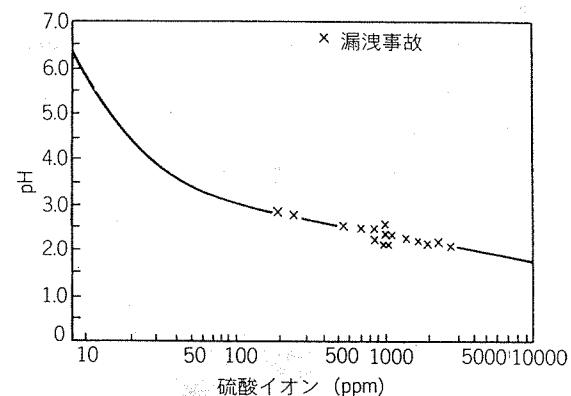


図12 空調機器の凝縮器銅管の潰食と SO₂ガスの吸収による pH 低下の関係⁶³⁾

孔食感受性を迅速に判定する方法を開発するための研究などにその例を見ることができる。今後の展開が期待されるところである。

文 献

- 1) L. Tronstad & R. Veimo: J. Inst. Metals, 66 (1940), 17.
- 2) G.B. Hatch: J. of the American Water Works Assn., 53 (1961), 1417.
- 3) P.T. Gilbert: Proc. Soc. Water Treatment & Examination, 15 (1966), 165.
- 4) H.S. Campbell: J. Inst. Metals, 77 (1950), 345.
- 5) R. May: J. Inst. Metals, 32 (1953), 65.
- 6) H.S. Campbell: J. Applied Chemistry, 4 (1954), 633.
- 7) M.F. Obrecht & L.L. Quill: Heating, Piping & Air Conditioning, Jan. (1960), 165; ibid., March (1960), 109; ibid., April (1960), 131; ibid., May (1960), 105; ibid., July (1960), 115; ibid., Sept. (1960), 125; ibid., April (1961).
- 8) 田中礼次: 住友軽金属技報, 3 (1962), 73.
- 9) 田中礼次, 西尾正浩: 住友軽金属技報, 13 (1972), 141.
- 10) 佐藤史郎, 勾坂喜代治, 山内重徳: 住友軽金属技報, 18 (1977), 117.
- 11) C.L. Bulow: New England Water Works Assn. J., LIX, (1945), 163.

- 12) G. B. Hatch : Air Conditioning, Heating & Ventilating, 63 (1966), 97.
- 13) H. S. Campbell : BNF Miscellaneous Publication, No. 544 (1968).
- 14) P. T. Gilbert : Paper presented at the Ninth Annual Conference of the Australasian Corrosion Association, Auckland, Nov. (1968).
- 15) 佐藤史郎, 匂坂喜代治: 住友軽金属技報, 12 (1971), 231 ; 同誌, 13 (1972), 45.
- 16) W. S. Lyman & A. Cohen : Materials Protection and Performance, 11 (1972), 48.
- 17) 佐藤史郎: 伸銅技術研究会誌, 19 (1980), 21.
- 18) 佐藤史郎, 山内重徳: 防錆管理, 24, No. 12 (1980), 23.
- 19) H. S. Campbell : BNF Miscellaneous Publication, No. 574 (1972).
- 20) V. F. Lucey : BNF Research Report, No. A. 1866 (1974).
- 21) V. F. Lucey : Werkstoffe und Korrosion, 26 (1975), 185.
- 22) V. F. Lucey : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 1.
- 23) E. Mattsson & A. M. Fredriksson : Brit. Corros. J., 3 (1968), 246.
- 24) 佐藤史郎, 源 堅樹, 関 邦彰, 山本博司, 滝沢与司夫, 岡田三郎, 山内重徳, 久松敬弘, 鈴木一郎, 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄, 繩田喜一: 防食技術, 31 (1982), 3 ; Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 17.
- 25) T. Kodama & T. Fujii : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 34.
- 26) 日本銅センター編 : “銅の衛生学的研究”, 日本銅センター, 東京, (1969).
- 27) 日本銅センター編 : “純銅の衛生学的研究”, 日本銅センター, 東京, (1970).
- 28) L. Kenworthy : J. Inst. Metals, 69 (1943), 67.
- 29) W. Stichel : Werkstoffe und Korrosion, 26 (1975), 258.
- 30) F. C. Porter & S. E. Hadden : J. Applied Chemistry, 3 (1953), 385.
- 31) S. Yamauchi, K. Nagata & S. Sato : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 185.
- 32) H. S. Campbell : Water Treatment and Examination, 20 (1971), 11.
- 33) O. Franqué, D. Gerth & B. Winkler : Werkstoffe und Korrosion, 26 (1975), 255.
- 34) P. Devroey & C. Depommier : Final Report to International Copper Research Association, Inc, Oct. (1970).
- 35) F. J. Cornwell, G. Wildsmith & P. T. Gilbert : "Galvanic and Pitting Corrosion". ASTM STP-576, ASTM, (1976), 155.
- 36) H. S. Campbell : Proc. Second International Congress on Metallic Corrosion, NACE, (1966), 237.
- 37) A. Baukloh & Ch. Triquet : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 74.
- 38) H. S. Campbell : Proc. Soc. Water Treatment & Examination, 3 (1954), 100.
- 39) V. F. Lucey : Brit. Corros. J., 2 (1967), 175.
- 40) V. F. Lucey : Brit. Corros. J., 7 (1972), 36.
- 41) M. Pourbaix : Corrosion, 25 (1969), 267.
- 42) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子 : 防食技術, 30 (1981), 113.
- 43) A. Cohen & L.P. Costas : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 47.
- 44) O. Franqué: ibid., 135.
- 45) V. F. Lucey : BNF Research Report, No. A. 1838, (1972).
- 46) S. Sussman : Paper 94 presented at the Intl. Corrosion Forum Devoted Exclusively to the Protection and Performance of Metals, Houston, Texas, March 6-10, (1978).
- 47) C. A. Rambow & R.S. Holmgren Jr. : J. of the American Water Works Assn., 58 (1966), 347.
- 48) W. S. Lyman & A. Cohen : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 75.
- 49) F. W. Fink & W.K. Boyd : Report to the Copper Development Association, Dec. 5 (1975).
- 50) D. Shaw & V. F. Lucey : BNF Research Report, No. A. 1956, (1979).
- 51) V.F. Lucey : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 86.
- 52) J.G.N. Thomas, T.D. Davies & R. Townsend : Final Report to International Copper Research Association, Inc., Jan. (1979).
- 53) O. Franqué : Werkstoffe und Korrosion, 5 (1968), 377.
- 54) E. Mattsson : Proceedings of the 5th Scandinavian Corrosion Congress, Copenhagen, 39-2 (1968).
- 55) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘 : 防食技術, 30 (1981), 161.
- 56) T. Fujii, T. Kodama & H. Baba : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 104.
- 57) I. Suzuki, Y. Ishikawa & Y. Hisamatsu: ibid., 114.
- 58) M. F. Obrecht : Corrosion, 18 (1962), 189t.
- 59) L. Knutsson, E. Mattsson & B. E. Ramberg : Brit. Corros. J., 7 (1972), 208.
- 60) 佐藤史郎, 永田公二, 下野三樹雄 : 伸銅技術研究会誌, 19 (1980), 51.
- 61) H. Yamamoto & H. Kunieda : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982), 146.
- 62) T. Kambayashi & K. Minamoto : ibid., 163.
- 63) 社団法人日本冷凍空調工業会: 冷凍と空調, No. 105, (1969), 18.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-259)

最近のアルミニウムの溶解技術について*

犬 丸 晋**

Recent Developments in Remelting Aluminum

by Susumu Inumaru

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の溶解技術について*

犬 丸 晋**

Recent Developments in Remelting Aluminum

by Susumu Inumaru

1. はじめに

アルミニウムは軽くて強く鋸び難く美しい性質があるため車輌、建築、電気機器、化学、航空および家庭用品など広い範囲で使用されている。これらのアルミニウム製品の第1工程は地金や屑などの原材料を溶解炉で溶解し、目的の化学成分ならびに、ガスや介在物のない良質な溶湯を得ることである。この第1工程に係る技術が「溶解技術」であることはいうまでもない。すなわち、原材料の前処理としての、かさばった屑の圧縮、塗料の付着した屑の予備焼成などの技術や溶解炉への装入方法、熱効率の改善のための溶解炉の構造、熱源の選択ならびに燃焼管理技術、合金化技術、公害環境技術ならびに良質の溶湯を得る溶湯処理技術も含まれる非常に範囲の広いものである。また、アルミニウムの溶解も、その目的により、小は実験室の数グラムのものから、大は数十トン単位の大量生産の規模のものもある。アルミニウムの溶解は高温、高熱の熱環境での現象であり、正確な計測の難しいこともあり科学的な解析が遅れ経験に頼ることも多い分野である。しかしながら、昭和48年のオイルショック以降、省エネルギーを中心として、この分野の研究開発も進み、技術的な進歩も著しいものがある。たとえば、溶解炉内のバーナ火炎から被加熱物であるアルミニウムへの熱伝達の改善、温度、炉圧制御方法、超高速バーナならびに炭化珪素等耐火材料の開発があげられる。

アルミニウム溶解技術についての実務者向きの解説はほとんどなされていない。そこで、アルミニウム溶解の現状と最近の進歩について、以下解説することにする。

2. アルミニウムの溶解

アルミニウムは非常に活性な金属であり、よく知られているように酸素と容易に反応して酸化アルミニウム（アルミナ・ Al_2O_3 ）となる。たとえば、酸化しやすさの目安として酸化物の生成自由エネルギーを表1にあげたが¹⁾、アルミニウムはマグネシウムに次ぎ、むしろ真空溶解でなけれ

ば鋳塊の出来ないチタニウムより酸化しやすい金属である。しかしながら、アルミニウムにとって幸いなことは生成したアルミナは非常に緻密で強固な保護皮膜で内部のアルミニウムの酸化を防いでくれるので、マグネシウムのように燃えてしまうことはない。すなわち、アルミニウムは大気溶解出来ることが、今日の鉄鋼に継ぐ生産の隆盛をみたといって過言でない。

表1 金属酸化物の生成自由エネルギー

金属の酸化物	14°Cにおける酸化物の生成自由エネルギー (cal)	
	酸化物 1モル当り	酸素 1原子グラム当り
BeO	-136,100	-136,100
MgO	-136,080	-136,080
Al_2O_3	-377,300	-125,800
ZrO_2	-247,750	-123,880
TiO_2	-212,300	-106,150
SiO_2	-196,900	-98,450
B_2O_3	-286,400	-95,470
Na_2O	-89,900	-89,900
ZnO	-76,100	-76,100
ZnO_2	-124,250	-62,130
Fe_2O_3	-177,400	-59,130
(H_2O)	-56,690	-56,690
NiO	-50,620	-50,620
Bi_2O_3	-118,500	-39,500
Cu_2O	-35,000	-35,000
CuO	-31,000	-31,000
PbO_2	-52,300	-26,150

次にアルミニウムは比較的溶解し難い金属である。表2に量産金属の代表である鉄、銅およびアルミニウムについて、溶解に関する基礎データをあげた²⁾。アルミニウムは融点が 660°C と一番低いにもかかわらず、溶融潜熱および比熱が大きいので、銅より多量の溶解熱が必要である。また、アルミニウムは、光を反射する性質があり、溶解時に火源からの輻射エネルギーを吸収する黒度は鉄、銅の四分の一程度である。この点からも、アルミニウムは溶解し難い金属であることがわかる。

以上のような溶解についての基本的な性質を踏まえて、アルミニウムの溶解に取り組む必要がある。

*軽金属、30 (1980), 168 に掲載。

**技術研究所

表2 鉄・銅およびアルミニウムの熱的諸性質

金属名	密度 g/cm ³	比熱 Kcal/kg°C	熱伝導率 Kcal/m·hr·°C	融点 °C	溶融潜熱 Kcal/kg	融点まで加熱 に要する熱量 Kcal/kg	融点+100°C まで加熱に要 する熱量 Kcal/kg	黒度 (ε)
鉄	固相 7.36	0.165	25	1536	65	305	339	0.8
	液相 6.90	0.207						
銅	固相 8.62	0.115	266	1083	51	162	175	0.8
	液相 8.36	0.130						
アルミニウム	固相 2.55	0.272	208	660	94	258	283	0.2
	液相 2.38	0.250						

表3 工業用アルミニウム溶解炉

使用目的		必要な条件	現在使われている炉	技術的な主な問題点
鋳物	集中溶解炉	省エネルギー・低メタルロスで溶解速度の速いこと。	・角型定置式反射炉 ・タワーメルター	・タワーメルター：原材料の形状に制限がある
	手元炉 (保温炉・鋳込炉)	保温エネルギー少なく、ガス吸引の少ないこと。	・ガス、重油ルツボ炉 ・電熱式ルツボ炉 ・直熱式燃焼炉	
2次精錬	Dirty Scrap Pre-heater 付溶解炉	塗料、油等付着した汚物を燃焼し除外する。メタルは酸化しないこと。	・回転炉 (ロータリキルン式)	排ガスの処理
	鉄、アルミ分離炉	自動車のエンジン屑のようにアルミと鉄を分離、鉄の汚染の少ないこと。	・2炉床溶解炉	
	屑溶解炉	省エネルギーで、メタルロス少なく、種々雑多な屑が装入出来、安全性の高いこと。	・前炉付溶解炉 (Open well式) ・ドラム式溶解炉	溶解能力低く、熱源単位低くい。
	滓からのアルミ分離炉	アルミニウム滓から金属アルミニウムを分離するため、高温でしかも攪拌効果のあること。	・回転炉	排ガスの処理、炉の保守費
熱間加工用鋳塊 (スラブ、ビレット)	精錬炉からのホットアルミ受入	省エネルギーで、溶湯を受け入れ易いこと。	・傾動式保持炉 (ドラム式、ガウチ式)	
	新地金、工程屑の再溶解炉	表6に示したような種々の条件に適合することが望ましい。	・サイドチャージ式角型炉 ・トップチャージ式円型炉	表6参照
	保温炉(鋳込炉)	省エネルギー、ガス吸收少なく、温度調節容易なこと。	・定置式角型炉 ・傾動式 (ガウチ式、ドラム式)	

3. アルミニウムの溶解炉

3.1 アルミニウム溶解炉の種類

アルミニウムの溶解、保持に使われている主な炉の種類と特徴を表3にあげた。その使用目的により溶解能力、炉の容量、炉の種類を選定する必要がある。これらの溶解炉のうち、生産によく使われている代表的な電気誘導溶解炉と燃料燃焼式溶解炉の技術の現状、問題点ならびに最近の進歩について述べる。

3.2 溶解アルミニウムの原材料

アルミニウムの溶解原料を、主としてその形態から分類すると表4のようになる。展伸材のメーカーでは新地金、工程屑、材質の判っている特定ユーザからの屑および中間合金を原料として使用する。缶屑等の市中屑は化学成分不明であるので、あらかじめ溶解して塊にし分析してから使用している。再生塊メーカーでは、原材料は種々雑多で形

状も、サッシュ屑、切粉、板屑、切削油の付着した粉状屑、自動車のエンジン屑のように鋼材が組み込まれた屑等である。したがって、これらの溶解する原材料によって、そのハンドリング方法をはじめとして溶解方法も変える必要がある。たとえば、嵩ばった屑はプレスで圧縮し、見掛比重を大きくし、油、塗料の付着した屑は、予備焼成をしておくなどの前処理をすれば角型の燃焼式溶解炉で溶解出来るが、前処理をしていないときには、装入方法、排ガス処理等に特別の配慮をした専門の溶解炉が必要となってくる。

3.3 電気誘導溶解炉

電気誘導溶解炉は電磁誘導作用によって、金属のような良導体の被加熱物に誘導電流あるいは渦電流を発生させ被加熱物自身に生ずるジュール熱によって加熱溶解する炉である。

3.3.1 溝型低周波誘導溶解炉

図1の原理図のように³⁾、溶湯を保持して被加熱物を装

表4 アルミニウム溶解用原材料の形態

種類		形態	装入時の取扱い方法
新地金	ホットアルミニウム	溶湯	レードル
	小型塊	20 ~ 25kg の塊	約1トンのパイル
	ジャンボ塊	300 ~ 500kg の塊	1~2個単位
中間合金	小型塊	5 ~ 10kg の塊	配合計算により重量算出する 数本~数10本のバラ
生塊再	小型塊	5 ~ 10kg の塊	200~600kg のパイル
	ジャンボ塊	300 ~ 500kg の塊	1~2個単位
工程発生塊	鋳塊切断屑	鋳塊の異常部 種々の重量	小塊は屑箱、大塊はジャンボ塊 と同様
	圧延工場屑	小片の板屑、コイル屑 熱間圧延の大物屑	コイル屑以外は屑箱
	押出工場屑	型材の屑、空間が多い	屑箱
	切粉(ドライ)	9単位の薄い片が多く、切削油 が付着している	圧縮プレスによるブリケット、 屑箱
市中屑	新切屑	板、型材の長尺、短尺で形状一 定しない	バラ、圧縮プレスによるブリケ ット
	缶屑	飲料水、エアゾールの残留物が あることもある。バラ	切断、焼成、圧縮後再生塊にする
	混合屑	アルミニウム以外の木材、鋼材、 プラスチックスが混合	材質ごと分離
	複合屑	エンジン屑のような鋼材と組合 さった屑	2段炉床炉にバラ装入

入り溶解昇温する湯つまりの溶解室と電磁誘導作用によつて発熱させるインダクターの2つの部分から構成されている。インダクターは一般の変圧器と同様閉回路をなす鉄心と一次コイルを有し、二次コイルに相当するものは溝部の溶湯である。溝部で加熱された溶湯はピンチ効果で図1の矢印のように押し上げられ溶解室の溶湯あるいは装入物と熱交換される。溝部は一般に溶解室より100~200°C温度が高く溶湯の流速も速いので、高アルミナ質、炭化珪素質あるいは窒化珪素質などの耐火材料が使われる。また溶解中溝部にアルミナやマグネシア(MgO)などの滓が堆積して溝を細く詰まらせるので、定期的に溝掃除をしなければならない。最近では、図2のようなガス吹き込みプラグを持ったものも考案されている⁴⁾。更に、ごく最近では電磁流体力学的な解析により溝部を図3のように曲線状の溝にすることにより滓のつまり防止と熱効率の改善がなされたとの報告もある⁵⁾。

溝型低周波溶解炉の最も有利な使用方法は、メタルロスを少なく溶解することが出来る点である。とくに、切粉の溶解に適していると思われる。

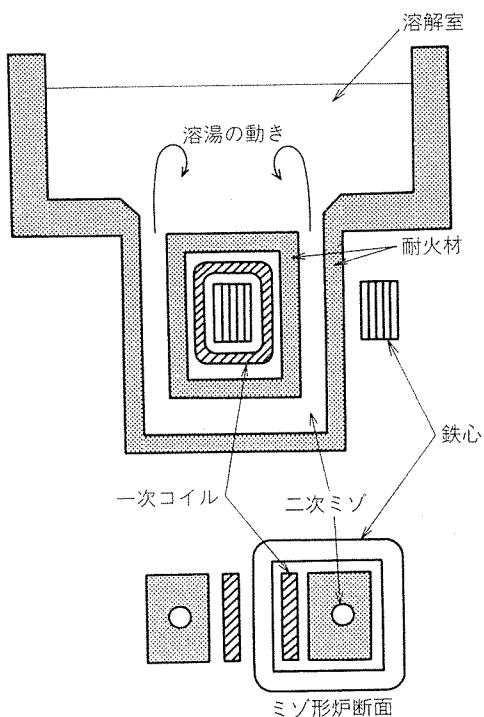


図1 溝型低周波溶解炉

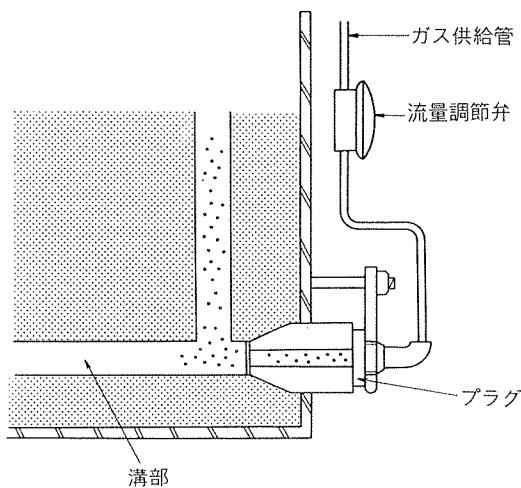


図2 不活性ガス吹き込みプラグを持った溝型低周波炉

3.3.2 ルツボ型誘導溶解炉

溝型誘導溶解炉の欠点は、あらかじめ溝部に溶湯を満たしておく必要があることで、昼夜の連続操業には適するが、昼間のみの操業では夜間の保温が必要である。かかる欠点を補うものがルツボ型誘導炉である。ルツボ型誘導溶解炉には商用周波数 (60 Hz or 50 Hz) を用いている低周波炉と高周波 (500~5000 Hz) を用いる高周波炉とがある。低周波炉は比較的大型炉に用い、高周波炉は周波数が大きくなるにつれて小型炉に適している。ルツボ型誘導炉は溶湯の攪拌力が強く、速やかに均一な合金を溶解することが出来る。溶湯の攪拌力は盛り上り高さで表示する。溶湯の盛り上り高さ H(cm) は(1)式であらわされる⁶⁾。

$$H = \frac{3.16 \times 10^5}{\gamma} \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot f}} \frac{Pw}{S} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、

S : 誘導コイルに対面する溶湯の表面積 (cm²)

γ : 溶湯の比重 (g/cm³)

ρ : 抵抗率 (Ω·cm)

f : 周波数 (Hz)

Pw : 投入電力 (Kw)

すなわち、低周波ほど、溶湯の盛り上りが大きく高周波ほど小さい。低周波炉の場合には最初に溶解するときに大きな塊のスタートングブロックが必要であるが、周波数が高くなるほど、細かい材料でも溶解スタート出来る利点がある。最近では、性能のよい周波数変換装置が開発され、500~1000 Hz の高周波炉がよく使われるようになって来ている。

耐火材料としては黒鉛ルツボ (炭素結合炭化珪素質あるいは粘土結合炭素質) あるいは築き固め式の不定形耐火材料が使われる。耐火材として、急熱急冷に耐えかつ溶湯の浸食にも強いものが望まれる。最近では、水を添加しないドライスタンプ式の不定形耐火材料が開発され炉修期間が短かくてすむようになった。

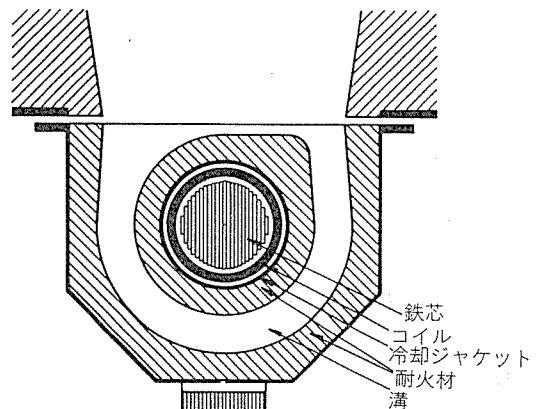


図3 淵の付着しない溝の構造

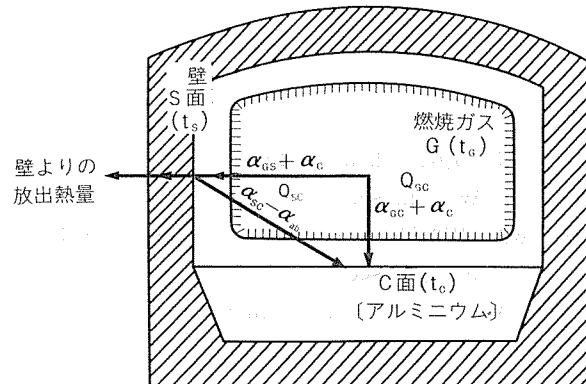


図4 炉内における熱の移動

3.4 燃料燃焼式溶解炉

現在アルミニウムの溶解、保持に最も広く使われている炉で熱源として重油、灯油、LPG、都市ガスなどか使われている。

3.4.1 燃焼溶解炉の熱伝達

アルミニウム溶解炉の内部で、高温の燃焼ガスから被加熱物であるアルミニウムへの熱伝達がどのように行われているかを模式的に示したのが図4である⁷⁾。火陥から被加熱物に伝わる熱量Qは(2)式で表わされる。

$$Q = Q_{gc} + Q_{sc} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここに、

Q_{gc} ; 燃焼ガスから受熱面への熱量 (kcal/hr)

Q_{sc} ; 炉内壁から受熱面への熱量 (kcal/hr)

(2)式の Q_{gc} , Q_{sc} は(3)式、(4)式で表わすことが出来る。

$$Q_{gc} = (\alpha_{gc} \cdot \varepsilon_c + \alpha_c)(t_g - t_c) \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$Q_{sc} = \alpha_{sc} \cdot \phi_{sc} + \alpha_{ab} \cdot \varepsilon_b)(t_s - t_c) \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここに、

α_{gc} ; C面を黒体とみたすときの燃焼ガス (G) と C面間の輻射伝達係数 (kcal/m²·hr·°C)

α_c ; 燃焼排ガス (G) から受熱面 (C) への対流伝熱

係数 (kcal/m²·hr·°C)

α_{sc} ; 壁面(S)からのC面への伝熱係数(kcal/m²·hr·°C)

α_{ab} ; S面の発する固体輻射が燃焼ガスに吸収される量に関する輻射伝熱係数(kcal/m²·hr·°C)

ϕ_{sc} ; 総括固体輻射で(5)式であらわす。

$$\frac{1}{\phi_{sc}} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{F_c}{F_s} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - 1 \right) \dots\dots\dots (5)$$

ここに, F_c ; 受熱面の面積 (m²)

F_s ; 天井, 側壁の面積 (m²)

燃焼ガスから受熱面(装入材料および湯面)に伝わる熱量Qを大きくする(すなわち効率をよくする)方法として、(3)式(4)式中の(t_g-t_c), (t_s-t_c)を大きくすることであるが、炉温をあげることになり、酸化ロスを増大させる恐れがある。また、黒度も、アルミニウムは0.2と小さいので ϕ_{sc} を大きくするには、 F_s (炉壁面)を大きくしなければならない。すなわち、輻射伝熱による熱伝達の向上には限界がある。そこで、(3)式、(4)式の α_c , α_{cc} の対流伝熱係数を大きくすることに着目する。たとえば α_c は流速と(6), (7)式のような関係がある。

$$\alpha_c = 5.3 + 3.6W \text{ (kcal/m²·hr·°C)} \dots\dots\dots (6)$$

$W < 5 \text{ m/sec}$

$$\alpha_c = 647 + W^{0.78} \text{ (kcal/m²·hr·°C)} \dots\dots\dots (7)$$

$W > 5 \text{ m/sec}$

ここに, W ; 燃焼ガスの流速 (m/sec)

燃焼ガスの流速を上げることは、非常に有効と考えられる。

3.4.2 燃焼管理

(1) 空気比の管理

空気比(m)は(8)式で定義される係数で、理論的に燃焼に必要な空気量 A_0 に対して、実際の燃焼に使われる空気量Aの比である⁸⁾。

$$m = A_0/A \dots\dots\dots (8)$$

また、完全燃焼している排ガス中の CO_2 濃度、 O_2 濃度との間に(9)及び(10)式の関係がある。

$$m = \frac{0.21}{0.21 - (\text{O}_2)} \dots\dots\dots (9)$$

$$m = \frac{(\text{CO}_2)_{max}}{(\text{CO}_2)} \dots\dots\dots (10)$$

ここに、 $(\text{CO}_2)_{max}$: 理論空気量 A_0 で完全燃焼したと仮定したときの排ガス中の (CO_2) 。

最近では (CO_2) , (O_2) の信頼出来る連続分析機器も実用化されてきたので、正確な空気比管理がなされるようになった。図5に空気比と排ガス中の (CO_2) , (O_2) の関係を示した。空気比も最近では1.1を切っても良好な燃焼が行なわれるようなバーナが開発されている。

(2) 炉圧コントロール

燃焼排ガスは1200°C以上あり炉内圧は天井ほど浮力を受けて高くなる。たとえば、大気の温度20°C、炉温1200°Cのとき、大気との差圧が0.97mmH₂Oとなり圧力上昇を示

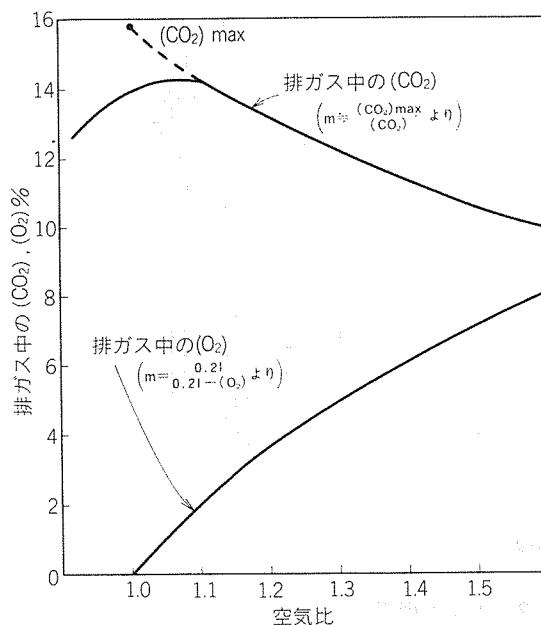


図5 空気比と排ガス中の (O_2) , (CO_2) の関係

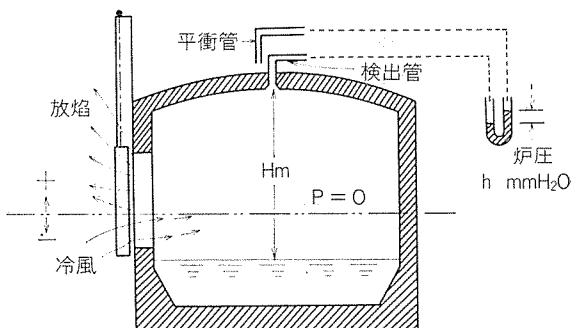


図6 炉圧による放炎と冷風の吸引

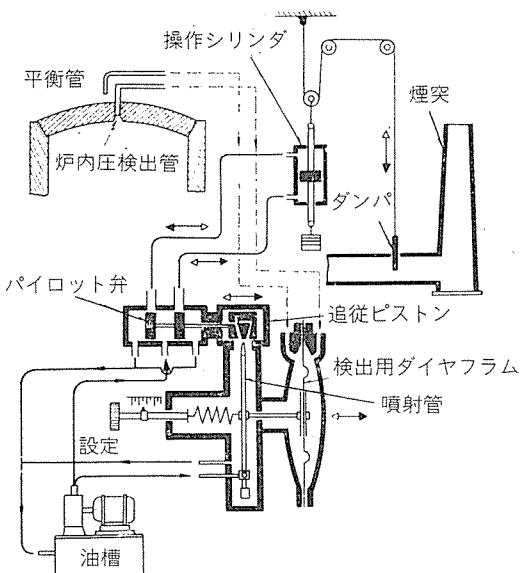


図7 溶解炉の炉圧の制御方法

す。図6に炉圧による放焰と冷風の吸引関係を示した⁷⁾。冷風の浸入を防ぐにはP=0の面を炉床面にするよう炉圧を制御する必要がある。冷風は扉の下から侵入しやすく、湯面の冷却、溶解材料の冷却はむろんのこと空気中の酸素により酸化ロスを増大させる。炉圧の管理は一般に天井から圧力を検出し煙道にもうけられたダンパーにより制御する。図7に炉圧制御の一例を示した。炉圧は炉の構造、大きさにより異なるが、天井で1~3 mmH₂Oに制御されている。炉圧が高いと放焰が起り、装入口、作業窓などの炉体金物を損傷する。

3.4.3 角型溶解炉

反射炉とも呼ばれ、古くからアルミニウムの溶解に使われている。図8に代表的な定置式角型溶解炉の例をあげた。

燃料はバーナで空気と一定比率で混合し燃焼させ火焰となり、装入材に熱を与えて煙道へ排出される。装入材料は炉の側面に設けられた装入口から、フォークリフトまたは専用の押し込み式装入機で炉内に投入される。一般に溶解能力M(Ton/hr)は炉床の面積R(m²)と(1)式のような関係がある⁹⁾。

$$M = a \cdot R \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここに、a: Melting Rateと呼ばれる炉の構造により決る係数で炉の性能を示す(Ton/hr·m²)

一般の燃焼炉では0.2~0.3 Ton/hr·m²程度である。

定置式の炉では湯だまり(Bath)の下端に設けられた出湯口(Tap Hole)から出湯する。出湯口は種々の構造のものが使われているが、図9に示したもののが作業性に秀れ寿命も長い。定置式の炉の欠点はTap Holeを抜いて出湯を行うので熟練が必要である。傾動式の炉は炉を傾けて出湯するので出湯が容易であるが、傾動のための設備費が高い。最近の傾向としては、溶解炉は定置式、保持炉は傾動式が採用されている。

3.4.4 天井装入式円型炉

圧延あるいは押出工場で発生する工程屑は一般に屑箱に入れて運搬されるが、屑は複雑な形状をしているため屑箱への充填率が低い。たとえば押出工場の形材の屑で0.2~0.5 Ton/m³、圧延屑で0.4~0.8 Ton/m³程度である。そ

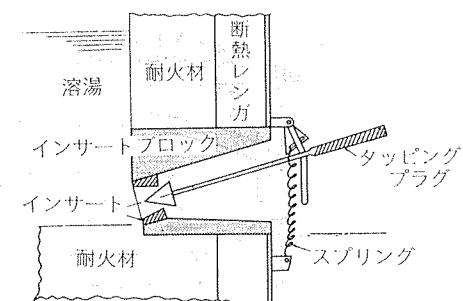


図9 定置式溶解炉の出湯口

のため溶解炉を装入するには長時間かかり操業時間(溶解サイクルと呼ぶ)が長くなり、また装入口の開閉時の冷空気の浸入等熱損失も大きい。図10は天井が開閉する大きな扉となった円型の炉で、大型のバケットで一度に多量の屑を装入出来るものである¹⁰⁾。この方式をTop ChargeあるいはTop Loading方式と呼び工程屑を主体とする工場で使われている。材料装入の速さは、Side Chargeの炉で0.1~0.4 Ton/分に対しTop Loadingの炉で、その3~5倍の速さである。この炉の欠点として、装入用バケットクレーンのために建家も高くすること、円型であるため作業窓を大きく出来ない、装入時の衝撃により炉床の耐火材料の損傷が起りやすいなどが挙げられる。しかし、最近では装入時間が短かく出来ること、Melting Rateを0.3~0.4 Ton/hr·m²のように大きくすることが出来る等の利点が見い出され、展伸材メーカーのうちでも大規模工場で使われはじめている。

3.4.5 前炉付溶解炉

角型円型とも装入材料は燃料の燃焼ガス雰囲気(CO₂, N₂, O₂, H₂Oを主とする高温の混合ガス)の直接の影響を受けるのでメタルロスとなりやすい。再生塊メーカーでは種々雑多な形状の屑を装入するので、図11のような前炉付の炉(Open Well Furnaceとも呼ぶ)がよく使われる。大きな形状の地金または屑で下湯を作つておき、細かい切粉のような屑は前炉に装入され溶湯と熱交換して溶解される

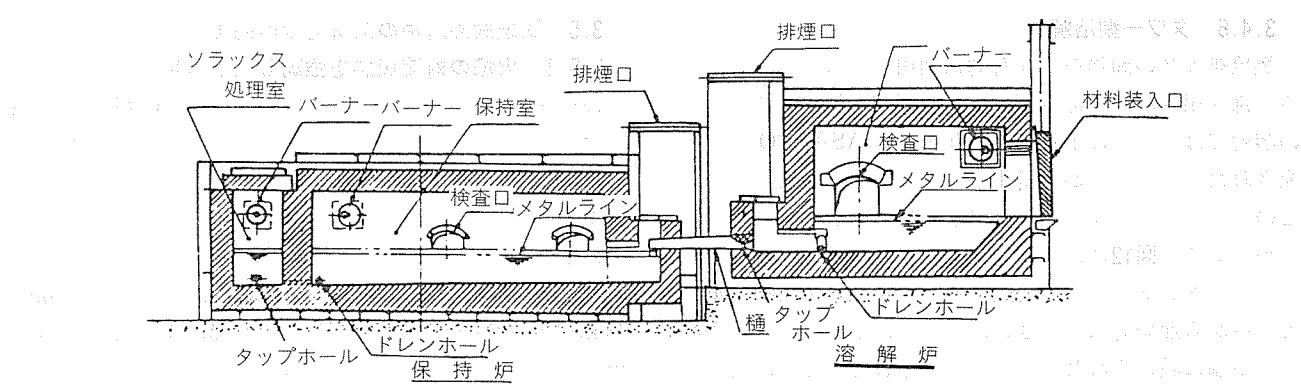


図8 アルミニウム溶解炉(定置式)

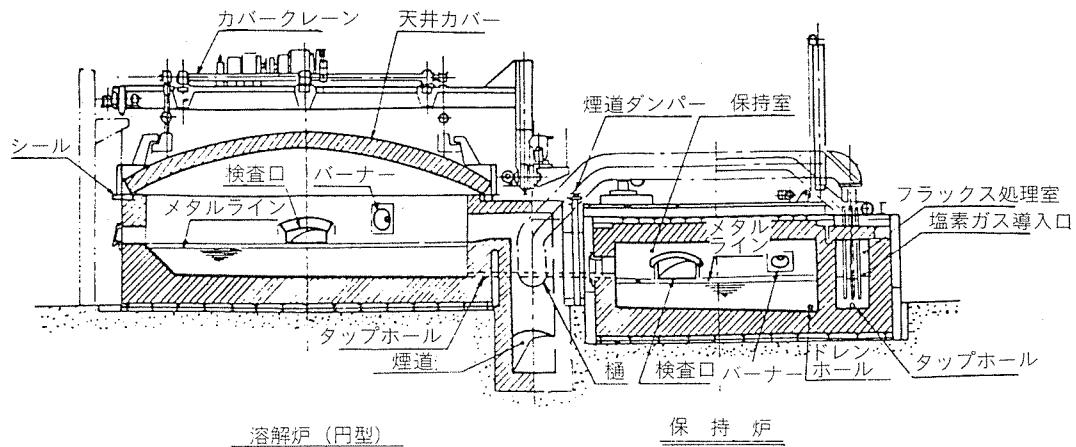


図10 凹型式アルミニウム溶解炉 (Top charge)

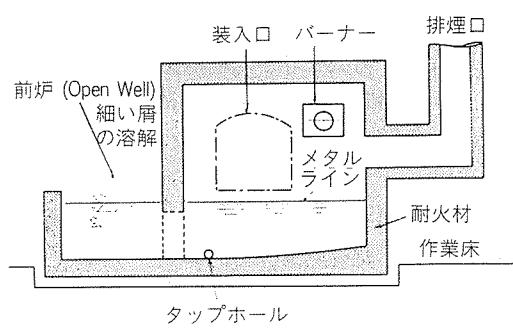


図11 前炉付溶解炉

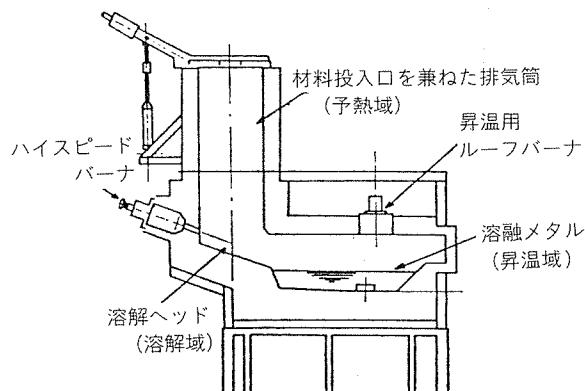


図12 タワー型溶解炉

ので、燃焼ガスと装入材料が直接触れないためメタルロスは少ない。しかし、溶湯は主室でバーナにより加熱されるが、このときの熱効率が悪いことと、溶湯の移動も主室と前炉での自然対流に頼っているので溶解速度も遅い。この欠点を補う方法にメタルポンプを利用して積極的に溶湯を移動させ熱効率を上げたという例がある。メタルポンプとしては、米国の Carborundum 社の機械式^{11), 12)}、西独 AEG-Elotherm 社の電磁式ポンプ等があるが、設備費が高いことと信頼性に今一步の感がある。

3.4.6 タワー型溶解炉

燃焼排ガスの顯熱をより有効に利用する目的で開発が進み一部採用されつつある炉にタワー型溶解炉がある。純銅の溶解では、すでに十数年前より米国の ASARCO社で開発されたシャフト炉が大量生産炉として使用されている¹³⁾。このアイデアをアルミニウムに応用したのがタワー型の溶解炉である。図12に、代表的な東京ガス一日本坩堝のジェットメルタをあげた¹⁴⁾。装入材料は図12の煙道に相当するところから連続的に装入され、排ガスにより予熱されタワーの下端に設けられたバーナで溶解される。従来の角型炉や円型炉では重油の原単位が 90~120 l/Ton であったが、タワ型溶解炉では約 60 l/Ton まで向上している。この炉

の欠点はタワー中で排ガスが材料の中を熱交換しながら上昇しなければならぬので、装入材料の形状に制限がある。切粉のような細いもの、逆に大きなジャンボ塊(200~600kg)は使用出来ない。最近では铸物、ダイキャストメーカーの集中溶解炉として広く採用されはじめている。今後、切粉のペレット化のような前処理技術の開発により大型化高能率化されれば展伸材メーカーの溶解炉としても採用される可能性がある。

3.5 燃焼式溶解炉の溶解速度の向上

3.5.1 火焰の対流伝熱を強調した溶解炉

最近注目されている溶解炉にオランダのCRI社の開発した、燃焼ガスの対流伝熱を強調したものがある^{15), 16)}。前述したとおり、アルミニウムの黒度は低く輻射エネルギーを吸収し苦くかつ高温雰囲気では酸化されやすい。そこで、CRI社の溶解炉では従来よく使われている低速バーナ（5~20 m/秒の火炎速度）に替って、高速度バーナ（60~80 m/秒）ならびに超高速度バーナ（120~150 m/秒）を使用して溶解炉内での燃焼ガスの対流を増し、比較的低炉温（約1000°C）で装入材料をメタルロス少なく溶解しようとするものである。図13に従来の輻射型、図14にCRI社の

対流伝熱型の装入材料が溶解される状況を模式的に示した。

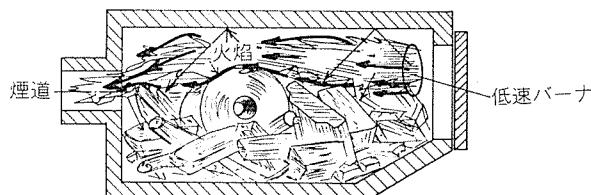


図13 辐射型アルミニウム溶解炉

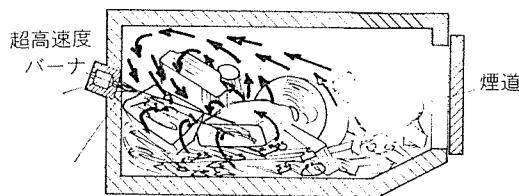


図14 対流伝熱型アルミニウム溶解炉

Hengelmogenによると、アルミニウム溶解炉の被加熱物であるアルミニウムへの熱伝達量は(12式)であらわされる¹⁷⁾。

ここに、 Q ：アルミニウムの受熱量 (kcal)

U : 平均熱伝達係数 (kcal/m²·hr·°C)

A : 被加熱物の平均伝熱面積 (m^2)

ΔT : 平均温度差 (火炎, 天井, 炉壁と被加熱物との温度差) (°C)

P : 溶解時間 (hr)

Q はアルミニウムの溶解に必要な熱量で、装入量が決まれば、決まる一定の値である。 P も操業時間に係わるもので、長くするより短い方が能率が良いことである。 ΔT を大きくするとメタルロス大となるので、残る要因 U の対流伝熱係数を大きくするか被加熱物の受熱面積である A を増す必要がある。(7)式でも示したように火焰の速度を上げることにより U は大きくなり、図14にも示したように伝熱面積 A も増す。その結果として、図15、図16に示したように熱効率も改善される¹⁷⁾。

これらの技術の基となった、基礎実験結果を紹介すると図17に示したような結果が得られている¹⁸⁾。すなわち、炉の大きさは 6.4m 長さ × 2.13m 巾 × 1.83m 高さ のモデル炉で受熱面に相当する炉床に設けられた水冷管への熱伝達量を調査した。図17 の (a) は低速バーナの場合でバーナの燃焼量は 2.5×10^6 kcal/hr(重油 295 l/hr) のとき炉温は天井に近いところでは 1321°C と高く炉床に近いところでは 965 ~ 1071°C と低い。炉床の受熱量は 1.18×10^6 kcal/hr である。図 (b) は高速バーナを炉床面に平行に設置し、燃焼量は (a) と同一のときの受熱量は 1.32×10^6 kcal/hr で、(a) に比較し 11% 改善されている。(c) は高速度バーナを水平に対

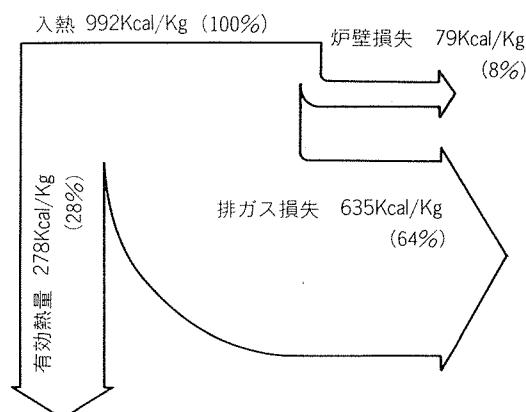


図15 辐射型アルミニウム溶解炉の熱勘定

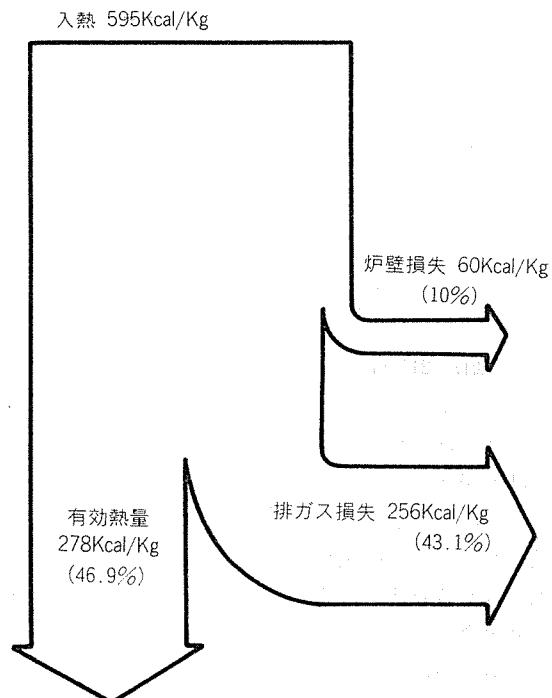


図16 対流伝熱型アルミニウム溶解炉の熱勘定

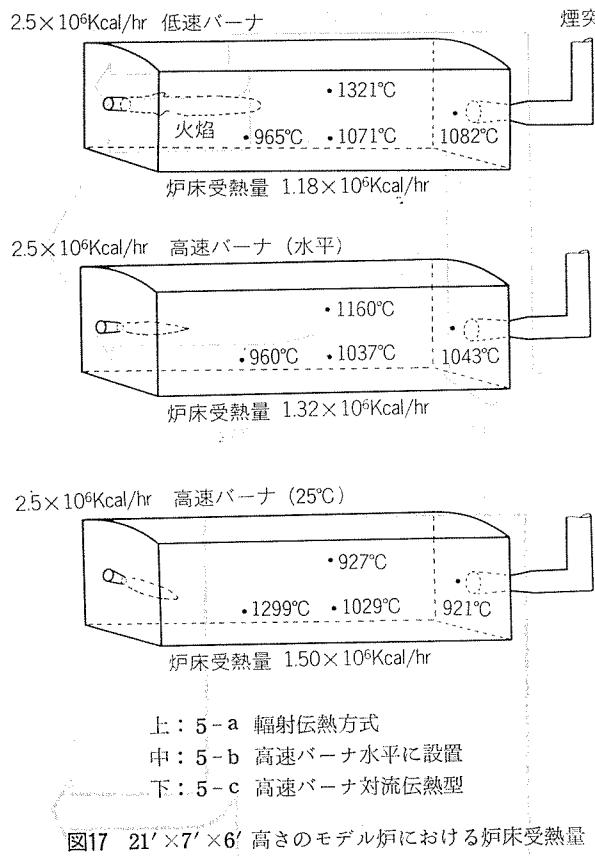
して 25°の角度で炉床に向けて燃焼すると天井温度は 975°C と低く受熱面でもほぼ同様の温度であり受熱量も 1.50×10^6 kcal/hr で、(a) より 25%も改善されている。すなわち、高速度バーナの溶解炉内での対流伝熱効果があることを示唆している。

3.5.2 酸素一燃料バーナ

一般のバーナは燃料を空気 (79% N₂ と 21% O₂ の混合ガス) で燃焼している。N₂ はほとんど燃焼反応に関与しない。そこで、純酸素あるいは空気に酸素を富化させて燃焼するバーナが酸素バーナ (Oxy-Fuel Burner 略して OF バーナと呼ぶ。これに対して空気-燃料バーナを Air-Burner という。) である。^{19) 20)} 酸素バーナには次の 3 種類のものがある。

(a) 酸素富化方式

1次、2次空気に純酸素を富化させることにより大気中の酸素含有率を21%以上にして、燃焼ガス温度を上げる方法であるが、窒素酸化物 (NO_2) が増したり、メタルロス



が増える傾向にあるので、使用上充分注意が必要である。

(b) 酸素添加方式

一部の重油をバーナ先端で純酸素で燃焼させ、その燃焼熱で残りの重油の気化分解を促進し燃焼速度、燃焼効率を上昇させる方法である。この場合、空気比をほぼ1にしても完全燃焼する。この方式は、我が国でもすでにアルミニウム溶解炉に適用された例がある。

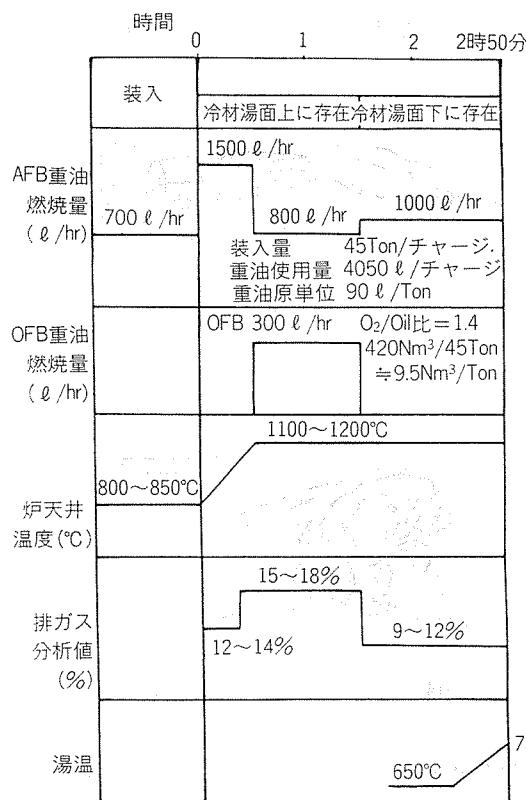
(c) 純酸素方式

燃料の助燃剤の空気の代りに全量純酸素を用いて燃焼させるため、非常に高温度の火焰が得られ、しかも中性焰にコントロールされる。この火焰を装入材料に直接あてて溶解することにより溶解速度は著しく向上する。メタルロスも少なくなるのでアルミニウムの溶解に最も適したOFバーナである。図18にOFバーナの適用効果の一例を示した。

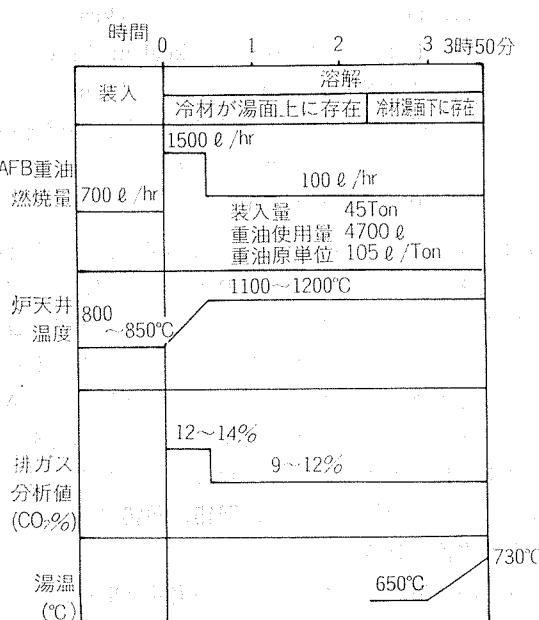
OFバーナの欠点は、高価な酸素を使用することで、今後効率のよい酸素の分離機が開発されることが望まれる。

3.5.3 搅拌装置を設けたアルミニウム溶解炉

アルミニウム溶解炉の湯面下の装入材料の状況は模式的に推定すると図19のようになっていると思われる。湯面は燃焼ガスによって加熱されるので温度は高いが炉床に近づくにしたがって湯温は低くなる。溶湯の深さ約600mmでその差が200°Cもあることがある。この溶湯を強制的に搅拌することにより、(1)湯面近くの高温の溶湯と炉床近くの低温の溶湯を混ぜることにより均一にする。この搅拌によ



(a) 効率のよい経済的なOFB溶解の実験モデル例



(b) Air-Fuel Burnerによる溶解モデル例

図18 酸素バーナによる溶解能力の向上

り装入材料との熱交換が促進され、溶湯は比較的低温に保たれる。(2)湯面は低温になるので燃焼ガスとの温度差が大きくなり、また湯面の溶湯も動くので熱伝達が増す。(3)搅拌により合金元素が均一となる。また、滓とアルミニウムの分離が促進されるので、溶湯の品質向上、メタルロス減少が期待出来る。

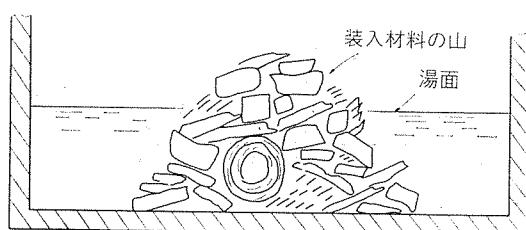


図19 アルミニウム溶解炉における湯面下の状況

攪拌装置には、電磁誘導式、機械的、エーサクションポンプ式がある。電磁誘導式は故障も少なく優れているが、炉床の耐火材料は400~600mmの厚さであり、良好な電磁誘導のためには設備費が高価となる。しかし、今後、電気的最適条件を把握することにより改善される可能性がある。比較的簡単な攪拌装置にアルキヤン社のエーサクションポンプがある図20にその例をあげた²¹⁾。しかし、アルキヤン社の実験結果では、湯温の均一、合金元素の均一には効果があったが、溶解速度の向上には効果がなかったと報告されている。

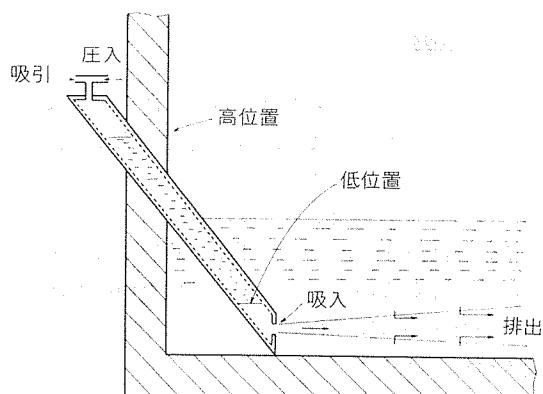


図20 アルキヤン社のメタルポンプ

3.6 アルミニウム溶解炉の省エネルギー

アルミニウム溶解炉の熱効率を改善し省エネルギーを図るには、(1) 溶解炉設計、(2) 燃焼管理の徹底、(3) 廉熱の利用、(4) メタルロスの減少、(5) 操業管理の徹底 があげられる^{22), 23)}。

3.6.1 廉熱の有効利用

(1) レキュプレータ

従来、アルミニウム溶解炉にレキュプレータが採用されなかった理由として、その寿命が短かく投資効果が悪かった点が挙げられる。しかし、最近では溶湯処理の合理化を行なわれ排ガス中に塩素などレキュプレータの寿命を短かくするガスが少なくなった。アルミニウム溶解炉に使われるレキュプレータとしては、その寿命の点から幅射型(図21)が主流であったが²⁴⁾、最近では対流伝熱の効果を出す

ためバッフルプレートを持った複合型¹⁴⁾(図22)のものも使われはじめている。更に、多数の伝熱管を持った対流式レキュプレータも、米国のアルキヤン社のオスエゴ工場で採用され、省エネルギー効果を上げていると報告されている²⁵⁾。

しかしながら、現在使われている熱交換器の材料は耐熱不銹鋼であるが、最高使用温度に限界があり、その保護のため稀釈空気で廃ガスを薄めなければならない。そこで、セラミック質のものが注目され実用化試験で良好な結果が得られつつある²⁶⁾。表5は、熱交換器の材料として、炭素鋼、耐熱不銹鋼とセラミック質による最高使用温度、稀釈空気量、空気予熱温度と燃料節約率の関係をあげた。セラミックスは従来熱衝撃に弱く、熱伝導率も低かったが、最近炭化珪素の管の成形技術も開発されつつあるので、我が国でも近い将来レキュプレータに採用されるものと期待される。

表5 レキュプレーター材質と許容温度・燃料節約率

材 質	許容入口 廃ガス温度 (℃)	稀釈空気 (%)	空気予熱 温度 (℃)	燃料節約率 (%)
セラミックス	1370	0	815	50
Ni 合金	1150	23	705	45
ステンレス鋼	815	57	620	43
低炭素鋼	595	160	445	34

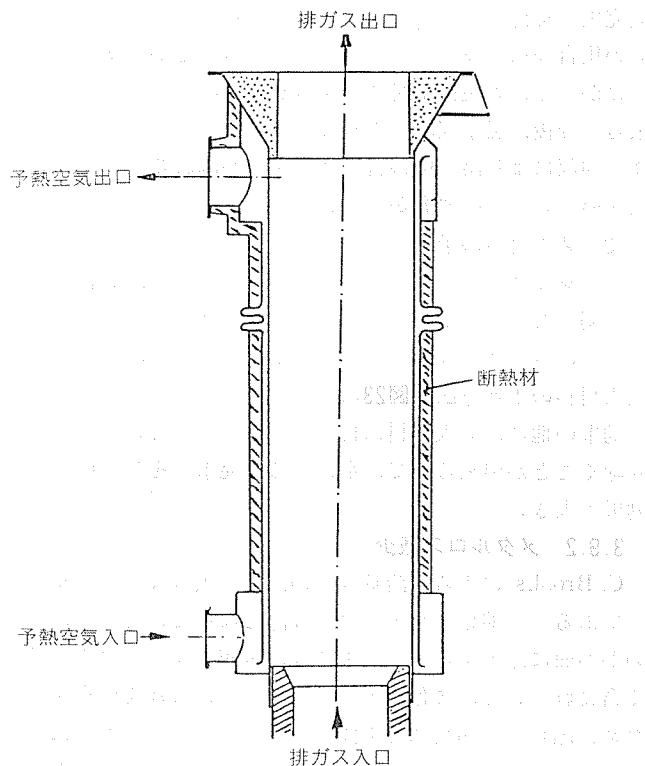
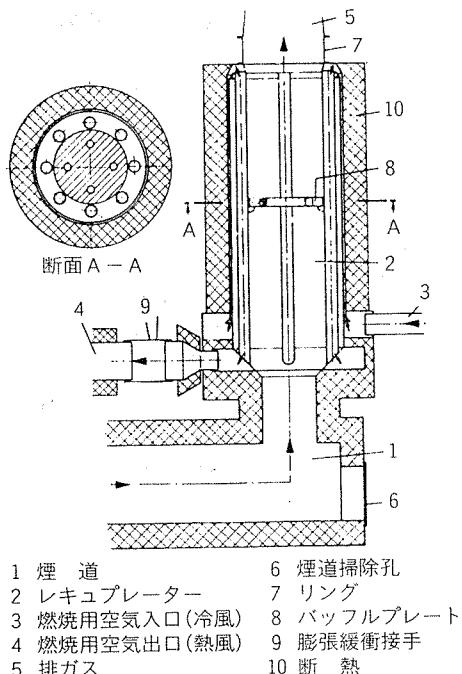


図21 幅射伝熱型レキュプレータ



(2) 廃熱ボイラ

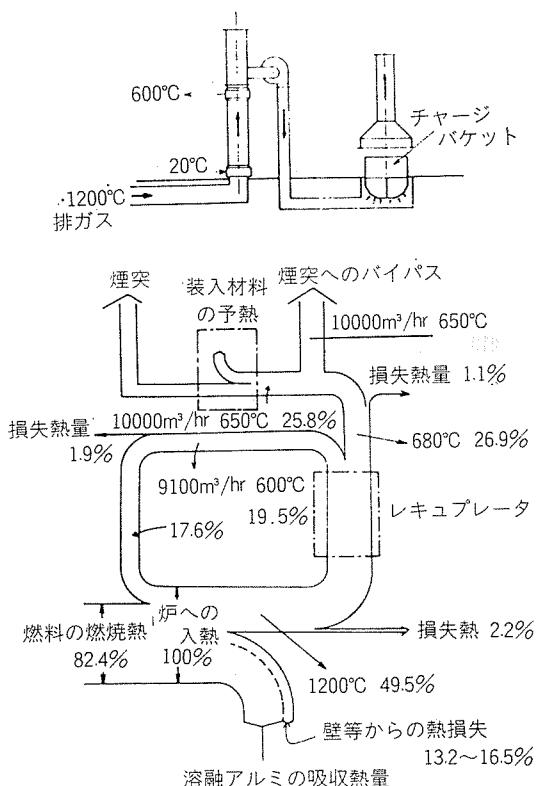
溶解炉の廃熱を水蒸気として回収し、この水蒸気を有効利用するため、煙道ボイラを設置する廃熱回収法がある²⁷⁾。エネルギー回収効率が高く約33%の燃料節約に相当する良い結果が報告されている。レキュプレータより秀れた回収率である。しかしながら、アルミニウム溶解炉でのバーナの負荷は、各操業サイクル内で変動があり、一定の水蒸気発生量を得ることが出来ないので、数基以上の溶解炉からの集合煙道に廃熱ボイラーを設置することが望ましい。したがって、大規模工場に適する廃熱回収ということが出来る。今後、温水回収のような比較的低温の廃ガスからの廃熱回収により冷暖房の省エネルギーが図れるよう安価な熱交換プロセスの開発が望まれる²⁸⁾。

(3) 装入材料の予熱

燃焼廃ガスで装入材料を予熱する方法として、3.4.6 項で説明したタワー型溶解炉がある。その他の例として、フランスのペシネー社のイソワール工場で採用されている²⁴⁾、装入材料の予熱方法を図23にあげた。本方法は省エネルギー効果の他に、装入材料に付着している水分を乾燥し、取り除くことが出来るので、水による爆発事故を防止出来る効果も大きい。

3.9.2 メタルロス減少

C. Brooksによると溶解ロスの減少は大きな省エネルギーである²⁹⁾。酸化アルミニウムは滓となってほとんどのものが湯面に浮上する。滓の中には、金属アルミニウムも多く含まれていて、酸化物とアルミニウムの分離を促進するため、塩化物、弗化物を主体とするフランクスが湯面に添加される。また、湯面に浮上した滓は炉内の燃焼ガスと金属アルミニウム溶湯との間に存在することになるので、熱



伝達を著しく阻害する。装入材料の種類によっては、滓が多いこともある。この時には、溶解途中で除滓を行った方が省エネルギー効果が大きい。

溶解ロスに影響する要因としては、装入材料の種類、溶解時間あるいは溶解速度、炉内雰囲気あるいは燃焼条件、除滓方法および滓からのアルミニウムの分離回収方法ならびに溶湯処理方法があげられる。

(1) 装入材料とロス

最近アルミニウム板は薄肉化されてきているので、圧延工程で発生する屑も板厚が薄くなっている。このような屑は表面積が大きく燃焼ガスにより酸化されやすい。図24に板厚のメタルロスにおよぼす影響の実験例を示した^{30),31)}。板厚が0.5 mmより薄くなるとロスは急激に増加する。屑の材質の影響として、マグネシウムの含有量が増すにつれロスも多くなる^{30),31)}(図25)。塗料の付着した屑も、そのまま溶解するとロスが多いので、あらかじめ低温で塗料を焼成する等の予備処理が必要である^{30),31)}(図26)。

(2) 溶解速度を速やすくすること

溶解速度を速くすることにより装入材料の酸化時間が短くなり、メタルロスは減少する。図27に溶解時間とロスの関係の一例をあげたが^{30),31)}、溶解速度は燃焼制御が正しく管理されているとき最も速くなる。燃焼量を多くしても、燃焼ガス中の酸素濃度が増えて、逆にエネルギーロスとメタルロスが増えることになる。

(3) 溶湯の取扱いは静かに

アルミニウム溶湯は溶解炉から保持炉へ、保持炉からイ

ンライン溶湯処理装置へあるいは鋳造機へと移送される。
移送中に溶湯は空気中の酸素と反応してメタルロスとなる。

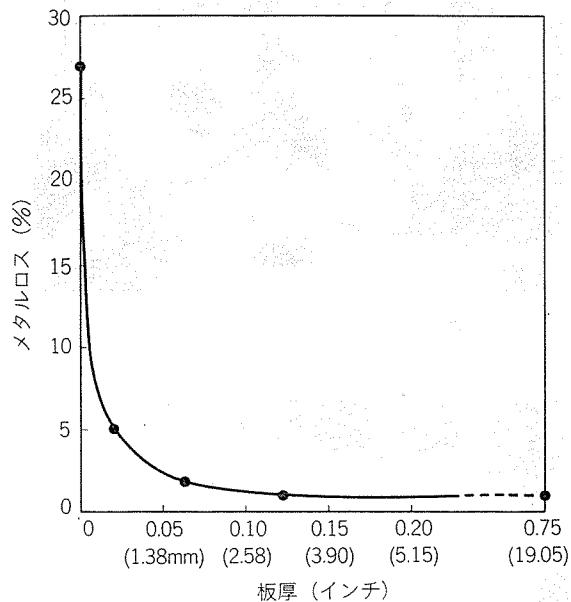


図24 脊の板厚のメタルロスへの影響

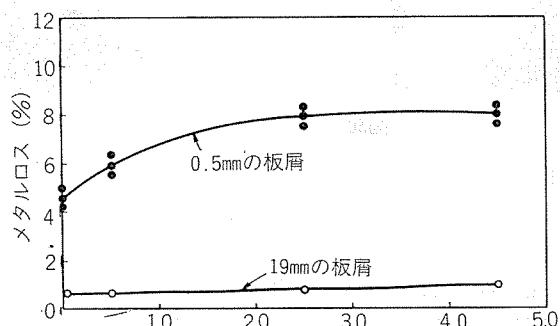


図25 脊中のマグネシウム含有量のメタルロスへの影響

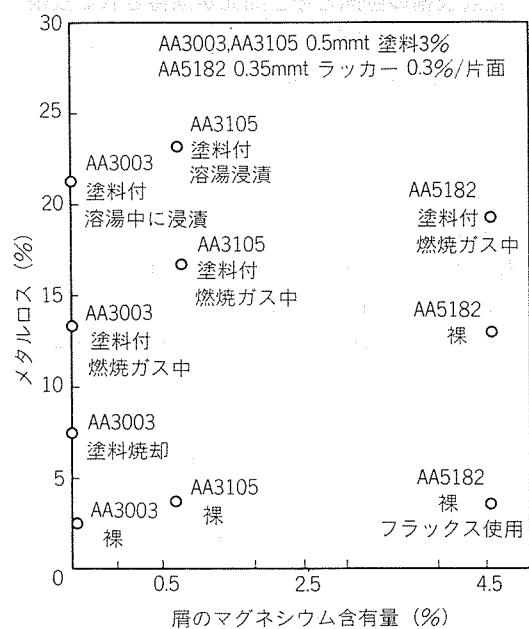


図26 塗装屑とメタルロスの関係

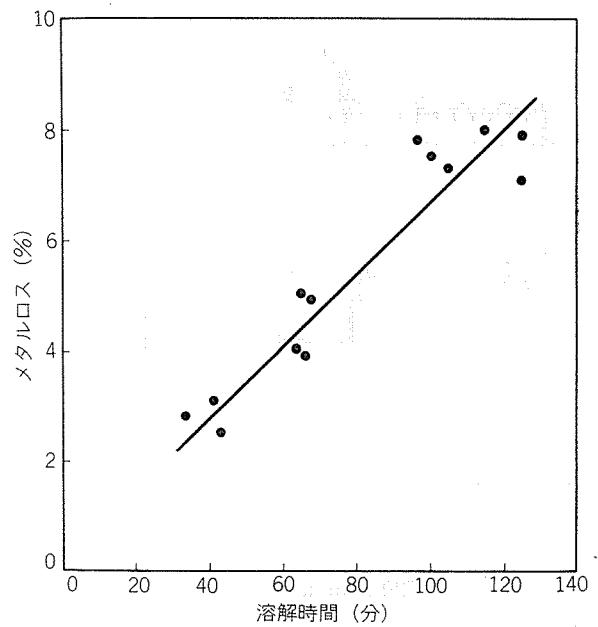


図27 溶解時間のメタルロスへの影響

移送中、溶湯の乱流を防ぐよう炉の出湯方法を工夫すること、樋の距離を短く放熱の少ない構造にしたり、不活性ガスで、その表面を被う等の対策が必要である。

アルミニウム溶湯には水素ガスや酸化物などの介在物が含まれている。鋳造に先立って、これらの不純物は取除く必要がある³²⁾。従来、塩素ガスを溶湯に注入し脱ガス処理を行っていたが、脱ガス効果は充分あるが、塩素は溶湯と反応して塩化アルミニウム ($AlCl_3$) となりメタルロスになる。そこで、最近ではインライン処理法、真空脱ガス法が開発され、塩素を使用しないか使用するにしてもごく少量、不活性ガスで稀釈して使用するようになった。

(4) 淚からの金属アルミニウムの回収

前述したように装入材料は燃焼条件が適正でも酸化されて涙となり湯面に浮上する。この熱涙には50~80%もの金属アルミニウムが含まれている。浮上熱涙は取鍋に集められ、攪拌することにより金属アルミニウムは取鍋の下部に沈降するのでタップホールから取り出す。攪拌により微粉のアルミニウムが酸素と反応し、涙は高温となり溶湯の粘度を下げる所以分離しやすくなる。しかし、熱涙は2000°C近くにまで高温になるので取扱いが非常に難しくなる。この熱涙の冷却方法の一例として、ロータリーキーラーの例を図28に示した³³⁾。今後、この方面的研究開発が望まれる。

3.7 アルミニウム溶解炉の安全

アルミニウムの溶解にたずさわっている人は、溶解あるいは溶湯の取扱い中に、大なり小なり溶湯が飛散するような事故を経験していることと思う。アルミニウムの溶解炉も最近では高速、大型化されてきているので、一度事故が起ると重大事故になる危険がある。そこで、溶湯爆発の基本をよく理解しておく必要がある。図29は角型ザイドチャージ炉での材料装入時、湿った材料による事故例である³⁴⁾。溶湯が広範囲に飛散していることが判る。

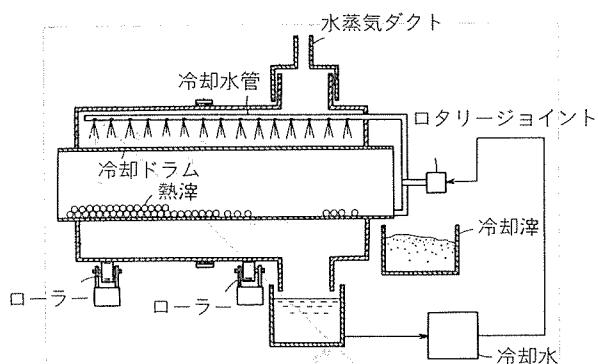


図28 ロータリー式熱津冷却機

3.7.1 安全対策上知っておくべき溶湯の性質³⁴⁾

- (1) アルミニウムが酸化物となるとき、発熱反応で多量のエネルギーを放出する。その値はニトログリセリンの約2倍である、(約 1720 kcal/kg)
- (2) したがって、アルミニウム溶湯と反応して酸化アルミニウムになるような物質、たとえば酸化鉄や酸化銅と接触させないような配慮が必要である。
- (3) アルミニウムの粘性は低く、耐火材の小さな隙間から溶湯が流出することがある。溶湯の温度が高くなるにつれ粘性は低くなるので、溶湯の過熱は避けねばならない。
- (4) アルミニウムの溶湯の色は温度により、変化しないので肉眼で判断は難しく、測温をする必要がある。
- (5) アルミニウム溶湯の凝固潜熱は大きいので、少量の溶湯でも、その熱のため予想以上の火傷となる。

3.7.2 溶解炉の安全対策

- (1) 溶解炉の設計
 - (a) 装入口には原則として、ランプを設け装入材料が直接炉底に落ちないようにする。
 - (b) 水冷扉、水冷ダンパーなどの水冷構造部からの水漏れを防止するとともに、たとえ漏れても溶解炉内に入らないようにする。
 - (c) 装入物は燃焼廃ガスで予熱する構造の炉が望ましい。
 - (2) 装入原材料
 - (a) 外部から入って来る屑の検査は充分行ない、水分、油分の付着した汚い屑は、あらかじめ取り除いておく等の処置が必要。
 - (b) 原則として、屋外で保管した原料は、特に湿気に気をつけ、屋内保管を義務付ける。
 - (c) 飲料缶、エアゾール缶屑には残留物があることが多いので、直接溶解炉への装入は避ける。
 - (d) 地金、合金塊の引け巣(図30)の部分に水が入ったり、寒冷地ではこれが氷となることがある。よく検査をし、原則として予熱をしてから装入することが望ましい。
 - (e) 合金添加物、中間合金の表面は清潔であること。テルミット反応を起きないよう表面を清潔に保つこと。
- (3) 炉工具として鋼材が使われるが錆を十分に落して耐火塗料を塗り乾燥してから使用すること。

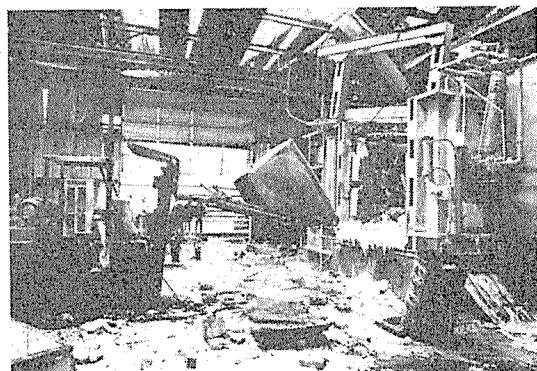


図29 角型サイドチャージ炉での爆発例

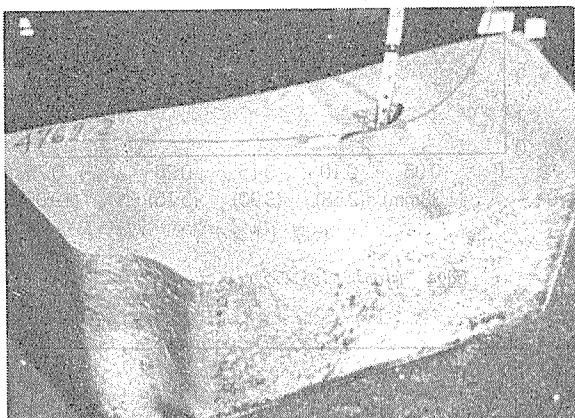


図30 合金塊の引け巣

(4) 炉の操業

装入直前の溶解炉の残湯の温度は低く保っておくこと。とくに、815°Cを起えると湿気を含んだ材料を装入したとき爆発することがある。装入順序にも配慮し、少しでも危険が感じられるものは後から装入し直接溶湯と接触させないこと。

3.8 溶解技術の動向と今後開発が期待される技術

アルミニウム溶解技術の発展の経過を振り返り、現時点での動向をまとめると次の4点になる。

- (1) アルミニウム溶解炉は大型化高速化されており、省エネルギー化には著しい進歩がある。
- (2) 溶解炉内対流伝熱型のバーナーの進歩が大きい。
- (3) 空気予熱装置も開発されているが、今後より寿命の長い、対流伝熱型熱交換器の開発が望まれる。
- (4) 攪拌、除滓作業の機械化の試みはあるが、未だ人手に頼っているところが多い。この方面的技術開発が望まれる。

アルミニウム溶解として必要な条件と現在採用している技術、今後開発が期待される技術を表6にあげた³⁵⁾。

5. おわりに

アルミニウムの溶解技術についての現状と問題点を中心に述べてきたが、未だ多くの開発すべき技術があることをご理解いただけたものと思う。

表6 アルミニウム溶解炉としての必要条件

No.	技術区分	アルミニウム溶解炉とのての必要条件	現在採用されている技術	今後開発の期待される技術	最近、公表された、注目される技術	
1	原材料ハンドリング	屑、地金等の装入が安全で炉を損傷することなく速やかにこと	工程屑(圧延、押出工程で発生)市販屑(缶、切削、切断)は嵩ばっている。炉への装入時間が長くはん雑である。	(1)大扉装入 (2)天井バケット投入(円型炉) (3)屑の圧縮	(1)屑の高密度圧縮 (2)連続装入の技術	(1)高密度スクラッププレス
2	溶解(I)	速やく、熱効率よく溶解出来ること(能率・省エネルギー)	溶解速度を速やくするには投入熱量を多くする必要がある。しかし、熱効率は低下する。この矛盾を解決する必要がある。	(1)高速度バーナ (2)酸素バーナ (3)ガーメルター (4)廃熱回収 (5)レキュプレーター (6)廃熱ボイラ (7)装入材予熱 (8)自動燃焼制御(A.C.C.)	(1)超低過剰空気バーナ(高速) (2)高溫レキュプレーター(セラミック質) (3)連続溶解炉 (4)電磁搅拌溶解炉 (5)完全自動溶解炉管理システム (6)セラミック質Recuperator	(1)Alcan Oswego No. 4 炉 (2)CRI Convection Type 溶解炉 (3)電磁搅拌溶解炉(Kaiser Twin Melting Furnace) (4)セラミック質Recuperator
3	溶解(II)	メタルロス少なくて酸化物、水素ガスの少ない、浴湯が得られるこ	1、2項とも深い関係があり、メタルロスを少なくすることは、困難であるが、最も重要なテーマである。	(1)屑の圧縮 (2)燃焼管理 (3)前炉付溶解炉 (4)メタルポンプ (5)低周波誘導炉	(1)浴湯の電磁搅拌 (2)メタルポンプと粉碎屑の急速溶解 (3)あるいは屑の高密度圧縮	(1) Ajax 低周波誘導炉
4	炉作業	浴湯の搅拌、除滓、炉掃除等の炉作業が容易なこと。	1、2、3項の溶解技術に気をとられ、なおざりにされ易いが、作業面から、今後機械化自動化されねばならない。	(1)炉作業専用車 (2)窓の大型化	(1)自動除滓設備(アイディアもとぼしい段階)	
5	浴湯のハンドリング	出湯が安全で、酸化物の発生巻き込みの少ないこと。	浴湯の取扱い上最も重要な工程の脱ガス、介在物除去工程に品質上大きな影響をもたらす。今後自動化が望まれる。	(1)コーン方式ストッパー (2)傾動炉 (3)メタルポンプ (4)サイホン移送湯	(1)メタルポンプ (2)スライディングノズル	
6	炉の保守	保守点検、修理の容易なこと。	アルミニウム浴湯は化学的に活性であり耐火材の浸食等著しい。また、熱的、機械的衝撃も大きい。炉構造、耐火材の開發	(1)炉体金具の水冷構造 (2)高級耐火材炭化珪素、窒化珪素	(1)アルミ津の付着しない耐火材の開発(安価な窒化珪素)	
7	安全・環境技術(I)	暑気、粉塵等作業環境対策がなされていること。	4項とも関係あるが、操業の自動化を行うとともに、炉まわり集塵、炉壁の断熱等、さらに検討必要。	(1)炉まわり集塵	(1)粉塵防止フランクス	
8	安全・環境技術(II)	工場より SO ₂ 、NO _x 粉塵等排出の少ないとこと。	燃焼炉としては、特に、対策必要であるが、排ガス処理の設備費、その維持費が高価である。低コスト排ガス処理の開発必要	(1)排ガス集塵 (2)材料の予熱(爆発防止)	(1)低 NO _x バーナの開発	

資源の乏しい我が国ではエネルギーコストは今後ますます高騰し、また、一方では若年の作業者も確保にくくなると推察される。したがって、アルミニウムの溶解部門にたずさわっている技術者、研究者の責務は重大であるといえる。しかしながら、アルミニウムの溶解技術は複雑多岐にわたっているので、炉メーカー、炉材メーカー、機械・計測メーカー等各方面の技術者・研究者の協力が必要である。より一層のご協力をお願いしたい。

本稿が、かかる観点より、アルミニウム溶解技術の進歩に、少しでも役立つなら著者の望外の喜びである。

文 献

- 1) A. S M: Aluminum, 8 (1967), 13.
- 2) L. Herdain, R. Swell 訳: Boichenko's Continous Casting of Steel (1969), 168.
- 3) 日本工業炉協会編: 工業炉ガイドブック (1969), 113.
- 4) Harley F. Gauker: Aluminum Industry Energy Conservation Workshop IV Papers (1979), 1.
- 5) Sven Hellsing, Göte Tallbäck: Light Metals 1982, TMS-
- 6) 日本工業炉協会編: 工業炉ガイドブック (1969), 145.
- 7) 日本金属学会編: 新制金属講座、新版製錬編治熱工学 (1957).
- 8) 中央熱管理協議会編: 熱管理便覧 (3版), 313.
- 9) 犬丸晋: 軽金属学会誌, 30 (1980), 168.
- 10) J. Koch, Wiehl: Aluminium 55 (1979), 611.
- 11) カーボランダム社カタログ.
- 12) 松野良平, 堀内英三: Al-ある (1980-7), 7.
- 13) P. Gregory, B. Gaylard: BNF Advances in Continuous Processing in the Non Ferrous Metals Industry (1977) 1.
- 14) 大輪清: Al-ある (1980-7), 9.
- 15) W. Reinke, K. Alker: Aluminium, 55 (1976), 6.
- 16) 大谷晶彦: Al-ある (1981-2), 7.
- 17) A. J. Hengelmolen: Aluminum Industry Energy Conservation Workshop V papers (1980), 93.
- 18) J. S. West, J. A. Marino: Aluminum Industry Energy Conservation Workshop VI papers (1981), 230.
- 19) 犬丸晋: 本誌 14 (1973), 48.
- 20) 安田裕: Al-ある (1970-6), 80.
- 21) N. P. Fitzpatrick: Light Metals II, TMS-AIME (1977),

AIME, (1982), 803.

- 6) 日本工業炉協会編: 工業炉ガイドブック (1969), 145.
- 7) 日本金属学会編: 新制金属講座、新版製錬編治熱工学 (1957).
- 8) 中央熱管理協議会編: 熱管理便覧 (3版), 313.
- 9) 犬丸晋: 軽金属学会誌, 30 (1980), 168.
- 10) J. Koch, Wiehl: Aluminium 55 (1979), 611.
- 11) カーボランダム社カタログ.
- 12) 松野良平, 堀内英三: Al-ある (1980-7), 7.
- 13) P. Gregory, B. Gaylard: BNF Advances in Continuous Processing in the Non Ferrous Metals Industry (1977) 1.
- 14) 大輪清: Al-ある (1980-7), 9.
- 15) W. Reinke, K. Alker: Aluminium, 55 (1976), 6.
- 16) 大谷晶彦: Al-ある (1981-2), 7.
- 17) A. J. Hengelmolen: Aluminum Industry Energy Conservation Workshop V papers (1980), 93.
- 18) J. S. West, J. A. Marino: Aluminum Industry Energy Conservation Workshop VI papers (1981), 230.
- 19) 犬丸晋: 本誌 14 (1973), 48.
- 20) 安田裕: Al-ある (1970-6), 80.
- 21) N. P. Fitzpatrick: Light Metals II, TMS-AIME (1977),

- 237.
- 22) 犬丸晋: Al-ある (1978-8), 2.
- 23) 犬丸晋: アルトピア (1980-8), 21.
- 24) Pierre Lailler: Revue de Laluminium (1977-4), 17.
- 25) D. Holdner, S. McCrae, F. Plate: Light Metal Age 8 (1979), 16.
- 26) S. B. Young, J. W. Bjerklie: Aluminum Industry Energy Conservation Workshop V papers (1980), 229.
- 27) 太田恵三, 山本武義: Al-ある (1977-6), 33.
- 28) 藤井恒弥, 朝倉健: 鋳物, 52 (1980), 41.
- 29) C. Brooks: Light Metals II, TMS-AIME (1975), 69.
- 30) A.L. Stewart, J.G. McCubbin: Proceedings of the Second International Extrusion Technology Seminar 2 (1977).
- 31) J.G. McCubbin, A.L. Stewart, J. Sulzer: Aluminum Industry Energy Conservation Workshop IV papers (1979), 1.
- 32) 犬丸晋, 吉田政博, 城谷正人: 本誌 19 (1978), 112.
- 33) 特許公告: 昭54-011761.
- 34) E. V. Grund, H. E. Miller: Light Metals II, TMS-AIME (1980), 871.
- 35) 犬丸晋: Al-ある (1981-10), 50.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-260)

分析電子顕微鏡とその応用

吉田英雄*

Analytical Electron Microscope and its Applications

by Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社技術研究所

分析電子顕微鏡とその応用

吉田英雄*

Analytical Electron Microscope and its Applications

by Hideo Yoshida

1. はじめに

この10数年間の電子顕微鏡(EM: Electron Microscope)の技術の進歩にはめざましいものがある。この特徴を列記してみると次のようになる。

- (1) 電源やその他の電気系統に関して真空管方式からIC化に移行してEMがコンパクトになったこと。
- (2) NC旋盤などにみられるように機械加工技術の進行に伴って真空排気系統の改良がすすみ、 10^{-7} torrの真空度が容易に得られるようになったこと。
- (3) IC化、機械加工技術によって、加速電圧200 kVのEMが市販されるようになったこと。
- (4) 電子顕微鏡の本質ともいべき、高分解能の電顕像が得られること。 1.4\AA の金格子像がサイド・エントリー方式でも得られている。
- (5) LaB₆のような高輝度を得る電子銛が開発されたこと。
- (6) 走査電顕、透過電顕の一体化がすすみ、さらに分析機能装置が装着できて、分析電顕として広範囲に使用されるようになったこと。

その他にも、各種の像観察や制限視野電子線回折などが容易におこなえるなどのいくつかの特徴はあるが、金属の観察にとって最大の特徴は、市販のEMで200 kVで像観察ができてかつ元素分析が可能になったことであろう。

従来は、加速電圧が100~120 kVのEMが市販されていたが、最近では200 kVのものが市販されるようになっている。このため比較的、厚い部分も観察しやすくなった。一般に加速電圧125 kV前後で解像力の差が出てくるといわれている。また、元素分析も従来のEMにはなかった走査像観察装置が装備可能となってできるものであり、現在のEMには、この装置がオプションとして付属できる。もちろん、従来からある走査型電子顕微鏡には、分析装置は簡単に取り付けできる。

本技術資料では、当社が昨年導入した、日本電子製JEM-200 CX 分析電子顕微鏡の概要について触れ、その応用例をいくつか示して、読者の参考資料としたい。なお図1は

当社が導入したJEM-200 CXの外観である。

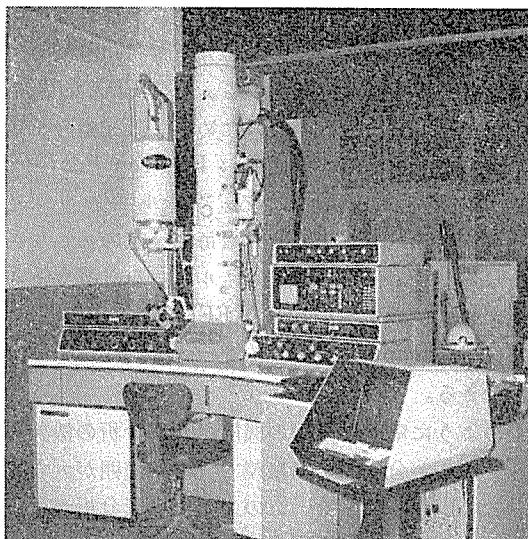


図1 JEM-200CX 分析電子顕微鏡の外観

2. 分析電子顕微鏡 (AEM: Analytical Electron Microscope)

分析電子顕微鏡というのは、一口に言えば、従来からある透過型電子顕微鏡に走査像観察装置と元素分析装置をつけて、電顕像を観察しながら元素分析ができるシステムのことである。

今まで電子顕微鏡といえば、走査型電子顕微鏡(略してSEM: Scanning Electron Microscope)と透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)があり、前者は表面観察用に、後者は主として内部組織の観察に用いられてきた。しかしながら、最近では、従来のTEMの装置に走査像観察装置といって、電子線を走査させて、表面から飛び出てきた2次電子を検出器で捕えるSEMの機能や、あるいは、薄膜を透過してきた電子について螢光板の下にある検出器で捕えるSTEM(Scanning Transmission Electron Microscope)の機能をもち、いずれもグラウンド管上に走査像が映し出せる装置を付属するようになってきている。また同じようにSEMの装置にも薄膜につ

*技術研究所

いては STEM 像が観察できる装置が市販されるようになって、SEM, TEM, STEM の機能が一体化される傾向にある。

さらに、走査像観察装置が付属されていると、走査させている電子線を特定の領域に静止させることも可能となり、その領域からの X 線の分析もできることになる。こうした X 線分析の機能は、従来 X 線マイクロアナライザー (EPM : A : Electron Probe Micro Analysis) が持っていたものである。EPMA の場合は主として、波長分散型 (WDX : Wave Dispersive X-ray Spectroscopy) という方法で、他方 EM の場合は、エネルギー分散型 (EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) と呼ばれる方法で X 線分析をおこなっている。前者の WDX は、特性 X 線の波長に注目して回折格子によりスペクトル化して強度を求めておりのに対し、後者の EDX の場合は、特性 X 線のエネルギー $h\nu$ に注目してエネルギーの大きさ毎に計測し、スペクトル化させて強度を求めている。この EDX の場合、Na 以降の重元素しか分析できないために、軽元素分析用としてエネルギーアナライザー (EA : Electron Energy Analyzer) を付属させる場合もある。エネルギー・アナライザーは、電子が薄膜を通過すると元素毎に一定のエネルギー損失が生じるために、この損失エネルギーを計測することにより元素分析ができるしくみで EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) とも呼ばれている。Li 以降の軽元素が分析できる。

以上のように電子顕微鏡の機能に元素分析の機能を兼ね備えさせたのが分析電子顕微鏡で、応用範囲が大きく広がっているのが現状である。このように元素分析が可能になることにより、不純物、析出物、晶出物などの化合物の同定が簡単になり、これらの化合物あるいは成分元素のコントロールが容易になっている。

3. 分析電子顕微鏡の構造と原理

TEM, SEM, STEM, EDX について簡単にその構造と原理を説明する¹⁾⁻⁷⁾。

a) TEM

TEM と通常の光学顕微鏡との比較を表 1 に示す¹⁾。電子顕微鏡はその名のとおり電子ビームを光源として用いる。この電子ビームは波長が光線に比べて極端に短いために分解能(識別できる二点間の最短距離)が良く、光学顕微鏡では、最高 2000 倍程度までしかみえないのに対し TEM では直接倍率で 33 万倍(サイドエントリー方式)まで拡大することができる。また結晶内を電子線が通過すると回折を生じるので結晶の構造解析、方位解析が可能となる。TEM による像(透過像、回折像)と光学顕微鏡による像形成との違いを図 2 に示す。TEM の場合は、電子銃から発生した電子ビームを集束レンズ(コスデンサレンズ)で集束させ、これを試料に照射すると電子線は通過する。この時、

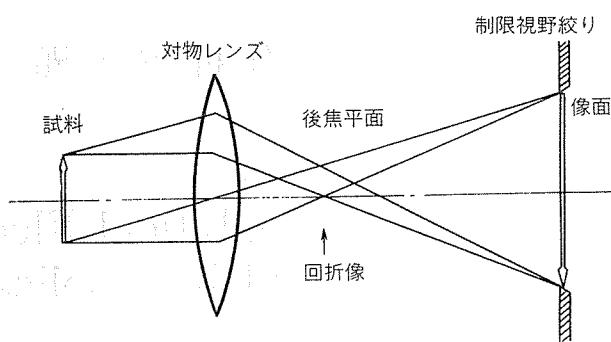


図 3 電子顕微鏡像と制限視野回折像の関係

結晶性の試料の場合には透過ビーム(透過波)と回折ビーム(回折波)を生じる。回折ビームを対物レンズ絞りでさえぎってやるとコントラストのついた像が得られる。これを通常、明視野像(B.F. : Bright Field Image)と呼んでいる。他方、回折ビームだけを絞りに入れれば、回折を生じた部分が明るく光ることになる。これを暗視野像(D.F. : Dark Field Image)と呼んでいる。この回折ビームを取り出すためには、回折像(回折图形)(Diffraction Pattern)を形成させる必要がある。回折像は、次のようにして得られる⁷⁾。図 3 に示すように対物レンズの像面には試料の拡大像が、後焦平面には試料の回折像ができている。したがって、中間レンズの励磁を変えて像面に焦点を合わせるか、後焦平面に焦点を合わせるかによって、電子顕微鏡像か回折像が得られる。像面には制限視野絞りが置かれており、この絞りで選んだ領域からの電子回折像が得られる。

図 4 は JEM-200CX の鏡筒の断面図である¹⁾。レンズはすべて電子レンズで、回転対称な磁界と電界を用いる磁界形電子レンズで構成されている。

b) SEM, STEM

SEM, STEM の構成図を図 5 に示す。SEM, STEM 像を観察するときは、集束レンズ、対物レンズが共に強励磁になり、細く明るい電子ビーム(電子プローブ)が試料表面に集束されることになる。同時に走査コイルに加えられた鋸歯状波によってその電子ビームが試料表面を走査する。SEM は試料表面から飛び出してきた 2 次電子を検出器(シンチレーションカウンター=螢光体+光電子倍増管)により検出して CRT(Cathode Ray Tube) 上に像を映し出し、また STEM は、試料を透過してきた透過電子を螢光板の下にある検出器でとらえて CRT に像を映し出す。これが SEM, STEM の原理である。

c) EDX (EDS)

EDX は、電子プローブを試料表面に照射すると飛び出してくる X 線を半導体検出器を用いて検出する。この半導体検出器には通常リチウムをドリフトさせたシリコン半導体が用いられる。この半導体中に X 線が入射すると飛跡の近傍で価電子バンドから伝導バンドに電子が励起され、価電子バンドに正孔(Hole)が生ずる。この電子一正孔対の平均の数は、入射 X 線のエネルギーに比例する。この半導

表1 電子顕微鏡と光学顕微鏡の比較

	電 子 顕 微 鏡	光 学 顕 微 鏡
光 源	電 子 線	光 線
波 長	0.0859 Å (20kV) ~ 0.0251 Å (200kV)	7,500 Å (可 視) ~ 2,000 Å (紫 外)
媒 質	真 空 中	大 気 中
レ ン ズ	電 子 レ ン ズ (磁 界 形, 静 電 形)	光 学 レ ン ズ (ガ ラ ス 製)
開 き 角	~ 35° ~	~ 70°
分 解 能	粒 子 像: 3.5 Å, 格 子 像: 1.4 Å	可 視 領 域: 2,000 Å, 紫 外 領 域: 1,000 Å
倍 率	100×~330,000*×(電 気 的 連 続 可 変)	10×~2,000×(レ ン ズ 交 換)
焦 点 合 わ せ	電 気 的	機 械 的
コ ン ト ラ ス ト	散 乱 吸 収, 回 折, 位 相	吸 収・反 射

*サイドエントリー方式

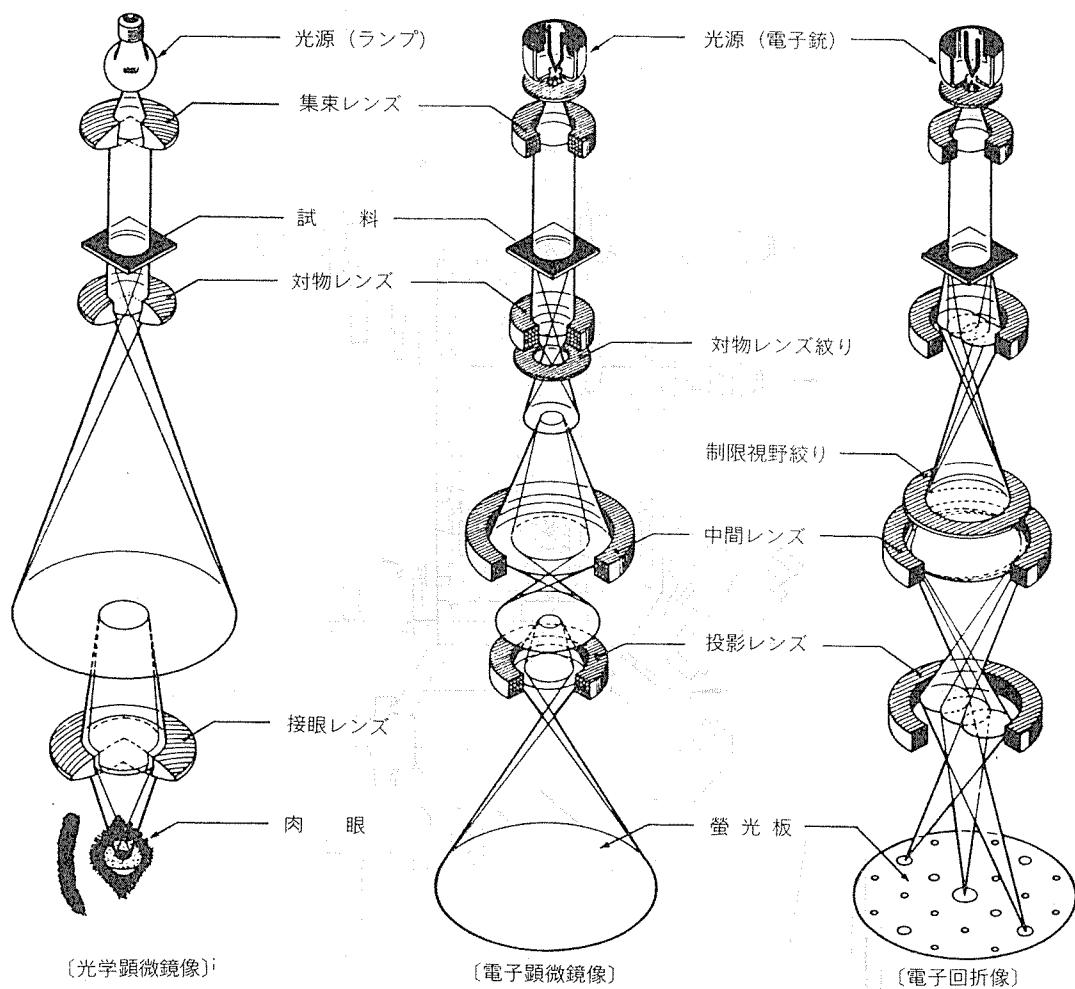


図2 像形形成の比較

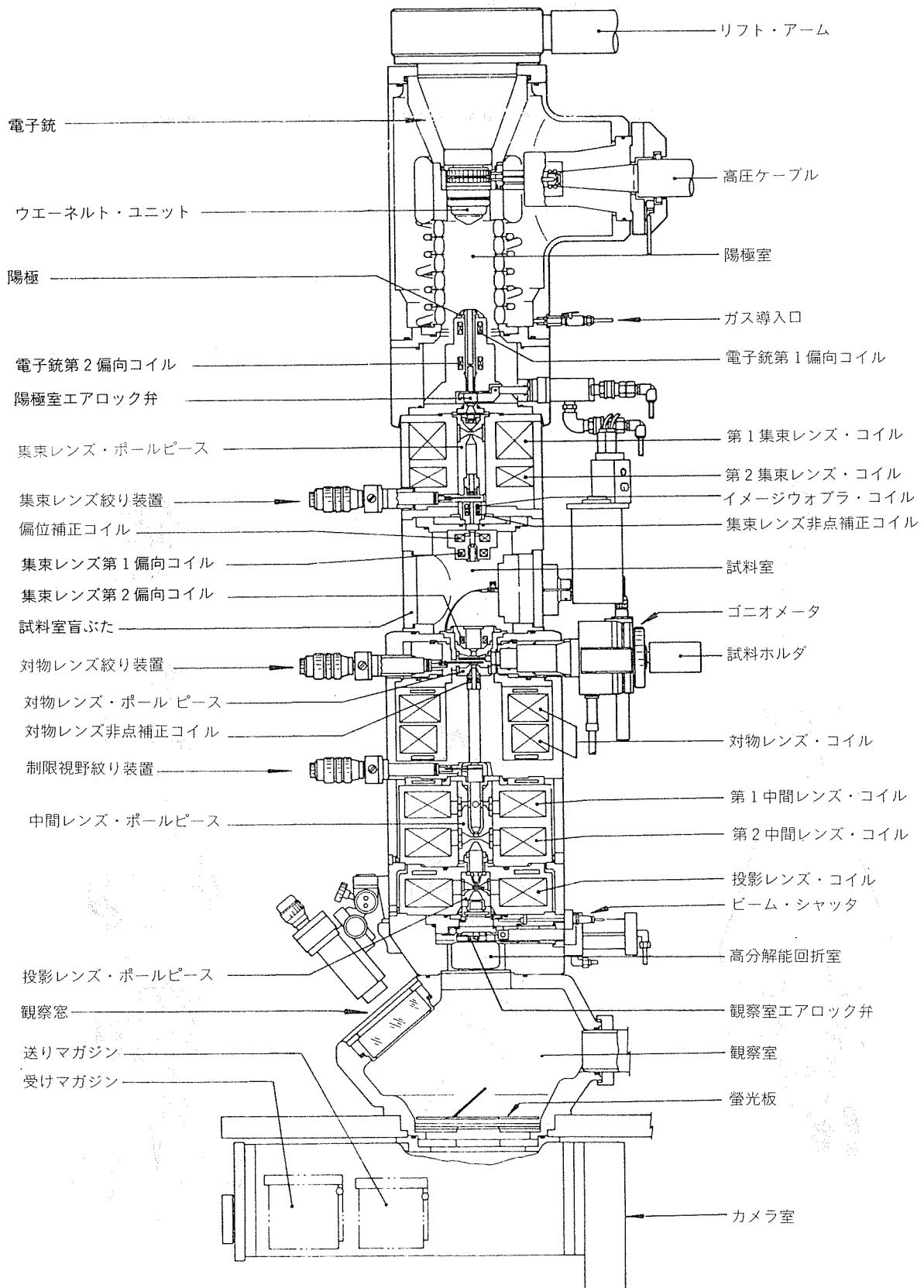


図4 JEM-200CX の鏡筒断面図

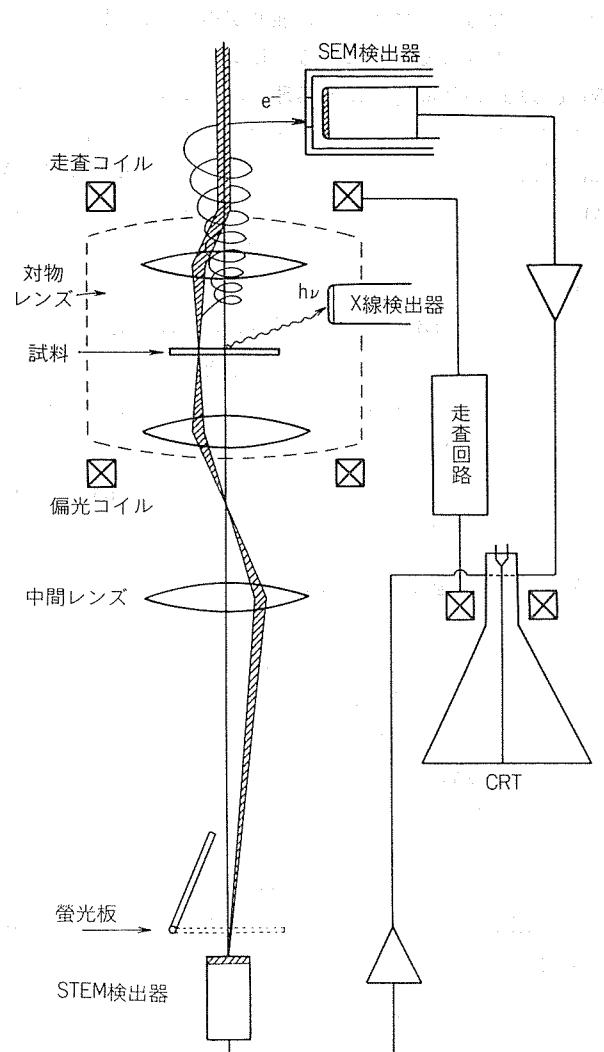


図5 SEM, STEMの構成

体を含む回路に逆電圧をかけて電界を生じさせると電子および正孔は互いに逆方向に移動し、電子はn側電極に、正孔はp側電極に収集され、それに伴って電極からX線により生じた全電荷に相当する出力信号電圧が取り出される。このパルス状の電圧を増幅して、パルス波高分析器(Multichannel Pulseheight Analyzer)を通すと、パルスの波高値(X線のエネルギーに比例)を横軸に、縦軸に一定時間内の計数値をとったX線のエネルギー・スペクトルが得られる。これがEDXの原理である。図6にEDXの構成図を示す。

以上のようなEDXの検出器は分解能もよく、WDXの分析精度にまで向上してきて定量分析まで可能になっている。ただ薄膜の定量分析に関してはまだ精度のよいプログラムが完成していない、これからの課題である。EDXによる元素分析は、WDXに比べ全元素が同時に計測でき、スピードが速くデータ処理が容易であり、非分散方式であるため、とくにフォーカシングを必要としないので、凹凸の多い試料や、試料の広い面積の分析(低倍率分析)にすぐれた特徴を示す。しかし、分解能を保持するために液体

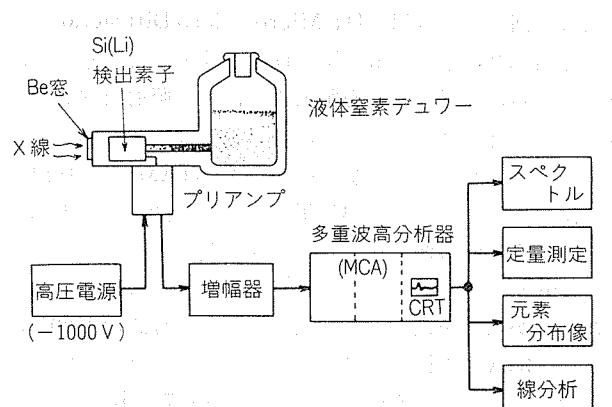


図6 EDX分析の構成

窒素による冷却を絶やすことができないので保守上の注意が必要である。

4. 分析電子顕微鏡の応用

1) アルミニウム合金中のZr系化合物⁸⁾

近年、一般構造用のAl-Zn-Mg系合金(AA7003, 7021)だけでなく、航空機用のAl-Zn-Mg-Cu系合金(AA7010, 7050)にも微量添加元素としてクロムに替わってジルコニウムが使われるようになっている。その最大の理由はジルコニウム添加合金はクロム添加合金ほど焼入感受性が敏感でなく、したがって強度の改善が比較的容易でありしかも耐応力腐食割れ性にすぐれているからである。図7はジルコニウムの役割を明らかにするために分析電子顕微鏡とこ

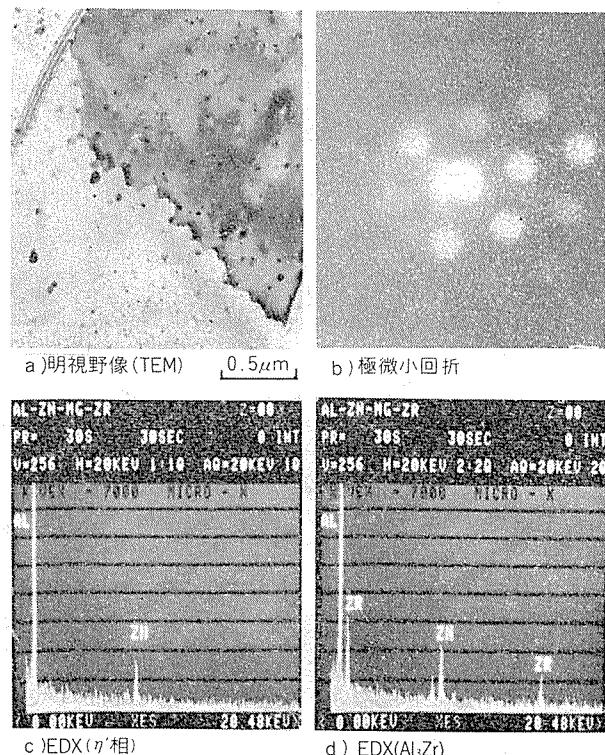


図7 Al-Zn-Mg合金中のジルコニウム系化合物

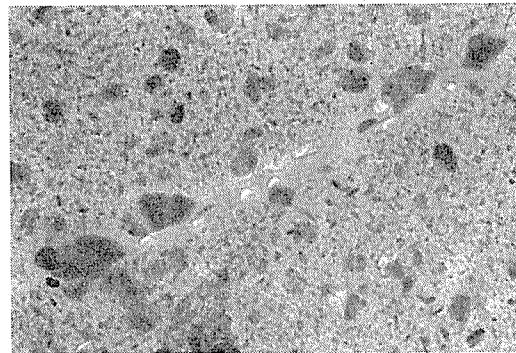
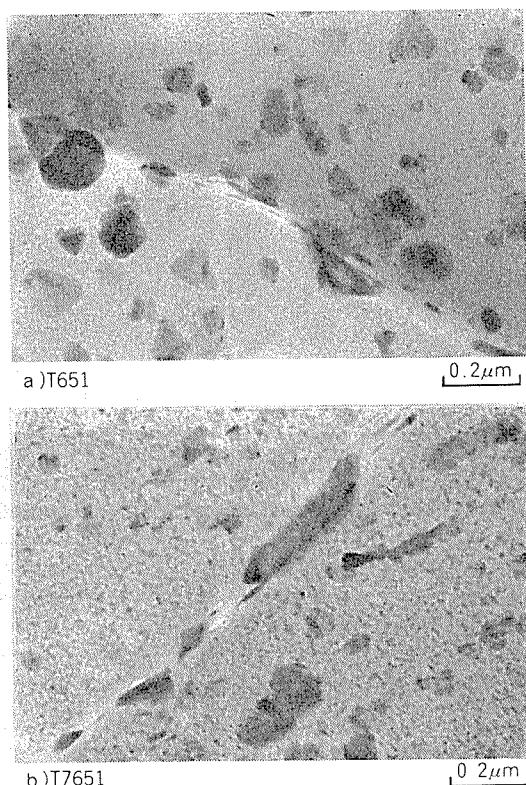
れに極小回折装置 (MMD: Micro-micro Diffraction) をつけて調べた結果である。MMD は Geiss 法とも呼ばれ、試料の一点に電子ビームを照射させ、その照射角度を順次変えていくと、スクリーン上の像の強度はそれに応じて変わる。この強度の変化を螢光板の下の STEM 用の検出器で検出し、この検出信号を CRT 上に輝度変調として表示することにより回折像が得られる。視野制限の方法は螢光板に $1\text{ mm}\phi$ の穴があけてあり、倍率を変えてこの穴を通過した部分が回折領域となる。通常の制限視野法の $1\text{ }\mu\text{m}$ の領域から 30 \AA の極微小領域まで広範囲の視野制限領域を任意に選べる⁹⁾。この方法を応用したのが図 7 の b) である。

さて、この観察用いた試料は Al-6%Zn-1.8%Mg 合金に、0.18% シルコニウムを添加して $450^\circ\text{C} \times 24$ 時間の均質化熱処理によりジルコニウム系化合物を析出させた鉄塊を熱間圧延 (350°C 以下) と冷間圧延により 1 mm まで圧延したものである。この試料を $450^\circ\text{C} \times 2$ 時間の溶体化処理・水焼入後、 γ' 相を微細に析出させるために $100^\circ\text{C} \times 16$ 時間の高温時効処理して電顕にて観察した。この時の明視野像が a) である。また EDX で元素分析したものが c), d) である。 100 \AA 以下の微細な析出物として分散しているのが γ' 相 (MgZn_2) で、 $100\text{~}500\text{ \AA}$ の球状あるいは橢円体状の化合物がジルコニウム系化合物であることが確認された。これらの結果から、亜粒界がジルコニウム系化合物によって釘付けされているのが明らかになった。これらの $1\text{~}5\text{ }\mu\text{m}$ の亜粒界を多く含む組織を光学顕微鏡によりミクロ組織観察すると圧延方向に伸びた繊維状組織となっている。繊維

状組織となることにより高い強度が得られ、耐応力腐食割れ性が改善されることになる。しかし、このような効果は 500°C 以上の鉄塊均質化熱処理では温度を高くしたりあるいは時間を長くすることにより徐々に失われ、完全な再結晶組織となっていく。これはジルコニウム系化合物 (Al_3Zr) が均質化熱処理温度が低いと準安定相でしかもアルミニウムと同じ格子定数 ($a=4.05\text{ \AA}$) をもつ面心立方晶 (L1_2 型) となるが、高温・長時間の熱処理により平衡相の体心正方晶 (DO_{23} ; $a=4.013\text{ \AA}$, $c=17.32\text{ \AA}$) に相変化して、粗大化かつ粗く分散することと関連しているものと考えられる。この Al_3Zr の構造を決めるために MMD 装置を用いた。極微小回折像は b) に示されているが、これは面心立方晶の (111) 逆格子面に相当し、この $450^\circ\text{C} \times 24$ 時間熱処理時の Al_3Zr は準安定相であることがわかる。

2) 7475 系合金の時効析出処理

7475 系アルミニウム合金は、通常の航空機用アルミニウム合金 7075 合金の不純物の Fe, Si の量を規制した合金である。この合金は 7075 合金よりも破壊非性、疲労き裂伝播抵抗に非常にすぐれているために、7075 合金にかわって多く使用されようとしている。この合金の時効析出処理条件を検討しておくことは、引張強度、耐応力腐食割れ性、耐剥離腐食性を調べる上で重要な課題である。一般に最高強度を必要とするならば T6, T651 処理をおこなう。この時の TEM 組織を図 8 a) に示す。マトリックス中には $0.1\text{~}0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の化合物と、微細な析出物が存在している



c) T7351

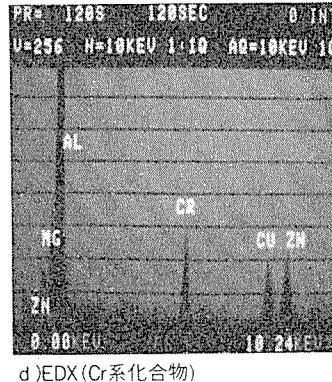


図 8 7475 合金の調質と析出状態の関係

ことがわかる。0.1~0.2 μm の化合物は EDX 分析により Cr 系化合物であることがわかる(写真 d))。Cr 系化合物の割合は 1) に述べた Zr 系化合物とほぼ同じである。他方、微細な析出物は G.P. ゾーンと γ 相の混合したものである。この T6, T651 处理では応力腐食割れを生じやすく、このために過時効処理をして用いる場合が多い。調質記号では T7 と表示する。この T7 もその過時効の程度により 2 種類に分けています。十分過時効させて応力腐食割れを防止する熱処理を T73, T7351 と呼んでいます。この時の組織を図 8c) に示す。粒界には大きな化合物(T 相, γ 相)が析出し、粒内の析出物も T6 处理に比べて大きくなっていることがわかる(γ+γ' 相)。しかし、T73 处理では強度が 10~15% 程度低下するために、応力腐食割れは問題にせずに耐剥離腐食性についてのみ改善が要求されるときには T76, T7651 处理という過時効処理にして強度をあまり低下させないようにしている。この時の組織を図 8 b) に示す。析出物の大きさも T651 と T7351 の中間になっていることがわかる。

3) Al-Mg-Si 系合金の粒界析出

Al-Mg-Si 系合金は実用合金として最もよく使用されて

いる。特に 6063, 6061, 6005, 6N01 などが多く知られている。最近では 6063 より強度が高くて押出性がよく、空冷でも焼入性が良好な 6005, 6N01 などの過剰 Si タイプの合金が使用される傾向にある。この種の合金系では焼入速度が遅いと、焼入中にあるいは焼戻し後に粒界に化合物が析出しやすくなる。粒界析出は、加工中の割れの原因となりやすく、これを制御することが必要になっている。粒界析出を生じた時の電顕組織と EDX による分析結果を図 9 に示す。粒界析出物の形状には、棒状、板状、塊状のものがある。写真 4 に示すのは棒状のもので分析結果から Mg₂Si と推定される。

4) アルミニウム板中の Fe 系化合物

純 Al 板は建材、器物用素材、印刷板など各種用途に用いられている。純 Al 板の性質は、不純物量、加工度、軟化条件によりその特性がいろいろ変化する。特に化学成分としての Fe, Si 量は、強度や耳率、あるいはアルマイト後などの色調に関係しているといわれている。このため Fe, Si の量、Al-Fe-Si, Al-Fe などの化合物の結合状態をコントロールすることが必要になっている。これらの化合物の中で Al₃Fe と Al₅Fe は鋳造時の冷却速度に関係しているといわれ、冷却速度が速いと Al₃Fe が生じる。Al₃Fe は準安定相といわれ斜方晶系(Orthorhombic)で $a=6.464\text{ Å}$, $b=7.440\text{ Å}$, $c=8.779\text{ Å}$ の格子定数をもっている。一方 Al₅Fe は単斜晶系(Monoclinic)で $a=15.489\text{ Å}$, $b=8.0831\text{ Å}$, $c=12.467\text{ Å}$, $\beta=107.72^\circ$ の格子定数をもっている¹⁰⁾。これに対し、マトリックスのアルミニウムは面心立方晶(Face Centered Cubic)で $a=4.046\text{ Å}$ である。これらの格子定数を用いて、実用材中に含まれる Fe 系化合物を電子線回折によって調べた結果が図 10 である。図 10, a) は明視野像で b) は暗視野像である。この時の回折像を c) に示す。この回折像(d)の実線部分)を解析すると Al₃Fe の (552) 逆格子面を表わしていることがわかった。この時の指標付けを d) に示す。Al₃Fe の d_{110} の面間隔は 7.09 Å と大きく、これに相当する面間隔 d は Al₃Fe には存在しないため、ほぼ Al₃Fe と断定できる。なお破線部の回折像は Al₃Fe が圧延によって若干曲がっているために生じたものと推定される。

また Fe は Si とも結合して化合物を形成しやすく、 α -Al₅Fe₂Si(Hexagonal), β -Al₅FeSi(Monoclinic)あるいは Al₂₀Fe₅Si₂(Cubic), Al₁₂Fe₃Si, Al₉Fe₂Si₂ などが存在していると報告されている^{11), 12)}。これらの化合物は主として鋳造時に共晶化合物として生成するが、その後の均質化熱処理によってはマトリックス中の Si が析出して共晶化合物の Fe, Si 組成比が変化していく場合もある¹²⁾。図 11 は図 10 に示したアルミニウムとは同じ Fe, Si 量の組成のアルミニウム板であるが製造条件の違いで Al-Fe 系化合物となる場合と Al-Fe-Si 系化合物となる場合を示している。

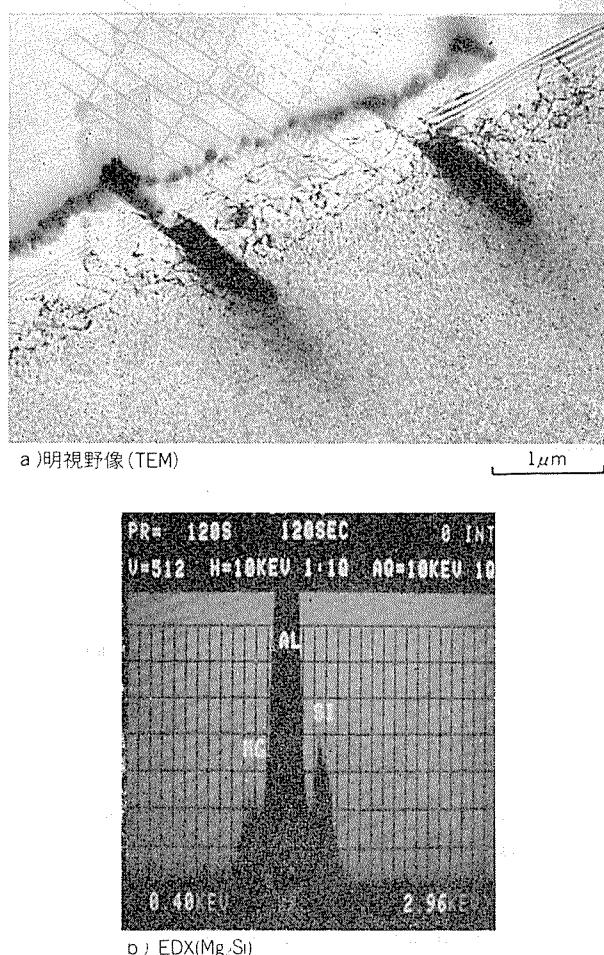


図 9 Al-Mg-Si 系合金の粒界析出物

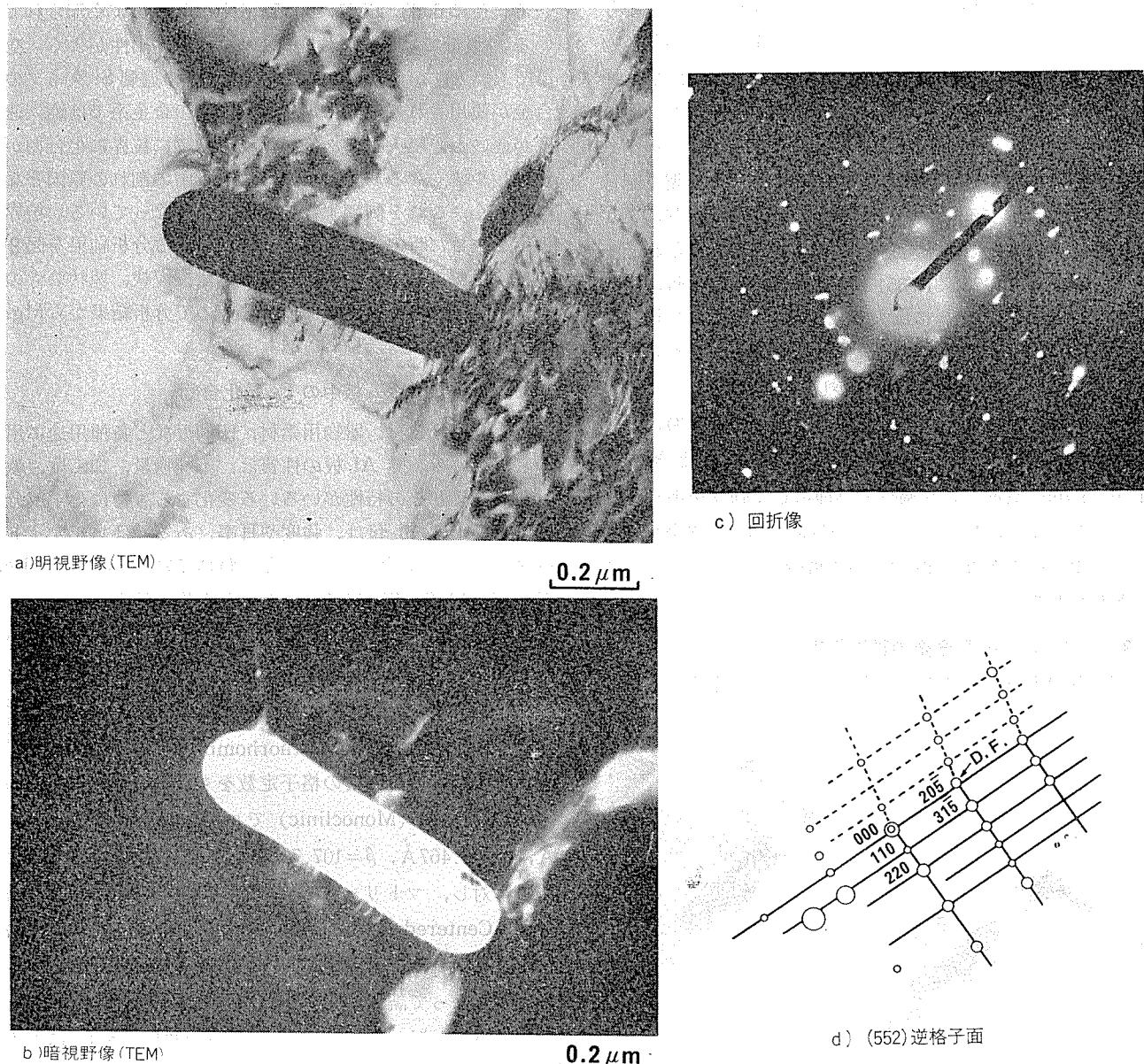


図10 純アルミニウム板中の Al_3Fe 化合物(図d)中のD.F.は暗視野像を撮影した時の回折斑点を示す。

3. ま と め

分析電子顕微鏡によって、 $1 \mu\text{m}$ 以下の微細な部分を電顕で観察しながら、化合物を分析できるようになってきた。アルミニウム、アルミニウム合金は、鉄合金のように他の元素を多量に固溶させることはないために、むしろ、共晶化合物、析出物を積極的に析出させて使用する場合が多い。こうした化合物は大きいもので $10 \mu\text{m}$ 、小さいもので $0.01 \mu\text{m}$ 程度あるいはそれ以下のサイズであり、これらの化合物について組成、鑄造、熱処理、加工によって、その大きさと分布をコントロールすることが極めて重要になってきている。こうしたミクロな面での改良が製品の品質改良に

結びついていくものと考えられる。また日常の確性業務においても電子顕微鏡は不可欠の手段となりつつある。電子顕微鏡の技術も今後、更に進歩し、ますます自動化の方向へ向かうであろう。回折像の解析などは、現在でも時間を要する作業であるが将来は、コンピューターと直結して自動解析も夢ではないと考えられる。

本技術資料では、昨年導入した分析電子顕微鏡の概要とその応用例の一部を示したに過ぎないが、電子顕微鏡とは何を調べるのか、どういうことができるのか、またその重要性を認識して頂ければ幸いである。

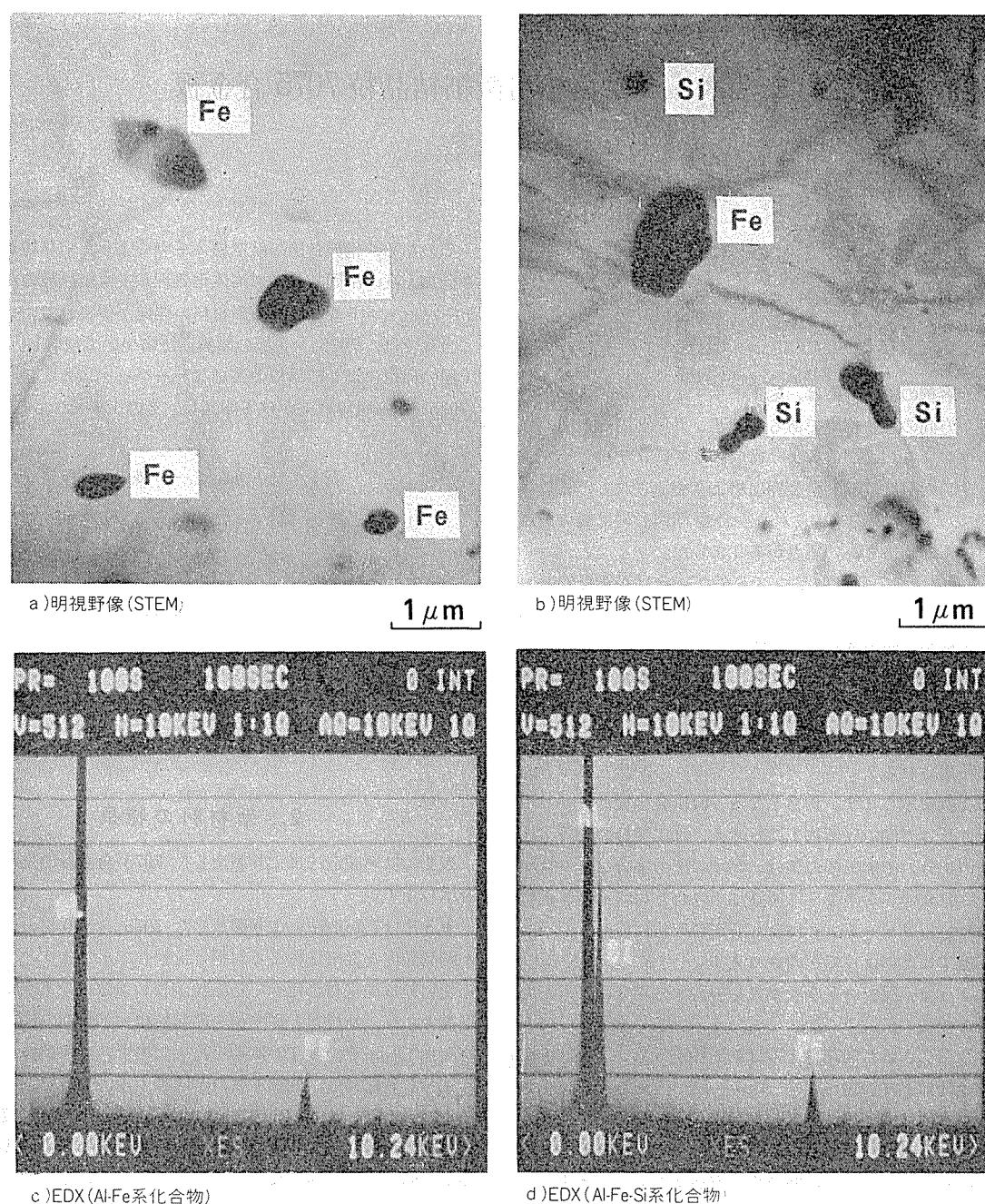


図11 純アルミニウム板中の Al-Fe 系化合物と Al-Fe-Si 系化合物（写真中の表示、Fe は Fe 元素を含む場合、Si は Fe, Si 元素を含む場合をあらわす）

文 献

- 1) INSTRUCTIONS (JOEL) JEM-200CX 日本電子.
- 2) JEOL news 15E (1977) No. 1 JOEL. Ltd.
- 3) 電子顕微鏡の技術, 坂田茂雄著, 朝倉書店 (1982).
- 4) 透過電子顕微鏡法, P.B Hirsh 著 (諸住正太郎訳) コロナ社 (1974).
- 5) 金属電子顕微鏡写真と解説, 西山善次・幸田成康編, 丸善 (1975).
- 6) 回折結晶学 (金属物性基礎講座 3), 日本国金属学会, 丸善 (1981).
- 7) 金属, Vol. 52, No. 5 (1982), アグネ.
- 8) 吉田英雄, 馬場義雄: 軽金属.
- 9) 原田嘉晏, 植野勝義, 岩瀬正志: 電子顕微鏡, 14 (1979), 53.
- 10) 伊藤邦夫: 軽金属, 29 (1979), 246.
- 11) C.J. Simensen and R. Vellasamy: Z. Metallkde, 68 (1977), 428.
- 12) 広沢栄一, 直江正久: 住友軽金属技報, 10 (1969), 14.