

〔論文〕

WC 基超硬合金とステンレス鋼との接合

益本 広久^{*1}・本田 嗣男^{*2}・松田 鶴夫^{*3}

The Joints of WC-based Cemented Carbide and Austenitic Stainless Steel

by Hirohisa MASUMOTO^{*1}, Tsuguo HONDA^{*2} and Tsuruo MATSUDA^{*3}

Abstract

In this study, the researchers measured the effect of bonding condition in diffusion bonds between pure tungsten or WC-based cemented carbide and austenitic stainless steel. The diffusion tests were performed under temperature ranging from 1073 to 1373 K and time 3 ks in a vacuum of 8 mPa. Results obtained are summarized as follows;

1) In the case of tungsten joint, the diffusion layers formed on the tungsten side of bond zone. The joint strength was found to be depended on the bonding temperature and the maximum joint strength of 180 MPa were obtain at 1023 and 1073 K after which tensile fractured occurred in tungsten base metal, resulting in a decrease in joint strength as the bonding temperature increased.

2) In case of joint of WC-based cemented carbide, the joint strength of two type of the WC-based cemented carbide increased with the bonding temperature. The maximum value 180 MPa was obtained at the bonding temperature of 1273 K, which was almost the same as that of the tungsten metal.

Keywords : Diffusion bond, WC-based cemented carbide, Austenitic stainless steel, Joint strength, Diffusion layer

1. 研究目的

近年、地球温暖化対策として様々な検討がなされている¹⁾ものの、廃棄品の素材化²⁾が主であり、その過程で多くのエネルギーを消費する。これに対して、破損した製品を元の状態へと復元する再生技術³⁾は、素材化に比較すると低炭素排出で、しかも安価かつ短期間に再生が可能である。例えば、硬化肉盛溶接法を利用した連鋳用熱間圧延ロール材の摩耗品の再生等が挙げられる⁴⁾。さまざまな難加工材料には、アルミナ等の粉末を併用したウォータージェット切断が用いられているが、切削助剤を用いた加工では、被切削物からの跳返りにより、切削部品の摩耗が生じる。このようなアブレッシブ摩耗による損傷部品の交換期間の延長対策としては、クロム鉄を先端保護材に用いることで対応している。耐摩耗性を改善するための素材としては、タングステン炭化物基超硬合金⁵⁾（以下、WC合金と記す）が適しているものの、WC合金は粉末焼結法を用いた成形品であり、しかも著しく加工性に乏しく、その製品は単純な矩形や円柱形状

材が主である。ねじ切り等の切削加工が困難なことから、WC合金の接合はWと同様にろう付けが主として用いられている⁶⁾が、ウォータージェット切断機の射出先端保護材にWC合金を用いるには機械的締結による固定が必要となる。

そこで、本研究は、耐衝撃性及び部品の小型化に配慮して、強固な接合部材が得られる拡散接合法による複合化を検討するものである。

2. プロテクター候補材料の耐摩耗性の評価

Fig. 1はウォータージェット切断機ノズルプロテクターの外観を示す。Fig. 1(a)は未使用状態を示す。その形状は厚さ10mm、一辺の長さが50mmの矩形板上に先端部の外径及び内径がそれぞれ9及び5mm、高さ5mm円錐状の噴射口を有する。Fig. 1(b)は600s使用後の外観を示す。円錐状プロテクター部材は消失し、矩形材部の保護材も一部損耗した状態である。

WC合金よりも加工性に富んだ材料の磨耗特性を評価

*1 機械システム工学科

*2 ㈱黒木工業所

*3 情報ネットワーク工学科

平成25年10月10日 原稿受理

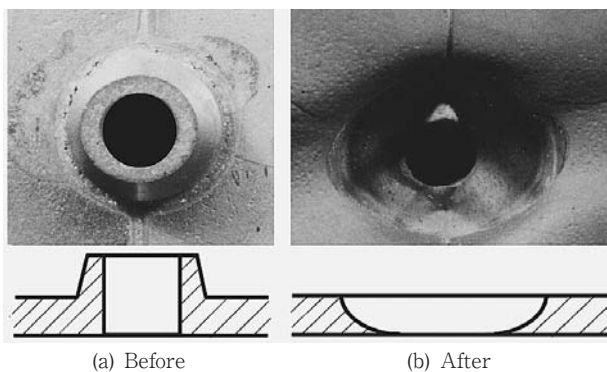


Fig. 1 Schematic diagrams of nozzle protector of water-jet cutting machine

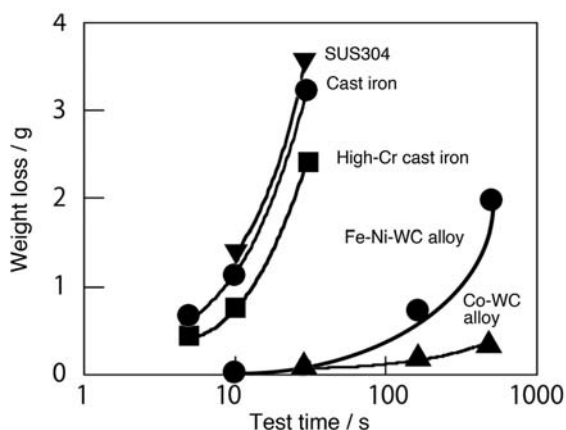


Fig. 2 Relation between weight loss and test time of some materials by abrasion test

し、WC合金を耐摩耗材料として用いることが適切な判断であるか検討した。Fig. 2は摩耗減量と照射時間の関係を示す。摩耗減量は試験前後に電子天秤による秤量によって算出した。材料はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304相当材（以下、SUS304と記す）を選定した。ダクタイル鑄鉄、肉盛溶接による高Cr鑄鉄平板、Fe-Ni系WC合金及びCo系WC合金である。以下、Fe-Ni系WC合金及びCo系WC合金と記す。試験は試験片厚み5mmの部材を45°傾斜させ、高さ200mmの位置から、行った。SUS304、ダクタイル鑄鉄及び肉盛溶接による高Cr鑄鉄の順に硬度は高くなるが、摩耗減量は、素材の硬さに比例して少なくなるもののいずれの部材も30sの照射で貫通穴を生じた。これに対して、WC基超硬合金の摩耗減量は、最も摩耗減量が少なかった肉盛溶接による高Cr鑄鉄平板が10sで約0.8g摩耗したのに対して、Fe-Ni系WC合金は120s継続照射で約0.8gの摩耗が生じた。しかしながら、Co基WC合金は600sの継続試験でも摩耗減量は約0.4gと著しく耐摩耗性に優れていることが分かった。

3. 供試材料及び実験方法

WC合金の焼結助材には、Fe-Ni系とCo系の2種類

があるが、鋼との接合にはSUS304の主成分であるFeを含むFe-Ni系が適していると考えられる。しかし、素材の特性では前述したようにCo系が耐摩耗性に優れている⁵⁾ため、これら2種類の焼結材が接合性に及ぼす影響を評価することとした。突合せ材として、変態点を有する構造用炭素鋼鋼材S45C相当材及びS45Cとほぼ同じ引張強度を有するオーステナイト系ステンレス鋼SUS304相当材を選定した。以下、S45Cと記す。SUS304を選定したのは、S45Cに比較して降伏点強度（0.2%耐力）が1/2以下と小さいこと及び接合過程では均一なオーステナイト組織であり、S45Cにおける冷却過程の変態膨張⁶⁾を考慮する必要がないためである。次に、WC合金は丸棒の入手が困難なため、加工変形及びひずみを小さくするために、放電加工法を利用して、厚さ5mmの平板材より直径10mmの円板に加工した。突合わせ材は直径10mmの市販の長尺材より長さ37mmに切断した。接合面は、表面粗さRzが約0.7μmとなるエメリー紙#400まで研磨仕上げを行った。

接合は、高周波誘導加熱装置⁷⁾を用い、あらかじめ8mPaまで排気した後に、温度を1073~1373Kの範囲内で数水準変化させた。接合時間及び接合圧力は、それぞれ3ks及び接合材の両端を予め拘束した状態で加熱することより生じる熱応力を接合圧力とする拘束接合法を利用して加えた⁸⁾。また、拡散層形成の抑制及び接合面の密着性の改善を目的に、厚さ10μmのニッケル箔及び銅箔（以下、Ni及びCu箔と記す）をインサート材に用いた接合部特性についても検討した。

接合性の評価はSEM観察及びEDXによる拡散状態、破面の形態観察及び面分析による元素分布状態を観察した。接合部の機械的特性の評価は、予備試験を行ったところ、すべての接合材が、引張試験片への加工中に破断した。このため、本実験では各条件で各々3本接合したままの形状材を0.025mm/sの変位速度で引張試験を行い、引張破断強さを求め、これを接合部強さとした。

4. WC合金と鋼の組合わせによる接合予備試験

Fig. 3はFe-Ni系WC合金とS45C及びSUS304との直接接合部材の落下試験後の外観写真を示す。接合はあらかじめ8mPaとした雰囲気において接合温度を1273Kで行った。厚さ5mmのFe-Ni系WC合金をS45CとSUS304によりサンドイッチし、接合を行った後、室温まで冷却後に高さ300mmより自由落下させた。その結果、Fig. 3(a)及び(b)に見られるように、S45Cとの接合部側で破断した。接合まま材及び落下試験片材の接合面の観察を行うために接合軸に平行な面で切断し、SEM観察を行った。SUS304との接合部では接合のまま材及び落下試験材で割れは観察されなかった。これに対して、

S45C との接合まま材の接合部近傍では、接合境界面から Fe-Ni 系 WC 側に向かってヘアークラックが観察された。破断形態は接合界面から Fe-Ni 系 WC 合金側に凸であり、界面から WC 側に亀裂が生じていることから、S45C 材との接合部に生じた割れは熱応力を要因としたものと考えられる⁹⁾。

そこで、S45C と SUS304 の接合部における熱応力を推論するために必要な耐力及び引張強さと恒温保持温度との関係を調査した。その結果、化学組成が近似した材料の値が明らかにされていた。まず、S45C については炭素量がわずかに高く、高温特性は若干秀でたボイラ及び压力容器用炭素鋼 SB450¹⁰⁾ と溶接性を改善した低炭素オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304L 材¹⁰⁾ の耐力及び引張強さと恒温保持温度の関係が報告されていた。これらの材料において熱応力に大きく影響する耐力の値は SB450 の方が SUS304L よりも大きく、高温側では約 2 倍の開きがあった。この傾向は本研究で用いた S45C と SUS304 との関係でも同様と推察される。

次に、高温下での接合部材の応力（熱応力）について検討を行った。しかし、実測が困難なことから、既報と同じ手法及び形状¹¹⁾ を適用し、MetWeb に掲載されている¹²⁾ 値を用い、有限要素法による熱応力の解析を検討したが、他のデータベースにも接合条件に対応する WC 合金のデータが存在しないため、本実験の解析は WC 合金よりも軟質でしかも線膨張係数が大きな W の値を用いて行った。得られる解析データは WC 合金との接合モデルよりも小さな値となるが、突合せ部の応力解析

結果は類似の傾向が得られるものと考えられる。

解析により得られた W との直接接合モデル材の相当応力は、S45C との接合材に比較して約 1/2 と小さいことが判明した。このように SUS304 との接合材の接合部に生じる応力が小さいため、割れを生じなかったものと考えられることから、以下の接合性の評価は、SUS304 との接合についてのみ検討した。

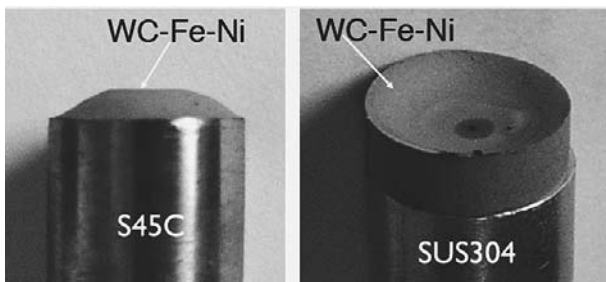
5. 接合試験結果及び考察

5.1 W と SUS304 との接合

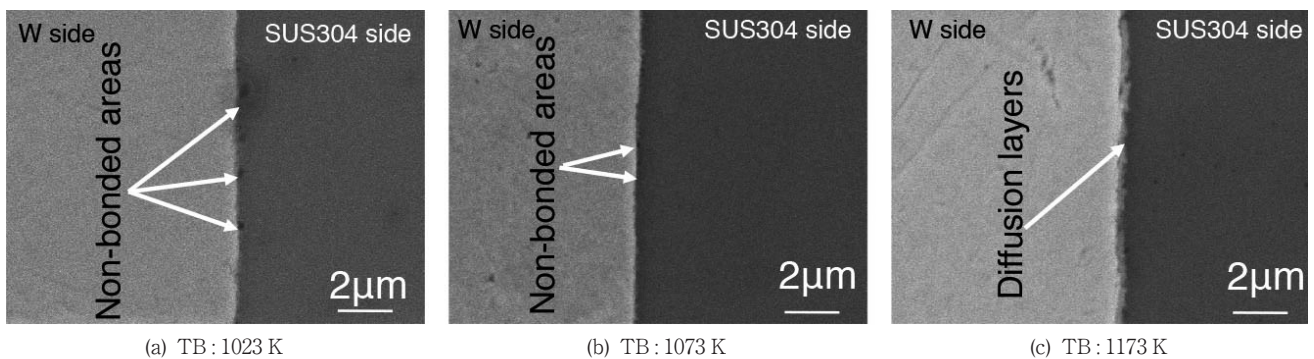
本研究の接合は WC 合金との組合せであるが、多元系材料であり、合金元素が接合性に影響を及ぼすことが懸念される。そこで、あらかじめ WC の主たる成分である W と SUS304 との接合性について評価検討を行った。

Fig. 4 は W と SUS304 との接合界面近傍の SEM 像を示す。SEM 像では、重元素が多いほど淡い画像が得られる。Fig. 4 (a) は接合温度を 1023K とした部材であるが、図中に矢印で示すような、未接合部が非常に多く観察された。Fig. 4 (b) は接合温度を 1073K とした接合部の SEM 像を示すが、図に見られるように、未接合部が散見されるものの、その割合は減少していた。また、Fig. 4 (c) は接合温度を 1173K とした接合部の SEM 像であるが、未接合部は観察されなかった。しかし、接合界面に沿って、旧接合界面から SUS304 側に新たな組織が生じていた。この組織は W が SUS304 側へ拡散したために形成された組織（以下、拡散層と記す）と考えられる。拡散層の幅は接合温度の上昇と共に増加し、接合温度 1273K で接合界面の全面に形成され、接合温度 1373K でその幅は約 4 μm へと成長した。

Fig. 5 は W と SUS304 との接合材の接合部強さに及ぼす接合温度の影響を示す。接合温度を 973K とした場合、接合部強さは約 50MPa と低い値である。このように接合部強さが低いのは、固相域の拡散挙動が、素材の融点の 50% 以下では表面拡散が支配的で、それ以上の温度では粒内拡散が生じるようになることに起因している



(a) WC-Fe-Ni/S45C (b) WC-Fe-Ni/SUS304
Fig. 3 Schematic diagrams of diffusion test piece



(a) TB: 1023 K (b) TB: 1073 K (c) TB: 1173 K
Fig. 4 Reflection SEM images of bonded area for W/SUS 304 joint

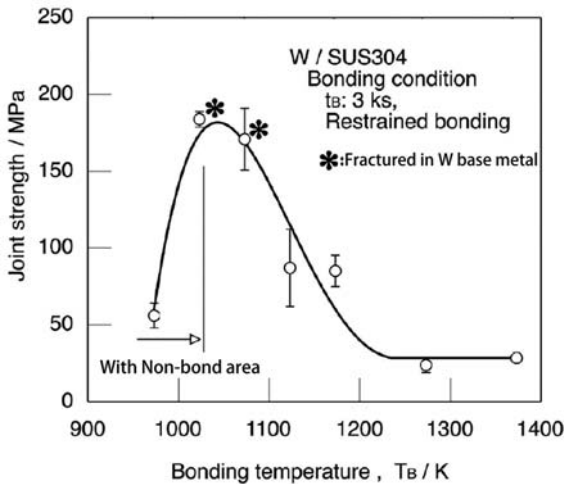


Fig. 5 Relation between joint strength and bonding temperature of W/SUS 304 joint

ものと考えられる。Wの融点に対して温度973Kは、約25%と低く、W側では表面拡散が支配的なことからW内への拡散は少ない。一方、SUS304の融点に対しては約60%と高く、SUS304側へのWの拡散は多く生じるために973KとWの融点に対して低い温度でも接合が可能なものと考えられる。しかし、温度が低いため素材の変形が十分に生じないことから接合面の密着性は不十分なものと考えられる。このため接合温度が973Kの場合、未接合部が残存すること及びSUS304の構成元素がW側へ拡散する量が少いことが、接合部強さの値を低くしたのと考えられる。接合温度を1023及び1073Kとした部材はWの母材側で破断した。ここで、焼結助剤を用いた工業用純Wの引張強さは800MPa以上であるが、本試験は不純物の影響をなくすために、(株)日本タングステンに依頼し、焼結材を用いずに作製した純Wである。このため、引張強さは約180MPaと低い。接合部強さは接合温度1023及び1073Kで最大値が得られたが、1123Kの接合で100MPa以下へと激減した。接合界面の全面に拡散層が観察された1273K以上でその値は約20MPaへと著しく低下した。

Fig. 6は接合温度1373K及び接合部強さ24MPaの接合部材破面のSEM像を示す。破断面のSEM観察後、破面に対して垂直方向に切断し、破断位置を特定した。破面の観察では、図に見られるようにSUS304側の破面の全面に亀裂が縦横に生じていた。熱応力を起因とした破壊であれば、試験片中央部は上に凸の形状をなすことから、熱応力を原因とすることはできない。接合部近傍の硬さ試験では、界面近傍の硬さはWの硬さの約1.9倍のHV750と高い値であった。

以上のことから、接合温度が高いWとSUS304との直接接合材の接合部強さが低下する原因は、硬い拡散層の形成による¹³⁾ものと考えられ、WC合金とSUS304との接合においても、熱応力による接合部強さの低下より、

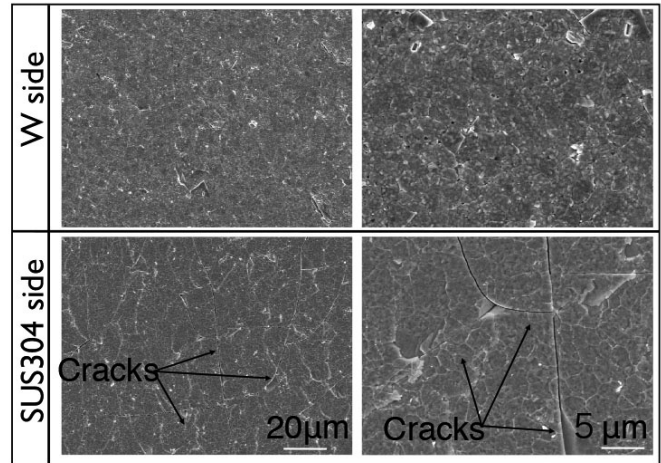


Fig. 6 Reflection SEM images of fractured surfaces of W/SUS 304 joint

拡散層の形成が接合性に大きく影響するものと推察される。

5.2 Fe-Ni系WC合金とSUS304との接合

Fig. 7はFe-Ni系WC合金とSUS304との接合界面近傍のSEM像を示す。Wとの接合と異なり、接合部には、割れが観察され、接合温度の上昇と共にSUS304側に拡散層が観察されるようになった。拡散層の組成をEDX装置により分析を行った。その結果、旧接合界面からFe-Ni系WC合金側に形成される拡散層は4Cr-12Fe-16Ni-Wであるのに対して、SUS304側では15Cr-17Ni-12W-FeとCr量が大きく異なっている。拡散層の成長に及ぼす接合温度の影響を求めたところ、接合時間が3ks一定の場合、WとSUS304の接合材と同様に1173Kより観察されるようになり、接合温度の上昇と共に拡散層は直線的に増加し、接合温度1373Kで約4µmの幅へと成長した。

Fig. 8はFe-Ni系WC合金とSUS304との接合材の接合部強さと接合温度の関係を示す。接合温度を1073Kとした部材は、すべての接合材が接合装置から取り出す過程で外れ、接合部強さの測定は出来なかった。接合温度を1173Kとした接合材の強さは約75MPaが得られたが、WとSUS304との接合の1/2以下と低い値である。しかし、接合温度1273Kでピーク値160MPaが得られ、接合温度を1373Kとした継手の値は約60MPaへと低下した。W/SUS304は拡散層が観察されない1023及び1073KでW母材中より破断したが、拡散層の成長と共に接合部強さが低下した。しかし、Fe-Ni系WC合金との接合材は、拡散層が観察される温度1273Kでピーク値が得られた原因を検討するため、引張破断試験片の破面についてSEM及びEDXを用いて観察を行った。

Fig. 9は接合部強さの測定ができない接合温度1073Kの破面のSEM像、EDXによる面分析及びEDXによる

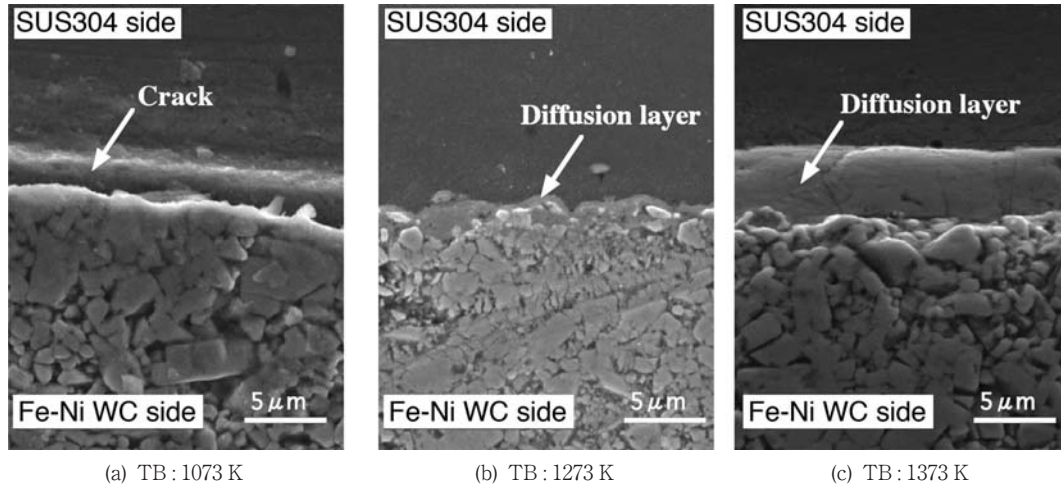


Fig. 7 Reflection SEM images of bonded area of Fe-Ni WC alloy/SUS 304 joint

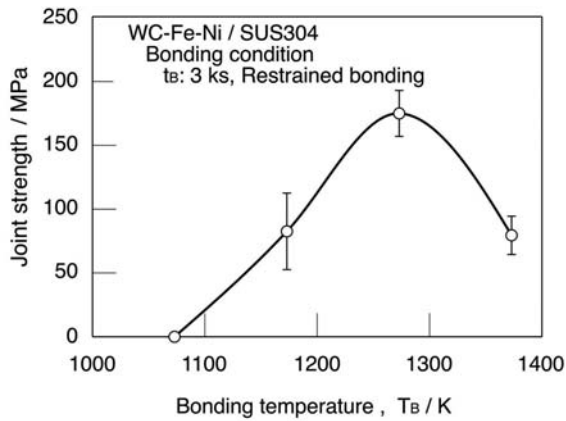


Fig. 8 Relation between joint strength and bonding temperature of Fe-Ni WC alloy/SUS 304 joint

点分析位置と分析位置の組成を示す。観察面は SUS304 側である。接合面はあらかじめエメリー紙 #400 で研磨を行い、研磨傷が直交するようにして接合を行った。Fig. 9 (a) に見られるように破面上には研磨傷に相当する凹凸が観察される。また、EDX 面分析による Fe と W の分布を示す Fig. 9 (c) 及び (d) に見られるように、研磨傷に相当する部分で、W は観察されないようである。Fig. 9 (b) は (a) 図の □ の位置を拡大した SEM 像である。図中に示す ①～⑤ の点は EDX による点分析位置を示す。研磨傷に相当する位置 ① 及び ② は SUS304 の母材組成である。これに対して、SEM 像の凸部の窪み部 ③ は 10Cr-14Fe-14Ni-W の割合であり、WC 合金の組成に比較して Cr 濃度が高く、拡散層である。しかし、凸部域の盛り

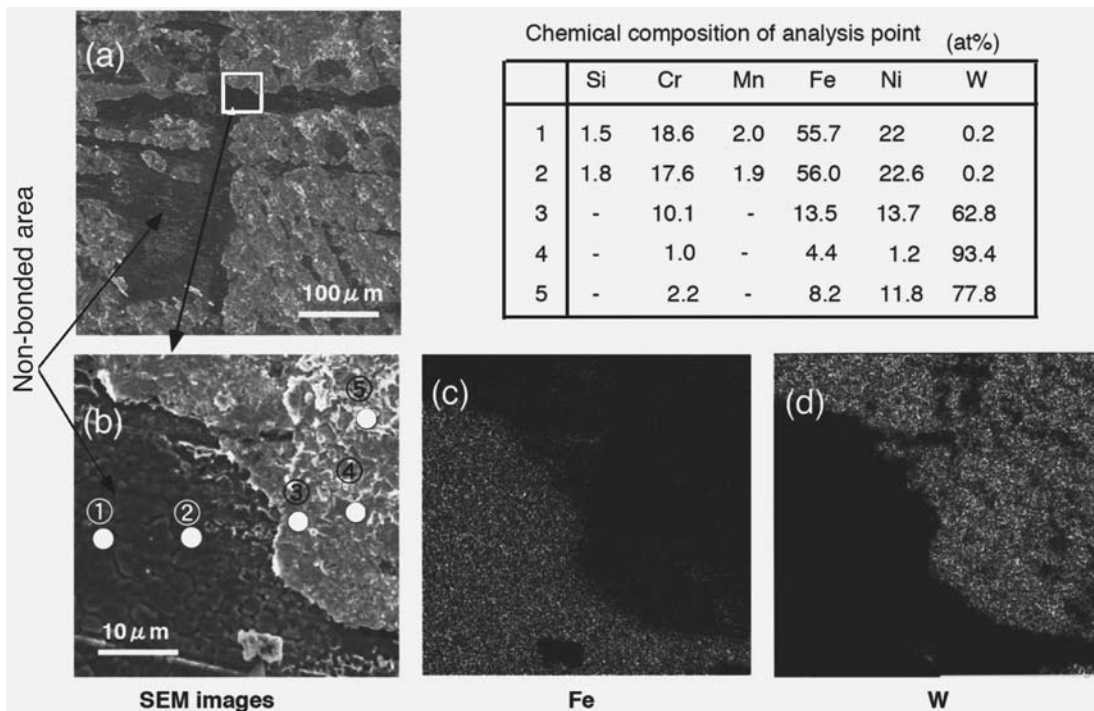


Fig. 9 Reflection SEM images and EDX analysis images of fractured surface on SUS 304 side of Fe-Ni WC alloy/SUS 304 joint

上がった位置④の位置は WC，また，⑤の領域は焼結助剤の Fe-Ni の組成であった．このため破断は「旧接合界面，拡散層及び WC 超硬合金」の 3 つの領域から生じたことが分かった．破面には，未接合部が縦横に存在していることから，このような未接合部を起点に WC 内に亀裂が伝播したものと考えられる．

次に，接合部強さのピーク値が得られる接合温度 1273K における WC 合金側及び SUS304 側双方の破面の SEM 観察を行ったところ，破面には未接合部¹⁴⁾が観察されたが，接合温度が低い部材の破面と異なり分散していた．接合部強さが低下した接合温度 1373K の破面では，WC 合金及び SUS304 の双方の破面とも，劈開破壊の呈をなしていた．接合温度 1373K の WC 合金側及び SUS304 側の各破面において，それぞれ無作為に抽出した 10 点の成分を求めたが，その組成は拡散層の組成割合と等しい値であった．

これらのことから，Fe-Ni 系 WC 合金と SUS304 の直接接合材が，接合温度 1273K でピーク値が得られるのは，低温側の接合では未接合部が影響し，高温側の接合では拡散層の形成による¹⁵⁾ものと考えられる．

5.3 Co 系 WC 合金と SUS304 との接合

Co 系 WC 合金と SUS304 の接合においても，接合温度が 1073K 以下では，Fe-Ni 系 WC 合金と同様に接合試験後，容易に分離した．破面上には拡散層が観察されると共に一部 Co 系 WC 合金内から破断するが，破面には連続した粗大な未接合部が散見された．接合部強さは，Fe-Ni 系 WC 合金と SUS304 の直接接合と同様に接合温度 1273K でピーク値約 180MPa が得られたが，接合温度の上昇と共に低下した．

Fig. 10 は接合温度 1273K 及び接合部強さ 175Mpa の破面の SEM 像を示す．図に見られるように Fe-Ni 系 WC 合金の破面と同様に化学成分が大きく異なる 2 種類の破面が見られる（以下，淡く見える部分を領域 1，濃い少

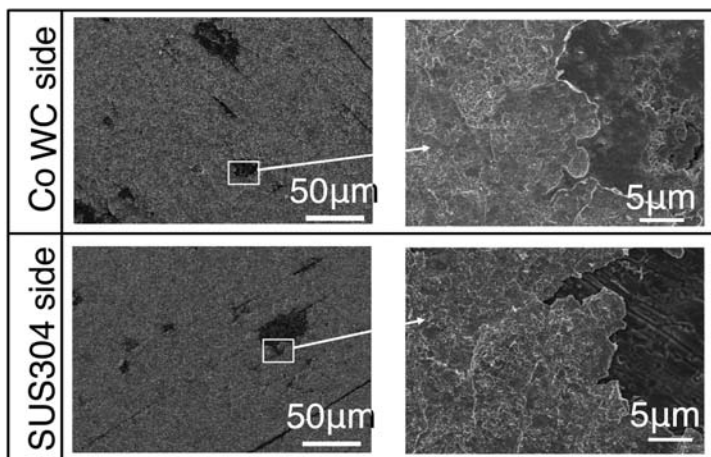


Fig. 10 Reflection SEM images of fractured surfaces of Co WC alloy / SUS 304 joint

部分を領域 2 と記す) が認められる．Fig. 11 は点分析を行った領域の SEM 像及び点分析位置を示す．SUS304 側の破面の領域 2 には研磨傷に相当する平行に並んだ凹凸が多数観察される．また，領域 1 の部分では，分析位置①の Co 量は領域の境界に近い分析位置②の Co 量よりも少ない値であった．領域 2 の分析位置③及び④の組成は，境界部から遠くなるに従い Fe，Cr 及び Ni の割合が減少していた．次に，Co 系 WC 合金側の破面領域 1 における分析では凸部①と凹部②の組成が大きく異なり，凸部の①の部分で Ni 濃度が高く，SUS304 側の領域 2 の組成割合とほぼ等しい値であった．領域 2 の分析点③及び④の部分では Cr 及び Fe 濃度が高いと共に Co 濃度がそれぞれ 20 及び 34% と高い値を示したが，W 濃度は 4% 以下と低いため，拡散層の領域と考えられる．

これらのことから，1273K の温度で Co 系 WC 合金と SUS304 との直接接合を行った場合，未接合部が散見されるものの 175MPa の値が得られるのは，Fe-Ni 系 WC 合金と同様に，接合面の全面に脆弱な拡散層が形成されないこと¹⁶⁾によるものと推察される．

5.4 インサート材を用いた接合

接合温度が低い場合の密着性の改善，そして接合温度

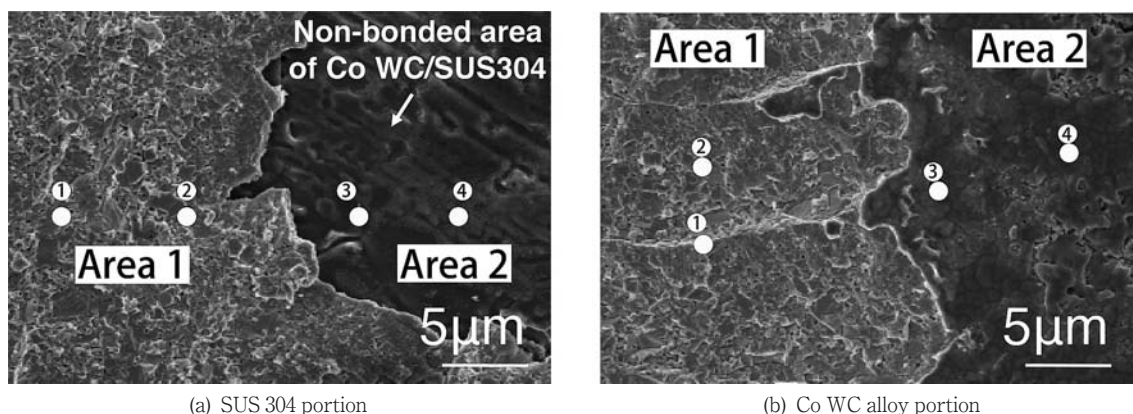


Fig. 11 Reflection SEM images of fractured surface of Co WC alloy / SUS 304 joint

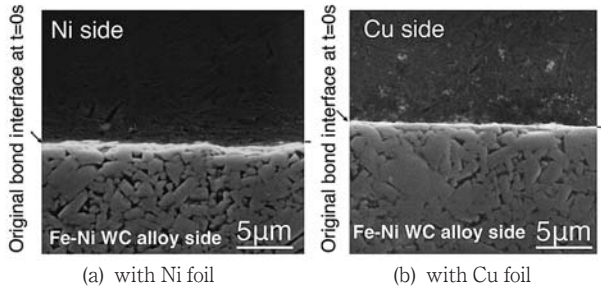


Fig. 12 Reflection SEM images of bonded area of insert metal/Fe-Ni WC alloy joint

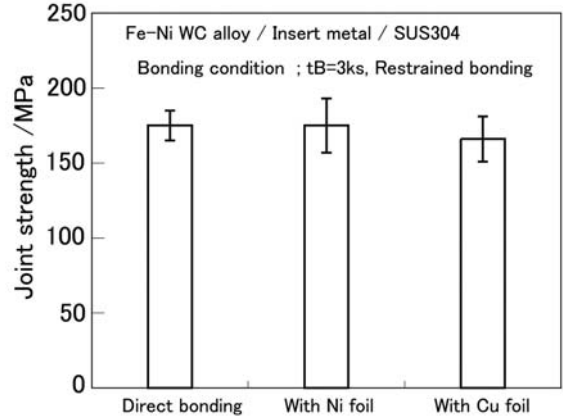


Fig. 13 Effect of insert metal on the joint strength of Fe-Ni WC alloy/SUS 304 joint

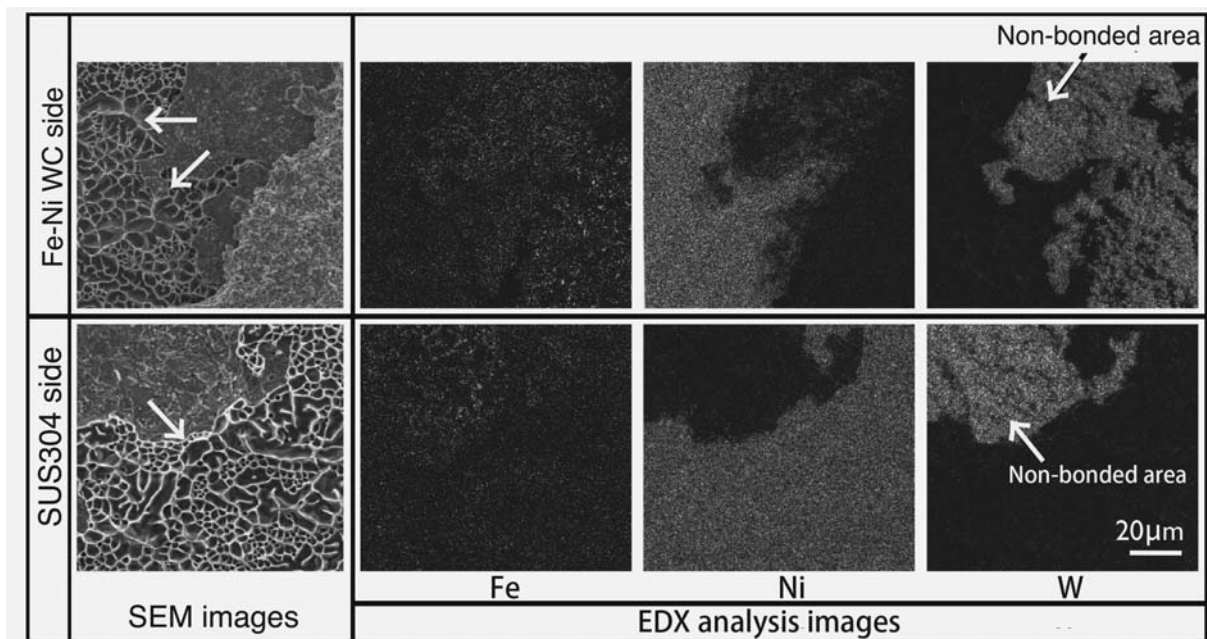


Fig. 14 Reflection SEM images and EDX analysis images of fractured surface of Fe-Ni WC alloy/SUS 304 with Ni foil joint

が高い場合に問題となる脆弱な拡散層の形成を抑制及び熱応力の緩和には、インサート材が効果がある¹⁷⁾。

そこで、本項では最も高い接合部強さが得られる接合温度1273Kにおける未接合部の消失効果について検討することとした。

Fig. 12は厚さ10µmのCu箔及びNi箔をインサート材として用いたFe-Ni系WC合金とSUS304との接合を行った接合材におけるインサート材とFe-Ni系WC合金との接合界面近傍のSEM像を示す。Fig. 12(a)はNi箔とFe-Ni系WC合金との接合界面であるが、双方の組織と異なる組織は観察されない。このため接合性を阻害する拡散層の形成を抑制する効果が認められる。また、Ni箔とSUS304との接合界面に未接合部は観察されなかった。Fe-Ni系WC合金内に散見される粒状の組織はWCであり、その周囲の領域はFe-Niを主成分とする焼結材である。Fig. 12(b)はCu箔とFe-Ni系WC合金との

接合界面である。Ni箔の接合部と同様に両者と異なる新たな組織層の形成及び未接合部は観察されなかった。

Fig. 13は厚さ10µmのNi箔及びCu箔をインサート材としたFe-Ni系WC合金とSUS304の接合部強さを示す。接合温度は1273Kである。インサート材を併用した接合材の接合部強さは、直接接合材と同等で、接合部強さの改善に効果が認められない。各インサート材を用いた接合材の破面観察の結果、Ni箔をインサート材とした接合材の場合、Fe-Ni系WC合金側の破面にはハニカム状に見える延性破面と脆性破面が観察された。SUS304側の破面には同じ2種類の破面に加え平滑な領域が観察された。直接接合材の破面形態と大きく異なることから、EDXを用いた面分析を行った。

Fig. 14はインサート材に厚さ10µmのNi箔を用いた接合部材の引張破断面のSEM像及びEDXによるFe、Ni及びWの面分析結果を示す。図の上段はFe-Ni系

WC 合金側及び下段は SUS304 側を示す。SEM 像に見られるように、いずれの破面においても矢印で示す領域はハニカム状である。これらの領域は面分析の結果に見られるように主たる成分は Ni であることから、Ni 箔内より破断したものと考えられる。また、ハニカム状を呈していない部分は脆性破面であり、その領域の主成分は W である。脆性破面の領域には、Ni が観察されないことから、WC 合金と考えられ、旧接合界面からの破断と考えられる。一方、Cu 箔をインサートに用いた接合材の場合、Fe-Ni 系 WC 合金側と SUS304 側の破面形態は、同じであった。延性材料の Cu 内からの破断であれば観察される延性破面は全く観察されなかった。破断面の観察から島状に偏在する領域が多く見られたが、これは、破断が Cu 箔と双方の材料との旧接合界面近傍から生じたためであった。また、Co 系 WC 合金と SUS304 との接合に厚さ 10 μ m の Ni 及び Cu 箔をインサート材に用いた場合、接合界面近傍の観察では、未接合部及び拡散層の形成は観察されないものの、強度の改善には効果がなことが判明した。

以上のことから、Ni 及び Cu 箔をインサート材として用いた接合では、脆弱な拡散層形成の抑制効果が認められるものの、強度の改善には寄与しないことが分かった。

6. まとめ

耐摩耗性に優れているものの加工性に乏しい WC 合金を異種金属と複合化することによって、耐摩耗性と加工性を備えた複合化材料の開発のための基礎的な検討を行った。接合は拡散接合法を適用し、焼結助材が異なる 2 種類の WC 合金と SUS304 との接合性について検討した。

得られた結果を要約すると次の通りである。

- 1) Fe-Ni 系 WC 合金と S45C 及び SUS304 との接合を、接合温度及び接合時間をそれぞれ 1273K 及び 3 ks で行った継手の落下試験では、S45C との接合材側で破損する。
- 2) W と SUS304 との接合部強さは接合温度 1023 及び 1073K でピーク値 180MPa が得られる。しかし、接合温度の上昇と共に接合部に硬い拡散層が形成されるため、1123K の接合で接合部強さは低下する。
- 3) Fe-Ni 系 WC 合金と SUS304 との接合材の接合部強さは接合温度 1273K でピーク値 175MPa が得られる。また、Co 系 WC 合金も 1273K の接合で最大強さ 170 MPa が得られる。
- 4) 厚さ 10 μ m の Ni 箔及び Cu 箔をインサート材とした接合では、接合面の密着性は改善されるものの接合部強さは改善されない。

参考文献

- 1) 例えば、武田：環境負荷を考慮したリサイクルのあるべき姿、日本機械学会誌、Vol. 104-995(2001)、p. 664-669.
- 2) 例えば、社団法人資源・素材学会、資源リサイクリング部門委員会編集：資源リサイクリング、日刊工業新聞社、(1991) p. 23-42.
- 3) 例えば、町田、足立、野口、濱口：金属、合金ならびに金属間化合物系材料の再生および改質に関する処理技術、特許公開番号 2001-136705 (P2001-316705A)
- 4) 例えば、<http://www.kfjc.co.jp/business/reproduction.php>
- 5) 例えば、鈴木 壽：超硬合金と硬質材料、丸善、(1986)
- 6) 大村、吉田：異種材のろう付における母材の溶解一品出とその応用 (第 6 報) - 鉄と Mo, W の銅ろうにおける Ni メッキの効果 -, 溶接学会論文集, Vol. 2-2 (1984), p. 293-300.
- 7) 芹野、益本、浅田、本田、西尾、迎：含 Si 軸受用アルミニウム青銅とオーステナイト系ステンレス鋼の固相接合、溶接学会論文集, Vol. 4-1 (1986), p. 60-66
- 8) 益本、西尾、浅田、加藤、迎：ベリリウム銅とステンレス鋼の拡散接合、溶接学論文集, Vol. 13-3 (1995), p. 411-417.
- 9) 例えば、浜田、暮石、八木、植田、圓城、池内：アルミナセラミックスと銅板の接合、溶接学会論文集, Vol. 4-1 (1986), p. 73-78.
- 10) 益本、西尾、松田、池田：タングステンとチタンとの拡散接合、溶接学会論文集, Vol. 19-1 (2001), pp. 85-91
- 11) 益本、西尾、松田、池田：タングステンとチタンの複合化による耐熱材料の開発、本誌, No. 28(2005), pp. 33-41.
- 12) These data are available from any data books or any websites of internet. I referred to <http://www.matweb.com/>
- 13) 益本、芹野、西尾、浅田、迎：拡散層の形成と接合強度、溶接学会論文集, Vol. 6-1 (1988), p. 104-110.
- 14) 例えば、西尾、益本：球状黒鉛鑄鉄と鋼との接合性に及ぼすニッケルめっきの効果、日本機械学会論文集 (A 編) Vol. 66-650 (2000), p. 1961-1968.
- 15) 例えば、橋本、田沼：モリブデンの拡散接合、溶接学会誌, Vol. 37-12 (1968), p. 1345-1352.
- 16) 例えば、西尾、益本、松田、池田：タンタルと Cu-Cr 合金との拡散接合性に及ぼす Cr の影響、溶接学論文集, Vol. 23-3 (2004), p. 451-457.
- 17) 例えば、圓城、大内、那須、池内、荒田：純モリブデンと耐熱合金 Hastelloy X との拡散接合、溶接学会誌, Vol. 46-9 (1977), p. 660-665.

〔論文〕

水およびアンモニアの沸騰熱伝達とその経年変化に及ぼす 界面活性剤と PEEK 樹脂コーティングの影響

井上 利明*・黒田 光*・真鶴 哲郎*

Effect of a Surface-Active Agent and PEEK Resin Coating on Nucleate Boiling
Heat Transfer and its Secular Change in Water and Ammonia

Toshiaki INOUE*, Hikaru KURODA* and Tetsurou MAZURU*

Nucleate pool boiling heat transfer coefficients have been measured when a surface - active agent was added into water. Those have been measured on a heated wire that PEEK (Poly Ether ·Ether ·Keton) resin was coated in ammonia. The experiment has been carried out using a thermosyphon with a plain heated surface and a pool boiling vessel with a heated fine wire. The effect of the surface - active agent and PEEK resin coating on the nucleate boiling heat transfer coefficient and time variation of the nucleate boiling heat transfer coefficient were investigated experimentally for the surfactant concentration, $C_s=0$ and 1000 ppm. The result shows that the nucleate boiling heat transfer coefficient never changes for more than a month in pure water and in ammonia with the heated wire coated by PEEK resin. On the other hand, the boiling heat transfer coefficient decreases gradually till the end of operation in water with the surfactant.

Key Words : Nucleate Boiling, Heat Transfer, Surface-Active Agent, Secular Change, PEEK Resin Coating

1. まえがき

Inoue ら^①はアンモニア／水混合媒体に界面活性剤を添加することによってアンモニアの低濃度域および低熱流束域において、沸騰熱伝達が促進されることを報告した。一方、界面活性剤を混合することによって、伝熱面の性状が時間の経過とともに変化して沸騰熱伝達率が変化することが考えられる。また、アルミニウムは熱伝導率が良いので、熱交換器の材料として広く用いられている。しかし、アンモニアがアルミニウムを腐食させることはよく知られている。

そこで、本研究ではアンモニアに対して腐食を避けるために、加熱面の表面に PEEK (Poly Ether ·Ether ·Keton) 樹脂をコーティングして、また、沸騰熱伝達率を促進させるために水に界面活性剤を添加して沸騰熱伝達率を測定した。そして、界面活性剤と PEEK 樹脂コーティングが水とアンモニアの沸騰熱伝達率と、その経年変化に及ぼす影響を実験的に明らかにした。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置 本研究では2台の実験装置を用いて沸騰熱伝達データを採取した。図1に熱サイフォンを利用した上向き平板加熱面を持つ実験装置を示す。本実験装置は凝縮部、断熱された連結管（断熱部）および蒸発部で構成された下端加熱型熱サイフォンである。加熱面①で発生した蒸気が連結管⑤の中を上昇して凝縮部へ達し、凝縮器⑦によって凝縮させられることによって試験容器内は飽和状態に保たれる。したがって、連結管の中は管の中央を蒸気が上昇し、周囲を液が下降する気液対向流になる。図2に蒸発部加熱面の詳細を示す。蒸発部には直径 $D_h=25$ mm の銅製の平板加熱面①が装着されている。加熱面へは銅ブロック②の最下部に取り付けられたプレートヒータ③から熱が供給される。周囲への熱損失を防止するために銅ブロック②の周囲にベークライトを取り付け、さらにその周りを断熱材で覆っている。また、図2に示すように銅ブロックには3本の熱電対温度計 (T_1 , T_2 および T_3) が加熱面から1.3, 5.7および11.4 mm の位置に埋め込まれている。これら3箇所の温度から加熱面温度と熱流束を求める。連結管は蒸気の上昇中に凝縮

*機械システム工学科
平成25年11月14日受理

しないように断熱されており，その内径は 4 mm 長さは 250 mm である．凝縮部の水は補助ヒータ⑥で系の圧力 0.1 MPa に対する飽和温度（98–100 °C）に保たれている．また，凝縮部の気液界面は連結管上端より約 250 mm 上方に設定した．

図 3 は水平細線加熱面上のプール沸騰熱伝達を測定するための実験装置である．高熱流束および高温に耐えるために加熱面にはアルミニウムの替りに融点の高い直径 0.3 mm の白金線②を用い，ブリッジ回路に組み込まれて抵抗温度計としても利用される．PEEK 樹脂コーティングの厚さは 100 μm である．試験容器①は恒温槽③内に沈められており，恒温液循環装置④からの恒温液によって一定の温度に保たれ，周囲の温度の影響を受けないようになっている．発生した蒸気は凝縮器⑥で凝縮させられてバルク液の中に戻り，試験容器内は飽和状態に保たれる．

2.2 実験方法 試験流体を飽和温度に保った後，加熱面への熱流束を段階的に上昇させ，サイフォン型では熱流束が 100 kW/m²，プール沸騰型では 1000 kW/m² に達したことを確認して約 1 か月間以上連続運転を行った．運転中は 1 時間間隔で過熱度と熱流束を測定した．実験装置と実験方法の詳細および測定の精度については細線加熱面上のプール沸騰については Inoue and Monde⁽⁴⁾ および熱サイフォンを用いた平板加熱面上の沸騰については Inoue and Monde⁽⁵⁾ によって述べられているので，ここでは省略する．使用した水は超純水である．

2.3 界面活性剤 アンモニア水溶液の場合，アンモニア水溶液よりも解離定数の大きい活性剤またはイオンに解離しない活性剤を使用する必要がある．この理由については Inoue et al.⁽²⁾ によって詳しく述べられている．本研究ではアンモニア水溶液は使用しないけれども，非イオン系のフッ素系界面活性剤を使用した．その成分は 30% の Perfluoroalkyl 化合物で，溶媒として 30% のイソプロパノールおよび 40% の水の混合溶液である．その他の化学物理的な性質については大歳⁽³⁾ によって詳しく述べられている．

3. 実験結果

図 4 はサイフォン型の実験装置で測定された実験データであり，圧力 0.1 MPa において 100 kW/m² 一定の熱流束で約一ヵ月間連続運転したときの水の沸騰熱伝達率の時系列変化を示す．界面活性剤濃度 C_s = 0 ppm の場合は一ヵ

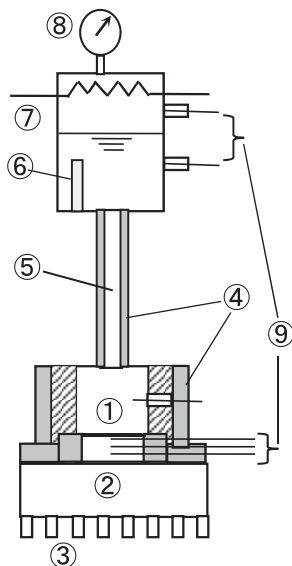


Fig.1 Experimental apparatus (Thermosyphon Type)

- ① Heated surface ② Copper block ③ Heater
- ④ Insulator ⑤ Connecting pipe ⑥ Auxiliary heater
- ⑦ Condenser ⑧ Pressure gauge ⑨ Thermocouples

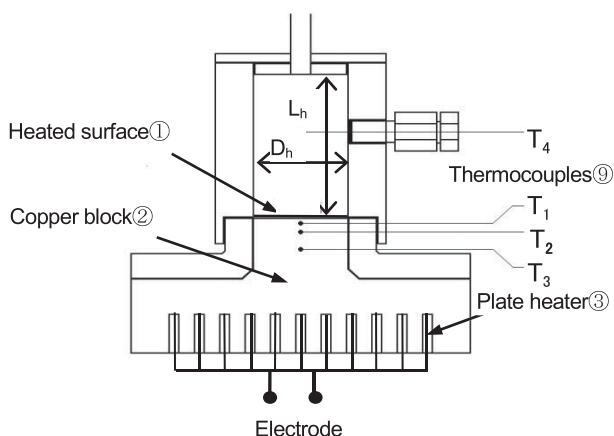


Fig.2 Cross-sectional view of the evaporator section

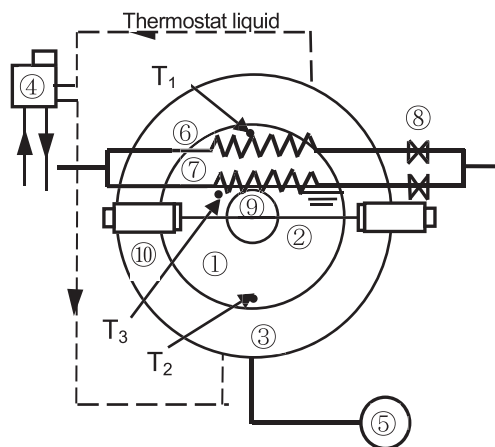


Fig.3 experimental apparatus (Pool boiling type)

- ① Pressure vessel ② Heated wire(Platinum)
- ③ Thermostat bath ④ Thermostat bath with pump
- ⑤ Pressure gauge ⑥ Condenser ⑦ Cooling pipe
- ⑧ Valves ⑨ View Window ⑩ Electrode
- T₁, T₂, T₃. Thermocouples

月の間に沸騰熱伝達率は運転開始直後から約10–13 kW/(m²·K) の変動内ではほぼ一定であった。一方、C_s=1000ppm では運転開始直後から沸騰熱伝達率が低下し始め、実験終了まで次第に低下し続け、実験終了時の約450時間後には約13%低下した。また、図4より界面活性剤の添加によって沸騰熱伝達率が上昇することが分かる。この界面活性剤添加による沸騰熱伝達率上昇のメカニズムについては Inoue et al.⁽⁶⁾によって詳細に述べられている。また、界面活性剤を添加すれば、沸騰熱伝達率のバラツキの範囲が広がることも分かった。これは界面活性剤の濃度分布を持つ水の対流によって加熱面の温度分布が生じ易くなるからであると思われる。

図5は水平細線上のプール沸騰熱伝達率の測定データであり、アンモニアの沸騰熱伝達率の時間変化と PEEK コーティングの影響を示す。コーティングを施さない場合は実験開始後約200時間後に熱伝達率が上昇し、その後約300時間後までは多少変動しながら熱伝達率はほぼ一定で経過した後、300時間後からは熱伝達率が次第に低下し始め、約700時間後に実験開始直後から約12.5%低下した後、運転終了の800時間後まで12.5%以上低下することはなく一定の熱伝達率が持続した。これは加熱面が200時間後にアンモニアで適度に汚されて発泡し易くなったために熱伝達が増加し、300時間後には徐々に汚れが進行して熱伝達が低下したものである。一方、コーティングを施した場合は、実験開始直後からほぼ一定の熱伝達率が続き、実験終了時の約2.7ヶ月後まで熱伝達率はほとんど変化しなかった。また、加熱面に100 μm の PEEK 樹脂を被膜することによって、熱伝達率が約120%低下することが分かった。さらに、実験終了後、加熱面の PEEK 樹脂被膜の剥がれが観察された。

以上の結果は1回の実験から得られたデータに基づいているので、再現性を確かめるために、さらなる実験を必要とする。また本研究によって、さらに長時間の連続運転による熱伝達率の低下が懸念されることが分かった。今後の検討課題としたい。

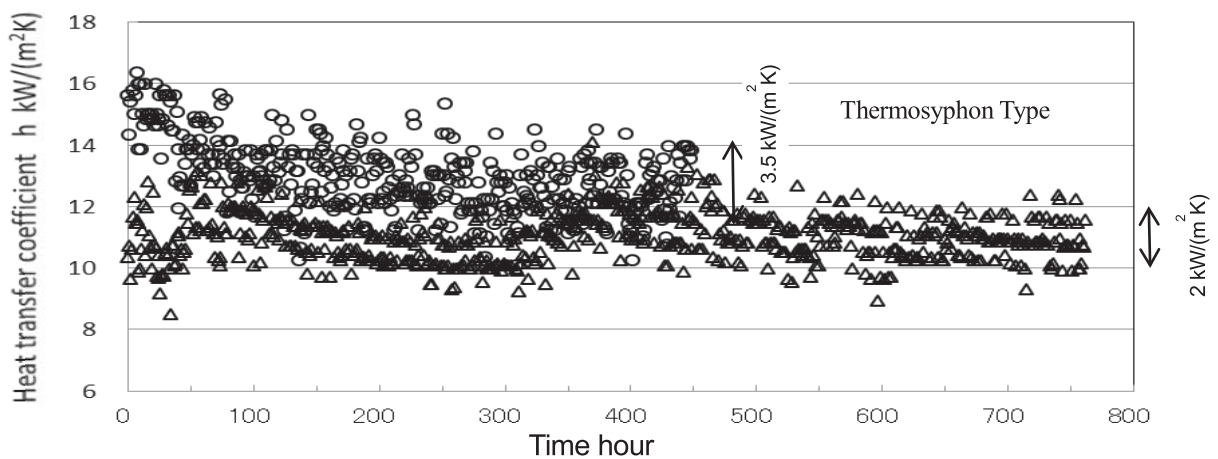


Fig.4 Effect of the surfactant on nucleate boiling heat transfer in water for a long period ($q=100 \text{ kW/m}^2$, $P=0.1 \text{ MPa}$)
 ○C_s=1000 ppm, △C_s=0 ppm

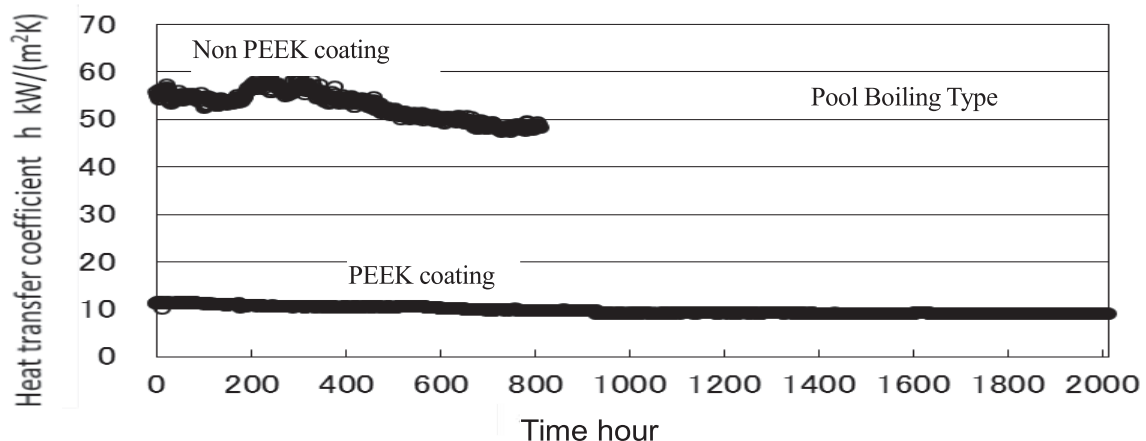


Fig.5 Effect of PEEK resin coating on nucleate boiling heat transfer in ammonia for a long period ($q=1000 \text{ kW/m}^2$, $P=0.4 \text{ MPa}$)

4. ま と め

約一ヶ月間以上の連続核沸騰運転を行って次の結果を得た.

1. 水の沸騰熱伝達率は連続運転中にほとんど変化しない.
2. 水に界面活性剤を添加すると沸騰熱伝達率が向上するが, 時間の経過とともに次第に熱伝達が低下する.
3. アンモニアの沸騰熱伝達率は運転中200時間後にわずかに上昇し, その後は徐々に低下し700時間後から運転終了の約800時間後まで一定の熱伝達率が持続する.
4. 加熱面に100 μm 厚さの PEEK 樹脂を被膜することによって, 沸騰熱伝達率の経年変化は殆どないが, 熱伝達率が大きく (120%) 低下する.

参考文献

- (1) T. Inoue and M. Monde, *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 55 (2012), 3395.
- (2) T. Inoue, M. Monde, T. Kuwahara and Y. Teruya, *Heat Transfer – Asian Res.* 40(1) (2011), 89.
- (3) 大歳幸男, *石油学会誌*, 32-6 (1989), 277.
- (4) T. Inoue and M. Monde, *Wärme-und Stoffübertragung* 29 (1994), 171.
- (5) T. Inoue and M. Monde, *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 52 (2009), 4519.
- (6) T. Inoue, Y. Teruya and M. Monde, *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 47 (2004), 5555.