

論 文

健康飲料中における缶用アルミニウムと
スチールとのガルバニック・コロージョン*

伊 藤 秀 男** 土 田 信**
福 田 康 廣*** 田 部 善 一**

Galvanic Corrosion of Aluminium Alloys on Steel
Can Body in the Healthy Drink.

Hideo Ito, Shin Tsuchida,
Yasuhiro Fukuda and Zen-ichi Tanabe

健康飲料中における缶用アルミニウムと スチールとのガルバニック・コロージョン*

伊藤秀男** 土田信**
福田康廣*** 田部善一**

Galvanic Corrosion of Aluminium Alloys on Steel Can Body in the Healthy Drink.

Hideo Ito, Shin Tsuchida,
Yasuhiro Fukuda and Zen-ichi Tanabe

Aluminium easy-open end (EOE) is commercially used not only for aluminium DI cans but also for steel cans. However, contents in the can, which contain some chloride ion, have to be restricted in the case of aluminium EOE with the steel body because of galvanic corrosion.

The purpose of this study is to improve the galvanic corrosion resistance of aluminium EOE with the steel body. Galvanic current was measured between aluminium EOE and steel can body in the healthy drink containing 600 ppm Cl^- .

From the results, it is expected that galvanic corrosion resistance is able to be improved by the increasing of Cu contents in Al-Mn-Mg alloys and Al-Mg alloys, which have pitting potentials higher than the corrosion potential of the steel can body.

1. 緒 言

最近ではコーヒー、果汁に加えて、新しいタイプの飲料として甘味を押えた健康飲料の普及が著しい。これらの健康飲料には、共通して身体に必要な栄養素を生理的バランスで調整するために、かなりの量の塩素イオンと有機酸が含まれている。これらを充填する缶はスチール缶胴とブリキ蓋の組合せが用いられているが、ブリキ蓋は開口性及び巻縫部の錆びの問題があって、開口性と耐食性の良好なアルミニウムの蓋 (Easy Open End。以下、EOEと略記する) の開発が期待されている。

しかし、アルミニウム合金は、塩素イオンなどのハロゲンイオンを含有する飲料用に使用する場合には孔食の問題があり、特に、スチール缶胴にアルミニウムEOEを使用する場合はガルバニック・コロージョンにより孔食が発生し易くなるので、内容物組成に制約を受ける^{1~3)}。

孔食発生を防ぐには、アルミニウムの孔食電位を上昇

させるか、スチール側のカソード抵抗を大きくすればよい²⁾。Horst らは、ブリキ缶胴と5082合金のEOEを用いてパックテストを行い、EOEの貫通孔発生時間は内容物の塩素イオン濃度が100 ppm 以上になると急激に短くなると述べている²⁾。

本報では、このような背景の下で、ティンフリースチール (TFS) 缶胴とのガルバニック・コロージョンが起りにくいアルミニウム合金EOEの開発をめざし、耐食性と加工性の良好な Al-Mn-Mg 合金に孔食電位を上昇させるため Cu を添加して⁴⁾、ガルバニック・コロージョンの挙動を調査し、併せてEOEとしての成形加工性を評価した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

供試材の化学成分及び機械的性質を Table 1 に示す。合金 A 及び B は 3000 系合金、合金 C は 5052 合金をベースとし、いずれも孔食電位を上昇させるために Cu を添加した合金である。また、EOE 用合金として現在用いられ

* 第33回腐食防食協会腐食防食討論会（昭和61年10月16日、於・那覇市）で一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

*** 技術研究所開発室

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of specimens.

| Alloy | Chemical composition (wt.%) | | | | Mechanical properties | | | |
|-------|-----------------------------|------|------|------|---|---|-------------------|-----------------------------|
| | Cu | Mn | Mg | Cr | Yield strength [0.2% offset] (kgf/mm ²) | Tensile strength (kgf/mm ²) | Elongation (%) | Height of earing (mm) |
| A | 0.40 | 0.80 | 1.10 | 0.00 | 24.3 | 25.2 | 2 | 2.6 |
| B | 0.80 | 0.80 | 1.10 | 0.00 | 28.1 | 28.8 | 3 | 3.0 |
| C | 0.40 | 0.00 | 2.50 | 0.20 | 33.2 | 35.5 | 6 | 2.6 |
| 5052 | 0.00 | 0.04 | 2.50 | 0.20 | 28.7 | 31.4 | 6 | 3.8 |
| 5082 | 0.00 | 0.10 | 4.50 | 0.08 | 35.4 | 40.1 | 7 | 4.5 |

Table 2 Aluminium EOE coating.

| | | |
|-------------------|--------------------------|-------------------------|
| Vehicle type | Vinyl Organosol | Epoxy Phenolic |
| Film weight (Dry) | 120±5 mg/dm ² | 60±5 mg/dm ² |
| Application | Bar coater | Bar coater |
| Baking | 200°C × 10min | 205°C × 10min |

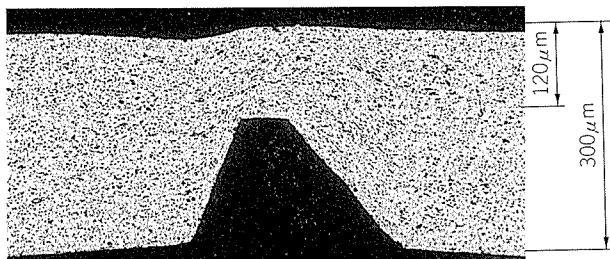


Fig. 1 Cross section of score line.

ている5052合金及び5082合金を比較のため実験に供した。これらは、いずれも板厚0.30mmの硬質板である。塗装EOE成形用試料は、さらにリン酸クロメート処理(全Cr量20mg/m²)を行い、Table 2に示す2条件で塗装後、スコア部板厚残差が0.12mmとなるようにEOEの成形加工をした。スコア部断面形状をFig. 1に示す。

2.2 前処理

裸板の電気化学測定用試料は、酸化物等を除去後(5%HNO₃+0.5%HF溶液, 95°C × 1 min浸漬), ビニローゼまたはシリコン樹脂で測定部(10×10mm)以外をマスキングした。さらに、測定直前に50°Cの10%NaOH溶液中に30 sec 浸漬し、ディスマットは30%HNO₃溶液中に室温で1 min 浸漬とした。

スチール裸板の電気化学測定試料は、TFS塗装板の塗膜及び下地皮膜を理研カーボランダム研磨紙#600で除去して軟鋼(MS)とした。TFS試料はTFS塗装板の塗膜を硫酸で除去したものであり、また、ブリキはブリキ塗装板の塗膜を脱膜剤で除去して用いた。これらは、アルミニウム合金裸板と同様にマスキングした。

塗装後成形したEOEの電気化学測定用試料は、蓋の端

面及び外表面をビニローゼまたはシリコン樹脂でマスキングした後、TFS缶胴またはブリキ缶胴と接着させてカップルとした。また、ガルバニック電流に及ぼすEOEの金属露出面の影響を検討するため、EOE及び缶胴に幅0.2mmのスクラッチを入れた。スクラッチは、EOEには全長28mmの十字状に、缶胴には長さ30mmの直線状にそれぞれカッターナイフを用いてつけた。

2.3 電気化学測定

電気化学測定は、試験溶液として市販健康飲料(pH3.3, Clイオン600ppm)を用いて行い、参照電極はAg線にAgCl皮膜をつけたAgCl電極である。

自然電極電位の測定は、温度25°C、圧力はパック条件下に基づいて-500mmHgで行った。分極測定はポテンショスタットを用いて動電位法(走査速度20mV/min)とし、温度及び圧力は前者と同一条件で行った。ガルバニック電流は、ゼロレジスタンスマータ⁵⁾を用いてカップル間に流れる電流を測定した。温度は、25°Cの他に、保管温度の40°C、及び殺菌処理温度の80°Cと121°Cとした。

2.4 浸漬腐食試験

自己耐食性に及ぼすCuの影響を調査するため、電気化学測定と同じ市販健康飲料を用いて浸漬腐食試験を行った。裸板試料は、温度40°C、圧力-500mmHgで4週間浸漬し、腐食減量及び孔食深さを測定した。塗装したEOE試料は、温度25°C、圧力-500mmHgで12週間浸漬し、表面及び断面観察を行った。

2.5 成形性試験

供試合金A～Cの成形性は、タブ(つかみリング)を取付けるリベット部の成形試験で評価した。供試材はTable 2に示した塗装焼付処理(缶内側は塩ビオルガノゾル系塗料、缶外側はエポキシ・フェノール系塗料)を施した。リベットの成形は、リベット周辺をコイニングしてリベット部に肉寄せしながら行うが、コイニング量を増すとリベットの成形性は向上する。したがって、コイニング量をえてリベット成形を行い、き裂及びくびれの発生有無を調査した。

また、機械的性質は、供試材に塗装焼付処理に相当す

る熱処理 ($205^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$) を施して測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 自然電極電位

自然電極電位の測定結果をFig. 2に示す。TFS、ブリキ及び軟鋼の自然電極電位 $-0.670\sim-0.675\text{ V}$ に対して、5052合金が 0.010 V 卑、5082合金が $0.025\sim0.080\text{ V}$ 卑であったが、合金Aは同レベル、合金Bは 0.010 V 貴であった。合金A及びBの自然電極電位が高いのは、主としてCuのほかMnの効果^{6,7)}によるものと考えられる。

3.2 分極特性

分極測定結果をFig. 3に示す。この図から推定される孔食電位(E_p)は、合金Aが -0.620 V 、合金Bでは -0.565 V 、合金Cが -0.630 V といずれもTFS、ブリキ及び軟鋼の自然電極電位よりも貴であり、一方、5052合金は -0.690 V 、5082合金は -0.740 V と卑であった。また、TFS及びブリキのカソード分極抵抗は、軟鋼のカソード分極抵抗に比べて大きい。

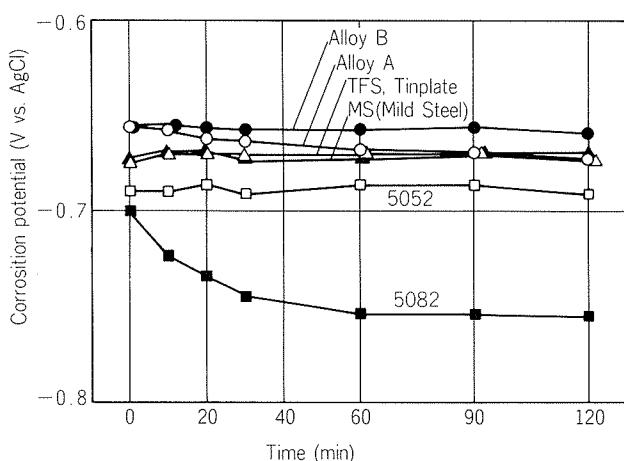


Fig. 2 Corrosion potential in 600 ppm Cl^- , pH 3.3
(25°C , -500mmHg).

以上の結果から、TFSまたはブリキ缶胴のEOEに合金A及びBを用いた場合、缶胴とのガルバニック・コロージョンによる孔食発生の可能性は少ないと考えられる。また、孔食電位は合金Aよりも合金Bが 0.055 V 、5052合金よりも合金Cが 0.06 V 貴となったが、これらはCu添加量の差によると考えられる。

3.3 ガルバニック電流

3.3.1 裸板のガルバニック電流

25°C におけるガルバニック電流の測定結果をFig. 4に示す。合金A及びBのガルバニック電流は微少 ($1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下) であるのに対し、5052合金では $2\sim4\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、5082合金が $5\sim8\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。これらの結果は、Fig. 3のアルミニウム合金のアノード分極と軟鋼のカソード分極から推定されるガルバニック電流の値、すなわち合金A及びBで $1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下、5052合金で $5\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、5082合金で $7\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ とほぼ一致する。

121°C でのガルバニック電流は、Fig. 5のようである。ガルバニック電流は温度上昇により急増したが、合金A及びBでは5052合金及び5082合金に比べて小さかった。

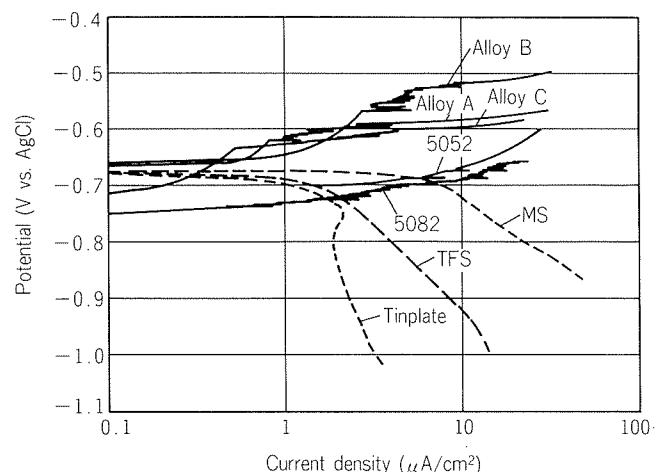


Fig. 3 Polarization characteristics in 600 ppm Cl^- , pH 3.3
(25°C , -500mmHg).

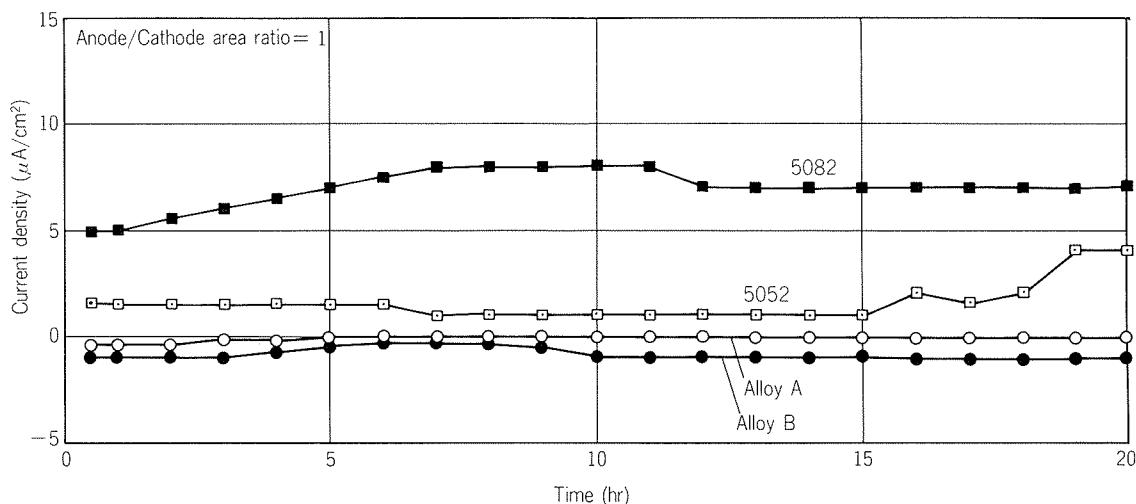


Fig. 4 Galvanic current for aluminium to mild steel (MS) in 600 ppm Cl^- , pH 3.3 (25°C , -500mmHg).

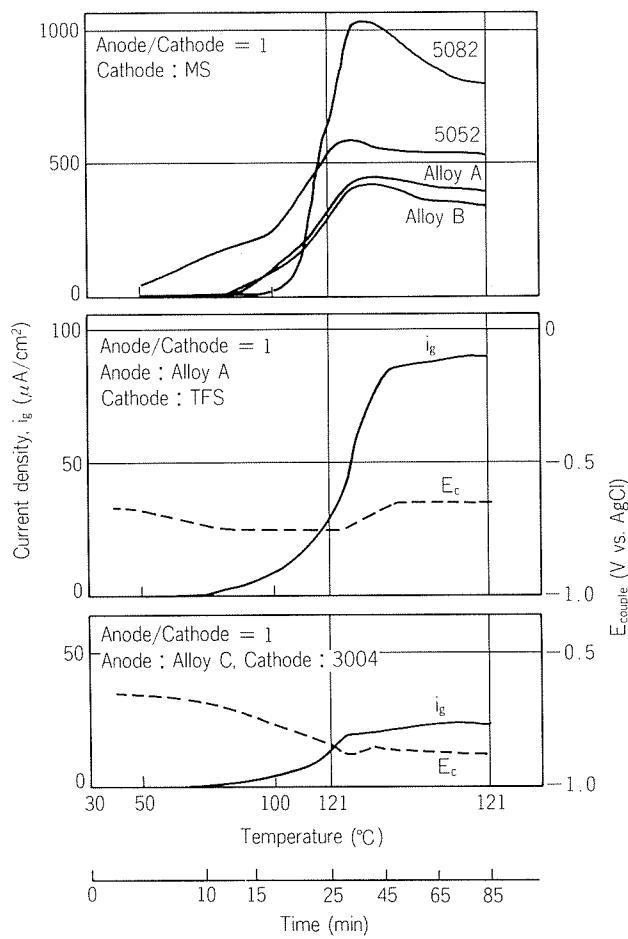


Fig. 5 Galvanic current for aluminium to steel in 600ppm Cl^- , pH3.3 at 121°C.

また、TFSをカソードにした場合のガルバニック電流は、軟鋼をカソードとした場合よりも小さい。さらに、オールアルミニウム缶を想定した場合に相当する合金Cと3004合金の組合せにおけるガルバニック電流は、TFS缶胴との組合せの場合よりも小さかった。

ガルバニック・コロージョンによる腐食量は、ファラデーの法則によって式(1)のガルバニック電流 i_g から求めることができる。

$$W = 9.31 \times 10^{-8} \times i_g \times t \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 W : 腐食量 (mg/cm^2)

i_g : ガルバニック電流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

t : 時間 (sec)

例えば、電流 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ は腐食量約 $3 \text{ mg}/\text{cm}^2/\text{year}$ に相当し、全面腐食の場合は板厚減少約 $10 \mu\text{m}/\text{year}$ に相当する。EOEに貫通孔を起させずに25°Cで1年間保存するためには、式(1)における i_g を約 $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下にする必要がある。したがって、合金A及びBの場合については可能であるが、従来合金、特に5082合金については難しいものと考えられる。一方、高温滅菌処理を想定した 121°Cの場合、 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が60min間流れた時の腐食

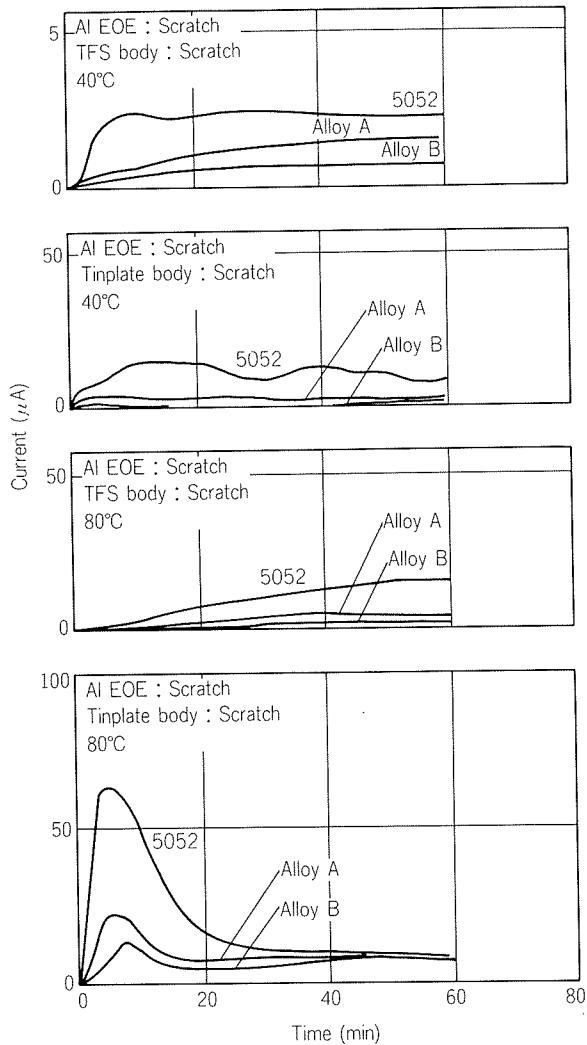


Fig. 6 Galvanic current for aluminium EOE to steel body in 600ppm Cl^- , pH3.3.

量は $3.4 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{cm}^2$ に相当し、全面腐食での板厚減少が $0.12 \mu\text{m}$ となる。したがって、合金A及びBの高温滅菌処理中のガルバニック・コロージョンは、缶のアノード/カソード面積比が小さい場合を想定してもわずかであると考えられる。

3.3.2 塗装蓋のガルバニック電流

40°C及び80°Cにおけるガルバニック電流の測定結果を Fig. 6 に示す。合金A及びBのガルバニック電流は5052合金に比べて小さく、TFS缶胴をカソードにした時のガルバニック電流はブリキ缶胴をカソードにした時に比べて小さかった。

121°Cにおけるガルバニック電流の測定結果は Fig. 7 に示すとおり、合金Aのガルバニック電流は5052合金に比べて小さく、さらに金属露出面積の影響が顕著に現われた。すなわち、TFS缶胴にスクラッチのない場合のガルバニック電流はEOEのスクラッチの有無にかかわらずわずかであったが、TFS缶胴にスクラッチを入れると急増した。なお、スクラッチによる金属露出面積は蓋が約 9

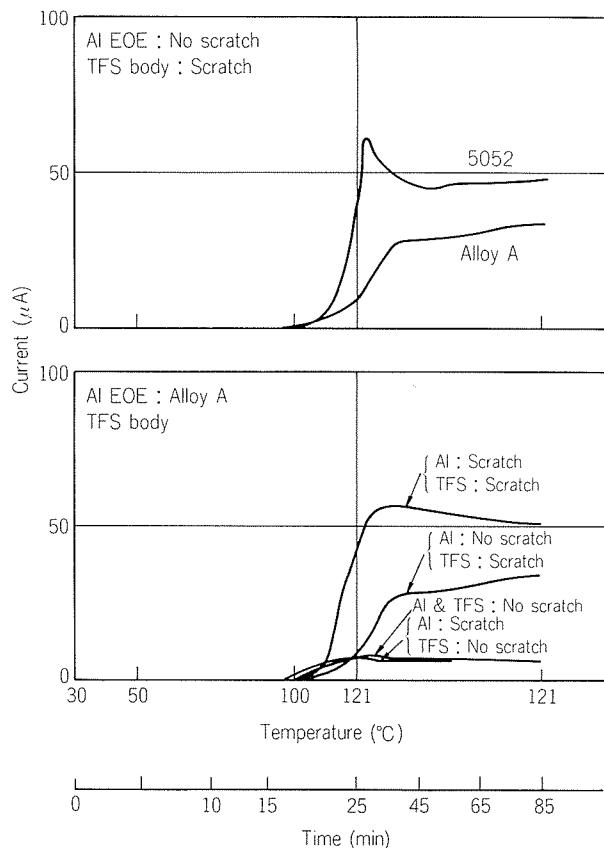


Fig. 7 Galvanic current for aluminium EOE to steel body in 600ppm Cl^- , pH3.3 at 121°C.

mm^2 、缶胴が約 10mm^2 である。

各合金のガルバニック電流の最大値を Fig. 8 に示す。ガルバニック電流の最大値は5052合金>合金A>合金Bの順序になっており、また、ブリキ缶胴に比べてTFS缶胴の方が小さかった。

3.4 浸漬腐食試験

裸板4週間浸漬結果を Fig. 9 に示す。腐食減量の大小は減圧下(-500mmHg)で5082合金>合金B>5052合金>合金A≥合金Cの順であり、また、減圧下(-500mmHg)と大気圧下の差はわずかであった。最大孔食深さは、減圧下(-500mmHg)で合金A≥合金C>合金B>5082合金>5052合金の順序で前者ほど大きくなる傾向があったが、最も孔食の大きかった合金Aと5052合金の差が $20\mu\text{m}$ とわずかなことから、実用上の問題はないと考えられる。なお、大気圧下の孔食深さが減圧下に比べて全般に大きく、これは溶存酸素量の違いによると考えられる。

塗装したEOE12週間浸漬後の表面及び断面観察結果の一部を Fig. 10 に示す。スコア加工したことにより塗膜に欠陥を生じたが、著しい孔食は認められなかった。

3.5 成形加工性

熱処理後($205^\circ\text{C} \times 10\text{min}$)の機械的性質及びリベット成形試験の結果を Table 3 に示す。合金A及びBは5052合金と同等ないしそれ以上の強度と張出し成形性を示し、合金Cは5082合金に匹敵する十分な強度を有している。

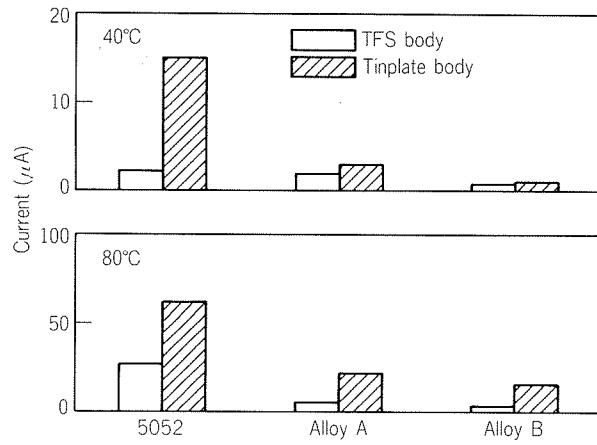


Fig. 8 Maximum galvanic current of aluminium EOE to steel body in 600ppm Cl^- , pH3.3.
(Al EOE & Steel body : Scratch)

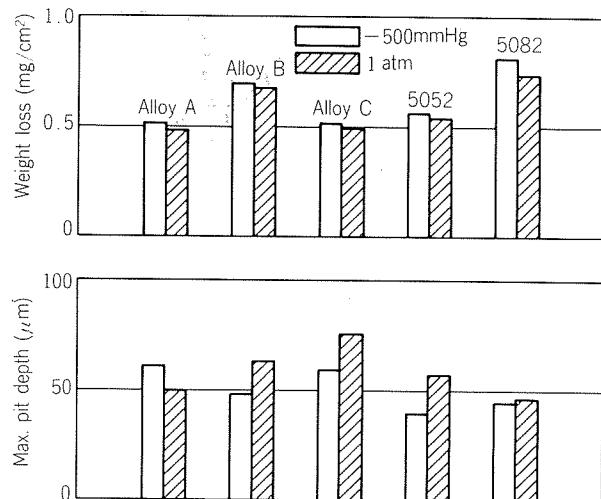


Fig. 9 Immersion test results in 600ppm Cl^- , pH3.3.
(40°C × 4 weeks)

通常用いられている5052合金及び5082合金は約46%（肉厚減少率）のコイニングを加えて100%完全なりべットが成形されるが、合金Aでは46%より少ないコイニング量でき裂やくびれのない完全なりべットが成形でき、合金B及びCではコイニング量50%で完全なりべットが成形できた。なお、従来合金に比べて若干りべット成形性が劣る合金B及びCでも加工熱処理条件を変えることによって強度を少し下げ、成形性を向上させ得るので、合金A、B及びCはいずれもアルミニウムEOE用材料として利用できるものと考えられる。

4. 結 言

塩素イオンを含む市販健康飲料中の缶用アルミニウム合金とスチールとのガルバニック・コロージョンの挙動を調査し、併せて缶蓋としての成形加工性を評価した。得られた結果は次のようである。

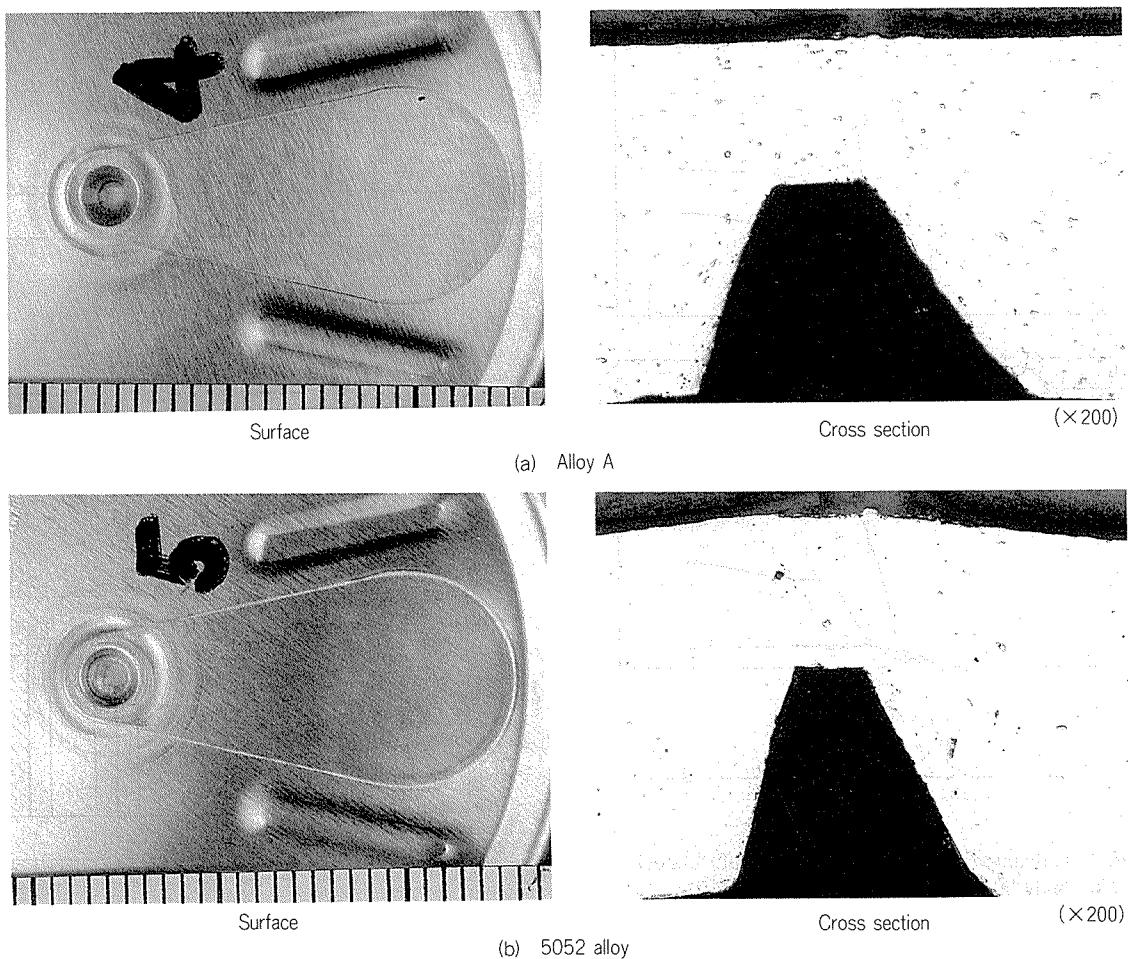


Fig. 10 Aluminium EOE after immersion test in the solution 600ppm Cl⁻, pH3.3 (25°C × 12 weeks).

Table 3 Mechanical properties and rivet formability after baking treatment (205°C × 10min)

| Alloy | Mechanical properties | | | | Rivet formability ⁽¹⁾ (%) | | | |
|-------|---|---|-------------------|---------------------------|--------------------------------------|-------|--------|-----|
| | Yield strength [0.2% offset] (kgf/mm ²) | Tensile strength (kgf/mm ²) | Elongation (%) | Erichsen value (mm) | Coining reduction in thickness | | | |
| | | | | | 37.5% | 42% | 46% | 50% |
| A | 23.1 | 28.1 | 8 | 5.2 | 0 | 100 | 100 | 100 |
| B | 28.0 | 33.5 | 10 | 5.0 | 0 | 80~90 | 95~100 | 100 |
| C | 32.3 | 37.4 | 8 | 4.8 | 0 | 30~40 | 80~90 | 100 |
| 5052 | 25.4 | 29.2 | 8 | 4.9 | 0 | 70~95 | 100 | 100 |
| 5082 | 31.0 | 37.9 | 9 | 5.3 | 0 | 40~60 | 100 | 100 |

⁽¹⁾ Proportion of no necking and cracking in rivet forming

(1) 3000系合金にCuを添加した合金A, B及び5052合金にCuを添加した合金Cの孔食電位は、軟鋼、ティンフリースチール(TFS)及びブリキの自然電極電位よりも貴であった。

(2) 合金A及びBの裸板のガルバニック電流は、25°Cではわずかであり(1 μA/cm²以下), 121°Cでは急激に増加したが、5052合金及び5082合金に比べて小さかった。

(3) 合金A及びBの塗装蓋のガルバニック電流は、裸材の場合と同様、温度の上昇と共に増加したが5052合金及び5082合金に比べて小さく、またTFS缶胴とのガルバニック電流はブリキ缶胴に比べて小さかった。

(4) 裸板の浸漬腐食試験の結果、合金A, B及びCの最大孔食深さは、5052合金及び5082合金に比べて若干大きかったが、実用上の問題はないと考えられる。塗装蓋の

浸漬腐食試験の結果、顕著な孔食は認められなかった。

(5) いずれの合金も、缶蓋として十分な強度を有しており、成形加工性も5052合金及び5082合金と同程度に調整できる。

文 献

- 1) 宮坂寿雄：軽金属，**21** (1971), 413.
- 2) R.L. Horst and G.C. English : Material Performance, **16** (1977), 23.
- 3) Z.A. Foroulis, M.J. Thubrikar : Werkstoffe und Korrosion, **26** (1975), 350.
- 4) 杉本克久、沢田可信、森岡進：日本金属学会誌, **34** (1970), 312.
- 5) 田部善一、池田洋：本誌, **18** (1977), 143.
- 6) J.T. Reding and J.J. Newport : Material Protection, **5** (1960), 15.
- 7) W.A. Anderson and H.C. Stumpf : Corrosion, **36** (1980), 212,

論 文

アルカリケイ酸塩を含む親水性コーティング
に対する有機ガスの吸脱着に関する一実験

長谷川 義文* 今井 正也*
西野 正男*

Some Investigations on Adsorption/Desorption Phenomena
of Organic Gases on Hydrophilic Coating Containing
Alkaline Silicate

Yoshifumi Hasegawa, Masao Nishino and Masaya Imai

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論文

アルカリケイ酸塩を含む親水性コーティング に対する有機ガスの吸脱着に関する一実験

長谷川 義文* 今井 正也*
西野 正男*

Some Investigations on Adsorption/Desorption Phenomena of Organic Gases on Hydrophilic Coating Containing Alkaline Silicate

Yoshifumi Hasegawa, Masao Nishino and Masaya Imai

Adsorption and desorption phenomena of organic gases on hydrophilic coating containing alkaline silicate were investigated by means of gas chromatography.

The results obtained were as follows;

- (1) The hydrophilic coating containing alkaline silicate adsorbed formaldehyde and acetone gases but did not adsorb lower hydrocarbons.
- (2) The organic compounds adsorbed on the coating were substituted by water. This reaction was reversible.
- (3) The adsorption of the coating for acetone gas was $2\mu\text{l}/\text{dm}^2$ when the coating weight was 20 mg/m² as Si.
- (4) Alkaline silicate in the coating was the main component having an effect on adsorption phenomena.

1. はじめに

我が国のルームエアコン及びパッケージエアコンの最近の普及は、著しいものがある。これらの空調機に使用されるクロスフィンチューブ形熱交換器が空気を冷却する場合に、空気中の水蒸気が凝縮して露や霜となってフィン表面に付着すると、フィン間（通常は2 mm以下）の空気流路をふさぎ、通風抵抗の増大、風量の減少となって空調機の性能低下につながる。そこで、フィン表面には露や霜を速かに除去できる性能が求められ、現在では、フィン表面に親水性コーティングを施すことによって、薄い液膜にして落とすことが多い。ところで、この空気を冷却する初期の段階で、ある種のにおいを感じることがあり、このにおいの強弱は親水性コーティングの種類と関係していることが経験的に分かってきた。

人の嗅覚のにおいのいき（閾）値¹⁾は非常に低いため、

においを生じる物質の微量ガス成分を機器によって測定する技術は、微量ガスの機器分析としてそれ自体が分析化学の大きな課題である。本報では、親水性コーティングにアルカリケイ酸塩を含むと、空気中の微量有機ガスを吸脱着するのではないかと考え、ガスクロマトグラフィーを用いて検討を行った。

2. 供試材の作成

2.1 素材と下地処理

純アルミニウムFM02-H26板、厚さ115 μmのものを使用した。素材の化学成分をTable 1に示す。

素材の脱脂処理は、市販の弱アルカリ脱脂剤リドリンRd#322（日本ペイント㈱製）、濃度3 wt.%, 温度60°C,

Table 1 Chemical compositions of substrate.

| Element | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Zn | Ti | Al |
|---------|------|------|------|------|----|----|----|------|------|
| wt.% | 0.07 | 0.16 | 0.02 | 0.12 | — | — | — | 0.08 | Bal. |

* 技術研究所化学研究部

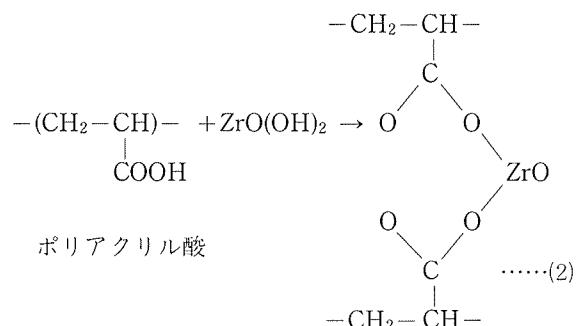
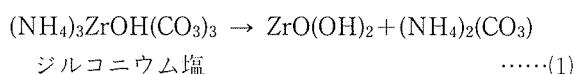
浸漬 6 sec の条件で行った。脱脂処理後、25°Cの水道水で30 sec 間水洗し、更に、蒸留水で水洗した。

ついで、コーティングの密着性を高めるため、リン酸クロメート処理を行った。処理液は市販のアロジン Ad#401/45（日本ペイント（株））を用い、濃度は401/45 = 3 vol.% / 0.3 vol.%として、温度40°C、浸漬20secの条件で処理した。ついで、25°Cの市水で30sec間水洗し、更に蒸留水で洗浄後、そのままデシケータ中に保管した。この処理材についてリン酸クロメート皮膜中のクロム量を蛍光X線法で分析したところ、クロム量は15mg/m²であった。

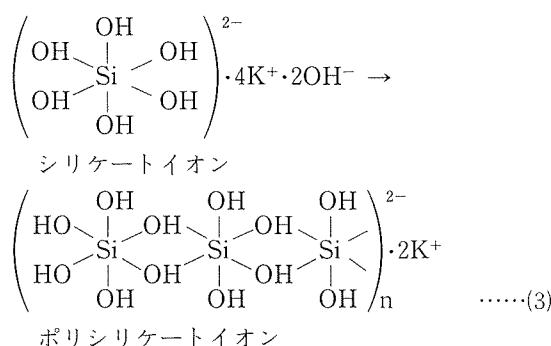
2.2 塗装

アルカリケイ酸塩を含む親水性コーティングは市販の塗料、デオキシライト（日本ペイント（株））を用いて塗装した。塗料の組成物をTable 2に示す。

この塗料は加熱後にコーティングを形成する成分が2組ある。その1は、ポリアクリル酸とその硬化剤である炭酸ジルコニウムアンモニウムであり、以下の式(1)及び(2)に示す反応で高分子になると考えられる。



その2は、アルカリケイ酸塩、K₂O・3SiO₂が式(3)のようにポリシリケートイオンとなってポリアクリル酸の高分子中にコロイド状で分散し、加熱時に高濃度になると、ポリシリケートイオン同士が互いに接近してケイ酸が重合した高分子になると考えられる。



そこで、コーティング組成物として含まれるアルカリケイ酸塩が有機ガスの吸脱着に関係すると考え塗料配合を決めた。本報で用いた塗料配合(Type I)をTable 3に示す。比較

Table 2 Compositions of paint.

| Component | Solid content (%) | Mixing ratio (vol.) |
|----------------------------------|-------------------|---------------------|
| Polyacrylic acid | 13 | 3 |
| Alkaline silicate ⁽¹⁾ | 21 | 7 |
| Zirconium salt ⁽²⁾ | 13 | 1 |

⁽¹⁾ SiO₂/K₂O = 3.0 (mol ratio)

⁽²⁾ (NH₄)₃ZrOH(CO₃)₃, This compound reacts as curing agent.

Table 3 Formula and coating weight of paint film.
(Mixing ratio : vol.)

| Coating | Type I | Type II | Type III |
|-------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | | Non alkaline silicate coating | Silicate coating |
| Poly acrylic acid | 3 | 3 | — |
| Alkaline silicate | 7 | — | 7 |
| Zirconium salt | 1 | 1 | — |
| Deionized water | 89 | 96 | 93 |
| Coating weight | 20mg/m ² as Si | 0.1μm | 20mg/m ² as Si |

のため用いた、アルカリケイ酸塩を含まない組成物(Type II)及びアルカリケイ酸塩単独の組成物(Type III)の配合もTable 3に併せて示す。

塗装は、2.1項の下地処理材にバーコータで塗工し、電気炉で200°C × 30sec 加熱し、直ちにデシケータ中で放冷・保管した。

アルカリケイ酸塩を含むコーティング中 (Type I 及びIII) の Si 量を蛍光 X 線法で測定したところ、Si量20 mg/m²を得た。アルカリケイ酸塩を含まないコーティング(Type II)の量は、塗装前後の重量差から、100mg/m² (およそ 0.1μm) であった。

3. 供試材の調製

3.1 供試ガス

我が国の工業地帯の大気中には炭化水素、アルデヒド類等の有機ガスが微量に存在することは知られている^{2,3)}。これらの有機ガスが供試材に吸着されるかどうかを検討する手段としてTable 4に掲げた各種ガスを用いた。

ガス1は実際の工業地帯の大気である。ガス2は高純度窒素ガスであり、ガス1に対する対照ガスとした。ガス3は工業地帯の大気に微量存在する有機ガスの内、極性を持つ代表的な有機ガスであるホルムアルデヒドを窒素ガス中に含んでいる。ガス4はガス3と同様にコーティングに吸着することが考えられる極性を持つ有機ガスであるアセトンを含む窒素ガスである。ガス5は工業地帯の大気に微量存在する有機ガスの内、極性のないものである。

Table 4 Gases used in the experiment.

| No. | Gas | Concentration or purity | Remark |
|-----|------------------------------------|-------------------------|--|
| 1 | Outdoor air in industrial area | — | Minatoku, Nagoya |
| 2 | Nitrogen gas | More than 99.9% | |
| 3 | Formaldehyde /N ₂ gas | 0.01V/V% | N ₂ gas was blown into 37% formaldehyde solution to get dense gas. Then it was diluted to 0.01% by adding fresh N ₂ gas. |
| 4 | Acetone /N ₂ gas | 0.9V/V% | N ₂ gas was blown into pure acetone (liquid) to get dense gas. Then it was diluted to 0.9% by adding fresh N ₂ gas. |
| 5 | Mixture of lower hydrocarbon gases | — | Gas composition (V/V%) Ethane : 1.05, Methane : 1.03, Propane : 1.06, Iso-butane : 1.05, N-butane : 1.06, N ₂ : balance. |

3.2 供試材の調製

有機ガスの測定には、島津製作所㈱製のガスクロマトグラフ GC-7A 型を使用したので、この装置との関連において、供試材の調製と有機ガスの採取方法を以下に述べる。

ガス 1, 2 に対する供試材の調製と有機ガスの採取方法を Table 5 に示す。供試材のコーティング面積は 7.5 dm² とした。

パネル 1 はゲシケータから取り出してそのままガス 1 に 24hr さらした。パネル 2 はコーティングの水に可溶な成分を除去するため、蒸溜水が僅かにオーバーフローするビーカー中に 24hr 浸漬・水洗した。パネル 3 及び 4 はパネル 2 と同様に水洗後、前者はガス 1 に、後者はガス 2 にそれぞれ 5 hr さらしたものである。

ガス 1 における曝露場所は当社名古屋製造所内であり、7 月下旬の晴天・微風の昼間 (AM10:00~PM 3:00, 気温 24°C ~ 32°C, 平均湿度 75% RH) とした。また、曝露したパネル 1, 2 または 3 からの有機ガスの採取は次のように行った。

予め蒸溜水を満した管瓶 (内径 φ28mm, 高さ 55mm) から蒸溜水を抜取り、管瓶内面が水で濡れている状態でパネル 1, 2 または 3 を投入し、直ちに管瓶の開孔部を密閉した。管瓶は 80±2°C × 30min 加熱後室温まで冷却し、管瓶内のガス 5 ml をシリジンで採取した。

ガス 2 に対しては、パネル 4 を濡れたままの状態で Fig. 1 に示すガラス容器に入れ、容器の管壁温度が 80°C となるようにリボンヒーターで加熱し、容器内へガス 2 を流量 1 l/min で流し、容器を 10min 間同温度に保持した後室温まで冷却し、密閉して 5 hr 放置した。次に、蒸溜水 0.5ml を注入後、容器を 80°C × 30min 加熱し、室温に冷却後、容器からガス 5 ml を採取した。

これらの方法で採取したガスは、それぞれパックドカラムを装着したガスクロマトグラフに導入した。ガスクロマトグラフの測定条件は Table 7 に示す。

3.3 吸脱着試験方法

供試材のガス 3, 4, 5 に対する吸脱着試験方法を Table 6 に示す。

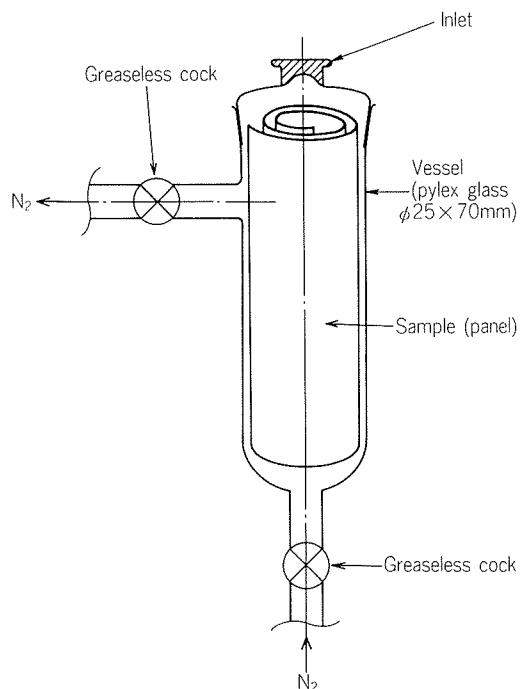


Fig. 1 Vessel for extracting the gas evaporated from the panel in N₂ gas.

Table 5 Panels used for measurement of gas evolution.

| Panel No. | Coating area (dm ²) | Panel preparation | | Exposure | | | Measurement |
|-----------|---------------------------------|--------------------|---------|-----------|-------|------|---------------|
| | | Pretreatment | Coating | Pre-rinse | Gas | Time | |
| 1 | 7.5 | Chromate phosphate | Type I | no | Gas 1 | 24hr | Packed column |
| 2 | 〃 | 〃 | 〃 | 24hr | no | — | 〃 |
| 3 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | Gas 1 | 5hr | 〃 |
| 4 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | Gas 2 | 〃 | 〃 |

Table 6 Conditions of adsorption/desorption test and measurement of adsorption capacity.

| Panel No. | Coating area (dm ²) | Panel preparation | | Adsorption/desorption test | | | Adsorption capacity | | | |
|-----------|---------------------------------|--------------------|-------------------|----------------------------|-------|---------------|---------------------|-----|---------------|--------------------------------|
| | | Pre-treatment | Coating | Pre-rinse | Gas | Measurement | Pre-rinse | Gas | Measurement | Capacity (μl/dm ²) |
| 5 | 3.6 | Chromate phosphate | Type I | 24hr | 3.4.5 | Sample holder | 24hr | 4 | Sample holder | 2 |
| 6 | " | " | Type II | " | — | " | " | " | " | Less than 1 |
| 7 | " | " | Type III | " | — | " | " | " | " | More than 8 |
| 8 | " | " | — (No coating) | " | 3.4 | " | " | " | " | Less than 1 |

Table 7 Conditions of gas chromatograph.

| Test | Analysis of gas evaporated from coated panel | Adsorption/desorption test of formaldehyde, acetone and lower hydrocarbon gases | Measurement of adsorption |
|------------------------|--|---|---------------------------|
| Column | Grass column I.D. 3φ×3,000mm | SUS tube I.D. 15φ×100mm | |
| Liquid phase supporter | PEG-1500 UNIPORT-B, Gaschro ind. | | — |
| Column temp. | Room temp. | | Room temp. |
| Carrier gas | N ₂ , 30ml/min | | N ₂ , 30ml/min |
| Detector | FID | | FID |
| Inlet temp. | 100°C | | 100°C |
| Attenuator graduation | 10 | | 3,200 |

各パネルは、3.2項の要領で24 hr 浸漬・水洗後、各測定に供した。すなわち、パネル5はコーティング Type I であり、それぞれガス3, 4, 5を用いた吸脱着試験に、また、ガス4を用いた吸着能測定に供した。パネル6はコーティングType II であり、パネル7はコーティング Type III で、それぞれガス4を用いた吸着能測定のみ供した。パネル8はリン酸クロメート皮膜のみであり、ガス3, 並びに4を用いた吸脱着試験とガス4を用いた吸着能測定に供した。

各パネルの供試コーティング面積は3.6dm²とした。各パネルは5×90mmの短冊形に切断し、これらを試験片ホルダー(内径φ15mm×100mm)に挿入した。このホルダーをガスクロマトグラフのパックドカラムの代りに装着し、次の手順^{4,5)}で測定した。ガスクロマトグラフの測定条件は Table 7 に示す。

(1) 感度調整と吸着物質の除去

検出器(FID)の感度をアッテネータにより、大気中の微量有機ガスが検出されないレベルまで下げ、オープン温度を100°Cとした。蒸溜水1μlを数回注入してFID出

力が変化しないことを確め、供試材より脱着してくる物質のないことを確認した。ついで、オープン温度を下げてホルダーを室温まで冷却した。

(2) 有機ガス通過量の測定

キャリヤーガスとして窒素を流しながら、各々のガス1 mlをガスクロマトグラフに注入し、FID出力変化を出力がベースラインに戻るまで測定した。この時のFID出力変化の総和を各ガスの通過量とした。また、ガスの注入により、FID出力が全く変化しない場合は、注入したガス中の有機ガスが全て供試材に吸着されたと考えた。

(3) 有機ガス脱着量の測定

前項につづいて、ホルダーに蒸溜水1μlを注入し、FID出力変化を出力がベースラインに戻るまで測定した。この操作を繰返してFID出力変化が生じなくなるまでのFID出力の総和を各ガスの脱着量とした。

(4) 吸着能の測定

吸着能の測定は、ガス4を用いて前述の(1)~(3)の操作を行った後、同一の供試材でガスの注入量を1mlから1ml毎に5mlまで変化させ、繰返し(1)~(3)の操作を行って

測定した。

4. 実験結果と考察

4.1 コーティングType I から発生するガスの分析

測定結果をFig. 2 (a)~(f)に示す。各クロマトグラムのピーク1から6はTable 8に示す物質に対応するものである。

ガス1を用いた場合の測定結果はFig. 2 (a)~(d)で、Fig. 2 (a)はガス1のみのガスクロマトグラムである。ピーク1は大気に含まれている低級炭化水素類、ピーク2, 3, 5, 6は後述するように装置のバックグラウンド (Fig. 2 (e)参照) である。以下、これを基準として比較検討した。

(1) パネル1の測定結果はFig. 2 (b)から分かるように、ピーク1~6が全て現われているが、Fig. 2 (a)と比較するとピーク1, 5, 6は類似のパターンである。一方、ピーク2, 3はピーク5, 6に対する相対強度が増大し、また、新たにピーク4が発生した。パネル1と同様の工程で製造されたフィン材を使用した熱交換器の冷房運転時の初期においが発生することがあるのは、このピーク2, 3, 4が何等かの関係を持つ可能性がある。なお、ピーク2, 3, 4に相当する物質は、共通して>C=O基(アルデヒド基、あるいはケトン基)を持つという特徴がある。

(2) パネル2の場合、Fig. 2(c)と(a)のガスクロマトグラムは類似しており、水洗直後のコーティングからはガスの発生は無いことが分かる。

(3) パネル3はFig. 2 (d)に示したようにFig. 2 (b)と同一のパターンである。水洗された供試材は、大気曝露により、再びガスを発生するようになった。そこで、ガス2を用いた場合の測定結果(Fig. 2 (e), (f))を検討すると、パターンの変化が無く、パネル4からはガスが発生していない。

以上の結果より、供試材は、大気中の>C=O基を持つ有機ガスを吸着するが、この吸着物質は水洗により溶解除去されると共に、80°Cの水蒸気雰囲気において交換脱着すると考える。

4.2 コーティング Type I の吸脱着

パネル5をガス3, 4, 5にさらした場合の結果をFig. 3に示す。

(1) Fig. 3 (a)はホルムアルデヒドが吸着し水の注入により脱着した結果である。すなわちホルムアルデヒドを注入してもFID出力には変化が認められず、その後水を注入(1 μl)した時に顕著なピークを生じている。このピークは、ホルムアルデヒドに対応するものと考える。

(2) アセトンの吸脱着試験の結果はFig. 3 (b)に示したように、Fig. 3 (a)と類似であった。以上の結果から、ガス3, 4は、パネル5に吸着し、水蒸気により脱着する。

(3) パネル5をガス5にさらした場合はFig. 3 (c)か

Table 8

| Peak | Material |
|------|----------------------------------|
| 1 | methane, ethane, propane, butane |
| 2 | aldehydes |
| 3 | acetone |
| 4 | methyl-ethyl-ketone |
| 5 | methanol, benzene, phenol |
| 6 | ethanol, isopropanol |

ら分かるように、注入後直ちに検出され、更に水を注入してもFID出力の変化が認められない。このことから、ガス5はパネル5には吸着されないと考える。

(4) パネル8をガス3及び4にさらした結果はFig. 3 (d)から殆んど吸着されることなくホールダー内を通過している。ただし、水の注入により新しいピークが生じるので、ある割合では吸着しているのであろう。

4.3 コーティングの吸着能

測定結果をFig. 4に示す。

4.3.1 コーティング Type I

パネル5のガス4を用いた場合、Fig. 4 (a)に示したように、ガスの注入量が2mlを越えると吸着されなかった過剰のガスが通過し始め、注入量が3mlになると脱着量が一定となる。この時のアセトンの可逆反応的な吸着量(以下、単に吸着量と呼ぶ)はFID出力で $8.5 \times 10^5 \mu\text{V} \cdot \text{sec}$ に相当する。

$1 \mu\text{V} \cdot \text{sec}$ は $8.2 \times 10^{-6} \mu\text{l}$ のアセトンガスに相当し、コーティングの面積は 3.6dm^2 であるので、コーティング 1dm^2 当りのアセトンガスの吸着量は次のようになる。

$$\text{吸着量} = 8.5 \times 10^5 \times 8.2 \times 10^{-6} / 3.6$$

$$= 2.0 (\mu\text{l}/\text{dm}^2)$$

比較に用いたパネル8の場合はFig. 4 (b)から分かるようにガス4の注入量が1mlから通過が始まっており、また、脱着量は $1.0 \times 10^5 \mu\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下であったから、極性を持つガスであっても吸着される割合は極めて少ない。これらの結果は、4.2項とよく一致した。

4.3.2 コーティング Type II

パネル6のガス4に対する吸着能はTable 6から分かるように極性を有する有機ガスに対して明らかに少ないといえる。

4.3.3 コーティング Type III

パネル7のガス4に対する場合、Fig. 4 (c)及びTable 6からアセトンガス吸着量は、ガス注入量が5 mlにおいても通過量、脱着量共に増加しており、本報の試験の内では最も大きい。すなわち、アルカリケイ酸塩単独からなるコーティングは極性を有するアセトンを強く吸着し、このアルカリケイ酸塩を混合したポリアクリル酸の高分子からなるコーティングをはるかに超えていた。これらに比較すると、ポリアクリル酸のみの硬化した高分子からなるコーティングや、下地のリン酸クロメート皮膜單

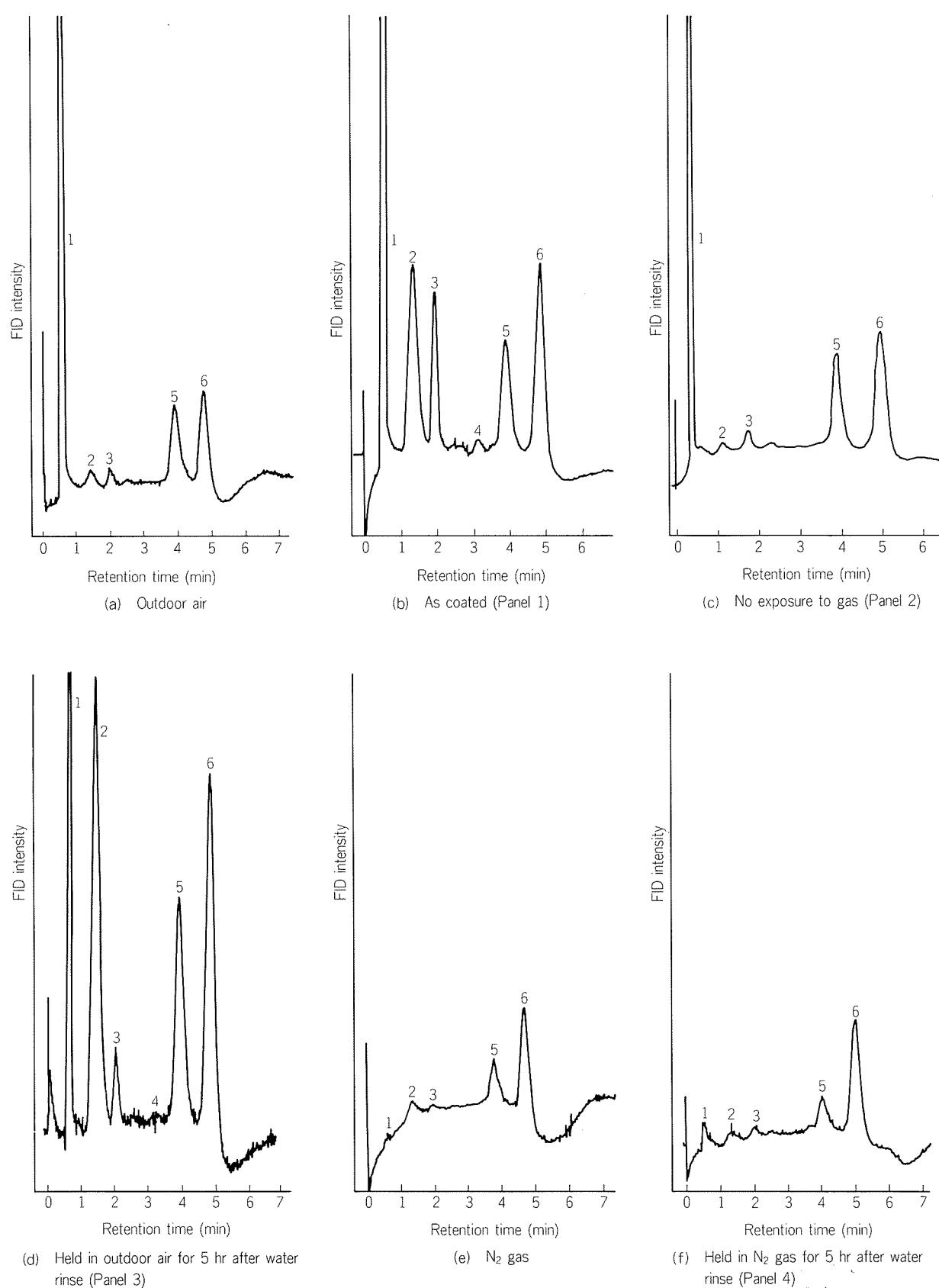


Fig. 2 Gas chromatograms of evaporated gas from hydrophilic coating containing alkaline silicate.

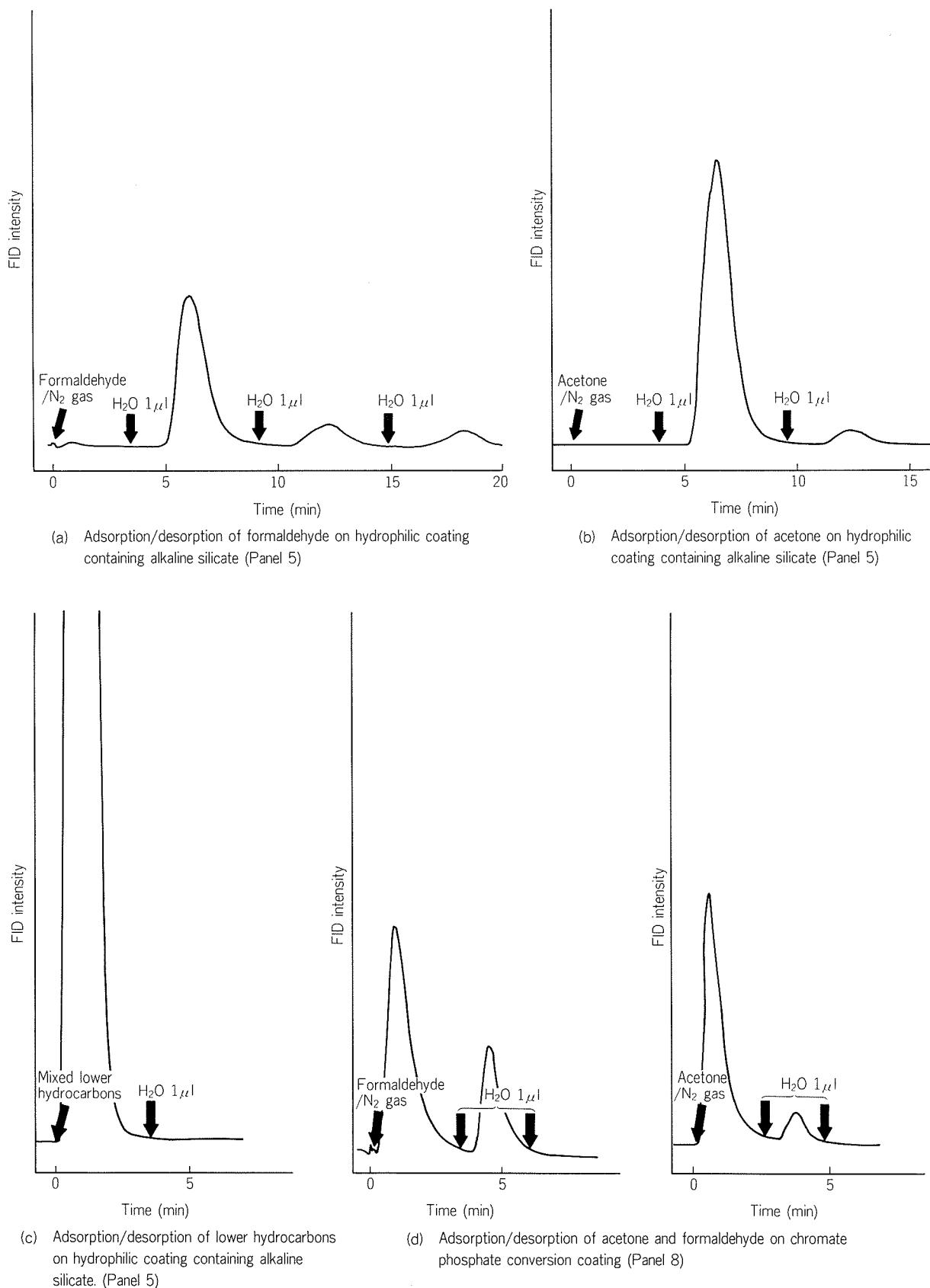


Fig. 3 Adsorption/desorption phenomena of various gases on hydrophilic coating containing alkaline silicate or chromate phosphate conversion coating.

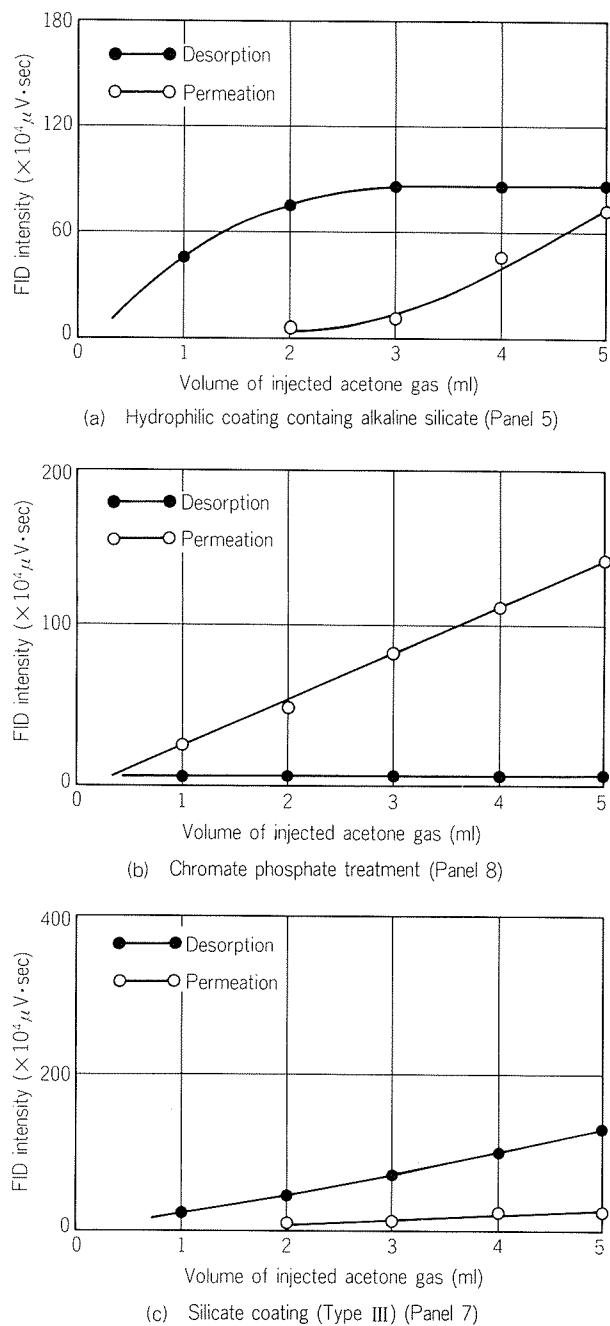


Fig. 4 Measurement of permeation and desorption of acetone/ N_2 mixture gas (gas 4) on various coating.

独では、極性を有する有機化合物のガス成分であってもその吸着量は少なかった。

5. まとめ

アルミニウム板上に塗装された親水性コーティングに対する有機ガスの吸脱着をガスクロマトグラフィで調べ次の結果を得た。

- (1) 親水性コーティングがアルカリケイ酸塩を含む場合には明らかに、極性のある有機化合物のガス成分を吸着する。
- (2) 前項で吸着されたガス成分は、親水性コーティングが水と接触すると交換脱着される。
- (3) 親水性コーティング中のアルカリケイ酸塩のSi量が $20\text{ mg}/\text{m}^2$ の場合、アセトンガス吸着量は $2\text{ }\mu\text{l}/\text{dm}^2$ に達した。
- (4) 親水性コーティングがポリアクリル酸とジルコニウム塩とにより硬化した高分子膜の場合、あるいはコーティングの前処理であるリン酸クロメートの単独皮膜の場合には、極性のある有機化合物のガス成分でもほとんど吸着しなかった。

参考文献

- 1) 空気調和・衛生工学会編：空気調和・衛生工学便覧 1巻 (1981), 78.
- 2) 鈴木正臣, 竹内浩士：産業公害, 17 (1981), 877.
- 3) 大喜多敏一, 重田芳広：微量ガス・悪臭の分析, 講談社 (1972), 68.
- 4) 淵島津製作所：技術資料「ガスクロマトグラフィ」No. 11 (1978).
- 5) 日本化学会編：実験化学講座 7, 丸善 (1956), 429.

論 文

給湯用銅管の孔食に及ぼす水質の影響*

浜 元 隆 夫** 熊 谷 正 樹**
河 野 浩 三** 山 内 重 徳**

Effect of Water Compositions on the Pitting Corrosion
of Copper Tubes in Hot Water Service

Takao Hamamoto, Masaki Kumagai
Kozo Kawano and Shigenori Yamauchi

給湯用銅管の孔食に及ぼす水質の影響*

浜 元 隆 夫** 熊 谷 正 樹**
 河 野 浩 三** 山 内 重 徳**

Effect of Water Compositions on the Pitting Corrosion of Copper Tubes in Hot Water Service

Takao Hamamoto, Masaki Kumagai
 Kozo Kawano and Shigenori Yamauchi

Although copper tubes are used in hot water services with satisfactory results, a few leakage troubles by pitting corrosion have been experienced. Previous studies on pitting corrosion failures have shown that pitting corrosion type II was closely related to anion concentration such as SO_4^{2-} and HCO_3^- . Other investigation has revealed that residual chlorine ($\text{R} - \text{Cl}$) was likely to cause pitting corrosion. Mutual relation between these two factors, however, has not been evaluated quantitatively.

The object of this work were to investigate the influence of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ and $\text{R} - \text{Cl}$ on pitting corrosion of copper tubes, and to reveal the critical conditions to cause the pitting corrosion. Results showed that pitting corrosion was likely to occur under high concentration of $\text{R} - \text{Cl}$, under high ratio of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$, and low water velocity.

It was summarized that pitting corrosion type II could suppressed under following conditions.

- (1) to keep the concentration of $\text{R} - \text{Cl}$ less than 0.25ppm
- (2) to keep the ratio $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ less than 0.5
- (3) to increase the water velocity up to 0.5m/sec

1. 緒 言

銅管は、耐食性、加工性、及び施工性に優れていることから、給湯配管に広く使用されている。しかし、その使用される環境によって、稀ではあるが管内面に孔食を発生し、漏洩事故に至る場合もある。この孔食現象の発生に、地域性のあることが調査事例から明らかになってきた。昭和50年から昭和59年にわたって当社が調査した給湯用銅管の、いわゆる、Type II型の孔食の発生件数を都道府県別に分類してFig. 1に示す¹⁾。発生件数は、北海道並びに東京が7件以上と多いのに対し、銅管の使用量が同程度に多い大阪府並びに神奈川県が0件であり、著しい地域性のあることがわかる。両地域の違いは、浄水場から供給される水質の違いにあると考えられる。すなわち、銅管の腐食に著しく影響すると考えられる硫酸

イオン(SO_4^{2-})、塩素イオン(Cl^-)及び重炭酸イオン(HCO_3^-)に注目すると、孔食発生件数の多い水質の特徴として SO_4^{2-} 及び Cl^- が多く、 HCO_3^- が少ないことが上げられる²⁾。この水質上の特徴に加え、馬場らは残留塩素の影響を指摘し、これが電位を孔食電位にまで上昇させることを報告した³⁾。Fig. 2は過去の調査事例から SO_4^{2-} と HCO_3^- の関係を整理したものであるが、このように孔食発生が明確

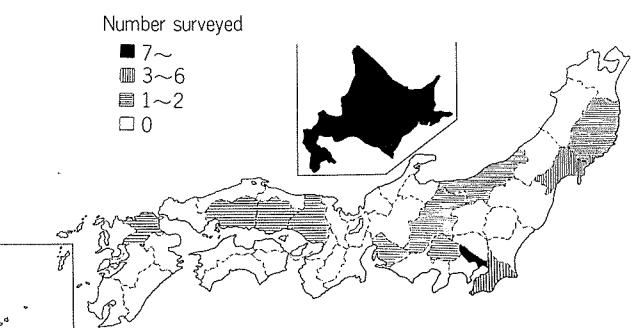


Fig. 1 Number of pitting corrosion type II in copper tubes surveyed by S.L.M.¹⁾

* 第26回伸銅技術研究会講演会（1986年11月7日、於・東京都）
 で一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

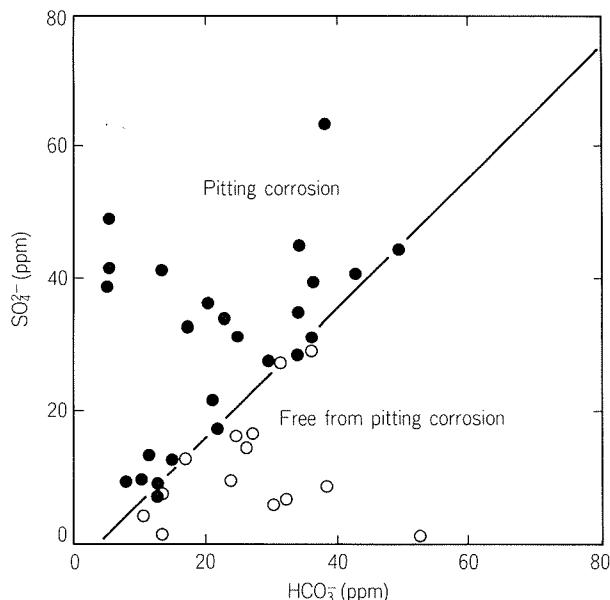


Fig. 2 Effect of SO_4^{2-} and HCO_3^- concentration on pitting corrosion.

に境界線の両側に分かれるのではなく、互にかなりラップしているのが実際と考えられる。R-Clの量に応じて孔食発生有無の $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 境界線が移動するという推測が成立する。

本研究においては、温水中での孔食発生に及ぼす SO_4^{2-} , HCO_3^- 並びに R-Cl の影響を明らかにすること並びに $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比と R-Cl の関係において孔食発生限界を明らかにすることを目的とした。

2. 試験方法

2.1 試験条件

供試管は、りん脱酸銅継目無管硬質 (JIS H 3300 C 1220 T-H)で、流速を変えるために呼び径 1", 3/4" 及び 1/2" (いずれも肉厚Mタイプ)の3種類を用いた。各供試管の長さは300mmとした。用いた原水は SO_4^{2-} 10 ppm, HCO_3^- 10 ppm, Cl^- 7 ppm の名古屋市水道水で、これに重炭酸

ナトリウム、硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムを添加して模擬金町系水道水 (SO_4^{2-} : 50 ppm, HCO_3^- : 30 ppm, Cl^- : 30 ppm, $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$: 1.67) を調合した。東京都・金町系水道水は孔食が発生し易いことで知られているものである。これを標準試験水として、さらに重炭酸ナトリウムを添加することにより、 SO_4^{2-} と HCO_3^- の比(以下、この比率を「アニオン比」と称し $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ で表わす)を0.5並びに1.0に調合した。残留塩素は0~2.5 ppmとし、溶存酸素は10 ppmとなるように酸素ガスを吹込み、調整した。温度は60°Cで、試験期間は6か月である。以上の試験条件を要約して Table 1 に示す。

2.2 装置

試験は、当社技術研究所内に設備した温水ループ試験装置にて行った。その模式図を Fig. 3 に示す。

Table 1 Test conditions

| | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|---|
| Test specimen | material | JIS H3300 C1220 T-H |
| | size (mm) | $\phi 28.58 \times t0.89$, $\phi 22.22 \times t0.81$, $\phi 15.88 \times t0.71$ |
| Water composition ⁽¹⁾ | $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ | 0.5, 1.0, 1.67 |
| | R-Cl (ppm) | 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5 |
| | Dissolved oxygen (ppm) | 10 |
| | pH | 7 |
| Velocity (m/sec) ⁽²⁾ | Velocity (m/sec) ⁽²⁾ | 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 3.4 |
| | Temperature (°C) | 60 |
| Duration | Duration | 6 months |

(1) Test water ; Synthetic tap water of Kanamachi (Tokyo) (SO_4^{2-} : 50 ppm, HCO_3^- : 30 ppm, Cl^- : 30 ppm)

(2) Velocity is changed by tube size under constant amount of water flow

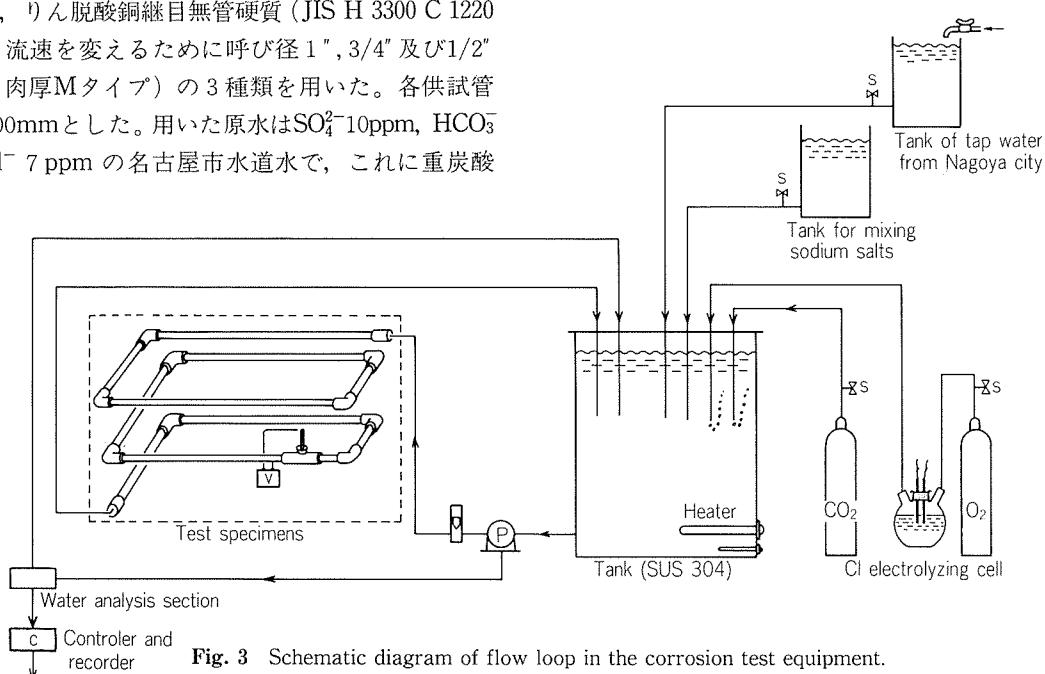


Fig. 3 Schematic diagram of flow loop in the corrosion test equipment.

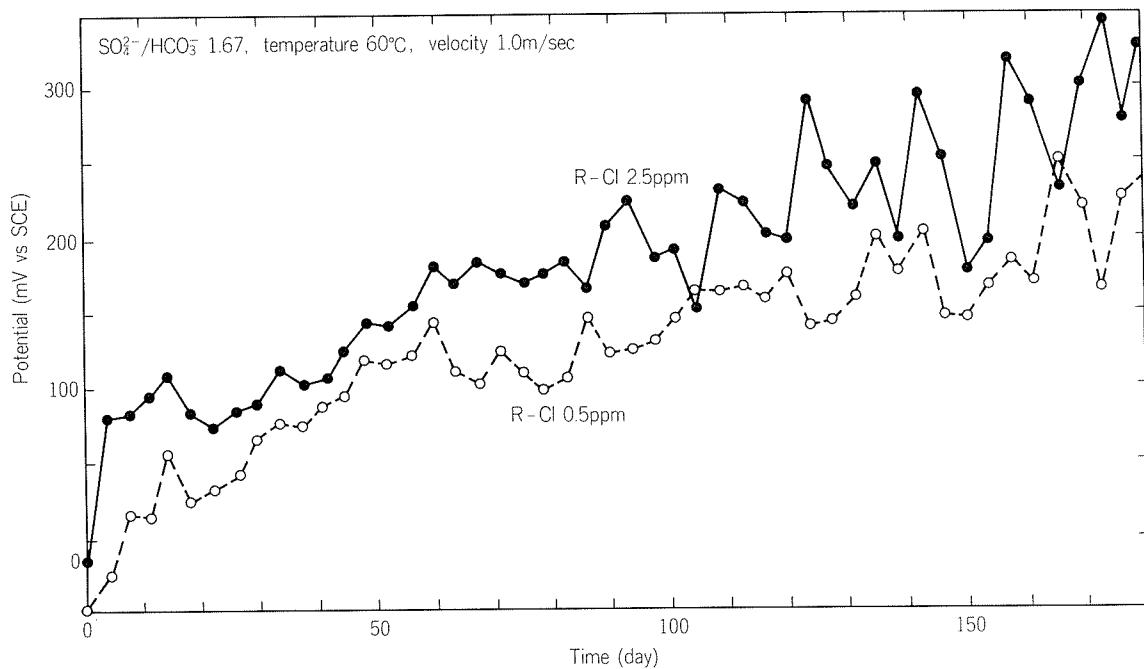


Fig. 4 Potential change with the time in test solution of R-Cl 0.5ppm and 2.5ppm.

名古屋市水道水を補給水タンク及び調合タンクに受け、ここで各塩類の濃度を調整した。残留塩素は、食塩水電解による塩素ガスの吹込み及び次亜塩素酸ナトリウムの注入を併用して調整した。pHは、塩素ガスの吹込み及び次亜塩素酸ナトリウムの注入の併用に加え、必要に応じて二酸化炭素ガスの吹込みにより調整した。遊離塩素、pH及び溶存酸素を30min毎に自動的に分析し、その結果をコンピュータによりフィードバックして塩素電解電流、二酸化炭素ガス及び酸素ガス吹込み量を制御した。また、同時に電気伝導度並びに供試管の電位の測定を行った。循環水は、計算上、約8 hrで入替わるように排水量を調整した。孔食の深さはポイントマイクロメータ、または顕微鏡の焦点深度法で測定し、最大値を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 残留塩素濃度と電位

アニオン比を1.67とし、残留塩素濃度を0.5及び2.5 ppmに調整した水質における供試材の自然電位の経時変化をFig. 4に示す。試験開始直後から、電位は残留塩素濃度2.5 ppmの方が0.5 ppmより高く、孔食発生電位とされる150mVに達する日数も2.5 ppmの場合が約60日、0.5 ppmの場合は約100日であり、前者の方が孔食が早く発生する傾向を示している。

3.2 残留塩素濃度と最大孔食深さ

アニオン比を0.5及び1.67とした水質における残留塩素濃度と発生した最大孔食深さの関係をFig. 5に示す。アニオン比0.5及び1.67の両水質共に、孔食は残留塩素濃度が高い程深くなっている。この傾向は、アニオン比

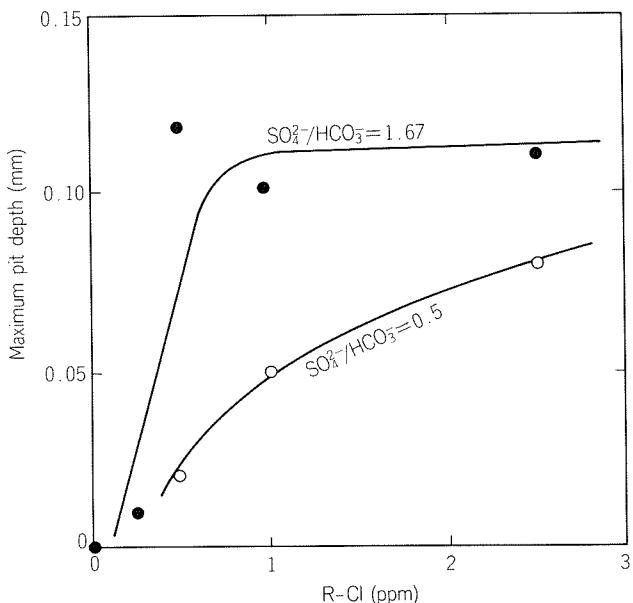


Fig. 5 Relation between R-Cl and maximum pit depth.

1.67の水質の場合に顕著に認められる。

3.3 アニオン比と電位変化

残留塩素濃度を0.5 ppmとし、アニオン比を0.5及び1.0に調整した水質における供試材の自然電位の経時変化をFig. 6に示す。試験開始後約90日までは、両水質間に殆ど差はないが、100日を過ぎる頃からアニオン比1.0の方が0.5の場合より電位が高くなる傾向を示す。孔食発生電位150mVには、アニオン比1.0の場合が約120日で達し、0.5の場合は約170日で達している。すなわち、アニオン比1.0の水質の方が0.5の水質より孔食を早く発生させる

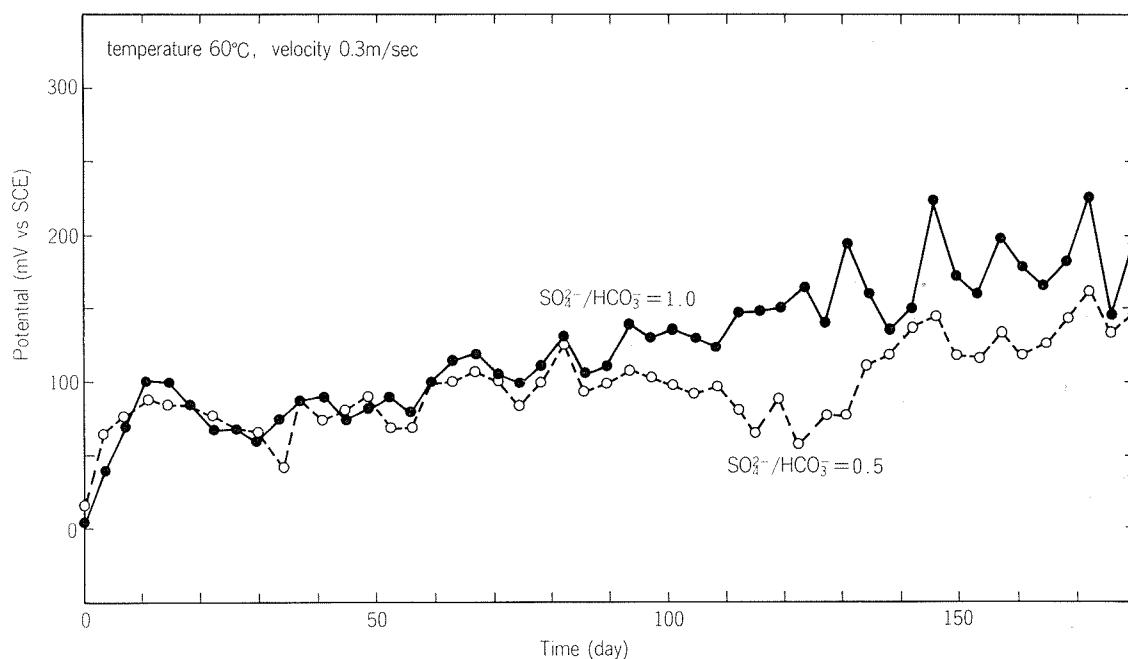
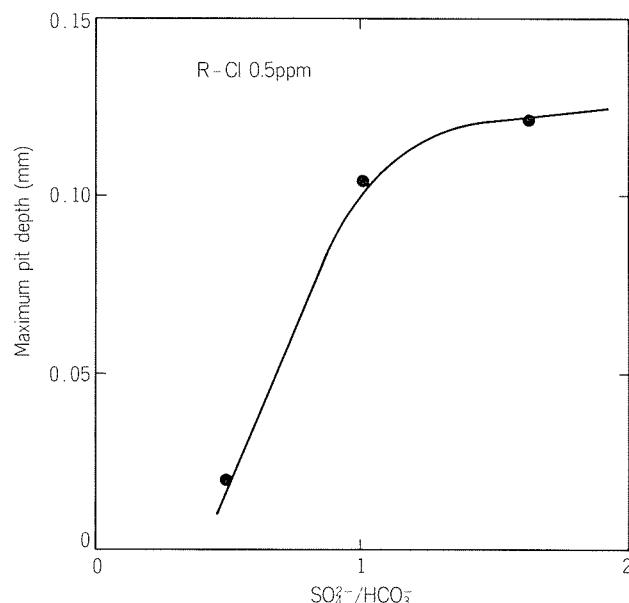
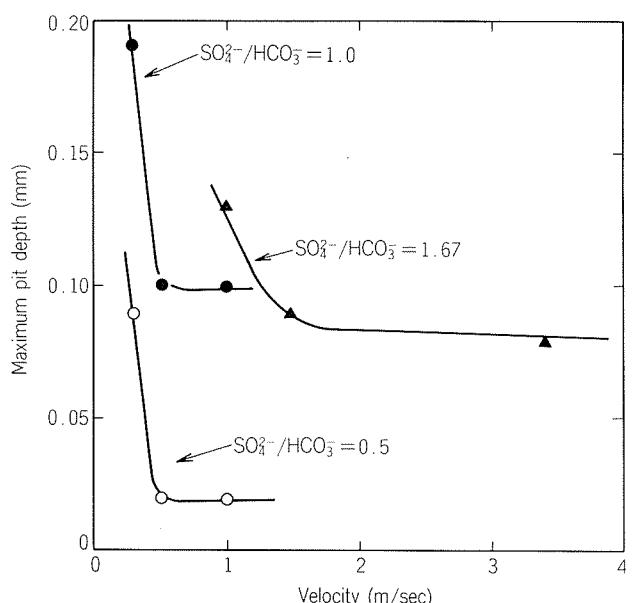
Fig. 6 Potential change with the time in test solution of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 1.0 and 0.5.Fig. 7 Relation between $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ and maximum pit depth.

Fig. 8 Relation between water velocity and maximum pit depth.

傾向がある。

3.4 アニオン比と最大孔食深さ

アニオン比を0.5, 1.0及び1.67と変えた場合の最大孔食深さを Fig. 7 に示す。Fig. 7 より、アニオン比が1.0を越えると、孔食が深くなっていることがわかる。

3.5 流速と最大孔食深さ

アニオン比が0.5, 1.0及び1.67の場合の流速と最大孔食深さとの関係を Fig. 8 に示す。アニオン比0.5及び1.0の水質では流速が0.5m/secより遅い場合に、また1.67の水質では流速が1.5m/secより遅い場合に孔食が急激に深

くなる傾向を持っている。

3.6 孔食部の分析結果

本試験において発生した孔食の外観状況の一例を Fig. 9 に示す。孔食部には、盛上った緑青色の腐食生成物が形成されている。この生成物は、X線回析によれば、塩基性硫酸銅 ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) である。Fig. 10 にこの孔食の断面顕微鏡組織及びEPMA分析結果を示す。孔食部の盛上りからSが検出され、孔食の底部からClが検出されている。孔食の底部からClが検出されたことは塩化銅 (CuCl) の存在を示すものである。以上のような孔食部の状況お

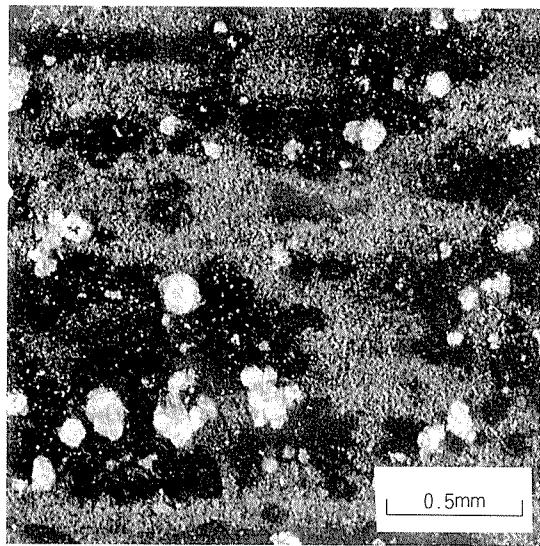


Fig. 9 Appearance of inner surface showing pitting corrosion.

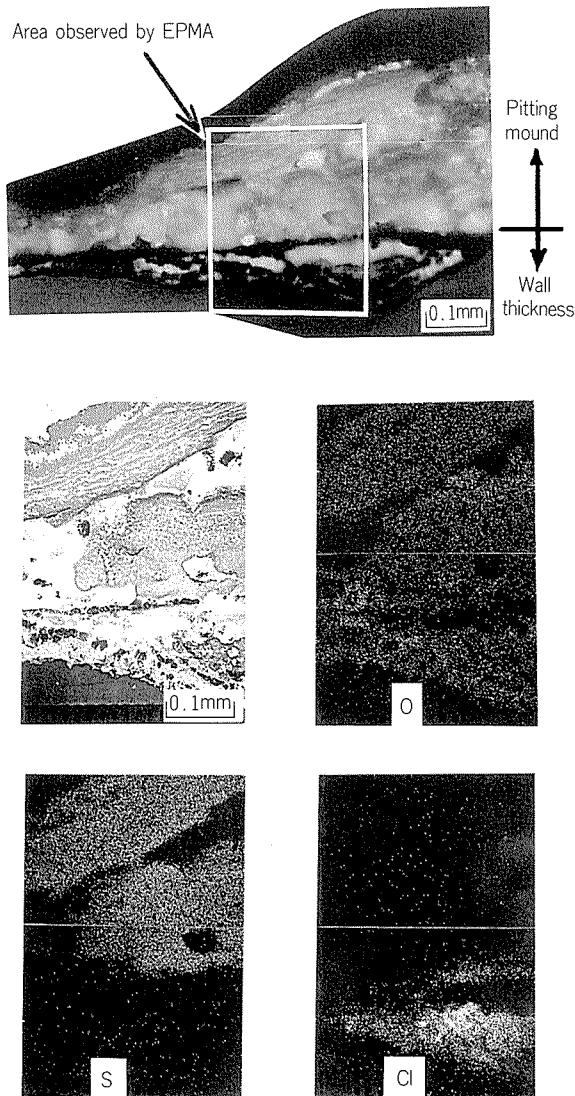


Fig. 10 Microstructure and EPMA image of pit section.
($\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$: 1.0, R - Cl : 0.5 ppm)

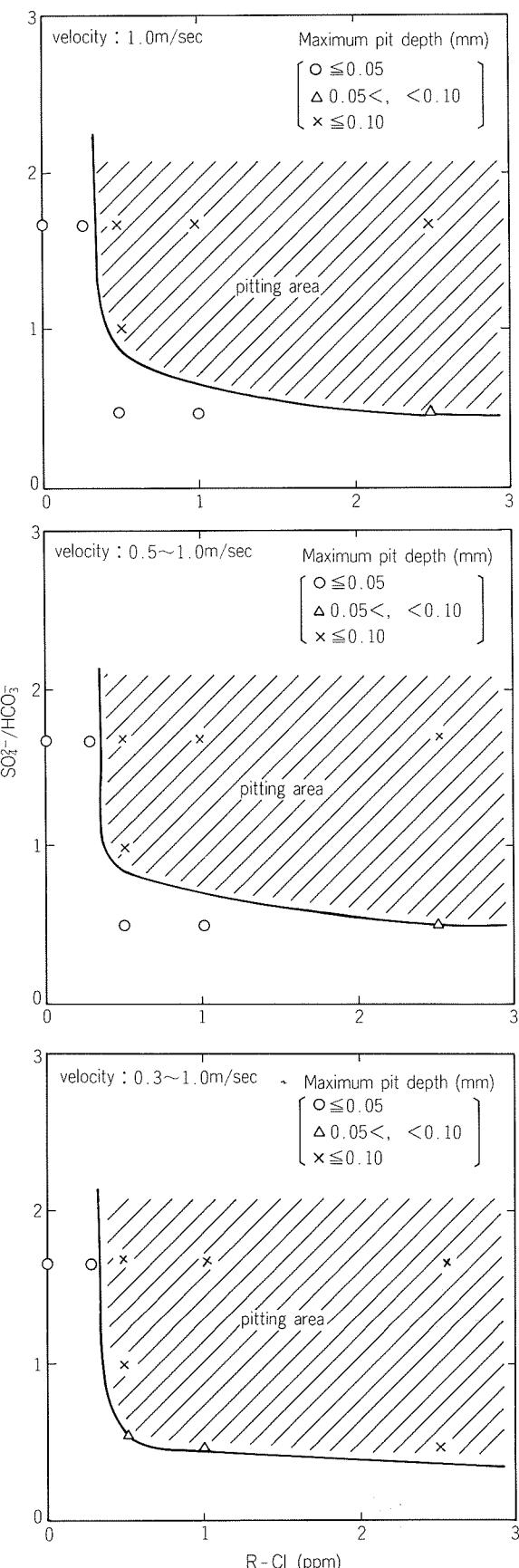


Fig. 11 Relation among R - Cl, $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ and maximum pit depth.

より分析結果は実際に経験される孔食事例⁴⁾の場合と類似している。

3.7 孔食マップ

流速1.0m/secの場合、1.0m/secと0.5m/secをあわせて評価した場合、及び1.0m/sec、0.5m/secと0.3m/secをあわせて評価した場合のそれぞれについて残留塩素濃度、アニオン比及び最大孔食深さの関係を図示し、孔食マップと称する孔食発生領域図を作成するとFig. 11のようになる。残留塩素濃度が高く、かつ、アニオン比が高い右上部に孔食領域が存在している。すなわち、残留塩素とアニオン比が相互に作用しあって孔食の発生を助長することがわかる。また、孔食領域は流速が0.3m/secと低くなると広がっている。

4. 結 言

給湯用銅管には、稀ではあるが孔食を生じ、漏洩事故に至る場合がある。この孔食の発生要因の中で水質の及

ぼす影響を調べ、次のような結果を得た。

- (1) 浄水場から供給される水道水中の残留塩素濃度、並びに硫酸イオンと重炭酸イオンの濃度比が高い程、孔食が発生し易い傾向がある。
- (2) 流速が遅い程、孔食は発生し易い。
- (3) 残留塩素濃度を0.25ppm以下、硫酸イオンと重炭酸イオンの濃度比を0.5以下に保ち、流速を0.5m/sec以上に保つと孔食の発生は抑制される。

文 献

- 1) 沼田修一、米木伸一、紀谷文樹、山内重徳、立岩考彦、河野浩三：空気調和・衛生工学会学術論文集（1984年10月25～27日 広島），127.
- 2) 佐藤史郎、勾坂喜代治、山内重徳：本誌，18（1977），117.
- 3) 馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄、久松敬弘：防食技術，30（1981），161.
- 4) 佐藤史郎、源堅樹ら：防食技術，31（1982），3.

技術資料

押出ダイス CAD システムの開発*

安 保 満 夫** 菊 地 昭 雄***
家 田 詔 夫****

Development of CAD System for Extrusion Dies

Mitsuo Abo, Akio Kikuchi and Tsuguo Ieda

住友軽金属工業株式会社技術研究所

押出ダイス CAD システムの開発*

安 保 満 夫** 菊 地 昭 雄***
家 田 詔 夫****

Development of CAD System for Extrusion Dies

Mitsuo Abo, Akio Kikuchi and Tsuguo Ieda

Original CAD System for aluminium extrusion dies has been developed by Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. This paper describes an outline of this CAD system.

This CAD system which possesses quick response, using a 32-bit super mini-computer and an interactive graphic display, provides cross-sectional figures of the required extrusion-profiles, designs a plan of the flat faced extrusion die or porthole one, produces drawing of dies and supplies tool path data for NC machines (wire spark erosion and EDM electrode).

Even a not so skillful designer may produce a well-designed plan of extrusion die in a short time by using this CAD system.

About 50 percent of manpower of designing was saved in our plant.

1. 緒 言

アルミニウム合金は熱間押出によって、比較的自由な断面形状をもつ形材が得られるため、その用途は運輸、土木、建築、熱交、音響機器等の各分野に広がっている。その形材の断面形状は多種多様であって各部材毎に異なり、したがって、製造に際してはそれぞれに対応した金型（ダイス）が必要である。また、その押出の成否は、ダイスの設計・製作技術に負うところが大きく、かつ、短期間にダイスを製作し、押出の失敗ができる限り少なくすることが必要となる。ダイスの設計は、過去の実績に基づき一応の設計基準はあるものの、標準化しきれていない領域も多く、設計者の経験によるところが少なくない。また、設計計算においては対象が複雑な形状なため、手計算での精度に限界があるのも事実である。

近年、コンピュータの発達により CAD/CAM システムが種々の分野で実用化されてきた。当社においても、上記設計の重要性の再認識と問題点の解消を必要とすることから、押出ダイス専用の設計システムを開発し、実用化するに至った。このシステムは、製品図形の

入力（作図）から始まり、ダイスの設計・製図、さらには NC 放電加工機用データの出力までを一貫して扱えるものである。図形入力後は、ダイス設計にそれ程の知識がなくても対話処理で操作ができ、結果の出力まで行えるものとなっている。本報では、押出ダイス設計のための二次元CADシステムの内容と、その実績並びに、状況を紹介する。

2. 当社CADシステムの概要

2.1 CAD システムの範囲

押出製品の受注から納入までの全体の流れについて、ダイスの設計作業を中心として図 1 に示す。この内で、設計作業の全部が CAD の対象範囲となる。また、CAD の処理内容を項目別に分類して表 1 に示す。需要家の図面を基に製品図形を入力定義することから始まり、この図形データを基に対話操作することにより設計データを作り上げていく。出力としては、一つは図面であり、他の一つは NC データの作成である。

最初に、アルミニウム合金の押出ダイスについての簡単な説明とダイス設計の範囲について述べる。アルミニウム合金の押出形材は断面内に中空部を持たないものと、持つものの 2 種の製品形状に区分できる。前者をソリッド形材、後者をホロー形材と称し、これらはダイスの形

* 軽金属第70回春期大会（昭和61年5月14日、於・広島市）にて発表

** 技術研究所プロセス研究部

*** 技術研究所開発室

**** 名古屋製造所管棒製造部

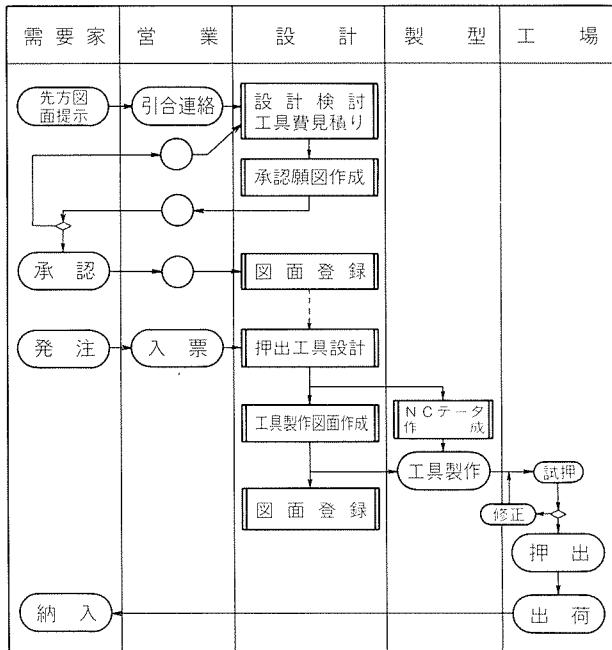


図1 押出製品の受注から納入まで

表1 CADの処理内容

| | |
|----------------|---|
| (1) 作図処理 | 二次元任意形状図形の作成、寸法線の作成を行う。 |
| (2) 設計検討処理 | 図形計算(面積、周長、重心、外接円径等)、適応押出機、孔数、適正工具厚みの決定を行う。 |
| (3) 設計処理 | ダイス、補助工具の諸形状及び寸法値の決定を行う。 |
| (4) 図面化処理 | 製品図、ダイス及び補助工具製作図の図面の仕上げ(拡大図、縮小図、設計諸元の図面化編集)を行う。 |
| (5) NC用データ作成処理 | 設計処理で作られた図形データにその他の条件を付加し、NC用ツールパスデータに変換する。 |

態が異なる。すなわち、ソリッド形材は一枚のダイス、ホローフォーム材は二枚の組合せダイスにより、要求される断面形状のものを得ることができる。押出ダイスの各部名称を図2に示す。主なダイス設計作業は、押出寸法を決めるオリフィス(孔)寸法、形状を調整する各部のペアリングの長さ、さらに、ホローダイスではポート、マンドレル部の形状寸法などを決めることがある。その他に、補助工具として、バッカーハンマー、ザブボルスター、ボルスター等があり、これらは必要に応じて専用の孔形状に設計される。なお、図2では省略したが、ソリッド形材の押出ではダイスの前面に、形状を調整したり押縫ぎをする目的で、材料のたまり部となるフローガイドと称する補助工具を用いる場合があり、この部分の設計も必要となる。

2.2 CADシステムによる期待効果

設計通りのダイスを用いても、実生産では必ずしも要求された形状寸法の押出形材が得られない。そこで、前

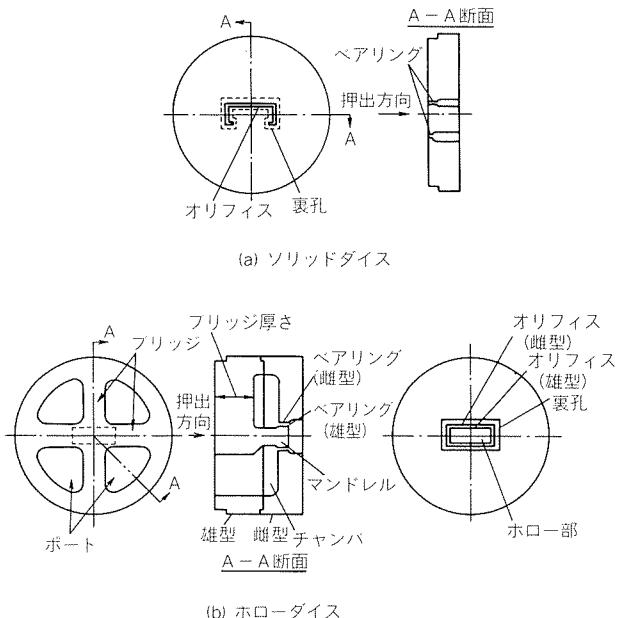


図2 押出ダイス各部名称

掲の図1に示したように、実生産に移る前にダイスの良否判定をする試験押出しを行い、その結果からダイスの修正をすることが少なくない。この原因の一つは、任意かつ、複雑な断面形状に対し、材料の流れの解析等が十分になされておらず、経験的な知識によってダイスの設計が行われていることによる。すなわち、設計の細部については設計者個人の経験に頼ることになり、設計者によって微妙な違いを生じる。この点を解決する有力な手段が設計標準を完全に整備することによって可能となる設計作業のCAD化であり、その効果としては以下の項目が挙げられる。

- (1) 設計者の個人差のない設計、及び正確な設計計算。
- (2) 設計結果を正確に反映するダイス製作。
- (3) 作図・設計作業の能率向上、及び図面の美化。
- (4) CAD設計ダイスを使用した押出結果の解析に基づく設計標準の改善

2.3 ハード構成

形材の断面形状が複雑であっても押出ダイスの設計は二次元的な領域で取扱い、経験の深い設計者であれば、その設計精度の良否は別として、従来作業でも数時間で設計図面を仕上げ得る場合もあった。したがって、図形の作図入力から始まる対話処理による各設計作業は、従来作業よりも効率の良いものでなければならない。そのためには、使い易い専用の処理機能が整っており、しかも対話応答性の良好なことが必要条件となる。市販のCADシステムを調査すると、単なる二次元の作図のみを採りあげても十分でなく、手を加えなければ使いものにならないと判断されたので、二次元の作図機能から開発することとした。

ハード構成図を図3に示す。32ビットのCAD専用のス

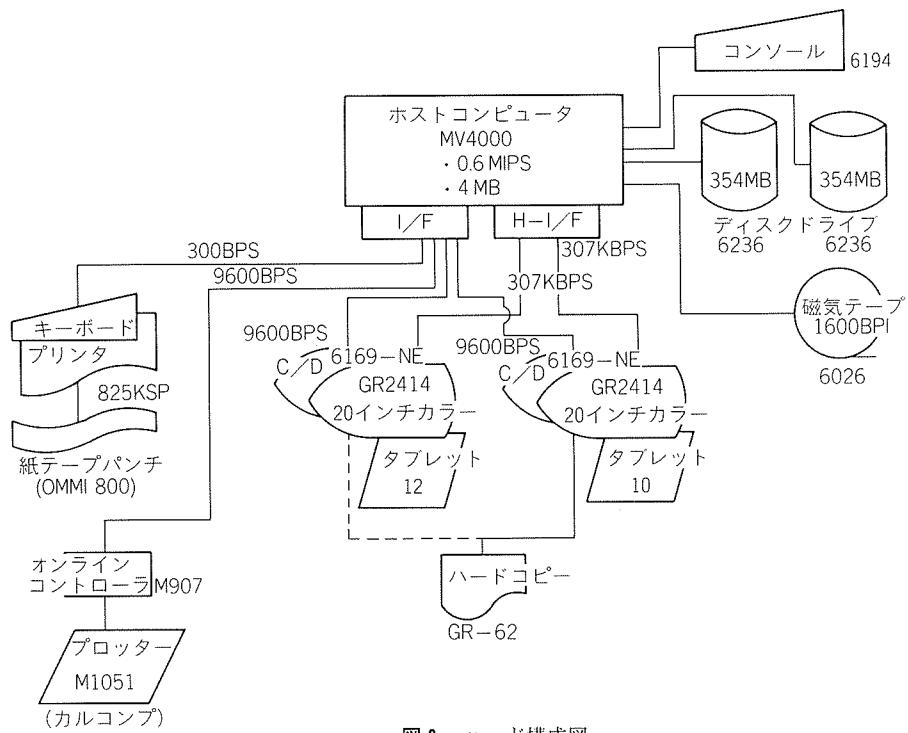


図3 ハード構成図

一バーミニコン(4MB)を使用し、対話応答性確保のため1MBのバッファメモリーを持つグラフィック端末を高速インターフェースにて接続している。なお、タブレットからの入力形式であり、最終図面はプロッターから、NCデータは紙テープでそれぞれ出力される。

3. CADシステムの機能及び事例

3.1 汎用二次元作図システム

検討は、図形のデータベースの構造から開始した。作図の段階で定義された形状は、設計段階の種々の処理で部分的に移動、または変形させたり、場合によっては新しい形状を作り出す必要がある。そのため、それに対応できるようなデータ構造を必要とした。当初は、将来を考慮して三次元データの持てる形式で検討したが、データ容量が大きいと作図処理で目標とした1sec以下の対話応答性が確保できず、また、ダイス図面も二次元で表現できることから二次元作図システムとした。

作図システムには、複雑な製品形状をいかに短時間で作図入力できるかが要求される。その方法としては、パターン化できる形状ばかりであれば主要寸法のみを与えて図形を定義することが考えられる。しかし、押出形材の場合は類似形状が少なく、また、類似形状であっても図4に示すように指定寸法箇所が異なるというように、パターン化が極めて困難である。したがって、基本的には線分、円弧を一つづつ作図入力して図形を定義していく方法を探ることとした。すなわち、放物線、橢円等の二次曲線を入力定義した場合、すべて線分と円弧とで補

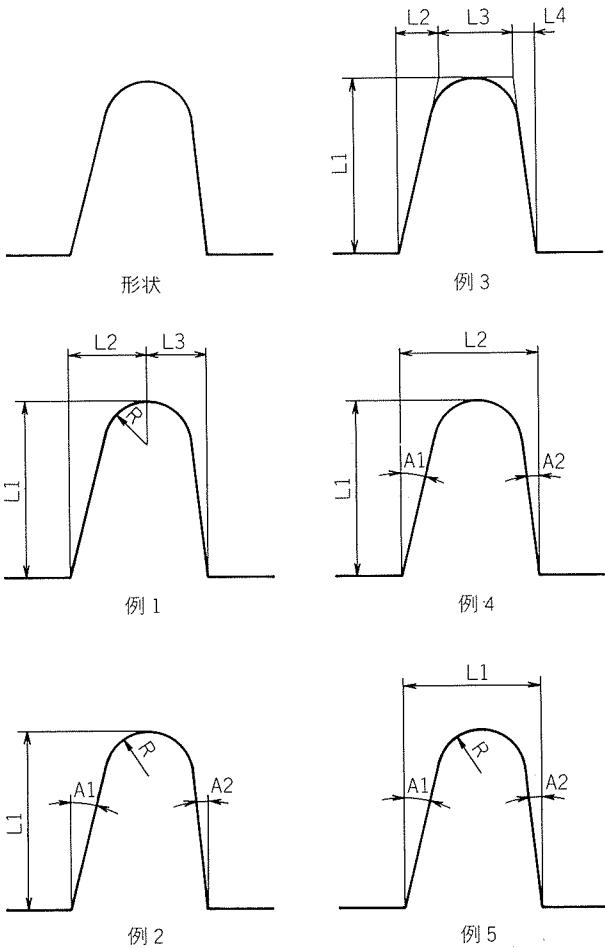


図4 形状内寸法指定例

間されることになる。そのため、主として図形の基本要素である線分と円弧の入力方法（作図コマンド）につき検討を重ねた。過去に経験したあらゆる図形が描ける機能を備え、かつ、操作性の良い入力手順にすることを最優先とした。むやみにコマンド数を増加することは、操作が煩わしくなるので、必要最低限の種類で、できるだけ一つのコマンドに統合し、操作性を良くする方向を追求した。たとえば、二つの線分、あるいは円（円弧）に接する円弧作成のコマンドでは、接する対象の図形要素が線分であれば円弧であれば自由に認識できるものとした。すなわち、指示された図形要素が線分であるか円弧であるかは、内部で判断するものとした。これらの基本的な作図コマンドの他に、部分図形の移動、繰返し、コピーなどの機能及び細部修正機能も使い易い形で充実させていく。図面の寸法線は、通常mm単位の入・出力表示となるが、inch単位も可能とし、逆に入・出力換算機能も持たせている。寸法線の規格は、JIS及びANSIの標準に従っている。CADによる図面の作成で意外に時間を要するのが、この寸法表示作業である。その理由の多くは、図形上に表示させた寸法線と寸法値の重なり、表示位置のアンバランス、その修正等の処理である。そのため、一旦表示させた寸法線位置を簡単に移動させたり、表示後の寸法値の桁数を任意に変更したりする機能も揃えている。これらの作図メニューの一例を図5に示す。

3.2 設計検討

図6及び7にCADシステムの処理手順を示す。作図入力が完了すると、その図形データを利用して生産諸元の

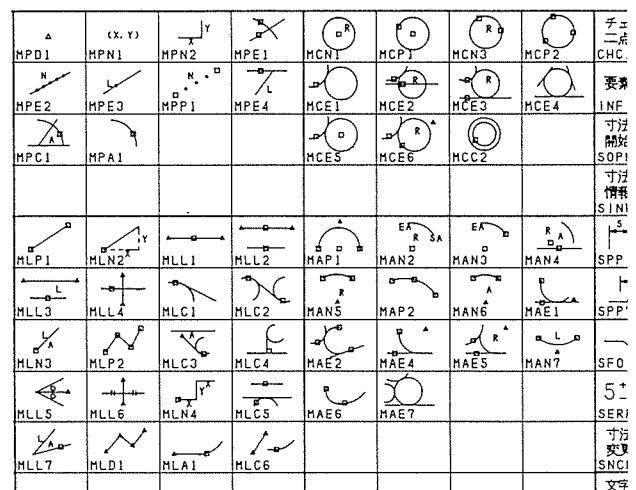


図5 作図メニューの一例

決定を行う。

(1) 使用押出機の決定

まず、形状及びその形材の使用方法を考慮に入れて、押出時における断面形状の上・下を設計者が決定する。すなわち、ディスプレイ上の図形を回転、もしくは反転させる。次に、押出材質、用途などを入力すると、図形の面積、周長、重心位置、断面二次モーメント、外接円径、最大幅、形材単重等が計算・表示される。さらに、それらのデータから、設計標準データファイル中のテーブルを基にして、その条件に適合する押出機容量、コンテナサイズ、ダイス孔数、押出長さ等が選び出され、同様にディスプレイ上に表示される。その中から、最適の

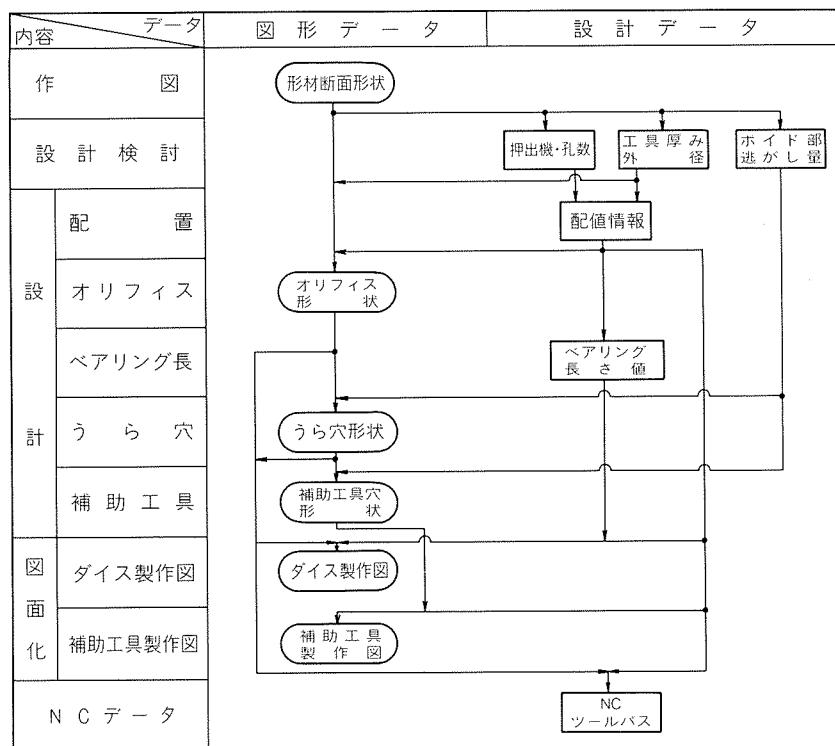


図6 ソリッドダイス設計手順

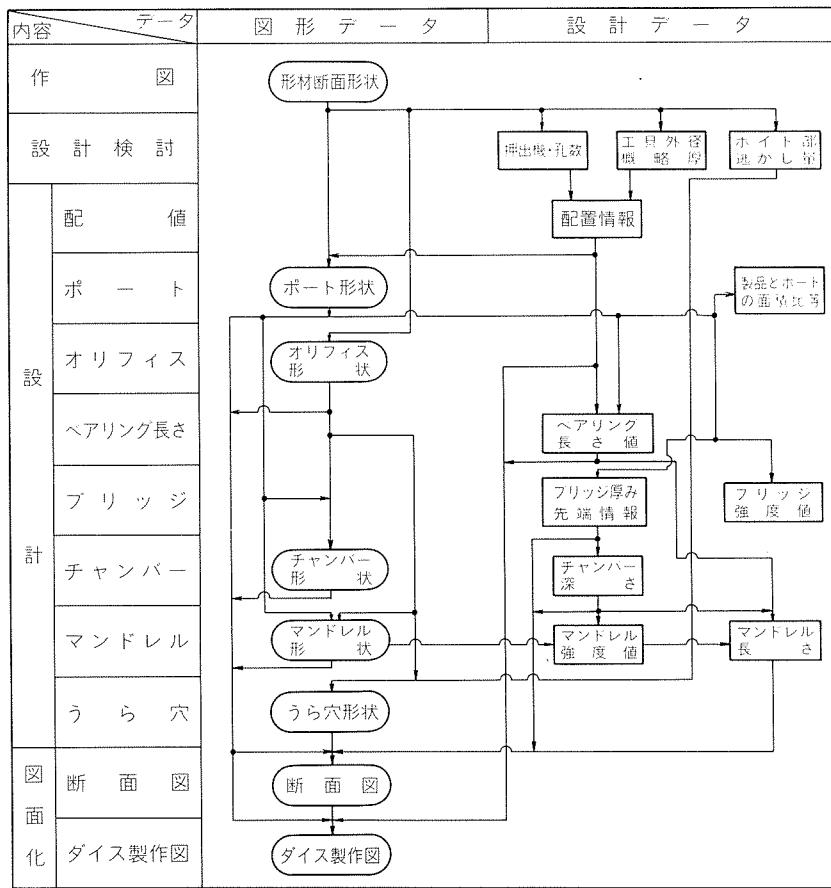


図7 ホローダイス設計手順

ものを設計者が指定し、押出機が決まるとダイスの外径も自動的に決定される。

(2) 工具厚みの決定

次に、ダイス及び補助工具の厚みを決める。ダイスは押出圧力を受けた時、オリフィス形状の中でボイドスペースと称する片持ち梁状の部分が強度上の弱点となるので、この部分の応力計算結果から工具厚みの組合せが选出される。ここで、応力値が厳しい場合には、図2に示したペアリング部以降の裏孔と称する逃がし部の量を小さい値にする。

なお、工具寸法が決定すると、工具費の見積をすることができる。

3.3 設計

ソリッドダイスとホローダイスの設計内容を比べると、図6及び7から分るように、ホローダイスの設計項目が多いが、ソリッドダイスの設計処理手法が基本となっている。そのため、ソリッドダイスの設計内容を中心に説明し、ホローダイスの設計機能の要点を補足的に述べることとする。なお、図7において、補助工具の設計とNCデータの作成に関しては、ソリッドダイスの場合と同様の処理で行うので省略している。

(1) 配置

ダイス設計の順序として、最初にダイス面上に形状を

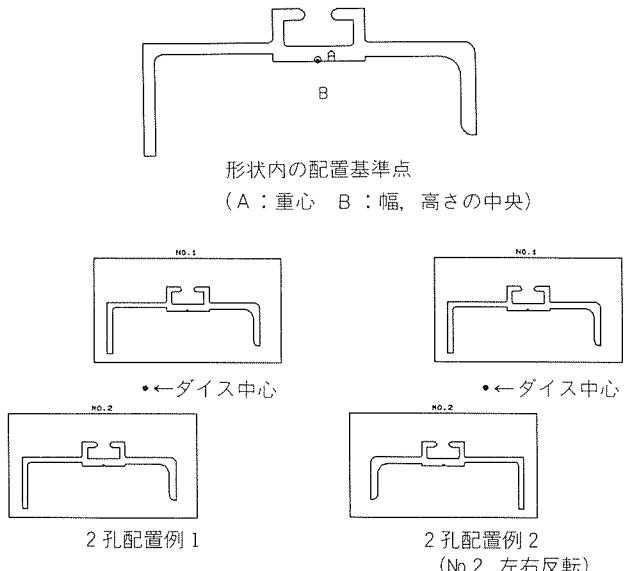


図8 ダイス上への图形の配置（重心配置例）

配置する(図8参照)。形状の重心、あるいは形状の幅・高さの中心点等を選択し、ダイス中心に合すことができる。また、多孔の場合には、押出機コンテナサイズ毎に定められた配置点に、形状の配置基準点を合せて配置できる。さらに、配置後の状態をディスプレイ上で確認し、任意の位置に移動させることも可能である。

(2) オリフィス寸法

ダイス設計で、重要な項目の一つがオリフィス形状寸法の決定である。先に作成した形材断面(製品)図形が、次の形状補正によりオリフィス図形に変換される。

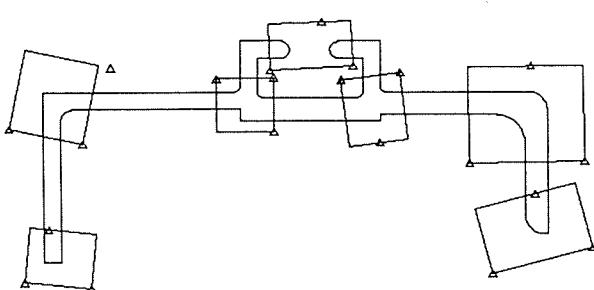
- (i) 热ひずみの補正(押出材とダイスの热膨張の差)
- (ii) ダイス全体のたわみ
- (iii) ダイスの部分的なたわみ(ボイドスペース部等)

これらの設計補正值は、過去の蓄積されたデータからダイスの種類毎にファイルに登録されているので、設計者は補正部分の指示をするだけで図形が自動補正される。この時、製品図形の寸法線も同時に自動変換され、これ以降、ダイス製作図面に使用される。標準的に処理できない部分の形状補正もコマンドを準備しており、図形の繋りが不連続とならないように修正できる。

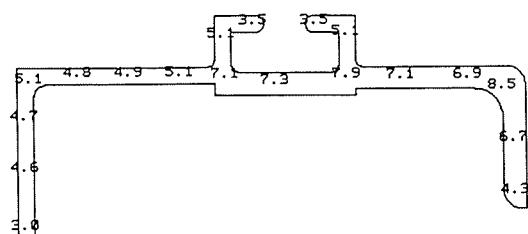
(3) ベアリング長さ

オリフィス部を流れる材料が各位置共均一な速度となるようにすることが理想であり、各位置のベアリング長さの計算が重要な設計項目である。例えば、単純にオリフィス形状の全域を同じベアリング長さに設定すると、各位置における材料の流れ速度が異なり、変形した押出形材となる。この原因としては、オリフィス形状内の薄肉部、厚肉部、先端部等と流れ易さが異なり、かつ形状内各部の位置の影響があること等が考えられる。したがって、これらを考慮した経験式を用いることにより形状内各部のベアリング長さを設計している。特に、ホローダイスの場合は、ポート直下とブリッジ直下では流れ易さが異なるため、さらに、複雑な補正が必要となる。

本CADシステムでは、オリフィス形状内の代表的部分の概略の位置を指示するだけで、計算領域が自動設定され、各部のベアリング長さが算出される。図9はベアリ



対話形式で指示



各部のベアリング長さ

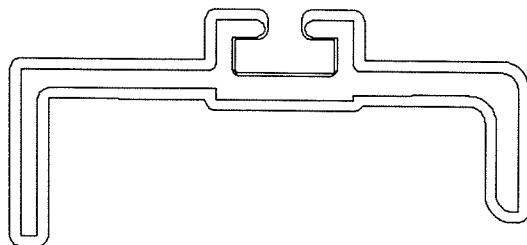
図9 ベアリング長さの設計機能

ング長さの設計対話例を示す。

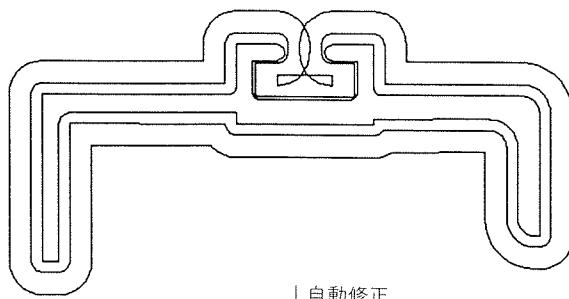
(4) 裏穴形状及び補助工具形状

裏穴形状は、オリフィス形状から、ある逃がし量だけ大きくする。この逃がし量は、設計検討の段階で指示されているボイドスペース部に関しては、すでにデータがセットされている値であり、それ以外の部分は基準量による一定値となる。これらの逃がし量だけオリフィス図形より大きな、新しい図形データを裏穴図形として自動生成させる。さらに、この裏穴図形を基に、同様の機能を使って補助工具の穴図形を自動的に順々につくる。このとき、ディスプレイ上に基本図形と新しく生成させた図形を重ねて表示させ、変更させたい場合はその箇所の逃がし量の部分変更を行い、再度、新しい図形を自動でつくり直すことができる。この機能の特徴は次の2点である(図10参照)。

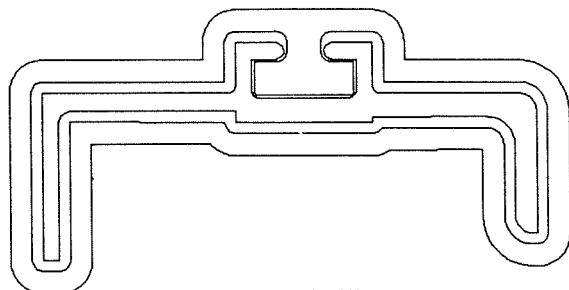
- (i) 基本図形に与えられた逃がし量が変化する部分の接合は、図形として適切となるように自動的に処理される。
- (ii) 新しく生成された図形が部分的に交差する場合、この島状になった部分は不用部として自動的に削除される。



ダイスうら穴形状



↓自動修正



バッカ一穴形状

図10 オフセット閉図作の自動作成

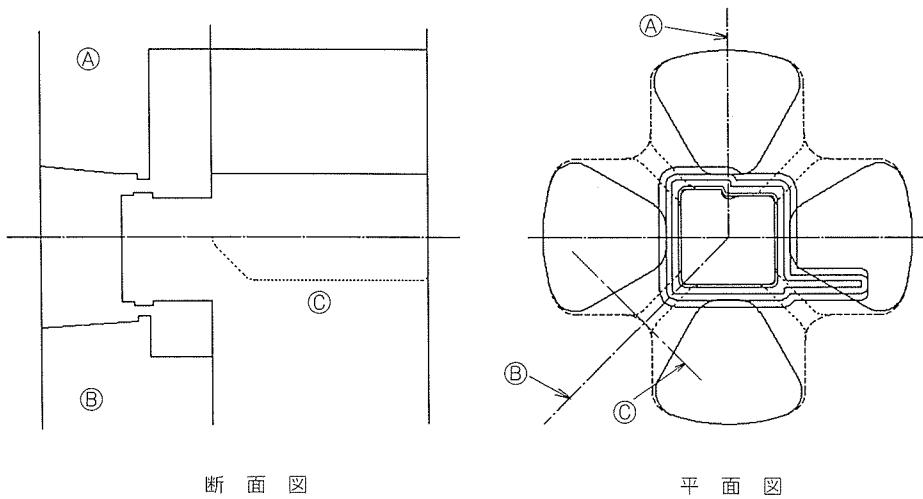


図11 ホローダイス断面図自動作成

(5) ホローダイス特有の設計内容

上述までの設計処理は、ソリッドダイス、ホローダイスともほぼ共通している。しかし、図形処理上の観点からいえば、ホロー形状は外形状と内形状（中空部、複数の場合がある）から構成されているため、一つの閉図形から成るソリッド形状より複雑な処理が要求される。本システムでは、可能な限り同様な手順で操作できるように配慮している。

一方、ホローダイス特有のポート、チャンバ、マンドレルなどの形状設計とブリッジ厚の設計などがある。従来、これらの設計標準は十分に確立しているとは言い難く、設計者の経験による個人差もあり、多少試行錯誤的に設計を進める場合もあった。本システムにおいては、ポート形状の標準化等を図り、これらの作業を対話形式の操作で効率よく、新図形の作成及び修正、必要計算値の表示をさせ、いずれの段階にも反映できるよう融通性を持たせている。ディスプレイ上には、オリフィス図形以外のポート図、マンドレル図など種々の図形が重複するので、処理機能毎に必要な図形のみを表示する自動ON/OFF処理があり、予想以上に操作性を向上させる結果となっている。

3.4 図面化

図面化処理には、承認図面と設計図としてのダイス製作図面及び補助工具図面がある。図面枠を呼出し、作図图形を配置させ、必要があればその図形の拡大図、縮少図（全体、あるいは任意の位置も可能）を加えることができる。さらに、設計検討段階で算出された図形計算値が指定箇所に自動で表示されるようになっている。

一方、図6、7に示したように、設計処理段階でつくられていた設計値データが、このとき、初めて図形データに変換される。設計処理時には、できるだけ対話応答性を速くするという意識から図形データとして必要最低限にとどめ、ディスクアクセスのない処理を

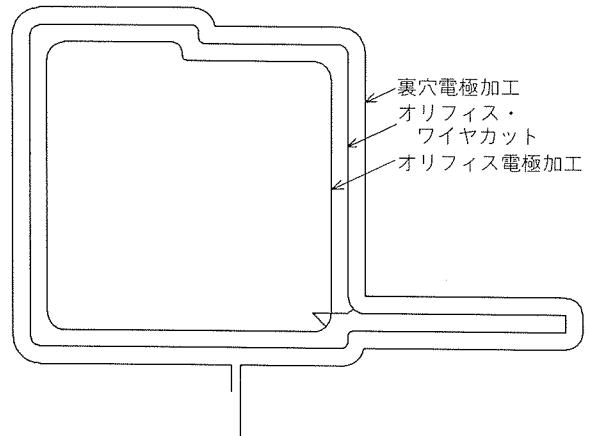


図12 NC用ツールパスデータ（スタートポイント指示）

させるシステムとしたためである。例えば、ペアリング長さの値などはこの図面化の時点ではこの図形データに変換される。

また、ホローダイスは、雄型、雌型の二つの組合せダイスになっており、図面表示上、断面図が必要となる。設計の段階では平面上の種々の図形形状がつくれられ、厚み方向にはその値をデータとして持っている。断面図作成の場合は、これらのデータを使い、図11に示すように、任意の切断線を平面図形上に入れ、それと共に断面図上に表示させたい図形要素を指示するだけで、その切断線に対応する断面図が自動作成される。

3.5 NCデータ

押出ダイスの製作におけるNC加工には、オリフィス形状のワイヤカット放電加工と、裏穴あるいはホロー雄型のオリフィス形状（内形状）加工用の電極の加工がある。これらの形状は、いずれもダイス設計の中でつくられる図形であり、この図形を取出して、スタートポイントなどの指示をすれば、ツールパスデータに変換される。図12に一例を示す。

4. 実 績

当社においては、昭和60年から全面的に本CADシステムを使用し、新規に設計製作する押出ダイスの95%に適用している。押出形材の承認図作成時間（作図、図面化処理を含む）は、従来の作業時間の80～90%で処理ができるおり、ダイス設計時間（設計検討、図面化、NC加工用データ出力を含む）はソリッドダイス、ホローダイスとも従来の60～70%である。さらに、NC加工用データ作成のための入力作業が不用となつたため、総合して50%の省力が可能となった。

5. 結 言

押出ダイスの設計業務のコンピュータ化は初めての試

みであったが、極めて応用性の高い、実務上使い易いシステムが完成した。著者らが、本CADシステムの開発に携わって一番感じたことは、CADのメリットは対話をしながら進めるものであり、作業段階の各部分で、設計者に確認及び簡単な判断をさせる部分を幾つか設けておいた方が良いということである。そのようにすると、画一的な処理しかできないという問題はなくなり、種々の対応がとれ、幅広い設計が可能となる。今後は、現在組み込んでいる設計標準の改善に努め、さらに優れたシステムとしたい。

なお、本押出ダイスCADシステムの開発に当りご協力頂いた日立造船情報システム㈱の方々に謝意を表する。

技術資料

アルミニウムと鋼の熱間圧延板クラウン制御効果の比較*

杉 江 明 士** 木 村 紘**
小 倉 正 紀*** 益 居 健****
滝 川 敏 二*****

A Comparison of Strip Crown Change in Hot Rolling
between Aluminium and Steel

Akio Sugie, Hiroshi Kimura, Masanori Ogura,
Takeshi Masui and Toshiji Takigawa

アルミニウムと鋼の熱間圧延板クラウン制御効果の比較*

杉江明士** 木村紘**
小倉正紀*** 益居健****
滝川敏二*****

A Comparison of Strip Crown Change in Hot Rolling between Aluminium and Steel

Akio Sugie, Hiroshi Kimura, Masanori Ogura,
Takeshi Masui and Toshiji Takigawa

Strip crown control range of VC (Variable Crown) roll system and roll bending system on the aluminium hot finishing tandem mill is compared with the range on the steel hot finishing tandem mill. And a few experiments on the effect of some features of aluminium hot rolling on crown control capacity are performed on the test mill.

Results obtained are as follows:

(1) Independent of the crown control equipments, "imprinting ratio" ζ (the influence coefficient of calculated strip crown under uniform force distribution on actual strip crown) on hot rolled aluminium strip is much smaller than ζ on hot rolled steel strip. (Al: $\zeta=0.1\sim0.2$; Steel: $\zeta=0.2\sim0.5$).

(2) It depends on the material flow in the direction of strip width during rolling, i.e., "plastic flow coefficient" ξ (the influence coefficient of strip crown change on strip shape change) on aluminium strip is greater than ξ on steel strip.

(3) Strip crown control range becomes smaller as ① strip tension is lower, ② coefficient of friction is smaller and ③ edge lamination exists.

1. 緒 言

米国の大手アルミニウム圧延業者における設備の近代化や新鋭設備の稼動と相まって、缶エンド材・缶ボディ材などアルミニウム圧延板の板厚精度に対する需要家の要求は厳しさを増している。

コイルの全長全幅にわたって $\pm 5 \mu\text{m}$ 程度の板厚精度を達成するためには、高精度のAGC (Automatic Gauge Control) で長手方向の板厚を制御することの他に、板幅方向の板厚差 (=板クラウン) をいかに低減するかが大きな問題となってくる。国内アルミニウム圧延業者にお

いても、その要求に対応するために、ここ数年、熱間圧延機へのVC (Variable Crown) ロール^{1,2)}, HC (High Crown) ミル, ダブルショックベンダなどの板クラウン制御装置の導入が盛んに行われている。これらの効果について、実験用試作機に関する報告は多いが、操業中の実機に関する報告は数少ない。そこで、本報では実機データに基づき、アルミニウム熱間圧延でのロールベンダと VC ロールの板クラウン制御効果をまとめ、鋼板の場合との板クラウン転写率を用いた比較を行った。さらに、アルミニウム熱間圧延の特徴が板クラウン制御効果に与える影響を二、三のテスト結果をもとに考察した。

2. 板クラウン制御におけるアルミニウム 熱間圧延の特徴

板クラウン制御という見地からみたアルミニウム熱間

* 昭和61年度塑性加工春季講演会（昭和61年5月20~22日、於・東京）にて発表

** 技術研究所プロセス研究部

*** 名古屋製造所板製造部

**** 住友金属工業㈱総合技術研究所、工学博士

***** 住友金属工業㈱製鋼所

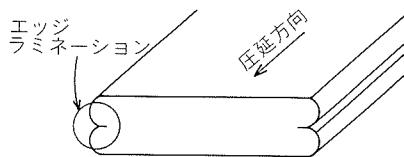


図1 エッジラミネーション

圧延の特徴を鋼板の場合と比較して、以下に列挙する。

- (1) 圧延荷重が比較的小さい。また、純アルミニウムとアルミニウム合金では、変形抵抗が2~3倍異なる場合がある。
- (2) 張力値が高い。巻取張力は、鋼板で通常 1.0kg/mm^2 以下であるのに対し、アルミニウムでは $1.5\sim 3.5\text{kg/mm}^2$ 程度である。
- (3) 摩擦係数 μ が小さい。鋼板の $\mu=0.25\sim 0.40$ 程度に対し、アルミニウムの最終スタンドでは0.05程度である³⁾。
- (4) エッジラミネーション（図1）が生じている。
- (5) ロールの摩耗はほとんどない。
- (6) 材質・圧延条件によっては、エッジドロップではなく、エッジアップの場合もある。

3. アルミニウム熱間圧延における板クラウン制御効果

当社名古屋製造所の熱間仕上圧延機の構成と主仕様を図2並びに表1に示す。各スタンドにインクリース側、ディクリース側各々76tonf/ショックのワークロールベンダをもつ。また、最終スタンド出側に、固定型と走査型のX線板厚計より成る板クラウン計（板プロフィール計）を備えている。

昭和59年にVCロールを3本導入し、F1スタンドに2本、F3スタンドに1本という配置でバックアップロールとして使用している。無負荷でのふくらみ量は半径当たり0.31mmで、VCロールとしては大きな値に設計されている。図3に無負荷でのロールのふくらみ形状を示す。

アルミニウム板圧痕テストによるVCロール（1本）及びロールベンダの効果測定例を図4に示す。なお、以下においては、図4のように、板クラウンは、板幅中央と板端から35mm点での板厚差で表わす。図4及びその他の板幅でのテスト結果から、VCロール1本当りの板クラウン制御能力は、現行ロールベンダのインクリース側60tonf/ショック程度の大きさであった。なお、図4のテストではロールベンダは仕様を越えて使用した。

1コイル圧延中に、最終スタンドのVCロール圧力を変更して板クラウンの変化を板クラウン計で測定した結果を図5に示す。この図のように、ヒートクラウンの影響を打ち消すため、同一ロット内で1コイル毎にVCロール圧力増加と減少のテストを行って、一つのサイズに

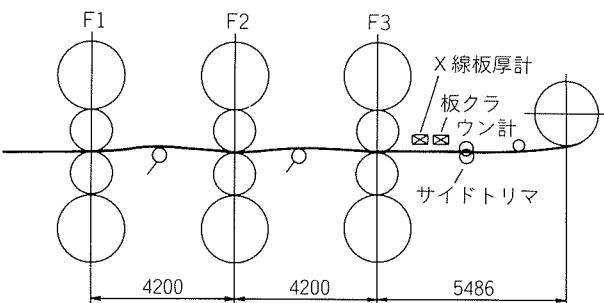


図2 当社名古屋製造所熱間仕上ミル概略

表1 热間仕上ミル主仕様

| | 当社・名古屋 | 住友金属・和歌山 |
|------------------|------------|------------------------|
| 型式 | 4H 3タンデム | 4H 7タンデム |
| WR径/BUR径 (mm) | 733/1380 | 760/1384 |
| バレル長 (mm) | 2286 | 2032 |
| 最大速度 (mpm) | 288 | 720 |
| ロール材質 (硬度) | BUR W R | 鍛鋼(Hs=46) 鍛鉄(Hs=80) |
| ベンダカ (tonf/ショック) | -76~+76 | 0~+90 |
| VCふくらみ (mm/半径) | 0.31 | 0.26 |

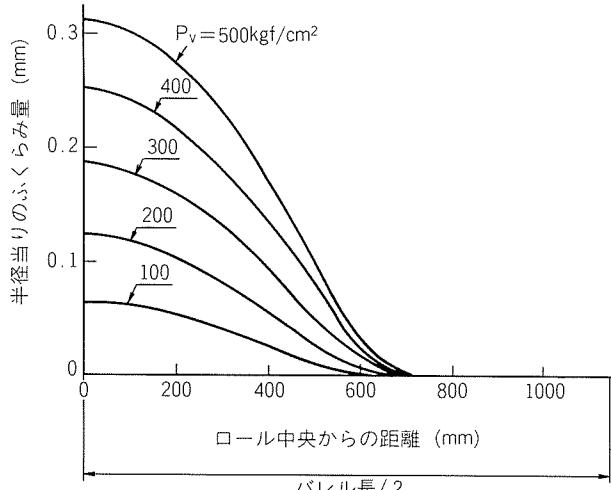


図3 VCロールふくらみ形状

に対するVCロールの板クラウン制御効果を求めた。図6は板プロフィールの変化例を示し、1ロット圧延中に1コイル毎に全スタンドのVCロール及びロールベンダの設定値を変更した場合のデータである。板クラウン低減に伴ってエッジドロップからエッジアッププロフィールへと変化している。

VCロール及びロールベンダに対して、各種寸法材について図5のようなテストを行って得た各々の板クラウン制御効果を図7と図8に示した。ここで、

$$\Delta C_{r35}^{VC} : VC\text{ロール圧力 } 50 \leftrightarrow 500 \text{ kgf/cm}^2 \text{ 変化時に換}$$

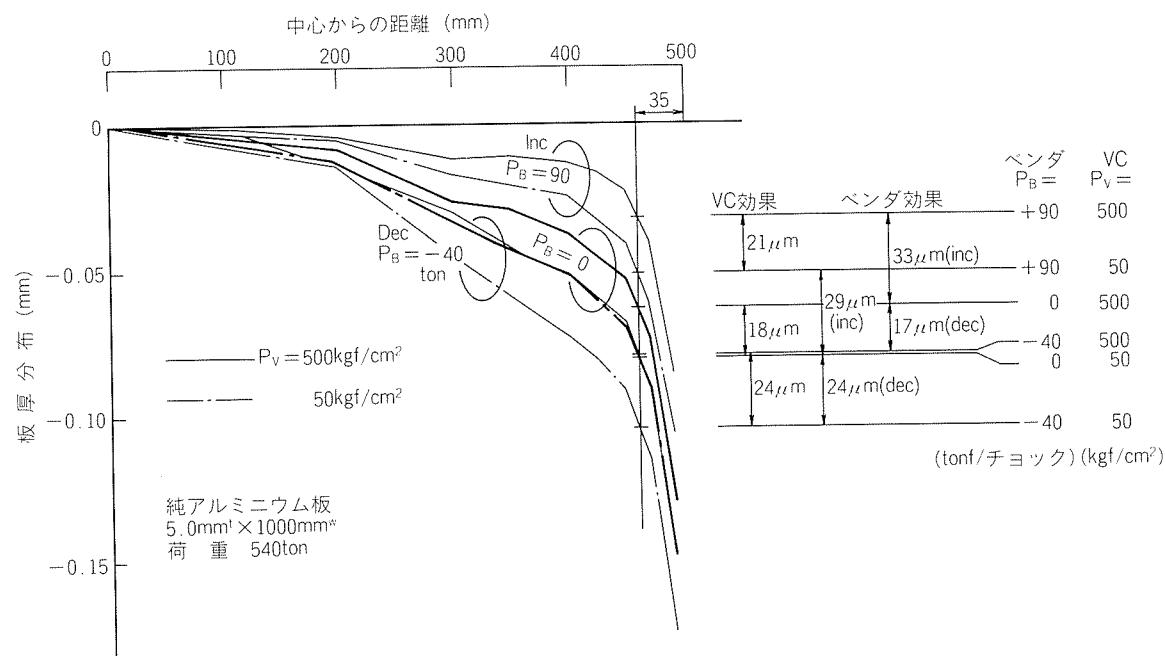
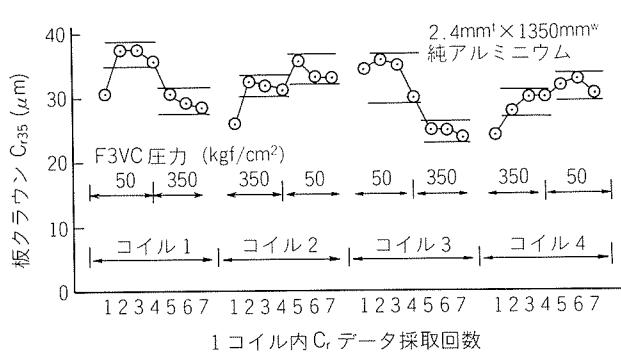
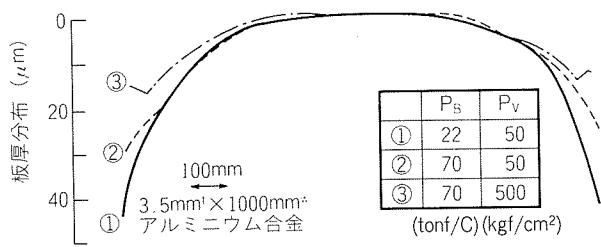


図4 壓痕テストでの板プロフィール例

図5 壓延中VCロール圧力変更テスト例
(F3 VCロール圧力のみ変更)図6 板プロフィール変化の例
(全スタンドのVCロール・ベンダ変更)

算した C_{35} (エッジ 35mm での板クラウン) 変化量 (1 本当にり),
 $\Delta C_{35}^{\text{RB}}$: ロールベンダ力 $0 \leftrightarrow 76\text{tonf}/\text{チヨック}$ 変化時に換算した C_{35} 変化量

である。図7 及び図8 より,
(1) VCロール効果、ロールベンダ効果とも広幅になるほど、また、厚板になるほど大きい。

(2) このテスト範囲内では、圧延での効果は圧痕テストでの効果の $1/3 \sim 1/6$ である。

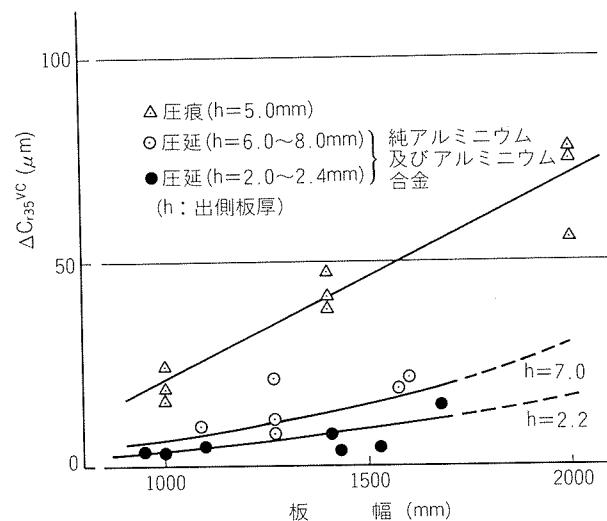


図7 VCロールの板クラウン制御効果 (1本当にり)

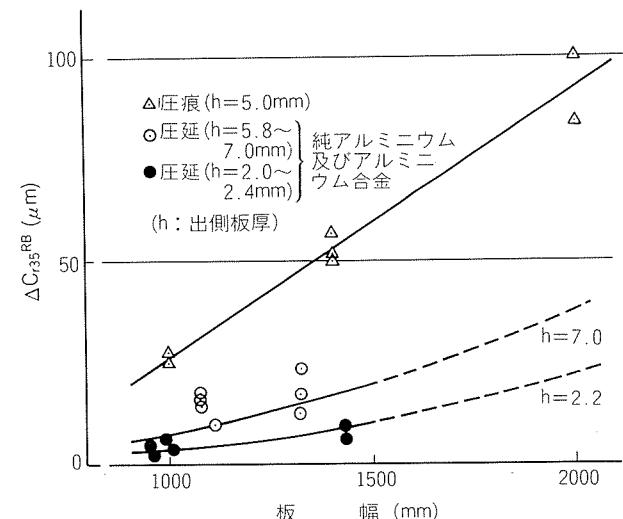


図8 ロールベンダの板クラウン制御効果

(3) 圧延時の VC ロール 1 本当りの効果も圧痕テストの場合と同様、ロールベンダのインクリース側 60 tonf/チヨック程度である。

4. 鋼板熱間圧延の場合との比較

4.1 実機データの比較

本章では、鋼とアルミニウムの熱間圧延における VC ロール、ロールベンダの効果を実機レベルで比較した。比較に用いた圧延機は、住友金属工業㈱和歌山製鉄所と前述の当社名古屋製造所の各々熱間仕上圧延機の最終スタンドであり、いずれも VC ロール及びロールベンダが設置されている。前者の主仕様は前掲の表 1 に示した。

両圧延機の最終スタンドでの VC ロール 1 本当りの板クラウン制御効果を図 9 に示す。データは各々実操業条件下の数コイルずつのテストの平均値である。当社データについては、広幅のデータが少ないため、図 7 から求めた計算値を併記した。同一板幅・板厚の材料では VC ロールによる板クラウン制御効果は鋼板の方が明らかに大きい。ロールベンダについても比較を行い同様の結果を得た。

4.2 板クラウン転写率の比較

つぎに、VCロールやロールベンダの装置自体の差を取り除いて比較するために、板クラウンの転写率 ξ での比較を行った。転写率 ξ は(1)式で定義される⁴⁾。

$$\xi = \Delta C_r / \Delta C_r^M \quad \dots \dots (1)$$

ΔC_r : VCロール圧力あるいはロールベンダ力を変化させた場合の実圧延における板クラウン変化量,
 ΔC_r^M : 同じ場合の“均一荷重板クラウン”変化量,

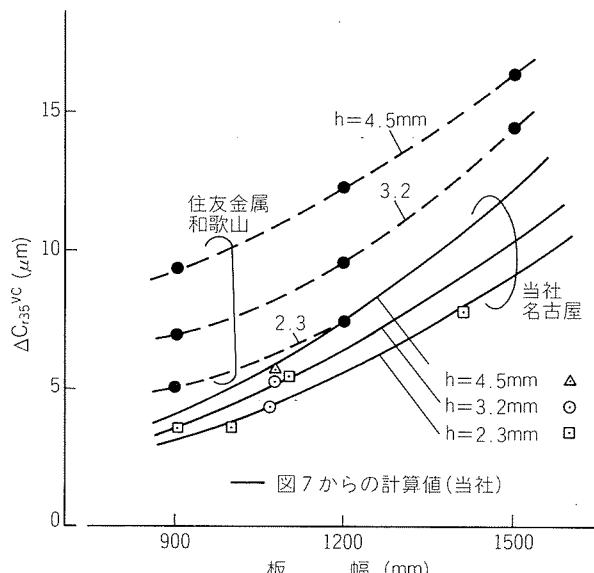


図9 鋼(住友金属和歌山)とアルミニウム(当社名古屋)の熱間圧延最終スタンドにおける VC ロールの板クラウン制御効果の比較

ここで、均一荷重板クラウンとは、圧延材からワークロールにかかる荷重分布が均一であるとの仮定の下でロール系の弾性変形を計算して求めた板クラウンである。すなわち、転写率 ξ とは、VCロール圧力やロールベンダ力を変化させた場合の、圧延材の幅方向変形特性を考慮せず、ロール系の弾性たわみと扁平変形で計算される、いわゆる、メカニカルな板クラウン変化が、実際の圧延時に板に転写される割合を表わすパラメータである。

本報における ΔC_r は図 9 の実機テストデータ、 ΔC_r^M は文献5)に示した計算式によって求めた値を用いた。

図10に VC ロール、ロールベンダに対する板クラウンの転写率 ξ を示す。これより、以下のことがわかる。

- (1) ξ は VC ロール、ロールベンダとも同じ値をもつ。
- (2) ξ は板幅 900mm と 1200mm でほぼ同一である。
- (3) ξ は厚板になるほど大きい。

(4) ξ はアルミニウムと鋼で大きく異なる。図10の範囲で、鋼では $\xi = 0.2 \sim 0.5$ 、アルミニウムでは $\xi = 0.1 \sim 0.2$ と、アルミニウムの ξ は鋼の 40~50% である。

4.3 形状変化係数の比較

アルミニウムと鋼での ξ の差の原因を検討するためには、形状変化係数 ξ の比較を行った。

形状変化係数 ξ は(2)式で定義される^{6,7)}。

$$\Delta \varepsilon = \xi (C_r/h - C_R/H) \quad \dots \dots (2)$$

ここで、

$\Delta \varepsilon$: 入出側ひずみ分布変化

C_R , C_r : 入出側板クラウン

H , h : 入出側板厚

ξ は塑性流れ係数⁸⁾とも呼ばれるように、圧延中の材料の板幅方向の材料流れの生じにくさを表わすパラメータであり、図11に示したように、板クラウンの転写率 ξ と密接な関係がある。例えば図11のように VC ロールをふくらませると、圧延材中央部の伸びが増加し荷重分布

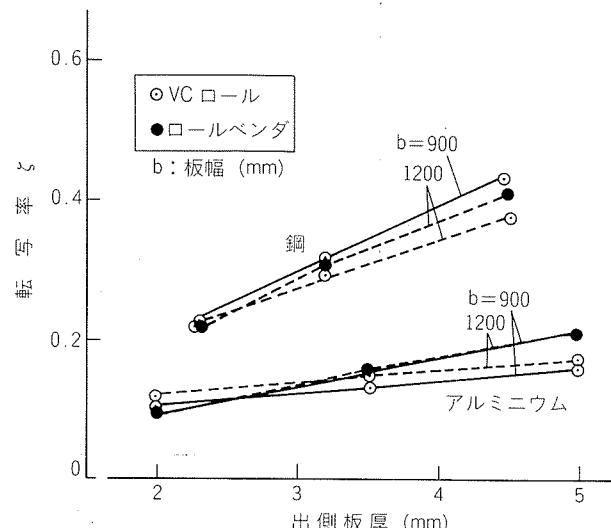


図10 鋼とアルミニウムの ξ の比較(熱間圧延)

が中高になることによってVCロール効果を緩和しようとする効果(張力フィードバック効果)が働き、 ξ が大きいとこの効果が大きく、VCロールによる板クラウン変更効果は小さくなる。

ξ を用いた計算モデル⁵⁾による図2の圧延機でのVCロール板クラウン制御効果の計算結果の一例を図12に示す。実績値と一致するのは $\xi=0.8$ である。一方、同一モデル

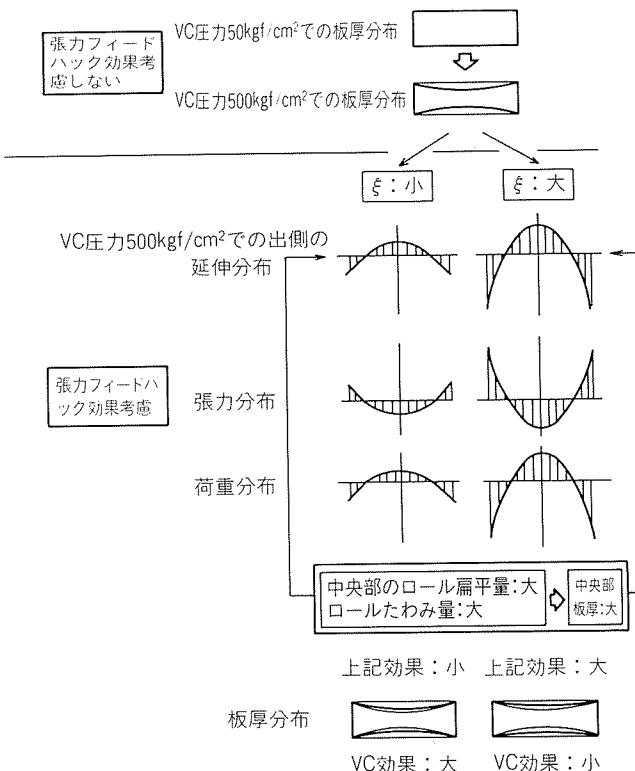


図11 形状変化係数 ξ と板クラウン変化量の関係

による鋼板熱間圧延での値は約0.2であり、アルミニウムの ξ がかなり大きいことが認められる。

テストミルでのアルミニウムの ξ の測定値を文献⁹⁾のパラメータで整理した結果を、鋼のデータ⁹⁾と合わせて図13に示した。テスト時の圧延材の入側板厚H(mm)、板幅b(mm)、純アルミニウムとアルミニウム合金の区別、入側材料温度T(℃)、ロール径D(mm)は図中に示した。図中の6点の ξ は、各々6~10点の出側板クラウン変化とひずみ分布変化のデータより求めた。板クラウンはマイクロメータにて測定、ひずみ分布は圧延前に圧延方向に直角にひいた2本のケガキ線間距離を圧延後に板幅中央と板端でテープを貼って測定することによって求めた。図12による ξ の逆算値も図13に示した。図13より、アルミニウム熱間圧延の ξ は鋼よりかなり大きく、これが転写率の差の一因であると考えられる。なお、文献10)では

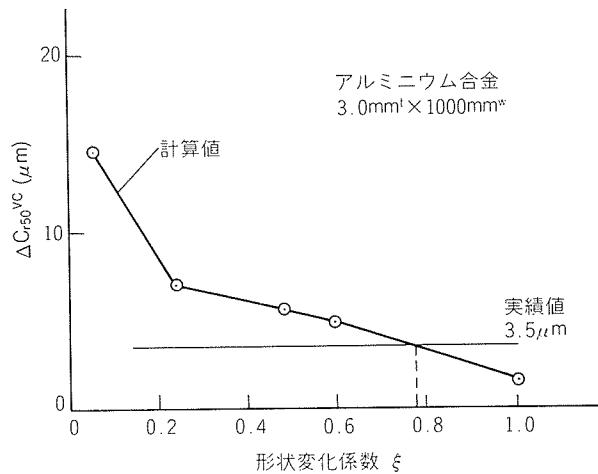


図12 ξ - $\Delta C_{r,VC}$ の関係

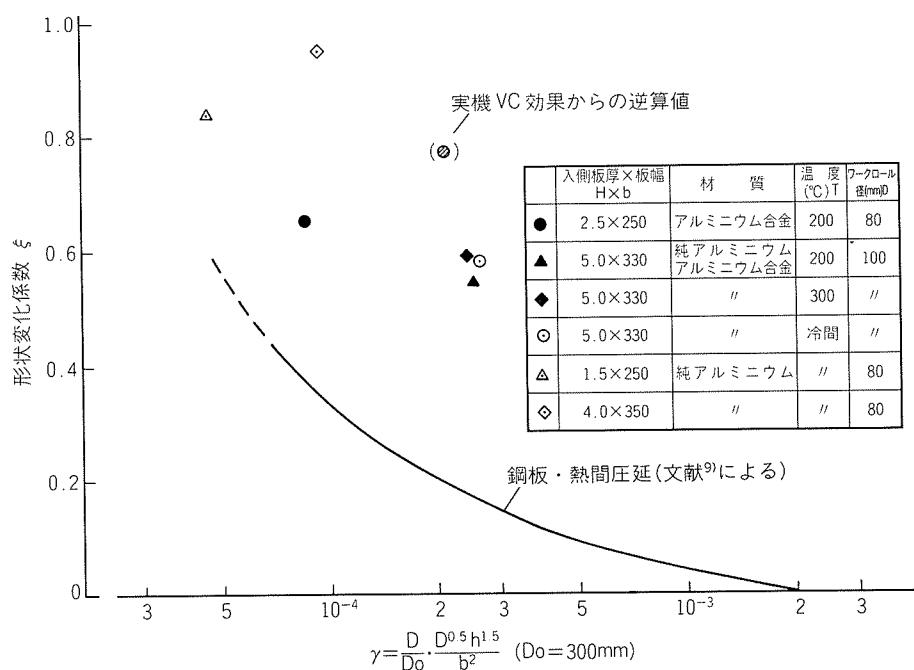


図13 形状変化係数の測定例

熱間圧延テストによって、純アルミニウムのは鋼と大差ないが、アルミニウム合金のは鋼より大きく、図13と同程度になることが示されている。図13では純アルミニウムとアルミニウム合金の差及び熱間と冷間の差については明確ではなく、今後の検討課題である。

5. アルミニウム熱間圧延の特徴が板クラウン制御効果に与える影響

本章では、2章の(2)～(4)に示したアルミニウム熱間圧延の特徴がVCロールの板クラウン制御効果に与える影響について、テストミルで実験した結果を示す。テストミルは80mm^φ/200mm^φ×460mm^lの4段圧延機で上下バックアップロールがVCロールである。VCロールふくらみ量は上ロール0.060mm/半径、下ロール0.040mm/半径である。テストは全て純アルミニウム冷間圧延で行った。

5.1 板クラウン制御効果に与える張力と潤滑の影響

図14に示すように、張力が大きいと板クラウン制御効果は小さくなる。これは鋼板におけるロールベンダ効果のテスト例¹¹⁾と一致している。また、潤滑を行った方が板クラウン制御効果は小さい。定性的には潤滑を行うと摩擦係数が小さくなり、一般に幅方向変形が起りにくくなるため形状変化係数 ξ は1に近づき、板クラウン制御効果が小さくなると考えられる。

5.2 エッジラミネーションと板クラウン制御効果

エッジラミネーションを想定し、図15(b)に示すように板端部にスリットを入れて圧延を行った。その結果、スリット有りの方が板クラウン制御効果が小さくなった。また、圧延後の板幅が、スリット無しの場合は圧延前とほぼ等しい（変化量が±0.3mm以下）が、スリット有りの場合は0.7mm～1.0mm減少した。これはエッジ部に高張力が働き、エッジ部板幅が減少したためであろう。エッジラミネーションに起因する板幅方向張力分布の差によって板クラウン制御効果が変化する可能性があると考える。

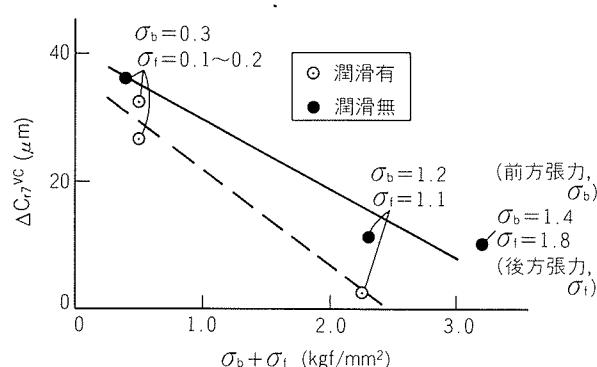


図14 VCロール効果に与える張力と潤滑の影響
(純アルミニウム(A1050), 1.5→1.1mm^t×250 mm^w×Coil; 潤滑油: 鉱油)

6. 結 言

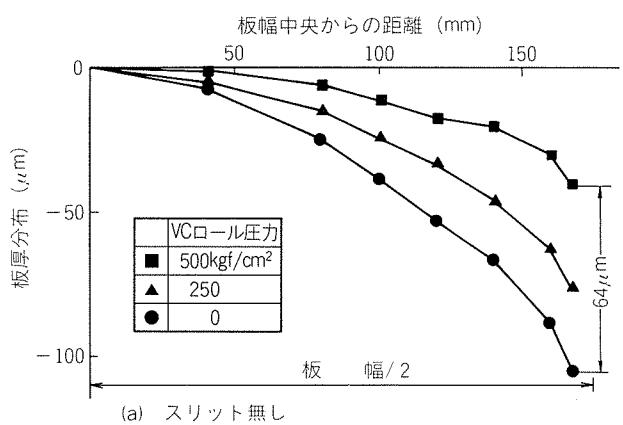
本報ではアルミニウム熱間圧延の実機におけるロールベンダ及びVCロールの板クラウン制御効果を鋼板熱間圧延の場合と比較し、以下の結論を得た。

(1) 板クラウン制御装置の種類によらず、アルミニウム熱間圧延での板クラウンの転写率 ξ は、鋼の熱間圧延の場合に比べ大幅に減少する。すなわち、同一の板クラウン制御装置を用いても、アルミニウムの場合は鋼より小さい効果しか期待できない。

(2) その主原因は、圧延中の材料の板幅方向流れがアルミニウムでは鋼に比べて生じにくい（形状変化係数 ξ が大きい）ためと考えられる。

(3) また、アルミニウム熱間圧延の特徴である①張力が大きいこと、②摩擦係数が小さいこと、③エッジラミネーションが存在することが、板クラウン制御効果を減少させる可能性があることをテストにて確認した。

なお、VCロールについては、昭和59年3月の導入以来常時3本を使用し、ヒートクラウン非定常時や変形抵抗の高いアルミニウム合金板の板クラウン低減に効果を発揮している。



(a) スリット無し

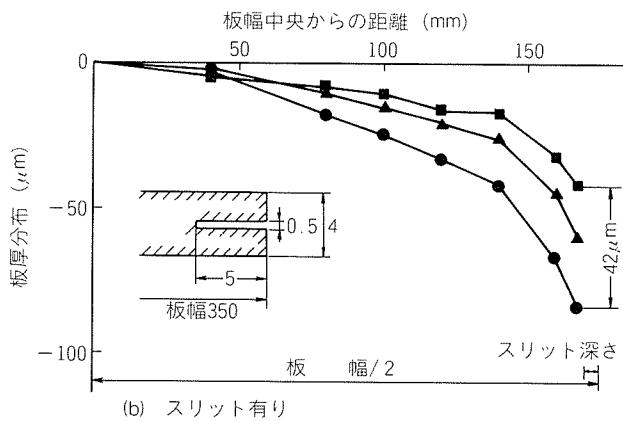


図15 エッジラミネーションとVCロール効果の関係
(純アルミニウム(A1050), 4.0→2.8mm^t×350 mm^w, 切板)

参考文献

- 1) 益居健, 山田純造, 長井俊彦, 西野隆夫: 塑性と加工, 23 (1982), 1188.
- 2) K. Shigematsu, T. Masui, E. Hirooka, Y. Takemoto : Light Metal Age, (1983), 17.
- 3) 木村紘: 軽金属, 35 (1985), 678.
- 4) 小川茂, 松本紘美, 浜渦修一, 菊間敏夫: 塑性と加工, 25 (1984), 1034.
- 5) 近藤和夫, 広岡栄司, 益居健: 塑性加工春季講演会論文集 (1980), 69.
- 6) 中島浩衛, 菊間敏夫, 梶原利幸, 谷口哲二, 木村智明, 中西恒夫: 目立評論, 61 (1979), 613.
- 7) 日本鉄鋼協会編: 板圧延の理論と実際, (1984), 99.
- 8) 河野輝雄, 長谷登, 西野隆夫: 住友金属, 32 (1980), 277.
- 9) 中島浩衛, 志田茂, 菊間敏夫, 木村智明, 松本紘美, 栗津原博, 小川茂, 飯田芳彦: 第30回塑性加工連合講演会論文集 (1979), 5.
- 10) 服部重夫, 前田恭志, 山田竜也, 小林浩, 山口喜弘: 塑性と加工, 27 (1986), 1071.
- 11) 辻邦夫, 平野坦, 小久保一郎, 大池美雄, 木川佳明: R&D 神戸製鋼技報, 30 (1980), 20.

技術資料

最近の希土類の製造と応用について

伊藤勝久* 中村英次*

Recent Situation of Rare Earths

Katsuhisa Itoh and Eiji Nakamura

住友軽金属工業株式会社技術研究所

最近の希土類の製造と応用について

伊藤勝久* 中村英次*

Recent Situation of Rare Earths

Katsuhisa Itoh and Eiji Nakamura

This review describes briefly the fundamental properties, occurrence, minerals and ores, resources, Japanese feedstock situation, separation and purification, and production of compounds and metals of the rare earths. The review also discusses some of their applications in today's technology. Particular attention is paid to the recent metal production processes and newly developed high-tech applications.

1. はじめに

カラーテレビが出現した頃、キドカラーという言葉をよく耳にしたが、この「キド」が、ここで紹介する希土類（希土はその略称）のことだと知る人はそう多くはないであろう。希土類は、その化学的性質や冶金学的性質、光学的性質、磁気的性質、核的性質等を生かして、今日では、産業の各分野で用いられ、よく言われた「産業の調味料」の地位から、エレクトロニクスを始めとする先端産業に不可欠の機能性材料として、ますますその地位を高めつつある。

本報では、希土類元素の特徴、資源、日本の原料事情、分離・精製、化合物と金属の製造、及び応用の各方面の最近の状況について概説し、各位のご参考に供したい。

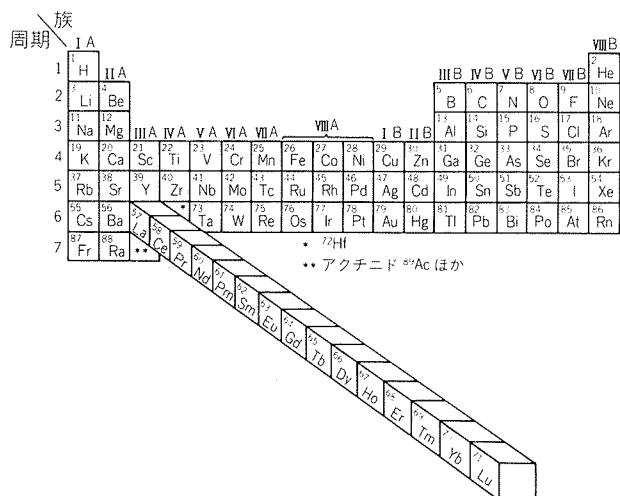
2. 希土類とは

図1に示した周期表は米国アイオワ州立大学のGschneidnerが提唱しているもので、ランタンを含む15元素を立体的に突出させている¹⁾。これにより、周期表の「はみ出しその」ではなく、「突出した傑物」²⁾とみることもできる。このIII A族のランタンからルテチウムまでの15元素（ランタノイドと呼ぶ^{*1}）と、スカンジウム、イットリウムを合せた17元素を総称して希土類元素という。また、これらの化合物や金属のことを一般に希土類（古くは稀土類）、希土、あるいは、レア・アースと呼んでいる。

希土類の歴史は、1787年にスウェーデンのイッテルビ（Ytterby）という小さな村で黒色鉱物が発見されたこと

に始まる。後に、フィンランドのGadlinがこれを研究し、1794年に新元素イットリウムの酸化物（イットリア）を発見した。希土（稀な土、seltene Erden, rare earths）という名称はこの当時の認識に基づいてつけられた。1803年にはセリウムの酸化物が発見され、以後、これらを含む鉱石は単一の元素ではなく、他に多くの元素を含んでいくことが明らかになっていくが、最後のルテチウムが発見される1905年までに約100年を費している^{*2}。

現在では、希土類元素の存在は決して「稀」ではない。各元素の地殻における存在度をよく知られた他の元素と

図1 Gschneidnerの提唱による周期表¹⁾

*1 セリウムからルテチウムまでをランタニド（あるいはランタノン）と呼ぶ。

*2 天然には安定な同位体が存在しないプロメチウムの分離、確認は1947年であるが、これは除く。

表1 希土類元素とその性質

| 原子番号 | 元素の名称 | | 元素記号 | 原子量 | 3価イオンR ³⁺ 外側電子配置 | 融点 ⁽¹⁾ (℃) | 密度 ⁽²⁾ (g/cm ³) |
|------|-----------------------|--------------|------|-------|--|--------------------------|---|
| | 日本 | 英・米 | | | | | |
| 21 | スカンジウム | scandium | Sc | 44.96 | 3s ² 3p ⁶ | 1541 | 2.989 |
| 39 | イットリウム | yttrium | Y | 88.91 | 4s ² 4p ⁶ | 1522 | 4.469 |
| 57 | ランタン | lanthanum | La | 138.9 | 4f ⁰ 5s ² 5p ⁶ | 918 | 6.146 |
| 58 | セリウム | cerium | Ce | 140.1 | 4f ¹ 5s ² 5p ⁶ | 798 | 6.770 |
| 59 | プラセオジム | praseodymium | Pr | 140.9 | 4f ² 5s ² 5p ⁶ | 931 | 6.773 |
| 60 | ネオジム | neodymium | Nd | 144.2 | 4f ³ 5s ² 5p ⁶ | 1021 | 7.008 |
| 61 | プロメチウム ⁽²⁾ | promethium | Pm | — | 4f ⁴ 5s ² 5p ⁶ | 1042 | 7.264 |
| 62 | サマリウム | samarium | Sm | 150.4 | 4f ⁵ 5s ² 5p ⁶ | 1074 | 7.520 |
| 63 | ユウロビウム | europerium | Eu | 152.0 | 4f ⁶ 5s ² 5p ⁶ | 822 | 5.244 |
| 64 | ガドリニウム | gadolinium | Gd | 157.3 | 4f ⁷ 5s ² 5p ⁶ | 1313 | 7.901 |
| 65 | テルビウム | terbium | Tb | 158.9 | 4f ⁸ 5s ² 5p ⁶ | 1356 | 8.230 |
| 66 | ジスプロシウム | dysprosium | Dy | 162.5 | 4f ⁹ 5s ² 5p ⁶ | 1412 | 8.551 |
| 67 | ホルミウム | holmium | Ho | 164.9 | 4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ | 1474 | 8.795 |
| 68 | エルビウム | erbium | Er | 167.3 | 4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶ | 1529 | 9.066 |
| 69 | ツリウム | thulium | Tm | 168.9 | 4f ¹² 5s ² 5p ⁶ | 1545 | 9.321 |
| 70 | イッタルビウム | ytterbium | Yb | 173.0 | 4f ¹³ 5s ² 5p ⁶ | 819 | 6.966 |
| 71 | ルテチウム | lutetium | Lu | 175.0 | 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ | 1663 | 9.841 |

注) ⁽¹⁾ Rare Earth Data Cards (North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1985) による。

⁽²⁾ 安定同位体のない元素。

比較すると、希土類元素中で一番多いセリウムは、銅よりもやや少ないがスズ並に存在し、セリウムの次に多いイットリウムとネオジムはコバルトや鉛よりも多く、最も少ないツリウムでもカドミウムよりも多く、ビスマスの量と匹敵する。

表1に希土類元素の名称^{*3}及び諸性質の一部を示す。

希土類元素の特徴は、まさにその電子配置にある。希土類は一般に正3価のイオンになるが、表1にはこのイオンの外側電子配置も示した。正3価イオンでは、共通してs²p⁶の電子殻が存在し、セリウムからルテチウムまで、順次その内側にある4f軌道に1個ずつ電子を収容している。すなわち、4f軌道が完全充填されるルテチウムを除くと、ランタノイドは強固なs²p⁶電子殻の内側に不完全充填の4f軌道が存在する元素である。一般的に、元素の化学的性質は外側の電子配置が決定し、物理的性質は内側の電子配置に影響される。したがって、希土類元素は、相互にその化学的性質が極めて類似しており、また、物理的性質、例えば磁気特性、蛍光特性は特異な個性を有することになる。

希土類元素は、一般に+3の酸化状態をとり、酸化物の形はRE₂O₃(RE: 希土類元素)となるが、セリウムではCeO₂、プラセオジムとテルビウムでは非化学量論的酸化物で便宜的にそれぞれ、Pr₆O₁₁、Tb₄O₇と表わされる形をとる。

なお、一般に、ガドリニウムを中心に、それより原子番号の小さい側の元素を軽希土、大きい側の元素を重希土^{*4}と呼び、また、中間あたりの元素は中希土とも呼んでいる。

3. 鉱物と資源

希土類は何処にでも存在し、鉱石の他に天体や生体中にさえも検出されている。しかし、その存在は希薄であり、しかも、スカンジウム以外の全希土類が共存する特徴がある。約250種類の希土類鉱物の中で、現在、工業的に広く利用されているのは表2に示す3種類であり、特にバストネサイトとモナサイトが量的には多い。鉱石も偏在しており、表2には代表的産地も示した。表3には、近年注目を浴びている中国の鉱石³⁾も含めて、鉱石・鉱物中の希土類組成を示す。

バストネサイトは、これを12%含む希土類の単独鉱床が米国カリフォルニア州にある。バストネサイトはフッ化炭酸塩であるが、希土類の内ではネオジムまでの軽希土を圧倒的に多く含有し、ユウロビウム量もモナサイトより多い。

モナサイトは一次鉱床の風化の産物として、多くはチタン鉱(ルチルやイルメナイト)、ジルコニウム鉱(ジルコン)等の鉱物と共に存在している。現在の主鉱床は、オーストラリア、インド、ブラジル、東南アジア諸国等の海岸や河岸に存在する漂砂型鉱床であり、黒い重砂(heavy sands)として採鉱されている。モナサイトの多くは副産物であり、一次選鉱後においても、その含有量は一般に

*3 ランタン、プラセオジム、ネオジムの名称はドイツ語に由来し、英・米語の発音と異なる。

*4 慣習的にイットリウムは重希土に含める。また、軽希土、重希土は、それぞれ、セリウム族、イットリウム族とも呼ばれるが、重・中・軽希土も含め、いずれも厳密な区分ではない。

表2 希土類元素の原料鉱物

| 鉱物名 | 通称 | 化学組成 | 比重 ⁽¹⁾ | 色 ⁽¹⁾ | 代表的产地 |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|---------------------------------------|
| バストネス石[せき] bastnasite | バストネサイト (バストナサイト) | (Ce, La)CO ₃ F | 4.9~5.2 | 黄~赤褐 | 米国カリフォルニア、中国、ソ連邦、ザイール |
| モナズ石[せき] monazite | モナサイト | (Ce, La, Th)PO ₄ | 4.6~5.4 | 赤、赤褐、黄褐 | オーストラリア、インド、ブラジル、マレーシア、中国、南アフリカ、スリランカ |
| ゼノタイム xenotime | ゼノタイム | (Y, Ce, Er)PO ₄ | 4.4~5.1 | 黄褐、赤褐 | マレーシア、タイ、中国、オーストラリア |

注) ⁽¹⁾ 化学大辞典(共立出版、1960~1963年)による。

表3 鉱石(精鉱)の希土類組成
(単位 %)

| 産地 | 米国カリ フォルニア | オーストラリア | マレーシア | 中国包頭 |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------|-------|-------------|
| 精 鉱 | バストネサイト | モナサイト | ゼノタイム | 複 雑 鉱 |
| 精鉱中の希土類 (REO) ⁽¹⁾ (%) | 72 | 63 | 54 | 60 |
| 100% | [La ₂ O ₃] (%) | 32.5 | 23.9 | 0.5 |
| | CeO ₂ (%) | 50.0 | 46.0 | 5.0 |
| | Pr ₆ O ₁₁ (%) | 4.0 | 5.1 | 0.7 |
| | Nd ₂ O ₃ (%) | 12.5 | 17.4 | 2.2 |
| | Sm ₂ O ₃ (%) | 0.6 | 2.53 | 1.9 |
| | Eu ₂ O ₃ (%) | 1.0 | 0.11 | 0.05 |
| | Y ₂ O ₃ (%) | 0.05 | 7.6 | 2.41 |
| | OREO ⁽¹⁾ (%) | 0.28 | 2.65 | 28.7 |

注) ⁽¹⁾ 希土類は酸化物(REO)として表示。

OREOは表示していない他の希土類酸化物の和。

1~6%と少ない。モナサイトはリン酸塩であり、酸化物換算で10%弱のトリウムを含み、表3のように軽希土を主体とし、サマリウムもバストネサイトよりは多く含んでいる。

ゼノタイムはマレーシア、タイ等のスズの尾鉱に多く含まれるものが副産物として採鉱され、イットリウムを始め中・重希土を多く含んでいる。このほか、中国内蒙古の包頭の近くには、希土類鉱床としては世界最大の複雑鉱(鉄鉱石と共に、バストネサイトとモナサイトを3:1の比率で含む)の鉱床がある。また、カナダのウラン鉱からは、副産物としてイットリウム等が回収されている。ソ連邦等では、リン灰石からの肥料製造の副産物として希土類が回収されるとも言われている⁴⁾。

資源状況を概観するため、1986年までの情報に基づく希土類資源の最新推定量を表4にまとめた。国別にみると、ソ連邦や西側自由世界の現在の主要希土類産出国(アメリカ、オーストラリア、インド、ブラジル、マレーシア)に比べても、中国が圧倒的に多い。経済的に採鉱しうる「鉱量」をみると、この量は1985年の西側世界の希土類生産量(REO換算27,000ton)の1,600年分以上に相当する。

表4 全世界の希土類資源の最新推定量(REO換算)⁽¹⁾
(単位千ton)

| 地域 | 国 | 鉱量 ⁽²⁾ | 合計鉱量 ⁽²⁾ |
|-------------|-----------|--------------------|---------------------|
| アジア | (小計) | (38,000) | (41,000) |
| | 中國 | 36,000 | 38,000 |
| | 印度 | 2,220 | 2,700 |
| | 韓国 | 45 | 50 ⁽³⁾ |
| | マレーシア | 30 | 35 |
| | 台湾 | 30 ⁽³⁾ | >30 ⁽³⁾ |
| | スリランカ | 13 | 14 |
| | タイ | 1 | 1.1 |
| 北アメリカ | (小計) | (5,100) | (5,400) |
| | 米国 | 4,900 | 5,200 |
| | カナダ | 182 | 197 |
| アフリカ | (小計) | (820) | (830) |
| | 南アフリカ | 357 ⁽¹⁾ | 321 ⁽¹⁾ |
| | マラウイ | 297 | 330 |
| | エジプト | 100 | 110 |
| | マダガスカル | 50 | 55 |
| | ケニア | 12.5 | 13 |
| | ブルンジ | 1.1 | 1.3 |
| ヨーロッパ | (小計) | (500) | (560) |
| | ソ連邦 | 450 | 500 |
| | スカンジナビア3国 | 50 | 55 |
| オセアニア | (小計) | (200) | (200) |
| オーストラリア | | 184 | 200 |
| 南アメリカ | (小計) | (20) | (20) |
| ブラジル | | 20 | 20 |
| 世界合計(まるめ数値) | | 45,000 | 48,000 |

注) ⁽¹⁾ U.S. Bur. Min., *Mineral Facts and Problems* (1985Ed., Preprint)による(文献⁵⁾より引用)。

⁽²⁾ 「合計鉱量」は経済的に採鉱しうる「鉱量」に一部準経済的な鉱物資源も含めたもの。

⁽³⁾ 1986年のアルム出版: レアメタル・ニュースの情報等に基づいて修正。

4. わが国の原料事情

わが国には工業的に利用できる希土類鉱石は産出せず、全量を輸入に頼っている。図2に最近10年間の希土類原料及び製品の輸入通関実績を示す。これによると、多少の波はあるが日本の希土類産業は成長傾向を示しており、特に、ここ数年間の伸びは目覚ましいことが判る。種別では、塩化希土^{*5}、バストネサイト精鉱、水酸化希土、イットリウム精鉱等の粗原料あるいは中間原料(濃縮物)が少なくとも全体の70%以上を占めている。なお、図2では精鉱量をそのまま用いたが、希土類酸化物(REO)で換算すると1985年の輸入総量は約7,500tonになる。

一方、1985年の輸入先を輸入通関実績額でみると図3のようになる。中国からの輸入が全体の36.1%を占め、次にフランス、米国が続き、この3か国で87%を占めている。しかし、内容的には差があり、中国からは塩化希土等の原料が大部分であり、フランスからは分離された希土類製品が多い。特に、最近では中国からの輸入量が急増し、わが国の希土類ソースとしての重要性が増している。

希土類元素は、すでに述べたように、鉱石中では共存しており、各元素への分離コストも高い。したがって、各元素の需要のバランスがとれずに、特定の元素、特に存在量の少ない元素に需要が集中した場合には、分離希土の価格は割高となる。例えば、現在、永久磁石用の酸化サマリウムの需要が逼迫しているが、鉱石中にサマリウムよりも大量に存在し、応用も限られているため余剰気味のセリウム、ランタン等の新たな用途が開発されないと、サマリウムのみを需要に合せて分離することは経

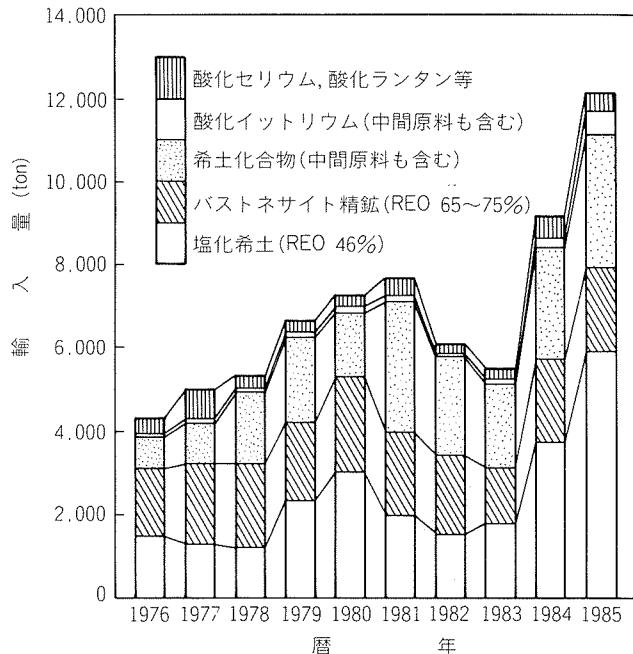


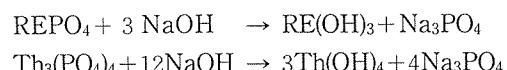
図2 わが国の輸入通関実績
(アルム出版: 工業レアメタル等による)

済的ではない。

5. 分離・精製と化合物の製造

原鉱石は、各種の選鉱操作を経て精鉱とした後に化学処理を行って希土類が採取される。特定の希土類を得ようとする場合には、希土類元素の特徴として化学的性質の酷似した共存元素を分離・精製する操作が必要となる。この後、通常の化学処理によって各種の目的に応じた原料用化合物が製造される。

重砂中のモナサイトの選鉱は、資源産出国において磁選、比重選鉱、静電選鉱等を利用して行われ、得られた精鉱が処理工場に送られる。フランスのRhône-Poulenc社は、同国内と米国に各1工場をもち、世界最大の処理能力を有している。同社の最近の公表資料^{6~8)}を基に推定した希土類処理工程を図4に示す。モナサイトは熱濃化セイソーダによって次式により分解される。



リン酸分がリン酸ナトリウムとして回収された後、水酸化希土が酸溶解される。この途中でトリウムが回収される。同社では、分離希土を得る場合には硝酸溶解が、また、希土類を元の鉱物中の比率のまま含む混合希土を得る場合には塩酸溶解がそれぞれ使用されているようである。

得られた酸溶液からの希土類の分離・精製には、溶媒抽出(液-液抽出)法が使用されるが⁶⁾、この方法は、現

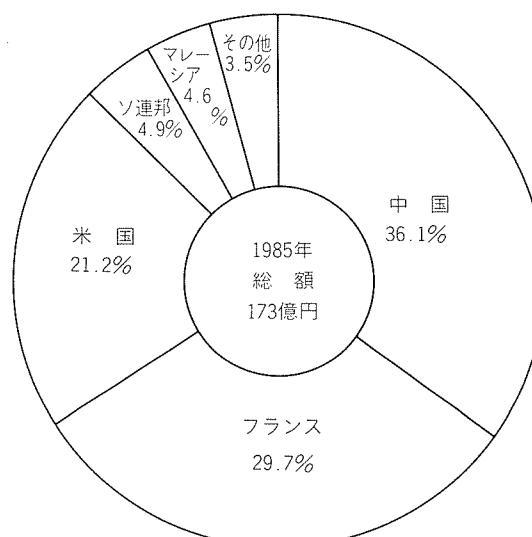


図3 わが国の希土類輸入先比率
(ただし、バストネサイト精鉱は含まず)

^{*5} 希土類の塩化物の混合物。後出。

^{*6} 以前にはイオン交換法も使用されており、わが国では目的によって併用されている。イオン交換法の各種の改良も最近再び多く提案されている。

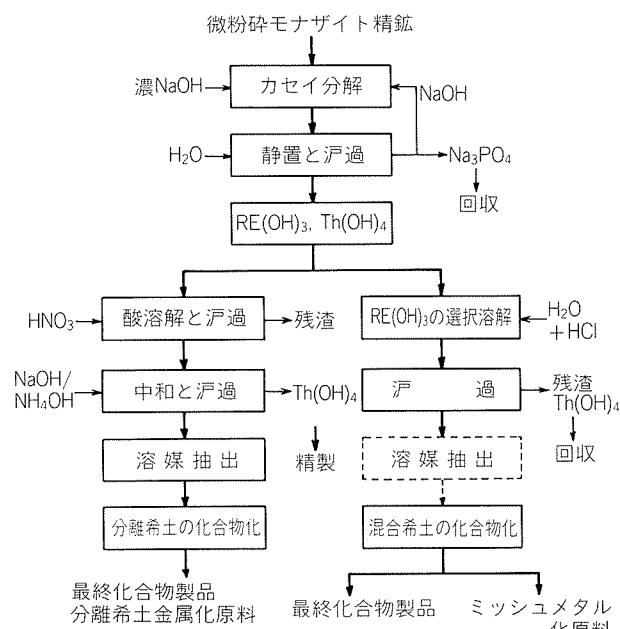


図4 Rhône-Poulenc社の希土類処理工程(点線部は推定)

在、希土類の工業的分離の主流を占めている。その原理⁸⁾は図5に示すとおりである。希土類が特殊な溶媒には選択溶解し、かつ、希土類の種類によって溶解度にわずかの差ができる利用したものである。

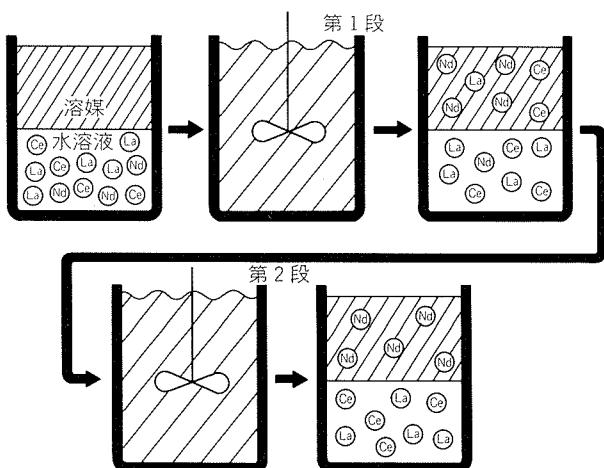
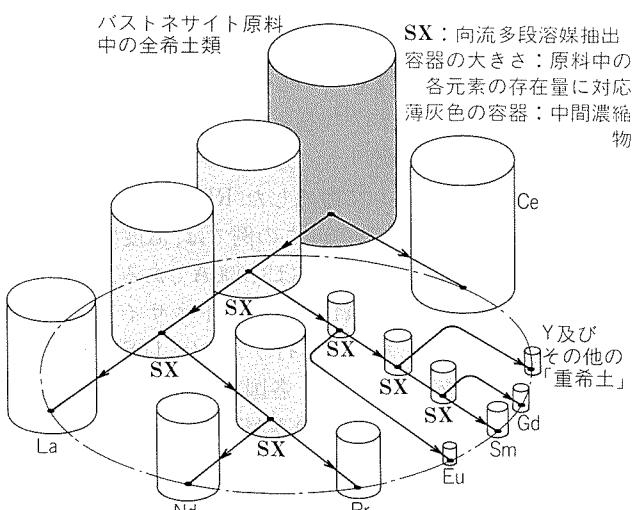
溶媒としては抽出剤を含む有機混合物が用いられ、抽出剤には有機リン酸等が使われるが、詳細は企業により異なる。工業的には、混合と静置を行うミキサー・セトラーという設備が使われ、1段階では分離・精製が不十分なため、向流多段抽出が採用されている。希土類の分離系統⁹⁾の例を図6に示す。

バストネサイトは米国カリフォルニア州の鉱石をもとにMolycorp社で大規模に処理されている。粗鉱を微粉砕後、高温浮選と塩酸浸出、焙焼によって選鉱して最終精鉱とされる。大部分のものは同社内でさらに分離処理されているが、溶媒抽出時の中間濃縮物や途中精鉱等の一部は中間原料として他社にも販売されている。

最近の処理工程について、Molycorp社の報告ではないので確認できないが、焙焼により炭酸分を炭酸ガスとして除去し、同時に希土の主成分のセリウムを4価の形に酸化した最終精鉱は、次に塩酸浸出されている¹⁰⁾。この状態では、酸化セリウムのみが溶解せず、他の希土類は3価の形で溶解するため、セリウムが分離できる。この後、図6のように、塩酸溶液の形で溶媒抽出法により、希土類の分離が行われる^{6,10)}。

ゼノタイムはモナザイトと同じリン酸塩なので、モナザイトと同様の処理が可能である。また、硫酸によって分解しているところもある。

鉱石からの一貫処理を行う代りに、中間原料を購入して処理を行っている企業も、わが国を始めとして多い。また、モナザイト産出国では、トリウム除去後、塩化希

図5 溶媒抽出法の原理⁸⁾図6 米国Molycorp社の溶媒抽出系統(概念図)⁹⁾

土の形で混合物を輸出している場合がある⁷⁾。

希土類の化合物は用途によって形が異なるが、混合物としては、塩化物を始め酸化物やフッ化物の形で、また、分離希土としては酸化物の形で次段階用の原料として出荷されることが多い。酸化物は、溶媒抽出後、シュウ酸塩等の不溶性の塩として分離した後、高温で焼成して得られる。その他の原料用化合物へは、溶媒抽出後の形から直接に、あるいは上記のシュウ酸塩等から間接的に、通常の化学処理法によって転換される。

6. 金属の製造

6.1 ミッショメタルの製造

希土類の金属として最も古くから工業的に生産され、現時点でも最も量が多いのは、軽希土金属の合金のミッショメタル(ドイツ語で混合金属の意)である。「純」ミ

*7 このため、バストネサイト、モナザイトと共に、ゼノタイム等と合せて塩化希土が資源として計上される場合も多い。

ミッショメタルの形では、専ら溶融塩電解法によって生産されているが、鉄鋼用に使われるケイ素との合金（シリサイド）の形では、熱還元法の1種のサブマージド・アーク法により製造している例もある。

溶融塩電解法は、原理的にはアルミニウムの電解製錬法と同様であり、高温で溶融したイオン電導性の化合物（塩）を用いることから、この名がある。電解によって還元を行い、通常の還元では得難い金属を製造する方法である。ミッショメタルの製造に広く用いられているのは塩化物の溶融塩であり、原料の塩化希土のほかにアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩化物等を含む。

この電解反応は、次式のように表わされ、塩素ガスを発生する。



図7は、近年までこの方法で生産を行っていた企業の公表した装置例¹¹⁾である。ミッショメタルの溶湯プールが陰極として働き、黒鉛を陽極として電解される。含水した塩化希土（粗塩化希土）を塩化アンモニウム、塩化カルシウムと共に加熱して脱水した $\text{RECl}_3 - \text{CaCl}_2$ 無水物を溶融塩電解浴としている。この例では、温度は900°C、電解電圧は12~25V、電解電流は3,000Aである。

フッ化物浴で希土類の酸化物（バストネサイト精鉱の処理物等）を原料として電解を行う方法は、U.S. Bureau of Minesの研究を中心として、各国で試みられたようであるが、現在、わが国の1社のみが工業化している。詳細は明らかにされていないが、この方法は発生する電解残渣の回収と再利用に特徴がある¹²⁾。

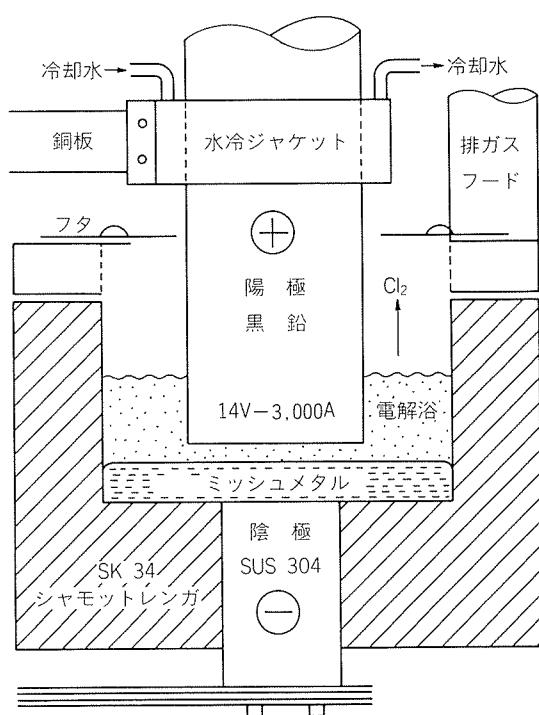
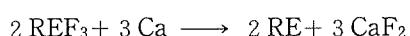


図7 塩化希土電解炉¹¹⁾

6.2 分離希土類金属及び合金の製造

希土類の純金属を得る方法には各種のものがあるが、工業的には、金属熱還元法と溶融塩電解法のみが採用されている。前者は化学的な還元法の1種であり、希土類金属よりもさらに活性なアルカリ金属（リチウム）やアルカリ土類金属（カルシウム等）を用いて、発熱的に還元反応が行われることから、この名があり、金属製錬法としては古典的な方法である。

希土類の金属熱還元法では、フッ化物をカルシウムで還元する方法が、現在では一般的である。密閉容器内で、希土類のフッ化物とカルシウム小片を混合したものを、真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で高温（1,000°C以上）に加熱して次の反応を行わせる。



得られた金属はフッ化カルシウム等のスラグより分離し、カルシウムを2%程度まで含むため、さらに真空中で再溶解等を行って精製する。精製を繰返すことにより高純度のものが得られるが、操業はバッチ式のため、比較的小量の高純度金属の製造に適した方法といえる。

サマリウム、ユウロピウム、ツリウム等三、四の金属は、上記の方法では2価までしか還元されず、金属が得られない。これらの金属は蒸気圧が高いので、酸化物を他の蒸気圧の低い希土類金属（ランタン、ミッショメタル等）で次式（ランタン還元の例）により直接還元し、蒸留（昇華）と組合せて製造する還元昇華法が一般的である。



実際に使用されている最近の炉の概念図を図8¹³⁾に示す。昇華した金属は水冷部で回収される。

金属熱還元法の変形として、永久磁石用合金のサマリウムーコバルト合金粉末を製造する2種類の方法がある¹⁴⁾。

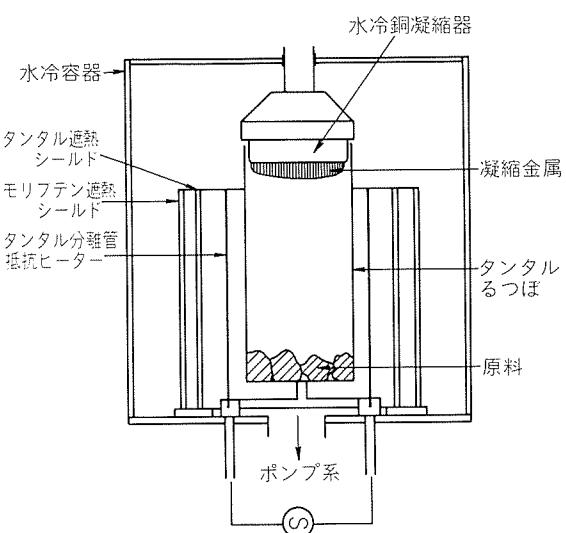


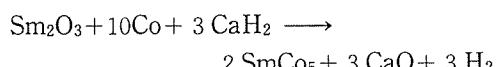
図8 直接還元炉¹³⁾

表 5 希土類の応用分野^{(1),(2)}

注) ⁽¹⁾ 実用 <^M_C 金属化合物 研究中 <^M_C 金属化合物

(2) 文献¹⁷⁾の表に一部加筆した

一つは米国GE社の開発したRD（還元拡散）法である。この方法では、酸化サマリウムとコバルトの粉末を混ぜたものを、水素中、水素化カルシウム（または金属カルシウム）によって還元し、次式により直接コバルト粉末をサマリウムーコバルト（1-5型）粉末にする。



他の方法は西ドイツ Th. Goldschmidt 社の同時還元 (co-reduction) 法である。コバルトの代りに、一部酸化コバルト粉末も混ぜて、真空中、同時にサマリウムとコバルトの還元を行ってサマリウム-コバルト合金粉末にする。

なお、最近、ネオジム一鉄一ホウ素系の永久磁石が開発され、この原料となる金属または合金の製造法が関心を呼んでいる。同時還元法については報告¹⁴⁾があるが、その他の製造方法の詳細は明らかにされていない。

ランタン、セリウム等の軽希土金属はミッショメタルと同様に塩化物溶融塩電解法によつても製造できる。また、希土類を含む合金の溶融塩電解法による製造についても、U.S. Bureau of Minesの研究¹⁵⁾があり、合金化すべき金属を固体陰極として電解する「消耗電極」法や、液体陰極を用いる電解法、あるいは合金化すべき金属の

酸化物も同時に原料として電解浴に添加して電解する「同時」電解法とでも呼ぶべき方法等が知られている。ネオジム-鉄合金の溶融塩電解法についても、二、三の情報があるが、技術の詳細は報告されていない。当社も、ネオジム-鉄母合金等の希土類と遷移金属の母合金の新しい製造方法の開発に成功した¹⁶⁾

7. 應用

7.1 応用分野と需要量

希土類の工業的応用は、1889年、ガスマントルに使用されたのが最初であり、それ以後、約100年が経過している。現在では、その化学的、物理的性質等を利用して多くの分野で研究、実用化されており、表5に各元素別、工業分野別の応用例を一括して示す。

わが国における需要量は、図9に示すように最近の5年間で急激に増加している^{*8}。その内容は、主に研磨剤として使用される酸化セリウムが全体の約1/2を占め、次に、ガラス添加剤等に使用される酸化ランタンが多い。

*8 図2と図9のREO換算値に多少差があるが、この差は、主として在庫分や輸出分によるものと推定される。

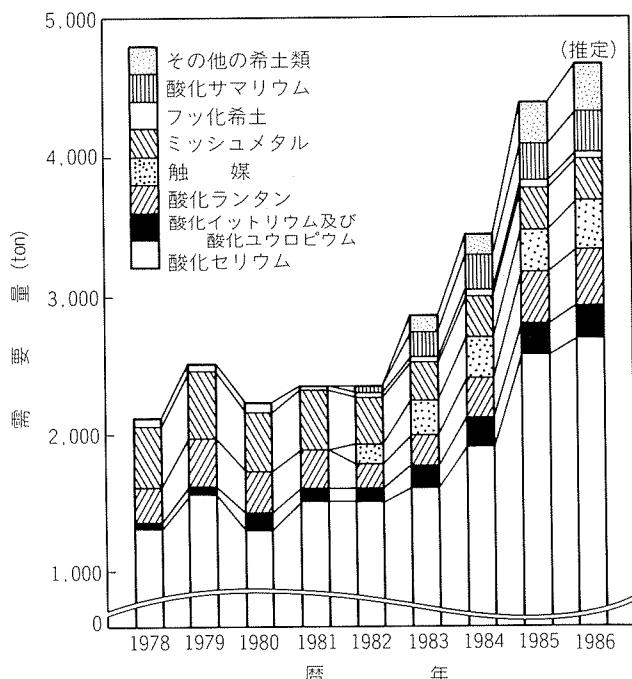


図9 わが国における希土類の需要推移
(アルム出版:工業アーメタル等による)

古くから使われてきたミッショメタルやフッ化希土の需要は横ばいなのに対し、永久磁石用の酸化サマリウムの需要が大きな伸びを示している。

7.2 化合物としての応用

7.2.1 蛍光体

蛍光体としての応用は、4f電子遷移に基づく発光現象を利用したものである。他の発光体とは異なり、 s^2p^6 殻により遮蔽されているため、格子振動の影響を受けずに発光スペクトルは線スペクトルになり、発光強度の大きい蛍光体が得られる特長を有する。

カラーテレビ用蛍光体は1964年に実用化された。これは Eu^{3+} で付活された YVO_4 ($\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ と略記する) 蛍光体であり、高輝度の赤色で画面の明るさを画期的に向上させた。現在では、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ が用いられている。この他には、投射型ブラウン管用に、電流密度の大きい電子線が使用可能な緑色蛍光体として $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}^{3+}$ 等が実用化されている。

また、照明用蛍光体には、3波長型ランプへの応用があり、高効率性と高演色性を同時に達成したランプとして現在広く使用されている。これは $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ の赤色、 $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ 等の緑色、及び $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 等の青色の3色の組合せによって白色光を得たものである。

この他に、人体のレントゲン撮影用フィルムの増感剤として $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ が使用されている。

7.2.2 触媒

希土類の触媒の代表例としては、自動車用ガソリン製造用のFCC(流動接触分解)触媒があり、ランタン、セ

リウム等の希土類でイオン交換したゼオライト(アルミニケイ酸ナトリウム)が用いられる。FCC触媒の原料には塩化希土が使われており、1984年までは、世界の希土類の全使用量の40%以上が触媒向けであった。しかし、米国において有鉛ガソリンが使用禁止になり、この比率が低下したため、希土類工業へ大きな影響を与えていた。

他の応用例では、自動車排気ガスの浄化触媒がある。この触媒は、一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を除去する三元触媒(白金等をアルミナに担持した貴金属触媒)が主流であり、耐久性向上のために酸化セリウムや酸化ランタンが添加される。

7.2.3 研磨剤

希土類の研磨剤としての作用についての理論的説明は明確ではないが、機械的な破碎作用の他に化学反応も関与しているともいわれている。研磨材としては、大別すると、バストネサイト系と塩化希土系のセリウム研磨剤があり、わが国における需要も多い。テレビのブラウン管やIC用フォトマスク基板等の研磨に用いられている。

7.2.4 ガラス添加剤

ガラスへの添加も重要な応用の一つである。光学用高屈折率低分散レンズとして酸化ランタンを添加したホウ酸塩系ガラスが使用されるほか、酸化イットリウムや酸化ガドリニウムが添加されたものもある。その他、酸化セリウムが色消し剤として、また、酸化ネオジムもテレビブラウン管の前面ガラスへの添加剤として使用されている。

また、レーザーガラスにも希土類は使用されている。核融合用大出力レーザーのリン酸塩系ガラスや、レーザー加工用のイットリウム-アルミニウムガーネット(YAG)レーザー棒には、ネオジムイオンがドープされている。

7.2.5 磁気バブルメモリー

イットリウム-鉄-ガーネット(YIG)の単結晶薄膜は垂直磁気異方性を持ち、磁気バブルメモリーとして使用されている。YIG等の薄膜は、ガドリニウム-ガリウムガーネット(GGG)基板上にエピタキシャル成長させることにより得られる。磁気バブルメモリーは小型軽量で高密度化が可能であり、ロボット等に採用されているが、最近のブロックラインメモリー方式による新しい展開もあり、今後一層期待される材料である。

7.2.6 セラミックス

ニューセラミックスとして酸化ジルコニアが注目されているが、この焼結助剤に酸化イットリウムが使用されている。この安定化ジルコニアはすでに実用化されており、需要の拡大が期待されるほか、酸素センサーとして自動車の空燃比制御にも使用されている。さらに極く最近、超強磁場にも耐え得る酸化ランタン含有の新セラミックス超伝導体が開発されている¹⁸⁾。

7.2.7 磁気冷凍

磁気冷凍は、磁気スピン系のエントロピー変化を外部からの磁場の制御によって熱的に系外に取出し、冷凍を利用するもので、超伝導電磁石やジョセフソン素子の高性能冷凍法として期待されている。1976年、Brownが磁性体作業物質としてガドリニウムを用いて室温での磁気冷凍に成功した¹⁹⁾のが始りである。最近では、GGGの単結晶を磁性体作業物質として用いた磁気冷凍機が試作され、液体ヘリウムの生成に成功している。また、室温以下20Kまでの磁性体作業物質としてREAL₂系(REとしてはエルビウム等)も検討されている。

7.3 金属としての応用

7.3.1 発火合金

ライター石は、ミッシュメタルと鉄との合金で、今世紀初めから使用されているが、使捨てライターの出現以来、大きな需要の伸びを示した。

7.3.2 金属への添加

鋼への希土類金属の添加には、脱酸や脱硫作用があり、これによる生成化合物が微細、かつ、均一に分散するため、耐食性や溶接性の改善に効果があり、一時期、油井管の伸びと共にミッシュメタルの大きな用途となつた。

非鉄金属では、マグネシウム合金への添加が高温強度の改善に効果があり、一部の航空機部品に使用されたこともある。また、アルミニウム合金では、イットリウムを添加した高張力高圧送電線用合金が使用されているほか、最近では、高温で高強度のAl-8%Fe-4%Ce粉末合金が開発され、航空機用材料として期待されている。

7.3.3 水素吸蔵合金

希土類系合金の水素吸蔵現象は、Philips社によって、1970年に希土類磁石の研究中、偶然発見されている。代表的な合金としてはLaNi₅があり、活性化が容易で、解離圧が小さいこと等から、最も優れた水素吸蔵特性を有する。より安価なMMNi₅系合金(MM:ミッシュメタル)も使用される。水素の吸蔵・解離の反応には発熱・吸熱を伴うので、ケミカルヒートポンプにも応用されており、その実証装置では2種類のMM-Ni-Ca-Al系水素吸蔵合金が使用されている。

7.3.4 永久磁石

希土類元素の応用で最近特に注目を浴びている一つに永久磁石材がある。希土類金属の磁気特性は、原子内部に存在する4f軌道の不完全充填の電子に起因しており、大きい飽和磁化や結晶磁気異方性をもつことを特徴とする。

実用化されたサマリウムコバルト磁石は、歴史的には、1967年のSmCo₅(1-5型)の磁石が最初であり、以後、焼結型の1-5型希土類磁石に発展した。また、Sm₂Co₁₇は飽和磁化がSmCo₅より大きく、Coの一部をCu, Fe, Zrで置換することにより2-17型希土類磁石として実用化され、現在ではこれが主流となっている。

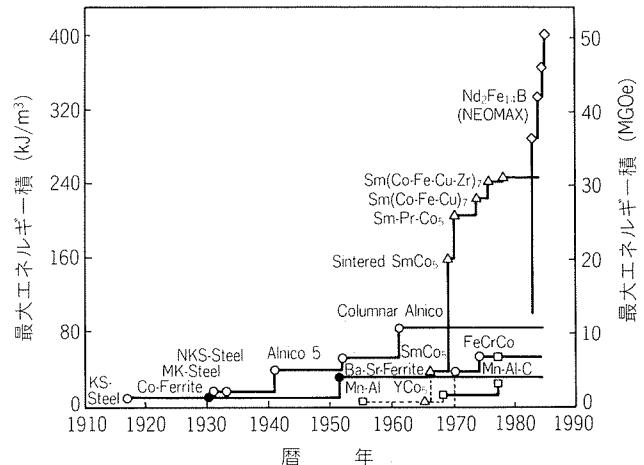


図10 永久磁石材料の進歩²⁰⁾

以上の焼結磁石とは別に、磁粉を射出成形や圧粉成形により有機バインダで結合したプラスチック磁石(ボンド磁石)も、成形が容易な磁石として市場を伸ばしている。

ネオジムー鉄ーホウ素磁石は1983年に発表され、現在の最も高性能な永久磁石である。この磁石の磁性相はNd₂Fe₁₄Bの金属間化合物であり、最大エネルギー積は実用レベルで37MGOe、研究レベルでは50MGOe以上も達成されている。しかも、問題点とされていた温度特性、耐食性は解決されつつあり、量産も近いものと思われる。図10²⁰⁾には、永久磁石の進歩を、永久磁石の性能を表わす最大エネルギー積を用いて示す。

また、最近の希土類磁石の動向では、サマリウムをセリウムに置換した磁石の製造や、サマリウムーコバルトプラスチック磁石のサマリウムをネオジムとセリウムで置換したSm_{0.5}Ce_{0.1}Nd_{0.4}(Co_{0.672}Cu_{0.08}Fe_{0.22}Zr_{0.028})_{8.35}の開発²¹⁾は興味深い。

希土類磁石の用途としては、各種モーター、アクチュエータ等OA機器、ヘッドホン等の音響機器等がある。特に、ネオジムー鉄ーホウ素磁石の医療用MRIや、自動車の各種モーターへの応用は期待されている。

7.3.5 光磁気ディスク

光磁気ディスク用媒体として、テルビウムー鉄ーコバルトあるいはガドリニウムーテルビウムー鉄等のアモルファス薄膜が注目されている。この膜の磁気特性がキュリー温度等で変化することを利用して記録を行い、光磁気との相互作用である磁気カーブ効果を利用して読み取りを行うものである。まだ実用化の一歩手前にあるが、技術的には確立されているといわれ、高記録密度の書き換え可能な光ディスクとして、将来有望とされている。

7.3.6 超磁歪

最近の希土類の新しい応用として、希土類金属と鉄族遷移金属との金属間化合物の超磁歪材料がある。磁性体を磁化したときの磁歪の大きさが、これらの金属間化合物では、通常の磁歪材料の100~1,000倍もの値をもち、

実用材料として注目されている。この合金例としては、 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9}$ 等があり²²⁾、アクチュエータ等への応用を考えられている。極く最近、スウェーデンで本磁歪合金棒の新製造プロセスを開発したとの情報もあり、興味深い。

8. おわりに

最近の希土類全般の状況について概説した。用途面を始め、記述すべき事項が多いが、紙面に制限があり、やや表面的な羅列になったところもある。全般的には、なるべく最新情報を取入れることに努め、特に応用については、今後期待される新用途に重点を置いた。

金属の製造方法については、稿を改めて詳述したい。希土類元素の基礎研究と応用開発研究は、現在、精力的に行われており、今日明日にも、全く新しい用途が開発される可能性がある。希土類が夢の多い材料であることを強調して、今後の発展に期待したい。

文 献

- 1) K.N.R. Taylor : *Contemp. Phys.*, **11** (1970), 423.
- 2) 足立吟也：化学と工業，**36** (1983), 869.
- 3) Li Dong Ying : 希土類, No. 5 (1984), 1.
- 4) G.M. Ritcey : 第4回溶媒抽出討論会特別講演予稿, *Non Nuclear Metallurgical Applications of TBP*, (1985), pp. 44.
- 5) 資源調査会(編)：資料第139号、主要な希少元素の資源の有効利用に関する基礎調査、参考資料III 希少元素の資源の埋蔵量、科学技術庁資源調査所、東京 (1986), 620.
- 6) J. Kaczmarek : *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, ACS Symposium Series 164, K.A. Gschneidner (Ed.), American Chemical Society, Washington D.C. (1981), 135.
- 7) Rhône-Poulenc社 : *This is Phône-Poulenc in RARE EARTHS*, Rhône-Poulenc (1982), カタログ.
- 8) J.P. Spooner : *Proceedings of the 8th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, K.J. Strnat (Ed.), University of Dayton, Ohio (1985), 377.
- 9) Molycorp社 : *Lanthanides mean Molycorp*, Molycorp (1984), カタログ.
- 10) Eng. Min. J., **183**—5 (1982), 37, 39.
- 11) 西村新一：エネルギー・資源, **6** (1985), 502.
- 12) 大町良治：日鉱会誌, **97** (1981), 868.
- 13) D.W.A. Murphy and J.E. Moore : *Electroheat for Metals* (Proc. Conf.), Cambridge, England, 21—23 Sept. 1982, British Committee for Electroheat, London, Paper 2.1, pp. 11.
- 14) C. Herget : 文献 8)のp. 407.
- 15) E. Morrice, Jr. and M.M. Wong : Miner. Sci. Eng., **11**—3 (1979), 125.
- 16) たとえば、日刊工業新聞、1986年11月8日、技術のひろば。
- 17) 新金属協会(編)：レア・アース、増補改訂版、新金属協会、東京 (1980), 16.
- 18) 朝日新聞、1987年2月14日(名古屋版朝刊)。
- 19) G.V. Brown : *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 3673.
- 20) 住友特殊金属㈱：世界最強の磁石 NEOMAX, (1986), カタログ。
- 21) 秋岡宏治、桜井充、下田達也：第10回日本応用磁気学会学術講演概要集 (1986), 395.
- 22) 金子秀夫：金属, **56**—6 (1986), 2.

技術資料

空調用熱交換器アルミニウムフィン材

野世溪 精* 前田利徳**
竹島義雄* 知念武廣*
西野正男*** 森山 勉****

Recent Development in Aluminum Fin Stocks for
Air Conditioners

Tadashi Nosetani, Toshinori Maeda, Yoshio Takeshima
Takehiro Chinen, Masao Nishino and Tsutomu Moriyama

空調用熱交換器アルミニウムフィン材

野世溪 精* 前田利徳**
竹島義雄* 知念武廣*
西野正男*** 森山勉****

Recent Development in Aluminum Fin Stocks for Air Conditioners

Tadashi Nosetani, Toshinori Maeda, Yoshio Takeshima
Takehiro Chinen, Masao Nishino and Tsutomu Moriyama

Recent contributors for material and energy saving in the heat exchangers using aluminum plate fins and copper tubes are thin gauge fins with high strength and hydrophilic treated fins.

(1) In accordance with customers preference to the thinner gauge fin stocks with less than 0.115 mm, particularly for the ironing process, newly developed fin stocks, MF03, present a steady improvement in the collar formation characteristics.

(2) Our new type hydrophilic treated fin stocks, CC331, without any addition of colloidal silica thoroughly relieve the wear problem of die, punch and other forming tools from the customers using the conventional hydrophilic fins with the colloidal silica.

1. はじめに

昭和59年冷凍年度以降、ルームエアコンの国内実績のうち、50%以上をヒートポンプ形で占めるようになった。パッケージエアコンにおいては、昭和55冷凍年度から50%を越えている。いずれもその大多数が空気熱源式である。昭和61冷凍年度においては、ヒートポンプルームエアコンの実績は約200万台(冷房専用:約160万台)、ヒートポンプパッケージエアコンは約40万台(冷房専用:約15万台)で、年間240万台が生産されている。この目覚しい進展は、ヒートポンプエアコンの経済性・クリーン暖房・省スペース等の特長が広く理解されるようになったためであり、技術的にはインバータ制御やマイコン運転のみならず、熱交換器の省資源化及び高性能化に依存するところも少なくない。これらの熱交換器技術に関連して、アルミニウムフィン材の薄肉化及び親水化が進められてきた。

既に数年前、当社の空調用熱交換器アルミニウムフィ

ン材の動向については報告されているが¹⁾、その後、薄肉化に対応するしごき方式用無処理フィン材が開発され、また、コロイダルシリカを含まない親水性表面処理フィン材の実用化が始まった。本報では、これらを主体として最近の状況を紹介する。

2. フィン材

プレートフィンは、カラーの成形方式によって3種類に分類される。一つはしごき方式フィンであり、穴開け・バーリング加工→第1しごき加工→第2しごき加工→フレア加工の順に成形される。しごき方式フィンはフィン材肉厚0.115mm以下及びフィンピッチ1.2~1.8mmの領域で使用され、表面処理フィン材もかなりの量が実用化されている。

他の一つはドロー方式フィンであり、カラー用円錐台の張出し・絞り加工→頂部の穴開け・バーリング加工→フレア加工の順に成形される。ドロー方式フィンはフィン材肉厚0.115mm程度まで、フィンピッチ1.8mm以上の領域において用いられている。

残りの一つは、絞りしごき方式フィンであり、カラー

* 技術研究所応用研究部

** 名古屋製造所技術管理部

*** 技術研究所化学研究部

**** 技術研究所金属材料研究部

高さは3~4mmと高く、ハイフィンとも呼ばれる。このフィンは冷凍ショーケースに代表される業務用に限定され、ルームエアコンやパッケージエアコンには使用されておらず、本報ではこれ以上言及しない。

ドロー方式は当初から採用してきた方式であるが、本方式では板厚減少に伴う張出し性低下が著しく、フィン肉厚0.115mmからの薄肉化は困難である。しごき方式によれば比較的薄肉化が容易とされ、フィン肉厚0.100mm以下への薄肉化も検討されている。

2.1 しごき方式用無処理フィン材

表1にしごき方式用無処理フィン材の当社呼称、米国アルミニウム協会(AA)呼称、化学成分及び機械的性質を示した。なお、ドロー方式用フィン材についても比較のため併記した。しごき方式用薄肉フィン材に求められる諸性質は、①高限界しごき率、②優れたフレア性、③高強度(薄肉化に伴う腰の弱さを補うため)等であり、コルゲートフィンの場合はさらに伸び値も重要である。

2.1.1 しごき方式用無処理フィン材の変遷

しごき方式用無処理フィン材は、ここ5年程の間にFK03→FM02→MF03と改良を重ねてきた。FK03はしごき加工の前工程である穴開け・バーリング加工に優れた材料として評価されてきた。

その後、しごき方式による薄肉フィン材の採用が進むにつれて、限界しごき率及びフレア性に優れたフィン材が求められるようになり、FM02が開発された。FM02は、FK03の成分中のZrをMnに置換することにより、Al₆Mnの微細析出物を均一に分散させ、限界しごき率の向上とカラー先端の微小割れ防止によるフレア性の改善をねらったものである。さらに、しごき加工性に及ぼすMn量の影響について検討した結果、MF03が誕生し、昭和61年からFM02を徐々に代替するようになった。MF03のしごき加工性について次に記述する。

2.1.2 MF03のしごき加工性

MF03のしごき加工性を通称カップしごき試験といわれる方法によって評価した²⁾。図1に示すように、中穴を有する外径30~35mmのブランクを内径20mmのカップ

に絞り、次にカップ側壁外面を所定のしごき率でしごき加工する。しごき試験装置の主要部を図2に示した。本装置では、ポンチは頭部のR部近傍で先端底面と側壁本体とに分離され、各々は弾性体(図2中のE)で連結されている。ポンチ力Pが作用すると、弾性体Eにはポンチ側面に作用する摩擦力F_Pに比例したひずみが生ずるので、これを検出してF_Pを求める。PとF_Pの両者から、フィン材の加工硬化特性を考慮して、しごき面(本装置ではダイス側となる)の摩擦係数μ_Dを算出する。また、ダイス出口部のカップ壁部の張力P_wは、近似的にP-F_Pによって与えられる。

試験条件を表2に示した。本試験では計測データを得るためしごき速度は1mm/secと遅いので、低粘度の実

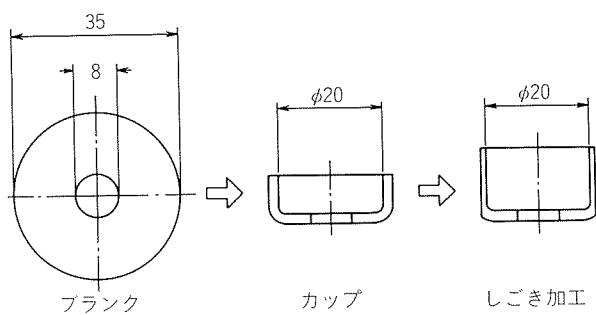


図1 カップしごき試験の加工工程

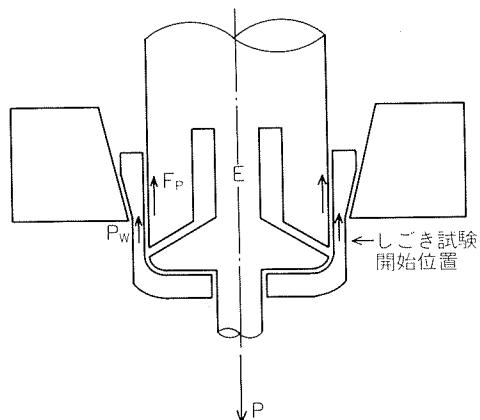


図2 しごき試験装置の主要部

表1 空調用熱交換器アルミニウムフィン材

| 種類 | フィン材 | | | 化学成分(%) | | | | | | | | | | 機械的性質 | | |
|--------------|------|-------|-----|---------|------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|--------------------------|----------------------------|-------|
| | 当社呼称 | AA呼称 | 質別 | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Zn | Ti | Zr | Al | 耐力(kgf/mm ²) | 引張強さ(kgf/mm ²) | 伸び(%) |
| しごき方式 フィン | MF03 | — | H26 | 0.08 | 0.17 | 0.02 | 0.23 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.07 | <0.01 | R | 13.5 | 14.6 | 14 |
| | FM02 | — | H26 | 0.06 | 0.14 | 0.02 | 0.10 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.07 | <0.01 | R | 13.0 | 13.8 | 18 |
| | FK03 | — | H24 | 0.09 | 0.29 | 0.07 | 0.01 | 0.04 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.11 | R | 17.2 | 18.5 | 5 |
| ドロー方式 フィン | A30 | A1100 | O | 0.16 | 0.61 | 0.08 | 0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | — | R | 3.2 | 9.0 | 40 |
| | A100 | A1200 | H11 | 0.10 | 0.71 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.02 | — | R | 4.0 | 10.1 | 37 |
| | A50 | A1050 | H22 | 0.11 | 0.30 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | — | 99.55 | 12.6 | 13.2 | 20 |

表 2 カップしごき試験条件

| | |
|------|------------------------|
| ダイス | 材質: SKD-11 |
| | しごき半角: 5° |
| | ペアリング長: 0.2mm |
| ポンチ | 材質: SKD-11 |
| | 外径: 20mm |
| しごき率 | 35% |
| 潤滑油 | P4 パラフィンオイル (三菱石油(株)製) |

機用プレス油ではしごき割れが発生する。他方、高粘度油では潤滑性が過度に良好となり、材料差の検知が困難となる。これらの予備試験を経て、表2に示す潤滑油を選定した。供試フィン材 MF03 及び FM02 の機械的性質（耐力、引張強さ）は $\pm 0.5 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲内で一致していた。また、加工硬化指数（n値）は MF03 が 0.050、FM02 は 0.053 であり、ほぼ同じ値を有していた。

ポンチ力 P 及び摩擦力 F_p の測定結果を図3に示した。 P と F_p の差、すなわち、カップ壁部張力 P_w はしごき距離と共に増加したが、MF03 のそれは FM02 の半分程度であった。図4にしごき距離 $l=2$ 及び 5 mm におけるしごき面摩擦係数 μ_D を示した。MF03 のしごき面摩擦係数は FM02 よりかなり小さかった。供試材の機械的性質及び n 値はほぼ同じであったこと及び上記の測定結果から、MF03 は FM02 より一応しごき加工しやすい、または、しごき割れ（カラー割れ）し難いフィン材とみなされ、客先でもそのような評価を受けている。 $l=5 \text{ mm}$ 付近のカップしごき表面には健全部と焼付部（図5）が混在していた。健全部は線状痕を含む擦過傷面であった。一方、焼付部は部分的に線状痕が残っているものの、ほぼ全面にむしれが生じていた。そこで、 $l=5 \text{ mm}$ のカップしごき面円周上における健全部の長さの合計を測定し、全周に対する比率を求め、この健全部比率と μ_D との関係を図6に示した。MF03 のしごき加工性は FM02 より優れていることが表面観察によっても裏付けられた。

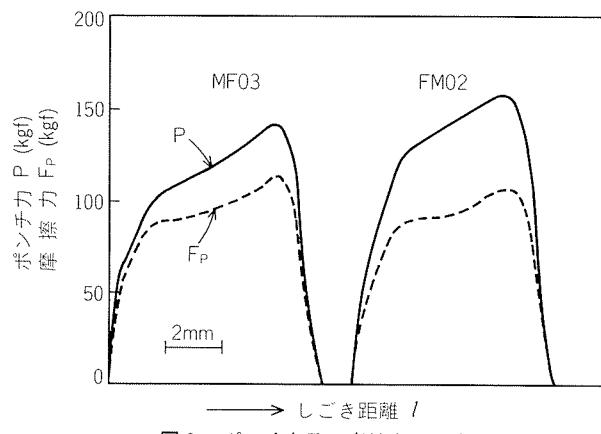


図3 ポンチ力及び摩擦力の測定結果

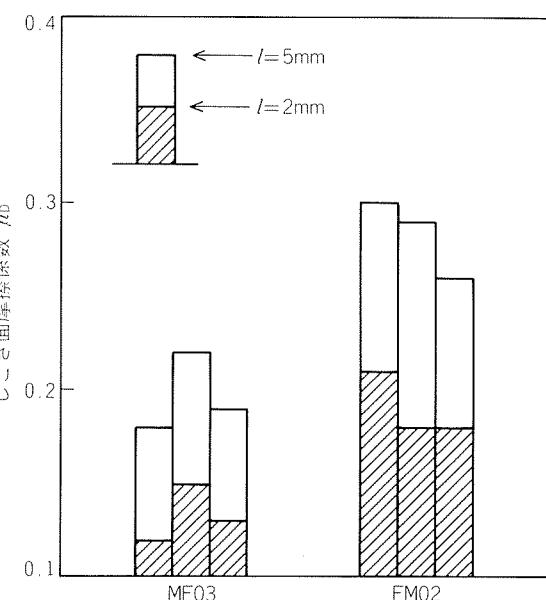


図4 しごき面摩擦係数（繰返し数：3）

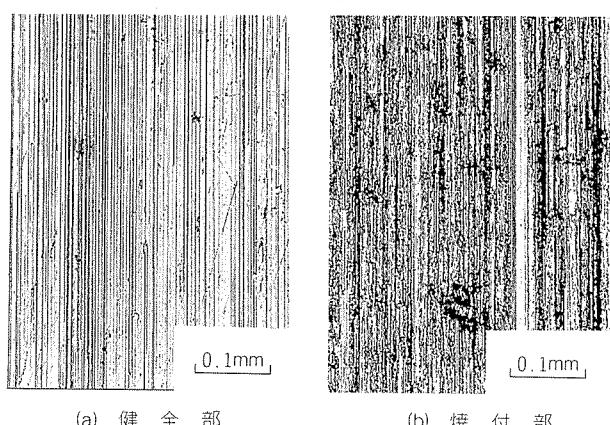
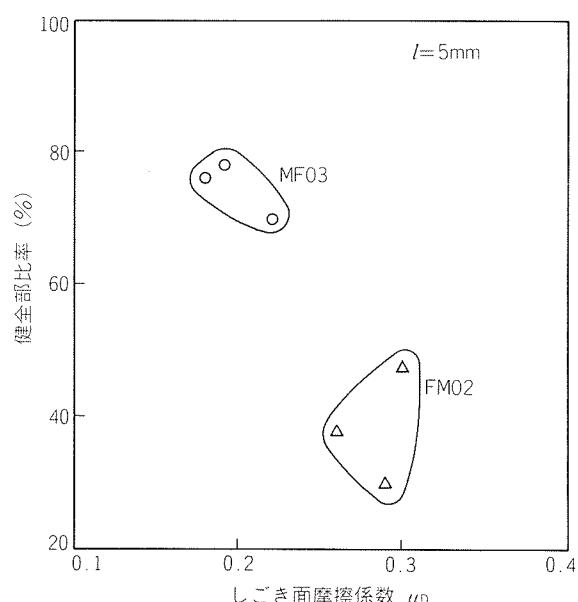
図5 しごき面の顕微鏡写真 ($\times 100$)

図6 健全部比率としごき面摩擦係数の関係

2.2 親水性表面処理フィン

空調用熱交換器はアルミニウムフィンと銅管から構成され、クロスフィン型熱交換器と呼ばれる。ヒートポンプエアコン用熱交換器のコンパクト化を目的として、アルミニウムフィン及び銅管の両面から総合的な研究開発が進められた³⁾。アルミニウムフィンは空気側の熱伝達を向上させるため、コルゲート・スリット・ルーバ等種々のフィン形状が考案され、また、親水性表面処理が検討された。銅管についても冷媒側の熱伝達を促進するため、管内面に浅いたて溝を設けた管（当社商品名：リップルフィン管⁴⁾）が適用された。

ヒートポンプエアコン用熱交換器においては、顯熱と潜熱の両者の熱交換（室内器の冷房運転時、室外器のヒートポンプ運転時）を行うことになる。冷房運転時の室内器フィン表面の凝縮水がフィン間に架橋すると、通風抵抗の増大となり、場合によっては凝縮水の飛散をまねくことがある。また、除霜運転時の室外器フィン表面に融解水が（水滴状に）残留すると、通風抵抗の増大のみならず、氷化することがあり、除霜時間の増大を招くことになる。したがって、室内器・室外器いずれにおいても凝縮水及び融解水を水膜として流下させることにより通風抵抗の増加を抑制し得る親水性表面処理フィン材が求められている。さらに、室外器においてはこの機能によってフィン面上の保水量を減少させることも目的となっている。一例として、4.2kWのヒートポンプ運転ユニットにおいて、室外器に親水性処理フィンを使用することによって除霜量（保水量+着霜量）は約200g、熱量にして約84kJ軽減されたと報告されている⁵⁾。

2.2.1 表面処理フィン材の種類と特徴

当社の表面処理フィン材“CCシリーズ”の種類と特徴を表3にまとめた。CCシリーズの最初は、ドロー方式フィン用として耐食性を主目的とするCC101であり、昭和50年から実用化されてきた。このCC101は溌水性であり、昭和55年頃から親水性が重要視されるようになり、シリカ（コロイダルシリカ）を含有するCC245及び水ガラスを応用したCC503の生産を開始した。CC503の長所はUベンド管口付時の熱による熱交換器端部フィンの表面変色が発生しないことである。なお、CC503等の水ガラス処理は、一般に塗膜中の水ガラスがホルムアルデヒド等の極性のある有機化合物のガスを吸着しやすく、このガス成分は冷房運転の初期にフィン面より脱着し、異臭を感じさせることがある。このため、水ガラス処理フィンの適用は室外器の場合が多い。

最近実用化されたCC535はCC245より優れた親水性を発揮するが、反面、CC535はCC245より多くのシリカを含有しており、フィン加工には高価な超硬工具が必要とする。このため、有機系表面処理フィン、いわゆる、ノンシリカ型親水性表面処理フィンの開発が強く望まれるようになった。CC331はこの要望に応えるものであり、CC535に劣らない親水性、超硬工具を必要としないフィン加工性、優れた耐食性等フィン材としての理想に一步近づいたものである（表4参照）。ここ当分の間は、親水性に関する限りは、シリカ型のCC535及びノンシリカ型のCC331あるいはCC331の変形の2本立てで推移するものとみられる。

そこで、以下にCC535のしごき加工によるカラー成形

表3 表面処理フィン材の種類と特徴

| 分類 | 処理名 | 皮膜成分 | 特徴 |
|-----|----------------|------------------------------------|--|
| 親水性 | ノンシリカ CC331 | 親水性樹脂 +界面活性剤 (クロメート下地処理) | ノンシリカ・タイプで親水持続性・金型摩耗性・耐トリクレン性・耐食性に優れ、しごき方式フィン及びドロー方式フィンに使用されている。 |
| | シリカ CC535 | 親水性樹脂 +シリカ+界面活性剤 (クロメート下地処理) | シリカを含有する。優れた親水持続性を有し、耐トリクレン性も優れ、ドロー方式フィン・しごき方式フィンに使用されている。金型工具材質として超硬が必要である。 |
| | CC245 | 親水性樹脂 +シリカ+界面活性剤 | シリカ含有量が少なく、金型摩耗性は裸材とほぼ同等で、耐食性・ろう付時の加熱による耐変色性に優れているが、親水性がやや劣る。 |
| 溌水性 | 水ガラス CC503 | 水ガラス +親水性樹脂 | 優れた親水持続性を有し、トリクレン洗浄による重量変化・ろう付時の加熱による変色もない。皮膜は極めて薄膜であるが、金型工具材質として超硬が必要である。超硬金型の場合、金型摩耗性は良好でしごき方式フィンに使用されている。 |
| | ノンシリカ CC101 | 熱可塑性樹脂 | 昭和50年より実用化しており、耐食性、加工性に優れ金型摩耗性は裸材と同等であるが、耐トリクレン性に難点がある。現在はトリクレン洗浄しないスペイン・フィンに使用されている。 |
| | CC251 | アクリル・メラミン樹脂 | CC101の改良タイプで、CC101に比べ耐トリクレン性、ろう付時の加熱による耐変色性に優れ、フィン・ピッチの広いドロー方式フィンに使用されている。 |

表4 表面処理フィン材の諸性質の比較

| 項目 | 処理名 | 親水性 | | | | | | | | 濡水性 | |
|---------|----------------------------|--------------------|--------------------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|---------|
| | | CC331 | | CC535 | | CC245 | | CC503 | | CC101 | CC251 |
| 親水性 | 試験条件 | 接触角 | 水濡性 ⁽¹⁾ | 接触角 | 水濡性 | 接触角 | 水濡性 | 接触角 | 水濡性 | 接触角 | 接触角 |
| | 初期親水性 | 洗浄前 | 10° | 5 | 5° | 5 | 35° | 5 | 5° | 5 | 83° 73° |
| | | 洗浄後 ⁽²⁾ | 30° | 4 | 25° | 4 | 40° | 4 | 10° | 4 | — — |
| | 親水持続性 ⁽³⁾ | 100回 | 30° | 4 | 30° | 4 | 35° | 4 | 20° | 4 | — — |
| | | 300回 | 40° | 4 | 35° | 4 | 40° | 4 | 25° | 4 | — — |
| | | 500回 | 45° | 4 | 35° | 4 | 42° | 4 | 30° | 3 | — — |
| | | 1000回 | 45° | 4 | 40° | 4 | 45° | 4 | 35° | 3 | — — |
| | | 1500回 | 45° | 4 | 40° | 4 | 48° | 4 | 40° | 3 | — — |
| 耐トリクレン性 | 浸漬重量減 | 85°C × 5 min | 2 % | 2 % | 5 % | 0 % | 25% | 10 | | | |
| 耐食性 | 塩水噴霧試験 (結果: Rating No.) | 500hr | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 |
| | | 700hr | 9.8 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| プレス成形性 | 金型摩耗 | ドロー方式 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | | しごき方式 | ◎ | ○超硬 | — | ○超硬 | — | ○超硬 | — | ○ | ○ |
| 耐熱性 | 外観 | 300°C × 5 min | ○ | (○) | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ |
| | | 400°C × 5 min | × | × | × | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ |

注) ⁽¹⁾ 水濡性の試験方法 恒温・恒湿室において、所定の温度に保持された厚板にサンプルを密着させ結露水の濡れ具合を観察する。

評価点 5: 全面均一な濡れ、4: 全面濡れるが僅かに凹凸あり、3: 全面濡れるが凹凸状である、2: 部分的に水寄りがある、1: 水寄りが大きい

(2) トリクレン洗浄後 (シェルフィンストックオイルAに48hr浸漬後トリクレン洗浄する)

(3) 親水持続性サイクル 蒸留水中浸漬2min→冷風乾燥6minの繰り返し

表5 CC535のしごき加工試験条件

| 供試材 | しごき加工条件 |
|---|--|
| 1.表面処理 CC535 | 1.ポンチ超硬G6 ⁽¹⁾ 半角1.5° |
| 2.アルミニウム素材 材質 FM02-H26 板厚 0.100mm | 2.ダイス超硬D2 ⁽¹⁾ 3.打抜きポンチ超硬G6 ⁽¹⁾ 4.加工速度 250spm 5.潤滑油 出光AF-8 6.しごき率 45% |

注) ⁽¹⁾: 住友電工呼称

時の超硬工具の耐摩耗性及び、CC535とCC331の湿り通風抵抗について記述する。

2.2.2 シリカ型親水性表面処理フィンCC535の超硬工具によるカラーのしごき加工

供試材及びしごき加工条件を表5に示す。しごき率は、しごき方式の金型(ドローレス金型とも呼ばれる)の主流が2回しごきとなっている現状を考慮して、45%とした。工具の摩耗程度は、超硬工具においては軽微であるため、カラー高さの測定及び工具の表面状況から評価した。図7にプレス回数とカラー高さの関係を示した。

ポンチ外径の変化 Δd とカラー高さの変化 Δh には次の

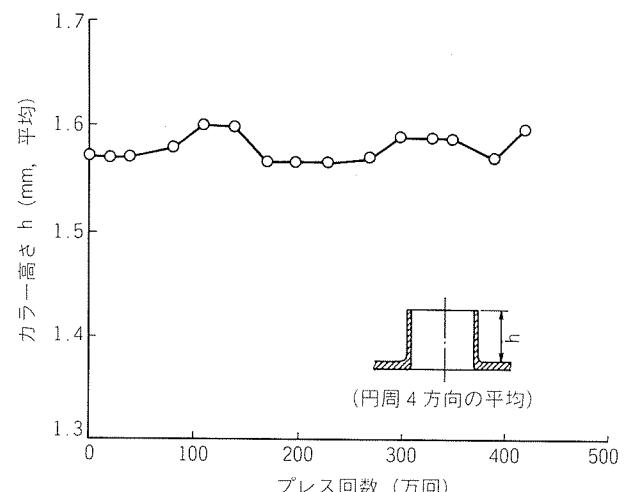


図7 プレス回数とカラー高さ

関係がある、

$$\Delta d = \frac{(D^2 - d^2)}{2 dh} \Delta h$$

D: ダイス内径, d: パンチ外径

ダイス内径は実際上変化しないと仮定してよいから、 $\Delta h = 0.1\text{mm}$ の減少はパンチ外径摩耗 $\Delta d = 0.006\text{mm}$ に対応する。図7において、カラー高さは 0.03mm 程度変動し

ているが、減少する傾向はみられなかった。本試験に使用したコイル長は約100kmにおよんでおり、上述したカラー高さの変動は元板の肉厚変化±0.005mmによるところが大と考えられる。

供試前のしごきポンチ表面の円周方向の研磨痕 ($R_{\max} = 0.3 \mu\text{m}$) は、パンチ回数270万回の時点ではほぼ消滅し、わずかに長手方向の擦過痕が観察されるようになった。パンチ回数420万回においては、長手方向の擦過痕が明

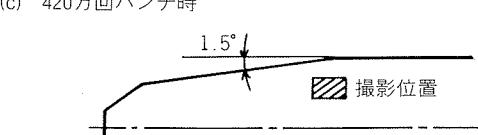
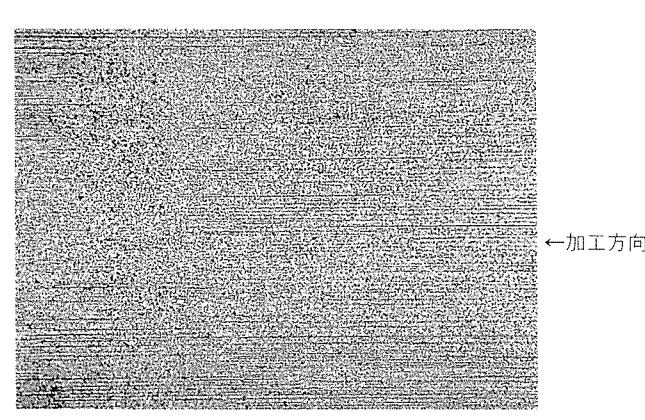
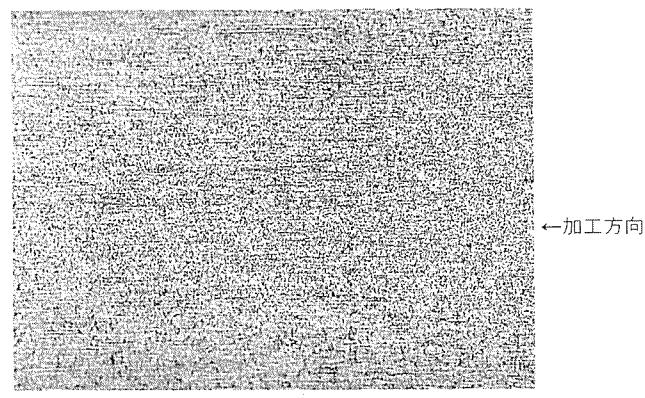
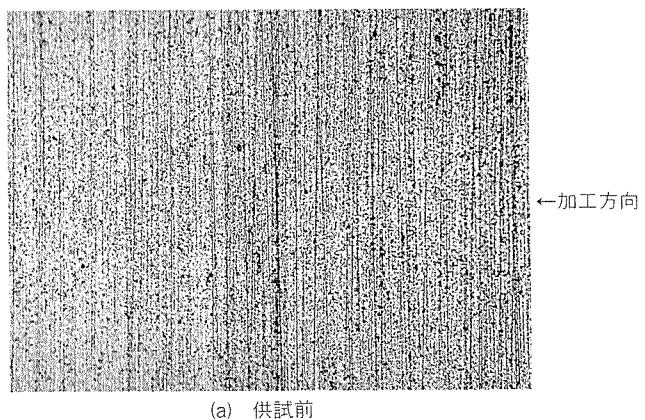


図8 しごきポンチの表面性状 ($\times 75$)

瞭に出現した(図8参照)。しかし、その表面粗さ(R_{\max})は $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ と軽微であった。供試前の研磨痕(層)が420万回のパンチによって完全に減摩し、つづいて加工方向に最大 $0.4 \mu\text{m}$ の粗さの層が形成されたと仮定すると、本試験におけるポンチ摩耗量は最大 $0.7 \mu\text{m}$ とみなされた。

カラー内壁のSEM像及びカラー断面を図9及び10に示した。カラー内壁には軽い擦過痕が観察されたが、はく離は全く発生していなかった。カラー外壁は極めて健全であった。

以上のことから、超硬ポンチはシリカ型親水性表面処

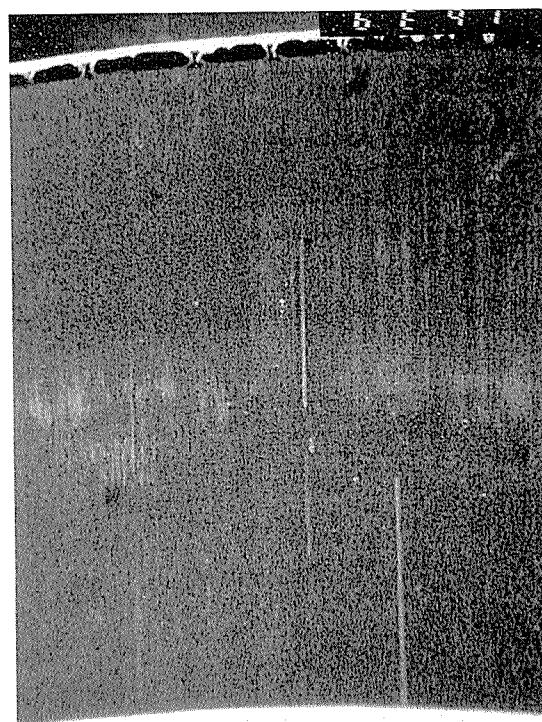


図9 420万回パンチ時のカラー内壁塗膜状況 ($\times 80$)

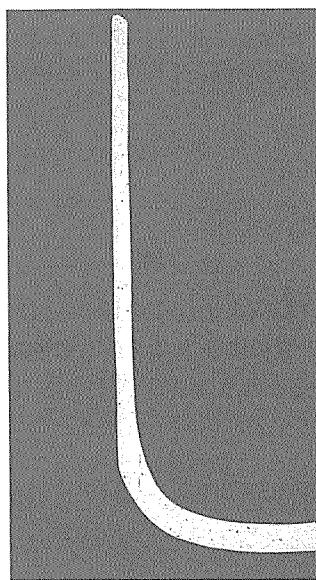


図10 カラー断面

理フィンCC535のしごき加工においてかなりの耐久性が期待された。例えば、2000万回パンチの目標に対して、上述の摩耗速度約 $1\text{ }\mu\text{m}/400\text{ 万回パンチ}$ を適用すると、カラー高さは当初値に対して約0.1mm低くなることが予測されたが、客先においては現在までのところ懸念なしとのことであった。

2.2.3 ノンシリカ型親水性表面処理フィン CC331の湿り通風抵抗

ノンシリカ型表面処理フィン材CC331の親水性能を、熱交換器の湿り通風抵抗の点から、シリカ型CC535及びCC503と比較した。フィン形状は、図11に示すように、切起しスリットフィンとし、両縁に補強のためのリブを配した。供試熱交換器は、フィンピッチ1.8mm、2列×10段とした。フィンプレス油はシェル・フィンストックオイルAであり、脱脂条件（フロン、トリクレン、トリエタン及びリドリンーアロジン）の異なる熱交換器を供試した。これは、親水性樹脂及び界面活性剤の挙動が脱脂条件によって変動し、その結果親水持続性に差が現わってくるからである。図12に通風抵抗測定要領を示した。

供試熱交換器の下端に位置する各々の銅管に9 l/minの冷水あるいは温水を通水しつつ、所定の温度・湿度の空気を供試熱交換器前面面積基準速度0.7~2.5m/secで流通させ、その際発生する通風抵抗をベツツマン式マノメータで測定した。表6に通風抵抗測定条件及び親水持続性評価のための乾湿サイクル付加条件を示した。前面風速1.0m/secにおける通風抵抗比 ΔP （湿り/乾き）を図13に示した。図13は、通風抵抗測定及び乾湿サイクル付加を繰返して得たものである。CC331は、CC535及びCC503

表6 通風抵抗測定条件及び乾湿サイクル付加条件

| 測定 | 通風抵抗測定時 | | 乾・湿サイクル時 ⁽¹⁾ | |
|---------|--------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| | 乾き | 湿り | 乾き | 湿り |
| 乾・湿状態 | 乾き | 湿り | 乾き | 湿り |
| 乾球温度(℃) | 21.0 | 27.0 | 27.0 | 27.0 |
| 湿球温度(℃) | 15.5 | 19.5 | 19.5 | 19.5 |
| 通水 | 50℃温水 各バス9l/min | 5℃冷水 各バス9l/min | 停 止 | 5℃冷水 各バス9l/min |

注) ⁽¹⁾: 乾き×1 hr→湿り×1 hrを1サイクルとした。

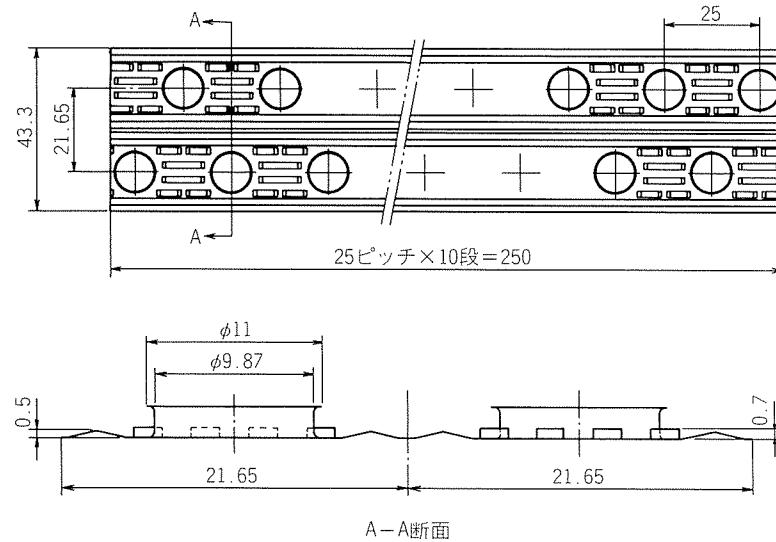


図11 通風抵抗測定に供試した切起レストレスフィン（2列×12段）

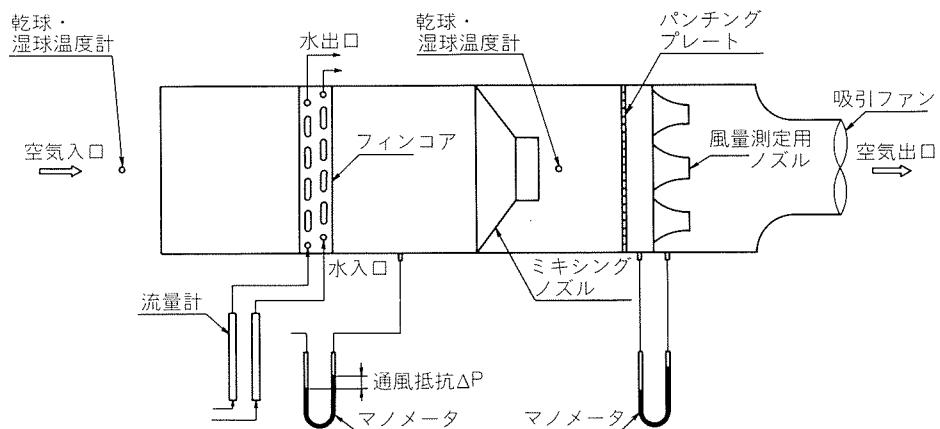


図12 通風抵抗測定装置

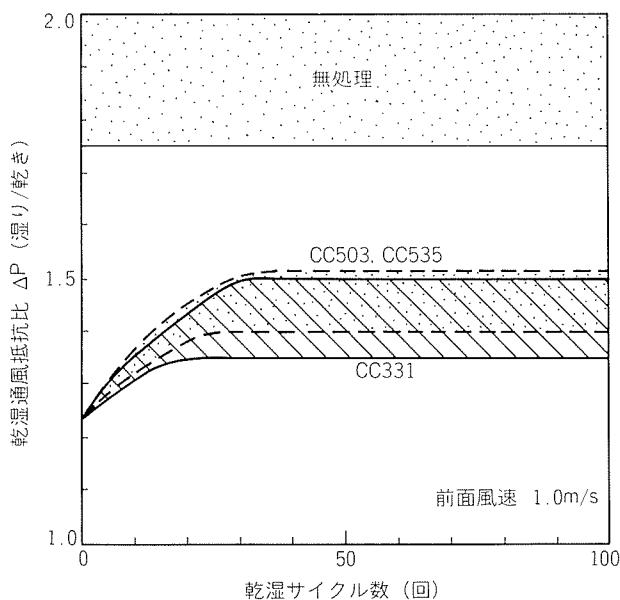


図13 CC331の乾湿通風抵抗比の経時変化

よりやや優れた親水性能を示した。CC331は工具摩耗の懸念が全くないだけに、親水性及びプレス成形性に関する課題解決に一步前進したフィン材と評価できた。

3. まとめ

(1) 空調用熱交換器アルミニウム無処理フィン材は、0.115mm以下のしごき方式用薄肉・高強度材の占有率が増加しつつある。今回開発した空調用硬質フィン材MF03は、この傾向に十分対応するものである。

(2) 親水性表面処理フィン材に関しては、ここ数年来は水ガラス処理やコロイダルシリカの添加による、いわゆる、シリカ型親水性処理が主であった。シリカ型親水性処理フィンの加工には超硬工具が必須とされ、ノンシリカ型親水性フィンが強く要望されてきた。この要望をほぼ満足するものとしてCC331を開発した。

文 献

- 1) 斎藤莞爾, 土田信, 関谷仁司, 前田利徳: 住友軽金属技報, 23 (1982), 42.
- 2) 斎藤正美, 清木弘行, 河谷望: 日本機械学会論文集 (C編), 51 (1985), 2434.
- 3) 例えは, S. Oshima, H. Nakata and T. Onishi : IIF-IIR Commission E2, Lyngby, Denmark (1983).
- 4) 野世渕精, 若松千代治, 目時寛, 西本嘉弘, 橋本博實, 宮田勝夫: 住友軽金属技報, 27 (1986), 28.
- 5) 桑原永治, 山崎雅也, 河村敏明: 日本冷凍協会論文集, 2 (1985), 49.