

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-371)

論 文

アルミニウム箔圧延におけるサーマルクラウン*

中 川 静**

Thermal Crown in Aluminium Foil Rolling

by Kiyoshi Nakagawa

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム箔圧延におけるサーマルクラウン*

中 川 静**

Thermal Crown in Aluminium Foil Rolling

by Kiyoshi Nakagawa

This paper describes the measurement and the numerical simulation of the thermal crown in aluminium foil rolling. Using the lead-bar press method ($\phi 3$ mm lead-bars were installed between the work rolls and then compressed by them), the thermal crown after the rolling was measured and the obtained value was about $30\sim50 \mu\text{m}/\text{radius}$, which differs little from the usual initial crown.

The coefficients of heat transfer, which has been used in the simulation model, were determined by the measured values of the thermal crown.

Using this model, the numerical simulation concerning the effects of the coolant and the material temperature on the thermal crown was performed.

The following results were obtained.

- (1) The change of the thermal crown was $2 \mu\text{m}/\text{radius}$ by the 10°C change of the coolant temperature and $5 \mu\text{m}/\text{radius}$ in case of the four-fold flow rate of the coolant.
- (2) The increase in the thermal crown was $16 \mu\text{m}/\text{radius}$ by the 10°C increase in the usual material temperature. And this can not be controlled by the increase in the capacity of an ordinary coolant system. It is necessary, therefore, to investigate the initial crown of rolls or to reinforce the flatness control system.

1. 緒 言

アルミニウム箔圧延には圧延時の箔破断という問題がある。これは $7 \mu\text{m}$ のような薄い箔の場合に発生し、能率・歩留りを低下させる一因となっている。箔破断の原因には、異物飛込み等、圧延技術の本質に直接関係のないものもあるが、圧延変形自体に起因するものとしては箔の形状不良がある。箔の形状に影響する要因としては、圧延荷重・張力・ロールベンディング力・イニシャルクラウン・サーマルクラウン等が考えられる。この中で、イニシャルクラウンはあらかじめ分っており、圧延荷重・張力・ロールベンディング力は測定可能であるが、サーマルクラウンは少なくとも圧延中には測定不可能である。

したがって、箔の形状の議論をするには、あらかじめ何らかの方法でサーマルクラウンの大きさを知らなければならぬ。

サーマルクラウンはアルミニウムの熱延・冷延ではそれぞれ $150 \mu\text{m}/\text{半径}$ 、 $100 \mu\text{m}/\text{半径}$ 程度である¹⁾が、箔圧延で測定された例はない。すなわち、箔圧延のサーマルクラウンに関し、上妻²⁾、下土橋^{3,4)}、大島⁵⁾、北川ら⁶⁾等の研究があるが、いずれもサーマルクラウンの測定は実施していない。そして、箔圧延は通常のアルミニウム板の冷延と比較して以下に示すような相違点をもつ^{7~9)}ので、当然サーマルクラウンの大きさも異なると予想される。

(圧延機の幾何学的寸法の特長)

- (1) ワークロール径が小さい。
- (2) ワークロールの長さと直径の比が大きい。具体的には、冷間圧延機を約 3 とすると、箔圧延機は約 7 である。

* 第35回塑性加工連合講演会（於東京、昭和59年10月19日～21日）にて一部発表

** 技術研究所 プロセス研究部

(3) ワークロール径と出側厚さの比が大きい。

(4) 箔の幅と出側厚さとの比が大きい。

(箔圧延変形自体の特長)

(5) 薄箔の圧延では、上下ワークロールの端部が互いに接触し、いわゆるキスロール圧延となっている。このため、正味圧延荷重を直接測定することはできないので、通常は正味圧延荷重とキスロール荷重との和である全圧下荷重が測定できるだけである。

(6) 厚さ $7\text{ }\mu\text{m}$ のような薄い箔の製造には重合圧延すなわち、入側で2枚の箔を重ね合せる圧延を行っている。

(箔の形状に関する特徴)

(7) 箔の断面プロフィル測定の一例（重量法；測定精度は $\pm 0.05\%$ 程度）を Fig. 1 に示すように、箔のクラウンはロット間で 0.4% から 0.7% まで変っている。すなわち、出側の形状も箔クラウンの変化に対応する分だけ変化すると考えられる。しかしながら、 $7\text{ }\mu\text{m}$ のような薄箔の圧延になると、形状が悪い場合でも圧延方向にはほぼ平行な“しわ”（Fig. 2 参照）や“すじ”（Fig. 3 参照）が発生しているだけで、板圧延で形状不良時に通常みられる中伸び、端伸び等は観察されない。

(1)と(2)から、ワークロールは半径方向には早く熱的平衡に達し、軸方向には熱的平衡に達し難く、サーマルクラウンの変化が大きく、かつ、不安定であることが予想される。また、(5), (7)は形状制御の重要な要因である圧延荷重と出側形状とが直接には測定できないことを示している。すなわち、箔圧延の形状制御は板の冷延より難しいと推定され、(1)・(2)をも合せて考えると、箔圧延のサーマルクラウンを知ることがさらに重要になってくる。

本研究では、まず、箔の粗圧延及び仕上圧延の圧延定常部が終了した直後のサーマルクラウンを測定した。次に、圧延の非定常部のような測定が困難である場合や高速圧延等圧延実験が困難な場合を対象として、サーマルクラウンの挙動を推定するため、数値計算によるシミュレーション結果を報告する。シミュレーションはロール交換からのサーマルクラウンの変化、クーラントのサーマルクラウンへの影響、及び高速圧延時のサーマルクラウンの挙動の三つの場合について行った。なお、シミュレーションには定常圧延時のサーマルクラウンの実測値に計算値が一致するよう熱伝達率等を調整したサーマルクラウン計算モデルを用いた。

2. サーマルクラウンの測定方法及び計算方法

サーマルクラウンの定義は、ロールバレル当りと箔の幅当りの2種考えられるが、以下、特に断らない限りロールバレル当りの値とする。

対象とした圧延機のロール寸法および圧延条件を Table 1 に示す。

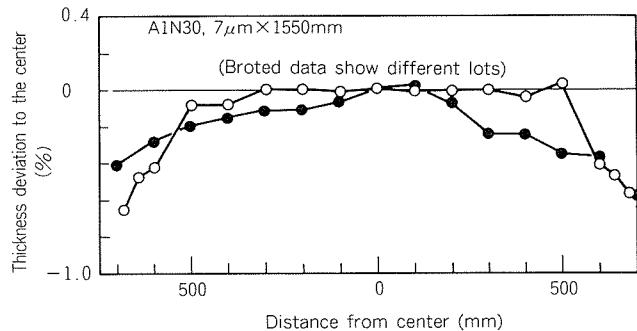


Fig. 1 Examples of foil profile.



Fig. 2 Example of buckling wave in foil rolling.
(View from the exit side of mill)

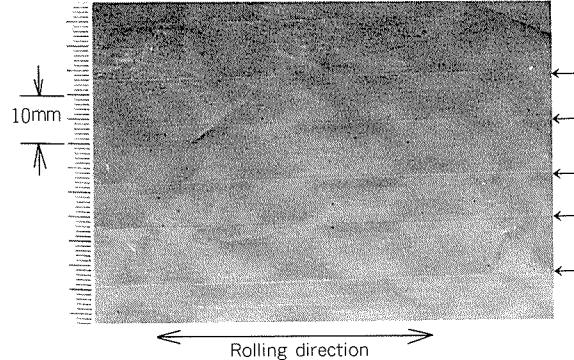


Fig. 3 Example of the rolled line of foil.
(Arrows show rolled line)

Table 1 Dimensions of rolls and rolling conditions for foil mill.

| | Roughing mill | Finishing mill |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Roll dimensions (mm) | $\phi 280/\phi 850 \times 2000\ell$ | $\phi 280/\phi 850 \times 2000\ell$ |
| Exit foil thickness (μm) | 30~200 | 6~30 |
| Foil width (mm) | 800~1700 | 800~1700 |
| Max. rolling speed (m/min) | 1500 | 1200 |
| Rolling force (tonf) | 150~400 | 150~400 |
| Front tension (kgf/mm ²) | 2~5 | 2~5 |
| Back tension (kgf/mm ²) | 2~5 | 2~5 |

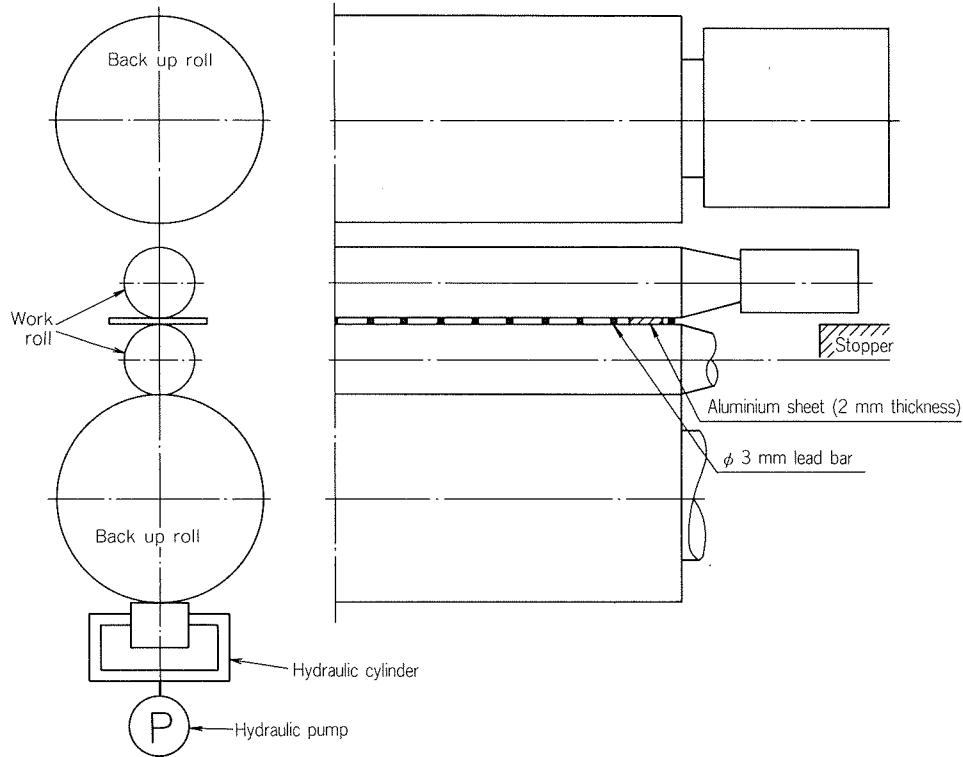


Fig. 4 Measurement of thermal crown by the lead-bar press method.

2.1 サーマルクラウン測定方法

サーマルクラウンの測定は、Fig. 4 に示す鉛棒圧痕法を用いた。以下に、測定手順及び本方法の特長を述べる。

2.1.1 測定手順

(1) 圧延終了後、直ちに上下ワークロール間の油圧圧下装置の圧力を解放する。これによって、まず下側のワークロールとバックアップロールが下がる。ついで、下ワークロールによって支えられている上ワークロールは、まず下ワークロールと一緒に下がって上バックアップロールから離れ、さらにストッパー（Fig. 4に図示）によって下降を止められる。この後も下ワークロールは下がり続け、上下ワークロール間に隙間ができる。

(2) 上下ワークロールの隙間が 10~20mm になった時に、下ワークロール及びバックアップロールの下降を停止させ、ワークロール間に $\phi 3 \times 200$ mm の鉛棒をロール軸方向に必要な数（15~23本）だけ置く。

(3) 同時に、下ワークロール端近傍に厚さ 2 mm × 幅 100mm × 長さ 200mm の硬質アルミニウム板を置く。

(4) この後、下ワークロールとバックアップロールとを上昇させ、上下ワークロールで鉛棒に圧痕をつける。この時、上ワークロールがストッパーから離れ、かつ、上バックアップロールに接触しないようにする。

(5) 上ワークロールが鉛棒を介して下ワークロールによって押上られて動くのを確認したならば、直ちに下ワークロール及びバックアップロールを下降させて、圧痕のついた鉛棒及びアルミニウム板を回収する。

(6) この鉛棒圧痕の最小厚さ分布を測定する。これが上下ワークロール間の隙間の軸方向分布を表わしている。

(7) この隙間分布とイニシャルクラウンプロファイルとの偏差を求める。これがサーマルクラウン（上ワークロールの下半分 + 下ワークロールの上半分）である。

(8) ここで求まったサーマルクラウンは、圧延終了から(1)~(5)の手順を行う間に空冷等によって変化しており、圧延終了直後のサーマルクラウンではない。したがって、圧延終了直後のサーマルクラウンを得るために空冷補正が必要である。

2.1.2 本測定方法の特徴

(1) 鉛棒は上ワークロールの自重のみで圧下されるので、上ワークロールには圧延時のような大きな曲げ力が作用していない。このため、上ワークロールのたわみが無視できるので、鉛棒最小厚さの測定値の幅方向分布が、そのまま上下ワークロール間隔の分布であるとみなすことができる。測定精度は $\pm 2.5 \mu\text{m}$ 程度である。

(2) 上ワークロールは厚さ 2 mm の硬質アルミニウム板によって支えられているため、鉛棒を極端に薄くすることなく、鉛棒の圧痕最小厚さは 2 mm 程度となって、厚さ測定は容易である。

2.2 サーマルクラウン計算方法

2.2.1 ロール温度分布の計算

二次元非定常熱伝導方程式である(1)式を差分化して計算する塩崎¹⁰⁾ の方法を用い、ロール軸を含む面内の温度分布を求めた。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{c\rho} \cdot Q(r, z, t) \quad \dots\dots(1)$$

ただし、 r, z ：円柱座標 t ：時間

c ：比熱 T ：温度

ρ ：密度 λ ：熱伝導率

Q ：単位時間あたりの内部発生熱量

さらに、ロール周囲の熱の移動は以下のものを考えた。

- (1) 被圧延材からワークロールへの熱の流入。
- (2) ロールからクーラントへの流出。
- (3) ロールから空気への流出。
- (4) ワークロールとバックアップロールとの間の移動。
- (5) ロール軸受内部で発生する熱。
- (6) キスロール部の弾性損失¹¹⁾により発生する熱。

なお、軸受の発熱については転がり軸受の動摩擦トルクを熱に換算する計算式¹²⁾を用いた。

また、シミュレーションに用いた熱伝達率及び温度は、下記のようにした。

- (1) ロールと材料との熱伝達率：ロールと材料とを半無限体と考えた柳の計算式¹³⁾。
- (2) ロールとクーラントとの熱伝達率：平均で $700 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 。
- (3) ロールと空気との熱伝達率： $20 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$
- (4) 相当熱伝達率： $2000 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ (圧延中), $500 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ (冷却中)

また、ロール直下の材料温度は出側温度測定値よりの推定値とし、クーラント温度は 40°C 、周囲温度は 30°C とした。なお、以上の熱伝達率及び温度は、サーマルクラウン計算値が実測値に一致するように調整した結果である。

2.2.2 半径方向熱膨張量及びサーマルクラウンの計算

半径方向熱膨張量は 2.2.1 項で求まるロールの温度分布より、(2)式により求める。

$$u_i = \frac{2\beta(1+\nu)}{R} \int_0^R T_i \cdot r \, dr \quad \dots\dots(2)$$

ただし、 u_i ：ロールの半径方向熱膨張量

β ：ロール材質の線膨張係数

ν ：ロール材質のポアソン比

R ：ロール半径

T_i ：ロール温度分布、 $T = f(r, z)$

r ：半径方向座標

z ：軸方向座標

i ：軸方向を表す添字

サーマルクラウンは(2)式で計算されたロールの半径方向熱膨張量の軸方向分布より、バレル端を基準として(3)式により求める。

$$C_{th} = u_e - u_e \quad \dots\dots(3)$$

ただし、 C_{th} ：半径あたりのサーマルクラウン

u_e ：ロール中央の熱膨張量

u_e ：ロール端部の熱膨張量

3. 結果及び考察

3.1 サーマルクラウンの測定結果

Fig. 5 (a), (b) に粗圧延、Fig. 5 (c), (d) は仕上圧延の場合について、サーマルクラウンの実測値、及び圧延直後と空冷後のサーマルクラウン計算値をそれぞれ示す。

空冷後の実測値と計算値とはよく対応していることがわかる。これによると、空冷後のバレル当たりのサーマルクラウン実測値は粗圧延では $43 \sim 46 \mu\text{m}$ /半径、仕上圧延では $25 \sim 31 \mu\text{m}$ /半径である。また、圧延直後のバレル当たりのサーマルクラウンを計算によって推定すると、粗・仕上それぞれ $49 \sim 53 \mu\text{m}$ /半径、 $28 \sim 33 \mu\text{m}$ /半径であり、空冷によるバレルあたりのサーマルクラウンの減少量は粗・仕上それぞれ $6 \mu\text{m}$ /半径、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ /半径であることがわかる。

以上の測定方法及び計算方法によれば、箔圧延におけるワークロールのサーマルクラウンを求めることが可能である。

なお、サーマルクラウンは通常用いられているイニシャルクラウンと同程度の大きさである。したがって形状に与える影響は大きく、サーマルクラウンの制御は重要である。

3.2 サーマルクラウン数値計算結果

3.2.1 ロール交換後のサーマルクラウン変化

Fig. 6 にロール交換後ウォーミングアップ 30min、圧延 60min を行ったときのバレル当たりのサーマルクラウンの変化を示す。計算条件は図中に示し、実線と破線はそれぞれワークロールの軸受の発熱の有無を考慮したものである。また、Fig. 7 は Fig. 6 中の a, b, c, c' 各点のサーマルクラウンプロファイルを示す。

Fig. 6, Fig. 7 よりウォーミングアップ終了時のサーマルクラウン b は $27 \mu\text{m}$ /半径、1 hr 圧延後のサーマルクラウン c は $38 \mu\text{m}$ /半径であることがわかる。また、圧延中のサーマルクラウンは圧延開始 15min で最大になり、その後緩やかに減少している。この原因は、ワークロールの中央部において半径方向には熱平衡に達しており、もはや半径方向には熱膨張していないにもかかわらず、ワークロール端部は中央部からの熱の流入及び軸受で発生した熱の流入のために未だ熱膨張を続けているためと考えられる。箔の仕上圧延では 1 コイルの圧延時間が 2 ~ 4 hr と長く、形状の制御にはこの点を考慮することが必要である。Fig. 7 において、軸受の発熱有無、すなわち c と c' を比較すると、バレル当たりのサーマルクラウンは軸受の発熱がないとした。c' の方が大きい。しかし、箔の幅当たりのサーマルクラウンの大きさを比較すると、双方とも $24 \mu\text{m}$ /半径程度であり、ほぼ同じ大きさである。したがって、箔の形状に与える影響はほぼ同程度と考えられるが、正確にはキスロールを含めたロールプロファイル解析が必要である。

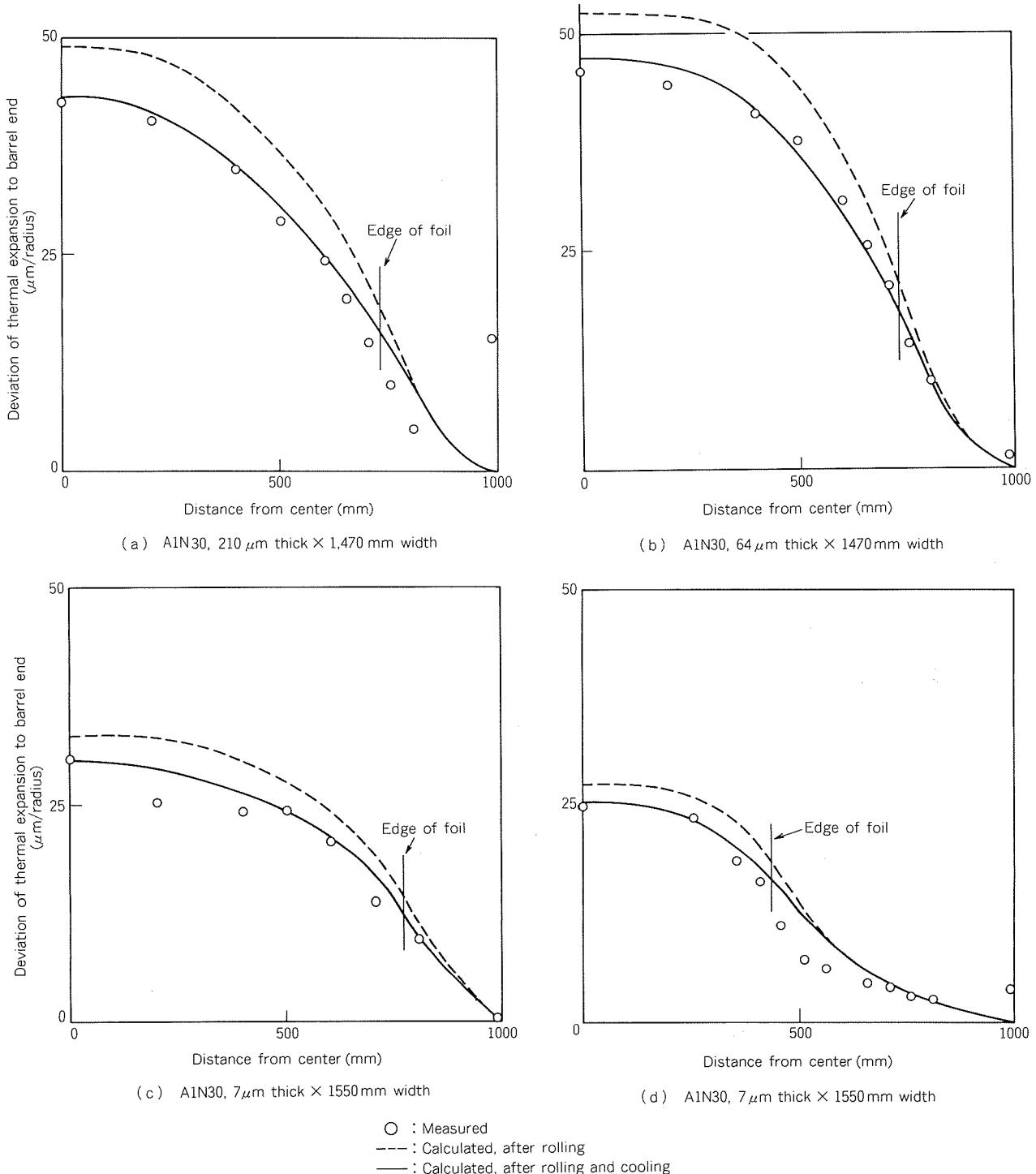


Fig. 5 Comparison of measured and calculated thermal crowns.

3.2.2 クーラント温度及びクーラント量の影響

Fig. 8, 9 は、それぞれクーラント温度を30°C・40°C・50°C、クーラント量の比を0.25・1.0・4.0と変えて計算した結果を示す。

Fig. 8 から、クーラント温度を10°C変えたときのバレル当りのサーマルクラウンの変化は2 $\mu\text{m}/\text{半径}$ であり、クーラント温度を高くするとサーマルクラウンのプロファイルは

イルは二次曲線的な形から台形になることがわかる。また、Fig. 9 から、クーラント量を4倍にしたときのサーマルクラウンの変化は5 $\mu\text{m}/\text{半径}$ であり、クーラント流量を変えた場合にはサーマルクラウンのプロファイルは相似であって、大きさが変るだけである。

すなわち、クーラント温度を変えた方が箔の幅当りのサーマルクラウンは大きく変る。このことは、クーラ

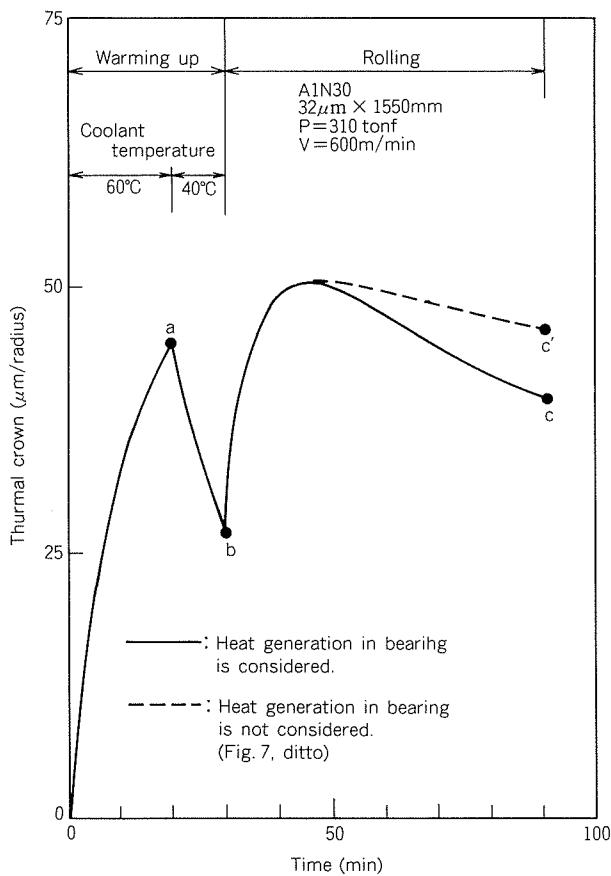


Fig. 6 Change of thermal crowns.

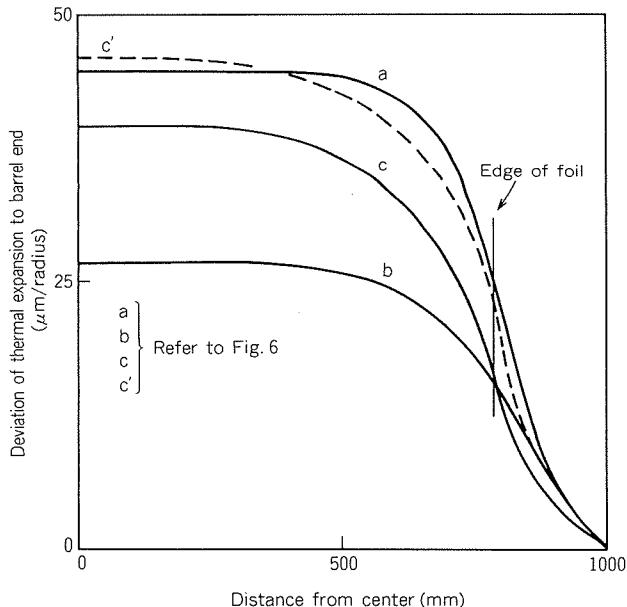


Fig. 7 Change of thermal crown.

ト温度の方が箔の形状に対しては効果的であることを示唆している。

3.2.3 高速圧延時のサーマルクラウン

高速圧延時におけるサーマルクラウンを推定するため

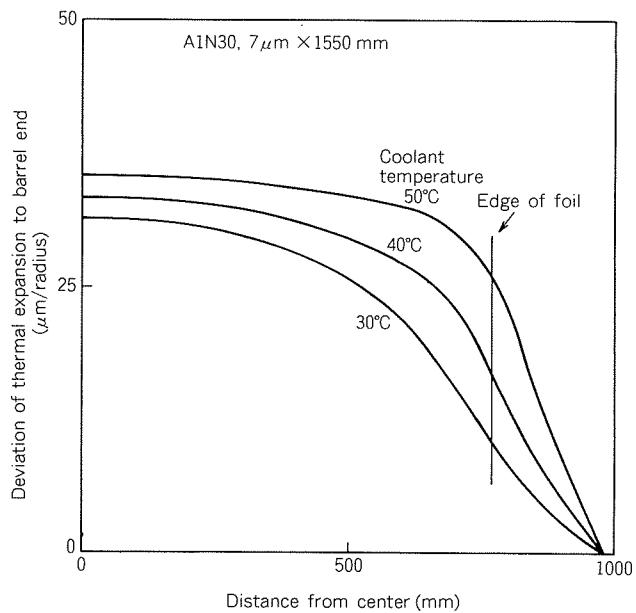


Fig. 8 Effects of coolant temperature on thermal crown.

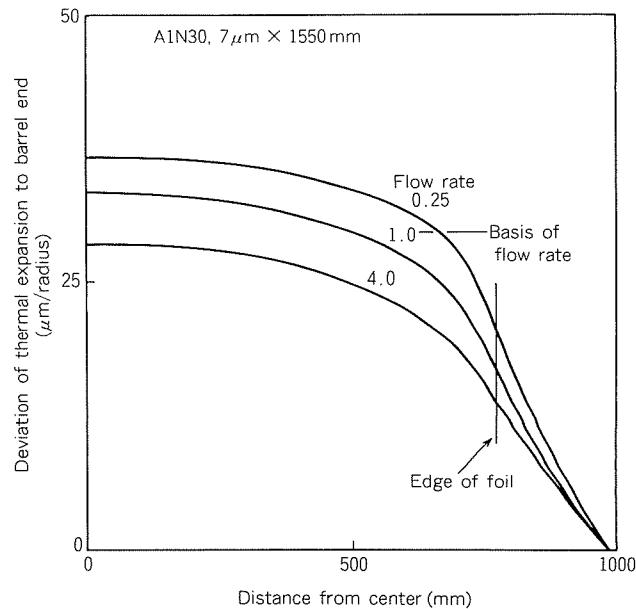


Fig. 9 Effects of coolant flow rate on thermal crown.

には、速度変化に対する材料温度の変化量を把握することが必要である。しかしながら、箔圧延の材料温度予測には未だ定まった方法はないようである。そこで、圧延速度を現状の数100 m/minから1.5倍程度に上げることを想定して、材料温度をそれぞれ現状、現状+5°C、現状+10°Cとしたときのサーマルクラウン挙動を推定した。結果を Fig. 10 に示す。計算条件は図中に示し、出側寸法64 μm × 1,470 mmの箔を30min圧延・5 min停止を繰返したときの熱膨張及びバレル当りのサーマルクラウンをそれぞれ実線、破線で示した。

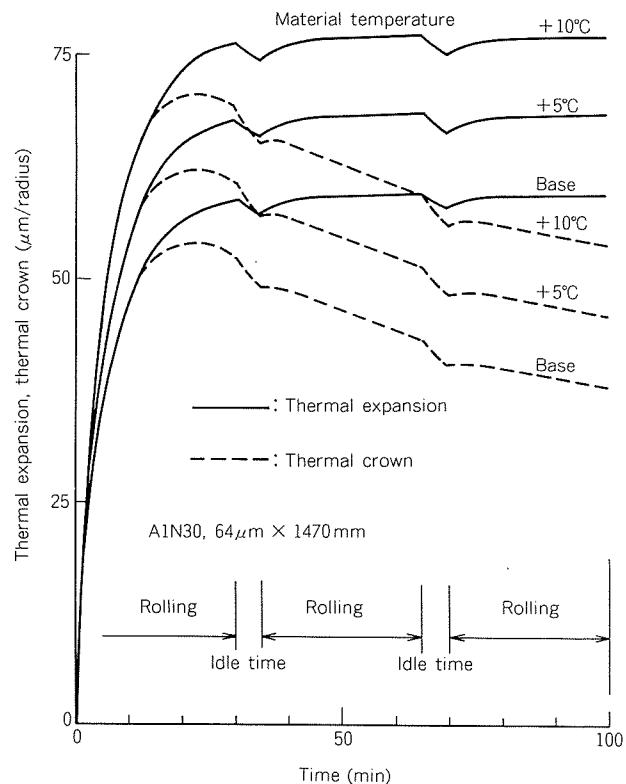


Fig. 10 Effects of rolled material temperature on change of thermal expansion and thermal crown.

材料温度が 10°C 上昇したときのサーマルクラウンの変化は $16\mu\text{m}/\text{半径}$ であり、この変化をクーラント流量・クーラント温度それぞれ単独で吸収しようとするとそれぞれ 10 倍・ -80°C という結果になる。このことは、クーラントでは対処できない領域が有り得ることを示しており、高速圧延ではサーマルクラウンの増大に対応してイニシャルクラウンの大きさの見直し、または、形状制御手段の充実が必要である。

4. 結 言

アルミニウム箔の粗圧延及び仕上圧延の圧延定常部が終了した直後のサーマルクラウンの測定を行った。ついで、この実測値に一致するように調整したサーマルクラウン計算モデルを用い、ロール交換からのサーマルクラウンの変化、クーラントの影響及び高速圧延時の挙動についてシミュレーションを行った。結果は以下のようである。

(1) ロールバレル当りのサーマルクラウン実測値は、粗圧延では約 $50\mu\text{m}/\text{半径}$ 、仕上圧延では約 $30\mu\text{m}/\text{半径}$ である。

(2) サーマルクラウンの形状に与える影響は大きく、サーマルクラウンの制御は重要である。

(3) 100min程度の定常圧延においてもサーマルクラウンは変りうる。箔の仕上圧延では1コイルの圧延時間が $2\sim 4\text{ hr}$ と長く、形状の制御にはこの点を考慮することが必要である。

(4) クーラントの温度・流量の影響は温度変化 10°C で $2\mu\text{m}/\text{半径}$ 、流量変化4倍で $5\mu\text{m}/\text{半径}$ である。サーマルクラウンの形は、クーラント温度を上げた場合には2次曲線的な形から台形に近い形になり、一方クーラント流量を変えた場合には相似形を保ったままで大きさだけが変化する。すなわち、クーラント温度を変えた方が箔の幅あたりのサーマルクラウンは大きく影響を受ける。

(5) 材料温度が通常より 10°C 高くなると、サーマルクラウンは $16\mu\text{m}/\text{半径}$ 大きくなり、これは通常のクーラント系の強化だけでは対処できない。従って、高速圧延の場合にはイニシャルクラウン量の見直しや形状制御手段の充実等の対策が必要となる。

文 献

- 1) 服部重夫, 水田篤男ら: 塑性と加工, 23-263 (1982), 1238.
- 2) 上妻正大: 塑性と加工, 20-222 (1979), 666.
- 3) 下土橋渡: 塑性と加工, 22-246 (1981), 661.
- 4) 下土橋渡: 塑性と加工, 24-266 (1983), 269.
- 5) 大島啓生, 酒巻弘吉ら: 神鋼電機, 24-3 (1979), 11.
- 6) 北川聰一, 大島啓生ら: S60年度塑性加工春季講演会論文集 (1985), 25.
- 7) 武井 滋: 塑性と加工, 21-231 (1980), 296.
- 8) 横手義胤, 野村 進: 塑性と加工, 4-27 (1963), 299.
- 9) W. Kerth, E. Amann, X. Räber, and H. Weber: Inter. Metall. Rev., 20 (1975), 185.
- 10) 岩脇 章, 塩崎宏行ら: 石川島播磨技報, 17 (1977), 95.
- 11) 浅野 滋: 日本金属学会会報, 20 (1981), 21.
- 12) 日本精工機編: NSKレポート, Pr. No. 723a (1982), 85.
- 13) 柳 謙一: 三菱重工技報, 11 (1974), 53.

論 文

陽極酸化及び二次電解着色における処理
槽内の電位分布

長谷川 義文* 西野 正男**

Measurement of Electrode Potentials during Anodic Oxidation and Electrolytic Pigmentation

by Yoshifumi Hasegawa and Masao Nishino

住友軽金属工業株式会社技術研究所

陽極酸化及び二次電解着色における処理槽内の電位分布

長谷川 義文* 西野 正男**

Measurement of Electrode Potentials during Anodic Oxidation and Electrolytic Pigmentation

by Yoshifumi Hasegawa and Masao Nishino

Electrode potentials were measured with Cu-CuSO₄ electrode during the anodic oxidation and the electrolytic pigmentation of extruded 6063-T5 alloy. Following results were obtained.

- (1) Anodic potential of sides and bottoms were higher than center area in anodic oxidation, which corresponded to the distribution of anodic film thickness.
- (2) Similar result was obtained on cathodic potential in electrolytic pigmentation, which corresponded to the distribution of darkness of color.

1. 緒 言

工業的規模で実施されている陽極酸化と二次電解着色処理における膜厚管理や色調管理は、それぞれの生産現場における蓄積された技術を基礎に経験的な操業を行っているのが現状であり、電解挙動を工学的に解析することにより問題解決を試みた例は見当らない。

そこで、本報はその手段として、陽極酸化と二次電解着色における電極近傍の電位差をCu-CuSO₄照合電極を用いて測定し、その分布状態から仕上りの均一性との対応を検討し、併せて電位差を生じる原因となる陽極酸化皮膜の特性について考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 陽極酸化処理

- (1) 試料 6063-T5 押出形材（厚さ1×幅50×長さ2,600mm）9本を用いて1ユニットとし、陽極酸化処理とそれに引続いて二次電解着色処理を行った。
- (2) 前処理 7%AL-47(ディプソール化学製)溶液にて50°C×3min間の脱脂処理後10%NaOH溶液で50°C×5min間のエッティングを行った。その後、15%

HNO₃により室温×1min間の脱スマット処理をした。

(3) 陽極酸化処理 15%H₂SO₄、溶存アルミニウム5g/ℓ、溶温20°C、電流密度100A/m²、電解時間23minの条件で行った。

(4) 処理槽及び試験片取付け 電解槽寸法は幅800×長さ1,000×深さ3,000mmの縦吊り処理槽を用いた。試料は電解槽の中央部に等間隔に配列した。(Fig.1参照)

(5) 対極 黒鉛パイプを電解槽の長さ方向の槽壁に均等に配列し、電極表面積比を試料に対して1.5倍とした。

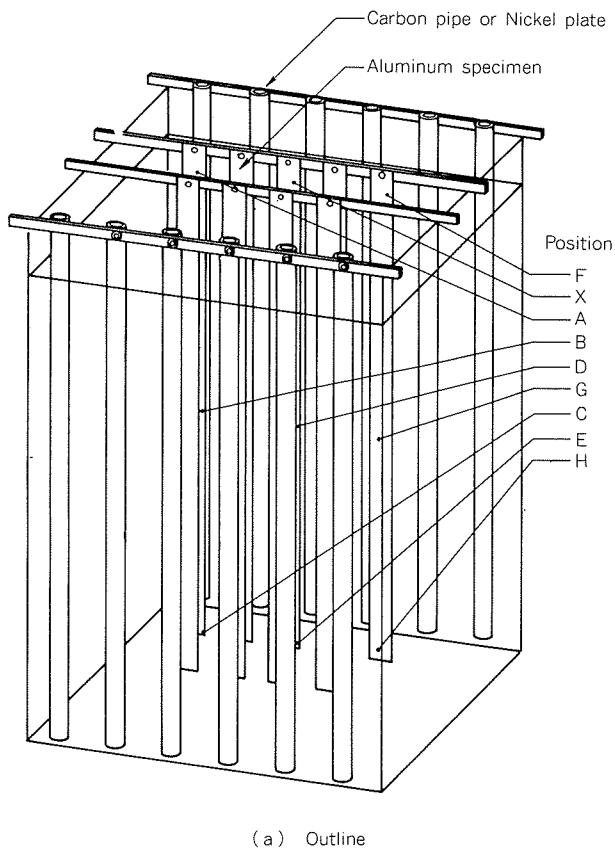
(6) 照合電極の取付け 試料ユニットのうち、両端に位置するもの及び中央に位置するものについて、該当する試料の深さ方向の上端、中央及び下端にCu-CuSO₄照合電極を取付けた。そして、陽極酸化処理開始後5min及び15min経過後のアノード電極電位を測定した。測定には三栄測器(株)製のDCアンプ(6L5型)及び電磁オシログラフを用いた。(Fig.2 参照)

2.2 二次電解着色処理

- (1) 二次電解着色浴及び電解条件 150g/ℓNiSO₄·6H₂O+40g/ℓH₃BO₃からなる浴を使用し、浴温22°C、单相交流を用い、槽上電圧を実効値18Vとした。
- (2) 電解槽及び対極 槽は2.1(4)項の陽極酸化処理槽と同一寸法であるが、対極にはニッケル板を用いた。極比は試料に対し1.5倍とした。
- (3) 試料の取付及び測定 陽極酸化処理後、水道水

* 技術研究所化学研究部

** 技術研究所開発室



(a) Outline

(b) Detail of position

Fig. 1 Schematic electrolysis installation and position of measurement.

水洗を2回行い、照合電極を取付けたままで二次電解処理を行った。電解開始後、0.5, 3及び5min経過後のカソード電位及びアノード電位を測定した。

2.3 二次電解着色における電極電位の検討

この実験では小型電解槽(幅400×長さ900×深さ600mm)を使用した。対極にはニッケル板を用い、極間距離250mm、極比を1:1とした。浴組成は2.2項と同じであり、浴温は16, 21及び26°Cの3条件とした。各浴温毎に槽上電圧を8Vから2V間隔で18Vまで設定し、各条

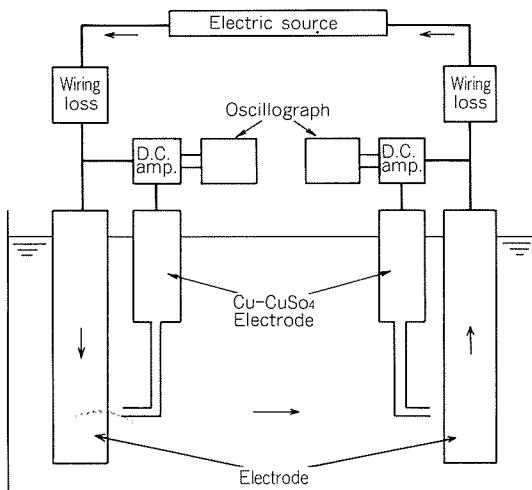


Fig. 2 Schematic diagram of electrolysis.

件毎に電解後30, 90, 150secの試料のカソード及びアノードの電極電位を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 陽極酸化処理における電極電位

Table 1 に陽極酸化処理時のアノード電極電位の経時変化を示す。

先ず電源電圧と槽上電圧の関係をみると、両者に0.4Vの差がある。これは電源の正端子から試料取付け治具までの導体の全抵抗による電流通過に必要な駆動力となる電圧と、対極(黒鉛)端子から電源の負端子までの駆動力となる電圧の和である。

アノード電極電位は、陽極酸化処理の開始後5minと15minにおいて、中央試料の上端部で12.0Vと一定であったが、これを基準として各部の電位を比較すると、端部の試料(**Fig. 1**の位置A, C, F, H)は、僅かに高い電位を示していた。

この結果から、通電開始後5minから15minの間ではバリヤー層は安定しており、バルク層も安定して成長する範囲であると考えられる。電解中のバリヤー層、及びバルク層の電気抵抗、電気力線の分布等未検討の点も多いが、結果として23min間の電解後に得られた膜厚は中央試料上部(位置X)で6.0μmであったのに対し、端部試料(位置A, C, F, H)では7.2μmとなっていた。逆に位置Dでは、位置Xとの電位差が-0.12Vで、膜厚は5.6μmであった。各部の電位と膜厚の間には相関が見られ、逆に電位を一定となるように電解条件を調整することにより膜厚の均一化が可能であると考えられる。

3.2 二次電解着色処理におけるカソード電極電位

実験結果を**Table 2**に示す。

- (1) 電源から槽上までの導体による電位差を無視するため設定はいずれも槽上の電圧で行ったが、この槽上電

Table 1 Electrode potential during anodic oxidation and electrolytic pigmentation.

| No. of Unit | Position | Potential | Anodic oxidation (V) | | Electrolytic pigmentation (V) | | |
|-------------|--|------------------------------------|----------------------|------------|-------------------------------|---------------|---------------|
| | | | 5 min | 15 min | 30 sec | 3 min | 5 min |
| 1 | X | Potential difference vs position x | 12.0 — | 12.0 — | 20.0 —12.5 | 24.3 —16.0 | 24.7 —16.3 |
| | A | | +0.22 — | +0.22 — | —1.60 | —1.25 | —1.38 |
| | B | | +0.06 — | +0.06 — | —1.00 | —0.84 | —1.02 |
| | C | | +0.20 — | +0.20 — | —1.66 | —1.31 | —1.58 |
| 2 | X | Potential | 12.0 — | 12.0 — | —12.5 | —16.0 | —16.5 |
| | D | Potential difference vs position x | -0.12 — | -0.12 — | —0.28 | —0.16 | —0.10 |
| | E | | +0.10 — | +0.10 — | —1.68 | —1.05 | —1.22 |
| 3 | X | Potential | 12.0 — | 12.0 — | —12.2 | —15.8 | —16.3 |
| | F | Potential difference vs position x | +0.15 — | +0.16 — | —1.65 | —1.34 | —1.16 |
| | G | | +0.02 — | +0.02 — | —1.56 | —1.43 | —1.32 |
| | H | | +0.12 — | +0.14 — | —1.80 | —1.68 | —1.65 |
| 1 | Voltage of electric source Potential between electrodes | | 14.3V 13.9V | | —18.0 | —19.4 | —19.5 |

Note : Upper value : Anode potential (peak value, V)
Lower value : Cathode potential ("")

圧は二次電解着色処理時間の経過と共に徐々に高くなつた。この時、電極電位はアノードピーク電位とカソードピーク電位のいずれも大きくなつた。その変化は槽上電圧が高くなるほど大きい傾向をもつ。

(2) カソードピーク電位の分布は端部試料の電位が高く、中央部試料は低かった。なお、このカソードピーク電位の大きさと目視による色の濃さとは対応していた。すなわち、カソードピーク電位が高い端部ほど濃くなる傾向をもつ。

(3) 二次電解着色におけるカソード反応時の電位分布の一例として槽上電圧18V、30sec後、液温16°C及び26°Cの場合をFig. 3に示す。浴温が低く、电解液のオーム損が大きい16°Cの場合には、カソード電位が小さくなつておらず、経験的に浴温が低いと着色が進み難いことと一致している。

3.3 二次電解着色の反応に関する考察

陽極酸化、二次電解着色の電解時の電位分布の測定は、膜厚あるいは色調の管理に利用できるであろう。

しかし、より興味深い現象は、二次電解において、処理材のアノードピーク電位とカソードピーク電位の絶対値に差があり、前者の方が高いことである (Table 2参照)。

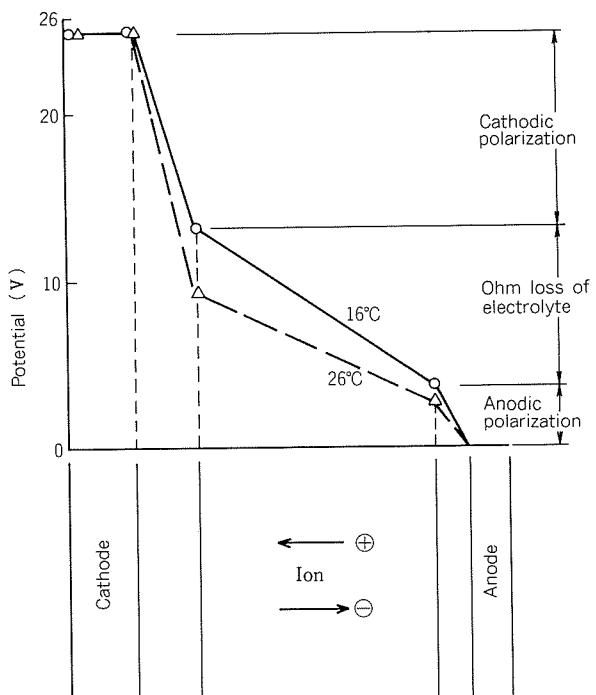


Fig. 3 Potential distribution between anode and cathode during electrolytic pigmentation.
(18V, at 30 sec)

Table 2 Electrode potential during electrolytic pigmentation.

| Temp. (°C) | Voltage of electric source (V) | Peak potential between electrodes (V) | Electrode potential vs Cu-CuSO ₄ | | | | | | Ohm loss in solution | | |
|---------------|---|--|---|------|------|---------------------------|------|------|----------------------|-----|------|
| | | | Cathode (Peak potential) | | | Anode (Peak potential) | | | | | |
| | | | 30" | 90" | 150" | 30" | 90" | 150" | 30" | 90" | 150" |
| 16 | 8 | 11.3 | 7.3 | 7.4 | 7.5 | 9.3 | 9.6 | 9.6 | 2.1 | 2.1 | 2.1 |
| | 10 | 14.0 | 8.9 | 9.2 | 9.0 | 11.8 | 11.9 | 11.8 | 3.4 | 2.9 | 2.9 |
| | 12 | 16.5 | 9.9 | 10.3 | 10.3 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 4.6 | 4.2 | 4.2 |
| | 14 | 19.7 | 11.4 | 11.6 | 11.7 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 5.6 | 5.5 | 5.4 |
| | 16 | 22.6 | 12.1 | 12.8 | 13.0 | 15.9 | 16.9 | 17.1 | 7.6 | 6.7 | 6.6 |
| | 18 | 25.3 | 12.5 | 14.4 | 14.9 | 15.9 | 18.0 | 18.1 | 9.7 | 8.1 | 7.8 |
| 21 | 8 | 11.5 | 7.9 | 8.1 | 8.3 | 10.0 | 10.5 | 10.5 | 1.7 | 1.7 | 1.6 |
| | 10 | 14.3 | 9.7 | 9.9 | 10.2 | 12.5 | 12.5 | 12.8 | 2.6 | 2.3 | 2.3 |
| | 12 | 16.5 | 10.9 | 11.4 | 11.2 | 14.5 | 14.6 | 14.5 | 3.7 | 3.5 | 3.3 |
| | 14 | 20.1 | 12.4 | 12.5 | 12.6 | 16.1 | 16.5 | 16.5 | 5.3 | 5.0 | 4.9 |
| | 16 | 22.8 | 13.2 | 13.8 | 14.4 | 16.4 | 17.9 | 18.5 | 6.7 | 5.8 | 5.8 |
| | 18 | 25.5 | 13.4 | 14.7 | 15.3 | 16.9 | 18.5 | 18.7 | 8.7 | 7.5 | 7.4 |
| 26 | 8 | 11.1 | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 10.6 | 10.4 | 10.5 | 1.4 | 1.3 | 1.3 |
| | 10 | 14.1 | 10.5 | 10.9 | 10.7 | 13.3 | 13.2 | 13.2 | 2.3 | 1.9 | 1.8 |
| | 12 | 16.5 | 11.7 | 12.2 | 12.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 3.1 | 2.7 | 2.6 |
| | 14 | 20.0 | 13.8 | 13.8 | 13.9 | 17.3 | 17.3 | 17.3 | 4.3 | 4.2 | 4.1 |
| | 16 | 22.5 | 14.4 | 14.6 | 14.9 | 18.0 | 19.3 | 19.4 | 5.5 | 5.2 | 5.0 |
| | 18 | 25.3 | 15.6 | 17.9 | 18.5 | 20.5 | 21.8 | 22.0 | 6.8 | 5.0 | 4.6 |

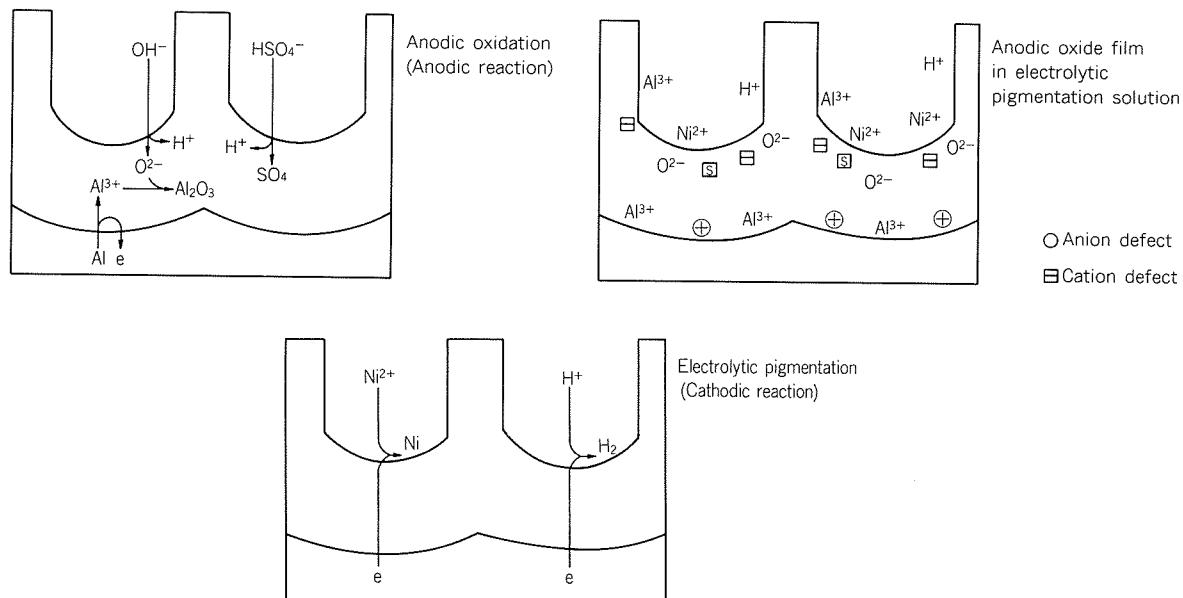


Fig. 4 Schematic model of electrolysis.

陽極酸化皮膜の内部構造や半導体特性を考える場合、電解中の陽極酸化皮膜は一方に導体としてのアルミニウム基材があり、他方にも導体としての電解液があり、その中間に陽極酸化皮膜のバリヤー層があると考えると、ここにコンデンサーが形成される。しかし、このバリヤー層は電解中は、基材側にはアルミニウムイオンの侵入、溶液側には O^{2-} イオンの侵入でそれぞれn型、p型の、全体としてはp-n結合、又はp-i-n結合の半導体特性を持つことが知られている。実際に、皮膜化成電解液中で分極すると、カソード方向には電流が流れやすく、アノード方向には電流が抑制される。これをモデル的にFig. 4に示した。

二次電解着色で交流電解すると、アノード電位の絶対値が高くなることは前述の考え方で理解できる。しかし、アノード分極時の主反応が O_2 の発生、析出した金属の酸化（または溶解）のいずれであるかは今後の検討課題である。

4. 結 言

陽極酸化、及び二次電解着色における電極近傍の電位差をCu-CuSO₄照合電極を用いて測定した。

(1) 陽極酸化処理においては、試料ユニットの中央部に比べ、ユニットの端部では電極電位が高く、酸化皮膜の厚さも大きかった。

(2) 二次電解着色処理においても、着色と電極電位との相関が見られた。

(3) 二次電解着色においては、アノードピーク電位の方がカソードピーク電位より高い。この原因については今後の検討が必要である。

本実験の主要部には横山正義氏（現・関西パイプ工業㈱）が関係した。ここに謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 林 美克：未公表

論 文

銅合金復水器管の耐食性と表面皮膜*

渥 美 哲 郎** 須 藤 久 治**
永 田 公 二***

Corrosion Resistance of Copper Alloy Condenser Tubes
Related to Surface Film formed on Them.

by Tetsuro Atsumi, Kyuji Sudo,
Koji Nagata

住友軽金属工業株式会社技術研究所

銅合金復水器管の耐食性と表面皮膜*

渥 美 哲 郎** 須 藤 久 治**
永 田 公 二***

Corrosion Resistance of Copper Alloy Condenser Tubes Related to Surface Film formed on Them.

by Tetsuro Atsumi, Kyuji Sudo,
Koji Nagata

It has been well experienced on copper alloy condenser tubes used in power plants where cooling water is polluted by small amount of sulfide ion that aluminium brass tubes suffered severely pitting corrosion while AP bronze (Cu-8%Sn-1%Al-0.1%Si) tubes suffered slightly general corrosion. Difference of corrosion resistance of both copper alloy tubes is considered to be mainly due to the electrochemical properties of inner surface film formed on those tubes in polluted sea water.

In order to make clear the relationship between corrosion resistance and electrochemical properties of both alloy tubes, corrosion test was made in flowing polluted sea water for one year.

The results obtained are as follows;

(1) Electrochemical properties of inner surface film formed on AP bronze tubes were not so dependent on the pollution of sea water. Those tubes showed fairly high polarization resistance of $0.5\sim3\times10^4\Omega\text{cm}^2$ and small potential difference from metal surface of new tube of 50 to 100mV. They also showed good corrosion resistance regardless of the pollution of sea water.

(2) On the other hand, electrochemical properties of inner surface film formed on aluminium brass tubes were much influenced by sea water quality. In clean sea water, those tubes showed high polarization resistance of $3\sim10\times10^4\Omega\text{cm}^2$ and small potential difference of about 50 mV. The depth of corrosion of those tubes was very shallow. While in polluted sea water, they showed low polarization resistance of $0.3\sim1.0\times10^4\Omega\text{cm}^2$ and large potential difference of 100~200 mV. Tubes suffered severely pitting corrosion of 0.3 to 0.4 mm.

(3) The depth of corrosion of both alloy tubes in polluted sea water is mainly influenced by the potential difference between metal and inner surface film formed on them, but not much influenced by the polarization resistance.

It is estimated that the excellent corrosion resistance of AP bronze against polluted sea water is due to the uniform formation of SnO_2 film having the stable electrochemical properties, namely small potential difference to base metal and fairly high polarization resistance.

1. 緒 言

海水使用復水器管として、清浄海水下ではアルミニウ

* 伸銅技術研究会誌, 24(1985)に掲載

** 技術研究所金属材料研究部

*** 技術研究所金属材料研究部 工学博士

ム黄銅管(JIS H3300 C6870~C6872, Cu-20 Zn-2Al, 以下, アルミ黄銅管と略記する)が、汚染海水下ではAPブロンズ管(Cu-8 Sn-1 Al-0.1 Si)¹⁾が標準材料として選択されてきた。その使用実績はTable 1²⁾に示すように良好である。

ところで、清浄海水下において、 Fe^{2+} 注入で安定な耐

Table 1 Statistics on the number of condenser tube failures in three major Japanese power companies in 1956 ~ 1981. (Number of units: 111)

| Cooling water | | | Clean sea water | | Polluted sea water | | |
|--|-------------------------------|--|--------------------------------|----------------------------|----------------------|--|--|
| | | | Non Fe ²⁺ injection | Fe ²⁺ injection | | | |
| Tube alloy | | | Al-Brass | | Al-Brass | | |
| Total tube number(N) × Operational duration in years(Y), N × Y in tube-years | | | 7,294,582 (~26years) | 10,967,241 (~17years) | 2,059,404 (~21years) | | |
| Total number of leaked tubes | Erosion-corrosion | inlet attack | 0 | 1 | 0 | | |
| | | by foreign body lodgement | 524 | 351 | 2 | | |
| | | by vibrating foreign bodies | 0 | 0 | 0 | | |
| | | by sand | 0 | 0 | 0 | | |
| | | by excessive passing balls | 0 | 0 | 5 | | |
| | Polluted sea water | Malignant impingement attack (by Mn rich film formation) | 2,435 | 17 | 5 | | |
| | | pitting by sulfide | 0 | 0 | 838 | | |
| | Stress corrosion cracking | | 38 | 1 | 225 | | |
| | Fatigue cracking by vibration | | 0 | 1 | 0 | | |
| | Ammonia attack | | 29 | 12 | 50 | | |
| | Mishandling | | 2 | 3 | 0 | | |
| | Unconfirmed | | 96 | 111 | 0 | | |
| Total | | | 3,124 | 497 | 1,125 | | |
| Failure rate (Number of leaked tubes per 10 ⁴ tubes per year) | | | 4.82 | 0.45 | 5.46 | | |
| | | | | | 0.30 | | |

* Excessive sponge ball cleaning

食性を示すアルミ黄銅管が、硫黄イオンによって汚染した海水下では激しい孔食を受け、早期漏洩事故に至ることを経験している。一方このような汚染海水下でも AP ブロンズ管は全面腐食を受けるもののその腐食速度は小さく、漏洩事故を生じたケースは過剰なスポンジボール洗浄（以下、SB洗浄と略記する）を実施したプラントの場合を除き皆無である。

このように、汚染海水下における耐食性が合金の種類によって異なることは、主として表面に形成される皮膜の電気化学的特性の違いによるものと考えられるが、從来必ずしもこのような観点から両合金の耐食性が評価されていない。

本研究は関西電力㈱火力部殿の御協力を得て、大阪湾沿岸の海水が汚染されているとみなされる地域に立地する大阪、尼崎東両発電所構内に通水試験設備（以下、モルタルコンデンサー；MCと略記する）を設け、アルミ黄銅、AP ブロンズ両合金に形成される表面皮膜の電気化学的特性を1か年にわたって測定し、主として汚染海水中の両合金の海水耐食性と表面皮膜の関係を考察したものである。

2. 実験方法

2.1 供試材及び試験条件

供試材は外径1", 肉厚1.25 mm のアルミ黄銅(JIS H3300 C6871) 及びAP ブロンズ管である。試験条件をTable 2に示す。両MCとも管内流速は2.3 m/secである。取りあげた要因は、Na₂S 添加による人工海水汚染、電解法によるFe²⁺注入、26mmφの中硬質スポンジボールによる洗浄で、Table 2に示す水準の下で各要因を組

Table 2 Test conditions.

| | Osaka MC | Amagasaki Higashi MC |
|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Flowing rate | | 2.3 m/sec |
| Injection of S ²⁻ | Yes (0.05ppm cont.), None | Yes (0.1ppm cont.), None |
| Injection of Fe ²⁺ | | Yes (0.03ppm cont.), None |
| SB cleaning | | Yes (4 ch/w × 20 p/ch.), None |

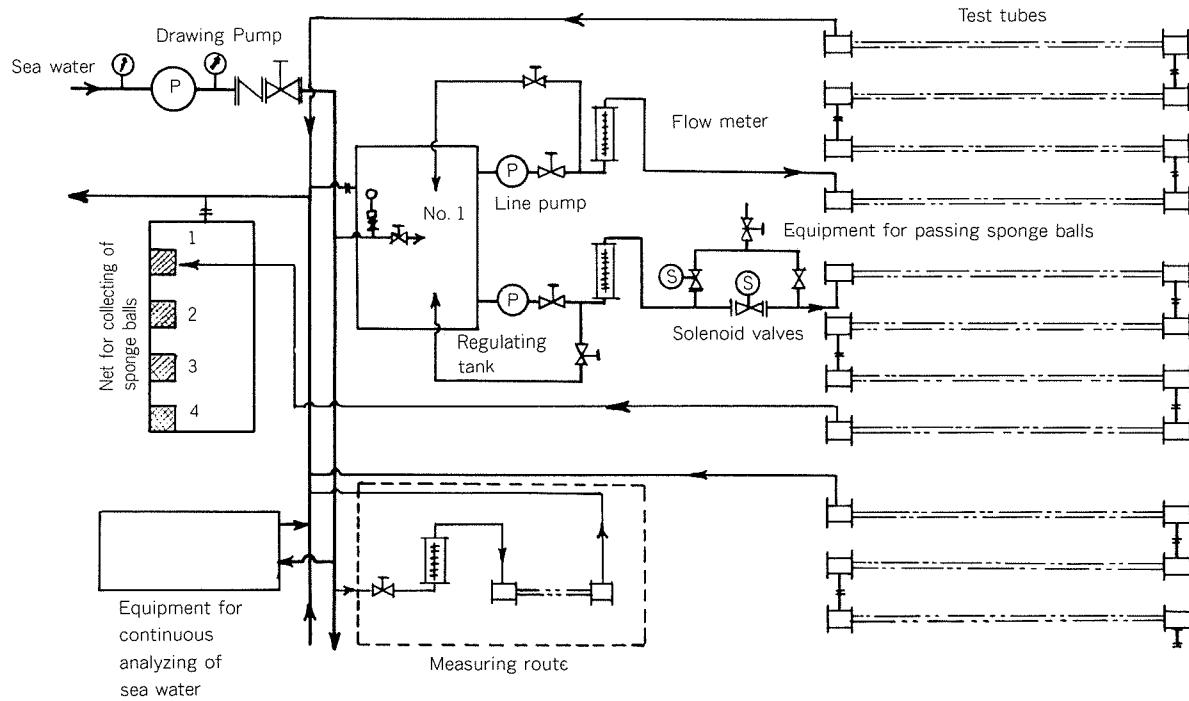


Fig. 1 Schematic system diagram of Osaka Model Condenser.

合わせた。 S^{2-} の添加量は 0.05 ppm, 0.1 ppm と高い。大阪 MC ではすべての組合せである 8 通り、尼崎東 MC では 6 通りの条件とした。尼崎東 MC では 0.1 ppm S^{2-} 添加海水に Fe^{2+} 注入を実施しても、その防食効果が顕著に現れないことが予測されたため、 S^{2-} 添加 Fe^{2+} ありの条件を省いた。さらに、SB 洗浄の頻度も皮膜耐久性を確認するために通常水準よりも高くした。

試験期間は昭和57年10月より1か年である。

2.2 試験設備

Fig. 1 に大阪 MC の配管系統概念図を示す。尼崎東 MC の設備も基本的には同じものである。取水口近傍に設置した揚水ポンプにより取水し、四つの調整水槽に海水を導く。調整水槽では Na_2S 滴下による S^{2-} 添加、電解法による Fe^{2+} 注入が実施され、各水槽から 2 系列(SB 洗浄あり、なし)のラインポンプによって試験管内に調整海水を圧送、排水した。SB 洗浄はソレノイドバルブを自動開閉させて所定水準にて実施した。

供試管の電気化学的特性は通水試験系統とは別に設けた測定用系統で、測定毎に試験系統から供試管を取り外し、流速 2 m/sec の海水中で測定した。尼崎東 MC では海水汚染の影響を避けるために 3 % NaCl 中で行った。

2.3 海水水質連続測定

両 MC において取水海水温度、pH および海水中の硫黄イオン濃度を連続測定した。測定装置³⁾の構成を Fig. 2 に示す。測定は海水の連続流れ系内において実施し、海水温度は Pt 測温抵抗体、海水 pH は pH 電極により測定した。硫黄イオン濃度は塩化銀電極を比較電極とし、硫化銀硫黄イオン選択電極により海水中の硫黄イオンに

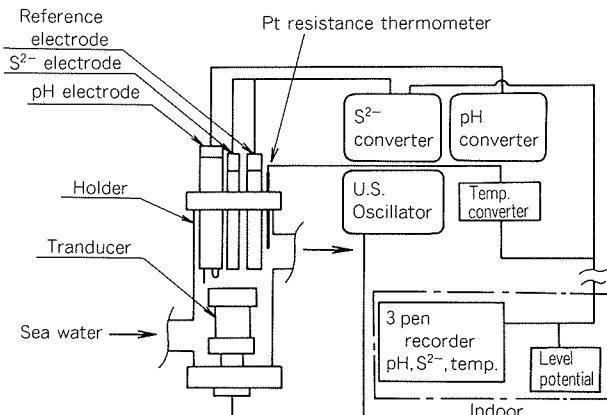


Fig. 2 Equipment for continuous analyzing of sea water.

基づく起電力を測定し、これより導かれる硫黄イオン活量から求めた。これらの測定信号は、各々の変換器を介して屋内に設けられた記録計に連続記録される。また、pH 電極、硫黄イオン選択電極表面の汚れを防ぐために、常に超音波 (U. S.) 洗浄を施した。

2.4 電気化学的特性測定

1か年の試験期間において、すべての系列の代表供試管について自然電位および分極抵抗値⁴⁾をほぼ月1回の頻度で測定し、表面皮膜の形成状況を把握した。測定は、前述のように大阪 MC では取水海水中で、尼崎東 MC では 3 % NaCl 中でそれぞれ流速 2 m/sec の下で実施した。分極抵抗値は自然電位から 0.2 V 分極時の電流値から算出した。また、測定時には常に両合金の新管を標準管として測定した。

3. 実験結果

3.1 海水水質連続測定

3.1.1 大阪MC取水海水

大阪MC取水海水水質の連続測定結果代表例をFig.3に示す。海水水温は12月の15°C前後から徐々に低下し、2月には11°C前後で安定した。4月中旬より水温は上昇を始め、8月に25°C前後となった。海水pHは年間を通じ7~8の間で変動しており、その変動幅はやや大きい。硫黄イオン濃度は年間を通じ0.001 ppm以下であり、銅合金の腐食の点からみて本取水海水は清浄であるとみなされた。

3.1.2 尼崎東MC取水海水

尼崎東MC取水海水水質の連続測定結果をFig.4に示す。海水水温は11月末より徐々に低下し始め、2月には10°C前後に安定し、3月末から徐々に上昇し、7月末から8月にかけて20~25°Cで安定した。海水水温の変化は、大阪MCに比較してやや急である。海水pHは年間を通じ7~8の間で変動しているが、その変動幅は大阪MCよりも小さい。一方、硫黄イオンは年間を通じ散発的に検出され、その濃度は0.05 ppm以上であった。硫黄イオンの発生は、12月~4月の冬季には最高濃度で1 ppm前後、かつ、発生頻度も少ないが、5月~11月にか

けて、特に7~8月の夏季において最高濃度10 ppm前後、発生頻度も0.01 ppm以上の硫黄イオンがほぼ連續して検出された。このように尼崎東MC取水海水は硫黄イオンにより高度に汚染していることが明らかとなった。

海水水質の連続測定結果ならびに海水に対するS²⁻添加濃度により、試験海水水質は以下のように分類された。

清浄：大阪MC取水海水

軽汚染：同上+0.05 ppm S²⁻ 添加海水

重汚染：尼崎MC取水海水、及び

同上+0.1 ppm S²⁻ 添加海水

3.2 供試管電気化学特性

3.2.1 大阪MC供試管

取水海水が清浄であるとみなされた大阪MCにおけるアルミ黄銅、APブロンズ両供試管の電気化学的特性の経時変化をFig.5に示す。

(1) アルミ黄銅

アルミ黄銅管の自然電位は海水を汚染させない場合、新管（標準管）に対し50mV前後貴な電位を示して変動しており、海水を汚染させた場合には新管に対し100~200 mV以上貴な値を示して変動している。この傾向はSB洗浄なしの条件下では通水初期に、SB洗浄ありの条件下では通水後6か月経過以降に顕著に認められる。

分極抵抗値はSB洗浄なしの条件下では、海水が清浄

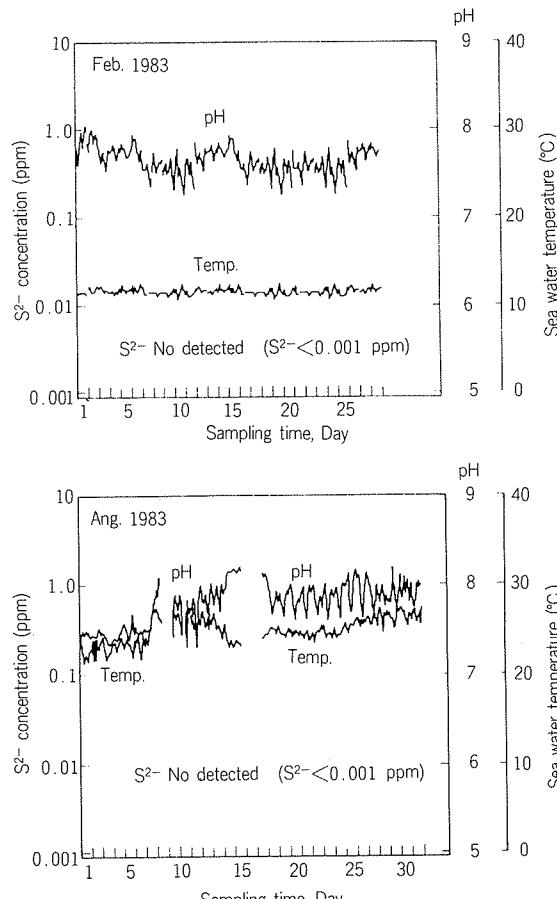
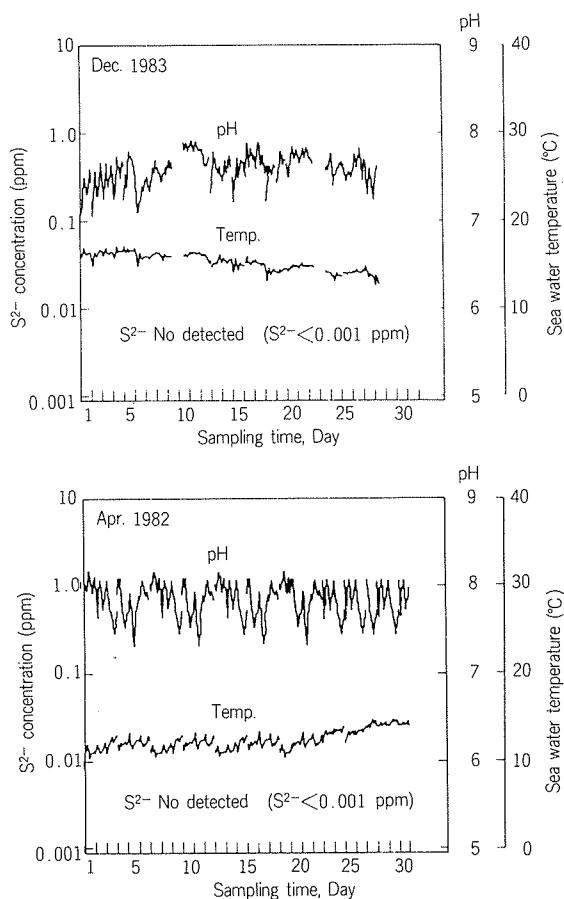


Fig. 3 Continuous analysis of sea water at Osaka MC.

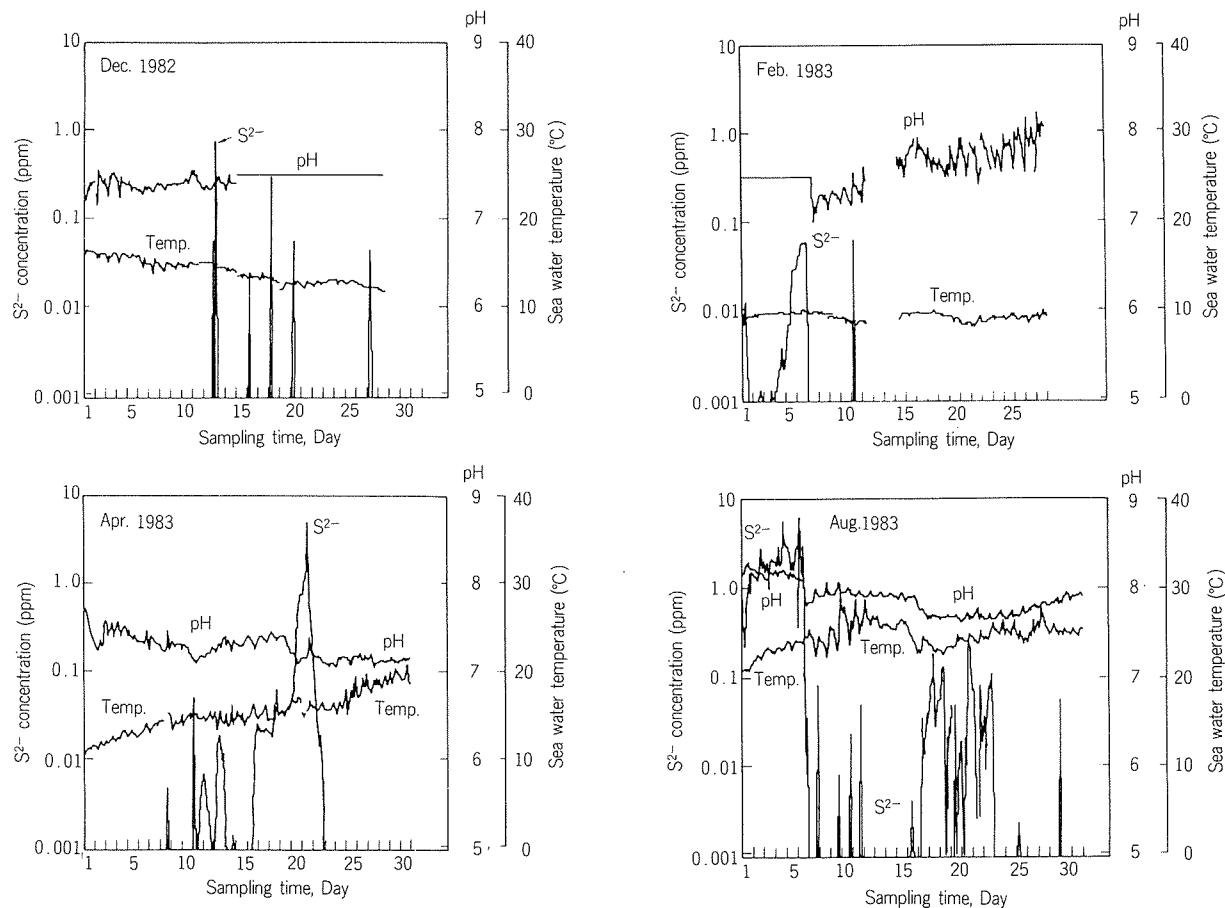


Fig. 4 Continuous analysis of sea water at Amagasaki Higashi MC.

な場合、数万～20万 $\Omega\text{ cm}^2$ と大きな値を示し、良好な防食皮膜の形成が窺える。海水を汚染させた場合にも数万 $\Omega\text{ cm}^2$ の大きな値を示し、ほぼ良好な防食皮膜の形成が行われたものとみなされたが、通水初期あるいは通水5～8か月経過後に1万 $\Omega\text{ cm}^2$ 前後に低下することがあり、安定した皮膜形成とはいい難い。

SB洗浄ありの条件下では、海水水質によらず数千～1万 $\Omega\text{ cm}^2$ の間で変動しており、良好な防食皮膜の形成は認められない。すなわち、SB洗浄による防食皮膜の剥離作用は極めて大きいことを示している。

(2) APブロンズ

APブロンズ管の自然電位は海水水質、SB洗浄の有無によらず、いずれの条件下でも新管（標準管）電位よりも50～100 mV貴な値を示して変動している。この新管との電位差が小さいこと、かつ、海水汚染の影響をさほど受けないことはアルミ黄銅管と大きく異なる点である。

分極抵抗値はSB洗浄なしの条件下では海水水質の影響はほとんど認められず、1～3万 $\Omega\text{ cm}^2$ と安定している。SB洗浄ありの条件下では、いずれの供試管もアルミ黄銅管と同様数千～1万 $\Omega\text{ cm}^2$ の間で変化しており、必ずしも良好な防食皮膜が形成しているとは言い難い。すなわち、APブロンズ管の防食皮膜の形成は、硫黄イオンの存在にさほど影響を受けずに進行するが、その密

着性はSB洗浄に耐える程には強くないものとみなされた。

3.2.2 尼崎東MC供試管

取水海水が硫黄イオンによって高度に汚染されているとみなされた、尼崎東MCにおける両合金供試管の電気化学的特性の経時変化をFig. 6に示す。

(1) アルミ黄銅

アルミ黄銅管の自然電位はS²⁻添加の有無、Fe²⁺注入の有無、SB洗浄の有無によらず、いずれの条件下においても新管（標準管）の示す電位よりも100～150mV貴な電位を示して変化している。また、分極抵抗値もいずれの条件下においても数千～1万 $\Omega\text{ cm}^2$ の間で変化しており、良好な防食皮膜の形成は認められない。すなわち、硫黄イオンの存在によって防食皮膜の形成が著しく阻害されている。

(2) APブロンズ

APブロンズ管の自然電位は、いずれの条件下においても新管（標準管）の示す電位に対し、50～100 mV前後貴な電位を示す。分極抵抗値はアルミ黄銅管と同様、いずれの条件下においても数千～1万 $\Omega\text{ cm}^2$ の間で、やや大きく変動している。すなわち、高度に汚染した海水中であってもAPブロンズ管表面には分極抵抗値は若干低いものの新管金属面との電位差が小さな防食皮膜が形

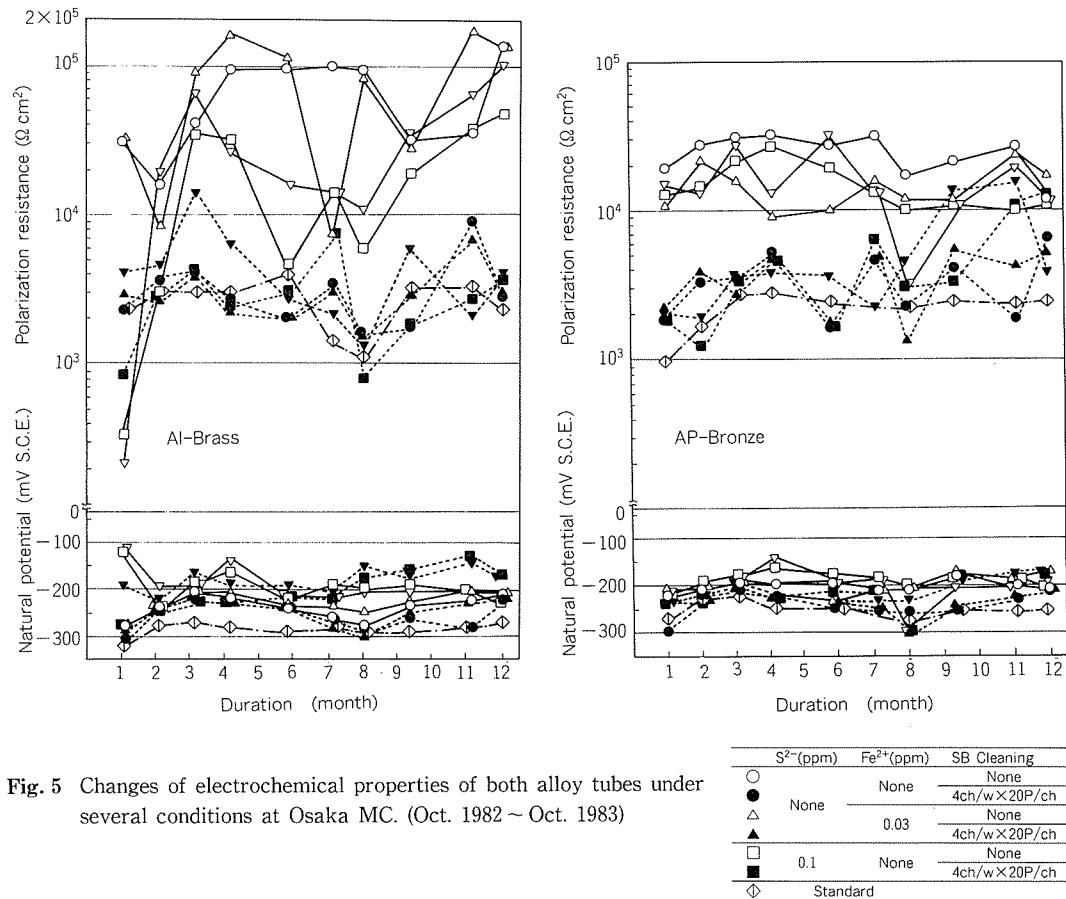


Fig. 5 Changes of electrochemical properties of both alloy tubes under several conditions at Osaka MC. (Oct. 1982 ~ Oct. 1983)

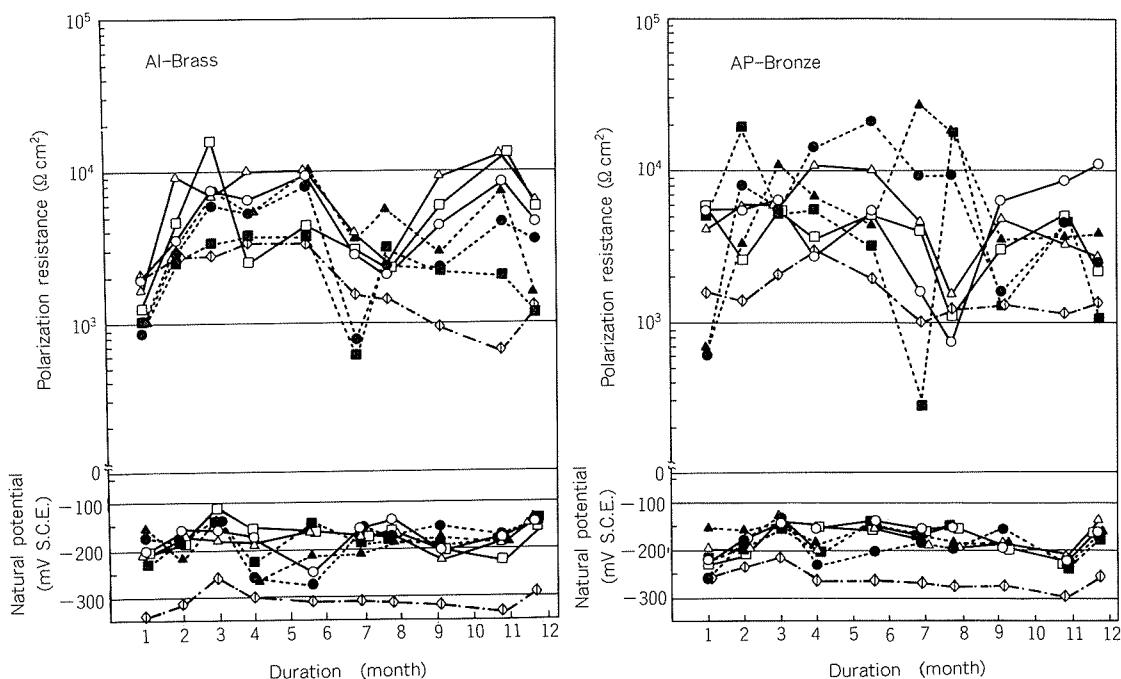


Fig. 6 Changes of electrochemical properties of both alloy tubes under several conditions at Amagasaki Higashi MC. (Oct. 1982 ~ Oct. 1983)

成されているものとみなされた。

3.3 皮膜形成状況及び腐食状況

3.3.1 外観状況

1か年にわたって通水試験に供されたアルミ黄銅、AP ブロンズ両供試管の内面を観察した。

(1) 大阪 MC 供試管

(i) アルミ黄銅

S^{2-} 添加なしの条件下におけるアルミ黄銅管には、SB 洗浄なしの場合、 Fe^{2+} 注入の有無によらず茶褐色の皮膜が形成し、その皮膜上に濁った茶色を呈するスラッジが付着していた。SB 洗浄ありの場合、皮膜形成はほとんど認められず、全域にわたり凹凸のある潰食が生じていた。

一方、 S^{2-} 添加海水下では、SB 洗浄なしの場合、 Fe^{2+} 注入の有無によらず茶褐色の皮膜が形成し、局所的に緑青色あるいは緑白色のスケールが認められた。SB 洗浄ありの場合、 Fe^{2+} 注入の有無によらず全域黒色スケールに被われ、緑青色及び緑白色のスケールが全域にわたり点在していた。

(ii) AP ブロンズ

S^{2-} 添加なしの条件下におけるAP ブロンズ管には、SB 洗浄なしの場合、 Fe^{2+} 注入の有無によらず茶褐色皮膜が形成し、その皮膜上に濁った茶色のスラッジが付着していた。SB 洗浄ありの場合には、皮膜形成はほとんど認められず、全面にわたり均一に減肉していた。

S^{2-} 添加海水下では、SB 洗浄なしの場合、 Fe^{2+} 注入の有無によらず茶褐色皮膜が形成し、局部的に緑青色、緑白色的スケールが点在していた。SB 洗浄ありの場合、 Fe^{2+} 注入の有無によらず内層に白色、外層に黒褐色の二層を成す皮膜が形成していた。

(2) 尼崎東 MC 供試管

(i) アルミ黄銅

S^{2-} 添加の有無、 Fe^{2+} 注入の有無によらずアルミ黄銅管は全域黒色スケールに被われ、緑青色および緑白色的スケールが全域にわたり点在していた。SB 洗浄の有無の差異は、これらスケール上への濁った茶色のスラッジの付着が、SB 洗浄ありの場合に極めてわずかであった点にのみ認められた。

(ii) AP ブロンズ

S^{2-} 添加の有無によらず AP ブロンズ管には金属表面側から白色、緑青色そして最外層に黒褐色あるいは濁った茶色という三層構造の皮膜が形成した。 Fe^{2+} 注入による影響は、最外層の皮膜が茶褐色に近くなること、SB 洗浄の影響は、洗浄ありにおいて最外層皮膜が薄く緻密となることのみに認められた。

3.3.2 皮膜の成分分析

(1) XED 分析

SB 洗浄なしの供試管の形成皮膜を XED にて分析した。

(i) 大阪 MC 供試管

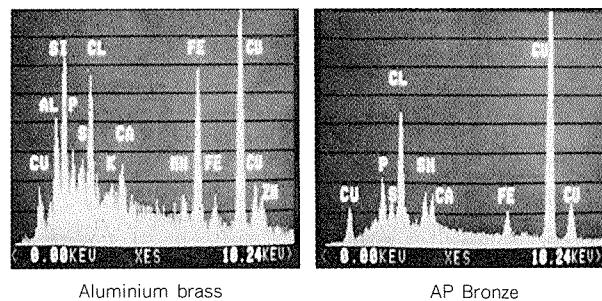


Fig. 7 XED analysis of surface film formed on both alloy tubes in polluted sea water. (Osaka MC raw sea water with 0.05 ppm S^{2-} injection)

S^{2-} 添加なしの条件下において、アルミ黄銅、AP ブロンズ両合金に形成した皮膜から Fe, Si が強く検出され、 Fe_2O_3 等の鉄酸化物及び土砂 (SiO_2) の堆積が推定された。

S^{2-} 添加海水下にて両合金に形成した皮膜の分析結果を Fig. 7 に示す。アルミ黄銅管に形成した皮膜から合金元素、Fe, Cl, S 及び海水成分が検出され、 Cu_2S , FeS 等の硫化物、塩基性塩化銅 ($Cu_2Cl(OH)_3$)、鉄酸化物の形成及び土砂の堆積が推定された。一方、AP ブロンズ管に形成した皮膜からは合金元素、Cl が強く検出され、Fe, S も弱いピークで検出された。Fe, S とも上層スケールに強く検出され、金属表面近傍にはほとんど検出されなかったことから FeS , Fe_2O_3 , $Cu_2Cl(OH)_3$, SnO_2 等の形成が推定された。

(ii) 尼崎東 MC 供試管

S^{2-} 添加の有無、 Fe^{2+} 注入の有無によらずアルミ黄銅管に形成した皮膜から合金元素、Fe, Si, Cl, S が検出され、 Cu_2S , FeS , $Cu_2Cl(OH)_3$, Fe_2O_3 等の形成及び土砂の堆積が推定された。一方、AP ブロンズ管に形成した皮膜では上層から Fe, Si, S が検出され、 FeS , Fe_2O_3 の形成、土砂の堆積が推定された。下層からは Cu, Cl, Sn が検出され、 $Cu_2Cl(OH)_3$, SnO_2 の形成が推定された。

(2) EPMA 分析

汚染海水下においてアルミ黄銅、AP ブロンズ両合金に形成した皮膜の差異を検討するために、大阪 MC S^{2-} 添加海水下および尼崎東 MC 取水海水下にて両合金に形成した皮膜の厚さ方向の分析を EPMA にて実施した。大阪 MC で S^{2-} 添加海水下にて両合金に形成した皮膜の分析結果を Fig. 8 に示す。

アルミ黄銅管では金属表面に近接して合金元素、S, Cl が検出され、 Cu_2S , $Cu_2Cl(OH)_3$ の形成が示唆された。その外層に Fe が検出され、 Fe_2O_3 の形成が示唆された。一方、AP ブロンズ管では金属表面に近接して Sn および O が検出され、 SnO_2 の形成が、さらに、その外層に Cl の検出による $Cu_2Cl(OH)_3$ の形成が示唆された。S の検出は微量であり、かつ、上層部に Fe とともに検出されることから FeS の形成が示唆された。

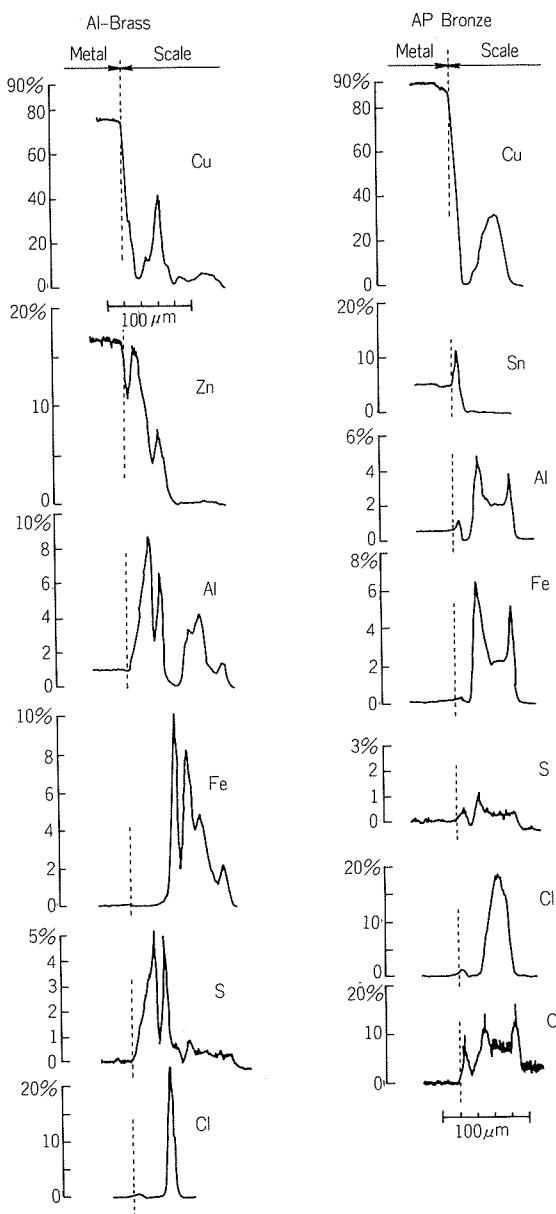


Fig. 8 EPMA analysis of inner surface film formed on both alloy tubes in polluted sea water.(Osaka MC raw sea water with 0.05 ppm S^{2-} injection)

尼崎東MC取水海水下における形成皮膜の分析結果もFig. 8と全く同様であり、既に報告された結果⁵⁾と良く一致した。

3.3.3 腐食状況

Fig. 9に各供試管の平均腐食深さを示す。

大阪MCにおける S^{2-} 添加なしの場合、SB洗浄なしの条件下では Fe^{2+} 注入の有無によらず両合金とも腐食深さは0.01~0.02mmと小さく、良好なる耐食性を示す。SB洗浄ありの場合には、腐食は著しく加速されたが、APブロンズの方がアルミ黄銅よりも小さな腐食深さに留まり、耐漬食性が優れているものとみなされた。

大阪MCにおける S^{2-} 添加海水下では、SB洗浄なし

の場合、アルミ黄銅管は Fe^{2+} 注入の有無によらず孔食型であり、腐食深さは0.06~0.08mmの値であった。同条件のAPブロンズ管では Fe^{2+} 注入の有無によらず全面腐食型であり、その腐食深さは0.01~0.02mmとアルミ黄銅管の1/3~1/6であった。SB洗浄ありの場合、両合金とも腐食は著しく加速されたが、その腐食形態に変化はなく、かつAPブロンズ管の腐食深さはアルミ黄銅管の値の1/2~1/3であった。

尼崎東MCでは、SB洗浄の腐食に及ぼす影響は小さくなり、 S^{2-} 添加の有無、 Fe^{2+} 注入の有無によらずアルミ黄銅管では孔食型、APブロンズ管では全面腐食型であり、APブロンズ管の腐食深さはアルミ黄銅管の値の1/3~1/5であった。

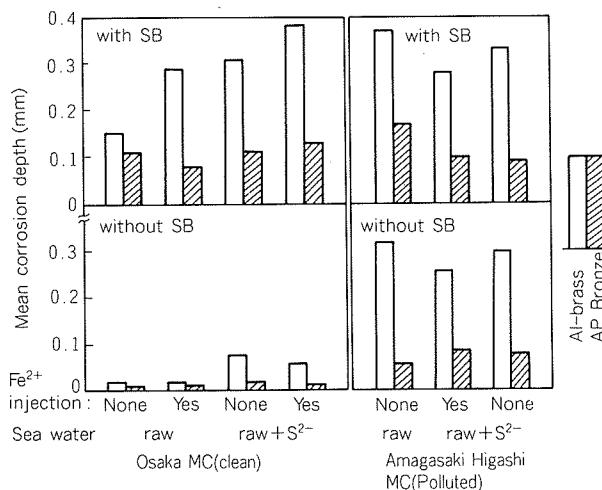


Fig. 9 Mean corrosion depth of both alloy tubes tested in several conditions for one year in flowing rate of 2.3 m/sec.

4. 考察

4.1 海水水质と電気化学的特性

Fig. 10に海水水质と供試管の新管金属面との電位差の関係を示す。ここでは1か年の平均値でプロットした。

アルミ黄銅管は清浄海水下では電位差30~50mVであるが、硫黄イオンによる海水汚染程度が高くなるにつれてその値は上昇し、汚染海水下では100mV以上となる。APブロンズ管は硫黄イオンによる汚染程度の上昇に伴う電位差の上昇は小さく、清浄海水下で20~50mV前後の値が汚染海水下では80mV前後に留まっており、SB洗浄の有無、 Fe^{2+} 注入の有無の影響はほとんど認められない。

Fig. 11に海水水质と供試管分極抵抗値の関係を示す。ここでも1か年の平均値でプロットした。

SB洗浄なしにおけるアルミ黄銅、APブロンズ両合金管は、清浄海水下において2~8万Ω cm²と高い値を示すが、硫黄イオン添加によって軽汚染とした場合1~2万Ω cm²まで低下する。さらに、硫黄イオンによって高

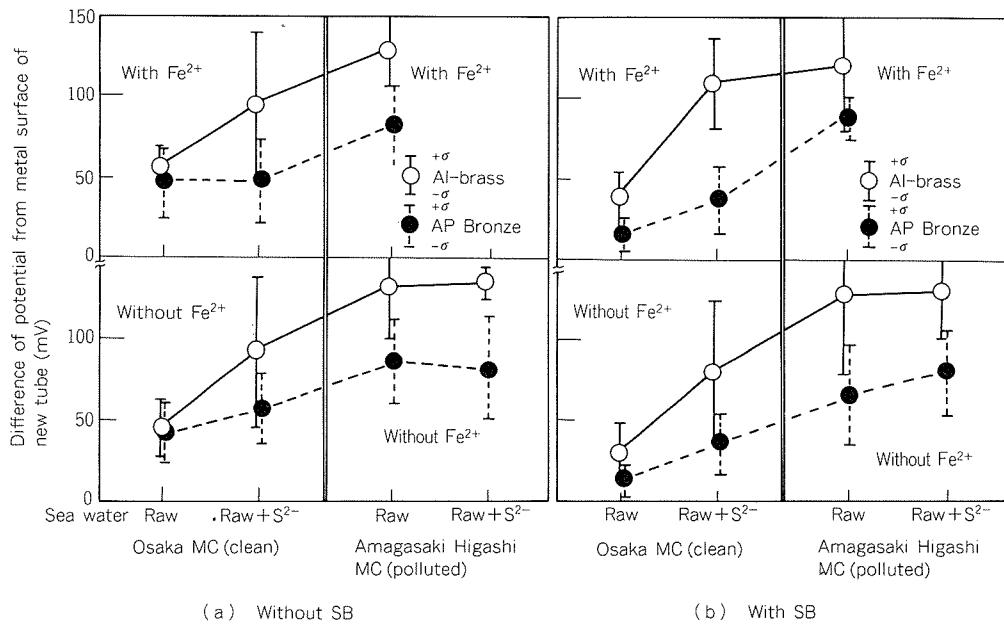


Fig. 10 Influence of sulfide ion on the potential difference of both alloy tubes from metal surface of new tube.

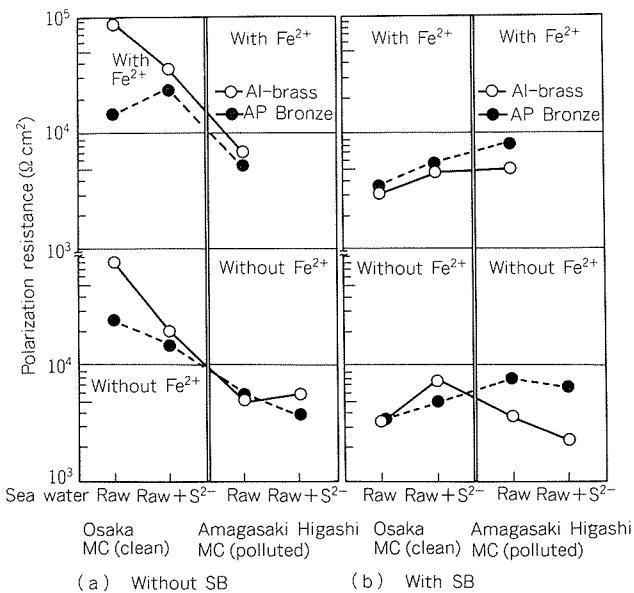


Fig. 11 Influence of sulfide ion on the polarization resistance of both alloy tubes.

度に汚染した海水下では、両合金とも約 $5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ にまで低下する。この分極抵抗値の低下程度は AP ブロンズよりもアルミ黄銅の方が大きい。また、 Fe^{2+} 注入の効果は清浄海水の条件下でのみ認められる。

一方、SB 洗浄ありの条件下では、硫黄イオンによる汚染及び Fe^{2+} 注入の影響は顕著な傾向を示さず、両合金とも $3 \sim 8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ の値である。

このように、海水通水下でアルミ黄銅管が示す自然電位は海水水質に、分極抵抗値は海水水質及び SB 洗浄に大きく依存することが示された。一方、AP ブロンズ管が示す自然電位は海水水質にさほど依存せず、分極抵抗値が海水水質及び SB 洗浄に影響されることが示された。

4.2 電気化学的特性と耐食性

本来電気化学的特性と耐食性の関係を議論する場合、腐食重量減から求めた腐食速度をベースとすべきであるが、ここでは実用的観点にたって平均腐食深さでデータの整理を試みた。

Fig. 12 に分極抵抗値と平均腐食深さとの関係を示す。分極抵抗値が大きくなる程腐食深さが減少するといった一般的な傾向が成立している。しかし、両者の関係は合金によって二つの曲線に分かれ、同一の分極抵抗値に対しアルミ黄銅の方が大きな腐食深さを示している。すなわち、アルミ黄銅の腐食深さは分極抵抗値依存性が大きいが、AP ブロンズではさほど大きくはない。例えば、分極抵抗値 $1 \text{ 万}\Omega \text{ cm}^2$ での腐食深さはアルミ黄銅では約 0.2 mm 、AP ブロンズでは 0.04 mm である。また、分極

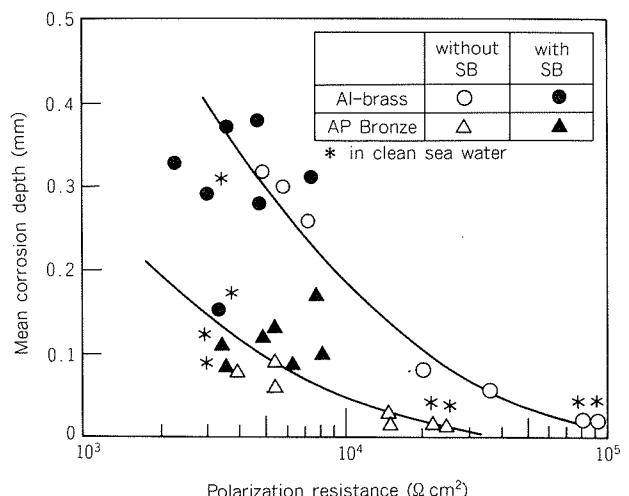


Fig. 12 Mean corrosion depth of both alloy tubes concerning to polarization resistance.

抵抗値の最大値はアルミ黄銅では $10\Omega \text{ cm}^2$ であるのに對し、AP ブロンズでは $2\Omega \text{ cm}^2$ に留まっている。このように、AP ブロンズの分極抵抗値がアルミ黄銅の値ほど大きくなにもかかわらず腐食深さが逆に小さいのは、次に述べる電位差の影響によるものと考える。なお、SB 洗浄は両合金の分極抵抗値を $1\Omega \text{ cm}^2$ 以下まで低下させており、その分、腐食深さが増大している。もちろん、海水の汚染程度が大きい場合ほど分極抵抗値の低下傾向が大きく、腐食深さも増大している。

Fig. 13 に両合金供試管の新管金属面との自然電位の差と平均腐食深さとの関係を示す。

両者の関係は、SB 洗浄の有無によって二つの曲線に分かれ、同一の電位差に対し SB 洗浄ありの方が大きな腐食深さを示している。これは先に述べた分極抵抗値が関与しているのである。例えば、電位差 100 mV に対し前者は約 0.3mm、後者は約 0.1mm の腐食深さである。しかし、AP ブロンズにおいては、SB 洗浄ありであっても電位差が 50mV を大幅に上回ることがなく、その結果、腐食深さは 0.15mm 以下に留まっている。また、アルミ黄銅においては、SB 洗浄の有無によらず電位差は 130mV まで拡がり、その結果 0.3mm を越す腐食深さに達している。

結局、AP ブロンズの優れた耐食性は汚染海水下で形成した皮膜の自然電位がさほど貴に上昇しないことに求められる。汚染海水通水試験供試管を縦に割り、特徴ある皮膜部の電位を、KCl 溶液をしみ込ませた細い木綿糸を用いて測定した。AP ブロンズの金属表面近傍に形成した青白色スケール (SnO_2 主体) 部の電位は金属面より 30~50mV 貴であったのに対し、アルミ黄銅の金属表面近傍に形成した黒色あるいは緑青色スケール (Cu_2S , $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 主体) 部の電位は金属面に対し 150mV 以上貴であった。

さらに、AP ブロンズ表面の形成皮膜は均一である点でアルミ黄銅の形成皮膜より優れていた。すなわち、EPMA 面分析結果において、AP ブロンズでは観察面の金属表面全面に Sn が検出され SnO_2 の均一な形成が示唆されたのに対し、アルミ黄銅では S, Cl, Cu が金属表面近傍に局的に検出され、皮膜組成の不均一さが示唆された。

5. 結語

アルミニウム黄銅、AP ブロンズ両合金管の主として汚染海水下において形成される表面皮膜の電気化学的特性を 1 年間にわたって測定し、耐食性と表面皮膜の関係を考察した。結果をまとめると次のようである。

(1) AP ブロンズ管に形成した表面皮膜の電気化学的特性は海水水質にさほど依存せず、金属表面との電位差の小さい (50~100 mV), 分極抵抗値 数千~3 $\Omega \text{ cm}^2$

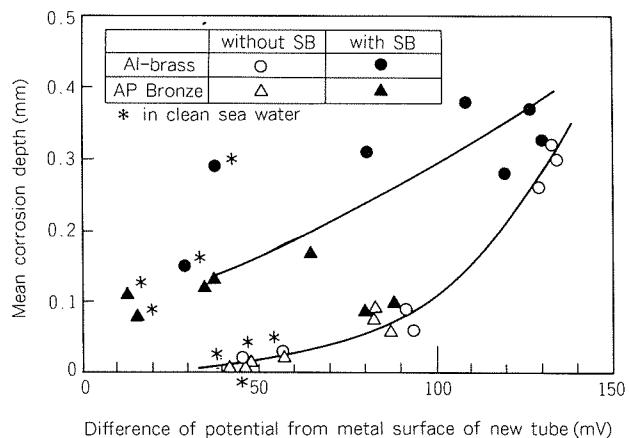


Fig. 13 Mean corrosion depth of both alloy tubes concerning to potential difference from metal surface of new tube.

程度のものであった。

(2) 上記表面皮膜の形成した AP ブロンズ管は海水水質によらず全面腐食型であり、かつ、その腐食深さも最大 0.1 mm 前後と良好な耐食性を示した。

(3) アルミニウム黄銅管に形成した表面皮膜の電気化学的特性は海水水質に大きく依存した。清浄海水下では金属表面との電位差が小さく (50mV 前後), 分極抵抗値は $3\sim10\Omega \text{ cm}^2$ と大きな値を示し、腐食深さも 0.02mm 程度と良好であった。一方、汚染海水下では金属表面との電位差が大きく (100~200 mV), 分極抵抗値は汚染程度が高くなるに従って $3\Omega \text{ cm}^2$ まで低下し、孔食型の腐食が生じ、最大 0.3 mm 深さに達した。

(4) 高頻度のスponジボール洗浄下では、自然電位の変化はほとんど生じないが、分極抵抗値の大きな低下が生じた。アルミニウム黄銅管では、これに伴い腐食が大きく進行した。

(5) アルミニウム黄銅、AP ブロンズの汚染海水中での耐食性、すなわち、腐食形態と腐食速度は形成表面皮膜の電気化学的特性の違いによるものと考えられ、これは前者が金属表面に対し著しく貴な Cu_2S が不均一に形成するのに対し、後者が金属表面との電位差が小さな SnO_2 が均一に形成することによってもたらされるものと考えられた。

終りに、本研究遂行にあたり、多大なる御理解と御協力をいただいた関西電力(株)火力部殿、ならびに大阪、尼崎両発電所関係者各位に深く感謝致します。

参考文献

- 1) S. Sato : Proc. of 4 th Inter. Congress on Metallic Corrosion, (Sept., 1969, Amsterdam), NACE (1972), 795.
- 2) 永田、小木曾、佐藤：火力原子力発電、34 (1983), 1421.
- 3) 特開昭60-14160.
- 4) 山内、佐藤：防食技術、25 (1976), 611.
- 5) 野世溪、佐藤、風間、山口、安井：本誌、12 (1971), 85.

技術資料

最近のアルミニウムろう付技術

難波圭三** 杉山禎彦***

Review of Brazing Process of Aluminum

by Keizo Namba and
Yoshihiko Sugiyama

住友軽金属工業株式会社技術研究所

最近のアルミニウムろう付技術

難波圭三** 杉山禎彦***

Review of Brazing Process of Aluminum

by Keizo Namba and
Yoshihiko Sugiyama

1. はじめに

現在、アルミニウム合金のろう付に用いられるろう材は、Siを7~13%含んだAl-Si系合金である。通常は、ろう材をクラッドしたブレージング・シートの形で使われることが多く、これを各種の形状に加工して、それを介してろう付が行われ、種々の熱交換器などが組付けられる。ろう付温度は、アルミニウム合金母材固相線温度との差が少ないため、精確な制御が必要である。

適切なろう付を得るためにには、当然のことながら、ろうが母材上に濡れ(wetting)，かつ、広がる(spreading or flowing)ことが必要である。しかし、アルミニウム合金においては、その表面に存在する強固な酸化皮膜がろうの濡れ、広がりを阻害するため、この皮膜を除去しなければならない。

従来から、この除去には、Li, Na, K 及び Zn などの塩化物と若干の弗化物を含んだ混合物がフラックスとして用いられてきた。しかし、ろう付後に残されたフラックス残渣が激しい腐食性を有するため、残渣の除去が必須であるという大きな欠点がある。

その点を改良するために、フラックス・レスろう付、非腐食性フラックスろう付などの検討がなされ、種々のろう付法が開発された。これらの内、前者に属する主な方法としては、真空ろう付および不活性ガス雰囲気ろう付法、後者としては弗化物系フラックスろう付法があり、プロセスおよび材料開発両面から技術的な改良がなされ、今日、これらのろう付法は、アルミニウム合金ろう付の主流をなすに至っている。

本報は、これらのろう付方法とろう材について概説し、最近5年間程度の文献を展望した。

2. 真空ろう付法

2.1 真空ろう付法のプロセス

アルミニウム合金の真空ろう付は、1960年代に米国で開発された¹⁾。当時は、ろう付の良否が真空度に依存するとされ、真空度を非常に厳しく管理した。Mgが蒸発して炉内に存在すると、ろう付性はかなり向上することがわかった¹⁾。しかし、真空中ではMgが400°C程度から昇華はじめ、多量のMgが必要であるとともに、炉が汚染されるという問題があった。そこで、真空ろう付用ろう材の検討がなされ、Al-Si系合金にMgを添加したろう材が開発されて現在に至っている。

真空ろう付法のプロセスは以下のとおりである^{2,3)}。

- (1) 前処理：脱脂で十分である。場合によっては酸洗浄を行う。
- (2) 組付：ろう付部のクリアランスは0.1mm以下が望ましい。必要に応じて固定治具を使用する。
- (3) 記付：真空度は $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torr、ろう付温度は585°C~620°Cの範囲である。輻射熱によるため、加熱時間が長く、また、熱容量の異なる部材を組付けたものは過熱あるいは加熱不足となりやすいなどの欠点がある。
- (4) 冷却あるいは焼入れ。
- (5) 仕上げ、検査。

2.2 真空ろう付機構

従来から、真空ろう付は以下のような機構で行われるとされている^{3,4)}。

ろう付前の母材及びブレージング・シート表面は、図1(a)に示すように、強固な酸化皮膜によって覆われている。加熱とともにアルミニウム合金と酸化皮膜の熱膨張の差(熱膨張係数は前者が後者の3倍)のため、酸化皮膜にクラックが生じる。そのクラックからろう中のMgが蒸発し、酸化皮膜の破壊が助長される(図1(b))。そして、ろうが破壊された酸化皮膜の間を濡れ始める。真空

** 技術研究所応用研究部

*** 技術研究所研究管理室

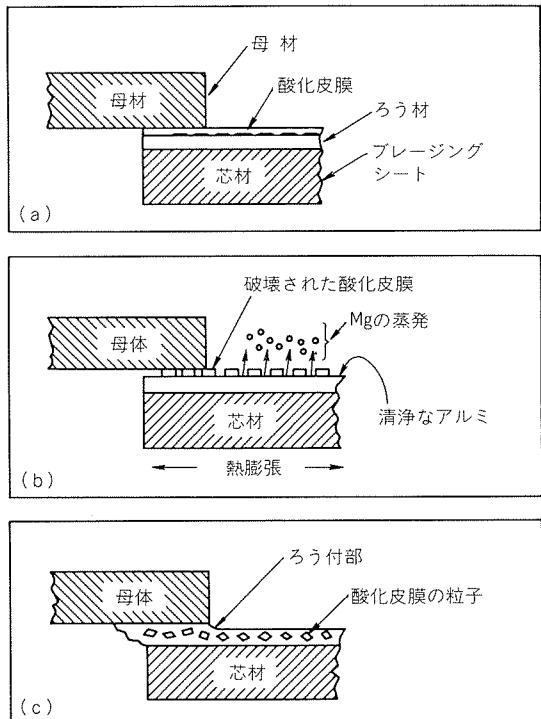
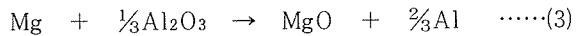
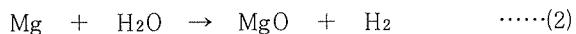
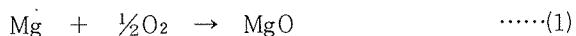


図1 真空ろう付の機構

中であるため、ろうは再び、酸化されることはない。また、ろうから蒸発したMg及びろう中に残存しているMgによって、炉内雰囲気及びろう付部は清浄に保持され、ろうの広がりが促進される(図1(c))。そしてフィレットが形成され、ろう付が完了する。

ろう材中のMgの作用として、以下の反応が示されている⁴⁾。



これらの反応によって、炉内の酸素や水分、アルミニウム合金表面の酸化皮膜が除去され、かつ、アルミニウム合金表面の再酸化が防止できるとされている^{3,4)}。

このようなMgの作用を、ろう付部のAugerやSEMによる直接観察によって調べた結果が報告^{5,6)}されており、その例を図2及び3に示す。図2(a)では、560°Cになると、ろう材中のMgのためAlの酸化物は認められなくなる。しかし、ろう材中にMgを含まない場合、あるいはMgが少いときは、図2(b)のように、560°Cでも変化がなく、依然として酸化物のままである⁵⁾。また、図3(a)のように、Mgを含むと555°Cでろう材表面にexudationが観察されてろうが容易に濡れるのに対し、Mgを含まないと、図3(b)のように、590°Cでも殆んど変化がなく、ろうは濡れない⁶⁾。

ろうからのMgの蒸発は、Al-Mg-Si合金の三元共晶点555°Cになると著しい⁷⁾。これは図4に示したように、質量分析計による測定結果からも明らかにされている⁸⁾。

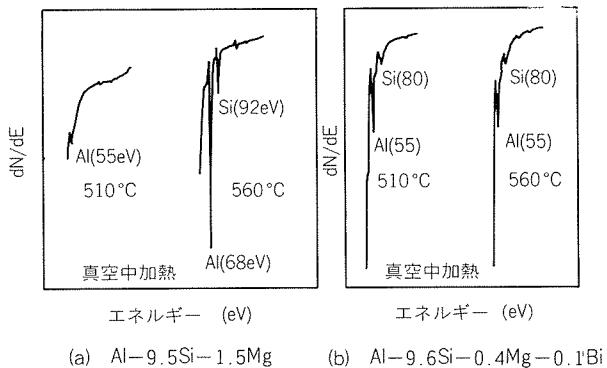


図2 ろう材のオージェ・スペクトル

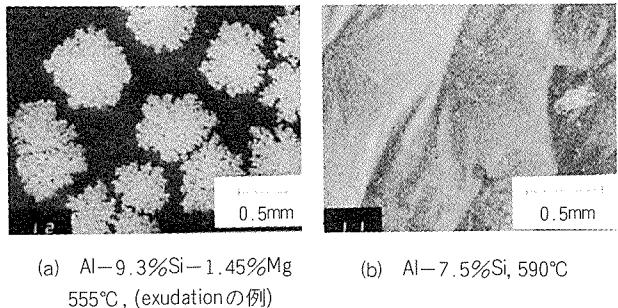


図3 ろう材表面のSEM

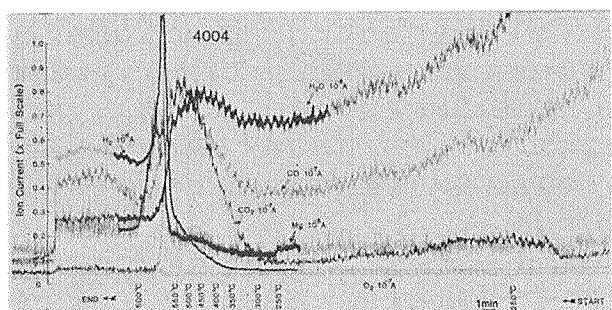


図4 ろう付工程でのMgの蒸発と残留ガス

だし、ここでは570°CにおいてMgの蒸発が著しく認められ、その時、H₂Oが減少し、H₂が発生していることを示している。

しかし、上記のMgの作用に関しては、まだ、定量的な検討はされていない。逆に最近、Mgによるこのような作用を疑問視する報告²⁾や、Mgによって酸化皮膜の構造が変り、そのため、ろう付性が良くなると指摘する報告がある^{2,9)}。たとえば、Mgがあると350°C以上では(400°C以上との報告もある¹⁰⁾)酸化皮膜の構造が変り^{7,11)}、ろうは容易にその表面を濡らすことができる^{7,11)}。Mgはγ-Al₂O₃形成時の核になりやすく¹⁰⁾、酸化皮膜の緻密さが失われて、ろう付に効果的である²⁾。また、Mgの酸化物自身も形成されており^{2,10,12)}、高温では、酸化皮膜は大部分がγ-Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄などから構成され、ろう付性

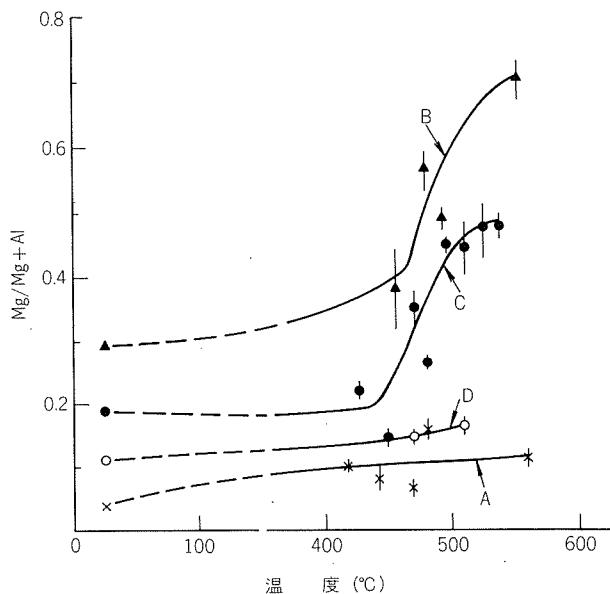


図5 酸化皮膜中のMgの濃度比

を向上させる^{2,13)}。

図5は、ろう付時の各温度におけるろう材表面の酸化皮膜中のMg濃度比をSIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)によって測定した結果である¹³⁾。良好なろう付性を有するブレージング・シートB及びCでは450～470°C付近から、Mg濃度比が増加しはじめている。しかし、ろう付性のとくに劣るAでは、ほとんどMg濃度比に変化がなく、かつ、その比も低い。ろう付性に差の生じたのは、Mg濃度比によるものであり、このようにMgが450°C附近から酸化皮膜中に多く含まれるため、前述のような酸化皮膜の構造に変化が生じ、良好なろう付が得られる。

以上のように、ろう材表面の酸化皮膜はMgの存在によってその大部分が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、MgO、MgAl₂O₄などで構成され、そのもとでMgの昇華があり、蒸発が始まると、ろう付が行われる。ただし、このような状態でろうの濡れが容易となり、ろう付性が向上する要因については不明である。

2.3 ろう材

(1) Siの影響 ろう材としてSi量が5～12%，すなわち4043, BA4343, BA4045及びBA4047のおきろうを用い、1100の逆T字型継手試験によって、図6に示したフィレット断面形状の各部の測定結果を図7に示す¹⁴⁾。

図7(a)から、 L_v/L_h が一定となる温度(ろう付下限温度)は、4043では615°C、BA4343, BA4045およびBA4047では590°Cである。図7(b)から S_F はSi量が10%程度を境にして異なる傾向をもつことがわかる。すなわち、Si量が10%程度以上では、5～8%の場合に比べ、 S_F が大きく、かつ、ろう付温度とともに増加し、すでに報告されている結果^{15,16)}と同

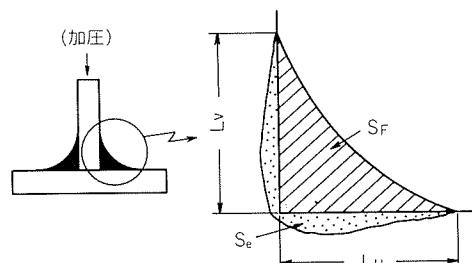


図6 S_F : フィレット面積, L_v : 垂直方向の脚長
 S_e : 浸透面積, L_h : 水平方向の脚長

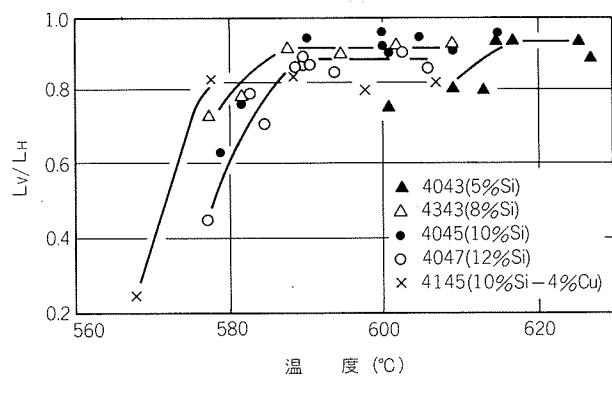
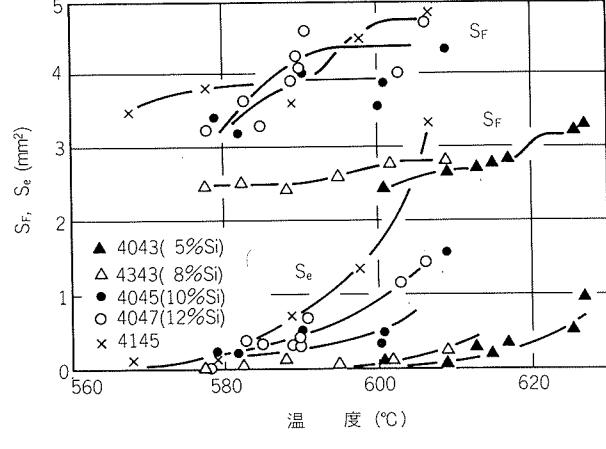
(a) L_v と L_h の比率(b) S_F 及び S_e の値

図7 逆T字型継手試験結果

様である。しかし、Si量が5～8%程度では、 S_F は少し小さく、ろう付温度と関係なくほぼ一定である。

S_e は、Si量及びろう付温度とともに増す。従って、ろうの母材への浸透をできるだけ少なくするためにには、適切なSi量とろう付温度を選定する必要があり、とくに後者は前述のろう付下限温度が望ましい。ただし、Si量とろう付性の関係は、ろう付性試験方法によって、少し異なる¹⁷⁾。図8はSi量の異なったブレージング・シートに穴をあけて、その穴に管をさ

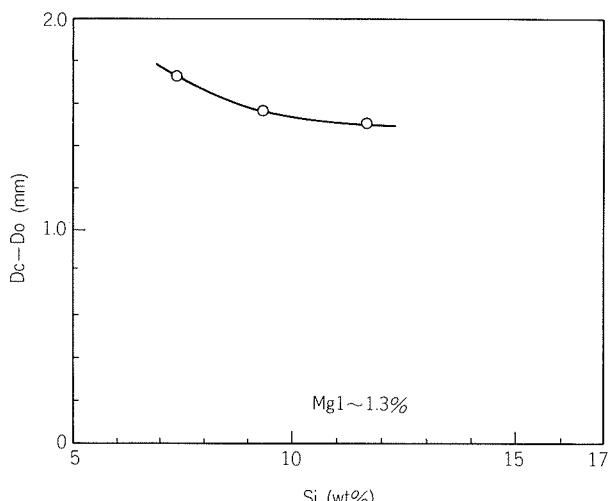


図8 Si量と(Dc-Do)の関係

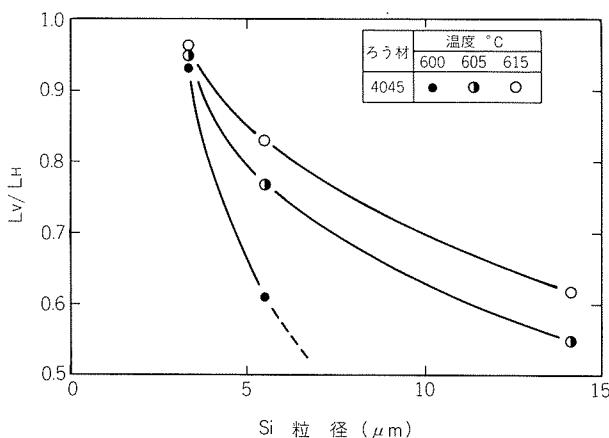


図9 Si粒子の大きさとLv/LH

し込み、両者の隙間とろうによる充填状態の関係を求め、隙間全体が均一に充填されなくなる穴径 D_c と管径 D_o の差とSi量を示した結果である¹⁷⁾。従って、 $D_c - D_o$ の大きい方がろうの隙間充填性が高く、Si量は少ない方が良い。すなわち、隙間充填性の点からは、必ずしもSi量の多い方が良いとはいえない。ろう付部の継手形状によってもSi量を選定することが必要である。

なお、Si粒子の大きさによってもSFあるいは流動係数(フィレット断面積/ろう付前のろうの断面積)は影響をうけることが知られており、それを図9に示す¹⁴⁾。Si粒子の大きさの増加とともに、 L_v/L_H が減少している。これは、Si粒子が大きくなると、ろう付加熱時の共晶反応が遅れるため、見掛け上、ろうの融点が高くなり、流動性が低下するためであるとしている。

(2) 微量添加元素の影響 真空ろう付においては、前述したように、ろう材中に、Siの外、Mgの添加が必要である。この外に、ろう付性向上のため、

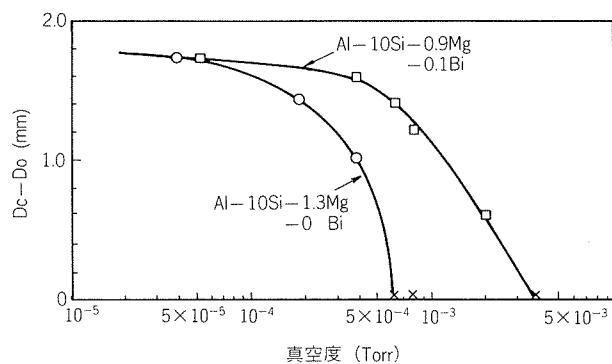


図10 真空度とDc-Do

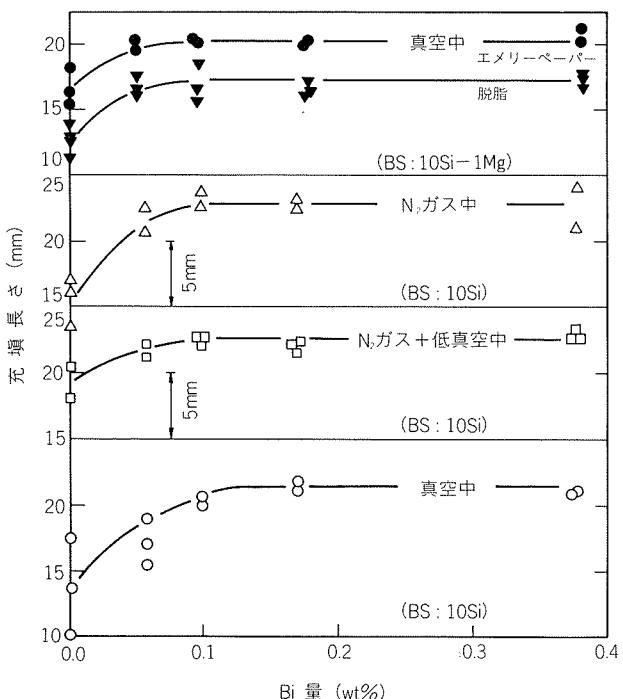


図11 Bi量と充填長さ

微量の元素を添加してその影響が検討されている。

まず、Biの影響は古くからレイノルズ社において検討され、図10に示すように¹⁷⁾0.1%のBi添加によって真空度が低くても隙間充填性が高く、真空度 2×10^{-3} Torrにおいても、ろう付が可能である。

また、同様に図11は1100とブレージング・シートを用いた逆T字型継手における充填長さを求めており¹⁸⁾、 N_2 ガス霧囲気中および $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Torrの低真空中での N_2 ガス霧囲気中の結果も示している。いずれの霧囲気のろう付においても、ほぼ同様な傾向が認められ、Bi添加量が0.1%まではその量とともに充填長さが増し、0.1%を越えると一定となる。

以上のようなBiによるろう付性の改良は、

- ① ろうの表面張力の低下
- ② Al-Mg-Biの三元共晶点が435°Cとかなり低いため、より低温でMgが蒸発をはじめ、Mg

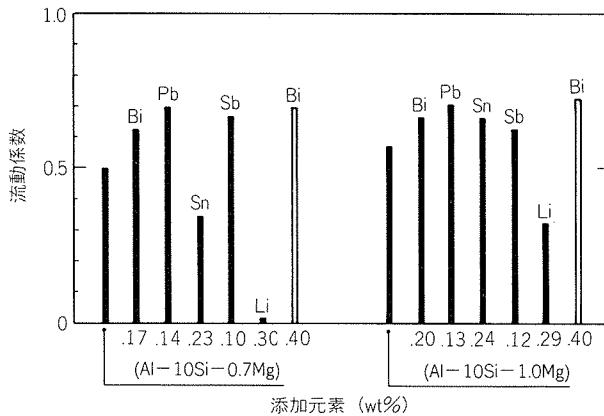


図12 添加元素と流動係数

が有効に使用される。

③ Biが蒸発しやすく、Bi自から酸化され、炉内雰囲気を清浄化する。

などに依るとされている¹⁸⁾。しかし、まだ詳細な点は不明で今後の検討が必要である。

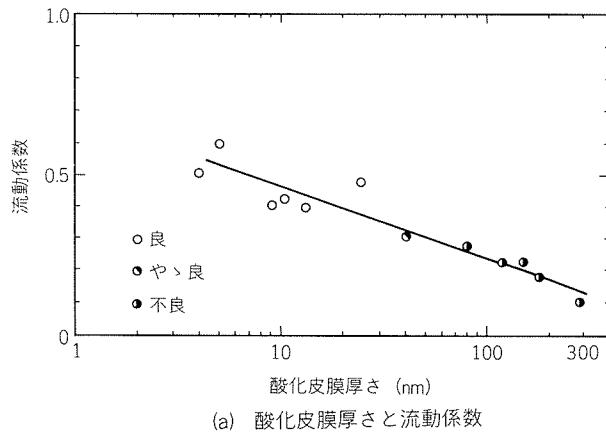
ブレージング・シートと1100の逆T字型継手試験において、Biの外Pb, Sn, Sb及びLi添加と流動係数の関係を図12に示す¹⁹⁾。Bi, PbおよびSbの添加は流動係数を増加させ、Snの添加の影響は不明、Liの添加は良くない、としている。充填性試験でも同様な結果を得ている。これらの原因としては、Bi, PbおよびSbによってろうの表面張力が低下するためであり、Liは、ろう中のMgの蒸発を阻害するため悪影響をおよぼす。なお、Bi, PbおよびSbの添加によって、ろう中のMgは0.7%程度に減少させることができると報告されている¹⁹⁾。

Feの添加によって、ろうの流動性が制御できるとして、Feの添加量を1.4%まで変えてその影響について検討されている¹⁴⁾。しかし、その添加によってろう付性は低下しないが、効果は認められていない。

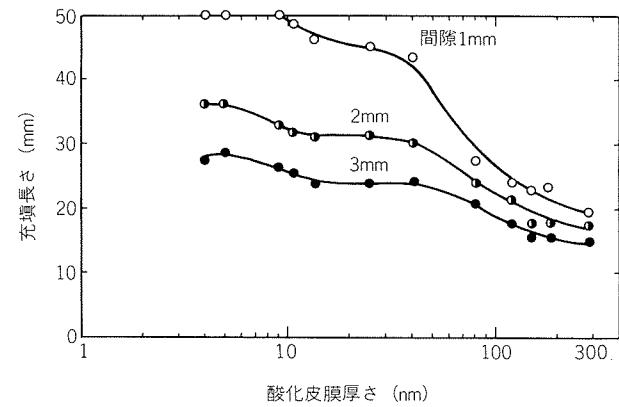
以上の添加元素の内、現在実用化されているのはBiだけである。

(3) 酸化皮膜の影響 BA8PC上の酸化皮膜の厚さを変えて、1100および3003との逆T字型継手試験を行い、酸化皮膜の厚さの影響が検討された²⁰⁾。その厚さはAES(Auger Electron Spectroscopy)によって測定している。

流動係数は図13(a)に示すように、酸化皮膜の厚さとともに減少し、厚さが140 nm(1400 Å)以上ではフィレット切れが生ずる。通常は、流動係数が0.5程度であるから、図13(a)より酸化皮膜の厚さは30 nm以下とする必要がある。図13(b)の隙間充填長さの測定結果からも酸化皮膜の厚さは30 nm以下とすべきであるとしている。これらの結果は、酸化皮膜の厚さとともに2.2項に示したようなMgによる反応が生じ難くなるためである。ただし、通常、圧延材の酸化



(a) 酸化皮膜厚さと流動係数



(b) 酸化皮膜厚さと充填長さ

図13 酸化皮膜厚さの影響

皮膜の厚さは数nmであり、せいぜい厚くても10 nm程度である。従って、ろう付性の点からは、ほとんど支障はないとしている。

なお、図13の結果は、既に報告されている傾向¹⁶⁾と類似である。

2.4 母材

(1) アルミニウム合金の真空ろう付性 アルミニウム合金の内、1000系、3003、3005、5005、6063および6951は良好な真空ろう付性をもち、3004、5052、6061および7005は少し劣る^{3,21)}。真空ろう付性の良否を判定する指標として、以下の項目があげられている³⁾。

- ① 固相線温度、615°C以上が望ましい。
 - ② 耐サグ性が十分である。
 - ③ Siの拡散あるいはろうの浸透が生じ難い。
 - ④ 真空中で蒸発しやすいMgやZn量が少ない。(MgやZnは炉を汚染する。強度や耐食性の点から添加しても蒸発するため、その効果がない。)
- ブレージング・シートの芯材については、3003、3004、6951および6061を用いてろうの浸透状態の点から検討し、芯材としては、3003および3004が適切であるとされている²²⁾。6951、6061では、ろうの粒界における浸透が著しく、フィレット形成能が低くな

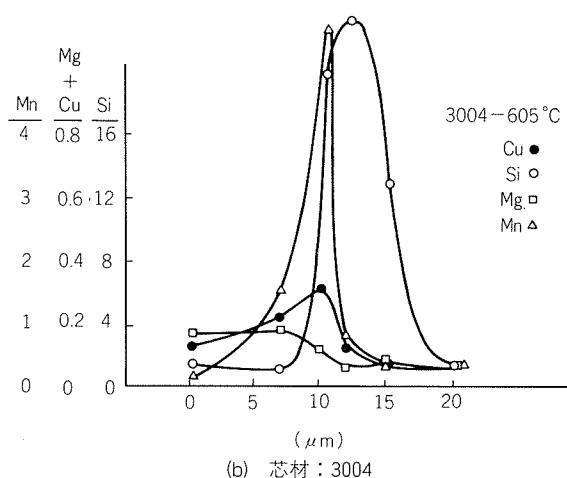
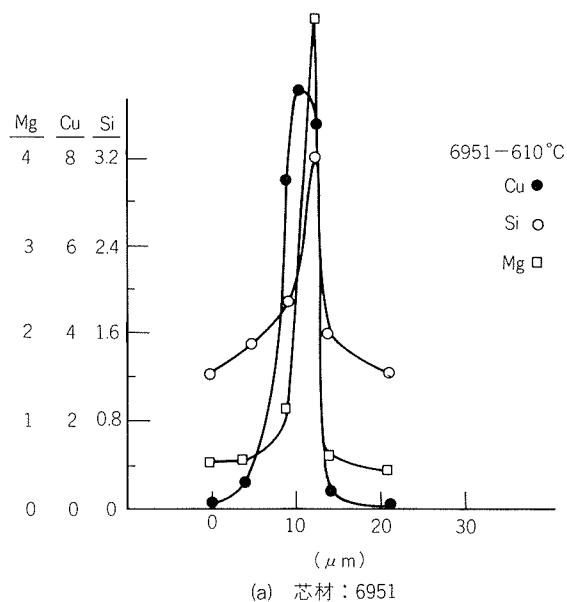


図14 粒界浸透部における元素の分布状態

り、耐サグ性も悪くなる。その原因は、これらに含まれるCuにある。ろうの粒界浸透部におけるCu,SiおよびMgの分布状態を図14(a)に示す。ろう中のSiとともに必ずCuが存在している。このような結果は、以下の点にあると考えられている²²⁾。

- ① ろう付温度において、平衡するろうの成分構成がAl-10%Si-4%Cuであるため、浸透するろうはCuのsinkとなり、Cuが拡散しやすく、それに伴って融点の低いろうとなり、浸透が促進される。
- ② Cuの添加によって、固液界面の界面エネルギー γ_{SL} および固相粒界の表面エネルギー γ_B の値が変わる。また、
- ③ 3003や3004においては、Mn系化合物が析出しているため、ろうの浸透は阻害される。その例として、図14(b)のようにSiとともにMnが認められる結果を示している。

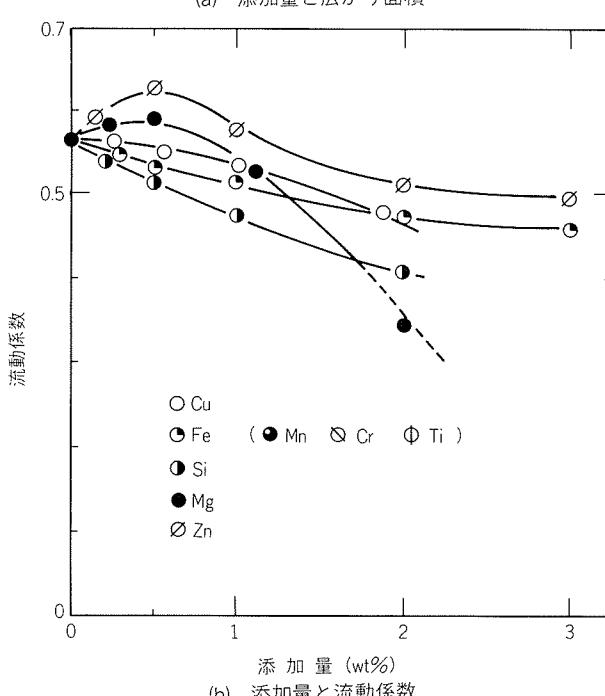
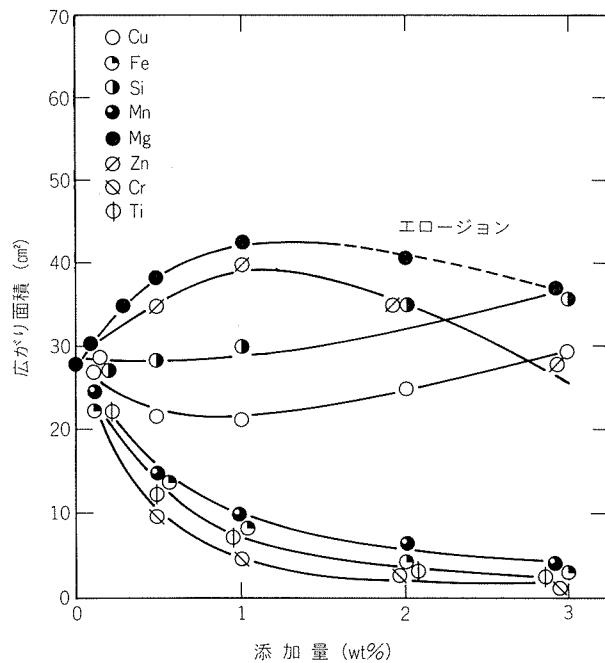


図15 添加元素の影響

- (2) 添加元素の影響 母材、あるいはブレーティング・シートの芯材に各種の元素を主として単独に添加し、ろう付性におよぼす影響を種々のろう付試験によって評価した結果^{21,23,24)}を図15~17に示し、そのためとして許容添加量を表1に示す。ここで、図15、16(a)は²¹⁾母材99.99% Al+添加元素とBA4004あるいはBA8PC、図16(b)は²³⁾芯材1070+添加元素と皮材BA4004のブレーティング・シート、及び図17は²⁴⁾母材99.99% Al+添加元素とBA4045における結果である。

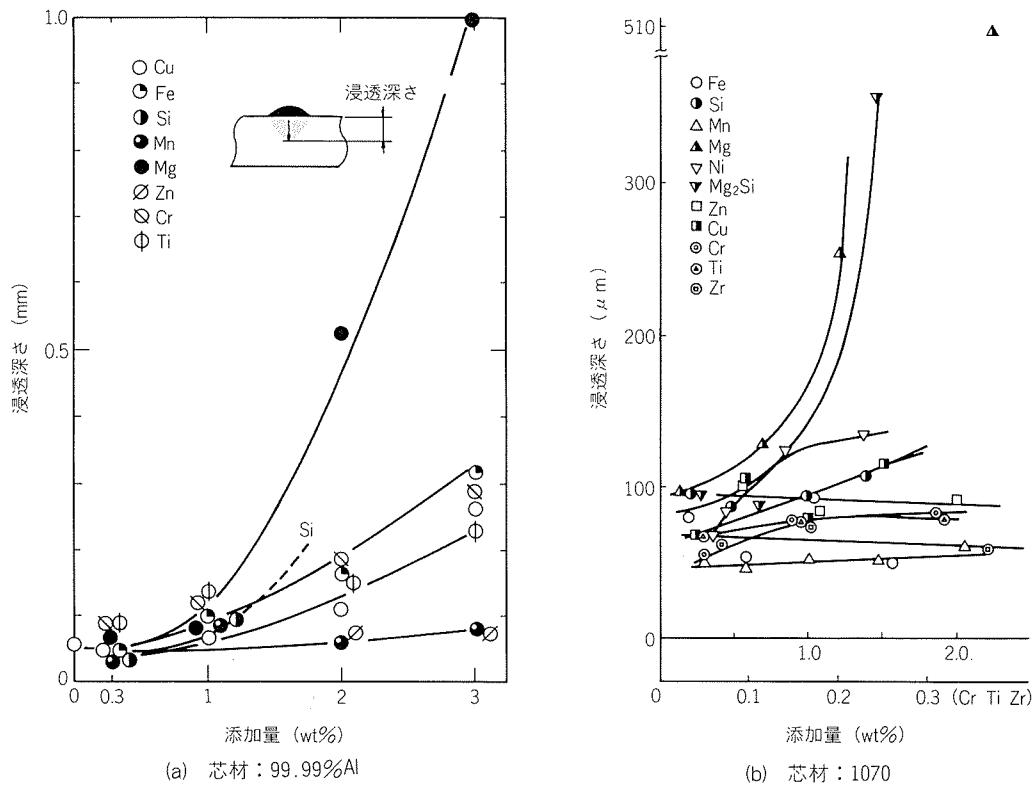


図16 添加量と浸透深さ

表1 各種元素の許容添加量（重量%）

| 種類 | 母材 ²¹⁾ | | 芯材 ²³⁾ | | 母材 ²⁴⁾ | |
|------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----|-------------------|-----|
| | 広がり | 流動係数 | 浸透 | 浸透 | L_v/L_h | 浸透 |
| Si | 3 ⁽¹⁾ | 0 | 1 | 1 | 0.2 | 0.8 |
| Fe | 0 | 0 | 1 | 1.5 | 0.5 | 0.3 |
| Cu | 0 | 0 | 1 | 0.3 | — | — |
| Mn | 0 | 0 | 1 | 2 | — | — |
| Mg | 1 ⁽¹⁾ | 0.5 ⁽¹⁾ | 1 | 0.5 | — | — |
| Cr | 0 | 0 | 0.3 | 0.3 | — | — |
| Zn | 1 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | 3 | 2 | — | — |
| Ti | 0 | 0 | 0.3 | 0.3 | — | — |
| Zr | — | — | — | 0.3 | 0.5 | 0.5 |
| Ni | — | — | — | 0.5 | 0 | 0 |
| $\text{Mg}_2\text{Si}^{(2)}$ | — | — | — | 0.5 | — | — |

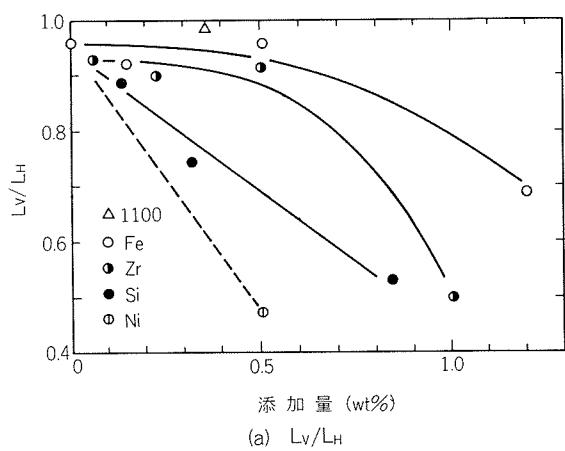
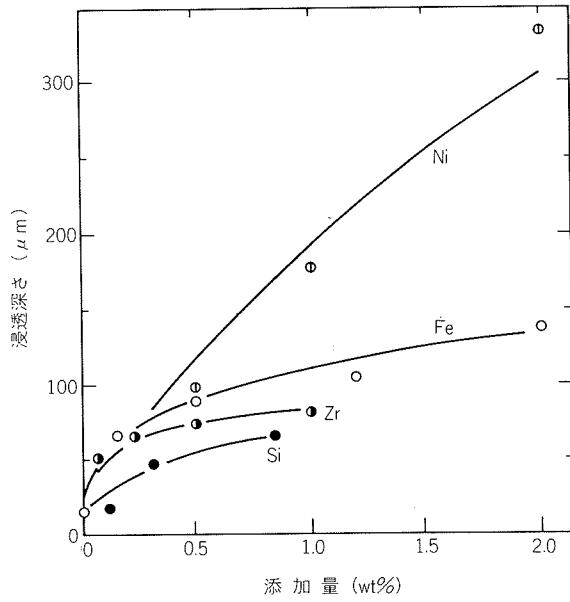
注 (1) 効果あり、その他の元素はほとんど効果なし。0は添加無しの方が良いことを示す。

(2) Mg_2Si 換算のもとで、Mg, Siを添加。

すべてのろう付試験にわたって良好な結果が得られるというような元素は認められない。わずかに Si, Mg および Zn の添加が広がり面積を向上させ、後二者により、流動係数が増加するだけであり、総じてこれらの元素の添加はろう付性の改善に結びつかないようである。ただし実用的には母材や芯材は、ろう付性以外に、機械的性質および耐食性などの性能も当然必要であり、総合的な評価をしなければならない。

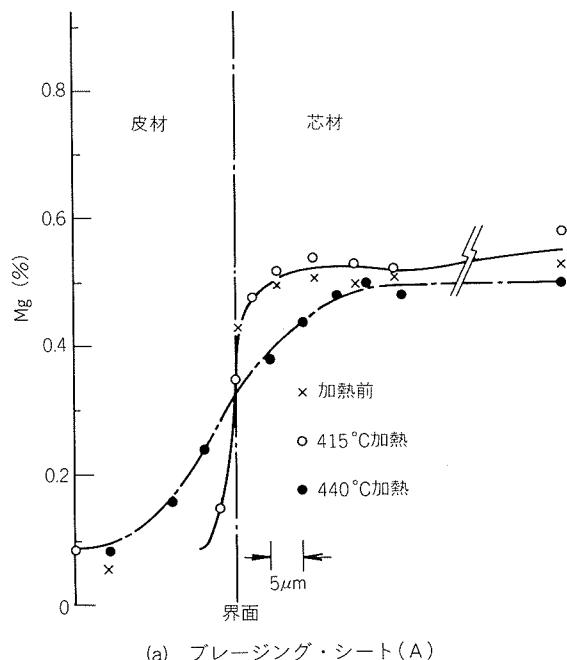
2.1 及び 2.2 項に述べたように、真空ろう付による実生産においては、蒸発した Mg 及び Mg 系酸化物が炉内に堆積し、ろう付性に影響するため、定期的にこれらを除去する必要がある^{2,3,13,25)}。最近、その除去作業を軽減するため、できるだけ少ない Mg 量のろう材を用いようとする検討がなされており、2.3 (2) 項に述べた Bi 添加の目的も一部はここにある。

以下は、同様な目的で芯材に 3005 を用い、皮材を BA4047 としたブレージング・シートのろう付性を検討した結果である¹³⁾。供試ブレージング・シート A ~ D の焼鈍方法、芯材中の Mg 量およびろう付時の生産性を表 2 に示す。表 2 から芯材中の Mg 量は 0.5 % 程度が適切であり、最終の焼鈍は連続焼鈍炉によらず、バッチ型炉によるのが良いことがわかる。すなわち、焼鈍は 50 ~ 150 °C / hr の遅い冷却速度のもとで行う必要がある。

(a) L_v/L_H 

(b) 浸透深さ

図17 添加元素の影響



(a) プレージング・シート(A)

表2 芯材(A~D)とろう付性

| 記号 | 焼鈍方法 | Mg量 | ろう付時の生産性 |
|----|-------|-------|----------|
| A | 連続焼鈍 | 0.56% | 低 |
| B | バッチ焼鈍 | 0.55% | 高 |
| C | " | 0.48% | 高 |
| D | " | 0.80% | やや低 |

このような結果となるのは、芯材における Mg_2Al_3 の析出の有無のためである。Aでは焼鈍時の冷却速度が速いから、この析出は認められない。そのため、ろう付時の加熱工程において、芯材からろうへのMgの拡散は、低温から始まり、図18(a)のように440°Cでかなり進行している。しかし、B~Dでは、焼鈍時の遅い冷却速度のため Mg_2Al_3 が析出し、ろう付時のMgの拡散は遅れ、図18(b)に一例として示したように、その開始は450°C~520°C程度となる(ただし、Dでは遅れすぎるためろう付性は少し劣る)。すなわち、Aでは比較的低温でMgが蒸発し、ろう付時には2.1及び2.2項で述べたMgの作用がなくなる。また、Mgによる酸化皮膜の構造変化も生じない。これらの理由でAはろう付性が劣るとしている。

(3) 結晶粒径の影響 母材やプレージング・シートの芯材の結晶粒径とろうの浸透深さの関係は以下のようである。

図19に芯材の結晶粒径と真空ろう付時の長時間加熱(予熱)によるdepleted zone形成状態を示す。結晶粒径が19μmと小さい場合、depleted zone、Dの幅が広く、ろう付に当ってはろう不足となり、ろう付不良が生ずる。また、図20に加熱(予熱)時間

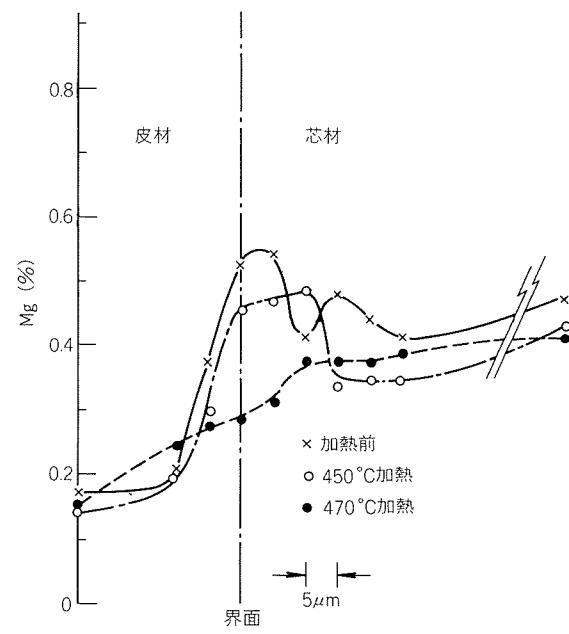


図18 Mgの濃度分布

の短い場合の母材の結晶粒径とろうの浸透状態を示す。ここでも結晶粒径が $45\mu\text{m}$ と小さい場合、ろうの浸透が著しくなる。そして、フィレット形成能が低下し、芯材では強度あるいは耐サグ性が低下する。従って、結晶粒径は大きい方が望ましく、これは從来から提案されている²⁶⁾。

なお、これらの関係は前(2)項での検討と関連させて報告されており、母材の場合は、粒径が $80\mu\text{m}$ 以上でほぼ一定の浸透深さとなるが²⁴⁾、芯材の場合は浸

透深さは、必ずしも結晶粒径と関係がないとしている報告もある²³⁾。

まだ明らかにされていない点は、結晶粒径によって、このようにろうの浸透状態が異なる理由である。これは、粒界浸透が優先するため粒界の拡散に関係する。端的にいえば、結晶粒径が小さい場合、ろうの拡散経路が多い、結晶粒の表面積が小さいなどの点が挙げられる。しかし、構成成分、晶出物や析出物の分布状態、ろう中のSiとの反応、融点、前述の γSL 、 γB

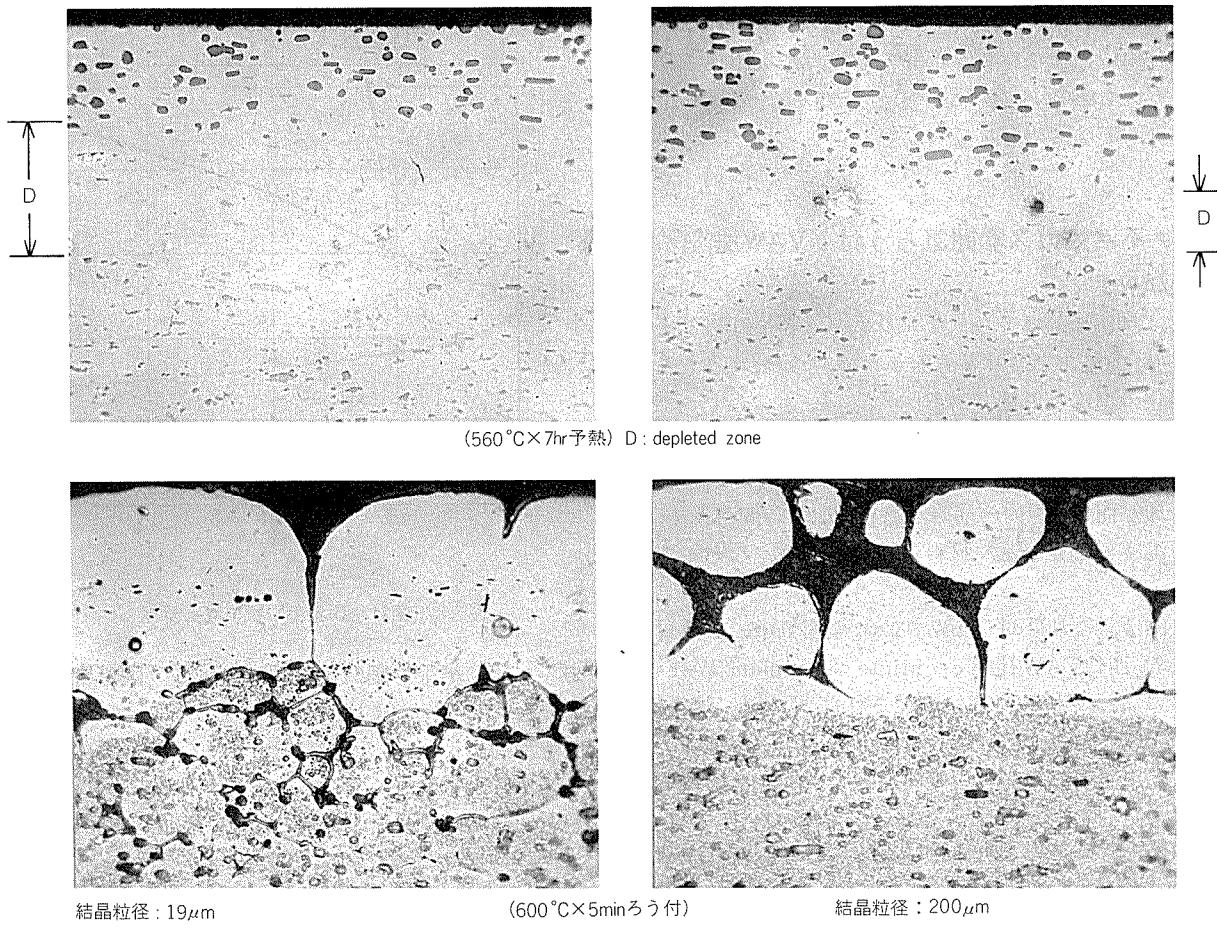


図19 芯材の結晶粒径とろうの浸透状態

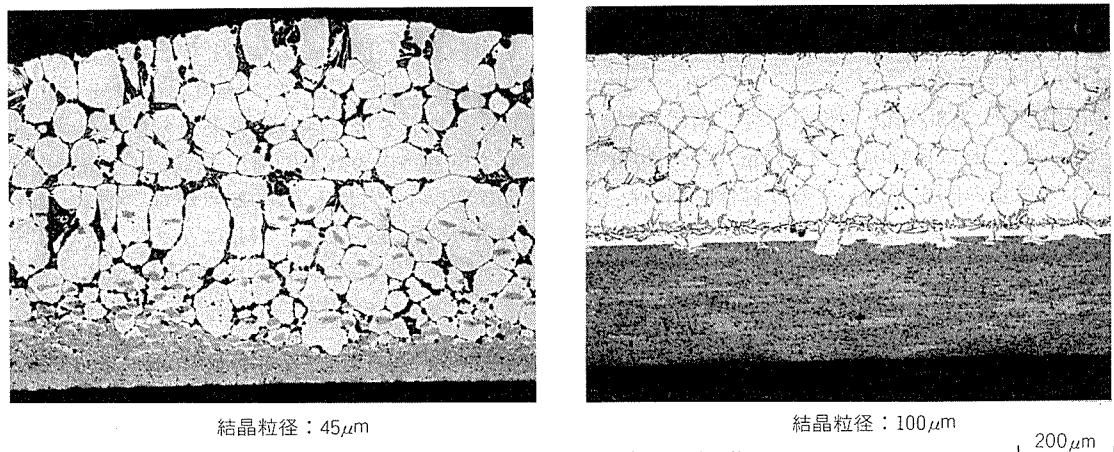


図20 母材の結晶粒径とろうの浸透状態

及びこれらによって形成されるdihedral angle、転位や結晶方位の状態などの影響も考慮しなければならず、多方向からの緻密な検討が必要である。

(4) その他 真空ろう付の場合、ろうの毛管作用はフラックスろう付に比べて小さいため^{16,27)}縦手形状によっては、ろう付不良が生ずる場合がある。そこで、ろう付性向上のため、前処理としてワイヤブラシがけ、あるいはペーパー研磨などの機械加工を行う^{27,28)}、ろう付部を加圧する^{24,28)}などの検討がなされ、いずれもかなりの効果が認められている。とくに前処理として、#80~800のペーパー研磨を行い、おきろうを用いて微小な電子部品のろう付に実用化されている例もある²⁷⁾。ただし、ペーパーの番手とろう付性との対応は認められていない。

3. 不活性ガス雰囲気ろう付：VAW法

3.1 VAW法

真空ろう付法は、フラックス・レスろう付の代表的なものであり、前述のとおり多方面から検討され、現在もっとも実用化の進んだ方法である。

しかし、2章において断片的に述べたように真空ろう付にも種々の欠点がある。すなわち、設備費(炉)が高く、維持・管理が面倒、炉内の補修が必要、加熱時間が長く、不均一な温度分布となる、材料に制限がある、などである。

VAW法は、これに対し不活性ガス雰囲気中でろう付する方法で、西独VAW社(Vereinigte Aluminum Werke AG)によって1970年代に開発された²⁹⁾。現在、Behr社³⁰⁾(Süddeutsche Kühlerfabrik Julius Fr. Behr)や国内の3社において自動車用熱交換器その他に実用化されている。

そのプロセス及びろう付機構は本誌において既に詳細に報告している³¹⁾ので省略する。

3.2 ろう材

本法は、ろう材に特徴があり、Al-Si合金にBi,Sb,Ba, Sr及びBeなどが適当に選定され、微量添加されている。ただし、基本的には表3のとおり BA 4343, 4045, 4047などと同じろう材である。

この添加元素の内、2.3(2)項と同様にして、Biの影響が検討されている³²⁾。これはBA4045に1%Mg(この添加の理由は不明)と微量のBiを添加してろう付性を調べたも

表3 VAW法用のろう付

| 材質名 | 主要成分 | 溶融温度(℃) | ろう付け温度(℃) | 備考 |
|-------------|-----------|---------|-----------|----------|
| XA266 | Al-12%Si | 577~580 | 580~605 | BA4047相当 |
| XB266(245S) | Al-9.5%Si | 577~590 | 590~605 | BA4045相当 |
| XC266 | Al-7.5%Si | 577~615 | 600~620 | BA4343相当 |

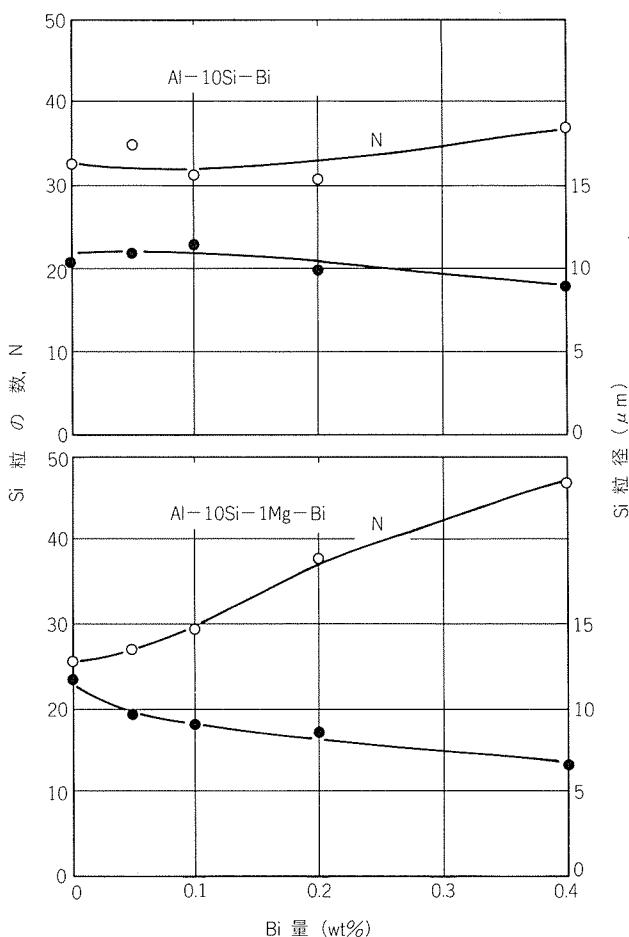


図21 Bi量とSi粒の数と粒径

ので、その結果を図21及び図22に示す。図21において、Bi単独ではSi粒子の大きさには差がないが、BiとMgの同時添加によって、Si粒子が小さくなり、2.3(1)項と同様、ろうが溶融しやすくなる。これは、2.3(2)項で述べた435℃と低い共晶点を有したAl-Mg-Biの三元共晶が形成されているためである。図22においてMg,Biの同時添加によって流動係数が増す。これは、前述のろうの溶融しやすさの外に、MgおよびBi添加によるろうの表面張力の低下にも一因がある。ただし、それらの量が余り多いと良くない。適切なBi量としては0.2%程度であるとしているが、図11と比べると少し多い。

2.2項に述べたように、ろう材中のMgは、表面の酸化皮膜の性状を変化させる効果があり、ろう付性を向上させている。その効果に関しては、真空中でなくとも期待できると考えられる。この観点から、本法においてもMgの効果が検討されており⁹⁾、Mgはろう付性を向上させ(当然、ろう材中には前述のBiなどが微量添加されている)、その量は0.25~0.5%程度が最適で0.75%以上では良くないとしている。

このときの表面酸化皮膜の構成成分を図23に示す⁹⁾。ろう付性が良好な場合は、O以外にAlとMgのピークが認められ、かつ、Al>Mgである。しかし、ろう付性が少し

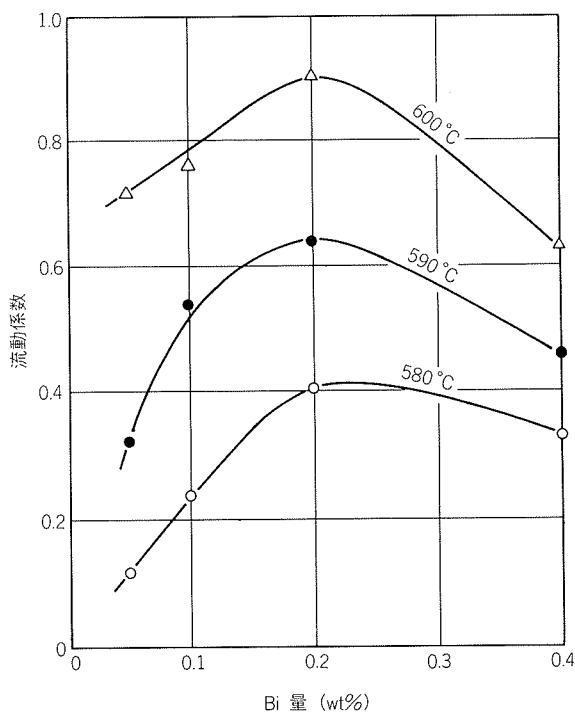
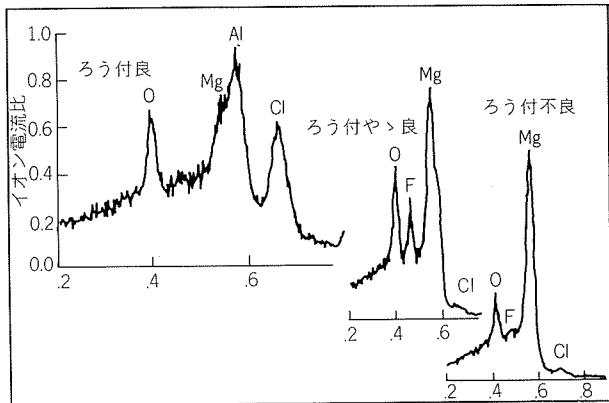
図22 Bi量と流動係数
(Al-10Si-1Mg)

図23 Ion scattering spectroscopyによる像

劣ると $Mg > Al$ となり、かなり劣る場合は、Mgのピークのみ、あるいはAlのピークのみ（ろう材にMgを添加しない場合で、図23には示していない）が、それぞれ認められるだけである。すなわち、酸化皮膜中にAlとMgが存在し、かつ、 $Al > Mg$ となるようにMg量を添加するのが適切であり、その量は0.5%Mg程度である。この量以上では $Mg > Al$ あるいはMgのみの成分を有した酸化皮膜が大部分を占め、ろう付性が劣るとしている。

3.3 母材

母材としては、ろう付性のよいアルミニウム合金がそのまま適用できる。しかも、真空ろう付とは異なってMgやZnに関して制限がない³¹⁾。

ブレージング・シートの芯材としてはAl-Mn系、Al-Mn-Mg系およびAl-Mg-Si系などが用いられる³¹⁾。

この芯材に関してもMgとろう付性の検討がなされており、3003よりも5005の方がろう付性が良いとされているが⁹⁾今後、さらに検討する必要がある。

4. 不活性ガス雰囲気ろう付：フラックスろう付(ノコロック法)

4.1 ノコロック法のプロセス

ノコロック法は、ALCAN社で開発された不活性ガス雰囲気のもとで行う、非腐食性のフラックスによるろう付法である。従って、フラックスろう付の特長を有するが、フラックス及びその残渣は非腐食性のため、これらの除去は不要である^{33~35)}。ノコロック法のプロセスは以下のとおりである^{33~35)}。

- (1) 前処理：脱脂。有機溶剤やアルカリ溶液で行う。
- (2) 組付：必要に応じて固定治具を用いる。ただし、弗素ガスが生じるため、治具材質には注意が必要である。フラックスを用いているので、クリアランスは0.2mm程度まで許容できる。
- (3) フラックス塗布：フラックスは K_3AlF_6 と $KAlF_4$ の共晶組成を有した粉末である。それを適当な希釈度の水性スラリーとし、塗布する。均一に塗布することと塗布後十分乾燥させることが重要である。
- (4) ろう付：不活性雰囲気としては、露点-40°C、酸素濃度1000ppm程度が必要。通常、N₂ガスが用いられる。加熱温度は590~620°Cの範囲であり、対流加熱のため、加熱時間は短く均一加熱ができる。弗素ガス発生のため、廃ガス処理が必要である。
- (5) 冷却あるいは焼入。
- (6) 仕上げ、検査：前述のように後処理は不要である。

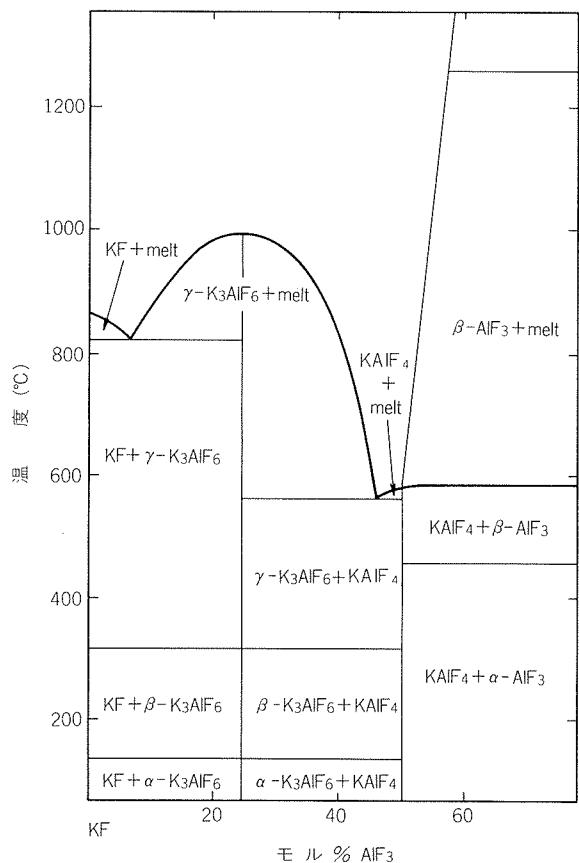
4.2 ノコロック法のろう付機構

前述のとおり、ノコロック法は、非腐食性のフラックスによるろう付法で、フラックスは K_3AlF_6 と $KAlF_4$ の共晶成分からなる。図24に示したKF-AlF₃の状態図からわかるように、これらの成分では、その融点が560°C程度であり、ろう付温度になると、フラックスは十分、活性となる。

ろう付は、溶融、解離したフラックスによって酸化皮膜が溶解あるいは破壊され、ろうが濡れるという機構によるとしている^{33~35)}。ただし、詳細は不明で今後の検討が必要である。

4.3 ろう材

本法で用いるろう材は、BA4343~BA4047であり、ろう付性を向上させるための添加元素などは不要である。ただし、ろう材中にMgがあると解離した弗素がMgと結合して、フラックスの反応特性が劣化し、ろう付性が阻害されるとしている^{33~35)}。

図24 KF-AlF₃の状態図

4.4 母材

母材としては、ろう付性の良いアルミニウム合金が適用できる。Mgに関しては、4.3項と同様で、ろう付性が阻害されるため、その量が1%以下の母材に制限される^{33~35)}。なお、耐食性の点から、Znを含んだ合金、たとえば、7072でもろう付性は良好である。

プレーティング・シートの芯材においてもMgの制限があり、その量は0.5%までである。従って、適切な芯材としては3003, 3105および3005であるとしているが、高強度が必要な場合は6951でも用いられる³⁶⁾。

5. まとめ

最近のろう付技術に関して、主にここ5年間程度の文献を展望した。そのほとんどはろう付材料に関する報告であり、かつ、実用的あるいは工業的な面からの検討が多い。わずかに、真空ろう付機構としてMgの作用に新たな解釈が加えられようとしている。

このMgの作用も含めて、第一に、ろう付はろう材および母材表面性状の問題に帰する。表面性状については種々の分析法が開発されるに伴い、さらに明らかにされよう。そして、ろう付機構の本質的な検討が進み、これらの結果によって新たなろう付法の開発が期待できる。

第二には、ろうが濡れ、広がると、ろう付はろうの浸透、すなわち、拡散の問題となる。熱交換器に代表され

るよう、構成部材の薄肉化、高強度化はますます要求されつつあり、ろうの浸透に関してもその機構の解明は非常に重要である。

最後には、やはり材料的な面であるが、ろう材の表面張力および粘性あるいは母材との接触角（母材との界面張力、母材の表面張力）などの物性に関する検討も必要である。まず、簡便な試験方法の開発が急務であるが、このような物性値を明らかにすることによっても、新たなるろう付法への指針が得られよう。

今後、以上のような観点から検討する必要があると考えられる。

文 献

- 1) 例えは M.M.Schwartz, F.B.Gurtner, P.K.Shutt : W.J., 46 (1967), 424S, USPat.3373483 (1967, GE社).
- 2) E.Lugscheider, W.J.Quadakkers : SuS, 34(1982), 365.
- 3) 例えは A.A. "Aluminum fluxless vacuum brazing", (1983).
- 4) J.R.Terrill, C.N.Cochran, J.J.Stokes, W.E.Haupin : W.J., 50 (1971), 833S.
- 5) W.J.Winterbottom : W.J. 63(1984), 33.
- 6) B.McGurran, M.G.Nicholas : W.J. 63(1984), 295S.
- 7) W.L.Winterbottom, G.A.Gilmour : J.Vac.Sci.Tech., 13(1976), 634.
- 8) 川瀬 寛, 石川和徳 : 軽金属溶接, 21(1983), 61.
- 9) D.J.Schmatz, W.L.Winterbottom : W.J. 62(1983), 31S.
- 10) K.Wefers : Aluminium, 57(1981), 722.
- 11) W.A.Anderson : W.J., 56(1977), 314S.
- 12) A.Csanády, D.Marton, L.Köver, J.Tóth : Aluminium, 58 (1982), 280.
- 13) P.Vernia : W.J., 60(1981), 194S.
- 14) 岡本郁男, 竹本 正 : 軽金属, 31(1981), 539.
- 15) R.A.Wood, I.B.Robinson : W.J., 53(1974), 440S.
- 16) 今泉重威 : 軽金属, 29(1979), 115.
- 17) 吉田秀昭, 竹内 康 : 軽金属, 27(1977), 122.
- 18) 竹本 正, 岡本郁男 : 軽金属, 32(1982), 646.
- 19) 川瀬 寛, 山口元由 : 軽金属溶接, 15(1977), 345.
- 20) 川瀬 寛, 山口元由 : 軽金属溶接, 18(1980), 149.
- 21) 川瀬 寛, 山口元由 : 軽金属溶接, 16(1978), 159.
- 22) D.C.Schmatz : W.J., 62(1983), 267S.
- 23) 田中一雄, 滝川 淳 : 溶接学会, 溶接法委員会 1983-2.
- 24) 岡本郁男, 竹本 正, 内川 啓 : 軽金属溶接, 20(1982), 53.
- 25) L.L.Ashburn : W.J., 62(1983), 45.
- 26) 特許第787976号 (昭48, 住友軽金属-住友精密).
- 27) H.Qun, S.Dingyan, S.Suyun : W.J., 60(1981), 17S.
- 28) 岡本郁男, 竹本 正 : 溶接学会誌, 42(1978), 816.
- 29) 特許・昭50-4466他.
- 30) H.Schoer, W.Schultze : W.J., 52(1973), 644.
- 31) 例えは 福井利安, 入江 宏, 種田充経, 杉山禎彦 : 住友軽金属技報, 21(1980), 76.
- 32) 川勝一郎, 大沢 直 : 軽金属溶接, 18(1980), 101.
- 33) W.E.クック, T.E.ライト, J.A.ハーシュフィールド : 軽金属溶接, 16(1978), 365.
- 34) W.E.Cooke : SAE, 780300(1978).
- 35) W.E.Cooke, H.Bowman : W.J., 59(1980), 17.
- 36) D.G.W.Claydon, A.Sugihara : SAE, 830021(1983).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-298)

技術資料

アルミニウム合金系超塑性材料の成形について

斎藤莞爾* 伊藤清文*

Information on Forming of Superplastic
Aluminum Alloy

by Kanji Saito and Kiyofumi Ito

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム合金系超塑性材料の成形について

斎藤 荘爾* 伊藤 清文*

Information on Forming of Superplastic Aluminum Alloy

by Kanji Saito and Kiyofumi Ito

1. まえがき

超塑性現象とは、金属材料が、非常に低い変形応力で、数100%から1,000%を越える異常に大きな伸びを示す現象である。超塑性は1933年に Wasserman によってFe-Ni合金について見出された変態超塑性¹⁾とアルミニウム系合金を含む非常に多くの非鉄系合金に見られる微細結晶粒超塑性がある。微細結晶粒超塑性現象は1945年にソ連邦の Bochvar と Sviderskaia らによってZn-Al合金について確認され²⁾、1960年代に、米国IBM社においてコンピューター部品の実用化研究が進められた³⁾。微細結晶粒超塑性材料の利用が工業的に検討され始めたのはごく最近で、Zn-Al合金に代って、軽量で、かつ、強度の優れたアルミニウム系、チタン系合金であり、航空機産業を中心に検討されている。

我が国では、通産省の次世代産業技術基盤制度の中で超塑性が取り上げられ、航空機用アルミニウム系、チタン合金系超塑性材料及びその成形技術の研究が進められている。また、建材パネルなどの航空機以外の用途にも超塑性材料の適用が検討されている。

本解説では、超塑性材料とその成形技術についての現状と問題点について述べる。その内容は、(a)現在までに研究された超塑性アルミニウム合金の種類、変形機構、(b)A7475合金を例にした引張特性、成形性に影響するひずみ速度、m値依存性、(c)超塑性成形における最大の問題点である生産性や、成形品の厚さ一様化のための改善等についてである。

2. 超塑性Al合金の変形機構、特徴及び種類

超塑性材料が異常に大きな伸びをもつメカニズムについては、これまで数々の変形機構が提案されているが、結晶粒界すべりモデルが有力である²⁾。このモデル(図1参

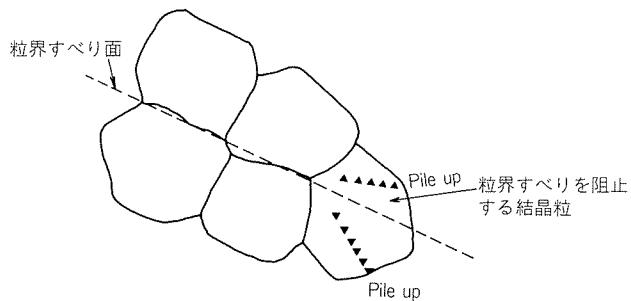


図1 粒界すべりモデル

照)では超塑性成形時の材料の伸びは結晶粒個々の伸びの和ではなく、結晶粒界すべりを基本とした各結晶粒の相対的移動によって得られるとしている。このすべり過程で、結晶粒自体の局所的形状変化によっては隣接結晶粒との重なり、あるいはキャビティが発生する。

主な超塑性アルミニウム合金の種類と特性を表1に示す²⁾。最初に開発されたAl-33%Cu共晶合金が比重及び強度の点で検討されなくなり、代ってSupral100(A2004), Al-Mg-Zr合金、A7075及びAl-Zn-Mg-Zr合金などが国内・外の材料製造会社によって開発されている。

これらの材料を使用して最適超塑性成形を行うためには、次の3条件³⁾を満足することが必要である。

- 1) 微細組織(平均結晶粒径が10 μm以下で、変形によっても粗大化せず、その微細組織を保持すること)。
- 2) 材料によって定まる温度範囲で成形すること。
- 3) 比較的低いひずみ速度($10^{-4} \sim 10^{-2} \text{sec}^{-1}$)で成形すること。

しかし、超塑性材料を成形する場合には必ずしも1)~3)の条件で成形する必要はなく、加工形状及び生産性を考慮して、適正条件を選択することが重要である。以下に超塑性材料の塑性特性について、A7475合金を例に説明する。

2.1 引張特性

(1) 変形応力の温度依存性 図2は変形応力と温度

* 技術研究所応用研究部

表1 主な超塑性アルミニウム合金の種類と特性

| 合 金 組 成 (wt%) | | 温 度 (°C) | 伸 び (最大) | m値 (最大) | 平均 粒径 (μm) | 組織 ⁽¹⁾ |
|------------------|------------------------------------|-------------|-------------|------------|------------------|-------------------|
| Al-Ca | Al-7.6Ca | 300-600 | 850 | 0.78 | 1-2 | E |
| | Al-5Ca-5Zn | 400-525 | | 0.36 | | 2 |
| Al-Cu | Al-6Cu-0.5Zr | 350-475 | >1200 | 0.5 | 1-2 | 1 |
| | Al-17Cu | 400 | 600 | | | 2 |
| | Al-33Cu | 440-520 | >500 | 0.8 | | E |
| | Al-25Cu-11Mg | 420-480 | >600 | 0.72 | | E |
| | Al-33Cu-7Mg | 420-480 | >600 | 0.72 | | E |
| | Al-25.2Cu-5.2Si | 500 | 1310 | 0.43 | | 2 |
| Al-Mg | Al-5.8Mg-0.37Zr-0.07Cr -0.16Mn | 400-520 | 890 | 0.6 | 7.6 | 1 |
| | Al-4.6Mg | 275 | 150 | 0.37 | 20 | 1 |
| | Al-8.2Mg-4.7Si | 450-550 | >580 | 0.4 | 2 | E |
| | Al-6.5Mg-7.2Si | 500 | 400 | 0.34 | 2 | E |
| Al-Ni | Al-5.2Ni-0.38Zr | 590 | 160 | 0.28 | 3.3 | E |
| | Al-5.2Ni-1.04Cu-0.4Zr | 530-590 | 315 | 0.34 | 3.3 | 2 |
| | Al-5.38Ni-3.97Cu-0.4Zr | 530-590 | 500 | 0.55 | 3.3 | 2 |
| | Al-5.34Ni-4.12Cu-0.51Mg -0.43Zr | 530-590 | >730 | 0.55 | 3.4 | 2 |
| Al-Pd | Al-23Pd | 350-550 | 376 | 0.5 | 3 | E |
| Al-Si | Al-11.7Si | 450-550 | 480 | 0.28 | 2 | E |
| Al-Zn | Al-10Zn-0.5Zr | 580 | 620 | | | |
| Al-Zn-Mg | Al-5.6Zn-1.56Mg-0.41Zr | 430-520 | 500 | 0.7 | 8.9 | 1 |
| | Al-10.72Zn-0.93Mg -0.42Zr | 430-550 | 1550 | 0.9 | 7.0 | 1 |
| | BA708 | 360 | 400 | 0.3 | <5 | 1 |
| | Al-6Zn-3Mg | 360 | 200 | 0.3 | | 1 |
| | MS 7075 | 405 | 205 | | | 1 |

注.(1) 1 : 単相又はほぼ単相組織, 2 : 2相組織, E : 共晶組織

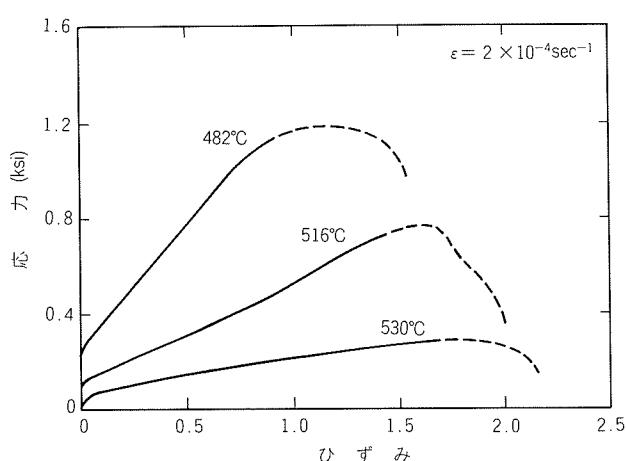


図2 変形応力の温度依存性 (A 7475合金)

の関係⁴⁾を示したものである。超塑性の特徴の一つとして、変形応力の顕著な温度依存性がある。482°Cと530°Cの変形応力をひずみ1.0で比較すると約6倍近い差がある。

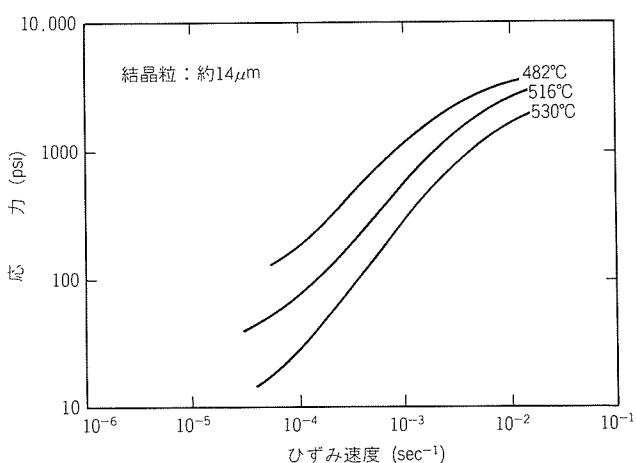


図3 変形応力のひずみ速度依存性 (A 7475合金)

(2) 変形応力のひずみ速度依存性 変形応力のひずみ速度依存性が、温度依存性以上に強いこともまた超塑性の大きな特徴である。この現象は、室温ではほとんど現れず、超塑性温度範囲で顕著になる。図3に示す^{4) 516}

℃におけるひずみ速度 10^{-4}sec^{-1} ～ 10^{-2}sec^{-1} の変形応力を比較すると、およそ50倍近い差があることが判る。

(3) 伸びの温度依存性 超塑性材料の伸びは最高荷重を越えた後のくびれ伸びが大部分を占める。室温で引張ると、このくびれは明瞭であるが、超塑性温度になると、くびれはひずみの一様化のために不明瞭となり、そのため伸びは増大する。図4に一定のひずみ速度で引張った場合の伸びの温度依存性を示す³⁾。A7475合金の場合には、510～520℃の温度範囲において伸びが最大となる。

(4) 伸びのひずみ速度依存性 伸びのひずみ速度依存性は、変形応力のひずみ速度依存性と同様に著しい(図4)。超塑性温度で引張るとせい的に破断することはないが、ひずみ速度が大きいとくびれが明瞭になってくるために、標点間の平均伸びは低下する。

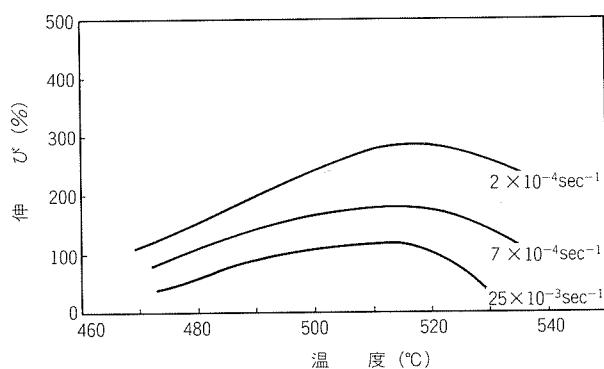


図4 伸びの温度及びひずみ速度依存性 (A7475合金)

2.2 成形性

超塑性材料の成形性を評価する特性値として、前述の伸びの他に、m値が使われる。m値はひずみ速度依存性をもち、m値が最大となるひずみ速度で最も優れた成形性(伸び)が得られる。図5は、結晶粒度の異なる3種のA7475合金板について、m値とひずみ速度の関係を調査した結果⁴⁾である。結晶粒度が小さくなる程、m値を最大とするひずみ速度が大きくなる傾向がある。図6は結晶粒度 $10\sim14\mu\text{m}$ のA7475合金板についてひずみ速度を $5\times10^{-5}\text{sec}^{-1}$ から $5\times10^{-3}\text{sec}^{-1}$ まで6段階変えた結果⁴⁾である。 10^{-4}sec^{-1} から $5\times10^{-4}\text{sec}^{-1}$ に伸びを最大とするひずみ速度があるが、これはm値を最大にするひずみ速度とほぼ一致する。

超塑性成形では一般に張出し成形が多く、通常の張出しプレス成形の場合と同様に成形限界曲線を作成する必要がある。しかし、超塑性成形においては、成形上の問題としては、破れの他に、図7に示すようなキャビティ⁵⁾がある。成形品が強度部材として使用される場合はキャビティ体積率が問題となるので、それを考慮しなければならない。図8は加工温度516℃、ひずみ速度 $2\times10^{-4}\text{sec}^{-1}$ で、引張変形、平面変形及び等2軸変形を与えて、破断限界及びキャビティ体積率を調査した結果⁵⁾である。同じひずみ(ϵ_1 または ϵ_2)を与えて、次に示す順に破れ

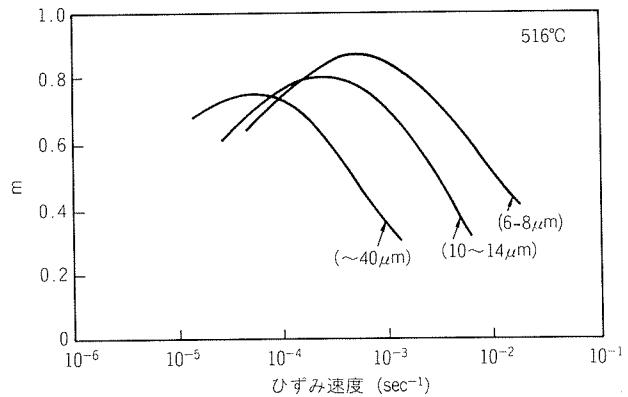


図5 m値とひずみ速度
(A7475合金、()内は結晶粒度を示す)

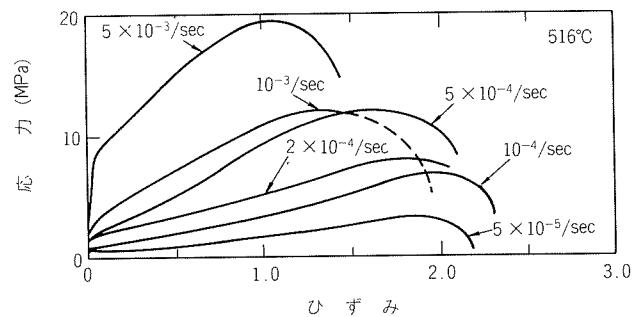


図6 定ひずみ速度における応力-ひずみ線図
(A7475合金、結晶粒 $10\sim14\mu\text{m}$)

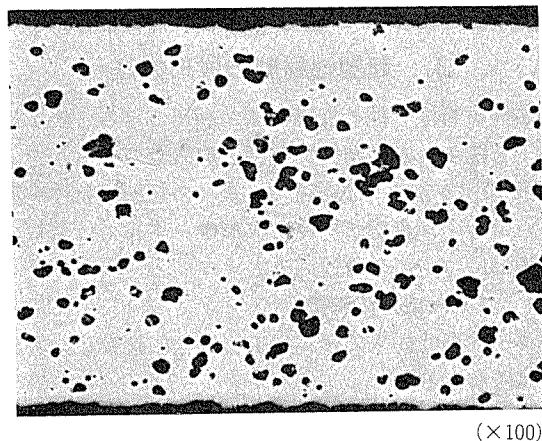


図7 キャビティの一例 (A7475合金, $\dot{\epsilon} = 6 \times 10^{-3}\text{sec}^{-1}$)

の発生及びキャビティ体積率が多い傾向がある。すなわち、等2軸変形、次いで、平面変形、1軸変形の順である。

このように、A7475合金のような強度部材を超塑性成形する場合には、破断有無ばかりでなく、キャビティ体積率にも注意する必要がある。

2.3 その他の特性

(1) 自由変形面の平滑性 一般に金属材料では、自由変形面(型に接しない面)は塑性加工を受けるとオレンジピールが生じ、製品として問題となることがある。し

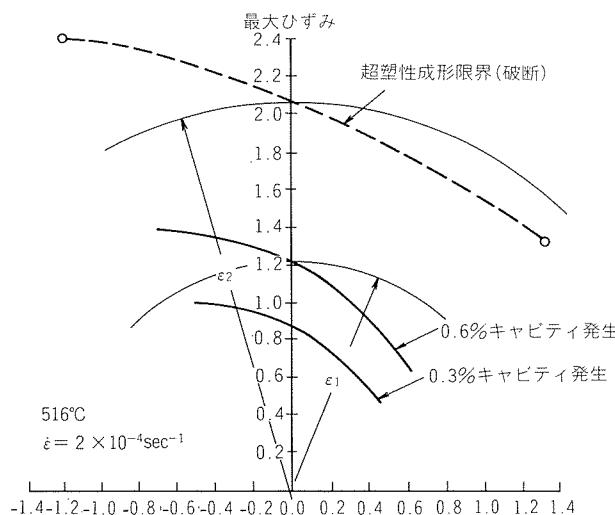


図8 成形限界曲線 (A7475合金)

かし、結晶粒が $10\mu\text{m}$ 程度の超塑性材料では、大きな塑性変形を受けてもオレンジピールはほとんど発生しない。従って、製品面をバフ研磨する必要もなく、良好な面が得られる。

(2) 非硬化性および等方性 超塑性材料は、超塑性温度域では加工硬化がなく、加工軟化する材料であり、加工による製品強度向上は望めない。また、塑性異方性もなく、 r 値も1に近い値をもつ。面内異方性もほとんどなく、深絞りカップ耳は余り問題にならない。

3. 超塑性材料の成形方法

超塑性材料は各種の加工方法が利用できる。表2には各加工方法が、どの超塑性特性を取り入れているかを示す³⁾。表2に示す加工方法の中で、全ての超塑性特性を利用しているものは真空・ブロー成形で、本項では薄板のブロー成形についてのみ述べる。

3.1 ブロー成形の特徴³⁾

ブロー成形は従来の金属加工の場合に比較し、次のような長所がある。

(1) アルミニウムを真空成形あるいはブロー成形する

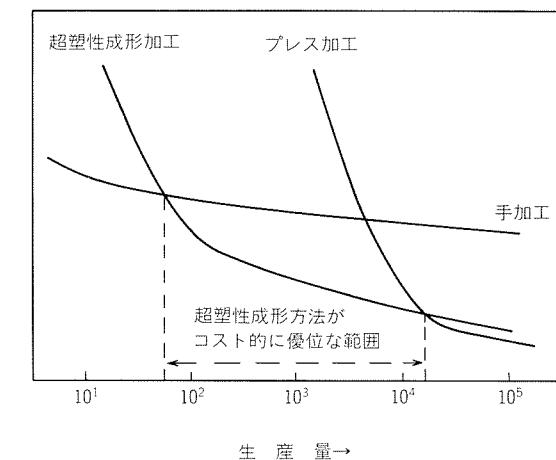


図9 成形方法別製造単価と生産量

場合、圧力は数気圧以下で成形が可能であるため、金型強度は従来の金型より低くて差支えない。このため、金型材質は金属である必要はなく、高温に耐え、かつ、材料表面が滑かなものであればよい。

(2) 金型は雄もしくは雌型のいずれか一方でよく、(1)で述べた金型材料と併せて、金型費を安くすることが可能である。

(3) 通常のプレス成形では成形不可能な複雑な形状でも、比較的容易に成形できる。

(4) 一体成形であるため、曲げ加工及び溶接が不要である。

しかし、一般に超塑性は低いひずみ速度でのみ現れるから、成形時間が5~40minと長く、従来の成形方法がsec単位であるのと比べ、生産性は低い。

このような長所と短所を考えると、超塑性成形がコスト的に優位となる生産数量はおのずと決ってくる。図9はSupral100の例⁷⁾を示しているが、この場合、他の加工方法に比べ、コスト的に優位にある範囲は50~10,000個ということになる。

従って、真空・ブロー成形は大量生産には不適で、多品種少量生産に適した加工方法といえる。

表2 超塑性特性の加工への利用法

| 加工法 | 超塑性特性 | σ の温度依存性 | σ の $\dot{\epsilon}$ 依存性 | ϵ の温度依存性 | ϵ の $\dot{\epsilon}$ 依存性 | 変形面の平滑性 | 等方性非硬化性 | 型へのなじみ性 |
|-------------|-------|-----------------|---------------------------------|-------------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|
| 真空・ブロー成形 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ホットプレス | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 深絞り | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| バルジ加工 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ダイレス引き抜き | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| コインシング | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ホットホーリング加工 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 押出し加工 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| S P F / D B | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

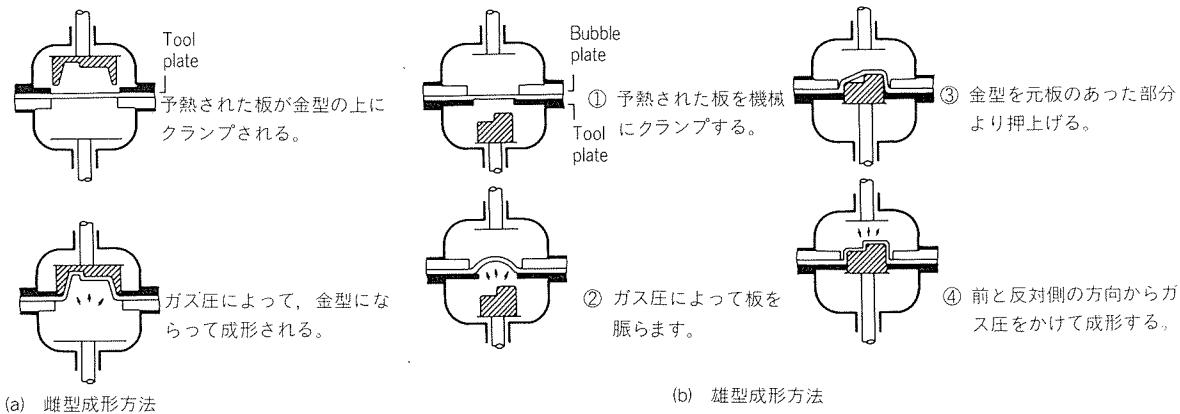


図10 T.I. Superform社における成形方式

3.2 プロー成形方法⁷⁾

プロー成形は使用圧力の可変範囲が数気圧であるのに比し、真空成形は1気圧以下である。ここではプロー成形について述べる。プロー成形方法で有名なものは英国のSuperform社のものである。図10に加工方式別に示す⁷⁾。プロー成形機の構成は次の三つの主要部から構成されている。

1) 成形板をクランプし、空気シールカを与えるためのプレス

2) 成形用金型を加熱する装置

3) ガス圧制御装置

成形方式は図10に示すように、雌型と雄型の二つのタイプがあり、前者は主として建材パネルなどの大型で比較的浅い成形品が適している。成形手順は、まずアルミニウム合金板がプレスによってクランプされた後ガス圧によりバルジされる。最終圧力で金型面の詳細部まで成形された後、金型より成形品を取り出し冷却する。図11に雌型成形方法による加工例を示す。

一方、後者の雄型成形は深い成形品及び複雑な成形品に適した成形方法である。この成形手順は図10(b)に示すように、まずアルミニウム合金板がプレスによりクランプされた後、下部よりガス圧により板を脹らませる。この脹らせ方が雄型成形の成否を左右するポイントであり、脹らせすぎるとしづになり、不足すると次工程で形状によっては破れが起る。次に、下部のガス圧が開放され、雄型が脹らんだ板の中に入り、雄型の外形に沿って引張成形する。さらにガス圧が雄型の上部から負荷され、板が雄型を包むようにして詳細部の成形が行われる。

超塑性成形を行う時、どの成形方法を採用するかは成形しようとする製品形状により決まる。表3にSuperform社製Supralの設計基準¹²⁾を示す。設計基準の主な項目は表3に示すように、最大成形深さ、抜き勾配、最小コーナー半径、溝及び展開倍率などが挙げられる。

3.3 生産性向上と厚さの一様化

超塑性材料の成形が盛んに行われるとともに、次に示

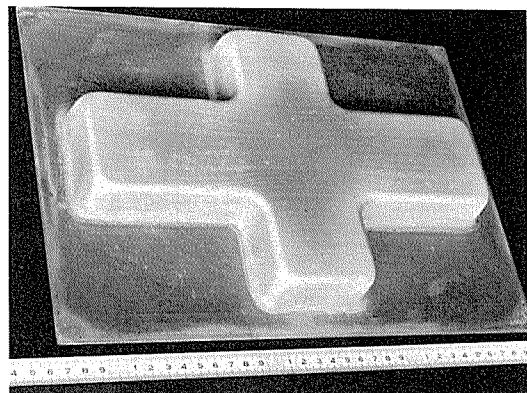


図11 超塑性成形例

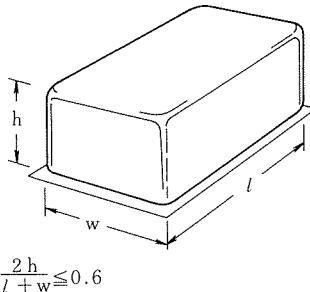
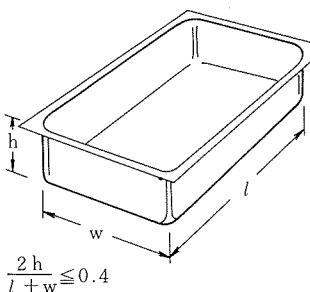
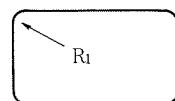
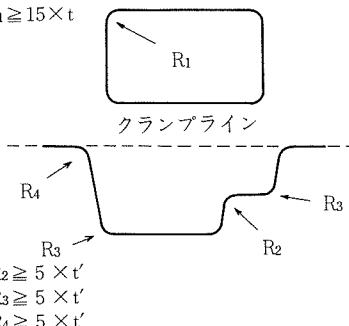
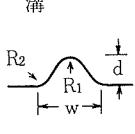
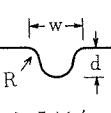
すような問題点が明らかになってきた。

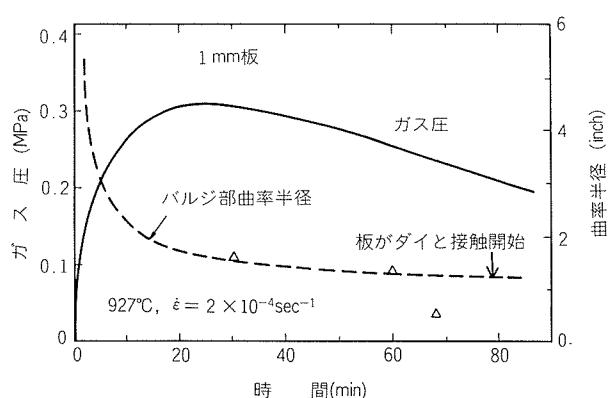
- (1) 低ひずみ速度でなければ、良好な成形性は得られず、生産性が悪い。
- (2) 成形品の厚さが不均一で、厚みが薄くなりすぎる部分ができる。
- (3) 素板のみならず、金型と成形装置も超塑性を示す温度まで加熱しなければならず、作業性が悪い。

3.3.1 生産性の向上等⁴⁾

生産性については製品形状との関係もあり、一概に高能率化できない面もあるが、形状に応じた最適ガス圧の選定が必要である。Ti-4 Al-4 V合金板を用い、直徑2.5 inchの円バルジ試験で、最も良い成形性を得るために、如何にガス圧をコントロールすべきかを調査した例⁴⁾により、最適圧力の選び方について説明する。先ず最も良い成形性を得るため、引張試験によりm値を最大とするひずみ速度(本合金の場合には、 $2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$)を選び、形状と応力—ひずみ関係式により圧力を設定して試験が行われた。図12にガス圧—時間及びバルジ曲率半径—時間の関係⁴⁾を示す。図12に示す作業条件は成形の面で最適であるので、製品形状(バルジ高さ)が最適条件で得られる形状より容易(低いバルジ高さ)であれば、図12に示すガス圧より大きな値が選択できる。

表3 超塑性成形利用上の設計指針(Supral 100)

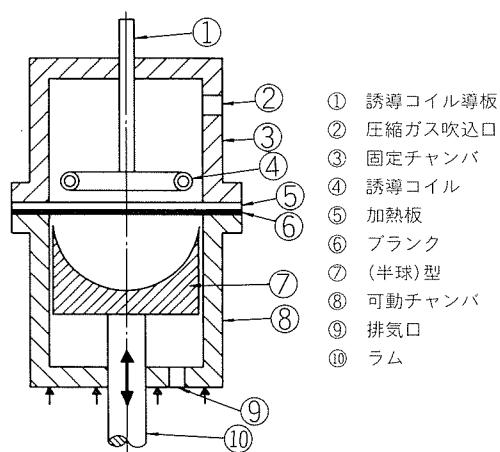
| 項目 | 成形方法 | 雄型成形 | 雌型成形 |
|--|------|---|--|
| 素材厚さ, t(mm) | | 0.8 1.0 1.2 1.6 2.0 2.5 3.0 4.0 | 雄型に同じ |
| 成形深さ限界 | |  $\frac{2h}{l+w} \leq 0.6$ |  $\frac{2h}{l+w} \leq 0.4$ |
| 抜き勾配 | | 2°以上 | 3°以上 |
| 最少コーナーR 平面R | | $R_1 \geq 5 \times t$  | $R_1 \geq 15 \times t$  $R_2 \geq 5 \times t'$ $R_3 \geq 3 \times t'$ $R_4 \geq 5 \times t'$ $R_2 \geq 5 \times t'$ $R_3 \geq 5 \times t'$ $R_4 \geq 5 \times t'$ |
| 断面R 注:局部板厚t'の概算 局部板厚, t' = 素材板厚t × 製品・平面図面積 製品・全面積 | | | |
| 最小寸法 雄型・雌型共通寸法 | | <p style="text-align: center;">溝</p>  $R_1 \geq 3 \times t'$ $R_2 \geq 5 \times t'$ $d/w \leq 0.7$ | <p style="text-align: center;">凸み</p>  $w \geq 5 \times t'$ $R \geq 3 \times t'$ $d/w \leq 0.4$ |

図12 超塑性円バルジ変形時の圧力とバルジ部曲率半径
(Ti-6Al-4V合金, 2.5in.円板)

3.3.2 不均一加熱による製品厚さの一様化

成形品の局部的薄肉化の防止及び厚さの一様化は、超塑性成形を行う上で大切な項目である。そこで、プランクに温度勾配をつける加工方法⁸⁾が検討された。この方法はプランク板厚の薄くなり易いところの温度を低めにして変形抵抗を増し、むしろ延性を犠牲にして変形しにくくし、製品厚さを一様化する方法である。このため、高周波誘導法による局部加熱を利用し、プランクに温度勾配をつける。図13に成形装置および加熱板形状を示す⁸⁾。図13(b)のA型の加熱板は均一加熱、B型の加熱板は不均一加熱のために設けられている。供試材には、板厚1 mm のZn-22%Al合金を用いた。図14において、ほぼ同じ成形高さ42~43 mm の両者の最大板厚ひずみを比較すると、

均一加熱の場合は2.3であるのに対し、不均一加熱の場合には、1.4と40%近く板厚ひずみが減少している。不均一



(a) バルジ成形装置

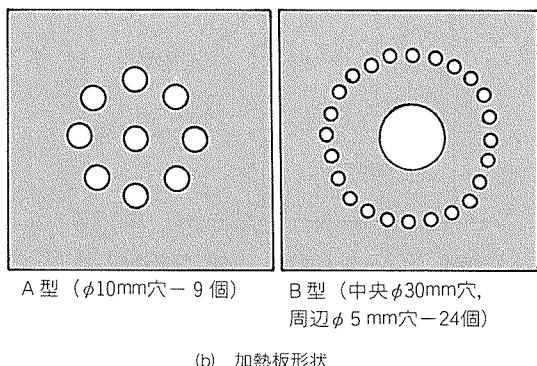


図13 バルジ成形装置及び加熱板形状

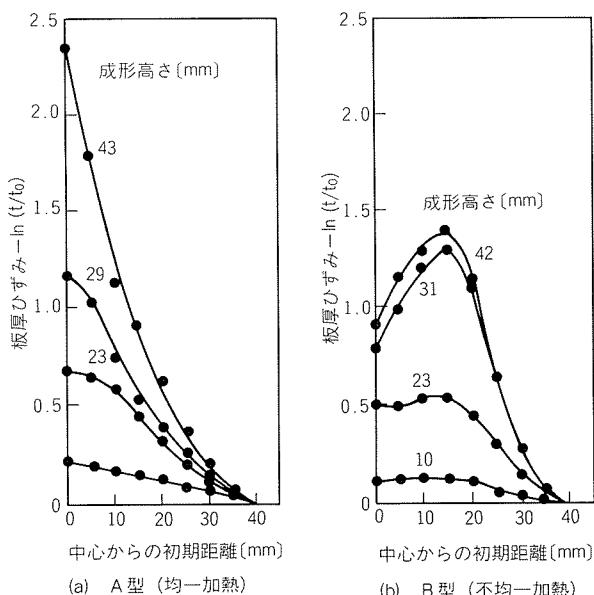


図14 自由バルジの板厚ひずみ分布

加熱の方が均一加熱に比較して、板厚分布が一様になり、改良されたことが判る。このように、高周波の出力・通電時間、誘導コイルの形状・位置及び加熱板の有無・形状などの要因により、プランクを不均一加熱することができる、その温度分布を制御できる。

上記加工方法は局部的薄肉化及び厚さ不同が問題となる超塑性成形では効果的であると考えられる。

4. おわりに

本解説では、超塑性Al合金とその特性、成形方法及び超塑性成形における高能率化と厚さの一様化のための工夫について述べた。われわれは、今後とも各種ニーズに適した材料を製作すべく努力する一方、これら材料の成形加工方法についての検討も行っている。

文 献

- 1) 井口信洋: 軽金属, 21 (1971), 613.
- 2) 松本賢司: 軽金属学会第21回シンポジウム・機能性アルミニウム材料, (1982), 10.
- 3) 西村尚: 設計製図, 20 (1985), 25.
- 4) A. K. Ghosh: *Superplastic Forming of Structural Alloys*, AIME (1982), 85.
- 5) M.K.Mahoney 他: Metallurgical Transaction, 14A (1982), 1593.
- 6) R.Sawle: Metallurgia, 46 (1979), 621.
- 7) G. B. Brook: Sheet Metal Industries, 58 (1981), 887.
- 8) 町田輝史他: 塑性と加工, 16 (1975), 988.
- 9) C.C.Bampton 他: Metallurgical Transaction, 13B (1982), 1721.
- 10) C.C.Bampton 他: ibid, 14A (1983), 1583.
- 11) C.C.Bampton 他: ibid, 14A (1983), 2043.
- 12) 軽金属学会第2回金属成形セミナーテキスト(超塑性とその成形技術)(1984), 及び T.I.Superform社カタログ (1984).
- 13) 革新航空機技術開発研究調査成果報告書No.802, 日本航空宇宙工業会 (1984).
- 14) 井口信洋: 軽金属, 32 (1982), 421.
- 15) 大塚正人, 堀内良: 塑性と加工, 16 (1975), 1004.
- 16) M.J.Stowell: Metal Science, 14 (1980), 267.
- 17) M.J.Stowell: ibid, 17 (1983), 92.
- 18) M.W.Mahoney 他: Metallurgical Transaction, 14A (1983), 1593.
- 19) 木村貢: 軽金属, 34 (1984), 591.
- 20) 宮川松男ら: 超塑性と金属加工技術, 超塑性研究会編(1977).
- 21) 宮川松男ら: 超塑性の利用開発に関する研究・調査I, 超塑性研究会編(1978),
- 22) 宮川松男ら: 超塑性の利用開発に関する研究・調査II, 超塑性研究会編(1979).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-299)

技術資料

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法について

西 尾 正 浩*

On the Inductively Coupled Plasma-Atomic
Emission Spectroscopy

by Masahiro Nishio

住友軽金属工業株式会社技術研究所

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法について

西 尾 正 浩*

On the Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy

by Masahiro Nishio

1. まえがき

高周波誘導結合プラズマ（以下、ICPと略す）発光分光分析法の分析化学への応用は、この発光分光法の優れた特徴から極めて多分野にわたり、今日これに関する多くの研究報告からみられるように目覚しいものである。

このICP発光分光分析法の発展は、Babat¹⁾の誘導結合型放電の研究やReed²⁾のアルゴンプラズマ放電の安定化の研究に始まり、1964～5年にわたってGreenfieldら³⁾及びWendtら⁴⁾の研究によってICPの発光分光分析用光源への応用が行われてから、1970年代中頃に至りコンピュータの普及とそれによる制御技術・データ処理技術等の進歩と相俟って、ICP発光分光分析装置の急速な開発がもたらされたことによる。

当技術研究所においても、分析の一層の効率化を計るための一環として、最近、ICP発光分光分析装置を導入した。ここでは、ICP発光分光分析法の原理と特徴、導入したシステムの紹介、及びこの基礎的測定結果について、以下に述べることとする。

2. ICP発光分光分析法の原理と特徴

2.1 原理

ICP発光分光分析では、高周波誘導コイルからの高周波エネルギーで発生する無極放電のアルゴンプラズマを発光の励起源としている。プラズマ中に導入された原子は熱的励起過程（分子、イオン、電子との衝突）によって図1のように励起され、各励起エネルギー準位へボルツマン分布則に従って分布する。任意の励起n準位にある原子の数は、測定系にある原子の総数をNとすると(1)式の関係にある⁵⁾。

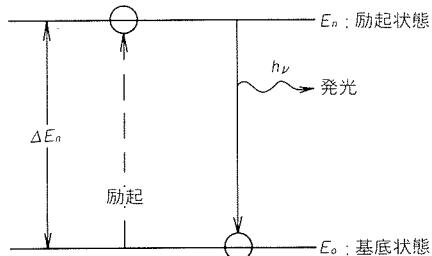


図1 エネルギー準位と励起、発光過程

$$N_n = N \cdot \frac{g_n}{Z(T)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{kT}\right) \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 g_n ：励起準位nの統計的重み、 ΔE_n ：励起状態 E_n の基底状態 E_o からのエネルギー差、 k ：ボルツマン定数 ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)、 T ：プラズマの絶対温度、また $Z(T)$ は分配関数で、(2)式で表わされる⁵⁾。

$$Z(T) = \sum_{i=0}^{\infty} g_i \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) \quad \dots\dots(2)$$

このような励起状態（n準位）にある原子は、より低いエネルギー状態（m準位）や基底状態に遷移するが、その時放射される光の振動数ν（または波長λ）は遷移するエネルギー準位間のエネルギー差によって決まる。これらは原子によって固有であり、特に基底状態に戻る遷移時に発する光を共鳴線といい、その振動数（または波長）で定性分析を、そのエネルギー強度で定量分析を行うものである。振動数 ν_{no} （対応する波長を λ_{no} ）、エネルギー強度 I_{no} はそれぞれ(3)、(4)式のように表わされる⁶⁾。

$$\nu_{no} = \frac{c}{\lambda_{no}} = \frac{E_n - E_o}{h} \quad \dots\dots(3)$$

$$I_{no} = N_{no} \cdot A_{no} \cdot h \nu_{no} \quad \dots\dots(4)$$

ここで、 h ：プランク定数 ($= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J/Hz}$)、 c ：光速度 ($= 2.998 \times 10^8 \text{ m/sec}$)、 A_{no} ：遷移 $E_n \rightarrow E_o$ のAINシュタイン係数 ($\approx 10^{-7} \sim 10^{-8} / \text{sec}$) である。

* 技術研究所化学研究部

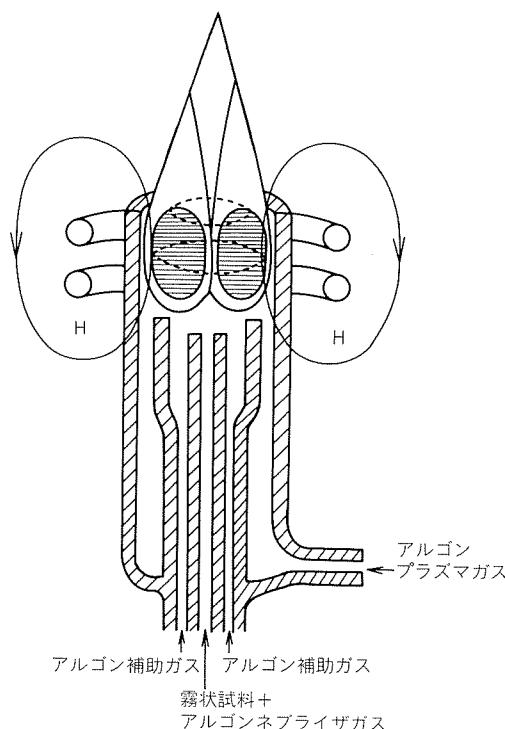


図2 ICP光源のプラズマトーチ

ICP光源の模式図を図2に示した。プラズマトーチは石英ガラス製の同軸三重円筒管構造で、最も外側にはプラズマ形成のアルゴンガス(15~20ℓ/min)が、中心管部は霧化した試料とアルゴンガスとの混合であるネブライザガス(0.3~0.5ℓ/min)が、中間層部はプラズマ安定化のための補助ガス(0.2~1ℓ/min)が、いずれも下部から上方へ流れている。プラズマガスはプラズマの形成の他、石英管トーチの冷却の役目も果している。

トーチ上部を取巻く2~3ターンの高周波誘導コイルに電流が流れると、磁力線が図中のHのように石英管内に楕円形の閉回路を作り、高周波磁界が形成される。そして、電磁誘導により石英管内部に発生した電界により、電子やイオンの“タネ”がアルゴンガス分子と衝突してその一部が電離し、電子密度の急増によって石英管内にアルゴンプラズマが発生する。このプラズマは電力、各ガス流量等諸条件の調整と高周波の表皮効果によりドーナツ状に形成されており、その温度は高い場所では10000Kにも達する。同軸三重円筒管の中心管から噴出される霧状サンプルは、このドーナツ状のプラズマ中心部に導入されることになり、従来の励起に比べて高温度で、かつ長時間の熱的励起過程を経ることになる。ICPの励起機構は未だ十分解明されておらず、これから研究に待たねばならないが、上記のようにICP励起起源構造により以下に示す分析化学的特性を有していることが一般的に明らかとなっている。

2.2 ICP発光分光分析法の特徴

従来の固体試料を用いる発光分光分析に比べて液体試料を用いる本法は、次のような特徴がある。

- (1) 試料形状に制約されずに、同一条件で分析可能である⁸⁾。
 - (2) 試料の履歴や偏析の影響が無視できる⁸⁾。
 - (3) 標準試料の調製が非常に容易である⁸⁾。
 - (4) 分析精度が向上する⁸⁾。
 - (5) 多くの元素に対し ppm~ppb レベルの検出感度をもっている。
 - (6) 共存元素の影響(化学干渉、イオン化干渉)が非常に少い。
 - (7) 希土類元素の高感度分析が可能である。
 - (8) 4~5桁に及ぶ広い濃度範囲にわたって検量線の直線性がある(ダイナミックレンジが広い)。
 - (9) プラズマ中では、全元素がほぼ同時に励起・発光するので、多元素同時分析が可能である。
- (5)及び(6)はアルゴンプラズマが5000K以上の高温度で、かつ不活性で、試料のプラズマ中での滞留時間が長い⁷⁾ことによるものである。高融点元素や非金属元素、例えばジルコニウム、タンクステン、ほう素、りん、けい素などが容易に原子化したり、化学結合のほぼ完全な分解によって検出感度の著しく向上した分析が可能となっている。このことから、(7)の希土類元素の高感度分析が可能となるわけである。(8)はプラズマの温度分布が中央部で低く、外側が高いため、中心部で発光した光は自己吸収されることなく分光器へ導かれるので、検出限界の低くなったことと相俟って広範囲のダイナミックレンジが得られる。ダイナミックレンジの広いことは、試料を希釈することなく、原理的に主成分から微量元素まで同一操作条件で測定することが可能となる。

しかし、問題点がないわけでもなく、例えば、スペクトル干渉を受けやすい。すなわち、各元素の発光スペクトルが非常に多いので、特に鉄や希土類元素においてはスペクトルの重なりがたびたび生じるため、十分な注意や検討が要求される。

3. ICP発光分光分析システムの概要

3.1 システムの構成

日立306形ICP発光分光分析システムは、シーケンシャル(逐次多元素分析)方式を採用している。高周波電源部、ICP発光光源部、分光器部、測光検出・システム制御部、データ処理部が図3のように構成され、各ブロックの内容を表1に示す。

27.12MHz、最大2.5kWの高周波電源からの電力が、自動インピーダンス整合器を経てプラズマに供給される。プラズマからの光は垂直形のデュアルモノクロメータ分光器に入射し、本体内のコンピュータ(6809, 8bit)制御により高精度にステップ回転する回折格子で分散され、逐次、光電子増倍管に受光される。検出された信号はプリアンプ、4段高速自動切替のマルチプレクサで増幅さ

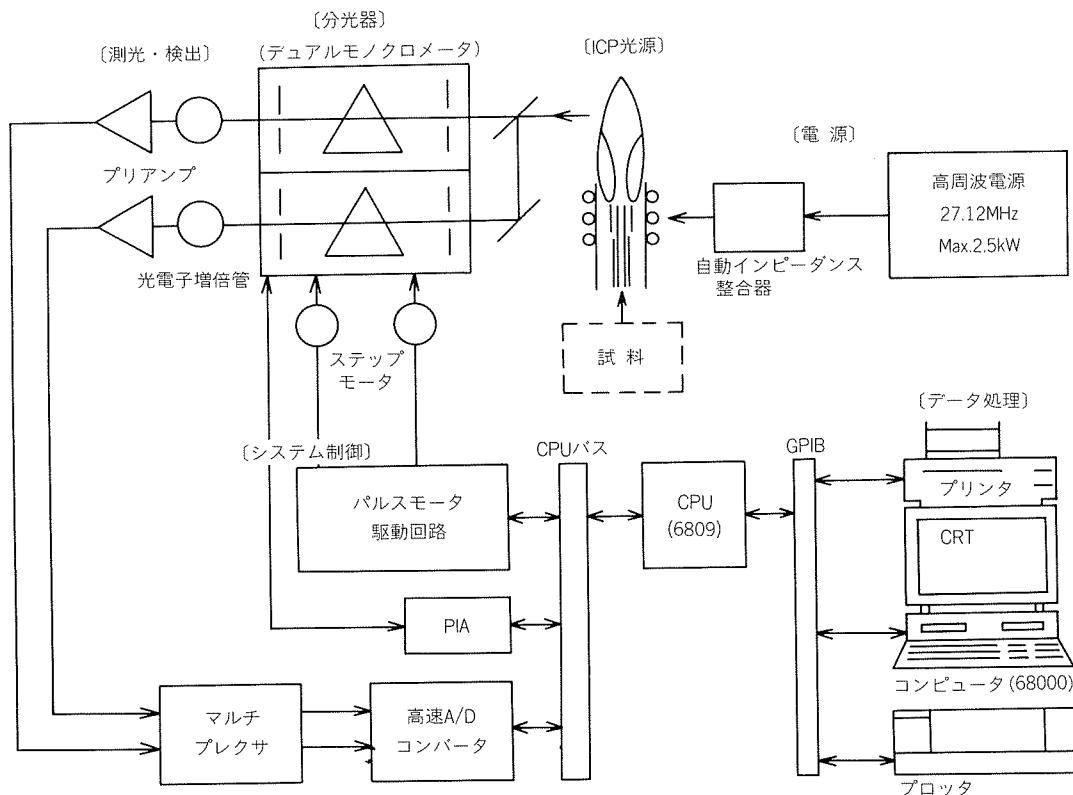


図3 日立306形ICP発光分光分析システムの構成

表1 日立306形ICP発光分光分析システム

| 構成ブロック | 内 容 |
|--------------|--|
| 高周波電源 | HFP-2500型(Plasma Therm社) 周波数; 27.12MHz 出力; 2.5kW,max. |
| ICP光源 | 石英ガラス製同軸3重円筒管構造 コイル; 銅製3ターン 制御; 自動インピーダンスマッチング |
| ネブライザ 分光器 | コンセントリック型/クロスフロー型 垂直形デュアルモノクロメータ マウンティング; ツェルニターナ 焦点距離; 750mm 回折格子; 3600本/mm / 1200本/mm 逆線分散; 0.33nm/mm / 0.98nm/mm 波長範囲; 180~420nm / 180~900nm 走査; 超高速スリュースキャノン(50ライン/min) |
| データステーション | テクニカルコンピュータ9836C型(Hewlett Packard社) μ -プロセッサ; MC68000 (16bit) 処理; 定性・定量分析, 各種演算・統計 分析条件, 検量線の記憶 プリンタ; グラフィックプリンタ, HP-2671G プロッタ; 6色XYプロッタ, HP-7455A |

れAD変換後、本体内のコンピュータを経てデータステーションに送られて、各種のデータ処理ができるようになっている。

図4にICP光源部と垂直形デュアルモノクロメータ光

学系を示す。格子定数の異なる2個の回折格子(溝本数: 3600本/mm, 1200本/mm), 回転ステップサイズはそれぞれ0.0003 nm, 0.001 nmである。分光器の波長較正は前者の回折格子に対して253.652 nm及び365.015 nm, 後者では253.652 nm及び546.074 nmのそれぞれ2波長について、回転ステップ数の対応によって行っている。溶液試料の導入はコンセントリック型又はクロスフロー型ネブライザを使用したニューマチック方式である。デュアルのモノクロメータ光学系は、ツェルニターナマウント形でひずみや温度変化の影響を少くするように、垂直方向に懸垂配置されている。データステーションは16bitのHewlett Packard社製テクニカルコンピュータ、プリンタ、プロッタから成り、高速のデータ演算・統計処理、結果のプリント出力、検量線やスペクトル等のグラフィックスプロットが可能である。

3.2 システムの特長

本システム構成に基づく特長は次のようである。

- (1) 50元素*(分析線)/minの超高速スリュースキャノン
- (2) 72元素の内から最大50元素*(分析線)の任意選択
- (3) 高分解能の分光器
- (4) 10^5 以上の広いダイナミックレンジを持つ増幅器

* ポリクロメータ方式の同時多元素分析装置では、元素や分析線波長の設定が固定方式であり、また、分析元素(又は分析線)数は装置の幾何学的な制約によって約40元素(又は分析線)と限定されている。

(5) データ処理が高速

図5に超高速スリュースキャンの概略を示した。目的と

する分析線近傍まで18nm/secの高速で走査し、直ちに減速して予め決めた分析線のサンプリング波長域では0.001

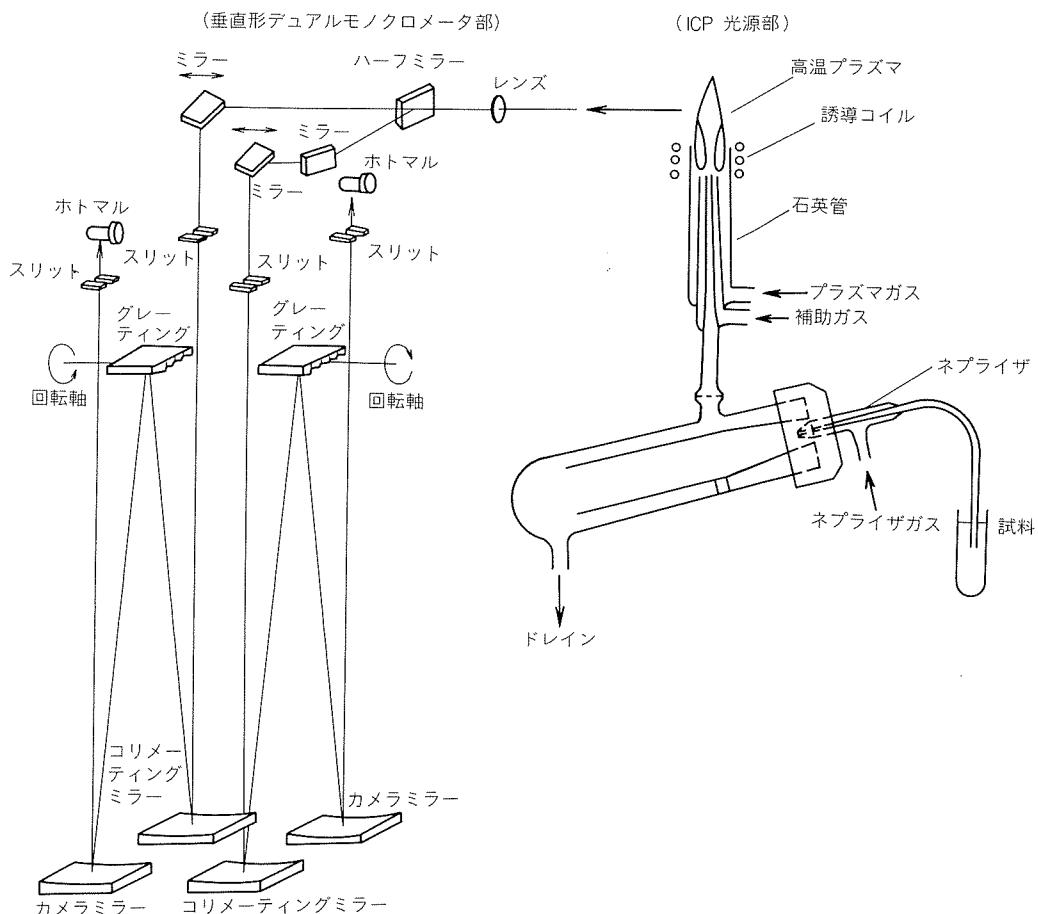


図4 ICP光源部とデュアルモノクロメータ光学系

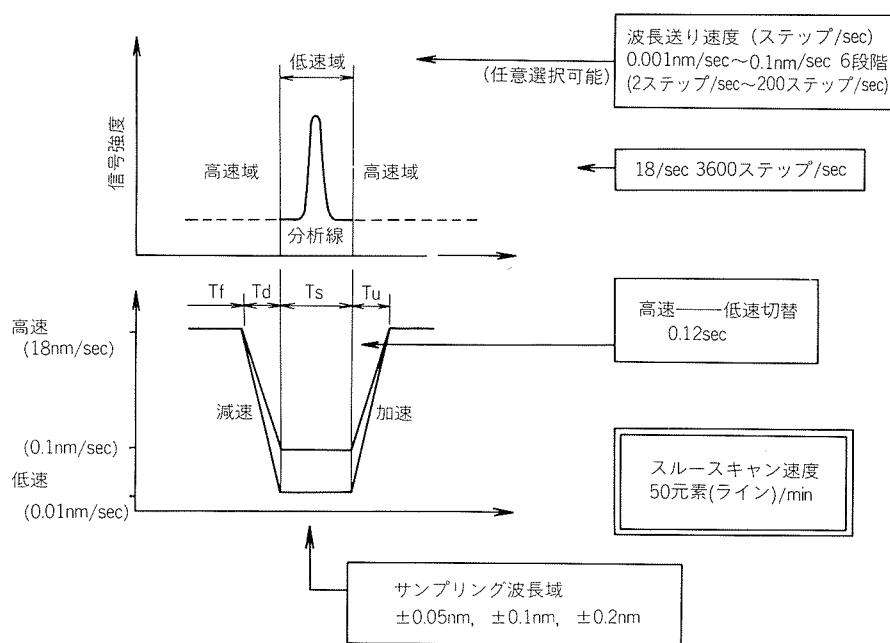


図5 超高速スリュースキャンの原理

~0.1 nm/sec の低速走査によりデータ信号を取込む。測定後、直ちに 18 nm/sec まで加速して次の分析線へ向い、同様な一連の走査をさせることにより、同時多元素分析方式に匹敵する分析速度を有している。

装備されている分解能 0.007 nm のホログラフィック回折格子 (JOBIN YVON 社製: 溝本数 3600 本/mm, スリット巾 10 μm) により、分光器内の迷光を低くおさえ良好な S/B 比を得ている。また、発光強度の大きい 1 次光分析線 (180~400 nm 近傍) が分光干渉の少い条件下で多く適用できる。さらに、分解能 0.02 nm の回折格子 (同 1200 本/mm, 同 10 μm) が併置され、これら 2 台の分光器は図 4 で示したように完全に独立しているため、分析測定に際しプラズマ観測位置や光電子増倍管の印加電圧の個別設定、分析対象元素(又は分析線)の 2 分割による分析の迅速化、内標準法の自動採用などが可能となっている。また、広い濃度範囲にわたる検量線の直線性は、4 段高速自動切替マルチプレクサと 12 bit の高速 A/D コンバータにより、10⁵ 以上の広いダイナミックレンジを有する増幅器によってかなえられるようになっている。

4. 基礎的測定結果

4.1 バックグラウンド発光スペクトル

バックグラウンドは分析対象元素による発光以外の強度(プランク)の一部を構成するが、これは一般に光源に起因するものと、分光器の不完全さに起因するものとに区別できる。これらは、いずれも分析対象元素の濃度が大で、発光強度が十分大きい場合にはそれほど問題にならないが、微量レベルの分析においては大きな影響を及ぼすようになるので、十分な注意が必要である。

図 6 は、導入した ICP 発光分光分析装置に蒸留水を吸引させた場合のバックグラウンド発光スペクトルを示す。180 nm から 420 nm の波長範囲を 3600 本/mm の回折格子にて、走査速度 0.1 nm/sec で測定した。プラズマガス流量 18 l/min, 高周波電力 0.9 kW において 310 nm 付近の OH による分子バンドスペクトルがわずかに認められたが、プラズマガス流量 12 l/min, 高周波電力 0.9 kW における 250 nm 付近より短波長域での NO 分子バンドスペクトルは、それに比べさらにわずかしか認められなかった。OH 分子バンドスペクトルは低プラズマガス流量、高高周波電力ほど顕著であるが、プラズマに導入する蒸留水に帰因する故、必然的な分子バンドスペクトルであり、微小の NO 分子バンドスペクトルは ICP 光源部が大量のアルゴンガスによって、空気と十分に遮断されていることを示すものと考察された。

330 nm 以降の長波長側で認められる多くの鋭いスペクトルは、代表的に表 2 に幾つかのアルゴンのスペクトル線波長を示したが、一部を除いてほとんどすべてをこれらに帰属することができた。

ICP 光源に起因するバックグラウンドとして分子バン

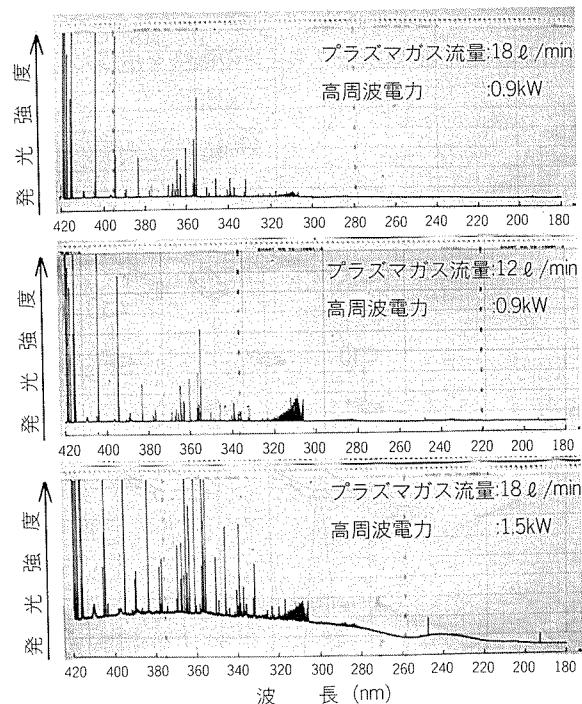


図 6 306形装置のバックグラウンド発光スペクトル

表 2 アルゴンの代表的発光線波長

| | | | |
|------------|------------|-----------|-----------|
| 420.0675nm | 394.8979nm | 367.064nm | 365.326nm |
| 419.8317 | 394.7504 | 365.950 | 355.597 |
| 419.1028 | 389.986 | 364.9832 | 355.4306 |
| 419.0712 | 389.4660 | 364.309 | 350.646 |
| 418.1883 | 383.4679 | 363.4461 | 340.1078 |
| 416.4179 | 378.1361 | 363.2684 | 339.3752 |
| 415.8590 | 377.0369 | 360.6522 | 339.281 |
| 405.4525 | 369.651 | 357.229 | 337.3481 |
| 404.5966 | 369.0896 | 356.7657 | 332.550 |
| 404.4418 | 367.522 | 356.427 | 331.9345 |

ドスペクトルの他、アルゴンイオンの再結合輻射による連続光、発光強度の大きい原子の発光線による迷光、中性原子線の重なりなどの分光干渉がある。アルゴンイオンの再結合輻射による連続光バックグラウンドは、380 nm 付近で最大の強度を示しているが、走査波長範囲内で安定しており、装置の表示強度値として 180 nm 付近の強度 290 度から、最大でも強度 390 度であった。しかしながら、高周波電力を 1.5 kW に増加すると、長波長になるほどバックグラウンド強度が増大し、特に 240 nm 付近に強度の大きくなる領域が認められた。380 nm 付近においては最大強度 1070 度に達した。また、バックグラウンドのゆらぎも 280 nm 以降大きくなることがわかった。

4.2 検出下限の測定

表 3 に示した Merck 社製の ICP 用 19 元素混合標準溶液の一定量を蒸留水で薄めて調製した試料溶液と、プランク液として蒸留水を用い、表 4 に示す測定条件により検出下限を測定した。走査モードは、(a) 迅速性を重視した超高速スキャンの CONTINUOUS 1 モード(以下, C 1

表3 ICP発光分光分析用標準溶液(Merck社製,19元素入り)

| 元素 | 濃度(ppm) | 元素 | 濃度(ppm) |
|----|---------|----|---------|
| Ag | 50 | Fe | 15 |
| Al | 100 | Ga | 150 |
| B | 15 | In | 200 |
| Ba | 5 | Mn | 5 |
| Be | 1 | Ni | 50 |
| Bi | 200 | Pb | 200 |
| Cd | 20 | Sr | 1 |
| Co | 20 | Tl | 400 |
| Cr | 25 | Zn | 20 |
| Cu | 20 | | |

表4 標準溶液の測定条件

| 項目 | 測定条件 | |
|---------------------------------|--------------|--------|
| 走査モード | C 1 モード | T モード |
| 低走査速度 (nm/sec) | 0.005 (0.02) | — |
| 低走査範囲 (nm) | 0.05 (0.08) | — |
| 積分時間 (sec) | — | 10 |
| 繰返し測定回数 | 25 | 10 |
| スリット (μm) | 入射: 10 | 出射: 10 |
| ホトマル電圧 (V) | 500(500) | 15(15) |
| 観測位置 (nm) | 1 | — |
| 高周波電力 (kW) | 15 | — |
| プラズマガス流量 (ℓ/min) | 0.45 | — |
| ネブライザガス流量 (ℓ/min) | 0.5 | — |
| 補助ガス流量 (ℓ/min) | — | — |

注) ()は1200本/mm回折格子側分光系

モードと略す)では各元素分析線における25回の繰返し測定、(b)再現性を重視したSTEPモード(以下、Tモードと略す)では10 sec 積分の10回繰返し測定、の2通りである。測定したこれらの値の平均値 \bar{x} 、標準偏差 δ_{n-1} の標準偏差率RSD及びプランク強度の変動(標準偏差)の2倍の信号を与える濃度で表わした検出下限を表5にまとめた。図7には測定したスペクトルの一例としてガリウム(I 294.364nm)の3段階の濃度のスペクトルを示す。ガリウム濃度0.3ppmでも明確なピークとして観測された。

多くの元素の検出下限は、1~10ng/mlの領域にあることが確認された。Tモードにより検出下限がさらに低くなるが、C 1 モードにおいても大半の元素についてほぼ同じオーダの検出下限が得られた。表5にBoumansら⁹⁾による検出下限の値の内、対応するものを並記したが、これらの値は最適条件下で求められている。このように、検出下限は用いる装置、測定条件等により大きく異なるので、それぞれの装置について測定し、評価することが必要である。

図8はプランク液、試料液それぞれの正味の測定強度(平均値)とその標準偏差との関係を、元素の別なくプロットしたものである。正味の測定強度の低い(すなわち、低

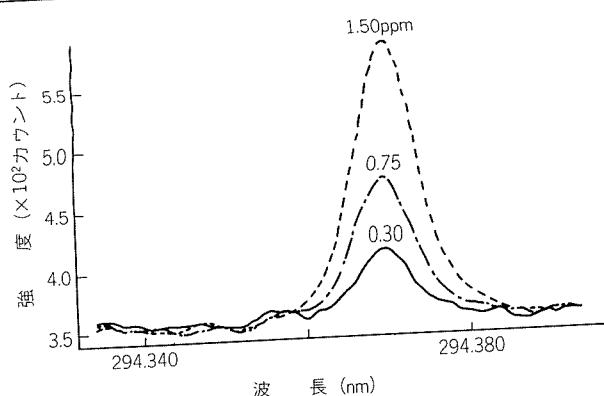


図7 ガリウム(I 294.364nm)のスペクトル

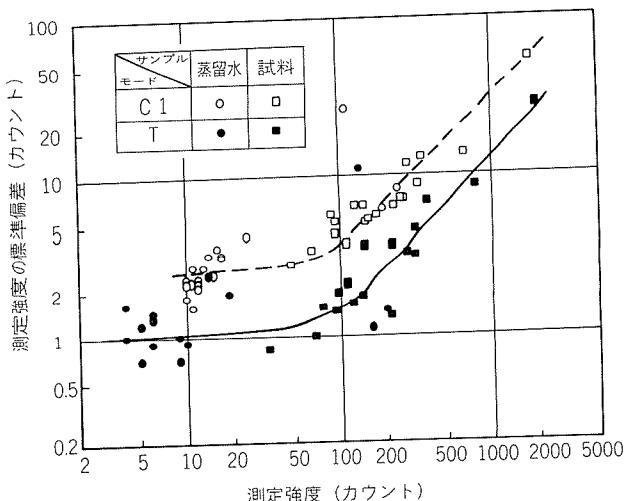


図8 測定した19元素に対する正味の測定強度とその標準偏差との関係

濃度)領域では、その標準偏差はほぼ一定であり、C 1 モードでは強度2~3、Tモードでは強度1前後であった。これは4.1項におけるバックグラウンドの安定性とともに、ICP発光分光分析法が微量分析に適していることを示していると考えられる。

一方、定量下限値は一般に検出下限値の5~10倍の濃度と考えられているが、要求される定量精度によって大きく異なるので、一義的に決められない。しかし、定量精度は表5で示した値から推定すると、検出下限値の10倍の濃度の溶液についてその標準偏差率は、C 1 モードで7%以下、Tモードでは3%以下になることが期待できた。

4.3 近接分析線による分光干渉

原子スペクトル線の数は元素によって異なるが、遷移元素や特に希土類元素は数千本に及ぶ多数のスペクトル線を持っている。従って、これら元素が主成分の分析試料においては、スペクトル線の重なりによる妨害、すなわち、分光干渉の検討が重要な課題となる。分光干渉の内、共存元素のスペクトル線や分子バンドスペクトル線との直接の重なり、又は近接する強いスペクトル線のす

表5 日立306形ICP発光分光分析装置の検出下限

| 元素 | 分析線 (nm) | プランク(蒸留水) | | 標準試料 | | | 検出下限 | |
|----|-------------|------------|------------------------------------|---------|--------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| | | \bar{x} | δ_{n-1} | 濃度(ppm) | \bar{x} | δ_{n-1} | RSD(%) | (ppm) (ppb) ⁸⁾ |
| Ag | 328.068 | 17 4 | 3. ⁶ 1. ⁶ | 0.5 | 659 776 | 14 8. ⁶ | 2. ¹ 1. ¹ | 0.006 0.003 2 |
| Al | 396.152 | 16 14 | 3. ⁸ 2. ⁴ | 1.0 | 279 308 | 12 4. ⁶ | 4. ¹ 1. ⁵ | 0.03 0.02 1 |
| B | 208.959 | 11 10 | 2. ⁷ 0.9 | 1.5 | 139 141 | 6.7 3. ⁷ | 4. ⁸ 2. ⁶ | 0.06 0.02 |
| Ba | 455.403 | 111 135 | 27 11 | 0.05 | 1768 1963 | 55 28 | 3. ¹ 1. ⁴ | 0.002 0.0006 0.06 |
| Be | 313.042 | 240 203 | 8. ³ 1. ⁴ | 0.01 | 250 223 | 7. ³ 3. ⁸ | 2. ⁹ 1. ⁷ | 0.0007 0.0002 |
| Bi | 306.772 | 190 161 | 6. ³ 1. ¹ | 2.0 | 322 310 | 8. ⁹ 3. ³ | 2. ⁸ 1. ¹ | 0.08 0.02 |
| Cd | 228.802 | 12 -4 | 2. ³ 0. ⁵ | 0.2 | 172 211 | 5. ⁷ 1. ³ | 3. ³ 0. ⁶ | 0.006 0.0009 0.3 |
| Co | 238.892 | 11 -6 | 2. ² 0. ⁷ | 0.2 | 89 93 | 5. ⁸ 1. ⁴ | 6. ⁵ 1. ⁴ | 0.01 0.003 0.4 |
| Cr | 267.716 | 12 4 | 2. ² 1. ⁰ | 0.25 | 152 122 | 5. ³ 1. ⁶ | 3. ⁵ 1. ² | 0.008 0.005 0.5 |
| Cu | 324.754 | 25 19 | 4. ³ 1. ⁹ | 0.2 | 258 275 | 8. ³ 3. ⁴ | 3. ² 1. ² | 0.007 0.003 |
| Fe | 259.940 | 10 9 | 2. ² 1. ⁰ | 0.15 | 93 97 | 5. ² 1. ⁹ | 5. ⁵ 1. ⁹ | 0.007 0.003 0.2 |
| Ga | 294.364 | 14 5 | 3. ⁴ 1. ² | 1.5 | 225 225 | 6. ⁶ 3. ⁸ | 2. ⁹ 1. ⁷ | 0.05 0.02 |
| In | 230.606 | 12 6 | 2. ¹ 1. ³ | 2.0 | 48 34 | 2. ⁸ 0. ⁸ | 6. ⁰ 2. ⁵ | 0.2 0.2 |
| Mn | 257.610 | 11 5 | 2. ² 0. ⁷ | 0.05 | 149 112 | 5. ¹ 2. ¹ | 3. ⁴ 1. ⁸ | 0.002 0.0007 0.06 |
| Ni | 221.647 | 10 -3 | 2. ³ 0.9 | 0.5 | 93 77 | 4. ⁴ 1. ⁵ | 4. ⁷ 1. ⁹ | 0.03 0.02 |
| Pb | 220.353 | 10 6 | 1. ⁸ 0.9 | 2.0 | 65 69 | 3. ⁶ 1. ⁰ | 5. ⁵ 1. ⁴ | 0.2 0.05 15 |
| Sr | 407.771 | 17 11 | 3. ³ 1. ⁵ | 0.01 | 340 377 | 13 7. ⁰ | 3. ⁸ 1. ⁷ | 0.0002 0.00008 0.02 |
| Tl | 276.787 | 13 6 | 2. ⁷ 1. ⁴ | 4.0 | 111 113 | 3. ⁹ 2. ¹ | 3. ⁵ 1. ⁸ | 0.2 0.1 |
| Zn | 213.856 | 15 9 | 2. ⁴ 0. ⁷ | 0.2 | 124 141 | 5. ⁷ 1. ⁸ | 4. ⁶ 1. ² | 0.008 0.002 0.3 |

注) 上段:C1モード、下段:Tモード

そでの重なりについては、アーカやスパーク光源についての「MIT 波長表」¹⁰⁾等^{11,12)}から目安をつけることが可能である。

一方、近接分析線による分光干渉は分光器の分散性能にも大きく左右される。そこで、0.007nmの分解能を有

する本装置における分光干渉の影響を調査した。

図9には100ppmの銅(II)213.598nmがりん1, 3及び5 ppmに共存した場合のりん(I)213.618 nm付近のスペクトルを、図10には5000ppmのアルミニウム(I)309.284 nm カバナジウム5 ppmに共存した場合のスペク

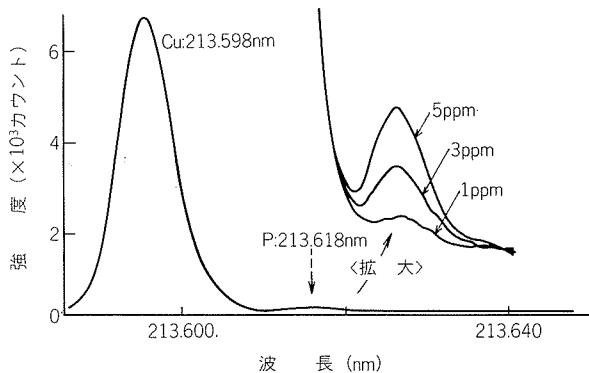


図9 100ppmの銅が共存した場合のりん1.3及び5 ppmのスペクトル

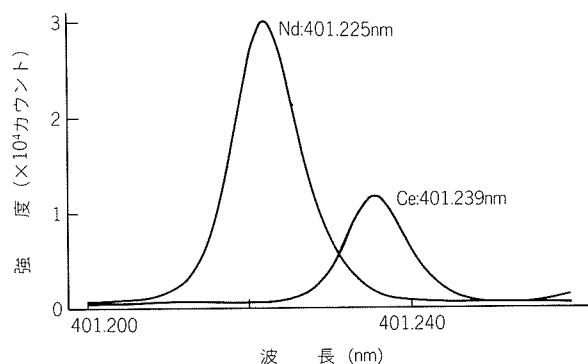


図11 100ppmのネオジムと100ppmのセリウムのスペクトル

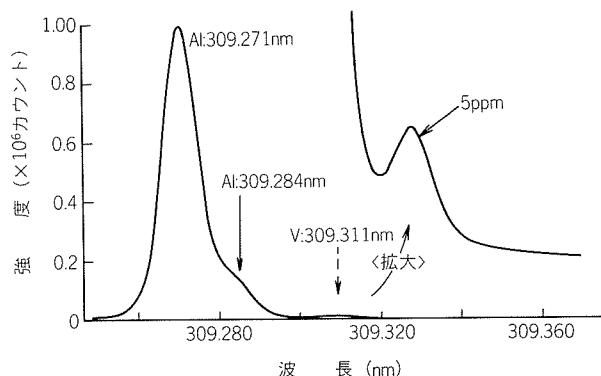


図10 5000ppmのアルミニウムが共存した場合のバナジウム5 ppmのスペクトル

ジウム(II) 309.311 nm付近のスペクトルを、図11には100 ppmのネオジム(II) 401.225 nmと100 ppmのセリウム(II) 401.239 nmとのスペクトルを重ね書きしたものと、それぞれ示す。

銅とりん、アルミニウムとバナジウムそれぞれの波長の差は0.020 nm、0.027 nmである。銅、またはアルミニウム主成分のスペクトル線のそそでの影響は、濃度比によって異なり、拡大スペクトル図によって著しく見えるが非常に少かった。バナジウム、りん、いずれのスペクトル線もほぼ単離して明確に観察された。ネオジム、セリウムは0.014 nmしか離れていないが、いずれも十分ピークが確認でき、スペクトル線が分解されていた。

定量分析においては分光干渉のできるだけ少ない分析線を選択し採用するが、このように注意しても希土類元素の多元素同時分析では極めて複雑なスペクトルを与るために、分光干渉補正を必要とする場合が多い。

5. あとがき

ICP 発光分光分析装置を導入した機会を得て、原理と特徴、導入したシステムの概要、及び基礎的な二、三の測定調査結果をまとめた。

ICP 発光分光分析法の特徴と装置の機能を活用して、分析の一層の効率化を計りたいと考えている。

文 献

- 1) G. I. Babat : J. Inst. Electr. Eng., 94 (1947), 27.
- 2) T. B. Reed : Intern. Sci. Technol., 6 (1962), 42.
- 3) S. Greenfield, I. L. Jones and C. T. Berry : Analyst, 89 (1964), 713.
- 4) R. H. Wendt and V. A. Fassel : Anal. Chem., 37 (1965), 920.
- 5) 阿部龍藏：統計力学、東京大学出版会、東京、(1970)、
- 6) エ. B. Шпольский(玉木英彦訳)：原子物理学I、東京図書、東京、(1966), 289.
- 7) G. F. Kirkbright and A. F. Ward : Talanta, 21 (1974), 1145.
- 8) 高橋務ら編：液体試料の発光分光分析、日本分光学会測定法シリーズ5、学会出版センター、東京、(1983), 65.
- 9) P. W. J. M. Boumans and R. M. Barnes : ICP Inform. Newslett., 3 (1978), 445.
- 10) G.R.Harrison編 : Massachusetts Institute of Technology Wavelength Tables, The MIT Press, Cambridge, 1964.
- 11) M. L. Parson, A. Foster and D. Anderson : An Atlas of Spectral Interferences in ICP Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1980.
- 12) P. W. J. M. Boumans : Line Coincidence Tables of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Pergamon Press, Oxford, 1980.

技術資料

ダーティガス廃熱回収装置「エナップシステム」の開発

荒内岑也* 木皿儀 隆康*
小栗正義**

Development of Waste Heat Recovery Equipment
"ENUP SYSTEM" for Dirty Gases

by Mineya Arauchi, Takayasu Kisaragi
and Masayoshi Oguri

住友軽金属工業株式会社技術研究所

ダーティガス廃熱回収装置「エナップシステム」の開発

荒内 岑也* 木皿儀 隆康*
小栗 正義**

Development of Waste Heat Recovery Equipment "ENUP SYSTEM" for Dirty Gases

by Mineya Arauchi, Takayasu Kisaragi
and Masayoshi Oguri

1. はじめに

排ガスの廃熱回収による省エネルギーは、古くて新しい課題であり、各分野で多様な展開がなされている。しかし、タール状物質などの粘稠成分やダストなどを含む排ガスの場合、汚れによる熱伝達率の低下や伝熱管などの流路の目詰まりをもたらすことも多く、廃熱回収熱交換器としては万能なものはないのが実状である。このような条件下では、単に伝熱素子や熱交換器本体の改良のみではなく、さらに、これらの有害成分を効率よく排除することのできるシステムとしての対応が不可欠である。

たとえば、染色整理業における排ガス循環再利用装置などは、今後の省エネルギー関連技術開発の課題の一つとされており、問題点は排ガス中の不純物の除去にある、といわれている。

当社では、上述の染色加工用ヒートセッター（熱仕上機）の廃熱回収システム（商品名：エナップシステム）を開発・市販したので、本報は、その開発経過と実機試験結果についてまとめたものである。

2. 問題点と新システム設計の基本計画

2.1 ヒートセッターと廃熱回収上の問題点

ヒートセッターは、主として合成繊維の染色仕上工程で、紡糸および編織後の繊維に残る内部ひずみを除き、分子の配列を整理させて形態を安定な状態に熱固定する機械であるが、同時に化学的仕上処理・乾燥・熱処理を行うことが多い。また、セット温度は繊維の材質によっ

て異なるが、通常170～220°C位である。

ヒートセッターの排ガスに含まれる有害成分は、上述の化学処理剤などに起因するもので、冷却によってタール状となり、また、一般に糸屑などもかなり混入している。

従来、ヒートセッターの廃熱回収熱交換器としては、ヒートパイプ方式や回転式熱交換器のほか、各種の方式が提案され、一部実用化されているようである。しかし、前述のタール状成分やダストなどによる熱性能の低下、有害成分除去の困難さ、熱交換器の形式に起因する給・排気間のリークなどの問題が残されている。また、大径多管式熱交換器に洗浄装置を組込んだシステムについては、数年の実績を有するものの、単位容積当たりの伝熱面積が小さく、設備が非常に大型になる。そこで設置場所などの問題もあって、いずれも広く普及するには至っておらず、これらの問題点の解決が強く望まれている。

2.2 開発目標と設計の基本計画

2.2.1 開発目標

基本的には、既設のヒートセッター排ガス中に含まれるタール状成分や糸屑などの付着を極力少くすると共に、適切な洗浄装置を組むことによってラインの定常運転を可能にするトータルシステムを開発することを目標とした。すなわち、

- (1) ライン運転中のタール状成分の流下を容易にするとともに、その堆積を防止し、少くとも一週間程度は無洗浄運転を可能にする。
- (2) 新型伝熱素子の開発により、熱交換器単位容積当たりの交換熱量を平滑多管式熱交換器の2倍程度とする。
- (3) 热交換器の形式は、給・排気間のリークのない方式を採用する。
- (4) 実質的にメンテナンスフリーを目指し、自動洗浄システムを組むと共に、メンテナンス費をできる限り

* 伸銅品部製品開発室

** 上野山機工㈱

少くする。

2.2.2 設計の基本計画

システムの基本構成を図1に示す。

- (1) 热交換器の形式と材質 热交換器の形式は給排気の混合をなくするために、タール状成分の流下を容易にするように縦型多管式を採用した。ガス流路は洗浄工程を考慮して、管内面側が排ガス、管外側が給気となる構造とした。なお、経済性を考慮して角型単一機種の組合せ方式を採用し、標準ユニットの仕様は国内既設ヒートセッターの平均的規模（6～8室、排ガス流量6,000Nm³/h）に合せて決定することとした。

熱交換器の材質は、排ガス成分及び本用途への使用実績から、伝熱管には6063、管板、側板などには5052などのアルミニウム合金を採用した。

- (2) 伝熱素子 管外側は新鮮な空気であり、目詰まりの懸念もないため、高性能化（コンパクト化）を図るためにローフィンチューブとした。次に、最も問題が多いと考えられる管内面側の構造については、高性能化、タール状成分の堆積防止、洗浄効果などを中心に各種の実験や検討を重ねた結果、アルミニウム合金製ツイストテープ（ねじり板）を採用することとした。伝熱素子の形状を図2に示す。

ツイストテープ採用による効果は次のようである。

- (i) 乱流効果により管内面側熱伝達率が向上する。
- (ii) 滑らかな形状で、タール状成分の流下が円滑となる。
- (iii) 管内壁とツイストテープ間に微小空間を設けることにより、テープ表面温度を管内壁よりも高く保持し、タール状成分の流下を促進する。
- (iv) 洗浄液をツイストテープによって旋回せしめ、洗浄効果を向上させる。
- (v) ツイストテープのねじりピッチを変更するだけで、管内の圧力損失や熱伝達率を増減することができる。
- (vi) ツイストテープを取り外し可能とすることにより、万一伝熱管に目詰まりを生じた場合にも、復元が可能である。

- (3) 洗浄システム 洗浄システムについては、この分野における従来の経験を生かして設計した。すなわち、

- (i) 洗浄剤調合タンクユニット タンクに給水する自動・手動給水装置、洗浄剤を昇温・溶解する直接ブロー蒸気ヒータと温度調節器、給水量の決定と送液ポンプの始動・停止を決定する液面検出・調節器、及びシャワリングヘッダーに給液する送液ポンプから構成する。

- (ii) 洗浄装置 トップケーシングに付属された散布シャワリング・ヘッダーが伝熱管に向けて均等に洗浄液をスプレーする構造とした。

- (iii) 操作、制御パネル 自動洗浄サイクルを順次運転するシーケンス制御機器と、押ボタンスイッチ類

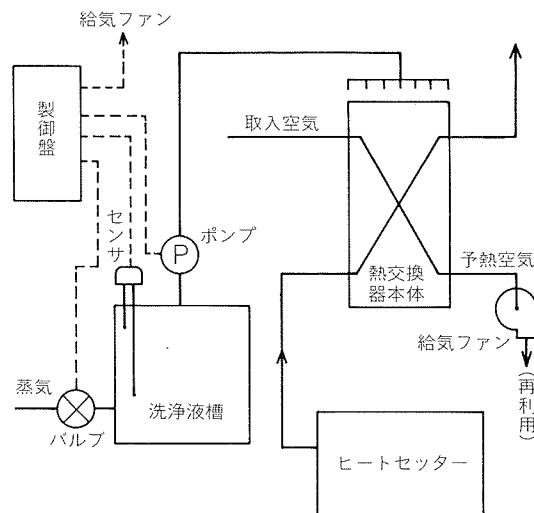


図1 システムの基本構成

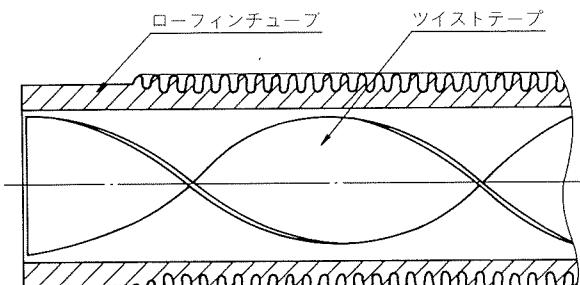


図2 伝熱素子

及び表示ランプからなる。

- (iv) 洗浄剤 乾燥、熱処理工程からの排ガスに含まれている樹脂分、鉱物油分、タール状成分を化学的に除去し、しかも本システムに使用した材料表面を確実に保護する特殊洗剤を調合し、取扱いや運搬の関係から粉末状とした。

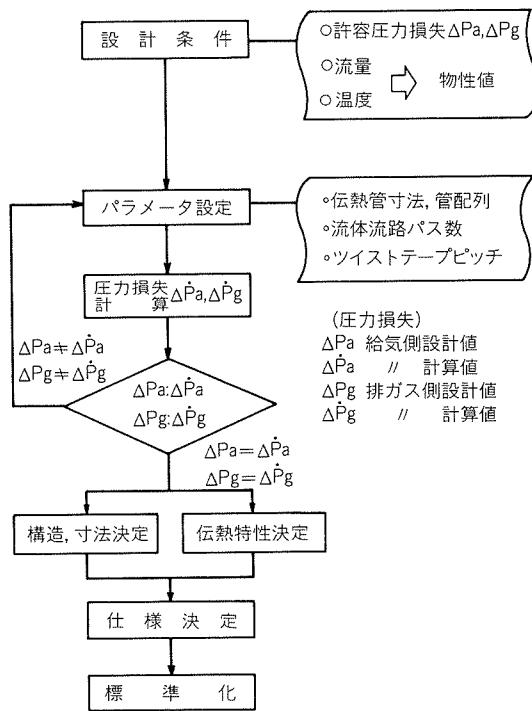
3. エナップシステムの設計

3.1 热交換器の設計

一般に熱交換器を設計する場合、その伝熱形態によって各種の手法が採られているが、本用途の場合、ダーティガスが対象であるから特に排ガス側の許容圧力損失に制約があり、この点で細心の設計が要求された。

そこで、熱交換器の設計に当っては2.2.2項に基づき図3に示すような手順で行った。

- (1) 設計条件 設計に必要な条件としては、給・排気側の許容圧力損失、両者の流量、入口温度、汚れ係数などについて与える。
- (2) パラメータの設定 热交換器の主な構成要素である伝熱管の形状、寸法、配列、流体流路のパス数などの設定を行う。



特に、ツイストテープのピッチについては、設計の最終段階で圧力損失の微調整用パラメータとして用いることができるのがこの方式の特長である。

(3) 計算式 熱設計に使用した計算式の主なものを次に示す。なお、計算手順は図4に示す。

管外面側（給気側）熱伝達率

$$Nu_a = 0.134 Re_a^{0.681} Pr_a^{1/3} Ja \quad \dots \dots (1)$$

管内面側（排ガス側）熱伝達率

$$Nu_g = \Gamma Reg^{\varphi} Prg^{0.4} \left(\frac{T_w}{T_b} \right)^{-1/2} \quad \dots \dots (2)$$

管外面側（給気側）圧力損失

$$\Delta Pa = fa \frac{Nh Ua \rho_a}{2gc} \quad \dots \dots (3)$$

$gc = 9.8 \text{ m/s}^2$

$$fa = 1.532 Re_a^{-0.25} \chi \quad \dots \dots (4)$$

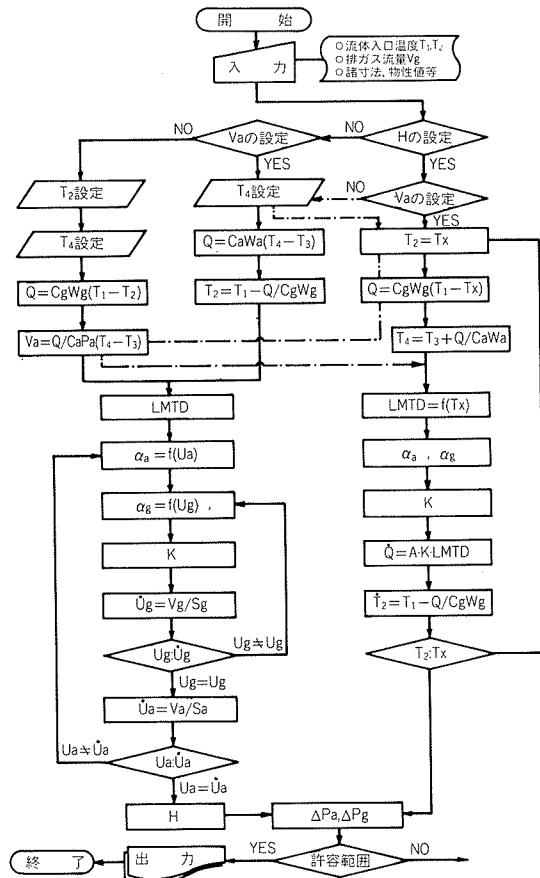
管内面側（排ガス側）圧力損失

$$\Delta Pg = \frac{Ug^2 \rho_g}{2gc} (fg \frac{4L}{De} + Ke) \quad \dots \dots (5)$$

$$fg = \beta Reg^{-0.2} \left(\frac{T_w}{T_b} \right)^{-0.1} \quad \dots \dots (6)$$

(4) 热交換器の標準仕様 上述の熱計算の結果をもとに、一定の余裕率をもって決定した標準ユニットの仕様を表1に示す。

なお、高性能化の指標として、平滑多管式熱交換器との熱通過率の比較をしたのが図5である。



* 記号一覧

A : 管外表面積(m²)

Ca,Cg : 給気、排ガス比熱[kcal/kg°C]

De : 管内等価直径(m)

fa,fg : 給気、排ガス圧力損失係数(—)

H : 空気の流れに直角方向の管群幅(m)

Ja : フィン形状に関するファクター(—)

K : 热通過率(kcal/m² h°C)

Ke : 異径部通過損失係数(—)

L : 伝熱管長さ(m)

LMTD : 対数平均温度差(°C)

N_h : 管列数(空気の流れと平行方向)(—)

Pra,Prg : プラントル数(—)

Q, Q̄ : 交換熱量(kcal/h)

Rea,Reg : レイノルズ数(—)

Sa : 管外側(給気)流路最狭部通過断面積(m²)

Sg : 管内側(排ガス)通過断面積(m²)

T₁ : 排ガス入口温度(°C)

T₂, T₂ : 排ガス出口温度(°C)

T₃ : 給気入口温度(°C)

T₄ : 給気出口温度(°C)

T_b : 管内排ガス平均温度(°C)

T_w : 管内壁平均温度(°C)

Ua,Ug : 管外側空気流速(最狭部速度)(m/s)

Ug,Ug : 管内排ガス速度(m/s)

Va,Vg : 給気、排ガス流量(m³/h)

Wa,Wg : 給気、排ガス重量流量(kg/h)

α_a, α_g : 給気側、排ガス側熱伝達率 [$\text{kcal}/\text{m}^2 \text{h}^\circ\text{C}$]
 ρ_a, ρ_g : 給気、排ガス比重 [kg/m^3]
 $\Delta P_a, \Delta P_g$: 給気側、排気側圧力損失 [mmH_2O]
 χ : フィンチューブ形狀に関するファクター [-]
 ϕ, Γ : ツイストテープ形狀に関するファクター [-]

表1 標準ユニットの仕様

| 項 目 | 排ガス側 | 給気側 |
|--|-------|----------|
| 流 量 (Nm^3/h) | 6,000 | 4,200 |
| 入 口 温 度 ($^{\circ}\text{C}$) | 140 | 20 |
| 出 口 温 度 ($^{\circ}\text{C}$) | 90 | 94 |
| 温 度 効 率 (%) | 41 | 62 |
| 压 力 損 失 (mmH_2O) | 25 | 40 |
| 伝 热 面 積 (m^2) | 43 | 149 |
| 熱通過率 ($\text{kcal}/\text{m}^2 \text{h}^{\circ}\text{C}$) | 39 | (管内面積基準) |
| 交 換 热 量 (kcal/h) | | 96,000 |

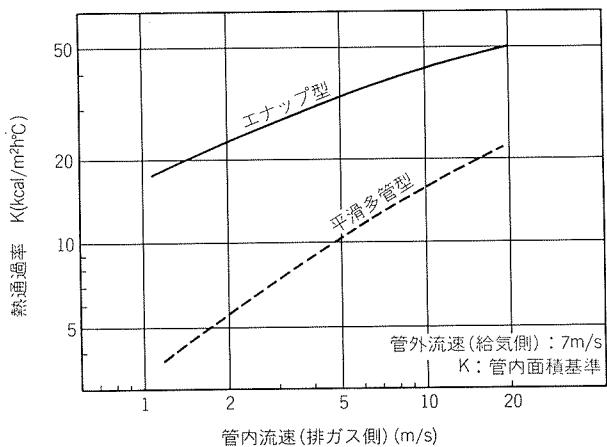


図5 管内流速と熱通過率の関係

3.2 構造およびシステム設計

熱交換器および周辺装置の構造設計の詳細については省略するが、その概要を図6および表2に示す。

熱交換器については運搬、据付時などの取扱いやスケールアップすることも考慮し、標準ユニットを2分割したものをモジュール（基本構成単位）とした。

なお、標準ユニットでは、流体流路は給気側が2パス、

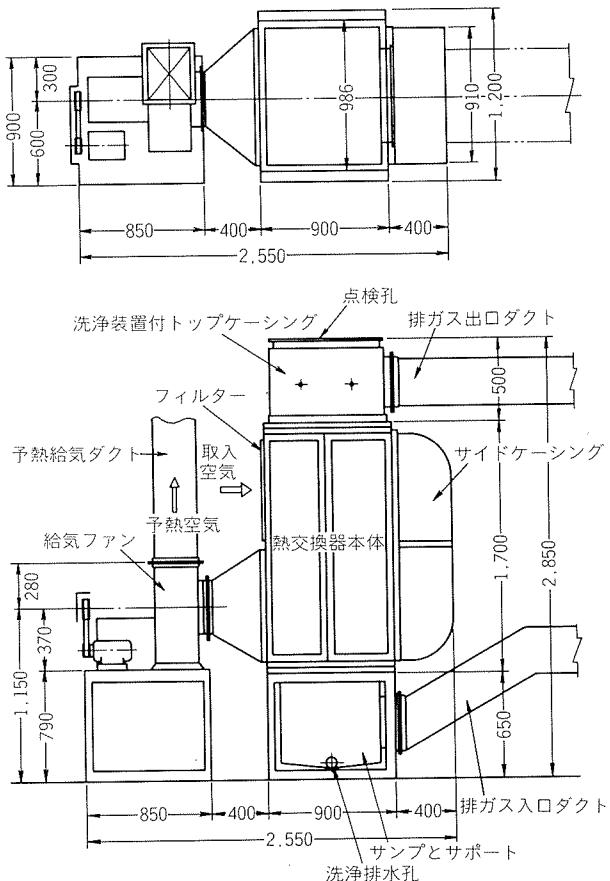


図6 標準ユニットの形状と寸法

表2 装置仕様

| 項目 | 材質 | 備考 |
|----------------|----------------|--------------------------------------|
| 熱交換器本体 | アルミニウム合金 | エレメントはツイストテープ入りローフィンチューブ |
| 排ガス出入口接続ダクト寸法 | —— | 660mm×320mm |
| 洗浄装置付トップケーシング | 鋼 (SS34) | スプレー洗浄式、点検孔付 |
| サンプルおよびサポート | ステンレス鋼(SUS304) | 洗浄液排水機構付 |
| 給気装置 | —— | シロッコファン、モーター1.5kW 200V |
| 給気ファン出口接続ダクト寸法 | —— | 380mm×300mm |
| 洗浄槽 | ステンレス鋼(SUS304) | 容量 500ℓ、洗浄水の加熱は蒸気 |
| 洗浄槽接続配管 | 鋼 (SGP) | 給水、蒸気共25A |
| 制御盤 | —— | 給気ファン起動停止、洗浄過程の自動制御 |
| 消費電力 | —— | 定格1.5kW、洗浄時2.5kW |
| 装置重量 | —— | 熱交換器 約830kg(給気ファン含む) 洗浄システム約160kg |

排ガス側を1パス方式としたが、これらは許容圧力損失やモジュール数によって自由な組合せが可能である。

トップケーシングには、洗浄装置及び点検用蓋が取付けられており、タール状成分などの点検ができるほか、必要に応じてツイストテープの抜出しも可能な構造とした。

また、下部サンプル部には洗浄液排水機構を付加している。

標準ユニットに関する洗浄工程は図7に示し、制御盤を組込んで自動洗浄とした。

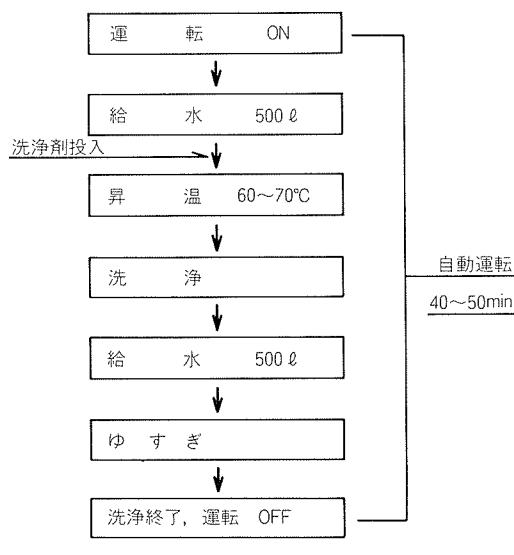


図7 洗浄工程

4. 実機試験

4.1 エナップシステムと実機試験方法

前章のシステムについて、熱性能、圧力損失などの実証を行うと共に、汚れ成分の堆積や洗浄効果を確認し、ラインの長期運転についての実用性と信頼性を確立するため実機試験を行った。すなわち、**エナップシステム**の標準ユニットを6室型ヒートセッターに設置し、得られた予熱空気はヒートセッター前工程の乾燥機に供給した。システム設置の系統図を図8に、設置状況を図9、洗浄装置を図10にそれぞれ示す。

なお、熱交換器は非常に小型化できたので、染色加工ラインの上部空間を利用して設置した。

エナップシステムの洗浄頻度は、ほぼ週1回とし、給・排気側の流量、温度、圧力損失などは次の方法により一定時間毎に測定した。

- (1) 温度 純・排気出入口、給気ファン出口及び給気流路の折返し点を代表値としたほか、予熱空気出口と排ガス出口については測定点を各10点とし、温度分布を測定した。
 - (2) 流量 純・排気側共、ピトー管式流量計を使用して測定した。
 - (3) 圧力損失 アルコールマノメータを用いて測定した。

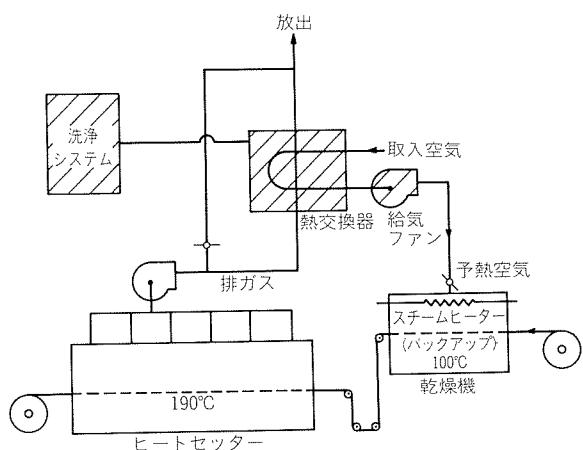


図8 実機試験系統図

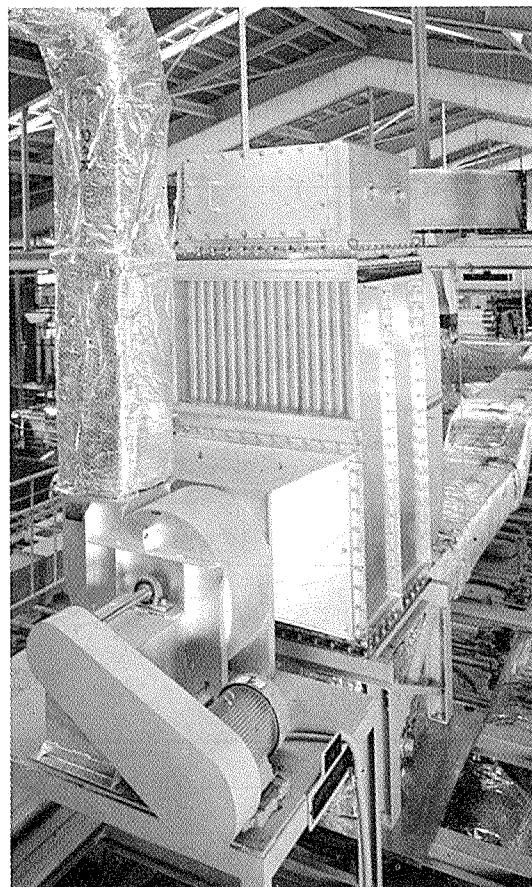


図9 設置状況

- (4) その他 タール状成分の流下促進効果を調べるために、ツイストテープと伝熱管壁温度をそれぞれ測定した。なお、タール状成分などの付着状況は、重量法や、その他の観察により確認した。

4.2 試験結果と考察

4.2.1 热性能と経時変化

熱性能を示す代表値として、排ガス側流速と熱通過率の関係を図11に示す。実測値は計算値に比べて平均約6%の安全側にあり、流速に対する熱通過率の傾向もよく一致している。

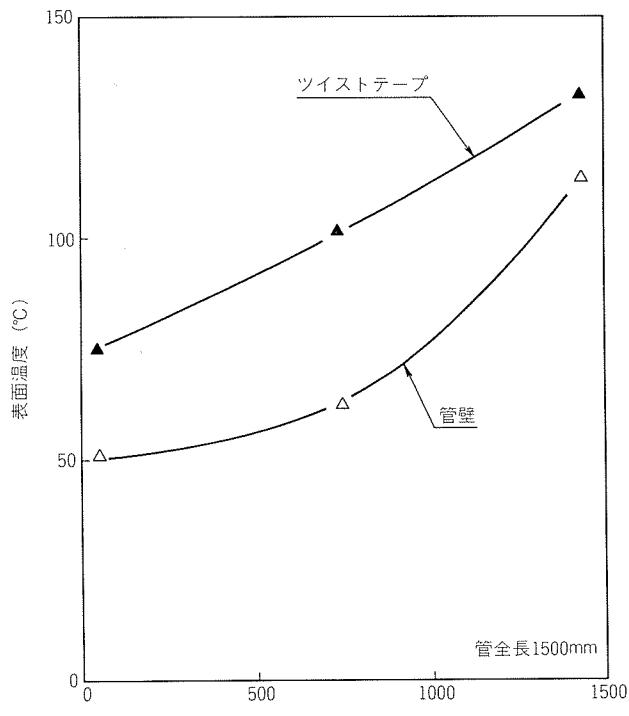


図15 伝熱素子の温度分布



図16 洗浄効果

本システムの標準ユニットは、更に流量の大きい場合にも適用できるので、その年間節約額は約500万円程度が見込まれる。そのための設備投資は、据付けや取付けダクト工事費などによっても異なるが、償却期間は1年半以内と推定される。

また、本方式は熱交換器の構造及び洗浄システムが、

表3 実機試験結果

| ヒートセッター温度 | 190°C |
|-----------|---|
| 運転結果実測値 | 84°C 排ガス側圧力損失 16mmH ₂ O 20°C 給気流量 3,480Nm ³ /h 94°C 給気側圧力損失 23mmH ₂ O 140°C 排ガス流量 4,440Nm ³ /h |
| 回収熱量 | 80,000kcal/h |
| 熱交換率 | 62% |
| 年間平均稼動時間 | 5,400h |
| 熱源単価 | 10円/1,000kcal |
| 年間節約金額 | 4,320,000円 |
| 汚れによる影響 | 性能劣化は認められない(8か月使用後) |

メンテナンス費を削減するようになっている。1週間に1回の洗浄と仮定した試算によれば、年間の洗浄費用は約5~6万円、給気ファン動力を含めても年間約16万円程度に過ぎないものと考える。

5. おわりに

ダーティガス廃熱回収装置エナップシステムを開発し、実機試験で実証した結果は次のようにあった。

- (1) 热交換器は、ツイストテープ入りローフィンチューブを採用した結果、平滑多管式に比べて容積を約1/2にすることができた。
- (2) 热性能、圧力損失の実測値は、いずれも計算値とよく一致し、自動洗浄システムによって性能の経時変化も殆どみられなかった。
- (3) 伝熱管内壁には、運転中軽微な汚れ成分の堆積がみられるが、定期洗浄により実操業には全く問題がないことが確認された。特に、ツイストテープによる洗浄液の旋回流効果が大きい。なお、ツイストテープのねじりピッチを変更することにより、実際のラインに適合し、熱性能、許容圧力損失を最適にすることが可能である。
- (4) 経済性については、表3に示した例では約1年半で償却可能である。

本報では、エナップシステムの用途を染色加工用ヒートセッターに限定して記述したが、ツイストテープの利点を十分に活用することにより、ゴム・プラスチック・木材・製紙・印刷・食品などの諸産業の分野へ展開できる可能性は極めて大きいものと考える。需要家各位の御指導をお願いする次第である。

なお、本システムは、当社と上野山機工㈱の共同開発である。また、実機試験については三ツ矢精染㈱の全面的御協力を頂いており、関係諸氏に深く謝意を表する。

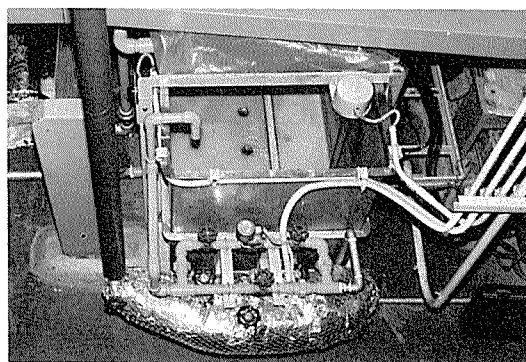


図10 洗浄装置

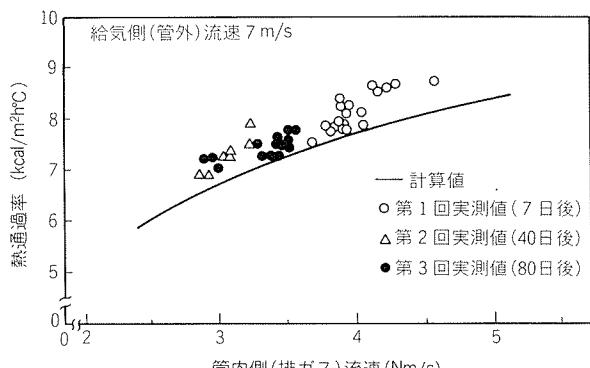


図11 热通過率の計算値と実測値の比較

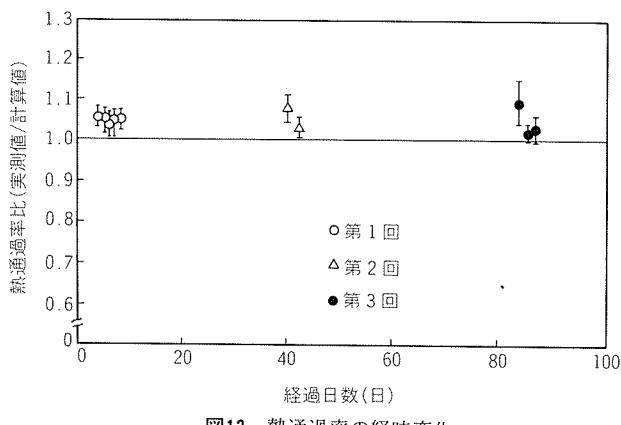


図12 热通過率の経時変化

さらに、その経時変化については、図12に運転開始から80日経過までの実測値と計算値の比を示す。この結果から、先に述べたように1週間に1回の自動洗浄を実施することにより、本システムの熱回収性能は運転の初期値を維持していることが確認された。

4.2.2 圧力損失と経時変化

給・排気流量と圧力損失の関係を図13に示す。すなわち、実測値は給・排気側とも計算値とよく一致していることがわかる。

また、その経時変化については運転開始後100日間のデータを図14に示した。圧力損失は第1回測定(7日後)から第2回目(40日後)にかけて若干高くなる傾向をもつが、その後はほぼ一定となっており、経時変化は極めて少いことが確認できた。

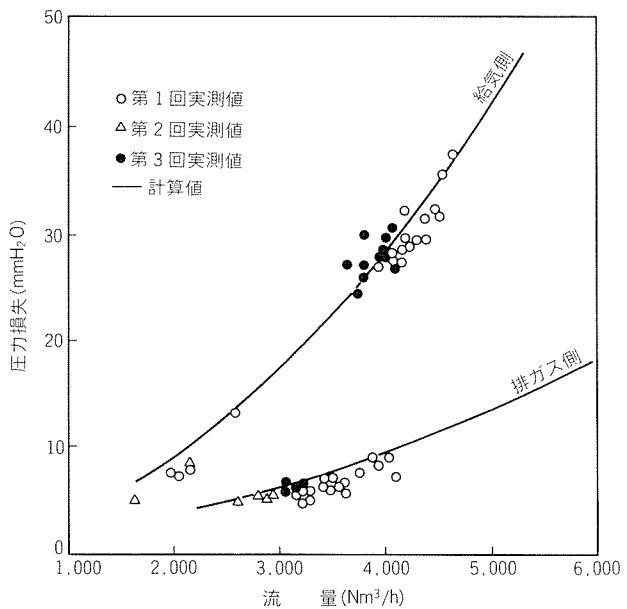


図13 圧力損失の計算値と実測値との比較

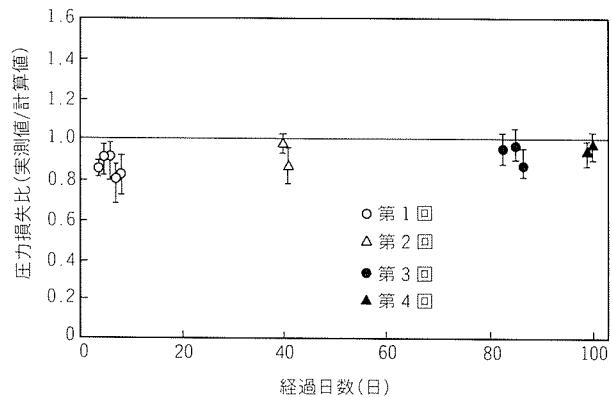


図14 排ガス側圧力損失の経時変化

4.2.3 タール状成分の堆積防止と洗浄効果

(1) 伝熱素子表面温度 伝熱管壁及びツイストテープの表面温度分布を図15に示した。両者の温度には明確な差が認められた。

(2) 洗浄効果 ヒートセッターのラインにおいては、被加工物の種類によりセット温度やタール状成分の含有率などが変更されるため、定量的測定は困難である。しかし、各種条件における観察結果から、少くとも熱性能に最も影響を与える伝熱管内壁の汚れは極めて少いことが確認された。これは、ツイストテープによる洗浄液の旋回流効果によるものと考えられる。

またツイストテープについては、ライン運転中の汚れ成分の堆積は起るが、その程度は軽微であり、1週間に1回程度の洗浄により実用運転に全く支障がないと考えられる。ツイストテープの洗浄前後の状況を図16に示す。

4.2.4 経済効果

今回の実機試験結果から、排ガス温度が140℃の場合における性能と年間節約金額についてまとめたのが表3である。

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-301)

技術資料

日東金属工業の快削黄銅棒

大後 隆盛*

Free Cutting Brass of Nitto Metal Industry, Ltd.

by Takamori Ohgo

住友軽金属工業株式会社技術研究所

日東金属工業の快削黄銅棒

大後 隆盛*

Free Cutting Brass of Nitto Metal Industry, Ltd.

by Takamori Ohgo

1. はじめに

当社は昭和12年の創業以来、それぞれの時代の需要家のニーズを反映した製品提供をモットーに、“快削黄銅棒の日東”として、伸銅業界の一翼を担ってきた。昭和51年に、これから高度な要求に対応できる、高品質・高生産性の棒の生産体制を目的とした新工場を茨城県石岡市に完成させた。その後も、遂次品質の改善、特殊黄銅の開発、特殊用途および特殊仕様への対応を図りつつ、現在に至っている。

本報では、当社の主力製品である快削黄銅棒を中心に品種、製造工程及び設備、特性と用途、被削性とその試験方法などについて述べるとともに、特殊黄銅棒などについても若干言及する。

2. 棒の生産品種

当社の製品は、大別すると棒・管・線・その他であるが、棒製品が大半の約85%を占めている。この棒製品の種類を表1に示す。

表1 棒 製 品 の 種 類

| 種類 | 記号 | 化 学 成 分 (Wt. %) | | | | | | JISまたはASTM合金番号 |
|--------|-------|-----------------|--------------------------------|--------|--------|----|----------------|----------------------|
| | | Cu | Pb | Fe | Sn | Zn | その他 | |
| 快削黄銅棒 | 四 12 | 62.0 | 1.8 | 0.10以下 | 0.10以下 | 残部 | — | C 3601 |
| | 四14H | 60.5 | 3.0 | 0.30以下 | 0.50以下 | 残部 | — | C 3602 |
| | 四14N | 59.5 | 3.0 | 0.30以下 | 0.50以下 | 残部 | — | |
| | 四14S | 58.5 | 3.0 | 0.30以下 | 0.50以下 | 残部 | — | C 3604 |
| | 四14L | 57.5 | 3.0 | 0.30以下 | 0.50以下 | 残部 | — | |
| | 四 16 | 62.0 | 2.8 | 0.10以下 | 0.10以下 | 残部 | — | C 3601 および C 3602 |
| | 四 15 | 60.5 | 1.8 | 0.30以下 | 0.50以下 | 残部 | — | |
| 鍛造用黄銅棒 | 四 19 | 60.5 | 2.2 | 0.30以下 | 0.50以下 | 残部 | — | |
| | B 41 | 58.5 | 2.2 | 0.30以下 | 0.50以下 | 残部 | — | C 3771 |
| | B 28 | 58.5 | 2.8 | 0.20以下 | 0.30以下 | 残部 | Ni 1.0 | (かしめ用特殊黄銅棒) |
| 特殊黄銅棒 | N B-1 | 45.0 | — | — | — | 残部 | Ni 2.1, Si 0.4 | (溶接用特殊黄銅棒) |
| | D R-1 | 61.0 | 3.0 | — | — | 残部 | P 0.04 | (耐脱亜鉛快削黄銅棒) |
| 銅系棒 | ト 11 | 99.90以上 | P 0.03 | | | | | C 1220 (りん脱酸銅棒) |
| | B 10 | 残部 | Te 0.5, P 0.03 | | | | | (快削銅棒) |
| | B 11 | 残部 | Te 0.5, Si 1.8, Mn 0.5, P 0.03 | | | | | ASTM-C14500 (高力快削銅棒) |
| | B 60 | 残部 | Si 3.2, Mn 1.2 | | | | | (溶接用特殊銅棒) |

* 日東金属工業株式会社技術部

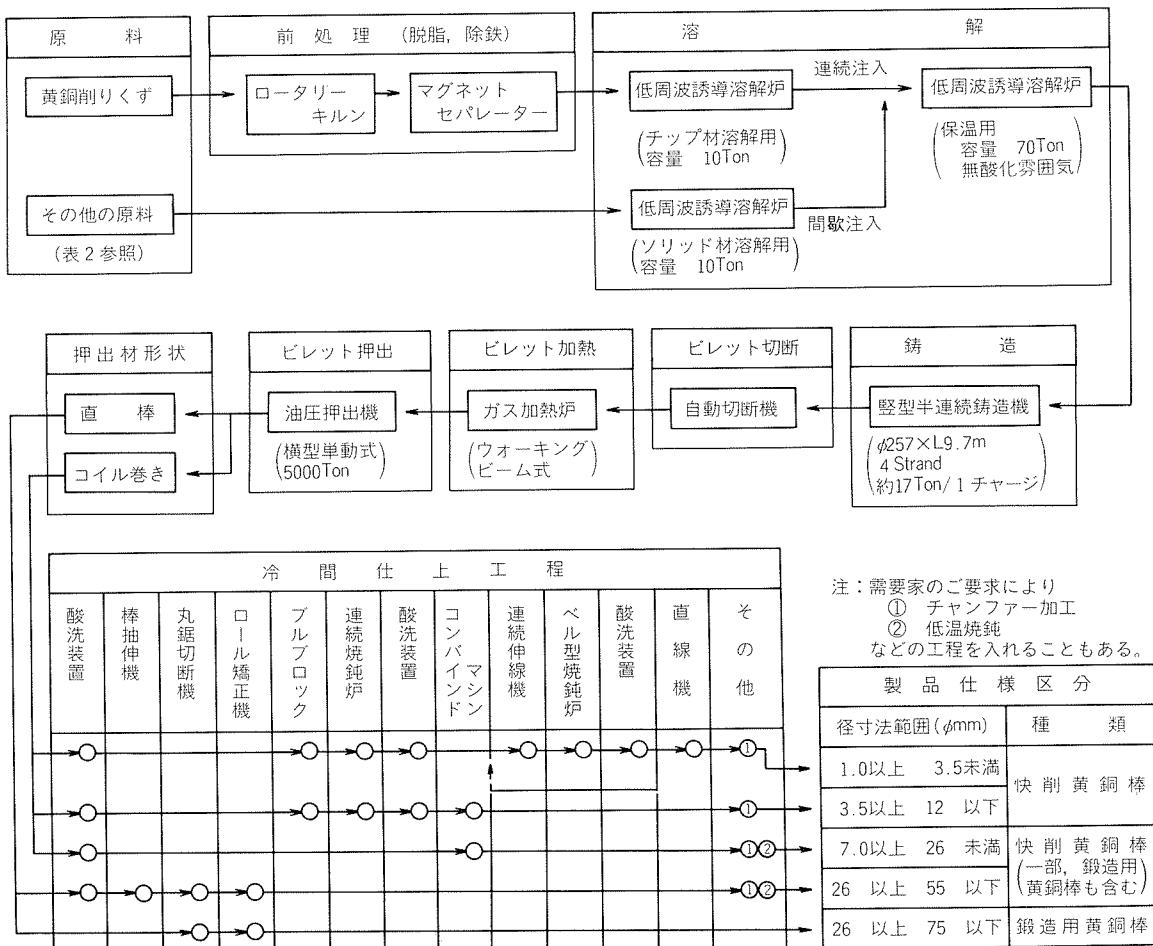


図1 棒の製造工程の概要

3. 黄銅棒の製造工程および設備

棒の生産量の約90%を占める快削黄銅棒と鍛造用黄銅棒の、製造工程概略を図1に示す。

3.1 原 料

3.1.1 原料の種類

原料は主原料と、化学成分調整用の原料に分けることができ、その種類を表2に示す。主原料の中で約50%を占める黄銅削りくずは前処理を必要とする。化学成分調整用の原料は、銅分を高めるときは銅くずと鉛くずを、下げるときは亜鉛地金と鉛くずをそれぞれ使用する。また、鉛分を高めるときは若干の鉛くずを添加するだけよいが、下げるときには大量の銅くずと亜鉛地金を使用する。

3.1.2 前 処 理

黄銅削りくずは主として自動機加工により発生したもので、多くの油及び水分を含んでいる。(JIS H2109では1.5%以下を原則としているが、市販くずの実状は平均で約2.5%ある。)

黄銅削りくずをそのまま溶解すると、油・水分が大量の煙を発生して作業環境を悪化させ、酸化ロスも大きい。

表2 原 料 の 種 類

| 分類 | 名 称 | 該当 J I S 規 格 |
|-------------------|------------------|--|
| 主 原 料 | 黄銅棒地くず | 16号 |
| | 並黄銅くず | 17号 |
| | 黄銅削りくず | 18号 |
| | 返りくず | 純良な工程くず。 |
| 化 学 成 分 調 整 用 原 料 | 並銅くず | 4号 JIS-H 2109 銅くず及び銅合金くず分類基準の呼び番号が左記のもの。 |
| | 下銅くず | 5号 |
| 特 殊 亜 鉛 地 金 | 普通亜鉛地金 蒸留亜鉛地金 | JIS-H2107 亜鉛地金に該当し、蒸留亜鉛地金は特殊級である。 |
| 鉛くず | | JIS-H2105 鉛地金相当の純良な鉛管のくずである。 |

この対策として前処理を行う。前処理はロータリーキルンで油・水分を焼却し、併せてマグネットセパレーターにより鉄分を分離除去するものである。ロータリーキルンの運転は、省エネルギー及び酸化ロス低減のために、温度と単位時間当りの処理量を適度に制御して行う。また、ロータリーキルンからの排煙は、サイクロン塔やバ

グフィルターにより集塵し、大気汚染対策を実施している。

3.2 溶解炉

溶解炉は2基ある。1基は、当社ではチップ炉と呼称し、黄銅削りくず専用である。他の1基はソリッド炉と呼称しているもので、その他の主原料及び化学成分調整用原料の溶解に使用している。更に、これら両炉の溶湯を受けて貯留・保温し、鋳造機に供給する保持炉が1基ある。以上の炉はいずれも低周波誘導炉である。

- (1) チップ炉の特徴は、黄銅削りくずを連続的に溶解し、その溶湯を連続的に保持炉に送ることである。ロータリーキルンから出た黄銅削りくずを、直接チップ炉に供給することにより省エネルギーが図られる。
- (2) ソリッド炉は通常、黄銅削りくず以外の主原料を主体に溶解し、必要に応じて化学成分調整用の原料も溶解する。溶解はほぼ2hrサイクルで行い、5~7tの溶湯を保持炉に供給する。
- (3) 保持炉は横型のドラム缶の形状を有し、その左右からソリッド、チップ両炉の溶湯を受ける。炉の間をつなぐ湯道には溶湯の温度を維持するためのインダクターが取付けてあり、また、湯道は非金属介在物や酸化物を持込まないように保持炉の下部に連結している。炉の容量が70tなので、攪拌を強くして溶湯成分の均一化と、また、不活性ガスにより酸化防止を図っている。
- (4) 化学成分の分析はけい光X線分析装置で迅速に行い、その分析値に基づいて、ソリッド炉の原料配合を調整する。試料は一回の鋳造につきソリッド炉、チップ炉より各1個、保持炉より3個の計5個を採取する。また、材質を切替えるときは、計7個以上の試料を採取して分析することにより成分管理を厳重にしている。

3.3 鋳造

鋳造機は、Φ257×9,700mmの鋳塊を鋳造するもので、豊型の4連式である。鋳込速度は120~160mm/minで、サイクルは約2hrである。表面・内部ともに健全で、化学成分の均一な鋳塊が1回の鋳造で17t得られる。鋳塊はアンローダーカーにより鋳造ピットから引上げられ、鋸切断ラインに搬送されて長さ650~950mmのビレットに自動切断、秤量してビレット貯蔵台に自動搬送される。

3.4 ビレット加熱

ビレットの加熱炉はプロパンガスを使用し、ウォーキングビーム搬送方式である。常用700°Cで13t/hrのビレット加熱能力を有する。また、最高使用温度は900°Cで、銅系合金や丹銅、七三黄銅のビレットの加熱も可能である。排熱利用の予熱によって省エネルギーが図られ、またビレットの温度分布が均一となり、均質な押出材が得られる。

3.5 押出

押出機は、業界最大の押出力5,000tを有する油圧式横

型単動押出機である。押出加工は、所期の素材形状を得る目的の他に、鋳造組織を破壊・鍛錬し、均一な金属組織を押出材に与える目的がある。この意味から、5,000tの能力は優れた製品を生出す原動力といえる。

押出材の断面は丸形と六角形が主であるが、四角形や複雑な異形もある。外径寸法はΦ5.2~75mmであり、その大きさに応じて1~3孔のダイスを用いる。押出材はコイラに巻取るものと、ランナウトテーブルに縦送りするものがある。前者は、シャワーによる水冷、酸洗滌装置を経て自動的に冷間仕上げ工程に搬送される。後者の直棒はウォーキングビームにより横送りされつつ放冷される。いづれも熱間での傷や変形の無いように、設備的工夫を加えている。

3.6 冷間仕上げ工程

冷間仕上げ工程は、前掲の図1に示したように最終製品の種類によって異り、ほぼ5通りに区分される。なお、特殊なものについては図1以外の工程もある。

3.6.1 酸洗滌装置

酸洗滌装置は、押出材または中間焼鈍材の酸化スケールを希硫酸により除去し、水洗するもので、全自動、半自動、手動のものを合せて5基ある。酸洗滌の排水は、水処理装置を経てきれいな水として工場外に排出される。

3.6.2 引抜加工機

引抜加工機として、棒抽伸機は2~45tの能力のものが計3台、コンバインドマシンはO型~II C型計9台、ブルブロック3台、連伸機2台、直伸機8台がある。この中で、特に合理化・省力化されているのがコンバインドマシンでΦ3.5~26mmの製品を負荷する。これは、抽伸、地取り切断、矯正、研磨を行うものであるが、当社では更に仕上切断、チャンファーラー加工、自動検査設備と連動する構成とし、省力を計っている。

3.6.3 焼鈍炉

焼鈍炉はローラーハース型の連続炉及びバッチ炉、ペル型炉など4基ある。それぞれ中間焼鈍、低温焼鈍そして相変態処理に使用される。中間焼鈍の主力となっているのがローラーハース型コイル連続焼鈍炉で、酸洗滌装置からコンバインドマシンなどへ連動している。なお現在、新製品への対応と省エネルギーを図るために焼鈍炉の設置が、進行中である。

3.6.4 その他

その他の加工機としては切断機、チャンファーマシン、通電矯正機、ロール矯正機、プレス矯正機、コイラなどがある。

また、試験検査設備としては、前述のけい光X線分析装置をはじめ渦流探傷装置、超音波探傷器、被削性試験装置などのほか各種の機械的、物理的、化学的試験装置類を設置している。

4. 快削黄銅棒と被削性について

4.1 快削黄銅棒の特性と用途

快削黄銅棒は文字通り非常に切削加工が容易な材料である。しかし、この材料に求められる特性は、快削性だけではなく用途に応じたかしめ性、めっき性、表面光沢（きれいな挽き目）などもある。前掲の表1に8種類の快削黄銅棒を示したが、この中で当社の代表的なものは四14-H,-N,-S,-Lである。これらは需要家のご要望に対応するため、それぞれ異なる特性を持たせたものである。その用途と削りくずの形状を図2に、特性を表3に示す。

4.2 被削性に対する需要家のご要求

快削黄銅棒の多くは図2に示したような部品として使

用され、その大半は自動機で旋削される。自動機加工では、高能率、高精度、長時間無人運転が図られるので、いきおい材料に対しても良好な被削性が要求される。しかし、この被削性の評価は部品形状や切削条件によって大きく異なるので、それらに共通する“被削性が良い条件”を材料の特性に固定することはできない。需要家のご要求の一般的な例は次のようである。

- (1) 仕上げ面がきれいであること
- (2) バイトの摩耗が少いこと
- (3) 長時間自動運転ができること
- (4) 削りくずの捌けが良く、部品の分離が容易であること
- (5) 孔ぐり加工が容易であること
- (6) 切削油の持出しが少いこと

| 材質記号 | 加工部品の例 | 削りくず形状の例 |
|------|--------|------------|
| 四14H | | 流れ型 |
| 四14N | | 準流れ型 |
| 四14S | | せん断型 |
| 四14L | | 針状せん断型 |

図2 四14材の用途および削りくず形状の例

表3 快削黄銅棒414の特性

| 区分 | | 材質 | | | |
|-------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 四14H | 四14N | 四14S | 四14L |
| 機械的性質 | 引張強さ (kgf/mm) | 40~48 | 43~50 | 45~54 | 50~57 |
| | 伸び (%) | 20~30 | 18~28 | 14~24 | 12~22 |
| | ビックカース硬さ (10kg) | 120 ~ 150 | 125 ~ 155 | 130 ~ 160 | 135 ~ 165 |
| 被削性 | 工具寿命 | ← | | | |
| | 切削抵抗 | ← | | | |
| | 削りくずの大きさ | → | | | |
| その他 | かしめ性 | ← | | | |
| | 熱間鍛造性 | → | | | |
| | めつき性 | ← | | | |

表4 削りくずNo.と形状および大きさ

| No. | 形状と大きさ | 長い |
|-----|---|-----------|
| 1 | F _s (W 1.25 ~ 1.75 C 2 ~ 11) | |
| 2 | F _s (W 0.5 ~ 1.75 C 2 ~ 4) | |
| 3 | F _s (W 0.25 ~ 1.75) | ↑ 削りくず |
| 4 | F _s (W 0.25 ~ 1.5) | |
| 5 | F _s (W 0.25 ~ 1.0) | |
| 6 | S 1 ~ 8 F _s (W 0.25) | |
| 7 | S 1 ~ 8 | ↓ 短い |
| 8 | S 1 ~ 4 | |

(7) 厳しい公差の寸法が得られること

(8) 高速加工ができること

これらのご要求には、共通するものと相反するものがあるが、いずれも削りくず形状と密接な関係がある。また、需要家は上記のすべてを満足することを要求するのではなく、最も問題となる項目について“被削性が悪い”と表現し、適材を求められる。

4.3 削りくず形状と大きさ

日本銅センターで定義された削りくず形状と名称を図3に示す¹⁾。削りくずの大きさを図3のIII項のように表示しても、実物をイメージすることは困難である。そこで、当社では、削りくずNo.という概念を表4のように定義し、これを用いて被削性の評価を行っている。

4.4 被削性試験方法

被削性試験によって削りくずの形状及び大きさ、切削抵抗及び温度、工具寿命などを知ることができる。ひずみゲージをバイトに取付け、切削抵抗分力を測定する(図4参照)。切削温度は異成分の2本のバイトを用い、図5のように熱起電力により測定する。図4、5は日本銅センターの報告書¹⁾を参考にしたものである。

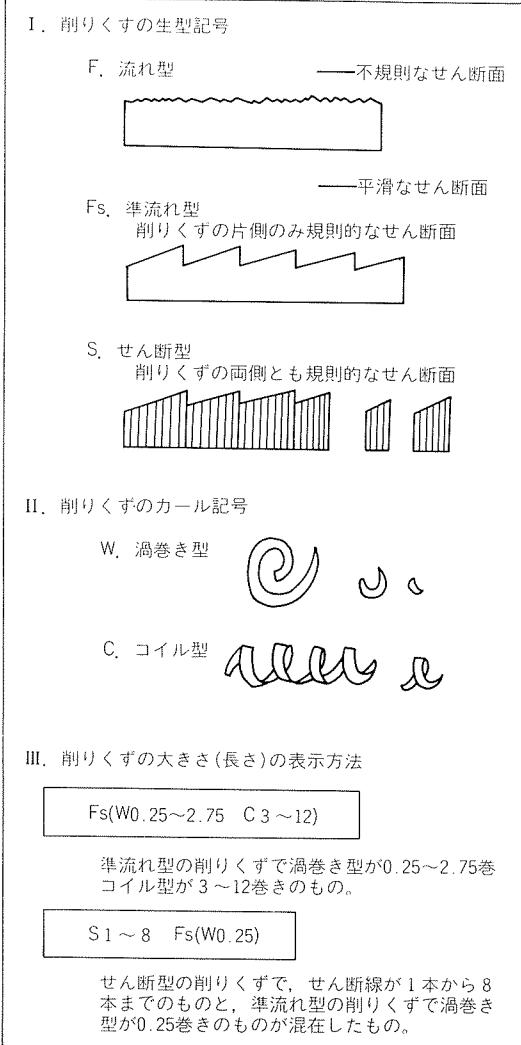


図3 削りくずの形状と名称(日本銅センター)

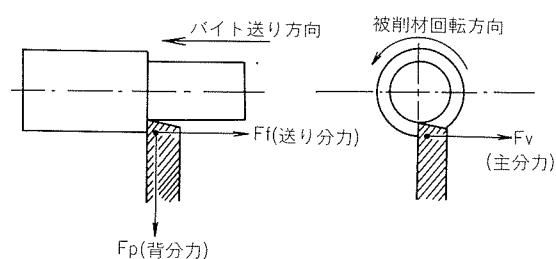


図4 切削抵抗

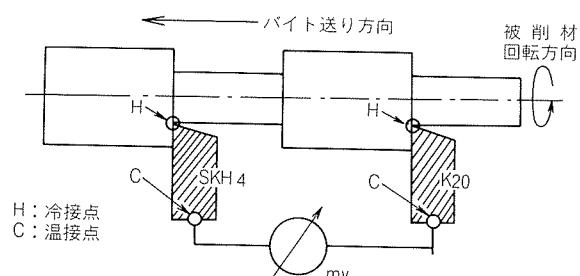


図5 切削温度

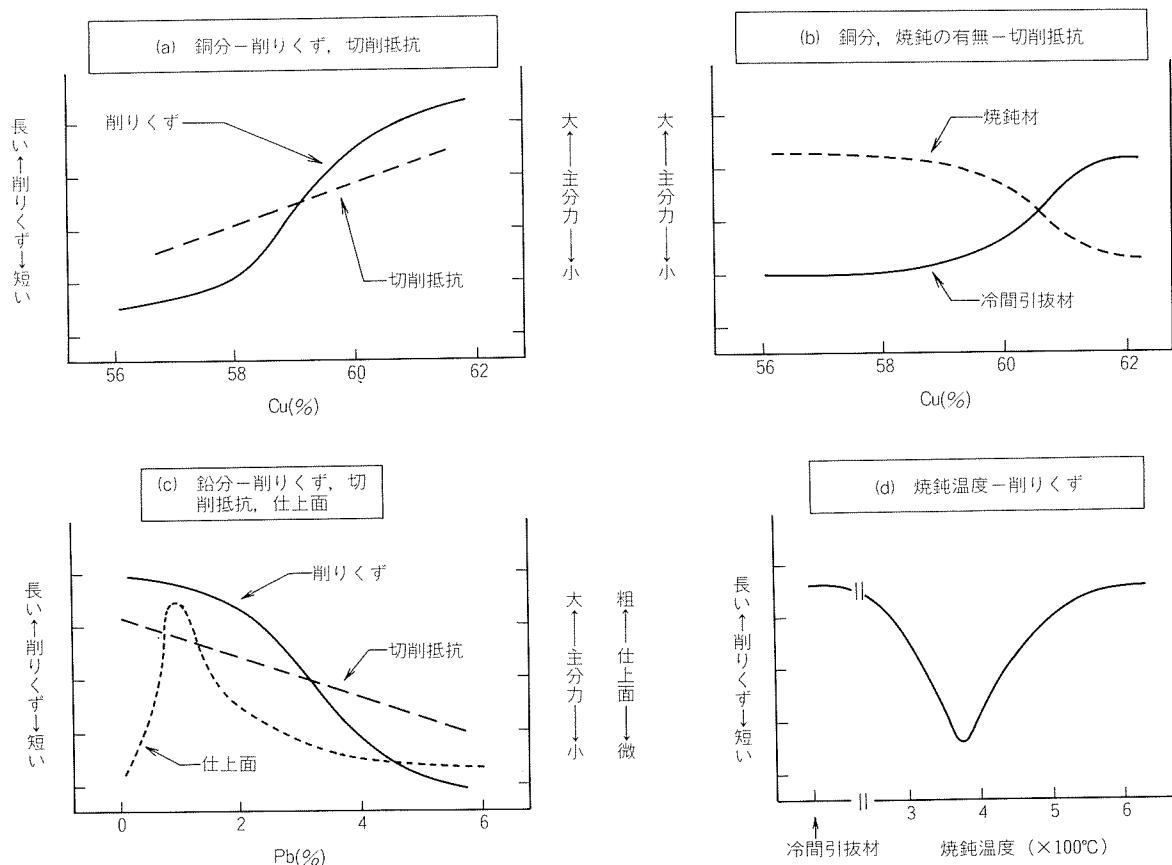


図6 被削性におよぼす諸因子の影響

4.5 被削性におよぼす諸因子の影響

被削性に影響する因子として、被削材の特性、切削工具の種類と形状、切削油、加工機械の種類と切削加工条件の4項目が挙げられる。また、被削性の評価は、削りくず処理の難易度（一般に削りくずが短いものが良い）、切削工具の寿命、切削抵抗の大きさ、仕上げ面の粗さの4項目で行う。影響因子の中で被削材の特性だけを取上げ、図6に示した。図6は日本銅センターの資料²⁾を参考にしたものである。

4.6 当社における被削性試験

当社では、昭和40年代初めから旋盤による被削性試験を開始し、現在は自動機による試験も含めて快削黄銅棒の、被削性向上の研究を行っている。

4.6.1 旋盤による被削性試験

4.5項で述べたように、被削性に及ぼす因子は被削材の特性の他に切削加工の条件がある。従って、加工条件を一定にした上で、被削材相互の被削性を比較・評価しなければならない。当社の旋盤による被削性試験条件の一例を表5に、また、四14系の被削性試験結果の例を図7にそれぞれ示す。図7からわかるように、銅分と諸測定値の間には一定の相関が認められる。なお、図7はばらつきのあるデータを平均値で示したものであり、実際に熱処理および加工度などの履歴によって、かなり変動

表5 被削性試験条件

| | | | | |
|-----------|-----------------|-------|---------------|----|
| 旋削 条件 | 被削物の周速度 (m/min) | | 62.83 (m/min) | |
| | 切込み (mm) | | 1, 0.5 (mm) | |
| | 送り速度 (mm/rev.) | | 0.1 (mm/rev.) | |
| バイト 諸元 | 材質 | SKH-4 | 横逃げ角 | 6° |
| | 上すくい角 | 0° | 前切刃角 | 2° |
| | 横すくい角 | 0° | 横切刃角 | 0° |
| 前逃げ角 | | 6° | ノーズ半径 | 0° |

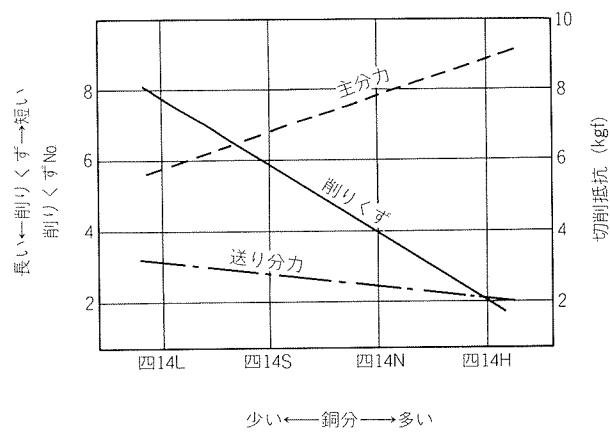


図7 四14材の被削性試験結果

する。また、図7と対応する削りくずについては、図2を参照されたい。

次に、金属組織と削りくずの関係を図8に示す。削りくずは β 相の増加とともに短くなり、また、結晶粒度が大きくなるにつれて長くなる。 β 相は化学成分と工程により増減し、結晶粒度は主として製造工程の影響を受ける。銅分が高いものは β 相が減少するので、図8は図7の裏付けとなっている。四14Hは α 相、四14Lは $\alpha+\beta$ 相であり、両者の鉛の分布と顕微鏡組織の例を図9に示す。

4.6.2 自動機による被削性試験

自動機による被削性試験では、実際に需要家が加工している部品の単純なモデルを加工し、削りくずの形状と大きさ、部品の挽き目と光沢などの比較により、材料の

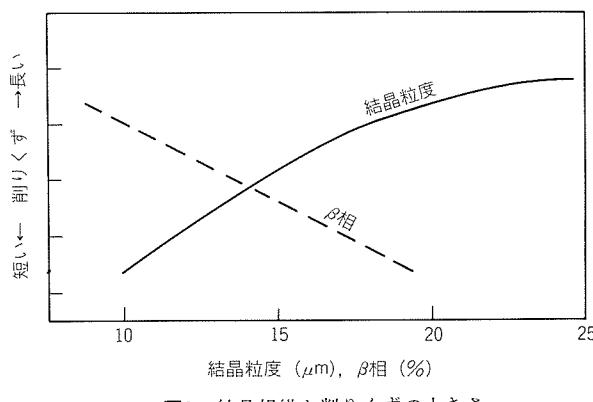


図8 結晶組織と削りくずの大きさ

被削性を評価している。なお、自動機の場合は、加工条件が旋盤と異なるので、両者の削りくずを直接比較することはしない。図10に四14Sと四14Hの自動機加工部品と削りくずの例を示した。これはスター精密(株)SJ 8 Rピーターマンタイプ自動機により、主軸回転数6,600rpmで試験したものである。図10に見られるように、削りくずの大きさは、四14Sの方が四14Hよりも小さく、前掲の図2、6及び7の内容と一致する。また、当社では実際に需要家の立場から被削性と適材の研究を行うため、N C旋盤、ブラウンシャープ型自動機なども備えている。

4.7 ローレット加工棒

快削黄銅棒は自動機加工に供される前に、ローレット加工を受けることがある。この目的は大きく分けて、つまみ部品の滑り止め、樹脂に埋込む部品の結合性強化、の2点がある。後者には特に厳しい要求はないが、前者は外観の美麗さが要求される。外観の美麗さはローレット加工の山と谷の形状が正しくできていること、及び仕上り面が平滑であることにより得られる。また、ローレット加工の作業性を良くするために、削りくずの排除性が良くなければならない。従って、ローレット加工用の快削黄銅棒に対しては削りくずが小さく、かつ仕上げ面がきれいなものが要求され、銅が59~60%、鉛が3%前後のものが適している。当社の四14Nがこれに相当する。図11にローレット加工棒の外観図を示す。

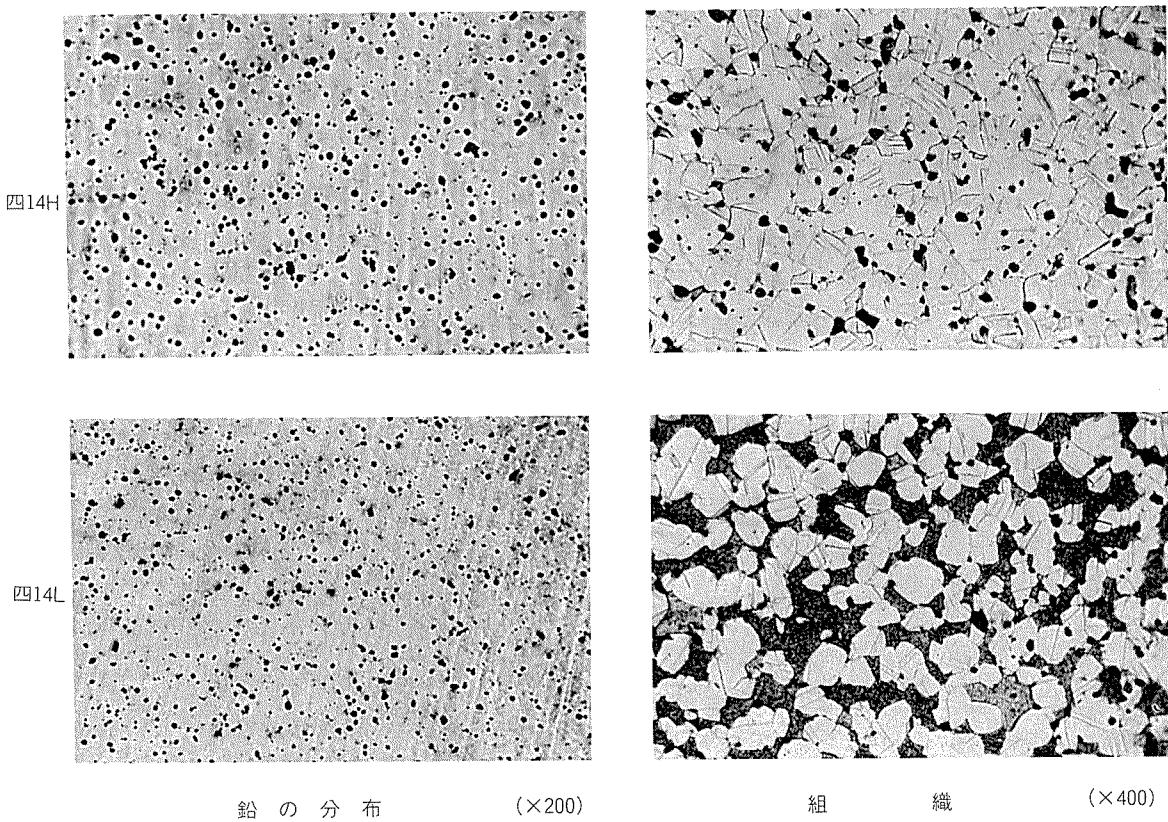
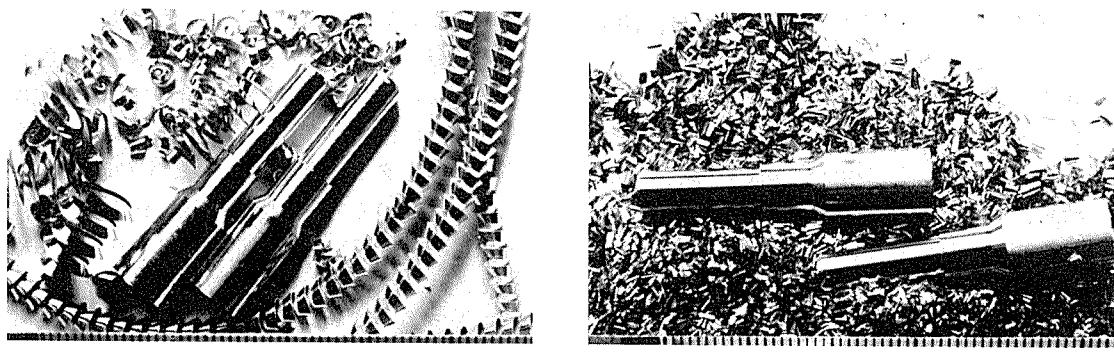


図9 四14材の顕微鏡組織（直角の断面）



四14H

四14S

図10 自動盤による加工部品と削りくず

5. 鍛造用黄銅棒

当社の棒製品の中に占める鍛造用黄銅棒の割合は、約12%である。この棒は、熱間鍛造後切削加工され、ガス・水道・空調機器及び冷温水機器のバルブ部品などに使用されるものが大半で、一部バーナー・ヘッド、自動車部品などに使われるものもある。これらの用途の中には重要保安部品として、法的に厳しい品質基準が定められているものも少くない。従って、鍛造用黄銅棒は次のような品質特性を備しなければならない。

- (1) 素材の表面・内部ともに傷、割れ、巣などが多く健全であり、寸法精度、直伸度が良いこと。
- (2) 熱間鍛造性が良いこと（ぱりが少く、歩留りが高いこと。メタルフローが良く、正しい形状が得られて割れなどの発生がないこと）。
- (3) 鍛造後の被削性が良好で、仕上り面がきれいなこと。

鍛造用黄銅棒の特性におよぼす銅および鉛分の影響を表6に示す。当社の鍛造用黄銅棒B41は、表6を考慮して化学成分（表1参照）を設定したものである。また、素材の健全性については高度な溶解・鋸造・押出技術に加え、超音波探傷検査によって品質を保証しており、需要家の好評を得ている。

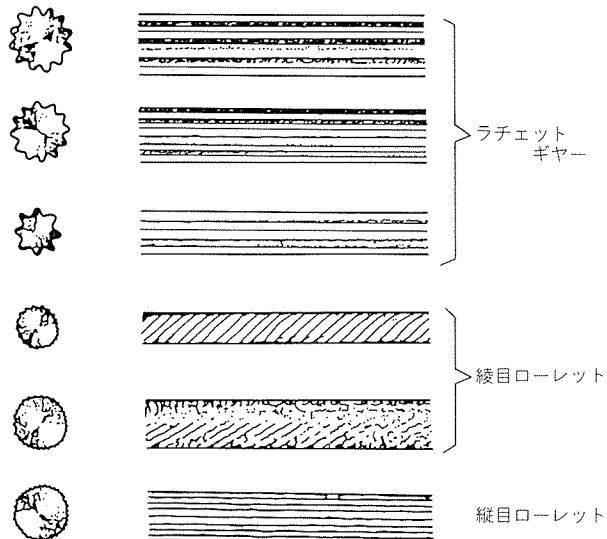


図11 ローレット加工棒

6. 耐脱亜鉛腐食性合金棒

快削黄銅棒及び鍛造用黄銅棒が水道用のバルブやシステムに使用されるとき、溶液が腐食性で、かつボディなどがより貴な合金の場合、バルブやシステムの脱亜鉛腐食が優先的に発生しやすい。また、これらの材質を青銅連鉄

表6 鍛造用黄銅の特性におよぼす銅および鉛分の影響

| 成 分 | | 熱間鍛造性 | 被 削 性 |
|-----|-----|---|---|
| 銅 分 | 多 い | 多いときは α 単相となる。 α 相は熱間加工時の変形抵抗が大きいので、鍛造性が低下する。 | 多いときは、仕上げ面は平滑になるが削りくずが長くなり、切削加工時の作業性が著しく低下する。 |
| | 少 い | 少いときは $\alpha+\beta$ 相となる。 β 相は熱間加工時の変形抵抗が小さいので、鍛造性が向上する。 | 少な過ぎるときは、仕上げ面は粗くなるが、削りくずは短くなるので、切削加工時の作業性が良い。 |
| 鉛 分 | 多 い | 多過ぎるときは、熱間脆性割れの恐れがある。 | 多いときは、削りくずが短くなり、切削加工時の作業性が向上する。 |
| | 少 い | 少いときの影響は、特にない。 | 少な過ぎるときは、削りくずが長くなり、切削加工時の作業性が著しく低下する。 |

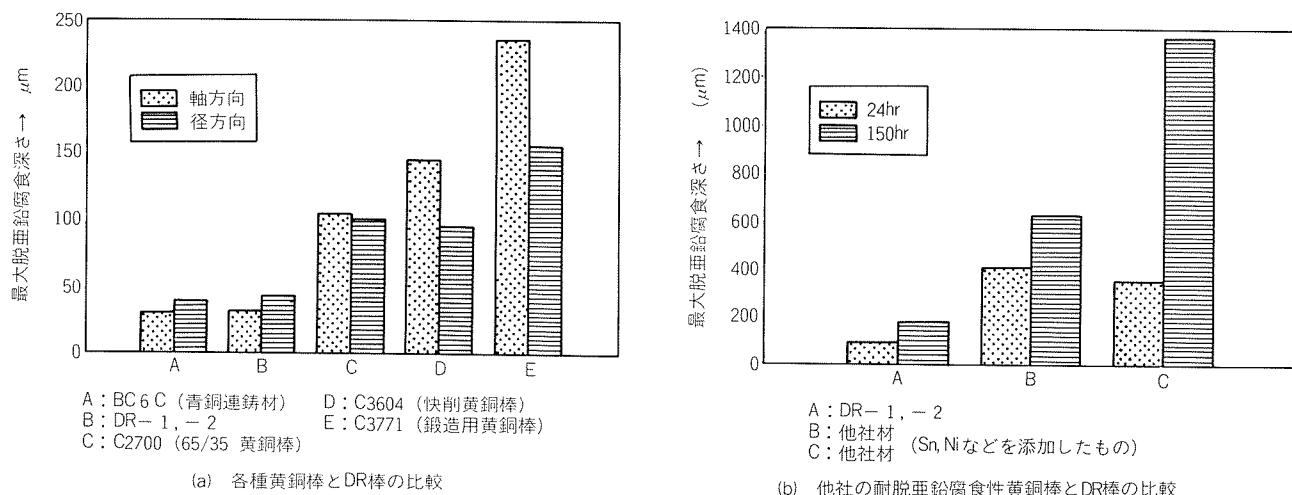


図12 SBS法による脱亜鉛腐食抵抗試験結果

材BC6Cなどに変更することによって脱亜鉛腐食の防止を図ることはできるが、材料費や加工費が高くなる。このため、近年バルブ及びシステム材として、耐脱亜鉛腐食性の快削黄銅棒ならびに鍛造用黄銅棒の要求が高まってきた。

当社では、この要求に応えるため多年にわたり試験研究を重ね、耐脱亜鉛腐食性のDR-1及びDR-2を開発して数年前より市販してきた。DR-1は鍛造用黄銅棒、DR-2は快削黄銅棒である。これらの合金は次のように設計し、耐脱亜鉛腐食性の実現を図ったものである。

- (1) $\alpha + \beta$ 黄銅を熱処理することにより、 $\alpha + \beta$ 相の中の α 相領域を拡大させ、 α 相により残留 β が分断された組織とする。(α 相は脱亜鉛腐食しにくい)
- (2) リンの添加により脱亜鉛腐食を抑制する。
- (3) リンの添加効果を損う不純物の鉄及び錫などを低く抑える。
- (4) 被削性または鍛造性を損うことのないように、銅分および鉛分を適正なものに設定する。

脱亜鉛腐食抵抗試験方法はスウェーデン、英國、ソ連邦、及びオーストラリアなどで規定しているが、当社ではスウェーデンのSBS法(Swedish Building Standard)により実施している。SBS法の試験条件の概要は次のようである。

試験溶液 溶質 塩化第一銅 ($CuCl_2$)
濃度 1 w/v% (10g/l)

液量 $6.7m l / 1 cm^2$ (試料表面積)

試験温度 $75 \pm 5^\circ C$

試験時間 24~150hr

次に、SBS法による試験結果を他材料と比較して図12(a), (b)に示し、いずれもDR棒の優れた脱亜鉛腐食抵抗性をもつことを証明している。なお、図12(a)と(b)は別の機会に実施したもので、若干試験条件の相違があり、DR棒の最大脱亜鉛腐食深さに差が認められる。また、DR-1は熱間鍛造によって β 相が増加するので、500°Cで数hrの熱処理を施し、 β 相を減少させる必要がある。

7. む す び

当社の快削黄銅棒を中心に種類、製造工程、特性、用途、被削性試験結果などについて記述したが、ご参考になれば幸いである。今後益々、材料の特性改善、あるいは新素材について需要家各位のご要求が高まるものと考えられ、当社もその対応に努力する所存である。

文 献

- 1) (社)日本銅センター技術委員会 切削性専門委員会：銅および銅合金の被削性に関する報告書、(昭和47年)。
- 2) (社)日本銅センター、日本伸銅協会：第一回伸銅品技術講習会テキスト；黄銅棒の被削性と鍛造性、(昭和56年10月)。