

銅管の異常形態腐食について*

山内重徳** 永田公二***
佐藤史郎*** 下野三樹雄****

銅管の異常形態腐食について*

山内重徳** 永田公二***
佐藤史郎*** 下野三樹雄****

Peculiar Type of Corrosion —“Formicary Corrosion”—of Copper Tube

by Shigenori Yamauchi, Koji Nagata,
Shiro Sato and Mikio Shimono

A vast amount of copper tube is in good service in the field of refrigerating and air conditioning. However, very rare cases of pre-service corrosion failures with unusual features have been experienced during fabrication of refrigerating or air conditioning units. This type of corrosion is characterized by its complicated shape just like a formicary (ant nest) in cross section, and is named “formicary corrosion”. Neither corrosion media responsible for the corrosion nor mechanism of the corrosion has been elucidated so far.

This work was carried out to search for corrosive media of the formicary corrosion. 25 cases of failure due to the formicary corrosion, which have been experienced for the last 16 years, were reviewed and discussed. Based on the results of the discussion, reproducing tests with various media were performed. Results obtained were as follows.

- (1) Review and discussion on 25 failure cases suggested that most of them occurred under some special conditions during fabrication of units. As the corrosive media, decomposition products of chlorinated hydrocarbons such as organic solvents was viewed with suspicion.
- (2) In reproducing test by the solvent with 1,1,1-trichloroethane base, it was revealed that the formicary corrosion occurred under the coexistence of this organic solvent and water. Hydrochloric acid and phosgene as the decomposition products of 1,1,1-trichloroethane was regarded as the corrosive media responsible for the formicary corrosion.
- (3) In reproducing tests by the solvent with trichloroethylene base or by freon 12 (dichlorodifluoromethane), the formicary corrosion did not occurred, but only slight corrosion such as pitting, intergranular corrosion and general corrosion occurred under the coexistence of each hydrocarbon and water.
- (4) Above different results on the formicary corrosion between three hydrocarbons seemed to arise from the different properties of the decomposition products, which might be attributed to the kind of additives in the hydrocarbons.
- (5) It was considered that the formicary corrosion during fabrication could be prevented by (a) selecting the well stabilized solvent, or the solvent containing the appropriate additives, (b) avoiding prolonged contact of copper tube with chlorinated solvent, especially with 1,1,1-trichloroethane, (c) avoiding coexistence of chlorinated hydrocarbon and water, or (d) removing chlorinated hydrocarbon before heating of copper tube.

1. 緒 言

冷凍空調機器の伝熱管や配管には多量の銅管が用いられている。これらの銅管は使用中に冷媒、水や空気などと接触するが、腐食事故を生じることは殆どない。ところが、冷凍空調機器の組立加工中あるいは使用初期に極めて特異な腐食事故を経験することがある。この腐食は短期間のう

ちに進行すること、腐食孔の入口が肉眼で見えないほど小さく、内部で複雑に入り組んだ特異な形態を呈していることから異常形態腐食と呼んでいる。また、腐食孔が恰も蟻の巣のように入り組んでいることから、蟻の巣状腐食 (Formicary corrosion) と呼ばれることがある。

この種の腐食事故は十数年前から散発的に経験されていて、関与した腐食媒や腐食の機構については全く明らかにされていない。また、カナダから特異な腐食事故の一例として類似形態の腐食事例の報告¹⁾がなされたことはあるが、やはり腐食媒や腐食の機構については殆ど解明されて

* 伸銅技術研究会誌, 22 (1983), 132 に主要部を掲載

** 技術研究所

*** 技術研究所 工学博士

**** 東洋フィッティング株式会社 品質管理課

いない。以上のような事情から、この腐食は稀に発生する奇妙な腐食として謎のように扱われ、原因が明らかにされないまま今日に至っている。

しかしながら、この3~4年国内ばかりでなく国外においても、異常形態腐食による事故がやや目立つようになっており、小数ではあるが事故が執拗に発生した事例もみられた。このようなことから、腐食の原因を追求し、対策を講ずることが重要であるものと考えられた。

この研究では、これまでに経験された異常形態腐食の事例をまとめ、腐食の要因について考察を加えた。更に、その結果に基づき再現実験を行った。

2. 異常形態腐食の事例

これまでに経験された異常形態腐食の事例をTable 1に示した。腐食の特徴は次のようにあった。

(a) 事例は総計25件であり、そのうち20件は最近の4年間に経験されている。この4年間に事例が多いのは、その間筆者らがこの腐食に興味を持ち、事例を収集したためもある。

(b) 事故はいずれも機器（殆どは冷凍空調機器）に組込まれた銅管に生じたものである。

(c) 銅管はいずれもりん脱酸銅管(JIS H 3300, C1220)である。但し、これらの用途において使用される銅管の殆どはりん脱酸銅であるので、この材料が他の銅合金と比較して異常形態腐食を受けやすいことを示すものではないとみられる。

(d) 過半数の事故は機器の使用前（組立加工中または保管中）あるいは使用初期に発見されている。

(e) 幾つかの機器組立工場においては、事故が数回経験されている。すなわち、事例No. 6, 7, 11と15は同一の工場で生じており、事例No. 8と13, 9と16, 10と23もそれぞれ同一の工場で発生している。

(f) 腐食の起点は管内面の場合も管外面の場合もある。後者の場合、管外面がアルミニウムフィンや熱収縮チューブなどにより覆われていることが多い。

(g) 腐食孔は小さいため肉眼で発見し難く(Fig. 1)，かなり高圧の空圧試験などにより辛うじて発見されることが多い。銅管の表面には灰褐色ないし青紫色の変色が見られ



Fig. 1 Surface appearance of corroded copper tube in case No. 5.

るが、腐食生成物はあまり見られず、マクロ的には漏洩があるようには見えない。

(h) ミクロ的に観察すると、腐食孔は内部で複雑に入り組み、蟻の巣状を呈する(Fig. 2)。



Fig. 2 Cross section of corroded copper tube in case No. 10.

(i) 腐食部表面の変色部にはCu₂Oが生成しており、ここからはCu, Oが検出される。幾つかの事例においては多量のCが検出されている。Cl, FやSは通常検出されない。事例No. 6の場合、表面に緑青色の生成物が見られ、そこからCuOHFが検出され、事例No. 12の場合には多量の緑青色生成物が見られ、Cu₄Cl(OH)₇·½H₂Oが検出されている。この二つの事例は例外的なものとみられる。

(j) 腐食孔の中にはCu₂Oが詰っている。この部分からはCu, Oが検出されるのみで、Cl, FやSは検出されない。但し、事例No. 19の場合のみClが明瞭に検出されている。

(k) 各々の事例において、関与した腐食媒は明らかでない。事例No. 6の場合は弗素化合物が検出されていることから、機器組立の途中で漏洩検査に用いられたフロンガスの分解生成物が疑われる。また、事例No. 12においては酸洗液（塩酸および酸性弗化アンモニウム溶液）に亜硝酸塩防錆剤が誤って添加され、その中に腐食が発生している。しかし、この二つの事例はその特徴から例外的なものとみなされる。

以上に述べた腐食の特徴から、異常形態腐食の多くは機器組立加工中の何らかの特殊な条件の下で発生したものと考えられた。そして、多くの腐食媒の作用について疑いがもたれ、それについて検討が続けられ、最後に、脱脂洗浄剤として用いられている有機溶剤が腐食媒として関与していることに強い疑いが懸けられるに至った。すなわち、事例No. 9, 10, 16, 17, 23および24においては1,1,1-トリクロルエタンが、事例No. 14においてはトリクロルエチレンが、そして事例No. 22においてはテトラクロルエチレン（パークロルエチレン）が用いられていた。これらの塩素化有機溶剤はそれ自体安定であり、金属に対して腐食作用を有しないものとされ、金属の洗浄剤として広く用いられているものである。しかしながら、一方では塩素化有機溶剤などのハロゲン化炭化水素が高温度において水分と共に存したときに、分解して強い腐食性を示す場合があることが知られている。このことから、異常形態腐食の腐食媒

Table 1 Failure cases of formicary corrosion.

No.	Date of investigation	Copper tube application	Time to failure (years)	(1) Dimension ⁽²⁾ of tube (mm)			(3) Initiation of corrosion			EPMA analysis of corrosion products on tube surface (%)			X-ray diffraction analysis of corrosion products on tube surface			
				OD	T	Cu	O	C	Cl	F	S	Cu	O	Cl	F	S
1	'68. 3	Cooling unit	0	15.5	0.60	1										
2	'75. 8	Refrigerant pipe of refrigerator	0.7	15.88	0.60	0										
3	'78. 11	Evaporator of refrigerator	3	15.88	0.60	1	86.3	7.2	3.8	<0.1	0.1	○	○	×	×	
4	'78. 11	Water heater	0	14.0	0.80	1	64.0	20.3	8.1	4.6	3.7	○	○	×	×	
5	'79. 10	Cooling unit for showcase	1	9.52	0.41	0	68.3	8.4	<0.1	<0.1	0.1					
6	'80. 1	Cooling unit	0	9.5	0.45	1	30.8	9.8	<0.1	2.1	<0.1	CuOHF, Cu ₂ O				
7	'80. 1	Condenser of air conditioner	0	9.5	0.45	1	38.7	6.2	<0.1	<0.1	<0.1	Cu ₂ O, CuO				
8	'80. 4	Refrigerant pipe of refrigerator	—	6.35	0.60	0	40.4	7.7	0.6	0.3						
9	'80. 7	Cooling unit	0	9.52	0.60	1						Cu ₂ O				
10	'80. 8	Cooling unit for vending machine	0	9.52	0.35	0	25.7	3.9	24.2	0.6	<0.1	0.6	○	○	×	
11	'80. 6	Radiator	0	9.52	0.41	1										
12	'81. 8	Water-cooled condenser of refrigerator	7 (0.6 year after acid pickling)	Finned tube	1	51.6	14.0									
13	'81. 9	Refrigerant pipe of refrigerator	<1	6.35	0.60	0	51.2	3.7	0.1	0.3		○	○	×	×	
14	'81. 9	Evaporator of air conditioner	2	9.52	0.35	0	75.3	8.1	0.2	2.5		○	○	×	×	
15	'81. 10	Air conditioner	0.2	9.52	0.35	0	71.1	5.9	9.1	0.3	<0.1	0.2	○	○	×	
16	'81. 11	Evaporator of cooling unit	0	9.52	0.60	1	88.1	3.1	<0.1	<0.1	<0.1		○	○	×	×
17	'81. 12	Cooling unit	0.2	9.52	0.35	1	76.3	3.0	<0.1	<0.1	<0.1		○	○	△	×
18	'82. 3	Refrigerant pipe of refrigerator	0.2	6.5	0.5	0	81.7	2.9	1.8	0.3	<0.1	0.3	○	○	×	×
19	'82. 3	Refrigerant pipe of refrigerator	2	5.0	0.58	0	3.3	4.9	18.0	0.5	<0.1	0.8	○	○	×	△
20	'82. 5	Air conditioner	0.5	9.52	0.35	1							○	○	×	×
21	'82. 10	Refrigerant pipe of refrigerator	2	7.94	0.7	0	88.3	3.5	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	○	○	×	×
22	'82. 12	Solar heat collector	0	9.52	0.35	1	75.5	7.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	○	○	×	×
23	'82. 12	Refrigerator	1	9.52	0.41	0										
24	'83. 10	Air conditioner	0	9.52	0								○	○	×	×
25	'83. 12	Evaporator of refrigerator	<1	9.52	0.41	0										

(1) Time to failure : 0 year means that failure occurs before commission.
(3) Initiation of corrosion (I: Tube inside, O: Tube outside).

(2) Dimension of tube (OD: Outside diameter, T: Thickness).
(4) EPMA analysis (○: Detected, △: Not clear, ×: Not detected).

として、ハロゲン化炭化水素の分解生成物を疑ってみた。

3. 再現実験

3.1 実験方法

(1) テストA りん脱酸銅管軟質材(外径9.52mm, 肉厚0.35mm, 長さ250mm)を曲げ半径約50mmで曲げ、その中に市販の1.1.1-トリクロルエタン系有機溶剤3mlを詰め、更に共存物として水道水1ml, マシン油1ml, 鉄粉1gまたは銅酸化物(予め試料銅管を600°Cで20min間加熱し、空気酸化させたもの。この際酸化物は剥離性となり、銅管内面に密着しないので、ここでは共存物と呼んだ)を詰めた。この後直ちに銅管の両端を潰し、この部分をペンチで1回折り重ねて封じた。そして、室温、150°Cまたは400°Cに5min間保持した後、室温にて所定の期間(0, 7または21日間)放置した。

(2) テストB テストAと同様のU曲げ銅管の中に、市販のトリクロルエチレン系有機溶剤3mlを詰め、これに水道水1ml, フィン抜き油(事例No.14で用いられたもの)1mlまたは銅酸化物を共存させた。銅管の両端を封じた後、150°Cまたは400°Cに5min間保持し、その後室温で30日間放置した。

(3) テストC やはり同様のU曲げ銅管の中に、事例No.12で用いられた塩酸系酸洗液3mlまたは酸性弗化アンモニウム系酸洗液3ml、あるいはその両者を詰め、これに亜硝酸塩防錆剤3gを添加した。このとき、NO₂と思われる褐色のガスが発生したが、このガスを閉じ込めるため直ちに銅管の両端を封じ、そのまま5日間放置した。また、比較のために半裁銅管の内面に上記の薬品を乗せて、開放条件での実験も同時に行なった。

(4) テストD 上記と同じりん脱酸銅管(長さ200mm)5本を1000mlのガラスピーカーの中に立て、ビーカーの中に水道水100mlを入れた。そして、このビーカーをオートクレーブ(内容積4000ml)内に置き、オートクレーブ内を真空ポンプで脱気した後、市販のフロンR-12(ジクロルジフルオルメタン)と空気とをほぼ同量づつオートクレーブ内に導き、大気圧になったところでオートクレーブを封じた。そして150°Cにおいて14日間放置した。

3.2 実験結果

3.2.1 1.1.1-トリクロルエタンによる実験(テストA)

実験結果をTable 2に示した。加熱温度が室温および150°Cの場合、幾つかの試料に異常形態腐食が発生した。腐食は、水が共存する場合および表面酸化物が存在する場合に深く進行していた。水が共存しない場合にも軽微な異常形態腐食が発生することがあったが、これは空気中の水分や溶剤中の不純物としての水分の作用を受けたものと推定された。400°Cに加熱した場合には異常形態腐食は発生しなかったが、これは加熱中に管内のガスが密閉されず抜けてしまったことによるものかも知れなかった。発生した異常形態腐食の断面状況をFig.3に示した。腐食孔は複雑

に入り組んでおり、事故例におけるものと類似していた。

Fig.3の腐食は7日間という短期間のうちに発生しており、注目された。

1.1.1-トリクロルエタンと水が共存し、室温放置または150°C加熱を受けた場合、銅管内面の接液部は青紫色または赤褐色に変色していた。この部分の表面につきEPMA

Table 2 Results of corrosion test by the solvent with 1.1.1-trichloroethane base (Test A).

Specimen	Substance packed in copper tube				Heating temp. (°C)	Test duration (days)		
	Water	Oil	Iron powder	Surface oxide		0	7	21
A1	—	—	—	—	R.T.	—	—	●●△
A2	Yes	—	—	—		—	—	●●△
A3	—	Yes	—	—		—	—	●△△
A4	Yes	Yes	—	—		—	—	△△△
A5	Yes	—	Yes	—		—	—	●●△
A6	Yes	—	—	Yes		—	—	●●△
A7	—	—	—	—		○	○	△○○
A8	Yes	—	—	—		○	△	●●△
A9	—	Yes	—	—		○	●	△△△
A10	Yes	Yes	—	—		○	○	△△△
A11	Yes	—	Yes	—	150	○	△	●△○
A12	Yes	—	—	Yes		○	●	●●●○
A13	—	—	—	—		○	○	○○○
A14	Yes	—	—	—		○	○	△△○
A15	—	Yes	—	—		○	○	△○○
A16	Yes	Yes	—	—		△	○	○○○
A17	Yes	—	Yes	—		○	○	△○○
A18	Yes	—	—	Yes		△	○	△△○

● Formicary corrosion, ○ Slight formicary corrosion,
△ General corrosion, ○ Free from corrosion.



Fig.3 Formicary corrosion reproduced with 1.1.1-trichloroethane and water (specimen A12, after 7 days).

分析を実施すると、Table 3 に示したように Cu, O および C が検出され、Cl, F, S は殆ど検出されなかった。また、腐食孔内についても EPMA 分析を行った結果、Cu, O が検出されたのみで、Cl は検出されなかった。以上のような腐食生成物の特徴および成分は、実例におけるもの(Table 1)とよく一致していた。

3.2.2 トリクロロエチレンによる実験（テスト B）

実験結果を Table 4 に示した。この場合、明瞭な異常形態腐食は発生しなかった。しかし、孔食状腐食や軽微な粒

Table 3 EPMA analysis of corrosion products on the tube surface corroded by 1.1-trichloroethane and water. (%)

Specimen	Cu	O	C	Cl	F	S
A 2	83.7	4.0	2.6	0.7	<0.1	0.4
A 6	85.7	4.0	3.5	0.6	<0.1	0.2
A 8	86.7	2.8	3.3	<0.1	<0.1	<0.1
A 12	74.8	1.4	11.7	<0.1	<0.1	0.6

Table 4 Results of corrosion test by the solvent with trichloroethylene base (Test B).

Specimen	Substance packed in copper tube			Heatign temp. (°C)	Result
	Water	Oil	Surface oxide		
B 1	Yes	—	—	150	△△△△△△△
B 2	Yes	Yes	—		△△△△△△△
B 3	Yes	—	Yes		○○○○○○○
B 4	Yes	Yes	Yes	400	○○○○△△△
B 5	Yes	—	—		△△△△○○
B 6	Yes	Yes	—		△△△△△△△
B 7	Yes	—	Yes		△△△△△△○
B 8	Yes	Yes	Yes		○△△△△△△△

- Formicary corrosion, ○ Slight formicary corrosion,
- Corrosion like pitting, ○ Slight intergranular corrosion,
- △ General corrosion, ○ Free from corrosion.

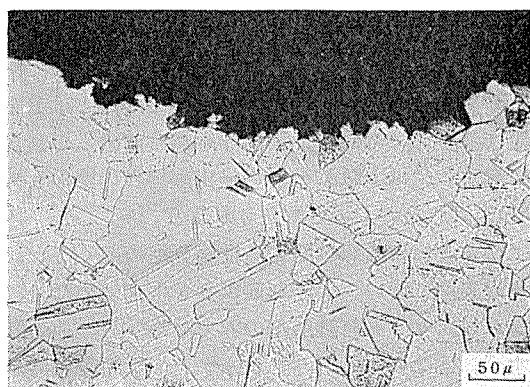


Fig. 4 Corrosion caused by trichloroethylene and water (Specimen B3).

界腐食あるいは全面腐食が発生しており、管内が腐食性環境にあったことが明らかであった。孔食状腐食の断面状況を Fig. 4 に示した。

銅管の内面は赤紫色または赤褐色に変色していた。この部分の表面につき EPMA 分析を行うと、Table 5 に示したように、Cu, O, C が検出されたが、Cl は殆ど検出されなかった。

Table 5 EPMA analysis of corrosion products on the tube surface corroded by trichloroethylene and water. (%)

Specimen	Cu	O	C	Cl	F	S
B 2	96.3	1.6	1.3	0.2	<0.1	0.1
B 3	88.1	3.0	1.1	0.3	<0.1	0.1
B 4	91.0	2.1	0.2	<0.1	<0.1	0.2
B 6	96.3	2.4	0.7	0.4	<0.1	0.1
B 7	88.9	3.7	<0.1	0.2	<0.1	<0.1
B 8	87.6	2.9	1.2	0.6	<0.1	<0.1

3.2.3 酸洗液+亜硝酸塩による実験（テスト C）

酸洗液としていずれのもの（塩酸、酸性弗化アンモニウムまたは両者の混合液）を用いた場合も、密閉条件下では激しい粒界腐食が発生した。腐食部の断面状況を Fig. 5 に示した。この実験では異常形態腐食ではなく粒界腐食が発生したが、薬品の濃度や混合比あるいは液の pH などが変われば、事例 No. 12 のような異常形態腐食が発生するものと推測された。

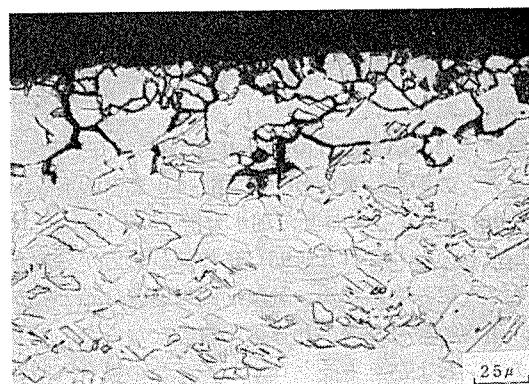


Fig. 5 Intergranular corrosion caused by the mixture of acidic ammonium fluoride and nitrite inhibitor.

開放条件下の実験では粒界腐食も発生せず、比較的浅い全面腐食が発生するのみであった。これは薬品混合時に発生した NO₂ ガスが逃げてしまったためであると考えられた。そして、このことから粒界腐食あるいは異常形態腐食の発生にとって NO₂ のような強力な酸化剤が必要不可欠であることが窺われた。

3.2.4 フロンによる実験（テスト D）

この実験では異常形態腐食は発生しなかったが、銅管の

表面に白色ないし緑青色の生成物が付着し、全面的な腐食が発生した。重量減少量から腐食速度を求めるとき、0.012 mm/y であり、大きくなかった。

4. 考 察

本研究において、異常形態腐食は 1.1.1-トリクロルエタン系有機溶剤と水が共存する場合に明瞭に再現された。一般に、1.1.1-トリクロルエタンやその他の塩素化炭化水素系有機溶剤は、それ自体銅に対する腐食性を有さないことが知られている。また、塩素化炭化水素と水が共存し、温度が高い場合（沸点）には銅を激しく腐食することが報告されているが^{2,3)}、その腐食は全面的な腐食³⁾であるとみられ、異常形態腐食のように特異な形状の腐食を生じることは知られていない。この意味で、本研究の実験結果は新しい知見を与えるものである。

一般に、塩素化炭化水素が熱分解や加水分解を生ずると HCl が発生し^{2,4)}、これが銅を腐食させるものと考えられている²⁾。そこで、広く用いられている 3 種類の塩素化炭化水素系有機溶剤、つまり 1.1.1-トリクロルエタン、トリクロルエチレンおよびテトラクロルエチレンについて分解テストを実施してみた。すなわち、各々の市販有機溶剤 120 ml とイオン交換水（pH 約 6.0）40 ml を分液漏斗の中で混合し、室温または 95°C に 5 min 間保持した後、分析用シェーカーで 5 min 振盪し、その後、水の pH および塩素イオン量を測定した。その他に、上記と同様に混合一加熱を行った後冷却し、1 日に 1 回 5 min 間の振盪を繰り返しながら 14 日間経過した後、水の pH と塩素イオン量を測定した。また、同上のテストにおいて銅管または酸化銅管（外径 9.52mm、肉厚 0.35mm、長さ 50mm、本数 5 本）を共存させたものについても実験を行ってみた（この場合、振盪は手で行った）。

分解テストの結果を Table 6 に示した。1.1.1-トリクロルエタンの場合、水の pH は 3.6～4.0 まで低下し、Cl⁻ が 3～10 mg/l になっており、加水分解生成物として HCl が生成したものとみられた。95°C に加熱した方が分解が進んでいるようにみられたが、試験期間の影響は殆どなかった。なお、銅管や酸化銅管の共存の影響もなかった。トリクロルエチレンおよびテトラクロルエチレンの場合、時間の経過とともに Cl⁻ が増加したが、pH は逆に上昇した。pH より Cl⁻ 濃度の変化に関し、温度の影響は殆どみられなかった。なお、銅管や酸化銅管の共存の影響もなかった。これら塩素化炭化水素自体の分解によりアルカリ性物質が生成することは考えられず、後二者の場合の pH 上昇は、市販有機溶剤中の何らかの添加剤の作用によるものと推測された。

以上の分解テストの結果、3 種類の有機溶剤とも比較的簡単に加水分解を生ずること、1.1.1-トリクロルエタンの場合は分解とともに pH が低下するが、他の二者の場合分解とともに pH がやや上昇することが明らかとなった。そ

Table 6 Results of decomposition test of chlorinated organic solvents.

Organic solvent	Heating temp. (°C)	Test duration (days)	pH	Cl ⁻ (mg/l)
	R.T.	0	4.0	3
1.1.1-trichloroethane	95	0	3.6	5
	R.T.	14	4.0	3
	95	14	3.6	10
	R.T.	0	7.0	12
Trichloroethylene	95	0	7.4	7
	R.T.	14	9.0	57
	95	14	8.8	55
	R.T.	0	6.9	16
Tetra-chloroethylene	95	0	6.9	8
	R.T.	14	7.3	77
	95	14	7.3	97

して、再現実験において 1.1.1-トリクロルエタンの場合に異常形態腐食が発生し、トリクロルエチレンの場合には異常形態腐食が発生しなかったことと、上記 pH の変化は対応するように見える。つまり、加水分解の結果 pH が低下する場合に異常形態腐食が発生するものとみなすことができる。

このような考えに基づき、本研究に用いた U 曲げ銅管の中に塩酸、硫酸、硝酸あるいは弗酸を 3 ml 詰め、室温 150°C または 400°C に 5 min 間保持した後 21 日間放置してみたが、銅管には全面腐食が発生するのみで、異常形態腐食は発生しなかった。このことは、異常形態腐食の発生には酸 (HCl) のみでは十分でないことを示すものと解釈される。そして、テスト C において激しい粒界腐食の発生に強力な酸化剤である NO₂ が必要不可欠であったこと、また、ある種の塩素化炭化水素の分解生成物として HCl のみでなく、ホスゲン (COCl₂) も生成し^{3,5,6)}、ホスゲンが銅に対する強力な酸化剤になり得ること³⁾ などから、異常形態腐食を発生させた分解生成物として、HCl に加えて COCl₂ を考えることができよう。

異常形態腐食の事例および再現実験においても、腐食部に Cl⁻ が検出されることはない。このことは上記推論を否定するものではなく、異常形態腐食が微量の腐食媒によって発生し、EPMA 分析の検出限界との関係もあって Cl⁻ が検出されないと解釈されよう。

以上のように腐食媒に関する推論を進めてくると、本研究の再現実験において異常形態腐食を生ぜしめた 1.1.1-トリクロルエタン系有機溶剤のみでなく、その他の塩素化炭化水素、すなわち、トリクロルエチレン系有機溶剤、テトラクロルエチレン系有機溶剤およびフロンなどにも注意が必要であるとみなされる。これらの塩素化炭化水素も分

解生成物として HCl や $COCl_2$ を生成させる場合があるからである。そして、これらの薬品が疑われる事例として、事例 No. 14, No. 22 および No. 6 がそれぞれ挙げられる。これらの薬品は 1.1.1-トリクロルエタン系有機溶剤と比較して異常形態腐食を生ぜしめににくいものとみられるが、添加剤の種類や分解条件によっては注意が必要であるものと考えられる。この意味で、塩素化炭化水素を用いる場合には、適切な添加剤が加えられたものを選択することが重要である。

再現実験においては、銅管の表面酸化物が存在する場合に異常形態腐食が発生しやすかった。一方、有機溶剤の分解テストにおいては、銅酸化物は分解に影響を与えていないものとみられた。このことから、異常形態腐食の発生における表面酸化物の作用については、腐食媒に対するバリアとなり、腐食媒の作用を局部に限定させることであると解釈される。なお、事例 No. 9 と 16 の場合、機器組立加工中に銅管の一部分が高温酸化を受けており、この部分に異常形態腐食が発生している。腐食防止の観点から、銅管の高温酸化は避けるべきである。

最後に、異常形態腐食の対策として考えられることをまとめると、次のようにある。

- 安定な有機溶剤、あるいは適切な添加剤を含有する有機溶剤を選択すること。
- 塩素化有機溶剤、特に 1.1.1-トリクロルエタンと銅管が長時間接触することを避けること。
- 塩素化炭化水素と水との共存を防ぐこと。
- 銅管を加熱する前には、塩素化炭化水素を除去しておくこと。

5. 結 論

(1) 異常形態腐食の事例25件について、その特徴を明らかにし、腐食媒について考察を加えた。その結果、この腐食が機器組立加工中の特殊な条件の下で発生するものと考えられた。

えられた。腐食媒としては、塩素化有機溶剤の分解生成物に疑いが持たれた。

(2) 市販の 1.1.1-トリクロルエタン系有機溶剤を用いた再現実験において、この有機溶剤と水が共存するときに異常形態腐食が発生することがわかった。腐食媒は本有機溶剤の加水分解生成物、すなわち HCl と $COCl_2$ であるものと推測された。

(3) 市販のトリクロルエチレン系有機溶剤やフロンを用いた再現実験においては、異常形態腐食は発生せず、孔食状腐食、粒界腐食や全面腐食が発生するのみであった。

(4) 上記 3 種類の塩素化炭化水素系薬品の腐食性の差は、添加剤の種類の違いに基づく分解生成物の性状の差によるものと考えられた。

(5) 機器組立中に経験される異常形態腐食は、(a) 安定な有機溶剤、あるいは適切な添加剤を含有する有機溶剤を選択すること、(b) 塩素化有機溶剤、特に 1.1.1-トリクロルエタンと銅管が長時間接触することを避けること、(c) 塩素化炭化水素と水との共存を防ぐこと、あるいは(d) 銅管の加熱前には塩素化炭化水素を除去すること、などによって防止され得るものと考えられた。

文 献

- J.O. Edwards, R.I. Hamilton and J.B. Gilmour: Materials Performance, Sept., (1977), 18.
- Corrosion Resistance of Metals and Alloys, 2nd edition, Edited by F. L. Laque and H. R. Copson, Reinhold Publishing Corporation, New York (1963) 570.
- L. Leontaritis und E.-M. Horn: Werkstoffe und Korrosion, 31 (1980), 179.
- H.J.K. Köser und M. Lübke: ibid, 163.
- 日本化学会編: 化学および化学工業のための防災指針, II-5 トリクロルエチレン, 丸善株式会社 (1963).
- 日本化学会編: 化学および化学工業のための防災指針, III-9 テトラクロルエチレン, 丸善株式会社 (1965).

論文

銅管の異常形態腐食について*

山内重徳** 永田公二***
佐藤史郎*** 下野三樹雄****

Peculiar Type of Corrosion
—“Formicary Corrosion”—of
Copper Tube

by Shigenori Yamauchi, Koji Nagata,
Shiro Sato and Mikio Shimono

論 文

銅管の異常形態腐食について*

山内重徳** 永田公二***
佐藤史郎*** 下野三樹雄****

Peculiar Type of Corrosion —“Formicary Corrosion”—of Copper Tube

by Shigenori Yamauchi, Koji Nagata,
Shiro Sato and Mikio Shimono

A vast amount of copper tube is in good service in the field of refrigerating and air conditioning. However, very rare cases of pre-service corrosion failures with unusual features have been experienced during fabrication of refrigerating or air conditioning units. This type of corrosion is characterized by its complicated shape just like a formicary (ant nest) in cross section, and is named "formicary corrosion". Neither corrosion media responsible for the corrosion nor mechanism of the corrosion has been elucidated so far.

This work was carried out to search for corrosive media of the formicary corrosion. 25 cases of failure due to the formicary corrosion, which have been experienced for the last 16 years, were reviewed and discussed. Based on the results of the discussion, reproducing tests with various media were performed. Results obtained were as follows.

- (1) Review and discussion on 25 failure cases suggested that most of them occurred under some special conditions during fabrication of units. As the corrosive media, decomposition products of chlorinated hydrocarbons such as organic solvents was viewed with suspicion.
- (2) In reproducing test by the solvent with 1,1,1-trichloroethane base, it was revealed that the formicary corrosion occurred under the coexistence of this organic solvent and water. Hydrochloric acid and phosgene as the decomposition products of 1,1,1-trichloroethane was regarded as the corrosive media responsible for the formicary corrosion.
- (3) In reproducing tests by the solvent with trichloroethylene base or by freon 12 (dichlorodifluoromethane), the formicary corrosion did not occurred, but only slight corrosion such as pitting, intergranular corrosion and general corrosion occurred under the coexistence of each hydrocarbon and water.
- (4) Above different results on the formicary corrosion between three hydrocarbons seemed to arise from the different properties of the decomposition products, which might be attributed to the kind of additives in the hydrocarbons.
- (5) It was considered that the formicary corrosion during fabrication could be prevented by (a) selecting the well stabilized solvent, or the solvent containing the appropriate additives, (b) avoiding prolonged contact of copper tube with chlorinated solvent, especially with 1,1,1-trichloroethane, (c) avoiding coexistence of chlorinated hydrocarbon and water, or (d) removing chlorinated hydrocarbon before heating of copper tube.

1. 緒 言

冷凍空調機器の伝熱管や配管には多量の銅管が用いられている。これらの銅管は使用中に冷媒、水や空気などと接触するが、腐食事故を生じることは殆どない。ところが、冷凍空調機器の組立加工中あるいは使用初期に極めて特異な腐食事故を経験することがある。この腐食は短期間のう

ちに進行すること、腐食孔の入口が肉眼で見えないほど小さく、内部で複雑に入り組んだ特異な形態を呈していることから異常形態腐食と呼んでいる。また、腐食孔が恰も蟻の巣のように入り組んでいることから、蟻の巣状腐食(Formicary corrosion)と呼ばれることがある。

この種の腐食事故は十数年前から散発的に経験されていたが、関与した腐食媒や腐食の機構については全く明らかにされていない。また、カナダから特異な腐食事故の一例として類似形態の腐食事例の報告¹⁾がなされたことはあるが、やはり腐食媒や腐食の機構については殆ど解明されて

* 伸銅技術研究会誌, 22 (1983), 132 に主要部を掲載

** 技術研究所

*** 技術研究所 工学博士

**** 東洋フィッティング株式会社 品質管理課

いない。以上のような事情から、この腐食は稀に発生する奇妙な腐食として謎のように扱われ、原因が明らかにされないまま今日に至っている。

しかしながら、この3~4年国内ばかりでなく国外においても、異常形態腐食による事故がやや目立つようになっており、小数ではあるが事故が執拗に発生した事例もみられた。このようなことから、腐食の原因を追求し、対策を講ずることが重要であるものと考えられた。

この研究では、これまでに経験された異常形態腐食の事例をまとめ、腐食の要因について考察を加えた。更に、その結果に基づき再現実験を行った。

2. 異常形態腐食の事例

これまでに経験された異常形態腐食の事例を Table 1 に示した。腐食の特徴は次のようにあった。

(a) 事例は総計25件であり、そのうち20件は最近の4年間に経験されている。この4年間に事例が多いのは、その間筆者らがこの腐食に興味を持ち、事例を収集したためでもあろう。

(b) 事故はいずれも機器（殆どは冷凍空調機器）に組込まれた銅管に生じたものである。

(c) 銅管はいずれもりん脱酸銅管(JIS H 3300, C1220)である。但し、これらの用途において使用される銅管の殆どはりん脱酸銅であるので、この材料が他の銅合金と比較して異常形態腐食を受けやすいことを示すものではないとみられる。

(d) 過半数の事故は機器の使用前（組立加工中または保管中）あるいは使用初期に発見されている。

(e) 幾つかの機器組立工場においては、事故が数回経験されている。すなわち、事例 No. 6, 7, 11 と 15 は同一の工場で生じており、事例 No. 8 と 13, 9 と 16, 10 と 23 もそれぞれ同一の工場で発生している。

(f) 腐食の起点は管内面の場合も管外面の場合もある。後者の場合、管外面がアルミニウムフィンや熱収縮チューブなどにより覆われていることが多い。

(g) 腐食孔は小さいため肉眼で発見し難く (Fig. 1), かなり高圧の空圧試験などにより辛うじて発見されることが多い。銅管の表面には灰褐色ないし青紫色の変色が見られ



Fig. 1 Surface appearance of corroded copper tube in case No. 5.

るが、腐食生成物はあまり見られず、マクロ的には漏洩があるようには見えない。

(h) ミクロ的に観察すると、腐食孔は内部で複雑に入り組み、蟻の巣状を呈する (Fig. 2)。



Fig. 2 Cross section of corroded copper tube in case No. 10.

(i) 腐食部表面の変色部には Cu_2O が生成しており、ここからは Cu, O が検出される。幾つかの事例においては多量の C が検出されている。Cl, F や S は通常検出されない。事例 No. 6 の場合、表面に緑青色の生成物が見られ、そこから $CuOHF$ が検出され、事例 No. 12 の場合には多量の緑青色生成物が見られ、 $Cu_4Cl(OH)_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ が検出されている。この二つの事例は例外的なものとみられる。

(j) 腐食孔の中には Cu_2O が詰っている。この部分からは Cu, O が検出されるのみで、Cl, F や S は検出されない。但し、事例 No. 19 の場合のみ Cl が明瞭に検出されている。

(k) 各々の事例において、関与した腐食媒は明らかでない。事例 No. 6 の場合は弗素化合物が検出されていることから、機器組立の途中で漏洩検査用に用いられたフロンガスの分解生成物が疑われる。また、事例 No. 12 においては酸洗液（塩酸および酸性弗化アンモニウム溶液）に亜硝酸塩防錆剤が誤って添加され、その中に腐食が発生している。しかし、この二つの事例はその特徴から例外的なものとみなされる。

以上に述べた腐食の特徴から、異常形態腐食の多くは機器組立加工中の何らかの特殊な条件の下で発生したものと考えられた。そして、多くの腐食媒の作用について疑いがもたれ、それについて検討が続けられ、最後に、脱脂洗浄剤として用いられている有機溶剤が腐食媒として関与していることに強い疑いが懸けられるに至った。すなわち、事例 No. 9, 10, 16, 17, 23 および 24 においては 1,1,1-トリクロルエタンが、事例 No. 14 においてはトリクロルエチレンが、そして事例 No. 22 においてはテトラクロルエチレン（パークロルエチレン）が用いられていた。これらの塩素化有機溶剤はそれ自身安定であり、金属に対して腐食作用を有しないものとされ、金属の洗浄剤として広く用いられているものである。しかしながら、一方では塩素化有機溶剤などのハロゲン化炭化水素が高温度において水分と共に存したときに、分解して強い腐食性を示す場合があることが知られている。このことから、異常形態腐食の腐食媒

Table 1 Failure cases of formicary corrosion.

No.	Date of investigation	Copper tube application	Time to failure (years)	Dimension ⁽²⁾ of tube (mm)	Initiation ⁽³⁾ of corrosion	EPMA analysis of corrosion products on tube surface (%)					X-ray diffraction analysis of corrosion products on tube surface					
						Cu O C Cl F S					Cu O Cl F S					
						Cu	O	C	Cl	F	S	Cu	O	Cl	F	S
1	'68. 3	Cooling unit	0	15.5	0.60	1										
2	'75. 8	Refrigerant pipe of refrigerator	0.7	15.88	0.60	O										
3	'78. 11	Evaporator of refrigerator	3	15.88	0.60	I	86.3	7.2	3.8	<0.1	0.1	O	O	X	X	
4	'78. 11	Water heater	0	14.0	0.80	I	64.0	20.3	8.1	4.6	3.7	O	O	X	X	
5	'79. 10	Cooling unit for showcase	1	9.52	0.41	O	68.3	8.4	<0.1	<0.1	0.1					
6	'80. 1	Cooling unit	0	9.5	0.45	I	30.8	9.8	<0.1	2.1	<0.1	CuOHF, Cu ₂ O				
7	'80. 1	Condenser of air conditioner	0	9.5	0.45	I	38.7	6.2	<0.1	<0.1	<0.1	Cu ₂ O, CuO				
8	'80. 4	Refrigerant pipe of refrigerator	—	6.35	0.60	O	40.4	7.7	0.6	0.3						
9	'80. 7	Cooling unit	0	9.52	0.60	I						Cu ₂ O				
10	'80. 8	Cooling unit for vending machine	0	9.52	0.35	O	25.7	3.9	24.2	0.6	<0.1	0.6	O	O	X	X
11	'80. 6	Radiator	0	9.52	0.41	I							O	X	X	
12	'81. 8	Water-cooled condenser of refrigerator	7 (0.6 year after acid pickling)	Finned tube	1	51.6	14.0	2.2	1.7	0.5	Cu ₄ Cl(OH) ₇ · ₂ H ₂ O					
13	'81. 9	Refrigerant pipe of refrigerator	<1	6.35	0.60	O	51.2	3.7	0.1	0.3		O	O	X	X	
14	'81. 9	Evaporator of air conditioner	2	9.52	0.35	O	75.3	8.1	0.2	2.5		O	O	X	X	
15	'81. 10	Air conditioner	0.2	9.52	0.35	O	71.1	5.9	9.1	0.3	<0.1	0.2	Cu ₂ O	O	X	X
16	'81. 11	Evaporator of cooling unit	0	9.52	0.60	I	88.1	3.1	<0.1	<0.1	<0.1	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	O	O	X	X
17	'81. 12	Cooling unit	0.2	9.52	0.35	I	76.3	3.0	<0.1	<0.1	<0.1		O	O	△	X
18	'82. 3	Refrigerant pipe of refrigerator	0.2	6.5	0.5	O	81.7	2.9	1.8	0.3	0.3		O	O	X	X
19	'82. 3	Refrigerant pipe of refrigerator	2	5.0	0.58	O	3.3	4.9	18.0	0.5	<0.1	0.8	O	O	X	△
20	'82. 5	Air conditioner	0.5	9.52	0.35	I							O	O	X	X
21	'82. 10	Refrigerant pipe of refrigerator	2	7.94	0.7	O	88.3	3.5	<0.1	<0.1	0.1		O	O	X	X
22	'82. 12	Solar heat collector	0	9.52	0.35	I	75.5	7.3	<0.1	<0.1	0.1		O	O	X	X
23	'82. 12	Refrigerator	1	9.52	0.41	O										
24	'83. 10	Air conditioner	0	9.52	0								O	O	X	X
25	'83. 12	Evaporator of refrigerator	<1	9.52	0.41	O										

(1) Time to failure : 0 year means that failure occurs before commission.

(3) Initiation of corrosion (I: Tube inside, O: Tube outside).

(2) Dimension of tube (OD: Outside diameter, T: Thickness).

(4) EPMA analysis (O: Detected, △: Not clear, □: Not detected).

として、ハロゲン化炭化水素の分解生成物を疑ってみた。

3. 再現実験

3.1 実験方法

(1) テストA りん脱酸銅管軟質材(外径9.52mm, 肉厚0.35mm, 長さ250mm)を曲げ半径約50mmで曲げ、その中に市販の1.1.1-トリクロロエタン系有機溶剤3mlを詰め、更に共存物として水道水1ml, マシン油1ml, 鉄粉1gまたは銅酸化物(予め試料銅管を600°Cで20min間加熱し、空気酸化させたもの。この際酸化物は剥離性となり、銅管内面に密着しないので、ここでは共存物と呼んだ。)を詰めた。この後直ちに銅管の両端を潰し、この部分をペンチで1回折り重ねて封じた。そして、室温、150°Cまたは400°Cに5min間保持した後、室温にて所定の期間(0, 7または21日間)放置した。

(2) テストB テストAと同様のU曲げ銅管の中に、市販のトリクロロエチレン系有機溶剤3mlを詰め、これに水道水1ml, フィン抜き油(事例No.14で用いられたもの)1mlまたは銅酸化物を共存させた。銅管の両端を封じた後、150°Cまたは400°Cに5min間保持し、その後室温で30日間放置した。

(3) テストC やはり同様のU曲げ銅管の中に、事例No.12で用いられた塩酸系酸洗液3mlまたは酸性弗化アンモニウム系酸洗液3ml、あるいはその両者を詰め、これに亜硝酸塩防錆剤3gを添加した。このとき、NO₂と思われる褐色のガスが発生したが、このガスを閉じ込めるため直ちに銅管の両端を封じ、そのまま5日間放置した。また、比較のために半裁銅管の内面に上記の薬品を乗せて、開放条件での実験も同時に行なった。

(4) テストD 上記と同じりん脱酸銅管(長さ200mm)5本を1000mlのガラスビーカーの中に立て、ビーカーの中に水道水100mlを入れた。そして、このビーカーをオートクレーブ(内容積4000ml)内に置き、オートクレーブ内を真空ポンプで脱気した後、市販のフロンR-12(ジクロルジフルオルメタン)と空気とをほぼ同量づつオートクレーブ内に導き、大気圧になったところでオートクレーブを封じた。そして150°Cにおいて14日間放置した。

3.2 実験結果

3.2.1 1.1.1-トリクロロエタンによる実験(テストA)

実験結果をTable 2に示した。加熱温度が室温および150°Cの場合、幾つかの試料に異常形態腐食が発生した。腐食は、水が共存する場合および表面酸化物が存在する場合に深く進行していた。水が共存しない場合にも軽微な異常形態腐食が発生することがあったが、これは空気中の水分や溶剤中の不純物としての水分の作用を受けたものと推定された。400°Cに加熱した場合には異常形態腐食は発生しなかったが、これは加熱中に管内のガスが密閉されず抜けてしまったことによるものかも知れなかった。発生した異常形態腐食の断面状況をFig.3に示した。腐食孔は複雑

に入り組んでおり、事故例におけるものと類似していた。

Fig.3の腐食は7日間という短期間のうちに発生しており、注目された。

1.1.1-トリクロロエタンと水が共存し、室温放置または150°C加熱を受けた場合、銅管内面の接液部は青紫色または赤褐色に変色していた。この部分の表面につきEPMA

Table 2 Results of corrosion test by the solvent with 1.1.1-trichloroethane base (Test A).

Specimen	Substance packed in copper tube				Heating temp. (°C)	Test duration (days)		
	Water	Oil	Iron powder	Surface oxide		0	7	21
A1	—	—	—	—	R.T.	—	—	●○△
A2	Yes	—	—	—		—	—	●○△
A3	—	Yes	—	—		—	—	●△△
A4	Yes	Yes	—	—		—	—	△△△
A5	Yes	—	Yes	—		—	—	●○△
A6	Yes	—	—	Yes		—	—	●○△
A7	—	—	—	—		○	○	△○○
A8	Yes	—	—	—		○	△	●○△
A9	—	Yes	—	—		○	●	△△△
A10	Yes	Yes	—	—		○	○	△△△
A11	Yes	—	Yes	—		○	△	●△○
A12	Yes	—	—	Yes		○	●	●●●○
A13	—	—	—	—	150	○	○	○○○
A14	Yes	—	—	—		○	○	△△○
A15	—	Yes	—	—		○	○	△○○
A16	Yes	Yes	—	—		△	○	○○○
A17	Yes	—	Yes	—		○	○	△○○
A18	Yes	—	—	Yes		△	○	△△○
400								

● Formicary corrosion, ○ Slight formicary corrosion,
△ General corrosion, ○ Free from corrosion.



Fig. 3 Formicary corrosion reproduced with 1.1.1-trichloroethane and water (specimen A12, after 7 days).

分析を実施すると、Table 3 に示したように Cu, O および C が検出され、Cl, F, S は殆ど検出されなかった。また、腐食孔内についても EPMA 分析を行った結果、Cu, O が検出されたのみで、Cl は検出されなかった。以上のような腐食生成物の特徴および成分は、実例におけるもの(Table 1)とよく一致していた。

3.2.2 トリクロロエチレンによる実験（テスト B）

実験結果を Table 4 に示した。この場合、明瞭な異常形態腐食は発生しなかった。しかし、孔食状腐食や軽微な粒

Table 3 EPMA analysis of corrosion products on the tube surface corroded by 1.1.1-trichloroethane and water. (%)

Specimen	Cu	O	C	Cl	F	S
A2	83.7	4.0	2.6	0.7	<0.1	0.4
A6	85.7	4.0	3.5	0.6	<0.1	0.2
A8	86.7	2.8	3.3	<0.1	<0.1	<0.1
A12	74.8	1.4	11.7	<0.1	<0.1	0.6

Table 4 Results of corrosion test by the solvent with trichloroethylene base (Test B).

Specimen	Substance packed in copper tube			Heatign temp. (°C)	Result
	Water	Oil	Surface oxide		
B 1	Yes	—	—		△△△△△△△
B 2	Yes	Yes	—		△△△△△△△
B 3	Yes	—	Yes	150	⊖⊖⊖①①①
B 4	Yes	Yes	Yes		①①①①△△△
B 5	Yes	—	—		△△△△○○
B 6	Yes	Yes	—		△△△△△△△
B 7	Yes	—	Yes	400	△△△△△○
B 8	Yes	Yes	Yes		①△△△△△△△

- Formicary corrosion, ○ Slight formicary corrosion,
- ⊖ Corrosion like pitting, ① Slight intergranular corrosion,
- △ General corrosion, ○ Free from corrosion.

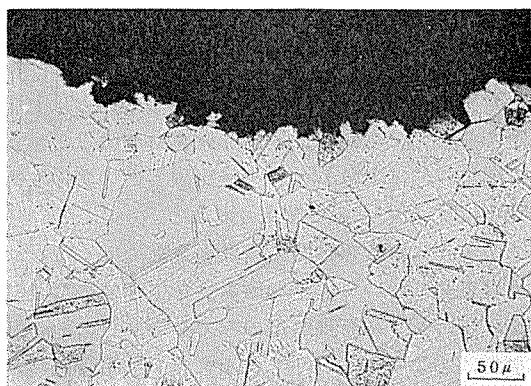


Fig. 4 Corrosion caused by trichloroethylene and water (Specimen B3).

界腐食あるいは全面腐食が発生しており、管内が腐食性環境にあったことが明らかであった。孔食状腐食の断面状況を Fig. 4 に示した。

銅管の内面は赤紫色または赤褐色に変色していた。この部分の表面につき EPMA 分析を行うと、Table 5 に示したように、Cu, O, C が検出されたが、Cl は殆ど検出されなかった。

Table 5 EPMA analysis of corrosion products on the tube surface corroded by trichloroethylene and water. (%)

Specimen	Cu	O	C	Cl	F	S
B 2	96.3	1.6	1.3	0.2	<0.1	0.1
B 3	88.1	3.0	1.1	0.3	<0.1	0.1
B 4	91.0	2.1	0.2	<0.1	<0.1	0.2
B 6	96.3	2.4	0.7	0.4	<0.1	0.1
B 7	88.9	3.7	<0.1	0.2	<0.1	<0.1
B 8	87.6	2.9	1.2	0.6	<0.1	<0.1

3.2.3 酸洗液+亜硝酸塩による実験（テスト C）

酸洗液としていずれのもの（塩酸、酸性弗化アンモニウムまたは両者の混合液）を用いた場合も、密閉条件下では激しい粒界腐食が発生した。腐食部の断面状況を Fig. 5 に示した。この実験では異常形態腐食ではなく粒界腐食が発生したが、薬品の濃度や混合比あるいは液の pH などが変われば、事例 No. 12 のような異常形態腐食が発生するものと推測された。

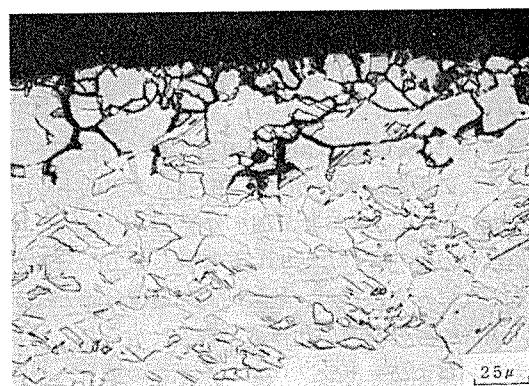


Fig. 5 Intergranular corrosion caused by the mixture of acidic ammonium fluoride and nitrite inhibitor.

開放条件下の実験では粒界腐食も発生せず、比較的浅い全面腐食が発生するのみであった。これは薬品混合時に発生した NO₂ ガスが逃げてしまったためであると考えられた。そして、このことから粒界腐食あるいは異常形態腐食の発生にとって NO₂ のような強力な酸化剤が必要不可欠であることが窺われた。

3.2.4 フロンによる実験（テスト D）

この実験では異常形態腐食は発生しなかったが、銅管の

表面に白色ないし緑青色の生成物が付着し、全面的な腐食が発生した。重量減少量から腐食速度を求めるとき、0.012 mm/y であり、大きくなかった。

4. 考 察

本研究において、異常形態腐食は 1.1.1-トリクロルエタン系有機溶剤と水が共存する場合に明瞭に再現された。一般に、1.1.1-トリクロルエタンやその他の塩素化炭化水素系有機溶剤は、それ自体銅に対する腐食性を有さないことが知られている。また、塩素化炭化水素と水が共存し、温度が高い場合（沸点）には銅を激しく腐食することが報告されているが^{2,3)}、その腐食は全面的な腐食³⁾であるとみられ、異常形態腐食のように特異な形状の腐食を生じることは知られていない。この意味で、本研究の実験結果は新しい知見を与えるものである。

一般に、塩素化炭化水素が熱分解や加水分解を生ずると HCl が発生し^{2,4)}、これが銅を腐食させるものと考えられている²⁾。そこで、広く用いられている 3 種類の塩素化炭化水素系有機溶剤、つまり 1.1.1-トリクロルエタン、トリクロルエチレンおよびテトラクロルエチレンについて分解テストを実施してみた。すなわち、各々の市販有機溶剤 120 ml とイオン交換水（pH 約 6.0）40 ml を分液漏斗の中で混合し、室温または 95°C に 5 min 間保持した後、分析用シェーカーで 5 min 振盪し、その後、水の pH および塩素イオン量を測定した。その他に、上記と同様に混合一加熱を行った後冷却し、1 日に 1 回 5 min 間の振盪を繰り返しながら 14 日間経過した後、水の pH と塩素イオン量を測定した。また、同上のテストにおいて銅管または酸化銅管（外径 9.52mm、肉厚 0.35mm、長さ 50mm、本数 5 本）を共存させたものについても実験を行ってみた（この場合、振盪は手で行った）。

分解テストの結果を Table 6 に示した。1.1.1-トリクロルエタンの場合、水の pH は 3.6~4.0 まで低下し、Cl⁻ が 3~10 mg/l になっており、加水分解生成物として HCl が生成したものとみられた。95°C に加熱した方が分解が進んでいるようにみられたが、試験期間の影響は殆どなかった。なお、銅管や酸化銅管の共存の影響もなかった。トリクロルエチレンおよびテトラクロルエチレンの場合、時間の経過とともに Cl⁻ が増加したが、pH は逆に上昇した。pH および Cl⁻ 濃度の変化に関し、温度の影響は殆どみられなかった。なお、銅管や酸化銅管の共存の影響もなかった。これら塩素化炭化水素自体の分解によりアルカリ性物質が生成することは考えられず、後二者の場合の pH 上昇は、市販有機溶剤中の何らかの添加剤の作用によるものと推測された。

以上の分解テストの結果、3 種類の有機溶剤とも比較的簡単に加水分解を生ずること、1.1.1-トリクロルエタンの場合は分解とともに pH が低下するが、他の二者の場合分解とともに pH がやや上昇することが明らかとなった。そ

Table 6 Results of decomposition test of chlorinated organic solvents.

Organic solvent	Heating temp. (°C)	Test duration (days)	pH	Cl ⁻ (mg/l)
1.1.1-trichloroethane	R.T.	0	4.0	3
	95	0	3.6	5
	R.T.	14	4.0	3
	95	14	3.6	10
Trichloroethylene	R.T.	0	7.0	12
	95	0	7.4	7
	R.T.	14	9.0	57
	95	14	8.8	55
Tetra-chloroethylene	R.T.	0	6.9	16
	95	0	6.9	8
	R.T.	14	7.3	77
	95	14	7.3	97

して、再現実験において 1.1.1-トリクロルエタンの場合に異常形態腐食が発生し、トリクロルエチレンの場合には異常形態腐食が発生しなかったことと、上記 pH の変化は対応するように見える。つまり、加水分解の結果 pH が低下する場合に異常形態腐食が発生するものとみなすことができる。

このような考えに基づき、本研究に用いた U 曲げ銅管の中に塩酸、硫酸、硝酸あるいは弗酸を 3 ml 詰め、室温 150°C または 400°C に 5 min 間保持した後 21 日間放置してみたが、銅管には全面腐食が発生するのみで、異常形態腐食は発生しなかった。このことは、異常形態腐食の発生には酸（HCl）のみでは十分でないことを示すものと解釈される。そして、テスト C において激しい粒界腐食の発生に強力な酸化剤である NO₂ が必要不可欠であったこと、また、ある種の塩素化炭化水素の分解生成物として HCl のみでなく、ホスゲン（COCl₂）も生成し^{3,5,6)}、ホスゲンが銅に対する強力な酸化剤になり得ること³⁾などから、異常形態腐食を発生させた分解生成物として、HCl に加えて COCl₂ を考えることができよう。

異常形態腐食の事例および再現実験においても、腐食部に Cl⁻ が検出されることはある。このことは上記推論を否定するものではなく、異常形態腐食が微量の腐食媒によって発生し、EPMA 分析の検出限界との関係もあって Cl⁻ が検出されないものと解釈されよう。

以上のように腐食媒に関する推論を進めてくると、本研究の再現実験において異常形態腐食を生ぜしめた 1.1.1-トリクロルエタン系有機溶剤のみでなく、その他の塩素化炭化水素、すなわち、トリクロルエチレン系有機溶剤、テトラクロルエチレン系有機溶剤およびフロンなどにも注意が必要であるとみなされる。これらの塩素化炭化水素も分

解生成物として HCl や COCl_2 を生成させる場合があるからである。そして、これらの薬品が疑われる事例として、事例 No. 14, No. 22 および No. 6 がそれぞれ挙げられる。これらの薬品は 1.1.1-トリクロルエタン系有機溶剤と比較して異常形態腐食を生ぜしめにくいものとみられるが、添加剤の種類や分解条件によっては注意が必要であるものと考えられる。この意味で、塩素化炭化水素を用いる場合には、適切な添加剤が加えられたものを選択することが重要である。

再現実験においては、銅管の表面酸化物が存在する場合に異常形態腐食が発生しやすかった。一方、有機溶剤の分解テストにおいては、銅酸化物は分解に影響を与えていないものとみられた。このことから、異常形態腐食の発生における表面酸化物の作用については、腐食媒に対するバリアとなり、腐食媒の作用を局部に限定させることであると解釈される。なお、事例 No. 9 と 16 の場合、機器組立加工中に銅管の一部分が高温酸化を受けており、この部分に異常形態腐食が発生している。腐食防止の観点から、銅管の高温酸化は避けるべきである。

最後に、異常形態腐食の対策として考えられることをまとめると、次のようである。

- 安定な有機溶剤、あるいは適切な添加剤を含有する有機溶剤を選択すること。
- 塩素化有機溶剤、特に 1.1.1-トリクロルエタンと銅管が長時間接触することを避けること。
- 塩素化炭化水素と水との共存を防ぐこと。
- 銅管を加熱する前には、塩素化炭化水素を除去しておくこと。

5. 結 論

(1) 異常形態腐食の事例25件について、その特徴を明らかにし、腐食媒について考察を加えた。その結果、この腐食が機器組立加工中の特殊な条件の下で発生するものと考えられた。腐食媒としては、塩素化有機溶剤の分解生成物に疑いが持たれた。

(2) 市販の 1.1.1-トリクロルエタン系有機溶剤を用いた再現実験において、この有機溶剤と水が共存するときに異常形態腐食が発生することがわかった。腐食媒は本有機溶剤の加水分解生成物、すなわち HCl と COCl_2 であるものと推測された。

(3) 市販のトリクロルエチレン系有機溶剤やフロンを用いた再現実験においては、異常形態腐食は発生せず、孔食状腐食、粒界腐食や全面腐食が発生するのみであった。

(4) 上記 3 種類の塩素化炭化水素系薬品の腐食性の差は、添加剤の種類の違いに基づく分解生成物の性状の差によるものと考えられた。

(5) 機器組立中に経験される異常形態腐食は、(a) 安定な有機溶剤、あるいは適切な添加剤を含有する有機溶剤を選択すること、(b) 塩素化有機溶剤、特に 1.1.1-トリクロルエタンと銅管が長時間接触することを避けること、(c) 塩素化炭化水素と水との共存を防ぐこと、あるいは(d) 銅管の加熱前には塩素化炭化水素を除去すること、などによって防止され得るものと考えられた。

文 献

- J.O. Edwards, R.I. Hamilton and J.B. Gilmour : Materials Performance, Sept., (1977), 18.
- Corrosion Resistance of Metals and Alloys, 2nd edition*, Edited by F. L. Laque and H. R. Copson, Reinhold Publishing Corporation, New York (1963), 570.
- L. Leontaritis und E.-M. Horn : Werkstoffe und Korrosion, 31 (1980), 179.
- H.J.K. Köser und M. Lübke : *ibid*, 163.
- 日本化学会編：化学および化学工業のための防災指針，Ⅱ-5 トリクロルエチレン、丸善株式会社（1963）。
- 日本化学会編：化学および化学工業のための防災指針，Ⅲ-9 テトラクロルエチレン、丸善株式会社（1965）。

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-350)

論文

Cu-30%Ni 合金の鋳塊組織と溶湯流動による
結晶粒微細化について*

大福根 康夫** 吉田 政博**
犬丸 晋**

Cast Structure of Cu-30%Ni Alloy and
Its Grain Refinement by Fluid Flow

by Yasuo Ohfukune, Masahiro Yoshida
and Susumu Inumaru

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Cu-30%Ni 合金の鋳塊組織と溶湯流動による 結晶粒微細化について*

大福根 康夫** 吉田 政博**
犬丸 晋**

Cast Structure of Cu-30%Ni Alloy and Its Grain Refinement by Fluid Flow

by Yasuo Ohfukune, Masahiro Yoshida
and Susumu Inumaru

Two series of experiments were carried out to study the effect of casting conditions on the structure of a Cu-30%Ni alloy billet and the grain refinement of this billet by electromagnetic stirring. The following results were obtained;

(1) The columnar grain zone in a unidirectionally solidified billet expanded as casting temperature increased. As far as our experiment concerned, however, pouring turbulence into the mold had more significant influences on the cast structure than casting temperature.

(2) Stirring during solidification resulted in a disappearance or reduction of the columnar grain zone, and decreased in size of inner equiaxed grains. This grain refining mechanism may be explained by detachment and growing of dendrite branches caused by stirring.

(3) The stirred ingot had the segregation layer, so called a white band, in which Ni concentration was rich and Mn concentration was poor. This segregation degree increased as stirring intensity increased.

1. はじめに

Cu-30%Ni 合金は、熱間加工時に焼鉛脆化現象にもとづく割れを生ずることがある。この現象に関しては、鋳塊の結晶粒径が強い影響を及ぼし、その対策には鋳塊組織の微細化が有効であるとの報告がある¹⁾。したがって、熱間加工性向上のためには、鋳塊組織の等軸晶化および結晶粒の微細化が必要であり、そのための鋳造法の確立が望まれている。

Cu-30%Ni 合金の鋳塊の製造方法としては、上注ぎ鋳造法と連続鋳造法がある。上注ぎ鋳造法による鋳塊組織は、鋳塊外周部に厚い微細等軸晶領域が存在するため、熱間加工脆性を生じにくいため、酸化物の巻き込み、ブローホールあるいは引き巣などの欠陥が多く、鋳塊の健全性に不安がある。一方、連続鋳造法による鋳塊は健全性については良好であるが、鋳塊組織は柱状晶や粗大等軸晶が発生しやすく、熱間加工脆性を生じる欠点をもつ。いずれの鋳造法も健全性と微細組織を合せ持つ鋳塊を安定して得るには問題点がある。

そこで、本報では Cu-30%Ni 合金造塊における鋳造条件が鋳塊組織に及ぼす影響を検討し、さらに結晶粒微細化

の手段として鉄鋼の連続鋳造プロセスにおいて鋳塊の中心偏析やポロシティを抑制するために使用されている電磁攪拌技術^{2,3)}を Cu-30%Ni 合金の連続鋳造に適用して、凝固時電磁気的に溶湯流動を与えた鋳塊の凝固組織を調査した基礎実験結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 金型および断熱鋳型での鋳造実験

鋳造条件の中でも重要な項目の一つである鋳造温度が鋳塊組織に及ぼす影響を調査するため、Cu-30%Ni 合金を鋳造温度を変えて金型および断熱鋳型に鋳造し、その鋳塊組織を観察した。

Cu-30%Ni 合金は高周波誘導炉にて大気中で溶解し、上注ぎ法で鋳造を行った。実験条件を Table 1 に、使用した鋳型を Fig. 1 にそれぞれ示す。Fig. 1 (a) の金型は鋳鉄製で、φ68mm × 200mm の円柱状試料が得られる。鋳造温度は 1250°C, 1360°C および 1400°C とした。鋳型の予熱温度は 60~70°C, 260~360°C および 440~520°C とし、鋳型温度が鋳塊組織に及ぼす影響についても調査した。

Fig. 1 (b) の断熱材は鋳物で使用される筒状の押湯保温材で、これにより φ70mm × 140mm の円柱状試料が得られる。冷却は鋳塊底部の水冷銅板により行われ、鋳塊の凝固

* 第23回伸銅技術研究会講演会に一部報告（昭和58年11月、於大阪）

** 技術研究所

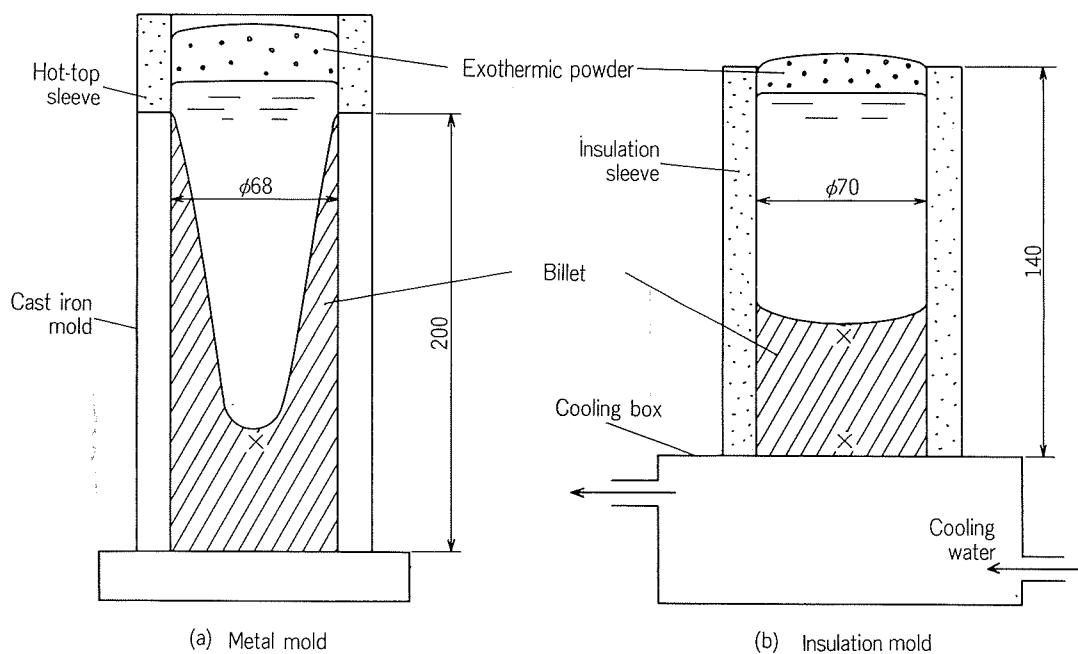


Fig. 1 Experimental apparatuses.

(× : Position of thermocouple)

Table 1 Casting conditions.

Mold	Ingot size (mm)	Casting temp. (°C)	Mold temp. (°C)	Cooling water (ℓ/min)
Cast iron mold	φ68 × 200	1250	60 ~ 70	—
		1360	260 ~ 360	
		1400	440 ~ 520	
Insulation mold	φ70 × 140	1300	—	25
		1350		
		1400	—	

は一方向凝固の形態をとり、連続鋳造における鋳型からの凝固進行によく似た形態を呈する。冷却水量は 25 ℓ/min であり、鋳造温度は 1300°C, 1350°C および 1400°C とした。

これらの鋳塊組織の観察は、試料を縦方向に半裁した断面について行った。

2.2 流動場での鋳造実験

Cu-30%Ni 合金約 100 kg を高周波誘導炉で大気中溶解し、脱酸剤として珪素を 0.1% 添加後、φ154 mm の鋳型に上注ぎ鋳造を行い、凝固途中に電磁攪拌装置により溶湯流動を与えた。この装置の模式図を Fig. 2 に示す。鋳型は電磁コイルの磁力損失を極力防ぐため、磁気シールド効果が少ない非磁性体のステンレス鋼製を用いた。電磁コイルは 2 相 2 極の構造で、水平方向の回転磁界を発生させることができる。電磁攪拌装置の構造を Fig. 3 に、また、その諸元を Table 2 にそれぞれ示す。

電磁コイルによる攪拌は Cu-30%Ni 合金溶湯を鋳型に注湯してから 20 sec 後より 1 ~ 2 min 間与えた。流動の強

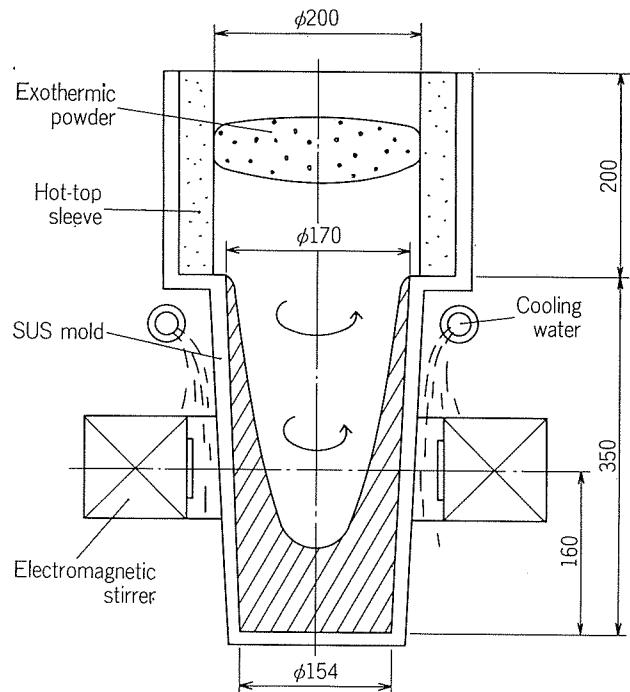


Fig. 2 Experimental apparatus with a electromagnetic stirrer.

Table 2 Main specification of a electromagnetic stirrer.

Item	Specification
Power source	No. of phase : 2-phase
	Frequency : 60 Hz
	Capacity : 15 KVA
Stirrer	No. of poles : 2-poles
	Voltage : max. 22 V
	Current : max. 140 A
	Magnetic field intensity : max. 1200 gauss

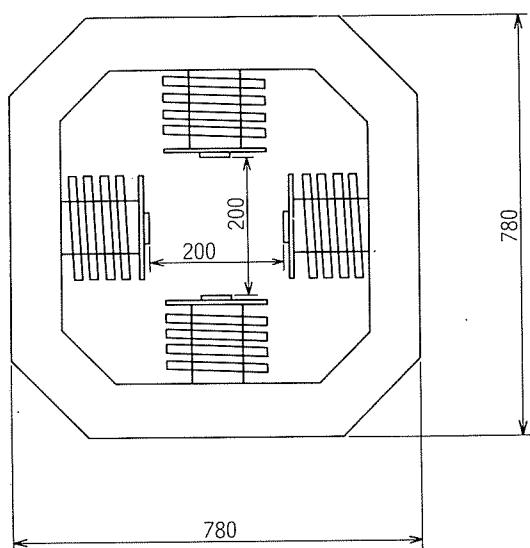


Fig. 3 Schematic view of a 2-phase, 60Hz, rotating type electromagnetic stirrer.
(Max. electromagnetic intensity near the magnetic pole plate is about 1200 gauss.)

さは電磁コイルの電流（以下攪拌電流と称す）によって調節し、0A, 20A, 40A, 55A および 70A の 5 段階に変えた。鋳造温度は通常の凝固において柱状晶発生条件である 1280~1300°C とした。冷却水は鋳型表面と電磁コイルの過熱防止のため、その上面に設けた管状シャワーから 20 l/min の一定量を与えた。実験条件を Table 3 に示す。実験に供した Cu-30%Ni 合金の化学成分は Table 4 に示す。

Table 3 Experimental conditions.

Run No.	Stirring conditions		Temperature (°C)	
	Current (A)	Stirring time ⁽¹⁾ (sec)	Ladle	Tandish
1	0	—	1340	1300
2	20	20 ~ 90	1345	1290
3	40	20 ~ 90	1354	1280
4	55	20 ~ 120	1356	1300
5	70	20 ~ 120	1353	1300

(1) Time from the end of pouring.

Table 4 Chemical compositions (%).

Run Non.	Fe	Mn	Ni	C ⁽¹⁾	S	Si ⁽²⁾	Cu
Metal mold	2.15	1.71	30.1	0.04	0.003	0.05	R
Insulation mold	2.16	1.73	30.4	0.03	0.003	0.04	R
1	2.17	1.72	27.3	0.16	0.004	0.09	R
2	2.20	1.87	27.9	0.22	0.004	0.07	R
3	2.19	1.93	27.2	0.17	0.004	0.08	R
4	2.12	1.97	27.5	0.24	0.004	0.12	R
5	2.18	1.81	27.3	0.16	0.004	0.08	R

(1) Graphite crucible and carbon covering flux were used.

(2) Deoxidizer.

電磁攪拌鋳塊の組織観察は、電磁コイルの磁極中心を通る水平面から採取した厚さ 20 mm の横断面スライスについて行った。

3. 結果および考察

3.1 金型および断熱鋳型の鋳塊組織

Fig. 4 は Cu-30%Ni 合金を金型および断熱鋳型で鋳造したときの冷却曲線を示す。金型における代表的冷却速度は 5~10°C/sec の範囲であり、断熱鋳型では、底部においては 8~15°C/sec、中心部でのそれは 0.5~1°C/sec の範囲であった。これは、連続鋳造による鋳塊の冷却速度範囲と同程度である。

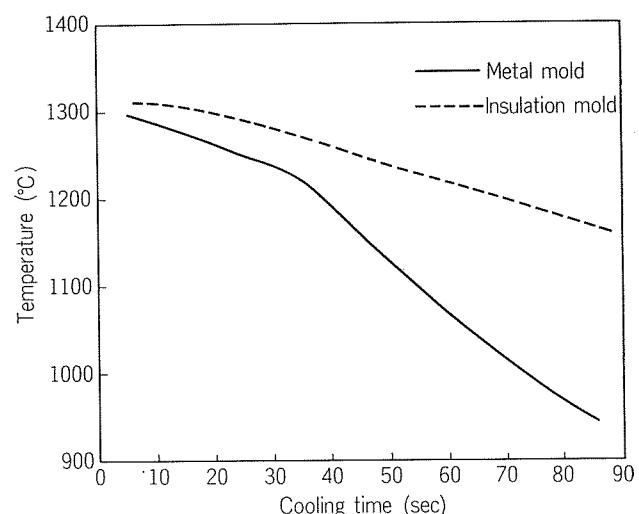


Fig. 4 Cooling curves in Cu-30%Ni alloy billets casted by metal and insulation molds.

Cu-30%Ni 合金の金型による鋳塊組織を Fig. 5 に示す。鋳造温度が Cu-30%Ni 合金の液相温度より 10°C だけ高い 1250°C では柱状晶の発生はなく、すべて等軸晶組織である。また、鋳型温度を高くした 260~360°C の場合も同様な結果であった。鋳造温度を液相温度より 100°C 以上高いた 1360°C および 1400°C の場合は、鋳肌より内部に柱状晶が発生している。柱状晶帯の幅は 10mm 前後であまり変わらないが、内部の等軸晶の粒径は鋳造温度が 1250°C の場合より大きい。しかし鋳造温度が 1360°C および 1400°C における等軸晶粒径を比較すると、一般には鋳造温度が高いほど粗大化するとされているが、今回の実験範囲では、必ずしも温度が高い 1400°C の方が粗大とはなっていない。これは、鋳型への注湯流による強い流動の方が鋳造温度よりも柱状晶の成長抑制および等軸晶の核生成に大きく影響したためと考えられる。なお、鋳型温度が柱状晶生成に及ぼす影響については、鋳型温度が高くなるほど柱状晶が短くなる傾向が認められた。

次に断熱鋳型で鋳造した Cu-30%Ni 合金の組織を Fig. 6 に示す。柱状晶は一方凝固のため底部より上方に直ぐ成

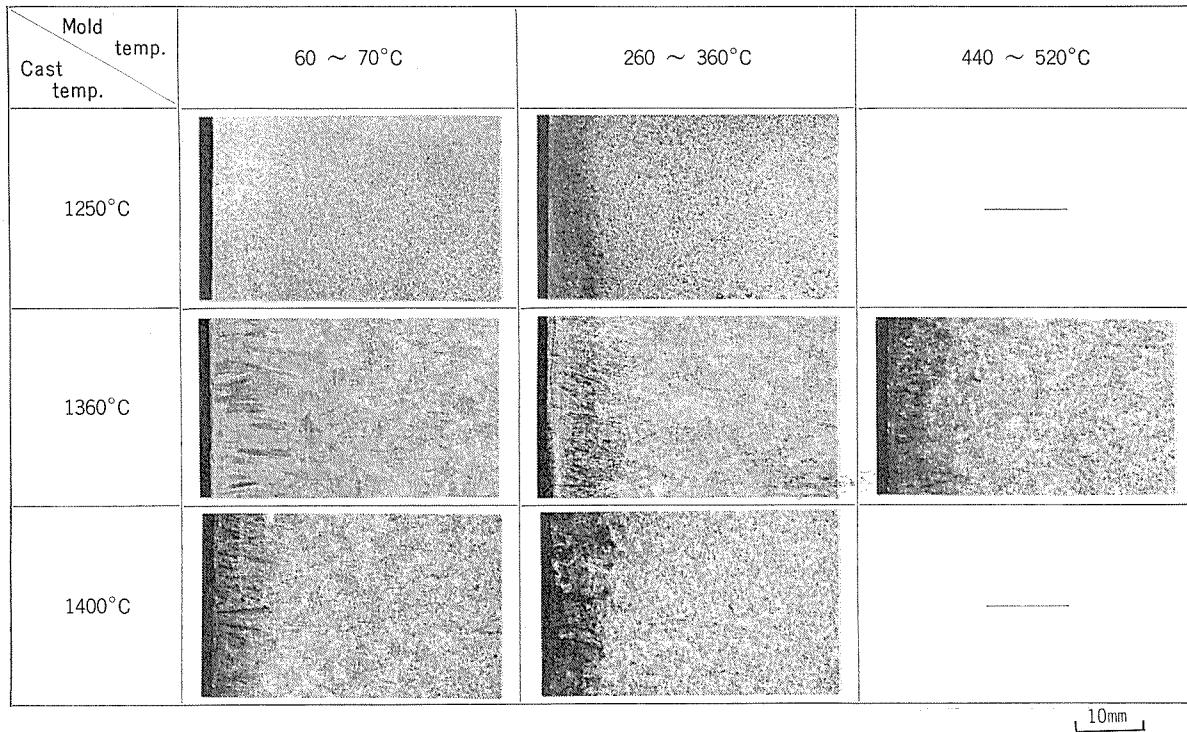


Fig. 5 Macrostructures of ϕ 68 mm Cu-30%Ni alloy billets casted by the metal mold.

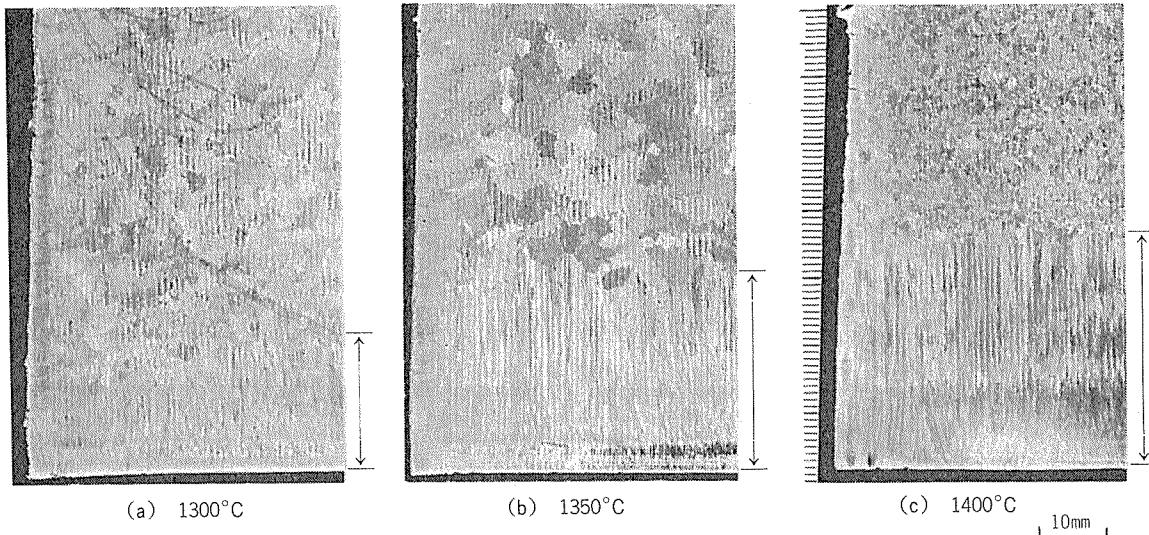


Fig. 6 Macrostructures of ϕ 70 mm Cu-30%Ni alloy billets casted by insulation mold.
(Side arrow shows the length of columnar zone)

長しており、その長さは鋳造温度 1300°C , 1350°C および 1400°C においてそれぞれ 17mm, 30mm, および 35mm であった。この場合は、鋳造温度が高いほど柱状晶の長さが大きくなる一般的傾向が認められた。しかし、等軸晶粒径については、Fig. 5 と同様、鋳造温度との関係は明確ではなく、 1350°C が最も粗大で、 1300°C , 1400°C の順で微細となっていた。

Fig. 6 の柱状晶と、連続鋳造における鋳塊の柱状晶と比較すると、本実験の方が柱状晶の幅は小さく、鋳型単位面積当りの核発生数が多くなっている。これは、小型の断熱

鋳型と大型の連続鋳造との熱容量の違い、および鋳型と鋳塊間の熱伝達の大小に起因すると考えられる。

このように金型および断熱鋳型での結果によれば、溶湯流動が少ない場合は鋳造温度が鋳塊組織、特に柱状晶の生成および柱状晶領域の大小に強く影響する。しかし、激しい溶湯流動がある場合は、この流動の方が鋳造温度、鋳型温度などの鋳造条件よりも大きな影響を鋳塊組織に及ぼしている。したがって、結晶粒が微細な鋳塊を得るには、鋳造条件を調節する方法（たとえば低温鋳造法など）よりも、制御された溶湯流動を積極的に与えた方が有効であること

がわかる。

3.2 流動場での鋳塊組織

電磁コイルにより凝固途中に溶湯攪拌を与えた鋳塊のマクロ組織をFig. 7に示す。攪拌を与えないFig. 7(a)の鋳塊は、鋳肌表面から中心方向に柱状晶が成長しており、その内部は等軸晶になっている。一方、Fig. 7(b)の攪拌を与えた鋳塊(攪拌電流70A)の組織は、全域が微細な等軸晶組織で、柱状晶は殆ど観察されない。攪拌電流が70Aより小さい55A、および40Aでも、ほぼ同様な傾向が認められたが、20Aの場合にはマクロ組織上明瞭な柱状晶帯が残存しており、完全等軸晶鋳塊にはならなかった。

等軸粒径はFig. 7で明らかなように、攪拌鋳塊の方が微細である。無攪拌鋳塊における平均等軸晶粒径が1~2mmであるのに対し、攪拌鋳塊のそれは、0.2~0.7mmであった。この等軸晶粒径は攪拌電流が大きいほど、すなわち溶湯流動速度が増大するほど微細になる傾向が認められた。

攪拌鋳塊の外周部には、幅10mmほどの光沢の異なる帶状領域が全周にわたって観察されるが、これは、鉄鋼でいうホワイトバンドに相当するものである。この帶は攪拌電流が大きいほど明瞭となる。

Fig. 8に攪拌を与えない場合および攪拌電流を種々変えた場合の、鋳肌から10mmまでのミクロ組織を示す。攪拌を与えていないFig. 8(a)の鋳塊では、鋳肌から内部に長い柱状デンドライトが成長している。これに対し、Fig. 8(b)~(e)の攪拌を与えた鋳塊では、この柱状デンドライト領域が狭められて鋳肌側へ移行するようになる。流動が強いほど、この傾向は顕著であり、攪拌電流70Aになると柱状デンドライトは鋳肌近傍にわずかに認められる程度になる。これは攪拌電流が強いほど鋳型内溶湯流動がより上方まで及び、凝固殻形成の初期の段階から流動が作用した

ためと考えられる。したがって、Cu-30%Ni合金の連続鋳造に電磁攪拌を適用するには、可能な限りメニスカス近傍から流動を与えた方が効果的であることがわかる。

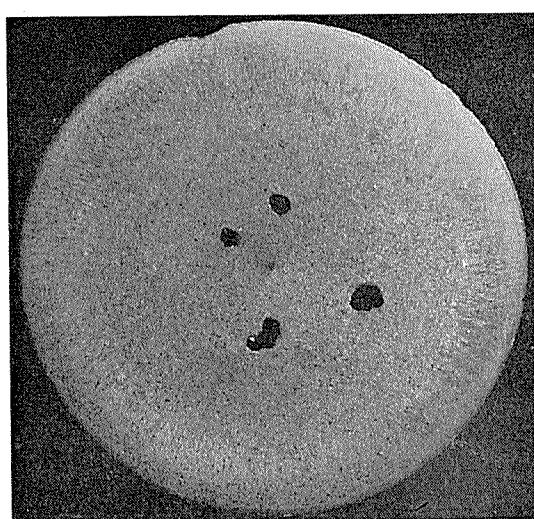
柱状デンドライト領域の内部は、等軸デンドライト領域になっており、その形態は丸味を帯びたセル状である。この柱状デンドライト領域と等軸デンドライト領域の境界は、攪拌電流55Aおよび70Aでは図中の▲印で示すように、流動が強いほど明瞭となる。流動が中程度の40Aでは、この境界が不鮮明で、柱状デンドライトと等軸デンドライトが混在した中間領域が存在している。

鋳肌から10mmの部分のデンドライト組織をFig. 9に示す。無攪拌鋳塊の場合は規則正しく配列する二次デンドライトアームが観察され、セルサイズは40~60μで、比較的均一である。攪拌電流70Aではセルサイズ30~50μのセル状組織でかなり不均一である。一方、中程度の攪拌を与えた40Aの場合では、これらの中間的な様相をもつ。

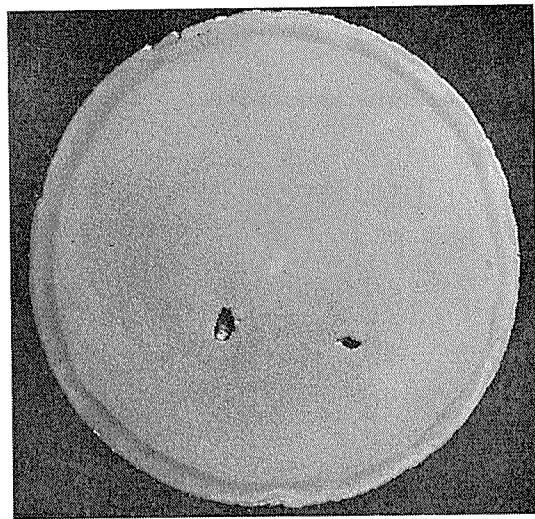
このように、流動を与えるとFig. 7で示したようにマクロ組織は微細化するが、ミクロ組織、すなわちデンドライトセルは流動によりむしろ粗大化する傾向が認められた。これは、次に述べる溶湯流動による結晶粒微細化機構と関連づけられる。

3.3 流動場での結晶粒微細化機構

流動場で凝固する鋳塊組織が微細化される機構については、著者ら⁴⁾がAl-3%Cu合金の連続鋳造実験結果から説明している。すなわち、流動を与えない鋳塊凝固界面は凹凸が激しく、凸部はデンドライトが発達した形態をもつが、流動を与えた鋳塊の凝固界面は比較的滑らかで、サンプ内には多くの浮遊晶が存在した。これは流動によりデンドライトが分断あるいは遊離したものと考え、これが堆積する現象を微細化機構の一因であるとした。この現象を模式的に図示したものがFig. 10である。



(a) Without stirring



(b) Stirred (70A)

Fig. 7 Macrostructures of φ154 mm Cu-30%Ni alloy billet with and without stirring.

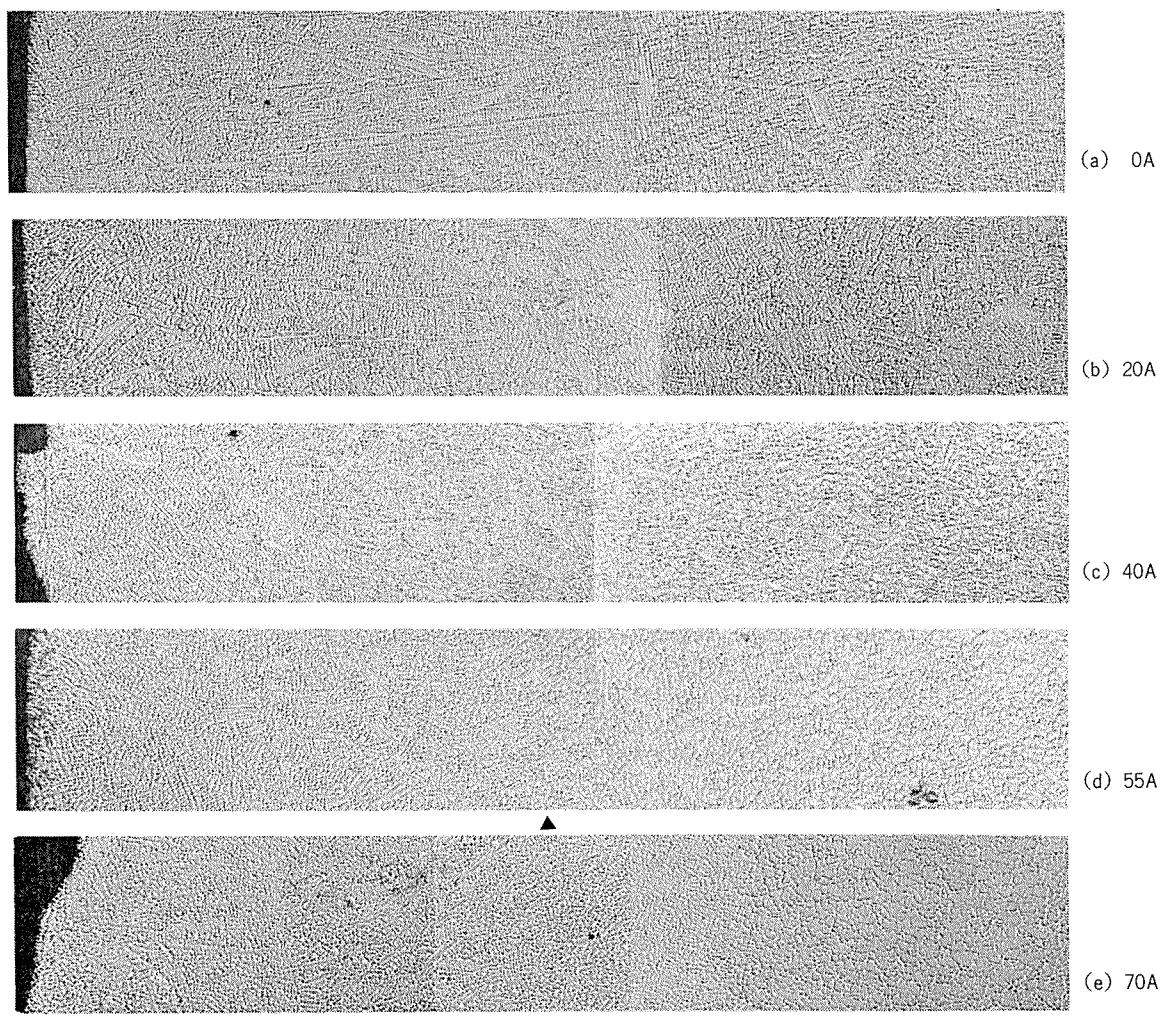


Fig. 8 Subsurface microstructures of $\phi 154$ mm Cu-30%Ni alloy billets at various stirring currents.

(▲ Transition position of columnar dendrites to equiaxed dendrites)

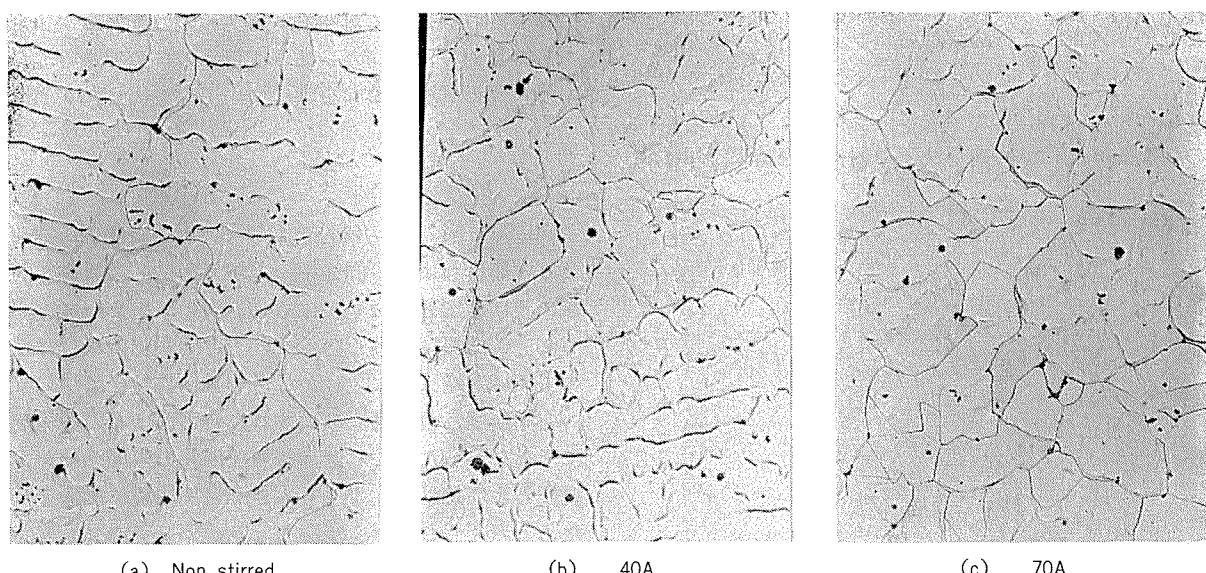


Fig. 9 Typical dendrite cell structures in 10mm from surface of $\phi 154$ mm Cu-30%Ni alloy billets.

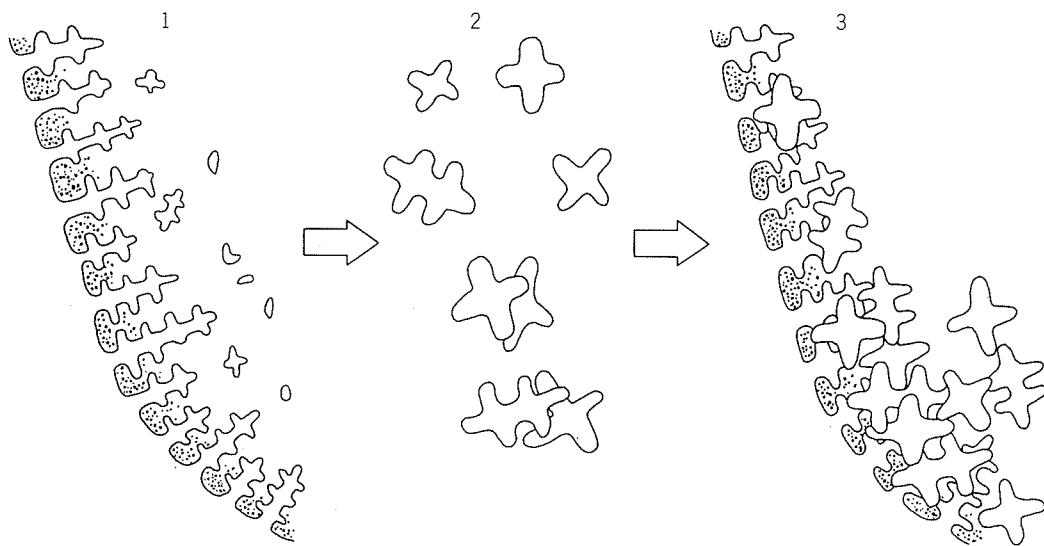


Fig. 10 Schematic diagram explaining the formation of equiaxed grains in the center region of the ingot.⁴⁾

1. Separation of small dendrite tips.
2. Growth of dendrite tips.
3. Accumulation of floating crystals.

本実験における Cu-30%Ni 合金の攪拌鋳塊の中心部でのミクロ組織を Fig. 11 に示す。この組織には、柱状デンドライトと大きな等軸デンドライトの混在が認められた。これは Fig. 10 に示した生成機構と同様な現象に基づくものと推測され、粗大な等軸デンドライト部はサンプル内を浮遊中に成長し、沈降・堆積したものと考えられる。この粗大セルは当該部の冷却速度 (10°C/sec 前後) からみても、この部分で形成されたとは考えにくい。

3.4 鋳塊マクロ偏析

Fig. 7 (b) に示した攪拌鋳塊のマクロ組織では、鋳塊の鋳肌よりやや内部に光沢の異なるホワイトバンドが全周にわたって観察された。このホワイトバンドはニッケルがリッチな偏析帯である。Fig. 12 にニッケルとマンガンについての鋳肌から 40 mm 内部までの偏析調査結果を示す。

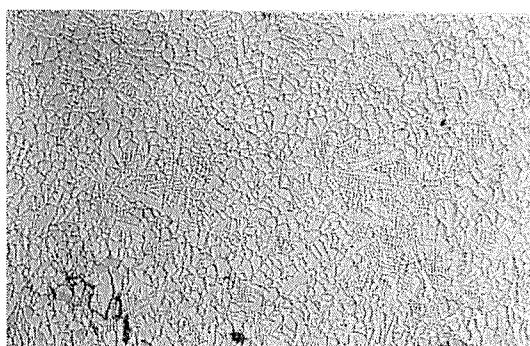


Fig. 11 Dendritic structure of center region in a φ 154 mm Cu-30%Ni alloy billet with electromagnetic stirring.

流動を与えていない鋳塊では通常の上注ぎ鋳造と同様な平均濃度で推移しているが、流動を与えた鋳塊ではニッケルおよびマンガンの偏析が認められ、その程度は攪拌電流が大きいほど著しく、その範囲も拡大している。これらの偏析状況は、流動下での合金の凝固における溶質分布、すなわち実効分配係数 Ke の違いによるものである。攪拌電流が 20 A, 40 A, 55 A および 70 A の場合のニッケルの実効分配係数 Ke は、それぞれ 1.01, 1.06, 1.07 および 1.10 であった。

マンガンの偏析状況はニッケルと全く逆の推移を示している。これは、銅に対するニッケルの分配係数が 1 以上であるのに対し、マンガンは、1 以下のためである。なお、ニッケルと同様な傾向を鉄についても見出したが省略する。

4. まとめ

Cu-30%Ni 合金の鋳造において、鋳造温度が鋳塊組織に及ぼす影響および凝固途中の電磁気的な溶湯流動が鋳塊組織に及ぼす影響について検討し、次の結果を得た。

(1) 鋳造温度が高くなると、一方向凝固の場合は柱状晶発生領域が増大した。しかし、等軸結晶粒径については、一方向凝固、金型凝固のいずれも鋳造温度との関係を明確にできなかった。これは、鋳型注湯時の溶湯流動が、鋳造温度および鋳型温度よりも大きく鋳塊組織に影響を及ぼすためと考えられた。

(2) 電磁気的溶湯流動を与えた鋳塊の柱状晶帶は、攪拌電流の増大につれて縮小、ないしは消失し、等軸晶となつた。また、マクロ組織は流動が強いほど微細化するが、そ

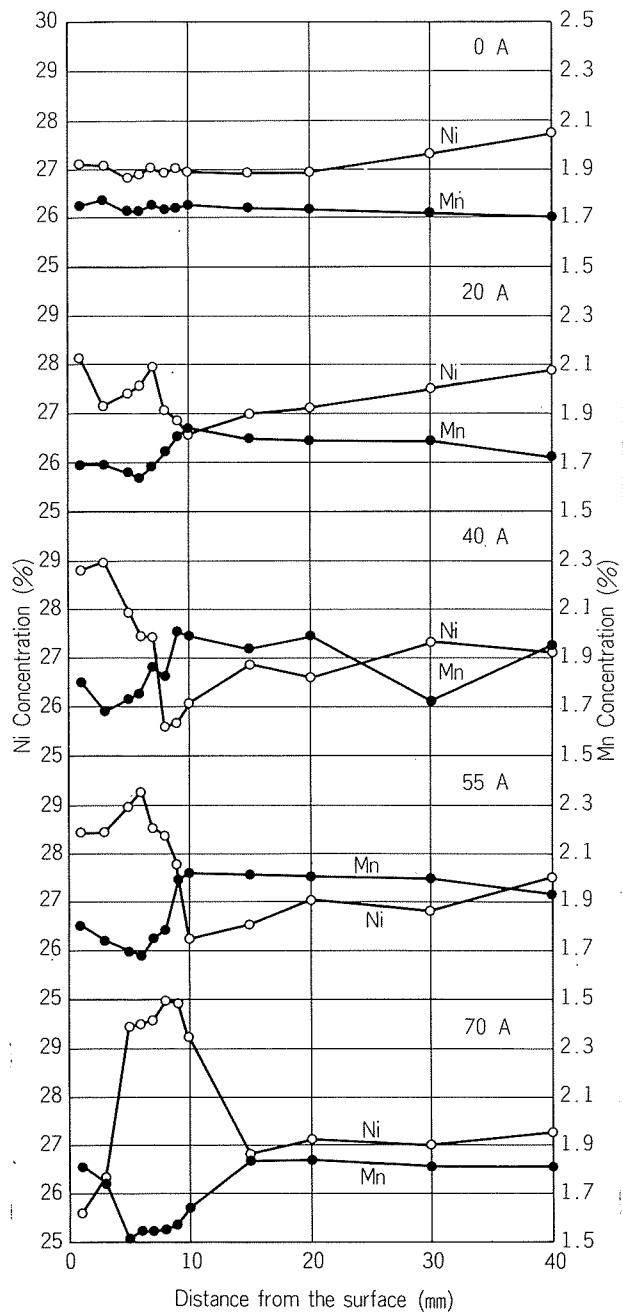


Fig. 12 Distribution of Ni and Mn concentration in $\phi 154$ mm Cu-30%Ni alloy billets at various stirring currents.

のデンドライト組織はセル状を呈して粗大化した。

(3) 搅拌鉄塊の中心部は、等軸デンドライトと柱状デンドライトの混在組織になっており、これは流動による分断デンドライト枝の堆積によるものと推定された。

(4) 搅拌鉄塊の表層部には偏析層が存在し、この領域ではニッケルおよび鉄などがリッチに、マンガンが貧乏となっていた。流動が強くなると偏析状況は著しくなり、その領域も拡大する。

文 献

- 1) 佐藤史郎, 永田公二, 山田享: 伸銅技術研究会誌, 18 (1979), 216.
- 2) 佐々木寛太郎, 杉谷泰夫, 小林純夫, 石村 進: 鉄と鋼, 65 (1979), 60.
- 3) 森隆資, 綾田研三: 神戸製鋼技報, 29 [3] (1979), 16.
- 4) 吉田政博, 犬丸 晋: 軽金属学会 第60回春期大会講演概要, (1981), 46.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-350)

論文

Cu-30%Ni 合金の鋳塊組織と溶湯流動による
結晶粒微細化について*

大福根 康夫** 吉田 政博**
犬丸 晋**

Cast Structure of Cu-30%Ni Alloy and
Its Grain Refinement by Fluid Flow

by Yasuo Ohfukune, Masahiro Yoshida
and Susumu Inumaru

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論文

Cu-30%Ni 合金の鋳塊組織と溶湯流動による 結晶粒微細化について*

大福根 康夫** 吉田 政博**
犬丸 晋**

Cast Structure of Cu-30%Ni Alloy and Its Grain Refinement by Fluid Flow

by Yasuo Ohfukune, Masahiro Yoshida
and Susumu Inumaru

Two series of experiments were carried out to study the effect of casting conditions on the structure of a Cu-30%Ni alloy billet and the grain refinement of this billet by electromagnetic stirring. The following results were obtained;

(1) The columnar grain zone in a unidirectionally solidified billet expanded as casting temperature increased. As far as our experiment concerned, however, pouring turbulence into the mold had more significant influences on the cast structure than casting temperature.

(2) Stirring during solidification resulted in a disappearance or reduction of the columnar grain zone, and decreased in size of inner equiaxed grains. This grain refining mechanism may be explained by detachment and growing of dendrite branches caused by stirring.

(3) The stirred ingot had the segregation layer, so called a white band, in which Ni concentration was rich and Mn concentration was poor. This segregation degree increased as stirring intensity increased.

1. はじめに

Cu-30%Ni 合金は、熱間加工時に焼鉛脆化現象にもとづく割れを生ずることがある。この現象に関しては、鋳塊の結晶粒径が強い影響を及ぼし、その対策には鋳塊組織の微細化が有効であるとの報告がある¹⁾。したがって、熱間加工性向上のためには、鋳塊組織の等軸晶化および結晶粒の微細化が必要であり、そのための鋳造法の確立が望まれている。

Cu-30%Ni 合金の鋳塊の製造方法としては、上注ぎ鋳造法と連続鋳造法がある。上注ぎ鋳造法による鋳塊組織は、鋳塊外周部に厚い微細等軸晶領域が存在するため、熱間加工脆性を生じにくいため、酸化物の巻き込み、ブローホールあるいは引き巣などの欠陥が多く、鋳塊の健全性に不安がある。一方、連続鋳造法による鋳塊は健全性については良好であるが、鋳塊組織は柱状晶や粗大等軸晶が発生しやすく、熱間加工脆性を生じる欠点をもつ。いずれの鋳造法も健全性と微細組織を合せ持つ鋳塊を安定して得るには問題点がある。

そこで、本報では Cu-30%Ni 合金造塊における鋳造条件が鋳塊組織に及ぼす影響を検討し、さらに結晶粒微細化

の手段として鉄鋼の連続鋳造プロセスにおいて鋳塊の中心偏析やポロシティを抑制するために使用されている電磁攪拌技術^{2,3)}を Cu-30%Ni 合金の連続鋳造に適用して、凝固時電磁気的に溶湯流動を与えた鋳塊の凝固組織を調査した基礎実験結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 金型および断熱鋳型での鋳造実験

鋳造条件の中でも重要な項目の一つである鋳造温度が鋳塊組織に及ぼす影響を調査するため、Cu-30%Ni 合金を鋳造温度を変えて金型および断熱鋳型に鋳造し、その鋳塊組織を観察した。

Cu-30%Ni 合金は高周波誘導炉にて大気中で溶解し、上注ぎ法で鋳造を行った。実験条件を Table 1 に、使用した鋳型を Fig. 1 にそれぞれ示す。Fig. 1 (a) の金型は鋳鉄製で、φ68mm × 200mm の円柱状試料が得られる。鋳造温度は 1250°C, 1360°C および 1400°C とした。鋳型の予熱温度は 60~70°C, 260~360°C および 440~520°C とし、鋳型温度が鋳塊組織に及ぼす影響についても調査した。

Fig. 1 (b) の断熱材は鋳物で使用される筒状の押湯保溫材で、これにより φ70mm × 140mm の円柱状試料が得られる。冷却は鋳塊底部の水冷銅板により行われ、鋳塊の凝固

* 第23回伸銅技術研究会講演会に一部報告（昭和58年11月、於大阪）

** 技術研究所

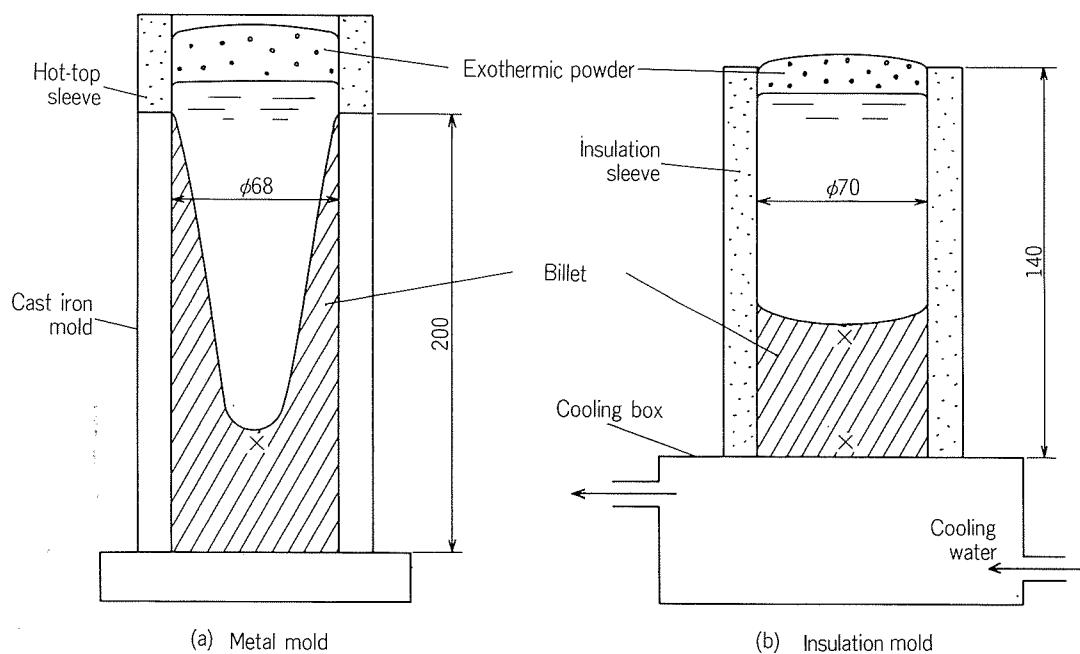


Fig. 1 Experimental apparatuses.

(× : Position of thermocouple)

Table 1 Casting conditions.

Mold	Ingots size (mm)	Casting temp. (°C)	Mold temp. (°C)	Cooling water (l/min)
Cast iron mold	φ68 × 200	1250	60~70	—
		1360	260~360	
		1400	440~520	
Insulation mold	φ70 × 140	1300	—	25
		1350		
		1400	—	

は一方向凝固の形態をとり、連続鋳造における鋳型からの凝固進行によく似た形態を呈する。冷却水量は 25 l/min であり、鋳造温度は 1300°C, 1350°C および 1400°C とした。

これらの鉄塊組織の観察は、試料を縦方向に半裁した断面について行った。

2.2 流動場での鋳造実験

Cu-30%Ni 合金約 100 kg を高周波誘導炉で大気中溶解し、脱酸剤として珪素を 0.1% 添加後、φ154 mm の鋳型に上注ぎ鋳造を行い、凝固途中に電磁攪拌装置により溶湯流動を与えた。この装置の模式図を Fig. 2 に示す。鋳型は電磁コイルの磁力損失を極力防ぐため、磁気シールド効果が少ない非磁性体のステンレス鋼製を用いた。電磁コイルは 2 相 2 極の構造で、水平方向の回転磁界を発生させることができる。電磁攪拌装置の構造を Fig. 3 に、また、その諸元を Table 2 にそれぞれ示す。

電磁コイルによる攪拌は Cu-30%Ni 合金溶湯を鋳型に注湯してから 20 sec 後より 1 ~ 2 min 間与えた。流動の強

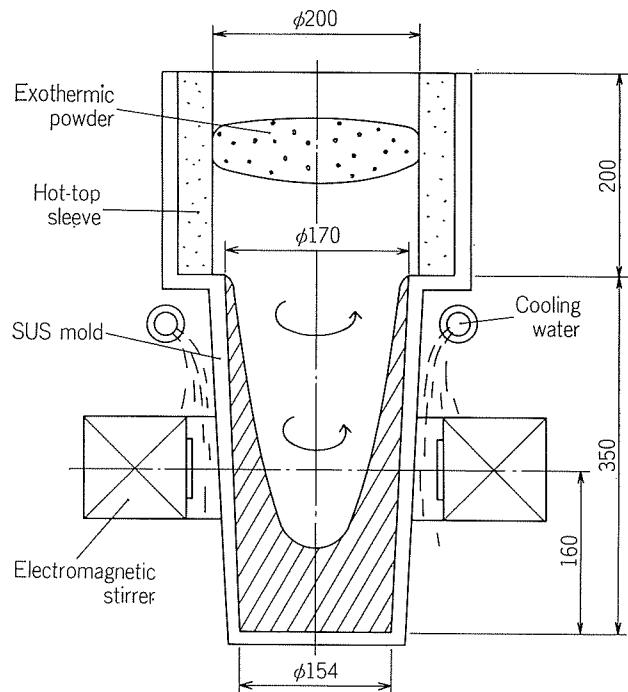


Fig. 2 Experimental apparatus with a electromagnetic stirrer.

Table 2 Main specification of a electromagnetic stirrer.

Item	Specification	
Power source	No. of phase	: 2-phase
	Frequency	: 60 Hz
	Capacity	: 15 KVA
Stirrer	No. of poles	: 2-poles
	Voltage	: max. 22 V
	Current	: max. 140 A
	Magnetic field intensity	: max. 1200 gauss

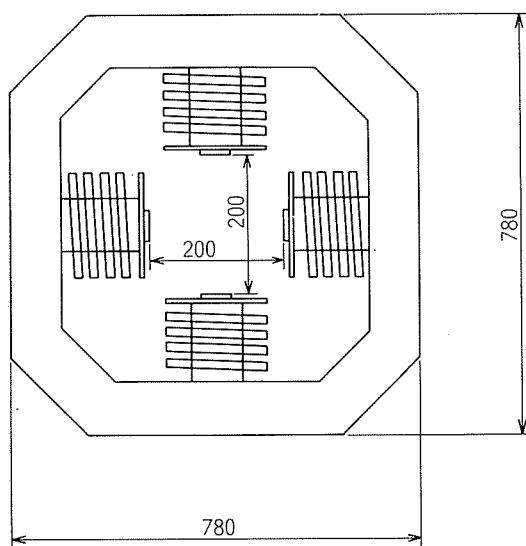


Fig. 3 Schematic view of a 2-phase, 60Hz, rotating type electromagnetic stirrer.
(Max. electromagnetic intensity near the magnetic pole plate is about 1200 gauss.)

さは電磁コイルの電流（以下攪拌電流と称す）によって調節し、0A, 20A, 40A, 55A および 70A の 5 段階に変えた。鋳造温度は通常の凝固において柱状晶発生条件である 1280~1300°C とした。冷却水は鋳型表面と電磁コイルの過熱防止のため、その上面に設けた管状シャワーから 20 l/min の一定量を与えた。実験条件を Table 3 に示す。実験に供した Cu-30%Ni 合金の化学成分は Table 4 に示す。

Table 3 Experimental conditions.

Run No.	Stirring conditions		Temperature (°C)	
	Current (A)	Stirring time ⁽¹⁾ (sec)	Ladle	Tandish
1	0	—	1340	1300
2	20	20 ~ 90	1345	1290
3	40	20 ~ 90	1354	1280
4	55	20 ~ 120	1356	1300
5	70	20 ~ 120	1353	1300

(1) Time from the end of pouring.

Table 4 Chemical compositions (%).

Run Non.	Fe	Mn	Ni	C ⁽¹⁾	S	Si ⁽²⁾	Cu
Metal mold	2.15	1.71	30.1	0.04	0.003	0.05	R
Insulation mold	2.16	1.73	30.4	0.03	0.003	0.04	R
1	2.17	1.72	27.3	0.16	0.004	0.09	R
2	2.20	1.87	27.9	0.22	0.004	0.07	R
3	2.19	1.93	27.2	0.17	0.004	0.08	R
4	2.12	1.97	27.5	0.24	0.004	0.12	R
5	2.18	1.81	27.3	0.16	0.004	0.08	R

(1) Graphite crucible and carbon covering flux were used.

(2) Deoxidizer.

電磁攪拌鋳塊の組織観察は、電磁コイルの磁極中心を通る水平面から採取した厚さ 20 mm の横断面スライスについて行った。

3. 結果および考察

3.1 金型および断熱鋳型の鋳塊組織

Fig. 4 は Cu-30%Ni 合金を金型 および 断熱鋳型で鋳造したときの冷却曲線を示す。金型における代表的冷却速度は 5~10°C/sec の範囲であり、断熱鋳型では、底部においては 8~15°C/sec、中心部でのそれは 0.5~1°C/sec の範囲であった。これは、連続鋳造による鋳塊の冷却速度範囲と同程度である。

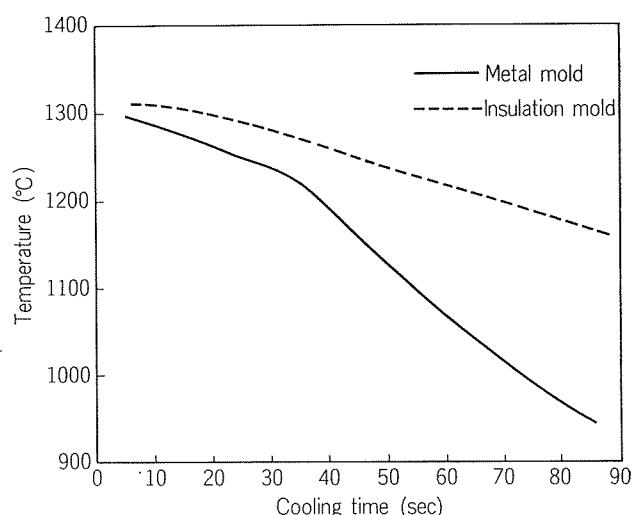


Fig. 4 Cooling curves in Cu-30%Ni alloy billets casted by metal and insulation molds.

Cu-30%Ni 合金の金型による鋳塊組織を Fig. 5 に示す。鋳造温度が Cu-30%Ni 合金の液相温度より 10°C だけ高い 1250°C では柱状晶の発生はなく、すべて等軸晶組織である。また、鋳型温度を高くした 260~360°C の場合も同様な結果であった。鋳造温度を液相温度より 100°C 以上高いた 1360°C および 1400°C の場合は、鋳肌より内部に柱状晶が発生している。柱状晶帯の幅は 10mm 前後であり変わらないが、内部の等軸晶の粒径は鋳造温度が 1250°C の場合より大きい。しかし鋳造温度が 1360°C および 1400°C における等軸晶粒径を比較すると、一般には鋳造温度が高いほど粗大化するとされているが、今回の実験範囲では、必ずしも温度が高い 1400°C の方が粗大とはなっていない。これは、鋳型への注湯流による強い流動の方が鋳造温度よりも柱状晶の成長抑制および等軸晶の核生成に大きく影響したためと考えられる。なお、鋳型温度が柱状晶生成に及ぼす影響については、鋳型温度が高くなるほど柱状晶が短くなる傾向が認められた。

次に断熱鋳型で鋳造した Cu-30%Ni 合金の組織を Fig. 6 に示す。柱状晶は一方凝固のため底部より上方に真直ぐ成

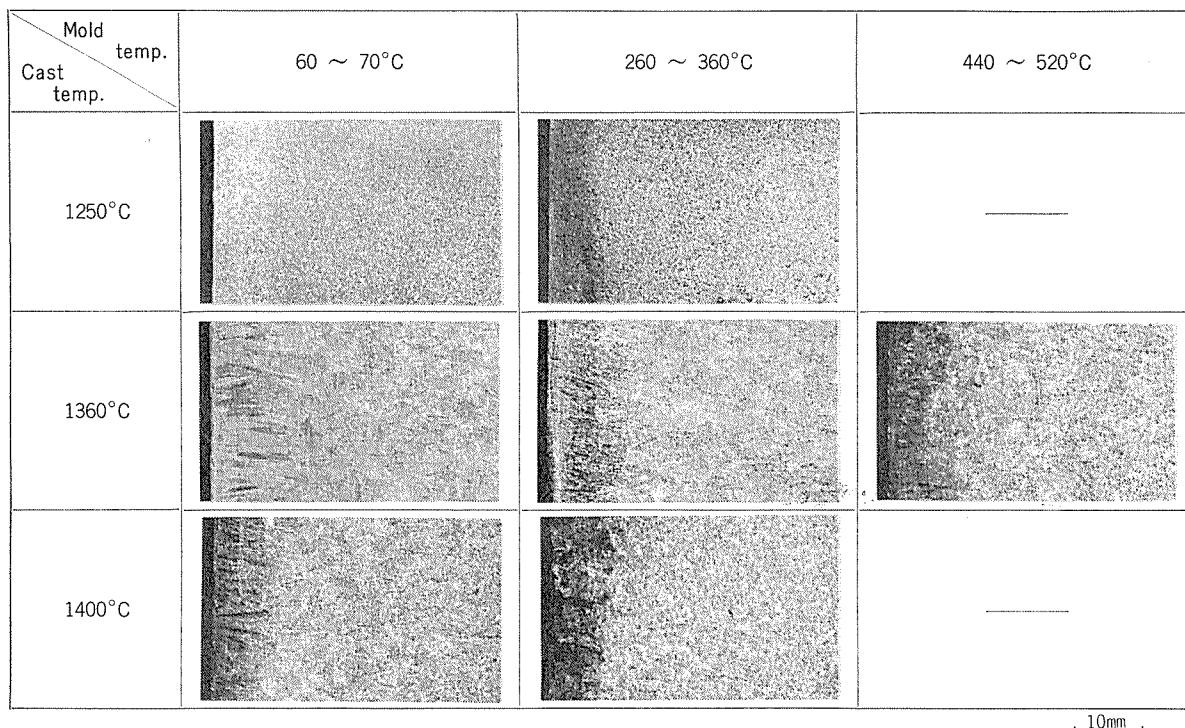


Fig. 5 Macrostructures of $\phi 68$ mm Cu-30%Ni alloy billets casted by the metal mold.

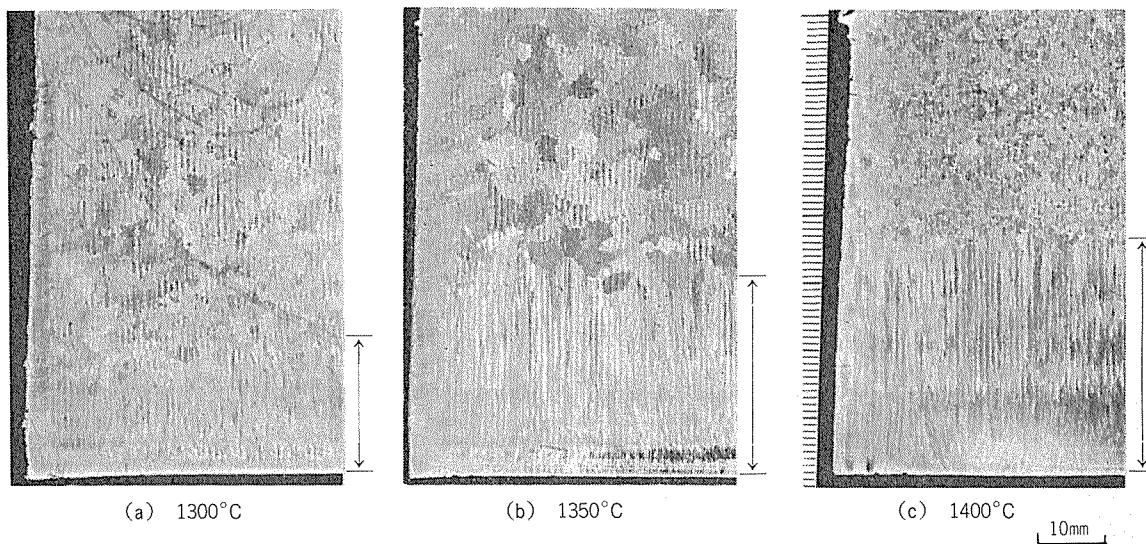


Fig. 6 Macrostructures of $\phi 70$ mm Cu-30%Ni alloy billets casted by insulation mold.
(Side arrow shows the length of columnar zone)

長しており、その長さは鋳造温度 1300°C, 1350°C および 1400°C においてそれぞれ 17mm, 30mm, および 35mm であった。この場合は、鋳造温度が高いほど柱状晶の長さが大きくなる一般的な傾向が認められた。しかし、等軸晶粒径については、Fig. 5 と同様、鋳造温度との関係は明確ではなく、1350°C が最も粗大で、1300°C, 1400°C の順で微細となっていた。

Fig. 6 の柱状晶と、連続鋳造における鉄塊の柱状晶と比較すると、本実験の方が柱状晶の幅は小さく、鋳型単位面積当りの核発生数が多くなっている。これは、小型の断熱

鋳型と大型の連続鋳造との熱容量の違い、および鋳型と鉄塊間の熱伝達の大小に起因すると考えられる。

このように金型および断熱鋳型での結果によれば、溶湯流動が少ない場合は鋳造温度が鉄塊組織、特に柱状晶の生成および柱状晶領域の大小に強く影響する。しかし、激しい溶湯流動がある場合は、この流動の方が鋳造温度、鋳型温度などの鋳造条件よりも大きな影響を鉄塊組織に及ぼしている。したがって、結晶粒が微細な鉄塊を得るには、鋳造条件を調節する方法（たとえば低温鋳造法など）よりも、制御された溶湯流動を積極的に与えた方が有効であること

がわかる。

3.2 流動場での鋳塊組織

電磁コイルにより凝固途中に溶湯攪拌を与えた鋳塊のマクロ組織を Fig. 7 に示す。攪拌を与えない Fig. 7 (a) の鋳塊は、鋳肌表面から中心方向に柱状晶が成長しており、その内部は等軸晶になっている。一方、Fig. 7 (b) の攪拌を与えた鋳塊（攪拌電流 70A）の組織は、全域が微細な等軸晶組織で、柱状晶は殆ど観察されない。攪拌電流が 70A より小さい 55A、および 40A でも、ほぼ同様な傾向が認められたが、20A の場合にはマクロ組織上明瞭な柱状晶帯が残存しており、完全等軸晶鋳塊にはならなかった。

等軸粒径は Fig. 7 で明らかなように、攪拌鋳塊の方が微細である。無攪拌鋳塊における平均等軸晶粒径が 1~2 mm であるのに対し、攪拌鋳塊のそれは、0.2~0.7 mm であった。この等軸晶粒径は攪拌電流が大きいほど、すなわち溶湯流動速度が増大するほど微細になる傾向が認められた。

攪拌鋳塊の外周部には、幅 10 mm ほどの光沢の異なる帶状領域が全周にわたって観察されるが、これは、鉄鋼でいうホワイトバンドに相当するものである。この帶は攪拌電流が大きいほど明瞭となる。

Fig. 8 に攪拌を与えない場合および攪拌電流を種々変えた場合の、鋳肌から 10 mm までのミクロ組織を示す。攪拌を与えていない Fig. 8 (a) の鋳塊では、鋳肌から内部に長い柱状デンドライトが成長している。これに対し、Fig. 8 (b) ~ (e) の攪拌を与えた鋳塊では、この柱状デンドライト領域が狭められて鋳肌側へ移行するようになる。流動が強いほど、この傾向は顕著であり、攪拌電流 70A になると柱状デンドライトは鋳肌近傍にわずかに認められる程度になる。これは攪拌電流が強いほど鋳型内溶湯流動がより上方まで及び、凝固殻形成の初期の段階から流動が作用した

ためと考えられる。したがって、Cu-30%Ni 合金の連続鋳造に電磁攪拌を適用するには、可能な限りメニスカス近傍から流動を与えた方が効果的であることがわかる。

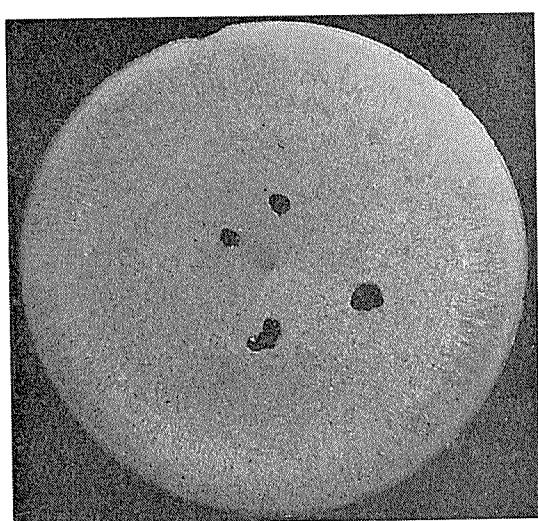
柱状デンドライト領域の内部は、等軸デンドライト領域になっており、その形態は丸味を帯びたセル状である。この柱状デンドライト領域と等軸デンドライト領域の境界は、攪拌電流 55A および 70A では図中の▲印で示すように、流動が強いほど明瞭となる。流動が中程度の 40A では、この境界が不鮮明で、柱状デンドライトと等軸デンドライトが混在した中間領域が存在している。

鋳肌から 10mm の部分のデンドライト組織を Fig. 9 に示す。無攪拌鋳塊の場合は規則正しく配列する二次デンドライトアームが観察され、セルサイズは 40~60 μ で、比較的均一である。攪拌電流 70A ではセルサイズ 30~50 μ のセル状組織でかなり不均一である。一方、中程度の攪拌を与えた 40A の場合では、これらの中間的な様相をもつ。

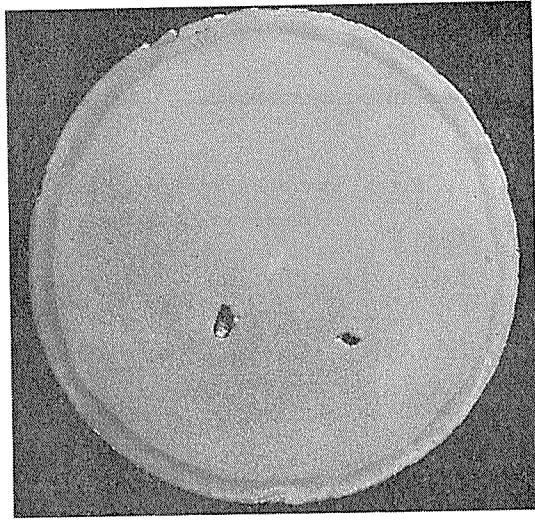
このように、流動を与えると Fig. 7 で示したようにマクロ組織は微細化するが、ミクロ組織、すなわちデンドライトセルは流動によりむしろ粗大化する傾向が認められた。これは、次に述べる溶湯流動による結晶粒微細化機構と関連づけられる。

3.3 流動場での結晶粒微細化機構

流動場で凝固する鋳塊組織が微細化される機構について、著者ら⁴⁾が Al-3%Cu 合金の連続鋳造実験結果から説明している。すなわち、流動を与えない鋳塊凝固界面は凹凸が激しく、凸部はデンドライトが発達した形態をもつが、流動を与えた鋳塊の凝固界面は比較的滑らかで、サンプ内には多くの浮遊晶が存在した。これは流動によりデンドライトが分断あるいは遊離したものと考え、これが堆積する現象を微細化機構の一因であるとした。この現象を模式的に図示したものが Fig. 10 である。



(a) Without stirring



(b) Stirred (70A)

Fig. 7 Macrostructures of φ154 mm Cu-30%Ni alloy billet with and without stirring.

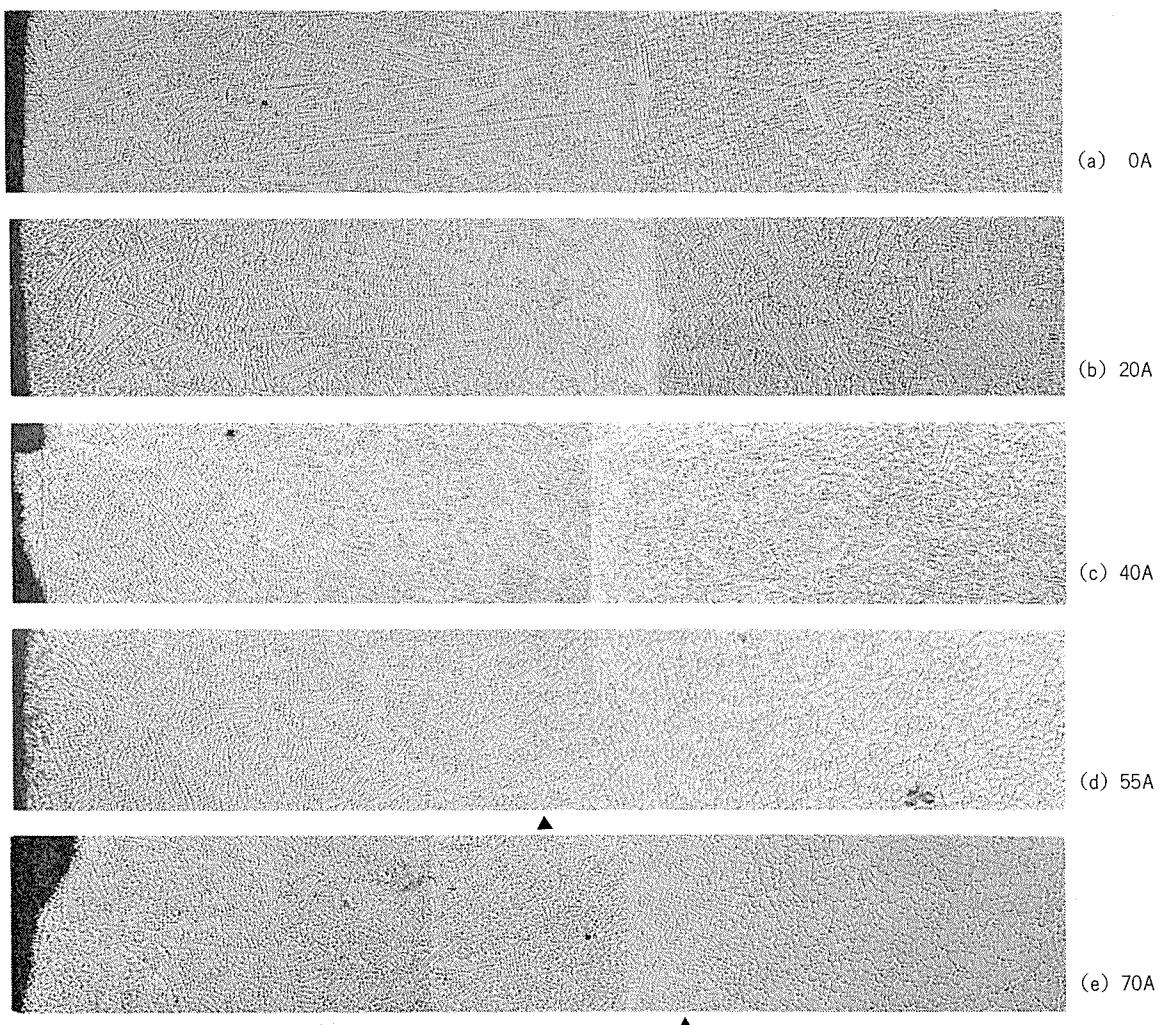


Fig. 8 Subsurface microstructures of $\phi 154$ mm Cu-30%Ni alloy billets at various stirring currents.

(▲ Transition position of columnar dendrites to equiaxed dendrites)

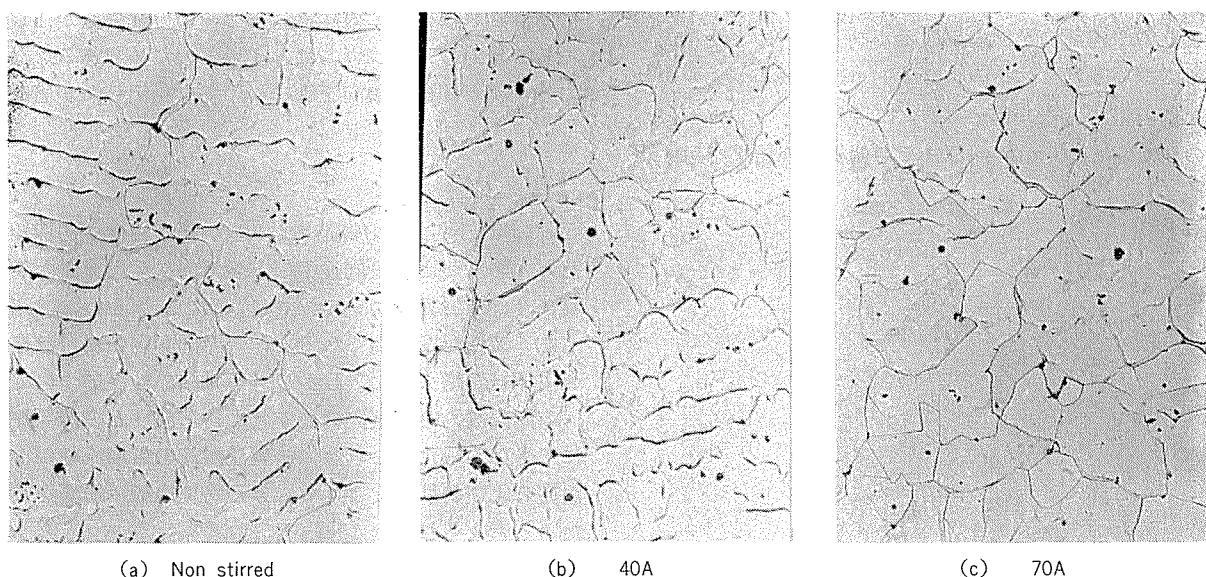


Fig. 9 Typical dendrite cell structures in 10mm from surface of $\phi 154$ mm Cu-30%Ni alloy billets.

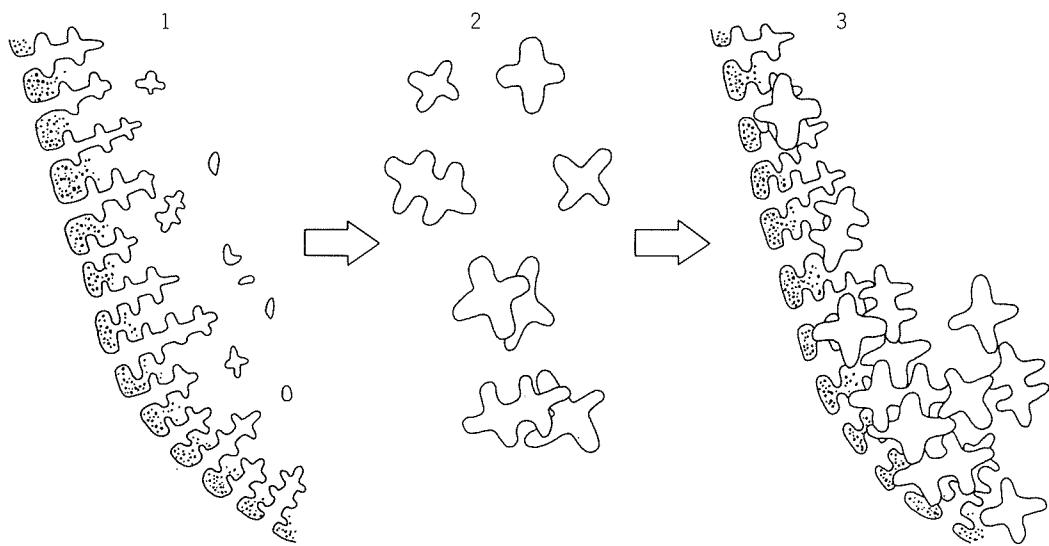


Fig. 10 Schematic diagram explaining the formation of equiaxed grains in the center region of the ingot.⁴⁾

1. Separation of small dendrite tips.
2. Growth of dendrite tips.
3. Accumulation of floating crystals.

本実験における Cu-30%Ni 合金の攪拌鋳塊の中心部でのミクロ組織を Fig. 11 に示す。この組織には、柱状デンドライトと大きな等軸デンドライトの混在が認められた。これは Fig. 10 に示した生成機構と同様な現象に基づくものと推測され、粗大な等軸デンドライト部はサンプ内を浮遊中に成長し、沈降・堆積したものと考えられる。この粗大セルは当該部の冷却速度 (10°C/sec 前後) からみても、この部分で形成されたとは考えにくい。

3.4 鋳塊マクロ偏析

Fig. 7 (b) に示した攪拌鋳塊のマクロ組織では、鋳塊の鋳肌よりやや内部に光沢の異なるホワイトバンドが全周にわたって観察された。このホワイトバンドはニッケルがリッチな偏析帯である。Fig. 12 にニッケルとマンガンについての鋳肌から 40 mm 内部までの偏析調査結果を示す。

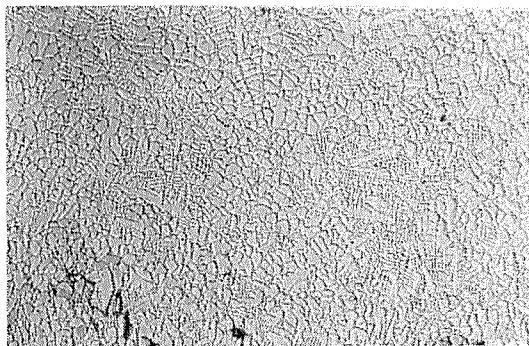


Fig. 11 Dendritic structure of center region in a φ 154 mm Cu-30%Ni alloy billet with electromagnetic stirring.

流動を与えていない鋳塊では通常の上注ぎ铸造と同様な平均濃度で推移しているが、流動を与えた鋳塊ではニッケルおよびマンガンの偏析が認められ、その程度は攪拌電流が大きいほど著しく、その範囲も拡大している。これらの偏析状況は、流動下での合金の凝固における溶質分布、すなわち実効分配係数 Ke の違いによるものである。攪拌電流が 20A, 40A, 55A および 70A の場合のニッケルの実効分配係数 Ke は、それぞれ 1.01, 1.06, 1.07 および 1.10 であった。

マンガンの偏析状況はニッケルと全く逆の推移を示している。これは、銅に対するニッケルの分配係数が 1 以上であるのに対し、マンガンは、1 以下のためである。なお、ニッケルと同様な傾向を鉄についても見出したが省略する。

4. まとめ

Cu-30%Ni 合金の铸造において、铸造温度が鋳塊組織に及ぼす影響および凝固途中の電磁気的な溶湯流動が鋳塊組織に及ぼす影響について検討し、次の結果を得た。

(1) 鑄造温度が高くなると、一方向凝固の場合は柱状晶発生領域が増大した。しかし、等軸結晶粒径については、一方向凝固、金型凝固のいずれも铸造温度との関係を明確にできなかった。これは、铸造注湯時の溶湯流動が、铸造温度および铸造温度よりも大きく鋳塊組織に影響を及ぼすためと考えられた。

(2) 電磁気的溶湯流動を与えた鋳塊の柱状晶帶は、攪拌電流の増大につれて縮小、ないしは消失し、等軸晶となつた。また、マクロ組織は流動が強いほど微細化するが、そ

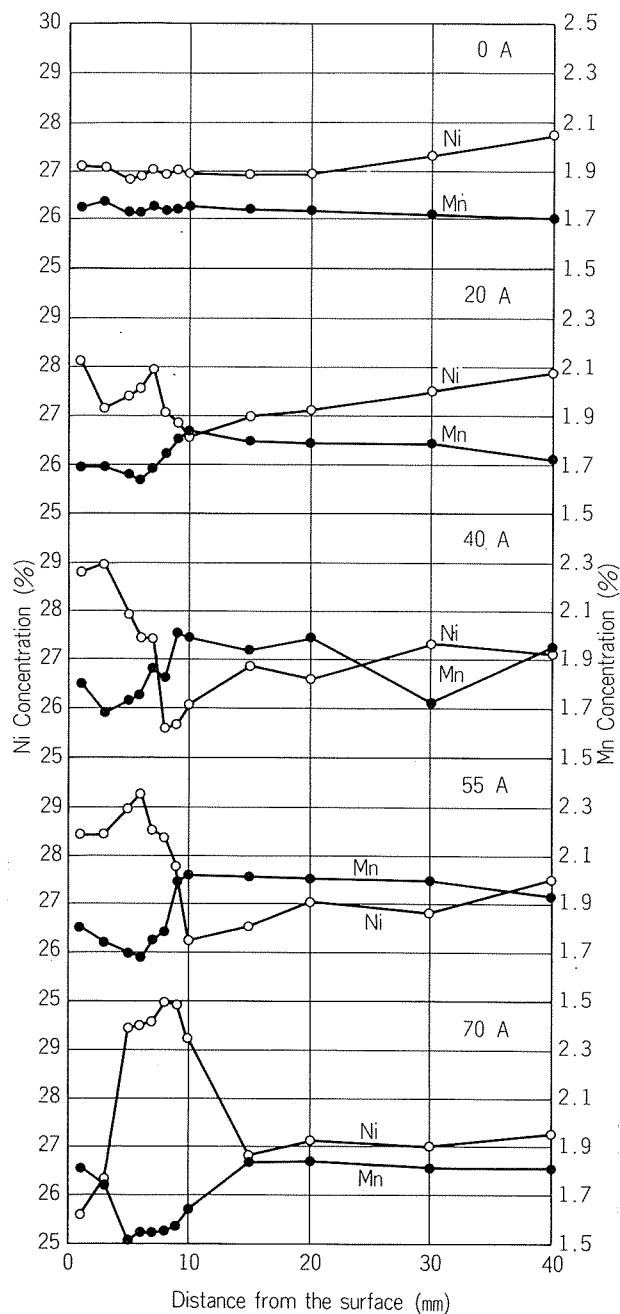


Fig. 12 Distribution of Ni and Mn concentration in $\phi 154$ mm Cu-30%Ni alloy billets at various stirring currents.

のデンドライト組織はセル状を呈して粗大化した。

(3) 搅拌鉄塊の中心部は、等軸デンドライトと柱状デンドライトの混在組織になっており、これは流動による分断デンドライト枝の堆積によるものと推定された。

(4) 搅拌鉄塊の表層部には偏析層が存在し、この領域ではニッケルおよび鉄などがリッチに、マンガンが貧乏となっていた。流動が強くなると偏析状況は著しくなり、その領域も拡大する。

文 献

- 1) 佐藤史郎, 永田公二, 山田享: 伸銅技術研究会誌, 18 (1979), 216.
- 2) 佐々木寛太郎, 杉谷泰夫, 小林純夫, 石村 進: 鉄と鋼, 65 (1979), 60.
- 3) 森隆資, 綾田研三: 神戸製鋼技報, 29 [3] (1979), 16.
- 4) 吉田政博, 犬丸 晋: 軽金属学会 第60回春期大会講演概要, (1981), 46.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-351)

論 文

航空機用7075合金薄板の連続焼入れに関する研究*

宇野照生** 吉田英雄**
馬場義雄***

Studies on Continuous Quenching of 7075 Sheet
for Aerospace Applications

by Teruo Uno, Hideo Yoshida and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

航空機用7075合金薄板の連続焼入れに関する研究*

宇野照生** 吉田英雄**
馬場義雄***

Studies on Continuous Quenching of 7075 Sheet for Aerospace Applications

by Teruo Uno, Hideo Yoshida and Yoshiro Baba

Continuous quenching process of 7075 and alclad 7075 sheets for aerospace applications was investigated from fundamental and practical viewpoint.

As the main difference between continuous quenching process and conventional process is solution conditions, effect of solution conditions on some properties of the alloys was studied. The alloys could be solution-treated by short time solution treatment. Excellent mechanical and metallurgical properties for aerospace applications could be obtained.

According to mass production tests, the alloy sheets processed by continuous quenching furnace exhibited superior properties compared with those processed by conventional quenching furnace.

Especially, continuous quenching process was effective to suppress alclad diffusion in thin alclad sheet. Continuous quenching process is considered to be the best process for aerospace applications due to high quality and low quenching cost.

1. はじめに

航空機材料にはその特性上から高品質と信頼性が必要とされる¹⁾ため、その製造には高度の技術と厳格な品質管理が要求される。航空機用高力アルミニウム合金の製造には通常 Federal 規格が採用され、その熱処理については Military 規格²⁾ (MIL 規格) によって合金や製品形状に応じて溶体化処理温度、溶体化処理時間、析出処理条件などの熱処理条件が規定されている。

高品質の航空機用高力アルミニウム合金を製造するにはその目的にあった熱処理設備³⁾を使用する必要があり、板の熱処理、特に焼入れに関してはFig. 1に示したような種々の形式の焼入れ炉が使用されているが、その使用区分は板厚により次のようにわけられている。

(1) 薄板（板厚3 mm 以下）：バッヂ式塩浴炉（クレーン引上げ後水焼入れ）、垂直式空気炉（開扉後水焼入れ）、連続式空気炉焼入れライン（シャワー冷却）

(2) 中厚板（板厚4~15 mm）：バッヂ式塩浴炉、垂直式空気炉

(3) 厚板（板厚15 mm 以上）：バッヂ式塩浴炉、垂直式空気炉、水平式空気炉（引出し後シャワー冷却）

塩浴炉は温度精度が良く、高温酸化もしにくいが、焼入れ遅れが大きくなりやすく焼入れコストが高い。垂直式焼

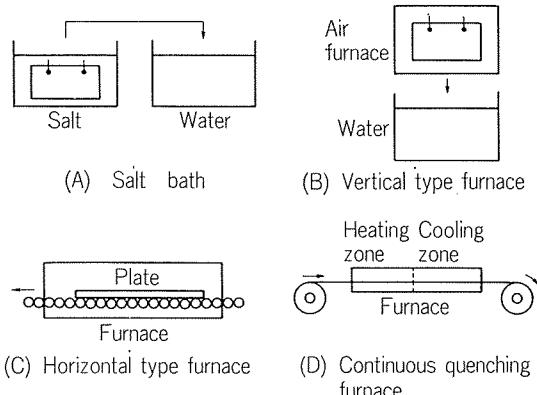


Fig. 1 Types of quenching furnace used for aircraft applications.

入れ炉と水平式焼入れ炉については、一般的に、前者はハンドリング設備と操作に難点があるが、生産性が高く（1チャージに数枚の装入が可能）、焼入れが完全な水冷のため、水平式焼入れ炉のシャワー焼入れのような不安定要因（ソフトスポット、焼入れ遅れなど）がないといえよう。

薄板の焼入れについては、最近、連続式焼入れラインがかなり使用されるようになってきた。このライン構成は従来の連続焼鉈炉（CAL）に水焼入れおよび乾燥装置を設置したものであるが、板厚0.3~3mm程度の薄板コイルの焼入れ処理が可能であり、バッヂ式焼入れ炉に比べて生産性、焼入れコスト、品質などがすぐれている。

一般に薄板の連続焼入れラインにおいては、溶体化処理

* 軽金属学会第62回春季大会（昭和57年5月、於大阪市）で発表

** 技術研究所

*** 技術研究所 工学博士

時間が短かく（2～8 min），必ずしも MIL 規格に規定された溶体化処理時間を満たないが，同規格によれば，熱処理された板の機械的性質と物性値が合格すればよいとされている。

そこで本研究においては，代表的な航空機用高力アルミニウム合金である7075合金とアルクラッド7075合金について，薄板の連続焼入れを行う場合の問題点を調査し，その工業化について検討した。

Table 1 Mechanical property limits (minimum) for 7075 and alclad 7075 sheets, specified by Federal spec. QQ-A-250/12E, 13E.

Alloy	Temper	Thickness (mm)	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
7075	T6	0.20～0.28	52.0	44.3	5
		0.30～0.99	53.4	47.1	7
	T62	1.02～3.18	54.8	47.8	8
		3.20～6.32	54.8	48.5	8
Alclad 7075	T6	0.20～0.28	47.8	40.8	5
		0.30～0.99	49.2	42.2	7
	T62	1.02～1.57	50.6	43.6	8
		1.60～4.75	51.3	44.3	8
		4.78～6.32	52.7	45.0	8

Table 2 Heat treatment conditions for 7075 and alclad 7075 sheets, specified by MIL-H-6088F.

(1) Solution temperature: 460～499°C

(2) Solution time:

Thickness (mm)	Soaking time (min)			
	Salt bath		Air furnace	
	Min.	Max. (Alclad)	Min.	Max. (Alclad)
0.41 & under	10	15	20	25
0.43～0.51	10	20	20	30
0.53～0.81	15	25	25	35
0.84～1.60	20	30	30	40
1.63～2.28	25	35	35	45
2.31～3.15	30	40	40	50
3.17～6.35	35	45	50	60

(3) Maximum quench delay time:

Thickness (mm)	Up to 0.41	0.43～0.79	0.81～2.28	2.3 & over
Max. time (sec)	5	7	10	15

(4) Recommended precipitation treating condition:

116～127°C × 24 hr

なお，**Table 1** に Federal 規格^{4,5)} に規定されている 7075 合金およびアルクラッド 7075 合金の機械的性質規格値を示し，**Table 2** には MIL 規格²⁾ に規定されている 7075 系合金の熱処理条件を示す。

2. 供試材と実験方法

連続焼入れ炉により焼入れを行う場合と従来のバッチ式炉により焼入れを行う場合の最も大きな違いは溶体化処理時間の大小にある。一般にバッチ式焼入れ炉により焼入れを行う場合には，MIL 規格に定められた溶体化処理時間を十分に確保することが可能であるが，連続焼入れ炉により溶体化処理と焼入れを行う場合には，生産性向上，焼入れコストの低減などの観点から MIL 規格に定められた溶体化処理時間よりも著しく短かい時間で処理することが必要とされる。

そこで，連続焼入れを検討するにあたり，まず初めに短時間の溶体化処理により十分に溶体化され良好な性能が得られるか否かを塩浴炉を使用して実験室的に基礎調査を行った。

実験に使用した材料は Federal 規格に準じて工場製作した 7075 合金およびアルクラッド 7075 合金冷間圧延板であり，**Table 3** にその化学成分を示す。

このような素材を使用し，機械的性質や冶金的性質における溶体化処理条件の影響を調査し，経済的な連続焼入れの可能性を検討した。熱処理は全て MIL 規格に準じて行った。次に基準調査の結果を参考にして 7075 系合金薄板の連続焼入れによる工業化試験を行った。

3. 実験結果

3.1 溶体化処理時間の影響

まず初めに，諸性能における溶体化処理時間の影響について検討を行った。そのため，板厚 2.5mm の 7075 合金冷間圧延板を 480°C で最小 0.5 min から最大 60 min の溶体化処理を行い，焼入れ遅れ 10 sec 以内で水焼入れした後に 120°C で 24 hr 時効処理して T6 材とした。**Fig. 2** には機械的性質における 480°C 溶体化処理時間の影響を示す。溶体化処理時間が増加するにつれて引張強さおよび耐力は著しく増加するが，溶体化処理時間が 4 min 以上になると強度がほぼ一定となる。伸びの傾向も強度と同様であった。

溶体化処理時間が MIL 規格（板厚 2.5mm では最小 30 min）

Table 3 Chemical Composition of test alloys.

(wt. %)

Alloy	Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
7075		0.08	0.19	1.67	0.01	2.52	0.20	5.64	0.03	Rem.
Alclad 7075	(core)	0.08	0.19	1.67	0.01	2.52	0.20	5.64	0.03	Rem.
	(cladding)	0.11	0.20	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	1.08	<0.01	Rem.

に比べて著しく短かい場合でも、Federal 規格に定められた 7075 合金 T6 材の機械的性質を十分に満しており、5 min 程度の短時間加熱でも安定した機械的性質を得ることが可能となる。

次にアルクラッド 7075 合金の機械的性質と溶体化処理時

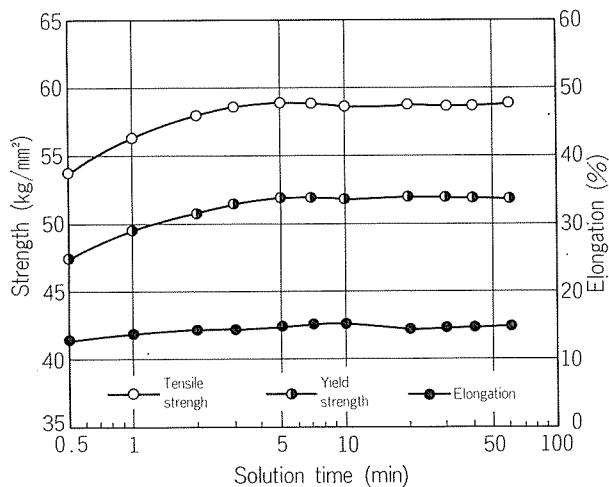


Fig. 2 Effect of solution time on tensile properties of 7075-T6 sheet.

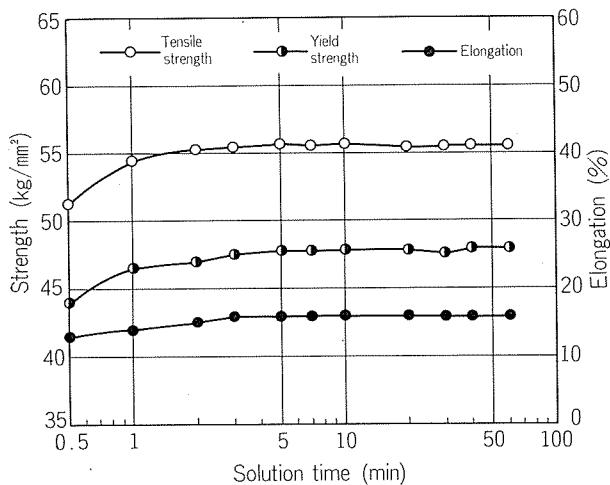


Fig. 3 Effect of solution time on tensile properties of alclad 7075-T6 sheet.



(a) As hot rolling

間の関係について検討するため、板厚 2.5 mm の冷間圧延板を前項と全く同じ熱処理を行い、T6 材とした。Fig. 3 には機械的性質におよぼす 480°C 溶体化処理時間の影響を示す。アルクラッド 7075 合金でも 7075 合金と同様に短時間の溶体化処理により Federal 規格に定められた機械的性質を安定して得ることが可能となる。

Fig. 4 には疲労特性におよぼす 480°C 溶体化処理時間の影響を示す。

溶体化処理時間が短かい場合でも、MIL 規格通りの長時間溶体化処理を行う場合と疲労特性は同等であることが確認された。同様な傾向はアルクラッド 7075 合金についても得られた。

以上に述べたように、短時間の溶体化処理により良好な機械的性質が得られるが、冶金的性質、ミクロ組織などについても良好な性能が得られることが確認された。結果は省略する。

次に、短時間の溶体化処理により高強度の得られる理由について検討するため、透過電子顕微鏡により組織観察を行った。Fig. 5 には板厚 5 mm の 7075 合金熱間圧延板とこれを 50% 壓延した冷間圧延板の透過電子顕微鏡組織を示す。熱間圧延板には加工組織が残存すると共に Cr 系の不溶性

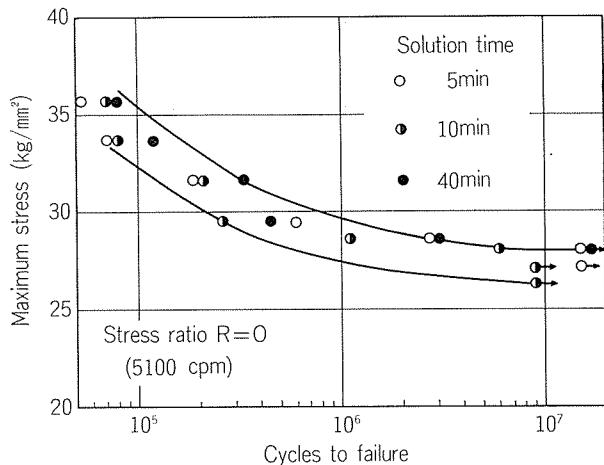
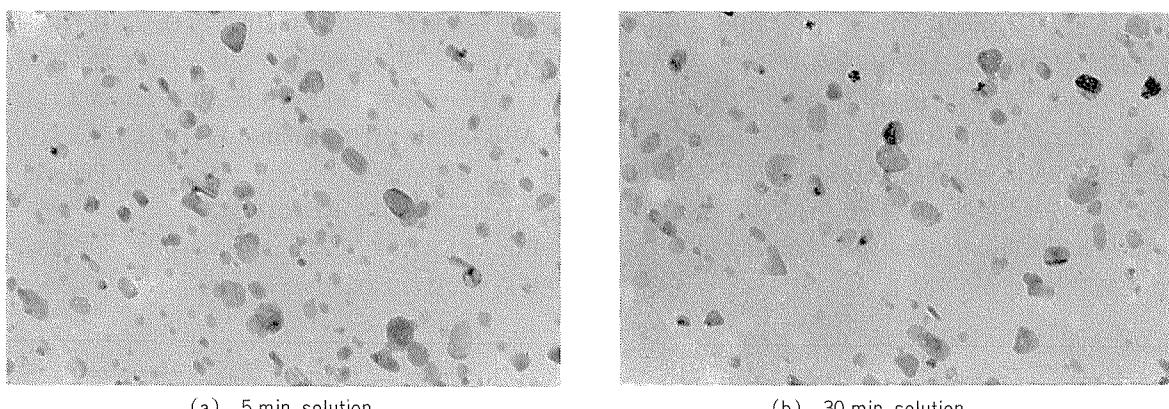


Fig. 4 Effect of solution time on fatigue properties of 7075-T6 sheet.



(b) Cold rolling by 50% reduction

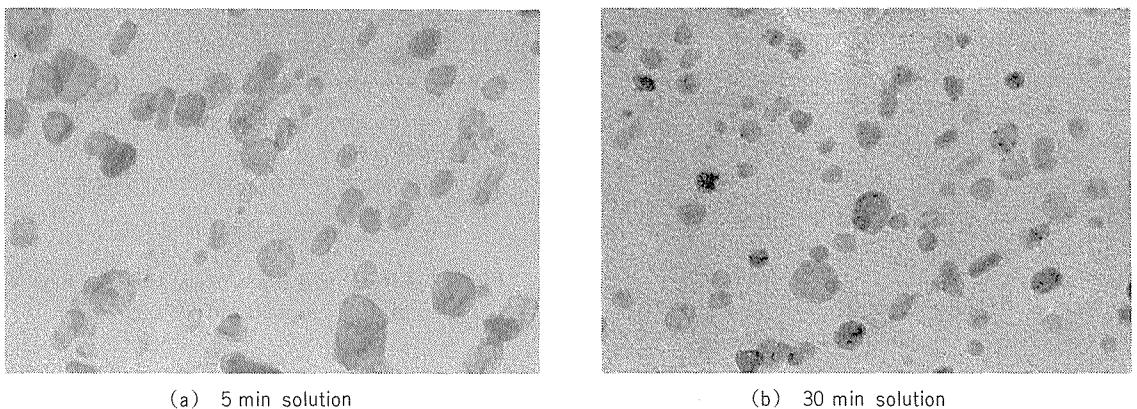
Fig. 5 Transmission electron micrographs of hot and cold rolled 7075 alloy. ($\times 10000$)



(a) 5 min solution

(b) 30 min solution

Fig. 6 Transmission electron micrographs of 7075 alloy after solution treatment at 480°C and water quenching. ($\times 20000$)



(a) 5 min solution

(b) 30 min solution

Fig. 7 Transmission electron micrographs of 7075 alloy after solution treatment at 480°C and aging at 120°C for 24 hr. ($\times 50000$)

化合物と考えられるE相や粗大なM相が析出しており、冷間圧延板にはこれらの析出物に加えて高密度の転位が観察される。Fig. 6には、Fig. 5に示した50%冷間圧延板を480°Cで溶体化処理後に水焼入れした場合の溶体化処理時間の影響を示す。5min程度の短時間の溶体化処理でも、Fig. 5に示したM相や加工により導入された転位は完全に消滅し、粒内にはCr系の不溶性化合物E相のみが分布しており、ほぼ完全に溶体化処理されていた。

Fig. 7には、Fig. 6に示した焼入れ材を120°Cで24hr時効処理したT6材の透過電子顕微鏡組織を示す。短時間溶体化処理の場合でも、粒内の析出状態はMIL規格に定められた長時間の溶体化処理を行った場合と差がない。

以上に述べた結果より、7075系合金で短時間の溶体化処理により良好な機械的性質が得られるのは、Fig. 6に示したように短時間の溶体化処理により溶体化が可能なためと考えられる。

3.2 溶体化処理温度の影響

板厚2.5mmの7075合金冷間圧延板を450~499°Cの範囲の各温度で5min間溶体化処理を行い、焼入れ遅れ10sec以内で水焼入れした後に120°Cで24hr時効処理してT6材

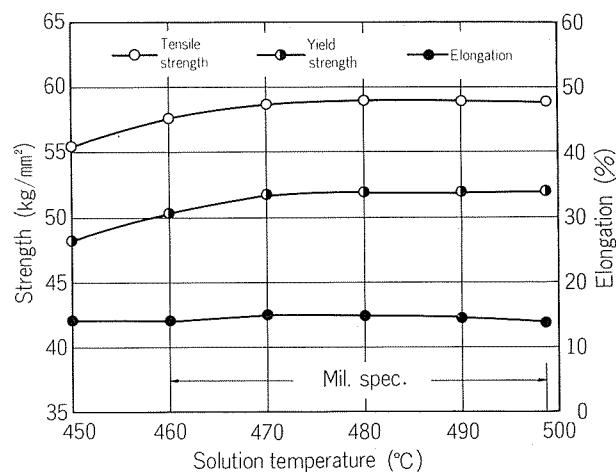


Fig. 8 Effect of solution temperature on tensile properties of 7075-T6 sheet.

とし、機械的性質を調べた。Fig. 8には機械的性質における溶体化処理温度の影響を示す。溶体化処理温度が高くなるにしたがって引張強さおよび耐力は増加するが、溶体化処理温度が470°C以上になるとほぼ一定となる。伸びは溶体化処理温度によらずほぼ一定である。

Fig. 9 には、板厚 2.5mm のアルクラッド 7075 合金冷間圧延板を同様に熱処理した場合の結果を示す。アルクラッド 7075 合金でも、7075 合金と同様な傾向を示した。

以上に述べたように短時間の溶体化処理を行った場合でも、溶体化処理温度が MIL 規格内(460~499°C)では Federal 規格に定められた機械的性質を十分に満すことが可能であるが、機械的性質の安定性の観点から 470°C 以上の温度で溶体化処理することが望ましい。

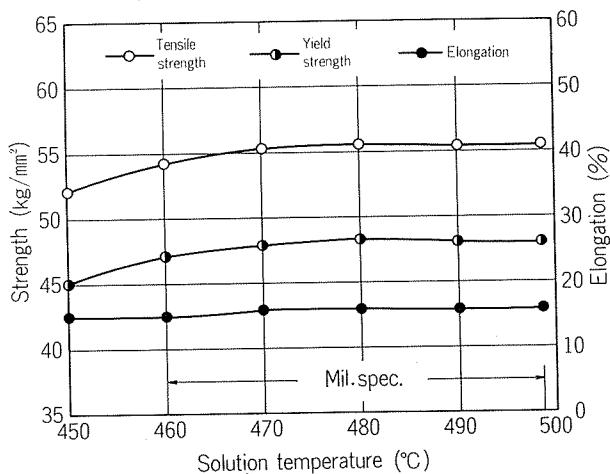


Fig. 9 Effect of solution temperature on tensile properties of alclad 7075-T6 sheet.

冶金的性質は、溶体化処理温度、焼入れ遅れ時間などの熱処理条件が MIL 規格内の場合にはとくに問題は生じなかった。ただ、溶体化処理温度が MIL 規格の上限をこえると顕著な共晶融解を生じることがあるため、連続焼入れの工業化に際しては溶体化処理温度を厳重に管理することが必要とされる。

3.3 焼入れ遅れの影響

板厚 2.5 mm の 7075 合金冷間圧延板を 480°C で 5 min 間溶体化処理を行い、焼入れ遅れ時間を最大 40sec まで変化させて水焼入れした後に 120°C で 24hr 時効処理を行って機

械的性質を調査した。**Fig. 10** には機械的性質における焼入れ遅れ時間の影響を示す。焼入れ遅れ時間が増加するにしたがって強度、伸び共に低下するが、焼入れ遅れ時間が MIL 規格内(板厚 2.5mm の場合には 15sec 以内)の範囲では、機械的性質がほとんど低下せず、Federal 規格に定められた規格値を満している。

Fig. 11 には、板厚 2.5mm のアルクラッド 7075 合金冷間圧延板を同様な熱処理した場合の結果を示す。アルクラッ

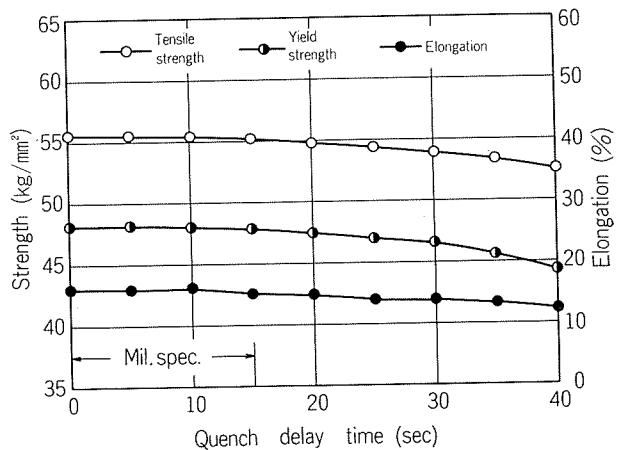


Fig. 10 Effect of quench delay time on tensile properties of 7075-T6 sheet.

ド合金でも、7075 合金の場合と同様な傾向が観察された。

以上に述べたように短時間の溶体化処理を行う場合でも、焼入れ遅れ時間が MIL 規格内の場合には良好な機械的性質を得ることが可能であるが、このような傾向は溶体化処理温度や溶体化処理時間が変化した場合にも同様であった。

冶金的性質については、焼入れ遅れ時間が長くなると粒間腐食を起こしやすくなる問題があるため、焼入れ遅れ時間と粒間腐食の関係について検討した。板厚 2.5 mm の 7075 合金冷間圧延板を **Fig. 10** に示した場合と全く同じ条件で熱処理して T6 材とし、MIL 規格に準じて粒間腐食試験を行った。**Fig. 12** には、粒間腐食深さ、腐食形態およ

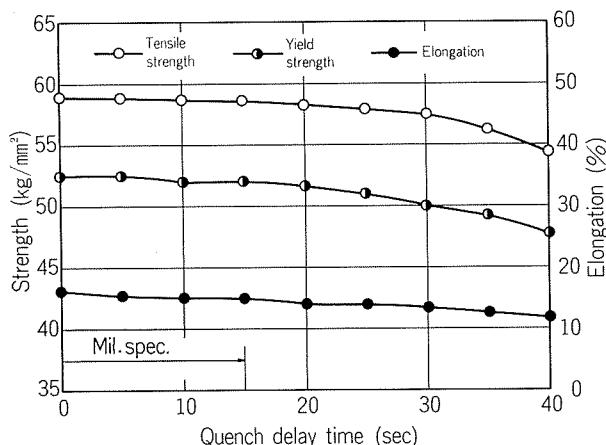


Fig. 11 Effect of quench delay time on tensile properties of alclad 7075-T6 sheet.

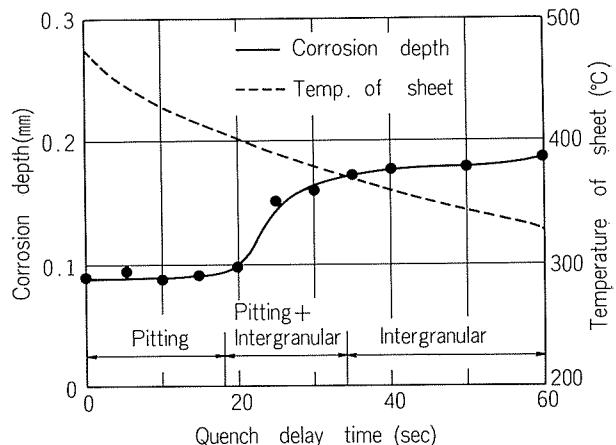
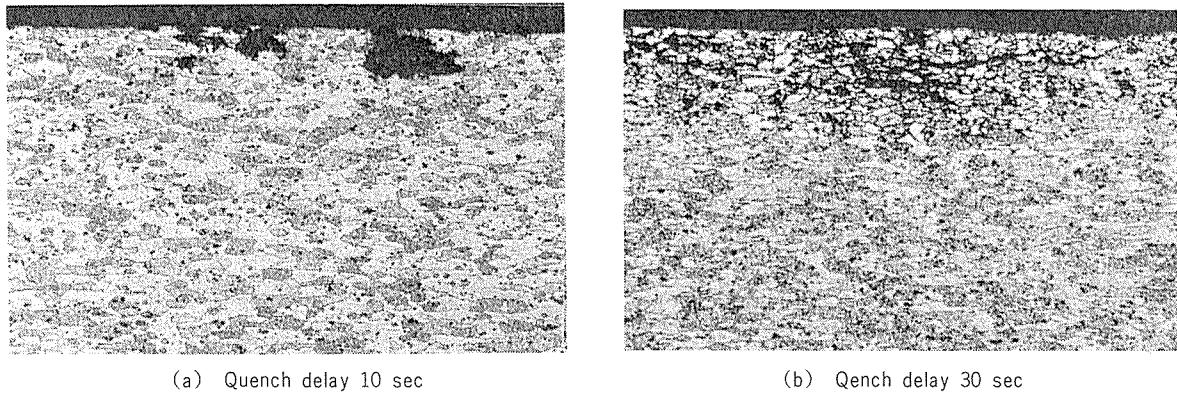


Fig. 12 Effect of quench delay time on intergranular corrosion depth of 7075-T6 sheet.

Fig. 13 Microstructure of 7075-T6 after intergranular corrosion test. ($\times 100$)

び焼入れ前の板の温度と焼入れ遅れ時間の関係を示す。腐食深さは焼入れ時間が長くなるにしたがって深くなり、腐食形態はピッティングタイプから粒間腐食タイプに変化する。Fig. 13 には、焼入れ遅れ時間が 10sec および 25sec の場合の粒間腐食試験後の光学顕微鏡写真を示す。Fig. 12 や Fig. 13 に示したように、焼入れ遅れ時間が MIL 規格内の場合には 0.1 mm 程度の完全にピッティングタイプの腐食であり、顕著な粒間腐食は生じない。MIL 規格には粒間腐食に関する明確な判定基準は示されていないが、0.10 mm 程度以下の粒間腐食は実用上問題がないとされているため⁵⁾、焼入れ遅れ時間が MIL 規格内の場合には本研究結果から考えて粒間腐食性については差支えないと考えられる。アルクラッド 7075 合金についても、焼入れ遅れ時間が MIL 規格内の場合には粒間腐食性については良好であった。以上に述べたように焼入れ遅れ時間が MIL 規格内の場合には、短時間の溶体化処理でも機械的性質および冶金的性質とともに良好な性能の得られることが確認された。このような傾向は、溶体化処理温度、溶体化処理時間、板厚などが変化した場合にも同様に観察された。

3.4 薄板の拡散

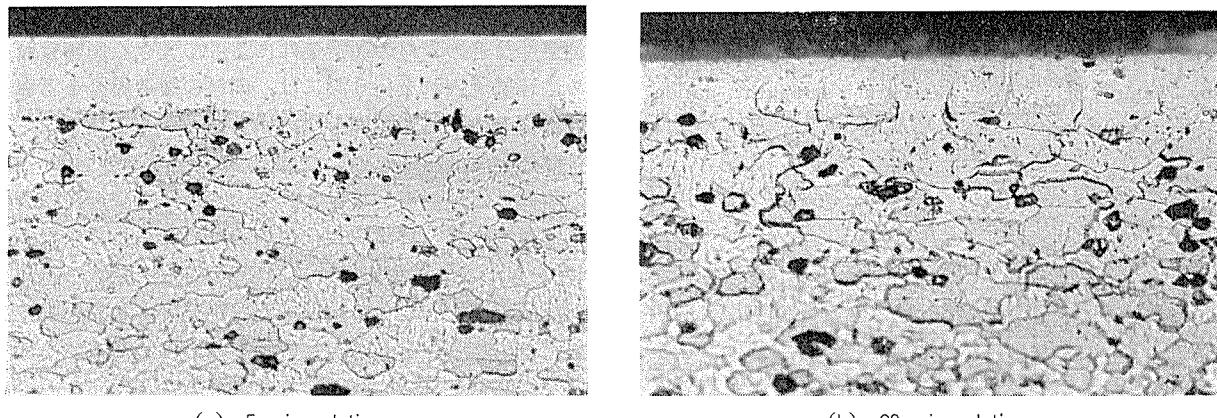
アルクラッド 7075 合金極薄板を MIL 規格による熱処理条件で溶体化処理する場合には、溶体化処理時間が長いため、芯材成分がクラッド層に拡散し耐食性が低下する問題

がある。芯材成分のクラッド層への拡散は溶体化処理条件、とくに溶体化処理時間が大きく影響するため、拡散の防止には短時間の加熱で溶体化処理することが必要と考えられる。そこで、板厚 0.45mm のアルクラッド 7075 合金冷間圧延板を 480°C で最大 20min の溶体化処理後に焼入れ遅れ 10 sec 以内で水焼入れし、その後 120°C で 24 hr 時効した T6 材の拡散状況を調査した。

Fig. 14 に顕微鏡組織の 1 例を示す。溶体化処理時間が長い場合には顕著な拡散が観察されるが、短時間の溶体化処理では拡散の傾向がほとんど観察されない。以上に述べたように短時間の溶体化処理を行う場合には、MIL 規格に定められた正規の長時間溶体化処理を行う場合のような芯材成分のクラッド層への拡散は観察されず、良好な冶金的性質が得られることが確認された。

3.5 工業化試験

以上で述べたように 7075 系合金薄板の場合には、5 min 程度の短時間の溶体化処理によって良好な性能を得ることが可能である。そこで連続焼入れ炉を使用して 7075 系合金薄板の工業化試験を行い、良好な性能が得られるか否かについて検討した。Fig. 15 には試験に使用した連続焼入れ炉のライン構成を示す。連続焼入れ炉では、圧延された薄板コイルを巻き戻し、予備加熱ゾーンで板の両面に熱風を強制的に吹きつけて所定の溶体化処理温度まで急速加熱し、

Fig. 14 Microstructure of alclad 7075-T6 sheet. ($\times 400$)

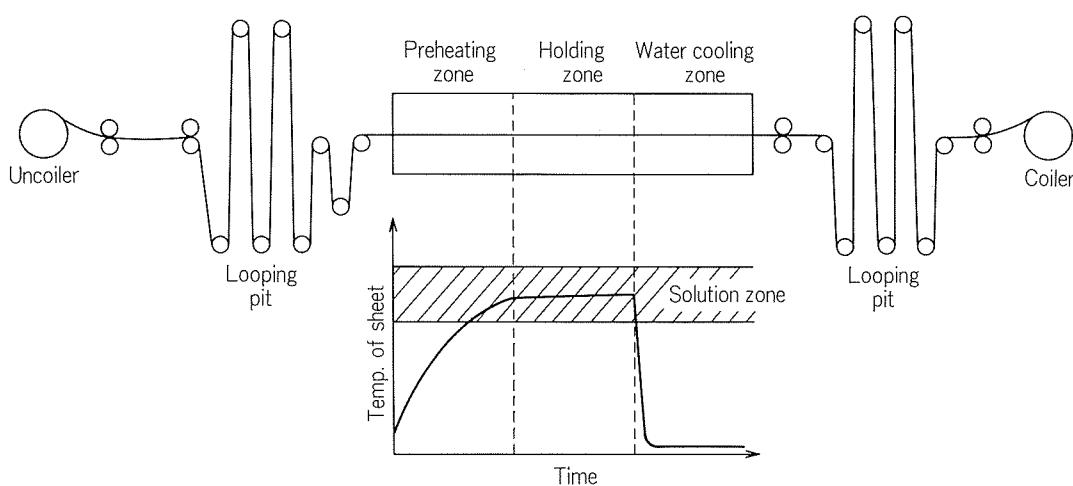


Fig. 15 Outline of continuous quenching line.

保持ゾーンで溶体化処理温度に短時間保持し、次に冷却ゾーンで水冷シャワーにより水焼入れされる。Table 1 に示した化学成分を有する板厚 2.5mm の 7075 合金およびアルクラッド 7075 合金冷間圧延板を用い、連続焼入れ炉およびバッチ式塩浴炉を使用して焼入れした場合の諸性能について比較した。溶体化処理条件は、前者が 480°C で 5 min の短時間、後者は 480°C で 30min の長時間の溶体化処理を行った。焼もどし条件は両者ともに 120°C で 24 hr とした。

Table 4 には機械的性質の比較結果を示す。連続焼入れ炉で短時間の溶体化処理を行った場合でも、その機械的性質はバッチ式塩浴炉により MIL 規格通りの長時間の溶体化処理を行った場合と同等であり、冶金的性質や他の諸特性もほぼ同等であった。

また、アルクラッド 7075 合金極薄板を連続焼入れ炉により短時間の溶体化処理した場合には、芯材成分のクラッド層への拡散はほとんど生じなかった。

以上に述べたように連続焼入れ炉により短時間の溶体化処理を行う場合でも、従来法に比べて遜色ない良好な性能の得られることが確認された。

Table 4 Mechanical properties of 7075 and alclad 7075 sheet processed by salt bath and continuous quenching line.

Alloy	Temper	Quenching furnace	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
7075	T6	S. B.	59.1	52.5	15
		C. Q.	59.4	52.2	16
		—	(54.8)	(47.8)	(8)
Alclad 7075	T6	S. B.	55.3	47.7	17
		C. Q.	55.1	48.0	17
		—	(51.3)	(44.3)	(8)

S. B. : Salt bath

C. Q. : Continuous quenching

() : Federal spec. (minimum)

4. 考察

以上に述べたように、7075系合金は短時間の溶体化処理による連続焼入れ法によっても従来法と同等以上の性能を得ることが可能となる。すぐれた機械的性質を得るには、溶体化処理時に強化に寄与する添加元素を可能な限り溶入させ、その後の時効処理により微細析出させることが必要である。7075系合金においては、Fig. 5 に示したように熱間圧延板や溶体化処理前の冷間圧延板には 1 μm 程度の粗大M相や 0.1~0.2 μm 程度のCr系の不溶性化合物E相が存在している。高強度を得るには、M相のような析出相を完全に溶入化する必要があるが、Fig. 6 に示したように、短時間の溶体化処理により粗大析出物は完全に溶入化され、長時間溶体化処理の場合と有意差は観察されない。また、Fig. 7 に示したように時効処理後の析出状態も短時間溶体化処理材と長時間溶体化処理材ではほぼ同じである。

以上の結果より、7075系合金において連続焼入れ法によりすぐれた機械的性質が得られるのは、この合金系の析出相が短時間の高温加熱により溶入化されるためである。したがって、溶体化処理時間については析出相の溶入化に必要な最小限の時間を確保すればよいが、溶体化処理前の素材の析出状態は、均質化処理条件、熱間圧延条件、中間焼鉄条件などの素材の製造条件によって大きく影響されるため、連続焼入れを行う際には、素材の製造履歴を考慮して最適の溶体化処理時間を決定する必要がある。

溶体化処理温度については、MIL 規格には 460~499°C の溶体化処理温度が規定されているが、下限近傍の溶体化処理温度の場合には溶入化が不十分であるため、少くとも 470°C 以上で溶体化処理する必要がある。また、溶体化処理温度が高すぎたり、加熱雰囲気が悪いと共晶融解や高温酸化を生じることがあるため、実操業にあたっては加熱温度や雰囲気を適切に制御する必要がある。

溶体化処理後の焼入れについては、焼入れ遅れ時間が MIL 規格内の場合には良好な機械的性質や冶金的性質が得

られるが、連続焼入れ法はその方式から考えて従来のバッチ式焼入れ法に比べて焼入れ遅れや焼入れ時のソフトスポットなどの不安定要因が考えられるため、連続焼入れ材の品質安定化をはかるには、溶体化処理後のシャワー冷却条件を厳重に管理することが必要とされる。

以上に述べたように、短時間の溶体化処理による連続焼入れ法によってもすぐれた特性を得ることが可能であり、しかも従来の焼入れ法に比べて生産性が高く焼入れコストも低いため、今後、薄板の焼入れに関しては連続焼入れ方式が多用されるものと考えられる。

5. 総 括

航空機用7075系合金薄板の連続焼入れを行う場合の問題点を調査し、その工業化について検討して以下の結果を得た。

(1) 7075合金およびアルクラッド7075合金は短時間の溶体化処理により溶入化が可能であり、熱処理条件を適切に選べば連続焼入れを前提とした短時間の溶体化処理によつても航空機材料として適用可能な高品質材料を得ることができる。

(2) 基礎調査結果にもとづき、連続焼入れ法による工業化試験を実施したが、従来のバッチ式焼入れ炉に比べて同

等以上の高品質材料の製造が可能なことを確認した。また、連続焼入れ法はアルクラッド合金薄板の拡散防止に極めて有効なことを確認した。

連続焼入れ法は従来法に比べて生産性が高くて焼入れコストが低いばかりでなく、製造された材料の品質もすぐれているため、今後薄板の焼入れ法として多用されるものと考えられる。

当社では数年前より連続焼入れ炉を導入し、ボーイング社材料認定を受け、高力アルミニウム合金を製造している。この技術を生かし、各種の熱処理型合金についても高品質の薄板を連続焼入れ法により製造している。

文 献

- 1) 馬場義雄, 宇野照生, 吉田英雄: 本誌, 21 (1980), 34.
- 2) MIL-H-6088F, Heat treatment of Aluminum alloys, (1981).
- 3) American Society for Metals: *Aluminum*, Vol. 3, (1967), 307.
- 4) Fed. spec. QQ-A-250/12E, Aluminum Alloy 7075, Plate and Sheet, (1971).
- 5) Fed. spec. QQ-A-250/13E, Aluminum Alloy Alclad 7075, Plate and Sheet, (1973).
- 6) American Society for Metals: *Aluminum*, Vol. 1, (1967), 142.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-352)

論 文

構造用 5083 合金管の造管条件について*
高周波誘導溶接管の製造に関する実験的研究(第4報)

難波圭三**

Tubing Conditions for Welded Tube in 5083 Alloy

Experimental Studies on Manufacture of High-Frequency-Induction-Welded Aluminum Alloy Tube. (Report 4)

by Keizo Namba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

構造用5083合金管の造管条件について*

高周波誘導溶接管の製造に関する実験的研究(第4報)

難波圭三**

Tubing Conditions for Welded Tube in 5083 Alloy

Experimental Studies on Manufacture of High-Frequency-Induction-Welded Aluminum Alloy Tube. (Report 4)

by Keizo Namba

The optimum forming condition for BA11 welded tubes is inadaptable to 5033 tubes. An effect of formability on the welding cycle to which the faying edges are subjected was examined on 5083 alloy in comparison with that on BA11 alloy. The skelp edge of 5083 alloy forms into a V-groove not into a square groove. This fact causes ununiform heating and upsetting of the edge. A trial was made to form the faying edge into a square groove. The effective precaution includes to form the skelp having a smaller radius, and ensures a stable weld without misalignment and offset. The edge preparation is an important factor governing the weld quality. Welding conditions such as power input and girth reduction were also determined.

1. 緒 言

合不良のない溶接条件を求めた。

本研究では、多重管や構造用高力合金管のような押出、引抜加工性の劣るアルミニウム合金管をロール・フォーミングと高周波誘導溶接法を用いて板から製造する方法について検討している。既にBA11合金の多重管について成形および溶接条件を報告した^{1,2)}が、本報では、もういっぽうの対象である構造用高力合金管の代表例として、調質により耐力を高くした高Mg系の5083合金溶接管の成形、溶接条件などの造管条件について、検討した。

はじめに、BA11合金に適切な成形条件¹⁾を5083合金に適用し、発振管入力やスクイズ・ロールによるガース・リダクションなどの溶接条件を検討したが、高品質な溶接部の得られる条件を見いだすことができなかった。これは材質の相違にもよろうが、主として耐力が高いため成形状態が異なり、それが接合状態に影響をおよぼしたものと考えられる。そこで、成形上の相違がエッジのうける加熱、溶融、加圧、溶接という一連の溶接行程にどのような影響をおよぼすかを、先のBA11合金の場合と比較、検討しつつ明らかにした。成形条件とスケルプ成形過程に関する報告は多いが、溶接行程との関連性についての報告は少なく、とくにアルミニウム合金においてあまり見受けられない。ここではこの点に関し様々な観察方法を用いて検討した。そして以上の結果から成形、溶接条件などを再検討し、接

2. 実験材料および実験方法

2.1 実験材料および実験装置

実験材料は高Mg系の5083-H32アルミニウム合金で機械的性質をTable 1に示す。BA11合金では耐力が14kg/mm²であったが、本報では30.1~30.4kg/mm²と2倍以上も高い。寸法公差は前報¹⁾と類似であった。これより前報と同じく外径D=20mm、肉厚t=0.8mmと比較的薄肉でt/D=0.04と外径比の小さい溶接管とした。実験装置は前報¹⁾と同様で、7段の上下ロールからなる管成形装置および公称出力90kW、発振周波数400kHzの高周波電流発生装置である。造管速度は35m/minとし、成形ロールやフランジ間隔、高周波電流導入条件なども、とくに断わらない限り前報²⁾と同じで、収束角α=7.0度である。

2.2 BA11合金の成形条件による実験方法

BA11合金に対して得られた適切な成形条件¹⁾をそのまま用い、溶接条件について検討した。加熱条件として発振

Table 1 Mechanical properties of test material.

Tensile properties			Vickers hardness number, Hv (load 50 gr)
Tensile strength σ _B (kg/mm ²)	Proof stress σ _{0.2} (kg/mm ²)	Elongation δ (%)	
36.6~37.4	30.1~30.4	8	100~106

* 軽金属, 33 (1983), 204 に主要部を掲載

** 技術研究所

管入力 $P = V_P(I_P - I_G)$ を 19.5~25.5 kW の範囲に変えた。ここで V_P はプレート電圧 (kV), I_P はプレート電流 (A), I_G はグリッド電流 (A) である。なお、擬似負荷試験による陽極効率および実出力効率は各々、約 70% および 40~50% 程度であった。加圧条件はスクイズ (SQ)・ロールによるガース・リダクション G.R.=0.7~2.2 mm の範囲とし、その定義および測定方法は、前報¹⁾に示したとおりである。このときのプレスケールによる加圧力測定結果は、G.R. に応じて 500 kg/cm² から 700 kg/cm² 以上程度の値が得られた。

溶接部の接合状態の判定は前報²⁾で述べた偏平試験を利用した曲げ試験によった。

次にエッジのうける加熱、溶融、加圧、溶接の一連の溶接行程における BA11 合金との相違を、以下の方法によって、得られた溶接部から順次その行程をさかのぼりつつ比較、検討した。

(1) 溶接部の断面観察

(2) 溶接条件の観点から、エッジ衝合面の SQ ロールによる加圧状態と、加熱状態であるフラッシュ形態の観察

このうち前者は、以下にのべる 2 方法によった。その第 1 は SQ ロールに送りこまれる直前のエッジ衝合面間に高感度の両面感压紙とトレーシング・ペーパ (いずれも厚さ 0.03 mm) をはさみこみ SQ ロールを通過させ、その後の感压紙の発色剤の剥離および切断状態ならびにエッジ衝合面およびトレーシング・ペーパへの圧着状態を観察する方法である。その第 2 は感压紙の代りに板厚 0.4 mm の 3003-O 合金板を、やはりエッジ衝合面間にはさみこんで SQ ロールによる変形状態を観察する方法である。

後者は目視および毎秒約 350 駒の高速度カメラ撮影によった。

(3) 溶接される直前のエッジの衝合面間の断面形状、すなわちエッジの開先形状の観察

これは、成形中のスケルプを静止させ、モデリング・コンパウンド¹⁾によって、SQ ロール前で、しかもそれによる G.R. の影響の少ない位置、すなわち SQ ロール・センタである加圧点より上流側およそ 15 mm の位置においてエッジ衝合面間のレプリカを採取して、その断面を 5 倍程度拡大し、観察する方法によった。

2.3 成形、溶接条件の再検討に関する実験方法

後述の 3.1.2 項の結果を用いて、まず SQ ロール前のエッジの開先形状を I 型とするような成形条件について再検討した。これは主として下流側の上下フィン・パス・ロールの内、後半の #6, 7 およびシーム・ガイド (SG)・ロールのカリバー形状とそのフランジ間隔を変えることによって行った。

成形条件の判定は 2.2 項に述べた (3) から (1) の順序によって行った。

その後、2.2 項と同様に溶接条件について検討し、接合不良のない溶接部を得る条件を求めた。

3. 実験結果

3.1 BA11 合金の成形条件による実験結果

3.1.1 溶接条件について

SQ ロールによる G.R. を 1.5 mm と一定とした場合、発振管入力と溶接部の割れ総数の関係を Fig. 1 に示す。割れ総数の入力に対する傾向はすでに前報²⁾に報告した結果と類似である。しかし、最少の割れ総数は $P=22.8$ kW の入力値で 6~14 個となり、前報の結果と比べて多く、ばらつきも大きく、接合状態は悪い。G.R. を 1.7~1.9 mm に高くしても同様な結果となり、良好な接合状態は得られなかつた。

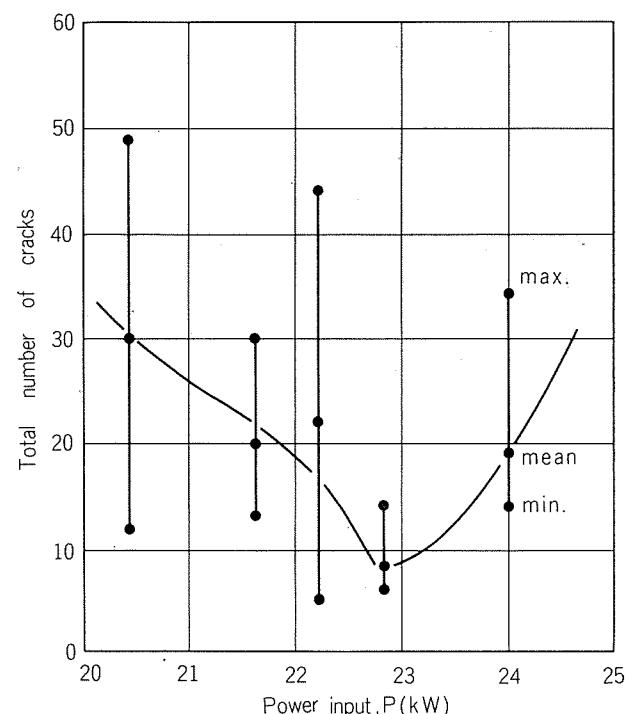


Fig. 1 Variation of total number of cracks with power input, where G.R.=1.5 mm.

3.1.2 溶接行程について

同様な成形、溶接条件における溶接部の断面の一例を Fig. 2 に示す。5083 合金では外側のアプセットが高く内側ではほとんど生じていないが、BA11 合金では、外、内側のアプセットがほぼ対称の大きさである。しかも、前者は外側へ変形するような状態になっているが、後者は衝合面に対しほば直角で、管の外、内表面形状も円味をおびている。

溶接金属の顕微鏡組織にも両者間で差がみられる。すなわち、5083 合金ではその幅は管内側では狭く、外側に近くなるにつれて広がり、その差は 60 μm にもなり、しかも溶接金属と母材の境界が不明瞭となる。しかし、BA11 合金では内、外側とも 20~30 μm の幅ではば一定で、アプセット形状をそのまま反映しているようであった。

第 2 に、エッジ衝合面の SQ ロールによる加圧状態の観

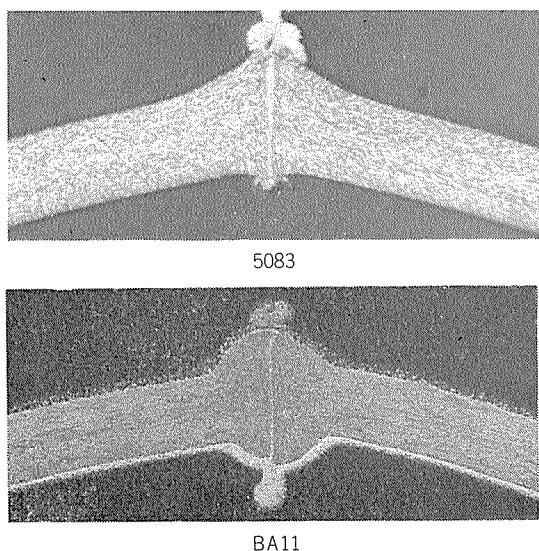


Fig. 2 Cross-sectional view of welds, where G.R.=1.5 mm. ($\times 20 \times \frac{1}{10}$)

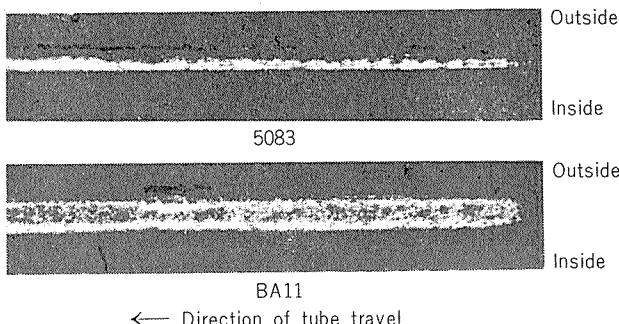


Fig. 3 Typical appearance of come off states of carbon paper by faying edges, where G.R.=1.5 mm. ($\times 10 \times \frac{1}{12}$)

察結果の一例を Fig. 3 に示す。これは感圧紙による例で G.R.が 1.5 mm の場合である。5083 合金では発色剤の剥離は線状でしかも鋭利な刀物で切断されたような状態になっている。いっぽう、剥離した発色剤はエッジ衝合面の内側縁にのみ圧着されており、トレーシング・ペーパへの圧着状態からも確認できた。ところが BA11 合金では全く異なり、面状に剥離し、その圧着もエッジ衝合面全体にわたっていた。これらの相違は G.R. の値に関係なく認められた。

さらに感圧紙の代りに 3003-O 板を用いた場合の断面観察結果の一例を Fig. 4 に示す。5083 合金では、3003-O 板の変形量が多く、エッジ衝合面の内側にあたる部分でとくに著しく、切断状態になっている。BA11 合金ではエッジ衝合面全体にあたって均一な変形を受けている。

第 3 にフラッシュ形態の観察結果を Fig. 5 に示す。5083 合金では 2 個所にフラッシュが発生している。その位置は SQ ロールより上流 9mm 付近とさらに上流側 2mm 程度離れたところであった。2 個のフラッシュは、時には連なって線状あるいは多点状となり、arcung の形態^{3,4)}を呈することもあった。BA11 合金では 1 個の安定した橢円状のフラッシュが発生し、その位置は SQ ロールより上流側 9mm

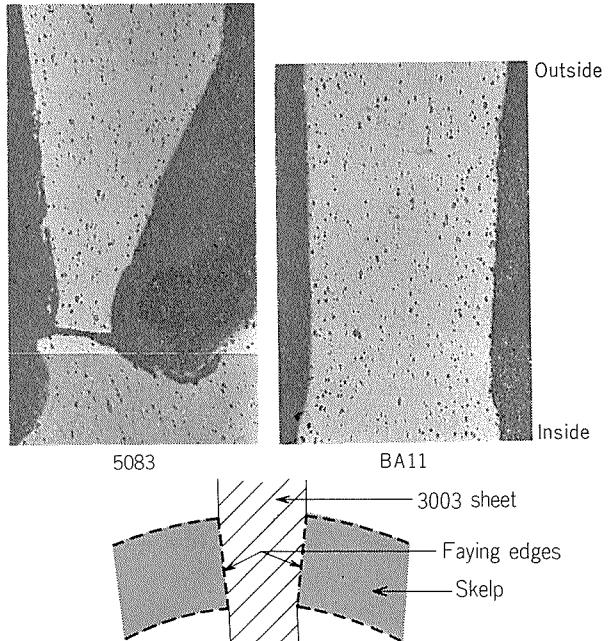


Fig. 4 Typical cross-sections of traces of 3003 sheet squeezed by faying edges, where G.R.=1.5 mm. ($\times 100 \times \frac{1}{11}$)

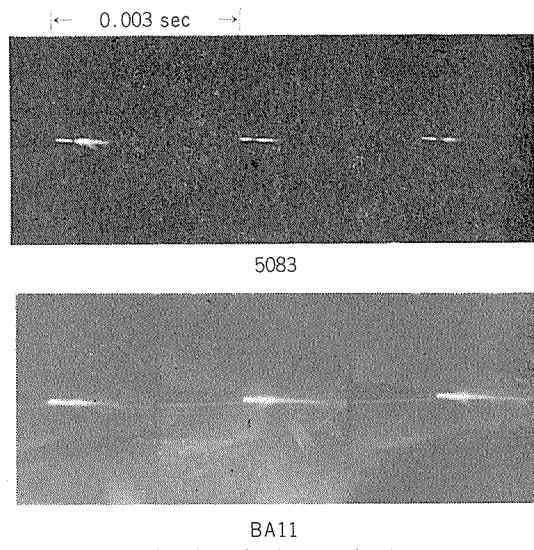


Fig. 5 Flash form.
Direction of tube travel →

付近であった。5083 合金における上流側のフラッシュはエッジ衝合面の内側部分に発生しており、下流側のフラッシュや BA11 合金においてはエッジ衝合面中央部付近に発生していることがわかった。

第 4 にモデリング・コンパウンドによる SQ ロール前のエッジの開先形状の観察結果を Fig. 6 に示す。5083 合金ではエッジが V 型開先形状となっているのに対し、BA11 合金では I 型開先形状で、両エッジ衝合面の外、内側が等間隔で SQ ロールに送りこまれていることがわかる。しかもエッジ付近の、スケルプ外表面形状にも差があり、前者は直線的であるが後者では曲線となっている。

最後に前報¹⁾と同様にして各上ロール直下でのスケルプ

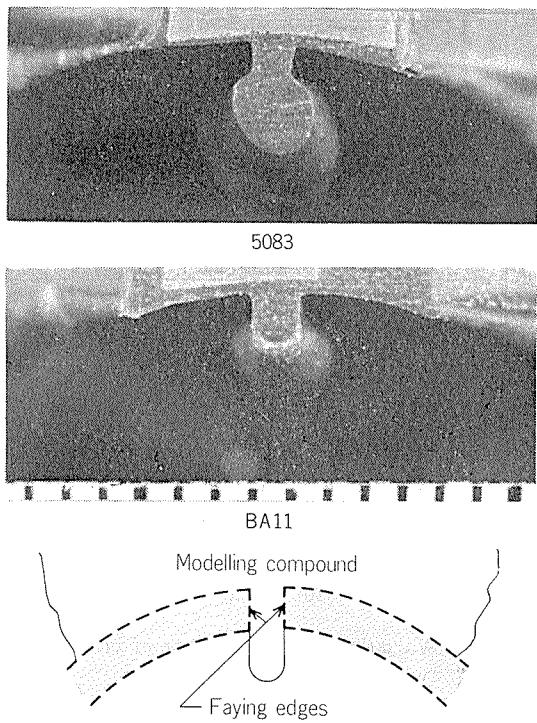


Fig. 6 Typical replica appearance of faying edges just before squeeze roll by using of modelling compound, where G.R.=1.5 mm.

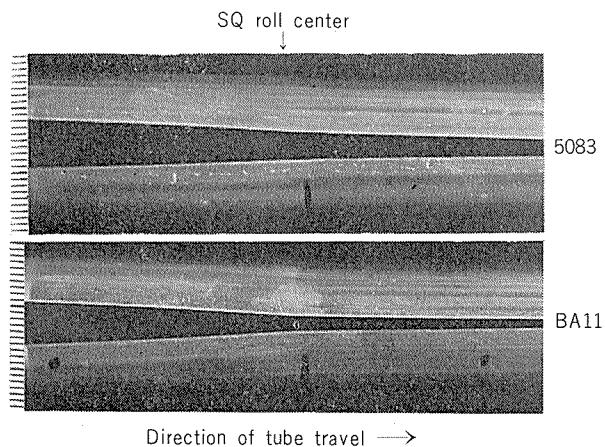


Fig. 7 Formed shapes of skelp in the neighbourhood of squeeze roll.

の接触、拘束状態および各ロール直後のスケルプ形状などを観察したが、BA11合金との相違は認められなかった。しかし、スケルプの成形状態すなわち、スケルプ各部の成形中の変形過程には少し相違があり、5083合金の方がエッジ間隔、幅や高さなどの値が全体的に大きかった。その一例としてSQロール付近のスケルプ成形状態をFig. 7に示す。

以上の結果から、成形状態の相違がSQロール前のエッジの開先形状の相違となって現れ、それがフラッシュ形態や感圧紙の発色剤の剥離、圧着状態、3003-O板の変形状態などの差となり、外、内側で著しく異なったアプセットの溶接部を生じたものと考えられる。

3.2 成形、溶接条件の再検討結果

3.2.1 成形条件について

3.1.2 項の結果から明らかなように、成形上の具体的な相違はエッジの開先形状にあり、BA11合金と同様な溶接部を得るための必要条件は、それをI型開先形状とすることである。この観点から成形条件を再検討した結果、I型開先形状となる2条件が得られた。その概略は以下に述べるとおりである。第1条件は、収束角を7°とするために、SGロール後、そのロールの拘束のない状態でのスケルプ外径がおよそ24mm程度となる、比較的不十分な成形状態のまま、SQロールに送り込まれたスケルプが、SQロールによって強く曲げ加工されるというものである。この条件は前報¹⁾に示した第2成形条件と類似である。第2条件はBA11合金に適切な成形条件¹⁾に加えて、#6,7およびSGのロール・カリバの半径を各々10~15%程度小さくし、スケルプにさらに十分な曲げ加工を与えようとするものである。

Fig. 8にはこれらの条件下でのエッジの開先形状を示す。いずれもI型開先形状になっているのが確認できる。

SQロールでの感圧紙発色剤の剥離、圧着状態や3003-O板の変形状態などもBA11合金で得られた結果と類似であった。フラッシュ形態も同様で、いずれの条件でも1個の安定した橿円状のフラッシュとなった。

しかし、両条件による溶接部には著しい差があった。すなわち、第1条件ではすでに前報¹⁾で述べたように造管方向に沿って一部ではあるが段違いの生ずる不安定な溶接部となっていた。いっぽう第2条件では整合した安定な溶接部が得られた。その一例をFig. 9に示す。Fig. 9からわかるように、この第2条件ではBA11合金と同様に外、内側のアプセットはほぼ対称で管の表面形状も円味をおびている。溶接金属幅も外、内側ともほぼ一定である。以上より成形条件として第2条件が有効であることがわかる。

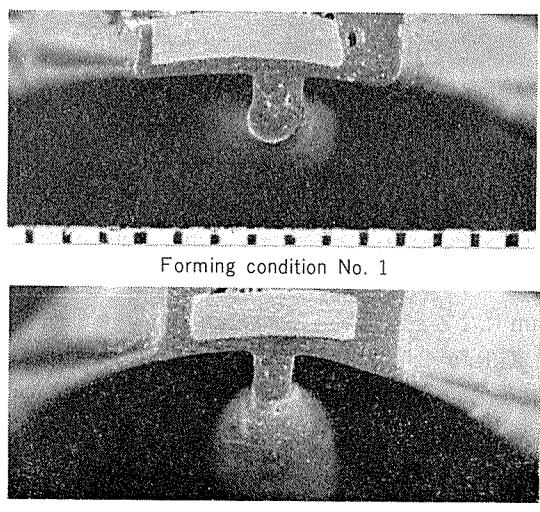


Fig. 8 Replica appearance of faying edges just before squeeze roll by using of modelling compound, where G.R.=1.5 mm.

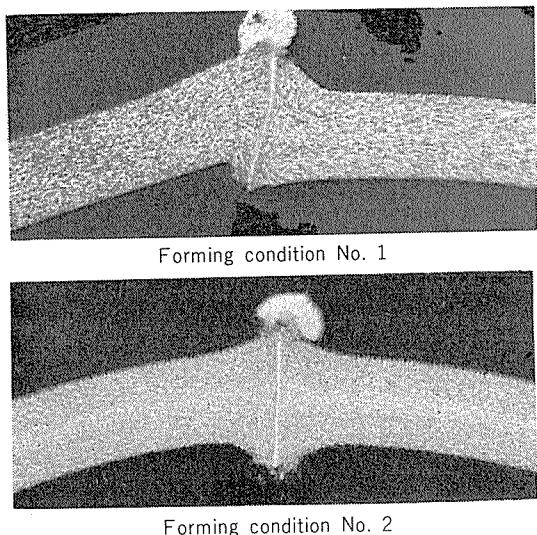


Fig. 9 Cross-sectional view of welds, where G.R.=1.5 mm. ($\times 20 \times \frac{7}{10}$)

3.2.2 溶接条件について

そこで第2条件を用いて溶接条件を検討した。まずG.R.が1.5 mmの場合における発振管入力と割れ総数の関係をFig. 10に示す。入力に対する傾向は、すでに前報²⁾に示したとおりでFig. 1と類似している。しかし割れ総数が非常に少なくなる入力域があり、それはP=22.5~23 kW付近である。

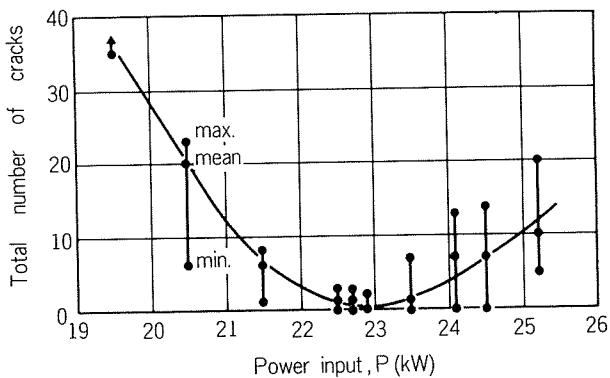


Fig. 10 Variation of total number of cracks with power input, where G.R.=1.5 mm.

Fig. 11は、G.R.の影響を示したもので、各G.R.のもとで入力と割れ総数の関係を求め、そのときの最少割れ総数を抽出して整理したものである。G.R.が低い場合、割れ総数は多く、割れも連続的に発生する。ところがG.R.が1.5 mmになると急に割れ総数が少なくなり0に近い。ただし、G.R.が2.0 mmを越えると溶接部に段違いが生ずるようになる。したがって有効なG.R.は1.5~2.0 mmの範囲であるといえる。

Fig. 12は溶接部のマクロ組織によよばすG.R.の影響を示す。G.R.が0.7 mm付近ではアップセットがほとんど認められないが、G.R.が1.1 mm付近から生じはじめ、G.R.の増加とともに大きくなる。溶接金属と母材との境界は、G.R.が1.1 mm付近までは比較的不明瞭で、溶接金属幅も50

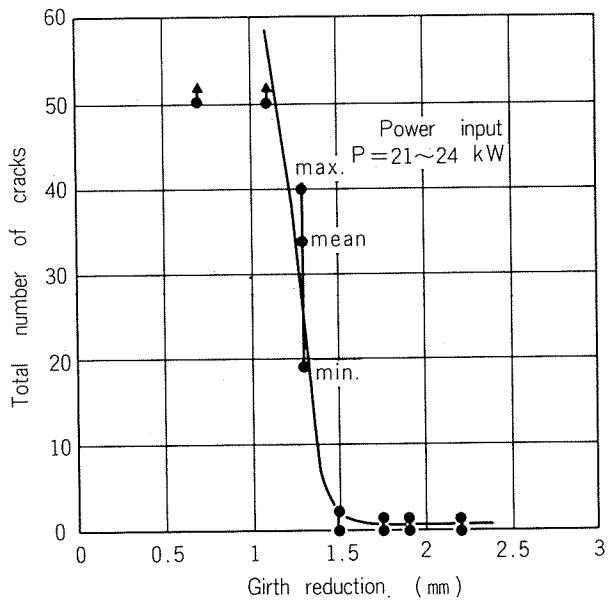


Fig. 11 Variation of total number of cracks with girth reduction.

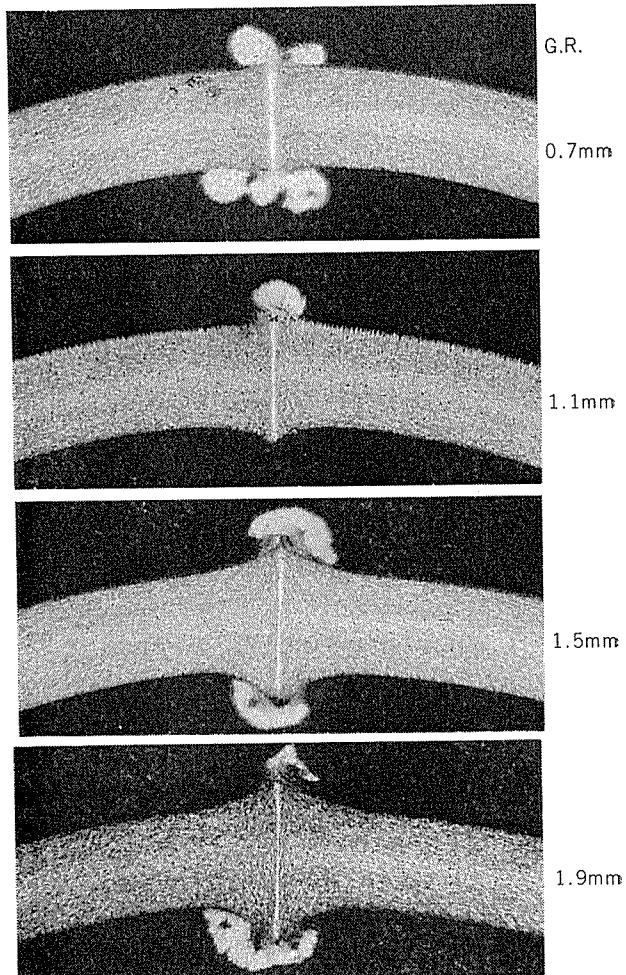


Fig. 12 Variation of macro-structures of welds with girth reduction.

μm 以上であり広い。G.R.が1.5 mmになると境界が明瞭になってきて溶接金属の幅が25~40 μm となる。その

後は G.R. とともに幅が狭くなる。

G.R. が 0.7 と 1.9 mm の場合における溶接部断面の硬さ分布の一例を Fig. 13 に示す。その分布は BA11 合金の場合と類似で、溶接金属から数 mm 離れた部分では ピッカース硬さで 10 近くも造管前に比べて硬化している。しかし、溶接金属に近づくにつれ低くなり、溶接金属の両側 2 mm 程度にわたって、ほぼ一定の低い硬さをもった領域がある。この領域は G.R. が高い程狭く、しかもその硬さが低くなる傾向がある。

以上の結果から造管条件としては、第 2 の成形条件、溶接条件のうち発振管入力 $P=22.5 \sim 23 \text{ kW}$, G.R.=1.5~2.0 mm が有効であるといえる。

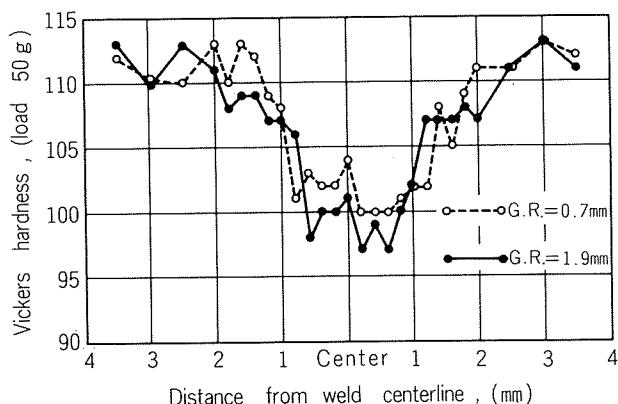


Fig. 13 Hardness distribution of welds.

4. 考 察

耐力を高くした 5083 合金に、BA11 合金に適切な成形条件¹⁾ を適用し、発振管入力や G.R. などの溶接条件を検討したが、有効な条件を見出せなかった。そこでエッジのうける溶接行程を BA11 合金の場合と種々の方法で比較、検討した結果、3.1.2 項で述べたように両者には、SQ ロール前のエッジの開先形状に相違があり、I 型開先形状が必要条件であることがわかった。この観点から成形条件を再検討し、3.2.1 項で述べた第 2 条件で I 型開先形状を得、かつ、良好な接合状態が得られる溶接条件も選定することができた。

したがって、Fig. 6 および Fig. 8 に示したような I 型開先形状は良好な接合状態を得るために必要な一つであり、溶接条件として、発振管入力や G.R. とならんで、開先形状は基本的な要項であるといえる。

開先形状の重要性については、鉄鋼材料ではすでに指摘されている⁴⁻⁸⁾ ところであり、多くはやはり I 型開先形状が必要である^{4,7,8)} としているが、本実験のように、接合状態におよぼす影響として具体的に報告されている例は見当らない。

ここではまず、V 型開先形状のもとでは有効な溶接条件が得られなかった要因について考察する。

その要因はエッジのうける溶接行程にあり、第 1 の因子としてエッジの加熱に関するものがあげられる。V 型開先

形状のためエッジ衝合面の内側縁の方が外側縁よりも対向するエッジ間隔が狭い。したがって内側縁では実質的に収束角が小さくなつた場合と同様となり、Martin⁴⁾ や矢田ら⁹⁾ の報告からも類推できるように内側縁が先んじて上流側で加熱されることになる。しかもそこでは矢田ら⁹⁾ の指摘するコーナー効果が付加されてより早く昇温する。いっぽう高周波電流の一部も内側縁で短絡、収斂してしまい、フラッシュが上流側に新たに 1 個追加されたことになり、Fig. 5 のようなフラッシュ形態となるのであろう。そして小さい収束角のため上流側のフラッシュが不安定となつたり³⁾、時には 2 個のフラッシュが連結し arcing 状^{3,4)} を呈する。これらの結果、エッジ衝合面全体の加熱が分散し、均一で十分な加熱ができなくなり接合状態が悪くなるのであろう。

第 2 の因子は加圧に関するもので、Fig. 3 および 4 からも類推できる。すなわち、V 型開先形状のため SQ ロールによる G.R. の影響はエッジ内側縁から受けはじめ、エッジはその後外側へ向けて変形していく。G.R. はこの変形に消費されやすく、G.R. の結果生ずる加圧力は衝合面全体に均一に作用しなくなる。これらの結果エッジ外側では加圧力が実質的には低くなつて接合状態が悪くなるのであろう。実際の造管ではエッジが溶融しているため、加圧状態は Fig. 3 および 4 の状態と異なつてゐるであろうが、Fig. 2 に示した 5083 合金溶接部のアプセット形状や、この外側の溶接金属の状態が Fig. 12 に示した低い G.R. の場合と類似していることから、造管時との差は少ないと考えられる。なお、Fig. 6 と Fig. 2 の開先形状とアプセット形状との関係は副島ら⁵⁾ の粘土による結果と一部ではあるが一致している。

次に同じ成形条件であるにもかかわらず 5083 合金と BA11 合金で Fig. 7 のようにスケルプの成形状態に差が生じ、Fig. 6 のように開先形状が異なつてくる要因について考察する。いま、板が均等曲げ加工をうける場合、中立軸が図心を通り、しかもその移動がないとし、中立軸の曲率半径 ρ (mm)、中立軸から y (mm) の距離まで塑性域が進展した状態を考えると(1)式の関係がある¹⁰⁾。

$$y/\rho = \sigma_{0.2}/E \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで $\sigma_{0.2}$: 耐力 (kg/mm^2), E : 弾性係数 (kg/mm^2) そこで 5083 合金では $\sigma_{0.2}=30.1 \text{ kg/mm}^2$, $E=7240 \text{ kg/mm}^2$, BA11 合金では、それぞれ 14.0 kg/mm^2 , 7030 kg/mm^2 と実測値を用い、 $\rho=9.6 \text{ mm}$ として y を求めると、それぞれ

$$y_{5083}=0.0399 \text{ mm}, y_{BA11}=0.0191 \text{ mm} \text{ となる。}$$

$t=0.8 \text{ mm}$ において弾性域として残る割合、 $y/t \times 100 (\%)$ は 5083 合金で 10%, BA11 合金で 4.8% 程度となりその占有率は 5083 合金の方が 2 倍以上になる。すなわち 5083 合金の方がスプリング・バックしやすく塑性曲げ加工されにくい。定性的にはこれが成形状態に差を生じたもので、その起因するところは(1)式からもわかるように、主として耐力差にあると考えられる。(1)式から、5083 合金で BA11 合金と同じ y を得ようとするならば、 ρ を小さくしなければならない。この観点から検討したものが 3.2.1 項に述べた

第1および第2の成形条件であった。

第1条件においては、すでに前報¹⁾で述べたようにSQロールによってスケルプが強く曲げ加工される。すなわち、第1条件はロール・フォーミング加工において、あるロールに入る以前からその成形加工が開始されるという点を利用したものであって、SQロールによる曲げ加工の影響でエッジがI型開先形状となった。しかし、Fig.9のように一部ではあるが溶接部に段違いが生じ、前報¹⁾と同様な結果となった。SQロールによって種々の開先形状が作られることは、別な観点からMednikov¹¹⁾らによって報告されており、その加圧力とともにV型からI型さらには逆V型形状になるとしている。

いっぽう、第2条件は主としてスケルプをBA11合金の場合に比べ10~15%程度小さくした曲げ半径で成形加工してきたもので、Fig.9のように溶接部は整合した安定なものが得られ、その効果もFig.2と比較すれば顕著である。この曲げ半径の選定にあたっては前述の仮定のもとで以下の計算結果を参考にした。

まず、中立軸から η (mm)の距離におけるひずみ ϵ は(2)式で与えられる。

$$\epsilon = \eta / \rho \quad \dots \dots \dots (2)$$

いま、この範囲は最大およそ $\epsilon = \eta / \rho = t / (10 - t / 2) = 0.4 / 9.6 = 0.04$ 程度として、供試材料5083合金の引張応力-歪曲線の実測値からその関係を以下の一次式で近似する¹²⁾。

$$0 \leq \epsilon \leq 0.39/100 \quad \sigma = 7240\epsilon \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$0.39/100 \leq \epsilon \leq 1.06/100 \quad \sigma = 493\epsilon + 26.3 \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$1.06/100 \leq \epsilon \leq 4/100 \quad \sigma = 92.8\epsilon + 30.5 \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで中立軸の曲率半径が ρ_1 (mm)まで加工された後、除荷されて ρ_2 (mm)にスプリング・バック(ρ_2 はしたがって残留曲率半径)したとして単位板幅(造管方向の単位長さ)当りの曲げモーメント、 M を求める。まず各部の応力は式(3), (4), (5)から以下のようなになる¹²⁾。

$$0 \leq \epsilon = \eta / \rho_1 \leq 0.39/100 \quad \sigma = 7240\eta / \rho_1 \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$0.39/100 \leq \epsilon = \eta / \rho_1 \leq 1.06/100$$

$$\sigma = 493\eta / \rho_1 + 26.3 - (7240\eta / \rho_1 - 7240\eta / \rho_2) \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$1.06/100 \leq \epsilon = \eta / \rho_1 \leq t / 2 / \rho_1$$

$$\sigma = 92.8\eta / \rho_1 + 30.5 - (7240\eta / \rho_1 - 7240\eta / \rho_2) \quad \dots \dots \dots (8)$$

除荷されスプリング・バックした後の曲げモーメント $M=0$ 、すなわち

$$M = 2 \int_0^{t/2} \sigma \eta d\eta = 0 \quad \dots \dots \dots (9)$$

(9)式に(6), (7), (8)を代入し $t=0.8\text{mm}$ として計算すると(10)式が得られる。

$$-1.43 \times 10^{-4} \rho_1^2 - 153 / \rho_1 + 155 \rho_2 + 2.44 = 0 \quad \dots \dots \dots (10)$$

スプリング・バック後、曲げ半径10mmとするための ρ_1 は、 $\rho_2=10-0.4=9.6\text{mm}$ を(10)式に代入して概算すると

$$\rho_1 = 8.23 \text{ (mm)} \quad \dots \dots \dots (11)$$

すなわち曲げ半径にして、

$$8.23 + 0.4 = 8.63 \text{ mm} \quad \dots \dots \dots (12)$$

曲げ半径の指標として(2)式のように、およそ14%程度の減ということになる。

最後に溶接条件について考察する。Fig.11に示したようにG.R. $\geq 1.5\text{mm}$ になると急に割れ総数が少なくなる。これは5083合金の変形抵抗が高く、高周波電流による半溶融部および熱影響部のそれとの差が著しいことによると考えられる。すなわち低いG.R.のもとでは、エッジ衝合面には半溶融部や熱影響部のみの変形抵抗が作用してしまい、加圧力としては低くなる。十分な加圧力を得るには非熱影響部の変形抵抗を作用させねばならず、そのためには一定以上のG.R.が必要で、これが1.5mm程度に相当するのであろう。しかし、BA11合金の場合と比べると有効なG.R.は低い。これも主として変形抵抗の差に起因し、5083合金ではBA11合金よりも変形抵抗は2倍以上になる¹²⁾からである。

5. 結 言

耐力を高くした5083合金、外径20mm、肉厚0.8mmの高周波誘導溶接管において、BA11合金の場合と比較しつつ成形や溶接条件からなる造管条件を検討し、次のような結果を明らかにした。

(1) 5083合金にBA11合金に適切な成形条件を適用し、溶接条件を検討したが、有効な条件を見いだせなかった。これは主として耐力差のため成形状態に相違ができ、スクイズ・ロール前のエッジの開先形状がBA11合金ではI型となるのに対し、5083合金ではV型となるためであり、その結果、エッジ衝合面全体の均一でしかも十分な加熱や加圧ができなくなることによると考えられる。

(2) I型開先形状とするにはスケルプをBA11合金の成形条件に加えて10~15%程度小さく曲げ成形加工する条件が有効で、しかも段違いのない整合した溶接部が得られ、発振管入力を22.5~23kW、G.R.を1.5~2.0mmに選定すれば、BA11合金の場合とそん色のない接合状態が得られる。

(3) 開先形状は溶接条件の基本的な要項としてあげなければならず、I型開先形状は欠くことができない。

文 献

- 1) 難波圭三: 本誌, 24 (1983), 13.
- 2) 難波圭三: 本誌, 24 (1983), 90.
- 3) 難波圭三: 本誌, 21 (1980), 239.
- 4) D.C. Martin: Bull. Ser. Welding Res. Counc., [160] (1972), 1.
- 5) 副島恒夫, 野崎博, 岡村毅: 鉄と鋼, 48 (1962), 1386.
- 6) 伊藤悌二, 西武史, 森山康, 野崎博, 岡村毅, 大内豪: 鉄と鋼, 50 (1964), 617.
- 7) 日本鉄鋼協会共同研究会鋼材部会钢管分科会: 鉄と鋼, 50 (1964), 1068.
- 8) 原田芳: 鉄と鋼, 53 (1967), 641.
- 9) 矢田敏夫, 中村宇八郎, 菊島信, 福沢光男: 石川島播磨技報, 18 (1978), 405.
- 10) 益田森治, 室田忠雄: 工業塑性力学, 養賢堂, (1967), 37.
- 11) Yu. A. Mednikov and G. Ya. Gun: STAL, 5 (1960), 355.
- 12) 山内弘: 塑性変形と加工, 日刊工業新聞社, (1951), 70.
- 13) 千田憲雄, 木村紘, 馬場義雄: 本誌, 19 (1978), 3.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-353)

論 文

アルマイド皮膜と塗膜密着性*

鈴木敏夫** 伊藤秀男**

Study of Anodic Oxide Films on Aluminium
for Paint Adhesion

by Toshio Suzuki and Hideo Ito

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルマイド皮膜と塗膜密着性*

鈴木敏夫** 伊藤秀男**

Study of Anodic Oxide Films on Aluminium for Paint Adhesion

by Toshio Suzuki and Hideo Ito

Experiments with various anodizing conditions were conducted to determine the optimum anodic film thickness and type of anodic film required to obtain maximum peel strength of polymer resin to aluminium.

Anodic films evaluated to determine peel strength were formed from anodizing solutions of sulphuric and phosphoric acid. The thickness of the anodic films evaluated ranged from 0.25 μm to 2 μm .

Peel strengths varied, depending on the surface conditioning type of anodic films, anodic film thickness and delayed time before painting. Cohesional failures within the polymer resins of paint permeated into micropores in anodic films are always occurred under above conditions of anodizing.

1. はじめに

わが国ではアルマイド皮膜は建材製品の塗膜との複合皮膜における下地皮膜として広く工業的に適用されている。しかし、JIS H 8602〔複合皮膜〕において、下地のアルマイド皮膜はその膜厚が規定されているにすぎない。他方、西欧においては、1950年代から缶材の塗装下地用に連続処理で生成された薄いアルマイド皮膜が適用されている¹⁾。この場合、アルマイド皮膜厚さは0.3 μm 以下で極めて薄く、かつ、塗装下地適性については深く追求されていない。

近年、表面解析装置が開発・実用化され、塗装、あるいは接着接合における下地皮膜もその密着の機構が解明されるようになった。その結果、下地皮膜の汚染の程度、あるいは化学的な特性、また塗料や接着剤を受け入れる皮膜の形態が密着性には重要な役割を果すことがわかつてきた^{2),3)}。

本報は、塗装下地皮膜としてのアルマイド皮膜の適性を検討したもので、次の四つの試験項目について実施した。評価法は180°はく離強さによった。

(1) 前処理法とはく離強さの関係

アルマイド皮膜の塗装下地適性を、化成皮膜および脱脂処理のみと比較し、アルマイド皮膜の位置づけを行なった。

(2) アルマイド皮膜とはく離強さの関係

実用的に有効な皮膜厚さを検出するため、薄い皮膜厚さ

の範囲(0.25 μm ~2.0 μm)について、はく離強さを求めた。

(3) 表面調整およびアルマイド条件とはく離強さの関係
基材表面のマクロ的形状は予備処理の表面調整によって変化する。このため、予備処理で表面の粗面化の程度を化学研磨と苛性エッティングで変化させ、その後にアルマイド条件を変更して形態、特にその表面積の影響を求めた。

(4) アルマイド皮膜の経時とはく離強さの関係

アルマイド皮膜は、その塗装までの期間が乾燥の程度に影響を及ぼすので、アルマイド後塗装までの経日とはく離強さとの関係を求めた。

2. 実験

2.1 前処理法とはく離強さの関係

2.1.1 実験方法

(1) 供試材

供試材は、1050-H24材、板厚0.6mm、および5052-H34、板厚0.32mmの2種類を用いた。

(2) 前処理工程

(i) 脱脂 中性洗剤(ディップソールAl#47)3%溶液を用い、温度50°Cで5min間浸漬処理し、その後流水で洗浄した。

(ii) エッティング 苛性ソーダ10%溶液を用い、温度60°Cで3min間エッティングし、流水で洗浄後、硝酸15%溶液を用い、室温で30sec間浸漬してスマットを除去し、その後流水で洗浄した。

(iii) アルマイド処理 硫酸皮膜は、硫酸150g/l溶液

*軽金属協会 研究委員会報告: アルミニウムおよびアルミニウム合金と塗膜の密着性について(第2報), (1983), 10に主要部を掲載

**技術研究所

を用い、温度20°C、電圧20Vの条件で、7min間処理した（皮膜厚さ2.0μm）。

りん酸皮膜は、りん酸120g/l溶液を用い、温度20°C電圧20Vの条件で、7min間処理した（皮膜厚さ0.6μm）。

(iv) 化成皮膜処理 りん酸クロメート処理液のアロデン#401（濃度2.5vol%）、アロデン#45（0.30vol%）、溶液を用い、温度35°Cの条件で30min間化成皮膜処理をした（全Cr量15mg/m²）。

(v) 水洗および乾燥 処理および化成皮膜処理後、流水水洗5minを2回行い、その後室温で乾燥した。

(3) 塗装

溶媒型エポキシフェノール系塗料をバーコーター#12を使用して塗布を行い、塗布板の温度210°Cで10min間焼付けを行った。乾燥後の塗膜量は45mg/dm²であった。

(4) 接着とはく離試験

ポリアミド系ホットメルトフィルム（ダイアミド#4102および#7000）40μmを2枚合わせ、温度190°Cの条件で、60sec間予熱後、30sec間ホットプレス（加圧5kg/cm²）した。

はく離試験は、5mm幅の試片を、引張速度200mm/minで180°ピールはく離し、その時の引き裂き荷重を測定した。

2.1.2 実験結果

塗装板に予備処理をしない場合の結果をTable 1に、熱水処理（市水煮沸、30min）後接着した場合の結果をTable 2にそれぞれ示す。

Table 1 Peel strength test results.

Substrate surface pretreatment	Peel strength (kg/5mm width)			
	Diamide #7000 ⁽¹⁾	Diamide #4102 ⁽¹⁾	1050-H24 0.6 mm	5052-H32 0.32 mm
Etching	2.3	0.5	4.6	1.3
Sulphuric acid anodizing (20V×7min)	2.8	9.2	10.2	8.3
Phosphoric acid anodizing (20V×7min)	3.6	3.2	7.3	3.7
Green chromate (Total Cr 15mg/m ²)	0.9	3.4	4.9	2.7

(1) Hot melt film

Table 2 Peel strength test results after immersion in boiling water for 30 min.

Substrate surface pretreatment	Peel strength (kg/5mm width)			
	Diamide #7000 ⁽¹⁾	Diamide #4102 ⁽¹⁾	1050-H24 0.6 mm	5052-H32 0.32 mm
Etching	1.0	0.3	2.5	0.5
Sulphuric acid anodizing (20V×7min)	3.9	8.6	8.8	10.7
Phosphoric acid anodizing (20V×7min)	2.2	2.1	5.9	2.3
Green chromate (Total Cr 15mg/m ²)	2.4	2.4	3.8	2.0

(1) Hot melt film

接着剤ごとにまとめた結果をFig. 1およびFig. 2に示す。この結果、硫酸皮膜は高いはく離強さを示した。

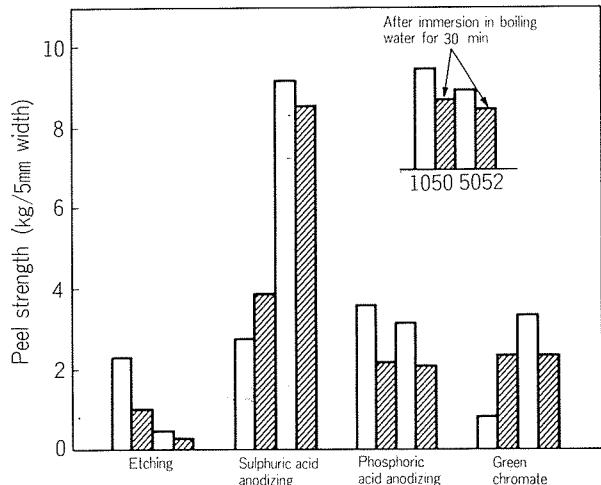


Fig. 1 Effect of substrate surface pretreatment on the peel strength of coating to aluminum bonded with Diamide #7000.

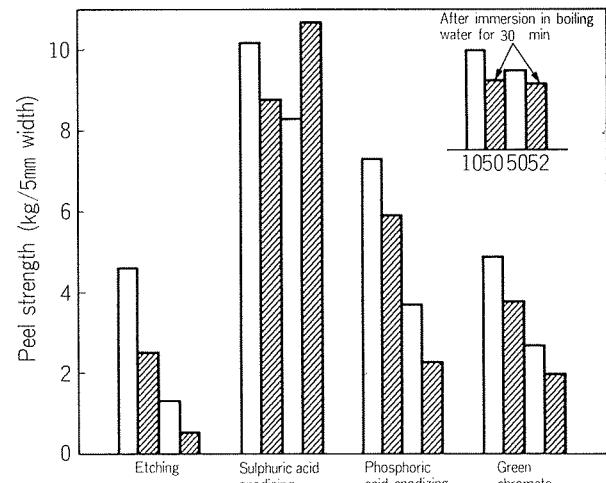


Fig. 2 Effect of substrate surface pretreatment on the peel strength of coating to aluminum bonded with Diamide #4102.

2.2 陽極酸化皮膜厚さとはく離強さの関係

2.2.1 実験方法

(1) 供試材

供試材は、1050-H24材、板厚0.3mmを用いた。

(2) 前処理工程

2.1.1(2)と同じであり、アルマイト処理は通電条件だけ変化させた。

通電条件：硫酸浴 1A/dm² × 1min, 4min及び8min
りん酸浴 0.33A/dm² × 3.5min, 5min, 7min
及び14min

(3) 塗装

2.1.1(3)と同じとした。

(4) 接着とはく離試験

ポリアミド系ホットメルトフィルム（ダイアミド#7000）
40μmを2枚合せ、温度200°Cの条件で、1min間予熱後、
1min間ホットプレス（加圧3kg/cm²）した。

はく離試験片は、幅15mm、引張速度は100mm/minで
行った。

2.2.2 実験結果

実験結果はTable 3およびFig. 3に示す。

はく離強さは、皮膜厚さと共に高くなり、皮膜の種類とは関係しないことがわかった。

Table 3 Peel strength test results.

Anodizing condition		Anodic film thickness (μm)	Peel strength ⁽¹⁾ (kg/15mm width)
Sulphuric acid	1A/dm ² × 1min	0.25	9.0
	1A/dm ² × 4min	1.0	11.7
	1A/dm ² × 8min	2.0	Substrate teared
Phosphoric acid	0.33A/dm ² × 3.5min	0.4	9.3
	0.33A/dm ² × 7min	0.8	9.7
	0.33A/dm ² × 14min	1.6	12.7

(1) Bonded with hot melt film, Diamide #7000.

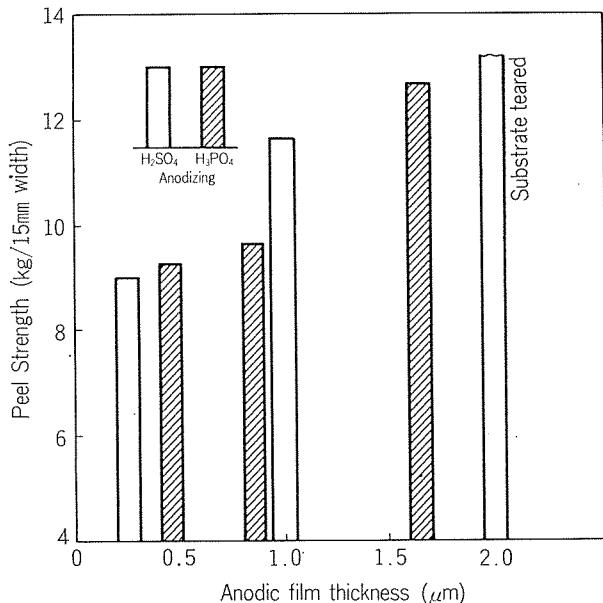


Fig. 3 Effect of the anodic film thickness on the peel strength of coating to aluminum bonded with Diamide #7000.

2.3 表面調整およびアルマイド条件とはく離強さの関係

2.3.1 実験方法

(1) 供試材 供試材は、1050-H24材、板厚0.3mmを用いた。

(2) 前処理工程

(i) 脱脂 2.1.1(2)と同じとした。

(ii) 表面調整 表面調整は、化学研磨およびエッテン

グの2種類とした。

化学研磨は、H₃PO₄-H₂SO₄-HNO₃浴を用い、105°Cで1min間浸漬処理した。

エッティングは、苛性ソーダ10%溶液を用い、60°Cで5min間浸漬処理した。

いずれも流水で洗浄後、硝酸15%溶液を用い、室温で30min間浸漬してスマットを除去し、その後流水で洗浄した。

(iii) アルマイド処理 硫酸浴およびりん酸浴の濃度、温度は、いずれも2.1.1(2)と同じで通電条件のみ変化させた。

通電条件：硫酸浴，1A/dm²，18V×4min
2A/dm²，22V×2min
3A/dm²，23V×1min 20sec
4A/dm²，24V×1min
りん酸浴，0.2A/dm²，20V×8min
0.25A/dm²，30V×6min 40sec
0.33A/dm²，40V×5min
(iv) 水洗および乾燥 2.1.1(2)と同じとした。
(3) 塗装 2.1.1(3)と同じとした。
(4) 接着とはく離試験 2.2.1(4)と同じとした。

2.3.2 実験結果

実験結果をFig. 4およびTable 4に示す。

通電量(A·min)を同一にした場合、硫酸皮膜では電流密度と共にはく離強さが高くなる傾向が苛性エッティングにみられた。しかし、りん酸皮膜の場合には、明らかではなかった。

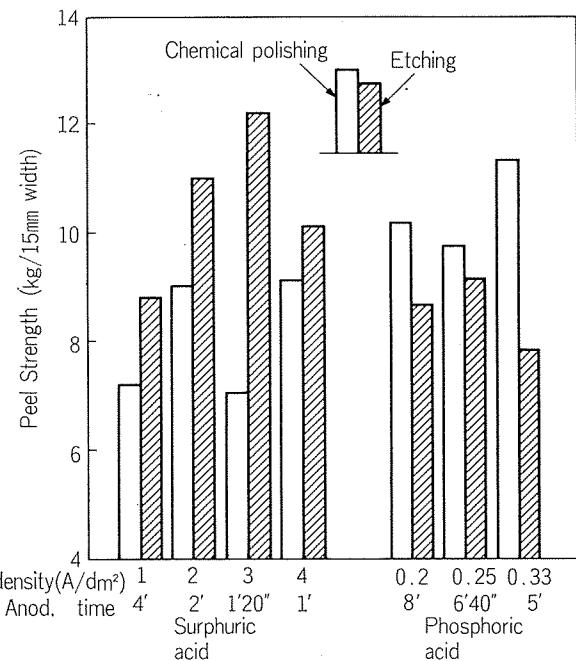


Fig. 4 Effect of pickled and anodized conditions on the peel strength of coating to aluminum bonded with Diamide #7000.

Table 4 Peel strength test results.

Anodizing condition		Peel strength ⁽²⁾ (kg/15mm width)	
		chemical ⁽¹⁾ polishing	NaOH etching
Sulphuric acid	1A/dm ² ×4min	7.2	8.8
	2A/dm ² ×2min	9.0	11.0
	3A/dm ² ×1min 20sec	7.1	12.2
	4A/dm ² ×1min	9.1	10.1
Phosphoric acid	0.2A/dm ² ×8min	10.2	8.7
	0.25A/dm ² ×6min 40sec	9.8	9.2
	0.33A/dm ² ×5min	11.4	7.9

(1) Substrate surface treatment

(2) Bonded with hot melt film, Diamide #7000

2.4 アルマイド皮膜の経時と離強さの関係

2.4.1 実験方法

(1) 供試材

供試材は、1050-H24材、板厚0.8mmを用いた。

(2) 前処理工程

(i) 脱脂およびエッティング 2.1.1(2)と同じとした。

(ii) アルマイド処理 硫酸浴およびりん酸浴の濃度、

温度はいずれも2.1.1(2)と同じで、通電条件のみ変化させた。

通電条件：硫酸浴，1A/dm²×5min、および10min
りん酸浴，20V×10min、および20min

(iii) 水洗および乾燥 水洗は2.1.1(2)と同じで、その後の乾燥は室内放置で1～7日間行なった。

(3) 塗装

2.1.1(3)と同じとした。

(4) 接着と離強さ試験

2.2.1(4)と同じとした。

2.4.2 実験結果

実験結果はTable 5およびFig. 5に示す。

乾燥が進む4日目までは離強さが高くなり、その後7日目ではやや低くなり、水分、汚れ等の再付着が考えられる。

Table 5 Peel strength test results.

Anodizing condition		Peel strength ⁽²⁾ (kg/15mm width)				
		1 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾	3 ⁽¹⁾	4 ⁽¹⁾	7 ⁽¹⁾
Sulphuric acid	1A/dm ² ×5min	28.0	25.3	19.8	32.8	30.2
	1A/dm ² ×10min	29.2	34.9	37.8	41.8	38.7
Phosphoric acid	20V×10min	16.8	21.5	20.1	22.1	20.0
	20V×20min	17.4	21.5	21.6	23.4	19.5

(1) Delayed time before painting (day)

(2) Bonded with hot melt film, Diamide #7000

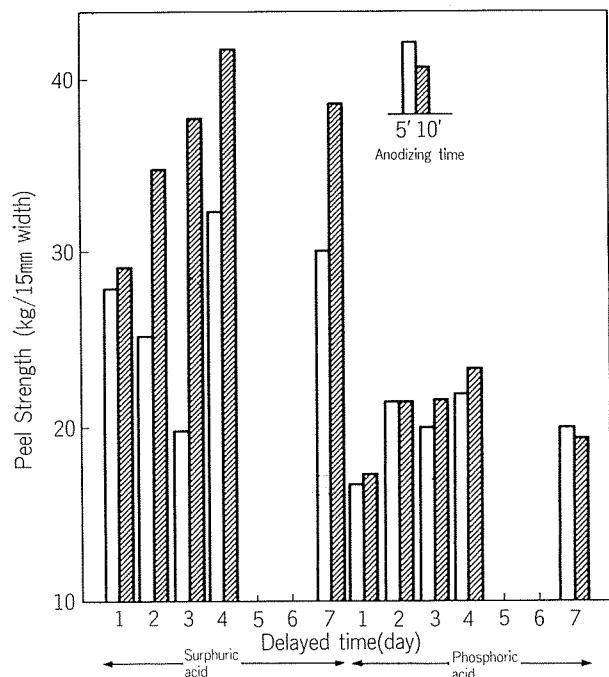


Fig. 5 Effect of the delayed time before painting on the peel strength of coating to aluminum bonded with Diamide #7000.

3. はく離界面の観察

はく離試験後の塗膜側、基材側の表面をSEMで観察した。アルマイド処理条件のわずかな差によるはく離界面への影響はほとんど観察されなかった。しかし基材側には表面調整の差による粗面化の差がみられた。

化学研磨によって表面調整したものに硫酸皮膜処理した場合をFig. 6に、りん酸皮膜処理した場合をFig. 7に示す。また、エッティングによって表面調整したものに硫酸皮膜処理した場合をFig. 8に、りん酸皮膜処理した場合をFig. 9に示す。これらの結果から、目視判定では塗料の残存がみとめられなかつた基材側表面、すなわちアルマイド皮膜表面にも塗料が残っており、はく離は基本的にはアルマイド皮膜表面に近い塗膜内での凝集破壊であることがわかった。

また、180°Cはく離によりアルマイド皮膜はき裂を生じているが、き裂の入り方にアルマイド皮膜の種類の差がみられ、りん酸皮膜の方が硫酸皮膜の場合よりき裂の間隙が狭くなっている。これはりん酸皮膜の方が硫酸皮膜よりも軟かく、基材の曲がりによく追従するからと考える。化学研磨によって表面を滑めらかにした場合と、苛性浴によってエッティングした場合では、表面積に差があるが、塗膜のはく離の仕方にはほとんど影響を与えていないようにみえる。

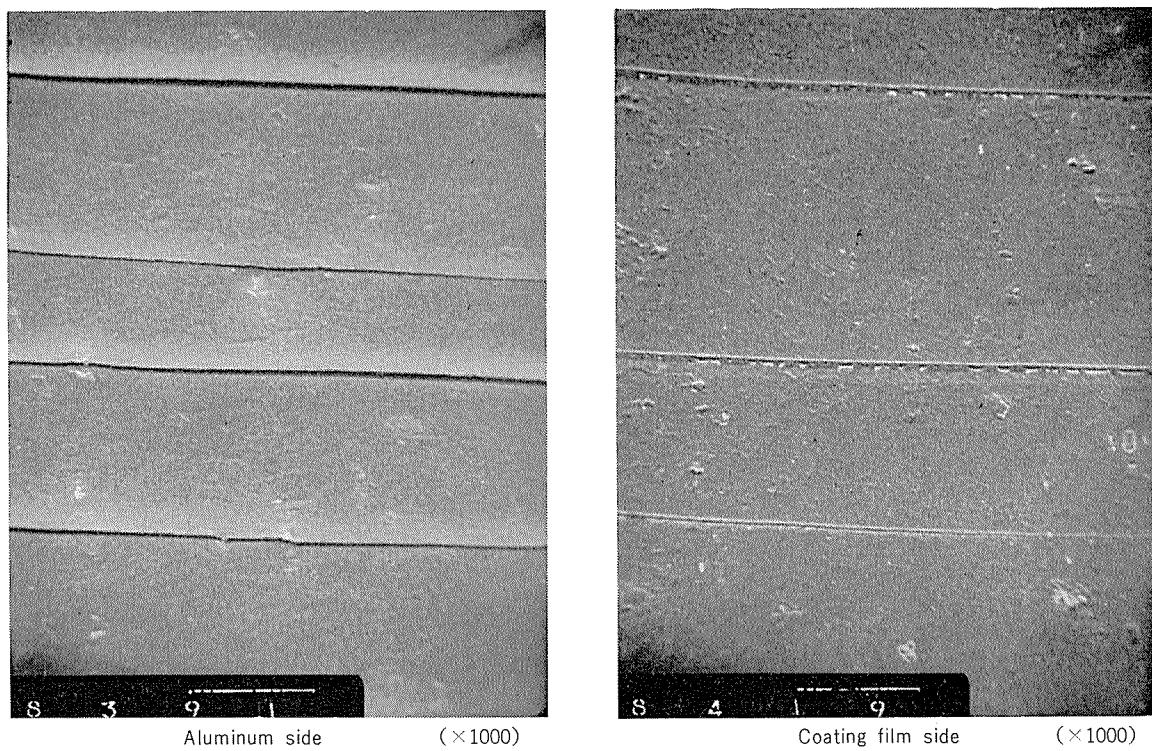


Fig. 6 Scanning electron micrographs of peeled surfaces obtained by combination of pickling in chemical polishing solution and followed by anodization in sulphuric acid.

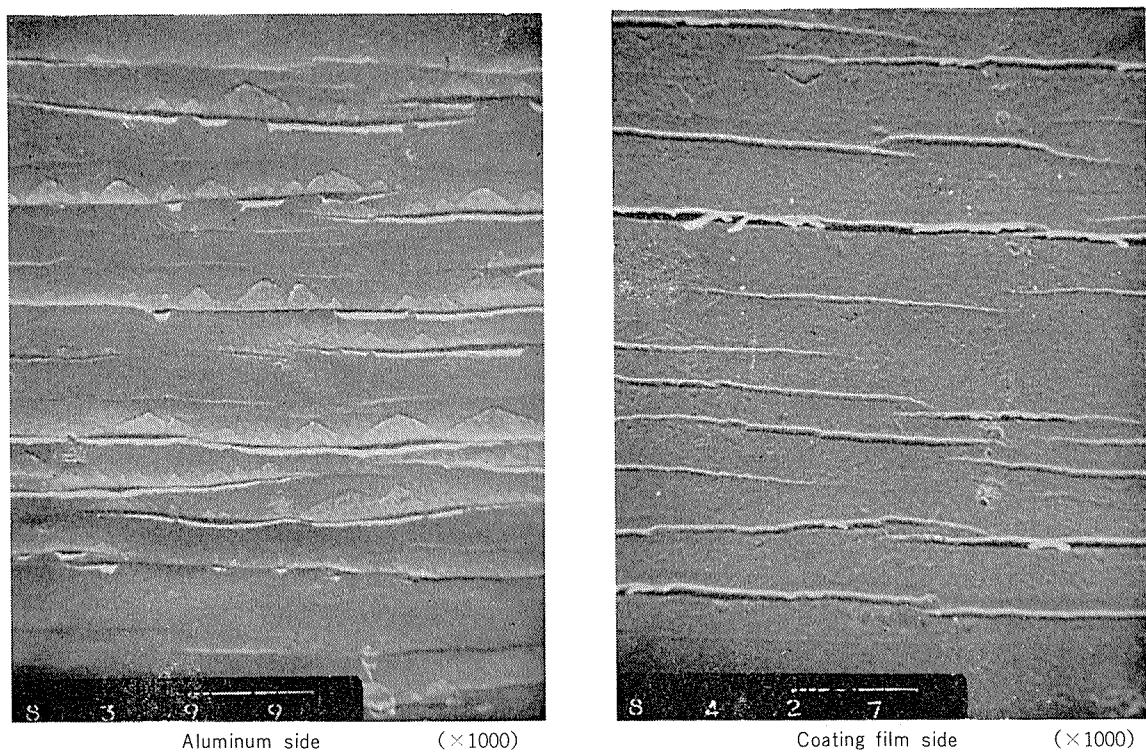


Fig. 7 Scanning electron micrographs of peeled surfaces obtained by combination of pickling in chemical polishing solution and followed by anodization in phosphoric acid.

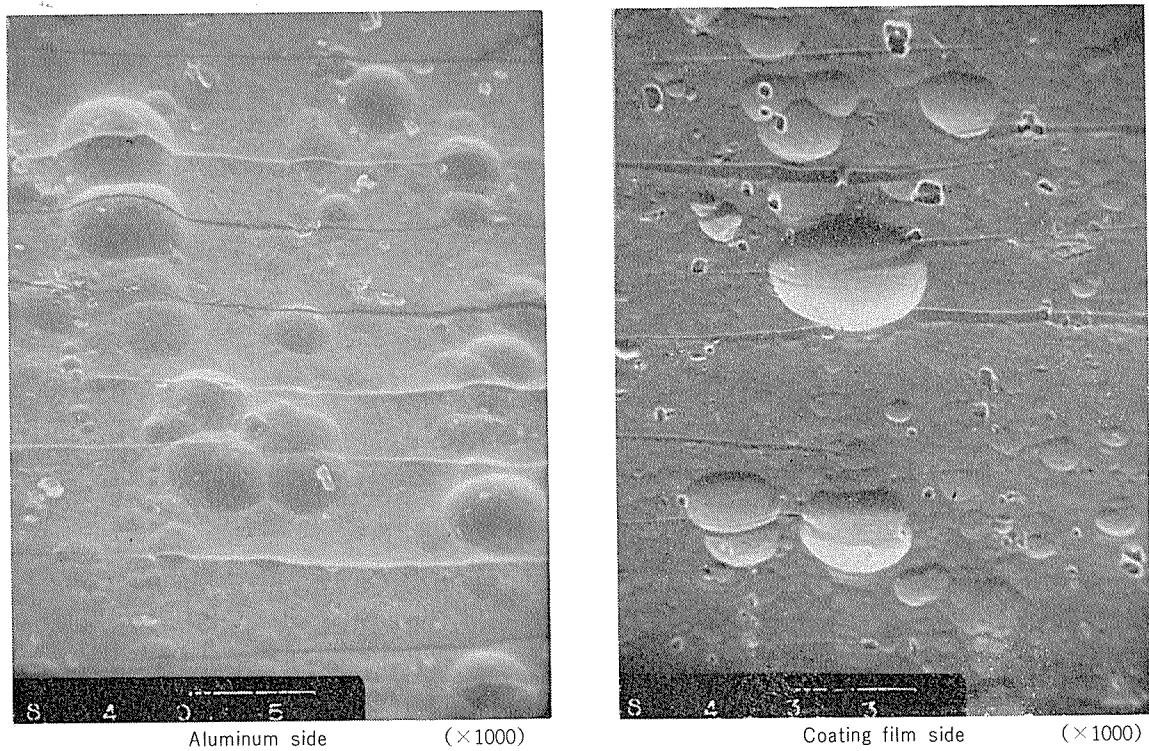


Fig. 8 scanning electron micrographs of peeled surfaces obtained by combination of pickling in caustic soda solution and followed by anodization in sulphuric acid.

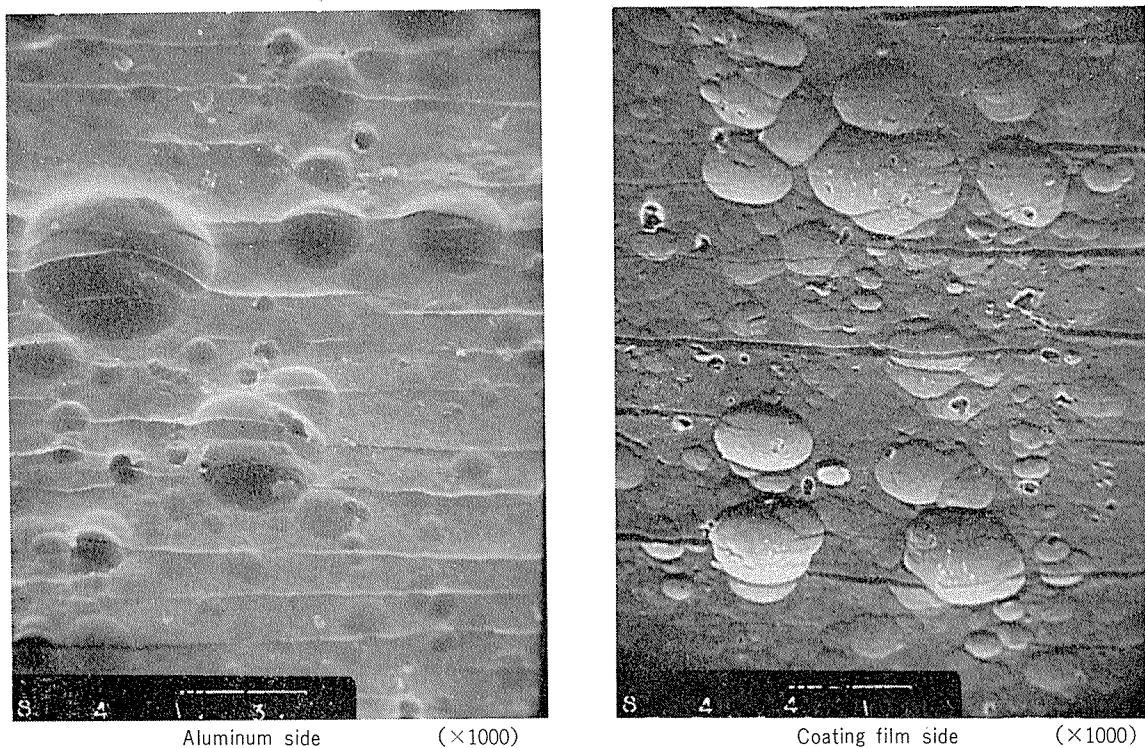


Fig. 9 Scanning electron micrographs of peeled surfaces obtained by combination of pickling in caustic soda solution and followed by anodization in phosphoric acid.

4. 考察

アルマイト皮膜が塗装あるいは接着・接合用の下地皮膜として用いられる場合に、要求される機能は次の2点に要約される。

(1) アルマイト皮膜が多孔性であり、その微孔内に塗料あるいは接着剤が侵入し、皮膜と樹脂とで“composite layer”を形成し、密着性を高めること。

(2) 塗膜や接着剤層を透過してアルミニウム表面に近づいてくる水や腐食性物質に対してアルマイト皮膜のバルク層およびバリヤー層が不活性で安定しており、このため耐食性が良好であること。

小俣ら⁴⁾は硫酸アルマイト皮膜(11μm)への水媒塗料による電着塗装を検討した。この場合樹脂成分は凝集物として析出し、焼付け硬化の段階で、樹脂の粘度低下がおこり、微孔中に約0.7μmの深さまで樹脂が侵入することを示した。また、りん酸アルマイト皮膜(7μm)に粉体塗料をふりかけて焼付けを行い、この場合には微孔底部の約7μmの深さまで樹脂が侵入することも示した。

本報に用いた溶媒塗料の場合、森田⁵⁾は類似条件による硫酸アルマイト皮膜(3μm)にバーコータで塗装して焼付け後に、断面電子顕微鏡写真とAES分析からほぼ底部まで樹脂が侵入していることを示した。

これらのことから塗料のタイプ(水媒電着塗料、粉体塗料、溶媒塗料)によってアルマイト皮膜への侵入の深さが異なるように見えるが、実質的には塗料のタイプというより塗料樹脂の溶融時のフロー性、分子量の差あるいは分子量分布の差によるものであると考える。

本報の実験に用いたアルマイト皮膜の微孔の孔径については柳⁶⁾が透過型超高圧電子顕微鏡(1000kV)を用いて観察している(Table 6)。微孔はりん酸アルマイト皮膜の方

Table 6 Pore diameter of anodic oxide film⁶⁾.

Electrolyte and anodizing conditions	pore diameter (Å)
120g/l H ₃ PO ₄ , 20°C, 20V(const.), 10min	200~800
120g/l H ₃ PO ₄ , 20°C, 20V(const.), 20min	200~1500
150g/l H ₂ SO ₄ , 20°C, 20V(const.), 5min	50~300
150g/l H ₂ SO ₄ , 20°C, 20V(const.), 10min	100~400

が硫酸アルマイト皮膜よりも大きく、また、いずれの皮膜でも電解時間が長い方が大きくなっている。なお、りん酸アルマイト皮膜の微孔は構造が入りこんでいるとしている。

下地皮膜の構造、形態と樹脂の密着性について、Vernablesら⁷⁾はエポキシ樹脂接着剤用の下地皮膜の検討結果から、接着力の差は酸化皮膜の微細構造によることをSTEMによる皮膜形態の観察から示した。りん酸アルマイト皮膜には多孔層の上部に“whisker”が存在し、これが接着剤の樹脂と強固な“interlock”をすることができるとし、このようなwhiskerが生成しないクロム酸アルマイト皮膜

に比較して接着強度が向上することを述べている。

りん酸アルマイト皮膜におけるwhiskerの生成については小野ら⁸⁾のSEM写真には見られず、前述の柳の結果も同様である。多分、りん酸アルマイト皮膜の微孔が大きいことが接着強度の高いことと関係していると考える。

接着剤のはく離強さに対するアルマイト皮膜の種類の差について、Bijlmer⁹⁾はバリヤー型酒石酸アンモニウム皮膜、クロム酸アルマイト皮膜、および硫酸アルマイト皮膜を比較し、クロム酸皮膜で高いはく離強さを示している。しかし、接着剤の種類によっては硫酸アルマイト皮膜もまた高いはく離強さを示しており、やはり微孔への樹脂の侵入のしやすさが大きな比重を占めると考える(Table 7)。

Table 7 Climbing drum peel test results on pickled¹⁰⁾ and anodized panels.

pickled in	Adhesive ⁽¹⁾ Followed by R F E	Adhesive R E F (kg/25mm width)	Adhesive		
			R	E	F
Sulphuric acid (not anodized)	5.9 1.3 2.4	Ammonium tartrate	0.4	0.4	1.2
		Chromic acid	13.5	24.5	7.6
		Sulphuric acid	2.3 ⁽²⁾	11.2	1.1
Chromic and sulphuric acids (not anodized)	18.8 16.0 13.0	Ammonium tartrate	0.1 ⁽²⁾	10.2	8.4
		Chromic acid	13.6	24.6	10.4
		Sulphuric acid	1.4 ⁽²⁾	22.1	4.4

(1) Adhesive code: R, Redux, Geigy-Ciba F, FM123-5, Cyanamed E, EC2216, 3M

(2) Failure occurred in oxide layer

アルマイト皮膜の種類による接着力の差について、岸¹⁰⁾も種々の皮膜について調査し、りん酸アルマイト皮膜が高い値を示すことを報告している。しかし、その報文ではアセチルセルローズ膜を酢酸エチルに浸して貼付けるか、あるいは硝酸セルローズを酢酸アミルに溶解したものをお塗布しており、いずれも常温乾燥型塗膜であった。したがって、本報の焼付硬化時に溶融して粘度が低下し微孔内に侵入するという現象とは異なるものであり、同一の評価は与えられない。ここでもりん酸アルマイトの微孔の大きさが影響を与えていると考えたい。

さて、本報では塗膜の180°はく離強さに及ぼすアルマイト皮膜の厚さ、皮膜生成条件の差、経日変化の影響を検討した。以下に総括的にまとめる。

(1) アルマイト皮膜の塗装下地皮膜としての位置付け

Table 1~2およびFig. 1~2よりはく離強さで評価すると、アルマイト皮膜は脱脂のみや化成皮膜よりはく離強さが大きく、下地効果があるといえる。とくに熱水処理した場合ははく離強さの低下が少なく、二次物性にも有効であると考える。この結果はLaubenfeld¹¹⁾が90°Cの温水中に30日間浸漬した場合のエポキシ系接着剤の強度低下を浸漬前と比較し、硫酸アルマイト皮膜の場合には強度低下が低いことと一致している。

(2) アルマイド皮膜厚さの影響

薄い皮膜の範囲内であっても、硫酸アルマイド皮膜、りん酸アルマイド皮膜とも皮膜厚さと共に離強さが大きくなることはTable 3¹およびFig. 3からいえる。この皮膜厚さの範囲では、いずれの皮膜でも塗料樹脂は微孔の底部まで侵入していることは森田の調査結果から明らかである。

(3) 基材表面粗さ、電解条件の影響

化学研磨、エッティング表面粗さに差をつけた場合、また厚さを一定にして、通電条件のみを変化させて皮膜の微孔に変化を与えた場合、塗膜のはく離強さはTable 4²およびFig. 4から次のようにいえる。

硫酸アルマイド皮膜ではアルミニウム表面の粗面化により、はく離強さは大きくなり、同一通電量では電流密度が高くなると（微孔が大きくなると）はく離強さも大きくなるといえる。しかし、りん酸アルマイド皮膜の場合には、化学研磨で表面を滑かにした場合の方がはく離強さはやや高い。また同一通電量では、電流密度の差ははく離強さに大きな差を生じない。

なお、これらの結果には本塗料の焼付け時の溶融、フローにかかる問題か、あるいは皮膜の種類によって異なる付着ぬれの問題が含まれているように考える。

(4) アルマイド皮膜の経日変化の影響

アルマイド処理後、塗装までの経日変化の影響をみると、Table 5³およびFig. 5より、傾向として皮膜の厚いものは放置時間が長くなる（4日間）とはく離強さが高くなり、その後やや低下している。これは皮膜が十分に乾燥するにつれて、塗料の付着ぬれ性が高くなるが、その後は水分や汚染物質の付着で付着ぬれ性が低くなることを示唆している。

他に、以上の結果を通覧すると、次のようにもいえる。

基材側はく離界面の塗膜の残留をFig. 6とFig. 7について比較すると、りん酸皮膜の方が硫酸皮膜よりも塗膜の残留が多いようである。これはりん酸皮膜の方が微孔が大きいため塗料樹脂の加熱硬化時の流れ込みが多く、複合層が強固となりはく離界面が塗膜内で生じているためである。

また180°方向のはく離試験では、基材表面のアルマイド皮膜に割れが生じるが、その割れ方に差がみられ、りん酸アルマイド皮膜の方が割れの間隙が明らかに狭い。これは前処理に化学研磨を行った場合に顕著にみられる。このことは、りん酸アルマイド皮膜の方が柔かく、基材の曲げに追従しやすいものと考える。なお、基材の板厚の曲げ抵抗性がはく離強さに関係していることは明らかであり（例えばTable 4とTable 5の比較で後者が高い）、はく離強さの測定には基材の強度（合金、調質、板厚）を一定にすることが必要である。

アルマイド皮膜の種類の差とはく離強さの関係をみると、同一膜厚では硫酸アルマイド皮膜とりん酸アルマイド皮膜ではほとんど差がない（Table 3またはFig. 3）。このことは本報で用いたエポキシ系塗料が、皮膜の組成や微孔構造の差異に関係なく、焼付硬化時にアルマイド皮膜内に十分にフローしているためと考える。

アルマイド皮膜を塗装下地とした場合の耐食性の向上については、基材材質によるアルマイド皮膜内の合金成分の挙動、特にバルク層の構造の変化、あるいはバリヤー層内における合金元素の分布プロファイルが重要な役割を果すと考える。評価試験法との組み合せを含め別の機会に検討する。苛酷な二次密着性で比較すれば、アルマイド処理法の差で皮膜内に入ってくるアニオンの差が皮膜の化学的性質を変化させ、樹脂の微孔内へのフロー性も異なり、従って複合層の耐食性も変化するであろうから大きな課題である。

5. まとめ

硫酸アルマイド皮膜、りん酸アルマイド皮膜に溶媒型の熱硬化エポキシフェノール塗料を塗装し、その塗膜のはく離強さを180°はく離法で評価した。

薄い皮膜の範囲内でも、皮膜がより厚い方がはく離強さは高くなるが、皮膜生成条件の差異による皮膜構造の差、とくに微孔の大きさの差はわずかであった。

本報の実験範囲内においては、はく離強さは硫酸アルマイドの方がりん酸アルマイドより高い傾向にあったが、これは本報に用いた塗料がいずれの皮膜にもよく付着ぬれを生じ、加熱硬化時に微孔に十分に流れ込んだため、孔数が多い硫酸アルマイドの表面積が大きくなつたためと考える。

文 献

- 1) D. Nickelsen : Metal Industry, 96 (1960), 63.
- 2) W.D. Bascom, R.L. Patrick : Adhesives Age, 17 (1974), 25.
- 3) A.J. KinLoch : J. Adhesion, 10 (1979), 193.
- 4) 小俣欽司、前田公康、小田武彦、大高好久：軽金属, 31(1981), 174.
- 5) 森田 彰：軽金属学会研究委員会報告、アルミニウムおよびアルミニウム合金と塗膜の密着性について(第2報)(昭58.1月), 17.
- 6) 横 博和：同上, 25.
- 7) J.D. Vernables, D.K. McNamara, J.M. Chen, T.S. Sun : Appli. of Surface Sci. 3 (1979), 88.
- 8) 小野幸子、佐藤敏彦：金属表面技術, 33 (1982), 256.
- 9) P.F.A. Bijlmer : J. Adhesion, 5 (1973), 319.
- 10) 岸 松平：金属表面技術, 10 (1959), 139.
- 11) H.S. Laubenfeld : Aluminium, 51 (1975), 534.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-273)

技術資料

アルミニウム押出ダイスの寿命*

安保満夫** 家田詔夫***
田中康之***

Life of Aluminum Extrusion Dies

by Mitsuo Abo, Tsuguo Ieda
and Yasuyuki Tanaka

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム押出ダイスの寿命*

安保満夫** 家田詔夫***
田中康之***

Life of Aluminum Extrusion Dies

by Mitsuo Abo, Tsuguo Ieda
and Yasuyuki Tanaka

1. 緒 言

アルミニウムは、熱間でも 500°C 前後という比較的低温で、しかも無潤滑での押出加工ができるので、多様な形状の押出材が容易に得られる。

押出加工では、金型（ダイス）の技術がそのまま製品の良否に対応するといつても過言でなく、ダイスの役割りは非常に重要である。したがって、ダイスの適切な設計・製作とその長寿命は、高精度の押出製品を効率よく製造するための必須条件とされる。

本報では、ダイスの寿命について採り上げ、押出ダイスの使用される環境条件と廃却に至る実態について調査、考察する。まず、工場実績データをもとにした廃却ダイスの原因別寿命を、次に、その一つである廃耗に関して若干の調査結果を示す。最後に、ダイスの割れの形態と位置から応力状況を推定した結果を紹介して考察を加えた。

2. アルミニウムの押出条件と工具形状

押出方式としては、熱間での直接押出法（a）と間接押出法（b）、冷間での静水圧押出法（c）の3種類がある。工業化されている方式としては（a）が圧倒的に多く、次いで近年（b）がその長所を見直されて増加する傾向にあり、（c）は少ないが特殊な領域で採用されている。

各押出方式の機構を図1に示す¹⁾。（a）は移動する材料と停止コンテナの間に摩擦力を生じて押出力を損失するが、（b）は両者が等速で移動するため、（c）は両者の間に媒体液が介在しているために摩擦の発生がなく押出力利用効率が良い。

ダイスの形状は（a）・（b）が無潤滑押し出しのため、入口角

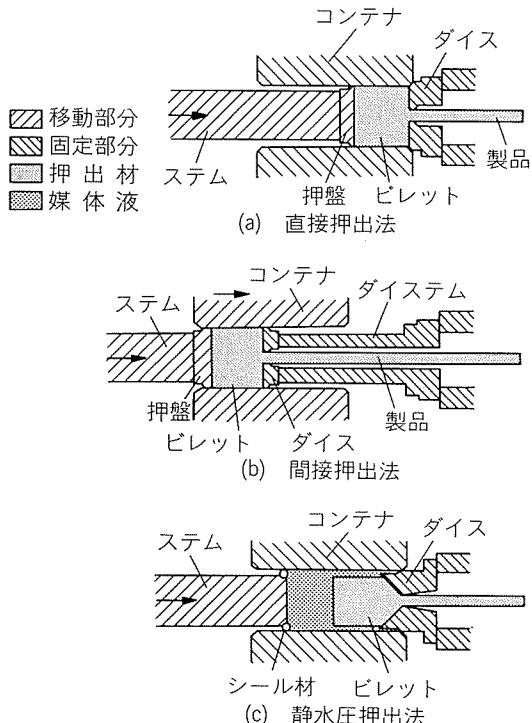


図1 押出方式機構図

度が 180°（フラット）であるのに対し、（c）は潤滑押し出しがためコニカル形状となっている。また、外殻寸法について、（a）は制約が殆どないが、（b）はコンテナ穴内を通過するため、（c）は発生液圧に耐えるべく外部からの支持を必要とするためにいずれもコンテナ穴径より小さくなる。

各方式の特徴比較と 1,500 Ton 押出機想定の諸元を表1に示す。得られる押出品の外接径は直接押ししが最大であり、寸法精度・金属組織等の品質面では静水圧・間接押ししがすぐれている。殊に、高力アルミニウム合金7075等では、押出方式による押出速度差が顕著である。

熱間押出用ダイス²⁾は、中実（ソリッド）と 中空（ホール）製品を作るものとで、その形状が異なる。これらの代表形

* 塑性と加工, 23 (1982), 965. に主要部を掲載

** 技術研究所

*** 名古屋製造所 管棒製造部

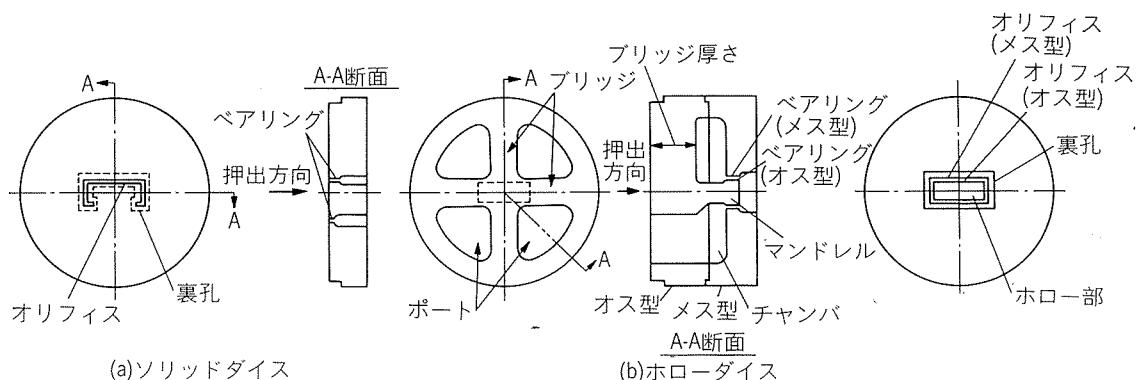


図2 ダイスの形状

表1 押出方式比較

方式		直接押出	間接押出	静水圧押出
項目	特徴			
潤滑	潤滑	なし	なし	あり
コンテナ摩擦	コンテナ摩擦	あり	なし	なし
温度(℃)	350~500	350~500	常温	
圧力 kg/mm ²	50~70	40~60	100~125	
速度 (mm/sec)	A7075 A2017	17~33 67~83	33~67 133~167	1,667~2,000 1,667~2,000
可能形状	ソリッド ホロー	○ ○	○ ○	単純形状 丸管形状
寸法精度	品質	3	2	1
組織	品質	3	2	1
1,500 Ton プレス例	ビレット径 (mm) 製品外接径 (mm)	165~190 115~140	180~215 80~130	110~125 50~65

状とダイス内各部の名称を図2に示す。製品形状に対応するダイスの穴形状をオリフィス、その部分の材料流れを調整する押出方向厚みをベアリングと称している。ホローダイスは、製品の内形状を作る雄型と外形状を作る雌型の組合せで構成される。前者には材料を分割するポートと内形状を作るマンドレルが、後者には分割された材料を圧着するためのチャンバと、外形状を作るオリフィスが設けられている。ダイス内部で材料の分割・圧着を同時に行うこの形式は大きい圧力を必要とするため、変形抵抗の大きいアルミニウム合金に適用することができない。しかし、アルミニウムおよびアルミニウム合金6063のように変形抵抗の小さい材料には適用でき、中実材と同じ設備で中空材が得られることから、多目的に利用されている。

3. ダイスの寿命

押出ダイスは要求許容差水準（寸法・表面あらさ等）を満足する押出材を得ることができなくなった場合、および破損して使用不可となった場合に廃却される。前者は主に摩耗が原因であり、後者は割れが生じた結果である。一般

に工具寿命は、ある使用条件のもとでの使用回数、または使用時間で表わされることが多い。しかし、形材用ダイスは形状が多様であり、寿命について汎用性のある定量化をするのは難しい。その理由の第一は、形状・部位により、また使用条件によりダイスに作用する応力が異なることであり、第二は用途により要求許容差が異なることである。

本報では、押出ダイスの寿命をダイスが廃却されるまでの総押出長さで表現することとする。当社押出工場での寿命実績を表2に示す。熱間押出では約90%が摩耗、残り10%

表2 廃却ダイスの原因と寿命

項目	形状 廃却原因	ソリッド		ホロー		静水圧管	
		摩耗	割れ	摩耗	割れ	摩耗	割れ
廃却原因比率 (%)		92.8	7.2	88.6	11.4	0	100
寿命	平均押出長(km)	27.06	12.60	17.09	10.2	—	6.1
	標準偏差(km)	7.43	9.81	3.78	4.71	—	2.25
調査数		155	12	271	35	—	25

%が割れとなっており、ソリッドに比べホローの割れ比率が大きい。総押出長さで寿命を表わすと、ホローはソリッドに比べ約半分、原因別では割れは摩耗の約半分の寿命でありながらばらつきの大きい結果となっている。静水圧押出では管用丸ダイスのみの実績だが、すべて割れによる廃却である。

4. ダイスの摩耗

アルミニウムの熱間押出しは無潤滑での加工であり、高温高圧の押出材料は工具の開口部にあたるベアリング面上に直接接触しながらすべる。このため、大きな摩擦が生じベアリング面は摩耗を受ける。

押出用ダイスの工具材質は、SKD61 および 62 であり、硬さ Hv 450~510 に熱処理した後、更に摩耗を防ぐ目的で表面硬化のための窒化処理（タフトライト等）が施される。表面硬化層の断面写真を図3に、断面の硬さ分布を図4に示す。硬化層は 200 μm 程の深さまで達しているが、十分硬化されている領域は表層数 10 μm のところに限られていて

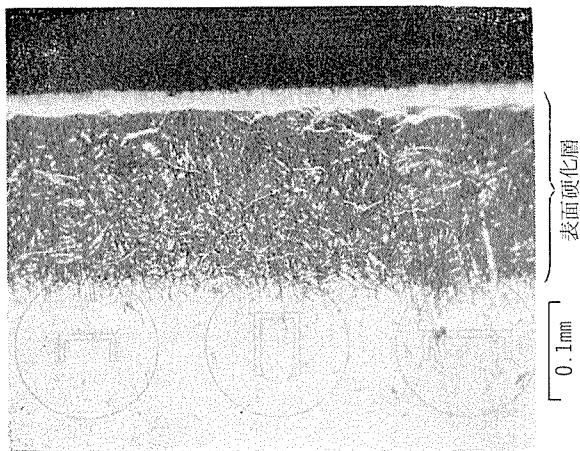


図3 ダイス表面硬化層断面

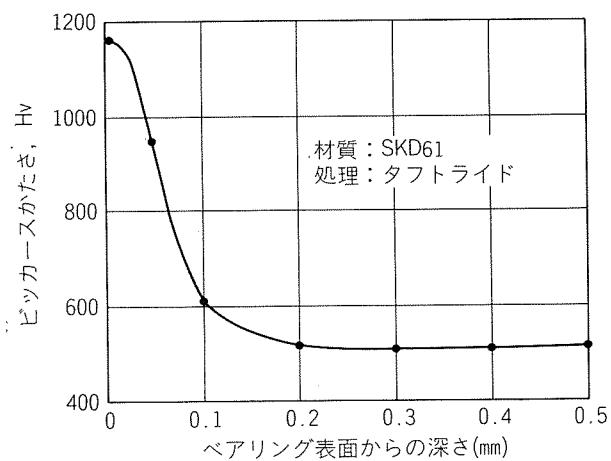


図4 ダイス表面硬化層断面のかたさ分布

る。ソリッドダイスでアルミニウム合金6063を押出す場合について、表面硬化処理の有無の差を確認するため、押出後のベアリング面あらさを測定した結果を表3に示す。押出量50mと少ないが、あらさに有意差は認められる。硬化処理ダイスでさらに500mまで押出した後のベアリング面の状態を図5に示す。ベアリング面は一様でなく、場所により摩耗状況に差の生じていることがわかる。図6は、アルミニウム1050押出後の熱交換器用ボローダイス二型の開口部オリフィス寸法変化を示す。初期寸法4.9mmの箇所の寸法が、押出時の摩耗とベアリング表面手入れのための研磨作業により拡大していくのがわかる。寸法変化の急激なところは、局部的な摩耗あるいはオリフィス寸法調整のために研磨量の大きな作業が入ったことを示す。

表3 押出後のベアリング面あらさ比較

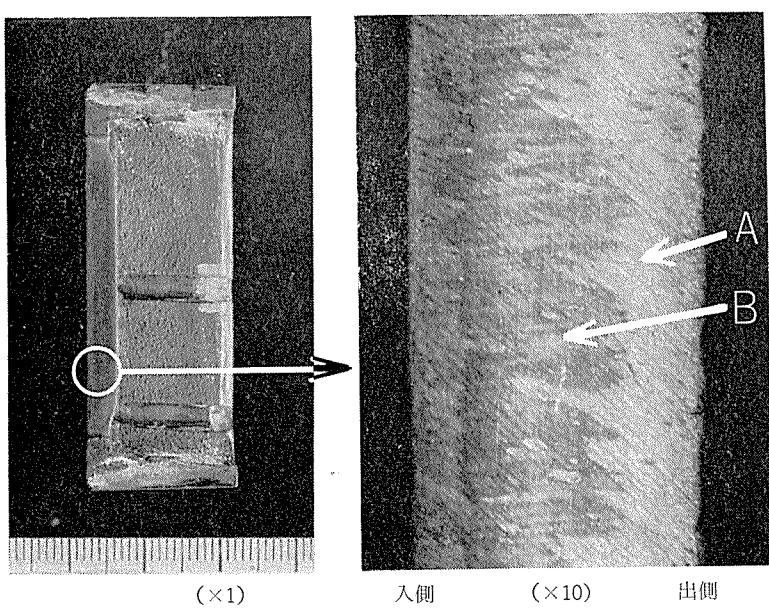
ダイス 測定	表面硬化処理あり	表面硬化処理なし
押出前あらさ R_a (μm)	0.14 ~ 0.22	0.13 ~ 0.21
50m押出後あらさ R_a (μm)	0.20 ~ 0.33	0.25 ~ 0.40

注. 押出方向と直角に平均あらさを測定

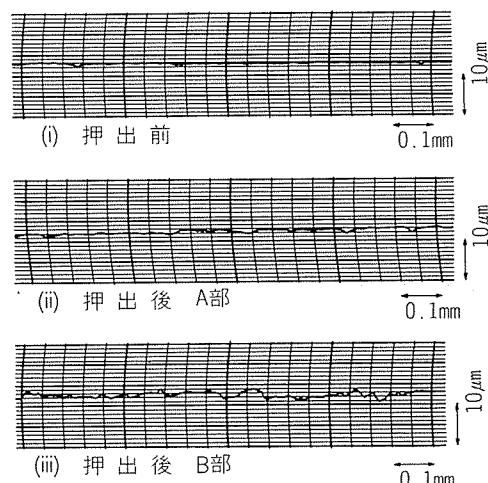
押出材質: アルミニウム合金 6063

押出条件: 温度 450°C, 速度 250 mm/sec

オリフィス形状: 矩形 (2 mm × 40 mm)



(a) ベアリング面外観写真



(b) ベアリング面表面性状

図5 500 m 押出後のベアリング面外観と表面性状(押出方向と直角)

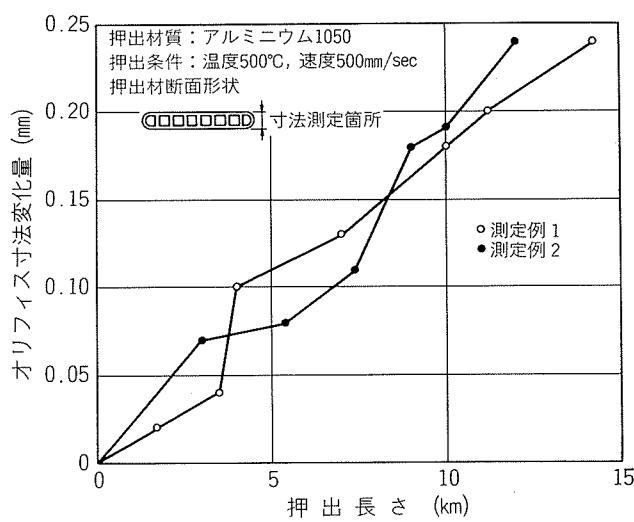


図6 ホローダイスでの押出量とオリフィス寸法変化の関係の実績例

一般に、摩耗はペアリング面上で押出方向に一様には生じない。その結果、押出寸法は変わらないが、その表面を悪化させる傾向にある。製品要求表面程度を良い状態に維持するためにはペアリングの平滑化のための研磨作業が必要となる。すなわち、オリフィス寸法変化により製品が寸法許容差を越えるのは、摩耗というよりむしろ研磨修正の繰返しによることが多い。また、摩耗が一定量を越えるとさらに進展が速くなり、修復が不可能となる。このため、再度表面硬化処理をし、寿命延長をはかることが望ましい。すなわち、表面硬化処理一回当たりの押出量を管理することが重要となる。

ホローダイスの寿命はソリッドダイスに比べて短かい。これは圧力、温度とも高くなるため摩耗の進行が速いのと、ホローダイスが組合せ方式であるため雄型と雌型から構成される部分のオリフィス寸法調整のための研磨作業が多く、それによる寸法変化が激しいためである。

5. ダイスの割れ

5.1 割れの形態

ダイスの種類（ソリッド、ホロー、静水圧用）により押出加工中の応力状態が異なり、ダイスの割れ形態も異なる。割れが入ることにより、ダイスが変形して押出材寸法が外れたり、あるいは押出材表面に傷が出る場合があり、いずれも廃却となる。ダイスの種類別に典型的な割れの形態を以下に記す。

(1) ソリッドダイスの割れ ソリッドダイスに生じる代表的な3種の割れを図7に示す。

(i) ダイスの外周に近いオリフィス角部に生じ、半径

方向に広がる割れ（図7(a)）。

- (ii) ボイドスペース（片持ち梁状に圧力を受ける部分）の大きい形状の基部に生じ、その内方向に広がる割れ（図7(b)）。
- (iii) オリフィス周辺に細かく形状の法線方向に広がる割れ（図8(c)）。

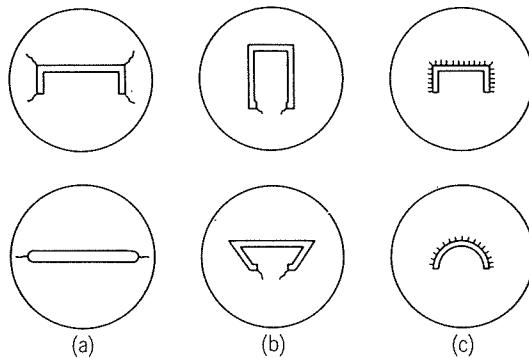


図7 ソリッドダイスの割れ形態

(2) ホローダイスの割れ ホローダイスの雄型の割れを図8に3種示す。雌型についてはソリッドと同形態であるので省略する。

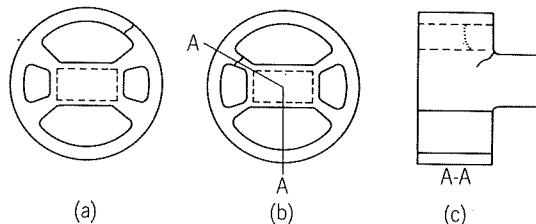


図8 ホローダイスの割れ形態

- (i) ポートとダイス外殻との間のリング状部分に生じ、ポート側より外方向に広がる割れ（図8(a)）。
- (ii) 隣接するポート間のブリッジ部に生じ、押出方向に広がる割れ（図8(b)）。
- (iii) マンドレルとブリッジの交差（マンドレル根元）部分に生じ、押出方向と逆の方向に広がる割れ（図8(c)）。

(3) 静水圧管用ダイスの割れ ダイス丸穴周辺部に微細な割れが生じ、その中の数本が半径方向に広がる形態を示す。

5.2 割れの要因

図9に、割れを引起すると考えられる要因を示す。上段にはダイスそのものに関連する項目、下段には押出作業条件より生ずる項目を示す。これらは互いに独立しているものではなく、実生産での作業と同じように、設計・製作・押し出し・保守が状況に応じて関わり合いながら割れ原因となっている。以下、項目別に事例を記す。

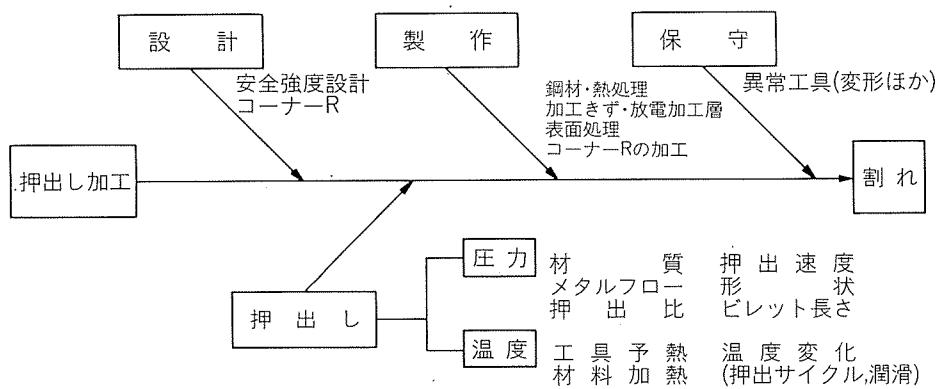


図9 割れ発生要因図

5.2.1 設計

ダイスの設計は、押出材の形状をいかに正確に作るかということに主眼がおかれて、強度計算が厳密に行われることは稀である。ダイスの割れについて考える場合に、工具の応力状態を無視することはできないので、具体例について応力分布の推定と割れ発生部位の対比を行ってみる。押出加工では負荷応力分布を正確に知ることが難しいため、ダイス面上圧力は一様と仮定した。

(1) ソリッドダイス 直径 190mm、厚さ 45mm のダイスに、肉厚 3 mm のチャンネル形状が加工されている工具の組合せ例を図10に示す。押出しによるダイス負荷圧力

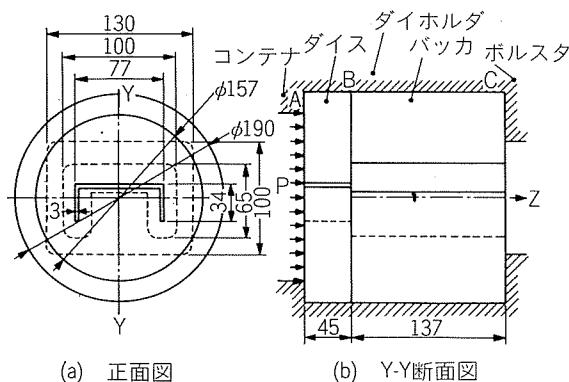


図10 ソリッドダイスの圧力負荷条件

平均値 P (40 kg/mm^2) はコンテナ穴径 157mm 内に作用し、他の斜線部分 (図10(b)) のコンテナとダイス、ダイホルダとダイス・バック、バックとボルスタの各接触部) を完全拘束と仮定し、有限要素法により応力と変位を計算した。ダイス前面のオリフィス周方向応力を押出圧力で除して、オリフィス形状法線方向にプロットした結果を図11に示す。押出圧力 40 kg/mm^2 を負荷した時の応力はチャンネルの脚外部で最大 70 kg/mm^2 、次いで上外角部 65 kg/mm^2 、脚内側部 (ボイド首部) 45 kg/mm^2 となっている。

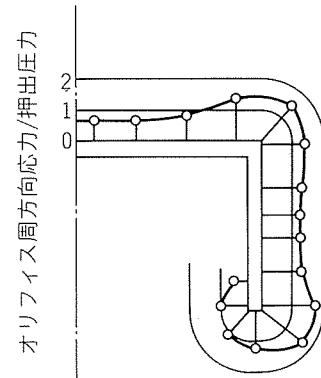
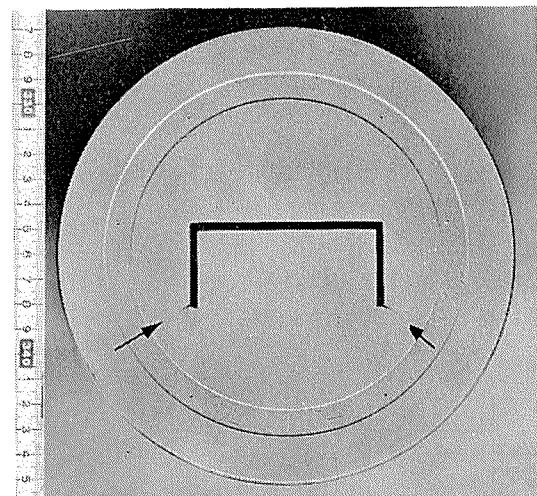
図11 オリフィス周方向応力分布計算値 (○印)
(ダイス前面)

図12 ソリッドダイスの割れ

該ダイスの割れを図12に示す。チャンネル脚外側部に大きい割れ、上外角部に小さい割れが認められ、計算で求められた応力値の順位と合致している。この応力に付随して生ずるオリフィス形状寸法の変化を、変位のみ拡大して図13に示す。オリフィスの X-Y 面内変位は実線で示すように、

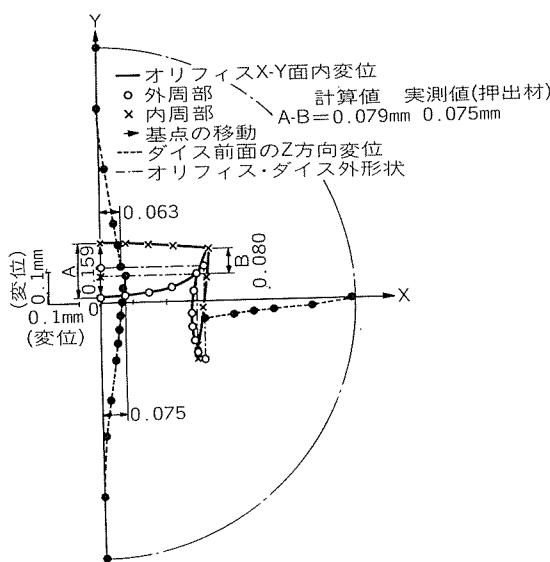


図13 ダイス前面の変位計算値
(面圧 $P = 40 \text{ kg/mm}^2$)

外周部は中凹、内周部は中凸状となる。その結果、中央部Aで 0.159mm 、端部Bで 0.080mm 肉厚を小さくする方向に変位しており、中央部の肉厚が両者の差 0.079 mm だけ小さくなっている。比較のために、すべて同じオリフィス肉厚寸法で加工されたダイスによる押出材で、A、B部の肉厚を実測した結果、A部が 0.075 mm 小さい肉厚を示した。温度の影響を除くため寸法の差により比較したが、計算値と実測値が良く合致している。

本計算では、角部の分割が粗いことと要素中心の応力を求めており、切欠部の応力集中を十分に考慮していないため、角部応力値が過少に計算されていると思われる。しかし、その分布傾向と変位の値が実際とよく合うことから、ダイスの応力状態を推測する一方法として利用できるものと考えられる。

(2) ホローダイス直徑 190mm 、厚さ 105mm の外殻寸法内に、矩形($16\text{ mm} \times 44\text{ mm}$)中空部用マンドレルと2ポートをもつ雄型を図14に示す。ダイスへの作用圧力は、ビレット側からの押出圧力 P_1 であり、その一部はポート内材料を介してポートに作用する内圧力 P_2 及びマンドレルに

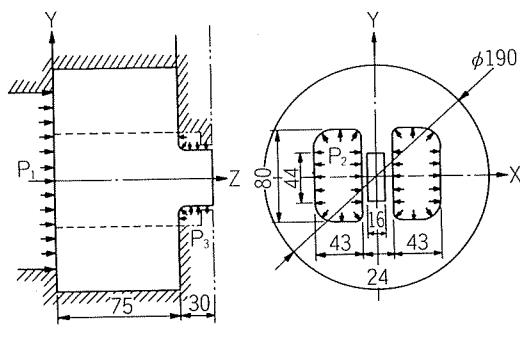


図14 ホローダイス(雄型)の圧力負荷条件

作用する外圧力 P_3 となる。なお、 P_2 、 P_3 は押出される材料との摩擦により、それぞれ押出方向引張り力を生ずる。 P_1 を 50kg/mm^2 としてビレット側より、摩擦相当力 25kg/mm^2 を引張りにより常温にて別々に負荷し、マンドレル表面に生ずるY-Z面との接線方向応力を実測した結果と、ポートに内圧を負荷して計算³⁾したポート周方向応力を押出圧力で除して無次元化し、図15に示す。マンドレルに生

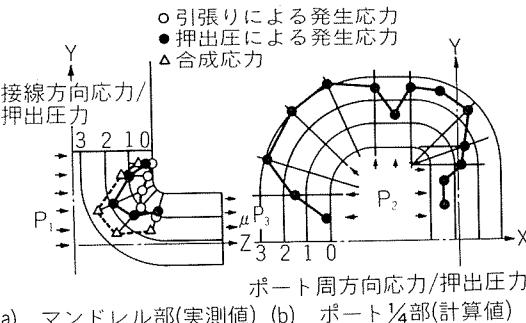


図15 表面応力分布

ずる応力は、ビレット側からの圧縮と摩擦引張りを合わせた破線値となり、この押出圧力 50 kg/mm^2 では最大値 130 kg/mm^2 を示す。一方、ポート部の応力は外殻に近く薄肉となるR部にて最大値 155kg/mm^2 を示す。実際には、外殻部をダイホルダが囲んでいるので、このような大きい応力値まで達していない。

該ダイスの割れ状況を図16に示す。マンドレル部は実験での合成応力最大位置近傍に、ポート部は計算最大応力位

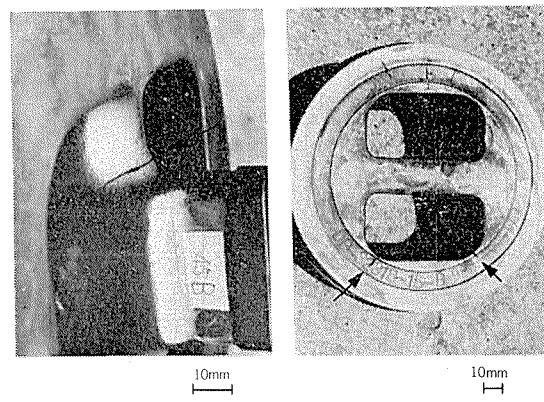


図16 ホローダイスの割れ

置相当部に割れが認められる。

(3) 静水圧管用ダイス 直径 125 mm 、厚さ 150 mm 、入口角度 90° 、穴径 26mm の管押出用ダイスについて、外周支持条件の異なる例を図17に示す。(a)は押出圧力に等しい液圧力が外周より作用する型式であり、(b)は押出圧力と独立にダイスをコンテナ内に嵌合させた多層工具型式である。(b)のダイスは、コンテナに圧入支持されることが期待される。この2型式に関し、断面内円周方向応力分布計算して無次元化した結果を図18に示す。

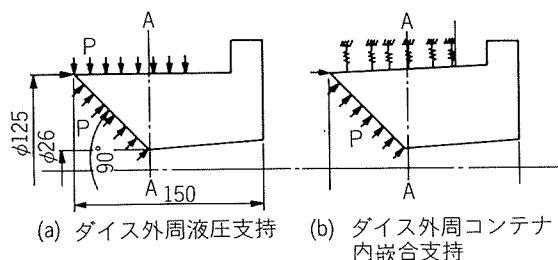


図17 静水圧ダイスの圧力負荷条件

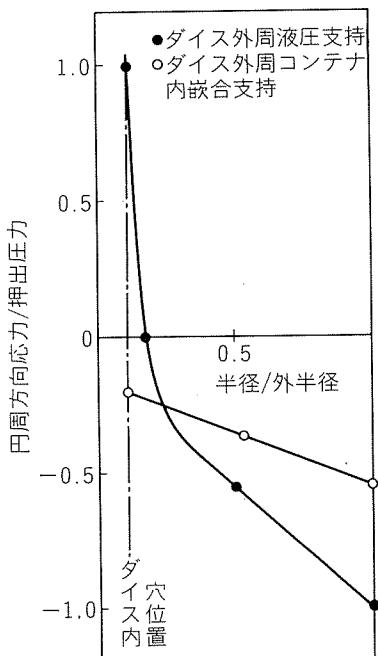


図18 A-A面での円周方向応力分布（計算値）

ダイス内穴位置での円周方向応力は、(a)では押出圧力にほぼ等しい引張応力となり、(b)では小さいが圧縮応力となる。

これまで、静水圧押出しはダイスの外周に液圧力を負荷できるため、ダイスの強度に関する問題は少ないとされているが、(a)の結果より、他の押出法に比べ押出圧力が高いので割れの危険は大きいといえる。(b)法は、計算結果として良い値を得たが、現実には仮定した定常圧入支持状態を得ることはかなり難しい。

以上3種のダイスの割れについて、それぞれ異なる手法によるが応力検討例を記した。実際の押出しでは、ダイスの表面温度上昇（後述）、不均一圧力の作用等で、更に苛酷な条件が生じていると考えられる。直接から間接押出しへ、冷間から温・熱間静水圧押出しへと移行する最近の動向は、ダイスにかかる応力を軽減する意味からも好ましい方向と思われる。

5.2.2 製作

ダイス鋼としてはSKD61系(5Cr, 1.5Mo鋼)が主力であり、加工面では熱処理後放電加工する方法が定着してい

る。近年、NCワイヤカット放電加工機の活用で、加工精度の改善は著しい。

前述したように、摩耗防止のために表面硬化処理を行っているが、割れに対しては害になる場合もあり⁴⁾、発生応力の大きい部分を除いて硬化を行うような木目細かな管理が必要になってくるものと考えられる。

5.2.3 保守

ダイスは製品品質に直接影響するため、寸法・表面状況等の慎重な保守管理が行われる。バッカ等の補助工具についても、その凹み変形⁵⁾寸法の不適合時にはダイスに異状に大きい応力をかけることになるので、ダイス割れ防止のために適正な保守管理が必要である。

5.2.4 押出し

押出圧力は、材料の変形抵抗（温度・速度等により変化する）、押出比、工具条件により決められる。アルミニウム合金の場合、温度の高いほど押出圧力は低下するが、押出限界速度（材料の焼付き、割れ等の発生による）が小さくなるので、工具強度に余裕があれば極力低温度で押出することが望ましい。

直接押出しに比べ間接押出しでは、温度を少し低くして押出速度を向上しており、冷間静水圧押出しでは1～2桁高い速度を得ることが可能である（表1）。速度差には、初期温度の差のみでなく、コンテナ摩擦抵抗減少およびメタルフローの相違に伴う余剰仕事の減少が大きく寄与していることはいうまでもない。

アルミニウム合金6063押出時に実測したダイス温度⁶⁾を

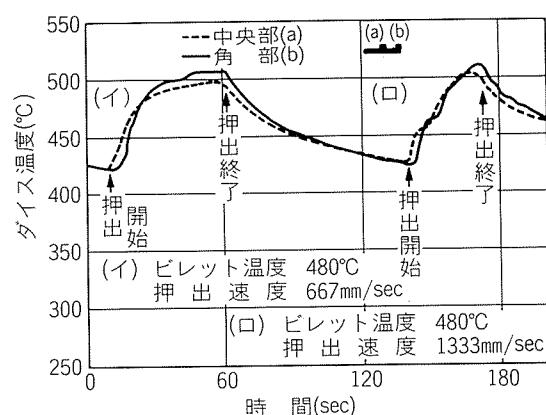
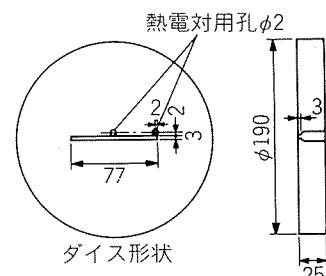


図19 ダイス温度変化

図19に示す。ビレットと接触する側のダイス表面近傍温度は、押出サイクルごとに約90°C上下動しており、同じダイスのオリフィス端と中央の温度差も10°C生じている。この外、水・油溶性黒鉛、窒化ほう素等の離型剤塗布を行えば、10~40°Cの急激な温度降下が更に付加される。これらダイス温度不均一による熱応力、温度の上下動による熱疲労等が押出圧力によるダイス応力に重畠して、割れ寿命に影響しているものと考えられる。

5.3 割れの対策

すでに記したように、ダイスの割れ発生には種々の要因が重なり合っている。意識的に対応できるのは設計応力の軽減であり、特に早期割れを生ずるダイスに対して有効であることは多くの例で確認されている。

定量的計算はできていないが、実作業で有効とされたダイス形状の改良工夫の例をいくつか紹介する。

(1) ソリッドダイス 角部の割れに対してフィーダプレートを用いると有効な場合が多い。この形状はすべての材質に適用できるものではないが、総押出力に余力のある場合は有効である。フィーダプレート(図20)部分で圧力

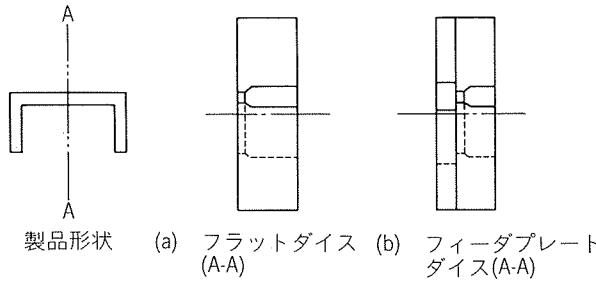


図20 ダイス形状

分担することと、ダイス入口部分のメタルフローが矯正されることより結果的にダイス内発生応力が減少する。そのうえ、押出完了後もダイスと材料が接触しているので、温度の変化が緩やかであることが利点となっている。欠点は、押出材の表面状況が悪くなり易く、押出速度が低下する傾向を示すこと、ダイス形状が複雑になること等である。

(2) ホローダイス

(i) マンドレル根元部の割れに対し、ポート入口側を大きくしたテープ状のマンドレル形状とし、後端からの圧力を軽減することが有効である。これは、押出初期に作用する押出圧力が急激にダイス応力の最大値にならないこと、後端部のデッドメタル生成域が小さくなることによるものであろう。

(ii) ポート部の割れに対しては、内圧に起因するので、外殻寸法の増大とか補強リングの使用が有効である。

(3) 静水圧管用ダイス

(i) 多重焼嵌めダイスは正攻法として有効である。

(ii) 組合せ型式(図21)として、コニカル部に作用する押広げ力をダイインサート部に作用させない考え方方が効果的であり、押出条件についても一般のコニカルダイスと差

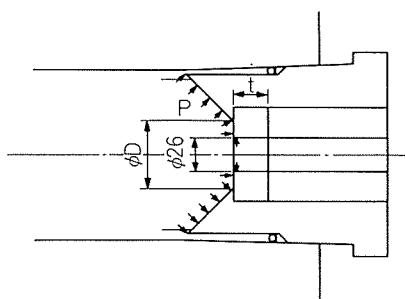


図21 組合せダイス形状

のないことを確認している。割れを生ずるのはダイインサートのみで、割れが生じても損害が少ないという経済的利点をもつ。

6. 結 言

押出ダイスの表面硬化処理一回当たりの押出量を管理すれば、摩耗により廃却に至るダイスの総押出量(寿命)をある程度予測することは可能である。一方、割れにより廃却されるダイスの総押出量は少なく、ばらつきが大きい。したがって、生産管理面(生産計画、納期等)への影響が大きく、適切な対策が切望されている。

ダイスの割れは、発生する応力と温度変化に起因するものと考えられる。アルミニウム用押出ダイスは形状の多様さを理由に基盤的な解析検討が行われず、経験的な試行錯誤が繰返されているのが実状である。本報では、実際に発生した割れを例に挙げて、押出時の応力状態を推定した結果を紹介した。温度については、アルミニウム押出温度が比較的低いので、熱疲労等の考慮はさほど必要ないが、熱応力の影響は無視できないと考える。この点については、定量的解析ができておらず、実測値を集める域を脱していない状況にある。

なお、応力解析は処理の繁雑さのため多くへの適用は難しいが、将来簡便化されて現行の経験的設計法に代るよう発展することが期待される。さらに、設計手法のみで対応しきれるものではなく一段と工具材料の性能向上が必要となる。高温強度、韌性、耐摩耗性の優れた材料が出現し始めているので、加工を含めた関連技術と合わせ、一日も早く工業化されることを期待する。

文 献

- 1) 家田詔夫：圧力技術，17 (1979)，46.
- 2) 加藤健三：金属塑性加工学，丸善 (1979)，227.
- 3) 竹島義雄：未公表。
- 4) 野世溪精：未公表。
- 5) L. Bello : Proc. of the 2nd Inter. Al. Extrusion Tech. Seminar, Vol. 2, (1977), 89.
- 6) 家田詔夫：軽金属学会第11回シンポジウム前刷，(1977)，48.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-274)

技術資料

陽極酸化皮膜およびエッティング粗面の微細構造と
それに及ぼす微量元素の影響*

林 美 克**

Characterization of Anodic Oxide Films
and Etched Surfaces

by Yoshikatsu Hayashi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

陽極酸化皮膜およびエッチング粗面の微細構造と それに及ぼす微量元素の影響*

林 美 克**

Characterization of Anodic Oxide Films and Etched Surfaces

by Yoshikatsu Hayashi

1. 緒 言

アルミニウムの表面処理は脱脂、エッチング、陽極酸化処理、化成処理、めっき、塗装、接着など多岐にわたっているが、この内、素材中の微量元素が直接問題になるのは、主に化学的・電気化学的反応が関与する処理法である。アルミニウム中で添加元素はマトリックスに固溶するかまたは析出し、各種の表面処理後の物性値に影響を与える。しかしながら、これらの物性値は汎用性に欠けるため、物性値を生みだすために必要な組成と構造に関する特徴や知見を十分に明らかにする必要がある。

表面解析（最近では Characterization という言葉がよく使用されている）の手法としては通常、局所分析、非破壊分析、微量分析（*in situ* 動作状態下）が可能な分光分析を指

すが、本報では反応を取扱う電気化学的手法も含め、広義の表面解析手法をまずははじめに述べ、ついで、陽極酸化処理およびエッチング処理に関して、微細構造とそれに及ぼす微量元素の影響を文献からまとめてご参考に供したい。

2. 表面解析の手法

2.1 分光分析の方法

今日ほど分光分析が産業界において脚光を浴びている時代ではなく、数多くの分光分析機器が実用に供されている。通常、分光分析は、固体表面に入射させる粒子（エネルギー）の種類と、その結果として得られる応答を検出するために用いる粒子（エネルギー）の種類により分類することが多い。ここでは二つの分類¹⁾に従って分光分析方法を述べてみる。表1はすでに固体表面の研究に適用されている

表1 固体表面研究に用いられる諸現象とその応用測定法の例¹⁾

入射粒子 検出粒子	光	電子	中性化種	イオン	フォノン	電場／磁場
光	吸収 反射 けい光(XRF) ⁽¹⁾ 散乱 発光(含熱励起)	光電子放出(XPS) ⁽²⁾ オージェ電子放出 内部転換電子放出 エキソ電子放出 二次電子放出 光電子回折	光脱着	熱イオン化 光イオン化	光音響効果	光電分極
電子	発光(XMA) ⁽³⁾ (可視、紫外、X線)	オージェ電子放出(AES) ⁽⁴⁾ 散乱(弹性、非弹性) 透過(TEM) ⁽⁵⁾ 二次電子放出(SEM) ⁽⁶⁾	脱着	脱イオン化		
中性化種	発光	ペニギングイオン化	散乱 吸着 スペッタリング反応	イオン化	吸着熱放出	
イオン	発光 (可視、紫外、X線)	イオン中和電子放出	イオンスペッタリング	散乱 二次イオン放出(SIMS) ⁽⁷⁾		
フォノン	熱ルミネッセンス	熱電子放出 エキソ電子放出	熱脱着 蒸発	熱イオン化		
電場／磁場		電解電子放出 非弹性散乱トンネル効果		電界イオン放出		仕事関数

(注) (1) X-ray fluorescence けい光X線分光法

(2) X-ray photoelectron spectroscopy (ESCAとも呼ぶ) X線光電子分光法

(3) X-ray micro-analysis (EPMAとも呼ぶ) X線マイクロアナリシス

(4) Auger electron spectroscopy オージェ電子分光法

(5) Transmission electron microscopy 透過電子顕微鏡

(6) Scanning electron microscopy 走査型電子顕微鏡

(7) Secondary ion mass spectroscopy 二次イオン質量分析法

* 軽金属学会 研究部会報告書 No. 9, (1983), 89 に一部掲載

** 技術研究所

表2 AES/XPS/SIMS の特色の比較²⁾

特 色		AES	XPS (ESCA)	SIMS
原 理	入射粒子 放出粒子 測 定 法	電 子 オージェ電子(特性2次電子) エネルギー分析	X線(Mg K α など) 光電子 エネルギー分析	Ar ⁺ などの1次イオン スパッタされた表面のイオン 質量/電荷スペクトル
分 析 深 さ		4~20Å	4~20Å	表面の第1原子層
感 度		0.02~0.2%原子層	AESよりやや悪い	高感度, Naでは1ppm
定 量 性		30~50%	~50%	2次イオンyieldに問題がある
状 態 分 析		ある種の元素については可能	明確に観測できる	多くの情報が得られるが解析が難しい
分 析 面 積		SAMでは0.5μm ϕ 程度 最近はさらに微少部分析が可能, 面分析が可能	1~4mm ϕ 面分析はできない	mmオーダー 面分析
検 出 元 素		H, He以外の全元素	H以外の全元素	全元素, アイトソープも可能
有機物の分析		不 可	可 能	可 能

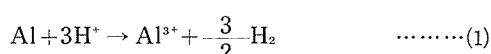
粒子固体表面の相互作用、諸現象、諸効果の例をまとめたものである。また、諸現象を応用した測定法の代表例を略語で示し、脚注に正式名称を記した。これらの測定方法により元素分析または結合状態の分析が行われるが、それぞれの方法により一長一短があるので、今日数種の測定方法を組合せた一台の分析機器を使用することが多い。SEM(走査型電子顕微鏡)とEDX(エネルギー分散型X線スペクトロスコピー)、AES(オージェ電子分光法)とESCA(X線光電子分光法)などがよい例である。

表2は金属の表面解析において特によく利用されているAES、ESCA、SIMS(二次イオン質量分析法)の特色を比較した表で、村川²⁾がまとめたものである。いずれの方法もスパッタリングを行いながら各成分の濃度分布を求めるdepth analysisが可能であるが、スパッタリング速度は、ESCA、SIMSでは測定面積を広くとる必要があることから数10Å/minときわめて遅いのに対し、AESでは数100Å/minと比較的早い。ESCA、SIMSでは結合状態に関する知見が得られ、従って有機物の分析が可能なことがAESと異なる点である。

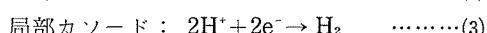
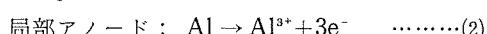
2.2 電気化学的方法

分光分析が表面処理後の表面の解析手段とすれば、電気化学的方法は表面処理中の表面の解析手段といえよう。

金属の反応性を調べる目的のためにもっとも用いられている電気化学的方法は分極曲線である。今、溶存酸素のない酸性溶液中でのアルミニウムの溶解反応は(1)式で与えられる。



また、局部アノード、局部カソード反応はそれぞれ次式で表わされる。



トータル電流を*i*、アノード電流を*i_a*、カソード電流を*i_c*とすると

$i = i_a + i_c = i_c [\exp((E - E_e)/b_a) - \exp(-(E - E_e)/b_c)]$ が成立する。ここでEは電極電位、E_eは自然電極電位であり、(E-E_e)は分極と呼ばれる。 $\log i$ vs (E-E_e)は $E > E_e$ のとき傾き**_a**の、 $E < E_e$ のとき傾き**_c**のそれ直線となる。**_a**、**_c**はそれぞれアノードおよびカソードのTafel係数と呼ばれる。一方、 $E = E_e$ のとき $i = i_k$ となり、*i_k*は腐食電流密度と呼ばれ、Tafel線を $E = E_e$ まで外挿することによって求められる。

図1は水素発生下の均一腐食反応の腐食電流密度*i_k*のpH依存性を模式的に示す。局部アノード反応がpHに依存しないメカニズムの場合

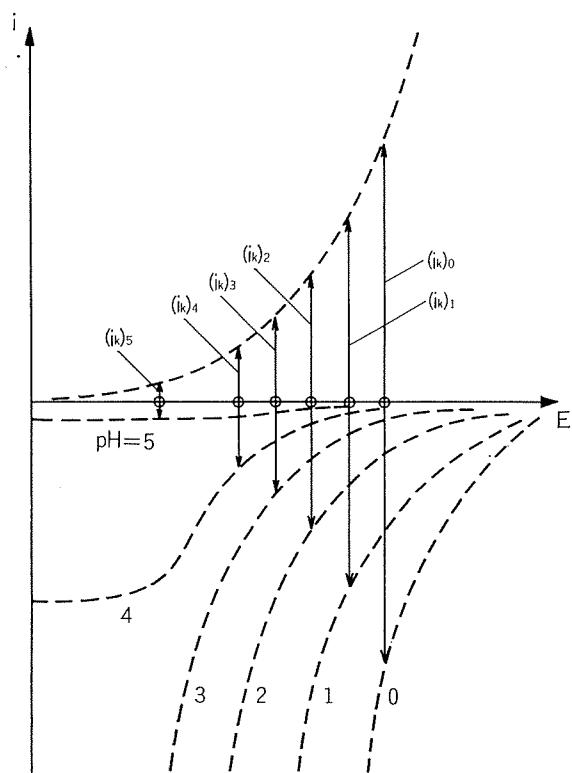


図1 水素発生下の均一腐食反応の腐食電流密度*i_k*のpH依存性(局部アノード反応がpHに依存しないメカニズムの場合)の模式図

存しない場合には、この図のように局部カソード反応の i – E 曲線が pH の増加とともに less noble 側へ移行するため、自然電位もまた less noble 側へ移行し、 i_k は次第に小さくなる。図 2 はこれを対数関係で表わした模式図である。なお、図 2 には、(2)(3) 式の逆反応である金属析出反応 ($\overrightarrow{i_M}$) および水素析出反応 ($\overrightarrow{i_H}$) も表示してある。

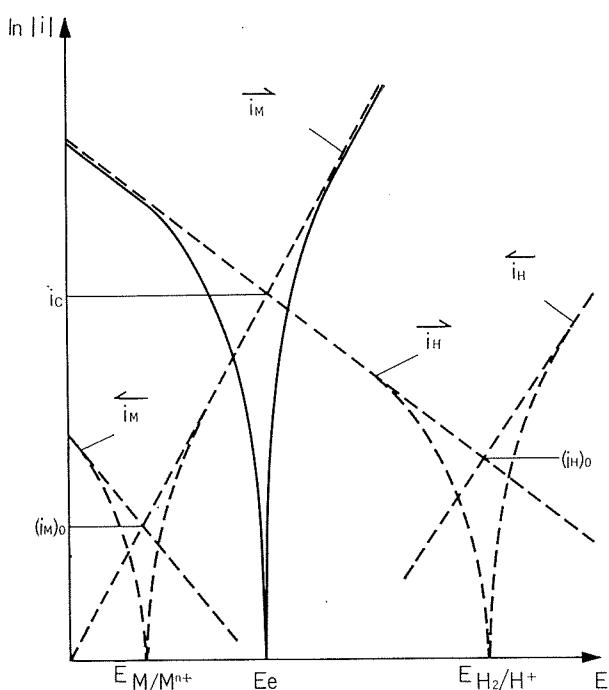


図 2 水素発生下の均一腐食反応の分極曲線の模式図

3. 陽極酸化処理

3.1 陽極酸化皮膜の組成と構造

多孔質型陽極酸化皮膜の構造を表わすモデルとして、1953年にKellerが提唱した六角柱状モデル³⁾が長い間認められてきた。彼らはレプリカ法を用いて検鏡試料を作成し、TEM観察から本モデルを導いたのであった。その後改良された分析機器によりさらに皮膜観察がなされた結果、基本的には本モデルを認めながらも、微細構造について異論が唱えられるようになった。それらを列挙すると下記のようである。

- (1) 微視孔が円筒状になっていない皮膜がある。
クロム酸皮膜⁴⁾、電流回復法により生成した皮膜⁵⁾、Mg₂Si 相が特殊な熱履歴をうけた上に生成した黒斑点皮膜⁶⁾、Al-Cu、Al-Zn 系合金上に生成したポップコーン状皮膜⁷⁾など。
- (2) 微視孔の長さ、換言すれば、バリヤー層の厚さは個々のセルで異なっている⁸⁾。
- (3) 無数の年輪の集合体構造を持った皮膜がある。
(電解初期の自然発色皮膜、低濃度硫酸皮膜など⁹⁾)。

皮膜の微細構造を観察する上で重要な役割を果したのが超ミクロトームによる薄片試料作成技術である。図 3 は

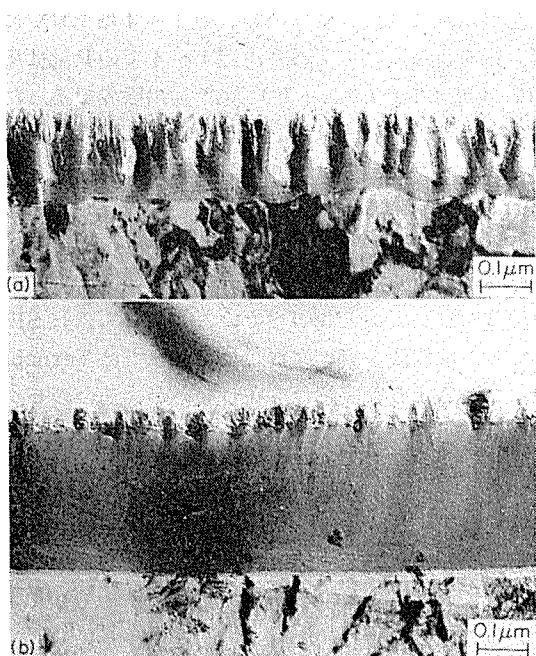


図 3 超ミクロトーム法薄片のTEM¹⁰⁾

- (a) 0.4 mol/l H₃PO₄, 35°C, 50A/m² × 120sec, 56Vまで
- (b) (a)のあと 0.15 mol/l 酒石酸アンモニウム水溶液 pH 7, 20°C 中, 10A/m² × 480sec, Max. 223V

Wood ら¹⁰⁾により撮影された TEM 写真であり、(a) ではりん酸皮膜の微視孔、バリヤー層および表面の突起が明瞭に認められる。また、(b) では再陽極酸化処理により生成したバリヤー皮膜が多孔質層の微視孔を埋める “Pore-filling” 反応が生じ、多孔質層は表層部の一部を残すのみとなっている。これらの微細構造は超ミクロトーム薄片作成技術と高解像力電子顕微鏡の使用により観察可能となった。最近の傾向として電子顕微鏡走査像観察装置と元素分析装置を付けた分析電子顕微鏡が用いられるようになってきた。図 4 はやはり Wood ら¹¹⁾により報告された TEM 写真である。電子ビームを照射することによって白いスポットが多く存在する溶液側とほとんど存在しない金層側およびセル

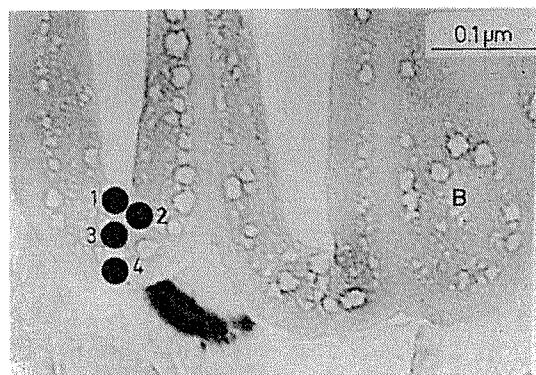


図 4 0.4M H₃PO₄ 中 25°C で 90V × 9min 陽極酸化処理した皮膜の超ミクロトーム法薄片の TEM¹¹⁾
電子ビーム照射 4 分後、texture 領域がみられる
1~4 は EDX 分析点

境界部が明瞭に識別されている。点1～4はEDXにより元素分析を行なった点であり、点1～4でのP量はそれぞれ6.7, 4.9, 4.6(カウント数)及び検出限界であったと報告されている。金属側ほどP量が少ないという結果は、後述のバリヤー型皮膜ではより顕著に現われている。

Vernablesら¹²⁾はSTEM(走査型透過電子顕微鏡)を用いてりん酸皮膜を観察した結果から、ひげ状の突起をもつた皮膜構造モデルを提唱し、この構造ゆえにりん酸皮膜の接着強度が高いものと説明している。小野ら¹³⁾はSEMを用いてりん酸皮膜を直接観察した。図5ではVernablesらのいっているような突起は存在しないが、三つのセルの接合部は盛り上っており、生成条件が異なればそういった突起が生成しうることを示唆している。

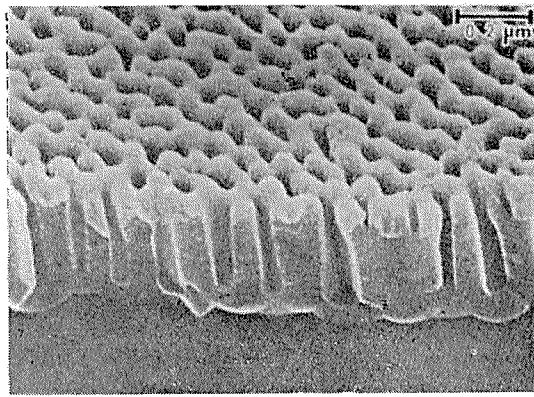


図5 0.4 mol/l H₃PO₄中 25°C, 80V×5min の陽極酸化で得られた皮膜の SEM¹³⁾

陽極酸化処理浴中の金属間化合物の酸化溶解挙動と皮膜中の元素分布を調べたうちでは、Coteらの研究^{14,15)}が特筆される。彼らはEPMA(X線マイクロアナライザー)を用いて、実験的に製造した各種多元合金を硫酸陽極酸化処理した後、皮膜断面の特性X線分析を行なった。図6はFe-Al₃金属間化合物の特性X線像であり、X線強度からFeは一部溶解し、一部酸化されて皮膜中に移行することを示

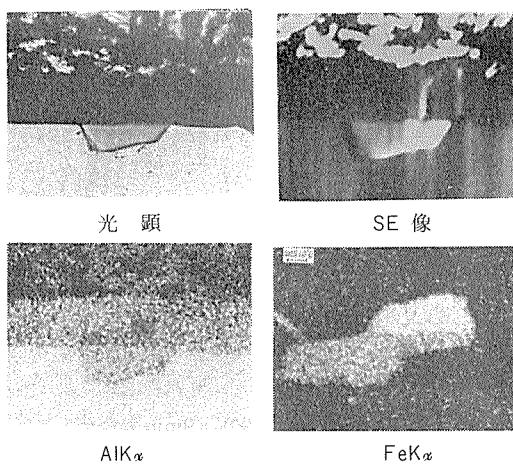


図6 FeAl₃化合物を含むAl-Fe 5合金の陽極酸化皮膜断面のEPMA分析¹⁴⁾

ている。表3は金属間化合物の溶解特性をまとめたものである。ここで溶・不溶・一部溶の区別は元素の含有比(酸化皮膜中)/(金属中)が0.3より大きいかどうかを基準にしてなされている。これは皮膜中のAlが31～34%であるので、比が0.3以上であればその元素は皮膜中に残っていることになり、0.3以下の場合には浴中への溶解が大きいことを意味している。表3において、自然発色陽極酸化に用いられるAl-Si, Al-Cr, Al-Mnはそれぞれ合金元素が不溶性であることを示している。

表3 X線マイクロアナライザーによる素地および陽極酸化皮膜中の合金成分含有量の測定結果¹⁴⁾

合金成分	相	測定元素	素地中の含有重量%	酸化皮膜中の含有重量%	含有比(酸化皮膜/素地)	溶(○) 不溶(×) 一部溶(△) の別
Al-10Cu	マトリックス	Cu	3.0	0.2	0.07	○
		Al	97.0	32.0	0.33	△
Al-10Mg	CuAl ₂	—	—	—	—	○
	マトリックス	Mg	7.9	0.5	0.06	○
Al-13Si	マトリックス	Al	92.1	27	0.29	△
	β-AlMg	—	—	—	—	○
Al-3Mn	マトリックス	Si	0.6	0.6	1.0	×
		Al	98.5	31	0.31	△
Al-5Fe	マトリックス	Mn	1.0	0.3	0.3	△
		Al	99.0	33.0	0.33	△
Al-2Cr	MnAl ₃	—	—	—	—	×
	マトリックス	Fe	こん跡	こん跡	—	×
Al-6.4Mg-3.7Si	Al	99.95	34	0.34	—	△
	FeAl ₃	Fe	38.1	14.5	0.38	△
		Al	58	18.0	0.31	△
Al-4Fe-8Si	マトリックス	Cr	0.4	0.2	0.5	△
		Al	99.6	33.0	0.30	△
Al-9Mg-3Zn	CrAl ₇	—	—	—	—	△
	マトリックス	Mg	1.6	こん跡	0	○
Al-9Zn-3Mg		Si	0.7	0.2	0.29	△
		Al	98.8	31.0	0.31	△
T(AlZnMg)	Mg ₂ Si	Mg	75.8	こん跡	0	○
		Si	37.8	33	0.87	△～×
Al-9Zn-3Mg	Fe	0.1	こん跡	0	—	○
	マトリックス	Si	1.5	0.5	0.33	△
		Al	98.4	31	0.32	△
T(AlZnMg)	β-AlFeSi	—	—	—	—	×
	マトリックス	Mg	7.3	0.6	0.08	○
T(AlZnMg)	Zn	Zn	2.1	0.5	0.24	△
		Al	90.6	28	0.31	△
T(AlZnMg)	—	—	—	—	—	△
	マトリックス	Zn	7.5	1.1	0.15	○
T(AlZnMg)	Mg	Mg	1.9	こん跡	0	○
		Al	90.6	30	0.33	△

EPMA は X 線を励起源としている関係上、測定面積が $2 \sim 3 \mu\text{m}^2$ と比較的大きく、また最表面数 μm までの情報が混在して得られるという特徴がある。したがって、金属/酸化物界面がどのような組成になっているかということは、EPMA では観察できない。このような目的のために、深さ方向の分析が可能な AES 又は ESCA が用いられる。

図 7 は 10V で種々の時間陽極酸化処理をして得られたりん酸皮膜中の Cu の分布を、AES により測定した例で、横軸は皮膜厚さに相当する。前処理エッティングにより表面層に残留した Cu は陽極酸化皮膜処理により、金属/酸化物界面にとどまるが、陽極酸化時間が長くなると、次第にりん酸浴中へ溶出するためシグナル強度が小さくなっている。永山ら¹⁶⁾は中性りん酸塩中で生成したバリヤー型皮膜をアルゴンでスパッタしながら、スパッタ後表面の ESCA 分析を行い皮膜組成を決定した。図 8 から明らかなように外層

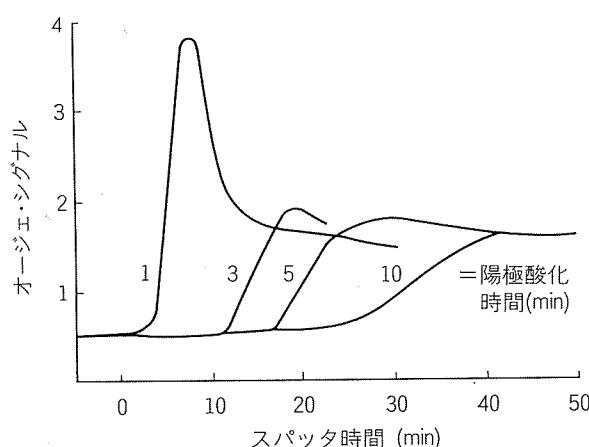


図 7 10V でりん酸アルマイト処理した 2024-T3 の皮膜中の Cu の分布⁷⁾

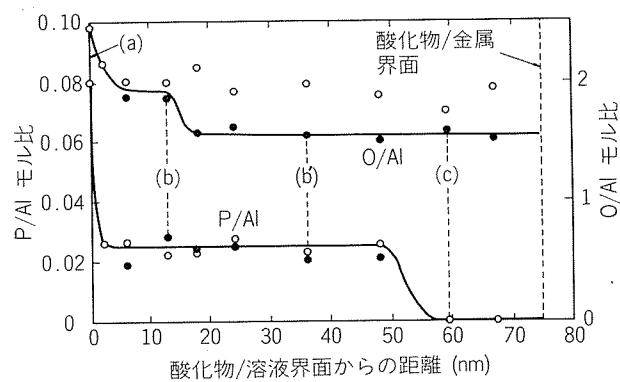


図 8 バリヤー型りん酸皮膜中の深さ方向の O/Al, P/Al モル比の変化
白丸はイオンスパッタエッティング前、黒丸はイオンスパッタエッティング後

部約 15nm (領域 b) は O/Al 比が大きくなっている、内層部 (領域 c) および中心部 (領域 b') ではほぼ一定値 1.5 を示している。一方、P/Al 比は最外層部がきわめて大きいものの 5~50nm ではほぼ一定値 0.025 となり、内層部では P はほとんど存在しない。ESCA シグナルの解析から得られた各層の組成はつぎのようである。

外層部 (b) ($5 \sim 15\text{nm}$) $\text{AlO}_{1.09}(\text{OH})_{0.74}(\text{PO}_4)_{0.025}$
中心部 (b') ($20 \sim 50\text{nm}$) $\text{AlO}_{1.463}(\text{PO}_4)_{0.025}$
内層部 (c) ($60 \sim 75\text{nm}$) $\text{AlO}_{1.5}$ 又は Al_2O_3

以上述べたように、分光分析法の進歩により皮膜の微細構造が明らかになってきたが、それらのデータから物性値を説明するのは必ずしも容易ではない。というのは、微細構造はきわめて単純な系を対象として研究されるのに対し、必要とされる物性値は種々の要因が混合した系から求められことが多いからである。図 9 は硬質陽極酸化皮膜の密度と耐摩耗性の関係を示している¹⁷⁾。密度と摩耗量の間に負の相関が認められるが、ここで 2014, 2024 合金の密度がとくに小さいのは、表 3 に示したように、Cu が陽極酸化処理浴に易溶性のため、結果的に微視孔が大きくなると考えられる。合金元素の溶解特性は用いる浴によって大きく異なるので、合金を陽極酸化処理する場合にはこの点注意を要する。表 4 は各種二元系合金を二次電解着色処理した場合の着色欠陥の発生状況を調べたもので、Al-Cu 系、Al-Si 系、Al-Ti 系合金において、添加元素が増していくと欠陥が発生しやすくなる¹⁸⁾。欠陥の発生状況はバリヤー層の厚さと関連しているようである。以上の 2 例はこれまでに解説した微細構造で説明できるが、各種合金系の微細構造についてはデータが少なすぎるようである。

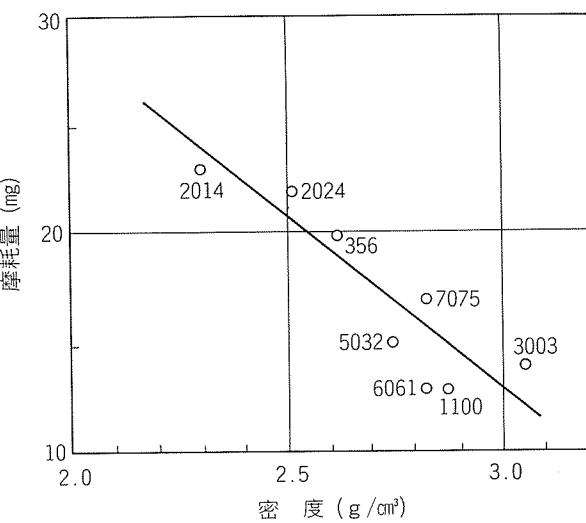


図 9 硬質陽極酸化皮膜の密度と耐摩耗性の関係¹⁷⁾

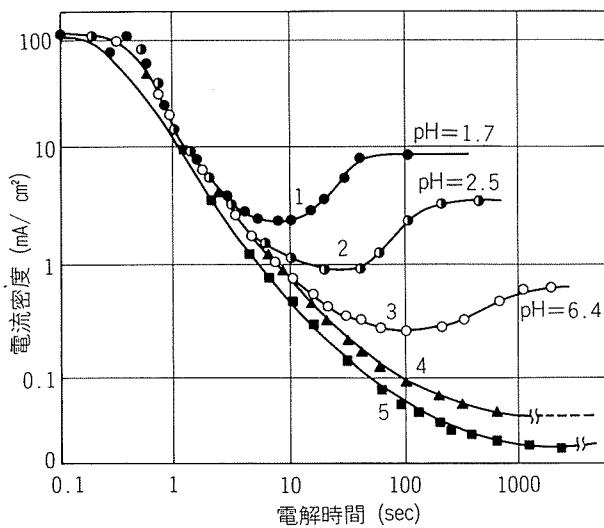
表4 二元系合金の皮膜特性と着色欠陥の発生状況¹⁸⁾

供試材	合金成分%	陽極酸化電圧V	バリヤー層厚みÅ	着色時の皮膜破壊電圧V	着色欠陥の発生状況
99.85%Al	—	14.0	151	14.0	○
Al-Cu系	0.11	15.0	153	14.6	○
	0.30	15.0	162	15.0	○
	2.90	18.5	38	9.2	×
Al-Si系	0.48	14.0	155	14.0	○
	4.89	18.5	5	—	×
Al-Fe系	0.61	14.1	158	14.0	○
	1.01	14.1	144	13.5	○
Al-Ti系	0.029	14.0	—	14.0	△
	0.290	14.0	—	14.0	×
Al-Al ₂ O ₃ 系	0.005	14.0	146	14.3	○
	0.015	14.0	148	14.0	○

○ 欠陥なし △ わずか × 欠陥大

3.2 陽極酸化処理性の電気化学的評価

陽極酸化皮膜は通常、定電流又は定電圧電解によって生成される。そこで電解中の電圧又は電流の変化を調べれば微細構造の変化が考察できるはずである。図10は各種電解浴中で測定した電流一時間曲線を示したもので、pHが小さい1～3の浴では電解初期における急激な電流減少から、回復過程を経て定常状態に到達する¹⁹⁾。一方、中性浴4、5では1,000sec後では電流回復がみられない。永山らは経時における微視孔の発達過程を電子顕微鏡によって調べ、初期の電流急変化の過程ではバリヤー層が生成し、ついで電流下降期の末期にはその表面が荒れ、電流が回復する領域では20Å程度の微細孔が発生し、そのうちの幾つかが径300Åの大きな孔に拡大するとともに、定常状態になって

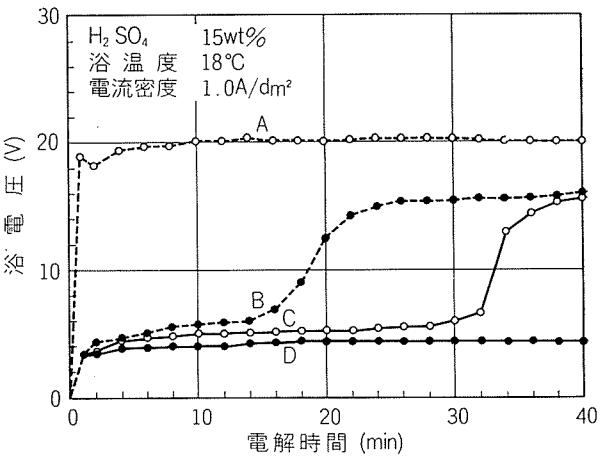
図10 定電位アノード皮膜化成下における電流の時間的変化(40°C, 30V vs. SCE)¹⁹⁾

- 溶液1: H₂C₂O₄·0.16M (pH=1.7)
- 溶液2: H₂C₂O₄·0.08M+(NH₄)₂C₂O₄·0.08M (pH=2.6)
- 溶液3: (NH₄)₂C₂O₄·0.16M (pH=6.4)
- 溶液4: 酒石酸アンモニウム 0.16M (pH=6.9)
- 溶液5: ホウ酸、ホウ砂混合液 0.5M (pH=7.4)

皮膜が厚くなることを確認した。また、バリヤー型皮膜を生成する溶液においても、長時間の電解を行うと、電流回復が生じ多孔質皮膜が生成することも確認した。筆者らはこのような電流の変化を定電圧2段電解法（いわゆる電流回復法）によって調査し、6063合金押出材のT5処理（焼戻し）条件によりグレー発色皮膜が生成することを見出した²⁰⁾。このような方法で生成した発色皮膜は不均一溶解の結果、Al/酸化物界面に凹凸が生じるのが特徴であり、母材中に析出したMg₂Si相の溶解性によって凹凸の程度が異なってくる。

陽極酸化皮膜を中性塩溶液中で定電流陽極酸化し、電解中の電圧の変化を調べることによって多孔度を求める方法は、Pore-filling法としてよく用いられている^{21,22)}。一方、二次電解着色処理では、カソード反応時微視孔中に金属Niが析出し、Pore-fillingが生じる。そこで筆者は6063合金押出材上に生成した陽極酸化皮膜の微細構造を調べるために、各種条件下でT5処理した押出材を硫酸陽極酸化処理した後、硫酸ニッケル一ほう酸浴中で定電流カソード電解を行って電位の経時変化を測定した²³⁾。着色が始まるまでのinduction time（誘導時間）は、β'-Mg₂Si相上に生成した皮膜の方が、β''-Mg₂Si相上に生成した皮膜よりも短かった。また、陽極酸化処理直後（カソード電解前）の皮膜容量はβ'相皮膜の方が大きかった。カソード電解時の誘導時間は皮膜欠陥濃度に相当し、また、皮膜容量は多孔質層の表面積に相当する値とそれ考えられることから、β'相皮膜の方がβ''相皮膜より単位表面積当たりの欠陥濃度が小さいものとみなされる。着色皮膜の光沢はβ'相皮膜の方が小さかった。

相沢ら²⁴⁾はAl-Cu合金鉄物の陽極酸化処理性を定電流電解法によって調査した。図11は浴電圧の経時変化を示したグラフである。溶体化処理によりCuを十分固溶させた試料A(Cu 2%)は純アルミニウムよりやや電圧が高いものの、純アルミニウムと同様な曲線となった。溶体化処理後220～250°CでCuAl₂を析出させた試料B(Cu 2%)では、

図11 Al-Cu合金の電圧一時間曲線²⁴⁾

CuAl_2 の溶解と酸素ガスの発生反応のため電圧上昇の誘導時間が認められた。Cu 含有量が 10% の試料 C, D では誘導期間が長くなり、 CuAl_2 が粒界析出した D では 40min 後も電圧は上昇せず、陽極酸化皮膜の成長が認められなかった。

佐藤ら²⁸⁾は各種合金上に生成した陽極酸化皮膜のバリヤー層の欠陥を Hunter-Fowle 法により測定し、耐食性との関係を論じている。

交流インピーダンス法は皮膜の生成・溶解に関する情報を直流法以上に得ることができるので^{26, 27)}、バリヤー型皮膜の生成機構²⁸⁾、二次電解着色反応機構²⁹⁾、封孔度の測定³⁰⁾、皮膜構造の調査³¹⁾などに用いられているが、合金元素の溶解、酸化特性を調べた報告は見当らない。

4. エッティング処理

4.1 表面あらさの形態と測定方法

エッティング処理の目的は酸化物・油分の除去、表面の均質化、光沢の低下、粗面の生成などであるが、本項では粗面の生成のみに限定して述べることにする。

触針式表面あらさ計は最も汎用に供されているあらさ計であり、通常中心線平均あらさ R_a 、最大あらさ R_{\max} 、二乗平均あらさ R_{rms} などの数値と Profile 表示が出力される。Profile はあらさの変化を見易くするために拡大して示されるが、平面の移動量に比べて上下の移動量が小さいので、上下方向の拡大倍率のみを極端に大きくとることになり、現実の表面とはかなり異なったイメージを与えることになる。また、Profile の中には素材のうねり成分も含まれるので、純粋に表面処理によって生成されるあらさのみを検出することができない欠点がある。そこで最近では、一定間隔毎に得られた Profile をデジタル数値化し、コンピュータでデータ処理を行って、ヒストグラム、自己相関係数、パワースペクトラムを求めたり、等高線表示、俯瞰図表示などを行ったりする粗度解析が紹介されるようになった³²⁾。

Pearson³³⁾はエッティング処理された印刷版表面のあらさ Profile をコンピュータ処理して図12を得た。印刷版 A と B のあらさの形態の違いは Profile からは、深さおよびピットの開口径の差程度が認められるが、頻度一深さグラフを作成してみると、A, B ともにガウス分布を示し、A の方がピット径が揃っていることがわかった。なお、網点の再現性などの印刷版としての特性は A の方が優れているようである。

既に述べた SEM は立体像を得るためにしばしば使用される。表面 SEM ではピットの開口径が、また断面 SEM では深さが観察され、画像解析装置を使用することによって、ピット密度などを求めることも可能である。

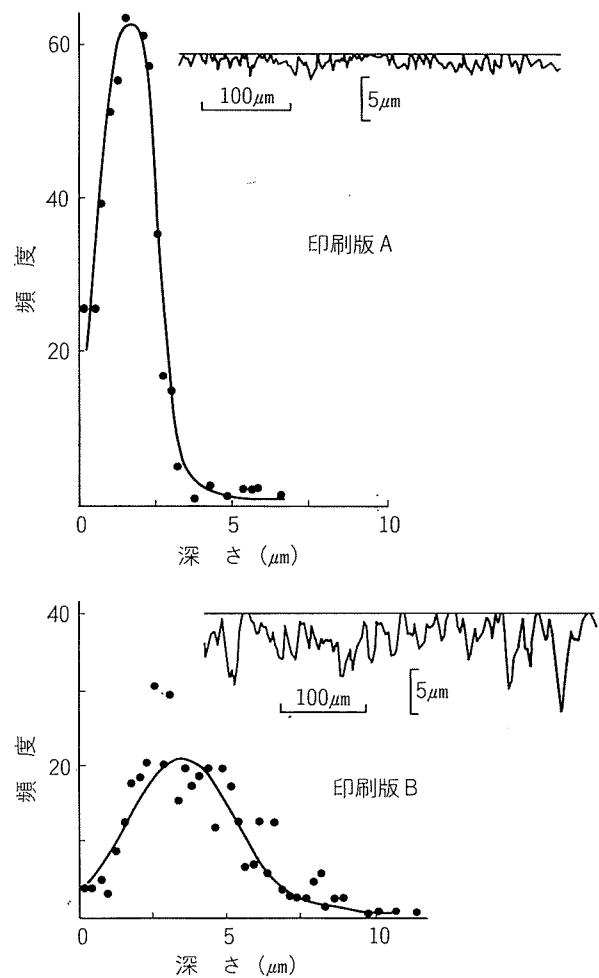
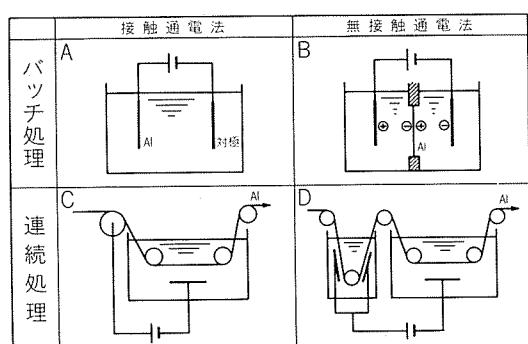


図12 2種類の印刷版支持体の表面あらさ profile と深さ分布³³⁾

以上その他に光切断式顕微鏡、電気容量法などが用いられている³⁴⁾。電解コンデンサー用エッチド箔のピット形態の測定には静電容量、Oxide replica による TEM 観察などが用いられている³⁵⁾。表面あらさの形態に関する報告は陽極酸化皮膜に比べるとはるかに少ない。

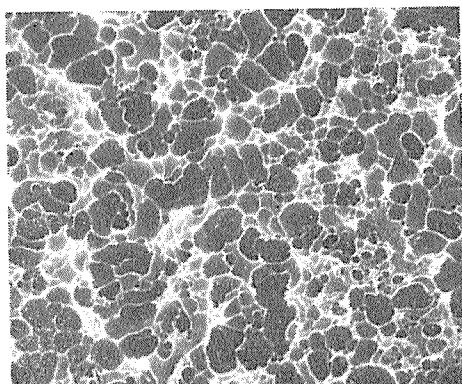
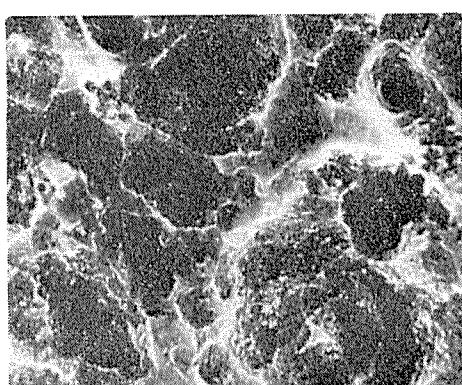
4.2 電解エッティング処理

電解エッティング法は微細なあらさ形態を得る処理法として印刷版および電解コンデンサー業界で広く用いられている。PS 版 (Presensitized Plate) は感光剤との接着性、親水性を目的として種々の方法で粗面化処理された（印刷版業界ではグレーニング処理と呼ぶ）アルミニウム板を支持体としているが、適度なあらさが要求される。粗面を得る方法として、ボール研磨、ブラシ研磨、サンドブラストなどの機械的な研磨法の他に、電解エッティング処理、ケミカルエッティング処理などが用いられるが、とくに電解エッティングはピットの開口径と深さを工業的規模で調整できる。図13はバッチ処理および連続処理槽を概念的に示したものである³⁶⁾。ここで無接触通電法は液体給電法とも呼ばれ、bi-polar 効果を利用して被処理板に通電する方法で、大電流密度電解を行っても局部溶解が生じない、金属ロールを

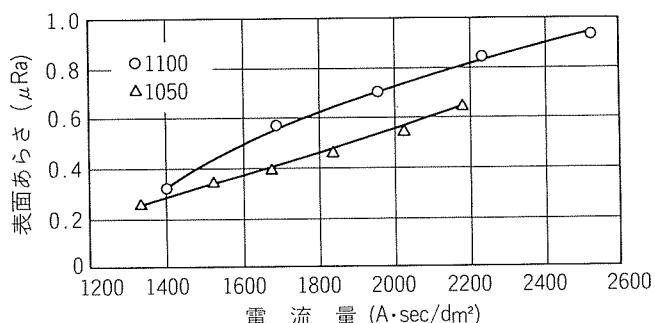
図13 各種電解槽のモデル³⁶⁾

用いた場合のように熱融着が生じないので高速度通板が可能であるなどの特徴を有しており、印刷版、電解コンデンサー箔の交流エッティング処理に広く用いられている。

図14はアルミニウム板 1050-H18 を、図13の D を改良し無接触通電方式によるコイル処理装置を用いて、 HNO_3 および HCl 溶液中 100 A/dm² 以上の電流密度で短時間交流エッティング処理した後の表面のピット形態を示している。 HNO_3 浴では開口径 2~6 μm 程度の図12の A に相当するタイプの粗面が得られ、HCl 浴では開口径 5~15 μm 程度の図12の B に相当するタイプ粗面が得られた。図15は HNO_3 浴交流電解エッティングにおける通電量と表面あらさとの関係を示したものであり、通電量にほぼ比例してあらさが増

(a) HNO_3 浴交流エッティング

(b) HCl 浴交流エッティング

図14 1050 板の電解エッティング面の表面 SEM³⁷⁾図15 HNO_3 浴交流電解エッティングにおける電流量と表面あらさの関係³⁷⁾表5 交流電解エッティングの白色度に及ぼす Si 量、IA 温度の影響³⁸⁾

Si量(%)	IA (°C)	L 値							
		50	52	54	56	58	60	62	64
0.06	330	[Bar]							
	380	[Bar]							
	420	[Bar]							
	460	[Bar]							
0.11	330	[Bar]							
	380	[Bar]							
	420	[Bar]							
	460	[Bar]							
0.15	330	[Bar]							
	380	[Bar]							
	420	[Bar]							
	460	[Bar]							

電解エッティング条件: 20 m/l HNO_3
AC 6 A/dm² × 30 sec

大すること、および Fe 等不純物含量の多い 1100 材は 1050 材よりもあらさが大きくなることが認められた³⁷⁾。

表5は素材中の Si 量および中間焼鉈 (IA) 条件があらさ形態に及ぼす影響を調べた結果を表面の白色度 (L 値) で示している³⁸⁾。初期ピット密度が大きいと拡散反射が多くなるので、色差計で求めた L 値は大きくなる。Si 量が 0.06 %, 0.11 % の場合には IA 温度が高いほど L 値が大きくなったが、Si 量が 0.15 % の場合には IA 温度にはほとんど影響されなかった。アノード分極によりピットの生成メカニズムを調べてみると、アノード電解時低電位では不働態皮膜が生成し、高電位になると皮膜が絶縁破壊を生じてピットが生成することから、不働態皮膜の組成・構造が Si 量、IA 温度により変化するものと考えられた。

村川らはあらさの形態が印刷版としての特性にどのように影響するかを調べた³⁹⁾。表6の①と④は周波数の小さい大波、②は周波数の大きい小波の粗面を表わし、③と⑤は大波および小波を併せてもった複合粗面を表わす。耐刷性およびインクの付着量から求めた汚れにくさは小波粗面の有無に支配され、保水性は大波粗面の有無により影響され

表6 試作した粗面の表面構造と印刷性能³⁹⁾

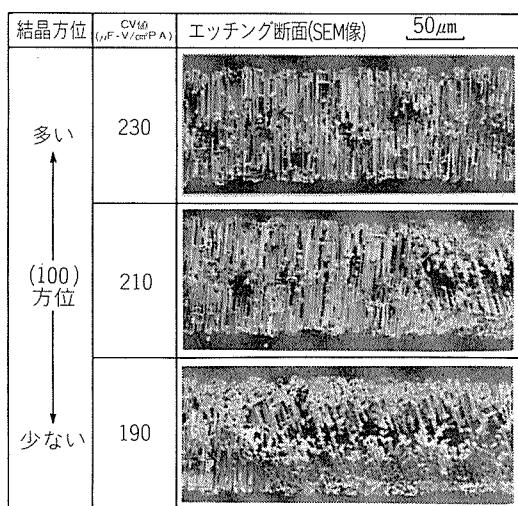
No.	粗面	表面構造			耐候性 ^{a)} 耐候枚数	上塗りにくさ ^{b)} 付着量	保水性 ^{c)} 表面水分量
		1次波	2次波	合成波			
①					5万	B 2.6 g/m ²	0.75
②					10万	A 1.4 g/m ²	0.40
③					10万	AB 2.2 g/m ²	0.85
④					5万	AB 2.3 g/m ²	0.80
⑤					12万	B 2.7 g/m ²	0.95

注 (1)インクの付着量

(2)赤外吸収から求めた任意量

ることから、大波と小波から成るマルチグレイン面③が印刷版支持体として優れていると述べている。大波は通常機械的な研磨法で、また小波は電気化学的な方法で生成される。

電解コンデンサーに用いられる素箔は高圧用では、いわゆるトンネルピットと称する貫通型のピットを直流電解エッチングによって生成させる。エッチング処理された箔（エッチド箔）はバリヤー型陽極皮膜を一定膜厚まで生成させた後電解コンデンサーとされるため、酸化皮膜がピットを充填して静電容量が減少しないよう、酸化皮膜厚さに応じた径のピットを生成させる必要がある³⁵⁾。ピット形態には、ppm オーダーの微量元素、結晶方位、箔の表面状態が影響する⁴⁰⁾。図16は(100)方位量の異なる箔のエッチング形態と静電容量の関係を示したもので、(100)方位量が多いほど CV 積（容量 × 化成電圧）が大きくなっている。

図16 (100) 方位量の異なる箔のエッチング形態と静電容量 (CV 値)⁴⁰⁾

4.3 エッチング性の電気化学的評価

エッチングはアルミニウムの溶解反応が主反応であるので、第一に溶解速度が、第二に溶解点の分布状態がエッチング形態を決定することになる。既に述べたように、金属の溶解速度は、定性的には平衡電位から、定量的には腐食

電流密度から求められる。また、エッチング形態は定性的には分極曲線の形、および孔食電位から、定量的には Tafel の b 係数から推定される。しかしながら、合金の溶解速度およびエッチング形態は局部電池を構成する各成分の電位差に依存するので、金属学的な調査も必要である。

Short らは高純度アルミニウムをベースに種々の金属間化合物をもつ試料を作製し、10%NaOH 溶液中でエッチング処理した後断面を観察し、表7の結果を得た⁴¹⁾。二元系

表7 高純度アルミニウムに種々の元素を添加して得られる合金の析出相と 10% NaOH に対するその反応性⁴¹⁾

合金成分	析出相	10% NaOH に対する反応性
Al-1.5% Fe	FeAl ₃	±
Al-11% Si (共晶)	Si	-
Al-1.7% Mg1% Si	Mg ₂ Si	+
Al-5% Cu	CuAl ₂	+
Al-2% Mn	MnAl ₆	+
Al-2% Cr	CrAl ₇	-
Al-8.5% Ti	TiAl ₃	-
Al-3.0% Ni	NiAl ₃	±
Al-10% Mg	β-AlMg(Mg ₅ Al ₃)	-
Al-4% Fe-1% Mn	(Fe, Mn)Al ₃	-
Al-4% Fe-1% Cr	(Fe, Cr)Al ₃	-
Al-4% Fe-1% Cu	(Fe, Cu)Al ₃	-
Al-4% Fe-1% Mn-1% Cr	(Fe, Mn, Cr)Al ₃	-
Al-3.5% Mn-1% Fe	(Mn, Fe)Al ₆	±
Al-0.5% Cr-3.5% Mn	(Cr, Mn) ₂ Al ₁₁	-
Al-3.5% Mn-3% Cu	(Mn, Cu)Al ₆	-
Al-3.5% Mn0-5% Fe-0.5% Cr	(Mn, Fe, Cr)Al ₆	-
Al-1.5% Fe-3.5% Si	α-AlFeSi	-
Al-1.5% Fe-5.0% Cu-3.5% Si	α-AlFeCuSi	-
Al-1.5% Fe-0.5% Mn-8.5% Si ⁱ⁾	α-AlFeMnSi	-
Al-2.5% Fe-0.1% Cr-6.0% Si	α-AlFeCrSi	+

+: マトリックスより反応しやすい

-: 反応しにくい

±: 同程度

では FeAl₃ と NiAl₃ がマトリックスと同等に溶解するのに對し、Mg₂Si, CuAl₂, MnAl₆ はマトリックスより速く溶解し、一方、CrAl₇, TiAl₃, β-AlMg はマトリックスより溶解速度が小さかった。

表8は各種アルミニウム固溶体および化合物の電極電位を文献からまとめたものであり、Zn, Mg は固溶体、析出相ともに電位を less noble 側に移行させ、Si, FeAl₃, CuAl₂ は noble 側に移行させる⁴²⁾。表7と表8で対応がつかないのは pH により溶解メカニズムが異なるためと考えられる。

表9は金属間化合物層の腐食電流密度の pH 依存性を示す⁴³⁾。CuAl₂ は酸性溶液中では純アルミと同程度にしか溶けない（したがって、CuAl₂ と 99.5% 純アルミニウムの自然電極電位はほぼ等しい）が、アルカリ性溶液中では純アルミニウムより 10倍の速度で溶解する。また、MgZn₂ は酸性溶液中では溶解速度が大きいが、アルカリ性溶液中で

表8 アルミニウム合金中の固溶体および化合物の自然電極電位⁴²⁾

固溶体または化合物	自然電極電位 ⁽¹⁾
β (Al-Mg)(Mg ₃ Al)	-1.24
Al+Zn+Mg (4% MgZn ₂ 固溶体)	-1.07
Al+Zn (4% Zn 固溶体)	-1.05
β (Zn-Mg)(MgZn ₂)	-1.05
Al+Zn (1% Zn 固溶体)	-0.96
Al+Mg (7% Mg 固溶体)	-0.89
Al+Mg (5% Mg 固溶体)	-0.88
Al+Mg (3% Mg 固溶体)	-0.87
α (Al-Mn)(MnAl ₆)	-0.85
Al (99.95%)	-0.85
Al+Mg+Si (1% Mg ₂ Si 固溶体)	-0.83
Al+Si (1% Si 固溶体)	-0.81
Al+Cu (2% Cu 固溶体)	-0.75
θ (Al-Cu)(CuAl ₂)	-0.73
Al+Cu (4% Cu 固溶体)	-0.69
θ (Al-Fe)(FeAl ₃)	-0.56
NiAl ₃	-0.52
Si	-0.26

注(1) (53g/l NaCl+3g/l H₂O₂) 水溶液(25°C)中にて測定(0.1N カロメル・スケール)

表9 金属間化合物の腐食電流密度と pH の関係³⁴⁾

	MgZn ₂	Mg ₂ Al ₃	CuAl ₂	FeAl ₃	MnAl ₆	Al99.5
1M Na ₂ SO ₄ 酢酸緩衝溶液	300-1900	50	0.7	1	0.4	0.5
1M Na ₂ SO ₄ pH=3	150	100	0.2	4	2	1
1M Na ₂ SO ₄ pH=5.5	3-10	0.2-2	<0.1	1	0.3	0.2
1M Na ₂ SO ₄ pH=10	5	3	7	0.7	0.9	0.5

は小さい。

アルミニウム合金の溶解性は陰極防食に使用される犠牲陽極用材料の研究においてよく調査されている。

Redingら⁴⁴⁾は単一添加元素および複合添加元素の自然電極電位に及ぼす影響を詳細に調べている。図17は自然電極電位を less noble にするのに効果のある4元素の影響を示す。いずれの元素とも少量添加で大きな電位変化をもたらすが、Hg は取り扱いが困難なので、Sn, In, Ga が用いられることが多い。熱処理の効果については久松の報告がある⁴⁵⁾。

エッティング形態を論じる際、溶解速度の他に溶解形態が重要であることを既に述べた。アルミニウムの腐食は孔食、粒界腐食、はく離腐食、全面腐食など種々の形態をとるが、表面あらさを得るために孔食タイプの溶解が主反応でなくてはならない。材料の耐孔食性を評価するもっとも有益な方法として孔食電位が用いられる。孔食電位の測定には、動電位法、定電位法、定電流法が用いられるが、定電位法では孔食開始電位 E_{np} が、定電流法では限界孔食電位 E_{cp} が測定され、動電位法では両者が混在して現われる⁴⁶⁾。

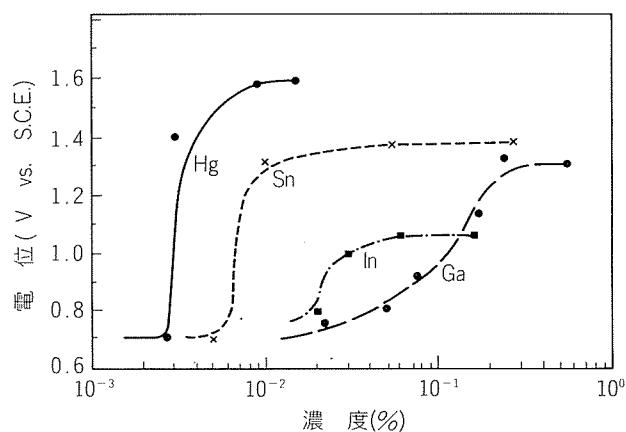


図17 アルミニウムの自然電極電位に及ぼす Hg, Sn, In, Ga の影響⁴⁴⁾

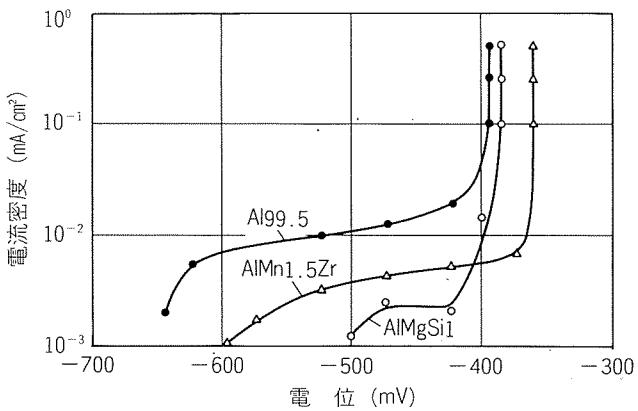


図18 定電位法で得た分極曲線⁴⁶⁾
0.01N NaCl, 20°C

図18は定電位法により測定された Cl⁻イオンを含む水溶液中のアルミニウム合金の分極曲線の一例である。Cu および Mn は孔食電位を上げる添加元素としてよく知られているが、この例では Mn1.5% の添加により孔食電位（ここでは E_{np}）が Al99.5 mV, AlMgSi の-380 mV より貴な-360 mV 近くなっている。

孔食が生じるためには Cl⁻イオン等の皮膜浸透力の強いイオンの存在と酸化剤が必要とされている。Cl⁻イオンはアルミニウム表面皮膜に吸着し、ついで格子中に入りこみ、皮膜のアノード分極抵抗を低下させる⁴⁷⁾。Cl⁻の吸着・侵入は局部的に生じることから、孔食が発生するものと考えられている。そこでミクロ的・マクロ的な表面欠陥（キンク、ステップ、転位、析出物、表面あらさ）をコントロールすることによって孔食形態すなわちエッティング形態をコントロールすることができるものと考えられる。

5. 結 語

アルミニウム表面の微細構造の解析方法としての分光分析法の種類と適用例、電気化学測定法の原理と適用例を紹

介した。電気化学測定法を表面解析の手段とみなすのは多少の異論があるかも知れないが Pore-filling 法や Hunter-Fowle 法あるいは交流インピーダンス法は酸化皮膜の構造・組成を解析する上で有効な測定方法である。また、アルミニウムの表面処理反応（電気化学反応）を *in situ* で測定できる本方法は、見方を変えれば分光分析法以上に重要な測定方法であるとも言える。

アルミニウム陽極酸化皮膜はその特異性から、多くの研究がなされ、その手段として分光分析法が主として用いられてきた。一方、エッティングについては、腐食反応としての研究対象にこそなれ、表面処理技術として研究の対象にされることは少なかった。この分野で分光分析法の利用がおくれているのはそのような理由にもよる。

微量元素の影響については、表面処理の分野では非常に少ないように思われる。アルミニウム材料に対しきびしい品質と新製品開発が要求されている今日、この分野でのより一段の研究が望まれる。

なお、本報をまとめるにあたり、ご援助いただいた当社技術研究所化学研究部長 田部善一氏、開発室次長 鈴木敏夫氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 二瓶好正：分光研究 31 (1982), 41.
- 2) 村川享男：アルミニウムおよびアルミニウム合金と塗膜の密着性について、軽金属学会研究委員会研究部会報告書 No. 4, (1980), 33.
- 3) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson : J. Electrochem. Soc., 100 (1953), 411.
- 4) 小野幸子、千秋秀一、佐藤敏彦：金属表面技術 26(1975), 456.
- 5) H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori and A. Kitahara : J. Electron Microscopy, 22 (1973), 149.
- 6) 中川弘昭、山口敏通、小沢秀義：軽金属, 23 (1973), 239.
- 7) J.S. Solomon and D.E. Hanlin : Applications Sur. Sci., 4 (1980), 307.
- 8) 和田健二、松井良夫、関川喜三、下平高次郎：金属表面技術, 33 (1982), 238.
- 9) P. Csokan : Metalloberfläche, 23 (1969), 326.
- 10) R.C. Furneaux, G.E. Thompson and G.c. Wood : Corr. Sci., 18 (1978), 853.
- 11) Y. Xu, G. E. Thompson and G. C. Wood : Electrochimica Acta, 27 (1982), 1623.
- 12) J.D. Vernables, D.K. McNamara, J.M. Chen and T.S. Sun : Applications Sur. Sci., 3 (1979), 88.
- 13) 小野幸子、佐藤敏彦：金属表面技術, 33 (1982), 256.
- 14) J. Cote, E. E. Howlett, M. J. Wheeler and H. J. Lamb : Plating, 56 (1969), 386.
- 15) J. Cote, E. E. Howlett and H. J. Lamb : *ibid.*, 57 (1970), 484.
- 16) H. Konno, S. Kobayashi, K. Fujimoto, H. Takahashi and M. Nagayama : Proceedings of INTERFINISH 80, The Metal Finishing Society of Japan, (1980), 281.
- 17) J.B. Mohler : Metal Finishing, 69 [6] (1971), 53.
- 18) 海部昌治、副田益光：神戸製鋼技報, 27 [4] (1977), 51.
- 19) 永山政一：防食技術, 19 (1970), 490.
- 20) 林 美克、横山正義：金属表面技術, 27 (1976), 344.
- 21) 高橋英明、永山政一：*ibid.*, 27 (1976), 338.
- 22) H. Takahashi and M. Nagayama : Corr. Sci., 18 (1978), 911.
- 23) 林 美克：本誌, 23 (1982), 100.
- 24) 三原弘一、相沢聰行：金属表面技術, 14 (1963), 113.
- 25) 佐藤 忍、糸井康彦、荷見昭夫、佐藤栄一：*ibid.*, 32 (1981), 40.
- 26) 林 美克：本誌 22 (1981), 62.
- 27) 林 美克：*ibid.*, 24 (1983), 134.
- 28) H. J. de Wit, C. Wijenberg and C. Crevecoeur : J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 779.
- 29) 佐藤敏彦、針塚聰一：金属表面技術 28 (1977), 236.
- 30) H. Birtel und W. Leute : Aluminium, 45 (1969), 413.
- 31) たとえば
L. Young : Trans. Faraday Soc., 51 (1955), 1250.
J.W.A. Scholte and w.Ch. van Geel : Phillips Res. Rep., 8 (1953), 47.
M. A. Heine and M. J. Pryor : J. Electrochem. Soc., 110 (1963), 1205.
W. J. Bernard : *ibid.*, 108 (1961), 446.
甲田 満、高橋英明、永山政一：金属表面技術, 33 (1982), 614.
32) 石田次雄、高藤英生：*ibid.*, 34 (1983), 361.
- 33) A. W. Pearson : TAGA Proceedings, (1981), 76.
- 34) 青木 茂：塗装技術, 21 [2] (1982), 69.
- 35) H. J. de Wit and C. Crevecoeur : J. Electrochem. Soc., 130 (1983), 770.
- 36) 林 美克：実務表面技術, 29 (1982), 453.
- 37) 鈴木敏夫、林 美克：金属表面技術, 30 (1979), 541.
- 38) 林 美克：第67回学術講演大会要旨集、金属表面技術協会, (1983), 78.
- 39) 村川享男：*ibid.*, (1983), 172.
- 40) 新井浩三、鈴木崇生：軽金属, 31 (1981), 675.
- 41) E. P. Short and P. G. Sheasby : Trans. Inst. Metals, 47 (1969), 27.
- 42) 寺井士郎、田部善一：アルトピア, 10 [5] (1980), 61.
- 43) R. Grauer und E. Wiedmer : Werk. u. Korr., 31 (1980), 550.
- 44) J.T. Reding and J.J. Newport : Mater. Prot., 5(12)(1966), 15.
- 45) 久松敬弘、小玉俊明：軽金属, 19 (1969), 352, 358.
- 46) R. Klinger und H. G. Feller : Aluminium, 57 (1981), 141.
- 47) 伊藤伍郎：軽金属, 31 (1981), 683.

技術資料

陽極酸化皮膜およびエッティング粗面の微細構造と
それに及ぼす微量元素の影響*

林 美 克**

Characterization of Anodic Oxide Films
and Etched Surfaces

by Yoshikatsu Hayashi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

陽極酸化皮膜およびエッチング粗面の微細構造と それに及ぼす微量元素の影響*

林 美 克**

Characterization of Anodic Oxide Films and Etched Surfaces

by Yoshikatsu Hayashi

1. 緒 言

アルミニウムの表面処理は脱脂、エッチング、陽極酸化処理、化成処理、めっき、塗装、接着など多岐にわたっているが、この内、素材中の微量元素が直接問題になるのは、主に化学的・電気化学的反応が関与する処理法である。アルミニウム中で添加元素はマトリックスに固溶するかまたは析出し、各種の表面処理後の物性値に影響を与える。しかしながら、これらの物性値は汎用性に欠けるため、物性値を生みだすために必要な組成と構造に関する特徴や知見を十分に明らかにする必要がある。

表面解析（最近では Characterization という言葉がよく使用されている）の手法としては通常、局所分析、非破壊分析、微量分析（*in situ* 動作状態下）が可能な分光分析を指

すが、本報では反応を取扱う電気化学的手法も含め、広義の表面解析手法をまずははじめに述べ、ついで、陽極酸化処理およびエッチング処理に関して、微細構造とそれに及ぼす微量元素の影響を文献からまとめてご参考に供したい。

2. 表面解析の手法

2.1 分光分析の方法

今日ほど分光分析が産業界において脚光を浴びている時代ではなく、数多くの分光分析機器が実用に供されている。通常、分光分析は、固体表面に入射させる粒子（エネルギー）の種類と、その結果として得られる応答を検出するために用いる粒子（エネルギー）の種類により分類することが多い。ここでは二つの分類¹⁾に従って分光分析方法を述べてみる。表1はすでに固体表面の研究に適用されている

表1 固体表面研究に用いられる諸現象とその応用測定法の例¹⁾

入射粒子 検出粒子	光	電子	中性化学種	イオン	フォノン	電場／磁場
光	吸収 反射 けい光(XRF) ⁽¹⁾ 散乱 発光(含熱励起)	光電子放出(XPS) ⁽²⁾ オージェ電子放出 内部転換電子放出 エキソ電子放出 二次電子放出 光電子回折	光脱着	熱イオン化 光イオン化	光音響効果	光電分極
電子	発光(XMA) ⁽³⁾ (可視、紫外、X線)	オージェ電子放出(AES) ⁽⁴⁾ 散乱(弾性、非弾性) 透過(TEM) ⁽⁵⁾ 二次電子放出(SEM) ⁽⁶⁾	脱着	脱イオン化		
中性化学種	発光	ペニギングイオン化	散乱 吸着 スペッタリング反応	イオン化	吸着熱放出	
イオン	発光 (可視、紫外、X線)	イオン中和電子放出	イオンスペッタリング	散乱 二次イオン放出(SIMS) ⁽⁷⁾		
フォノン	熱ルミネッセンス	熱電子放出 エキソ電子放出	熱脱着 蒸発	熱イオン化		
電場／磁場		電解電子放出 非弾性散乱トンネル効果		電界イオン放出		仕事関数

(注) (1) X-ray fluorescence けい光X線分光法

(2) X-ray photoelectron spectroscopy (ESCAとも呼ぶ) X線光電子分光法

(3) X-ray micro-analysis (EPMAとも呼ぶ) X線マイクロアナリシス

(4) Auger electron spectroscopy オージェ電子分光法

(6) Scanning electron microscopy 走査型電子顕微鏡

(5) Transmission electron microscopy 透過電子顕微鏡

(7) Secondary ion mass spectroscopy 二次イオン質量分析法

* 軽金属学会 研究部会報告書 No.9, (1983), 89 に一部掲載

** 技術研究所

表2 AES/XPS/SIMS の特色の比較²⁾

特 色		AES	XPS (ESCA)	SIMS
原 理	入射粒子 放出粒子 測 定 法	電 子 オージェ電子(特性2次電子) エネルギー分析	X線(Mg K α など) 光電子 エネルギー分析	Ar $^+$ などの1次イオン スパッタされた表面のイオン 質量/電荷スペクトル
分 析 深 さ		4~20Å	4~20Å	表面の第1原子層
感 度		0.02~0.2%原子層	AESよりやや悪い	高感度, Naでは1ppm
定 量 性		30~50%	~50%	2次イオンyieldに問題がある
状 態 分 析		ある種の元素については可能	明確に観測できる	多くの情報が得られるが解析が難かしい
分 析 面 積		SAMでは0.5μm ϕ 程度 最近はさらに微少部分析が可能, 面分析が可能	1~4mm ϕ 面分析はできない	mmオーダー 面分析
検 出 元 素		H, He以外の全元素	H以外の全元素	全元素, アイトソープも可能
有機物の分析		不 可	可 能	可 能

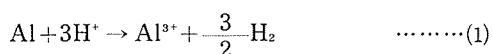
粒子固体表面の相互作用、諸現象、諸効果の例をまとめたものである。また、諸現象を応用した測定法の代表例を略語で示し、脚注に正式名称を記した。これらの測定方法により元素分析または結合状態の分析が行われるが、それぞれの方法により一長一短があるので、今日数種の測定方法を組合せた一台の分析機器を使用することが多い。SEM(走査型電子顕微鏡)とEDX(エネルギー分散型X線スペクトロスコピー)、AES(オージェ電子分光法)とESCA(X線光電子分光法)などがよい例である。

表2は金属の表面解析において特によく利用されているAES、ESCA、SIMS(二次イオン質量分析法)の特色を比較した表で、村川²⁾がまとめたものである。いずれの方法もスパッタリングを行いながら各成分の濃度分布を求めるdepth analysisが可能であるが、スパッタリング速度は、ESCA、SIMSでは測定面積を広くとる必要があることから数10Å/minときわめて遅いのに対し、AESでは数100Å/minと比較的早い。ESCA、SIMSでは結合状態に関する知見が得られ、従って有機物の分析が可能なことがAESと異なる点である。

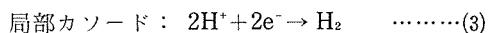
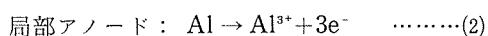
2.2 電気化学的方法

分光分析が表面処理後の表面の解析手段とすれば、電気化学的方法は表面処理中の表面の解析手段といえよう。

金属の反応性を調べる目的のためにもっとも用いられている電気化学的方法は分極曲線である。今、溶存酸素のない酸性溶液中でのアルミニウムの溶解反応は(1)式で与えられる。



また、局部アノード、局部カソード反応はそれぞれ次式で表わされる。



トータル電流を*i*、アノード電流を*i_a*、カソード電流を*i_c*とすると

$i = i_a + i_c = i_c[\exp\{(E-E_e)/b_a\} - \exp\{-(E-E_e)/b_c\}]$ が成立する。ここでEは電極電位、E_eは自然電極電位であり、(E-E_e)は分極と呼ばれる。 $\log i$ vs (E-E_e)は $E \gg E_e$ のとき傾き**_a**の、 $E \ll E_e$ のとき傾き**_c**のそれぞれ直線となる。**_a**、**_c**はそれぞれアノードおよびカソードのTafel係数と呼ばれる。一方、 $E=E_e$ のとき $i=i_k$ となり、*i_k*は腐食電流密度と呼ばれ、Tafel線を $E=E_e$ まで外挿することによって求められる。

図1は水素発生下の均一腐食反応の腐食電流密度*i_k*のpH依存性を模式的に示す。局部アノード反応がpHに依存しないメカニズムの場合

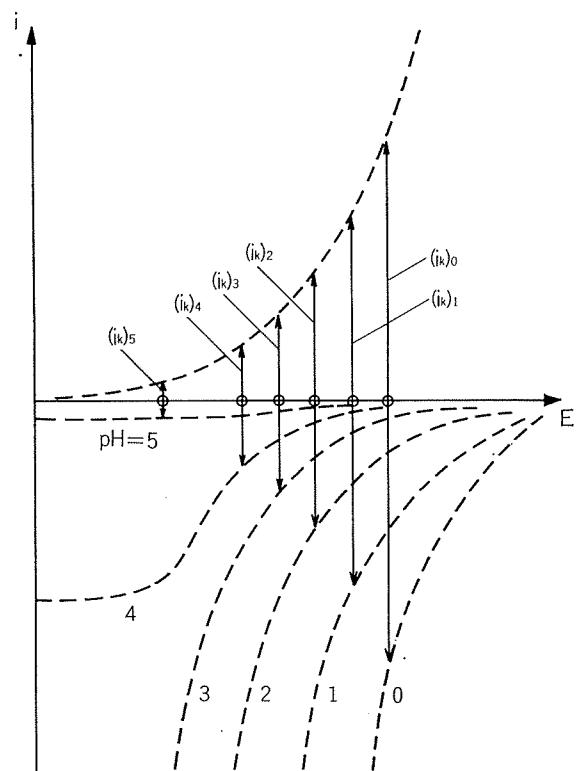


図1 水素発生下の均一腐食反応の腐食電流密度*i_k*のpH依存性(局部アノード反応がpHに依存しないメカニズムの場合)の模式図

存しない場合には、この図のように局部カソード反応の i - E 曲線が pH の増加とともに less noble 側へ移行するため、自然電位もまた less noble 側へ移行し、 i_{c} は次第に小さくなる。図 2 はこれを対数関係で表わした模式図である。なお、図 2 には、(2)(3) 式の逆反応である金属析出反応 ($\overleftarrow{i_M}$) および水素析出反応 ($\overleftarrow{i_H}$) も表示してある。

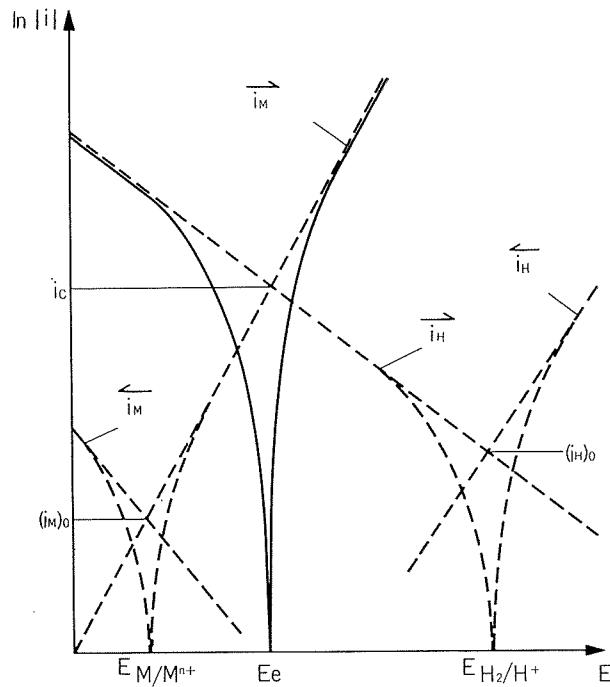


図 2 水素発生下の均一腐食反応の分極曲線の模式図

3. 陽極酸化処理

3.1 陽極酸化皮膜の組成と構造

多孔質型陽極酸化皮膜の構造を表わすモデルとして、1953年にKellerが提唱した六角柱状モデル³⁾が長い間認められてきた。彼らはレプリカ法を用いて検鏡試料を作成し、TEM観察から本モデルを導いたのであった。その後改良された分析機器によりさらに皮膜観察がなされた結果、基本的には本モデルを認めながらも、微細構造について異論が唱えられるようになった。それらを列挙すると下記のようである。

- (1) 微視孔が円筒状になっていない皮膜がある。
クロム酸皮膜⁴⁾、電流回復法により生成した皮膜⁵⁾、Mg₂Si 相が特殊な熱履歴をうけた上に生成した黒斑点皮膜⁶⁾、Al-Cu、Al-Zn 系合金上に生成したポップコーン状皮膜⁷⁾など。
- (2) 微視孔の長さ、換言すれば、バリヤー層の厚さは個々のセルで異なっている⁸⁾。
- (3) 無数の年輪の集合体構造を持った皮膜がある。
(電解初期の自然発色皮膜、低濃度硫酸皮膜など⁹⁾)。

皮膜の微細構造を観察する上で重要な役割を果したのが超ミクロトームによる薄片試料作成技術である。図 3 は

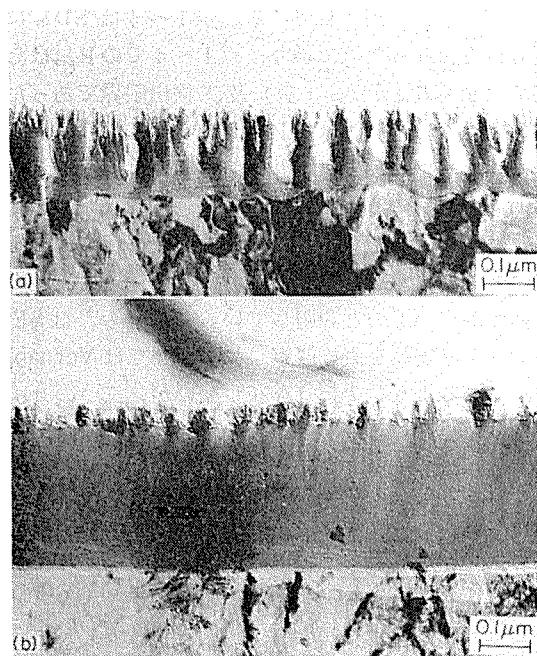


図 3 超ミクロトーム法薄片のTEM¹⁰⁾

(a) 0.4 mol/l H₃PO₄, 35°C, 50A/m² × 120sec, 56Vまで
(b) (a)のあと 0.15 mol/l 酒石酸アンモニウム水溶液 pH 7, 20°C 中, 10A/m² × 480sec, Max. 223V

Wood ら¹⁰⁾により撮影された TEM 写真であり、(a) ではりん酸皮膜の微視孔、バリヤー層および表面の突起が明瞭に認められる。また、(b) では再陽極酸化処理により生成したバリヤー皮膜が多孔質層の微視孔を埋める “Pore-filling” 反応が生じ、多孔質層は表層部の一部を残すのみとなっている。これらの微細構造は超ミクロトーム薄片作成技術と高解像力電子顕微鏡の使用により観察可能となった。最近の傾向として電子顕微鏡に走査像観察装置と元素分析装置を付けた分析電子顕微鏡が用いられるようになってきた。図 4 はやはり Wood ら¹¹⁾により報告された TEM 写真である。電子ビームを照射することによって白いスポットが多く存在する溶液側とほとんど存在しない金層側およびセル

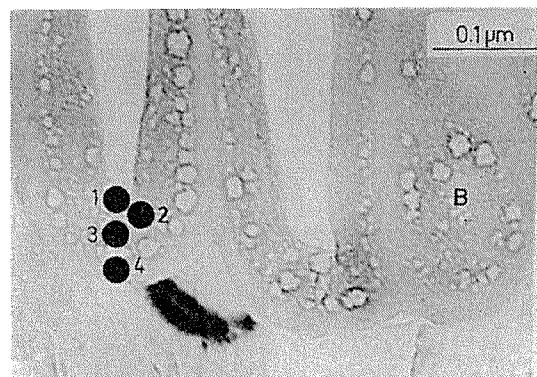


図 4 0.4M H₃PO₄ 中 25°C で 90V × 9min 陽極酸化処理した皮膜の超ミクロトーム法薄片の TEM¹¹⁾
電子ビーム照射 4 分後、texture 領域がみられる
1 ~ 4 は EDX 分析点

境界部が明瞭に識別されている。点1～4はEDXにより元素分析を行なった点であり、点1～4でのP量はそれぞれ6.7, 4.9, 4.6(カウント数)及び検出限界であったと報告されている。金属側ほどP量が少ないという結果は、後述のバリヤー型皮膜ではより顕著に現われている。

Vernablesら¹²⁾はSTEM(走査型透過電子顕微鏡)を用いてりん酸皮膜を観察した結果から、ひげ状の突起をもった皮膜構造モデルを提唱し、この構造ゆえにりん酸皮膜の接着強度が高いものと説明している。小野ら¹³⁾はSEMを用いてりん酸皮膜を直接観察した。図5ではVernablesらのいっているような突起は存在しないが、三つのセルの接合部は盛り上っており、生成条件が異なればそういった突起が生成しうることを示唆している。

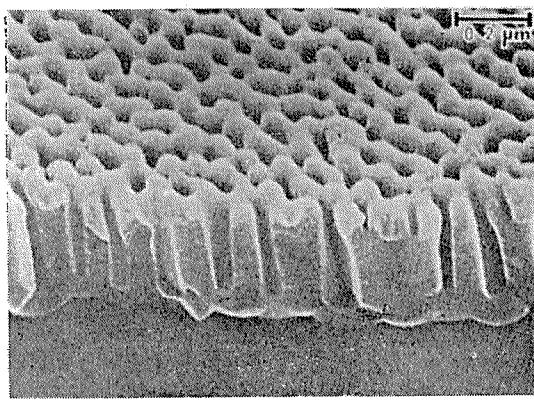


図5 0.4 mol/l H₃PO₄中 25°C, 80V×5min の陽極酸化で得られた皮膜の SEM¹³⁾

陽極酸化浴中での金属間化合物の酸化溶解挙動と皮膜中の元素分布を調べたうちでは、Coteらの研究^{14,15)}が特筆される。彼らはEPMA(X線マイクロアナライザー)を用いて、実験的に製造した各種多元合金を硫酸陽極酸化処理した後、皮膜断面の特性X線分析を行った。図6はFeAl₃金属間化合物の特性X線像であり、X線強度からFeは一部溶解し、一部酸化されて皮膜中に移行することを示

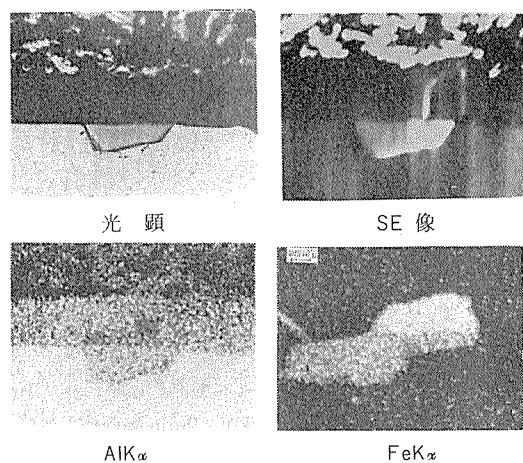


図6 FeAl₃化合物を含むAl-Fe 5合金の陽極酸化皮膜断面のEPMA分析¹⁴⁾

ている。表3は金属間化合物の溶解特性をまとめたものである。ここで溶・不溶・一部溶の区別は元素の含有比(酸化皮膜中)/(金属中)が0.3より大きいかどうかを基準にしてなされている。これは皮膜中のAlが31～34%であるので、比が0.3以上であればその元素は皮膜中に残っていることになり、0.3以下の場合には浴中への溶解が大きいことを意味している。表3において、自然発色陽極酸化に用いられるAl-Si, Al-Cr, Al-Mnはそれぞれ合金元素が不溶性であることを示している。

表3 X線マイクロアナライザーによる素地および陽極酸化皮膜中の合金成分含有量の測定結果¹⁴⁾

合金成分	相	測定元素	素地中の含有量%		含有比 (酸化皮膜/素地)	(○) 溶 (×) 不溶 (△) 一部溶
			酸化皮膜中の含有量%	重量%		
Al-10Cu	マトリックス	Cu	3.0	0.2	0.07	○
		Al	97.0	32.0	0.33	△
Al-10Mg	CuAl ₂	—	—	—	—	○
	マトリックス	Mg	7.9	0.5	0.06	○
Al-13Si		Al	92.1	27	0.29	△
	β-AlMg	—	—	—	—	○
Al-3Mn	マトリックス	Si	0.6	0.6	1.0	×
		Al	98.5	31	0.31	△
Al-5Fe	Si	—	—	—	—	×
	マトリックス	Mn	1.0	0.3	0.3	△
Al-2Cr		Al	99.0	33.0	0.33	△
	FeAl ₃	—	—	—	—	×
Al-6.4Mg-3.7Si	マトリックス	Fe	38.1	14.5	0.38	△
		Al	58	18.0	0.31	△
Al-4Fe-8Si	マトリックス	Cr	0.4	0.2	0.5	△
		Al	99.6	33.0	0.30	△
Al-9Mg-3Zn	CrAl ₇	—	—	—	—	△
	マトリックス	Mg	1.6	こん跡	0	○
A1-9Zn-3Mg		Si	0.7	0.2	0.29	△
	Al	98.8	31.0	0.31	△	
T(AlZnMg)	Mg ₂ Si	Mg	75.8	こん跡	0	○
		Si	37.8	33	0.87	△～×
Al-9Mg-3Zn	マトリックス	Fe	0.1	こん跡	0	○
		Si	1.5	0.5	0.33	△
Al-9Zn-3Mg	Al	98.4	31	0.32	△	
	β-AlFeSi	—	—	—	—	×
T(AlZnMg)	マトリックス	Mg	7.3	0.6	0.08	○
		Zn	2.1	0.5	0.24	△
T(AlZnMg)	Al	90.6	28	0.31	△	
	—	—	—	—	—	△

EPMA は X 線を励起起源としている関係上、測定面積が $2 \sim 3 \mu\text{m}^2$ と比較的大きく、また最表面数 μm までの情報が混在して得られるという特徴がある。したがって、金属/酸化物界面がどのような組成になっているかということは、EPMA では観察できない。このような目的のために、深さ方向の分析が可能な AES 又は ESCA が用いられる。

図 7 は 10V で種々の時間陽極酸化処理をして得られたりん酸皮膜中の Cu の分布を、AES により測定した例で、横軸は皮膜厚さに相当する。前処理エッティングにより表面層に残留した Cu は陽極酸化皮膜処理により、金属/酸化物界面にとどまるが、陽極酸化時間が長くなると、次第にりん酸浴中へ溶出するためシグナル強度が小さくなっている。永山ら¹⁶⁾は中性りん酸塩中で生成したバリヤー型皮膜をアルゴンでスパッタしながら、スパッタ後表面の ESCA 分析を行い皮膜組成を決定した。図 8 から明らかなように外層部約 15nm (領域 b) は O/Al 比が大きくなっているが、内層部 (領域 c) や中心部 (領域 b') ではほぼ一定値 1.5 を示している。一方、P/Al 比は最外層部が大きめて大きいものの 5~50nm ではほぼ一定値 0.025 となり、内層部では P はほとんど存在しない。ESCA シグナルの解析から得られた各層の組成はつきのようである。

外層部 (b) ($5 \sim 15\text{nm}$) $\text{AlO}_{1.09}(\text{OH})_{0.74}(\text{PO}_4)_{0.025}$

中心部 (b') ($20 \sim 50\text{nm}$) $\text{AlO}_{1.463}(\text{PO}_4)_{0.025}$

内層部 (c) ($60 \sim 75\text{nm}$) $\text{AlO}_{1.5}$ 又は Al_2O_3

以上述べたように、分光分析法の進歩により皮膜の微細構造が明らかになってきたが、それらのデータから物性値を説明するのは必ずしも容易ではない。というのは、微細構造はきわめて単純な系を対象として研究されるのに対し、必要とされる物性値は種々の要因が混合した系から求められことが多いからである。図 9 は硬質陽極酸化皮膜の密度と耐摩耗性の関係を示している¹⁷⁾。密度と摩耗量の間には負の相関が認められるが、ここで 2014, 2024 合金の密度がとくに小さいのは、表 3 に示したように、Cu が陽極酸化処理浴に易溶性のため、結果的に微視孔が大きくなると考えられる。合金元素の溶解特性は用いる浴によって大きく異なるので、合金を陽極酸化処理する場合にはこの点注意を要する。¹⁸⁾ 表 4 は各種二元系合金を二次電解着色処理した場合の着色欠陥の発生状況を調べたもので、Al-Cu 系、Al-Si 系、Al-Ti 系合金において、添加元素が増していくと欠陥が発生しやすくなる¹⁸⁾。欠陥の発生状況はバリヤー層の厚さと関連しているようである。以上の 2 例はこれまでに解説した微細構造で説明できるが、各種合金系の微細構造についてはデータが少なすぎるようである。

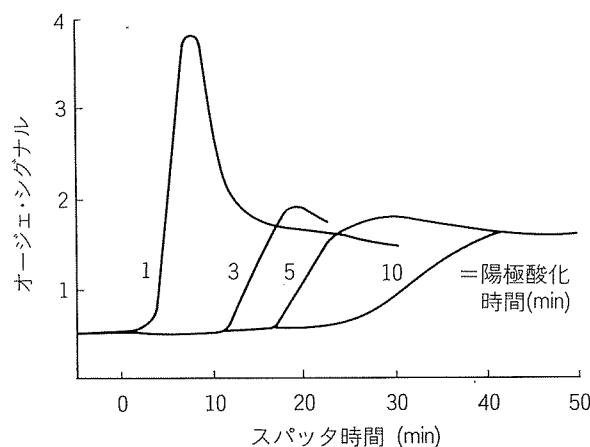


図 7 10V でりん酸アルマイト処理した 2024-T3 の皮膜中の Cu の分布¹⁷⁾

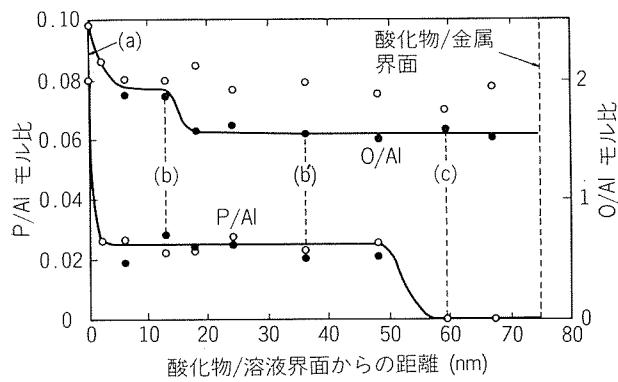


図 8 バリヤー型りん酸皮膜中の深さ方向の O/Al, P/Al モル比の変化

白丸はイオンスパッタエッティング前、黒丸はイオンスパッタエッティング後

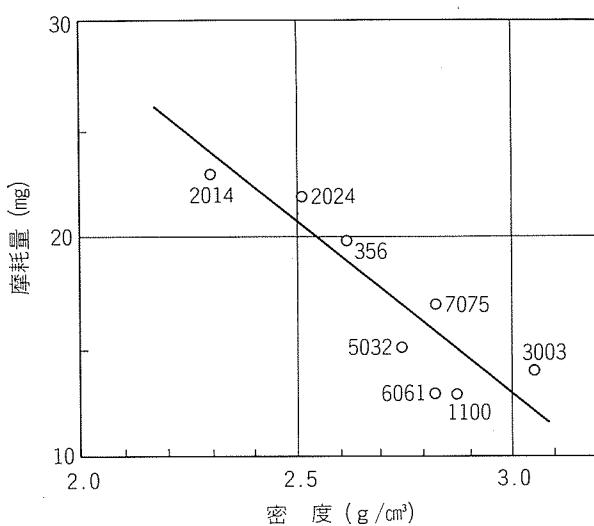


図 9 硬質陽極酸化皮膜の密度と耐摩耗性の関係¹⁷⁾

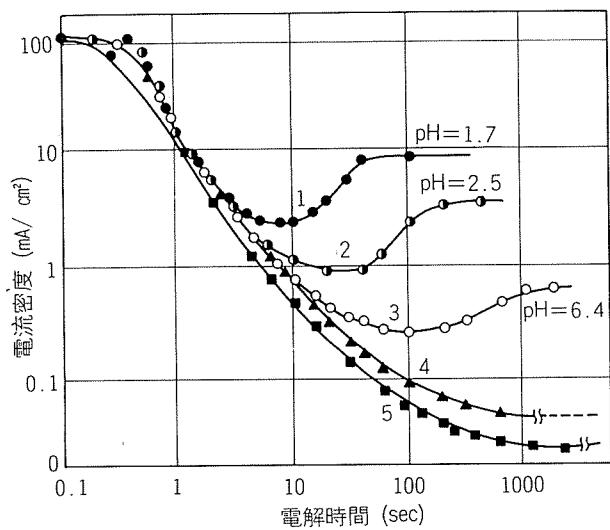
表4 二元系合金の皮膜特性と着色欠陥の発生状況¹⁸⁾

供試材	合金成分%	陽極酸化電圧V	バリヤー層厚みÅ	着色時の皮膜破壊電圧V	着色欠陥の発生状況
Al-Cu系	—	14.0	151	14.0	○
	0.11	15.0	153	14.6	○
	0.30	15.0	162	15.0	○
	2.90	18.5	38	9.2	×
Al-Si系	0.48	14.0	155	14.0	○
	4.89	18.5	5	—	×
Al-Fe系	0.61	14.1	158	14.0	○
	1.01	14.1	144	13.5	○
Al-Ti系	0.029	14.0	—	14.0	△
	0.290	14.0	—	14.0	×
Al-Al ₂ O ₃ 系	0.005	14.0	146	14.3	○
	0.015	14.0	148	14.0	○

○ 欠陥なし △ わずか × 欠陥大

3.2 陽極酸化処理性の電気化学的評価

陽極酸化皮膜は通常、定電流又は定電圧電解によって生成される。そこで電解中の電圧又は電流の変化を調べれば微細構造の変化が考察できるはずである。図10は各種電解浴中で測定した電流一時間曲線を示したもので、pHが小さい1～3の浴では電解初期における急激な電流減少から、回復過程を経て定常状態に到達する¹⁹⁾。一方、中性浴4, 5では1,000sec後では電流回復がみられない。永山らは経時における微視孔の発達過程を電子顕微鏡によって調べ、初期の電流急変化の過程ではバリヤー層が生成し、ついで電流下降期の末期にはその表面が荒れ、電流が回復する領域では20Å程度の微細孔が発生し、そのうちの幾つかが径300Åの大きな孔に拡大するとともに、定常状態になって

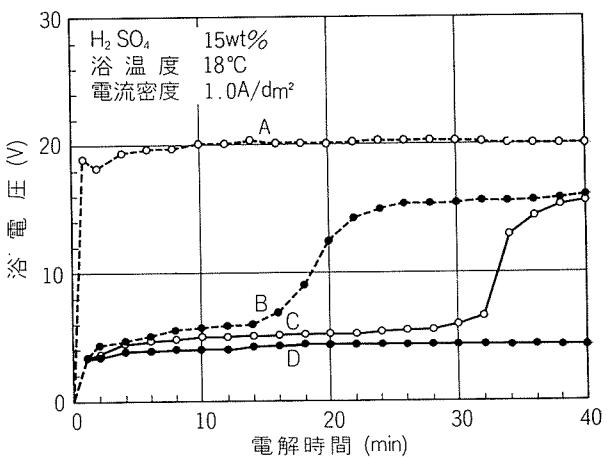
図10 定電位アノード皮膜化成下における電流の時間的変化(40°C, 30V vs. SCE)¹⁹⁾

- 溶液1: H₂C₂O₄·0.16M (pH=1.7)
- 溶液2: H₂C₂O₄·0.08M + (NH₄)₂C₂O₄·0.08M (pH=2.6)
- 溶液3: (NH₄)₂C₂O₄·0.16M (pH=6.4)
- 溶液4: 酒石酸アンモニウム 0.16M (pH=6.9)
- 溶液5: ホウ酸、ホウ砂混合液 0.5M (pH=7.4)

皮膜が厚くなることを確認した。また、バリヤー型皮膜を生成する溶液においても、長時間の電解を行うと、電流回復が生じ多孔質皮膜が生成することも確認した。筆者らはこのような電流の変化を定電圧2段電解法(いわゆる電流回復法)によって調査し、6063合金押出材のT5処理(焼戻し)条件によりグレー発色皮膜が生成することを見出した²⁰⁾。このような方法で生成した発色皮膜は不均一溶解の結果、Al/酸化物界面に凹凸が生じるのが特徴であり、母材中に析出したMg₂Si相の溶解性によって凹凸の程度が異なってくる。

陽極酸化皮膜を中性塩溶液中で定電流陽極酸化し、電解中の電圧の変化を調べることによって多孔度を求める方法は、Pore-filling法としてよく用いられている^{21, 22)}。一方、二次電解着色処理では、カソード反応時微視孔中に金属Niが析出し、Pore-fillingが生じる。そこで筆者は6063合金押出材上に生成した陽極酸化皮膜の微細構造を調べるために、各種条件下でT5処理した押出材を硫酸陽極酸化処理した後、硫酸ニッケル-ほう酸浴中で定電流カソード電解を行って電位の経時変化を測定した²³⁾。着色が始まるまでのinduction time(誘導時間)は、β'-Mg₂Si相上に生成した皮膜の方が、β''-Mg₂Si相上に生成した皮膜よりも短かった。また、陽極酸化処理直後(カソード電解前)の皮膜容量はβ'相皮膜の方が大きかった。カソード電解時の誘導時間は皮膜欠陥濃度に相当し、また、皮膜容量は多孔質層の表面積に相当する値とそれぞれ考えられることから、β'相皮膜の方がβ''相皮膜より単位表面積当たりの欠陥濃度が小さいものとみなされる。着色皮膜の光沢はβ'相皮膜の方が小さかった。

相沢ら²⁴⁾はAl-Cu合金鉄物の陽極酸化処理性を定電流電解法によって調査した。図11は浴電圧の経時変化を示したグラフである。溶体化処理によりCuを十分固溶させた試料A(Cu 2%)は純アルミニウムよりも電圧が高いものの、純アルミニウムと同様な曲線となった。溶体化処理後220～250°CでCuAl₂を析出させた試料B(Cu 2%)では、

図11 Al-Cu合金の電圧-時間曲線²⁴⁾

CuAl_2 の溶解と酸素ガスの発生反応のため電圧上昇の誘導時間が認められた。Cu 含有量が 10% の試料 C, D では誘導期間が長くなり、 CuAl_2 が粒界析出した D では 40min 後も電圧は上昇せず、陽極酸化皮膜の成長が認められなかつた。

佐藤ら²⁸⁾は各種合金上に生成した陽極酸化皮膜のバリヤー層の欠陥を Hunter-Fowle 法により測定し、耐食性との関係を論じている。

交流インピーダンス法は皮膜の生成・溶解に関する情報を直流法以上に得ることができるので^{26, 27)}、バリヤー型皮膜の生成機構²⁸⁾、二次電解着色反応機構²⁹⁾、封孔度の測定³⁰⁾、皮膜構造の調査³¹⁾などに用いられているが、合金元素の溶解、酸化特性を調べた報告は見当らない。

4. エッチング処理

4.1 表面あらさの形態と測定方法

エッチング処理の目的は酸化物・油分の除去、表面の均質化、光沢の低下、粗面の生成などであるが、本項では粗面の生成のみに限定して述べることにする。

触針式表面あらさ計は最も汎用に供されているあらさ計であり、通常中心線平均あらさ R_a 、最大あらさ R_{max} 、二乗平均あらさ R_{rms} などの数値と Profile 表示が出力される。Profile はあらさの変化を見易くするために拡大して示されるが、平面の移動量に比べて上下の移動量が小さいので、上下方向の拡大倍率のみを極端に大きくとることになり、現実の表面とはかなり異なったイメージを与えることになる。また、Profile の中には素材のうねり成分も含まれるので、純粋に表面処理によって生成されるあらさのみを検出することができない欠点がある。そこで最近では、一定間隔毎に得られた Profile をデジタル数値化し、コンピュータでデータ処理を行って、ヒストグラム、自己相関々数、パワースペクトラムを求めたり、等高線表示、俯瞰図表示などを行ったりする粗度解析が紹介されるようになった³²⁾。

Pearson³³⁾はエッチング処理された印刷版表面のあらさ Profile をコンピュータ処理して図12を得た。印刷版 A と B のあらさの形態の違いは Profile からは、深さおよびピットの開口径の差程度が認められるが、頻度一深さグラフを作成してみると、A, B ともにガウス分布を示し、A の方がピット径が揃っていることがわかった。なお、網点の再現性などの印刷版としての特性は A の方が優れているようである。

既に述べた SEM は立体像を得るためにしばしば使用される。表面 SEM ではピットの開口径が、また断面 SEM では深さが観察され、画像解析装置を使用することによって、ピット密度などを求めることも可能である。

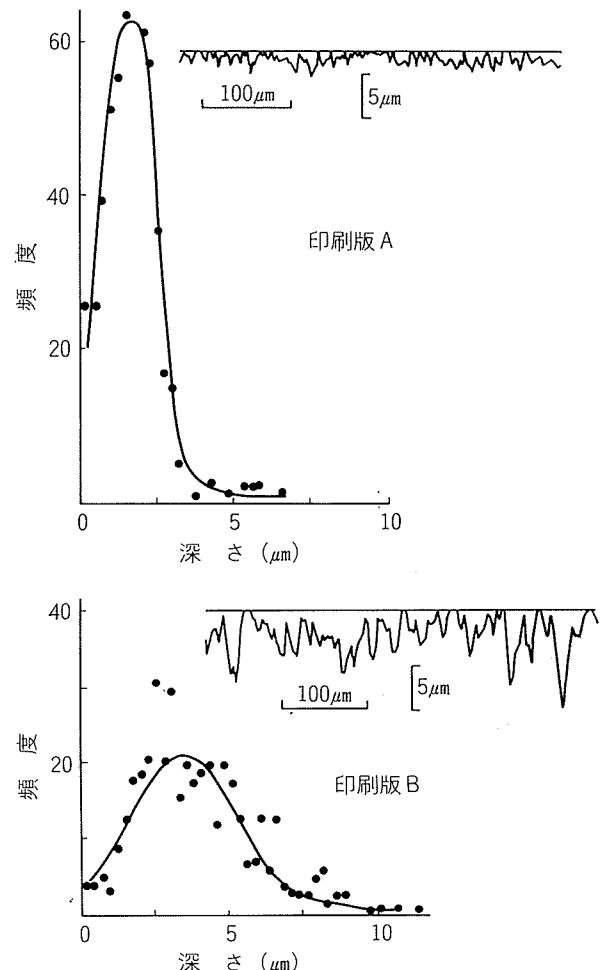
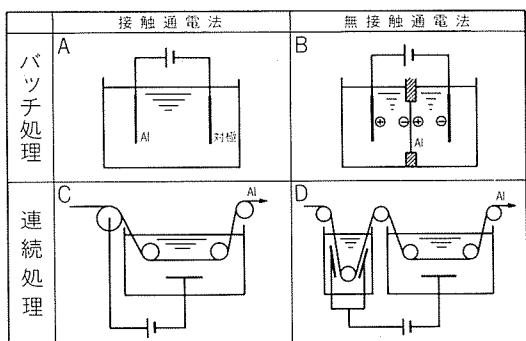


図12 2種類の印刷版支持体の表面あらさ profile と深さ分布³³⁾

以上の他に光切断式顕微鏡、電気容量法などが用いられている³⁴⁾。電解コンデンサー用エッチド箔のピット形態の測定には静電容量、Oxide replica による TEM 観察などが用いられている³⁵⁾。表面あらさの形態に関する報告は陽極酸化皮膜に比べるとはるかに少ない。

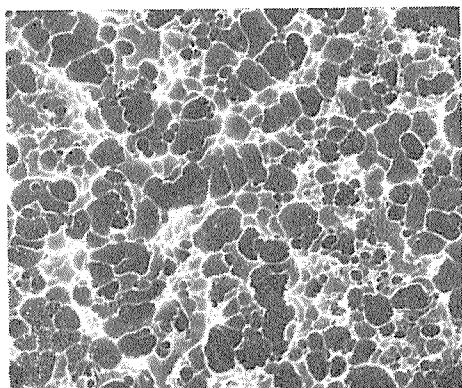
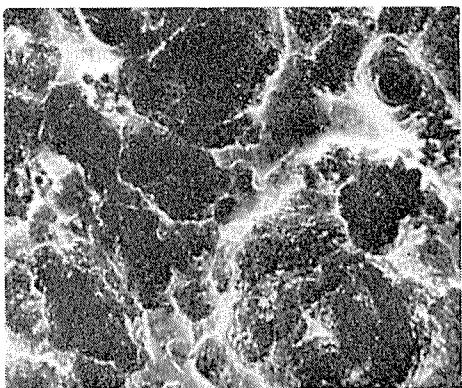
4.2 電解エッチング処理

電解エッチング法は微細なあらさ形態を得る処理法として印刷版および電解コンデンサー業界で広く用いられている。PS 版 (Presensitized Plate) は感光剤との接着性、親水性を目的として種々の方法で粗面化処理された（印刷版業界ではグレーニング処理と呼ぶ）アルミニウム板を支持体としているが、適度なあらさが要求される。粗面を得る方法として、ボール研磨、ブラシ研磨、サンドブラストなどの機械的な研磨法の他に、電解エッチング処理、ケミカルエッチング処理などが用いられるが、とくに電解エッチングはピットの開口径と深さを工業的規模で調整できる。図13はバッチ処理および連続処理槽を概念的に示したものである³⁶⁾。ここで無接触通電法は液体給電法とも呼ばれ、bi-polar 効果を利用して被処理板に通電する方法で、大電流密度電解を行っても局部溶解が生じない、金属ロールを

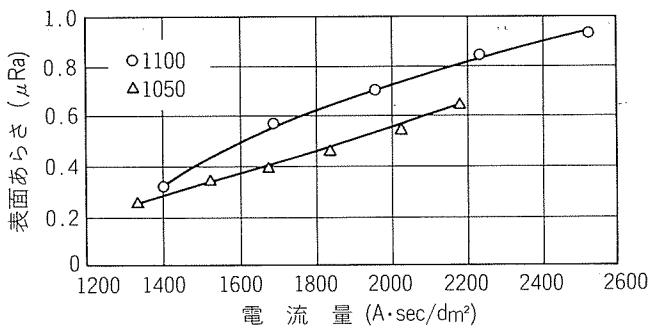
図13 各種電解槽のモデル³⁶⁾

用いた場合のように熱融着が生じないので高速度通板が可能であるなどの特徴を有しており、印刷版、電解コンデンサー箱の交流エッティング処理に広く用いられている。

図14はアルミニウム板1050-H18を、図13のDを改良し無接触通電方式によるコイル処理装置を用いて、HNO₃およびHCl浴中100 A/dm²以上の電流密度で短時間交流エッティング処理した後の表面のピット形態を示している。HNO₃浴では開口径2~6 μm程度の図12のAに相当するタイプの粗面が得られ、HCl浴では開口径5~15 μm程度の図12のBに相当するタイプ粗面が得られた。図15はHNO₃浴交流電解エッティングにおける通電量と表面あらさとの関係を示したものであり、通電量にはほぼ比例してあらさが増

(a) HNO₃浴交流エッティング

(b) HCl浴交流エッティング

図14 1050板の電解エッティング面の表面 SEM³⁷⁾図15 HNO₃浴交流電解エッティングにおける電流量と表面あらさの関係³⁷⁾表5 交流電解エッティングの白色度に及ぼすSi量、IA温度の影響³⁸⁾

Si量(%)	IA (°C)	L 値					
		50	52	54	56	58	60
0.06	330	[Bar]					
	380	[Bar]					
	420	[Bar]					
	460	[Bar]					
0.11	330	[Bar]					
	380	[Bar]					
	420	[Bar]					
	460	[Bar]					
0.15	330	[Bar]					
	380	[Bar]					
	420	[Bar]					
	460	[Bar]					

電解エッティング条件: 20 ml/l HNO₃
AC 6 A/dm² × 30 sec

大すること、およびFe等不純物含量の多い1100材は1050材よりもあらさが大きくなることが認められた³⁷⁾。

表5は素材中のSi量および中間焼鉈(IA)条件があらさ形態に及ぼす影響を調べた結果を表面の白色度(L値)で示している³⁸⁾。初期ピット密度が大きいと拡散反射が多くなるので、色差計で求めたL値は大きくなる。Si量が0.06%, 0.11%の場合にはIA温度が高いほどL値が大きくなつたが、Si量が0.15%の場合にはIA温度にはほとんど影響されなかった。アノード分極によりピットの生成メカニズムを調べてみると、アノード電解時低電位では不働態皮膜が生成し、高電位になると皮膜が絶縁破壊を生じてピットが生成することから、不働態皮膜の組成・構造がSi量、IA温度により変化するものと考えられた。

村川らはあらさの形態が印刷版としての特性にどのように影響するかを調べた³⁹⁾。表6の①と④は周波数の小さい大波、②は周波数の大きい小波の粗面を表わし、③と⑤は大波および小波を併せてもった複合粗面を表わす。耐刷性およびインクの付着量から求めた汚れにくさは小波粗面の有無に支配され、保水性は大波粗面の有無により影響され

表6 試作した粗面の表面構造と印刷性能³⁹⁾

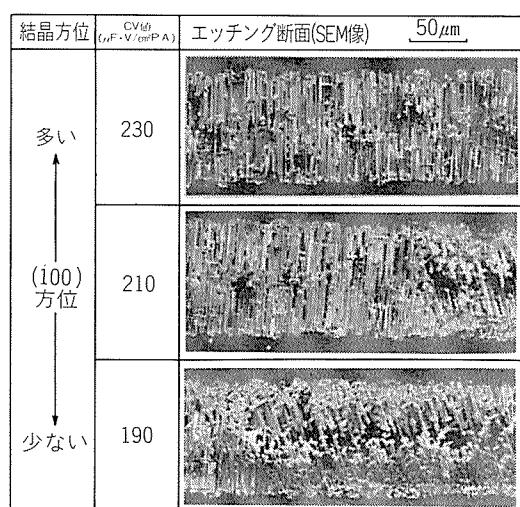
No.	粗面	表面構造			耐刻性 耐刻枚数	上に付く 任意量	保水性 ⁽¹⁾ g/m ²	表面水分量 %
		1次波	2次波	合成波				
①			—		5万	B	2.6 g/m ²	0.75
②		—			10万	A	1.4 g/m ²	0.40
③					10万	AB	2.2 g/m ²	0.85
④		—	—		5万	AB	2.3 g/m ²	0.80
⑤					12万	B	2.7 g/m ²	0.95

注 (1)インクの付着量

(2)赤外吸収から求めた任意量

ることから、大波と小波から成るマルチグレイン面③が印刷版支持体として優れていると述べている。大波は通常機械的な研磨法で、また小波は電気化学的な方法で生成される。

電解コンデンサーに用いられる素箔は高圧用では、いわゆるトンネルピットと称する貫通型のピットを直流電解エッチングによって生成させる。エッチング処理された箔(エッチド箔)はバリヤー型陽極皮膜を一定膜厚まで生成させた後電解コンデンサーとされるため、酸化皮膜がピットを充填して静電容量が減少しないよう、酸化皮膜厚さに応じた径のピットを生成させる必要がある³⁵⁾。ピット形態には、ppmオーダーの微量元素、結晶方位、箔の表面状態が影響する⁴⁰⁾。図16は(100)方位量の異なる箔のエッチング形態と静電容量の関係を示したもので、(100)方位量が多いほどCV積(容量×化成電圧)が大きくなっている。

図16 (100) 方位量の異なる箔のエッチング形態と静電容量 (CV 値)⁴⁰⁾

4.3 エッチング性の電気化学的評価

エッチングはアルミニウムの溶解反応が主反応であるので、第一に溶解速度が、第二に溶解点の分布状態がエッチング形態を決定することになる。既に述べたように、金属の溶解速度は、定性的には平衡電位から、定量的には腐食

電流密度から求められる。また、エッチング形態は定性的には分極曲線の形、および孔食電位から、定量的にはTafelのb係数から推定される。しかしながら、合金の溶解速度およびエッチング形態は局部電池を構成する各成分の電位差に依存するので、金属学的な調査も必要である。

Shortらは高純度アルミニウムをベースに種々の金属間化合物をもつ試料を作製し、10%NaOH溶液中でエッチング処理した後断面を観察し、表7の結果を得た⁴¹⁾。二元系

表7 高純度アルミニウムに種々の元素を添加して得られる合金の析出相と10% NaOHに対するその反応性⁴¹⁾

合金成分	析出相	10%NaOHに対する反応性
Al-1.5% Fe	FeAl ₃	±
Al-11% Si(共晶)	Si	-
Al-1.7% Mg1% Si	Mg ₂ Si	+
Al-5% Cu	CuAl ₂	+
Al-2% Mn	MnAl ₆	+
Al-2% Cr	CrAl ₇	-
Al-8.5% Ti	TiAl ₃	-
Al-3.0% Ni	NiAl ₃	±
Al-10% Mg	β-AlMg(Mg ₅ Al ₃)	-
Al-4% Fe-1% Mn	(Fe, Mn)Al ₃	-
Al-4% Fe-1% Cr	(Fe, Cr)Al ₃	-
Al-4% Fe-1% Cu	(Fe, Cu)Al ₃	-
Al-4% Fe-1% Mn-1% Cr	(Fe, Mn, Cr)Al ₃	-
Al-3.5% Mn-1% Fe	(Mn, Fe)Al ₆	±
Al-0.5% Cr-3.5% Mn	(Cr, Mn) ₂ Al ₁₁	-
Al-3.5% Mn-3% Cu	(Mn, Cu)Al ₆	-
Al-3.5% Mn-0.5% Fe-0.5% Cr	(Mn, Fe, Cr)Al ₆	-
Al-1.5% Fe-3.5% Si	α-AlFeSi	-
Al-1.5% Fe-5.0% Cu-3.5% Si	α-AlFeCuSi	-
Al-1.5% Fe-0.5% Mn-8.5% Si	α-AlFeMnSi	-
Al-2.5% Fe-0.1% Cr-6.0% Si	α-AlFeCrSi	+

+: マトリックスより反応しやすい

-: 反応しにくい

±: 同程度

ではFeAl₃とNiAl₃がマトリックスと同等に溶解するのに対し、Mg₂Si, CuAl₂, MnAl₆はマトリックスより速く溶解し、一方、CrAl₇, TiAl₃, β-AlMgはマトリックスより溶解速度が小さかった。

表8は各種アルミニウム固溶体および化合物の電極電位を文献からまとめたものであり、Zn, Mgは固溶体、析出相とともに電位をless noble側に移行させ、Si, FeAl₃, CuAl₂はnoble側に移行させる⁴²⁾。表7と表8で対応がつかないのはpHにより溶解メカニズムが異なるためと考えられる。

表9は金属間化合物層の腐食電流密度のpH依存性を示す⁴³⁾。CuAl₂は酸性溶液中では純アルミと同程度にしか溶けない(したがって、CuAl₂と99.5%純アルミニウムの自然電極電位はほぼ等しない)が、アルカリ性溶液中では純アルミニウムより10倍の速度で溶解する。また、MgZn₂は酸性溶液中では溶解速度が大きいが、アルカリ性溶液中で

表8 アルミニウム合金中の固溶体および化合物の自然電極電位⁽¹⁾

固溶体または化合物	自然電極電位 ⁽¹⁾
β (Al-Mg)(Mg ₃ Al)	-1.24
Al+Zn+Mg (4% MgZn ₂ 固溶体)	-1.07
Al+Zn (4% Zn 固溶体)	-1.05
β (Zn-Mg)(MgZn ₂)	-1.05
Al+Zn (1% Zn 固溶体)	-0.96
Al+Mg (7% Mg 固溶体)	-0.89
Al+Mg (5% Mg 固溶体)	-0.88
Al+Mg (3% Mg 固溶体)	-0.87
α (Al-Mn)(MnAl ₆)	-0.85
Al (99.95%)	-0.85
Al+Mg+Si (1% Mg ₂ Si 固溶体)	-0.83
Al+Si (1% Si 固溶体)	-0.81
Al+Cu (2% Cu 固溶体)	-0.75
θ (Al-Cu)(CuAl ₂)	-0.73
Al+Cu (4% Cu 固溶体)	-0.69
θ (Al-Fe)(FeAl ₃)	-0.56
NiAl ₃	-0.52
Si	-0.26

注(1) (53g/l NaCl+3g/l H₂O₂) 水溶液(25°C)中にて測定(0.1N カロメル・スケール)

表9 金属間化合物の腐食電流密度とpHの関係⁽³⁴⁾

	MgZn ₂	Mg ₂ Al ₃	CuAl ₂	FeAl ₃	MnAl ₆	Al99.5
1M Na ₂ SO ₄ 酢酸緩衝溶液	300-1900	50	0.7	1	0.4	0.5
1M Na ₂ SO ₄ pH=3	150	100	0.2	4	2	1
1M Na ₂ SO ₄ pH=5.5	3-10	0.2-2	<0.1	1	0.3	0.2
1M Na ₂ SO ₄ pH=10	5	3	7	0.7	0.9	0.5

は小さい。

アルミニウム合金の溶解性は陰極防食に使用される犠牲陽極用材料の研究においてよく調査されている。

Redingら⁽⁴⁴⁾は単一添加元素および複合添加元素の自然電極電位に及ぼす影響を詳細に調べている。図17は自然電極電位を less noble にするのに効果のある4元素の影響を示す。いずれの元素とも少量添加で大きな電位変化をもたらすが、Hg は取扱いが困難なので、Sn, In, Ga が用いられることが多い。熱処理の効果については久松の報告がある⁽⁴⁵⁾。

エッティング形態を論じる際、溶解速度の他に溶解形態が重要であることを既に述べた。アルミニウムの腐食は孔食、粒界腐食、はく離腐食、全面腐食など種々の形態をとるが、表面あらさを得るために孔食タイプの溶解が主反応でなくてはならない。材料の耐孔食性を評価するもっとも有益な方法として孔食電位が用いられる。孔食電位の測定には、動電位法、定電位法、定電流法が用いられるが、定電位法では孔食開始電位 E_{np} が、定電流法では限界孔食電位 E_c が測定され、動電位法では両者が混在して現われる⁽⁴⁶⁾。

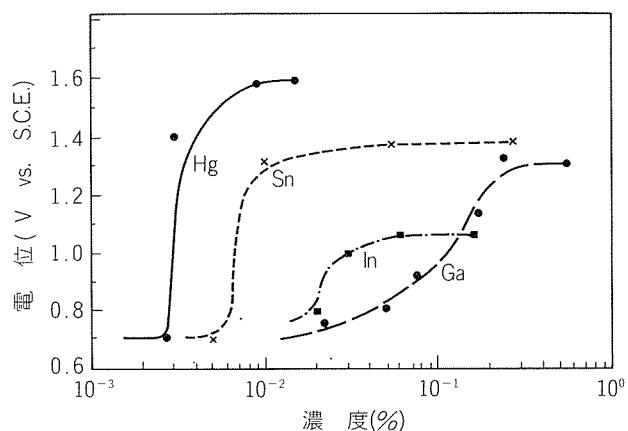


図17 アルミニウムの自然電極電位に及ぼす Hg, Sn, In, Ga の影響⁽⁴⁴⁾

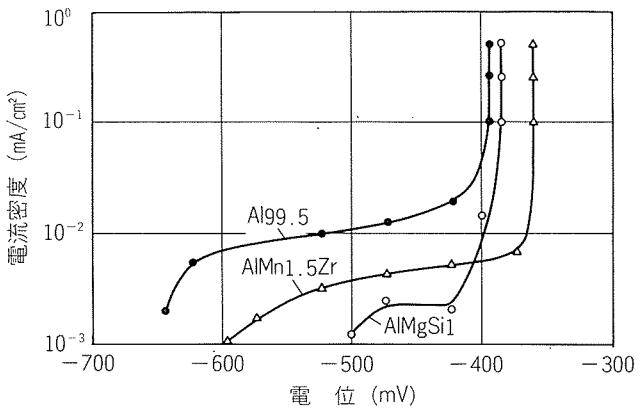


図18 定電位法で得た分極曲線⁽⁴⁶⁾
0.01N NaCl, 20°C

図18は定電位法により測定された Cl⁻イオンを含む水溶液中のアルミニウム合金の分極曲線の一例である。Cu および Mn は孔食電位を上げる添加元素としてよく知られているが、この例では Mn 1.5% の添加により孔食電位（ここでは E_{np}）が Al99.5 mV, AlMgSi1 の -380 mV より貴重 -360 mV 近くなっている。

孔食が生じるためには Cl⁻イオン等の皮膜浸透力の強いイオンの存在と酸化剤が必要とされている。Cl⁻イオンはアルミニウム表面皮膜に吸着し、ついで格子中に入りこみ、皮膜のアノード分極抵抗を低下させる⁽⁴⁷⁾。Cl⁻の吸着・侵入は局部的に生じることから、孔食が発生するものと考えられている。そこでミクロ的・マクロ的な表面欠陥（キンク、ステップ、転位、析出物、表面あらさ）をコントロールすることによって孔食形態すなわちエッティング形態をコントロールすることができるものと考えられる。

5. 結語

アルミニウム表面の微細構造の解析方法としての分光分析法の種類と適用例、電気化学測定法の原理と適用例を紹

介した。電気化学測定法を表面解析の手段とみなすのは多少の異論があるかも知れないが Pore-filling 法や Hunter-Fowle 法あるいは交流インピーダンス法は酸化皮膜の構造・組成を解析する上で有効な測定方法である。また、アルミニウムの表面処理反応（電気化学反応）を *in situ* で測定できる本方法は、見方を変えれば分光分析法以上に重要な測定方法であるとも言える。

アルミニウム陽極酸化皮膜はその特異性から、多くの研究がなされ、その手段として分光分析法が主として用いられてきた。一方、エッティングについては、腐食反応としての研究対象にこそなれ、表面処理技術として研究の対象にされることは少なかった。この分野で分光分析法の利用がおくれているのはそのような理由による。

微量元素の影響については、表面処理の分野では非常に少ないように思われる。アルミニウム材料に対しきびしい品質と新製品開発が要求されている今日、この分野でのより一段の研究が望まれる。

なお、本報をまとめるにあたり、ご援助いただいた当社技術研究所化学研究部長 田部善一氏、開発室次長 鈴木敏夫氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 二瓶好正：分光研究 **31** (1982), 41.
- 2) 村川享男：アルミニウム および アルミニウム合金と塗膜の密着性について、軽金属学会研究委員会研究部会報告書 No. 4, (1980), 33.
- 3) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson : J. Electrochem. Soc., **100** (1953), 411.
- 4) 小野幸子、千秋秀一、佐藤敏彦：金属表面技術 **26** (1975), 456.
- 5) H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori and A. Kitahara : J. Electron Microscopy, **22** (1973), 149.
- 6) 中川弘昭、山口敏通、小沢秀義：軽金属, **23** (1973), 239.
- 7) J. S. Solomon and D. E. Hanlin : Applications Sur. Sci., **4** (1980), 307.
- 8) 和田健二、松井良夫、関川喜三、下平高次郎：金属表面技術, **33** (1982), 238.
- 9) P. Csokan : Metalloberfläche, **23** (1969), 326.
- 10) R. C. Furneaux, G. E. Thompson and G. C. Wood : Corr. Sci., **18** (1978), 853.
- 11) Y. Xu, G. E. Thompson and G. C. Wood : Electrochimica Acta, **27** (1982), 1623.
- 12) J. D. Vernables, D. K. McNamara, J. M. Chen and T. S. Sun : Applications Sur. Sci., **3** (1979), 88.
- 13) 小野幸子、佐藤敏彦：金属表面技術, **33** (1982), 256.
- 14) J. Cote, E. E. Howlett, M. J. Wheeler and H. J. Lamb : Plating, **56** (1969), 386.
- 15) J. Cote, E. E. Howlett and H. J. Lamb : *ibid.*, **57** (1970), 484.
- 16) H. Konno, S. Kobayashi, K. Fujimoto, H. Takahashi and M. Nagayama : Proceedings of INTERFINISH 80, The Metal Finishing Society of Japan, (1980), 281.
- 17) J. B. Mohler : Metal Finishing, **69** [6] (1971), 53.
- 18) 海部昌治、副田益光：神戸製鋼技報, **27** [4] (1977), 51.
- 19) 永山政一：防食技術, **19** (1970), 490.
- 20) 林 美克、横山正義：金属表面技術, **27** (1976), 344.
- 21) 高橋英明、永山政一：*ibid.*, **27** (1976), 338.
- 22) H. Takahashi and M. Nagayama : Corr. Sci., **18** (1978), 911.
- 23) 林 美克：本誌, **23** (1982), 100.
- 24) 三原弘一、相沢聰行：金属表面技術, **14** (1963), 113.
- 25) 佐藤 忍、糸井康彦、荷見昭夫、佐藤栄一：*ibid.*, **32** (1981), 40.
- 26) 林 美克：本誌 **22** (1981), 62.
- 27) 林 美克：*ibid.*, **24** (1983), 134.
- 28) H. J. dewit, C. Wijenberg and C. Crevecoeur : J. Electrochem. Soc., **126** (1979), 779.
- 29) 佐藤敏彦、針塚聰一：金属表面技術 **28** (1977), 236.
- 30) H. Birtel und W. Leute : Aluminium, **45** (1969), 413.
- 31) たとえば
L. Young : Trans. Faraday Soc., **51** (1955), 1250.
J. W. A. Scholte and w. Ch. van Geel : Phillips Res. Rep., **8** (1953), 47.
M. A. Heine and M. J. Pryor : J. Electrochem. Soc., **110** (1963), 1205.
W. J. Bernard : *ibid.*, **108** (1961), 446.
甲田 滉、高橋英明、永山政一：金属表面技術, **33** (1982), 614.
- 32) 石田次雄、高藤英生：*ibid.*, **34** (1983), 361.
- 33) A. W. Pearson : TAGA Proceedings, (1981), 76.
- 34) 青木 茂：塗装技術, **21** [2] (1982), 69.
- 35) H. J. de Wit and C. Crevecoeur : J. Electrochem. Soc., **130** (1983), 770.
- 36) 林 美克：実務表面技術, **29** (1982), 453.
- 37) 鈴木敏夫、林 美克：金属表面技術, **30** (1979), 541.
- 38) 林 美克：第67回学術講演大会要旨集、金属表面技術協会, (1983), 78.
- 39) 村川享男：*ibid.*, (1983), 172.
- 40) 新井浩三、鈴木崇生：軽金属, **31** (1981), 675.
- 41) E. P. Short and P. G. Sheasby : Trans. Inst. Metals, **47** (1969), 27.
- 42) 寺井士郎、田部善一：アルトピア, **10** [5] (1980), 61.
- 43) R. Grauer und E. Wiedmer : Werk. u. Korrr., **31** (1980), 550.
- 44) J. T. Reding and J. J. Newport : Mater. Prot., **5** [12] (1966), 15.
- 45) 久松敬弘、小玉俊明：軽金属, **19** (1969), 352, 358.
- 46) R. Klinger und H. G. Feller : Aluminium, **57** (1981), 141.
- 47) 伊藤伍郎：軽金属, **31** (1981), 683.

技術資料

最近のエルミン窓の構造と性能(第2報)

鈴木重次* 西海洋之**
木村政義***

The Present Status of ELUMIN Window
in Japan (2nd Report)

by Juji Suzuki, Hiroyuki Nishiumi
and Masayoshi Kimura.

最近のエルミン窓の構造と性能(第2報)

鈴木重次* 西海洋之**
木村政義***

The Present Status of ELUMIN Window in Japan (2nd Report)

by Juji Suzuki, Hiroyuki Nishiumi
and Masayoshi Kimura.

1. はじめに

昭和39年、スイスのインデックス社から技術導入して国産化した“エルミン窓”はその美しいデザインと現代建築のニーズに対応した諸性能の優秀さに、当時建築に携わる人々から寄せられた期待は非常に大きなものであった。その後20年、“エルミン窓”は「ブラインド内蔵横軸回転二重ガラス窓」の代名詞となり、有為転変の烈しい業界においてエルミン窓と当社は関係皆様方のご愛顧により着実な発展を続けてきた。

今から17年前、本誌でエルミン窓の構造その他を紹介した¹⁾が、その当時のものと外観も性能も殆ど変わっておらず、変更する必要がないほど当初からハイグレードの製品であったといえる。すなわち、オイルショック後の省エネルギー、宮城沖地震後の地震対策や大火災の度毎に規制強化される建築基準法、消防法、また空港、新幹線、高速道路等に代表される騒音対策など、建築開口部に要求されるグレードアップ項目が、どれ一つ取り上げてもエルミン窓が誕生した時点ですべて満たされていた、といつても過言ではない。しかし、大きく生れ変わった点は「ロック連動施錠・開錠装置」の採用であり、それは火災発生時における窓の排煙口、非常進入口としての機能が重視されてきたためである。さらにこの20年間、安全性、耐久性、操作性等向上の改良も数多くある。本報は前報¹⁾以降の開発・改良および性能面を主として報告する。

なお、今春以降竣工予定のエルミン窓採用の大型建築物としては

日本銀行本店分館	(340 窓)
衆議院第一議員会館	(285 窓)
仙台市役所第2庁舎	(530 窓)
芝東京海上ビル	(201 窓)
帝国石油技術研究所	(178 窓)

等がある。図1～3はエルミン窓を採用して最近竣工した著名建築物の外観を示す。

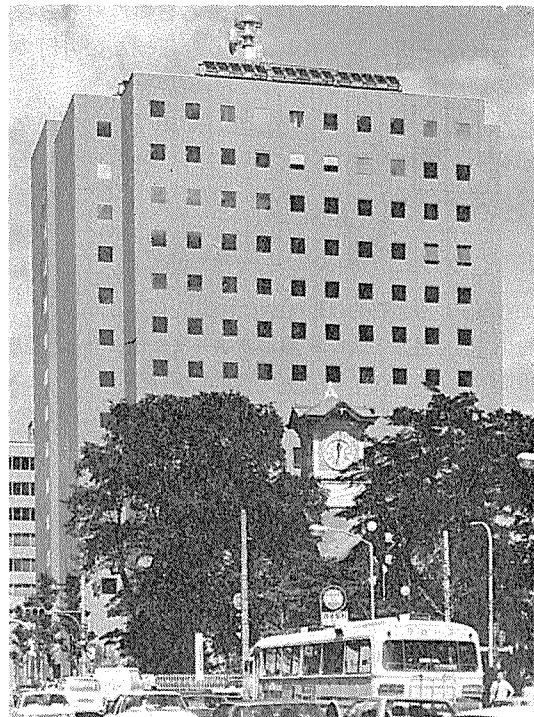


図1 札幌時計台ビル（設計施工：清水建設㈱）



図2 倉敷市庁舎（設計：㈱浦辺建築事務所
施工：㈱大林組・㈱大木組）共同企業体

* 日本エルミンサッシ㈱ 取締役・技師長

** 同社 設計部部長代理

*** 同社 設計部 開発設計課長

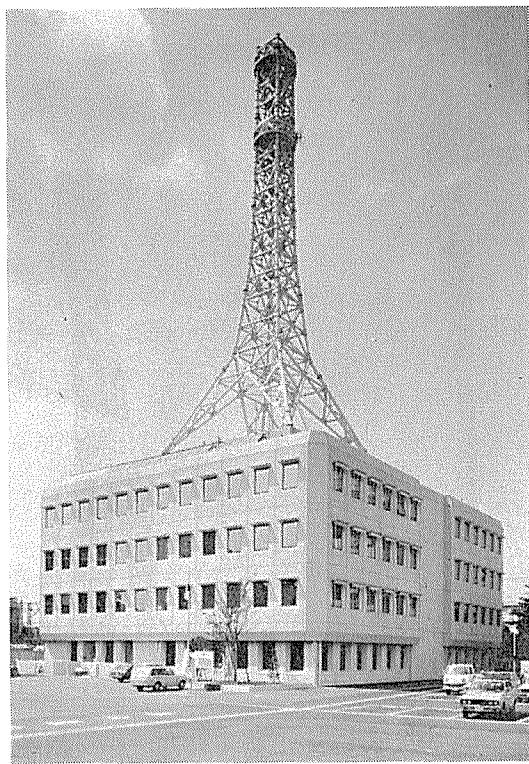


図3 東京電力㈱大塚支社 (設計:東電設計㈱)
施工:竹中工務店

2. エルミン窓の構造

2.1 エルミン窓の部材とその材質

- 1) 窓枠, 障子枠, 戸当り部材
JIS H 4100 A6063S-T5
(アルミニウム合金押出成形材)
- 2) 回転軸, 施錠装置の主要部材
JIS G5121 13種 (SCS 13)
(ステンレス鋼鋳鋼品—精密鋳造—)
- 3) 施錠装置の連結部
新しく開発した運動ロック施錠・解錠装置の各コーナー連結部には耐食性に優れたステンレス鋼製チェンを採用している。
- 4) 断熱材および気・水密材
ネオプレン押出成形材
- 5) その他の付属金具 (ハンドル, コードガイド等)
JIS H 5301 2種 (ZDC 2)
(亜鉛合金ダイカスト品, クロムめっき)
- 6) ねじ類 (小ねじ, タッピンねじ)
JIS B1111 および B1122
(ステンレス鋼製ねじ)
- 7) ガラス
内障子, 外障子にはめ込まれるガラス厚は, 耐風圧, 窓面積, その他各種条件によって決められる。
内ガラス: 厚さ 5~8 mm (型式 EW-95, VW-95, OW-95), または 10~12 mm (型式 EW-100, VW-100)

外ガラス: 厚さ 5~8 mm (各型式共通)

8) アンカー

JIS G3101 2種 (SS41)

JIS H8610 2種 (MFZnV-C)

(一般構造用圧延鋼材—電気亜鉛めっき済)

2.2 エルミン窓の構造と附属装置

エルミン窓の技術導入から約20年の間, これを母体として同様な性能・特徴をもつブラインド内蔵の各種の二重ガラス窓と, さらにその附属品, 補助金具等を当社の技術で開発した。

2.2.1 横軸回転窓

(1) 窓枠 窓枠構造は図4に示す。内枠と外枠とはネオプレンの断熱材を介して強固に噛み合わされた窓枠を形成している。左右の回転軸の下部には, 戸当り部材が固定されている。

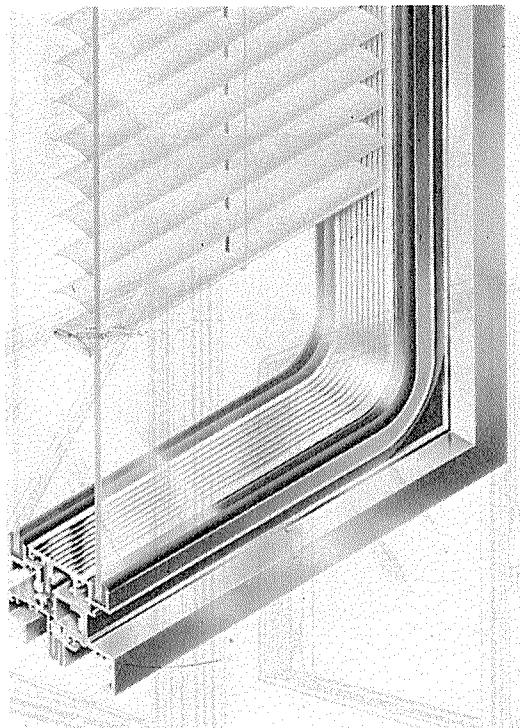


図4 窓枠構造

(2) 障子 互に下部がU字型に成形された内・外障子枠がベントヒンジによって蝶番状に結合され, 内・外障子枠は断熱材で絶縁されている。

(3) 空気層 内・外障子枠にはそれぞれガラスが嵌込まれて約70mmの空気層が形成され, ここに目的に応じてペネシャン・ブラインド, または他のブラインドが内蔵されている。

(4) 気・水密機構 窓枠および障子枠にはそれぞれネオプレンが周設されており, 障子施錠時には互に押圧して気・水密を保つようにしてある。

(5) 施錠機構 (運動ロック施錠・解錠装置) 窓寸法およびその面積に応じた数の施錠装置が窓の内周面に装備されており, すべての施錠装置を窓の下部右側に設けたハ

ンドルによって、施錠・解錠できる。図5は施錠状態を示す。

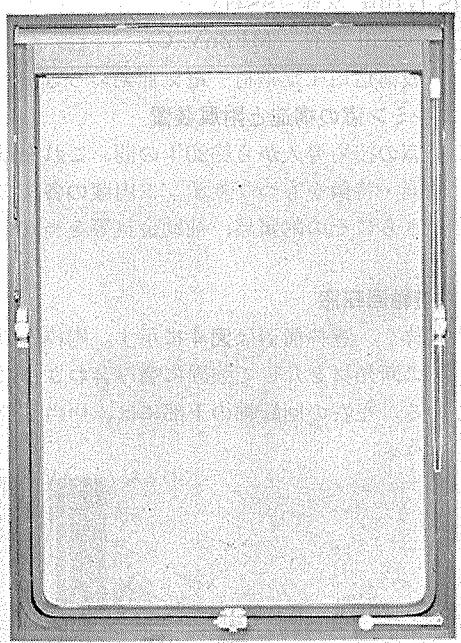


図5 横軸回転窓（施錠状態）

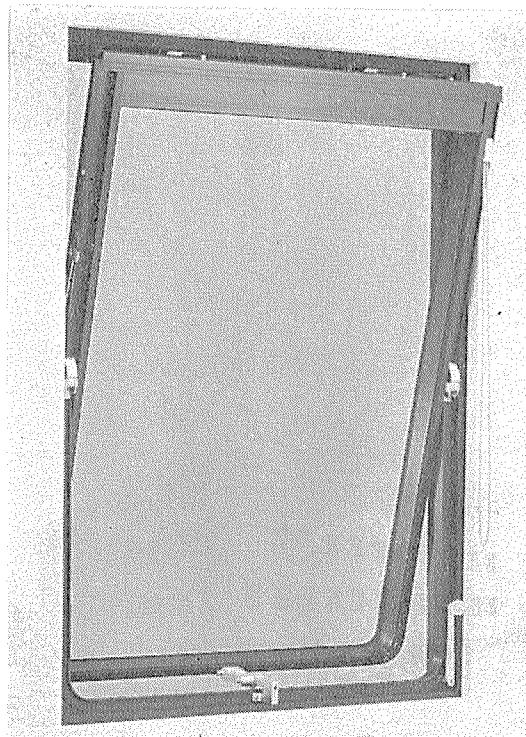


図6 障子の15°開放

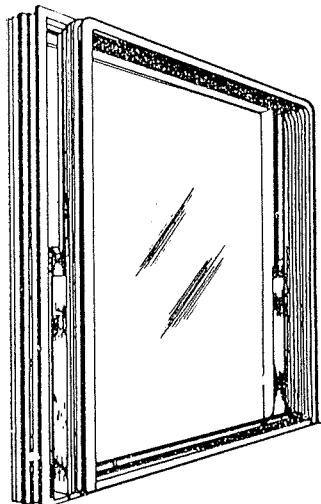


図7 障子の180°回転

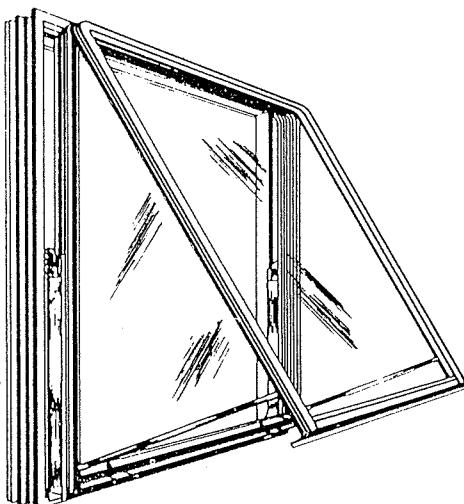


図8 外障子の分離

(6) 外部解錠装置 火災時に外部から窓を解錠して進入できるように、外部ハンドルを上記の連動機構に連結しており、その回転部には防水対策が施されている。

(7) 回転軸 障子は特殊機構の回転軸によって窓枠に回転自在に支持されている。ハンドルによって解錠された障子は図6に示すように自然換気に最も適した開放角約15°の位置で一旦停止する。障子は図7に示すように180°回転することにより外障子ガラスの外面が室内側にきて、図8に示すように蝶番で結合された内・外障子を分離することができる。したがって、外ガラス外表面、および内外ガラスの空気層側表面の清掃と、内蔵してあるブラインド

等の点検が安全に室内で行うことができる。

(8) 障子固定金具（リングエージロック）

障子を約15°開放し（図6参照）、その位置で障子を固定する金具で、また障子を閉じるときにも使用する。

(9) 施錠装置と連動するリングエージロック この装置はa) 障子の施錠・解錠 b) 障子の開閉 c) 障子を所定の開放位置で固定する、という三つの作用を一個のハンドルで操作できる。この装置は最近では埼玉県議会議事堂、日本銀行本店分館のエルミン窓に装備されている。（図9参照）。

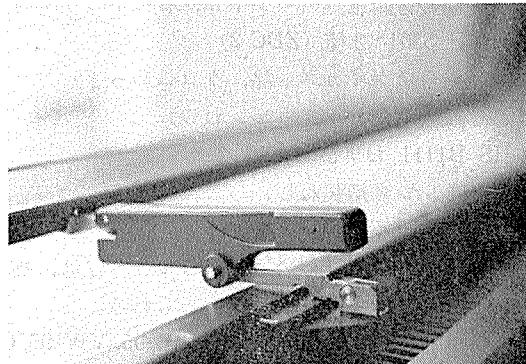


図9 施錠装置と連動するリングエージ・ロック

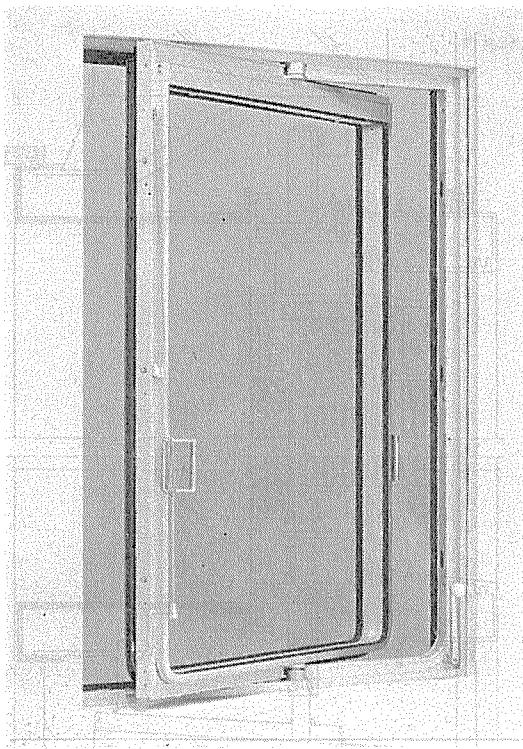


図10 横軸回転窓

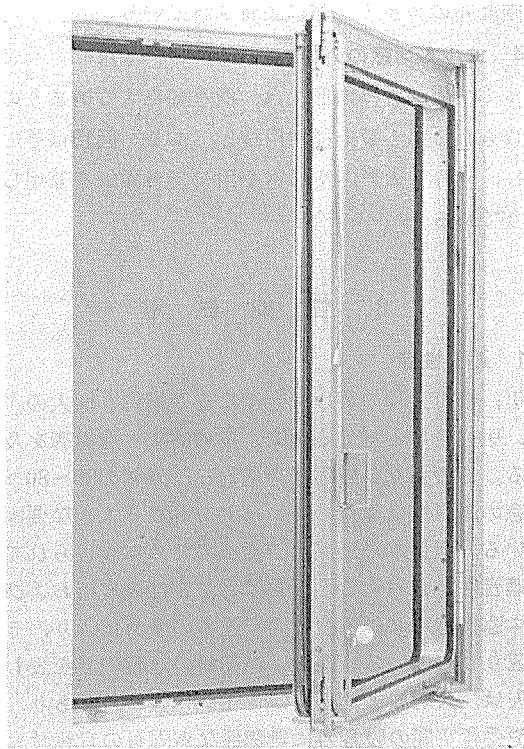


図11 内開き窓

2.2.2 横軸回転窓（型式 VW-95, VW-100）

この窓は上下の横軸によって回転するブラインド内蔵の二重ガラス窓であり、窓枠、障子の断熱、気・水密機構、施錠機構等はすべて横軸回転窓と同じである。図10に示すように、障子は所定の開放角度に固定でき、横軸回転窓と同様 180° 回転および内外障子の分離が可能である。

2.2.3 内開き窓（型式 OW-95）

この窓は図11に示すように、左または右の蝶番によって二重ガラス障子が内側に回転し、その他は前述の窓と同一である。この窓は外部解錠装置を取付けることによって、火災時の進入口として最も適した窓となる。

2.3 内蔵ブラインド

ベネシャン・ブラインドのほか、新しく開発したロール・ブラインドとシェーディ・ブラインドがある。また、ベネシャン・ブラインドの駆動方式も数種類開発した。

2.3.1 開発したブラインド

(1) ロール・ブラインド 半透明の布製ブラインドがローラーに巻かれ、障子枠内に取付けてあり、ブラインドは紐の操作によって昇降ができる。この方式は県立群馬会館のエルミン窓に採用されている。

(2) シェーディ・ブラインド 折り畳まれている半透明の布製ブラインドが、障子の上枠又は下枠に取付けてある。紐の操作によって上部から降下するものと、下部から上昇するもの（クライミング・シェーディ）の二種類がある。後者を内蔵したエルミン窓は沖縄銀行本店に採用されている。（図12参照）。



図12 シェーディ・ブラインド

2.3.2 ベネシャン・ブラインドの駆動方式

室内的各種条件に応じて、ブラインドの駆動方式は次の4種類がある。

- (1) 紐式 ブラインドの昇降用紐とスラットの角度調整用紐とがついて、別々に操作する。
- (2) エンドレス紐式 エンドレスの紐で、ブラインドの昇降およびスラットの角度を調整する。
- (3) クランク・ハンドル式 障子上枠の回転金具に、クランク棒をかけ、その回転でブラインドの昇降およびスラットの角度を調整する。
- (4) 電動式ベネシャン・ブラインド 室内壁面に取付けたそれぞれの押ボタン式スイッチでブラインドの昇降、スラットの角度を調整する。なお日射照度センサーでブラインドを操作する方式もあり、東京電力(株)大塚支社と小

山学園ビルのエルミン窓に装着されている。

2.4 エルミン窓の外枠

エルミン窓の外枠の形状は、種々変化する納まりの要求に応じられるよう数十種類用意してある。図13はその一例を示し、外枠を大形中空形材を用いて外額縁を兼用している納りである。

3. 性能試験

3.1 遮音性能

近年、都市交通の著しい発達により騒音も増大の一途を辿り、居住者にとって心理的、生理的にも悪影響を及ぼしている。このような外部騒音に対し、外壁の30~80%を占める窓の遮音性は建物のグレードを高める大きな要因になっている。窓は本来、採光や通風のために設けられているが、遮音性から考えると、質量と気密性の良否および二重ガラス窓構造における振動の伝達率の度合により、その性能が成り立っている。窓および部材の遮音性能を表わす透過損失は、入射波と透過波の音圧レベルの差であり、窓の面積や受音空間の吸音力に無関係な窓固有の音響減衰量である。エルミン窓は遮音性を十分考慮した製品であり、性能試験(JIS A 1416)は表1に示すように35等級曲線に合格している。

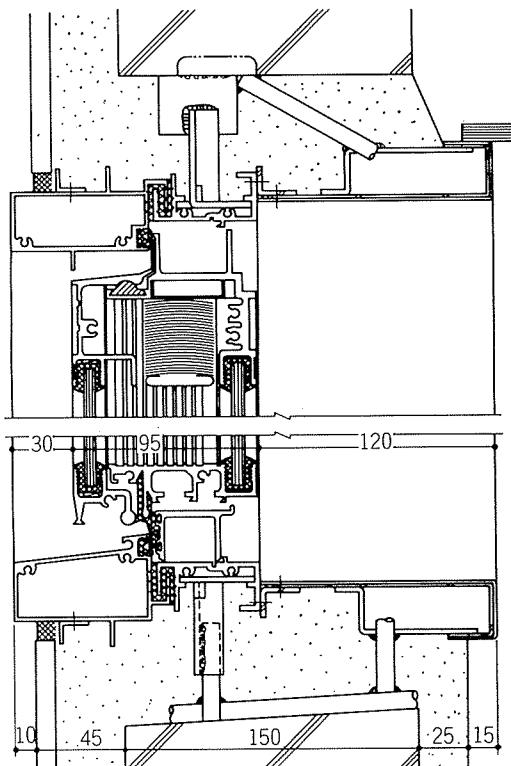
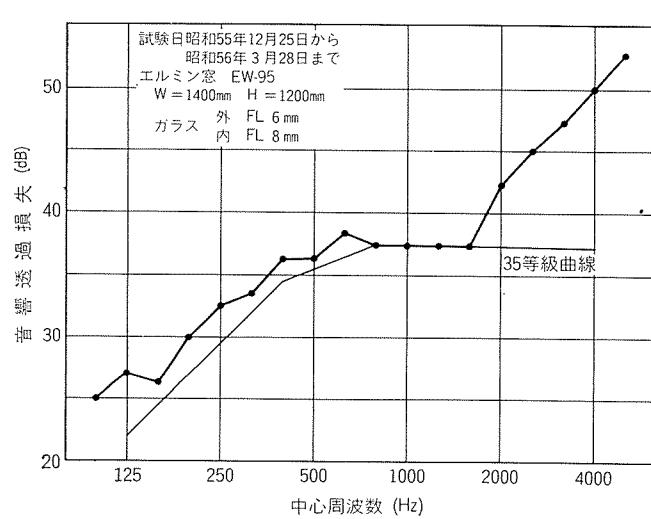


図13 外額縁兼用外枠の例

表1 エルミン窓の遮音性能試験結果(財團法人建材試験センターにて試験)

中心周波数 (Hz)	透過損失 (dB)	中心周波数 (Hz)	透過損失 (dB)
100	25	800	37
125	27	1000	37
160	26	1250	37
200	30	1600	37
250	33	2000	42
315	34	2500	45
400	36	3150	47
500	36	4000	50
630	38	5000	52



3.2 断熱性能

3.2.1 窓の断熱性

建物の冷暖房時の損失および取得熱量はその殆どが外壁に影響され、一般に開口部は壁体よりも断熱性が劣る。

たがって、窓の断熱性の良否は建物全体の省エネルギー化に大きく影響し、この性能は熱貫流率Kで表示される。この値が小さいほど、夏期、冬期における取得または損失熱量が小さく、建物全体の省エネルギーに大きく寄与する。

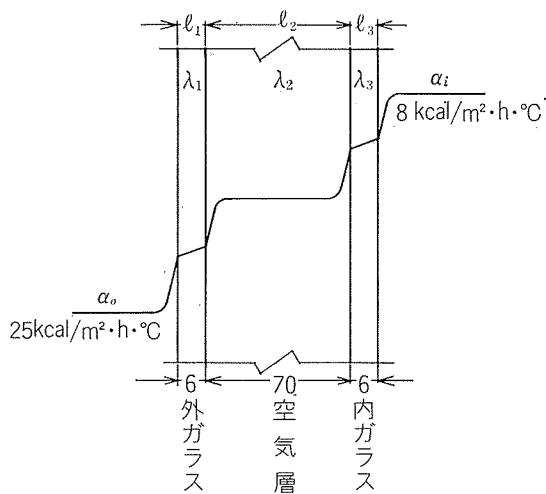


図14 二重ガラスの伝熱モデル

1) 空気層をもつ二重ガラスの熱貫流率

図14に示すような空気層をもつ二重ガラスの場合のKは次のようにある。

$$R = \frac{1}{\alpha_o} + \left(\frac{l_1}{\lambda_1} + \frac{l_2}{\lambda_2} + \frac{l_3}{\lambda_3} \right) + \frac{1}{\alpha_i} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$K = \frac{1}{R} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで R : 壁体の熱貫流抵抗 $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C} / \text{kcal}$
 K : 壁体の熱貫流率 $\text{kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$
 α_i, α_o : 内、外表面の熱伝達率 $\text{kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$
 $l_1 \sim l_3$: 各層の厚さ m
 $\lambda_1 \sim \lambda_3$: 各層の熱伝導率 $\text{kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$

$\alpha_i = 8 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$, $\alpha_o = 25 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$, $l_1 = 0.006 \text{ m}$,
 $l_2 = 0.07 \text{ m}$, $l_3 = 0.006 \text{ m}$, $\lambda_1 = \lambda_3 = 0.68 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$,
 空気層の熱抵抗 = $0.2 \text{ m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C} / \text{kcal}$ として (1), (2) 式から算出すると, $K = 0.26 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$ である。

2) エルミン窓の熱貫流率

供試体は下記の横軸二重回転窓であり、測定は JIS A 4710に基づいて(財)建材試験センターで行った(昭和54年9月)。

測定結果は $K = 2.0 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$ であり、前項の (2) 式より算出した値 ($K = 2.6 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$) よりも幾分小さい。

型式: EW-95 (横軸二重回転窓)

寸法: 幅 $W = 2,000 \text{ mm}$, 高さ $H = 1,660 \text{ mm}$,
 面積 $S = 3.32 \text{ m}^2$

ガラス: 外ガラス FL6mm, 内ガラス FL8mm

3.2.2 風速との関係

1) ガラス面における風速と熱伝達率

図15に無風状態における熱伝達率 α に対する風速 v の場合の割増係数 μ_v を示す。無風状態の熱伝達率 $\alpha_0 = 8 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$ とすると、任意の風速の場合のそれは

$\alpha = 8 \times \left(\frac{100 + \mu_v}{100} \right)$ で示される。風速 3 m/sec および 5 m/sec の場合の熱伝達率はそれぞれ $\alpha_3 = 18.4 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$, $\alpha_5 = 25.2 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$ となる。

ここに、 α_3, α_5 を窓全体に対する熱伝達率とする。

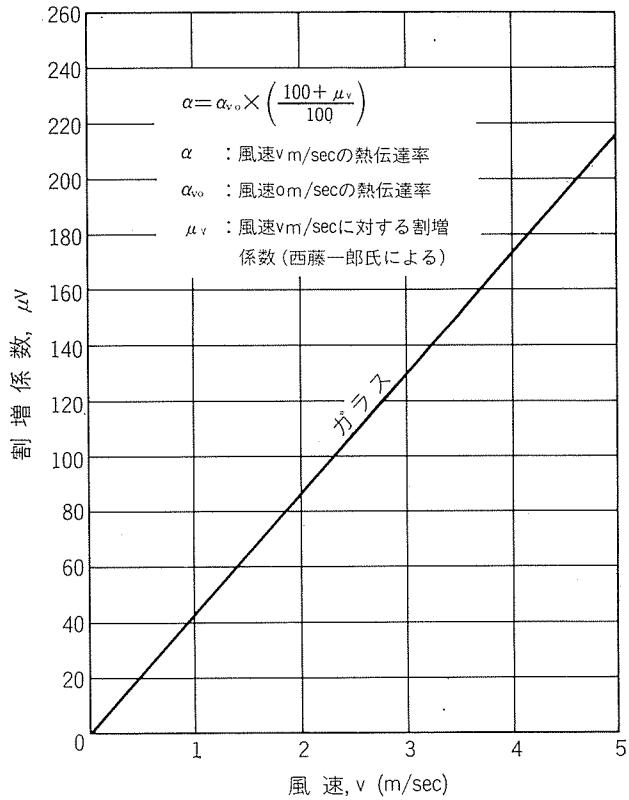


図15 風速による熱伝達率の割増係数

2) 風速による熱貫流率の補正

3.2.1, 2) 項におけるエルミン窓の実測値は $K = 2.0 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$ であり、その場合、窓の外、内面とも自然対流であるから、このときは $\alpha = 8 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$ である。前項の α_0 や α_5 を用い、(1) 式から K を補正して表2に示す。

表2 風速と熱貫流率

風速 (m/sec)	熱伝達率 (kcal/m²·h·°C)	熱貫流率 (kcal/m²·h·°C)
自然対流	8	2.0 (試験値)
3	18.4	2.33
5	25.2	2.38

3.2.3 热貫流による窓からの熱損失

窓からの熱損失熱量 q は (3) 式で示される。

$$q = K \cdot (t_i - t_o) \cdot A \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここに、 q : 窓からの損失熱量 kcal/h

K : 窓の熱貫流率 $\text{kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$

t_i : 室内温度 $^{\circ}\text{C}$

t_o : 外気温度 $^{\circ}\text{C}$

A : 窓の面積 m^2

室内温度 20°C 外気温度 -5°C , 外気風速 3 m/sec , $t_i = 20^{\circ}\text{C}$, $t_o = -5^{\circ}\text{C}$, 外気風速 $v = 3 \text{ m/sec}$, 室内自然対流(定常状態)とし、窓寸法 $W = 1.5 \text{ m}$, $H = 1.8 \text{ m}$ の場合についての q を表3に示す。

表3 窓からの損失熱量算出例

窓の種類	ガラス厚 (mm)	熱貫流率 (kcal/m ² ·h·°C)	損失熱量 (kcal/h)
エルミン窓	外6・内8	2.33	157
一重サッシ	6	6.1	411
複層ガラスサッシ	外6・内6	3.9	263

表3からわかるようにエルミン窓の断熱性は非常にすぐれており、冷暖房時における省エネルギーに大きく役立つことがわかる。

3.3 防露性能

3.3.1 結露とその判定

結露の弊害は窓の断熱効果を減じたり、金属部材の腐食や流出水による室内装飾の汚れなどを生じやすい。また、視界を遮り視覚的にも不快感を与える等、居住性を低下させる。結露の発生は、室内側の内表面温度が、室内空気の露点以下になったとき、水蒸気が細滴となって内表面に付着する現象で、次の条件に左右される。

室内的相対湿度	低いほど	} 結露しにくい。
室内外の温度差	小さいほど	
隔壁の熱貫流率	小さいほど	

一般に隔壁の室内側表面温度は(4)式で示される。

$$\theta_i = t_i - \frac{r_i}{R} (t_i - t_o) \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 θ_i : 室内側表面温度 °C

t_i : 室内温度 °C

t_o : 外気温度 °C

r_i : 内表面熱伝達抵抗 m²·h·°C/kcal

R: 壁体の熱貫流抵抗 m²·h·°C/kcal

ここでR, r_i は温度差、風速によって変化するが実用的には定数とみなす。

(4)式から θ_i を算出し、図16から空気の露点 t_d を求め、 $\theta_i < t_d$ ならば結露し、 $\theta_i > t_d$ の場合は結露しないと判定する。

3.3.2 エルミン窓の室内側表面温度特性

表4はエルミン窓の断熱試験における各内表面温度の測定値および恒温箱内空気温度、低温室内空気温度をそれぞれ示す。

表4の測定値 $t_i = 12.5^\circ\text{C}$, $t_o = -0.3^\circ\text{C}$, ガラス中央部の表面温度 $\theta_i = 9.5^\circ\text{C}$ を用い、(4)式に代入すると、 $r_i/R = 0.234$ を得る。したがって、 θ_i は(4)'式のようになる。

$$\theta_i = t_i - 0.234 (t_i - t_o) \\ = 0.234 t_o + 0.766 t_i \quad \dots \dots \dots (4)'$$

(4)'式から $t_i = 20^\circ\text{C}$, $t_o = 0^\circ\text{C}$ のときの θ_i を求めるところ $\theta_i = 15.3^\circ\text{C}$ となる。同様に各測定点の表面温度を求めたのが図17のエルミン窓室内表面温度特性線図で、これによつて結露発生の限界湿度を知ることができる。その一例を次に示す。

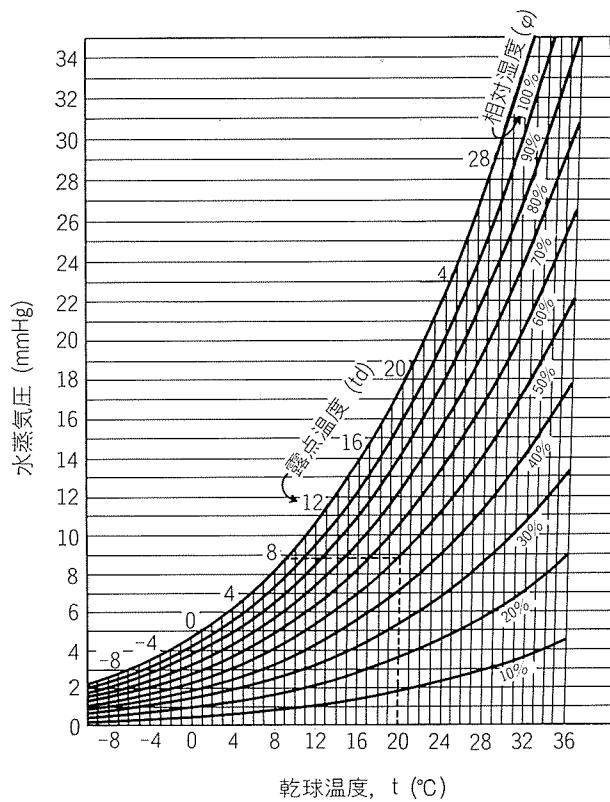


図16 濡り空気線図

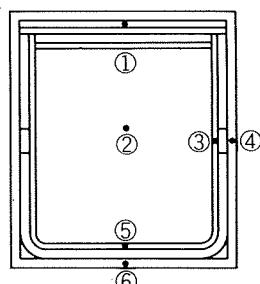
表4 エルミン窓の断熱試験結果

((財)建材試験センターにて試験)

測定点 (1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
内表面温度(°C)	11.2	9.5	8.5	8.6	6.3	5.7
恒温箱内空気温度(°C)						12.5
低温箱内空気温度(°C)						-0.3

風速： 総べて自然対流

注 (1) 供試体の測定位置



$t_i = 20^\circ\text{C}$, 室内湿度 $\varphi_i = 50\%$, $t_o = -14^\circ\text{C}$ の場合、エルミン窓の内ガラス内表面に結露するかどうかを調べる場合、図17の横軸②の線上 -14°C の点から垂線を立て、②との交点から水平線を引き、縦軸②と交わる点 12°C がガラス面室内側表面温度 θ_i で、②との交点60%が防露上許容し得る最大限の室内相対湿度である。従つて上記の条件では、エル

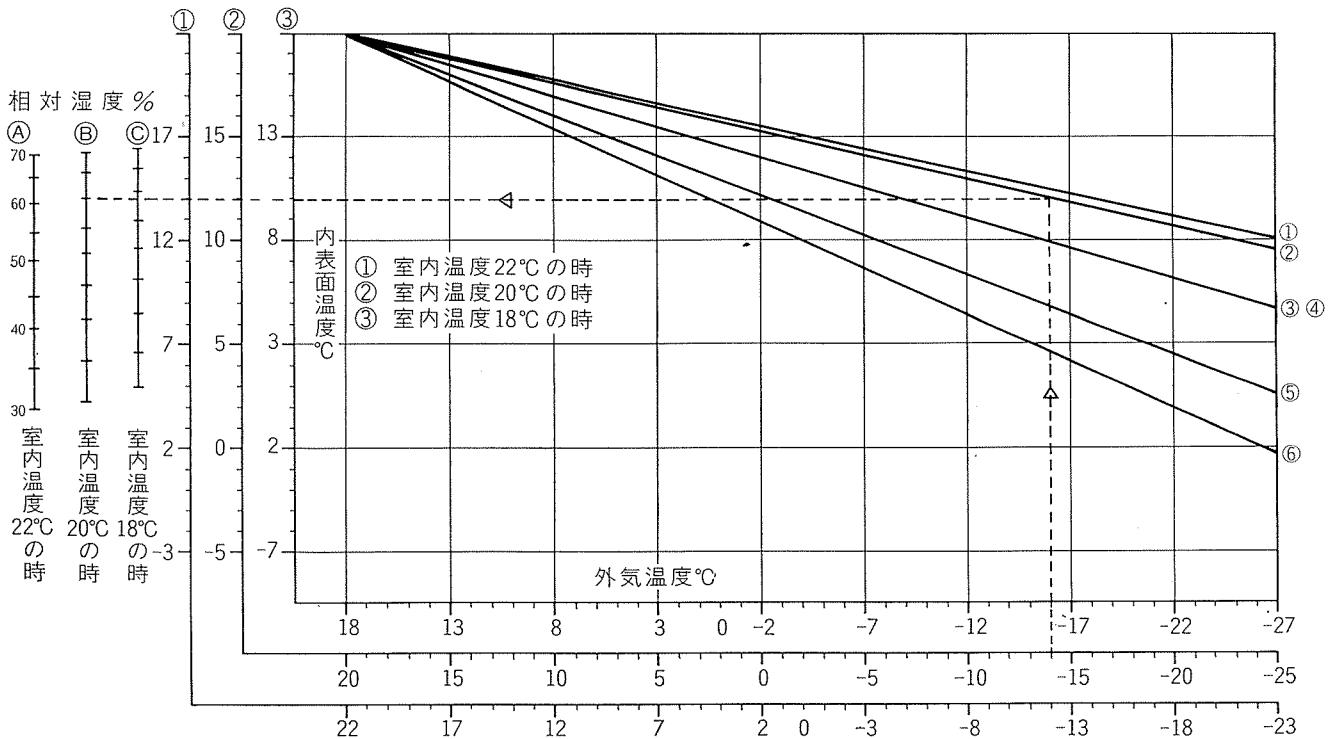


図17 エルミン窓の室内表面温度特性

ミン窓の室内側ガラス表面は結露しない。

エルミン窓はこのように優れた防露性能をもった断熱窓であり、特に寒冷地向けには、窓各部に特別な断熱処理を施して一段と防露性能を高めている。

3.4 遮蔽性能

3.4.1 ベネシャン・ブラインドの効果

一般に、ベネシャン・ブラインドは図18に示すように窓の内側に取付けられ、日光が室内に直接入るのを防ぐこと

と、窓を透過して入る日射熱による冷房負荷を軽減する二つの目的をもっている。この場合、スラット間の多重反射によって日射熱はブラインドを透過し、また、ブラインドは日射熱を吸収する。その熱が輻射、対流により室内に放散される。一方、エルミン窓の場合は図19に示すようにベネシャン・ブラインドが2枚のガラスの中間にいるから、スラットに吸収された日射熱は室内側のガラスに遮られて伝わり難い。

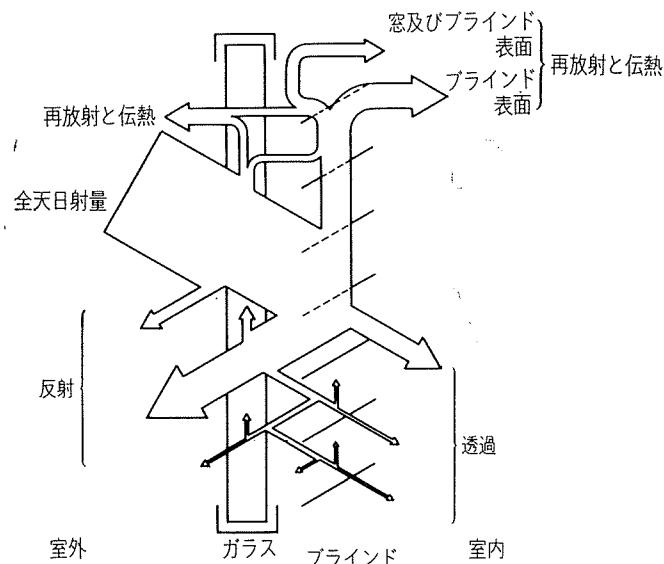


図18 普通ガラス窓

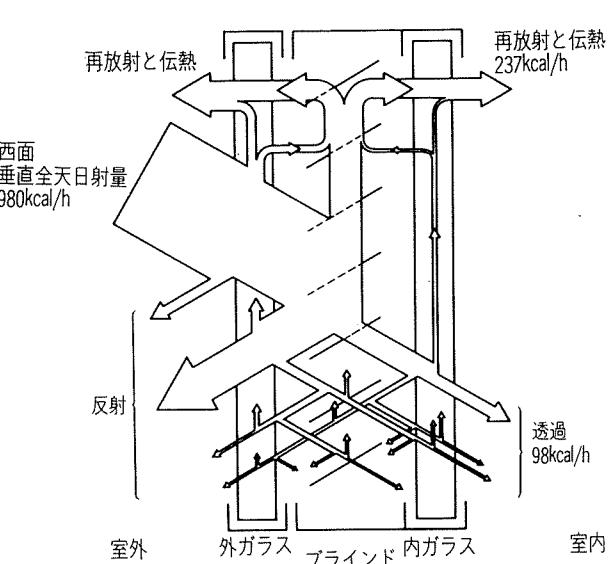


図19 エルミン窓

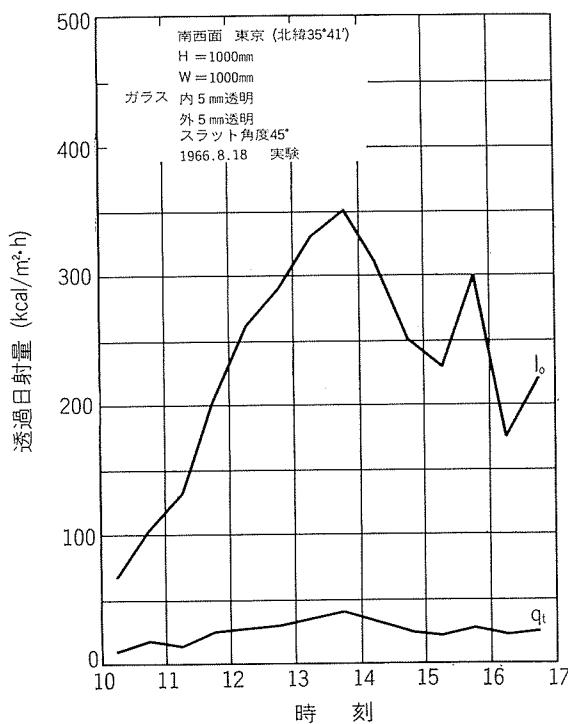


図20 エルミン窓の透過日射量
(早稲田大学理工学研究所実験による)

図20および21は全日射量 I_0 に対するエルミン窓の透過日射量と取得熱量をそれぞれ測定したもので、最大日射量の約90%を遮蔽していることがわかる。

3.4.2 エルミン窓の遮蔽係数

日射だけによる取得熱量 q_s は(5)式で示される。

$$q_s = q_t + q_r + q_c - q_a \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここに、 q_s : 取得熱量 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

q_t : 窓を透過して室内に入る日射熱量 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

q_r : 内ガラスから輻射によって伝達される熱量 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

q_c : 内ガラスから対流によって室内に入る熱量 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

q_a : 室内と外気との温度差による熱貫流量 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

次に遮蔽係数 K_s は(6)式で示される。

$$K_s = \frac{q_s}{q_{G0}} \quad \dots \dots \dots (6)$$

表5 エルミン窓の遮蔽係数

窓の種類	エルミン窓	ガラス厚 (mm)	スラット角度		スラット トの色
			45°	全閉	
①	内 透明ガラス	5	0.35	0.24	中間色
	外 ハ	5			
②	内 透明ガラス	5	0.30	0.20	中間色
	外 热線吸収ガラス	5			

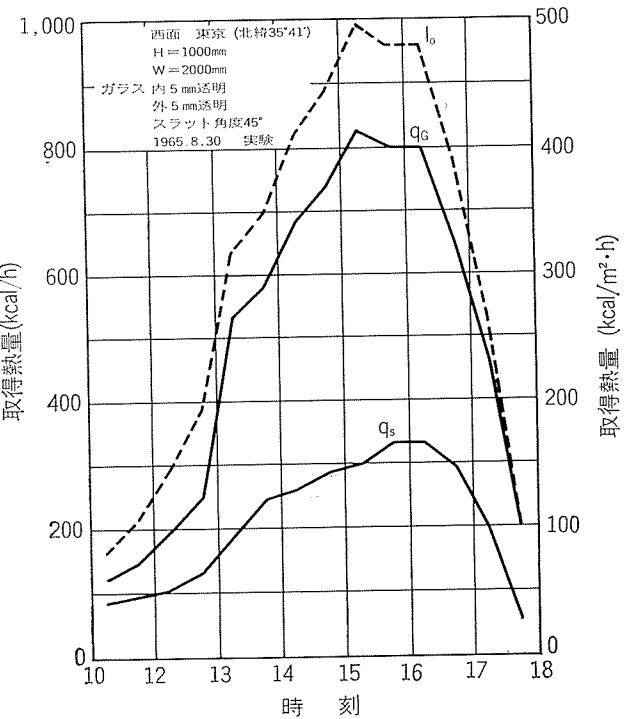


図21 エルミン窓の取得熱量
(q_G : 3mm透明ガラスを透過する日射量)
(早稲田大学理工学研究所実験による)

ここに、 q_s : 日射のみによる取得熱量の最大値 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$
 q_G : 透明 3mmガラスを透過する日射量の最大値 $\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

エルミン窓についての実験結果をまとめ、(5), (6)式により求めた設計用として推奨できる K_s を表5に示す。

3.5 気密性能

気密性の良・不良は雨仕舞ばかりでなく、断熱性、遮音性にも関係が深いため、きわめて重要である。

エルミン窓の気密性能試験結果 (JIS A 4707による) は図22に示し、サッシ前後の圧力差 $\Delta P = 1 \text{ kg}/\text{m}^2$ における通気量は $0.05 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$ である。

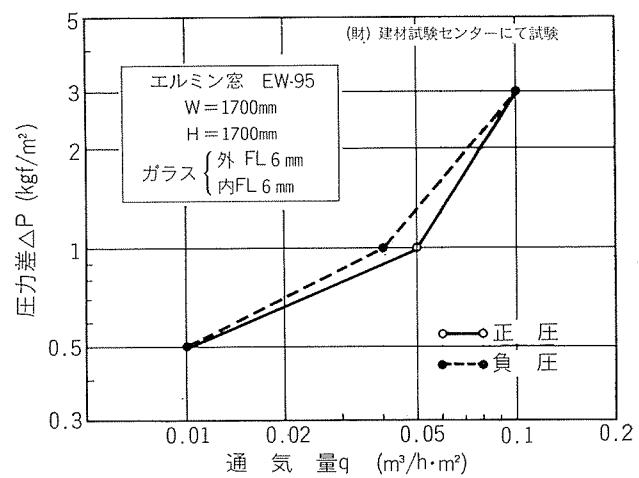


図22 気密試験結果

3.6 水密性能

窓の止水方法には、引違い窓に使われる雨返しを付ける方法や、回転窓に多く使われている水抜きを付ける方法がある。これらは通常の降雨時には十分防水効果を発揮するが、強風雨時には室内へ吹出しやすい。

エルミン窓は、障子と窓枠との接触部に補助框材を介してすべてネオプレン同士の面圧着により、高い気・水密性をもたせている。ネオプレン相互の圧着力が窓の大きさに対応して最高の性能を発揮するように、連動ロックの数を定めている。

エルミン窓の水密試験（JIS A 4707）の結果は表6に示し、水密性能のグレード（表6の注参照）は5である。

表6 水密試験結果

((財)建材試験センターにて試験)

名称型式	エルミン窓 EW-95	
荷重水密圧力	脈動圧	
圧力保持時間	10 min	
散水量	4 ℥/m ² ·min	
試験日	昭和56年3月20日	
試験体寸法	W=1700mm, H=1700mm, 外ガラス6mm, 内ガラス6mm	
漏水状況(○異状なし)		
平均圧力差(kg/m ²)	100	125
縦枠と框間	○	○
下枠と框間	○	○
上枠と框間	○	○
その他の	○	○

注：カーテンウォール設計要項（JCMA 設計資料）による水密性能のグレード

圧力差	10	19	25	40	63	100	160	kg/m ²
可動サッシ部 分グレード	1	2	3	4	5			

3.7 防火性能

建築基準法では延焼防止の観点から、防火地域または準防火地域内の建物外壁開口部に、政令で定める構造の防火戸の設置を義務づけている。アルミニウムサッシは乙種防火戸に適合する防火戸として建設省が認定したものないと設計仕様によっては、使用できない場合がある。

乙種防火戸に認定されるためには、建設省告示第2546号の規定による防火性能試験（試験規格 JIS A 1311 屋外 2級加熱試験）に合格し、建築基準法施行令第110条第2項第6号の乙種防火戸に認定されなければならない。エルミン窓は、ブラインド内蔵横軸回転二重ガラス窓としては国内

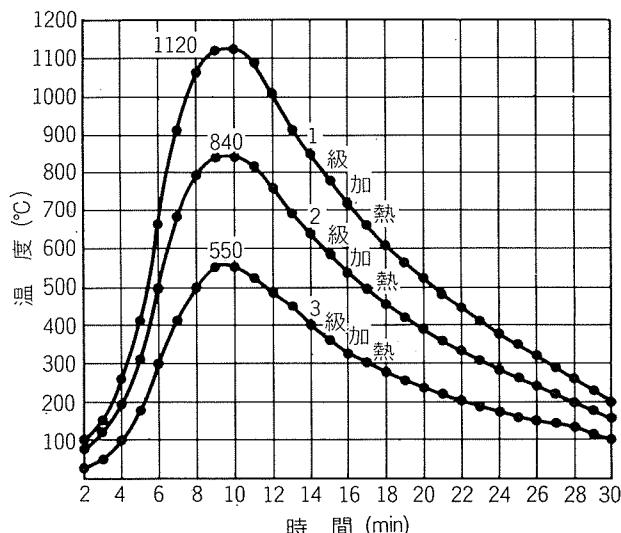


図23 防火試験の加熱曲線

で最初の乙種防火戸の認定を受けている。

試験時の加熱曲線は図23に示し、合否の判定は次に示す。

- (1) 防火上有害と思われる変形、破壊、脱落などの変化を生じないこと。
- (2) 防火上有害と思われる火炎を裏側に通さないこと。
- (3) 構成材料のいずれからも、防火上有害と認められる発炎をせず、加熱終了後5 min間以上、火気が残火しないこと。

3.8 耐風圧性能

建物の外壁には様々な荷重が作用するが、その中で構造設計上、一番重要度が大きいのが風圧荷重である。

建築基準法施工令第87条および建設省告示109号により、風圧力Pの計算式は次のように定められている。

$$P_1 = C \cdot q_w$$

P_1 : 設計風圧力 kg/m^2

C: 風力係数

q_w : 土地高さH mにおける速度圧 kg/m^2

$$H < 16\text{m} \text{ の場合 } q = 60\sqrt{H}$$

$$H \geq 16\text{m} \text{ の場合 } q = 120\sqrt{H}$$

エルミン窓は外障子と内障子により空気層を形成し、空気層は内・外障子結合部に設けた隙間から外気と流通している。この隙間は夏期に温度上昇した空気層内の空気を外部に放出させることと、外障子が風圧を受けた場合に空気層内の圧力を瞬時に高めてほぼ外気と等しくする役目がある。後者の場合、空気層内圧と室内圧との差が内障子を作用することになる。そのためエルミン窓は内枠、内障子が強度部材となっている。

表7 エルミン窓の耐風圧試験

((財)建材センターにて試験)

名 称	型 式	幅, W (mm)	高さ, H (mm)	枠見込 (mm)	ガラス厚さ (mm)
エルミン窓	EW-100	2500	1600	100	外 F L 8 内 T F L 8

試験日 昭和54年9月25日

試験項目	測 定 内 容	試 験 結 果
強 さ	荷重 350 kg/m^2 (3432.4 N/m^2) 正圧 及び 荷重 550 kg/m^2 (5393.8 N/m^2) 負圧 を取り去った後の残留変形の有無	残 留 变 形 な し

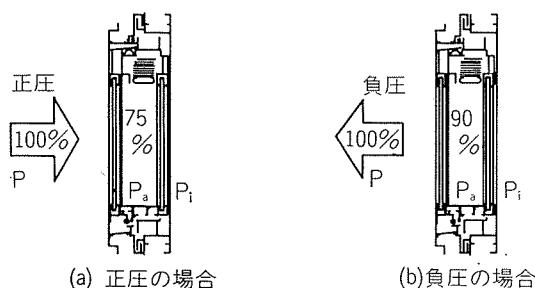


図24 内外障子の圧力分担

圧力試験による内外障子の各分担圧力の割合は図24に示す。しかし、安全を考慮して圧力分担を次のように決定してガラス厚さ、および施錠金具箇数を決めた。

外ガラスの分担圧力 $0.5 P$ ($0.3 P$)

内ガラスの分担圧力 $1 \sim 0.9 P$ ($1.0 P$)

ただし、() は負圧の場合を示す。

エルミン窓の耐風圧試験結果は表7に示す。風圧の大部分は内障子にかかることが実証され、従って、回転軸、施錠装置類はすべて内障子、および内枠に取付けてある。

3.9 耐震性能

窓は外力、すなわち、地震力、風圧力により層間変位を受け、ガラスの破損や脱落による二次災害を起しやすい。したがって、窓はこのような面内方向の層間変位に十分対処しなければならない。

面内変位のグレードは表8および9に示す。なお表9に

表8 面内変形性能のグレード (JCMA 規準)

面内変形率	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{150}$
グレード	1	2	3	4

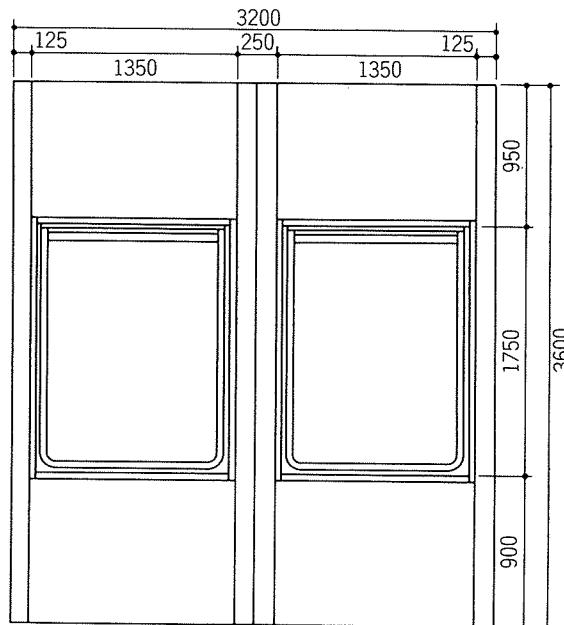
表9 受変位後に保持すべき性能⁽¹⁾

地震の頗度	ときどき起る	ときどき起ることがある	極めてまれに起ることがある
層間変位	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{150}$
	A	B	C
破損程度	健全で再使用できる	雨仕舞の補修を要する程度	主要部分が形を保ち脱落しない程度

注 (1) 日本建築学会、高層建築技術指針による

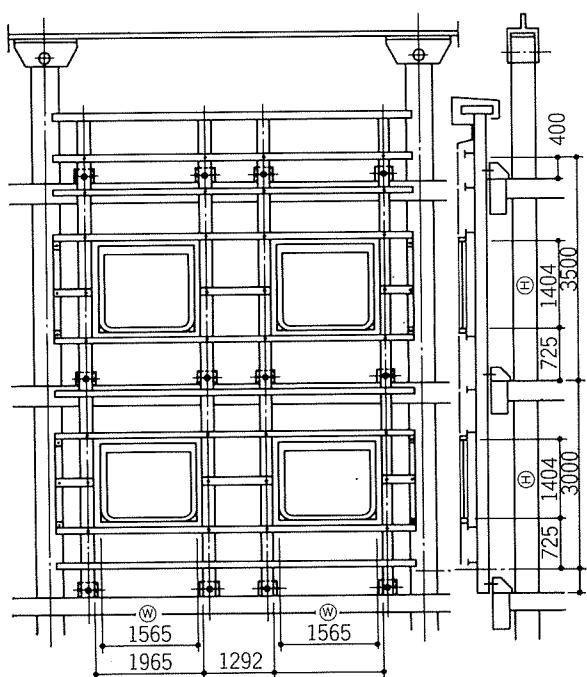
おける層間変位は、カーテンウォールおよび窓が損傷を受けずに追従できる限界の面内水平変位量と、そのカーテンウォールおよび窓が取付く部分の階高との比で示されている。

エルミン窓は2.2項で述べた構造のため、窓枠に作用した力を障子に直接伝達させない。さらに、障子と窓枠は前述したようにネオプレン同士の接触で気・水密性を保つ機構になっているため、大地震に相当する実験結果でも性能の低下が見受けられない。耐震試験例を図25～26に示す。図25の場合、90 mmにも達する大きな撓み（階高の約 $\frac{1}{150}$ 以上）まで試験したが、殆ど異状なく、通常設計目標とする層間変位20～25 mm（階高の $\frac{1}{150}$ ）に対して十分な耐震性能をもっている。



試験場所：建設省建築研究所
試験月日：昭和42年2月21日
供試体：ウォールユニット
層間変位：90mm
結果：異常なし

図25 エルミン窓の耐震試験 (A)



試験場所：日本板硝子株式会社
 試験月日：昭和54年11月19日
 供試体：ウォールユニット
 層間変位：20mm
 結果：異常なし

図26 エルミン窓の耐震試験（B）

4. おわりに

本資料は最近のエルミン窓の構造と性能について詳細を紹介した。昭和39年にエルミン窓の技術を導入して以来、窓の種類は勿論、それに附属する部品および金具類を当社の技術で開発・改良を重ね、現在では、南は沖縄の宮古島から、北は北海道の稚ヶ内に至るまで、日本全国で使用されて好評を得ている。

当社はエルミン窓の品質向上に不斷の研究を重ねておりますが、今後も引き続き各界からのご批判とご指導を仰ぎ、なお一層の努力を致す所存であります。

文 献

- 1) 山本正實、鈴木重次、小林 武、太田 誠：本誌、8 (1967), 41.