

論 文

反応焼結法 TiAl 金属間化合物の
ポア発生とその抑制法*

渋 江 和 久**

Suppression of Pores for TiAl Intermetallic
Compound Prepared by Reactive Sintering

Kazuhisa Shibue

住友軽金属工業株式会社技術研究所

反応焼結法 TiAl 金属間化合物の ポア発生とその抑制法*

渋 江 和 久**

Suppression of Pores for TiAl Intermetallic Compound Prepared by Reactive Sintering

Kazuhisa Shibue

Titanium aluminide (TiAl) has excellent potential for high temperature structural materials because of a combination of low density and good elevated temperature strength. However, TiAl has not been put into practice owing to several reasons. In particular, the fabrication of TiAl including melting, casting and forming is very difficult from technical and/or economical points of view.

The powder metallurgy technique is another choice to shape the materials hard to form such as intermetallics. The author and co-workers have been developing the reactive-sintering process in order to fabricate the TiAl intermetallic compound parts. The mixture of titanium and aluminium powders is cold-compacted, canned into an aluminium container, degassed and hot-pressed. The hot-pressed material is ductile enough to form into various shapes via the ordinary plastic working process such as a forging. The shaped material mixed titanium and aluminium can transform into intermetallic compound during hot isostatic pressing (HIP) by the self propagating high temperature synthesis. However, the obtained TiAl often has the porous microstructure because of the Kirkendall effect and/or the flow of the constituent with the lower melting point.

The purpose of the present study is to investigate the effect of some factors on the suppression of the pores in the TiAl reactively-sintered by using HIP without being encapsulated. The following results were obtained.

- (1)The pores of TiAl made from the extruded mixture of titanium and aluminium were less than that from the hot-pressed one. The effect was due to fine mixed microstructure which was obtained by the extrusion (extrusion ratio=15).
- (2)The TiAl added manganese was less porous than the binary TiAl. The ternary TiAlMn extruded material prepared by using Al-Mn alloy powder had the finer mixed microstructure than the binary TiAl extruded one.

1. 緒 言

TiAl 金属間化合物は軽量で高温強度に優れており耐熱構造材料として注目され、この方面的研究・開発が活発になされてきている¹⁾。しかしながら、本化合物はまだ部材に適用されておらず、これは主に TiAl の常温延性が乏しいことと、難加工材料であるため形状付与が困難であることに起因する。前者については、TiAl への

第三元素の添加による改良あるいは金属組織の制御によるもの等²⁾³⁾が検討されており、延性は改良されつつある。一方、後者に関しては、精密鋳造法、恒温鍛造法あるいは粉末冶金法等により検討されているが¹⁾、まだ実用には至っていない。

最近、TiAlにおいては、自己伝播高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis) 法により TiAl 化合物粉末を作成できることが報告されている⁴⁾。この方法はチタンとアルミニウムの反応が発熱を伴うことに基づき、チタン粉末とアルミニウム粉末の混合粉末

* 日本国金属学会1989年春季大会（於・東京）にて一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

をこの反応温度以上に加熱し、混合粉末の一部に反応を生じさせ、その後反応熱により次々と反応を伝播させるものである。本法によれば、溶解を経ずに容易に TiAl 化合物粉末を得ることができる。しかし、この金属間化合物粉末から部品を製造するためには、高度な粉末成形技術を必要とするものとみられる。

そこで、著者は難加工材料である TiAl 製部材を作製するため、チタン粉末とアルミニウム粉末の混合粉末を、TiAl の合成反応温度以下で固化・成形して形状付与した後、反応合成により TiAl 金属間化合物とする反応焼結法を考案した⁵⁾。Fig. 1 に本反応焼結法の基本的な考え方を示す。急冷凝固アルミニウム粉末冶金において利用される粉末合金の固化・成形技術⁶⁾を用いて、チタンとアルミニウムの緻密な混合材を作製する。この混合材はアルミニウム合金と同程度の延性を有しており、冷間あるいは熱間において塑性加工、例えば既存のアルミニウム合金の加工に用いられている押出、鍛造あるいは圧延技術等を用いることが可能である。この混合材の段階で形状を付与した後、反応合成により TiAl 金属間化合物とするものである。しかし、チタンとアルミニウムではそれらの融点と各々への拡散係数が大きく異なることにより、反応合成後アルミニウムの流出孔あるいはカーケンダール効果によるボアが多量に発生する。このため、これらのボアの発生を抑制するためには、チタンとアルミニウムの混合体を容器に封入し HIP (Hot Isostatic Pressing) 処理する方法⁷⁾、あるいは擬 HIP 法⁸⁾が検討されている。前者の場合、高度な封入技術を要し、後者では圧力分布が不均一となることがあり圧力容器の形状を工夫する必要がある。容器に封入することなく、静水圧で処理することが可能となれば、複雑形状の TiAl 部品を容易にかつ経済的に製作できると期待される。

本研究では、反応焼結法におけるボアの発生を抑制し、緻密な TiAl 金属間化合物を容易に得るため、非封缶 HIP 法におけるボアの発生とその抑制法について検討した。

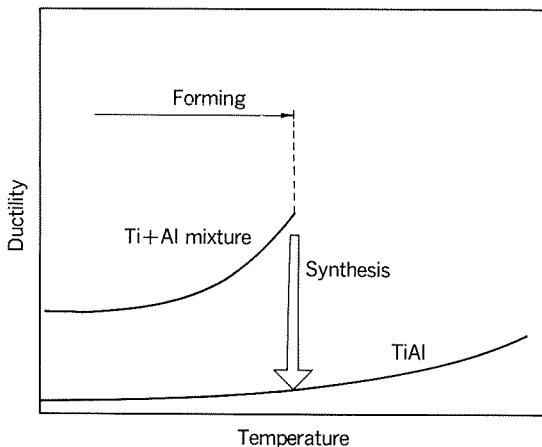


Fig. 1 Schematic feature of a new production method of TiAl based on reactive sintering.

2. 実験方法

原料チタン粉末には日本曹達株式会社製の Hunter 法で製造されたスポンジチタン粉末（粒径；149 μm 以下）を、またアルミニウムあるいは Al-7mass% Mn 合金粉末には既報⁹⁾の方法で作成したヘリウムガスマイズ粉末（粒径；149 μm 以下）を用いた。マンガンの添加は、辻本ら²⁾により TiAl への Mn 添加によって本材の常温延性が向上することが明らかにされていることによる。また、Al-Mn 合金を作製したのは、比較的微量の Mn を容易に添加することができるためである。これらの粉末の代表的な外観を Fig. 2 に示す。チタン粉末は不規則形状であり、アルミニウム及び Al-7mass% Mn 合金粉末はほぼ球状である。チタン粉末 640g とアルミニウムあるいは Al-7mass% Mn 合金粉末 360g を V 型混合機で混合し、その後この混合粉末を金型成形により直徑 63mm 高さ 100mm の圧粉体とした。得られた圧粉体を外径 68mm 内径 64mm のアルミニウム合金 (6061) 缶に挿入し、缶端に溶接した排気用アルミニウム合金 (6061) 缶と真空排気ポンプとを接続し、加熱しながら缶内を真空排気した。真空排気後、排気用アルミニウム合金缶を圧着し、容器ごと熱間ホットプレスあるいは熱間押出を行った。ホットプレス条件は、温度 400°C、圧力 650MPa、圧力保持時間 60s とし、押出条件は温度 400°C、押出比 15 とした。これらの成形体からアルミニウム合金缶を切削除去し、直徑 10mm 長さ 50mm のチタンとアルミニウムの混合材を得た。続いてこれらの表面をアセトンで十分に洗浄し、そのまま非封缶 HIP 处理を実施した。HIP 条件はアルゴンガス雰囲気中で温度 1300°C、圧力 152MPa、保持時間 2 h とした。また、HIP の効果を比較するために、同温度同時間にて混合材の真空熱処理を行った。このようにして得られた HIP 材の化学成分値を Table 1 に示す。TiAl 二元系はほぼ TiAl の化学量論組成に対応す

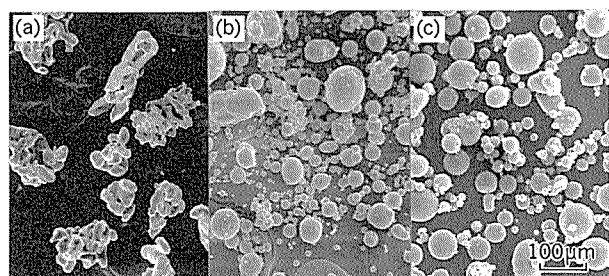


Fig. 2 Scanning electron micrographs of (a) titanium, (b) aluminium and (c) Al-7mass% Mn alloy powders.

Table 1 Chemical composition of samples. (mass%)

Alloy	Elements					
	Al	Mn	Na	Cl	O	Ti
TiAl	36.1	—	0.037	0.049	0.16	Bal.
TiAlMn	33.0	2.62	0.036	0.054	0.17	Bal.

るものである。(以下、TiAl二元系をTiAlと称し、Mn添加材をTiAl(Mn)と称する)

さらに、混合材、それらのHIP及び真空熱処理材について、光学顕微鏡による組織観察及びX線回折を行い、HIP及び真空熱処理材については画像解析装置によるポアの面積率測定を実施した。また、TiAl(Mn)の押出混合-HIP材についてはEPMA点分析を行った。また、反応温度を測定するために、チタンとアルミニウムの混合粉末及びホットプレスあるいは押出混合材の熱分析を行った。

なお、本研究ではチタンとアルミニウムの混合状態であるホットプレス材及び押出材をHP材及びEX材と称し、これらの反応焼結材であるHIP処理材あるいは真空加熱処理したものを、HP-HIP材、EX-HIP材、HP-VAC材及びEX-VAC材とする。

3. 実験結果

3.1 X線回折

Fig. 3にTiAl(Mn)のEX材及びそのEX-HIP材のX線回折結果を示す。前者ではTi、Al及び Al_6Mn のピークが観察され、押出後もチタンとAl-7mass%Mn合金の混合状態が保持されているものとみなせる。一方、後者では、 γ (TiAl)及び α_2 (Ti_3Al)のピークが観察されており、EX材でみられたTi、Alあるいは Al_6Mn は消失していた。これより、HIP処理によりチタンとアルミニウムの反応が生じたものと考えられる。TiAl(Mn)のHP材の場合も同様の傾向であった。また、TiAlの場合、HP及びEX材ではTiとAlのみが観察され、HP-HIP及びEX-HIP材では γ と α_2 となっていた。

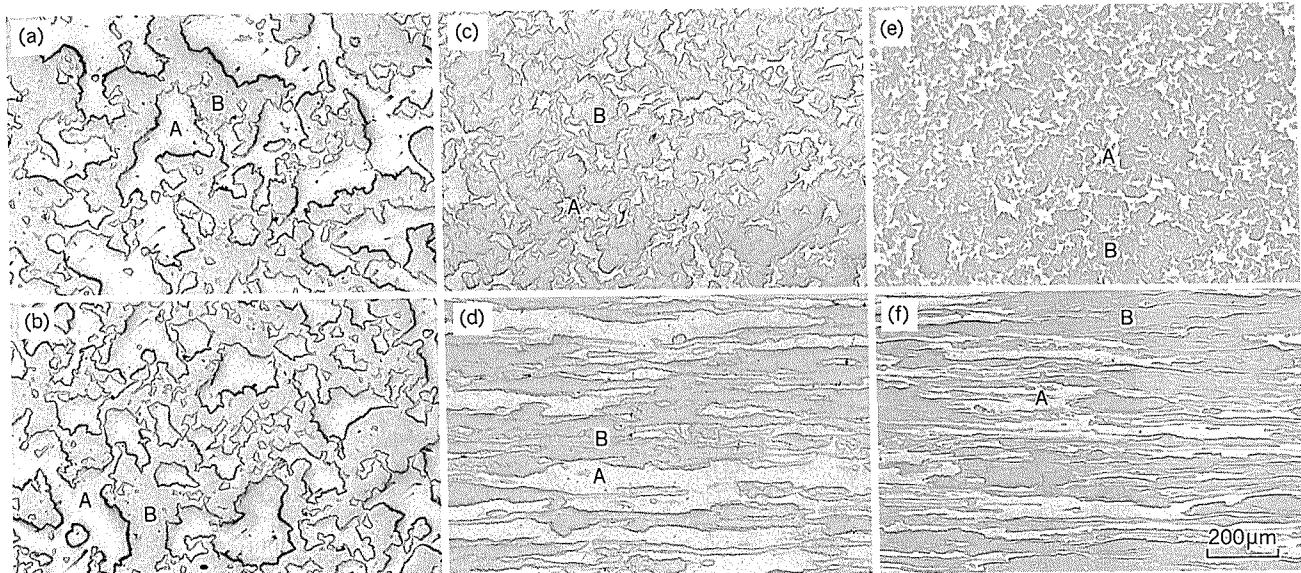


Fig. 4 Cross-sections of various consolidated mixtures.

- (a) : Hot-pressed of Ti and Al
- (c) : Extruded of Ti and Al (transverse)
- (e) : Extruded of Ti and Al-7mass%Mn (transverse)

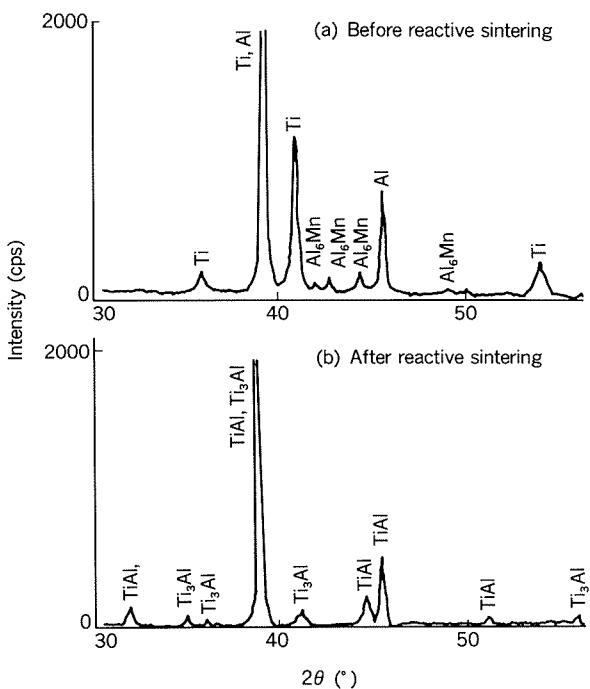


Fig. 3 X-ray diffraction intensity change of Mn-added TiAl intermetallic.

3.2 混合材の組織

Fig. 4にTiAl及びTiAl(Mn)のHP及びEX材の断面組織を示す。いずれも、(A)部がアルミニウム、(B)部がチタンに対応しており、チタンとアルミニウムの緻密な混合組織となっていた。いずれの合金においてもEX材の方がより微細な組織となっており、さらにTiAl(Mn)のEX材の方がTiAlのものより微細であった。

- (b) : Hot-pressed of Ti and Al-7mass%Mn
- (d) : Extruded of Ti and Al (longitudinal)
- (f) : Extruded of Ti and Al-7mass%Mn (longitudinal)

3.3 HIP 及び真空熱処理材の組織

TiAlあるいはTiAl (Mn) のHP-HIP及びEX-HIP後の断面組織をFig. 5に示す。TiAlでは、いずれもポアが全面に観察されたが (Fig. 5の (a) 及び (b)), HP-HIP材のものの方がポアは粗大であった。一方、TiAl (Mn) の場合、HP-HIP材ではポアが多量に観察されたが (Fig. 5の (c)), EX-HIP材ではポアは著しく減少していた (Fig. 5の (d))。

Fig. 6にTiAl及びTiAl (Mn) のEX-VAC材の断面組織を示す。いずれの場合も、ポアは、Fig. 5の (b) 及び (d) に示した同組成のEX-HIP材のものより多かった。

画像解析装置を用いてFig. 5及び6等で観察されたポアの面積率を求めた。Fig. 7にその結果をまとめて示す。

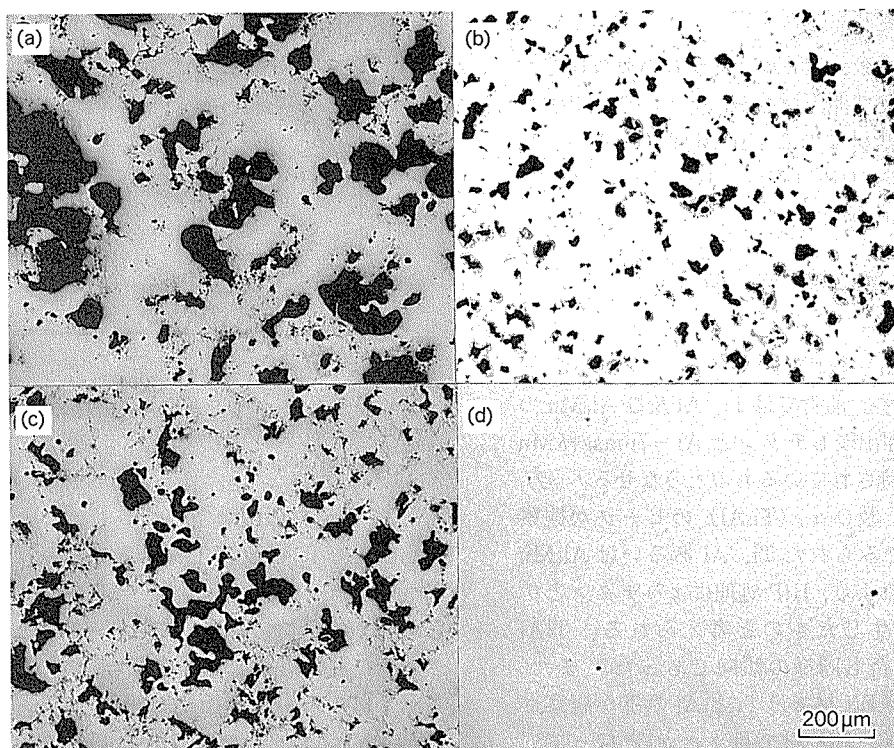


Fig. 5 Cross-sections of various specimens after reactive-sintering in HIP at 1300°C for 7.2ks under a pressure of 152MPa.
 (a) : Hot-pressed mixture of Ti and Al
 (b) : Extruded of Ti and Al
 (c) : Hot-pressed of Ti and Al-7mass%Mn
 (d) : Extruded of Ti and Al-7mass%Mn

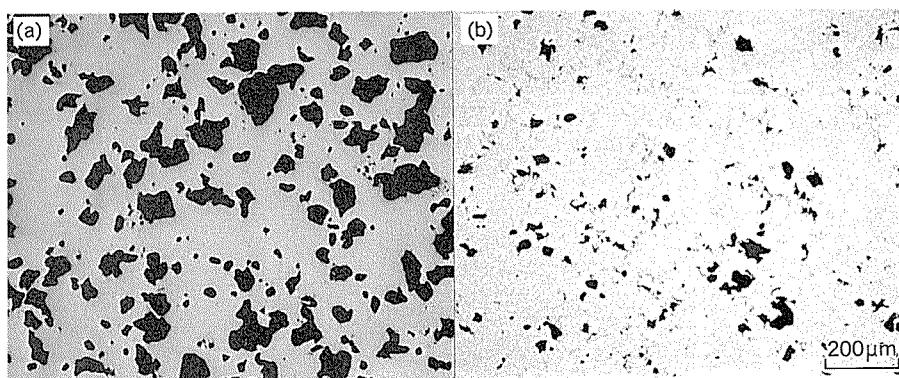


Fig. 6 Cross-sections of various specimens after reactive-sintering in vacuum at 1300°C for 7.2ks under a pressure of 1.3×10^{-3} Pa.
 (a) : Extruded mixture of Ti and Al
 (b) : Extruded one of Ti and Al-7mass%Mn

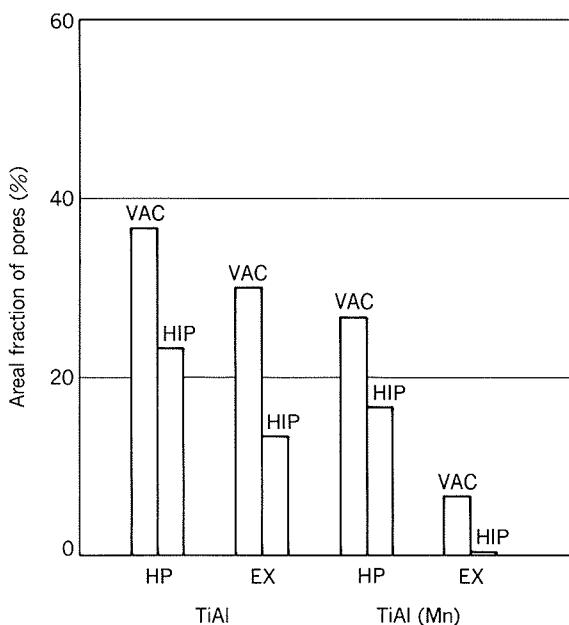


Fig. 7 Areal fraction of pores observed of the various specimens after reactive sintering in HIP or vacuum.

HP 材と EX 材とを比較すると、EX 材の方がポアは少なく、また TiAl と TiAl (Mn) では Mn 添加材の方が、HIP と真空熱処理では前者の方がポアは少なかった。本実験では TiAl (Mn) の EX-HIP 材が最もポア面積率は低く、1 %であった。

Fig. 8 に、最もポアが少なかった TiAl (Mn) の EX-HIP 材のミクロ組織を示す。ラメラー領域 (A) と単相領域 (B) が観察された。Fig. 8 のラメラー及び単相領域の EPMA 点分析結果を Table 2 に示す。ラメラー領域では本材の組成よりも Ti-rich であった。

HIP 後の X 線回折結果から、本材は γ (TiAl) と α_2 (Ti_3Al) の二相からなるものと推定された。また、ミクロ組織観察結果によれば、ラメラー領域と単相領域とがみられた。各領域の EPMA 分析結果から考察すると、ラメラー領域は γ と α_2 の混合組織、単相領域は γ からなるものと推定される。Ti-Al 系平衡状態の一部を Fig. 9 に示す¹⁰⁾。1300°C の HIP 处理中では、 $\alpha + \gamma$ の二相になるように均質化が進行するものとみられる。その後、1125°C での $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ の共析反応が生じ、得られる組織は α_2 と γ の共析領域と γ 単相領域とからなるものと考えられる。

3.5 热分析

Fig. 10 にチタンとアルミニウムの未圧粉の混合粉末、TiAl の HP 材と EX 材及び TiAl (Mn) の EX 材の熱分析結果を示す。チタンとアルミニウムの未圧粉の混合粉末 (a) の場合、660°C で吸熱が観察され、その後 720°C 付近で著しい発熱が認められた。次に TiAl の HP 材 (b) では、660°C 付近に急激な発熱ピークのみがみられた。また、TiAl の EX 材 (c) においては、約 550°C から緩やか

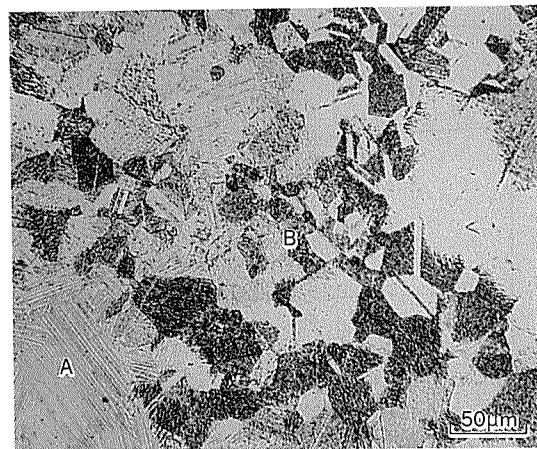


Fig. 8 Microstructure of Mn-added TiAl intermetallic fabricated reactive sintering.

Table 2 Results of EPMA of region A and B shown in Fig. 8.

Region	Elements		
	Ti	Al	Mn
A	71.0	26.5	1.9
B	63.4	33.1	2.5

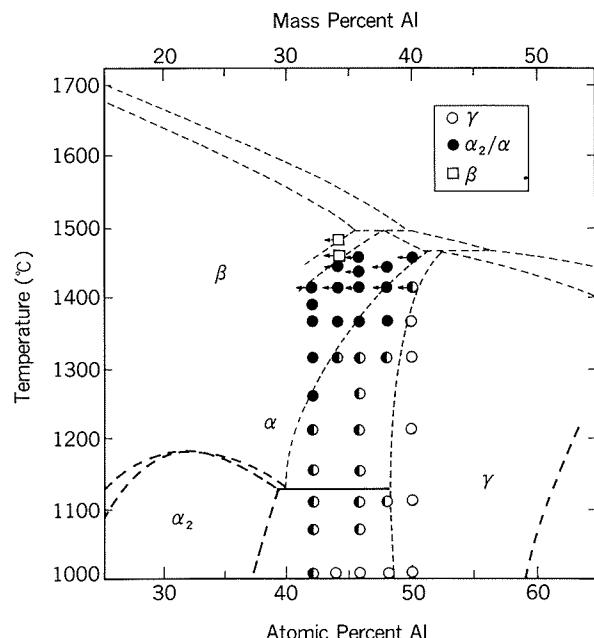


Fig. 9 Partial phase diagram of Ti-Al¹⁰⁾.

かな発熱ピークが始まり、約600°Cにおいてほぼ完了し、その後660°Cに急激な発熱ピークが観察された。さらに、TiAl (Mn) の EX 材 (d) では、(c) と同様の緩やかな発熱ピークが観察されたが、660°Cにおける発熱ピークはみられなかった。

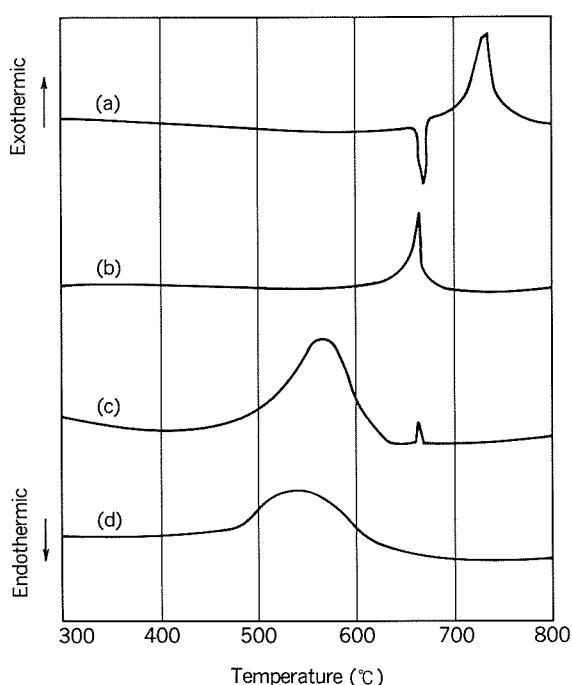


Fig. 10 Thermal analysis of the various samples before the reactive-sintering.

(a) : Loose mixture of titanium and aluminium powders, (b) : Hot-pressed mixture of titanium and aluminium powders (c) : Extruded mixture of titanium and aluminium powders (d) : Extruded mixture of titanium and Al-7mass% Mn alloy powders.

4. 考察

Ti-Al系においては、チタンとアルミニウムの混合材を加熱することにより容易に反応が生じ、 α_2 (Ti_3Al)、 γ ($TiAl$)あるいは Al_3Ti が生成する。このときの生成エンタルピーは、 γ では -61kJ/mol 、 α_2 および Al_3Ti では -39kJ/mol と計算されている¹¹⁾。チタンとアルミニウムの未圧粉の混合粉末の熱分析結果では、660°Cの吸熱ピークと720°C付近の発熱ピークが認められた。前者の温度はアルミニウムの融点に一致しており、このピークはアルミニウム粉末の融解に対応する吸熱ピークと考えられる。一方、後者はチタンとアルミニウムの反応に対応しているものとみられる。

次に、TiAlのホットプレス材では、660°C付近に急激な発熱ピークのみがみられた。これはアルミニウムの融解と同時にチタンとアルミニウムの反応が生じたものと考えられる。一方、TiAlの押出材では500~600°Cになだらかな発熱ピークと660°Cでの急激な発熱ピークがみられた。前者は固相状態においてチタンとアルミニウムの反応が進行していることに対応しているものと考えられる。後者については、ホットプレス材と同様に未反応のアルミニウムが融解すると同時にチタンとの反応が生じたものであろう。後者のピークについてはTiAl (Mn)

の押出材では観察されず、この場合はチタンとアルミニウムの反応は固相状態でのみ生じたとみられる。これらのことから、未圧粉の混合状態及びホットプレス材ではチタンとアルミニウムの反応は液相のアルミニウムと固相のチタンとの固液反応であり、押出材では固相のアルミニウムと固相のチタンとの固相反応である。

F. G. Colganは、TiAl系では350~400°C付近からアルミニウムがチタン中に拡散しはじめ、 Al_3Ti が生成することを示しており¹²⁾、本押出材においても、チタンとアルミニウムの固相反応が確認された。一般に、アルミニウム粉末及びチタン粉末の表面にはそれらの酸化物等が存在しているものとみられ、例えばアルミニウム粉末の表面には、 $Al(OH)_3$ が存在しているとされている¹³⁾。これらの $Al(OH)_3$ は真空加熱により、脆い結晶質の Al_2O_3 となる。その後、粉末に塑性加工が加えられると、これらの皮膜は分断されるものと考えられている。このさい、ホットプレスでは、これら酸化皮膜の分断は不十分であり、ある程度の加工度が必要とされている。

これらのことから、前述の熱分析において未圧粉の混合状態及びホットプレス材において固相反応が生じなかつたのは、粉末の表面の酸化皮膜の分断が不十分であるため、この酸化皮膜によりチタンとアルミニウムの固相反応が阻害されたものと考えられる。一方、押出材では酸化皮膜が分断されており、チタンとアルミニウムの拡散が容易となり、固相反応が生じたものとみられる。ただし、Ti-Al二元系においては、一部未反応なアルミニウムが残存したため、固相反応とともに固液反応もみられたものと考えられる。

Kirkendall効果あるいはアルミニウムの流出により形成されたポアを外圧によって押しつぶすことは可能であり、このさい、静水圧を利用すると得ようとする部材の形状の著しい変形を伴わず、ポアを消滅させることができる。このような静水圧は、一般にはHIP処理で可能である。さらに、HIPの際、部材を容器に封入することなく処理ができれば、より複雑な形状あるいは管状の部材を容易に得ることができる。このためには、ポアを少なくとも閉気孔にした状態でHIP処理しなければならなく、ポアを5%以下にすることが必要と言われている¹⁴⁾。本実験では真空加熱材ではポア面積率は20~30%であり、この場合ポアは開気孔であり、このような材料をHIP処理してもポアを消滅させることは困難と考えられる。そこで、このような場合は、Kirkendallあるいは流出孔が発生したら、ただちに押しつぶし、ポアが成長し閉気孔とならないようにする必要がある。熱分析でみられたように、液相では、反応が急激であることからポアの発生、成長は急速に進行するものと予想される。このことから、ポアを抑制するためには固相状態で反応を開始させ、ポアを押しつぶしながら反応を進行させた後、固相状態で少なくともアルミニウムをチタン中へ拡散させ、流出孔の原因となるアルミニウム相をほぼ消失

させることが望ましい。

熱分析結果から明らかなように、本材で固相反応を発生させるためには、粉末表面の酸化皮膜を分断し金属面でのチタンとアルミニウムの接触を行うことが望ましく、例えばこれは押出等の塑性加工により可能となる。

以上をまとめると、ポアの発生を抑制するためには、固相状態で反応を開始、完了させることが重要である。前者には粉末表面の酸化皮膜の除去が重要であり、後者には固相反応が完了するまでその反応温度域に保持する必要がある。このためにはチタンとアルミニウムの混合状態を微細にすることにより、反応のさいの拡散距離を短くし、固相反応を短時間で完了させることができるものである。

Fig. 8 で示されたポア面積率の結果から、非封缶 HIP 处理においてポアを抑制するには、押出加工を加えること及びマンガンを添加することが有効であることが分かる。押出加工の効果としては、粉末表面の酸化皮膜が分断され固相反応が可能となることと、混合状態が微細となることである。マンガン添加の効果については、本押出材ではマンガンはアルミニウム中に固溶しているかあるいは Al_6Mn として晶出又は析出しておらず、マンガン添加材の押出時の変形抵抗は無添加材のものより高いとみられる。このため、アルミニウム粉末とチタン粉末の変形抵抗の差がより少なくなり、両者ともに塑性変形することにより押出後の組織が微細になるものとみられる。つまり、変形抵抗が大きく異なるとアルミニウムのみが変形することになり、微細な混合組織が得られない。また、反応初期においてはアルミニウムが主に拡散し Al_6Mn は残存していることから¹⁵⁾、反応時にチタン中へ拡散するアルミニウム量を減少させその結果カーケンダール効果等によるポアの発生を抑制するものと推測される。

TiAl (Mn) の押出-HIP 材では、残留ポア (1 %) がみられた。A. G. Jackson らは、本実験と同様の Hunter 法により作製されたチタン粉末を用いた Ti-5mass% Al-2.5mass%Sn 合金において、焼結後ポアが残留することを示し¹⁶⁾、これらはチタン原料粉末中に含まれていた NaCl に起因することを指摘している。本実験においても、Hunter 法チタン粉末を使用したため、わずかに残留ポアがみられたのである。

5. ま と め

反応焼結法により緻密な TiAl 金属間化合物を容易に得るために、非封缶 HIP 法におけるポアの発生とその抑制法について検討し、以下の結果を得た。

(1) 紹密な TiAl 金属間化合物を得るためには、押出によりチタンとアルミニウムの微細な混合材とすることと Mn 添加が有効であることが明かとなった。

(2) 热分析結果から、押出材ではチタンとアルミニウムの固相反応が生じており、ホットプレス材あるいは未圧粉の混合状態ではアルミニウムの融解と用時あるいはそれ以降に固液反応が生じていると推定された。

参 考 文 献

- 1) 鋼金属系材料研究開発センター：“第 2 編 耐熱構造材料に関する調査報告書”，平成 2 年 3 月。
- 2) T. Tsujimoto and K. Hashimoto : *High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys III*, MRS, Vol.133, (1989), 391.
- 3) T. Kawabata, T. Tamura and O. Izumi : *ibid.*, 329.
- 4) 海江田義也, 中村森彦, 尾家正敏, 志手秀司 : 日本金属学会講演概要 (1987, 秋期), 250.
- 5) 渋江和久, 山内重徳 : 特許出願公告, 平 1-30898.
- 6) 渋江和久 : 軽金属, 39 (1989), 850.
- 7) 吉田晴男, 町田充秀, 鈴木 孝, 渋江和久, 山内重徳 : 日本金属学会講演概要 (1988, 秋期), 503.
- 8) 新宮秀夫 : “金属間化合物”, 日本金属学会セミナー, 仙台 (1990), 61.
- 9) 渋江和久, 山内重徳, 犬丸 晋 : 本誌, 25, (1984), 81.
- 10) C. Mc Cullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian : *Acta Metall.*, 37 (1989), 1321.
- 11) F. R. deBoer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen : *COHESION IN METALS*, Vol. 1, (1988), 127.
- 12) F. G. Colgan and J. W. Mayer : *J. Mater. Res.*, 4, (1989), 815.
- 13) Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Froes : ASM Metal Congress on “New Development for Aluminum Applications”, Philadelphia, PA, (1983), 163.
- 14) HIP と CIP, P. J. James 編 (海江田義也訳), 日刊工業新聞社, 13.
- 15) K. Shibue, M. S. Kim and M. Kumagai : JIMS-6, Sendai (1991), to be published.
- 16) A. G. Jackson, J. Motteff and F. H. Froes : *Met. Trans.*, 15, (1984), 248.

論 文

SiC 粒子を添加した耐摩耗性アルミニウム合金の開発*

大久保 喜 正** 佐 野 秀 男**
犬 丸 晋***

Development of Wear Resistant Aluminium
Alloys Containing SiC Particle

Yoshimasa Ohkubo, Hideo Sano and Susumu Inumaru

住友軽金属工業株式会社技術研究所

SiC 粒子を添加した耐摩耗性アルミニウム合金の開発*

大久保 喜正** 佐野秀男**
犬丸晋***

Development of Wear Resistant Aluminium Alloys Containing SiC Particle

Yoshimasa Ohkubo, Hideo Sano and Susumu Inumaru

Aluminium alloys added SiC particles were prepared by means of powder metallurgy processing with mixture of aluminium alloy (7090, 2024 and Al-Si-Fe base alloy) powder and SiC particle. The wear resistance was improved by the addition of greater than 0.5wt% SiC fine particle without an attack on the counter part. The tensile property was little inflenced by the addition of less than 5wt% SiC particle in the longitudinal direction. The fatigue strength decreased with an increase in SiC particle content but the effect of SiC particle size was not recognized between 2~10 μm . New wear resistant aluminium alloys were developed by the addition of a few percent SiC particle 2~5 μm in diameter.

1. はじめに

最近、各種機械部品や構造用材料を軽量化するため、アルミニウム合金の利用が増大しつつある。しかし、その使用目的によっては耐摩耗性が重要な問題となってくるため、耐摩耗性に優れたアルミニウム合金が必要とされている。

アルミニウム合金の耐摩耗性を向上させる方法には、一つに、多量の Si を添加することが考えられる。そこで、これまでに数多くの共晶系及び過共晶系の Al-Si 合金が鋳造法や急冷凝固粉末を使用した粉末冶金法¹⁾によって開発されている。ただし、鋳造法では強度や機械加工性の点で合金化できる量に限界があり、粉末冶金法では晶出する Si 粒子が微細になりすぎて十分な耐摩耗性を得ることができないとの報告がある²⁾。もう一つの方法には、SiC や Si_3N_4 等のセラミックス粒子あるいは繊維を複合化することが考えられる。この合金の製造法としては溶製法もあるが³⁾、アルミニウム合金粉末とセラミックス粒子を所定の比率で混合したのち、粉末冶金

法によって固化成形する方法が最も容易である。SiC 粒子や Si_3N_4 粒子は強度が高く、Si 粒子のように摺動面で破碎されることが少ないとから、多量の添加をしなくても優れた耐摩耗性を得られることが期待できる。また、粉末法ではアルミニウム合金の成分及びセラミックスの種類、量、粒径を自由に選択できるため、多種多様な合金を開発できる可能性も持っている。

そこで本研究では、耐摩耗性に優れたアルミニウム合金を開発するため SiC 粒子を複合化することとし、得られた材料の耐摩耗性及び機械的性質に及ぼす SiC 粒子の添加量並びに粒径の影響を検討した。

2. 試料及び実験方法

Fig. 1 に示す工程によって供試材を作成した。すなわち、まずアルミニウム合金粉末と SiC 粒子 (0 ~ 5 wt %) を所定の比率で混合した。アルミニウム合金粉末には Table 1 に成分を示す合金 K, 7090 及び 2024 の Ar ガスアトマイズ粉を 150 μm 以下に分級したものを用い、SiC 粒子には平均粒径 2 μm , 5 μm , 8 μm 及び 10 μm の市販の砥粒（商品名「グリーンデンシック」、昭和電工株式会社）を使用した。一例として、合金 K の粉末及び SiC 粒子（平均粒径 5 μm ）の走査型電子顕微鏡像を Fig. 2 に示す。混合は、ロータリー式ミキサーに原料と共に混

* 軽金属学会第78回春季大会（1990年5月、於・仙台市）にて発表

** 技術研究所粉末合金開発室

*** 技術研究所粉末合金開発室、（現・エンジニアリング事業本部）

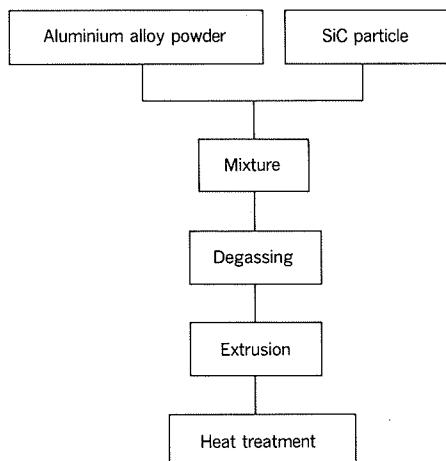


Fig. 1 Fabrication process flow.

Table 1 Chemical composition of matrix aluminium alloy powders. (wt%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Co	Al
K	8.1	5.0	4.5	<0.01	0.48	0.01	<0.01	Bal.
7090	0.06	0.16	1.0	<0.01	2.4	7.8	1.6	Bal.
2024	0.06	0.08	4.6	0.6	1.5	0.01	<0.01	Bal.

合助媒としての3/8インチスチールボールを投入して30分間攪拌した。次に、混合粉を外径68mm×内径64mmのアルミニウム円筒容器に充填し、加熱しながら容器内を真空脱気した。真空脱気は昇温と共に開始し480°Cに到達後1h保持して行い、封缶した。その後、容器と共に混合粉を熱間押出しして、Φ18mmの丸棒に固化成形した。この時の押出比は15:1であった。更に、これをT6処理して供試材とした。T6処理条件は、合金Kの場合、495°C×1h→WQ→175°C×6h→AC、7090の場合、

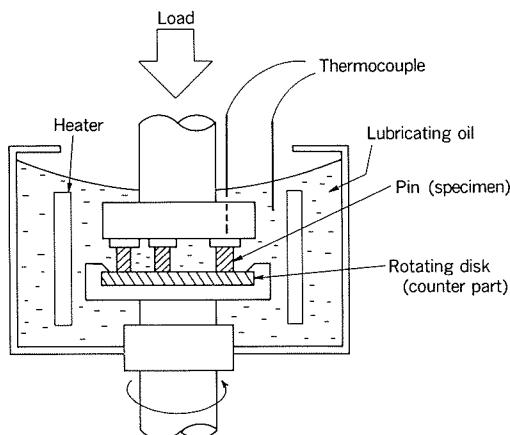
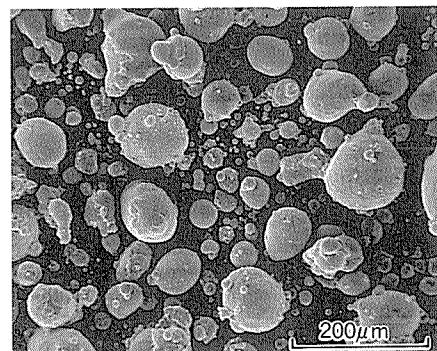
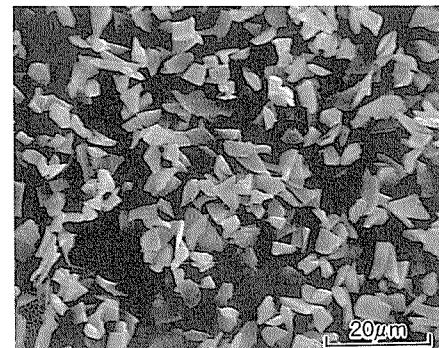


Fig. 3 Schematic diagram of pin-on-disk wear testing apparatus.

(Lubricant : 100°C lubricating oil #8)
 Contact pressure : 4.9MPa
 Sliding speed : 0.5m/s
 Sliding distance : 1800m



(a) Aluminium alloy powder (Alloy K)

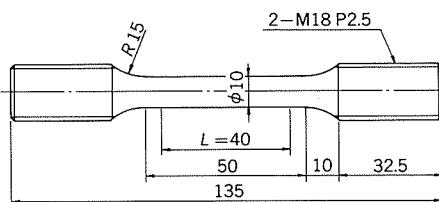


(b) SiC particle (mean dia. 5 μm)

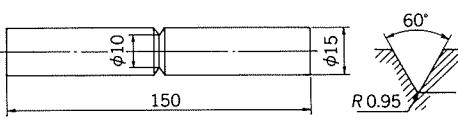
Fig. 2 Scanning electron micrographs.

465°C×1h→WQ→125°C×24h→AC、2024の場合、495°C×1h→WQ→185°C×8h→ACとした。

得られた材料について、ピードディスク式摩擦摩耗試験を実施した。試験方法は、Fig. 3に模式的に示すように、回転するアルミニウム鉄物AC2A製あるいは鉄FC20製のディスクとその同心円上に配置された3本のΦ5mmのピンとを摩擦させて、ピンの長さ減量及びディスクに生じた摩耗溝の深さを測定することとした。このときの面圧は4.9MPa、摩擦速度は0.5m/s、雰囲気は100°Cのマシン油#8に浸漬された状態、摩擦距離は1800mとした。更に、長手断面のミクロ組織観察及び常温における引張試験と疲労試験を実施した。それぞれの試験片形状をFig. 4に示す。いずれの試験片も押出材の長



(a) Tensile test specimen



(b) Fatigue test specimen

Fig. 4 Specimen.

手方向から採取し、疲労試験片の切欠形状係数は2.0とした。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織

合金Kに2%のSiC粒子を添加した合金のミクロ組織をFig.5(a)～(d)に示す。SiCの粒径はそれぞれ、2μm, 5μm, 8μm及び10μmである。いずれにも、SiC粒子が凝集した欠陥は認められない。SiC粒子は、押出によって長く伸ばされたアルミニウム粉末表面にしか存在できないが、SiC粒子が10μmと大きい場合には、ほぼ一様な分布とみなされる。しかし、SiCの粒径が小さくなるにつれ、粒子数は粒径の3乗に逆比例して増大するので、SiC粒子は粉末表面に沿って筋状に分布する傾向が強くなる。SiC粒径が2μmの場合にはその傾向が顕著である。

3.2 耐摩耗性

Fig.6(a)及び(b)は、合金Kに10μmのSiC粒子を0～5%添加したときのピンーディスク式摩擦摩耗試験の結果を示したものである。Fig.6(a)に示すようにディスクがFC20である場合、SiC粒子を添加しないとピンは大きく摩耗するが、わずか0.5%の添加によって著しく摩耗量が小さくなるのが分かる。0.5%以上の添加ではピンの摩耗量が微小であるため材料間の差異は明瞭でない。一方、ディスクの摩耗量はSiC粒子の添加に関係なくいずれも極めてわずかである。また、ディスクがS45Cの場合もFC20の場合と同様な挙動であった。

ところが、Fig.6(b)に示すようにディスクがAC2Aである場合には、ピンの摩耗量はSiC粒子の添加により小さくなるが、ディスクの摩耗量は、SiC粒子が添加されていないときにはほとんど摩耗しないのに対し、SiC

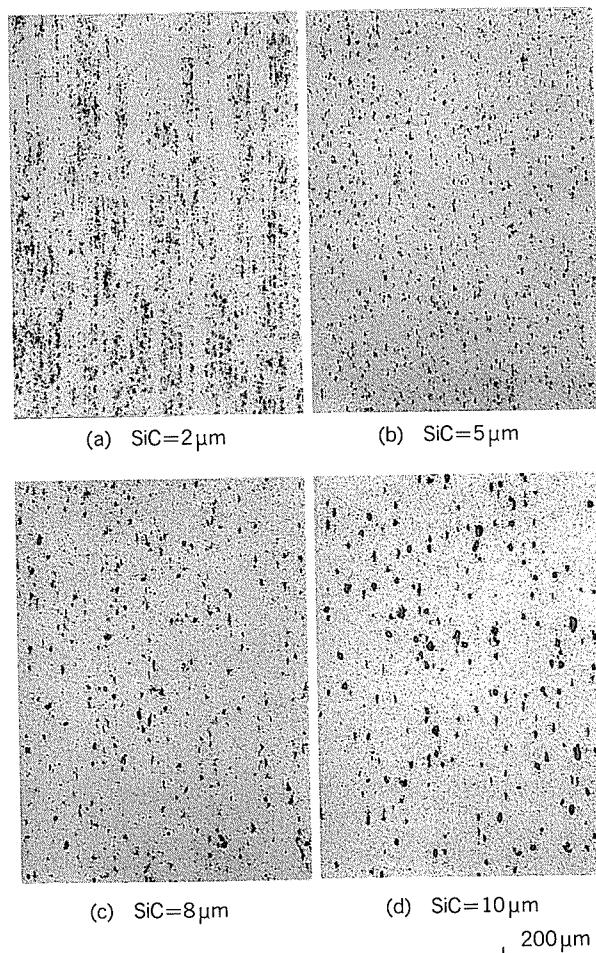


Fig. 5 Microstructure of K+2%SiC alloy.

粒子が添加されているときには非常に大きな摩耗が生じているのが認められる。従って、SiC粒子を添加した合金を摺動部材として利用するとき、相手材がアルミニウム合金のような軟質材料である場合には相手材の損傷を考慮しなければならない。

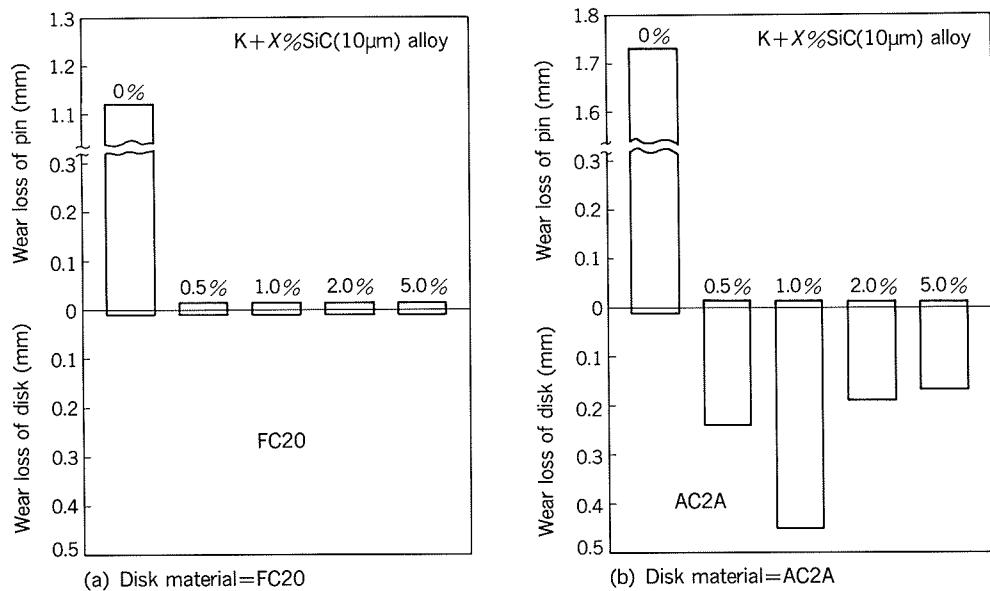


Fig. 6 The effect of SiC particle content on wear characteristic of K+x%SiC alloy.

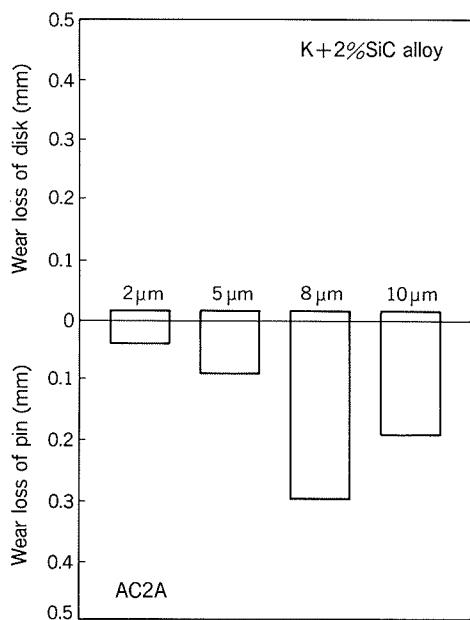


Fig. 7 The effect of SiC particle size on wear characteristic of K+2%SiC alloy. (Disk material=AC2A)

Fig. 7 は SiC 粒子の粒径の影響を示したものである。ディスクの材質は AC2A である。ピンの摩耗量は SiC 粒子の粒径にかかわらずいずれも非常に小さい。一方、ディスクの摩耗量は粒径が 8 μm 以上の場合に大きく、粒径が小さくなるにつれて小さくなっているのが認められる。このことから、SiC を添加した合金を実用材とする場合には添加する SiC 粒子の粒径を微細なものにする必要があるとみられる。

また、図示されていないが、アルミニウム合金が 7090 の場合にも 2024 の場合にも、合金 K と同様な摩耗挙動

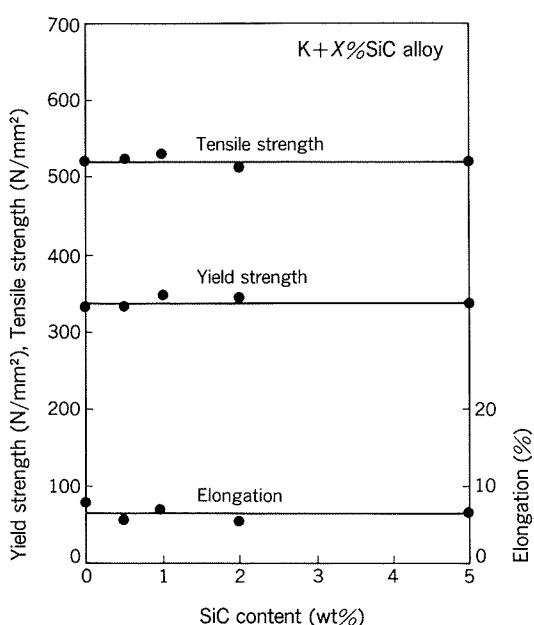


Fig. 8 The effect of SiC particle content on tensile properties of K+x%SiC (10 μm) alloy.

が観察された。

3.3 機械的性質

合金 K に 10 μm の SiC 粒子を 0 ~ 5 % の範囲で添加したときの引張性質を Fig. 8 に示した。これより、5 % までの添加ならば耐力、引張強さ及び伸びのいずれの引張性質にもほとんど影響を与えないことが分かる。Fig. 9 は合金 K に添加する SiC 粒子の量を 2 % として、粒径を 2 ~ 10 μm の範囲で変えたときの引張性質を示したものである。引張性質に及ぼす粒径の影響はほとんどないことが分かる。また、Fig. 10 に示すように、アルミニウム合金が 7090 や 2024 のときも SiC 粒子 (10 μm, 2 %) の添加は引張性質にはほとんど影響を与えていない。

次に、合金 K に 10 μm の SiC 粒子を 0 ~ 2 % 添加したときの、回転曲げ疲労試験における S-N 曲線を Fig.

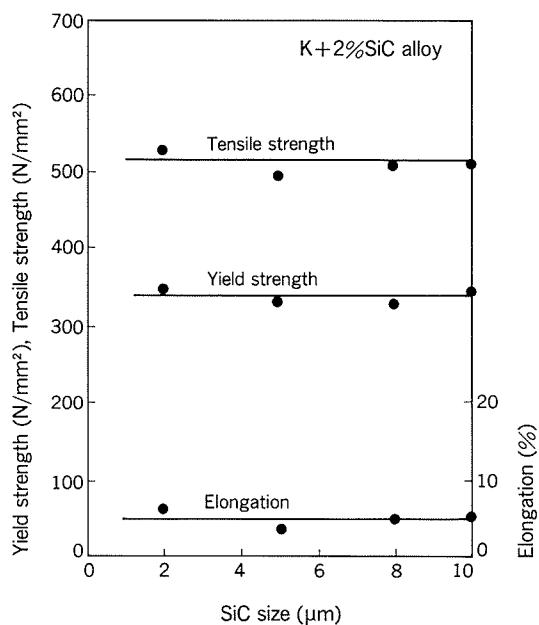


Fig. 9 The effect of SiC particle size on tensile properties of K+2%SiC alloy.

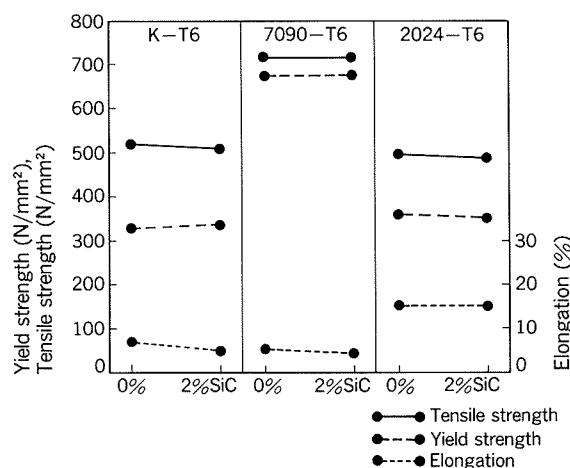


Fig. 10 Tensile properties of K, 7090 and 2024 with and without 2%SiC (10 μm) particle.

11に示す。SiC粒子の添加量が増加するにつれて曲線は下方に移動しており、疲労強度が低下することが認められる。ただし、Fig.12に示すように、SiC粒子の粒径の影響はほとんど認められない。

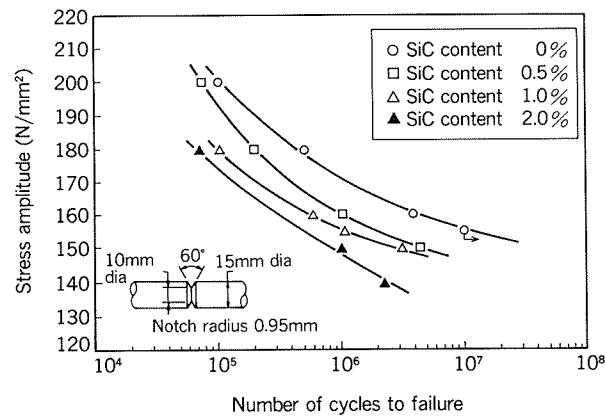


Fig. 11 The effect of SiC particle content on rotating-beam fatigue behavior of K+x%SiC(10μm) alloy.
(Stress concentration factor $k_t=2.0$, 1750rpm,
Room temperature)

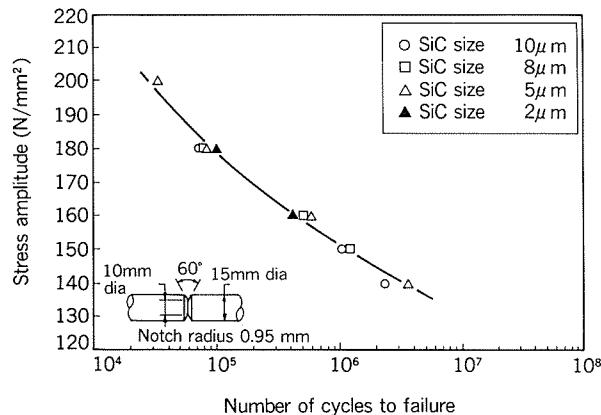


Fig. 12 The effect of SiC particle size on rotating-beam fatigue behavior of K+2%SiC alloy.
(Stress concentration factor $k_t=2.0$, 1750rpm,
Room temperature)

4. 考 察

今回行なった摩耗試験の結果より、アルミニウム合金に少量のSiC粒子を添加すれば自己の耐摩耗性は著しく向上するが、一方で、相手材がアルミニウム合金等の軟質材であれば相手材に摩耗による損傷が生じうることが見出された。しかし、添加するSiC粒子の粒径を微細にすれば相手材の損傷がかなり抑制されることも見出された。

ここで、相手材に生じた大きな摩耗は、添加したSiC粒子が表面突起となってその微小切削作用によるアブレシブ摩耗と考えられる。従来、アブレシブ摩耗の機構に関してFig.13に示すモデル⁴⁾が知られている。すなわち、硬くて粗い方の摩擦面の突起をすべて半頂角θの円錐と

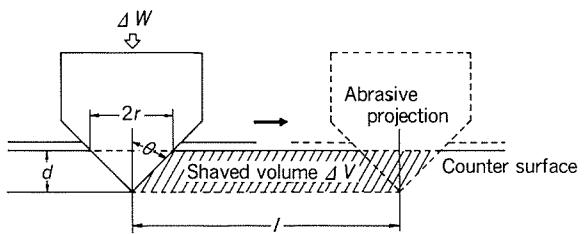


Fig. 13 The model of abrasive wear by Rabinowicz⁴⁾.

みなし、これが荷重 W によって支えられているとする、軟らかい方の押し込み硬さを H 、突起数を n として、

$$W = n \cdot \Delta W = n \cdot H \pi r^2 / 2 \quad (1)$$

が成り立つ。ここで r は圧痕半径である。押し込まれている突起の前面面積 $A = rd$ によって摩擦距離 l の間に排除される体積、すなわち摩耗量 V は、 $d = r / \tan \theta$ を考慮して

$$\begin{aligned} V &= n \cdot \Delta V = nAl \\ &= \frac{2}{\pi H \tan \theta} Wl \end{aligned} \quad (2)$$

によって表される。アブレシブ摩耗の基礎的実験によると式(2)は定性的には摩耗現象をよく表しており、このモデルは単純であるが広く支持を得ている⁵⁾。

ところが、この式の中には突起の大きさに關係する項は何ら含まれておらず、今回見出されたSiC粒子の粒径による影響があったことを説明することはできない。また、アブレシブ摩耗に関し、アブレシブ粒子の寸法効果のあることがしばしば報告されている⁶⁾。この原因として尾池ら⁷⁾は摩耗粉の排出過程に目を向け、突起が微小である場合、個々の突起の周囲に摩耗粉が移動できる十分な空間がないために摩耗粉は排出されず突起の先端に付着した形で残留するためとしている。Fig.14は合金Kに10μmのSiC粒子及び5μmのSiC粒子を2%添加した合金の摩擦表面をSCM観察したものである。Fig.14(a)の場合には、表面にSiC粒子の微小突起が明瞭に認められ、上記モデルのような微小切削作用によって相手材にアブレシブ摩耗が生じることが容易に推測できる。ところが、Fig.14(b)にはSiC粒子の突起は認められず、生じた摩耗粉が表面に凝着しているのが観察される。従って、SiC粒子の粒径が微細になるにつれて相手材の損傷が小さくなるのは、尾池らが述べたように、SiC粒子が微細になるほど摩耗粉の排出が困難となって表面に凝着し、その結果、SiC粒子の突起と相手材との直接接触が阻害されて摩耗の進行が抑制されたためと考えられる。

ところで、SiC粒子を添加した合金を実用材として考える場合、摩耗現象の他に、今回見出されたようなSiC粒子添加による疲労強度の低下にも注意を払わねばならない。また、SiC粒子の粒径が粗大になるにつれて切削性が低下すること、微細になるにつれ分散性が悪化すること、添加量が5%を越す量になると延性が不足するこ

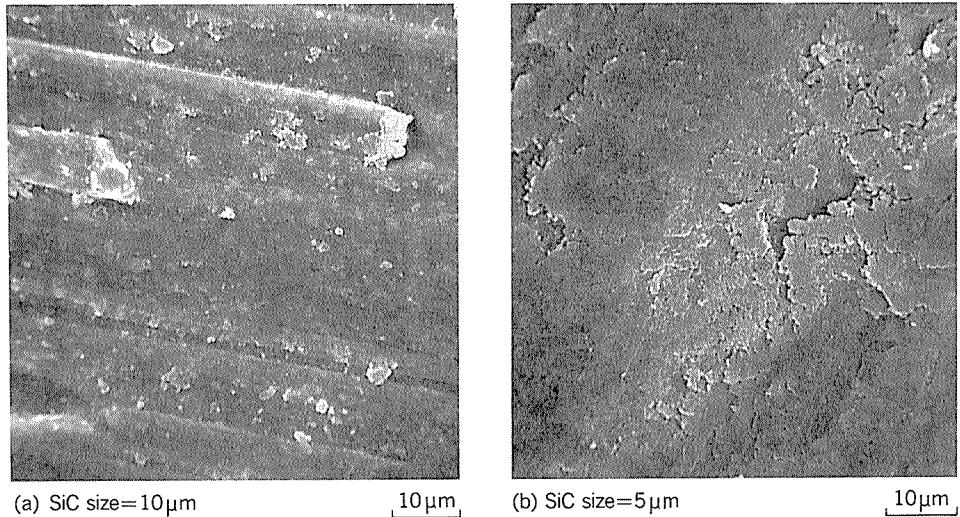


Fig. 14 SEM photomicrographs of the wear surface of K+2%SiC alloy.

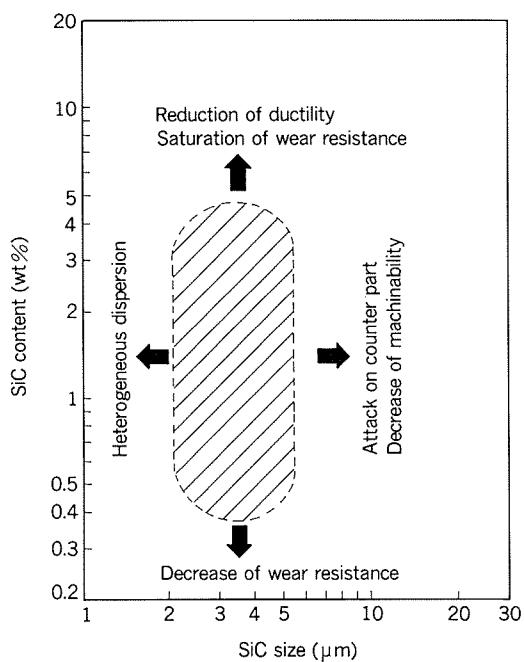


Fig. 15 Desirable range in size and content of added SiC particle (hatching part).

と等が考えられる。更に、添加量がごく少量であれば耐摩耗性の向上が十分でないことも予想される。以上をまとめると、添加するのに望ましい SiC 粒子の範囲は Fig. 15 のハッキング部分、すなわち粒径は 2 ~ 5 μm 程度、添加量は 0.5 ~ 3 % 程度であろう。この範囲の SiC 粒子を添加すれば母材となるアルミニウム合金の特性をほとんど損なうことのない耐摩耗性合金を得ることができる。具体的にいえば、合金 K のような Al - Si - Fe 系合金に SiC 粒子を添加すれば弾性率の高い耐摩耗性合金が得られ、7090 のような合金であれば高強度の耐摩耗性合金が得られ、2024 のような合金であれば冷間鍛造のできる高強度な耐摩耗性合金が得られるということである。

5. まとめ

アルミニウム合金に SiC 粒子を添加した合金について耐摩耗性と機械的性質を調査して以下の結果を得た。

(1) アルミニウム合金に SiC 粒子を 0.5 % 以上添加することにより自己の耐摩耗性は著しく向上するが、摩擦を受ける相手材がアルミニウム合金のように軟質材料であれば相手材が損傷されることがある。ただし、添加する SiC 粒子の粒径を微細にすることでその損傷を十分抑制することができる。

(2) アルミニウム合金に SiC 粒子 (10 μm) を添加するとき、添加量が 5 % 以下であれば押出方形に平行な引張性質にはほとんど影響を及ぼさない。しかし、疲労強度は添加量が増加するにつれ若干低下する傾向がある。また、SiC 粒子の添加量を一定 (2 %) とし粒径を 2 ~ 10 μm の範囲で変化させても、引張性質も疲労強度も粒径による変化はほとんどみられない。

(3) アルミニウム合金に粒径が 2 ~ 5 μm 程度、量が 0.5 ~ 3 % 程度の SiC 粒子を添加することにより、母材となるアルミニウム合金の特性をほとんど損なうことのない耐摩耗性合金を開発できる。

文 献

- 1) 佐野秀男, 渡江和久, 山内重徳, 犬丸 晋: 本誌, 26 (1985), 215.
- 2) 大久保喜正, 渡江和久, 山内重徳: 軽金属学会第73回秋季大会概要集 (1987), 103.
- 3) 渡部 晶, 渡辺秀雄, 大堀絢一, 竹内 庸: 軽金属, 38 (1988), 626.
- 4) E. Rabinowicz and A. Mutis : Wear, 8 (1965), 381.
- 5) 曽田範宗: 摩擦の話, 岩波 (1971), 175.
- 6) J. Larsen-Basse : Wear, 12 (1968), 35.
- 7) 尾池 守, 笹田 直, 木村秀司: 潤滑, 27 (1982), 909.

論文

SiC 粒子を添加した耐摩耗性アルミニウム合金の開発*

大久保 喜正** 佐野秀男**
犬丸晋***

Development of Wear Resistant Aluminium
Alloys Containing SiC Particle

Yoshimasa Ohkubo, Hideo Sano and Susumu Inumaru

住友軽金属工業株式会社技術研究所

SiC 粒子を添加した耐摩耗性アルミニウム合金の開発*

大久保 喜正** 佐野秀男**
犬丸晋***

Development of Wear Resistant Aluminium Alloys Containing SiC Particle

Yoshimasa Ohkubo, Hideo Sano and Susumu Inumaru

Aluminium alloys added SiC particles were prepared by means of powder metallurgy processing with mixture of aluminium alloy (7090, 2024 and Al-Si-Fe base alloy) powder and SiC particle. The wear resistance was improved by the addition of greater than 0.5wt% SiC fine particle without an attack on the counter part. The tensile property was little inflenced by the addition of less than 5wt% SiC particle in the longitudinal direction. The fatigue strength decreased with an increase in SiC particle content but the effect of SiC particle size was not recognized between 2~10 μm . New wear resistant aluminium alloys were developed by the addition of a few percent SiC particle 2~5 μm in diameter.

1. はじめに

最近、各種機械部品や構造用材料を軽量化するため、アルミニウム合金の利用が増大しつつある。しかし、その使用目的によっては耐摩耗性が重要な問題となってくるため、耐摩耗性に優れたアルミニウム合金が必要とされている。

アルミニウム合金の耐摩耗性を向上させる方法には、一つに、多量の Si を添加することが考えられる。そこで、これまでに数多くの共晶系及び過共晶系の Al-Si 合金が鋳造法や急冷凝固粉末を使用した粉末冶金法¹⁾によって開発されている。ただし、鋳造法では強度や機械加工性の点で合金化できる量に限界があり、粉末冶金法では晶出する Si 粒子が微細になりすぎて十分な耐摩耗性を得ることができないとの報告がある²⁾。もう一つの方法には、SiC や Si_3N_4 等のセラミックス粒子あるいは繊維を複合化することが考えられる。この合金の製造法としては溶製法もあるが³⁾、アルミニウム合金粉末とセラミックス粒子を所定の比率で混合したのち、粉末冶金

法によって固化成形する方法が最も容易である。SiC 粒子や Si_3N_4 粒子は強度が高く、Si 粒子のように摺動面で破碎されることが少ないとから、多量の添加をしなくても優れた耐摩耗性を得られることが期待できる。また、粉末法ではアルミニウム合金の成分及びセラミックスの種類、量、粒径を自由に選択できるため、多種多様な合金を開発できる可能性も持っている。

そこで本研究では、耐摩耗性に優れたアルミニウム合金を開発するため SiC 粒子を複合化することとし、得られた材料の耐摩耗性及び機械的性質に及ぼす SiC 粒子の添加量並びに粒径の影響を検討した。

2. 試料及び実験方法

Fig. 1 に示す工程によって供試材を作成した。すなわち、まずアルミニウム合金粉末と SiC 粒子 (0 ~ 5 wt %) を所定の比率で混合した。アルミニウム合金粉末には Table 1 に成分を示す合金 K, 7090 及び 2024 の Ar ガスアトマイズ粉を 150 μm 以下に分級したものを用い、SiC 粒子には平均粒径 2 μm , 5 μm , 8 μm 及び 10 μm の市販の砥粒 (商品名「グリーンデンシック」, 昭和電工(株)製) を使用した。一例として、合金 K の粉末及び SiC 粒子 (平均粒径 5 μm) の走査型電子顕微鏡像を Fig. 2 に示す。混合は、ロータリー式ミキサーに原料と共に混

* 軽金属学会第78回春期大会（1990年5月、於・仙台市）にて発表

** 技術研究所粉末合金開発室

*** 技術研究所粉末合金開発室、(現・エンジニアリング事業本部)

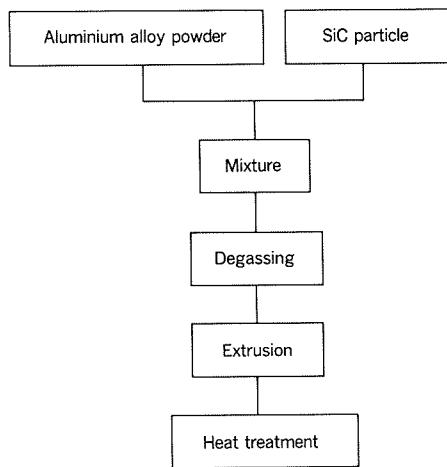


Fig. 1 Fabrication process flow.

Table 1 Chemical composition of matrix aluminium alloy powders. (wt%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Co	Al
K	8.1	5.0	4.5	<0.01	0.48	0.01	<0.01	Bal.
7090	0.06	0.16	1.0	<0.01	2.4	7.8	1.6	Bal.
2024	0.06	0.08	4.6	0.6	1.5	0.01	<0.01	Bal.

合助媒としての3/8インチスチールボールを投入して30分間攪拌した。次に、混合粉を外径68mm×内径64mmのアルミニウム円筒容器に充填し、加熱しながら容器内を真空脱気した。真空脱気は昇温と共に開始し480°Cに到達後1h保持して行い、封缶した。その後、容器と共に混合粉を熱間押出しして、φ18mmの丸棒に固化成形した。この時の押出比は15:1であった。更に、これをT6処理して供試材とした。T6処理条件は、合金Kの場合、495°C×1h→WQ→175°C×6h→AC、7090の場合、465°C×1h→WQ→125°C×24h→AC、2024の場合、495°C×1h→WQ→185°C×8h→ACとした。

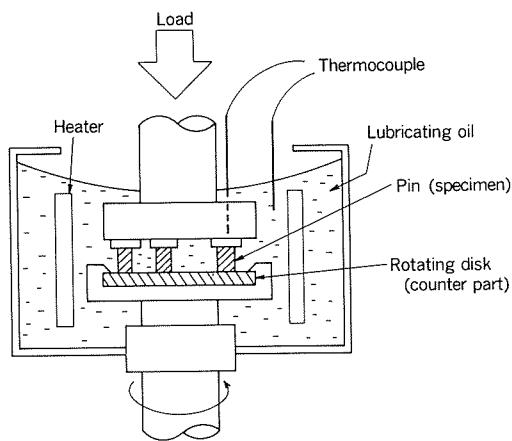
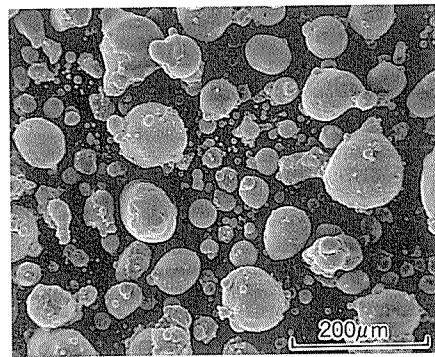
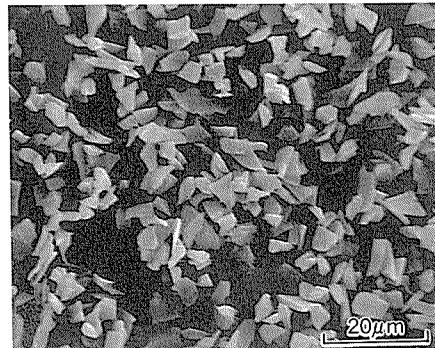


Fig. 3 Schematic diagram of pin-on-disk wear testing apparatus.

Lubricant : 100°C lubricating oil #8
 Contact pressure : 4.9MPa
 Sliding speed : 0.5m/s
 Sliding distance : 1800m



(a) Aluminium alloy powder (Alloy K)

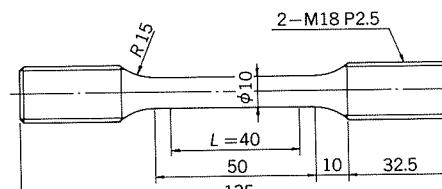


(b) SiC particle (mean dia. 5 μm)

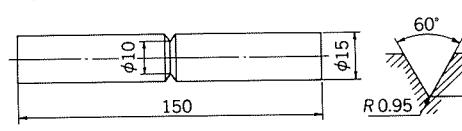
Fig. 2 Scanning electron micrographs.

465°C×1h→WQ→125°C×24h→AC、2024の場合、495°C×1h→WQ→185°C×8h→ACとした。

得られた材料について、ピソーディスク式摩擦摩耗試験を実施した。試験方法は、Fig. 3に模式的に示すように、回転するアルミニウム鋳物AC2A製あるいは鋳鉄FC20製のディスクとその同心円上に配置された3本のφ5mmのピンとを摩擦させて、ピンの長さ減量及びディスクに生じた摩耗溝の深さを測定することとした。このときの面圧は4.9MPa、摩擦速度は0.5m/s、雰囲気は100°Cのマシン油#8に浸漬された状態、摩擦距離は1800mとした。更に、長手断面のミクロ組織観察及び常温における引張試験と疲労試験を実施した。それぞれの試験片形状をFig. 4に示す。いずれの試験片も押出材の長



(a) Tensile test specimen



(b) Fatigue test specimen

Fig. 4 Specimen.

手方向から採取し、疲労試験片の切欠形状係数は2.0とした。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織

合金Kに2%のSiC粒子を添加した合金のミクロ組織をFig.5(a)～(d)に示す。SiCの粒径はそれぞれ、2μm, 5μm, 8μm及び10μmである。いずれにも、SiC粒子が凝集した欠陥は認められない。SiC粒子は、押出によって長く伸ばされたアルミニウム粉末表面にしか存在できないが、SiC粒子が10μmと大きい場合には、ほぼ一様な分布とみなされる。しかし、SiCの粒径が小さくなるにつれ、粒子数は粒径の3乗に逆比例して増大するので、SiC粒子は粉末表面に沿って筋状に分布する傾向が強くなる。SiC粒径が2μmの場合にはその傾向が顕著である。

3.2 耐摩耗性

Fig.6(a)及び(b)は、合金Kに10μmのSiC粒子を0～5%添加したときのピンディスク式摩擦摩耗試験の結果を示したものである。Fig.6(a)に示すようにディスクがFC20である場合、SiC粒子を添加しないとピンは大きく摩耗するが、わずか0.5%の添加によって著しく摩耗量が小さくなるのが分かる。0.5%以上の添加ではピンの摩耗量が微小であるため材料間の差異は明瞭でない。一方、ディスクの摩耗量はSiC粒子の添加に関係なくいずれも極めてわずかである。また、ディスクがS45Cの場合もFC20の場合と同様な挙動であった。

ところが、Fig.6(b)に示すようにディスクがAC2Aである場合には、ピンの摩耗量はSiC粒子の添加により小さくなるが、ディスクの摩耗量は、SiC粒子が添加されていないときにはほとんど摩耗しないのに対し、SiC

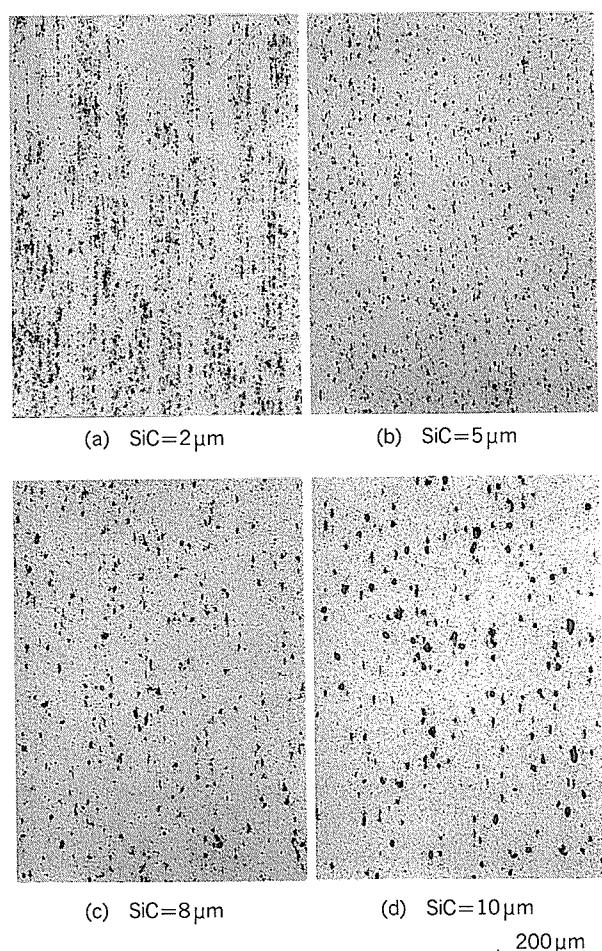
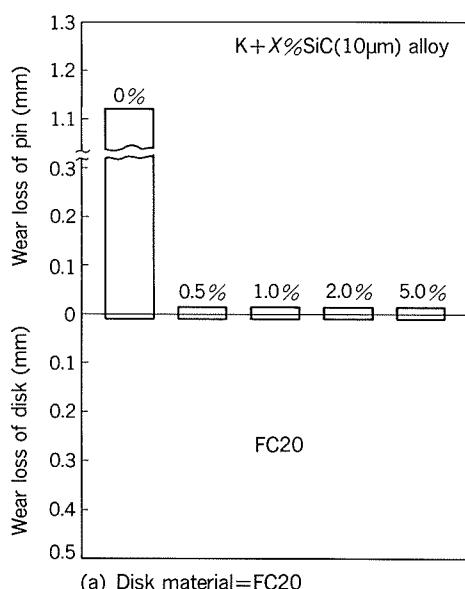
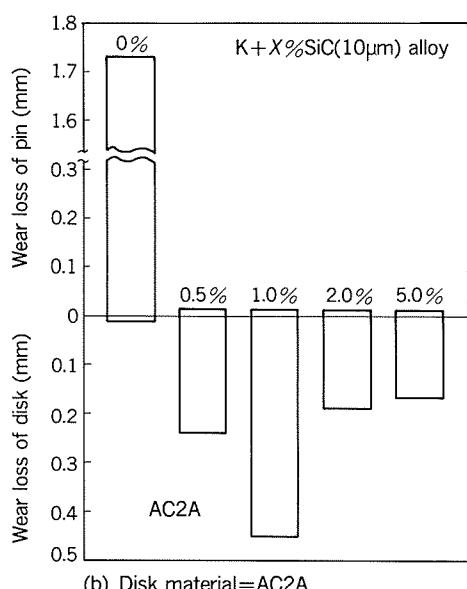


Fig. 5 Microstructure of K+2%SiC alloy.

粒子が添加されているときには非常に大きな摩耗が生じているのが認められる。従って、SiC粒子を添加した合金を摺動部材として利用するとき、相手材がアルミニウム合金のような軟質材料である場合には相手材の損傷を考慮しなければならない。



(a) Disk material=FC20



(b) Disk material=AC2A

Fig. 6 The effect of SiC particle content on wear characteristic of K+x%SiC alloy.

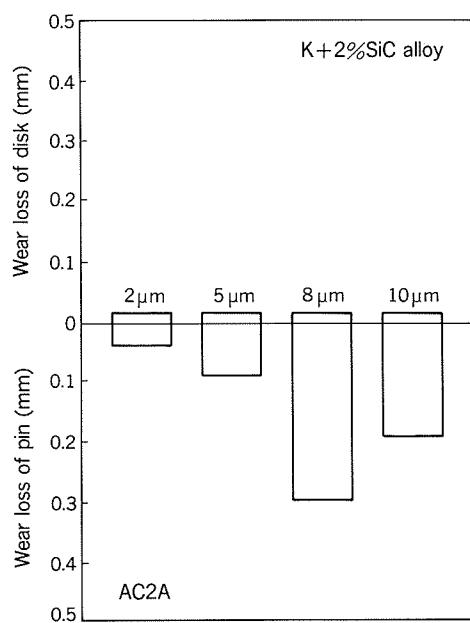


Fig. 7 The effect of SiC particle size on wear characteristic of K+2%SiC alloy. (Disk material=AC2A)

Fig. 7 は SiC 粒子の粒径の影響を示したものである。ディスクの材質は AC2A である。ピンの摩耗量は SiC 粒子の粒径にかかわらずいずれも非常に小さい。一方、ディスクの摩耗量は粒径が 8 μm 以上のときに大きく、粒径が小さくなるにつれて小さくなっているのが認められる。このことから、SiC を添加した合金を実用材とする場合には添加する SiC 粒子の粒径を微細なものにする必要があるとみられる。

また、図示されていないが、アルミニウム合金が 7090 の場合にも 2024 の場合にも、合金 K と同様な摩耗挙動

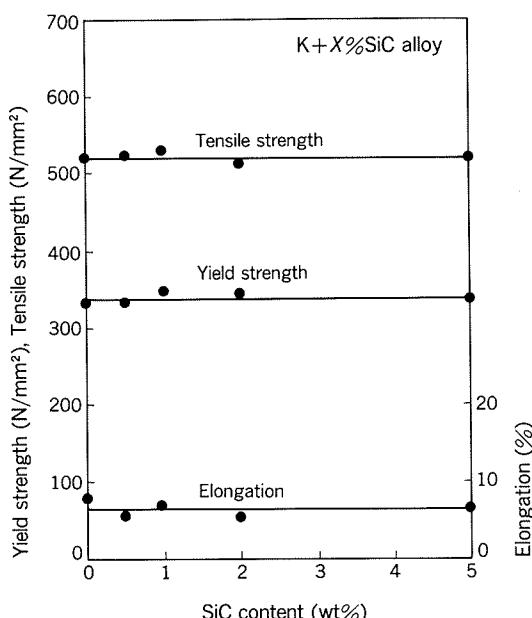


Fig. 8 The effect of SiC particle content on tensile properties of K+x%SiC (10 μm) alloy.

が観察された。

3.3 機械的性質

合金 K に 10 μm の SiC 粒子を 0 ~ 5 % の範囲で添加したときの引張性質を Fig. 8 に示した。これより、5 % までの添加ならば耐力、引張強さ及び伸びのいずれの引張性質にもほとんど影響を与えないことが分かる。Fig. 9 は合金 K に添加する SiC 粒子の量を 2 % として、粒径を 2 ~ 10 μm の範囲で変えたときの引張性質を示したものである。引張性質に及ぼす粒径の影響はほとんどないことが分かる。また、Fig. 10 に示すように、アルミニウム合金が 7090 や 2024 のときも SiC 粒子 (10 μm , 2 %) の添加は引張性質にほとんど影響を与えていない。

次に、合金 K に 10 μm の SiC 粒子を 0 ~ 2 % 添加したときの、回転曲げ疲労試験における S-N 曲線を Fig.

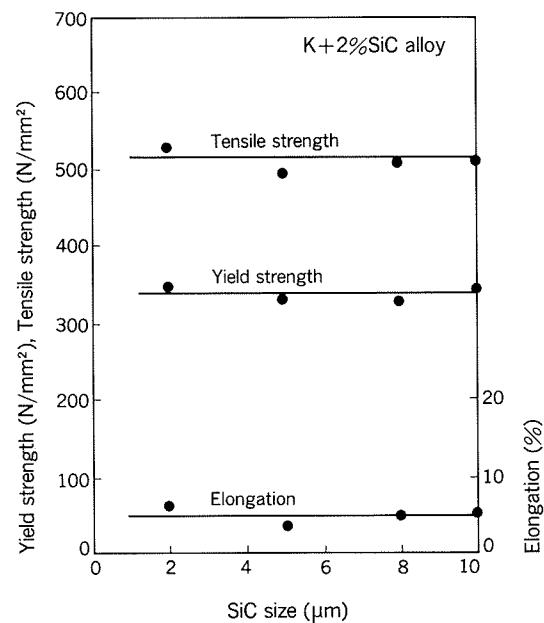


Fig. 9 The effect of SiC particle size on tensile properties of K+2%SiC alloy.

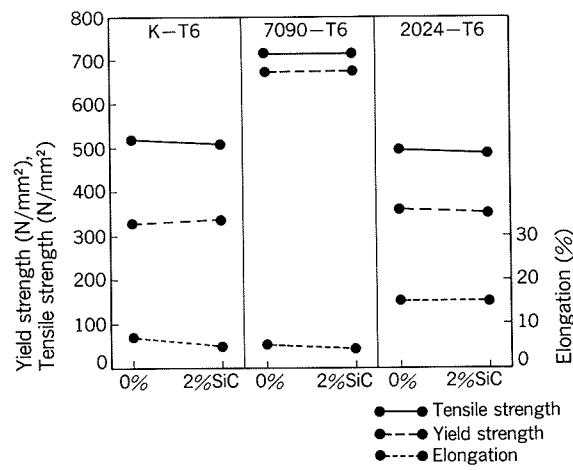


Fig. 10 Tensile properties of K, 7090 and 2024 with and without 2%SiC (10 μm) particle.

11に示す。SiC粒子の添加量が増加するにつれて曲線は下方に移動しており、疲労強度が低下することが認められる。ただし、Fig.12に示すように、SiC粒子の粒径の影響はほとんど認められない。

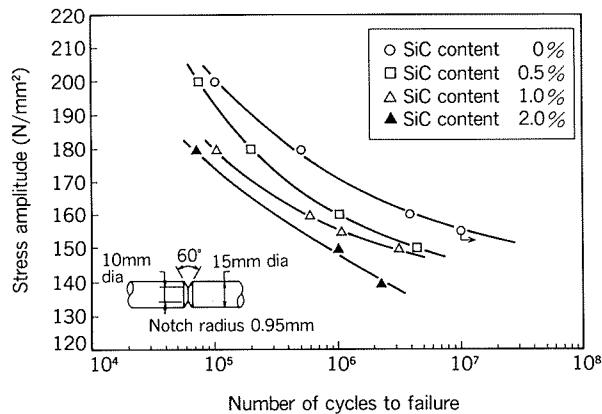


Fig. 11 The effect of SiC particle content on rotating-beam fatigue behavior of K+x%SiC(10μm) alloy.
(Stress concentration factor $k_t=2.0$, 1750rpm,
Room temperature)

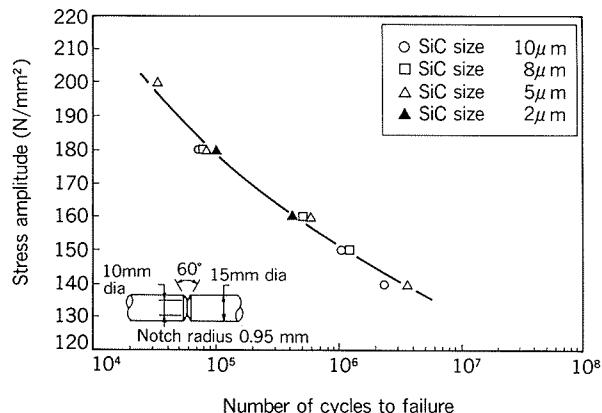


Fig. 12 The effect of SiC particle size on rotating-beam fatigue behavior of K+2%SiC alloy.
(Stress concentration factor $k_t=2.0$, 1750rpm,
Room temperature)

4. 考察

今回行なった摩耗試験の結果より、アルミニウム合金に少量のSiC粒子を添加すれば自己の耐摩耗性は著しく向上するが、一方で、相手材がアルミニウム合金等の軟質材であれば相手材に摩耗による損傷が生じうることが見出された。しかし、添加するSiC粒子の粒径を微細にすれば相手材の損傷がかなり抑制されることも見出された。

ここで、相手材に生じた大きな摩耗は、添加したSiC粒子が表面突起となってその微小切削作用によるアブレシブ摩耗と考えられる。従来、アブレシブ摩耗の機構に関してFig.13に示すモデル⁴⁾が知られている。すなわち、硬くて粗い方の摩擦面の突起をすべて半頂角θの円錐と

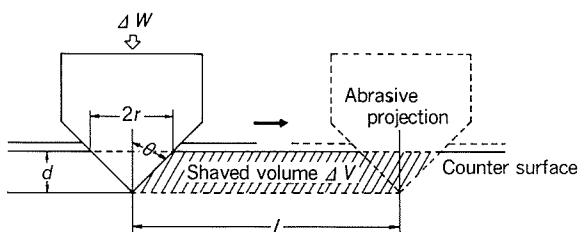


Fig. 13 The model of abrasive wear by Rabinowicz⁴⁾.

みなし、これが荷重Wによって支えられているとする、軟らかい方の押し込み硬さをH、突起数をnとして、

$$W = n \cdot \Delta W = n \cdot H \pi r^2 / 2 \quad (1)$$

が成り立つ。ここでrは圧痕半径である。押し込まれている突起の前面面積A=rdによって摩擦距離lの間に排除される体積、すなわち摩耗量Vは、 $d = r/\tan \theta$ を考慮して

$$V = n \cdot \Delta V = n Al \\ = \frac{2}{\pi H \tan \theta} Wl \quad (2)$$

によって表される。アブレシブ摩耗の基礎的実験によると式(2)は定性的には摩耗現象をよく表しており、このモデルは単純であるが広く支持を得ている⁵⁾。

ところが、この式の中には突起の大きさに関係する項は何ら含まれておらず、今回見出されたSiC粒子の粒径による影響があったことを説明することはできない。また、アブレシブ摩耗に関し、アブレシブ粒子の寸法効果のあることがしばしば報告されている⁶⁾。この原因として尾池ら⁷⁾は摩耗粉の排出過程に目を向け、突起が微小である場合、個々の突起の周囲に摩耗粉が移動できる十分な空間がないために摩耗粉は排出されず突起の先端に付着した形で残留するためとしている。Fig.14は合金Kに10μmのSiC粒子及び5μmのSiC粒子を2%添加した合金の摩擦表面をSCM観察したものである。Fig.14(a)の場合には、表面にSiC粒子の微小突起が明瞭に認められ、上記モデルのような微小切削作用によって相手材にアブレシブ摩耗が生じることが容易に推測できる。ところが、Fig.14(b)にはSiC粒子の突起は認められず、生じた摩耗粉が表面に凝着しているのが観察される。従って、SiC粒子の粒径が微細になるにつれて相手材の損傷が小さくなるのは、尾池らが述べたように、SiC粒子が微細になると摩耗粉の排出が困難となって表面に凝着し、その結果、SiC粒子の突起と相手材との直接接触が阻害されて摩耗の進行が抑制されたためと考えられる。

ところで、SiC粒子を添加した合金を実用材として考える場合、摩耗現象の他に、今回見出されたようなSiC粒子添加による疲労強度の低下にも注意を払わねばならない。また、SiC粒子の粒径が粗大になるにつれて切削性が低下すること、微細になるにつれ分散性が悪化すること、添加量が5%を越す量になると延性が不足するこ

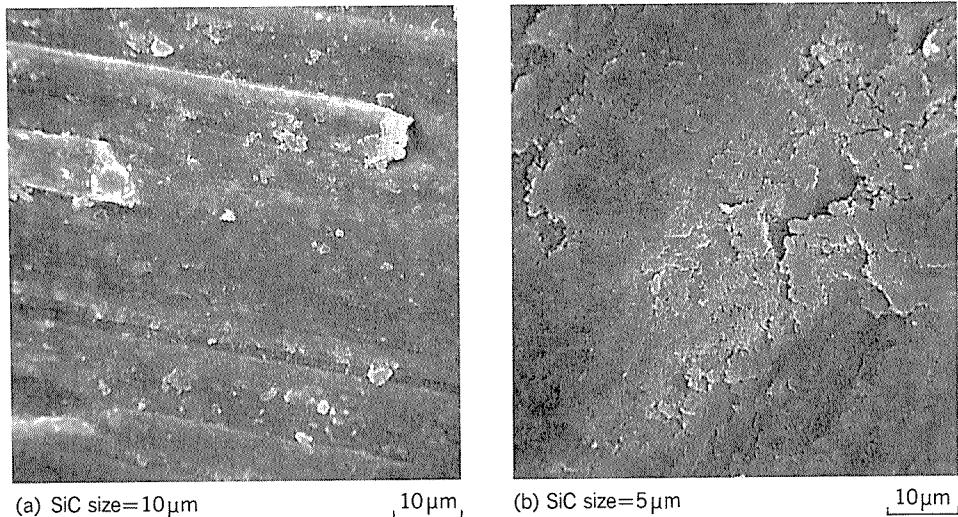


Fig. 14 SEM photomicrographs of the wear surface of K + 2% SiC alloy.

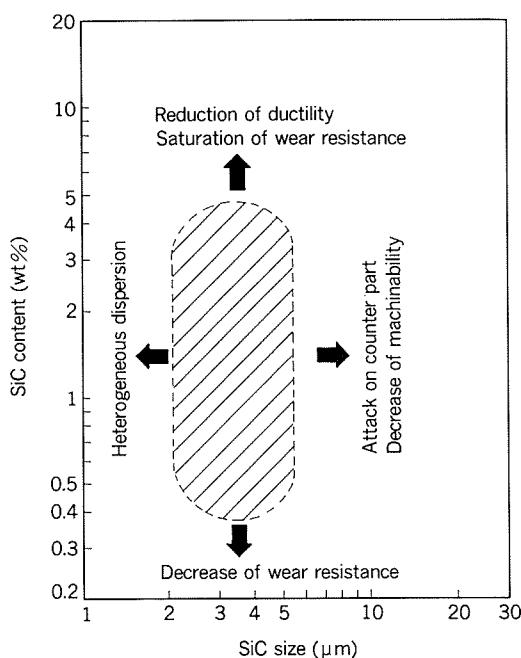


Fig. 15 Desirable range in size and content of added SiC particle (hatching part).

と等が考えられる。更に、添加量がごく少量であれば耐摩耗性の向上が十分でないことも予想される。以上をまとめると、添加するのに望ましい SiC 粒子の範囲は Fig. 15 のハッキング部分、すなわち粒径は 2 ~ 5 μm 程度、添加量は 0.5 ~ 3 % 程度であろう。この範囲の SiC 粒子を添加すれば母材となるアルミニウム合金の特性をほとんど損なうことのない耐摩耗性合金を得ることができる。具体的にいえば、合金 K のような Al - Si - Fe 系合金に SiC 粒子を添加すれば弾性率の高い耐摩耗性合金が得られ、7090 のような合金であれば高強度の耐摩耗性合金が得られ、2024 のような合金であれば冷間鍛造のできる高強度な耐摩耗性合金が得られるということである。

5. ま と め

アルミニウム合金に SiC 粒子を添加した合金について耐摩耗性と機械的性質を調査して以下の結果を得た。

(1) アルミニウム合金に SiC 粒子を 0.5 % 以上添加することにより自己の耐摩耗性は著しく向上するが、摩擦を受ける相手材がアルミニウム合金のように軟質材料であれば相手材が損傷されることがある。ただし、添加する SiC 粒子の粒径を微細にすることでその損傷を十分抑制することができる。

(2) アルミニウム合金に SiC 粒子 (10 μm) を添加するとき、添加量が 5 % 以下であれば押出方行に平行な引張性質にはほとんど影響を及ぼさない。しかし、疲労強度は添加量が増加するにつれ若干低下する傾向がある。また、SiC 粒子の添加量を一定 (2 %) とし粒径を 2 ~ 10 μm の範囲で変化させても、引張性質も疲労強度も粒径による変化はほとんどみられない。

(3) アルミニウム合金に粒径が 2 ~ 5 μm 程度、量が 0.5 ~ 3 % 程度の SiC 粒子を添加することにより、母材となるアルミニウム合金の特性をほとんど損なうことのない耐摩耗性合金を開発できる。

文 献

- 1) 佐野秀男、渋江和久、山内重徳、丸犬 晋: 本誌, 26 (1985), 215.
- 2) 大久保喜正、渋江和久、山内重徳: 軽金属学会第73回秋季大会概要集 (1987), 103.
- 3) 渡部 晶、渡辺秀雄、大堀紘一、竹内 康: 軽金属, 38 (1988), 626.
- 4) E. Rabinowicz and A. Mutis : Wear, 8 (1965), 381.
- 5) 曽田範宗: 摩擦の話, 岩波 (1971), 175.
- 6) J. Larsen-Basse : Wear, 12 (1968), 35.
- 7) 尾池 守、笹田 直、木村秀司: 潤滑, 27 (1982), 909.

論文

Al-Si-Fe 系粉末合金の機械的性質に及ぼす
脱ガス条件の影響*

佐藤文彦** 安保満夫**

Effect of Degassing Conditions on Mechanical
Properties of Al-Si-Fe P/M Alloy

Fumihiko Sato and Mitsuo Abo

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al-Si-Fe 系粉末合金の機械的性質に及ぼす 脱ガス条件の影響*

佐 藤 文 彦** 安 保 満 夫**

Effect of Degassing Conditions on Mechanical Properties of Al-Si-Fe P/M Alloy

Fumihiko Sato and Mitsuo Abo

Rapidly solidified Al-Si-Fe P/M alloys that have high strength at elevated temperature and good wear resistance have been developed recently. However, physically absorbed water on the surface of the powder particles causes porosities after heat treatment and reduces strength of the products. Therefore, degassing before consolidation of the powder is a significant process in manufacturing. In commercial production conventional degassing process with using cans (canning of compact → heating and degassing → sealing → extrusion) is used.

This paper described some degassing processes without using cans and discussed the effect of degassing conditions on hydrogen contents, oxygen contents, porosities and mechanical properties of Al-Si-Fe P/M extrudates. The results were as follows;

(1) In degassing process A (heating and degassing of compacts → exposing under air → extrusion), hydrogen contents of extrudates were below 3ppm and there were no porosities when compacts were heated above 670K and exposed under air for less than 3.6ks. Oxygen contents and mechanical properties of extrudates were approximately equal to those in conventional degassing process.

(2) In degassing process B (heating of compacts under air → degassing and extrusion), hydrogen contents of extrudates were below 3ppm and there were no porosities when compacts were heated above 730K and degassed for more than 0.25ks. Oxygen contents and mechanical properties of extrudates were approximately equal to those in conventional degassing process.

(3) In non-degassing process (heating of compacts under air → extrusion), hydrorogen contents of extrudates were higher than those in conventional degassing process. Porosities were generated in extrudates and they reduced mechanical properties when compacts were heated below 770K. Even though there were no porosities in extrudates, tensile strength of extrudates were less than those in conventional degassing process. The reason was considered that a large amount of oxides were generated on the surface of the powder particles and prevented the powder particles bonding.

1. 緒 言

急冷凝固粉末法では結晶粒の微細化及び溶質元素の固溶限の拡大等ができることから、従来の溶解鋳造法では

* 軽金属学会第78回春期大会（1990年5月、於・仙台市）で一部を発表

** 技術研究所プロセス研究部

得られない優れた合金が製造可能である。例えば、耐摩耗性に優れた Al-Si 系合金や更に耐熱性を付与した Al-Si-Fe 系粉末合金などが開発されている¹⁾。

しかしながら、粉末の表面には水分やガスが吸着し、これらが製品内部にポロシティを形成して引張性質を低下させることが知られている²⁾。このため、健全な製品を得るには、押出加工などによって粉末を固化する前に

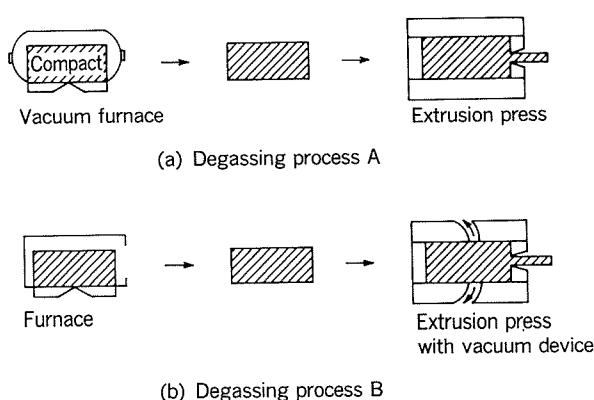


Fig. 1 Degassing processes without using cans.

十分な脱ガスを行う必要がある。一般的な脱ガス方法として、粉末の圧縮成形体を缶に納め、内部を真空排気しながら加熱することにより脱ガスした後、缶をシールする方法が採られる³⁾（以下、従来脱ガスプロセスと称する）。この方法は安価な設備で実施できる反面、缶の製造及び押出加工後の缶除去が必要なため、製造コストが高いといった問題を有する。

そこで、これに代わるべき方法として、缶を必要としない2種類の脱ガスプロセスを検討した。Fig. 1に、これら脱ガスプロセスを示す。第1のプロセスは、Fig. 1(a)に示すように、圧縮成形体を真空炉内で脱ガスした後、大気中に取り出して押出加工等により粉末の固化を行う方法である（以下、脱ガスプロセスAと称する）。第2のプロセスは、Fig. 1(b)に示すように、圧縮成形体を大気中で加熱した後、真空排気機能を有した押出機に移し、短時間の脱ガス後、同装置により粉末の固化を行う方法である（以下、脱ガスプロセスBと称する）。これら脱ガスプロセスA及びBでは、圧縮成形体を終始真空中に保持する必要がないため、缶を必要としない。

本研究では、これら2種類の脱ガスプロセスに加え、従来脱ガスプロセス及び脱ガスを行わないプロセス（以下、非脱ガスプロセスと称する）における諸条件が、Al-Si-Fe系粉末合金の水素量、ポロシティ、酸素量及び引張性質に及ぼす影響を、押出加工後の材料で基礎的に調査した。

2. 実験方法

2.1 粉末及び脱ガス供試材

使用した粉末の化学成分をTable 1に示す。本粉末はエアーアトマイズ法により製造されたもので、振動式ふるい器により48メッシュ（297 μm）以下に分級して使

Table 1 Chemical composition of alloy. (mass %)

Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Al
20.63	5.44	1.76	0.86	1.01	Bal.

用した。Fig. 2に粉末のSEM像を示す。また、Fig. 3に粒径分布を示す。粒径にはHeywood径⁴⁾を使用した。粉末の平均粒径は35.8 μmであった。

次に、粉末を471MPaの圧力により外径63mm、長さ150mmの円柱形状に冷間一軸圧縮成形した。圧縮成形体の密度は真密度（ $2.75 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ）に対して70%であった。

圧縮成形体の製造工程をFig. 4に示す。

2.2 脱ガス及び押出方法

2.2.1 従来脱ガス及び非脱ガスプロセス

Fig. 5 (a)に、従来脱ガスプロセスの工程を示す。また、Fig. 5 (d)に、非脱ガスプロセスの工程を示す。従来脱ガスプロセスでは、圧縮成形体を外径68mm、肉厚2mm、長さ155mmのアルミニウム合金製（A6063）缶に入れ、Fig. 6に示す真空排気装置に接続して脱ガスを行った。その後、直ちに缶をシールして押出を行った。シール直前における缶内の真空度は2.7Paであった。脱ガスは623K～773Kの温度で7.2ks間行い、脱ガス温度の影

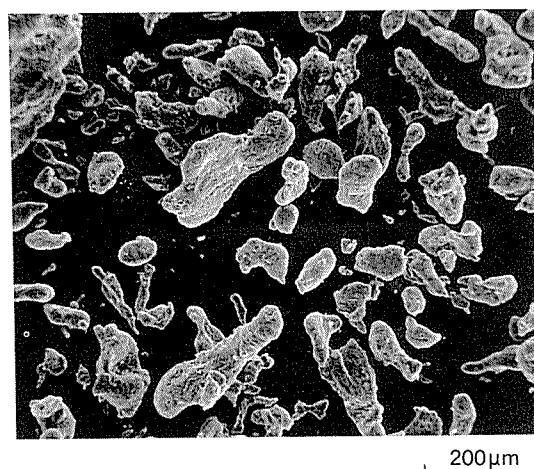


Fig. 2 SEM micrograph of air atomized powder.

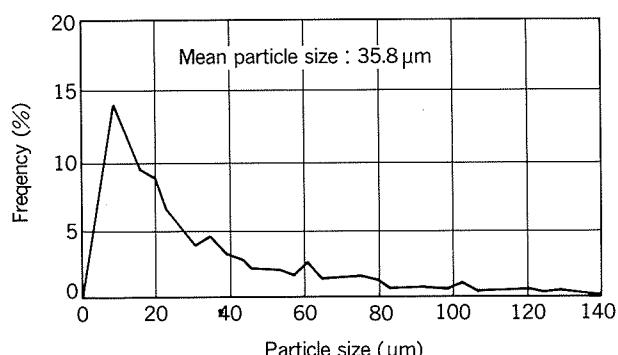


Fig. 3 Distribution of powder particle size.

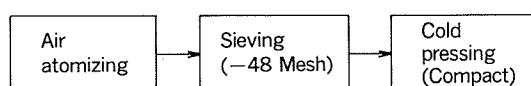


Fig. 4 Manufacturing process of compact.

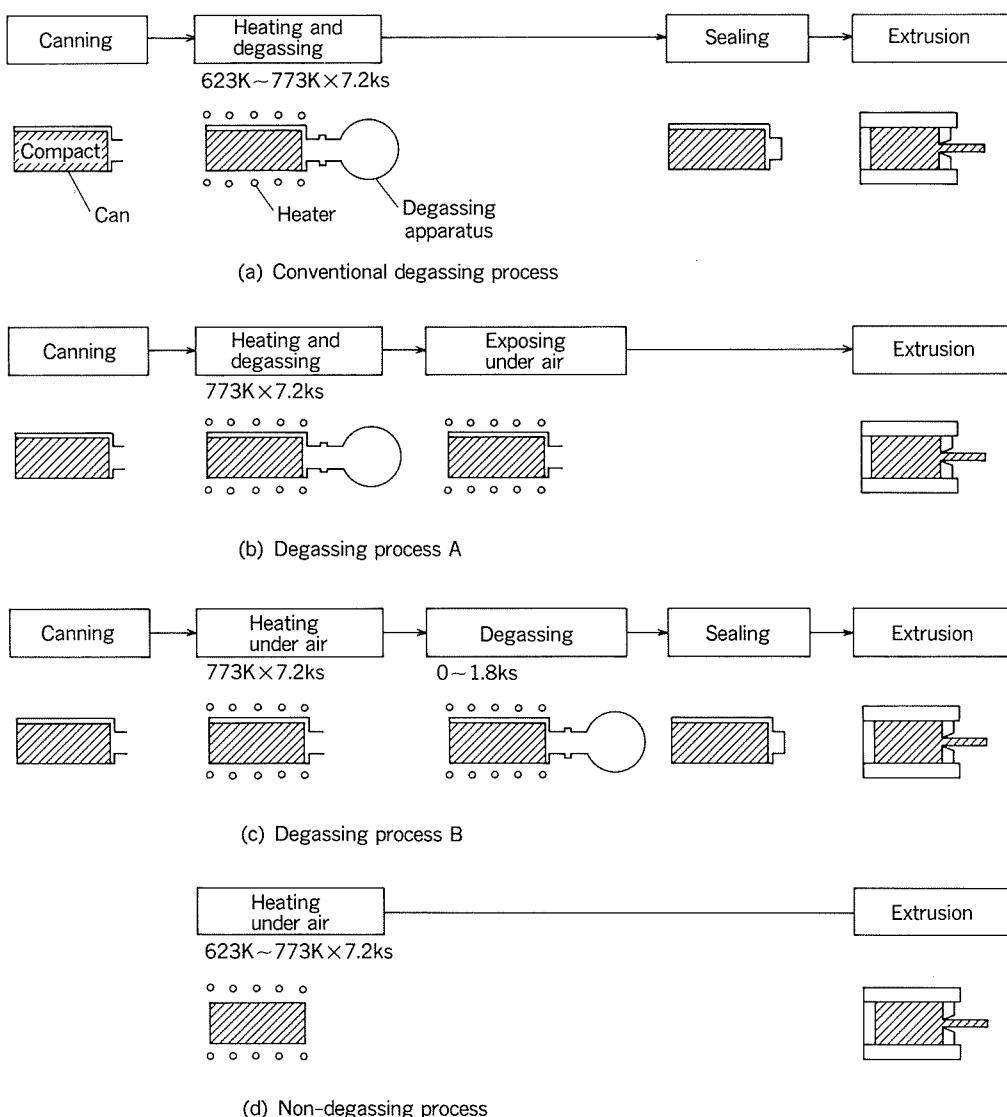


Fig. 5 Experimental degassing processes.

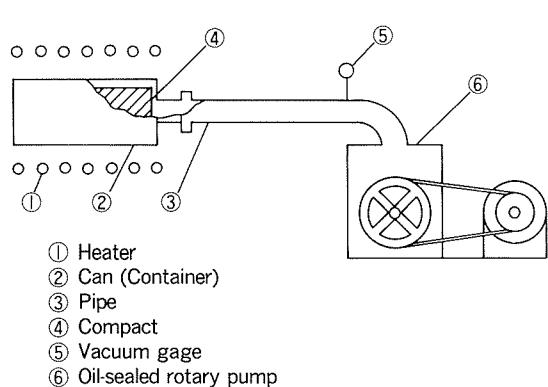


Fig. 6 Schematic illustration of degassing apparatus.

響を調査した。押出加工には横型押出機(0.29MN)を使用し、間接押出方式により直径18mmの丸棒を製作した。押出速度は16.7mm/s、押出比は15とした。

非脱ガスプロセスでは、圧縮成形体を加熱した後、直

ちに押出加工に供した。圧縮成形体の加熱は623K~773Kの温度で7.2ks間行い、加熱温度の影響を調査した。なお、押出条件は従来脱ガスプロセスの場合と同様とした。

2.2.2 脱ガスプロセスA及びB

Fig. 5 (b)に脱ガスプロセスAの工程を示した。また、Fig. 5 (c)に脱ガスプロセスBの工程を示した。脱ガスプロセスA及びBでは、それぞれ真空炉又は真空排気機構を有する押出機を必要とするが、本実験ではこれらの装置を従来脱ガスプロセスで使用した缶及び真空排気装置で代用した。

脱ガスプロセスAでは、圧縮成形体を缶に入れ、従来脱ガスプロセスと同様な方法で773Kの温度で7.2ks間の脱ガスを行った。ここで缶は真空炉を想定している。脱ガス後、缶の一端を開放して同温度で保持し、直ちに押出に供した。缶の開放は圧縮成形体を大気中に取り出すことを想定している。缶の開放時間(以下、大気暴露

時間と称する)は0s~3.6ksの範囲で変え、大気暴露時間の影響を調査した。また、押出条件は従来脱ガスプロセスの場合と同様とした。

脱ガスプロセスBでは、同じく圧縮成形体を缶に入れ、缶の一端は開放したまままで773Kの温度で7.2ks間の加熱を行った。次に、缶の一端を真空排気装置に接続して同温度に保持しながら脱ガスを行った後、直ちに缶をシールして押出に供した。ここでの脱ガス及び押出は真空排気装置を有する押出機を想定している。脱ガス時間は0s~1.8ksの範囲で変え、脱ガス時間の影響を調査した。また、押出条件は従来脱ガスプロセスの場合と同様とした。

2.3 水素量及び酸素量の測定

押出材中の過剰な水素は熱処理後にポロシティを形成して機械的性質を低下させると考えられる。そこで、押出材中の水素量を測定した。水素量は真空加熱抽出-質量分析法により測定した。また、粉末表面上の酸化物(酸化皮膜)は粉末間の結合を阻害し、同じく押出材の機械的性質を低下させると考えられる。そこで酸化物量を押出材中の酸素量で評価した。酸素量はヘリウム気流中融解-赤外線吸収法³⁾により測定した。

2.4 ポロシティの観察

加熱温度とポロシティの関係を調査するため、押出材を723K~823Kの温度で3.6ks間の加熱を行った。その後、押出材の断面を光学顕微鏡で観察し、ポロシティの有無を調査した。

2.5 押出材の組織観察及びかたさの測定

押出材をT6処理(768K×3.6ks→水冷→448K×21.6ks)し、光学顕微鏡にて断面の組織観察を行った。また、ビックースかたさを測定した。

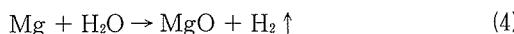
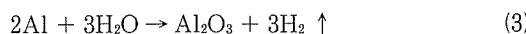
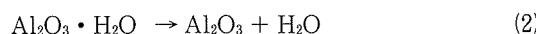
2.6 引張試験

T6処理後の押出材について引張試験を実施した。引張試験は平行部の直径6mm、標点距離25mm、全長100mmの試験片を使用し、室温及び523Kで行った。なお、523Kの温度における引張試験は、最終製品が高温で長時間使用されることを想定して、T6処理後に523Kの温度で360ksの加熱を行ってから実施した。

3. 実験結果及び考察

3.1 水素量とポロシティ

Kimら⁶⁾によれば、粉末の表面に存在する吸着水及び酸化皮膜中の結晶水は、加熱により次の反応を生じて酸化物を形成し、水素を発生する。なお、式(3)、(4)中のAl、Mgは合金成分中のAl、Mgである。



水素はアルミニウム中に殆ど固溶しないため、式(3),

(4)で発生した水素はガス状となって熱処理後にポロシティを形成し、押出材の引張性質を低下させると考えられる²⁾。したがって、ポロシティの発生を防止するためには、水素量の少ない押出材を得る必要がある。

本実験では、Fig. 7に示すように押出材中の水素量は、従来脱ガスプロセスで最も少なく、続いて脱ガスプロセスA(脱ガス→大気中押出)、脱ガスプロセスB(大気加熱→真空中押出)、非脱ガスプロセスの順に多い結果となった。

圧縮成形体の加熱温度は、Fig. 7に示すように押出材中の水素量に影響し、加熱温度が高いほど水素量は減少する傾向がみられた。

Fig. 8に脱ガスプロセスA(脱ガス→大気中押出)における大気暴露時間と押出材中の水素量との関係を示す。大気暴露時間の増加に対し、水素量の増加はわずかであった。したがって、圧縮成形体を脱ガス後に大気中に取り出しても、比較的短時間であれば水素量の増加は極めて小さいと考えられる。

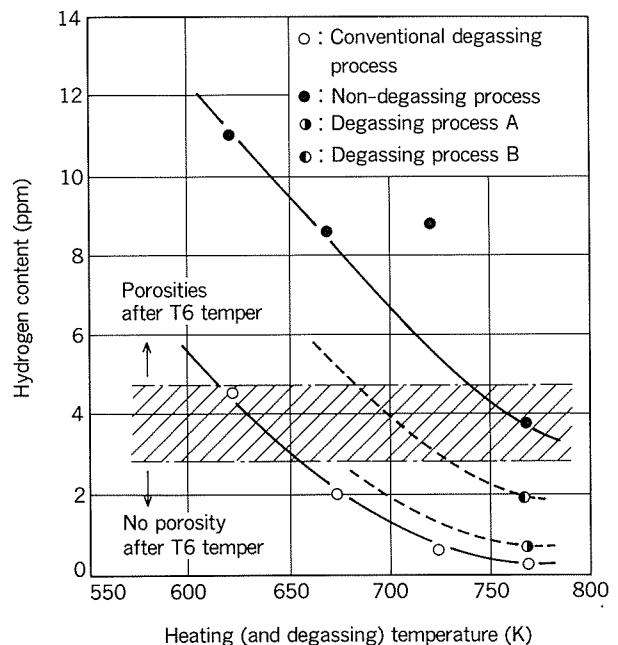


Fig. 7 Effect of heating (and degassing) temperature on hydrogen contents of extrudates.

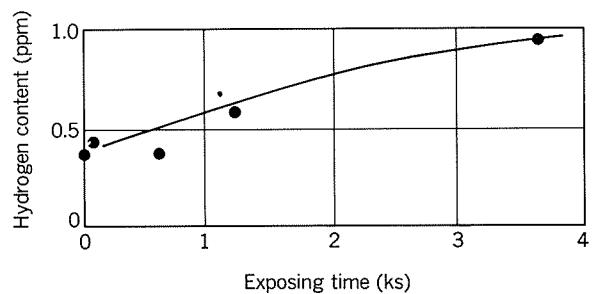


Fig. 8 Effect of exposing time on hydrogen contents of extrudates. (Degassing process A)

Fig. 9 に脱ガスプロセス B (大気加熱→真空中押出) における脱ガス時間と真密度及び押出材中の水素量との関係を示す。脱ガスの開始とともに缶内の真密度は向上し、0.25ks 以降は一定となった。また、水素量は真密度と同様に変化し、脱ガスの開始とともに減少した。この結果から、大気中で加熱した後、圧縮成形体を脱ガスすることにより水素量をかなり低減できること及び長時間の脱ガスは水素量の減少に効果のないことが確認された。

Fig. 10 に押出材の加熱温度と水素量及びポロシティの関係を示す。また、Fig. 11 に押出材に発生したポロシティの写真を示す。水素量の多い押出材では、加熱温度が低い場合においてもポロシティが発生することが分かる。本粉末合金の T6 处理時の溶体化温度は 768K である。

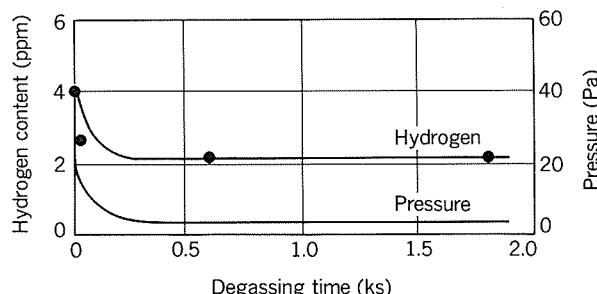


Fig. 9 Effect of degassing time on pressure and hydrogen contents of extrudates. (Degassing process B)

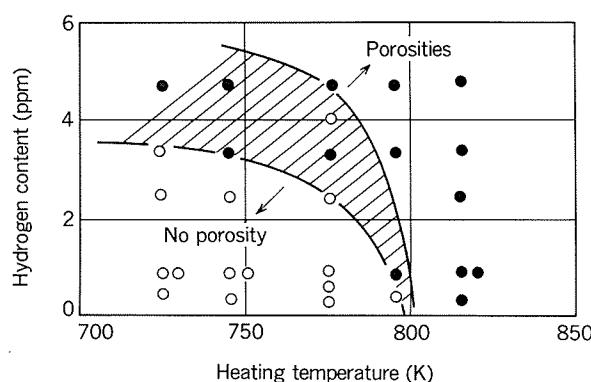


Fig. 10 Effect of heating temperature and hydrogen contents of extrudates on porosity generation.

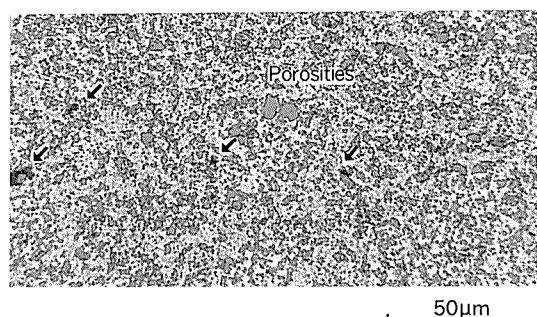


Fig. 11 Micrograph of porosities in extrudate.

るため、ポロシティの発生を防止するには約 3~5 ppm 以下の水素量とする必要がある。

Fig. 7 に示したように、脱ガスプロセス A 及び B では圧縮成形体の加熱温度を所定値以上にすることにより、水素量が少なくポロシティの発生しない押出材を得ることが可能である。Fig. 7 より必要な加熱温度は脱ガスプロセス A では 670K 以上、脱ガスプロセス B では 730K 以上と推定される。

3.2 酸素量

粉末表面上の酸化物（酸化皮膜）は粉末間の結合を阻害し、押出材の引張性質を低下させると考えられる⁶⁾。したがって、酸化物の少ない押出材を得る必要がある。本研究では、粉末の酸化物量を押出材中の酸素量で評価した。その結果、Fig. 12 に示すように押出材中の酸素量は、非脱ガスプロセスで最も多く、従来脱ガスプロセス、脱ガスプロセス A 及び脱ガスプロセス B の 3 者ではほぼ同等であった。また、圧縮成形体の加熱温度が 773K の場合、これら脱ガスプロセスで得られる酸素量は非脱ガスプロセスで得られる酸素量の半分以下であった。酸素量が従来脱ガスプロセスで少なく非脱ガスプロセスで最も多いという実験結果は、Fig. 7 に示した水素量の場合と一致した。その理由は、吸着水等が前出の式(3), (4)に示す反応により水素を発生すると同時に、酸化物も形成するためであると考えられる。

圧縮成形体の加熱温度と押出材中の酸素量の関係では、Fig. 12 に示すように加熱温度の上昇にしたがい酸素量が増加する傾向がみられた。また、酸素量の増加の程度は、非脱ガスプロセスの場合に著しかった。

Fig. 13 に脱ガスプロセス A (脱ガス→大気中押出) における大気暴露時間と押出材中の酸素量の関係を示す。酸素量の増加は比較的緩かであった。したがって、脱ガ

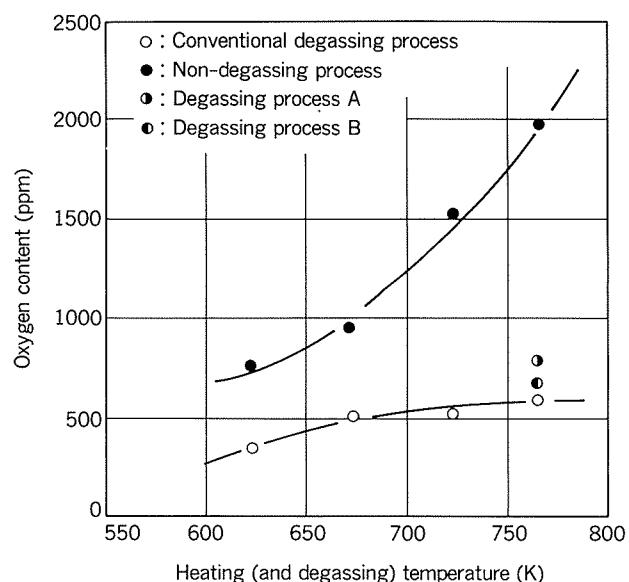


Fig. 12 Effect of heating (and degassing) temperature on oxygen contents of extrudates.

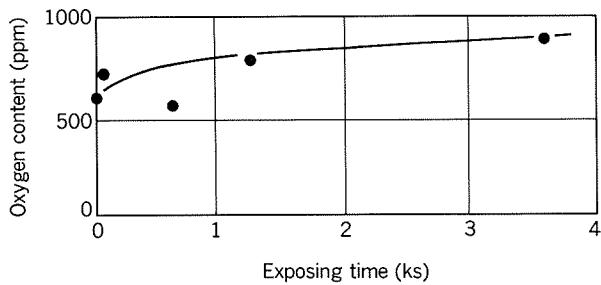


Fig. 13 Effect of exposing time on oxygen contents of extrudates. (Degassing process A)

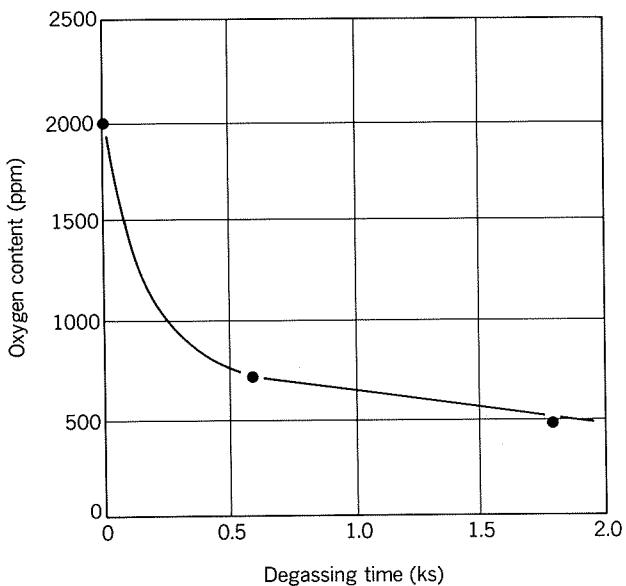


Fig. 14 Effect of degassing time on oxygen contents of extrudates. (Degassing process B)

その後、粉末の圧縮成形体を大気中で取り扱っても比較的短時間であれば、酸化物量は急激に増加しないと考えられる。

Fig. 14 に脱ガスプロセス B (大気加熱→真空中押出)における脱ガス時間と押出材中の酸素量の関係を示す。脱ガス時間の増加とともに酸素量は減少した。ここで、脱ガスにより酸化量が減少する理由は次のように考えられる。脱ガスを行わない場合では、前出の式(1), (2)の反応で発生した H_2O を圧縮成形体内の空隙に残したまま押出をすることで、押出により新たに生じた粉末の新生面で再び式(3), (4)の反応が生じて酸化物が増加する。しかし、脱ガスを行うことにより圧縮成形体内の空隙に残留する H_2O が除去されるので、押出時に式(3), (4)によって生成される酸化物が相対的に減少したと考えられる。

以上のように、脱ガスプロセス A 及び B では粉末表面上の酸化物量を従来脱ガスプロセスと大差ない程度まで少なくすることが可能である。

3.3 引張性質

前にも述べたように、ポロシティ及び粉末表面上の酸化物は押出材の引張性質を低下させると考えられる。以

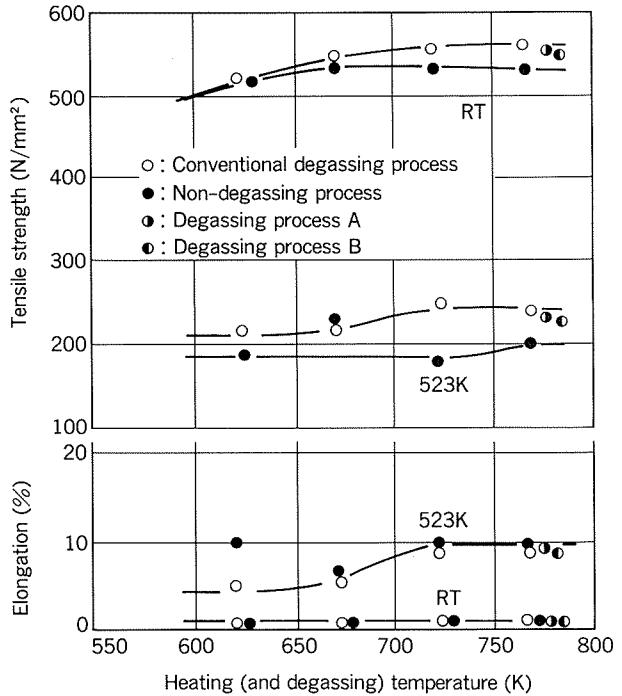


Fig. 15 Effect of heating (and degassing) temperature on tensile strength and elongation of extrudates in the T6 temper.

下にポロシティ及び酸化物の影響を考慮して、各脱ガスプロセスで得られた押出材の引張性質を比較する。

圧縮成形体の加熱温度が773Kにおける押出材のT6処理後の引張強さは、Fig. 15に示すように従来脱ガスプロセス、脱ガスプロセスA（脱ガス→大気中押出）及び脱ガスプロセスB（大気加熱→真空中押出）ではほぼ同等で、非脱ガスプロセスのみ低いという結果が得られた。Fig. 16に各脱ガスプロセスの押出材のT6処理後の組織を示す。加熱温度が773Kの場合には、いずれの脱ガスプロセスにおいてもポロシティは観察されなかった。したがって、非脱ガスプロセスにおける引張強さの低下はポロシティの発生によるとは考えられない。一方、非脱ガスプロセスではFig. 12に示したように押出材中の酸素量が他の脱ガスプロセスに比較して著しく多いという結果が得られている。このことから、非脱ガスプロセスでは多量の酸化物が形成され、粉末間の結合が阻害された結果、引張強さが低下したと考えられる。

押出材の伸びに関しては、脱ガスプロセスによる差は認められなかった。

圧縮成形体の加熱温度と押出材T6処理後の引張性質との関係では、Fig. 15に示したように、700K前後以下の加熱温度で引張強さが低下した。一方、Fig. 17に示すように、T6処理後の押出材のかたさは圧縮成形体の加熱温度に関わらず一定であり、加熱温度が低い場合に粉末合金自体の強度が低下したとは考え難い。また、Fig. 12に示したように押出材中の酸素量は加熱温度が低い場合には少なく、粉末表面上の酸化物量は少ないと考えられる。一方、ポロシティについては、圧縮成形体の加

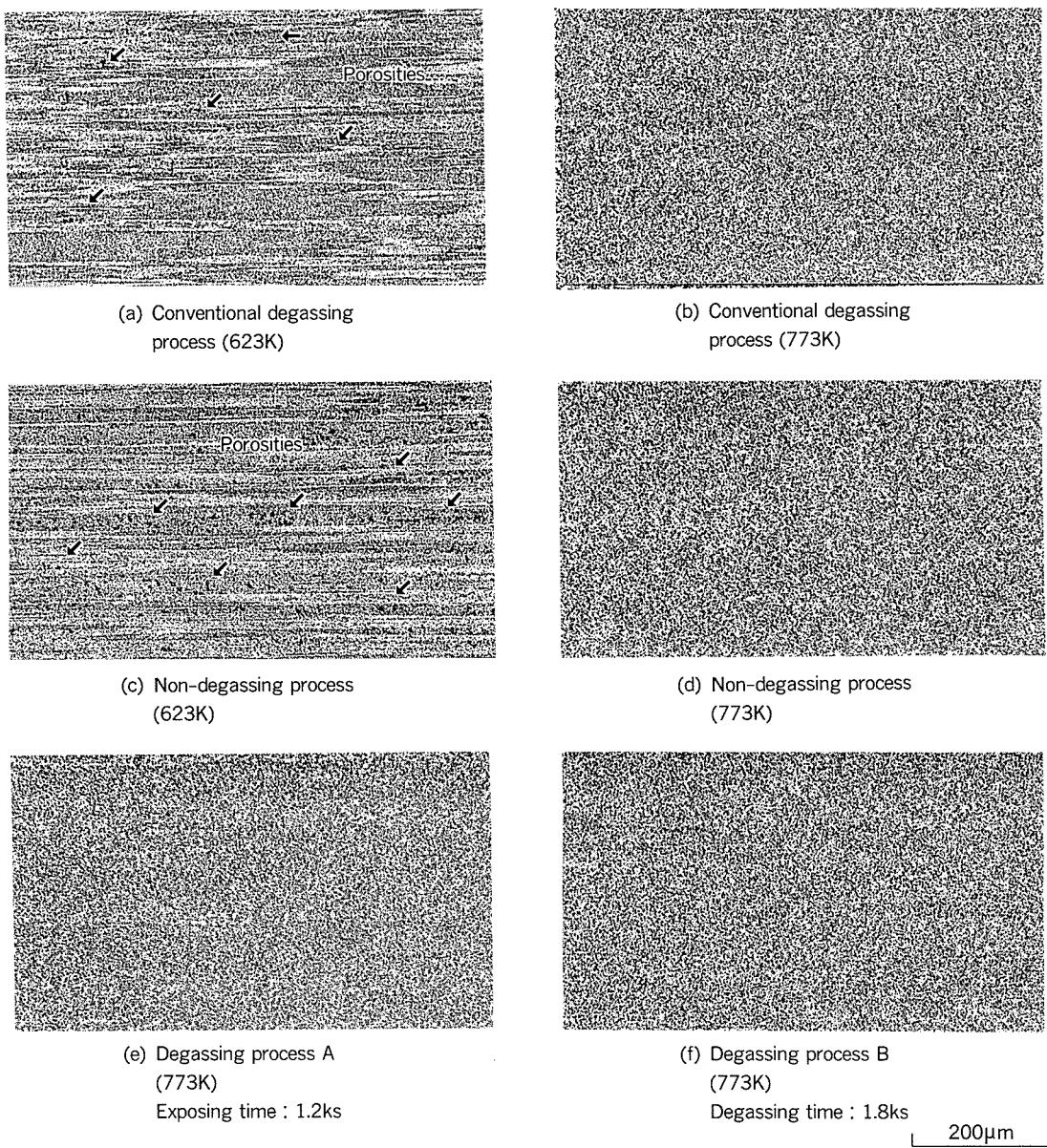


Fig. 16 Micrographs of extrudates in the T6 temper.

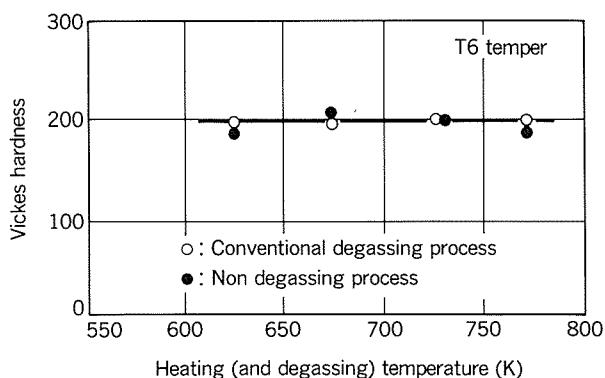


Fig. 17 Effect of heating (and degassing) temperature on Vickers hardness of extrudates.

熱温度が低い場合、Fig. 16 (a), (c) に示すように多数発生していることから、ポロシティの発生により引張強さが低下したと考えられる。

Fig. 18 に脱ガスプロセス A (脱ガス→大気中押出)における大気暴露時間と押出材 T6 处理後の引張性質との関係を示す。引張強さ及び伸びは大気暴露時間に関わらず一定であった。

Fig. 19 に脱ガスプロセス B (大気加熱→真空中押出)における脱ガス時間と押出材 T6 处理後の引張性質との関係を示す。引張強さ及び伸びは脱ガス時間に関わらず、ほぼ一定となった。

以上のように、脱ガスプロセス A (脱ガス→大気中押出) 及び脱ガスプロセス B (大気加熱→真空中押出) では、従来脱ガスプロセスとほぼ同等の引張性質を有する押出材を得ることが可能である。ただし、圧縮成形体の加熱温度が低い場合にはポロシティの発生により引張性

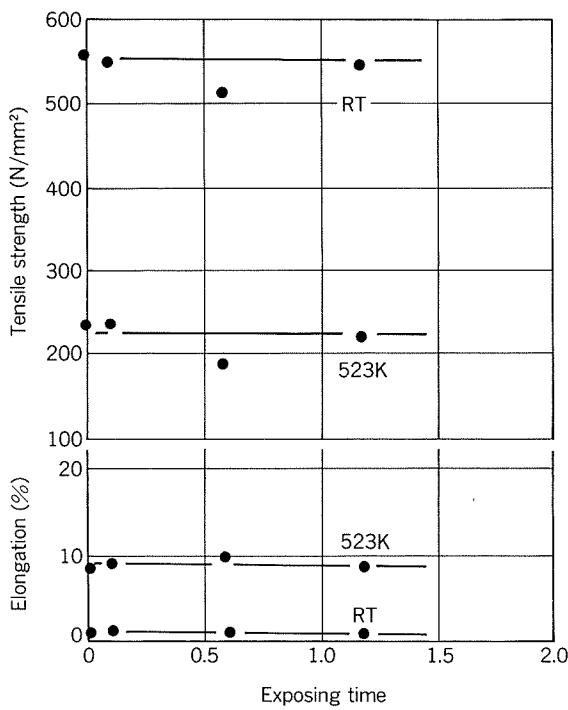


Fig. 18 Effect of exposing time on tensile strength and elongation of extrudates in the T6 temper.
(Degassing process A)

質が低下するので、脱ガスプロセスAでは670K以上の、脱ガスプロセスBでは730K以上の加熱温度とする必要がある。

4. 結 言

本研究では、缶を必要とする従来脱ガスプロセス、そして缶を必要としない脱ガスプロセスA(脱ガス→大気中押出)及び脱ガスプロセスB(大気加熱→真空中押出)、さらに非脱ガスプロセスを比較検討し、これら脱ガスプロセスにおける諸条件が、Al-Si-Fe系粉末合金の水素量、ポロシティ、酸素量及び引張性質に及ぼす影響を基礎的に調査した。結論は以下のようである。

(1) 脱ガスプロセスA(脱ガス→大気中押出)では、圧縮成形体の加熱温度を670K以上とすることにより、3.6ks時間の大気暴露を行っても、水素量を3ppm以下にでき、ポロシティのない押出材を得ることが可能であった。また、酸素量及び引張性質は従来脱ガスプロセスと同等であった。

(2) 脱ガスプロセスB(大気加熱→真空中押出)では、圧縮成形体の加熱温度を730K以上とすること及び押出前に約0.25ksの脱ガスを行うことにより水素量を3ppm以下にでき、ポロシティのない押出材を得ることが可能であった。また、酸素量及び引張性質は従来脱ガスプロ

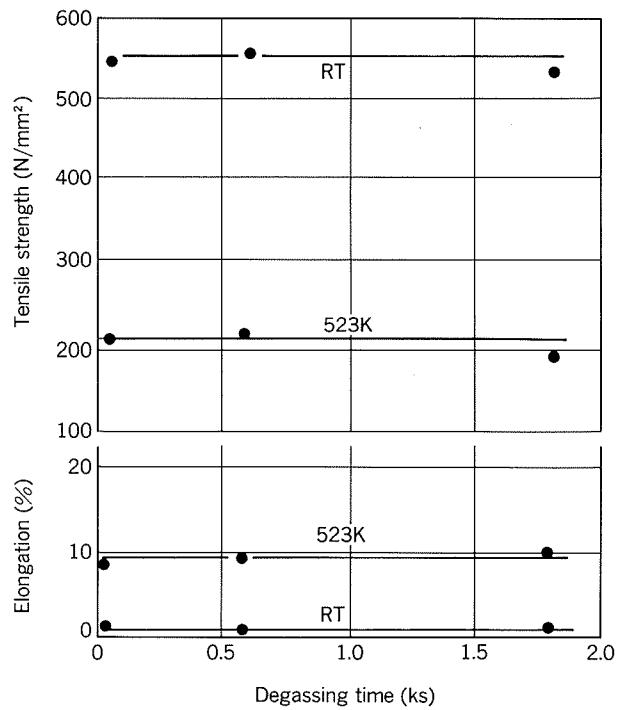


Fig. 19 Effect of degassing time on tensile strength and elongation of extrudates in the T6 temper.
(Degassing process B)

セスと同等であった。

(3) 非脱ガスプロセスでは、従来脱ガスプロセスに比較して押出材中の水素量が多く、圧縮成形体の加熱温度が770K以下の場合にはポロシティの発生により引張強さが低下した。また、ポロシティが発生しない場合でも引張強さは低い。これは酸素量が従来脱ガスプロセスに比較して著しく高いことから、多量の酸化物が粉末表面に形成された結果、粉末間の結合が阻害されたためと推定された。

参考文献

- 1) 例えば、佐野秀男、渡江和久、山内重徳、丸犬晋：本誌、26 (1985), 215.
- 2) L. Ackermann, I. Guillemin, R. Lalause and C. Pijolat : *High Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys II*, The Metallurgical Society Inc., Pennsylvania, (1986), 175.
- 3) T. E. Tietz and I. G. Palmaer : *Advances in Powder Technology*, ASM, Ohio, (1982), 189.
- 4) 三輪茂雄：粉体工学、朝倉書店、東京、(1972), 49.
- 5) 吉岡孝之、山口仁志、大河内春乃：日本金属学会誌、49 (1985), 650.
- 6) Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Fores : Journal of Metals, 37-8 (1985), 27.

論 文

ドロンカップ型エバポレータなどの中空構造体の
真空ろう付け性に及ぼすろうの溶融・流動状態の影響*

伊 藤 泰 永** 難 波 圭 三***

Effect of Melt and Flow of Filler Metal on Vacuum
Brazability of Hollow Structures such as
Evaporators of the Drawn Cup Type

Yasunaga Itoh and Keizo Namba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

ドロンカップ型エバポレータなどの中空構造体の 真空ろう付性に及ぼすろうの溶融・流動状態の影響*

伊藤泰永** 難波圭三***

Effect of Melt and Flow of Filler Metal on Vacuum Brazability of Hollow Structures such as Evaporators of the Drawn Cup Type

Yasunaga Itoh and Keizo Namba

The object of this study is to improve the poor fillet formation at the inside of vacuum brazed-joints in aluminium hollow structures such as evaporators of the drawn-cup type. No desirable fillets were formed at the inside of the brazed-joints in the hollow structure which the brazing sheets with 4004 alloy (Al-10Si-1.2Mg) as the filler metal were applied to. This fact has been ascribed to the surface oxide film so far. However, we notice the existence of a certain time-lag between the melt and flow of the filler metal located at the outside and those of the filler metal located at the inside in heating sequence. At the inside the filler metal began to melt and flow at above 560°C as Al-Si-Mg ternary eutectic, and then this molten metal effused to the outside and formed the outside fillets. On the other hand, at the outside the filler metal did not flow until about 577°C (Al-Si eutectic temperature); the filler metal flowed earlier at the inside than at the outside, which resulted in the poor fillet formation at the inside. The combination of Al-10Si-1.2Mg and Al-10Si filler metals produced large fillets at the both sides of the brazed-joints in the hollow structure. In addition, amounts of magnesium which vaporized from this specimen remarkably decreased.

1. 緒言

アルミニウムのフラックスレスろう付方法として代表的な真空ろう付法が米国にて開発されて以来、20年以上が経過した¹⁾。アルミニウムの真空ろう付においては、ろう材中に添加したMgによる材料表面の酸化皮膜の破壊や改質及び真空加熱中に蒸発したMgによる炉内の微量水分や酸素ガスのゲッター作用などがろう付性の良否を決める重要な機構として説明されている^{2)~4)}。

このようにアルミニウムの真空ろう付ではMgの使用が不可欠であるが、その一方で炉壁などに付着したMg酸化物による炉内の汚染が常に問題となっていた⁵⁾。さ

らに最近では、自動車向け空調用エバポレータ等において、その軽量化、コンパクト化及び伝熱性能向上を図るために、サーベンタイン型の押出多穴管とフィンとで構成される構造から、ブレージングシートをプレス成形してフィンとを組合せたドロンカップ型構造への移行が進むに従い、従来では問題とならなかった、継手部内部側のろう付性が劣る（フィレットが小さく、フィレット切れを生じやすい）ことが重要視されるようになり、幾つかの研究がなされてきた^{6)~8)}。それによれば、内部側ろう材からのMgの蒸発が外部側に比べて緩慢なために、継手部内部側ではろう材表面の酸化皮膜の状態が良好なぬれをもたらすまでに至っていないと解釈された⁶⁾。しかしながら、継手部内部側のろう付性を安定させる有効な手段は見出されておらず、継手形状とクリアランス、昇温条件等に細心の注意を払ってろう付されてきた。

* 軽金属, 41 (1991), 3 に一部掲載

技術研究所 BP 開発室

** 技術研究所応用研究部、工学博士

本報では、ドロンカップ型エバボレータなどに代表される中空構造体の継手部内部側でろう付性が劣る要因として、ろうの溶融、流動状態を調査し、その内外部でのろうの溶融と流動開始に時間差（タイムラグ：time-lag）が生ずる点に着眼した。そこで内外部の連通した継手におけるフィレットの形成に及ぼすタイムラグの影響について実験すると共に、フィレットの形成機構と真空ろう付施工法の改善について考察した。

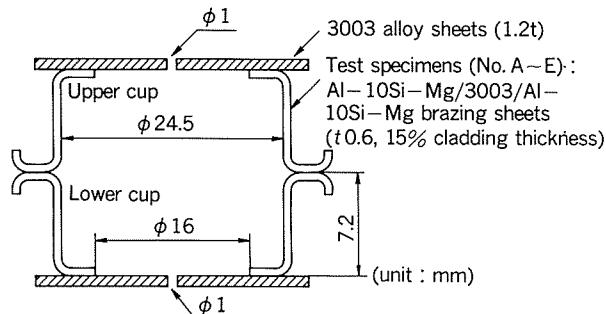
2. 供試材及び実験方法

試験片を Fig. 1 に示す。試験片はドロンカップ型エバボレータのタンク部を想定したもので、芯材3003合金の両面に Al-10%Si-Mg 合金のろう材を 15%ずつクラッドしたブレージングシート（板厚0.6mm）をカップ型に成形し、それらを上下、対にして組付けたものである。試験片の上端面及び下端面には、中央に1mm 径の通気孔を設けた3003合金板を配した。ろう材中の Mg 量は 1.2% から 0 % (公称質量%) の範囲で 4 水準とした。試験片 A では上側、下側カップ材共に 4004 合金として

標準的な 1.2% Mg ろう材による組合せとし、試験片 B では上側を 0 % Mg ろう材、下側を 1.2 % Mg ろう材と、Mg 量の異なる組合せとした。C, D 及び E では上下共にそれぞれ 0.8, 0.4 及び 0 % Mg ろう材による組合せとした。これらのろう材成分の分析結果を Table 1 に示す。

ろう付条件は次のようである。トリクロールエタンで脱脂した試験片を炉内に置き、15°C/min で加熱した。加熱終了温度は 560°C から 595°C までの 5 °C 置きとし、試験片がこれらの温度に達したところで直ちにヒーターの電源を切り（加熱終了時の炉内の圧力は 5 ~ 7 × 10⁻³ Pa）、N₂ガスを炉中に装入し 6.7 × 10⁴ Pa に保持して 300 °C 以下まで炉冷し、その後、大気中に放出して冷却した。加熱温度は、試験片に埋め込んだ熱電対にて測定した。

各加熱終了温度における試験片のろう付け継手断面からフィレットの形成過程を調べると共に、試験片の上下カップの衝合部の継手における内部側と外側部のフィレット断面積を プラニメータにより測定した。さらに EPMA と AES により加熱終了後の素材断面における Mg, Si 及び O の分布状態を調べ、Mg の蒸発状態と酸化皮膜の状態を推定した。



No.	Nominal Mg contents of filler metals (wt%)	
	Upper cup	Lower cup
A	1.2	1.2
B	0	1.2
C	0.8	0.8
D	0.4	0.4
E	0	0

Fig. 1 Schematic illustration of test specimens of cup type and the dimensions, and nominal magnesium contents of the brazing filler metals.

3. 実験結果

3.1 フィレットの形成状態

上下側カップ材共に 1.2% Mg ろう材とした試験片 A の継手断面を Fig. 2 に示す。継手部に形成されたフィレットは、内外部側共に加熱温度 575°C から温度の上昇と共に成長しているが、内部側のフィレットは外部側に比べて 590°C においても小さかった。

上側カップ材を 0 % Mg ろう材、下側カップ材を 1.2 % Mg ろう材とした試験片 B の継手断面を Fig. 3 に示す。継手部でのフィレットの成長は、外部側では加熱温度 575°C 程度から認められ加熱温度の上昇と共に顕著となり、585°C でほぼ飽和に達した。内部側では、フィレットの成長はかなり遅れ、加熱温度 585°C より高い 590°C で飽和に達し、大きなフィレットを形成した。

なお、Fig. 2 及び 3 の 575°C では、ろう付部のろう材組織から判断して、内部側あるいは継手間隙のろうが外部に流出して継手部外部側のフィレットの形成を助長して

Table 1 Chemical composition of filler metals. (wt%)

Alloy ⁽¹⁾	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
1.2Mg	9.91	0.12	0.00	0.00	1.17	0.00	0.01	Bal.
0.8Mg	9.93	0.11	0.00	0.00	0.77	0.00	0.01	Bal.
0.4Mg	9.96	0.12	0.00	0.00	0.38	0.00	0.01	Bal.
0Mg	9.92	0.11	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	Bal.

(1) Alloys designated by the nominal magnesium contents

いるようである。

加熱終了温度とフィレットの断面積の関係をFig.4に示す。継手部内部側フィレットについては、0%と1.2%ろう材を組合せた試験片Bの場合、上側、下側カッ

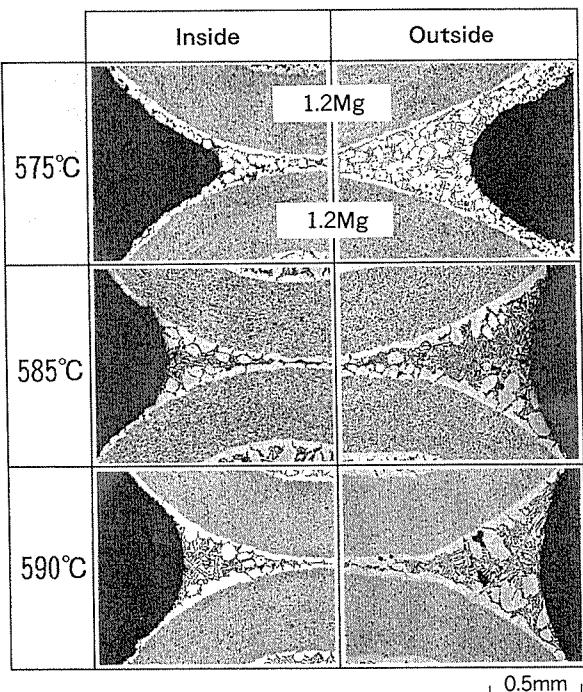


Fig. 2 Cross-sectional views of brazed joints in test specimen A composed of 1.2Mg-1.2Mg filler metals at heating temperatures: 575°C, 585°C and 590°C.

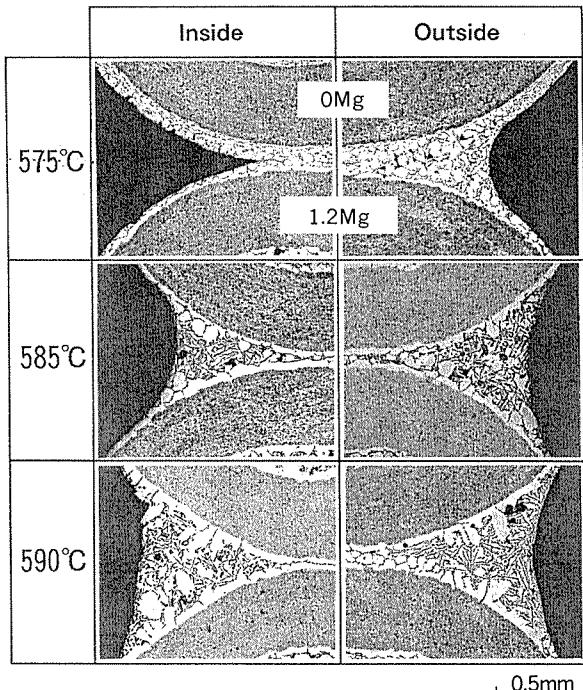


Fig. 3 Cross-sectional views of brazed joints in test specimen B composed of 0Mg-1.2Mg filler metals at heating temperatures: 575°C, 585°C and 590°C.

ト共に1.2% Mg ろう材とした試験片Aに比べてフィレットが飛躍的に成長していくことが明らかである。継手部外部側フィレットについては試験片A, Bに顕著な差はなく、いずれも温度の上昇に伴って良好な成長を示している。試験片Bでは、595°C前後で継手部内外部でのフィレットが均等に形成されていることから、理想的なろう付結果を得た。

Mg量を減じたろう材同士を組合せた試験片C~Eの場合、595°Cにおいて継手部内外部のいずれかあるいはその両方でフィレットが小さく、いずれもろう付性が劣るようであった。

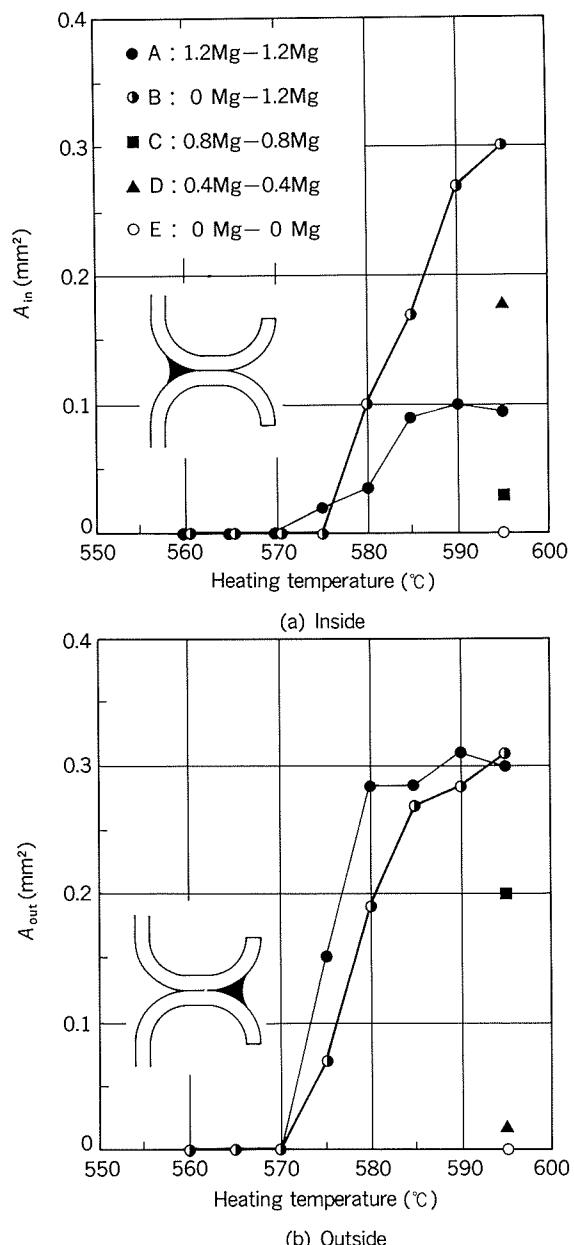


Fig. 4 Relationship between heating temperatures and cross-sectional areas of fillets at inside (A_{in}) and outside (A_{out}).

3.2 継手近傍のろう材の溶融、流動状態

試験片 A における加熱後のろう付け継手近傍のカップ壁側断面を Fig. 5 に示す。560°Cでのろう材の組織に大きな変化は認められない。ところが、575°Cでは外部側のろうがほとんど流動していないのに対して、内部側では既にかなりのろうが溶融し、流動していたことが確認された。すなわち、内部側のろうの多くは560~575°Cの間で溶融・流動したのに対して、外部側のろうは575~585°Cの間で溶融・流動するといった時間差（タイム

ラグ）を生じていることが分かる。Fig. 2 の継手断面と照合すると、継手部内部側にフィレットがほとんど形成されていない575°Cの段階で内部側のろうがほぼ枯渇している（融液の存在を示す共晶組織が認められない）ことは、内部側のフィレットの形成にとって著しく不利な状態にあると言えよう。

試験片 B におけるろう付け継手近傍のカップ壁側断面を Fig. 6 に示す。1.2% Mg ろう材の挙動は試験片 A と同様であり、内部側のろうは575°Cに達するまでにか

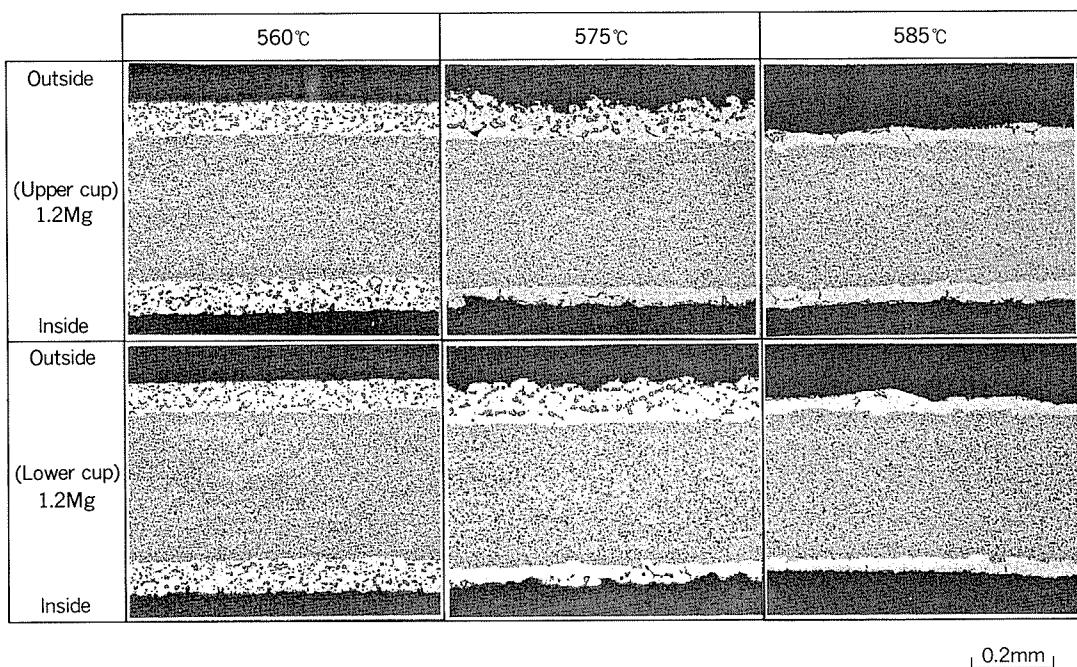


Fig. 5 Cross-sectional views of the neighborhood of brazed joints in test specimen A composed of 1.2Mg-1.2Mg filler metals at heating temperatures : 560°C, 575°C and 585°C.

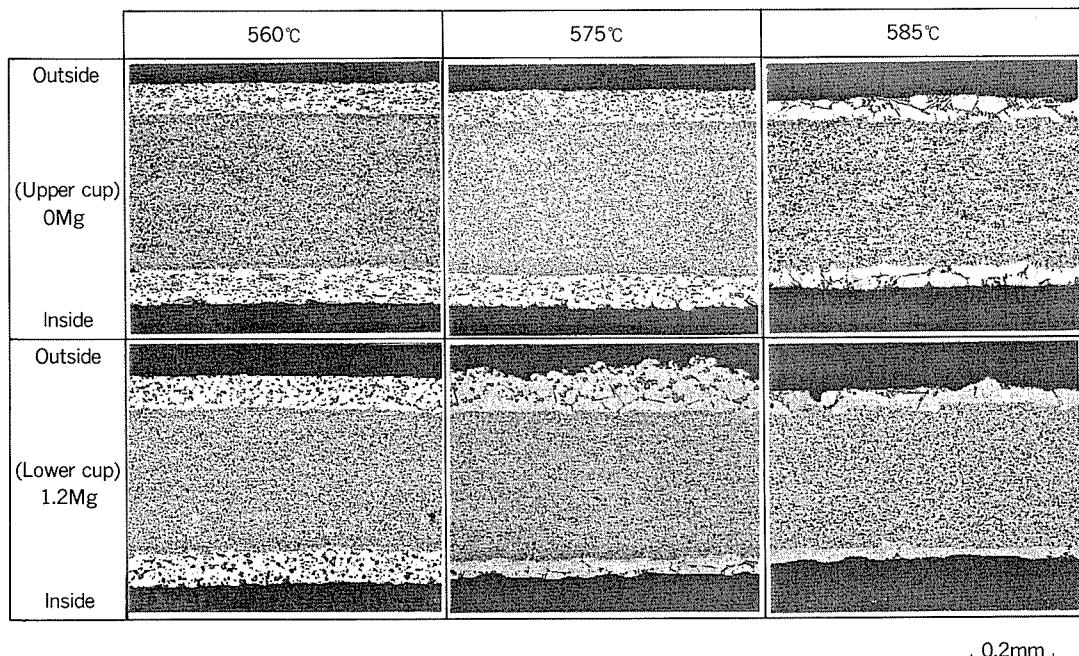


Fig. 6 Cross-sectional views of the neighborhood of brazed joints in test specimen B composed of 0Mg-1.2Mg filler metals at heating temperatures : 560°C, 575°C and 585°C.

なり流動し、ほぼ枯渇していた。これに対して0% Mgろうの場合、575°Cでの内部側のろうの溶融は不完全であり、全く流動していなかった。さらに585°Cにおいても、内部側にはまだろうが残っているのが認められる。Fig. 3の継手断面と照合すると、試験片Bにおいては内部側の0% Mgろうの流動状態が内部側のフィレットの形成に重要な役割を果していると言えよう。

3.3 酸化皮膜の厚さと残留Mgの量

575°C加熱後の試験片の継手近傍におけるろう材表面の酸化皮膜厚さ(AESによって測定した酸素分布状態から求めた計算値)とろう材中の残留Mg量(ろう材表面から芯材界面までのMg濃度のEPMAによる測定値を平均した値)をTable 2に示す。表中には595°Cでのろう付結果の評価も併せて示した。

試験片AとBの1.2% Mgろう材表面における酸化皮膜厚さは、いずれも外部側で薄く、内部側では厚かった。試験片E(0% Mgろう材)では内外部側ともに薄く、試験片A及びBの外部側と同程度であった。残留Mg量については、試験片A,B共に内部側の方が多く、試験片Eでは(当然ではあるが)微量のMgが検出されただけであった。

以上のように、酸化皮膜厚さと残留Mg量の間には良い相関が認められたが、それらとろう付結果との間にはTable 2のとおり相関がなかった。

4. 考察

4.1 フィレット形成の機構について

4.1.1 タイムラグの発生原因

真空ろう付における材料各部への熱伝達は、熱源からのふく射と材料中の熱伝導及び材料間のふく射によってなされる。したがって、本試験片においては、内、外部側共に同時に同温度に達するために、Fig. 5にみられたタイムラグが内外部側のろう材の溶融温度の違いによっ

て生じたものであることは容易に推察できる。ろう材の融点はろうの組成に依存するものであり、ろう材の初期の組成が内外部で等しいことから、加熱時にろうの組成が変化して内外部側に溶融温度差を生じたと考えられる。

加熱中のろうの組成変化については、芯材中への拡散によるSiとMgの減少あるいは蒸発によるMgの減少が考えられるが、試験片の昇温が速いことと芯材中へのろうの粒界浸透⁹⁾を生じた形跡もないことから、ろうの組成の変化はMgの蒸発によるものに限られるであろう。

試験片Aの継手近傍のカップ壁側ろう材断面におけるMgとSiの分布をEPMAにより調べた結果をFig. 7に示す。565°CでのMgの分布を見ると、内部側ではろう材の表面から芯材の界面にかけてMgが均等に分散して存在しているが、外部側ではろう材表面に近い所でMgが少なくなっていることが分かる。これはFig. 5の外部側ろう材表面に認められる凹凸(swelling)¹⁰⁾からも明らかなように、外部側ろう材で既にMgの活発な蒸発が始まっているためである¹¹⁾。したがって、575°Cになると外部側ろう材では集中したMgの存在は認められなくなり、ろう材の組成としてAl-Si-Mgの三元系からAl-Siの二元系へと変質していく様相を呈している。一方、試験片の内部側ではMg蒸気が滞留することによって、ろう材からのMg蒸発が緩慢になるとされている⁶⁾。Fig. 7からも、内部側ろう材の組成変化は緩慢であることが確認できる。

以上のように、外部側のろう材においては実質的な溶融開始温度が上昇してろうの流動開始が遅れるのに対し、内部側ろう材においてはAl-Si-Mg共晶の溶融によってろう材の流動開始が早くから進行する。これがタイムラグ発生の原因と考えられる。

4.1.2 両側のフィレットの平衡について

本実験でも確認したように、内外部の連通した中空構造体の継手部に形成されるフィレットは、ろう材中のMg量が0.8%より多いと継手部内部側で小さく、0.4%

Table 2 Relationship between thickness of oxide films calculated by AES profiles of oxygen and remaining magnesium contents calculated by EPMA profiles in filler metals of test specimen heated to 575°C and fillet formation at heating temperature 595°C.

No.	Initial Mg content (wt%)	Location	Thickness of oxide film (nm)	Remaining Mg content (wt%)	Fillet formation
A	1.17	Outside	6.4	0.12	Good
		Inside	14.0	0.32	Poor
B	1.17	Outside	6.5	0.11	Good
		Inside	13.1	0.29	Good
E	0.01	Outside	6.7	0.09 ⁽¹⁾	Very poor
		Inside	4.8	0.04 ⁽¹⁾	Very poor

(1) These magnesium contents resulted from the absorption of magnesium vapor from other test specimens.

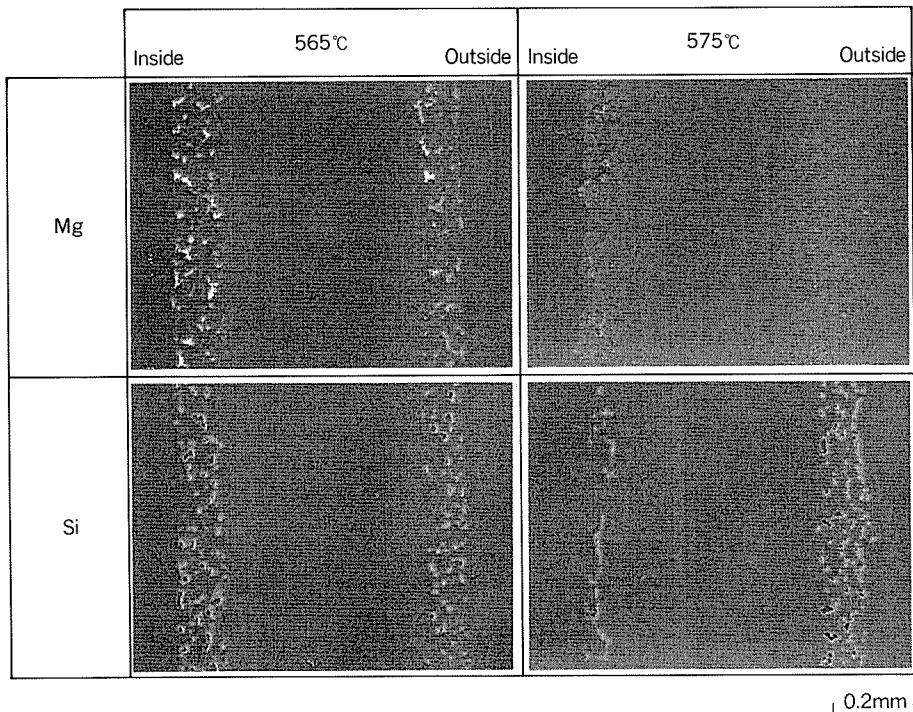


Fig. 7 Difference of magnesium and silicon distributions by EPMA in filler metals of test specimen A between heating temperature 565°C and 575°C.

より少ないと継手部外部側で小さくなる傾向にあった。それらの中間である0.6% Mgろう材の場合は、加熱条件（例えば試験片の量や炉の汚染の程度）によって内外部のいずれかのフィレットが小さくなり、一定の傾向を示さなかった¹²⁾。そこで、なぜ両側に均等にフィレットを形成させることが難しいのかについて考察する。

まず、フィレット形成の初期段階について考える。本実験中で特徴的な現象としては、Fig. 2 及び 3 の575°Cの継手断面に見られるような「内部のろうが継手間隙を通って外部へ流出する現象」である。このような外部側へのろうの流出は、筆者らの従来からの観察によればろう材中のMg量が0.8%より多い試験片において必ず発生しているのであるが¹²⁾、その理由について筆者らは、表面張力差を駆動力としたマランゴニー効果 (Marangoni effect)^{*1}によるものと推察している。その機構を要約すると次のようである。すなわち、フィレット形成の初期段階において、内外部が連通した継手間隙にろう融液が存在すると、その内部側ろう表面ではMgの過剰¹⁵⁾による表面張力の低下が顕著となり、外部側ろうとの表面張力差が生ずる。そのため、ろうが外部へ流出するものと解釈している。ろうの内部側表面におけるMgの過剰は、主として前述の「滞留したMg蒸気」に接触することに

よってもたらされるであろうが、内部側ろう表面からのMgの蒸発が緩慢なことも、表面張力を低下させる一因となっているであろう¹⁶⁾。

ろう材中のMg量が0.4%程度に少ないものでは以下のようである。この場合、Mgによるろうの内外部間での表面張力差は少なくなる。条件によっては熱源からのふく射を直接受ける外部側ろうの表面張力の方が小さくなることも考えられる。したがってマランゴニー効果の影響は乏しくなる。むしろ外部側ろうのぬれ性の劣る⁶⁾ことが支配的要因となって、ろうの外部流出が阻止されるとも考えられ、フィレットの形成は継手部内部側から始まることになる¹²⁾。

次に、フィレットの成長段階について考える。Fig. 8 のように両側隅肉継手にフィレットが形成され、その間をろうが自由に動くことのできる継手を想定する。このモデルの前提として、重力は無視し、フィレットは完全な1/4円弧を描いて形成されていると仮定する。

まず、フィレットの曲率半径Rが ΔR だけ減少する

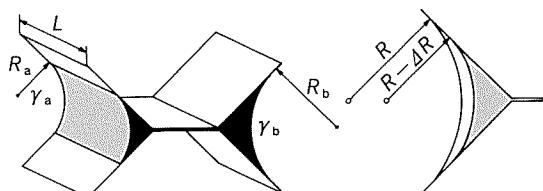


Fig. 8 Definition of fillet radius and surface tension at inside and outside of brazed joints.

*1 液体表面の温度あるいは濃度の不均一による表面張力差を駆動力とした流動現象で、初期の研究者の名 (C. Marangoni)¹³⁾に由来している。その理論解析と検証については現在はまだ不十分とされており、宇宙実験を含んだ今後の研究に期待されている¹⁴⁾

ときのフィレットの表面自由エネルギーの減少分 ΔG_s を求める。表面張力を γ とすれば次式のようになる。

$$\Delta G_s = (1/2) \pi \Delta R L \gamma \quad (1)$$

厳密にはフィレットと母材の界面のエネルギー変化を含めるべきであるが、式(1)では省略している。次に、この ΔG_s とフィレットの体積の減少分から、a, b 両方のフィレット内部の圧力差 ΔP_a , ΔP_b を求める。

$$\Delta P_a = \pi \gamma_a / \{(4 - \pi) R_a\} \quad (2)$$

$$\Delta P_b = \pi \gamma_b / \{(4 - \pi) R_b\} \quad (3)$$

ここでもし $\Delta P_a > \Delta P_b$ なら、a 側のフィレットは b 側に吸収されて消失し、 $\Delta P_a < \Delta P_b$ なら b 側が消失する。即ち、 ΔP_a と ΔP_b の大きさによってフィレットはいずれかの側に片寄ることになり、不安定である。

ΔP_a と ΔP_b の大きさ、即ち、フィレットがいずれの側に片寄るかについては、もしもフィレット形成の初期段階において R_a と R_b の大きさに違いを生じておれば、その違いがフィレットの成長に決定的に影響するであろう。例えば、ろう材中の Mg 量が 1.2% のものでは、前述のとおり継手部外部側でフィレットの形成が始まるため、Fig. 8 のモデルの前提が満たされている限りは、継手部外部側のフィレットの成長が進む一方で継手部内部側のフィレットは全く成長しない（消失する）ことになる。ろう材中の Mg 量が 0.4% の場合はその逆であり、継手部外部側でのフィレットの成長は望めないことになる。

フィレットの形成過程に関する以上の考察は単純なモデルを対象としたものであるが、連通した継手の両側に均等なフィレットを形成されにくくしている主要因であろう。

4.1.3 フィレット形成のプロセスと本研究の着眼点

前項において、表面張力の関係などから内外部のフィ

レットは平衡しにくい状態にあることを述べてきた。

ところが試験片 B では、内部側のフィレットが温度の上昇に伴って成長し、590°C以上では内外部ともに大きなフィレットを形成した。そのプロセスが重要である。内部側のフィレットが成長しなかった試験片 A との違いは内部側ろう材の溶融・流動のタイミングにあると考えられ、それにおけるフィレット形成のメカニズムを示すと Fig. 9 及び 10 のようになる。

本実験結果と前項までの考察から、中空構造体の内外部が連通した継手におけるフィレット形成のプロセスをまとめると次のようである。

① 内部側ろう材からの Mg 蒸発の遅れにより、内外部のろう材間に溶融温度差が生ずる。

② 先に溶融し、継手に移動した内部側のろうは、まず毛管現象により継手間隙に侵入する。

③ ここで内部側のろうの表面張力が外部側のろうの表面張力よりも小さくなることから、継手間隙のろうは直ちにマランゴニー効果により外部側への駆動力を得て流動し、継手部外部側にフィレットを形成し始める。

④ このとき継手部内部側に微小なフィレットが形成されることもあるが、4.1.2項の非平衡関係からほとんど成長しない。すなわち、継手に流動した内部側ろうの多くは継手部外部側のフィレットの形成に消費されることになる。

⑤ 外部側のろうが流動を開始すると、その一部は継手部外部側のフィレットに供給され、そこでのフィレットは臨界寸法に達する（継手形状、重力及び接触角などから決まる最大寸法¹⁷⁾に達する）。

⑥ 継手部外部側のフィレットが臨界寸法に達すると 4.1.2項の式(2), (3)は両立しなくなり、継手部内部側で

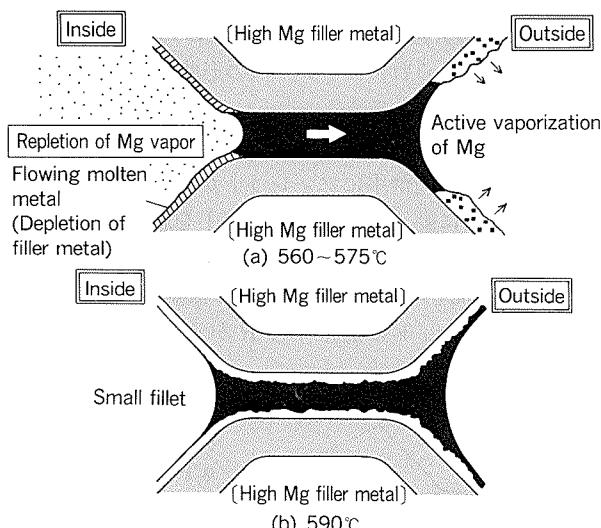


Fig. 9 Schematic illustration of fillet formation mechanism at brazed joints of hollow structures in heating sequence : explanation derived from this study.

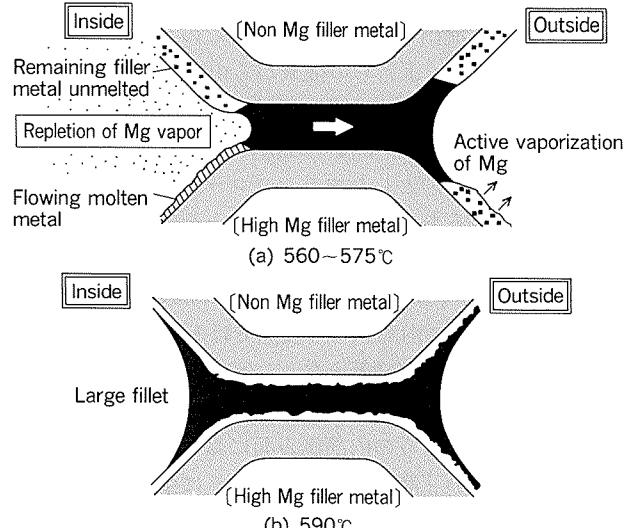


Fig. 10 Schematic illustration of fillet formation mechanism at brazed joints of hollow structures in heating sequence : application of results in this study.

のフィレットの健全な成長が可能となる。ところが、内部のろうは上記②～④の過程でほとんどが流動して、既に枯渝に近い状態になっている。したがって、温度を上昇させても継手部内部側のフィレットは僅かに成長するだけである。

中空構造体の継手部内部側のろう付け性が劣る直接の原因は、⑥の過程での内部のろうの枯渝にあると考えた。それが本研究の着眼点である。そして、0% Mg ろう材の活用によってろうの流動のタイミングを修正し、内部のろうの枯渇を防止したものが試験片 B である。

4.2 真空ろう付け施工法の改善に向けて

Mg 酸化物による炉壁の汚染は真空ろう付けの初期の頃からの問題であり⁵⁾、現在でも生産性向上のために汚染の防止あるいは清掃作業の軽減が課題とされている。

本試験片について比べてみると、試験片 A に対して、試験片 B の場合は Mg 使用量が 50% に低減されている。さらに、ろう付け後の試験片 B のろう材断面を EPMA で調べたところ、試験片の内部側では 1.2% Mg ろう材から蒸発した Mg の一部が 0% Mg ろう材に吸収されているを確認した。この Mg の吸収により試験片から炉内に放出される Mg はより一層減少すると考えられ、ろう付け前後の Mg の分析結果から計算したところ、試験片 A に対して試験片 B では Mg 放出量が 40% まで低減されていた。試験片 B と同等な Mg 放出量は試験片 D でも確認されたが、D の場合はろう付け性が劣るため実用に即さないことが Fig. 4 より明らかである。

継手部内部側におけるろう付け性向上の効果と合わせると、試験片 B に示した構成を応用することによって真空ろう付け施工法の改善が期待できる。但し、工業生産規模において十分な効果を遂げるには、ろう付け環境因子（積載量、排気速度、加熱方法など）を含めた統合的な検討が必要となろう。

5. 結 言

ドロンカップ型エバボレータ等の中空構造体の継手部内部側において真空ろう付け性が劣る要因について、カップ型試験片を用いて検討した。その結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 本試験片を構成する、1対のカップ型に成形されたブレージングシートのろう材組成の Mg 量を、いずれ

とも 1.2% とした試験片では、継手部内部側のろう付け性が劣った。その理由は、試験片の内外部間でろうの溶融・流動開始の時間差（タイムラグ）が発生し、先に溶融・流動した内部側のろうが継手間隙を通って外部側に流出してしまい、継手部内部側に十分なフィレットを形成するより以前に枯渇するためと考えられた。

(2) 継手部外部側へのろうの流出は、その初期段階ではマランゴニー効果によって、また継手部外部側にフィレットが形成され始めてからは内・外両側フィレットの非平衡関係によって進行し、外部側でのフィレットが臨界寸法に達するまで続くものと推察した。

(3) 本試験片を構成する、1対のカップ型に成形されたブレージングシートのろう材組成の Mg 量を、それぞれ 1.2% と 0% として組合せ、内部側ろうの枯渇を防止した試験片では、継手部内外側ともに十分なフィレットを形成することができた。しかも、炉内への Mg 放出量が従来の 40% まで低減され、本組合せを応用することによって、真空ろう付け施工法の改善が期待できる。

文 献

- 1) M. M. Schwartz, F. B. Gurtner and P. K. Shutt : Weld. J., 46 (1967), 424S.
- 2) 例えば、K. Wefers : Aluminium, 57 (1981), 722,
- 3) 例えば、E. Lugscheider and W. J. Quadakkers : Schweißen und Schneiden, 34 (1982), 365.
- 4) 例えば、J. R. Terrill, C. N. Cochran, J. J. Stokes and W. E. Haupin : Weld. J., 50 (1971), 833.
- 5) 江口 勇：軽金属溶接, 14 (1976), 276.
- 6) 竹本 正, 水谷正海, 岡本郁男：軽金属, 36 (1986), 345.
- 7) 板谷英治, 石川和徳, 川瀬 寛：軽金属学会第68回講演概要, (1989), 105.
- 8) 伊藤泰永, 難波圭三：本誌, 30 (1989), 103.
- 9) B. Mcgurran and M. G. Nicholas : Weld. J., 63 (1984), 295S.
- 10) W. L. Winterbottom and G. A. Gilmour : J. Vac. Sci. Technol., 13 (1976), 634.
- 11) 伊藤泰永, 難波圭三：未発表。
- 12) C. Marangoni : Nuovo Cimento, [2], 5-6 (1871), 239.
- 13) 日本航空宇宙学会：宇宙航空工学便覧増補版, 丸善, (1983), A127.
- 14) 例えば、荻野義文：表面, 25 (1987), 457.
- 15) A. S. M. : Aluminum, Vol. I, (1968), 179.
- 16) M. A. Miller : Weld. J., 25 (1979), 115.

論文

電解コンデンサ用アルミニウム箔の直流エッティング初期の
ピット発生とトンネル成長機構*

大沢伸夫** 福岡潔**
田部善一***

The Etching Behavior of Pit Initiation and Tunnel
Growth of Aluminium Foil for Electrolytic
Capacitors During Early
Stage of D. C. Etching

Nobuo Osawa, Kiyoshi Fukuoka and Zen-ichi Tanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

電解コンデンサ用アルミニウム箔の直流エッチング初期の ピット発生とトンネル成長機構*

大沢伸夫** 福岡潔**
田部善一***

The Etching Behavior of Pit Initiation and Tunnel Growth of Aluminium Foil for Electrolytic Capacitors During Early Stage of D. C. Etching

Nobuo Osawa, Kiyoshi Fukuoka and Zen-ichi Tanabe

The pitting behavior of high-purity aluminium foils at the initial stage of D. C. etching in hydrochloric acid is important to achieve high capacity. The relationship between pits initiation and tunnel pit growth has not been established.

In this study, three kinds of foils which have different number of pits after initial etching were used. The initial pit size and density for each foil were observed by SEM images of replicas. The pit growth rate was measured by the change of pit size under the condition of galvanostatic etching with triangle wave. The following results were obtained.

- (1) The electrode potential during D. C. etching up to 50ms moved from a high potential period to a stability period through a transition period. Pits were produced during the high potential period and pits with facets grew during the stability period.
- (2) The initiation and growth of pit was successfully reproduced by the potentiostatic electrolysis, and the structures of pits were examined. It was found that pits were produced at an electrode potential of about -400mV vs. S. C. E., and pits with facets grew at an electrode potential of about -670mV vs. S. C. E.. The direction of pit growth could be represented using fractal dimensions.
- (3) The changes in pit size corresponded exactly to a triangle wave of 2Hz at electrolyte temperatures from 70 to 90°C. The pit growth rates for the three kinds of foils were nearly equal at the same electrolyte temperature, and were not influenced by the number of initial pits. The difference in the number of initial pits only affected the pit size.

1. 緒 言

電解コンデンサ用アルミニウム箔の性能はエッチピット（以下、ピットと称す）の発生とその成長により決定

される¹⁾。ピット同士が合体しない程度にピット密度が高く、しかも、ピットの成長が良好であるときに静電容量は最高となる。

近年、アルミニウム電解コンデンサの表面積の拡大を図る上で重要な現象であるエッチング初期のピットの成長挙動が詳細に研究され^{1)~4)}、電解条件とピット成長速度の関係やトンネル状ピットの成長機構については明らかにされている。しかしながら、エッチング開始直後のピットの発生と成長の過程、さらには、ピット発生数と

* 表面技術協会第80回講演大会（1989年10月6日、於・山口市）及び同第81回講演大会（1990年3月26日、於・横浜市）にて一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

*** 技術研究所

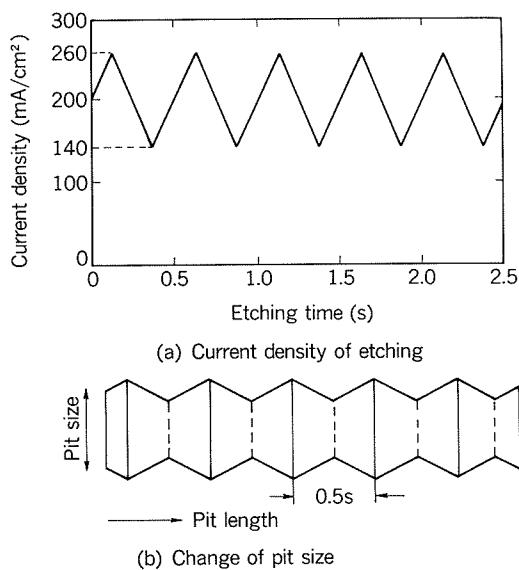


Fig. 2 Measurement of pit growth rate.

エッティング後は10%アジピン酸アンモニウム水溶液中で30Vに化成し、ヨウ素メタノール中でアルミニウムを溶解後、酸化皮膜レプリカのSEM観察^{1,2)}を行った。エッチピットの形態は傾斜45°で観察した。

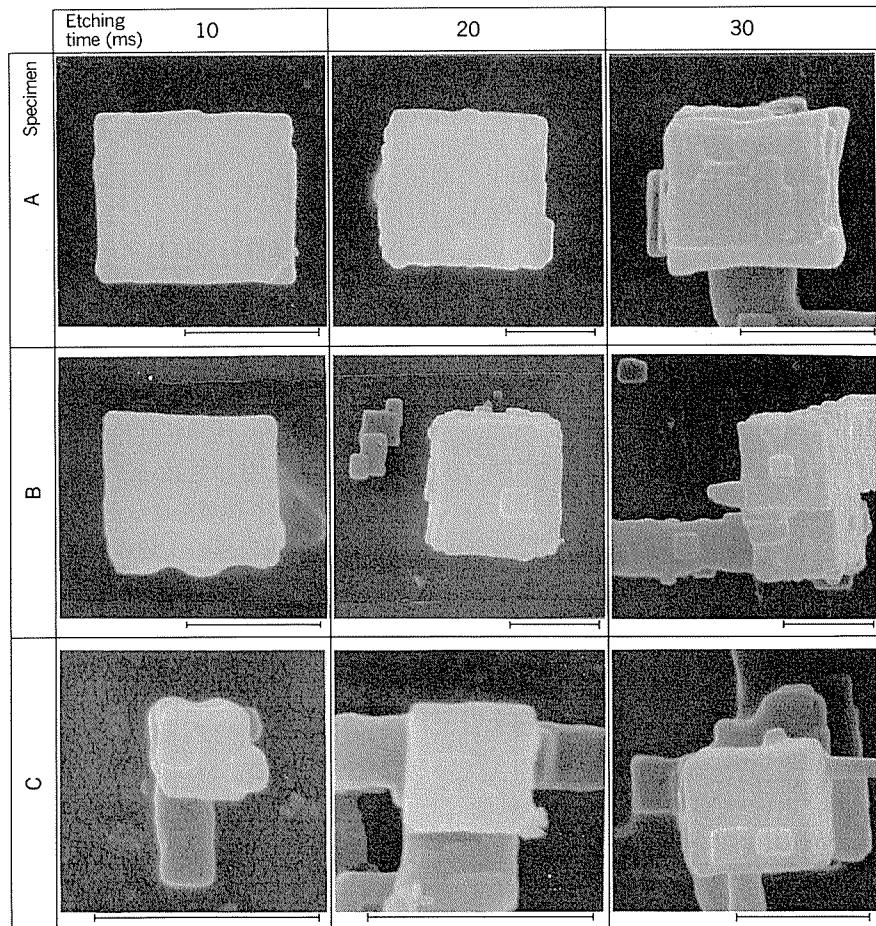


Fig. 4 SEM observation of tips of pit.

: 1μm

3. 実験結果及び考察

3.1 エッティング開始直後のエッチピットの成長挙動

3.1.1 定電流电解時の電位変化とエッチピットの成長挙動

エッティング開始後、50msまでの電位変化をFig. 3に示す。エッティング開始後の電位には定常状態に達するまでに、高電位領域から過渡期を経て、定常期への過渡現象がみられる。そこで、この間に何らかのエッティング形態の変化が生じているものと推測されるため、樹脂レプリカ法により、各電位領域におけるピットの形態を調査

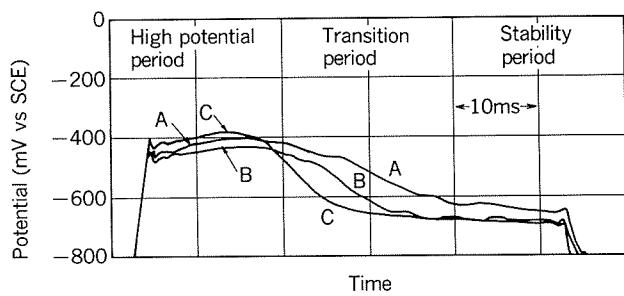


Fig. 3 Change of electrode potential during constant current etching.

した。

エッチング開始後、30msまでのピット先端部のSEM像をFig. 4に示した。エッチング開始後、試料Aでは30ms、試料Bでは20ms、試料Cでは10ms以降のピット先端部にはファセットを有するピットの存在が確認されたが、それよりも短時間で発生したピットの先端部にはファセットは観察されなかった。

ここで、試料Bについてエッチング開始後、50msまでのピットのレプリカ像をFig. 5に示す。本図において、1μm前後のサイズのピットが時間とともに増加していく傾向がみられる。ピット発生数の経時変化をFig. 6に示す。ピット数はエッチング開始後、10msまでに著しく増加し、それ以降は緩やかに増加した。なお、ピット発生数はレプリカ像に基づいて測定し、樹脂上の付着物やアルミニウム箔表面の傷の影響を考慮し、0.3μm以上のサイズのピット数を数え上げて求めた。

エッチング液と同一液温、同一液組成で測定した各試

料のアノード分極曲線をFig. 7に示す。アノード分極曲線から求めた試料AとCのピッティングポテンシャルの差は約50mV、試料BとCの差は約10mVであり、この値はFig. 3における定常期の電位差とほぼ同等であった。すなわち、定常期の電位は各試料について、試料A: -610mV、試料B: -670mV、試料C: -670mVであった。従って、定常期における電位はアノード分極曲線から求めたピッティングポテンシャルよりも貴ではあるものの、菅沼ら⁹が指摘するようにトンネリングの開始電位を示すと解することができる。

以上から、エッチング開始後、約-400mVの高電位領域ではピットが発生し、その後、過渡期から定常期にかけて、ピットが成長しているものと考えられる。

3.1.2 定電位电解時のピットの成長挙動

前掲のTable 3に示した(a), (b)の2条件による定電位电解により、ピットの成長挙動を比較した。

電解50~400ms後のピットのレプリカ像をFig. 8に

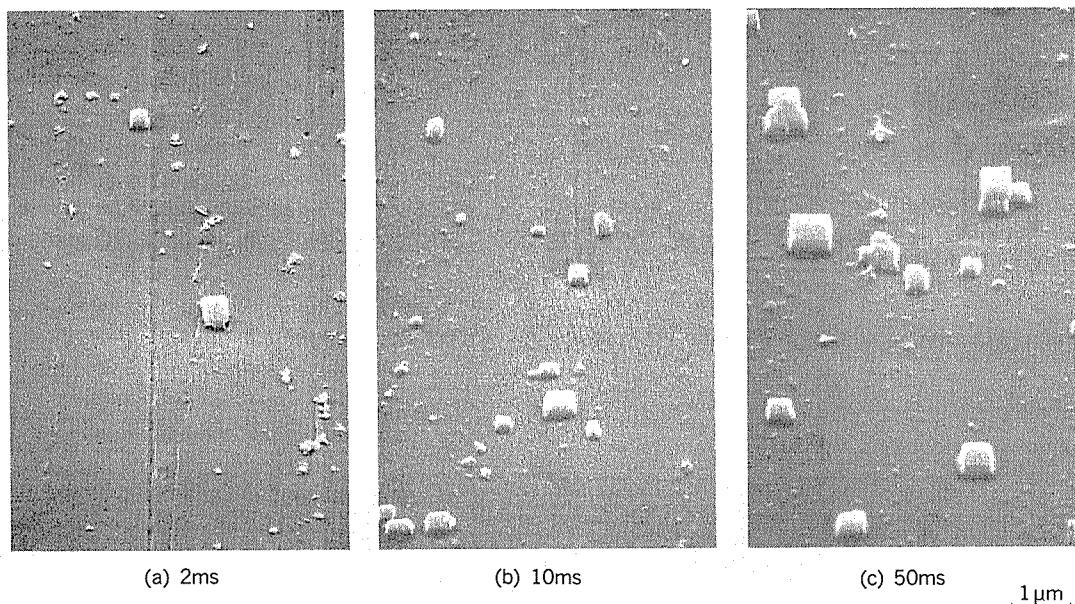


Fig. 5 Distribution of pits of specimen B after constant current etching. (tilt 45°)

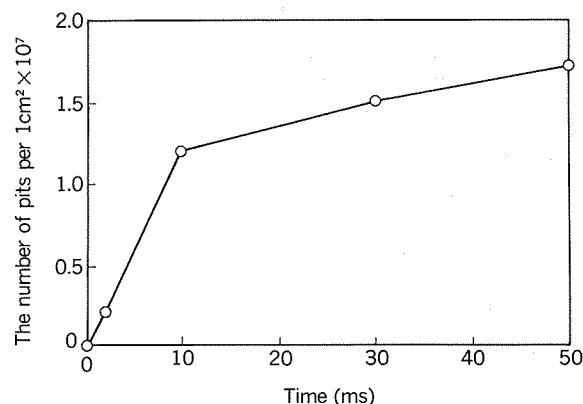


Fig. 6 Transition of the number of pits of specimen B during early stage of etching.

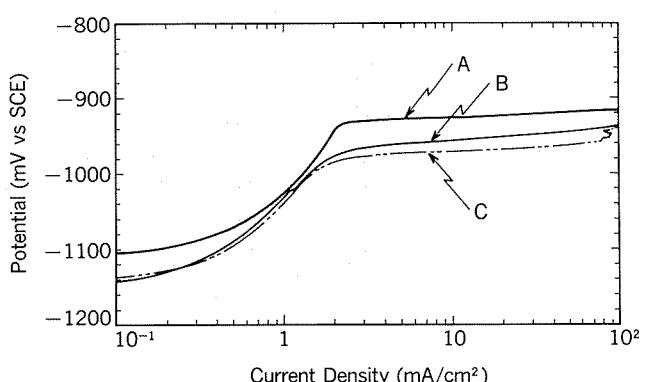


Fig. 7 Anodic polarization curves of aluminium foils at 70°C.

示す。高電位領域を再現した-400mVでは、50msで球状のピットが発生し、100msで複数の球状ピットが立方体へと変化し³⁾、さらに、200ms、400msと長時間電解することにより、水平方向へランダムにピットが成長した。一方、定常期を再現した-670mVでは、50msで既に立方体に近いピットが発生し、電解時間が長くなるにつれ、

ファセットを有するピットへと成長していく過程が認められた。

そこで、このようなピット成長方向の特徴をとらえるために、フラクタル次元の解析を試みた。各電位における定電位電解100, 200, 400ms後の表面のSEM像に基づくピッティングパターンをFig. 9に示す。この図をも

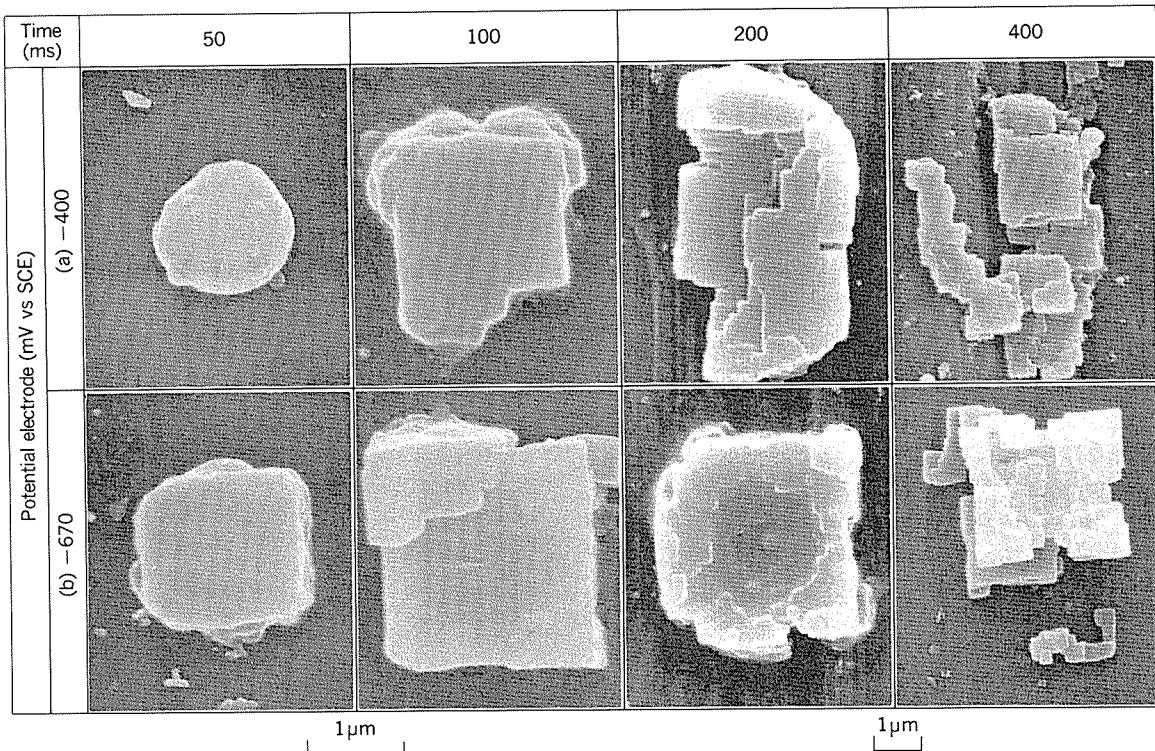


Fig. 8 SEM observation of pit structure.

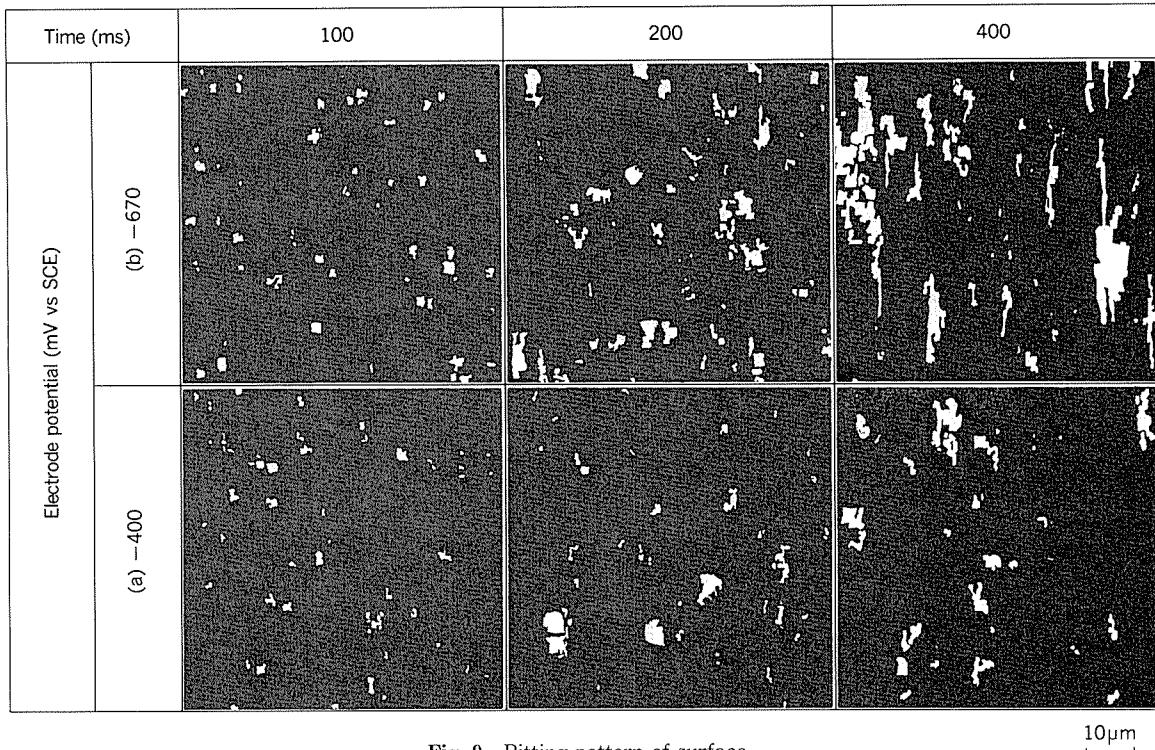


Fig. 9 Pitting pattern of surface.

とに求めた電解時間とフラクタル次元 D 並びに面積率の関係を Fig. 10, 11 に示す。すなわち、 -400mV では電解時間が長くなるにつれ、 D と面積率の増大が認められたが、 -670mV では D と面積率の増加量はごく僅かであった。また、いずれの電位の場合とも、面積率と D には Fig. 12 に示す直線関係が得られた。

さらに、各電位における電気量と D の関係を検討した。定電位電解時の電流密度の変化を Fig. 13 に示す。この図に基づき電気量を求め、電気量と D の関係をプロットした。この結果を Fig. 14 に示す。電気量の増加に伴う D の変化は電位によって差がみられる。すなわち、電気量が約 $0.05\text{C}/\text{cm}^2$ 以上では、 -400mV の D は -670mV の値より大きく、しかも、両者の差は電気量の増加とともに大きくなる。

以上のように、 -400mV ではピットは主に水平方向にランダムに成長し、 -670mV においては垂直方向に成長するという特徴を、フラクタル次元を用いてとらえ

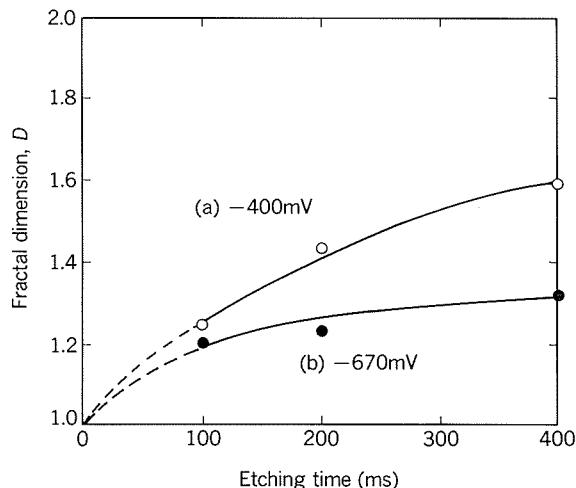


Fig. 10 Relationship between etching time and fractal dimension D .

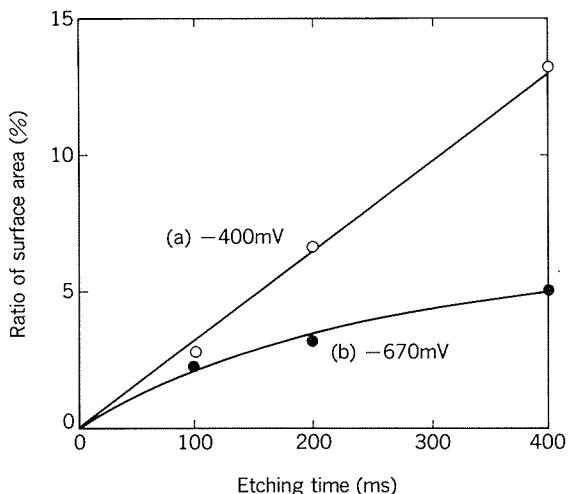


Fig. 11 Relationship between etching time and ratio of surface area.

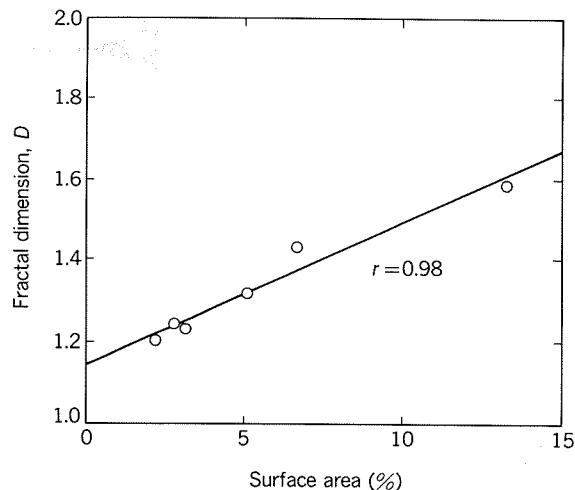


Fig. 12 Relationship between ratio of surface area and fractal dimension D .

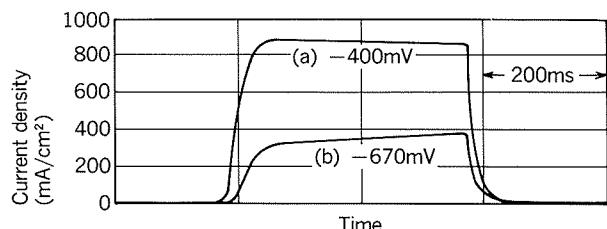


Fig. 13 Change of current density during constant electrode potential etching.

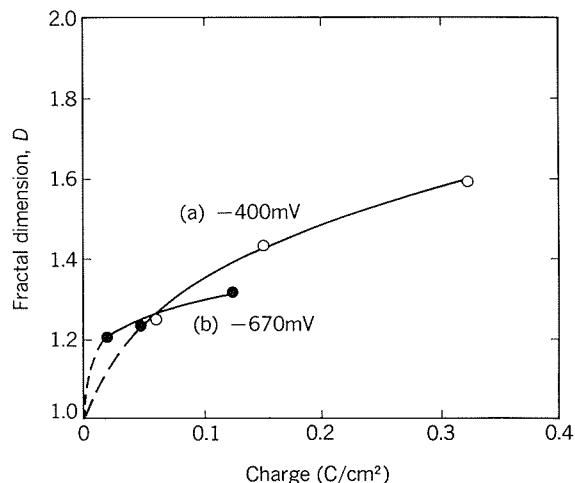


Fig. 14 Relationship between charge and fractal dimension D .

ることができる。

3.2 エッティング初期のピット発生数とピットの成長 3.2.1 ピット発生数とピットサイズの関係

A～C の各試料を 70°C で 2.5s 、直流エッティングした後のピットのレプリカ SEM 像を Fig. 15 に示す。ピット発生数は試料間で差がみられ、試料 C が最も多く、次いで試料 B、試料 A の順であった。そこで、各試料のピットのレプリカ SEM 像から、面積 $7000 \mu\text{m}^2$ 中のピットサイ

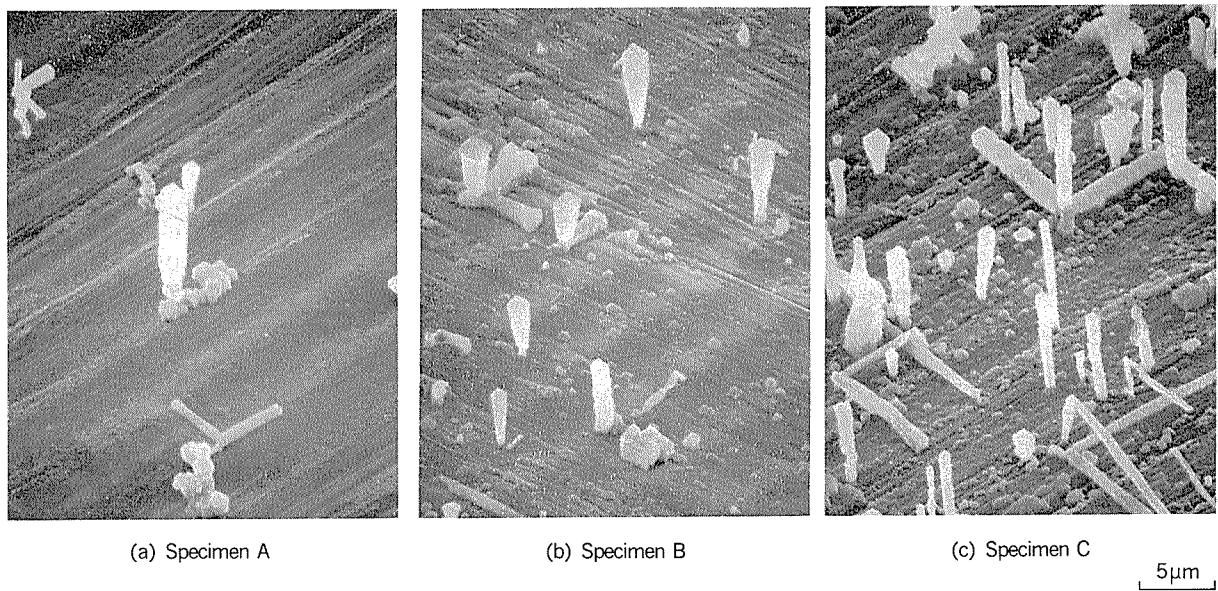
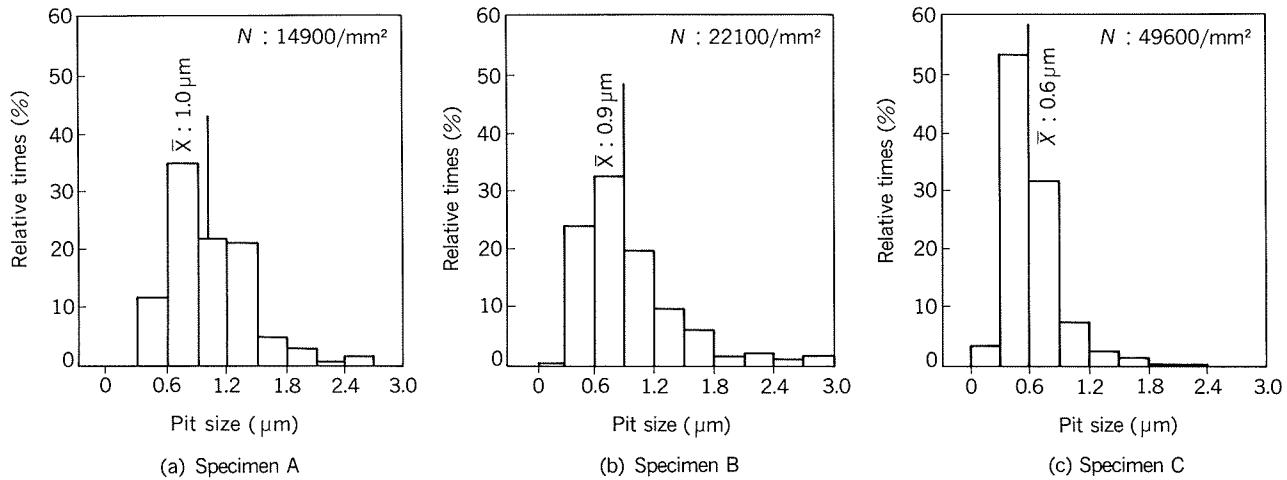


Fig. 15 SEM observation of pits structure. (70°C, 2.5s, tilt 45°)

Fig. 16 Relative times distribution of pit size. (Surface area : 7000 μm²)

ズの分布を調べた。得られたピットサイズの相対度数分布を Fig. 16 に示す。本図において、ピット密度が高くなるにつれ、平均ピットサイズは小さくなる傾向がみられる。

3.2.2 ピット成長速度

次に、各試料について、Fig. 2 に示した三角波によりピット成長速度を測定した。得られたピットサイズ変化の測定例を Fig. 17 に示す。エッチピットには電流密度の変化に対応して、ピットサイズの変化が明瞭にみられ、等速でエッチングが進行していた。また、ピットサイズの間隔から、各試料でピット成長速度はほぼ一定であった。ピット成長速度に関し、Alwitt ら¹¹はそれが個々のピットに対する真の電流密度に比例することを明らかにした。すなわち、Fig. 18 において、ごく短時間のうちに成長するピットの体積は $W^2 dl$ である。これは、 Idt を体積に換算した値に等しくなる。ここで、真の電流密度

を i とすると $i = I/W^2$ であるので、ピットサイズ W が消去され、ピット成長速度式として図中の式 (1) が成り立つ。この式を用い、液温70°Cで2.5s エッティング後のピット成長速度を求め、エッティング挙動を解析した。この結果を Table 4 に示す。真の電流密度 i はピット成長速度の測定結果に基づき式 (1) より求めたものであり、各試料でほぼ等しい値であった。また、各試料で NW^2 は等しい値であり、ピット先端部でエッチングが進行しているとすると、試料 1 cm² 当りのピット面積が等しいことになる。以上の結果から、エッティング初期のピット発生数はピット成長速度に影響を及ぼさずピットサイズのみに影響し、ピット発生数が多いほど、ピットサイズは減少することが明らかになった。

70~90°Cにおける液温とピット成長速度の関係を Fig. 19 に示す。A~C の各試料は液温が一定のとき、ピット成長速度はほぼ等しく、また、液温が高くなるにつれ、

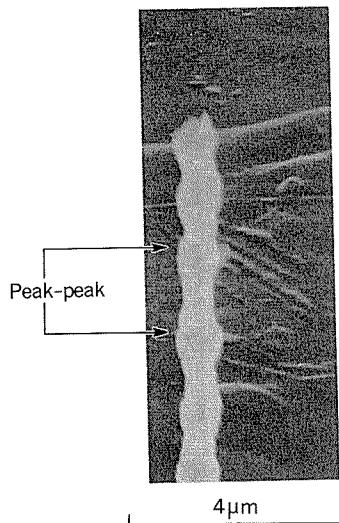


Fig. 17 Change of pit size.
(at 70°C, specimen C, tilt 45°)

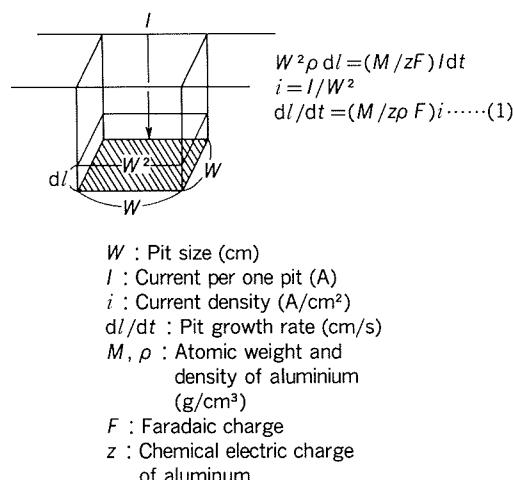


Fig. 18 Pit growth model¹¹⁾.

ピット成長速度が高くなかった。Fig. 19から、活性化エネルギーは59~71 kJ/molとなり、この値は Alwitt らが求めた63 kJ/molと同等である。

4. ま と め

エッチング開始直後のピット成長挙動ならびにエッチング初期のピット発生数とピットの成長の関係について調査し、以下の諸点を明らかにした。

(1) エッチング開始直後の電位は高電位領域（約-400 mV vs SCE）、過渡期及び定常期（約-670 mV vs SCE）から成り、高電位領域ではピットが発生し、過渡期から定常期にかけてはそのピットが成長する。

(2) 水平ならびに垂直方向のピット成長の特徴はフラクタル次元の変化によりとらえることができる。

(3) ピット成長速度は液温が一定のとき、ピット発生

Table 4 Analysis result of etching behavior.

Specimen	Pit growth rate, dL/dt (cm/s)	Current density, $i^{(1)}$ (A/cm ²)	The number of pits per 1cm ² N	Average pit size \bar{W} (cm)	$N\bar{W}^2$ (cm ²)
	(cm/s)				
A	3.4×10^{-4}	9.8	1.49×10^6	10.0×10^{-5}	1.5×10^{-2}
B	2.8×10^{-4}	8.1	2.21×10^6	9.0×10^{-5}	1.8×10^{-2}
C	3.0×10^{-4}	8.7	4.96×10^6	6.0×10^{-5}	1.8×10^{-2}

(1) : $dL/dt = (M/z\rho F)i \dots\dots$ Eq.(1)

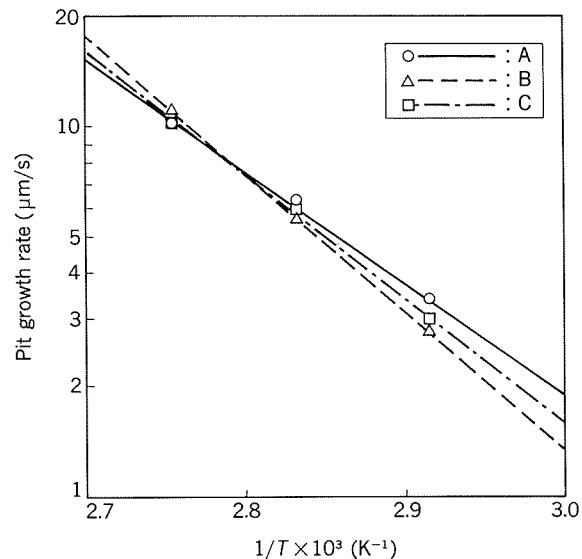


Fig. 19 Relationship between electrolyte temperature and pit growth rate.

数によらず、ほぼ一定である。

(4) エッチング初期のピット発生数は、ピット成長速度に影響を及ぼさず、ピットサイズのみを変化させる。

文 献

- R. S. Alwitt, H. Uchi, T. Beck and R. Alkire : J. Electrochem. Soc., 131 (1984), 13.
- K. Hebert and R. Alkire : ibid., 135 (1988), 2447.
- H. Kaesche : Werkst. Korros., 39 (1988), 153.
- W. M. Moore, C. Chen and G. A. Shirn : Corrosion NACE, 40 (1984), 644.
- J. T. Reding and J. J. Newport : Dow Chemical Material Production, 5-15 (1966), 15.
- 牧野英司, 矢島宇生, 菅沼栄一 : 精密工学会誌, 55 (1989), 1633.
- 丹野祐司, 菅沼栄一 : 金属表面技術, 38 (1987) 341.
- 増子昇, 清水広良, 山本昭夫, 高木幹夫 : 表面技術, 40 (1989), 166.
- 松本健三, 立花和宏, 船越明, 菅沼栄一 : 金属表面技術, 38 (1987), 246.

論 文

りん酸陽極酸化皮膜上の水酸基が表面の
諸性質に果たす役割*

宇佐見 勉** 今井 正也**

The Role of Hydroxyl Groups on the Aluminium
Oxide Film in Surface Properties

Tsutomu Usami and Masaya Imai

住友軽金属工業株式会社技術研究所

りん酸陽極酸化皮膜上の水酸基が表面の諸性質に果たす役割*

宇佐見 勉** 今井正也**

The Role of Hydroxyl Groups on the Aluminium Oxide Film in Surface Properties

Tsutomu Usami and Masaya Imai

Alkoxy groups, having long linear alkyl chains, were introduced on the phosphoric acid anodized (PAA) oxide surface to investigate the role of hydroxyl groups in surface properties such as wettability, friction coefficient and bondability with organic polymers.

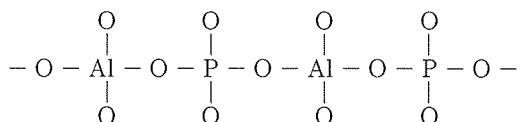
Alkoxy groups made the oxide surface hydrophobic and functioned as boundary lubricants for anodized aluminium rubbing against steel. And these functional groups lowered the bond strength between PAA oxide and epoxy-phenolic polymers.

In other words hydroxyl groups on the oxide surface are responsible for hydrophilicity and "stick-slip" phenomenon and interact with organic polymers through hydrogen and/or covalent bonding.

1. 緒 言

アルミニウム合金と塗料あるいは接着剤との密着性が、湿潤環境下において急激に低下することがしばしば起きる。それは界面に浸透した水が、アルミニウム酸化物あるいは金属と反応し、凝集力の弱い水和酸化物を生成させるためである。従って、密着耐久性を向上させるためには、耐水和性を増す表面処理を行うことが肝要である。

従来より、りん酸イオンを含む多孔質型の陽極酸化皮膜は、硫酸イオンを含むそれに比べ、封孔速度が著しく遅いことや、りん酸イオンを含むバリヤー型皮膜は他の皮膜に比べ耐水和性が良いこと¹⁾が知られている。その理由として PO_4 四面体における P の余った原子価と AlO_4 四面体中の不足した原子価が、2種類の四面体が組を作ることで過不足なく相殺されて、 $\text{Al}-\text{OH}$ のような非架橋酸素のない



のような連続的網目構造になるためと考えられている²⁾。

今井ら³⁾によると、各種表面処理したアルミニウム合金の見かけ単位表面積あたりの活性な水酸基数は、エポキシポリマーとの化学的相互作用の大きさと関係し、りん酸陽極酸化処理を行った場合にその作用効果が最も大きいと報告している。また、吉村ら⁴⁾は、封孔処理した硫酸陽極酸化皮膜上の水酸基をアルコールでアルコキシ化し、皮膜表面を親水性から疎水性に改質した。このように、表面現象を表面の原子あるいは分子構造から説明しようと試みた報告例はいまだに少ない。

そこで、本報では、表面水酸基が表面の諸性質に及ぼす効果について、りん酸陽極酸化皮膜上の水酸基を一部アルコキシル基に置換することにより調査した。

2. 実験方法

2.1 素材

素材は、アルミニウム合金 A5052P-H38、板厚0.25 mm を用いた。

2.2 前処理

素材はアルカリ性脱脂剤リドリン #322-N8（日本ペイント（株）製）3wt%水溶液を用い、70°Cで30s 浸漬した後、流水で洗浄し、室温で乾燥した。

* The Electrochemical Society 177th Meeting (1990年5月、於・モントリオール) にて一部発表

** 技術研究所化学研究部

2.3 リン酸陽極酸化

前処理後、24°Cの10wt%リン酸水溶液中、直流電解法により10Vの定電圧で25min陽極酸化した。つづいて、イオン交換水で洗浄し、室温で乾燥した。

2.4 アルコール処理⁴⁾

陽極酸化したアルミニウム合金板は、アルコールと四塩化炭素の体積比1対1の混合溶媒に20°Cで2h浸漬した。その後、アセトンで洗浄、風乾後、デシケーター中に保存した。アルコールには、1-ヘキサンノール、1-オクタノール及び1-ドデカノールを使用した。

2.5 FT-IRスペクトルの測定

陽極酸化皮膜にアルコキシル基が存在することを確認するため、はく離した皮膜の透過スペクトル及び皮膜表面の反射スペクトルを測定した。反射スペクトルについては、アルコール処理した酸化皮膜の界面を観察するため差スペクトルで示した。

これらの測定は、フーリエ変換赤外分光光度計JIR-40X(日本電子㈱製)を使用し、反射スペクトルの測定には角度可変型反射測定装置を付設した。

測定条件は、波数分解能4cm⁻¹、積算回数200回、入射角72°とした。すべてのスペクトルは、吸光度モードで示した。

2.6 接触角の測定

酸化皮膜表面のぬれ性の評価は、皮膜上に滴下した水または1-ヘキサデカンの接触角を測定することにより行った。滴下量は2mm³とし、接触角は、滴下後20s以内にゴニオメーターで測定した。モデル図をFig.1に示す。

2.7 陽極酸化皮膜のすべり性

アルコール処理したアルミニウム合金板について、Fig.2に示すようなハウデン試験機でしう動回数と摩擦係数の関係を調べることにより、すべり性を評価した。この試験における、荷重、温度、すべり速度及び被摩擦材は、それぞれ9.8N、20°C、4mm/s及び3/16インチ(4.76mm)鋼球、とした。

2.8 塗膜密着性試験

アルコール処理後のアルミニウム合金板にエポキシフェノール塗料をバーコーターで塗布し、260°Cで1min焼付けを行った。乾燥後の塗膜重量は、およそ45mg/dm²であった。塗装板は5mm幅に切断し、Fig.3に示す。

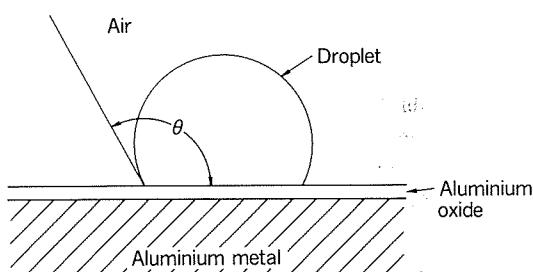


Fig. 1 Schematic illustration of contact angle, θ .

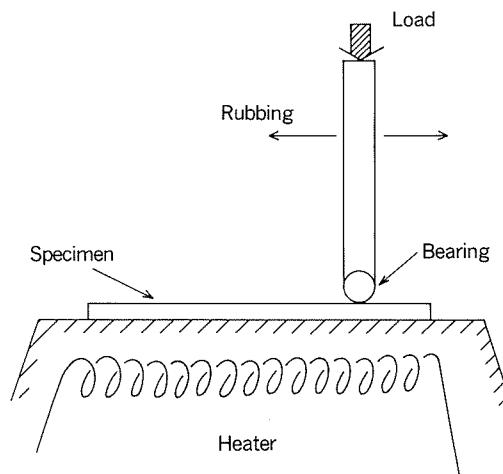


Fig. 2 Measurement method of friction coefficient.

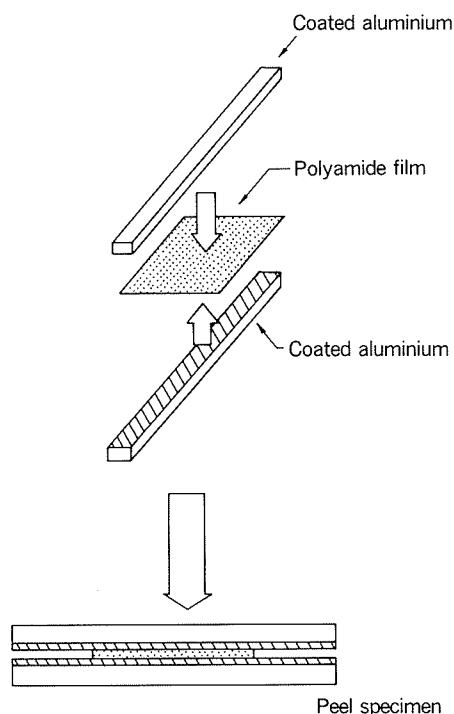


Fig. 3 Preparation of peel specimen.

すようにポリアミド系ホットメルトフィルム(ダイセル化学工業㈱製、ダイアミドフィルム7000、厚さ40μm)を挟んで、温度200°C、2.94barの圧力下で1min保持し、その後急冷した。以上の方法で作製した試験片は、90°Cのイオン交換水に1~13日間浸漬した後、室温まで冷却し、濡れたままではく離試験に供した。

はく離試験は、室温において引張速度200mm/minでT形にはく離し、その時の引裂き荷重を測定した。

3. 実験結果

3.1 陽極酸化皮膜のFT-IRスペクトル

はく離した陽極酸化皮膜の透過スペクトルをFig.4

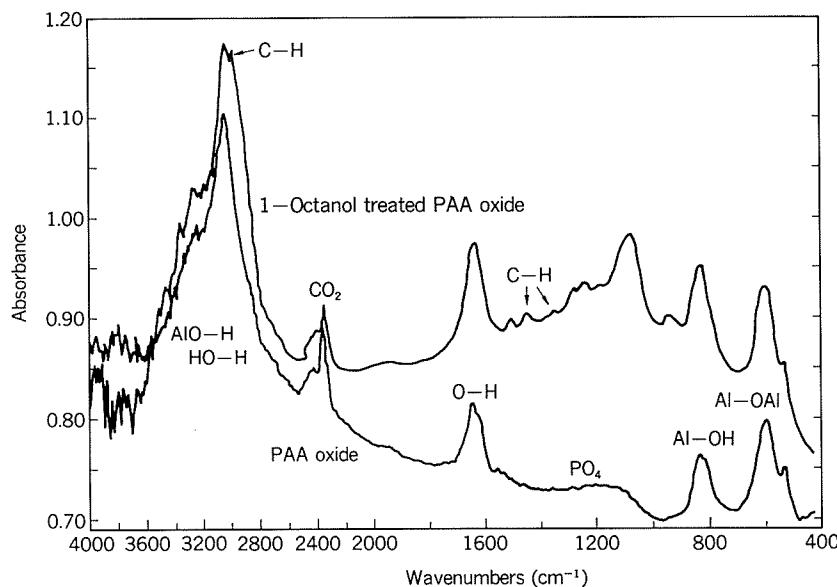


Fig. 4 Transmission spectra of PAA oxide film stripped from HgCl_2 /ethanol solution.

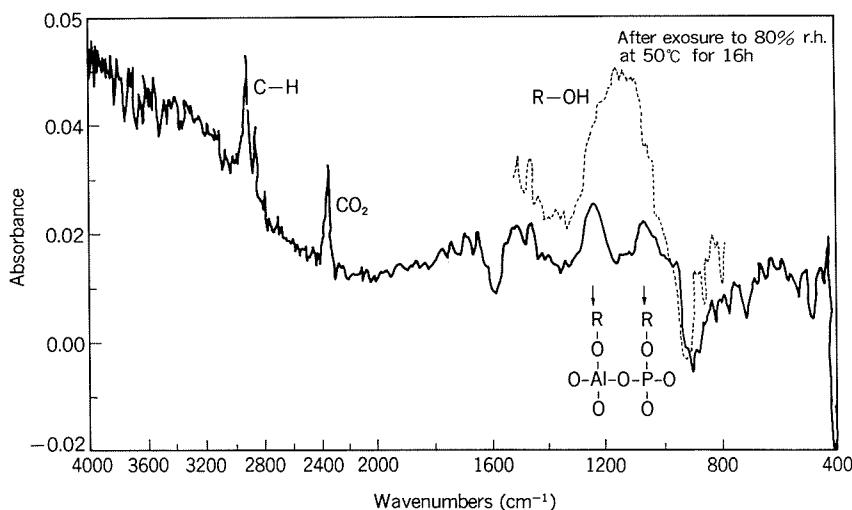


Fig. 5 Difference spectra showing effect of alcohol treatment.

に示す。りん酸陽極酸化皮膜に由来する吸収帯の帰属は、Dorsey のデータ⁵⁾を参考にして、図中に記した。アルコール処理した酸化皮膜には、上記吸収帯の他に、 $2800\text{~}3000\text{cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$ の伸縮振動)、 1458cm^{-1} (CH_3 の変角振動) 及び 1358cm^{-1} (CH_2 の変角振動) にアルコールに由来する吸収帯が認められる。他に $900\text{cm}^{-1}\text{~}1300\text{cm}^{-1}$ にもいくつかの吸収帯が観察される。

Fig. 5 には、アルコール処理前後の酸化皮膜の差スペクトルと、アルコール処理後湿潤環境にさらした酸化皮膜とアルコール処理前との差スペクトルを示した。前者には、 $2800\text{~}3000\text{cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$ の伸縮振動) の他に $1050\text{~}1250\text{cm}^{-1}$ に 2 つの吸収帯が認められる。湿潤環境下にさらしても $\text{C}-\text{H}$ の伸縮振動に変化はなく、 $1050\text{~}1250\text{cm}^{-1}$ の 2 つの吸収帯の間にアルコールの $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動に帰属する広幅な吸収帯が認められる。このこと

から、 $1050\text{~}1250\text{cm}^{-1}$ の 2 つの吸収帯は、図中に示すように酸化皮膜と結合した 2 種類のアルコキシル基の $\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動に帰属するものと推定した。

3.2 陽極酸化皮膜のぬれ性

アルコール浸漬による接触角の変化を Table 1 に示した。アルコール処理前の陽極酸化皮膜の水及び 1-ヘキサデカンに対する接触角は、ともに 5° 以下と低く、両溶媒ともよく濡れる。一方、アルコール処理した陽極酸

Table 1 Results of contact angles.

	No treated PAA oxide	Alcohol treated PAA oxide		
		1-Hexanol	1-Octanol	1-Dodecanol
water	$<5^\circ$	153°	156°	155°
hexadecane	$<5^\circ$	$<5^\circ$	$<5^\circ$	$<5^\circ$

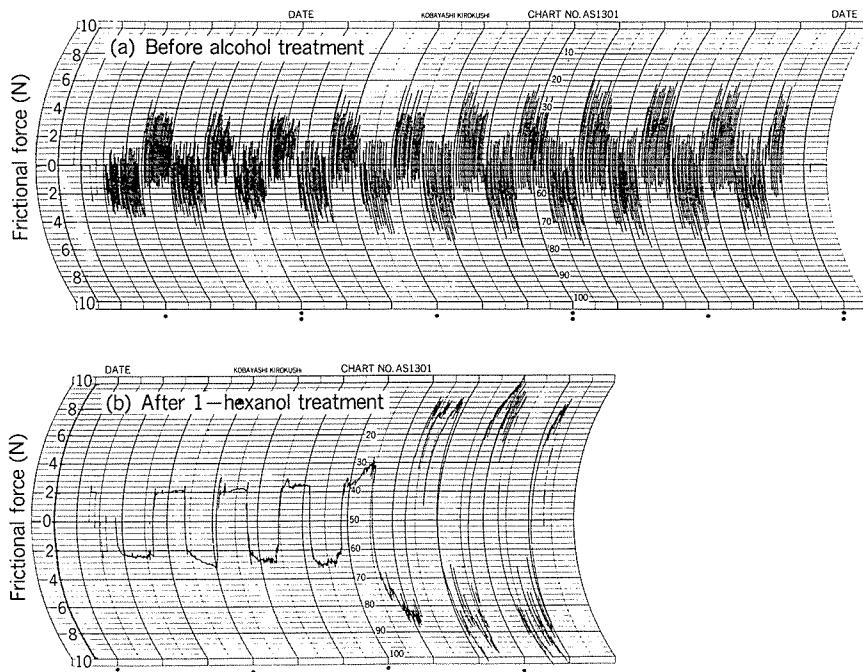


Fig. 6 Friction test charts showing effect of alcohol treatment.

化皮膜の水に対する接触角は、アルコールの種類に関係なくおよそ 155° となり、皮膜表面は疎水性に変化した。

3.3 陽極酸化皮膜のすべり性

アルコール処理前の陽極酸化皮膜の摩擦力ーしゅう動距離曲線はFig. 6 (a) のような、いわゆる“スティク・スリップ”波形が現れるのに対し、アルコール処理後はFig. 6 (b) に示すようにスティク・スリップ波形が消失した。

Fig. 7は、しゅう動回数と摩擦係数の関係を示したものである。摩擦係数が0.9を越えるまでのしゅう動回数

を比較すると、1-オクタノール、1-ヘキサノール、1-ドデカノールの順に減少し、潤滑効果が小さくなる。

3.4 陽極酸化皮膜の塗膜密着性

Fig. 8にT形はく離強さの経時変化を示した。1-ドデカノールで処理した試験片を除き、初期は塗膜とホットメルトフィルムの間ではく離するため、陽極酸化皮膜上の塗膜密着性を比較しアルコール処理の効果を検討することはできない。一方、熱水浸漬直後は接着強さが急速に低下するが、2日以降はアルコールの種類によりそれぞれほぼ安定した値を示す。アルコール処理した試験片のはく離場所は、塗膜と陽極酸化皮膜の界面近傍に移行しており、極表層の化学的性質の変化が塗膜密着性に影響したことを示唆している。

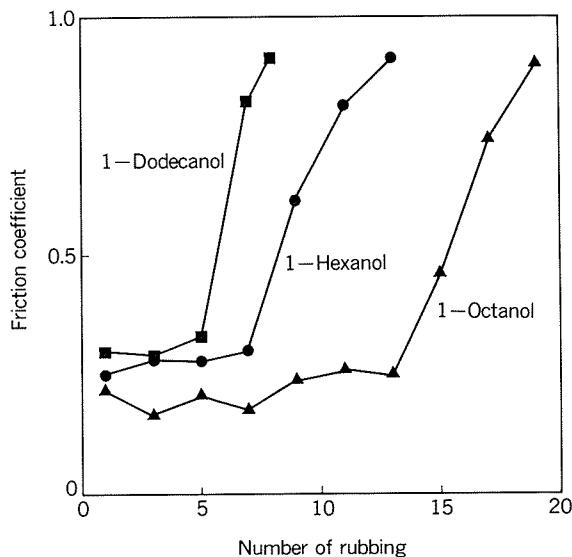


Fig. 7 Relationship between friction coefficient and number of rubbing.

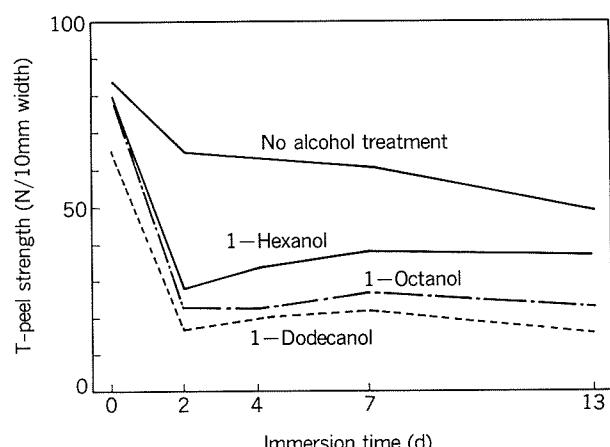


Fig. 8 Influence of alcohol treatment on the durability of T-peel specimens.

4. 考 察

りん酸陽極酸化皮膜上には水酸基が存在し、水ぬれ性、鋼とのすべり性及び有機高分子との密着性に重要な働きをしている。水酸基の一部は、アルコール処理によりアルコキシル基に置換され、酸化物表面上には疎水基である長鎖のアルキル基が配列すると考えられる。配列したアルキル鎖は、表面を疎水性にしたり、鋼球と酸化皮膜間の境界潤滑に寄与しスティック・スリップ波形を消失させると考えられる。

アルコール処理により接着強さは低下するが、熱水浸漬後の塗膜密着力は安定しており、耐久性という意味では、アルコール処理の有無及びアルコールの種類によらず良好といえる。酸化皮膜表面の水酸基は、エポキシフェノール塗料中の官能基と水素結合または共有結合し、塗膜密着力に寄与していると考えられるが、その一部がアルコキシ化されることにより水素結合または共有結合の形成が妨げられ、塗膜密着力が低下すると推定される。

アルコールの種類による塗膜密着力の差は、主に、酸化皮膜表面のアルコキシル基の被覆率とアルコキシル基と塗料の相溶性によると思われるが、より定量的な議論を行うためには、アルコキシル基の定量分析を行う必要がある。

5. ま と め

りん酸陽極酸化皮膜上の水酸基の一部をアルコキシ化することにより、水酸基の表面の諸性質に果たす役割を調べた。

(1) 水酸基は、容易にアルコールと置換し、アルコキシ化する。アルコキシ化した酸化皮膜表面は、著しい疎水性を示すとともに、バウデン試験において鋼球との間の境界潤滑に寄与する。逆にいえば、水酸基は、鋼球との潤滑の妨げとなっている。

(2) 水酸基は、塗料などの有機高分子と化学的に相互作用し、塗膜密着力の向上に寄与しており、その一部をアルコキシ化すると密着力は低下した。

文 献

- 1) 加藤正義、福島信人、横井清弘、工藤忠人：金属表面技術，23（1983），384.
- 2) N. J. Kreidl and W. A. Weyl : J. Am. Ceramic Soc., 24 (1941), 372. 文献1)からの間接引用
- 3) 今井正也、西尾正浩：本誌：30（1989），72.
- 4) 吉村長蔵、野口駿雄、伊藤征司郎：軽金属，28（1978）138.
- 5) G. A. Dorsey, Jr. : J. Electrochem. Soc. 113 (1966), 169.

技術資料

磁気浮上式鉄道用
アルミニウム製 SCM 支持枠の開発

奥戸 行一郎* 難波 圭三**
小田 和裕*** 阿座上 雅芳***
加藤 健一***

The Development of SCM Aluminium Frame

Koichiro Okuto, Keizo Namba, Kazuhiro Oda,
Masayoshi Azakami and Ken-ichi Kato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

磁気浮上式鉄道用 アルミニウム製 SCM 支持枠の開発

奥戸 行一郎* 難波 圭三**
小田 和裕*** 阿座上 雅芳***
加藤 健一***

The Development of SCM Aluminium Frame

Koichiro Okuto, Keizo Namba, Kazuhiro Oda,
Masayoshi Azakami and Ken-ichi Kato

Brazed aluminium honeycomb panels are now in use in an SCM (Super Conductive Magnet) supporting frame of the Mag-Lev train in JR-RTRI's Miyazaki test line. The side-beams of the frame are welded box girders whose sides are brazed honeycomb panels. When compared with the conventional frame of aluminium plates and shapes, the frame is superbly light in weight, keeping enough strength and rigidity.

The paper briefly describes the results of full-scale test carried out in the course of the development of the SCM frame. An interesting result obtained is the fact that the cross-section of the frame's side-beams does not deform under any test loadings, due to panels' extremely high out-of-plane rigidity. The fact indicates that very high b/t ratio can be allowed in design, where b is the breadth and t is the thickness of face plates of panels.

1. はじめに

磁気浮上式鉄道の宮崎実験線では、平成元年度から浮上方式を一部区間で対向浮上方式から側壁浮上方式に変更し、確認試験を行うこととなった。これに伴い、上下方向の磁気ばねの剛性が高くなるため、新しい車体支持方式の開発が望まれ、B台車に二重台車枠方式を採用することとした。

二重台車枠方式とは、台車枠を機器枠と支持枠との二重構造とし、車体と機器枠との間に2次サスペンションを、機器枠と支持枠との間に“ばね系”を配置して、走行時の乗り心地を改善する方式である。支持枠にはSCM (Super Conductive Magnet;超電導磁石) が取付けられるが、いわゆる、ばね下質量となるので、支持枠も出来る限り軽くする必要がある。そこで、当社が開発した、ろう付アルミニウムハニカムパネルを使用し、SCM

支持枠の軽量化を計ることとした。

平成元年度に製作され、現在、宮崎実験線で走行しているSCM支持枠を図1に示す。これを設計するに当り、実大試験片を製作し、種々の実験を行った。以下には、検討結果を述べると共に、宮崎実験線での計測結果も簡単に追記する。

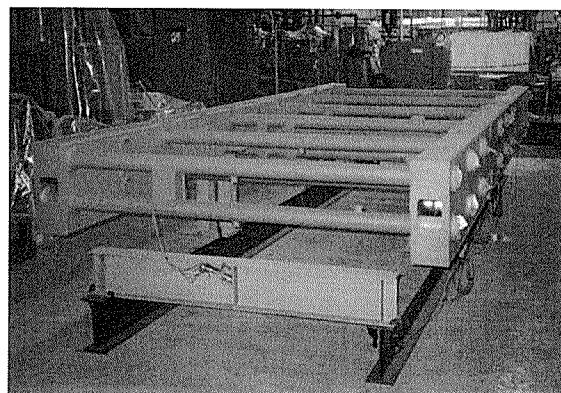


図1 搬出直前のSCM支持枠

* 技術研究所 BP 開発室

** 技術研究所応用研究部、工学博士

*** 財団法人 鉄道総合技術研究所 浮上式鉄道開発本部

山梨実験線部

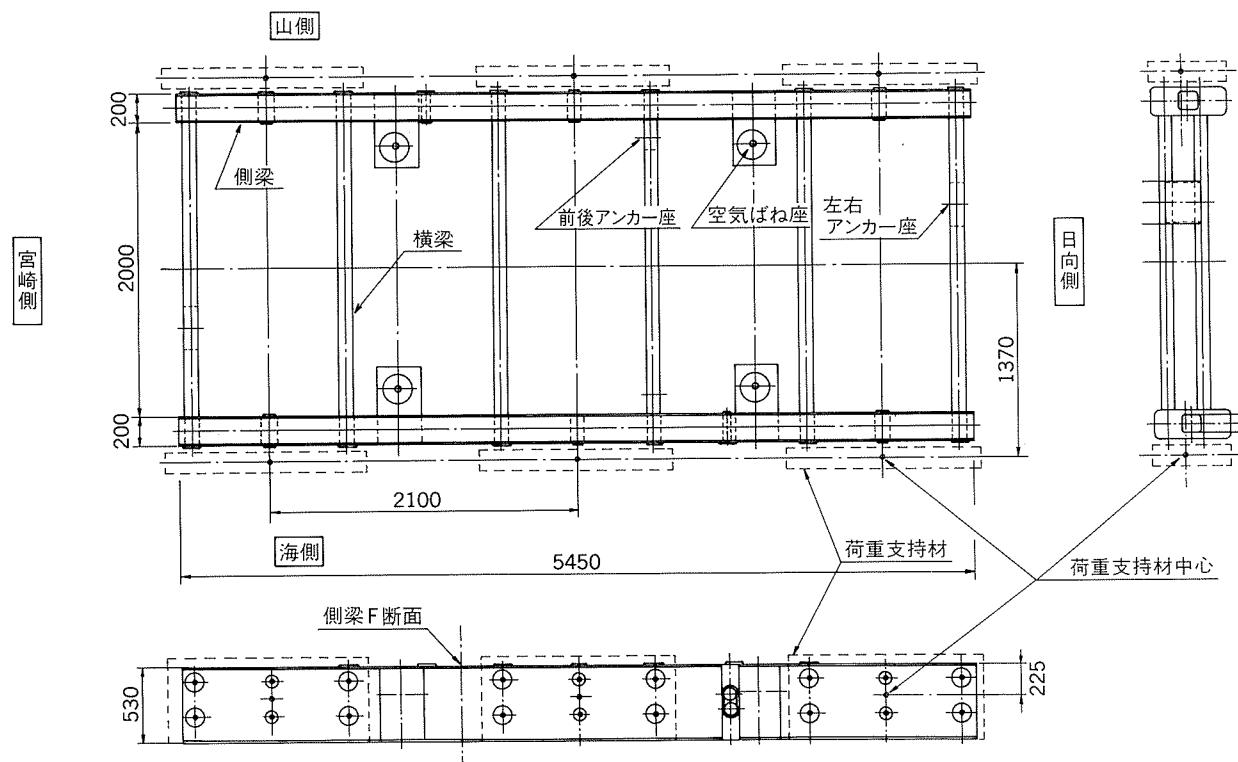


図2 実大試験片の形状

2. 実大試験片と試験装置

図2に実大試験片の形状を示す。本試験片は、ろう付アルミニウムハニカムパネル製箱桁^{*1}2本を側梁とし、側梁を貫通する補助空気室(700kPaのアルミニウム合金管製圧力容器)兼用の横梁12本とで構成された、枠組溶接構造である。SCMは側梁の外側(図2の荷重支持材の位置)に取付けられる。また、ろう付アルミニウムハニカムパネルは空気ばね座の部材としても用いられている。

アルミニウムハニカムパネルの芯材材質は6951合金、管・形材は6N01-T5合金、その他の板材は5083-O合金とした。これらを溶接して組立てたSCM支持枠は、ハニカム溶接構造物と呼称できる。実大試験片は、溶接のままの状態で試験に供した。

実大試験は当社の構造物試験装置で行った。容量は静的には500kNで、動的には350kNの繰返し荷重を発生させるパルセータがある。振動試験には、電磁式加振器を用いた。

3. 静荷重試験の結果と考察

3.1 上下方向載荷試験

(1) 試験方法

SCMを模擬した6個の治具を荷重支持材とし、各々の中心点で実大試験片を上向きに支え、4個の空気ばね座に均等に下向きの静荷重を加えた。また、上記SCM治具の剛性は、SCM実物に近いもの(高剛性治具)と、

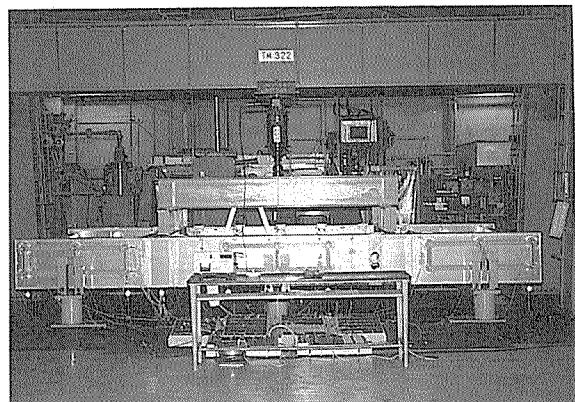


図3 上下方向静荷重試験状況(低剛性治具)

その約1/3のもの(低剛性治具)の2種を用いた。試験状況の1例を図3に示す。また、以下の考察は主として最大荷重(120kN^{*2})時の場合を対象とする。

(2) 側梁の変位とひずみ

SCM支持枠の骨組構造解析結果の1例を図4に示す。試験で得られた側梁の上下方向変位と軸方向ひずみを、構造解析の結果と比較して示すと、図5の通りとなる。軸方向ひずみの分布は無剛性SCMと完全剛SCMとの二つの計算値のほぼ中間にあることが分かる。

*1 矩形断面の各辺にろう付アルミニウムハニカムパネルを
桁軸方行がハニカムのL方向となるように配置した箱桁

*2 空気ばね座に加えた4個の静荷重の合計、通常積載荷重の
約1.5倍

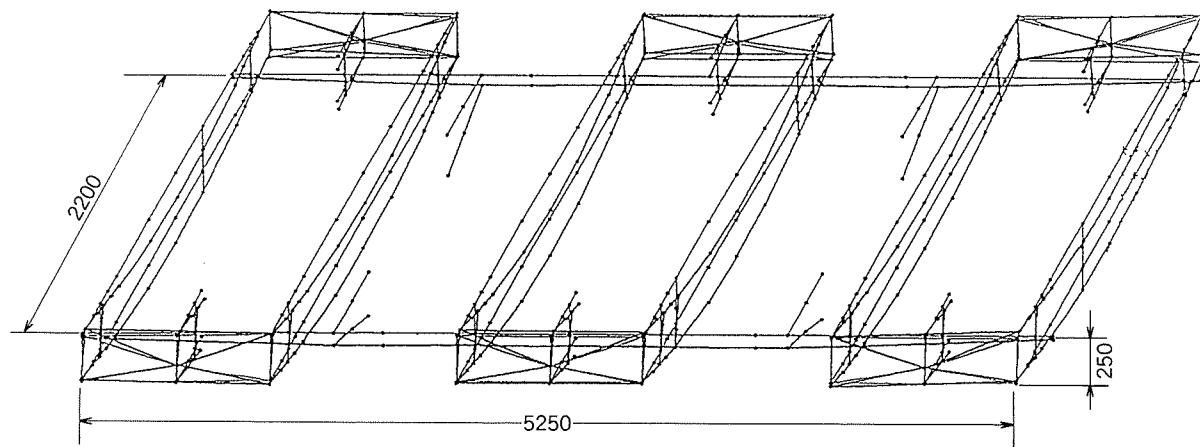


図4 上下方向載荷の構造解析結果一例

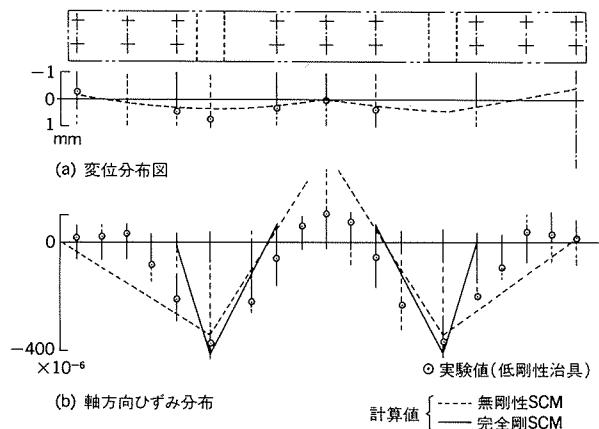


図5 側梁の変位とひずみの計算値との比較

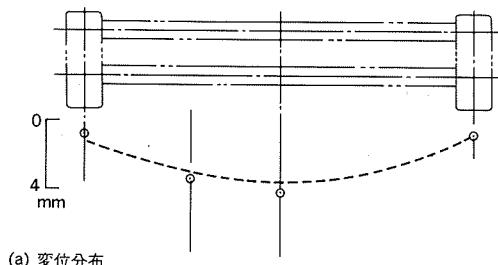


図6 横梁の変位とひずみの計算値との比較

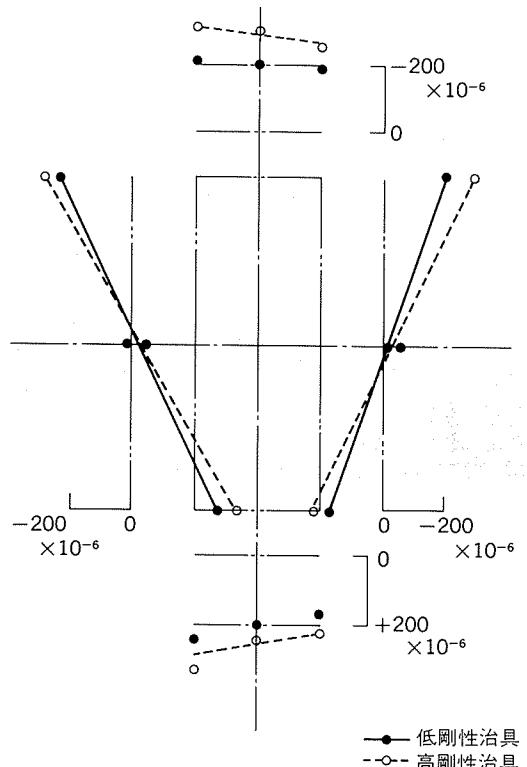


図7 ハニカム溶接箱桁（図2の側梁F断面）の軸方向ひずみ分布

(3) 横梁の変位とひずみ

横梁の上下方向変位と軸方向ひずみを、解析結果と比較して示すと、図6のようになり、両者の間にはかなり良い一致が認められる。

(4) ハニカム溶接箱桁の応力分布

側梁のF断面（図2参照）を取り上げ^{*3}、ハニカム溶接箱桁としての応力分布を解析し、試験結果と比較した。試験結果を図7に示す。骨組構造解析の結果によると、この部分では、ねじりと強軸回りの曲げ及び剪断が卓越している。そこで側梁の軸方向応力と剪断応力を解析

^{*3} 側梁として最も典型的なねじりと曲げを受ける位置の断面

することとし、ハニカム溶接箱桁をソリッド要素に分けた有限要素法(FEM)解析を行った¹⁾。詳細は略すが、各応力の解析結果は試験結果と非常に良く一致した。

(5) 空気ばね座の応力分布

空気ばね座は、図8に表された切断面で分かるように、ハニカムパネルを3層に重ねて構成されているが、この溶接構造には力学的に不明な点が多い。そこで、FEM解析により各部の応力を考察した。図8は解析結果の1例であり、赤い部分に引張応力(約30N/mm²)、緑の部分に圧縮応力(約40N/mm²)が生じている。この解析結果を試験結果と比較したところ、両者の傾向は等しいが、絶対値には若干の差が存在していた。

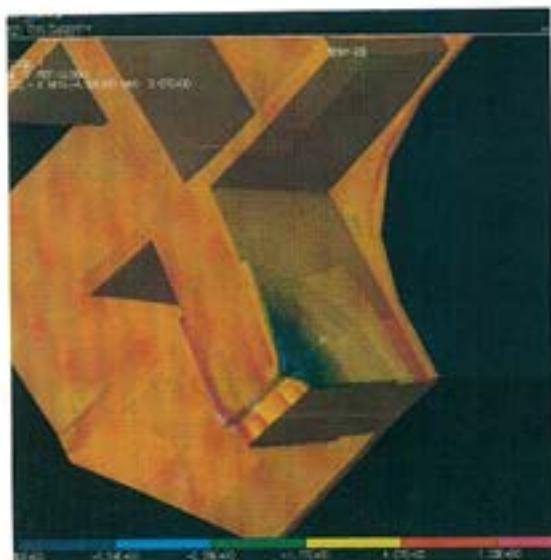


図8 空気ばね座のFEM解析結果

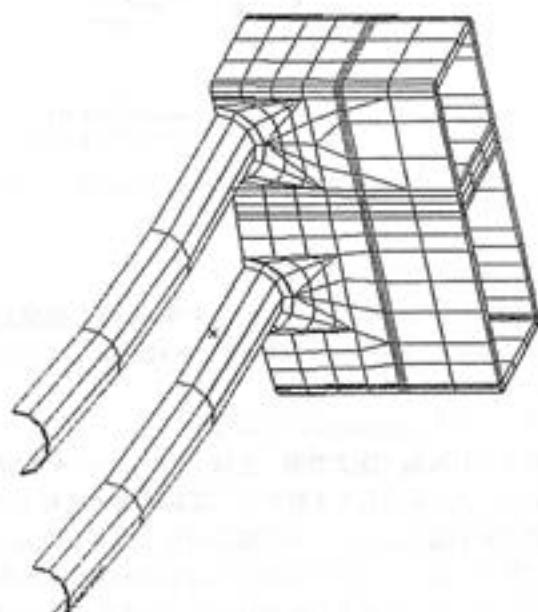


図9 側梁と横梁接合部のFEM解析結果

(6) 側梁と横梁の接合部

FEM解析を行って各部の応力の確認をした。図9には解析結果の1例を典型的な変形モードとして示す。試験結果と比較したところ、比較的良い一致が認められた。

3.2 前後、左右方向載荷試験

(1) 前後方向載荷試験

異常状態を想定し、通常状態の2倍の引張り力を、前後アンカー座に海山両側共等しく載荷した。実大試験片は、6個の荷重支持材中心点で前後方向の反力を受けた。試験状況を図10に示す。側梁パネルの補強板隅部にやや高い応力が発生していたが、弾性域内の値であった。

(2) 左右方向載荷試験

対向浮上方式の異常状態を想定して試験をした。実大試験片を6個の荷重支持材中心点で左右に支持し、左右アンカー座にアンカー力を宮崎側、日向側共等しく載荷した。試験状況の1例を図11に示す。左右アンカー座のウェブ板の隅に比較的大きな応力が認められたが、5083合金としては許容応力(80N/mm²)内にあり、問題はないと考えられた。

(3) 磁力載荷試験

前後方向には、コイル間に引合う電磁力を想定し、前後端の荷重支持材中心に海山両側同時に等しく引張り力

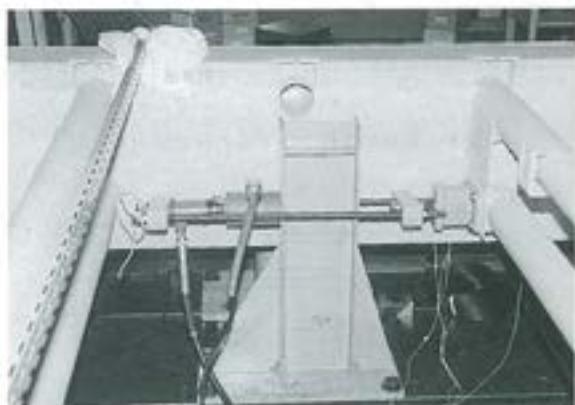


図10 前後方向静荷重試験状況

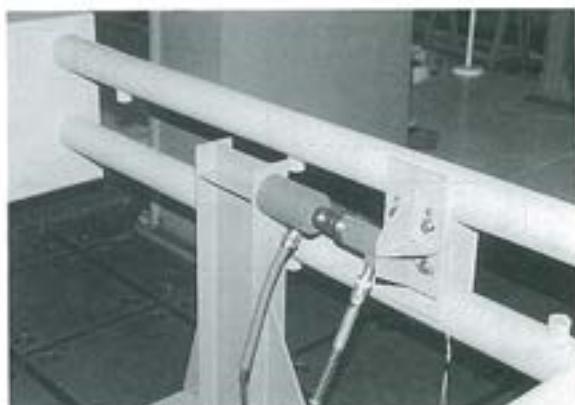


図11 左右方向静荷重試験状況

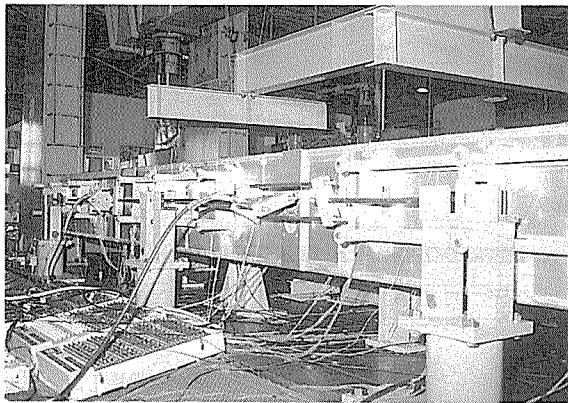


図12 前後方向磁力載荷試験状況

を加えた。試験状況を図12に示す。最大荷重は片側各40kN、合計80kNとした。最大荷重時にも大きな変形や応力は認められず、あたかも側梁が軸方向に圧縮されたように見えた。この現象は側梁のひずみ測定結果からも確認された。

左右方向には、異常状態を想定し、片側（海側）の荷重支持材中心を左右方向に支持し、反対側（山側）の荷重支持材中心に左右方向力（海側に押す力）を載荷した。最大荷重は荷重支持材1個当り30kN、合計90kNとした。最大荷重時にも大きな変形や応力は認められず、横梁が軸方向に均等に圧縮されたように見えた。横梁の軸方向ひずみの平均値は0.0085%であった。SCM治具（荷重支持材）3個に加えた荷重90kNを、12本の横梁の断面積で均等に負担するものとして単純な計算をすると、横梁のひずみは約0.01%となり試験結果にはほぼ等しい。

4. 振動試験結果と考察

4.1 上下方向振動試験

上下方向の固有振動数を求めるため、実大試験片を上下方向に加振し、周波数を5Hzから80Hzまで連続的に変化させた。実大試験片の上下方向の支持方法は2条件とし、(1)4個の空気ばね座を固定する場合、(2)6個の荷重支持材中心で支える場合とした。試験状況を図13に示す。1次の固有振動数は(1)の場合で50Hz、(2)の場合で70Hzであった。骨組構造解析の一つとして固有振動数の解析も行った。詳細は省略するが1次の固有振動数は、(1)で36Hz、(2)で89Hzとなり、オーダ的には良い一致が認められた。

4.2 左右方向振動試験

左右方向にも加振し、周波数を5Hzから50Hzまで連続的に変化させた。左右方向の支持方法も2条件とし、(1)左右動アンカー座で固定する場合、(2)4隅のSCM取付座で固定する場合を試験した。1次の固有振動数は、(1)の場合が19Hz、(2)の場合は36Hzであった。固有振動数解析の結果は、各々20Hzと37Hzであり、試験結果と

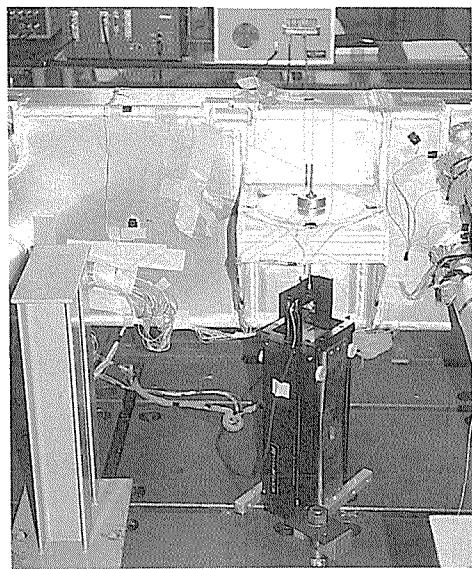


図13 上下方向振動試験状況

解析結果とが非常に良く一致した。

5. 疲労試験結果と考察

実大試験片を6個の荷重支持材中心で上向きに支え、4個の空気ばね座に均等に下向きの力を与えた。与えた荷重の大きさは車体質量とその振動成分で、合計66kNから105kNの間を変動する。試験状況の1例を図14に示す。

試験片には約200万回で空気ばね座背面下部の溶接ビードにき裂が発生した。試験片のこの部分を斜め下から見たのが図15である。そこで、溶接を隅肉溶接から完全溶込み溶接となるように開先を変更し、さらにその上に40mm幅、100mm長さの補強板を取付けた。その後、疲労試験が継続され、総計535万回まで負荷された。その間はき裂の発生もなく、その時点で疲労試験を終了した。

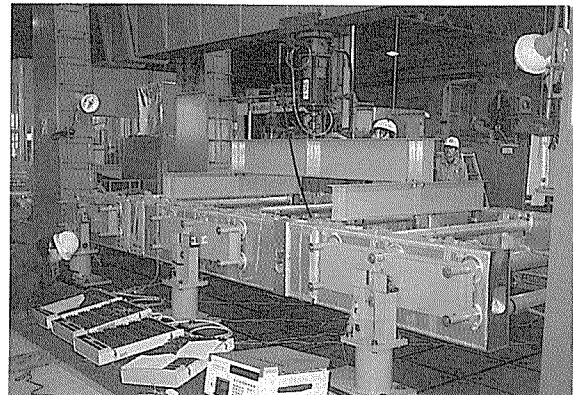


図14 疲労試験状況（高剛性治具）

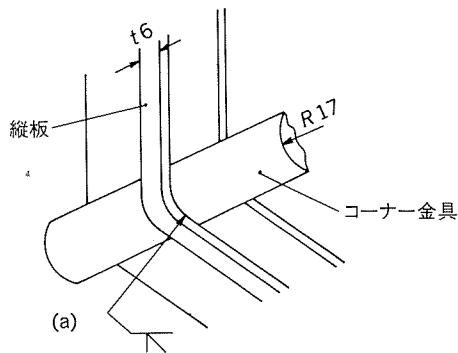


図15 空気ばね座背面下部詳細

6. 宮崎実験線における走行試験結果の1例

6.1 試験方法

実機用SCM支持枠は、溶接の後に焼戻し処理を施し、強度の向上を計った。さらに、車体への組込みに必要な個所は、機械加工をして仕上げた。

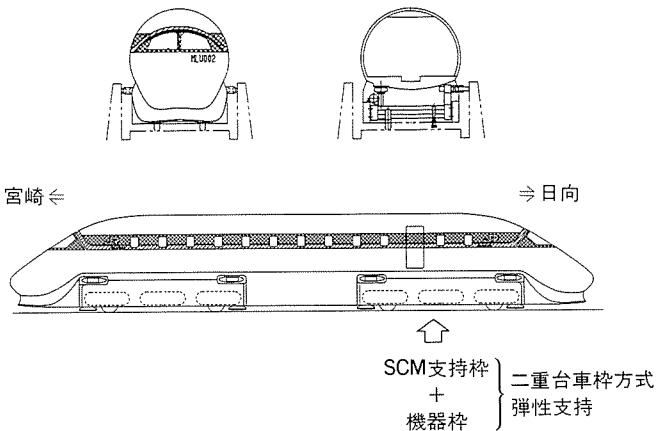
MLU002の構成図²⁾を図16に示す。機器枠組立前に、実大試験の結果に基づき、走行中も調査しておく必要があると考えられたSCM支持枠の各部位に、ひずみゲージを貼付し、これらゲージの出力をデータレコーダに記録することとした。

6.2 試験結果

試験の結果では、各ゲージの出力からは特に大きな応力の発生は認められなかった。ただし、前後アンカー座の側梁パネルの補強板隅部に貼付したゲージの内、海側日向方で最大値80N/mm²が見受けられた。これは加減速時に発生しており、アンカーフラップの正負が逆転する時点であった。実大試験片の設計荷重時には約50N/mm²を示していたものであり、実用上は問題のないものと考えられた。

7. おわりに

ろう付ハニカムパネルは本来パネル面外の剛性が非常に高く、その重量比（比剛性）が一般の板材の数十倍にのぼる。ところで、側梁箱桁に用いた場合、この面外剛性が高いという性質は、薄板（パネルの面板）で構成さ

図16 MLU002構成図²⁾

れる箱形断面が、外力を受けて変形しようとするのを抑制した。面板がハニカムで補剛されているため、構造設計に当たっては、パネルの幅と面板の厚さの比（幅厚比）を、かなり大きく設定してよいこととなる。

SCM支持枠の軽量化達成率は今回は約2割であった。しかし、実大試験と実験線走行試験の結果は、まだ十分な軽量化が達成されていないことを示し、これらの結果を加味して試設計をしたところ、さらに約2割の（合計約4割の）軽量化が見込まれた。

また、軽量化に伴う乗り心地については、宮崎実験線において検討を継続している項目であり、走行試験を重ねたうえで、判定されることとなる。

ろう付ハニカムパネルは浮上式鉄道車両の構体用材料としても活用できるので、その検討も進められている。

なお、磁気浮上式鉄道用ろう付アルミニウムハニカム製SCM支持枠を開発するに当たっては、筆者らの上司をはじめ数多くの方々にご支援やご教示を頂いた。ここに感謝の意を表明する次第である。

参考文献

- 1) 奥戸行一郎, 難波圭三, 水越秀雄, 檜山裕二郎: 軽金属溶接へ投稿中.
- 2) 中島洋, 小田和裕: 軽金属, 40 (1990), 229.

技術資料

水道水中の残留塩素に対する
スミケイペックスチューブの耐久性について

有馬 修* 長谷川 義文*

Estimation of Durability of SUMIKEI PEX Tubes
to Residual Chlorine in Tap Water

Osamu Arima and Yoshifumi Hasegawa

住友軽金属工業株式会社技術研究所

水道水中の残留塩素に対する スミケイペックスチューブの耐久性について

有馬 修* 長谷川 義文*

Estimation of Durability of SUMIKEI PEX Tubes to Residual Chlorine in Tap Water

Osamu Arima and Yoshifumi Hasegawa

The effect of chlorine in water on the oxidation and chlorination of SUMIKEI PEX Tubes has been investigated by using the evaluation method according to ASTM D714 -87.

From the experimental results, the durability of SUMIKEI PEX Tubes under normal water service conditions can be estimated, as for the residual chlorine concentration, to the range of 44 (at 80°C) ~ 220 (at 60°C) years.

The SUMIKEI PEX Tubes made from crosslinked polyethylene were found to have good reliability than that of commercial polyethylene water pipes.

1. はじめに

給水及び給湯用の配管材料としては、金属管をはじめ、各種高分子材料製の管が用いられている。

当社では、久しく需要を受けている給水及び給湯用銅管の製造をはじめとして、ユーザーの各種要求を満たすため、さきに紹介した¹⁾²⁾耐久性に優れた架橋ポリエチレン管“スミケイペックスチューブ”的生産を行っている。このスミケイペックスチューブは、その優れた物理化学的性能から、給湯用配管材料として今日では広く使用されるに至っている。

本報では、給水及び給湯用配管材料としての諸性能のうち、最も重要な項目である耐久性に関して検討した中から、水道水中の残留塩素に対する耐久性を評価した結果を以下にとりまとめた。

2. 供試材及び実験方法

2.1 供試材

試験には、スミケイペックスチューブのほかに比較材として市販ポリエチレン管を2品種供試した。

(1)スミケイペックスチューブ(1種)

JIS K6769³⁾規格品：外径21.5mm、厚さ1.9mm.

(2)水道用ポリエチレン管(1種)

JIS K6762⁴⁾規格品：外径27.0mm、厚さ4.0mm.

(3)水道用2層ポリエチレン管(1種)

JPS(日本ポリエチレンパイプ工業会規格)-04⁵⁾規格品：外径27.0mm、厚さ4.0mm.

供試材は、スミケイペックスチューブについては長さ80mmに、その他は長さ50mmに切断した後、それぞれ長手方向に半割にして試験片とした。

2.2 実験方法

2.2.1 試験方法

(1)塩素水の調製

塩素水は、関東化学(株)製試薬1級を用い、その一定量をガラス製共栓付広口瓶に最終有効塩素濃度が100、200、500、1000及び2000wt ppmになるように分取して水で薄め、10wt%水酸化ナトリウム溶液を用いて各種のpHに調節して調製した。

調製した各塩素水の有効塩素濃度は、簡易高濃度残留塩素試薬(ADVANTEC社製、Cl₂-C試薬)を用いて比色定量した。

(2)試験方法

3種類の試験片をそれぞれガラス製共栓付広口瓶に入れ、これに調製した塩素水を加え、瓶内に空気が残らないように共栓した後、60°Cの恒温槽中に移して保持した。

同様に、3種類の試験片について、それぞれの有効塩素濃度の塩素水を用い、70、80及び90°Cで浸漬試験を行った。

* 技術研究所化学研究部

なお、塩素水は、2日経過ごとに新しく調製した同じ有効塩素濃度の塩素水と交換した。

2.2.2 評価方法

(1) 水泡発生の評価

試験片の内表面の観察は、塩素水の交換時に表1に示

表1 水泡発生評価点数⁶⁾

項目	比較表					
ASTM D714-87 (異常なし)	疎	中	中密	密	(剥離)	
10点評価点数	0	2	4	6	8	10

(注) 評価法は10点法とし、ASTM D714-87のFig.4 Blister Size No.8を基準とした。

したASTM D714-87⁶⁾の水泡発生評価基準に従って行った。

なお、水泡発生時間は評価点2までの浸漬時間とした。

(2) SEM観察

試験片の内表面に発生した水泡の状態は、日本電子(株)製の走査電子顕微鏡(SEM, JSM-50A型)により観察した。

(3) 赤外線吸収スペクトルの測定

試験後の試験片の化学的変化を調査するため、試験片の外層部をカッターナイフで切り出し、日本電子(株)製のフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR, JIR-40X型)により、透過法で赤外線吸収スペクトルを測定した。

なお、対照には半割にして保存した各試験片を用いた。

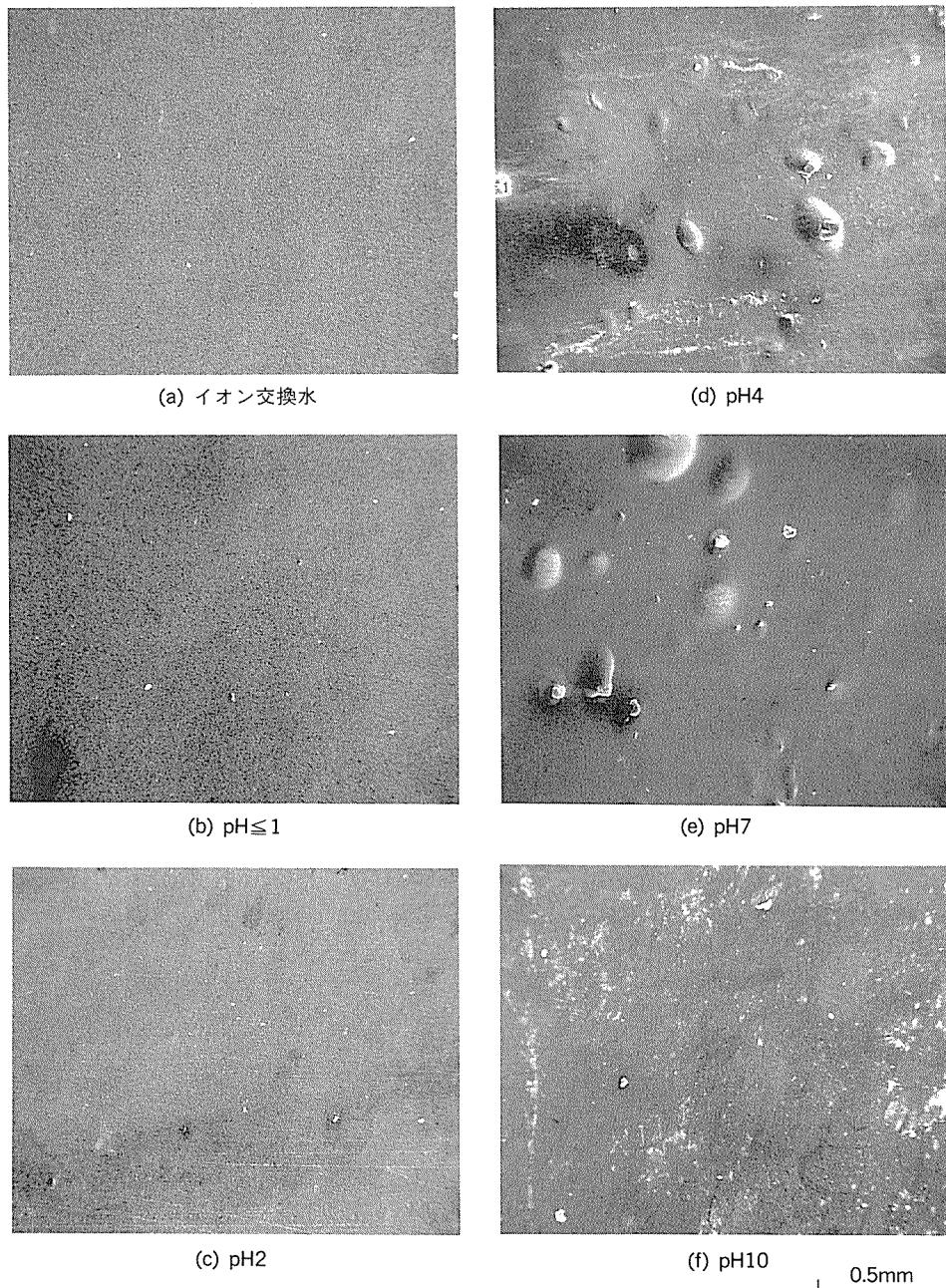


図1 塩素水のpHと水泡発生状況のSEM写真(2000ppm, 90°C, 62h)

3. 実験結果及び考察

3.1 塩素水のpHと水泡発生状況

予備実験として、pHの異なる塩素水がポリエチレン管の水泡発生に及ぼす影響について調査した。

図1は、有効塩素濃度2000ppmの塩素水中、温度90°Cで試験したスミケイペックスチューブの内表面のSEM写真を示したものである。

JIS⁴⁾の塩素水試験方法に準拠した耐塩素水試験（ただし、有効塩素濃度2000ppm、温度90°C、浸漬時間216h）では水泡の発生が認められなかった⁷⁾スミケイペックスチューブも、JPS-04（1988）の耐塩素水試験条件に相当するpH4～7では水泡の発生が認められた。

発生した水泡の断面を図2に示す。スミケイペックスチューブに発生した水泡は、水道用ポリエチレン管に発生した水泡⁸⁾と同様に、表層より40～50 μmの部分に生じることが分かった。

3.2 酸化と塩素化

試験後の試験片について赤外線吸収スペクトルを測定

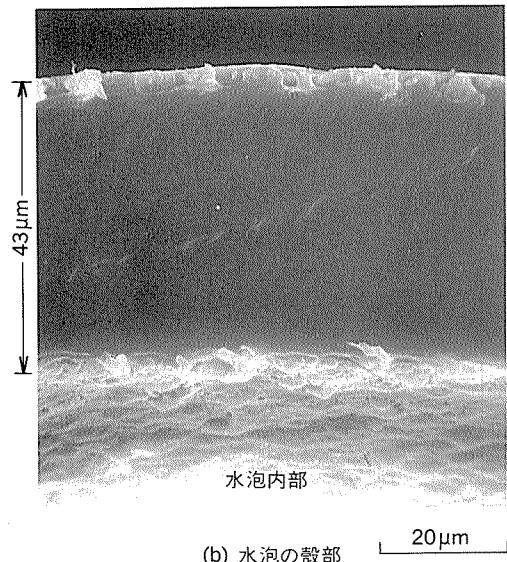
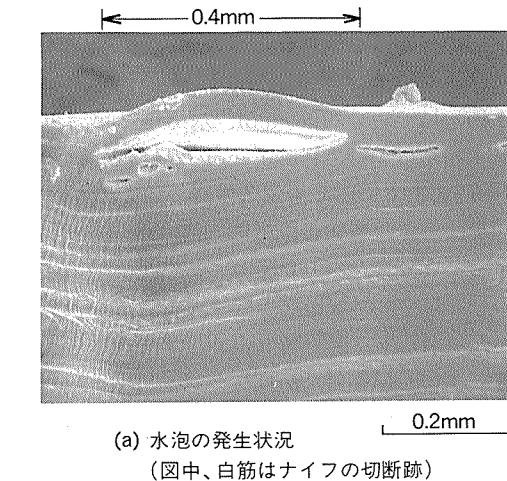


図2 水泡部断面のSEM写真

し⁹⁾、ポリエチレンの-CH₃の1370cm⁻¹における吸光度を基準にして、C-Clの610cm⁻¹とC=Oの1720cm⁻¹における吸光度を比較した結果を図3に示した。

塩素水のpHが異なるとC-Clの吸光度とC=Oの吸光度とに差が認められ、特にpH4～7において酸化劣化を示すC=Oの吸光度が大きく、なおかつこのpH範囲において図1に示したように水泡が最も発生しやすいことが分かった。

ところで、塩素水について考察すると、水に溶解した塩素ガスは図4¹⁰⁾¹¹⁾に示したようにその溶解量によってpHが異なり、かつ水中に存在する化学種の割合も異なることが知られている。一般に水道水の残留塩素濃度は

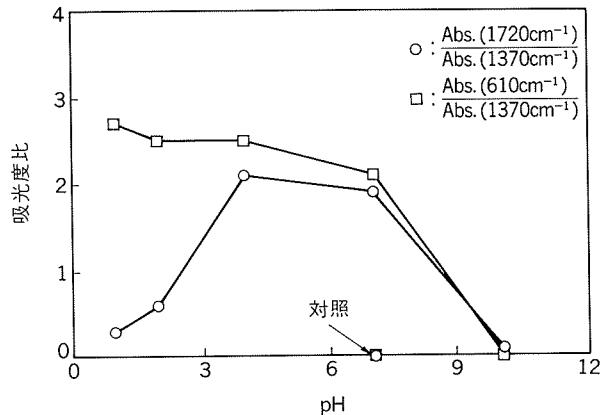
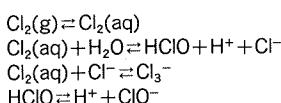
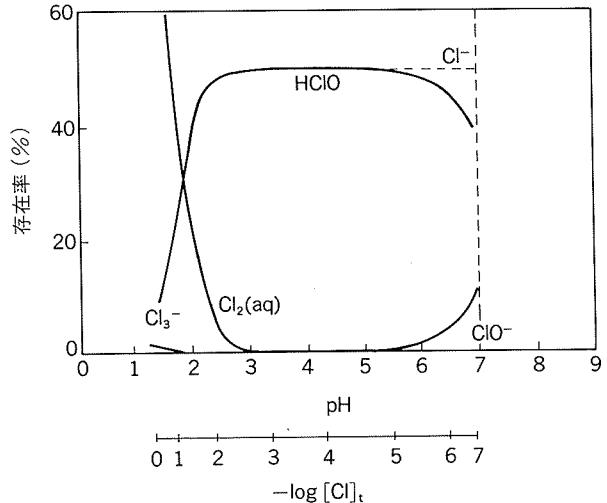


図3 架橋ポリエチレンの酸化と塩素化



$$\text{存在率}(\%) = \frac{[\text{Cl}^-] \times 100}{[\text{Cl}]_t}$$

$$\text{ただし } [\text{Cl}]_t = 3[\text{Cl}_3^-] + 2[\text{Cl}_{2(\text{aq})}] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}]_t = \begin{cases} \text{Cl}_3^- \rightarrow [\text{Cl}] = 3[\text{Cl}_3^-] \\ \text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Cl}] = 2[\text{Cl}_{2(\text{aq})}] \\ \text{HClO}, \text{ClO}^-, \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cl}] = [\text{HClO}], [\text{ClO}^-] \text{ 又は } [\text{Cl}^-] \end{cases}$$

図4 塩素水のpHと化学種の関係¹⁰⁾¹¹⁾

0.1ppm（水道法第22条より0.1ppm以上である必要がある）～数ppm、pHはおおむね7付近であるので、水中には $\text{Cl}_2(\text{aq})$ や Cl_3^- という形ではほとんど存在せず、主に HClO 、 ClO^- 又は Cl^- という形で存在していると考えられる。

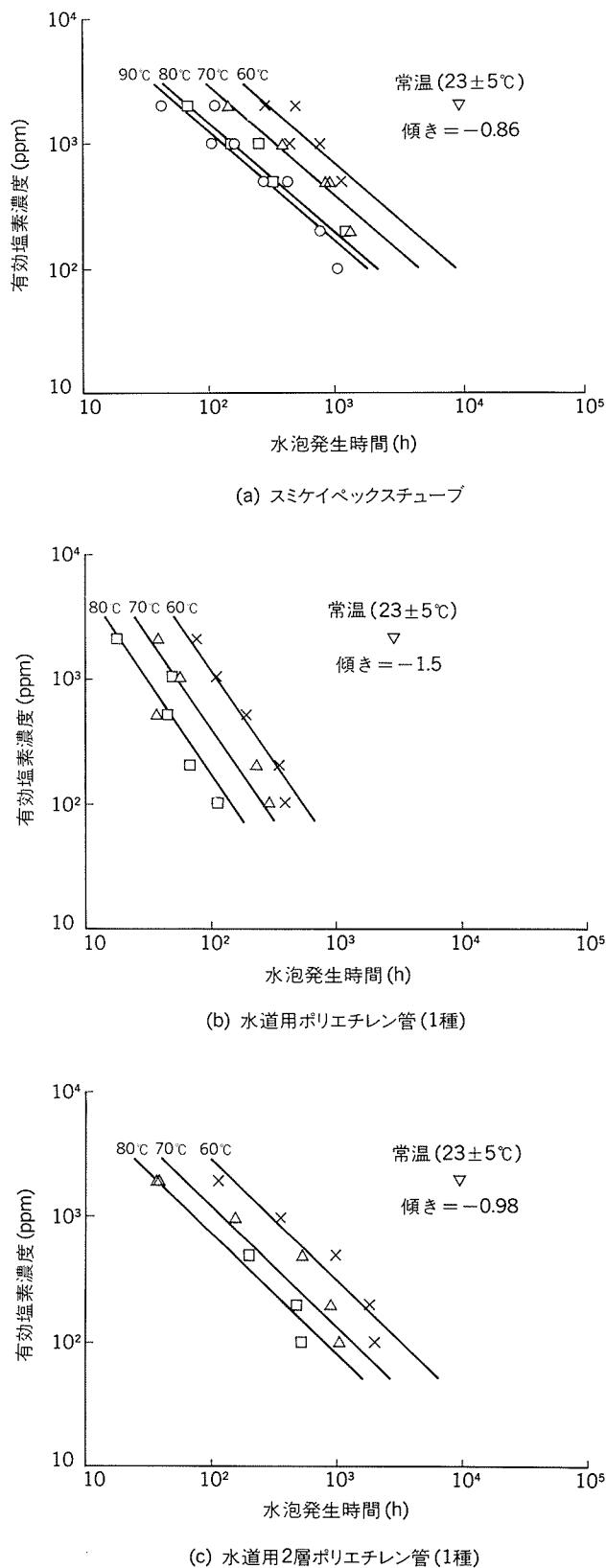


図5 有効塩素濃度と水泡発生時間との関係

したがって、有効塩素濃度が高い場合、pHを調整しない塩素水中に存在する化学種は、水道水中のそれと異なっていると考えられるので、高有効塩素濃度の塩素水による試験ではPHを6.5±0.5に調節する必要があるものと思われた。ただし、この場合は、次亜塩素酸／塩化ナトリウム溶液系を基礎としたものであることに留意する必要がある。

3.3 水泡発生反応のみかけの活性化エネルギー

各試験片について、pH6.5±0.5に調節した各種有効塩素濃度の塩素水を用いて水泡発生時間を測定し、有効塩素濃度と水泡発生時間との関係を図5(a),(b),(c)に示した。

図5より、各温度の勾配はみな等しいと仮定して得られた回帰直線の勾配は、スミケイペックスチューブの場合は-0.86、水道用ポリエチレン管(1種)は-1.5、水道用2層ポリエチレン管(1種)は-0.98であり、おおむね-1以下の値であった。

図6は、図5に示した結果のArrheniusプロットである。この図より、有効塩素濃度2000ppmにおける水泡発生反応の見かけの活性化エネルギーは、スミケイペックスチューブについて71kJ/mol、水道用ポリエチレン管(1種)について77kJ/mol、水道用2層ポリエチレン管(1種)について100kJ/molと見積られた。

3.4 残留塩素に対する耐久性についての考察

上記チューブ及び管と同様な水泡発生現象が、金属表面を樹脂でライニングした系についても知られている。

この系では、水が被覆材と接触することにより、被覆層中へ拡散入りし、被覆層下の界面に水泡が発生する。特に系が理想的な場合、初期の水の拡散過程において、水の浸入量と接触時間との間にはFickの式(1)が成り立ち、また Dt/l^2 がある値のとき、すなわちある一定量の

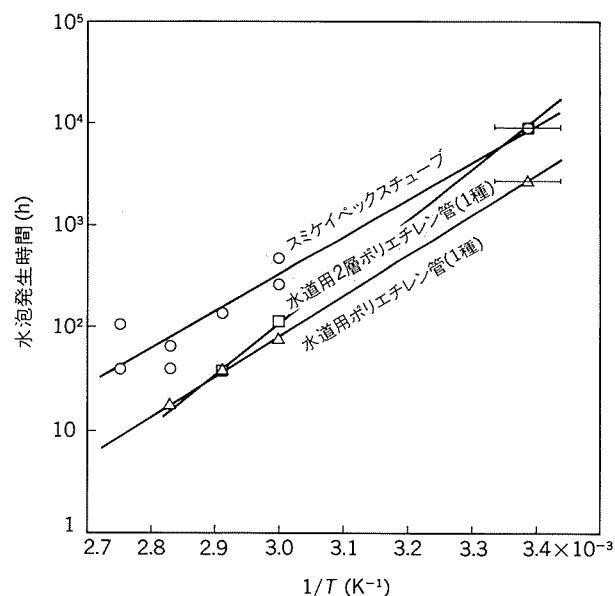


図6 Arrheniusプロット(有効塩素濃度は2000ppm)

水の浸入によって水泡の発生が観測されるという¹²⁾。

$$M_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{\frac{1}{2}} M_{\infty} \quad (1)$$

ここに、 M_t は t 時間後の水の浸入量、 D は被覆層中の水の拡散係数、 t は接触時間、 M_{∞} は無限大時間後の水の浸入量、 l は被覆層の厚み、である。

そこで、実験結果について、①塩素水は単純に Fick 型の拡散をする、②一定量の塩素水が浸入することによって水泡が発生する、と仮定すれば、有効塩素濃度の対数と水泡発生時間の対数は式(1)を変形して得られる式(2)から明らかのように、勾配 -0.5 の直線関係を与える。

$$\log C_0 = -\frac{1}{2} \log (Dt_b) + \text{const.} \quad (2)$$

ここに、 C_0 は有効塩素水濃度、 t_b は水泡発生時間、である。

ところで、後藤¹³⁾及び中西¹⁴⁾によれば、水道水中の残留塩素は種々の配管材料と接触することにより減少し、その速度は一般に 1 次の反応速度式で表わされることを見出しているので、先に示した勾配（おおむね -1 以下）との差は、式(2)においては化学反応が考慮されていないことに帰せられると思われる。

そこで、塩素水中の上記試験片の水泡発生反応は見かけ上 1 次であると仮定し、図 7 に示した境界条件で Fick の拡散方程式(3)～(5)を解くと^{15) 16)}、近似解として式(6)が得られる¹⁷⁾。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R \quad (3)$$

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4)$$

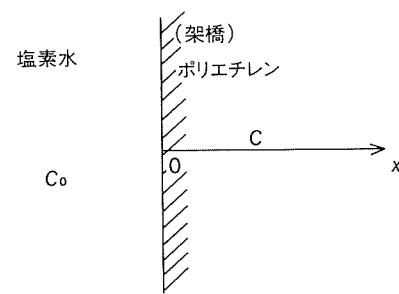
$$M_{tb} = \int_0^{t_b} J dt \quad (5)$$

$$\log C_0 = -\log t_b + \frac{1}{2 \ln 10} \left(\frac{H_a + E}{RT} \right) + \text{const.} \quad (6)$$

ここに、 t 、 x は浸漬時間及び管表面からの深さ、 C は管内部における有効塩素濃度、 D は管内部における塩素水の拡散係数、 J は管表面における塩素水の移動速度、 R は塩素水と管との化学反応速度。ただし、見かけ上 1 次の反応とすると $R = kC$ (k : 反応速度定数) で表せる。 t_b は水泡発生時間、 M_{tb} は水泡発生時間までに、管内部に侵入した塩素水の総量を示す。

また、 H_a は拡散の活性化エネルギー、 E は化学反応の活性化エネルギーである。

式(6)より、 $\log t_b$ と $\log C_0$ の勾配は -1 になることが示され、スミケイペックスチューブと水道用 2 層ポリエチレン管（1 種）の試験結果を説明出来るものと思われた。



ただし、境界条件は、
 $x=0, t \geq 0 : C=C_0$
 $x>0, t=0 : C=0$
 $x \rightarrow \infty : C=0$

図 7 塩素水に接したポリエチレン

また、同式より図 6 に示した Arrhenius プロットの勾配は、拡散と化学反応の活性化エネルギーの和に相当することが示された。

なお、水道用ポリエチレン管（1 種）の場合、勾配は -1.5 とさらに小さく、これは樹脂中のカーボンブラックが何らかの理由で、水泡の発生を加速している^{8) 17)}ものと思われた。

次に、 $\log t_b$ と $\log C_0$ の直線性は低有効塩素濃度でも成り立つと仮定し、直線を水道水中の残留塩素濃度レベルにまで外挿し、水泡発生時間を評価した結果を表 2 に示す。

スミケイペックスチューブは、他の非架橋のポリエチレン水道管に比べ水泡発生時間が長く、水道水中の残留塩素に対する耐久性に優れているものと思われた。

表 2 1ppm 残留塩素中における水泡発生時間の推定値

品名	温度	年			
		90°C	80°C	70°C	60°C
スミケイペックスチューブ	30	44	53	220	
水道用ポリエチレン管（1 種）	—	0.37	0.65	1.4	
水道用 2 層ポリエチレン管（1 種）	—	10	17	42	

4. ま と め

スミケイペックスチューブの耐久性評価の一環として、水道水中の残留塩素に対する耐久性を、塩素水中に浸漬試験することにより評価した。その結果、以下のことが分かった。

(1)スミケイペックスチューブにおける水泡の発生は、供試した市販水道用ポリエチレン管におけるのと同様に、塩素水の pH が 4 ～ 7 のとき認められた。

(2)水泡が発生した表層部には、酸化劣化が認められた。これらの水泡は表面から 40 ～ 50 μm の深さ部分に発生していた。

(3)水泡発生時間と有効塩素濃度の $\log - \log$ プロットの直線性及びその勾配についての検討から、水泡は塩素水の樹脂への拡散浸入と樹脂管との化学反応とが同時に生じた結果によるものと考察された。

(4)残留塩素濃度 1 ppm における水泡発生時間を評価した結果、スミケイペックスチューブの水泡発生時間は、60~80°Cで44~220年と見積られた。これは、他の非架橋の水道用ポリエチレン管に比べて水泡発生時間が長く、同チューブは水道水中の残留塩素に対する耐久性に優れているものと思われた。

文 献

- 1) 長谷川義文：本誌，28（1987），46.
- 2) 長谷川義文：本誌，30（1989），220.
- 3) JIS K6769（1991）.
- 4) JIS K6762（1982）.
- 5) JPS（日本ポリエチレンパイプ工業会規格）-04（1988）.
- 6) ASTM D714-87.
- 7) 住友軽金属技術資料：「スミケイ PEX の諸性質、性能、使用法」，（1989），12.
- 8) 安室寿雄、小泉修：第39回全国水道研究発表会，（1988），383.
- 9) 有馬修：未公表.
- 10) 栗倉泰弘、吉武俊一、真嶋宏：日本金属学会誌，53（1989），1134.
- 11) J. Vinals et al. : Metal. Trans. B, 17B (1986), 629.
- 12) 早川淨編著：高分子材料の寿命とその予測、アイビーシー（1990）.
- 13) 後藤圭司：水道協会雑誌，第571号（1982），51.
- 14) 中西弘：水道協会雑誌，第386号（1966），47.
- 15) 城塚正、平田彰、村上昭彦：化学技術者のための移動速度論、オーム社（1968）.
- 16) J. Crank : The Mathematics of Diffusion, Oxford, at the Clarendon Press (1956).
- 17) 有馬修：未公表.
- 18) 特公昭59-31929.