

ISSN 0039-4963

SKEGA2 48(1) 1~150 (2007)

VOL.48

2007

SUMITOMO LIGHT METAL  
TECHNICAL REPORTS

# 住友輕金屬技報



# 住友軽金属技報

第48巻 第1号 平成19年

## 目次

### 論文

P710	Promoting the Widespread Use of Copper Pipes for Public Drinking Water .....	Shiro Sato Haruo Saito	1
P711	強制循環給湯配管システムの給湯水中の溶存酸素挙動 .....	河野浩三 山田豊 中野葆	8
P712	給水用銅管による <i>Legionella</i> 殺菌効果に及ぼすバイオフィーム形成の影響 .....	笹原武志 新山奈々子 菊野理津 山田豊夫 斉藤晴夫	13
P713	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 熊谷正樹 吉田英雄	21
P714	炭素鋼管と AA5154 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 岩村信吾 八太秀周	27
P715	Continuous Monitoring of Aluminum Corrosion Process in Deaerated Water .....	Ryota Ozaki Katsuya Ishii Kenji Kaneko Hisaaki Fukushima Masataka Masuda	33
P716	アルミニウム熱間押出しにおけるピレット・コンテナ間の圧力と摩擦応力 .....	米山猛也 高橋昌也	43
P717	Experimental Study of Influence of Heat Flux and Mass Velocity on Carbon Dioxide Flow Boiling Heat Transfer Coefficient in Horizontal Smooth Tube .....	Katsumi Hashimoto Akihiro Kiyotani Naoe Sasaki	49
P718	Experimental Study of Pure CO <sub>2</sub> Heat Transfer During Flow Boiling Inside Horizontal Tubes .....	Katsumi Hashimoto Akihiro Kiyotani	57
P719	Mg量の異なる5000系アルミニウム合金板の成形限界ひずみ .....	桑原利彦 梅村昌史 吉田健吾 黒田充紀 平野清一 菊田良成	65
P720	Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Sheets Produced by Isothermal Rolling .....	Hiroki Tanaka Yasunori Nagai Yoshifumi Oguri Mineo Asano Hideo Yoshida	73
P721	双ロール式鋳造圧延した Al-Mg-Si 合金板の中心線偏析に及ぼす鋳造条件の影響 .....	江崎宏樹 渡辺良夫 箕田正之 宇都秀和 洪江和久	81

### 技術資料

R528	アルミニウムブレージングシートの外面耐食性に及ぼす各種因子の影響 .....	正路美房	87
R529	アルミニウム合金の応力腐食割れ .....	箕田正	95

R530	空調用アルミニウム表面処理フィン材の歩み .....	清 谷 明 弘	101
R531	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	112
R532	アルミニウム再生材中の鉄の許容量拡大技術開発 .....	宇 都 秀 之	119
R533	複動式摩擦攪拌点接合法の開発 .....	熊 谷 正 樹 青 木 健 太	129
R534	熱交換器用内面溝付き銅管の非破壊検査における渦電流解析の適用 .....	武 藤 伸 之 森 憲 之 亮	135

### 新 製 品 紹 介

R535	TF メカニカル継手 .....		140
------	------------------	--	-----

### 発 明 と 考 案

I 109	平成18年登録の当社主要特許 .....		142
-------	----------------------	--	-----

### 公 表 資 料

	論文・講演・資料 .....		145
--	----------------	--	-----

# SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol. 48 No. 1, 2007

## CONTENTS

### Technical Paper

P710	Promoting the Widespread Use of Copper Pipes for Public Drinking Water .....	Shiro Sato Haruo Saito	1
P711	Dissolved Oxygen Behavior in Hot-Water in Hot-Water Circulating System .....	Kozo Kawano Yutaka Yamada Sigeru Nakano	8
P712	Interference of <i>Legionella</i> -killing Activity by Biofilm Formation in Water Distribution Copper Tube .....	Takeshi Sasahara Nanako Niiyama Ritsuko Kikuno Yutaka Yamada Haruo Saito	13
P713	Dissimilar Joining of Aluminum Alloy and Steel Sheets by Friction Stir Spot Welding .....	Koji Tanaka Masaki Kumagai Hideo Yoshida	21
P714	Thermal Analysis on Friction Welding of Carbon Steel Tube and AA5154 Aluminum Tube .....	Yoshimasa Ohkubo Shingo Iwamura Hidenori Hatta	27
P715	Continuous Monitoring of Aluminum Corrosion Process in Deaerated Water .....	Ryota Ozaki Katsuya Ishii Kenji Kaneko Hisaki Fukushima Masataka Masuda	33
P716	Pressure and Friction between Billet and Container in Aluminum Hot Extrusion .....	Takeshi Yoneyama Masaya Takahashi	43
P717	Experimental Study of Influence of Heat Flux and Mass Velocity on Carbon Dioxide Flow Boiling Heat Transfer Coefficient in Horizontal Smooth Tube .....	Katsumi Hashimoto Akihiro Kiyotani Naoe Sasaki	49
P718	Experimental Study of Pure CO <sub>2</sub> Heat Transfer During Flow Boiling Inside Horizontal Tubes .....	Katsumi Hashimoto Akihiro Kiyotani	57
P719	Forming Limit Strains of 5000 series Aluminum Alloys with Different Magnesium Contents .....	Toshihiko Kuwabara Masashi Umemura Kengo Yoshida Mitsutoshi Kuroda Seiichi Hirano Yoshinari Kikuta	65
P720	Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Sheets Produced by Isothermal Rolling .....	Hiroki Tanaka Yasunori Nagai Yoshifumi Oguri Mineo Asano Hideo Yoshida	73
P721	Effects of Strip Casting Conditions on the Centerline Segregations of Twin-roll Cast Al-Mg-Si Alloy Strips .....	Hiroki Esaki Yoshio Watanabe Tadashi Minoda Hideyuki Uto Kazuhisa Shibue	81

### Technical Review

R528	Effects of Various Factors on Outer Side Corrosion Resistance of Aluminum Brazing Sheet .....	Yoshifusa Shoji	87
R529	Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys .....	Tadashi Minoda	95

R530	Overview on the History of Alumium Pre-coated Fin Stock used for Air Conditioners.	Akihiro Kiyotani	101
R531	Trend of Aluminum and Copper Recycling	Hideyuki Uto Tetsuya Ando	112
R532	Expansion of Iron Impurity Allowable in Recycling Aluminum Alloy for Automobile Body Sheet	Hideyuki Uto	119
R533	Development of Adjustable Friction Stir Spot Welding	Masaki Kumagai Kenta Aoki	129
R534	Fundamental Approach of Eddy Current FEM Analysis in Non-destructive Inspection for Inner Grooved Copper Tubes	Nobuyuki Mutoh Kazuaki Mori	135

#### New Products

R535	TF Mechanical Fittings for Copper Tubes		140
------	---	--	-----

#### Invention and Device

I 109	The Principal Patents Registered in 2006		142
-------	--	--	-----

#### Distributed Data

	Published Papers and Presentations		145
--	------------------------------------	--	-----

# Promoting the Widespread Use of Copper Pipes for Public Drinking Water\*

Shiro Sato\*\* and Haruo Saito\*\*\*

A variety of types of pipes made of lead, copper, rigid PVC, polyethylene, iron/steel coated with resin and stainless steel have all been used with their joints in the water distribution systems for many years. Experiences have shown that each of those types of pipes has its own characteristics including the drawbacks, such as insufficient corrosion resistance, sensitivity to crack, unreliable joints, cost disadvantages and so forth, and the merits vice versa. Though the status of various water pipes has not been clarified due to the complexity and the vastness of water distribution systems, the recent accomplishments of questionnaire survey by the Japan Water Plumbing Engineering Promotion Foundation succeeded to unveil the status of the pipes and joints used in 260 Japanese water distribution systems in the years of 1999, 2000 and 2001. The status report has been summarized and the consideration has been made on "Promoting the Widespread Use of Copper Pipes for Public Drinking Water".

- (1) Average number of water leaks of pipes and joints were surprisingly large, 67,526/yr for pipes and 35,735/yr for joints.
- (2) Majority of water leaks of the pipes are caused by (a) corrosion of lead pipes, (b) cracks of polyethylene pipes and (c) cracks of rigid PVC pipes.
- (3) Majority of water leaks of the joints are caused by (a) cracks in the joints of rigid PVC pipes, (b) corrosion in the joints of lead pipes and (c) disengagement of the joints of rigid PVC and/or polyethylene pipes.
- (4) Water leaks per unit water works are much less for the pipes and joints of copper and/or stainless steel than for those of lead, rigid PVC and/or polyethylene.

To promote the use of copper pipes in the water supply systems, it is important to compare reasonably the service performances of copper pipes and joints with those of other pipes and recommend the waterworks to use the copper pipes with particular emphasis on the merits of copper pipes for the reduction of probable risks of water leakage during services.

## 1. Introduction

Usually, public drinking water or tap water is first drawn at a water source and then it flows through a purification plant, reservoir, and pumping station. From there it is delivered through the external distribution system composed of the water mains (feeder mains with an

inner diameter of more than 400 mm; service mains with an inner diameter of 50 to 350mm) and the service pipes (with an inner diameter of less than 50mm) to the individual service connections. Then it is carried through the internal distribution system to the point of use for each consumer. It is said that copper pipes are one of the most suitable materials for water service pipes and have been being used worldwide for several decades.

In Japan, however, the use of copper service pipes for external water distribution system has been very limited. In this paper, we discuss a guideline for promoting the widespread use of copper service pipes in the external water

---

\* This paper has been presented orally in Japanese at the 45<sup>th</sup> annual Meeting of the Institute for R & D on Copper and Copper Alloys sponsored by JCBA, November 4-5, 2005, Osaka University

\*\* Dr. Eng., Advisor, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.

\*\*\* Manager, Technical Development Department, Japan Copper Development Association

distribution system.

Copper pipes used for internal distribution are not discussed here.

## 2. Present Status of Service Pipe in Japan

In 2003, the Japan Water Plumbing Engineering Promotion Foundation (Chuo-ku, Tokyo) has conducted a nation-wide questionnaire survey<sup>1)</sup> on the status of water distribution systems in the year of 1999, 2000 and 2001 for 400 water works in Japan and got the replies from 260 of them.

According to the result of the questionnaire survey on the materials of water service pipes being used today, polyethylene is the most widely used material in service pipes at present (28%), followed by ductile cast iron (18%), high-impact rigid PVC (18%), rigid PVC-lined steel (12%), rigid PVC (7%) and stainless steel (6%). Copper pipes are only being used by four water works (1.5%). In contrast, it is well known that, in Europe and the U.S., copper pipes have been used more widely for service pipes of external water distribution systems.

The results of a survey<sup>2)</sup> conducted by the Japan Copper Development Association in 1999 revealed that the volume of copper pipes used annually for water distributing pipes for both tap water and hot water is 350,000 tons in Europe and 321,000 tons in the U.S. against a mere 18,489 tons in Japan. That is, Japan's figure is only one-nineteenth of Europe's and one-seventeenth of the U.S.'s.

**Table 1** shows chronological changes in the materials of service pipes used by water works in Japan<sup>1)</sup>. For the first 50 years after the modern water works system had been introduced in

Japan in late 19<sup>th</sup> century, lead pipes were used for service pipes in almost all cases, following the model of Europe and the U.S. From the periodical publications in the earlies of JWWA (Japan Water Works Association), it is suggested that the market promotion of copper service pipes for water distribution systems have been performed enthusiastically during the period from the 1910's to the 1930's<sup>3)</sup>. However, the promotion of copper service pipes had often been sporadic due to the wars and other factors, and had been almost unsuccessful until the 1960's.

Since the beginning of the 1960's, activities to promote the use of copper service pipes have been pursued by the newly established Japan Copper Development Association with successful results, including the solution of the problem of patina<sup>4)</sup> which had traditionally been misunderstood as poisonous for human health in Japan. Since then, copper pipes have succeeded in getting a considerable share of indoor hot-water distributing pipe market, but they were almost unsuccessful to get the share in the market of outdoor tap water service pipes because of the invasion of strong competitors of new comers, the pipes of, such as, PVC and polyethylene followed by stainless steel.

## 3. Failure Analysis on the Leakage of Water Pipes and Joints

Water pipes should meet the following requirements :

- (1) Economy : Appropriate prices, including for the joints
- (2) Chemical stability : Preserve water quality and resist corrosion

**Table 1** Chronological changes in the type of service pipes used by Japanese water works. (Figures in the Table represent the total number of water works where corresponding service pipes had been used.)

	1899	1900	1910	1920	1930	1940	1950	1960	1970	1980	1990	2000
Copper pipe	0	0	0	5	20	17	23	24	17	5	5	4
Lead pipe	6	9	19	54	107	114	152	161	98	14	2	2
Polyethylene pipe	0	0	0	0	0	0	17	30	60	55	18	19
Polyethylene double-layer pipe	0	0	0	0	0	0	7	15	37	68	135	152
Stainless steel pipe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	35	37

(3) Workability : With emphasis on the workability such as bending and expansion and the reliability of the connections and joints

(4) Durability : Resistance to the environment and the outside stress under a variety of service conditions.

One of the authors (Sato) learned from the presentation by Yokozawa (Technical Manager of Bureau of Water Works, Tokyo Metropolitan Government) that the Bureau has to deal with more than 30,000 water leaks annually in the water distribution systems within their jurisdiction<sup>5)</sup>. This figure of water leaks of more than 30,000 was surprising and ,therefore, from the view point of reducing water leaks in the water distribution system, it seems reasonable to advocate the merit of expanding use of copper pipes by demonstrating the advantage of copper pipes on anti-leakage characteristics over other competing pipes<sup>6)</sup>.

The results of the questionnaire survey<sup>1)</sup> on water leaks in the external water distribution systems of pipes and joints in the year of 1999, 2000 and 2001 are shown in **Table 2** or **Table 3** and summarized as following.

(1) The pipes studied were of the following eight types : ① lead, ② copper, ③ galvanized steel, ④ rigid PVC, ⑤ rigid PVC-lined steel,

⑥ polyethylene (double-layer), ⑦ stainless steel, ⑧ others.

(2) The numbers of water leaks counted on the pipes and the joints were as follows : 68,109 and 37,066 in 1999, 70,197 and 33,956 in 2000, and 64,276 and 36,183 in 2001, respectively.

(3) The phenomena responsible for leaks are ; ① Majority of water leaks from the pipes are : (a) corrosion of lead pipes, (b) cracks in polyethylene pipes, and (c) cracks in rigid PVC pipes.

② Water leaks from the pipes per each water work occur in the following order of frequency : (a) lead pipes, (b) polyethylene pipes, (c) copper and rigid PVC pipes. Stainless steel pipes have the least number of water leaks.

③ The major causes of water leaks from joints are : (a) cracks in the joints of rigid PVC pipes, (b) corrosion in the joints of lead pipes, and (c) disengagement of the joints of rigid PVC or polyethylene pipes.

④ The joints of stainless steel and copper pipes have much fewer water leaks than others.

⑤ Water leaks from joints per each water work occur in the following order of frequency : (a) joints of rigid PVC pipes, (b) joints of lead pipes, and (c) joints of polyethylene pipes. The joints of stainless steel and copper pipes have

**Table 2** Leaks of water pipes, materials and related phenomena. (Cumulative for 1999-2001)

Materials of pipe	Response	Number of water leaks and percentage by type of pipe (%)						Cumulative number of leaks by pipe materials		
	Cumulative number of water work	Cracks		Corrosion		Freezing		Total		Per corresponding water work
		Number of leaks	Percentage of occurrence	Number of leaks	Percentage of occurrence	Number of leaks	Percentage of occurrence	Number of leaks	Percentage of occurrence	
Lead	377	16,485	15.47%	89,910	84.36%	178	0.17%	106,573	52.48%	848
Copper	134	931	10.82%	7,563	87.93%	107	1.24%	8,601	4.24%	182
Galvanized iron	270	1,493	14.16%	8,224	77.98%	829	7.86%	10,546	5.19%	117
Rigid PVC	453	22,224	92.23%	1,532	6.36%	340	1.41%	24,096	11.87%	160
Rigid PVC-lined iron	153	1,954	61.58%	1,136	35.80%	83	2.62%	3,173	1.56%	62
Polyethylene	320	38,640	97.86%	229	0.58%	617	1.56%	39,486	19.44%	371
Stainless steel	43	344	96.09%	8	2.23%	6	1.68%	358	0.18%	24
Others	174	3,185	31.08%	6,519	63.62%	543	5.30%	10,247	5.05%	176
Total number of leaks per cause		85,256	41.98%	115,121	56.69%	2,703	1.33%	203,080	100.00%	



much less water leaks than others.

#### 4. Issues to be Resolved Regarding Copper Service Pipes

In the market place of service pipes for water distribution system, the pipes of different materials, such as those of copper, PVC, polyethylene and stainless, are competing each other. The *cost versus performance* relation is of vital importance. In this sense, some considerations to stimulate the use of copper service pipes are presented in the sentences bellow.

##### 4.1 Appropriate dimension

In October of 2004, by the request of JCDA, an experimental investigation has been made by the Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute on the rigidity of various types of service pipes. The pipes used in the experiments were polyethylene double-layer pipe, PVC pipe, copper pipe and stainless steel pipe of 50mm in nominal (bore) size as specified in the Standards of Japan Water Works Association (JWWA) or Japanese Industrial Standard (JIS) as shown in **Table 4**.

The experiments were to measure the external bending load for the bending stroke displacement of 5mm, 10mm and 15mm on each pipe.

**Fig. 1** shows the results of the measurements.

The resistance of copper pipes against bending load is much higher than those of resin pipes and stainless pipes of similar bore size. In a sense of market competence, this does not necessarily mean the advantage of copper pipes in the rigidity but rather means that the wall thickness of copper pipes is specified to excessive level than those of other types of pipes. There seems to be room for reviewing the standard sizes of copper service pipes in terms of cost reduction.

##### 4.2 Reviewing the past service records of copper pipes

According to the total number of water leaks in pipes and joints shown in Table 2 and Table 3, copper pipe has higher reliability than resin pipes for leaks in either pipes or joints but it seems to be somewhat less reliable than stainless steel pipe. When comparing the reliability of copper and stainless steel pipes, however, you should not overlook the difference in the dates when they started installing these and the differences in period of use between copper and stainless steel pipes as demonstrated in Table 1. Most copper pipes were laid before the 1970's, while many stainless steel pipes were laid after the 1980's. This difference in time of installation

**Table 3** Leaks of pipe joints, pipe materials and related phenomena. (Cumulative for 1999-2001)

Materials of pipe	Response	Number of water leaks and percentage by type of pipe (%)								Cumulative number of leaks by pipe materials		
	Cumulative number of water work	Cracks		Corrosion		Disengagement		Freezing		Total		Per corresponding water work
		Number of leaks	Percentage of occurrence	Number of leaks	Percentage of occurrence	Number of leaks	Percentage of occurrence	Number of leaks	Percentage of occurrence	Number of leaks	Percentage of occurrence	
Lead	377	3,102	15.39%	14,808	73.46%	1,975	9.80%	272	1.35%	20,157	18.80%	159
Copper	134	361	18.10%	1,429	71.63%	190	9.52%	15	0.75%	1,995	1.86%	44
Galvanized iron	270	1,001	16.44%	4,665	76.61%	208	3.42%	215	3.53%	6,089	5.68%	68
Rigid PVC	453	38,053	73.94%	3,822	7.43%	9,343	18.15%	248	0.48%	51,466	48.01%	341
Rigid PVC-lined iron	153	1,229	46.52%	1,080	40.88%	296	11.20%	37	1.40%	2,642	2.46%	52
Polyethylene	320	6,484	43.12%	3,846	25.58%	4,703	31.28%	4	0.03%	15,037	14.03%	142
Stainless steel	43	21	6.58%	27	8.46%	254	79.62%	17	5.33%	319	0.30%	22
Others	174	3,964	41.73%	4,547	47.86%	840	8.84%	149	1.57%	9,500	8.86%	164
Total number of leaks per cause		54,215	50.57%	34,224	31.92%	17,809	16.61%	957	0.89%	107,205	100.00%	

**Table 4** Dimensions of test samples for bending load test (unit : mm)

Type of pipe	Standard	Nominal diameter	Outer diameter	Wall thickness
Copper pipe	JWWA H101	50	53.0	1.65
High-impact rigid PVC pipe	JIS K6742	50	60.0	4.5
Water polyethylene double-layer pipe	JIS K6762	50	60.0	8.0
Water stainless steel pipe	JWWA G115	Su50	48.6	1.2

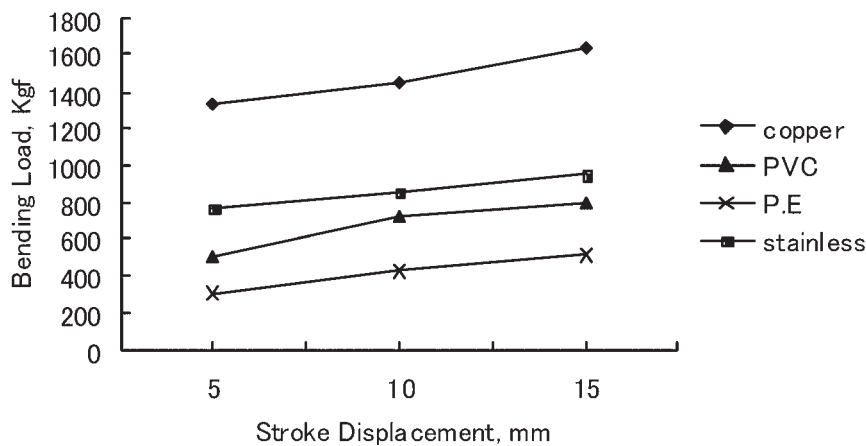


Fig. 1 Experiments on the stroke displacement and the bending load on service pipes of copper, PVC, polyethylene (double-layer) and stainless steel of specified nominal dimension of 50mm by JWWA and JIS, by courtesy of Tokyo Metropolitan Research Institute, 2004.

between the two types of pipe means there is a appreciable difference in their length of time in service. Also, there is a difference in the technological level of the pipe installations, thus leading to difference in the reliability of those pipes.

Therefore, referring to Table 2 and 3, it might be misleading to attribute the differences in number of failures between the pipes of copper and stainless steel only to the differences in materials (number of failures ; copper pipes and joints : 182 and 44 leaks/corresponding water work vs stainless steel pipes and joints : 24 and 22 leaks/corresponding water work).

Recently, a copper pipe which had been in service for 54 years in Kanazawa City in Japan was excavated and examined in detail as shown in Fig 2<sup>7)</sup>. The result of the examination revealed that copper service pipes are quite sound after a very long period of service.

This kind of research is very useful for promoting the use of copper pipes and should be extended.

### 4.3 Resin pipes

Rigid PVC and polyethylene are the most

widely used types of material for service pipes at present. Tables 2 and 3 show that these two types of pipe have encountered with very large number of water leaks from the pipe and joints due to cracks. Specifically, the number of water leaks due to cracks in the pipe itself was 22,224 (92.23%) with rigid PVC pipes and 38,640 (97.86%) with polyethylene pipes. The number of water leaks due to cracks in the joints was 38,053 (73.94%) with rigid PVC pipes and 6,484 (43.12%) with polyethylene pipes.

Fig. 3 shows an example of polyethylene service pipe used in water distribution system and failed by stress crack. The authors have not yet investigated the cause of cracks in resin pipes such as rigid PVC pipes and polyethylene pipes, but suppose that this is basically due to the deterioration caused by oxidization under service conditions. In addition, tensile stress may also be involved as a key factor. In general, the coefficient of thermal expansion of resins is one digit greater than that of metals. This might relate to the occurrence of cracks in service pipes and joints.

Promoting the use of copper service pipes

inevitably results in competition with resin pipes. Therefore, clarification of the cause of cracks in resin pipes is very important to this issue.

## 5. Conclusion

A variety of types of pipes made of lead, copper, rigid PVC, polyethylene, iron/steel coated with resin and stainless steel have all been used with their joints in the water distribution systems for many years. Experiences have shown

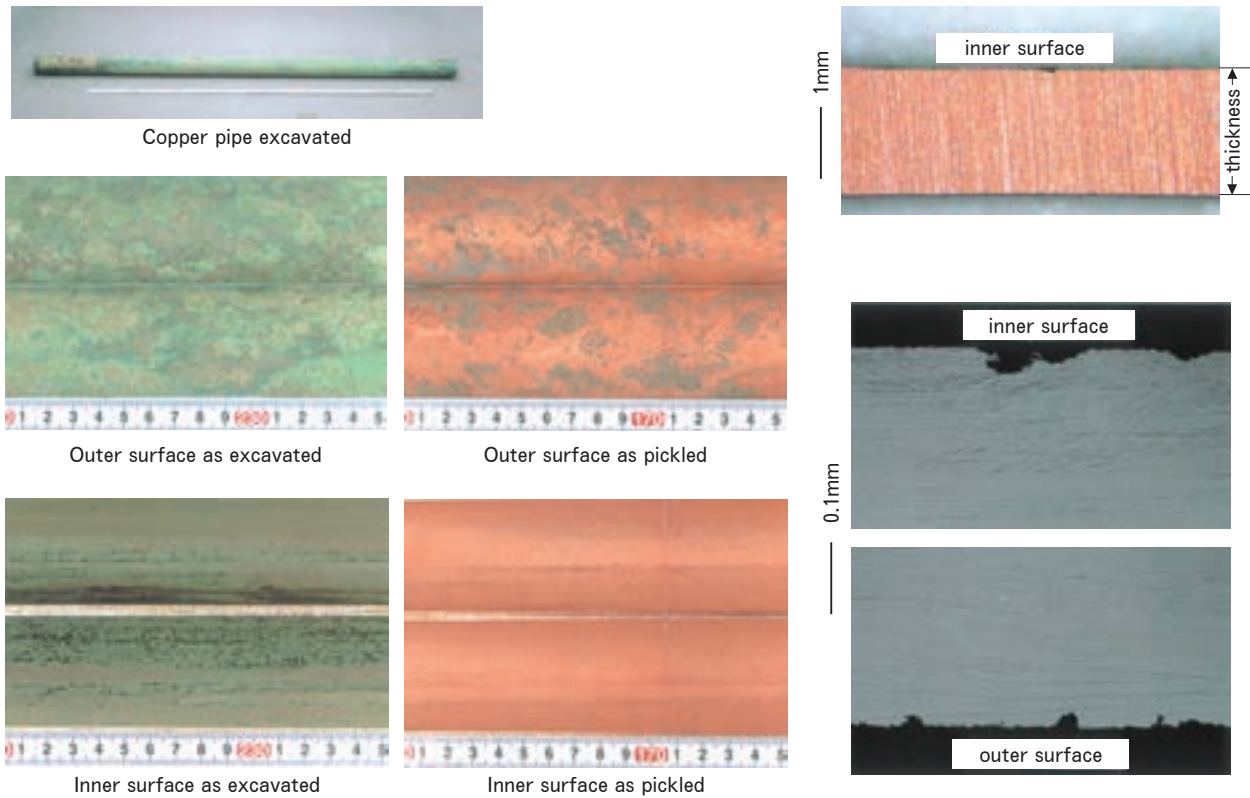


Fig. 2 Copper service pipe excavated after 54 years service in the City of Kanazawa.

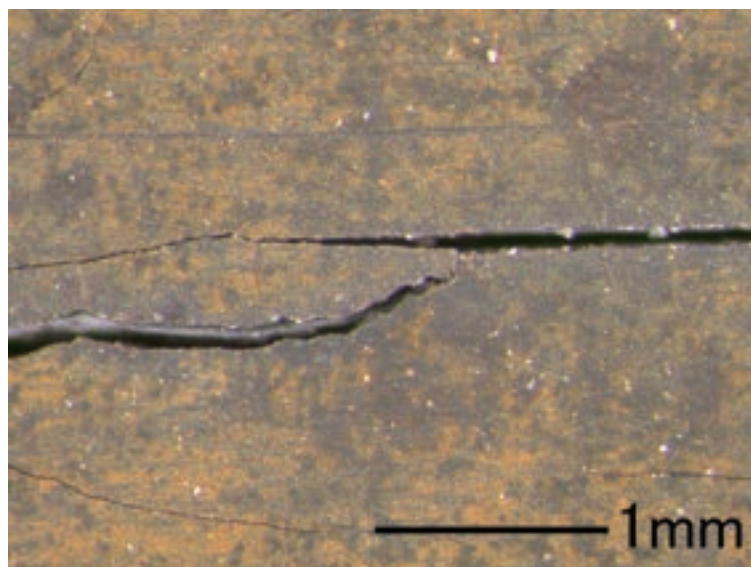


Fig. 3 Stress cracking of polyethylene service pipe used in water distribution system, by courtesy of Messrs. Atsumi and Yamada of SLM.

that each of those types of pipes has its own characteristics including the drawbacks, such as insufficient corrosion resistance, sensitivity to crack, unreliable joints, cost disadvantages and so forth, and the merits vice versa.

To promote the use of copper service pipes in the water supply systems, it is important to compare reasonably the service performances of copper pipes and joints with those of other pipes with particular emphasis on the merit of copper pipes on the reduction of probable risks for water leakage during services. It is believed, based on the intrinsic nature of copper itself, copper pipes should have advantage over other pipes.

### Acknowledgements

Authors appreciate Mr. Yoshiaki Tanaka, post Deputy Technical Manager of Sumitomo Light Metal Ind., for his contribution to the miscellaneous survey.

### References

- 1) Japan Water Plumbing Engineering Promotion Foundation : *"Survey Reports on the Present Status on Water Leaks in the Water Supply System"*, (Aug. 2003).
- 2) Copper Water Pipe Committee of the Japan Copper Development Association : *"Survey Reports on Copper Water Pipe Market and Competitive Materials"*, (Nov. 1999).
- 3) For example :
  - ①Sumitomo Shindo-Kokan Co., Ltd. : *"Revolution of Copper Water Pipes : Sumitomo's Copper Water Pipes / Advertisement"*, Journal of JWVA, No. 15, (Sept. 3, 1934).
  - ②Tokyo Hygiene Laboratories : *"Effect of Water Quality on Copper Water Pipes"*, Journal of JWVA, No. 19, (Dec. 1934), 38.
  - ③T. Tanabe and G. Koiso : *"Experiments on Copper Water Pipes"*, Journal of JWVA, No. 33, (Feb. 1936), 11.
  - ④T. Tanabe, K. Inamura and H. Oohashi : *"Testing on Tinned Copper Water Pipe"*, Journal of JWVA, No. 45, (Feb. 1937), 76.
  - ⑤T. Tanabe and G. Koiso : *"Resistance of Copper Water Pipe Against Rupture by Freezing"*, Journal of JWVA, No. 19, (Dec. 1934), 24.
- 4) Japan Copper Development Association : *"Copper and Health"*, (Nov. 1994).
- 5) A. Yokozawa : *"The Outline of Purpose, Survey and Process for the Adoption of Stainless Steel Water Pipes"*, the 26th NiDi Seminar on 'Stainless Steel and Water Supply System', Tokyo, (March 1, 2002).
- 6) S. Sato : *"Rome Was Not Built in a Day"*, (comments issued by attending the 26th NiDi Seminar on 'Stainless Steel and Water Supply System', Tokyo, March 1, 2002), Shindo-Geppo (Journal of JCBA), No. 3, (May/June 2002), 21.
- 7) Japan Copper Development Association : *"Discovery from the Water City Kanazawa – Excavation of Copper Pipes Laid under Ground 54 years ago"*, Copper Stream, No. 33, (2004).

## 強制循環給湯配管システムの給湯水中の溶存酸素挙動\*

河野 浩三\*\* 山田 豊\*\*\*  
中野 葆\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 8-12

Dissolved Oxygen Behavior in Hot-Water  
in Hot-Water Circulating System

Kozo Kawano, Yutaka Yamada, and Sigeru Nakano

Based on our survey, erosion-corrosion in copper tube has mainly occurred at the downstream of elbows and/or tees in return pass in the closed-type supply system of forced-circulating, where the pressure in the tube would locally reduce and micro air bubbles would form and break down the protective film, resulted in erosion-corrosion. In this study, air separators were installed in hot water supply system in the building, in which the copper plumbing tubes have suffered from erosion-corrosion. The effect of reducing dissolved oxygen, as the index of dissolved air, on prevention of erosion-corrosion in copper tubes was examined. Furthermore, influence of the type of hot water supply system and installation of air separators on the occurrence of erosion-corrosion in copper tubes were investigated by analysis of oxygen dissolved in supply water. Good correlation was obtained between suppression of erosion-corrosion in copper tubes and removal of dissolved oxygen, which was done by the air separator. The oxygen dissolved in the hot water in the open-type supply system was lower than that in supplied tap water. In the closed-type system, erosion-corrosion in copper tubes was observed when the oxygen dissolved in hot water was higher than that in supplied tap water and the dissolved oxygen became lower, only when incidental facilities such as air separator was equipped. For the existing closed-type system, it might be possible to prevent erosion-corrosion in copper tubes, when air separators are installed at suitable positions and the oxygen dissolved in circulating hot water is kept at lower level than that in tap water supplied.

## 1. 緒 言

銅管は加工性、施工性および淡水中での耐食性に優れることから、病院やホテルなど高層ビルの給水・給湯用配管材として多量に使用されている。その使用実績は長期にわたりほぼ満足できるものであるが、稀に潰食と呼ばれる局部腐食によって漏洩を経験することがある。こ

の腐食は採用される給湯システムによって発生状況が異なること、そして、その多くは循環系統の戻り管に発生し易いことが報告されている<sup>1,2)</sup>。著者らの調査でも、潰食による漏洩事故の多くは密閉型貯湯槽を使用した密閉型給湯システムで発生し、開放型貯湯槽を使用した開放型給湯システムではバルブの半開等特殊な場合を除き皆無であることを確認している<sup>3)</sup>。給湯システムは、給水圧と給湯圧のバランスがとりやすいことや、建設費が抑えられる等の観点から密閉型給湯システムが採用されることが多い。一方、これまでの潰食に関する研究報告において、著者らは実際の密閉型システムを模したモデル配管潰食試験により流速 1.5 m/s で銅管に潰食を再現するとともに、潰食発生は給湯水中の過飽和溶存酸素が

\* 銅及び銅合金研究会誌「銅と銅合金」第46巻 (2007) に主要部を掲載

\*\* 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

\*\*\*\* 中野設備工業(株) 顧問

配管内での圧力変動により気泡化することが主因であることを報告した<sup>2)</sup>。

本研究では、実環境で銅管に潰食が発生している建物の実配管システムに気水分離器を設置し、溶存酸素低減による潰食抑制効果を検討するとともに、開放型および密閉型給湯システムならびに気水分離器等付帯設備との関係で給湯水中の溶存酸素濃度を調査し、銅管の潰食発生について検討したので報告する。なお、本報での溶存酸素とは水中の溶存空気を定量的に示すために用いたものであり、実際の潰食発生への影響因子は気泡化した溶存空気である。

## 2. 調査方法

### 2.1 給湯システムの概要

密閉型給湯システムの代表例を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) は低層階に貯湯槽、ボイラー、ポンプおよび気水分離器が設置され、Fig. 1(b) は高層階に貯湯槽、ボイラー、ポンプおよび気水分離器が設置された密閉型給湯システムの典型的な例である。気水分離器は建物によって設置有・無の場合があり、設置有の場合、その位置は貯湯槽近傍が多い。ポンプは配管系統内に加圧給水ポンプ (P1)、循環ポンプ (P2, P3) の計 3 台が設置されており、P1 は受水槽の水を送るポンプ、P2 は貯湯槽内湯温保持用ポンプ、P3 は給湯配管内の循環ポンプである。

### 2.2 調査方法

実配管潰食対策の検討および溶存酸素実態調査方法を Table 1 に示す。実配管潰食対策は実際に潰食による漏

洩が発生していた、高層階に密閉型貯湯槽を有する建物の密閉型給湯システム (以後、S1 と記す) において、気水分離器設置前後の溶存酸素濃度の測定と給湯配管の腐食状況を調査し、気水分離器の有効性を評価した。なお、腐食状況は気水分離器設置前に漏洩が発生していた同一配管系統の銅管について、気水分離器設置 6 カ月後の腐食状況を観察した。気水分離器は管径 100A 用のサンライズ工業(株)社製のものをを用いた。一方、選定した建物の実配管 S2～S6 (以後、S2～S6 と記す) は給湯システムおよび付帯設備との関係で給湯水中の溶存酸素濃度を調査した。S2～S5 は密閉型給湯システムであり、S6 は開放型給湯システムである。S2 は高層階に密閉型貯湯槽を有し、膨張タンクが開放式で、気水分離器は無かつ

Table 1 Hot water supply systems in which the oxygen dissolved in both tap and hot waters was analyzed.

Sample	Circulating system	Place of storage tank	Air separator and its place	Expansion tank
S1	Closed-type	Roof floor	None	Closed-type
			Yes, high floor*	
S2	Closed-type	Low floor	None	Closed-type
S3			None	
S4			Yes, low floor	
S5	Open-type	Roof floor	Yes, high floor	None
S6			None	

\* : Air separator was installed in 2004 to prevent erosion-corrosion in copper tubes.

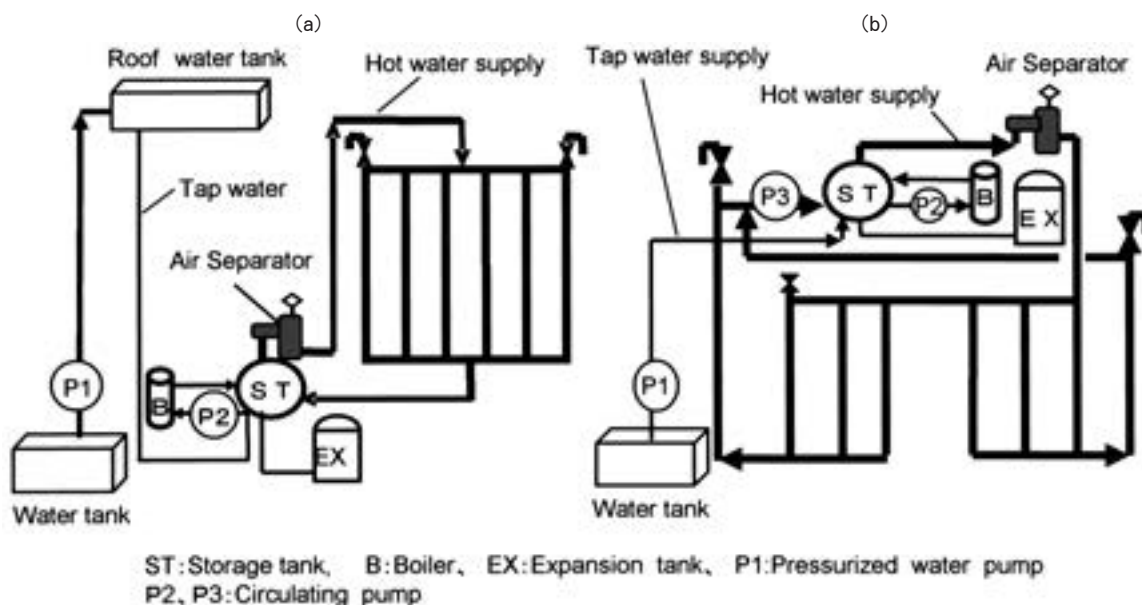


Fig. 1 Typical closed-type system of hot water supply.

(a) Type A in which storage tank, boiler and air separator are installed on the basement.

(b) Type B in which storage tank, boiler and air separator are installed on the roof of building.

た。S3は貯湯槽が低層階、膨張タンクが密閉式で、気水分離器が無く、S4は貯湯槽と気水分離器が低層階、膨張タンクが密閉式であり、S5は貯湯槽が低層階、気水分離器のみ高層階設置の建物である。S6は開放型貯湯槽を高層階に設置した建物である。

溶存酸素濃度は給湯水をフラスコに採水後、2種類の試薬で固定して持ち帰り、JIS K0101 24.2 ウィンクラージャ化ナトリウム変法によって分析した。なお、潰食発生には給湯水中に溶解している溶存空気が影響することから、本来これを定量的に示すべきであるが、ここではその一部である、測定した溶存酸素濃度をそのまま用いて評価した。

### 3. 調査結果および考察

#### 3.1 実配管潰食対策

実配管潰食対策試験を行ったS1について、Fig. 2に溶存酸素測定結果、Fig. 3に気水分離器設置後の銅管の腐食状況調査結果を示す。給湯水中の溶存酸素濃度は気水分離器設置前が11～16mg/l、設置後が約8mg/lであり、給水の溶存酸素濃度は約10ppmと気水分離器設置後の給湯水中の溶存酸素濃度が最も低い値を示していた。一方、腐食状況は気水分離器設置前に生じた潰食表面にスケールが生成し、潰食進行の停止が確認された。これらの結果から、給湯水中の溶存酸素濃度の低減により潰食を抑制することができるものと判断された。そして、抑制するための目標値としては給水の溶存酸素濃度以下、すなわち水温にもよるが室温で8mg/l以下と予想された。なお、気水分離器設置後、3年を経過するがその性能は現在も維持され、漏洩は発生していない。

#### 3.2 溶存酸素実態調査

##### 3.2.1 密閉型給湯システム

S2, S3, S4 および S5 の給水給湯中の溶存酸素濃度測定結果を Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 に示す。

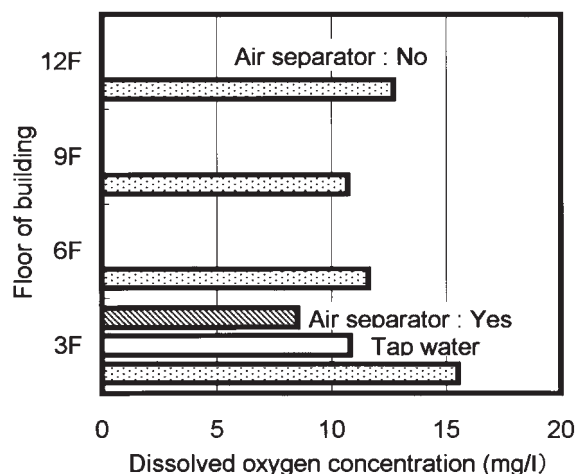


Fig. 2 Concentration of oxygen dissolved in both tap and hot waters in S1 system.

S2では溶存酸素濃度が給湯水で約8 mg/l、給水で11 mg/l、S3では給湯水が12～15 mg/l、給水が12 mg/l、S4では給湯水が12～15 mg/l、給水が11 mg/l、S5では給湯水が約7mg/l、給水が8mg/lであった。

S2は気水分離器の設置が無いにもかかわらず、給湯水の溶存酸素濃度が低い値を示していた。同様な給湯システムのS3と比較すると、S2では開放式が使用され、S3では膨張タンクに密閉式が使用されていた。このことから、密閉型給湯システムでも開放式膨張タンク(管)の使用により給湯水中の溶存酸素濃度が低減できるものと考えられた。S5では給湯水の溶存酸素濃度が給水よりも低くなっており、気水分離器設置の効果が認められた。一方、S4のように気水分離器の低層階設置では溶存酸素の低減が期待できないものと考えられた。

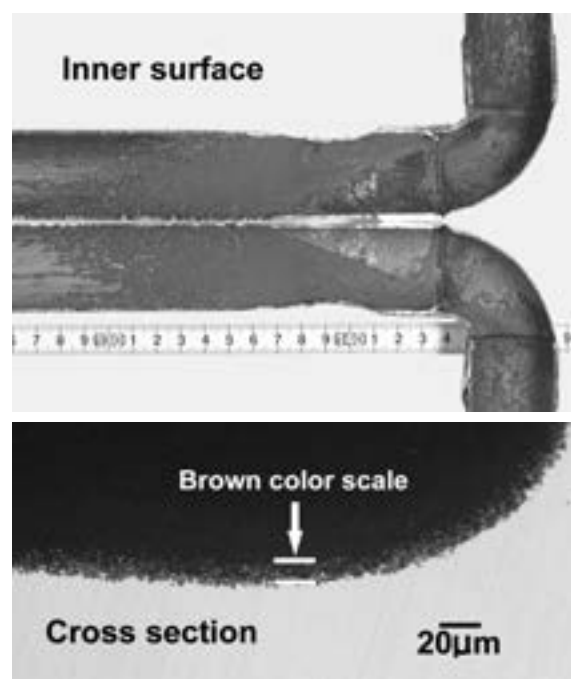


Fig. 3 Inner surface and cross section of the copper tube after 6 months service from the installation of the air separator.

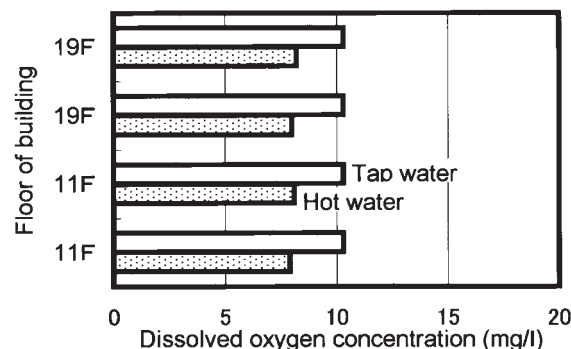


Fig. 4 Concentration of oxygen dissolved in both tap and hot waters in S2 system.

3.2.2 開放型給湯システム

S6の給水給湯水の溶存酸素濃度測定結果をFig.8に示す。いずれの階も溶存酸素濃度は給湯水が約8mg/l、給水が12mg/lと給湯水の溶存酸素濃度が給水よりも低い値を示していた。また、この建物以外の開放型給湯システムについて6例を調査したが、いずれも同様な結果

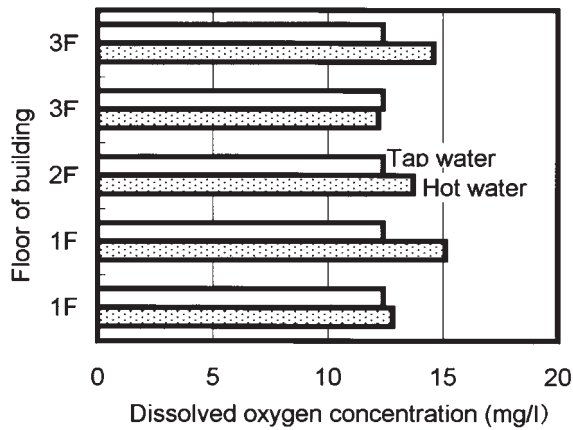


Fig. 5 Concentration of oxygen dissolved in both tap and hot waters in S3 system.

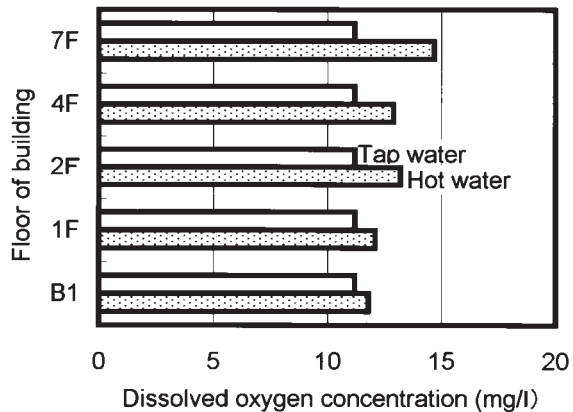


Fig. 6 Concentration of oxygen dissolved in both tap and hot waters in S4 system.

が得られた。開放型給湯システムの場合、構造上、貯湯槽が開放型となっていることもあって温度の上昇とともに溶存酸素が抜けやすくなっているため、溶存酸素濃度が低い値になっているものと考えられた。

3.3 給湯システムと潰食の発生

給湯システムと付帯設備による溶存酸素除去効果、ならびに銅管の潰食発生との関係をまとめてTable2に示す。給湯システムおよび付帯機器による溶存酸素除去効果と潰食発生或いはその抑制に良い関係が認められた。

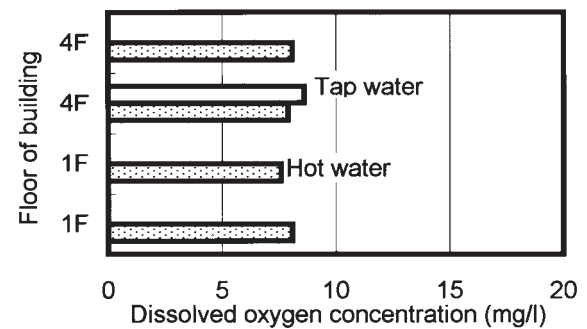


Fig. 7 Concentration of oxygen dissolved in both tap and hot waters in S5 system.

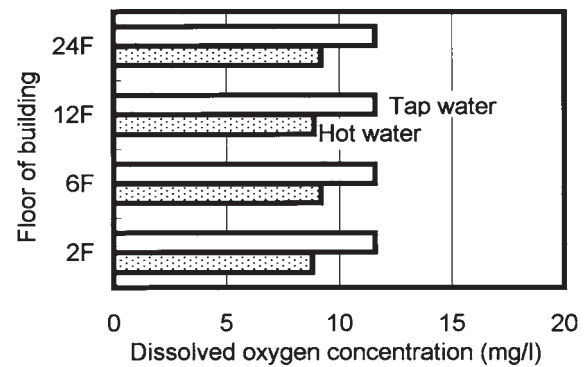


Fig. 8 Concentration of oxygen dissolved in both tap and hot waters in S6 system.

Table 2 The relation between the incidental facilities and preventive effect on erosion corrosion in the copper tubes in each hot water supply system.

Sample	Circulating system	Place of storage tank	Incidental facilities		Preventive effect on erosion corrosion in copper tube
			Air separator	Expansion tank	
S1	Closed-type	Roof floor	None	Closed-type	None
			Yes (high floor)		Yes
S2		None	Open-type	Yes	
S3		None	Closed-type	None	
S4		Yes (low floor)		None	
S5	Yes (high floor)	Yes			
S6	Open-type	Roof floor	None	None	Yes



そして、付帯機器による溶存酸素除去は、いずれも高層階に設置された場合に十分な効果が得られている。これは高層階になると配管内が低圧となって、給湯水中の溶存酸素が抜けやすくなるためと考えられた。

#### 4. ま と め

(1) 給湯水中の溶存酸素濃度は、開放型システムでは給水中よりも低かった。一方、密閉型システムでは、給湯水中の溶存酸素濃度は給水中に比べて高い場合が圧倒的に多く、気水分離器などの設備が適正に付帯されれば給水中よりも低くなった。

(2) 銅管の潰食は、給湯水中の溶存酸素濃度が給水中よりも高い場合に発生しており、給水中と同等以下の濃度に低減されることにより、潰食の進行は停止した。従って、銅管の潰食発生は、給湯水中の溶存酸素濃度、すなわち溶存空気量に依存するものと考えられた。

(3) 既存の密閉型システムでも、適正な位置に気水分離器を設置することで、給湯中の溶存酸素を低減し、その濃度を給水よりも低くすることで、銅管の潰食は抑制されるものと考えられた。

#### 参 考 文 献

- 1) 松島俊久：伸銅技術研究会誌 34 (1995), 17-18.
- 2) 山田 豊, 河野浩三, 渥美哲郎：伸銅技術研究会 36 (1997), 154-160.
- 3) 河野浩三, 山田 豊：住友軽金属技術報告書 (2003~2005).

# 給水用銅管による *Legionella* 殺菌効果に及ぼす バイオフィルム形成の影響\*

笹原 武志\*\*      新山 奈々子\*\*\*  
 菊野 理津子\*\*\*\*      山田 豊\*\*\*\*\*  
 斉藤 晴夫\*\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 13-20

## Interference of *Legionella*-killing Activity by Biofilm Formation in Water Distribution Copper Tube

Takeshi Sasahara, Nanako Niyama, Ritsuko Kikuno,  
Yutaka Yamada and Haruo Saito

Metallic copper has intrinsic microbicidal and insecticidal activity, and *Legionella pneumophila*, which causes water-borne infection, can be killed in tap water by copper pipes. We studied how oxidation (aging) of the inner surface of copper tubing influenced its *Legionella*-killing activity over time. We also compared biofilm formation and killing activity between copper tubing and other types of tubing, including stainless steel (SUS), rigid polyvinyl chloride (PVC), and cross-linked polyethylene (PEX), using an experimental water circulation system. Furthermore, we evaluated the corrosion resistance of copper tube through the investigation of tubes which have been used in the water distribution system for 40 to 50 years. The *Legionella*-killing activity of the copper tubing gradually decreased in proportion to the aging period and the killing rate of copper tubes aged for six months was about 1/30 of that for fresh tubes. On the contrast, the concentration of cupric ion eluted from both fresh and aged copper tubing was in the range of 2.0 to 2.8mg/l. This indicates that the killing activity might be affected by oxidation of the inner surface of the tubing rather than being related to the elution of cupric ions. In the water circulation device, biofilm formation was conspicuous on the inner surface of PVC and PEX tubing, but not on SUS or copper tubing after 91 days circulation. A thin biofilm with a small number of adherent bacteria was observed on SUS tubing after 204 days, but not on copper tubing. In addition, after 187 days circulation, the *Legionella*-killing rate of copper tubing was significantly higher than that of the other types of tubing. The results suggest that copper tubing has superior properties of inhibiting biofilm formation and killing *L. pneumophila* compared with other types of tubing, although its killing activity tends to decrease and a few bacteria become adherent when copper carbonate precipitates form inside the tubing. From the investigation of tubes which has been used for long-term, the mean maximum depth of corrosion was only 0.15mm. These findings demonstrate that copper tubing possesses bactericidal activity that can be effective over the long-term. Copper tubing can be expected to be widely adopted for water pipes in the future.

\* 用水と廃水, 49 (2007) 48~57, 主要部掲載  
 \*\* 北里大学医学部微生物・寄生虫学 医学博士  
 \*\*\* 北里大学医学部皮膚科学  
 \*\*\*\* (財)北里環境科学センター 評価試験部  
 \*\*\*\*\* 研究開発センター 第四部, 工学博士  
 \*\*\*\*\* (社)日本銅センター 技術部

### 1. 緒 言

*Legionella* 属菌は湿った土壌や温泉水の他に, 循環式浴槽水, 空調施設の冷却塔水, 給湯器の水, プールの水などの人工的環境水にも生息している<sup>1~5)</sup>。このよう

な環境水系で *Legionella* 属菌，特に，*Legionella pneumophila* が発育し，そのエアロゾルを高齢者や新生児が吸入した場合にレジオネラ肺炎を引き起こすことがある<sup>6)</sup>。日本ではその患者は60歳代に集中している<sup>6)</sup>。日本が未曾有の超高齢化社会に突入しようとしている今日，特に，発育に適した温度に保たれた，われわれの生活圏周辺の人工環境水系における *Legionella* 属菌の除染対策は重要な課題である。

*Legionella* 属菌は自然界で発育するには，水温（20℃～45℃，最高60℃まで），水の貯留期間，そしてバイオフィームや沈殿物の形成が必須因子である<sup>7-9)</sup>。さらに，バイオフィーム形成に関わる従属栄養細菌 (*Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, そして *Flavobacterium* 属菌) は直接その発育に影響することはない<sup>10)</sup>。一方，それらの細菌を捕食する自由生活性のアメーバ類 (*Acanthamoeba*, *Echinamoeba*, *Hartmannella*, *Naegleria*, *Vahlkampfia*, *Dictyostelium*) や繊毛虫類 (*Tetrahymena pyriformis*) が共存するとその細胞内で増殖できることが明らかになっている<sup>4,11)</sup>。しかし，これらの原虫内での増殖は *Legionella* 属菌の発育にとって必須ではないという報告もある<sup>12)</sup>。

バイオフィームの形成には配管の素材が大きく影響しており，特に，セメント管や亜鉛メッキ鋼管そして铸铁管には最も形成されやすく，次いで，硬質塩化ビニル (rigid polyvinyl chloride, PVC) やポリエチレン (polyethylene, PE) 製のプラスチック管である<sup>13,14)</sup>。一方，銅 (copper, Cu) 管は PE 管に比べてバイオフィームの形成が非常に起こり難いとされている<sup>15,16)</sup>。日本における給水管の普及率は多いものから順に，铸铁管 58.6%，PVC 管 32.3%，セメント管 3.3%，亜鉛メッキ鋼管 2.9%，その他 (PE 管など) 2.9% となっており<sup>17)</sup>，銅管の採用はごく僅かに限られている。しかし，欧米諸国では銅管が 90% 以上の割合で普及し，主要な給・配水用配管となっている<sup>18)</sup>。

ホテルや病院など人々を多く収容する大型施設での給水の衛生管理において *Legionella* 属菌による汚染は深刻な問題である<sup>19)</sup>。この問題を回避するために，従来の水温の管理，配管の洗浄，塩素系消毒薬による殺菌処理などの保守管理の他に，バイオフィームが形成し難い素材の給水管を使用することも大切である。これまでに，我々は銅管がステンレス鋼 (stainless steel, SUS) 管やプラスチック管に比べ *L. pneumophila* に対して優れた殺菌効果を明らかにしている<sup>20)</sup>。また，Lehtola らは銅管ではバイオフィームが形成され難いことを報告している<sup>15)</sup>。そこで今回は，銅管を含む4種類の給水用配管におけるバイオフィーム形成性を比較し，さらに，バイオフィーム形成が銅管による *L. pneumophila* 殺菌作用に及ぼす影響について検討を行った。

## 2. 材料及び方法

### 2.1 菌株

*L. pneumophila* ATCC33153 株 (血清型, 1 型) を GVPC  $\alpha$  寒天培地 (㈱日研生物医学研究所製) にて 37℃ 3 日間培養した後，滅菌再蒸留水に  $10^8$  cfu/ml の割合に浮遊させて使用した。

### 2.2 被検給水用配管

殺菌試験およびバイオフィーム形成試験には給水用の銅管 (JIS H3300 C1220), SUS 管 (JIS G3459), PVC 管 (JIS K6742), そして架橋ポリエチレン (cross-linked PE, PEX, JIS K6787) 管を使用した。

### 2.3 銅管による殺菌試験

殺菌試験には新品の銅管，再蒸留水を 1~6 ヶ月間充填して酸化皮膜のを形成 (ここではエージングと称す) させた銅管，そして対照とするガラス管を使用した。配管の長さは 500mm で内径は 15mm であった。 $10^5$  cfu/ml の割合に浮遊させた *L. pneumophila* 菌液 40ml を 1 群 2 本の各被検配管に充填して 25℃ で水平にゆっくり振とうした。一定時間後に，充填した再蒸留水の一部を回収し，それを滅菌生理的食塩水 (生食水と略す) にて適宜希釈し，その希釈液の 0.1ml を 3 枚の GVPC  $\alpha$  寒天培地に塗抹・培養した。得られたコロニー数に 10 倍を乗じた生菌数 (cfu/ml) の平均値として表現した。被検銅管の殺菌効果を比較するために，Killing rate (殺菌率) を以下の式から算出した。

Killing rate

$$= \log \left( \frac{\text{各処理時間における各実験群の生菌数}}{\text{各処理時間における対照群の生菌数}} \right)$$

### 2.4 給水循環システムによるバイオフィーム形成試験

#### 2.4.1 循環装置

Fig. 1 に本装置の概略図を示す。本装置は，各被検配管 (長径: 100mm, 内径: 15.9~18mm) 10 個をシリコンチューブで連結したもので，菌液や補給水を注入するガ

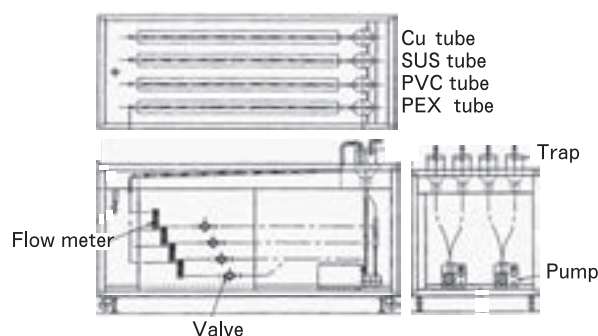


Fig. 1 Schematic diagram of a flow loop in the biofilm testing equipment.

ラス製トラップ、定量ポンプ (MasterFlex, PA-25A, Cole-Parmer 社製)、流量計 (P-771, 東京計装(株)製)、ガラス製流速調整コックからなり、それぞれ部品はシリコンチューブにて連結した。循環水にはチオ硫酸ナトリウム処理によって残留塩素を失活させた水道水 (以下、脱塩水道水と略す) 10ℓ にペプトン 1g とグルコース 4g を添加したものを使用し、室温 (25°C) にて 1ℓ/min の流速で循環を行った。循環水の減量分は脱塩水道水をトラップより適宜注入した。

#### 2.4.2 試験方法

##### (1) バイオフィーム形成

バイオフィームを形成させるために、台所流し台の下水管内壁に付着したスライムを採取し、これに適量の脱塩水道水を加えてホモジナイズした。その後、複数枚を重ねたガーゼを用いて固形物を取り除き、その濾過液をバイオフィーム形成用の種菌床とした。

種菌床は循環装置のトラップを介して添加し、バイオフィーム形成を 20 日間観察した。それぞれの給水用配管に形成されるバイオフィームの状態は、循環装置から各被検配管を適宜取り出して観察した。配管内壁に付着する固形物は位相差装置付き生物顕微鏡 (Optiphot, (株)ニコン製) にて倍率 200 倍で、その配管内部の表面の状況は走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, S-800, (株)日立ハイテクノロジーズ製) にて倍率 3,000 倍でそれぞれ観察した。

##### (2) 循環水中の生菌数

循環水中の一般総細菌および *L. pneumophila* の生菌数は、標準寒天培地 (栄研化学, 東京都) そして GVPC  $\alpha$  寒天培地をそれぞれ用いて定量培養された。即ち、一般総細菌は循環装置のトラップから回収した循環水を生食水にて適宜希釈し、その希釈液の 0.1ml を 3 枚の標準寒天培地に塗抹・培養した。また、*L. pneumophila* は常法<sup>5)</sup>に従い、循環水をメンブランフィルター (孔径 0.22 $\mu$ m, Millipore 社製) にて濃縮した後、酸処理および加熱 (50°C, 20min) 処理を行い、その希釈液の 0.1ml を 3 枚の GVPC  $\alpha$  寒天培地に塗抹・培養した。結果は、得られたコロニー数に 10 を乗じ、生菌数 (cfu/ml) の平均値として表現した。

##### (3) 銅管内面の元素および生成化合物

銅管内の表面は、後述する方法で元素および生成化合物の分析を行った。

#### 2.5 $\text{Cu}^{2+}$ 濃度

銅管から溶出した  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度は ICP-MS 分析装置 (HP-4500, Agilent Technologies 社製) にて測定し、結果を mg/ℓ で示した。なお、各試料には測定前に、硝酸を最終濃度が 0.6% になるように添加した。

#### 2.6 統計処理

試験群と対照群の 2 群間の有意差検定には Wilcoxon t 検定を用い、危険率  $p < 0.05$  を有意差とした。

#### 2.7 長期埋設給水用銅管の耐食性調査

石川県金沢市内の 2 箇所の土中に 40 年間ないし 54 年間埋設使用された給水用銅管の内外面の 3% 希硫酸によるスケール除去 (以下、酸洗と略す) 前後の腐食状況、そして腐食深さの測定や配管内面の元素分析を走査型電子顕微鏡 (JSM5510, 日本電子データム(株)製) およびエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer, EDX, JED2200, 日本電子データム(株)製) を用いて解析した。また、配管内面の生成化合物は X 線回析にて解析した。

最大腐食深さは、半割した長期埋設使用給水用銅管をそれぞれ 5 cm 間隔にデプスゲージで計測した。また、デプスゲージの針先が入らない部位については、電子顕微鏡の焦点深度法によって計測した。さらに、その最大腐食部位の深さは、電子光学顕微鏡による断面観察によって確認した。

### 3. 結 果

#### 3.1 銅管による殺菌効果に及ぼすエージングの影響

銅管を給水用配管として使用した場合、冷温水で酸化皮膜が形成し、徐々にあかがね色の金属光沢を失って黒ずんだ色調となる。この現象、あるいは操作をここではエージングと称したが、まずエージングが銅管による *L. pneumophila* に対する殺菌効果にどのような影響を及ぼすのかを検討した。その結果は Fig. 2 に示したとおりであり、新品の銅管における殺菌率は処理 2 時間目で -1.16log, 4 時間目で -2.91log, 6 時間目で -3.67log, そして 24 時間目で検出限界以下 (< -4.37log) であり、生菌数は 2 時間目以降有意に減少した。エージングした銅管における殺菌率は、新品のそれよりも小さかったものの、6 時間目以降の生菌数は

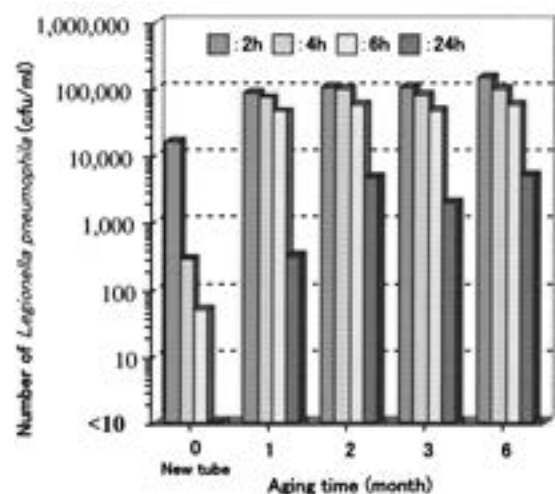


Fig. 2 Effect of aging time in test water on *Legionella pneumophila* sterilization of the copper tube.

有意に減少した。24時間目における殺菌率は、1カ月の銅管で $-2.86\log$ 、2カ月の銅管で $-1.69\log$ 、3カ月の銅管で $-2.07\log$ 、そして6ヶ月の銅管で $-1.67\log$ となり、新品の殺菌率の1/30程度であった。

銅管から溶出する $\text{Cu}^{2+}$ の濃度は、いずれの管においても2時間目で $1.5\sim 1.8\text{mg/l}$ 、6時間目で $1.8\sim 2.3\text{mg/l}$ 、そして24時間目で $1.6\sim 2.8\text{mg/l}$ であり、新品の銅管とエージングした銅管の間で $\text{Cu}^{2+}$ 溶出量に顕著な差異はなかった(Fig. 3)。

### 3.2 給水用配管におけるバイオフィーム形成性の比較

各被検配管における一般細菌数とバイオフィーム形成性について循環装置を用いて経時的に比較検討した。まず、循環水中の一般細菌数についての結果をFig. 4に示した。種菌床を循環装置に添加して5日目までは各被検配管における一般細菌の生菌数は、ほぼ同じレベル( $1.6\sim 2\times 10^5\text{cfu/ml}$ )であった。それ以降銅管において生菌数は漸次減少し、70日目には $7.2\times 10^2\text{cfu/ml}$ にまで減少した。しかし、その後は徐々に増加し、 $0.6\sim 1.1\times 10^5\text{cfu/ml}$ のレベルで推移していた。一方、その他の配管において生菌数は5日目以降僅かずつ増加し、179日目には $2\sim 8\times 10^5\text{cfu/ml}$ のレベルに達した。

被検配管内面に形成されたバイオフィームを確認するために、まず、一定期間後に各配管を取り出し、その内壁に付着する沈着物の有無を肉眼的に調査した。その結果、一般細菌の生菌数が最大となる91日目においてPVC管やPEX管には多数の沈着物、そしてSUS管には少数の沈着物がそれぞれ確認された。しかし、銅管にはほとんど沈着物は確認されなかった(Fig. 5)。さらに、試験が終了した204日目に各配管を取り出し、被検配管内面に形成されたバイオフィーム様沈着物を剥離し生物顕微鏡および走査電子顕微鏡(SEM)にて観察し

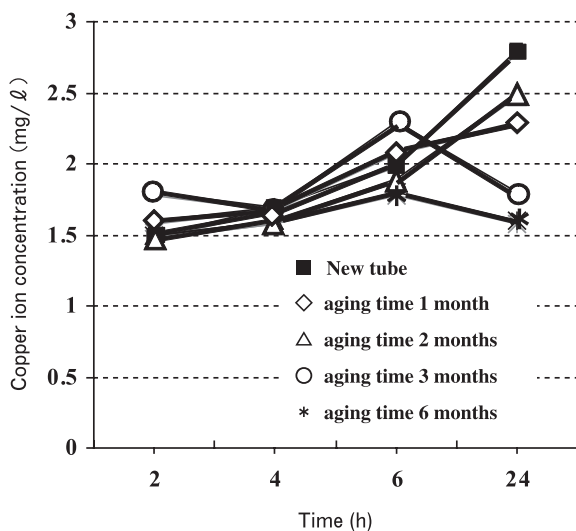


Fig. 3 The relationship between copper ion concentration and aging time in test water.

た。まず、その剥離したバイオフィーム様沈着物を生物顕微鏡で観察したところ、Fig. 6に示すような所見が得られた。すなわち、銅管およびSUS管では無機質な粒状塊と細菌のマイクロコズム様の小さな集団が認められた。一方、PVC管やPEX管では細菌と真菌から構成されるバイオフィームの断片塊が観察された。次に、配管内壁の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、Fig. 7の写真に示したような所見が得られた。すなわち、PVC管およびPEX管には細菌や真菌の付着を伴った典型的なバイオフィーム形成が認められた。また、SUS管にも細菌の付着と薄いバイオフィーム形成が認められた。一方、銅管は酸化皮膜と考えられる粗な表面にごく僅かな細菌が付着していたのみであり、典型的なバイオフィーム形成は認められなかった。さらに、その銅管内の表面をEDX分析したところ、Cu, O, Si, Clが検出され(Fig. 8)、X線回析では酸化銅および塩基性炭酸銅が検出された。

この期間の銅管から循環水中に溶出した $\text{Cu}^{2+}$ 濃度は、試験開始5日目には $3.8\text{mg/l}$ になり、それ以降徐々に

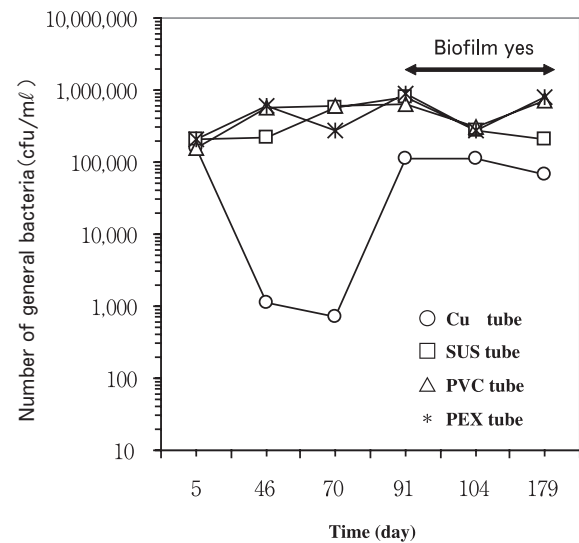


Fig. 4 Variation of number of general bacteria in each test tube.

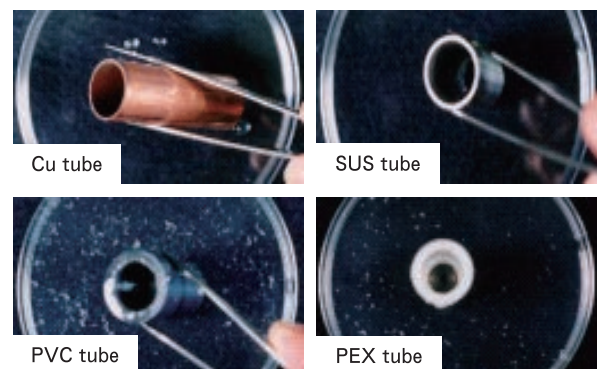


Fig. 5 Appearance of the deposits in each test tube.

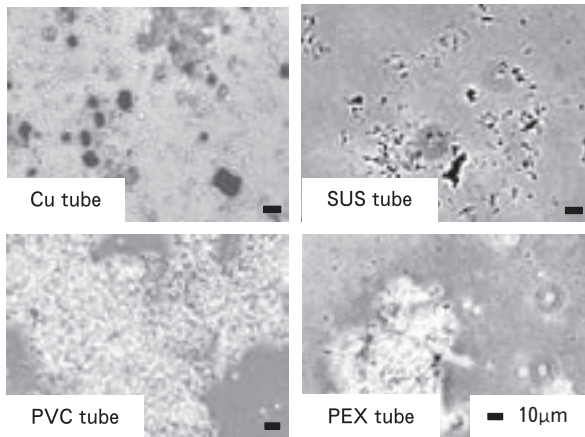


Fig. 6 Biological micrographs of the deposits in each test tube.

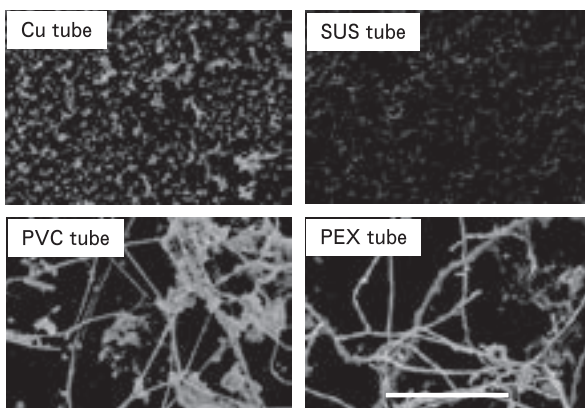


Fig. 7 Scanning electron micrographs of inner surface in each test tube.

増加し、試験最終日の204日目には11.6mg/lであった。一方、他の被検配管における循環水中のCu<sup>2+</sup>濃度は、試験期間中0.033~0.064mg/lで推移した。

### 3.3 バイオフィームによる *Legionella* 殺菌効果の抑制

銅管による *Legionella* 殺菌効果に及ぼすバイオフィーム形成の影響を検討するために、プラスチック管にバイオフィームの形成が十分に確認された182日目に *L. pneumophila* を最終菌数が1~2×10<sup>5</sup>cfu/mlになるように各被検配管の循環水に接種した。その結果はFig. 9に示すとおりであり、接種1日目においては0日目の *L. pneumophila* 菌の生菌数に比べ銅管やSUS管では63~64%、PVC管では27%、そしてPEX管では43%それぞれ減少した。接種5日目では銅管における生菌数はさらに有意に減少したが、その他の配管では1日目と比べると逆に増加する傾向を示した。

次に、各被検配管の *Legionella* 殺菌性能を殺菌率で比較した結果をTable 1に示す。銅管は接種1日目に-0.43log、そして接種5日目でも-0.52logの殺菌性能を有していた。一方、その他の被検配管の殺菌性能は

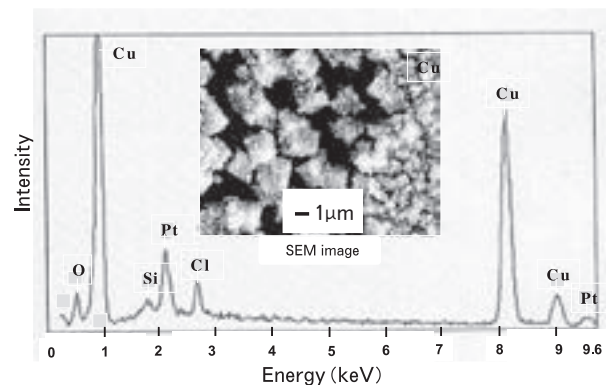


Fig. 8 EDX analysis and SEM image of inner surface of the copper tube.

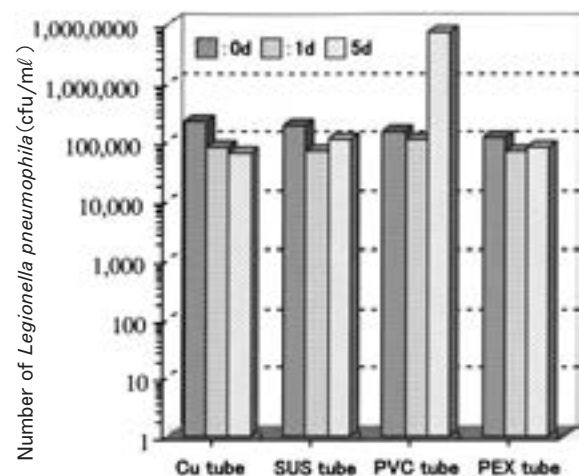


Fig. 9 Effect of the biofilm on *Legionella pneumophila* sterilization.

Table 1 Killing rate of the each test tube.

Sample	Killing rate (log)	
	1 day	5 days
Cu tube	-0.43	-0.52
SUS tube	-0.44	-0.24
OVC tube	-0.13	1.69
PEX tube	-0.25	-0.17

SUS管の接種1日目での-0.44logを除くと銅管に比べて低値であった。

### 3.4 長期埋設給水用銅管の耐食性

銅管を給・配水用の配管として使用するうえで経年変化を把握しておくことは重要である。そこで、金沢市において土中に長期(40年間ないし54年間)埋設使用された給水用銅管について内外面の酸洗前後の腐食状況、そして腐食深さの測定や配管内面の元素・生成化合物の分析を行った。54年間埋設した銅管について管内面の元素分析の結果および内外面の状況をFig. 10に示す。い

ずれの銅管においても、管外面には緑青色または白色の硫酸カルシウムのスケールが付着し、軽微な腐食が認められた。管内面は茶褐色のスケールが生成し、広範囲に軽微なピット状の腐食が認められた (Fig. 10b)。

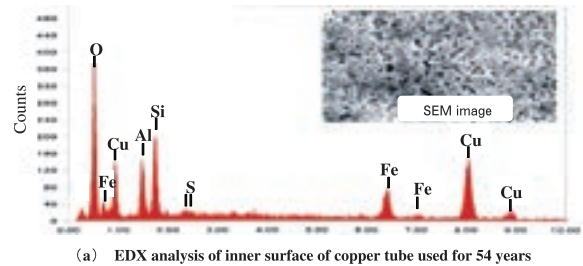
管内表面の EDX 分析によると Cu, O, Si, Al, Fe が検出され (Fig. 10a), X線回析では酸化銅, 塩基性炭酸銅, そして塩基性硫酸銅が生成化合物として同定された。

この配管の最大腐食深さを測定したところ, Fig. 11 に示す結果が得られた。すなわち, 40年間埋設使用した銅管では, 管外面が 0.03mm, 管内面が 0.15mm, そして 54年間埋設した銅管では, 管外面が 0.04mm, 管内面が 0.15mm であった。また, いずれの銅管の内外面における腐食速度は 0.01mm/year 以下であり, 銅管内面の腐食は比較的均一に分布していた。

#### 4. 考 察

水道水の配水過程で微生物の再増殖によって配管内壁面にバイオフィームが形成されることがある。これは水道水の水質の悪化を招くばかりではなく, アメーバ類や *Legionella* 属菌の繁殖を促す原因にもなっている。このようなバイオフィームの形成は, 水中の残留塩素濃度, 生物同化性有機炭素 (assimilable organic carbon, AOC) 濃度, 従属栄養細菌を含む一般細菌の数, 水温, 流速, そして配管の素材などの因子によって左右される。本研究では給水用配管の素材がバイオフィームの形成性に及ぼす影響を検討し, 銅管や SUS 管が PVC 管や PEX 管に比べてバイオフィームを形成し難いことを明らかにした。この成績は, これまでの Lehtola<sup>15)</sup>や Schwartz<sup>16)</sup>らの報告と一致するものであった。また, 200日目の銅管および SUS 管の内壁面の走査電子顕微鏡所見では, SUS 管には薄いバイオフィーム形成を伴う細菌の付着が認められたが, 銅管は酸化皮膜と考えられる粗な表面にごく僅かな細菌が付着していたのみであり, 典型的なバイオフィーム形成は認められなかった。この成績は, 銅管の方が SUS 管に比べて僅かではあるがバイオフィーム形成性が低いことを示しているものと考えられる。しかし, 循環装置で 2年間循環した銅管と SUS 管に形成されたバイオフィーム量を生菌の指標として使われているアデノシン三リン (Adenosine triphosphate, ATP) 濃度で比較すると, 両者とも PEX 管の 1/3 である約 630pg ATP/cm<sup>2</sup> であったとする報告があることから<sup>9)</sup>, 長期に使用した場合には銅管, SUS 管いずれにおいてもバイオフィームは同程度に形成されるがプラスチック管に比べてその形成量は小さいものと推測される。

銅管を使ってこれまでに原虫 (*Cryptosporidium*



(a) EDX analysis of inner surface of copper tube used for 54 years

	Surface appearance		Cross section
	Before pickling	After pickling	
Outer surface			
Inner surface			

(b) Surface appearance and cross section of copper tube used for 54 years

Fig. 10 Appearances of both surfaces, and cross sections, and EDX analysis of inner surface of the copper tube used for 54 years.

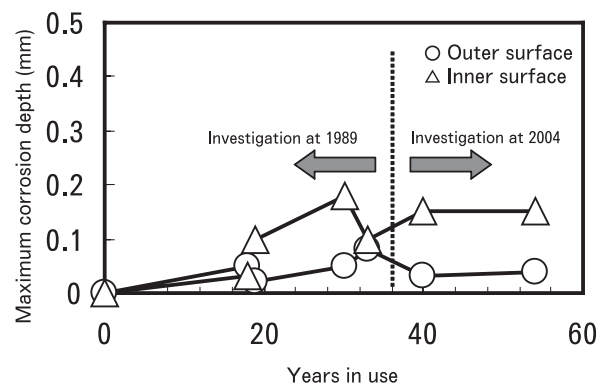


Fig. 11 Variation of maximum corrosion depth of the copper tubes used for a long duration.

*parvum*) を含め多くの水生病原性細菌 (*diarrheogenic Escherichia coli*, *Fusobacterium* 属, *Legionella pneumophila*, *Pseudomonas aeruginosa*) や従属栄養細菌 (heterotrophic bacteria) そしてバクテリオファージが殺菌されることが明らかになっている<sup>15, 20, 22, 23)</sup>。今回, エージングした銅管での *L. pneumophila* に対する殺菌効果はエージングの期間に依存して低下する傾向を示したことから, 銅管の殺菌性能は表面が酸化皮膜により徐々に覆われてくるとわずがずつ減弱していくことが明らかとなった。Van der Kooij らの報告<sup>9)</sup>によると, その後, さらに表面の腐食が進行して塩基性炭酸銅などが析出し始めると銅管に本来備わっている表面での殺菌性能は徐々に低下していくと指摘している。

最近, 我々は, 銅による殺菌が, 水中に溶出した Cu<sup>2+</sup> によるものではなく, その銅管の表面の酸化還元電位が生ずるところに菌体が直接接触することによって

起こるということを明らかにしている<sup>22)</sup>。エージングした銅管でも新品のそれと同じ位の  $\text{Cu}^{2+}$  濃度が蒸留水中に検出されたにもかかわらず、新品の銅管とエージングした銅管では時間当たりの殺菌効果が明らかに違っていたという今回の成績は、先の述べた銅による殺菌メカニズムを追認するものであった。なお、その殺菌メカニズムは現在詳細に検討中である。

*Legionella* 属菌の人工環境水の中での発育環境としてバイオフィームの形成は必須の条件である。循環水系に銅管を使用すると *L. pneumophila* やバイオフィーム形成に関与する一般細菌の菌数は、SUS管やPEX管に比べて少ないと報告されている<sup>9,23,24)</sup>。この所見は銅管がこれらの細菌を殺菌し、さらにバイオフィーム形成をも阻害する可能性を示唆している。今回、銅管においてバイオフィーム形成が小さく、*L. pneumophila* の菌数が接種時間に比例して減少したことは、これらの理由に基づくものであると考えられた。また、SUS管において接種1日目に銅管と同じ位の菌数まで *L. pneumophila* が減少した原因としては、バイオフィーム形成が僅かであった為に、その中で生息できなかったことによるものではないかと推測している。

再蒸留水を充填して6ヶ月間エージングした銅管でも24時間後で *L. pneumophila* を約-1.67log 殺菌したが、バイオフィーム形成菌が付着したりして僅かのバイオフィームが形成された循環182日目(6ヶ月間)の銅管では1日(24時間)後で-0.43log, 5日(120時間)後で-0.52log の *L. pneumophila* を殺菌したにすぎなかったことから、銅管にバイオフィームが形成されると本来備わっている表面の殺菌性能が低下することが明らかとなった。その原因としては、①表面がバイオフィーム等の有機物に覆われることによって金属表面での殺菌作用が阻止される、②バイオフィーム形成菌が  $\text{Cu}^{2+}$  に自然耐性を獲得している細菌 (*Acidovorax delafieldii*, *Cytophaga johnsonae*, *Micrococcus kristinae*)<sup>25)</sup> あるいは  $\text{Cu}^{2+}$  を利用する独立栄養細菌<sup>26,27)</sup> である、③表面が腐食して塩基性炭酸銅などが析出し殺菌性能が消失している<sup>9)</sup>、などが挙げられる。長期にわたって銅管がもつ優れた抗菌性を保持させるためには、これらの原因を今後解明すること以外に、定期的に配管内壁表面に付着するバイオフィーム形成菌や生成化合物を除去するように流速を変えたりする<sup>28)</sup>工夫も必要ではないかと考えられる。

今回、長期(最長54年間)埋設使用された給水用銅管の耐久性は、表による報告<sup>21)</sup>の成果を踏襲するものであり、最大腐食深さは管外面が0.1mm以下、管内面が0.1~0.2mmであった。このことは、銅管が埋設され長期使用において僅かに腐食を示すものの、良好な耐久・耐食性を示す重要な所見であるものと考えられる。

銅管は、配水および給水用配管として古くからその実用性が認められ、欧米諸国を中心に広く使用されている。

しかし、現在、本邦において銅管を給・配水用配管として使用している主な事業者は、石川県金沢市、神奈川県三浦市、そして埼玉県飯能市などに限られている。今後、銅管がこれまで給・配水用配管の選定理由とされてきた耐久・耐食性の他に、本研究で明らかになった殺菌性能に伴うバイオフィーム形成の抑制といった特性も考慮され、ますます普及していくことが期待される。

## 5. ま と め

本研究において、給水用銅管の *L. pneumophila* に対する殺菌効果は、エージングの期間に依存して徐々に低下するものの、6ヶ月間エージングしたものでも有意な殺菌性能を保持していること。更に、銅管はSUS管やプラスチック製配管に比べてバイオフィームの形成を抑える特性がある。しかし、その表面に塩基性炭酸銅などが析出して細菌が付着しやすくなると、銅管の *L. pneumophila* に対する殺菌性能は減弱することなどを明らかにした。

長期埋設された給水用銅管は、54年間経ても極めて良好な耐食性を有していることが実証され、銅管の長期使用は可能であることが示唆された。

以上、本研究の成果が本邦における水道水の衛生環境の向上に貢献し、今後の給・配水用管種の選定に役立てば幸いである。

## 6. 謝 辞

本研究の実験遂行に当たり、実験補助をしていただいた北里大学医学部特別研修生 佐藤真弓氏と菅谷ちえ美氏に深謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) Tobin, J.O.H., Dunnill, M.S., French, M., Morris, P.J., Beare, J., Fischer-Hoch, S.P., Mitchell, R.G., Muers M. F. : Lancet, **2** (8186), (1980), 118-121.
- 2) Yamamoto, H., Sugiura, M., Kusunoki, S., Ezaki, T., Ikeda, M., Yabuuchi, E. : Applied and Environmental Microbiology, **58** (1992), 1394-1397.
- 3) Leoni, E., Legnani, P.P., Bucci Sabattini, M.A., Righi, F. : Water Research, **35** (2001), 3749-3753.
- 4) Kuiper, M.W., Wullings, B.A., Akkermans, A.D.L., Beumer, R.R., Van der Kooij, D. : Applied and Environmental Microbiology, **70** (2004), 6826-6833.
- 5) 笹原武志, 菊野理津子, 奥田舜治, 関口朋子, 佐藤義則, 高山陽子, 曾我英久, 青木正人, 井上松久 : 感染症学雑誌, **78** (2004), 545-553.
- 6) 国立感染症研究所 感染症情報センター : 感染症の話, 感染症発生動向調査週報第12週号  
[http://idsc.nih.gov.jp/idwr/kansen/k02\\_g1/k02\\_12/k02\\_12.html](http://idsc.nih.gov.jp/idwr/kansen/k02_g1/k02_12/k02_12.html)



- 7) Fischer-Hoch, S.P., Smith, M.G., Colbourne, J.S. : *Lancet*, **1** (8280) (1982), 1073.
- 8) Ciesielski, C.A., Blaser, M.J., Wang, W.L. : *Applied and Environmental Microbiology*, **48** (1984), 984-987.
- 9) Van der Kooij, D., Veenendaal, H.R., Scheffer, W.J. : *Water Research*, **39** (2005), 2789-2798.
- 10) Murga, R., Forster, T.S., Brown, E., Pruckler, J.M., Fields, B.S., Donlan, R.M. : *Microbiology*, **147** (2001), 3121-3126.
- 11) Rowbotham, T.J. : *Journal of Clinical Pathology*, **33** (1980), 1179-1183.
- 12) Surman, S., Morton, G., Keevil, B., Fitzgeorge, R.B. : *Legionella pneumophila* proliferation is not dependent on intracellular replication, (Marre, R., Abu Kwaik, Y., Bartlett, C., Cianciotto, N.P., Fields, B.S., Frosch, M., Hacker, J., Luck, P.C. eds.), ASM Press, Washington, D.C. (2002), 86-89.
- 13) Zacheus, O.M. Iivanainen, E.K., Nissinen, T.K., Lehtola, M.J., Martikainen, P.J. : *ibid*, **4** (2000), 63-70.
- 14) Niquette, P., Servais, P., Savoie, R. : *ibid*, **34** (2000), 1952-1956.
- 15) Lehtola, M.J., Miettinen, I.T., Keinanen, M.M., Kekki, T.K., Laine, O., Hirvonen, A., Vartiainen, T., Martikainen, P.J. : *ibid*, **38** (2004), 3769-3779.
- 16) Schwartz, T., Hoffmann, S., Obst, U. : *ibid*, **32** (1998), 2787-2797.
- 17) 赤木嶺夫 : *水道年鑑 2006年版*, p.399, 水道産業新聞社, 大阪 (2005).
- 18) 横井弘明 : *新・銅と衛生*, (社) 日本銅センター, 東京 (2004) p.30-32.
- 19) Leoni, E., De Luca, G., Legnani, P.P., Sacchetti, R., Stampi, S., Zanetti, F. : *Journal of Applied Microbiology*, **98** (2005), 373-379.
- 20) 菊野理津子, 笹原武志, 嶋崎典子, 奥田舜治, 井上松久 : *感染症学雑誌*, **79** (2005), 750-751.
- 21) 表 喜久治 : 第 40 回全国水道研究発表会概要集(1989), 389-391.
- 22) 笹原武志, 菊野理津子, 中村 健, 関口朋子, 高橋 晃, 佐藤義則, 高山陽子, 奥田舜治, 井上松久 : *感染症学雑誌*, **80** (2006), 377-382.
- 23) Rogers, J., Dowsett, A., Dennis, P., Lee, J., Keevil, C. : *Applied and Environmental Microbiology*, **60** (1994), 1842-1851.
- 24) Kielemoes, J., Verstraete, W. : *Letters in Applied Microbiology*, **33** (2001), 148-52.
- 25) Critchley, M.M., Fallowfield, H.J. : *Water Science Technology, Water Supply* **1** (2001), 247-252.
- 26) Davies, C.M., Apte, S.C., Johnstone, A.L. : *Environmental Toxicology and Water Quality*, **13** (1998), 263-271.
- 27) White, C., Gadd, G.M. : *FEMS Microbiology Letters* **183** (2000), 313-318.
- 28) Horn, H., Reiff, H., Morgenroth, E. : *Biotechnology and Bioengineering*, **81** (2003), 607-617.

# 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 正 樹\*\*\*  
吉 田 英 雄\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 21-26

## Dissimilar Joining of Aluminum Alloy and Steel Sheets by Friction Stir Spot Welding

Koji Tanaka, Masaki Kumagai and Hideo Yoshida

Friction stir spot welding (FSSW) was applied to dissimilar lap joint between aluminum alloy sheet and mild steel sheet without formation of brittle intermetallic compound at the weld interface. A sufficient strength of the dissimilar joint was obtained by stirring aluminum alloy near the interface without inserting a welding tool to steel surface from the aluminum alloy side. Consequently, joint strength of FSSW was higher than that of resistance spot welds, and the all of FSSW joints showed a plug fracture through aluminum alloy parent sheet. Moreover, it was suggested that joint strength was related to area of stir zone at the weld interface. An oxide film was observed partially in the stir zone by sweeping up from the interface. No brittle intermetallic compound was observed at the weld interface. But only the thin amorphous layer of several nm in thickness including oxygen was found at the weld interface.

### 1. 緒 言

近年、地球温暖化防止の観点から、環境保護や省エネルギーが強く意識されるようになり、特に自動車分野では排ガス規制の強化や燃費向上の点で、車体の軽量化が必要となっている。このため、軽量部材の適材適所化は拡大傾向にあり、特にアルミニウム合金と鋼の異種金属接合は回避できない課題となっている。

これまでアルミニウム合金と鋼の異種金属接合には、アーク溶接、レーザ溶接、抵抗溶接などの融接法<sup>1~9)</sup>や、回転摩擦圧接、超音波圧接、爆発圧接、電磁圧接などの固相接合法<sup>10~13)</sup>が提唱され、接合部の解析が試みられているが、融接法では接合界面に脆い金属間化合物が形成され易く、信頼性の高い継手を得るには至っていない。しかし近年では、アーク溶接時の入熱を制御することで異種金属接合を行う試みも報告されている<sup>14,15)</sup>。いっば

う、固相接合法では設備および継手形状に制約があるため使用が限られている。その他の方法として圧接や爆着で作製したトランジションピースを介した接合法も提案されているが、製造コストが高い問題点を抱えている。さらに異種金属接合部の継手性能を安定化させるために必要な界面接合機構に関する調査報告も少なく、実用上の信頼性という点ではいずれの接合法も十分な機構の解析が行われているとは言えないのが現状である。

1991年英国 TWI (The Welding Institute) で開発された摩擦攪拌接合法<sup>16)</sup>は、回転工具による摩擦熱と接合部材内部に発生する塑性流動を利用した固相接合であり、開発後は鉄道車両、自動車部品などへの応用が進展している。この方法は比較的単純な原理の固相接合法であり、異種金属接合に適用した場合、その界面の金属間化合物の生成を抑制し、安定かつ信頼性の高い継手を確保できると考えた。従来、摩擦攪拌接合による異種金属の継手形状は、突合せ<sup>17~19)</sup>や重ねによる線接合<sup>20,21)</sup>が主であったが、本報では車体軽量化の要求に呼応した継手として摩擦攪拌点接合<sup>22~24)</sup> (以下、Friction Stir Spot Welding; FSSW と略す) を用いて、アルミ

\* 軽金属, 56 (2006), 317 に主要部掲載

\*\* 研究開発センター 第五部

\*\*\* 研究開発センター 第五部, 工学博士

\*\*\*\* 研究開発センター 工学博士

ニウム合金と鋼の異種金属接合を検討し、その継手の強度および接合界面を調査した。

## 2. 実験方法

供試母材には、厚さ 1 mm の 6000 系アルミニウム合金板 (Al-1.0mass%Si-0.5mass%Mg) T4 調質材と、厚さ 0.7mm の軟鋼板 (SPCC, Fe-0.05mass%C-0.01mass%Si-0.14mass%Mn-0.02mass%P-0.01mass%S) をそれぞれ脱脂して用いた。継手の作製は、幅 40mm、長さ 120mm の短冊を長手方向に 40mm 重ねて拘束し、連続打点性を考慮して Fig. 1 に示すようなショルダー径  $\phi$  13mm、プローブ先端径  $\phi$  4.5mm、プローブ長さ 0.8mm の段付き回転工具<sup>23)</sup> をアルミニウム合金側から鋼板表面直上まで回転させながら差込む方式で FSSW を行い、1 打点当りの接合時間<sup>22)</sup> (プローブ先端がアルミニウム合金板表面に接触後、所定の差込み深さに到達し、その後プローブ先端がアルミニウム合金板表面から離れるまでの時間) がいずれも 2.0s と一定になるように差込速度を調整した。接合条件は、工具の回転数を 1000, 1500, 2000rpm (16.7, 25.0, 33.3s<sup>-1</sup>) の 3 水準とし、プローブ先端部におけるアルミニウム合金板の残厚がマイクロメーターによる実測でそれぞれ 0.21, 0.26, 0.31, 0.36mm の 4 水準となるように、適宜回転工具の差込み量を微調整した。また FSSW 条件ごとの界面温度測定を適宜実施するため、Fig. 2 に示すように  $\phi$  0.08 mm のクロメル-アルメル熱電対を接合中心部から外周部に向かって 2 mm ピッチで鋼板表面に埋込み、FSSW 中の界面近傍の温度を 0.2s ピッチで測定した。本報では FSSW によるアルミニウム合金と鋼の界面観察による接合機構の解明を目的とするため、回転工具の形状は一種類に固定し、まず初めに FSSW 条件と継手部の引張剪断強度との関係を求め、その後、継手強度の高いサンプルを代表例として、界面接合状況について光学顕微鏡、走査電子顕微鏡 (日立製作所製 S-800, 加速電圧 20kV) で断面観察を行った。接合界面近傍の元素分布状況を詳細に確認するため、クロスセクションポリシャ (日本電子製 SM-09010) で試料研磨後、電界放出型電子プローブマイクロアナライザ (日本電子製 JXA-8500

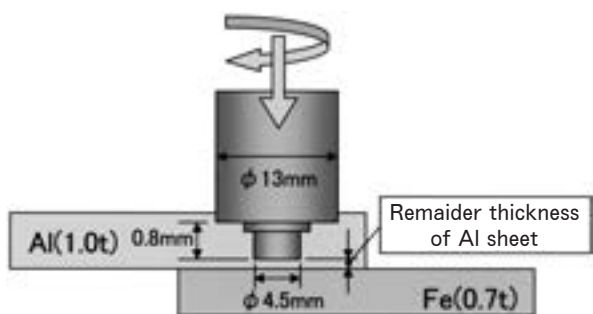


Fig. 1 Schematic illustration of friction stir spot welding.

F, 加速電圧 10kV) で分析を行った。また界面の接合機構解明のため、収束イオンビーム装置 (FIB, 日立製作所製 FB-2000A, 加速電圧 30kV) によるマイクロサンプリング法で試料作製後、高分解能透過型電子顕微鏡 (日立製作所製 H-9000NAR, 加速電圧 300kV, およびトプコン製 EM-002BF/P-20, 加速電圧 200kV) で観察を行い、合せてエネルギー分散型X線分光装置 (EDS) で界面の元素分析を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 継手強度と接合条件の関係

Fig. 3 に、継手強度に及ぼすアルミニウム合金の残厚の影響を示す。工具回転数が 1500rpm および 2000rpm の場合においては、残厚が大きいほど強度が低下した。いっぽう 1000rpm の場合は、残厚 0.36mm ではやや低下したが、残厚 0.21~0.31mm の範囲では継手強度はほぼ一定で最大 3.6kN/点を示し、他の回転数の場合よりも高かった。また比較として、Fig. 3 中に供試母材と同じ

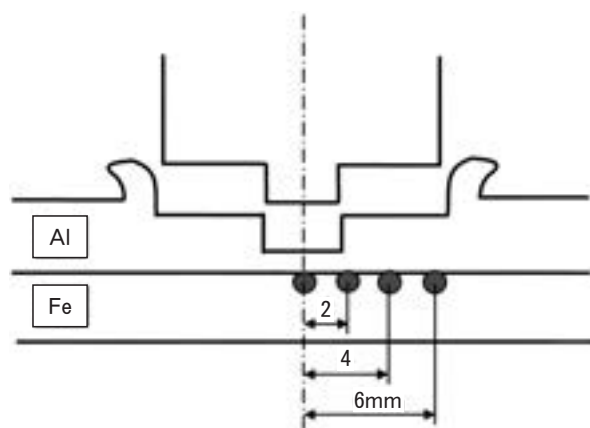


Fig. 2 Schematic illustration of temperature measurement at weld interface by thermocouples.

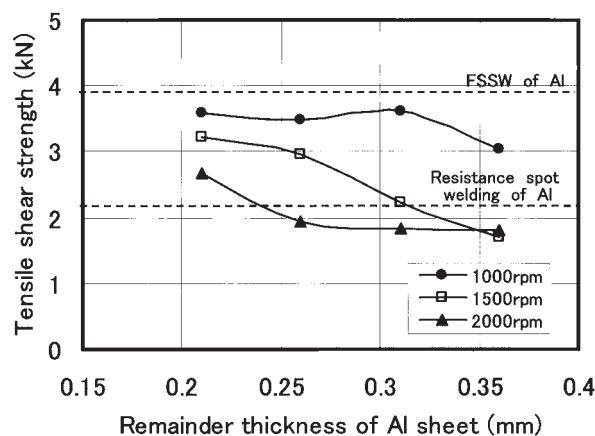


Fig. 3 Relation between FSSW conditions and tensile shear strength of the joints.

ーアルミニウム合金同士の FSSW 結果および抵抗スポット溶接の引張剪断強度を示す。今回作製したアルミニウム合金と鋼の FSSW 継手の引張剪断強度は、アルミニウム合金同士の FSSW (3.9kN/点) よりも僅かに低い値を示したものの、接合条件によっては抵抗スポット溶接 (2.15kN/点, WES-7302, A 級平均値) よりも高い継手強度を有することが判明した。工具回転数 1000rpm の継手強度の方が 2000rpm よりも高くなる原因を調査するため、本報では強度差が顕著であった接合条件 (アルミニウム合金残厚 0.26mm) について重点的に比較調査を行った。

Fig. 4 に、残厚 0.26mm の場合における 1000rpm および 2000rpm での FSSW 継手の引張剪断試験後の代表的な破面を示す。工具回転数 1000rpm および 2000rpm のいずれも、プローブ先端径  $\phi 4.5\text{mm}$  相当部でアルミニウム合金母材側の全域あるいは一部が鋼板側に残存する栓抜け破断形態であった。但し、鋼板側の接合破面に残存したアルミニウム凝着痕跡 (白色) 領域は、1000rpm の方が 2000rpm よりも広くて明瞭であった。

Fig. 5 に、残厚 0.26mm の場合における 1000rpm および 2000rpm での、5%ふっ酸エッチング後の継手部の断面組織観察結果を示す。いずれの場合もプローブ先端部は鋼板まで達しておらず、外周部にはアルミニウム合金がバリとなって排出されていた。継手断面で観察されるアルミニウム合金側の攪拌領域境界部 (点線) は、Fig. 4 に示す引張剪断試験後のアルミニウム凝着痕跡部にはほぼ一致しており、接合領域と接合界面の攪拌領域は一致することが確認できた。また接合領域は継手強度の高い 1000rpm で  $\phi 11.4\text{mm}$ 、継手強度の低い 2000rpm で  $\phi 8.2\text{mm}$  となっており、回転数の大きい接合条件の方が接合領域が狭くなっていた。また、継手強度を単位接合面積当りの強さに換算すると、いずれもおおよそ 35~36MPa で有意差は認められず、ほぼ同等の接合強

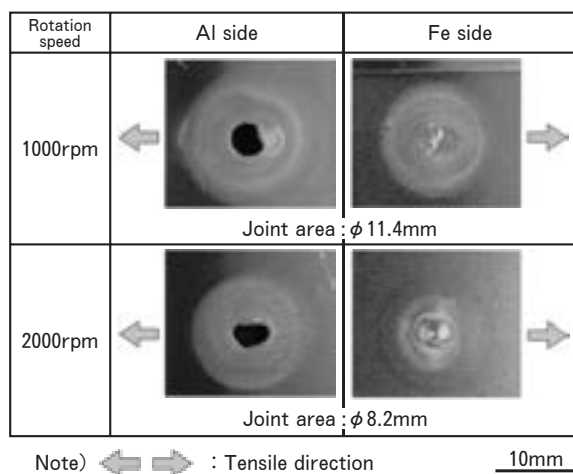


Fig. 4 Appearance of fracture surface after tensile shear test of the FSSW dissimilar joints. (remainder thickness of Al sheet : 0.26mm)

度であることが判明した。この結果から継手強度は接合面積と関係のあることが確認できた。また、Fig. 5 中の A, B および C においてマイクロ組織を比較したが、いずれも接合界面の組織に大きな差は認められなかった。このことから、今回の接合条件範囲で作製した継手の接合界面はいずれも同一構造であることが示唆された。

なお、1000rpm と 2000rpm とで攪拌領域が異なった原因を究明するため、FSSW における接合界面付近の温度測定を行った。Fig. 6 に 1000rpm および 2000rpm での温度測定結果を示す。1000rpm と 2000rpm の温度履歴を比較した場合、いずれも接合時間の増加とともに温度は上昇し、その後ピーク温度に達した後降下した。接合界面から同じ位置では、2000rpm の方が 1000rpm よりも初期の温度上昇が速く、また最高到達温度も全体的に 50~80K 高くなっており、回転数が高くなるほど鋼板とアルミニウム合金の接合界面で生じる摩擦発熱は大きくなることが確認できた。これより、回転工具付近での摩擦発熱が局部的に大きくなるとアルミニウム合金母材の変形抵抗が小さくなることによって、回転工具から離れた領域までを広く攪拌することができなくなり、高回転ほど鋼板表面のアルミニウム合金の塑性流動域が狭くなったものと推察された。

### 3.2 接合界面の観察および分析

継手強度の高い代表的サンプルの接合界面を 5%ふっ酸エッチング後に SEM 観察およびエッチングなしで EPMA 分析した結果を、それぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示す。SEM 観察の結果、接合界面のほぼ全域に平均厚さ  $0.2\mu\text{m}$  の薄い合金層の形成が観察された。詳細に EPMA 分析した結果、接合界面に僅かではあるが酸素

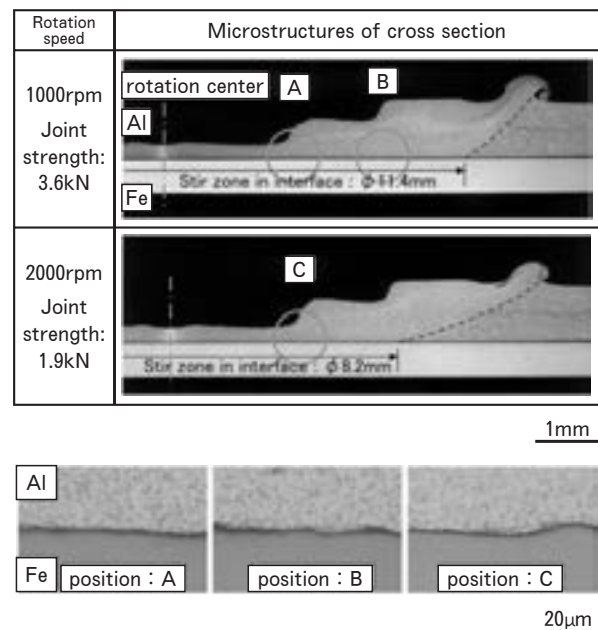


Fig. 5 Optical microstructures of cross section of the FSSW dissimilar joints. (remainder thickness of Al sheet : 0.26mm)

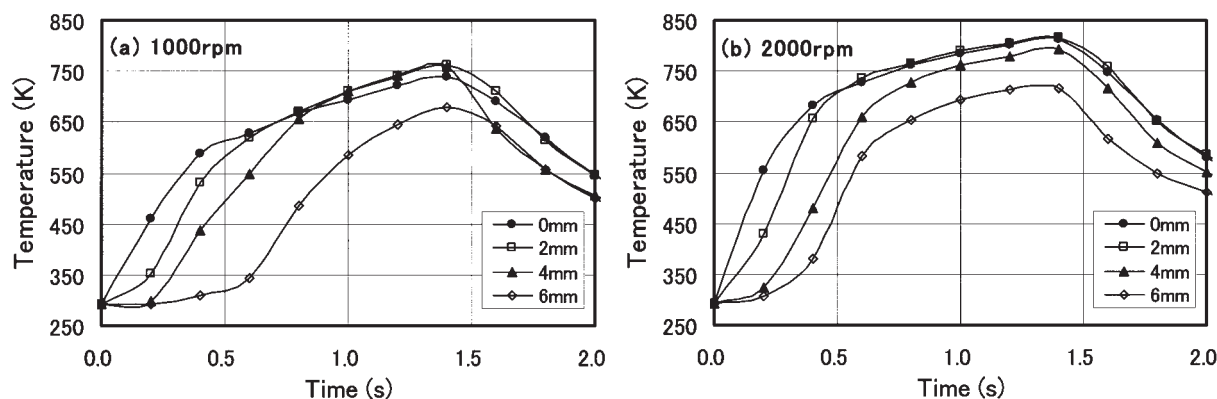


Fig. 6 Thermal cycles in weld interface of the FSSW dissimilar joints.

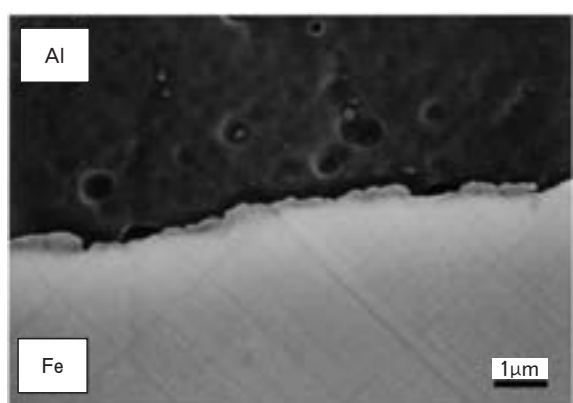


Fig. 7 SEM micrograph after 5%HF etching of weld interface of the FSSW dissimilar joint.

が認められた。本結果より、各母材表面の酸化皮膜（実測値、6000系アルミニウム合金板：約16nm、軟鋼板：約20nm）は、FSSW時の激しい塑性流動によってアルミニウム合金の攪拌内部に取り込まれた可能性が高いものと推察された。また一般にマグネシウムを含むアルミニウム合金の表層部には、マグネシウムの酸化物（MgO）が濃化し易いと報告<sup>25)</sup>されているのに対して、本継手における接合界面近傍のMgO強度ピークが表面から1μm程度アルミニウム合金側に移動していることから、摩擦攪拌接合中の塑性流動によってアルミニウム合金表層部のMgOは巻き上げられていることが確認できた。以上の断面観察の結果より、FSSWによるアルミニウム合金と鋼の接合機構は、摩擦攪拌による塑性流動で接合界面を強く攪拌することでアルミニウム合金および鋼の表面酸化皮膜が接合界面から分断・排出され、互いの新生面同士が創出されたことで化合物の少ない健全な接合界面が得られたものと推察された。

### 3.3 異種金属接合機構

界面接合機構を解明するために、接合界面を電子回折パターン観察および高分解能TEM観察した結果をFig. 9およびFig. 10に示す。Fig. 9に示すように、接合界面の電子回折パターンには回折斑点が存在しないこ

とから、結晶構造を持たないアモルファス層であることが確認された。なお観察されたアモルファス層には、一部で厚さ15~25nmの塊状のものが見られたが、接合界面のほぼ全域で厚さ数nmの薄いアモルファス層が観察された。またFig. 10に示すように界面の原子配列を確認した結果、格子間隔からそれぞれの母材はアルミニウム合金側が{200}面、鋼側が{110}面に相当する明瞭な結晶格子縞が観察されたのに対して、接合界面には明瞭な結晶格子縞は認められず、新生面の界面全域に厚さ2~4nm（10~20原子層）のアモルファス層が観察された。Fig. 11に界面のEDSマッピング結果を示す。接合界面には酸素、マグネシウム、けい素の強度ピークが観察され、アモルファス層は主に酸化物で形成されているものと考えられた。

以上の結果から、FSSWによるアルミニウム合金板と鋼板の異種金属接合における接合メカニズムとして、接合界面に脆い金属間化合物は生成せずに酸素を含むアモルファス層が生成され、これによって異種金属接合部の熱収縮の差による応力集中が緩和することで異種金属接合が成立しているものと考えられた。

## 4. 結 言

アルミニウム合金板と鋼板のFSSWを実施し、以下の知見が得られた。

(1) 母材に特別な前処理を施すことなく、回転工具をアルミニウム合金側から鋼側の直上まで回転させながら差込むことにより、引張剪断強度が3.6kN/点を超えて、常にアルミニウム合金側で栓抜け破断形態となる継手の作製が可能であることが判明した。

(2) 破面および断面観察の結果、FSSWの接合界面はいずれの位置も同様な断面組織を呈しており、位置による有意差が認められないことから、接合形態は同じメカニズムと考えられ、継手強度は接合面積に関係のあることがわかった。

(3) FSSWで作製した継手は、アルミニウム合金側の

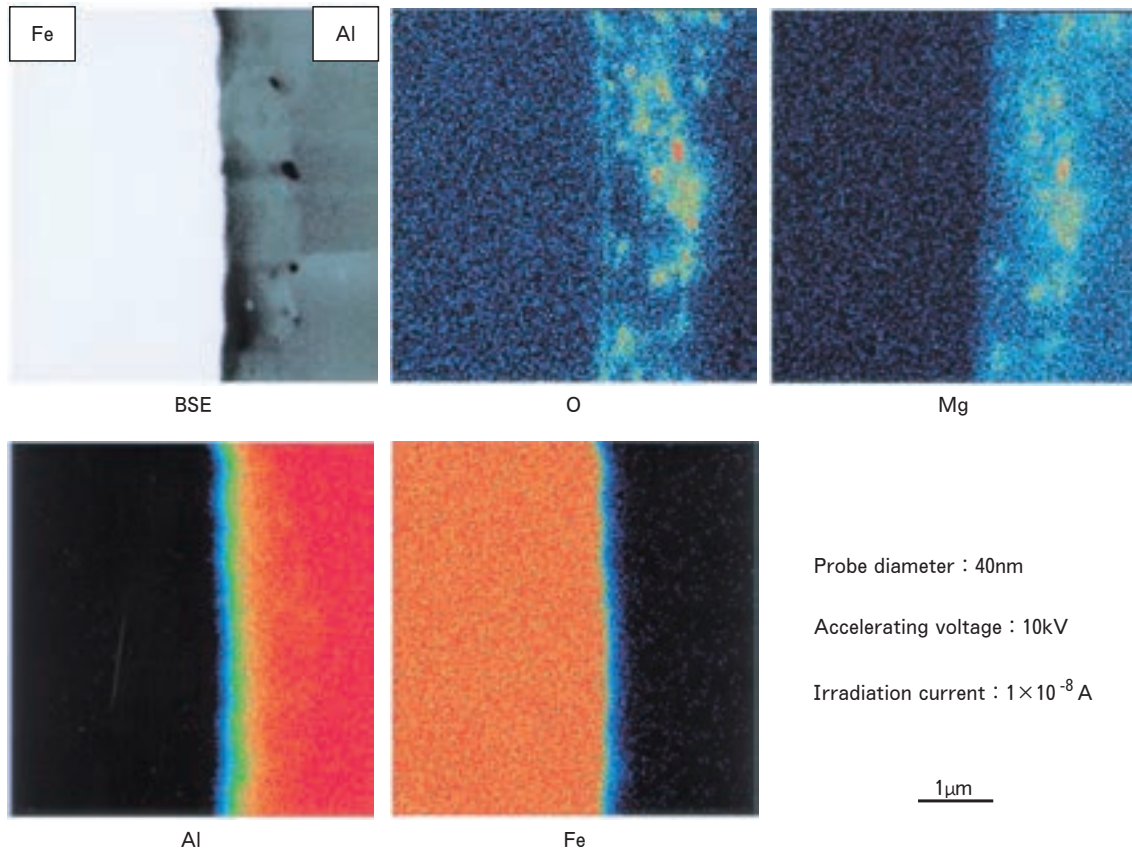


Fig. 8 EPMA area analyses results of weld interface of the FSSW dissimilar joint.

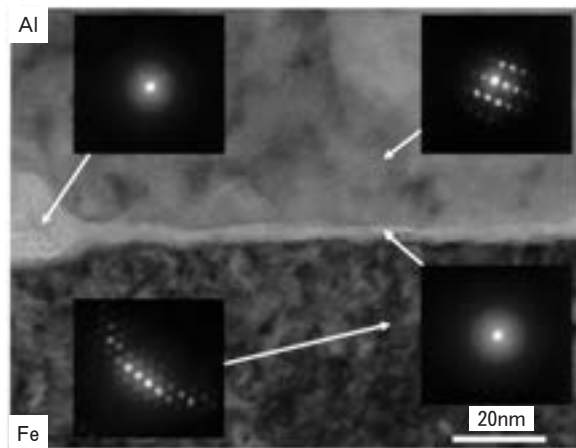


Fig. 9 TEM micrographs of weld interface of the FSSW dissimilar joint and selected area diffraction pattern.

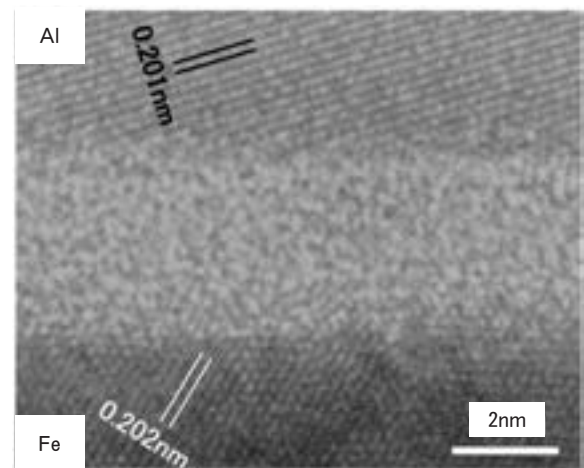


Fig. 10 High-resolution electron microscope image of weld interface of the FSSW dissimilar joint.

塑性流動によって、アルミニウム合金および鋼の表面酸化皮膜は分断・排出され、互いに新生面同士が創出されたことによって接合しているものと考えられた。

(4) 新生面の接合界面には、酸素を含む 2~4nm (10~20 原子層) のアモルファス層が観察された。

(5) FSSW によるアルミニウム合金板と鋼板の異種金属接合メカニズムは、接合界面に脆い金属間化合物は生成せずに、酸素を含む厚さ数 nm のアモルファス層が生成することを解明した。その結果、熱収縮の差による応力集中が緩和できるものと考えられた。

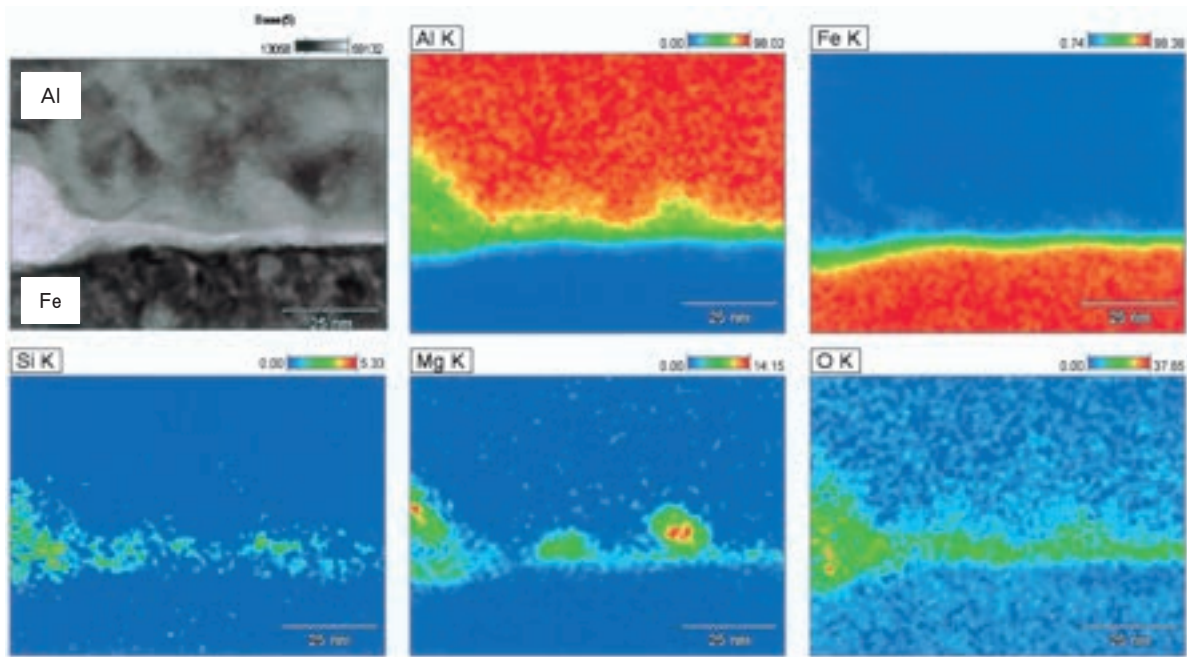


Fig. 11 EDS images of weld interface of the FSSW dissimilar joint.

#### 参考文献

- 1) 村上太一, 中田一博, 牛尾誠夫, 全 紅軍: 溶接学会全国大会講演概要, **71** (2002), 258.
- 2) Rathod Manoj, 杏名宗春: 溶接学会論文集, **21** (2003), 282.
- 3) 西本浩司, 藤井洋郎, 片山聖二: 溶接学会論文集, **22** (2004), 572.
- 4) 宮下幸雄, 武藤睦治, 奥村勇人: 軽金属学会第 105 回秋期大会講演概要, (2003), 81.
- 5) 李 光鎮, 新井 貴, 熊井真次, 佐藤彰一, 松田富士子, 齋藤茂樹, 横森保彦, 清宮義博: 軽金属学会第 105 回秋期大会講演概要, (2003), 83.
- 6) 福井利安, 杉山禎彦: 住友軽金属技報, **18** (1977), 137.
- 7) 今泉重威, 奥藤 勝: 軽金属溶接, **17** (1979), 10.
- 8) 及川初彦, 斎藤 亨, 吉村 尚, 永瀬隆夫, 切山忠夫: 溶接学会論文集, **14** (1996), 69.
- 9) 泰山正則, 小川和博, 高 隆夫: 溶接学会論文集, **14** (1996), 314.
- 10) 篠田 剛, 小川雅史, 遠藤誠一, 宮原一哉: 溶接学会論文集, **18** (2000), 365.
- 11) 杉山禎彦: 軽金属溶接, **18** (1980), 233.
- 12) 福井利安, 難波圭三, 杉山禎彦: 溶接学会誌, **39** (1970), 1315.
- 13) 松田正文, 米永裕司, 小崎 崇, 相沢友勝: 溶接学会全国大会講演概要, **69** (2001), 370.
- 14) 前田興一, 田中晃二, 泰山正則: 溶接学会全国大会講演概要, **77** (2005), 112.
- 15) 福田敏彦, 熊谷正樹, 難波圭三: 軽金属学会第 112 回春期大会講演概要, (2007), 117.
- 16) C. Dawes: *Welding & Metal Fabrication*, **63** (1995), 13.
- 17) 岡村久宣, 青田欣也, 青野泰久: 溶接学会全国大会講演概要, **71** (2002), 442.
- 18) 渡辺健彦, 柳沢 敦, 高山博史: 溶接学会論文集, **22** (2004), 141.
- 19) 福本昌宏, 椿 正巳, 下田陽一朗, 安井利明: 溶接学会論文集, **22** (2004), 309.
- 20) K. Yoshikawa and T. Harano: 3rd International FSW Symposium, Kobe, (2001), CD.
- 21) A. Elrefaey, M. Takahashi and K. Ikeuchi: 溶接学会全国大会講演概要, **73** (2003), 66.
- 22) R. Sakano, K. Murakami, K. Yamashita, T. Hyoe, M. Fujimoto, M. Inuzuka, Y. Nagao and H. Kashiki: 3rd International FSW Symposium, Kobe, (2001), CD.
- 23) 熊谷正樹, 田中晃二: 軽金属学会第 102 回春期大会講演概要, (2002), 247.
- 24) 玄道俊行, 西口勝也, 麻川元康: 自動車技術会春季学術講演会前刷集, (2006), No.18-06.
- 25) D. J. Field, G. M. Scamans and E. P. Butler: *METALLURGICAL TRANSACTIONS*, **18A** (1987), 463.

# 炭素鋼管と AA5154 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\*\* 岩 村 信 吾\*\*  
八 太 秀 周\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 27-32

## Thermal Analysis on Friction Welding of Carbon Steel Tube and AA5154 Aluminum Tube

Yoshimasa Ohkubo, Shingo Iwamura and Hidenori Hatta

The temperature distribution during friction welding of carbon steel tube and 5154 aluminum tube has been investigated using the commercial finite element software package DEFORM-2D™. In the model the heat transfer rate  $Q$  (mJ/s) was inputted on the end face of the steel tube and the tube was heated. The heat transfer rate was so adjusted that the calculated temperature corresponded with the measured temperature in the actual friction welding. In case the heat transfer rate was inputted where it is presumed that the friction coefficient was decreased at the beginning of the friction process, the temperature distribution was in reasonable agreement with the measured temperature. It was predicted that the temperature of the interface increased rapidly in the initial friction stage, and then gradually rised, and finally reached the highest at 518°C just before the ending of the friction.

### 1. 緒 言

構造物の高機能化、複雑化、軽量化の要求が進むにつれ単一材料構造では要求に応えられないことがあり、異種金属を接合する重要性は増加しつつある。摩擦圧接法は、熔融溶接法では困難な異種金属間の接合も可能であるばかりか、接合の所要時間が短い、エネルギー効率が低い、火花やアークなどを発生させないので作業環境が良いといった特徴もあり、各産業分野に活用されている。

しかしながら、鋼とアルミニウム合金を摩擦圧接した場合には、継手強度はアルミニウム母材より通常低く、しかもアルミニウム合金種により継手効率の異なることが知られている<sup>1-3)</sup>。原因として圧接時のバリの排出挙動や鋼/アルミ界面に生成する脆弱な金属間化合物の生成挙動がアルミニウム合金種により異なるためと考えら

れているが、原因を明確にするためには接合時の界面近傍部の温度分布を知った上で塑性変形挙動と界面反応性を考察することが必要である。

圧接中の界面温度は、直接測定することが非常に困難であるため、これまで界面の金属間化合物の厚さから推定すること<sup>4)</sup>、界面直近を測定すること<sup>5)</sup>、あるいは近傍部の測定値からの外挿すること<sup>6)</sup>等が幾らか試みられているに過ぎなかった。従って、今後もデータを蓄積し、圧接条件因子と温度との関係を把握することが重要と考えられる。

本研究では圧接性を考察する一助として、自動車部材の軽量化のために適用が期待される鋼管と 5154 管の摩擦圧接過程における界面およびその近傍部の温度分布を FEM による熱解析により推定した。

\* 軽金属学会第 110 回春期大会 (平成 18 年 5 月) にて主要部発表

\*\* 研究開発センター 第一部



## 2. 実験方法

### 2.1 摩擦圧接方法

初めに、ブレーキ式摩擦圧接の動作について Fig. 1 のサイクル線図に沿って説明する。まず、圧接したい二つの材料の一方を駆動系に取付けて一定回転で回転させ、その端面にもう一方の材料を軸方向に圧力 P1 (摩擦圧力) で押付けて摩擦発熱させる。所定の時間 T1 (摩擦時間) あるいは所定の小さな長さ短縮 U1 (摩擦寄り代) のどちらかが発生したところで回転を急速に停止させ、減速と同時、もしくは相前後タイミングをずらして P1 より高い圧力 P2 (アプセット圧力) を負荷して圧接を完了させる。回転の減速開始と P2 負荷の時間のずれをブレーキタイミングギャップ  $T_{gap}$  という。なお、P2 の負荷が始まる以前を摩擦過程、以後をアプセット過程という。アプセット過程では界面近傍で塑性変形が起こってバリを発生させるので、やや大きな長さ短縮が発生する。U1 と合わせた長さ短縮量を全寄り代 U2 という。

本実験では、機械構造用炭素鋼管 STKM13A (外径 60.5mm, 内径 54.1mm, 長さ 150mm) とアルミニウム合金管 AA5154-H34 (外径 60.5mm, 内径 54.0mm, 長さ 150mm) をブレーキ式摩擦圧接機 (イツミ工業製 FW60) で圧接した。両素材の端面は共に面取りのない、旋盤仕上げのままとした。圧接直前にはアセトンで油分をふき取って実験を行った。両素材の引張性質を Table 1 に示し、圧接条件を Table 2 に示す。本条件は、繰り返しの実験の中から強い接合強度の得られた条件である。T1 は 0.1s と短時間であり、P1 は 26MPa、P2 は 60MPa と比較的小さく、更に、 $T_{gap}$  を 0.3s とって P2

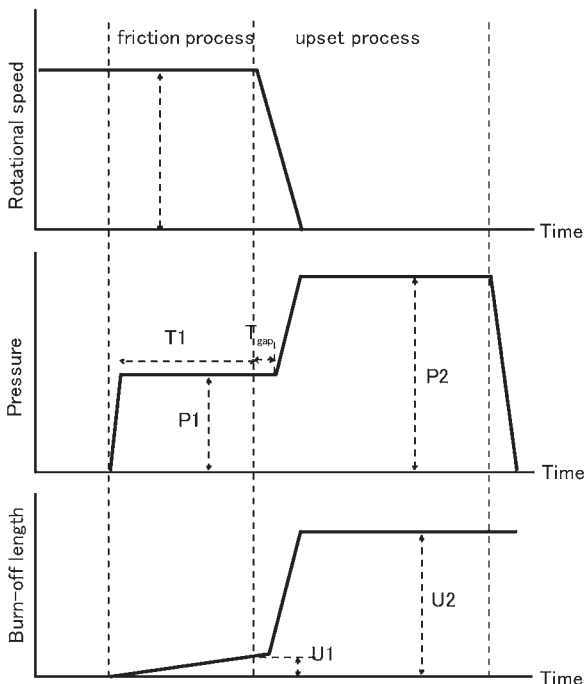


Fig. 1 Schematic cycle diagram of friction welding.

負荷のタイミングを回転の減速開始から遅らせていることが特徴である。圧接後の界面近傍の断面形状を Fig. 2 に示す。STKM13A 側に変形は一切なく、AA5154 に小さなバリが管の内外に発生している。このバリの大きさに相当する量として AA5154 の全長が約 1.5mm 短縮した。これが全寄り代 U2 である。ここで、U1 は本実験では無視できるほど小さかった。圧接後、圧接材を縦に 4 分割し、界面を中心に持つ円弧状断面の短冊状試験片を作製し、引張試験したところ継手引張強さは平均 186N/mm<sup>2</sup> で、AA5154 素材の引張強さ 283N/mm<sup>2</sup> で除した継手効率は 66% であった。

### 2.2 温度測定

圧接に際して材料の一方を固定し、他方を回転させるが、固定材の界面近傍の側表面に線径  $\phi$  0.2mm の J 熱電対をスポット溶接し、日置電機メモリハイコーダ 8841 を用いて圧接中 0.005s ごとの温度を計測した。具体的には、STKM13A の温度を測定するときには STKM13A を固定側とし、界面から 0.9mm, 2.7mm, 5.0mm の位置に熱電対を取り付け、AA5154 の温度を測定するときには材料を置き換えて AA5154 を固定側に配し、界面から 2.5mm, 5.0mm, 10.0mm, 17.0mm の位置に熱電対を取り付けた。AA5154 の界面最近接熱電対位置を 2.5mm と STKM13A の場合 0.9mm よりも離れたのはアプセット過程で AA5154 に寄り代、すなわち塑性変形が生じて熱電対が外れやすくなるためである。

Table 1 Tensile properties of workpieces.

	YS (N/mm <sup>2</sup> )	TS (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
STKM13A	338	460	37.9
AA5154-H34	211	283	15.3

Table 2 Friction welding condition.

Friction pressure P1 (MPa)	Friction time T1 (s)	Forging pressure P2 (MPa)	Time gap [braking-P2] $T_{gap}$ (s)	Rotational speed (rpm)
26	0.1	60	0.3	800

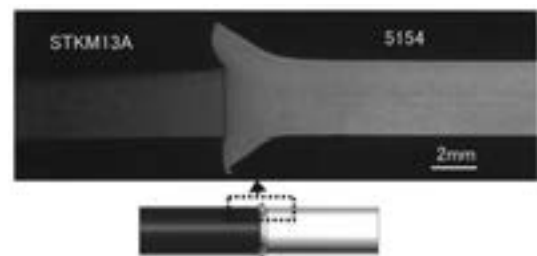


Fig. 2 Longitudinal cross-section of joint.

### 2.3 FEM 熱解析

実測した界面近傍の温度変化を元にして界面を含む素材全体の温度変化を求めるために、市販 FEM 解析コード DEFORM-2D™ ver.8.3 により軸対称モデルを用意して熱解析した。概略を Fig. 3 に示す。圧接では、界面で発生した摩擦熱が適当な配分で STKM13A 側と 5154 側へ熱伝導すると考え、片方の材料ごとに分けたモデルを用意した。まず、STKM13A の解析では、端面 (=界面) が熱源に接していると仮定し、熱源から熱量を受け端面から熱伝導するとした。STKM13A を厚さ方向に 16 要素に等分割し、その端面 17 節点にそれぞれ等量の熱量  $Q$  (mJ/s) を入力した。計算から求められる昇温挙動が熱電対を配置した位置における温度変化の実測値と一致するように  $Q$  の時間変化を調節して入力し、STKM13A 全体の温度分布変化を求めた。なお、 $Q$  は断面を表す二次元モデルの 1 節点に与えるので、三次元的に考えれば熱の総エネルギーは 1 節点に与える熱量  $Q \times$  端面の節点数  $17 \times$  周長を全時間で積分した量となる。AA5154 の場合、摩擦し合う STKM13A と AA5154 の端面は同一温度と仮定できるので、AA5154 端面の節点に STKM13A の解析から得られた端面温度変化を境界条件として与え、AA5154 全体の温度変化を求めた。熱伝導率、熱容量などの物性値は実測値、ハンドブックの引用値および DEFORM 内物性データベースの値を利用した。使用した物性値を Table 3 に示す。

## 3. 結果および考察

### 3.1 温度測定

Fig. 4 に圧接中の実際の動作を表すサイクル線図を示す。Fig. 4 のサイクル線図が Fig. 1 に示した模式図と幾分異なるのは、装置・回路の応答性・制御性・動作速度のためである。すなわち、駆動系は瞬時に停止できないので停止に約 0.5s を要し、圧力の上昇にも幾らかの時間を要している。また、寄り代を発生させながらの圧

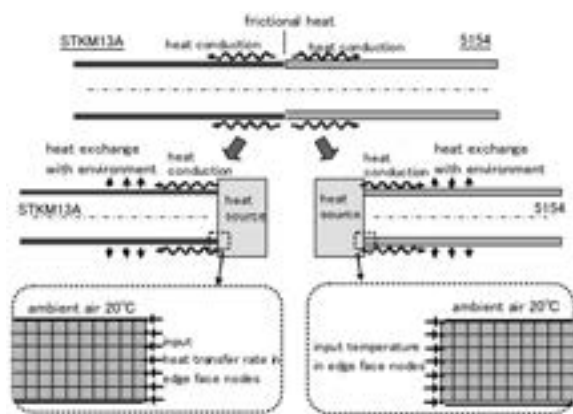


Fig. 3 Finite element model for heat transfer analysis on friction process.

力制御は容易でないので P1 に到達後  $T1 + T_{gap}$  の間に P1 は一定値を維持できず、P2 到達後も波打ちが認められる。本サイクルでは、負荷の開始から約 0.4s が昇圧時間であり、ここから 0.1s の  $T1$  および 0.3s の  $T_{gap}$  を経る約 0.8s が摩擦過程であり、この先がアプセット過程である。回転が停止するのは負荷の開始から約 1.1s 後であり、この間材料間の界面から発熱があると考えられる。

Fig. 5 に温度測定結果を示す。STKM13A の場合、熱電対が界面から最も近い 0.9mm 位置で 1.06s 後に最高 421°C に達している。AA5154 では 2.5mm 位置で

Table 3 Properties for thermal analysis.

STKM13A	Thermal conductivity	(1) N/(s·°C)
	Heat capacity	(2) N/(mm <sup>2</sup> ·°C)
	Convection coefficient to the air	0.02 N/(s·mm·°C)
	Emissivity	0.7
AA5154-H32	Thermal conductivity	127 N/(s·°C)
	Heat capacity	(3) N/(mm <sup>2</sup> ·°C)
	Convection coefficient to the air	0.02 N/(s·mm·°C)
	Emissivity	0.7

(1)		(2)		(3)	
0 °C	52.0	0 °C	3.41	0 °C	2.394
100 °C	50.7	100 °C	3.81	600 °C	2.95
200 °C	48.1	200 °C	4.04		
300 °C	45.7	250 °C	4.14		
400 °C	41.7	300 °C	3.50		
500 °C	38.3	350 °C	4.47		
600 °C	33.9	400 °C	4.60		
		500 °C	5.09		
		600 °C	5.55		

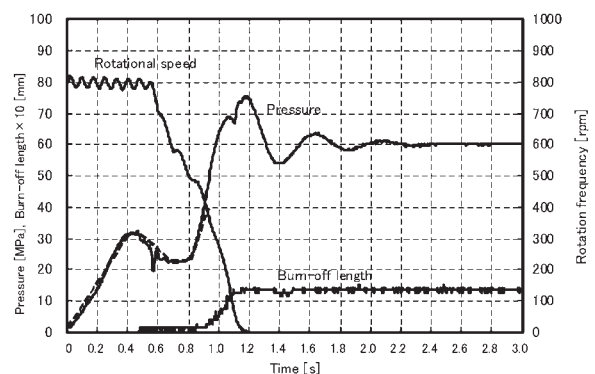


Fig. 4 Cycle diagram of the actual friction welding.

1.05s 後の 401°C が最高である。界面からの距離が同じ 5mm において、STKM13A では最高 200°C、AA5154 では最高 314°C である。高温である領域は STKM13A の方が界面から狭い範囲である。

3.2 FEM 熱解析

STKM13A の温度分布変化を解析するために STKM13A 端面節点に熱量 Q を入力した。摩擦で発生する時間あたりの Q は、

$$Q \propto \mu PN = mP \tag{1}$$

( $\mu$ : 摩擦係数, P: 摩擦圧力,  
N: 回転数, m: 比例係数)

とされる<sup>7)</sup>ので、Fig. 4 の圧力カーブを折れ線近似で取り出し (Fig. 4 の破線)、これに  $\mu$  を含む比例係数 m をかけた Q を端面節点に与えた。ただし、m の値は不明なので FEM 解析値が実測値に一致するように Q を試行錯誤的に与えることとした。

まず、m が一定値であると仮定し、Fig. 4 の破線波形の Q を与えた。すなわち、接触してから 0.4s までは時間に比例して増加する Q を与えた。ここで、接触開始直後の計算温度が、Fig. 5(a) の実測値と同様に上昇するように Q を調節した結果を Fig. 6 に示す。この図の界面から 0.9mm での位置の計算値を実測値と比較すると 0.1s を超えたところから高温側へ大きく外れ、また界面では 0.4s で 800°C を越える実験ではありえない結果となり、明らかに入力した Q が途中から過剰であったと推測される。Q が過剰となったのは m を一定と仮定したためである。摩擦現象において摩擦係数が初期に高く、その後低下することは、経験的に界面環境が変化する「なじみ」として知られている。摩擦圧接において

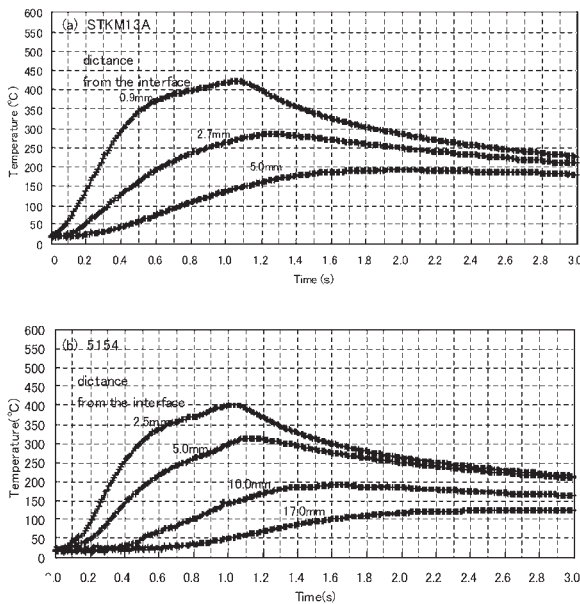


Fig. 5 Temperature change on each point.

も摩擦開始直後に STKM13A 側端面には 5154 の移着が起り、5154 側端面には塑性加工層が形成されて摩擦係数が変化すると考えられる。そこで、Q は、m が初期の高い状態から直ぐに低い状態に落ち着くと仮定した (Fig. 7)。しかし、どのくらい小さくなるか、どのような経路をたどって小さくなるかは予想できず、計算結果が実測値に一致するまで繰り返した。すなわち、摩擦過程終了付近 0.8s の計算温度と実測温度が一致するように低下した m を求め、次に低い m へ遷移する経路を試行錯誤的に求めた。最終的に定まった Q の時間波形を Fig. 8 に示す。経路①: 0~0.12s は初期の m の場合 (高摩擦係数)、経路③: 0.46~0.8s は m を初期の 0.31 倍した場合 (低高摩擦係数)、経路②: 0.12~0.46s は遷移域である。この間、m の相対値は 1 から 0.31 へ時間に対し直線的に減少するように設定した。経路④: 0.8~1.2 は回転が減速・停止して発熱がなくなる部分である。なお、単位は二次元モデルの接点への入力値でなく三次元の端面全体に換算してある。Fig. 8 の熱量から計算した STKM13A の界面および熱電対位置における温度を Fig. 9(a) に示す。これによれば、界面温度は約

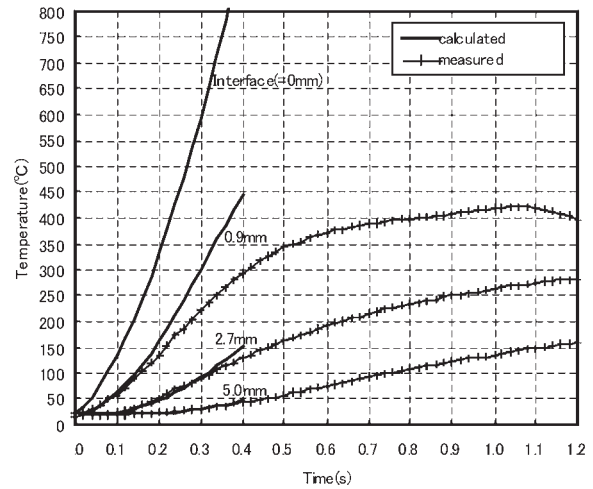


Fig. 6 Calculated temperature at the constant high friction coefficient. (The difference expanded after 0.4s.)

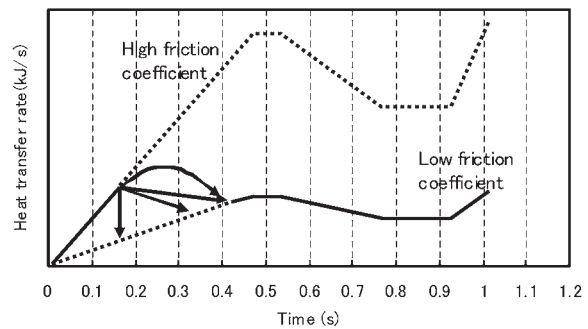


Fig. 7 Possible explanation on heat transfer rate. (The friction coefficient changes from high to low.)

0.4s(P1 への昇圧終了時) までに 500°C 近くまで急上昇し、その後緩やかに昇温を続け、1.0s 後すなわち回転が停止する直前に極大値 518°C になっている。これは AA5154 の固相線温度 593°C より十分低い。次に、計算された STKM13A の界面温度変化を AA5154 端面に与えて熱解析した。Fig. 9(b) はその結果を示し、界面から離れた 4 ケ所の測定値と良く一致し、両材の熱解析の妥当性を確認できた。今回計算された最高値 518°C は、過去の報告値<sup>4-6)</sup>より若干低い値であるが、実験に使用した AA5154 では高い継ぎ手効率の得られる圧接条件が入熱量の比較的小さいところにあるためと考えられる。鋼材と AA5154 の組合せでは界面反応層が他合金より

形成され易いことが影響している。

Fig. 10 は、摩擦開始から 0.4s と 1.0s における界面近傍部の温度分布である。1.0s では界面温度が極大を示し、界面を頂点にした急勾配ができています。熱伝導率の大きい AA5154 側では STKM13A 側より幾分裾広がり温度分布を示す。

AA5154 の解析では、端面へ温度を入力するが、端面の昇温に要した熱量も計算できる。Fig. 11 に、計算された AA5154 と STKM13A の熱量配分比を示す。配分比は多少変動し、初期を除き 1 をやや超えた値になっている。すなわち、界面で発生する熱量は STKM13A 側と AA5154 側に 1:1 に配分されるのではなく、いくらか AA5154 側に多く流入しているとみなせる。これは、材料の熱容量と熱伝導率が異なる結果と考えられる。

#### 4. ま と め

鋼管 STKM13A と AA5154 管の摩擦圧接において高い継ぎ手効率を得られる摩擦圧接条件を選び、このときの界面付近の温度分布を FEM にて熱解析することにより求めた。

- (1) 界面温度の最高値は、回転が停止する直前で 518°C であった。
- (2) 摩擦過程中、温度は一様に上昇するのではなく、摩

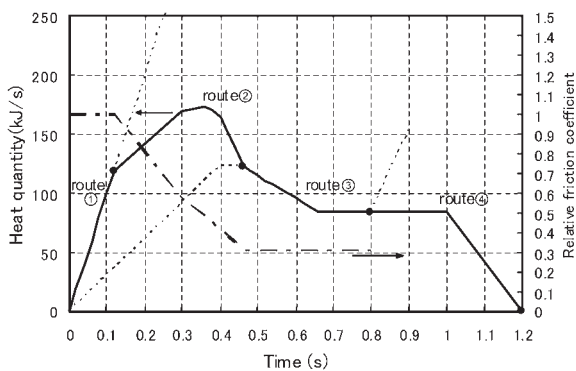


Fig. 8 Predicted heat transfer rate on STKM13A edge face and relative friction coefficient.

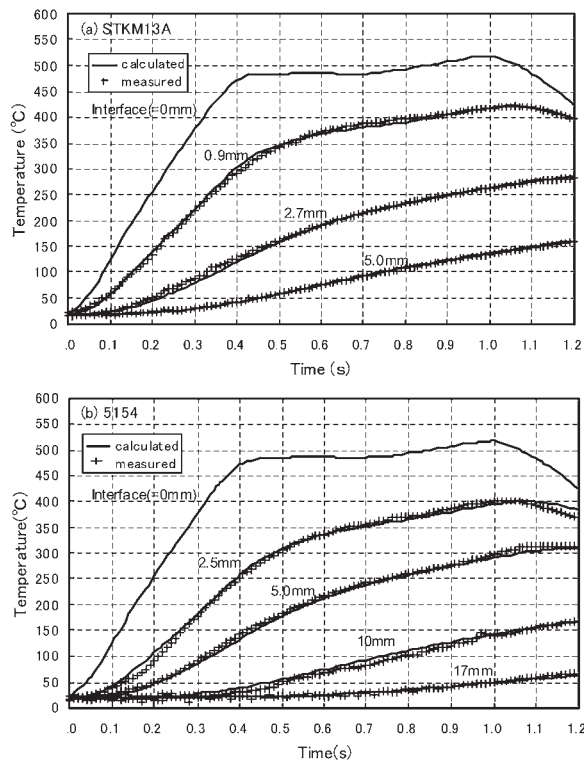


Fig. 9 Calculated temperature near the interface compared with experimental results.

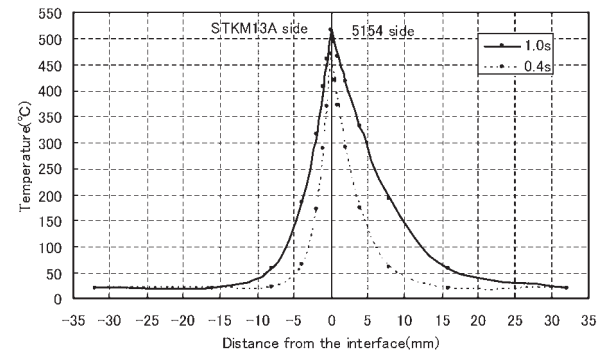


Fig. 10 Calculated temperature distributions near the interface after friction time 0.4s and 1.0s.

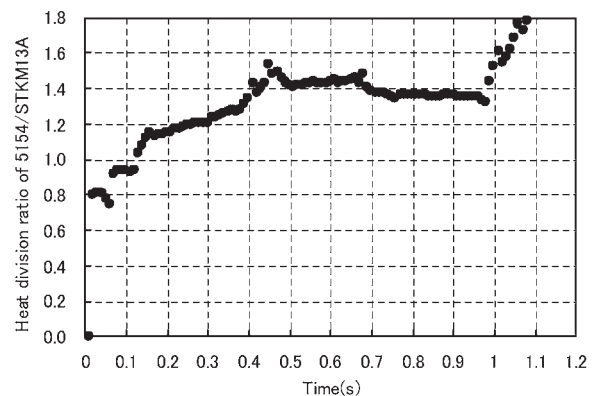


Fig. 11 Calculated heat division ratio of AA5154/STKM13A.

擦開始から設定した摩擦圧力への昇圧期間中に急上場し、その後はゆるやかに上昇する変化を示した。

(3) 摩擦熱の配分は、STKM13A 側より AA5154 側の方が多。

#### 参 考 文 献

- 1) 川井五作, 小川恒一, 越智 秀, 時末 光: 軽金属, **49** (1999), 83.
- 2) 越智 秀, 小川恒一, 山本義秋, 川井五作, 辻野良二, 管泰雄: 材料, **53**(2004), 532.
- 3) 池内健二: 軽金属, **46**(1996), 298.
- 4) 福本信次, 大橋幹生, 椿野晴繁, 沖田耕三, 有年雅敏, 富田友樹, 後藤浩二: 軽金属, **48**(1998), 36.
- 5) 篠田 剛, 小川雅史, 遠藤誠一, 宮原一哉: 溶接学会論文集, **18**(2000), 365.
- 6) 福本信次, 椿野晴繁, 小野敏嗣, 有年雅敏, 富田友樹: 軽金属学会第 98 回春期大会概要, (2000), 281.
- 7) 澤井 猛, 小川恒一, 越智秀, 山本義秋, 大植義夫: 軽金属溶接, **35**(1997), 103.

# Continuous Monitoring of Aluminum Corrosion Process in Deaerated Water\*

Ryota Ozaki \*\*, Katsuya Ishii \*\*\*, Kenji Kaneko,  
Hisaki Fukushima and Masataka Masuda \*\*\*\*

A device was developed for the continuous measurement of the open circuit corrosion rate of aluminum in deaerated water from hydrogen pressure, resulted from the cathodic reaction. Corrosion rate of aluminum coated by the passive oxide film was examined with respect to the corrosion phenomena using this device. From the results, it was found that the corrosion rate was dependent not only on the deterioration of the film, but also on the formation of pits and of corrosion products on the film. Furthermore, the deterioration of the film was independent on the pH of the water. The pits were most probably formed by the evolution of hydrogen gas at the cathode underneath the film followed by the formation of  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

## 1. Introduction

Automobile engines generate significant amount of waste heat, which could be recovered and converted to electricity to meet the growing demand for the electric power, or to increase the range of electric hybrid vehicles. There is also an increasing demand of recycling this waste heat, so that the significant numbers of researchers have been investigating the adsorption refrigerator using this waste heat<sup>1)</sup>.

For the development of the high-performance adsorption refrigerator for automobile air conditioning, one of the most serious technical problems is the corrosion of aluminum<sup>2~4)</sup>. For example, if the hydrogen partial pressure in the container increases to 0.133 kPa, the performance of the refrigerator will decrease more than 5%, equivalent to approximately 1.3 mg/m<sup>2</sup> of aluminum corrosion loss<sup>5)</sup>.

The amount of corrosion loss is usually measured from the weight loss. Nevertheless, the accuracies of the weight loss and that of the

amount of corrosion products are strongly dependent on the length of the experimental period. For instance, if the experimental period is too short, then the weight loss will be measured roughly<sup>6,7)</sup>.

In fact, many researches were devoted to study the corrosion of aluminum in different aqueous solutions<sup>7~13)</sup>. It has been known that the corrosion does not take place in neutral water<sup>8)</sup>, when the pH is ranging between about 4.0 and 8.5, the solubility of the aluminum oxide being less than 10<sup>-6</sup> mol/L<sup>9)</sup>. Ito investigated the corrosion process of aluminum in neutral water, and reported that the corrosion took place in the neutral pure water within a few hours from the beginning of the experiment at 40°C<sup>7)</sup>. Brett investigated the electrochemical behavior of aluminum in hydrochloric solution<sup>10)</sup> and Beck examined the formation of pits in 99.99% aluminum foil at different temperatures in hydrochloric solution<sup>11)</sup>. Burstein and Liu examined the cathodic reaction during the aluminum corrosion in weakly alkaline solution<sup>12)</sup>, then Armstrong and Braham investigated the mechanism of aluminum corrosion in alkaline solutions<sup>13)</sup>.

Hunter and Fowle measured the thickness of the passive oxide film by the anodic polarization method<sup>14)</sup>. Ito also applied this method to measure the thickness change of the passive oxide film in the neutral pure water, and showed that

\* The main part of this paper was presented at Corrosion Science, 49 (2007), 2581-2601

\*\* No.4 department, Research & Development Center

\*\*\* DENSO E&TS Training Center, Technology Department

\*\*\*\* Department of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering, University of Kyushu

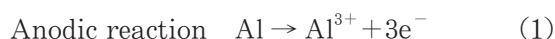
the film suffered from dissolution and deterioration<sup>15)</sup>. Ishii investigated the corrosion process of aluminum in neutral pure water and found that corrosion was in fact initiated with formation of small pits with diameter about 0.1  $\mu\text{m}$  on the passive oxide film<sup>16)</sup>.

In this paper, the amount of corrosion was measured continuously in alkaline solution, at three different pHs, 8.7, 9.6 and 11.0. We focused on the amount of evolved hydrogen gas caused by the cathodic reaction within the deaerated water, and measured the pressure increase in the container continuously through the experimental period instead of measuring the weight loss subsequent to the experiment. The passive oxide film was investigated by glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES), by anodic polarization method, and by scanning electron microscopy (SEM).

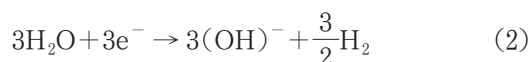
## 2. Experimental procedures

### 2.1 Continuous measurements of aluminum corrosion

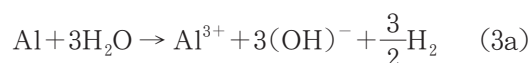
Aluminum can be dissolved into both acid and alkaline solutions. In the case of alkaline solutions corrosion equations in the oxygen free condition are expressed as Eqs. (1), (2), (3a) and (3b).



Cathodic reaction



Overall reaction



Products formation



These equations suggest that there are four ways to determine the corrosion rate by chemical means. These are : (1) to determine the quantity of lost due to corrosion by measuring the weight loss of the specimen ; (2) to measure the concentration of dissolved  $\text{Al}^{3+}$  ions which are produced in solution as in Eq. (1) and (3a) ; (3) to determine the quantity of hydrogen gas

as in Eq. (2) and (3a) ; (4) to determine the quantity of corrosion products as in Eq. (3b), produced by the corrosion reaction. The quantity of evolved hydrogen gas could then be monitored continuously by measuring the hydrogen pressure during the experiment.

Fig. 1 shows the schematic diagram of the experimental apparatus for the corrosion measurements. Hermetically sealed container was made of stainless steel with an inner diameter of 60mm and an inner height of 60mm. The sample was insulated from the container by a Nylon sheet. The pressure in the container was carefully measured by Druck PDCD9 pressure transducer (Druck Limited, England), capable of reading with 0.0133kPa accuracy. All parts of the equipment and the samples were baked for 1h at 120°C to dry completely, and the container was carefully evacuated by a rotary pump for 30min at 30°C before each measurement to improve the vacuum of the container.

The sample was A1N99 (99.99% pure aluminum) annealed for 3 h at 360°C. The size of the sample has dimensions (length = 300mm, width = 50mm, thickness = 0.1mm, total exposed area = 300.5cm<sup>2</sup>), and cleaned by ultrasonic vibration in acetone and rinsed with deionized water to remove corrosion products completely. The measurements of the corrosion rate were performed in the distilled and deionized water, pH6.5 with electrical conductivity less than 0.1 $\mu\text{S/cm}$ . NaOH was intentionally added to the neutral pure water to obtain three different pHs, 8.7, 9.6 and 11.0. Measurements were carried out at

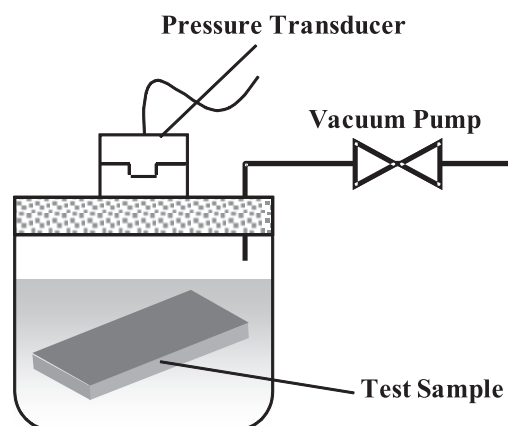


Fig. 1 A schematic diagram of the experimental apparatus for the corrosion measurements.

three different temperatures, 20, 30, and 40°C, using a water thermostat controlled to  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

The amount of corrosion,  $G$ , was simply calculated from the number of moles of evolved hydrogen, from the pressure of hydrogen with the accuracy of  $0.1\text{mg}/\text{m}^2$  as from Eq. (4) ;

$$G = \frac{2}{3} \times M \times n \quad (4)$$

where  $M$  is the atomic weight of aluminum and  $n$  is the amount of evolved hydrogen gas in mole, respectively.

## 2.2 Characterization of the passive oxide film

Each sample was examined by the experimental apparatus, schematically shown in Fig. 1, and then passive oxide film was evaluated by GD-OES SYSTEM 3860 (Rigaku, Japan), by anodic polarization method and also by SEM, ESEM-KL30 (Philips, Eindhoven, The Netherlands). GD-OES was used for characterizing the depth profile of the thin-films. The potentiodynamic polarization curves were measured in 3% ammonium tartaric acid (pH6.5) at a scan rate of  $10\text{mV}/\text{s}$  from  $-1500$  to  $2000\text{mV}$ , using saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode, as described by Hunter and Fowle<sup>14)</sup>. Samples were previously corroded in the neutral pure water. SEM was used for studying surface morphologies.

## 3. Results

### 3.1 Comparison of aluminum corrosion calculated from weight loss and that from hydrogen pressure

The amount of evolved hydrogen gas and that of weight loss were measured to verify the meticulousness of the apparatus. Corrosion experiments were performed in the neutral pure water. The weight loss was simply calculated from the weight difference of the sample, before and after the experiment. In particular, the sample was immersed in phosphate and chromate solution at  $90^\circ\text{C}$  for 450s after each measurement, to remove the corrosion products from the surface. Fig. 2 shows a direct linear relationship between the weight loss and the calculated amount of corrosion loss from the hydrogen pressure

using Eq. (4).

Data sets are obtained at different temperatures.

### 3.2 Further measurement of corrosion loss

The quantity of evolved hydrogen gas was carefully monitored in the neutral pure water by measuring the hydrogen pressure continuously. Fig. 3a shows the relationship between the "real-time" corrosion loss, estimated from the pressure and the experimental period at three different temperatures, 20, 30 and  $40^\circ\text{C}$ . The amount of corrosion loss reached its maximum at different temperatures. In fact, it became larger at higher temperatures with shorter saturation period.

The corrosion rates at different temperatures are shown in Fig. 3b. In the case of the corrosion rate at  $30^\circ\text{C}$ , the gradient of the corrosion rate was very low at the early stage of the experiment up to 12h, gradually increased to 30h, dramatically increased from 30h, and peaked at 48h, then became almost zero at 72h, which is the final stage of the corrosion. In the case of lower temperatures,  $20^\circ\text{C}$ , the length of the period of these phenomena is longer.

The incubation period was present at the early stage of the experiment, and its length was strongly influenced by the temperature, as shown in Fig. 3b.

It was about 150h at  $20^\circ\text{C}$ , almost five times longer than that at  $30^\circ\text{C}$  about 30h. Maximum corrosion rate was also influenced by the temperatures, which are  $32\text{mg}/\text{h}$  at  $40^\circ\text{C}$  and

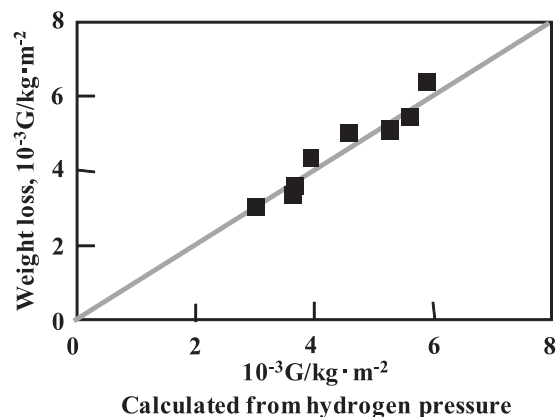


Fig. 2 Relationship between the corrosion loss measured from the weight loss and that calculated from the hydrogen pressure in  $10^{-3}\text{G}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ .



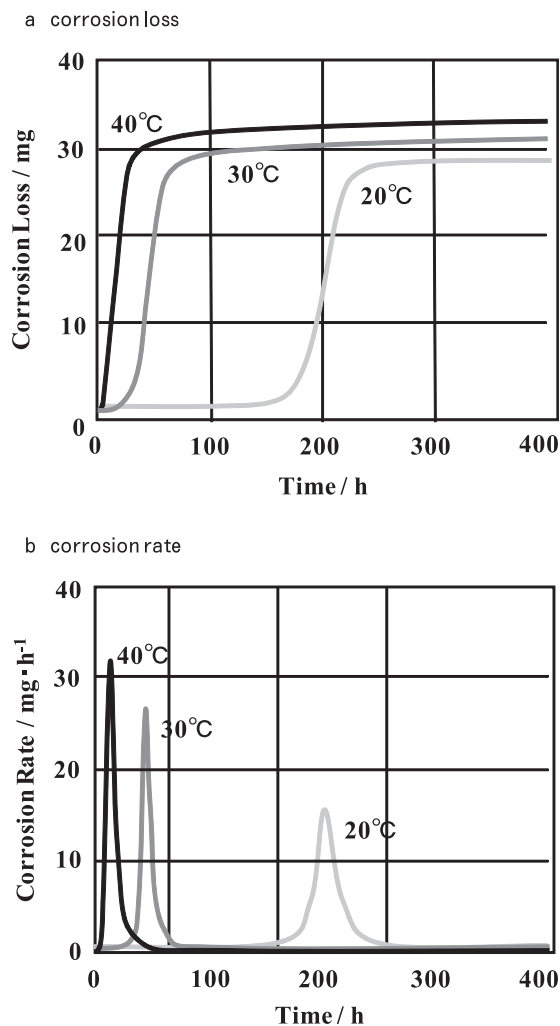


Fig. 3 Continuous corrosion loss (a) and corrosion rate (b) calculated from hydrogen pressure at three different temperatures, 20, 30 and 40°C.

16mg/h at 20°C. In contrast, the amount of total corrosion loss was almost the same at different temperatures.

Fig. 4 shows the amount of the corrosion loss as a function of experimental period in the solution with different pH. Final stage of the corrosion loss at pH11.0 is far higher than that at pHs8.7, 9.6 and the neutral pure water. Dix reported that the aluminum corrosion occurred strongly both in alkaline and in acidic solution, but weakly in the neutral pure water<sup>8)</sup>.

The length of the incubation period was seen very much independent on the pH of the solution. If the corrosion rate is dramatically increased by the deterioration of the passive oxide film in the solution due to the dissolution, the length of the incubation period in alkaline solution should become much shorter than that in

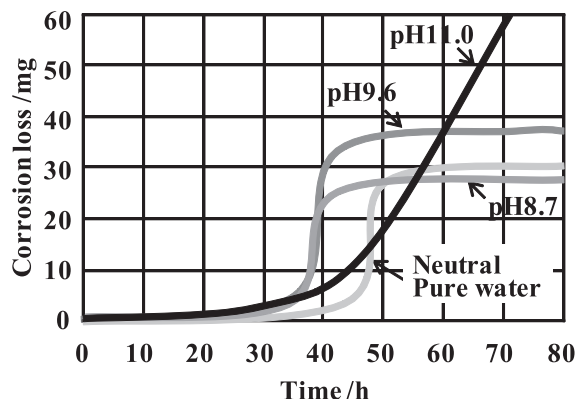


Fig. 4 Corrosion loss calculated from hydrogen pressure at different pH.

neutral pure water.

Fig. 5 shows the corrosion rate at 30°C in the neutral pure water, with and without O<sub>2</sub> respectively. Although the length of the incubation period in the neutral pure water with O<sub>2</sub> is almost the same as that without O<sub>2</sub>, the amount of corrosion loss in the neutral pure water without O<sub>2</sub> saturated at about 80h, that with O<sub>2</sub> did not even saturate at 120h. It was understood that aluminum corrosion would be influenced by the presences of O<sub>2</sub> in water.

### 3.3 Corrosion during incubation period

#### 3.3.1 Corrosion loss

Inset figure within Fig. 6 shows the corrosion rate in the neutral pure water at 30°C from 0 to 36h, where the corrosion rate was kept less than 5mg/h until 30h. It was estimated that the amount of corrosion loss was less than  $6 \times 10^{-7}$  mg. Corrosion loss was increased gradually to 18h about 0.2mg, and then increased significantly until 48h.

#### 3.3.2 Anodic polarization behavior of aluminum

Fig. 7 shows the potentiodynamic polarization curves of aluminum previously corroded for different period. In Fig. 7, fluctuations of the current density are seen in the sample of 0 and of 15h. It is considered that the sequence of the deterioration and the restoration of the passive oxide film took place at these stages. However, there was no fluctuation seen in the sample of 24 and of 48h, probably because the passive oxide films of these samples have already been deteriorated enough at the commencement of the experiment.

In the case of the experiment at 30°C, the

anodic electrode potential in mV vs SCE was decreased rapidly from the early stage of the experiment to 15h, and gradually decreased until 30h, then reached minimum at 48h, followed by saturation at 72h, as shown in Fig. 8. By comparison between Figs. 6 and 8, it was clearly shown that there is a good correlation between the corrosion rate and the anodic electrode potential.

### 3.3.3 Surface morphology of the aluminum surface

SEM images of the surface before and after the corrosion experiments were examined in the neutral pure water at 30°C. Absence of corrosion products on the surface were verified before the experiment, as shown in Fig. 9a. The gradual appearance of corrosion products was confirmed

after 12h in the neutral pure water, as shown in Fig. 9b. After 18h of experiment, the whole surface became fully covered by the corrosion products, as seen from Fig. 9c. From comparison of two images, Figs. 9b and c, it is assumed that as soon as small pits are formed on the passive oxide film, they are immediately filled by the corrosion products because the corrosion rate was still very low as  $6 \times 10^{-7}$  mg/h for the first 12 h of immersion.

Fig. 10a and b show the surface images after the experiment for 30h at 30°C, before and after the removal of the corrosion products, respectively. It was clearly seen from these images that there were some small pits on the surface about  $0.1\mu\text{m}$  diameters, which appear at intersections of cracks in the passive oxide film.

Fig. 11a and b show the SEM images after

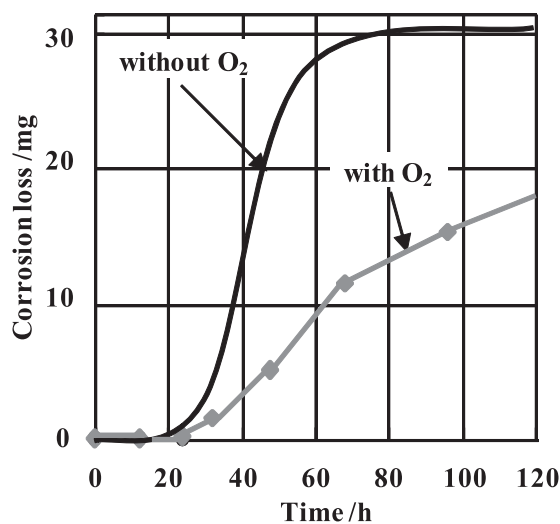


Fig. 5 Corrosion loss in the neutral pure water with and without  $\text{O}_2$  respectively.

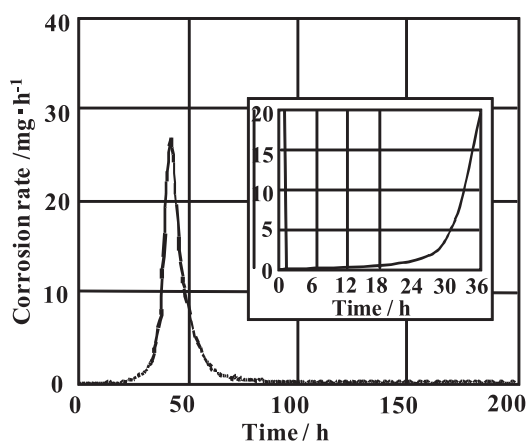


Fig. 6 Continuous corrosion rate of the neutral pure water at 30°C.

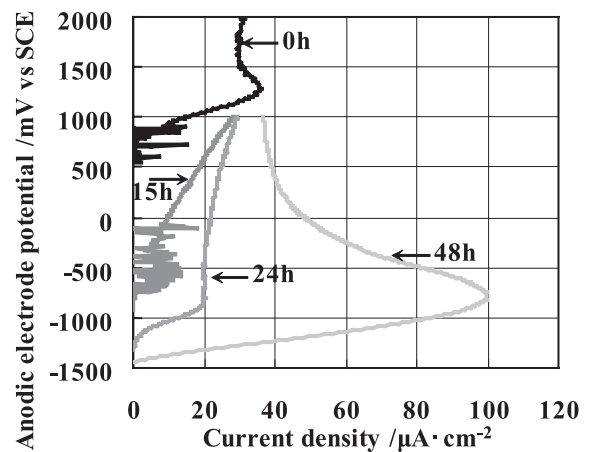


Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of the specimen at different experimental period.

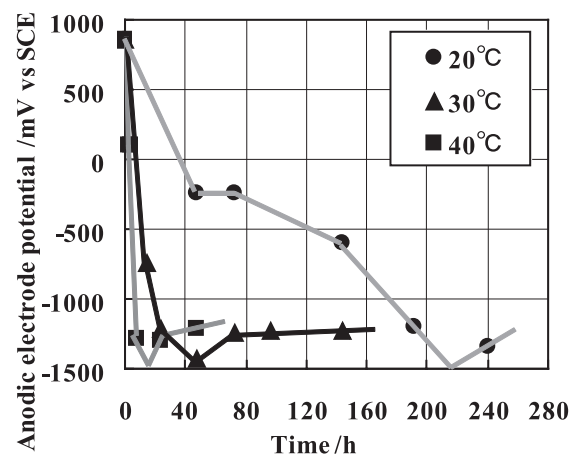


Fig. 8 Anodic electrode potential measured at  $1\mu\text{A}$  leak current at different temperatures.

the corrosion experiment for 18h in the solution of pH11.0 at 30°C, before and after the removal of the corrosion products respectively. In Fig. 11a, some white particles with about 3.0 $\mu$ m diameters were observed on the surface. In Fig. 11b, some pits are formed on the surface, as in the case of the neutral pure water, as shown in Fig. 6b. These images of the sample in solution of pH11.0 are almost the same as that of the sample in the neutral pure water.

The reason why the anodic electrode potential decreased rapidly at the early stage of the experiment is therefore most probably due to the concurrent formation of small pits and immedi-

ate filling of these pits by the corrosion products.

### 3.4 Corrosion at the final stage in the neutral pure water

#### 3.4.1 Depth profile of the oxidized aluminum layer at the final stage

In order to verify the compositional variation dependent of the thickness, GD-OES depth profiles were performed. Fig. 12 shows the result of GD-OES analysis of the passive oxide film on the aluminium matrix, the data shown are obtained from the surface to aluminium matrix at the final stage : (a) 240h at 20°C, (b) 96h at 30°C and (c) 72h at 40°C, respectively.

The initial oxygen peaks confirm the presence of the passive oxide film and the hydrogen peak shows that of the corrosion product  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , and the aluminium profiles show three parts, the passive oxide film, the corrosion product, and the matrix. The gradual increase of the intensity of aluminum suggests that the presence of pores within the matrix.

It also indicates that the thickness of the passive oxide film is maintained the same for the limited distance about 1.2-1.3 $\mu$ m thick.

Since the corrosion loss at the final stage was almost the same at three different temperatures, it was assumed that the corrosion process continued until the formation of definite thickness of corrosion products.

#### 3.4.2 Morphology of corroded aluminum surface in the neutral pure water for 72h

Figs. 13a and b show SEM images of the surface after the corrosion experiment for 72h at

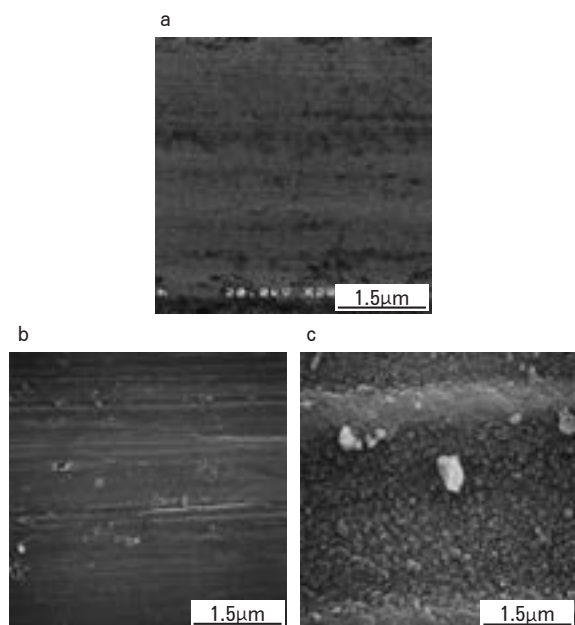


Fig. 9 SEM images of the surface of the specimens immersed for : (a) 0h, (b) 12h and (c) 18h, respectively, in the neutral pure water at 30°C.

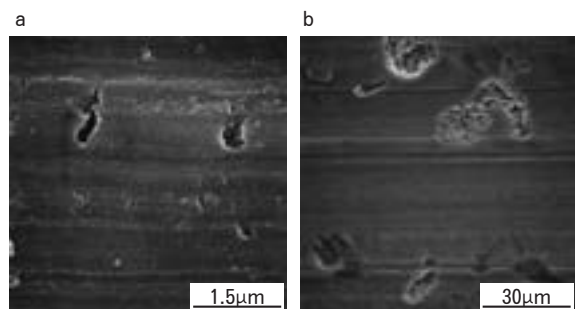


Fig. 10 SEM images of the surface of the specimens immersed in the neutral pure water for 30h at 30°C : (a) before and (b) after the removal of corrosion products, respectively.

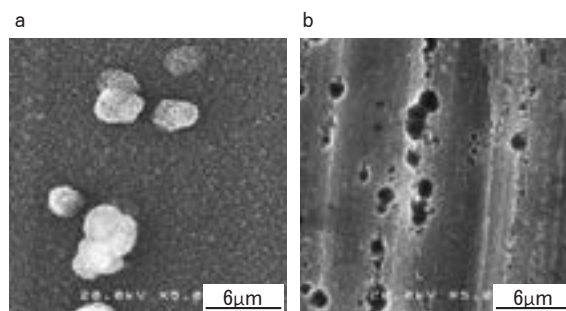


Fig. 11 SEM images of the surface of the specimens which are immersed in alkali solution (pH11.0) for the corrosion experiment for 18h at 30°C : (a) before and (b) after the removal of corrosion products, respectively.

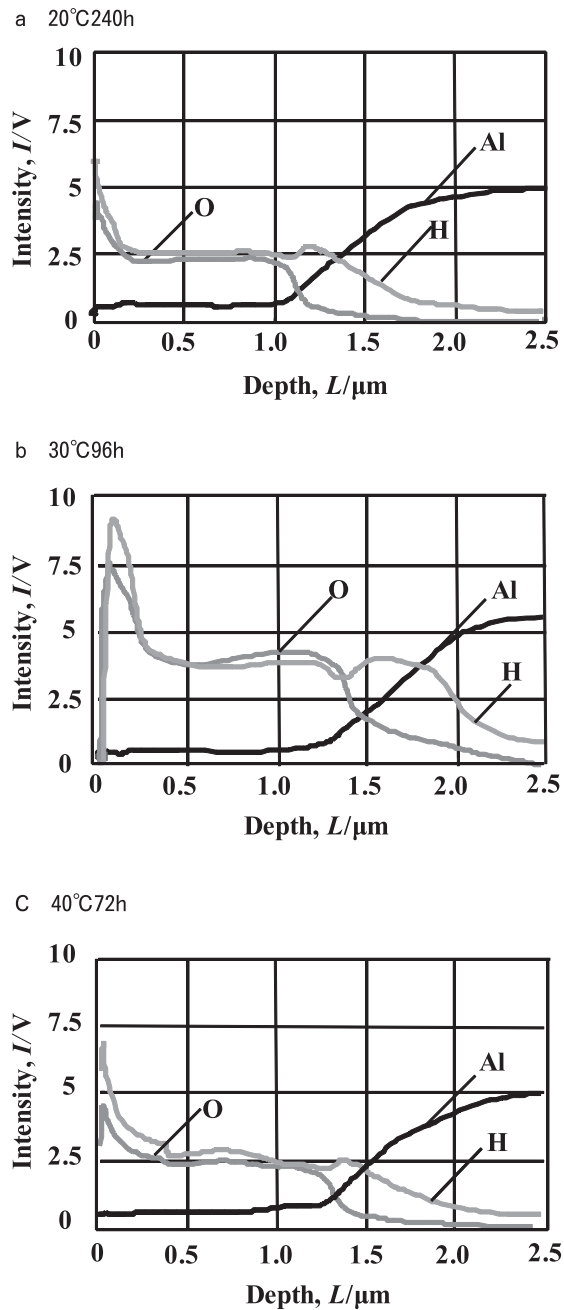


Fig. 12 Depth profile of oxygen, aluminum and hydrogen at saturated condition examined by GD-OES, at three different temperatures : (a) 20°C, (b) 30°C and (c) 40°C.

30°C before and after the removal of the corrosion products, respectively. It is clearly seen from Fig. 13a that there are numbers of rod-shape corrosion products on the surface, and from Fig. 13b that whole region of the surface is covered by small pits. Fig. 14 shows the X-ray diffraction pattern from the rod-shape corrosion products, which indicates that the corrosion product is in fact  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

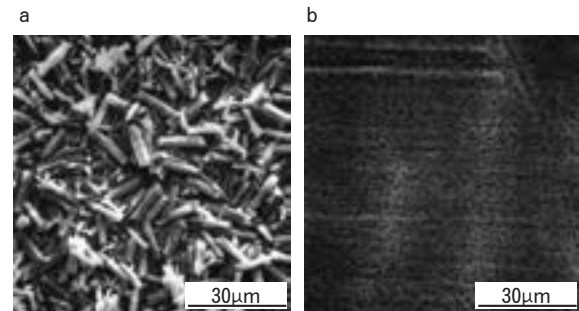


Fig. 13 SEM images of the surface of the specimens after the corrosion experiment for 72h at 30°C : (a) before and (b) after the the removal of corrosion products, respectively.

### 3.5 Corrosion at second stage in alkaline solution

#### 3.5.1 Morphology of aluminum surface in alkaline solution for 30h

Figs. 15a and b show SEM images of the aluminum surface immersed for 30h in alkaline solution of pH9.6 and in that of pH11.0, respectively. There are some areas where corroded strongly with about 600 $\mu\text{m}$  diameter. In this area, corrosion products are not accumulated and it was occasionally seen that some passive oxide film were appeared to be peeled.

#### 3.5.2 Morphology of aluminum surface in alkaline solution for 72h

Fig. 16a, b and c show SEM images of the aluminum surface immersed in alkaline solution for 72h at different pHs, 8.6, 9.5 and 11.0, respectively. Figs. 17a and b show the strongly corroded region in the similar field of images as Fig. 16, however, the area corroded robustly.

The SEM image in Fig. 16a is very much similar to that in Fig. 13b in the neutral pure water. Corrosion loss and corrosion period in the solution of pH 8.7 at 72 h is almost the same with that in the neutral pure water, where corrosion period is the period from the rapid corrosion rate increase to the final stage of the corrosion. From these results, the corrosion mechanism in the solution of pH8.7 is assumed to be basically the same as that in the neutral pure water.

From the SEM images of the aluminum surface immersed in the solution of pH11.0, it is clearly seen that the corrosion behavior in the solution with pH11.0 is very much different from that in the neutral pure water, after the incubation period.

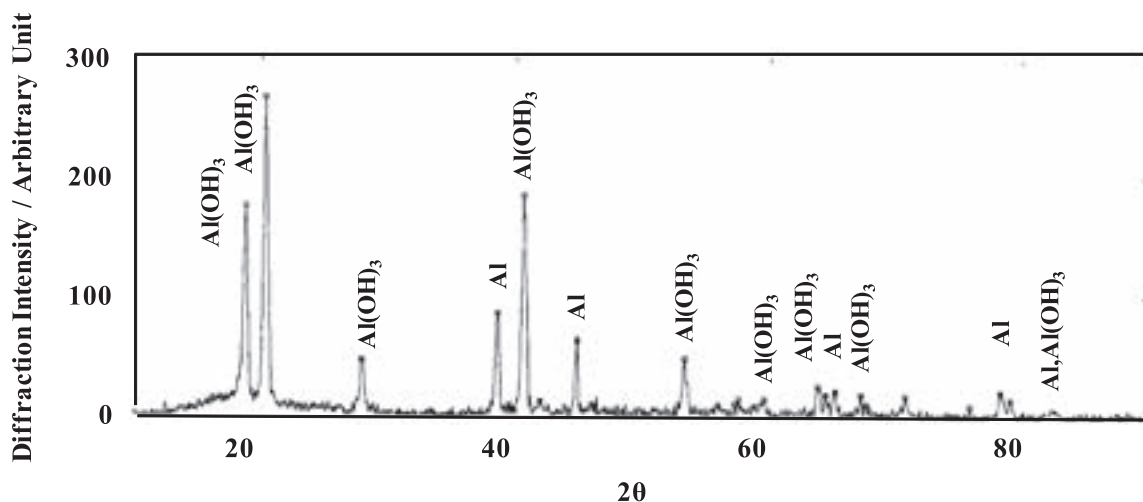


Fig. 14 XRD pattern from the specimen suffered from the corrosion experiment for 72h.

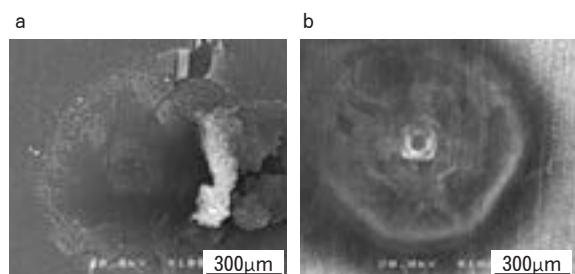


Fig. 15 SEM image of the surface after the corrosion experiment for 30h, at : (a) pH9.5 and (b) pH11.0.

In Figs.15b and 17b, there are some localized regions where corrosion took place robustly, where the passive oxide films were totally removed, probably due to the dissolution of the film. In addition, the corrosion products were not accumulated there. If pH of the solution is high, some area (possibly interfaces and surface cracks) of the film might become strongly dissolved and deteriorated. Occasionally, some part of the film was strongly corroded, probably due to the presence of surface crack and/or interfaces. Cracks may propagate far easier than surroundings.

#### 4. Discussion

##### 4.1 Deterioration mechanism of the passive oxide film

It was shown by SEM images that there were formation of pits and corrosion products on the film in the neutral pure water. This contradicts the proposed deterioration mechanism by Ito<sup>15)</sup>.

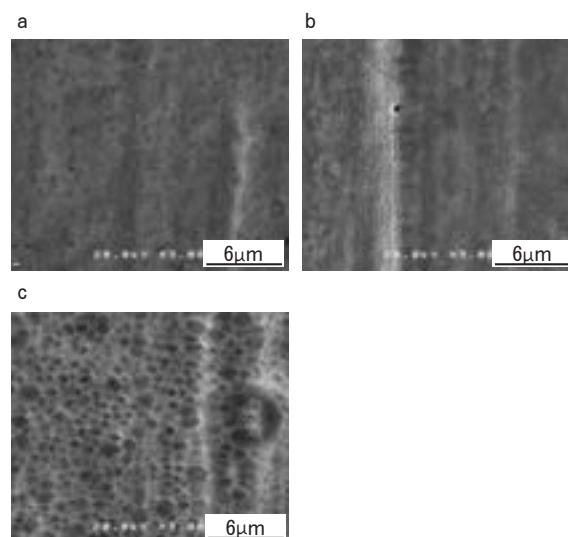


Fig. 16 SEM images of the aluminum surface immersed in alkaline solution for 72h at three different pH : (a) 8.6, (b) 9.5 and (c) 11.0, respectively.

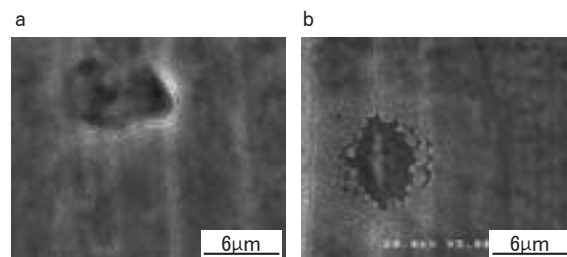


Fig. 17 SEM image of the aluminum surface where corroded strongly after the corrosion experiment for 72h in the different solution : (a) pH9.5 and (b) pH11.0.

Although Ito suggested that the passive oxide film was suffered from dissolution followed by deterioration<sup>15)</sup>, our results indicates there were

additional processes taking place, the formation of pits and the concurrent formation of corrosion products. During the period between 12 and 18h, the amount of corrosion loss is maintained low, but increased gradually. It became also evident that the deterioration of the passive oxide film in strong alkaline solution (pH11.0) and the length of the incubation period were somewhat similar to that in the neutral pure water.

**4.2 Deterioration of the passive oxide film**

Although the length of the incubation period was very similar to different pH of solution, at different composition (A1N99, A3003)<sup>17)</sup>, and in the solution with or without O<sub>2</sub><sup>17)</sup>, it was only dependent on the temperature.

Fig. 18 shows the relationship among the corrosion period, the incubation period, and the

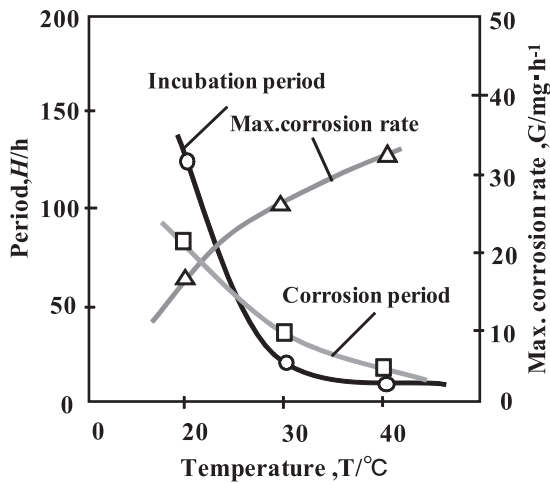


Fig. 18 Comparison of incubation period, corrosion period and maximum corrosion rate.

maximum corrosion rate versus the temperature. It can clearly be seen that the higher the maximum corrosion rate is, the shorter the corrosion period and incubation period are. Nonetheless, incubation period and corrosion period are long and the corrosion did not take place at low temperatures, as low at 10°C.

Fig. 19 shows the relationships between the incubation period and the corrosion period versus the temperature, at different O<sub>2</sub> concentration, respectively. Since hydrogen gas was evolved during the incubation period, length of the incubation period is only controlled by the temperatures. On the other hand, it can easily be recognized that the corrosion period is controlled not only by the temperatures but also by the O<sub>2</sub> concentration, especially at lower temperatures. From these results, a new corrosion mechanism was proposed.

**4.3 Proposed aluminum corrosion mechanism in water**

Fig. 20 shows a series of schematic diagram of a newly proposed corrosion mechanism. Fig. 20a is the first stage of the corrosion after the corrosion experiment for 12h, where numbers of small pits and corrosion products are formed on the aluminum surface. When anodic reaction occurs, pH of the solution around anode becomes lower, which results in higher solubility of Al<sup>3+</sup>. On the other hand, when cathodic reaction occurs at the region where H<sup>+</sup> ion is consumed, pH of the solution near cathode becomes higher.

Then the numbers of small pits increases quickly at corrosion experiment for 18h. Fig. 20b shows the second stage of corrosion process

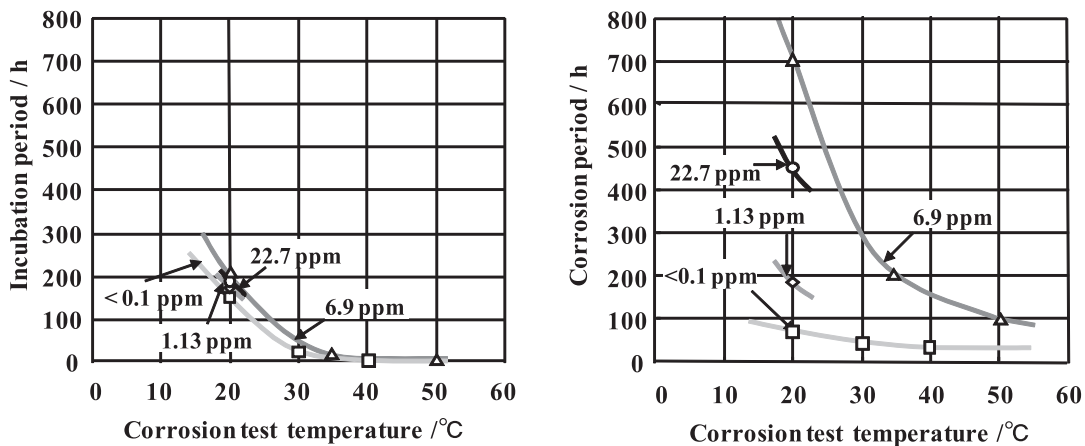


Fig. 19 Relationships between the incubation period and corrosion period versus the temperatures.

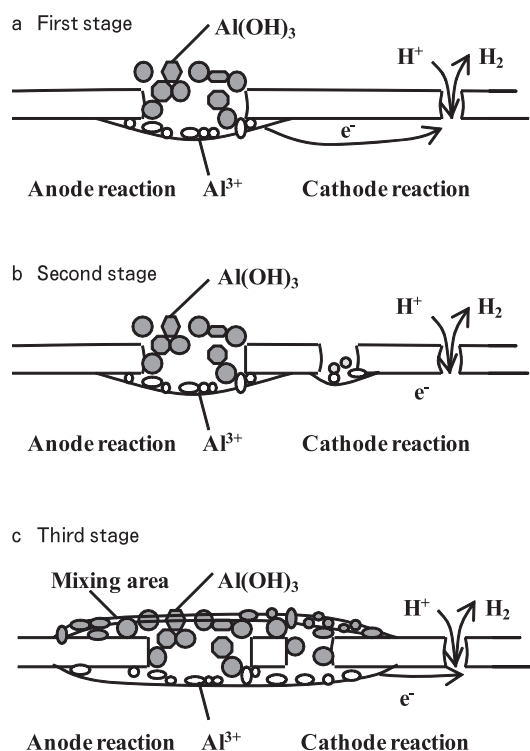


Fig. 20 Schematic diagram of a newly proposed corrosion mechanism at three different stages of corrosion.

explaining the increasing numbers of pits.

H<sub>2</sub> gas evolves at cathode and leaves from the passive oxide film where water penetrates. The diameter of pits becomes larger by dissolution of AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> and changes from cathode to anode. Fig. 20c shows the final stage of corrosion, where Al<sup>3+</sup> ions reacts with OH<sup>-</sup> and forms the corrosion products Al(OH)<sub>3</sub> at mixing region of both acid and alkaline solutions. As soon as the aluminum surface is totally covered by the corrosion products, namely the thickness of corrosion products reaches optimum thickness, then the reaction terminates.

Corrosion advances until the time when anode reaction and cathode reaction occurs separately, however when cathode reaction and anode reaction can not react separately, and all H<sup>+</sup> ion consumed completely in anode area, corrosion decreased quickly and terminated.

## 5. Conclusion

We have monitored the corrosion behavior continuously with respect to the evolved hydrogen gas due to the cathodic reaction, at different

temperatures and at different pHs. The principal conclusions are summarized as follows :

(1) Corrosion rate is not increased by the deterioration of the passive oxide film which is resolved and thinned either in the neutral pure water or alkaline solution (pH11.0), but it is increased by the formation of small pits on the passive oxide film.

(2) Small pits with less than 0.1μm diameter are formed on the passive oxide film during the corrosion experiment from 12 to 18h at 30°C, and filled concurrently with corrosion products.

(3) After the corrosion experiment for 30h, the diameter of the pits becomes larger than 0.1μm, far larger than the individual corrosion products, and corrosion rate increased dramatically.

(4) Although the length of the incubation period is almost the same regardless of pH of the solution, the length of the incubation period is dependent on the temperature.

(5) Small pits are formed at the interface of the passive oxide film and aluminum matrix near the cathode area by the hydrogen evolution.

## References

- 1) S. Inoue, H. Mieda, H. Sato : Proceedings of 37th Japanese Joint Conference, vol.6 (2003), 21.
- 2) T.E. Graedel : J. Electrochem. Soc., **136** (1989), 204.
- 3) R.E. Lobnig, D.J. Siconol., J. Maisano, G. Grundmeier, H. Streckel, R.P. Frankenthal, M. Stratmann and J.D. Sinclair : J. Electrochem. Soc., **143** (1996), 1175.
- 4) H. Ikeda : J. Japan Inst. Light Met., **134** (2000), 41.
- 5) J.E.O. Mayne : Research 6 (1952), 278.
- 6) Y. Yamazaki and H. Harimoto : J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **20** (1969), 20.
- 7) G. Ito, S. Ishida and M. Kato, J. Japan Inst. Light Met., **18** (1968), 530.
- 8) E.H. Dix : *Metals Handbook*, 18th ed., ASTM, (1961), 927.
- 9) M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, London, (1966).
- 10) C.M. Brett : Corros. Sci., **33** (1992), 203.
- 11) T.R. Beck : Electrochim. Acta, **33** (1988), 1321.
- 12) G.T. Burstein and C. Liu : Corros. Sci., **37** (1995), 1151.
- 13) R.D. Armstrong and V.J. Braham : *ibid.*, **38** (1996), 1463.
- 14) M.S. Hunter and P. Fowle : J. Electrochem. Soc., **101** (1954), 481.
- 15) G. Ito : J. Japan Inst. Light Met., **19** (1969), 264. (in Japanese)
- 16) K. Ishii, R. Ozaki, K. Kaneko and M. Masuda : *ibid.*, **56** (2006), 82. (in Japanese).
- 17) K. Ishii, R. Ozaki, K. Kaneko and M. Masuda : *ibid.*, **70** (2006), 845. (in Japanese)

# アルミニウム熱間押出しにおける ビレット・コンテナ間の圧力と摩擦応力\*

米 山 猛\*\* 高 橋 昌 也\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 43-48

## Pressure and Friction between Billet and Container in Aluminum Hot Extrusion

Takeshi Yoneyama and Masaya Takahashi

Pressure and frictional stress distributions on the contacting surface between a billet and a container have been investigated during the hot extrusion of aluminum alloy 6063 using sensors that have been developed by the authors. Frictional stress increases with the distance from the die and is markedly high in the front part of the dummy block. The distribution of frictional stress is caused by the shearing deformation between the boundary material fixed on the container surface and the central part moving to the die exit. The relations with the internal deformation and stress state have been investigated by FEM analysis. Furthermore, the influences of several parameters in the extrusion on the pressure and frictional stress distributions have been observed. Knowledge of the friction between the billet and the container surface is useful for setting the proper extrusion conditions to achieve extruded material of constant quality.

### 1. 緒 言

アルミニウム合金の熱間押出しは通常、コンテナ内に挿入したビレットを後部からラムを用いて押盤で加圧し、コンテナ内で前方に押し込んで、ダイ出口から所望の断面形状に押出す前方押し法で行われる。ビレットとコンテナ内面との間には、不純物が巻き込まないように潤滑剤は用いず、ビレットがコンテナ内を摺動する際にはFig. 1のように、ビレットとコンテナとの界面に大きな摩擦がはたらき、ビレット外周部が塑性変形するとともに、発熱が起り、ビレット温度が上昇する。押出し材の機械的性質を先端から終端まで均一にするためには、押出し温度やダイ面での圧力が、押出しプロセスの間一定に保たれることが必要である。ダイに達するまでのビレット内の変形や温度上昇を引き起こすビレット・コンテナ界面の圧力と摩擦応力を把握することは、均一な押出し条件をつくり、均一な機械的性質を持つ押出し材を得る

ために必要である。しかしこれまでコンテナ面の圧力を検出した例はあったが<sup>1-2)</sup>、摩擦応力を直接検出するセンサがなく、コンテナ内面における摩擦応力の挙動やそれによる発熱を定量的にとらえることができなかった。筆者らは、センサ部と工具表面との間に段差や隙間を生じずに圧力を検出するセンサおよび圧力と摩擦応力を同時に検出するセンサを開発し、これを用いてアルミニウム熱間押出しにおけるコンテナ内面の圧力および摩擦応

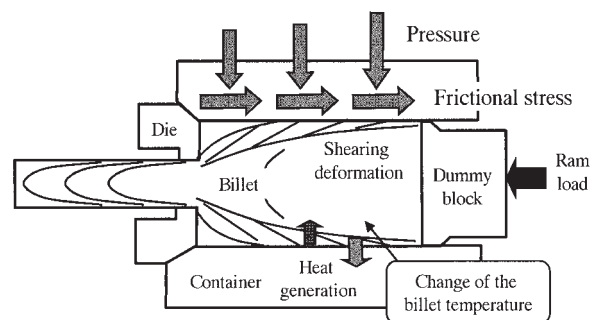


Fig. 1 Deformation and heat generation in the billet by the friction with the container during the extrusion.

\* 塑性と加工, 47 (2006-6), 527 に掲載

\*\* 金沢大学工学部 人間・機械工学科, 工学博士

\*\*\* 研究開発センター 第二部, 博士 (工学)



力を測定できることを見出した<sup>3)</sup>。本報告では、ビレット・コンテナ間における圧力と摩擦応力の基本的な特徴を明らかにして、ビレット内の変形やビレット材の変形抵抗との関係について分析するとともに、押し出し条件にともなう圧力・摩擦応力分布の変化について検討する。

## 2. 等温押し出しにおけるビレット・コンテナ間の圧力・摩擦応力

### 2.1 測定装置

センサを内蔵したコンテナを持つ押し出し装置を Fig. 2 に、コンテナ内の圧力および摩擦応力を検出する圧力センサ、摩擦センサの構造を Fig. 3 に示す。工具表面において圧力や摩擦応力を検出する部分を薄肉平板状にし、その背面に摩擦応力を検出する方向にそった2箇所からビームを下方に突き出し、2本のビームの末端を平板でつないである。この平板部分にひずみゲージを貼り付けてある。

圧力センサの場合、平板中央に1枚のひずみゲージを貼りつけ、摩擦センサの場合には、2枚のひずみゲージをずらして貼りつけてある。摩擦センサにおいては2枚のゲージ出力の和から圧力を、差から摩擦応力を求める。

コンテナ内には圧力センサを3箇所、摩擦センサ（圧

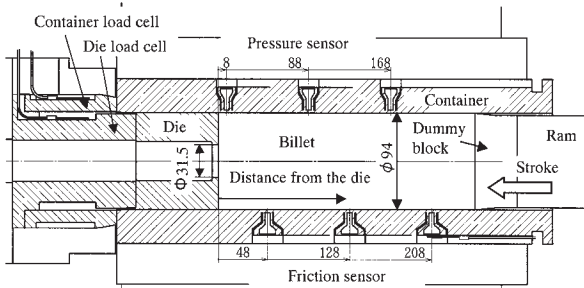


Fig. 2 Extrusion equipment with pressure and friction sensors embedded in the container.

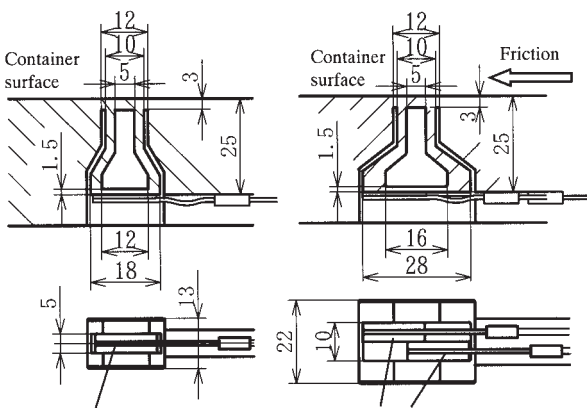


Fig. 3 Structure of a pressure and friction sensor.

力も検出)を3箇所設けた。コンテナ内径は94mmである。ダイはコンテナ内部に挿入して設置する構造とした。ビレット材にはアルミニウム合金6063を使用し、ビレット長は250mmとした。

### 2.2 圧力・摩擦応力分布

押し出し材のダイ出口温度が押し出しの全ストロークにおいてほぼ一定に保たれる等温押し出し条件<sup>4)</sup>において、ビレットとコンテナ内面にはたらく圧力と摩擦応力について調べる。等温押し出しとは、均一なビレット温度をコンテナ温度よりも適切な温度差だけ高く与え、コンテナ近傍での発熱とビレットからコンテナへの熱伝導とをつり合わせて押し出し出口温度を一定に保つものである。実際に計測した押し出し出口温度が均一であった条件として、ビレット温度490°C、コンテナ温度450°C、ダイ出口径31.5mm（押し出し比8.9）、ラム速度10mm/sで押し出した場合のコンテナ面圧力分布と摩擦応力分布を Fig. 4 に示す。圧力分布については、1回のビレット押し出し時6箇所の測定データから作成したが、摩擦応力分布については、センサの測定箇所が3箇所であるため、ダイとビ

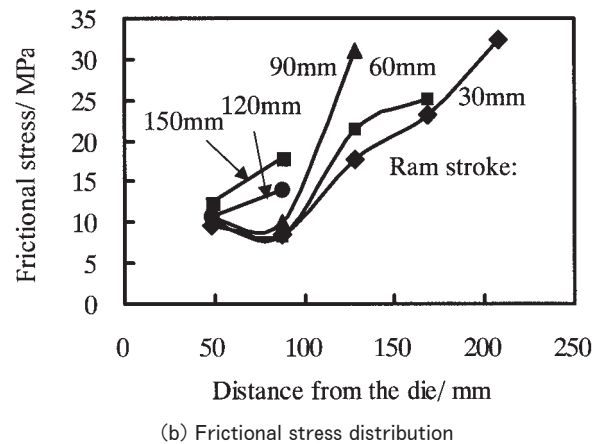
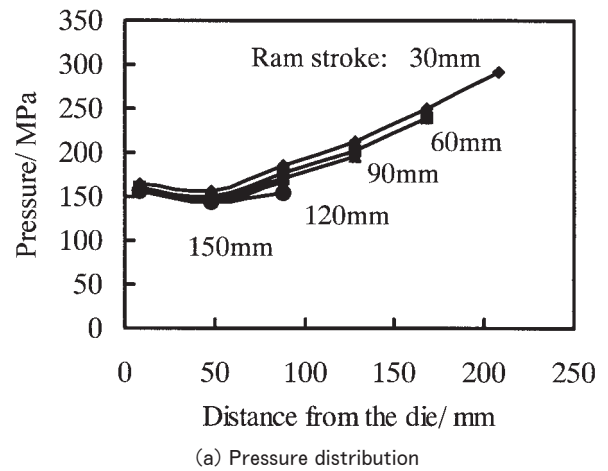


Fig. 4 Pressure and frictional stress distribution on the billet-container boundary surface in the isothermal extrusion. (Billet temperature: 490°C, Container temperature: 450°C, Ram speed 10mm/s, Die exit diameter: 31.5mm)

レットの位置を 40mm ずらして、ビレットに対するセンサの相対位置を変えて押し出した 2 回のデータから 6 箇所を求めて分布を作成した。

圧力については、押盤からダイに向かって直線的に下降し、ダイの近傍では圧力が平坦になっている。ダイとコンテナとのコーナ部にはコンテナ近傍で材料が流動しないデッドメタルゾーンができ、この部分ではブロック全体として力を受け、平坦な圧力を生じると考えられる。

摩擦応力については、ビレット後端部へいくほどその値が大きく、特に押盤の前部で高くなっており、押盤の前進とともにこの摩擦応力の高い部分がダイ方向へ移動していくことがわかる。

### 2.3 ビレット内部変形の観察

圧力・摩擦応力分布と内部変形との関係について調べるため、輪切状に色を変えたアルミニウム合金材料を積層したビレットを用いて押し出しを行い、ビレット内部の変形を観察した。コンテナ内での残り長さ 100mm (ラムストローク 150mm) でラムを停止して、ビレットを取り出し、観察した写真を Fig. 5 に示す。コンテナ内面にビレット表層部が固着し、界面近傍において非常に大きなせん断変形が生じていることがわかる。またそのせん断変形領域の厚さはダイに近づくほど厚くなっている。したがって、押盤に近い部分ほどひずみ速度が大きく、ダイに近づくほどひずみ速度が小さくなることの変形模様から推察される。

押盤前部で摩擦応力が増大することは、この領域でせん断ひずみ速度が大きいことと結びついていると考えられる。

### 2.4 ビレット材の応力・ひずみ速度特性

圧力・摩擦応力分布とビレット材の特性との関係について検討するため、各種の温度とひずみ速度条件においてビレット材 A6063 の圧縮試験を行った。得られた応力に対し、せん断変形抵抗が圧縮応力の  $1/\sqrt{3}$  倍だと仮定して求めた値を Fig. 6 に示す。変形抵抗はひずみ速度の増加とともに増加し、温度の上昇とともに低下する。せん断変形抵抗は、480℃において、ひずみ速度 1.0/s で 20MPa 程度、ひずみ速度 0.1/s で 15MPa 程度である。

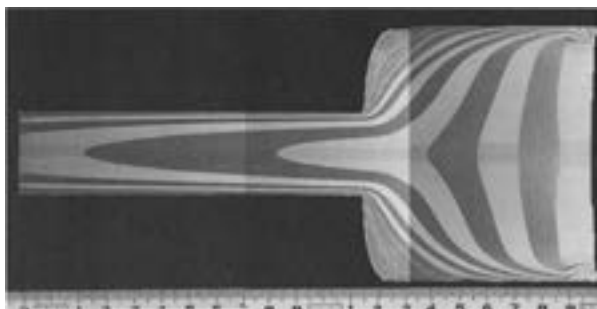


Fig. 5 Observation of the internal deformation using a laminated billet.

押盤前部でのビレット・コンテナ界面部のひずみ速度は 1.0/s よりも大きく、高いせん断変形抵抗を生じ、これが高い摩擦応力を生じていると考えられる。

### 2.5 内部変形と応力についての FEM 解析

コンテナ内面での圧力・摩擦応力とビレット内部の変形や応力との関係を検討するため、汎用の剛塑性有限要素法ソフトウェア (DEFORM-2D) を用いた有限要素解析を行った<sup>5)</sup>。

解析に与える境界条件について、次のように検討した。押し出し後にコンテナ内面には、ビレットのアルミ材の付着層が残る。コンテナ内面にはアルミ材が固着した状態で、界面近傍のビレット材が激しいせん断変形をしながら押し出しが行われる。つまりコンテナ壁面とビレット材とがすべりを生じるせん断強さはビレット材のせん断変形抵抗よりも大きいと考えられる。そこで、FEM 解析におけるビレットとコンテナとの界面の摩擦条件として、コンテナと接するビレット表面がすべりを生じない固着条件を与えて解析を行った。FEM においても、押し出し出口温度が安定した温度条件として、ビレット初期温度 490℃、コンテナ初期温度 450℃とし、ラム速度 10mm/s で解析を行った。ビレット材の変形抵抗は、前述の圧縮試験から得られた結果から応力-ひずみ速度関係式を作成して適用した。

ビレット中の半径方向応力分布を Fig. 7 に示す。コンテナ内面と当たる部分の値がコンテナ面にはたらく圧力を意味していると考えられる。圧力は押盤に近づくほど大きくなっており、圧力分布の測定結果とよく一致している。

ビレット中の相当ひずみ速度の分布を Fig. 8 に示す。ビレットとコンテナの界面において押盤に近づくほどひずみ速度が大きくなり、押盤前部では非常に大きなひずみ速度となっている。押盤の進行とともに、大きなひずみ速度の領域が前進している。せん断応力の分布を Fig. 9 に示す。ビレット・コンテナ界面においてひずみ速度の分布と同様に押盤に近いほどせん断応力が大きく、

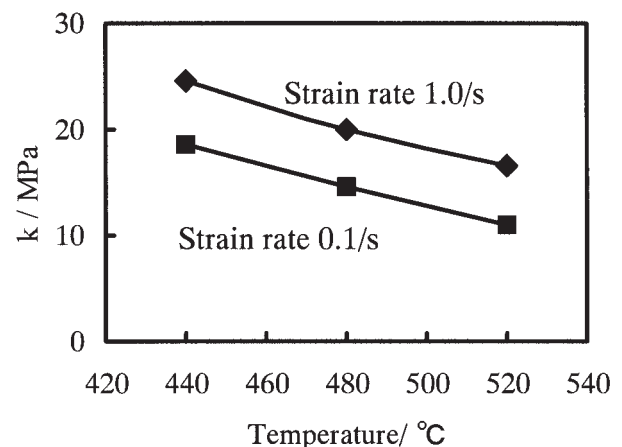


Fig. 6 Deformation resistance of A6063.

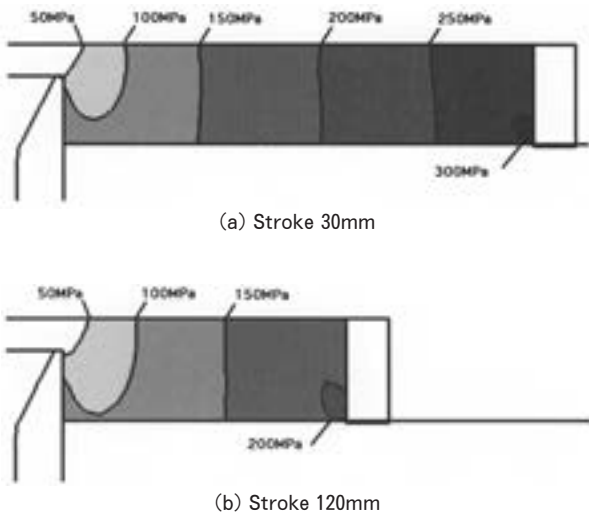


Fig. 7 Radial stress distribution calculated by FEM.

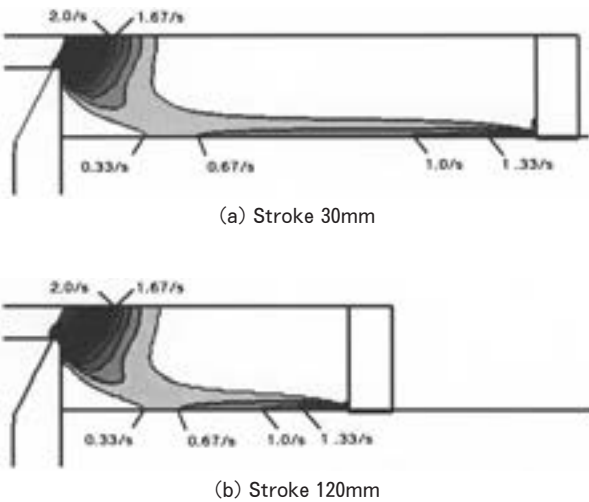


Fig. 8 Strain rate distribution calculated by FEM.

押盤近くでは 20MPa を超えている。この値は、摩擦センサで測定された値に近い。押盤の進行とともに高いせん断応力の領域がコンテナ面上を進んでおり、摩擦応力の測定結果とよく対応している。

このようにピレット材がコンテナ表面で固着となる摩擦条件で解析した結果から得られるひずみ速度分布や応力分布は、コンテナ壁面で測定した圧力および摩擦応力の挙動とよく対応しており、コンテナ内面に表面層が固着したピレットの内部変形によって生じる圧力・摩擦応力がピレット・コンテナ界面に生じていると考えられる。

以上のように、押し出し時には、コンテナ内面にピレット表面層が固着した状態でピレット内の変形が起り、ピレット表面層部のひずみ速度の分布に応じたせん断変形抵抗が生じて、ピレット・コンテナ界面での摩擦応力の分布が生じると考えられる。

## 2.6 押盤コーナ部の圧力ピーク

押盤直近のコンテナ壁面との間のコーナ部では、

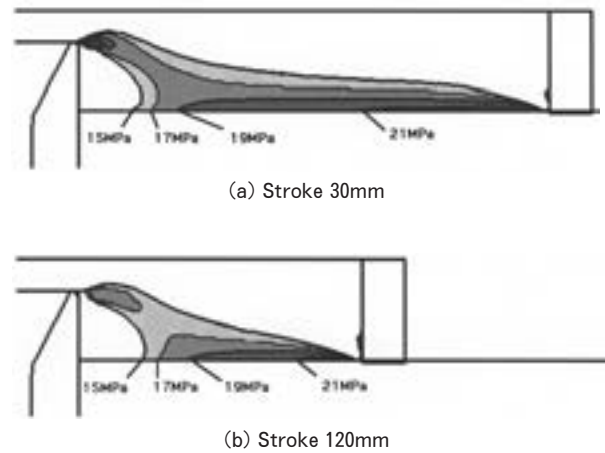


Fig. 9 Shear stress distribution calculated by FEM.

Fig. 5 の変形図にも見られるように、コンテナ壁面に固着していたピレット表面層がピレット内部へ巻き込まれており、圧力も Fig. 7 に見られたように局部的に高くなっている。圧力センサによるコンテナ面の各位置における圧力変化においても、Fig. 10 (a) に示すように、センサ部に押盤が近づいた際に急激に圧力が高くなっている。有限要素法による解析から、対応する位置における圧力変化を示した Fig. 10 (b) においても、押盤直近で圧力が急上昇しており、押盤コーナ部では圧力が特異的に高くなることがわかる。

## 3. 押し出し条件のちがいによる 圧力・摩擦応力の変化

### 3.1 ラム速度の影響

ピレット材の変形抵抗はひずみ速度に依存するため、ラム速度に応じてコンテナ面の圧力・摩擦応力は大きく変化すると考えられる。ラム速度を 2mm/s で押し出した場合の圧力・摩擦応力分布をラム速度 10mm/s の場合と比較して Fig. 11 に示す。ストローク 30mm における分布を比較した。摩擦応力については、1 回の押し出しで測定される 3 点の値について比較した。ラム速度が小さくなるとコンテナ面圧力が低下するとともに、摩擦応力も低下している。ピレット・コンテナ界面近傍でのひずみ速度が低下したためと考えられる。ひずみ速度が低い場合ピレット内の発熱が少なく、ピレット材の温度はラム速度 10mm/s の場合よりも若干低くなり、変形抵抗が大きくなるが、それ以上にひずみ速度が低下した影響が現れている。

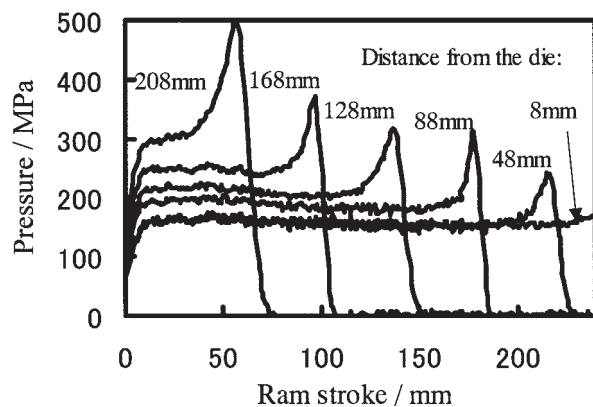
### 3.2 ピレット温度の影響

ピレット材の変形抵抗が温度に依存するため、ピレットの温度条件によって圧力・摩擦応力は変化する。それぞれのピレット温度に対して押し出し過程でのピレット温度がほぼ一定に保たれるようなコンテナ温度を組み合わせ、ピレット温度による圧力・摩擦応力の違いを調べ

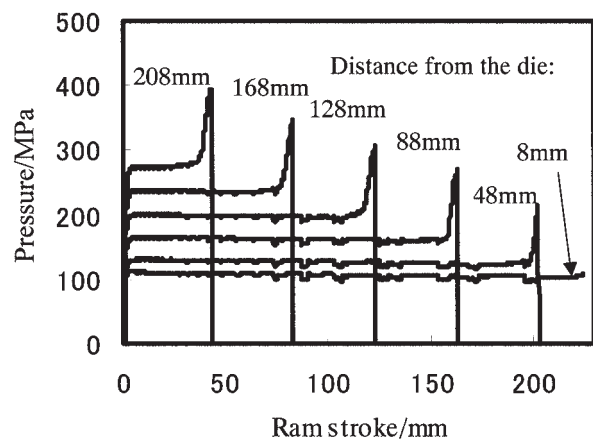
た。ビレット材温度が 450°C, 490°C, 540°C の場合について、ラムストローク 30mm における分布を Fig. 12 に示す。ビレット材料温度が低いほど変形抵抗が高いため、圧力も高く、摩擦応力も大きい。

### 3.3 押し比の影響

押し比が変わるとビレット内部の変形が変わる。ダイ出口径を 15mm (押し比 40) とした場合の圧力分布・摩擦応力分布をダイ出口径 31.5mm の場合と比較して Fig. 13 に示す。押し比が大きくなるとコンテナ内面にかかる圧力は増加するが、摩擦応力は特にダイ近傍において低下していることがわかる。圧力はダイ出口付近において、材料をダイ出口径にまで変形させる変形仕事が大きくなるに従い大きくなり、ビレット後方の圧力もそれに対応して上昇するが、ビレットとコンテナ界面におけるせん断変形領域の厚さは、ダイ出口径が小さくなってコンテナ内面とダイ入口面までの距離が長くなったことに対応して厚くなるため、せん断変形域におけるひずみ速度が小さくなり、その結果摩擦応力は小さくなったと考えられる。



(a) Pressure output on each position with stroke measured by pressure sensors



(b) Pressure output on each position with stroke analyzed by FEM

Fig. 10 Pressure increase at the corner of the dummy block.

## 4. 結 言

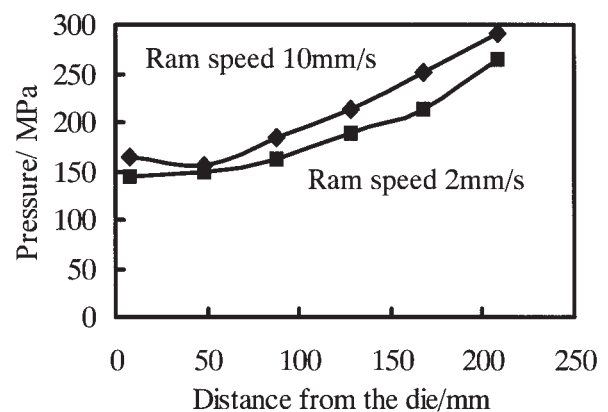
工具表面の圧力と摩擦応力を検出するセンサを用いて、アルミニウム熱間押しの際のビレット・コンテナ界面にはたらく圧力・摩擦応力を測定し、以下のことを明らかにした。

(1) ビレットとコンテナとの界面では、ビレットの後方ほど摩擦応力が高くなる。

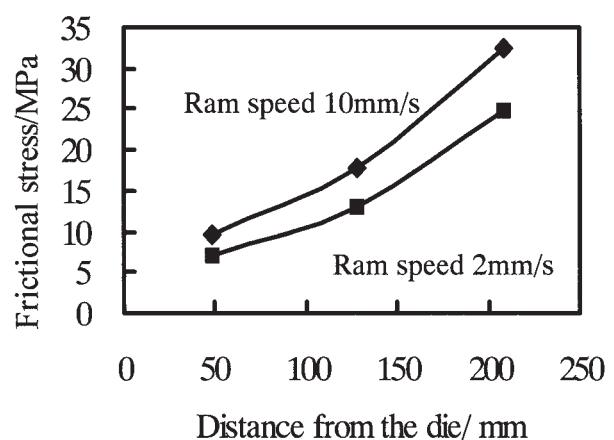
(2) 摩擦応力は、コンテナ内面に固着するビレット表層と、ビレット内部でダイ出口に向かって動く材料との間にできるせん断変形域に生じる変形抵抗に依存すると考えられる。

(3) ビレット・コンテナ界面の圧力は、ビレットの後方ほど大きくなるが、押盤の直前で特異的に増大する。

(4) ビレット材の変形抵抗はひずみ速度と温度に依存するため、押し速度が大きくなると、せん断変形域におけるひずみ速度が大きくなり、変形抵抗が増大するために、摩擦応力が増大する。ビレット温度が高くなると変形抵抗が小さくなり、摩擦応力は低下する。押し比が大きくなると、圧力は増大するが、ダイ近傍の摩擦応

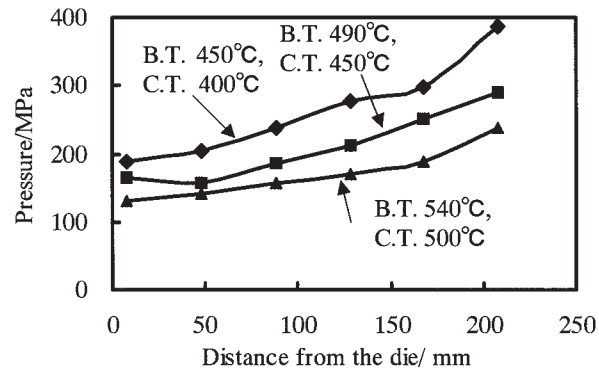


(a) Pressure distribution

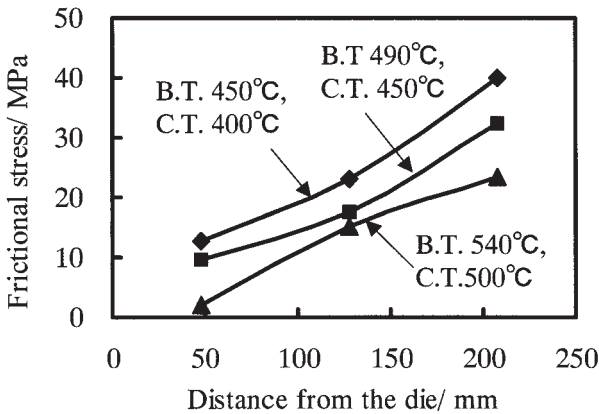


(b) Frictional stress distribution

Fig. 11 Change of the distributions with the ram speed. (Billet temperature : 490°C, Container temperature : 450°C. Distribution at ram stroke 30mm).



(a) Pressure distribution

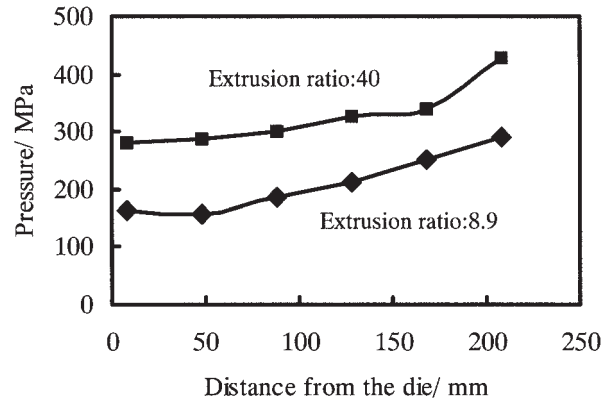


(b) Frictional stress distribution

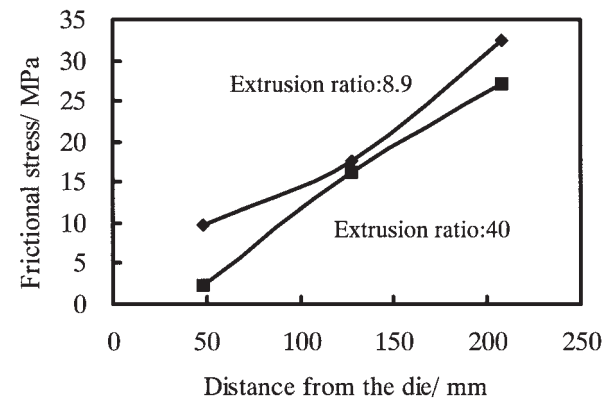
Fig. 12 Change of the distribution with billet temperature.  
(B.T: Billet temperature, C.T: Container temperature Distribution at ram stroke 30mm)

力は低下する。

(5) ビレット材とコンテナ内面との境界条件を固着条件とし、材料の応力-ひずみ速度特性を適切に与えて有限要素解析を行った結果は測定結果とよく一致する。コンテナ近傍での発熱量が適切に解析されるため、押し出し出口温度を一定に保つ等温押し出しを行うビレット温度・コンテナ温度・ラム速度条件を解析から求めることができる。



(a) Pressure distribution



(b) Frictional stress distribution

Fig. 13 Change of the distribution with the extrusion ratio.  
(Distribution at ram stroke 30mm)

#### 参考文献

- 1) El-Behery A. M., Johnson W. & Lamble J. H. : Proc. 5th MTDR Conf., (1964), 429.
- 2) Yoneyama T. : J. Material Processing Technology, **95** (1999), 71.
- 3) 米山猛・高橋昌也 : 塑性と加工, **45-521** (2004), 82.
- 4) 高橋昌也・米山猛 : 軽金属, **54-3** (2004), 105.
- 5) 高橋昌也・米山猛 : 塑性と加工, **45-525** (2004), 26.

# Experimental Study of Influence of Heat Flux and Mass Velocity on Carbon Dioxide Flow Boiling Heat Transfer Coefficient in Horizontal Smooth Tube\*

Katsumi Hashimoto\*\*, Akihiro Kiyotani\*\*\* and Naoe Sasaki\*\*\*\*

The CO<sub>2</sub> heat pump water heater "ECO CUTE" which was commercialized in 2001 has a high potential for energy conservation and greenhouse abatement. In order to encourage the broader use of "ECO CUTE" (the target of the government is 5.2 million accumulations by fiscal year 2010), the government announced the continuation of a subsidy system and the commencement of new development projects. The main issues of the projects are "measures for cold regions" and "downsizing". The most important element apparatus is always the evaporator. For this paper, an experimental study has been conducted to measure the pure CO<sub>2</sub> flow boiling heat transfer coefficient (99.999% purity, without oil) in a horizontal smooth tube (outer diameter 6mm, thickness 0.4mm). In a previous report, the measured average heat transfer coefficient had a peak value at a certain mass velocity or a heat flux, but which influence strongly affected the result was not understood. In order to distinguish the influence of mass velocity and that of heat flux to the heat transfer coefficient, the tube length is varied to 3.0m and 5.0m (in the previous report, the length was 4.0m). The test conditions were : CO<sub>2</sub> mass velocity from about 150 to about 700kg/(m<sup>2</sup>s) (heat flux from about 10 to about 40kW/m<sup>2</sup>), quality at inlet of test section is 0.17, CO<sub>2</sub> super heat at outlet of test section is 5K and saturation temperature of CO<sub>2</sub> ranges from 0 to 10°C. As a result, it has been understood that heat flux has a greater influence on the heat transfer coefficient.

## 1. Introduction

Protection of the environment is becoming more important globally, and considerable effort is being spent on developing heat pumps with natural working fluids. After surveying the status of R&D on heat pumps with natural working fluids, Saikawa et al.<sup>1)</sup> at the Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI) focused on a CO<sub>2</sub> heat pump and commenced a basic study on a CO<sub>2</sub> heat pump in 1995. CO<sub>2</sub> has unique characteristics : its opera-

tion pressure is very high and it attains a super critical state in high-pressure side.

Hot water demand accounts for one-third of final energy consumption in the residential sector in Japan, and CO<sub>2</sub> is preferable to refrigerant in hot water heating heat pumps. In Japan, the world's first CO<sub>2</sub> heat pump for residential hot water heaters was developed in a joint research project involving DENSO, the Tokyo Electric Company and CRIEPI, and was released as a commercial product in May 2001 (Saikawa et al.<sup>2)</sup>). With other manufacturers joining the market, this added impetus to the residential hot water heater market. The number of shipments in the 2004 fiscal year was about 120,000 units. The Japanese government has a strong interest in this technology because of its potential to save energy and abate greenhouse gases. The government announced that the target number of accumulation is 5,200,000 by the 2010 fiscal year and has been paying a subsidy to people who introduce new "Eco-Cute" continuously

\* This paper was presented at 7th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Trondheim, Norway, May 28-31, 2006

\*\* Sector, Thermal Engineering, Energy Engineering Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry

\*\*\* Planning & General Service Section, Research & Development Center

\*\*\*\* No. 3 Department, Research & Development Center, Dr. of Eng.

since the 2002 fiscal year. Moreover, technical projects have been started by the initiative of NEDO since 2005. Developing subjects in the project are mainly apparatus downsizing and performance improvements in cold districts.

To develop a higher performance and a more compact heat pump, the evaporator needs to perform better and be smaller than a conventional evaporator. It is important to measure accurately the flow boiling heat transfer coefficient and to understand the heat transfer mechanism.

There are many previous studies, such as Hihara et al.<sup>3)</sup>, Pettersen<sup>4)</sup> and Sun and Groll<sup>5)</sup>. In our previous report<sup>6)</sup>, we measured average heat transfer coefficients in a horizontal smooth copper tube and compared these with calculation results by the various methods used by Sun and Groll<sup>5)</sup> and Yoshida et al.<sup>7)</sup> and Mori et al.<sup>8,9)</sup>. It was said measured average heat transfer coefficient had a peak value at a certain mass velocity or a heat flux, but which influence strongly affected the result was not understood and that the calculated value does not match the meas-

ured value.

In this study, the pure CO<sub>2</sub> flow boiling average heat transfer coefficient was measured by using a heat exchanger of a different length, so it is possible to experiment on the same mass velocity and a different heat flux.

## 2. Experimental apparatus

### 2.1 Outline of the CO<sub>2</sub> heat pump loop

Fig. 1 shows a schematic diagram of the experimental apparatus at CRIEPI. The apparatus consists of a compressor, three gas coolers, two electro motion expansion valves and two evaporators. The compressor is an oil-free reciprocating model driven by a variable speed motor (inverter driven). The compressor has two pistons and cylinders with a diameter of 48mm and a stroke of 70mm.

This apparatus has a heat source and a sink system. Brine (antifreeze liquid) is used as the heat source medium and water as the heat sink medium. Temperatures and flow rates of these

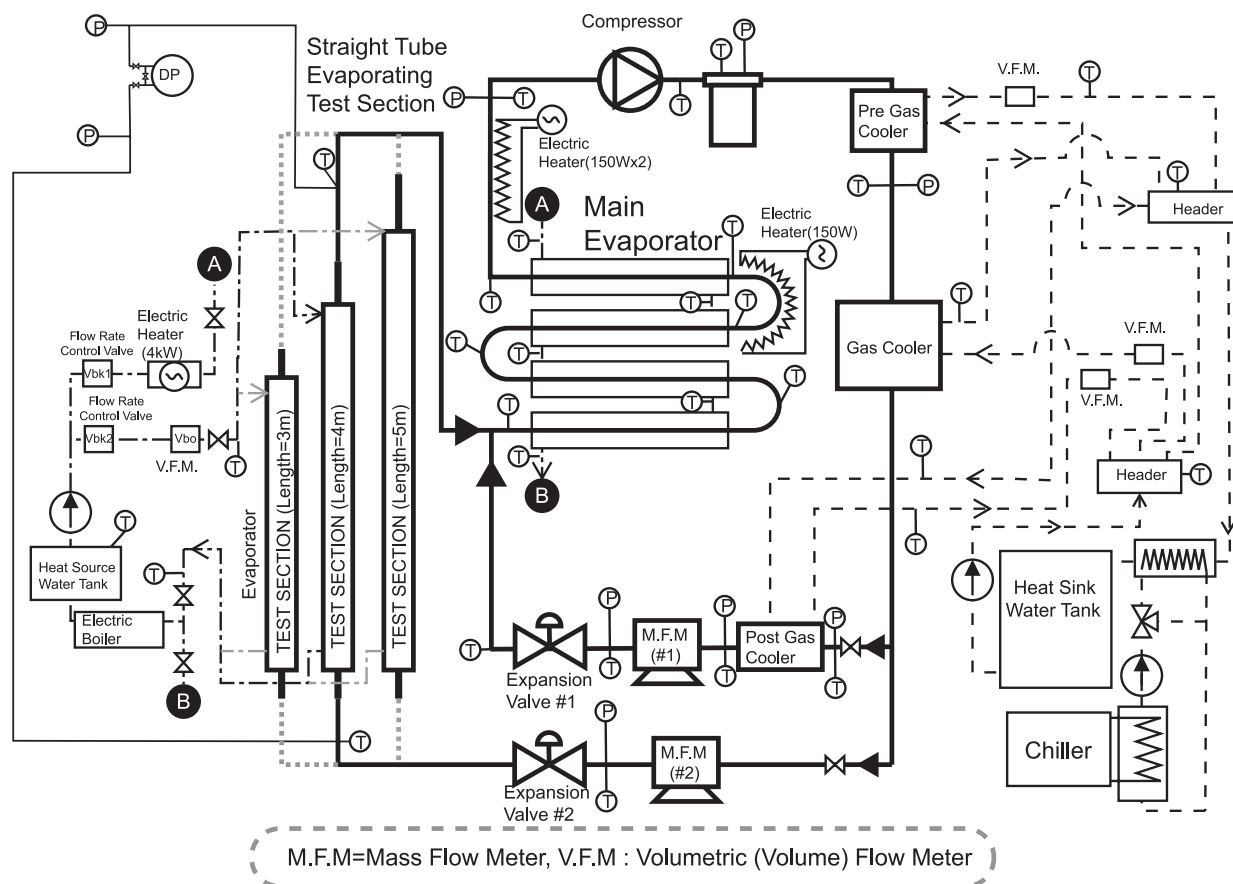


Fig. 1 Schematic diagram of the CO<sub>2</sub> heat pump loop.

fluids are controlled automatically.

**2. 2. Details of test section**

The main evaporator and test sections were connected serially and three test sections were connected in parallel. Two expansion valves made it possible to control the mass flow rate into the test section and the pressure of the section. Fig. 2 shows details of the test section, which consists of double tubes. CO<sub>2</sub> was blown into the inner tube and brine into the annular part in counter-current flow. A smooth copper tube was used, with an O.D. ( $D_i$ ) of 6mm, and a thickness ( $t$ ) of 0.4mm. The lengths of the copper tubes are 3m, 4m and 5m. These lengths correspond to the distance between the two electrodes for voltage measurement, which will be discussed later. The test tube and piping were fully isolated electrically at the electrical insulating joints on both ends of the tube. The outer tube was made from transparent polyvinyl chloride and had an O.D. of 22mm and inner diameter (I.D.) of 12mm.

The CO<sub>2</sub> temperatures on the inlet and outlet of the test section were measured. Pressure on the inlet and the pressure difference between inlet and outlet were also measured. The mass flow rate of CO<sub>2</sub> into the test section can be measured independently of the main loop mass flow rate, as shown in Fig. 1. Brine temperatures were measured at the inlet and outlet of the test section and the volumetric flow rate measured at the inlet as well. The thermometers were high-accuracy electric-resistance thermometers, calibrated using a standard mercury-in-glass thermometer.

The wall temperature of the inner copper tube was measured using the electric-resistance method. The setup for the method is shown in Fig. 2. A DC current supplier passed almost constant DC current to the copper tube. The value of the DC current ( $I_0$ ) was checked by measuring the voltage of standard resistance ( $1\text{m}\Omega \pm 0.002\text{m}\Omega$ ) using a high-accuracy digital multi-meter (DMM). The value of the voltage

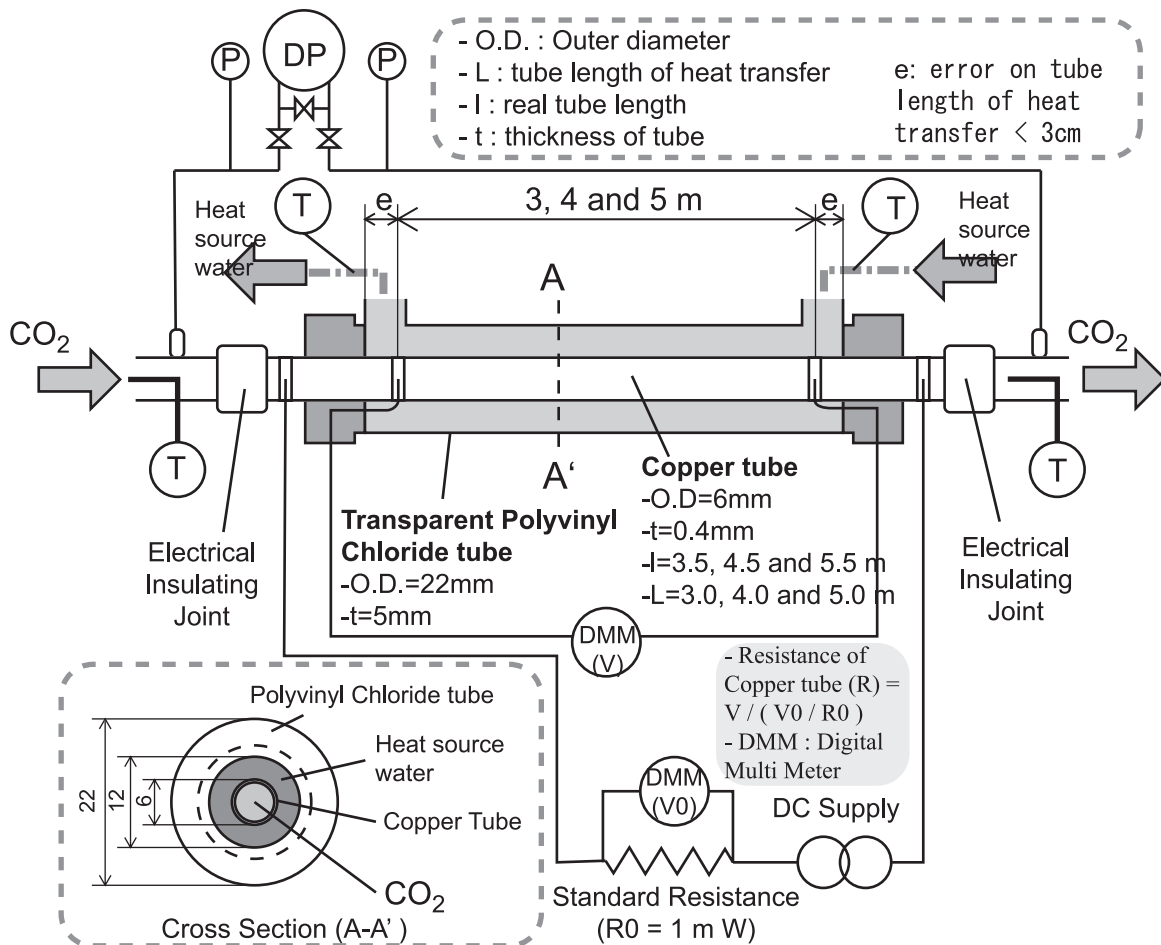


Fig. 2 Schematic diagram of evaporating heat transfer test section.



(V) of the copper tube was measured by high-accuracy DMM. The value of resistance of the tube (R) was calculated by I0 and V. Meanwhile, the correlation of copper resistance and temperature was estimated in advance, in vacuum conditions in the copper tube. The correlation was estimated each time the experiment was set up. Wall temperatures by means of this method are flow directional and circumferential average temperature, however this is believed to be more accurate than a surface thermometer.

### 2. 3. Derivation of flow boiling heat transfer coefficient

All experiment data are data from a steady state for over 20minutes (data were accumulated every two seconds), averaged for analysis. The value of the flow boiling heat transfer coefficient is calculated by the following process.

(1)  $Q_b$  (amount of heat transfer from brine) is calculated by  $Q_b = \rho_b C_p V_b (T_{b,i} - T_{b,o})$ ,

(2)  $Q_r$  (amount of heat transfer into CO<sub>2</sub>) is calculated by  $Q_r = GS[h_o - h_i]$ ,

(3)  $K$  is calculated from  $K = Q_b / (\Delta t_m A)$ .

Here  $A = \pi D_o L$ ,  $\Delta t_m = (\Delta t_i - \Delta t_o) / \ln(\Delta t_i / \Delta t_o)$   
 $\Delta t_i = T_{b,o} - T_{r,i}$  and  $\Delta t_o = T_{b,i} - T_{r,o}$

(4)  $\alpha_{B,A}$  is estimated by Colburn correlation ( $Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{1/3}$ )<sup>10)</sup> and  $\alpha_{b,B}$  is obtained.

(5)  $T_w$  is estimated by the electric-resistance method. Each tube has a different correlation function between electric-resistance and temperature.

(6) If the bulk temperature of CO<sub>2</sub> ( $T_r$ ) is the saturation temperature calculated by pressure and the bulk temperature of the brine, the average temperature between the inlet and outlet,  $\alpha_{b,A}$  is obtained by  $\alpha_{b,A} = Q_b / (S[T_b - T_w])$ , and  $\alpha_{b,A}$  is obtained by  $\alpha_{r,A} = Q_b / (S[T_w - T_r])$ .

Here, the mass flow rate was correlated by the heat balance between the release of heat from brine and the acceptance of heat into CO<sub>2</sub> ( $\eta = Q_r / Q_b$ ). When the mass flow rate was relatively large (>1kg/min), the heat balance was nearly equal to 1. When the value was relatively small (0.6kg/min), the heat balance was not 1. These tendencies seem to have been caused by instrument error in recording the mass flow rate.

#### Nomenclature

$A$	: heat transfer area	[m <sup>2</sup> ]
$C_p$	: specific heat capacity	[kJ/kgK]
$D$	: diameter	[m]
$G$	: mass velocity of CO <sub>2</sub>	[kg/m <sup>2</sup> s]
$h$	: specific enthalpy	[kJ/kg]
$I$	: electrical current, A	
$K$	: over-all heat transfer coefficient	[W/m <sup>2</sup> K]
$L$	: length of tube	[m]
$P$	: pressure	[MPa]
$P_r$	: Prandtl Number	
$Q$	: amount of heat transfer	[kW]
$q$	: heat flux	[kW/m <sup>2</sup> ]
$R$	: resistance	[ $\Omega$ ]
$R_e$	: Reynolds Number	
$S$	: cross section area of CO <sub>2</sub> path	[m <sup>2</sup> ]
$t$	: inner tube thickness	[m]
$T$	: temperature	[°C]
$V$	: volumetric flow rate	[m <sup>3</sup> /s]
$V$	: voltage	[V]
$x$	: quality	

#### [Greek]

$\Delta t_m$	: logarithmic mean temperature diff.	[K]
$\alpha$	: heat transfer coefficient	[kW/m <sup>2</sup> K]
$\eta$	: heat balance	
$\rho$	: density	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\mu$	: dynamic viscosity	[Pa-s]
$\lambda$	: thermal conductivity	[kW/(mK)] ( $\lambda_{Cu} = 339$ W/mK)
$\sigma$	: surface tension	[N/m]

#### [Subscripts]

0	: inner of inner tube
1	: outer of inner tube
2	: inner of outer tube
$A$	: based on wall temperature
$B$	: based on Colburn correlation
$b$	: brine
$i$	: inlet
$o$	: outlet
$r$	: refrigerant (CO <sub>2</sub> )
$sh$	: superheat at outlet
$v$	: vapor
$l$	: liquid
$w$	: wall

Thus, the mass flow rate correlates to make the heat balance equal to 1.

The values of annular-part heat transfer coefficients calculated by temperature difference ( $\alpha_{b,A}$ ) were in agreement to within 5% with those obtained by the Colburn correlation ( $\alpha_{b,B}$ ). Uncertainty within about 10% of measurements estimated using the ASME method<sup>(11)</sup> was confirmed.

Mean heat flux was defined as  $q=Q_b/(\pi D_o L)$ .

### 3. Results of measurements

#### 3.1 Basis of experiments

There are 122 measuring points (and there are 61 plots in the following figures (two sets of data are need for interpolating the heat transfer coefficient of evaporating super heat at 5K.)). **Table 1** shows the outline. Pressures are varied 3.5MPa, 4.0MPa and 4.5MPa, saturate temperatures are about 0, 5 and 10°C, respectively. Mass velocities are varied 150 (from 143 to 165), 270 (from 267 to 275), 400 (from 389 to 399), 520 (from 509 to 521) and 630 (from 631 to 645) kg/m<sup>2</sup>s. Heat fluxes are varied depending on the tube length of the test section (as mentioned above, the length of tubes are 3m, 4m and 5m). For all experiments, the quality of inlet was fixed at 0.17 and the temperature difference of the brine ( $\Delta T_b = T_{b,i} - T_{b,o}$ ) was kept below 3.0K. Two runs with different CO<sub>2</sub> superheat temperatures at outlet ( $T_{sh}$ ) were performed keeping other parameters fixed, and interpolation done in order to estimate the heat transfer coefficient set  $T_{sh}$  to 5K.

**Table 1** Outline of experimental conditions.

G(kg/m <sup>2</sup> s)	q(kW/m <sup>2</sup> )		
	P = 3.5(MPa)	P = 4.0(MPa)	P = 4.5(MPa)
150	5.5–6.0	8–9	10–11
270	11–12	16–18	18–20
400	16–18	21–25	26–30
520	21–24	35–38	41–43
630	26–30	36–38	46–54
890	–	–	40
1120	–	–	48

\* q is varied depending on tube length (and P).

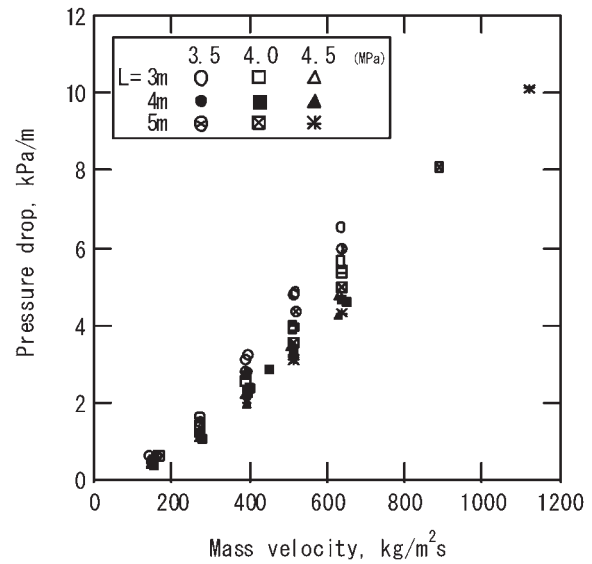
#### 3.2 Pressure drop

Experimental results of the pressure drop (kPa/m) are represented in **Fig. 3**. Pressure drops were measured at differential pressure instrument that indicated  $\Delta P$  in Figures 1 and 2. Measuring value was by the tube's real length of 3.5m, 4.5m and 5.5m. Here a pressure drop of an electrical insulating joint is included.

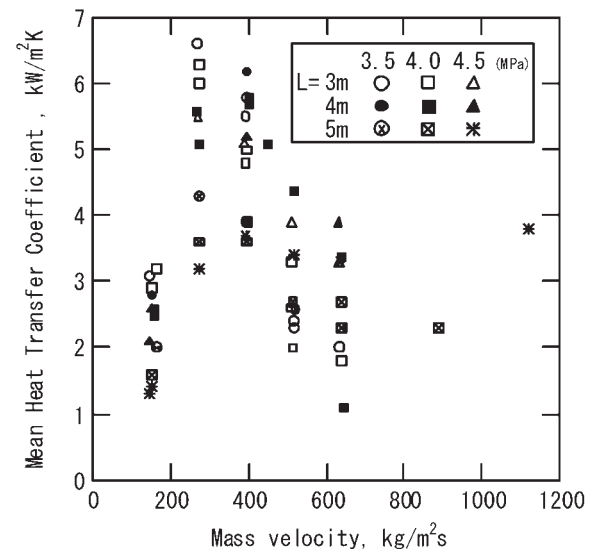
The pressure drop increased as mass velocity increased and the influence of pressure seems to be slight.

#### 3.3 Heat transfer coefficient

Mean experimental heat transfer coefficients are represented in **Fig. 4** over the mass velocity (x-axis is mass velocity in kg/m<sup>2</sup>s and y axis is



**Fig. 3** Pressure drop and mass velocity.



**Fig. 4** Mean heat transfer coefficient and mass velocity.

average heat transfer coefficient in  $\text{kW/m}^2\text{K}$ ).

Two points at the position over  $800\text{kg/m}^2\text{s}$  were able to be measured only for the 5m heat exchanger tube (in the cases of using the 4m and 3m tubes, the  $\text{CO}_2$  super heat at the end of the test section could not keep enough temperature difference to measure heat transfer coefficient.). They seem to increase with mass velocity, but this is not discussed here because of the small number of samples.

In Fig. 4, the data of heat transfer coefficient were classified according to tube length and pressure.

Fig. 4 shows that the experimental heat transfer coefficient appears to have a maximum value of between  $300$  and  $400\text{kg/m}^2\text{s}$ , as mentioned in our previous paper. The influence of evaporating pressure seems to be absent or slight, but it can be pointed out as follows. In smaller mass velocity regions, the magnitude of heat transfer coefficients of  $3.5\text{MPa}$  is larger than that of  $4.5\text{MPa}$  in each tube length. Otherwise, in larger mass velocity regions, the magnitude of  $3.5\text{MPa}$  seems to be smaller than  $4.5\text{MPa}$ . The reason that explains this phenomenon is not yet clear.

Our previous report pointed out that a comparison of magnitude of effect by mass velocity and by heat flux is necessary, so three test sections which have different tube lengths were prepared and heat transfer coefficients were measured.

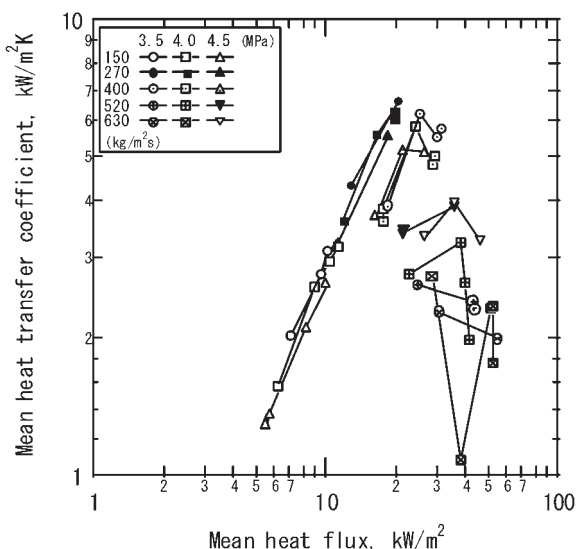


Fig. 5 Mean heat transfer coefficient and mean heat flux (classified according to mass velocity and pressure).

In Fig. 5, the mean heat transfer coefficient over the mean heat flux is represented as a double logarithmic plot (x-axis is the mean heat flux and y-axis is the mean heat transfer coefficient). In this figure, each item of data is classified according to mass velocity ( $150, 270, 400, 520$  and  $630\text{kg/m}^2\text{s}$ ) and pressure ( $3.5, 4.0$  and  $4.5\text{MPa}$ ).

Fig. 5 shows that the experimental heat transfer coefficient appears to have a maximum value near  $20\text{kW/m}^2$ . In other words, in the case of low mass velocity (for example  $150$  and  $270\text{kg/m}^2\text{s}$ ), values of the heat transfer coefficient increase with increments in heat flux. In these regions, the heat transfer coefficient will be governed by nuclear boiling, because it is strongly affected by heat flux. Moreover, in this region, the tendency is that higher heat transfer coefficient is obtained in lower pressure cases, although this is not yet completely clear, as mentioned above. In the case of middle mass velocity (which means  $400\text{kg/m}^2\text{s}$ ), the heat transfer coefficient has peak values at certain heat fluxes. In the case of higher heat flux regions (for example  $520$  and  $630\text{kg/m}^2\text{s}$ ), the values of heat transfer coefficients decrease or remain nearly constant. Different heat transfer phenomena seem to be governed in each region.

In Fig. 6, mean heat flux over wall superheat ( $=$  wall temperature-saturate temperature of  $\text{CO}_2$ ) is represented as a double logarithmic plot

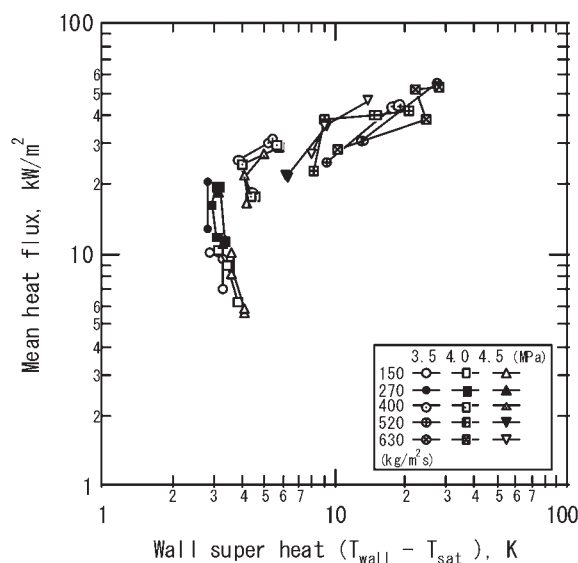


Fig. 6 Mean heat flux and wall super heat (classified according to mass velocity and pressure).

(the x-axis is wall superheat and the y-axis is mean heat flux). It is clear that in the heat transfer coefficient incremental region (that is, the lower heat flux region) wall superheat is not so large (within about 5K), but in the heat transfer decremental region (the higher heat flux region) wall superheat is large. That is, the heat transfer degradation seems to occur in higher heat flux regions, such as dryouting at lower quality and droplet rich mist flow.

Fig. 7 shows the relationship between wall superheat  $\Delta T_{sat}$  and active cavity diameter  $D = 2r$ . According to some general textbooks about two phase flow, the equation of the active cavity diameter and superheat at heat transfer plane concerning bubble generation is derived as eq. (1) from Clausius-Clapeyron's equation and the relation between the inner pressure of bubble and surface tension.

$$\Delta T_{sat} = T_{wall} - T_{sat} \geq (T_{sat}/\rho_v L)(2\sigma/r) \quad (1)$$

There is a possibility that the bubble is generated from the cavity of radius  $r$  or more when wall super heat exceeded eq.(1). In the case of the same radius cavity (for example, 0.72m), the minimum wall super heat for bubble formation of CO<sub>2</sub> is 0.14K, this is smaller than that of R22 (2K). On the other hand, in the case of the same wall super heat (for example, 2K), the activating cavity radius for CO<sub>2</sub> is 0.05m, which is smaller than that of R22 (0.72 $\mu$ m). It is thought

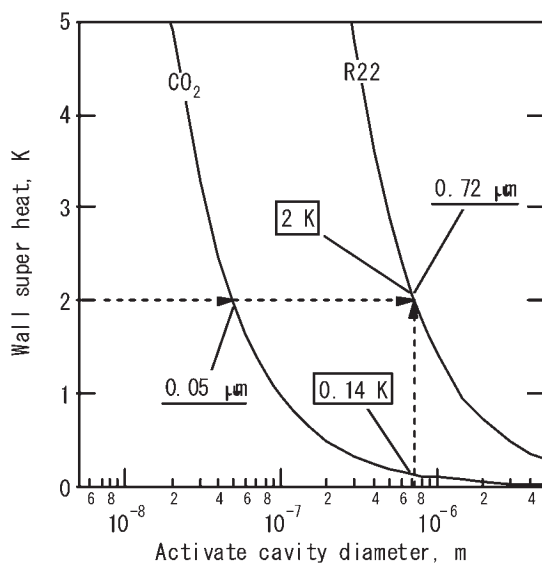


Fig. 7 Super heat and activate cavity diameter.

that the bubble formation point increases because a number of smaller cavities are larger than a larger cavity.

In general, this indicates that when flow pattern changes to annular flow and film thickness becomes thin, two phase heat transfer is governed mainly by evaporation on liquid and vapor interface (liquid surface). In these cases, no nuclear boiling occurs in liquid film because of a low wall or liquid super heat. However, it is possible for nuclear boiling to occur in liquid film as mentioned above. Moreover, the liquid and vapor density ratio of CO<sub>2</sub> is smaller than that of fluorocarbons, therefore, the vapor speed will be smaller, then, the forced convection factor in the heat transfer coefficient does not seem to be so large.

#### 4. Conclusions

The conclusions of this report are as follows.

- The flow boiling heat transfer coefficient of CO<sub>2</sub> in a horizontal tube was measured with a lot of conditions (122 data points).
- CO<sub>2</sub> flow boiling heat transfer is strongly affected by heat flux.
- According to the physical property of CO<sub>2</sub>, bubbles can generate smaller cavities and smaller wall superheat than fluorocarbons.

In future, we will continue to study flow boiling heat transfer with a focus on visualization and we will focus on the inner surface characteristics of heat transfer tubes for heat transfer enhancement.

#### Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to Mr. Udagawa for his assistance with experiments at CRIEPI over many years. In addition, we would like to express our sincere thanks to the persons who made our testing samples (copper tubes).

### References

- 1) M. Saikawa and K. Hashimoto : Proc. IEA Heat Pump Centre/IIR Workshop, Trondheim, Norway, (1997).
- 2) M. Saikawa, K. Hashimoto, T. Kobayakawa, K. Kusakari, M. Ito and H. Sakakibara : Proc. 4th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Purdue, (2000).
- 3) E. Hihara and S. Tanaka : Proc. 4th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Purdue, (2000).
- 4) J. Pettersen : Proc. 5th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Guangzhou, (2002).
- 5) Z. Z. Sun and E. A. Groll : Proc. 5th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Guangzhou, (2002).
- 6) K. Hashimoto and A. Kiyotani : Proc. 6th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Glasgow, (2004).
- 7) S. Yoshida, H. Mori, H. Hong and T. Matsunaga : Trans. the JAR, **11**(1), (1994), 67-78. (in Japanese)
- 8) H. Mori, S. Yoshida, Y. Kakimoto and K. Ohishi : Trans. the JSRAE, **16**(2), (1999), 177-187. (in Japanese)
- 9) H. Mori, S. Yoshida, K. Ohishi and Y. Kakimoto : Proc. 3rd European Thermal Sciences Conf. 2000, Heidelberg, **2**, (2000), 839-844.
- 10) A. P. Colburn : Trans. AIChE, **29**(1933), 174.
- 11) ASME : *Measurement Uncertainty, ASME Performance Test Code, Supplement on Instruments and Apparatus, Part 1*, ANSI/ASME PTC 19.1-1985, (1985).

# Experimental Study of Pure CO<sub>2</sub> Heat Transfer During Flow Boiling Inside Horizontal Tubes\*

Katsumi Hashimoto\*\* and Akihiro Kiyotani\*\*\*

In Japan, a carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) heat pump water heater for residential use was developed for sale in 2001 to conserve energy and help prevent global warming. In order to develop a more efficient and more compact CO<sub>2</sub> heat pump, it is necessary to develop a compact and highly efficient evaporator, and important to understand the CO<sub>2</sub> flow boiling heat transfer coefficient. An experimental study was conducted here to measure the pure CO<sub>2</sub> (99.999% purity, without oil) heat transfer coefficient in a horizontal copper tube (outer diameter : 6mm, thickness : 0.4mm, length : 4m). The test conditions were : CO<sub>2</sub> mass flux from about 200 to about 700kg/(m<sup>2</sup>s) (heat flux from about 10 to about 40kW/m<sup>2</sup>), quality at inlet of test section 0.17, CO<sub>2</sub> super heat at outlet of test section 5K, and saturation temperature from 0 to 10°C. The measured heat transfer coefficient was compared with calculated values by means of several correlations.

## 1. Introduction

Protection of the environment is becoming more important globally, and considerable effort is being spent on developing heat pumps with natural working fluids. After surveying the status of R&D on heat pumps with natural working fluids, Saikawa et al.<sup>1)</sup> at the Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI) focused on a CO<sub>2</sub> heat pump and commenced a basic study on a CO<sub>2</sub> heat pump in 1995. CO<sub>2</sub> has unique characteristics : its operation pressure is very high and it attains a super critical state in high-pressure side.

Hot water demand accounts for one-third of final energy consumption in the residential sector in Japan, and CO<sub>2</sub> is preferable to refrigerant in hot water heating heat pumps. In Japan, the world's first CO<sub>2</sub> heat pump for residential hot water heaters was developed in a joint research project involving DENSO, the Tokyo

Electric Company and CRIEPI, and released as a commercial product in May 2001 (Saikawa et al.<sup>2)</sup> and Kusakari<sup>3)</sup>). With other manufacturers joining the market, this added impetus to the residential hot water heater market. The number of shipments in the 2003 fiscal year was about 70,000 units, and the product is now attracting considerable attention.

To develop a higher performance and more compact heat pump, the evaporator needs to perform better and be smaller than a conventional evaporator. It is important to measure accurately the flow boiling heat transfer coefficient and to understand the heat transfer mechanism. Hihara et al.<sup>4)</sup> measured the flow boiling heat transfer coefficient in a horizontal thin tube and found that dryout quality seems to be lower than for fluorocarbons. Pettersen<sup>5)</sup> measured the flow boiling heat transfer coefficient in a micro-channel and summarized several correlations. Sun and Groll<sup>6)</sup> also measured the flow boiling heat transfer coefficient and suggested a method of estimating the heat transfer coefficient. Yoshida et al.<sup>7)</sup> and Mori et al.<sup>8,9)</sup> meanwhile conducted methodical studies of the heat transfer coefficient of fluorocarbons and proposed an estimation method.

In this study, the pure CO<sub>2</sub> flow boiling average heat transfer coefficient was measured with

\* The main part of this paper was presented at 6th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids in Glasgow, UK, August 29 - September 1, 2004

\*\* Sector, Thermal Engineering, Energy Engineering Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry

\*\*\* Planning & General Service Section, Research & Development Center

equivalent accuracy to fluorocarbons, and the value of the heat transfer coefficient obtained by experiment compared with that estimated using the methods of Yoshida and Mori, and Sun and Groll.

## 2. Experimental apparatus

### 2.1 Outline of the CO<sub>2</sub> heat pump loop

Fig. 1 shows a schematic diagram of the experimental apparatus at CRIEPI. The apparatus consists of a compressor, three gas coolers, two electro motion expansion valves and two evaporators. The compressor is an oil-free reciprocating model driven by a variable speed motor (inverter driven). The compressor has two pistons and cylinders with a diameter of 48 mm and stroke of 70 mm.

This apparatus has a heat source and sink system. Brine (antifreeze liquid) is used as the heat source medium and water as the heat sink medium. Temperatures and flow rates of these fluids are controlled automatically.

### 2.2 Details of test section

Two evaporators are connected serially. The

first evaporator is the flow boiling test section, and the second is the main evaporator. Two expansion valves make it possible to control the mass flow rate into the test section and pressure of the section. Fig. 2 shows details of the test section, which consists of double tubes. CO<sub>2</sub> is blown into the inner tube and brine into the annular part in counter-current flow. A smooth copper tube is used, with an outer diameter (O.D.) ( $D_o$ ) of 6 mm, thickness ( $t$ ) of 0.4 mm and length of 4 m, corresponding to the distance between the two electrodes for voltage measurement, which will be discussed later. The test tube and piping are fully isolated electrically at the electrical insulating joints on both ends of the tube. The outer tube is made from transparent polyvinyl chloride and has an O.D. of 22 mm and inner diameter (I.D.) of 12 mm.

CO<sub>2</sub> temperatures at the inlet and outlet of the test section were measured. Pressure at the inlet and the pressure difference between inlet and outlet were also measured. The mass flow rate of CO<sub>2</sub> into the test section can be measured independently of the main loop mass flow rate, as shown in Fig. 1. Brine temperatures were meas-

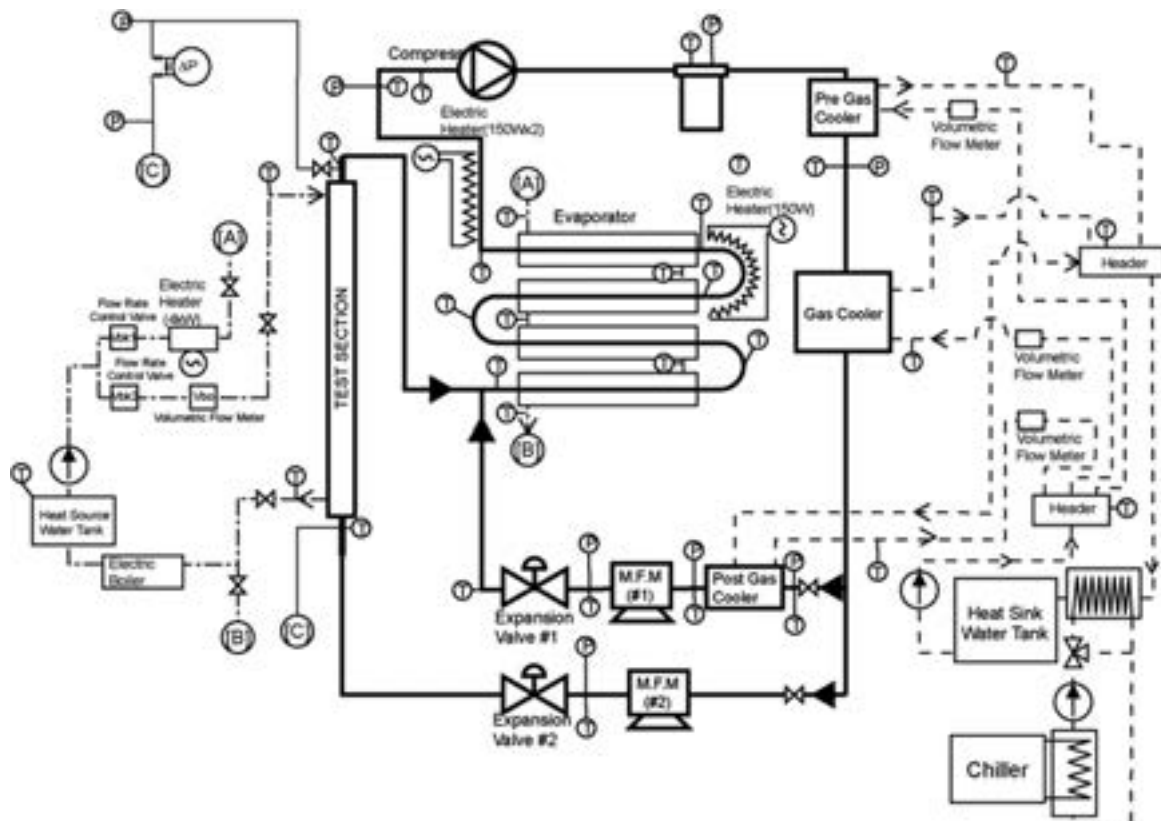


Fig. 1 Schematic diagram of the CO<sub>2</sub> heat pump loop.

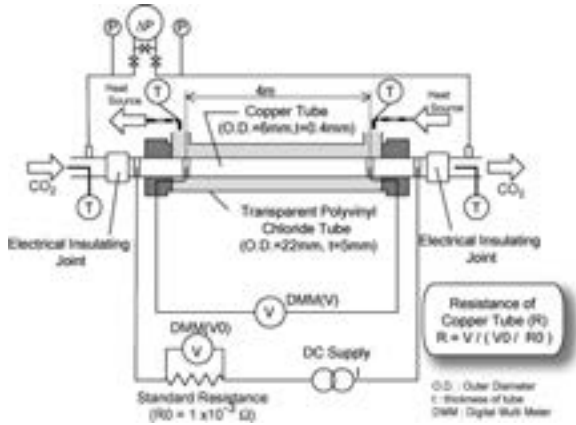


Fig. 2 Schematic diagram of evaporating heat transfer test section.

ured at the inlet and outlet of the test section and the volumetric flow rate was measured at the inlet as well. Thermometers are high-accuracy electric-resistance thermometers calibrated using a standard mercury-in-glass thermometer.

The wall temperature of the inner copper tube was measured using the electric-resistance method. The setup for the method is shown in Fig. 2. A direct current supplier passes almost a constant current to the copper tube. The value of the DC current ( $I$ ) was checked by measuring the voltage of standard resistance ( $1\text{m}\Omega \pm 0.002\text{m}\Omega$ ) using a high-accuracy digital multi-meter (DMM). The value of the voltage ( $V$ ) of the copper tube was measured by high-accuracy DMM. The value of resistance of the tube ( $R$ ) was calculated by  $I$  and  $V$ . Meanwhile, the correlation of copper resistance and temperature was estimated in advance, in vacuum conditions in the copper tube. The correlation was estimated each time the experiment was set up. Wall temperatures by means of this method are flow directional and circumferential average temperature, however this is believed to be more accurate than a surface thermometer.

### 2.3 Derivation of flow boiling heat transfer coefficient

All experiment data are data from a steady state for over 20 minutes, averaged for analysis. The value of the flow boiling heat transfer coefficient is calculated by the following process.

1)  $Q_b$  (amount of heat transfer from brine) is calculated by

$$Q_b = \rho_b C p_b V_b (T_{b,i} - T_{b,o})$$

2)  $Q_r$  (amount of heat transfer into CO<sub>2</sub>) is calculated by

$$Q_r = GS(h_o - h_i)$$

3)  $K$  is calculated from

$$K = Q_b / (\Delta t_m A)$$

Here,

$$A = \pi D_o L$$

$$\Delta t_m = (\Delta t_i - \Delta t_o) / \ln(\Delta t_i / \Delta t_o)$$

$$\Delta t_i = T_{b,o} - T_{r,i}$$

$$\Delta t_o = T_{b,i} - T_{r,o}$$

4)  $\alpha_{b,B}$  is estimated by Colburn<sup>10)</sup> correlation

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{1/3}$$

and  $\alpha_{r,B}$  is obtained.

5)  $T_w$  is estimated by the electric-resistance method.

6) If the bulk temperature of CO<sub>2</sub> ( $T_r$ ) is the saturation temperature calculated by pressure and the bulk temperature of the brine, the average temperature between inlet and outlet,  $\alpha_{b,A}$  is obtained by

$$\alpha_{b,A} = Q_b / (S [T_b - T_w])$$

and  $\alpha_{r,A}$  is obtained by

$$\alpha_{r,A} = Q_b / (S [T_w - T_r])$$

Here, the mass flow rate was correlated by the heat balance between release of heat from brine and acceptance of heat into CO<sub>2</sub> ( $\eta = Q_r / Q_b$ ). When the mass flow rate is relatively large ( $> 1\text{kg}/\text{min}$ ), the heat balance is nearly equal to 1. When the value is relatively small ( $0.6\text{kg}/\text{min}$ ), the heat balance is not 1. These tendencies seem to be caused by instrument error in recording the mass flow rate. Thus, the mass flow rate correlates to make the heat balance equal to 1.



The values of annular-part heat transfer coefficients calculated by temperature difference ( $\alpha_{b,A}$ ) were in agreement to within 5% with those obtained by the Colburn correlation<sup>10)</sup> ( $\alpha_{b,B}$ ). Uncertainty within about 10% of measurements estimated using the ASME<sup>11)</sup> method was confirmed.

### 3. Heat transfer coefficient by experiments and correlations

#### 3.1 Basis of experiments

Two series of experiments were conducted. For all experiments, the quality of inlet was fixed at 0.17 and the temperature difference of the brine ( $\Delta T_b = T_{b,i} - T_{b,o}$ ) was kept below 3.0K. Two runs with different CO<sub>2</sub> super heat temperatures at outlet ( $T_{sh}$ ) were performed keeping other parameters fixed, and interpolation was done in order to estimate the heat transfer coefficient set  $T_{sh}$  to 5K. The reason for adopting this method is that  $T_{sh}$  has a major effect on the average heat transfer coefficient.

**Table 1** shows the experimental conditions. In this series mass flux is varying. Constant pressure is required, but pressure fluctuates due to experimental inadequacy. **Table 2** shows another set of conditions. In this series of experiments, pressure is varying and mass flux is fixed.

#### 3.2 Methods of estimating the heat transfer coefficient

The Yoshida and Mori method (Yoshida et al.<sup>7)</sup> and Mori et al.<sup>8,9)</sup>) is the most popular method for predicting the flow boiling heat transfer coefficient of fluorocarbons in Japan. This method includes the prediction convective

flow boiling heat transfer coefficient (judgment and prediction heat transfer coefficient of an annular flow and a separation flow are included), dryout quality and post-dryout heat transfer coefficient. The method suggested by Sun and Groll<sup>6)</sup> has the same components : local convective flow boiling heat transfer coefficient, dryout quality and post-dryout heat transfer coefficient. In this paper, these two methods are used.

Using the heat transfer coefficient of CO<sub>2</sub> estimated by the two methods, simulations of the CO<sub>2</sub> and brine heat exchanger were performed. In the simulation, the tube was divided into small domains, and the difference in quality of these small domains set at 0.05. First of all, heat flux was assumed. The brine heat transfer coefficient was estimated using Colburn's equation. The heat flux was calculated for being equal to two overall heat transfer coefficients calculated from these heat transfer coefficients and from the temperature difference between CO<sub>2</sub> and brine. Calculation was repeated until the heat flux assumed previously and the calculated heat flux became the same value.

When the outlet quality became the set value, the simulation ended. Tube length can be calculated by summing up the length of small domains. The inlet temperature of the brine was varied in order to adjust the length of tube to 4 m. Finally, the average heat transfer coefficient of CO<sub>2</sub> flow boiling was calculated using the same process as the experiment. CO<sub>2</sub> pressures were 3.5, 4.0 and 4.5MPa : here the pressure drop of CO<sub>2</sub> is not considered. Mass fluxes

**Table 1** Experimental conditions (Series 1).

$T_{sh}$ [°C]	$G$ [kg/(m <sup>2</sup> s)]	$q$ [kW/m <sup>2</sup> ]	$P_i$ [MPa]	$T_s$ [°C]	$x_i$ [-]	$\Delta T_b$ [K]
5.4, 7.5	161.9	11.5	3.5	0	0.17	2.5
5.2, 7.7	278.2	17.7	3.8	3	0.17	2.1
5.1, 7.6	389.2	25.1	3.9	4.2	0.17	2.0
5.1, 7.6	473.4	28.9	3.8	2.9	0.17	2.5
5.4, 7.8	526.5	31.4	4.1	6.4	0.17	2.5
5.3, 7.8	639.3	38.6	4.4	9	0.17	2.7

(In Table 1 and 2, values of  $G$  are shown in correlated values.)

**Table 2** Experimental conditions (Series 2).

$T_{sh}$ [°C]	$G$ [kg/(m <sup>2</sup> s)]	$q$ [kW/m <sup>2</sup> ]	$P_i$ [MPa]	$T_s$ [°C]	$x_i$ [-]	$\Delta T_b$ [K]
4.3, 3.6	386.8	24.2	3.9	4.6	0.17	2.0
5.5, 8.0	403.1	27.5	3.7	1.9	0.18	2.7
5.8, 7.8	389.1	24.8	4.4	8.7	0.17	1.9
5.2, 8.4	391.6	22.7	4.6	10.6	0.18	1.8
5.1, 4.9	393.1	24.0	3.9	4.6	0.16	2.2
5.3, 7.4	388.1	23.5	4.2	7.4	0.17	2.0
5.3, 7.6	393.4	24.7	3.8	3.4	0.17	2.0
5.1, 7.6	389.2	25.2	3.9	4.2	0.17	2.0

of CO<sub>2</sub> were varied from about 200 to 700kg/(m<sup>2</sup>s). The difference in brine temperature between inlet and outlet was set at 3K, and the volumetric flow rate of the brine was calculated from the total amount of heat exchange.

### 3.3 Influence of mass flux

The average experimental and estimated heat transfer coefficients are represented in Fig. 3 over the mass flux for the conditions given in Table 1. Fig. 3 has an orthogonal coordinate system with mass flux on the x-axis and average heat transfer coefficient on the y-axis.

Fig. 3 shows that the experimental heat transfer coefficient appears to have a maximum value between 300 and 400kg/(m<sup>2</sup>s). Values of the heat transfer coefficient increase with increments in mass flux when the values of mass flux

are below 400kg/(m<sup>2</sup>s). On the other hand, the value of the heat transfer coefficient decreases with increments in mass flux when values of mass flux are above 400kg/(m<sup>2</sup>s); between 500 and 600kg/(m<sup>2</sup>s), the decrease tends to level out.

The tendencies of the estimated value by the two methods are completely different from each other. Curves from the Yoshida and Mori method increase in monotone with the increase in the mass flux. The reasons for this are that the value of the local heat transfer coefficient increases according to the mass flux, and the dryout quality does not change, as shown in Fig. 4. On the other hand, values of the average heat transfer coefficient using the Sun and Groll method are almost constant, in other words, are

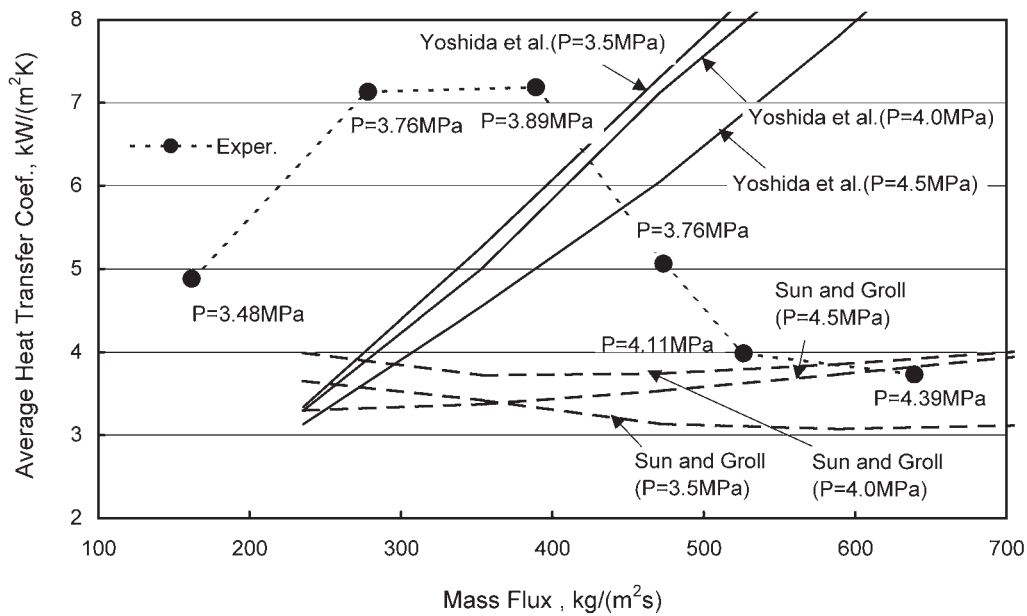


Fig. 3 Comparison of measured and calculated heat transfer coefficients.

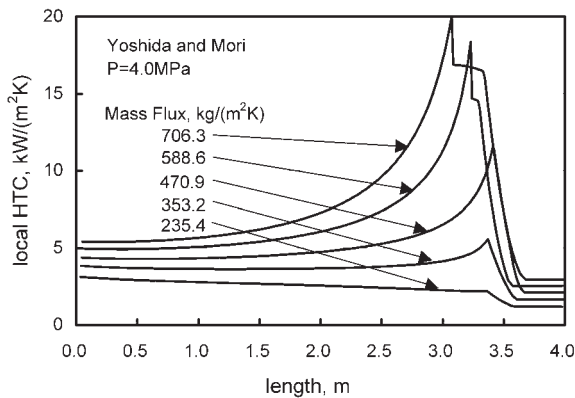


Fig. 4 Estimated heat transfer coefficient by Yoshida and Mori method.

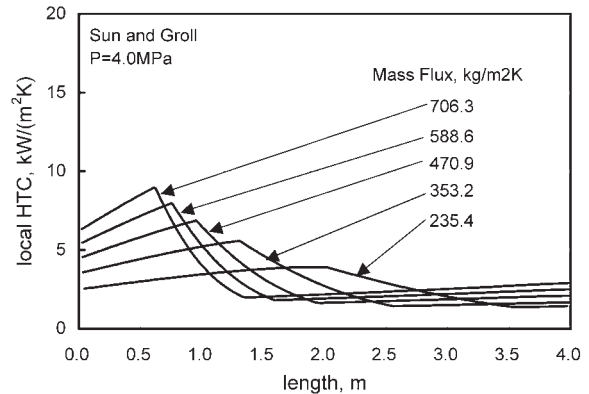


Fig. 5 Estimated heat transfer coefficient by Sun and Groll method.

not greatly dependent on mass flux. The effect of two influence factors (decrement of the dryout quality and increment of the local heat transfer coefficient) seems to have rivaled according to mass flux (Fig. 5). The tendency of the experimental heat transfer coefficient above  $500\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$  is expressed well by Sun and Groll method.

In case of R22, estimated average heat transfer coefficient using Yoshida and Mori method has a peak to the mass flux. In small mass flux region, the contribution of the increment in the local heat transfer coefficient is dominant to average heat transfer coefficient. On the other hand, in large mass flux region, the contribution of the decrement in dry-out quality is domi-

nant. Therefore, if the methods of predicting the dryout quality and of estimating convective heat transfer coefficient are modified, this experimental result will be expressed well.

### 3.4 Influence of evaporating pressure

Fig. 6 shows the experimental results of Table 2 and results estimated using the two methods. The coordinates of Fig. 6 show evaporating pressure on the x-axis and mean heat transfer coefficient on the y-axis. In this case, the heat transfer coefficient from experiments decreases with increments in pressure. This trend is qualitatively the same for the Yoshida and Mori results. The values by the Yoshida and Mori method are strongly influenced by pressure, but the values obtained using the Sun and Groll

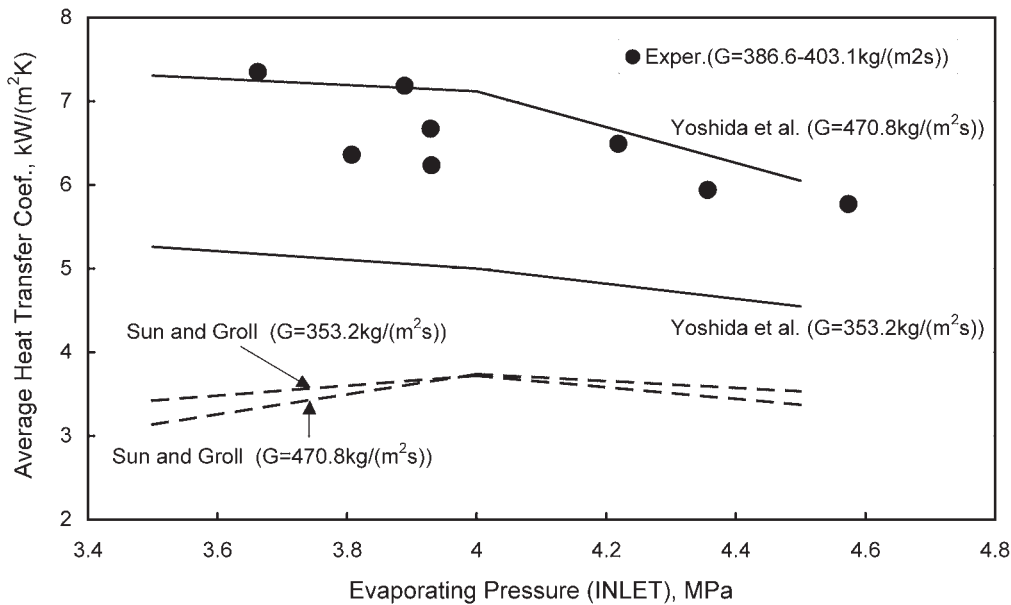


Fig. 6 Comparison of measured and calculated heat transfer coefficients.

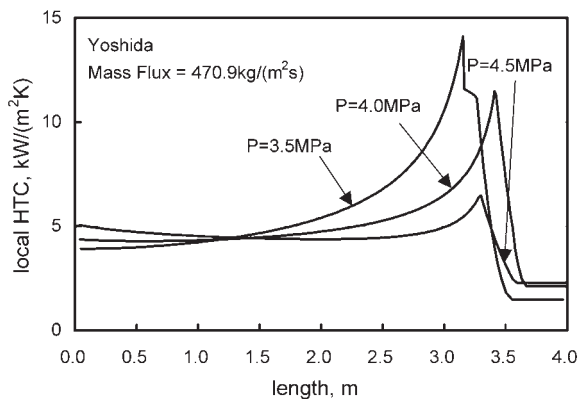


Fig. 7 Estimated heat transfer coefficient by Yoshida and Mori method.

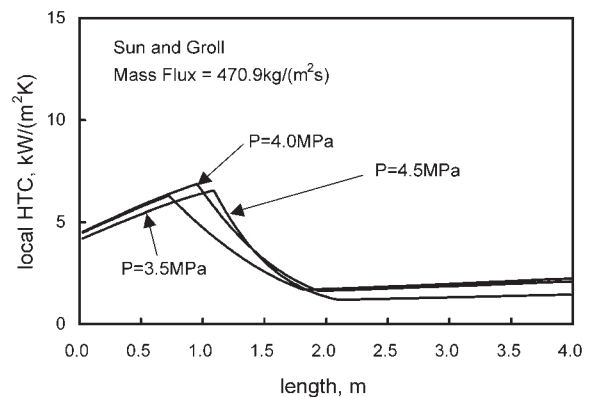


Fig. 8 Estimated heat transfer coefficient by Sun and Groll method.

method are not affected as much. This is the biggest difference between the two methods as shown in **Fig. 7** and **Fig. 8** (local HTC (heat transfer coefficient) vs. tube length). At a glance, the heat transfer coefficient calculated using the Yoshida and Mori method and that by experiment seem to coincide well, however note that the estimated dryout quality is much higher, as mentioned above.

#### 4. Conclusions

The conclusions of this report are as follows.

- The flow boiling heat transfer coefficient of CO<sub>2</sub> in a horizontal tube was measured.
- Two methods of estimation were evaluated. The estimated values obtained by neither method represent the characteristics of the experimental data, which peak at a certain mass flux.

In future, we will continue to study flow boiling heat transfer with a focus on visualization, measuring the local heat transfer coefficient, and concentrating also on the entrainment and deposition of CO<sub>2</sub>.

#### Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to Mr. Udagawa for his assistance with experiments at CRIEPI over many years.

#### Nomenclature

$A$	: heat transfer area	[m <sup>2</sup> ]
$C_p$	: specific heat capacity	[kJ/(kgK)]
$D$	: diameter	[m]
$G$	: mass flux of CO <sub>2</sub>	[kg/(m <sup>2</sup> s)]
$h$	: specific enthalpy	[kJ/kg]
$I$	: electrical current	[A]
$K$	: over-all heat transfer coefficient	[kW/(m <sup>2</sup> K)]
$L$	: length of tube	[m]
$Nu$	: Nusselt Number	[-]
$P$	: pressure	[MPa]
$Pr$	: Prandtl Number	[-]
$Q$	: amount of heat transfer	[kW]
$q$	: heat flux	[kW/m <sup>2</sup> ]
$R$	: resistance	[Ω]
$Re$	: Reynolds Number	[-]
$S$	: cross section area of CO <sub>2</sub> path	[m <sup>2</sup> ]
$t$	: inner tube thickness	[m]
$T$	: temperature	[°C]
$T_s$	: saturation temperature of CO <sub>2</sub>	[°C]
$V$	: volumetric flow rate	[m <sup>3</sup> /s]
	: voltage	[V]
$x$	: quality	[-]

#### Greek symbols

$\Delta t_m$	: logarithmic mean temperature difference.	[K]
$\alpha$	: heat transfer coefficient	[kW/(m <sup>2</sup> K)]
$\eta$	: heat balance	[-]
$\rho$	: density	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\mu$	: dynamic viscosity	[Pa · s]
$\lambda$	: thermal conductivity	[kW/(mK)]

#### Subscripts

$0$	: inner of inner tube
$1$	: outer of inner tube
$2$	: inner of outer tube
$A$	: based on wall temperature
$B$	: based on Colburn correlation
$b$	: brine
$i$	: inlet
$o$	: outlet
$r$	: refrigerant (CO <sub>2</sub> )
$sh$	: super heat at outlet
$w$	: wall

#### [Constant]

$$\lambda_{Cu} = 339\text{W}/(\text{mK})$$

### References

- 1) M. Saikawa and K. Hashimoto : "A Basic Study on CO<sub>2</sub> Heat Pump Especially for Hot Tap Water Supply", Proc. IEA Heat Pump Centre / IIR Workshop, Trondheim, Norway, (1997).
- 2) M. Saikawa, K. Hashimoto, T. Kobayakawa, K. Kusakari, M. Ito and H. Sakakibara : "Development of Prototype of CO<sub>2</sub> Heat Pump Water Heater for Residential Use", Proc. 4th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Purdue, (2000).
- 3) K. Kusakari : "Innovative Hot Water Supply Technology Conducive to Arresting Global Warming", Proc. 7th IEA Heat Pump Conf, (2002).
- 4) E. Hihara and S. Tanaka : "Boiling Heat Transfer of Carbon Dioxide in Horizontal Tubes", Proc. 4th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Purdue, (2000).
- 5) J. Pettersen : "Flow Vaporization of CO<sub>2</sub> in Microchannel Tubes Part I - II", Proc. 5th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Guangzhou, (2002).
- 6) Z. Sun Z and EA. Groll : "CO<sub>2</sub> flow boiling heat transfer in horizontal tubes, Part I -III", Proc. 5th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Guangzhou, (2002).
- 7) S. Yoshida, H. Mori, H. Hong and T. Matsunaga : Transactions of the Japanese Association of Refrigeration, **11** (1994), 67 (in Japanese).
- 8) H. Mori, S. Yoshida, Y. Kakimoto and K. Ohishi : Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, **16** (1999), 177 (in Japanese).
- 9) H.Mori, S. Yoshida, K. Ohishi and Y. Kakimoto : Proc. 3rd European Thermal Sciences Conf. 2000, Heidelberg, Vol. 2, (2000), 839.
- 10) A.P. Colburn : Trans. AIChE, **29** (1933), 174.
- 11) ASME : ANSI/ASME PTC19.1-1985, (1985).

# Mg量の異なる5000系アルミニウム合金板の 成形限界ひずみ\*

桑 原 利 彦\*\*                      梅 村 昌 史\*\*\*  
吉 田 健 吾\*\*\*\*                    黒 田 充 紀\*\*\*\*\*  
平 野 清 一\*\*\*\*\*                菊 田 良 成\*\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 65-72

## Forming Limit Strains of 5000 series Aluminum Alloys with Different Magnesium Contents

Toshihiko Kuwabara, Masashi Umemura, Kengo Yoshida,  
Mitsutoshi Kuroda, Seiichi Hirano, Yoshinari Kikuta

Forming Limit Curves (FLCs) of 5000 series aluminum alloys with different Mg contents, 2.5 and 5.5 mass%, are experimentally determined in detail using the Marciniak test. The forming limit strains of the Al-Mg 5.5% alloy are larger than those of the Al-Mg 2.5% alloy from uniaxial tension to near plane-strain tension regions, whereas the order of formability is reversed in the biaxial stretching region. To evaluate the work-hardening behavior of the test materials under biaxial tension and to determine appropriate anisotropic yield functions, biaxial tensile tests of the test materials are carried out using cruciform specimens. Moreover, forming limit strains of the test materials under proportional loading are calculated using the Marciniak-Kuczynski approach based on a phenomenological plasticity model with non-normality effects [Kuroda and Tvergaard, 2001, *J. Mech. Phys. Solids*, **49**, pp. 1239-1263]. The validity of the phenomenological plasticity analysis is discussed by comparing the observed FLCs with calculated ones.

### 1. 緒 言

輸送機器などの軽量化材料として、アルミニウム合金の役割はますます重要になりつつある。アルミニウム合金の適用をさらに推進するためには、成形シミュレーションを活用して、破断やスプリングバックなどの欠陥を迅

速に事前予測し、プレス作業の効率化を図ることが肝要である。

現象論的塑性理論に基礎をおく成形シミュレーションにおいて、成形限界<sup>1)</sup>やスプリングバック<sup>2)</sup>の計算値は、材料モデル(異方性降伏関数)に大きく依存することがわかっている。したがって、実用アルミニウム合金板の多軸応力下における塑性変形挙動を定式化し、得られた材料モデルに基づいて成形限界やスプリングバックを計算して、材料モデルの妥当性を実験との比較を通して検証することは、工学的にも材料学的にも重要な研究課題である。

自動車のボディパネル用材料として、5000系アルミニウム合金板が使用されているが、その成形限界線について興味深い実験結果が報告されている。すなわち、Mg量の異なる5000系アルミニウム合金板において、単軸引張領域と2軸張出領域で成形限界ひずみが逆転するという現象<sup>3~5)</sup>である。しかしこの現象が、現象論的

\* 第35回塑性加工春季講演会(平成16年5月)にて一部発表, 軽金属, **56** (2006), 323に掲載  
\*\* 東京農工大学大学院共生科学技術研究部物質機能科学部門  
\*\*\* 東京農工大学大学院機械システム工学専攻(現オリンピックバスメディカルシステムズ(株))  
\*\*\*\* 東京農工大学大学院機械システム工学科(現新日本製鐵(株))  
\*\*\*\*\* 山形大学工学部機械システム工学科  
\*\*\*\*\* 研究開発センター 第三部  
\*\*\*\*\* 研究開発センター 第五部

塑性理論に基づく数値解析手法により予測可能であるか否かを検証した研究報告はない。

そこで本研究では、Mg量の異なる2種類の5000系アルミニウム合金板を試験材料として用い、両供試材の材料モデリングと成形限界に関する実験と解析を行い、成形限界ひずみの逆転現象<sup>3~5)</sup>が現象論的塑性理論に基づく成形限界解析で再現できるかどうかを検証する。まず両供試材の2軸引張試験を行って、それらに適した異方性降伏関数を精密に同定する。次に、得られた異方性降伏関数を用いて、現象論的塑性理論に基づく成形限界解析を行う。さらに、平頭パンチ張出試験を行って、成形限界ひずみを精密に測定し、成形限界線を算出する。最後に成形限界線の実験値と計算値を比較することにより、現象論的塑性理論に基づく成形限界解析の妥当性ならびに適用限界を検証する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材として、Mg量の異なる2種類の5000系アルミニウム合金板のO材を用いた。板厚は1mmである。それらの化学組成をTable 1に、単軸引張試験で得られた機械的性質をTable 2に示す。以下、Mg量が2.5質量%の材料をAl-2.5% Mg、5.5質量%の材料をAl-5.5% Mgと記す。ASTM E112比較法により測定された、圧延面表層付近における平均結晶粒径はAl-2.5% Mgが19 $\mu$ m、Al-5.5% Mgが45 $\mu$ mである。表面粗さ(圧延方向、圧延直角方向)は、Al-2.5Mgが $R_z = (1.3 \pm 0.7, 2.8 \pm 1.0) \mu$ m、Al-5.5% Mgが $R_z = (1.2 \pm 0.5, 2.3 \pm 0.3) \mu$ mである。

Table 1 Chemical component of test materials. (mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Al-2.5%Mg	0.11	0.28	0.02	0.03	2.5	0.23	0.03	0.01	bal.
Al-5.5%Mg	0.03	0.06	0.27	<0.01	5.5	<0.01	0.01	0.03	bal.

Table 2 Mechanical properties of test materials.

Tensile direction /deg	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$c^*$ /MPa	$n^*$	$\alpha^*$	$r^{**}$
Al-2.5%Mg-0	89	411	0.30	0.003	0.78
-45	95	407	0.31	0.003	0.55
-90	99	367	0.25	0.001	0.66
Al-5.5%Mg-0	126	696	0.44	0.019	0.67
-45	128	626	0.39	0.013	0.71
-90	127	679	0.42	0.018	0.79

\* Approximated using  $\sigma = c(\alpha + \epsilon^p)^n$  for  $\epsilon^p = 0.002 \sim 0.20$

\*\* Measured at uniaxial plastic strain  $\epsilon^p = 0.09$

### 2.2 2軸引張試験

本供試材に適合する異方性降伏関数を同定するため、油圧サーボ制御2軸引張試験機を用いて、線形荷重経路における加工硬化特性を測定した。2軸引張試験に用いた十字形試験片の形状をFig. 1<sup>6)</sup>に示す。腕部には、レーザー加工にて、長さ60mm $\times$ 幅0.2mmのスリットを7.5mm間隔に入れ、60mm $\times$ 60mmの中心領域(応力測定部)の変形拘束を極力小さくしている。中心から7.5mmずつ離れた位置に各軸方向に2枚ずつ、計4枚の塑性域ゲージを貼り、ひずみ測定を行った。有限要素解析によれば、本試験片による応力測定誤差は、等2軸引張( $\sigma_x : \sigma_y = 1:1$ )において1.3%、平面ひずみ引張( $\sigma_x : \sigma_y = 2:1$ )においては、引張方向応力(最大主応力)で2.2%、幅方向(最小主応力)で3.2%である<sup>7)</sup>。

筆頭著者の研究室で設計製作した油圧サーボ制御2軸引張試験機<sup>6)</sup>を用いて、応力比 $\sigma_x : \sigma_y$ (圧延方向:圧延直角方向)を一定に保持して2軸引張試験を行った。単軸引張( $\sigma_x : \sigma_y = 1:0$ および $0:1$ )の場合はJIS13B号試験片を使用した。2軸応力を受ける供試材の塑性変形特性を定量的に評価するため、線形荷重経路における等塑性仕事面<sup>8,9)</sup>の測定を行った。応力比は $\sigma_x : \sigma_y = 1:0, 4:1, 2:1, 4:3, 1:1, 3:4, 1:2, 1:4, 0:1$ の9通りとした。塑性仕事と塑性流動応力の関係式としては、圧延方向の単軸引張試験から得られる真応力-対数塑性ひずみ曲線を基準とした。すなわち、圧延方向の単軸引張試験において、対数塑性ひずみ $\epsilon_0^p (= \epsilon_x^p)$ が既定値に達するまでになされた単位体積当たりの塑性仕事 $W$ を測定し、他の応力比においては、 $W$ と等量の塑性仕事を与える応力点( $\sigma_x, \sigma_y$ )を主応力空間にプロットして等塑性仕事面を求めた。

### 2.3 成形限界ひずみの測定

供試材に様々な不等2軸引張を付与し、成形限界線図を測定するために、Marciniak-Kuczynskiの提案<sup>10,11)</sup>に基づく、平頭パンチを用いた張出試験機を設計・製作

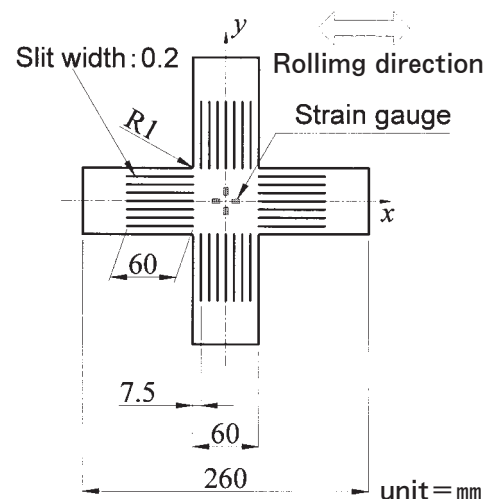


Fig. 1 Cruciform specimen for biaxial tensile test.

した。本試験機概念図を Fig. 2 に示す。パンチは直径 100mm の円筒形とし、パンチ肩とダイス肩の丸味半径はともに 15mm とした。試験片の全周はロックビードで完全に固定され、パンチと試験片の間はテフロンシートにて潤滑を行う。試験片は  $200 \times w$  の長方形とし、板幅  $w$  を変えて複数枚用意した。また試験片と同形状かつ中央部分に直径 30mm の穴をあけた補助板を用意した。それらを 2 枚重ねにして成形することにより、パンチ底の試験片には均一なひずみに加えられ、材料をパンチ底で破断させることができる。単軸引張における成形限界ひずみは JIS13B 号試験片を用いて測定した。等 2 軸引張における成形限界ひずみについては液圧バルジ試験による測定も行った。なお、すべてのひずみ比において、試験回数は 2 回とした。

ひずみの測定には 2mm 角の格子を用い、破断部近傍における複数の格子の寸法変化からひずみを決定し、それらの最大値を成形限界ひずみと定義した。さらに成形限界ひずみの測定値をひずみの座標空間にプロットし、それらに外接する線を描いて、成形限界線を求めた。

### 3. 成形限界ひずみの数値解析

#### 3.1 構成則

ひずみ局所化過程を精密に解析するためには、降伏曲面上の尖り点を考慮した構成則を用いることが必要不可欠である<sup>12~14)</sup>。本解析では尖り点を直接モデル化せず、滑らかな降伏曲面を仮定しつつも塑性ひずみ速度の非法線性により尖り点効果を考慮した Kuroda-Tvergaard の非法線則<sup>14)</sup>を適用する。微小弾性変形および有限塑性変形を考え、変形速度  $\mathbf{D}$  (速度勾配の対称成分) を次式のように分解する。

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^e + \mathbf{D}^p = \mathbf{D}^e + \dot{\Phi} \mathbf{N}^p \quad (1)$$

ここで、上付き添え字 e, p はそれぞれ弾性成分および塑性成分を意味する。また  $\mathbf{N}^p$  は  $\mathbf{D}^p$  の方向を表し、 $\dot{\Phi}$  は非負のスカラー値 (超過応力関数) である。状態変数は Cauchy 応力  $\boldsymbol{\sigma}$  と直交異方性の方向を表す基底ベクトル  $\mathbf{n}_i$ 、相当塑性ひずみ  $\bar{\varepsilon}$  とする。これらの発展式は次のようになる。

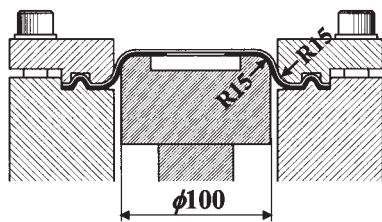


Fig. 2 Schematic diagram of punch stretch forming test apparatus.

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \dot{\boldsymbol{\sigma}} - \boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\omega} = \mathbf{C}^e : \mathbf{D}^e = \mathbf{C}^e : \mathbf{D} - \dot{\Phi} \mathbf{C}^e : \mathbf{N}^p \quad (2)$$

$$\dot{\mathbf{n}}_i = \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{n}_i \quad (3)$$

$$\bar{\varepsilon} = \int \dot{\bar{\varepsilon}} dt, \dot{\bar{\varepsilon}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \dot{\Phi} \quad (4)$$

ここで、 $\mathbf{C}^e$  は弾性構成テンソルである。 $(\dot{\bullet})$  は客観性のある速度を意味し、スピン  $\boldsymbol{\omega}$  は簡単のため連続体スピン  $\mathbf{W}$  (速度勾配の反対称成分) とおく。

本研究ではひずみ速度効果を考慮した弾・粘塑性体を仮定する。動的降伏曲面は次式のように与える。

$$f = J(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{n}_i, \bar{\varepsilon}) - g(\bar{\varepsilon}) \left( \frac{\dot{\Phi}}{\dot{\Phi}_0} \right)^m = 0 \quad (5)$$

ここで、 $J$  は相当応力である。また、 $m$  はひずみ速度感受性指数であり、 $g$  は材料のひずみ硬化を、 $\dot{\Phi}_0$  はひずみ速度の基準値を表す。

次に、動的降伏曲面の単位外向き法線を  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{n}$  に垂直でかつ  $\mathbf{n}$  と  $\mathbf{D}^p$  ( $(\dot{\bullet})'$  は偏差成分) とで作られる面内にある方向を  $\mathbf{m}$  とし、 $\mathbf{D}^p$  の方向  $\mathbf{N}^p$  を次式で定義する。

$$\mathbf{N}^p = \mathbf{n} + \delta \mathbf{m} \quad (6)$$

$\delta$  はスカラー値である。 $\mathbf{D}^p$  は  $\mathbf{D}$  の方向に依存すると仮定し、 $\delta$  を次式で与える。

$$\delta = \tan \theta^p, \theta^p = \begin{cases} \bar{\alpha} \theta & \text{for } \bar{\alpha} \theta \leq \theta_{\text{crit}}^p, \\ \theta_{\text{crit}}^p & \text{for } \bar{\alpha} \theta > \theta_{\text{crit}}^p \end{cases} \quad (7)$$

$$\theta = \cos^{-1}[(\mathbf{n} : \mathbf{D}') / \|\mathbf{D}'\|] \quad (8)$$

$$\bar{\alpha} = 1 / [c(g/G) + 1] \quad (9)$$

ここに、 $\theta^p$  は  $\mathbf{D}^p$  と  $\mathbf{n}$  とのなす角度、 $\theta$  は  $\mathbf{D}'$  と  $\mathbf{n}$  とのなす角度、 $\theta_{\text{crit}}^p$  は非法線性の限界角度を規定する。 $c$  は比例係数、 $G$  はせん断弾性係数である。

接線係数法<sup>15)</sup>を用いて、時刻  $t$  と  $t + \Delta t$  間の  $\Delta \Phi$  を線形補間により次式で与える。

$$\Delta \Phi = \Delta t [(1 - \chi) \dot{\Phi}_t + \chi \dot{\Phi}_{t + \Delta t}] \quad (10)$$

ここで、 $\chi$  は  $0 \leq \chi \leq 1$  の定数である。下付き添え字  $t$  および  $t + \Delta t$  はそれぞれ時刻  $t, t + \Delta t$  における値であることを表す。 $\dot{\Phi}_{t + \Delta t}$  をテイラー展開で 1 次項まで近似し、式(10)に代入すると次式を得る。

$$\Delta \Phi = \dot{\Phi} \Delta t = \Delta t \left[ \frac{\dot{\Phi}_t}{1 + \xi} + \frac{\xi}{h(1 + \xi)} \mathbf{N}^n : \mathbf{C}^e : \mathbf{D} \right] \quad (11.a)$$



$$\xi = \chi \Delta t \left( \frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial J} \right)_t \bar{h} \quad (11.b)$$

$$\bar{h} = \mathbf{N}^n : \mathbf{C}^e : \mathbf{N}^p - \left( \frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial \varepsilon} \right)_t \left( \frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial J} \right)_t^{-1} \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (11.c)$$

ここで、 $\mathbf{N}^n = \partial J / \partial \boldsymbol{\sigma}$ である。式(11.a)を式(2)に代入すると、速度形の弾・粘塑性構成則が得られる。

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{C}^{\text{tan}} : \mathbf{D} - \frac{\dot{\Phi}_t}{1 + \xi} \mathbf{C}^e : \mathbf{N}^p \quad (12.a)$$

$$\mathbf{C}^{\text{tan}} = \mathbf{C}^e - \frac{\xi}{h(1 + \xi)} (\mathbf{C}^e : \mathbf{N}^p) \otimes (\mathbf{N}^n : \mathbf{C}^e) \quad (12.b)$$

本研究では相当応力  $J$  の定義に Yld2000-2d<sup>16)</sup>を援用する。

$$J \equiv \left[ \frac{1}{2} \{ |X'_1 - X'_2|^M + |2X''_2 + X'_1|^M + |2X'_1 + X''_2|^M \} \right]^{1/M} \quad (13.a)$$

$X'_i, X''_i$  ( $i = 1, 2$ ) は2階のテンソル  $\mathbf{X}', \mathbf{X}''$  の主値であり、次式より計算される。

$$X'_i = \frac{1}{2} \left( X'_{xx} + X'_{yy} \pm \sqrt{(X'_{xx} - X'_{yy})^2 + 4X'^2_{xy}} \right) \quad (13.b)$$

$$X''_i = \frac{1}{2} \left( X''_{xx} + X''_{yy} \pm \sqrt{(X''_{xx} - X''_{yy})^2 + 4X''^2_{xy}} \right) \quad (13.c)$$

$\mathbf{X}', \mathbf{X}''$  は、テンソル  $\mathbf{L}', \mathbf{L}''$  を用いて異方性主軸座標系  $\hat{x}_i$  における Cauchy 応力成分  $\hat{\sigma}_{ij} (= \mathbf{n}_i \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}_j)$  を線形変換 ( $[\mathbf{X}'] = [\mathbf{L}'] [\hat{\boldsymbol{\sigma}}]$ ,  $[\mathbf{X}'] = [\mathbf{L}'] [\hat{\boldsymbol{\sigma}}]$ ) して得られる。 $\mathbf{L}', \mathbf{L}''$  は次式のように与えられている。

$$\begin{bmatrix} L'_{11} \\ L'_{12} \\ L'_{21} \\ L'_{22} \\ L'_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2/3 & 0 & 0 \\ -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & -1/3 & 0 \\ 0 & 2/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_7 \end{bmatrix} \quad (14.a)$$

$$\begin{bmatrix} L''_{11} \\ L''_{12} \\ L''_{21} \\ L''_{22} \\ L''_{66} \end{bmatrix} = \frac{1}{9} \begin{bmatrix} -2 & 2 & 8 & -2 & 0 \\ 1 & -4 & -4 & 4 & 0 \\ 4 & -4 & -4 & 1 & 0 \\ -2 & 8 & 2 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 9 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \alpha_5 \\ \alpha_6 \\ \alpha_8 \end{bmatrix} \quad (14.b)$$

ここで、 $\alpha_1 \sim \alpha_8$  は異方性パラメータであり、これらは、 $\sigma_0, \sigma_{45}, \sigma_{90}, \sigma_b, r_0, r_{45}, r_{90}, r_b$  を用いて決定した。ここで  $\sigma_\alpha, r_\alpha$  は圧延方向から  $\alpha^\circ$  度方向の引張試験から測定される塑性流動応力と  $r$  値、 $\sigma_b, r_b$  は等2軸引張状態での塑性流動応力と塑性ひずみ増分比  $d\varepsilon_y^p / d\varepsilon_x^p$  である。

液圧バルジ試験から相当応力-相当塑性ひずみ曲線を測定し、それらを Voce の式

$$g(\bar{\varepsilon}) \equiv Y_\infty - (Y_\infty - Y_0) \exp(-C\bar{\varepsilon}) \quad (15)$$

で近似してひずみ硬化関数を求め、成形限界解析に用いた。ここで  $Y_0$  は初期降伏応力 ( $\bar{\varepsilon} = 0$ ) を、 $Y_\infty$  は塑性流動応力の上限値 ( $\bar{\varepsilon} \rightarrow \infty$ ) を表す。測定された相当応力-相当塑性ひずみ曲線と Voce の式による近似曲線の比較を Fig. 3 に示す。Voce の式は、両供試材の加工硬化特性を精度よく近似している。両供試材において同定された、材料定数  $Y_\infty, Y_0, C$  の値を Table 3 に示す。

### 3.2 Marciniak-Kuczynski モデルによる成形限界解析

Marciniak-Kuczynski (M-K) モデル<sup>10)</sup>に基づいて成形限界ひずみを解析する。Fig. 4 に示すように、板材には板厚がわずかに薄い部分 (バンド) が変形当初から存在し、そこに変形が集中して破断に至ると仮定する。固定座標系を  $x_i$ 、バンドと直交する単位ベクトルを  $\bar{\mathbf{m}} = (\cos \Psi, \sin \Psi)$  とする。 $\Psi$  は  $\bar{\mathbf{m}}$  と  $x_1$  軸とのなす角度である。初期のバンド内部、外部の板厚をそれぞれ  $h_0^b, h_0$  とし、初期板厚不整量を  $f_0 = h_0^b / h_0$  とおく。添え字 0 は初期状態、b はバンド内部の値であることを表す。平面応力状態を仮定すると、バンド境界面における

Table 3 Values of constants for work hardening curves of test materials given by Eq.(15)

	$Y_\infty$ /MPa	$Y_0$ /MPa	C
Al-2.5%Mg	290	101	8.51
Al-5.5%Mg	450	133	5.94

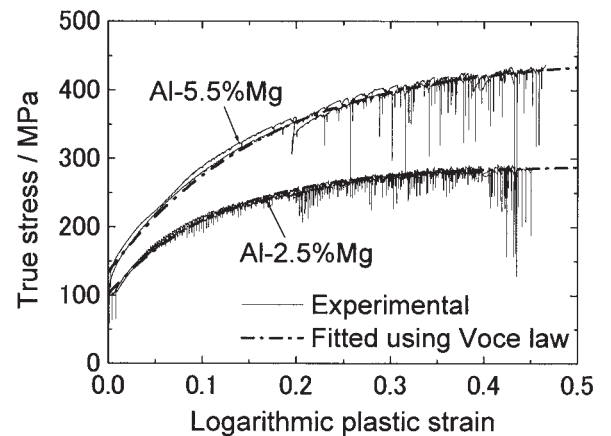


Fig. 3 Equivalent stress-strain curves measured using hydraulic bulging tests, compared with approximated curves based on the Voce law.

ひずみの適合条件より、速度勾配  $L_{ij}$  に関して次式が得られる。

$$L_{ij}^b = L_{ij} + \dot{c}_i \bar{m}_j \quad (i, j = 1, 2) \quad (16)$$

ここで、 $\dot{c}_i$  は後に決定される係数である。さらに、バンド境界面における力の平衡条件から次式を得る。

$$\bar{m}_i \sigma_{ij}^b h^b = \bar{m}_i \sigma_{ij} h \quad (i, j = 1, 2) \quad (17)$$

上式を速度形に変形し、平面応力状態の条件および式(12)、(16)を代入して  $L_{ij}^b$  を消去すると、 $\dot{c}_1, \dot{c}_2$  を未知数とする代数方程式が得られる。それらを  $\dot{c}_1, \dot{c}_2$  について解き、式(16)に代入すると  $L_{ij}^b$  が求まり、バンド内部と外部の速度勾配が得られる。

### 3.3 解析方法

ヤング率は65GPa、ポアソン比は0.3、後述の4.2節に示す実験結果により、降伏関数 Yld2000-2d の次数は  $M = 6$  とする。また、 $m = 0.0002, \dot{\Phi}_0 = 0.0005 \text{ s}^{-1}$  とした。ひずみ硬化関数は、おのおのの供試材に対して Table 3 のように決定した。非線形則に含まれる係数は、Kuroda-Tvergaard<sup>14)</sup> にならない、 $c = 3$ 、および  $\theta_{\text{crit}}^p = 20^\circ$  とした。平面応力状態であるためバンド外部の変形は、 $L_{13} = L_{31} = L_{23} = L_{32} = 0$  となり、さらに  $L_{12} = L_{21} = D_{12} = W_{12} = 0$  とする。本解析では  $D_{11}, D_{22}$  を規定し、さまざまな負荷経路に対して成形限界を解析する。ひずみ速度は  $D_{11} = 0.005 \text{ s}^{-1}$  とした。

成形限界の解析手順は以下の通りである。ひずみ比  $\rho (\equiv D_{22}/D_{11})$  を一定に保ち、初期バンド角度  $\Psi_1$  を  $0 \leq \Psi_1 \leq 90^\circ$  の範囲で  $1^\circ$  ずつ変化させて、バンド内外部の変形を解析する。このとき  $\mathbf{D}^b$  の主値の最大値  $\varepsilon_1^b$  が  $\varepsilon_1^b/D_{11} > 10000$  に達した瞬間をひずみ局所化の発生と定義し、そのときのバンド外部のひずみを  $\varepsilon_{11}^L, \varepsilon_{22}^L$  とする。そして  $\varepsilon_{11}^L$  を最小にする  $\Psi_1$  を決定し、その  $\Psi_1$  に対応する  $\varepsilon_{11}^L, \varepsilon_{22}^L$  を成形限界ひずみ  $\varepsilon_{11}^*, \varepsilon_{22}^*$  と定義する。同様の解析を種々の  $\rho$  について繰り返すことにより一連の成形限界線が得られる。

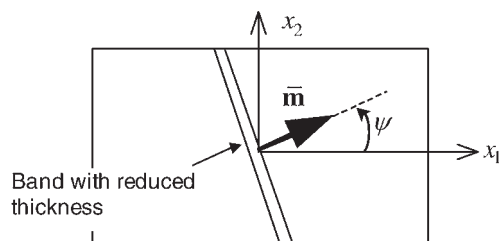


Fig. 4 Thin sheet with an initial thickness imperfection.

## 4. 結果と考察

### 4.1 2軸引張試験結果

2軸引張試験により得られた無次元化等塑性仕事面の測定結果を Fig. 5 に示す。比較のため、von Mises, Hill の2次<sup>17)</sup> および Hosford の降伏関数<sup>18)</sup> による降伏曲面もあわせて示す。Hill の2次および Hosford の降伏条件式の係数は Table 2 の  $r$  値を用いて決定した。Hosford の降伏条件式の次数は fcc 金属に推奨される8とした。両供試材ともに、等塑性仕事面は相似形状を保たず、いわゆる異方硬化挙動<sup>8, 9)</sup>が確認された。すべての応力比において、等塑性仕事面は加工硬化の進展に伴い、von Mises の降伏曲面から Hosford の降伏曲面に近づく傾向を示した。同様の異方硬化挙動は6000系ア

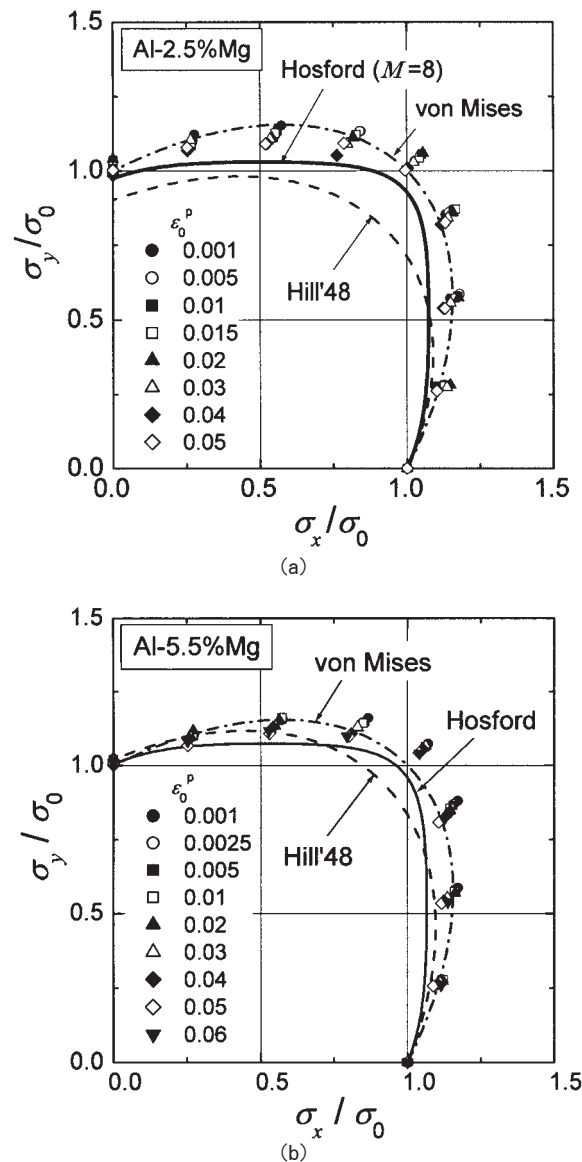


Fig. 5 Comparison of experimental data points for contours of plastic work with theoretical yield loci. Each symbol corresponds to a contour of plastic work for a particular value of  $\varepsilon_0^p$ . (a) Al-2.5%Mg. (b) Al-5.5%Mg.

ルミニウム合金板でも確認されている<sup>19)</sup>。

次に本供試材の異方硬化挙動を精度よくモデル化するべく、Yld2000-2d 降伏条件式<sup>16)</sup>との比較を行った。結果を Fig. 6 に示す。fcc 金属に対して推奨されている次数  $M=8$  で計算を行った場合、荷重比 2:1 および 1:2 付近で、応力を実験値より小さめに予測している。一方、次数を  $M=6$  として計算すると、実験値と計算値の差は Al-2.5%Mg では最大で 4% ( $M=8$  では最大 8%)、Al-5.5%Mg では最大で 6% ( $M=8$  では最大 10%) と、両供試材において  $M=6$  の方が  $M=8$  に比べて実験点との一致の度合いは向上した。

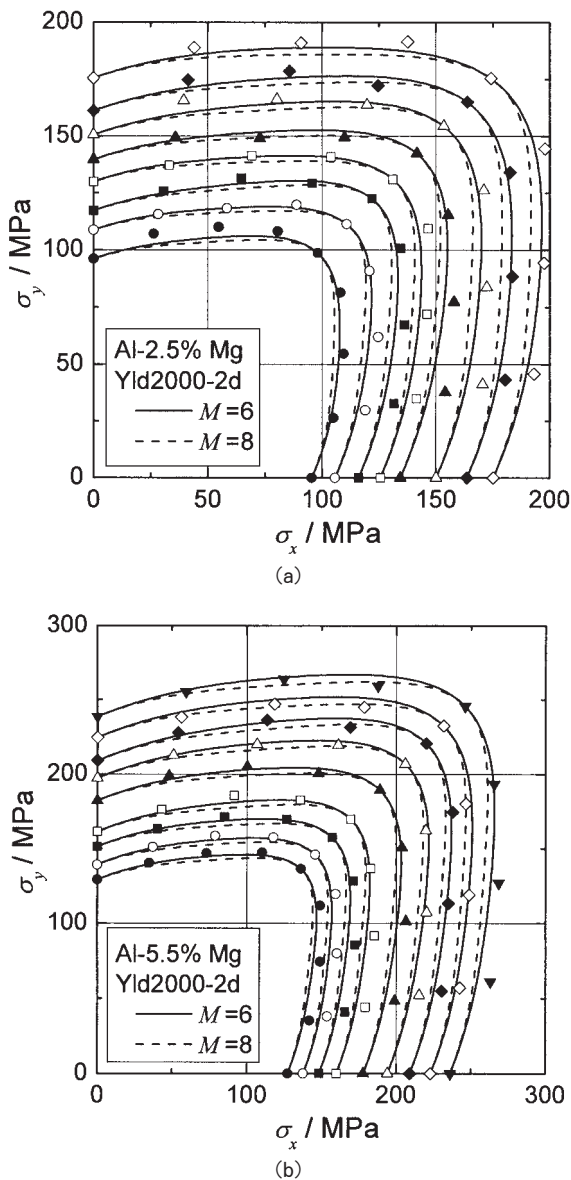


Fig. 6 Comparison of experimental data points representing contours of plastic work with Yld2000-2d yield loci. (a) Al-2.5%Mg. (b) Al-5.5%Mg. Each symbol corresponds to a contours of plastic work for a particular value of  $\epsilon_p^0$ : ●0.001; ○0.0025; ■0.005; □0.01 ▲0.02; △0.03; ◆0.04; ◇0.05; ▼0.06.

線形応力経路における塑性ひずみ増分ベクトルの方向と理論降伏曲面の法線ベクトル方向の比較を Fig. 7 に示す。Fig. 6 同様、次数  $M=6$  の Yld2000 降伏関数による計算値が実験値に最もよい一致を示している。したがって、法線則の観点からも、同降伏関数が本供試材の塑性変形挙動を記述する上で最も適した降伏関数であると結論できる。

#### 4.2 成形限界線の測定値と計算値の比較

本供試材の成形限界線の測定結果を Fig. 8 に示す。単軸引張から平面ひずみ引張の範囲では Al-5.5%Mg の成形限界ひずみが Al-2.5%Mg のそれよりも大きい。一方、大半の 2 軸引張領域では、Al-2.5%Mg の成形限界ひずみが Al-5.5%Mg のそれよりも大きい。これは従来の研究報告<sup>3-5)</sup>における実験結果の傾向と一致する。液圧バルジ試験と平頭パンチ張出試験ではほぼ同一の成形限界ひずみが得られた。

M-K モデルによる成形限界線の計算値と実験値の比較を Fig. 9 に示す。計算においては、 $M=6$  とした Yld2000 降伏関数を用い、初期不整  $f_0$  は 0.9999~0.99 の間で変化させた。ちなみに、表面粗さの測定値 (2.1 節参照) から推定される初期不整は、両供試材ともに

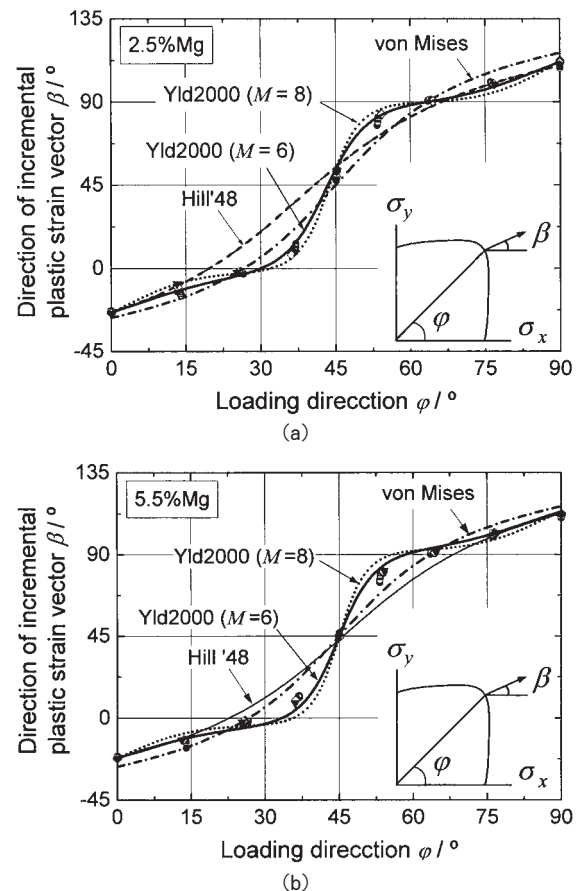


Fig. 7 Directions of the incremental plastic strain vectors,  $\beta$ , compared with directions of the local outward normals to theoretical yield loci. (a) Al-2.5%Mg. (b) Al-5.5%Mg.

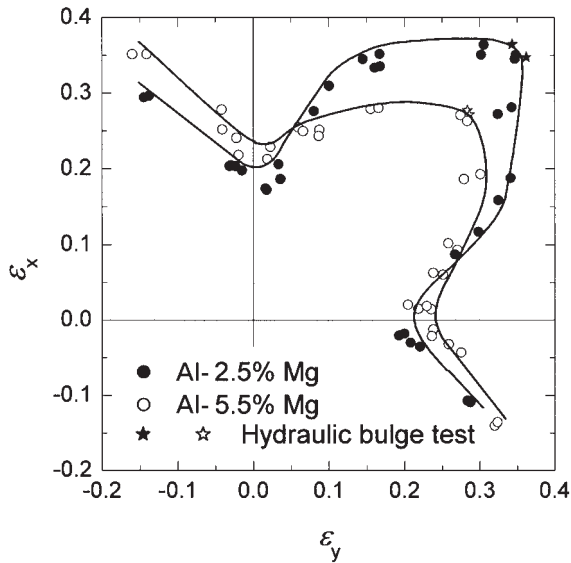


Fig. 8 Experimental forming limit curves.

$f_0 = 0.998 \sim 0.999$ である。Al-5.5%Mgでは $f_0=0.997 \sim 0.999$ に対して計算値と実験値はおおむね一致しており、材料モデリングおよび成形限界解析手法の妥当性を示している。一方 Al-2.5%Mgの成形限界ひずみは、同程度の $f_0$ 値に対して、2軸引張ひずみ域の計算値は実験値よりも小さくなった。この差異の原因は现阶段では不明であるが、降伏関数と流動則に基づく現象論的な材料モデルでは捕らえきれていない、材料学的な因子が影響しているものと考えられる。

Fig. 9(b)において、Fig. 9(a)における $f_0=0.999$ と0.995の計算値（一点鎖線）を再掲載しているが、Al-2.5%Mgの成形限界線はAl-5.5%Mgのそれに比べて全体的に小さく計算されており、成形限界ひずみの逆転現象は再現できなかった。

今後は集合組織解析なども行い、Mg量の差異が成形限界ひずみの逆転現象を生じさせる材料学的因子の解明に向けて、さらに研究を推進する予定である。

## 5. 結 言

Mg量の異なる2種類の5000系アルミニウム合金板を対象として2軸引張試験を行い、それらに適した異方性降伏関数を精密に同定した。さらに得られた異方性降伏関数を用いて、現象論的塑性理論に基づく成形限界解析を行った。加えて、平頭パンチ張出試験により、両供試材の成形限界線を精密に測定し、計算値と比較した。以上の方法より、現象論的塑性理論に基づく成形限界解析の妥当性ならびに適用限界を検証した。以下の知見を得た。

(1) 両供試材ともに、等塑性仕事面は相似形状を保たず、いわゆる異方硬化挙動が確認された。すべての応力

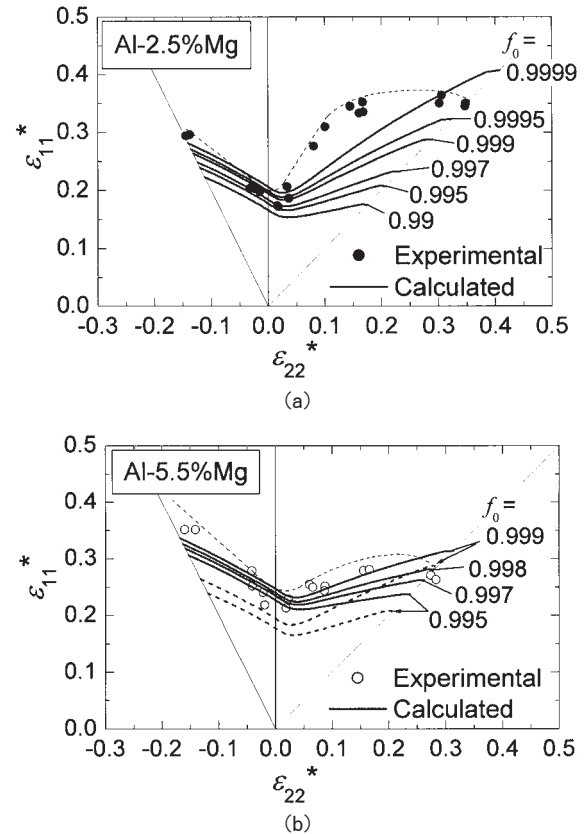


Fig. 9 Comparison of experimental and theoretical forming limit curves. (a) Al-2.5%Mg. (b) Al-5.5%Mg.  $\epsilon_{11}^*$ // rolling direction.

比において、等塑性仕事面は加工硬化の進展に伴い von Mises の降伏曲面から Hosford の降伏曲面に近づく傾向を示した。測定された等塑性仕事面の形状は、Yld2000 降伏関数ではほぼ近似できることがわかった。

(2) 成形限界ひずみの測定結果としては、単軸引張から平面ひずみ引張の範囲では Al-5.5%Mg の成形限界ひずみが Al-2.5%Mg のそれよりも大きくなり、大半の2軸引張領域では、Al-2.5%Mg の成形限界ひずみが Al-5.5%Mg のそれよりも大きくなり、成形限界ひずみの逆転現象が観察された。これは従来の研究報告<sup>3~5)</sup>における実験値の傾向と一致する。

(3) M-K モデルによる成形限界ひずみの計算値と実験値の比較では、Al-5.5%Mg では計算値と実験値はおおむね一致した。一方 Al-2.5%Mg の成形限界ひずみは、等2軸引張以外の2軸引張ひずみ域において、計算値よりも実験値の方が大きくなった。この差異の原因は现阶段では不明であるが、降伏関数に基づく現象論的な材料モデルでは捕らえきれていない材料学的な因子が影響しているものと考えられる。

(4) Al-2.5%Mg の成形限界線は Al-5.5%Mg のそれに比べて全体的に小さく計算され、成形限界ひずみの逆転現象は再現できなかった。

## 参 考 文 献

- 1) M. Kuroda, V. Tvergaard : Int. J. Solids and Struct., **37** (2000), 5037-5059.
- 2) 桑原利彦 : 塑性と加工, **44** (2003), 234-239.
- 3) 小原嗣朗, 勝田基嗣 : 軽金属, **28** (1978), 277-283.
- 4) 菊田良成 : 第 52 回塑性加工連合講演会講演論文集, (2001), 357-358.
- 5) R. Pearce and D. Ganguli : J. Inst. Metals, **100** (1972), 289-295.
- 6) 桑原利彦, 池田 聡 : 塑性と加工, **40** (1999), 61-65.
- 7) T. Kuwabara, A. Van Bael, E. Iizuka : Acta Mater., **50/14** (2002), 3717-3729
- 8) R. Hill and J. W. Hutchinson : J. Appl. Mech., **59** (1992), S1-S9.
- 9) R. Hill, S. S. Hecker and M. G. Stout : Int. J. Solids Struct., **31** (1994), 2999-3021.
- 10) Z. Marciniak and K. Kuczynski : Int. J. Mech. Sci., **9** (1967), 609-620.
- 11) Z. Marciniak, K. Kuczynski and T. Pokora : Int. J. Mech. Sci., **15** (1973), 789-805.
- 12) 後藤 學 : 機械の研究, **33** (1981), 369-374 ; **33** (1981), 497-502, **33** (1981), 600-606.
- 13) S. Storen and J. R. Rice : J. Mech. Phys. Solids, **23** (1975), 421-441.
- 14) M. Kuroda and V. Tvergaard : J. Mech. Phys. Solids, **49** (2001), 1239-1263.
- 15) D. Peirce, C. F. Shih and A. Needleman : Comp. Struct. **18** (1984), 875-887.
- 16) F. Barlat, J. C. Brem, J. W. Yoon, K. Chung, R. E. Dick, D. J. Lege, F. Pourboghra, S. H. Choi and E. Chu : Int. J. Plasticity, **19** (2003), 1297-1319.
- 17) R. Hill : Proc. Roy. Soc. London, **A193** (1948), 281-297.
- 18) R. W. Logan and W. F. Hosford : Int. J. Mech. Sci., **22** (1980), 419-430.
- 19) 桑原利彦, 栗田圭一 : 軽金属, **50** (2000), 2-6.

# Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Sheets Produced by Isothermal Rolling\*

Hiroki Tanaka\*\*, Yasunori Nagai\*\*\*, Yoshifumi Oguri\*\*\*,  
Mineo Asano\*\*\* and Hideo Yoshida\*\*\*\*

The microstructure and mechanical properties of AA5083 aluminum alloy sheets consisting of well developed  $\beta$ -fiber texture were investigated. In order to maintain rolling textures after final annealing, the materials were rolled isothermally at 623K by making use of heated rolls and reheating process every pass up to final thickness of 1mm. The isothermal rolled sheets consisted of fine subgrain structures through the thickness with a high proportion of low angle boundary less than  $15^\circ$ . Tensile properties showed anisotropy clearly regarding elongation and Lankford value. In the isothermal rolled sheets, the elongation of  $0^\circ$  to rolling direction was below 20% and Lankford value of  $45^\circ$  to rolling direction was over 1.5. Therefore, the average Lankford value indicated 1.0. The yield strength of the isothermal rolled sheets was about 40% higher than that of the cold rolled sheets because of subgrain structures. The low ductility of  $0^\circ$  to rolling direction on the isothermal rolled sheets seemed to reduce drawability at room temperature. The warm drawability of the isothermal rolled sheets improved and was superior to the cold rolled sheets because of increasing ductility and keeping higher strength than the cold rolled sheets.

## 1. Introduction

It was known in low-carbon steels that Lankford ( $r$ ) value had a good relationship with drawing formability<sup>1)</sup>. High Lankford value leads to excellent deep-drawability. It was also known that Lankford value was related to texture strongly in aluminum alloy sheets<sup>2)</sup> as well as low-carbon steels<sup>3)</sup>. Generally, main component in O-temper of aluminum alloy sheets is  $\{001\}\langle 100\rangle$  cube component. In such case, it is predicted by Taylor model that Lankford value is below 1.0, especially a significantly smaller one of  $45^\circ$  to rolling direction<sup>2)</sup>. Meantime, the texture consisted of the  $\beta$ -fiber( $\{011\}\langle 211\rangle$ - $\{123\}\langle 634\rangle$ - $\{112\}\langle 111\rangle$ ) after cold rolling in aluminum alloy sheets<sup>4,5)</sup>, and it was expected according to Taylor model that the  $\beta$ -fiber increased Lankford value of  $45^\circ$  to rolling direc-

tion<sup>2)</sup>. Such cold rolled sheets are not suitable for press forming because of low ductility. If a sheet is prepared with thermal stability in microstructure, high Lankford value with adequate ductility is gained by remaining  $\beta$ -fiber after a specified heat treatment.

In prior studies<sup>6,7)</sup>, it was revealed that AA7475 based aluminum alloy sheets containing zirconium by controlled warm rolling have the strong  $\{011\}\langle 211\rangle$  brass component after the solution heat treatment at 753K. These sheets had high Lankford values of  $45^\circ$  to rolling direction and increased strength by subgrain structure less than  $3\mu\text{m}$ . It is hard to examine formability on heat-treatable alloy such as AA7475 aluminum alloy. The thermal stability of A5083 aluminum alloys has been investigated by making use of plane strain compression test<sup>8)</sup>. Due to this study, it was found that AA5083 aluminum alloy sheets deformed at not lower than 623K and under control of strain rate in 5/s and below have the property of thermal stability.

In the present work, AA5083 aluminum alloy sheets were prepared under control of temperature and strain rate according to the above

\* The main part of this paper was presented at Materials Transactions, 48 (2007), 2008-2013

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

\*\*\* No.5 Department, Research & Development Center.

\*\*\*\* Research & Development Center. Dr of Eng.

results of the plane strain compression test. These materials were also investigated about microstructures and drawing formability comparing with conventional AA5083 aluminum alloy sheets produced by cold rolling.

## 2. Experimental procedures

Samples of AA5083, of which the composition is given in **Table 1**, were prepared according to the procedure shown in **Table 2**. The alloy AA5083 was cast into slabs by a standard semi-continuous direct chill technique. The slab was homogenized at 738K for 43.2ks followed by machining with dimensions of 30mm high, 170mm wide and 170mm long. The rolling equipment used in this work had two  $\phi$  260mm work rolls mounted eight cylindrical heaters per roll<sup>9)</sup> to keep roll temperature near sample temperature. In this experiment, the peripheral velocity of the work rolls was 5m/min, and the rolls were heated at 643K  $\pm$  15K in order to manufacture sheets isothermally to the final thickness of 1mm. The above material machined was rolled at 623K with re-heating at 623K for about 900s after every pass. Average strain rate of every pass was calculated roughly by the following equation<sup>10)</sup>.

$$\dot{\epsilon} = \frac{U_R}{\sqrt{R'h_0}} \cdot \frac{2\sqrt{r}}{2-r} \quad (1)$$

Here,  $U_R$  is the peripheral velocity of roll (m/s),  $R'$  is the radius of roll (m),  $h_0$  is the sample thickness before rolling (m) and  $r$  is the rolling reduction per pass. Then, the average strain rate per pass should be under 5/s. Commercial machine oil was used in the isothermal rolling process. In order to prepare conventional materials, hot rolling, intermediate annealing and cold rolling were carried out. Final annealing was carried out to the isothermal rolled samples and cold rolled samples at 623K for 3600s.

Microstructure was observed using an optical microscope and a transmission electron microscope (TEM). Misorientation angles between grains were measured using electron backscattered diffraction (EBSD) equipment with a scanning electron microscope (SEM). Measurement points on EBSD analysis were set at an interval of 0.5 $\mu$ m. X-ray diffraction method was used to describe incomplete pole figures, and orientation distribution functions (ODFs) were calculated from three incomplete pole figures of {111}, {110} and {100} by the harmonic method<sup>11)</sup>. The ODFs were displayed using Bunge's system<sup>11)</sup>. The mechanical properties of the samples after the final annealing were investigated. Tensile test specimens were gotten from the orientations of 0°, 45° and 90° to the rolling direction. Drawing formability at room temperature was investigated according to the conditions given in **Table 3**. Additionally, warm drawing test shown in **Table 4** and **Fig. 1** was carried out with a punch of 50mm in diameter in blank holding force of 6kN. In order to distinguish warm drawability between the isothermal rolled sheets and conventional sheets, the punch of the test machine was not cooled. Therefore, the punch temperature was about 60K lower than specimen temperature.

**Table 1** Chemical composition of specimens. (mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.04	0.05	<0.01	0.63	4.38	0.16	<0.01	0.02	Bal.

**Table 2** Experimental procedure of the isothermal rolling.

Stage	Condition
Casting	Semicontinuous direct chill techniques into slab 100mm $\times$ 175mm $\times$ 175mm
Homogenization	738K-43.2ks
Machining	30mm $\times$ 170mm $\times$ 170mm
Isothermal rolling	
Roll temperature	643K $\pm$ 15K
Plate temperature	613 $\sim$ 623K
Average strain rate per pass	< 5/s
Total reduction	96.7% (30 $\rightarrow$ 1mm)
Annealing	623K - 3.6ks F.C.

## 3. Results

### 3.1 Isothermal rolling condition

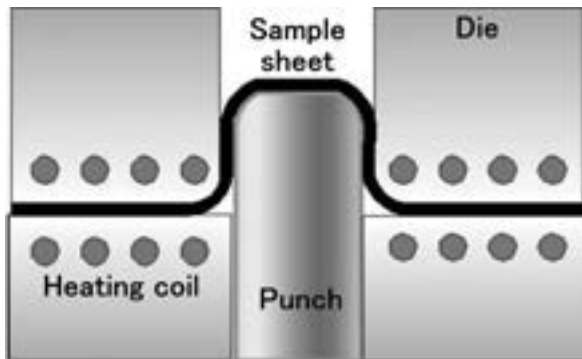
Sample temperature was measured during heating in a furnace, and immediately after rolling. Sample thickness was also measured after rolling in order to derive strain rate every pass.

**Table 3** Drawing test condition at room temperature.

Lubricant	Castrol No.700 (Grease)
Punch	$\phi$ 50mm (flat)
Die	$\phi$ 53mm
Blank diameter	$\phi$ 110mm
BHF	10kN
Punch speed	120mm/min

**Table 4** Drawing test condition at warm temperature.

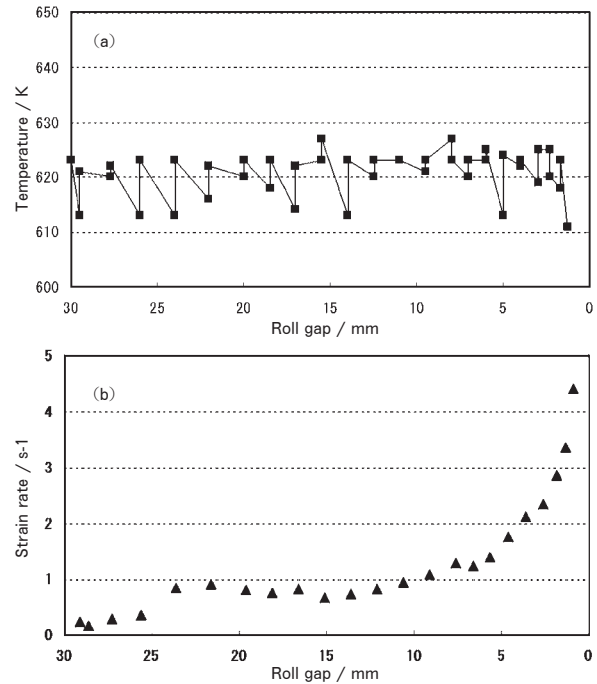
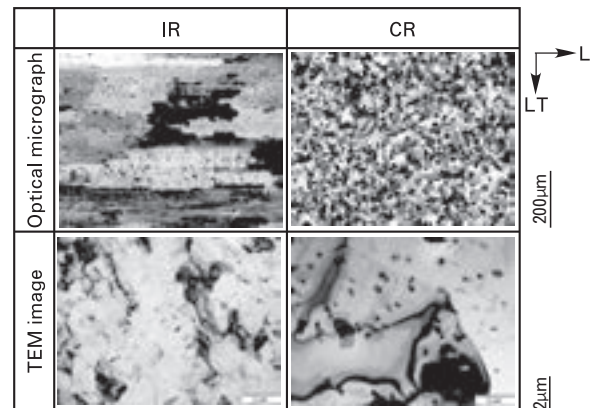
Lubricant	MOLYKOTE (Molybdenum disulphide)
Punch	$\phi$ 50mm (flat)
Die	$\phi$ 53mm
Temperature	473 - 573K
BHF	6kN
Punch speed	120mm/min

**Fig. 1** Method for measuring of warm drawability.

These results are shown in **Fig. 2**. It is found that the rolling process was carried out in the range from 613K to 623K, and the strain rate per pass was kept below 5/s through the process. Sample temperature maintained to a final thickness of 1mm as the heated rolls were used.

### 3.2 Microstructures and textures

**Fig. 3** shows optical micrographs in L-LT section and TEM images after the final annealing in order to compare the isothermal rolled sheet (IR) with the cold rolled sheet (CR). In optical micrographs, it is found that the cold rolled sheet consists of equiaxial grains about  $30\mu\text{m}$  in diameter, whereas the isothermal rolled sheet maintains rolled structure. In TEM images, it is

**Fig. 2** The results of the isothermal rolling, (a) sample temperature, (b) strain rate per pass.**Fig. 3** Optical and TEM micrographs after annealing at 623K for 3.6ks. IR : isothermal rolled sheets, CR : cold rolled sheets.

revealed the isothermal rolled sheet consists of fine grains whose average diameter is approximately  $3\mu\text{m}$ . Fine particles would contain manganese or chromium as  $\text{Al}_6\text{Mn}$  and  $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$  by reference to the previous work<sup>12)</sup>.

**Fig. 4** shows misorientation angle histograms taken from SEM-EBSD measurements. The measured area in this work was  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . The isothermal rolled sheets have a high proportion of low angle boundary less than  $15^\circ$ , whereas the cold rolled sheets show a lower proportion of the low angle boundary. According to the above results, it is clear that the



isothermal rolled sheets consists of subgrain structures.

Fig. 5 gives the ODFs at the surface and center layers of the materials after the final annealing. In the isothermal rolled sheets, the  $\beta$ -fiber, especially  $\{011\}\langle 211\rangle$  brass component is recognized clearly through the thickness of it. The cold rolled sheets have a weak peak of  $\{001\}\langle 100\rangle$  cube component. In other words, the texture of the cold rolled sheets was randomized after recrystallization.

### 3.3 Tensile properties

Table 5 summarizes the tensile properties after the final annealing. The yield strength of the isothermal rolled sheets is about 40% higher in orientations of  $0^\circ$  and  $90^\circ$  to rolling direction than that of the cold rolled sheets. The properties of the isothermal rolled sheets on ductility and Lankford value measured at 10% elongation show anisotropy whereas the cold rolled sheets tend to be isotropic. Regarding the isothermal rolled sheets, the elongation of  $0^\circ$  to rolling direction is below 20% and Lankford value of  $45^\circ$  to rolling direction is very high. Due to this

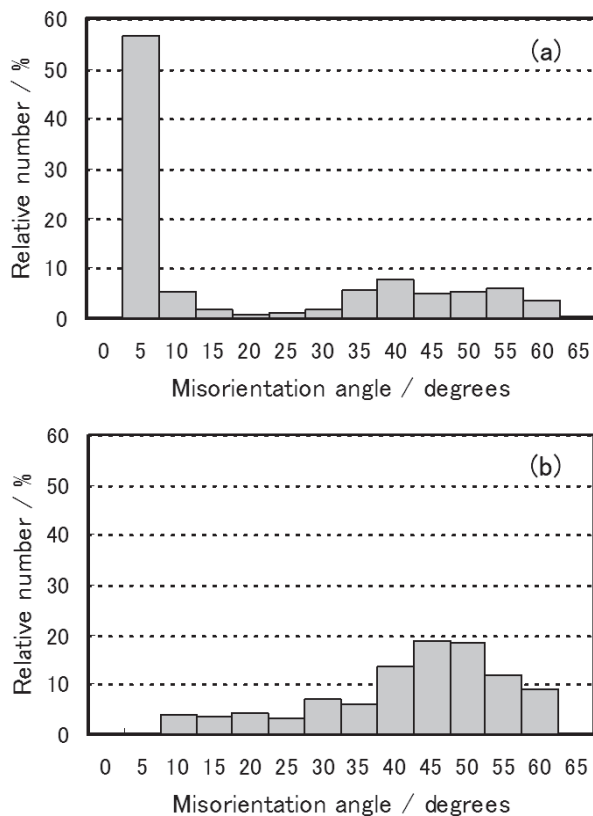


Fig. 4 Misorientation angle histograms after annealing at 623K for 3.6ks of isothermal rolled sheets (a) and cold rolled sheets (b).

property on Lankford value, the average value is over 1. The average Lankford value of the cold rolled sheets is lower than that of the isothermal rolled sheets.

### 3.4 Drawing formability

At room temperature, the drawability of the isothermal rolled sheets seems to be superior to the cold rolled sheets as shown in Fig. 6. Breaking points in this test were different between the two materials. The cold rolled sheets broke at corner of the punch. Meanwhile, the isothermal rolled sheets broke at side surface of  $0^\circ$  to rolling direction. The drawability at room temperature will be discussed later.

The limiting draw ratio (LDR) measured between 473K and 573K is shown in Fig. 7. Up to 523K, the isothermal rolled sheets show higher LDR than the cold rolled sheets. Then, at 573K, the both materials show same level on LDR. Fig. 8 indicates the effect of blank holding force (BHF) at 523K. Generally, low BHF leads wrin-

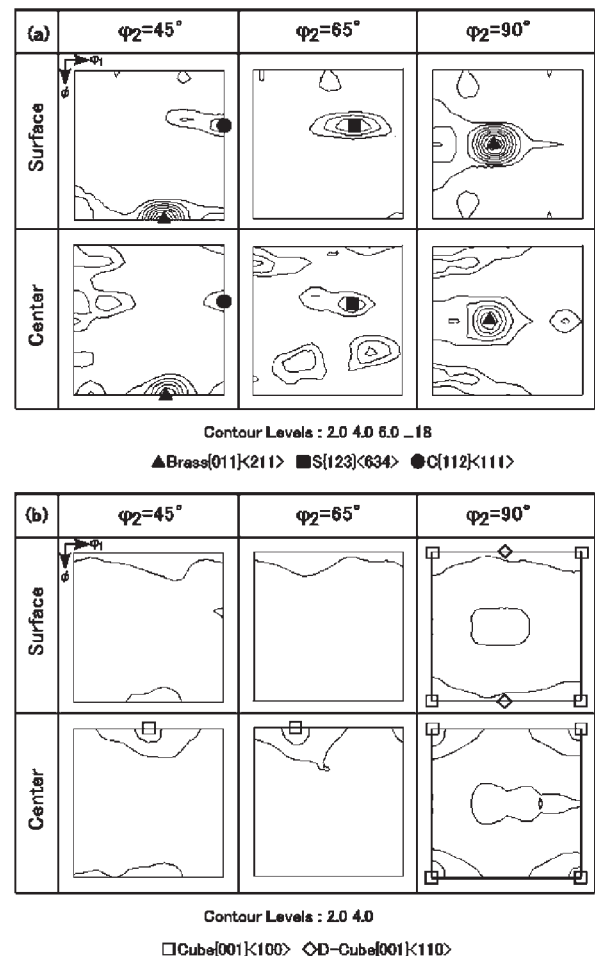
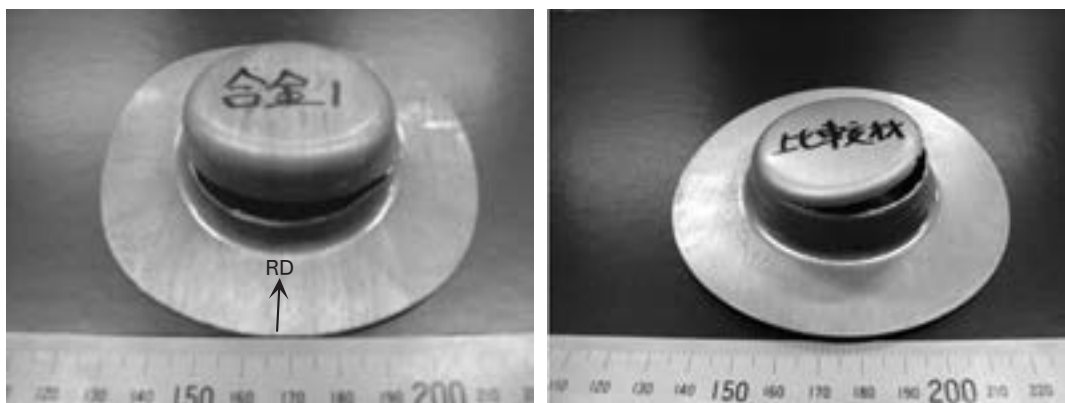
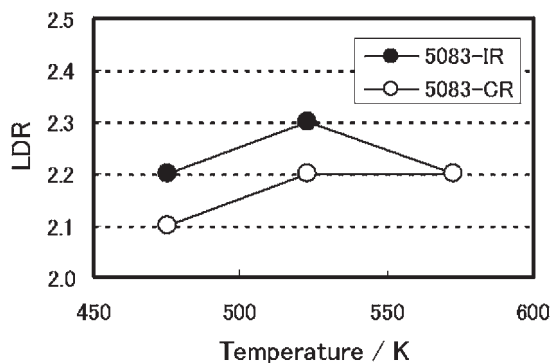


Fig. 5 ODFs after annealing at 623K for 3.6ks of isothermal rolled sheets (a) and cold rolled sheets (b).

**Table 5** Mechanical properties after 623K annealing.

Condition	Angle to RD	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	r-value	ave.r	$\Delta r$
5083 IR	0°	351	207	16	0.41	1.09	-0.91
	45°	328	192	26	1.54		
	90°	348	204	21	0.85		
5083 CR	0°	315	149	24	0.76	0.67	0.13
	45°	302	145	28	0.60		
	90°	300	145	25	0.70		

IR : isothermal rolling CR : cold rolling

IR : isothermal rolled sheet  
cup height = 16.9mmCR : cold rolled sheet  
cup height = 15.7mm**Fig. 6** Appearance of specimens drawn at room temperature. Cup height : IR=16.9mm, CR=15.7mm.**Fig. 7** Limiting draw ratio at warm temperature. IR : isothermal rolled sheets, CR : cold rolled sheets.

kling matter and high BHF reduces DR<sup>13</sup>). In the cold rolled sheets, the range of BHF to carry out drawing successfully is very limited at the draw ratio of 2.2. On the other hand, the isothermal rolled sheets have somewhat large range of BHF to carry out drawing successfully at the draw ratio of 2.3. The above results show the isothermal rolled sheets have good drawability at 523K

or so. In the warm drawing, the break points of the isothermal rolled sheets were at corner of the punch.

#### 4. Discussions

In the present work, it was found that the isothermal rolling is able to form  $\beta$ -fiber strongly through the thickness of a sheet. This means rolling deformation was carried out sufficiently into the center of a sheet as well as the surface area in the isothermal rolling process<sup>14</sup>). The materials produced by the isothermal rolling maintained the  $\beta$ -fiber after the final annealing, whose texture made Lankford value of 45° to rolling direction increase whereas the anisotropy of mechanical properties became marked. This trend agrees with the previous work<sup>2</sup>) which argued the anisotropy of Lankford value by making use of Taylor model. Regarding the ductility, it was found that the elongation of 0°

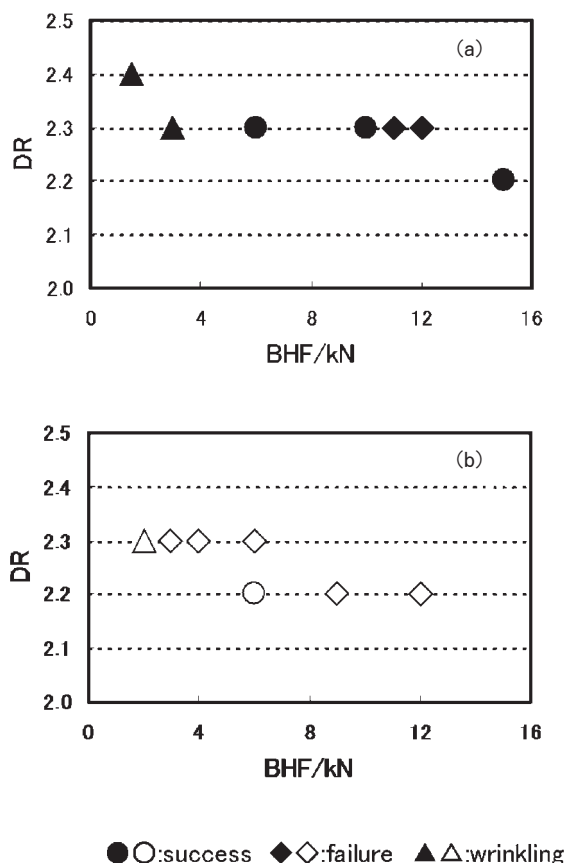


Fig. 8 Warm drawability at 523K of isothermal rolled sheets (a) and cold rolled sheets (b).

to rolling direction on the isothermal rolled sheets decreases significantly. In the drawing test at room temperature, the reason of breaking point at side surface of  $0^\circ$  to rolling direction on the isothermal rolled sheets seems to be ascribable to the above decrease of the elongation. The property of LDR at room temperature on the isothermal rolled sheets was not superior to the cold rolled sheets, which may be related to the small ductility of  $0^\circ$  to rolling direction. Further examination should be required to consider the relationship between tensile properties and drawability at room temperature. The breaking of the isothermal rolled sheets occurred at corner of the punch in the warm drawing. In order to consider the change on above breaking points, tensile properties of  $0^\circ$  to rolling direction were checked (Fig. 9) at elevated temperatures. The ductility of the isothermal rolled sheets increases in a temperature range over 400K, which seems to be a reason to change location of break point at the warm drawing. The isothermal rolled sheets have higher tensile strength up to

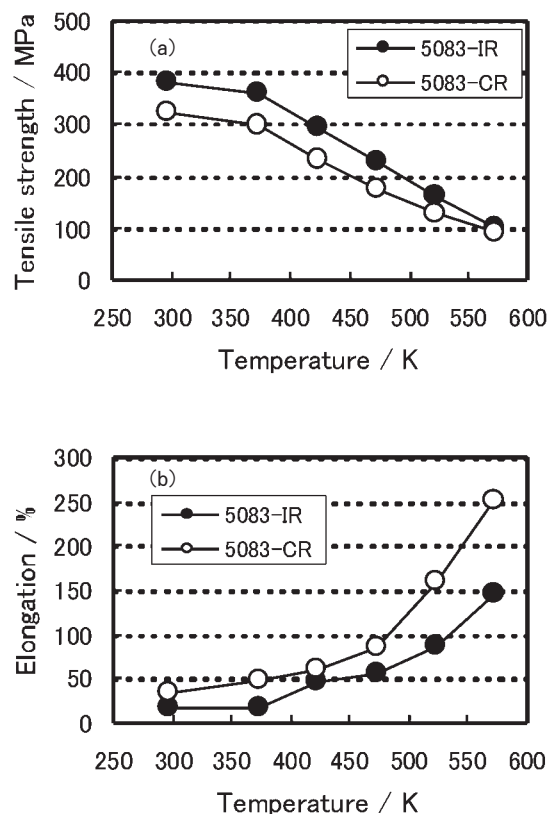


Fig. 9 Tensile strength (a) and elongation (b) versus tensile temperature. IR : isothermal rolled sheets, CR : cold rolled sheets.

523K than the cold rolled sheets. This tendency may lead the isothermal rolled sheets to good warm drawability up to 523K. At 573K, the both materials show the same tensile strength. Fig. 10 indicates TEM images when the both materials were heated to each temperature of the warm drawability test. The isothermal rolled sheets maintained subgrain structures up to 573K, though their tensile strength was almost the same as that of the cold rolled sheets consisting of a normal recrystallized structure. It seems that the summation of the work hardening and softening by restoration process in the isothermal rolled sheets is the same level as the cold rolled sheets at 573K. This tendency may reduce the LDR of the isothermal rolled sheets at 573K.

In order to apply for actual use, large members such as automobile oil pan were formed under the condition shown in Table 6 by making use of 1.5mm thickness sheets of the isothermal rolled sheet and the cold rolled sheet. The members were formed successfully by the both materials. Fig. 11 shows the appearance of the molded article at the 1st and 2nd stage by the

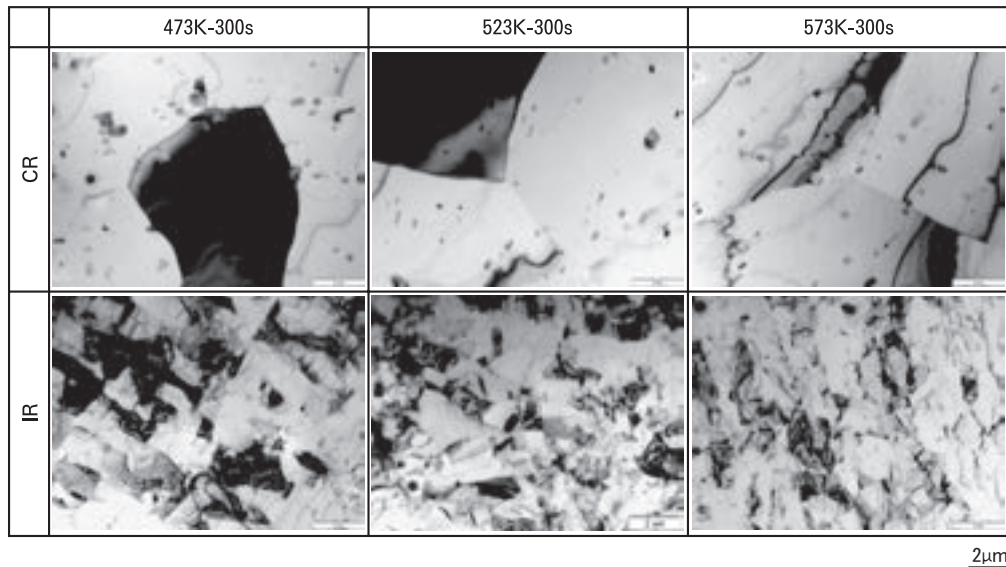


Fig. 10 TEM images at start of warm drawing. IR : isothermal rolled sheets, CR : cold rolled sheets.

Table 6 Warm forming condition.

Sheet thickness		1.5mm
Lubricant		MOLYKOTE (Molybdenum disulphide)
Punch		Water cooling
1st stage	Die temperature	523K
	BHF	200kN
	Punch speed	60mm/min
	Cushion stroke	70mm
2nd stage	Die temperature	573K
	BHF	200kN
	Punch speed	60mm/min
	Cushion stroke	70mm

isothermal rolled sheet. After the forming, the strength of the sidewall and bottom layer was investigated. Tensile specimens were prepared from the areas shown in Fig. 12. Table 7 shows the mechanical properties of the specimens. It is clear that the yield strength of the isothermal rolled sheets maintains higher level than that of the cold rolled sheets after the warm forming, and such properties of the isothermal rolled sheets are advantage for actual use.

## 5. Conclusions

The microstructures and drawing formability of AA5083 aluminum alloy sheets prepared by

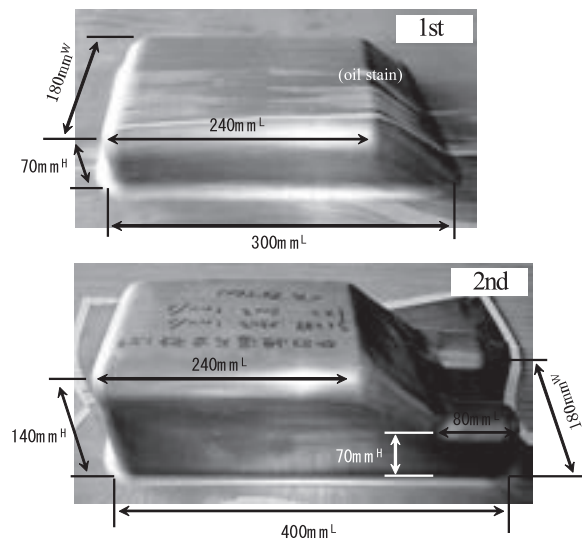


Fig. 11 Appearance of the molded article at the 1st and 2nd stage by isothermal rolled sheets.

isothermal rolling which controls temperature and strain rate were investigated comparing with conventional AA5083 aluminum alloy ones produced by cold rolling. The conclusions obtained are as follows.

(1) Due to the isothermal rolling under the control of sample temperature and strain rate, the  $\beta$ -fiber, especially  $\{011\} \langle 211 \rangle$  brass component is formed clearly through the thickness of a sheet after 623K annealing.

(2) The isothermal rolled sheets have anisotropy on mechanical properties, which show the elongation of  $0^\circ$  to rolling direction is below

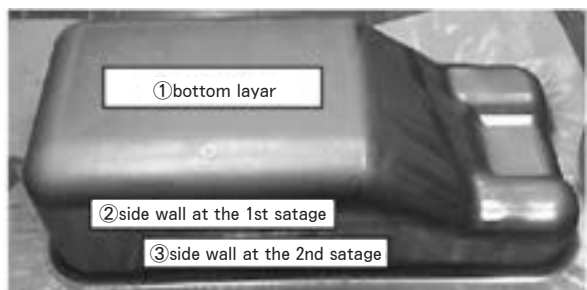


Fig. 12 Examination areas of tensile properties.

Table 7 Mechanical properties after the warm forming.

Condition	area	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
5083 IR	①	312	195	17
	②	316	203	13
	③	304	180	12
5083 CR	①	316	154	22
	②	319	169	20
	③	309	151	17

IR : isothermal rolling CR : cold rolling

20% and Lankford value of  $45^\circ$  to rolling direction over 1.5. And, the yield strength of the isothermal rolled sheets is about 40% higher in orientations of  $0^\circ$  and  $90^\circ$  to rolling direction than that of the cold rolled sheets because of subgrain structures.

(3) The low ductility of  $0^\circ$  to rolling direction on the isothermal rolled sheets seems to reduce drawability at room temperature. The warm drawability of the isothermal rolled sheets improves and is superior to the cold rolled sheets.

### Acknowledgements

This work was supported in part by a research fund of the project on "Aluminum production and fabrication technology development useful for automotive light-weighting" provided by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). The authors wish to express their gratitude to NEDO and the Japan Research and Development Center for Metal (JRCM) for their supports.

### References

- 1) R.L.Whiteley, D.E.Wise and D.J.Blickwede : Sheet Metal Industries **38** (1961) 349-358.
- 2) H.Inoue and N.Inakazu : Journal of Japan Institute of Light Metals, **44** (1994), 97-103.
- 3) R.S.Burns and R.H.Heyer : Sheet Metal Industries **35** (1958) 261-275.
- 4) K.Ito, R.Musick and K.Lucke : Acta Metall. **31** (1983) 2137-2149.
- 5) J.Hirsch and K.Lucke : Acta Metall. **33** (1985) 1927-1938.
- 6) H.Tanaka, T.Minoda, H.Esaki, K.Shibue and H.Yoshida : Journal of Japan Institute of Light Metals, **52** (2002)29-33.
- 7) H.Tanaka, H.Esaki, K.Yamada, K.Shibue and H. Yoshida : Materials Transactions, **45** (2004) 69-74.
- 8) Y.Nagai, H.Tanaka and H.Yoshida : Proc. of 110th Conf. of Japan Institute of Light Metals, Kitakyusyu(2006) 237-238.
- 9) H.Esaki, H.Tanaka, K.Shibue, M.Kamitori and H. Yoshida : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **42** (2001) 175-180.
- 10) The Iron and Steel Institute of Japan : *Rolling theory and its applications*, (1969) 317.
- 11) H.J.Bunge : *Texture analysis in materials science*, Butterworths, (1982).
- 12) L.F.Modolfo : *Aluminum Alloys, Structure and Properties*, Butterworths, (1976) 806.
- 13) Y.Takeshima, T.Hikida and H.Uto : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **32** (1991) 39-55.
- 14) H.Tanaka, H.Esaki, T.Minoda, K.Shibue and H.Yoshida : Journal of Japan Institute of Light Metals, **52** (2002) 231-235.

# 双ロール式鋳造圧延した Al-Mg-Si 合金板の 中心線偏析に及ぼす鋳造条件の影響\*

江崎 宏 樹\*\*      渡辺 良 夫\*\*\*  
箕田 正\*\*\*\*      宇都 秀 之\*\*\*\*\*  
渋江 和 久\*\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 81-86

## Effects of Strip Casting Conditions on the Centerline Segregations of Twin-roll Cast Al-Mg-Si Alloy Strips

Hiroki Esaki, Yoshio Watanabe, Tadashi Minoda,  
Hideyuki Uto, and Kazuhisa Shibue

When the Al-Mg-Si alloy used in an automotive body sheet is remelted, a contamination with iron from the steel parts is a problem because the Al-Fe-Si based coarser intermetallic compounds cause the decrease of formability of the strip. Therefore, the twin-roll casting (TRC) which can refine the compounds is a promising method for this alloy strip. However, it is necessary to prevent the centerline segregations because they may lower the surface quality of the final product. This paper presents the occurrence mechanism and the suppression method of the centerline segregations by investigations of the experimentally produced AA6016 alloy TRC strips (6.0mm thick and 300mm wide) containing 0.4mass% iron. These structures are attributed to channel segregations containing  $Mg_2Si$  or Al-Fe-Si based intermetallic compounds. The centerline segregations decrease as casting speed decreases. However, lower casting speed increases the formation of the ripple marks on the surface of the strip. On the other hand, an increase in setback distance is effective in decreasing both the centerline segregations and the ripple marks.

### 1. 緒 言

使用済みとなったアルミニウム合金製の自動車ボディパネルを再溶解し、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、外板用として使用される Al-Mg-Si 系合金では、粗大な Al-Fe-Si 系金属間化合物粒子が

生成し、曲げ加工性や塗装焼付硬化性を低下させることが知られている<sup>1)</sup>。そのため、再溶解前には、ボディパネルから鉄鋼製部品をあらかじめ分離・除去しておくことが必要となる。しかし、これらの部品を完全に取り除くことは作業時間やコストの点で問題が多く、実際には困難である。

そこで、本研究では、鉄が多く含まれる Al-Mg-Si 系合金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。この方法は、従来の半連続鋳造法 (Direct chill casting ; DC) 法に比べて大きな冷却速度が得られるため、有害な Al-Fe-Si 系金属間化合物の微細分散化が可能となり、鉄量増大の影響を軽減することが期待できる。また、溶湯か

\* 軽金属学会第 107 回秋期大会 (平成 16 年 11 月) ならびに軽金属学会第 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 第一部, 工学博士

\*\*\*\*\* 研究開発センター 第五部

ら直接薄板が得られることから、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。

しかし、鋳塊面がそのまま最終製品の表面になることから、製品の表面品質に及ぼす鋳造条件の影響は従来法以上に大きい。例えば、低速度で鋳造圧延された鋳造板の表面にはリップルマークと呼ばれる縞状の欠陥が発生しやすい。著者らは、このリップルマークが最終製品板の耐食性を低下させる原因になることを見出し、鋳造速度やセットバックといった鋳造条件の最適化によって抑制する必要があることを明らかにした<sup>2~4)</sup>。

一方、TRC法による鋳造板は、板厚中心部付近に中心線偏析が発生することが知られており、これまでAl-Mg系やAl-Mn系、Al-Mg-Mn系合金等について報告<sup>5~9)</sup>されている。しかしながら、本研究のようなAl-Mg-Si系合金に関する報告例はほとんどない。

そこで、本研究では、TRC法の試験装置によって得られた鉄を多く含むAl-Mg-Si系合金板について、これらに発生する中心線偏析の特徴や鋳造条件との関係および最終製品の品質に及ぼす影響について調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材として、代表的なAl-Mg-Si系自動車ボディパネル用合金であるAA6016合金を基準成分とし、その鉄量を0.4mass%に増大させたAl-Mg-Si系合金を用いた。一般に、このようなAl-Mg-Si系合金に含まれる鉄量は0.2mass%以下であるが、著者らが、これまでにこの合金板が使用されたボディパネルを実際に再溶解したところ、原材料より約2倍程度増大しているのを確認しており、この結果に基づいて0.4mass%に設定した<sup>3)</sup>。

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

Si	Fe	Mg	Al
1.0	0.4	0.5	bal.

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

TRCは、Fig. 1に示した双ロール式鋳造圧延法の試験装置を使用した。鋳造機本体は、内部が水冷される直径485mmの特殊鋼製ロールの2段式で、スタンドが鋳造方向に対して直角に位置している。また、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は35mmならびに45mmとし、それぞれの長さに合わせて耐火物製ノズルを用いることで設定した。

供試材は、傾動式電気炉によって溶解し、750℃に到達後、アルゴンガスのバブリング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。そして、ロールへ出湯を開始した後、タンディッシュ内の溶湯温度や圧延荷重、鋳造板の表面温度により、鋳造が一定の条件で安定して行われていることを確認した上で、鋳造速度を11.7~17.5mm/sの範囲内で変化させ、それぞれの鋳造速度で板厚6.0mm、板幅300mmの鋳造板を作製した。

なお、圧延荷重については、鋳造ロールを支えるチョックに取り付けられたロードセルによって測定した。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方向に1000mm離れた位置において、K型熱電対の接触式温度計を用いて測定した。

### 2.3 中心線偏析の調査方法

得られた鋳造板のマクロ組織観察を行い、これらに発生している中心線偏析の形態に及ぼす鋳造速度やセットバックの影響を調査した。マクロ組織観察は、Fig. 2に示したように、鋳造圧延面と平行に、上面から板厚中心位置まで面削した板面(L-LT面)ならびに鋳造方向との直角断面(LT-ST面)について行った。また、電子線マイクロアナライザー(EPMA)によって偏析部分の成分分析を行った。

さらに、この中心線偏析が最終製品の表面品質に及ぼす影響について明らかにするため、鋳造板を板厚1.0mmまで冷間圧延し、溶体化処理を行ってT4に調質した。そして、このT4調質板より板幅200mm×長さ35mmに切断した試験片に対し、板幅方向に10%の引張りずみを導入し、その表面状態の観察ならびに粗度

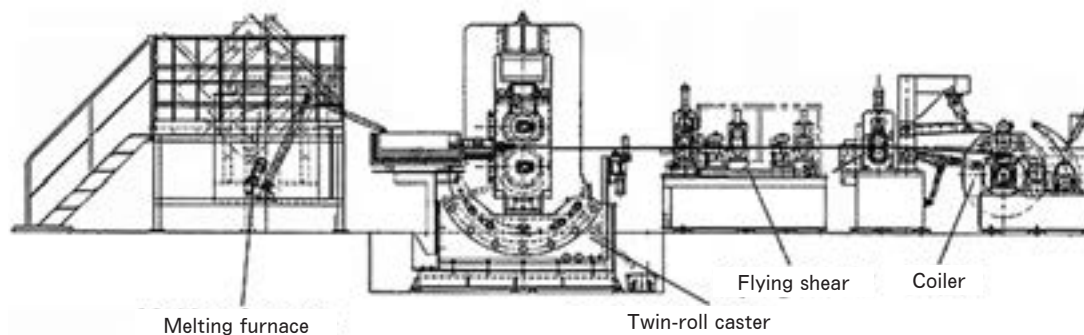


Fig. 1 Overview of the experimental twin-roll caster line.

測定を行った。なお、表面観察は、あらかじめスプレー塗料によって板表面に  $15 \pm 5 \mu\text{m}$  の塗膜を塗布することで表面状態を明瞭にしてから行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 TRC 法の鋳造板に発生する中心線偏析の特徴

鋳造板の板厚中心部における板面および鋳造方向と垂直な断面におけるマクロ組織と鋳造速度との関係を Fig. 3 ならびに Fig. 4 にそれぞれ示す。なお、いずれもセットバックは 35mm としている。

これらのマクロ組織よりわかるように、鋳造板に発生している中心線偏析は、一般に鋼の大型鋳塊等に見られるような線状のチャンネル型偏析<sup>9,10</sup>となっていた。こ

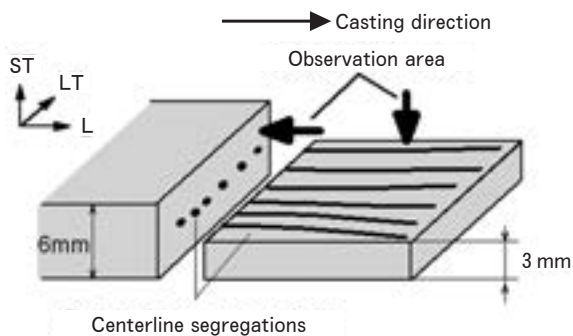


Fig. 2 Schematic illustration of the observation area of the centerline segregations on a TRC strip.

れらの偏析は、鋳造方向に沿って流れているが、常に板厚の中心部には位置しておらず板厚方向や板幅方向に変動する傾向が見られた。なお、Fig. 5 に示した EPMA による成分分析結果より、これらは  $\text{Mg}_2\text{Si}$  や Al-Fe-Si 系金属間化合物であると考えられる。

この鋳造板を冷間圧延して T4 調質した後、引張ひずみを与えた板表面の外観を Fig. 6 に示す。中心線偏析が含まれる鋳造板では、Fig. 6 (a) のように、板表面に

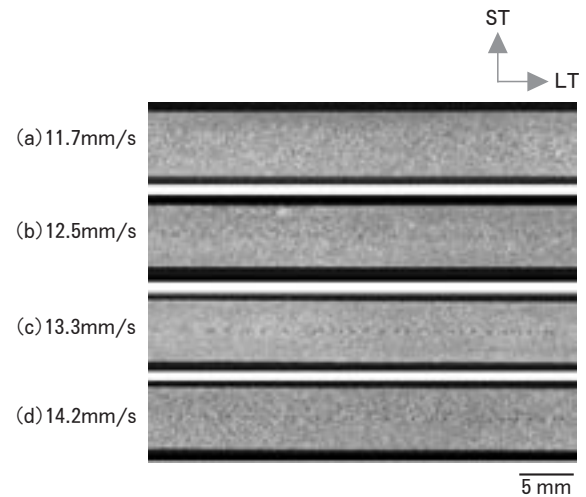


Fig. 4 Effect of casting speed on the centerline segregation patterns of the as-cast TRC strips at the transverse sections near the center of the width (setback = 35mm).

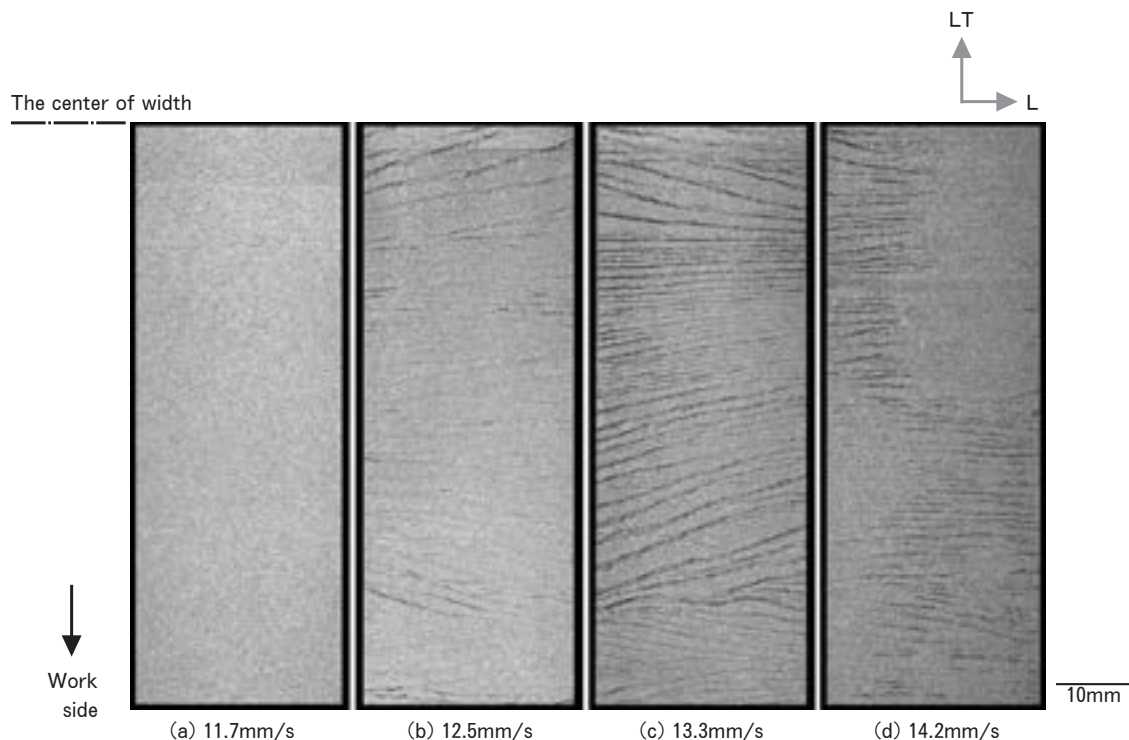


Fig. 3 Effect of casting speed on the centerline segregation patterns of the as-cast TRC strips at the surface sections of 1/2 thick (setback = 35 mm).



凹凸の筋模様が発生し、この凸の位置が中心線偏析に一致した。一方、中心線偏析が含まれない铸造板には凹凸が観察されなかった。

筋模様が観察された T4 調質板の場合、Fig. 7 に示した表面粗度プロファイルより、この凸部は中心線偏析の線状組織の位置と一致していた。この結果より、铸造板に含まれる中心線偏析は、成形品の表面品質を低下させる原因になると考えられる。

### 3.2 中心線偏析に及ぼす铸造速度の影響

中心線偏析は、Fig. 3 ならびに Fig. 4 より、铸造速度が 12.5mm/s 以上の铸造板には確認されたが、11.7mm/s ではほとんど認められなかった。この理由として、Fig. 8 に示した模式図より説明する。

一般に、中心線偏析は、铸造ロール間に位置する溶湯サンプル形状が、Fig. 8 (a) のように、板厚中心部付近で

V字型になるような铸造条件の場合に発生しやすいと考えられている<sup>5)</sup>。これは、ロール圧下により、固液共存相における高濃度液相が板厚中心部に移動しやすいためである。

したがって、中心線偏析を抑制する方法の一つとしては、铸造速度を小さくすることが有効となる。铸造速度が小さい場合、铸造ロールとの接触時間が長くなるため、Fig. 8 (b) のように、溶湯サンプルが浅くなり、中心部における凝固界面の形状は V 字型から U 字型に変化すると考えられる。そのため、高濃度液相が板厚中心部ではなく反铸造方向に移動しやすくなり、偏析が緩和されると考えられる。

### 3.3 中心線偏析に及ぼすセットバックの影響

セットバックを Fig. 3 の場合より長い 45mm として TRC を行った铸造板について、板厚中心部の板面なら

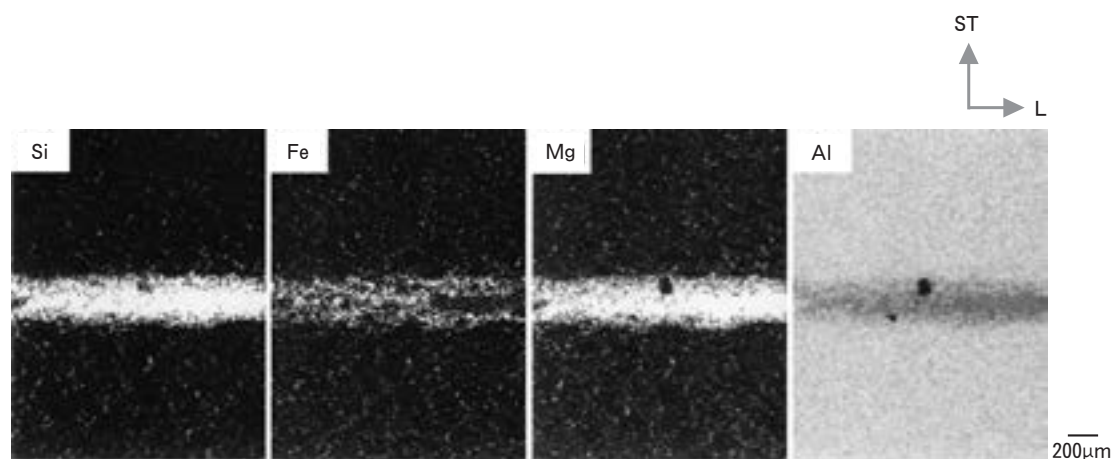


Fig. 5 EPMA element maps on the longitudinal cross section of the TRC strip showing a typical centerline segregation pattern.

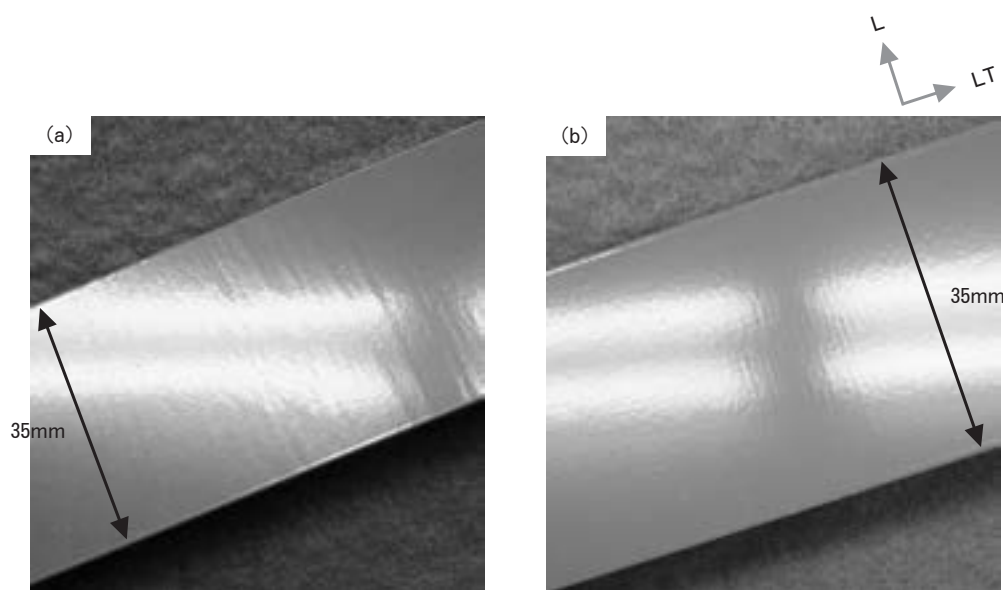


Fig. 6 Surface qualities of the 10% elongated typical T4 samples prepared from the TRC strips : (a) with centerline segregations, (b) without centerline segregations.

びに鋳造方向と垂直な断面におけるマクロ組織を Fig. 9 ならびに Fig. 10 にそれぞれ示す。

セットバックを長くすることで、中心線偏析の発生量は低下する傾向にあった。特に鋳造速度が 13.3mm/s の場合、Fig. 9 (a) ならびに Fig. 10 (a) のように、中心線偏析は全く確認されなかった。しかし、これより大きい鋳造速度になると中心線偏析は発生していた。

セットバックが中心線偏析に及ぼす影響については、次のように考えられる。セットバックが大きくなると、鋳造ロールと凝固殻の接触面積が大きくなることで、鋳造方向への熱伝導が増大し、短時間の間に板厚中心部付

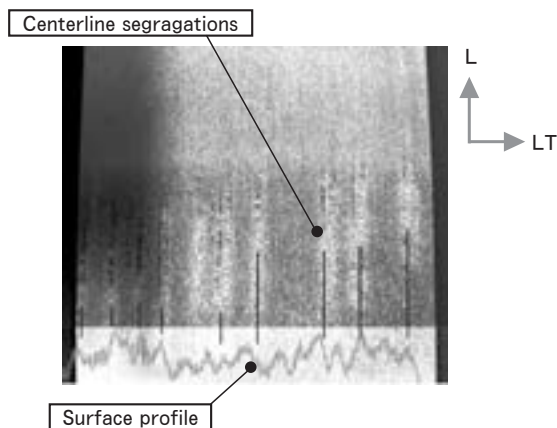


Fig. 7 Relationship between surface profile and centerline segregation pattern of the 10% elongated T4 sample prepared from the TRC strip with centerline segregations.

近まで冷却される。また、溶湯が上下ロールと接触する位置が入側（溶湯供給側）に移行することで、溶湯供給量は増大する。そのため、溶湯サンプルは浅くなり、中心部における凝固界面の形状が U 字型に変化することで、板厚中心部の偏析は緩和されると考えられる。

### 3.4 TRC 法による高品質な Al-Mg-Si 系合金板の製造条件

これまでの結果より、TRC 法によって高品質の鋳造板を製造するため、中心線偏析の抑制方法として、鋳造の低速度化やセットバックの増大化が有効であることが明らかとなった。ただし、これまでに著者らが調査した結果<sup>2)</sup>より、鋳造速度が小さいほど鋳造板の表面にリップルマークが発生しやすくなるため、これを考慮して鋳造速度を設定する必要がある。

一方、セットバックを長くすることは、中心線偏析と

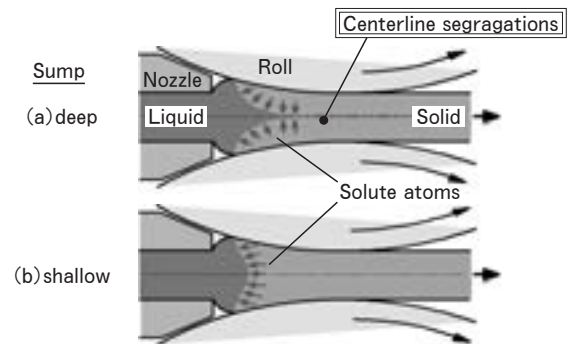


Fig. 8 Schematic illustration of the effect of sump depth on the centerline segregation of the TRC strip.

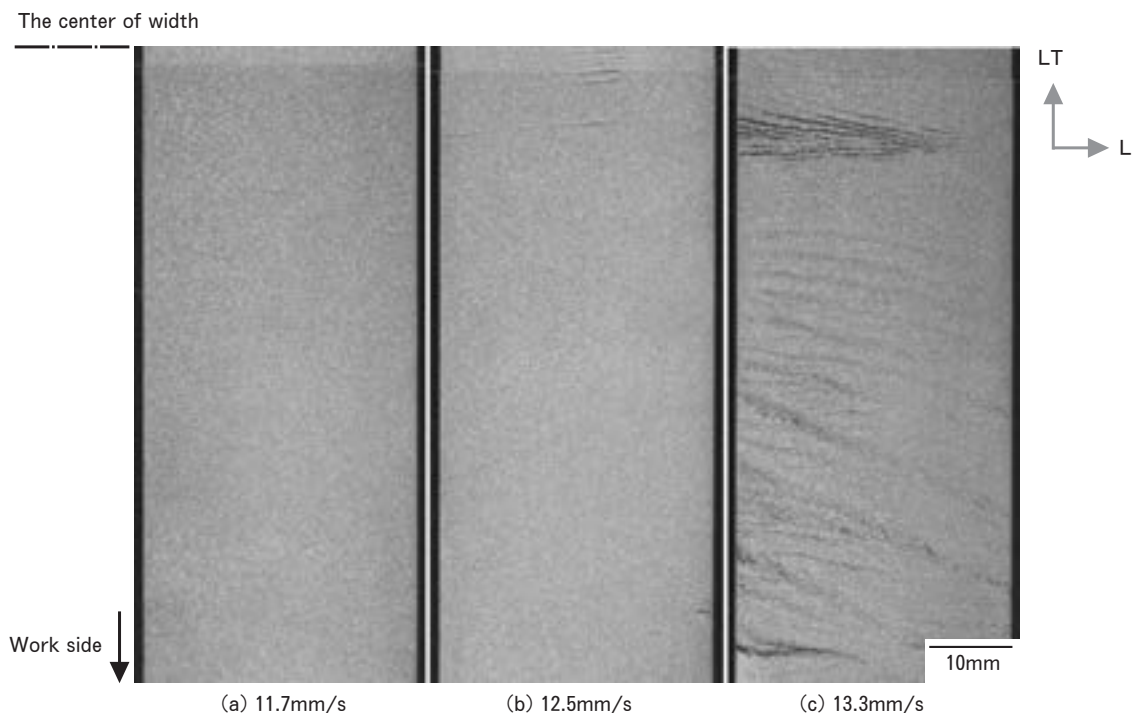


Fig. 9 Effect of casting speed on the centerline segregation patterns of the as-cast TRC strips at the surface sections of 1/2 thick (setback = 45mm).

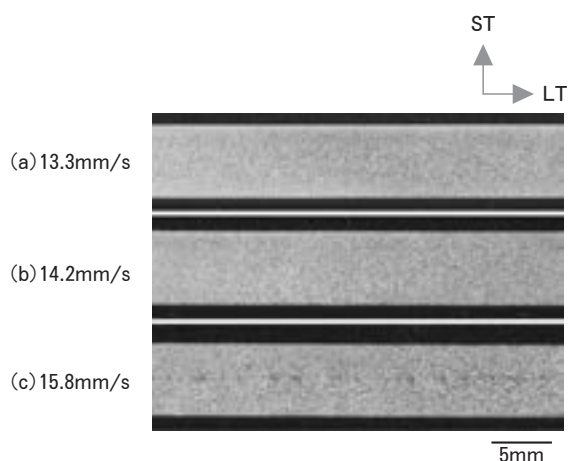


Fig. 10 Effect of casting speed on the centerline segregation patterns of the as-cast TRC strips at the transverse sections near the center of the width (setback = 45mm).

リップルマーク<sup>2)</sup>のいずれの影響も低減できることがわかった。

#### 4. 結 言

鉄が多く含まれる自動車ボディパネル用 Al-Mg-Si 系合金の再生方法として、TRC 法の適用性について検討するため、TRC 試験装置にて、鉄が 0.4mass% 含まれる AA6016 合金の鋳造板 (板厚 = 6.0mm) を作製した。そして、これらの鋳造板に発生する中心線偏析が最終製品の表面品質を低下させる原因になることから、この発生原因について調査し、そ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) 鋳造板に発生した中心線偏析は、鋳造方向に沿って形成される線状のチャンネル型偏析であり、これらは、EPMA 分析結果より、 $Mg_2Si$  や Al-Fe-Si 系金属間化合物であると考えられた。

(2) 中心線偏析が発生している鋳造板は、T4 調質した後に引張変形すると、板表面に偏析部分が凸型となる筋模様が発生した。そのため、例えば、T4 調質後にプレス成形する場合、鋳造板における中心線偏析は、成形後の表面品質に低下させる原因になると考えられた。

(3) 中心線偏析は、セットバックが 35mm の場合、鋳造速度が 12.5mm/s 以上の鋳造板では確認されたが、11.7mm/s の低速度の場合は、ほとんど認められなかった。

(4) セットバックが長くなるほど、中心線偏析の発生量は低下する傾向にあった。特にセットバック 45mm では、鋳造速度が 13.3mm/s でも中心線偏析は全く確認されなかった。

(5) 鋳造板に発生する中心線偏析の抑制方法として、鋳造の低速度化やセットバックの増大化が有効であるこ

とが明らかとなった。ただし、鋳造速度については、小さいほど鋳造板の表面にリップルマークが発生しやすく、これを考慮して設定する必要がある。一方、セットバックの増大化は、中心線偏析とリップルマークのいずれの影響も低減できることがわかった。

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) 江崎宏樹, 渡辺良夫, 上田 薫, 宇都秀之, 渋江和久: 軽金属, **56**(2006), 266.
- 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) O.Daaland, A.B.Espedal, M.L.Nedreberg and I. Alvestad: Light Metals 1997, (ed.R.Huglen), The Minerals, Metals & Materials Society, (1997), 745.
- 6) N.Sun, B.R.Patterson, H.Weiland, E.Simielli and M.Li: Aluminum 2003, (ed.S.K.Das), The Minerals Metals & Materials Society, (2003), 187.
- 7) M.Dundar, A.S.Akkurt, K.Sarioglu and C.Romanowski: Light Metals 2003, (ed.P.N.Crepeau), The Minerals, Metals & Materials Society, (2003), 719.
- 8) C.Gras, M.Meredith, K.Gatenby and J.D.Hunt: Materials Science Forum, 396-402(2002), 89.
- 9) L.Jin L.R.Morris and J.D.Hunt: J.Metals, (June 1982), 70.
- 10) 森 信幸, 笹栗信也, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌, **50**(1986), 480.

# アルミニウムブレイジングシートの外面耐食性に 及ぼす各種因子の影響\*

正路美房\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 87-94

## Effects of Various Factors on Outer Side Corrosion Resistance of Aluminum Brazing Sheet

Yoshifusa Shoji

This paper gives a review of effects of various factors on outer side corrosion resistance of aluminum brazing sheet for automotive heat exchangers. Corrosion resistance of the brazing sheet depend on copper and zinc content of core and filler alloy, thickness of cladding filler alloy, and coating volume of nocolor flux. The copper and zinc elements in the core and filler alloy of brazing sheet diffuse during the brazing heating process, and the natural electrode potential is controlled by the diffusion profile of copper and zinc. Consequently, the corrosion resistance of brazing sheet is improved by the increase of the copper content of core alloy and zinc content of filler alloy, the increase of the thickness of the cladding filler alloy, the increase of the coating volume of flux, and the decrease of the heating time in brazing.

### 1. はじめに

自動車用アルミニウム製熱交換器には、耐食性およびろう付け性の良好なアルミニウム合金およびブレイジングシートが求められている。また、熱交換器の軽量化要請に対応するべく、ブレイジングシートの薄肉化・耐食性の向上に関する研究が従来から数多く行われている。

ブレイジングシートではろう付け加熱過程において心材とろう材との間に拡散が生じるため、心材単体の場合とは異なった腐食挙動を示すことが多い。また、ブレイジングシートのろう付け継手部は、一般部とは異なる腐食挙動を示す場合も多い。

アルミニウムブレイジングシートの外面耐食性に関する研究としては、これまでに各種因子の影響が検討されており、心材へのCuの添加、あるいはろう材へのZnの添加等、心材およびろう材成分の影響<sup>1-4)</sup>、ブレイジングシートの板厚の影響<sup>5)</sup>、ろう材厚さの影響<sup>6)</sup>、ろう付け時のフラックスの影響<sup>7,8)</sup>およびろう付け加熱時間の影響<sup>9)</sup>等が報告されている。

本報では、自動車熱交換器用アルミニウム材料に関する研究の一環として、ブレイジングシートの外面大気側の耐食性に及ぼす各種因子の影響について、著者らが研究した概要を述べる。

### 2. ブレイジングシートの耐食性に及ぼす心材のCu含有量及びろう材のZn含有量の影響<sup>4)</sup>

#### 2.1 供試材

ブレイジングシートとしては、心材 Al-1.2mass% Mn-0.16mass% Ti-0~0.5mass% Cu 合金とろう材 Al-10mass% Si-0~4mass% Zn 合金を組合せた(片面クラッド率 15%) 12種類(板厚 1.0mm, 調質 O材)を用いた。ブレイジングシートは、Fig. 1に示すL字型の継手形状に組み付けてろう付け加熱(ふっ化物系フラックス塗布, 605°Cで 180s 間加熱処理)を実施した。

ブレイジングシート一般部の腐食は、ろう材側からの腐食深さを測定し、最大深さから五箇所の平均値を求めた。L字型ろう付け継手部の腐食は、継手部の断面マイクロ観察において、継手フィレット部からろう付け接界面長手方向へ進展した腐食長さを測定し、腐食長さの短

\* 軽金属学会第 81 回シンポジウム予稿集「自動車用熱交換器の最新技術」, (2007), 30 に主要部掲載

\*\* 研究開発センター 第四部, 工学博士

い場合を接合部の耐食性が良好と評価した。

2.2 ブレージングシート一般部の耐食性

心材に Cu を含まない供試材について、CASS 試験を実施した後の一般部の腐食深さを Fig. 2 に示す。ブレージングシート一般部の耐食性は、ろう材に Zn を添加することにより著しく向上している。

ブレージングシート一般部の CASS 試験-8 週間後の腐食深さに及ぼす心材の Cu 含有量およびろう材の Zn 含有量の影響を Fig. 3 に示す。ブレージングシート一般部の腐食深さは、心材の Cu 含有量が多く、また、ろう材の Zn 含有量も多い方が浅い。腐食深さに及ぼす心材の Cu 含有量の影響は、ろう材に Zn が含まれていない場合に顕著である。また、ろう材の Zn 含有量が多い場合には心材の Cu 含有量の影響が小さく、いずれも耐食性が良好である。

Fig. 4 にブレージングシート一般部の腐食深さと電位差(心材-ろう材部表面)の関係を示す。一般部の腐食深さは電位差が大きいほど浅くなり、電位差が 50mV 以上確保されることにより、良好な耐食性が得られることが分かる。

2.3 ブレージングシートろう付け継手部の耐食性

ろう付け継手部の腐食部の断面マイクロ組織を Fig. 5 に示す。また、ろう付け継手部の腐食長さに及ぼす心材の Cu 含有量およびろう材の Zn 含有量の影響を Fig. 6

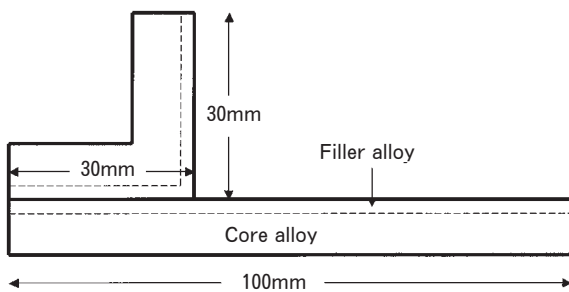


Fig. 1 Schematic diagram of L-joint specimen.

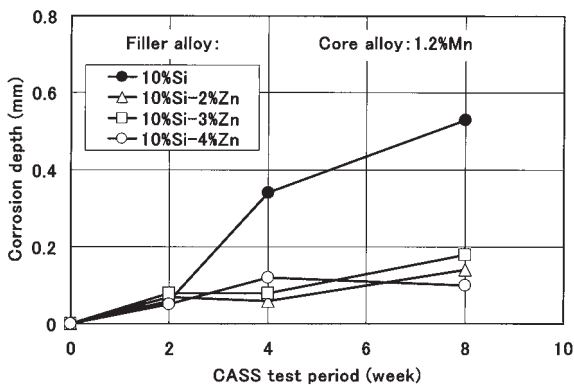


Fig. 2 Effect of zinc content of filler alloy on the corrosion depth of brazing sheet after CASS test.

に示す。ろう付け継手部の腐食長さは心材に Cu を含まずろう材の Zn 含有量が多い場合に長く、心材に対して継手部の優先腐食が著しい。一方、心材に Cu を含む場合は Cu を含まないものに比べて、ろう材の Zn 含有量が多い場合にも継手部の腐食長さは短く、継手部の優先腐食が軽減されている。

ろう付け接合部およびフィレット部の自然電極電位に及ぼす心材の Cu 含有量およびろう材の Zn 含有量の影響を Fig. 7 に示す。フィレット部の自然電極電位は、ろう材に Zn を添加することにより著しく卑になる。また、ろう材の Zn 含有量が同じ場合でも心材の Cu 含有量が異なるとフィレット部の自然電極電位は変化し、心材の Cu 含有量が多い場合は Cu を含まないものに比べて電位が著しく貴になる。フィレット部の自然電極電位が心材 Cu 含有量に依存するのは、ろう付け加熱時に心材の Cu がろう材中に拡散することにより、ろう材の自然電極電位を卑にする Zn の効果が小さくなるためと考えられる。Fig. 8 にろう付け継手部の腐食長さとの電位差(心材-接合部)の関係を示す。腐食長さは電位差が大きいほど長くなる事が分かる。

以上のことから、ろう付け継手部の優先腐食は心材と

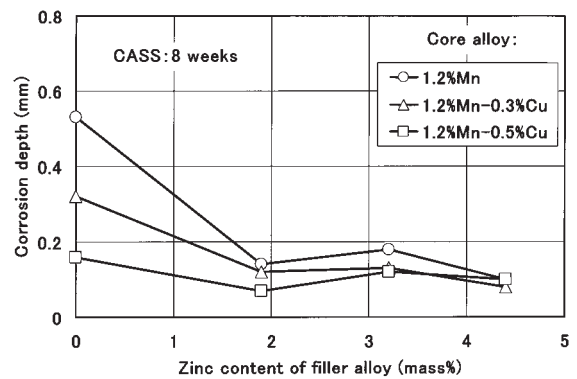


Fig. 3 Effect of copper content of core and zinc content of filler alloy on the corrosion depth of brazing sheet after CASS test for 8 weeks.

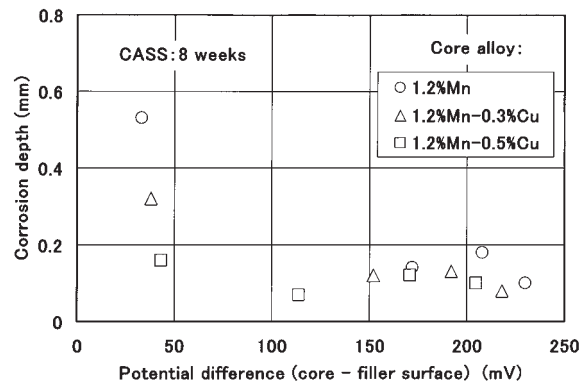


Fig. 4 Relation between corrosion depth of brazing sheet and potential difference between core and filler surface.

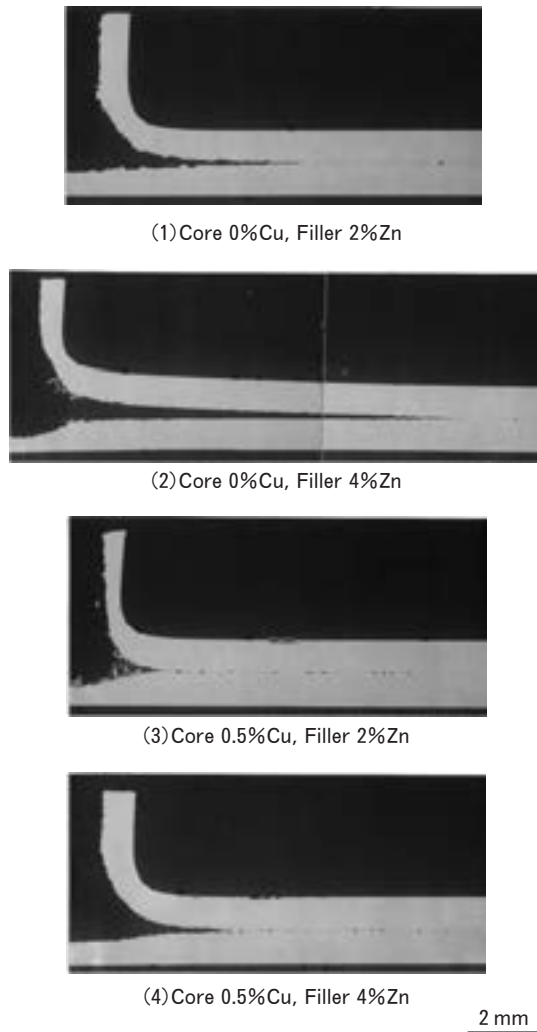


Fig. 5 Cross section of brazed specimen after CASS test for 8 weeks.

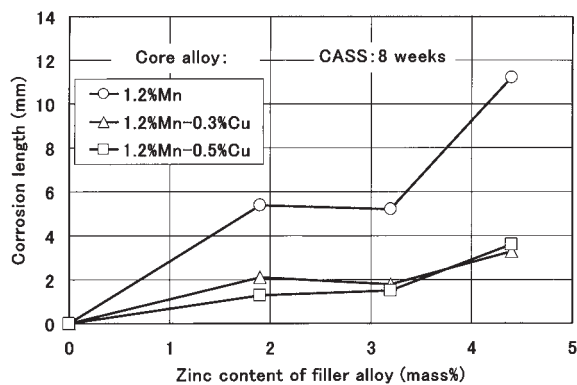


Fig. 6 Effect of copper content of core and zinc content of filler alloy on the corrosion length of brazed specimen after CASS test for 8 weeks.

ろう材部の電位差が大き過ぎる場合に発生し易く、心材にCuを添加した場合はろう材部の自然電極電位が貴になり心材とろう材部の電位差が小さくなるために継手部の優先腐食が軽減されると考えられる。

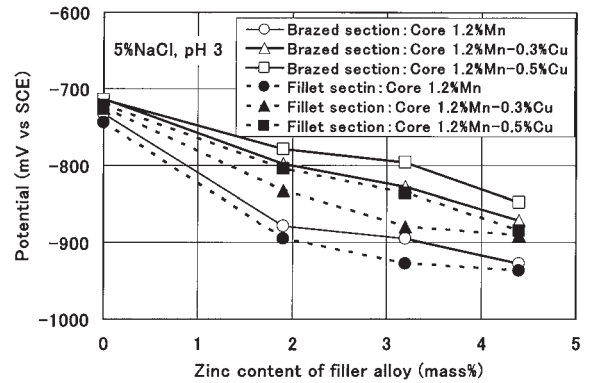


Fig. 7 Effect of copper content of core and zinc content of filler alloy on the natural electrode potential of brazed specimen.

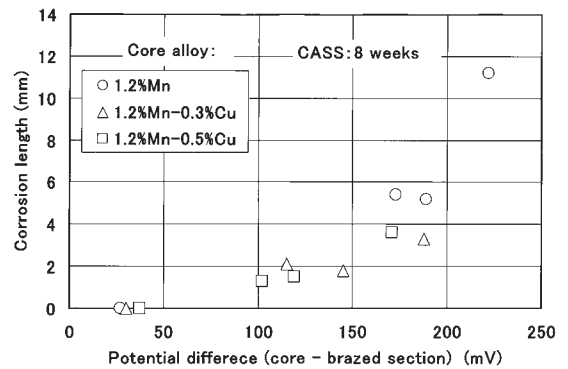


Fig. 8 Effect of potential difference between core and brazed section on the corrosion length after CASS test for 8 weeks.

### 3. ブレイジングシートの耐食性に及ぼすろう材厚さの影響<sup>6)</sup>

#### 3.1 供試材

ブレイジングシートとしては、心材 Al-1.2mass% Mn-0.16mass% Ti-(0mass%, 0.6mass%)Cu 合金およびろう材 Al-10mass% Si-(0mass%, 2mass%)Zn 合金を、ろう材厚さ 15, 30, 60 $\mu$ m で片面にクラッドした 12 種類 (板厚 0.5mm, 調質 O 材) を用いた。ブレイジングシートは 605 $^{\circ}$ C で 180s 間の加熱処理を実施した。

#### 3.2 耐食性評価試験 (SWAAT) 結果

ブレイジングシートの SWAAT 試験後の最大腐食深さを Fig. 9 に示す。最大腐食深さはろう材厚さが厚いほど浅く、ろう材厚さ 60 $\mu$ m の供試材が最も耐食性が良好である。SWAAT 試験後の腐食部の断面マイクロ組織を Fig. 10 に示す。ろう材厚さが 15 $\mu$ m では表層部の犠牲陽極効果が認められず貫通し、ろう材厚さが 30 $\mu$ m および 60 $\mu$ m では表層部の犠牲陽極効果が認められ、芯材部が防食されている。

ブレイジングシートの SWAAT 試験における貫通寿

命を Fig. 11 に示す。ろう材と心材に Zn および Cu を添加していない場合を除けば、いずれの供試材も、ろう材厚さが厚いほど貫通寿命も長くなること分かる。

3.3 板厚方向における元素分布及び電位分布

EPMA 線分析によるブレイジングシートのろう材表面から心材深さ方向への Zn の元素分布を Fig. 12 に示す。ろう材から心材への Zn の拡散によりブレイジングシートの表層部に濃度勾配が形成されており、ろう材表面からの拡散深さは 130 $\mu\text{m}$  程度である。表層部の Zn

濃度はろう材厚さが厚いほど高くなる傾向を示している。なお、Cu については、芯材からろう材への拡散により表層部に Cu の欠乏層が形成されており、ろう材厚さが厚いほど欠乏層の Cu 濃度は低くなる傾向を示した。

ブレイジングシートのろう材表面から心材深さ方向への電位分布を Fig. 13 に示す。いずれのろう材厚さの場合

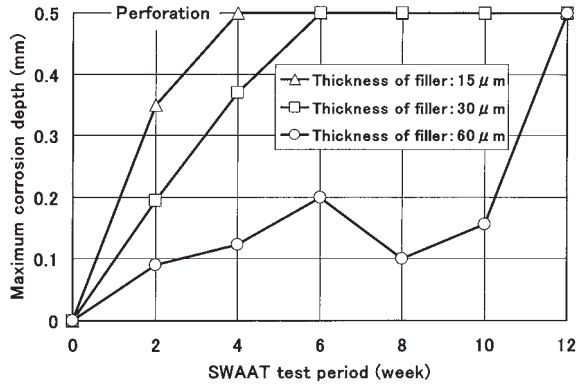


Fig. 9 Effect of thickness of filler alloy on the maximum corrosion depth of brazing sheet after SWAAT test. (Specimen : Core 0.6%Cu, Filler 2%Zn)

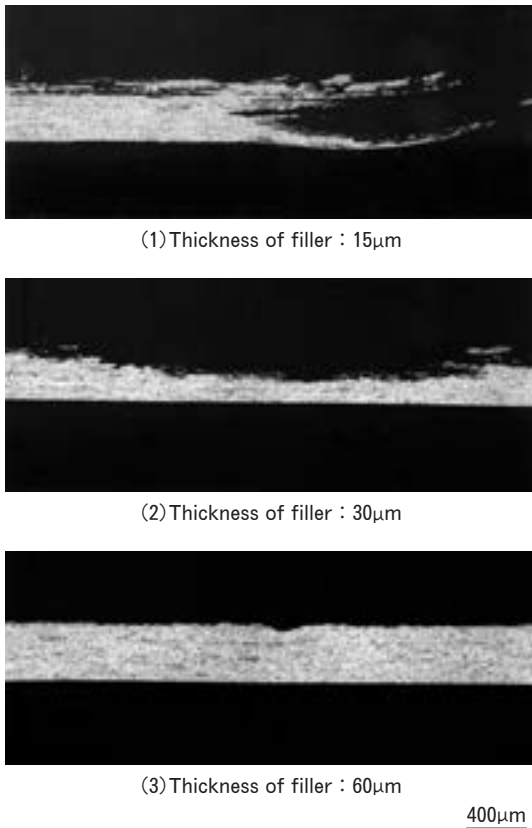


Fig. 10 Cross section of brazing sheet after SWAAT test for 4 weeks. (Specimen : Core 0.6%Cu, Filler 2%Zn)

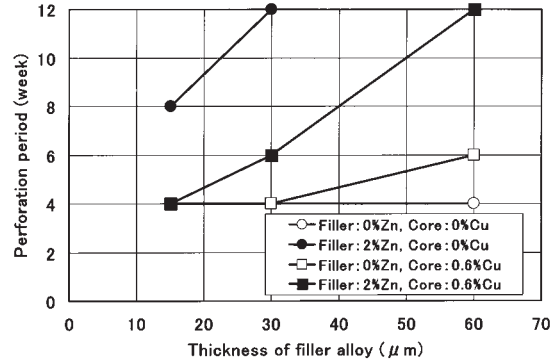


Fig. 11 Relation between perforation period of brazing sheet and thickness of filler alloy.

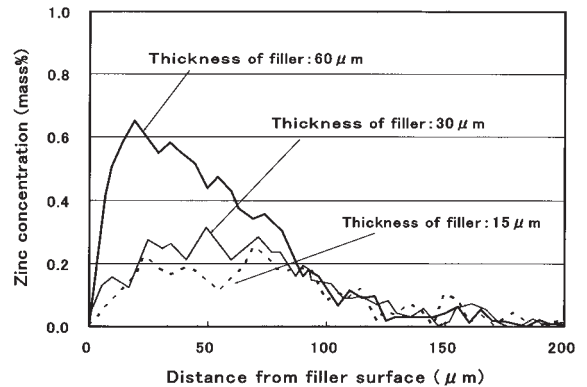


Fig. 12 Effect of thickness of filler alloy on the zinc concentration profile in a distance from filler surface of brazing sheet. (Specimen : Core 0.6%Cu, Filler 2%Zn)

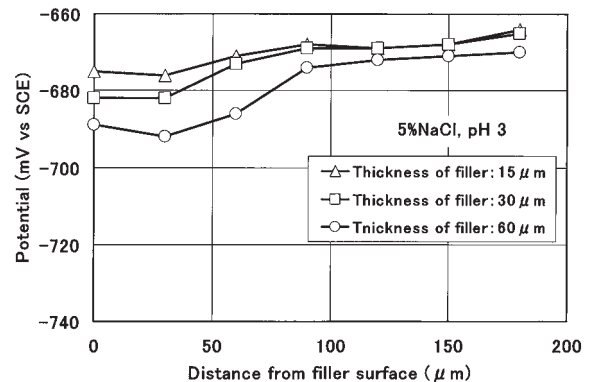


Fig. 13 Effect of thickness of filler alloy on the profile of natural electrode potential in a distance from filler surface of brazing sheet. (Specimen : Core 0.6%Cu, Filler 2%Zn)

合でも、ろう材表面から100 $\mu\text{m}$ 程度の深さまで電位勾配が形成されており、表層部と心材部との電位差はろう材厚さが厚いほど大きくなる事が分かる。

### 3.4 耐食性に及ぼすろう材厚さの影響

心材にCu、ろう材にZnを含有するブレイジングシートの耐食性は、ろう材厚さに影響され、ろう材厚さが厚いほど表層部でのZn濃度が高くなるとともにCu濃度が低くなるため、表層部の電位は心材に比べて卑になる。そのため、ろう材厚さが厚いものは表層部と心材部との電位差が大きくなり、耐食性が良好になると考えられる。

## 4. ブレイジングシートの耐食性に及ぼすフラックス塗布量の影響<sup>8)</sup>

### 4.1 供試材

ブレイジングシートとしては、心材Al-1.2mass%Mn-(0mass%, 0.6mass%)Cu合金およびろう材Al-10mass%Si合金を、ろう材厚さ30 $\mu\text{m}$ で片面にクラッドしたもの(板厚0.3mm, 調質H14材)を用いた。ブレイジングシートはろう材面にノコロックフラックスを0g(塗布無し), 1gおよび15g/m<sup>2</sup>塗布した後, 595 $^{\circ}\text{C}$ で180s間の加熱処理を実施した。

### 4.2 塩水噴霧試験(SST)及びSWAAT試験結果

ブレイジングシートのSST試験後の最大腐食深さおよび腐食重量減少量をFig. 14, Fig. 15に示す。いずれの供試材も、フラックス塗布量が多くなるほど最大腐食深さは浅く、重量減少量は少なくなり、耐食性が良好である。SST試験後の腐食部の断面マイクロ組織をFig. 16に示すが、フラックスを15g/m<sup>2</sup>塗布した場合には、ディンプル状の腐食形態が観察された。

ブレイジングシートのSWAAT試験後の最大腐食深さをFig. 17に示す。心材がCu無しの場合、フラックス塗布無しおよび1g/m<sup>2</sup>塗布材では、板厚方向への腐食の進行が早く1週間で貫通している。しかし15g/m<sup>2</sup>塗布材では、フラックスの被覆により4週間までは腐食は軽微であるが、その後腐食が急成長して6週間で貫通

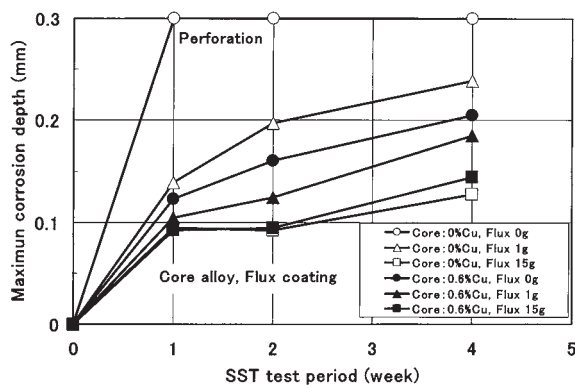


Fig. 14 Effect of coating volume of flux on the maximum corrosion depth of brazing sheet after SST test.

している。

一方、心材に0.6mass% Cuを添加した供試材では、

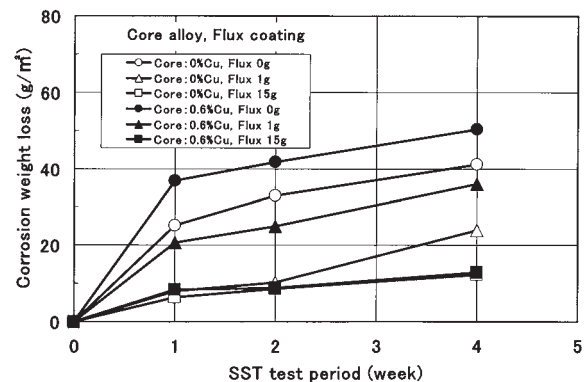
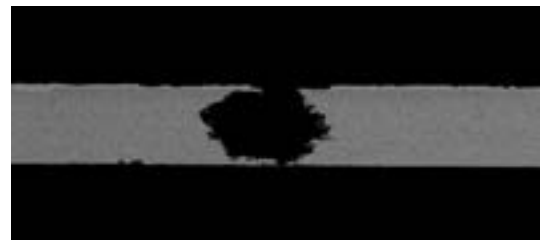


Fig. 15 Effect of coating volume of flux on the corrosion weight loss of brazing sheet after SST test.



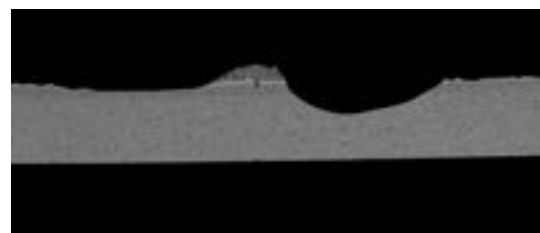
(1) Core 0%Cu, Flux 0g, 1 weeks



(2) Core 0%Cu, Flux 15g, 4 weeks



(3) Core 0.6%Cu, Flux 0g, 4 weeks



(4) Core 0.6%Cu, Flux 15g, 4 weeks

200 $\mu\text{m}$

Fig. 16 Cross section of brazing sheet after SST test.



フラックス塗布量の違いによる最大腐食深さの差は小さく、横広がり状の腐食が観察された。これは心材 0.6mass% Cu 添加材においてもフラックスの被覆で腐食の起点は減少するが、腐食が心材に到達した後は材料の表層部と心材部との電位差によって腐食の進行が軽減されるものと考えられる。

#### 4.3 板厚方向における電位分布

ブレイジングシートのろう材表面から心材深さ方向への電位分布を Fig. 18 に示す。表層部と心材部との電位差は、心材に 0.6mass% Cu を添加した供試材では 20~30mV 程度であるが、心材が Cu 無しのものでは電位差はわずかである。また、フラックスを塗布した場合は塗布無しに比べて、ろう材表面の電位が卑になる傾向を示している。

#### 4.4 耐食性に及ぼすフラックス塗布量の影響

ブレイジングシートの耐食性はフラックス塗布量に影響され、フラックス塗布量が多い方が良好である。SWAAT 試験では、ろう材表層部での自己耐食性が腐食挙動に影響し、腐食深さが心材に達すると、それ以降は材料中の電位分布によって貫通寿命が左右されると考えられる。

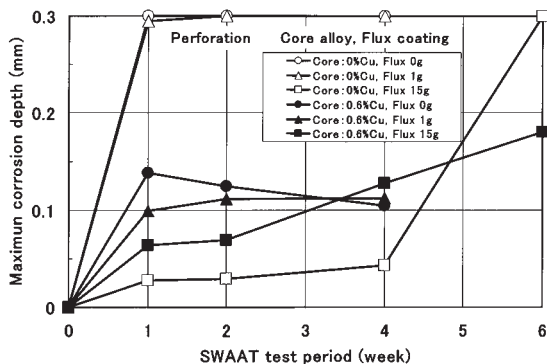


Fig. 17 Effect of coating volume of flux on the maximum corrosion depth of brazing sheet after SWAAT test.

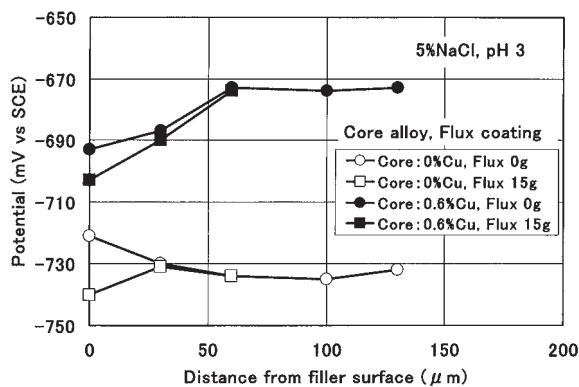


Fig. 18 Effect of coating volume of flux on the profile of natural electrode potential in a distance from filler surface of brazing sheet.

## 5. ブレイジングシートの耐食性に及ぼすろう付け加熱時間の影響<sup>9)</sup>

### 5.1 供試材

ブレイジングシートとしては、心材 Al-1.2mass% Mn-0.6mass% Cu-0.16mass% Ti 合金およびろう材 Al-10mass% Si-2mass% Zn 合金を、ろう材厚さ 60μm で片面にクラッドしたもの(板厚 0.5mm, 調質 O 材)を用いた。ブレイジングシートは最高到達温度が 605°C になるように加熱し、加熱開始から冷却終了までの処理時間は 690s 及び 3600s とした。

### 5.2 耐食性評価試験 (SWAAT) 結果

ブレイジングシートの SWAAT 試験後の最大腐食深さを Fig. 19 に示す。最大腐食深さは 690s 処理材の方が浅く、3600s 処理材は 4 週間後に貫通しているが、690s 処理材は 12 週間後でも未貫通である。供試材の SWAAT-4 週間後の最大腐食部の断面マイクロ組織を Fig. 20 に示す。690s 処理材は表層部が均一に腐食しており、表層部に犠牲陽極効果が認められ、心材部が良好に防食されている。一方、3600s 処理材は表層部が均一に腐食した形跡が一部に見られるものの、心材部の腐食が顕著で貫通に至っている。

### 5.3 板厚方向における元素分布及び電位分布

EPMA 線分析によるブレイジングシートのろう材表面から心材深さ方向への Zn 及び Cu の元素分布を Fig. 21, Fig. 22 に示す。ろう材から心材への Zn の拡散により表層部に濃度勾配が形成されており、表層部の Zn 濃度は 690s 処理材の方が高く、拡散深さは 3600s 処理材の方が深い。Cu については、心材からろう材への拡散により表層部に Cu の欠乏層が形成されており、欠乏層の厚さは 3600s 処理材の方が厚く、Cu 濃度は 690s 処理材の方が低い。

ブレイジングシートのろう材表面から心材深さ方向への電位分布を Fig. 23 に示す。690s 処理材はろう材表面から 100μm 程度の深さまで電位勾配が形成されており、

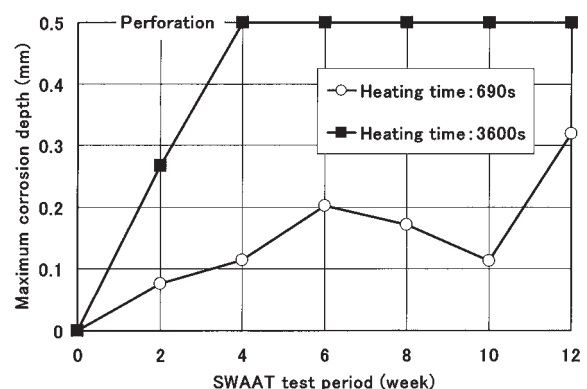
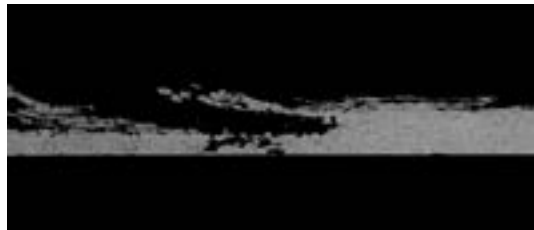


Fig. 19 Effect of heating time in brazing on the maximum corrosion depth of brazing sheet after SWAAT test.



(1) Heating time : 600s



(2) Heating time : 3600s

400μm

Fig. 20 Cross section of brazing sheet after SWAAT test for 4 weeks.

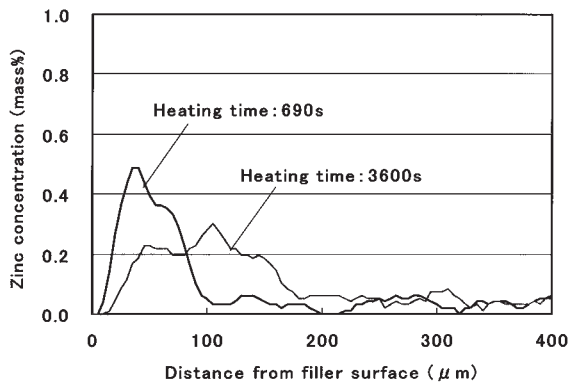


Fig. 21 Effect of heating time in brazing on the profile of zinc concentration in a distance from filler surface of brazing sheet.

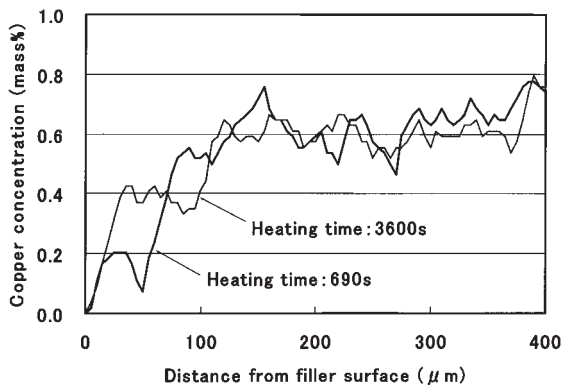


Fig. 22 Effect of heating time in brazing on the profile of copper concentration in a distance from filler surface of brazing sheet.

表層部と心材部の電位差は約 20mV である。一方、3600s 処理材は表層部に明瞭な電位勾配は形成されておらず、表層部と心材部の電位差はわずかである。

#### 5.4 耐食性に及ぼすろう付け加熱時間の影響

ブレイジングシートの耐食性はろう付加熱時間に影響され、ろう付加熱時間が短い方が良好である。ろう付加熱時間が短い 690s 処理材の方が表層部での Zn 濃度が高く Cu 濃度も低くなるため、表層部の電位は心材部に比べて卑になる。これにより表層部に犠牲陽極層が形成され、耐食性が良好になると考えられる。

### 6. おわりに

ブレイジングシートの外面大気側の耐食性に影響を及ぼす各種因子の関係を Fig. 24 に示す。ブレイジングシートの耐食性は、ろう材表面から心材深さ方向への電位分布（電位差）に支配され、この電位分布は電位への影響度の大きい Cu, Zn, Si 等の分布状態に左右される。ブレイジングシートの元素分布・拡散状態に影響する因子として、合金添加元素の含有量、ろう材のクラッド厚さ、ろう付け加熱処理時の温度・時間等があり、これらの因子を制御することにより耐食性の向上が可能となる。また、ブレイジングシートの耐食性に及ぼすフラックスの

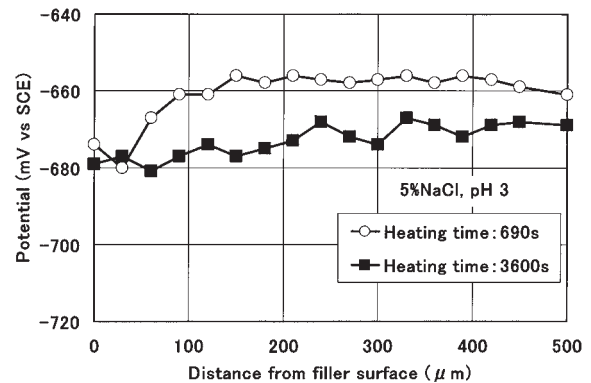


Fig. 23 Effect of heating time in brazing on the profile of natural electrode potential in a distance from filler surface of brazing sheet.

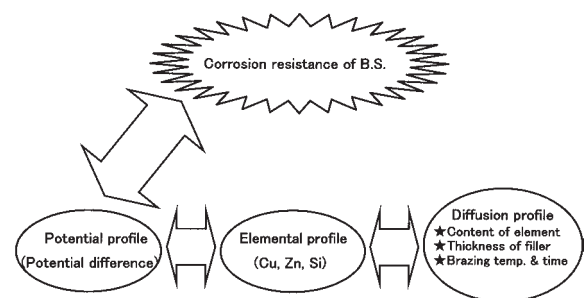


Fig. 24 Relation between the various factors and outer side corrosion resistance of brazing sheet.

影響についてはまだ不明な点が多いが、腐食の発生・成長に複雑に関与しているものと考えられる。

今後、ブレイジングシートの耐食性に及ぼす各種因子の影響についてさらに詳細な研究が進められ、各種環境下におけるブレイジングシートの究極の姿が見出されることを期待したい。

#### 参 考 文 献

- 1) 正路美房, 田部善一: 本誌, **30** (1989), 8.
- 2) 黒田 周, 当摩 建: 軽金属, **48** (1998), 2.
- 3) 黒田 周, 当摩 建: 軽金属, **48** (1998), 465.
- 4) 正路美房, 加藤健志: 軽金属学会第 99 回秋期大会講演概要, (2000), 273.
- 5) 岩尾祥平, 黒田 周, 渡部 晶: 軽金属学会第 104 回春期大会講演概要, (2003), 91.
- 6) 山下尚希, 正路美房: 軽金属学会第 104 回春期大会講演概要, (2003), 97.
- 7) 瀧川 淳, 岡本 整: 神戸製鋼技報, **42** (1992), 45.
- 8) 尾崎良太, 正路美房: 軽金属学会第 107 回秋期大会講演概要, (2004), 193.
- 9) 山下尚希, 正路美房: 軽金属学会第 110 回春期大会講演概要, (2006), 247.

## アルミニウム合金の応力腐食割れ\*

箕田 正\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 95-100

## Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys

Tadashi Minoda

The process of stress corrosion cracking of aluminum alloys is extremely complicated because it is influenced by their microstructural and related factors. In the case of welded joints, stress corrosion cracking of the joints is more complex because it is influenced by the quality of the parent material and filler metal, size of the welded material, heat input and residual stress. In this paper, the mechanism, test methods and the effective way to control the stress corrosion cracking are summarized. In addition, the stress corrosion cracking of welded joints are also summarized. In the case of welded joints, the countermeasures to stress corrosion cracking are necessary by considering the microstructures of the joints and which part has the highest sensitivity to stress corrosion cracking. As an example, post weld heat treatments increase the resistance to stress corrosion cracking. Most of the stress corrosion cracking of welded constructions occur after several years due to residual stresses which are introduced by welding. Therefore, the designs, which take into account stress corrosion cracking, are necessary.

## 1. 緒言

アルミニウム合金における応力腐食割れ(SCC ; Stress Corrosion Cracking)は、Al-Cu系(2000系)、Al-Mg系(5000系 ; ただしマグネシウム量3mass%以上)、Al-Zn-Mg系(7000系)などで起こることが知られており、これらの合金を構造体として使用する際には、応力腐食割れが起こらないように十分な対策を施す必要がある。特に溶接構造物では接合時の入熱によって材料の組織状態が大きく変化するため、応力腐食割れのメカニズムを十分に理解した上で、その対策を施す必要がある。ここでは応力腐食割れに関する基礎を概説するとともに、溶接材の応力腐食割れに関するいくつかの報告例を紹介する。

## 2. 応力腐食割れの機構

応力腐食割れとは、腐食環境下におかれた金属材料が、持続的に負荷された引張応力の下で脆性的な破壊を起こす現象であり、アルミニウム合金の場合にはその伝播経

路は結晶粒界である。上述のように2000系、5000系(マグネシウム量3mass%以上)、7000系のアルミニウム合金で起こることが知られており、さらにケイ素含有量の多い6000系合金や、Al-Li-Cu-Mg系(8000系)などの合金でも起こりうる。

応力腐食割れの機構については諸説があるが、Fig. 1に示すように、大きく分けて陽極溶解説、水素脆性説、不動態皮膜説が挙げられる<sup>1)</sup>。陽極溶解説では、応力腐食割れは粒界に沿った優先溶解によるものと考え、水素脆性説では水素原子の侵入による粒界の脆化であると考えている。また、不動態皮膜説では粒界に沿った不動態皮膜の破壊によるものと考えている。しかし、破壊の本質としては電気化学的な溶解か、機械的な破壊に議論が二分されており、「陽極溶解説」と「水素脆性説」に大別される<sup>2)</sup>。

陽極溶解説に関しては、Dix<sup>3)</sup>によって基本理論が提案され、1980年代初めまで一般に受け入れられてきた。本説では粒界析出物あるいは無析出帯(PFZ)が応力腐食割れの伝播経路になり、粒界(近傍)が優先溶解すると考えられた。しかし、その後応力腐食割れは粒界腐食の特別な場合ではなく、応力、ひずみ、粒界偏析、酸化皮膜破壊、プラナーすべりなどによって優先溶解の駆動力が

\* 軽金属溶接, 45-2 (2007), 1 に主要部掲載

\*\* 研究開発センター 第一部, 工学博士

増大した結果として生じると考えられた。そのため、基本的に応力腐食割れは電気化学反応であり、亀裂の成長速度はアノード電流密度に比例する。

一方、水素脆性説は応力腐食割れの亀裂先端に水素原子が濃化し、脆性破壊が進行するという考え方であり、多くの実験結果が報告されている。代表的な考え方として、1つは水素が原子間結合力の低下をもたらす、へき開破壊を生じさせるというものであり<sup>4)</sup>、もう1つは水素がすべりの発生を容易にして、局所的な塑性変形を助長させるという考えである<sup>5)</sup>。

いずれにしても応力腐食割れの過程は、Table 1 に列挙したような多数のマイクロ組織因子およびそれらと関連する要素事項との相互関係に支配され、極めて複雑である<sup>2)</sup>。従って、化学組成はもとより、材料の製造履歴および溶接時の熱履歴を理解し、マイクロ組織状態を把握することが重要である。

### 3. 応力腐食割れ試験方法

応力腐食割れの感受性評価では、従来から促進試験が行われてきた。超々ジュラルミン(ESD)の開発時には、刻印試験、エリクセン試験機による押し出し試験、屈曲試験、鉚接試験などによって応力腐食割れ感受性が評価された<sup>6)</sup>。さらに試験環境として、大気中、デシケータ内、特別乾燥装置内、酸素雰囲気、窒素雰囲気、水素雰囲気、水中、3%食塩水、アルコール、油、2.5% $\text{HCl}$ 、2.5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、2.5% $\text{HNO}_3$ 、2.5% $\text{NaOH}$ 、Wood Metal、水蒸気などが評価されている。その後、シャー切断面をクロム酸で煮沸して、切断面に発生する割れを評価する簡易法などが行われてきた。現在では応力腐食割れ試験方法はJIS H 8711 に詳細に規定されており、定量評価が行われている。応力負荷方法としては、単軸引張り、板曲げ、U字曲げ、C-リングなどが挙げられ、さらに応力負荷方式によって定荷重法、定ひずみ法に分類される。定荷重法は基本的に試験中の応力変動がないが、応力負荷のためのフレームなどが必要になり、装置が大きくな

る欠点がある。一方、定ひずみ法は比較的簡単な治具で試験が可能なることから装置は小さくて済み、大量の試験を行うのに適しているが、試験中に応力緩和が起こることから注意が必要である。

試験環境として、JIS H 8711 では交互浸せきの場合には3.5% $\text{NaCl}$ 水溶液、連続浸せきの場合には2.0% $\text{NaCl}+0.5\%\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液が推奨され、試験温度は $25\pm 3^\circ\text{C}$ で規定されている。また、上記の塩水交互浸せき法の場合、塩水への浸せき10分、乾燥50分のサイクルを繰り返すのが通常である。JIS以外にも各種の試験液が用いられており、一例をTable 2 にまとめる<sup>7)</sup>。塩水交互浸せき法は多くの研究者が用いており、再現性の高い定量評価法であるが、試験時間が最長720hまたは1000h程度まで行われることが多く、評価に日数を要する。一方、クロム酸煮沸試験は数時間のうちに割れが発生することが多く、簡便法として用いられているが、再現性の問題や、応力腐食割れ感受性の大小に拘らず、同じような割れ寿命を示す場合もあり、定量性に劣るといわれている。

その他の試験法として、予亀裂入り試験や低ひずみ速度試験などが行われている。

Table 1 Microstructural factors and related elements concerning SCC<sup>2)</sup>.

Microstructural factor	Related element
Alloying elements	Anode reaction rate
Shape and size of crystal grain	Cathode reaction rate
Grain boundary structure	Oxide film fracture/Re-passivation
Chemical composition, size and distribution of intergranular precipitation	Preferential dissolution/Sacrificial anode site
Width of PFZ and solute distribution in PFZ along grain boundary	Stress and strain concentration
Chemical composition, size and distribution of transgranular precipitation	Slip (planar/disperse)
Chemical composition and distribution of dispersoids	Hydrogen trapping
Chemical composition and distribution of constituent particles	Hydrogen diffusion/transportation
Segregation of impurity elements	Hydrogen dissipation (hydrogen recombination)

Table 2 Typical conditions of SCC test environment<sup>7)</sup>.

Solution	Concentration	Temperature
NaCl	3.0-3.5%	Around room temperature
NaCl+ $\text{H}_2\text{O}_2$	Different from researcher	Around room temperature
Chromic acid	$\text{CrO}_3$ (36g/l)+ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (30g/l)+NaCl(3g/l)	90°C or boiling

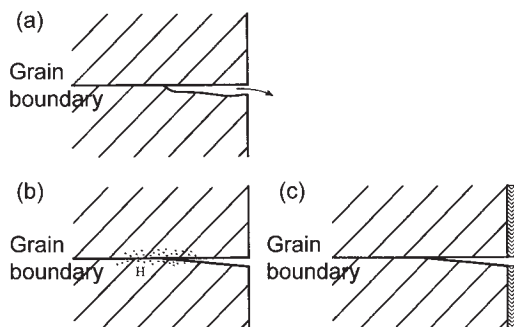


Fig. 1 Schematic representations of the postulated theories of SCC for aluminum alloys, (a) anodic dissolution, (b) hydrogen induced cracking, and (c) passive film<sup>1)</sup>.

#### 4. 応力腐食割れの制御

前述のように、応力腐食割れは材料の組織変化の影響を強く受ける。Fig. 2 に 5000 系合金の応力腐食割れ感受性に及ぼす熱処理温度の影響を示す<sup>8)</sup>。マグネシウム量が 3% 以上の場合、H12 調質で応力腐食割れ感受性が顕れるが、200°C 以上の温度で熱処理するとその感受性がなくなる。一方、マグネシウム量 4.5% 以上では O 調質でも応力腐食割れ感受性が顕れる。Al-Mg 合金の応力腐食割れは、 $\beta$  相の粒界析出に起因するといわれており、Fig. 2 の挙動は粒界での析出量と関係がある。なお、Al-Mg 合金の応力腐食割れ感受性の低減は、マンガン、クロムの添加が効果的である。これらの遷移元素は粒界への  $\beta$  相の析出を抑制し、応力腐食割れにおける活性点の数を減らすと考えられている<sup>9)</sup>。

2000 系合金では、結晶粒界上に  $\text{CuAl}_2$  や  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  の化合物が析出した場合、粒界析出物、PFZ(粒界近傍の固溶元素枯渇域)、粒内の電位差によって応力腐食割れの感受性が変化する。そのため、T4 または T3 調質のように自然時効によって強化された場合、応力腐食割れ感受性は溶体化処理後の焼入れの冷却速度の影響を受けることが知られており、冷却速度が大きい場合に応力腐食割れは起こりにくい<sup>10)</sup>。Fig. 3 に 2024-T3 材の人工時効処理による応力腐食割れ感受性の変化を示すが、短時間の人工時効処理で耐応力腐食割れ性は一旦低下し、その後ピーク時効に近づくにつれ向上する<sup>11)</sup>。これは人工時効処理によって粒界析出物の粗大化が起こるとともに、結晶粒内の固溶元素量の低下が起こり、粒界近傍の電位差が小さくなるためと考えられている。

7000 系合金においても、焼入れの冷却速度や調質が応力腐食割れ挙動に大きく影響を及ぼす。Fig. 4 に示すように、T6 調質では特に耐応力腐食割れ性に劣ること

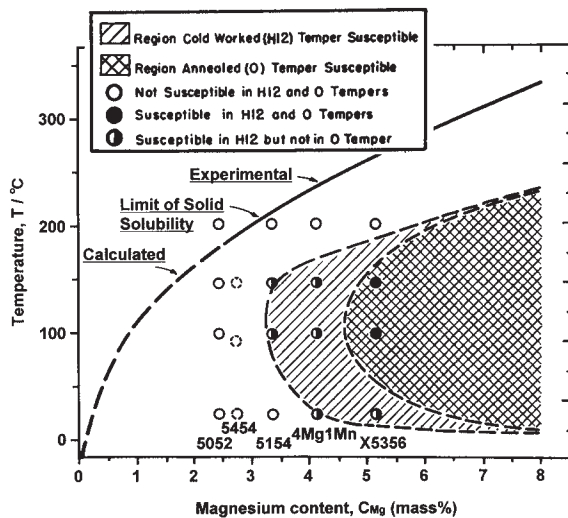


Fig. 2 Effect of temperature on susceptibility to stress corrosion cracking<sup>8)</sup>.

から、過時効 (T7 調質) にすることにより実用化されてきた<sup>11)</sup>。また、7075 合金において 120°C-24h の人工時効処理を行った T6 調質材よりも、3 ヶ月の自然時効処理を行った T4 調質材の方が応力腐食割れ寿命に劣ることが報告されており、T4 調質での使用には注意が必要である<sup>12)</sup>。焼入れの冷却速度については、Fig. 5 に示すように冷却速度が遅い方が耐応力腐食割れ性に優れることが報告されている<sup>12)</sup>。冷却速度が遅いほど、冷却中の粒界析出が粗大になるためと考えられており<sup>13)</sup>、過時効に類似した粒界状態になることで耐応力腐食割れ性が向上する。

これまで耐応力腐食割れ性を考慮して T73 などの過時効調質が実用化されていたが、近年では T6 調質と同等の強度特性を有しつつ、T73 調質と同等の耐応力腐食割れ性を付与できる RRA 処理 (Retrogression and Re-aging) が開発され、T77 調質として実用化されている<sup>14)</sup>。この処理は Fig. 6 に示すように、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<sup>15)</sup>。Fig. 7 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  $\eta'$  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

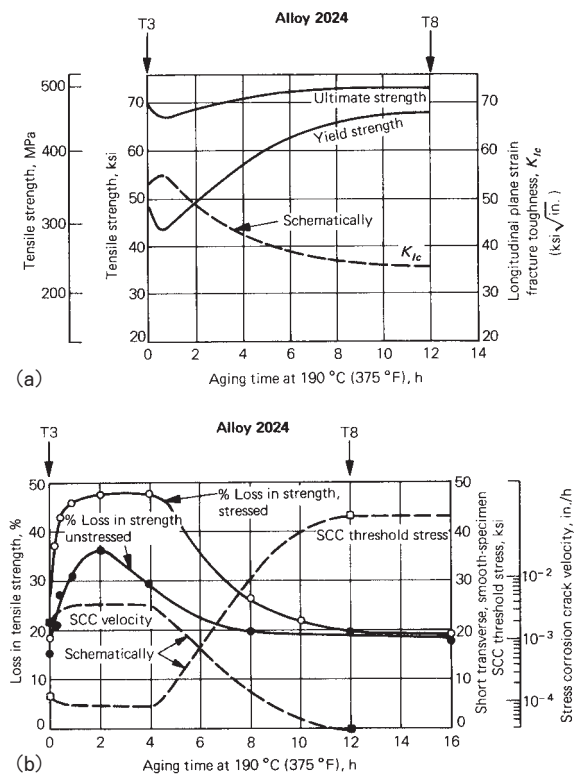


Fig. 3 Effects of artificial aging on the properties of alloy 2024, (a) mechanical and fracture properties and (b) stress corrosion properties in NaCl solution. The T3 and T8 tempers are indicated by arrows<sup>11)</sup>.

ことで強度が上昇する。一方、粒界の $\eta$ 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。実際に7475合金におけるT6材とRRA処理材の粒界近傍組織の違

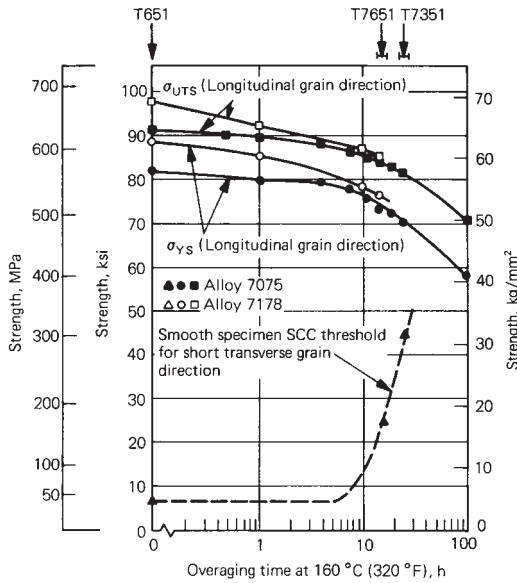


Fig. 4 Effect of artificial aging at 160°C on the strength and smooth-specimen SCC threshold of 7075-T651 and 7178-T651<sup>11)</sup>.

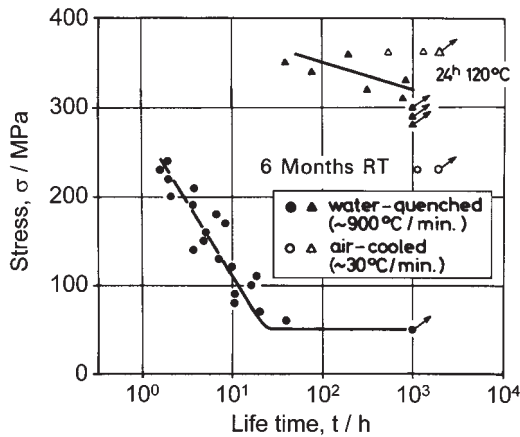


Fig. 5 SCC-susceptibility of water-quenched and air-cooled Al-4.8mass%Zn-1.2mass%Mg alloy<sup>12)</sup>.

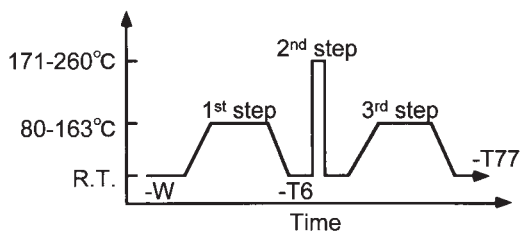


Fig. 6 Schematic model of RRA treatment<sup>15)</sup>.

いを Fig. 8 に示す<sup>16)</sup>。また、加工熱処理 (TMT) による耐応力腐食割れ性の改善も検討されており、これらは中間加工熱処理法 (ITMT; Intermediate Thermo-mechanical Treatment) と最終加工熱処理法 (FTMT; Final Thermomechanical Treatment) とに大別される<sup>17~20)</sup>。中間加工熱処理法は鋳塊の熱処理を制御して、熱間圧延での組織を改善するものであり、最終加工熱処理法は熱間圧延板あるいは冷間圧延板の焼入れ後に加工と時効処理を施し、強度、靱性、延性等を改善する処理である。

上記のように、従来 7000 系合金の耐応力腐食割れ性の改善は、熱処理での検討が行われてきたが、近年では粒界性格の制御による検討も行われている。7475 合金をベースにジルコニウムを添加しクロムを抜いた組成で、350°C の温間圧延により作製した板材は、従来の熱間圧

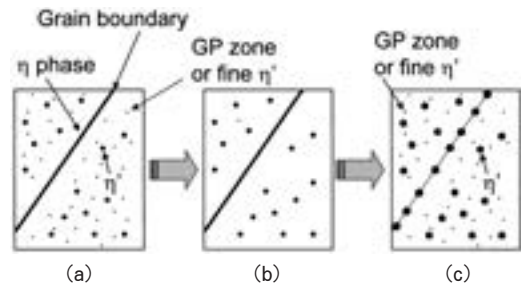


Fig. 7 Schematic model of microstructure changes by RRA treatment, (a) T6 temper, (b) after retrogression and (c) after re-aging treatment.

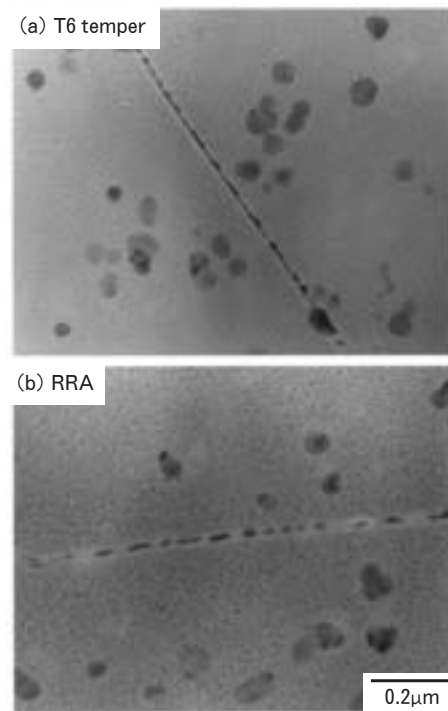


Fig. 8 Difference of the grain boundary precipitates of the 7475 alloy sheet<sup>16)</sup>.

延—冷間圧延プロセスで作製した板材に対して2倍以上の応力腐食割れ寿命を示す<sup>21)</sup>。これは温間圧延によって結晶方位が Brass 方位あるいはそれに近い方位に強く集積し、溶体化処理後もそれが維持されることで、小角粒界の比率が高くなり、粒界析出および PFZ の形成が抑制された結果と考えられている。

## 5. 溶接材の応力腐食割れ

溶融溶接材の応力腐食割れは、母材の材質、寸法、溶加材の材質、入熱、残留応力などが全て影響するため、極めて複雑である。溶加材に 5056 合金を用いて溶接した Al-Zn-Mg 合金の曲げによる応力腐食割れ試験結果 (100 日間) を Fig. 9 に示す<sup>22)</sup>。クロムのみ添加した場合に比べ、クロムとジルコニウムを複合添加したものは耐応力腐食割れ性の向上がみられる。また、すみ肉溶接された 7N01 合金厚板材の応力腐食割れに及ぼす材質、板厚および調質の影響を Table 3, そのときの試験片形状を Fig. 10 に示す<sup>23)</sup>。銅を含有しない 7N01 合金よりも、銅を微量添加した 7N01 合金の方が応力腐食割れが発生しにくく、母材の調質としては T4 よりも T6, さらに T7 調質の方が優れる。また、板厚が小さく、さらに L (溶接部から板端面までの距離) が大きいほど、残留応力が小さくなり割れが発生しにくい。

Fig. 11 に示すように、溶融溶接の場合には溶接時の入熱により、溶接金属に隣接して再度溶体化処理された部分や過時効になった部分が連続して存在する。前述の

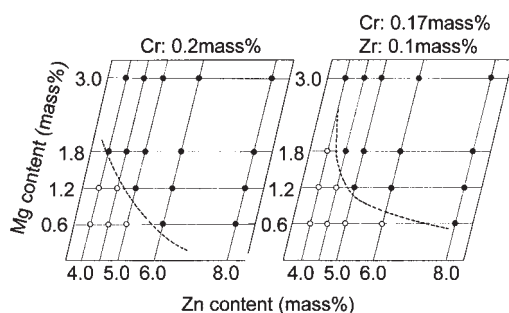


Fig. 9 Stress corrosion cracking test of the welds in Al-Zn-Mg alloy welded with filler wire of 5056 alloy. Test specimens ( $t=2$  mm) were dipped in 3% brine water for 100 days with the bending radius of 12.5 t. White plots mean no-cracking and black plots mean cracking<sup>22)</sup>.

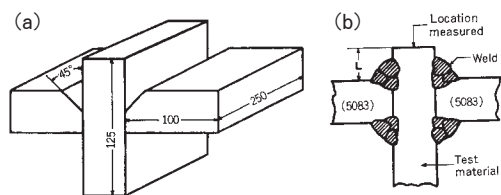


Fig. 10 Shape of test specimen and cross section of fillet weld<sup>23)</sup>.

ように T4 調質は最も応力腐食割れに劣ることから、再度溶体化処理された部分は応力腐食割れを起こしやすくなる。ただし、溶接後の冷却速度が小さいほど、応力腐食割れ感受性は小さくなることから、必ずしも T4 調質ほどに応力腐食割れ感受性が高くなるとは限らない。また、残留応力が大きい場合には応力腐食割れの危険性が高まることから、残留応力が小さくなるような施工法も応力腐食割れの抑制に有効である。さらに、溶接後の塗装などの防錆処理も有効である。

近年では摩擦攪拌接合 (FSW) の実用例が増えており、その応力腐食割れに関する研究も活発である。FSW は MIG や TIG などと異なり、固相拡散接合に属する。そのため溶融部が存在せず、攪拌部は T4 調質になり、その周囲に過時効領域が形成される。攪拌部の熱履歴は、溶融溶接に比べて加熱、冷却とも急速である。FSW 材の応力腐食割れの一例を Fig. 12 に示すが、7050-T7451 を FSW により接合した場合 (Process A), 応力腐食割れ試験において比較的短時間で攪拌部に破断が生じるが、7050-T451 を FSW により接合し 120°C-6h+163°C-17h の人工時効処理を施すと (Process B), 飛躍的に応力腐食割れ感受性が低下する<sup>24)</sup>。Process A では攪拌部が T4 調質になることで応力腐食割れ感受性が高かったが、Process B では接合後の人工時効処理によ

Table 3 Stress corrosion cracking at plate-edge of fillet weld in A7N01 alloy plate. The samples were exposed in an industrial atmosphere for more than one year after weld<sup>21)</sup>.

Test material	Plate thickness	Temper	Cracking ratio (%)				
			L=0mm	L=10mm	L=20mm	L=30mm	L=40mm
Al-Zn-Mg	20mm	T4	90	60	0	0	0
		T6	80	45	0	0	0
		T7	80	25	0	0	0
Al-Zn-Mg-(Cu)*	20mm	T4	15	0	0	0	0
		T6	10	0	0	0	0
		T7	10	0	0	0	0
	12mm	T4	0	0	0	0	0
		T6	0	0	0	0	0
		T7	0	0	0	0	0

\* Al-Zn-Mg-(Cu) alloy contains small amount of copper element within the limit of 7N01 specification.

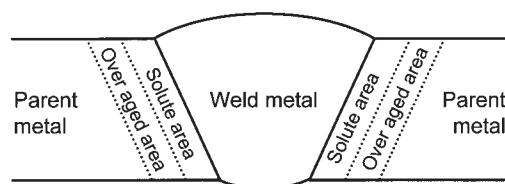


Fig. 11 Schematic model of cross section after weld.



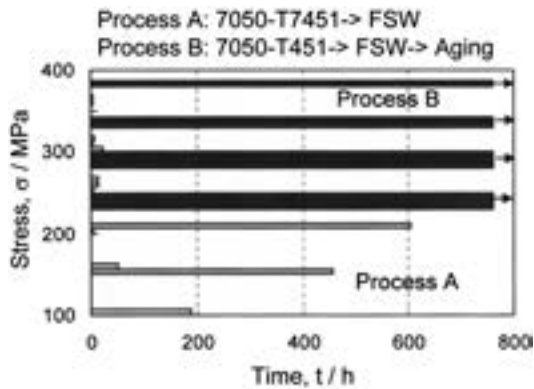


Fig. 12 Effect of the process on the stress corrosion cracking of friction stir welded AA7050 alloy<sup>24)</sup>.

り、攪拌部の応力腐食割れ感受性が低下したためと考えられている。また Fig. 13 は 7050 - T7651 合金を FSW により接合し、低ひずみ速度試験によって応力腐食割れ感受性を評価した結果であるが、自然時効によって塩水中での延性が向上し、さらに 100°C で 1 週間の人工時効処理によって大幅に延性は改善される<sup>25)</sup>。FSW 接合材の応力腐食割れ感受性の低減に関する検討は、接合後の熱処理によるものが多数を占めるが、接合に用いるピン形状の最適化による検討も行われている<sup>26)</sup>。

## 6. 結 言

アルミニウム合金の応力腐食割れについては、半世紀以上にわたって研究がなされてきた。超々ジュラルミンの開発では応力腐食割れ感受性の低減に多くの労力を費やしており、クロムやマンガンなどの微量添加元素の制御により実用化された経緯がある。その後の研究により、応力腐食割れを抑制するための組織状態はかなり明らかになり、微量添加元素としてジルコニウムが添加されたり、あるいは加工熱処理 (TMT) や RRA 処理などの熱処理法が開発されてきた。しかし、詳細なメカニズムの解明には未だ検討が必要である。

また、溶接材の応力腐食割れは、組織状態が一定でないことから非常に複雑である。接合材の組織状態を熟考することにより、どの部位が最も応力腐食割れ感受性が高いか考え、対策する必要がある。溶接施工条件はもとより、可能であれば接合後に熱処理を行うことにより、耐応力腐食割れ性は改善される。溶接構造物の応力腐食割れの多くは、接合時に生じた残留応力によって、数年後に発生することから、施工時には応力腐食割れを考慮した設計を行う必要があるといえよう。

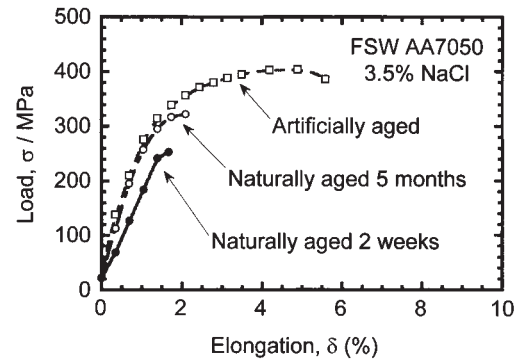


Fig. 13 Stress-strain results for naturally aged and artificially aged (100°C for 1 week) FSW AA7050-T7651 tested at slow strain rate ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) in a 3.5% NaCl solution<sup>25)</sup>.

## 参 考 文 献

- 1) T. D. Burleigh : Corrosion, 47 (1991), 89-98.
- 2) 大崎修平 : 軽金属, 46 (1996), 456-466.
- 3) E. H. Dix, Jr. : Trans AIME, 137 (1940), 11-40.
- 4) R. A. Oriani and P. J. Josephic : Acta Metall., 22 (1974), 1065-1074.
- 5) C. D. Beachem : Metall. Trans., 3 (1972), 437-451.
- 6) 五十嵐勇 : 航空機用材としての軽合金の研究 (学位論文), (1939).
- 7) 小島 陽, 高橋恒夫 : 軽金属, 26 (1976), 473-491.
- 8) E. H. Dix, Jr., W. A. Anderson and M. B. Shumaker : Corrosion, 15 (1959), 55t-62t.
- 9) 大西忠一, 中谷義三 : 軽金属, 29 (1979), 21-26.
- 10) D. O. Sprowls and R. H. Brown : Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE, (1969), 466-506.
- 11) J. E. Hatch : Aluminum, Properties and physical metallurgy, ASM, (1984), 242-319.
- 12) 及川 孝記, W. Gruhl : 軽金属, 46 (1971), 46-54.
- 13) K. G. Kent : J. Inst. Metals., 97 (1969), 127-128.
- 14) B. M. Cina : US Patent 3,856,584, (1974).
- 15) 内田秀俊, 吉田英雄 : 軽金属, 45 (1995), 41-55.
- 16) 箕田 正, 吉田英雄 : 軽金属, 56 (2006), 602-608.
- 17) E. di Rosso, M. Conserva, F. Gatto and H. Markus : Met. Trans., 4 (1973), 1133-1144.
- 18) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus : Met. Trans., 5 (1974), 573-584.
- 19) F. Ostermann : Met. Trans., 2 (1971), 2897-2902.
- 20) E. di Russo, M. Conserva, M. Buratti and F. Gatto : Mater. Sci. Eng., 14 (1974), 23-36.
- 21) 田中宏樹, 箕田 正, 江崎宏樹, 渋谷和久, 吉田英雄 : 軽金属, 52 (2002), 29-33.
- 22) 馬場義雄, 杉山禎彦 : 軽金属, 14 (1964), 371-393.
- 23) 吉田英雄, 福井利安, 馬場義雄 : 住友軽金属技報, 19 (1978), 95-104.
- 24) 田中 直, 熊谷正樹, 八太秀周, 吉田英雄 : 軽金属, 56 (2006), 162-165.
- 25) J. Lumsden, G. Pollock and M. Mahoney : Friction Stir Welding and Processing II, TMS, (2003), 99-106.
- 26) J. Lumsden, G. Pollock and M. Mahoney : Friction Stir Welding and Processing III, TMS, (2005), 19-25.

# 空調用アルミニウム表面処理フィン材の歩み

清谷明弘\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 101-111

## Overview on the History of Aluminum Pre-coated Fin Stock used for Air Conditioners.

Akihiro Kiyotani

For more than 30 years from 1970 to the beginning of 2000s, for energy saving, materials saving, ozonosphere protection and prevention of global warming, considerable thoughts in designing of air conditioners had been directed towards heat transfer enhancement, increasing energy efficiency and volume reduction of the heat exchangers using aluminum plate fins and copper tubes. At the request of the air conditioners designers, many kinds of high performance pre-coated fin stocks had been being developed and put into practical use by Sumitomo Light Metals Industries (SLM). SLM's pre-coated fin stocks were as follows : corrosion protective coatings to prevent the scattering of the corrosion products of aluminum fins, highly and durably hydrophilic coatings to support the significant reduction of fin pitch and prevent the condensed water splashing from indoor unit, three types (Silica type, Non Silica type and Silicate type) of hydrophilic coatings having high performance of the press forming with volatile lubricants, Silicate type coatings overlaid with water soluble lubricant to cope with the wear problem of tools and "Avec" (disarrangement of fins) on press forming using the volatile lubricants, and so on. In this report the main pre-coated fin stocks were overviewed in chronological order.

### 1. はじめに

国内のルームエアコン市場は、国内出荷台数が1970冷凍年度（冷年）に約80万台であったのが1991冷年には700万台を超え、大きく拡大した。その後1994冷年から現在までは約650～800万台で推移していて、成熟期に入ってから久しい。この30年余の間に、国内のルームエアコンを取り巻く市場環境は大きく変遷してきた。この環境変化に対応して、空調機メーカーは空調機の構成部品や制御方式等の技術革新により空調機の高性能化・高効率化・小形化・多機能化を推し進め、市場のニーズに応えつつ空調機の普及拡大に努めてきた。その空調機メーカーの動きに対応して、当社は空調機メーカーから必要とされた機能と特性を付与したプレコート方式のアルミニウム表面処理フィン材を開発し提供してきた。表面処理フィン材に要求される主な機能は親水性和耐食性であり、特に親水性に対する要求は、年代を追うごとに進展した熱交換器の高性能化・高効率化・小形化につれ

\* 研究開発業務室

て高度化してきた。また、プレコートフィン材特有な特性として、熱交換器製造過程における、プレス油適合性、プレス成形性、金型摩耗性、アベック現象の防止、有機溶剤適合性、耐熱黄変性が求められた。当社は、表面処理の機能の向上、プレコート方式特有の特性の改善、新機能の開発等を推し進めるとともに、フィン素材についても、薄肉化、高強度化、熱伝導性向上、プレス成形性改善等を図ってきた。

本報告では、1970年代から2000年代初めにいたる間の空調機を取り巻く環境の変化と空調機メーカーの動きを概観するとともに、空調機メーカーからの要求に応じて当社が開発し市場に供してきたプレコート表面処理フィン材について、主な開発課題と対応状況を年代順に報告する。

### 2. 空調機を取り巻く環境の変化と当社の対応

Table 1 は1970年代から2000年代初めにいたる間の

空調機に関連する歴史事項とその動きに対応する当社の空調用表面処理フィン材開発の経緯を一覧したものである。

室内機熱交換器からアルミニウムフィンの腐食生成物が飛散する問題（1973年頃）が顕在化し、その対策としてフィン材に防食処理を施したのが表面処理フィン材の始まりであった。

第一次および第二次石油危機は「省エネルギー法」（1979年）制定の契機となるだけでなく、省資源化の動きも促した。圧縮機・熱交換器・ファン等の空調機を構成する機器の高性能化・小形化、およびインバータ制御採用等システム制御技術の革新をもたらした。熱交換器の高性能・小形化については、フィン形状の改善（切起しフィンの開発）および大幅なフィン間隔の狭小化が図られた。そのフィンの形状改善および間隔狭小化を進める上において支障となるフィン表面の凝縮水滞留を抑制するため、フィン表面に親水性を付与したシリカ処理が採用された。この採用がプレコート親水性表面処理フィン材実用化の第一歩であった。

1980年代、ルームエアコンの普及は大きく拡大し、熱交換器の生産量が急増するにつれて、シリカ処理による金型摩耗が問題視されるようになり、対策材としてノンシリカ処理を開発した。他方では、しごき加工方式フィン成形金型の出現によりフィン材の薄肉・高強度化が加速された。

オゾン層を破壊する物質に関する「モントリオール議定書」採択（1987年）、「ヘルシンキ宣言」（特定フロン全廃、1989年）により、それまで冷媒や有機溶剤として使用してきた特定フロン等の使用が困難となったことから、冷媒に対しては代替フロン（HFC-410A等）の開発が促進され、有機溶剤については洗浄を省略できる揮発性プレス油が開発され、その採用が始まった。この揮発性プレス油は潤滑性が低いため、プレス成形性の改善を図った表面処理（水ガラス処理、ノンシリカ処理、シリカ処理）フィン材を実用化した。

揮発性プレス油の使用が一般的となった1990年代中頃、水ガラス処理において、金型摩耗と熱交換器のフィンが不揃いとなるアベック現象が顕在化した。フィン表面の潤滑性不足が原因であることから、水ガラス処理塗膜に水溶性潤滑剤を上塗りする対策を提案した。

1990年代前半までは高性能化技術は熱交換器の小形化に主に反映されてきたが、1990年代中頃から熱交換能力増強、高効率化に重点が置かれるようになった<sup>1)</sup>。更に、地球温暖化防止を目的として1997年に採択された「CO<sub>2</sub> P3 京都議定書」を契機に1998年には「省エネルギー」法が改正され、「トップランナー基準」（成績係数の基準値）が設けられたことにより高効率化に更に比重がかけられた。熱交換器の性能を上げる手段として空気側伝熱面積の増大が有効である。熱交換器の大形化や形態の改良が行われたとともに、フィンピッチの狭小化が更に進

Table 1 Changes in the air conditioners surroundings and SLM's pre-coated fin stock.

Years	Air conditioners	Pre-coated fin stock
1970s	<ul style="list-style-type: none"> <li>Room air conditioners : 0.8million sets (1970).</li> <li>Scatter of corrosion products of bare aluminum fin (1973).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Corrosion protective coatings. (Chromate coatings, Resin coatings)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oil crisis (1973, 1979).</li> <li>Energy Conservation Law (1979). →Performance improvement and miniaturization of heat exchanger.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hydrophilic coatings. (Silica coatings, Silicate coatings)</li> </ul>
1980s	<ul style="list-style-type: none"> <li>Inverter control (1980).</li> <li>Rapid increase in production of room air conditioners, 2.1 million sets (1981) → 3.7 million sets (1986).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gauge down and strengthening of fin stock.</li> <li>Practical for ironing forming fin-die.</li> <li>Reduce in tool wearing property. (Non silica coatings)</li> <li>Good formability with volatile lubricant. (Silicate coatings, Non silica coatings and Silica coatings)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ozonosphere protection. Montreal Protocol (1987). Helshinki Declaration (1989).</li> <li>Revision of JIS "Room Air Conditioners" (1989).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Increase in defrosting property.</li> </ul>
1990s	<ul style="list-style-type: none"> <li>Corrosion of outdoor heat exchanger by acid rain.</li> <li>Room air conditioners: 7.1million sets (1991).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High anti-corrosion coatings. (Resin coatings)</li> <li>Decreasing tool wear property of silicate coating (Over layer with water-soluble lubricants).</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Innate respect for healthy.</li> <li>Prevention of global warming. COP3 Kyoto Protocol (1997). Revision of Energy Conservation Law (1998). (Top Runner Program)</li> <li>Home Appliance Recycling Law (1998).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Anti-mold and anti-bacteria coatings.</li> <li>Enhancement in durability of hydrophilic coatings. (Silica coatings, Non silica coatings)</li> </ul>
2000s	<ul style="list-style-type: none"> <li>Room air conditioners : 7.0 million sets (2000).</li> <li>Fluorocarbons Recovery and Destruction Law (2001).</li> </ul>	

んでいて<sup>1)</sup>、より優れた親水性および親水持続性を有する表面処理フィン材が求められた。

環境保護の動きは強く、ルームエアコンが対象となる、省資源、廃棄物減少を目的とした「家電リサイクル法」（1998年）、およびオゾン層破壊係数や地球温暖化係数の大きいフルオロカーボン系冷媒の大気放出防止を目的と

した「フロンガス回収・破壊法」(2001年)が制定された。

### 3. 空調用表面処理フィン材の開発経緯

#### 3.1 防食処理フィン材の開発

##### 3.1.1 白粉飛散対策

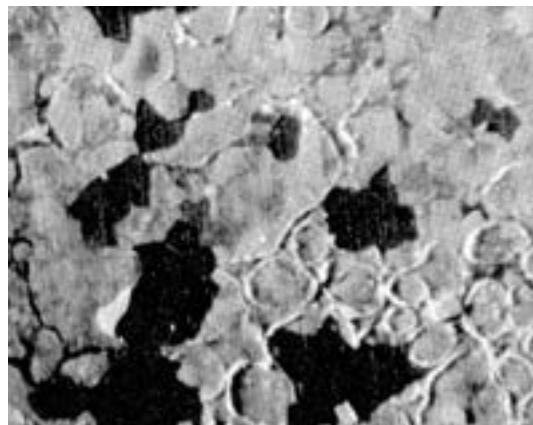
1973年頃、空調機室内機の空気噴出し口から白い粉が飛散する問題が顕在化した。白粉飛散は当時市場への普及が始まった冷暖房兼用型空調機において、暖房用に使い始めた当初に発生するケースが多かった。この当時、空調用熱交換器には無処理のアルミニウムフィン材が使用されていた。室内熱交換器のアルミニウムフィン表面は、冷房時、運転中は凝縮水によって湿潤状態にあるが、停止時は乾燥状態にある。この条件下でアルミニウムは腐食し、腐食生成物である水和酸化物がフィン表面に堆積する。成長した水和酸化物層はマッドクラック状態となり、乾燥すると剥落して (Fig. 1<sup>2)</sup>) 空気噴出し口より白粉となって飛散することになる。この白粉を防止するためフィン表面に耐食性を付与する化成皮膜処理、ベーマイト処理や有機樹脂塗装が行われるようになった。これが表面処理によりアルミニウムフィンに機能を付与する始まりであった。

当社はアルミニウム条の段階 (フィンをプレス成形する前) で表面処理するプレコートタイプの防食処理フィン材<sup>3)</sup>を開発し市場に供してきた。実用化した防食処理フィン材の皮膜構成を Table 2 に、その性能を Table 3 に示す。これらはいずれも親水性は有していない。初め (1970年代中頃) 実用化した AC-01 は化学皮膜処理の1種であるクロメート処理を施したものであった。白粉の飛散は防止できたものの、皮膜に6価クロムを含む公害上難点があったこと、またプレス成形性にも難点があったことから AC-02 への切り替えを図った。AC-02 は熱可塑性樹脂を塗装した処理であり、1970年代後半に実用化された。耐食性には優れていたものの耐ブロッキング性、耐溶剤 (トリクレン) 性に難点があった。AC-03 は AC-02 の問題点の解決を目的として1980年代初めに開発されたものであり、熱硬化性特殊樹脂を塗装した処理であった。防食処理フィン材として必要な機能と特性を備えており、親水性を必要としない用途には現在も使用されている。

##### 3.1.2 塩害、酸性雨対策

海岸地域では、海塩粒子の作用により室外熱交換器のフィンが腐食する。特に熱帯海洋地域では銅管周辺部のフィンが激しく腐食することがある。他方、大気汚染が進行するにつれて雨水の酸性化が特にヨーロッパにおいて進み、1990年頃から酸性雨による室外熱交換器フィンの腐食の問題が顕在化してきた<sup>4)</sup>。

塩害や酸性雨によるフィンの腐食を防止するには、通常の防食処理では不十分であったことから、対応する処



1 mm

Fig. 1 Corrosion of aluminum fin in air conditioner<sup>2)</sup>.  
Black parts : corrosion products exfoliated, aluminum metal appeared then.

Table 2 Construction of the anticorrosive coatings.

Coatings	Base coat	Top
AC-01	—	• Chromate coatings
AC-02	Phosphate-chromate	• Thermo-plastic resin
AC-03	Phosphate-chromate	• Thermo-setting resin A
AC-04	Phosphate-chromate	• Thermo-setting resin B

Table 3 Characteristics of the anticorrosive coatings.

Coatings		AC-01	AC-02	AC-03	AC-04
Corrosion resistance	SST *1	7	9.8	10	10
	AAST *2	—	—	—	10
Blocking resistance		good	poor	good	good
Press formability *3		poor	good	good	good
Solvent resistance *4		0%	25%	5%	6%
Heat resistance *5		good	poor	fairly good	poor

\*1 : Salt spray test for 300h (Rating No.).

\*2 : Acetic acid salt spray test for 300h (Rating No.).

\*3 : Drawing formability using nonvolatile lubricant.

\*4 : Weight loss ratio in trichloroethylene at 85°C for 5min.

\*5 : Tarnishing by heating at 300°C for 5 min.

理としてAC-04 (Table 2) を1990年代前半に実用化した。AC-04 は高耐食性熱硬化樹脂を厚膜塗装したものであり、最も耐食性が高く (Table 3)、塩害や酸性雨の対策としてだけでなく、高腐食環境下に設置され重防食を必要とする空調機にも使用されている。

### 3.2 親水性処理フィン材の開発

#### — 省エネルギー法対応 —

石油危機(1973, 1979年)後、空調機メーカー各社では、省資源、省エネルギーの点から、空調機の高性能化・小形化を図っており、フィン形状の改良、フィン間隔の狭小化等を進めていた。この動きは1979年6月に制定された「エネルギーの使用の合理化に関する法律(省エネルギー法)」を契機に加速された。

冷暖兼用空調機において、蒸発器として作用する熱交換器は、フィン表面温度が空気露点より低くなるため、空気中の水分が凝縮水あるいは霜となってフィン表面に滞留する。冷房時の室内熱交換器においては、凝縮水はフィン表面に水滴を形成したり、フィンの間や切起し部に架橋したりして、通風抵抗を増加させ、場合によっては水の飛散をまねくことになる。また暖房時の室外熱交換器においては、除霜運転によって除去しきれなかった融解水は、氷となってフィン表面に残留するため、通風抵抗の増大のみならず、暖房運転時間の短縮や除霜時間の増加をまねくことになる。

省エネルギー法を契機として加速されたフィン間隔の狭小化やファン形状の複雑化は、凝縮水による問題を大きく顕在化させた。Fig. 2<sup>5)</sup>に示すように、無処理フィンではフィン間隔が2 mmを下回ると凝縮水の影響が特に顕著になり、湿り時と乾き時の通風抵抗比( $\Delta P_w / \Delta P_d$ )が急激に増大し、熱交換器の性能を大きく低下させることが分かった。そこでフィンには付着した凝縮水や融解水を表面に沿って速やかに流下する機能が求められた。その方法は、フィン表面に、親水性(水濡れ性)を付与し凝縮水を薄い水膜にして流下させるか、あるいは撥水性を付与して凝縮水の付着を防止するかの二通りが考えられた。

当時、撥水性の付与については要求機能を満足する性

能の表面処理が開発されてなく、実用化にはほど遠いのが実情であった。親水性の付与については、Fig. 3<sup>5)</sup>に示すように親水性が高くなる(水の接触角が小さくなる)に伴い通風抵抗比が低減する傾向を示し、凝縮水による通風抵抗の増加を抑制する効果が認められたことから、フィン表面に親水性を付与する表面処理の開発が進められた。

フィン表面に親水性を付与する方法としては、当時、空調機メーカーにおいてフィン成形・熱交換器組み立て後に親水性塗料を浸漬塗装したり、ペーマイト処理したりする方法、いわゆるポストコートタイプが採用されていたが、当社では、空調機メーカーでフィンをプレス成形する前の、アルミニウム条の段階で処理するプレコートタイプの親水性表面処理フィン材の開発を進め、1980年代初め頃より実用に供してきた<sup>6)</sup>。プレコートタイプは、熱交換器組み立て後に処理するポストコートタイプの問題点である処理液の管理の困難さ、塗膜のムラ、フィンスリット部の塗料詰りなどの問題がなく、薄く、均一な塗膜が得られるという利点があった。開発した親水性表面処理フィン材の塗膜の構成と性能をTable 4およびTable 5に示す。機能として必要な親水性および耐食性に加えて、ドロー金型(不揮発油)を用いたプレス成形が可能であることが主要な課題であった。

Table 4に示した処理は、親水性樹脂とコロイダルシリカを塗膜の主成分とする有機・無機複合系処理(以後、シリカ処理という)である。塗膜の親水性はシリカの親水性と保水性が寄与するところが大きい。この塗膜には、親水性樹脂とシリカが化学的に結合された系と、両者が単に混合された系がある。HS-05, HS-06, HS-07およびHS-09は前者であり、HS-08は後者である。HS-05は塗膜の滑り性が悪く、フィンの加工度によってはプレス成形時に不具合が生じることがあった。また湿潤の状態では親水性を示したが、乾燥状態では大きな接触角(撥水)を示したことが問題であった。HS-06はHS-05を改良した処理であり、下地処理を施したことと、塗膜への界面活性剤の添加を行ったことにより親水性とプレス成形性は向上した。しかし、HS-06はシリカを多く

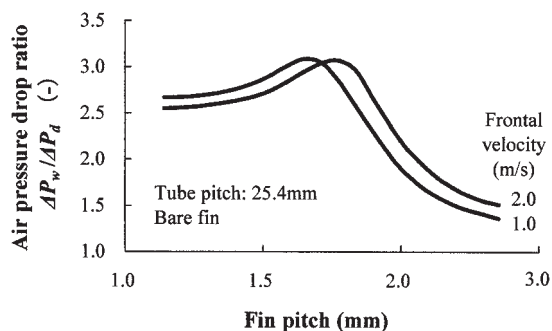


Fig. 2 Changes in the air pressure drop ratio with the fin pitch<sup>5)</sup>.

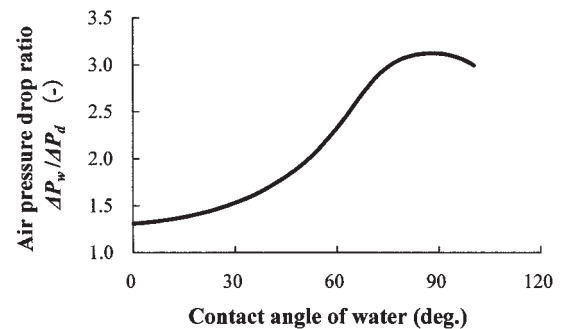


Fig. 3 Changes in the air pressure drop ratio with the hydrophilicity of fin surface<sup>5)</sup>.

含んでいたためにプレス金型を摩耗する問題が生じた。この金型摩耗を抑制するためにシリカの添加量を低減した処理がHS-07である。HS-07はシリカ処理のうちでシリカ含有量が最も少なく、金型摩耗は大きく抑制され

たものの、そのため親水性が低下した。HS-08は親水性の低下を抑えつつ金型摩耗性を抑制した処理である。シリカの添加量の適正化をはかり、HS-06とHS-07の中間量とした結果、親水性と金型摩耗性はHS-06とHS-07の中間に入った。親水性を重視するか、金型摩耗性を重視するかによってHS-08とHS-07の使い分けが行われた。

HS-09は1980年代中頃に実用化したシリカ処理であり、親水性樹脂が改良されており、最も高い親水性を示した。また耐食性、プレス成形性および金型摩耗性も改良されていて、バランスのよい塗膜性能を持つシリカ処理となった。超硬合金製工具や粉末ハイス製工具を使用したフィン金型であれば、摩耗は実用上問題ない程度であり、使用実績がもっとも多い。

### 3.3 金型摩耗対策としての親水性ノンシリカ処理フィン材の開発

1980年代中頃、国内向け家庭用ルームエアコンの生産量が年間330万~370万台に増加するに伴い、金型補修頻度の低減が課題となり、空調機メーカーから金型を摩耗しない、裸フィン材並の金型摩耗性を示す親水性表面処理フィン材の開発を求められた。シリカ処理や水ガラス処理は塗膜に硬い酸化ケイ素が存在するために、裸フィ

**Table 4** Construction of Silica type hydrophilic coatings.

Coatings.	Base coat	Top coat
HS-05	—	• Hydrophilic resin A - silica compound
HS-06	Phosphate -chromate	• Hydrophilic resin A - silica compound • Surfactant
HS-07	Phosphate -chromate	• Hydrophilic resin A - silica compound • Surfactant
HS-08	Phosphate -chromate	• Hydrophilic resin B • Silica • Surfactant
HS-09	Phosphate -chromate	• Hydrophilic resin C - silica compound • Surfactant

**Table 5** Characteristics of Silica type hydrophilic coatings.

Coatings		HS-05	HS-06	HS-07	HS-08	HS-09	
Hydrophilicity [ $\theta^\circ$ ] <sup>*1</sup>	As coated	102 → 40	20	35	20	5	
	Durability [Dry/wet cycle test <sup>*2</sup> ]	Start	—	30	40	35	20
		300c	—	35	50	40	30
		500c	—	40	50	45	30
		1000c	—	40	50	45	30
	1500c	—	40	50	45	30	
Corrosion resistance <sup>*3</sup> (Rating No.)		8	9.8	10	9.8	10	
Press formability <sup>*4</sup>	Drawing	D <sup>*7</sup>	B <sup>*7</sup>	A <sup>*7</sup>	B	A	
	Ironing	—	—	A	—	A	
Prevention of tool wear	Tool steel	D	D	B	C <sup>*7</sup>	C	
	Hard metal	—	—	A	—	B	
Solvent resistance <sup>*5</sup>		2%	5%	5%	5%	2%	
Heat resistance <sup>*6</sup>		B	B	B	C	C	

\*1 : Contact angle of water.

\*2 : Following degreasing with trichloroethylene after immersing in lubricant for 48h, dry/wet cycle test was run.

(1 cycle : immersing in deionized water for 2 min, and then drying with fan for 6 min.)"

\*3 : SST: salt spray test for 300h.

\*4 : Formability using nonvolatile lubricant.

\*5 : Weight loss ratio in trichloroethylene at 85°C for 5 min.

\*6 : Tarnishing by heating at 300°C for 5 min.

\*7 : Ratings A through E are relative ratings in decreasing order.

(Excellent) A, B, C, D, and E (Poor), rating C : available for practical use.

ン材並の金型摩耗性を得ることは不可能であり、シリカを含まない、親水性樹脂のみからなる有機樹脂系処理(以後、ノンシリカ処理という)の開発が必要となった。

ノンシリカ処理に求められる主な機能と特性は親水性、耐食性およびプレス成形性(不揮発油使用)であった。特に、親水性と耐食性をいかに満たすかが問題であった。ノンシリカ処理の塗膜の親水性は親水性樹脂の持つ親水官能基により発現する。親水官能基としては-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-NH<sub>2</sub>等があり、親水性樹脂にはこれらが1種類から数種類含まれていて塗膜の親水性を決める。ノンシリカ処理の塗膜は、これらの親水性樹脂が加熱により相互にあるいは架橋剤と反応して網目構造を形成することにより得られる。この塗膜は親水性樹脂の性質上、透水性が高いため耐食性が低く、下地処理を施しても必要とする耐食性が得られなかった。また、耐食性と親水性がトレードオフの関係にあり、親水性をあげると耐食性が低下し、耐食性をあげると親水性が低下した。このため塗膜を二層化し、上塗り層に親水性を下塗り層に耐食性を機能分化させることを考えた。開発したノンシリカ処理フィン材 HR-12 の塗膜の構成と性能を **Table 6** および **Table 7** に示す。比較として1層の親水性樹脂塗膜からなる処理 HR-10 および HR-11 を示した。親水性樹脂塗膜1層からなる HR-10 は、耐食性は十分に高かったが親水性が不足した。同じく1層の HR-11 は、親水性は高かったが耐食性が不足した。HR-12 は上塗り層に HR-11 と同じ親水性樹脂を塗装し、下塗り層に耐食性を付与する樹脂塗膜を塗装した二層構造であり、親水性、耐食性共に高く、要求を満たしたことから実用化に踏み切った。

### 3.4 揮発性プレス油対応親水性表面処理フィン材の開発

熱交換器の製造工程において、熱交換器組み立て後にフィンに付着したプレス油(不揮発油)を洗浄するため、フロン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン等の有機溶剤が使用されていた。1987年に「オゾン破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択され、その後のモントリオール議定書締約国会議でクロロフルオロカーボン(CFC)、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、1,1,1-トリクロロエタンの全廃が打ち出されたこと、また、特定化学物質に指定されているトリクロロエチレンの地下水浸出に対する規制が強化されたことから、それらの有機溶剤を使用することができなくなった。これに対して、有機溶剤によるプレス油洗浄が不要となる方策として、揮発性プレス油を使用してフィンをプレス成形し、その後加熱してプレス油を揮散させる方式が採用されるようになった。

揮発性プレス油は、**Table 8**<sup>7)</sup>に示すように、従来の不揮発性プレス油に比して粘度が低く、揮発性が高いほど粘度が低い傾向にある。一般に潤滑油の粘度と潤滑性は相関しており、粘度の低下に伴い、潤滑性が低くなる

**Table 6** Construction of Non-Silica type hydrophilic coatings.

Coatings	Coat	Components
HR-10	Base coat	• Phosphate-chromate
	Top coat	• Hydrophilic resin A • Surfactant
HR-11	Base coat	• Phosphate-chromate
	Top coat	• Hydrophilic resin B • Surfactant
HR-12	Base coat	• Phosphate-chromate
	Primer	• Resin coatings
	Top coat	• Hydrophilic resin B • Surfactant

**Table 7** Characteristics of Non-Silica type hydrophilic coatings.

Coatings		HR-10	HR-11	HR-12	
Hydrophilicity [ $\theta^\circ$ ] <sup>*1</sup>	As coated	10	5	5	
	Durability [Dry/wet cycle test <sup>*2</sup> ]	Start	30	15	15
		300c	40	25	25
		500c	45	25	25
		1000c	45	25	25
		1500c	45	25	25
Corrosion resistance <sup>*3</sup> (Rating No.)		10	9	9.8	
Press formability <sup>*4</sup>	Drawing	A <sup>*7</sup>	A	A	
	Ironing	A	A	A	
Prevention of tool wear (Tool steel)		A	A	A	
Solvent resistance <sup>*5</sup>		2%	5%	3%	
Heat resistance <sup>*6</sup>		B <sup>*7</sup>	B	B	

\*1~\*7: See footnote \*1~\*7 in Table 5.

**Table 8** Properties of the volatile lubricants<sup>7)</sup>.

Properties	Temp. (°C)	Volatile lubricants			Non-volatile lubricants
		A	B	C	
Viscosity (mm <sup>2</sup> /s)	40	1.28	1.84	2.14	5~15
Volatility (mg/(m <sup>2</sup> s))	25	12	7	3	< 0.5
	43	320	170	70	-

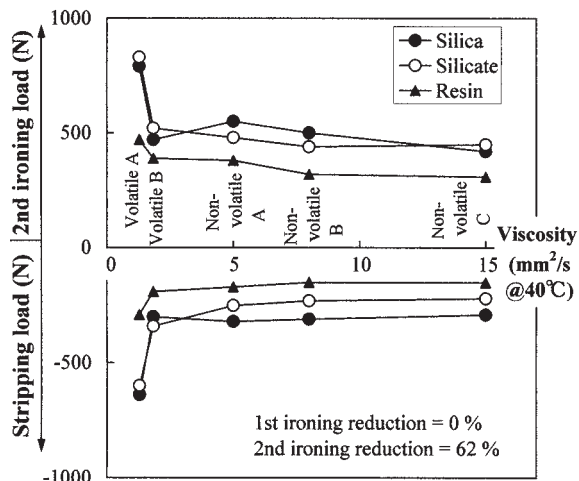


Fig. 4 Effect of the viscosity of fin press lubricant on the ironing load <sup>7)</sup>.

関係にある。Fig. 4 <sup>7)</sup>にしごき成形金型（ドローレス金型）におけるしごきポンチ荷重とプレス油粘度の関係を示す。このドローレス金型は1980年頃に開発され、硬質で伸びの小さいフィン材でもフィンカラー成形が可能であることから、フィン材の薄肉化に有効である<sup>7)</sup>として、ドロー成形金型に代わって広く普及していた。この金型はしごき成形方式であることから、ドロー成形金型より、材料表面の摩擦特性やプレス油の潤滑性がプレス成形性に大きく影響する。Fig. 4より、プレス油の粘度が低いほど、ポンチ荷重（しごき加工力、ストリッピング力）が大きく、潤滑性が低いことがわかる。揮発性プレス油の低粘度域では、ポンチ荷重が急に大きくなっていて、フィンカラーの座屈・欠け・内面（しごき加工面）塗膜剥離等の成形異常が発生する危険性が高いことを示唆している。そのため、表面処理フィン材には、基本機能である親水性と耐食性に優れることに加えて、揮発性プレス油の使用に伴うしごき成形異常を起こさないことが求められた。

#### (1) 水ガラス処理

水ガラス処理はアルカリ金属のケイ酸塩と親水性樹脂を主成分とする塗膜で構成されている。水ガラス処理は親水性には優れるものの、ノンシリカ処理やシリカ処理に比して表面の摩擦係数が大きく、滑り性（潤滑性）が低いことが弱点であった。したがって揮発性プレス油対応水ガラス処理の開発においての課題は、塗膜の親水性を損なうことなく摩擦特性を改良し、揮発性プレス油を使用したしごき成形加工を可能にすることにあった。

Fig. 5に塗膜に含まれる樹脂量と親水性および摩擦係数の関係を調査した結果を示す。樹脂量が多くなるに伴い接触角は低下したが、摩擦係数はほとんど変化しなかった。塗膜量（塗膜厚さ）については、その量が多いほど接触角が低下する傾向にあった（Fig. 6）。これらの結果を基に開発を進め、揮発性プレス油対応水ガラス処理

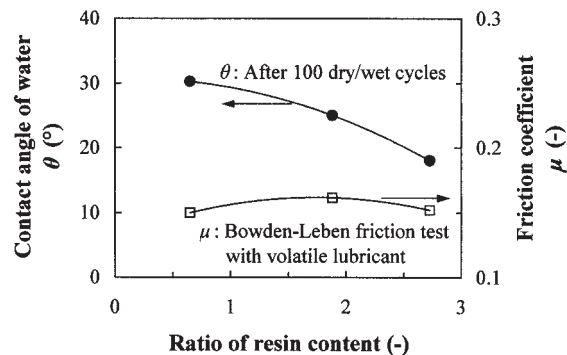


Fig. 5 Effect of the resin content on the properties of silicate coatings.

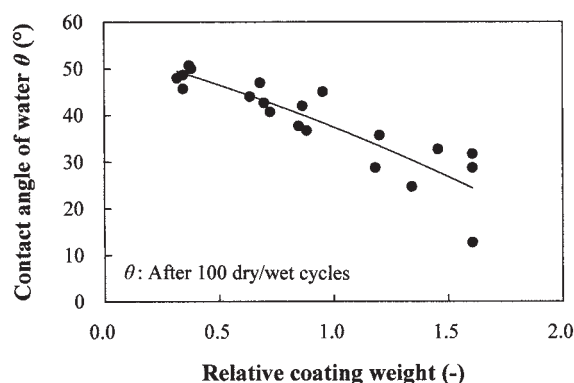


Fig. 6 Relation between the contact angle and the weight of silicate coating.

フィン材 HG-13 を実用化した。その塗膜の構成を Table 9 に、性能を Table 10 にそれぞれ示す。HG-13 は、しごき成形金型において、揮発性プレス油を用いたフィン成形が十分に可能であること、また優れた親水性、高い耐食性を示した。

#### (2) ノンシリカ処理

ノンシリカ処理において、一層の親水性樹脂塗膜に、親水性、耐食性および潤滑性のすべてを求めるのは困難であった。当時、摩擦特性を改良するため塗膜に添加されていた潤滑剤の多くは撥水性であり、塗膜の親水性を阻害した。このため塗膜を二層化し、下塗り層（プライマー）に耐食性と潤滑性を<sup>8)</sup>、上塗り層（トップコート）に親水性を機能分化させることを考えた。潤滑剤であるワックスを添加した耐食性樹脂塗膜をプライマーとし、親水性樹脂塗膜をトップコートとした二層構造のノンシリカ処理 HR-14 を実用化した。HR-14 は高い親水性と耐食性を有し、かつ揮発性プレス油を用いたしごき成形にも十分に対応した（Table 9, Table 10）。

プライマーへの潤滑剤（ポリオレフィン系ワックス）の添加が処理性能に与える効果は次に示すとおりであった。ポリオレフィン系ワックスの添加量と親水性（水の接触角）との関係を Fig. 7 <sup>9)</sup>に、表面の摩擦係数との関係を Fig. 8 <sup>9)</sup>にそれぞれ示す。なお、Fig. 7 には、トッ



**Table 9** Construction of the hydrophilic coatings available for volatile lubricants.

Coatings	Coat	Components
HG-13	Base coat	• Phosphate-chromate
	Top coat	• Alkali silicate • Hydrophilic resin
HR-14	Base coat	• Phosphate-chromate
	Primer	• Resin A • Wax
	Top coat	• Hydrophilic resin A • Surfactant
HS-15	Base coat	• Phosphate-chromate
	Top coat	• Hydrophilic resin - silica compound • Surfactant

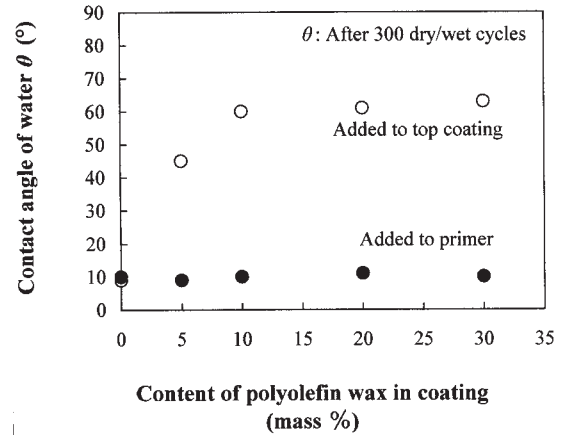
**Table 10** Characteristics of the hydrophilic coatings available for volatile lubricants.

Coatings		HG-13	HR-14	HS-15	
Hydrophilicity [ $\theta^\circ$ ] <sup>*1</sup>	As coated	5	5	5	
	Durability [Dry/wet cycle test <sup>*2</sup> ]	Start	10	10	15
		300c	15	20	30
		500c	15	20	30
		1000c	15	20	30
		1500c	15	20	30
Corrosion resistance <sup>*3</sup> (Rating No.)		9.8	10	10	
Press formability <sup>*4</sup>	Drawing	A <sup>*7</sup>	A	A	
	Ironing	A	A	A	
Prevention of tool wear	Tool steel	D <sup>*7</sup>	A	C <sup>*7</sup>	
	Hard metal	C	A	B <sup>*7</sup>	
Solvent resistance <sup>*5</sup>		1%	8%	2%	
Heat resistance <sup>*6</sup>		A	C	C	

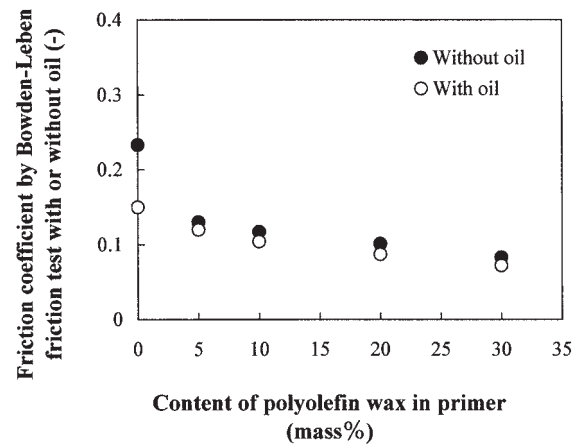
\*1 ~ \*3, \*5 ~ \*7: See footnote \*1 ~ \*3, \*5 ~ \*7 in Table 5.

\*4: Formability using volatile lubricants.

ブコートにワックスを添加した場合を比較して示した。Fig. 7より、プライマーにワックスを添加した場合は接触角に変化はなく親水性が維持されていたが、トップコートに添加した場合は接触角が高くなり親水性が阻害されていた。Fig. 8より、ワックスの添加により表面の摩擦係数は大きく低下し、その添加量が多くなるにつれて摩擦係数は低くなった。プライマーへのワックスの添加により、処理塗膜の親水性を低下させることなく潤滑性を



**Fig. 7** Effect of the polyolefin wax content on the hydrophilicity of fin stock with two layers resin coating<sup>9)</sup>.



**Fig. 8** Effect of the polyolefin wax content on the friction properties of fin stock having two layers resin coating<sup>9)</sup>.

向上できることを確認した。

(3) シリカ処理

シリカ処理については、すでに実用化していたシリカ処理 HS-15 が、しごき成形金型で揮発性プレス油を用いて、問題なくフィン成形することができることを確認した。Table 9 と Table 10 に HS-15 の塗膜の構成と性能をそれぞれ示した。

**3.5 水ガラス処理におけるアベック現象および金型摩耗の対策 (水溶性潤滑剤上塗り材の開発)**

空調機メーカーで、フィンプレス成形に揮発性プレス油を使用するのが一般的となっていた 1990年代中頃、水ガラス処理において二つの問題が顕在化してきた。一つは熱交換器のアルミニウムフィンのフィンピッチが乱れるアベック現象の発生であり、もう一つはフィン成形金型の摩耗であった。水ガラス処理は、1990年代前半では室内機および室外機のいずれの熱交換器においても、採用された親水性表面処理フィン材の主流であった。1990年代中頃から、室内熱交換器ではシリカ処理および

ノンシリカ処理したフィン材への切り替えが次第に行われたが、室外熱交換器では水ガラス処理が主流であった<sup>1)</sup>。水ガラス処理塗膜は生活臭等の空気中の臭気ガス成分を吸着・脱着し易く、冷房運転時に熱交換器から異臭を生じさせる場合があるが、この臭気が問題視されるようになったのが室内熱交換器において表面処理フィン材の水ガラス処理からの切り替えが行われた最大の原因であった<sup>7)</sup>。

### (1) アベック現象

熱交換器のフィンが不揃いとなるアベック現象 (avec) (Fig. 9 (a)<sup>10)</sup>) は、熱交換器の製造過程において銅管とアルミニウムフィンを固着する拡管工程で発生する異常であり、熱交換器の外観を損なうだけでなく、通風抵抗を増加させ、熱交性能の低下にもつながるために大きな問題とされる。このアベック現象は発生形態が二種類あり、当時発生したアベック現象は Fig. 9 (c)<sup>10)</sup> に示す形態であった。潤滑性が低い特徴を持つ揮発性プレス油に対応する金型として普及していたドロウ・しごき併用金型<sup>7)</sup>を使用して、水ガラス処理フィン材をプレスしていた熱交換器製造ラインで多く発生する傾向にあった。

アベック現象の発生要因を明らかにするために、アルミニウムフィン材の機械的性質、肉厚および表面処理がアベック現象に及ぼす影響について調査した結果、フィン材の表面摩擦特性が強く影響していることを把握した。Fig. 10<sup>10)</sup> にアベック現象とフィン材表面の摩擦係数の関係を示す。縦軸はアベック現象の発生強度を表しており、0 点はアベック現象が起きてなく、数値が大きくなるにつれてアベック現象が激しくなることを示している。表面の摩擦係数が小さいフィン材はアベック現象が発生し難く、摩擦係数が 0.1 程度であれば発生しないことが

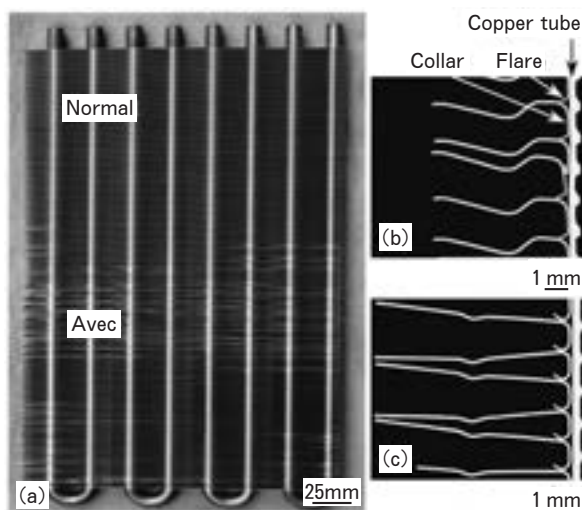


Fig. 9 Appearance and cross section of the heat exchanger with avec<sup>10)</sup>.  
(a) : appearance, (b), (c) : each cross section of 2 types of avec.

わかった。この理由として、フィンには拡管時に圧縮荷重がかかりこの荷重がある値を超えるとアベック現象の発生に至るが、表面の摩擦係数が低いフィン材の場合は、フィン同士の、接触部での滑りが生じやすくなり、拡管時のフィン圧縮荷重が軽減されることによると考えられた<sup>10)</sup>。水ガラス処理塗膜の摩擦係数が他の表面処理 (ノンシリカ処理, シリカ処理) よりも高かったこと、また、潤滑性が低く、揮散しやすい揮発性プレス油を使用したことが、共にフィン同士の滑りを妨げフィン圧縮荷重を増大させる方向に作用することになり、これが、揮発性プレス油と水ガラス処理フィン材を用いてフィンプレス成形した熱交換器にアベック現象が多発した原因と考えられた。

### (2) 金型摩耗

水ガラス処理が起因する金型摩耗は、プレス油として不揮発油が使用されていたときはプレス油の高い潤滑作用により実用上問題のない程度で収まっていたが、揮発油の使用によりプレス油の潤滑作用が低下したことから顕在化してきた。水ガラス処理やシリカ処理を使用して、金型の切刃摩耗量とフィン材表面の摩擦係数の関係を調査した結果を Fig. 11<sup>9)</sup> に示す。フィン材表面の摩擦係数が低いほど切刃の摩耗量が低い関係にあった。表面の摩擦係数が 0.1 程度であれば、金型摩耗は実用上問題のない程度に抑制できることがわかった。

### (3) 水溶性潤滑剤の上塗り

水ガラス処理において、アベック現象の防止および金型摩耗の抑制のいずれの課題に対しても、フィン材表面の滑り性を向上し、摩擦係数を 0.1 程度以下にすればよいことがわかった。水ガラス処理表面の滑り性を向上する方法として、塗膜表面に潤滑剤を上塗りすることを考え、潤滑剤としては塗膜の親水性を阻害しない水溶性潤滑剤を選定した。Fig. 12<sup>9)</sup> に、水ガラス処理について、表面の摩擦係数と水溶性潤滑剤塗布量の関係を示した。水溶性潤滑剤を上塗りすることによって、摩擦係数の大きな低下がみられ、摩擦特性が著しく改善

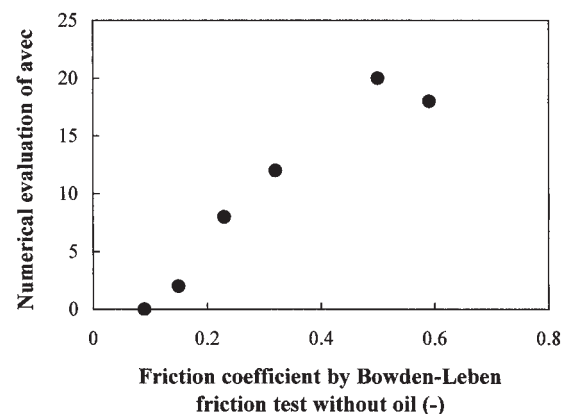


Fig. 10 Relation between the numerical evaluation of avec and the friction coefficient<sup>10)</sup>.

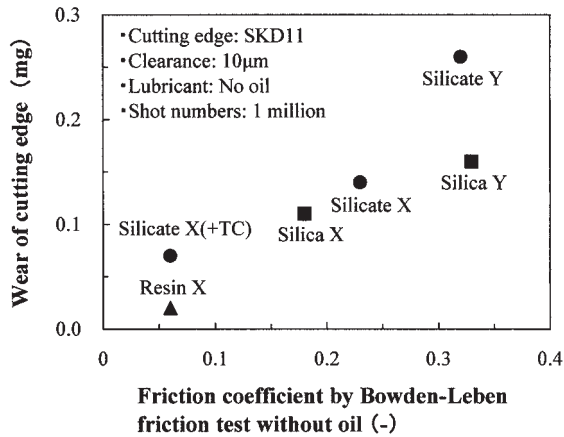


Fig. 11 Relation between the wear of cutting edge and the friction coefficient of fin stock surface<sup>9)</sup>.

されることが認められた。摩擦係数は塗布量が多くなるに伴い減少する傾向にあり、塗布量 150mg/m<sup>2</sup>あたりから 0.1 以下となった。水ガラス処理 (Silicate X) に水溶性潤滑剤を上塗りした処理 (Silicate X (+TC)) の、摩擦係数および金型の切刃摩耗量を試験した結果を Fig. 11 に示す。潤滑剤を上塗りすることにより、摩擦係数が 0.1 より小さくなり、切刃摩耗量を約 1/2 に低減できることが確認できた。なお、この水溶性潤滑剤上塗りによる表面摩擦特性の改善はシリカ処理にも適用可能である。

### 3.6 室内機水飛び対策材の開発

冷房時の室内機において、熱交換器のフィン間に滞留した凝縮水が時として水滴となって空気噴出し口から飛散する、「水飛び」と呼ばれる問題がある。凝縮水による通風抵抗の増大や水飛びを防止するため、一般的にフィン表面に親水性処理した熱交換器が使用されていて、特別な使用環境において短時間にフィン表面の親水性が極度に低下し (撥水化) 水飛びが発生する場合を除いて、水飛びは防止されていた。ところが、1990年代中頃にこの水飛びが顕在化した。当時の家庭用ルームエアコンは高性能化・高効率化が主流であった。熱交換器の性能向上を目的として室内機の熱交換器は、空気側伝熱面積の増加のためフィンピッチの狭小化が進むとともに熱交換器の大形化 (高さの増加) が進められていた。熱交換器は、室内機を大きくすることなく筐体に収まるように、平面からファンの周りを取り囲むように湾曲に折り曲げられた形状に変化しており、フィンピッチの狭小化と相まって水飛びが発生しやすい構造になっていた。フィン表面の凝縮水は、熱交換器の折り曲げ部に溜まり、ファンに直接吸い込まれるため、空気噴出し口から飛散することになる。

親水性表面処理したフィン、市場で長年使用していると、空気中の汚染物質が付着することによりその親水性が徐々に低下する。親水性が低下するにつれてフィン表面における凝縮水の滞留量が増加し、その量が過大に

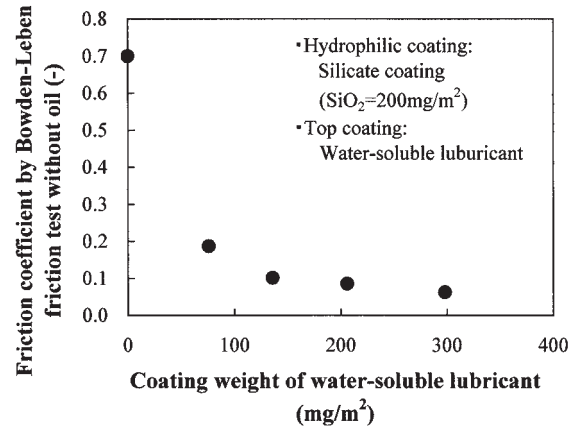


Fig. 12 Effect of the top coating with water-soluble lubricant on the friction properties of coated fin stock<sup>9)</sup>.

なった場合に水滴となって飛散することになる。水飛びの不具合が生じた熱交換器のフィン表面を、ヘキサン、メタノール、NaOH 水溶液の順で抽出し、抽出物を分析するとともに、各段階においてフィン表面の水の接触角を測定した結果、フィン表面は、パラフィン (C14~C18)、脂肪酸 (パルミチン酸など) などが多く付着していて、接触角が 100° と撥水化していたことを確認した。フィン表面の接触角はヘキサン、次いでメタノールによる抽出後ではそれぞれ 100°, 90° と高いままであったが、NaOH 水溶液抽出後に 20° まで低下した。NaOH 水溶液抽出で脂肪酸が最も多く検出された結果を合わせると、フィン表面を撥水化した最も可能性が高い物質としては脂肪酸が考えられた<sup>11)</sup>。

室内機の水飛びを防止するには、空気中の脂肪酸等の汚染物質による親水性の低下がみられない表面処理フィン材が必要と考え、開発を進めた。その結果、水飛び対策親水性表面処理フィン材としてノンシリカ処理 HR-16 およびシリカ処理 HS-17 を実用化した。Table 11 にそれらの塗膜構成を示す。HR-16 は特殊な親水性樹脂を利用した処理であり、良好な親水持続性を示した。HS-17 は HS-15 と同系統のシリカ処理であり、改良を加えたことにより高い親水持続性が得られた。Table 12<sup>11)</sup> に、HR-16 および HS-17 の、汚染物質に対する親水性の持続性を調査した結果を、水ガラス処理 (Silicate) と比較して示す。この表は、所定の雰囲気温度・湿度に保った試験槽の中で、汚染物質を加熱揮散 (パルミチン酸: 90°C 加熱, サラダ油: 200°C 加熱) させた状態で、結露 30分 (10°C 冷却), 乾燥 30分 (40°C 加温) を 1 サイクルとした乾湿交互試験に表面処理フィン材を供し、10 サイクル毎に結露時の塗膜表面の濡れ状態を評価した結果である。HR-16 および HS-17 は汚染物質に対して、水ガラス処理より高い親水持続性を示した。特に HS-17 は乾湿交互 100 サイクルでもまったく撥水化が見られなかった。市場における汚染環境でも十分にその親水性を

**Table 11** Construction of the hydrophilic coatings for prevention of the water splashing from indoor unit.

Coatings	Coat	Components
HR-16	Base coat	• Phosphate-chromate
	Top coat	• Hydrophilic resin • Surfactant
HS-17	Base coat	• Phosphate-chromate
	Top coat	• Hydrophilic resin - silica compound • Surfactant

維持でき、水飛びを防止する能力を有していると考えられた。

#### 4. おわりに

1970年代から2000年代初めにいたる間に、空調機メーカーからの要求に対応して当社が市場に供してきたプレコート方式の空調用表面処理フィン材について、その主な開発課題と開発状況を年代順に述べた。

(1) 室内機の白粉飛散(1973年)対策として防食処理フィン材(クロメート処理, 樹脂塗膜)を開発した(表面処理フィン材の始まり)。

(2) 省エネルギー法(1979年)を契機として促進された熱交換器の高性能化・小形化の動きに対応して、親水性処理(シリカ処理)フィン材を開発し、スリットフィンの実現および大幅なフィンピッチの狭小化に貢献した(親水性表面処理フィン材の始まり)。

(3) 1980年代における空調機生産量急増に伴い顕在化した、シリカ処理および水ガラス処理プレス時における金型摩耗の対策材として、シリカを含まない親水性樹脂だけからなるノンシリカ処理フィン材を実用化した。

(4) モントリオール議定書(1987年)を起点としたフロン系溶剤の規制強化により出現した潤滑性が低い揮発性プレス油でもフィン成形が可能な、プレス成形性に優れた3種類の表面処理フィン材(水ガラス処理, ノンシリカ処理, シリカ処理)を開発し、市場に供した。

(5) 揮発性プレス油の普及に伴い1990年代中頃に問題化した、水ガラス処理の金型摩耗およびアベック現象はフィン表面の滑り性を向上させることにより解決できることを見出し、水溶性潤滑剤を上塗りした水ガラス処理フィン材を実用化した。

(6) 1990年中頃から問題化した室内機の水飛びは、高能力化を目的とした熱交換器の形態改良の影響により顕在化したものであり、対策として、汚染物質付着による親水性低下を大幅に抑制したシリカ処理およびノンシリカ処理を開発した。

**Table 12** Durability test results of the hydrophilic coatings used for prevention of the water splashing<sup>11)</sup>.

Cycles <sup>*2</sup>		10c	20c	30c	40c	50c	100c
HR-16	PA <sup>*3</sup>	○ <sup>*4</sup>	△ <sup>*4</sup>	× <sup>*4</sup>	×	×	×
	SO <sup>*3</sup>	○	○	△	△	×	×
HS-17	PA	◎ <sup>*4</sup>	◎	◎	◎	○	○
	SO	◎	◎	◎	◎	◎	○
Silicate	PA	△	×	×	×	×	×
	SO	△	△	×	×	×	×

\*1: Tested at 28°C and 70% (RH).

\*2: Wet/dry cycle test in the contaminant gas chamber.

(1 cycle: dewing for 30min at 10°C and then drying for 30min at 40°C.)

\*3: Contaminant gas, PA: palmitic acid, SO: salad oil.

\*4: Ratings × through ◎ are relative ratings in increasing order. (Perfect water repellence) × < △ < ○ < ◎ (Perfect wetting).

#### 参考文献

- 1) 佐藤好生, 春日 司, 佐々木直栄: 本誌, 44 (2003), 80.
- 2) 鈴木敏夫: 本誌, 17 (1976), 88.
- 3) 斉藤莞爾, 土田 信, 関谷仁司, 前田利徳: 本誌, 23, (1982), 42.
- 4) 清谷明弘, 春日 司, 野世溪 精, 佐藤好生: 本誌, 32 (1991), 255.
- 5) 山崎起助, 丸山和弘, 加峯茂行, 湯山 莖: 冷凍, 56-648 (1981), 823.
- 6) 野世溪 精, 前田利徳, 竹島義雄, 知念武廣, 西野正男, 森山 勉: 本誌, 28 (1987), 101.
- 7) 清谷明弘, 春日 司, 佐藤好生, 玉置充宏: 本誌, 35 (1994), 1.
- 8) 磯村紀寿, 春日 司, 清谷明弘: 軽金属学会第92回春期大会講演概要, (1997), 129.
- 9) 清谷明弘, 春日 司, 佐藤好生, 成田 緑, 磯村紀寿, 城戸孝聡: 本誌, 42 (2001), 143.
- 10) 城戸孝聡, 佐藤好生, 竹島義雄: 本誌, 41 (2000), 38.
- 11) 磯村紀寿, 春日 司: 軽金属学会第101回秋期大会講演概要, (2001), 269.

## 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\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 112-118

## Trend of Aluminum and Copper Recycling

Hideyuki Uto and Tetsuya Ando

Aluminum and Copper are well-recycled material, because of well-produced and -consumed materials and relatively expensive scraps. Aluminum is popularly cascade-recycled for impurity contamination in molten metal; that means wrought alloy products are recycled as castings or die-castings, and castings are recycled as die-castings. There is, however, also 'Product to Product' recycling like beverage container. For some wrought alloy products, 'Product to Product' recycling system have been developed, because it is the best recycling system. Moreover, aluminum dross is also recycled as extracted ingots or deoxidizer for steel making plant. Copper is recycled as 'Product to Product', as cascade, and as metal after refining. Moreover its scraps are categorized by Japanese Industrial Standards. In this report, the trend of aluminum and copper recycling flow and the technologies for 'Product to Product' recycling are introduced.

## 1. はじめに

資源の枯渇と廃棄物処理の問題あるいは環境保護の点から循環型社会への志向が強くなっている。非鉄金属の中でもアルミニウムや銅は、生産量、使用量共に多く、また、スクラップが比較的高価に取引されていることから、これまでもリサイクルが盛んに行われてきた材料である。一方、一般的にリサイクルは他の材料との混合もしくは複数の材質の混合により、Product to Productのリサイクルが難しく、分別が行われなければ、品位の落ちる他の製品に利用（カスケードリサイクル）されることになる。アルミニウムや銅も例外ではない。この報告では、アルミニウムと銅について、Product to Productおよびカスケードリサイクルの現状について述べ、さらに、循環型社会の形成に向けて取り組まれているアルミニウムあるいは銅のリサイクル技術について紹介する。

## 2. アルミニウムのリサイクルの現状

## 2.1 国内のアルミニウム・マスの状況

アルミニウムの新地金（精錬によって得られた地金）は鉱石であるボーキサイトからアルミナを抽出し、そのアルミナを熔融水晶石の中で電気分解（電解精錬）することによって得られる。よって、電解精錬の際に多量の電気エネルギーを必要とする。原料が国内にないこと、また、日本では電力の多くを火力発電と原子力発電でまかなっており電気代が高いことから、国内での精錬はほとんど行われていない。したがって、国内で消費されるアルミニウム新地金のほぼ全量を輸入に頼っている。一方、アルミニウム材料を再溶解し、リサイクルする際に必要なエネルギーは新地金を製造する際に必要なエネルギーの3～5%である。しかも、スクラップが比較的高価に取引されていることから、アルミニウムはリサイクルが盛んに行われている材料である。アルミニウム協会の協力で梅澤がまとめた国内のアルミニウムについてマスの状況（2002年）をFig. 1に示す<sup>1)</sup>。国内でのアルミニウムの総需要400万t/年のうち124万t/年が再生による原料である。また、このほかに工場内で発生して工場に戻されているスクラップが160万t/年が存在すると推定されている。上記のように国内需要の約30%が再生材（二次合金）である。ただし、展伸材に

\* 化学装置（工業調査会）、48（2006）、10月号に主要部分を掲載

\*\* 研究開発センター 第五部

\*\*\* 研究開発センター 第四部

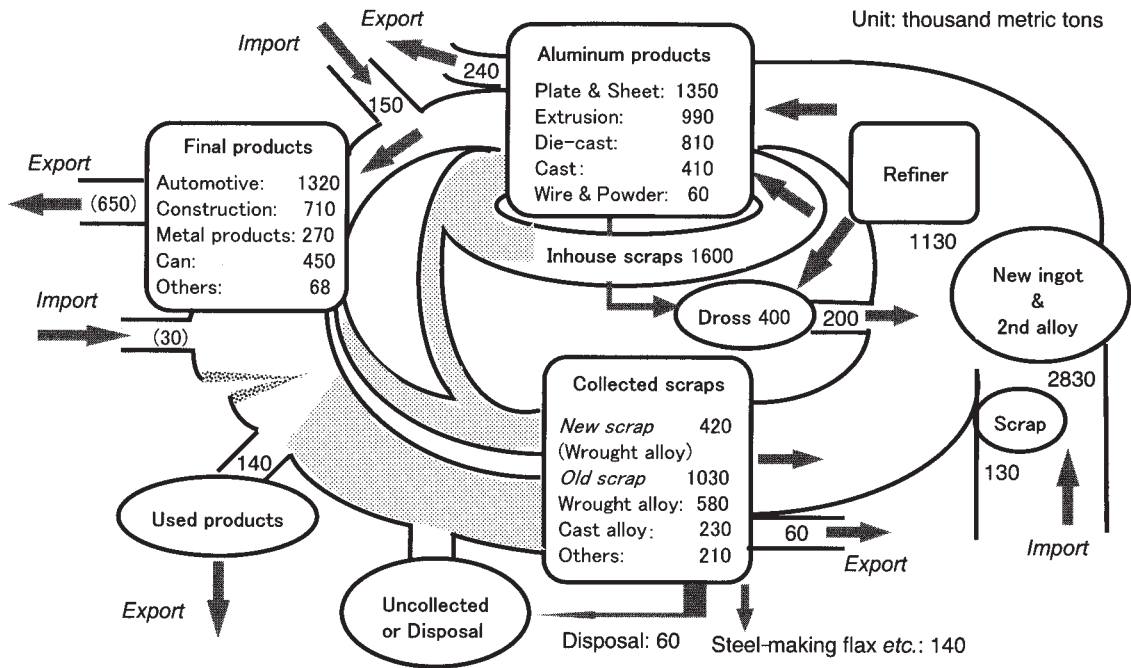


Fig. 1 Aluminum mass flow in Japan, 2002<sup>1)</sup>.

については、飲料缶や印刷板といった一部の用途を除いて、展伸材としてリサイクルされることはなく、鋳物もしくはダイカスト用合金として利用される、すなわち、カスケードリサイクルされているのが現状である。

2.2 鋳物あるいはダイカストへのリサイクルの状況

鋳物およびダイカストに使用される最近のアルミニウム地金の総需要量は約150万t/年である。一方、国内で再生される地金の75% (約90万t) が鋳造用もしくはダイカスト用である。したがって、国内で鋳物およびダイカスト用に使用されるアルミニウム地金の約6割は再生によって供給されたものである。ちなみに、再生材の鋳物以外の製品分野は再生地金が10%、押出ビレットが5%、その他が10%である。主要納入先は鋳造業者向けが25%、ダイカスト製品業者および自動車メーカー向けが50%以上であり、展伸材メーカー向けは15%未満である<sup>2)</sup>。なお、大口のユーザーへの供給はインゴット(合金塊)の状態だけでなく、溶湯の状態(ホットチャージ、ホットメタル供給と呼ばれる)でも行われている。

再生材に使用される原料は、一般に Table 1 のように分類(業界用語が多用されているため、英語に直訳できないものは日本語を：の後ろに併記した)されて取引されており、市中屑が原料全体の56%を占めている。また、再生材の原価の構成は以下の通りである。

- 原料費… 85~90% (アルミニウムスクラップ, インゴット, 金属ケイ素)
  - 変動費… 3~5% (燃料費, 電力費, 副資材費(フラックス, 母合金))
  - 固定費… 7~10% (労務費, 設備償却費)
- コストの大部分が原材料費であり、付加価値が低い

Table 1 Conventional categories for resource of recycled aluminum.

Category	Main constructs
Aluminum Ingots : 塊	Virgin aluminum ingots : 新塊, Ingots extracted from aluminum dross : 灰絞塊.
Scraps in good condition : 上物屑	Scraps from production lines : 工場発生屑 (Heat exchanger fin, Sash*, Clad material, etc.), Litho sheet scraps, Scraps mixed into few sorts of products.
Scraps from Castings : 鋳物屑	Scraps from machine parts : モータースクラップ (機械コロ), Scraps from die-castings : ダイカスト屑.
Inferior Scraps : 鋳物屑	Conventionally collected scraps (Sash*, Used beverage containers made of aluminum), Cutting chips : 切削屑 (グライ粉).
Other kinds of metals : 異種金属, Master alloys : 母合金	Metal Silicon, Magnesium, Iron, Copper, Al-Mn master alloy, Al-Fe master alloy, Al-Ti master alloy.

\* Sashes are traded under two categories as scraps from production lines 'good condition : 上物' and conventionally collected scraps 'with screws : ビス付'.

が再生業者の実態である。多くの業者が質の良いスクラップを安価に購入できるようスクラップの評価(目利き)に重点を置いている。

再生材は、以下のような工程を経て製造される<sup>3)</sup>。

原料受入→前処理→配合・計量→溶解→溶湯処理→鎮静→鋳造→検査→梱包→出荷

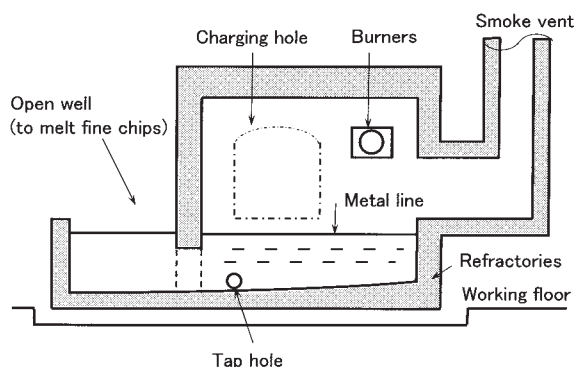
スクラップの前処理は、混在する多種多様な異種材の分類や付着している異物の除去のために、重要な工程で

ある。一般的なアルミニウムスクラップの前処理工程を **Table 2**<sup>3)</sup> に示す。前処理の手法には、手選別(分離形態、色調、重さなどの外観的な特徴により判別)、磁気選別(磁石により細片状のスクラップから鉄等の磁性材料を分離)、風力選別(細かいすき間から強風を送り、比重差を利用して分離、紙、木、ゴム、樹脂の除去に使用)、動床分離(固体の選別媒体中で振動させ、比重差を利用して分離、都市ゴミ中の金属の回収)等がある。溶解には、**Fig. 2** に示すような前炉付の溶解炉(オープンウェル炉)が多く使われ<sup>3)</sup>、電気誘導炉、るつぼ炉、回転炉などが補助的に使われる。反射炉では溶解を促進し、偏析を防止するために人力または機械による攪拌が行われる。溶解、溶湯処理工程で発生するドロスは炉から掻き出して灰絞機によりアルミニウム(メタルと呼ぶ)と灰の分離を行い、アルミニウムを回収する。

**Table 1** で示した原料の分類のうち、上物屑は展伸材用の合金(押出ビレット等)もしくは鋳物用合金に再生される。一方、鋳物屑および鋳物屑はダイカスト用合金に再生される。いずれの場合もスクラップのみを原料と

**Table 2** Conventional pretreatment for aluminum scraps<sup>3)</sup>.

Process	Purposes
Dry	Removal of oil and moisture. For boost molten yield, for safety, for prevention of pollution.
Roast	For boost molten yield, safety, and prevention of pollution by removal of oil, moisture and surface fouling (coatings, plastics).
Fragmentation, Shredding	Pretreatment for classification to remove coexistent dissimilar materials (mainly iron, stainless steel).
Chop, Cutting	Cutting long or large scraps to optimum sizes for easy handling.
Iron removal	Removal of iron pieces mixed in aluminum scraps for prevention of contamination by iron solution in molten metal.
Compress	Enhancement of transportation efficiency (Compress bulky scraps for increasing their density).



**Fig. 2** Schematic open well furnace<sup>3)</sup>.

するのではなく、新地金や純アルミニウムのスクラップ(印刷板等のスクラップ)が成分の調整のために加えられる。

アルミホイールの装着車両が増え、また、そのスクラップも増えてきたことから Wheel to Wheel のリサイクルが行われている。鋳物製のアルミホイールのほとんどに採用されている合金は JIS AC4CH である。よって、アルミホイールを回収し、異物を取り除いた後、アルミホイールとして再び鋳造される<sup>4)</sup>。

また、国内のダイカストの大部分に使われている合金は JIS ADC12 であることから、ダイカストの市中スクラップをそのまま溶解してダイカスト製品を鋳造することも試みられている。ただし、ADC12 の成分範囲は非常に広く、その一方で、各社の製品や鋳造技術に適した狭い成分範囲が決められていることから、成分の調整が必要であり、スクラップがそのまま製品になる訳ではない。

### 2.3 飲料缶 (Can to Can) のリサイクルの現状

飲料缶メーカーからの端材(打抜き屑)は缶ボディ材、ふた材(缶エンド材)に分けてアルミニウム圧延(軽圧)メーカーに戻され、再溶解される。同一の合金を効率良く回収でき、また、量がまとまっていることから、飲料缶メーカーと軽圧メーカーの間で既にリサイクルのシステムが構築されている。一方、市中で回収されたアルミ缶(UBC: Used Beverage Container)は再生材メーカーを通じて缶ボディ材の地金として軽圧メーカーに戻される<sup>5, 6)</sup>。缶ボディ材と缶エンド材が異なる材質であるにもかかわらず、UBC が缶ボディ材として再生されるのは、溶解後の化学成分はマンガン等の添加によって容易に缶ボディ材へ補正することが可能なためである。**Table 3** に山本が調査した UBC の化学成分を計算値との比較で示す<sup>7, 8)</sup>。ここで、缶ボディ材および缶エンド材の成分実績は国内市販缶 10 種類の平均化学成分である。また、再生材の計算による成分値は、1 缶の構成をボディ材 12g、エンド材 3.5g として算出したものである。計算値では 2.0% のマグネシウムが、溶解による酸化損失のため実績値では 1.5% 程度である。なお、Can to Can のリサイクルが盛んになったことから、缶ボディ

**Table 3** Chemical composition of beverage container 'body', 'end', and 'UBC'<sup>7, 8)</sup>. [unit: %]

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Body (actual)	0.25	0.43	0.21	1.04	1.32	0.01	0.07	0.02
End (actual)	0.09	0.25	0.04	0.30	4.42	0.04	0.02	0.01
UBC (calculated)	0.22	0.40	0.18	0.87	2.02	0.02	0.06	0.02
UBC (actual)	0.25	0.44	0.20	0.90	1.57	0.03	0.09	0.05

用の材料にはリサイクル性を考慮した材料も使用されるようになった。すなわち、A3004合金が主に用いられていた缶ボディに、現在では、不純物である鉄やケイ素の規格を緩和したA3104合金（A3004合金はSi < 0.3%、Fe < 0.7%、A3104合金はSi < 0.6%、Fe < 0.8%）が多く用いられるようになった。

再生材メーカーでは、シュレッダーによる破碎、磁気選別、風力選別、塗料の焙焼（ロータリーキルン等による）等の前処理を行った後に原料を溶解炉へ投入している。選別はスチール缶の他、異物の混入防止のため、塗料の焙焼は溶解時のドロスの抑制（歩留向上）のため、重要な工程である。

アルミ缶リサイクル協会がまとめた2004年度のアルミニウム缶の再生利用フローをFig. 3に示す<sup>9)</sup>。消費量30.3万t（185.2億缶）に対して再生利用量は26.1万t（159.1億缶）であり、市中で消費されたアルミニウム缶の86.1%が回収、再生されている。また、このうち61.7%（16.1万t）がアルミニウム缶用の地金に再生されている。

「容器包装リサイクル法」（1995年成立公布、2000年完全施行）により、自治体は消費者から排出される容器包装を分別収集し、中間処理を行わなければならないようになった。これらに掛かる経費が収集量の拡大に伴い急増しており、自治体の大きな負担となっている。このような状況の中で、アルミニウム缶のスクラップは他の容器のスクラップに比べて価値が高く、収集および処理に掛かる費用を上回る売却収入が見込めることから、リサイクルに有利な容器として扱われている<sup>9)</sup>。

## 2.4 ドロスの取扱い<sup>2)</sup>

ドロスは溶解時にアルミニウムが酸化、窒化して発生する副生成物で、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、その他酸化物、それに多量のアルミニウムから構成されている。炉から掻き出された直後のドロスには65~85%のアルミニウムが含まれており、また、ドロスの発生量は溶解量の15%にも達することから、ドロスからアルミニウム回収量を増やすことは再生材メーカーにとって重要な課題である。攪拌式あるいは圧搾式といったドロスからのアルミニウム回収技術が用いられている。

残滓中の窒化アルミニウムは水と反応して大量のアンモニアガスを発生し、場合によっては火災を起こすこともある。よって、産業廃棄物埋立処分場での廃棄物処分費は25,000円/t以上にもなる。一方で、製鋼作業にアルミナと金属アルミニウムを含む残灰を添加すると、熔融温度が低下し、流動性が改善され、脱硫脱酸が促進され、製鋼時間の短縮に効果がある。金属アルミニウムはスラグ中の酸化鉄を還元し、その反応熱によってエネルギー原単位を減少させる<sup>10)</sup>。そこで、アルミニウムが30%以上存在するドロスが鉄鋼用の副資材として有効利用されている。鉄鋼用アルミニウムドロスは2002年にJISで規格化（JIS G 2402）されて以降、発生量の75%（16万t/年）以上がこの用途に再利用（JIS化以前は65%程度）されるようになった。

また、ドロス残灰を高温焼成することによって、ごみ焼却灰を主原料としたセメント（エコセメント）や道路舗装用の骨材、中温用キャストブル等への適用も行われ

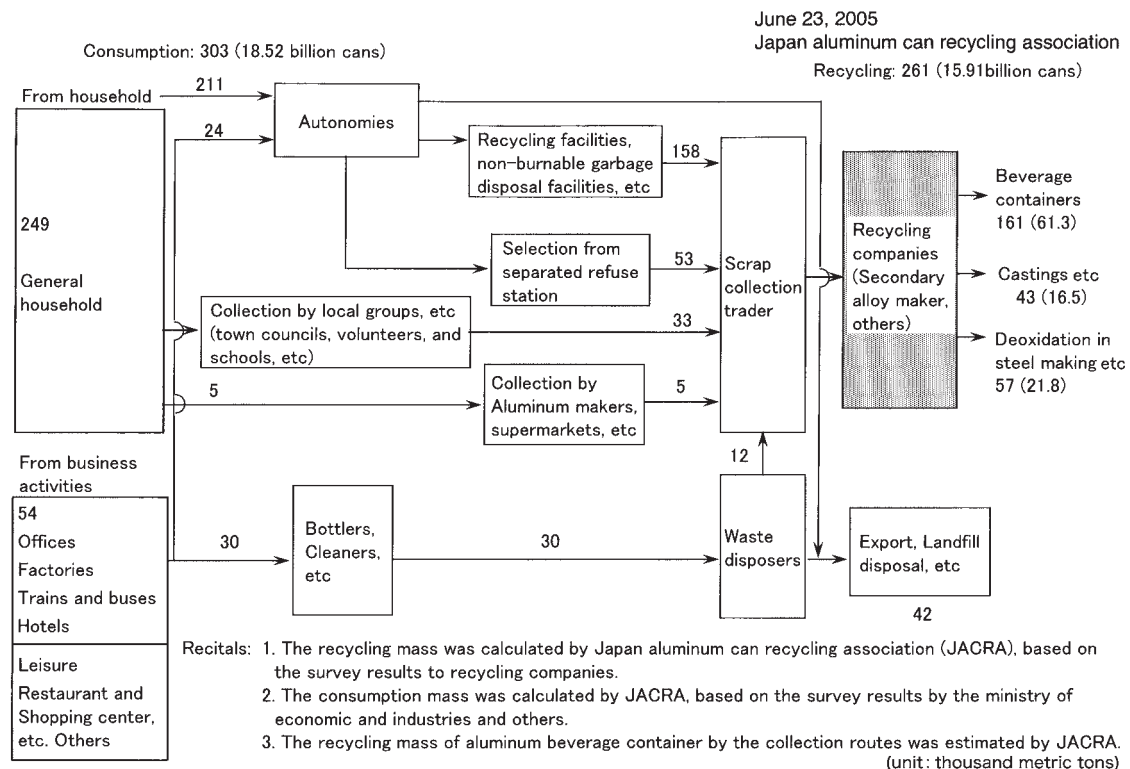


Fig. 3 Aluminum beverage container recycling flow in Japan, fiscal year 2004<sup>5)</sup>.



ている<sup>11)</sup>。

### 2.5 アルミニウムのリサイクル技術開発

アルミニウム材料の合金成分は、特に展伸材で、厳密に管理されるており、これによって品質が保証されている。異材質、異種材料との複合製品も増えており、回収されたスクラップから必要な材料を溶解前に分離・分類することが困難になっている。各種展伸材のスクラップあるいは、これに鋳物やダイカストのスクラップが加わった状態で溶解を行うと異種金属や各種の合金添加元素が混ざり合っ、不純物の規制が厳しい展伸材の品位には合格しなくなってしまう。アルミニウム製の飲料缶のように、アルミニウムだけで構成された単一の物品が大量に消費され、廃棄されている場合には、製品を回収、選別し、元の製品に戻すことが経済的にも成り立つ。しかし、他の展伸材の製品では、Product to Productを経済的に成立させることが難しいのが実態である。例えば、建築廃材より回収したアルミニウムサッシ（ビス付と呼ばれる）の場合、ねじや鍵等の鉄製の部品、さらに断熱用の樹脂等が含まれており、これらを分離することは、現在のところ経済的に不利である。また、自動車用の熱交換器の場合、ろう付け用にケイ素の高い材料が含まれており、使用済み自動車から回収された熱交換器をそのまま自動車用の熱交換器に再生することはできない。一般に鋳物用合金の方が展伸材よりも不純物の許容量が大きく、また、展伸材の合金成分では不純物となってしまうことの多いケイ素は鋳物用合金では成分元素の一つであることから、展伸材を鋳物用合金へリサイクルの方が容易である。ダイカスト用合金では鉄や銅の成分範囲も大きいことから、アルミニウム材料のスクラップをダイカスト用合金にカスケードリサイクルするのはさらに容易となる。

ただし、カスケードリサイクルはスクラップの供給と再生材の需要の均衡が崩れると成立しなくなるリサイクルであり、理想的にはProduct to Productのリサイクルによって資源が有効に活用されることが望まれる。このために回収されたスクラップの中からアルミニウムの材質を固相選別により分別する方法<sup>12)</sup>、不純物を除去する方法（分別結晶法による鉄やケイ素の分離<sup>13)</sup>、真空蒸留法による垂鉛の除去<sup>14)</sup>等）等が検討されている。また、不純物による材料特性の低下を抑制する方法、すなわち、不純物の許容量を拡大した素材、の開発<sup>15, 16)</sup>等が検討されている。

## 3. 銅および銅合金のリサイクルの状況

### 3.1 銅の生産量とその用途

銅の用途としては電線と伸銅品（板・条・管・棒・線）が主であり、他には少量ではあるが銅鋳物等がある。2004年における銅電線および伸銅品の生産量実績はそれぞれ74.4万t、104.5万tであった。伸銅品における銅

および銅合金の内訳は純銅系51万t、黄銅系46万t、青銅系6万t、その他1.4万tであり、その品種構成はTable 4に示すとおりである。その用途比率をまとめたFig. 4の様に、端子、コネクタ等の電気機械器具や、冷凍機等の一般機械器具など、銅の高導電性や高熱伝導性を利用した用途に多くの伸銅品が使用されている<sup>17)</sup>。

### 3.2 銅のリサイクル技術、導入事例

銅は、酸化物が容易に還元できるために簡易な精錬技術により金属として採取することが可能であったことから、人類が最も古くから使用してきた金属の一つである。しかしながら、クラーク指数25位（含有量0.01%）と資源的に稀少であり、古くより再利用されてきた。

銅および銅合金のリサイクル（電線、伸銅品、鋳物くずのリサイクル）システムは、JIS H 2109に規定されたリサイクル原料の区分（合金の種類、それぞれの品質及び形状によって32種類に規定されている）、発生場所（新原料：加工工程中に発生したリサイクル原料、古原料：製品としての使用を経てスクラップとなり回収されたリサイクル原料）と内容およびその経路を明確化することで成り立っている。分別できないスクラップは精錬所に送られて再精錬される。銅および銅合金のリサイクルフローをFig. 5に示す<sup>18)</sup>。

Table 4 Actual fabricated production of copper and copper alloy in Japan. [unit:thousand metric tons, in ( ) :%]

	Sheet & Strip	Tube	Rod & Wire
Copper	273 (26.1)	192 (18.4)	46 (4.4)
Brass	148 (14.2)	16 (1.6)	296 (28.3)
Bronze	55 (5.3)	—	5 (0.5)
Other	9 (0.9)	—	4 (0.4)

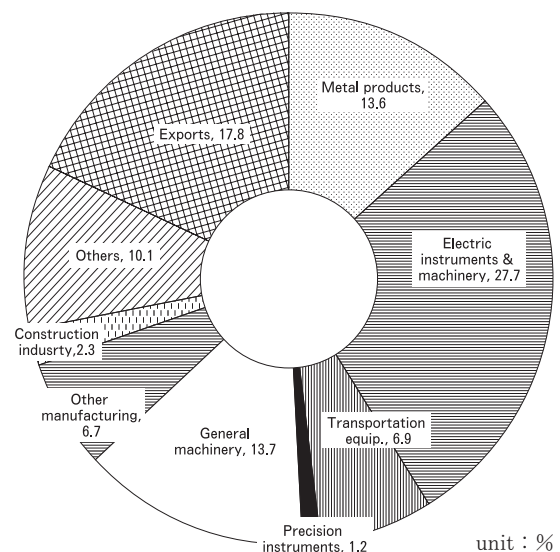


Fig. 4 Annual shipping rate of fabricated copper and copper alloy products in Japan, 2004<sup>17)</sup>.

2000年以降の伸銅業界における原料使用比率を Fig. 6 に示す<sup>17)</sup>。新地金とリサイクル原料の使用比率はほぼ同程度で推移しており、2004年の使用比率は新地金 44.5%に対し、リサイクル原料が 55.5%であったように、リサイクル原料の使用比率が新地金を上回っている。

近年の環境問題の高まりから、2005年7月より快削黄銅削り粉等に含まれる油分の含有率が 1.5%から 0.8%に引き下げられた。これは、削り粉再利用時には脱油のために削り粉を焙焼するが、その際の発生する煤煙の抑制対策として実施された。

3.3 課題と対策、今後の展開

近年、環境規制や高性能化の観点から、使用用途や外観が同じでも、JIS H 2109 に規定されていない材料が使用されつつある。従来の JIS 規格に則ったリサイクル原料回収ルートでは、既存材料と新材料とを区分することは困難であり、開発メーカーが独自で回収するといった対策も講じられている。回収ルートの確立が期待される。

4. 終わりに

アルミニウムおよび銅のリサイクルの現状について概略を述べた。

アルミニウムのリサイクルは現在のところ展伸材から鋳物用合金あるいはダイカスト用合金へのカスケードリサイクルが主であり、今後予想される再生材の市場の規模から Product to Product のリサイクルが期待される。展伸材のうち飲料缶や印刷板は回収ルートやリサイクルのシステムが確立されており、Product to Product が成立している。一方、ダイカストについては、再生材メー

カーを経ずに市中のスクラップをダイカスト工場で直接溶解することも一部では行われている。

銅および銅合金のリサイクルでは、リサイクル原料の区分が JIS で規格化されており、リサイクルのシステムが確立されている。ただし、環境規制や高性能化の観点から従来の規格に拠らない材料も市中で見られるようになり、回収ルートの確立が期待されている。

近年、中国の経済発展が著しく、同国によるスクラップの輸入量は急速に伸びている。日本からの輸出も多く、日本国内ではスクラップの高騰も問題となっている。あるいは、中国での再生材の需要により、国内でのスクラップの余剰は当面の間、問題にならないといった意見も聞かれる。しかし、資源の確保と有効利用の点から、資源の再生は今後も真剣に取り組まなくてはならない課題であると考えられる。

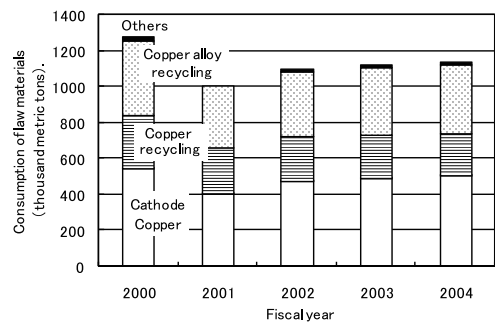


Fig. 6 Consumption of raw materials for copper and copper alloy fabricated products in Japan<sup>17)</sup>.

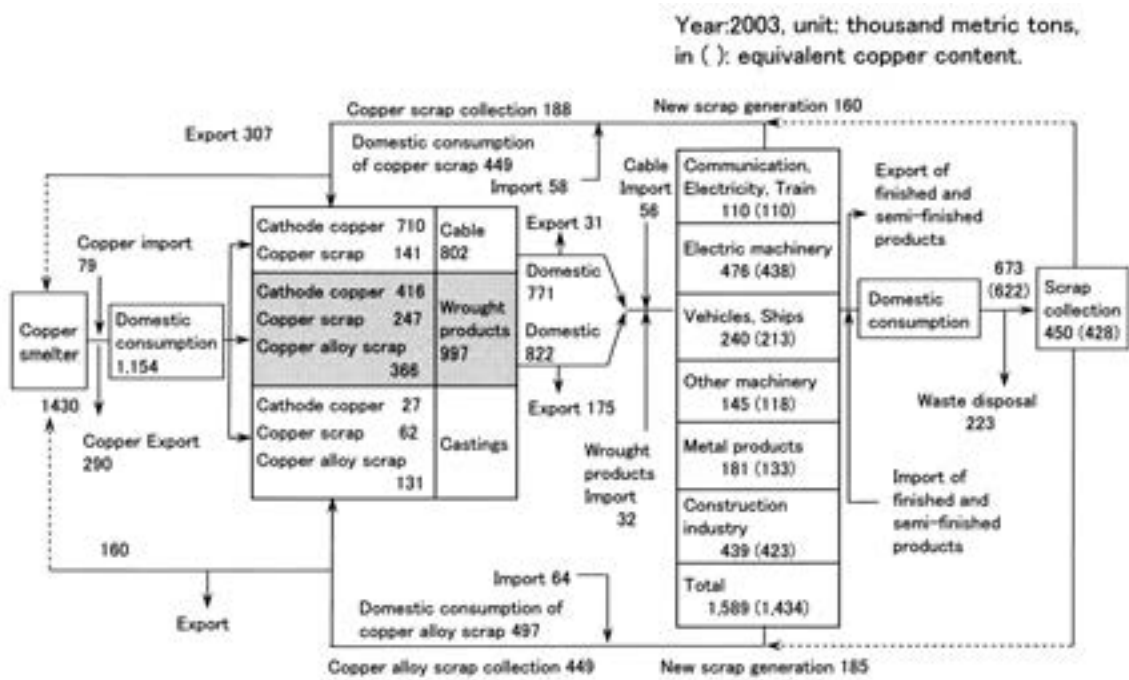


Fig. 5 Recycling flow of copper and copper alloys<sup>18)</sup>.

## 参 考 文 献

- 1) 梅澤 修, 大久保正男: 軽金属学会第 108 回春期講演概要 (2005), 249.
- 2) 南波正敏: アルミニウム, (No. 60) **12** (2005), 35.
- 3) 山下 修: 軽金属学会第 51 回シンポジウム リサイクルー環境保全, 経済性への材料技術からの取組みー, 軽金属学会, (1997. 3. 14), 31.
- 4) 二玄社 カーグラフィック: アルミだからできること エンケイが手がけるアルミホールのリサイクル, No. 493 (2002), 166.
- 5) 矢野一也: 軽金属学会第 51 回シンポジウム リサイクルー環境保全, 経済性への材料技術からの取組みー, 軽金属学会, (1997. 3. 14), 22.
- 6) 君島義二郎: アルトピア, (2004. 4), 20.
- 7) 山本龍太郎: 金属, **65** (1995), 485.
- 8) 後藤博己: 塑性と加工, (No. 498) **43** (2002), 576.
- 9) (社)日本アルミニウム協会ホームページより “循環型飲料容器アルミ缶”, [www.aluminum.or.jp/box/junkan/can.htm](http://www.aluminum.or.jp/box/junkan/can.htm) 他
- 10) 大西忠一: 軽金属, **46** (1998), 557.
- 11) 大園智哉: 軽金属, **50** (2000), 468.
- 12) 大久保正男: アルミニウム, (No. 46) **9** (2002), 19.
- 13) 森 謙介, 大滝光弘: 軽金属学会第 104 回春期講演概要 (2003), 43.
- 14) 大滝光弘, 五月女貴之: 軽金属学会第 104 回春期講演概要 (2003), 45.
- 15) 例えば, 江崎宏樹, 宇都秀之: 塑性と加工, (No. 543) **47** (2006), 269.
- 16) 宇都秀之: 本誌, **48** (2007), 119.
- 17) 経済産業省統計資料より生産実績, 原料使用.
- 18) 日本伸銅協会報告書, (2004).

## アルミニウム再生材中の鉄の許容量拡大技術開発\*

宇都秀之\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 119-128

Expansion of Iron Impurity Allowable  
in Recycling Aluminum Alloy  
for Automobile Body Sheet

Hideyuki Uto

Allowable iron content in Al-Si-Mg alloy sheets for automobile body panels is expanded by using twin roll casting (TRC) in order to develop their recycling technology. Rapid cooling rate of it makes intermetallic compounds fine and well-distributed. The characteristic defects of it are ripple markings and center line segregation. The ripple markings are surface segregation and cause filiform corrosion. The center line segregation degrades surface quality after stamping by thread like roughness. Therefore, both defects are prevented by the control of casting condition. After cold rolling and solution heat treatment, the mechanical properties of the sheet made from TRC strip (TRC sheet) are almost the same as those of the sheet made from DC cast slab (DC sheet). By deep-drawing test, the forming height of TRC sheet is almost the same as that of DC sheet. However, the forming height by stretch-forming test is lower than that of DC sheet. The bendability for hemming of TRC sheet is also lower than that of DC sheet. The bendability of TRC sheet becomes better than that of DC sheet by heat treatment control.

## 1. はじめに

地球温暖化問題への対応から自動車の排出ガスの削減要求が高まっている。自動車メーカーは燃費の向上による排出ガスの削減の手段として、車両の軽量化に取り組んでおり、パワートレインの鋳物部品や熱交換器にアルミニウムを採用してきた。さらに、最近では、ボディやシャーシへもアルミニウム製の部品が搭載されるようになった。京都議定書の採択以降は、「ふた物」、特にエンジンフードを主として、自動車ボディへのアルミニウム展伸材の採用が確実に増加している。よって、今後数年のうちには、使用済み自動車からの展伸材のスクラップが増加していくことが予想される。ところが、アルミニウムの場合には、展伸材のような高品位のスクラップ材

であっても、技術上の問題で鋳物等の低位な再生地金として再資源化されているのが現状である。

そこで、アルミニウム中の不純物である鉄の許容量を拡大し、展伸材製の自動車ボディのスクラップを自動車ボディ用の展伸材に再生することを可能とする技術 (Body to Body リサイクル技術) の開発を行った。Body to Body リサイクル技術の開発によって、将来、自動車ボディからのアルミニウムスクラップが供給過剰となり、スクラップに余剰を生じるといった事態を防止することができると思える。

2. 開発の目標値と自動車ボディ材への  
溶湯圧延の適用

## 2.1 自動車フードの構造と要件

自動車ボディパネルのアルミニウム化はエンジンフード (以下、フード) へのアルミニウム合金板材の採用によって進められてきた。フードは外板 (アウトター)、内板 (インナー)、補強材、ヒンジ、ロックから構成され

\* 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 課題設定型産業技術開発費助成事業「アルミニウムの不純物無害化・マテリアル技術開発」の一環として実施、2005年12月8日事後評価分科会にて一部報告

\*\* 研究開発センター 第五部

る。アウターは表側であり、特に、表面品質に厳しい部品である。長期の使用にわたって、塗装の美麗さとともに耐食性が要求される。さらに、耐デントなどが要求される。インナーはフードとしての剛性を維持するとともに、最近では、歩行者保護の観点から衝撃吸収特性が要求される。補強材は部分的に強度が必要な箇所に装着される。アルミニウム製のフードでは、アウター、インナー、補強材にアルミニウムが使用される。一方、ヒンジやロックは鉄製部品である。

アウターおよびインナーともに、素材メーカーから供給された板材をもとに、自動車メーカーで、プレス成形-組立-塗装の工程によって製品となる。上述の最終製品としての要件に加えて、自動車メーカーにおける製造工程上の要件が求められる。プレス工程は、絞り加工-抜き加工-曲げ加工から構成され、これらの工程において割れやひずみが発生しないことが重要である。

アウター用の板材（以下、アウター材とする、インナー用の板材も同様にインナー材とする）では特に厳しい曲げ加工性が要求される。アウター材とインナー材とを組み付ける際に、多くの場合、ヘム構造を採用する。アウター材は密着曲げに近い厳しい曲げ加工を受けることから、曲げ変形能が小さい場合には、加工の外周部に割れが発生してしまう。塗装工程では電着塗装の前処理として実施されるリン酸亜鉛処理性が特に重要である。アウターおよびインナー材の製品および製造工程上の要件を **Table 1** にまとめて示す。

## 2.2 フード用アルミニウム合金の変遷

国内のフードに採用されたアルミニウム板材の材質は1990年代前半と1990年代後半以降とでは、異なる傾向がある。1990年代前半までのアルミニウム化では、鋼板並の成形性が目標とされ、Al-4.5%Mg-Cu (5022)系の板材が採用される傾向が強かった。ただし、Al-Mg (5000)系合金では、プレス成形後に局部的にストレ

**Table 1** Requirement for product and production process of outer panel and inner panel.

Property	Outer panel	Inner panel
Stamping formability	○	◎
Mechanical properties	○	○
Paint bake response	○	-
Corrosion resistance (Surface treatment property)	◎	○
Surface quality (High sharpness after painting)	◎	-
Bendability of Hemming	◎	-
Adhesive performance (Weldability)	○	○

◎ : Very strong, ○ : Strong, - : No requirement

チャーストレインマークと呼ばれるひずみ模様が発生し、塗装後の外観品質上問題となることがある。そこで、Al-Mg系合金の成形条件には留意する必要がある。一方、1990年代後半からは、塗装焼付硬化による板厚減、ストレッチャーストレインマーク対策、さらにはリサイクルの観点からAl-Mg-Si (6000)系合金の板材が採用される場合が増加している。

**Table 2** に自動車ボディパネルに用いられている代表的なAl-Mg系およびAl-Mg-Si系合金の主な特徴を比較して示す。熱処理型であるAl-Mg-Si系合金の板材は、焼入れ状態（溶体化処理、以下、T4処理とする）で自動車メーカーに納入され、このT4処理の状態ですプレス成形される。その後、塗装の乾燥工程（170-200℃）における熱を利用して時効硬化させ、所定の強度を確保する（塗装焼付硬化あるいはベークハード、以下、BHとする）。一方、Al-Mg系合金は非熱処理型合金であり、塗装焼付硬化による強度向上は望めない。また、ストレッチャーストレインマークはAl-Mg系合金で顕著に発生するものであり、自動車用ボディパネル用のAl-Mg-Si系合金では発生しない。リサイクルの観点からは、アルミニウム合金はいずれもリサイクル性に優れるものの、Al-Mg-Si系合金はアルミニウム展伸材のなかで広く使用されており、さらに、自動車においても、鍛造品や押出品として適用されている。また、マグネシウムやケイ素の合金添加量が比較的少ないことから、Al-Mg-Si系合金は鋳物やダイキャストへのカスケードリサイクルにも利用しやすい。

以上のことから、開発の対象とする板材はAl-Mg-Si系合金とした。

## 2.3 開発の目標値

この開発で目標とする鉄量は0.4mass%とした。この値は、現行の工程（ダイレクトチル鑄造法によりスラブを作製し、これを熱・冷延および熱処理する工程、DC法と略す、また、この工程で得られた板材を以下、DC材とする）で得られた板材の材料特性に及ぼす鉄量の影響と、フードのリサイクルにおける鉄量の増加の点から検討した。現行のDC材では、不純物である鉄量の増加

**Table 2** Comparison between 5xxx and 6xxx series alloy as sheets for automobile body panel.

	5xxx series alloy	6xxx series alloy
Stamping formability	Good	a little bit inferior drawability
Stretcher strain markings	Appearance	Free
Paint bake response (bake hardenability)	Unresponsive	Responsive
Corrosion resistance	Good	Good
Recycling efficiency	Bad	Good

により、曲げ加工性およびBH性が低下することが報告されており、予備実験においても確認された。特に曲げ加工性はFig. 1に示すように鉄量が0.5mass%以上で低下した<sup>1)</sup>。一方、リサイクル性については、事前に実施したアルミニウム合金製のフードの溶解試験で鉄が0.2mass%程度に増加することが判明した。現状DC材の鉄量が0.1mass%程度であるとし、さらに、自動車の寿命を10年、溶解炉へのリサイクルしたフードの投入量を50%とすれば、1回のリサイクルで鉄が0.1mass%増加することになり、3回のリサイクル(新地金使用後、40年間リサイクル可能)で鉄量が0.4mass%となると試算される。なお、不純物が増加し、フード用の板材への適用が不可能となった場合には、鋳物へのカスケードリサイクルに使用する。以上のことから、フードからフードへのリサイクルの点からも、少なくとも鉄量0.4mass%まで展伸材として利用できるようにする必要があると考えた。

#### 2.4 開発プロセス(溶湯圧延法の適用)

前項で述べたように、DC法では不純物である鉄量の増加とともに曲げ加工性などの性能が劣化することから、鉄を多く含んだAl-Mg-Si系合金を自動車ボディパネルに適用することはできないと考えられる。これは、マイクロ組織中に鉄を含んだ晶出物や析出物などの化合物が粗大に、かつ多量に分散するためである。そこで、鉄系化合物を微細に分散させることができれば、特性の改善が可能であると期待される。このためには、特に、鋳造時の組織制御—微細に分散—すなわち、急速な凝固が重要である。そこで、薄板での凝固を検討した。DC法では、スラブの厚みは500~600mmであり外周部からの水冷で凝固する。一方、双ロール鋳造による溶湯圧延法では厚さは数mmで金属ロールへの熱伝達により冷却・凝固する(以下、双ロール鋳造法で得られた鋳造板を冷延および熱処理して板材を得る工程をTRC法、これによ

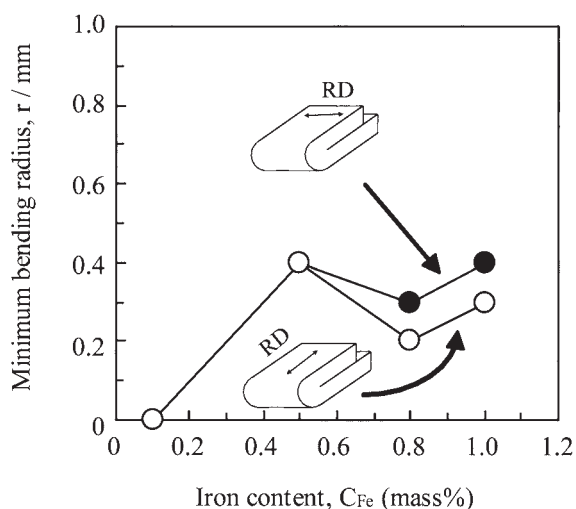


Fig. 1 Influence of iron content on the bendability of the 6xxx-T4 sheet samples<sup>1)</sup>.

て得られた板材をTRC材とする)。このため、凝固速度は前者で数℃/s以下、後者では数百から1000℃/sといわれている。TRC法を利用すれば、急冷凝固により組織を微細にすることが可能となる。そこで、TRC法を利用して、自動車用ボディパネルに適用できる鉄の許容量を高めたAl-Mg-Si系合金板材の開発を行うこととした。

ところで、TRC法は、設備資本費が安価であること、省エネルギー工程であるといった長所を有している。一方、圧延加工度が小さく機械的性質が劣ること、表面品質が劣ること、生産性が低いこと等が欠点として挙げられる。また、溶湯圧延材に特有な組織として、中心線偏析が知られている。このような工法としての欠点を補完することも開発の課題であった。

### 3. 開発の成果

TRC法によって得られたAl-Mg-Si系(6000系)合金板材の特性評価を実施するとともに、元素の偏析に起因する欠陥を低減する製造技術を確立した。特性の評価には、自動車ボディパネル用板材の要件から、機械的性質、BH性、曲げ加工性、プレス成形性、耐食性、表面性状を評価し、これらを満足することを確認した。

ここで用いたTRC材の組成をTable 3に示す。鉄を0.15mass%含んだものを標準組成(あるいは0.15Feと称す)として、鉄量のみを増加したものを鉄の添加量で略称する(例えば、0.4mass%Feを含んだものを0.4Fe)こととした。また、双ロール鋳造装置による鋳造板造塊の状況をFig. 2に示す<sup>2)</sup>。

#### 3.1 機械的性質

T4材の引張性質およびBH後の耐力と鉄量との関係をFig. 3に示す。引張強さおよび耐力ともに、いずれの鉄量においてもTRC材がDC材よりも高かった。さらに、DC材では鉄量が増加するとともに耐力が低下する傾向を示した。一方、伸びはDC材の方がTRC材のものよりも大きく、いずれの場合も、鉄量の増加とともに減少した。BH性については、DC材では0.8mass%Fe以上において耐力が低下したが、TRC材では1.0mass%Feまで低下はみられなかった。

以上の結果より、TRC材とDC材の機械的性質を比

Table 3 Chemical composition and abbreviation of test alloys by TRC and DC (mass%).

	Abbreviation	Mg	Si	Fe	Al
Conventional (benchmark)	0.15Fe	1.00	0.50	0.15	Bal.
Increased iron content as impurity	0.4Fe	1.00	0.50	0.40	Bal.
	0.8Fe	1.00	0.50	0.80	Bal.
	1.0Fe	1.00	0.50	1.00	Bal.

較すると以下の通りである。

- ① T4 材の引張性質および耐力：TRC 材が高い
- ② T4 材の伸び：圧延方向では等しいが、3 方向平均では TRC 材が低い
- ③ T4 材の r 値：TRC 材の方が 3 方向の平均値が高い
- ④ BH 性：TRC 材が高い
- ⑤ 鉄量の影響
  - ・引張強さおよび耐力には影響しない
  - ・伸びについては、鉄量とともに低下した



Fig. 2 An example of twin roll casting strip<sup>2)</sup>.

- ・BH 性については、TRC 材では影響なく、DC 材では低下した

### 3.2 曲げ加工性

曲げ加工性評価結果の一例を Fig. 4 に示す（曲げランクが大きいほど曲げ加工性が低い）。標準工程である T4 処理では、TRC 材は DC 材に比べて曲げ加工性が低かった。しかし、改良材（TRC 材の熱処理条件を最適化したもの）では、標準組成および 0.4Fe とともに、DC 材のよりも高い曲げ加工性であった。TRC 材の標準 T4 材および改良材のマイクロ組織を Fig. 5 に示す。後者の方が、組織が微細であり、このことによって曲げ加工性が改善されたと考えられる。

以上の結果から、TRC 材の曲げ加工性については、従来の T4 処理では、DC 材よりも低いものの、改良熱処理により DC 材よりも高いものが得られることを確認した。

### 3.3 成形性

TRC 材および DC 材の成形性について、小型カップ試験による深絞り性・張出し性試験および大型プレスを用いたモデル形状でのプレス評価試験（割れ限界）を実施した。

#### 3.3.1 深絞り・張出し試験結果

深絞り性 (a) および張出し性 (b) 試験結果を Fig. 6 に示す。TRC 材の深絞り性は、鉄量の増加とともに低

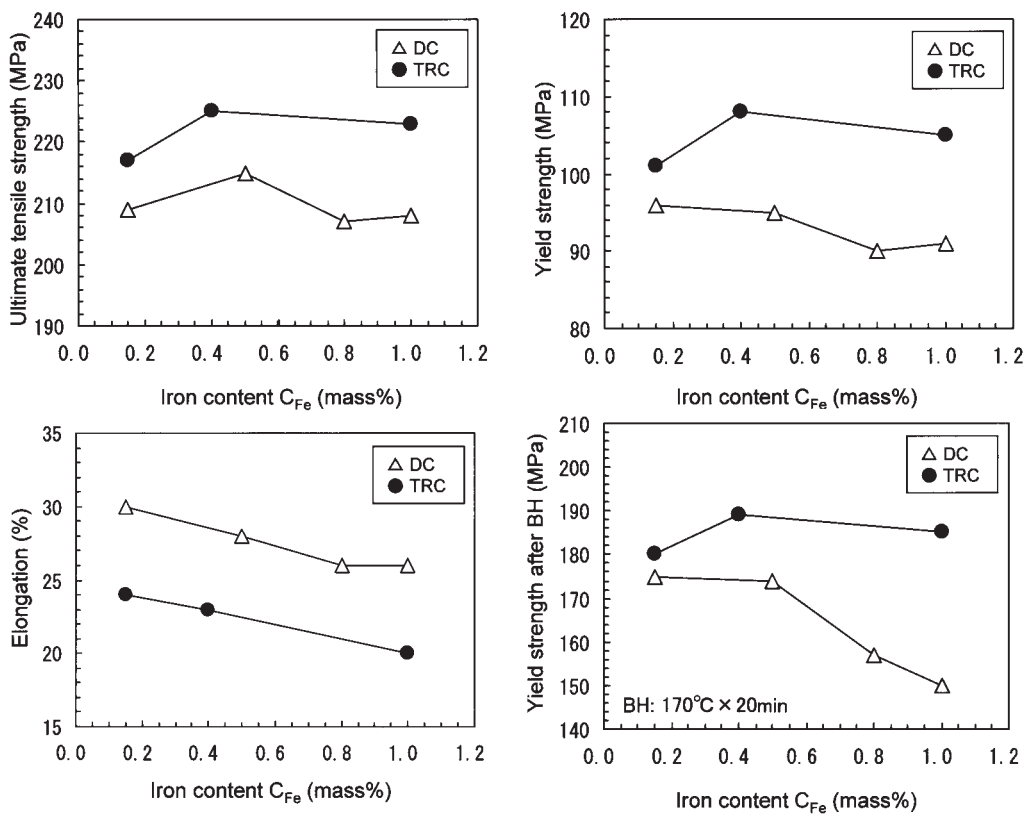


Fig. 3 Mechanical properties of final products (1.0 mm thickness sheets) made from different iron content TRC strips and DC slabs.

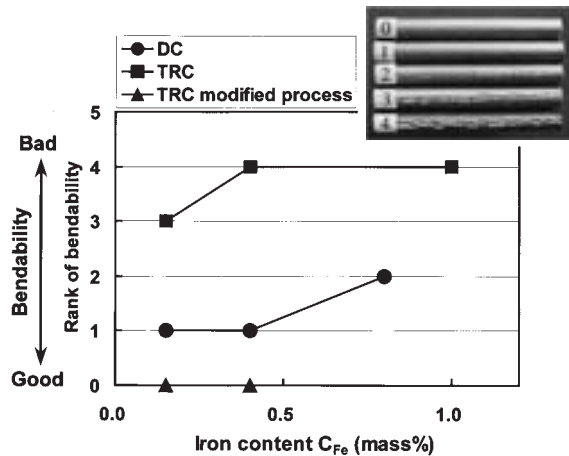


Fig. 4 Effect of iron content on final products' (1.0mm thickness sheets) bendability.

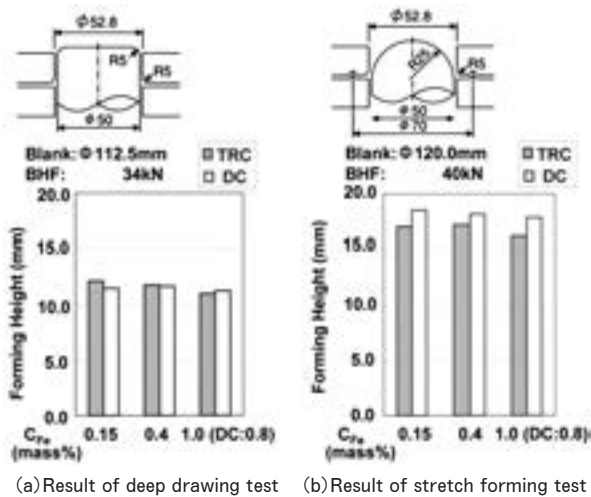


Fig. 6 Formabilities of final products (1.0 mm thickness sheets) made from different iron content TRC strips and DC slabs.

下するものの、DC材は本実験範囲内では鉄量の影響がみられなかった。一方、張出し性については、TRC材およびDC材ともに鉄量の増加とともに低下する傾向を示し、また、いずれの鉄量においてもDC材の方が、2mm程度成形高さが高かった。

### 3.3.2 大型プレスでの成形性

小型カップ試験での評価（前述の深絞り性および張出し性試験）では、TRC材の成形性はDC材よりも低く、さらに鉄量の増加とともに低下する傾向がみられた。そこで、実体形状でのプレス成形性についても、TRC材がDC材よりも低いかなかを確認するため、モデル型による実プレス試験を行った。

プレスは最大荷重2500kNの油圧プレスを単動仕様で用いた。ボルスターの大きさに制約があったため、金型は実パネルを縮小した形状である。なお、モデル形状の設計にあたっては、板材の成形シミュレーション技術を用いて主ひずみが発生する位置を予測した。Fig. 7に下

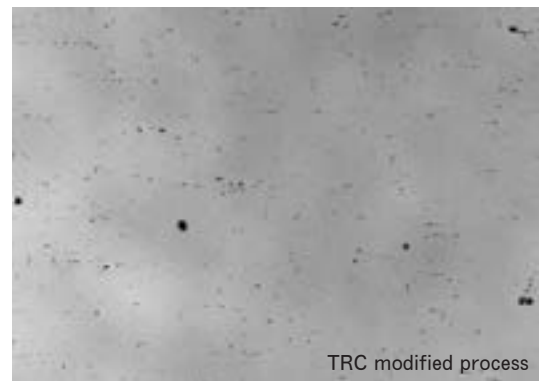


Fig. 5 Micro structures of final products (1.0mm thickness sheets) by TRC and TRC modified process (Iron content : 0.15 mass%).

死点まで成形した場合の計算上の破断判定結果とblank材の主ひずみ状態を示す。さらに、本プレス試験では、投入する素材寸法として縦500×横800mmのblankが必要のため、摩擦攪拌接合(FSW)により、素材を接合し所定の大きさの供試材とした。試験では防錆潤滑油を塗布して評価した。また、最も潤滑の良い条件として、素材にビニールを張り付けた試験材についてもモデル型によるプレス成形性の評価を行った。

TRC材のプレス試験結果をFig. 8に示す。この技術開発で目標としている0.4FeでDC材では破断を生じていたものの、TRC材では破断を生じなかった。また、素材表面にビニールを貼って、高潤滑下でのプレス試験を実施したものについては、下死点まで成形可能であった。このことから、この評価に用いた形状の成形では、素材の成形性よりも潤滑条件がより支配的であると推測される。

上記の結果から、実プレス成形では、

- ①TRC材では、鉄量0.15mass%材に対して、0.4mass%材、1.0mass%材の成形性が良かった。
  - ②TRC材は、同じ鉄量で比較すると、DC材よりもやや成形限界が高かった。
  - ③TRC材、DC材、いずれの素材もビニールを貼って成形すると、下死点まで成形可能であった。
- すなわち、実プレスでの成形性評価試験では、鉄量が



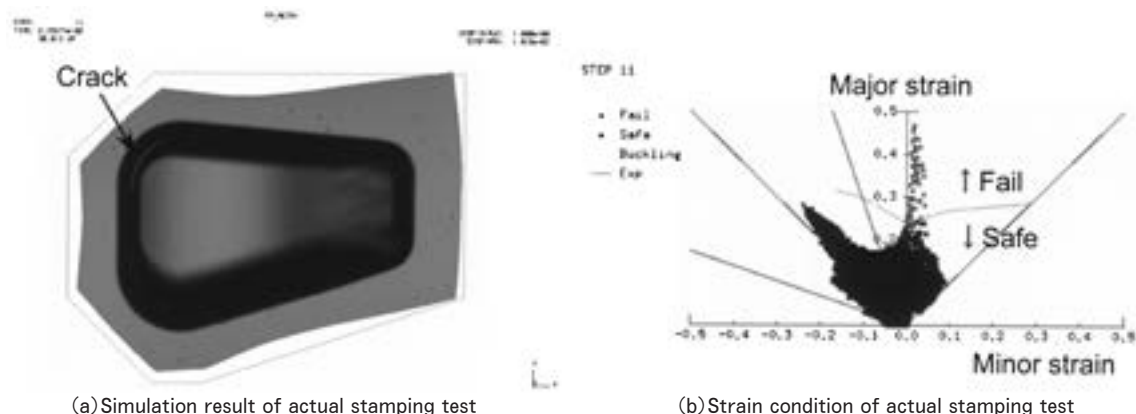


Fig. 7 Die design for actual stamping test by FEM simulation.

Forming Height (mm)		70	80	90
Iron content $C_{Fe}$ (mass%)	0.15			
	0.4			
	1.0			

Fig. 8 Results of actual stamping test for final products (1.0mm thickness sheets) made from different iron content TRC strips.

多い方が、成形性が良好であった。この傾向は、深絞り性・張出し性試験の結果とは異なっていた。

### 3.4 耐食性<sup>3)</sup>

TRC材では、表面を面削せずに圧延し、鋳造面がそのまま製品となるため、As cast材の品質が重要である。Al-Mg-Si系合金のTRC材に生じる代表的な表面欠陥としては、リップマークおよびストリークが挙げられる。リップマークは板表面に生じた偏析であることが確認されたことから、リップマークが耐食性に及ぼす影響について確認した。

#### 3.4.1 リップマーク

リップマークが発生した鋳造板の板面外観を Fig. 9 に示す。リップマークは、鋳造板の上下面でそれぞれ黒く見え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。そこで、GD-OESを用いて表層部の元素分析を実施した。結果を Fig. 10 に示す<sup>3)</sup>。表層部に鉄が偏析しており、特に濃色部での濃化が著しい。この傾向は成分元素であるマグネシウムおよびケイ素でも同様に観察

された。以上の成分分析結果より、濃色部内ではケイ素、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。

### 3.4.2 耐食性に及ぼすリップルマークの影響

リップルマークは表面から数 $\mu m$  までの深さの溶質原子の偏析であり、板の表面近傍における溶質原子の濃度

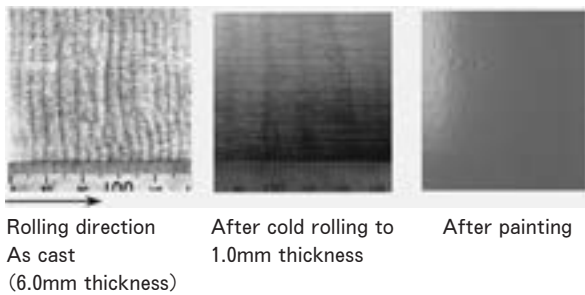
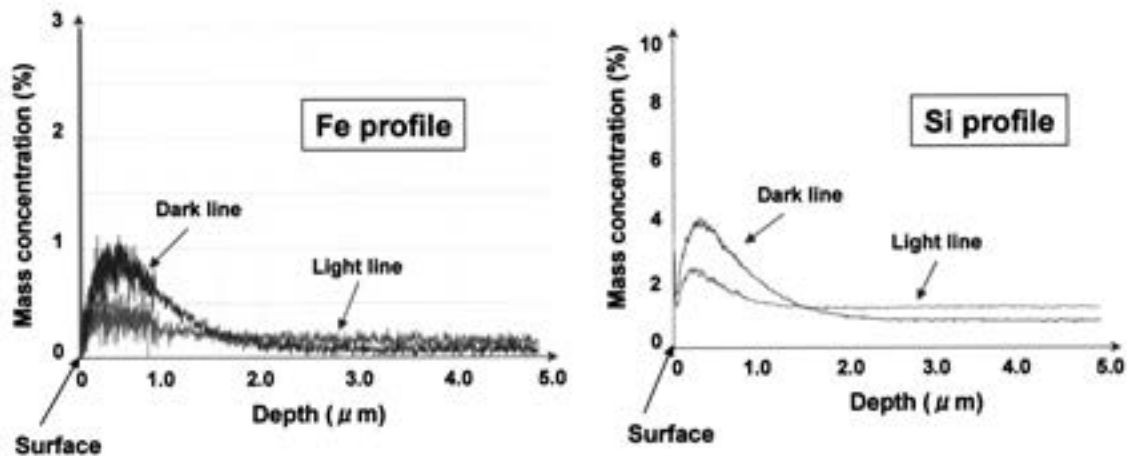
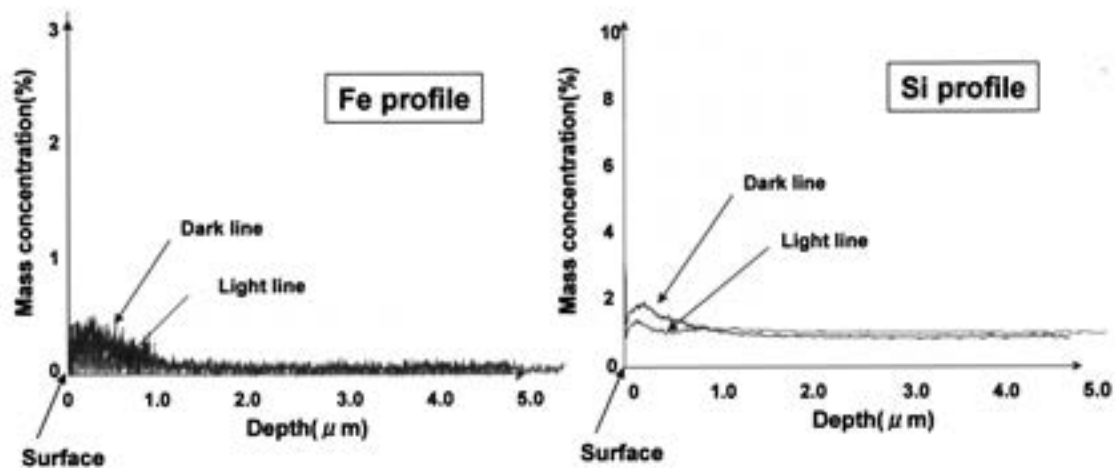


Fig. 9 Appearance of a typical TRC strip at upper surface showing the ripple markings.



(a) As cast (6.0mm thickness)



(b) After cold rolling to 1.0mm thickness

Fig. 10 GD-OES depth profiles of TRC strip at upper surface showing the ripple markings<sup>3)</sup>.

差は、化成処理性や耐食性に影響する可能性が考えられる。また、自動車のボディ材では、塗装後耐食性(耐糸錆性)が重要な要求品質である。そこで、この欠陥が耐食性に及ぼす影響を調査した。

腐食試験は JASO M609-91 に準拠して実施した。自動車ボディと同様の塗膜の状態で試験を実施するために供試材にリン酸亜鉛処理、電着、中・上塗り塗装を実施した。その後、Fig. 11(a) に破線で示すように、塗膜に長さ 60mm のカット傷を、2 本交差して入れた。カット傷は塗膜を破り素材に達するようした。腐食サイクルは、塩水噴霧(2 時間)→乾燥(60°C-30%RH; 4 時間)→湿潤(50°C-95%RH; 2 時間)を 1 サイクルとして、90 サイクル実施した。得られた腐食試験材について、Fig. 11(a) に示すように、最も大きく成長した錆びの長さを、カット線から垂直に測定し最大腐食長さとして評価した。

リップルマークが明瞭な試料 a、不明瞭な試料 b および切削除去(面削)した試料 c の耐食試験結果を Fig. 11(b) に示す<sup>3)</sup>。縦軸は試験材に発生した糸錆の最大長

さを示している（各試験数量：3枚）。試料aでは、いずれの試料においても糸錆が発生していた。試料bでは、3枚中1枚において、約0.3mm程度の糸錆がみられ、試料cでは糸錆は発生していなかった。

代表的な糸錆の外観を Fig. 12 に示す<sup>3)</sup>。リップマークとクロスカット（腐食試験のために入れた人工欠陥傷）との交点付近から糸錆が発生していた。既述のようにリップマークでは、鉄、ケイ素が濃化しており、これが腐食の起点になりやすいと推定された。

以上の結果から、リップマークは耐食性に影響を与えることが明らかとなり、本開発の TRC 材を自動車用ボディパネル材に適用するには、リップマークの軽減あるいは除去が必要である、と判断した。

なお、リップマークの発生を抑制するためには、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铸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ことがわかった<sup>2)</sup>。

3.5 表面性状

前述のように TRC 材は、铸造後に表面切削をすることなく、そのまま冷間圧延や熱処理に供され、最終製品となる。そのため、铸造板の表面品質が最終製品に大きく影響を及ぼすと考えられる。また、自動車用ボディパネル材は、塗装後鮮映性や塗膜の密着性、塗装後の耐食性など、非常に厳しい表面品質が要求されている。そこで、TRC 材の表面特性と塗装後の外観品質の関係を

明確にした。

3.5.1 リップマークおよびストリーク<sup>2)</sup>

TRC 材では、表面にはリップマークおよびストリークが特徴的に現れる。これらの表面性状が電着塗装後の外観に及ぼす影響について調査した。Fig. 9 に示した TRC 材の铸造板の外観から、リップマークおよびストリークともに顕著に観察された。一方、電着塗装後では、リップマークは不鮮明であり、ストリークは電着塗装後も観察された。よって、リップマークは製品の外観への影響は少ないものの、ストリークは製品の外観への影響があるとみられる。ただし、塗装面の品質については、視覚的な要素が強く、また、その許容基準は車

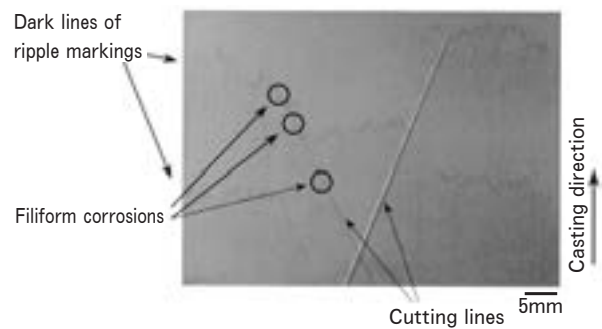


Fig. 12 Typical surface appearance of Sample (a) after cyclic filiform corrosion test for 90 cycles<sup>3)</sup>.

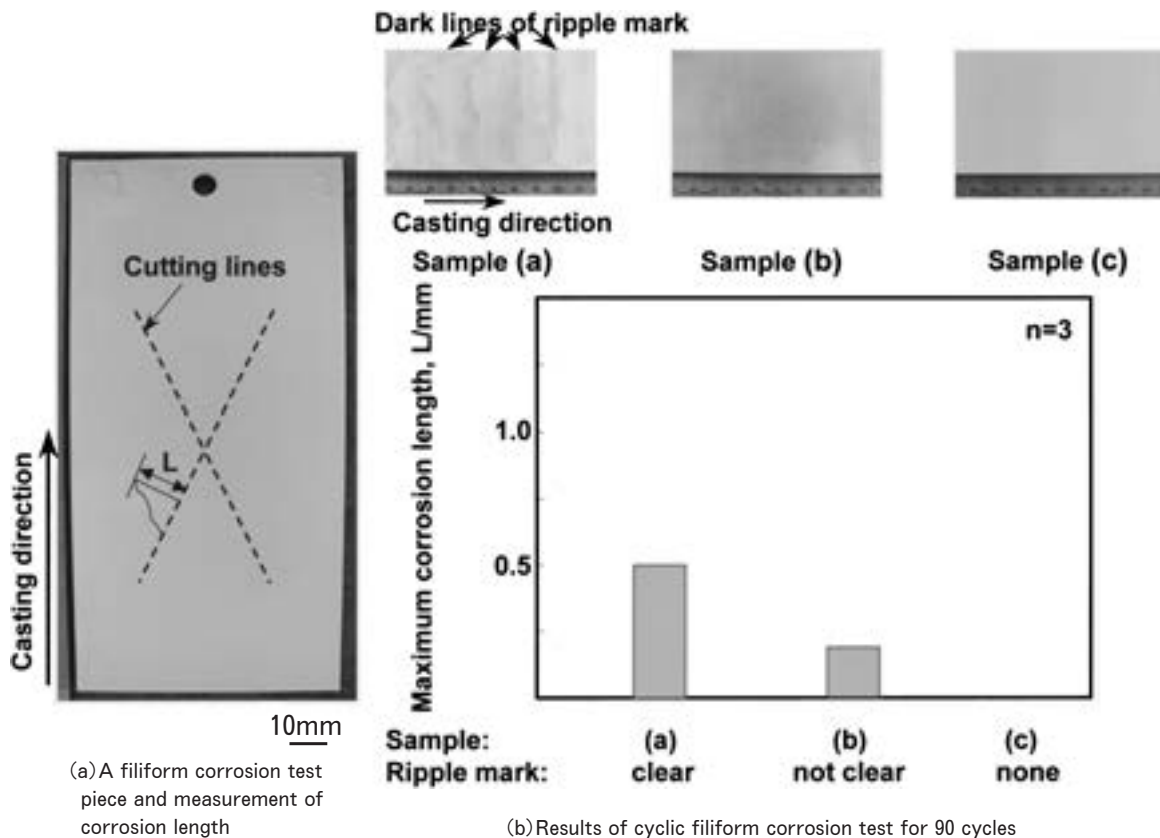


Fig. 11 Effect of ripple markings on filiform corrosion<sup>3)</sup>.

種や色により異なるため、実用においては、リップルマークについても注意が必要である。

なお、ストリークの発生原因の一つとして、鑄造板造塊中にノズル内で湯流れが一定でなくなり、凝固する位置に差が生じることが挙げられる。湯流れをできるだけ一定にするようノズルを変更したところ、ストリークを抑制することが可能であった。

### 3.5.2 中心線偏析<sup>4,5)</sup>

双ロールによる鑄造板の造塊の状況を示すロールパイト間のマクロ組織ならびに、その板厚中心部におけるミクロ組織を Fig. 13 に示す。中心線偏析は、板厚中心部が固液共存域と考えられる領域より、鑄造方向に沿って、直線的に連なって発生していた。この偏析は、Fig. 14 に示す EPMA による成分分析結果より、 $Mg_2Si$  や Al-Fe-Si 系金属間化合物相であると考えられる<sup>4)</sup>。

中心線偏析が発生している鑄造板を冷間圧延して T4 処理した後、引張ひずみ（プレス成形に相当）を与えると、Fig. 15 に示すように、鑄造方向と平行に、凹凸の筋模様が観察された<sup>5)</sup>。中心線偏析に対応する表面部分が凸になっていることによる。したがって、中心線偏析は表面品質に影響を及ぼすため、これを抑制する必要があると判断した。

鑄造速度およびセットバックを最適化し、凝固サンプルを浅くすることで、鑄造板がロールで圧下される際に板厚の中心まで凝固殻が進んでいる状態となる。このようにすることで、Fig. 16 に示すように中心線偏析の発生

を抑制することができた<sup>5)</sup>。

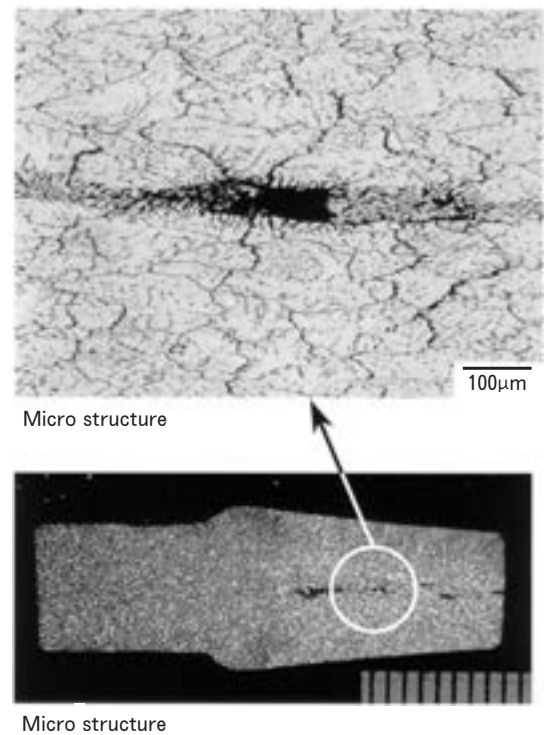


Fig. 13 Macro structure at bite between two rolls and micro structure at center of thickness in twin roll casting<sup>4)</sup>.

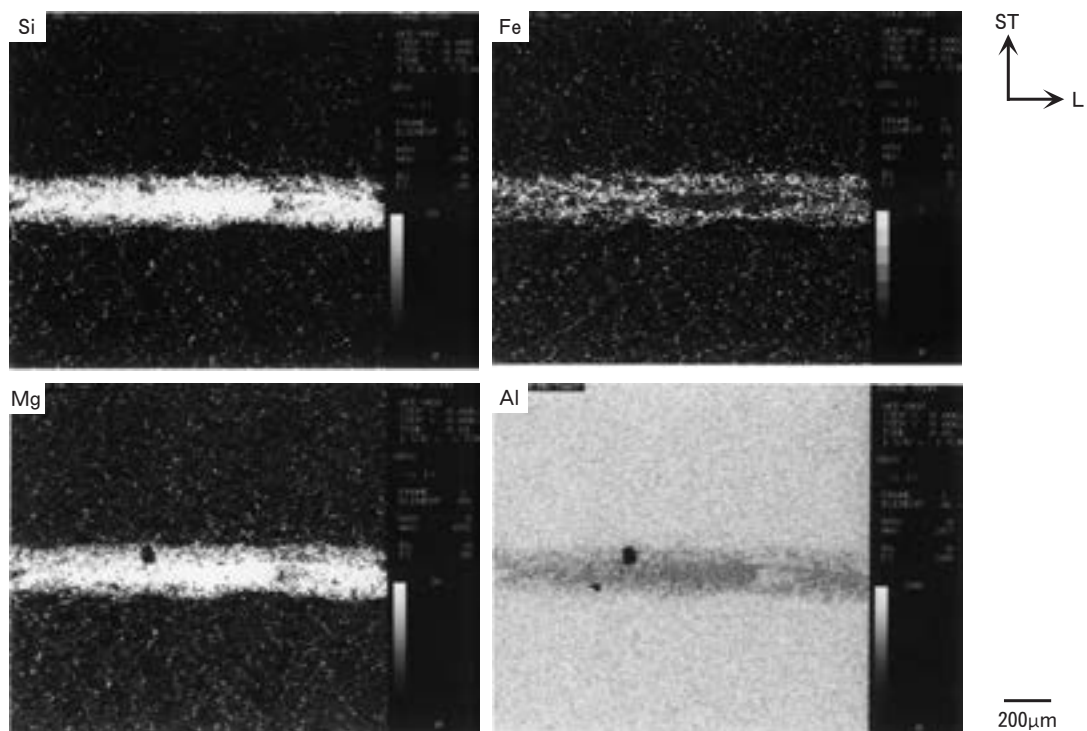


Fig. 14 EPMA mapping images of center line segregation in TRC strip<sup>4)</sup>.

#### 4. ま と め

自動車ボディ材の Body to Body リサイクル技術開発として、溶湯圧延法によりアルミニウム再生材中の鉄の許容量拡大技術開発を行い、以下の結果を得た。

(1) 鉄量を増加させた板材を溶湯圧延による鋳造板と DC 鋳造によるスラブからそれぞれ圧延と溶体化処理によって作製し、自動車ボディパネルに要求される特性(成形性、機械的性質、塗装焼付硬化性、耐食性、ヘム加工性、表面品質)について比較したところ、以下の通りであった。

- ① DC 材では、鉄量が 0.4% 以上で成形性、耐食性、ヘム加工性が低下した。
- ② 溶湯圧延による鋳造板から作製した板材 (TRC 材) は、鉄量が 0.4% でも上記の評価項目で鉄量 0.15% の DC 材と同等であった。
- ③ 鉄量が 1.0% の TRC 材では、耐食性とヘム加工性が鉄量 0.15% の DC 材よりも低下していた。

(2) 溶湯圧延によって得られた鋳造板を冷間圧延し、溶体化処理して得られた板材について、溶湯圧延による鋳造板に生じる欠陥の影響を調査したところ、以下のことを確認した。

- ① 塗装板を用いた耐食性試験の結果、リップルマークは糸錆の起点となる。
- ② 中心線偏析はプレス成形後の外観に筋模様として観察され、外観品質を低下させる。
- ③ ストリークは冷間圧延後も板材の表面に筋模様として残る。

(3) 溶湯圧延の条件を整えることで、リップルマーク、中心線偏析、ストリークといった欠陥が見られない鋳造板を得ることができた。

この技術開発は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の 3R プログラム中の助成金事業「アルミニウムの不純物無害化・マテリアル技術開発」の一環として実施された。

#### 参 考 文 献

- 1) 箕田 正, 内田秀俊, 渋江和久, 吉田英雄: 軽金属, **53-11** (2003), 523-527.
- 2) 江崎宏樹, 渡辺良夫, 上田 薫, 宇都秀之, 渋江和久: 軽金属, **56-5** (2006), 266-270.
- 3) 上田 薫, 江崎宏樹, 初野圭一郎, 渋江和久: 軽金属, **56-1** (2006), 51-55.
- 4) 江崎宏樹, 箕田 正, 上田 薫, 渡辺良夫: 軽金属学会第 107 回秋期講演大会概要 (2005), 37-38.
- 5) 江崎宏樹, 箕田 正, 上田 薫, 渡辺良夫: 軽金属学会第 108 回春期講演大会概要 (2005), 57-58.

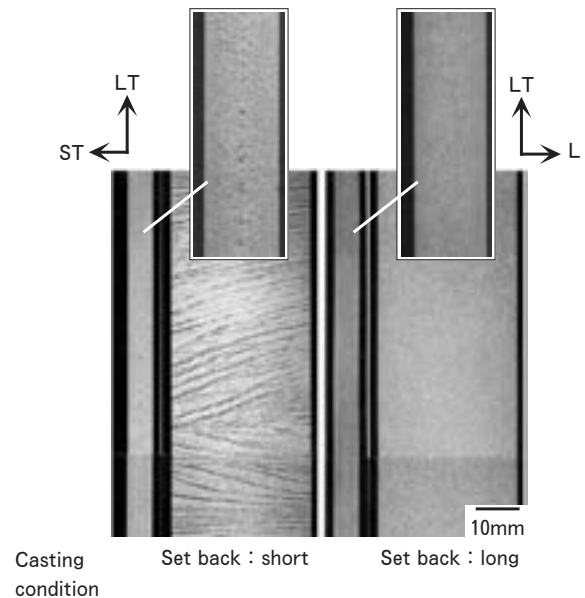


Fig. 16 Effect of casting condition on appearance of center line segregation in TRC strip (6016-0.4 mass%Fe), Cross section : Left...LT-ST, Right...L-LT<sup>5)</sup>.

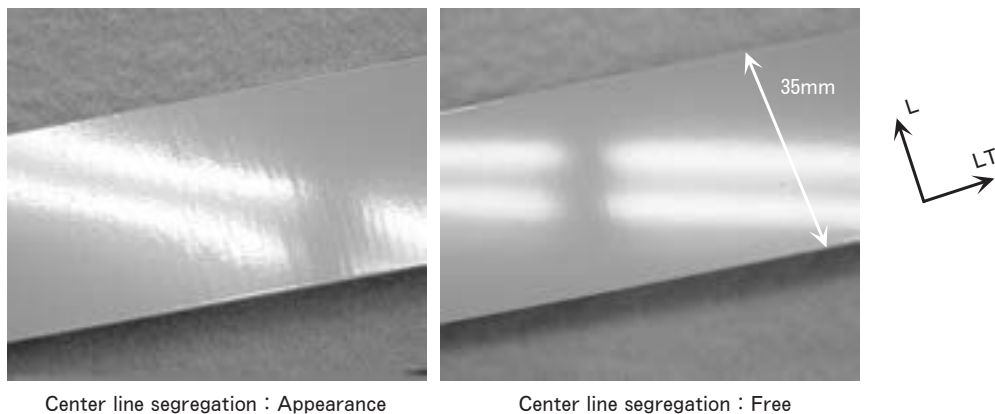


Fig. 15 Effect of center line segregation in TRC strip on surface appearance<sup>5)</sup>.

## 複動式摩擦攪拌点接合法の開発\*

熊谷正樹\*\* 青木健太\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 129-134

## Development of Adjustable Friction Stir Spot Welding

Masaki Kumagai and Kenta Aoki

The friction stir spot welding (FSSW) developed under an entirely new concept is highly evaluated today for its simple mechanical configuration and the excellent economy as compared with resistance spot welding. It had been used for numerous automotive manufacturing. The FSSW method stirs and joins together the upper and lower materials by pressing the pin (probe) into the materials while turning it and thus softening the materials by friction heat. Both joint strength and paint performance are sometimes effected by pin holes remained on the center of the joint after the FSSW operation. In the new FSSW method, the adjustable pin tool can operate the pin and shoulder independently of each other. After uniting the paired workpieces together, the tool pulls out the pin and fills up the pin hole by carrying on the rotation and pressurization of the shoulder. Moreover, the spring type pressure mechanism located on the outside of the shoulder serves to reduce the generation of flush. The upper sheet thickness from 1 to 3 mm can be joined by one adjustable pin tool alone. The joint without the pin hole by the tool has higher strength than that with the pin hole.

## 1. 緒 言

自動車のモノコックボディは抵抗スポット溶接で組み立てられることが多いが、アルミニウム合金板は鋼板に比べて電気および熱伝導率が高いため、大電流を短時間に流す必要があり、多くの電気代を要する。また、アルミニウム合金板は銅合金製の電極との共晶融解が激しく、電極寿命が短いという問題があった。抵抗スポット溶接に代わる接合法として、欧州で AUDI A2 等のオールアルミ車にレーザ溶接が用いられたが、溶け落ちや割れ等の継手品質の問題から日本では採用されていない。セルフピアシングリベットは固相接合であり抵抗スポット溶接に代わる有用な接合法であるが、鋼製のリベットを用いることからリサイクルやコストの点で課題が残る。

摩擦攪拌点接合 (Friction Stir Spot Welding) は重ね点接合の一種で、先端に上板厚よりやや長いプローブ

(ピン) を有し、その根元に広いショルダーを有するツールを、回転させながら重ねた板の表面にショルダーが当たるまで挿入し、プローブ周辺の金属が摩擦発熱により塑性流動し、上下の板を接合する方法である<sup>1)</sup>。この方法はアルミニウム合金の自動車ボデーへの使用に際して、従来の抵抗スポット溶接やセルフピアシングリベットに比べて大幅にコストを低減できるため、ドアやフード等のクロージャー部品に利用が進んできた。但し、これまでの一体式のツールでの重ね点接合では、上板厚によってプローブの長さを変えなければならないため、板厚が変わる度にツールの交換を必要とした。また、接合部中央の穴や周辺のバリが残るため継手強度に影響を与えたり塗装時に問題が生じる可能性があった。ここでは新たに開発したショルダーとプローブが別駆動する複動式ツール<sup>2,3)</sup>を用いて、穴およびバリを無くした継手を作製し、また同じツールで上板厚の異なる継手を作製し、それらの特性を調査した結果を報告する。

\* 軽金属溶接, 44 (2006), 560 に主要部掲載

\*\* 研究開発センター 第五部, 工学博士

\*\*\* OBARA株式会社 (OBARA Corp.)

## 2. 実験方法

供試材には、A6016-T4の厚さ1および2mmの自動車ボディシート用板とA6N01-T5の厚さ3mmの押出材を用いた。小型の複動FSW点接合ガンを作製し、まず厚さ1mm同士の母材で同じツールで穴およびバリの有無が異なる重ね接合を行った。Fig. 1に従来の一体式(Fig. 1(a))および本開発の複動式(Fig. 1(b))ツールによる重ね板接合の状況を模式的に示す。従来の一体式ツールでは、接合中に攪拌された母材がショルダーの外周部に溢れ出してバリとなり、接合完了とともにツールを抜き去ったあとにプローブと同様の形状の穴が残る。一方、本開発の複動式ツールでは、ショルダーの外周部にリング状のクランプがあるため攪拌された母材が溢れ出してバリが生じることは無く、ツールを抜き去るときにプローブを抜きながらショルダーを軸方向に別駆動させて攪拌された母材を押し込むので穴が埋まって無くなるのが特長である。

本実験では、Fig. 1(b)の複動式ツールにより得たものを継手A、次に複動式ツールを用いるがクランプを使用せず穴だけを無くしたものを継手B、さらに同じツールで従来の一体式ツールのようにショルダーとプローブの位置関係を保ちながら一体駆動させ、穴とバリを残したものを継手Cとした。複動式ツールのショルダー径は10mm、プローブ径は5mmとし、外周に設けたクランプの外径は16mmとした。まずクランプと裏当て(径16mm)で母材を挟み込み、プローブとショルダーの底面を同一面として母材表面に当接し、プローブを下板に0.3mm挿入されるまで差し込みながらショルダーを引き上げて、攪拌されて溢れ出したアルミニウムをショルダー下に溜めて、次にプローブを引き抜いてショルダー

を母材表面に押し込むことにより、穴に塑性流動したアルミニウムを押し戻して平坦に埋めて接合を完了した。

Fig. 2に穴もバリも無い継手の接合過程でサンプリングした継手の、表側外観および断面マクロ組織を示す。プローブの差込みによって押し上げられた塑性流動した固体のアルミニウムが、ショルダーの押し込みによってプローブを抜いた後の穴に流動して穴を塞ぐ様子が明瞭である。プローブおよびショルダーの回転数はいずれも1500rpmとし、裏当てからの距離を検知することにより差込み深さを制御した。クランプは回転させないで、押し付け力は接合中に母材から離れないようバネにより荷重で制御した。接合時間はいずれも1秒となるように条件設定した。

また、上板の厚さを2および3mmに変えて同じツールで接合前にプローブの突き出し量を変えることにより接合を行った。穴とバリを無くした継手はクランプを使用せず、ショルダーとプローブを一体駆動させ接合を行った。いずれも接合深さはプローブ先端が下板に0.3mm挿入される状態までとした。

継手の評価は、光学顕微鏡による組織観察、引張剪断および十字引張試験、剪断疲労試験にて行った。引張試験片の形状および方法はJISに準じた。3枚重ねの継手の引張試験片において、中板と下板の継手強度を得る時には、短冊で上板と中板を完全に重ね、下板のみをずらし、または交差させて重ね接合した継手を用いた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 穴とバリを無くした継手

Fig. 3に1mm板同士の重ね継手の表側の外観および断面を示す。穴もバリも無い継手Aは表面の凹凸が

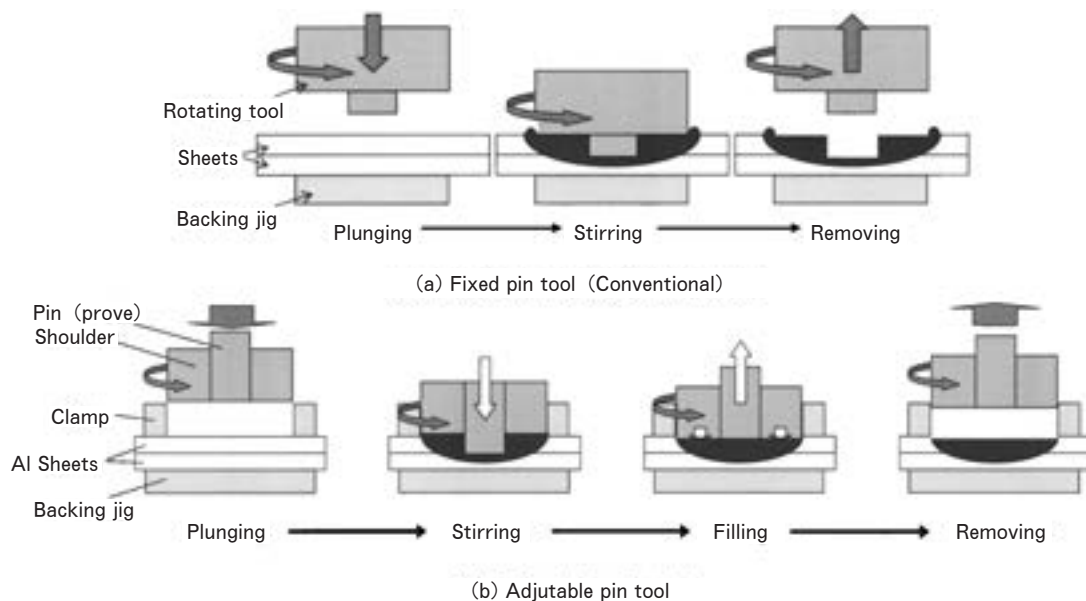


Fig. 1 Welding method.

0.15mm 以下でほぼ平坦であった。裏側は一体式ツールの場合で知られているのと同様に平坦であった。継手 B は中央の穴は無いが、クランプによる外周部の押さえが無いため、またショルダーの差込み深さがやや大きかったこともあり、周辺のバリが顕著であった。継手 C は穴もバリも残っており、従来の一体式ツールを用いた FSW 点接合とほぼ同等の外観であった。一方、断面については、それぞれ下板まで攪拌され元の界面の酸化皮膜も十分分断されており、欠陥も見られなかった。継手 A では界面が攪拌されているにも関わらず、表面がほぼ接合前の状態に近く平坦であった。継手 A の表面が母材とほぼ同じ平面であるのに対し、バリが残る継手 B は穴を埋めるためにショルダーの押し込み量が多く 0.3mm 以上となった。この点については接合条件をさらに適正化することにより改善できる。継手 C ではツールとほぼ同じ形状の穴が残っており、穴の周辺の塑性流

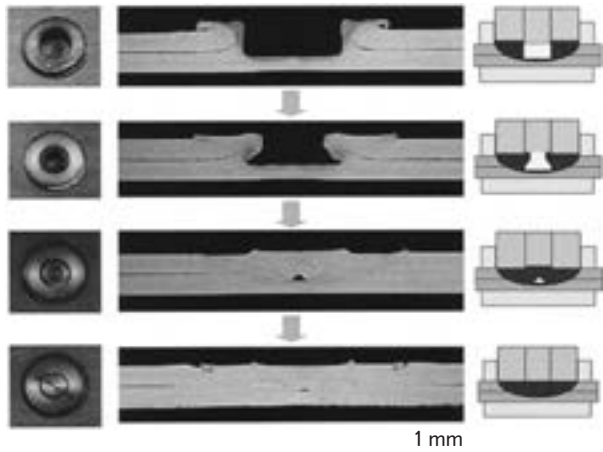


Fig. 2 Welding process of adjustable FSSW.

動が生じた部分で接合強度が決まるのが判る。

Fig. 4 に攪拌部から界面の未接合部へ至る部分のエッチング後の断面組織を示す。穴もバリも残る継手では、未接合部から上板方向に分断された酸化皮膜が流動したフックと呼ばれる組織が見られる。一方、その他の継手では分断された酸化皮膜は上下に細かくジグザグになっているが水平に攪拌部に至っている。これは、従来法では攪拌によりバリとしてショルダー外周部に放出される母材が、本法では攪拌部に押し戻され、穴を埋めるだけでなく接合界面での下板側への圧力を上昇させて酸化皮膜の分断を促進したと考えられる。

Fig. 5 に継手の剪断および十字引張試験結果を示す。全ての継手において、引張剪断荷重は抵抗スポット溶接継手の JIS-A 級平均値 2 kN を大きく上回った。この差は、抵抗スポット溶接のナゲット径に対し、界面における攪拌部の径が大きかったことが原因と考えられるが、抵抗スポット溶接のボンド部とは未接合部から攪拌部に

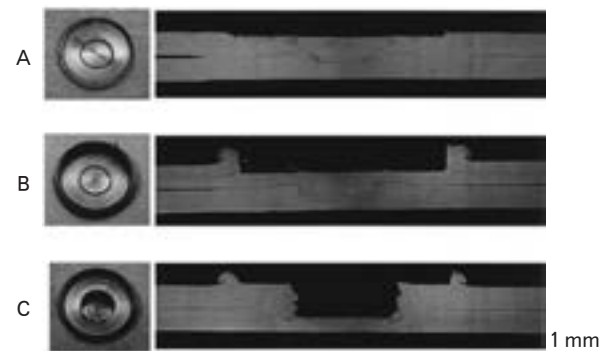


Fig. 3 Cross section of joints.

A : Full-refill, B : No hole, C : With hole and flush.

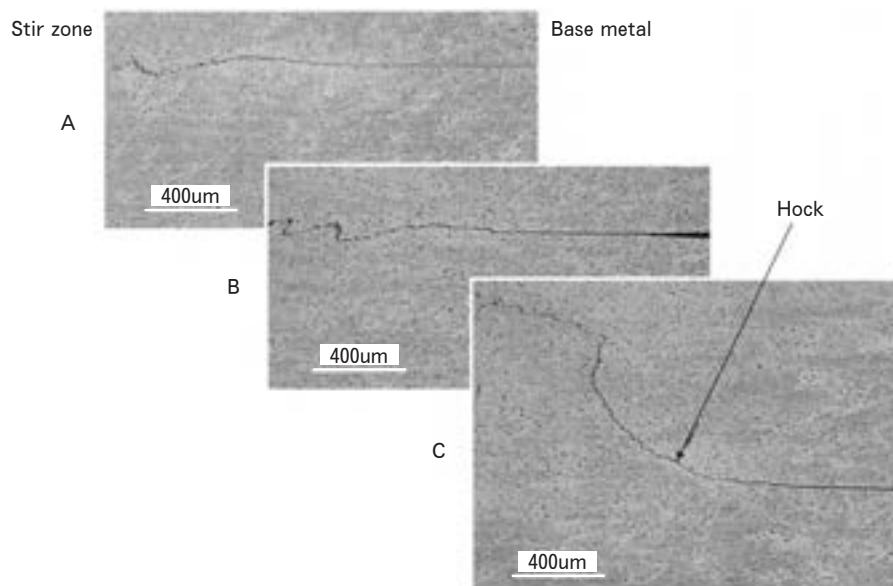


Fig. 4 Microstructure between stir zone and base metal.



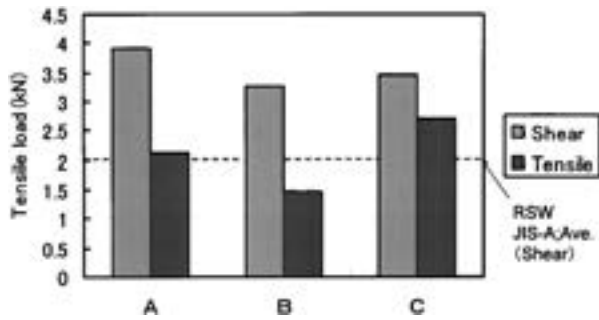


Fig. 5 Tensile strength of joints of A6016-T4 sheets at 1 mm thickness.

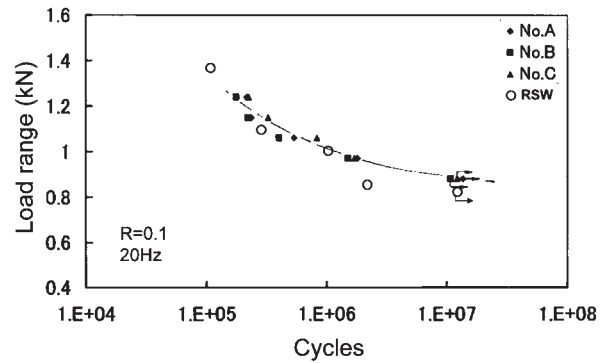


Fig. 8 Fatigue test result of joints of A6016-T4 sheets at 1 mm thickness.

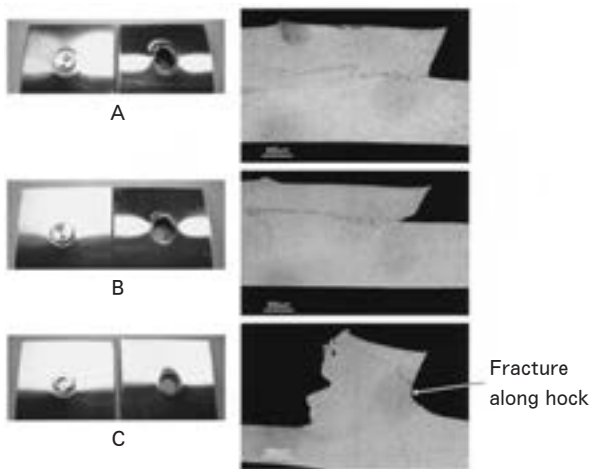


Fig. 6 Appearance and microstructure of joints after shear test.

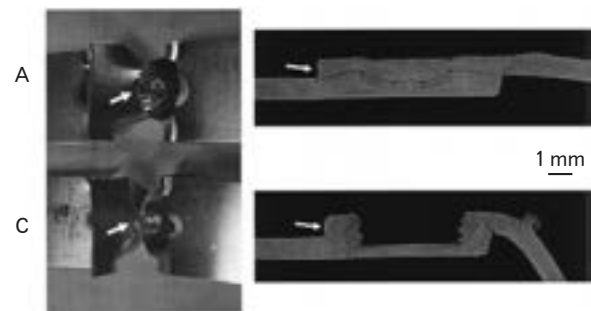


Fig. 9 Appearance and macrostructure of joints after fatigue test.

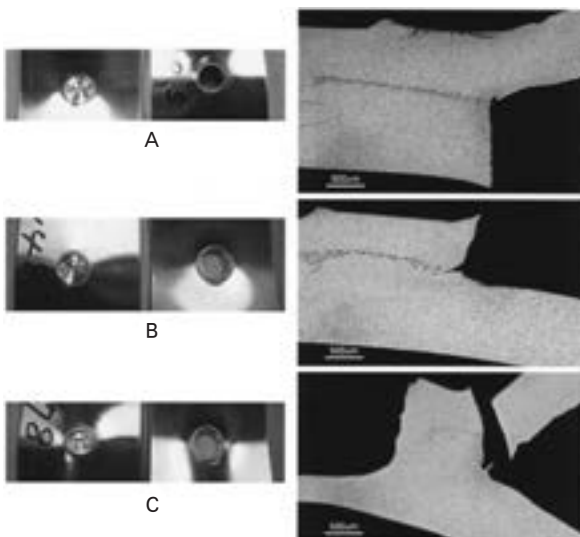


Fig. 7 Appearance and microstructure of joints after cross tension test.

至る組織が異なるため、接合面積のみの比較はできない。Fig. 6 に引張剪断試験後の試験片の外観および断面組織を示す。破断は界面の未接合部から接合部外周の母材表面にかけて生じており、継手 C は途中までフックに沿っ

て破断していた。フックが顕著になると、未接合部が上板側に曲がり継手強度に寄与する上板厚が減少するので望ましくない。この板厚では継手 A, B および C とも破断位置がほぼ同じショルダー当接面上であり、大きな継手強度の差はみられなかった。Fig. 7 に示す十字引張試験後の試験片においても、破断は界面の未接合部から接合部外周の母材表面にかけて生じており、穴もバリも無い継手 A は下板が大きく栓抜け破断する状態であった。それぞれの継手はショルダーに当たる部分あるいは下板表面に母材を同様の円形に引き破るよう破断が伝播しており、ほぼ同じ継手強度になったものと考えられる。継手 B はショルダーの差込みが深く、上板が薄くなった分、剪断および十字引張試験で継手強度が低かった。

Fig. 8 に剪断疲労試験の結果を示す。継手 A, B および C の疲労強度は同等であった。Fig. 9 に疲労試験後の試験片の外観および断面組織を示す。いずれの継手も攪拌部端の未接合部から板表面方向に円弧状に破断が生じており、ほぼ同じ疲労強度であったと考えられる。これらの結果は、同様の母材の抵抗スポット溶接継手の疲労強度とほぼ同じであったが、強度のばらつきは FSW 点接合の方が小さかった。

### 3.2 板厚の異なる継手

同じツールを用いて、上板厚を 2 および 3 mm とし穴とバリが無くなるように接合した継手も、表面の外観

は上板厚が 1 mm の時と同様で、断面を見ると下板まで十分に攪拌されていた。代表的なものとして、Fig. 10 に上板厚を 3 mm とした時の穴とバリを無くした継手 A と、穴とバリを残した継手 C の断面をそれぞれ示す。攪拌部の外径に大差はないが、穴が無いほうが攪拌域が広く有利であると考えられた。穴を無くした継手 A にはプローブが達した最下面中央に埋まりきっていない穴が残る場合があった。

Fig. 11 に上板厚が 1 ~ 3 mm の範囲で穴とバリの有無が継手の引張剪断荷重に及ぼす影響を示す。穴とバリを無くした継手において、上板厚が 2 mm の時の引張剪断荷重は 3.4kN、上板厚が 3 mm の時の引張剪断荷重は 4.1kN であり、厚さ 1 mm 同士の継手 A とほぼ同様の継手強度で 1 mm の下板母材で破断した (Fig. 12)。いずれも未接合部から攪拌部に至る部分から、下板表面にかけて破断していた。穴もバリも残る上板厚が 3 mm の継手の引張剪断荷重は 2.3kN で、継手強度としては抵抗スポット溶接よりも若干高かったが穴の底面外周で破断した。この結果から、穴を残さずバリも出さないで接合すると、界面の接合面積が増えるため有利であると考えられる。上板が厚くなると穴の有無で破断経路が異なってくるため、穴を無くすことにより疲労強度も改善されるものと考えられる。2 mm 同士あるいは 3 mm 同

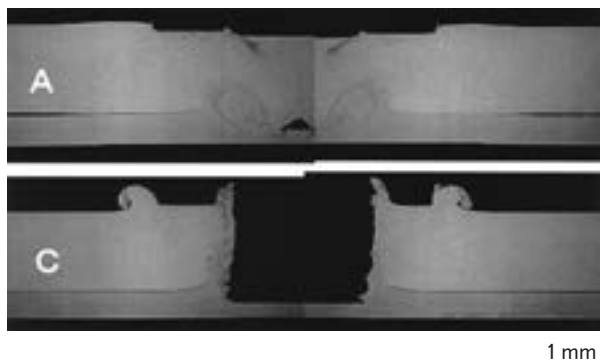


Fig. 10 Macrostructure of joints of 3 mm/1 mm sheet thickness.

士の継手では、下板が栓抜け破断するにはさらに大きな応力を要するため、穴もバリも無くした本接合法はさらに有利である。

### 3.3 3枚重ねの継手

従来の一体式 FSW 点接合では、3枚重ねの接合はショルダーの摩擦発熱の効果が下板まで伝わりにくく、中板と下板の十分な攪拌が難しいといわれている。Fig. 13 に厚さ 1 mm の板 3 枚を重ねて穴とバリを無くした接合を行った結果を示す。上板と中板の引張剪断荷重は 3.5kN、下板と中板の引張剪断荷重は 3.1kN であり、いずれの界面も十分な継手強度を有していた。本法を用いることにより、表面にバリとして排出されるはずの塑性流動したアルミニウムが母材に押し戻され、穴を埋める際に下板と中板の界面の攪拌部を大きくして継手強度を改善する効果があると考えられる。

### 3.4 複動式 FSW 点接合ロボット

本開発技術を実用化するためには、自動車の組立ラインで使用するロボットに搭載し、プレス成形してやや曲率を帯びた板部品同士の接合をも可能にすることが求められる。Fig. 14 に開発した複動式 FSW ロボットガンの外観を示す。ガンは押圧機構を有する回転モーターとツール軸、裏当てからなり、ツールは外径 16mm のクランプの中に、ショルダーおよびプローブが内蔵されている。懐の形状は一体式の FSW 点接合ガンとほぼ同じであり、ヘッド部がやや大きい程度で、質量もさほど変

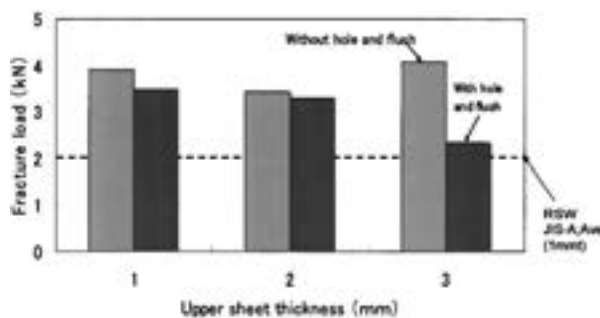


Fig. 11 Influence of upper sheet thickness on joint strength of with/without hole and flush.

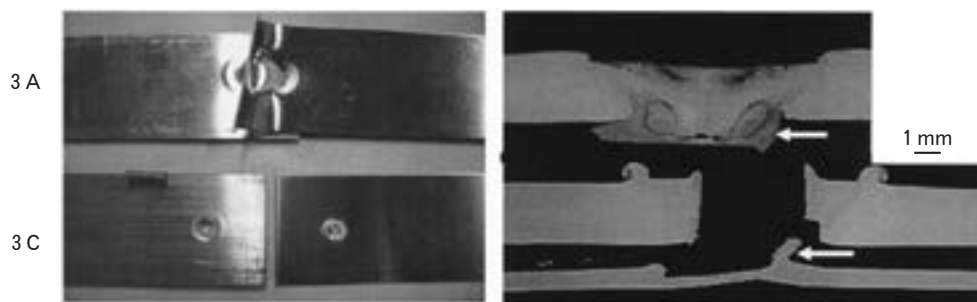


Fig. 12 Appearance and macrostructure of joints of 3 mm upper sheet thickness of after shear test.

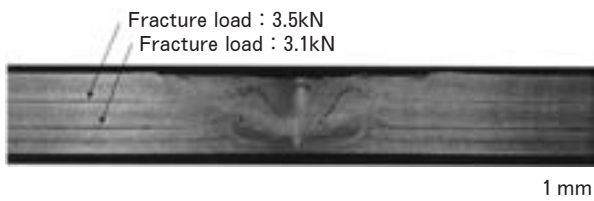


Fig. 13 Macrostructure of lap joint on 3 sheets with adjustable pin tool of A6016-T4 sheets at 1 mm thickness.

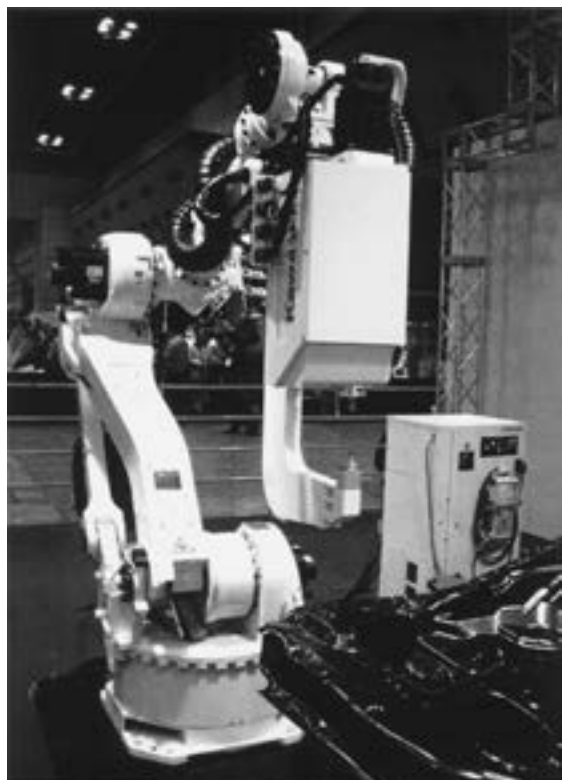


Fig. 14 Robotic friction stir spot welding machine with adjustable pin tool gun.

わらない。このロボットガンは2005年の国際ロボットショーで既に公開されており、さらに改良されてメンテナンス無しで2000打点を超える連続打点性を有することを確認し、継続してツール寿命を見極めていっているところである。今後、自動車だけでなく、鉄道車両、航空機、建築、IT等の各分野で広く活用されることを期待する。

#### 4. 結 言

- (1) 複動ツールを用いることにより、穴または穴とバリの無いFSW重ね点接合継手の作製が可能であり、それらの継手は十分な静的および疲労強度を有していた。
- (2) 複動ツールを用いることにより、同じツールで上板が1～3mmの範囲で十分な強度を有する重ね点接合継手を作製することが可能であることを確認した。
- (3) 複動ツールを用いることにより作製した、3枚重

ねの穴とバリの無いFSW重ね点接合継手は十分な継手強度を有することを確認した。

(4) 複動式ロボットガンの製作を行い、実用性を確認した。

#### 5. 謝 辞

複動式FSW点接合ロボットの作製にあたり、多大なご協力をいただきました川崎重工業株式会社の諸氏に、厚く御礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) 熊谷正樹, 田中晃二: 軽金属学会第102回春期大会講演概要, (2002), 247.
- 2) 熊谷正樹, 青木健太: 溶接学会第76回秋季全国大会講演概要, (2005), 98.
- 3) 日本国特許3709972号, (特願2000-75666).

# 熱交換器用内面溝付き銅管の非破壊検査における 渦電流解析の適用

武藤伸之\* 森 憲亮\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 135-139

## Fundamental Approach of Eddy Current FEM Analysis in Non-destructive Inspection for Inner Grooved Copper Tubes

Nobuyuki Mutoh and Kazuaki Mori

This paper presents examples of basic applications in which commercial software has been used to gain a better understanding of eddy current testing (ECT) of nondestructive testing (NDT) and a sophisticated designing of their testing probes for the inspection of inner grooved copper tubes with higher heat exchange performance. The software based on 3D finite element method (FEM) has been used to analyze eddy current testing problems, resulting in detail understandings of ECT and development of a high-performance ECT probe. Decreasing the wall thickness of the tubes as reducing the weight of heat exchanger in market demands and severing expansion ratio of the tubes in mechanical expansion lead to decreasing the harmful defect size, resulting in need of high sensitive ECT with high-performance probe.

### 1. はじめに

ルームエアコンの小型化、省エネ化に伴い、その主要部品のひとつである熱交換器の内面溝付き銅管の伝熱性能向上および軽量化が求められ、薄肉化および細径化がすすんでいる<sup>1~3)</sup>。また、冷媒がフロン R22 から R410A (Methylene Fluoride および Pentafluoroethane を 50wt% 混合した冷媒) に代わり、動作内圧が高圧/低圧 = 3MPa/1MPa と従来の 1.5 倍に増加し、より耐圧や耐リーク性が求められるようになっている。熱交換器組立てにおいて、内面溝付き銅管は、内挿プラグで機械的に 5~6% 拡張され、アルミニウムフィンに密着させられる。また、管端は、U ベンド管はめ込みのため、20~30% の厳しいフレア加工が施される。このため、薄肉化は、わずかな表面疵でもそれが起点となって割れに進展する危険性を増大させるため、銅管内外面の表面疵に対する品質要求はますます厳しくなっている。

当社では、熱間押出、冷間圧延、抽伸 (数パス)、中

間焼鈍、転造、非破壊検査、コイル状巻取り、最終焼鈍および梱包の工程を経て、内面溝付き銅管を製造している。銅管の表面欠陥については、渦流探傷によるオンライン非破壊検査を全長にわたり行い、品質保証を行っている。管の渦流探傷は、Fig. 1 に示すような方法に分類され、その特性に応じて方法が選択される。当社の銅管オンライン検査における探傷方法は、貫通型に加え、上置型を併用している。上置型は、上置コイルを管周方向に周回させて探傷する方法で、貫通型では検出し難い、管軸方向に連続するスクラッチ疵等を検出するために、補完的に適用されている。

以上のように銅管表面疵の探傷検査において検出性能の向上がますます求められているが、検出性能の高い市販探傷器においても、検出困難なレベルになりつつある。そこで、自社で探傷器の性能向上をすすめることとし、その手法として、探傷感度に最も影響すると考えられる探傷プローブに着目し、その改良を行った。なお、回路接続構成に互換性をもたせることで既存の検査設備を活用でき、投資コストを抑えることができる。探傷プローブ開発において、試作評価を試行錯誤する従来の改良方

\* 研究開発センター 第三部

\*\* 伸銅所技術部 生産技術室

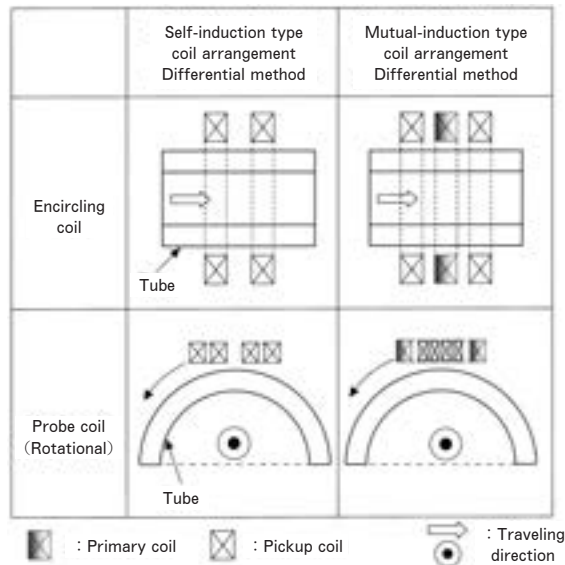


Fig. 1 Typical ECT method of the tube

法では、時間及びコストが多分に掛かるばかりでなく、探傷コイルと電子回路とのマッチングの影響により精度の高い実験データが得られ難いなどの問題があった。そこで、有限要素法 (FEM) による渦電流解析を用いたシミュレーション<sup>4)</sup>を渦流探傷問題に適用し、プローブの理論設計を行い、試作・評価を行った。本報では、貫通型の改良検討過程における基礎的な解析事例を主として紹介した。

## 2. 渦電流 FEM 解析

基本の電磁場方程式は式(1)、(2)で示される。

$$\text{rot}H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (1)$$

$$B = \mu H \quad (2)$$

式(1)、(2)において、磁気ベクトルポテンシャル  $A$  を用いて、磁束密度  $B$  を  $B = \text{rot}A$  と表し、 $H$  を消去すると、式(3)が得られる。

$$\text{rot}\left(\frac{1}{\mu}\right)\text{rot}A = \left(J + \frac{\partial D}{\partial t}\right) \quad (3)$$

渦流探傷では、一般的に数 kHz から 1MHz の探傷周波数を用いるため、このような低周波数領域では、変位電流  $\partial D/\partial t = 0$  とおける。従って、渦流探傷を対象とする系では、式(3)を変形して次式の支配方程式で表すことができる。

$$\sigma\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right) + \text{rot}\left(\frac{1}{\mu}\right)\text{rot}A = J_0 \quad (4)$$

渦流探傷は金属管が比較的高速で移動するラインに適用され、欠陥信号の周波数帯域は、検出コイル比較幅および欠陥の大きさから、数 kHz 以下と探傷周波数に比較して十分に小さい場合が多い。このような系では、取扱いが比較的容易となる、定常状態を解析する渦電流解析 (周波数応答解析) で十分に対応できると考えられ、市販の周波数応答解析を行うソフトウェアを解析シミュレーションに適用した。

本系では、探傷周波数が時間的変化せず一定で、 $A = A \cdot e^{j\omega t}$  とおけるため、式(4)は、次式で表すことができる。

$$j\omega\sigma A + \text{rot}\left(\frac{1}{\mu}\right)\text{rot}A = J_0 \quad (5)$$

従って、系の離散方程式は次の式(6)で示され、実際のモデルにそった計算が実行される。

$$\sum_{\alpha} w_{m\alpha} \sum_{\beta} (C_{\alpha\beta} A_{m\beta} + K_{\alpha\beta} A_{m\beta}) = \sum_{\alpha} w_{m\alpha} F_{\alpha} \quad (6)$$

$$C_{\alpha\beta} = \int_{V_m} j\omega\sigma N^{\alpha} N^{\beta} dV$$

$$K_{\alpha\beta} = \int_{V_m} \frac{1}{\mu_0} \text{rot}N^{\alpha} \text{rot}N^{\beta} dV$$

$$F_{\alpha} = \int_{V_m} N^{\alpha} J dV$$

ここで、 $N$  は内挿関数ベクトル、 $w$  は任意の関数である。また、 $V_m$  は各要素、 $V$  は領域を表し、 $m$  : 要素番号、 $\alpha, \beta$  : 辺番号を示す。要素内の任意点の各ポテンシャル  $A$  は、内挿関数ベクトル  $N$  と各要素辺 (エッジ) のベクトルポテンシャル  $\{A\}_e$  により次式のように示される。

$$A = \{N\}^T \{A\}_e \quad (7)$$

なお、要素は 8 節点、12 辺のアイソパラメトリック要素である。

従って、式(6)の代数連立方程式を解き、モデル系全体のベクトルポテンシャル  $A$  を求めることで、磁束密度分布が得られ、任意の閉ループを貫く磁束  $\phi$  を計算することができる。この値は、コイル 1 ターンあたりの磁束  $\phi$  であり、次式によってコイルに誘導される電圧  $V$  を求めることができる。

$$V = -n \frac{d\phi}{dt} = -j2\pi n f \phi \quad (8)$$

ここで、 $n$  : コイルターン数、 $f$  : 探傷周波数、 $j$  : 虚数

渦流探傷における基本形では、差動形に接続された2つの検出コイルの電圧差を検出するため、各コイルを貫く磁束の差を式(8)で電圧に変換する。または、各コイルに誘導される電圧差を求めて、探傷器入力を計算することができる。

電磁場をFEM解析する場合、力学問題を解く場合と異なり、空間も全て要素としてモデルに組み込み、計算しなければならない。従って、励起コイルがつくる電磁場の影響範囲を考慮してモデルを作成することが必要である。また、欠陥の有無にかかわらず、差動形検出コイル間には対称にメッシュをつくることや渦電流でみられる表皮効果を考慮して表層近傍はメッシュを細分化するなど、特有のモデルづくりが必要とされる。

### 3. 貫通型渦流探傷における FEM 解析 および実験結果

探傷コイルと銅管との間の電磁気現象をFEM解析を用いて計算し、差動形検出コイル間の通過磁束差  $\Delta\phi$  が大きくなるように、すなわち検出感度が高くなるように、コイル寸法、コイル配置および探傷周波数を求めて、高感度化を図った。

まず、貫通型渦流探傷の基礎特性を把握するために、Fig. 2 に示したように、欠陥の無い銅管が中心を貫いた励起コイルと検出コイル1組の構成において、コイル間の誘導特性を解析するとともに、誘導電圧測定を行い、比較して解析計算の有効性を調査した。Table 1 に、励起/検出コイル平均径を  $D$  として規格化した各寸法を示した。探傷周波数  $f = 64\text{kHz}$ 、励起コイル電流  $I_E = 1.2\text{AT}$  とした。FEM 解析モデルは3次元1/2モデル、要素数約22000エレメントで作成した。検出コイルのターン数  $n = 81$  ターンとし、解析で得られた磁束  $\phi (= \sqrt{\phi_r^2 + \phi_i^2})$  から誘導電圧を求めた。測定実験は、前掲 Fig. 2 に示したように、発振器 (WAVETEK395)

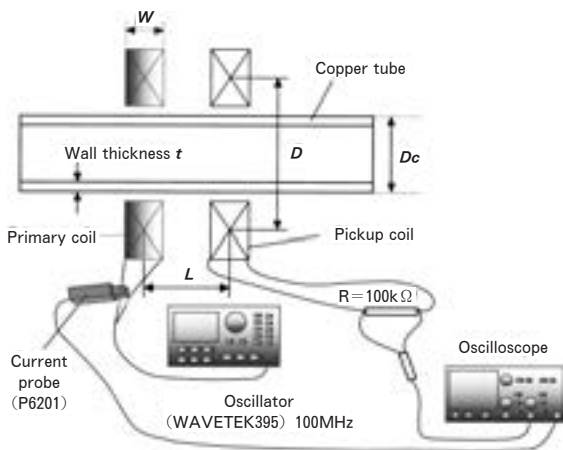


Fig. 2 Induction measurement experiment with fundamental encircling coil arrangement

を励起コイルに接続して、電流プローブ (P6201) で電流を観測しながら、電流が一定になるように調整し、一方、検出コイルに抵抗  $100\text{k}\Omega$  を直列に接続して、コイル両端に誘起される電圧をオシロスコープ (TEKTRONIX TDS410A) で測定した。

Fig. 3 にコイル間距離  $L$  を変えたときの誘導電圧の計算値および実測値を示した。また、磁束  $\phi$  の計算結果を併せて示した。実測値とFEM解析による計算結果がよく一致した。誘導された磁束  $\phi$  のオーダーは規格化したコイル間距離  $L/D < 0.5$  の領域において、 $2 \sim 16 \times 10^{-8} \text{Wb/turn}$  程度であった。

次に、Fig. 4 に示したような相互誘導形自己比較方式貫通コイルについての解析例を示した。ただし、本報で扱うこの貫通コイルは、前掲 Fig. 1 に示したコイル配置において、両側の差動検出コイルが励起コイル (1次) に、中央の励起コイルが検出コイル (2次) に置き替わった変形タイプである。この貫通コイルにおいて、コイル間隔を変えてモデルを作成し、解析した。解析モデルは、3次元1/2モデルで、その大きさは約49600エレメントとした。コイル間隔が変わってもメッシュが同じになるよう調整した。解析モデルの主要諸元を Table 2 に示した。2つの励起コイルの電流方向は反対方向とした。欠陥は管壁を貫通する角孔とし、一方の励起コイル中央に一致する位置に配置した。Fig. 5 に欠陥検出感度に及ぼすコイル間隔  $L$  の影響を計算した結果を示した。平均

Table 1 Normalized size of the coils arrangement of fundamental induction test

Primary / Pickup coil	Outer diameter	$1.24 \cdot D$
	Inner diameter	$0.76 \cdot D$
	Width	$0.04 \cdot D$
	Average diameter (= Rod dia.)	$D$
Copper tube	Outer diameter	$0.62 \cdot D$
	Wall thickness	$0.027 \cdot D$

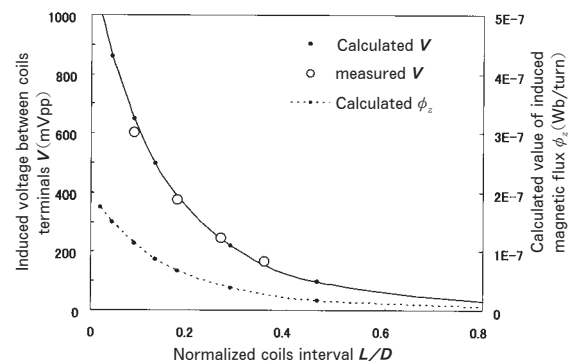


Fig. 3 Instruction characteristics with the encircling coil

コイル径  $D$  を 1.24 倍した場合および探傷周波数を 1/2 にした場合も併せて示した。なお、横軸は、規格化コイル間隔  $L/D$  を用いて示した。磁束差  $\Delta\phi$  は、検出コイルで検出する磁束  $\phi$  に対し、非常に小さく、 $\Delta\phi/\phi = 10^{-4}$  のオーダーであった。このように渦流探傷では、欠陥有無による磁束変化が非常に小さい。この解析計算結果から、以下に示した知見が得られた。

- 1) 検出感度は、規格化コイル間隔  $L/D = 0.13$  で最大の  $\Delta\phi$  を呈し、最適値が存在した。
- 2) 1/2 探傷周波数では、 $\Delta\phi$  最大が 1.6 倍と増加し、最大の  $\Delta\phi$  を示す  $L/D$  は上述とほぼ同じコイル間隔であった。
- 3) 1.24 倍の平均コイル径では、 $\Delta\phi$  は 1/2.6 と減少し、最大の  $\Delta\phi$  を示す  $L/D$  は、0.22 と 1.6 倍程度増加した。次に、上述の結果を理解するために、前掲 Fig. 5 中に記載した点 A, B, C, D に対応した条件での銅管の渦電流密度分布 (1/2 モデル半割,  $\phi_{\text{real}}$ : スケール最大  $4 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  とした) を Fig. 6 に表した。なお、中央の検出コイルの表示は省き、 $\phi$  を計算するリング状仮想ロッ

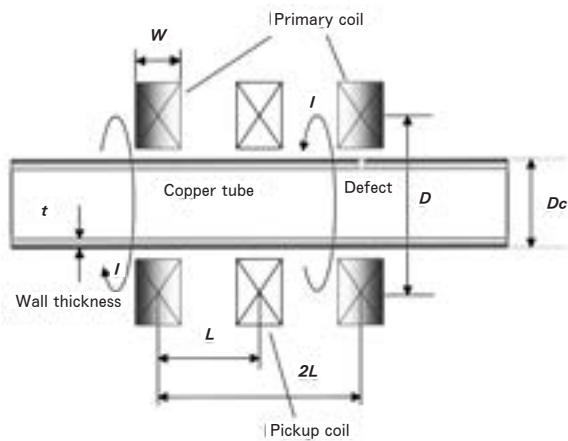


Fig. 4 ECT coil arrangement applied FEM analysis model

ドのみを表示した。この図から分かるように、点 C→B→A と励起コイル同士が近づくと各コイル下での渦電流密度は減少し、一方、前掲 Fig. 4 に示したように検出される磁束  $\phi$  は指数関数的に増加する。励起コイル同士が近接すると渦電流密度が低下するのは、励起コイル間の打ち消し作用が働くためである。従って、銅管に誘導される渦電流密度および検出磁束は、コイル間隔によって相反する変化を示すため、両者のバランスで最も検出感度が高い位置が生じ、前掲 Fig. 5 のような特性になったと考えられる。

次に、点 B 及び点 D の比較において、同じコイル間隔でも探傷周波数の高い方が、表皮効果のため電流密度は増加するが、欠陥有無での渦電流密度差が小さくなり、欠陥検出感度が低下した。FEM 解析は、以上のように渦電流の現象を図示して見ることができると、渦流探傷に対してより理解を深めることができる利点がある。

そこで、モデルに即した渦流探傷コイルを試作し、渦流探傷器に接続して探傷実験を行った。等価の貫通孔を欠陥として測定した。渦流探傷器の信号処理回路は、一般に、前置増幅器、位相検波回路、フィルタ、バランス回路、主増幅器、移相器及び出力回路からなる (デジタ

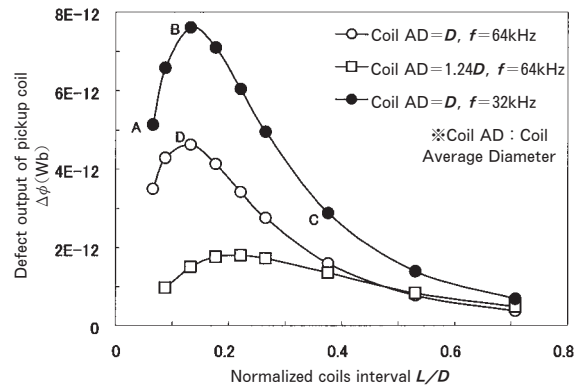


Fig. 5 Influence of coil interval on defect detection sensitivity

Table 2 Normalized size of the FEM analyzed ECT model

Primary / Pickup coil	Outer diameter		$1.24 \cdot D, 1.5 \cdot D$
	Inner diameter		$0.76 \cdot D, 1.0 \cdot D$
	Width		$0.04 \cdot D$
	Average diameter (= Rod dia.)	$D$	$D, 1.24 \cdot D$
Copper tube	Outer diameter	$D_c$	$0.62 \cdot D$
	Wall thickness	$t$	$0.027 \cdot D$
Defect through hole		$w \times L_d$	$1.0 \cdot t \times 1.7 \cdot t$
Testing Frequency (kHz)		$f_0$	32
Excite current $\times$ coil turns (AT)			6.9
Conductivity of copper tube (S/m)		$\sigma$	$4.64 \times 10^7$

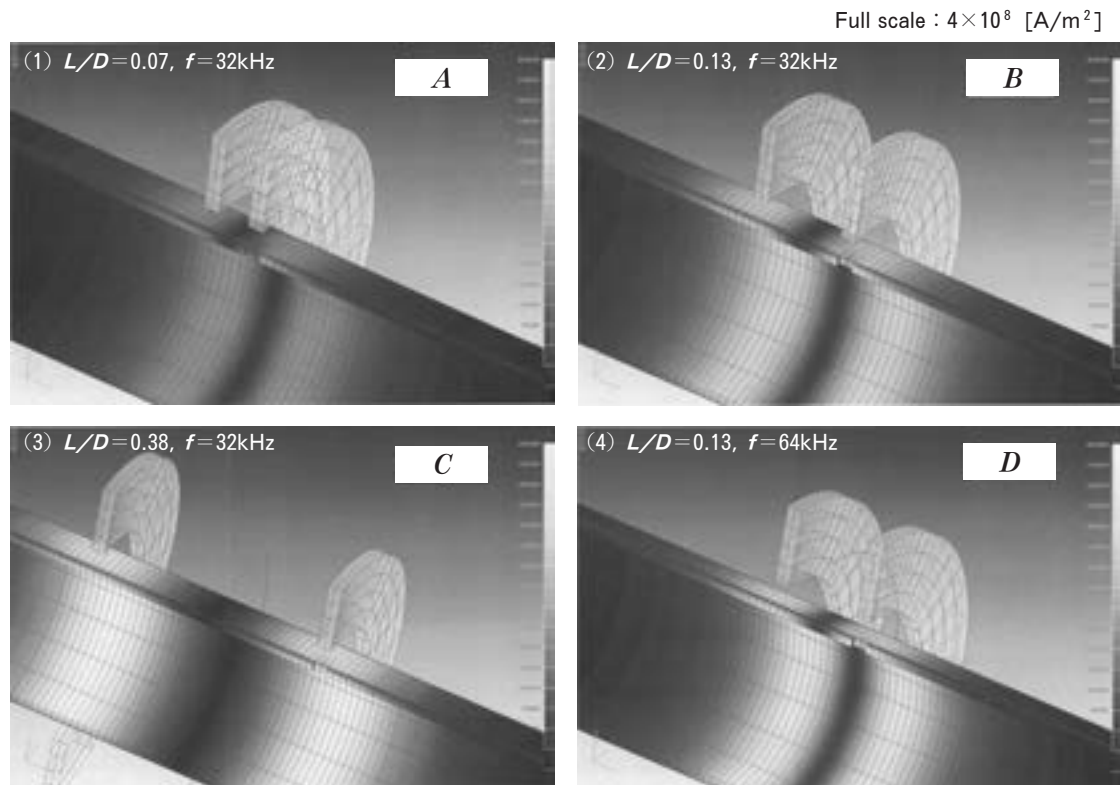


Fig. 6 Eddy current density distributions on copper tube surfaces

ル式の場合は等価的処理がされる)。このため、信号の質が変換され、 $\Delta\phi$ に比例した検出コイル端に誘起される電圧差を単純に探傷器出力に換算できないが、相対的比較ができるため、欠陥出力を検出コイル端電圧に逆換算し、欠陥寸法補正も加えて、解析結果と比較した。Fig. 7は探傷周波数 $f = 32\text{kHz}$ での計算値および実測値の相対比較を行った結果で、実測値と比較的よく一致した。

さらに、その他のコイル寸法諸元など展開して、最適なコイル間隔や探傷周波数条件等々、感度向上を迫及した探傷コイルの設計諸元を得た。その結果、この相互誘導形自己比較方式貫通コイルタイプでは、20%以上の感度向上を実現することができた。また、本報では、貫通コイルに関しての一例を紹介したが、内挿コイルや上置コイルを用いた探傷、上置コイルを用いた厚み検出など種々の渦電流問題への解析やコイル設計に有効に活用している。

#### 4. おわりに

ルームエアコン等に用いられる熱交換器用内面溝付き銅管の渦流探傷性能向上を目的に、探傷コイルの改良における有限要素法による渦電流解析事例を紹介した。本報では、貫通型探傷コイルの改良検討過程における基礎的なFEM解析結果を主として紹介し、銅管表面の渦電流分布を図示して観察できるなど、FEM解析が渦流探

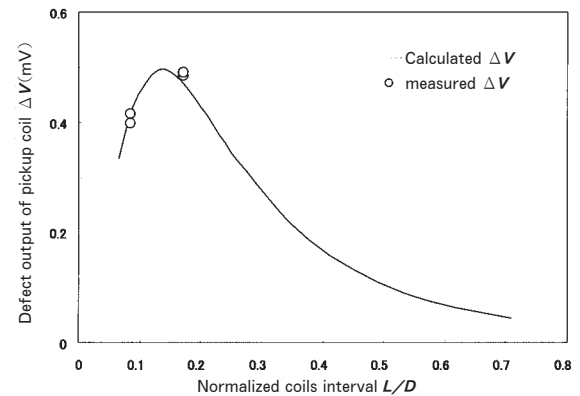


Fig. 7 Comparison of defect output  $\Delta V$  of pickup coil

傷現象や実測結果をより深く理解するために有効に活用できることを示した。

#### 参考文献

- 1) 飯島茂男ら：本誌, 35-1,2 (1994), 17.
- 2) 佐々木直栄：冷凍, 81-950 (2006), 29.
- 3) 佐々木直栄ら：銅と銅合金, 45-1 (2006), 11.
- 4) David C. Carpenter : Material Evaluation, 58-7(2000), 897.



## 新製品紹介

# TF メカニカル継手

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 48 No. 1 (2007), pp. 140-141

## TF Mechanical Fittings for Copper Tubes

Toyo fitting Co. has successfully developed several types of mechanical fittings such as one-touch push-fitting, press-fitting and screw-tightening fitting for copper tubes in plumbing and/or refrigeration system. With these fittings, the jointing of copper tubes can be achieved in the short time without the need of solders.

### 1. はじめに

銅管の接合は、これまで、はんだ付、ろう付といったろう接が主流でした。しかし、ろう接作業者の不足、狭い場所での施工、改修工事における火気の使用制限、施工時間の短縮など、ろう接が制限される環境となってきました。この様な状況下、火気を使用せず、比較的短時間で銅管の接合を達成するためにメカニカル継手が考案されました。メカニカル継手は接合方法により、銅管を差し込むタイプ、工具を使って銅管と共にプレスするタイプ、スパナ等を使用して締め付けるタイプがあります。当社が開発した「TF メカニカル継手」も接合方法、使用用途に応じた異なるタイプの継手を取り揃えています。

### 2. 給水・給湯用銅配管継手

#### 2.1 TF テクタッチ, エコタッチ

差し込みタイプのいわゆるワンタッチ継手として「TF テクタッチ」「エコタッチ」があります。その特長は、以下のとおりです。

- (1) 継手の奥まで管を差し込むことで接合ができます。
- (2) 専用工具を必要とせず施工時間の短縮ができます。
- (3) 狭い場所での施工ができます。
- (4) 施工時の角度調整が容易にできます。
- (5) 接合銅管の質別を問いません。
- (6) 差し込み確認具ほか、周辺部材が充実しています。

本継手は、日本水道協会の認証を取得し、日本銅センター規格の認定も取得しています。また、エコタッチは金属ガイドを採用しており、TF テクタッチの特長に加え、より高温での耐熱性・耐久性に優れ、エコキュート接続配管用被覆銅管等の接合に適しています。

#### 2.2 プロプレスS

工具を使って銅管と共にプレスするタイプの継手として「プロプレスS」があります。その特長は、以下のと

おりです。

(1) 従来のろう接作業に比べ、接合作業時間を大幅に短縮できます。

(2) 専用プレス工具1台で、先端締め付け治具の交換により1/2~4インチサイズの銅管の接合が可能です。

(3) プレス式接合のため、永年に渡り高い接合強度を維



図1 TF テクタッチ



図2 エコタッチ



図3 プロプレスS

持します。

本接合方法は欧米で多くの実績がある信頼性の高いシステムです。特に、ビル設備配管の新設及び改修工事において、大口径から小口径までの一貫した配管施工に適しています。なお、プロプレスSは日本銅センター規格の認定を取得しています。

### 3. 冷媒用銅管継手 RG ジョイント

冷媒用配管においても、気密性・耐久性の観点から、その接合はろう接が一般的とされてきました。しかし、建築物の耐久性が高まる一方で、冷媒機器の交換が数年単位で行われることから、既設建物内での配管施工が主体となり、火気を使用しない接合方法が求められるようになってきました。このような要求に応えるためにスパナを使用して締め付け接合する「RG ジョイント」を開発しました。その特長は次のとおりです。

- (1)内面にコアがないため、流量損失がほとんどありません。
- (2)工具は市販の拡管ツールとスパナを使用します。
- (3)銅管端部を拡管して接合しますので、締め付け時の銅管の抜けが起きません。
- (4)ナット止めまで締め付ければ施工完了となり、目視にて締め付け確認ができます。
- (5)ナットの締付回転数は約1回転であり、スパナ掛けの負担が大幅に軽減されます。
- (6)銅管とリングの接触部は面であり、圧接面積が多いため安定したシール性能があります。
- (7)継手材料には応力腐食割れ対策合金を使用しています。

RG ジョイントの仕様は、設計圧力 4.80MPa、使用温度 -50℃～130℃であり、適用銅管サイズは外径 9.52～38.1mm の範囲と、冷媒用配管の主要サイズに適合するよう取り揃えています。また、RG ジョイントは、



図4 RG ジョイント

国土交通省「機械設備工事管理指針」仕様の銅管に対応しています。

## 4. おわりに

ろう接が困難、施工時間を短縮したいなどの幅広いニーズに対応するべく、給水・給湯用配管、ならびに冷媒用配管の接合用に TF メカニカル継手を開発、商品化しました。接合方法、用途に応じて継手をお選びいただき、ご使用下さい。なお、これら継手のご用命は販売窓口であるスミケイ銅管販売株式会社にお申し付けください。(田中正勝 東洋フイツテング株式会社 品質保証技術部)

### お問い合わせ先

販売窓口：スミケイ銅管販売株式会社

ホームページ <http://www.sumikei-dh.co.jp/>

本社（関東・東北・新潟地区）

〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-11-2 三泉ビル

営業開発部 TEL (03) 5833-8367 FAX (03) 3865-8101

住設管材部 TEL (03) 5833-8123 FAX (03) 3865-8101

北海道支店（北海道地区）

〒060-0001 札幌市中央区北一条 3-3-20 時計台スクエアビル

TEL (011) 241-4653 FAX (011) 221-3254

名古屋支店（中部地区）

〒460-0022 名古屋市中区金山 1-13-13 金山プレイス 8F

TEL (052) 324-4724 FAX (052) 324-4734

大阪支店（近畿・中国・四国地区）

〒541-0041 大阪市中央区北浜 4-5-33

TEL (06) 6220-8449 FAX (06) 6220-8405

九州支店（九州地区）

〒812-0011 福岡市博多区博多駅前 1-2-5 紙与博多ビル

TEL (092) 472-1103 FAX (092) 472-1107

製造元：東洋フイツテング株式会社

〒455-0064 名古屋市港区本宮町 1-27

大代表 TEL (052) 652-3221 FAX (052) 653-7372

ホームページ <http://www.toyo-fit.co.jp/>

## 平成 18 年登録の当社主要特許

### The Principal Patents Registered in 2006

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 フィンプレス用潤滑剤 登録番号 特許第 3808044 号

発明者：細見和弘，竹田委千央，佐藤好生

出願：特願 2003-54117 (平成 15 年 2 月 28 日)

##### 《特徴》

ノンアロマ鉱油または/およびイソパラフィンよりなる基油と  $R^1-COO-R^2$  ( $R^1$  は炭素数 7 ~ 17 のアルキル基， $R^2$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基) により示される脂肪酸エステルよりなる添加剤とを含有してなり，添加剤と基油の合計量に対する添加剤の割合が 1 ~ 10 質量%であり，40℃における動粘度が 1.1 ~ 3.5cSt である。

##### 《効果》

臭いや肌荒れ等の問題がなく，低コストで，乾燥性もよく，特にポンチへのアルミ粉の凝着を有効に抑制することができる。

##### 《用途》

親水性プレコートあるいは無処理のアルミニウム板よりなる熱交換器フィンのプレス用潤滑剤。

#### 2. 発明の名称 強度と耐食性に優れた Al-Cu-Mg-Si 系合金中空押出材の製造方法 登録番号 特許第 3853021 号

発明者：佐野秀男，谷 真一，吉田英雄，箕田 正

出願：特願平 9-124956 (平成 9 年 4 月 28 日)

##### 《特徴》

Si : 0.5 ~ 1.5%，Mg : 0.9 ~ 1.6%，Cu : 1.2 ~ 2.5%， $3 \leq Si+Mg+Cu \leq 4$ ， $Mg \leq 1.7 \times Si$ ， $Mg+Si \leq 2.7$ ， $2 \leq Si+Cu \leq 3.5$ ， $Cu/2 \leq Mg \leq Cu/2 + 0.6$ ，Cr : 0.02 ~ 0.4%，不純物としての Mn  $\leq 0.05\%$ ，残部 Al と不可避的不純物からなるアルミニウム合金ピレットを，500℃以上融点未満の温度で均質化処理，押出時のピレット温度 T が 350 ~ 550℃の範囲で， $V \leq (1/12) \times T - 31$  および  $V \leq -(1/9) \times T + 60$  (V は押出速度 m/min) を満足する強度と耐食性に優れた Al-Cu-Mg-Si 系合金中空押出材の製造方法。日本で初めて AA2013 合金として米国アルミニウム協会 (AA) に国際登録され，その特性が航空機材規格 MMPDS に登録された。生産性，高強度，高耐食性の全てを満足する画期的合金である。

##### 《効果》

2024 - T3511 材と同等の高強度をそなえ，6000 系合金と同等の高耐食性を発揮し，実生産ベースにて中空押出加工を安定して行うことができる。

##### 《用途》

従来複数部品のファスナー締結でしか接合できなかった複雑な中空形状の航空機部品を一体加工で生産できるため，航空機，自動車，車両等の輸送機器構造体として好適に使用される。

### 3. 発明の名称 中空嵌合パネル 登録番号 特許第 3757230 号

発明者：丹羽秀樹

出願：特願 2005-150459（平成 17 年 5 月 24 日）

#### 《特徴》

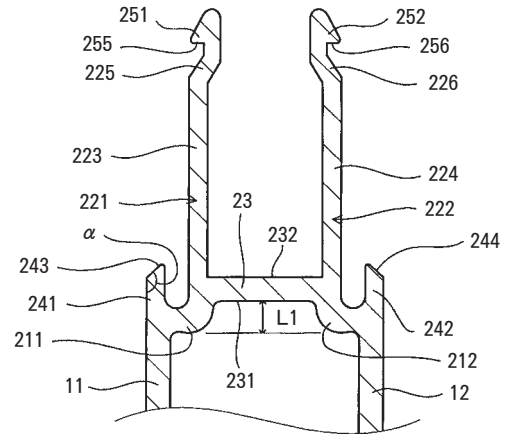
ボルト等を用いることなく嵌合のみによって複数枚連結され、連結部分の剛性に優れた中空嵌合パネルであって、パネルの一端に配された凸端部(右図)における一対の脚部(221, 222)を結ぶ連結面部(23)を、当該凸端部の基脚部(211, 212)の外方端(後端位置)から L1 の寸法だけ先端側にずらして設けてある。

#### 《効果》

ドアパネルで 17mm 以下、メインパネルで 30mm 以下という従来より厚みを減少しても、ボルト等を用いることなく嵌合のみで実用に耐えうる剛性を得ることができ、車両の軽量化と荷台面積の拡大が可能となる。

#### 《用途》

トラック等の荷台に設けられるドアパネル、アオリ、間仕切り板あるいは天板等の荷台壁、その他建築用パネル材等。



### 4. 発明の名称 摩擦攪拌接合方法及びそれに用いられるタブ板 登録番号 特許第 3865686 号（米国特許 6,921,010 号）

発明者：田中 直, 熊谷正樹

出願：特願 2002-321295（平成 14 年 11 月 5 日）

#### 《特徴》

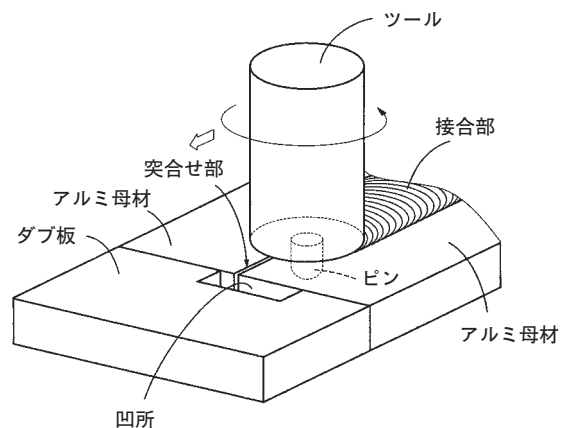
突合せ部の接合終端側の端面に対してタブ板を当接させ、該タブ板の突合せ対向部位に、ツールの先端円の半径以上の開口幅と、ピンの最小半径以上でツールの先端円の半径以下の深さを有する凹所を設ける。

#### 《効果》

FSW 終端に発生するピン穴をタブ板に逃がす際、タブ板が攪拌されて母材に入ってくるため、タブ板除去後も製品に未接合部が残るが、凹所を設けることで母材とタブ板の塑性流動を阻害し、健全な終端部を持つ継手を得ることができ、製品余長の設定や過剰な仕上げ処理が不要となり、コスト低減ができる。

#### 《用途》

本発明に従うタブ板を用いると、健全な接合終端部を有する接合部が形成される。例えば、板を丸めて突合せ部を FSW することでホイールを製造する際に有利に用いられる。



**5. 発明の名称 リブ付きアルミニウム製品の製造法**  
**登録番号 特許第 3886596 号**

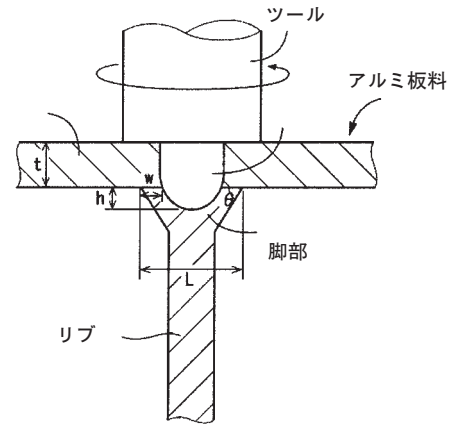
発明者：熊谷正樹

出願：特願平 9-97203 (平成 9 年 4 月 15 日)

《特徴》

アルミニウム材料の板面上にアルミニウム製のリブを配置し、このリブの裏面側からツールの先端に設けたピンをリブに達するように差し込み、リブと板状部とを摩擦攪拌接合する。リブの板状部に接合する側の脚部を 30～80°の傾斜をもった末広がり形状にし、脚部の先端部の幅 L、脚部の先端部とピンとの間隔 W、リブへのピン突入深さ h、板状部の板厚 t が、

$0.1\text{mm} \leq W \leq 2.0\text{mm}$ ,  $W \leq 0.25L$ ,  $0.1\text{mm} \leq h \leq 2t$   
 を満足するようにして、摩擦攪拌接合を行なう。



《効果》

歪みの少ない接合強度に優れた接合部を有するリブ付きアルミニウム製品を、溶加材やシールドガス、また、開先加工や酸化皮膜の除去工程等を必要とすることなく、容易に得ることができる。リブの両側からすみ肉溶接する場合に比べて、1層で接合でき、凝固収縮によるアルミ板の変形もない。

《用途》

接合強度に優れた T 字継手構造の、健全な接合部を有するリブ付きアルミニウム製品を提供できる。

**6. 発明の名称 溶接トーチ用部材およびその製造方法**  
**登録番号 特許第 3846960 号**

発明者：熊谷正樹

出願：特願平 9-53889 (平成 9 年 2 月 21 日)

《特徴》

0.0025～1.0mass%の Al を含有した銅合金基材を成形後高温加熱処理することにより、基材表層を内部酸化させ、基材表層 5～500μm の領域をアルミナ分散強化銅(Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とする。

試験材	銅合金基材	MIG溶接性	
		チップ磨耗量	スパッタ付着量
1	Cu-0.2%Al	0.1	0.2
2	Cu-0.2%Al-0.1%Ag	0.1	0.2
Cu-1%Cr		1	1

《効果》

トーチ部材の必要な表層部分にのみ優れた耐摩耗性、耐スパッタ付着性を付与し、耐熱高導電性部材を安価に得ることができる (目的の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子径で内部酸化できる距離が浅いため、通常は粉末冶金法が用いられる)。Ag の添加により、導電率を低下させずに内部酸化しない芯の部分の強度を上げることができる。

《用途》

長寿命のガスシールドアーク溶接用トーチ部材、特にコンタクトチップ、ノズルが安価に得られる。

(鈴木祐治 技術部 知的財産室)



No.	題 目	発 表 者	掲 載 誌・論 文 集	発行年月
13	構造用中板アルミ合金の摩擦攪拌接合継手の疲れと残留応力	難 波 圭 三 (住軽金) 大久保・神岡 (川崎重工)	軽金属溶接構造協会： 軽金属溶接 第45巻5月号	2007.05
14	構造用中板アルミ合金の摩擦攪拌接合継手の後熱処理性	難 波 圭 三 (住軽金) 大岩(IHD), 岩木・ 石川(東急車両), 岡田(古河スカイ), 江口(神鋼)	軽金属溶接構造協会： 軽金属溶接 第45巻5月号	2007.05
15	構造用中板アルミ合金の摩擦攪拌接合継手の引張性質	難 波 圭 三 (住軽金) 堀・瀬尾(日軽金), 谷川(三菱アルミ)	軽金属溶接構造協会： 軽金属溶接 第45巻5月号	2007.05
16	Effects of texture on formability of aluminum alloy sheets	伊 川 慎 吾 (住軽金) 吉 田 健 吾 石 坂 拓 己 黒 田 充 紀 (山形大)	ELSEVIER： Acta Materialia 55 (2007), 4499-4506	2007.06
17	Continuous monitoring of aluminum corrosion process in deaerated water	尾 崎 良 太 (住軽金) 石 井 勝 也 (デンソー技研センター) 金 子 賢 治 増 田 正 孝 (九州大)	ELSEVIER： Corrosion Science 49 (2007), 2581-2601	2007.06
18	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 (住軽金) 中 野 葆 (中野設備工業)	銅及び銅合金研究会： 銅と銅合金 第46巻	2007.08
19	給水・給湯用スズ被覆銅管の開発	鈴 木 忍 渥 美 哲 郎 山 田 豊	銅及び銅合金研究会： 銅と銅合金 第46巻	2007.08
20	Mechanical Properties of AA5083 Aluminum Alloy Sheets Produced by Isothermal Rolling	田 中 宏 樹 長 井 康 礼 小 栗 良 史 吉 田 英 雄	軽金属学会： Materials Transactions 48-8 (2007)	2007.08
21	DC エッチング時のピット発生に及ぼす表面凹凸形状と結晶性酸化物の影響	滝 口 浩 一 郎 日 比 野 淳	電解蓄電器研究会： 電解蓄電器評論 第58巻第1号	2007.09
22	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	(株)技術情報協会： 「高級感」を演出するための質感・素材感表現と色・光沢の使い方	2007.09
23	Imperfections in FSW zones and their precision non-destructive testing	難 波 圭 三 (住軽金) 大岩(IHD), 岩木・ 石川(東急車両), 岡田(古河スカイ), 江口(神鋼)	軽金属溶接構造協会、日本アルミニウム協会： INALCO2007 論文集	2007.10
24	Metallurgical features of FSW zones	難 波 圭 三 木 田 啓 一 (住軽金) 江口(神鋼), 岩 木・石川(東急車 両), 岡田(古河ス カイ), 大岩(IHD)	軽金属溶接構造協会、日本アルミニウム協会： INALCO2007 論文集	2007.10
25	Bending properties of FSW joints	難 波 圭 三 (住軽金) 宮道(日本車両), 武田(ユニバーサ ル造船), 橋本・ 長野(昭和電工)	軽金属溶接構造協会、日本アルミニウム協会： INALCO2007 論文集	2007.10
26	Tensile properties of FSW joints	難 波 圭 三 (住軽金) 堀・瀬尾(日軽金), 谷川(三菱アルミ)	軽金属溶接構造協会、日本アルミニウム協会： INALCO2007 論文集	2007.10

No.	題 目	発 表 者	講演大会・研究発表会	開 催 日
27	Fatigue properties of FSW joints and their residual stress distributions	難 波 圭 三 (住軽金) 神 岡 ・ 大 久 保 (川崎重工)	軽金属溶接構造協会、日本アルミニウム協会： INALCO2007 論文集	2007.10
28	Features of FSW joints through postweld heat treatments	難 波 圭 三 木 田 啓 一 (住軽金) 岩 木 ・ 石 川(東急 車両)，岡 田(古河 スカイ)，江 口(神 鋼)，大 岩(IHD)	軽金属溶接構造協会、日本アルミニウム協会： INALCO2007 論文集	2007.10
29	アルミニウム合金摩擦攪拌接合継手のフェイズドアレイ超音波探傷試験	難 波 圭 三 木 田 啓 一 (住軽金) 大 岩(IHD)，岩 木 ・ 石 川(東急車両)， 岡 田(古河スカイ)， 江 口(神鋼)	日本溶接協会： 溶接技術 第 55 巻 10 月号	2007.10

## 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	Al-Mg-Si 系合金の n 値に及ぼす集合組織の影響	浅 野 峰 生 内 田 秀 俊 吉 田 英 雄	軽金属学会： 第 112 回春期大会	2007.05.11
2	アルミニウム用化成皮膜の耐食性に及ぼす各種要因(化成液種、膜厚、合金、液温、加工)の影響	加 藤 健 志	軽金属学会： 第 112 回春期大会	2007.05.11
3	EPMA における薄膜分析の検討	高 柳 麻 衣 米 光 誠	軽金属学会： 第 112 回春期大会	2007.05.11
4	アルミニウム合金硬質板のクリープ特性に及ぼす Mn の影響	坂 口 信 人 田 中 宏 樹 吉 田 英 雄	軽金属学会： 第 112 回春期大会	2007.05.11
5	6061 アルミニウム合金の低ひずみ速度変形挙動に及ぼす湿潤空気環境の影響	竹 島 義 雄 (住軽金) 原 野 徹 大 崎 修 平 池 田 淳 (山口大) 一 谷 幸 司 (古河スカイ) 趙 丕 植 (日軽金)	軽金属学会： 第 112 回春期大会	2007.05.11
6	レーザー超音波を利用したアルミニウム合金板の非接触温度板厚計測	田 中 宏 樹 高 橋 伸 幸	軽金属学会： 第 112 回春期大会	2007.05.11
7	M I G 溶接によるアルミと鋼の継手の性質	福 田 敏 彦 熊 谷 正 樹 難 波 圭 三	軽金属学会： 第 112 回春期大会	2007.05.11
8	Al-Mg-Si 合金摩擦攪拌接合材の復元処理による延性改善	箕 田 正 二 田 中 晃 樹 熊 谷 正 樹	軽金属学会： 第 112 回春期大会	2007.05.11
9	アルミニウム合金の摩擦攪拌接合継手の耐食性	難 波 圭 三 (住軽金) 榎 本 正 敏 (軽溶構協会) 大 久 保 克 己 神 岡 光 浩 (川崎重工)	軽金属溶接構造協会： 第 37 回研究発表会	2007.05.22
10	フィンカラーと伝熱管の接触形状が伝熱性能に及ぼす影響	佐 々 木 直 栄 水 田 貴 彦 (住軽金) 樺 耕 太 郎 宮 良 明 男 永 井 雄 磨 (佐賀大)	日本伝熱学会： 第 44 回日本伝熱シンポジウム	2007.05.23



No.	題 目	発 表 者	講演大会・研究発表会	開 催 日
11	Recrystallization Textures of Al-Mg-Si Alloy Sheets Produced by Symmetric and Asymmetric Combination Rolling	田 中 宏 樹 (住軽金) 井 上 博 史 高 杉 隆 幸 堀 雅 是 (大阪府大) 小 松 原 俊 雄 (古河スカイ)	日本金属学会、大韓金属・材料学会： Recrystallization and Grain Growth III	2007.06.10
12	A6N01S-T5 アルミニウム合金の摩擦攪拌突合せ接合継手の疲労挙動	熊 谷 正 樹 (住軽金) 貝 沼 重 信 香 月 大 翔 (九州大) 岩 井 一 郎 (昭和電工)	日本学術会議、土木学会： 第 6 回構造物の安全性・信頼性に関する 国内シンポジウム	2007.06.20
13	A Study on the Effects of Fin Collar Shape on the Heat Transfer Performance of Fin-tube Heat Exchangers	N. Sasaki Y. Mizuta (住軽金) K. Tsubaki A. Miyara Y. Nagai (佐賀大)	International Institute of Refrigeration (IIR)： The 22nd International Congress of Refrigeration	2007.08.21
14	電解コンデンサ用箔の交流エッチング特性に及ぼす Cu の影響	竹 井 邦 夫 日 比 野 淳	電解蓄電器研究会： 9 月度電解蓄電器研究会	2007.09.13
15	AA2013 アルミ合金の MMPDS 登録における評価試験	佐 野 秀 男 (住軽金) 山 田 悦 子 (川崎重工)	日本航空宇宙工業会： 素材専門委員会	2007.09.14
16	高 Zn 添加 Al-Zn-Mg-Cu 系合金の強度および韌性におよぼす成分の影響	岩 村 信 吾 箕 田 正 雄 吉 田 英 雄	軽金属学会東海支部： 若手研究者ポスター講演会	2007.09.27
17	三元系アルミニウム合金・ $\alpha$ 固溶体中の固溶溶質濃度測定	岡 田 峰 光	軽金属学会東海支部： 若手研究者ポスター講演会	2007.09.27
18	航空機向け新合金 AA2013 押出材の開発	加 藤 勝 也 箕 野 秀 男 佐 野 秀 男	軽金属学会東海支部： 若手研究者ポスター講演会	2007.09.27
19	アルミニウム合金硬質板のクリープ特性に及ぼす Mn の影響	坂 口 信 人	軽金属学会東海支部： 若手研究者ポスター講演会	2007.09.27
20	ビレット表層の流れに及ぼすフローガイドの影響	鳥 飼 岳 也 高 橋 昌 也	日本塑性加工学会： 第 58 回塑性加工連合講演会	2007.10.26
21	強制循環式給湯システムの給湯用銅管に発生する潰食メカニズムの検討	鈴 木 忍 豊 山 田 浩 三 河 野 浩 三 (住軽金) 坂 東 芳 行 安 田 啓 司 松 岡 亮 亮 (名古屋大)	腐食防食協会： 第 54 回材料と環境討論会	2007.10.31
22	冷温水使用環境下空調用伝熱管への内面スズ被覆銅管の適用	山 田 豊 忍 鈴 木 康 二 金 森 一 (住軽金) 石 黒 賢 一 (松下エアコンシステム)	腐食防食協会： 第 54 回材料と環境討論会	2007.10.31
23	Al-Mg-Si 系合金板の温間成形性に及ぼす成形条件の影響	浅 野 峰 生 吉 田 英 雄	軽金属学会： 第 113 回秋期大会	2007.11.10
24	Al-Mg 合金の再結晶過程におけるその場 EBSP 解析	大 久 保 喜 正 (住軽金) 森 田 一 央 高 山 善 匡 加 藤 英 一 渡 部 英 男 (宇都宮大)	軽金属学会： 第 113 回秋期大会	2007.11.10
25	Al-Mg-Mn 系および Al-Mn-Si 系合金における $\alpha$ 固溶体中の固溶溶質濃度測定	岡 田 峰 光	軽金属学会： 第 113 回秋期大会	2007.11.10
26	Al-Mn 系合金硬質板のクリープ特性に及ぼす Mg および Cu の影響	坂 口 信 人 田 中 宏 樹 吉 田 英 雄	軽金属学会： 第 113 回秋期大会	2007.11.10

No.	題 目	発 表 者	講演大会・研究発表会	開 催 日
27	河川・ダム施設用アルミニウム合金の10年間水中暴露試験結果	鈴木 祐 治 (住軽金) 守 屋 進 (土木研究所)	軽金属学会： 第113回秋期大会	2007.11.10
28	水素容器ライナー用6061と7075合金板の疲労特性に及ぼす結晶粒径の影響	竹 島 義 雄 (住軽金) 趙 丕 植 小林 達 由 土 田 孝 之 (日軽金) 一 谷 幸 司 (古河スカイ)	軽金属学会： 第113回秋期大会	2007.11.10
29	快削アルミニウム合金の動向とブレーキ液溶解事例について	八 太 秀 周 正 路 美 房 (住軽金) ほかに 日本アルミニウム協会 耐食性評価試験 委員会/錫添加 合金特性調査WG	軽金属学会： 第113回秋期大会	2007.11.10
30	低融点元素添加アルミニウム合金の高温ブレーキ液中での溶解現象	八 太 秀 周 正 路 美 房 (住軽金) ほかに 日本アルミニウム協会 耐食性評価試験 委員会/錫添加 合金特性調査WG	軽金属学会： 第113回秋期大会	2007.11.10
31	5083アルミニウム合金板におけるFSW接合部の再結晶挙動に及ぼす接合条件の影響	松 田 公 一 浅 野 峰 生 熊 谷 正 樹 吉 田 正 英	軽金属学会： 第113回秋期大会	2007.11.10
32	水平内面溝付管内の凝縮熱伝達係数および圧力損失第1報：圧力損失の予測と検証	佐 々 木 直 栄 清 谷 明 弘 (住軽金) 青 野 亜 良 井 上 順 広 五 島 正 良 (東京海洋大) 佐 藤 全 秋 (東芝キャリア)	日本伸銅協会： 第47回銅及び銅合金技術研究会	2007.11.14
33	水平内面溝付管内の凝縮熱伝達係数および圧力損失第2報：凝縮熱伝達係数の予測と検証	佐 々 木 直 栄 清 谷 明 弘 (住軽金) 井 上 順 広 青 野 亜 良 五 島 正 良 (東京海洋大) 佐 藤 全 秋 (東芝キャリア)	日本伸銅協会： 第47回銅及び銅合金技術研究会	2007.11.14
34	水平平滑管内CO <sub>2</sub> 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	水 田 貴 彦 清 谷 明 弘 佐 々 木 直 栄 讚 岐 則 義 (住軽金) 橋 本 克 巳 (電力中研)	日本伸銅協会： 第47回銅及び銅合金技術研究会	2007.11.14
35	冷温水使用環境下空調用伝熱管への内面スズ被覆銅管の適用	山 田 豊 鈴 木 忍 金 森 康 二 (住軽金) 石 黒 賢 一 (松下エアコンシステム)	日本伸銅協会： 第47回銅及び銅合金技術研究会	2007.11.14

### 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	アルミニウム熱間圧延工程におけるスケジューリング技術の実用化	高 柳 仁 史	計測自動制御学会： 中部支部総会受賞講演	2007.01.13
2	銅合金のRoHS指令対応	安 藤 哲 也	腐食防食協会：	2007.02.28

No.	題 目	発 表 者	講演大会・研究発表会	開 催 日
3	黄銅の耐食性に及ぼすカドミウムレス化の影響	山 田 豊 安 藤 哲 也	腐食防食協会：	2007.02.28
4	リジ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	軽金属学会： 第 14 回中強度アルミニウム合金の材料物性部会	2007.03.06
5	自動車熱交換器用アルミニウム材料	正 路 美 房	軽金属学会： 第 81 回シンポジウム「自動車用熱交換器の最新技術」	2007.03.09
6	Development of new alloy AA2013 for aerospace application	箕 田 正 也 加 藤 勝 秀 佐 野 英 雄 吉 田	Interall Srl： Aluminium 2000	2007.03.13
7	銅の腐食と防食技術	山 田 豊 河 野 浩 三	腐食防食協会：	2007.05.09
8	自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の現状と課題	浅 野 峰 生	軽金属学会： 第 12 回軽金属学会若手の会	2007.05.13
9	Al-Sc 合金における Al <sub>3</sub> Sc 析出粒子の構造と特性	岩 村 信 吾	軽金属学会： 第 12 回軽金属学会若手の会	2007.05.13
10	全国マウンドレス型孔食事例と対策・対応	山 田 豊	(株)日経 B B 社： 日経ホームビルダー	2007.06.05
11	自動車分野での FSW の適用	熊 谷 正 樹	軽金属学会： 第 82 回シンポジウム「自動車用アルミニウムボディシート材の最前線」	2007.06.08
12	Technological Trend of Inner Grooved Tube for a Room Air Conditioner	佐 々 木 直 栄	日本塑性加工学会ロールフォーミング分科会： NAGOYA TUBE 2007	2007.06.19
13	給水銅管の孔食対策と対応	山 田 豊	日本水道協会北海道地方支部： 第 13 回水道配管技術研修会	2007.07.12
14	最近のブレージングシートおよびフラックス	久 富 裕 二	軽金属溶接構造協会： BS セミナー	2007.07.17
15	自動車へのアルミニウム展伸材の適用状況と最近の技術	宇 都 秀 之	アルミニウム鍛造技術会(名古屋市工研)： 第 45 回技術講座	2007.07.24
16	アルミニウム合金板材の集合組織制御による成形性の向上	田 中 宏 樹 上 野 洋 一 (古河スカイ)	日本学術振興会第 133 委員会： 材料の微細組織と機能性 第 194 回研究会	2007.08.31
17	自動車ボディへのアルミニウム材料の適用とその技術	宇 都 秀 之	薄鋼板成形技術研究会： 教育講座	2007.09.13
18	石油精製プラントでの熱交換器用伝熱管の腐食と高耐食材料	安 藤 哲 也	石油学会： 第 20 回設備保全分科会シンポジウム	2007.09.25
19	TECHNOLOGICAL TREND IN INNER GROOVED TUBE FOR ROOM AIR CONDITIONER IN SUMITOMO LIGHT METAL	佐 々 木 直 栄 森 田 浩 之	International Tube Association (ITA)： NON-FERROUS BANGKOK	2007.10.17
20	材料 (アルミニウム) ・加工技術	佐 野 秀 男	愛知県産業労働部地域産業課技術振興・調整グループ： 航空宇宙シンポジウム 2007 講演会	2007.10.24.
21	循環給湯用銅管の最近の防食技術と研究・調査	河 野 浩 三	室蘭工業大学地域共同研究開発センター： 高度技術研修セミナー	2007.10.26 2007.11.28
22	開放型蓄熱槽システム冷温水下での空調器用銅管の孔食とその対策	山 田 豊	室蘭工業大学地域共同研究開発センター： 高度技術研修セミナー	2007.10.26 2007.11.28
23	Etching Behaviour of High Purity Aluminum Foil for Electrolytic Capacitor	大 澤 伸 夫	表面技術協会： 韓・日合同 ARS チェジュ島コンファレンス	2007.11.02
24	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 吉 田 正 樹 英 雄	豊橋技術科学大学未来ピークルリサーチセンター： 第 6 回シンポジウム	2007.11.02
25	EPMA における皮膜厚さ分析の検討	高 柳 麻 衣 米 光 誠	(株)島津製作所・総合分析試験センター： 第 25 回記念マイクロアナリシス研究懇談会	2007.11.15

(おこわり) 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, O A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, エアーシリンダー, 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), S T C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

本誌は下記協会に複写に関する権利を委託していますので、本誌に掲載された著作物を複写したい方は、同協会から許諾を受けて複写して下さい。但し(社)日本複写権センター(同協会が権利を再委託)と包括複写許諾契約を締結している企業の社員による社内利用目的の複写ではその必要はありません。(社外頒布用の複写は許諾が必要です。)なお、著作物の転載・翻訳のような、複写以外の許諾は、同協会では扱いませんので、発行人へ直接ご連絡ください。

権利委託先:(中法)学術著作権協会  
〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル  
TEL: 03-3475-5618 FAX: 03-3475-5619  
E-mail: info@jaacc.jp

また、アメリカ合衆国において本誌を複写したい場合は、次の団体に連絡して下さい。

Copyright Clearance Center, Inc.  
222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA  
Phone +1-978-750-8400 FAX +1-978-646-8600

### Notice for Photocopying

If you wish to photocopy any work of this publication, you have to get permission from the following organization to which licensing of copyright clearance is delegated by the copyright owner.

<All users except those in USA>  
Japan Academic Association for Copyright Clearance, Inc. (JAACC)  
6-41 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan  
Phone: +81-3-3475-5618 FAX: +81-3-3475-5619  
E-mail: info@jaacc.jp

<Users in USA>  
Copyright Clearance Center, Inc.  
222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA  
Phone: +1-978-750-8400 FAX: +1-978-646-8600

### 住友軽金属技報 第48巻 第1号 (非売品)

平成19年12月1日 印刷 (無断転載お断り)  
平成19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, 2007, (annually)

### SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS VOL. 48 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)	☎ (03)3436-9700	FAX (03)3434-6464
大 阪 支 店	〒541-0041	大阪市中央区北浜4-5-33 (住友ビル)	☎ (06)6220-8407	FAX (06)6220-8404
名 古 屋 支 店	〒460-0022	名古屋市中区金山1-13-13(金山プレイス8F)	☎ (052)324-4710	FAX (052)324-4730
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)	☎ (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)	☎ (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)	☎ (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)	☎ (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	☎ (052)654-1111	FAX (052)654-0498
千葉製作所	〒277-0804	千葉県柏市新十余二13	☎ (04)7131-6161	FAX (04)7131-6165
伸 銅 所	〒441-1295	愛知県豊川市大木新道100	☎ (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	☎ (052)651-2100	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	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	
	東洋フイツテング株式会社	Sumikei Czech S. R. O.	

SUMITOMO LIGHT METAL INDUSTRIES, LTD.  
RESEARCH & DEVELOPMENT CENTER