

ISSN 0039-4963

SKEGA2 47(1) 1-153 (2006)

VOL.47
2006

SUMITOMO LIGHT METAL
TECHNICAL REPORTS

住友輕金屬技報



住友軽金属技報

第47巻 第1号 平成18年

目次

論文

P695	Development of Tin Coated Copper Tubes for Cold and Hot Water Service	Shinobu Suzuki Tetsuro Atsumi Yutaka Yamada	1
P696	給水・給湯用銅管の浄水処理によるマウンドレス型孔食の抑制効果	山田 豊 久保 木 伸 一 若林 賢 一 伏見 行	8
P697	給湯器用熱交換器銅管に発生するI'型孔食事例とその対策	鈴木 忍 山河 豊 金渥 森 三 渥美 哲 二 郎	13
P698	水平内面溝付管内の单相乱流熱伝達の予測式	五井 島 正 雄 城上 本 順 広 江本 幸 子 李 全 泰 佐 藤 明 宇 清 谷 弘	19
P699	臭化リチウム水溶液による鉛直管内水蒸気吸収と流下液膜への吸収解析	高山 松 洋 井城 手 光 高 田 信 悟 佐 々 木 直 夫 木 栄	28
P700	アルコール系界面活性剤を含む臭化リチウム水溶液の表面張力特性	小川 清 佐 々 木 直 栄	35
P701	Effect of Copper Content on the Bendability of Al-Mg-Si Alloy Sheets	Mineo Asano Tadashi Minoda Yoshikazu Ozeki Hideo Yoshida	41
P702	Influence of Iron Content on the Mechanical Properties of AA6016 Alloy Sheet	Tadashi Minoda Mineo Asano Hideo Yoshida	47
P703	双ロール式鋳造圧延した Al-Mg-Si 合金板のリップルマークに及ぼす鋳造条件の影響	江崎 宏 樹 渡辺 良 夫 上 田 都 秀 薫 字 江 和 之 洪 江 和 久	52
P704	双ロール式鋳造圧延した 6016 アルミニウム合金板の耐糸錆に及ぼすリップルマークの影響	上田 薫 江初 圭 樹 洪 野 和 一 江 江 和 郎 久	59
P705	Al-Mg-Si 合金押出材の二段時効特性	八松 太 秀 周 吉 田 田 真 一 英 雄	66
P706	Al-Zn-Mg-Cu 系合金 T4 材の拡管加工性に及ぼす還元処理の影響	中井 康 博 箕田 田 眞 正 松 吉 田 英 一 吉 田 雄	73
P707	アルミニウム合金の等温押し	高橋 昌 也 米 山 昌 也 山 猛	78

P708	超音波はんだ付によるアルミニウム合金と異種金属との接合に関する研究	井 神 浩	85
P709	Effect of Anisotropic Yield Function on Sheet Forming Simulation of Miniature Fender Model for Aluminum Alloy	Kenji Yamada Mineo Asano Hideo Mizukoshi Koushi Okada Toshihiko Kuwabara Kengo Yoshida	93

技 術 資 料

R521	電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔のエッチング技術	大 澤 伸 夫	98
R522	AA2013-T6511 押出材の疲労特性及び耐食性	加 藤 勝 也 佐 野 秀 男	105
R523	アルミニウム合金の復元現象の工業的利用	箕 田 正 雄 吉 田 英	110
R524	耐傷つき性に優れたプレコートアルミニウム板	道 木 隆 徳 細 見 和 弘	118
R525	アルミニウムリサイクル材使用 「SUNTORY マーメイド号」航海後の素材状況調査	尾 崎 良 太 前 田 興 一	123
R526	Current Trend of Aluminum Applications for Automobile Body and Its New Technologies	Hideyuki Uto	128

イ ベ ント 報 告

R527	「アルミであそぼう, アルミにふれよう」(子供たち対象のイベント)	平 野 清 一	145
------	---	---------	-----

発 明 と 考 案

I 108	平成17年登録の当社主要特許		146
-------	----------------------	--	-----

公 表 資 料

論文・講演・資料		148
----------------	--	-----

SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 47 No. 1, 2006

CONTENTS

Technical Paper

P695	Development of Tin Coated Copper Tubes for Cold and Hot Water Service	Shinobu Suzuki Tetsuro Atsumi Yutaka Yamada	1
P696	Prevention of Moundless Pitting Corrosion of Copper Tubes by Water Treatment at Waterworks	Yutaka Yamada Shinichi Kuboki Kenichi Wakabayashi Susumu Fushimi	8
P697	Type I Pitting Corrosion and Its Prevention of Copper Heat Exchanger Tubes for Water Heater	Shinobu Suzuki Yutaka Yamada Kozo Kawano Koji Kanamori Tetsuro Atsumi	13
P698	Development of General Correlation for Heat Transfer in Single-Phase Turbulent Flow Inside Internally Helical-Grooved Tubes	Masao Goto Norihiro Inoue Keiko Shiromoto Yukiyasu Emoto Yu Li Masaaki Sato Akihiro Kiyotani	19
P699	Theoretical Analysis of Vapor Absorption on a Falling LiBr Liquid Film for the Comparison with Vertical In-Tube Absorption	Hiroshi Takamatsu Hikaru Yamashiro Satoru Ide Nobuo Takata Naoe Sasaki	28
P700	Surface Tension Characteristics of Aqueous Lithium Bromide Solution with Alcoholic Surfactant	Kiyoshi Ogawa Naoe Sasaki	35
P701	Effect of Copper Content on the Bendability of Al-Mg-Si Alloy Sheets	Mineo Asano Tadashi Minoda Yoshikazu Ozeki Hideo Yoshida	41
P702	Influence of Iron Content on the Mechanical Properties of AA6016 Alloy Sheet	Tadashi Minoda Mineo Asano Hideo Yoshida	47
P703	Effects of Strip Casting Conditions on the Ripple Mark of Twin-roll Cast Al-Mg-Si Alloy Strips	Hiroki Esaki Yoshio Watanabe Kaoru Ueda Hideyuki Uto Kazuhisa Shibue	52
P704	Effect of Ripple Mark on Filiform Corrosion Resistance of Twin-Roll Cast 6016 Aluminum Alloy Strips	Kaoru Ueda Hiroki Esaki Keiichiro Hatsuno Kazuhisa Shibue	59
P705	Two-step Aging Behaviors of Al-Mg-Si Alloy Extrusions	Hidenori Hatta Shinichi Matsuda Hideo Yoshida	66
P706	Effect of Reversion Process on Tube Expansion of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy in T4 Temper	Yasuhiro Nakai Tadashi Minoda Shinichi Matsuda Hideo Yoshida	73
P707	Isothermal Extrusion of Aluminum Alloys	Masaya Takahashi Takeshi Yoneyama	78

P708	Sturdy for Joining of Aluminum Alloys to Dissimilar Metals by Ultrasonic Soldering	Hiroshi Ikami	85
P709	Effect of Anisotropic Yield Function on Sheet Forming Simulation of Miniature Fender Model for Aluminum Alloy	Kenji Yamada Mineo Asano Hideo Mizukoshi Koushi Okada Toshihiko Kuwabara Kengo Yoshida	93

Technical Review

R521	Etching Technology of High Purity Aluminum Foil for Electrolytic Capacitor	Nobuo Osawa	98
R522	Fatigue and Corrosion Resistance Properties of AA2013-T6511 Extrusions	Katsuya Kato Hideo Sano	105
R523	Industrial Applications of Reversion Phenomenon in Aluminum Alloys	Tadashi Minoda Hideo Yoshida	110
R524	Pre-Coated Aluminium Sheets with Anti-Scratch Characteristic	Takanori Douki Yasuhiro Hosomi	118
R525	Material Condition after the Voyage on Recycled Aluminum Yacht "SUNTORY-Mermaid"	Ryota Ozaki Koichi Maeda	123
R526	Current Trend of Aluminum Applications for Automobile Body and Its New Technologies	Hideyuki Uto	128

Event Report

R527	"Let's touch and play with the aluminum" (Event for the children)	Seiichi Hirano	145
------	---	----------------	-----

Invention and Device

I 108	The Principal Registered Patents in 2005		146
-------	--	--	-----

Distributed Data

	Published Papers and Presentations		148
--	--	--	-----

Development of Tin Coated Copper Tubes for Cold and Hot Water Service*

Shinobu Suzuki** , Tetsuro Atsumi** and Yutaka Yamada***

Tin coating technique onto the inner surface of the copper tubes has been successfully developed to solve the corrosion problems for copper plumbing tubes. Tin coated copper tubes have been used for over 12 years without any corrosion problems in our customers. To form a uniform tin layer with superior adhesive and anti-corrosion properties, it is necessary to control the copper-tin ratio in the plating solution to less than 0.6, resulting in the formation of the tin layer in which the defects are less than the critical value of 20pieces/cm². It is relatively easy to form the tin layer with few defects on the inner surface of short copper tubes. On the contrary, for a long coiled copper tube, it is fairly difficult to form an adhesive tin layer with few defects due to the uniformity of pickling and the significant changes in the copper-tin ratio in the plating solution during flow along a long coiled tube. The uniformity of pickling for a long coiled tube was achieved using a ferric sulfate solution. To form the tin layer with fewer defects along the entire length of the long coiled tube, the double step plating at low and high temperatures was effective. With these technique, an excellent corrosion resistance of the tin coated copper tubes should be expected.

1. Introduction

Because of the excellent corrosion resistance and the ease of joining and fabricating, copper tubes are widely used in cold and hot water service systems. Copper tubes have been satisfactorily used in water service systems, however, a few corrosion problems such as cuprosolvency and leakage troubles caused by pitting corrosion and erosion-corrosion have been mainly experienced due to the water quality and plumbing system.

In Japan, the pitting corrosion in soft copper plumbing tubes, which is similar to type I pitting corrosion¹⁾, has been experienced, especially when using ground water²⁾. More recently, the moundless pitting corrosion, whose morphology is a lower mound of the corrosion product surrounding the pit, has been frequently experienced due to the water quality with a comparatively high concentration of both silicate and sulfate ions³⁾. The leakage troubles caused by

erosion-corrosion of the copper tubes has been experienced in hotels, hospitals and collective residences when using the centralized forced recirculation hot water supply systems⁴⁾.

These corrosion phenomena have been studied and countermeasures have been proposed^{4~6)}. However, these countermeasures, such as water treatment, changing the plumbing system and decreasing the flowing velocity, are limited in their application to an existing system and developed anti-corrosion materials have not been sufficient to prevent corrosion.

To solve the corrosion problems for the copper tubes, a tin coating technique of the inner surface of the copper tube has been successfully developed^{7,8)}. **Table 1** shows the longest service period of the tin coated copper tubes under several conditions in which conventional copper tubes suffer from corrosion. Tin coated copper tubes have been used for over 12 years without any corrosion problems⁹⁾. Based on these results, it is expected that the application of the tin coated copper tubes will solve the corrosion problems of conventional copper tubes.

For the tin coating onto the inner surface of soft copper tubes, the longer the tube, the more

* This paper was presented at IWCC Technical Seminar 2005 at Tokyo, Nov.14-15, 2005

** No.4 Dept., Research & Development Center

*** No.4 Dept., Research & Development Center, Dr. of Eng.

Table 1 Longest service period of the tin coated copper tubes.

Type of corrosion problem		Service area	Longest service period of the tin coated copper tubes
Pitting corrosion	Type I	Chiba, Gifu, etc.	13 years (8 month)
	Type II	Tokyo, etc.	14 years (4 years)
	Moundless	Hokkaido, Aichi, Miyazaki, etc.	14 years (3 years)
Erosion corrosion		Tokyo, Osaka, etc.	15 years (2 years)
Cuprosolvency		In the east of Hokkaido, etc.	13 years (-)

() Shortest period to leakage of the conventional copper tubes

efficient the operation. This paper describes the coating technology which involves the pickling technique and the plating technique especially for a long coiled, soft copper tubes in order to keep the superior the corrosion resistance based on the relationship between the defects in the tin layer and the corrosion resistance of the tin coated copper tube.

2. Experimental

2.1 Relationship between defects in tin layer and corrosion resistance

2.1.1 Visualization of defects in tin layer

It was very difficult to evaluate the defects in the tin layer due to microsize defects. Therefore, the evaluation technique is called the "pinhole test" in which the defects in the tin layer were visualized was applied. In the test, the solution that consists of NH_3aq and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was firstly poured into the tin coated tube following a 1 hour stand at room temperature. After rinsing, drying and cutting off the tube, peeling off test of the tin layer was carried out using an adhesive tape. Based on this test, the copper selectively dissolved through the defects in the tin layer by the test solution. After the copper dissolution, the adhesive strength of the tin layer at the defect points was remarkably reduced. Therefore, the tin layer at the defect points was peeled off by the adhesive tape and the defect points could be visualized. These points were recognized as pinholes and counted using a microscope as the number of defects. The concentrations of NH_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ were 9 mass% and 15 mass%, respectively, due to controlling the suitable dissolution rate of the copper and tin.

2.1.2 Corrosion test in field

Since the ground water, in which leakage

problems of the copper tubes caused by type I' pitting corrosion has been experienced within a short service period, is recognized to be fairly aggressive, the evaluation test for the pinhole density in the tin layer against corrosion resistance was carried out in field using ground water. In the field test, tin coated copper tubes with the dimensions of 15.88mm OD, and 0.71mm thick were connected to a bypass pipe installed in parallel in a once-through water supply system in the collective residents in Gifu city where the leakage troubles of copper tubes caused by the type I' pitting corrosion have been experienced. The ground water was supplied through this system. When none of the residents uses the water, the ground water is stagnant in the tubes of this once-through water system. The water consumption of these collective residents was 12-14m³/day, and the water temperature was 288 ±3K through out the year. **Table 2** summarizes the typical analysis of the ground water used in this system. The corrosion states of the tubes were inspected using an optical microscope after an 18-month test, and the maximum corrosion depth was measured using a contact-type corrosion depth monitoring system along the total length of the test tubes.

2.2 Selection of the pickling solution

2.2.1 Dipping test

The solution with gas formation during pickling is not suitable for flowing through a long coiled tube because safe pickling cannot be maintained due to the initial pressure rising in the long coiled tube with gas formation. To examine the gas formation during pickling, a dipping test was carried out using 4 types of pickling solutions with copper plates having the dimensions of 0.5mm thick, 20mm wide and 80mm long. A ferric sulfate solution, chromic sulfuric

Table 2 Typical analysis of test water.

pH	6.9
Conductivity (mS/m)	22.3
Total hardness (CaCO ₃ mg/L)	99
Ca hardness (CaCO ₃ mg/L)	72
M alkalinity (CaCO ₃ mg/L)	78
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	14
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	96
Cl ⁻ (mg/L)	6
SiO ₂ (mg/L)	21
Free carbon dioxide (mg/L)	20

acid, sulfuric acid with hydrogen peroxide and sulfuric-nitric acid were evaluated by the dipping test for gas formation at 30 degrees C.

2.2.2 Circulation test

In a long coiled soft copper tube, carbon films are formed during the annealing and strongly adhere to the inner surface of the tube. If a large quantity of the carbon films remain on the inner surface of the tube, the tin layer will be formed with many defects where the carbon films remain. Therefore, it necessary to remove the carbon films to less than the critical value with copper dissolution. Pickling solutions without gas formation selected by the dipping test were circulated in a long coiled tube having the dimensions of 15.88mm OD, 0.71mm thick, and 600m long. After circulation of the solution, the amount of the carbon films were analyzed along the length of a long coil according to the following procedure : removal of the residual lubricant oil by an organic solvent, collection of deposited carbon by dissolving the inner surface of the tube using a mixed acid of nitric and hydrochloric acids, and measurement of the carbon amount by the IR (infrared) absorption method.

2.3 Determination of plating procedure

2.3.1 Dipping test

For a substitution-type electroless tin plating onto a copper substrate, tin ions in solution are consumed and copper ions in solution gradually accumulate. Therefore, it is considered important to control the ratio of the copper ion concentration and the tin ion concentration (Cu/Sn ratio) for forming a uniform tin layer with superior adhesive properties. To investigate the

effect of the Cu/Sn ratio on the pinhole formation, the dipping test by changing the Cu/Sn ratio of the plating solution by adding copper sulfate was carried out. Test specimens of the copper plate having the dimensions of 0.5mm thick, 20mm wide and 80mm long, were pickled in a ferric sulfate solution at 20 degrees C for 50min. A self-blended tin plating solution with the Cu/Sn ratio from 0-1.2 was prepared and a pickled copper plate was dipped and plated in this plating solution at 70 degrees C for 60min. The pinhole test was carried out after the plating, and the pinhole density was evaluated.

2.3.2 Circulation test

It is fairly difficult to form an adhesive tin layer onto the inner surface of the long coiled tube due to changing composition in the plating solution results in an increased Cu/Sn ratio according to the distance from the inlet of the long coiled tube. To solve this problem, the plating process with a double step circulation at different temperatures was developed¹⁰⁾. In the first step, by plating at a low temperature, the substitution reaction is controlled at slow rate in the circulating plating solution. In the second step, with continuous plating at high temperature, the thickness of the tin layer increases in the solution resulting in the formation of the tin layer with fewer pinholes along the entire length of the long coiled tube. To evaluate the effectiveness of the double step plating, the circulation test for the long coiled tube having the dimensions of 15.88mm OD, 0.71mm thick and 600m long was carried out. After circulation of the selected pickling solution at 20 degrees C for 50min, the plating was performed using the self-blended substitution type electroless tin plating solution under following three conditions :

(1)Test 1 : double step plating (1st step : 30 degrees C for 30min, 2nd step : 70 degrees C for 70min)

(2)Test 2 : single step plating at 30 degrees C for 100min

(3)Test 3 : single step plating at 70 degrees C for 100min

After the plating, the thickness of the tin layer and pinhole density were investigated along the entire length of the long coiled tube.

3. Results

3.1 Relationship between defects in tin layer and corrosion resistance

Fig. 1 shows the relationship between the pinhole density in the tin layer and the maximum pit depths of the tube in the field tests. There was no pitting corrosion in the tin coated copper tubes with the tin layer having a pinhole density of less than 20pieces/cm², while the tubes with the tin layer in which the pinhole density increased to over 100pieces/cm² suffered from pitting corrosion and the pit depth remarkably increased with the increasing pinhole density. It was revealed that the corrosion resistance of the tin coated tube decreased with the increasing pinhole density. The excellent corrosion resistance of the tin coated copper tube can be expected with the tin layer in which the pinhole density is less than 20pieces/cm².

3.2 Selection of the pickling solution

Table 3 shows the results of the dipping test for gas formation in four types of pickling solutions. As the results, the ferric sulfate solution and chromic sulfuric acid were selected for no gas formation during the copper dissolution reaction.

Fig. 2 shows the residual carbon films versus the distance from the inlet of the long coiled tube after the circulation test. When using the ferric sulfate solution, the residual carbon films decreased to less than 2mg/m² along the entire

length of the long coiled tube. On the contrary, when using the chromic sulfuric acid, although the residual carbon films were low at about 1mg/m² at a distance of 300m from the inlet of the coil, its value increased to close to 4mg/m² as the distance increased from the inlet of the coiled tube.

Based on these results, the ferric sulfate solution was considered to be suitable as a pickling solution for the long coiled tube.

3.3 Determination of plating procedure

The relationship between the pinhole density in the tin layer and Cu/Sn ratio in the plating solution is shown in Fig. 3. In the range of a 0 to 0.6 Cu/Sn ratio in the solution, the pinhole density was less than 20pieces/cm². On the contrary, when using a solution in which the Cu/Sn ratio was more than 0.8, the tin layer was formed with many pinholes.

After the circulation of the ferric sulfate solu-

Table 3 Results of dipping test for gas formation with four types of pickling solution.

Composition	Gas formation
Ferric sulfate solution	No
Chromic sulfuric acid	No
Mixed acid : sulfuric acid and hydrogen peroxide	Yes (O ₂ gas)
Mixed acid : sulfuric acid and nitric acid	Yes (No _x gas)

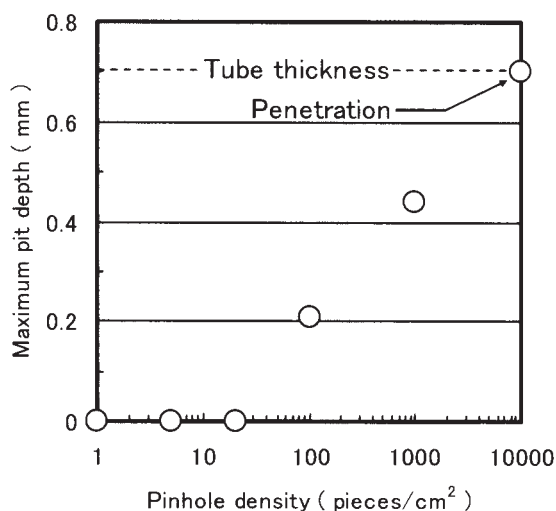


Fig. 1 Relationship between the maximum pit depth and the pinhole density of the tested tin coated copper tubes.

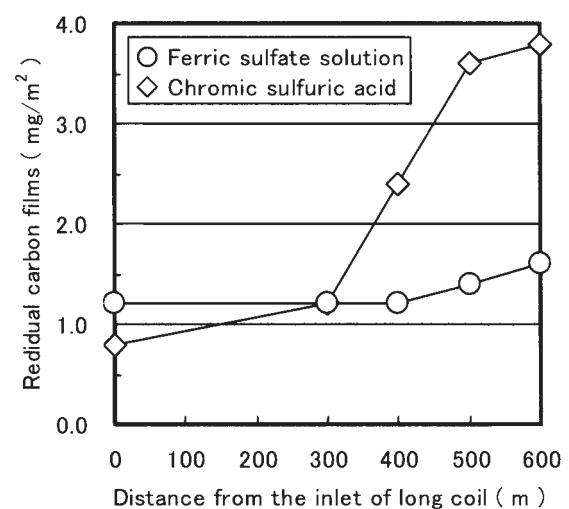


Fig. 2 Residual carbon films versus distance from the inlet of the long coiled tube after the circulation test of the pickling solutions.

tion which was selected as the most suitable pickling solution, the tin plating onto the inner surface of the long coiled copper tube was performed under three different conditions. The thickness of the tin layer and pinhole density at any distance from the inlet of the long coiled tube are shown in Figs. 4 and 5.

In Test 3 of the single step plating at 30 degrees C, the thickness of the tin layer was less than 1μm, while in Test 1 of a double step plating and Test 2 of the single step plating at 70 degrees C, the tin layers were formed at thickness of about 2μm. The pinholes in the tin layer from Test 3 were not observed along the entire length

of the long coiled tube. On the contrary, the pinhole density in the tin layer in Test 2 was lower than 20pieces/cm² for a 300m distance from the inlet of the long coil, while its values remarkably increased as the distance increased from the inlet of the long coiled tube. The pinhole density in the tin layer in Test 3 was fairly high at over 1000 pieces/cm² along the entire length of the long coiled tube. As the results, it was revealed that the double step plating at low and high temperatures was effective to form a tin layer with an adequate thickness having a pinhole density below 20pieces/cm² thus producing an excellent corrosion resistance.

4. Discussion

4.1 Pickling solution for long coiled tube

For the pickling solution of a long coiled tube, it is important to know the characteristics of the copper dissolution reaction without gas formation and removal of the carbon films along the entire length of the long coil. To prevent gas formation during pickling, selecting a solution with a reducing reaction of metallic ions for the copper dissolution was considered effective. From the dipping test using 4 types of pickling solutions, the ferric sulfate solution and chromic sulfuric acid were selected on the basis of our estimation. In these solutions, copper dissolved along with reducing the ferric and chromic ions.

For removing the carbon films, a circulation

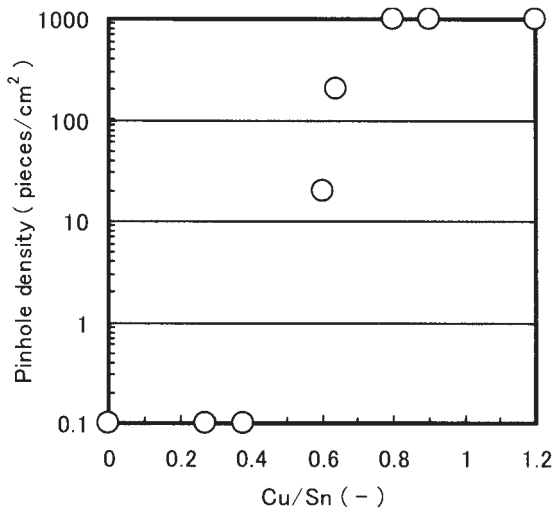


Fig. 3 Relationship between the pinhole density in the tin layer and the copper-tin ratio in the plating solution.

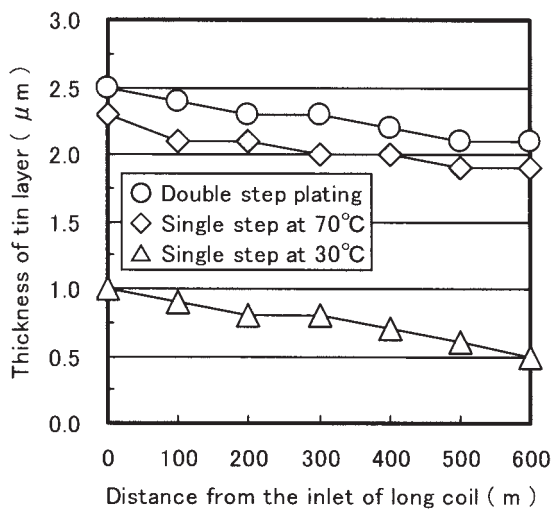


Fig. 4 Thickness of the tin layer versus distance from the inlet of the long coiled tube after the circulation test of the plating solution under each condition.

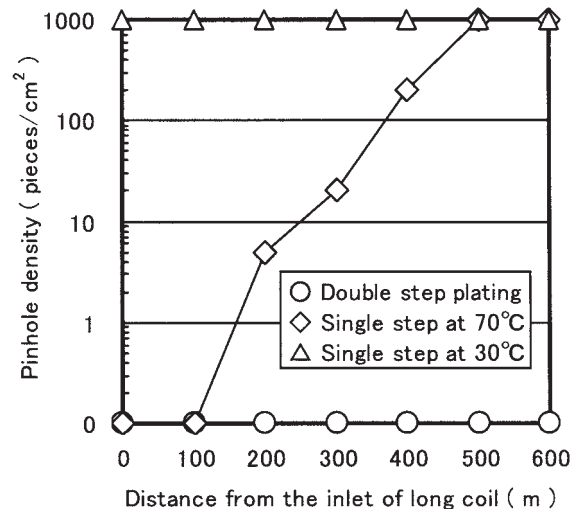


Fig. 5 Pinhole density in tin layer versus distance from the inlet of the long coiled tube after the circulation test of plating solution under each condition.

test was performed using both of these solutions. When using the ferric sulfate solution, the residual carbon films decreased to less than $2\text{mg}/\text{m}^2$ along the entire length of the long coiled tube. On the contrary, when using the chromic sulfuric acid, although the residual carbon films were low at about $1\text{mg}/\text{m}^2$ for a 300m distance from the inlet of the coil, its value increased to close to $4\text{mg}/\text{m}^2$ as the distance from the inlet of the coil increased. The carbon films strongly adhere to the inner surface, therefore, it is necessary to remove them by copper dissolution. When using the ferric sulfate solution, the copper dissolution reaction would take place along the entire length of the long coiled copper tube. On the contrary, when using the chromic sulfuric acid, it was recognized that the copper dissolution reaction stops within the coil without the supply of hydrogen ions because hydrogen ions are required for the dissolution reaction of the copper in the chromic sulfuric acid. Based on these results, the ferric sulfate solution is suitable as a pickling solution for a long coiled tube. In addition, the ferric sulfate solution was considered adequate for reducing the environmental risk.

4.2 Plating technique for the long coiled tube

To form a uniform tin layer with superior adhesion and anti-corrosion properties, it is necessary to control the Cu/Sn ratio in the plating solution to less than 0.6, resulting in the formation of a tin layer in which the pinhole density is less than the critical value of $20\text{pieces}/\text{cm}^2$. However, in a long coiled copper tube, a substitution reaction takes place along the tube during circulation of the plating solution, it is unavoidable that the properties of the plating solution change in the tube. Briefly, tin ions are gradually consumed and copper ions are accumulated in the plating solution during circulation. The changing of both ion concentrations results in an increased Cu/Sn ratio according to the distance from the inlet of the long coil. For the high temperature solution, it was presumed that the tin deposition onto copper is fairly fast, and the Cu/Sn ratio in the solution exceeds 0.6. On the contrary, for the low temperature solution, although the Cu/Sn ratio is below 0.6 along the entire length of the long coiled tube, the

thickness of the tin layer became thin along with a fairly high pinhole density.

In the double step plating developed for a long coiled copper tube, it was confirmed that the tin layer formed an adequate thickness with a pinhole density of less than $20\text{pieces}/\text{cm}^2$. Fig. 6 schematically shows the formation of the tin layer in the double step plating from the inlet of the long coiled tube compared with the single step plating. In first plating at low temperature, tin particles were uniformly deposited along the entire length of the long coiled tube due to the slow deposition rate. Upon continuously circulating the solution in the second plating at high temperature, the tin layer formed without defects on the initial particles as the nucleus in the first plating. On the other hand, in the single step plating at low temperature, it was presumed that the tin layer hardly grew due to the slow deposition rate, which resulted in the formation of a tin layer with many defects. In the single step plating at high temperature, it was presumed that the tin deposition rate was fairly fast, which resulted in fluctuating tin particles. The Cu/Sn ratio in the solution increased, and a tin layer with many defects was formed, especially at the greater distance from the middle length of the long coil.

5. Conclusion

The tin coating technology, which concerned the pickling technique and the plating technique especially for a long coiled soft copper tube was studied in order to keep the superior corrosion resistance of the tin coated copper tube based on the relationship between the defects in the tin layer and corrosion resistance of the tube.

(1) In the pickling technique, the ferric sulfate solution was recommended as the suitable pickling solution for a long coiled tube from the view point of the dissolution reaction without gas formation, removing the carbon films on the inner surface along the entire length of tube and a low environmental risk.

(2) The corrosion resistance of the tin coated copper tubes is highly related to the pinhole density in the tin layer. To form a uniform tin layer with superior adhesive and anti-corrosion properties, it is necessary to control the copper-tin

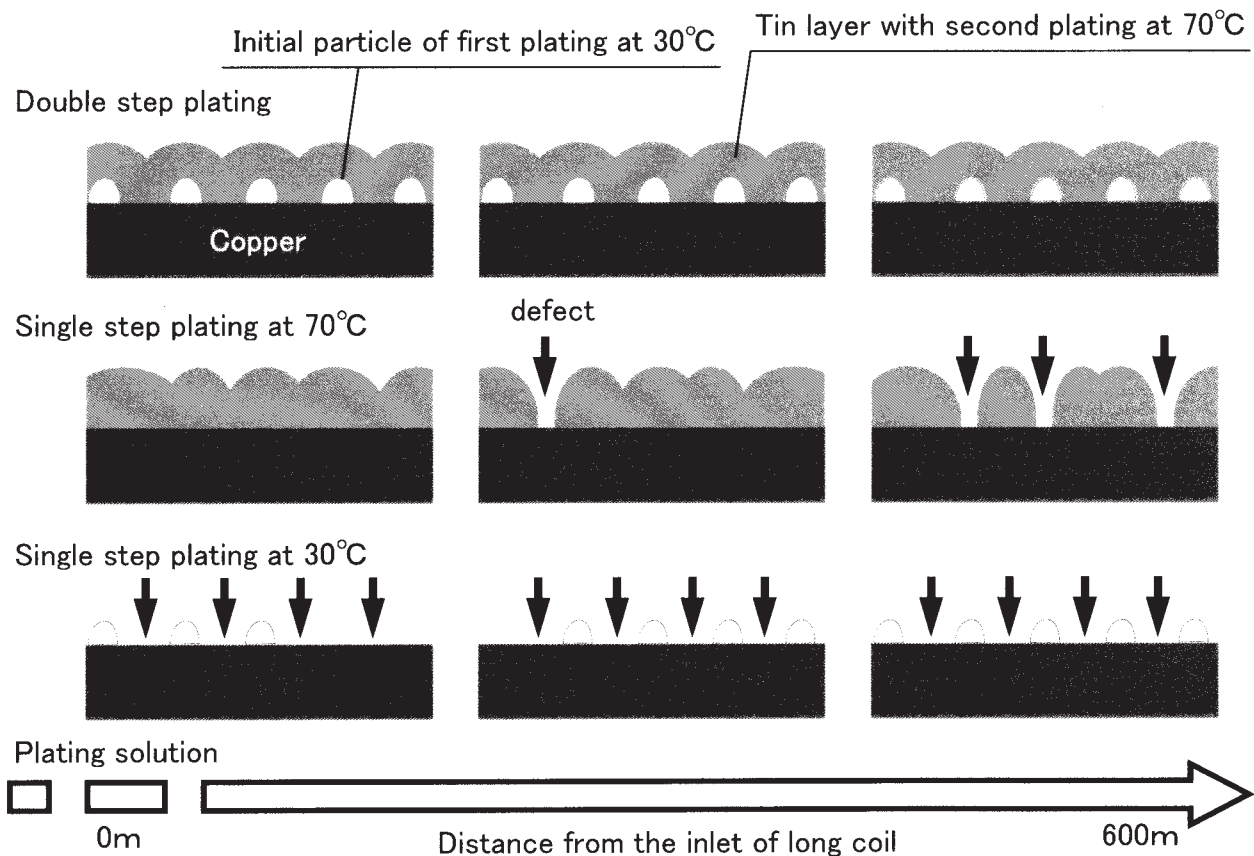


Fig. 6 Schematic illustration of the defect formation at any distance from the inlet of the long coiled copper tube under each plating condition.

ratio in the plating solution to less than 0.6, resulting in the formation of the tin layer in which the pinhole density is less than the critical value of 20pieces/cm².

(3) For plating a long coiled copper tube, it has been proved that the double step plating at the low and high temperatures was effective to form the tin layer with fewer pinholes along the entire length of the long coiled tube.

References

- 1) H. S. Campbell : J. Inst. Metals, **77** (1950), 345.
- 2) T. Hamamoto, T. Atsumi and K. Kawano : J. of the Japan Copper and Brass Research Association, **29** (1990), 101.
- 3) Y. Yamada and T. Atsumi : Zairyo-to-Kankyo (Corrosion Engineering), **46** (1997), 134.
- 4) Y. Yamada, K. Kawano and T. Atsumi : J. of the Japan Copper and Brass Research Association, **36** (1997), 154.
- 5) Y. Yamada, K. Kawano, S. Suzuki and T. Atsumi : Zairyo-to-Kankyo (Corrosion Engineering) **48** (1999), 647.
- 6) S. Yamauchi and S. Sato : Boshoku-Gijyutsu (Corrosion Engineering), **30** (1981), 469.
- 7) Y. Yamada, T. Atsumi, J. Ito, M. Yonemitsu and K. Nagata : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **35** (1994), 151.
- 8) T. Atsumi, Y. Yamada, J. Ito and K. Nagata : Proc. 13th ICC, Melbourne, paper No.140 (1996).
- 9) S. Suzuki, Y. Yamada, T. Atsumi, K. Kawano and O. Oriyama : J. of the Japan Copper and Brass Research Association, **39** (2000), 261.
- 10) European Patent No.0848084, US Patent No.6045860, Japanese patent No.3005469.

給水・給湯用銅管の浄水処理による マウンドレス型孔食の抑制効果*

山 田 豊** 久保木 伸 一***
若 林 賢 一*** 伏 見 行****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 8-12

Prevention of Moundless Pitting Corrosion of Copper Tubes by Water Treatment at Waterworks

Yutaka Yamada, Shinichi Kuboki,
Kenichi Wakabayashi and Susumu Fushimi

The resource of entire city water of Muroran City, Hokkaido, Japan is from river water. The values of pH, alkalinity and calcium hardness are far low. Leakage and red water problems of cast iron pipes due to inner corrosion and the deterioration of inner mortar lining of ductile iron pipes were concerned. In Muroran city the lime solution has been injected into drinking water at waterworks for the purpose of increasing alkalinity and calcium hardness with adjusting pH. In recent years, numerous leak incidents caused by moundless pitting corrosion were experienced for once-through cold or hot water supply system in houses. The prevention of moundless pitting corrosion of copper tubes by adding calcium hydroxide and carbon dioxide to water has been investigated by field tests. It was found that the moundless pitting corrosion of copper tubes tended to be suppressed when the pH rose from 7.1 to 7.8.

1. 緒 言

水道水は浄水場から送・配水管、各需要家の屋内給水・給湯配管を通して供給される。この送・配水管の大部分はモルタルライニング鋼管が使用されており、使用年数の経過とともにモルタルの中性化と剥離、そして鋼管部の腐食による赤水の発生が起り易くなる傾向にある。最近、この防止対策として、水酸化カルシウムと炭酸ガスの併用注入による浄水処理が有効であることが報告され¹⁾、全国的に採用されるようになってきている。処理設備の採用に当たっては、各々浄水場によって水質が異なるため、事前にその運用条件に関する検討がなされることが多い。

室蘭市でもこの浄水処理設備の導入を検討することと

なった。この設備の導入背景には、送・配水管に使用されているモルタルライニング鋼管の中性化防止による管路の延命化もあるが、当市で約10年前から多発している屋内給水・給湯用銅配管のマウンドレス型孔食を抑制することにあつた。これまで当市ではマウンドレス型孔食対策として内面Sn被覆銅管が多く採用され、良好な使用成績を収めているが²⁾、依然として通常のりん脱銅管が使用されていることも多く、水質改善による対策が望まれていた。マウンドレス型孔食発生水質の特徴はpH6.7~7.1、溶解性シリカ濃度20ppm以上で、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^- > 1$ の時に発生し易い傾向にある³⁾。一方、水酸化カルシウムと炭酸ガスの併用注入を実施した場合、pHの上昇、 HCO_3^- 濃度の増加およびCa硬度が上昇し、マウンドレス型孔食が抑制されることが期待される。

本報では、マウンドレス型孔食発生水質である室蘭市千歳浄水場に通水試験設備を設置して、水酸化カルシウムと炭酸ガスの併用注入によるマウンドレス型孔食の抑制効果について調べた。

* 銅および銅合金, 45 (2006) に主要部掲載

** 研究開発センター 第四部, 工学博士

*** 榎呉羽エンジニアリング

**** 室蘭市水道部

2. 実験方法

2.1 供試管

供試管として用いた銅管は管寸法 $\phi 15.88 \times 0.71t \times 500 \text{ l (mm)}$, JIS H3300 C1220 の, 調質が硬質のリン脱酸銅継目無管である。

2.2 通水条件

室蘭市千歳浄水場内に設置した通水試験設備に供試管を装着し, **Table 1** に示す試験系列にて通水試験をおこなった (以後, 各試験系列の供試管を No.1 管, No.2 管, No.3 管および No.4 管と記す)。また, 通水試験と同時に自然電極電位の連続測定もおこなった。通水試験は通水時間を実使用環境にあわせ朝 7:00~9:00, 夕方 18:00~21:00 の計 5 時間の間欠通水で, 液温を給水温度である常温と給湯温度である 333K の 2 種類にて 300 日間おこなった。試験水は浄水と, 飽和水酸化カルシウム溶液と炭酸ガス併用注入率で 22mg/l 浄水に注入した調整水 (以後, 調整水と記す) の 2 種類とした。また, 試験期間の水質分析結果平均値を **Table 2**, 水質の経時変化を $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ の経時変化も併記して **Fig. 1** に示した。試験期間を通じ, pH, 全硬度, M アルカリ度および $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ は調整水の方が浄水よりも高値であった。また, 浄水と調整水の SO_4^{2-} , Cl^- および SiO_2 は同値であった。

3. 実験結果および考察

3.1 腐食状況

いずれの供試管内面も程度は異なるが茶褐色の表面を呈し, 白色スケールが付着していた。給湯温度で通水試験した No.3 管および No.4 管の供試管で腐食発生に差が見られ, 試験後の内面状況および断面状況を **Fig. 2** に示す。管内面は No.3 管では茶色, No.4 管では褐色の酸化銅と推定される表面を呈して, その上に白色スケールが付着している状況が観察された。白色スケールは No.4 管の方が多く見られた。酸洗後および断面

Table 1 Condition of the test.

Test No.	Hot / Cold	Water treatment	Test water quality
1	Cold (room temp)	No	Drinking water
2		Yes	Adjusting water
3	Hot (333K)	No	Drinking water
4		Yes	Adjusting water

状況において, No.3 管では局部腐食の発生が見られ, 調整水を通水した No.4 管では全く局部腐食の発生は見られなかった。

3.2 EPMA 表面分析結果

Fig. 2 に示した供試管の管内表面 EPMA 分析結果を **Fig. 3** に示す。No.3 管では Cl の局部濃縮が見られ, 他の元素の Cl 濃縮部との同一部位を見ると, Si および O の検出が見られず, Cu が強く検出された。従って, Cl 濃縮部には塩化銅の生成が推定され, 局部腐食の発生, すなわち孔食の兆候を示しているものと考えられた。一方, No.4 管では, Si, O および Cu で局部的に検出が見られない部位が存在するものの, その同一部位での Cl の局部濃縮は全く見られなかった。また, 管内面全体から Ca が検出された。No.3 管と No.4 管の EPMA 分析結果の濃度と比較すると, Si と O は No.4 管の方が強く, Cu は No.3 管の方が強く検出された。また, 銅管表面の白色スケールは Si を主体としたものであると判断された。

3.3 自然電極電位経時変化

Fig. 4 に各供試管の自然電極電位の経時変化を示す。給水配管系の No.1 管および No.2 管は通水開始から試験時間の経過とともに僅かに電位が上昇し, 試験開始 200 日以降は No.1 管が 20mV vs SCE, No.2 管が -20 mV vs SCE 前後で推移した。給湯配管系の No.3 管および No.4 管は通水開始から試験時間の経過とともに徐々に電位が上昇し, No.3 管は試験開始 150 日以降 90mV vs SCE 前後で, No.4 管は試験開始 200 日以降 40mV vs SCE 前後で推移した。給水配管系, 給湯配管系とも調整水を通水した供試管の方が浄水を通水した供試管よりも自然電極電位は卑であった。いずれの供試管も自然

Table 2 Typical analysis of the test water.

	Drinking water	Adjusting water
pH	7.1	7.9
Conductivity ($\mu\text{S/cm}$)	175	224
Total hardness (CaCO_3ppm)	52	82
M alkalinity (CaCO_3ppm)	12	39
Ca hardness (CaCO_3ppm)	45	73
HCO_3^- (ppm)	14	48
SO_4^{2-} (ppm)	45	45
Cl^- (ppm)	9	9
SiO_2 (ppm)	34	34
$\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$	3.1	0.9

電極電位は振幅しながら変化する挙動を示している。この振幅は間欠通水によって、通水されると流速の影響、すなわち溶存酸素が拡散律速となって自然電極電位が上昇し、通水が停止すると電位が降下するために生じているものと考えられる。300時間後の挙動を比較すると、No.4管は他の供試管とは異なり、振幅はほとんど認められない。EPMA面分析結果からNo.4管の管内表面にSiを主体とするスケールが厚く、密に生成したため流速の影響を受け難くなって、振幅を有する電位変化を示さなくなったものと考えられる。

3.4 マウンドレス孔食抑制効果

No.3管およびNo.4管の腐食状況、EPMA分析結果および自然電極電位の経時変化の比較から、腐食発生の有無はSiを主体とするスケール、すなわちシリケートの生成にある^{3,4)}。No.4管はNo.3管よりもシリケートが厚く、密に生成することで欠陥部が減少し、局部腐食の原因となるClの濃縮が抑制されているものと考えら

れる。また、腐食抑制の補助作用としてCa析出の効果も伺われる。Siは未飽和であっても、2価の金属イオンが存在すると析出し、更に、水のpH、温度の上昇とともに析出し易くなる特性がある⁵⁾。No.3管およびNo.4管の水質を比較すると、No.4管を試験した調整水の方がNo.3管を試験した浄水よりもpHが高くなっていること、また試験温度を333Kでおこなったことによって、No.4管のシリケートが厚く、密に生成したものと考えられる。よって、マウンドレス型孔食は水中のSiを積極的に析出させることで抑制できるものと考えられる。更に、シリケート上へのCaの析出で抑制効果が増すことも予想された。また、銅管の孔食に影響する因子として $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ があるが、本研究では抑制効果との関係を明確にすることはできなかった。

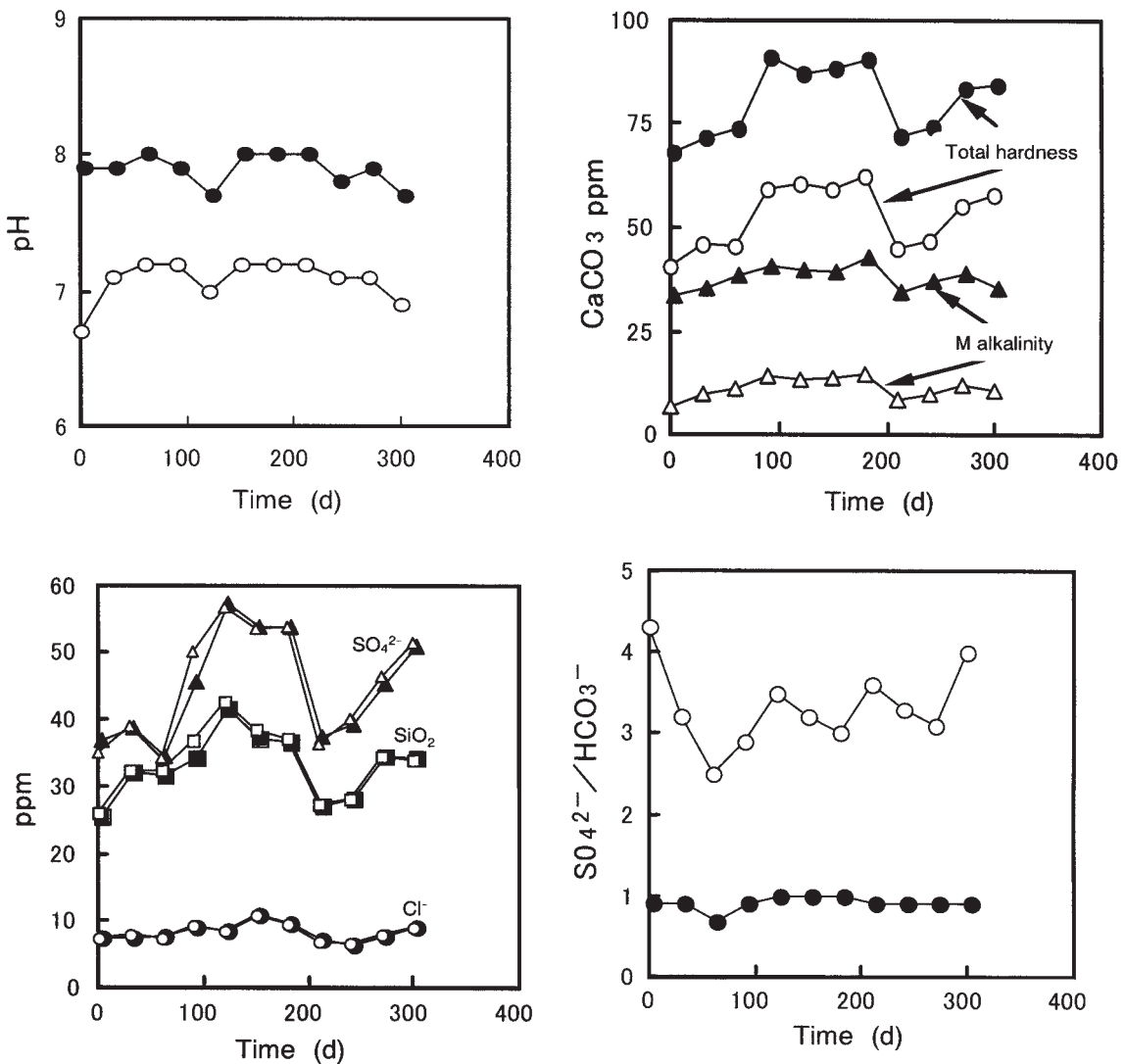


Fig. 1 Composition change of the test water with time. (○, △, □ : Drinking water, ●, ▲, ■ : Adjusting water)

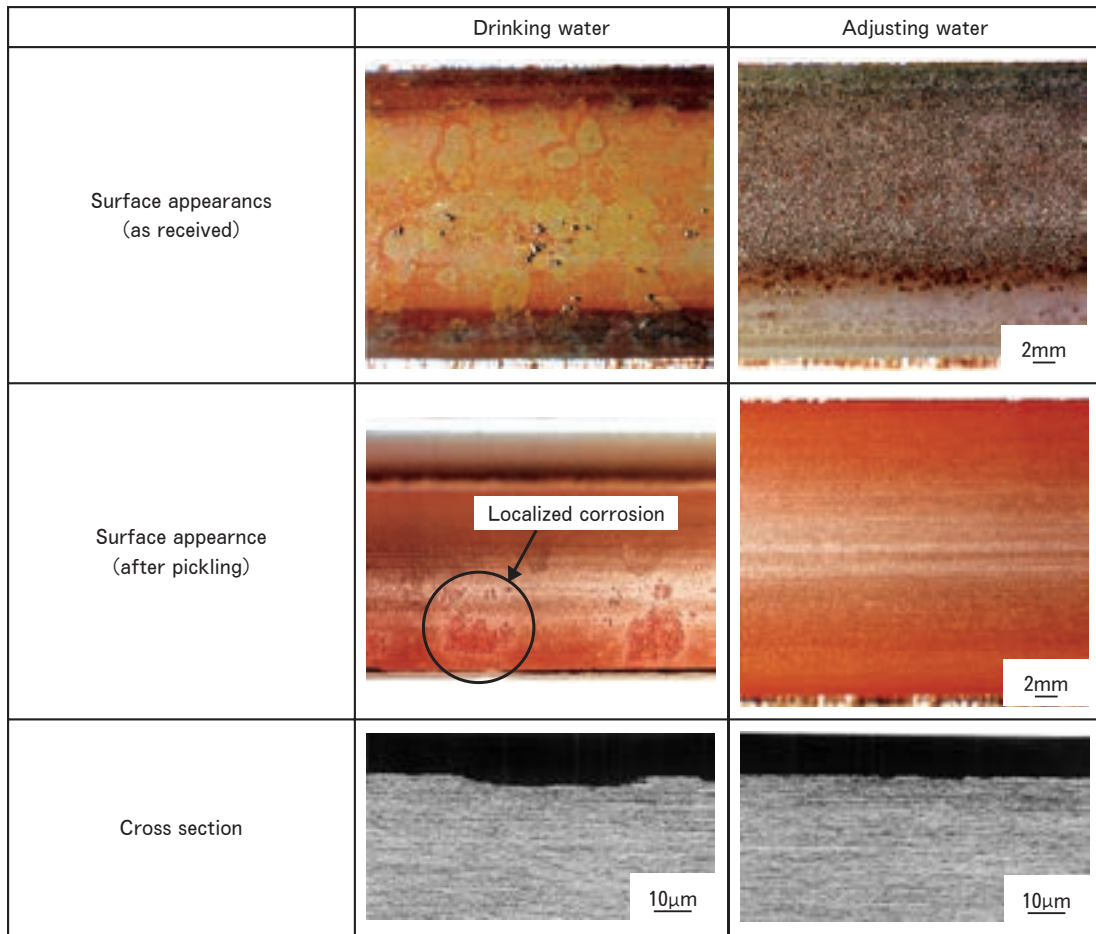


Fig. 2 Surface appearance and cross section of copper tubes tested for 300 days in Test3 (Drinking water) and Test4 (Adjusting water).

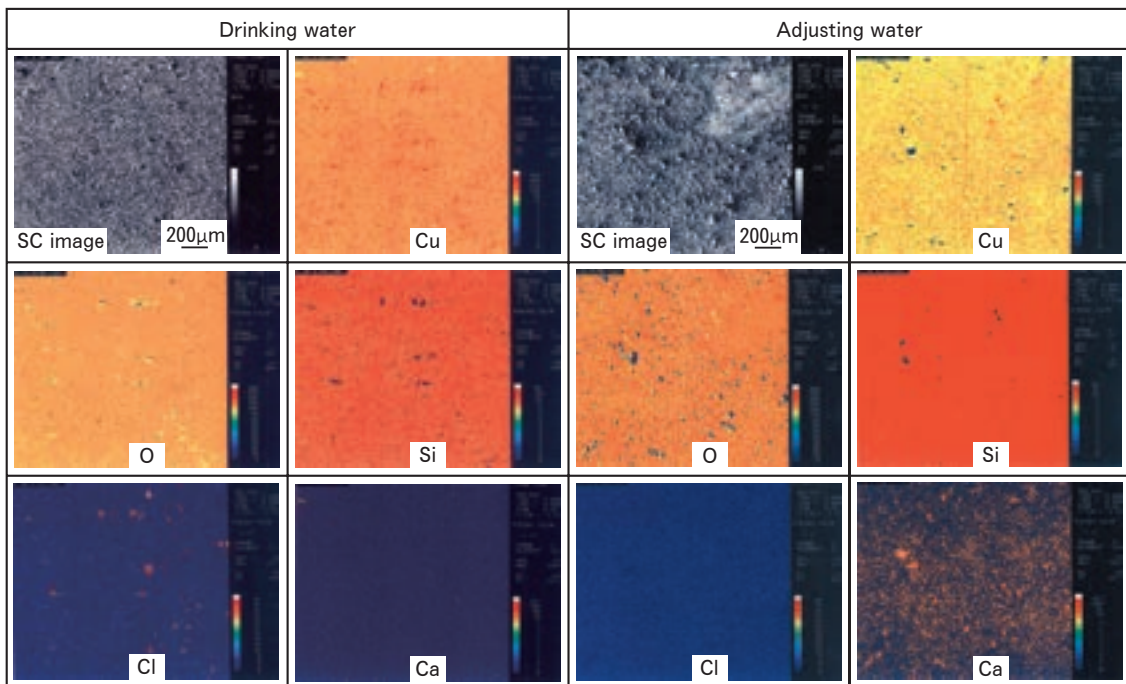


Fig. 3 EPMA analysis of inner surface of copper tubes tested for 300 days in Test3 (Drinking water) and Test4 (Adjusting water).

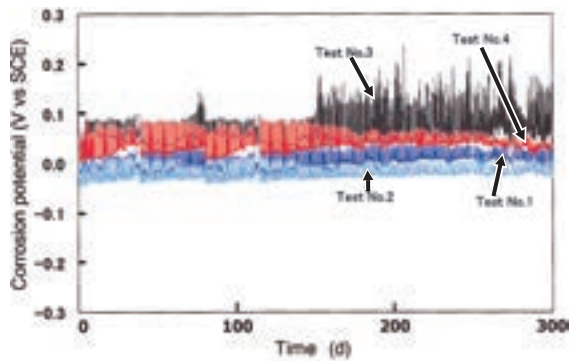


Fig. 4 Corrosion potential change of copper tubes.

参考文献

- 1) 若林賢一, 伏見 行, 久保木伸一, 山田 豊: 第 55 回全国水道研究発表会講演集, (2004) 334.
- 2) 山田 豊, 世利修美, 荒川昌伸: 銅と銅合金, **42** (2003), 271.
- 3) 山田 豊: 材料と環境, **50** (2001), 88.
- 4) 境 昌宏, 世利修美, 荒川昌伸, 山田 豊: 材料と環境, **52** (2004), 594.
- 5) 小玉俊明: 腐食防食協会 第 1 回技術セミナー, (1992), 1.

4. 結 言

浄水場に通水試験装置を設置して、銅管のマウンドレス型孔食に対する水酸化カルシウム、炭酸ガス併用注入の浄水処理による抑制効果を調査した結果をまとめると以下のものであった。

(1) 浄水および調整水を用いて給湯温度で試験したりん脱酸銅管において、浄水でマウンドレス型孔食と推定される局部腐食が確認され、調整水では腐食は全く認められなかった。

(2) 腐食抑制は水の pH 上昇による積極的な銅管表面へのシリケートの生成によるものと考えられた。また、Ca は腐食抑制の補助因子として作用しているものと考えられた。

(3) 水酸化カルシウム、炭酸ガス併用注入による浄水処理は銅管のマウンドレス型孔食の抑制に有効なものと考えられた。

給湯器用熱交換器銅管に発生する I'型孔食事例とその対策*

鈴木 忍** 山田 豊***
河野 浩三** 金森 康二**
渥 美 哲 郎**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 13-18

Type I' Pitting Corrosion and Its Prevention of Copper Heat Exchanger Tubes for Water Heater

Shinobu Suzuki, Yutaka Yamada, Kozo Kawano,
Koji Kanamori and Tetsuro Atsumi

Copper heat exchanger tubes in water heaters have been similarly suffering from type I' pitting corrosion, which have been experienced in the pass-through soft copper plumbing tubes, under well water. The survey of failed 20 water heaters showed that type I' pitting corrosion only appeared in water inlet pipes and coiled pipes under conditions of cold water maintained as well as residual carbon over 5mg/m². To solve this problem, the performance of 3 type heat exchangers was investigated by field test under well water. The heat exchanger with copper tubes treated by tin coating after manufacturing showed the most excellent resistance against pitting corrosion due to the stable tin oxide formation on the tin coating surface, followed by the heat exchanger made of copper tube with residual free carbon below 4mg/m² which also showed excellent pitting corrosion resistance. However the heat exchanger with manufactured Cu-0.24mass%Sn alloy tube corroded in either case with less and much carbon film. Consequently, it can be stated that residual free carbon has certain relevance to copper, as so for Sn concentration to Cu-Sn alloy concerning the occurrence of pitting corrosion.

1. 緒 言

ガスおよび石油給湯器用熱交換器（以後、熱交と記す）の配管には、優れた伝熱性、加工性からリン脱酸銅管（JIS H3300 C1220、以後、銅管と記す）が多く使用されている。しかし、使用環境によっては稀に銅管に孔食が発生して、漏洩に至ることがある。孔食によって漏洩が発生した熱交の多くが地下水（地下水を水源に使用した上水を含む）を使用しており、1.5年未満の使用期間で漏洩していた。使用された地下水の水質分析によれば、Ca 硬度が 50mg/L 以上、M アルカリ度が 50mg/L 以

上、HCO₃⁻が 65mg/L 以上、遊離炭酸が 15mg/L 以上であった。熱交銅管内面には腐食生成物として主に塩基性炭酸銅や亜酸化銅が確認された。この特徴は地下水使用環境下の一過式給水・給湯用銅配管で経験する I'型（冷水型）孔食とほぼ同じであった¹⁾。

本研究では、熱交で経験する I'型孔食事例について、発生部位を整理し、I'型孔食の材料側因子であるカーボン皮膜との関係を調べた。さらに、熱交作製後の管内に錫めっきを施した熱交、および孔食の抑制に有効とされる Cu-Sn 合金管を用いた熱交についての耐 I'型孔食性を調査した。

* Zairyo-to-Kankyo, 54 (2005), 20 に主要部掲載

** 研究開発センター 第四部

*** 研究開発センター 第四部, 工学博士

2. 調査方法

2.1 事例調査

2.1.1 I'型孔食発生状況

1991年から2005年までに著者らが経験した給湯器用熱交銅管のI'型孔食による漏洩事例20件について、Fig.1に示した熱交銅管各部位（入水(Inlet), 巻水(Coiled), 熱交(Finned), 出湯(Outlet)パイプ)を半割りにして内面および断面観察を行って漏洩発生位置を調べた。なお、これらの熱交に使用された銅管の外径は14~16mmであった。

2.1.2 管内残留カーボン量の測定

孔食による漏洩事例として調査したA~E社製給湯器について、新品の給湯器5台の中に装備されていた熱交を取り出し、熱交銅管各部位別の平均管内残留カーボン量を測定した。一般に銅管製造時および熱交銅管曲げ加工時に管内に付着した加工油は、熱処理、前者であれば焼鈍工程、後者であれば炉中ろう付けの加熱、によって蒸発気化した後、熱分解し炭素質皮膜（カーボン皮膜と称す）を形成する^{2,3)}。このカーボン皮膜を定量的に示したものが残留カーボン量で、測定方法は次の通りである。管内の残油を有機溶剤で洗浄除去した後、硝酸と塩酸から成る混酸溶液にて管内面を溶解させて内面に付着したカーボンを捕集し、赤外線吸収法により定量した¹⁾。

2.2 試作熱交の耐I'型孔食性調査

2.2.1 供試材

供試材は、銅管にて熱交を作製した後の管内面に錫めっき処理を施した内面錫めっき熱交、Cu-0.24mass%Sn

合金管（以後、Cu-Sn合金管と記す）製熱交および銅管製熱交の3種とした。本報ではそれぞれをNo.1供試材、No.2供試材、No.3供試材と称する。No.1供試材は、酸性洗浄液による前処理後、塩化第一錫、チオ尿素、酒石酸から成るめっき液⁴⁾を70℃に加熱し、熱交銅管内に60min間通液して2μmの錫めっき膜を形成して作製した。No.2熱交およびNo.3熱交では耐I'型孔食性に及ぼすカーボン皮膜の影響を調査するため、巻水パイプの配管曲げ加工に加工油を使用した場合と未使用の場合の2条件で熱交を作製した。熱交銅管パイプと熱交本体を接合するための炉中ろう付は1073Kの燃焼ガス雰囲気中で1800secの条件で実施した。炉中ろう付後の残留カーボン量は、加工油を使用した場合には10~15mg/m²、加工油未使用時には2~4mg/m²であった。管寸法はいずれも外径14mm、肉厚0.6mmとした。

2.2.2 試験条件

試験は、銅管にI'型孔食による漏洩が発生した岐阜市内集合住宅の給水設備における一過式配管にバイパス配管を設け、供試材を直列に接続し、地下水を通水して行なった。この配管システムは一過式であることから通水時以外では供試材管内に地下水が滞留する。集合住宅全体の地下水使用量は12~14m³/dayで、水温は試験期間を通して288±3Kであった。Table1に使用した地下水の水質分析結果の一例を示す。

腐食調査は、後述する3.1の事例調査結果より熱交銅管の孔食発生が巻水パイプに顕著であることが明らかとなったことから、いずれの熱交も巻水パイプを対象とした。通水試験開始6ヶ月後、12ヶ月後の供試材の腐食状況を光学顕微鏡にて観察した。さらに、酸洗浄によって表面スケールおよび腐食生成物を除去した後、巻水パイプの全長にわたり接触式の腐食深さ測定装置によって最大腐食深さを調べた。

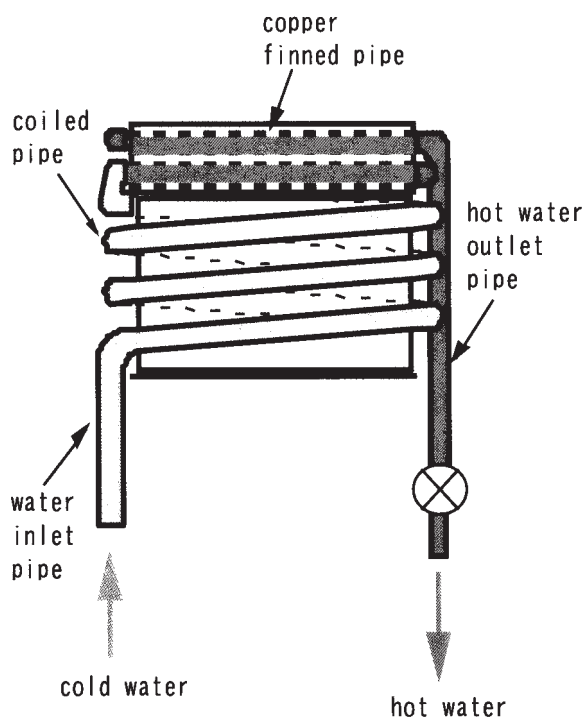


Fig.1 Details of copper heat exchanger tubes of water heater.

Table 1 Typical analysis of test water.

pH	6.9
Conductivity(mS/m)	22.3
Total hardness (CaCO ₃ mg/L)	99
Ca hardness (CaCO ₃ mg/L)	72
M alkalinity (CaCO ₃ mg/L)	78
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	14
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	96
Cl ⁻ (mg/L)	6
SiO ₂ (mg/L)	21
Free carbon dioxide (mg/L)	20

3. 調査結果および考察

3.1 事例調査

3.1.1 調査結果

調査を行った全ての熱交換銅管各部位の内面状況はほぼ同様であった。すなわち、入水パイプおよび巻水パイプでは全面に緑青色のスケールが確認され、局所的に緑青色のマウンドが観察された。特にマウンドの発生は巻水パイプが顕著であった。熱交換パイプおよび出湯パイプにも緑青色のスケールは見られたが、管内面全面を覆うような状況は確認されず、緑青色マウンドはほとんど確認されなかった。

Fig. 2 に熱交換銅管部位別の漏洩事故発生件数を示す。20 件の漏洩に対して、入水パイプで 1 件、巻水パイプで 19 件発生し、熱交換パイプおよび出湯パイプでの漏洩事故の発生は認められなかった。

Table 2 に新品給湯器 A~E の 5 台の熱交換銅管の各部位における管内残留カーボン量を示す。入水パイプおよび出湯パイプの残留カーボン量は 4~6mg/m²、巻水パイプでは 7~21mg/m²、熱交換パイプでは 10~50mg/m² であり、いずれの熱交でも巻水パイプおよび熱交換パイプが高い値を示していた。なお、事例調査した 20 台の熱交換銅管の残留カーボン量は不明であるが、熱交の製造方法は上述の A~E の熱交と同一と考えられるため、各部位の残留カーボン量も同一傾向であったと推測する。

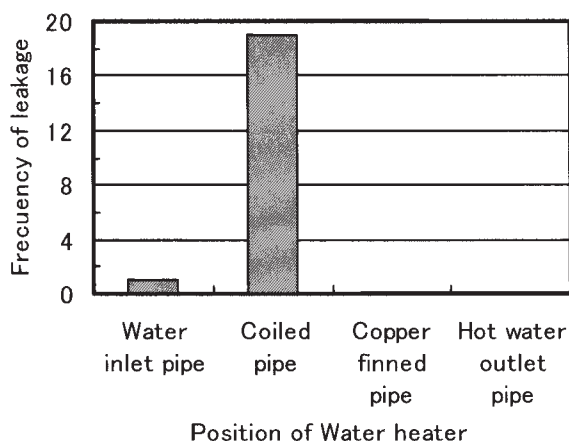


Fig. 2 Frequency of leakage for each position of copper heat exchanger tubes.

3.1.2 孔食発生状況とカーボン皮膜との関係

熱交換銅管の I' 型孔食による漏洩事故はそのほとんどが巻水パイプにて発生していた。地下水使用時に銅配管に生じる I' 型孔食は、管内面の残留カーボン量が 5mg/m² 以上、かつ使用した地下水中の遊離炭酸が 15mg/L 以上で発生しやすいとされている¹⁾。最も漏洩事故の多かった巻水パイプの残留カーボン量は 7~21mg/m² と他の部位よりも高かったことから、孔食が発生し易くなったものと考えられた。また、巻水パイプの残留カーボン量は、曲げ加工時に使用する加工油と炉中ろう付時の加熱によって増加しているものと考えられた。入水パイプでも漏洩事故が 1 件発生していた。入水パイプの残留カーボン量は巻水パイプ、熱交換パイプのそれより低い、残留カーボン量が 5mg/m² を越えるような場合があれば孔食の発生は考えられる。一方、熱交換パイプでは、50mg/m² 以上の残留カーボン量が認められるような場合もあるが、孔食による漏洩事故は生じていない。また、出湯パイプも残留カーボン量は入水パイプと同様 5mg/m² を超えることもあったが、孔食による漏洩事故を経験していない。これは、水中の溶存酸素および遊離炭酸が加熱によって気泡化することで濃度が減少して腐食の進行が抑制されたためと思われる。このことは前述の事例調査において熱交換パイプおよび出湯パイプ管内面の腐食生成物が他の部位より少なかったことから推測できる。

3.2 試作熱交の耐 I' 型孔食性調査

3.2.1 通水試験結果

Fig. 3 に試験開始 6 ヶ月後および 12 ヶ月後の供試材の内面および断面状況を示す。No.1 供試材では試験期間を通して腐食生成物は見られなかった。No.2 供試材では曲げ加工時の加工油の使用有無によらず試験開始 6 ヶ月後から管内面は緑青色のスケールで覆われ、試験開始 12 ヶ月後には局所的に緑青色マウンドが観察された。そして、その下部で孔食が発生していた。No.3 供試材では加工油を使用した場合、試験期間とともに表面の緑青色スケールは増加し、試験期間 12 ヶ月後には緑青色マウンドと、その下に孔食が観察された。一方、加工油未使用の場合には緑青色スケールは生じていたものの、試験期間 12 ヶ月後でも緑青色マウンドや孔食の発生は見られず、肌荒れのような軽微な腐食が生じている程度であった。

Table 2 Residual carbon for each position of copper heat exchanger tubes.

Sample	Water inlet pipe	Coiled pipe	Copper finned pipe	Hot water outlet pipe
A	5.6	10.1	18.2	6.4
B	—	13.7	48.5	—
C	5.0	21.1	—	4.1
D	—	15.7	—	—
E	4.2	7.2	10.1	4.9

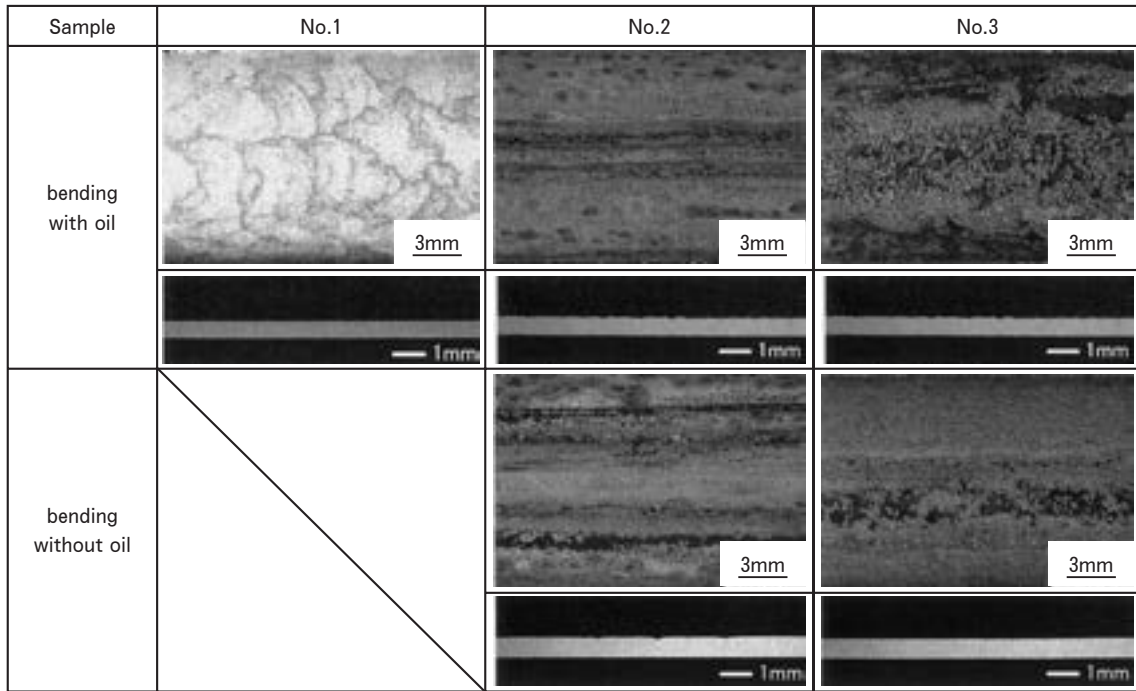
— : no measurement

Fig. 4 に各供試材の最大孔食深さを示す. No.1 供試材では試験期間を通じて孔食の発生は見られなかった. No.2 および No.3 供試材は試験期間の経過とともに孔食深さが深くなる傾向にあり, 試験開始 12 ヶ月後の最大孔食深さは, No.2 供試材の加工油使用時では 0.35 mm, 加工油未使用時では 0.30mm であった. また, No.3 供試材の加工油使用時の孔食深さは 12 ヶ月試験後にて最大で 0.39mm であるが, 加工油未使用時では試

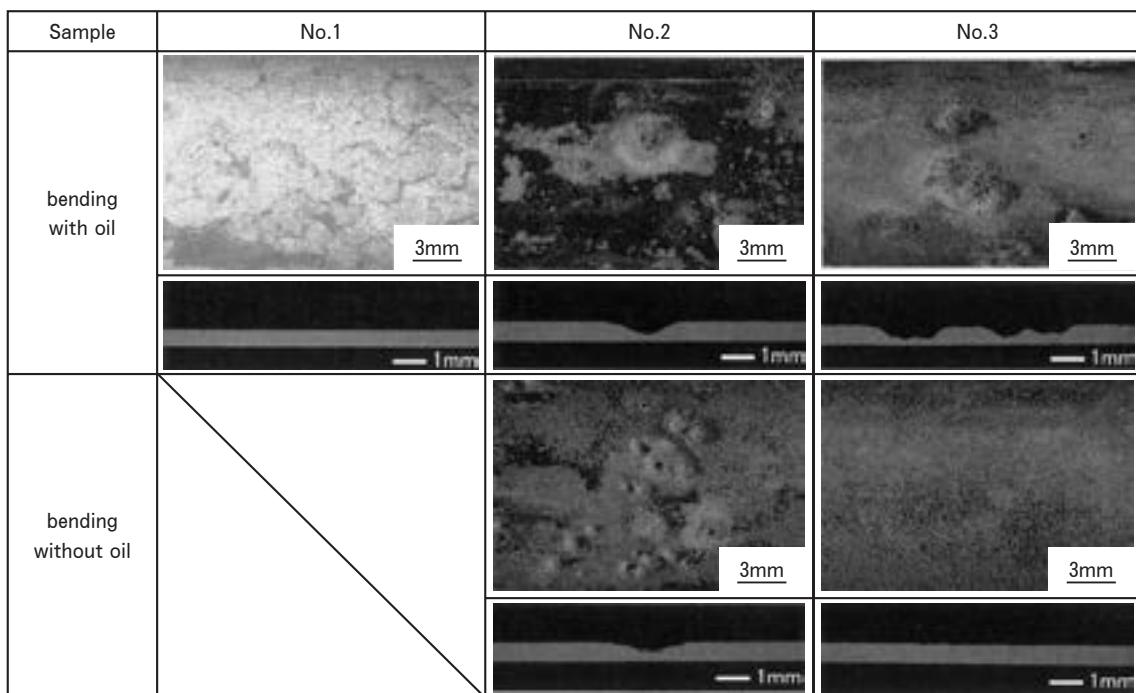
験開始 12 ヶ月後においても最大深さは 0.10mm 未満であった.

3.2.2 耐 I'型孔食性

Fig. 5 に No.1 供試材の試験開始 12 ヶ月後の内面 SEM 像を示す. 表面には立方体状の生成物が観察され, X 線回折の結果, この生成物は SnO₂ と同定された. 内面錫めっき熱交の良好な耐食性は安定な SnO₂ によって維持しているものと考えられた⁵⁾.



(1) tested for 6 months.



(2) tested for 12 months.

Fig. 3 Appearance of the inner surface and the cross section of test heat exchanger tubes.

No.2 供試材は加工油の使用有無，すなわちカーボン皮膜の多少によらず孔食の発生，進行が認められた。熱交を製造する際には曲げ加工や炉中ろう付が実施されるが，これらの加工がCu-Sn合金管の耐食性に及ぼす影響を確認するために，全く加工や炉中ろう付を行なわない残留カーボン量 $4\text{mg}/\text{m}^2$ のCu-Sn合金管を用いて，各種試作熱交と同様に地下水を通液して試験を行なった。

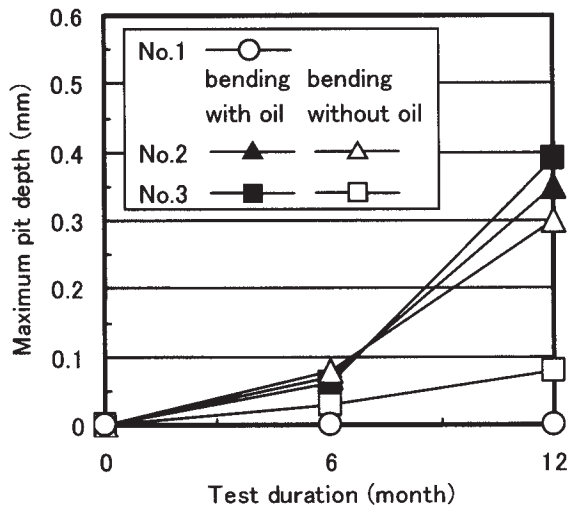


Fig. 4 Variation of maximum pit depth of test heat exchanger tubes.

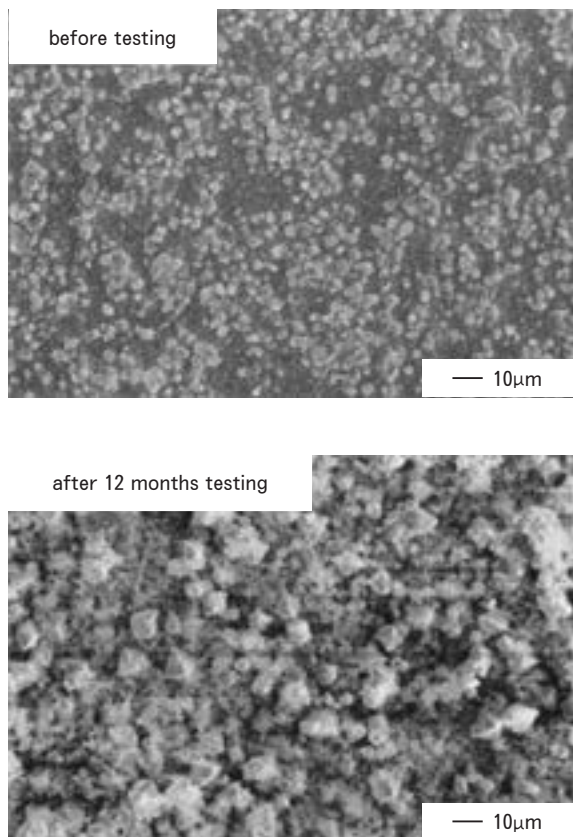


Fig. 5 SEM micrographs of the inner surface in No.1 heat exchanger tube before and after testing.

Fig. 6 に試験開始 12 ヶ月後の内面および断面状況を示す。加工油未使用で作製した No.2 熱交の合金管と同様，表面は緑青色のスケールで覆われ，所々に緑青色のマウンドが観察された。また，マウンドの下部では顕著な孔食が発生し，試験開始 12 ヶ月後の最大孔食深さは 0.40mm であった。このことから，Cu-Sn 合金管では，孔食の発生に対して曲げ加工や熱処理の影響はないものと考えられた。Cu-Sn 合金管は，1mass%以上のSn濃度の場合，その使用とともに管内表層に錫酸化物が形成されて良好な耐食性が得られることが報告されている⁶⁾。しかしながら，今回用いたCu-Sn合金管では，Fig. 7の試験開始 6 ヶ月後のEPMA断面分析結果（加工油未使用で作製した熱交）に示すように腐食生成物下の管内表層にSnの濃縮層は認められない。このことから，錫濃度が $0.24\text{mass}\%$ と低いCu-Sn合金管では，耐食性に有効となる錫酸化皮膜は生成しないものと考えられた。以上より，Cu-Sn合金管の耐食性は使用中の表層に形成される錫酸化物の有無に依存するものと推察された。Cu-Sn合金管において耐食性を向上させるためには1mass%以上のSnを添加しなければならないが，Snの添加は曲げ加工性を低下させるため，曲げ加工を行なう熱交の配管の場合， $0.2\text{mass}\%$ 程度程度の添加が限界と推測される。したがって，熱交配管としてCu-Sn合金管を使用して，その耐食性向上を期待することは困難と考える。

No.3 供試材において，加工油未使用で残留カーボン量が $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下の場合，孔食は発生せず，全面腐食の形態を呈し，残留カーボン量が $5\text{mg}/\text{m}^2$ を越える場合には孔食が発生した。これは既報告の結果と一致している⁷⁾。

以上のことから，内面錫めっき熱交の耐食性は非常に良好で，Cu-Sn合金とリン脱酸銅の耐食性を比較した場合，前者では錫濃度が，後者ではカーボン皮膜が影響

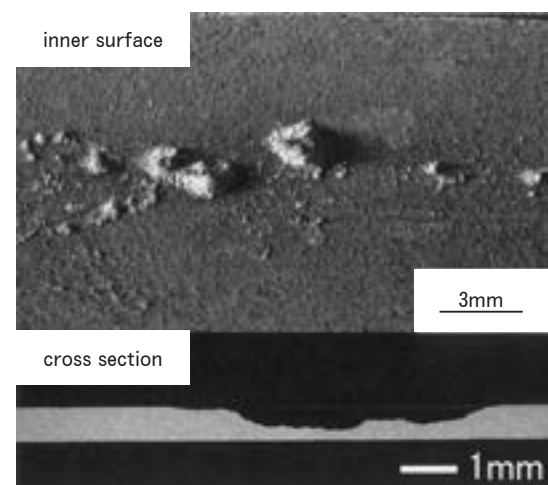


Fig. 6 Result of EPMA mapping analysis for Sn in No.2 heat exchanger tube after 6 months testing.

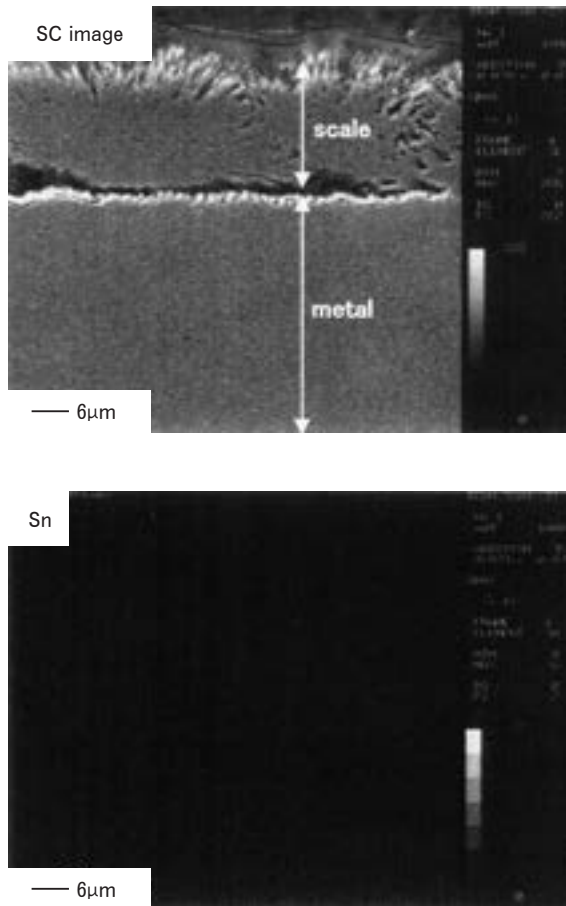


Fig. 7 Appearance of the inner surface and the cross section of Cu-0.24mass%Sn alloy tube tested for 12 months.

しているものと考えられる。なお、Cu-Sn合金管では、リン脱酸銅管と比較して、I'型孔食性に及ぼす残留カーボン量の影響度（感受性）が高く、残留カーボン量の限界値がリン脱酸銅管のそれより低い可能性もある。

熱交作製後の管内面に錫めっきを施した熱交銅管は良好な耐I'型孔食性を示すが、製造工程が煩雑という短所を有する。対策としては内面錫めっき銅管を熱交の配管として用い、曲げ加工、炉中ろう付を行なって熱交を

作製する方法が考えられる。この場合、炉中ろう付後の管内表層には1mass%以上のSnの存在が期待されるが、炉中ろう付時の加熱による純錫膜への影響およびカーボン皮膜の影響が不明であり、今後の検討課題である。

4. 結 言

地下水使用時の給湯器用熱交換器に使用された銅管に経験するI'型孔食に関し、熱交換器銅管の部位別孔食発生状況をカーボン皮膜との関係で調べた。また、対策として、各種熱交換器を作製し、耐I'型孔食性を調査して以下の結論を得た。

(1) 地下水使用時に給湯器用熱交換器銅管で経験されたI'型孔食は、熱交換器の巻水パイプに最も多く発生していた。これは熱交換器製造時の炉中ろう付によって使用した加工油から生成したカーボン皮膜が大きく関与しているものと判断された。

(2) 耐I'型孔食性は、銅管製熱交換器の銅管内面に錫めっきを施した熱交換器が最も良好で、次いで残留カーボン量 $4\text{mg}/\text{m}^2$ 以下の銅管製熱交換器が良好であった。

(3) Cu-0.24mass%Sn合金管では錫濃度が低く、使用中の表層に耐食性を向上させる錫酸化物が形成されないため、孔食が発生した。また、Cu-0.24mass%Sn合金管の孔食は今回の試作範囲におけるカーボン皮膜の多少には依存しなかった。

参 考 文 献

- 1) 山田 豊, 河野浩三, 鈴木 忍, 渥美哲郎: *Zairyo-to-Kankyo*, **48** (1999), 647.
- 2) H. S. Campbell: *Journal of the Institute Metals*, **77** (1950), 345.
- 3) 丹羽道代, 今井正也, 渥美哲郎: 本誌, **37** (1996), 147.
- 4) 山田 豊, 米光 誠, 河野浩三: 日本国特許 第2544678号, (1998).
- 5) 鈴木 忍, 山田 豊, 渥美哲郎, 鳥山 治: 伸銅技術研究会誌, **39** (2000), 261.
- 6) 浜元隆夫, 熊谷正樹: 本誌, **29** (1988), 175.

水平内面溝付管内の单相乱流熱伝達の予測式*

五 島 正 雄** 井 上 順 広**
 城 本 恵 子*** 江 本 幸 泰***
 李 宇**** 佐 藤 全 秋****
 清 谷 明 弘*****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 19-27

Development of General Correlation for Heat Transfer in Single-Phase Turbulent Flow Inside Internally Helical-Grooved Tubes

Masao Goto, Norihiro Inoue, Keiko Shiromoto, Yukiyasu Emoto,
 Yu Li, Masaaki Sato and Akihiro Kiyotani

An experimental study on heat transfer in single-phase turbulent flow inside an internally helical-grooved tube was carried out using thirteen different kinds of grooved tubes and a smooth tube with 6.35mm outer diameter and 1000mm working length. The ranges of geometric parameters of grooved test tubes were number of grooves (45 to 65), helix angle (10 to 35deg.) and fin height (0.15 to 0.3mm). In the experiments, each of test tubes was heated at constant heat input of 1.4kW by an electric heater. The inlet cooling water temperature was kept between 16 and 18°C, and the flow rate was varied from 0.03 to 0.11kg/s. The obtained data indicated that heat transfer coefficients were from 110 to 200% higher than those of smooth tube and increased with increasing the ratio of inner surface area of grooved tube to that of smooth tube and helix angle, while decreased with increasing the number of grooves. The correlations to predict the heat transfer coefficients were developed based on the measured data, which predicted the experimental data within $\pm 20\%$ and correlated the data reported in literature within $\pm 30\%$ and the analogy between heat transfer and pressure drop for the grooved tube was discussed.

1. はじめに

温室効果ガス排出抑制のため、空調機器の更なるエネルギー利用率の向上および各要素機器の高性能化を図る新技術の開発が強く望まれており、これまで、システムの高性能化に関する研究・開発が活発に行われてきた。システムの主要機器である熱交換器については、凝縮お

よび蒸発熱伝達を促進するため、種々の内面加工を施した伝熱促進管が開発され、その高性能化が図られてきた。また、インバータによる圧縮機能力制御等、システムを最適運転制御することにより、消費エネルギーの低減化が図られてきた。これらのことにより、凝縮器内の伝熱においては、冷媒液の单相流熱伝達となるサブクール領域が占める割合が増大しており、その伝熱特性の把握とその促進が期待されている。

さらに、管内单相流における圧力損失と熱伝達の特性は、管内の蒸発や凝縮の二相流におけるこれらの特性と密接な関係があることが知られている。したがって、空調用熱交換器の伝熱管として広く使用されている種々の内面を加工した伝熱促進管に関して、管内单相流における圧力損失と熱伝達の特性を明らかにすることは、熱交

* 第39回空気調和・冷凍連合講演会(2005年4月)にて主要部発表, 日本冷凍空調学会論文集, 22-4 (2005)に主要部掲載

** 東京海洋大学 海洋工学部 海洋電子機械工学科

*** 東京海洋大学大学院 商船学研究科

**** 東芝キャリア株式会社 機能研究開発センター

***** 研究開発センター 第三部

換器の更なる高性能化とその設計に有用な指針を与えるものである。

しかし、これまでの空調用熱交換器の伝熱に関する研究^{1~7)}は、凝縮や蒸発をともなう二相域を対象にしたものがほとんどであり、単相領域での伝熱に関しては、熱交換器の性能に占める割合が小さいという認識からあまり重要視されておらず、この領域を対象とした伝熱促進に関する研究は少ない。さらに、内面加工した伝熱促進管については、これまでにリブ付管、コルゲート管、ワイヤコイル付管、螺旋溝付管などの管内单相流熱伝達に関する研究^{8~16)}が行われ、熱伝達係数の予測式が提案されているが、それらの多くは特定の内面加工の伝熱促進管を対象にしたものであり、管径が比較的小さい空調用伝熱管に適用できるかどうかは不明である。

著者らは既報¹⁷⁾において、それぞれ異なる溝形状をもつ外径 6.35mm の 14 種類の内面溝付管を用いて、内面螺旋溝付管の圧力損失実験を行い、摩擦係数に及ぼす溝形状の影響を明らかにした。また、得られた実験値より溝形状の異なる多くの螺旋溝付管に適用できる摩擦係数に関する予測式を提案した。本報では、摩擦損失実験と同時に行った单相乱流領域の熱伝達実験より得られた結果をもとに、これまで提案されているいくつかの熱伝達係数に関する相関式についてその有用性を検討する。また、熱伝達特性に及ぼす溝形状の影響を明らかにし、溝形状をパラメータとして、種々異なる溝形状をもつ螺旋溝付管に適用可能な熱伝達係数の予測式の作成を試みる。

2. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置の系統図を示す。実験では試験流体として水を用いた。水は、タンク (1) および (2) で所定温度に設定され、タンク (3) に送られる。その後、流量調整バルブ (5) により一定流量に調節され、入口温度測定用の混合器 (6) を経て、試験区間 (7) に供給される。試験区間に流入した水は熱交換を行った後、出口温度測定用の混合器 (6) を経て外部に排出されるバッチ式である。

Fig. 2 に試験区間の詳細を示す。伝熱管は外径 6.35 mm の銅製内面溝付管で全長約 1850mm、伝熱管入口端より 680mm の助走区間の後、有効伝熱長さ 1000mm 区間に加熱用のニクロム線をコイル状に巻き、断熱のために、その周囲を石膏で固めた電気加熱式である。また、伝熱管入口端から 250mm および 1750mm の箇所に圧力タップを設け、1500mm 区間での圧力損失が測定できる構造となっている。実験に使用した溝付管の溝形状を Fig. 3 に、その詳細な仕様を Table 1 に示す。

試験伝熱管は、直流安定化電源により電気加熱され、その電気入力量は、デジタル式電力計で、冷却水入口および出口温度は、シース型白金測温抵抗体でそれぞれ測定した。伝熱管平均温度は、伝熱管に一定電流 (10A) を通電して伝熱管試験部の電圧降下を測定し、その電気抵抗値を求め、予備実験によりあらかじめ求めた温度と各管の電気抵抗値との関係より求めた。なお、伝熱管平均温度と管内表面温度との温度差は、伝熱管を管内径が

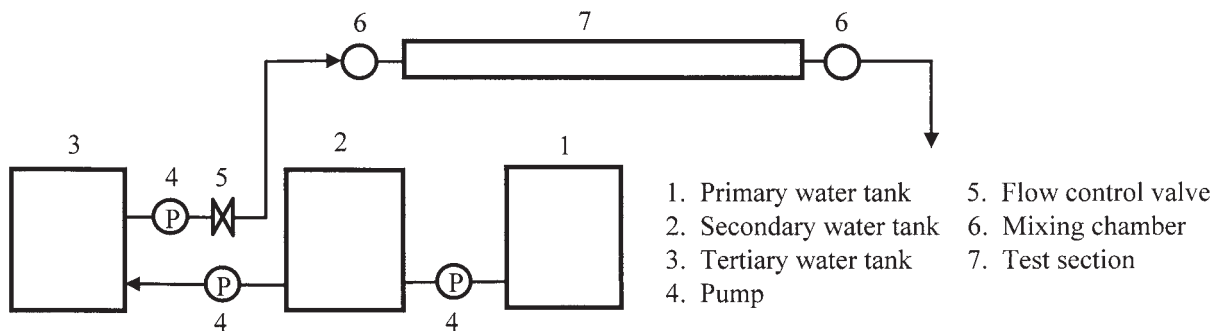


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

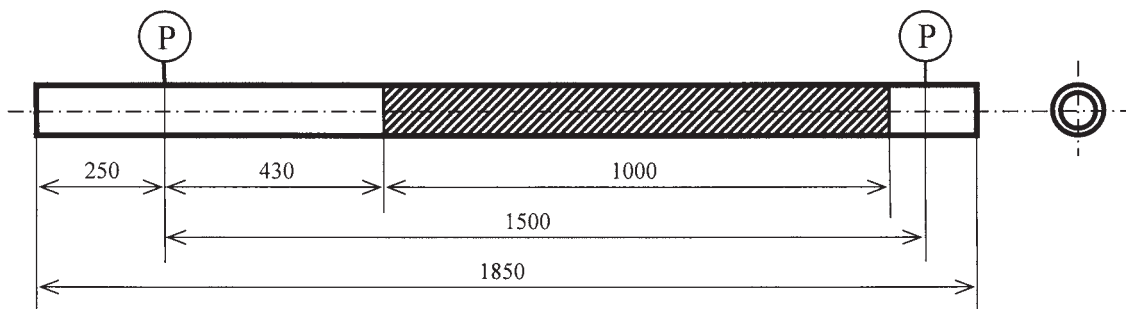


Fig. 2 Test tube.

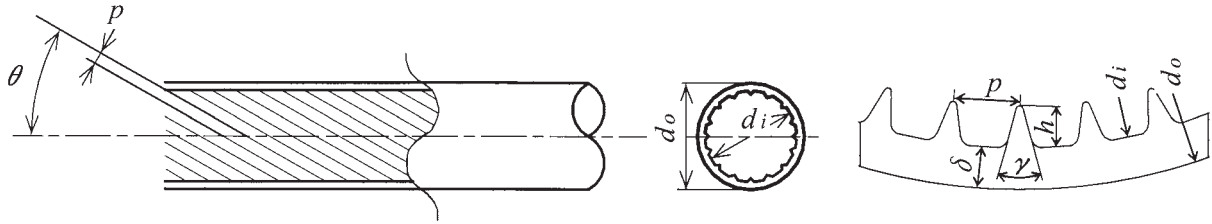


Fig. 3 Configuration of helical-grooved tube.

Table 1 Test tube dimensions.

Tube designation Key	F ○	G □	J ◎	K 回	L ◇	M △	O ■	P ◆	Q ●	R ■	T ◇	U ▲	V ▼	Smooth ◀
Outer diameter d_o (mm)	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35
Max. inner diameter d_i (mm)	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85
Wall thickness δ (mm)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Fin height h (mm)	0.26	0.15	0.21	0.21	0.21	0.26	0.30	0.24	0.21	0.21	0.20	0.20	0.20	—
Fin apex angle γ (degrees)	15	15	15	15	15	15	20	15	15	15	15	15	15	—
Helix angle θ (degrees)	11	20	20	20	20	26	21	20	20	20	10	25	35	—
Number of grooves n (-)	45	65	45	60	55	45	45	45	50	65	55	55	55	—
Area ratio η (-)	1.96	1.83	1.86	2.19	2.09	2.02	2.11	1.98	1.99	2.35	1.99	2.06	2.19	1.00
Real inner surface area SA_{real} (m ² /m)	0.0359	0.0336	0.0343	0.0403	0.0384	0.0369	0.0387	0.0365	0.0368	0.0434	0.0365	0.0380	0.0404	0.0184
Real flow area A_{real} (m ² ×10 ⁻⁴)	0.255	0.258	0.256	0.253	0.254	0.253	0.249	0.256	0.259	0.254	0.256	0.259	0.260	0.269
p/d_i (-)	0.069	0.045	0.066	0.049	0.054	0.062	0.065	0.066	0.059	0.045	0.056	0.051	0.047	0.000

溝付管の最小内径の平滑管と仮定すると、一次元熱伝導式により 0.05K 以下と見積もられた。また、冷却水流量は電子台秤で測定した。なお、測定誤差は、それぞれデジタル式電力計については測定値の ±0.2% 以内、シー型白金測温抵抗体については ±0.05K、伝熱管平均温度については ±0.2K 以内、流量については測定値の ±0.05% 以内と見積もられる。

実験は、電気入力量を 1.4kW、冷却水の入口温度を 16~18℃ の範囲ではば一定に保ち、その流量を 0.03~0.11kg/s の範囲で変化させて行った。

3. 実験データの整理方法

伝熱管での伝熱量 Q_s は、測定した冷却水の質量流量 W_s 、冷却水入口温度 $T_{s,in}$ および冷却水出口温度 $T_{s,out}$ を用いて、次式より求めた。

$$Q_s = W_s c_p (T_{s,out} - T_{s,in}) \quad (1)$$

また、熱伝達係数 α_i を次式で定義した。

$$\alpha_i = q_i / (T_{w,m} - T_{s,m}) \quad (2)$$

ここで、 q_i は、溝付管の最大内径 d_i を内径とする平滑管内表面積基準の熱流束で、有効伝熱長さを ℓ とすると、式(3)より求まる。また、 $T_{w,m}$ は試験伝熱区間の伝熱管平均温度、 $T_{s,m}$ は冷却水の伝熱管入口温度と出口温度との算術平均温度である。

$$q_i = Q_s / (\pi d_i \ell) \quad (3)$$

溝付管の実内表面積基準の熱伝達係数 α_{real} を次式で定義した。

$$\alpha_{real} = q_{real} / (T_{w,m} - T_{s,m}) \quad (4)$$

ここで、熱流束 q_{real} は、実内表面積基準の熱流束で、

最大内径 d_i を内径とする平滑管内表面積に対する実内表面積の比を面積拡大率 η とすると、次式で表される。

$$q_{real} = Q_s / (\pi \eta d_i \ell) \quad (5)$$

また、伝熱管の最大内径基準のヌセルト数 Nu_i および実面積基準のヌセルト数 Nu_{real} をそれぞれ、式 (6) および (7) で定義した。

$$Nu_i = \alpha_i d_i / \lambda \quad (6)$$

$$Nu_{real} = \alpha_{real} d_i / \lambda \quad (7)$$

ここで、 λ は水の熱伝導率である。なお、水の物性値は、伝熱管入口温度と出口温度との算術平均温度を代表温度とし、文献²⁰⁾より求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 無次元整理

Fig. 4 は、式 (6) で定義したヌセルト数の実験値をレイノルズ数に対して示す。図中の記号はそれぞれ管の種類を、また、図中の細線、実線、破線および点線は、それぞれ平滑管内乱流熱伝達に対する Colburn²¹⁾ の式、Gnielinski²²⁾ の式、Petukov²³⁾ の式および Dittus-Boelter²¹⁾ の式の値を示す。なお、これらの諸式のレイノルズ数に関する適用範囲は Gnielinski²²⁾ の式を除き $10^4 \leq Re_i$ である。

図より、平滑管および溝付管のヌセルト数の実験値は、ともにレイノルズ数に対して、次式に示す Colburn²¹⁾ の式と同様の傾向を示していることが分かる。

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{1/3} \quad (8) \quad (10^4 \leq Re \leq 10^5)$$

また、平滑管の実験値 (◁印) は Petukov²³⁾ の式の値とほぼ一致しており、Colburn²¹⁾ の式に対しては、+30% 程度高い値を示しているのが分かる。一方、溝付管の実験値は、平滑管の実験値に比べ、約+110%~+200% 大きい範囲内の値を示し、その値は、溝形状の影響を受け、それぞれ管によって異なっているのが分かる。すなわち、溝付管の実験値はリード角 (Helix angle) θ が 35° で最大である V 管 (▼印) が最も大きい値を示し、リード角 θ が 10° で最小である T 管 (◆印) が最も小さい値を示しているのが分かる。

Fig. 5 は、実面積基準の熱伝達係数を用いて式 (7) で定義されるヌセルト数の実験値をレイノルズ数に対し示したもので、図中の実線は、Colburn²¹⁾ の式の値を示す。図より、実験値は、Colburn の式に比べて約+20~+100% 大きい値を示しており、その値は管の種類によ

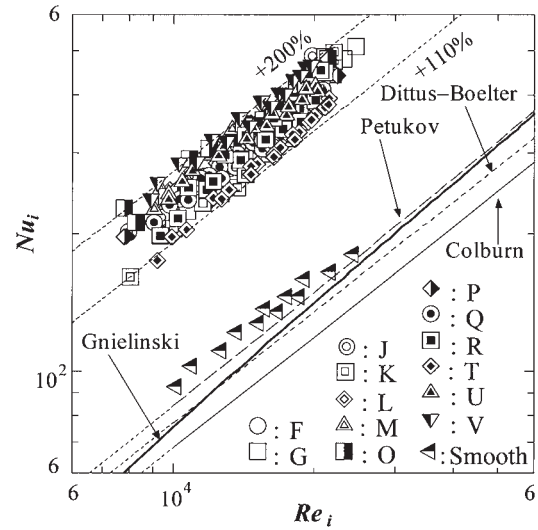


Fig. 4 Relation of Nusselt number with Reynolds number for all data.

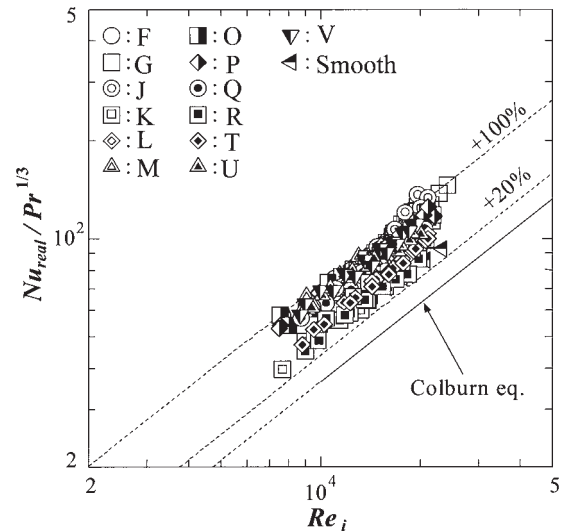


Fig. 5 Relation of Nusselt number based on real heat transfer area with Reynolds number.

て異なっているのが分かる。このことは、螺旋溝付管の伝熱においては、溝による面積拡大分以上に伝熱が促進され、その促進の割合は管の種類、すなわち溝形状によって異なることを表している。

4.2 実験値と従来の予測式との比較

これまでに内面を加工した伝熱促進管内の熱伝達に関して、いくつかの相関式^{14~16,22)}が提案されている。そこで、本実験で得られたデータとそれらの式との比較を試みた。本報では、比較的よい相関が得られた Carnavos¹⁵⁾ からおよび Jensen¹⁶⁾ らの式と比較した結果を示す。

Carnavos¹⁵⁾ らは、溝付管内の乱流熱伝達係数の相関式として、次式を提案している。

$$Nu_{car} / Pr^{0.4} = 0.023 Re_h^{0.8} (A_{real} / A_{min})^{0.1} \times (SA_i / SA_{real})^{0.5} (\sec \theta)^3 \quad (9)$$

ここで、

$$d_h = \frac{4A_{real}}{\pi d_i \eta} \quad (10)$$

$$Re_h = \frac{\rho v_{real} d_h}{\mu} \quad (11)$$

$$A_{min} = \frac{(d_i - 2h)^2 \pi}{4} \quad (12)$$

ここで、式中の d_h , Re_h , A_{real} , A_{min} , SA_i , SA_{real} は、それぞれ相当直径、相当直径基準のレイノズル数、実断面積、最小断面積、最大内径基準の内表面積および実内表面積を表す。

Fig. 6 (a) に実験値と Carnavos¹⁵⁾らの式との比較を示す。

図より、Carnavos らの式の値 Nu_{car} は実験値 Nu_{exp} の -40%~+10%の範囲でばらついているのが分かる。

Jensen¹⁶⁾らは、溝付管の乱流熱伝達係数の相関式として、次式を提案している。

$$\frac{Nu_{jen}}{Nu_{gmi}} = \left(\frac{\ell_c}{d_i}\right)^{-0.5} \left(\frac{A_i}{A_{real}}\right)^{0.8} \left(\frac{SA_{real}}{SA_i}\right)^{0.29} \times \left[1 - 1.792 \left(\frac{n \sin \theta}{\pi}\right)^{0.64} \left(\frac{2h}{d_i}\right)^{2.76} (Re_{real})^{0.27}\right] \quad (13)$$

ここで、

$$\frac{\ell_c}{d_i} = \left[\frac{A_{min}}{A_{real}} \left(1 - \frac{2h}{d_i}\right) + \frac{A_{fin}}{A_{real}} \left\{ \frac{\pi}{n} \left(1 - \frac{h}{d_i}\right) - \frac{s}{d_i} \right\} \right] \times \left[1 - 0.203 \left(\frac{n \sin \theta}{\pi}\right)^{0.65} \left(\frac{2h}{d_i}\right)^{0.2} \right] \quad (14)$$

$$s = (p / \cos \theta) - \left[(\pi d_i^2 / 4) - A_{real} \right] / nh \quad (15)$$

$$A_{min} = \frac{(d_i - 2h)^2 \pi}{4} \quad (16)$$

$$A_{fin} = A_{real} - A_{min} \quad (17)$$

ここで、式中の ℓ_c , n , A_{fin} および s は、それぞれ代表長さ、条数、フィン部分の面積および平均フィン厚さを表す。

Fig. 6 (b) に Jensen¹⁶⁾らの式の値 Nu_{jen} と実験値 Nu_{exp} との比較を示す。図より、Jensen らの式の値 Nu_{jen} は、実験値 Nu_{exp} の -50%~-30%の範囲の値を示しており、管相互の差異は Carnavos¹⁵⁾らの式の値よりも小さいことが分かる。同様に、Gnielinski²²⁾らおよび Ravigururajan¹⁴⁾らの式と実験値とを比較したところ、式の値はそれぞれ、実験値の -50%~-30%および -50%~-10%の範囲にばらついており、これらの諸式では実験値を精度よく整理できないことが分かった。そこで、

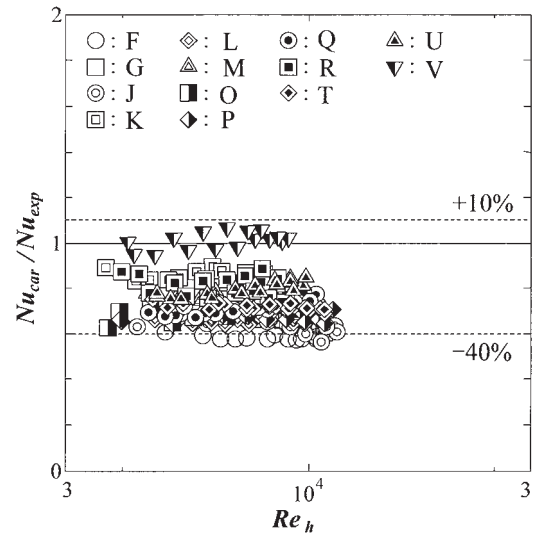


Fig. 6 (a) Comparison of measured data with Carnavos's correlation¹⁵⁾.

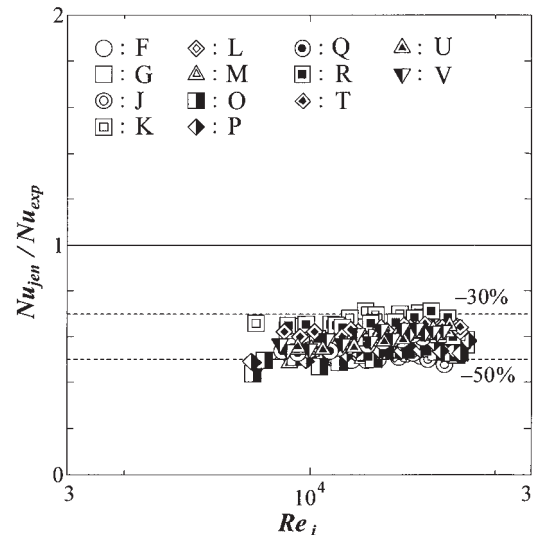


Fig. 6 (b) Comparison of measured data with Jensen's correlation¹⁶⁾.

以下のように整理式の作成を試みた。

4.3 单相乱流領域の熱伝達係数の相関式

実験に使用したすべての螺旋溝付管に適用可能な单相乱流領域における熱伝達係数の相関式の作成を試みる。ここで、実験より得られた平滑管の実験値より Colburn²¹⁾の式の係数を次式のように修正し、平滑管に対する式とした。

$$Nu_i = 0.031 Re_i^{0.8} Pr^{1/3} \quad (18)$$

上式に溝形状の特性を表すパラメータを付加することにより、以下のように実験値の整理を試みた。なお、管内の熱伝達と摩擦損失の相似性を考慮して、既報¹⁷⁾の摩擦係数の整理に用いたものと同じパラメータにより整理を行った。

溝付管の伝熱量は、流体と壁面が接触する伝熱面積の増大に伴い、増加すると考えられるので、同一内径の平滑管内表面積に対する溝付管の伝熱面積の増大割合を示す面積拡大率 η をパラメータの一つとして式 (18) に付加した式 (19) により、実験値を整理した。

$$Nu_i = 0.031 Re_i^{0.8} Pr^{1/3} \eta^{0.8} \quad (19)$$

その結果を Fig. 7 (a) に示す。図は、縦軸に $Nu_i Pr^{-1/3} \eta^{-0.8}$ を、横軸に Re_i をとり、実験値を図示したもので、 η の指数は実験値をもとに試行錯誤的に求めた。図より、実験値は平滑管の値に近づき、管相互のばらつきも Fig. 4 に比べ若干小さくなること分かる。また、フィン高さ以外の溝形状のパラメータがほぼ同じ管 (J 管, O 管, P 管) の値を相互に比較すると、他の管に比べ比較的これらはよく一致しており、フィンは内壁面の粗さとしてではなく、伝熱面積の増大として伝熱促進に寄与するものと推測される。したがって、フィンの高さによる影響は、摩擦損失に及ぼす影響の場合¹⁷⁾と同様に、面積拡大率として考慮できるものと考えられる。

次に、溝付管内の流体は溝のリード角 θ に沿って旋回する二次流れが形成され、この流れが伝熱を促進すると考えられる。そこで、この影響を表すパラメータとして $\cos \theta$ を導入し、式 (19) を修正した式 (20) により、Fig. 7 (a) の結果をさらに整理した。

$$Nu_i = 0.031 Re_i^{0.8} Pr^{1/3} \eta^{0.8} (\cos \theta)^{-1.3} \quad (20)$$

その結果を Fig. 7 (b) に示す。図は、縦軸に $Nu_i Pr^{-1/3} \eta^{-0.8} (\cos \theta)^{1.3}$ を、横軸に Re_i をとり実験値を図示したもので、 $\cos \theta$ の指数の値は、実験値をもとに同様に試行錯誤的に求めた。図より、実験値は、平滑管の値にさらに近くなり、管の種類による差異はさらに小さくなること分かる。しかし、 η および $\cos \theta$ で修正した実験値は、溝の条数 n による影響が認められ、条数 n の値が大きい管の実験値ほど、小さな値を示しているのが分かる。これは、条数 n の値が大きくなると、壁面近くの流れが溝に沿わず、溝表面をスリップして流れることにより、管内を旋回して流れる二次流れが形成されにくくなるためと考えられる。そこで、溝の条数 n の影響を表すパラメータとして、溝ピッチを式 (21) のように定義し、溝ピッチ p と管最大内径 d_i の比をパラメータとして導入した式 (22) により、Fig. 7 (b) の結果をさらに整理した。

$$p = (d_i \pi / n) \cdot \cos \theta \quad (21)$$

$$Nu_i = 0.031 Re_i^{0.8} Pr^{1/3} \eta^{0.8} \times (\cos \theta)^{-1.3} \left\{ 1 + (10p/d_i)^{2.3} \right\} \quad (22)$$

$$(0.036 \leq p/d_i \leq 0.07)$$

$$(10^4 \leq Re_i \leq 10^5)$$

その結果を Fig. 7 (c) に示す。なお、 p/d_i の係数および指数の値は実験値をもとに試行錯誤的に求めた。図中の記号は管の種類を示し、実線は式 (22) の値を、一点鎖線は Colburn²¹⁾ の式の値をそれぞれ示している。図より、測定した螺旋溝付管のすべての実験値は、平滑管に対する式 (18) に、面積拡大率 η 、リード角 θ および溝ピッチ p を、パラメータとして付加した式 (22) によって、 $\pm 20\%$ の範囲で整理できることが分かる。

作成した整理式 (22) を検証するため、Jensen¹⁶⁾ ら、Webb¹⁰⁾ ら、小山⁷⁾ ら、および著者⁸⁾ らの実験値を、式 (22) で整理した結果を Fig. 8 (a) に示す。なお、引用した実験値の試験用伝熱管の詳細を Table 2 にそれぞれ示す。図より、これらの実験値は管径や溝形状によらず、ばらつきはあるが式 (22) により、 $-30\% \sim +20\%$ の範囲で整理されることが分かる。

さらに、 p/d_i の値が大きい Jensen¹⁶⁾ らの実験値についても同様な整理を試みた。Jensen らの実験値は p/d_i の値が大きいので、溝の条数の影響が無視できるものと考え、面積拡大率およびリード角のみを用いて、式 (22) を修正した式 (23) により実験値を整理した。その結果を Fig. 8 (b) に示す。

$$Nu_i = 0.027 Re_i^{0.8} Pr^{1/3} \eta (\cos \theta)^{-3} \quad (23)$$

$$(0.09 \leq p/d_i \leq 0.34)$$

$$(10^4 \leq Re_i \leq 10^5)$$

図より、実験値と式 (23) の値は $\pm 10\%$ の範囲で一致していることが分かる。

4.4 熱伝達係数と摩擦係数との相関

Colburn²¹⁾ は等温円管内の乱流熱伝達係数の無次元相関式 (8) と Fanning¹⁸⁾ の摩擦係数 f_{fa} の式 (26) を用いて、Colburn のアナロジー¹⁸⁾ と呼ばれる熱伝達係数と摩擦係数に関する次の関係を求めた。

$$St Pr^{2/3} = f_{fa} / 2 \quad (24)$$

ここで、左辺は熱伝達に関する Colburn の j 因子と呼ばれるものであり、 St は式 (25) で定義されるスタントン数、 f_{fa} は Fanning¹⁸⁾ の摩擦係数で式 (26) で表わされる。

$$St = Nu / (Pr Re) \quad (25)$$

$$f_{fa} = 0.046 Re_i^{-0.2} \quad (26)$$

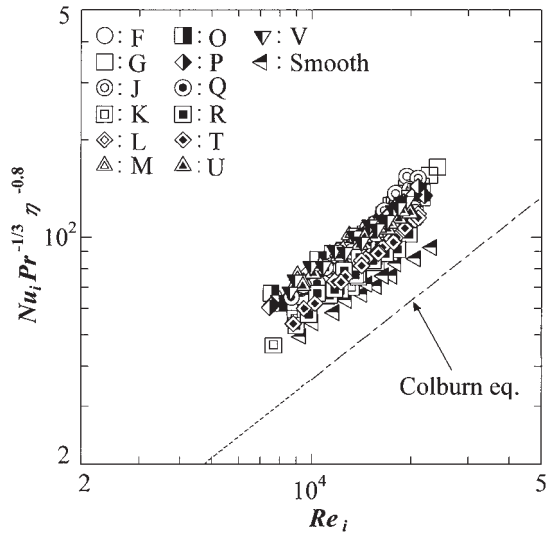


Fig. 7 (a) Modified Nusselt number.

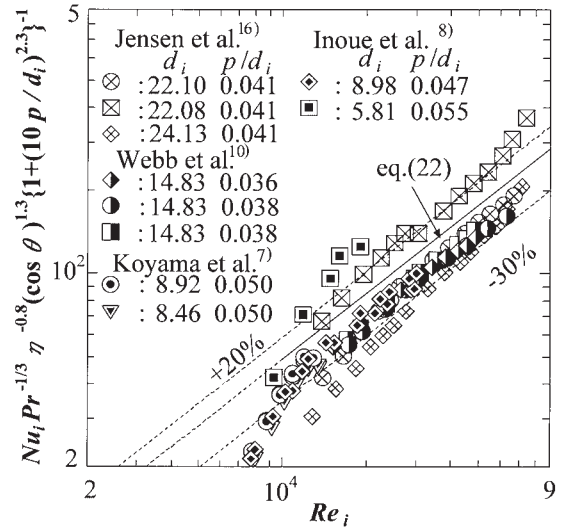


Fig. 8 (a) Comparison of Nusselt number of other researcher's data with the present correlation.

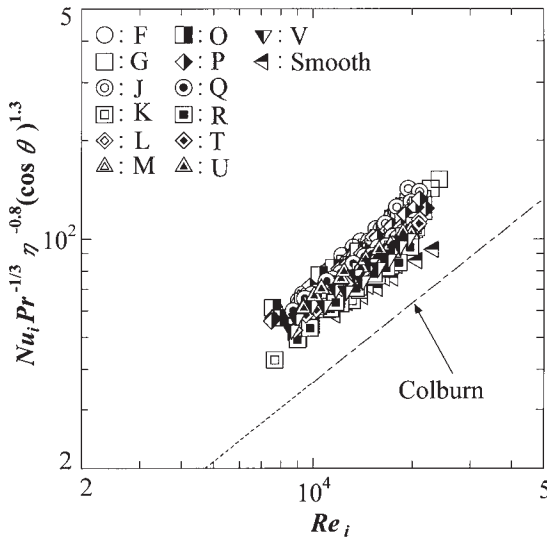


Fig. 7 (b) Modified Nusselt number.

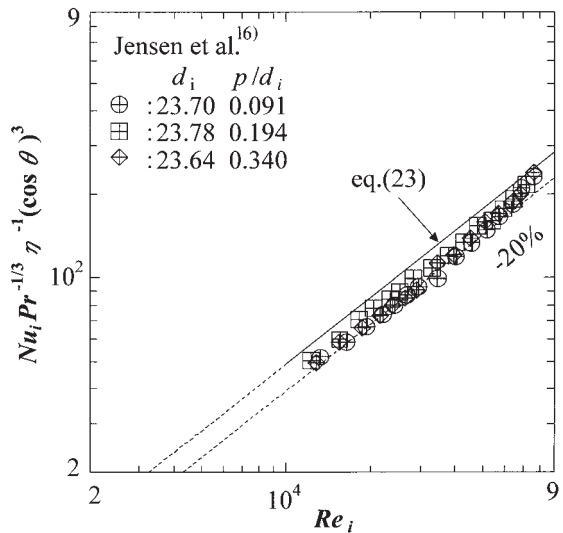


Fig. 8 (b) Comparison of the data in literature¹⁶⁾ with present correlation.

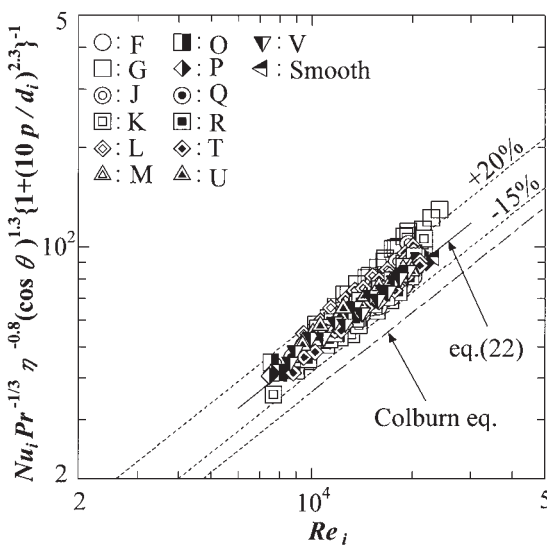


Fig. 7 (c) Comparison of measured data with present correlation.

そこで、螺旋溝付管内の单相領域の乱流熱伝達係数と摩擦係数との関係を明らかにするため、本実験で得られた熱伝達係数の整理式と先に得られた摩擦係数の整理式を用いて、Colburnのアナロジー¹⁸⁾と同様に $StPr$ と摩擦係数 f_i の関係を求めた。その結果を式 (27) に示す。

$$St Pr^{2/3} / f_i = \left[0.31 \{1 + (10p/d_i)^{2.3}\} \right] / \left[0.046 \{1 + (10.8p/d_i)^{3.3}\} \right] \quad (27)$$

(0.036 ≤ p/d_i ≤ 0.07)

ここで、

$$f_i = 0.046 Re^{-0.2} \eta^{0.8} (\cos \theta)^{-1.3} \times \left[1 + (10.8p/d_i)^{3.3} \right] \quad (28)$$

Table 2 Tube dimensions in literature.

Tube designation Key	Jensen et al. ¹⁶⁾						Koyama et al. ⁷⁾		Inoue et al. ⁸⁾		Webb et al. ¹⁰⁾		
	◇	田	⊕	⊗	⊗	◇	▽	●	◇	■	■	●	◀
Outer diameter d_o (mm)	25.44	25.50	25.42	24.90	24.70	25.40	10.00	9.52	9.52	6.35	15.88	15.88	15.88
Max. inner diameter d_i (mm)	23.64	23.78	23.70	22.10	22.08	24.13	8.46	8.92	8.98	5.81	14.83	14.83	14.83
Wall thickness t_w (mm)	0.9	0.86	0.86	1.4	1.31	0.635	0.77	0.30	0.27	0.27	0.52	0.52	0.52
Fin height h (mm)	1.16	1.20	1.30	0.22	0.44	0.33	0.17	0.20	0.17	0.14	0.35	0.35	0.35
Helix angle θ (degrees)	30	30	30	45	45	45	18	18	25	16	17.5	20	27
Number of grooves n (-)	8	14	30	54	54	54	60	60	60	55	78	78	78
Area ratio η (-)	1.25	1.45	2.05	1.34	1.69	1.47	1.55	1.55	1.45	1.47	1.92	1.92	1.92
p/d_i (-)	0.340	0.194	0.091	0.041	0.041	0.041	0.050	0.050	0.047	0.055	0.038	0.038	0.036

である。

また、 p/d_i の値が0.09より大きい溝付管に対しては、次式が得られる。

$$StPr^{2/3}/f_i = 0.59 \quad (0.09 < p/d_i < 0.34) \quad (29)$$

ここで、

$$f_i = 0.046Re_i^{-0.2}\eta(\cos\theta)^{-3} \quad (30)$$

である。

式(27)および式(29)と実験値との関係をFig. 9に示す。図は、熱伝達係数と摩擦損失係数との比を表す $StPr^{2/3}/f_i$ を縦軸に、 p/d_i を横軸にとり実験値を図示したもので、図中の実線および破線はそれぞれ、式(27)および式(29)を示す。図より、実験値は、 p/d_i の値が0.03~0.06の範囲で極大値を示し、平滑管($p/d_i=0$)の値(約0.67)よりも大きくなるのが分かる。一方、 p/d_i の値が0.09以上の範囲では、実験値は約0.59で、平滑管の値よりも小さい。これらのことより、 p/d_i の値が0.03~0.06の範囲の溝付管は、平滑管に対する溝付管の熱伝達係数の増加割合が圧力損失の増加割合よりも大きく、圧力損失を考慮した伝熱性能は優れているといえる。一方、 p/d_i の値が0.09以上の溝付管では、圧力損失の増加割合が伝熱促進割合に比べ、大きくなるものと予測される。また、これらの実験値は、ばらつきはあるが式(27)および式(29)の値とほぼ一致しており、これらの諸式を用いることにより、異なる溝形状をもつ種々の螺旋溝付管の伝熱性能と圧力損失特性を予測することができ、さらに、それらの特性より伝熱管としての性能を評価することができる。

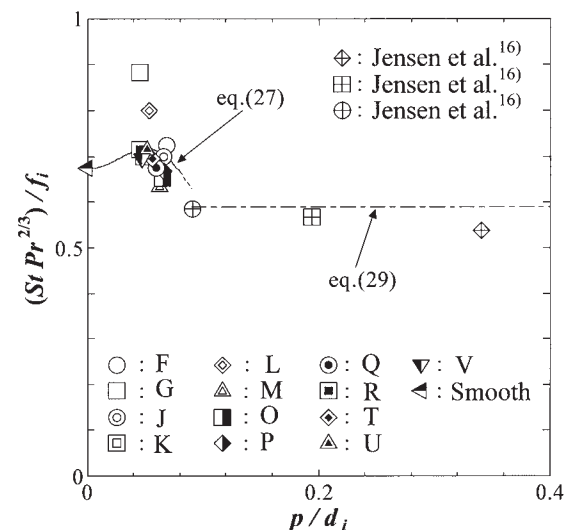


Fig. 9 Relation of Stanton number with fin pitch divided by maximum inner diameter.

5. ま と め

溝形状が系統的に異なる13種類の内面螺旋溝付管を用いて管内单相乱流熱伝達実験を行い、溝形状が熱伝達係数に及ぼす影響と熱伝達特性と圧力損失特性との相関について検討し、以下のことを明らかにした。

(1) 熱伝達係数は、平滑管の実験値に比べ、約+110%~+200%大きい範囲内の値を示し、その値は溝形状によって異なる。

(2) 熱伝達係数の値は、摩擦係数と同様に、溝のリード角および同一内径の平滑管内表面積に対する溝付管の面積拡大率の増大に伴い増大し、溝の条数の増加に伴い低下する。

(3) 得られた平滑円管に対する乱流熱伝達の実験式を

基に、面積拡大率、リード角および溝ピッチをパラメータとした螺旋溝付管の熱伝達係数の相関式 (22) を作成した。

(4) 作成した相関式 (22) を、これまでに報告されている実験値によって検証した結果、これらの実験値は式 (22) により、 $-30\% \sim +20\%$ の範囲で整理できることが分かった。さらに、式 (22) を拡張することにより、溝のピッチが大きい管に適用できる式 (23) を得た。

(5) さらに、既報で得られた摩擦係数の整理式と作成した熱伝達係数の整理式より、溝付管の圧力損失と伝熱促進との関係に及ぼす溝形状の影響を明らかにした。

参 考 文 献

- 1) 小山 繁, 兪 堅:平成8年度日本冷凍空調学会学術講演会論文集, (1996), 173.
- 2) 鹿園直毅, 伊藤正昭, 内田麻理, 福島敏彦, 畑田敏夫:日本機械学会論文集(B編), 64, No.617, (1998), 196.
- 3) 本田博司, 王華生, 野津 滋:日本機械学会論文集(B編), 66, No.650, (2000), 2697.
- 4) 李相武, 滝田賢二, 北原伸寛, 小川弘晴:平成13年度日本冷凍空調学会学術講演会論文集, (2001), 209.
- 5) M. Goto, N. Inoue, N. Ishiwatari: International Journal of Refrigeration, 24-7, (2001), 628.
- 6) M. Goto, N. Inoue, R. Yonemoto: International Journal of Refrigeration, 26-4, (2003), 410.
- 7) 小山 繁, 井上順広, 平國 悟, 桑原 憲, 藤井 哲:九大機能研報, 6-2, (1993), 79.
- 8) 井上順広, 五島正雄:東商大研報 (自然科学), No.45, (1995), 47.
- 9) L. J. Brognaux, R. L. Webb, L. M. Chamra, B. Y. Chung: Int. J. Heat and Mass Transfer, 40, No.18, (1997), 4345.
- 10) R. L. Webb, R. Narayanamurthy, P. Thors: ASME J. Heat Transfer, 122, (2000), 134.
- 11) C. C. Wang, C. B. Chiou, D. C. Lu: Int. J. Heat and Fluid Flow, 17-5, (1996), 501.
- 12) A. Cavallini, D. Del Col, L. Doretto, G. A. Longo, L. Rossetto: Heat and Technology, 15-1, (1997), 3.
- 13) T. S. Ravigururajan, B. R. Gudimetla: ASME HTD 318, (1995), 53.
- 14) T. S. Ravigururajan, A. E. Bergles: Experimental Thermal and Fluid Science, 13, (1996), 55.
- 15) C. Carnavos: Heat Transfer Engineering, 1-4, (1980), 32.
- 16) M. K. Jensen, A. Vlakanicic: Int. J. Heat and Mass Transfer, 42, (1999), 1343.
- 17) 五島正雄, 井上順広, 城本恵子, 江本幸泰, 李 宇, 佐藤全秋, 清谷明弘:日本冷凍空調学会論文集, 22-2, (2005), 121.
- 18) 相原利雄:機械工学選書伝熱工学, 第三版, 裳華房, (1996), 78.
- 19) Filonenko: Teploergetica, 1-4, (1954), 40.
- 20) 藤井 哲, 加藤泰生, 三原一正:九大生研報, No.66, (1977), 81.
- 21) 日本機械学会:伝熱工学資料, 改訂版4版, (1886), 55.
- 22) V. Gnielinski: Int. Chem. Eng., 16-2, (1976), 359.
- 23) B. S. Petukov: Advances in Heat Transfer, 6, (1970), 523.

使 用 記 号

A : 断面積	$[m^2]$	λ : 熱伝導率	$[W/(m \cdot K)]$
c_p : 定圧比熱	$[J/(kg \cdot K)]$	μ : 粘性係数	$[Pa \cdot s]$
d : 径	$[m]$	ρ : 密度	$[kg/m^3]$
f : 摩擦係数	$[-]$		
h : フィン高さ	$[m]$	添字	
l : 有効伝熱長さ	$[m]$	c : 代表長さ	
n : 条数	$[条]$	cal : 計算値	
Nu : ヌセルト数	$[-]$	car : Carnavos ¹⁵⁾ らの式	
Pr : プラントル数	$[-]$	exp : 実験値	
p : 溝ピッチ	$[m]$	fa : Fanning ¹⁸⁾ の式	
Q : 伝熱量	$[W]$	fi : Filonenko ¹⁹⁾ らの式	
q : 熱流束	$[W/m^2]$	fin : フィンの面積	
Re : レイノルズ数	$[-]$	h : 相当直径基準	
s : フィンの間隔	$[m]$	i : 最大内径	
SA : 内表面積	$[m^2]$	in : 入口	
St : スタントン数	$[-]$	jen : Jensen ¹⁶⁾ らの式	
T : 温度	$[K]$	m : 平均	
v : 冷却水の流速	$[m/s]$	min : 最小	
W : 質量流量	$[kg/s]$	o : 外径	
α : 熱伝達係数	$[W/(m^2 \cdot K)]$	out : 出口	
δ : 底肉厚	$[m]$	$real$: 実面積	
η : 面積拡大率	$[-]$	s : 冷却水	
θ : 溝のリード角	$[degrees]$	w : 管壁	

臭化リチウム水溶液による鉛直管内水蒸気吸収と 流下液膜への吸収解析*

高松 洋** 山城 光***
井手 悟**** 高田 信夫*****
佐々木 直 栄*****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 28-34

Theoretical Analysis of Vapor Absorption on a Falling LiBr Liquid Film for the Comparison with Vertical In-Tube Absorption

Hiroshi Takamatsu, Hikaru Yamashiro, Satoru Ide,
Nobuo Takata and Naoe Sasaki

The absorption of vapor by LiBr aqueous solution falling on a vertical wall was analyzed numerically with an assumption of a laminar liquid film with a smooth surface. Giving the wall temperature obtained by the experiment for in-tube absorption, the change in the absorption process along the wall was discussed with looking particularly at the effect of solution subcooling at the inlet. Then the experiment was compared with the theoretical analysis with respect to the wall heat flux, the absorption rate and the heat and mass transfer coefficients to elucidate the effect of wavy, non-uniform liquid film flow on the absorption process.

1. 緒 言

吸収器の空冷化は吸収冷凍機の小型化には不可欠であり、吸収冷凍機の用途拡大に直結すると考えられる。空冷吸収器に用いられる鉛直管内吸収器では、吸収液の流下距離が長い、蒸気の流路断面積が限られている、など水平管外吸収とは状況が全く異なるにもかかわらず、公表された研究成果は極めて少ない（文献¹⁻³）および講演⁴⁻⁷）。そこで、管内吸収器の設計に対して有用な知見を供与することを目的として、著者らは、二重管向流型の水冷吸収器を用いて LiBr 水溶液による水蒸気の鉛直管内吸収の実験を行い、吸収特性に及ぼす液膜流量、液の過冷度および冷却水温度の影響を明らかにした^{8,9}）。そ

して、対数平均温度差や濃度差に基づいた、慣例として用いられている熱・物質伝達率ではなく、熱および物質伝達の駆動力を考慮して、吸収液表面の温度と濃度の推算値を用いて定義した熱・物質伝達率の整理を試みた^{8,9}）。しかし、(1) 物理モデルが温度や濃度に対して局所的な考え方を導入したものであるのに対し、実際には吸収器全体の平均吸収量や平均伝熱量の測定値に基づいて気液界面温度や濃度を求める必要がある、(2) 物理モデルにおける熱および物質移動のアナロジーの妥当性が条件に依存すると考えられる、などの原因で上記の整理には限界があることが明らかになった。また、吸収過程が吸収液の過冷度に依存して流れ方向に変化する複雑なものであるため、吸収器全体の性能評価も限定的にならざるを得なかった。

物質伝達と熱伝達が密接に関連しあう吸収現象を理解するには、理論解析が有効であると考えられる。吸収器を対象とした流下液膜への蒸気吸収の研究は数多い。Killion-Grarimella¹⁰による広範なレビューによると、それぞれの研究において、支配方程式の対流項の簡略の

* 日本冷凍空調学会論文集, 22-3 (2005), 227に主要部掲載

** 九州大学大学院工学研究院, 工学博士

*** 九州大学先導物質化学研究所, 工学博士

**** 九州大学大学院総合理工学府

***** 九州大学先導物質化学研究所, 工学博士

***** 研究開発センター 第三部, 工学博士

程度、境界条件、解法などに相違はあるものの、解析の多くはなめらかな層流液膜を仮定している。一方、気液界面の波を考慮したモデルや乱流モデルもある。このような理論的研究は、局所あるいは全体の吸収性能に及ぼす種々のパラメータの影響を明らかにすることを目的としており、これらの解析結果を条件の異なる著者らの実験結果との比較に活かすことは困難である。さらに、モデル解析は、複雑なモデルであっても、その対象は限定的であり、気液界面の乱れ、液膜の破断、伝熱面の温度変化などを伴う実際の吸収現象の予測に用いるのは極めて困難である。

そこで、本研究では、なめらかな気液界面を有するLiBr水溶液の層流流下液膜への水蒸気吸収の理論解析を、著者らの実験に対応した条件で行った。その目的の一つは、吸収液の過冷度に依存して流れ方向に変化する局所の吸収特性を把握することにある。しかし、第一の目的は、モデル解析を用いて実験結果の評価を行うことにある。既に述べたように、吸収特性は吸収液の流れ方向に大きく変化すると考えられ、その程度は吸収液の入口過冷度に依存する。吸収現象は、熱移動と物質移動の連成問題であるだけでなく、実際には、気液界面の乱れや液膜の破断などの影響も受ける。このような複雑な現象を、比較的簡単に包括的に整理するのは極めて困難であると思われる。そこで、本研究では単純な理論モデルに基づいた解析を行い、その結果と実験結果とを比較して、実際の吸収時に生じる乱れ等が吸収性能に及ぼす影響について定量的に評価し考察した。水蒸気吸収に関する従来の理論解析研究が理論モデルを構築することに重点を置いているのに対し、理論解析を実験結果の解釈や整理のツールとして用いるところに本研究の特色があると考えられる。

記号

a	: 温度伝導率	[m ² /s]
D	: 物質拡散係数	[m ² /s]
g	: 重力加速度	[m/s ²]
h_{ab}	: 吸収潜熱	[J/kgK]
Nu	: ヌセルト数	[-]
P	: 圧力	[kPa]
Pr	: プラントル数	[-]
q	: 熱流束	[W/m ²]
Re_f	: 膜レイノルズ数	[-]
T	: 温度	[°C]
ΔT_{sub}	: (= $T_{sat,in} - T_{s,in}$)	
	入口での飽和温度と溶液温度の差	[-]
u	: 速度	[m/s]
w	: 吸収蒸気流束	[kg/m ² s]
x	: 吸収器入口からの距離	[m]
y	: 壁面からの距離	[m]
α	: 熱伝達率	[W/m ² K]

β	: 物質伝達率	[m/s]
δ	: 吸収液膜厚さ	[m]
λ	: 熱伝導率	[W/mK]
μ	: 粘性係数	[Pa · s]
ρ	: 密度	[kg/m ³]
ω	: LiBr の質量分率	[-]または[%]

添え字

b	: 液膜バルク	m	: 平均
C	: 冷却水	out	: 吸収器出口
cal	: 計算結果	S	: 溶液
i	: 気液界面	v	: 蒸気
in	: 吸収器入口	w	: 壁面

2. 解析モデルおよび計算方法

解析は、気液界面が平坦な層流流下液膜へ水蒸気が吸収されるという最も単純なモデルについて行った。Fig. 1 にモデルの概略を示す。液膜流れが十分に発達した層流であると仮定し、気液界面でのせん断力を無視すると速度 u の分布は次式で表される。

$$u = \frac{\rho g}{\mu} \left(\delta y - \frac{y^2}{2} \right) \quad (1)$$

ここに、 ρ は吸収液の密度、 g は重力加速度、 μ は粘度、 δ は液膜厚さである。水蒸気吸収量は液膜流量に比べてかなり小さいので (実験値^{8,9)} で 2 % 程度)、液膜厚さは一定と仮定する。液膜内の熱および物質収支はそれぞれ次式で表される。

$$u \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (2)$$

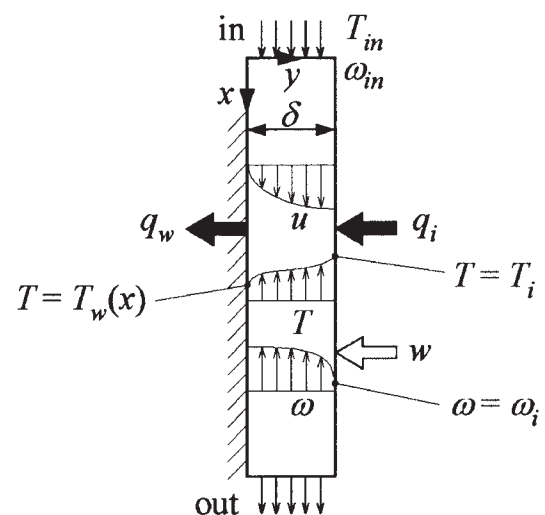


Fig. 1 Physical model.

$$u \frac{\partial \omega}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \quad (3)$$

ここに、 T は吸収液温度、 ω はLiBrの質量分率、 a は温度伝導率、 D は拡散係数である。

壁面での境界条件は以下のとおりである。

$$y = 0; T = T_w(x), \frac{\partial \omega}{\partial y} = 0 \quad (4a)(4b)$$

一方、吸収による発熱を気液界面での発熱として考慮すると、気液界面での熱収支および気液平衡条件は次式で表される。

$$y = \delta; -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\rho D h_{ab}}{1 - \omega} \frac{\partial \omega}{\partial y}, \omega = f(T) \quad (5a)(5b)$$

ここに、 λ は熱伝導率、 h_{ab} は吸収熱である。液入口での条件は次式で与えられる。

$$x = 0; T = T_{Sin}, \omega = \omega_{in} \quad (6a)(6b)$$

解析では圧力を一定と仮定した。平衡条件(5b)には、McNeely¹¹⁾の式より求めた温度と濃度の関係を近似する式を作成して用いた。また、物性値は一定と仮定し、入口での温度および濃度に対する値を用いた。LiBr水溶液の密度は、振動式密度比重計による大気圧下での測定値に基づいた近似式より求め、エンタルピ、比熱、および吸収熱はそれぞれBrunk¹²⁾、Feuerckerら¹³⁾およびMcNeely¹¹⁾の式より求めた。また、水溶液の粘度と熱伝導率はそれぞれ榎場ら¹⁴⁾と植村・榎場¹⁵⁾の測定値に基づいた近似式、拡散係数は服部ら¹⁶⁾の式より求めた。

式(1)～(6)を無次元化し、それを差分化した式を数値的に解いた。Table 1に計算条件を示す。この条件は既報^{8,9)}の実験条件と同じであり、圧力は1.33kPa(10 Torr)、パラメータは、吸収液入口温度 T_{Sin} 、冷却水入口温度 T_{Cin} および吸収液流量(膜レイノルズ数 Re_f)である。なお、吸収液の過冷度 ΔT_{sub} は吸収器入口での圧力と濃度に対する平衡温度と吸収液温度 T_{Sin} との差で定義される。膜レイノルズ数 Re_f を与えると液膜厚さ δ

Table 1 Conditions for analysis.

Solution inlet condition	
Pressure, P	1.33kPa (=10Torr)
Concentration, x	~0.53 (53LiBr mass%)
Temperature, T_{Sin}	~39, ~34°C
Subcooling, ΔT_{sub}	0, 5K
Flow rate, W_S	0.013~0.025kg/s
Film Reynolds number, Re_f	50, 130, 350, 550

は一義的に定まる。また、壁面温度すなわち境界条件(4a)には、それぞれの実験で得られた測定値を直線で近似した値を与えて計算を行った。

3. 実験装置および実験方法

解析との比較を行った既報^{8,9)}の実験に関して以下に簡単に示しておく。実験装置は、強制循環式の密閉ループであり、試験吸収器で水蒸気を吸収した希溶液が、ヒータで加熱された後、フラッシュ蒸発して再生され、再び吸収器に戻される。また、再生器で発生した水蒸気は別の配管を通して吸収器上部に供給される。

試験吸収器はFig. 2に示すように水冷の鉛直二重管向流型の熱交換器であり、内径16.05mm、外径19.05mm、有効伝熱長さ400mmの平滑銅管の内面を吸収液が流下し、内径22.1mmの外管との環状部を冷却水が上向きに流れる。なお、伝熱管の上端部には、吸収液の流入を一様にする目的でステンレス製のメッシュが取付けてある。

実験では、吸収液と水蒸気の温度、水蒸気の圧力、および冷却水の混合平均温度を吸収器の出入口で測定するとともに、吸収液および冷却水の体積流量を測定した。また、伝熱管の温度は、管軸方向に三等分したそれぞれの中央位置の外表面周方向4箇所に半田付けした直径0.13mmのT熱電対素線で計12点測定した。さらに、吸収液の濃度は、吸収器入口部でサンプリングした吸収液の密度を振動式密度比重計で測定し、予め求めておいた濃度と密度の関係から求めた。

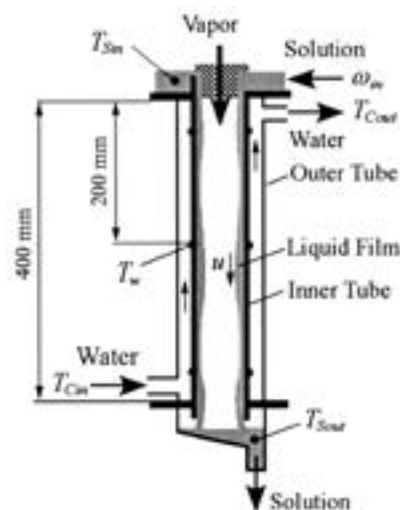


Fig. 2 Schematic of the test absorber.

4. 計算結果および考察

Fig. 3に $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合 (飽和液が流入する場合)、Fig. 4に $\Delta T_{sub} = 5$ K の場合の温度分布および濃度分布の計算例を示す。 $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合、壁面から発達した温度境界層が気液界面に到達して吸収が開始する。したがって、液の流入直後は、気液界面の温度および濃度は一定であり、その後、ほぼ一定の割合で低下する。一方、 $\Delta T_{sub} = 5$ K の場合には、液の流入と同時に気液界面の濃度がステップ的に低下するとともに吸収が開始する。このように、液の過冷度により温度分布の発達のしかたに違いがあるが、いずれの条件でも 400mm 流下後の出口付近では温度分布はかなり直線に近づいている。これに対し、濃度変化が生じる領域は気液界面近傍に限

られ、出口付近でも濃度境界層厚さは液膜厚さの 20% 程度である。

Fig. 5 および Fig. 6 は、それぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に対応した計算結果であり、壁面温度 T_w 、界面温度 T_i 、界面濃度 ω_i 、吸収蒸气流束 w 、壁面熱流束 q_w 、吸収による界面熱流束 $q_i = wh_{ab}$ および以下に示す壁面熱伝達率 α_w と物質伝達率 β_i の x 方向分布を示している。

$$\alpha_w = \frac{q_w}{T_i - T_w} \quad (7)$$

$$\beta_i = \frac{w\omega_i}{\rho(\omega_b - \omega_i)} \quad (8)$$

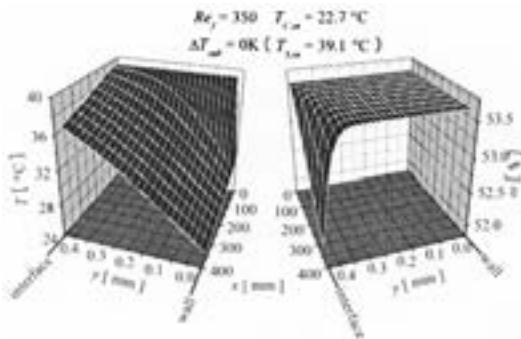


Fig. 3 Temperature and concentration profiles in the liquid film; $\Delta T_{sub} = 0$ K.

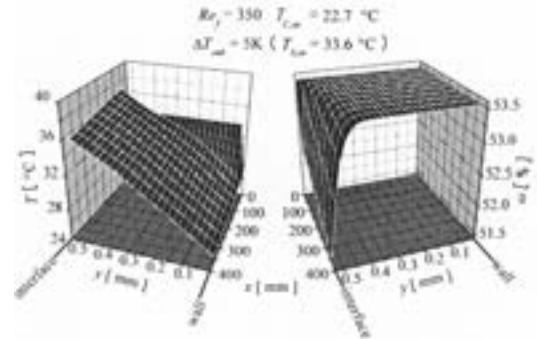


Fig. 4 Temperature and concentration profiles in the liquid film; $\Delta T_{sub} = 5$ K.

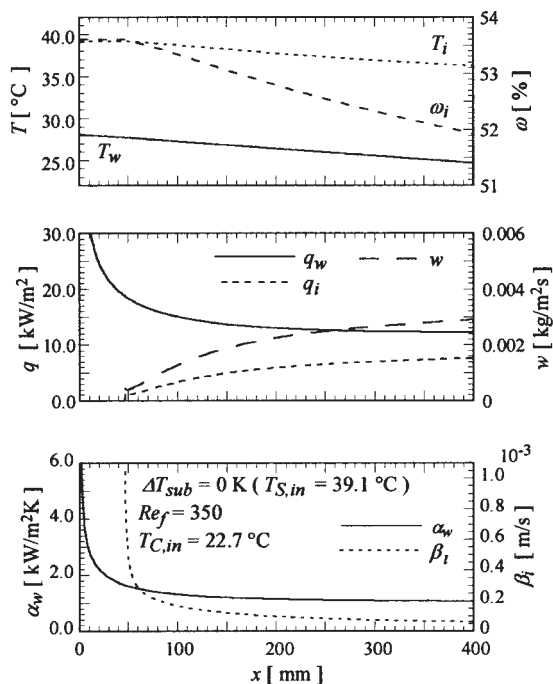


Fig. 5 Change along the flow direction in the values associated with the heat and mass transfer; theoretical analysis, $\Delta T_{sub} = 0$ K.

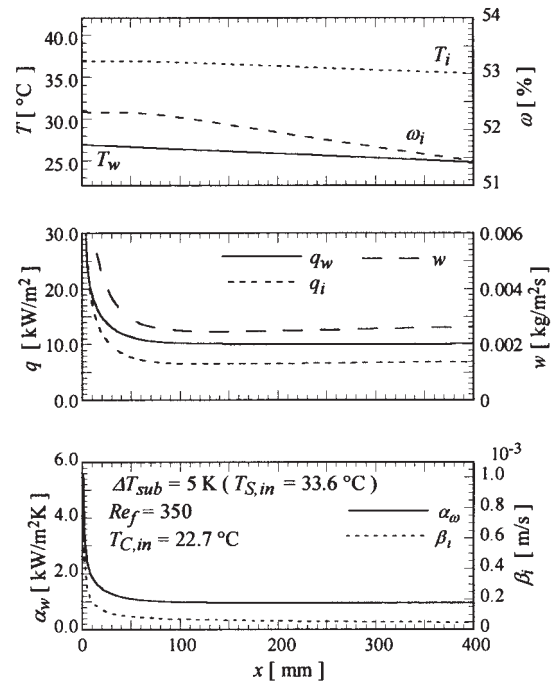


Fig. 6 Change along the flow direction in the values associated with the heat and mass transfer; theoretical analysis, $\Delta T_{sub} = 5$ K.

ここで、 ω_b はバルク濃度を表す。 $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合、 T_i および ω_i は流入後約 50mm 流下する間一定である。一方、 $\Delta T_{sub} = 5$ K の過冷状態 ($T_{S,in} = 33.6^\circ\text{C}$, $\omega = 53.5\%$) で流入する吸収液は、流入直後に温度 36.9°C 、濃度 52.3% へとステップ的に変化する。しかし、いずれの場合も T_i と T_w の差は流れ方向にほぼ一定になっている。 q_w は ΔT_{sub} にかかわらず入口で最大であり、その後急激に低下した後はほぼ一定値を示す。一方、 w および q_i は、 $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合には吸収の進行とともに徐々に増加するのに対し、 $\Delta T_{sub} = 5$ K の場合には q_w と同様の变化を示す。また、 ΔT_{sub} によらず α_w は入口、 β_i は吸収開始直後が最大で、ある程度流下した後はほぼ一定となる。

Fig. 7 は、出口での壁面局所ヌセルト数

$$Nu_w = \alpha_w (\nu^2/g)^{1/3} / \lambda \quad (9)$$

を Re_f に対して示している。計算結果は Re_f が小さくなると破線で示すヌセルトの理論式に漸近する傾向を示す。したがって、ヌセルトの理論式と比較すると、計算結果は $Re_f = 50 \sim 130$ ではほぼ等しいが Re_f が増加するほど計算値のほうが高い値を示すようになる。これは、 Re_f が高い、すなわち液膜厚さが大きいほど温度分布が直線からずれてくるためと考えられる。

Fig. 8 に、以下に示す平均ヌセルト数 Nu_{wm} を Re_f に対して示す。

$$Nu_{wm} = \alpha_{wm} (\nu^2/g)^{1/3} / \lambda \quad (10)$$

$$\alpha_{wm} = \frac{q_{wm}}{T_i - T_w} \quad (11)$$

ここに、 q_{wm} は壁面平均熱流束、 \bar{T}_i と \bar{T}_w はそれぞれ気液界面および壁面の平均温度である。この場合は、Fig. 7 と異なり計算値が ΔT_{sub} および T_{Cin} に依存する。したがって、一点鎖線で示すヌセルトの理論による平均ヌセルト数との差も条件によって異なる。この結果は、温度分布

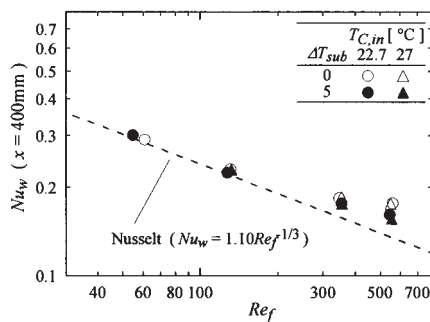


Fig. 7 Local Nusselt number at $x=400$ mm; theoretical analysis.

の発達しかたが Re_f , ΔT_{sub} および T_{Cin} によって異なることを反映したものと考えられる。

Fig. 9 は平均壁面熱流束 q_{wm} を Re_f に対して示している。 q_{wm} に対する Re_f の影響は比較的小さいが、 Re_f の増加とともに $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合にはやや増加、 $\Delta T_{sub} = 5$ K の場合にはやや減少する傾向を示す。 q_{wm} は吸収液と壁面の温度差に依存するため、冷却水温度が同じであれば吸収液温度が高い $\Delta T_{sub} = 0$ K のほうが $\Delta T_{sub} = 5$ K より高く、吸収液温度が同じであれば冷却水温度が低い $T_{Cin} = 22.7^\circ\text{C}$ のほうが $T_{Cin} = 27^\circ\text{C}$ より高い値を示す。

Fig. 10 は平均吸収蒸气流束 w_m を Re_f に対して示している。 w_m は Re_f の増加とともに減少し、その減少の程度は $\Delta T_{sub} = 0$ K のほうが大きい。その結果、 $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合の w_m は $Re_f = 550$ では $\Delta T_{sub} = 5$ K の場合の約 1/3 になる。Fig. 5 に示すように、 $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合には吸気管の上部では吸収が生じず、吸収開始までに要する長さは、 $Re_f = 50$ では約 5mm、 $Re_f = 130$ では約 10mm、 $Re_f = 350$ では約 50mm、 $Re_f = 550$ では約 90mm であった。このように吸収に寄与しない長さが Re_f とともに増加し、かつ、吸収量が流下方向に緩やかに増加することが、 $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合に w_m が Re_f とともに大きく減少する原因と考えられる。

5. 実験結果と計算結果の比較

Fig. 11 および Fig. 12 に、壁面平均熱流束と吸収蒸气流束の実験値⁹⁾ $q_{wm,exp}$, $w_{m,exp}$ を Re_f に対してそれぞれ示す。前報⁹⁾に記したように、 $Re_f = 50$ では液膜が破断して筋状流れになったため、 $q_{wm,exp}$ と $w_{m,exp}$ のいずれも $Re_f \geq 130$ の場合よりかなり小さく、特に $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合にそれが顕著である。この点を除いて、 $q_{wm,exp}$ と $w_{m,exp}$ は Fig. 9 と Fig. 10 に示す計算結果よりそれぞれ高い値を示すが、 Re_f , ΔT_{sub} , および T_{Cin} による影響は計算結果と定性的には同じである。

Fig. 13 および Fig. 14 は、それぞれ q_{wm} および w_m の実験値と計算値の比を Re_f に対して示している。管の全

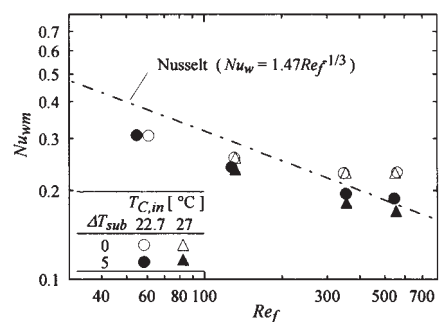


Fig. 8 Average Nusselt number for 400-mm long wall; theoretical analysis.

周が濡れていると考えられる $Re_f \geq 130$ の条件ではいずれも 1 より大きい。したがって、実際の流れでは液膜の乱れや管周方向の不均一が生じ、その結果として熱および物質移動が促進されていると考えられる。ただし、 $q_{wm,exp}/q_{wm,cal}$ の値が 1~1.4 であるのに対し、 $w_{m,exp}/w_{m,cal}$ の値は 1.5 以上である。これは、壁面近傍より気液界面のほうが液膜の乱れの影響を大きく受けることに起因していると考えられる。 $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合には、 Re_f の増加に伴い $w_{m,exp}/w_{m,cal}$ は著しく増加する。この場合には、乱れの効果が、界面近傍の物質伝達の促進のみならず吸収開始までの距離が短くなることにも寄与していることがその原因であると考えられる。一方、

$\Delta T_{sub} = 5$ K の場合には $Re_f \geq 130$ では Re_f にかかわらず $w_{m,exp}/w_{m,cal} \approx 1.5 \sim 1.8$ である。また、 $q_{wm,exp}/q_{wm,cal}$ に及ぼす Re_f の影響も非常に小さい。さらに、 $q_{wm,exp}/q_{wm,cal}$ と $w_{m,exp}/w_{m,cal}$ に及ぼす $T_{C,in}$ の影響も小さく、特に $\Delta T_{sub} = 0$ K の場合にはほとんど無視できる。

Fig. 15 および Fig. 16 は、それぞれ式 (10) で定義した平均ヌセルト数および以下の式 (12) で定義した平均シャーウッド数の実験値と計算値の比、 $Nu_{wm,exp}/Nu_{wm,cal}$ および $Sh_{im,exp}/Sh_{im,cal}$ を Re_f に対して示している。

$$Sh_{im} = \beta_{im} (\nu^2/g)^{1/3} / D \quad (12)$$

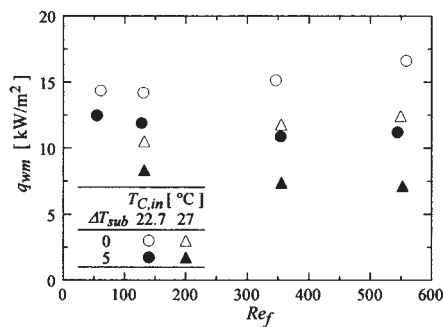


Fig. 9 Average wall heat flux as a function of the film Reynolds number; theoretical analysis.

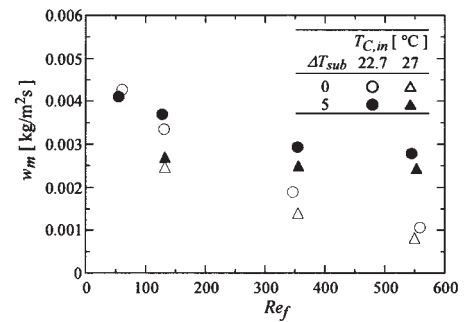


Fig. 10 Average absorption rate as a function of the film Reynolds number; theoretical analysis.

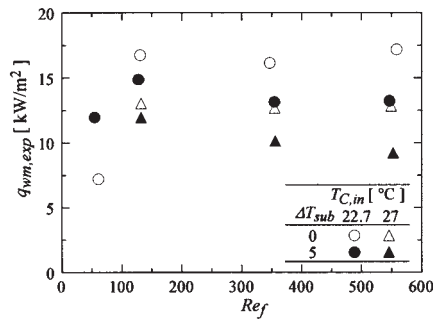


Fig. 11 Average wall heat flux as a function of the film Reynolds number; experiment.

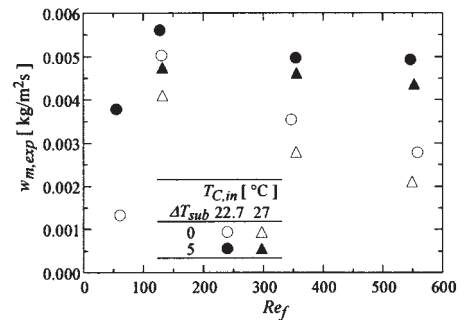


Fig. 12 Average absorption rate as a function of the film Reynolds number; experiment.

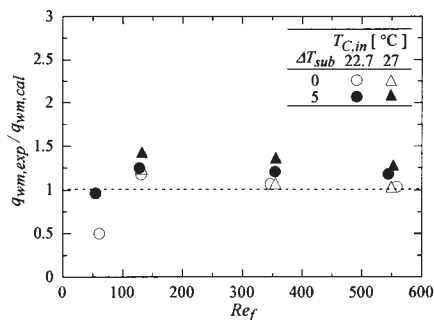


Fig. 13 The ratio of average wall heat flux between experiment and theoretical analysis.

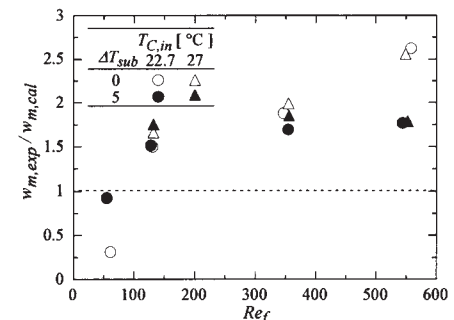


Fig. 14 The ratio of average absorption rate between experiment and theoretical analysis.

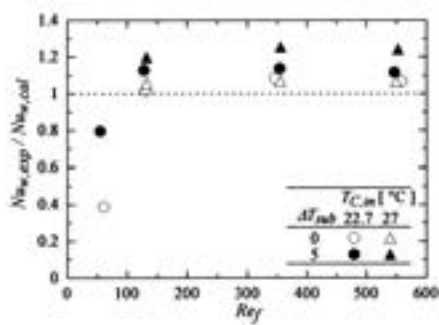


Fig. 15 The ratio of average Nusselt number between experiment and theoretical analysis.

$$\beta_{im} = \frac{w\omega_{im}}{\rho(\omega_{bm} - \omega_{im})} \quad (13)$$

なお、実験値はいずれも既報⁹⁾の値であり、 $\alpha_{wm,exp}$ および $\beta_{im,exp}$ は、気液界面近傍での熱と物質のアナロジーを仮定して求めた平均の気液界面温度と濃度を用いて定義したものである。 $Re_f \geq 130$ の条件では $Nu_{wm,exp}/Nu_{wm,cal} = 1 \sim 1.3$, $Sh_{im,exp}/Sh_{im,cal} = 2 \sim 3$ であり、Fig. 13 および Fig. 14 と同様に物質移動の場合のほうが高い値を示している。しかし、 $Nu_{wm,exp}/Nu_{wm,cal}$ は $\Delta T_{sub} = 5$ K の場合に、 $Sh_{im,exp}/Sh_{im,cal}$ は $\Delta T_{sub} = 0$ K, $Re_f = 130$ の場合に冷却水入口温度に依存しているのに加え、 ΔT_{sub} の依存性も認められる。この原因の一つは、 $\alpha_{wm,exp}$ および $\beta_{im,exp}$ を求める際に用いた熱と物質のアナロジーの仮定が妥当でないことにありと考えられ、今後は、熱および物質伝達率の定義を再検討する必要がある。

6. 結 言

流下液膜への水蒸気吸収の数値解析により、吸収液の入口過冷度に依存する伝熱および吸収特性の流れ方向変化を明らかにした。また、鉛直管内吸収の実験結果と比較し、実際の吸収時に生じる乱れ等が熱伝達および吸収性能の増大に及ぼす影響の程度を定量的に明らかにした。

物理モデルに基づいた解析結果には ΔT_{sub} や Re_f などの複雑な影響が含まれるため、本研究では、滑らかな層流流下液膜への水蒸気吸収の解析結果を用いて実験結果を表すことを試みた。現段階では実験値と理論値の比を整理できたわけではないが、この方法は、伝熱促進管まわりの凝縮熱伝達率を Nusselt の式に対して表す方法に似ており、単純な系を基準として表すこのような方法は、工学的には有効な手段の一つであると考えられる。本研究で主に対象としたのは、管内全面に液膜が形成されていると思われる条件での実験結果である。しかし、 $Re_f = 50$ では液膜の破断が生じており、前報^{8,9)}で示し

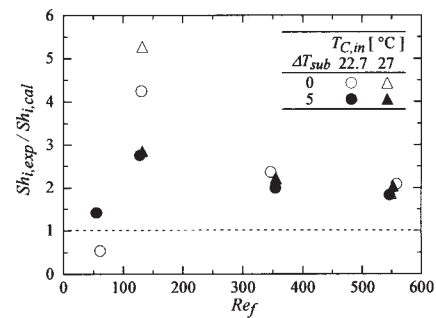


Fig. 16 The ratio of average Sherwood number between experiment and theoretical analysis.

たように長さ 1200mm の場合には $Re_f = 550$ でも途中で筋状流れに遷移すると考えられる。したがって、 Re_f がより小さく管長が長い実機の条件では、ほぼ確実に液膜の破断が生じると考えられる。さらに、界面活性剤を添加すると現象はさらに複雑になることが容易に予想される。このように、現象が複雑になるほど、単にいくつかの操作パラメータの関数として特性を表すのではなく、ある理想的な場合を基準として性能を表すような考え方あるいは手法が重要と思われる。

参 考 文 献

- 辻森 淳, 尾崎永一, 中尾一成: 冷空論, **16-1** (1999), 67.
- 清田正徳, 森岡 斎, 松山智洋: 機論 B, **68-674** (2000), 2843.
- B. J. Kim and I. S. Kang: KSME J. **9-1** (1995), 115.
- 功刀能文, 大内富久, 外山茂樹: 化学工学協会第 21 回秋季大会講演要旨集 (1988), 638.
- 西山教之, 岡 雅博, 八橋 元, 井上修行: 平成 2 年度冷講論 (1990), 33.
- 法福 守, 大谷忠男: 第 27 回空冷連講論 (1993), 101.
- 浅輪泰久, 西山教之: 機械学会第 7 回環境工学総合シンポジウム講演論文集 (1997), 399.
- 高松 洋, 山城 光, 高田信夫, 中山 武, 本田博司: 冷空論, **19-3** (2002), 211.
- H. Takamatsu, H. Yamashiro, N. Takata, H. Honda and K. Kasatsugu: Int. J. Refrig. **26-6** (2003), 659.
- J. D. Killion and S. Garimella: Int. J. Refrig. **24-8** (2001), 755.
- L. McNeely: ASHRAE Trans., **85-1** (1979), 413.
- M. F. Brunk: Klima-Kalte-Heizung, **10** (1982), 365.
- G. Feurecker, J. Scharfe, I. Greiter, C. Frank and G. Alfeld: ASME AES-Vol. 31 (1993), 493.
- 柳場重男, 植村 正, 成田博厚: 冷凍, **36-405** (1961), 622.
- 植村 正, 柳場重男: 冷凍, **38-427** (1963), 397.
- 服部 賢, 青木和夫, 山田修一, 大久保隆宏: 冷空論, **14-1** (1997), 97.

アルコール系界面活性剤を含む 臭化リチウム水溶液の表面張力特性*

小 川 清** 佐々木 直 栄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 35-40

Surface Tension Characteristics of Aqueous Lithium Bromide Solution with Alcoholic Surfactant

Kiyoshi Ogawa and Naoe Sasaki

At present, the combination of aqueous lithium bromide solution (LiBr solution) as an absorbent and water as a refrigerant has widely been used as working fluid for absorption refrigerating machines. In order to obtain absorption enhancement of water vapor by Marangoni convection, alcoholic surfactant is being added into LiBr solution. In that case, the surface tension of LiBr solution with the surfactant plays an important role for vapor absorption. In this study, the surface tension of LiBr solution with alcoholic surfactant (such as 1-butanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 2-ethyl-1-hexanol, 1-nonanol and 1-decanol) was measured by using a surface tensiometer. As a result, the surface tensions were obtained over LiBr concentration range from 0 to 60wt% and surfactant concentration range from 2 to 10⁶ppm at 25°C. The measured surface tension has decreased with an increase in the number of carbons included in the surfactant and an increase in the concentration of LiBr solution. In that case, the slope of the decrease of surface tension becomes important for the absorption enhancement. Therefore, we have demonstrated the concentration range of the surfactant by which the resultant surface tension of LiBr solution becomes negative slope.

1. 緒 言

近年、人々は快適な居住空間を求めるようになり、電気冷蔵庫やエアコンなどが暮らしに欠かせないものとなっている。しかし、これらの冷凍・空調機器の作動媒体に関しては、オゾン層破壊や地球温暖化に大きな悪影響を与える特定フロン CFC (Chloro-Fluoro-Carbon) からより悪影響が少ない指定フロン HCFC (Hydro-Chloro-Fluoro-Carbon) や代替フロン HFC (Hydro-Fluoro-Carbon) へと、さらには自然冷媒へと変更が進められている。一方、化石燃料の燃焼ガスに含まれる CO₂ や NO_x などによる環境問題も重要性を増し、特に CO₂ 排出は、京都議定書により削減を強いられている。さらに、電力消費量は増加の一途をたどり、とくにエアコンや家

電製品などの普及により夏場・冬場に電力消費のピークを生じ、安定かつ安価な電力の供給を達成する上で電力負荷平準化対策は欠かせない問題¹⁾となっている。これらの観点から冷凍・空調およびヒートポンプとして吸収式冷凍機が注目されており²⁾、最近では、さらなる COP の向上を目指した三重効用の高性能吸収式冷温水機の開発が進められている³⁾。

現状において実用化されている吸収式冷凍機の作動媒体としては、主に水-臭化リチウム水溶液 (以下、LiBr 水溶液) やアンモニア-水の組み合わせが用いられている。この機器の性能向上を図るために吸収器内などの伝熱管表面に拡大伝熱面が設けられている。また、冷媒蒸気あるいは LiBr 水溶液に界面活性剤を添加し、マランゴニ対流を発生させ冷媒蒸気の吸収促進を図る研究などが報告されている^{4~10)}。その場合、LiBr 水溶液に添加するアルコール系界面活性剤として含有炭素数が 6 ないし 8 のものを用い、しかもその添加量を一定とし、

* 日本大学工学部紀要, 47-2 (2006), 73 に主要部掲載

** 日本大学工学部, 工学博士

*** 研究開発センター 第三部, 工学博士

LiBr 水溶液濃度を増加させた場合の表面張力の減少割合（すなわち、その負の傾き）が大きい程冷媒吸収にとって好ましいとされている。そのためには濃度の異なる LiBr 水溶液に炭素数の異なる種々のアルコール系界面活性剤を添加した場合の水溶液の表面張力特性を把握することが重要となる。この種の表面張力に関する報告は主に 1-octanol や 2-ethyl-1-hexanol などのアルコール系界面活性剤に関するものであり¹¹⁻¹³⁾、炭素数が 6 から 9 の直鎖構造のアルコール系界面活性剤を含んだ LiBr 水溶液の表面張力の推定¹⁴⁾に関する報告もある。しかし、LiBr 水溶液ならびに界面活性剤の広範囲な濃度に関する報告は見当たらないように思われる。

本研究では、異なる濃度の LiBr 水溶液に炭素数の異なるアルコール系界面活性剤をそれぞれ添加し、冷媒蒸気の吸収にとって最適となる界面活性剤ならびに最適な添加量を見出すために界面活性剤を含んだ LiBr 水溶液の表面張力の測定を行った結果について述べる。

2. 実験装置および方法

本研究では、溶液温度を所定の温度に保つことができる恒温槽ジャケットを備えた Wilhelmy 法による全自動型表面張力計（協和界面化学製、CBVP-Z、精度±0.2 mN/m）によって表面張力を測定した。測定に用いた LiBr 水溶液は純度 99.8% 以上の LiBr に蒸留水を混合したものであり、その濃度は振動式デジタル密度計（アントンパール社製、DMA48、精度±1×10⁻⁴ g/cm³）を用いて測定した。また、水溶液に添加する界面活性剤の種類およびそれらの特性を Table 1 に示す。界面活性剤としては、炭素数が 4 (1-butanol) から 10 (1-decanol) の 6 種類の直鎖構造および炭素数が 8 (2-ethyl-1-hexanol) の分枝構造の計 7 種類のアルコール系を用いた。

表面張力の測定には、まず界面活性剤をガラス製シャーレ中にマイクロピペットで滴下し、その質量を電子天秤（メトラー・トレド社製、AG285、最小表示 0.01mg）で計測し、さらにイオン交換した蒸留水あるいは LiBr 水溶液を加えて質量を計測した、所定の濃度の界面活性

剤溶液を用いた。その後、シャーレ内の溶液をマグネティックスターラーおよび超音波により攪拌し、先程述べた 25.0°C に設定された表面張力計内のジャケットに設置する。さらに、シャーレの周囲を付属のカバーで覆い、温度が 25.0°C で安定したとき測定を開始する。測定に使用した白金プレートは毎回洗浄と赤熱処理を行った。なお、上述の質量計測中、溶液攪拌中ならびに溶液温度が所定の温度となるまでの間、シャーレの上部をパラフィルムで密閉し、できるだけ空気中の水分を吸収するのを避けた。また、液面温度測定のために用いた熱電温度計は、あらかじめ白金抵抗温度計（ASL 社製、F250、本体精度±0.01°C）と比較校正したものを使用した。同様な方法で、蒸留水ならびに LiBr 水溶液の濃度を 10wt% から 60wt% まで変化させ、そのつど界面活性剤を添加し、表面張力の測定を行った。

3. 測定結果

供試界面活性剤の表面張力の測定結果を Table 2 に、表面張力と炭素数との関係を Fig. 1 にそれぞれ示す。測定温度は 25.0°C である。炭素数 4 の 1-butanol から炭素数 10 の 1-decanol までは炭素数が増加するに従い表面張力は一様に増加することが示された。しかし、分枝構造を有する 2-ethyl-1-hexanol は同じ炭素数である 1-octanol と比べて表面張力は 3% 程度低くなった。また、

Table 2 Measured values of surface tension of surfactant at 25°C.

surfactan	surface tension (mN/m)	literature (mN/m)
1-butanol	24.1	24.95
1-hexanol	25.5	25.81
1-heptanol	26.2	26.23* at 24.65°C
1-octanol	26.8	27.10
2-ethy-1-hexanol	25.9	26.1# at 24°C
1-nonanol	27.5	27.89
1-decanol	27.8	28.51

Key : * : Lecher¹⁶⁾, # : Kim¹³⁾, others : Jasper¹⁷⁾

Table 1 Properties of surfactants.

surfactant	chemical formula	molecular weight	purity (%)	density at 25°C (g/cm ³)	solubility in water at 25°C ¹⁵⁾ (mass%)
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74.12	99.0	0.8059	7.4
1-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102.18	99.9	0.8152	0.60
1-heptanol	C ₇ H ₁₆ O	116.20	99.6	0.8186	0.174
1-octanol	C ₈ H ₁₈ O	130.23	99.8	0.8216	0.054
2-ethy-1-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	130.23	99.9	0.8288	0.01
1-nonanol	C ₉ H ₂₀ O	144.25	99.5	0.8242	0.014
1-decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158.28	97.9	0.8266	0.0037

界面活性剤の表面張力は LiBr 水溶液の 1/2 以下となった。

これらの界面活性剤を蒸留水ならびに濃度 10wt% から 60wt% の LiBr 水溶液に添加して表面張力を測定した代表的な結果を Fig. 2 から Fig. 5 に示す。

蒸留水に各界面活性剤を加えた場合の表面張力測定結果を Fig. 2 に示す。なお、温度は 25°C である。1-butanol が添加された蒸留水の表面張力は、界面活性剤濃度が約 400ppm を境に、その濃度が増加するに従って緩やかに表面張力が減少し、約 1×10^5 ppm でほぼ一定、すなわち飽和濃度となることが示された。さらに、炭素数が 6 である 1-hexanol では、界面活性剤による表面張力低下の影響が約 60ppm と 1-butanol に比較し

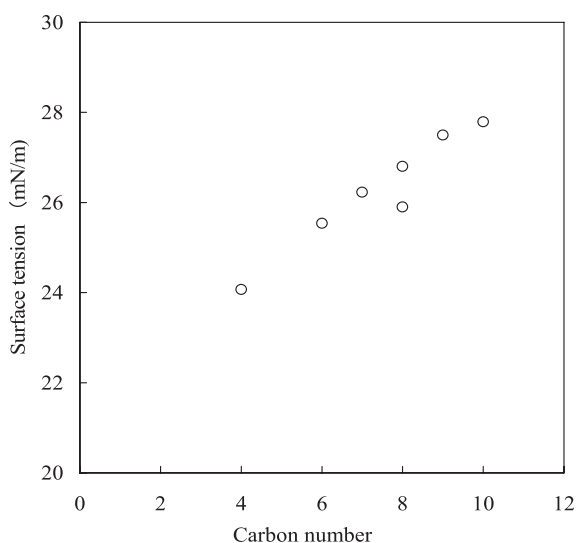


Fig. 1 Surface tension of surfactant at 25°C.

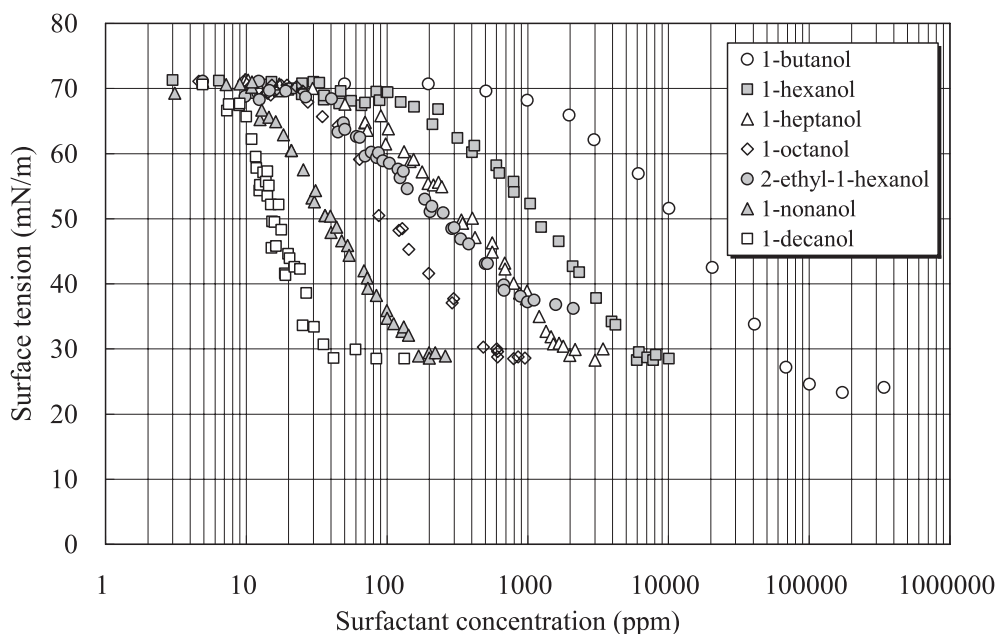


Fig. 2 Surface tension of distilled water with surfactant at 25°C.

て低濃度で現れ、飽和濃度も約 6×10^3 ppm と小さく、また表面張力の減少する割合は大きくなる結果が得られた。これらの傾向は、図中に示されるように、界面活性剤の炭素数の増加に従い、それぞれ低濃度へと移行し、炭素数が最も多い 10 の 1-decanol では飽和濃度が約 40ppm とさらに小さくなった。一方、1-octanol と 2-ethyl-1-hexanol は共に炭素数が 8 と同じではあるが界面活性剤の濃度増加による表面張力低下に差異がみられ、しかも 2-ethyl-1-hexanol の飽和濃度における表面張力は、分子構造が異なるためか他の界面活性剤を添加した場合と比べて大きな値となることが示された。

濃度が 10, 30, 50, 60wt% の LiBr 水溶液に水への溶解度が最も大きい 1-butanol を添加した場合の表面張力の測定結果を Fig. 3 に示す。溶液温度はいずれも 25°C である。蒸留水の場合と同様に表面張力の低下を生じるが、約 200ppm 以下の低濃度領域を除いた同量の界面活性剤の添加量で比較したとき、表面張力は LiBr 水溶液の濃度の増加とともに低下の傾向が大きくなり、また界面活性剤の飽和濃度もより小さい方向に移動する結果が得られた。その飽和濃度における各濃度の LiBr 水溶液の表面張力には大きな差異が見られず、界面活性剤を全く添加しない 60wt% の LiBr 水溶液の場合と比較して表面張力は 1/3 以下となった。

これらの傾向は、LiBr 水溶液の濃度が増加するにしたがって界面活性剤の溶解量が蒸留水と比べて減少し、溶解しきれない一部が界面に吸着し、その吸着量の増加が表面張力のさらなる低下に寄与するいわゆる塩析効果によるものである⁵⁾。

炭素数が 6 である 1-hexanol を先程述べた各濃度の LiBr 水溶液に添加した場合を Fig. 4 に示す。1-butanol と同様な傾向が示されたが、表面張力の低下する割合は

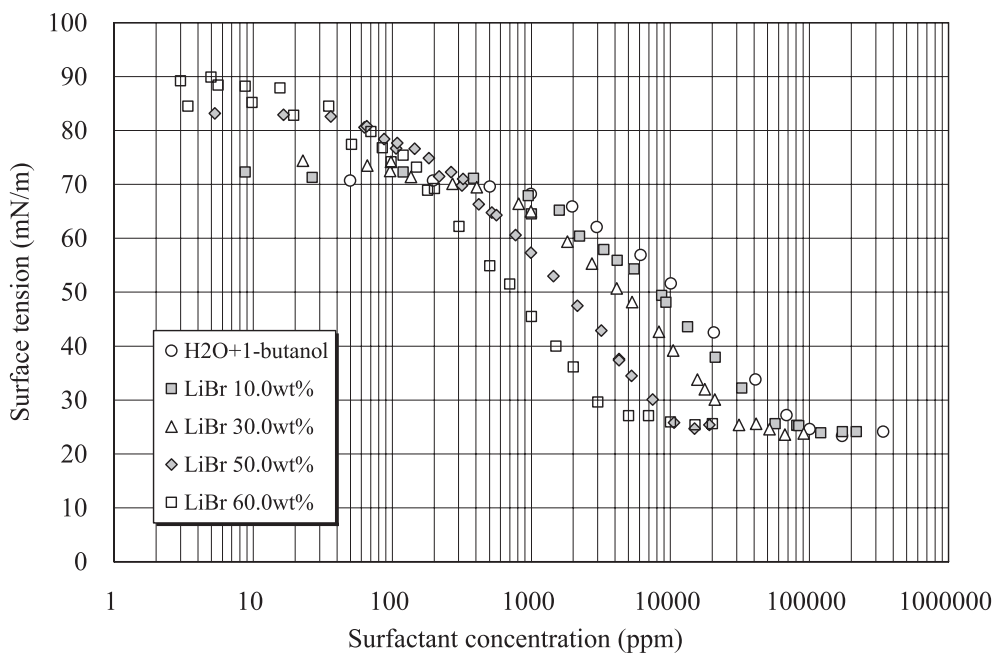


Fig. 3 Surface tension of LiBr solution with 1-butanol at 25°C.

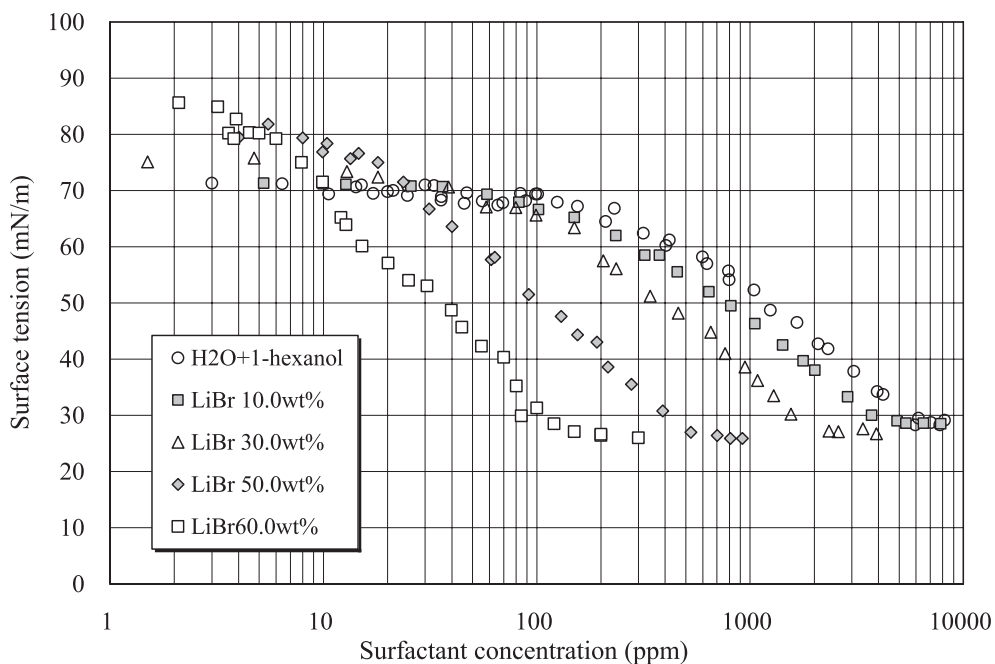


Fig. 4 Surface tension of LiBr solution with 1-hexanol at 25°C.

大きく、また、表面張力が低下し始める界面活性剤の濃度ならびに飽和濃度はさらに小さくなった。さらに、炭素数が8と増加した 1-octanol では、Fig. 5 に示されるように、1-hexanol で述べた傾向がさらに強くなっている。参考までに、図中に 25°C、50wt% における Yao¹²⁾ らによる測定結果を示した。若干の差異があるが、本結果と同様な傾向が示された。引き続き 60wt% の LiBr 水溶液での表面張力の測定を試みたが、白金プレートが界面活性剤の影響によるものか濡れにくくなり、測

定値に大きなバラツキが見られたので測定を断念した。とくに、この傾向は界面活性剤の炭素数が10となる 1-decanol において顕著に現れた。

4. 考 察

LiBr 水溶液に加える界面活性剤の添加量を一定とした場合、LiBr 水溶液の濃度 x_{LiBr} が増加するにしたがって表面張力 σ が低下し、なおかつその時の低下割合を示

すこう配 $\partial \sigma / \partial x_{LiBr}$ が負で大きい程冷媒蒸気の吸収にとって好ましいとされている。このことから、界面活性剤を添加した 50wt%LiBr 水溶液の本測定結果に基づき、 $\partial \sigma / \partial x_{LiBr}$ が負となる領域、すなわち LiBr 水溶液の表面張力が蒸留水より小さくなり始める界面活性剤の濃度および Fig. 6 から読み取った 50wt% における界面活性剤飽和濃度と界面活性剤の炭素数との関係を Fig. 7 に示す。なお、蒸留水と LiBr 水溶液の表面張力の交点は、先に示した表面張力と界面活性剤の濃度の測定結果に基づき、領域をいくつか分割して相関式を作成して求めた。

Fig. 7 中の□印は 50wt% の LiBr 水溶液における各

界面活性剤の飽和濃度を示し、また測定結果に基づいて作成した相関式より推定した 60wt% の値も■印で示した。Fig. 6 でも示されたように飽和濃度となる各界面活性剤の濃度は炭素数の増加と共に減少し、また 60wt% の水溶液では 50wt% より僅かではあるが界面活性剤の飽和濃度の低下が見られた。一方、図中の○印は界面活性剤が添加された蒸留水の表面張力より値が小さくなる界面活性剤濃度を示し、上述した場合と同様に、●印は 60wt% の推定値をプロットしたものである。この場合も炭素数の増加と共に減少する結果が得られた。

Fig. 7 中の○、●印以下の界面活性剤の濃度領域においては、表面張力が LiBr 水溶液濃度の増加とともに蒸

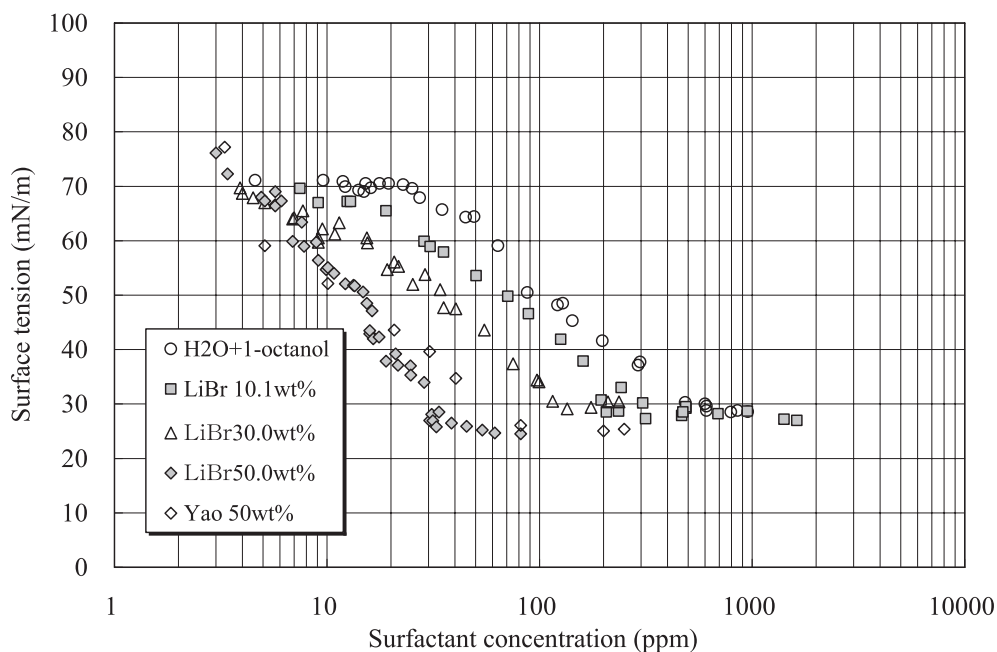


Fig. 5 Surface tension of LiBr solution with 1-octanol at 25°C.

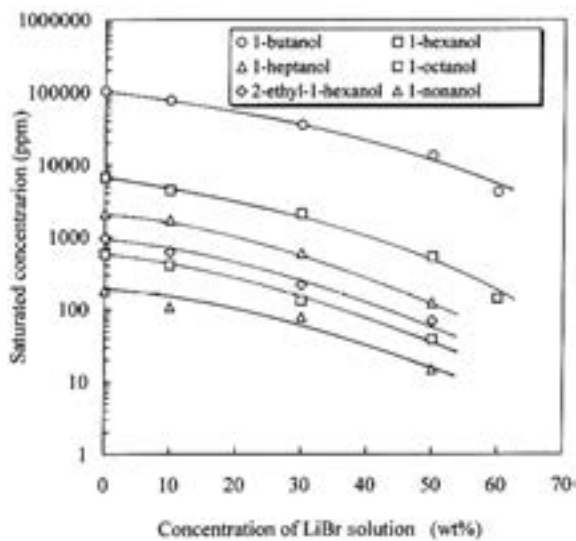


Fig. 6 Relationship between saturated concentration of surfactant and concentration of LiBr solution.

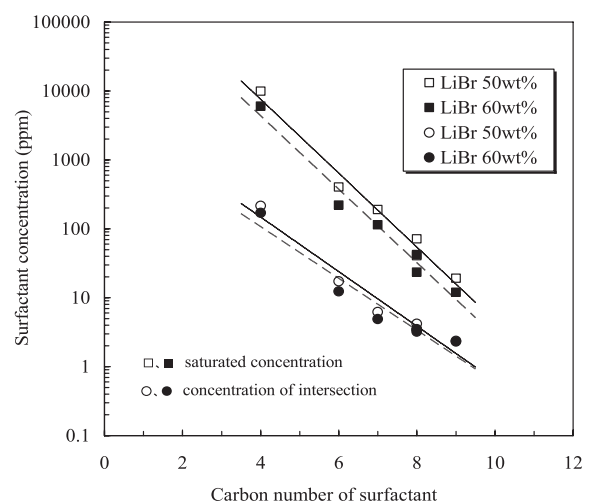


Fig. 7 Relation to the number of carbons and the saturated concentration, and the intersection with surface tension of distilled water.

留水より大きくなるので、勾配 $\partial \sigma / \partial x_{LiBr}$ は正となり、吸収促進にとってはあまり好ましくない。よって、50wt%においては図中の2つの実線間、あるいは60wt%では2つの点線で囲まれた領域内で、今回用いた界面活性剤の炭素数に応じた濃度で添加すれば表面張力の勾配が負となる。すなわち、各界面活性剤をLiBr水溶液に添加して吸収促進を図る場合、炭素数に応じてこの濃度範囲内で添加すればよいと考えられる。

また、Kimら⁷⁾の50wt%LiBr水溶液にn-octanolと2-ethyl-1-hexanolを添加した静的吸収実験によれば、n-octanolでは約200ppm、2-ethyl-1-hexanolでは約300ppmの界面活性剤濃度付近で蒸気吸収量が最大になることが報告されている。また、高ら¹⁰⁾によると、62wt%LiBr水溶液での最大吸収量は、2-ethyl-1-hexanolで50ppm、1-heptanolで200ppm、さらには1-hexanolで400ppmであることが報告されている。このことから、蒸気吸収量が最大になる界面活性剤濃度は、Fig. 7に示された飽和濃度前後であることが推察される。

5. 結 言

冷媒蒸気の吸収量が最大となる界面活性剤とその添加濃度を見出すためには、各界面活性剤を含んだLiBr水溶液の詳細な表面張力特性を把握することが必要であるとの考えのもとに、アルコール系界面活性剤を用いて25℃での表面張力を測定した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) LiBr水溶液の表面張力は界面活性剤濃度の増加と共に減少し、さらなる濃度増加において一定となり、そのときの表面張力は界面活性剤がない場合の約1/2以下となった。

(2) LiBr水溶液の表面張力は添加する界面活性剤の種類、すなわち炭素数の増加とともに減少する割合が大きくなる。また、添加された界面活性剤濃度が同じでも、LiBr水溶液濃度の増加に伴って僅かな界面活性剤で表面張力の低下を生じ、さらに飽和濃度となる界面活性剤濃度も小さくなる。

(3) 冷媒蒸気の吸収にとって好ましい表面張力の勾配 $\partial \sigma / \partial x_{LiBr}$ が負となる界面活性剤の濃度領域を示した。また、この結果より、最大吸収量を得る界面活性剤濃度が飽和濃度付近であることを推定した。

界面活性剤の溶解度は温度が変化することにより増減

し、それに伴って表面張力も変化するので温度特性についても明らかにする必要があるかと考える。現在、本研究で推定した最適添加濃度を検証するために、また最適な界面活性剤を得るために静的吸収実験を進めている。

謝 辞

本研究を進めるにあたり協力を頂いた当時の卒研究生、沖島英樹君、今泉隆君に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 山田知穂：最新の氷蓄熱システム（日本冷凍空調学会），（1998），1.
- 2) 井上修行：エネルギー・資源，23-4（2002），241.
- 3) 森清 幸，岡雅 博：冷凍，78-906（2003），237.
- 4) 柏木孝夫：冷凍，60-687（1985），72.
- 5) M. Hozawa, M. Inoue and J. Sato：J. Chem. Eng. Japan，24-2（1991），209.
- 6) K. J. Kim, N. S. Berman and B. D. Wood：AIChE Journal，42-3（1996），884.
- 7) J. Kim, H. Lee and S. Yu：Int. J. Refrig.，22（1999），188.
- 8) S. Kulankara and K. E. Herold：Int. J. Refrig.，25（2002），383.
- 9) 西村伸也，野邑奉広，伊與田浩志，川上隆一郎：日本冷凍空調学会論文集，19-3（2002），223.
- 10) 高 洪涛，松崎哲也，王 劍鋒，飛原英治：日本冷凍空調学会論文集，22-1（2005），83.
- 11) 伊与木茂樹，植村 正：冷凍，52-591（1976），33.
- 12) W. Yao, H. Bjurström and F. Setterwall：J. Chem. Eng. Data，36-1（1991），96.
- 13) K. J. Kim, N. S. Berman and B. D. Wood：J. Chem. Eng. Data，39-1（1994），122.
- 14) 飛原英治，小南 聡，山崎素継，斎藤孝基：日本冷凍協会論文集，10-2（1993），257.
- 15) A. F. M. Barton (ed.)：IUPAC Solubility Data Series Alcohols with Water, Vol. 15, Pergamon Press U. K., (1984).
- 16) M. D. Lecher (ed.)：Landolt-börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series, Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid mixtures, Vol.16, Springer Germany, (1997).
- 17) J. J. Jasper：J. Phys. Chem. Ref. Data，1-4（1972），841.

Effect of Copper Content on the Bendability of Al-Mg-Si Alloy Sheets*

Mineo Asano**, Tadashi Minoda***, Yohikazu Ozeki**** and Hideo Yoshida***

The effects of the copper content on the bendability of Al-Mg-Si alloy T4 sheets were investigated. The Al-Mg-Si alloys with less than 0.01mass%Cu, 0.4mass%Cu and 0.8mass%Cu were prepared, and the time of solution heat treatment (SHT) was changed to obtain different dispersion conditions of the second phase particles and different shear band formation conditions at bending. For the samples with less than 0.01mass%Cu and 0.4mass%Cu, no cracks were observed during the bending. For the sample with 0.8mass%Cu, the maximum depth of the crack by bending increased with the SHT time up to 75s, and then decreased over 75s. The second phase particles decreased with the SHT time, while the formation of shear bands by bending increased with the SHT time and the copper content. The cause of this occurrence and the propagation of cracks by bending are considered to be the combined effect of the shear band formation across some grains and the micro-voids formation around the second phase particles. Improvement of the bendability requires a decrease of the size and number of the second phase particles and/or a reducing shear band formation during the bending.

1. Introduction

Aluminum alloy sheets are used for automotive closure panels as a weight saving option. The outer panels such as the hood, the doors and the trunk, are required to have several properties; e.g., mechanical strength, formability, bendability, and corrosion resistance. Al-Mg-Si alloy sheets have been used for these panels because these alloys have a superior paint bake response and no stretcher-strain marks during press forming. However, the hemming performance (the bendability) of the Al-Mg-Si alloy sheets is inferior to that of the Al-Mg alloy sheets. Therefore, we are interested in the bendability of the Al-Mg-Si alloy sheets in order to improve the hemming performance. In previous studies, the effects of the iron content, manganese content, and silicon and manganese contents with a higher iron content on the bendability of the Al-Mg-Si alloy were investi-

gated^{1~3)}. While we presented the effect of second phase particles on the bendability of Al-Mg-Si alloy sheets with the changing time of solution heat treatment (SHT), we clarified that the second phase particles decreased with the SHT time and the formation of shear bands by bending increased with the SHT time. The combined effect of the second phase particles and the shear band formation causes the inferior bendability⁴⁾. Copper added to the Al-Mg-Si alloy sheets improves the strength and formability⁵⁾. However, the effect of the copper content on the bendability has not been clarified. In this study, the effects of the copper content on the bendability the Al-Mg-Si alloy sheets were investigated with the changing copper content and the SHT time.

2. Experimental procedure

The chemical compositions of the samples are shown in **Table 1**. The copper content of each sample is less than 0.01mass%Cu (0%Cu), 0.4 mass%Cu (0.4%Cu) and 0.8mass%Cu (0.8% Cu). The samples with a 1.0mm thickness were prepared by a direct chill casting, homogenizing, hot rolling and cold rolling process. The SHT

* The main part of this paper was presented at ICAA-10 in Vancouver, July 10-13, 2006

** No.5 Department, Research & Development Center

*** No.1 Department, Research & Development Center, Dr. of Eng.

**** No.1 Department, Research & Development Center

was carried out at 823K for 15s, 45s, 75s and 300s using a salt bath, and then quenched in water. The samples were aged at 293K for 7days, and thus the T4 tempered samples were obtained. Tensile tests and bending tests of the T4 tempered samples were carried out in the longitudinal (L) direction. The bending samples using 25mm wide sheets were pre-stretched at 15% before bending, and then bent at an angle of 180 degrees with an inner radius of 1.0mm. The depth of the crack by bending was measured by optical microscopy of the cross section of the bent samples after the bending tests as shown in Fig. 1. The formation of shear bands by bending was observed by optical microscopy of the bent samples based on the L-ST cross section after the bending tests. The size distributions of the second phase particles were measured in the L-ST cross section of the T4 tempered samples by optical microscopy (measuring area=0.1mm²). The second phase particles were characterized by EPMA. The size distributions

Table 1 Chemical compositions of specimens (mass%).

Alloys	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
<0.01mass%Cu	0.93	0.13	<0.01	0.08	0.48	Bal.
0.4mass%Cu	0.90	0.10	0.36	0.08	0.44	Bal.
0.8mass%Cu	0.96	0.11	0.75	0.08	0.41	Bal.

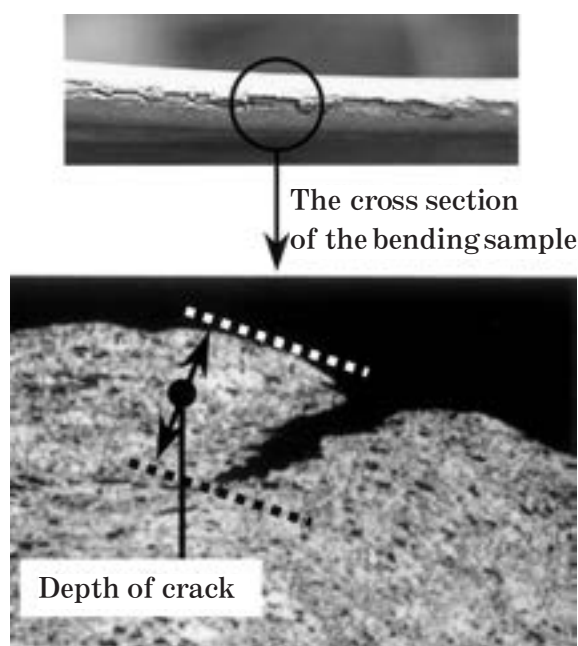


Fig. 1 Measurement definition of the depth of a crack by bending.

of the second phase particles on the grain boundaries were measured by transmission electron microscopy (TEM) using the T4 tempered samples.

3. Results and discussion

3.1 The bendability and the mechanical property of the samples

For the samples with 0%Cu, 0.4%Cu and 0.8%Cu, the bending test and tensile test were carried out for different SHT times. The effect of the SHT time on the bendability is shown in Fig. 2. The 0%Cu and 0.4%Cu samples have a good bendability with no cracks at the bent surface for all the SHT times. However, the sample with 0.8%Cu has severe cracks at the SHT time of 75s and a few cracks for the other SHT times. The maximum depth of the crack by bending steeply increased with the SHT time up to 75s, and then decreased over 75s. The effect of the SHT time on the 0.2% proof stress is shown in Fig. 3. The 0.2% proof stress increased with the SHT time and the copper content. The bendability did not depend on the 0.2% proof stress.

3.2 Effect of copper content on the bendability

In a previous study, the effect of the SHT time on the bendability of the 0%Cu sample was investigated (the bending test was carried out with an inner radius of 0mm), the cause of the occurrence and the propagation of cracks by

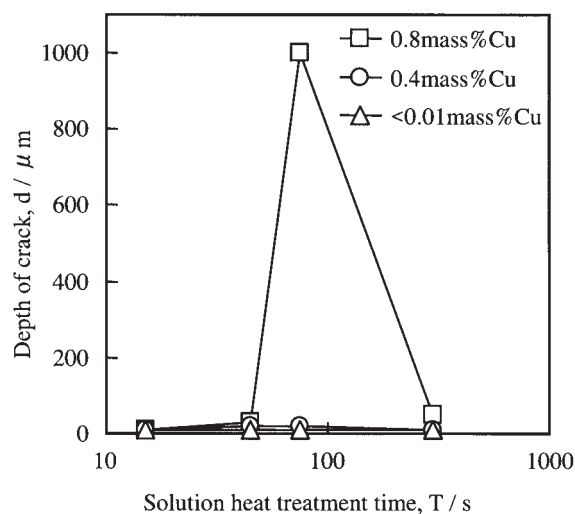


Fig. 2 Effect of solution heat treatment time on the bendability.

bending were clarified to be the combined effect of the shear band formation in the grains and the micro-voids formation around the second phase particles, as shown in Fig. 4⁴⁾. The bendability of the samples at the SHT time of 75s was affected by the copper content, as shown in Fig. 2. Therefore, the size distributions of the second phase particles were measured and the formation of shear bands by bending was observed at the SHT time of 75s for the different copper contents. The effect of the copper content on the size distributions of the second phase particles for the samples after the SHT time of 75s is shown in Fig. 5. The size distribution of the second phase particles had no difference with the

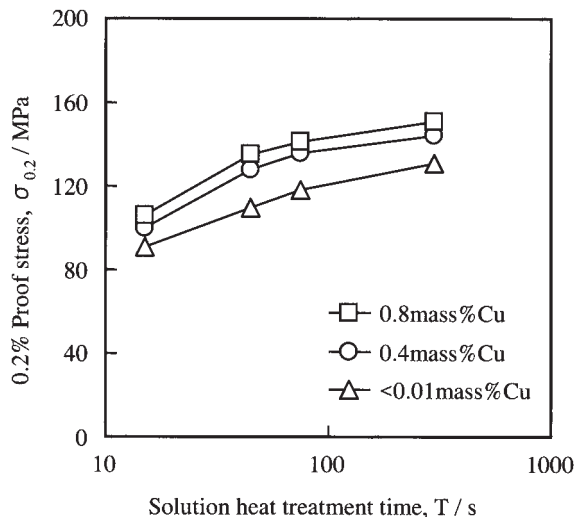


Fig. 3 Effect of solution heat treatment time on 0.2% proof stress.

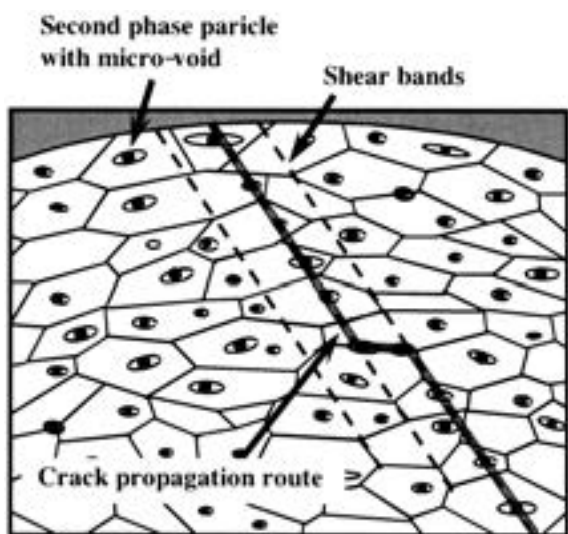


Fig. 4 Schematic model of cracking by bending.

copper content. The TEM structures of the samples with 0%Cu, 0.4%Cu and 0.8%Cu after the SHT time of 75s are shown in Fig. 6. The second phase particles on the grain boundaries had no difference with the copper content. The formation of shear bands by bending was observed in the cross section of the bent sample. The microstructures of the samples after the bending tests with 0%Cu, 0.4%Cu and 0.8%Cu after the SHT time of 75s are shown in Fig. 7. The formation of shear bands was remarkably observed for the sample with 0.8%Cu as shown by arrow in Fig. 7 (c), while the shear bands were hardly observed for the sample with 0.4%Cu in Fig. 7 (b), and was not observed for the sample with 0%Cu in Fig. 7 (a). These shear bands suggest deformation bands across some grains⁶⁾. Uchida et al. mentioned that the shear bands of the Al-Mg alloy sheet after tensile testing easily formed with the increasing magnesium content because the solute of magnesium atoms increased⁷⁾. Therefore, it is considered that the shear bands easily formed with the increasing copper content because the solute of copper atoms increased. The bendability of the samples at the SHT time of 75s became worse with the increasing copper content as shown in Fig. 2. It was considered that cracks easily occur along the shear bands because the formation of shear bands increased with the copper content.

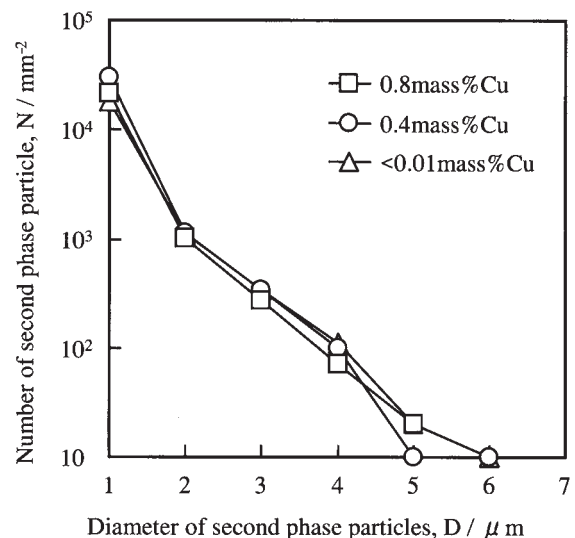


Fig. 5 Effect of copper content on the size distributions of the second phase particles after solution heat treatment at 823K for 75s.

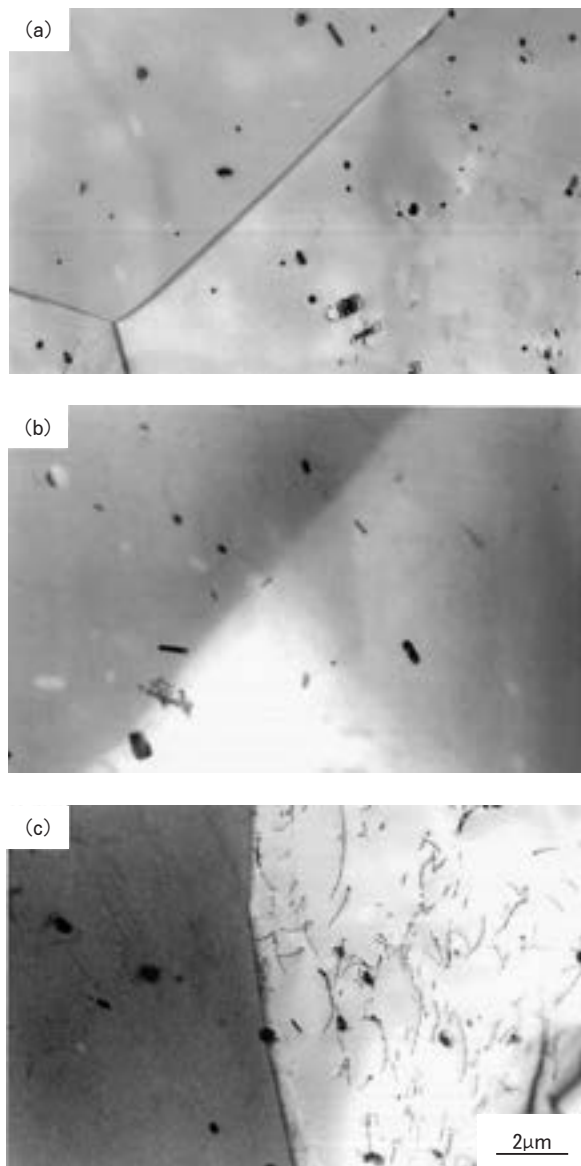


Fig. 6 Transmission electron micrograph structures after solution heat treatment at 823K for 75s. The copper contents were (a) $< 0.01\text{mass}\%$, (b) $0.4\text{mass}\%$ and (c) $0.8\text{mass}\%$.

3.3 Effect of SHT time on the bendability for the samples with 0.8%Cu

The bendability of the sample with 0.8%Cu was affected by the SHT time, as shown in Fig. 2. Therefore, the size distributions of the second phase particles were measured and the formation of shear bands by bending was observed for the sample with 0.8%Cu for each SHT time. The effect of the SHT time on the size distributions of the second phase particles for the samples with 0.8%Cu is shown in Fig. 8. Over a $3\mu\text{m}$ diameter, the number of second phase particles decreased with the SHT time. Most of the

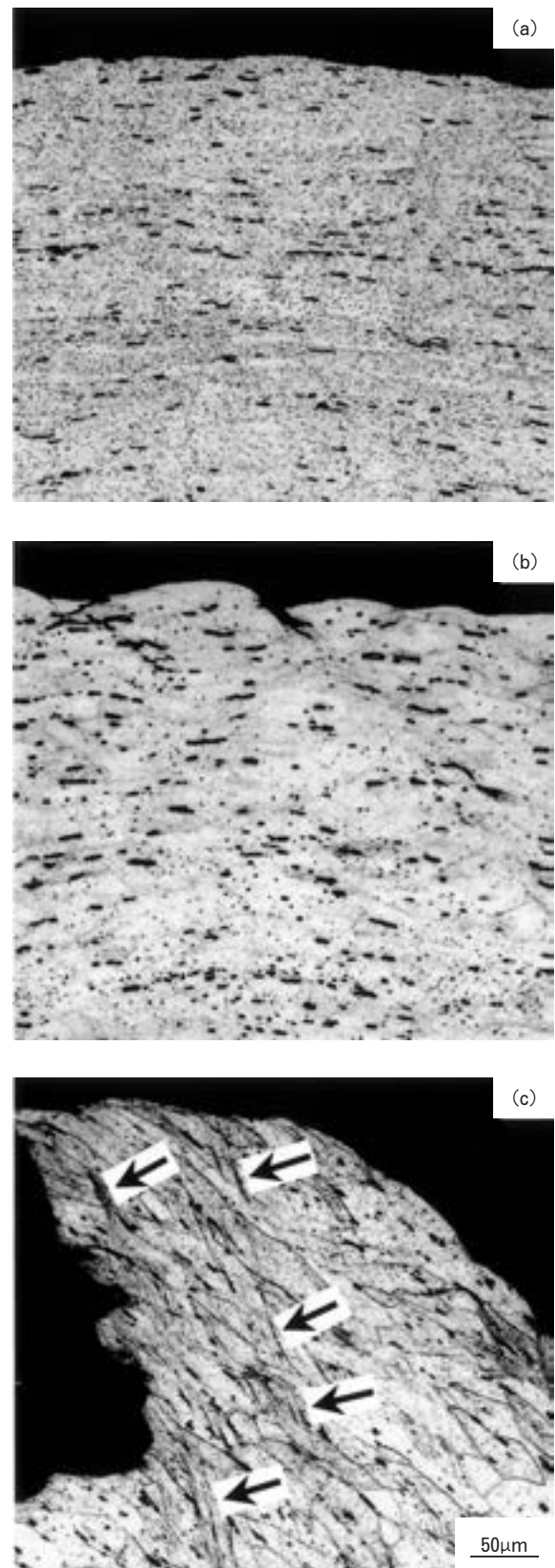


Fig. 7 Microstructures of the specimens after the bending test. The solution heat treatment was carried out at 823K for 75s, and the copper contents were (a) $< 0.01\text{mass}\%$, (b) $0.4\text{mass}\%$ and (c) $0.8\text{mass}\%$.

decreased second phase particles were characterized by EPMA. For the sample with 0.8%Cu, the decreased second phase particles were the Al-Mg-Si-Cu phase and Mg-Si phase. For the sample with 0%Cu, the decreased second phase particles were the Mg-Si phase and Si phase. Almost all of the second phase particles with less than a 2 μ m diameter were the Al-Mn-Si or Al-Fe-Si phases which were not dissolved by the SHT. The TEM structures of the samples with 0.8%Cu after the SHT of 15s and 300s are shown in Fig. 9. The number and the size of second phase particles on the grain boundaries had no difference for each SHT time. The microstructures of the samples after the bending test with 0.8%Cu after the SHT times of 15s and 300s are shown in Fig.10. The formation of shear bands across some grains was remarkably observed for the sample after the SHT time of 300s as shown by the arrow in Fig.10 (b). However, shear bands were slightly observed for the sample after the SHT time of 15s as shown in Fig.10 (a). The second phase particles decreased with the SHT time, while the formation of shear bands increased with the SHT time. The combined effect of the shear band formation across some grains and the micro-voids formation around the second phase particles causes the poor bendability at the SHT time of 75s.

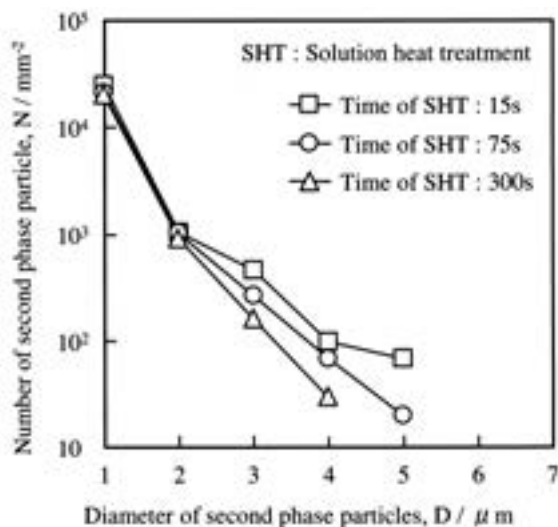


Fig. 8 Effect of solution heat treatment time on the size distributions of the second phase particles of 0.8mass%Cu.

4. Summary

The effects of the copper content on the bendability of Al-Mg-Si alloy T4 sheets are considered as follows.

(1) The samples with 0%Cu and 0.4%Cu have a good bendability with no cracks at the bent surface for all the SHT times. However, the sample with 0.8%Cu has severe cracks at the SHT time of 75s, but few cracks at the other SHT times.

(2) The bendability of the samples became worse with the increasing copper content after the SHT of 75s. It is considered that the shear bands easily formed with the increasing copper content because the solute of copper atoms increased.

(3) For the sample with 0.8%Cu, the maximum depth of the crack by bending increased with the SHT time up to 75s, and then decreased over 75s. The second phase particles decreased with the SHT time, while the formation of the shear bands by bending increased with the SHT time. The cause of the occurrence and the propa

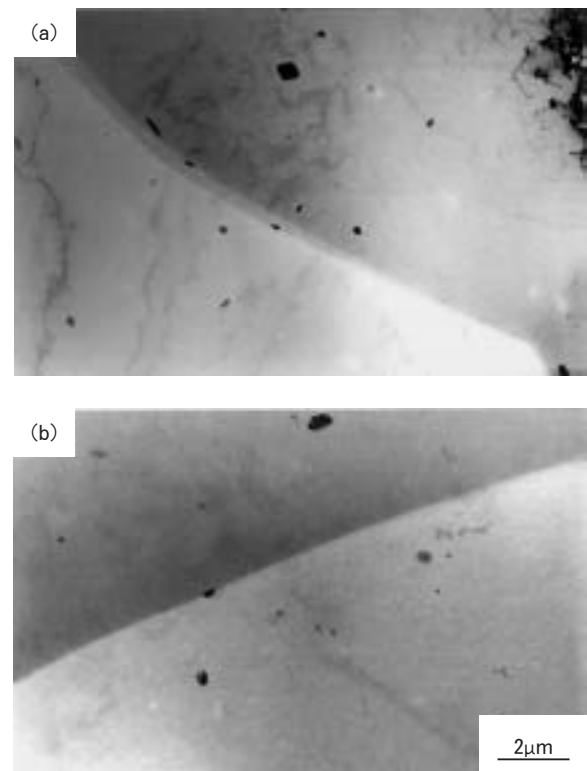


Fig. 9 Transmission electron micrograph structures of the sample with 0.8mass%Cu. The solution heat treatments were carried out at (a) 823K for 15s and (b) 823K for 300s.

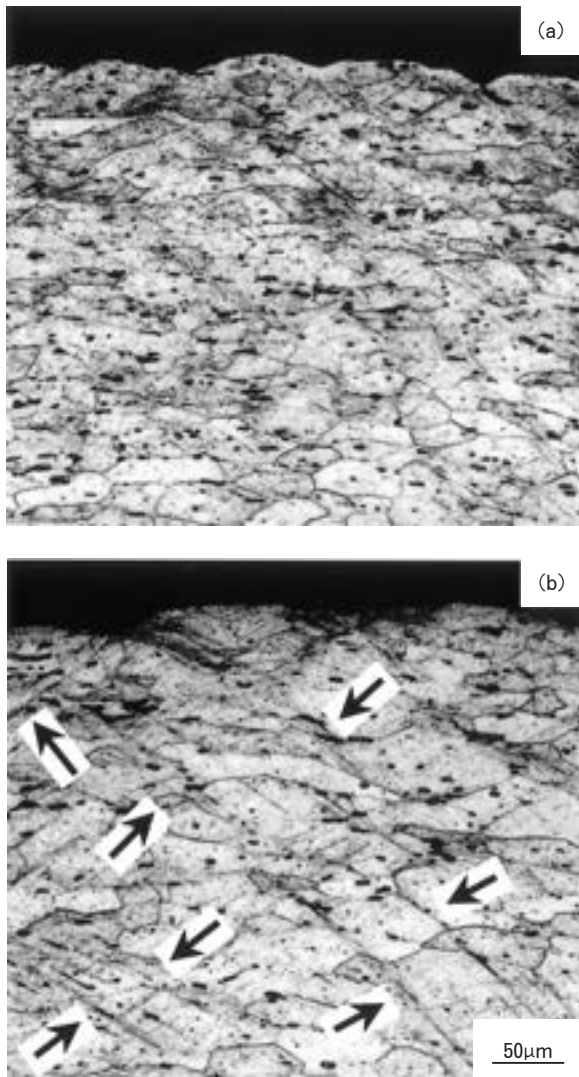


Fig. 10 Microstructures of the specimens after the bending test of the sample with 0.8mass%Cu. The solution heat treatments were carried out at (a) 823K for 15s and (b) 823K for 300s.

gation of cracks by bending are considered to be the combined effect of the shear band formation across some grains and the micro-voids formation around the second phase particles.

References

- 1) T. Minoda, H. Uchida, K. Shibue and H. Yoshida : J. Jpn Inst. Light Metals, **53** (2003), 523. (in Japanese)
- 2) P.Zhao : J. Jpn Inst. Light Metals, **55** (2005), 227. (in Japanese)
- 3) T. Minoda, M. Asano and H. Yoshida : J. Jpn Inst. Light Metals, **55** (2005), 222. (in Japanese)
- 4) M. Asano, H. Uchida and H. Yoshida : J. Jpn Inst. Light Metals, **52** (2002), 448. (in Japanese)
- 5) T.Uno : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **42** (2001), 100. (in Japanese)
- 6) B. Bay : Acta Metall. Mater, **40** (1992), 205.
- 7) H. Uchida and H. Yoshida : J. Jpn Inst. Light Metals, **45** (1995), 193. (in Japanese)

Influence of Iron Content on the Mechanical Properties of AA6016 Alloy Sheet*

Tadashi Minoda**, Mineo Asano*** and Hideo Yoshida**

The influence of the iron content from 0.1 to 1.0mass% on the mechanical properties of AA6016-T4 sheets was investigated. The amount of the Al-Fe-Si second phase particles increased with the iron content, thus the solute silicon atoms decreased. The loss of solute silicon was estimated to be about 0.2mass% in the 1.0mass% iron content alloy. The micro voids formed around the second phase particles and the shear bands formed during bending also become the crack propagation route. Furthermore, excess silicon atoms improve the PBR. Increasing of the Al-Fe-Si particles then lowers the bendability, while decreasing of the solute silicon atoms lowers the paint bake response (PBR) and improves the bendability. Because of the above reasons, the bendability of the samples became the worst at the 0.5mass% iron content, while it at 0.8 and 1.0mass% became better or the same as that at 0.5mass%. The increasing of the silicon content in the 1.0mass% iron content alloy improved the PBR and lowered the bendability.

1. Introduction

The application of Al-Mg-Si alloy sheets for automotive bodies has been significantly increasing in recent years, therefore, the development of the recycling technology of aluminum automotive body panels then becomes important. It is predicted that the impurity iron content in the recycled alloy will increase because steel parts like hinges and reinforcements will not be completely removed. The effect of increased iron on the material properties has to be then clarified. In this study, the influence of the iron content up to 1.0mass% on the mechanical properties of the AA6016 alloy T4 sheet was investigated.

2. Experimental procedure

Table 1 shows the chemical compositions of the samples used in this study. The alloys of Al-1.0mass%Si-0.5mass%Mg-0.1mass%Mn with 0.1, 0.5, 0.8 and 1.0mass% iron, which correspond to the alloys F1, F5, F8 and F10, were in-

vestigated. Silicon-increased alloys, which correspond to the alloys S12 and S14, were also investigated for the discussion on the basis of the alloy with a 1.0mass% iron content which was previously mentioned. The samples with a 1.0mm thickness were prepared by the direct chill casting, homogenizing, hot rolling, annealing and cold rolling process. Solution heat treatment was carried out at 843K for 60s using a salt bath and quenched with forced air. The samples were heat treated at 373K for 6ks immediately after quenching, aged at 293K for 7 days, and the T4 samples were then obtained.

The grain sizes and the size distributions of the second phase particles were measured by optical microscopy. The second phase particles were characterized using the X-ray diffraction

Table 1 Chemical compositions of the alloys used in this study (mass%).

Sample	Si	Mg	Mn	Fe
F1	1.0	0.5	0.1	0.1
F5	1.0	0.5	0.1	0.5
F8	1.0	0.5	0.1	0.8
F10	1.0	0.5	0.1	1.0
S12	1.2	0.5	0.1	1.2
S14	1.4	0.5	0.1	1.4

* The main part of this paper was presented at ICAA-10 in Vancouver, July 10-13, 2006

** No.1 Department, Research and Development Center, Dr. of Eng.

*** No.5 Department, Research and Development Center

(XRD) method. Tensile tests of the T4 samples were carried out, and the aging curves at a 443K artificial aging temperature were examined by tensile tests. The limit of bending radii were examined using 25mm width samples. The bending samples were pre-stretched at 5% before bending, then bent at the angle of 180 degrees with various inner radii. To compare the shear band formation, the T4 samples were cold rolled with a reduction of 50%, heat treated at 463K for 7.2ks, and their microstructures of the L-ST cross section were then observed using an optical microscope.

3. Results

Fig. 1 shows the microstructures of the T4 samples and Fig. 2 shows the influence of the iron content on the grain size. The grain size of the samples with the higher iron contents became smaller. Fig. 3 shows the influence of the iron content on the distribution of the second phase particles, and Fig. 4 shows the size distribution of the second phase particles. The second phase particles increased with the iron content. It is considered that the grain refinement in the higher iron samples occurred by the Particle Stimulated Nucleation mechanism¹⁾. It is known that the maximum solubility of iron in aluminum is 0.013-0.021mass% at 823-843K and it decreases in the presence of solute silicon atoms^{2,3)}. It is thus considered that most of the iron atoms formed constituent particles and precipitates. Fig. 5 shows the XRD results of the samples

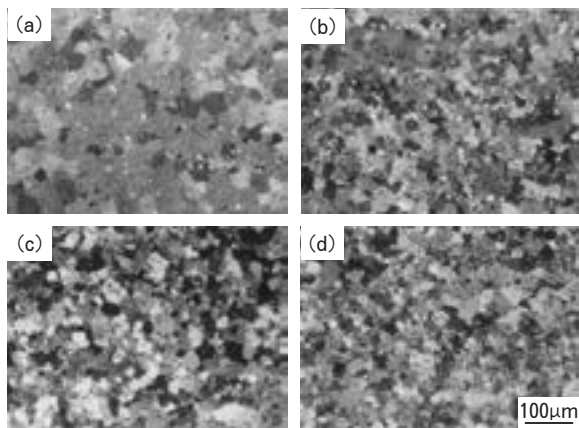


Fig. 1 Optical microstructures of the T4 samples. Iron contents are (a) 0.1mass%, (b) 0.5mass%, (c) 0.8mass% and (d) 1.0mass%.

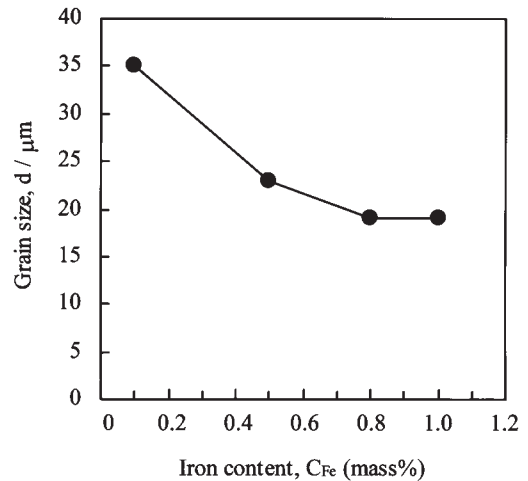


Fig. 2 Influence of iron content on grain size of the T4 samples.

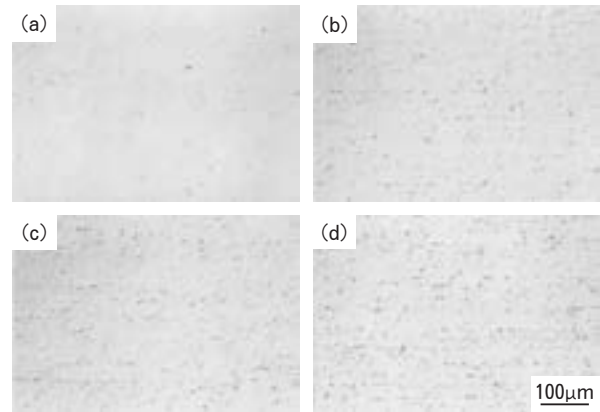


Fig. 3 Distribution of the second phase particles in the T4 samples. Iron contents are (a) 0.1mass%, (b) 0.5mass%, (c) 0.8mass% and (d) 1.0mass%.

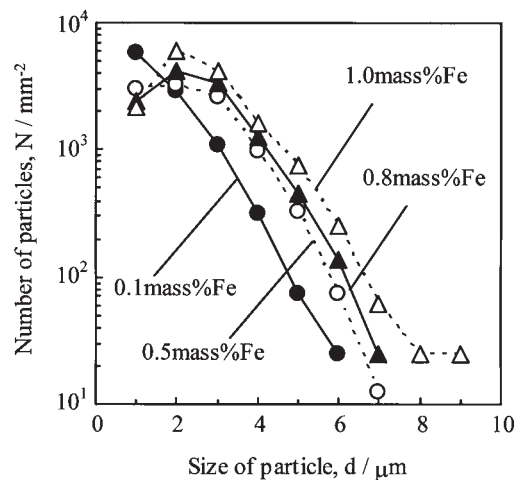


Fig. 4 Influence of iron content on the size distribution of second phase particles.

with 0.1 and 1.0mass% iron contents. Most of the increased second phase particles were identified as β -AlFeSi by XRD.

Fig. 6 shows the tensile properties under T4 conditions. The tensile strengths and yield strengths were almost the same regardless of the iron content, while the elongation slightly decreased with the increasing iron content. Fig. 7 shows the aging curves at 443K. The age hardening rate of the samples with a higher iron content became lower when the aging time was shorter than 10ks. When the baking time is relatively short, 1.8ks for example, the paint bake response (PBR) decreased. It is considered that the decrease in the age hardening rate during the early stage of the artificial aging by an iron increase was caused by the decrease in the solute silicon atoms.

Fig. 8 shows the result of the bending test. The bendability of the samples became worse with the iron content. However, it was the worst at the 0.5mass% iron content, while over 0.5mass%, it became better or the same.

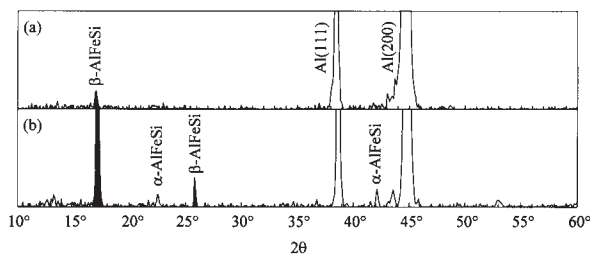


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the T4 samples. Iron contents are (a) 0.1mass% and (b) 1.0mass%.

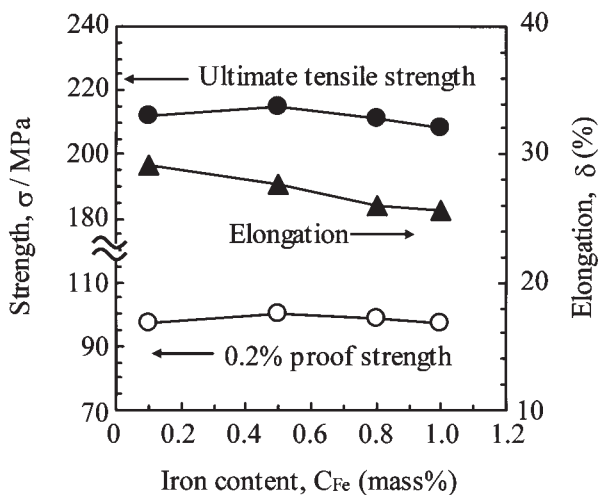


Fig. 6 Tensile properties of the T4 samples.

As mentioned above, increasing the iron content decreased the PBR and bendability.

4. Discussion

It was considered that a decrease in the age hardening rate during the early stage of artificial aging is caused by a decrease in the solute silicon atoms by formation of AlFeSi particles. Fig. 9 shows the artificial aging curves of the samples with 1.0mass% iron and increased silicon. It is apparent that the age hardening rate during the early stage of artificial aging increased with the silicon content. Because the aging rate of the sample with 1.2mass% silicon was almost the same as the reference alloy (0.1 mass% iron), the decrease in the solute silicon amount by formation of AlFeSi particles is estimated to be about 0.2mass%.

The bendability was the worst at the 0.5 mass% iron content as shown in Fig. 2. Fig. 10 shows the optical microstructure near the fracture surface of the bent sample with a 0.5mass% iron content. Micro voids, which formed around the second phase particles, and the shear bands, which were parallel to the fracture surface, were observed in Fig. 10. In a previous study, it was considered that cracking by bending occurred and propagated around the second phase particles, which were larger than 2 μ m in diameter, and parallel to shear bands, which formed by bending, as shown in Fig. 11⁴⁾. As shown in Figs. 3 and 4, the second phase particles increased with the iron content. On the other

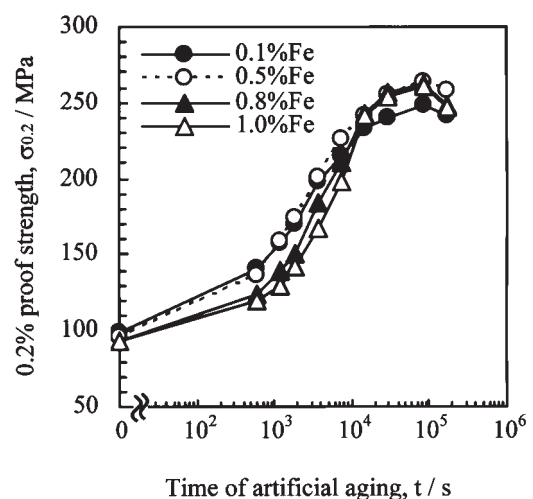


Fig. 7 Artificial aging curves of the sample at 443K.

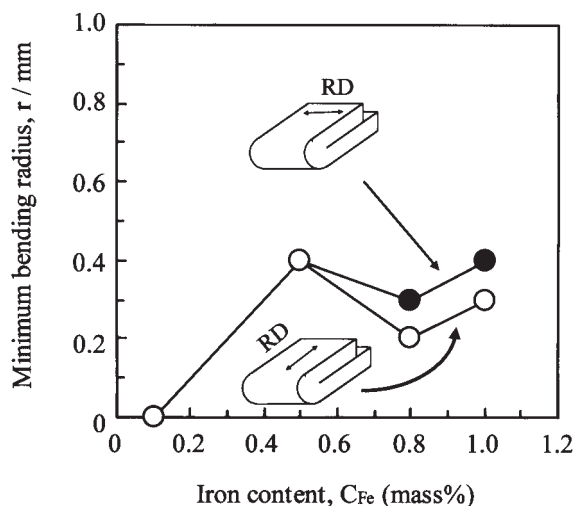


Fig. 8 Influence of iron content on the bendability of the T4 samples.

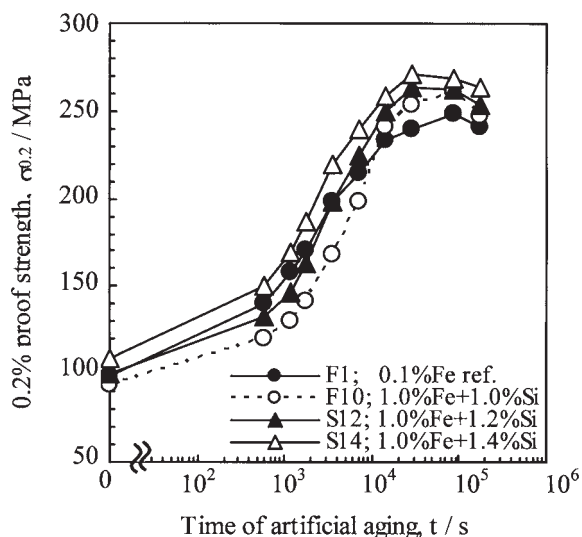


Fig. 9 Influence of silicon increase on the rate of artificial age hardening at 443K.

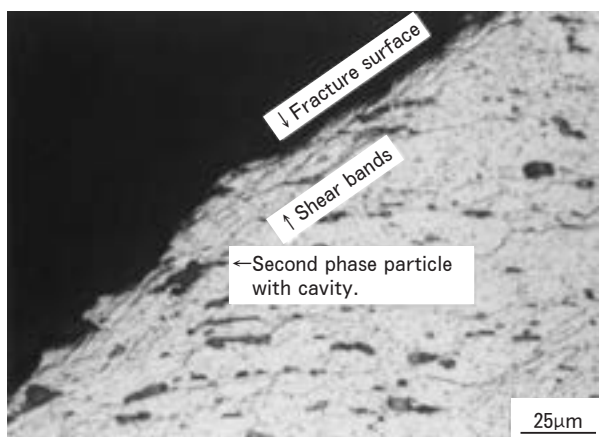


Fig. 10 Optical microstructure near the fracture surface of the bent sample at a 0.5mass% iron content.

hand, Fig. 12 shows the optical microstructures of the T4 samples with various iron contents after cold rolling to a 50% reduction. Shear bands are clearly observed, but the formation of the bands decreased with the iron content above 0.8 mass%. This result suggests that the formation of shear bands by bending decreases with the iron content above 0.8mass%. Table 2 shows the influence of iron content on number of the second phase particles, the shear band formation and the bendability. It is clear that the bendability decreased by increasing the second phase particles, while it did not decrease because the formation of shear bands decreased with the iron content above 0.8mass%. Fig. 13 shows the influence of the silicon increase on the bendability of the samples with a 1.0mass% iron content. It is apparent that the bendability decreases with a silicon increase. Fig. 14 shows the optical microstructures of the T4 samples with increased silicon content after cold rolling to a 50% reduction. It is apparent that shear bands were clearly observed in the higher silicon content alloys. From these result, it is considered that the decrease in the formation of shear bands is caused by a decrease in the solute silicon atoms with an iron content above 0.8mass%.

Silicon had to be increased to improve the PBR when the iron content was greater than 0.5mass%, while we have to pay attention to the decrease in the bendability.

5. Summary

From the experimental results, the influence of iron content on the mechanical properties of

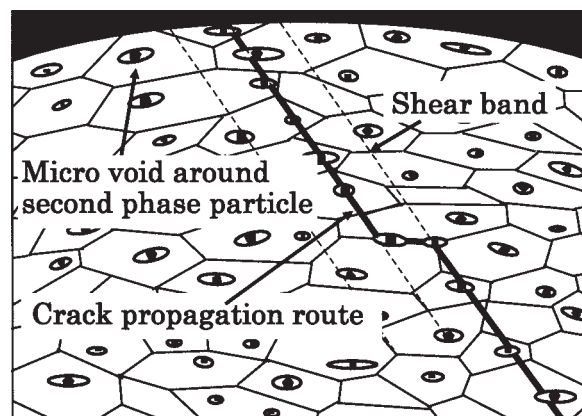


Fig. 11 Schematic model of cracking by bending.

Table 2 Influence of iron content on number of the second phase particles, the shear band formation and the bendability.

Iron content (mass%)	0.1	0.5	0.8	1.0
Number of second phase particles (mm^{-2})	4400	7300	9400	12900
Number of shear bands (mm^{-1})	157	167	122	83
Minimum bending radius (mm)	0	0.4	0.2	0.3

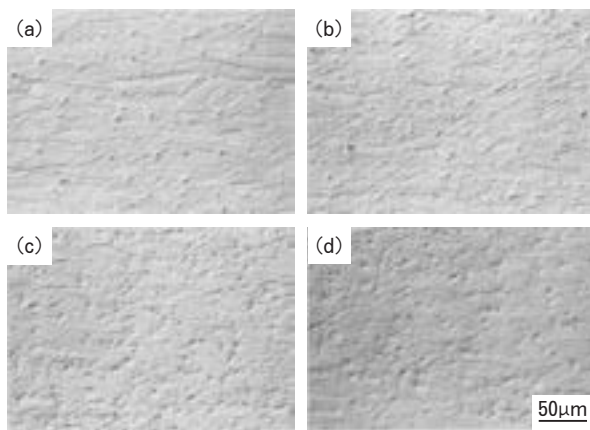


Fig. 12 Effect of iron content on the formation of shear bands. The specimens were cold rolled with the reduction of 50% and heat treated at 473K for 7.2ks. The iron contents are (a) 0.1mass%, (b) 0.5mass%, (c) 0.8mass% and (d) 1.0mass%.

the AA6016-T4 alloy sheet is considered as follows.

(1) The grain size became smaller with an increasing iron content due to an increase in the β -AlFeSi particles.

(2) The paint bake response decreased with the iron content above 0.8mass% because the age hardening rate during the early stage of artificial aging decreased. It was considered that the decrease in the PBR was caused by a decrease in the solute silicon atoms due to the formation of β -AlFeSi particles.

(3) The bendability of the samples became worse with the iron content. However, it was the worst at the 0.5mass% iron content, while above 0.8mass%, it became better or the same. The bendability decreased due to increasing the second phase particles, while it did not become worse because formation of the shear bands decreased with the iron content above 0.8mass%.

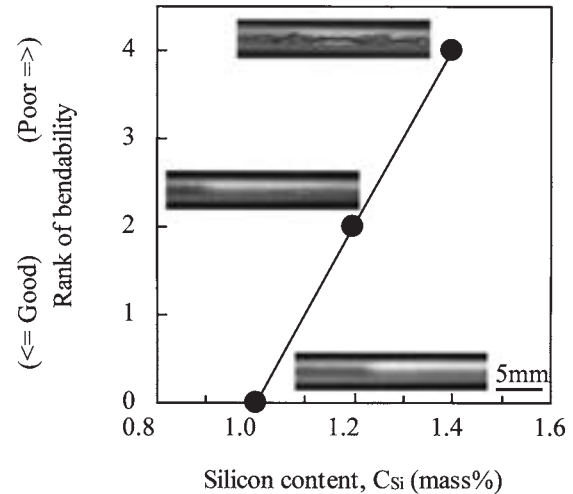


Fig. 13 Influence of silicon content on the bendability of the T4 samples with a 1.0mass% of iron content. The pre-stretch ratio before bending was 5% and the inner radius of bending was 0.5mm.

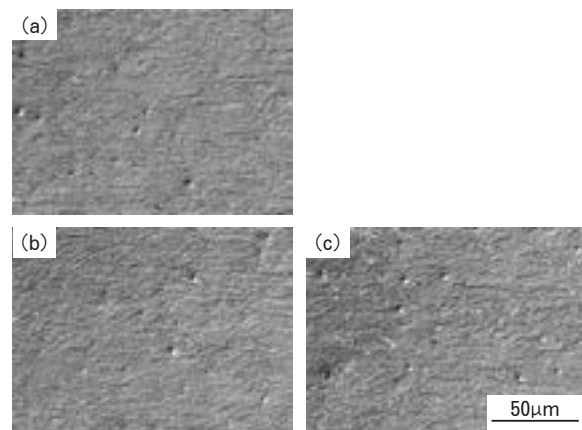


Fig. 14 Influence of silicon addition on the shear band formation of the T4 samples with a 1.0mass% iron content. The specimens were cold rolled with the reduction of 50% and heat treated at 473K for 7.2ks. The silicon contents are (a) 1.0mass%, (b) 1.2mass% and (c) 1.4mass%.

References

- 1) F. J. Humphreys and M. Hatherly : Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Pergamon, (1996), 261.
- 2) J. K. Edgar : Trans. AIME., **180** (1948), 225.
- 3) V. G. Rivlin and G. V. Raynor : International Metals Reviews, **No. 3** (1981), 133.
- 4) M. Asano, H. Uchida and H. Yoshida : J. Jpn Inst. Light Metals, **52** (2002), 448.

双ロール式鋳造圧延した Al-Mg-Si 合金板の リップルマークに及ぼす鋳造条件の影響*

江崎 宏 樹** 渡辺 良 夫***
上田 薫**** 宇都 秀 之*****
渋江 和 久*****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 52-58

Effects of Strip Casting Conditions on the Ripple Mark of Twin-roll Cast Al-Mg-Si Alloy Strips

Hiroki Esaki, Yoshio Watanabe, Kaoru Ueda,
Hideyuki Uto and Kazuhisa Shibue

The recycling of the aluminium alloy automotive body sheet containing the steel parts in the End-of-Life Vehicles (ELV) is a serious problem to be solved. This paper presents the results of the AA6016 alloy strips (6.0mm thick and 300mm wide), containing 0.4% iron experimentally produced by the twin-roll casting (TRC) method. Since a feature of this process is the effect of rapid solidification relative to conventional direct chill (DC) casting, the refinement of the intermetallic compounds containing iron is expected. The surface stripes called ripple marks on the TRC strips influence the surface quality of the final cold rolled sheet. For example, the ripple marks are detrimental to filiform corrosion resistance. Therefore, the optimum casting conditions such as casting speed and setback are clarified to suppress a ripple mark.

1. 緒 言

自動車の燃費向上のため、車体の軽量化は重要な技術課題となっている。そのために、ボディパネルには、従来から使用されている鋼板に代わって、アルミニウム合金板の採用が増加してきており、今後、この材料を含む使用済自動車 (End of Life Vehicle ; ELV) のリサイクルが重要になってくると考えられる。

しかしながら、一般に、アルミニウム合金製の自動車ボディパネルを再溶解して同じ自動車ボディパネルにリサイクルする場合、固定金具等の鉄鋼製部品から混入す

る鉄が問題となる。例えば、Al-Mg-Si 系合金は、塗装焼付け硬化性 (BH 性) が利用でき、外板用として優れた特性を有する合金であるが、この成分中の鉄が増大すると、粗大な Al-Fe-Si 系金属間化合物が晶出し、曲げ加工性や BH 性を低下させることが知られている¹⁾。そのため、ボディパネルから鉄鋼製部品を分離・除去することが必要となるが、実際に、市販車のボディパネルから、これらの部品を完全に取り除くには、作業時間やコスト低減の点で、技術的に困難な問題が多い。

本研究では、鉄が多く含まれる Al-Mg-Si 系合金再生板の製造方法として、溶湯を直接ロールで凝固させながら薄板に圧延する双ロール式連続鋳造圧延 (Twin-roll casting ; TRC) 法の適用を検討した。TRC 法は、従来の半連続鋳造法 (DC 鋳造法) に比べて大きな冷却速度が得られ、晶出物が微細分散するため、鉄量が増加しても、曲げ加工性や BH 性の低下を軽減することが期待できる。また、溶湯から直接薄板が得られることから、

* 軽金属学会第 106 回春期大会 (平成 16 年 5 月) にて一部発表, 軽金属, 56 (2006), 266 に主要部掲載

** 研究開発センター 第二部, 工学博士

*** 研究開発センター 第二部

**** 研究開発センター 第三部

***** 研究開発センター 第五部

鋳塊の面削や熱間圧延工程が省略され、製造工程の省力化に対しても有益な方法と考えられる。ただし、従来法に比べて、圧延時の圧下率が大幅に小さくなることと鋳塊面がそのまま最終製品の表面になるため、品質に対する TRC 時の影響が大きくなる。特に、この鋳造板表面にリップルマークと呼ばれる縞模様が発生しやすく、これが最終製品板の表面品質を低下させる原因になることが明らかにされている^{2)~4)}。

そこで、本研究では、この TRC 法の試験装置を用いて、現行の Al-Mg-Si 系合金より鉄量が多く含まれる鋳造板を作製し、それらの表面に発生したリップルマークの特徴や発生原理について明らかにするとともに、この抑制のために最適な鋳造条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

一般に、自動車ボディパネルに使用されている Al-Mg-Si 系合金板に含まれている鉄量は、0.2mass%以下である。本研究では、実際にこの合金板が使用されたボディパネルを再溶解した場合、原材料より約2倍程度鉄量が増加しているのを確認した。

そこで、供試合金として、鉄を 0.4mass% 含んだ AA6016 合金を用いた。この供試材の化学成分を Table 1 に示す。

2.2 TRC 方法ならびにその鋳造板の評価方法

使用した TRC 試験装置の構成を表す模式図を Fig. 1、この装置による TRC 試験状況を示した写真を Fig. 2 にそれぞれ示す。供試材の溶解は傾動式電気炉にて行い、溶湯温度が 750℃ に到達した後、アルゴンガスによる脱ガス処理ならびに溶湯表面の除滓を行ってから TRC に供した。圧延機本体は、内部が水冷された直径 485mm の特殊鋼製鋳造ロールの2段式である。スタンドは、鋳

造方向に対して直角に位置しており、最大 450 トンの荷重で圧下できる。なお、TRC 時は鋳造板の焼き付きを防ぐため、鋳造ロール面に黒鉛の離型剤を連続的に噴霧した。

試験では、鋳造速度ならびに鋳造ロールの中心とノズル先端との距離であるセットバックを変化させて、それぞれ板厚 6.0mm、板幅 300mm のシート状鋳造板を作製した。鋳造速度については、ロールへの出湯を開始した後、鋳造が十分に安定しているのを確認した上で 12.5~17.5mm/s の範囲で連続的に変化させ、それぞれの条件で鋳造板を作製した。また、セットバックは 35, 40, 45mm とし、その大きさに合わせた耐火物製ノズルを使用することで設定した。

なお、TRC 試験の状況確認のため、試験中に圧延荷重および鋳造板の表面温度を測定した。圧延荷重は、鋳造ロールを支えるショックに取り付けられたロードセルによって連続的に測定した。また、鋳造板の表面温度は、鋳造ロールの中心からロール出側 1000mm の位置に設置されているピンチロール上において、K 型熱電対の接触式温度計を用いて測定した。

各鋳造条件によって得られた鋳造板は、その外観ならびに走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、鋳造方向と平行断面のマイクロ組織観察および電子線マイクロアナライザー (EPMA) による成分分析を行い、発生したリップルマークの形態やその発生状況に及ぼす鋳造条件の影響につい



Fig. 2 An example of a TRC strip.

Table 1 Chemical composition of a TRC strip (mass%).

Si	Fe	Mg	Al
1.0	0.4	0.5	Bal.

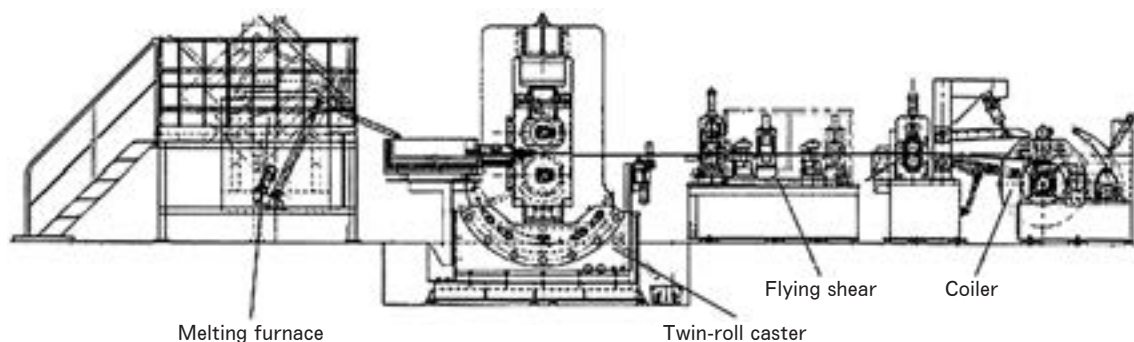


Fig. 1 Overview of the experimental twin-roll caster line.

て検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 鋳造板に発生するリップルマークの特徴

作製した鋳造板ならびにそれを板厚 1.0mm まで冷間圧延した後の代表的な表面外観を Fig. 3 に示す。リップルマークは、鋳造板の上下面において、それぞれ黒く見られる濃色部と金属光沢となっている淡色部が鋳造方向に沿って交互に重なった縞模様である。この模様は、鋳造板を冷間圧延した後も、依然として表面上に確認された。

この濃色部付近における表面の SEM 像を Fig. 4, ミクロ組織を Fig. 5 にそれぞれ示す。濃色部の内部には、Fig. 4 のような鱗片状模様が多く観察された。また、この領域内では、Fig. 5 の図中に白い矢印で示したように、他の領域より明瞭な結晶粒界が多く観察された。これらの粒界には、Fig. 6 に示した EPMA による成分分析結果より、けい素、鉄およびマグネシウムの偏析が認められ、主に Mg_2Si や $Al-Fe-Si$ 系金属間化合物が生成していると考えられる。

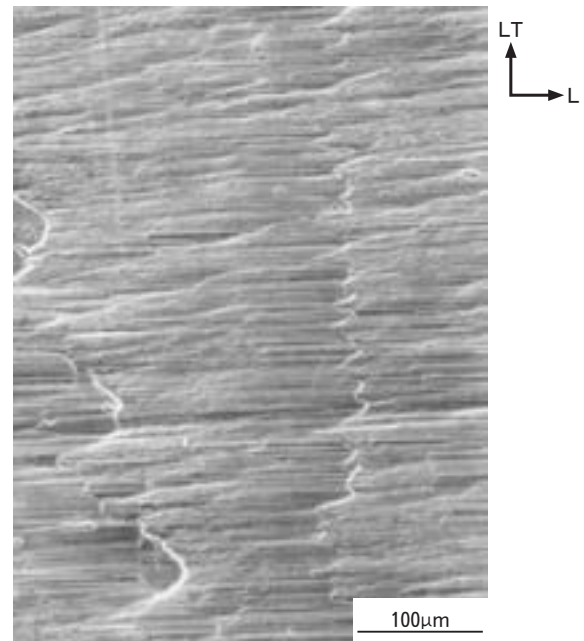


Fig. 4 SEM micrograph of a typical as-cast TRC strip at the upper surface near the dark region of the ripple mark.

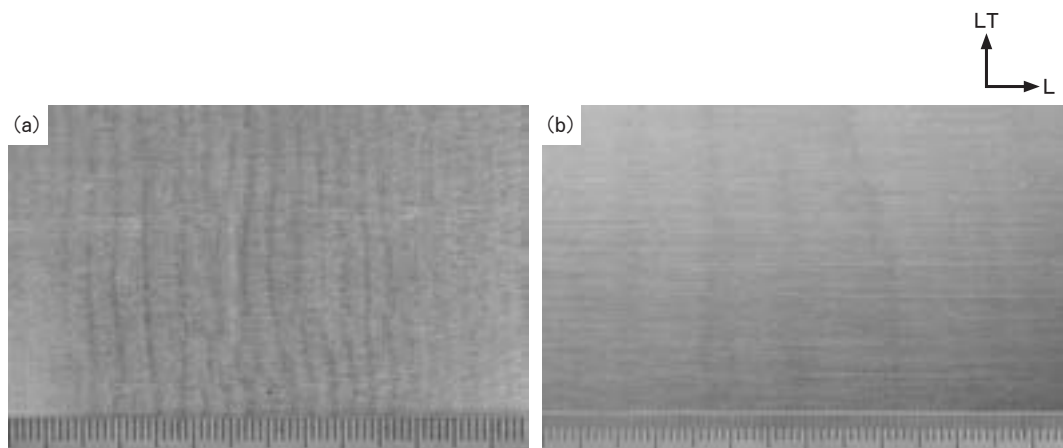


Fig. 3 Appearance of a typical TRC strip at the upper surface showing the ripple mark. (a) as-cast (thickness = 6.0 mm), (b) after cold rolling to 1.0 mm.

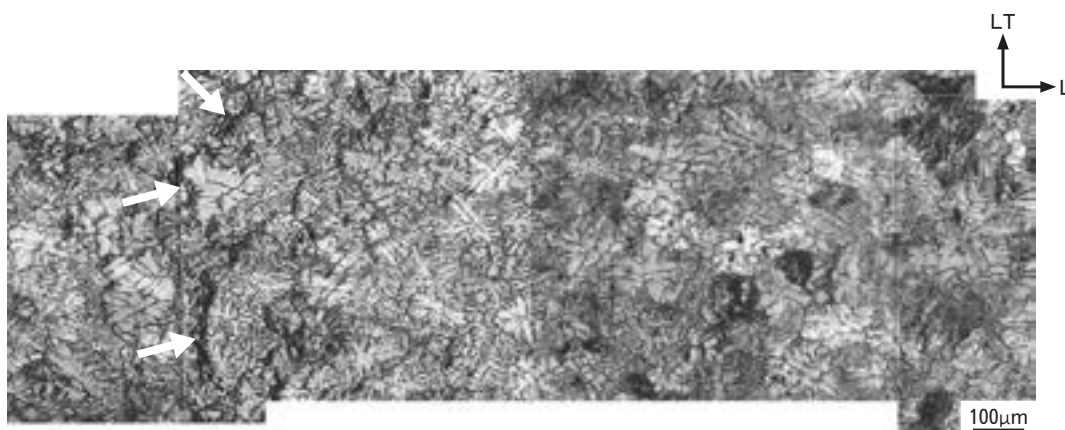


Fig. 5 Microstructure of the typical as-cast TRC strip at the upper surface near the dark region of the ripple mark. The white arrows indicate the grain boundary broadening than another boundary.

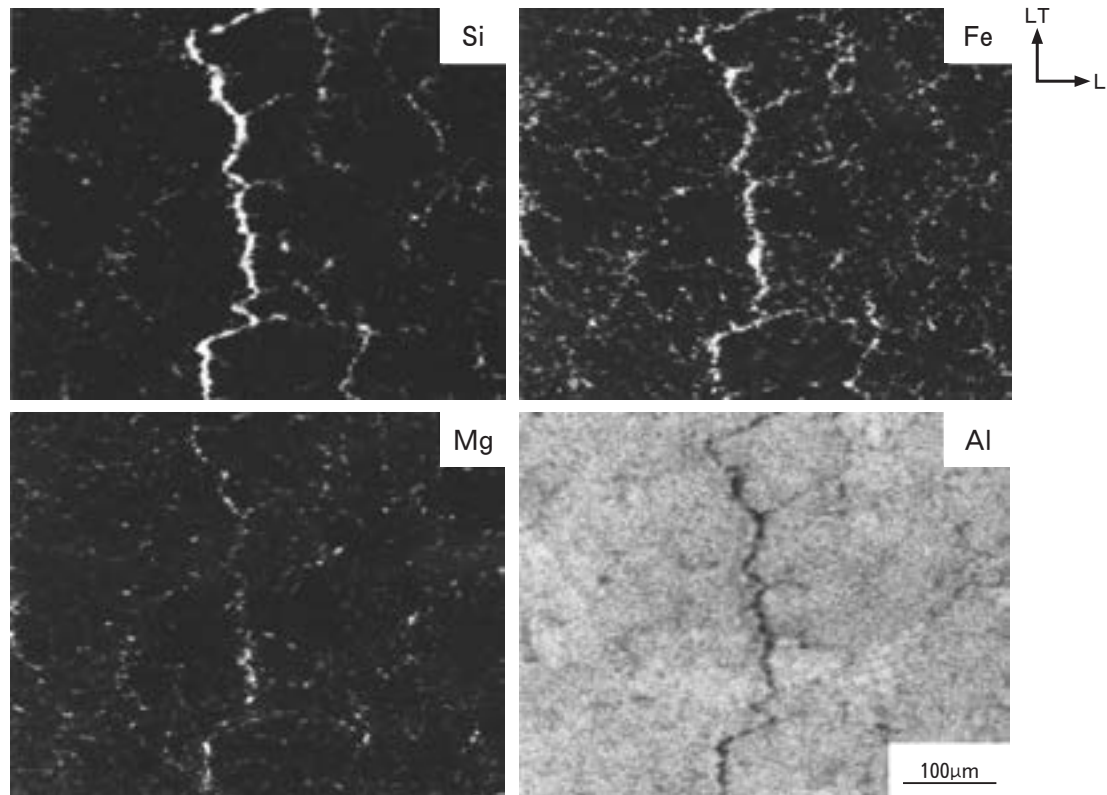


Fig. 6 EPMA element maps of a typical as-cast TRC strip at the upper surface near the dark region of the ripple mark.

このリップルマークの発生メカニズムは、これまでの報告^{5)~8)}や、Fig. 3 ~ Fig. 6 における組織観察結果を基に、Fig. 7 のような模式図にて説明できる。

本研究のように铸造速度が比較的小さい場合、リップルマークが発生する TRC 時は、ノズルから出湯された溶湯が、Fig. 7 (a) のようにメニスカス内にて凝固し始めていると考えられる。この場合、ロール間で圧延されることによって凝固殻が前進してもその上部には溶湯が供給されないため、Fig. 7 (b) のように、溶湯静圧によってメニスカスが不安定になる。そして、既存の凝固殻の上に溶湯が流れ込み、直接ロールに接触して急冷されることで、新しい凝固殻が形成される (Fig. 7 (c))。その際、凝固界面に濃化している溶質原子が表層付近の結晶粒界に移動して偏析することで、この領域では明瞭な結晶粒界が多く形成されると考えられる。

このように、ロールで急冷される凝固殻が周期的に発生することで形成される濃色部と、それ以外の徐冷部が重なり合い、Fig. 3 (a) のような縞模様になると考えられる。なお、急冷部が濃色と見られる原因としては、溶湯が直接ロールに接触することで、ロール表面の離型剤等が剥がれて铸造板表面に密着した結果であると推察される。

リップルマークが発生している铸造板について、通常の自動車ボディパネルの製造法と同様に冷間圧延ならびに溶体化処理を行った場合、それを塗装すると、リップルマークは不鮮明になった。しかしながら、この塗装板

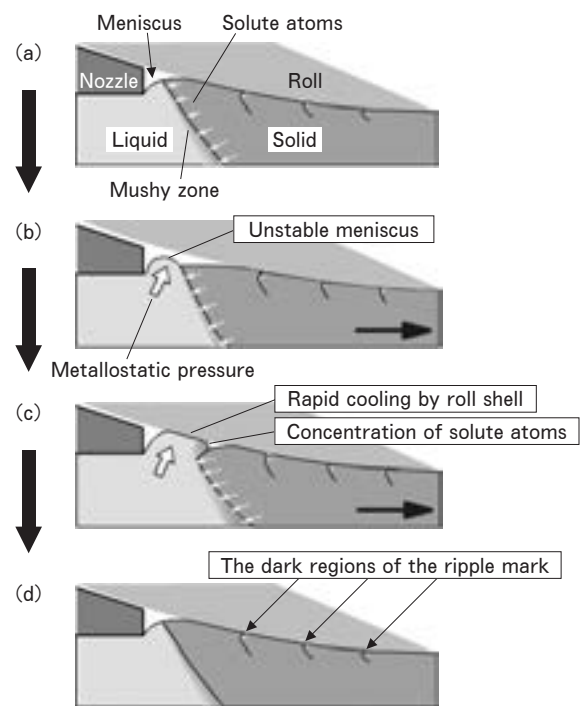


Fig. 7 Schematic drawing illustrating the ripple mark formation mechanism.

の耐食試験の結果、Fig. 8 に示すように、リップルマークの濃色部付近が糸錆の発生起点になっていた。そして、リップルマークが明瞭に観察される铸造板ほど、その傾向は強いことが明らかとなった^{2)~4)}。

したがって、Al-Mg-Si系合金の場合、リップルマークは最終製品板の耐食性を低下させる原因になるため、抑制する必要があると考えられる。

3.2 TRC条件がリップルマーク発生に及ぼす影響

種々の casting speed ならびに setback にて TRC を行った casting 板の外観を Fig. 9, TRC 時における casting 板の表面温度ならびに圧延荷重と casting 条件との関係を Fig. 10 に示す。

Fig. 9 (a) と (b) より、同じ setback で、 casting speed が異なる場合を比較すると、 casting speed が大きいほどリップルマークは不鮮明になり、 casting 板の表面品質が改善される傾向にあった。この理由としては、 Fig. 11 に示した模式図のように、 casting speed がある程度大きくなると、メナスカスへの入熱量が増大し、凝固殻の発達を抑制されて、メナスカスの周期的な変動が少なくなるためと考えられる。ただし、 casting speed が大きくなるほど casting 板の温度が高温に達しており、圧延荷重は低下している。そのため、 casting speed を大きくしすぎると、 casting roll との

接触時間が短くなって溶湯がロール面で十分に凝固しないため、湯漏れやロール面への焼き付きが発生して、正常な casting 板が得られなくなると考えられる。

一方、同じ casting speed で、 setback を変化させた場合について比較する。 Fig. 9 (b) と (c) より、 setback の長い方がリップルマークは不明瞭になる傾向が見られる。これは、 Fig. 12 に示したように、 setback が短いほど、ノズルから排出された溶湯はロールの中心軸に近い方向で接触してメナスカスが casting 方向に近い方向に形成するため、小さな溶湯静圧で溶湯が凝固殻上に乗り上がり、ロール面で急冷されてリップルマークになる。これに対して、 setback が長いほど、 casting 方向

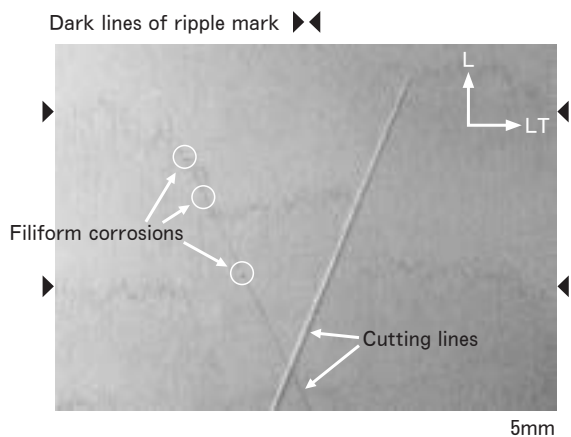


Fig. 8 Typical surface appearance of TRC strip in T4 condition after cyclic filiform corrosion test for 90 cycles⁴⁾.

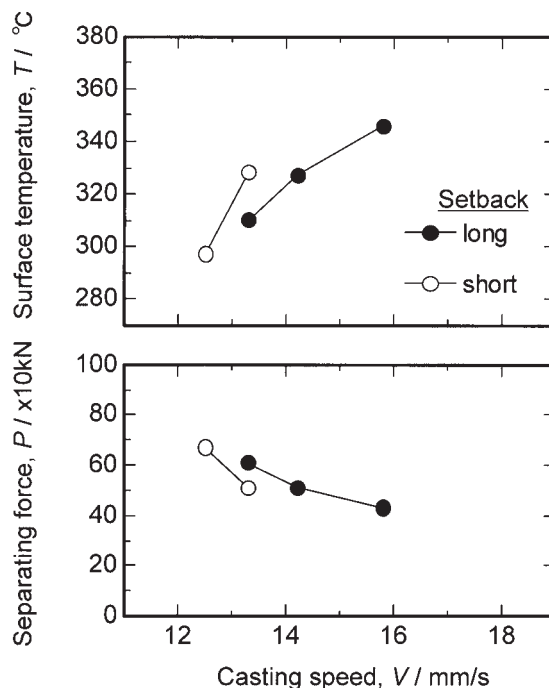


Fig. 10 Change in surface temperature and separating force in TRC at various casting conditions.

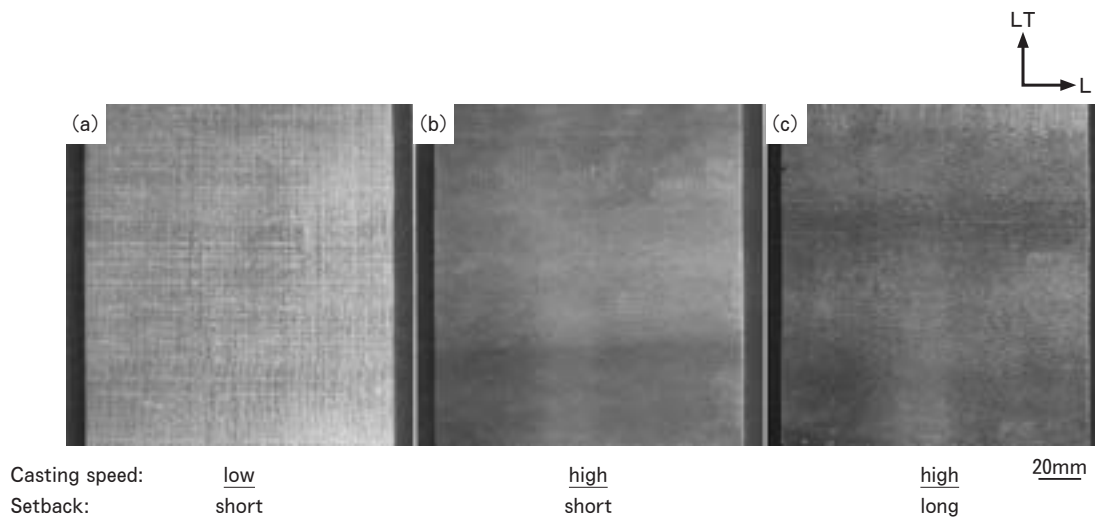


Fig. 9 Effect of casting speed and setback on the ripple mark at the upper surface of the typical as-cast TRC strips.

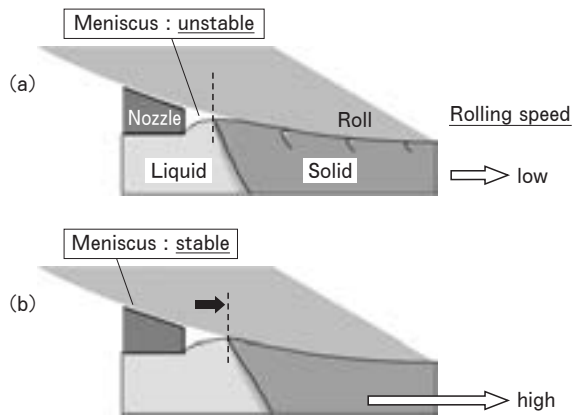


Fig. 11 Schematic drawing illustrating the effect of casting speed on the ripple mark of a TRC strip.

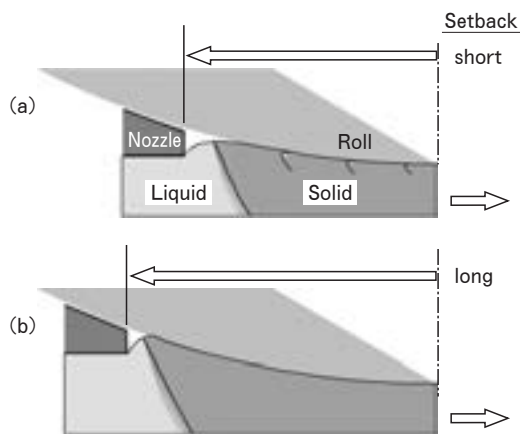


Fig. 12 Schematic drawing illustrating the effect of setback on the ripple mark of a TRC strip.

に対するメニスカスの角度が大きくなるため、溶湯が凝固殻上に乗りに上がりにくくなると考えられる。また、この場合、大きな圧下率で圧延されることになるため、リップルマークは不明瞭になっているとも考えられる。

なお、Fig. 13 に示した鋳造板断面のマイクロ組織より、セットバックが長い方が TRC 時の圧下率が高くなるため、鋳造板の表面付近では、結晶粒の伸長方向と鋳造方向のなす角度 ϕ が小さく、強い加工組織になっていた。

以上の結果より、リップルマークの発生が抑制され、表面品質が良好な鋳造板を得るためには、TRC 時に、常にメニスカスが安定し、ロール面に近い位置で溶湯が凝固するように鋳造速度あるいはセットバックを最適化することが重要であると考えられる。

4. 結 言

TRC 法によって、鉄が 0.4% 含まれる AA6016 合金の鋳造板（板厚=6.0mm）を作製し、それらの表面に発生するリップルマークの特徴や発生原因について調査するとともに、この抑制に有効な鋳造速度やセットバックについて検討した結果、以下のような結論を得た。

(1) 作製した鋳造板の表面には、濃色部と淡色部との縞模様であるリップルマークが発生した。その濃色部は、TRC 時にノズルから出湯された溶湯がメニスカス内で凝固し、この凝固殻上に溶湯が周期的に流れ込んでロール面で急冷された部分で、淡色部はそれ以外の徐冷部分と考えられる。このような表面欠陥は、鋳造板を板厚 1.0mm まで冷間圧延した板の表面にも、依然として認められた。

(2) リップルマークの濃色部の表層付近には、 Mg_2Si や Al-Fe-Si 系金属間化合物の偏析と考えられる幅の大

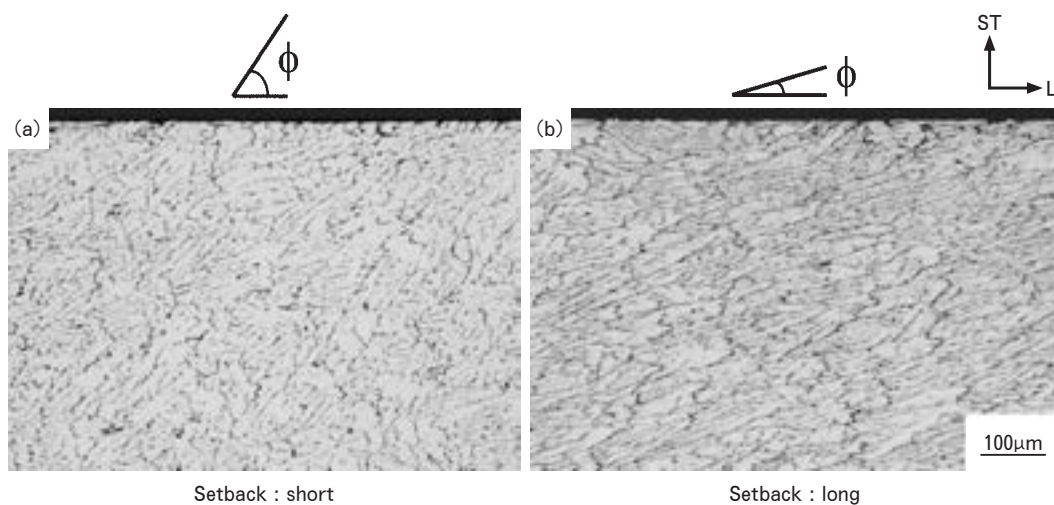


Fig. 13 Microstructures of the typical as-cast TRC strips on the longitudinal cross-sections near the upper surface with low casting speed and each setback.
 ϕ : the average angle between the elongated grain direction and the casting direction.

きな結晶粒界が多く見られた。これは、表層付近の凝固界面に濃化しているけい素や鉄、マグネシウムが、凝固殻上に流れ込んだ結果と考えられる。

(3) リップルマークが発生した鋳造板は、その最終製品板の耐食性を低下させる原因となるため、抑制する必要がある。それには、TRC時にメニスカスが安定した状態で凝固するように、鋳造速度あるいはセットバックを最適化することが重要であると考えられる。

なお、本報は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成金研究「アルミニウムの不純物無害化・マテリアルリサイクル技術開発」に関して得られた成果の一部である。

参考文献

- 1) 箕田 正, 内田秀俊, 渋江和久, 吉田英雄 : 軽金属, **53** (2003), 523.
- 2) 上田 薫, 江崎宏樹, 初野圭一郎, 渋江和久 : 軽金属学会第 106 回春期大会講演概要, (2004), 357.
- 3) 上田 薫, 江崎宏樹, 渋江和久 : 軽金属学会第 107 回秋期大会講演概要, (2004), 39.
- 4) 上田 薫, 江崎宏樹, 初野圭一郎, 渋江和久 : 軽金属, **56** (2006), 51.
- 5) J. Strid, T. Furu, R. Orsund and E. Nes : Continuous Casting of Non-Ferrous Metals and Alloys, (ed. H. D. Merchant, D. E. Tyler and E. H. Chia), The Minerals, Metals & Materials Society, (1989), 119.
- 6) J. Strid : Proc. 3rd Int. Conf. on Aluminum Alloy, (ed. I. G. Page), Vol. III, (1992), 321.
- 7) A. B. Espedal and R. Roder : Light Metals 1994, (ed. U. Mannweiler), The Minerals, Metals & Materials Society, (1994), 1197.
- 8) M. Cortes : Light Metals 1995, (ed. J. Evans), The Minerals, Metals & Materials Society, (1995), 1161.

双ロール式铸造圧延した 6016 アルミニウム合金板の耐糸錆に及ぼすリップルマークの影響*

上 田 薫** 江 崎 宏 樹***
初 野 圭一郎** 渋 江 和 久****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 59-65

Effect of Ripple Mark on Filiform Corrosion Resistance of Twin-Roll Cast 6016 Aluminum Alloy Strips

Kaoru Ueda, Hiroki Esaki, Keiichiro Hatsuno and Kazuhisa Shibue

Al-Mg-Si alloy strips were prepared by the twin roll cast (TRC) method in order to investigate the effect the observed ripple mark has on filiform corrosion resistance after painting. The TRC strips had a 1 to 2 micron-meters segregation layer under each surface, which included a high concentration iron and silicon. In the dark portion of ripple mark, the concentration of iron and silicon in the layer was higher. According to the results of the cyclic filiform corrosion test, the ripple mark decreased the corrosion resistance. On the other hand, the corrosion resistance was improved in the case of the scalped strip. Therefore, the ripple mark with the surface segregation layer of iron and silicon decreases the filiform corrosion resistance on TRC strips.

1. 緒 言

地球温暖化対策として、CO₂削減や排ガス規制の問題から自動車の燃費向上への要求が高まってきている。そのため、自動車の軽量化は燃費向上のために重要であり、その手段の一つとして、自動車用ボディパネルへのアルミニウム板材料、特に、リサイクル性に優れた Al-Mg-Si 系合金板材料の適用が増加している。これにともなって、今後、こうしたアルミニウム製ボディパネルの自動車が普及していくに連れて、使用済みとなった自動車のボディパネルをリサイクルする技術が必要となってくる。

この場合の問題点としては、アルミニウム製ボディパネルの一部に鉄鋼部品が取り付けられているため、再溶解時に混入して、合金中の鉄量が増加することが予想される。

一般に、Al-Mg-Si 系合金の場合、溶湯中の鉄量の増

加は、Al-Fe-Si 系金属間化合物の晶出物を多く生成させ、その結果、曲げ性やバークハード性といった材料特性が低下する原因となる¹⁾。そのため、この抑制方法として、この晶出物の微細化が必要になると考えられる。

そこで、著者らは、この晶出物の微細化方法として、現行法であるスラブ铸造-熱間圧延法と比較して急冷凝固の効果期待できる双ロール式連続铸造圧延法 (Twin-roll casting ; TRC) に注目し、この方法による自動車ボディパネル用 Al-Mg-Si 系合金板の開発を進めている。

一般に、自動車のボディパネルに用いられる板材料には、非常に高い表面品質や塗装後耐食性が要求される。TRC 法の場合、通常、铸造された板は表面切削されることなく冷間圧延や熱処理に供されるため、表面性状が最終製品の表面品質に大きく影響する。

そこで本研究では、この TRC 法で铸造された板の表面性状、特に、リップルマークが塗装後耐食性に及ぼす影響について調査した。

* 軽金属, 56 (2006), 51 に主要部掲載

** 研究開発センター 第三部

*** 研究開発センター 第二部, 工学博士

**** 研究開発センター 第五部

2. 実験方法

2.1 供試材

Fig. 1 に本実験に用いた TRC 試験装置を模式的に示す。本装置は溶解炉・双ロール式連続铸造装置本体・切断装置・巻取り装置から構成されている。ロールは直径 $\phi 485\text{mm}$ の鋼製で、内部は水冷されている。铸造板は、所定の成分のアルミニウム合金を溶解し、アルゴンガスを用いて脱ガス処理した後、铸造速度 $11.7\sim 13.3\text{mm/s}$ で行い、板厚 6mm 板幅 300mm で作製した。この铸造板を、厚さ 1mm まで冷間圧延した後、赤外線超急速加熱装置にて大気雰囲気中で溶体化処理をした。溶体化処理は、加熱速度 80°C/s で 550°C に昇温し 20s 保持後に空冷する条件で実施し、T4 調質した。以下、铸造板を TRC 板、冷間圧延板を CR 板とそれぞれ称す。また、Table 1 に得られた TRC 板の化学成分を示す。

Fig. 2 に代表的な TRC 板の外観を示す。(a)では、リップルマークと呼ばれる²⁾铸造方向に直角な濃淡の縞模様が鮮明に観察された。この模様は数 mm 間隔で周期的に変化していた。なお、この黒い部分を「濃色部」、白い部分を「淡色部」と表記する。一方、(b)では、リップルマークは不鮮明であった。リップルマークは表面偏析であり、铸造条件により鮮明さが異なることが報告されている³⁾。本実験では、上記の鮮明さの異なるリップ

Table 1 Chemical composition of a 6016 alloy (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Tn	Ti	Al
1	0.15	<0.01	0.08	0.5	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

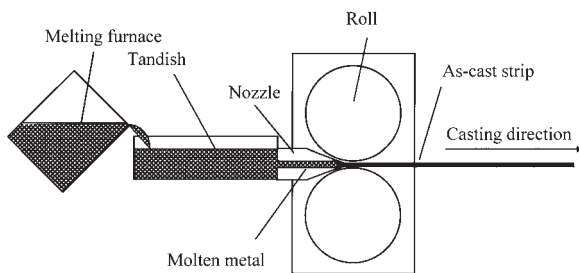


Fig. 1 Schematic model of twin-roll cast process.

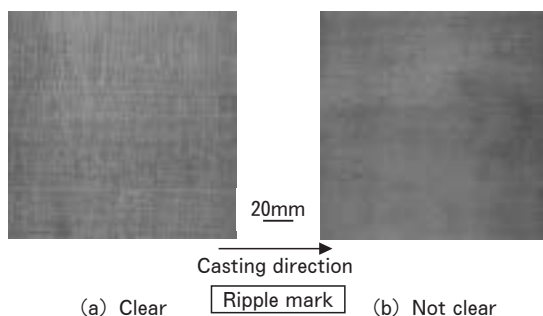


Fig. 2 Typical surface appearance of defects of TRC strips.

ルマークを有する TRC 板と、リップルマークが耐食性に及ぼす影響を明瞭にするために、表面を約 $100\mu\text{m}$ 切削しリップルマークを除去した TRC 板を耐食試験用元板とした。以下、リップルマークが鮮明に観察されている TRC 板をサンプル A、不鮮明な TRC 板をサンプル B、サンプル A から表面切削でリップルマークを除去したものをサンプル C と称す。

次に、サンプル A,B および C から得られた CR 板の代表的な外観を Fig. 3 に示す。(a)では、铸造方向に直角な濃淡の縞模様が観察された。また、この模様は数十 mm 間隔で周期的に変化しており TRC 板と同様に濃淡模様であったが、CR 板の模様は TRC 板に比較してやや不鮮明であった。CR 板の模様の周期は TRC 板のリップルマークの周期の 6 倍程度大きくなっていた。これは冷間圧延の圧下率 83% (圧延前後の板厚比 $1/6$) にほぼ等しく、CR 板の表面模様はリップルマークに起因するものである。

2.2 耐食性試験

耐食性試験用供試材には、CR 板に自動車外板の塗装を施した試料を用いた。塗装は、CR 板にりん酸亜鉛による化成処理後、電着塗装ならびに中塗り、上塗りの 3 コートとした。その後、カッターナイフで素地に達するクロスカットを入れ耐食性試験に供した。試験は JASO M609-91 に準拠し、塩水噴霧・湿潤・乾燥の複合サイクル試験 (SST-2 h \rightarrow DRY ($60^\circ\text{C}-25\%\text{RH}$)-4 h \rightarrow WET ($50^\circ\text{C}-95\%\text{RH}$)-2 h) とした。耐食性は、90 サイクル後における、錆の先端からクロスカット線への垂線の長さを糸錆長さとし、この最大値によって評価した。なお耐食性試験は、それぞれ 3 枚ずつ実施した。

得られた TRC 板と CR 板およびこの耐食性試験材について、SEM による表面観察と EPMA による組成分析を行った。あわせて、腐食試験後の断面マイクロ組織観察を実施した。また、グロー放電発光分光分析装置 (GD-OES) により表面から深さ方向における元素の濃度変化を測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 4 に 90 サイクル後の試験材の外観を示す。サンプル A (Fig. 4 (a)) では、クロスカット部から発生した腐食が 8 本 ($n=3$ の合計) 観察された。また、サンプル B (Fig. 4 (b)) でも同様に腐食が観察されたが、腐食数は 2 本とサンプル A より少なかった。一方、サンプル C においては、腐食は観察されなかった。

Fig. 5 に各サンプルの最大糸錆長さを示す。なお、ここでは、試験材 3 枚の中で観察された最大長さを用いた。サンプル A および B では最大糸錆長さはそれぞれ 0.5mm 、 0.2mm であった。一方、サンプル C は、どの試験片においても腐食されず、最大糸錆長さは 0mm であった。

以上の結果から、本試験による耐食性については、板

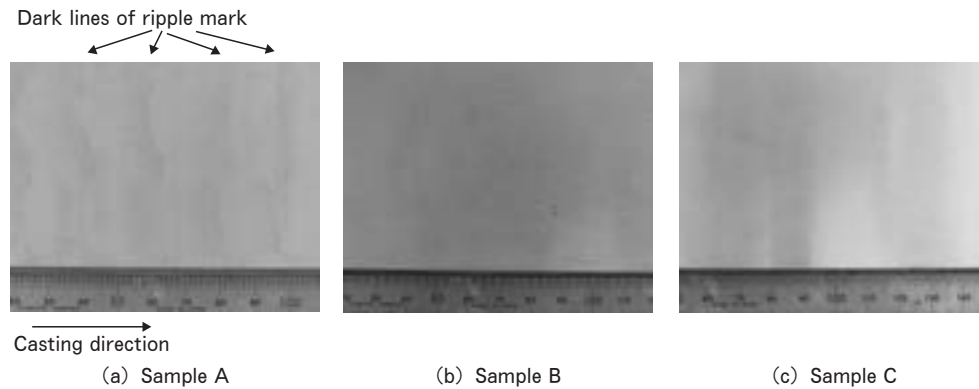


Fig. 3 Ripple mark of Sample A after cold rolling to 1.0mm thickness.

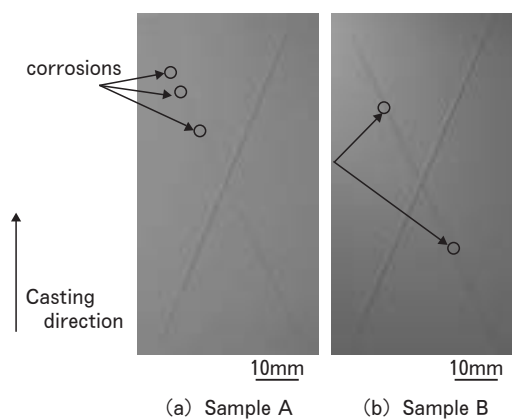


Fig. 4 Surface appearance of Sample A and B after cyclic filiform corrosion test for 90 cycles.

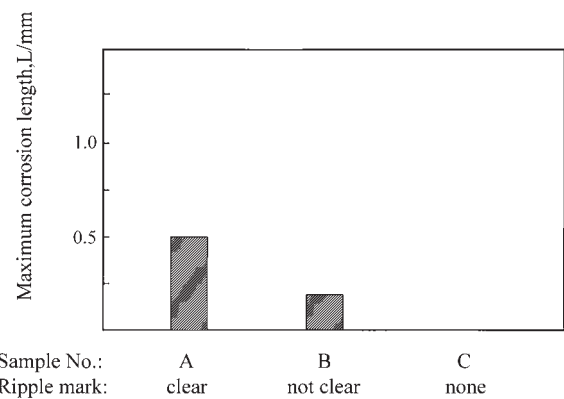


Fig. 5 Effect of ripple mark on filiform corrosion.

材の表層にリップルマークが観察されたサンプル A および B において糸錆が発生し、リップルマークが鮮明であったサンプル A が、やや不鮮明であったサンプル B よりも糸錆が顕著であった。さらに、リップルマークを切削除去したサンプル C では糸錆は発生しなかった。

リップルマークが観察された試料において、糸錆腐食が観察された。しかし、Fig. 4 に示したように、試験後の外観ではリップルマークは観察されない。これは、本腐食試験では塗装処理を施したためである。そこで、リップルマークと腐食発生位置との関係を明らかにするため、サンプル A の塗装前後の外観を重ねて Fig. 6 に示す。この図からわかるように、糸錆はリップルマークの濃色部とクロスカットの交点から多く発生していた。これより、糸錆はリップルマークの濃色部から発生しやすいことが明らかとなった。

次にリップルマークの濃淡の違いを明らかにするため、サンプル A の TRC 板表面に観察されたリップルマークの濃色部と淡色部の EPMA による面分析結果を Fig. 7 に示す。淡色部では、セル界面に鉄、マグネシウムの濃化が見られたが、けい素はほとんど検出されなかった。これに対して、濃色部では、結晶粒界に鉄、マグネシウムと同様にけい素が濃化しており、これらはいずれも淡

色部よりも明瞭であった。さらに、詳細に検討するため、GD-OES を用いて濃色部および淡色部の表層から深さ方向の濃度分布を測定した。Fig. 8 にサンプル A の TRC 板の GD-OES 分析結果を示す。鉄、けい素ともに、表面から $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ の位置をピークに、 $1.5\mu\text{m}$ 程度の深さまで濃度が高い領域が存在していた。この領域における各元素の濃度は、淡色部より濃色部の方が高かった。濃色部の場合、鉄およびけい素はいずれも合金成分の 4~6 倍であり、一方、淡色部では 2~3 倍であった。なお、マグネシウムもけい素、鉄と同じ領域で濃度が高くなる傾向はみられたが、その濃度は、合金組成の 2 倍以下であった。また表層には酸素とマグネシウムが濃化しており、酸化物として存在し、アルミニウムの酸化物もしくは水酸化物とともに酸化皮膜を形成していると考えられる。なお、この酸化皮膜厚さは $10\sim 15\text{nm}$ であった。

Fig. 9 に、サンプル A, B および C (いずれも TRC 板) の鉄の濃度分布を比較して示す。リップルマークが不鮮明であるサンプル B は、表面から $1\sim 2\mu\text{m}$ の位置に鉄の高濃度領域が存在していた。この鉄の濃度は、サンプル A のリップルマークの濃色部と淡色部の中間であり、鋳造方向に一定であった。一方、表面切削したサンプル C は、鉄の高濃度領域は観察されなかった。

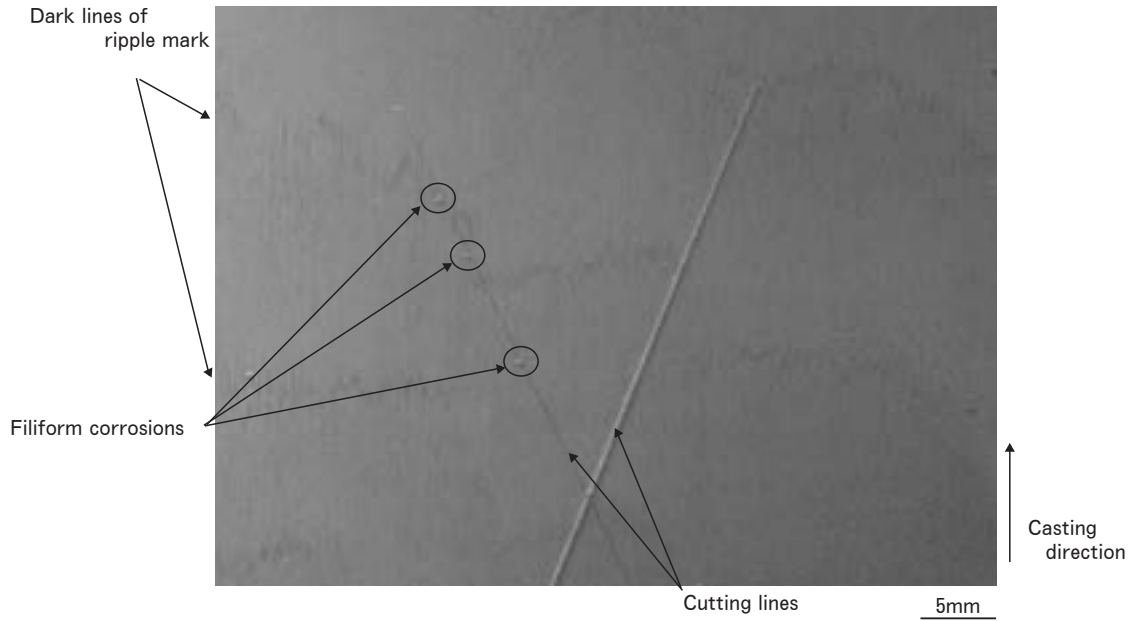


Fig. 6 Typical surface appearance of Sample A after cyclic filiform corrosion test for 90 cycles.

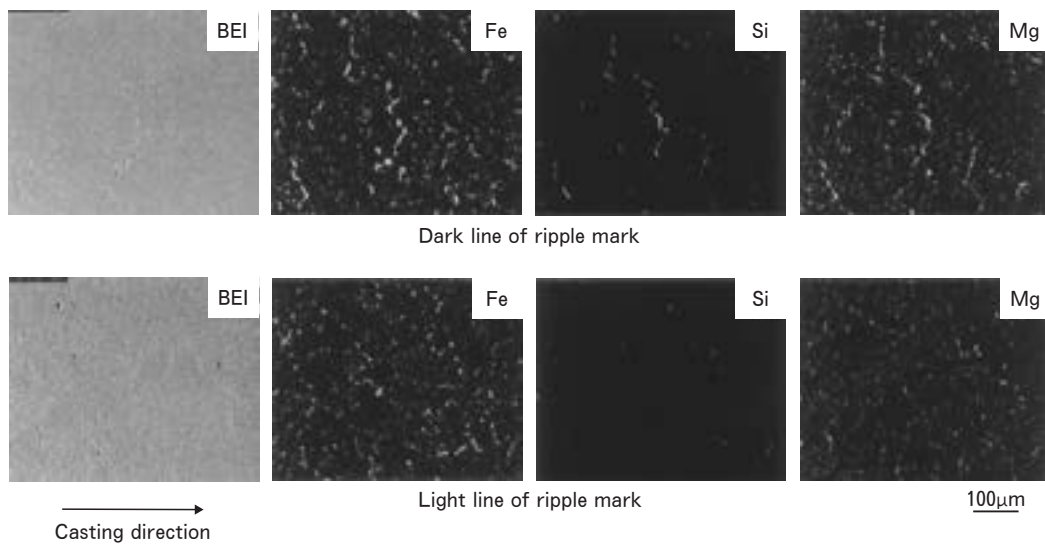


Fig. 7 EPMA mapping images on the surface of TRC strips of Sample A.

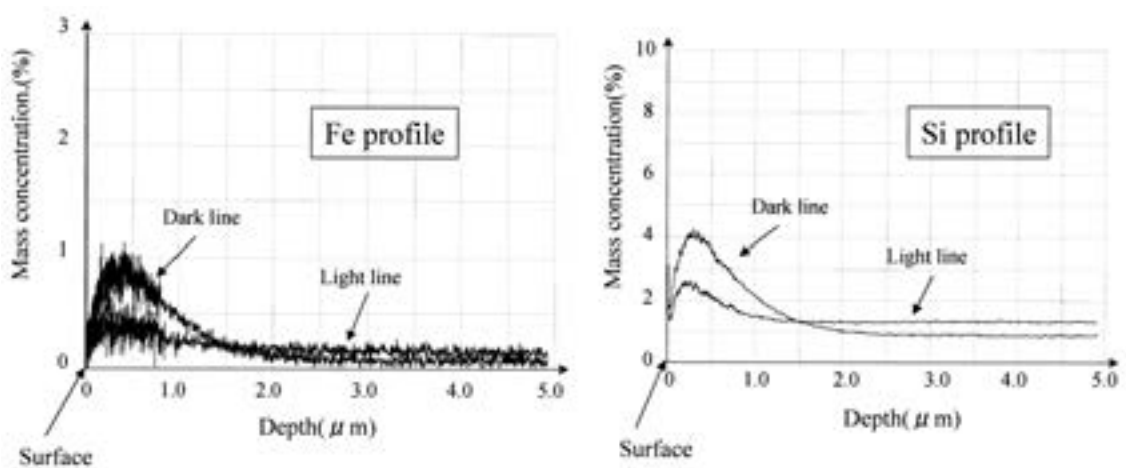


Fig. 8 GD-OES depth profiles of Sample A.

サンプル A の CR 板におけるけい素、鉄の深さ方向への濃度分布を Fig. 10 に示す。CR 板の場合も、TRC 板と同様に、鉄およびけい素の表面偏析が観察されたが、TRC 板に比較して表面から $0.5\mu\text{m}$ 程度までの狭い領域であった。また、これらの元素の濃度は、淡色部より濃色部の方がより高くなり、いずれも、TRC 板に比べて濃度は低かった。

Fig. 11 にサンプル A および C の耐食性試験後のクロスカットを含む断面と、サンプル A の腐食部分を高倍

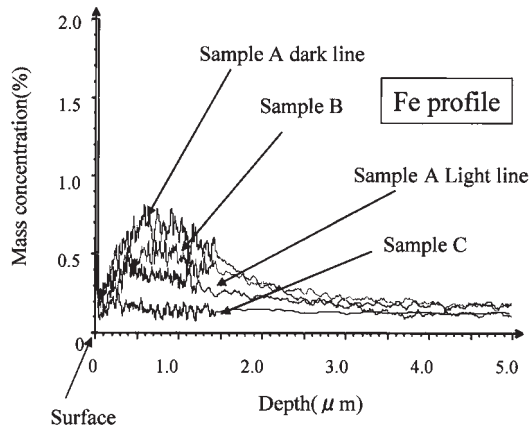


Fig. 9 GD-OES depth profiles of each sample.

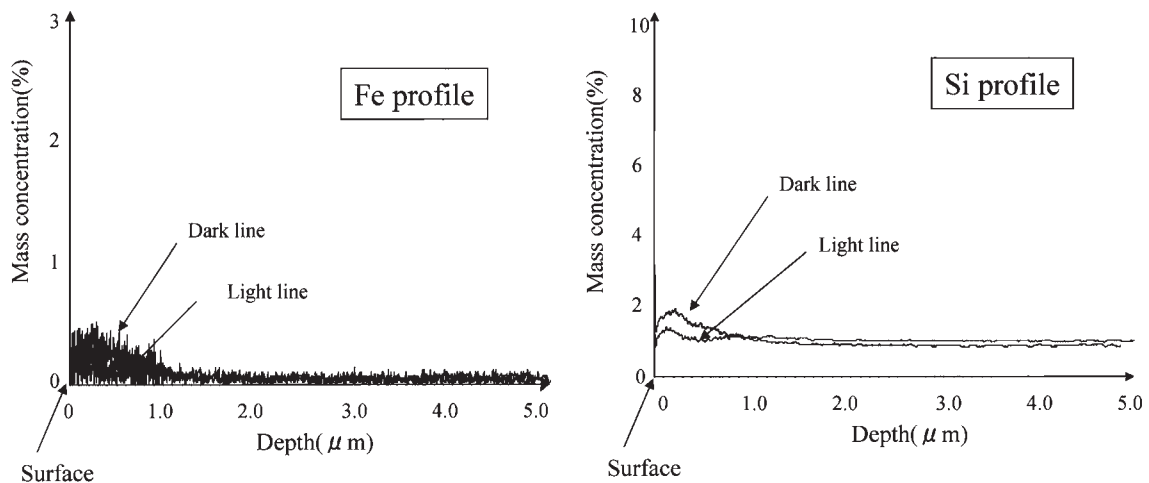


Fig. 10 GD-OES depth profiles of Sample A after cold rolling to 1.0mm.

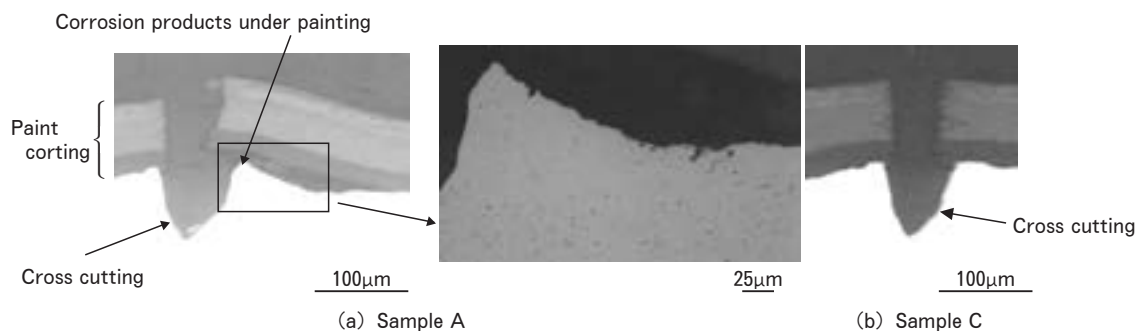


Fig. 11 Micrographs of a section through a cross cutting of Samples A and C.

で観察したマイクロ組織を示す。サンプルの表面には三層の塗装が施してあり、クロスカットは塗膜から CR 板の素地まで達している。サンプル A はクロスカット部分から、塗膜と CR 板の間で腐食が進行しており、その間に腐食生成物が確認できた。サンプル C は腐食しておらず、クロスカット部分でも塗膜と CR 板素地が密着していた。腐食は、孔食のような形態で、特に晶出物の近傍を伝播しており、粒界腐食など、板厚方向への腐食は起こっていなかった。

Fig. 12 にサンプル A の腐食部分の EPMA による面分析結果を示す。腐食部分からは、酸素および塩素が検出されており、腐食生成物はアルミニウムの水酸化物もしくは酸化物と、塩化物であった。また、晶出物があったと考えられるピットがあり、晶出物はエッチングにより欠落したものとする。

糸錆の発生および進行のメカニズムは、一般に、Fig. 13 のように考えられている⁴⁻⁵⁾。糸錆は、腐食生成物を隔壁とし、先端部と尾部で酸素濃淡電池を形成して進行するとともに、この腐食生成物が塗膜を持ち上げることで、糸状に成長する。糸錆の先端部は、pH が低く、酸素濃度も低い領域となっており、アルミニウムの溶解および、水素イオンの還元による水素発生が起こる。その

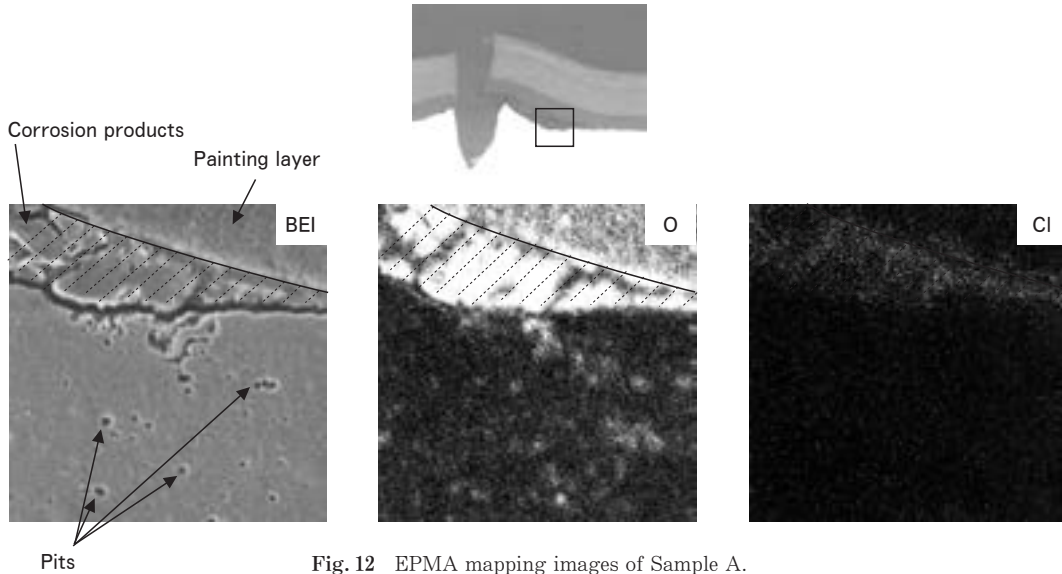
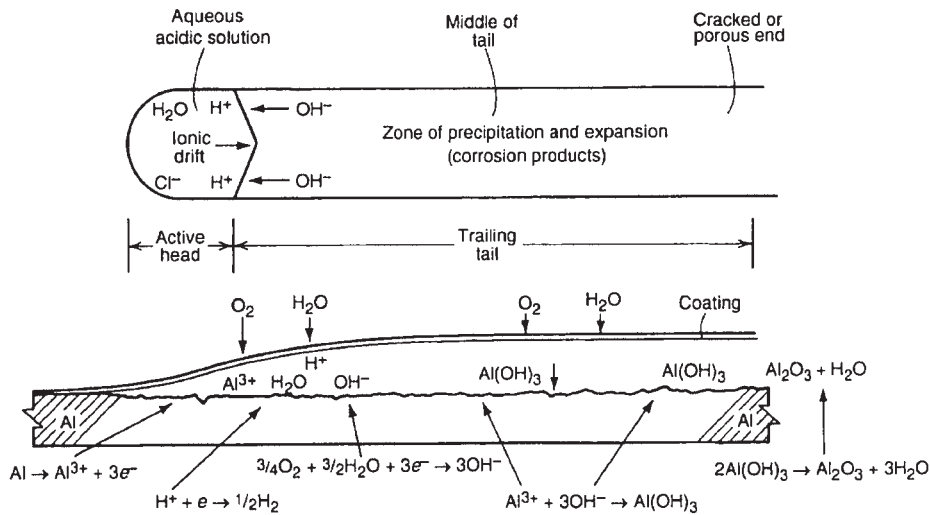
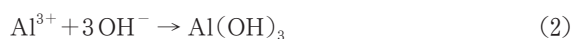


Fig. 12 EPMA mapping images of Sample A.

Fig. 13 Schematic diagrams of the filiform corrosion cell in aluminum⁴⁾.

後方では、腐食生成物である水酸化アルミニウムが生成するとともに、腐食生成物の堆積部における酸素濃度が高くなり、水酸化物イオンが生成すると考えられている。これらの反応式は、次のように示される。

アノード反応



カソード反応



ここで、鉄、けい素およびそれらを含む金属間化合物

は、アルミニウムと比較して電氣的に貴であり、これらが高濃度の領域では、糸錆先端部におけるカソード反応（水素発生反応）が促進されるものと考えられる。

以上の結果より、Al-Mg-Si 系合金の TRC 板の表面において、鉄およびけい素の高濃度領域では、糸錆の発生起点となりやすく、晶出物付近ではその進行が促進されると考えられる。

したがって、これらの板を自動車用ボディパネルへ適用する場合、その塗装後耐食性を維持するためには、表面に発生するリップルマークを低減あるいは除去することが有効であると考えられる。

4. 結 言

双ロール式連続鋳造圧延法による Al-Mg-Si 系合金板材のリップルマークが塗装後耐食性に及ぼす影響について調査し、以下の結論を得た。

(1) リップルマークは塗装後の耐食性に影響を及ぼすことが明らかとなった。リップルマークは濃淡の縞模様を呈する成分偏析であり、濃色部ほど偏析が著しく、腐食試験では濃色部とクロスカットの交点から糸錆が多く発生していた。

(2) リップルマークが不鮮明となると糸錆発生数が減少し、最大糸錆長さが小さくなった。さらに、切削によりリップルマークを除去した TRC 板では、本実験条件では腐食は発生しなかった。この結果より、リップルマークが発生した TRC 板の表面から 1~2 μm の間に存在する鉄およびけい素の表面偏析層が、塗装後耐食性を低下させる原因となっていると考えられた。

なお、本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成金研究「アルミニウムの不純物無害化・マテリアルリサイクル技術開発」に関して得られた成果の一部である。

参 考 文 献

- 1) 箕田 正, 内田秀俊, 渋谷和久, 吉田英雄: 軽金属 53 (2003), 523.
- 2) 江崎宏樹, 渡辺良夫, 宇都秀之, 渋谷和久: 軽金属学会第 106 回春期大会講演概要 (2004), 123.
- 3) 江崎宏樹, 渡辺良夫, 箕田 正: 特願 2004-324632.
- 4) R. T. Ruggeri and T. R. Beck: Corrosion, 39 (1983), 452.
- 5) J. R. Devis: Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloy, ASM, (1999), 54.

Al-Mg-Si 合金押出材の二段時効特性*

八 太 秀 周** 松 田 眞 一***
吉 田 英 雄****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 66-72

Two-step Aging Behaviors of Al-Mg-Si Alloy Extrusions

Hidenori Hatta, Shinichi Matsuda and Hideo Yoshida

The two-step aging behaviors of various Al-Mg-Si alloy extrusions have been studied mainly by tensile testing, differential scanning calorimetric analysis (DSC) and electrical resistance measurements. The natural aging at 5°C, 20°C and 40°C for 86.4ks has a beneficial effect on the strength after artificial aging of the low Mg₂Si containing alloys. There are cluster and β' peaks on DSC curves for the low Mg₂Si alloys. However, no β" peak was found. This suggests that the beneficial effect for the lower Mg₂Si is dominated by the cluster and β' phase. On the other hand, the natural aging has a negative effect on the strength after artificial aging of the high Mg₂Si containing alloys. The β" peak on the DSC curve shifts to a higher temperature with natural aging. The β' phase, which is located at a lower temperature on the DSC curve, strengthened the alloys. However, when the β" phase shifted to a higher temperature on DSC curve, a negative effect occurred.

1. 緒 言

Al-Mg-Si 系合金は代表的な熱処理型合金であり、溶体化処理後に人工時効すると強度が上昇する¹⁾。本合金では溶体化処理後から人工時効を開始するまでの間に、室温で保管（以下、自然時効と称す）すると、人工時効後の強度が変化する複雑な時効挙動を示すことが知られている^{2~6)}。自然時効により人工時効後の強度が上昇する現象を「正の効果」、逆に強度が低下する場合は「負の効果」と呼ばれており、マグネシウムおよびシリコン添加量の多い高濃度合金では負の効果が、添加量の少ない低濃度合金では正の効果が生じやすいと報告^{2~3)}されている。これらの報告では、自然時効条件との関係は明確になっていなかったが、最近、自然時効の温度により「正負の効果」が変化すること⁵⁾や短時間の人工時効

であるベークハード性と自然時効条件との関係⁶⁾などが明らかにされた。しかしながら、それらの研究において調査された合金組成は限定的なものである。

そこで本研究では、マグネシウムおよびシリコン添加量を広範囲に変化させた Al-Mg-Si 系合金押出材について、自然時効温度および時間を管理して 2 段時効を施し、自然時効による正・負の効果について検討した。

2. 実 験 方 法

まず、Table 1 に示す組成の 24 種類の合金を直径 90mm のビレットに DC 鋳造した。なお、Al-Mg-Si 合金中に含有する鉄は、Al-Fe-Si 系晶出物を形成し、Mg₂Si 化合物の形成量に影響を及ぼすと考えられるため、本実験ではいずれの合金とも一般的な工業純度の 0.1mass% 程度で一定とした。Table 1 における Mg₂Si 量、過剰シリコン量、過剰マグネシウム量については、実際の Al-Fe-Si 系晶出物の形成量が特定できていないことから、マグネシウムとシリコン添加量から計算した値である。その後、均質化処理を行った後、500°C に誘

* 軽金属学会第 109 回秋期大会（平成 17 年 11 月）にて一部発表

** 研究開発センター 第一部

*** 名古屋製造所 押出技術部

**** 研究開発センター 第一部、工学博士

Table 1 Chemical composition of the alloys (mass%).

Symbol	Mg	Si	Fe	Al	Mg ₂ Si	ex.Si	ex.Mg
3M2S	0.32	0.18	0.08	bal.	0.49	—	0.01
3M4S	0.32	0.37	0.09	bal.	0.50	0.19	—
3M6S	0.33	0.61	0.09	bal.	0.52	0.42	—
3M8S	0.31	0.77	0.09	bal.	0.49	0.59	—
3M10S	0.33	0.94	0.13	bal.	0.52	0.75	—
3M12S	0.31	1.14	0.12	bal.	0.49	0.96	—
5M2S	0.47	0.19	0.09	bal.	0.52	—	0.14
5M4S	0.50	0.38	0.10	bal.	0.79	0.09	—
5M6S	0.52	0.58	0.09	bal.	0.82	0.28	—
5M8S	0.47	0.77	0.09	bal.	0.74	0.50	—
5M10S	0.56	0.98	0.14	bal.	0.88	0.66	—
5M12S	0.51	1.14	0.12	bal.	0.80	0.85	—
7M2S	0.68	0.19	0.09	bal.	0.52	—	0.35
7M4S	0.69	0.38	0.10	bal.	1.04	—	0.03
7M6S	0.70	0.58	0.10	bal.	1.10	0.18	—
7M8S	0.71	0.79	0.10	bal.	1.12	0.38	—
7M10S	0.73	0.95	0.13	bal.	1.15	0.53	—
7M12S	0.72	1.15	0.12	bal.	1.14	0.73	—
9M2S	0.88	0.20	0.10	bal.	0.55	—	0.53
9M4S	0.88	0.40	0.11	bal.	1.09	—	0.19
9M6S	0.91	0.61	0.11	bal.	1.44	0.08	—
9M8S	0.90	0.81	0.11	bal.	1.42	0.29	—
9M10S	0.91	0.94	0.12	bal.	1.44	0.41	—
9M12S	0.93	1.17	0.13	bal.	1.47	0.63	—

導加熱して幅 35mm×厚さ 2 mm の形状に押し出し、供試材とした。

溶体化処理以降の主な熱処理の概略を Fig. 1 に示す。まず、供試材を 540°C の温度で 3.6ks 保持の溶体化処理後、0°C の氷水中へ投入した。水中での保持時間も自然時効と考えられることから、自然時効の影響を最小限に留める目的で、氷水中へ投入後 60s 以内に取出し、ただちに液体窒素中で保管した。液体窒素中での保管が実験に影響を与えないように、保管時間は 3.6ks 以内とした。その後、液体窒素から取出し、自然時効なしあるいは 5°C、20°C、40°C の恒温槽で 86.4ks 保持の自然時効を施した後、オイルバスを用いて 180°C で人工時効を行った。なお、T6 材の強度比較においては 180°C で 21.6ks 保持の条件を標準とした。さらに自然時効なし材については昇温速度制御可能なオープンを用いて、13.9°C/ks の昇温速度にて 180°C まで加熱し、続いて 21.6ks 保持する人工時効も実施した。また、6000 系のバークハード性に及ぼす自然時効の影響を知る目的で、溶体化処理直後あるいは 20°C で 604.8ks 後に 2% 予ひずみを行い、その後直ちに 170°C で 1.2ks のバーク処理も行った。

得られた試料より押し出し方向と平行に JIS 5 号引張試験片を採取し、室温中で初期ひずみ速度 $1.39 \times 10^{-3}/s$ にて引張試験を行った。一部の合金組成の試料では、同様の溶体化処理を行った後、自然時効なしあるいは 20

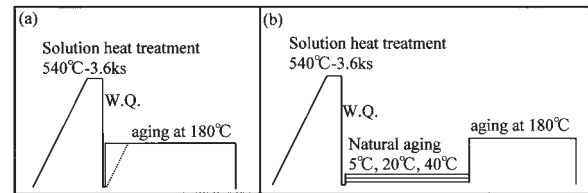


Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment, (a) without natural aging, (b) with natural aging.

°C で 86.4ks の自然時効を施した後に 180°C で人工時効し、ビッカース硬さ(荷重 49N)を測定して時効曲線を作成した。

時効析出挙動の解析として DSC 分析および電気抵抗測定を行った。DSC 分析は溶体化処理直後および 20°C で 86.4ks の自然時効した試料について、入力補償型 DSC を用いて、昇温速度 40°C/min、測定温度 0~500°C の条件で行った。本系合金の時効中の電気抵抗変化は詳細な報告がある⁷⁾が、本実験では同一試験片で時効中の連続的な変化を測定することを目的として、 $1 \times 2 \times 200$ mm の試験片を用いて、時効中に 1.0A の直流電流を通電し、その際の電位差を連続的に(初期の 3.6ks は 60s 間隔、その後は 3.6ks 間隔)四端子法により測定して電気抵抗を求めた。電気抵抗測定の時効条件は、①溶体化処理直後に恒温水槽中で 20°C の自然時効、②溶体化処理後に自然時効なしあるいは自然時効した後の試験片をオイルバス中で 180°C の人工時効とした。それらの自然時効および人工時効処理の前後について、ダブルブリッジを用いて液体窒素中で電気抵抗を測定し、上述の自然時効および人工時効温度中で測定した時効前後の値を液体窒素中の電気抵抗に対応させて簡易的に換算した。

3. 結 果

3.1 T6 処理後の強度に及ぼす自然時効の影響

自然時効なしあるいは 20°C で 86.4ks の自然時効後に、180°C のオイルバスで 21.6ks 人工時効した後の引張強さを Fig. 2 に示す。自然時効の有無にかかわらず、マグネシウムおよびシリコン添加量に伴い引張強さが増加し、Mg₂Si のバランス組成 (Mg(mass%): Si(mass%))=1.73:1) よりも過剰シリコン側において引張強さが高くなる。自然時効の有無の比較において、高濃度合金では自然時効した後に人工時効処理した場合の強度の方が低くなる傾向がみられる。すなわち、2 段時効による負の効果が現れている。

Fig. 3 に溶体化処理後自然時効なしおよび 20°C で 604.8ks 保持した後に 2% 予ひずみを加え、170°C で 1.2ks のバーク処理した際の耐力を示す。短時間の時効処理であるバーク処理においても、特に高濃度合金において負の効果がみられる。

さらに工業的に利用される大気炉ではオイルバス等に

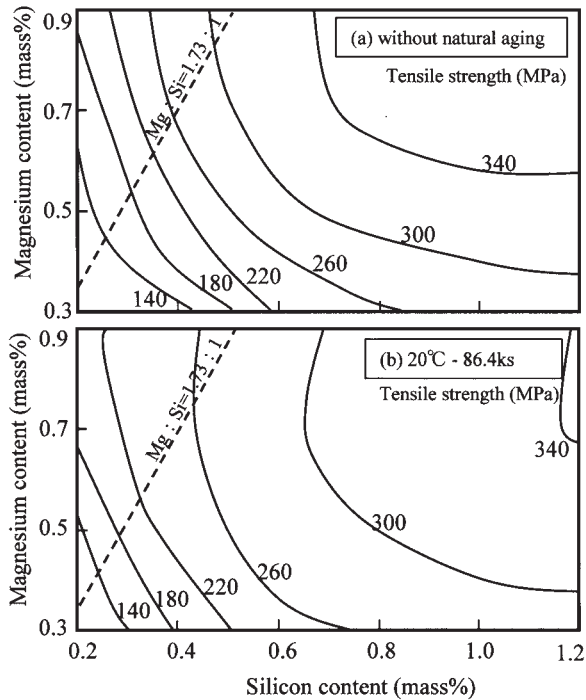


Fig. 2 Tensile strength of the alloys aged at 180°C for 21.6ks using an oil bath, (a) without natural aging and (b) with natural aging at 20°C for 86.4ks.

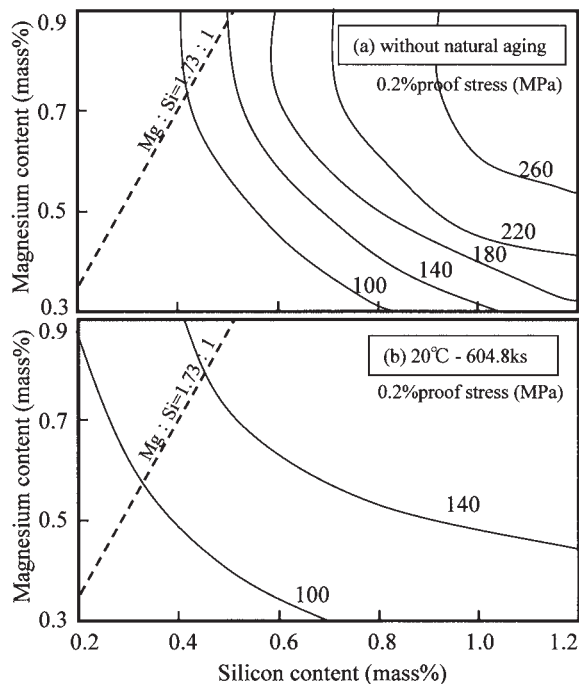


Fig. 3 Proof stress of the alloys baked at 170°C for 1.2ks after 2% stretch, (a) without natural aging and (b) with natural aging at 20°C for 604.8ks.

比較して、人工時効の際の昇温速度が遅くなる。そこで自然時効なし材についてオープンを用いて 13.9°C/ks で昇温し 180°C で 21.6ks の人工時効を施した。引張強さを Fig. 4 に示すが、上述の Fig. 2 (a) の自然時効なし材

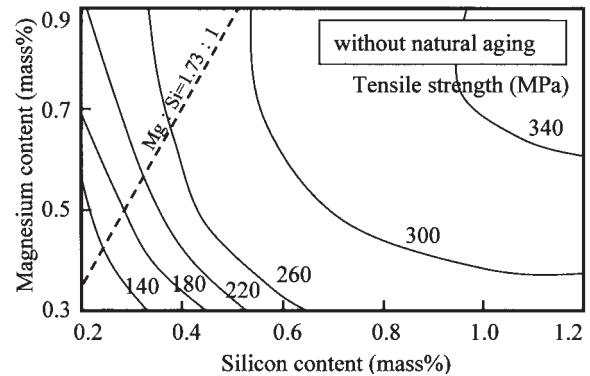


Fig. 4 Tensile strength of the artificially aged alloys without natural aging, the alloys were heated 13.9°C/ks until 180°C, then held at 180°C for 21.6ks during artificial aging using a fine oven.

をオイルバスにより人工時効した場合に比べ、高濃度合金では強度が若干低くなる傾向がみられる。このことから人工時効の昇温速度が遅い場合には、昇温時の時効の影響があることがわかる。

自然時効なしに 180°C で 21.6ks 人工時効(以降、すべてオイルバスを使用)した時の引張強さと、5°C、20°C および 40°C で 86.4ks の自然時効を施した後に同様の人工時効した後の引張強さとの差を Fig. 5 に示す。5°C で 86.4ks の自然時効を施すと、20°C の場合に比べてマグネシウムおよびシリコン添加量の多い高濃度合金で負の効果が大きくなり、逆に 40°C では負の効果が小さくなる。このように負の効果は自然時効温度が大きく影響する。それに対し、正の効果が生じる低濃度合金では自然時効温度の影響は小さい。この低濃度合金の正の効果は、低濃度側ほど正の効果が顕著にはならず、3M2S 合金のように非常に低濃度になる場合は、5M2S や 3M4S 合金より正の効果が小さくなる。ただし、これは極めて低濃度のため引張強さ自体が小さいことが一因であると推測される。

3.2 「正負の効果」が発現する合金比較

Fig. 6 に正の効果がみられる 5M2S 合金、正負の効果が軽微である 5M4S 合金、負の効果がみられる 9M6S 合金の時効曲線を示す。9M6S 合金のピーク硬さに達するまでの時間は 5M2S 合金よりも短く、また、自然時効なしでは時効初期段階での硬化量が大きくなる。それぞれの合金をピーク硬さで比較すると 5M2S 合金は正の効果、9M6S 合金では負の効果が確認され、正負の効果が確実に生じていると言える。

溶体化処理直後から 20°C で自然時効した時の比抵抗の変化を Fig. 7 に示す。比抵抗の上昇がはじまるまでの時間は、9M6S 合金が最も短く、最終的な上昇量も大きくなる。逆に 5M2S 合金は上昇がはじまるまでの時間が長く、最終的な上昇量も少ない。比抵抗の変化は固溶・析出挙動をマクロ的に捉えており析出相の同定は困難であるが、合金組成にかかわらず同一種類のクラス

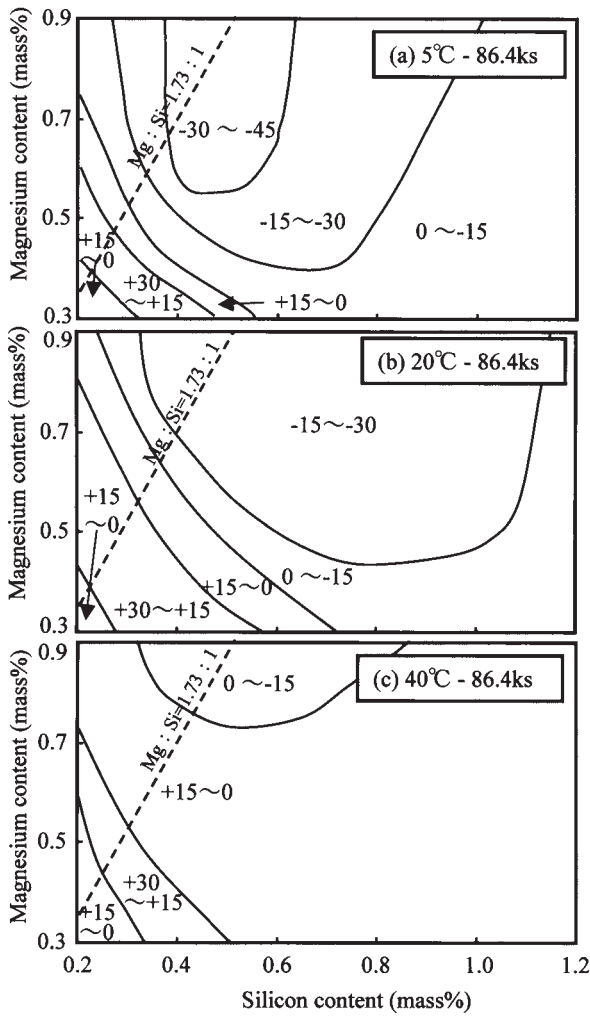


Fig. 5 Influence of natural aging compared with the samples without natural aging on the tensile strength of various Al-Mg-Si alloys after aging at 180°C for 21.6ks, (a) natural aging at 5°C for 86.4ks, (b) at 20°C for 86.4ks and (c) at 40°C for 86.4ks.

クラスタ形成が自然時効中に生じ、その影響で比抵抗が変化すると仮定すると、低濃度合金の5M2S合金でも、9M6S合金よりもクラスタの生成速度が小さく形成量も少ないものの、クラスタ形成は生じていると考えられる。なお、ここでのクラスタとは従来の報告^{8~12)}を参照し、強度に寄与するβ相へ遷移しにくい原子の集まりを指し、GPゾーンとはβ相へ遷移する原子の集合体とする。Fig. 8に180°Cの人工時効中の比抵抗変化を示す。各合金とも長時間の人工時効を施すと、自然時効の有無により比抵抗変化に差が認められる。しかし、今回の人工時効の標準条件である180°C、21.6ksにおいて、その変化量の絶対値の差はわずかである。

Fig. 9に負の効果がみられる9M6S合金の、自然時効なし材と自然時効あり材のDSC曲線を示す。過去の報告^{8~13)}を参照して、Aはクラスタの形成、Bはクラ

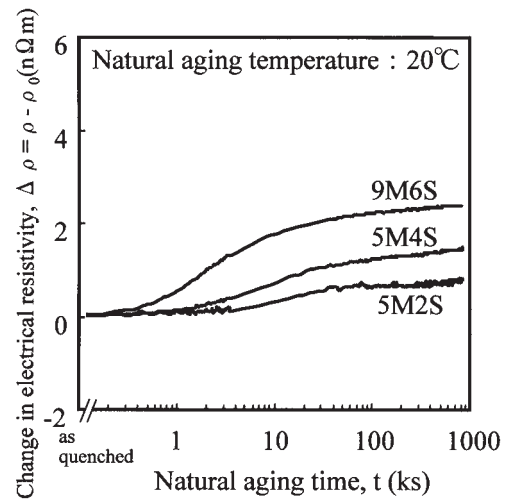


Fig. 7 Changes in the electrical resistivity at -196°C during natural aging at 20°C after quenching.

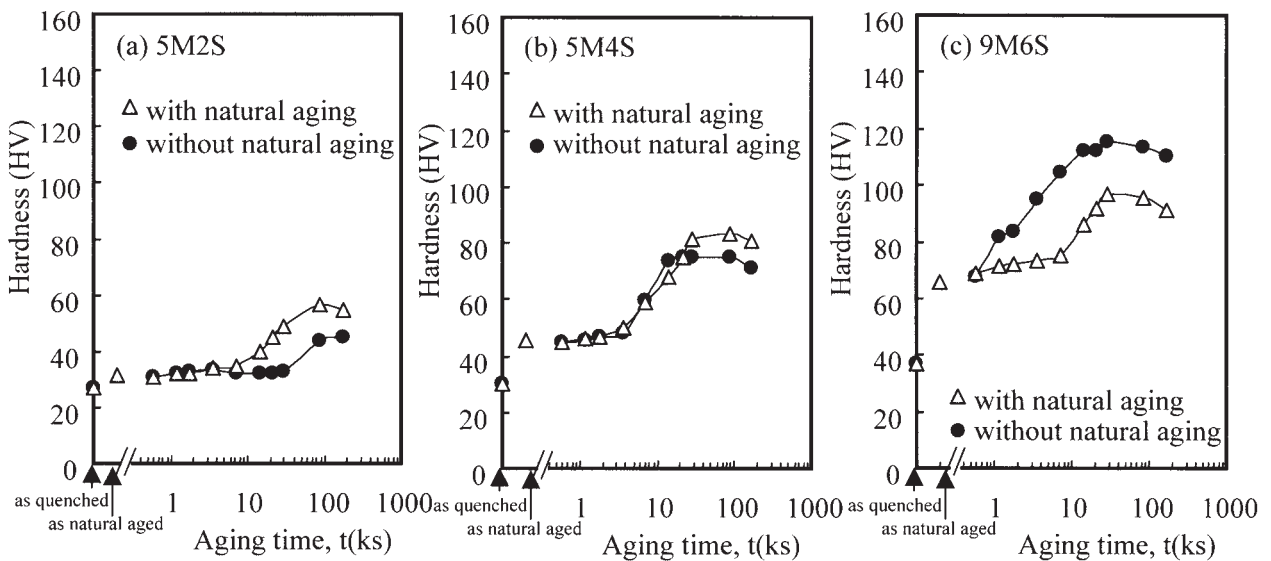


Fig. 6 Aging curves at 180°C without natural aging or with natural aging at 20°C for 86.4ks, (a) 5M2S, (b) 5M4S and (c) 9M6S alloys.

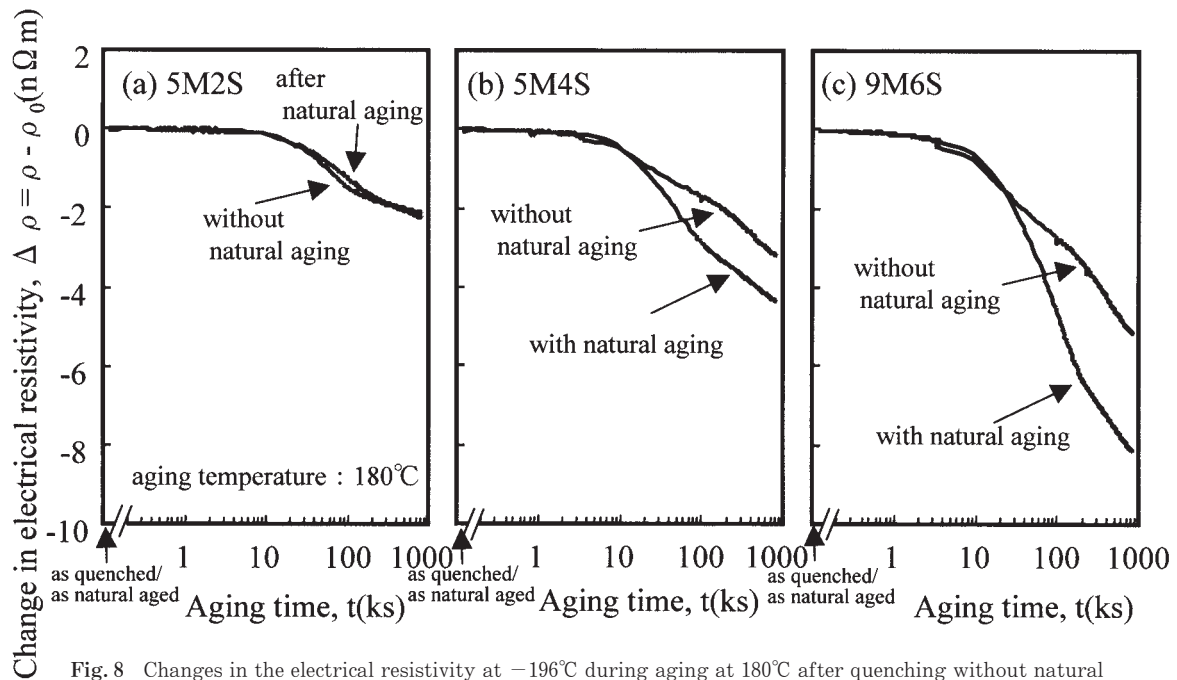


Fig. 8 Changes in the electrical resistivity at -196°C during aging at 180°C after quenching without natural aging or with natural aging, (a) 5M2S alloy, (b) 5M4S alloy and (c) 9M6S alloy.

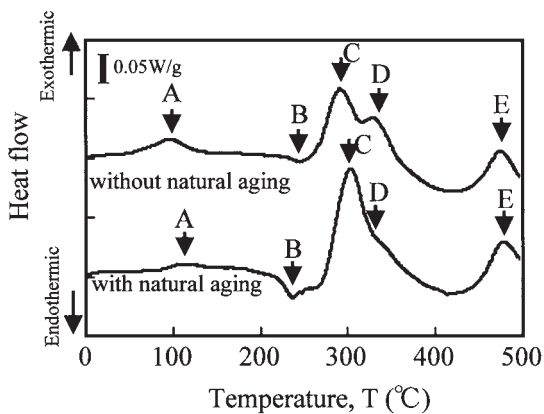


Fig. 9 DSC curves of the quenched 9M6S alloy without natural aging and with natural aging at 20°C for 86.4ks.

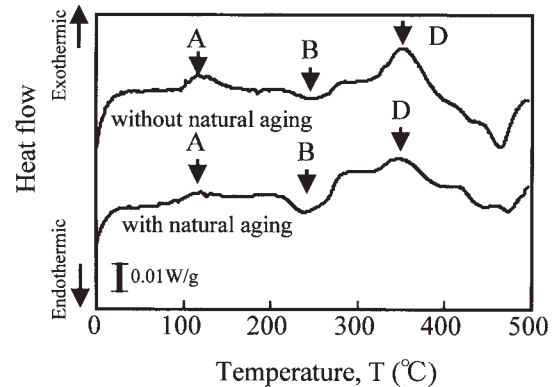


Fig. 10 DSC curves of the quenched 5M2S alloy without natural aging and with natural aging at 20°C for 86.4ks.

スタの溶解, Cは β'' 相の析出, Dは β' 相の析出, Eは β 相の析出とする。自然時効した試料は自然時効なし材と比較して, クラスタの形成に伴う発熱ピークが小さく, 逆にクラスタの溶解に相当する吸熱ピークが大きい。これは自然時効中にクラスタの形成が進んだことを示唆している。また, 自然時効した試料では β'' 相のピークが高温側で出現し, β' 相のピークと重なっていることがわかる。

Fig. 10に正の効果がみられる5M2S合金における自然時効なしと自然時効あり材のDSC曲線を示す。9M6S合金に比較して極度にピークが小さいため, Fig. 9よりもスケールを5倍に拡大してある。すなわちいずれのピークもとても小さく, 析出量が少ないことを意味している。また, 5M2S合金ではクラスタ形成および

その溶解に相当するピークがみられるが, β'' 相に対応すると言われていたCのピークは検出できなかった。このことから, 正の効果が見られる5M2S合金では, β'' 相の析出が極めて少ないか析出しない可能性がある。

4. 考 察

過剰シリコン量および過剰マグネシウム量が0.3mass%以内の比較的バランス組成に近い合金のDSC曲線より, β' 相と β'' 相のピーク出現温度をFig. 11に示す。大部分の Mg_2Si 量において, 自然時効なし材の β'' 相の出現温度は自然時効ありの場合より低く, また, Mg_2Si 量が多いほど β'' 相の出現ピーク温度が低くなる傾向にある。今回のDSC分析では昇温中の測定であり, 人工

時効のような等温保持ではないことから、直接 T6 材の析出物を表現はしていないが、最も強度に寄与するとされる β'' 相の出現ピークと引張強さを対応付けると、DSC 曲線において低い温度から出現する β'' 相は強度向上に寄与しやすいと推測される。しかし、この低温から出現するピークは、自然時効を施した試料ではより高温側で出現する。Fig. 7 に示す自然時効中の電気抵抗において、高濃度合金は比抵抗変化が大きいこと、さらに著者らは 5~40°C の範囲において低温ほど比抵抗の上昇量が大きくなることを報告していること⁶⁾から、 Mg_2Si 量の増加、自然時効時間の増加および自然時効温度が低温ほど β'' 相に遷移しないクラスターが自然時効中に形成されやすいと推測される。これは見かけ上、本来 β'' として析出すべき溶質原子および焼入れ凍結空孔が、自然時効に伴うクラスターの形成により費やされ、 β'' 相の析出温度域が高温側へ変化することを意味する。

一方、大部分の合金の β' 相は、自然時効の有無にかかわらず DSC 曲線では 320~340°C の温度域で出現する。このことは β' 相の析出挙動は自然時効の影響を受けにくく、 Mg_2Si 量の影響により変化しにくいことを示唆している。ただし、正の効果が見られた低濃度合金では高濃度合金よりも出現温度が高い傾向にあることから、正の効果が生じる試料では β' 相に何らかの変化が生じている可能性がある。この β' 相が T6 材の強度に与える影響については、さらに検討が必要である。

さらに過剰マグネシウム合金および過剰シリコン合金について、DSC 曲線における β' 相と β'' 相の出現ピーク温度を過剰シリコン量あるいは過剰マグネシウム量でまとめたものを Fig. 12 に示す。過剰マグネシウム合金では β' 相が過剰マグネシウム量に伴い低温で析出するが、

β' 相の強度への寄与は β'' 相に比較して小さいことから、この変化が強度へ与える影響は明確でない。一方、過剰シリコン合金において、自然時効なし材では過剰シリコン量が多いほど β'' 相ピークの出現温度が低くなるが、自然時効あり材では β'' のピークの出現温度は過剰シリコン量にかかわらず 300°C 付近でほぼ一定となる。さらに、自然時効中の比抵抗変化において、著者らは同一 Mg_2Si 含有量とした合金でも、過剰シリコン合金の比抵抗変化はバランス合金よりも大きくなることを報告している⁶⁾。これらのことから、過剰シリコン量が多いほど溶体化処理直後には β'' 相の析出が低温から生じるような析出挙動を示すが、自然時効に伴うクラスターの形成によって β'' 相の析出温度が高温側へ移行すると考えられる。

本実験による DSC 分析を中心とする解析および従来の報告を参考にすると、低濃度合金と高濃度合金において以下のような析出の違いがあると考えられる。まず、低濃度合金ではクラスターの形成あるいは β' 相の析出により硬化量は小さいものの強度が上昇する。また、DSC 分析の結果より自然時効の影響を受けやすいと考えられる β'' 相の析出は、本合金では極めて少ないことから、総合して正の効果となる。一方、高濃度合金では、クラスターの形成、 β' 相、 β'' 相の析出がある。クラスターの形成および β' 相によるわずかな硬化もあるが、 β'' 相が最も強度に寄与するといわれている。しかし、DSC 曲線において、 β'' 相のピーク温度は自然時効に伴い高温側へ移行するような変化がみられることから、自然時効の影響を受けやすいことは明らかである。このことから総合して β'' 相の析出温度あるいは速度が自然時効の影響を受けて変化するために、負の効果となると推測される。

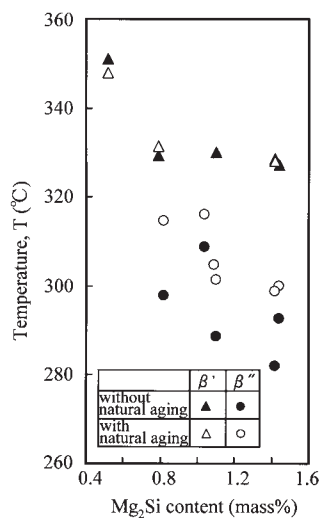


Fig. 11 The peak temperature of β' phase and β'' phase on the DSC curves of balanced alloys with different Mg_2Si content.

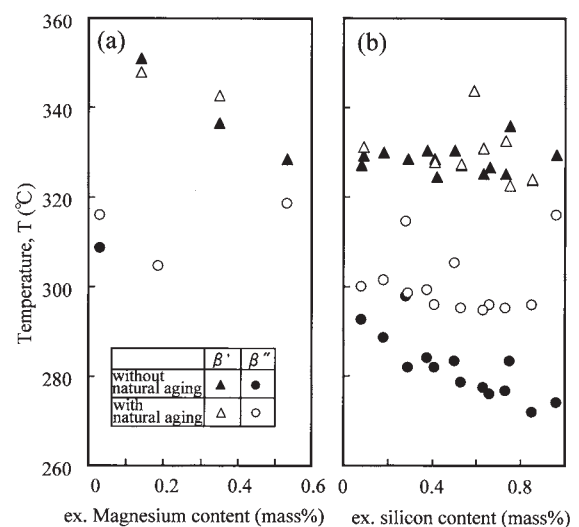


Fig. 12 The peak temperature of β' phase and β'' phase on the DSC curves, (a) excess magnesium alloys and (b) excess silicon alloys.

5. 結 言

本研究ではマグネシウムおよびシリコン添加量を広範囲に変化させた Al-Mg-Si 系合金押出材について、自然時効による正・負の効果について検討した。その結果、以下に示す結論を得た。

(1) 低濃度合金では 5 ~ 40°C のいずれの自然時効温度でも正の効果のみられ、自然時効温度の影響は小さい。一方、高濃度合金では、Mg₂Si 量が多いほど、また自然時効温度が低いほど負の効果が顕著になる。

(2) DSC 分析において、高濃度合金では溶体化処理後の自然時効により β" 相に対応するピークの出現温度が高温になる。このことから、自然時効により主要強化相である β" 相の析出温度もしくは速度が変化すると推測される。それに対し、低濃度合金では β" 相に相当するピークは認められないことから、自然時効に影響されやすい β" 相の析出は極めて少ないと考えられる。

参 考 文 献

- 1) アルミニウムの組織と性質：軽金属学会，(1991)，278.
- 2) 馬場義雄，高島章：軽金属，**19** (1969)，90.
- 3) J. Langerweger：Proc. Aluminium Technology' 86, (ed. T. Sheppard), The Institute of Metals, (1986), 216.
- 4) 中山栄浩，中西茂紀：軽金属，**55** (2005)，199.
- 5) 山田健太郎，里 達雄，神尾彰彦：軽金属，**51** (2001)，215.
- 6) 八太秀周，田中宏樹，松田眞一，吉田英雄：軽金属，**54** (2004)，412.
- 7) 安部晴彦，小松伸也，浜岡真人，池田勝彦，桜井健夫：軽金属 **56** (2006)，88.
- 8) 松田健二，池野 進：軽金属，**50** (2000)，23.
- 9) A. K. Gupta and D. J. Lloyd：Proceedings of the 3rd International Conference on Aluminum Alloys, **2** (1994)，21.
- 10) 鈴木 寿，菅野幹宏，白石泰久：軽金属，**28** (1979)，233.
- 11) 菅野幹宏，鈴木 寿，白石泰久：軽金属，**28** (1978)，553.
- 12) 鈴木 寿，菅野幹宏，白石泰久：軽金属，**29** (1979)，197.
- 13) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper：Acta mater., **46** (1998)，3893.

Al-Zn-Mg-Cu 系合金 T4 材の拡管加工性に及ぼす 復元処理の影響*

中井 康博** 箕田 正***
松田 眞一**** 吉田 英雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 73-77

Effect of Reversion Process on Tube Expansion of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy in T4 Temper

Yasuhiro Nakai, Tadashi Minoda, Shinichi Matsuda and Hideo Yoshida

Severe working is required for structural materials in some cases for the purpose of reducing costs. The cost becomes higher with the increasing production process when working from O temper condition; therefore working from T4 temper condition is then desirable. In this study, the effect of the reversion process on the cold workability, especially the expanding of an Al-Zn-Mg-Cu alloy tube in T4 temper was investigated. The suitable condition of reversion treatment on which the hardness decreased and the workability which had decreased by long term room temperature aging improved was 433K for 45s. In the case of long time reversion at relatively low temperature, e.g., 393K for 3600s, the workability became better than that without the reversion treatment while the hardness after the reversion treatment became equal to that without the reversion treatment. Improvement of workability is due to the homogeneous deformation owing to the second-phase particles (η' and η phase) which precipitated during the reversion heat treatment. It was then suggested that the reversion heat treatment at a relatively lower temperature for a longer time could be industrially useful.

1. 緒 言

A7075, A7050 に代表される Al-Zn-Mg-Cu 系合金は、実用アルミニウム合金中最も高い強度を有し、航空機、二輪車用フロントフォーク、硬式野球用バットなどに適用されている。

最近では、加工精度や歩留りを向上させるため、切削などの機械加工前に、素材に高度な加工が要求される場合もある。O 材からの加工では、軟化処理、ひずみ矯正などの工程数が増えコストアップとなることから、T4 状態で加工することが望ましい。その際、加工性は室温時効硬化の影響を受け、時効硬化の進行により加工

が困難になる。その対策として、加工前に復元処理をすることによって加工性を回復させることが考えられる。これまで、復元処理については Al-Cu 系¹⁾あるいは Al-Zn-Mg 系合金²⁾を主体に多くの研究があるが、工業的に復元処理を利用した例^{3,4)}は少ない。

そこで本研究では、Al-Zn-Mg-Cu 系合金の冷間加工性、特に拡管加工性の向上を目的として、復元処理条件の検討、および、その際の第 2 相析出粒子の変化について調査を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として、A7050 合金の押出管（外径 63mm、肉厚 7 mm）を用いた。化学成分を Table 1 に示す。これを空気炉にて 750K で 2 h の溶体化処理を行った後、水焼入れした。供試材の押出方向平行断面の光学顕微鏡

* 軽金属学会第 108 回春期大会（平成 17 年 5 月）にて一部発表

** 研究開発センター 第一部

*** 研究開発センター 第一部, 工学博士

**** 名古屋製造所 押出技術部

組織を Fig. 1 に示す。供試材は繊維状組織を呈していた。

2.2 実験方法

焼入れ後、293K で 1~960h の時効処理を施し、硬さの測定により室温時効特性を調査した。硬さは、ピッカース硬さ計にて、98N の荷重で肉厚中心部を測定した。また、復元処理には 293K で 960h の室温時効を行った供試材を用い、復元処理前後での硬さ、機械的性質、および、拡管加工性を調査した。機械的性質は、JIS12号 A 試験片を用い引張試験を行った。拡管加工性は、Fig. 2 に示すように半角 3° の円錐状の治具を試験片に押し込み拡管率を調査した。拡管率 R (限界拡管率) は、端面が破断した直後の外径 D_1 (mm)、および、試験前の外径 D_0 (mm) から次式を用いて求めた。

$$R = (D_1 - D_0) / D_0 \times 100 (\%) \quad (1)$$

Table 1 Chemical composition of a 7050 aluminum alloy. (mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
0.05	0.10	2.1	0.01	2.2	0.01	6.0	0.03	0.12	Bal.

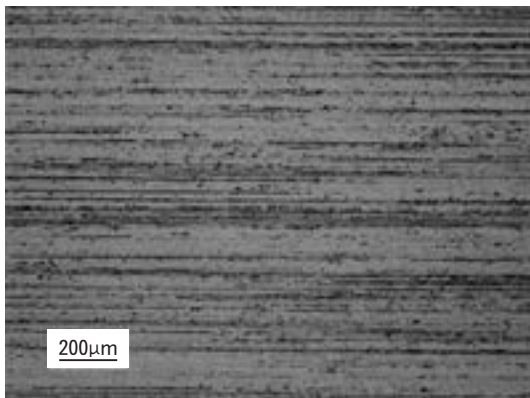


Fig. 1 Optical microstructure of the specimen.

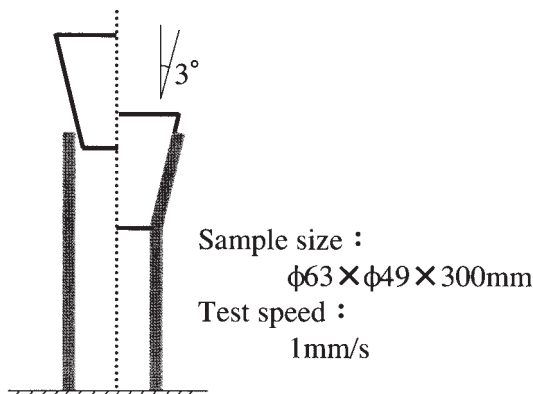


Fig. 2 Schematic drawing of expanding test.

復元処理による第 2 相析出粒子の変化を調査するため、示差走査熱量計 (DSC) による熱分析、および透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察を行った。なお、DSC の昇温速度は 0.83K/s とした。

3. 結果および考察

3.1 室温時効特性

焼入れ後の 293K における時効曲線を Fig. 3 に示す。室温時効により硬さが上昇した。焼入れ直後、時効時間 24h, 168h および 960h の機械的性質ならびに限界拡管率を Fig. 4 に示す。室温時効により、引張強さ、および耐力は、高くなった。一方、限界拡管率は、室温時効が進行するほど低下した。つまり、室温時効により、拡管加工性が低下することがわかる。

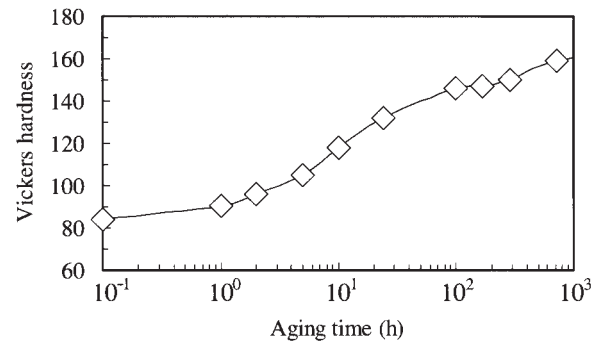


Fig. 3 Natural aging property of a 7050 aluminum alloy at 293K.

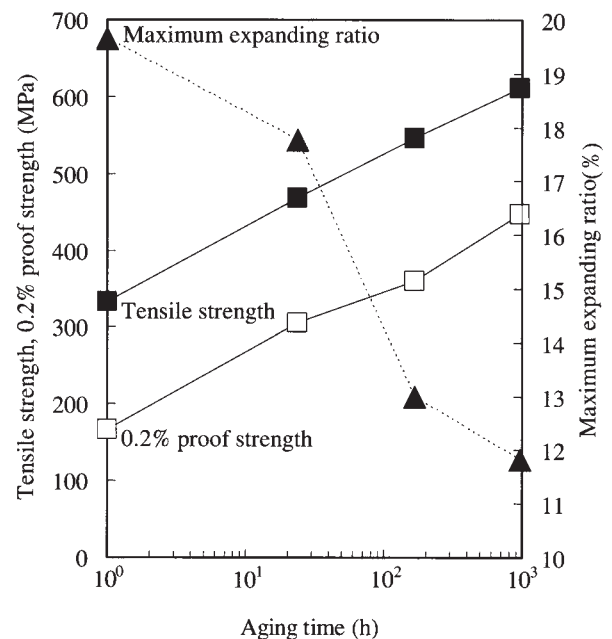


Fig. 4 Effect of natural aging on the tensile properties and cold workabilities.

3.2 復元処理条件と冷間加工性

293K で 960h 時効した供試材について、373~473K の温度範囲で復元処理した場合の復元処理温度・時間と処理後のピッカース硬さとの関係を Fig. 5 に示す。全ての温度範囲で、硬さは一旦低下し、その後上昇した。最も低下した際の硬さ (=最小値) には、温度による差異が認められ、処理温度が高い程、最小値は小さくなり、最小値に達するまでの時間は短くなった。

復元処理前後の機械的性質ならびに限界拡管率を Fig. 6 に示す。復元処理条件は、処理前と比較して硬さの低下がみられた 393K-600s, 433K-45s, および復元処理後も処理前とほぼ同じ硬さを示した 393K-3600s, 433K-300s とした。393K-600s および 433K-45s は、処理前と比較して硬さの低下が認められた条件であり、引張強さ、および耐力の低下も確認され、限界拡管率は上昇していた。一方、393K-3600s および 433K-300s は、処理前とほぼ同じ硬さを示した条件であり、引張強さ、および耐力も処理前とほぼ同じであったが、限界拡管率の上昇が確認された。

3.3 復元処理中の第 2 相析出粒子の変化

復元処理前、393K-600s, 393K-3600s, 433K-45s, および 433K-300s の条件で処理した供試材の DSC による熱分析結果を Fig. 7 に示す。復元処理のない 293K で 960h 時効した材料では、G.P.ゾーンの分解によると思われる最初の吸熱ピークが 430K 付近に観察され、 η'

あるいは η 相の析出によると思われる⁵⁾最初の発熱ピークが 530K 付近に観察された。一方、433K-45s あるいは 433K-300s 処理材では、480K 付近に吸熱ピークが観察された。Cu を含む Al-Zn-Mg 系合金において、423K で 60s の時効処理で、 η' あるいは η 相と考えられる析出物が観察されていることから⁶⁾、433K-45s あるいは 433K-300s 処理材で 480K 付近に観察された吸熱ピークは、 η' あるいは η 相の分解によると考えられた。また、393K-600s 処理材では 450K 付近に、393K-3600s 処理材では 460K 付近に、それぞれ吸熱ピークが観察されるが、G.P.ゾーンの分解によると思われるピークと、 η' あるいは η 相の分解によると思われるピークが重なり合って形成されたと推測された。つまり、復元処理の温度あるいは時間により、G.P.ゾーンの分解や η' あるいは η 相の析出挙動が変化すると考えられた。

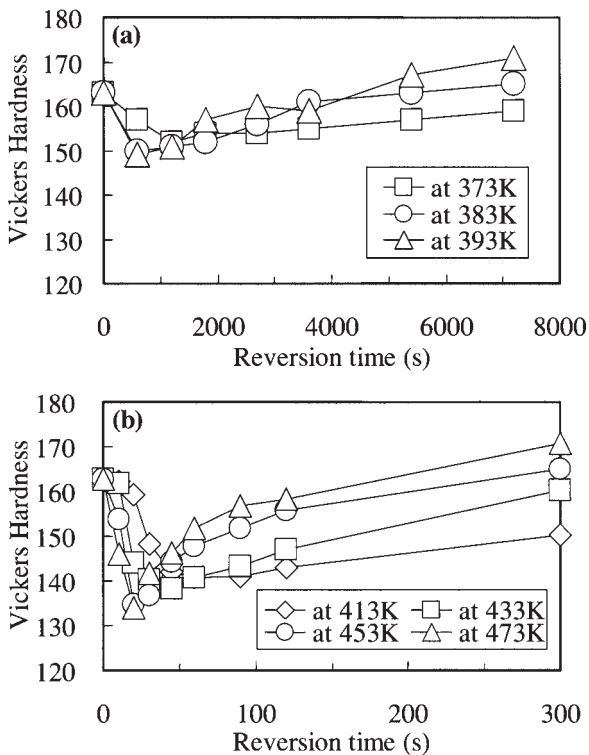


Fig. 5 Effect of reversion time and temperature on the hardness of a 7050 aluminum alloy (a) at 373K, 383K, and 393K, (b) at 413K, 433K, 453K, and 473K.

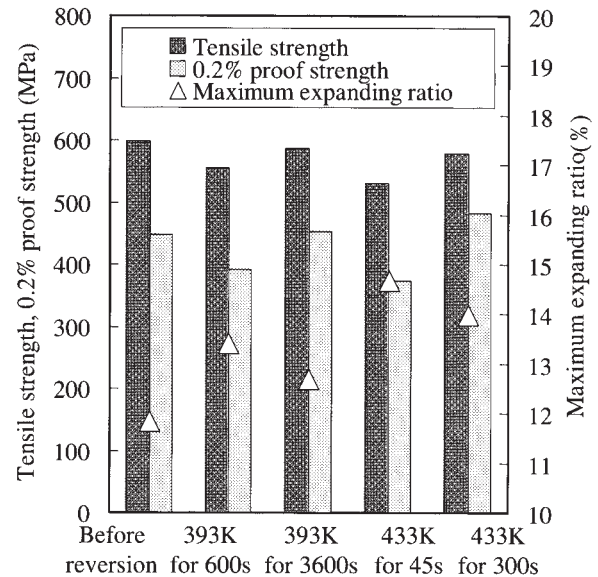


Fig. 6 Effect of reversion time and temperature on the tensile properties and cold workabilities.

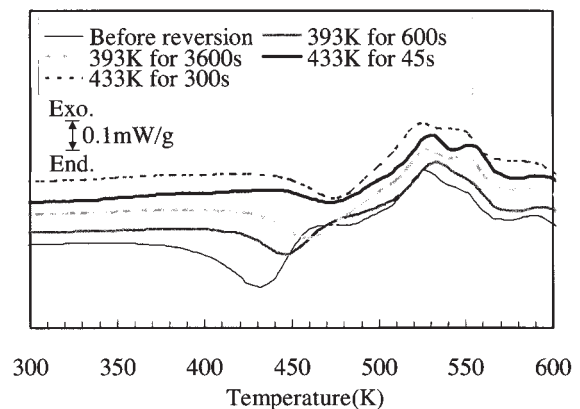


Fig. 7 Effect of reversion time and temperature on DSC thermograms.

3.4 破面の形態

復元処理のない 293K で 960h 時効した材料、および 393K-3600s の条件で処理した材料の拡管試験後の破面観察結果を Fig. 8 に示す。復元処理のない時効した材料では、ディンプル破面であるのに対し、393K-3600s 処理材では、晶出物を核として形成されたディンプル以外に、これよりも細かいディンプルが形成されており、それは、復元処理のない材料よりも観察されやすかった。この 393K-3600s は、処理前とほぼ同じ硬さを示しながら拡管加工性の向上がみられた条件であり、細かなディンプル形成が加工性に影響を及ぼしていると示唆された⁷⁾。なお、393K-3600s と同様に、処理前とほぼ同じ硬さを示しながら加工性の向上がみられた 433K-300s 処理材でも、同様の細かいディンプルが多く観察された。

3.5 TEM 組織

復元処理のない 293K で 960h 時効した材料、および 393K-3600s の条件で処理した材料の拡管試験後の TEM 組織を Fig. 9 に示す。復元処理のない材料では、1 方向にマイクロバンドが発達しているのがみられるのに対し、393K-3600s 処理材では、2 方向に発達しており、それは、復元処理のない材料よりも観察されやすかった。復元処理のない材料と 393K-3600s 処理材における第 2 相

析出粒子の違いを Fig. 10 に模式的に示す。復元処理のない材料では、室温時効によって形成された母相と整合な G.P.ゾーンにより、すべり系が限定され、不均一変形を生じやすくと推測された。一方、393K-3600s 処理材では、マイクロバンドが 2 方向に発達している様子が、復元処理のない材料よりも観察されやすかったことから、復元処理のない材料よりも活動すべり系が多い可能性がある⁸⁾と示唆された。つまり、393K-3600s の条件では、復元処理中に η' あるいは η 相といった半整合あるいは

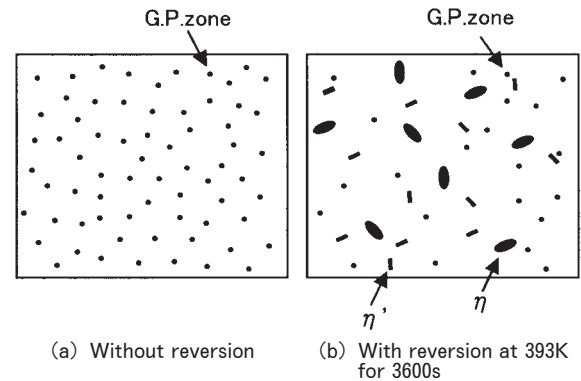


Fig. 10 Schematic drawing of second-phase particles with or without reversion.

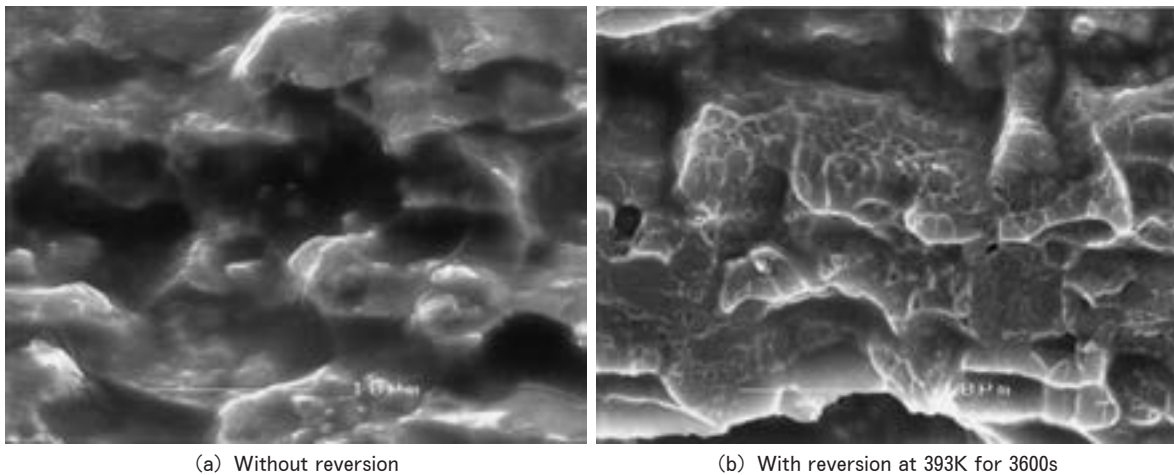


Fig. 8 SEM images of fracture surface obtained after expanding test with or without reversion.

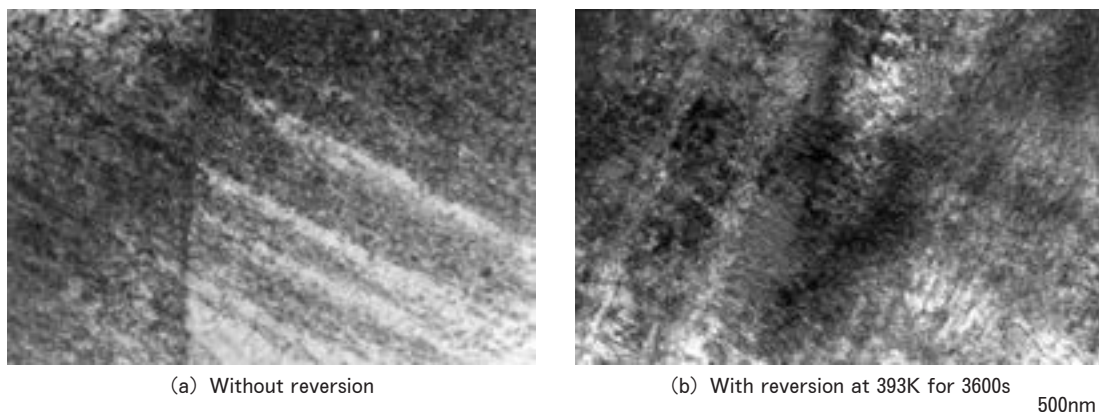


Fig. 9 TEM images of fracture specimen obtained after expanding test with or without reversion.

非整合な第 2 相粒子が析出することで転位の消滅や回復が起こりやすく、単一変形が抑制され多重すべりが容易となり、均一変形したため、復元処理前と同じ硬さを示しながら拡管加工性が向上したと考えられた。

4. 結 言

室温時効で低下した A7050 押出管の拡管加工性向上を目的として、復元処理条件の検討、および、その際の第 2 相析出粒子の変化について調査したところ、以下の結論を得た。

(1) 373~473K の温度範囲では、高温・短時間の処理程、室温時効で形成された G.P.ゾーンの分解速度が速く、硬さが低下し、拡管加工性の向上が認められた。

(2) 393K-3600s や 433K-300s の条件のように、復元処理後に処理前とほぼ同じ硬さを示した場合でも、拡管加工性の向上が確認された。これは、復元処理中に析出した第 2 相粒子 (η' あるいは η 相)により、単一変形が抑制され、多重すべりが容易になることで、均一変形したためと考えられた。

(3) 工業的規模で復元処理を利用するには、長時間の条件ほど好ましく、例えば 393K-3600s のような条件であれば実際に適用することが可能であると示唆された。

参 考 文 献

- 1) M. L. V. Gayler : J. Inst. Metals, **28** (1922), 213.
- 2) G. Groma, E. K. Csetenyi, I. Kovacs, J. Lendvai, J. Lendvai and T. Ungar : Z. Metallkde, **67** (1976), 404.
- 3) 箕田 正, 吉田英雄, 都筑隆之 : 軽金属, **49** (1999), 161.
- 4) Aluminium International Today, Nov./Dec. (2002) 36.
- 5) J. M. Papazian : Met. Trans. **13A** (1982), 761.
- 6) S. K. Maloney, I. J. Polmear and S. P. Ringer : Mater. Sci. Forum. **331-337** (2000), 1055.
- 7) E. Nes : Z. Metallkde, **69** (1978), 35.

アルミニウム合金の等温押し*

高橋昌也** 米山 猛***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 78-84

Isothermal Extrusion of Aluminum Alloys

Masaya Takahashi and Takeshi Yoneyama

Isothermal extrusion of aluminium alloys is a method to maintain constant exit temperature during extrusion. It has been proposed that the method improves productivity and quality of aluminium extrusions for half a century. The method has recently been necessary to produce high-quality aluminium extrusions for automobile. Many studies of isothermal extrusion have been proposed in the past. However, a concrete method to determine the isothermal extrusion condition has not clarified. In this study, an equation to decide isothermal extrusion condition is proposed. The concept of the equation for isothermal extrusion is to equalize the heat flow from billet to container with the heat generation by shearing deformation at the boundary between billet and container.

1. 緒 言

等温押しとは、ダイ出側の押し材温度を一定に保ちながら押し出す方法であり、製品の品質と生産性を向上する理想的な押し方法として、約半世紀前から提唱されている¹⁾。従来の等温押しの主目的は、押し速度の向上による時間短縮であるが、日本国内においては、等温押しはさほど重要視されていなかったように思われる。

ところが、近年の自動車部材のアルミ化などに伴い、押し材に精度よく曲げ加工を施す必要が生じ、これまで以上に均一な機械的性質と高い寸法精度が要求されてきた。スプリングバック量のばらつきを抑えて、曲げ加工量を許容範囲内に維持するには、押し材の耐力のばらつきを±5MPa程度にすることが望まれる²⁾。押し材の耐力などの機械的性質は、材料の温度履歴に依存するので、押し後の自然時効時間や温度の管理などが重要である。さらに、押し材の長手方向にわたる機械的性質を均一にするには、ダイ出側の押し材温度を一定に保つ等温押し技術が必要不可欠となる³⁾。本稿では、従来から提唱されている等温押しの代表的な方法と、新たに提案した方法を実施例を交えて紹介する。

2. 等温押し方法

一般的にダイ出側の押し材温度を製品温度と呼び、製品温度は押し中に変化することが知られている⁴⁾。Fig. 1はビレットの変形による発熱が、ビレットから工具への抜熱を上回る場合の製品温度変化を示したものである⁵⁾。ビレットとコンテナ間は無潤滑であり、コンテナ壁面付近のビレットの変形による発熱が生じる。さらにダイ孔に流れ込むビレットの変形により発熱が生じ、

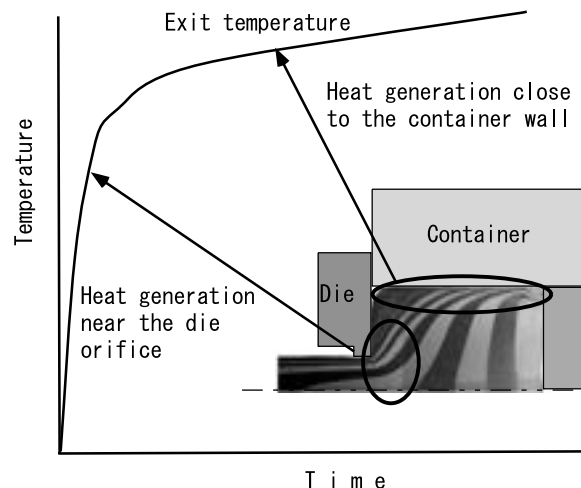


Fig. 1 Temperature change during extrusion.

* 塑性と加工, 46 (2005), 355 に主要部掲載

** 研究開発センター 第二部, 工学博士

*** 金沢大学工学部 人間・機械工学科, 工学博士

コンテナ内のビレット温度は押し中に上昇し、ダイ出側の製品温度も上昇する。

これまでに提唱されてきた等温押し方法は、大別してビレットの温度制御と押し速度制御の2つがある。ビレットの温度制御とは、Fig. 2に示すように、ビレット後部温度を前部温度よりも低くするテーパ加熱をビレットに与えて、ダイ出側の押し材温度を一定に保つ方法である⁹⁾。ビレットのテーパ加熱は、アルミ押し業界では国内外ともに常識となっており、国内ではテーパ加熱に適した誘導加熱方式のビレットヒータが広く採用されている。

一方、ガス炉などで均一に加熱されたビレットを用いる場合は、Fig. 3に示すように押し速度を制御する方法が提唱されている⁷⁾。これは一定速度で押しを行うと製品温度が上昇するため、押しが進むにつれて押し速度を下げて加工発熱量を減少させ、等温押しを実現しようとする手法である。また、Fig. 4に示すように

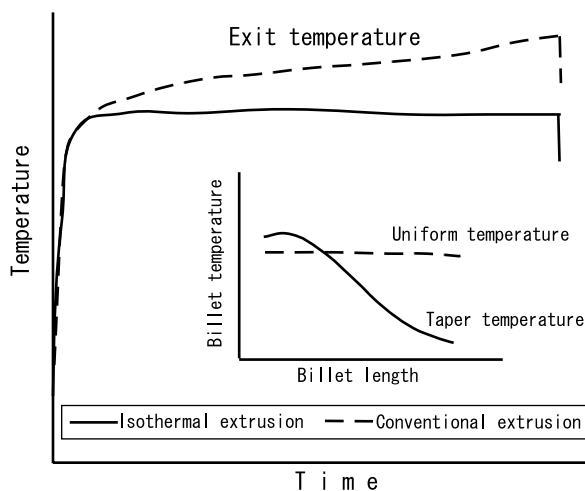


Fig. 2 Isothermal extrusion using taper temperature billet.

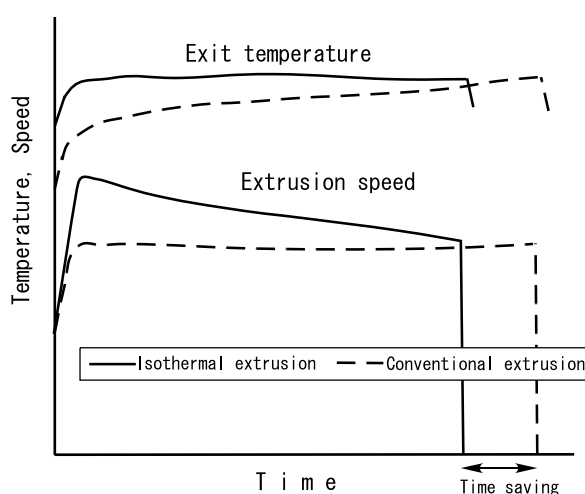


Fig. 3 Isothermal extrusion using extrusion speed control.

ビレットのテーパ加熱と、押し速度制御を組み合わせる方法や、押し材表面層部の再結晶粒が粗大にならないように、等温等歪速度で押し出す手法もある⁸⁾。

従来から提唱されている等温押し方法は、理論は明快なのだが、押し条件が頻繁に変化する多品種少量生産の押し工場において、等温押しを適用しようとしても、押し材には様々な材質や形状があり、それぞれについて設定すべき押し速度やテーパ加熱量などを具体的に決めることが困難であった。

これまでに、押し時間の削減を主目的として、ビレットのテーパ加熱や押し速度制御による等温押し制御システムが商品化されているが、押し条件を決定するための具体的な計算式が明示されたことはなく、その技術はブラックボックスに近い⁹⁾。

そこで、著者らは等温押し制御システムを製作し、実機押し機にて実験を重ねた。その試行錯誤の課程で、押し速度に応じて、ビレットとコンテナとの温度差を適切にとれば、均一加熱ビレットを用いて、等温等速押しが可能となることを見出した¹⁰⁾。次章より、実際の押し機において、比較的容易に実施できる等温押しの方法を説明する。

3. 押し加工時の熱変化

均一加熱ビレットを用いた直接押しにおいて、初期ビレット温度とコンテナ温度が同じ場合には、Fig. 5に示すように、コンテナ内のビレット温度は押しの進行に伴って上昇し、その結果ダイ出側の製品温度も上昇する。

従来の等温押し理論では、主にビレット内部の発熱と熱伝導を考慮して熱計算をしており、ビレットのテーパ加熱量や、押し速度の増減により、製品温度を一定に制御しようとしていた。一方、ビレットからコンテナ

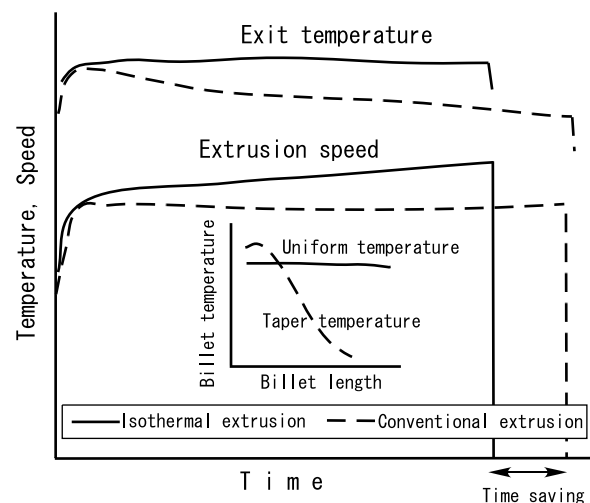


Fig. 4 Isothermal extrusion using taper temperature billet and extrusion speed control.

への熱伝達についてはほとんど無視されており、コンテナ温度を十分に考慮した等温押し出し方法の報告は限られている^{11), 12)}。

しかしながら、実際にはコンテナ温度が製品温度に及ぼす影響は非常に大きく、コンテナ温度とビレット温度の差を利用することにより、出側製品温度を制御することができると考えられる。

例えば Fig. 6 に示すように、ビレット初期温度と比較してコンテナ温度が著しく低い場合には、コンテナ壁面付近のビレットのせん断変形による発生熱量よりも、ビレットからコンテナへの流出熱量が多くなる。その結果、押し出し中にコンテナ内のビレット温度は低下し、製品温度も低下する。

したがって、コンテナ温度、ビレット温度、ラム速度を適切な値に設定すれば、コンテナ壁面付近のビレットのせん断変形の発熱量と、ビレットからコンテナへの流出熱量を等しくすることができる。その結果、Fig. 7 に示すように押し出し中のコンテナ内のビレット温度は一定となり、製品温度も一定に保つことができると考えられる。Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 において、ビレットからの入熱があるにもかかわらず、コンテナ温度は一定であるが、液体窒素などでコンテナを冷却しているわけではない。コンテナの熱容量は非常に大きいので、ビレットからの入熱程度では、コンテナの平均温度は、ほとんど変化しないのである。ただし、押し出し速度が速く、ビレットからコンテナへの入熱が、コンテナから空気中などへ

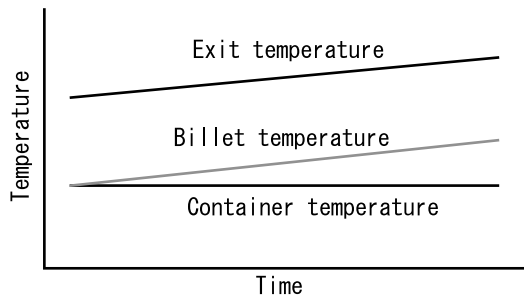


Fig. 5 Exit temperature increase in the case that the initial billet temperature is uniform and equal to the container temperature.

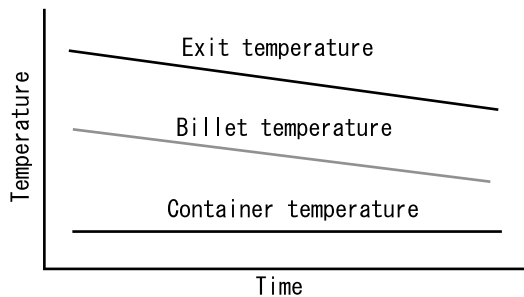


Fig. 6 Exit temperature decrease in the case that the container temperature is much lower than the billet temperature.

の放熱を上回る場合は、コンテナヒータを常に切っていたとしても、コンテナ温度は上昇してしまう。ただし、実際の押し出しでは、変形抵抗の小さい中強度合金は高速で押し出し、変形抵抗の大きい高強度合金は低速で押し出すので、コンテナ冷却設備がなくとも、さほど問題にはならないと考えられる。

押し出し加工時の熱の流れを Fig. 8 に示す。ビレットの熱量を Q_1 、ダイ付近のビレットの変形による発生熱量を Q_2 、コンテナ壁面付近のビレットの変形による発生熱量を Q_3 、ビレットからコンテナへの流出熱量を Q_4 、ビレットからダイへの流出熱量を Q_5 、ビレットからダミーブロックへの流出熱量を Q_6 とすると、ダイ出側の製品の熱量 Q_7 は次式で表される。

$$\Delta Q_7 = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_4 - Q_5 - Q_6 \quad (1)$$

ダイやダミーブロックはコンテナと比較すると体積が小さく熱容量も小さいため、ビレットからこれらへの伝熱量は、コンテナへの伝熱量と比べて極めて小さい。そこでビレットから工具へ流出する熱量のうち Q_5 と Q_6 を (1) 式から除くと (2) 式となる。ただし、ダイやダミーブロックの温度がビレットやコンテナ温度に比べて低すぎる場合は、押し出し中のビレット温度の低下につながり、

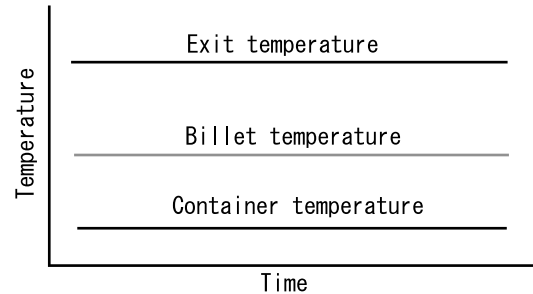


Fig. 7 Isothermal extrusion in case of optimal extrusion condition.

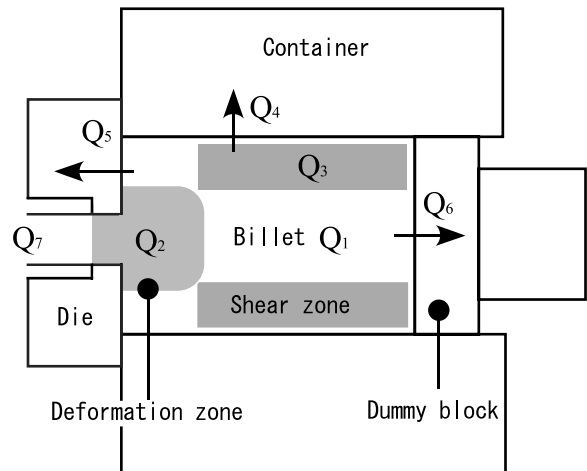


Fig. 8 Heat flows during extrusion.

(2) 式は成立しなくなるので、ダイやダミーブロックを適切な温度範囲内に保持することが重要である。

$$\Delta Q_7 = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_4 \quad (2)$$

(2) 式は、 Q_3 と Q_4 が等しく、ビレット温度が一定に保たれるれば、ダイ付近の塑性変形による発熱量も一定となり、製品温度が一定となることを示している。したがって等温押し出しを実現するには、 Q_3 と Q_4 が等しくなる条件を求めればよい。アルミニウム合金ビレットの熱伝導率は、熱間工具鋼製コンテナの熱伝導率の5倍以上であるが、コンテナ温度をビレット温度に対し、適切な温度差をつけて低く設定しておけば、コンテナ壁面付近のビレットで発生した熱量は、ビレット中心方向に伝熱せずにコンテナ側へ抜熱される。また、ダイ付近の発熱量が後方のビレットに伝熱し、ビレット熱量が増加することも考えられるが、熱伝導速度よりもビレットの移動速度の方が速ければ、後方への熱伝導は無視することができる。アルミニウム合金の熱伝導率は $200\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 程度であるから、ラム速度が $1 \sim 2\text{mm/s}$ 以上となる通常の押し出し条件では、後方への熱伝達は無視しても問題はない。

4. 等温押し出し条件計算式

ビレット中に Fig. 9 に示すように微小長さ dx で輪切り状に区切った要素を考える。コンテナ壁面付近のビレットのせん断変形抵抗を τ 、コンテナ径を D とし、ビレットの微小要素が x だけ進む間にコンテナ壁面付近のビレットに発生する熱量 ΔQ_3 は下式で示される。

$$\Delta Q_3 = \tau \cdot \pi \cdot D \cdot x \cdot dx \quad (3)$$

その時のビレットの微小要素からコンテナへの伝熱量 ΔQ_4 は、ビレット要素の温度を T_b 、コンテナ温度を T_c 、ビレットとコンテナ間の熱通過率を U 、ラム速度を V とすると下式で示される。

$$\Delta Q_4 = \pi \cdot D \cdot U \cdot (T_b - T_c) \cdot dx \cdot \frac{x}{V} \quad (4)$$

ΔQ_3 と ΔQ_4 が等しくなり、ビレット温度 T_b が一定に保たれる場合には下式が成り立つ。

$$\tau \cdot \pi \cdot D \cdot x \cdot dx = \pi \cdot D \cdot U \cdot (T_b - T_c) \cdot dx \cdot \frac{x}{V} \quad (5)$$

上式を解いて次式を得る。

$$T_b = \frac{\tau}{U} \cdot V + T_c \quad (6)$$

この式は、ビレットの初期温度をコンテナ温度よりも適切に高い温度に設定しておけば、ビレット温度が一定に保たれることを意味している。ラム速度 V が大きいほど単位時間あたりの発熱量が増加するので、ビレット温度とコンテナ温度との差を大きくして、ビレットからコンテナへの伝熱量を増やしてやればよい。等温押し出しを実現する初期ビレット温度とラム速度の関係を Fig. 10 に示す。コンテナ壁面付近のビレットのせん断変形抵抗 τ は、ひずみ速度の関数であり、ひずみ速度はラム速度の関数である。したがって、実際には傾き τ/U は一定にはならず、ひずみ速度と応力との関係のように指数関数になり、Fig. 10 の横軸は対数尺となると考えられる。

また、等温押し出しとなるビレット温度を決定する場合、押し出し機とビレットの合金種が決まっていれば、コンテナ温度とラム速度だけを考慮して等温条件を求めることが可能なことが (6) 式からわかる。つまり τ/U が未知であったとしても、数種類のラム速度において等温押し出しとなるビレット温度を見出すことにより、 τ/U を算出することができる。Fig. 11 に押し出し実験の代わりに FEM 解析で等温条件を求めた例を示す¹³⁾。ビレット温度とコンテナ温度 (720K) との温度差が大きくなるほ

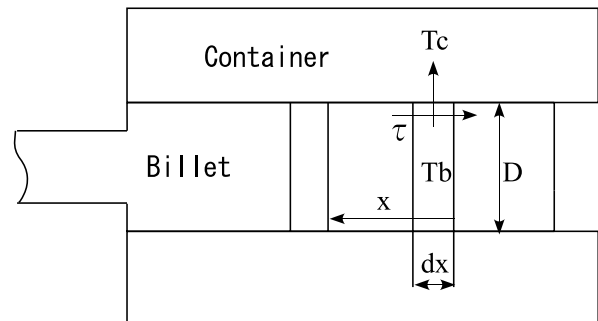


Fig. 9 Schematic diagram during extrusion.

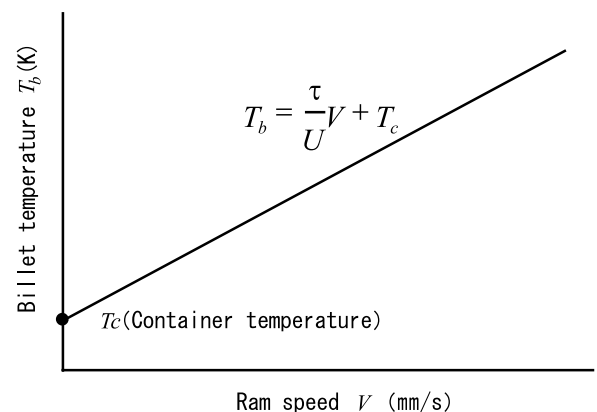


Fig. 10 Billet temperature for isothermal extrusion as a function of ram speed.

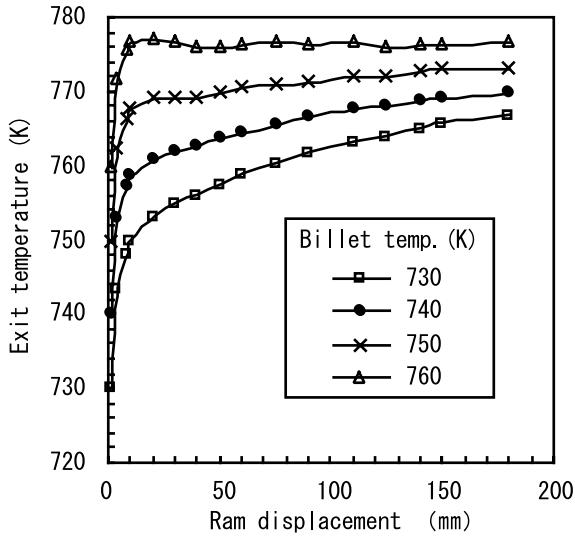


Fig. 11 Diagram of the exit temperature calculated by FEM.

ど、等温押しに近づくことがわかる。また、解析から求めた各ラム速度における等温条件を Fig. 12 に示す。

なお、本手法により求められる等温押し条件は、ダイ出側の製品温度を一定にすることは可能であるが、製品温度の絶対値を制御できるわけではない。ビレットから製品への温度上昇量は、押し出し材形状、ダイ形状、材質、押し出し速度などで決まってくる。したがって、押し出しラム速度は現状のまま、製品温度の絶対値を下げたい場合は、コンテナ設定温度を下げる必要がでてくる。このような場合には、設定温度を自在に制御できるコンテナや、時間帯によってコンテナ設定温度を変えるなどのスケジューリングで対応する必要がある。

5. 等温押し適用結果

5.1 高強度材料の等温押し

実際に実機プレスにおいて、等温押しを行った例を示す。Fig. 13 は 2500 トンプレスにおける、アルミニウム 7000 系合金のダイ出側の製品温度の測定結果である。製品温度は押し出し機プラテン出側にて放射温度計で測定した値を接触温度計で校正し、さらに製品の冷却速度からダイ孔付近の温度を計算した値である。従来の押し出し条件では、製品温度は押し出し中に 790K から 805K に上昇していたが、押し出し条件を最適化したところ、おおむね 803K の等温押しとなった。

5.2 生産性と機械的性質の向上

次に 2500 トンプレスの 6000 系合金の押し出しにおいて、押し出し速度向上を試みた例を Fig. 14 に示す。従来の押し出し条件における製品温度、ラム圧力、ラム速度を Fig. 14 (a) に示す。押し出し条件が適切でないために、製品温度が 10K 程度低下していることがわかる。つぎに、等温でかつ速度が 2 倍となるように、押し出し条件を最適化した例を Fig. 14 (b) に示す。注目すべき点は、押し

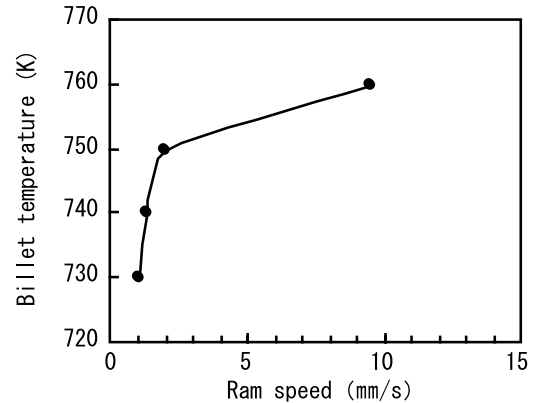


Fig. 12 Isothermal extrusion condition calculated by FEM.

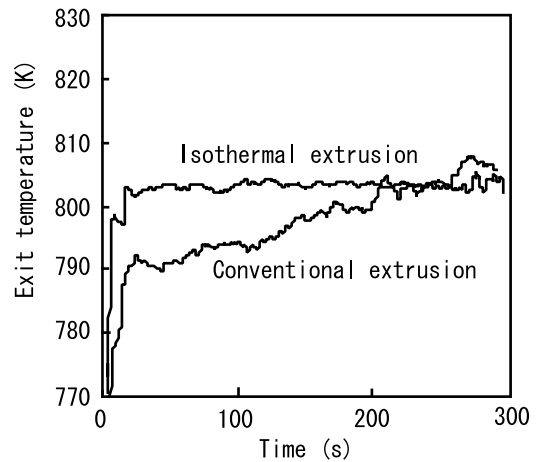


Fig. 13 Isothermal extrusion in case of 7XXX aluminium alloy.

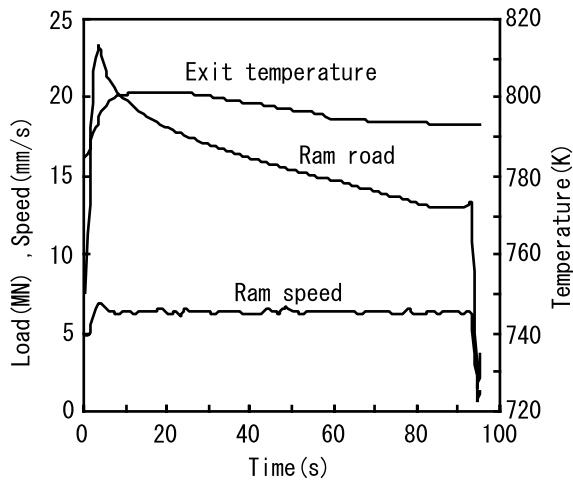
し速度を 2 倍にしたにもかかわらず、ラムの最大荷重がほとんど変化していないことである。テーパ加熱から均一加熱に変更したので、ビレット後部の変形抵抗が減少し、ビレットの設定温度を 30K 下げたにもかかわらず、ラム荷重は増加しなかったのである。なお、押し出し材の耐力の比較を Fig. 15 に示す。等温条件では、従来条件と比較して耐力のばらつきが半減していることがわかる。

5.3 寸法精度の改善例

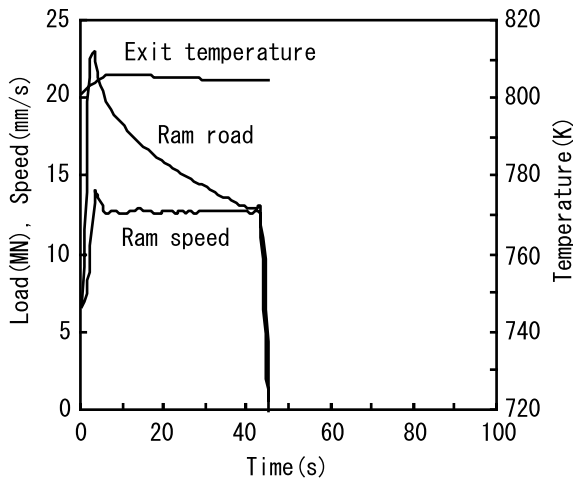
押し出し材の形状が長手方向で変動する場合は、押し出し材をロールで矯正する必要が生じる。しかしながら、ロール矯正はコストの増加に加えて、製品表面に傷が付き、不良原因にもなるので工程から省きたい。等温押しを実施すれば、押し出し中のダイ直近のビレット温度が常に一定になるため、ダイの弾性変形量が一定になり、ダイ孔に流入するビレットのメタルフローも一定になる。その結果、押し出し材の寸法変動の要因がなくなり、押し出し材は安定した形状で押し出されるようになる。

Fig. 16 は、等温と等温でない場合のダイ荷重を測定した結果である。等温押しではダイ荷重が一定となる等圧押しになることがわかる。

2500 トン実機プレスにおいて、等温押しにより、



(a) Conventional extrusion.



(b) Isothermal extrusion.

Fig. 14 Improvement in productivity using isothermal extrusion.

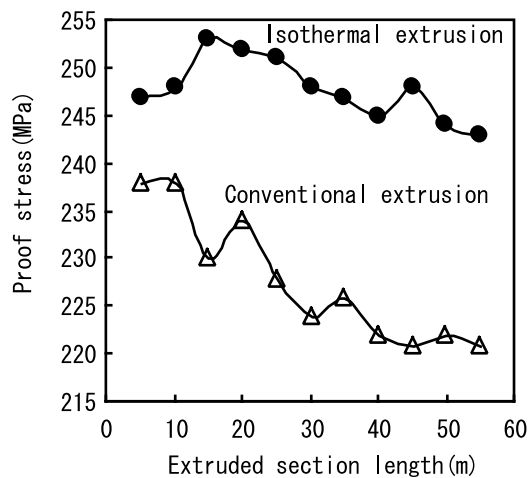


Fig. 15 Comparison of proof stress of the extruded section between conventional extrusion and isothermal extrusion.

押し出し材の寸法変動を抑制した例を Fig. 17 に示す¹⁴⁾。等温押し出しにより、押し出し中のコンテナ内のビレット温度が一定に保たれ、C型チャンネル型材の開脚幅の変動が、従来の押し出し条件にくらべて大幅に改善された。

6. 押し出し材の肉厚変動の抑制

押し出し材は、押し出すビレット本数が増えるにつれ、平均肉厚が減少していく傾向がある。また、押し出し材の長手方向にわたっても、肉厚が減少する。押し出し材の肉厚の変化の主要因は、押し出し中のダイ温度変化により熱ひずみが生じ、ダイ孔の開口部面積が変化することだと考えられている¹⁵⁾。肉厚を一定に押し出すには、押し出し中のダイ温度の変化を抑制する工夫が必要である。

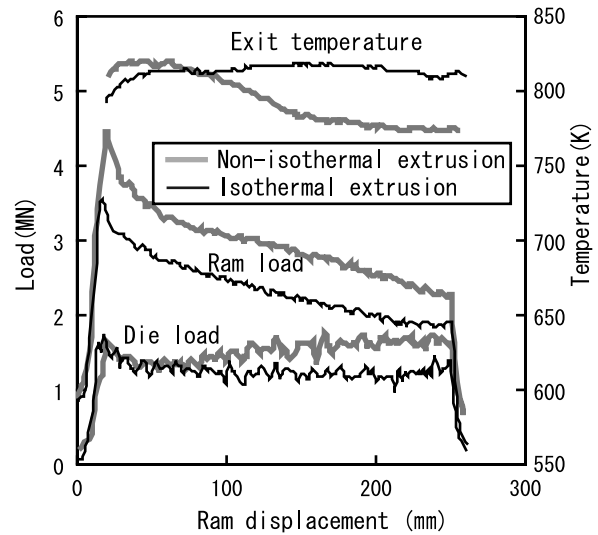


Fig. 16 Comparison of extrusion loads between non-isothermal extrusion and isothermal extrusion.

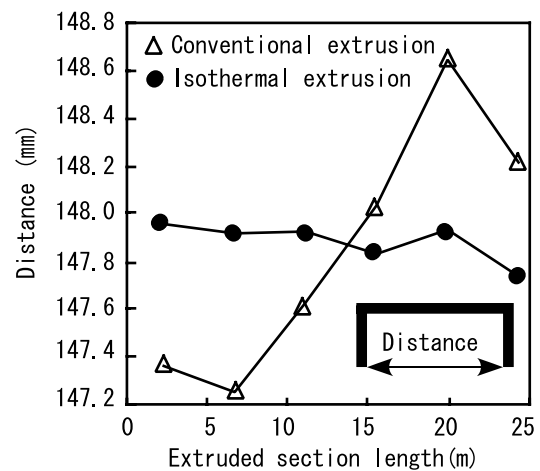


Fig. 17 Comparison of the distance of C-channel-shaped section between conventional extrusion and isothermal extrusion.

7. 結 言

アルミニウム合金の等温押し技術に関して、従来から実施されている方法と、均一加熱ピレットを用いた新たな方法とその効果について述べた。新たな等温押し方法は、押し条件の計算と設定が比較的容易なので、実際の押しに適している。また、押し材長手方向の温度履歴が同じになり、機械的性質が均一になりやすい。さらに、テーパー加熱ピレットと比較して、均一加熱ピレットは変形抵抗の平均値が下がり、より低いピレット温度に設定できることから、さらなる押し速度の向上が期待できる。

参 考 文 献

- 1) Bryant, A. J., Dixon, W., Fielding, R. A. P., Macey, G. : *Light Metal Age*, **57-3**, 4 (1999), 8.
- 2) 岡庭 茂 : *アルトピア*, **30** (2000), 9.
- 3) 深川一幸, 梶川浩司, 寺木武志, 木山 啓, 北野泰彦, 丸山 学 : 60回軽金属シンポジウムテキスト, (2000), 27.
- 4) 日本塑性加工学会編 : **押し加工**, コロナ社, (1992), 34.
- 5) Akeret, R., Strehmel, W. : *Proc. Aluminium Technology* (1986), 663.
- 6) 竹内寛司 : *軽金属*, **35** (1985), 289.
- 7) 日本塑性加工学会編 : **押し加工**, コロナ社, (1992), 36.
- 8) Maeno, S., Rong, H. : *Proc. 7th ICTP*, **1** (2002), 445.
- 9) 岡庭 茂 : *塑性と加工*, **41-472** (2000), 424.
- 10) 高橋昌也, 米山 猛 : *軽金属*, **54-3** (2004), 105.
- 11) Ivar, V., John, H., Inge, S. : *Proc. 5th Int. Al. Extrusion Technology Seminar*, **1** (1992), 229.
- 12) Akeret, R. : *The Institute of Metals*, **95** (1967), 204.
- 13) 高橋昌也, 米山 猛 : *塑性と加工*, **45-525** (2004), 822.
- 14) Takahashi, M., Yoneyama, T. : *Proc. 8th Int. Al. Extrusion Technology Seminar*, **1** (2000), 1.
- 15) 小松 健 : 第92回軽金属春季講演大会概要, (1996), 317.

超音波はんだ付によるアルミニウム合金と異種金属との接合に関する研究*

井 神 浩**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 85-92

Study for Joining of Aluminum Alloys to Dissimilar Metals by Ultrasonic Soldering

Hiroshi Ikami

Ultrasonic soldering is a typical method of soldering for aluminum without using flux. Metals that can be soldered by ultrasonic soldering are aluminum alloys and copper only, so that studies of application for dissimilar metals by this method have not been accomplished. In this study, solderability of joining aluminum alloys to dissimilar metals was examined using industrial titanium and steel with Zn-Al eutectic solder, and the influence of copper plating onto those metals was investigated. It was found that copper plated layer had been released from the surface of titanium and steel with oxidized layer and the solder had directly reacted on the activated surface of those metals by ultrasonic soldering. Copper plate film performed the role that oxidization of those metal surface had been inhibited by oxidized itself before and was readily released from those surface destroying by cavitation caused by ultrasonic wave. As a result, at the activated interface of titanium/solder and steel/solder combined Al layer was formed. Each joint of aluminum alloys-titanium or aluminum alloys-steel was very fine by this mechanism. The characteristic of those joints was signified that those strength were influenced by the strength of aluminum alloy base metal rather than the thickness of solder at the joints.

1. 緒 言

低温接合であるはんだ付は、銅などの金属において容易に行える接合方法であるが、アルミニウム合金に対しては、その表面に形成されている酸化皮膜のため、同じ低温接合であるろう付に比較してあまり広く行われていない。アルミニウム合金へのはんだ付には、塩化物などを含んだフラックスを用いて行う方法とフラックスを使用しない方法とがある。超音波はんだ付は、フラックスを使用しないはんだ付の代表的方法であり、アルミニウムの熱交換器の製造に利用されてきた^{1,2)}。超音波はんだ付によるアルミニウム合金の接合は、超音波によって誘起されるキャビテーションがアルミニウム合金表面の酸化皮膜を破壊することで、はんだの濡れが生じるた

めと言われている^{3,4)}。また、この超音波はんだ付を用いると銅との接合も可能であり、過去には、アルミニウム製熱交換器に用いられるトランジションジョイントの製作に利用された^{5,6)}。しかし、アルミニウム合金と銅以外の金属の超音波はんだ付による接合は困難と言われている⁷⁾。この理由のひとつに、遷移金属の酸化皮膜は超音波によっても容易に破壊できないためと考えられている⁸⁾。

そこで、直接超音波はんだ付が行えない金属に、あらかじめ銅めっきを行ってアルミニウム合金との接合が行えないかを検討した。本研究では工業用チタンと鋼を用いて、超音波はんだ付によるアルミニウム合金との接合を行い、継手の強度特性について調べた。また、はんだ付時の銅めっきの挙動についても調べた。

* 軽金属溶接 36 (1998), 同誌 42 (2004) に主要部掲載

** 株式会社 日本アルミ (Nippon Aluminium Co., Ltd.)

2. 超音波はんだ付

超音波はんだ付装置の概略を Fig. 1 に示す。この装置は、発信器、振動部とはんだ槽から構成されている。振動部のホーンには、振動板と称する曲げ加工されたステンレス鋼板が取り付けられており、さらに、この振動板の一部は、はんだ浴中に浸漬されている。超音波振動は、発信器からの電気信号を振動部の振動子で超音波振動に変換し、ホーンを通じて溶融しているはんだ浴中に伝えられるようになっている。

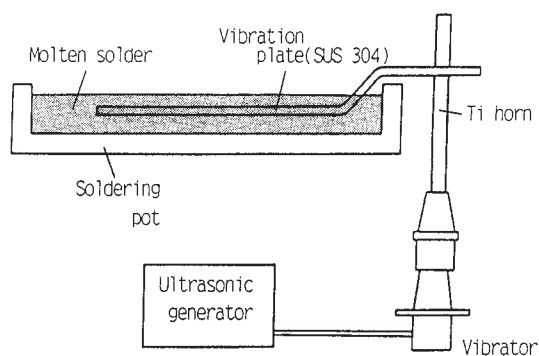


Fig. 1 Schematic illustration of ultrasonic soldering apparatus.

3. 実験方法

3.1 供試材

接合強度などを調べるために用いた供試材は、 $\phi 16$ 、長さ 120mm の A1050, A2017, A5052, A6063 のアルミニウム合金棒と $\phi 12$ 、長さ 120mm の工業用チタン棒および SS400 棒である。これらの化学成分および機械的性質を Table 1~4 に示す。また、銅めっきの挙動を解析するために用いた供試材は、70mm \times 20mm \times 1mm[†]の工業用チタンおよび SPCC 板である。

3.2 銅めっき

まず、チタンへの銅めっきは、アセトンで洗浄したチタンに、50g/l のふっ化水素アンモニウム、300g/l の硝酸、46g/l の水酸化カリウム混合水溶液（浴温度 293K）中に 2 分間浸漬する前処理⁹⁾を行ったのち、25g/l のシアン化第二銅、20g/l のシアン化ナトリウム、25g/l の酒石酸ナトリウムカリウム、20g/l の炭酸ナトリウムの混合水溶液（浴温度 328K）中でチタンを陰極として 2.5A/dm² の定電流電解を行って得た。めっき厚さは 2~10 μ m とした。

つぎに、SS400 への銅めっきは、アセトンによる洗浄後、前処理として塩酸 (1+1) に 3 分間浸漬したのち、銅めっきは、26g/l のシアン化第二銅、35g/l のシアン化ナトリウム、45g/l の酒石酸ナトリウムカリウム、30g/l の炭酸ナトリウムの混合水溶液（浴温度 328K）

Table 1 Chemical compositions of aluminum alloys.

Aluminum alloy	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
A1050	0.01	0.08	0.14	tr.	0.01	0.01	tr.	0.01	99.74
A2017	3.9	0.44	0.25	0.70	0.63	0.05	tr.	0.01	bal.
A5052	tr.	0.06	0.09	0.02	2.5	tr.	0.24	—	bal.
A6063	0.03	0.46	0.20	0.04	0.50	0.01	0.01	0.01	bal.

Table 2 Chemical composition of titanium. (mass%)

H	O	N	Fe	Ti
0.0006	0.143	0.005	0.040	bal.

Table 3 Chemical composition of SS400. (mass%)

C	Mn	P	S
0.11	1.20	0.030	0.030

Table 4 Mechanical properties of specimen.

Specimen	Tensile strength (MPa)	Proof strength (MPa)	Elongation (%)
A1050BD-H14	95	90	30.7
A2017BE-T4	495	346	21.1
A5052BD-H34	252	218	20.2
A6063BE-T5	205	185	14.0
titanium	493	366	27.0
SS400	480	250	25.0

中で、SS400を陰極として $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ の定電流電解を行って得た。めっき厚さは $2\sim 8\mu\text{m}$ とした。

3.3 超音波はんだ付

本実験での超音波の周波数および出力はそれぞれ 17.4kHz および 500W とした。また、超音波の印加時間およびはんだ浴温度については、それぞれ $2\sim 8$ 秒間および $693\sim 823\text{K}$ で検討した。また、使用したはんだは $95\%\text{Zn}-5\%\text{Al}$ (融点 655K)である。

接合強度などを調べる目的での接合は、まず、超音波はんだ付装置 (Fig. 1) を用いて、アルミニウム合金棒および銅めっきを施したチタン棒、SS400棒それぞれの端面を個別に振動板に接するようにはんだ浴中に浸漬し、超音波を印加して予備はんだ付を行い、つぎに、Fig. 2 に示す超音波接合装置を用いて、はんだが熔融するまでバーナーにて加熱しながら、加圧 (加圧力 340N) 下で超音波 (周波数および出力は 17.4kHz および 500W) を3秒間印加して接合した。なお、今回の加熱による試料の温度測定は行わなかったが、はんだの熔融後直ちに加圧して超音波の印加 (3秒) を行ったことから試料の最高温度はせいぜい $673\sim 723\text{K}$ 程度と推定される。

銅めっきの挙動の解析の場合のはんだ付は、銅めっきを施したチタン板同士およびSPCC板同士それぞれ2枚を 1mm の間隙を保った状態で、 20mm 深さのはんだ浴に垂直に浸漬し、超音波を8秒間印加して行った。なお、この際のはんだ浴温度は 693K とした。

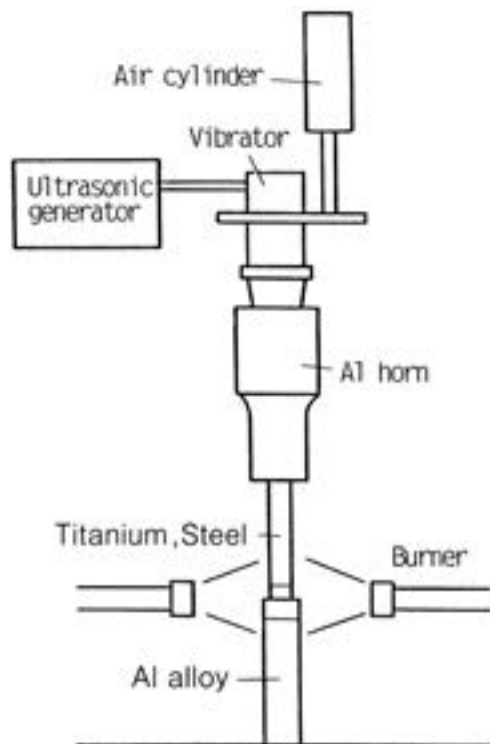


Fig. 2 Schematic illustration of ultrasonic bonding apparatus.

3.4 測定および分析

試料の接合強度の評価は、JIS Z 3194の2号試験片に加工したのち引張試験によって行った。また、接合部の断面および引張試験後の破面は金属顕微鏡および走査電子顕微鏡 (SEM) により観察し、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) によって分析した。さらに、一部の破面にはオージェ電子分光 (AES) 分析を行った。

4. 実験結果および考察

4.2 チタンとアルミニウム合金との接合

4.2.1 接合部の断面観察

厚さ $4\mu\text{m}$ の銅めっきを施したチタン棒とアルミニウム合金棒とを予備はんだ付を行ったのち接合した試料の断面観察を行った。その代表例としてはんだ浴温度を 693K 、印加時間3秒の予備はんだ付を行ったのち接合したチタン-A2017継手の接合部の断面観察結果をFig. 3に示す。

チタンとA2017の間にははんだが密に充填されており、それぞれの界面にも欠陥はまったく認められない。また、チタン/はんだ界面に対してEPMAによる特性X線像を調べた結果をFig. 4に示す。

図には示さなかったが、あらかじめ施した銅めっきに起因するCu成分は認められず、はんだ成分であるAlの濃縮層の形成が認められる。また、Oについても調べたが、認められなかった。

4.2.2 引張試験

チタン棒とアルミニウム合金棒とを接合した試料の強度を調べた。まず、厚さ $4\mu\text{m}$ の銅めっきを施したチタン棒とアルミニウム合金棒を、浴温度 693K で予備はんだ付 (超音波の印加時間は3秒) を行ったのち接合した試料を作成して引張試験を行った。なお、比較のためチタン棒同士を同様に接合した継手を作成して試験した。Fig. 5に各試料のはんだ厚さに対する引張強さの関係を示す。

破断位置は、チタン-A1050継手、チタン-A6063継手のほとんどでアルミニウム合金側母材であるのに対して、チタン-A5052、チタン-A2017およびチタン同士の継手の場合にはすべてチタンとはんだとの界面部分である。継手の引張強さは、チタン同士の場合が最も大きく、ついでA2017、A5052、A6063、A1050の順となっている。チタン同士の継手の引張強さが大きい現象は、一般的に塑性拘束効果によって説明される^{11,12)}。つまり、母材であるチタンの強度に比較して低強度のはんだ内部では、引張応力が作用していても多軸応力状態となり、はんだを単体で引張った場合より、破断により大きな応力が必要となるためである。したがって、継手の引張強さははんだ厚さが小さくなるほど大きくなり、母材強度に近づくと考えられる。しかしながら、チタン-A2017

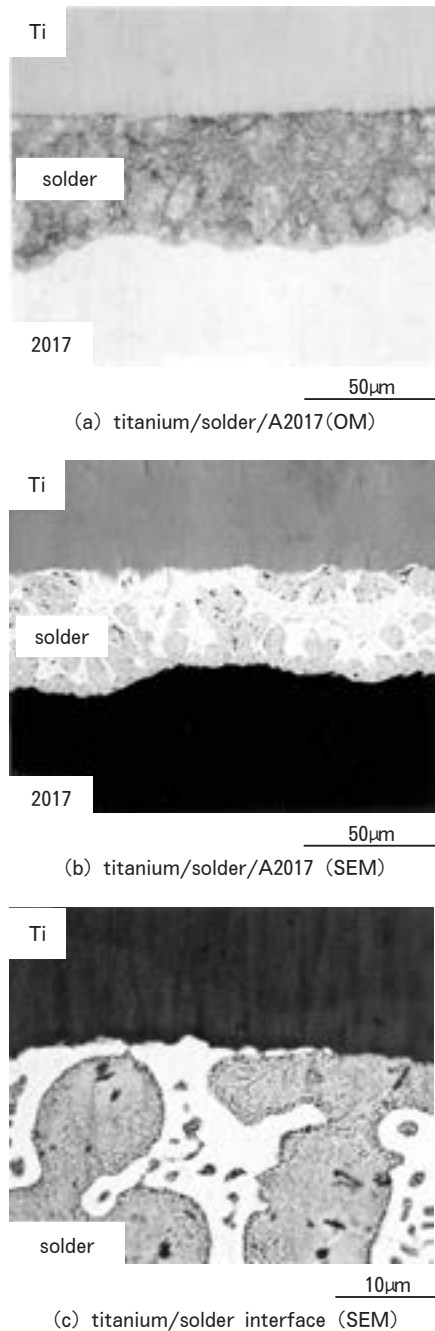


Fig. 3 Optical micrograph and scanning electron micrograph of the cross section of Ti/2017 joint bonded.

継手やチタン-A5052 継手の強度の変化は、はんだ厚さに対する変化に比較して、継手に用いたアルミニウム合金の種類による差異の方が顕著である。

4.2.3 破面分析

以上の継手の中で、チタン/はんだ界面部分で破断した試験片を用いてその界面の分析を行った。まず、チタン側破面およびアルミニウム合金側破面それぞれにEPMA分析を行った。その代表例として、Fig. 6, 7に浴温度693Kではんだ付してのち接合したチタン-A2017 継手の場合の特性X線像を示す。

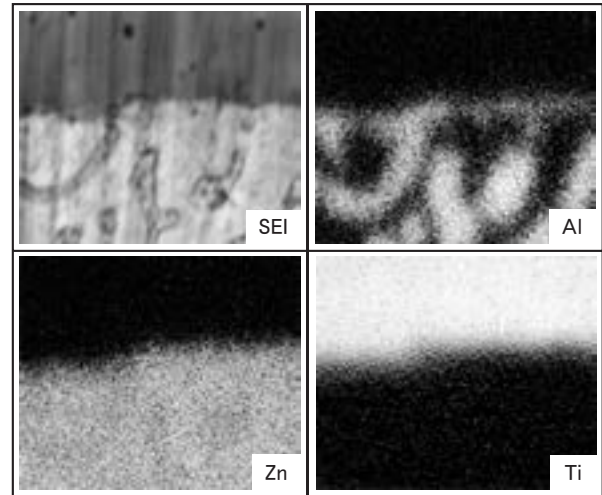


Fig. 4 Scanning electron micrograph and characteristic X-ray images of Ti/solder interface.

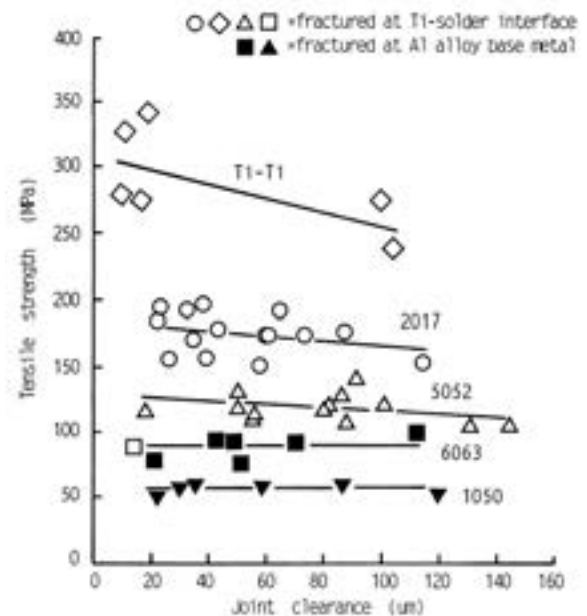


Fig. 5 Relationship between joint clearance and tensile strength of junctions for titanium-titanium and titanium-aluminum alloys joints bonded after pre-soldering at 693K.

チタン破面には一部はんだが認められ、また、SEM像からははんだの認められないチタン表面部分にもはんだ成分であるAlが分布している (Fig. 6)。アルミニウム合金側破面は全面はんだであるが、この部分にTiも認められる (Fig. 7)。しかし、銅めっきに起因するCuは認められなかった (図省略)。このような現象は他の試料においても同様に認められた。

そこで、これら両破面に対してAESによる深さ方向の成分分析を行った (Fig. 8)。

チタン側破面にははんだ成分であるZnやあらかじめ施した銅めっきに起因するCuは認められず、ごく表層

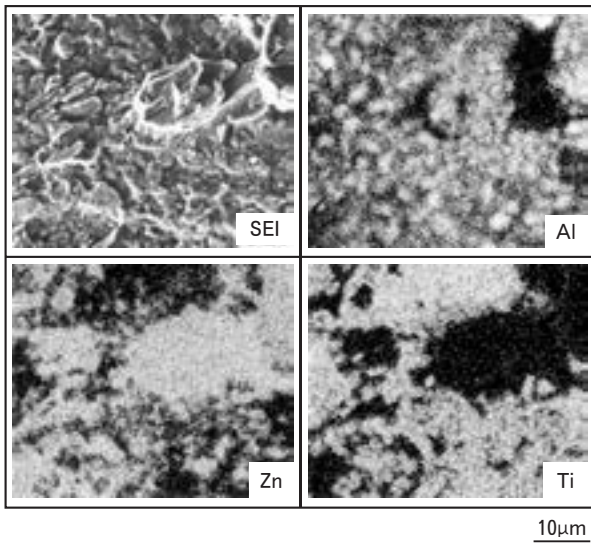


Fig. 6 Scanning electron micrograph and characteristic X-ray images of the surface of titanium side after tensile-failed titanium-A2017 joint.

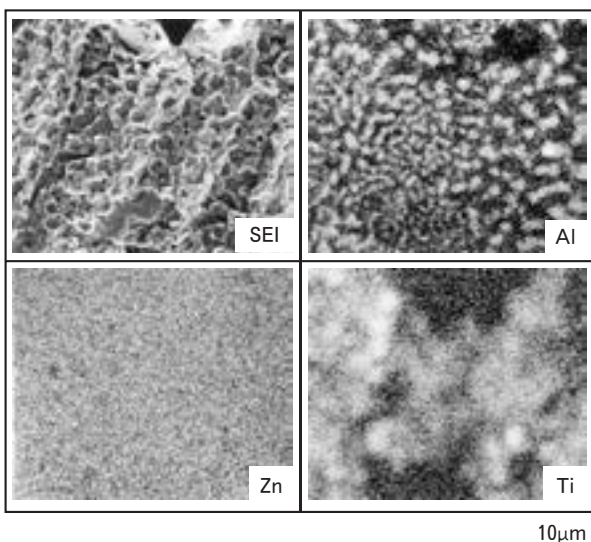


Fig. 7 Scanning electron micrograph and characteristic X-ray images of the surface of A2017 side after tensile-failed titanium-A2017 joint.

部分に Al 高濃度で認められる。また、アルミニウム合金側破面でも、表層部分に Al 高濃度で分布しており、この部分で Ti も認められる。これら両破面の AES の結果を考え合わせると、チタンとはんだ界面の Al の構造は、はんだの主成分である Zn がほとんどなく、おもに、Al, Ti とからなる化合物から形成されていると推察される。

4.3 アルミニウム合金と鋼との接合

厚さ 4 µm の銅めっきを施した SS400 棒とアルミニウム合金棒とを予備はんだ付を行ったのち接合した試料の断面観察を行った。その代表例としてはんだ浴温度を 693K, 印加時間 3 秒の予備はんだ付を行ったのち接合した SS400-A2017 継手の接合部の断面観察結果を

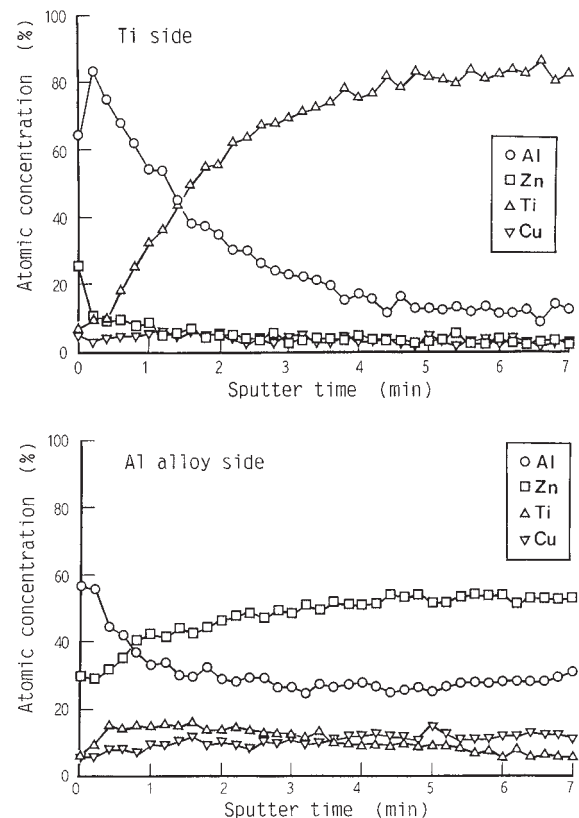


Fig. 8 AES depth profiles at the fracture surface of tensile-failed titanium-A2017 joint.

Fig. 9 に示す。

チタンとの接合の場合と同様に、いずれの界面においても欠陥などは認められない。また、SS400/はんだ界面に対して EPMA による特性 X 線像を調べた結果 (Fig. 10), チタンの場合と同様に、あらかじめ施した銅めっきに起因する Cu 成分は認められず (図省略), はんだ成分である Al の濃縮層の形成が認められる。

つぎに、SS400 棒とアルミニウム合金棒とを接合した試料の強度を調べた。厚さ 4 µm の銅めっきを施した SS400 棒とアルミニウム合金棒を、浴温度 693K で予備はんだ付 (超音波の印加時間は 3 秒) を行ったのち接合した試料を作成して引張試験を行った。Fig. 11 に各試料のはんだ厚さに対する引張強さの関係を示す。

SS400 とアルミニウム合金継手の強度は、チタンとアルミニウム合金継手の場合と同様に、用いたアルミニウム合金の材質によって異なり、A2017, A5052 の順で大きくなる。特に、A2017 との継手の引張強さは、用いたはんだ単体の強さにはほぼ匹敵する値である。また、SS400-A5052 および SS400-A2017 いずれの継手もはんだ厚さが小さくなるほど引張強さは大きな値を示すが、チタンの場合と同様に、引張強さの変化は継手に用いたアルミニウム合金の種類の違いの方が顕著である。

さらに、引張試験後のそれぞれの破面に対して EPMA による分析では、アルミニウム合金側破面上に

はんだ成分である Zn,Al 以外に Fe が広く分布しており、一方、SS400 側破面にもはんだの付着の認められない部分にも Fe 以外にはんだ成分である Al が認められた。

4.4 超音波はんだ付における銅めっきの挙動

以上のようにあらかじめ銅めっきを施したチタンおよび SS400 を超音波はんだ付によって接合すると、銅め

きが消失して直接はんだと母材とが接合されることがわかった。そこで、この銅めっきの挙動についてチタン板および SPCC 板を用いて銅めっき層がはんだ浴中に拡散しないようにして、超音波はんだ付を行って調べた。まず、厚さ 8 μm の銅めっきを施したチタン板を、2 枚を 1 mm の間隙を保持して、20mm 深さのはんだ浴に垂直に浸漬し、印加時間 5 秒、浴温度 693K にてはんだ付を行って得た接合部の断面を SEM 観察した。その結果を Fig. 12 に示す。

試料を浴中に浸漬して超音波を印加すると、間隙にはんだが浸透して 2 枚のチタン板が接合される。なお、Fig. 12 の (a) ~ (b) は、それぞれの観察位置 (a) ~



Fig. 9 Optical micrograph and scanning electron micrograph of the cross section of SS400/2017 joint bonded.

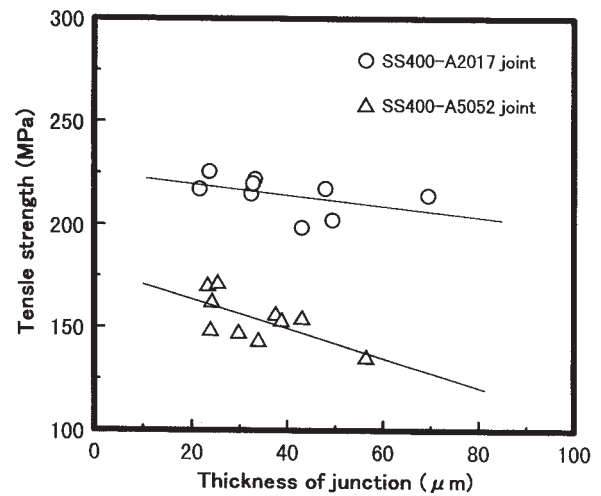


Fig. 11 Relationship between thickness of junction and tensile strength of junctions for SS400 – aluminum alloys joints bonded.

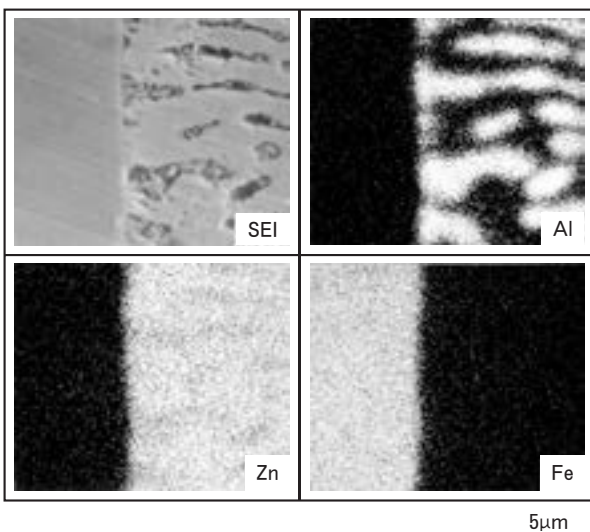


Fig. 10 Scanning electron micrograph and characteristic X-ray images of SS400/solder interface.

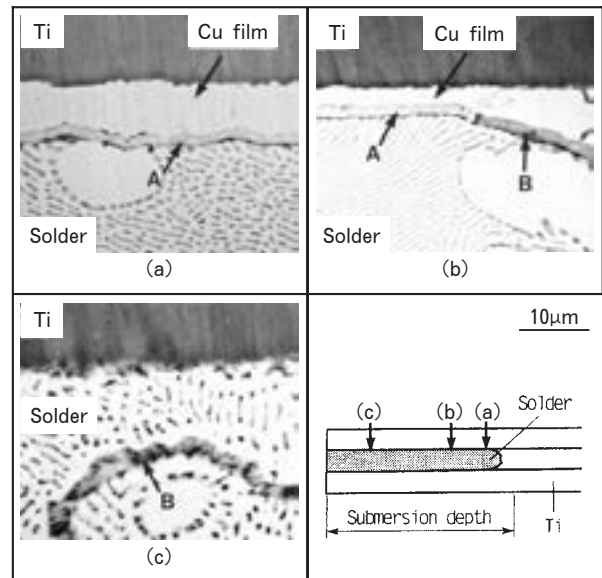


Fig. 12 Scanning electron micrographs of the interface of Ti/solder bonded by ultrasonic soldering with copper – plated titanium plates and a schematic illustration of the cross section of solder penetrated part.

(b)に対応している。(a)はいわゆる"見かけ接合"⁴⁾部と称されるはんだの浸透が認められるが真の接合のなされていない部分付近に当たり、(b)および(c)ははんだ浴に試料を浸漬した状態で(a)より下部である。見かけ接合部分のはんだの接合していない部分と接合している部分との境界付近(a)では、はんだとチタンとが銅めっき層を介して接合されており、銅めっき層の銅めっき／はんだ界面に別の組成の薄層(矢印A)が認められる。また、これより下部の(b)では、一部銅めっきが消失し部分的に残存している銅めっき／はんだ界面に存在していた薄層はく離したと思われる部分(矢印B)が認められる。さらに、下部の(c)では、完全に銅めっきが消失し、はんだとチタンとが直接接合されており、(b)で認められたはく離層(矢印B)がはんだ中に遊離している。このように、試料を浴中に浸漬した状態で上部と下部とで接合状況が異なったのは、試料の振動板からの距離によって超音波の作用が異なったためである。すなわち、振動板から離れたはんだ液面付近よりも、振動板に近い方が超音波の作用をより強く受けたと考えられ、試料の浸漬深さ順で観察することによって、銅めっき層が消失する過程を知ることができる。

Fig. 13は、それぞれFig. 12(b)の銅めっき層とはんだ界面に存在していた薄層(矢印A)と、それが銅めっき層からはく離していた層(矢印B)のEPMAによる特性X線像である。薄層[Fig. 12(b)の矢印A]には、

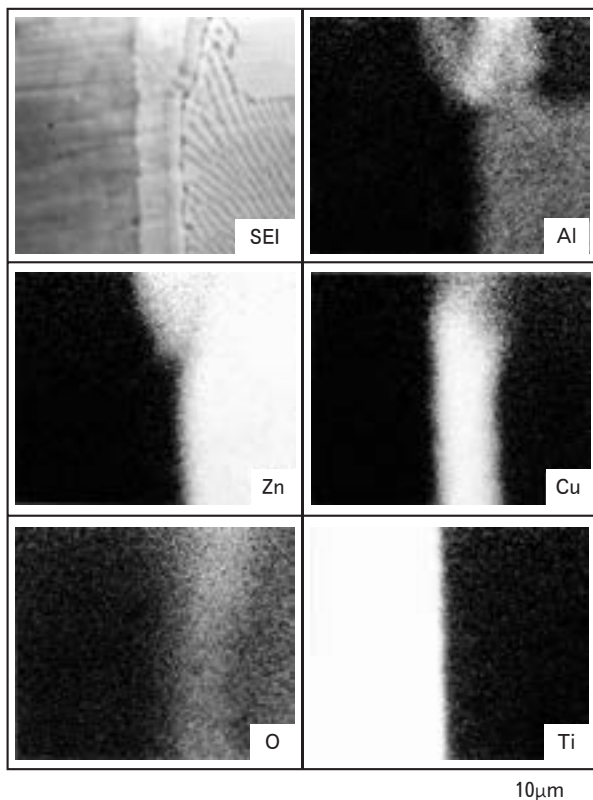


Fig.13 Scanning electron micrographs of the interface of the interface of copper film/solder and the layer peeling from copper film (A and B in Fig. 12(b)).

おもにCuとOが認められ(Fig. 13), Cuの酸化物と推定される。また、はく離層[Fig. 12(b)の矢印B]には、おもにAlとOが認められ、Cuは認められない。これらから、銅めっき層のCuは、まず、はんだとの界面で酸化されて酸化物となり、つぎに、はんだ成分中のAlによって酸化還元反応($3\text{CuO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$)を受けて還元され、はんだ中に拡散されたと考えられる。また、この過程で、超音波は酸化物を含んだ銅めっき層を粉砕しチタン表面から一掃する役割をしていると考えられる。このような現象は、SPCC板を用いて同様の超音波はんだ付を行った試料においても認められた(Fig. 14)。

以上のように銅めっきを施したチタンやSS400の超音波はんだ付は、銅めっきが消失することで直接はんだが母材金属と良好に接合されることになる。ここで、銅めっきが消失する現象は、超音波によるキャビテーションによると考えられる。また、はんだと母材金属とが直接接合されることについては母材金属の表面が活性化していることにはかならない。以上のことを考え合わせると、銅めっきは、母材金属表面の酸化されることを防止する作用と超音波によって母材表面から容易にはく離することによりはんだの直接接合を可能にしているといえる。つまり、銅めっきが表面を覆っているので直接酸化され、その下のチタンやSS400の表面の酸化が阻止され、さらに、酸化物を含んだ銅めっき層が超音波によってはんだ中で容易に分散されることで活性となった金属表面とはんだとが直接化合できると考えられる。このような接合機構は、これまでろう付やはんだ付などでよく行われてきた金属めっきを介して接合することは大きく異るといえる。

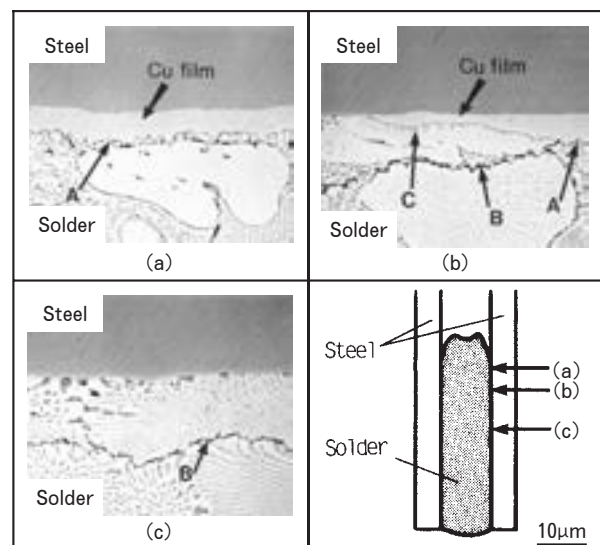


Fig.14 Scanning electron micrographs of the interface of steel/solder bonded by ultrasonic soldering with copper-plated SPCC plates and a schematic illustration of the cross section of solder penetrated part.

5. 結 言

超音波はんだ付によるアルミニウム合金とチタンおよび鋼との接合について、異種金属側にあらかじめ銅めっきを施す方法を検討した。また、超音波はんだ付時の銅めっきの挙動についても調べた。その結果、次のことが判明した。

(1) チタンおよびSS400とはんだとの接合は、銅めっきを介して行われるのではなく、直接チタンおよびSS400母材とはんだ間で行われる。

(2) チタンやSS400は、銅めっきがその表面を覆っていることで酸化が阻止され、また、酸化された銅めっき層が超音波によるキャビテーションを受けて容易に表面から一掃されることで、直接はんだと接合されると考えられる。

(3) チタン／はんだ界面およびSS400／はんだ界面には、はんだ成分であるAlとチタン母材成分およびSS400母材成分との化合物層が形成し、そのため強固な接合が得られたと考えられる。

(4) チタンおよびSS400と各種アルミニウム合金との継手を用いた引張試験から、接合部の強度は、はんだの厚さよりはむしろアルミニウム合金母材の強度に影響される。

参 考 文 献

- 1) J. L. Schuster and R. J. Chilko : Weld. J., **54** (1975), 711.
- 2) C. A. Denslow : Weld. J., **55** (1976), 101.
- 3) 川勝一郎, 津田 徹 : 軽金属, **29** (1979), 83.
- 4) 石川和徳, 川瀬 寛 : 軽金属溶接, **18** (1980), 447.
- 5) W. B. Jenkins : Weld. J., **55** (1976), 28.
- 6) D. Oelschlagel, H. Abe, K. Tamaji and Y. Yonezawa : Weld. J., **56** (1977), 21.
- 7) 川勝一郎, 津田 徹 : 日本金属学会会報, **17** (1978), 762.
- 8) H. G. Feller and Y. Kharrazi : Wear, **93** (1984), 249.
- 9) 長井幹彦, 花房宜昭, 石田愼一, 井神 浩, 伊藤征司郎 : 表面技術協会第87回講演大会要旨集 (1993), 179.
- 10) 豊田政男 : インターフェイスメカニクス, 理工学社 (1991), 112.
- 11) 竹下晋正, 松井一彦 : 日本金属学会誌, **57** (1993), 1339.

Effect of Anisotropic Yield Function on Sheet Forming Simulation of Miniature Fender Model for Aluminum Alloy*

Kenji Yamada**, Mineo Asano**, Hideo Mizukoshi**,
Koushi Okada**, Toshihiko Kuwabara***, Kengo Yoshida***

The objectives of this study are to investigate the effect of anisotropic yield function on sheet forming simulation and to select the suitable yield function of sheet forming simulation for aluminum alloy. The effect of anisotropic yield function on sheet forming simulation of miniature fender model for 6000 series aluminum alloy sheet is investigated by using numerical simulation (dynamic explicit FEM code was used) and experiment. The Hill's quadratic (1948), Barlat's YLD89 and YLD2000 anisotropic yield functions are used for sheet forming simulation. The results of the sheet forming simulation by using Barlat's YLD89 and YLD2000 were in good agreement with experimental ones. So, Barlat's YLD89 and YLD2000 were recommended for aluminum sheet forming simulation. Especially, Barlat's YLD89 can easily determine the anisotropic parameter, though Barlat's YLD89 didn't predict the yield locus of test materials completely. If you do the aluminum alloys sheet forming simulation to judge the fracture occurrence in press forming, we will recommend YLD89.

1. Introduction

Recently aluminum alloys have an increased utilization in the industrial application, especially in the automotive industries. In order to reduce the manufacturing time and costs, numerical simulation is used for parts design and manufacturing process, especially sheet forming process. It is important to select anisotropic yield function for sheet forming simulation. Sheet forming materials have initial anisotropy based on each rolling texture. Therefore, selecting anisotropic yield function was one of the main factors to determine its calculation accuracy. The authors presented the effect of yield

functions on formability of aluminum alloy sheet by using numerical simulation^{1,2)}. We recommended that Barlat's YLD89 and Hill's 1990 criteria were suitable anisotropic yield function for aluminum alloy sheet. The punch stretching and the deep drawing test were used for the formability test of these studies. As the forming shapes of these tests were axial-symmetric, the effect of anisotropic yield function on the results of sheet forming simulation was so clear. The effect of anisotropic yield function on sheet forming simulation of automobile body parts has been a matter of concern³⁾. Generally, shape of actual panel is very complex. Therefore, the effects of anisotropic yield functions on sheet forming simulation of miniature fender model for aluminum alloy sheets were investigated. The yield loci of test materials measured by using bi-axial tensile tests⁴⁾ are compared with the yield loci predicted from various yield functions. The results of sheet forming simulation and the shape of yield loci are discussed.

* The main part of this paper was presented at the 8th International ESAFORM Conference on material forming (Cluj-Napoca, Romania, April 27-29, 2005)

** No.5 Department, Research and Development Center

*** Graduate School, Institute of Symbiotic Science and Technology, Division of Advanced Materials Science and Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology

2. Formability test

2.1 Test materials

Al-Mg-Si alloy sheet with the thickness of 1.0mm is prepared for the formability test. **Table 1** shows mechanical properties of test material.

2.2 Formability test model

The formability test model is the miniature fender model of automobile as shown in **Fig. 1**. Forming shape have complex 3D surface combined several curvatures. Experiment is carried out by using Hydraulic double action press machine. Punch speed is about 8mm/s. Blank holding force is 294kN.

2.3 Estimate yield functions

The evaluated yield functions are Hill's quadratic (1948)⁵⁾, Barlat's YLD89⁶⁾ and YLD2000⁷⁾. These yield functions were selected from FEM software "LS-DYNA", and have been mainly used for sheet forming simulation. Recently

Barlat YLD2000 was adapted to "LS-DYNA V970 R5434A version".

2.4 Analysis model

The forming simulations of the miniature fender model were operated by using commercial FEM software "LS-DYNA V970" (Livermore Software Technology Corporation). The blank and tools were modeled by using 4nodes-shell element (Belytschko-Tsay shell), and the tools are assumed as rigid bodies. The coulomb friction coefficient between blank and tools was 0.14. The forming speed of simulation was 5000mm/s. The stress-strain curve was converted to the true stress-logarithmic plastic strain, and approximated as the multi line. As material constant, Young's modulus was 68.6GPa, and Poisson's ratio was 0.33. The anisotropic parameters of Hill's quadratic yield function and, Barlat's YLD89 are calculated by σ_0 , r_0 , r_{45} and r_{90} and Barlat's YLD2000 are calcu-

Table 1 Mechanical properties of test material (6000 series aluminum alloy).

Tensile Direction	Yield Stress (MPa)	Tensile Stress (MPa)	Elongation	n-value*	r-value**
0°	116	228	0.28	0.26	0.81
45°	109	220	0.33	0.28	0.32
90°	111	220	0.28	0.27	0.67
Average	111	222	0.31	0.27	0.53

* Measured at uniaxial strain $\epsilon = 0.10 \sim 0.15$.

** Measured at uniaxial strain $\epsilon = 0.15$.

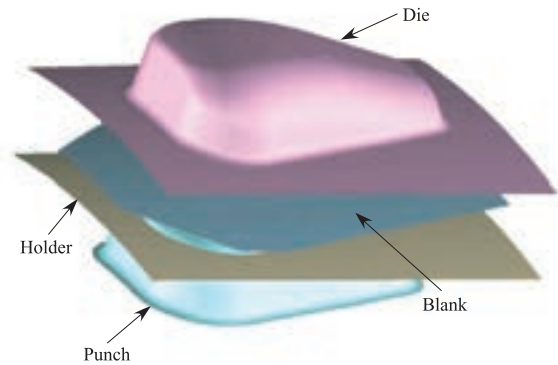


Fig. 2 FE analysis model of miniature fender model.

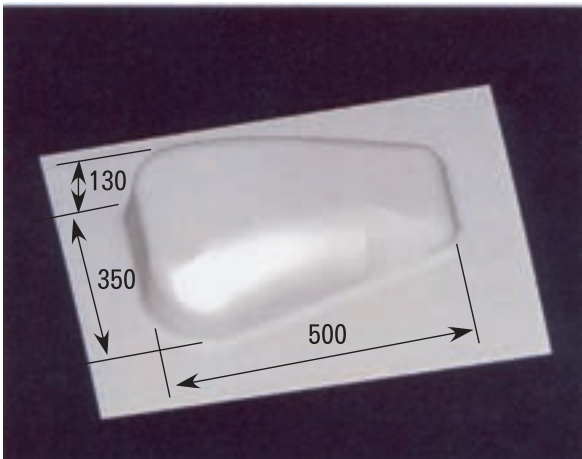


Fig. 1 Schematic of the miniature fender model.

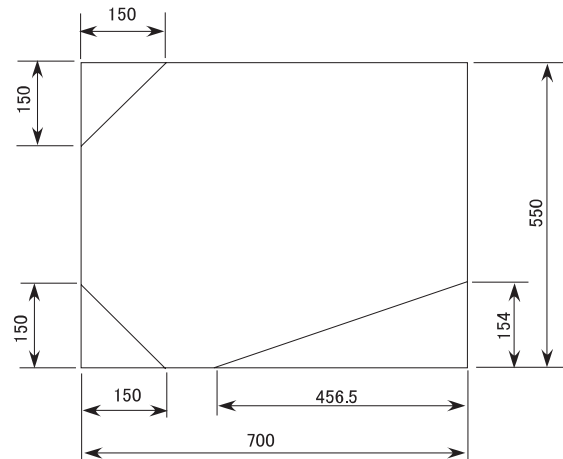


Fig. 3 Shape of the blank of miniature fender model.

lated by $\sigma_0, \sigma_{45}, \sigma_{90}, \sigma_b$ (equi-biaxial yield stress), r_0, r_{45}, r_{90} and r_b (strain ratio in equi-biaxial stress). The value of the exponent index of Barlat model M is taken to be 8. The number of 8 was the typical number for Face-Centered Cubic materials (e.g. Aluminum, Copper). **Fig. 2** shows FE analysis model. **Fig. 3** shows the shape of the blank. Forming analysis are separated each process; 1) Self weight process, 2) Blk hold process and 3) Forming process.

2.5 Fracture criterion

The principal strain of each element during plastic deformation was compared with the forming limit diagram (FLD) measured by experiments. The forming limit was defined as the punch stroke where its principal strains crossed an FLD line.

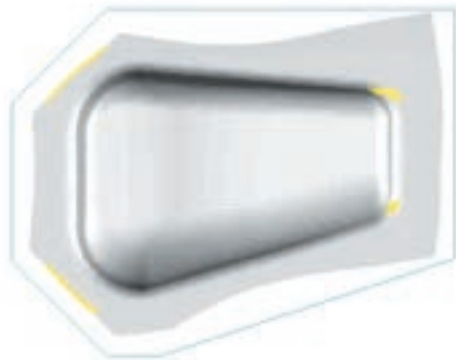


Fig. 4.1 Forming shape of 6000 series aluminum alloy at bottom center calculated by using Hill's 1948.

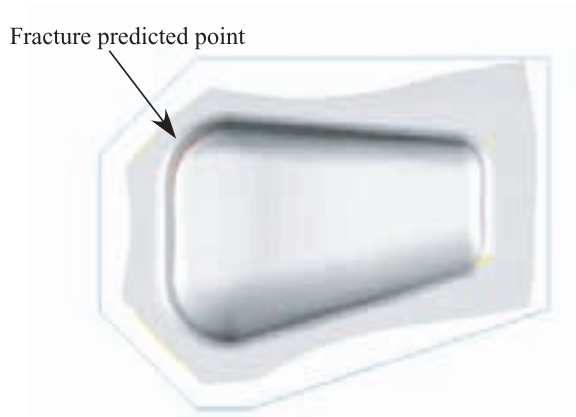


Fig. 4.2 Forming shape of 6000 series aluminum alloy at 30 mm up from bottom center calculated by using YLD89.

3. Results

Fig. 4 shows the forming shape of miniature fender model forming simulation by using Hill's quadratic yield function and Barlat's YLD89. **Fig. 5** shows the result of the miniature fender press test for 6000 series aluminum alloy. In the miniature fender press test, the fracture occurred in case of 6000 series aluminum alloy sheet. Though the fracture wasn't predicted from sheet forming simulation for 6000 series aluminum sheet by using Hill's quadratic (1948) yield function, the fracture was predicted by using Barlat's YLD89 and YLD2000.

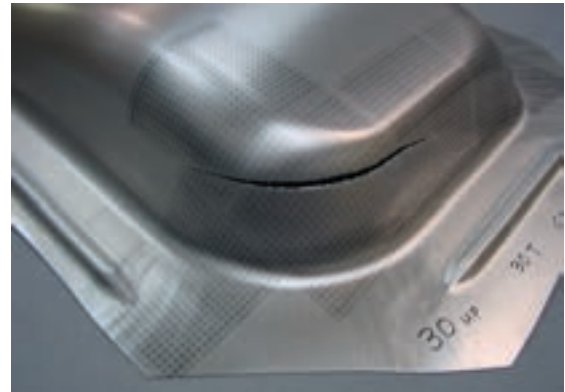


Fig. 5 Forming shape of 6000 series aluminum alloy at 30mm up from bottom center.

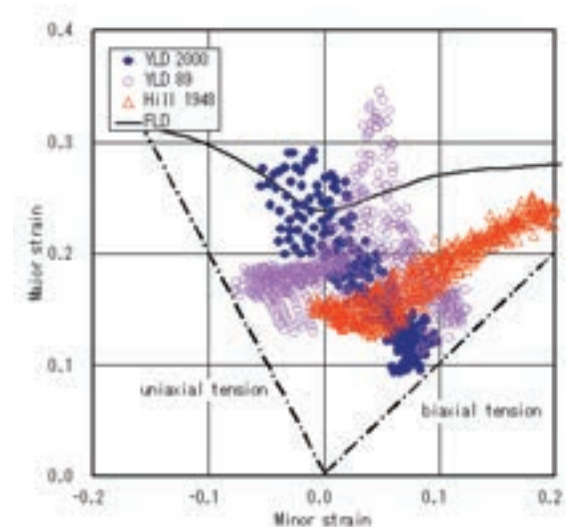


Fig. 6 Principal strain in the miniature fender model simulation by using each yield functions.

4. Discussion

Fig. 6 shows the principal strain by using each yield function in miniature fender model simulation. The principal strain calculated by using Hill's quadratic (1948) yield function grew to the direction of equi-biaxial tension. On the other hand, the principal strain by using Barlat's model grew to the direction of biaxial tension near the plane strain and pure shear directions. Generally, the forming limit in the plane strain was lower than the other direction (e.g. uniaxial tension, equi-biaxial tension).

Therefore, the fracture calculated by using Hill's quadratic yield function and Barlat's models were different. Fig. 7 shows principal strain at near the break point in press test of miniature fender model. The principal strain at near the break point was the state of plane strain. The principal strain calculated by using Barlat's YLD89 and YLD2000 yield function were in good agreement with experimental ones. Fig. 8 shows the comparison of experimental data points for counters of equal plastic work with theoretical yield loci of 6000 series aluminum alloy. The expansion of the yield locus predicted from Barlat's models yield function was smaller than that of the Hill's quadratic within from plane strain to biaxial tension. Within the equi-biaxial tension region, the yield loci predicted from Barlat's models were larger than those of the Hill's quadratic. As the principal strains near the fracture zone were biaxial tension region, the difference between the calculation results of sheet forming simulation was due to its yield locus shape calculated from each yield function.

So, Barlat's models were recommended for aluminum sheet forming simulation. Though Barlat's YLD89 didn't predict the yield locus of test materials completely, it is hard to determine anisotropic parameters of Barlat YLD2000. If you do the aluminum alloys sheet forming simulation to judge the fracture occurrence in press forming, we will recommend YLD89. Because it is very easy to determine the anisotropic parameter of Barlat YLD89.

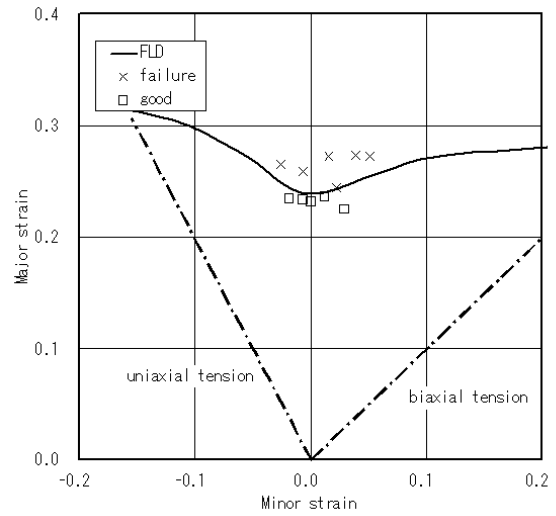


Fig. 7 Principal strain at near the break point in press test of miniature fender model.

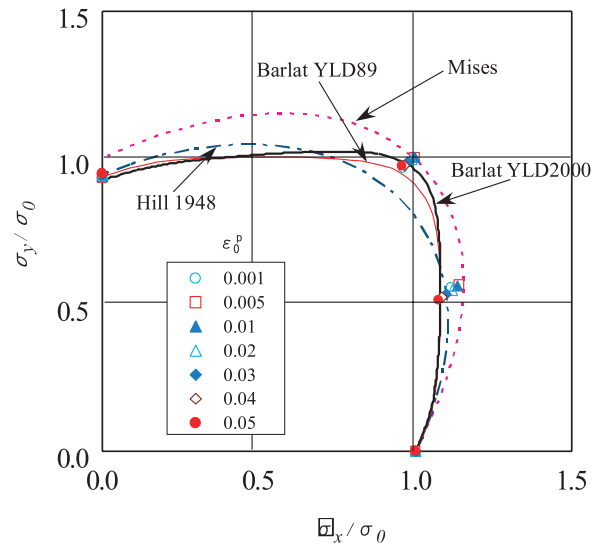


Fig. 8 Comparison of experimental data points for counters of equal plastic work with theoretical yield loci of 6000 series aluminum alloy. Each symbol corresponds to contour of equal plastic work for a particular value of ϵ_0^p .

5. Conclusions

The effect of anisotropic yield functions on sheet forming simulations of miniature fender model for 6000 series aluminum alloy sheets were investigated by using the dynamic explicit FEM code and experiment.

(1) Though the fracture wasn't predicted in case of sheet forming simulation of miniature fender model for 6000 series aluminum sheet by using Hill's quadratic (1948) yield function, the

fracture were predicted by using Barlat's YLD89 and YLD2000.

(2) The results of the sheet forming simulation by using Barlat's YLD89 and YLD2000 yield function were in good agreement with experimental ones. So, Barlat's YLD89 and YLD2000 were recommended for aluminum sheet forming simulation.

(3) Especially, Barlat's YLD89 can easily determine the anisotropic parameter, though Barlat's YLD89 didn't predict the yield locus of test materials completely. If you do the aluminum alloys sheet forming simulation to judge the fracture occurrence in press forming, we will recommend YLD89.

Acknowledgements

This work was supported in part by a research fund of the Expansion of Ferrous Impurity Allowable in Recycling Aluminum Alloy for Auto Body Sheet provided by the Japan Research and Development Center for Metals (JRMC) in the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). The authors thank JRMC and NEDO for permission of publication this report.

References

- 1) K. Yamada, H. Mizukoshi, K. Okada, et al., Proc. 6th EMMC (2002), 49.
- 2) K. Yamada, H. Mizukoshi, K. Okada et al., Proc. 7th ESAFORM (2004), 507.
- 3) O. P. Sovik, Proc. 7th ESAFORM (2004), 575.
- 4) T. Kuwabara, S. Ikeda and T. Kuroda, J. Material Process. Technol., **80/81**(1998), 517.
- 5) R. Hill, Proc. Roy. Soc., **A193** (1948), 281.
- 6) F. Barlat, J. Lian, Int. J. of Plasticity, **5** (1989), 51.
- 7) F. Barlat, et al., Int. J. of Plasticity, **19** (2003), 1297.

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔のエッチング技術*

大澤伸夫**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 98-104

Etching Technology of High Purity Aluminum Foil for Electrolytic Capacitor

Nobuo Osawa

The capacitance of aluminum foils used in electrolytic capacitors is determined by their surface area after etching. The methods of etching are selected according to the working voltages. DC and AC etching are usually adopted for the anode foils of high and low voltage capacitors, respectively. This paper aims to clarify the pit nucleation and growth mechanisms and to establish the fundamentals of etching technology, and describes the results of an investigation of the behavior of anodic dissolution of high-purity aluminum foils for electrolytic capacitors based on electrochemical analyses and surface electron microscopic observations of the etched surfaces. To elucidate the pit nucleation and growth mechanism, the effects of surface oxide films, impurities, dislocations and subgrain boundaries on the pit initiation sites under DC and AC etching were introduced. These results offer fundamental informations on the etching technologies of aluminum electrolytic capacitors.

1. はじめに

アルミニウム電解コンデンサは高容量・小型・安価である特長を活かし、その用途はスイッチング電源やインバータ回路等多岐にわたっている。国内のアルミニウム電解コンデンサの市場は年間で2000億円の規模であり、アルミニウム箔の年間生産量は40000トン前後、伸び率は年率約7%と着実に増加する傾向にある¹⁾。

アルミニウム電解コンデンサの構造は Fig. 1 に示すように陽極箔と陰極箔および電解液で構成され、各電極箔の静電容量は $C = \epsilon_0 \epsilon_r S / d$ (C : 静電容量, ϵ_0 : 真空の誘電率, ϵ_r : 誘電体の比誘電率, S : 表面積, d : 誘電体の厚み) で示される。陽極箔は耐電圧に応じた厚みの誘電体皮膜、すなわち陽極酸化皮膜(化成皮膜)で覆われ、陽極酸化電圧により高圧用(200V以上)と低圧用(150V以下)に分類される。高圧用は高い陽極酸化電圧で形成した厚い誘電体皮膜でもピットが埋まらない

ように、比較的大きな径のトンネルピットが直流エッチングにより形成される。低圧用は微細な海綿状ピットが得られる交流エッチングにより表面積の拡大が図られる²⁾。陽極箔には三層電解法あるいは偏析純化法による99.98%以上のアルミニウム純度のものが一般的に使用され³⁾、直流エッチングではトンネルピットを箔表面に対し垂直方向に成長させる目的で高い(100)面集積度(95%

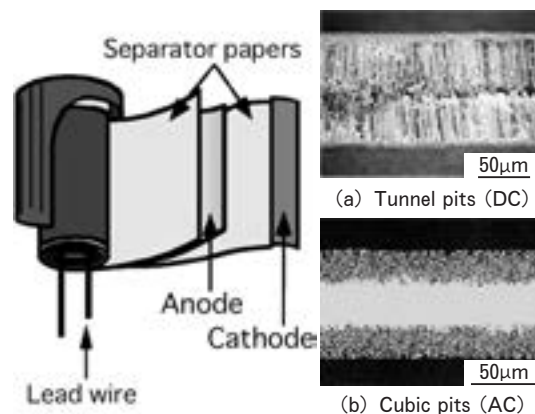


Fig. 1 Structure of aluminum electrolytic capacitor.

* 表面技術, 55 (2004), 462 に主要部掲載

** 研究開発センター 第四部, 工学博士

以上)を有する軟質箔(70~120 μm)が用いられる。交流エッチングでは調質の影響が少ないため、軟質箔と硬質箔(60~110 μm)がともに使用される。一方、陰極箔には厚み15~70 μm の99.8%以上の純アルミニウム箔またはCuを0.1~0.3%程度含む合金箔が用いられ、前者には交流エッチング、後者には化学エッチングが施される^{2,4)}。

静電容量の向上はFig. 2に示すように、エッチング技術と材料設計の組み合わせによる表面積(S)の拡大と陽極酸化処理技術による誘電率(ϵ)の向上および耐電圧当りの皮膜厚さ(d)の減少に他ならず、これらの技術の改良によりアルミニウム電解コンデンサの小型化が図られている^{5,6)}。

本稿では、高純度アルミニウム箔を用いた電解エッチングの電気化学的挙動を材料特性の影響を例にとり解説する。

2. 電解エッチングの電気化学的挙動

2.1 直流エッチング

高圧用に使用されている電極箔のエッチング形態は、(100)面集積度の高いアルミニウム箔を用いて直流エッチングされ、 $\langle 100 \rangle$ 方向にトンネルピットを形成させる。静電容量の向上はトンネルピットの高密度化を意味し、これまでに電解エッチングの電気化学的挙動を解明する取り組みが必要とされてきた。

その一例として、直流エッチング初期のピット成長機構^{7,8)}について述べる。70 $^{\circ}\text{C}$ 、1.5mol/dm³の塩酸中、200mA/cm²で直流エッチングし、発生したピットを樹

脂レプリカ法でSEM観察するとFig. 3に示すようなピット形成の過程が観察される。エッチング2~5ms後までは半球状ピットが成長する(a~d)。7ms後には半球状ピットの内部に新たな半球状ピットが形成し、さらに大きな丸みを帯びたピットへと変化する(e, f)。10ms後には半立方体状ピットへと変換し(g),先端部にファセットを有するピット(h)が方位性溶解によりトンネ

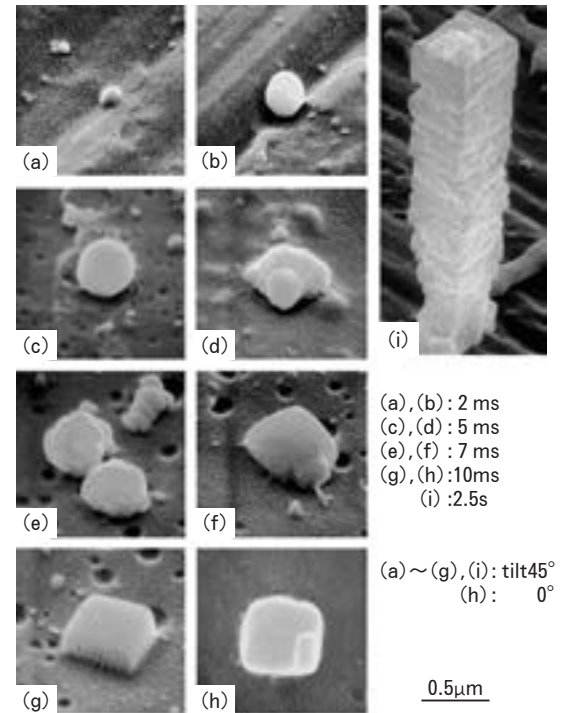


Fig. 3 SEM images of resin replicas during pit nucleation.

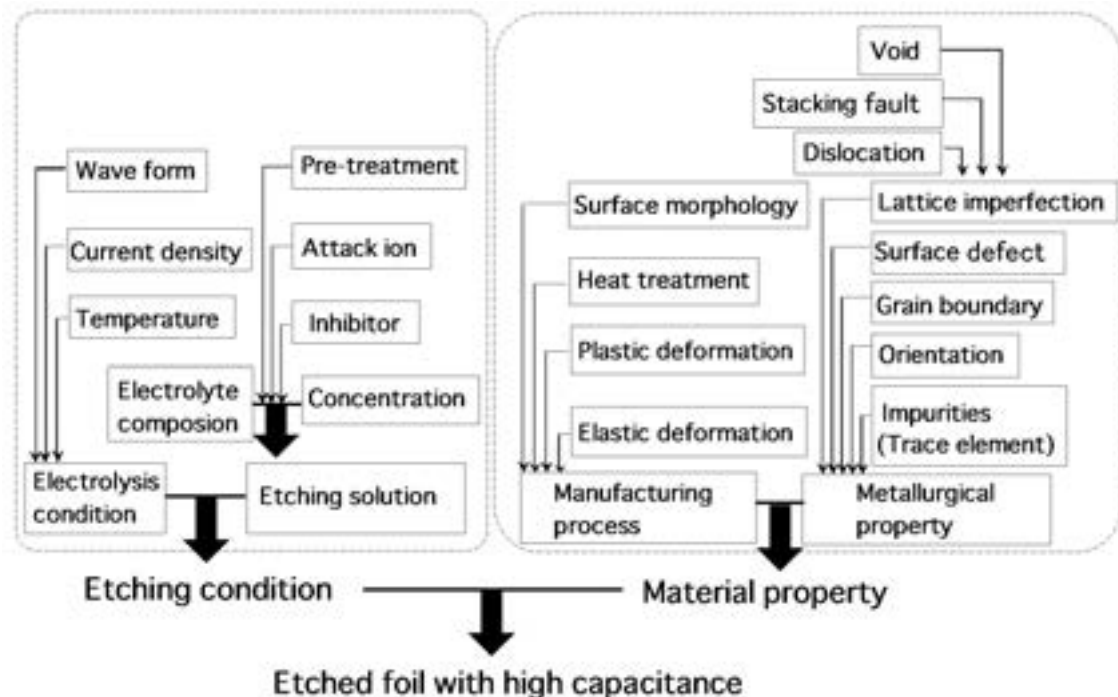


Fig. 2 Effects of etching conditions and properties of aluminum materials on etching morphology with high capacitance.

ル状に成長する (i)。また、ピット核形成時には Fig. 4 (a), (b) に示すように半球状ピットの一部分から新たに別の半球状ピットが発生する溶解形態や (100) 面の優先的溶解により溶け残り面が観察される場合もある。エッチングした試料のアルミニウム素地をヨウ素-メタノール法で溶解し、残った酸化皮膜を TEM 観察すると半立方体状のピットの側壁と先端部の一部に皮膜が観察される (Fig. 4 (c))。このことは側壁が不動態化された状態で先端部が溶解することにより、ピットがトンネル状に成長することを示唆する。

直流エッチング初期の電位は Fig. 5 のように高電位領域①と定常期②から成る。高電位領域での半球状ピットの成長速度は式 (1) のようにアルミニウムイオンの拡散律速で示され、溶解反応は結晶方位に依存しない。

$$dr/dt = (i_L M)/(z\rho F) = (DC_S M)/(\rho r) \quad (1)$$

ピット成長が半立方体から開始することから、 $r=w/2$ とすると式 (2) が成り立つ。

$$w/2 = \sqrt{(2DC_S M t)/\rho} \quad (2)$$

ここで、 C_S : 塩化アルミニウムの飽和濃度 (mol/cm^3), D : 電解液中のアルミニウムの拡散係数 (cm^2/s), i_L : 局部電流密度 (A/cm^2), r : ピット半径 (cm), z : アルミニウムの化学当量, M : 原子量, ρ : 密度 (g/cm^3), t : 時間 (s), F : ファラデー定数を示す。

定常期でのトンネルピット成長は i : 電流密度, l : トンネルピット長さとする式 (3) で示される。

$$dl/dt = (M/z\rho F)i \quad (3)$$

ピット成長速度は電解液の温度が一定のとき、ピット発生数によらずほぼ一定であり、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。トンネル成長速度は高温ほど高く、アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは約 $15\text{kcal}/\text{mol}$ であり、ピッチングポテンシャルを示す電位で定常的な溶解反応が起こる⁹⁾。

トンネルピット内部における溶解反応は塩化アルミニウムの生成と加水分解であり、塩化物イオンが濃縮した低い pH の状態でトンネル成長が進行している。トンネルピットの成長は限界長さで停止し、その長さは高温ほど、あるいはピット径が小さいほど短くなる^{9,10)}。トンネル成長はトンネル先端の塩化アルミニウム濃度が飽和状態に達すると、停止するものと考えられている¹¹⁾。また、塩酸中への硫酸添加濃度の増加により、トンネルピットの径は小さくなり、限界長さは短くなる¹²⁾。トンネル形状については、塩酸に硫酸を添加した電解液を用いた場合のテーパが式 (4) で示されている¹³⁾。

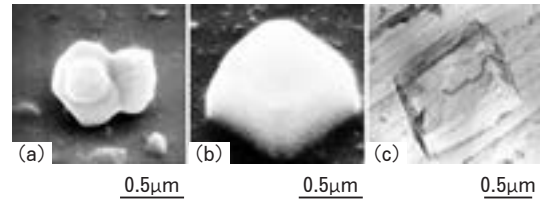


Fig. 4 SEM images of resin replicas showing crystallographic dissolutions of (100) faces (a,b) and TEM image of a film removed from specimen (c).

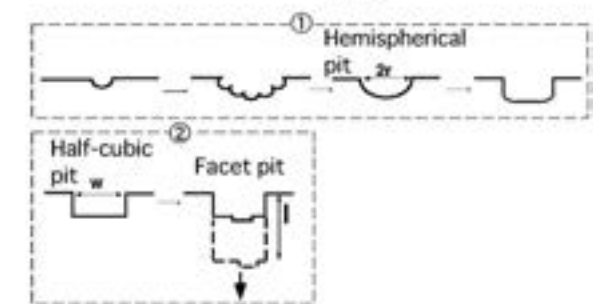
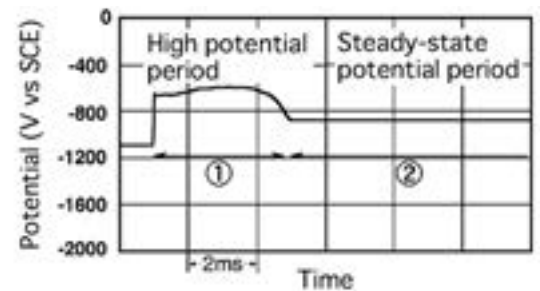


Fig. 5 Change in electrode potential and pit structure during nucleation and tunnel growth.

$$w(x) = w_0 \exp(-x/2L) \quad (4)$$

ここで、 w : 深さ x の位置におけるトンネルサイズ, w_0 : トンネル開口部のサイズ, L : 実験値に基づくパラメータを示す。このほか、 Al^{3+} , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ などのカチオン種を電解液に添加した場合のトンネル形態の解析も行われている¹⁴⁾。なお、テーパ状トンネルピットの一例 (樹脂レプリカ SEM 像)¹⁵⁾ を Fig. 6 に示す。

2.2 交流エッチング

交流エッチングはアノード溶解をカソード反応により中断させる方法とすることができ、波形は正弦波、三角波、矩形波、特殊波形等々である。30°C, $1\text{ mol}/\text{dm}^3$ の塩酸溶液中で電流密度 $0.4\text{ A}/\text{cm}^2$, 5 Hz の定電流矩形波交流エッチングにより測定された電位変化とピット形態の変化の様子 (酸化皮膜 TEM 像) をそれぞれ Fig. 7 (a), (b) に示す¹⁶⁾。交流エッチングのメカニズムについては、Fig. 7 (c) のようなピットの増殖モデル¹⁷⁾が提示されている。すなわち、交流エッチング時のアノード半サイクルではアルミニウムが溶解し、カソード半サイク

ルでは水素ガスの発生によりピット内部の pH が上昇する。このため、ピット内部では Al^{3+} と OH^- によりエッチ皮膜と呼ばれる水酸化アルミニウムの膜が生成する。次のアノード半サイクルでは、カソード半サイクルで生じたエッチ皮膜の弱点部で新たなピットが発生し、これを繰り返すことによりピットが伝播する。

また、アノード電流が流れ始めてから溶解が開始するまでには誘導期間が存在する¹⁸⁾。交流エッチングによりピット内部で生成される酸化物については、Fig. 7 (d) に示すようにカソード分極時に析出するエッチ皮膜、すなわち $\text{Al}(\text{OH})_3$ 層の外に、水含有量の少ないアルミナから成ると考えられるアノード皮膜がアルミニウム素地

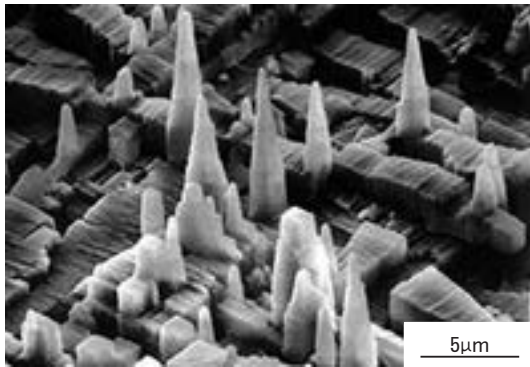
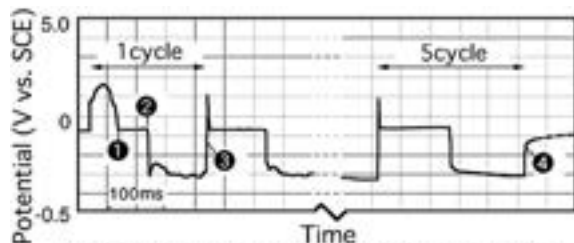


Fig. 6 Tapered tunnel pits formed on (100) plane of aluminum single crystal.



(a) Change in electrode potential during AC etching

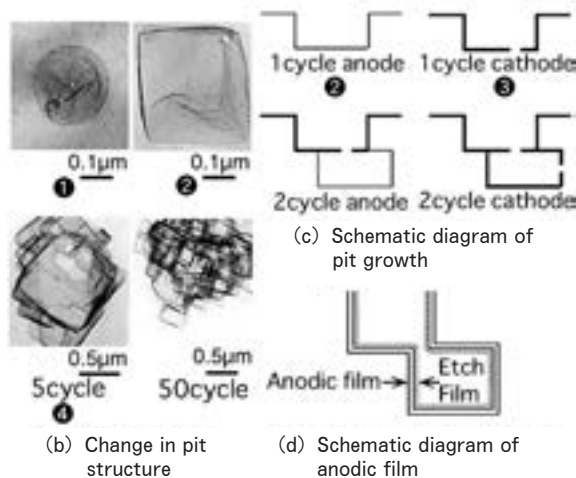


Fig. 7 Chronopotentiograms at different cycle numbers and schematic diagram for change in pit structure during AC etching.

側の内部に存在し、二層構造をとることが示されている¹⁹⁾。

サイクリックボルタンメトリーおよびクロノポテンシオメトリーによる分極挙動の解析²⁰⁾が進み、これらの結果は交流エッチング機構の解明に寄与している。また、電流波形の影響については、三角波パルス電流を使用した実験例²¹⁾があり、前処理²²⁾や硫酸添加²³⁾の影響についても検討がなされている。

3. ピット開始点

3.1 酸化皮膜欠陥

Fig. 8 の TEM 像に示すように、アルミニウム箔の酸化皮膜中には $0.3\mu\text{m}$ 以下の結晶性酸化物粒子 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および MgAl_2O_4) が圧延による突起部近傍に多く存在し、エッチング時にはこれらの粒子の周りにピットが形成される。焼鈍温度が 575°C の場合、アルミニウム箔の Mg 含有率が 1 ppm では酸化皮膜中に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成され、Mg 含有率が 1 ppm を越えると MgAl_2O_4 が存在し、Mg 含有率が 123 ppm の場合、酸化皮膜中に MgAl_2O_4 が存在するようになる温度は 445°C と低温側へシフトする²⁴⁾。 515°C で 30 min の熱処理を行うと電解研磨により生じる隆起部近傍の無定形酸化皮膜に酸素分子が容易に拡散することができるクラックが発生するため、この部分で酸素分子とアルミニウム素地が直接、反応することにより $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成されることが知られている²⁵⁾。クラックの原因は酸化皮膜とアルミニウムの膨張係数の差による圧縮応力であるとされており、圧延方向に沿って結晶性酸化物粒子が多数分布するのは、同様なことが原因であると考えられる。

さらに、Fig. 9 に示すようにエッチング前の電解液浸漬 (70°C , $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 塩酸中) によっても結晶性粒子周辺部が溶解するため (b) 矢印)、初期ピット ($0.2\text{A}/\text{cm}^2$, 5 s) の発生形態は変化する²⁶⁾。浸漬 60 s でトンネルピットが均一に発生し、短い場合 (10 s) は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶が隣接した部分にクラスター状ピットが多く形成される。浸漬時間が長くなる (180 s) と表面酸

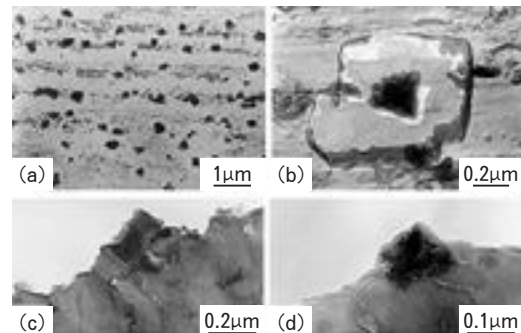


Fig. 8 TEM images of crystalline oxide particles and initial pit around crystal after 50ms etching. (a)~(c) : MgAl_2O_4 , (d) : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

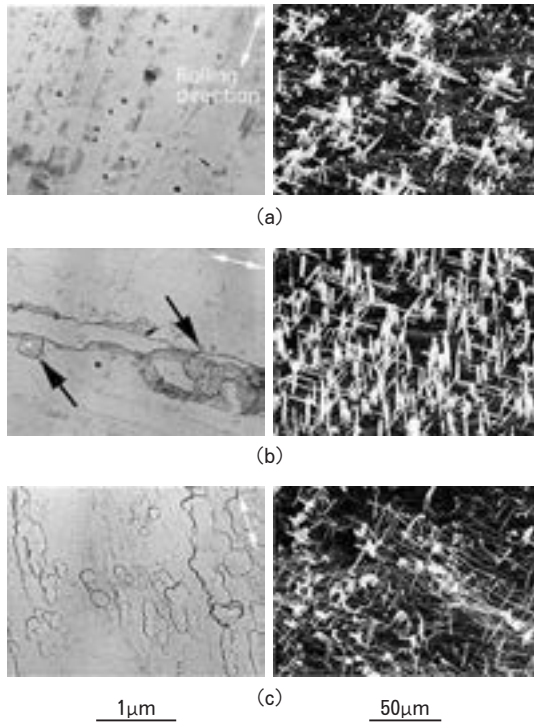


Fig. 9 TEM and SEM images of pits after 5s DC etching immersed in electrolyte for (a)10s, (b)60s and (c)180s.

化皮膜の溶解のため、トンネルピットの形成が困難になる。

3.2 微量元素

直流エッチングでは一度発生したピットがそのままトンネル状に成長し続けるため、微量元素の表面偏析状態^{27,28)}が重要な役割を果たし、とりわけ静電容量に対するPb含有量の影響は大きい^{29,30)}。Fig. 10に示すように、Pbを含有する箔をArガス雰囲気中で5h焼鈍すると温度の上昇とともに静電容量は増加し、520~560°Cで最も高い値を示す。特に、Pb含有量が0.8ppmおよび1.2ppmで高い静電容量が得られ、560°Cで焼鈍した箔ではブランクに対して約25%の容量増加が確認されている。Pb含有量1.2ppmの箔をArガス雰囲気中で550°Cで5h焼鈍し、SIMS分析を行った結果(デプスプロファイルおよびイオン像)をFig. 11に示す。図中には、イオン像測定後の試料から結晶粒界を表出させ、イオン像と同じ倍率で観察した結果を併記した。Pbの濃縮領域は表層から50nm程度である。イオン像からは粒界あるいは特定の結晶粒内への濃縮は認められず、むしろ圧延条痕に沿って濃縮を生じている²⁷⁾。Pbは600°Cの熱処理により、酸化皮膜とアルミ金属素地の界面で10~100nmの微粒子として存在していることが確認されている³¹⁾。

Pb以外にもBi, In, Sn等多くの表面濃縮元素とエッチング性の関係が調べられている^{27,32)}。

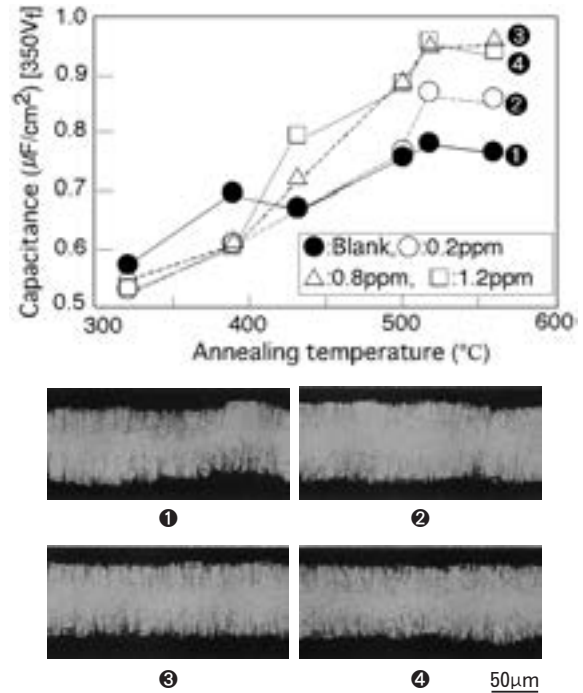


Fig. 10 Effects of annealing temperature on capacitance of foils with trace Pb contents after DC etching.

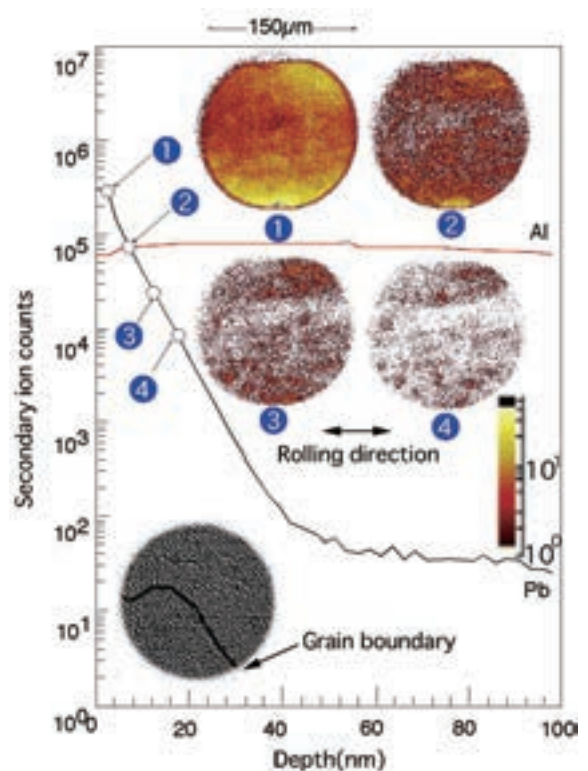


Fig. 11 Changes in SIMS ion images at different depths during sputtering.

3.3 結晶組織

3.3.1 転位組織

焼鈍後の高圧用軟質箔(箔厚110μm, Pb1.0ppm)に1.5%の伸びを与えた後、直流エッチング(70°C,

1.5mol/dm³ 塩酸中、電流密度 0.4A/cm², 100ms) を行った。材料中の転位とエッチングにより形成された初期ピットの TEM 像 (ジェット・エレクトロ研磨) を Fig. 12 に示す³³⁾。初期ピットは転位ならびに圧延方向に沿って分布する高密度転位帯³⁴⁾に多く発生する。但し、先に示したように圧延目による突起部周辺には結晶性酸化物や不純物元素が多く分布し、直流エッチング開始前の電解液浸漬時にこの部分が優先的に溶解するため、ピット発生に及ぼす転位のみ影響を分離して調べるのは非常に難しいと思われる。

3.3.2 亜粒界

低圧用硬質材 (Si7, Fe8, Cu33ppm) を用い、1 サイクルのみ矩形波交流エッチング (30°C, 1 mol/dm³ 塩酸中、電流密度 0.4A/cm², 5 Hz) して得られた初期ピットの TEM 像 (ジェット・エレクトロ研磨) を Fig. 13 に示す¹⁶⁾。亜粒界はピット開始点として作用し、ピット伝播にも影響を及ぼす。

4. ピット伝播性

材料中の微量成分によりピット伝播性が変化する例として、Ti の影響が挙げられる¹⁶⁾。Fig. 14 に示すように、Ti 含有量が 1 ppm と 6 ppm の高純度アルミニウム箔を交流エッチング (30°C, 1 mol/dm³ 塩酸中、電流密度 0.4A/cm², 5 Hz) すると、6 ppmTi の試料は 10 サイクルでピット壁全体が 0.03μm 前後の粒状のエッチ皮膜で覆われる。連なりの無い単独のピットがエッジにのみ発生するため、ピットの伝播性が低い。さらに、50 サイクルでは立方体状のピットが房状に伝播し、ピット内壁全体がエッチ皮膜で覆われるようになる。250 サイクルになると、1 ppmTi の試料ではピットが表面全体に発生するのに対し、6 ppmTi の試料には 10μm 程度の大きさの房状ピットの集合体が多く形成され、部分的にピットが発生しない。

Fig. 15 に示すように両試料を用いて得られたサイクリックボルタモグラムでは、6 ppmTi の試料は 1 ppmTi の試料よりも水素発生反応の速度が大きく、アノード溶解反応の速度はやや小さい。

Ti 含有率の増加によりエッチ皮膜の生成が促進されるのは、サイクリックボルタメトリーによる分極測定結果から明らかなように、カソード領域での水素発生反応の速度が大きくなるためである。生成したエッチ皮膜によりアノード領域ではピッチングが起き難くなり新たなピット発生点が抑制されるため、ピットの伝播性が低下する。このように、カソード半サイクルで生じるエッチ皮膜の制御はピット伝播性の向上、延いては Fig. 16 に示すように静電容量の安定化³⁵⁾にとっても重要なポイントとなる。

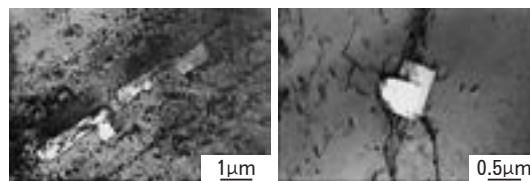


Fig. 12 TEM images of initial pits formed at dislocations of aluminum foils.



Fig. 13 TEM image of initial pits formed at subgrain boundaries.

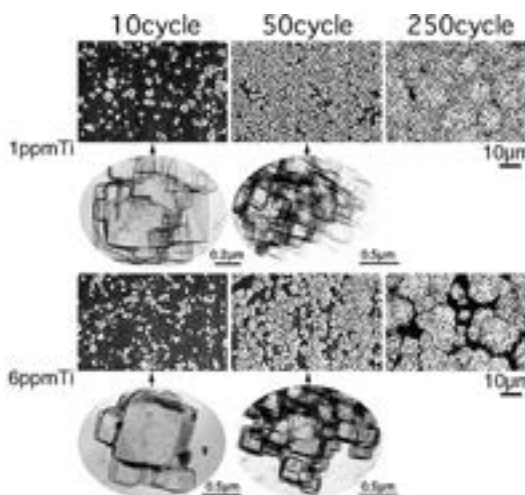


Fig. 14 Propagation of pits produced by 10~250 AC cycle.

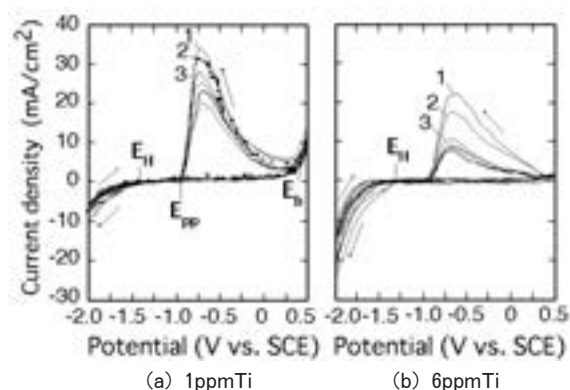


Fig. 15 Cyclic voltammograms of specimens with 1ppmTi and 6ppmTi in 1mol/dm³ HCl solution at 30°C. Scan rate : 9.9V/s.

5. おわりに

電解コンデンサ用アルミニウム箔のピット開始点となり得る材料中の欠陥を電子顕微鏡写真と AFM 像の組み合わせにより Fig. 17 の模式図にまとめてみた。エッチング条件の僅かな違いにより、最適な材料欠陥の分布状態は変化する。言い換えると、アルミニウム箔の微妙な成分変動や加工状態の変化によって、エッチング特性は影響を受けやすく、素材はまさに"生もの"である。世界に誇れる日本のアルミニウム電解コンデンサの性能は匠の技であるエッチング技術と良質な素材によって、支えられているのである。

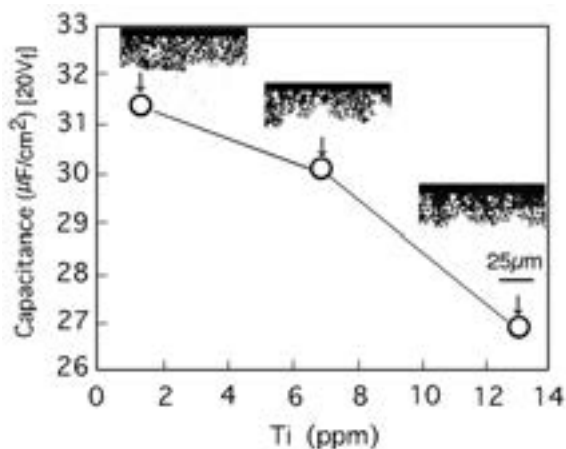


Fig. 16 Effect of Ti content on capacitance of foils after AC etching.

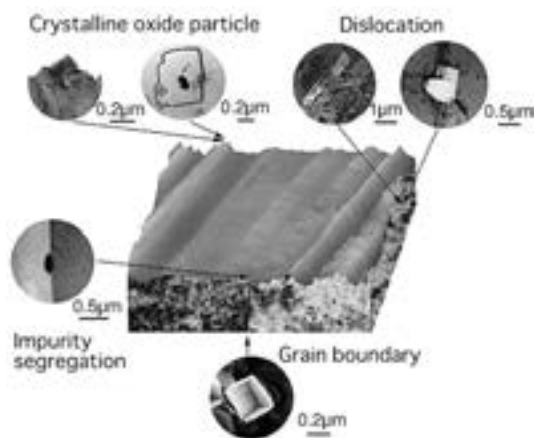


Fig. 17 Schematic diagram of oxide film and metal imperfections on aluminium foil for electrolytic capacitor associated with nucleation sites for pitting attacks.

参考文献

- 1) 名取敏雄：第 19 回 ARS コンファレンス予稿集（表面技術協会），（2002，11），1.
- 2) 工藤忠人：表面技術便覧，日刊工業新聞社，（1998），614.
- 3) 三久保滋：アルミニウム，4（1997），438.

- 4) 神崎信義：同上，2（1995），130.
- 5) T. Sato, T. Namikata and S. Hiyama：FUJITSU Scientific & Technical Journal，6（1970），91.
- 6) 永田伊佐也：電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ，日本蓄電器工業，（1997），3.
- 7) N. Osawa and K. Fukuoka：Corros. Sci.，42（2000），585.
- 8) 大澤伸夫，福岡 潔，田部善一：表面技術，42（1991），437.
- 9) R. S. Alwitt, H. Uchi, T. R. Beck and R. C. Alkire：J. Electrochem. Soc.，131（1984），13.
- 10) 牧野英司，矢島宇生，菅沼榮一：精密工学会誌，55（1989），1633.
- 11) K. Hebert and R. Alkire：J. Electrochem. Soc.，135（1988），2146.
- 12) 日比野 淳，玉置充宏，渡辺吉章，沖 猛雄：軽金属，42（1992），440.
- 13) D. Goad：J. Electrochem. Soc.，144（1997），1965.
- 14) 小浦延幸，松本 太，猿渡秀郷，北原しのぶ，山崎 崇，井手本 康，古川雅一，内 秀則：表面技術，53（2002），612.
- 15) 福岡 潔，大澤伸夫：本誌，35（1994），90.
- 16) 大澤伸夫，福岡 潔：表面技術，50（1999），819.
- 17) C. K. Dyer and R. S. Alwitt：J. Electrochem. Soc.，128（1981），300.
- 18) K. Vu Quang, F. Brindel, G. Laslaz and R. Buttoudin：ibid.，130（1983），1248.
- 19) 菅沼栄一，丹野裕司，伊藤 武，船越 明，松木健三：表面技術，41（1990），1049.
- 20) W. M. Moore, Chia-Tien Chen and G. A. Shirn：Corrosion-NACE，40（1984），644.
- 21) 菅沼栄一，丹野裕司，伊藤 武：表面技術，40（1989），160.
- 22) 松木健三，船越 明，菅沼栄一，伊藤 武，丹野裕司：金属表面技術，37（1986），655.
- 23) 松木健三，立花和宏，菅原陸郎，船越 明，菅沼栄一：表面技術，40（1989），156.
- 24) 大澤伸夫，福岡 潔：同上，50（1999），643.
- 25) K. Shimizu, R. C. Furneaux, G. E. Thompson, G. C. Wood, A. Gotoh and K. Kobayashi：Oxid. Met.，35（1991），427.
- 26) 大澤伸夫，本居徹也，福岡 潔：表面技術，50（1999），824.
- 27) 大澤伸夫，日比野 淳：本誌，44（2003），12.
- 28) 日比野 淳，大澤伸夫，竹井邦夫：同上，44（2003），19.
- 29) 名取敏雄，細田昌孝，石井由美子：電解蓄電器評論，47（1997），48.
- 30) Z. Ashitaka, G. E. Thompson, P. Skeldon, G. C. Wood and K. Shimizu：J. Electrochem. Soc.，146（1999），1380.
- 31) Y. Yu, Ø. Sævik, J. H. Nordlien and K. Nisancioglu：Proc. 3rd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology (ASST2003), Bonn, Germany (2003), 482.
- 32) K. Arai, T. Suzuki and Atsumi：J. Electrochem. Soc.，132（1985），1667.
- 33) 大澤伸夫：第 19 回 ARS コンファレンス予稿集（表面技術協会），（2002，11），75.
- 34) 川井正彦：第 18 回 ARS コンファレンス予稿集（表面技術協会）（2001，11），13.
- 35) 大澤伸夫，福岡 潔：電解蓄電器評論，52（2001），7.

AA2013-T6511 押出材の疲労特性及び耐食性*

加藤 勝也** 佐野 秀男**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 105-109

Fatigue and Corrosion Resistance Properties
of AA2013-T6511 Extrusions

Katsuya Kato and Hideo Sano

AA2013 alloy is able to be extruded to complex shapes including hollow shape, which can achieve integrated structures contributed to cost reduction and is expected to be the alternative to 2024-T3511 extrusion. The application of 2013 alloy to main structure of airframe parts widely requires the registration in Metallic Materials Properties Development & Standardization (MMPDS). For example, physical properties, mechanical properties, corrosion resistance properties for airplane design are described in the MMPDS. We have investigated some properties of 2013-T6511 extrusion for registration to MMPDS. Fatigue and corrosion resistance properties of this alloy extrusion up to 5mm thick have been shown in this technical report. Fatigue properties of this alloy extrusion are almost same as those of 2024-T3511 ones. Resistance to corrosion, exfoliation corrosion, intergranular corrosion and stress corrosion cracking of this alloy extrusion are same as or superior to those of 2024-T3511 ones. The resistance to corrosion of this alloy extrusion after chemical conversion coating and anodizing is superior to such as the 2024-T3511 ones.

1. はじめに

代表的な航空機材料である 2024 合金は引張疲労強度が優れるため、翼下面を始めさまざまな場所に用いられるが、耐食性や成形性が問題である。アルコアは耐食性を改良した 6013 合金を開発したが、6013-T6 材の引張強さは 2024-T3 材の引張強さより 2 割低い。そこで 6013 合金の強度を向上し、2024-T3 材レベル以上の静的強度を持ったアルミニウム合金 2013 を開発した。Table 1 に、化学成分を他の合金と比較して示す。2013 合金では 6013 合金よりも強度を向上させるため Cu を増量した。Cu が 1.75% と多いため、The Aluminum Association にて 2000 系合金として登録されたが、6000 系合金の特徴を有している。その特徴の一つとして、2013 合金は押出性に優れ、2024 合金などの高強度合金では、一般的に難しいとされる中空形状や幅広薄肉形状の押出が可能である。これにより、構造一体化による組立や加工コストの低減が可能である。

新合金が航空機用材料として広く採用されるには、設計許容値の取得が必要である。その中で、もっとも広くに用いられるものに、米国での規格である Society of Automotive Engineering 内 Aerospace Material Specification (AMS) や Metallic Materials Properties Development & Standardization (MMPDS: 旧 Military handbook) があげられる。2013 の航空機への適用を広げるために、これらの規格への設計許容値の登録を進めた。最初に、The Aluminum Association にて 2013 と合金登録後、さらに T6511 と熱処理登録された。次に、AMS への登録を行い、2004 年 11 月に規格書 AMS4326 が発行された。さらに、翼や胴体などの一次構造体まで広範囲に採用されるためには、疲労特性など様々な設計許容値が掲載される MMPDS への登録が必要である。既に物理的性質および静的強度特性が承認され、2006 年 11 月に発行の Version 3 への記載が決定している¹⁾。本報では、2013-T6511 押出材の疲労特性及び耐食性について紹介する。

* 米国材料規格 MMPDS Version 3 (2006.11) に主要部の登録決定

** 研究開発センター 第一部

Table 1 Chemical composition of aluminum alloys (mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
2013	0.6-1.0	<0.40	1.5-2.0	<0.25	0.8-1.2	0.04-0.35	<0.25	Bal.
6013	0.6-1.0	<0.50	0.6-1.1	0.20-0.8	0.8-1.2	<0.1	<0.25	Bal.
6061	0.40-0.8	<0.7	0.15-0.40	<0.15	0.8-1.2	0.04-0.35	<0.25	Bal.
2024	<0.5	<0.40	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	<0.01	<0.25	Bal.

2. 供試材

各種特性の調査には、Al-0.8Si-0.4Fe-1.7Cu-1.0Mg-0.15Cr (mass%) の 2013-T6511 材を用いた。肉厚 4×幅 100 (mm) の平板形状の押出材を作成し、溶体化処理後、引張矯正を行い、人工時効し T6511 調質とした。また、製造過程でのばらつきも評価するため、製造機会が異なる押出材を 12 セット用意し、その中からサンプルを採取するようにした。

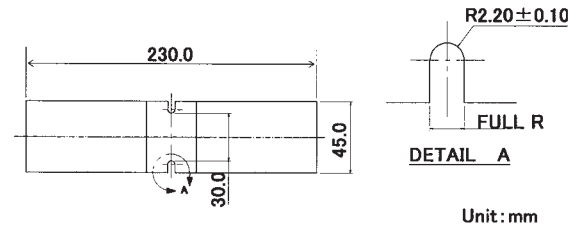


Fig. 3 Specimen for fatigue test (Kt=3.0).

3. 疲労特性

2024-T3 材が、広く用いられている理由として、疲労特性に優れることが挙げられる。そのため、2024-T3 材を代替する為には、2013-T6511 材の疲労特性を把握する必要がある。そこで、疲労特性、切り欠き疲労特性、疲労亀裂進展特性を調査した。疲労試験は、Fig. 1 に示す平滑疲労試験片を用い、ASTM-E466 に準拠し、応力

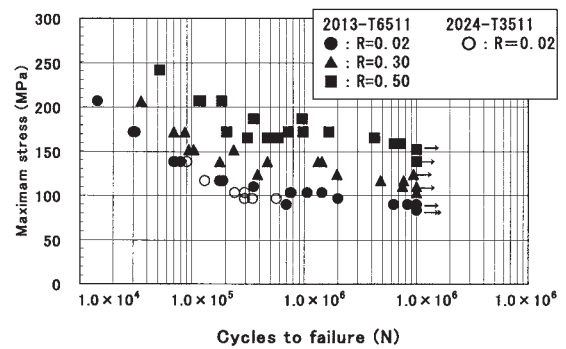


Fig. 4 Fatigue strength of 2013-T6511 extrusion (Kt=3.0).

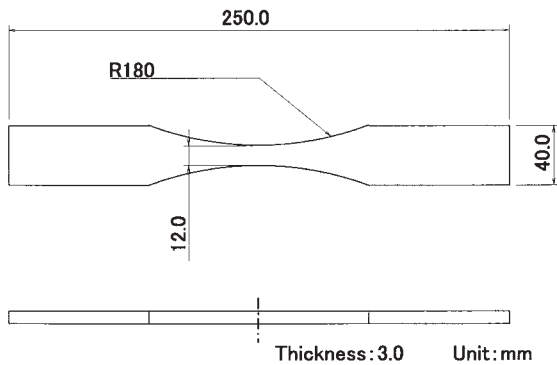


Fig. 1 Specimen for fatigue test (Kt=1.0).

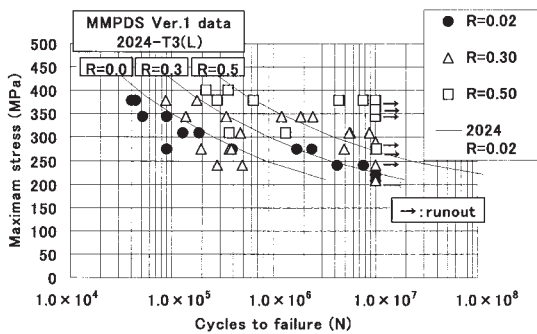


Fig. 2 Fatigue strength of 2013-T6511 extrusion (Kt=1.0).

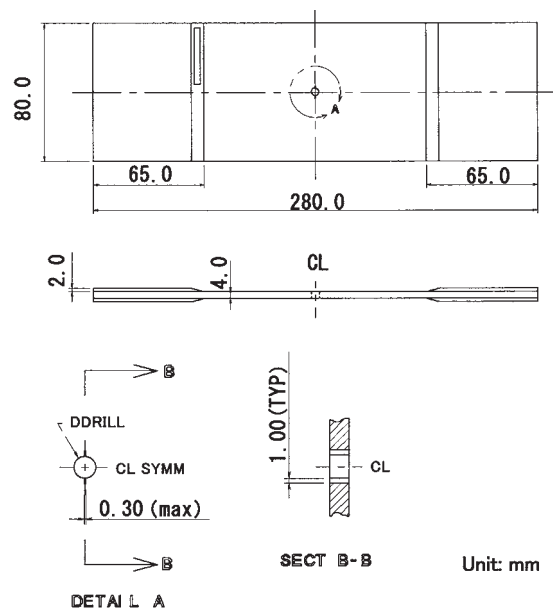


Fig. 5 Specimen for fatigue crack growth test.

比 0.02, 0.30, 0.50 の3条件で実施した。結果を Fig. 2 に MMPDS Version 1 に記載された 2024-T3 板材の結果と比較して示す。2013-T6511 材の疲労特性は、2024-T3 板材と比較し、低サイクル側ではほぼ同等の結果を示し、高サイクル側では優れた。切り欠き疲労特性は、Fig. 3 に示す切り欠き疲労試験片を用い、ASTM-E466 に準拠し、応力比は、0.02, 0.30, 0.50 の3条件で実施した。また、比較のため応力比 0.02 について、2024-T3511 押出材を用い、同条件にて試験した。Fig. 4 に試験結果を示す。応力比 0.02 で比較すると 2013-T6511 押出材の切り欠き疲労特性は、2024-T3511 押出材と同等であった。疲労亀裂進展試験は、Fig. 5 に示す試験片を用い、ASTM-E647 に準拠し、応力比は、 $R=0.1$, 0.4 の2条件で実施した。比較のために、2024-T3 材を用い、同条件にて試験した。Fig. 6 に結果を示す。 ΔK が 15 以下の範囲では、2024-T3 材よりも亀裂進展速度が遅くなった。 ΔK が 15 を超える範囲に於いては、ほぼ同等の結果となった。これらの結果より、2013-T6511 材は、2024-T3 材と比較し、疲労強度は同等以上であり、疲労特性が要求される構造体についても 2024-T3511 材の代替が可能であると考えられた。

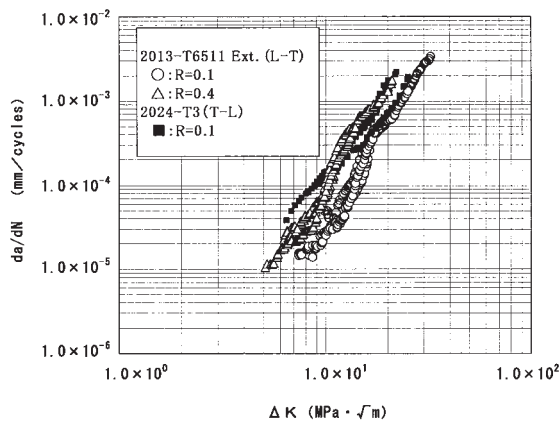


Fig. 6 Fatigue crack growth rate of 2013-T6511 extrusion.

4. 耐 食 性

2013-T6511 押出材の耐食性を 2024-T3511 押出材と比較するために、航空機材の評価によく用いられる、剥離腐食試験、粒界腐食試験及び応力腐食割れ (SCC) 試験にて評価した。剥離腐食試験では、Fig. 7 に示す押出材の表層を $1/10t$ (0.4mm) 切削した試験片を用い、ASTM-G34 に準拠した。Table 2 に結果を示し、Fig. 8 に試験後の外観及び断面を示す。腐食の深さを比較した結果、ほぼ同等であった。粒界腐食試験では、剥離腐食試験と同様に Fig. 7 に示す押出材の表層を $1/10t$ (0.4mm) 切削した試験片を用い、ASTM-G110 に準拠した。Table 3 に結果を示し、Fig. 9 に試験後の外観及び断面を示す。2013-T6511 材の腐食深さは、2024-

Table 2 Resistance to exfoliation corrosion of 2013-T6511 extrusion.

	2013-T6	2024-T6
rank**	EA	EB
Corrosion Max depth (μm)	300	320

※NA : No Attack, P : Pitting

EA : Superficial Exfoliation EB : Moderate Exfoliation

Table 3 Resistance to intergranular corrosion of 2013-T6511 extrusion.

	2013-T6	2024-T6
Decrease Weight (g/m^2)	3.71	38.89
Corrosion Max depth (μm)	100	100

Table 4 Resistance to stress-corrosion cracking of 2013-T6511 extrusion.

alloy	Stress (MPa)	Time				
		240h	480h	720h	960h	
2013-T6511	292	→				survive
	329	→				survive
2024-T3511	292	→				survive
	329	→ × 348h				fracture

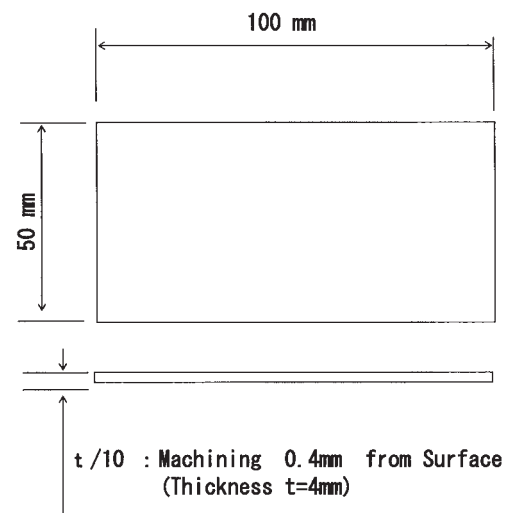


Fig. 7 Specimen for corrosion test (exfoliation and intergranular corrosion).

T3511 材と同等であった。応力腐食割れ試験では、Fig. 10 に示す引張試験形状の試験片を使用し、ASTM-G47 に準拠した。負荷荷重は、2013-T6511 材の AMS スペックの 0.2%耐力 365MPa に対し、80%の 292MPa 、90%の 329MPa の2条件で実施した。Table 4 に結果を示す。負荷荷重 80%では、2013-T6511 材と 2024-T3511 材とも

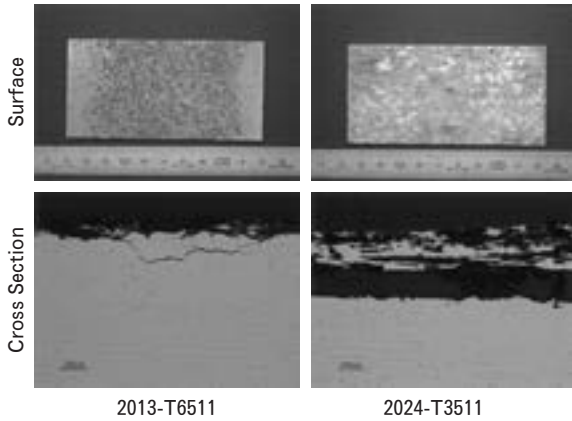


Fig. 8 Appearance and cross section of the specimens after exfoliation corrosion test.

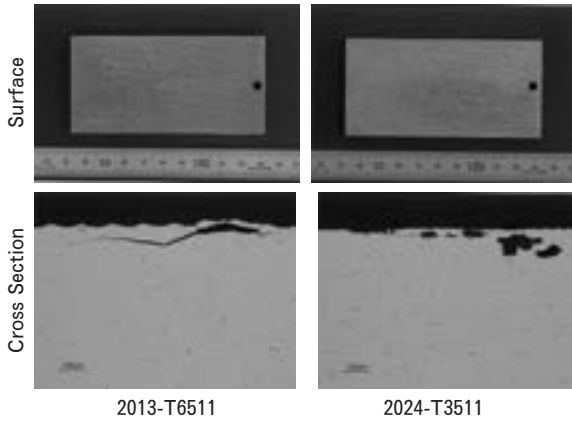


Fig. 9 Appearance and cross section of the specimens after intergranular corrosion test.

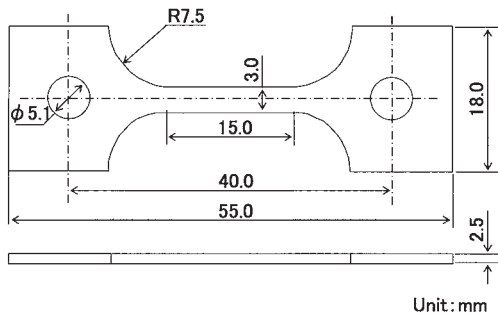


Fig. 10 Specimen for stress-corrosion cracking test.

に 480h 破断なしに対し、負荷荷重 90%では、2024-T3511 材は 348h で破断したが、2013-T6511 材については、960h 試験後も破断しなかった。このことから、2013-T6511 材の耐 SCC 性は 2024-T3511 材よりも優れるといえる。これら耐食性調査の結果より、2013-T6511 材の耐食性は、2024-T3511 材と同等以上であると考えられた。

5. 表面処理特性

実機部品においては、塗装の前に耐食性と塗装密着性の向上を目的として表面処理が行われる。2013-T6511 材の表面処理特性も、代替を目指す 2024-T3511 材と比較して同等以上であることが望ましい。そこで、2013-T6511 材に表面処理を施した試料を用いて、塩水噴霧試験を行い、表面処理特性を評価した。Table 5 に表面処理方法及び行程仕様書の耐食性規定を示す。規定された塩水噴霧試験後の表面観察の結果、化成皮膜処理及びアノダイズ処理について、行程仕様書の規格を満たすことを確認した。さらに、2013-T6511 材と 2024-T3511 材の差を確認するために、仕様書より長時間の試験 (720h 塩水噴霧中暴露) を行った。Fig. 11 にその結果を示す。

Table 5 Chemical conversion coating and anodizing for aluminum alloys.

Specimen	Coating	Specification	Corrosion resistance requirements
	No	—	—
2013-T6511	Chemical Conversion Coating	MIL-C-5541, Class1A	At the end of 168 hours exposure to the 5 per cent salt spray test, no more than 5 isolated spots or pits, none larger 0.8 mm in diameter, per specimen panel.
2024-T3511	Chromic Acid Anodizing	MIL-A-8625, Type1, Class1	At the end of 336 hours exposure to the 5 per cent salt spray test, no more than 5 isolated spots or pits, none larger 0.8 mm in diameter, per specimen panel. And, the test specimens shall not exhibit patchy dark gray areas.

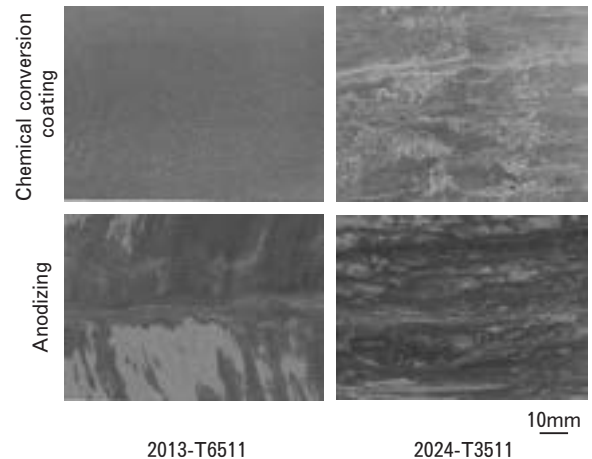


Fig. 11 Appearance of test specimens after 720h salt spray test.

化成皮膜処理材では、720h 時間後に、2024-T3511 材の表層に色むらおよびピットが発生していたが、2013-T6511 材に、変化は生じていなかった。また、アノダイズ処理材では、720h 試験後に、色むらが 2024-T3511 材及び 2013-T6511 材の双方に観察されたが、ピットは 2024-T3511 材のみに観察された。これらの結果から、2013-T6511 材の表面処理特性は、2024-T3511 材と比較し良好であると考えられた。

6. おわりに

2013 合金は、従来広く用いられている 2024 合金にくらべ、押出性に優れるため、一体化形状によりコストダウンが可能である。また、機械特性、疲労特性、耐食性などの諸特性に関し、2013-T6511 材は 2024-T3511 材と同等以上であり、現在 2024-T3511 材が使用されている部品での置き換えが可能である。また、2013 合金の特徴を生かした適用が進むことで、航空機のコストダウンへの寄与が期待される。

謝 辞

本報にて紹介した 2013 押出材の特性の多くは、社団法人日本航空宇宙工業会の環境調和型航空機技術に関する委託研究平成 17 年度報告書「複雑形状の押出可能な高強度合金 2013 の一次構造体への適用研究」にて採取したものであり、共同研究並びに掲載の許可を頂いた社団法人日本航空宇宙工業会殿、川崎重工業株式会社殿に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 佐野秀男, 加藤勝也: 本誌, 46 (2005), 126.

アルミニウム合金の復元現象の工業的利用*

箕田 正** 吉田 英雄**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 110-117

Industrial Applications of Reversion Phenomenon in Aluminum Alloys

Tadashi Minoda and Hideo Yoshida

Reversion heat treatments are applied to improve workability, age hardening property and corrosion resistance of aluminum alloys. In the case of improving workability, reversion heat treatments are useful to improve bendability and tube expanding properties of 7000 series alloys. Retrogression heat treatments are also effective to improve bendability of 6000 series alloys. For the other purpose, reversion heat treatments are applied to improve the paint bake response of 6000 series alloys for automotive body panels. The age hardening rate during the early stage of artificial aging increases by reversion heat treatment. For the purpose of improving stress corrosion cracking, RRA (Retrogression and Re-aging) treatments are applied to 7000 series alloys. Some 7000 series alloys (e.g. AA7055 alloy), which exhibit shorter SCC life than conventional 7000 series alloys, are used practically by RRA treatment.

1. 緒 言

アルミニウム合金はその強化機構の違いから、熱処理型(時効硬化型)と非熱処理型(加工硬化型)に分類され、前者には2000系, 6000系, 7000系などの合金が分類される。これらは溶体化処理および焼入れにより過飽和固溶体とし、その後の時効析出処理によって高強度を得ることが可能である。いずれの合金においても、過飽和固溶体から室温時効によってGPゾーンやクラスタなどの母相と整合な相が形成され、強度上昇が起こる。しかし、これらの相は熱的安定性が比較的小さく、ある臨界温度以上に加熱されると不安定になって分解され、再固溶が起こり強度が低下する。この現象を復元(Reversion)と呼んでおり、1922年にM. V. L. Gayler¹⁾によって初めて研究されて以来、多数の研究がなされてきた。復元においては、不安定な相の分解が起こるとともに、組成や処理条件によっては分解した相とは異なる構造の相の生成を生じることもあるため、復元現象を利用することで、T4調質における加工性を改善することはもとより、人工時効での硬化特性を変化させたりすることが可能である。そこで、復元現象の工業的利用につ

いて概説する。

2. 時効硬化と復元現象

通常の熱処理型合金の熱処理工程は、溶体化処理、焼入れ、時効処理であるが、時効過程で生成する相はTable 1のように報告されている²⁾。GPゾーンは母相と整合であるが、中間相は半整合の場合が多い。また、平衡相は母相と非整合である。そのため、平衡相は時効硬化に寄与しない。

復元はGPゾーン(またはクラスタ)および母相と整合な準安定相が、ある臨界温度以上で分解されることにより起こる。Al-Cu合金の復元による硬さ変化をFig. 1に示すが、復元のみが起こる場合には、復元温度が高いほど硬さの減少が早く起こり、減少量が多くなる³⁾。また、復元が完全に起こると硬さの減少量は一定となる。その臨界温度を溶解度温度(ソルバス)と呼ぶが、溶解度温度は組成によって決まる。

一般に、復元は比較的低温短時間で起こることから、工業的に復元処理を行う場合には、昇温速度の大きい熱処理炉を用いることが多い。一例として、オイルバスや流動層炉、連続焼鈍炉(CAL)などが適している。

* 軽金属, 56 (2006), 602に主要部掲載

** 研究開発センター 第一部, 工学博士

3. 加工性向上への利用

3.1 6000 系合金

近年、車体軽量化による CO₂ ガス排出量低減を目的として、自動車車体へのアルミニウム合金の適用が拡大している。国内においては、5000 系合金 (O 材) と 6000 系合金 (T4 材) がボディパネル材として量産されているが、6000 系合金の場合には、成形時のストレッチャ・ストレインマークの発生がないこと、塗装焼付け硬化性の付与が可能などの特徴がある。フードなどのア

ウター材として用いる場合には、パネルの外周はインナー材を包み込むように曲げ加工 (ヘム加工) が行われるが、6000 系合金の場合には割れが発生する場合があります。曲げ加工性に関する研究が活発になされている⁴⁾。国内では化学成分や結晶方位制御に関する検討が行われているが、米国では AA6111 合金 T4 板材の曲げ加工において、曲げ加工前に局所的な復元処理 (Retrogression heat-treatment) を行うプロセスが開発されている⁵⁾。復元処理は 300~500℃ の温度で 10s 以下で行われ、Fig. 2 に示すように、復元処理によって曲げ加工性は改

Table 1 Zones and phases in aluminum alloys formed after aging²⁾.

Alloy system	GP zone	Metastable phase	Stable phase
Al-Cu	GP (1), two-dimensional copper-rich regions of disk-like shape, parallel to {100} Al.	θ' -CuAl ₂ , tetragonal, plate-like shape, coherent on {100} Al.	θ -CuAl ₂ , body-centered tetragonal, noncoherent
	GP (2) and θ'' , a few atom layers in thickness and to have an ordered atomic arrangement, coherent on {100} Al.		
Al-Cu-Mg	GPB (Cu,Mg) zone, rod-like shape, coherent on <100> Al.	S'-Al ₂ CuMg, orthorhombic, lath, coherent on {021} Al.	S-Al ₂ CuMg, orthorhombic, non-coherent.
Al-Mg-Si	Needle-like GP zone, parallel to <100> Al.	β' -Mg ₂ Si, hexagonal, semi-coherent, rod-like shape.	β -Mg ₂ Si, face-centered, plate-like shape.
Al-Zn-Mg	Spheroidized GP zone, coherent, 2 types of zones.	η' -MgZn ₂ , hexagonal.	η -MgZn ₂ , hexagonal.
			T-Mg ₃₂ (Al,Zn) ₄₉ (Above 190°C)

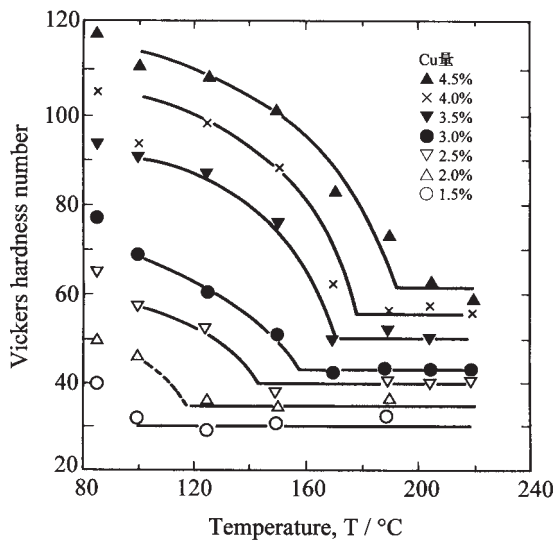


Fig. 1 Changes of the hardness of Al-Cu alloys after reversion heat treatments at 100-220°C³⁾.

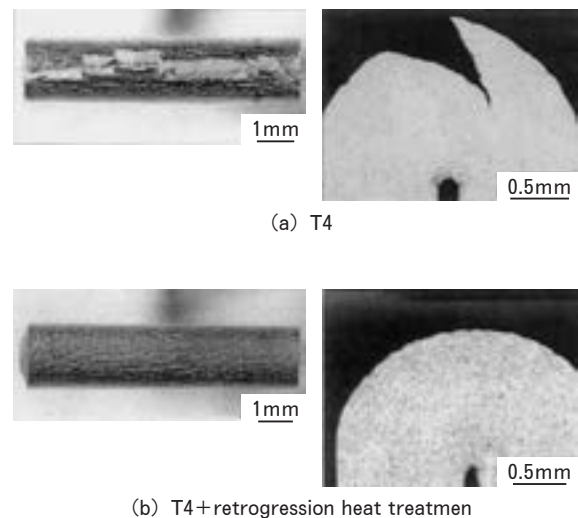


Fig. 2 Example of improvement on bendability of AA6111 alloy sheet by retrogression heat treatment⁵⁾.

善される。また Fig. 3 に示すように、ドアフレームや自動車用の背もたれなどに使用される、6000 系押出し型材の曲げ加工などにも復元処理の適用が検討されており、T5 材や T6 材などに復元処理を行うことで加工性が改善される⁶⁻⁷⁾。

3.2 7000 系合金

7000 系合金は、実用アルミニウム合金の中で最も高い強度を有することから、第二次世界大戦以降、航空機構造材として重要な役割を果たすとともに、自動二輪車、スポーツ用品などの用途に広く用いられている。航空機においてはストリングやフレームなどに用いられるが、例えば板材からフレームを成形する場合には、O 材のコイル素材を用い、曲げ加工を主体としたロール成形を行ってから溶体化処理（焼入れ）、ストレッチ成形（矯正）、人工時効処理、トリムを行う工程が代表的である。ここで、O 材の代わりに W 材（または T4 材）を用いてロール成形を行えば、溶体化処理およびストレッチ成形の工程を省略でき、製造コストの低減が可能となる。しかしながら、W 材は溶体化処理後の自然時効により強度上昇が起こることから、溶体化処理後の自然時効の程度によって強度が大きく変化するため、時効硬化量が大きい場合にはロール成形時に曲げ割れが発生する懸念がある。そこで、著者らは加工前に復元処理を行うことで、安定した曲げ加工性を得ることを試みた⁸⁾。

7475 合金の自然時効材について、180℃に昇温保持したオイルバスで復元処理を行った時のビッカース硬さに及ぼす復元処理時間の影響を Fig. 4 に示す⁹⁾。Fig. 4 より、復元処理の最適条件は 180℃-40s と考えられた。そこで、各自然時効材について 180℃-40s での復元処理前後における曲げ試験結果を Fig. 5 および Table 2 に示す⁹⁾。いずれも復元処理により硬さが低下し、曲げ加工性の向上がみられた。さらに、ビッカース硬さが小さくなるほど、限界曲げ半径が小さい傾向がみられた。

このように、復元処理によって曲げ加工性の改善が確認されたが、Fig. 4 において復元処理後の硬さは、いずれも溶体化処理直後（約 85）まで低下していないことが分かる。7475 合金をベースとして、銅添加量を 0～

1.6mass% まで変化させた場合の溶体化処理直後および自然時効材について、180℃-40s の復元処理前後における硬さ変化を Fig. 6 に示す⁹⁾。復元処理後の硬さは、銅無添加の場合にはほぼ溶体化処理直後まで低下したが、銅添加量の増加に伴って低下量は小さくなり、1.6mass% ではほとんど低下しなかった。さらに自然時効を行わずに、溶体化処理および焼入れ直後に 180℃-40s の熱処理を行った場合には、熱処理後の硬さは銅添加量が多いほど上昇した。また、各種 7000 系合金について、460℃

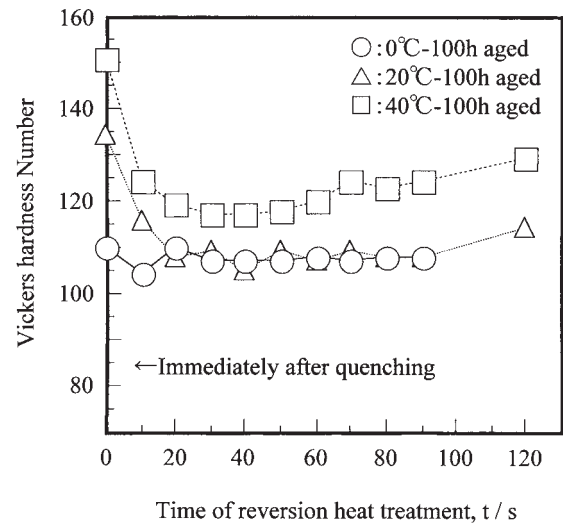


Fig. 4 Influence of reversion time on the hardness of 7475 aluminum alloy sheet at 180℃⁹⁾.

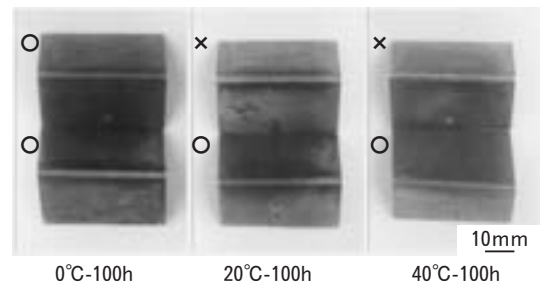


Fig. 5 Appearance of the specimens after bending tests. Upper samples were bent before reversion and lower ones were bent after reversion¹⁰⁾.



Fig. 3 Examples of retrogression bending of large, hard-tempered and complex truck door frames⁶⁾.

Table 2 Bending properties before and after reversion (reversion : 180℃-40s)⁹⁾.

Natural aging		0℃-100h		20℃-100h		40℃-100h	
Reversion		Before	After	Before	After	Before	After
Vickers hardness		110	107	134	105	144	117
Inner bending radius	0mm	×	×	×	×	×	×
	0.25mm	×	×	×	×	×	×
	0.50mm	○	○	×	○	×	○
	1.0mm	○	○	○	○	×	○

(○ : No crack, × : Crack)

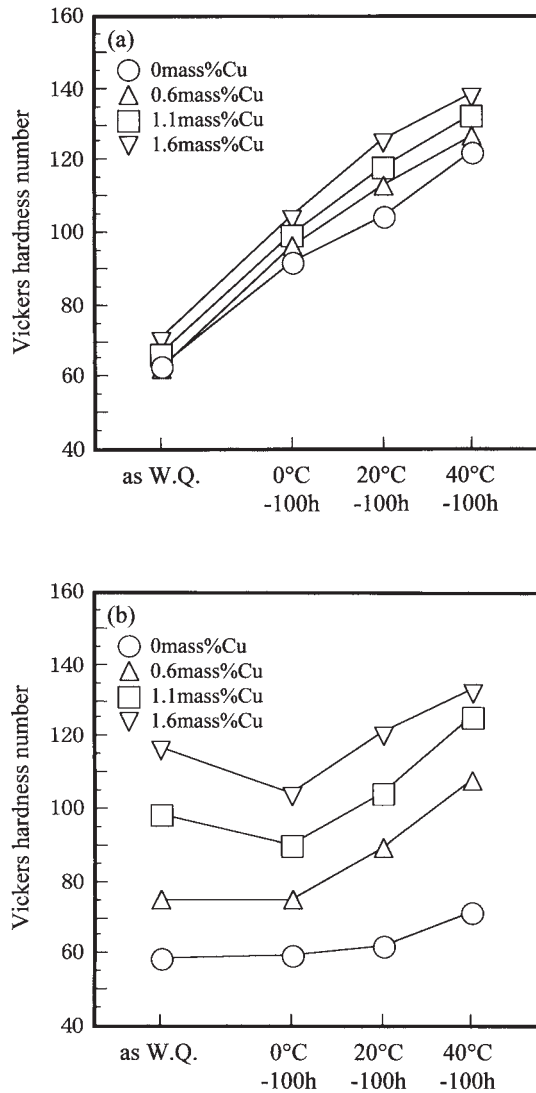


Fig. 6 Influence of copper content on the reversion properties of Al-Zn-Mg alloys in several aging conditions, (a) before reversion and (b) after reversion at 180°C for 40s⁹⁾.

での溶体化処理後、水焼入れを行い、直ちに 150°C で人工時効処理を行った時の硬さ変化を Fig. 7 に示す¹⁰⁾。銅添加量の増加に伴い、30s 程度の時効でも急激な硬さの上昇がみられた。これは、銅を含有することにより、 η および η' 相の核生成が促進され、復元と同時に析出硬化が起こったためと考えられている¹⁰⁾。すなわち、Fig. 4 において復元処理後の硬さが溶体化処理直後まで低下しなかったのは、復元と同時に起こった析出硬化のためと考えられている。

また、7050-T4 材の押し出し管において、拡管加工性の向上を目的とした復元処理の検討も行われている¹¹⁾。Fig. 8 に示すように、前述の曲げ加工と同様、自然時効の進展に伴い素材強度が上昇し、限界拡管率は低下した。そこで、120°C-600s または 160°C-45s で復元処理を行うと、Fig. 9 に示すように強度は低下し、限界拡管率は上昇した。さらに長時間の復元処理 (120°C-3.6ks および

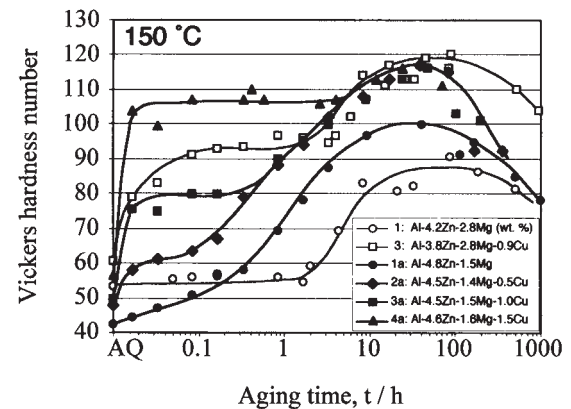


Fig. 7 Aging curves of various 7000 series alloys at 150°C¹⁰⁾.

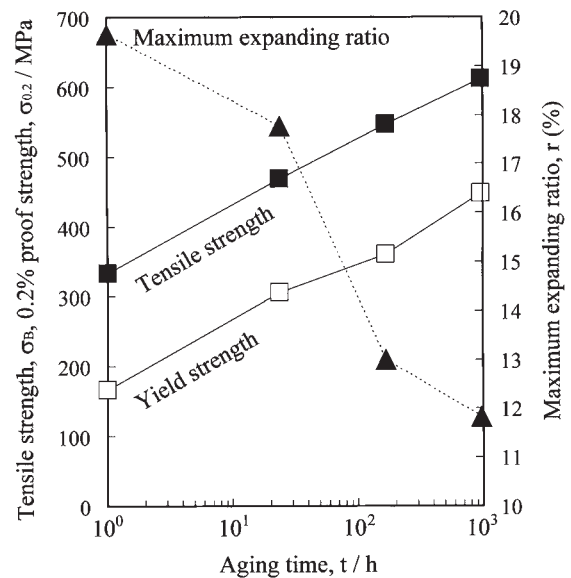


Fig. 8 Effect of natural aging on the tensile properties and cold workabilities of 7050 alloy tube¹¹⁾.

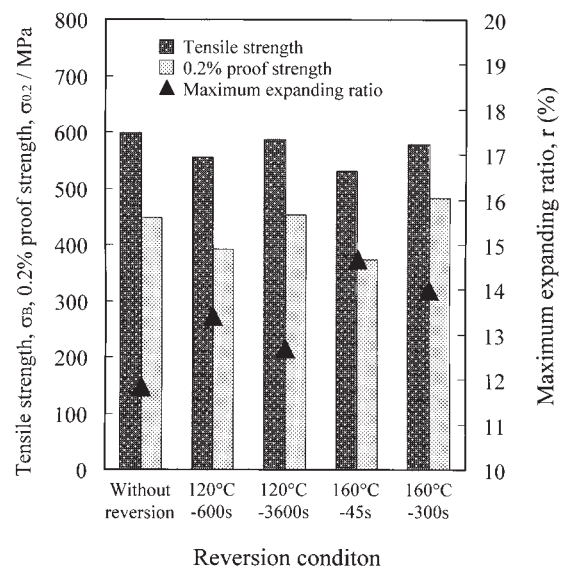


Fig. 9 Effect of reversion time and temperature on the tensile properties and cold workabilities of 7050-T4 tube¹¹⁾.

160°C-300s) を行うと、それぞれ短時間の処理 (120°C-600s および 160°C-45s) に比べて、復元処理中の時効硬化による強度上昇が起こり、限界拡管率の低下がみられた。しかし、ここで興味深いのは長時間の復元処理 (120°C-3.6ks および 160°C-300s) の場合、材料強度は復元処理前とほぼ同等 (ピッカース硬さはいずれも 160~163) であるにも拘らず、限界拡管率は復元処理材の方が高いことである。Fig. 10 に拡管加工後の破断面の走査電子顕微鏡像を示すが、復元処理を行ったサンプル (Fig. 10 (b)) では 1 μ m 程度の大きさの微小なディンプルが観察され、復元処理を行わなかった場合には、それらは観察されなかった。このことから、復元処理を行った場合には、復元処理中の時効硬化によって第 2 相粒子 (η 相) が析出し、母相中に分散したことにより、拡管加工時の単一変形が抑制され、多重すべりが容易になることで、均一変形したと推測された。そのため Fig. 11 に示すように、120°C-3.6ks で復元処理した材料は、拡管加工後の透過電子顕微鏡組織観察においてマイクロバンドが 2 方向に発達している様子が、復元処理を行わなかった材料よりも多く観察されている。

4. 時効硬化特性への利用

6000 系ボディパネル材においては、T4 調質で加工後、塗装焼付け工程で高い強度が得られるよう、塗装焼付け硬化性 (BH 性) が要求される。国内の塗装焼付けは 170°C 程度の温度で数十分の時間行われることから、人工時効初期段階での硬化速度を向上させる必要がある。Fig. 12 に Al-1.26mass%Si-0.48mass%Mg 材の溶体化処理および焼入れ後の 20°C 自然時効が、170°C-30min の BH 処理前後の耐力に及ぼす影響を示すが、焼入れ直後では BH 処理により耐力は著しく上昇したが、2h 程度の自然時効ですでに BH 性は大きく低下し、1 日以上経過すると耐力上昇しなくなることが分かる¹²⁾。そのため、焼入れ直後に予備時効処理を行ったり、あるいは復元処理を行うことで BH 性の付与が行われる^{12~14)}。焼入れ後の自然時効により、BH 性を示さなくなった場合でも、Fig. 13 に示すように 225°C の復元処理を行うことにより、BH 性が付与される¹²⁾。また、Fig. 14 に示すように、復元処理材の BH 性には復元処理前の室温時効が影響を及ぼし、5°C では負の効果、40°C では正の効果のみられた。さらに、Zhuang らも種々の 6000 系合金の BH 性について、予備時効処理と復元処理の効果を調査しており、Table 3 および Table 4 に示すように、銅が添加された場合には予備時効処理の方が復元処理材よりも BH による耐力上昇量が大きくなることを示している¹⁴⁾。Fig. 15 に示すように、70°C 以上の温度で予備時効を行った場合に形成される相は、BH 処理によって β' 相に遷移するが、予備時効処理を行わなかった場合に室温で形成される相は、 β'' に直接遷移しない

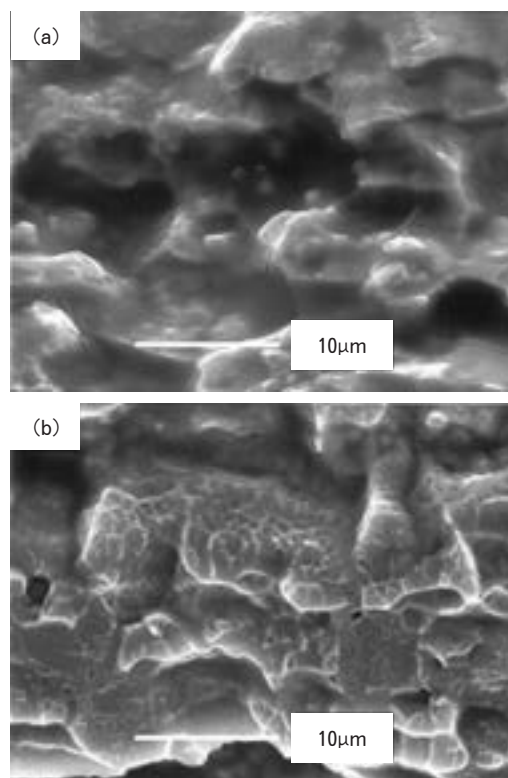


Fig. 10 SEM images of the fracture surfaces after expansion. The samples were (a) without reversion and (b) reversion heat treated at 120°C for 3.6ks. The expanding ratio was (a) 11.8% and (b) 12.7%¹¹⁾.

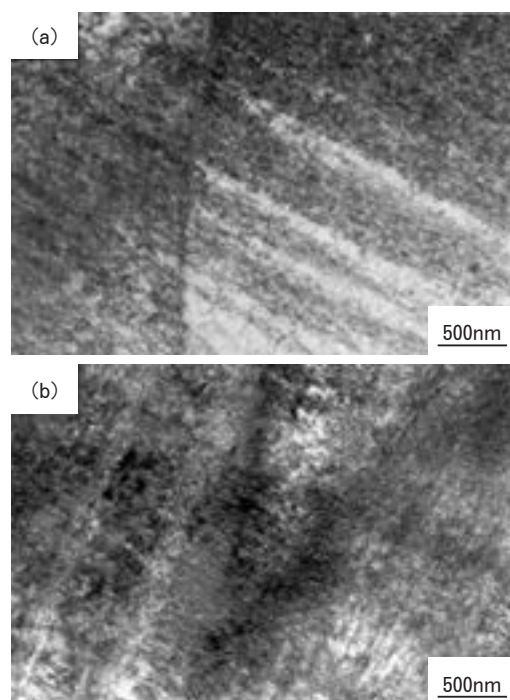


Fig. 11 TEM images of the fracture specimens obtained after expanding test. The samples were (a) without reversion and (b) reversion heat treated at 120°C for 3.6ks. The expanding ratio was (a) 11.8% and (b) 12.7%¹¹⁾.

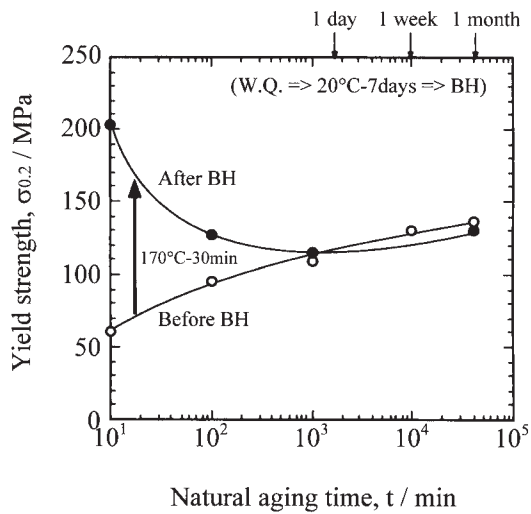


Fig. 12 Influence of natural aging time on the yield strength before and after baking¹²⁾.

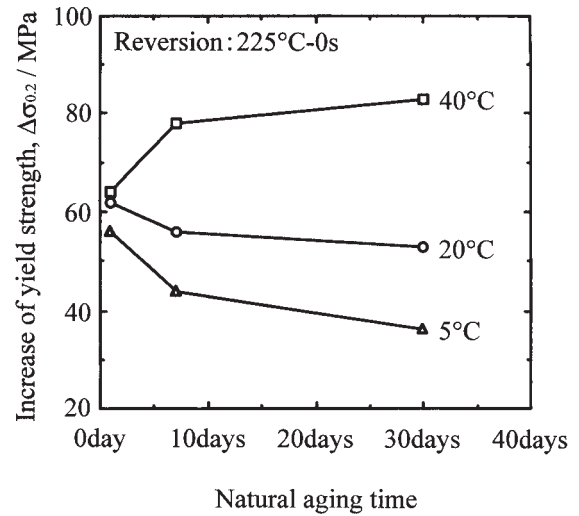


Fig. 14 Influence of natural aging before reversion treatment on the paint bake response (WQ => Natural aging => Reversion => Storage => BH)¹²⁾.

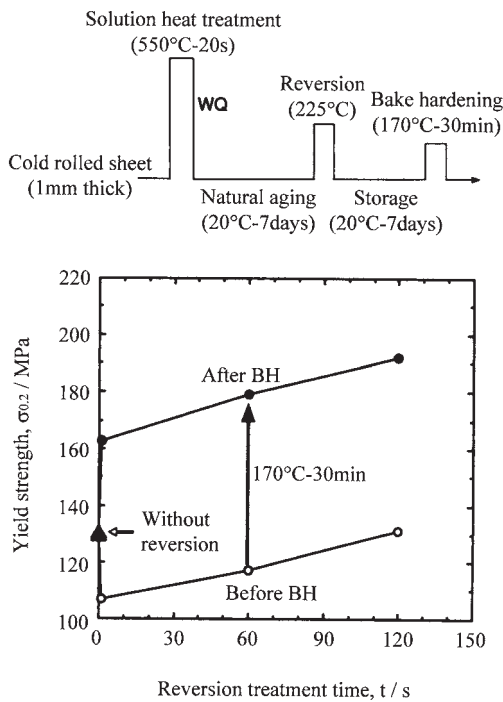


Fig. 13 Improvement of paint bake response in Al-1.26mass%Si-0.48mass%Mg alloy T4 sheet by reversion treatment¹²⁾.

Table 3 Chemical compositions of the test specimens for pre-aging and reversion (mass%)¹⁴⁾.

	A	B	C	D	E
Mg	0.33	0.4	0.48	0.63	0.75
Si	1.15	1.00	1.00	1.10	0.75
Cu	—	0.30	—	—	0.70

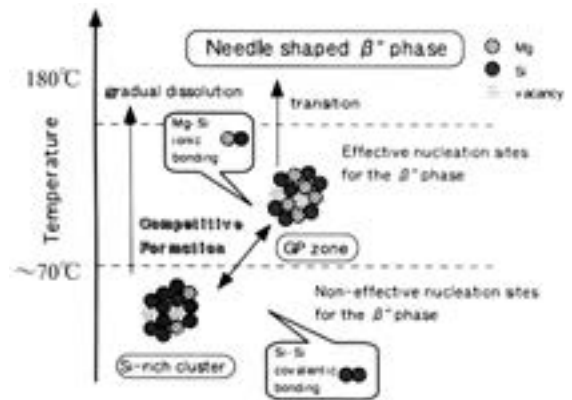


Fig. 15 Schematic diagram of the phase transformation¹³⁾.

Table 4 Effect of pre-aging and reversion treatment on the paint bake response of various 6000 series alloy¹⁴⁾.

Alloy	As natural aged (T4)			Pre-aged (T4P1)			Reversion (T4P2)		
	Before BH	After BH	ΔYS	Before BH	After BH	ΔYS	Before BH	After BH	ΔYS
A	114	145	31	110	198	88	108	210	102
B	129	165	36	122	239	117	115	220	105
C	141	170	29	122	230	108	123	230	107
D	158	190	32	137	231	94	136	245	109
E	160	200	40	137	262	125	143	256	113

BH condition : 180°C-30min

ことから時効初期の硬化速度に差が生じるといわれている^{13,14)}。復元処理の場合においても、室温で形成された相が一部分解されることで、 β'' の析出が容易になりBH性が向上すると考えられている¹⁴⁾。

5. 耐食性向上への利用

上述のように7000系合金は航空機構造材として重要な役割を果たしてきたが、T6調質で使用すると応力腐食割れ(SCC)感受性が高いことから、その感受性が低くなる過時効調質(T73)で用いられてきた。しかし、過時効では強度が低下し、合金本来の実力が発揮できないことから、強度がT6調質と同等でT73調質と同等の耐SCC性を付与できるRRA(Retrogression and Re-aging)処理(T77調質)がCinaによって開発された¹⁵⁾。この処理はFig.16に示すように¹⁶⁾、T6調質後に171-260°Cで短時間の復元(Retrogression)処理を行い、さらにT6調質と同等の人工時効処理を行うものである^{15~20)}。RRAにおける復元処理後(第2ステップ)および再時効処理後(第3ステップ)の硬さ変化の模式図をFig.17に示す^{18,20)}。復元処理のステップでは、復元処理時間に伴って硬さは一旦低下し、その後時効硬化

によって上昇するが、再度過時効によって低下する。再時効のステップでは、復元処理時間に伴って硬さは上昇し、その後低下傾向へと変化する。T6調質と同等の硬さが得られる条件では、耐SCC性はT6材よりも優れる。Fig.18にRRA処理におけるマイクロ組織変化の模式図を示す。T6調質後に粒内に分散しているGPゾーンや微細 η' 相は復元処理によって一旦分解され、強度が低下する。しかし、再時効処理を行うことにより、これらの相は再度生成し、T6材と同様の組織状態に戻ることで強度が上昇する。一方、粒界の η 相は復元処理ではほとんど変化せず、再時効処理により粗大化することで粒子間隔が大きくなり、過時効材と同様の粒界組織になる。そのため、RRA処理材ではT6材と同等の強度を有しつつも、優れた耐SCC性を示す。7475合金における、耐SCC性に及ぼすRRA処理の影響をFig.19に示す²¹⁾。また、このときのT6材とRRA処理材の粒界近傍の組織をFig.20に示す。T6調質では粒界析出物は微細かつ高密度であるのに対し、RRA処理材では粗大化し、析出物の間隔も大きい。7000系合金のRRA処理が開発されたことで、従来SCCが懸念された7055合金などの亜鉛添加量の多い合金の実用化が進み、航空機構造材として適用されている。

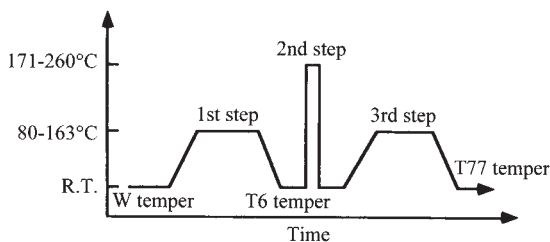


Fig. 16 Schematic model of RRA treatment¹⁶⁾.

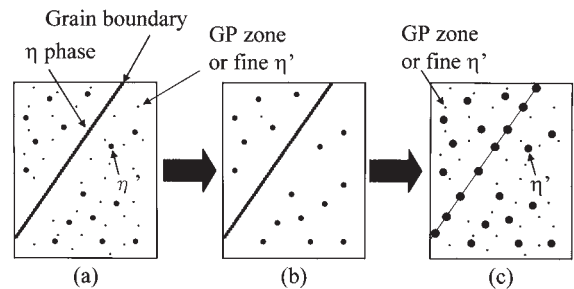


Fig. 18 Schematic diagram of the changes of the microstructure by RRA treatment, (a) T6 temper, (b) after retrogression and (c) after re-aging.

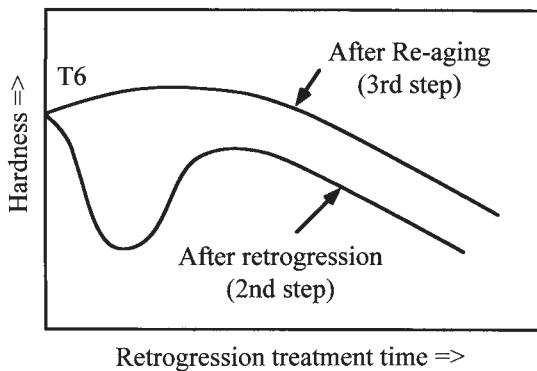


Fig. 17 Schematic diagram of the hardness changes after retrogression and re-aging treatment^{18~20)}.

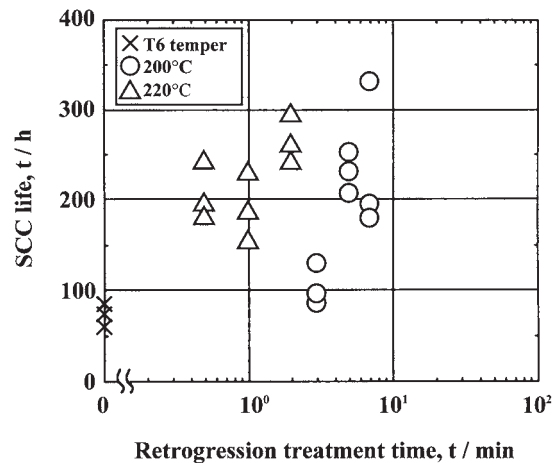


Fig. 19 Effect of RRA treatment on the SCC life of 7475 alloy sheet²¹⁾.

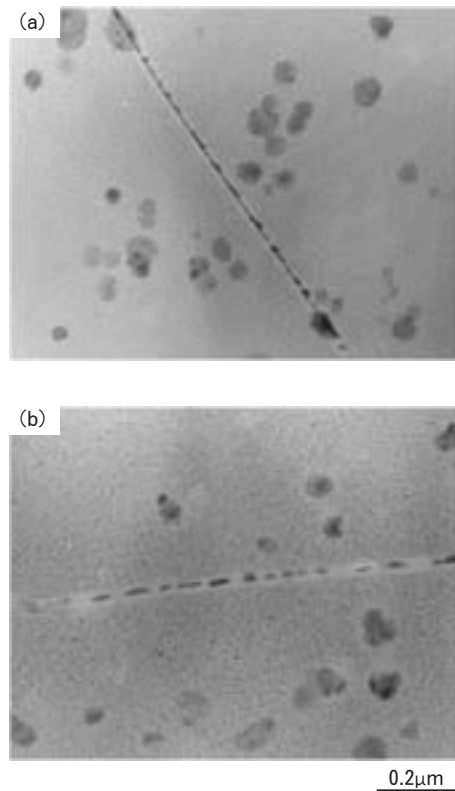


Fig. 20 Microstructures of the grain boundaries of 7475 alloy, (a) T6 temper and (b) RRA treated²¹⁾.

6. おわりに

復元処理では GP ゾーンや準安定相などの微細な相の分解とともに、時効析出が起こる場合もあり、処理による組織変化は複雑である。そのため、単なる軟化処理の一つにとどまらず、時効硬化過程や耐食性の制御が可能である。上述のように、工業的に復元処理を用いた例は多く、今後もその応用が期待される。

参考文献

- 1) M. V. L. Gayler : J. Inst. Metals, **28** (1922), 213.
- 2) 村上陽太郎 : アルミニウム材料の基礎と工業技術, 軽金属協会, (1985), 142.
- 3) R. H. Beton and E. C. Rollason : J. Inst. Metals, **86** (1957-58), 77.
- 4) 箕田 正, 浅野峰生, 渋谷和久 : 塑性と加工, **46** (2005), 119.
- 5) Aluminium International Today, Nov./Dec. (2002), 36.
- 6) S. R. McKenzie : Light Metal Age, June (1997), 36.
- 7) J. C. Benedyk and S. Mostovoy : Light Metal Age, Feb. (1997), 28.
- 8) 都筑隆之, 吉田英雄, 箕田 正ほか : 低コスト胴体構造部品加工法の開発, (航空機部品・素材産業振興に関する調査研究成果報告書, No.807), 日本航空宇宙工業会, (1994), 97.
- 9) 箕田 正, 吉田英雄, 都筑隆之 : 軽金属, **49** (1999), 161.
- 10) S. K. Maloney, I. J. Polmear and S. P. Ringer : Mater. Sci. Forum, **331**, (2000), 1055.
- 11) 中井康博, 箕田 正, 松田眞一, 吉田英雄 : 軽金属, **56** (2006), 651.
- 12) 内田秀俊, 吉田英雄 : 軽金属, **46** (1996), 427.
- 13) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦 : 軽金属, **51** (2001), 215.
- 14) L. Zhuang, E. de Haan, J. Bottema, C. T. W. Lahaye and P. De Smet : Mater. Sci. Forum, **331**, (2000), 1309.
- 15) B. M. Cina : US Patent 3,856,584, (1974).
- 16) 内田秀俊, 吉田英雄 : 軽金属, **45** (1995), 41.
- 17) W. H. Hunt, Jr. and J. T. Staley : Light-Weight Alloys for Aerospace Applications, Ed. by E. W. Lee, E. H. Chia and N. J. Kim, TMS, (1989), 111.
- 18) N. C. Danh, K. Rajan and W. Wallace : Metall. Trans. **14A** (1983), 1843.
- 19) J. K. Park and A. J. Ardell : Metall. Trans. **15A** (1984), 1531.
- 20) M. U. Islam and W. Wallace : Metals Tech., **10**, (1983), 386.
- 21) 箕田 正, 吉田英雄, 伊原木幹成ほか : 低コスト胴体構造部品加工法の開発, (航空機部品・素材産業振興に関する調査研究成果報告書, No.807), 日本航空宇宙工業会, (1994), 67.

耐傷つき性に優れたプレコートアルミニウム板*

道木隆徳** 細見和弘**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 118-122

Pre-Coated Aluminium Sheets with
Anti-Scratch Characteristic

Takanori Douki and Yasuhiro Hosomi

In press formed products, the use of the pre-coated aluminium sheets has been increasing. It is superior in the quality, yield, and the reduction of production cost. Many characteristics are encountered in the coating of the pre-coated aluminium sheet. One of the important characteristics is the anti-scratch characteristic. To improve the anti-scratch characteristic of the pre-coated aluminium sheet, the most effective method is to add some beads into the coating. We investigated the relation between the anti-scratch characteristic and the quantity and type of the beads added. The beads were made of resin or inorganic material. In the case of resin beads, the anti-scratch characteristic was improved with a lower coefficient of friction. On the other hand, in the case of inorganic beads, the anti-scratch characteristic was better even though the coefficient of friction was higher. The reason of the difference is thought that the resin beads have high lubricity while the inorganic beads have good supporting characteristic. The Polytetrafluoroethylene (PTFE) beads were the most effective for the anti-scratch characteristic in the press forming process.

1. はじめに

近年、電子機器には小型化、軽量化、高機能化が求められており、携帯電話やデジタルカメラ及びノートパソコンなどの携帯型電子機器筐体には、高強度で軽量かつ加工性が良好なアルミニウム板の採用が増えている。また、低コスト化の要求も高まっており、生産効率の向上が望まれている。

従来は、プレス成形後に塗装もしくはアルマイトを施すポストコート方式が一般的であったが、複雑な形状に成形されたプレス加工品に、均一な塗装をすることは難しく、品質の向上が難しかった。また、個々の成形品に塗装やアルマイトを施すのは生産効率も悪く、高コストの要因となっていた。そこで、成形前の金属板に、あらかじめ塗装されるプレコート材¹⁾やフィルムラミネート材が期待されている。特に均一かつ高速度でロールコートすることにより、高品質かつ低コスト化が可能であり、かつ軽量化に優れたプレコートアルミニウム板が注目を

集めている。

プレコートアルミニウム板には、高性能を狙った放熱性、導電性、潤滑性、成形性などのほか、成形加工時の耐傷つき性が求められる。また、電子機器の加工、組み立ての大半が海外に移り、輸送時や、手作業による組み付け時に発生する傷の防止も重要である。

プレコートアルミニウム板に発生する「傷」は、摺動物との接触により生じたへこみであり、そのへこみは、塗膜のムシレ跡、削られへこんだ跡や、アルミニウム素地がへこんだ跡である。したがって、傷を防止するには、金型との接触を和げ、滑り性を向上させるビーズの添加、ワックスなどの潤滑剤の添加、さらには、塗膜樹脂やアルミニウム合金の剛性を上げればよい。しかしながら、プレコート材には、プレス成形性など耐傷つき性以外にも要求機能があるため²⁾、塗膜樹脂やアルミニウム合金を変更することは難しい。このため、プレコート塗膜に耐傷つき性を持たせるべく、ビーズやワックス等を添加するのが一般的である^{3)~11)}。ここでは、プレコート塗膜にビーズを添加すること⁶⁾により耐傷つき性に及ぼす影響について述べる。

* 表面技術, 57 (2006), 133 に主要部掲載

** 研究開発センター 第三部

2. 耐傷つき性プレコートアルミニウム板の構成

Fig. 1 に一般的な耐傷つき性プレコートアルミニウム板の構成を示す。耐傷つき性プレコートアルミニウム板は、アルミニウム板と、プレコート層から成り、そのプレコート層は、化成処理皮膜と、樹脂塗膜層から構成されている。化成処理皮膜は、アルミニウム板と樹脂塗膜層との密着性の向上及びアルミニウム板の耐食性の向上を目的とするリン酸クロメート皮膜が一般的である。この皮膜組成物中のクロム量は約 $20\text{mg}/\text{m}^2$ であり、その皮膜厚さはきわめて薄く、 $0.1\mu\text{m}$ にも満たない。なお、リン酸クロメート中のクロムは、毒性が指摘され規制の対象とされている六価のクロムではなく、三価のクロムである。

一般にプレコート層は、一層もしくは、化成処理皮膜層との密着力を強固にするために、下塗り層や中塗り層

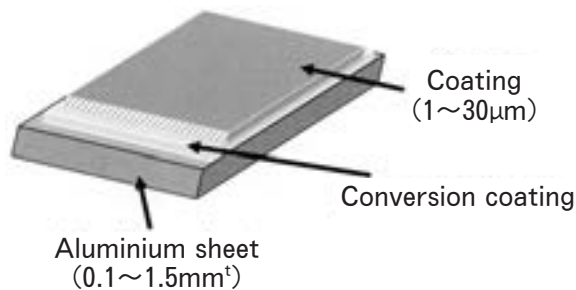


Fig. 1 Formation of pre-coated aluminium sheet.

を設けた複数層からなる。ここでは、密着力に及ぼす各種ビーズ添加の影響を最小限に抑えるため、市販の下塗り用ポリエステル樹脂塗料を $4\mu\text{m}$ 塗装した上に、市販のポリエステル系樹脂に樹脂とビーズの体積比が9:1となる様、各種ビーズを添加した上塗り層を $15\mu\text{m}$ 設けた。

今回検討に用いたビーズは、シリコン（平均粒径 $13\mu\text{m}$ ）、ナイロン（同 $10\mu\text{m}$ ）、ポリテトラフルオロエチレン（以後PTFEと称す。同 $10\mu\text{m}$ ）、アクリル（同 $18\mu\text{m}$ ）の樹脂系ビーズ、ガラスビーズ（同 $13\mu\text{m}$ ）、ニッケルビーズ（同 $10\mu\text{m}$ ）の非樹脂系ビーズである。なお、ガラスビーズには、塗料樹脂との比重差を最小とするために中空軽量タイプのビーズを用いた。塗装基板にはA1050-H24板厚 0.8mm のアルミニウム板を使用した。各プレコートアルミニウム板の走査型電子顕微鏡（以後SEMと称す）写真をFig. 2に示す。各塗膜とも塗膜表面からビーズが露出している様子が確認できる。

3. 耐傷つき性評価

耐傷つき性の評価には、ハウデン式摩擦試験機を用いた^{2),6)}。その模式図をFig. 3に示す。試験条件は、荷重 4.9N 、摺動速度 $4\text{mm}/\text{s}$ 、摺動回数を100回とした。そして、摩擦試験後の摺動痕の程度からTable 1に示す判定基準で耐傷つき性を評価した。なお、摺動部の面圧は、通常のプレス成形時の面圧（数MPa）と比較し、数十

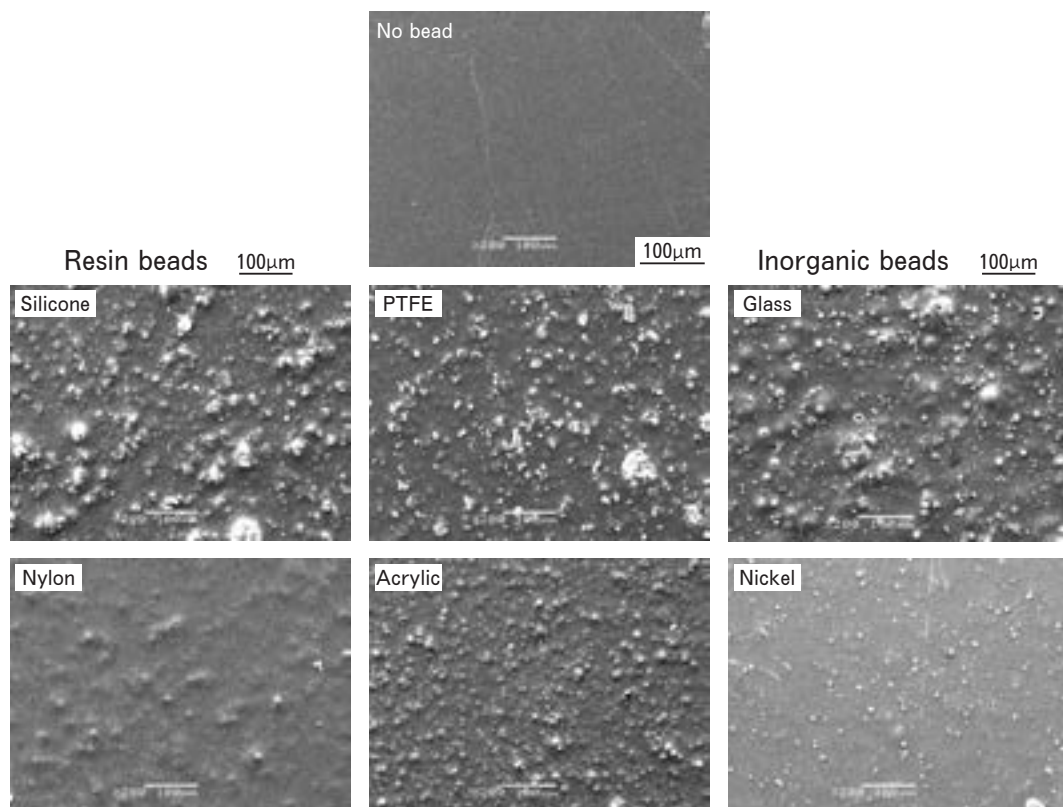


Fig. 2 SEM Images of pre-coated aluminium sheets.

Table 1 Criteria of anti-scratch characteristic.

Mark	Scratch Image	Criteria
1 (bad)		Scratch can be distinguished by the tip of a finger.
2		Scratch can be distinguished by the fingernail head.
3		Scratch can be distinguished surely by watching.
4		Scratch can be distinguished slightly by watching.
5 (good)		Scratch can not be distinguished by watching.

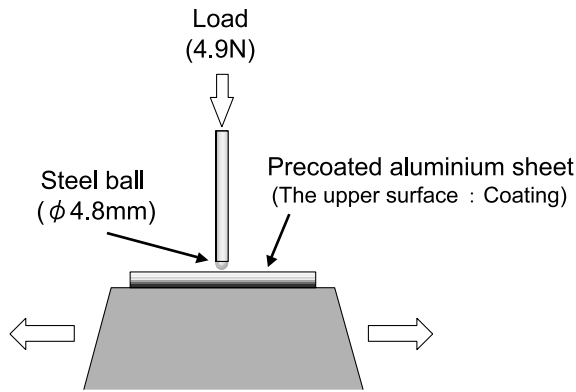


Fig. 3 Schematic illustration of Bowden & Laben type friction tester.

倍の高い圧力であり、プレス成形時よりも、過酷な条件設定とした。また、摺動時の摺動抵抗から摩擦係数を求めた。

その結果、Fig. 4 に示すように、ビーズの添加により耐傷つき性の向上が認められたが、ビーズによりその効果が異なった。最も耐傷つき性に優れていたのは、シリコンビーズ、PTFE ビーズ、ガラスビーズ、ニッケルビーズを添加した4種類の塗膜であった。

次に、耐傷つき性を、摩擦係数で整理すると、Fig. 5 に示すように、樹脂系ビーズは、摩擦係数が低いほど耐傷つき性が良好となる傾向があり、非樹脂系ビーズは摩擦係数が高くと耐傷つき性が良好であった。

樹脂系ビーズである PTFE ビーズを添加した塗膜と、非樹脂系ビーズであるガラスビーズを添加した塗膜の、パウデン試験後の表面と断面の SEM 写真を Fig. 6 に示す。PTFE を添加した塗膜では、表面の SEM 写真で白く観察される PTFE ビーズが摺動部にも分布し、摺動によりつぶされた姿が観察され、断面の SEM 写真からも摺動部で新たなビーズが顔を出す姿が観察された。したがって、樹脂系ビーズは、次々に顔を出すビーズが摺動子と塗膜との衝撃の吸収や、滑り性の向上に寄与し、

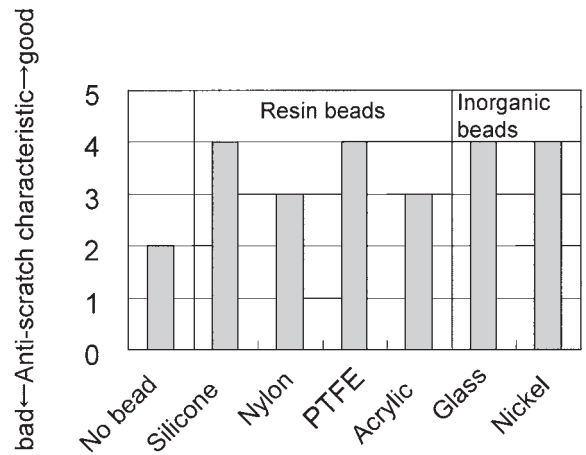


Fig. 4 Anti-Scratch characteristic of precoated aluminium sheets.

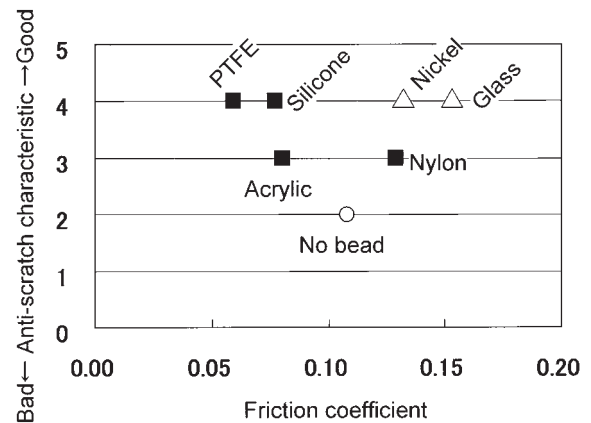


Fig. 5 Relation between friction coefficient and anti-scratch characteristic.

傷を防止しているものと考えられる。一方、中空のガラスビーズを添加した塗膜では、表面及び断面の SEM 写真から摺動により傷ついたガラスビーズが観察された。したがって、非樹脂系ビーズは、ビーズの剛性により、摺動子と塗膜が直接接触することを防止し、傷の発生を防

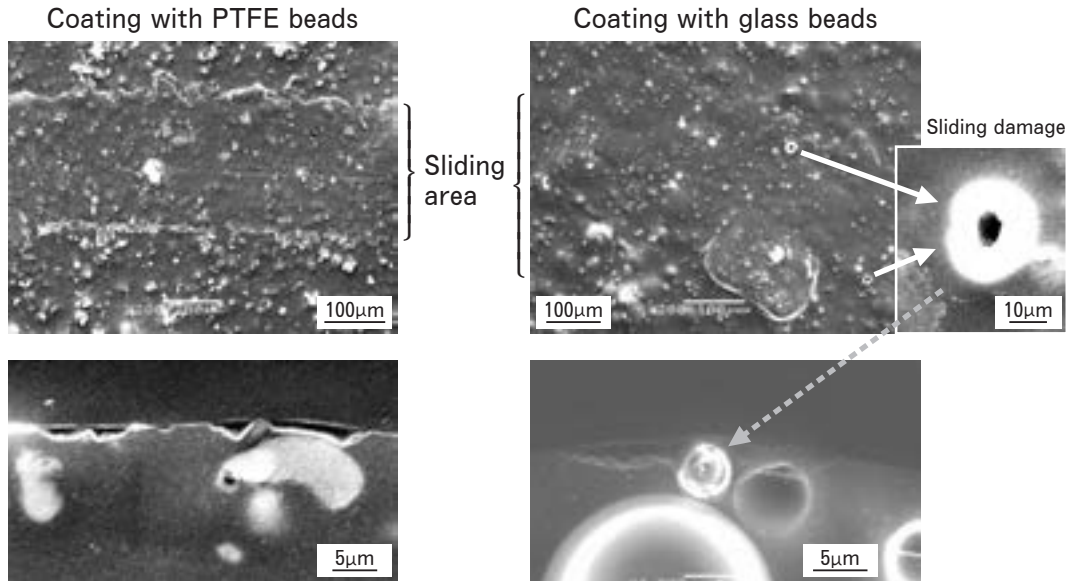


Fig. 6 SEM images of the surface and cross section of sliding area.

止しているため、摩擦係数が高くとも耐傷つき性に優れていると考えられる。

4. 成形性評価

プレコートアルミニウム板は、ほとんどの場合プレス成形されるため、前記のビーズを添加したプレコートアルミニウム板の成形性も評価した。一般的な絞り成形試験機を用い、ダイス内径が52.8mm、ポンチ径が50mm、ポンチとダイスの肩はR5の金型を使用した。また、ポンチ速度は120mm/min、しわ押え力は30kNとした。成形にはφ90mmのプレコートアルミニウム板を用い、塗装面がダイス側になるようにした。未塗装面には、低粘度潤滑剤を1g/m²塗布し、表面状態の違いによる影響が最小限になるようにした。

Fig. 7に成形試験結果を示す。PTFEを添加したプレコートアルミ板の成形性が最も良く、ガラスビーズを添加したプレコートアルミ板の成形性が最も悪かった。次に、成形試験結果を摩擦係数で整理した結果をFig. 8に示す。摩擦係数が低いほど成形性が高くなる傾向にあり、滑り性の良否が、成形性の優劣に反映されることを示唆している。したがって、耐傷つき性の塗膜といえども、成形性を考慮した場合、摩擦係数を低減する塗膜設計が必要となり、摩擦係数が高い非樹脂系ビーズではなく、摩擦係数が小さく、耐傷つき性に優れた樹脂系のPTFEビーズが有利と考えられる。

5. 耐傷つき性に優れたプレコートアルミニウム板の実用例

耐傷つき性に優れたプレコートアルミニウム板の例をFig. 9に示す。Fig. 9(a)は樹脂系ビーズ添加により耐

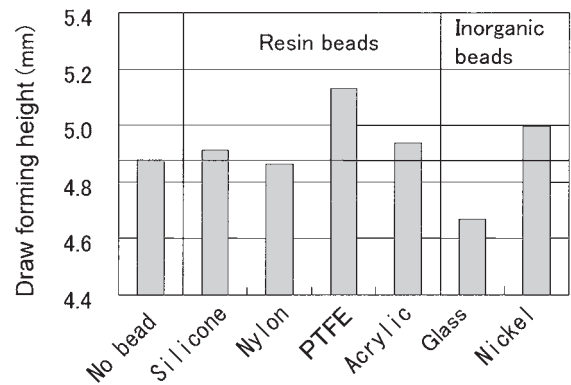


Fig. 7 Draw forming height of precoated aluminium sheets.

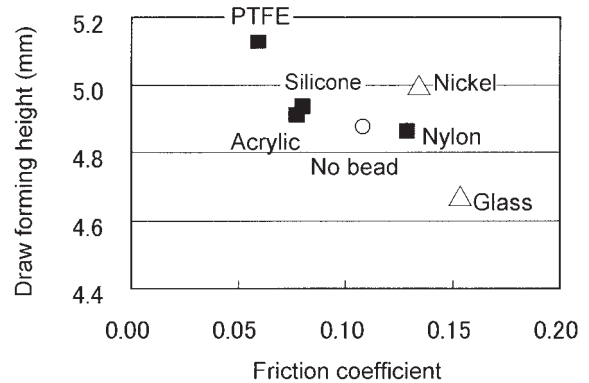
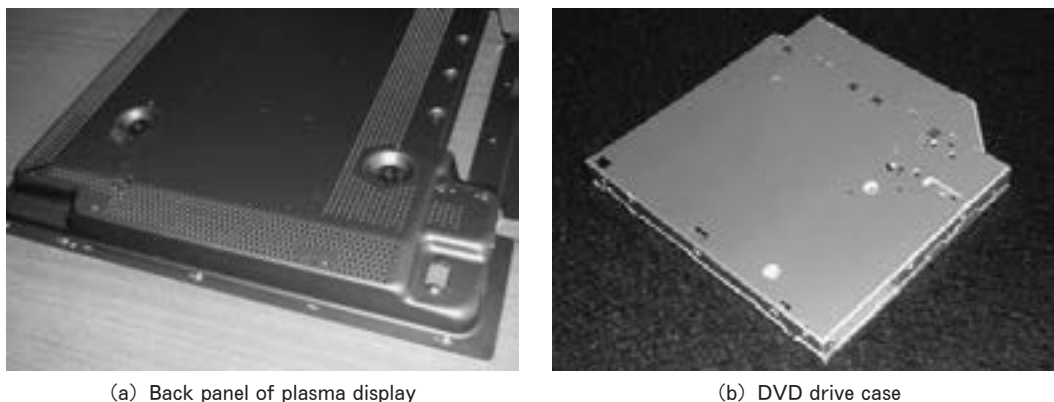


Fig. 8 Relation between friction coefficient and draw forming height.

傷つき性を高めたプレコートアルミニウム板で、成形加工した大型プラズマディスプレイのバックパネルである。耐傷つき性に優れたプレコートアルミニウム板の採用により、プレス成形後の塗装が省略され、大型プラズマディ



(a) Back panel of plasma display

(b) DVD drive case

Fig. 9 Aluminium sheet with scratch resistance coating.

スプレィの低コスト化、軽量化を実施した一例である。Fig. 9 (b) は、ノートパソコン用の DVD ドライブのケースである。気温が高い東南アジアでの加工、組みつけが主流であるため、汗をかいた手による組付け時に、手あかの付着を防止せねばならず、塗装により耐指紋性を向上させる必要がある。一方、電気的なノイズ防止のため、パソコン本体との導電性が要求されるため、金属ビーズが採用されており、ワックスと組み合わせることにより、耐傷つき性、成形性、導電性及び耐指紋性に優れた塗膜設計がなされている。

6. おわりに

これまで、樹脂系、非樹脂系の各種ビーズの添加が耐傷つき性に及ぼす影響について述べ、さらに成形性にも配慮した塗膜設計についての指針を解説してきた。しかしながら、プレコートアルミニウム板には、耐傷つき性や成形性のほかに、導電性、意匠性など複数の機能が要求されることが多く、最近では IT 関連機器の高機能化に伴い、要求機能の複合化が急速に進んでいる。したがって、要求される複数の機能とのバランスに応じてビーズの種類や組み合わせがその都度検討され、さらにはワックスとの組み合わせや塗膜樹脂の選定が行われるのが現状である。

高まるニーズに併せ、プレコートアルミニウム板の更なる高機能化が進めば、プレコートアルミニウム板の世界は、大きく広がっていくものと期待している。

参考文献

- 1) 町田輝史：プレス技術, **33-10** (1995), 18.
- 2) 大沢泰明：軽金属, **50** (2000), 552.
- 3) JR Carroll, RM Bradley and AI Kalmikoff : Surface Coatings International, **77** (1994), 435.
- 4) 高谷松文, 橋本和明, 戸田善朝, 中岸 豊, 坂口雅章, 前嶋正受：軽金属学会第 103 回秋期大会講演概要, (2002), 185.
- 5) 伊藤秀男, 竹島義雄：本誌, **35** (1994), 166.
- 6) 道木隆徳, 伊藤秀男, 城戸孝聡, 細見和弘：軽金属学会第 105 回秋期大会講演概要, (2003), 237.
- 7) 道木隆徳, 城戸孝聡, 細見和弘：軽金属学会第 106 回春期大会講演概要, (2004), 327.
- 8) 道木隆徳, 細見和弘：軽金属学会第 107 回秋期大会講演概要, (2004), 199.
- 9) 道木隆徳, 細見和弘：軽金属学会第 108 回春期大会講演概要, (2005), 283.
- 10) 道木隆徳, 細見和弘：表面技術協会第 113 回講演大会概要, (2006), 238.
- 11) 細見和弘, 伊藤秀男：日本国特許 開 2004-98624, (2004).

アルミニウムリサイクル材使用 「SUNTORYマーメイド号」航海後の素材状況調査*

尾崎良太** 前田興一***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 47 No. 1 (2006), pp. 123-127

Material Condition after the Voyage on Recycled Aluminum Yacht "SUNTORY-Mermaid"

Ryota Ozaki and Koichi Maeda

Mr. Kenichi Horie attained the voyage by "SUNTORY-Mermaid" by himself without stopping around the world in 2005. In recent years a yacht likes to reduce its whole weight for the fast speed and easy control. Because this voyage was long and had to go through stormy seas, aluminium alloy 5083 was used for the body part. And the materials were made by recycled alloys for the concept of environmental preservation. Alloy 5083 has the good strength, high corrosion resistance and is easily welded. Therefore 5083 alloy is widely used as a material for Aluminium yacht. This report describes the damage and corrosion condition of the aluminium material after the voyage of "SUNTORY-Mermaid". The usefulness of the recycling aluminium of 5083 alloy was confirmed.

1. はじめに

2005年6月7日に、堀江謙一氏による単独無寄航世界一周の航海が達成された¹⁾。本稿では航海に用いられた「SUNTORYマーメイド号」の航海後のアルミニウム素材の状況について報告する。

本航海は、2004年10月に新西宮ヨットハーバーを出航し、南米最南端のホーン岬、南アフリカの喜望峰を経由しインド洋、オーストラリア沖を経て西宮に帰港するホーン岬東回り世界一周、約5万キロメートルを約250日(約8ヶ月)かけて航海された²⁾。Fig. 1に使用されたヨット「SUNTORYマーメイド号」の設計図³⁾を示す。

本ヨットは、横山一郎氏(マリンデザインシステム)により設計、鈴木造船(株)にて製造されたもので、全長13.1m、幅2.4mとスリムな船型である³⁾。

本船は船体にリサイクルしたアルミニウム合金A5083、セールにペットボトルのリサイクル材を使用、また電源を太陽電池により賄うなど環境に配慮した。

2. 外観

船体の外観を Fig. 2 に、船体内面の外観を Fig. 3 に示す。本ヨット船体には住友軽金属工業(株)が納入したリサイクルアルミニウム合金材5083が使用された。

船外のアルミニウム合金部分には中国塗料(株)製の船体用塗料によって塗装が施された。一方、船内の塗装はされずにアルミニウム合金素材のままの状態である。

また、プロペラは一部でアルミニウム合金が使用されており、キールは鋼(SS400)と鉛で構成され、船体のアルミニウム合金部材を含めて、それぞれ亜鉛を用いた陰極防食が施されている。キールやプロペラと船体との異種金属が接触する部分に関しては、樹脂を埋め込んで直接接触を避けており、異種金属接触腐食を防いでいた。

3. 航海後の損傷状況

3.1 船体外面のアルミニウム部

船体に施された塗料の仕様を Table 1 に示す。また、Fig. 4 に船体外面の塗装状況を示す。船体の塗装状態は全般的に健全であり、貝類等の付着もほとんど無くアルミニウムが露出した部分も見られなかった。

* 軽金属溶接, 44 (2006), 181 に主要部掲載

** 研究開発センター 第四部

*** 研究開発センター 第五部

Table 1 The paint of outside surface of "SUNTORY-Mermaid".

Paint part	Item	Products	System
Bottom	Primer	ALP-500	Epoxy
	Binder	Vinyl AC-HBS	Vinyl
	Anti-fouling paint	Seafrontier H Seafrontier	Tin-free anti-fouling with hydrolysis mechanism
Hull	Primer	ALP-500	Epoxy
	Top coat	Lumistar	—

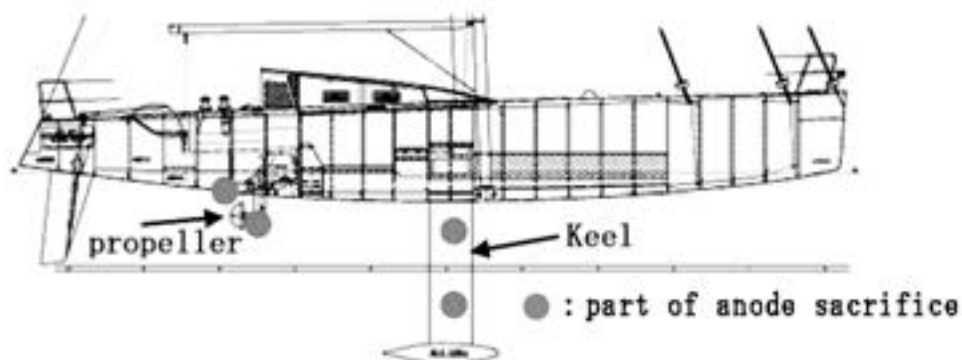
Fig. 1 Plan for "SUNTORY-Mermaid" (Designed by Mr.Ichiro Yokoyama)³⁾.

Fig. 2 External appearance of "SUNTORY-Mermaid".



Fig. 4 The paint condition of the external surface of "SUNTORY-Mermaid".



Fig. 3 Appearance of the inside of "SUNTORY-Mermaid".

ただし Fig. 5 に示したように、船体に後付けされたステンレス鋼製の円盤周りで唯一塗装ふくれが生じていた。吃水面より上であるため、船体への影響は特に問題のないものと考えられた。

3.2 船体内面のアルミニウム部

船体内面はアルミニウム材が無処理で使用されていたが、全般的に顕著な腐食による損傷は見られず健全であった。船内に海水が浸入してくるキャビン内では、唯一マスト部のビス周りで軽微な異種金属接触腐食によると思われる孔食が観察された。Fig. 6 にマスト部の外観を示す。デプスゲージでの測定によれば、この部分の腐食深さは、200 μm 程度であった。キャビン床下では海水が

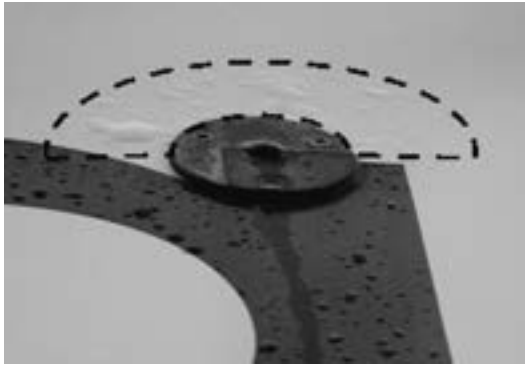


Fig. 5 The paint condition of a stainless-steel disk circumference.



Fig. 7 Appearance of a keel.



Fig. 6 Corrosion appearance of the screw circumference part of the cabin mast of the inside of "SUNTORY- Mermaid".



Fig. 8 Appearance of a propeller.

侵入していたと見られる場所もあったが、顕著な腐食は認められなかった。

3.3 その他

キール（鉄及び鉛）の外観を Fig. 7 に示す。キール部に顕著な腐食は見られなかったが、塗装剥がれやふくれが多く認められた。

プロペラ部の外観を Fig. 8 に示す。プロペラについても顕著な腐食や損傷等は認められず、健全であった。

3.4 犠牲陽極材

亜鉛合金製犠牲陽極材の損傷状況を Fig. 9 に示す。犠牲陽極材は船体に 2 箇所（対 アルミニウム）、キールに 2 箇所（対 鋼）及びプロペラに 2 箇所に設置されており、比較的均一に消耗していた。

船体及びキールに設置された犠牲陽極材について、本航海での発生電流密度を推定した。発生電流密度 i_0 (mA/m²) は、有効時間を航海期間の 250 日とし、亜鉛合金の厚さ減少程度から次式 (1) ~ (4) により求めた。



$$V = A_t \quad (2)$$

$$I_{total} = VdnF/M_{Zn} \quad (3)$$

$$I_0 = I_{total}/sA \quad (4)$$

ここで、 V は消耗した犠牲陽極材の体積 (m³)、 A は犠牲陽極材の表面積 (m²)、 t は減少板厚 (m)、 d は Zn の密度 (g/m³)、 M_{Zn} は Zn の原子量 (g)、 n は価数、 F はファラデー定数、 s は有効時間 (s) である。

本航海でのアルミニウム合金部材に対する亜鉛の発生電流密度は、おおよそ 2.5A/m² であった (Table 2)。

保護亜鉛の発生電流は一般に 2.5~10A/m² の数値が用いられており、本航海での発生電流密度は防食に妥当な数値と考えられた。

4. 溶 接 部

船体はアーク溶接で建造されている。その溶接部も航海後には割れなどの欠陥や損傷は見られず、非常に健全な状態が保持されていた。これらの状態の一部を Fig. 10 ~ Fig. 13 に示す。また、上部構造や付属部品等の非強度部材ではビード幅は狭く溶接されており、ひずみや変形を抑制しようとした形跡が見られた。また、

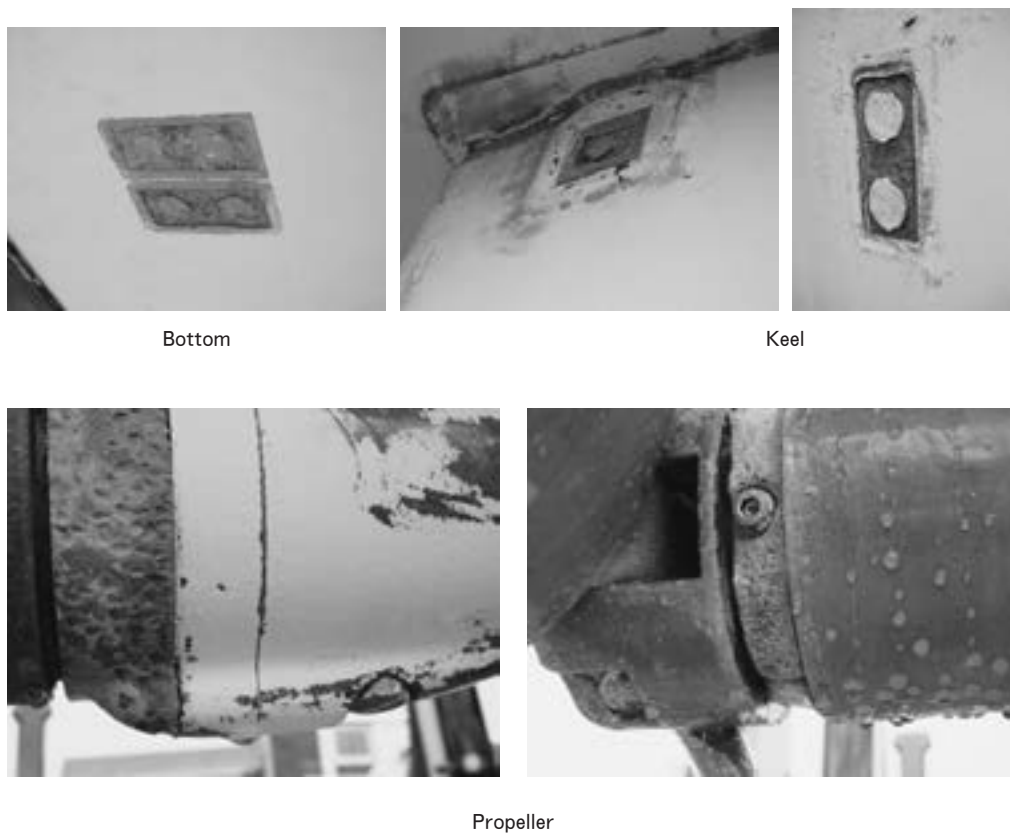


Fig. 9 The damage condition of sacrifice anode.

Table 2 Generating current density of sacrifice anode zinc (the amount of self-corrosion is disregard, reference value)

Protection object	Installation part	Sacrifice anode size (Length, L×Width, W ×Thickness, t/mm)	Effective surface area	Consumption thickness	Presumed generated current density
Aluminum part	Hull	150L×75W×15t	0.007m ²	About 4 mm	2.5A/m ²
Steel part	Keel	150L×75W×20~25t	0.007m ²	About 7 mm	4.4A/m ²

アーク溶接以外にはハッチ部に抵抗スポット溶接が使用されていたが、同様に全く問題は認められなかった (Fig. 14)。

5. ま と め

船体の外面側の塗装状態が健全であったこと、また陰極防食が十分に作用していたことから、アルミニウム合金を使用した部材は健全で、腐食は認められなかった。一方、船内に関して、全体的に健全で腐食は認められなかったが、唯一マスト部のビス周りで約 200 μ m 深さの孔食が認められた。

また、溶接部についても割れなどの損傷は全く認められず、問題視すべき点はなかった。5083合金が環境の厳しい外洋航海においても有用で、かつ安全性の高いアルミニウム材料であることが改めて確認された。



Fig. 10 Appearance of the inside of a bow.



Fig. 11 Appearance of cabin upper part.

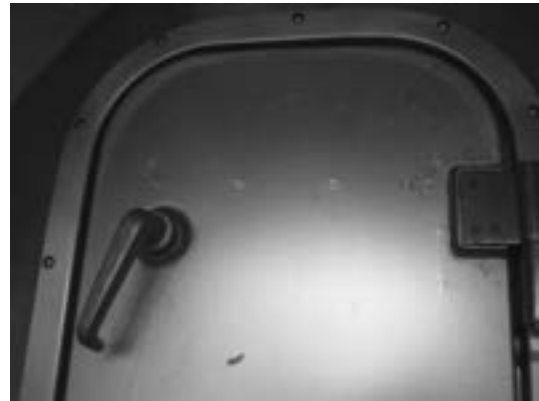


Fig. 14 Resistance spot welding of a door part.



Fig. 12 Appearance of cabin low part.

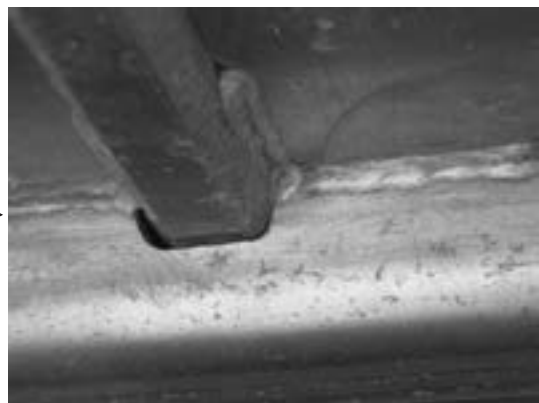


Fig. 13 Appearance of cabin ceiling part.

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、調査を快く許可して頂いた堀江謙一氏及び関係者各位に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 堀江謙一：ひとりぼっちの世界一周航海記，理論社，(2005)
- 2) 山田 晋：軽金属溶接，42-2 (2004)，37.
- 3) ホームページ
<http://www.suntory-mermaid.com/index.html>

TECHNICAL REVIEW

Current Trend of Aluminum Applications for Automobile Body and Its New Technologies*

Hideyuki Uto**

The reduction of fuel consumption of vehicles is currently required because of controlling greenhouse gas emissions concerning the issue of global warming. In the developed countries, the regulations for the fuel consumption or the emissions become strict, thus the trend to control greenhouse gas emissions in Japan, Europe, North America is summarized. Car manufacturers are making significant efforts to reduce the weight of their cars, because it is one of the important ways for the reduction of a vehicle's fuel consumption. It is required also for driving performance. The use of aluminum alloys for automobile parts has increased in order to save weight of vehicles, especially since COP3 (adoption of Kyoto Protocol) of 1997. In Japan, the add-on parts made of aluminum, mainly on the luxury cars, sports cars and eco-friendly cars, have been also increasing since the late 1990s. The current trends of automobile body aluminization, for example add-on parts (engine hoods, front fenders, doors, back doors, trunk lids, tail gates on pickup trucks), body structure parts and suspension members are reviewed. Additionally the advanced application technologies for it, for example good hem-bendability 6000 series alloy sheets, superplastic forming, Friction Stir Welding and recycling technology, are introduced.

1. Introduction

The more serious problem of climate changes, possibly caused by global warming, is strongly required that greenhouse gas emissions, especially from automobiles, should be controlled. The weight reduction of automobiles is one of the important ways for reducing a vehicle's fuel consumption, thus for the reduction of carbon dioxide (CO₂) coming from vehicles. Vehicle weight, however, is on the upward trend because of components used for safety, comfortableness and convenience. Therefore, car manufacturers are making significant efforts to reduce the weight of their automobiles. In the case of domestic passenger cars, aluminum has already been significantly used for the cast parts of the power train and for the heat exchangers. In the past few years, wrought aluminum alloy parts for automobile bodies have been adopted. Moreover, aluminum alloy forged parts and

casting parts are now being applied to the chassis. The weight reduction of automobiles will certainly be promoted in the future, because improving the fuel consumption is strongly required from the view-point of not only environmental protection but also economy. In this report, the trend to control greenhouse gas emissions is first reviewed, and then the recent information on the weight saving of automobiles by using aluminum, and finally, the new aluminum application technologies for its promotion are introduced.

2. Regulation of fuel consumption and emission control for vehicles

The recent trend to reduce vehicle weight has been affected by the CO₂ emission control based on the Kyoto Protocol. The target emission of greenhouse gases was decided at the Conference of the Parties during its third session of the United Nations Framework Convention Climate Change (COP3) in Kyoto, 1997¹⁾. The decision commits Japan to reduce its aggregate anthropogenic emissions of greenhouse gases

* The main part of this paper was presented at the 7th European Automotive Lightweight Conference, Bad Nauheim, Germany, June 28-29, 2005

** No.5 Department, Research and Development Center

listed in the Kyoto Protocol by 6% compared to 1990 levels in the period from 2008 to 2012. For European countries, the target for reducing greenhouse gas emissions is by 8% similar to that required by Japan. The United States of America disengaged from the Kyoto Protocol under the George Bush II Administration in March 2001, though the United States would have been required to reduce its emissions by 7%. After that, following the ratification of the Kyoto Protocol by Russia in November 2004, it entered into force on February 16, 2005. Therefore, the trend for the reduction of CO₂ emissions will be strengthened worldwide in the future. The recent regulations of fuel consumption and emissions for vehicles are reviewed, for Japan, Europe and North America.

2.1 The regulation in Japan

In order to achieve the targets of the Kyoto Protocol, the Japanese government published 'Guideline for Measures to Prevent Global Warming' in 1998, then assessed and reviewed it in 2002²⁾. In the transport sector, the target for CO₂ emissions will be controlled to approximately 250 million tons by 2010. Development of materials for lighter vehicles is one of the measures for the category of 'Innovative technological development and further promotion of activities to prevent global warming undertaken by the Japanese people from all sectors of society.'

In Japan, the fuel economy target standards were stipulated on the basis of vehicle weight categories, though it doesn't include the Corpo-

rate Average Fuel Economy. Additionally, for the vehicles performing 5% better or more compared to the standards (2010 target standards for gasoline and LPG vehicles, 2005 target standards for diesel vehicles), tax incentives are available in order to promote the more widespread use of low emission vehicles (including hybrids) and vehicles with improved fuel economy³⁾. The fuel economy target standards of passenger cars (2010 target standards for gasoline and LPG vehicles, 2005 target standards for diesel vehicles) in Japan are shown in **Table 1**.

2.2 The regulation in Europe

In order to achieve the targets of the Kyoto Protocol, the European Automobile Manufacturers Association (ACEA) adopted a commitment on CO₂ emission reductions from the European Community (1999/125/EC)⁴⁾. In the commission recommendations, a member of the ACEA should, mainly by technological developments and market changes linked to these developments, collectively achieve a CO₂ emission target of 140g/km CO₂ as an average for their new cars sold in the European Community by 2008. In addition, the ACEA has further fuel-efficiency improvements to meet the objective of 120g/km CO₂ by 2012.

The Japan Automobile Manufacturers Association (JAMA) and the Korea Automobile Manufacturers Association (KAMA) adopted the same commitment (2000/303/EC for KAMA, 2000/304/EC for JAMA) for CO₂ emission reductions^{5), 6)}. Both associations should col-

Table 1 Target fuel economy standards (for vehicles carrying less than eleven passengers) in Japan.

Category	2010 target standards for gasoline vehicles (km/l)	2005 target standards for diesel vehicles (km/l)	2010 target standards for LPG vehicles (km/l)
1. Vehicle Weight < 703kg	21.2	18.9	15.9
2. 703kg ≤ Vehicle Weight < 828kg	18.8	18.9	14.1
3. 828kg ≤ Vehicle Weight < 1,016kg	17.9	18.9	13.5
4. 1,016kg ≤ Vehicle Weight < 1,266kg	16.0	16.2	12.0
5. 1,266kg ≤ Vehicle Weight < 1,516kg	13.0	13.2	9.8
6. 1,516kg ≤ Vehicle Weight < 1,766kg	10.5	11.9	7.9
7. 1,766kg ≤ Vehicle Weight < 2,016kg	8.9	10.8	6.7
8. 2,016kg ≤ Vehicle Weight < 2,266kg	7.8	9.8	5.9
9. 2,266kg ≤ Vehicle Weight	6.4	8.7	4.8

lectively achieve a CO₂ emission target of 140g/km CO₂ as an average for their new cars sold in the European Community by 2009. In addition, they also have further fuel-efficiency improvements to meet the objective of 120g/km CO₂ by 2012.

2.3 The regulation in North America

In the United States, they have controlled fuel consumption based on the Corporate Average Fuel Economy (CAFE) regulation.

CAFE is the sales weighted average fuel economy, expressed in miles per gallon (mpg), of a manufacturer's fleet of passenger cars or light trucks with a gross vehicle weight rating (GVWR) of 8,500lbs. (3855kg) or less, manufactured for sale in the United States, for any given model year. The CAFE standard for passenger cars is 27.5mpg (11.7km/l), and has been almost achieved by the automobile companies through their technical effort⁷⁾. Additionally, the CAFE standard for light trucks with a GVWR of 8,500lbs. or less has been strict, as the market for pick-up trucks has recently grown. Since model year (MY) 2005, the standard has been strict step by step, as a reference, 20.7mpg (8.80km/l) by MY2004, and the standard of MY2007 will be 22.2mpg (9.44km/l). In addition, the new CAFE (called "Reformed CAFE") standards for light trucks from MY2008 were issued in March 2006⁸⁾.

California has a long history of environmental leadership. In 2002, recognizing that global warming would impose compelling and extraordinary impacts on California, the legislature adopted and the Governor signed AB 1493 (the Pavly law). This is the first law in the world to control greenhouse gases. The bill directs the California Air Resources Board (CARB) to adopt regulations to achieve the maximum feasible and cost-effective reduction of greenhouse gas emissions from motor vehicles. The Report to the Legislature and the Governor on Regulations to Control them was presented in December 2004⁹⁾. In the report, based on a technology evaluation, the regulation approved by the Board imposes climate change emission standards that are incorporated into the current Low-Emission Vehicle (LEV) program, along with the other light and medium-duty automotive emission standards.

This approach was taken to ensure that manufacturers can meet the standards while continuing to provide the full range of vehicles available today. The standards phase during the MY2009 through MY2016 allows for changes to be made as part of the normal product improvement cycle. When fully phased in, the near term (2009-2012) standards will result in about a 22% reduction in greenhouse gas emissions as compared to the 2002 fleet, and the mid-term (2013-2016) standards will result in about a 30% reduction. The proposed standards, expressed in terms of CO₂ equivalent grams per mile, are listed as **Table 2**⁹⁾. The staff estimates that the regulation will reduce climate change emissions from the light duty passenger vehicle fleet by an estimated 87,700 CO₂-equivalent tons per day statewide in 2020 and by 155,200 CO₂-equivalent tons per day in 2030. This equates to an 18% reduction in climate change emissions from the light-duty fleet in 2020 and a 27% reduction in 2030. Baseline emissions today (2004) are 386,600 CO₂-equivalent tons per day, and in 2010, it will be 430,200 CO₂-equivalent tons per day. Thus the regulation emissions will continue to grow from today's level through 2009 when the regulation takes effect, but emissions in 2020 and in 2030 will be lower than in 2010, as shown in **Fig. 1**⁹⁾. Although the United States refused the Kyoto Protocol, many states are following California, and they are adopting the same regulations.

Table 2 Proposed vehicle emission standards for AB1493⁹⁾.

Tier	Year	CO ₂ -equivalent emission standard by vehicle category (g/mile)	
		PC/LDT1 (Passenger cars and small trucks / SUVs)	LDT2 (Large trucks / SUVs)
Near-term	2009	323	439
	2010	301	420
	2011	267	390
	2012	233	361
Mid-term	2013	227	355
	2014	222	350
	2015	213	341
	2016	205	332

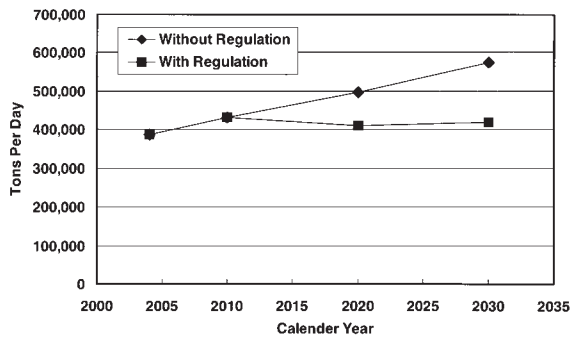


Fig. 1 Effect of AB1493 on motor vehicle greenhouse gas emission⁹⁾.

3. Weight saving of automobile body using aluminum

3.1 Outlined adoption of aluminum automobile parts

Aluminum is used for parts in the power trains, heat exchangers, body panels and chassis. For passenger cars, it was first applied to power train parts as castings and then to heat exchanger parts. Aluminum cast parts for the power train (for example pistons, cylinder heads, transmission case, etc.) have been adopted for a long time. In the 1980s, aluminum cast engine blocks were adopted, and aluminum cast parts quickly increased. Concerning heat exchangers, radiators made of copper were change to ones made of aluminum in the 1990s, and nowadays, almost 100% of the heat exchangers used in passenger cars are made of aluminum in Japan. For bumper reinforcements, aluminum extruded sections have been used, and their adoption is on a steady increase.

Body panels and chassis parts are expected to be made of aluminum, both wrought alloys and casting alloys. Aluminum body panels, mainly engine hoods and other add-on parts, have been used in order to achieve the CAFE standard in the United States and the Kyoto Protocol commitment. In the case of body component aluminization, not only stamped panels but also extruded sections and high quality vacuum die castings with thin walls are used. These kinds of production methods make use of the superior properties of aluminum.

The application of aluminum extruded sections for bumper reinforcements has certainly increased. The bumper reinforcement made of an extruded section is lighter and more energy-

absorbable than that made of steel sheets with stamping and resistance spot welding. In order to design the cross section shape of the bumper reinforcements, a simulation technique, for example a finite element analysis, is used.

The adoption of aluminum chassis parts has been increasing since the late 1990s. Suspension members are also made of aluminum, and the various structures of them are selected for the design concept. The structure of them are a welded structure of wrought alloy parts, vacuum die castings and a hybrid structure of wrought alloy parts and castings. In addition, for links, arms and knuckles, aluminum forgings or castings are used. Weight reduction of the chassis parts affects not only the automobile's weight, but is also a fuel economy advantage due to a reduction in the unsprung weight, therefore, the application of aluminum chassis parts is expected.

3.2 Aluminum engine hoods

In Japan, the first automobile body panel made of aluminum for mass produced cars was the engine hood for the upper version of the Mazda RX-7 (FC)¹⁰⁾ in 1985. In the late 1980s, Japanese car companies adopted the aluminum hoods, because they had to meet the emission standards of cars according to the CAFE in the United States. After the end of the bubble economy, they quit using aluminum hoods, because aluminum had the image that it was an expensive material. Therefore, they tried using high tensile strength steel and developing another weight saving technique. Since the late 1990s, aluminum has been again applied to automobile body parts based on a strict request in order to control global warming. Currently, automobile add-on parts made of aluminum have been increasing.

The adoption history of the aluminum engine hood is shown in Fig. 2. In Japan, aluminum body panels have also been adopted for high volume series production cars, but the market for automobile body sheet stock is about only one-tenth of it in Europe or the United States.

In addition, 5000 series aluminum alloy sheets, for example the Al-4.5%Mg-Cu alloys or Al-5.5%Mg-Cu alloys, were adopted in the early 1990s in Japan, because of their formability. In the late 1990s, Al-Si-Mg alloy sheets also became

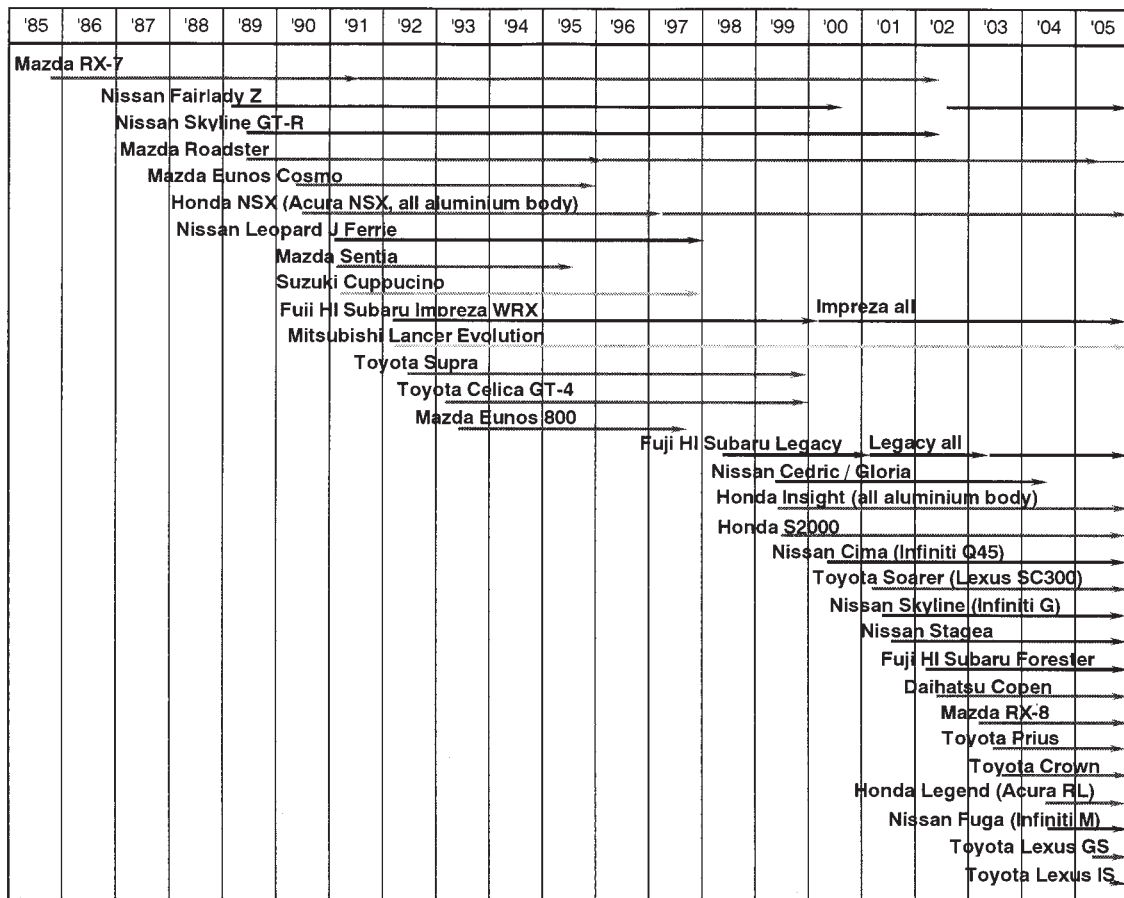


Fig. 2 Adoption of aluminum engine hoods in Japan.

popular in Japan as in Europe and in North America, because of its paint bake property and stretcher strain marking-free property.

In Europe, the ACEA has the commitment that a member of the ACEA should achieve a CO₂ emission target of 140g/km CO₂ for the average of their new cars by 2008⁴⁾, and aluminum has been used for automobile body parts, mainly add-on parts for some years. Engine hoods on some segment C vehicles, for example the Peugeot 307 from 2001, the Volvo S40 from 2003 and V50 from 2004 are made of aluminum. On the segment B vehicles made by Renault, the Modus from 2004 and the Clio III (the Lutecia in Japan) from 2005, aluminum engine hoods are used. As mentioned above in Europe, the aluminum engine hood is used for the less expensive cars. The aluminum add-on parts for cars in Europe are shown in Table 3. Either 5000 or 6000 series aluminum alloy sheets are used for the inner panels, however, 6016 aluminum alloy sheets are applied to the outer panels for most of the aluminum body components in Europe. The

recent aluminum add-on parts for cars in North America are shown in Table 4. In the case of North America, aluminum engine hoods were adopted early mainly for expensive luxury cars. Since the 1970s, the aluminization of automobile body panels had already started. At first, 2000 series aluminum alloy sheets were also applied, but currently the major alloy for the outer panels is the 6111 alloy because of its anti-dent property or 6022 alloy for its anti-filiform corrosion property.

3.3 Aluminum add-on parts except for a engine hood

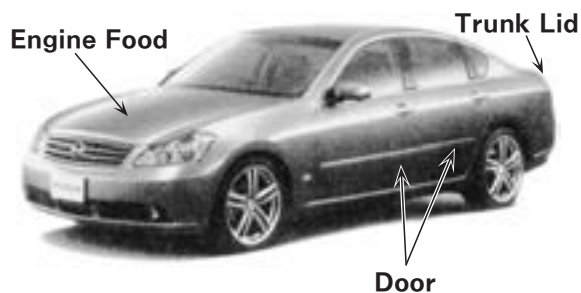
Since the late 1990s, Japanese car companies have been applied aluminum to body panels other than the engine hood, for greater weight reduction in the cars. In 2004, Honda adopted an engine hood, a trunk lid and front fenders made of aluminum to the Legend (Acura RL)¹¹⁾, and Nissan adopted an engine hood, a trunk lid and doors made of aluminum to the Fuga (Infiniti M) as shown in Fig. 3¹²⁾. The adoption of aluminum body panels except for the engine hood in

Table 3 Aluminum add-on parts of cars in Europe (except all-aluminum body cars).

Maker (Group)	Brand	Model	Hood	Others
Daimler Chrysler	Mercedes Benz	E class (W211)	○	Trunk Lid, Front Fender, Upper Back, Room Partition
		S class (W221)	○	Trunk Lid, Front Fender, Door, Upper Back, Room Partition
		CLS	○	
		CL class (W215) (1999–2006)	○	Roof, Door Outer, B-pillar etc. (Door Inner : Mg die castings)
		SL class	○	Trunk Lid, Front Fender, Roof, Door Outer (Inner : Mg die castings)
	Maybach	Maybach	○	Door (Inner etc. : Superplastic forming)
Volkswagen Audi	Volkswagen	Phaeton	○	Trunk Lid, Door
		Lupo (3LTDI)	○	Door, Front Fender, Back Door (Back Door Inner : Mg die castings)
		Touareg	○	
	Audi	A6 (C6)	○	Front Fender
		All Road Quattro	○	Front Fender
		Q7	○	Front Fender, Backdoor
BMW		7 series (E65)	○	Front Fender
		5 series (E60)	○	Front Fender, Front Structure
		6 series (E63)	○	Front Structure, Door
		Z4	○	
Porsche		911 Carrera (996)	○	
		911 Turbo (997)	○	Door
		Boxster (987)	○	Trunk Lid
		Cayman S (C7)	○	
		Cayenne	○	
Renault		Modus	○	
		Clio (Lutecia) III	○	
		Laguna	○	
		Laguna Nevada	○	
		Vel Satis	○	Door
		Espace IV	○	Door
PSA	Peugeot	307	○	
		407	○	
		607	○	
	Citroen	C4	○	
		C5	○	
		C6	○	
Alfa Romeo		156 GTA	○	
General Motors	Opel	Vectra	○	
		Signum	○	
	SAAB	9–3	○	
Ford	Volvo	S40	○	
		V50	○	
		S60	○	Trunk Lid
		S80	○	Trunk Lid
		V70	○	(Back Door : Plastics)
	Land Rover	Range Rover	○	Door, Front Fender
		Discovery	○	Back Door (outer), Roof, Front Fender, Rear Fender
		Defender	○	Door, Roof, Front Fender, Rear Fender

Table 4 Aluminum add-on parts of cars in North America (except all-aluminum body cars).

Maker (Group)	Brand	Model	Hood	Trunk Lid	Lift Gate	Front Fender	Others
General Motors	Chevrolet	Tahoe, Suburban			○		
		Venture	○				
		Malibu Maxx			○		
	Buick	Park Avenue	○				
		Le Sabre	○				
		Rendezvous			○		
	Cadillac	Seville	○				
		De Ville	○				
		Escalade			○		
		CTS	○				
		XLR	○				
	GMC	Yukon,			○		
		Yukon XL			○		
	Oldsmobile	Aurora	○	○			
		Silhouette	○				
	Pontiac	Bonneville	○				
		Montana	○				
	Ford	Ford	Taurus	○			
Ranger			○				
F150			○				
Explorer			○			○	
Expedition			○		○		
Lincoln		Town Car	○				
		LS	○	○		○	
Mercury		Mountaineer	○			○	
Daimler Chrysler	Chrysler	Concorde	○				
		LHS	○				
		300 / 300C	○				
	Jeep	Grand Cherokee	○				
	Plymouth	Prowler	○	○			Door

**Fig. 3** Aluminum body panels used on Nissan Fuga (Infiniti M)¹²⁾.

Japan is shown in **Fig. 4**. Recently, aluminum front fenders, trunk lids or back doors have tended to increase, and the situation is the same in Europe and North America. Moreover, in North America, aluminum is also applied to the tail gates of pickup trucks, because the sales of them have been recently growing. These are the next aluminumization target after engine hoods, as it is more difficult to stamp these body parts compared to engine hoods. When it is difficult to stamp a panel for a trunk lid or a door-inner,

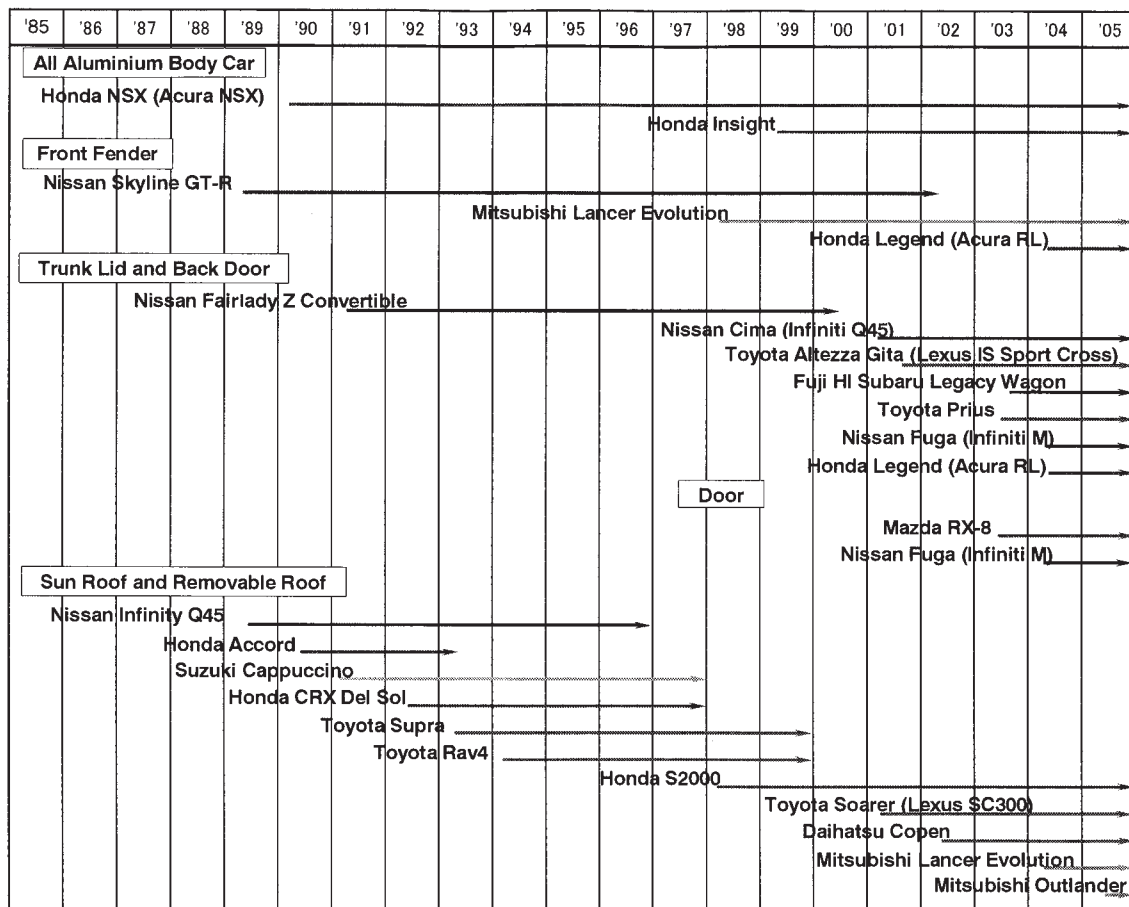


Fig. 4 Adoption of aluminum automobile body panels in Japan except for engine hood.

the following techniques are also applied. The panel is divided into two or more sections, for example the door inner panels and trunk lid of the Nissan Fuga (Infiniti M)¹²⁾ and the trunk lid of the Mercedes Benz E class (W211). The plastic parts are combined with stamped panels, for example the trunk lid of the Volvo S60 and S80. The superplastic forming is also applied, for example to the trunk lid of the Honda Legend (Acura RL)¹¹⁾, and the casting panel is applied, for example the door inner panels of the Porsche 911 turbo(997)¹³⁾ from 2005.

In addition, extruded sections are applied to the sash of doors, for example not only on the Audi A8 (D2 and D3) and A2 (A0), which are all-aluminum body cars, but also on the Audi A3¹⁴⁾, A4 (B6)¹⁵⁾, A6 (C5 and C6)¹⁶⁾, and the frames (sashes) of the doors.

3.4 Aluminum body structure parts

Aluminum application to the automobile body structure has been increased in order to save weight in the vehicles. For the vehicles with a space frame structure, aluminum extruded

sections are applied as body structure parts. The recent all-aluminum body cars and aluminum intensive cars made with a space frame structure are shown in **Table 5**. On some of the space frame structure vehicles, for example the first Audi A8 (D2) from 1994, high quality vacuum die casting parts were adopted as nodes, i.e. parts for joints¹⁷⁾. Vacuum die casting parts are currently adopted as structure parts for bodies, which are multi-functional and used to reduce the number of parts as in the Audi A2 (A0)¹⁸⁾ of 1999 and the A8 (D3)¹⁹⁾ of 2002. Vacuum die casting is one of the important production methods for the body parts of the space frame structure.

BMW has adopted the Light Weight Aluminum Front End (GRAV : der gewichtsreduzierte Aluminium-Vorderbau) to its 5 series (E60)²⁰⁾ and 6 series (E63)²¹⁾ in 2003, which is a structure made of aluminum in front of their A pillars. The BMW 5 series' Light Weight Aluminum Front End is shown in **Fig. 5**²⁰⁾. BMW says that it offers more space and comfort with less weight, an enhanced fuel economy and even a

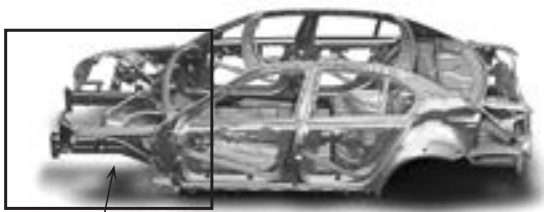
Table 5 Recent all-aluminum body cars and aluminum intensive cars.

All-aluminum body cars				
Maker (Group)	Brand	Model	Structure	
Europe				
Volkswagen Audi	Audi	A2	Space Frame	
		A8 (D2, D3)	Space Frame	
	Lamborghini	Gallardo	Space Frame	
Ford	Jaguar	XJ (2002-)	Monocoque	
		XK (2005-)	Monocoque	
BMW		Z8	Space Frame	
Ferrari		360 Modena	Space Frame	
		F430	Space Frame	
		612 Scaglietti	Space Frame	
		599 GTB Fiorano	Space Frame	
Morgan		Aero 8	Frame	
North America				
Ford		2005GT	Space Frame	
Japan				
Honda		NSX	Monocoque	
		Insight	Space Frame	
Aluminum intensive cars				
Maker (Group)	Brand	Model	Structure	
Europe				
Volkswagen Audi	Audi	TT (2006-)	Space Frame	Rear end : Steel components
Lotus		Elise	Space Frame	(Outer panel : Plastics)
		Europe S (2006-)	Space Frame	
General Motors	Opel	Speedster	Space Frame	(Outer panel : Plastics)
Ford	Aston Martin	Vanquish	Space Frame	Many outer panels made by superplastic forming
		DB9	Space Frame	Rear quarter panel : Superplastic forming
		Vantage (2005-)	Space Frame	Side panels : Steel
BMW	Rolls Royce	Phantom	Space Frame	Most of the outer panels made of Aluminum
North America				
General Motors	Chevrolet	Corvette Z06	Space Frame	Most of the panels made of Aluminum, some parts made of Magnesium

better driving performance, as well as ideal axle load distribution.

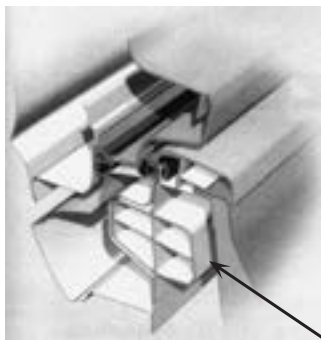
Aluminum steering members (instrument support beams or steering hanger beams) were adopted, for example on the Volkswagen Golf Plus in 2004²²⁾ and Fuji Heavy Industries (Subaru) Legacy in 2003²³⁾. For the Legacy, an aluminum extruded section, which has constant cross-section, is used.

Side sill reinforcements made of aluminum extruded sections were applied to the A4(B6)^{15),24)} from 2002 and the A6 (C6)^{16),25)} from 2004 manufactured by Audi. The cross section of the Audi A6's side sill reinforcement is shown in **Fig. 6**¹⁶⁾. It is a useful method to produce the parts which have constant cross-sections, for example bumper reinforcements and side sill reinforce-



Lightweight Aluminum Front End

Fig. 5 Lightweight Aluminum Front End on BMW 5 series (E60)²⁰⁾.



Side sill reinforcement



Fig. 6 Side sill reinforcement of Audi A6 (C6)¹⁶⁾.

ments, etc., because a complex shape cross-section can be made with one process.

As already mentioned, the aluminaization of body parts, especially body structure parts, not only replaces steel by aluminum along with the superior properties of aluminum.

3.5 Suspension members (Subframes) made of aluminum

Aluminum wrought alloy welding structure suspension members were used for the rear suspensions on the BMW 5 series (E39)²⁶⁾ in 1996 and the Mercedes Benz S class (W220)²⁷⁾ in 1999. BMW has been using aluminum suspension members for their released cars since then, and the front suspension member made of aluminum, as shown in **Fig. 7**, was used in their 1 series²⁸⁾ in 2004, even though it belongs to segment C because of its front and rear weight distribution of wheels. The same suspension member is applied to the BMW 3 series (E90)²⁹⁾ from 2005. In Japan, Nissan Skyline(V35, Infiniti G)³⁰⁾ in 2001 was the first car to adopt a wrought aluminum alloy welded structure suspension member.

Suspension members made by casting are also used because of their well-shape allowable. Daimler Chrysler applied vacuum die castings to the suspension members of the Mercedes Benz S

class (W220)³¹⁾ and the C class (W203)³¹⁾ in 2000. Volkswagen also used front suspension members made with casting to the Golf V^{32)~34)} in 2004 and to their other cars. In Japan, Toyota used the Crown's front suspension member made by vacuum die casting in 2003³⁵⁾, and this type of front suspension member was used for the front suspension of other rear-wheel drive cars. The Crown's front suspension member is shown in Fig. 8³⁵⁾.

Suspension members are also made with a hybrid structure of aluminum wrought alloy parts and castings. In this case, the castings have multi-functional parts, for example the side members and brackets, the side members and collars. The front and rear suspension members of the BMW 7 series (E65)³⁶⁾ in 2001 and the 5 series (E60)³⁷⁾ in 2003, etc., were made using this method. The rear suspension of the BMW 5 series (E60) is shown in Fig. 9³⁷⁾ as an example of the hybrid structure suspension member. In Japan, the front and rear subframes, suspension members, on the Honda Legend (Acura RL) in 2004 were made with a

hybrid structure³⁸⁾. The casting parts of the hybrid structure suspension members require a high quality to be welded. The recent use of aluminum suspension members is shown in Table 6.

4. New technology for automobile body aluminization

4.1 Improvement in hem-bendability

Aluminum alloy sheets are difficult to undergo hem bending, especially the 6000 series alloy. Therefore, a roped hem was developed and applied. At the roped hem, however, the apparent gap is wider than at the flat hem. Automobile designers required good hem formability for the 6000 series alloy sheet, because of the sharp design of vehicles.

Recently, good hem bendability 6000 series alloy sheets, which can be bent with a 0 radius without cracking after some stretching, were developed with controlling microstructure as shown in Fig. 10^{39),40)}.

4.2 Superplastic forming

Superplastic forming had been only applied to



Fig. 7 Front suspension on BMW 1 series²⁸⁾.



Fig. 9 Rear suspension on BMW 5 series(E60)³⁷⁾.



Fig. 8 Front suspension member on Toyota Crown³⁵⁾.

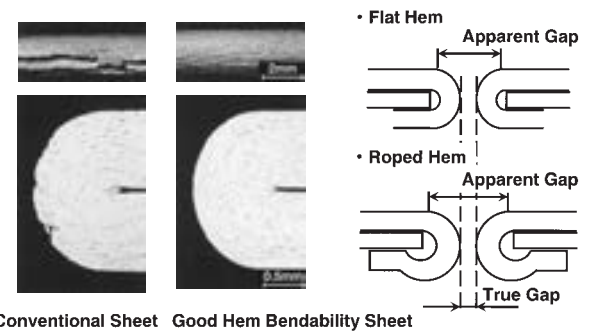


Fig. 10 6000 series alloy sheet for automobile body with good hem bendability.

Table 6 Recent use of aluminum suspension members.

Maker (Group)	Brand	Model	Front	Rear	Period
Europe					
Volkswagen Audi	Volkswagen	Lupo (3LTDI)	Sheet	—	1999–
		Touran	Casting	—	2003–
		Golf V	Casting	—	2003–
		Passart	Casting	—	2005–
	Audi	A3	Casting	—	2003–
		A3 quattro	Casting	Sheet + Pipe + Profile	2003–
		A6 (C5) quattro ▲	—	Casting + Pipe + Profile	1997–2004
	Skoda	A8 (D3)	—	Sheet + Pipe	2002–
	BMW		Oktavia	Casting	—
1 series			Sheet + Profile	—	2004–
3 series (E90)			Sheet + Profile	—	2005–
5 series (E39) ▲			Casting + Profile	Sheet + Pipe	1996–2003
5 series (E60)			Casting + Profile	Casting + Sheet + Pipe	2003–
6 series (E63)			Casting + Profile	Casting + Sheet + Pipe	2003–
7 series (E65)			Casting + Profile	Casting + Sheet + Pipe	2001–
Z8	Casting + Profile	Sheet + Pipe	2000–		
Daimler Chrysler	Mercedes Benz	C class (W203)	Vacuum die casting	—	2000–
		E class (W211)	—	Sheet + Casting	2003–
		S class (W220) ▲	Vacuum die casting	Sheet	1999–2005
		S class (W221)	—	Sheet + Casting	2005–
		CL class (W215)	Vacuum die casting	Sheet	1999–2006
		SL class	Vacuum die casting	Sheet + Casting	2001–
General Motors	SAAB	9–5	○*	—	2002–
Ford	Volvo	S60, S80, V70	—	Casting	1998–
Alfa Romeo		Spider	—	Casting + Profile	?
		156	—	Vacuum die casting	1997–
		166	—	Vacuum die casting	1998–
Porsche		911 (996, 997)	Casting	Casting	1997–
		Boxster (987)	Vacuum die casting	Casting	2004–
		Cayman S (C7)	Vacuum die casting	Casting	2005–
North America					
General Motors	Chevrolet	Impara	Casting + Profile	?	?
Japan					
Toyota		Supra (A80) ▲	Casting	—	1993–2002
		Celsior ▲	Casting	—	1989–1994
		Soarer (Z30) ▲	Casting	—	1991–2001
		Crown (S180) (+Majesta)	Vacuum die casting	—	2003–
		Mark X	Vacuum die casting	—	2004–
		Lexus GS	Vacuum die casting	—	2005–
Honda		NSX	Casting + Sheet	Casting + Sheet	1990–2005
		Acura TL (North America)	Sheet + Pipe + Profile	—	2003–
		Legend (Acura RL)	Vacuum die casting + Casting + Pipe	Vacuum die casting + Pipe	2004–
Nissan		Skyline (V35) (+coupe)	—	Sheet + Pipe + Profile	2001–
		Stagea (M35)	—	Sheet + Pipe + Profile	2001–
		Fairlady Z (Z33)	—	Sheet + Pipe + Profile	2002–
		Altima (L31, North America)	—	Sheet + Pipe + Profile	2001–
		Infiniti FX45 (North America)	—	Sheet + Pipe + Profile	2003–
Mazda		Millennia (Eunos 800) ▲	Squeeze casting	—	1993–?
Mitsubishi		Lancer Evolution	—	Casting	1994–
		Diamante	Casting	—	1995–

* No information of production method, ▲ Model change or Finish of production

expensive small production cars, for example the body panels of the Aston Martin Vanquish⁴¹⁾ in 2001 and door inner panels of the Daimler Chrysler Maybach⁴²⁾ in 2002, etc., because of its long production cycle (low productivity), but it has a good design property. It is also being used for high volume series production cars. General Motors applied their new process, their Quick Plastic Forming, to the lift gate on the Chevrolet Malibu Maxx⁴³⁾ in 2004. The Quick Plastic Forming is a superplastic forming modified by General Motors.

In Japan, the Honda S2000 is the first series production car to use blow forming (Honda's superplastic forming technology is called blow forming)⁴⁴⁾. Honda makes its removable roof, as shown in Fig. 11⁴⁴⁾, by blow forming. Blow forming has two superior properties, i.e., well designable and simultaneously forming small parts. Regarding the well designable, Honda can make the entire outer shape without a welding bead. For simultaneously forming some small parts, they form small parts in the portion to be blanked. Based on these characteristics, Honda has reduced the cost of the dies and production time. Honda developed a faster blow forming process than that applied to the S2000. They applied the new blow forming process to the front fenders and trunk lid on the Legend (Acura RL)¹¹⁾ in 2004. In the former process, they would heat a sheet in the die, and do blow forming. After cooling, the formed panel is removed from the die (the process has a heating and cooling cycle). In the new process, the sheets



Fig. 11 Honda S2000 and its removable roof⁴⁴⁾.

are quickly heated by a pre-heating system, and by keeping a high temperature, they continuously form the panels. They use a higher pressure to form the panels in the new process than in the previous process. Honda says that the productivity of blow forming has been improved twelve times over the former process¹¹⁾. The parts on the new Legend produced by the blow forming are shown in Fig. 12.

4.3 Welding and joining

It is more difficult to weld aluminum alloy sheets using resistance spot welding than steel sheets. Therefore, mechanical fastenings, for example clinching and self-piercing rivets, and adhesion are used as the joining method for aluminum sheets and extruded sections. The following methods are new joining technologies used for the aluminization of automobile body parts.

4.3.1 Laser welding

Laser welding has the properties of narrow welding beads and high welding speed because its energy density is higher than that of arc welding. Therefore, the strength at the heat affected zone by laser welding is higher and heat strain by it is lower than by arc welding. Moreover, it has the advantage of one side only access⁴⁵⁾. Even with these superior properties, it was not used for aluminum body panels because of the required expensive facilities and the strict gauge tolerance of the welding parts. Audi used laser welding on the A2 to join sheet metal parts instead of resistance spot welding¹⁸⁾. They obtained extremely high component precision, because they used large parts and reduced the number of parts in the body structure. Therefore, they adopted laser welding for the production line. For the current A8 (D3), laser hybrid welding, which is combines laser welding and



Fig. 12 Aluminum body panels using superplastic forming on Honda Legend (Acura RL)¹¹⁾.

MIG welding, was adopted¹⁹⁾.

4.3.2 Friction Stir Welding (FSW)

Friction Stir Welding (FSW) is a solid welding method of which the basic technology was developed by TWI (The Welding Institute) in Britain. At first, FSW was only applied to the butt joints of thick aluminum sheets or extruded sections. It has been mainly applied to ships in Europe, to airplanes in North America and to railway vehicles and architecture, for example bridges, in Japan⁴⁶⁾. In the FSW process, a high speed rotating pin is put in the materials and moved, and while stirring, the materials are welded together. Recently, the FSW technique has been applied to thin sheet welding and the spot welding of lap joints (called Friction Stir Spot Welding or FSSW). The joining time of FSSW is about 1 second per spot. The static strength and fatigue strength of a lap joint welded by FSSW is higher than that formed by resistance spot welding. Photographs of the appearance and cross section at a lap joint of 6000 series alloy sheets welded by FSSW are shown in **Fig. 13**. Mazda uses this joining method on the RX-8 engine hood and rear doors⁴⁷⁾. In a report from Mazda, the investment for the FSSW facilities was lower than that for resistance spot welding, and the running cost of welding can be reduced, because electric power sources with a high capacity are not necessary. Mazda applies this method to the lap joints of aluminum sheets and steel sheets on the Roadster's (MX-5's) trunk lid in 2005⁴⁸⁾. Nowadays, FSSW of lap joints without holes and flash has been developed as shown in **Fig. 14**⁴⁹⁾.

Application of FSW to Tailor Welded Blanks has also been tried. A tailored blank made by FSW has better formability than that welded with a laser beam, because the welding beads by FSW have fewer blow holes than by the laser

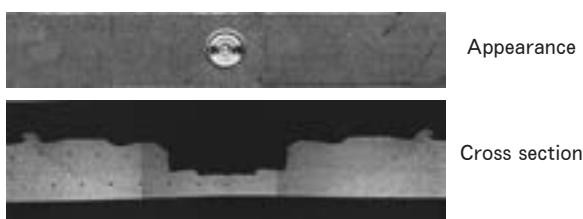


Fig. 13 Friction Stir Spot Welding joint (6000 series alloy sheets for automobile body).

beam⁵⁰⁾.

4.3.3 Adhesion

Adhesion is mostly applied with other joiner for joining the structural parts on an automobile body, because the long term stability of its joints is unknown. It is applied with self-piercing rivets to the body structure of current vehicles, for example the Jaguar XJ in 2003 and XK in 2005⁵¹⁾, and the BMW 5 series (E60)²⁰⁾ in 2003. Adhesion is used to join dissimilar parts of aluminum and steel sheets on the BMW 5 series' body, in order to protect against galvanic corrosion due to electric insulating property of the adhesive²⁰⁾.

4.4 Fitting joint of extruded sections

Many side boards for commercial vehicles are made from two or more extruded sections that are fitted together. The deformed sections only have to be exchanged when the side boards are fractured, because the shape of the cross section is well designed. An example of a fitting joint is shown in **Fig. 15**.

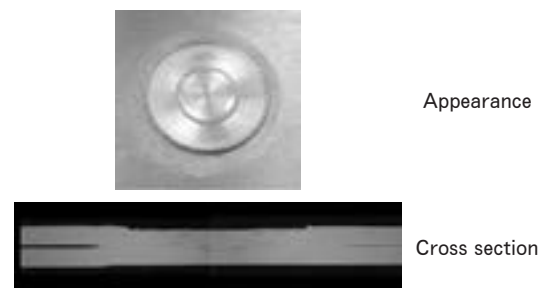


Fig. 14 Friction Stir Spot Welding joint without hole and flash (6000 series alloy sheets for automobile body)⁴⁹⁾.

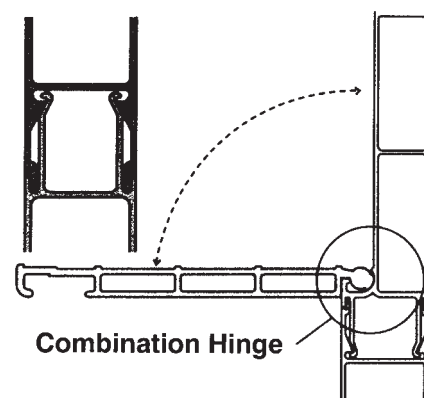


Fig. 15 Example of fitting system on aluminum side board for commercial vehicle made of extruded sections.

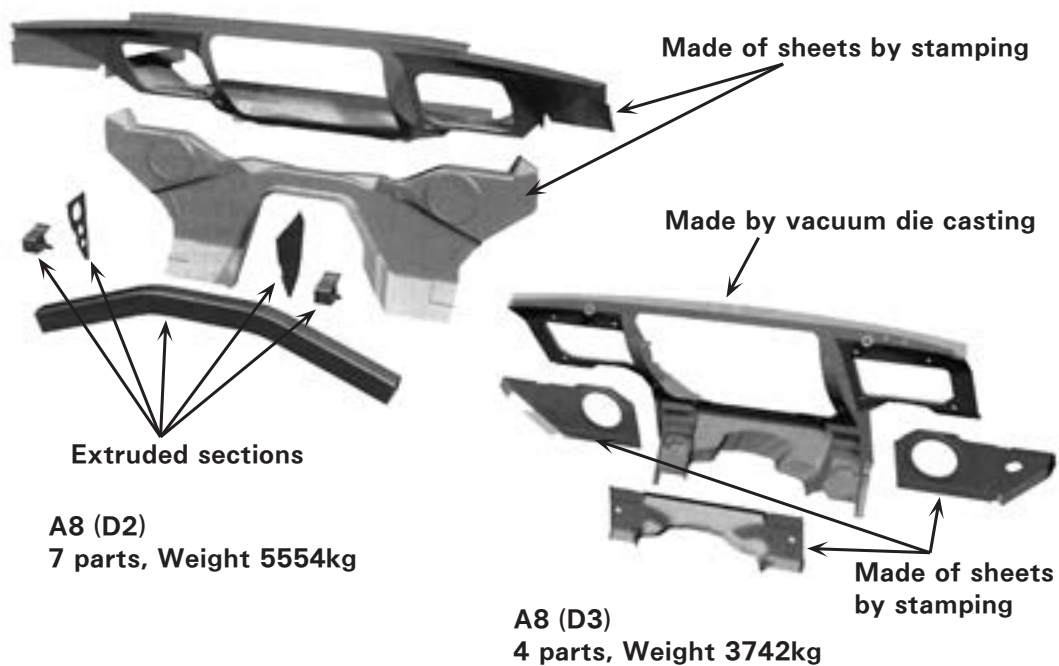


Fig. 16 Example of Audi A8 (D3) large casting parts (Cast radiator tank)¹⁹⁾.

4.5 Application of castings to automobile body parts

Improvement of the vacuum die casting technology has made it possible to produce high quality thin wall castings with a high ductility. These types of castings can be heat-treated and welded. Therefore, vacuum die castings were adopted as the nodes (parts for joints) for the space frame structure of the predecessor Audi A8 (D2) in 1994¹⁷⁾. In addition, on the Audi A2¹⁸⁾ and the current A8 (D3)¹⁹⁾ castings are also applied to large structural elements, for example the A pillar and B pillar. The characteristic thin wall and well-shaped allowable offers a large multi-functional element integrated two or more parts. Both the number of parts and weight are reduced by the vacuum die casting technique. As an example of a large multi-functional element on the current A8, the cast radiator tank (the front module) is shown in Fig. 16, compared with the same parts from the previous model¹⁹⁾. Vacuum die castings are also applied to the parts on an automobile body except for the all-aluminum body vehicles, for example the spring supports on the BMW 5 series (E60)²⁰⁾ and the door inner panel on the Porsche 911 Turbo (997)¹³⁾ in 2005.

4.6 Recycling technology

The disposal of End of Life Vehicles (ELVs)

has become one of the serious social problems because of automobile shredder residues and the disposal of illegally abandoned vehicles, etc. Therefore, an automobile recycling system is required for environmental protection and resource conservation. With the expected growth of aluminum applications in cars, the amount of aluminum scrap recovered from ELVs will also significantly grow in the future. Aluminum has a superior property for recycling. In the present recycle system of aluminum vehicle parts, however, both wrought aluminum parts and aluminum cast parts are recycled into secondary aluminum, and used as casting parts for new vehicles. The expansion of aluminum application for body panels has caused an increase in the amount of aluminum scrap recovered from ELVs, and the amount of the aluminum scrap will be over-supplied versus the demand of casting alloy use. Therefore, recycling wrought aluminum into wrought aluminum parts (Body to Body recycling system) should be considered in the future. The Body to Body recycling has a problem that the iron content of the scrap alloy may rise above unacceptable levels, because of iron pick-up from steel parts such as a hinge and a lock. The excess iron forms intermetallic compounds with other alloying elements. These compounds reduce the

mechanical properties and fracture behavior of the alloys. Therefore, a wrought aluminum recycling technique was developed by using Twin Roll Casting (TRC) as a study supported in part by a grant for the Expansion of Iron Impurity Allowable in Recycling Aluminum Alloy for Auto Body Sheet provided by the New Energy and Industrial Technology Development Organization in Japan (NEDO). The recycling of aluminum body sheets was experimentally developed because the rapid cooling rate by TRC makes any intermetallic compounds fine and well-distributed, though there are still some problems for production. For further details, the following references can be reviewed^{[52),53)}.

5. Conclusion

The recent weight reduction trend in automobile body parts made of aluminum is reviewed. Environmental protection has been promoting the weight reduction of vehicles. The current requirement of driving performance, for example driving stability, is also an important factor. In this case, not only vehicle weight is reduced but also a vehicle's center of gravity, the reduction of its unsprung weight, the weight distribution of vehicle's front and rear, etc. are considered. The application of aluminum to automobile body parts has rapidly improved, and the aluminum industries have made significant efforts to stably supply aluminum stock for automobiles. Moreover many aluminum application technologies for automobile body parts have been developed.

Aluminum use in automobiles first occurred in Europe and North America, however, in Japan, it has also certainly improved. In order to promote more aluminum use in automobiles, the development of not only materials but also processing technologies is required.

Acknowledgement

The author refers for the figures and the tables to many technical reviews, catalogs, brochures, web-sites etc. published by the companies, especially the automobile companies, the public organizations and the industrial associations, and additionally other technical papers.

The author really appreciates these precious documents.

References

- 1) Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention Climate Change, United Nations, (1998).
- 2) The Global Warming Prevention Headquarters in Japan : Guideline for Measures to Prevent Global Warming, (2002). (in Japanese)
- 3) Japan Automobile Manufacturers Association, Inc. : The Motor Industry of Japan 2005, (2005) 51. (in Japanese)
- 4) Official Journal of European Communities, 13.2.1999, (1999), L40/49.
- 5) Official Journal of European Communities, 20.4.2000, (2000), L100/55.
- 6) Official Journal of European Communities, 20.4.2000, (2000), L100/57.
- 7) National Highway Traffic Safety Administration at U. S. Department of Transportation : Summary of Fuel Economy Performance, (2004-3).
- 8) Aluminum Now, May/June 2006, (2006-5), 5.
- 9) California Environmental Protection Agency Air Resources Board : Report to the Legislature and the Governor on Regulations to Control Greenhouse Gas emissions from Motor Vehicles, (2004-12) 5 & 13.
- 10) N. Munetoh, Y. Nishimura : Nikkei New Material, 4-7 (1986), 63. (in Japanese)
- 11) F. Fukuchi, N. Hayashi, T. Ogawa, O. Yokoyama, I. Hori : Journal of Japan Institute of Light Metals, 55-3 (2005), 147. (in Japanese)
- 12) T. Osawa, R. Nagamori, N. Fujisawa, F. Fukuzawa : Nissan Technical Review, 56 (2005-3), 68. (in Japanese)
- 13) M. Appel, H. Soja : Karosseriebautechnik Hamburg 2006 (vieweg technology forum), (2006), 27. (in German)
- 14) J.-W. Rau, M. Rebele, E. Watzl, J. Oestreich, K. Ritthaler, R. Schmerberg : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue Audi A3, April (2003), 30. (in German)
- 15) K. Reiter, G. Kreis, S. Part : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue Audi A4, November (2000), 57. (in German)
- 16) M. Egner, G. Kreis, J. D. Reuschel, U. Schneemilch : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue Audi A6, März (2004), 192. (in German)
- 17) P. Dick, M. Nagler, K.-H. von Zengen : Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity, 39 (1998. 10), 1014. (translated in Japanese)
- 18) W. Leitermann, P. Wätzold, K.-H. von Zengen : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue Audi A2, März (2000), 68. (in German)
- 19) H. Mayer, F. Venier, K. Koglin : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue Audi A8, August (2002), 94. (in German)
- 20) S. Werberger : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue BMW 5er, August (2003), 50. (in German)
- 21) R. Grün, J. Schönberger, G. Kettner, R. Zeller,

- O. Schreyer, J. Korzonnek : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue BMW 6er, Mai (2004), 36. (in German)
- 22) ALUMINIUM, **81**, (2005-3) 153.
- 23) D&M Nikkei Mechanical, No. 586 (2003. 7) 57. (in Japanese)
- 24) B. Theinert, J. Scheef : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue Audi A4, November (2000), 46. (in German)
- 25) V. Conrad, M. Kaufmann, R. Luijckx, H. Pankalla, F. Steicher : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue Audi A6, März (2004), 68. (in German)
- 26) W. Kosak : 53rd Symposium "How Is the Improvement of Automotive Aluminization in the Future?"-The Improvement of Aluminum Materials and Their Processing for Weight Reduction- (Japan Institute of Light Metals), (1998. 3), 48.
- 27) W. Vogel : Automobile Symposium No.11 "Technology for Automobile Aluminization Improving in 21st Century," (Automobile Aluminization Committee of Japan Aluminum Association), (2001. 2) 21.
- 28) P. Langen, L. Römer, A. Maier, U. Boettcher : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue BMW 1er, Oktober (2004), 20. (in German)
- 29) U. Boettcher, G. Czeike, O. Richter, R. Epplein, O. Hohenöcker, M. Oberloher, Hoang Phuong Than Trong : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue BMW 3er, Mai (2005), 112. (in German)
- 30) A. Nakamura, H. Harada, H. Hayashi, M. Oride, Y. Kawabe, T. Hara, H. Sakuragi, M. Takagi, Y. Konno : Nissan Technical Review, **48** (2001-2), 24. (in Japanese)
- 31) M. Wappelhorst, H.-J. Hagebbling, H. Schwender : Automobiltechnische Zeitschrift, **107-2** (2005), 118. (in German)
- 32) F. Rischbieter, D. Maus, H. Manz, S. Blumberg, F. Hoffmann, K. Schebsdat, M. van de Weerd, H. Klopp : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue Golf, Oktober (2003), 74. (in German)
- 33) H. Glaser, M. Pausch : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue Audi A3, April (2003), 50. (in German)
- 34) M. Menge, D. Rath, T. Zeuner : Automobiltechnische Zeitschrift, **107-3** (2005), 194. (in German)
- 35) M. Fujine, S. Hayashi, S. Sudo, Y. Ohashi : Toyota Technical Review, **53** (2004. 8), 40. (in Japanese)
- 36) H. Riedl, S. Kölbel : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue BMW 7er, November (2001) 58. (in German)
- 37) H. Riedl, S. Kölbel, W. Nixel, M. Schwarz : Sonderausgabe von ATZ/MTZ Der neue BMW 5er, August (2003), 80. (in German)
- 38) F. Fukuchi, T. Yahaba, H. Akiyama, T. Ogawa, H. Iwasaki, I. Hori : Honda R & D Technical Review, **16-2** (2004), 23. (in Japanese)
- 39) M. Asano, H. Uchida, H. Yoshida : Journal of Japan Institute of Light Metals, **52-10**, (2002), 448. (in Japanese)
- 40) T. Minoda, M. Asano, K. Shibue : Proceedings of 2005 JSAE Spring Annual Congress (Society of Automobile Engineers Japan, Inc.), 20055318, (2005. 5) 9. (in Japanese)
- 41) Ph. Taylor : 6th European Car Body Conference "Aluminum-Steel Hybrid Structures," (Technik + Kommunikation Verlags), (2003. 2), 205.
- 42) B. Dunwoody : 6th European Car Body Conference "Aluminum-Steel Hybrid Structures," (Technik + Kommunikation Verlags), (2003. 2), 227.
- 43) J. Peter : Automotive Industries, April (2004), 27
- 44) K. Nakao, O. Yokoyama, J. Watanabe : Aluminum (Journal of Japan Aluminum Association), **10** (2003-Summer), 103. (in Japanese)
- 45) K. Maeda, N. Abe : Material Forum of 2003 JSAE Spring Annual Congress (Society of Automotive Engineers of Japan, Inc.), 20034202, (2003. 5), 29. (in Japanese)
- 46) e.g. M. Kumagai : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **44-1**, (2003), 142. (in Japanese)
- 47) K. Murakami, K. Yamashita, Y. Senoo, A. Tachibana : Mazda Technical Review, No.21 (2003), 86. (in Japanese)
- 48) Aluminum Now, Nov/Dec 2005, (2005-11), 11.
- 49) M. Kumagai, K. Aoki : Preprints of the National Meeting of Japan Welding Society, No. 76 (2005-4), 98. (in Japanese)
- 50) M. Kumagai, T. Minoda, K. Tanaka, M. Asano : Proceedings of 2005 JSAE Autumn Annual Congress (Society of Automobile Engineers Japan, Inc.), 20055668, (2005. 9) 13. (in Japanese)
- 51) Aluminum Now, Nov/Dec 2005, (2005-11), 5.
- 52) e.g. H. Uto, H. Esaki, Y. Watanabe, T. Minoda, K. Ueda, K. Shibue : TMS 134th Annual Meeting & Exhibition Proceedings, (2005. 2), 172.
- 53) e.g. H. Esaki, Y. Watanabe, K. Ueda, H. Uto, K. Shibue : Journal of Institute of Light Metals, **56-5** (2006), 266. (in Japanese)

イベント報告

「アルミであそぼう,アルミにふれよう!」*
(子供たち対象のイベント)

平野 清一**

"Let's touch and play with the aluminum"
(Event for the children)

Seiichi Hirano

当社名古屋製造所では、毎年4月(稲荷神社の例祭日である4月3日以降の最初の日曜日)に従業員家族、従業員OB、近隣住民の方々を工場内に招いて、会社の発展と従業員の安全を祈願する稲荷祭(工場祭)を行っている。

今年は、4月9日(日)に開催され、名古屋製造所の敷地内にある研究開発センターでは、小学生くらいの子供たちを対象として「アルミであそぼう,アルミにふれよう!」のキャッチフレーズで、イベントを開催した。趣旨は、将来をなう子供たちに小さい頃から少しでもアルミニウムに興味を持ってもらうとともに、家族にも当社やアルミ業界に関心を持ってもらうことである。

当日は風がやや強かったものの天気はまずまずで、9:30から12:00頃までの約2時間半をイベントの時間に充てた。会場の雰囲気を考えて、入場者は18才以下の子供とその保護者に制限し、OBの方々には極力遠慮してもらった。来場者は、ほとんどが従業員の子供たちとその友達であったが、近くの小学校からも友達同士での参加があった。事前PRは、従業員、近隣に例年配布する稲荷祭のパンフレットに掲載したのみであったが、家族を合わせて約200名が来場した。多すぎたら対応しきれない、少なすぎたら寂しいと、天気の影響も受ける来場人数が当日まで非常に気がかりだったが、おおむね予想通りの最適人数であった。

内容は大きくわけて、研究開発センター内の会議室での催し物と実験室見学ツアーとし、来場した子供たちには、アルミ製の弁当箱、SLM(Sumitomo Light Metal)断面の押出型材つきマグネット、アルミ箔製カップなどをお土産として渡した。



写真1 工作ブースの子どもたち(写真は鉄鋼新聞提供)



写真2 ネーム入りキーホルダー作りの例

(1) 会議室での催し物

1) 工作ブース(写真1)

実際にアルミ材に触れてもらう場として設定した。物に触れることができるこの人気が高かった。

① ネーム入りキーホルダー作り

準備しておいたアルファベットを刻んだプレートを自分の名前などに組み合わせて、アルミ押出材で作っておいたケースに挿入(写真2)。

② 針金細工

カラフルなアルミ針金を好きな長さに切り、折り曲げたりして、好きな形に。

③ アルミDI缶で作った貯金箱

試作しておいた缶胴と蓋を巻き締めしたアルミ缶に、記念のシールなどをつけてもらい、お土産に。

2) 観察・実験ブース

・光学顕微鏡やマイクロスコープでアルミを観察

・アルミ缶とスチール缶の比較

・種々の金属の重量・強度など比較

・CAD体験(三次元CADデモと簡単な形状を描く体験)など

3) アルミ製品の展示ブース

自動車フード、ラジエータ、コンデンサー箔、飲料缶、化粧品ケース、日用箔、野球バット、インターネットやホームセンターで見つけたアルミ版画、アルミ洗濯ばさみ、ボルトナットなど。

4) クイズコーナー

アルミニウムに関するクイズを10問作り、掲示物をヒントに回答してもらった。クイズを回答してくれた子供には名前を記入したアルミニウム博士の証書を渡した。

(2) 実験室見学ツアー

走査型電子顕微鏡での観察、アルミ缶成形、および熱間押出の見学を、1回10~15名で約40分のツアーを計4回実施した。

今回の企画は、幹事の4名(大久保喜正、田中宏樹、横井洋、および筆者)が年始頃から準備を始め、研究開発センター約40名のボランティアの協力を得て実現した。日常の業務をこなしながらの準備であったが、来場者、開催者ともに大いに楽しんだ半日であった。来年以降もおそらく継続していくことになるだろう。

* 軽金属, 56 (2006), 575に掲載

** 研究開発センター 第三部

発明と考案

平成17年登録の当社主要特許

The Principal Registered Patents in 2005

お問い合わせやライセンスをご希望の際は、下記へご連絡下さい。
 技術部 知的財産室 TEL.052(654)1151 FAX.052(654)3076
 なお、これら以外にも多数の登録・出願公開中の特許があります。

1. 発明の名称 X線イメージ管, およびこれに使用するX線イメージ管用
 アルミニウム合金材の製造方法
 登録番号 特許第 3668498 号 (株式会社東芝殿と共有)

発明者: 久保 宏, 吉田篤也, 田中宏樹, 土田 信
 出 願: 特願平5-71637 (平成5年3月30日)

《特徴》

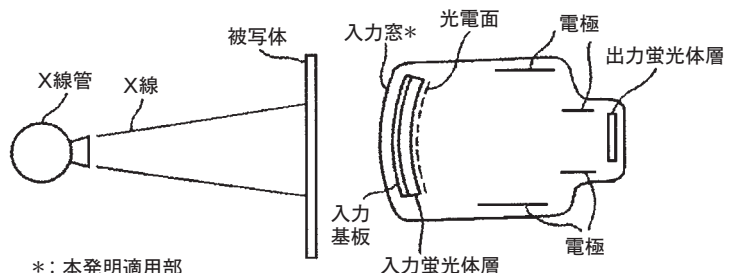
Mg: 3~6%, Zr: 0.01~0.5%を含むアルミニウム合金からなる入力窓を有する外圍器と、入力窓と対向した基板、入力蛍光層、光電面からなる入力蛍光面とを具備するX線イメージ管。

《効果》

低いエネルギーのX線を用いても、斑(むら)のない良好な画像を得ることができる。

《用途》

低いエネルギーのX線を用いる分野。
 例えば、工業用分野では、紙や樹脂でできた製品の非破壊検査装置、医療用分野では、軟組織の診断装置に用いられる。
 今後、乳がん診断用検査装置(マンモグラフィ)などへの展開が見込まれる。



2. 発明の名称 点接合継ぎ手及び点接合方法
 登録番号 特許第 3681156 号

発明者: 熊谷正樹, 田中 直
 出 願: 特願 2000-136943 (平成12年5月10日)

《特徴》

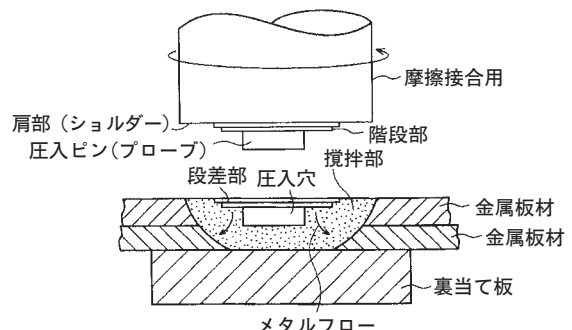
複数の重ね合わせた金属板材より硬質な圧入ピン(プローブ)を圧入、攪拌して点接合する方法において、圧入ピンと肩部(ショルダー)の間に、肩部より小径の段差部を設ける。被接合部材は、アルミニウム、銅、マグネシウム、鉄およびこれらの合金から選択できる。

《効果》

従来の抵抗スポット溶接より優れた継手強度を有し、強度のばらつきが小さく、良好な接合状態を安定して保持することができる。母材部分で破断するので、強度設計の上で有利となる。

《用途》

自動車ボディパネル、その他輸送機部材、電気電子機器部材等の点接合。



3. 発明の名称 アルミニウム合金の点接合方法および装置
登録番号 特許第 3709972 号

発明者：熊谷正樹，田中 直
 出 願：特願 2000-75666 (平成12年3月17日)

《特徴》

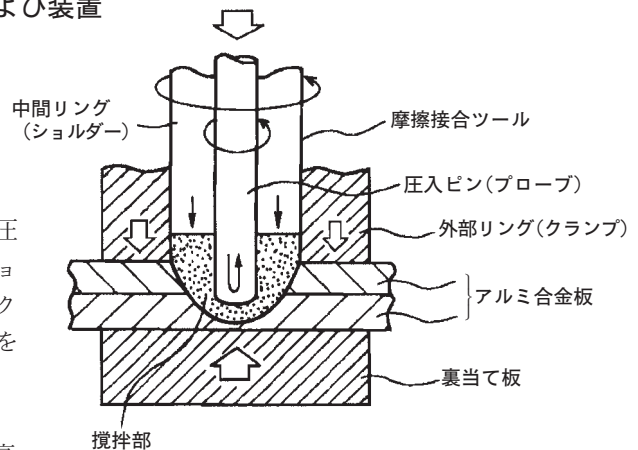
摩擦攪拌点接合において、圧入ピン（プローブ）による圧入穴を無くすることができる。圧入ピンと中間リング（ショルダー）が別駆動の複動式ツールにおいて、外部リング（クランプ）を設ける三重構造とすることで、接合時の溢出部を圧入穴に埋入する。

《効果》

割れの起点となる圧入穴が無くなることで、継手強度が高く、疲労強度に優れた点接合部が得られる。さらに、表面状態も良く、塗装仕上がりが美しく、耐食性も良好となる。

《用途》

自動車ボディパネル，その他輸送機部材，電気電子機器部材等の点接合。



4. 発明の名称 異種金属部材の接合方法
登録番号 特許第 3785105 号

発明者：熊谷正樹，田中晃二，田中 直
 出 願：特願 2002-74434 (平成14年3月18日)

《特徴》

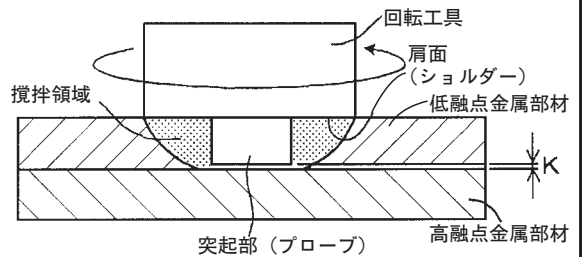
異種金属の摩擦攪拌接合において、融点の低い部材から回転工具を差し込む際に、肩部（ショルダー）の差し込み量は前記部材の厚みの30%以下であり、突起部（プローブ）の先端は融点の高い部材までは至らず、接合界面との間隔 K を0.05mm 以上 0.5mm 未満とする。

《効果》

異種金属部材を容易かつ確実に接合することができ、優れた継手強度を得ることができる。

《用途》

例えば、鉄鋼材料とアルミニウム材料といった異種金属部材の接合を好適に用いることができる。



5. 発明の名称 ガスシールドアーク溶接ノズル用素材およびその製造方法
登録番号 特許第 3748636 号

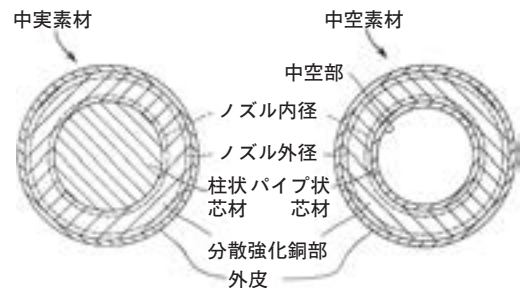
発明者：熊谷正樹
 出 願：特願平8-263060 (平成8年10月3日)

《特徴》

ガスシールドアーク溶接用トーチに用いられるノズルを製造するための素材であって、銅または黄銅製の柱状またはパイプ状芯材と銅または黄銅製容器の間に、0.05~1.7%のアルミナを含むアルミナ分散強化銅を充填し、熱間押出する。

《効果》

この素材から切削加工によりノズルを製造する際に、切削する部分のほとんどが切削性のよい銅または黄銅であるので、多大な手間とコストをかけることなく、変形し難く耐摩耗性および耐スパッタ溶着性に優れたアルミナ分散強化銅製のガスシールドアーク溶接ノズルを極めて容易に製造することができる。



公表資料

論文・講演・資料

1. 学・協会 会誌論文・技術報告書, 国際会議論文

No.	題 目	発 表 者	掲 載 誌・論 文 集	発行年月
1	水平内面溝付管内の单相乱流熱伝達の予測式	清 谷 明 弘 (東京海洋大) 五 島 正 雄 井 上 順 広 城 本 恵 子 江 本 幸 泰 李 本 幸 宇 (東芝キャリア) 佐 藤 全 秋	日本冷凍空調学会： 学会論文集 第22巻4号	2005.12
2	双ロール式鋳造圧延した 6016 アルミニウム合金板の耐糸錆性に及ぼすリップルマークの影響	上 田 薫 江 崎 宏 樹 初 野 圭 一 渡 江 和 久	軽金属学会： 軽金属 第56巻1号	2006.01
3	Al-Sc-Zr 合金における Al ₃ (Sc,Zr) 複合析出粒子の STEM-EDS解析	岩 村 信 吾 (九州大) 美 浦 康 宏	軽金属学会： 軽金属 第56巻2号	2006.02
4	7050 アルミニウム合金摩擦攪拌接合継手特性に及ぼす接合、熱処理の組合せの影響	田 中 直 熊 谷 正 樹 八 田 正 秀 吉 田 英 周 田 田 雄 雄	軽金属学会： 軽金属 第56巻3号	2006.03
5	耐傷つき性に優れたプレコートアルミニウム板	道 木 隆 徳 細 見 和 弘	表面技術協会： 表面技術 第57巻1号	2006.01
6	プレコートアルミニウム製品と最新の動向	宇 佐 見 勉	表面技術協会： 表面技術 第57巻2号	2006.02
7	アルミニウム合金の連続鋳造圧延技術	江 崎 宏 樹 宇 都 秀 之	日本塑性加工学会： 塑性と加工 Vol.47, No.543	2006.04
8	アルミニウム熱間押し出しにおけるピレット・コンテナ間の圧力と摩擦応力	高 橋 昌 也 (金沢大) 米 山 猛	日本塑性加工学会： 塑性と加工 Vol.47, No.545	2006.06
9	6082 合金型材の溶接性	難 波 圭 三 (神戸製鋼) 江 間 光 弘 (日軽アクト) 島 野 裕 年 (昭和電工) 岩 井 一 郎 (川崎造船) 孝 岡 祐 吉	軽金属溶接構造協会： 軽金属溶接 第44巻2号	2006.02
10	アルミリサイクル材使用「SUNTORYマーメイド号」航海後の素材状況調査	尾 崎 良 太 前 田 興 一	軽金属溶接構造協会： 軽金属溶接 第44巻5号	2006.05
11	展望「溶接・接合をめぐる最近の動向」(アルミニウム合金、その他)	熊 谷 正 樹	溶接学会： 溶接学会誌 第75巻5号	2006.07
12	CO ₂ ヒートポンプ用熱交換器の高性能化に関する検討—第二報：平滑管内平均蒸発熱伝達率に及ぼす熱流束の影響—	清 谷 明 弘 佐 々 木 直 栄 (電力中研) 橋 本 克 己 斎 川 路 之	電力中央研究所： 研究報告：M05021	2006.05
13	高効率熱交換器用銅管の技術動向	佐 々 木 直 栄 渥 美 哲 郎 (KMCT) 石 橋 明 彦 (古河電工) 高 橋 宏 行 国 枝 行 博 (日立電線) 山 本 孝 司 法 福 守	日本伸銅協会： 銅と銅合金 第45巻1号	2006.08
14	臭化リチウム水溶液による水蒸気の鉛直管内吸収	佐 々 木 直 栄 植 田 茂 樹 水 田 貴 彦 (九州大) 高 山 松 洋 山 城 光	日本伸銅協会： 銅と銅合金 第45巻1号	2006.08

No.	題 目	発 表 者	掲 載 誌・論 文 集	発行年月
15	給水・給湯用銅管の浄水処理によるマウンドレス型孔食の抑制効果	山 田 豊 (呉羽テクノエンジニア) 久保木伸一 (室蘭市水道部) 若林賢一行 伏見 一行	日本伸銅協会： 銅と銅合金 第45巻1号	2006.08
16	銅管の潰食発生原因は？	山 田 豊	腐食防食協会： 材料と環境 Vol.55, No.5	2006.05
17	銅管に及ぼす残留塩素の影響は？	山 田 豊	腐食防食協会： 材料と環境 Vol.55, No.5	2006.05
18	ステンレス製給水装置に及ぼす銅イオンの影響	山 田 豊 (新日鉄鋼研) 金子道郎	腐食防食協会： 材料と環境 Vol.55, No.9	2006.09
19	双ロール式鋳造圧延した Al-Mg-Si 合金板のリップマークに及ぼす鋳造条件の影響	江 崎 宏 樹 渡 辺 良 夫 上 田 秀 和 宇 都 江 秀 和 字 渡 江 久	軽金属学会： 軽金属 第56巻5号	2006.05
20	摩擦攪拌点接合によるアルミニウム合金板と鋼板の異種金属接合	田 中 晃 二 熊 谷 田 正 樹 吉 田 英 雄	軽金属学会： 軽金属 第56巻6号	2006.06
21	Al-Mg-Si 系合金の曲げ加工性に及ぼす銅量の影響	浅 野 峰 生 箕 田 好 正 小 吉 関 田 英 和 雄	軽金属学会： 軽金属 第56巻7号	2006.07
22	Al-Zn-Mg-Cu 系合金 T4 材の拡管加工性に及ぼす復元処理の影響	中 井 康 博 箕 田 真 正 松 吉 田 英 一 雄	軽金属学会： 軽金属 第56巻11号	2006.11
23	Al-Mg-Si 合金押出材の二段時効特性	八 太 秀 周 松 田 真 一 吉 田 英 雄	軽金属学会： 軽金属 第56巻11号	2006.11
24	アルミニウム合金の復元現象の工業的利用	箕 田 正 雄 吉 田 英 雄	軽金属学会： 軽金属 第56巻11号	2006.11
25	界面活性剤を含む臭化リチウム水溶液の表面張力特性	佐 々 木 直 栄 (日本大) 小 川 清	日本大学： 工学部紀要 第47巻2号	2006.03
26	第5回国際アルミ船フォーラム報告	難 波 圭 三 アルミ船フォー ラム組織委員会	日本船舶海洋工学会、造船工業会、軽 金属溶接構造協会： 第5回アルミ船フォーラム報告書	2006.02
27	FSW の技術動向：FSW 継手の諸特性	難 波 圭 三	日本鉄道車輛工業会、日本アルミニウ ム協会： アルミニウム車両委員会報告書 No.7	2006.04
28	アルミニウム車両委員会報告(平成10年～16年)	難 波 圭 三 アルミニウム協 会アルミニウム 車 両 委 員 会	日本鉄道車輛工業会、日本アルミニウ ム協会： アルミニウム車両委員会報告書 No.7	2006.04
29	アルミニウムおよび銅のリサイクルの現状	宇 都 秀 之 安 藤 哲 也	(株)工業調査会： 化学装置 2006年10月号	2006.09

2. 学・協会 研究発表大会講演

No.	題 目	発 表 者	講演大会・研究発表会	開 催 日
1	アルミニウム熱間圧延における板流れ、張力、負荷分散制御	岡 村 義 英	日本塑性加工学会： 圧延工学分科会第92回研究会	2006.03.10
2	プレーコートアルミニウム板の耐傷つき性に及ぼすPTFE添加の影響	道 木 隆 徳 細 見 和 弘	表面技術協会： 第113回講演会	2006.03.17
3	高強度 2013 合金の時効硬化挙動	岩 村 信 吾 箕 田 英 正 吉 田 雄 雄	軽金属学会： 第110回春期大会	2006.05.13 -14
4	炭素鋼管と5154 アルミニウム管の摩擦圧接における温度解析	大 久 保 喜 正 八 太 秀 周 岩 村 信 吾	軽金属学会： 第110回春期大会	2006.05.13 -14

No.	題 目	発 表 者	講演大会・研究発表会	開 催 日
5	ブレージングシート廃材を利用したカラーアルミ材の耐食性	正 路 美 房 (古河スカイ) 小林 時 彦 (神戸製鋼) 加 藤 良 則 (三菱アルミ) 渡 部 晶 三 麻 野 雅 三 (日軽金) 竹 林 恭 志	軽金属学会： 第 110 回春期大会	2006.05.13 -14
6	ブレージングシートの耐食性に及ぼすろう付加熱時間の影響	山 下 尚 希 正 路 美 房	軽金属学会： 第 110 回春期大会	2006.05.13 -14
7	複雑形状に押出可能な航空機向け高強度合金 2013 の特性(第 2 報)	加 藤 勝 也 佐 野 秀 男 箕 田 正 正 (川崎重工) 上 野 賢 一 野 口 悦 子	軽金属学会： 第 110 回春期大会	2006.05.13 -14
8	Al-Mg 板材の降伏点伸びに及ぼす繰返し曲げ加工の影響	小 栗 良 史 箕 田 中 宏 田 吉 中 宏 吉 中 宏 英	軽金属学会： 第 110 回春期大会	2006.05.13 -14
9	リジニングマークの発生形態に及ぼす集合組織の影響	小 関 好 和 箕 田 中 宏 田 吉 中 宏 吉 中 宏 英	軽金属学会： 第 110 回春期大会	2006.05.13 -14
10	Al-Cu 合金の機械的性質および切削性におよぼす各種低融点元素添加の影響	八 太 秀 周 松 田 真 一 吉 田 英 雄	軽金属学会： 第 110 回春期大会	2006.05.13 -14
11	集合組織制御による 5083 系合金板材の高 r 値化	長 井 康 礼 田 中 宏 樹 吉 中 宏 英	軽金属学会： 第 110 回春期大会	2006.05.13 -14
12	Influence of pH and NaCl concentration on water-side corrosion behavior of tube stocks for aluminium radiators	田 中 宏 和 正 路 美 房	UMIST, MANCHESTER, ENGLAND, UK : Aluminium Surface Science and Technology (ASST 2006)	2006.05.14
13	アルミニウム合金の摩擦攪拌接合継手の諸特性	難 波 圭 三 軽金属溶接構造協会 協会施工法委員会 会FWS小委員会	軽金属溶接構造協会： 第 36 回研究発表会	2006.05.23
14	長期埋設した給水用銅管の耐食性調査	山 田 豊 二 金 森 康 二 (日本銅センター) 斉 藤 晴 夫	日本水道協会： 第 57 回水道研究会発表会	2006.05.24 -26
15	6.5μm アルミニウム箔の電磁圧接について	熊 谷 正 樹 (旭川高専) 宮 崎 忠 (都立高専) 相 沢 友 勝 岡 川 啓 吾	日本塑性加工学会： 第 37 回塑性加工春季講演会	2006.05.26 -28
16	EXPERIMENTAL STUDY OF INFLUENCE OF HEAT FLUX AND MASS VELOCITY ON CARBON DIOXIDE FLOW BOILING HEAT TRANSFER COEFFICIENT IN HORIZONTAL SMOOTH TUBE	清 谷 明 弘 佐 々 木 直 栄 (電力中研) 橋 本 克 己	International Institute of Refrigeration : 7th IIR Gustav Lorentzen Natural Working Fluids Conference	2006.05.28 -31
17	クロスフィンチューブ型熱交換器の性能に及ぼすフィン特性の影響	柿 山 史 郎 磯 村 紀 寿 佐 々 木 直 栄	日本伝熱学会： 第 43 回日本伝熱シンポジウム	2006.05.31 -06.02
18	クロスフィンチューブ型熱交換器の性能に及ぼす伝熱管特性の影響	水 田 貴 彦 柿 山 史 郎 佐 々 木 直 栄	日本伝熱学会： 第 43 回日本伝熱シンポジウム	2006.05.31 -06.02
19	アルミ押出し材の自動車への適用	高 橋 昌 也	日本塑性加工学会： 北陸支部第 56 回技術懇談会	2006.06.29
20	The effect of holding methods on a baseball bat performance estimation system	高 橋 昌 也 (金沢大) 香 川 博 之 米 山 之 猛	International sports engineering as society : The engineering of sport 2006	2006.07.10

No.	題 目	発 表 者	講演大会・研究発表会	開 催 日
21	Scheduling System Considering Heating Condition and Arrangement of Slabs for an Aluminum Hot Rolling Process	高柳 仁 史 岡村 義 博 宮地 和 (キヤノンシステムソリューション) 田村 亮 二 熊本 和 浩	システム制御情報学会、アメリカ機械学会： 2006 International Symposium on Flexible Automation	2006.07.10
22	Influence of iron content on the mechanical properties of AA6016 alloy sheet	箕田 正 浅野 峰 吉野 雄	International Conference on Aluminum Alloys： Proc. of ICAA 10	2006.07.10 -13
23	EFFECT OF COPPER CONTENT ON THE BENDABILITY OF Al-Mg-Si ALLOY SHEET	浅野 峰 生 箕田 正 和 小野 好 雄 吉野 英 雄	International Conference on Aluminum Alloys： Proc. of ICAA 10	2006.07.10 -13
24	The effect of Extrusion Conditions on Metal Flow and Microstructures of Aluminum alloys	佐野 秀 男 (名古屋大) 石川 孝 司 湯川 伸 樹 吉田 佳 典	College International pour la Recherche en Productique/International Institution for Production Engineering Research： 2006 CIRP General Assembly -Kobe-Japan, CIRP Annuals Vol.55/1	2006.08.20 -26
25	複雑形状に押出可能な新合金 2013 の開発について	佐野 秀 男 加藤 勝 也 (川崎重工) 野口 悦 子 上向 賢 一	日本航空宇宙学会中部支部： 270 回定例談話会	2006.07.07
26	水平平滑管内 CO ₂ 蒸発熱伝達率への質量速度と熱流束の影響に関する実験的研究	清谷 明 弘 佐々木 直 栄 (電力中研) 橋本 克 己	日本機械学会： 2006 年度年次大会	2006.09.21
27	アルミニウム合金とマグネシウム合金の回転摩擦圧接	熊谷 正 樹 (名城大) 安田 祐 智 小林 明 発	溶接学会： 平成 18 年度秋季全国大会	2006.09.21
28	循環給湯配管システムの実環境中における給湯水中の溶存酸素挙動	河野 浩 三 山田 豊 (中野設備工業) 中野 葆	腐食防食協会： 第 53 回材料と環境討論会	2006.09.27 -29
29	Studies on characteristics of friction stir welded joints in mid-thick structural aluminum alloys, Part 1 : Metallurgical features of friction stir welded zone	難波 圭 三 木田 啓 一 (古河スカイ) 岡田 俊 哉 (東急車輛) 岩木 俊 一 (神戸製鋼) 江口 法 孝 (東急車輛) 石川 武 (IHI) 大岩 直 貴	TWI： 6th International FSW Symposium	2006.10.10
30	Studies on characteristics of friction stir welded joints in mid-thick structural aluminum alloys, Part 2 : Tensile properties of friction stir welded joints	難波 圭 三 (日軽金) 掘尾 久 司 瀬尾 伸 城 (三菱アルミ) 谷川 久 男	TWI： 6th International FSW Symposium	2006.10.10
31	Studies on characteristics of friction stir welded joints in mid-thick structural aluminum alloys, Part 3 : Bending properties of friction stir welded joints	難波 圭 三 (昭和電工) 橋本 武 典 (ユニバーサル造船) 武田 治 郎 (日本車輛) 宮道 知 典	TWI： 6th International FSW Symposium	2006.10.10
32	Studies on characteristics of friction stir welded joints in mid-thick structural aluminum alloys, Part 4 : Fatigue properties of friction stir welded joints	難波 圭 三 (川崎重工) 神岡 光 浩 大久保 克 己	TWI： 6th International FSW Symposium	2006.10.10
33	5182 合金冷延板の再結晶集組織決定過程に関する研究	岡田 峰 光 平野 清 一	日本金属学会分科会： 第 1 回「結晶方位と組織の制御」研究会	2006.10.12 -13

No.	題 目	発 表 者	講演大会・研究発表会	開 催 日
34	複雑形状に押出可能な航空機向け高強度合金 2013 の適用研究	佐野秀男 加藤藤勝 箕田正 (川崎重工) 野口悦子 上向賢一	日本航空宇宙学会： 第 44 回飛行機シンポジウム	2006.10.18 -20
35	フィンチューブ熱交換器の生産過程の形状変化が伝熱性能に及ぼす影響	佐々木直栄 水田貴彦 (佐賀大) 永井雄磨 宮良明 椿耕太郎	日本冷凍空調学会： 2006 年度年次大会	2006.10.23 -25
36	クロスフィンチューブ型熱交換器の性能に及ぼす諸因子の影響	柿山史郎 水田貴彦 磯村直 佐々木直栄	日本冷凍空調学会： 2006 年度年次大会	2006.10.23 -25
37	制御圧延を施した 5083 合金板材の絞り成形性改善	田中宏樹 長井康 小栗良英 吉田英	日本塑性加工学会： 第 57 回塑性加工連合講演会	2006.10.31 -11.02
38	アルミニウム合金板の円筒深絞り成形における耳形状の集合組織構成要素体積分率を用いた定量的評価	伊川慎吾 (山形大) 石坂拓巳 黒田充 (東京農工大) 桑原利彦	日本塑性加工学会： 第 57 回塑性加工連合講演会	2006.10.31 -11.02
39	アルミニウム合金板の円筒深絞り成形における耳形状に及ぼす回転立方体集合組織の影響	伊川慎吾 (山形大) 黒田充 石坂拓巳 (東京農工大) 桑原利彦	日本塑性加工学会： 第 57 回塑性加工連合講演会	2006.10.31 -11.02
40	アルミニウム合金板の円筒深絞り加工における耳の発生挙動-FEM シミュレーションと実験検証-	伊川慎吾 (東京農工大) 桑原利彦 野村哲 (山形大) 黒田充	日本塑性加工学会： 第 57 回塑性加工連合講演会	2006.10.31 -11.02
41	6000 系アルミニウム合金板の等速・異周速複合圧延による集合組織制御	田中宏樹 (大阪府大) 井上博史 高杉隆幸 (古河スカイ) 小松原俊雄	日本塑性加工学会： 第 57 回塑性加工連合講演会	2006.10.31 -11.02
42	AA2013 合金の熱間押しにおける再結晶挙動	佐野秀男 (名古屋大) 大西正訓 石川孝司 湯川伸樹 吉田佳典 阪本順一	日本塑性加工学会： 第 57 回塑性加工連合講演会	2006.10.31 -11.02
43	循環給湯配管システムの実環境中における給湯水中の溶存酸素挙動	河野浩三 山田豊 (中野設備工業) 中野葆	日本伸銅協会： 銅および銅合金技術研究会 第 46 回講演大会	2006.11.11 -12
44	Development of High Strength Aluminum Alloy 2013 Extrusion for Low Cost Aircraft Structures	佐野秀男 加藤藤勝 箕田正 (川崎重工) 野口悦子 上向賢一	日本航空宇宙学会、韓国航空宇宙学会： 2006 KSAS-JSASS Joint International Symposium on Aerospace Engineering	2006.11.15 -17
45	Al-Mg-Si 系合金の曲げ加工性に及ぼす集合組織の影響	浅野峰生 伊川慎吾 松田公英 吉田英一	軽金属学会： 第 111 回秋期大会	2006.11.18 -19
46	5083 合金板材における超塑性バルジ成形中の変形挙動	長井康礼 浅野峰生 内田秀和 江田俊久	軽金属学会： 第 111 回秋期大会	2006.11.18 -19

No.	題 目	発 表 者	講演大会・研究発表会	開 催 日
47	Bi による Al-Mg 合金溶湯の酸化促進現象の解明	倉内武類 常川雅功 西尾正浩	軽金属学会： 第 111 回秋期大会	2006.11.18 -19
48	制御圧延を施した 5083 合金板材の絞り成形性	田中宏樹 小栗田良史 小吉英雄	軽金属学会： 第 111 回秋期大会	2006.11.18 -19
49	1050 アルミニウムの電解特性に及ぼす低融点金属の影響	扇博史 日比野淳	軽金属学会： 第 111 回秋期大会	2006.11.18 -19
50	Al-Zn-Mg-Cu 系合金の強度および靱性におよぼす成分の影響	岩村信吾 箕田正 吉田英雄	軽金属学会： 第 111 回秋期大会	2006.11.18 -19
51	等速・異周速複合圧延した Al-Mg-Si 合金板の再結晶集合組織	田中宏樹 (大阪府大) 井上博史 高杉隆幸 堀山雅毅 (古河スカイ) 小松原俊雄	軽金属学会： 第 111 回秋期大会	2006.11.18 -19

3. 研究会、委員会、学術・技術団体などにおける講演等（抜粋）

No.	題 目	発 表 者	研究会・委員会・他	発 表 日
1	衝撃変形数値シミュレーションの基礎と応用例	水越秀雄	日本材料学会： 東北支部特別講演会	2005.12.14
2	アルミニウム合金板の成形についての話題提供	平野清一 山田賢治	日本塑性加工学会： プロセッシング計算力学分科会第 5 回 特別セミナー	2005.12.06
3	Al-Mg 系合金の降伏点伸びに及ぼす繰返し曲げ加工の影響	浅野峰生	軽金属学会： 中強度アルミニウム合金の材料物性部会	2005.12.07
4	複動ツールによるセルフリアクティング FSW 技術の開発	熊谷正樹	溶接学会： 第 72 回軽構造接合加工研究委員会	2006.01.20
5	アルミニウムの超塑性成形について	内田秀俊	自動車技術会： 第 10 回材料部門委員会	2006.02.16
6	ブレージングシートの耐食性に及ぼす材料成分等各種因子の影響	正路美房	軽金属学会： 東海支部平成 18 年度第 1 回講演会	2006.04.18
7	自動車用アルミニウム材料の現状と今後について	志賀信道	自動車技術会： 2006 年春季大会フォーラム	2006.05.24
8	Al-Mg-Si 系合金の高温時効特性に及ぼす室温時効の影響	八太秀周	日本学術振興会： 加工プロセスによる材料新機能発現第 176 委員会第 4 回研究会	2006.05.23
9	自動車用アルミニウム合金板の連続鋳造圧延技術	江崎宏樹 宇都秀之	軽金属奨学会： 第 17 回課題研究成果報告会	2006.06.20
10	車体材料の技術動向	竹島義雄 (JFEスチール) 片桐知克 (古河スカイ) 東海林了 (東レ) 和田原英輔	自動車技術会： No.12-06 シンポジウム「ボデー構造 形成技術の最前線」-多目的満足化設 計と材料・成形・接合技術の新展開-	2006.07.19
11	FSW の最近の動向	熊谷正樹	日本塑性加工学会： 東海支部第 51 回塑性加工懇談会	2006.07.24
12	チューブハイドロフォーミング用材料の現状(非鉄管)	水越秀雄	日本塑性加工学会： 第 249 回塑性加工シンポジウム	2006.08.18
13	自動車用アルミニウム板材	宇都秀之	日本塑性加工学会： 東海支部第 52 回塑性加工懇談会 「アルミニウムの適用による自動車の 軽量化」	2006.10.10
14	内面溝付管の性能の進展	佐々木直栄	日本冷凍空調学会： 2006 年度年次大会ワークショップ 「熱交換器の技術動向と開発事例」	2006.10.24

(おことわり) 発表者名は連名順序に関係なく、当社社員を先頭部に記載しています。

当社製品の主な用途

●アルミ圧延品

板製品 ビール缶、清涼飲料水缶、コーヒー缶、ボトル缶、PPキャップ、各種容器、アルミ箔製品、エアコン放熱器、コンピュータ部品、厨房器具、ビル建築用外装パネル、建築用内外装品(ブラインド、ドア、サイディング)、防音パネル、自動車部品、カーエアコン、ラジエータ、コンテナ、トレーラ、鉄道車両、航空機、船舶、印刷版、ネームプレート、反射板、熱交換器(産業用)、各種機械部品、ほか。

管、棒、型材製品 自動車部品、二輪車部品、トラック用アオリ、コンテナ、船舶、航空機、鉄道車両、高欄、手すり、水門、照明用ポール、電話ボックス、アーバンファニチャー、テレビ・ビデオ部品、ステレオ・ラジオ部品、OA機器部品、カメラ部品、制御機器部品、野球バット、ラケット、スキースtock、トロフィー、電子ピアノ部品、エアシリンダー、熱交換器(産業用)、ブスバー、各種配管、ほか。

●伸銅品

銅・銅合金管 給水・給湯用被覆銅管(プリゾール・チューブ)、STC銅管、建築設備配管、給水・給湯配管、医療ガス配管、空調冷媒用配管、原子力・火力発電所復水器、海水淡水化装置、ほか。

銅管継手・他 継手(エルボ、ソケット、ユニオン、T、おす・めすアダプター等)、電子機器冷却用ヒートパイプ、床暖房パネル、復水器用チタン管、ほか。

当社製品に関する情報は、インターネットでもご覧いただけます。

<URL> <http://www.Sumitomo-LM.co.jp>

複写される方へ

国内で本誌に記載された著作物を複写したい方は、(株)日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業の従業員以外は、著作権者から複写権等の行使の委託を受けている次の団体が許諾を受けて下さい。著作物の転載・翻訳のような複写以外の許諾は、直接発行人へご連絡下さい。

〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル
(中法)学術著作権協会

TEL : 06-3475-5618 FAX : 03-3475-5619

E-mail : jaacc@mtd.biglobe.ne.jp

URL : <http://www.jaacc.jp/>

Notice about photocopying

In order to photocopy any work from this publication, you or your organization must obtain permission from the following organization which has been delegated for copyright clearance by the copyright owner of this publication. For other uses, please contact with the publisher.

<In the USA>

Copyright Clearance Center, Inc.
222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA
TEL : +1-978-750-8400 FAX : +1-978-646-8600

<In other countries>

Japan Academic Association for Copyright Clearance, Inc.
(JAACC)

6-41 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan

TEL : +81-3-3475-5618 FAX : +81-3-3475-5619

E-mail : jaacc@mtd.biglobe.ne.jp

住友軽金属技報 第47巻 第1号 (非売品)

平成18年12月1日 印刷 (無断転載お断り)

平成18年12月10日 発行 (年1回発行)

発行所 住友軽金属工業株式会社研究開発センター
編集兼 池田洋
発行人

名古屋市港区千年3丁目1番12号

郵便番号 455-8670

電話(案内) (052)651-2100

ファックス (052)651-8117

E-mail : RDC_GYOMU@mail.Sumitomo-LM.co.jp

印刷所 株式会社 昭栄社 印刷所
名古屋市中川区十番町3丁目1番地

Issued December 10, 2006, (annually)

SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

VOL. 47 NO.1

SUMITOMO LIGHT METAL INDUSTRIES, LTD.

Research & Development Center

3-1-12, Chitose, TEL : +81-52-651-2100

Minato-ku, Nagoya, FAX : +81-52-651-8117

455-8670 JAPAN E-mail : RDC_GYOMU@mail.Sumitomo-LM.co.jp

住友軽金属工業株式会社

- 本社 〒105-8601 東京都港区新橋5-11-3 (新橋住友ビル)
TEL(03)3436-9700 FAX(03)3434-6464
- 大阪支店 〒541-0041 大阪府中央区北浜4-5-33 (住友ビル)
TEL(06)6220-8407 FAX(06)6220-8404
- 名古屋支店 〒455-8670 名古屋市港区千年3-1-12
TEL(052)654-1430 FAX(052)654-1443
- 北海道支店 〒060-0001 札幌市中央区北一条西3-3-20(時計台スクエアビル9F)
TEL(011)241-4651 FAX(011)221-3254
- 北陸支店 〒933-0912 高岡市丸の内1-40(高岡商工ビル911号室)
TEL(0766)26-4036 FAX(0766)26-4037
- 静岡支店 〒420-0857 静岡市葵区御幸町5-9(静岡フコク生命ビル5F)
TEL(054)255-2471 FAX(054)255-6210
- 九州支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前1-2-5(紙与博多ビル10F)
TEL(092)472-6301 FAX(092)472-6257
- 名古屋製造所 〒455-8670 名古屋市港区千年3-1-12
TEL(052)654-1111 FAX(052)654-0498
- 千葉製作所 〒277-0804 千葉県柏市新十倉2-13
TEL(04)7131-6161 FAX(04)7131-6165
- 伸銅所 〒441-1295 愛知県豊川市大木新道100
TEL(0533)93-2311 FAX(0533)93-5119
- 研究開発センター 〒455-8670 名古屋市港区千年3-1-12
TEL(052)654-2100 FAX(052)651-8117

<http://www.Sumitomo-LM.co.jp>

主な関連会社	株式会社日本アルミ	東洋フイツテング株式会社
	日本トレクス株式会社	住軽商事株式会社
	住軽アルミ箔株式会社	泉メタル株式会社
	住軽エンジニアリング株式会社	新泉アルミニウム株式会社
	(株)住軽日軽エンジニアリング	スミケイ銅管販売株式会社
	岩井金属工業株式会社	スミケイ運輸株式会社
	ティネン工業株式会社	Sumikei (Malaysia) SDN BHD
	群馬アルミニウム株式会社	住軽(広州)金属製品有限公司
	新日東金属株式会社	Sumikei Czech S. R. O.

SUMITOMO LIGHT METAL INDUSTRIES, LTD.
RESEARCH & DEVELOPMENT CENTER