

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-305)

論 文

Some Investigations on Surface Treatment of Aluminium-Steel Bimetallic Panel for Auto Body

by Yoshihumi Hasegawa*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Some Investigations on Surface Treatment of Aluminium-Steel Bimetallic Panel for Auto Body

by Yoshihumi Hasegawa*

Surface finishing of aluminium-steel bimetallic panels for auto body was studied in two sets of experiment.

The first experiment was performed using some practical auto body finishing lines without any modification or adjustment for aluminium. The finishing system studied was a combination of conventional spray zinc phosphate and anionic electrocoating. The results on aluminium were as follows;

1. There was a tendency of underbaking on ED film.
2. The corrosion resistance was far more excellent than that of steel.
3. A little galvanic action was observed at joint areas.

The second experiment was performed in several combinations of conversion coating and electrocoating. The conclusions obtained were as follows;

1. Combination of conventional dip zinc phosphate and cationic electrocoating was suitable for steel but it has still some problems for aluminium.
2. Conversion coating for bimetallic panel was not complete and further investigation is necessary.

1. Introduction

Today, automotive industry has been carrying two difficult problems, how to save energy and how to protect an auto body from corrosion. As for energy saving, it is well known that mileage of 11.7 km/l must be attained by 1985 in the U.S. including imported cars, which is apparently a very difficult task for passenger car manufacturers.

There are two ways which can basically answer this task. One is so called 'size down' and the other is to make a light weight car.

The attempts and efforts to make up a lighter car seem to be most advanced in the U.S. where bigger cars have been produced mainly. The most direct way to make a light weight car is to replace components made out of steel with other lighter materials such as aluminium or FRP.

In the U.S., Lincoln, Cadillac or Oldsmobile etc. uses aluminium sheet as hood or trunk lid and has saved the weight by 20-40% for each component. In these cases, it is worth notice that the whole procedure from forming to finishing is common in both steel and aluminium.

On the other hand, corrosion problem is also very serious in automotive industry. More than ten million tons of deicing chemicals are sprinkled in North America and North Europe every year and it corrodes auto bodies so sevely that this problem is now getting more and more urgent.

Two typcal forms of corrosion are known on auto body panel, perforation from inside and scab corrosion from outside. Perforation from inside is caused by corrosive material gathered in a sunken part of auto body e.g. inside of door or fender, where almost no conversion coating or primer is applied and scab corrosion is caused by a combination of damage of paint film by sand or stone and deicing chemicals splashed on a body.

Canadian government, for instance, has announced standards of corrosion resistivity of a passenger car body shown in Table 1.

Technical improvement in this field is, however, also remarkable, in which an introduction of pre-coated metal (galvanized steel) and wax injection technique are of

Table 1 Standards on corrosion resistance of auto body in Canada

Year of model	1978	1979	1980	1981
No rust spot on outside	1 Year	1	1.5	1.5
No perfolation	3 Years	3.5	4	5
No damage on structural component	6 Years	6	6	6

*Technical Research Laboratories

great effect. Full dip phosphating and cationic electrocoating, however, have been the most effective breakthroughs on this subject.

Since these two new finishing techniques were introduced simultaneously from spray phosphating to dip phosphating and from anionic electrocoating to cationic one, they have a close relation to one another and dip phosphating is characterized by the fact that it is formulated for the cationic electrocoating form the beginning.

Now when aluminium is used for auto body panel of a passenger car in Japan, many problems must be solved newly because there are so many differences in the procedure of car making between the U.S. and Japan.

The difference of surface finishing system is one of them and it is the point of this study to find out the best way of simultaneous finishing of aluminium-steel bimetallic auto body panel.

2. Early works

The early works on aluminium-steel bimetallic panel (BMP) for auto body are not so many.

Loop¹⁾ suggested as follows;

A zinc phosphate-type conversion coating is the preferred system for use on steel, and many of these are satisfactory for use on galvanized and aluminum as well. It is probable that where the majority of the metal being treated is steel, the existing metal pretreatment systems will be used. The passivating rinse, preferably a chromate type, is considered equally compatible for use on most steel bimetal assemblies. This system when operated correctly provides adhesion and the base upon which to build a durable organic coating system.

But he also suggested that, though aluminum has an excellent corrosion resistance, some problems such as paint adhesion, rupture of ED-film, Luders lines, bimetallic corrosion etc. would remain on aluminum.

Finelli and Kelly²⁾ described as follows;

The phosphating results in the formation of a thin metallic phosphate coating on steel and aluminium. Our assembly plants were required to modify their phosphating solutions to a chemical formulation that allows for monitoring and replenishing the bath's fluoride content. If the depleted fluoride ion is not periodically replaced and the aluminium in solution is not precipitated, the solution could become unreactive to both steel and aluminium. The aluminium assemblies were found compatible with both the acrylic lacquer and water base enamel paint systems. Aluminium and steel are treated in exactly the same manner through topcoating. The assemblies are practically indistinguishable. The reflectance of the alnminium hood is slightly greater than that of a conventional steel hood.

Glagola³⁾ investigated the combination of conversion coating and primer on BMP and got the following conclusions;

1. It was found that pretreatment made no appreciable difference in the durability results. However, the

panels which were not insulated exhibited more corrosion than the insulated panels in the bond area.

2. Several new pretreatments were tested. The results showed that microcrystalline calcium zinc phosphate pretreatment performed relatively well with both spray applied epoxy and alkyd primers.
3. The use of this pretreatment on aluminium/steel panels appears to be more beneficial in retarding paint peeling from steel than the current existing pretreatment chemicals.

Rausch⁴⁾ investigated corrosion behavior of BMP using three types of conversion coating, with or without passivating post rinsing, and cationic electrocoating and got the following conclusions;

1. It turned out that in the case of cathodic electrocoating an appropriate surface treatment by phosphating is required to achieve optimum surface protection. In contrast to many anodic coating materials, the use of special passivating post-rinses frequently has a decisive effect on quality. However, the effect of drying conditions for the phosphate coating is not significant.
2. The experiments also dealt with the corrosion behavior of composites of steel/hot-galvanized steel and steel/aluminium. In conjunction with suitable phosphating and post-rinsing, appreciable corrosion protection values can be attained without the occurrence of premature local adhesion failures of the paint due to electro-chemical corrosion.

Maruyama⁵⁾ investigated film properties of anionic electrocoating on SPCC and 2036 aluminium using a Zn-PO₄-NO₃-NO₂ type solution. He treated 1m² of both metals in a 5l solution respectively. The result obtained are as follows;

1. Coating weight of SPCC decreased from 36 mg/dm² to 25 mg/dm² despite that those of aluminium were constant (25 mg/dm²).
2. Aluminium content in a solution could be reduced from 200 ppm to 50 ppm by adding F⁻ at the final stage of the solution whereas amount of sludge precipitated quadrupled.
3. Film properties on aluminium did not change through the experiment but those on SPCC got worse gradually.

3. Experimental

The purpose of present investigation is to know the film properties of aluminium auto body panel under the conditions that a conventional auto body finishing line in a passenger car manufacturing factory is used without any adjustment or modification for aluminium and to compare them with a laboratory test where some spearheading combinations of conversion coating and electrocoating are available. The following two sets of experiment were performed.

3.1. Experiment-'A': Conventional finishing lines for steel auto body

The first experiment was performed using conventional auto body finishing lines in 'O' Motors Corpor-

Table 2 Base metals used in Experiment-'A' and 'B'

Base metal	Major alloy component	Thickness (mm)		Size (mm)
		'A'	'B'	
Aluminium Steel	CV-15 SPC-1	1.2 0.8	0.8 0.8	100×100 for BMP, ^{*1} 100×200 for SP ^{*2} " "

*1 BMP: Bimetallic panel. *2 SP : Single panel.

ration. Base metal used in this experiment were CV-15 alloy (aluminium) and SPC-1 (steel) as shown in **Table 2** and jointing methods for BMP were adhesive bonding, rivetting and clinching.

Two finishing lines were used for this experiment. Procedure of finishing systems are shown in **Table 3**.

Test panels were fastened to space of window frame with aluminium wire just before auto body's entering the finishing tunnel. No special modification or adjustment of the finishing conditions was done for aluminium. After electrocoating the test panels were detached and brought back to laboratory, where intermediate and top coating were applied and then they were examined. Since these lines consist of typical combination of finishing system - spraying zinc phosphate and anionic electrocoating, film properties obtained on steel are supposed to be in an average range of commercial passenger cars.

3.2. Experiment-'B'-Combinations of various conversion coatings and electrocoatings

The second experiment was a study of combinations of various conversion coatings and anionic or cationic electrocoating. Base metal used in this study is shown in Table 2. Aluminium and steel were jointed by clinching for BMP.

The procedure of finishing system was basically the same as that of practical one shown in Table 3, though the combinations of conversion coating and electrocoating were experimental ones. Details of the procedure were as follows;

1. Degrease: weak alkaline degreasing, spraying.
2. Activation: Dipped in a dilute solution of titanium salt, This stage was used only as a pretreatment for dipping zinc phosphate.
3. Conversion coat: The following four types of conversion coating were used in this study,
 - i. Conventional zinc phosphate for steel, spray type.

ii. Conventional zinc phosphate for steel, dipping type.

iii. Zinc phosphate for both aluminium and steel, spray type.

iv. Amorphous phosphate for aluminium (green chromate), dipping type.

Details of the applying conditions of these conversion coatings are shown in **Table 4**. All the chemicals were supplied by 'C'-Company.

Since post-rinse by chromic acid solution is not used industrially in Japan, this stage was omitted in this study.

4. Electrocoat: Anionic and cationic electrocoating were used. They were supplied by 'A' and 'B' Paint Company Ltd. for both types of electrocoating.

Table 3 Procedures of Experiment-'A'

No. 1 Line	No. 2 Line
Degreasing	Degreasing
Zinc phosphate, spraying	Zinc phosphate, spraying
Anionic electrocoat	Anionic electrocoat
Polybutadiene type supplied by 'A'-Paint Company	Maleic acid-drying oil type supplied by 'B'-Paint Company
Intermediat coat	Intermediate coat
Spraying supplied by 'A'-Paint Company	Spraying supplied by 'B'-Paint Company
Wet sanding	Wet sanding
Sandpaper #400	Sandpaper #400
Top coat	Top coat
Spraying, white, supplied by 'A'-Paint Company	Spraying, White, supplied by 'A'-Paint Company
Baking condition: 140°C × 30 min.	
Film thickness: Primer 20~25 μm, total thickness 80~100 μm.	

Table 4 The conditions of conversion coating

All the chemicals were supplied by 'C'-Company.

	Toal acid (point)	Free acid (point)	Toner value	Others
Conventional zinc phosphate (spray type)	18.3	1.0	1.5~ 2	50~55°C 2 min. 1 kg/cm ²
Conventional zinc phosphate (dip type)	20~20.5	0.9~1.0	1.8~2.2	53~55°C 2 min.
Zinc phosphate for bimetallic panel (spray type)	11~11.5	0.7	2.0+Toner- II	55°C 2 min. 1 kg/cm ²
Amorphous phosphate for aluminium (dip type)				40°C 2 min.

5. Intermediate coat: The same paint used in Experiment-'A' supplied by 'A'-Paint Company was used in this study. Baking condition was $140^{\circ}\text{C} \times 30$ minutes.
 6. Wet sanding: Sand-paper #400 was used.
 7. Top coat: white coat supplied by 'A'-Paint Company was used. Baking condition was $140^{\circ}\text{C} \times 30$ minutes.

4. Result

4.1 Conversion coating in Experiment-'A'

Data about conversion coating are summarized in **Table 5**. Data other than Table 5 are photographs of scanning electron microscope (SEM) and infrared spectra (IR) which are shown in **Fig. 1** and **2** respectively. From these data, the following conclusion can be obtained.

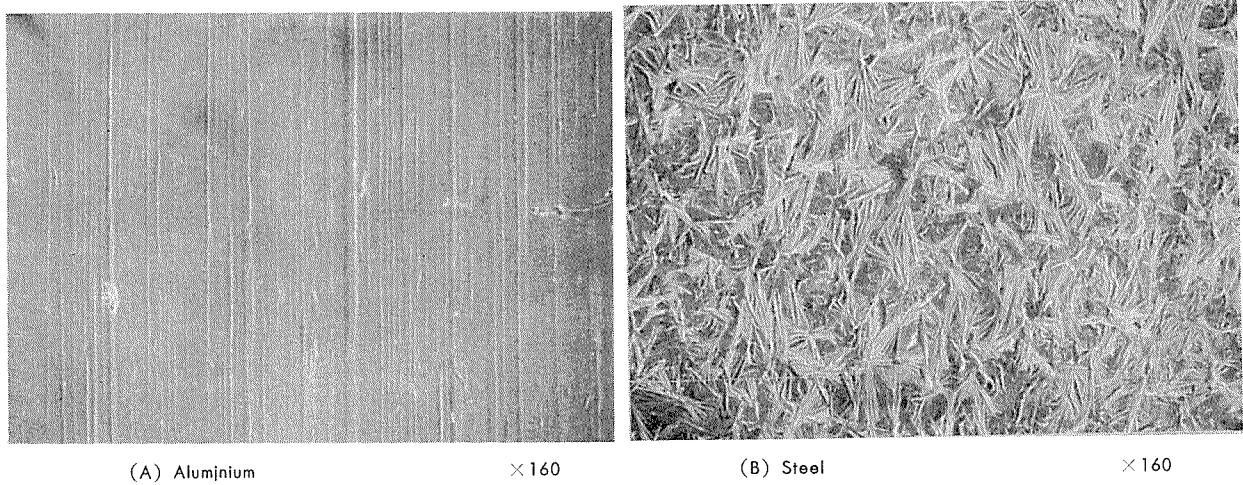


Fig. 1 SEM photomicrograph of phosphated surface in Experiment 'A'

Table 5 Result of Experiment-'A',(1) Conversion coating

Line No.	Material			Surface roughness (μm)				Coating weight (gr/m ²)	Chemical composition (gr/m ²)				
	SP* ¹ or BMP* ²	Jointing method	Base metal	Ra		Rmax			J	C	J	C	
				J * ³	C * ⁴	J	C						
Blank	SP		Al Steel	0.14 1.05		1.08 4.83		0.05 0.06		≤ 0.01 ≤ 0.01		< 0.01 0.06	0.01 0.01
No. 1	SP		Al Steel	0.10 1.05		0.93 6.42		0.33 1.44		$\leq 0.01^{*5}$ 0.46		0.12	0.01
		Adhesive	Al Steel	0.15 1.20	0.13 1.20	1.25 5.58	1.17 4.25	0.55 0.99	0.44 1.11	0.28	0.32	0.13	0.13
		Rivet	Al Steel	0.13 1.20	0.14 1040	1.13 4.83	1.32 9.50	0.22 1.27	0.27 1.22	0.47	0.46	0.12	0.13
	BMP	Clinch	Al Steel	0.12 1.00	0.13 1.00	1.67 3.83	0.78 4.75	0.22 1.22	0.44 1.16	0.38	0.40	0.13	0.13
		SP	Al Steel	0.16 1.00		1.18 5.75		0.49 1.22		0.44		0.13	< 0.01
		Adhesive	Al Steel	0.12 1.15	0.15 1.00	0.83 6.17	0.97 5.75	0.27 0.99	0.49 1.05	0.23	0.24	0.19	0.20
No. 2	BMP	Rivet	Al Steel	0.15 1.15	0.15 0.85	1.12 4.33	1.08 5.33	0.83 1.38	0.66 1.38	0.46	0.44	0.24	0.19
		Clinch	Al Steel	0.13 0.85	0.15 1.00	1.03 3.75	1.15 5.50	0.72 1.16	0.44 1.33	0.30	0.38	0.13	< 0.01
				Measured with stylustype instrument				Dipping in a 5% CrO ₃ -solution, 80°C, 5 min.		Atomic absorption analysis. Standard composition is as follows:			
								PO ₄ : 40, Zn: 30, Fe: 8, Ni: 1 (%)					

*1 SP: Single panel

*2 BMP : Bimetallic panel

*3 I: Joint area

*4 C: Center of the panel

*5 <0.01: All the values of Zn, Fe and Ni on aluminium were less than 0.01 gr/m².

SEM-photographs show that sound needle-like crystals were formed on steel surface but no conversion coating seems to be formed on aluminium surface.

IR spectra also show that typical zinc phosphate coating existed on steel surface but nothing on aluminium. As for surface roughness, no noticeable change could be seen between before and after phosphating.

Solution of chromic acid was used to remove conversion coating. Weight losses of aluminium and steel blank panels were 0.05 g/m^2 and 0.06 g/m^2 respectively, which were small enough for steel but not for aluminium. Coating weight of steel was almost appropriate but might be lighter than the optimum value. There is some possibility from the data of coating weight that some conversion coating existed on aluminium surface, though this conclusion did not agree with other data.

Total metal content in the conversion film was close to the normal value, though the film on these lines especially on No. 2 line was Fe rich comparing with the normal value. It comes to the end of argument

from the results above mentioned that sound zinc phosphate coating was formed on steel but nothing on aluminium.

4.2. Electrocoating in Experiment-'A'

Film properties obtained are shown in Table 6. The following items are noticeable features.

Film thickness on aluminium was thicker than on steel, which seems to be reasonable. Film on No. 2 line was thicker than that on No. 1 line. Impact resistance of No. 1 line film on steel was a little inferior to other specimens on which no paint removal occurred. Film hardness and solvent rubbing resistance showed that paint film on aluminium had a tendency of underbake, which was as we had an idea that it would be because aluminium had no phosphate coating of which metal content assists film curing. From data of impact resistance, pencil hardness and solvent resistance on steel it may be concluded that overbaking occurred in No. 1 line.

Alkaline resistance of No. 2 line was inferior to that of No. 1 line.

4.3. Total film in Experiment-'A'

Film properties are shown in Table 7. The following items are noticeable features.

Appearance of the film on both aluminium and steel were excellent and no color difference was observed. Film thickness were in a range of $80\text{--}96\mu\text{m}$, which was practically acceptable value. In adhesion, pencil hardness, solvent resistance and chemical resistance, no difference was seen between aluminium and steel and No. 1 and No. 2 line. But in impact resistance and bending test, it was concluded that No. 1 line was a little inferior to No. 2 line especially on steel. This may be caused by overbaking of No. 1 line.

4.4 Corrosion resistance in Experiment-'A'

Salt spray test and filiform corrosion test were performed to evaluate corrosion resistance. The details are shown below.

i. salt spray test: 240 hrs with cross hatch score,

Table 6 Result Experiment-'A',(2) Film properties of primer

Line No.	Joint	Base metal	Appearance	Film thickness (μ)	Adhesion (cross cut tape peeling)	Impact resistance (Du Pont type)		Pencil hardness	Solvent rubbing test (22°C)		Acid/alkali resistance (ring test, 20°C, 48 hrs.)	
						Reverse	Direct		MEK	Toluene	0.2N-H ₂ SO ₄	0.1N-NaOH
No. 1	SP	Al Steel	◎ ◎	22.2 20.5	100/100 "	5 4	5 5	H 3 H	23 100<	35 100<	◎ ◎	Discolor ◎
	Rivet	Al Steel	△(Ununiform) ◎	22.1 19.0	"	5 4	5 5	2 H 3 H	36 65	68 100<	◎ ◎	◎ ◎
No. 2	SP	Al Steel	◎ ◎	30.0 29.2	100/100 "	5 5	5 5	HB H	25 39	32 40	◎ ◎	Removal of film Discolor
	Rivet	Al Steel	◎ ◎	29.9 28.6	"	5 5	5 5	HB H	20 30	36 84	◎ ◎	Dissolved "
	Clinch	Al Steel	◎ ◎	32.0 28.1	"	5 5	5 5	HB H	30 40	38 60		
SP: Single panel						1/2inch diameter 500gr \times 30cm 5: Excellent 4: Slight removal at the top		1 cycle means 1 forth and back	MEK : Methyl-Ethyl-Ketone	◎ means excellent.		

Table 7 Result of Experiment-'A';(3) Film properties of total film.

Line No.	Joint	Base metal	Appear-ance	Film thickness (μ)	Adhesion (cross cut tape-peel-ing)		Impact resistance (Du Pont type)		Pencil hardness	Solvent rubbing test (22°C)		Acid/alkali resistance (ring test) (20°C) 10% H ₂ SO ₄ 5% Na ₂ CO ₃ 24 hrs	Color difference between Al & steel (ΔE)	Bending test diameter : 1 inch parallel to rolling direction		
					Reverse	Direct				MEK	Toluene					
No. 1	S P	Al Steel	◎ ◎	88~94	100/100	1	5	2 H	100<	100<	"	◎ ◎ ◎	Cracked at right angles to rolling direction Peeled off	Less than 1		
	Adhesive	Al Steel	◎ ◎	82~84	"	1	5	2 H	"	"	"					
	Rivet	Al Steel	◎ ◎	92~96	"	2	5	2 H	"	"	"					
	Clinch	Al Steel	◎ ◎	80~86	"	2	5	2 H	"	"	"	◎ ◎ ◎	Cracked at right angles to rolling direction Pealed off	Less than 1		
	S P	Al Steel	◎ ◎	83~87	100/100	2	5	2 H	100<	100<	"	◎ ◎ ◎				
	Adhesive	Al Steel	◎ ◎	90~92	"	2	5	2 H	"	"	"					
No. 2	Rivet	Al Steel	◎ ◎	90~94	"	2	5	2 H	"	"	"	Less than 1	Cracked at right angles to rolling direction " "	Less than 1		
	Clinch	Al Steel	◎ ◎	80~84	"	2	5	2 H	"	"	"					
	SP: Single panel				$\frac{1}{2}$ inch diameter 500gr \times 30cm				1 cycle means 1 forth and back.		◎ means excellent.			Height of deformation aluminium : 1.28mm steel : 1.22mm		
					5: Excellent ": Complete removal of the film											

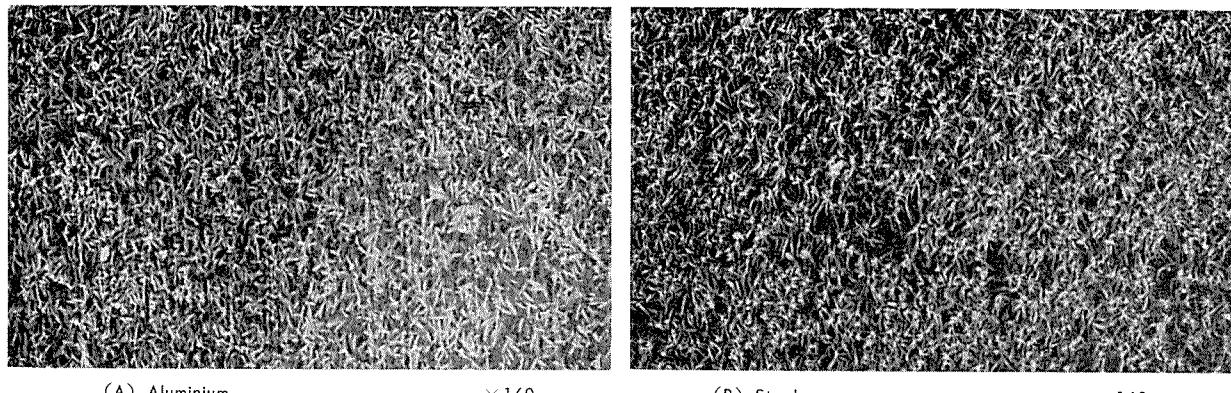


Fig. 3 SEM photomicrograph of metal surface coated by zinc phosphate for bimetallic panel.

JIS-Z-2371.

- ii. Filiform corrosion test: Cross hatch - Salt spray 24 hrs - water rinse - Humidity box (40 °C, 85% relative humidity) 500 hrs.

Test results are tabulated in Table 8 and 9 and conclusion is summarized as follows:

Corrosion resistance of steel single panel should be referred to as a standard.

Average corrosion resistance of aluminium was far superior to that of steel and, therefore, aluminium can be used without any modification of finishing system as far as combination of zinc phosphate and anionic electrocoating is used, though the stability of finishing solutions is unknown when aluminium is used continuously. Galvanic action between aluminium and steel existed and, therefore, at joint area of BMP corrosion rate of aluminium was accelerated slightly and corrosion of steel was inhibited as much, though the amount of dissolution of aluminium was still far much less than that of steel. At joint area of aluminium side of BMP propagation of filiform corrosion was accelerated. Galvanic action was supposed to reach 10 cm far from the joint area. This localized degradation of appearance was the only problem to aluminium in bimetallic auto body panel.

4.5 Conversion coating in Experiment-'B'

Characteristics of conversion coating tested in Experiment 'B' is shown in **Table 10**. Items other than Table 10 are SEM photographs and IR spectra which are shown in **Fig. 3** and **4** respectively.

Results obtained are as follows:

Appearances of conversion coatings on SEM were most instructive for their evaluation.

1. Conventional spray type zinc phosphate;
 - i. On steel; Sound coating, needle-like crystal, was formed.
 - ii. On aluminium; No coating was formed.
 2. Conventional dip type zinc phosphate;
 - i. On steel; Needle-like and platlet type crystals were formed.
 - ii. On aluminium; No coating was formed.
 3. Zinc phosphate coating for both aluminium and steel;
 - i. On steel; Needle-like coating was formed.

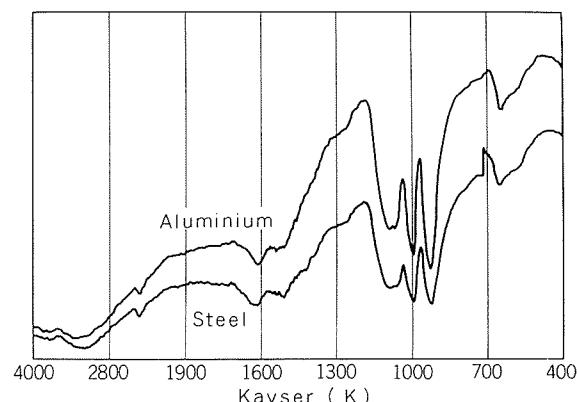


Fig. 4 IR spectra of zinc phosphate coating for BMP on aluminium and steel. (Experiment-'B')

- ii. On aluminium ; Needle-like coating was formed.
 - 4. Amorphous phosphate coating for aluminium ;
 - i. On steel ; No coating was formed and moreover steel treated by this solution was so easy to be corroded that this treatment is not practical.
 - ii. On aluminium ; No change of appearance could be seen. Only chromium content in the film can be an indicator of this coating.

IR spectra showed similar result. Spectrum of aluminium was very close to that of steel in respect of zinc phosphate for BMP. This means chemical compositions of both coatings were similar each other. As for surface roughness, some change was observed only on aluminium on which zinc phosphate for BMP was applied.

Since standard of coating weight of zinc phosphate is in a range of 1.3~2.5 g/m², the conventional spray zinc phosphate was less than standard. Other coating weights were in an appropriate range.

Metal content in the zinc phosphate was less than normal value in the whole and the zinc/iron ratio was proper in conventional spray or dip zinc phosphate but not in that for BMP.

4.6. Electrocoating in experiment-'B'

Test results are shown in Table 11.

Appearance is affected by type of paint as mentioned below :

Table 8 Result of Experiment-'A',(4) Salt spray test 240 hrs (JIS-Z-2371)

Line No.	Base metal	Joint	Primer	Top coat	Result
—	Aluminium Steel	S P* ¹ S P	— —	— —	Fine pit corrosion. General corrosion.
1 1	Aluminium Steel	S P S P	A* ² A	— —	Dissolution of aluminium was not clear. Localized small blister. Dissolution occurred at cross hatch and edge part. Some blisters were seen.
2 2	Aluminium Steel	S P S P	B* ³ B	— —	The result was almost the same as that of No. 1 line.
2 2	Aluminium Steel	Rivet	B	—	Aluminium dissolved slightly at joint area. Steel dissolved at cross hatch and edge part, lighter than single panel sample. Galvanic effect was observed.
2 2	Aluminium Steel	Clinch	B	—	The result was almost the same as that of rivet.
1 1	Aluminium Steel	Adhesive	A	A+A* ⁴	The result was almost the same as that of 'Primer only'. No. galvanic action was seen.
1 1	Aluminium Steel	Rivet	A	A+A	The result was almost the same as that of 'Primer only'.
1 1	Aluminium Steel	Clinch	A	A+A	Galvanic action was observed.
2 2	Aluminium Steel	Adhesive	B	B+A* ⁵	The result was the same as that of 'Line No. 1'.
2 2	Aluminium Steel	Rivet	B	B+A	The result was the same as that of 'Line No. 1'.
2 2	Aluminium Steel	Clinch	B	B+A	

*1 S P: Single panel

*4 A+A: Both intermediate and top coat... 'A' Paint Co., Ltd

*2 A : Electrocoating of 'A' Paint Co., Ltd.

*5 B+A: Intermediate coat... 'B' Paint Co., Ltd, Top coat... 'A' Paint Co., Ltd.

*3 B : Electrocoating of 'B' Paint Co., Ltd.

Table 9 Result of Experiment-'A',(5) Filiform corrosion test

Test method: Cross hatch → salt spray 24 hrs. → water rinse → humidity box (40°C 85%RH.) 500 hrs.

Line No.	Base metal	Joint	Primer	Top coat	Portion of test panel	Length of thread(mm)	Density of thread* ⁷	Remarks
2 2	Aluminium Steel	— —	B* ¹ B	— —	— —	0 ~ 2 4 ~ 8	F D	
1 1	Aluminium Steel	— —	A* ² A	A+A* ³ A+A	— —	0 ~ 2 3 ~ 6	F DD	
2 2	Aluminium Steel	— —	B B	B+A* ⁴ B+A	— —	0 ~ 3 6 ~ 10	F DD	
1 1	Aluminium Steel	Clinch	A A	A+A A+A	{ C* ⁵ J* ⁶ { J C	0 ~ 4 0 ~ 8 ≈ 0 0 ~ 6	F~M DD O~F D	Remarkable blister Slight blister
1 1	Aluminium Steel	Adhesive	A A	A+A A+A	{ C J { J C	0 ~ 3 0 ~ 5 0 ~ 2 0 ~ 5	F D F D	Remarkable blister
2 2	Aluminium Steel	Clinch	B B	B+A B+A	{ C J { J C	0 ~ 6 0 ~ 8 ≈ 0 3 ~ 6	F D O~F M~D	Remarkable blister
2 2	Aluminium Steel	Adhesive	B B	B+A B+A	{ C J { J C	0 ~ 6 0 ~ 8 0 ~ 8 0 ~ 10	M D M DD	Remarkable blister Blister

*1 B : Electrocoating of 'B' Paint Co., Ltd.

*2 A : Electrocoating of 'A' Paint Co., Ltd.

*3 A+A: Both Intermediate and top coat... 'A' Paint Co., Ltd.

*4 B+A: Intermediate coat... 'B' Paint Co., Ltd, Top coat... 'A' Paint Co., Ltd.

*5 C: Center of panel.

*6 J: Joint area.

*7 Denasity: F...Few, M...Medium, D...Dense, DD...Very dense.

- i. Anionic electrocoating of 'A'-Paint Company (AED-'A'); This was a delicate paint. Sometimes pin hole or orange peel happened especially on aluminium. This means proper conversion coating is necessary for this paint.
- ii. Cationic, 'A'-paint Company (CED-'A'); This was also a delicate paint. It requires a proper pre-treatment especially for aluminium.
- iii. AED-'B'; Easy to electrocoat.
- iv. CED-'B'; Very easy to electrocoat.

It was difficult to get proper thickness of coating in combination of dip zinc phosphate and CED of both paint company on aluminium. Other abnormal film thickness may be exceptional.

The reason that film thickness on steel was always thicker than that on aluminium was not clear.

Combinations which failed in impact resistance test are as follows;

- i. Zinc phosphate for BMP and AED-'A' on aluminium.
- ii. Zinc phosphate for BMP and CED-'B' on aluminium.

This result means that this phosphating still has some unsolved problems.

Pencil hardness varied widely from H to 6H. CED was very hard and AED-'B' was softest. Optimum hardness should be discussed. Result of solvent resistance was like that of pencil hardness.

As for chemical resistance, AED-'A' was inferior to other kinds of paints in alkali resistance.

The following tendencies were seen in comparison of Experiment-'A' and 'B'.

1. Appearance; Almost the same tendency.
2. Film thickness; Reverse tendency which was hard to interpret.
3. Impact resistance; Experiment-'A' was better than 'B' but the tendency that AED-'B' was better than AED-'A' was same in both experiments.
4. Pencil hardness; The tendency that harder film was obtained on steel than aluminium in AED was same but this was not so apparent in Experiment-'B' as in Experiment-'A'.
5. Solvent resistance; The same tendency as item 4.

Table 10 Result of Experiment-'B',(1) Various conversion coatings

Type of coating	SP/BMP	Base metal	Portion of BMP	Surface roughness (Stylus type)		Coating weight (gr/m²)	Chemical composition				
				Ra (μ)	Rmax(μ)		Zn (gr/m²)	Fe (gr/m²)	Ni (gr/m³)	Cr (gr/m²)	P (gr/m²)
Blank	SP "	Aluminium Steel		0.15 1.17	1.06 4.76	0.10 0.07	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00* ¹ 0.00	— —	— —
Conventional zinc phosphate for steel (spray)	"	Aluminium Steel	J * ² C * ³	0.15	1.06	0.10	0.00	0.00		— —	— —
	"	Aluminium		0.90	3.88	0.80	0.09	0.02		— —	— —
	BMP	Aluminium		0.12	1.18	0.20	0.00	0.00		— —	— —
	"	"		0.14	1.05	0.10	0.00	0.00		— —	— —
	"	Steel		J	0.95	3.01	1.23	0.16	0.03	— —	— —
	"	"		C	1.00	4.23	1.47	0.17	0.04	— —	— —
Conventional zinc phosphate for steel (dip)	SP	Aluminium	J C	0.14	1.25	0.10	0.00	0.00		— —	— —
	"	Steel		0.90	4.83	1.86	0.17	0.07		— —	— —
	BMP	Aluminium		J	0.11	0.93	0.17	0.00	0.00	— —	— —
	"	"		C	0.15	0.95	0.13	0.00	0.00	— —	— —
	"	Steel		J	1.00	5.00	1.80	0.18	0.60	— —	— —
	"	"		C	0.98	3.91	1.83	0.18	0.70	— —	— —
Zinc phosphate for aluminium & steel (spray)	SP	Aluminium	J C	0.28	1.53	1.67	0.20	0.00		— —	— —
	"	Steel		1.00	4.56	1.03	0.13	0.02		— —	— —
	BMP	Aluminium		J	0.50	2.01	2.40	0.21	0.00	— —	— —
	"	"		C	0.32	1.45	2.06	0.25	0.00	— —	— —
	"	Steel		J	1.15	4.96	2.46	0.28	0.00	— —	— —
	"	"		C	1.05	4.96	2.03	0.21	0.00	— —	— —
Amorphous chromate for aluminium (dip)	SP	Aluminium	J C	0.16	1.08	0.10				0.01	0.00
	"	Steel		1.00	3.83	0.20				—	—
	BMP	Aluminium		J	0.13	0.91	0.20			0.01	0.01
	"	"		C	0.12	0.81	0.30			0.01	0.01
	"	Steel		J	0.91	2.73	0.13			—	—
	"	"		C	0.93	3.90	0.23			—	—
				Longitudinal × 1000 Transverse × 200		5% CrO ₃ solution, dip 80°C	Atomic absorption analysis				

*¹ All the values measured for Ni were 0.00.

*² J : Joint Area.

*³ C : Center of BMP.

Table 11 Result of Experiment-'B', (2) Properties of electrocoated primer

Conversion coating	Electrocoating		Base metal		Appearance	Film thickness (μm)	Impact resistance (Du Pont type)		Pencil hardness	Solvent rubbing test MEK	Ring test, 0.2N-H ₂ SO ₄	Chemical resistance 0.1N-NaOH
	Type	Paint company	Type	SP/BMP	Metal		Cross cut tape peeling	Direct				
Conventional zinc phosphate for steel	'A'	Anionic	SP	Aluminium Steel	◎	21.0	100/100	5	3	3H	34	◎
		Spray		Aluminium Steel	◎	25.9	"	2	4H	12	◎	×
		No		Pin hole Pin hole	Pin hole	28.7	"	3	2H	8	◎	×
	'B'	Anionic	BMP	Aluminium Steel	◎	27.1	"	3	3H	17	◎	×
				Aluminium Steel	◎	21.2	"	5	2H	4	◎	◎
		No		Orange peel	Orange peel	26.6	"	5	2H	4	◎	◎
Conventional zinc phosphate for steel	'A'	Cationic	SP	Aluminium Steel	◎	22.7	"	5	H	5	◎	◎
		Dip		Aluminium Steel	◎	21.4	"	5	2H	4	◎	◎
		No		Pin hole*	Pin hole	38.3	"	5	5H	131	◎	◎
	'B'	Cationic	BMP	Aluminium Steel	◎	28.1	"	5	6H	89	◎	◎
				Aluminium Steel	◎	15.9	"	5	5H	74	◎	◎
		No		Pin hole*	Pin hole	29.5	"	5	5H	36	◎	◎
Zinc phosphate for steel and aluminium	'A'	Anionic	SP	Aluminium Steel	◎	14.2	"	5	5H	37	◎	◎
		Spray		Aluminium Steel	◎	23.8	"	2	6H	44	◎	◎
		No		Aluminium Steel	◎	15.3	"	3	5H	69	◎	◎
	'B'	Anionic	BMP	Aluminium Steel	◎	22.7	"	4	6H	70	◎	◎
				Aluminium Steel	◎	20.8	"	1	4H	26	◎	×
		No		Orange peel*	Orange peel	24.3	"	5	4H	13	◎	×
Amorphous phosphate for aluminium	'A'	Cationic	SP	Aluminium Steel	◎	27.6	"	1	3H	8	◎	◎
		Dip		Aluminium Steel	◎	28.2	"	5	3H	30	◎	◎
		No		Aluminium Steel	◎	21.2	"	5	2H	5	◎	◎
	'B'	Cationic	BMP	Aluminium Steel	◎	26.5	"	5	H	6	◎	◎
				Aluminium Steel	◎	23.8	"	5	H	5	◎	◎
		No		Aluminium Steel	◎	27.9	"	5	H	6	◎	◎
Amorphous phosphate for aluminium	'A'	Anionic	SP	Aluminium Steel	◎	27.6	"	5	5H	41	◎	◎
		Spray		Aluminium Steel	◎	29.9	"	5	5H	44	◎	◎
		No		Aluminium Steel	◎	24.3	"	5	5H	51	◎	◎
	'B'	Cationic	BMP	Aluminium Steel	◎	28.7	"	5	5H	62	◎	◎
				Aluminium Steel	◎	21.1	"	1	5H	40	◎	◎
		No		Aluminium Steel	◎	23.5	"	2	5H	58	◎	◎
Amorphous phosphate for aluminium	'A'	Anionic	SP	Aluminium Steel	◎	19.8	"	1	6H	45	◎	◎
		Spray		Aluminium Steel	◎	22.4	"	2	6H	39	◎	×
		No		Irregular	Irregular	16.7	"	3	4H	31	◎	×
	'B'	Cationic	BMP	Aluminium Steel	◎	20.6	"	3	5H	44	◎	◎
				Aluminium Steel	◎	23.2	"	3	4H	33	◎	◎
		No		Orange peel	Orange peel	24.6	"	3	4H	25	◎	◎
Amorphous phosphate for aluminium	'A'	Anionic	SP	Aluminium Steel	◎	22.0	"	5	H	4	◎	◎
		Spray		Aluminium Steel	◎	25.4	"	5	2H	5	◎	◎
		No		Orange peel	Orange peel	30.9	"	5	H	3	◎	◎
	'B'	Cationic	SP	Aluminium Steel	◎	19.3	"	5	2H	4	◎	◎
		Dip		Aluminium Steel	◎	26.2	"	5	5H	40	◎	◎
		No		Orange peel	Orange peel	28.4	"	5	5H	62	◎	◎
Amorphous phosphate for aluminium	'A'	Cationic	SP	Aluminium Steel	◎	22.9	"	5	5H	44	◎	◎
		Spray		Aluminium Steel	◎	27.4	"	5	5H	32	◎	◎
		No		Aluminium Steel	◎	8.5	"	5	5H	48	◎	◎
	'B'	Cationic	BMP	Aluminium Steel	◎	22.4	"	5	5H	41	◎	◎
				Aluminium Steel	◎	20.0	"	5	4H	31	◎	◎
		No		Aluminium Steel	◎	24.6	"	5	4H	45	◎	◎

*1 (+) means 'severe'.

6. Alkali resistance; Reverse tendency in Experiment-'A' and 'B'.

4.7. Total film in Experiment-'B'

Test results obtained are shown in Table 12 from which the following items are characterized.

Appearance of all test panels was excellent. Visual defects of primer were hidden by intermediate and top coating.

Film thickness was in a proper range of 80~100 μm .

Films on steel were better than those on aluminium as for impact resistance probably because of difference of degree of deformation. Aluminium and steel deformed 1.5 mm and 0.9 mm by height of belly respectively.

Pencil hardness was in a proper range and chemical resistance was also excellent. As for bending test, film on AED was superior to that on CED and somehow films on amorphous phosphate showed a very good result.

Critical differences of pretreatments or primers were obscured in such simple laboratory tests as we performed with small test pieces of total film.

The following tendencies were observed in comparison of Experiment-'A' and 'B'.

1. Appearance, film thickness, pencil hardness and chemical resistance were almost same.
2. Impact resistance of Experiment-'A' was better than 'B'. This was shown in the result of reverse impact resistance.

4.8. Corrosion resistance in Experiment-'B'

Salt spray test and filiform corrosion test were performed in the same manner as Experiment-'A'. The results are tabulated in Table 13. It must be emphasized that standard of evaluation in this table is very strict. Though the evaluation varies in the range of mark 5 to 2, even the test panel of the worst mark 2 has ordinary corrosion resistance. Therefore argument in this section should be taken for a relative comparison apart from practical standard.

The evaluation in combination of type of conversion coating and electrocoating is summarized in an idea of 'relative order' as below;

	Aluminum	Steel
Conventional spray zinc phosphate	1	7
× AED		
Conventional dip zinc phosphate	6	3
× CED		
Zinc phosphate for BMP × AED	1	7
Zinc phosphate for BMP × CED	5	4
Amorphous phosphate for Al × AED	1	8
Amorphous phosphate for Al × CED	2	9

Aluminium had good corrosion resistance as far as anionic electrocoat is applied. And amorphous phosphate was necessary as pretreatment of cationic electrocoating. Cationic electrocoating was more suitable for steel.

5. Discussion

Two experiments were performed in this study. Experiment-'A' was a very beneficial study because

there is almost no opportunity that aluminium panel is evaluated by using practical auto body finishing lines. On the other hand, some latest combinations of conversion coatings and electrocoatings were examined in Experiment-'B'.

Since test methods were simple and superficial, discussion in this section can not reach perforation or scab corrosion but may be able to survey general film properties of BMP for auto body.

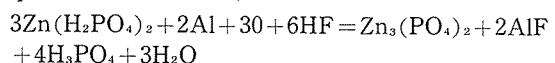
5.1. Experiment-'A'

The simplest way to finish BMP for auto body is to use conventional finishing line as it is. The film properties on aluminium are characterized as follows in this case;

1. No conversion coating is formed on aluminium.
2. Electrocoated film has a tendency of underbake.
3. Corrosion resistance of aluminium is far superior to steel as far as anionic coating is applied.

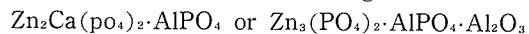
Basic difference in finishing system between the U. S. and Japan is that fluoride which reacts with aluminium is used in the phosphating solution in the U. S. but not in Japan.

Fundamental reaction of phosphating of aluminium is expressed as follows;



Fluoride has a strong buffering effect in phosphating solution for steel. The application of this compound enables the pH to be maintained at a constant value for a long time of operation.

According to Kuehner⁶⁾ aluminium can be phosphated in a conventional zinc phosphate solution with fluoride up to 10% of area forming,



In Japan, phosphating solution is specially formulated without fluoride so as to give the coating itself adequate paint adhesion and corrosion resistance without post rinsing of dilute chromic acid.

It is well known that aluminium must be handled with great care on a practical auto body finishing line because of easiness of being scratched. Though harder and more adherent paint film is necessary for aluminium to avoid this defect, anionic electrocoating on aluminium has a tendency of underbaking which results in softer film as mentioned above. More attention, therefore, should be paid for the selection of paint type and baking conditions, and consequently more investigation is required on anionic electrocoating on aluminium.

Corrosion resistance of paint film on aluminium is far better than steel. It is mainly due to the good corrosion resistance of aluminium itself. Since metal is an anode in anionic electrocoating, passivation may occur on the surface of aluminium. Only degradation of appearance at joint area of BMP by galvanic action seems to be a problem. As it appears in a figure of filiform corrosion, appropriate insulation is necessary.

Table 12 Result of experiment-'B'- (3) Properties of total film

Type of conversion coating	Paint company	Electro-coating Type	Base metal SP/BMP	Appearence Metal	Total film thickness (μ)	Adhesion (cross cut peeling)	Impact resistance (Du Pont type)		Pencil hardness	Solvent rubbing test (MEK)	Alkali/Acid resistance ring type, 24 hrs. 10% H ₂ SO ₄ /5% Na ₂ CO ₃	Bending test diameter: 20mm
							Direct	Reverse				
Conventional zinc phosphate for steel (spray)	'A'	Anionic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	90~92 88~95 80~86 76~88	100/100 " /" <td>3 1 1 1</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>61 63 29 66</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>5 5 — —</td>	3 1 1 1	1 1 1 1	H H H H	61 63 29 66	◎ ◎ ◎ ◎	5 5 — —
	'B'	Anionic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	86~100 84~96 90~96 88~90	" /" <td>3 3 3 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>26 29 42 35</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>5 5 5 5</td>	3 3 3 5	1 1 1 1	H H H H	26 29 42 35	◎ ◎ ◎ ◎	5 5 5 5
	'A'	Cationic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	83~90 80~90 87~100 83~102	" /" <td>3 5 3 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>132 154 59 141</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>5 4 5 5</td>	3 5 3 5	1 1 1 1	H H H H	132 154 59 141	◎ ◎ ◎ ◎	5 4 5 5
	'B'	Cationic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	82~94 08~95 86~97 84~96	" /" <td>3 5 5 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>124 22 88 73</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>5 5 3 3</td>	3 5 5 5	1 1 1 1	H H H H	124 22 88 73	◎ ◎ ◎ ◎	5 5 3 3
Zinc phosphate for aluminum and steel (dip)	'A'	Anionic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	90~96 92~100 90~93 85~92	" /" <td>5 5 5 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>63 52 28 48</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>4 5 3 5</td>	5 5 5 5	1 1 1 1	H H H H	63 52 28 48	◎ ◎ ◎ ◎	4 5 3 5
	'B'	Anionic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	82~95 82~86 86~90 84~93	" /" <td>5 5 5 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>22 23 23 23</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>5 5 5 5</td>	5 5 5 5	1 1 1 1	H H H H	22 23 23 23	◎ ◎ ◎ ◎	5 5 5 5
	'A'	Cationic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	90~96 82~90 88~95 88~92	" /" <td>3 5 5 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>3 H 2 H 128 140</td> <td>74 128 72 140</td> <td>2 2 2 4</td>	3 5 5 5	1 1 1 1	H H H H	3 H 2 H 128 140	74 128 72 140	2 2 2 4
	'B'	Cationic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	92~90 82~86 86~90 82~95	" /" <td>3 5 5 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>3 H 2 H 67 82</td> <td>84 96 67 82</td> <td>2 4 3 1</td>	3 5 5 5	1 1 1 1	H H H H	3 H 2 H 67 82	84 96 67 82	2 4 3 1
Amorphous chromate for aluminum (dip)	'A'	Anionic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	92~100 85~100 86~91 88~94	" /" <td>3 5 3 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>47 107 59 58</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>5 5 5 5</td>	3 5 3 5	1 1 1 1	H H H H	47 107 59 58	◎ ◎ ◎ ◎	5 5 5 5
	'B'	Anionic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	82~98 82~95 90~100 87~95	" /" <td>3 5 3 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>24 58 15 19</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>5 5 5 5</td>	3 5 3 5	1 1 1 1	H H H H	24 58 15 19	◎ ◎ ◎ ◎	5 5 5 5
	'A'	Cationic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	85~90 80~84 84~95 76~94	" /" <td>3 5 5 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>104 130 69 95</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>5 5 5 5</td>	3 5 5 5	1 1 1 1	H H H H	104 130 69 95	◎ ◎ ◎ ◎	5 5 5 5
	'B'	Cationic	SP " BMP	Aluminum Steel Aluminum Steel	84~89 88~98 82~90 93~98	" /" <td>5 5 3 5</td> <td>1 1 1 1</td> <td>H H H H</td> <td>76 126 69 162</td> <td>◎ ◎ ◎ ◎</td> <td>— 5 5 5</td>	5 5 3 5	1 1 1 1	H H H H	76 126 69 162	◎ ◎ ◎ ◎	— 5 5 5

5: Excellent
↓: Complete peeling of paint film
1: Partially peel off
1: Completely peel off

5.2. Experiment-'B'

Arguing points in Experiment-'B' are;

- i. Film properties in combination of dip zinc phosphate and CED.
- ii. Quality of zinc phosphate for BMP.
- iii. Quality of amorphous phosphate as a pretreatment of electrocoating for auto body.

Film properties on steel in combination of dip zinc phosphate and CED is the most excellent among various combinations of pretreatment and electrocoating

on steel as expected. But as no conversion coating is formed and no passivation occurs on aluminium in this combination, good corrosion resistance can not be expected on aluminium which is covered directly with alkaline CED resin. Moreover, CED film is harder than that of AED and, therefore, appropriate conversion coating is necessary to have a good paint adhesion on aluminium.

Zinc phosphate for BMP is effective for both aluminium and steel to some extent. Though there is some

Table 13 Result of Experiment-'B',(4) Corrosion resistance

Conversion coating	Electro- coating	Top coat	SP/BMP	Base metal	'A'+'A'+ 'A' ^{*1}		'B'+'A'+ 'A' ^{*2}		Evaluation
					Salt spray test ^{*3}	Filiform corrosion test ^{*4}	Salt spray test	Filiform corrosion test	
Conventional zinc phosphate for steel (spray)	Anionic	No	SP	Aluminium Steel	5 2	3 2	5	3 2	Good for aluminium. Not good for steel.
			BMP	Aluminium Steel	5 3	3 2	4 4	3 2	
		Yes	SP	Aluminium Steel	5 3	4 2	5	3	
			BMP	Aluminium Steel	5 4	3 2	4 4	2 2	
	Cationic	No	SP	Aluminium Steel	4 3	3 3	3	2 2	Goood for steel though not complete. Blistering on aluminium.
			BMP	Aluminium Steel	2 3	2 3	2	2	
		Yes	SP	Aluminium Steel	3 3	3 3	3	2 2	
			BMP	Aluminium Steel	4 4	2 3	4 5	2 3	
Zinc phosphate for steel & aluminium (spray)	Anionic	No	SP	Aluminium Steel	3 2	3 2	4 2	3 2	Good for aluminium. Not good for steel. A lttle better than conventional spray zinc phosphate.
			BMP	Aluminium Steel	4 2	2 2	3 4	2 2	
		Yes	SP	Aluminium Steel	5 2	4 2	5 3	3 2	
			BMP	Aluminium Steel	5 5	3 2	5 5	3 2	
			SP	Aluminium Steel	2 2	2 3	4 4	3 2	
	Cationic	No	BMP	Aluminium Steel	2 3	2 3	3 4	3 2	Not complete for both metal. Difference between aluminium and steel is relatively small.
			SP	Aluminium Steel	3 4	2 3	5 3	3 3	
		Yes	BMP	Aluminium Steel	3 4	2 3	4 4	3 2	
			SP	Aluminium Steel	2 2	2 3	4 4	3 2	
			BMP	Aluminium Steel	3 4	2 3	4 4	3 2	
Amorphous chromate for aluminium (dip)	Anionic	No	SP	Aluminium Steel	5 2	3 2	4 2	2 2	Not bad for aluminium. Unsuitable for steel.
			BMP	Aluminium Steel	4 2	3 2	4 2	3 2	
		Yes	SP	Aluminium Steel	5 2	3 2	5 2	3 2	
			SMP	Aluminium Steel	5 2	2 2	5 2	2 2	
			SP	Aluminium Steel	4 2	4 2	4 2	2 2	
	Cationic	No	BMP	Aluminium Steel	4 2	2 2	4 2	2 2	Not bad for aluminium. Unsuitable for steel.
			SP	Aluminium Steel	4 2	4 2	4 2	2 2	
		Yes	BMP	Aluminium Steel	5 2	2 3	5 2	2 2	
			SP	Aluminium Steel	4 2	2 2	4 2	2 2	
			BMP	Aluminium Steel	5 2	2 3	5 5	2 2	

*1,2 'A'+'A'+ 'A': Primer, Intermediate and topcoat,...whole 'A' Paint Company, 'B'+'A'+ 'A': Primer... 'B'-Paint Company, intermdiate and topcoat... 'A' Paint Company.

*3 Salt spray test...240hrs. cross hatch.

*4 Filiform corrosion...Salt spray 24 hrs...humidity box (40°C, 85% RH) 500 hrs.

Evaluation 5 : Completely excellent.

4 : Slight dissolution of metal or almost no filiform corrosion.

3 : Dissolution of metal or slight filiform corrosion.

2 : Blistering or remarkable filiform corrosion.

possibility of occurrence of pin hole or some other defect on paint film when aluminium is electrocoated without any conversion coating, this type of conversion coating can prevent it beforehand. Successive investigation should be performed on this coating as it is evident that this type of coating will be a solution of the subject discussed hereon apart from the question of whether car manufacturers adopt it.

Amorphous phosphate for aluminium is effective for aluminium itself as expected but quite harmful for steel. There is no possibility of this coating for practical use.

6. Conclusion

Several kinds of combination of conversion coating and electrocoating were investigated to find out desirable procedure of surface finishing of BMP for auto body. The first experiment was performed using actual finishing lines of 'O' Motor Corporation. The results obtained are as follows;

1. No conversion coating was formed on aluminium surface (zinc phosphate, spraying).
2. ED film applied on aluminium had a tendency of underbaking.
3. Corrosion resistance of total film on aluminium was far better than that on steel.
4. Galvanic action was observed at joint area of BMP.

The second experiment was performed using several kinds of combination of conversion coating and electrocoating described below;

1. Conversion coating
 - i. Conventional spray zinc phosphate
 - ii. Conventional dip zinc phosphate.

- iii. Zinc phosphate for bimetallic panel.
- iv. Amorphous phosphate for aluminium.

2. Electrocoating

- i. Anionic electrocoating.
- ii. Cationic electrocoating.

The results obtained are as follows;

1. Anionic electrocoating was suitable for aluminium regardless of kinds of conversion coating.
2. Combination of dip zinc phosphate and cationic electrocoating showed the most excellent result on steel.
3. Amorphous phosphate was a good pretreatment for aluminium but harmful for steel.
4. Zinc phosphate for bimetallic panel was not so good as expected, but it improved the appearance of ED film. Further investigation is necessary on this conversion coating.

Acknowledgement

I would like to thank Mr. Ikeda for performing corrosion tests and helpful suggestions.

We are also pleased to acknowledge the considerable assistance of 'O' Motors corporation, 'A' and 'B' Paint Company Ltd. and 'C' Chemicals MFG. Co., Ltd.

References

- 1) F.M. Loop : SAE Repnrt 740100.
- 2) T.M. Finelli and B.G. Kelly : SAE Report 770336.
- 3) M.A. Glagola : SAE Reprt 770304.
- 4) W.W. Rausch : Metal Finishing, Nov. Dec., 1978.
- 5) Maruyama. The 55th Conference of the Japan Institute of Light Metl Nov. 1978.
- 6) M.A. Kuehner : SAE Reprt 740099.

機械的接合法によるアルミニウム合金および
それらと軟鋼との継手の機械的性質*

杉山禎彦** 安永秀樹**

Mechanical Properties of Mechanically
Fastened Joints of Aluminium-steel

by Yoshihiko Sugiyama and Hideki Yasunaga

住友軽金属工業株式会社技術研究所

機械的接合法によるアルミニウム合金および それらと軟鋼との継手の機械的性質*

杉山禎彦** 安永秀樹**

Mechanical Properties of Mechanically Fastened Joints of Aluminium-steel

by Yoshihiko Sugiyama and Hideki Yasunaga

The use of aluminum alloys is considered as one of the solutions to meet the "fuel economy" requirements of weight saving program of the automotive industry. It is, however, difficult to overcome the complexity of quality control in the resistance spot-welding of aluminum alloys and to weld them to mild steels. It is for this reason that the study has been made on the mechanical fastening method called Delta Lok which is said to be accepted successfully by American industry. The results of our evaluation of the joints are as follows:

- (1) The triple joints had tensile shear strengths higher than those of the double or dimple joints, respectively having strengths in the decreasing order.
- (2) The triple joints had tensile shear strengths higher than the minimum strength set in MIL-W-6858C for the resistance spot welded aluminum alloys. However, the double and dimple configurations had results including some joints of lower strengths than the standard. The variations of tensile shear strengths was small.
- (3) The three different joints had cross tensile strengths lower than those of tensile shear strength regardless of the joint configuration.
- (4) All joints in 282S and CV15 aluminum alloys to mild steels for automotive body sheet had tensile shear and cross tensile strengths equal to those of the joints in mild steel to itself.

1. はじめに

最近の公害防止および交通安全面から自動車の重量は年々増加する傾向にある。ところが石油危機以降、省資源の観点から、逆に自動車の燃費向上および車両重量の軽減化が非常に重大な問題となっている。

特に米国においては乗用車の最低燃費を義務づける「エネルギー法」が成立したため、米国内では、例えばフード、トランク・リッド、フェンダー等のボディ・パネルやバンパー、ホイールまたはモール品等の部品のアルミ化が積極的に取り組まれている。しかしボディのアルミ化の場合、抵抗スポット溶接の工程管理が厳しい事、またアルミニウム板と軟鋼板との溶接が困難な事が問題となるため、接着、ウエルド・ボンド、機械的接合等の採用が検討されている¹⁾。機械的接合にはステッキング、リベッティング、ボルディング、メカニカル・ファスニング等があるが、中でもメカ

ニカル・ファスニングが自動車ボディ用に最適とされ、すでに米国では一部の車種に使用されている。^{1)~4)}一方、我国では、まだメカニカル・ファスニング装置が国产化されていない事もあり、これらの継手に関する報告はほとんどない。そこで本実験では、米国デルタ・ロック社のメカニカル・ファスニング装置を使用して、自動車ボディ用を含む数種のアルミ合金板およびこれらと自動車用軟鋼板との継手の静的強さについて検討した。

2. 実験方法

2.1 メカニカル・ファスニング装置

接合にはデルタ・ロック社の DER22 型定置式メカニカル・ファスニング装置を用いた⁵⁾。Fig. 1 に装置の外観を示す。装置はほぼボール盤程度の大きさであり、作業者は加工物をポンチとダイスとの間に置き、両手で保持しつつ、足踏スイッチにより打点する。装置の主な仕様はつぎのとおりである。

重量: 600kg, ふところ深さ: 483 mm, ストローク数:

*53.5.11 軽金属溶接構造協会 昭和53年度研究発表会に発表

**技術研究所

250点/min, 最高重ね板厚: 4 mm, 動力源: 電動式, ポンチおよびダイスの組合せにはトリプル, ダブルおよびディンプルの3種類を用いた。Fig. 2にそれぞれのポンチ, ダイスおよびプラスチック・ストリッパーを示す。なお, プラスチック・ストリッパーはポンチの周りにその頂部とほぼ同一面にはめ込まれており, 打点終了とともに, 弹性を利用して被接合物をポンチから取外すために用いられるものである。

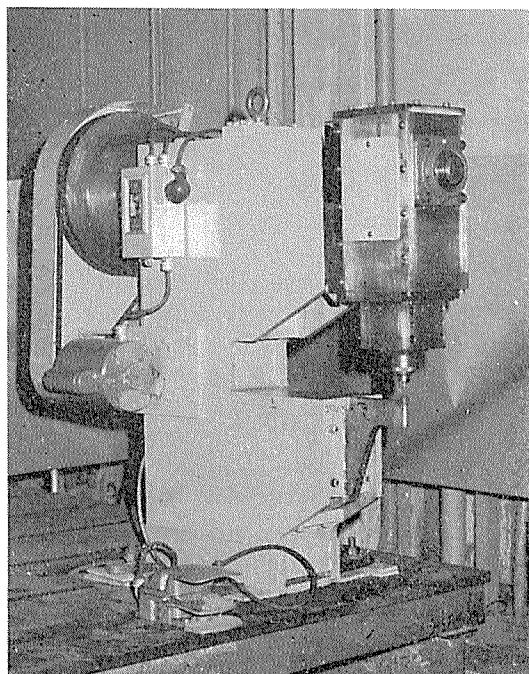


Fig. 1 Appearance of mechanical fastening equipment.

2.2 供試材料

本実験に使用した供試材はアルミ合金として板厚0.8~1.5mmの1050-H16, 5052-Oおよび自動車ボディ用合金の282S-H110, CV15-T4合金(ともに当社呼称), 軟鋼板として板厚0.8mmの自動車用軟鋼板SPCEを用いた。

Table 1に母材の化学成分および機械的性質を示す。



Fig. 2 Appearance of dies, punches and plastic strippers. (Dimple, Double, and Triple from left to right)

2.3 作業手順および試験片の組合せ

Fig. 3に本装置の動作図を示す。動力は左端のモーターからフライ・ホイールをへて, クランク・シャフトの回転運動から, 切断成形ダイス(A)および平打ちポンチ(B)の, 垂直に固定された穿孔成形ダイス(C)に対する往復運動へと転換される。

本装置の接合条件は母材の材質および板厚によって, 主として次の3因子, すなわち

- 固定キャップ(1)による切断成形ダイス(A)のストローク高さ調整。
- 調整リング(2)による平打ちポンチ(B)のストローク高さ調整。
- 位相調整板(3)による(i)と(ii)とのストローク時間(位相)調整。

により決定される。

Fig. 4に足踏スイッチによる通電後のダイおよびポンチの動作順位を示す。図中のそれぞれ(1)は打点前, (2)は打点時, (3)は打点後, (4)は復帰を示す。

継手強さは一般に抵抗スポット溶接部の機械試験に用いられる引張せん断試験および十字引張試験により評価した。

試験はそれぞれ JIS Z 3136および3137に準じて行った。

Table 1 Major chemical composition and tensile properties of base metals

Base metal and temper	Thickness (mm)	Major chemical composition (%)	Tensile properties		
			Tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
1050-H16	1.5	Commercially pure aluminum	13.8	13.5	10
5052-O	1.0	Al-2.5%Mg-0.2%Cr alloy	20.6	10.1	28
282S-H110 ¹⁾	1.0	Al-4.5%Mg-Mn, Cr alloy	29.1	16.2	23
CV15-T4 ¹⁾	1.2	Al-1.5%Cu-Si, Mg, V alloy	32.4	23.5	24
Mild steel	0.8	JIS G3141, SPCE	36.6	28.7	41

1) Manufacturer's designation

試験片の形状および寸法を Fig. 5 に示す。継手にはそれぞれアルミ合金相互および自動車ボディ用アルミ合金と自動車用軟鋼板とを組合せた。引張せん断強さは打点の向きと引張方向によって異なると考えられるので、これらを Table 2 のように選択した。ただし、十字引張試験における打点の向きは一方方向のみである。なお、それぞれの試験片の本数は各組合わせごとに 5 本ずつである。

このようにして作成した引張試験片により各母材の組合せによる継手の引張せん断および十字引張強さならびにこれらのはらつきを求めた。

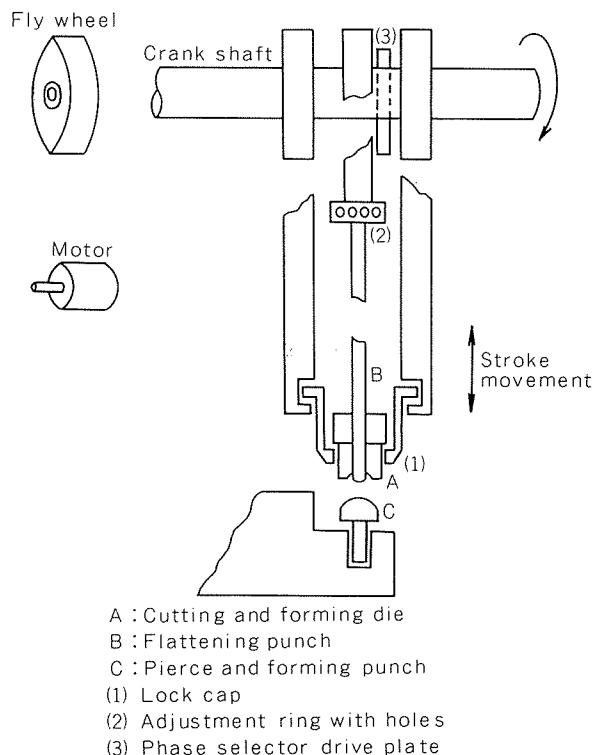


Fig. 3 Schematic drawing of mechanical fastening equipment.

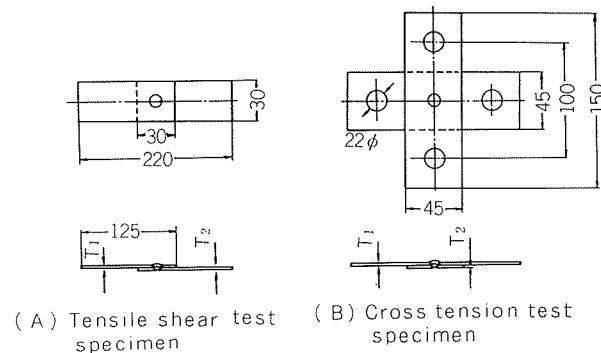


Fig. 5 Sizes of tensile shear and cross tension test specimens.

Table 2 Combination of base metals to be fastened and tool configurations.

Combination of base metals		Tool configurations					
Top sheet	Bottom sheet	Triple		Double		Dimple	
		①	②	①	②	①	②
1050	1050						
5052	5052						
282S	282S						
CV15 ⁽¹⁾	CV15 ⁽¹⁾						
Mild Steel ⁽²⁾	Mild Steel ⁽²⁾						
Mild Steel ⁽²⁾	282S ⁽¹⁾						
282S ⁽¹⁾	Mild Steel ⁽²⁾						
Mild Steel ⁽²⁾	CV15						
CV15 ⁽¹⁾	Mild Steel ⁽²⁾						
CV15 ⁽¹⁾	282S ⁽¹⁾						

1) Manufacturer's designation

2) JIS G3141, SPCE

2.4 最適接合条件の決定

各試験片の最適接合条件は引張せん断および十字引張試験のそれについて、各ダイス／ポンチの組合せ別に予備試験を行なった上で決定した。

一例として、トリプルによる引張せん断強さにおよぼす上記 3 因子の影響をそれぞれ母材 1050/1050, 282S/282S および CV15/CV15 合金の組合せについて、Fig. 6~8 に示す。これらの図から引張せん断および十字引張強さが共に高い継手の得られる条件を選定した。

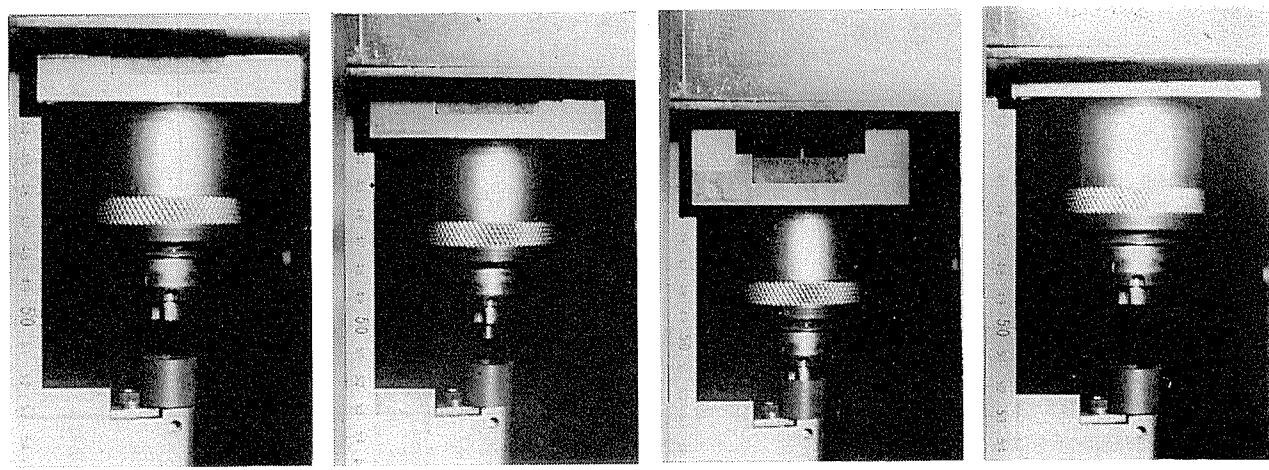


Fig. 4 Sequence of fastening.

Fig. 6においては、強さの安定していることから、
 (i) 切断成形ダイスのストローク高さを 45.0 mm
 (ii) 平打ちポンチのストローク高さを 3.0 回転を選択し、
 つぎに十字引張強さが高い値を示すように、
 (iii) (i)と(ii)のストローク時間(位相)調整を“IN”にした。

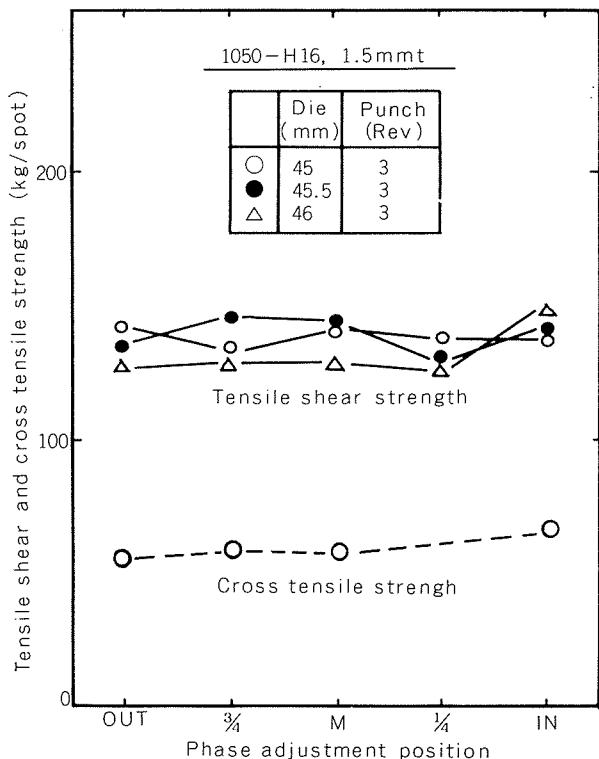


Fig. 6 Effects of three factors on mechanical properties of fastened joint in 1.5 mm thick pure aluminum. (Die/Punch : Triple)

同様に Fig. 7においては、図よりそれぞれ

- (i) ダイスの高さ: 45.0mm, (ii) ポンチの高さ: 4.0回転, (iii) ストローク時間(位相)調整: “Out”を選択した。

同様に Fig. 8においては、強さの安定している事から
 (i) ダイスの高さ: 45.0 mm, (ii) ポンチの高さ: 3.75 回転, (iii) ストローク時間(位相)調整: “Out”を選択した。

なお、実際作業においては、つぎのようにして接合条件を選定すればよい。

- (i) 切断成形ダイスのストロークの高さを調整することにより、切断後の上板と下板との間隙を、作業者が継手の裏側から灯にかざしてみて、わずかに光が通過する程度に切断深さを調整する。
 (ii) 平打ちポンチのストローク高さを調整することにより、打点中心部において下板を横方向へひろげ、その幅を 7.2~7.5 mm 程度にする。

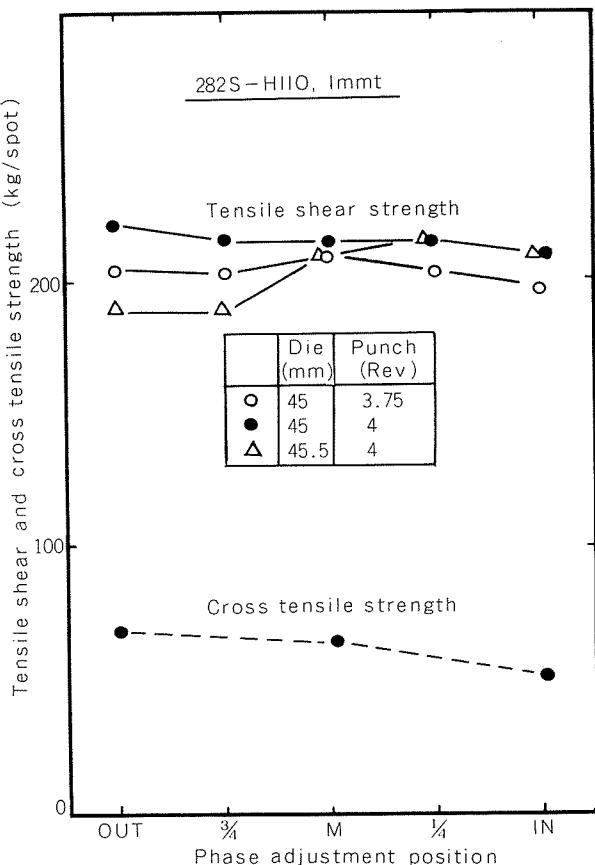


Fig. 7 Effects of three factors on mechanical properties of fastened joint in 1 mm thick 282S-H110 alloy. (Die/Punch : Triple)

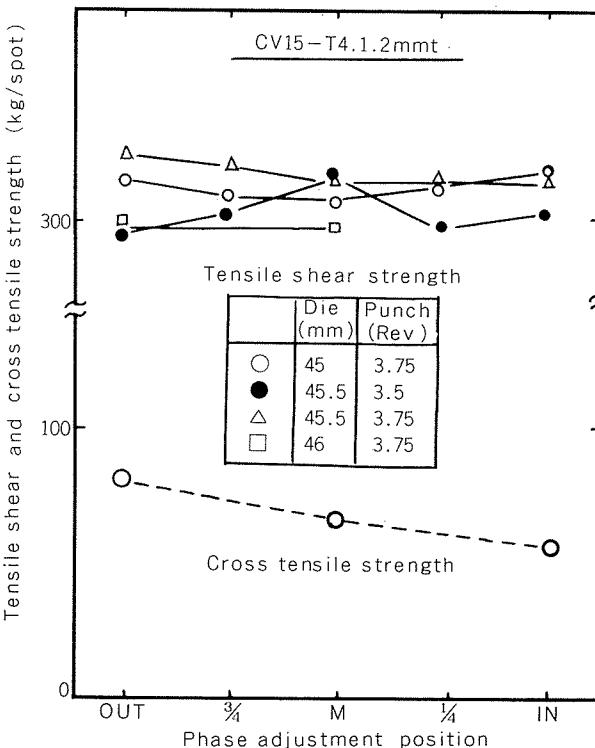


Fig. 8 Effects of three factors on mechanical properties of fastened joint in 1.2 mm thick CV15-T4 alloy. (Die/Punch : Triple)

3. 実験結果

3.1 外観およびマクロ組織

各ポンチ／ダイスの組合せ（トリプル、ダブル、ディンプル）による継手の外観の一例を母材 282S／軟鋼板の組合せについてFig. 9に示す。これより明らかのようにトリプルの場合、上板と下板のかみ合いが3ヶ所であり、強さの面からは有利であるが、平板に対する突起部が大きく、外観上不利である。いっぽう、ディンプルの場合、かみ合いは2ヶ所であるが、突起部が小さく、外観上は有利である。たとえば、1975年式米国車 Toronado のフードにはアウタ・パネルに軟鋼（板厚 0.8mm）、インナ・パネルに5085合金（板厚 1mm）が用いられ、その接合には場所によりディンプルおよび「T形継手」が使用されていると言われている。なおピッチは約 60mm である。

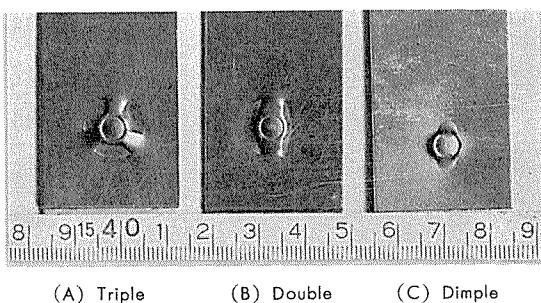
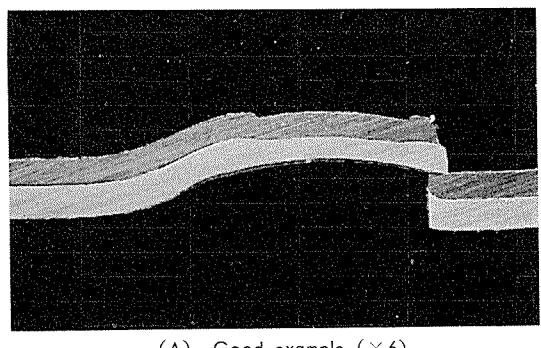
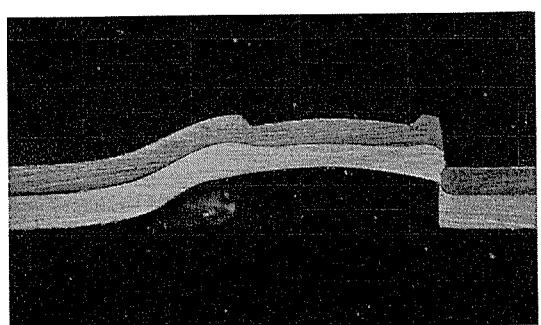


Fig. 9 Appearance of fastened joints made with 3 types of tools.

つぎに、一例として軟鋼／アルミ合金の組合せについてトリプル形継手の断面写真を Fig. 10 に示す。写真中のそれぞれ (A) および (B) は良い例と悪い例である。す



(A) Good example ($\times 6$)



(B) Bad example ($\times 6$)

Fig. 10 Cross-sections of mechanically fastened joints.

なむち(A)においては、適正条件による接合の結果、下板の変位部分の十分な横成長が得られているのに対し、(B)においては、せん孔時の切断が不十分で、また (A) のように変位部分の十分な横成長が得られていない。

3.2 継手の強さ

実験結果を総括して Table 3 に示す。表には母材の組合せ、継手の種類、引張方向、引張せん断および十字引張強さならびにこれらのばらつきが示してある。なお、ばらつきは MIL-W-6858C にならって最高値—最低値／平均値 $\times 100$ (%) で表わした。

3.2.1 継手形状と強さ

(1) 引張せん断強さ

トリプル、ダブルおよびディンプル形継手の引張せん断および十字引張試験におけるそれぞれ一点当りの破断荷重（以下、引張せん断強さ、十字引張強さと記す）を Fig. 11～13 に示す。これらの図には、参考までにアルミ合金の抵抗スポット溶接部に関する MIL-W-6858C において要求されている最小引張せん断強さを破線で併記した。なお、引張方向についてはそれぞれの継手において強さの大きい方向の継手強さを図示した。

まず、全体的にトリプル、ダブルおよびディンプル形継手の引張せん断強さを比較すると、282S／軟鋼板のダブル形継手において強さがディンプル形継手より低い場合を除いて、すべての組合せにおいて、トリプル形継手の強さがもっとも大きく、ついでダブル形継手、ディンプル形継手の順に小さい。たとえば、その割合はもっとも強さの大きい CV15/CV15 の組合せにおいて、トリプル形継手の強さ 323kg／点を 100% とすると、ダブル形継手で 72% (232kg／点)、ディンプル形継手で 64% (208kg／点) である。また、強さの低い 1050/1050 の組合せにおいては、トリプル形継手の強さ 100% (160kg／点) に対して、ダブル形継手で 72% (115kg／点)、ディンプル形継手で 52% (83kg／点) である。

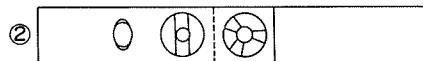
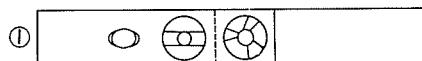
つぎに、それぞれの継手の引張せん断強さを MIL-W-6858C において抵抗スポット溶接部に要求される最小引張せん断強さと比較すると、トリプル形継手においては、母材の材質、板厚および組合せに関係なく、すべての継手が抵抗スポット溶接部に要求される最小引張せん断強さを上回っている。しかし、ダブル形およびディンプル形継手においては、前者で 1050/1050 および 5052/5052、後者で 1050/1050 および 5052/5052 の組合せがスポット溶接部に要求される最小値を下回っている。

なお Vader⁶⁾ は板厚 1.02mm (=0.04") の 2036-T4, 5020-T4 および X5085-H111 合金の Delta-Lok による継手の引張せん断強さは 218～236kg／点の範囲（平均 226kg／点）と報告している。また Hoch³⁾ は板厚 1.02mm (=0.04") の 5182-O, 2036-T4 合金相互 および 6009-T4/6010-T4 合金の同様の接合継手の引張せん断強さはそれぞれ 225, 220 および 220kg／点と報告している。

Table 3 Effects of base metal, tool configurations and loading direction on mechanical properties of mechanically fastened joints.

Test specimens		Type of tools ¹⁾	Mechanical properties					
			Average (kg/spot)		Range ²⁾ (kg)		Variation ³⁾ (%)	
Top sheet	Bottom sheet		Shear	Cross	Shear	Cross	Shear	Cross
1.5mmt, 1050	1.5mmt, 1050	Triple	(1) 142	55	9	8	7	15
			(2) 160		5		4	
		Double	(1) 115	65	24	4	20	7
			(2) 112		17		16	
		Dimple	(1) 83	34	2	15	3	45
			(2) 73		11		15	
		Triple	(1) 154	50	4	7	3	14
			(2) 158		7		5	
		Double	(1) 113	62	13	3	12	5
			(2) 84		4		5	
		Dimple	(1) 102	41	5	3	5	8
			(2) 76		3		4	
1.0mmt, 5052	1.0mmt, 5052	Triple	(1) 209	58	9	7	5	12
			(2) 222		9		4	
		Double	(1) 163	76	14	7	9	10
			(2) 144		7		5	
		Dimple	(1) 129	53	15	9	12	17
			(2) 98		12		13	
		Triple	(1) 314	92	12	14	4	16
			(2) 323		18		6	
		Double	(1) 232	71	5	5	3	8
			(2) 196		12		7	
		Dimple	(1) 208	72	19	10	10	14
			(2) 150		6		5	
0.8mmt, Mild steel	0.8mmt, Mild steel	Triple	(1) 196	67	1	11	1	17
			(2) 222		5		3	
		Double	(1) 179	81	9	9	6	12
			(2) 151		4		3	
		Dimple	(1) 130	38	14	13	11	35
			(2) 103		6		6	
		Triple	(1) 175	66	6	9	4	13
			(2) 223		6		3	
		Double	(1) 131	73	7	6	6	9
			(2) 145		9		7	
		Dimple	(1) 125	44	5	13	5	30
			(2) 120		4		4	
1.0mmt, 282S	1.0mmt, 282S	Triple	(1) 164	55	6	7	4	13
			(2) 212		12		6	
		Double	(1) 123	44	6	8	5	19
			(2) 123		5		4	
		Dimple	(1) 128	44	8	27	7	62
			(2) 92		3		4	
		Triple	(1) 203	72	6	4	3	6
			(2) 230		6		3	
		Double	(1) 178	86	6	7	4	9
			(2) 178		8		1	
		Dimple	(1) 164	45	3	23	2	52
			(2) 135		3		3	
1.2mmt, CV15	1.2mmt, CV15	Triple	(1) 227	99	5	10	3	11
			(2) 230		9		4	
		Double	(1) 161	85	6	19	4	23
			(2) 176		6		4	
		Dimple	(1) 129	45	5	4	4	9
			(2) 127		3		3	
		Triple	(1) 213	75	6	13	3	18
			(2) 235		6		3	
		Double	(1) 163	85	9	10	6	12
			(2) 157		11		8	
		Dimple	(1) 141	68	10	4	8	
			(2) 115		8		7	6

1) Loading direction



2) Max.-Min.

3) $\frac{\text{Range}}{\text{Average}} \times 100$

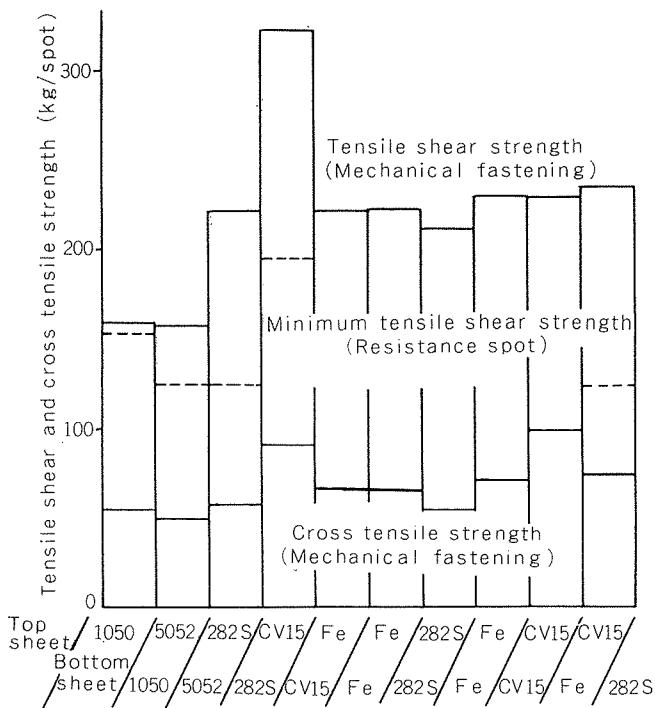


Fig. 11 Result of tensile shear and cross tension tests for fastened joints made with triple type tool.

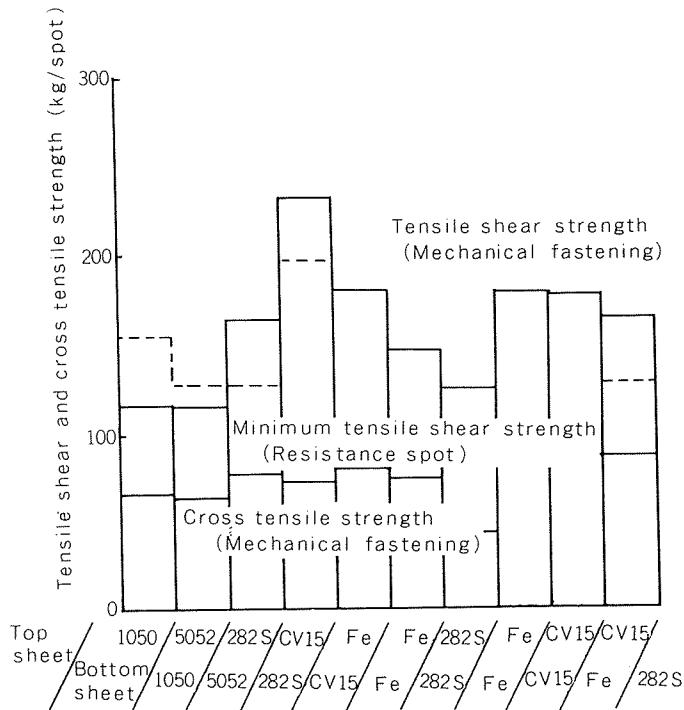


Fig. 12 Result of tensile shear and cross tension tests for fastened joints made with double type tool.

(2) 十字引張強さ

継手の十字引張強さは、予想されたように継手の形にあまり関係なく、引張せん断強さに比較してかなり低い。いま、継手の十字引張強さをそれぞれの母材の組合せの継

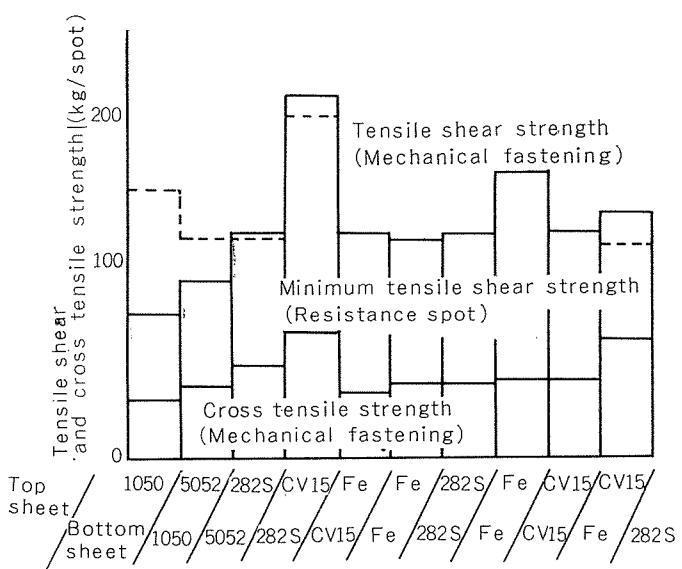


Fig. 13 Result of tensile shear and cross tension tests for fastened joints made with dimple type tool.

手における引張せん断強さとの割合でみると、トリプル、ダブルおよびディンプル形継手で、それぞれ26~43%, 31~57%および27~48%であり、引張せん断強さの大きい継手は概して十字引張強さも大きいようである。なお、本実験では調べていないが、この種の継手ははく離強さが低い（引張せん断強さの16%）⁶⁾のでT継手には勧められない。

3.2.2 強さのばらつき

Table 3よりそれぞれの継手の引張せん断および十字引張強さのばらつきを、母材の組合せおよび引張方向に関係なくまとめると、つぎのようになる。すなわち、ばらつきの範囲は引張せん断強さについては、トリプル形1~7%、ダブル形1~20%，ディンプル形3~15%，いっぽう十字引張強さについては、トリプル形6~18%，ダブル形5~23%，ディンプル形6~45%である。またTable 3によれば、引張せん断強さのほうが十字引張強さよりもばらつきが少ない。このように継手の前処理を必要としないで、強さのばらつきの少ない継手が得られるのは、機械的接合法の大きな利点の一つといえる。

3.2.3 母材の種類と強さ

(i) アルミ合金相互の組合せ

同じ板厚で同種類の合金相互を組合せた継手においては、Fig. 11~13の5052/5052および282S/282S合金の継手（板厚1mm）にみられるように、トリプル、ダブルおよびディンプルのいずれの継手においても、母材の強さの大きいほうが引張せん断強さが大きい。十字引張強さにも同様な傾向がみられる。いっぽう、板厚1.5mmの1050/1050および板厚1mmの5052/5052合金継手の引張せん断および十字引張強さは同程度である。

適正条件による継手は引張せん断試験において、破断は下板側の突起部が上板側の突起部の裏側に包み込まれたよ

うな形で下板側(突起を台形とすると、その下辺に相当する線)で生じる。引張試験後の継手の破面の外観の一例をFig. 14に示す。また、十字引張試験においては、下板側の突起部の頂部(円状の部分)が上板側の突起部の裏側に包まれて残り、下板側の突起の立上り部を台形とすると、その上辺に相当する線で破断する。したがって、継手の引張せん断および十字引張強さのいずれも母材の特に下板側の母材の引張強さあるいはせん断強さに影響される。たとえば、CV15/282S合金継手の引張せん断強さは上板(CV15)が下板(282S)より引張強さおよび板厚とともに大きいが、Fig. 11~13に見られるように、282S/282S合金のそれと同程度である。

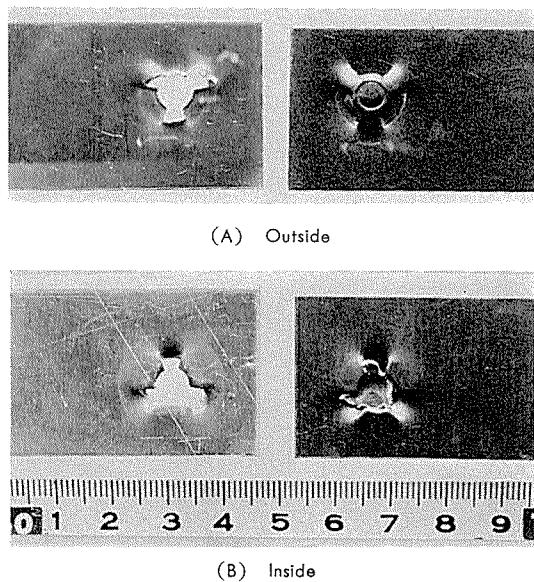


Fig. 14 Fracture appearance in tensile shear test specimens. (Die/Punch: Triple)

しかし、不適当な条件による継手は、引張試験において突起部で上板と下板が離脱し、強さが低くまたそのばらつきも大きい。本実験においては、前述のように予備試験によって予め適正な条件を選定したのにもかかわらず、継手の十字引張強さが母材の強さより推定される値に比べてやや低く、そのばらつきも引張せん断強さのそれより大きかったのは、適正条件の選定に不備があったことによるものと思われる。

(2) アルミ合金と軟鋼の組合せ

自動車ボディ用軟鋼板とアルミ合金板との継手においては、Table 3およびFig. 11~13にみられるように、ダブル形継手の一部を除いて、282SおよびCV15合金のいずれも、軟鋼板相互の継手とほぼ同程度の引張せん断および十字引張強さが得られた。これは、それぞれ軟鋼板およびアルミ合金板の引張強さおよび板厚を考慮すれば予想される結果である。なお、CV15合金のほうが282S合金よりもやや継手強さが高いのは引張強さと板厚の差異によるものと考えられる。

3.2.4 継手と負荷方向

継手はその種類によっては負荷方向に対して強さに差異があるので、その程度を調べた。Fig. 15および16はTable 3の中からトリプル形継手のみを取出して負荷方向と引張せん断強さとの関係を図示したものである(負荷方向についてはTable 3の脚注参照)。いま、図中の負荷方向①および②における引張せん断強さの割合(①/②)は0.90で

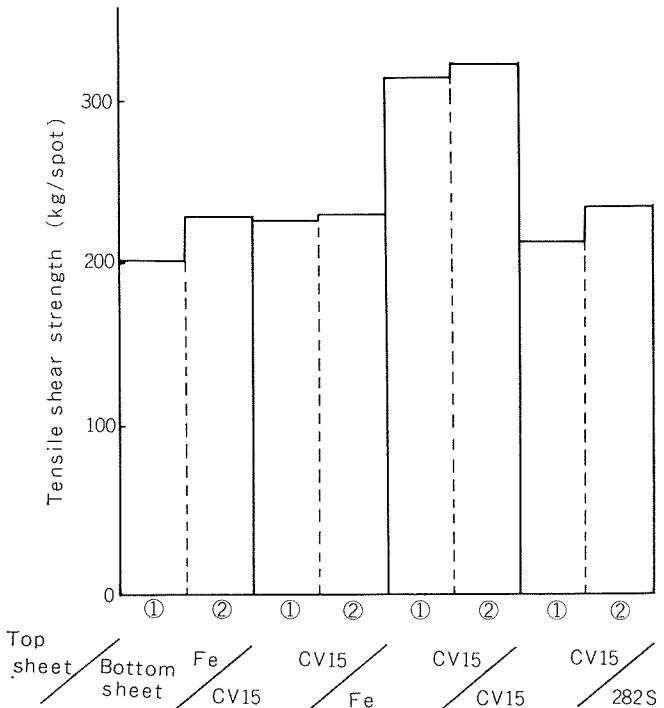


Fig. 15 Effect of loading direction on tensile shear strength of fastened joint made with triple type tool.

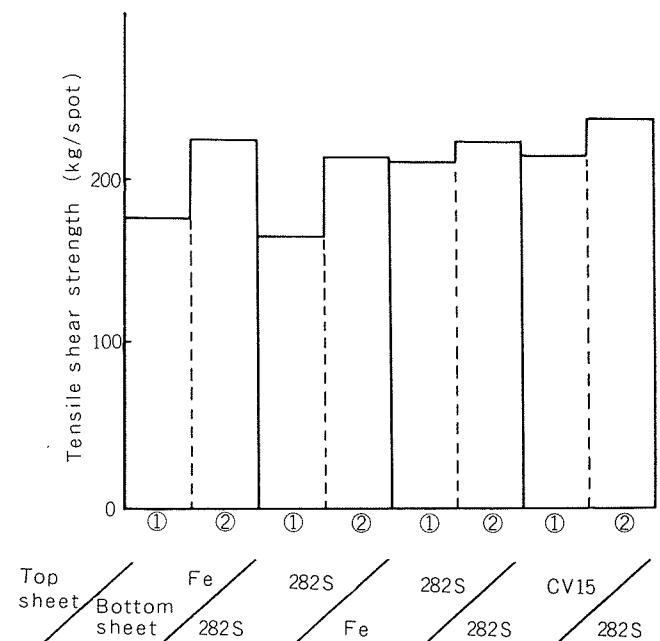


Fig. 16 Effect of loading direction on tensile shear strength of fastened joint made with triple type tool.

ある。同様に、それぞれダブルおよびディンプル形継手の引張せん断強さの割合(②/①)は、0.90および0.82で、三種類の継手の中では、ディンプル形継手の方向性が最も大きい。

以上、アルミ合金およびアルミ合金と軟鋼板との機械的接合法を試み、接合条件とともに得られた継手の静的強さについて検討した。そして自動車ボディ用アルミ合金においては、用いた3種類の継手、すなわちトリプル、ダブルおよびディンプルのいずれの継手の引張せん断強さも、MIL-W-6858Cで要求される抵抗スポット溶接部の最小引張せん断強さを満足し、特にトリプル継手においては比較的高い強さが得られることを確認した。ただ、十字引張強さは、継手の構造から予想されたことではあるが、恐らく条件設定の不備もあって、推測される値よりやや低目であったのは残念であった。

本法による継手は外観の重視される用途に対しては、考慮すべき点もあるが、i) 作業が容易で迅速、ii) 前処理が不要、iii) アルミ合金と軟鋼などの異種金属との接合が容易、iv) 塗装などの表面処理を施した板の接合が容易などのすぐれた特長を有している。したがって今後アルミの使用増加が予想される自動車工業をはじめとして、多くの分野への本法の利用が期待される。さらに引続いて継手の動的強さ、耐食性などについて検討したい。

4. 結 論

本実験でえられた結果を概括すると、つぎのごとくである。

(1) トリプル、ダブルおよびディンプル形継手の引張せん断強さはトリプル形継手のそれがもっとも大きく、ついでダブル、ディンプル形継手の順に小さい。

(2) 3種の継手の引張せん断強さをMIL-W-6858Cにおいてアルミ合金の抵抗スポット溶接部に要求される最小引張せん断強さと比較すると、トリプル形継手のそれは要求値以上であったが、ダブル形およびディンプル形継手のそれは一部の合金において最小値を下まつた。

(3) 3種の継手の十字引張強さは継手の形にあまり関係なく、引張せん断強さに比較して低い。またそのばらつきも引張せん断強さのそれよりも大きい。

(4) 自動車ボディ用軟鋼板とアルミ合金板との継手においてはダブル形継手の一部を除いて、282SおよびCV15合金のいずれも、軟鋼板相互の継手とほぼ同程度の引張せん断および十字引張強さが得られた。

おわりに、本実験を行うにあたり、長期間にわたって機器の使用に御便宜を計って下さった(株)平泉洋行 取締役社長 橋口昭利氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) J.L. Abernathy: Manufacturing Processes for Aluminum-Steel Hoods, SAE 760056 (1976), 4.
- 2) R.A. George, W.E. Swenson and D.G. Adams: Aluminum in Automobiles: Why and How It's Used, SAE 760,164 (1976), 12.
- 3) F.R. Hoch: Joining of Aluminum Alloys 6009/6010, SAE 780,396 (1978), 10.
- 4) G.E. Nordmark: Fatigue Performance of Aluminum Joints for Automotive Applications, SAE 780,397 (1978), 9.
- 5) O.P. Hafner: United States Patent, No. 3,862,485 (1975). 日本特許公報, No. 21,758 (1977).
- 6) E.M. Vader: Automotive Body Panel Sheet Adhesive Bonding Program-Delta-Lok Integral Rivet/Bonding, Alcoa Report, No. US-94-D93 (1974), 3.

パイント型チューブの伝熱性能に及ぼす諸因子の影響*

アルミニウム製熱交換器の性能に関する研究（第3報）

平田勝彦** 若松千代治**
中野功** 竹内勝治***

Effects of Some Factors on the Heat Transfer
Performances of "Pine A" Tubes

Experimental Study on Characteristics of
Aluminum Heat Exchangers (Rep. 3)

by Katsuhiko Hirata, Chiyoji Wakamatsu,
Isao Nakano and Katsuzi Takeuchi

パインA型チューブの伝熱性能に及ぼす諸因子の影響*

アルミニウム製熱交換器の性能に関する研究（第3報）

平田勝彦** 若松千代治**
中野功** 竹内勝治***

Effects of Some Factors on the Heat Transfer Performances of "Pine A" Tubes

Experimental Study on Characteristics of Aluminum Heat Exchangers (Rep. 3)

by Katsuhiko Hirata, Chiyoji Wakamatsu,
Isao Nakano and Katsuzi Takeuchi

This paper deals with the effects of the width of finned tube W , the height of finned tube H_f , the pitch of fins P_f , the thickness of fin T_f and the number of fins in air flow direction M on the heat transfer performances of "Pine A" tubes.

The following experimental equations as functions of the dimensions of the finned tube are obtained.

$$\alpha_o \cdot A_{o,t} = C_1 W^{0.62} H_f^{-0.63} P_f^{-1.15} T_f^{0.37} M^{0.22} \quad (1)$$

$$\alpha_o = C_2 W^{-0.42} H_f^{-0.61} P_f^{-0.38} T_f^{0.38} M^{0.28} \quad (2)$$

$$\Delta P = C_3 W^{0.52} H_f^{-0.45} P_f^{-1.73} T_f^{1.08} M^{0.44} \quad (3)$$

where $\alpha_o \cdot A_{o,t}$ is the heat transfer rate per unit temperature difference, α_o is the thermal conductance on fin side, ΔP is the pressure drop on fin side and C_1 , C_2 , C_3 are constants.

1. 緒 言

アルミニウムは熱伝導性、耐食性および加工性が良好で、かつ軽量であることから、家電や自動車関係の熱交換器用伝熱素子として、押出し偏平管の表面にフィンを切り出したパインA型チューブを開発し、伝熱性能に及ぼす段間隔とフィン根もと角度の影響¹⁾をすでに報告した。

著者らはカーケーラ・コンデンサまたはオイルクーラー用伝熱素子として、押出し偏平管の表面にフィンを切り出したパインA型チューブを開発し、伝熱性能に及ぼす段間隔とフィン根もと角度の影響¹⁾をすでに報告した。

本報は、その後の実験的研究として、伝熱性能に及ぼすフィン厚さ、フィンピッチ、フィンの条数、フィンの全高および伝熱管の幅の影響について検討し、交換熱量、フィン側の熱コンダクタンス、空気側圧力損失等の実験式を求めたので報告する。

2. 供試伝熱管およびコア

供試伝熱管の材質はA1050-H112であり、Fig. 1に押出し素管の断面と切り起したあとの外観の一例を示す。押出

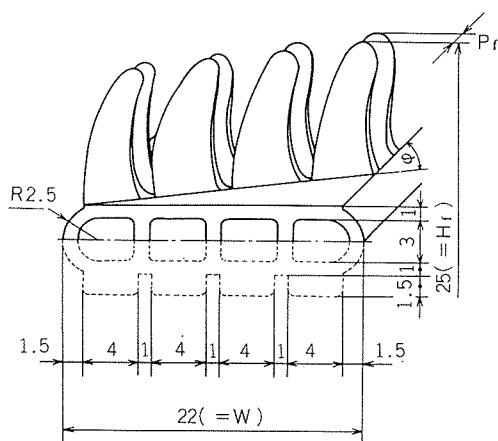


Fig. 1 Dimensions of "Pine A" tube. Broken lines show flat extruded aluminum tube. (Type B)

*第13回 空気調和・冷凍連合講演会（昭和54年4月）に発表

**技術研究所

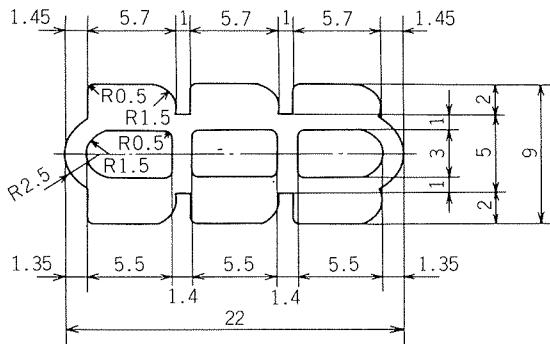
***技術研究所 工学博士

し素管はFig. 2 に示すA～D の4種類であり、A～C は伝熱管の幅W=22mmで、フィンの条数M(押出し素管表面の山型突起条数)をAが3、BおよびCは4とした。DはW=35mm、M=4である。

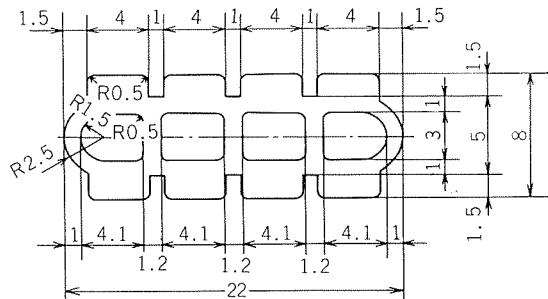
フィンの切り起し方法は従来^{1,2)}と同じであり、本実験においては、フィン加工の際の切り込み深さを1.5(素管A

～D) および2mm(素管C、Dのみ)、フィンの全高H_f=25および33.3mm、フィンピッチP_f=1.20～3.54mm、フィン根もと角度φ=70°とした。なお、押出し偏平素管の単重は、Aが0.332、Bが0.294、Cが0.319、Dが0.575kg/mである。

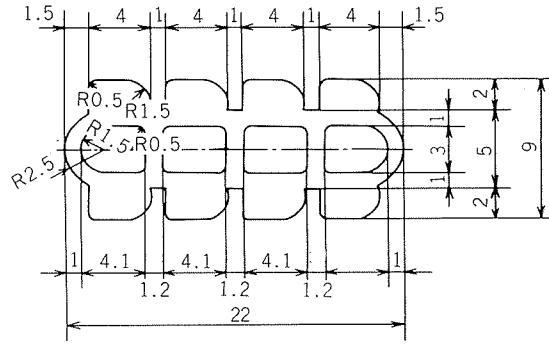
Table 1 は供試伝熱管を用いて製作した供試コア16台の



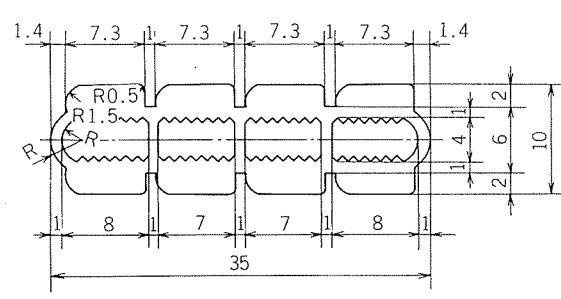
(1) Flat extruded aluminum tube of type A.



(2) Flat extruded aluminum tube of type B.



(3) Flat extruded aluminum tube of type C.



(4) Flat extruded aluminum tube of type D.

Fig. 2 Dimensions of "Pine A" tubes.

Table 1 Details of test cores* made of "Pine A" integral finned tubes.

No. of core	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	B-1	B-2	C-1	C-2	D-1	D-2	D-3	D-4
Width of finned tube, W (mm)	22												35			
Height of finned tube, H _f (mm)	25	33.3	25	33.3	25											
Pitch of fins, P _f (mm)	1.72				2.21				1.20				1.47			
Thickness of fin, T _f (mm)	0.37	0.26	0.48	0.35	0.27	0.35	0.64	0.77	0.29	0.34	0.37	0.46	0.35	0.50	0.29	0.34
Number of fins in air flow direction, M	3								4							
Angle of fin root, φ (deg.)	70															
Heat transfer area on fin side per unit length of tube, A _o (m ² /m)	0.396	0.532	0.320	0.412	0.519	0.422	0.277	0.217	0.394	0.309	0.380	0.320	0.626	0.492	0.833	0.707
Ratio of fin-side heat transfer area to tube inside heat transfer area, A _o /A _i	7.2	9.7	5.8	7.5	9.5	7.7	5.0	4.0	6.8	5.3	7.4	6.2	6.1	4.8	8.1	6.9
Total heat transfer area on fin side of core, A _{ot} (m ²)	2.41	2.43	1.95	1.88	3.16	2.56	1.68	1.32	2.40	1.88	2.31	1.95	3.81	2.99	3.80	3.22

* The frontal area of each core F_{fr} is 0.152m² (0.4 m×0.38 m).

詳細を示す。A-1, A-3, A-5~A-8コアで P_f の影響を、B-1, B-2, C-1およびC-2コアでフィンの厚さ T_f (平均厚さで表示する。)の影響をそれぞれ検討した。さらに上述の各コアからMの影響を検討するとともに、コア全数を用いて H_f ならびにWの影響を調べた。**Fig. 3**に供試コアの一例を示す。なお、供試コアの前面面積 F_{fr} はすべて 0.152m^2 とした。

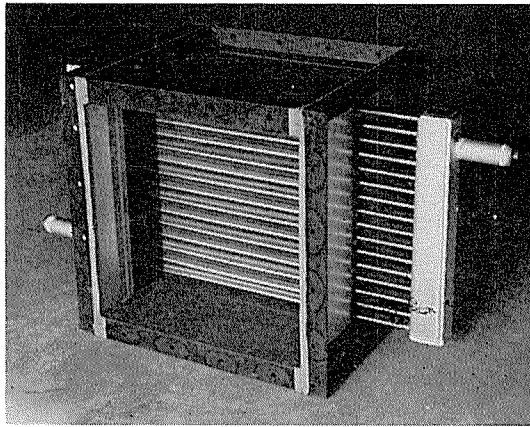


Fig. 3 Appearance of test core.

3. 実験方法

3.1 実験装置

熱交換性能実験装置および測定方法は第1報¹⁾と同じであり、つぎの各項目を測定した。

- i) 供試コアを通過する空気の流量
- ii) 循環温水の流量
- iii) コアの出・入口における空気および温水の各温度
- iv) コアによる空気側の圧力損失
- v) 大気の温・湿度

実験に際しての設定条件をつぎに示す。

- i) 入口水温度 t_{w1} : 入口空気温度より 35°C 程度高めた。
- ii) 管内水流速 V_w : 温水の流れが乱流となるレイノルズ $R_e=3,000\sim12,000$ とした。
- iii) 入口空気温度 t_{a1} : 温・湿度の調整を行わない大気状態とした。
- iv) 前面空気流速 V_a : コアの前面で $2\sim8\text{m/s}$ とした。

3.2 実験結果の整理方法

実験結果の整理方法も第1報¹⁾と同じであり、つぎの各項目を算出した。

- i) フィン側の熱コンダクタンス α_o
(Wilson plot法による³⁾。本実験における乱流範囲での $1/K_o$ と $1/V_w^{0.8}$ の関係は直線で近似できる。)
- ii) 単位平均温度差当りの交換熱量 $\alpha_o \cdot A_{ot}$
- iii) 空気側の圧力損失 ΔP
- iv) 前面空気重量速度 G_a

なお、以下においては特に記さない限り $G_a=5\text{kg/m}^2\text{s}$ における α_o , $\alpha_o \cdot A_{ot}$ および ΔP の値を検討に用いた。

4. 実験結果

4.1 フィン厚さの影響

B-2コアについてWilson plot法で求めた α_o , $\alpha_o \cdot A_{ot}$ および ΔP と G_a の関係を一例として**Fig. 4**に示す。

Fig. 5は $P_f=1.72$ および 2.21mm の場合における α_o , $\alpha_o \cdot A_{ot}$ および ΔP を T_f との関係において示す。各値は T_f とともにいすれも増加し、なかでも ΔP の場合が著しい。直線のかたむきは P_f によって多少異なるが、その平均は α_o が 0.38 , $\alpha_o \cdot A_{ot}$ が 0.37 , ΔP が 1.08 である。

T_f が ΔP に対して大きく影響を及ぼすのは、 T_f の増加につれて空気側流路が狭くなるためであり、 $\alpha_o \cdot A_{ot}$ に対する T_f の影響が比較的小さいことから考えると、 T_f はできる限り薄くするのが望ましい。

4.2 フィンピッチの影響

Fig. 6は P_f との関係において α_o , $\alpha_o \cdot A_{ot}$, ΔP を示す。

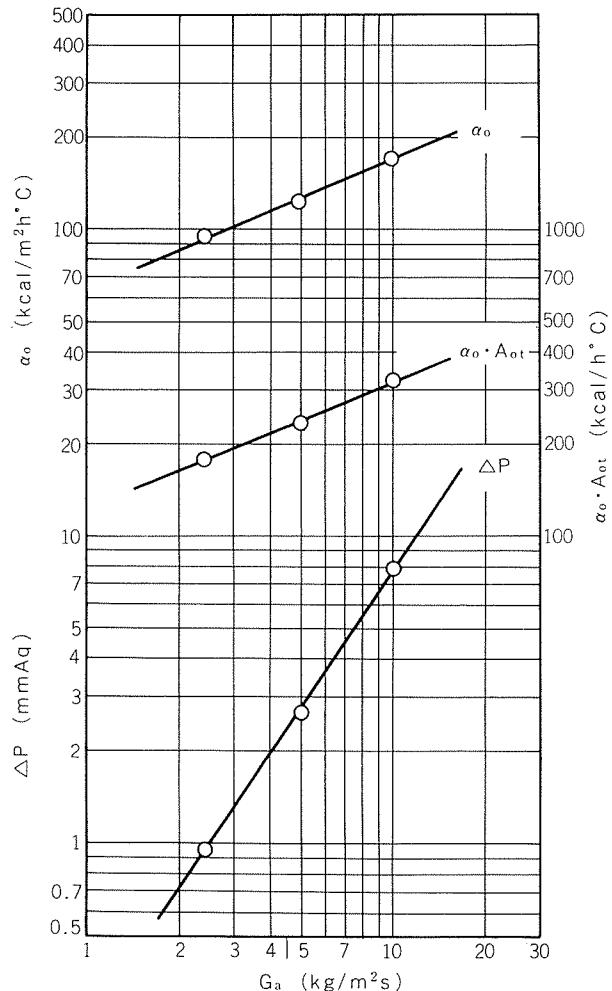


Fig. 4 Relations between thermal conductance on fin side α_o , heat transfer rate per unit temperature difference $\alpha_o \cdot A_{ot}$, pressure drop ΔP and air mass flow rate G_a . (B-2 core)

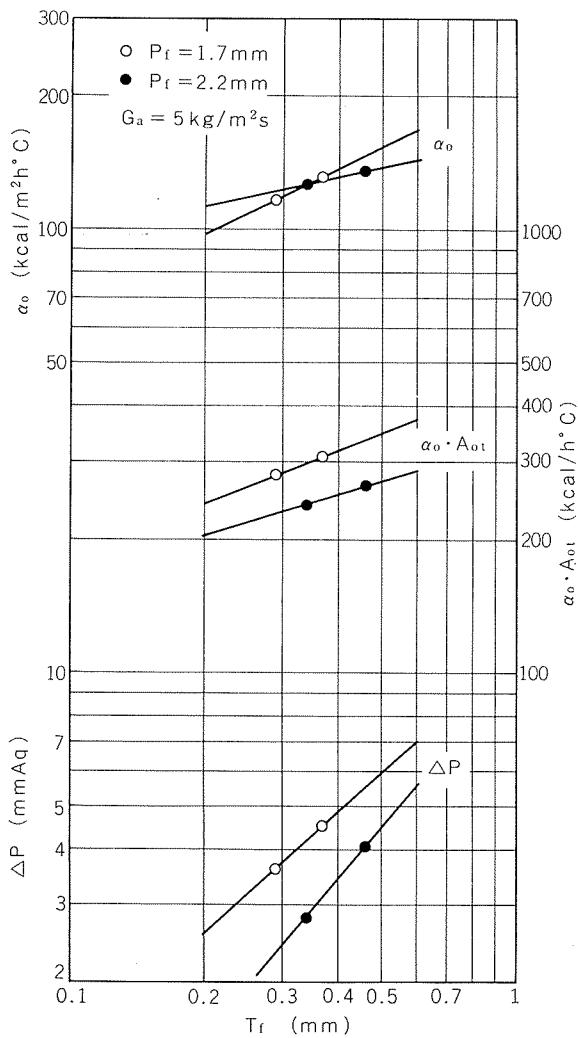


Fig. 5 Relations between α_0 , $\alpha_0 \cdot A_{0t}$, ΔP and fin thickness T_f .

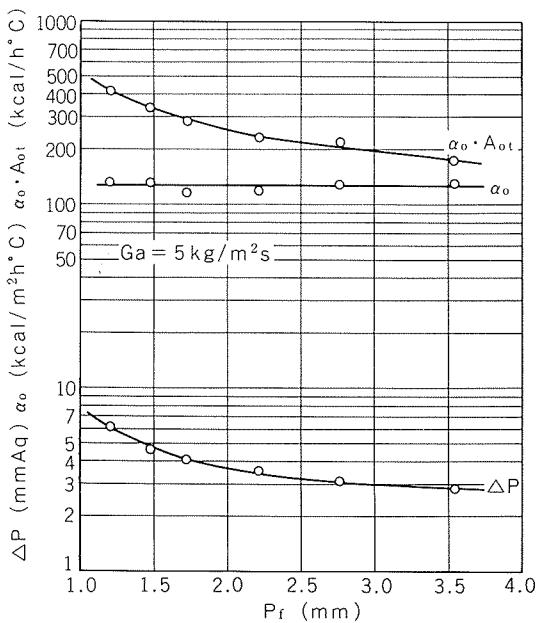


Fig. 6 Relations between α_0 , $\alpha_0 \cdot A_{0t}$, ΔP and fin pitch P_f .

この結果には T_f の影響も含まれているので、前項の直線のかたむきを用いて α_0 , $\alpha_0 \cdot A_{0t}$ および ΔP から T_f の影響を消去した $\alpha_0/T_f^{0.38}$, $\alpha_0 \cdot A_{0t}/T_f^{0.37}$ および $\Delta P/T_f^{1.08}$ と P_f の関係を Fig. 7 に示す。各値は P_f の増加につれていずれも減少し、なかでも後二者において著しい。なお、直線のかたむきは $\alpha_0/T_f^{0.38}$ が -0.38 , $\alpha_0 \cdot A_{0t}/T_f^{0.37}$ が -1.15 , $\Delta P/T_f^{1.08}$ が -1.73 である。 P_f が $\alpha_0 \cdot A_{0t}$ ならびに ΔP に大きく影響を及ぼすのは、 P_f の減少につれて管外伝熱面積が大きくなることと空気側流路が狭くなるためである。

4.3 フィンの条数の影響

Fig. 8 は α_0 , $\alpha_0 \cdot A_{0t}$ および ΔP から T_f ならびに P_f の影響を消去した場合について M との関係において示す。 $\alpha_0/T_f^{0.38}P_f^{-0.38}$, $\alpha_0 \cdot A_{0t}/T_f^{0.37}P_f^{-1.15}$ および $\Delta P/T_f^{1.08}P_f^{-1.73}$ は M とともにいずれも増加し、それらの直線のかたむきはプロットの散らばりもあるが、それぞれ 0.28, 0.22, 0.44 である。

4.4 フィンの全高の影響

Fig. 9 は α_0 , $\alpha_0 \cdot A_{0t}$ および ΔP から T_f , P_f ならびに M の影響を消去した場合について H_f との関係において示す。 $\alpha_0/T_f^{0.38}P_f^{-0.38}M^{0.28}$, $\alpha_0 \cdot A_{0t}/T_f^{0.37}P_f^{-1.15}M^{0.22}$ および $\Delta P/T_f^{1.08}$

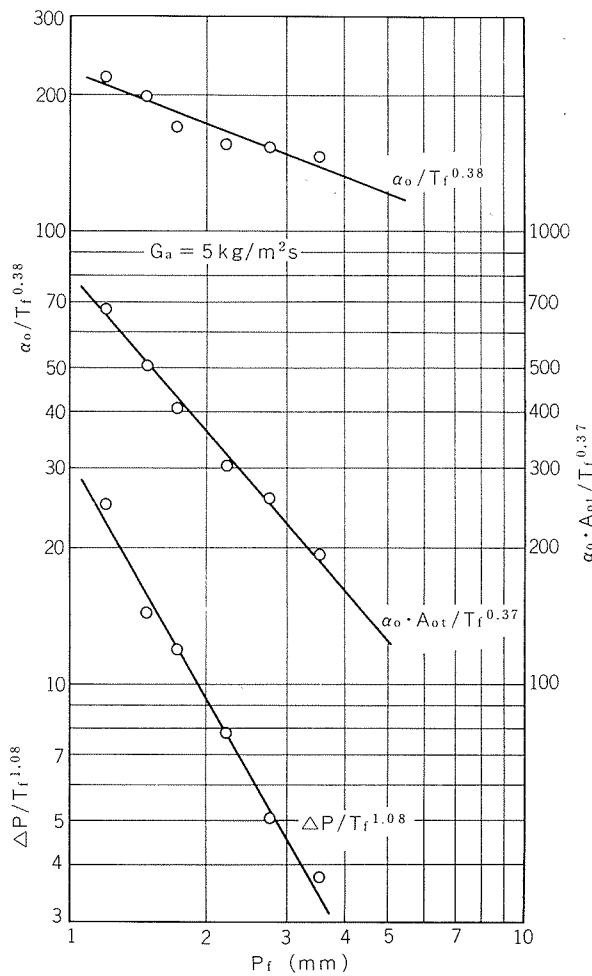


Fig. 7 Relations between $\alpha_0/T_f^{0.38}$, $\alpha_0 \cdot A_{0t}/T_f^{0.37}$, $\Delta P/T_f^{1.08}$ and P_f .

$P_f^{-1.73}M^{0.44}$ は H_f の増加につれていずれも減少し、それらの直線のかたむきはそれぞれ -0.61 , -0.63 , -0.45 である。

なお、 $\Delta P/T_f^{1.08}P_f^{-1.73}M^{0.44}$ における直線のかたむきは、W によって多少異なるが、その平均とした。

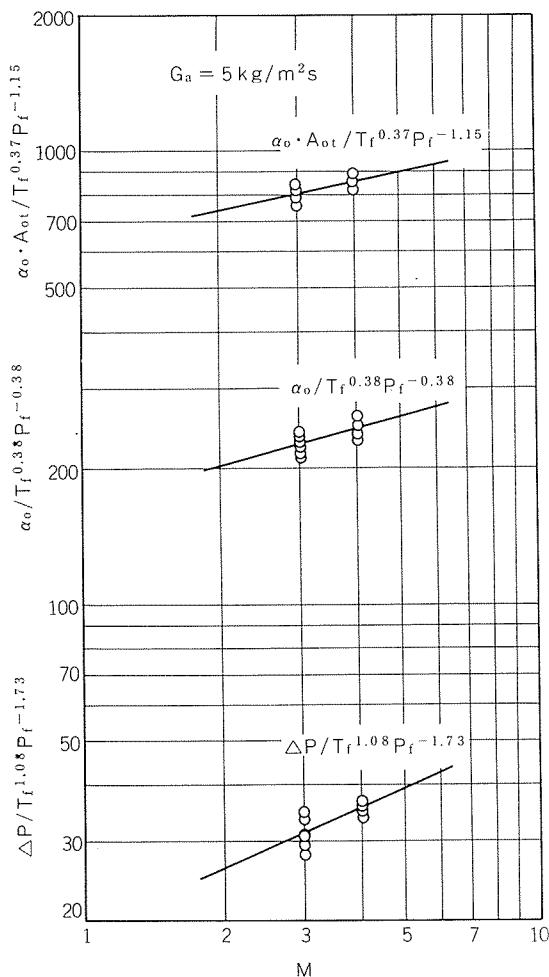


Fig. 8 Relations between $\alpha_o/T_f^{0.38}P_f^{-0.38}$, $\alpha_o \cdot A_{ot}/T_f^{0.37}P_f^{-1.15}$, $\Delta P/T_f^{1.08}P_f^{-1.73}$ and number of fins in air flow direction M.

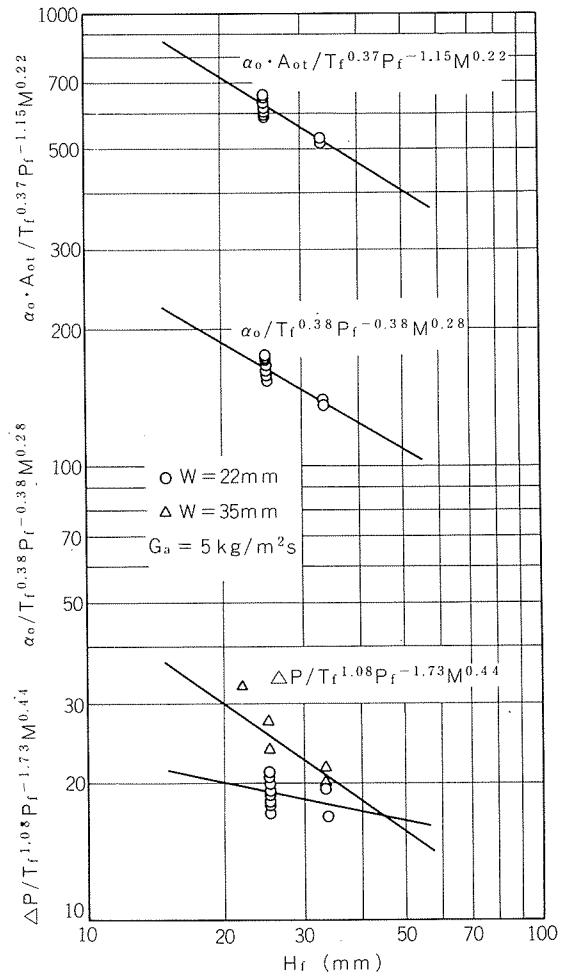


Fig. 9 Relations between $\alpha_o/T_f^{0.38}P_f^{-0.38}M^{0.28}$, $\alpha_o \cdot A_{ot}/T_f^{0.37}P_f^{-1.15}M^{0.22}$, $\Delta P/T_f^{1.08}P_f^{-1.73}M^{0.44}$ and height of finned tube H_f .

- A_i : 伝熱管単位長さ当りの管内側伝熱面積 (m^2/m)
 A_o : 伝熱管単位長さ当りのフィン側伝熱面積 (m^2/m)
 A_{ot} : コアの全フィン側伝熱面積 (m^2)
 C_1 : $\alpha_o \cdot A_{ot}$ の算出に用いる定数
 C_2 : α_o の算出に用いる定数
 C_3 : ΔP の算出に用いる定数
 F_{fr} : コアの前面面積 (m^2)
 G_a : ($= v_a \gamma_a$) 前面空気重量速度 (kg/m^2s)
 H_f : フィンの全高 (mm)
 K_o : A_{ot} を基準とした熱貫流率 ($kcal/m^2h^\circ C$)
 M : フィンの条数 (押出し素管外表面の山型突起条数)
 P_f : フィンピッチ (mm)

- 記号
- R_e : レイノルズ数
 T_f : フィンの平均厚さ (mm)
 V_a : 前面空気流速 (m/s)
 V_w : 管内水流速 (m/s)
 W : 伝熱管の幅 (mm)
 t_{ai} : コア入口の空気温度 ($^\circ C$)
 t_{wi} : コア入口の水温度 ($^\circ C$)
 α_o : フィン側の熱コンダクタンス ($kcal/m^2h^\circ C$)
 γ_a : 空気の比重量 (kg/m^3)
 φ : フィン根もと角度 (deg.)
 ΔP : 空気側圧力損失 ($mmAq$)
 $\alpha_o \cdot A_{ot}$: α_o を基準としたコアの単位平均温度差当り交換熱量 ($kcal/h^\circ C$)

4.5 伝熱管の幅の影響

Fig. 10 は α_o , $\alpha_o \cdot A_{ot}$ および ΔP から T_f , P_f , M ならびに H_f の影響を消去した場合について W との関係において示す。 $\alpha_o/T_f^{0.38}P_f^{-0.38}M^{0.28}H_f^{-0.61}$ は W の増加につれて減少し、 $\alpha_o \cdot A_{ot}/T_f^{0.37}P_f^{-1.15}M^{0.22}H_f^{-0.63}$ ならびに $\Delta P/T_f^{1.08}P_f^{-1.73}M^{0.44}H_f^{-0.45}$ は W とともに増加する。それらの直線のかたむきはそれぞれ -0.42 , 0.62 , 0.52 である。

5. 基礎伝熱性能に関する実験式

以上の実験結果からパインA型チューブを用いた熱交換器を設計する場合に必要な $\alpha_o \cdot A_{ot}$, α_o ならびに ΔP などの基礎伝熱性能を求める実験式(1)～(3)を導いた。

$$\alpha_o \cdot A_{ot} = C_1 W^{0.62} H_f^{-0.63} P_f^{-1.15} T_f^{0.37} M^{0.22} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\alpha_o = C_2 W^{-0.42} H_f^{-0.61} P_f^{-0.38} T_f^{0.38} M^{0.28} \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta P = C_3 W^{0.52} H_f^{-0.45} P_f^{-1.73} T_f^{1.08} M^{0.44} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここに、 C_1 , C_2 , C_3 は G_a に関する定数であり、これらの実験式の適用範囲は $W=22\sim35\text{mm}$, $H_f=25\sim33.3\text{mm}$, $P_f=1.20\sim3.54\text{mm}$, $T_f=0.26\sim0.77\text{mm}$, $M=3\sim4$ である。**Fig. 11** は供試コア16台の実測値から算出した C_1 , C_2 , C_3 と G_a の関係を示す。これから実験式(4)～(6)式が得られる。

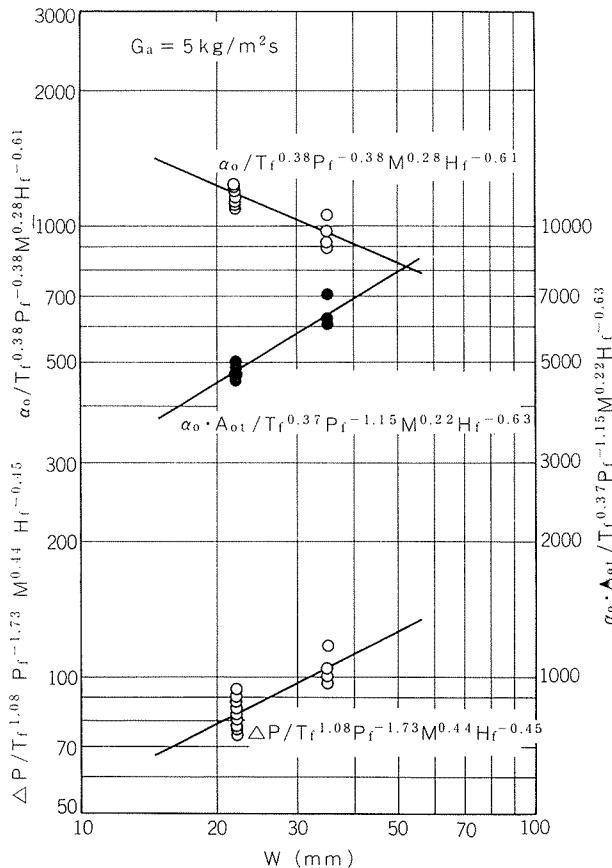


Fig. 10 Relations between $\alpha_o/T_f^{0.38}P_f^{-0.38}M^{0.28}H_f^{-0.61}$, $\alpha_o \cdot A_{ot}/T_f^{0.37}P_f^{-1.15}M^{0.22}H_f^{-0.63}$, $\Delta P/T_f^{1.08}P_f^{-1.73}M^{0.44}H_f^{-0.45}$ and width of finned tube W .

$$C_1 = 336 G_a^{0.46} \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$C_2 = 2058 G_a^{0.46} \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$C_3 = 1.59 G_a^{1.46} \quad \dots \dots \dots (6)$$

Table 2 は供試コア16台について、実験式(1)～(3)を用いた計算値と実測値を比較して示した。これによると $\alpha_o \cdot A_{ot}$ ならびに α_o は $\pm 10\%$, ΔP は $\pm 13\%$ の範囲内にある。

パインA型チューブは現在、カーケーラ・コンデンサ用熱交換素子として実用化されているので、 $W=19, 20, 22$ および 32mm のパインA型チューブによるカーケーラ・コンデンサ12台を組立てて、伝熱性能を測定し、実験式(1)～(3)との差を検討した。

Table 3 は供試コンデンサの詳細を示し、**Table 4** に計算値ならびに実測値を比較して示した。これによると、前者と後者との差は $\alpha_o \cdot A_{ot}$ ならびに α_o が $\pm 7\%$, ΔP は一例を除き $\pm 10\%$ 以内にあった。したがって、パインA型チューブを用いた熱交換器の伝熱性能は、実験式(1)～(3)より推定して差支えなかろう。したがって実験式(1)～(3)の適用範囲は $W=19\sim35\text{mm}$, $H_f=24.2\sim33.3\text{mm}$, $M=3\sim5$ に広げられることがわかった。

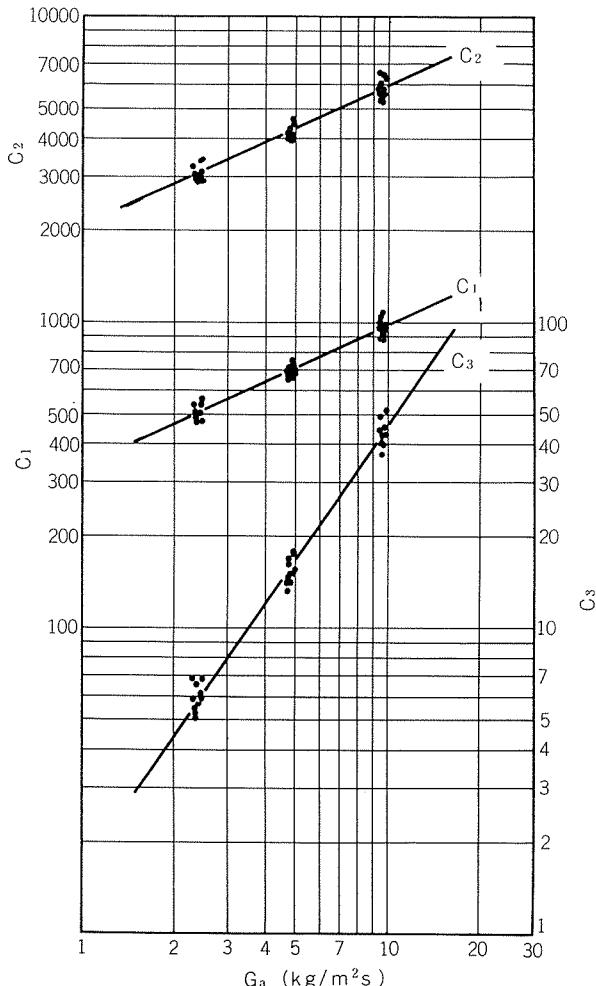


Fig. 11 Relations between constants C_1 , C_2 , C_3 and G_a .

Table 2 Comparison between the calculated value and the experimental value.

No. of core		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	B-1	B-2	C-1	C-2	D-1	D-2	D-3	D-4
Calculated value	Heat transfer rate per unit temperature difference, $\alpha_o \cdot A_{ot}$ (kcal/h°C)	297 (+5)* (-1)	218 (+7) (+2)	245 (+6) (+1)	182 (-5) (-4)	400 (+2) (+1)	349 (-4) (-3)	211 (-3) (+4)	170 (-4) (-3)	290 (+4) (-4)	230 (-4) (+3)	317 (-2) (+3)	258 (-2) (+5)	414 (+5) (+2)	354 (+2) (-10)	323 (-10) (+4)	256
	Thermal conductance on fin side, α_o (kcal/m²h°C)	125 (+7) (+2)	92 (+6) (+1)	126 (-2) (-4)	94 (-4) (-2)	128 (-2) (-1)	130 (-5) (-1)	129 (-5) (-1)	126 (+6) (-6)	124 (+6) (+3)	120 (-6) (-1)	136 (+3) (-1)	134 (-1) (+6)	110 (+6) (-1)	114 (-9) (-9)	86 (+9)	83
	Pressure drop on fin side, ΔP (mmAq)	4.2 (+2) (-10)	2.6 (+3) (+5)	3.6 (+5) (-8)	2.3 (-8) (+13)	5.6 (+13) (+10)	5.2 (+10) (-4)	3.4 (-4) (+3)	2.7 (+3) (+4)	3.7 (+7) (+2)	2.9 (-2) (-9)	4.8 (+7) (+4)	4.0 (-2) (+4)	5.8 (-9) (+4)	5.5 (+4) (±0)	4.1 (±0) (+10)	3.2
Experimental value	Heat transfer rate per unit temperature difference, $\alpha_o \cdot A_{ot}$ (kcal/h°C)	283 117	220 90	232 119	180 96	420 133	342 133	220 130	176 133	278 117	240 127	307 132	264 136	394 104	346 115	358 94	245 76
	Thermal conductance on fin side, α_o (kcal/m²h°C)																
	Pressure drop on fin side, ΔP (mmAq)	4.1 4.1	2.9 2.9	3.5 3.5	2.2 2.2	6.1 6.1	4.6 4.6	3.1 3.1	2.8 2.8	3.6 3.6	2.8 2.8	4.5 4.5	4.1 4.1	6.4 6.4	5.3 5.3	4.1 4.1	2.9

* The numerical value in the parenthesis = $\frac{\text{Calculated value} - \text{Experimental value}}{\text{Experimental value}} \times 100 (\%)$

Table 3 Details of "Pine A" tube condensers.

No. of condenser	E-1	F-1	F-2	F-3	G-1	G-2	G-3	H-1	I-1	
Width of finned tube, W (mm)		19				20			22	32
Height of finned tube, H _f (mm)	24.2	24.5	24.2	24.4	24.7	24.8	24.7	24.7	25.1	
Pitch of fins, P _f (mm)	1.81	1.81	1.69	1.59	1.81	1.71	1.61	1.80	1.85	
Thickness of fin, T _f (mm)	0.33	0.33	0.31	0.30	0.35	0.31	0.28	0.31	0.32	
Number of fins in air flow direction, M		4							5	
Angle of fin root, φ (deg.)		65								
Heat transfer area on fin side per unit length of tube, A _o (m ² /m)	0.283	0.320	0.321	0.355	0.333	0.354	0.363	0.328	0.496	
Ratio of fin-side heat transfer area to tube inside heat transfer area, A _o /A _i	6.6	7.4	7.5	8.3	7.4	7.9	8.1	6.2	6.7	
Heat transfer area on fin side of condenser at F _{fr} =0.152m ² , A _{ot} (m ²)	1.79	2.01	2.02	2.23	2.10	2.23	2.28	2.06	3.02	

Table 4 Comparison between the calculated value and the experimental value.

No. of condenser		E-1	F-1	F-2	F-3	G-1	G-2	G-3	H-1	I-1
Calculated value	Heat transfer rate per unit temperature difference, $\alpha_o \cdot A_{ot}$ (kcal/h°C)	267 (+3)* (-2)	265 (-4) (+1)	282 (+2) (+1)	298 (-0) (+4)	278 (+1) (+5)	283 (-2) (+2)	293 (-7) (-4)	284 (+3) (-4)	365 (+1) (-5)
	Thermal conductance on fin side, α_o (kcal/m ² h°C)	139 (-4) (+1)	138 (+1) (+1)	139 (+1) (+4)	140 (+4) (+3)	137 (+5) (+13)	133 (+2) (+18)	132 (-4) (+6)	126 (-7) (+1)	114 (-5) (-1)
	Pressure drop on fin side, ΔP (mmAq)	3.66 (+10)	3.64 (+1)	3.86 (+7)	4.12 (+3)	3.97 (+18)	3.84 (+6)	3.82 (+1)	3.70 (+8)	4.86 (-1)
Experimental value	Heat transfer rate per unit temperature difference, $\alpha_o \cdot A_{ot}$ (kcal/h°C)	260	271	277	299	274	289	315	275	363
	Thermal conductance on fin side, α_o (kcal/m ² h°C)	145	136	137	135	130	130	137	135	120
	Pressure drop on fin side, ΔP (mmAq)	3.32	3.60	3.62	4.00	3.50	3.62	3.78	3.42	4.90

* The numerical value in the parenthesis = $\frac{\text{Calculated value} - \text{Experimental value}}{\text{Experimental value}} \times 100 (\%)$

6. 結論

パイント型チューブ製熱交換器について、伝熱管の幅、フィンの全高、フィンピッチ、フィン厚さおよびフィンの条数が伝熱性能ならびに空気側圧力損失に及ぼす影響を調べ、つぎの結果を得た。

(1) 交換熱量、フィン側の熱コンダクタンスならびに空気側圧力損失をパイント型チューブの寸法諸元である伝熱管の幅、フィンの全高、フィンピッチ、フィン厚さおよびフィンの条数より算出できる実験式を導いた。ただし、これらの実験式の適用範囲は伝熱管の幅が 19~35mm、フィンの全高が 24.2~33.3mm フィンピッチが 1.20~3.54mm、フィン厚さが 0.26~0.77mm、フィンの条数が 3~5 である。

(2) 交換熱量はフィンピッチの影響を大きく受け、つい

でフィンの全高、伝熱管の幅の順である。いっぽう、フィン厚さおよびフィンの条数の影響は比較的小さい。

(3) フィン側の熱コンダクタンスはフィンの全高の影響を大きく受け、ついで伝熱管の幅である。いっぽう、フィンピッチ、フィン厚さおよびフィンの条数の影響は比較的小さい。

(4) 空気側圧力損失はフィンピッチならびにフィン厚さの影響を受け、伝熱管の幅、フィンの全高およびフィンの条数の影響は比較的小さい。

文 献

- 1) 平田勝彦、竹内勝治：本誌、14-4 (1973), 191.
- 2) 竹内勝治、中村 授、中野 功、平田勝彦：日本金属学会会報、17-10 (1978), 837.
- 3) E.E. Wilson: Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 37 (1915), 47.

Influence of Surface Condition on the Corrosion Resistance of Copper Alloy Condenser Tubes in Sea Water*

by Shiro Sato**, Koji Nagata** and Shigenori Yamauchi***

Influence of Surface Condition on the Corrosion Resistance of Copper Alloy Condenser Tubes in Sea Water*

by Shiro Sato**, Koji Nagata** and Shigenori Yamauchi***

Investigation was made on the influence of various surface conditions of aluminum brass tube. The corrosion behaviour of aluminum brass tube, with nine kinds of surface conditions, was studied in stagnant 0.1N NaHCO₃ solution and flowing sea water (natural, Fe⁺⁺ containing and S⁻⁻ containing water). Surface treatments investigated contained bright annealing, special annealing to form carbon film, hot oxidizing and pickling.

Anodic polarization measurements in 0.1N NaHCO₃ solution showed that the oxidized surface was superior and that the pickled surface was inferior. However, relation between these characteristics and corrosion resistance in sea water has not been established.

Electrochemical characteristics in flowing sea water were dependent on the surface conditions in the very beginning of immersion time; nobler corrosion potential for the surface with carbon film, higher polarization resistance for the bright annealed and the oxidized surface, and faster decrease of polarization resistance in S⁻⁻ containing sea water for the pickled surface. However, these differences disappeared in the immersion time of only 2 to 7 days.

It was revealed, by the statistical analysis on the corrosion depth in corrosion test in flowing sea water and in jet impingement test, that the corrosion behaviour was not influenced by surface conditions, but was significantly influenced by quality of sea water and sponge ball cleaning. Sulfide ion of 0.05 ppm caused severe pitting corrosion, and sponge ball cleaning of 5 chances a week caused erosion corrosion.

From above results, it was concluded that surface conditions of aluminum brass were not important to sea water corrosion, and that quality of sea water and operating condition such as sponge ball cleaning were more significant.

1. Introduction

Copper alloys such as aluminum brass, cupronickel and admiralty brass have been extensively used for condenser tubes in power plants, because of their high corrosion resistance to cooling water. There have been two different insistences as regards the influence of surface condition on the corrosion resistance of these condenser tubes. One is that the carbon film, formed during industrial annealing process by the decomposition of residual drawing lubricants, is detrimental because it increases the susceptibility to the pitting corrosion. The other is that the hot oxidized film, formed during annealing process, is beneficial because it increases corrosion resistance.

Attention was first drawn to the importance of carbon film by Campbell¹⁾ in 1950. It was found that

most of copper pipes that failed by pitting corrosion in fresh water contained appreciable amount of carbon film. It was suggested that carbon film stimulated pitting corrosion by providing a large cathodic surface. In Europe, the detrimental effect of carbon film to cause pitting corrosion on copper pipes in fresh water seems to be now widely recognized²⁾. On the other hand, this opinion is not necessarily supported in the rest of the world including USA,^{3),4)} and is still controversial. As concerns copper alloy condenser tubes, there has also been a suggestion on the harmful influence of carbon film from old times. In 1955, Breckon et al⁵⁾ introduced a few practical cases and experimental evidence of pitting corrosion of aluminum brass tubes due to carbon film. Referring to their report, Evans⁶⁾ inferred that pitting corrosion due to carbon film could take place also on condenser tubes. More recently, two practical cases of this phenomenon were reported from South Africa. One⁷⁾ was on admiralty brass and 70-30 cupronickel tubes in power condensers which used fresh surface water, and the other⁸⁾ was on 90-10 cupronickel tubes in water chilling refrigeration plant which used mine water. For this reason,

*This paper has originally presented to Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 17 (1978), 134, in Japanese.

**Dr. of Eng. Sci., Technical Research Laboratories.

***Technical Research Laboratories.

carbon film on condenser tubes seems to be extremely detested by some people. However, it is considered that there have not been many troubles by this type of corrosion, particularly in sea water, and there seems to be no widely accepted opinion on this problem.

Studies on the effect of hot oxidized film on the corrosion resistance were made by Serre et al⁹⁾ in 1965. It was suggested that aluminum brass tubes with the hot oxidized film had more stable corrosion resistance particularly in the starting conditions of the plants. On the other hand, Tanabe¹⁰⁾ reported that the oxidized film lost protective properties only in a week though it kept some advantage on corrosion resistance during very short period of the start. Recently, it was reported¹¹⁾ that the hot oxidized film could not suppress the corrosion rate of aluminum brass in sea water, and it was suggested, on the contrary, that there was some, though slight, danger of localised corrosion on the tubes with the oxide film. Thus, there seems no agreed opinion on the influence of the hot oxidized film, either.

Surface condition of condenser tubes is related to manufacturing process of the tubes. If carbon film may stimulate pitting corrosion, special additional process will be necessary in order to remove or avoid it. If, on the other hand, carbon film has no deleterious effect, no additional treatment to clear the tube surface will be required. Annealing process should be varied depending on whether the oxidized film is beneficial or harmful. Therefore, it is thought very important to not only users but also manufacturers of condenser tubes to make the influence of surface condition on the corrosion resistance clear.

The present work was carried out to evaluate the influence of surface condition on the corrosion resistance of condenser tubes in sea water. The corrosion behaviour of aluminum brass tube with various surface conditions was studied in stagnant 0.1N NaHCO₃ solution and flowing sea water. Surface treatments investigated contained bright annealing, special annealing to form carbon film, hot oxidizing and pickling.

2. Experimental

2.1 Material and surface treatments

Tube material studied was aluminum brass (JIS H 3300 C6871T) which has widely been being used in Japanese power plants. Tube size was 25.4mm in outside diameter, and 1.245 mm in wall thickness.

Nine kinds of surface conditions were prepared by means of the treatments shown in Table 1. Specimens with conventional surface, A₁ and A₂, were manufactured by the usual process. A₃ was bright annealed with the drawing lubricant packed in the tube, in order to obtain the specimen with carbon rich film. A₄ and A₅ were hot oxidized in air. A₆ was hot oxidized after degreasing. A₇ and A₉ were bright annealed after cleaning process. A₈ was pickled after annealing to remove all kinds of film and/or layer.

2.2 Experimental method

Preliminary evaluation of surface conditions was made in 0.1N NaHCO₃ solution, as conducted by Serre et al⁹⁾. Anodic polarization curves, which were considered quite sensitive to surface film, were measured in the stagnant solution by means of potentiodynamic method.

Corrosion behaviour of the specimens was studied in the model condenser using natural sea water. The conditions of corrosion tests were shown in Table 2.

In the corrosion test in flowing sea water (Test 1), three kinds of sea water, that is, natural sea water (B₁), Fe⁺⁺ containing sea water (B₂), and S⁻⁻ containing sea water (B₃), were conducted into the tubes at the velocity of 2 m/s. B₂ and B₃ correspond to water dosed with Fe⁺⁺ and to polluted sea water respectively, which are sometimes experienced in practical condensers. Sponge ball cleaning, which has been applied in many power plant condensers to recover heat transfer rate, was done on some tubes with five chances a week. After 40 and 165 days each, inner surface of tubes was observed, and corrosion depth and amount of inside deposit were determined.

In electrochemical test (Test 2), corrosion potential and cathodic polarization curve were measured by

Table 1 Treatments to produce the surface conditions of the specimens.

Surface condition	Treatment
A ₁	Manufactured by usual process (lastly bright annealed) I
A ₂	Manufactured by usual process (lastly bright annealed) II
A ₃	Bright annealed with the drawing lubricant packed in the tube
A ₄	Annealed in air I
A ₅	Annealed in air II
A ₆	Annealed in air after degreasing by trichloroethylene
A ₇	Bright annealed after pickling in 2% H ₂ SO ₄ +CrO ₃
A ₈	Pickled in 2% H ₂ SO ₄ +CrO ₃ after bright annealing
A ₉	Bright annealed after degreasing by trichloroethylene

Table 2 Experimental method and test condition.

Experimental method	Test condition			Shape of specimen	Duration
	Quality of sea water	Sponge ball cleaning	Water velocity		
Corrosion test in flowing sea water (Test 1)	B ₁ : Natural sea water	C ₁ : None	2 m/s	Tube of 65 cm length	40 days, 165 days
	B ₂ : Sea water + 0.03 ppm Fe ⁺⁺	C ₂ : 6 balls/1 chance × 1 chance/day × 5 days/Week			
	B ₃ : Sea water + 0.05 ppm S ⁻⁻				
Electrochemical test (Test 2)	B ₁ : Natural sea water	C ₁ : None	2 m/s	Piece of 6 cm ² surface area cut from tube	84 days
	B ₂ : Sea water + 0.03 ppm Fe ⁺⁺				
	B ₃ : Sea water + 0.05 ppm S ⁻⁻				
Jet impingement test (Test 3)	B ₁ : Natural sea water	C ₁ : None	7.7 m/s	Piece cut from tube	20 days
	B ₃ : Sea water + 0.05 ppm S ⁻⁻				

means of potentiostatic method in flowing sea water. Quality of sea water and water velocity were the same as in Test 1. Apparatus used in this test was similar to that of Tanabe¹⁰⁾; a specimen of 6 cm² of surface area, a counter electrode and a reference electrode were assembled in PVC pipe, into which sea water was conducted. Polarization curves measured were used to calculate polarization resistance, $\Delta E / \Delta I$, from the reading of current density, ΔI , at the polarization, ΔE , of 0.1V.

In jet impingement test (Test 3), sea water was directly spouted to the specimen at the velocity of 7.7 m/s. Sea water used was natural (B₁) and S⁻⁻containing water (B₃). After 20 days, corrosion depth, weight loss and amount of inside deposit were determined.

Natural sea water used has been usually clean, but red tide, high turbidity and/or containing of a small quantity of ammonium ion (about 0.2 ppm) were uncommonly encountered.

3. Results

3.1 Preliminary evaluation of surface conditions

Some examples of anodic polarization curves in 0.1N NaHCO₃ solution are shown in Fig. 1. Anodic current was highest for A₈ (pickled surface), and was lowest for A₄, A₅ and A₆ (oxidized surface). These results indicated that A₄, A₅ and A₆ contained oxide film, while A₈ had little or nothing of film. Anodic currents of A₁, A₂, A₇ and A₉, which all were lastly bright annealed, were somewhat higher than that of A₆. Anodic current of A₃ were between those of A₆ and A₈.

3.2 Corrosion test in flowing sea water (Test 1)

3.2.1 Observation of inner surface

Observed features of inner surface after the test were not appreciably influenced by the initial surface conditions, but were characterized mainly by water quality and sponge ball cleaning as follows;

(1) B₁ (natural sea water) and C₁ (without sponge ball cleaning)

Slimy deposit was observed on the inner surface of all tubes. There were some spots of greenish blue corrosion product and slight pits under the corrosion product on some tubes. From the occurrence of slight

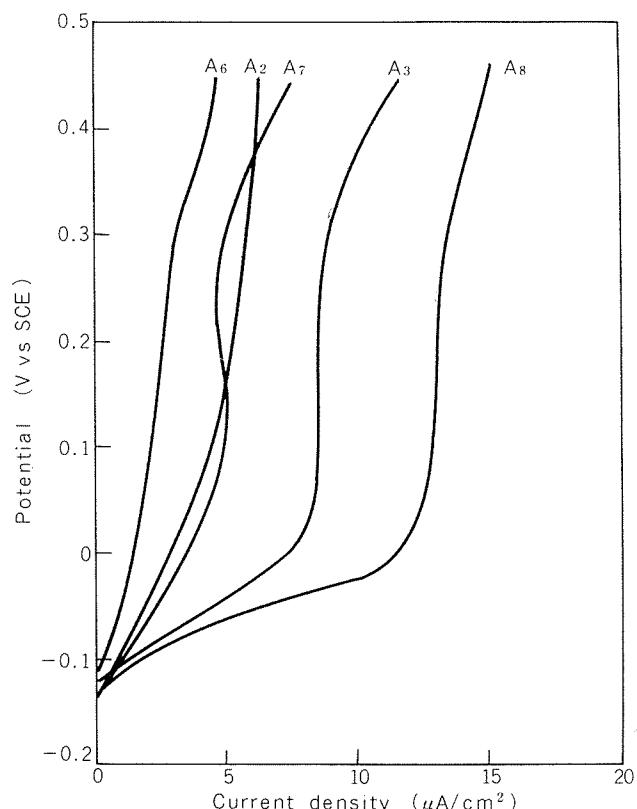


Fig. 1 Anodic polarization curve in stagnant 0.1N NaHCO₃ solution.

pits, it was considered that natural sea water used had been slightly polluted intermittently. Somewhat more pits were observed on A₅ and A₈ than on others. No erosion corrosion occurred.

(2) B₁ (natural sea water) and C₂ (with sponge ball cleaning)

Most of the specimens had little scale and/or film on tube surface. After 40 days, some specimens had slight pits by intermittently polluted sea water, which were also observed somewhat more on A₅ and A₈. After 165 days, all the tubes suffered erosion corrosion, which, it was considered, were due to the excess of sponge ball cleaning.

Table 3 Corrosion depth and inside deposit in Test 1 (Corrosion test in flowing sea water).

Surface condition	Quality of sea water	Sponge ball cleaning	after 40 days			after 165 days		
			Corrosion depth (mm)		Inside deposit (mg/cm²)	Corrosion depth (mm)		Inside deposit (mg/cm²)
			Maximum	Mean		Maximum	Mean	
A ₁	B ₁	C ₁	0.03	0.02	0.7	0.20	0.07	6.8
		C ₂	0.04	0.03	0.8	0.14	0.12	0.5
	B ₂	C ₁	0.02	0.01	2.2	0.03	0.03	12.7
		C ₂	0.04	0.03	1.4	0.05	0.04	4.8
	B ₃	C ₁	0.06	0.05	19.9	0.16	0.08	21.5
		C ₂	0.15	0.10	7.6	0.33	0.27	13.7
A ₂	B ₁	C ₁	0.02	0.01	0.6	<0.01	<0.01	8.2
		C ₂	0.02	0.02	0.4	0.11	0.10	0.6
	B ₂	C ₁	0.04	0.02	2.2	0.07	0.03	10.3
		C ₂	0.04	0.03	2.0	0.06	0.03	4.7
	B ₃	C ₁	0.11	0.08	12.4	0.22	0.15	25.4
		C ₂	0.13	0.12	5.7	0.43	0.30	12.6
A ₃	B ₁	C ₁	0.05	0.02	0.7	0.03	0.02	5.7
		C ₂	0.05	0.03	0.6	0.15	0.14	0.3
	B ₂	C ₁	0.02	0.02	2.9	0.05	0.03	11.1
		C ₂	0.04	0.03	2.6	0.07	0.04	4.0
	B ₃	C ₁	0.09	0.06	22.0	0.16	0.13	24.0
		C ₂	0.13	0.10	8.0	0.40	0.31	10.4
A ₄	B ₁	C ₁	0.01	<0.01	0.9	0.02	0.01	7.5
		C ₂	0.02	0.02	0.7	0.10	0.07	0.5
	B ₂	C ₁	0.04	0.03	2.7	0.08	0.05	9.3
		C ₂	0.03	0.03	2.1	0.06	0.04	4.0
	B ₃	C ₁	0.06	0.03	7.0	0.21	0.13	17.7
		C ₂	0.15	0.12	5.9	0.29	0.25	9.6
A ₅	B ₁	C ₁	0.05	0.04	3.0	0.09	0.07	11.3
		C ₂	0.07	0.04	1.5	0.10	0.07	1.5
	B ₂	C ₁	0.06	0.05	5.7	0.12	0.06	13.6
		C ₂	0.07	0.04	3.2	0.08	0.05	6.2
	B ₃	C ₁	0.09	0.06	16.5	0.16	0.13	49.7
		C ₂	0.16	0.13	8.4	0.28	0.17	9.8
A ₆	B ₁	C ₁	0.04	0.02	0.8	0.12	0.03	7.4
		C ₂	0.05	0.03	0.5	0.12	0.09	9.4
	B ₂	C ₁	0.03	0.02	2.6	0.05	0.02	11.0
		C ₂	0.03	0.02	2.1	0.06	0.04	4.1
	B ₃	C ₁	0.14	0.10	9.9	0.22	0.15	24.2
		C ₂	0.15	0.12	4.0	0.32	0.28	9.4
A ₇	B ₁	C ₁	0.03	0.02	0.8	0.05	0.02	4.8
		C ₂	0.04	0.03	1.6	0.14	0.11	1.2
	B ₂	C ₁	0.06	0.03	2.4	0.04	0.03	8.4
		C ₂	0.04	0.04	1.9	0.03	0.02	3.3
	B ₃	C ₁	0.17	0.09	8.9	0.12	0.08	20.1
		C ₂	0.16	0.11	6.0	0.38	0.27	11.7
A ₈	B ₁	C ₁	0.03	0.01	0.9	0.19	0.09	7.4
		C ₂	0.04	0.03	2.2	0.10	0.08	3.2
	B ₂	C ₁	<0.01	<0.01	1.4	0.05	0.04	15.7
		C ₂	0.03	0.01	1.1	0.02	0.02	3.9
	B ₃	C ₁	0.20	0.14	7.4	0.20	0.19	47.8
		C ₂	0.11	0.07	9.1	0.59	0.48	16.1
A ₉	B ₁	C ₁	0.03	0.02	0.7	0.04	0.03	6.2
		C ₂	0.05	0.03	0.5	0.09	0.08	0.4
	B ₂	C ₁	0.03	0.02	2.8	0.05	0.03	9.9
		C ₂	0.03	0.02	1.6	0.04	0.03	4.3
	B ₃	C ₁	0.13	0.09	13.9	0.13	0.09	36.4
		C ₂	0.14	0.09	5.1	0.42	0.31	12.1

(3) **B₂ (Fe⁺⁺ containing sea water) and C₁ (without sponge ball cleaning)**

Brownish film formed by means of Fe⁺⁺ injection was observed on allover surface of each tube. Some specimens had some spots of corrosion product and slight pits, which were observed somewhat more on A₅. No tube suffered erosion corrosion.

(4) **B₂ (Fe⁺⁺containing sea water) and C₂ (with sponge ball cleaning)**

Brownish and/or reddish brown film covered allover surface of each tube. All specimens suffered slight pitting corrosion and trifling erosion corrosion. It seemed due to Fe⁺⁺ dosing that erosion corrosion caused by sponge ball cleaning in this case was less severe than in case of natural sea water.

(5) **B₃ (S⁻⁻ containing sea water) and C₁ (without sponge ball cleaning)**

Each specimen was uniformly covered with greenish blue corrosion product layer, and suffered pitting corrosion under the layer.

(6) **B₃ (S⁻⁻containing sea water) and C₂ (with sponge ball cleaning)**

Each tube was covered with black and/or white corrosion product layer, and suffered severe pitting corrosion under the layer.

3.2.2 Corrosion depth

A tube of 400mm in length was split into two halves and every of them was divided into four sections of 100 mm in length each. Maximum corrosion depth was measured in each of the eight sections. The maximum value in them and the mean value of them were adopted as maximum corrosion depth and as mean corrosion depth of the specimen respectively. Corrosion depth is shown in Table 3. Statistical treatment, that

Table 4 Analysis of variance for maximum corrosion depth after 40 days in Test 1.

Factor	S	ϕ	V	F _o
A	0.0059	8	0.0007	1.2
B	0.1033	2	0.0517	86.2**
C	0.0025	1	0.0025	4.1
A × B	0.0083	16	0.0005	0.8
A × C	0.0043	8	0.0005	0.8
B × C	0.0010	2	0.0005	0.8
e	0.0098	16	0.0006	

Note

- A : Surface condition
- B : Quality of sea water
- C : Sponge ball cleaning
- X : Interaction
- e : Residual
- S : Sum of squares
- ϕ : Number of degrees of freedom
- V : Mean square
- F_o: Observed F value
- ** : Significant with 1% of the level of significance

is, analysis of variance was carried out for the maximum corrosion depth shown in Table 3.

Results of analysis of variance for maximum corrosion depth after 40 days are shown in Table 4. Average of histogram, which shows the confidence interval of the population mean with 95% of the confidence coefficient, is demonstrated in Fig. 2. Only main effect of factor B (quality of sea water) was significant with 1% of the level of significance. Thus it was found that 0.05 ppm of sulfide ion stimulated the corrosion of aluminum brass tube. Other factorial effects such as main effects of factor A (surface condition) and of C (sponge ball cleaning), and interactions of three factors were not significant.

Results of analysis and average of histogram for maximum corrosion depth after 165 days, are shown in Table 5 and Fig. 3 respectively. Main effects of factor B (quality of sea water) and of C (sponge ball cleaning), and interaction between factors B and C were severally significant with 1% of the level of significance. Therefore it was concluded that each of sulfide ion and sponge ball cleaning caused the corrosion, and that the corrosion in S⁻⁻containing sea water

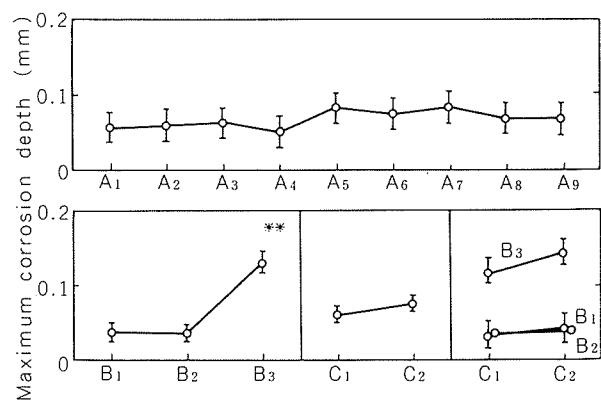


Fig. 2 Average of histogram for maximum corrosion depth after 40 days in Test 1 (Corrosion test in flowing sea water).

$$\begin{array}{c} \bar{X} + \Delta \\ \circ \quad \bar{X} \quad \Delta = \sqrt{F(1, \phi_e : 0.05) \frac{V_e}{n}} \\ \bar{X} - \Delta \end{array}$$

Table 5 Analysis of variance for maximum corrosion depth after 165 days in Test 1.

Factor	S	ϕ	V	F _o
A	0.0195	8	0.0024	0.8
B	0.5023	2	0.2511	86.6**
C	0.0817	1	0.0817	28.2**
A × B	0.0562	16	0.0035	1.2
A × C	0.0174	8	0.0022	0.8
B × C	0.1161	2	0.0581	20.0**
e	0.0471	16	0.0029	

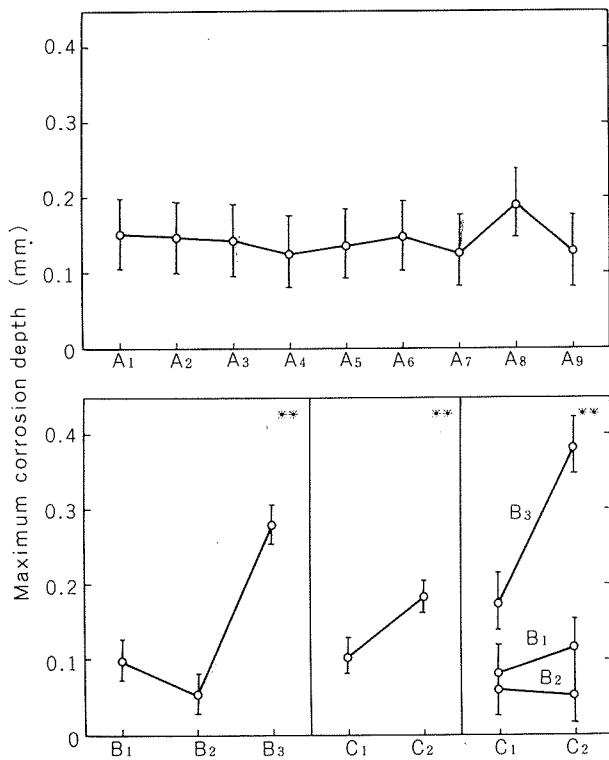


Fig. 3 Average of histogram for maximum corrosion depth after 165 days in Test 1.

was much more severe in the condition of sponge ball cleaning. Other factorial effects such as main effect of factor A (surface condition), and interactions between A and B and between A and C were not significant statistically.

3.2.3 Amount of inside deposit

Table 3 shows also amount of inside deposit. Results of analysis of variance for amount of inside deposit are indicated in Tables 6 and 7, and averages of histogram are illustrated in Figs. 4 and 5. Both after 40 days and after 165 days, main effects of factor B (quality of sea water) and of C (sponge ball cleaning), and interaction between factors B and C were significant with 1% of the level of significance. Statistical analysis revealed that pollution of sea water increased amount of inside deposit, while sponge ball cleaning

Table 6 Analysis of variance for inside deposit after 40 days in Test 1.

Factor	S	ϕ	V	F _o
A	72.6	8	9.1	2.3
B	822.4	2	411.2	102.8**
C	79.2	1	79.2	19.8**
A × B	101.3	16	6.3	1.6
A × C	44.2	8	5.5	1.4
B × C	110.6	2	55.3	13.8**
e	63.7	16	4.0	

reduced it, and that the effect of sponge ball cleaning to reduce fouling was much more remarkable in polluted sea water. No other factorial effects were significant.

Table 7 Analysis of variance for inside deposit after 165 days in Test 1.

Factor	S	ϕ	V	F _o
A	383.0	8	47.9	2.4
B	2724.4	2	1362.2	67.4**
C	1461.8	1	1461.8	72.4**
A × B	333.1	16	20.8	1.0
A × C	238.6	8	29.8	1.5
B × C	383.9	2	192.0	9.5**
e	322.9	16	20.2	

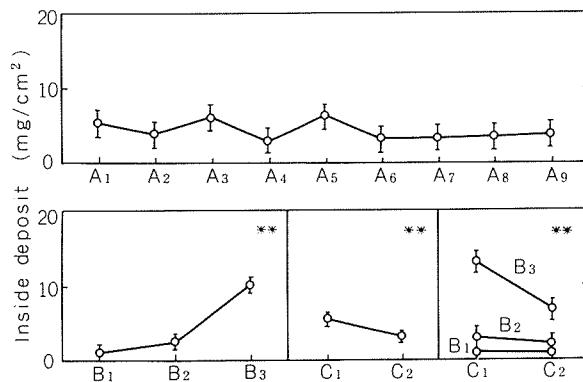


Fig. 4 Average of histogram for inside deposit after 40 days in Test 1.

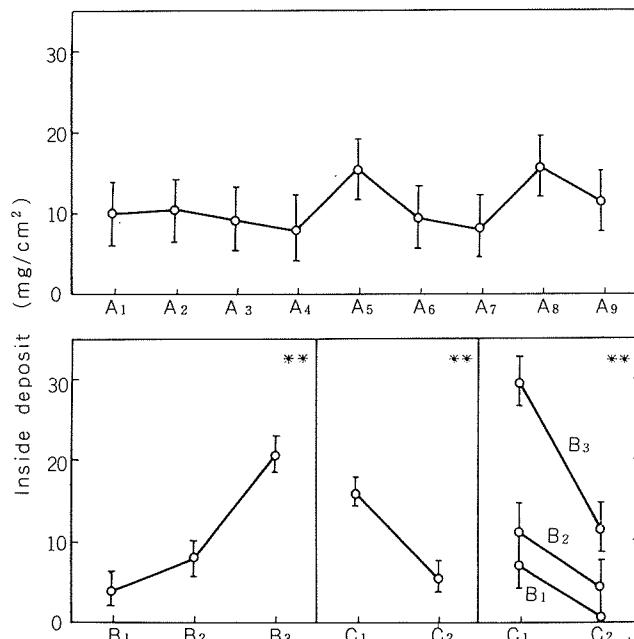


Fig. 5 Average of histogram for inside deposit after 165 days in Test 1.

3.3 Electrochemical test (Test 2)

3.3.1 Corrosion potential

Some typical examples of change of corrosion potential are shown in Fig. 6. Immediately after the beginning of the test, corrosion potential of A₃ (surface with carbon film) had been about -0.2V vs SCE, which had been nobler than those of other specimens by 0.1~0.15V. After 2~7 days, however, corrosion potential became independent of surface conditions. Since then, corrosion potential of each specimen has been -0.2~-0.3V vs SCE in natural (B₁) and Fe⁺⁺ containing (B₂) sea water, while has been approximately -0.1V vs SCE in S⁻⁻ containing sea water (B₃). It is well known that, in general, corrosion potential of aluminum brass is raised in polluted sea water.

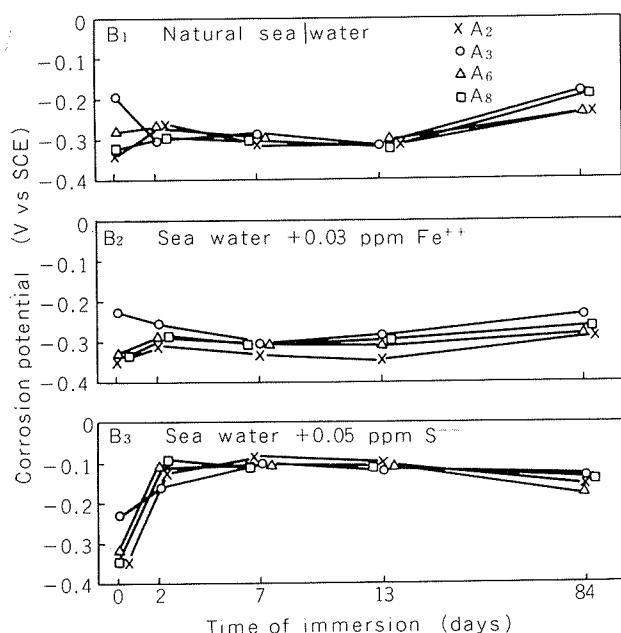


Fig. 6 Corrosion potential vs. time of immersion (Test 2).

3.3.2 Polarization resistance

Some typical examples of change of polarization resistance are shown in Fig. 7. Immediately after the beginning of the test, polarization resistance of each specimen had been approximately $10^4 \Omega \text{cm}^2$. Among the specimens, A₁, A₂, A₇, A₉, and sometimes A₄, A₅ and A₆ had exhibited slightly higher polarization resistances, which suggested that these specimens contained some initial film.

In natural sea water, polarization resistance of A₁, A₂, A₄, A₅, A₆, A₇, and A₉ decreased to about the same values as others in 2 days. Since then, polarization resistances of all specimens have increased gradually to $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$, which suggested that protective film has formed steadily on the surfaces of the specimens.

In Fe⁺⁺ containing water, polarization resistances have increased steadily to the value of $10^5 \sim 5 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$, independently of the initial surface conditions.

In S⁻⁻ containing water, on the contrary, polarization resistances decreased to $10^2 \sim 10^3 \Omega \text{cm}^2$ in 7~13 days, and the rate of decrease were more rapid for A₈ than for others. After 7~13 days, it was considered that there was little difference between the initial surface conditions. In general, decrease of polarization resistance has been widely experienced in polluted sea water.

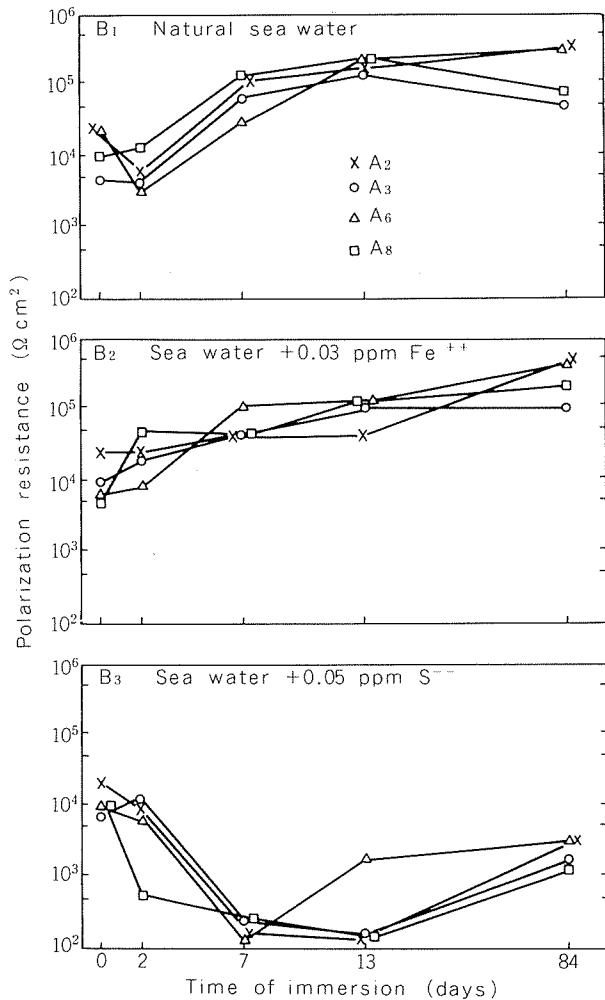


Fig. 7 Polarization resistance vs. time of immersion (Test 2).

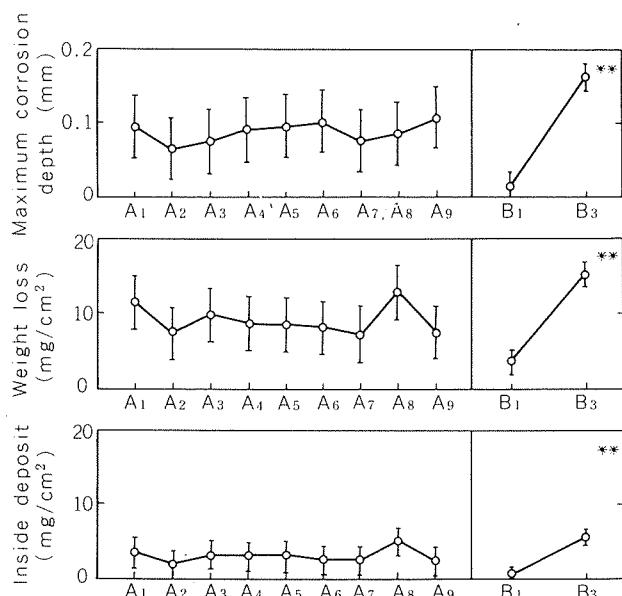
3.4 Jet impingement test (Test 3)

After the test in natural sea water (B₁), metallic surface was exposed and slightly damaged at the portion of collision of sea water. In S⁻⁻ containing sea water (B₃), black corrosion product layer and pitting corrosion under the layer were observed at that portion.

Table 8 shows maximum corrosion depth, weight loss and amount of inside deposit of each specimen. Fig. 8 shows average of histogram for these results on the basis of analysis of variance. Main effect of factor B (quality of sea water) was significant with 1% of the level of significance, which indicated that 0.05 ppm of sulfide ion caused severe corrosion, and increased inside deposit. Main effect of factor A (surface condition) was not significant.

Table 8 Maximum corrosion depth, weight loss and inside deposit in Test 3 (Jet impingement test).

Surface condition	Quality of sea water	Maximum corrosion depth(mm)	Weight loss (mg/cm ²)	Inside deposit (mg/cm ²)
A ₁	B ₁	<0.01	4.1	0.6
	B ₃	0.19	19.2	6.4
A ₂	B ₁	0.02	4.8	0.6
	B ₃	0.11	10.2	3.4
A ₃	B ₁	0.02	1.7	0.3
	B ₃	0.13	17.9	6.1
A ₄	B ₁	0.01	3.4	0.6
	B ₃	0.17	14.1	5.4
A ₅	B ₁	0.01	3.1	0.9
	B ₃	0.18	14.3	4.9
A ₆	B ₁	0.01	4.3	0.7
	B ₃	0.19	12.2	4.3
A ₇	B ₁	0.03	2.8	0.4
	B ₃	0.12	11.7	4.4
A ₈	B ₁	0.01	2.0	0.9
	B ₃	0.16	23.8	9.2
A ₉	B ₁	0.02	3.2	0.7
	B ₃	0.19	12.2	4.1

**Fig. 8** Average of histogram for the results in Test 3 (Jet impingement test).

4. Discussion

The present studies revealed some appreciable differences in corrosion behaviour depending on the initial surface conditions, in stagnant NaHCO₃ solution and in the very beginning of immersion time in electrochemical test (Test 2). In NaHCO₃ solution,

- (1) Anodic current was lowest for the oxidized surface.
- (2) Anodic current was highest for the pickled surface.
- (3) Anodic current was close to that of the oxidized

surface for the bright annealed surface, and was rather close to that of the pickled surface for the carbon containing surface.

In the very beginning of immersion time in electrochemical test,

- (4) Corrosion potential was nobler for the carbon containing surface.
- (5) Polarization resistance was higher for the bright annealed surface and sometimes for the oxidized surface.
- (6) Polarization resistance decreased more rapidly in S²⁻ containing sea water for the pickled surface.

Among them, (4) is correspondent with the results of Cornwell et al¹²⁾ who observed noble corrosion potential and development of pits on the copper water pipe with carbon film. (1), (2), (5) and (6) coincide with the results of Serre et al¹³⁾ who suggested that the hot oxidized film might be raise corrosion resistance of aluminum brass tube.

However, relation between anodic polarization characteristics in NaHCO₃ solution and corrosion resistance in sea water has not been established. In electrochemical test, appreciable differences between the surface conditions disappeared in the course of 2~7 days as follows; corrosion potential of the carbon containing surface became less noble to the almost same value as those of others in 2 days, polarization resistances of the bright annealed and the oxidized surface decreased to the approximately same value as those of others in 2 days, and in S²⁻ containing water, polarization resistances of others except for the pickled surface decreased to the same value as the pickled surface in 7 days. Since then, both corrosion potential and polarization resistance behaved depending on the quality of sea water, and independently of the initial surface conditions. Such behaviour as mentioned above seems to suggest that most of carbon film and oxide film are easily removed by flowing sea water in the course of a short time. Disappearance of noble corrosion potential for the carbon containing surface disagrees with the results on copper water piping¹²⁾. The reason for this may be that sea water is much more corrosive to copper and copper alloy than fresh water. Disappearance of high polarization resistance for the oxidized and the bright annealed surface corresponds to the results of Tanabe¹⁰⁾ who reported that the oxide film lost protective properties only in a week. In this sense, experimental duration of Serre et al¹³⁾ is considered to be too short from the practical point of view.

It is considered that some typical corrosion of aluminum brass tube in sea water was reproduced in Test 1 and Test 3 as follows; erosion corrosion in clean sea water was reproduced under the condition of sponge ball cleaning in Test 1 and in jet impingement test (Test 3), slight pitting corrosion in slightly polluted sea water was reproduced in natural and Fe²⁺ containing sea water in Test 1, and severe pitting corrosion in polluted sea water was reproduced in S²⁻containing sea water in Test 1 and Test 3. Statistical analysis on the depth of these typical corrosion demonstrated

that the surface condition was not significant, but quality of sea water and/or sponge ball cleaning were significant. From these results, it may be concluded that corrosion resistance of aluminum brass tube in sea water is influenced more intensely by service conditions and environment, which can be encountered in practical condensers, than by the initial surface conditions. It is considered that the hot oxidized film can not be durable protective one because the film can be easily affected by flowing of sea water, pollution of sea water and/or sponge ball cleaning. Carbon film may be regarded as the factor of little importance, either, because its effect disappears in a short time.

It is well known that corrosion resistance of aluminum brass in sea water is seriously influenced by environmental conditions and/or surface film which originates from environment. In clean sea water, surface film originating from environment, that is, ferric hydroxide film¹³⁾ and possibly slimy deposit¹⁴⁾ contributes to corrosion resistance. Therefore, corrosion resistance may be unsatisfactory, if the action to remove and not to form such film is too strong. It is known that the excess of sponge ball cleaning¹⁵⁾, sand particles entrained in sea water¹⁶⁾, and the abnormal water flow of excessive velocity¹⁷⁾ have the action to remove the film, and chlorination¹⁴⁾ has the action to retard the film formation. In polluted sea water, corrosion resistance of aluminum brass is not satisfactory, because the corrosion product film of copper sulfide formed on the surface has noble corrosion potential and low polarization resistance, as demonstrated in the present studies. Thus it is considered to be reasonable that corrosion resistance of aluminum brass in sea water is influenced more intensely by service conditions such as quality of sea water and sponge ball cleaning, than by initial surface conditions.

The present studies were made in sea water, while pitting corrosion of copper alloy tubes reported by Retief⁷⁾ and Marsden⁸⁾, and pitting corrosion of copper water piping in Europe are experienced in fresh water. It is an interesting problem whether the appreciable differences in corrosion behaviour depending on initial surface conditions, such as (1) ~ (6) as mentioned above, can continue existing in fresh water for a long time or not. Further work is needed on this point.

5. Conclusion

- (1) Anodic polarization characteristics were dependent on the surface conditions in 0.1N NaHCO₃ solution. In this solution, it seemed that the oxidized surface was superior and that the pickled surface was inferior. However, relation between these characteristics and corrosion resistance in sea water has not been established.
- (2) Electrochemical characteristics in flowing sea water were dependent on the surface conditions in the very beginning of immersion time; nobler corrosion potential for the surface with carbon

film, higher polarization resistance for the bright annealed and the oxidized surface, and faster decrease of polarization resistance in S²⁻ containing sea water for the pickled surface. However, these differences disappeared in the immersion time of only 2 to 7 days. Since then, independent of the surface condition, polarization resistance increased steadily in natural sea water and Fe²⁺ containing sea water, and corrosion potential became nobler and polarization resistance decreased in S²⁻ containing sea water.

- (3) In corrosion test in flowing sea water (natural, Fe²⁺ containing and S²⁻ containing water), the corrosion behaviour was not influenced by surface conditions, but was significantly influenced by quality of sea water and sponge ball cleaning. Sulfide ion of 0.05ppm caused severe pitting corrosion, and sponge ball cleaning of 5 chances a week caused erosion corrosion.
- (4) In jet impingement test, the corrosion behaviour was not influenced by surface conditions, but was significantly influenced by quality of sea water. Sulfide ion caused severe pitting corrosion.
- (5) From above results, it was concluded that surface conditions of aluminum brass were not important to sea water corrosion, and that quality of sea water and operating condition such as sponge ball cleaning were more significant.

References

- 1) H.S. Campbell : J. Inst. Met., 77 (1950), 345.
- 2) V. F. Lucey : B. N. F. M. T. C. Research Report No. A. 1866, May (1974).
- 3) W. S. Lyman and A. Cohen : Mater. Prot. and Perform., 11, Feb., (1972), 48.
- 4) F. J. Cornwell, G. Wildsmith and P. T. Gilbert : Published discussion of A. Cohen, *Galvanic and Pitting Corrosion*, Special Technical Publication 576 by ASTM, (1976), 155.
- 5) C. Breckon and J. R. T. Baines : Trans. Inst. Mar. Engrs., 67 (1955), 363.
- 6) U.R. Evans : *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd., London, (1960), 479.
- 7) R. Retief : Br. Corros. J., 8 (1973), 264.
- 8) D.D. Marsden : Mater. Perform., 17, Aug., (1978), 9.
- 9) J. Serre and J. Laureys : Corr. Sci., 5 (1965), 135.
- 10) Z. Tanabe : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 8 (1967), 10.
- 11) R. Cigna and G. Gusmano : Br. Corros. J., 11 (1976), 97.
- 12) F.J. Cornwell, G. Wildsmith and P.T. Gilbert : Br. Corros. J., 8 (1973), 202.
- 13) S. Sato and T. Nosetani : Journal of the Japan Petroleum Institute, 11 (1974), 961.
- 14) A. Kawabe, Y. Ikushima, S. Iijima, S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 18 (1977), 93.
- 15) S. Sato, K. Nagata and A. Ogiso : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 11 (1970), 187.
- 16) S. Sato and T. Nosetani : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 16 (1975), 23.
- 17) S. Sato and K. Nagata : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 19 (1978), 83.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-309)

Al-Mg 実用合金展伸材に介在する塩素化合物について*

土 田 信** 片 岡 義 典***

On The Chlorides in The Commercial Al-Mg Alloy Sheets.

by Shin Tsuchida and Yoshinori Kataoka

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al-Mg 実用合金展伸材に介在する塩素化合物について*

土 田 信** 片 岡 義 典***

On The Chlorides in The Commercial Al-Mg Alloy Sheets.

by Shin Tsuchida and Yoshinori Kataoka

The blisters which came out on the heated surfaces of five commercial aluminium magnesium alloys sheets have been analyzed by the electron probe microanalyzer. The measurements of chemical shift and changes of chlorine concentration by thermal reactions of chloride have been applied to determine the compounds in the blisters. The results obtained are as follows;

- (1) The chloride of magnesium exists in all blisters, which were maybe formed during the treatment by the mixture gas with chlorine and nitrogen at the holding furnace. Magnesium oxide and aluminium chloride are also observed. No nitride, however, is detected and chlorine gas is not absorbed in these blisters.
- (2) In addition to the above compounds, small amounts of Ti, B, Fe, Si and/or Na are rarely detected in the blisters. These elements are probably come from the Al-Ti-B grain refining alloy, the covering flux and the giant compounds contained in the base aluminium.
- (3) No blister appears under the condition of heat treatment in high vacuum, and the sub-defects are mainly distributed in the surface layer of the plate.
- (4) Sub-defects of blisters are observed as scratch type line defects on the mechanically scalped planes or chemically polished surfaces. From the fact that the same chlorides and oxides as in the blisters are recognized in these defects, it is confirmed that the above compounds have been already formed before the heat treatment in air to make appearances of blisters.

1. 緒 言

加熱されたアルミニウム合金板に発生する“フクレ”についてはその原因を吸収された水素ガスによるものと考えるのが一般的である¹⁾。アルミニウムの展伸材に発生するフクレとは材料の表面に発生する内部が空洞の丸い盛りあがりを総称するもので大きさ10mm以上に達するものもあるが、造塊時の脱ガス処理を行った場合には1~2mm以下の小さい盛りあがりが点在するか、または圧延、押出等の加工によって直線状に分割されて分布することが多い。高純度アルミニウム鋳塊においては溶存ガス量に対応して結晶粒界にボイドの存在が確認され、このような鋳塊を加熱するとフクレが発生した熱間加工時に粒界割れを生ずることがある。またこのような鋳塊を圧延して得られる板を加熱すると多数のフクレが発生する現象など、内部が空洞であるこの種のフクレがガスの膨張によるものであることに疑う余地はないが、分析の困難さがためにこれを直接分析した例はほとんどない。

いっぽう、材料表面に発生したフクレを切開してその内部を観察することによって、フクレの発生に黒鉛や油脂類または酸化物の巻き込みが原因であることを確認した例^{2,3)}のように、材料中に介在する加熱によってガス化する何らかの物質がフクレの発生を助ける場合も少くないものと考えられる。

工業生産される各種のアルミニウム合金においては、溶湯に含まれるガス量、酸化物などの介在物、鋳塊の結晶粒の大きさ、化学成分などによって展伸材表面でのフクレの発生に有意差が認められる。一般には溶存するガス量が一定であっても結晶粒が微細であったり、金属間化合物が多い場合にはガスのトラップ点が多くなるために、発生するフクレは細かくなる傾向にある。Al-Mg系合金においてはMgが酸化物として混入しやすいためにフクレの発生が多くなると言われているが、これを詳細に解析した例はない。そこで、本報では工業的に生産されている各種のAl-Mg系合金材料に発生するフクレがいかなる化合物あるいは介在物に起因するものであるかを明らかにするために、展伸材を加熱したときに発生するフクレの内部に生成、残存する化合物について、X線マイクロアナライザーによる分析を中心にして調査研究した。

*軽金属学会 第55回秋期大会（1978. 11. 28. 東京）

**技術研究所

***生産企画部第1鋳造工場

2 試料および実験方法

分析に供したアルミニ合金材料は Table 1 に示す 5 種類の実用合金である。これらの合金は溶融状態で塩素と窒素の混合ガスによって、脱ガスと清浄化処理されたあと、通常の半連続鋳造法によって約 500mm 厚さのスラブとし、450 ~ 540°C で 5 ~ 20 時間均質化処理したあと熱間圧延と冷間圧延によって所定の厚さの板製品とされたものであるが、5056 合金については外径 200 mm のピレットから肉厚 5 mm、外径 60 mm の管体に熱間押出ししたのちその一部を切り出して冷間圧延によって 0.85 mm 厚さの板状試片としたものである。

それぞれの板状試片は大気中電気炉を用いて 500 ~ 550°C × 1 時間加熱すると板表面にフクレを発生するので、これを拡大鏡の下で切開してその内面を X 線マイクロアナライザーによる分析に供した。使用した X 線マイクロアナライザーは島津製作所製の EMX-II A 型で、加速電圧 15 ~ 20 KV、試料電流を約 0.05 μA とし、フクレの大きさに応じて分析する面積を選択している。この X 線マイクロアナライザーの X 線取出角は 52.5 度であるから開口部半径の約 1.3 倍の深さにある底面まで検出可能であるが、分析に際してはできるだけ開口部が広く、深さの小さいフクレを選ぶことに留意した。検出された各元素の特性 X 線強度は、組成の判明している標準試料に関して測定される特性 X 線強度と一次的に比較計算した含有量として表示することとし、各元素の結合状態については特性 X 線像または複数元素の同時分析における検出位置の対応およびケミカルシフトの測定などによって検討を加えた。

3. 測定結果

3.1 5N01 合金

0.8 mm 厚さに冷間圧延された板を加熱した時に発生したフクレの内面を Fig. 1 に示す。この合金板は一般に化学的研磨処理によって高い光輝性を得ることができるものであるが、フクレの発生原因となる下部欠陥はこの化学的表面処理において線状の欠陥として現れる。この線状欠陥とフクレの対応は Fig. 2 に示すように圧延方向と直角に丹柵状に切断した試片を 1 枚おきに大気中加熱処理と化学研磨処

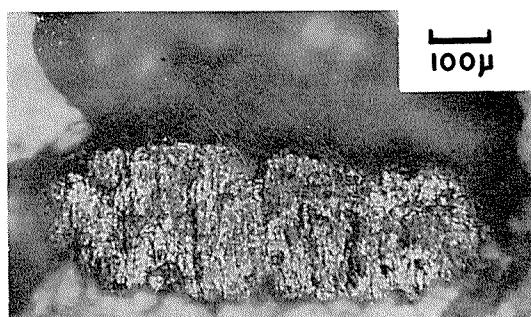


Fig. 1 Inside view of the blister in 5N01 alloy sheet.

Table 1 Chemical compositions of the materials.
(wt. %)

alloy No.	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
5N01	0.03	0.08	0.02	0.00	0.70	0.00	0.00	0.02
5052	0.07	0.02	0.06	0.01	2.6	0.21	0.01	0.01
5056	0.08	0.12	0.03	0.06	4.5	0.05	0.08	0.03
5082	0.10	0.21	0.07	0.02	4.5	0.01	0.02	0.03
5083	0.18	0.22	0.06	0.64	4.6	0.12	0.03	0.05

Table 2 EPMA analysis for the blister in 5N01 alloy sheet.
(wt. %)

	B	C	O	Mg	Si	Cl	Ti	Fe	Cu
Blister	0.09	0.14	5.8	2.7	—	0.62	0.56	0.04	0.04
Matrix	—	0.09	—	0.67	0.01	—	—	0.05	0.10

EMX-II A : Acc. volt 20kv (BK_a at 15KV)
Abs. curr. 0.05 μA 68μ × 68μ × 20sec
Sample: 5N01 0.8mm^t cold rolled sheet
550°C × 1Hr in air

理することによって確認される。フクレの内面には Table 2 に示すように Mg と O が多く、加えて微量の B, C, Cl, Ti が認められた。Fig. 3 はこのフクレ内面について検出された各成分を組合せて同時線分析した結果である。Mg と Cl は明らかに共通の位置に存在し、ここに O が共存する部分も見られる。Si, C, Ti, B の存在位置には明瞭な対応を認めることができなかった。

3.2 5052 合金

冷間圧延によって 1.2 mm の厚さに仕上げられた板に発生したフクレの内面には Table 3 に示すように Mg, O のほか Cl, C, Na, Si, Fe が多く認められた。

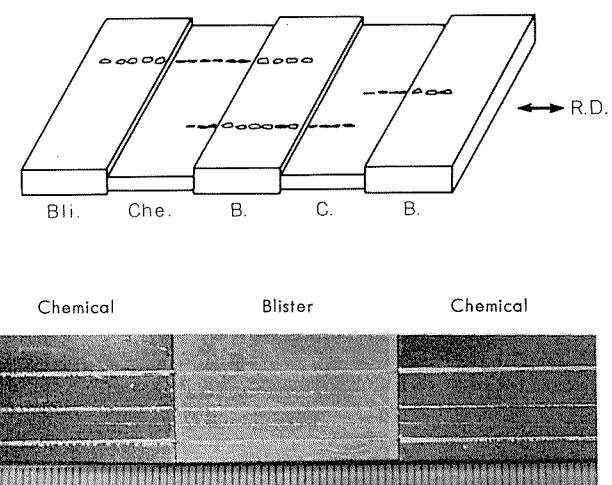


Fig. 2 Combination of blister test and chemical polishing test for 5N01 alloy sheet.

Table 3 EPMA analysis for the blister in 5052 alloy sheet.

(wt. %)

	B	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
Blister	—	1.24	8.0	0.18	8.3	60.7	0.66	—	0.11	—	0.07	0.16	0.02	0.29	0.21	—
Matrix	—	0.33	—	0.08	2.5	90.6	0.03	—	—	—	0.05	0.19	0.03	0.06	0.23	0.02

EMX-II A: Acc. volt 20kv. Abs. Curr. 0.05μA 68μ×68μ×20sec
Sample: 5052 1.2 mm^t cold rolled sheet 550°C×1Hr in air

3.3 5056合金

肉厚5mm、外径60mmの円管に押出加工された材料の一部を展開し、冷間圧延によって0.85mm厚さにした板を加熱したところ、他と同様のフクレの発生が認められた。このフクレ内面にはTable 4に示すとおり、C, O, Clがマトリックス部分より多く検出された。調査した5種類の実用Al-Mg系合金材に発生したフクレの中でMgがマトリックス部分より多く検出されなかつたのはこの5056合金だけであり、これはフクレ内面に存在する異物が少ないと考えられるが、O, Clの存在が確認された点は他と共通している。

3.4 5082合金

飲料缶の蓋材として使用される0.35mm厚さの硬質板を500°Cで加熱したときに発生したフクレの内面はFig. 4に示すように粒状の凸凹面を呈している。このフクレ内面に対して観察した特性X線像をFig. 5に示すが、内部には他の合金材と同様にMg, Cl, Oが存在する。熱間圧延途中の16mm厚さの板において板厚方向へのフクレ発生数の分布を調査した結果、Table 5に見られるとおり板の表面層にその発生が多いことが判明した。熱間圧延前の加熱によって発生した細かいフクレは圧延によって押しつぶされるが、しよせん空洞であるフクレは完全には圧着しない2枚板状の構造を持つために、引きつづき行なわれる強度の冷間圧延によって表面層がはく離し、圧延面には線状のハゲ状欠陥が発生する場合が多い。Fig. 6はこのようにして発生した欠陥の外観を示すものである。

Table 4 EPMA analysis for the blister in 5056 alloy sheet.

(wt. %)

	B	C	O	Mg	Cl
Blister	—	0.6	2.0	2.9	0.05
Matrix	—	0.1	—	3.0	—

No difference is observed in other elements.

EMX-II A: Acc. volt 20kv)(BK_α at 10kv)

Abs. curr. 0.05μA 3μ^d×20sec

Sample: 5056 extruded pipe (5mm^t)

→0.85mm^t cold rolled sheet

550°C×1Hr in air

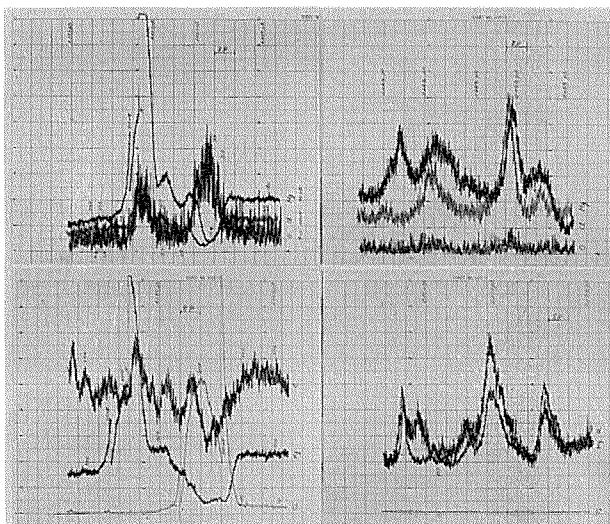


Fig. 3 EPMA line analyses for the inside of blister in 5N01 alloy sheet.

EMX-II A: Acc. volt 15KV Abs. curr. ~0.05μA
Beam rad. 1μ^d Scan speed 8 μ/min.
Sample: 5N01 0.8mm^t cold rolled sheet
550°C×1Hr in air.

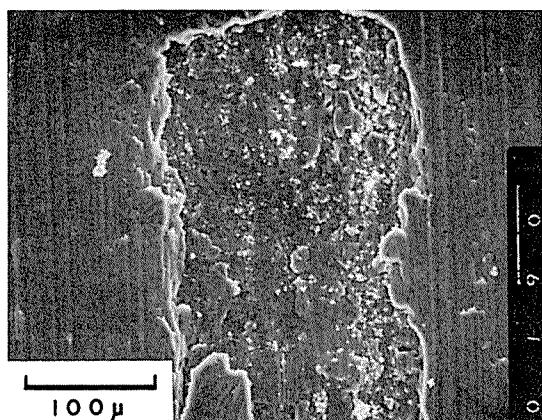


Fig. 4 Appearance of the blister in 5082 alloy sheet.

Sample: 5082 0.35 mm^t cold rolled sheet.

500°C×1Hr in air

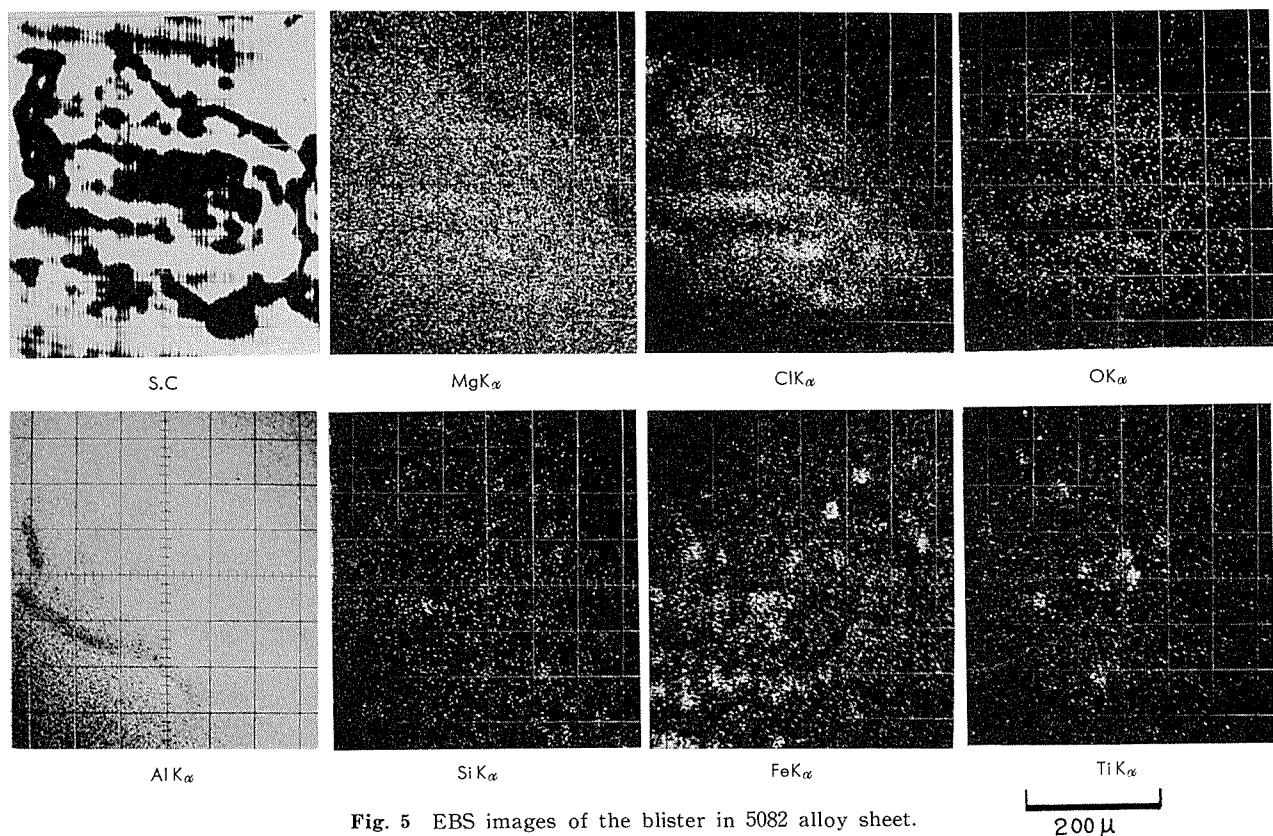


Fig. 5 EBS images of the blister in 5082 alloy sheet.

展伸材の製造工程途中で発生したフクレが圧着された場合にはこのようなハゲ状の欠陥を展伸材表面に生ずることになるが、いっぽう、フクレの発生原因となる下部欠陥はFig. 2に示したような表面処理によって現出するほか、次に示すように単なる機械的表面切削を施した表面に同じ様な線状欠陥として表出してくる場合がある。

3.5 5083合金

熱間圧延で6 mm厚さにされた板の表面を機械的に切削した時に現れた引っかききず状の圧延方向に長い線状欠陥部を分析してみるとTable 6(a)に示すようにMg, Cl, Oが多く、加えてTi, B, Cが検出される。Cは切削油の混入も一原因であると考えられる。厚板の一部を切削して線状欠陥の存在を確認したのち、この板を大気中500°Cに加熱すると線状欠陥の延長上、未切削部にフクレが発生すること、およびこの厚板をさらに冷間圧延によって1.5 mm厚さとした後、加熱によって発生したフクレの内面に検出された成分(Table 6(b))と比較するとき、この線状欠陥もまたフクレと同一の下部欠陥によるものと見なすことができる。

4. 検討

Al-Mg系合金展伸材を大気中で加熱したときに発生するフクレの内面には共通してMg, Cl, Oが多く、このほかにTi, B, Cと一部にNa, Si, Fe等の存在が認められ、Nは検

Table 5 Distribution of the blister in thickness.

Depth (mm)	0	0.25	0.5	1.0	2.0
Number of blister (1/160cm ²)	>100	107	121	71	25

Sample: 5082 16 mm^t hot rolled sheet
500°C × 1Hr in air

Table 6 EPMA analyses for the Streak and blister in 5083 alloy sheet.

(a) Streak	(wt. %)						
	B	C	O	Mg	Cl	Ti	Mn
Streak	0.6	1.5	6.8	4.8	2.6	2.2	0.7
Matrix	—	0.1	—	4.3	—	—	0.6

No difference is observed in other elements.

(b) Blister	(wt. %)						
	B	C	O	Mg	Cl	Ti	
Blister	0.1	0.4	2.3	5.7	2.9	0.2	
Matrix	—	0.1	0.1	4.4	—	—	

No difference is observed in other elements.

EMX-II A: Acc. volt 20 kv (BK_α at 15 kv)

Abs. curr 0.05 μA 3 μ⁴ × 10 sec.

Sample: 5083 1.5 mm^t cold rolled sheet

Mechanically scalped or 550°C × 1Hr in air

出されない。これら各成分のうち C は正常部であるマトリックス金属面に比べて酸化物、塩化物等非電導性物質から成るフクレ内面が電子線照射によってよりコンタミネーションを起しやすいために検出されたものと考えられる。また Mg, Cl, O は Fig. 3 の同時線分析のピークあるいは Fig. 5 に示した特性 X 線像における分布からも分るように同一位置に存在する。電子線を照射したときフクレの内面においては淡青色の螢光を発するので MgO が生成されているものと推定される。Table 6 に示したように加熱しない 5083 合金板の切削面に現れる線状欠陥からもかなりの量の O が検出されることから判断すれば、この MgO はフクレの下部欠陥として存在するものであってフクレを発生させたための大気中加熱で生成されたものではなく、溶解時に巻き込まれた酸化物であろうと推定される。

共通して検出される Cl については、溶解時に使用するフラックスと脱ガス処理のために吹き込まれる塩素と窒素の混合ガスに起因すると考えられる。前者については一般にアルミニウム溶湯中に混入することは極めて少なく Na が検出された 1 件はこれに相当する可能性が大きいが、残る大部分の Cl は塩素ガスによるものと思われる。この Cl はフクレ内面において通常 Mg と同一位置にあって MgCl₂ なる化合物を形成していると見られる。附録(1)および(2)に示す Mg と Al の酸化物、塩化物のケミカルシフト(化学結合状態によって起る特性 X 線の波長変化)測定結果を参考にして、フクレ内面の Cl, Mg, Al についてそれぞれ ClK_α, MgK_{α3,4}, AlK_{α3,4} ピークのケミカルシフトを測定することによって Cl の大部分が Mg と結合していることが明らかにされる。Fig. 7 は標準物質である試薬 MgCl₂ (-6H₂O) と AlCl₃ (-6H₂O) から得られる ClK_α ピークと 5082 合金板に発生したフクレ内面の ClK_α ピークの検出波長を比較したもので、フクレの内面から得られる ClK_α ピークの波長は MgCl₂ (-6H₂O) から得られるピーカー波長とよく一致して

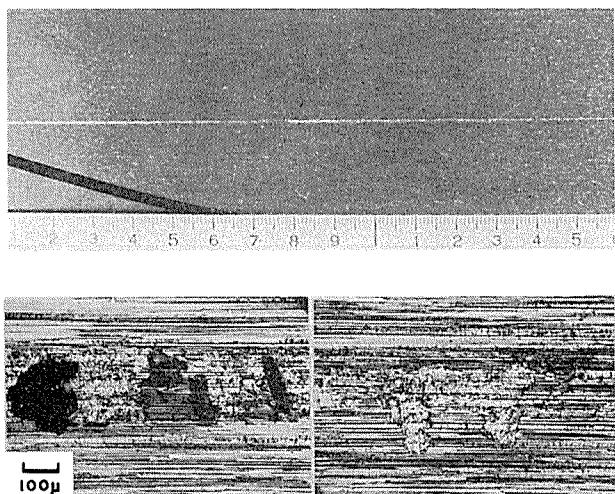


Fig. 6 Appearances of the defects observed on 5082 alloy cold rolled sheet surface.
Sample: 5082 0.35 mm^t cold rolled sheet

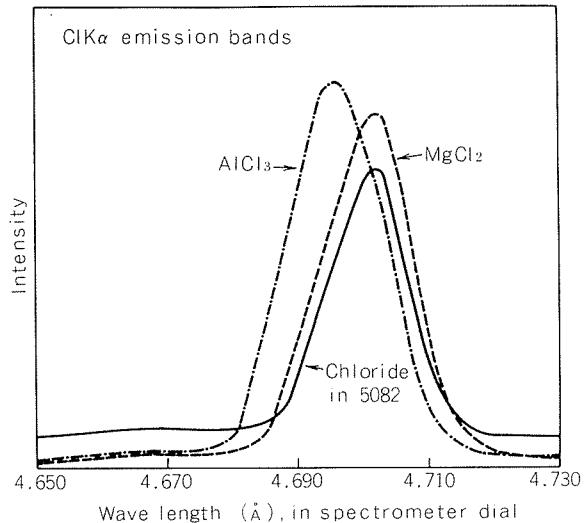


Fig. 7 ClK_α emission band of the chloride in 5082 alloy sheet.

いる。MgK_{α3,4} および AlK_{α3,4} のピーク波長は附録(1)および(2)に示すように化学結合状態によって変化するものの、フクレ内面においては Fig. 8 および Fig. 9 に見られるようにマトリックスに存在する合金成分としての Mg および Al の影響を強く受けるためか明瞭なケミカルシフトが認められない。フクレの内面に確認された MgCl₂ (-6H₂O) はフクレを発生させるための加熱を加えない欠陥にも Cl が検出される(Table 6)ことから MgO の場合と同様に鋳造時に反応生成したか介在物などに吸着していた塩素ガスが熱間圧延までの材料加熱によって反応し生成したものと考えられる。

このようにしてフクレの内面に検出される Cl の大部分が Mg と結合していることが判明したが、いっぽう Al との結合について次のような検討を加えた。まず Al および Mg の塩化物は加熱される温度によってそれぞれ下記のような反応を示すことが知られている⁴⁾。

100~120°C	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
178°C	AlCl ₃ 升華
712°C	MgCl ₂ 融解
1412°C	MgCl ₂ 沸騰

したがって真空中で 100°C 以下で加熱すれば吸着している塩素ガスは除去され、また 200~600°C で加熱すれば AlCl₃ の昇華によって Cl の減少が観察されるはずである。そこで 5082 合金板に発生したフクレを切開し内面を分析してから、 2×10^{-5} Torr の真空中で 80°C × 5 時間加熱し Cl 量を測定し、再び同じ真空中で 400°C × 5 時間加熱して Cl 量の変化を調べたところ 80°C での加熱では Cl 量の減少は認められず 400°C の加熱によって Cl 量が約 20% 減少することが確認された。上記反応に基づいて判断すればフクレの内面には Cl はガスとして吸着しておらず、また Cl の一部は

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ なる化合物をして存在していることになる。ケミカルシフトにおいて $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の存在が認められなかつたのは $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に比べて存在量が少ないためであろうが、特性X線像と線分析の結果には $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の存在を納得させる部分もある。なお素板を真空中で加熱した場合、フクレが容易には発生しない現象が見られた。

フクレの内面に共通して検出される Mg, O, Cl, Al のほか少量かつまれに認められる Ti, B, Fe, Si 等は鋳塊組織微細化のために添加された Al-Ti-B 合金中の粗大な Ti-B 化合物であり、また Fe, Si はアルミニウム中に含まれる不純物としての Fe-Si 化合物であろうと推定される。

従来からフクレの直接原因であると考えられている水素ガスの存在については確認していないが、一般に鋳造時に持ち込まれる非金属介在物を含む異質相には多量の水素ガスが吸着しやすいといわれ、またアルミニウム溶湯の清浄化のために行なわれる塩素ガス処理においては浮上する塩素および塩化アルミニウムのガス気泡がこれら異質相を吸着して共に浮上せしめるので、 MgO をはじめとする非金属介在物や粗大な金属間化合物の周囲には塩素ガスが凝集する可能性が十分にある。アルミニウム中に固溶した塩素ガスが熱間圧延前に行なわれる 500°C 前後の加熱によってこれら介在物の周囲に拡散凝集する機構については、塩素がアルミニウム溶湯中にもほとんど吸収されないことおよび仮りに小さな気泡として内蔵された場合には加熱によって容易には拡散しないことから考えればその可能性はほとんどないと思われるが、フクレの下部欠陥に検出される塩化物を吸着していた塩素ガスの製造途中における加熱による反応生成物であるとすることは熱力学的にも十分あり得ることと考えられる。

いっぽう、フクレの下部欠陥が板の表面層に多く存在する理由については鋳造時に鋳肌近傍が急冷されることによってガス放出が遅れることのほか冷却水との反応あるいは水蒸気を含む雰囲気中での鋳塊加熱の影響⁵⁾などが考えられ、真空中で高温に加熱してもフクレが発生しない現象をも考慮したフクレ発生のメカニズムとともにさらに詳細な検討を必要とする。検出された Al および Mg の塩化物がきわめて結晶水を含みやすい化合物であることから水蒸気の影響は無視できないものと思われる。

Al-Mg 系合金展伸材に発生するフクレ 内面の成分調査から、この種の欠陥がアルミニウム溶湯の清浄化のために行なわれる塩素ガス処理によって溶湯表面で生成したのち混入したかあるいは溶湯中に反応生成した塩化物が残留もしくは介在物などに吸着した塩素ガス気泡が残存したものであろうとする考察にしたがえば、この欠陥を除去するためには配合地金から持ち込まれる非金属介在物を極力少なくすることをはじめ塩素ガス処理後の沈静時間を十分にとって気泡の浮上を完了させること⁶⁾および溶湯ろ過⁷⁾によってガスを吸着した介在物、粗大な不溶性化合物を除去することが有効であると考えられる。事実、工業生産される

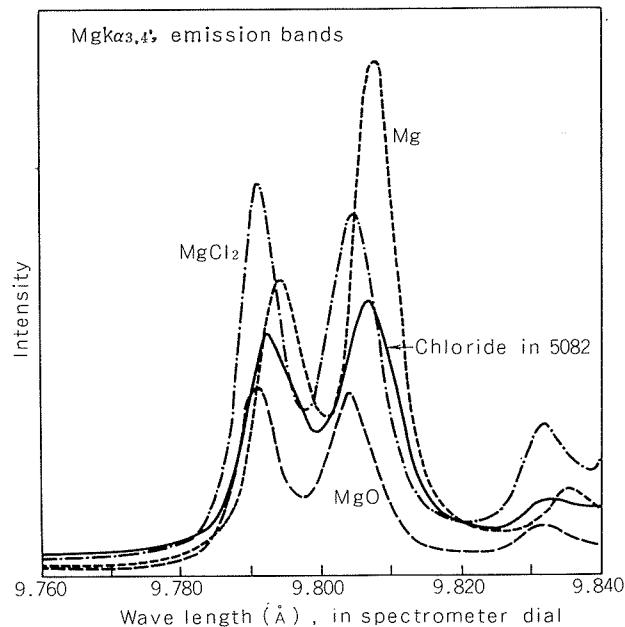


Fig. 8 $\text{MgK}_{\alpha 3,4}$, emission band of the chloride in 5082 alloy sheet.

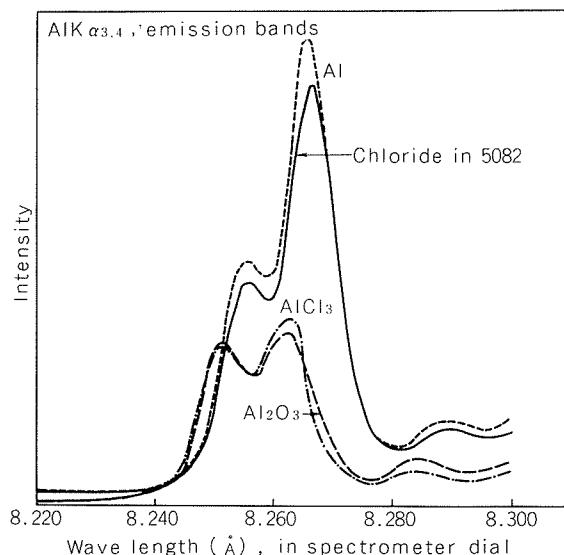


Fig. 9 $\text{AlK}_{\alpha 3,4}$, eission band of the chloride in 5082 alloy sheet.

Al-Mg 系合金に対し十分な沈静時間あるいは溶湯ろ過処理を施した場合にはこの種の欠陥が著しく減少することが認められている。

5. 総 括

主成分として 0.70~4.6 wt.% の Mg を含む 5 種類の実用アルミニウム合金展伸材を加熱したときに発生するフクレとその下部欠陥について X 線マイクロアナライザによる成分分析、化合物を決定するためのケミカルシフト測定、塩化物の熱分解反応による塩素濃度変化の観察などによる解析を行い次のようない結果を得た。

- (1) 大気中、500~550°Cでの加熱によって発生したフクレの内面には、共通して Mg, O, Cl, C が存在している。検出された O, Cl の大部分は Mg と結合して化合物 MgO および MgCl₂ (·6H₂O) として、また Cl の約 20% 程度は AlCl₃ (·6H₂O) として存在している。これらの塩化物は保温炉で行なわれる塩素と窒素の混合ガスによるアルミニウム合金溶湯の清浄化処理において生成したものと考えられるが、フクレの内面には窒化物ではなく、また塩素ガスの吸着もないことが確認された。同時に検出される C は電子線照射によるコンタミネーションに起因するものと思われる。
- (2) フクレの内部には、さらに Ti, B, Fe, Si, Na が少量かつまれに検出される。これらは鉄塊結晶粒微細化のために添加される Al-Ti-B 合金、溶解時に使用するフラックスおよびアルミ地金中の粗大な金属間化合物に由来するものと考えられる。
- (3) フクレは 10⁻⁵ Torr 程度の真空中で加熱しても容易には発生しない。またその下部欠陥は展伸材の表面層に多く分布している。これらの現象については結晶水を吸収しやすい塩化物の存在を考慮したフクレ発生の機構とともにさらに詳細な検討を必要とする。
- (4) フクレの下部欠陥は展伸材の表面を機械的に切削したとき、または化学的研磨したときに線状の欠陥として現出することがフクレとの対応試験により確認された。フクレを発生させるための大気中加熱を加えない下部欠陥

にもフクレと同様の塩化物、酸化物が存在することは、これらの化合物が溶解から最終圧延に至る展伸材の製造過程において生成したものであることを示している。なお製造過程における材料加熱において発生したフクレはその後の圧延によって圧着されて、ハゲ状の欠陥となることがある。

- (5) フクレおよびその下部欠陥に存在する塩化物、酸化物の生成、混入が保温炉における塩素と窒素の混合ガスによる溶湯処理に起因するとの考察に従えば、この種の欠陥を除去するためには混合ガス処理のあと十分な沈静時間を与えて溶湯中に浮遊する気泡の完全な浮上をはかること、あるいは鉄込直前に溶湯をろ過することによってガス吸着している介在物、粗大な金属間化合物などを除去することが有効であると考えられる。

文 献

- 1) 須藤 延; 軽金属, 20 (1970), 95.
- 2) 潟田豊治; 同上, No. 12 (1954), 30.
- 3) 松尾 守; 軽金属学会講演概要集, 第54回 (1978. 5), 25.
- 4) Lange; Handbook of Chemistry, (1956), SANDUSKY, OHIO.
- 5) 西 成基, 品田与志栄; 軽金属学会講演概要集, 第54回 (1978. 5), 27.
- 6) 柏谷英夫, 前田敏明, 相賀俊郎; 同上, 第52回 (1977. 5), 4.
- 7) 犬丸 晋, 吉田政博, 城谷正人; 本誌, 19 (1978), 112.

付 錄

(1) Al, Al₂O₃ および AlCl₃ (·6H₂O) のケミカルシフト

物質を形成する元素の外殻電子エネルギー状態はその化学結合状態によって異なる。電子線を照射したときに発生する特性X線の波長と波形はこのような外殻電子のエネルギー状態に左右される。したがって特性X線の波長あるいは波形の変化を測定してその化学結合状態を分析することができる¹⁾。このような化学結合状態による特性X線の波長変化をケミカルシフトと称するが、X線マイクロアナライザーによる一般的な定性分析において利用する各元素の特性X線の波長が元素ごとに大きく異なるのに比べ、ケミカルシフトによる波長変化は極めて小さい。たとえば純粋なAlとAl₂O₃のAIK_α線の波長変化は高々 0.005 Å で、これは分光角にして約 0.5 度の変化にすぎず、したがってケミカルシフト測定の信頼性は測定方法、分光器の機械精度に大きく影響される。

本研究ではケミカルシフトを測定するにあたり、まず同一試料を繰り返し測定したときの波長再現性および測定方法を変えたときの影響をあらかじめ調査した。使用した機器

および条件は次のとおりである。

機器	島津製作所製 EMX-II A
分光器	No. 1 チャンネル, 分光結晶 4" ADP
検出器	Kr イグザトロン, スリット巾 0.25 mm
条件	(i) 加速電圧 10~20KV 試料電流 0.05~1μA 時定数 0.5 秒 分光器走査速度 0.02 Å/分 記録紙送り 40mm/分
	(ii) 加速電圧 20KV 試料電流 0.05~1μA 分光器を 0.001 Å づつ手動でステップ送りしそれぞれの位置で 20 秒間計測

ピーク位置の決定は描かれた特性X線ピーク最高値の 3/4 または 7/8 位置におけるピーク巾の中央を読み取ることによって統計変動によるピーク位置の不明確さを解消した。AIK_α線のケミカルシフトは Fischer²⁾によれば β 線に最も大きく現れるが強度が弱いために計測が難しく、ここでは AIK_{α3}, AIK_{α4} 線を利用した。

まず 99.9% Al の試料について AIK_{α3}, AIK_{α4} のピークを

5回繰返し測定しピーク位置の再現性を調査した。その結果ピーク位置は分光器ダイアル目盛上でそれぞれ $8.2665 \pm 0.0005\text{Å}$, $8.2564 \pm 0.0004\text{Å}$ で再現性をもって測定されることが確認された。さらに測定に際し分光器を広範囲に走査すると再現性が低下することおよび試料のコンタミネーションはピーク強度を低下させるがピーク位置、および $K_{\alpha 3}$ と $K_{\alpha 4}$ ピーク強度比にはほとんど影響を及ぼさないことが明らかになった。

カーボン蒸着した Al_2O_3 (固体) に対する測定を同様にして行った結果、 $\text{AlK}_{\alpha 3}$, $\text{AlK}_{\alpha 4}$ ピークはいずれも純粋な Al に比し約 0.004Å 短波長側にシフトすることが再現性をもって認められ、かつ二つのピーク強度比 $I_{\alpha 4}/I_{\alpha 3}$ が Al の 0.54 に対して 0.96 と変化することが確認された。このケミカルシフト量は Fischer らによる 0.0034Å , 0.0026Å よりやや大きいが、ピーク強度比は Fischer らおよび Nordfors³⁾ による結果とほぼ一致している。

粉末試薬 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加圧焼成 (20kg/mm^2 , 150°C) した試料では試料が結晶水を含みやすい粉末であるためか、Al および Al_2O_3 に比べるとピーク位置の再現性が悪いが、数回の平均値をとると明らかに Al_2O_3 よりさらに短波長側にピーク位置が移動する。ピーク強度比は 0.96 で Al_2O_3 と等しくまた加速電圧 10KV よりも 20KV の方が適することが判明した。これらの測定値を Table A1 に示す。

これらの測定において特性 X 線のピーク形状が時定数により変化する傾向がついたため、条件(ii)に示すような手動による分光器のステップ送りによって各ピークをプロットする方法を検討した。その結果 Al および Al_2O_3 においては自動走査記録するよりもバラツキの少ない良好な測定が可能であるが、電子線照射によって変質しやすいと思われる $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では変動が大きくなつて好結果は得られず、不安定な試料に対しては測定を短時間にすませることが必要であると思われた。

このようにして測定された三つの標準試料に対する特性 X 線 $\text{AlK}_{\alpha 3}$ と $\text{AlK}_{\alpha 4}$ のピーク位置を Fig. A1 に示す。図中丸印は個々の測定値を示し、縦線は平均値を示している。なお同図中上欄に示したのは 99.3% 程度のアルミニウム板を 400°C 大気中で焼鈍した表面および苛性ソーダ塗付後同条件で加熱した表面について同様の測定を行なった結果である。加熱した板表面にはより厚い酸化皮膜が存在するものと考えられるが、しょせん皮膜が薄いために下地の Al が検出され明瞭なケミカルシフトは見られない。苛性ソーダを塗付して酸化を促進させた場合には二つのピーク位置がやや短波長側にシフトするのが分る。

(2) Mg, MgO および $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のケミカルシフト

(1) と全く同様にして Mg およびその酸化物、塩化物について $\text{MgK}_{\alpha 3}$, $\text{MgK}_{\alpha 4}$ のピーク位置を測定した結果を Fig. A2 に示す。99.9% の Mg に対し MgO および加圧焼成した MgCl_2 では二つの特性 X 線ピークは短波長側に移動するものの、MgO と MgCl_2 をケミカルシフトによって分離

Table A1 Chemical shift of Al compounds in spectrometer dial (Å).

AlK $_{\alpha 3}$, AlK $_{\alpha 4}$ for 99.99% Al			(20kv)
n	K $_{\alpha 3}$	K $_{\alpha 4}$	I $_{\alpha 4}/I_{\alpha 3}$
Ave.	8.2665	8.2564	0.54
1	-0.0003	-0.0002	-0.03
2	-0.0005	-0.0004	0.00
3	+0.0003	+0.0003	+0.02
4	+0.0001	+0.0002	+0.01
5	+0.0003	+0.0003	+0.02
AlK $_{\alpha 3}$, AlK $_{\alpha 4}$ for Al_2O_3			(20kv)
n	K $_{\alpha 3}$	K $_{\alpha 4}$	I $_{\alpha 4}/I_{\alpha 3}$
Ave.	8.2624	8.2522	0.96
1~6	-0.0005	-0.0008	-0.03
1~6	+0.0002	+0.0004	+0.04
(10kv)	8.2623	8.2520	0.97
AlK $_{\alpha 3}$, AlK $_{\alpha 4}$ for $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			(20kv)
n	K $_{\alpha 3}$	K $_{\alpha 4}$	I $_{\alpha 4}/I_{\alpha 3}$
Ave.	8.2601	8.2504	0.96
1~5	-0.0013	-0.0006	-0.04
1~5	+0.0014	+0.0011	+0.04
(10kv)	8.2624	8.2518	0.81

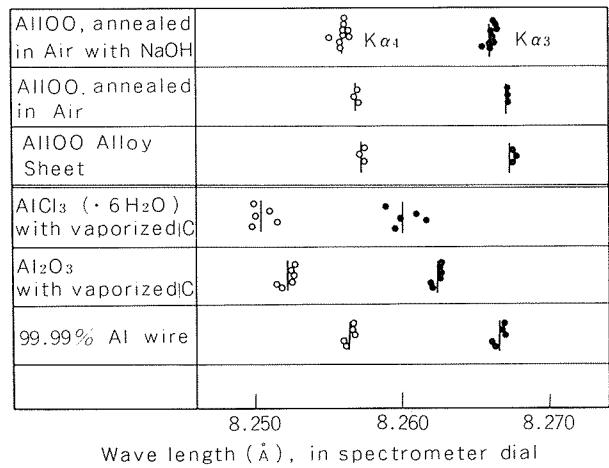


Fig. A1 AlK $_{\alpha 3}$, AlK $_{\alpha 4}$ peak positions of aluminium, AlCl_3 and Al_2O_3 . (ADP at 20 KV)

することは不可能である。この場合には O および Cl の存在を確認することとともに、OK α , CK α のケミカルシフトあるいはピーク形状の変化を加えて検討する必要があると考えられる。同図中上段に示したのは 99.9% の Mg 板を大

気中 400°C で加熱したとき表面に生成する酸化物について測定した結果である。板表面の酸化層は外表面に白色粉末状の MgO が生成しており、これを除去すると下部酸化膜として灰色の皮膜が存在する。二種類の酸化膜から得られる MgK α_3 , MgK α_4 ピーク位置はいずれも短波長側にシフトしているが白色の酸化膜の方がよりシフト量が大きく、灰色の酸化膜が遷移状態にあるらしいことが推定される。なおこの酸化膜の測定は、前記三種の標準試料と異なる時期に測定しその間に分光器の調整などの操作が行なわれたために同じ 99.9% Mg に対するピーク位置が異っている。X 線マイクロアナライザーの分光器の波長再現性はケミカルシフトを測定するに十分であるが分光器を広範囲に走査したり結晶交換等に附隨する微調整を行なった場合には波長の絶対値に大きなずれを生ずる場合があるので測定に際し十分な注意を必要とする。

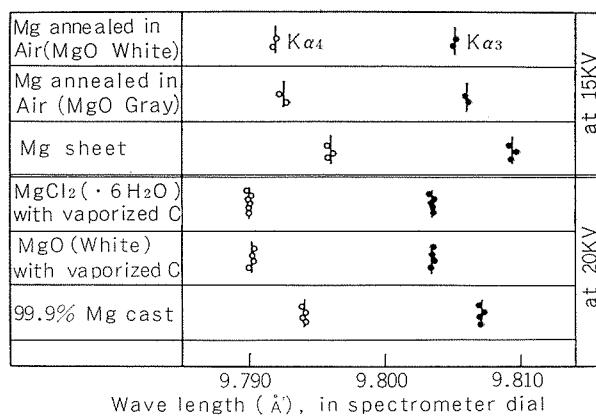


Fig. A2 MgK α_3 , MgK α_4 peak positions of Mg, MgCl₂ and MgO.

文 献

- 1) 丸野重雄, 藤井未男; Hitachi Instrument News, 13 (1970), No. 3, 4.
- 2) D.W. Fischer and W.L. Baun; J. Appl. phys., 36 (1965), 534.
- 3) B. Nordfors; Proc. phys. Soc., (London), A68 (1955), 654.

技術資料

純アルミニウム板の表面筋模様におよぼす
鋳造条件の影響*

犬 丸 晋** 吉 田 政 博**
城 谷 正 人**

Effect of Casting Conditions on The Streak
of Pure Aluminum Sheet

by Susumu Inumaru, Masahiro Yoshida
and Masato Shirotani

住友軽金属工業株式会社技術研究所

純アルミニウム板の表面筋模様におよぼす 鋳造条件の影響*

犬丸 晋** 吉田 政博**
城谷 正人**

Effect of Casting Conditions on The Streak of Pure Aluminum Sheet

by Susumu Inumaru, Masahiro Yoshida
and Masato Shirotani

1. はじめに

アルミニウム板は建築パネル、器物などにアルマイト処理をして広く採用されている。しかし、その板表面に色調の異なる筋模様が発生し、外観を重視する商品の価値を著しく低下させる場合がしばしばある。筋模様の原因としては、鋳塊組織に起因する場合と熱間圧延、冷間圧延、中間焼鉄など板製作工程中の圧延加工、熱履歴に起因する場合の二つに大別される。中でも鋳塊組織に起因する筋模様の発生事例は多く、そのほとんどは鋳塊の均質化熱処理や板の熱処理を行っても容易に消失しない。したがって、筋模様を防止するには、まず鋳塊自身が筋模様の発生因を含まない健全なものであることが重要で、それには欠陥対策を踏まえた溶解、鋳造技術の検討が必要である。

本稿は、1100合金アルミニウム板に発生する欠陥のうち表面筋模様に焦点を絞り、工場ベースの鋳造試験結果を基に、筋模様と鋳塊組織の関係について、成因および防止法を中心まとめたものである。

2. 鋳塊組織と筋模様

筋模様の発生に関する鋳塊組織は、多くの筋模様の欠陥事例から次に挙げる鋳塊組織に集約できる場合が多い。すなわち、(i) 大晶 (浮遊晶), (ii) サブサーフェスバンド, (iii) 横の木組織, (iv) 羽毛状晶であり、いずれも鋳造条件と密接な関係にある。

鋳造試験は実際の板製品の生産に使用される厚さ500mm、幅1080mmの鋳塊によって行い、上述の組織を含む鋳塊からスライスを切出してテストミルによる圧延、あるいは一部生産ラインによる圧延を実施して筋模様の発生状況を調査した。

*108 th AIME Annual Meeting に一部発表

**技術研究所

2.1 大晶

2.1.1 大晶と浮遊晶

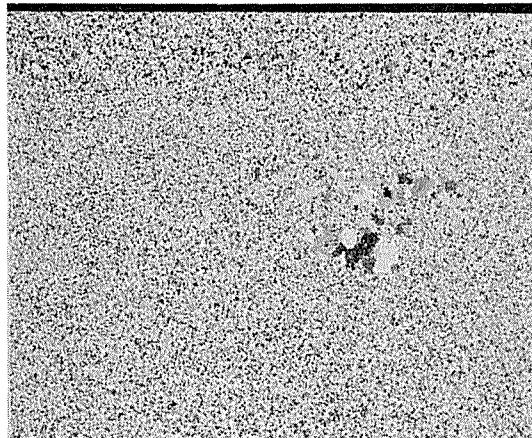
鋳塊表面のマクロエッティング後、肉眼観察によって大きさが5~10mm、中には20mmにも達する粗大な結晶群（以後、大晶と呼ぶ）が確認できる場合がある。図1に大晶の例を示す。図1(a)は鋳塊表面から30mm内部に観察された大晶、図1(b)は鋳塊表面近傍のサブサーフェスバンドより外側の表面下5mmに観察された大晶で、発生位置が面削量と同じオーダーであることから、面削後圧延面に現われ、筋模様になり得る。

図2は大晶のミクロ組織を示している。大晶のデンドライトは周囲のデンドライトに比較しかなり粗大であり、大晶の生成時冷却速度が小さかったことを示している。大晶と正常部（粒状晶）の化学成分、電気伝導度は表1に示すとおりである。大晶は正常部に比べFe, Siが少なくてTi, Bが多く、電気伝導度は若干高くなっている。

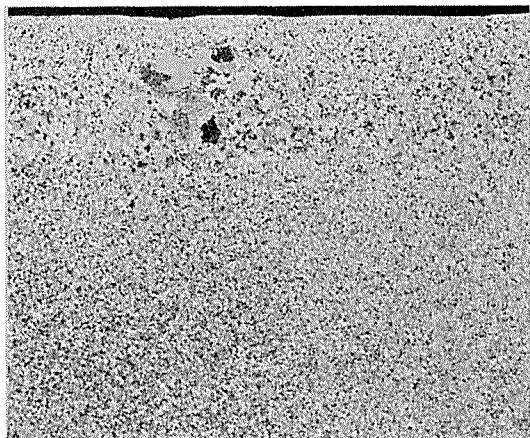
大晶は、外見上、浮遊晶によく似ているが、浮遊晶は凝固界面のデンドライトから分断した枝が未凝固溶湯中を浮遊する間に粗大化し、サンプ底部に堆積するもので鋳塊の内部に多く観察されるのに対し、ここでいう大晶は後で述べるように湯面近傍の冷却により結晶が生成、粗大化するもので、鋳塊表面近傍に多く観察され、両者では発生機構、発生位置が若干異っている。

表1 大晶と正常部（粒状晶）の成分および電気伝導度の比較

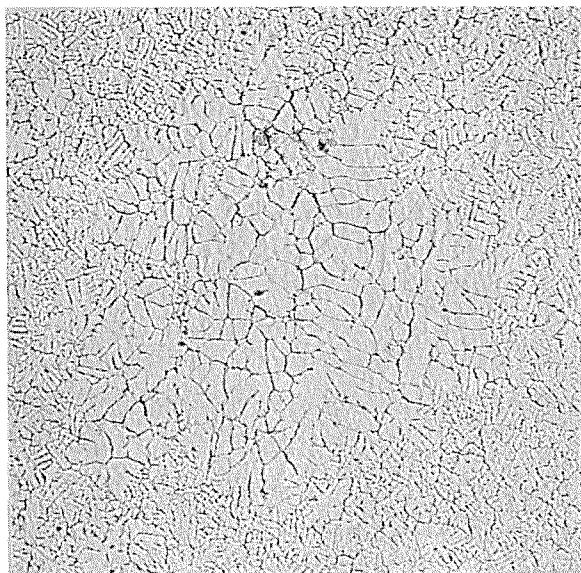
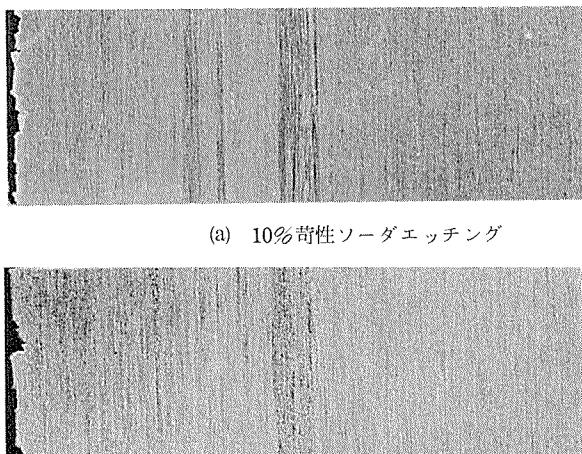
分析部	化 学 成 分 (%)					電気伝導度 (IACS%)
	Cu	Fe	Si	Ti	B	
正常部 (粒状晶)	0.01	0.25	0.09	0.0122	0.0009	56.1, 56.0
大晶	0.01	0.20	0.08	0.0174	0.0012	57.6, 57.2



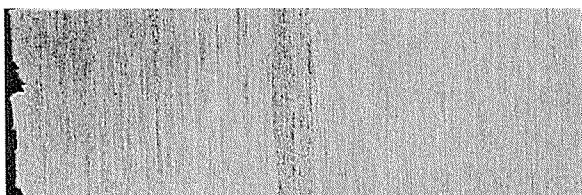
(a) 鋳塊表面下 30 mm の巨大晶



(b) 鋳塊表面下 5 mm の巨大晶

図1 鋳塊表面近傍に観察された巨大晶 ($\times 1$)図2 巨大晶のミクロ組織 ($\times 20$)

(a) 10%苛性ソーダエッティング



(b) 王水エッティング

図3 巨大晶による筋模様 ($\times 1$)

2.1.2 巨大晶と筋模様

巨大晶が発生した鋳塊より厚さ 20mm のスライスを切出し、520°Cで厚さ 2 mm まで熱間圧延後、0.5 mm まで冷間圧延して試料を作成した。得られた試料は苛性ソーダおよび王水エッティングを行い、筋模様の発生状況を調べた。

図3にエッティング後の板外観を示す。板面にはやや光沢を有するシャープな筋模様が発生した。なお、圧延状態のままでも薄い筋模様が観察される。巨大晶が圧延面に存在すれば粗大デンドライト、晶出物分布の違いから明瞭な筋模様となることがわかる。

2.1.3 巨大晶の成因、防止法

巨大晶は周囲の結晶に比べデンドライトが粗大で不連続的な発生であることから、冷却速度の低い領域たとえば湯面近傍などで生成したことが考えられる。巨大晶の成因を明らかにするために鋳造条件を変化させて造塊試験を実施し、面削後苛性ソーダエッティングにより巨大晶の発生状況を観察して、鋳造条件との関係、生成機構について検討した。

表2に鋳造条件および鋳塊面削面の観察結果を示す。巨大晶は鋳造温度と密接な関係にあり、鋳造温度の低下とともに巨大晶の発生数が多くなっている。鋳造温度が 690°C 以下の場合は、鋳型コーナー部や鋳型長手方向の一部で、湯面近傍の溶湯温度が液相温度を下回る領域が存在し、この部分にはアイスバーグと呼ばれる凝固片が浮遊しているのが観察された。いっぽう、鋳造温度が 695°C 以上ではアイスバーグは観察されなかった。アイスバーグの発生と巨大晶の発生とは良く一致しており、これらの結果より巨大晶の生成過程は図4のようであると推定される。すなわち、湯面からの冷却により表面酸化膜下で結晶核が形成され、ゆっくり成長しアイスバーグとして湯面に浮遊する。結晶がもはや浮遊できない大きさにまで成長すると溶湯中を沈降し、凝固殻にトラップされて巨大晶となる。

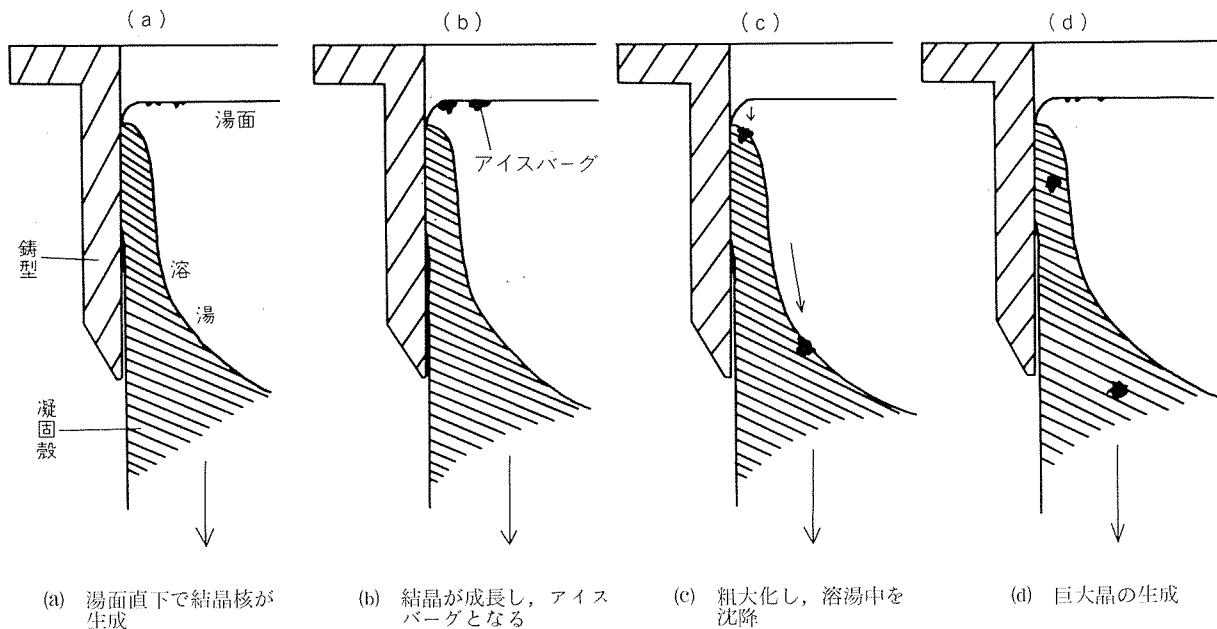


図4 巨大晶の生成機構

表2 巨大晶の発生におよぼす鋳造温度の影響

テストNo.	1	2	3	4	
化学成分(%)	Si Fe Cu Mu Mg Ti Al	0.14 0.56 0.07 0.01 0.01 0.013 99.2			
結晶微細化剤	Al-5%Ti-1%B, 2 kg/Alトン				
鋳造温度(℃)	685~690	690~695	695~700	700~705	
鋳造速度(mm/分)	45	45	45	45	
巨大晶の発生	多数の巨大晶が発生 〔アイスバーグが湯面に観察された〕	一部巨大晶が発生	巨大晶なし	巨大晶なし	

巨大晶の発生を抑制するには鋳造温度の管理を行って、鋳型内の溶湯流動を考慮したフロート開口位置の検討が必要となる。また、経験的には鋳造速度は大きい方が巨大晶の発生は少ない傾向にある。

2.2 サブサーフェスバンド

2.2.1 黒模様とその成因

通常の半連続鋳造法で鋳造した鋳塊には表面下8~15mmの部分に粗大結晶から成る幅が5~10mmのサブサーフェスバンドが存在する。サブサーフェスバンドは鋳塊の鋳型内凝固過程で、凝固殻の収縮によって形成される鋳型と鋳塊間のエアギャップのために熱抽出が低下して凝固殻の成長が停滞する結果生ずるもので、この部分では冷却速度が小さいことから粗大なデンドライトになっている。

鋳塊面削面にサブサーフェスバンドが残存し、外観上黒光りを呈する模様（以下黒模様と呼ぶ）が観察される場合がある。図5は、その一例を示したものである。これは、面削量8mmの時、鋳塊頭部側に観察されたもので、圧延面の両サイドにも若干黒模様が観察される。

黒模様の発生は、鋳塊形状と面削量に関係している。通常の板鋳塊は凝固後収縮により圧延面が凹んだ鞍型の断面形状になり易い。これを防ぐために鋳型長辺側は収縮量を見込んでふくらみを持たせ、定常後の鋳塊圧延面がフラットになるようにしてあるが、鋳造条件によっては定常後でも鞍型の断面形状になる場合がある。

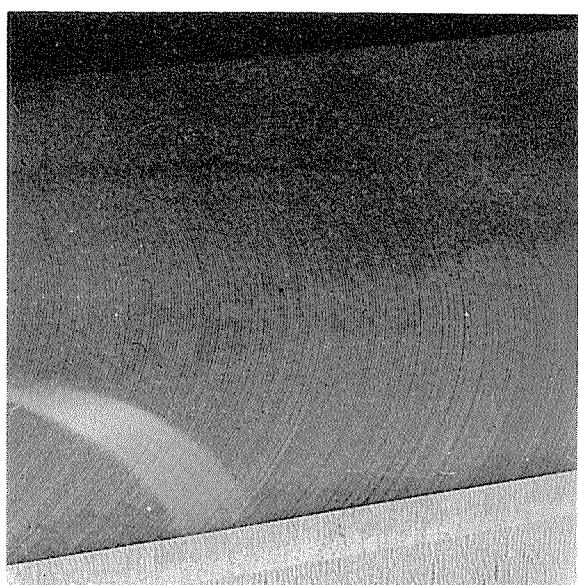


図5 鋳塊の面削後（面削量8mm）に観察された黒模様

凝固収縮による鋳塊の幅方向中央の収縮量は鋳造速度と鋳塊寸法および合金種に関係しており、Weaver¹⁾は、これらの関係式として1050合金を用いて、(1)式を実験的に求めた。

$$D = 2.2 \times 10^{-6} T^2 \cdot V \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、

D : 鋳塊圧延面中央の収縮量 (mm)

T : 鋳塊板厚 (mm)

V : 鋳造速度 (mm/min)

図6は黒模様の発生と面削量との関係を示す模式図である。鋳塊圧延面の収縮が大きい場合は、面削位置によってサブサーフェスバンドの現われ方が図6(a), (b)に示されるように異なっている。図5の例は図6(b)の場合に相当している。

2.2.2 黒模様と筋模様

黒模様と筋模様との関係を調べるために黒模様が観察された鋳塊から黒模様部、正常部、その境界を各々含む3種類の厚さ30mmのスライスを切り出し、5mmまで熱間圧延後、0.5mmまで冷間圧延し試料を作成した。圧延試料は化学研磨後、陽極酸化処理を行い、筋模様の発生状況を調

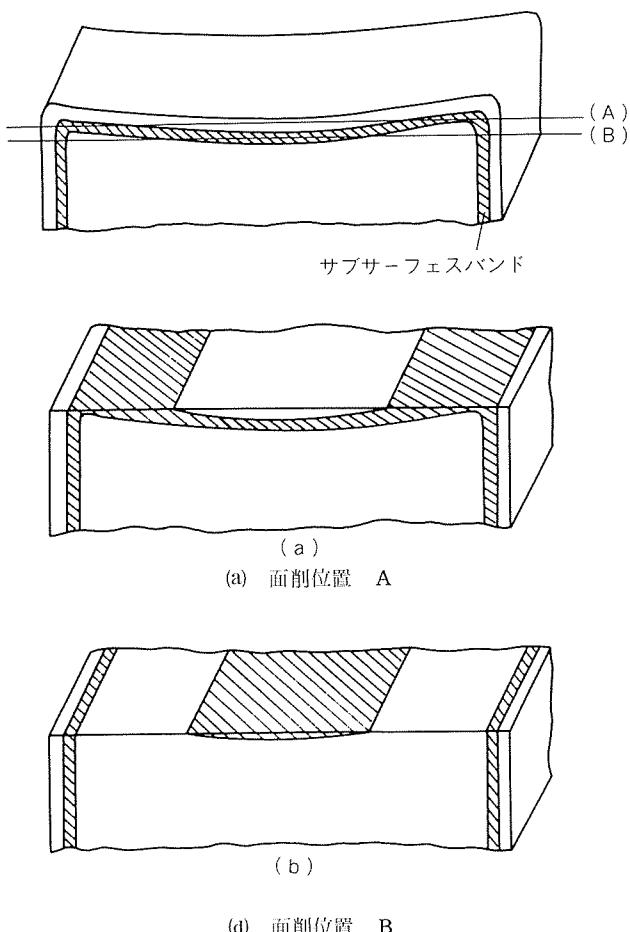


図6 鋳塊面削と黒模様発生の関係

べた。また、一部の黒模様発生鋳塊はそのまま生産ラインに流し、熱延上がり板(板厚6mm)および冷延上がり板(板厚0.8mm)についても同様な表面処理を行って筋模様の発生を調べた。

図7はテストミル用スライスの採取位置とそのミクロ組織および圧延試料の硫酸アルマイト後の外観を示している。黒模様部すなわちサブサーフェスバンドより採取した試料は板面が筋っぽく、きめが粗くなっているのに対し、正常部から採取した試料はきめが細かい。一方、黒模様と正常部の境界を含む試料は、境界部で色調差が現われる。

生産ラインに流した鋳塊は、熱延上がり板で筋模様の発生が観察されたが、冷延上がり板においては黒模様に起因する筋模様の濃度が薄くなり、ほとんど識別できなくなる。しかし、面削面の黒模様が極めて明瞭な場合は、冷延上がり板でも筋模様が発生する。

黒模様についてはハイリダクションにより筋模様の発生を目視で識別できない程度にまで抑えられるが、建築パネルのように広い面積で使用される場合は、帯状の幅広筋模様の発生が懸念される。

2.2.3 黒模様の防止

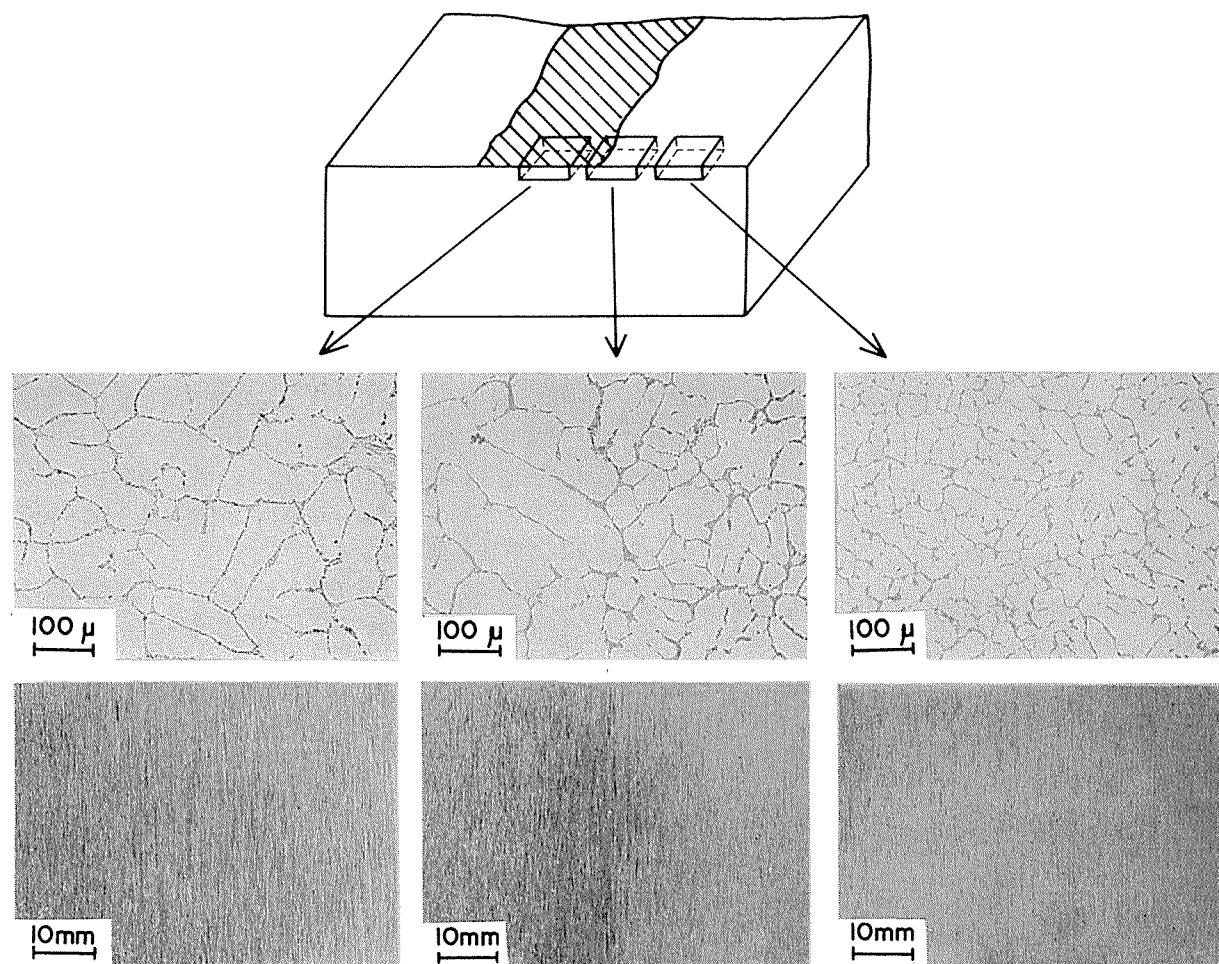
黒模様はサブサーフェスバンドと密接な関係にあるため黒模様の発生を抑制するには、サブサーフェスバンドの形成を少なくし、面削後バンドが圧延面に残存しないよう鋳塊形状をコントロールすることが重要となる。

特殊な鋳造法、例えばホット・トップ鋳造や電磁場鋳造のように鋳型内凝固のない鋳造によればサブサーフェスバンドのほとんどない鋳塊を得ることができる。通常法でも鋳造条件をコントロールすることにより、ある程度バンドの生成を低減することができる。

表3は、その目的のために実施した造塊試験結果を示している。鋳造条件として鋳造速度、鋳型内湯面レベルを取り上げ、それらを変化させた時に鋳塊面削面に現われる黒模様を完全に除去するのに必要な面削量を調べたものである。表中の鋳型内凝固殻形状は、鋳造中探針法により測定した。鋳造速度が速いほど、また同一の鋳造速度では湯面レベルが高いほど、黒模様を除去するのに必要な面削量は増加している。

鋳造速度は既に述べたように鋳塊形状に関係しているが、湯面レベルと同様に鋳型内凝固殻の長さにも関係しており、サブサーフェンスバンドの発生状況を変化させる。図8は表3に示した鋳塊の表面近傍のマクロ組織を示したものである。鋳造速度が速い場合や湯面レベルが高い場合には、サブサーフェスバンド内の結晶粒が粗大化し周囲の結晶粒との差が大きくなるため、サブサーフェスバンドがより明瞭に現われる。また湯面レベルが低いとサブサーフェスバンドの発生位置は鋳塊表面側へ移行する。

表4は鋳造速度を変化させた時の面削面の黒模様発生状況と面削量の関係を示したものである。鋳塊面削は段階的



上段；圧延前スライスマクロ組織
下段；圧延後の板外観（硫酸アルマイト処理後）

図7 黒模様と筋模様の関係

表3 鋸造条件と黒模様除去に必要な面削量の関係

鋸型内の凝固殻形状					
鋸造速度 (mm/min.)	65	65	65	45	45
鋸型内湯面レベル (mm)	85	65	50	85	65
必要面削量 (mm)	20	12	10	12	6

に行い、その都合、黒模様の発生状況をチェックした。黒模様の発生は、鋳塊長手方向の鋳塊形状の違いから、鋳塊頭部に多く観察され、鋳造速度が増加するほど著しくなっている。これは鋳造速度が増大するに従い(1)式で示される

圧延面中央部の収縮量が増大するためである。鋳塊圧延面のフラットネスを改善するには、鋳造条件に適合した鋳型設計が必要であるが、鋳型のふくらみ量を変化させ得る可変鋳型の採用が有効な手段となる²⁾。

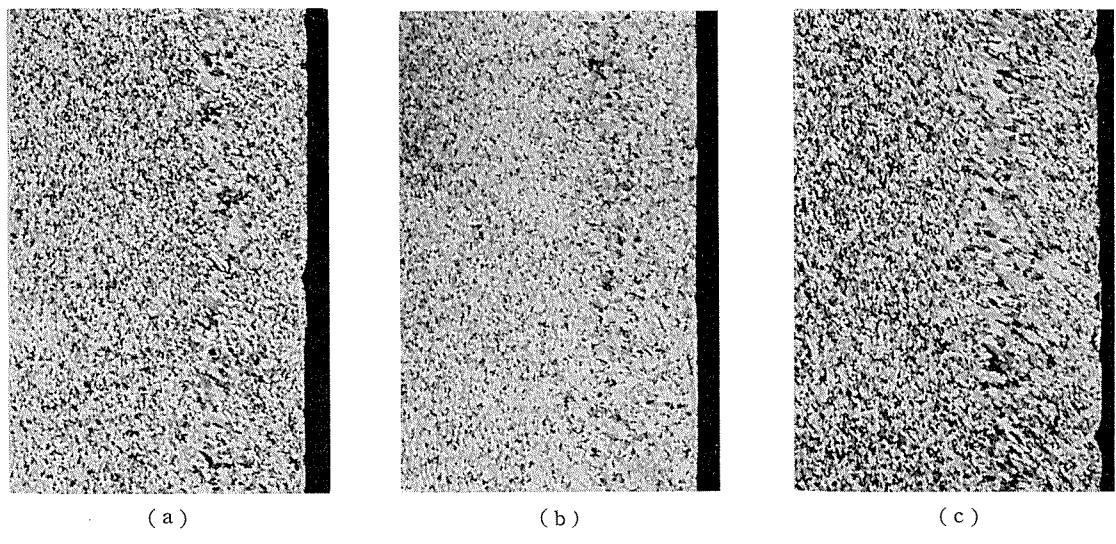


図8 サブサーフェスバンド発生に及ぼす鋳造条件の影響 ($\times 1$)

表4 鋳造速度を変化させた時の鋳塊面削面の黒模様発生状況と面削量の関係

No	1	2	3
鋳造速度	45mm/min	55mm/min	65mm/min
面削量（数字）と面削面に発生する黒模様	底部 4 頭部 6 6 8 観察されず (mm)	底部 6 頭部 10 10 14 18 観察されず (mm)	底部 6 頭部 10 10 16 20 観察されず (mm)
■ 薄い ■ 濃い ■ 鋸肌 残り			

2.3 横ノ木組織

2.3.1 横ノ木組織の成因

横ノ木組織はAl-Fe-Si系、Al-Mg-Fe-Si系合金の連続鋳造塊に多く発生するマクロ組織上の色調差で、その形状が横ノ木状を呈するところからこの名称で呼ばれる。横ノ木組織の存在はかなり古くから知られており、その成因に関する報告も多い。

横ノ木組織は、Al-Fe系金属化合物の晶出相、すなわち Al_3Fe 、 Al_6Fe 、 Al_mFe の分布状態、存在量が鋳塊内で異なるために発生するもので、各晶出相の化学的性質の違いから、フッ化水素エッチング、陽極酸化処理、苛性処理などによって観察することができる。

図9は1100合金鋳塊に観察された横ノ木組織を示している。この場合、横ノ木組織境界の外部領域(黒ずんだ領域)では Al_3Fe が、内部領域(灰色の領域)では Al_6Fe がそれぞれ多くなっている。

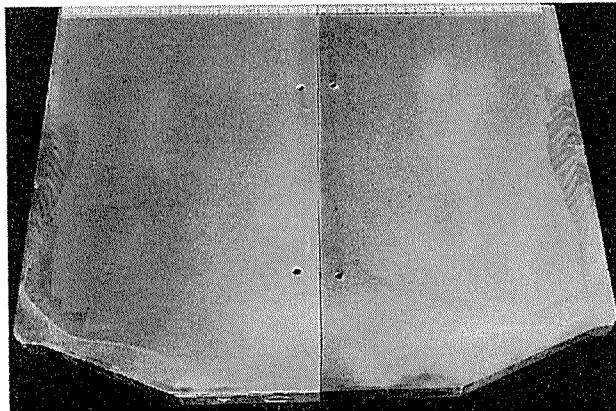


図9 1100合金鋳塊底却に観察された横の木組織

Al-Fe晶出相に対しては冷却速度が大きく影響しており、冷却速度が増加するに従がい Al_3Fe 、 Al_6Fe 、 Al_mFe が順次晶出する。各晶出相の生成冷却速度範囲は研究者によって異なるが、小菅ら³⁾は Al_3Fe は2°C/sec以下、 Al_6Fe は2~20°C/sec、 Al_mFe は20°C/sec以上と報告している。実際の鋳塊では冷却速度が鋳塊表面から中心に向って変化するため、鋳塊内でAl-Fe晶出相の異なる領域を生じ、横ノ木組織が形成されると考えられている。

しかしながら、何故横ノ木状を呈するかとか、他元素の影響あるいは実際の鋳塊でよく経験される同一冷却速度でも発生位置が変化することなど、横ノ木組織の生成機構はまだ十分に解明されてはいない。

2.3.2 横ノ木組織と筋模様

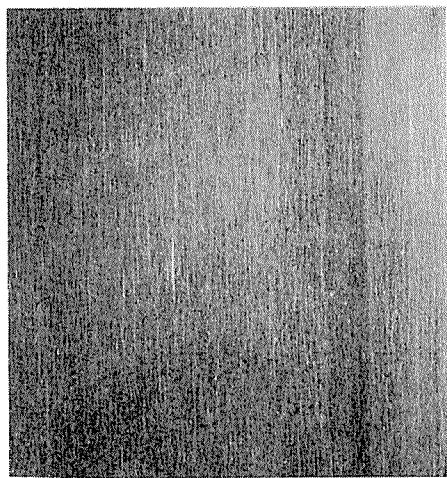
横ノ木組織の境界を含む厚さ30mmのスライスを切出し、520°Cで厚さ2mmまで熱間圧延後、0.5mmまで冷間圧延して試料を作成した。試料は苛性処理後、陽極酸化処理をして筋模様の発生を調べた。

表面処理をしない圧延板面には横ノ木組織の境界は認められず、筋模様の発生はないが、表面処理後には図10に示すような明瞭な筋模様が発生する。横ノ木組織は高温ソーキングにより Al_6Fe が Al_3Fe に相変化し消失するといわれているが⁴⁾、図10(b)に示されるように580°Cで10時間の加熱後圧延しても筋模様が発生し消失することはない。加熱温度、加熱時間をさらに増加させると筋模様は薄くなる傾向にあるが、完全に消失することはない。

横ノ木組織の先端が面削面に現われた場合は、最終板製品で比較的明瞭な筋模様となる。鋳塊段階の事前のチェックが難しいだけに、鋳造条件のコントロールにより未然に防止することが重要である。



(a) ソーキングなしで圧延



(d) 580°C, 10時間のソーキング後圧延

図10 横の木組織に起因する板表面筋模様(硫酸アルマイト処理後)

2.3.3 横ノ木組織の防止

横ノ木組織の防止法は、成因自体不明な点が多いため完全策はないが、経験的には横ノ木組織の内部領域を拡張しその境界を鋳塊表面側に移行させて、鋳塊全体が内部領域で占められるような鋳塊を得ることである。これについては鋳造速度の影響が大きく、低い鋳造速度の場合に達成される。筋模様の発生を防止するという観点からすれば、逆に横ノ木組織の境界をより鋳塊内部へ移行させて、面削面に現われないようにする方策も考えられる。この場合は鋳造速度が大きい時に生ずる。通常は前者の方法が採用されるようである。

この他、Ti含有量、FeとSiの含有量の比も横ノ木組織の発生に関係しているともいわれるが、明確な結論は得られていない。

図9に示された例は横ノ木組織の内部領域で占められた鋳塊であるが、鋳込初期の非定常時は横ノ木組織が発生する場合がよくある。鋳塊底部は歩留り向上の観点から使用される場合もあるため、底部の横ノ木組織の発生も極力抑制する必要がある。鋳塊底部の横ノ木組織は、鋳込初期、鋳塊が鋳型下端から出て直接水冷帶に達するまでの区間や鋳塊底部の歪によって鋳型と鋳塊との熱伝達が不良になる区間で発生すると考えられる。従って、鋳塊底部の歪低減に効果のある間欠的な冷却水の供給、すなわちパルスキャスティングは横ノ木組織の発生抑制にある程度の効果が期待できる。

2.4 羽毛状晶

羽毛状晶は連続鋳造による鋳塊にしばしば発生する双晶の一種で、その成因、生成機構については多くの報告があるのでここは省略するが、静かな注湯や比較的速い冷却速度の条件下で発生し易いことが定性的、経験的にわかっている。ホットトップ鋳造のようにノズル、フロートを使用しない鋳造法はこの条件をよく満たしており、鋳塊外周部を除く全面が羽毛状晶から成る鋳塊が得られる場合がある。

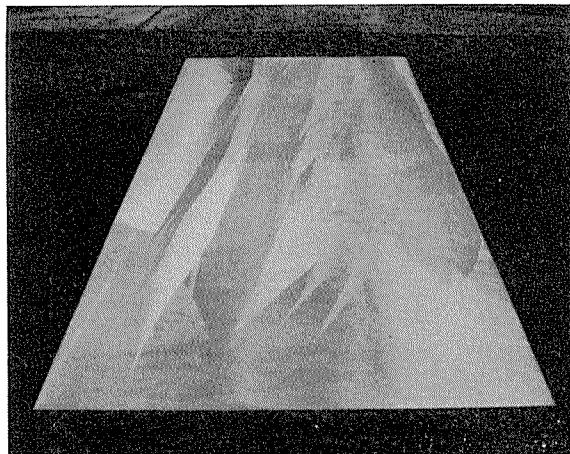


図11 羽毛状晶

また、鋳造温度は高い方が羽毛状晶の発生は多くなる傾向にある。羽毛状晶は結晶微細化処理により容易に消失するため鋳造条件を特に変えて対策を講ずる必要はない。

図11は鋳塊面削後苛性処理により観察された羽毛状晶を示している。羽毛状晶と筋模様の関係を調べるために羽毛状晶と粒状晶、羽毛状晶の境界に合金線を埋込んでその境界を明らかにし、圧延後の筋模様の発生位置と比較した。鋳塊は605°Cで10時間のソーキングを行い、最終板厚を1.5 mmに仕上げて外装パネル用の表面処理をした。

図12に板外観を示す。マーキングを施した境界の両側で色調差を生じ筋模様となった。比較的明瞭な筋模様は羽毛状晶と粒状晶の境界で発生し、また羽毛状晶と羽毛状晶の境界でも結晶方位差の大きい時は筋模様となる。

2.5 ストリンガー（レザーストリーク）

ストリンガーは図13に示すように短かく鋭い板表面欠陥であり、形態的には今まで述べた帶状筋模様は異なる。ストリンガーは溶湯中の介在物、例えばTiB₂粒子、アルミニウムやマグネシウムの酸化物などが圧延によって伸ばされ、これが板面に出た場合に生ずる。ストリンガーに似た

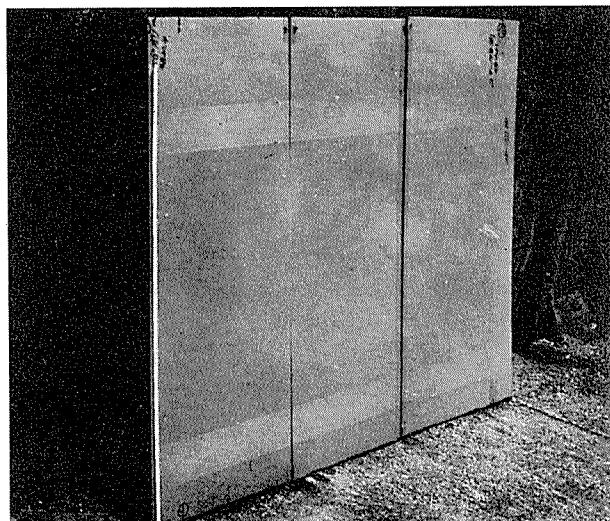


図12 羽毛状晶に起因する板表面筋模様

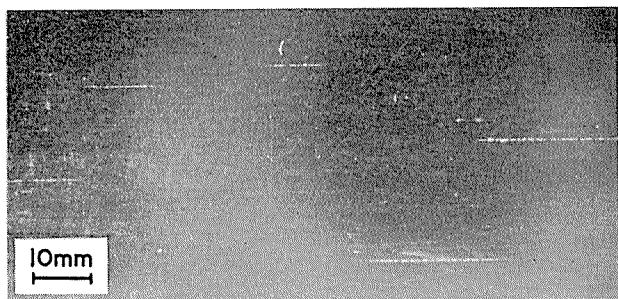


図13 ストリンガー（化学研磨後、硫酸アルマイト）

表5 鋳塊に起因する筋模様と防止策に対する鋸造条件

発生原因	発生する筋模様の特徴	防止策	防止策に対する鋸造条件		
			鋸造温度	鋸造速度	湯面レベル
巨大晶 (浮遊晶)	幅の狭い帯状 コントラストが強い	湯面近傍の冷却防止 湯流れの検討	高	速	高
サブサーフェスバンド	幅の広い帯状 コントラストが弱い ベニヤ状を呈する エッティングを深くすると消失	サブサーフェスバンド幅の 低減、抑制 鋸塊形状の改良	低	低	低
櫛ノ木組織	比較的、幅の広い帯状 コントラストが強い エッティング量を変えると幅が変化	内部領域の拡大 冷却条件の検討 (パルスキャスティング)	—	低	—
		外部領域の内部移行	—	速	—
羽毛状晶	幅の広い帯状 コントラストが弱い	結晶微細化剤の添加	低	—	—
介在物	短かくシャープな針状 (ストリンガー)	溶湯処理	—	—	—

外観を呈する欠陥に、圧延ロール傷に起因するもの、鋸塊加熱時に発生する圧延面の小ブクレに起因するものなどがあるが、いずれもエッティング量を増すことにより消失する。一方、ストリンガーはエッティング量を増しても新たな位置に発生し消失することはない。

ストリンガーを防止するには、溶湯渋過、脱ガスを行って溶湯品質を高めることが重要である。

3. まとめ

純アルミニウム板の筋模様発生に関する鋸塊組織は、主に巨大晶(浮遊晶)、サブサーフェスバンド、櫛ノ木組織、羽毛状晶の4つであり、これらの組織と筋模様の関係および防止策について解説した。

表5はこれらの結果をまとめたものである。各々の筋模様の防止策は当然のことながら異っており、鋸造条件の方向が反対になる場合がある。また、変化させ得る鋸造条件の範囲も自ら限界がある。例えば、鋸造速度を低くすればサブサーフェスバンド、櫛ノ木組織の発生抑制には効果があっても、巨大晶生成に対してはマイナス側に作用し、生産性の観点からいっても好ましくない。逆に鋸造速度を増加

させても同様であり、この場合は鋸塊割れを生じる可能性がある。したがって、実操業ではある程度妥協せざるを得ないと思われるが、総合的な見地に立って、変動させ得る鋸造条件の範囲内で、状況に応じた適正条件を把握する必要がある。

本稿では多くの要因が絡んでいる筋模様発生因のうち、鋸塊組織に関連するもののを取り上げたが、関心のある方々の御参考になれば幸いである。

おわりに、試験等いろいろご協力いただいた当社、名古屋製造所ならびに住軽アルミニウム工業(株)の関係各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) C.H. Weaver: *Light metals 1976 2*, TMS-AIME (1976), 441.
- 2) R.R. Lawrence: *Light metals 1976 2*, TMS-AIME (1976), 457.
- 3) 小菅賀弓、水上一郎: 軽金属, 25 (1975), 48.
- 4) E.H. Hollingsworth, G.R. Frank Jr. and E.E. Willet: *Trans. AIME*, 224 (1962), 188.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-226)

内面フィン付ロウフィンチューブの伝熱性能
— ライフルフィンチューブ —

高 橋 彰* 野世渓 精*
宮 田 勝 夫**

Heat Transfer Performance of Enhanced
Low Finned Tubes with Spirally Integral
Inside Fins — Rifle Fin Tube —

by Akira Takahashi, Tadashi Nositani and Katsuo Miyata

住友軽金属工業株式会社技術研究所

内面フィン付ロウフィンチューブの伝熱性能 —ライフルフィンチューブ—

高橋 彰* 野世渓 精*
宮田 勝夫**

Heat Transfer Performance of Enhanced Low Finned Tubes with Spirally Integral Inside Fins — Rifle Fin Tube —

by Akira Takahashi, Tadashi Nosetani and Katsuo Miyata

Increasing efforts is being concentrated on developing high performance heat transfer tubes. The application of low finned tubes to refrigerant condensers has shown the remarkable increase in the heat transfer rate per unit length compared to that of plain tubes, because of the decrease in shell-side heat transfer resistance due to the extended outside surface. In accordance with the increase in the outside surface or A_o/A_i ratio, the enhancement of the tube-side heat transfer coefficient would yield a higher performance low finned tube. The objective of this report is to describe about one of recently developed low finned tubes with spirally integral inside fins as turbulence promotor, called Rifle Fin Tube.

(1) Improvement in the overall heat transfer coefficient of 20 to 30% was obtained by the spiral inside fins in an experimental study of condensing R-22 on the outside of the tubes at 30°C. Correlation of the data for tube-side and shell-side coefficient were as follows:

$$\alpha_i = C_i \left(\frac{\lambda}{D_i} \right) R_e^{0.8} P_r^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad C_i = 0.053 \text{ for Rifle Fin Tube}$$
$$\alpha_o = 0.725 C_o \left(\frac{\lambda^3 \gamma^2 r}{\mu D \theta} \right)^{1/4} \left(\frac{1}{D_{eq}} \right)^{1/4} \quad C_o = 0.833 \text{ for Rifle Fin Tube}$$
$$C_i = 0.033 \text{ for Low Fin Tube}$$
$$C_o = 0.935 \text{ for Low Fin Tube}$$

(2) On the other hand, the pressure drop of Rifle Fin Tube was nearly twice higher than that of the plain low finned tube at the same flow rate:

$$\Delta P = f \left(\frac{L}{D_i} \right) \left(\frac{v^2 \gamma}{2g} \right)$$
$$f = 0.703 R_e^{-1/4} \quad \text{or} \quad f = 14.5 \left(\frac{e}{D_i} \right) \left(\frac{P_i}{D_i} \right)^{-0.7} R_e^{-1/4}$$

(3) It is expected that the improved coefficient of heat transfer for Rifle Fin Tube enables significant savings in condenser length, shell material, tubing weight and installation cost with a slight sacrifice in pumping cost.

1. はじめに

ロウフィンチューブの凝縮器への応用により、管単位長さ当たりの伝熱量が平滑管に比して飛躍的に増大することはよく知られている。これはロウフィンチューブの拡大された外表面により凝縮側の伝熱抵抗が減少するからである。1940年代から1950年代にかけてはロウフィンチューブのフィン数は1インチ当たり15ないし16 Fin/inであった¹⁾。当時から、管板への取付けを考慮してフィン部の外径は両端の平滑部と同じかあるいはわずかに小さく製作されていた。

1950年代の終わりには19Fin/inが完成され、ついで1960年代後半には26 Fin/inのロウフィンチューブが開発された²⁾。26 Fin/inチューブにおいて外面フィンはかなり隣接しているが、その凝縮熱伝達におよぼす効果は飽和しているとはみなされておらず、さらに密在させてもよいと予測されている。

一方、比較の問題であるが故に従来取り上げられなかつた管内面に注目することが今後の発展に重要となる。すなわち、外面フィン数の増大あるいは管外熱伝達率の増大に対応して管内熱伝達率を増大させることもまたロウフィンチューブの性能向上に重要な寄与をするわけである。本報

*技術研究所 物理研究室

**住軽伸銅 加工品工場

告の目的は、上述の背景の下に開発された内面フィン付ロウフィンチューブ(当社商品名：ライフルフィンチューブ)のR-22凝縮時の伝熱性能および水頭損失について報告することである。

2. 実験

2.1 供試管

供試管の諸元をTable 1に、外観をFig. 1に、縦断面形状をFig. 2に示した。Fig. 1に見るようライフルフィンチューブは一般に使用されているロウフィンチューブに6条の螺旋状の突起を外面フィンと同時に加工したチューブである。なお、供試管材質はリン脱酸銅(JIS : C1220)である。

2.2 実験装置

実験装置の概要をFig. 3に示した。可変レシプロコンプレッサにより加圧されたR-22蒸気を有効長さ1.85mの供

試管2本が縦列に挿入された凝縮器に導入した。冷却水入口温度は20°Cとした。凝縮器内冷媒圧力は $11.1 \pm 0.2 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ (飽和圧力換算凝縮温度30°C)とした。凝縮液はドライヤー、フィルターおよび膨張弁を経由して20°Cの冷却水が供給されている蒸発器に導入された。

温度測定は0~80°Cの温度範囲において互換誤差±0.1°Cの厳選されたC-C熱電対によった。圧力測定には直径30cmのブルドン管式精密圧力計(長野計器製)を使用し、冷

Table 1 Properties of finned tubes tested

	26LF ⁽¹⁾	26RF ⁽²⁾	19LF	19RF
D _f Fin diameter (mm)	18.98	18.95	19.08	19.08
D _r Root diameter (mm)	16.26	16.31	16.20	16.31
D _i Inside diameter (mm)	14.58	14.31	14.48	14.48
H _f Outside fin height (mm)	1.36	1.32	1.44	1.39
e Inside fin height (mm)	(0.035)	0.40	(0.04)	0.42
P _i Inside fin pitch (mm)	—	7.35	—	7.00
A _i Inside surface (m ² /m)	0.0458	0.0450	0.0455	0.0455
A _f Outside fin surface (m ² /m)	0.167	0.166	0.141	0.138
A _r Root surface (m ² /m)	0.0276	0.0354	0.0347	0.0354
A _o Outside heat transfer surface (m ² /m)	0.194	0.201	0.176	0.173
A _o /A _i Ratio of heat transfer surface	4.24	4.47	3.87	3.80
H *1 (mm)	3.97	3.86	4.18	4.04
[1/D _{eq}] ^{1/4} *2 (m ^{-1/4})	4.84	4.79	4.66	4.67

*1 ; 式(13) (1) LF ; Low Fin tube

*2 ; 式(12) (2) RF ; Rifle Fin tube

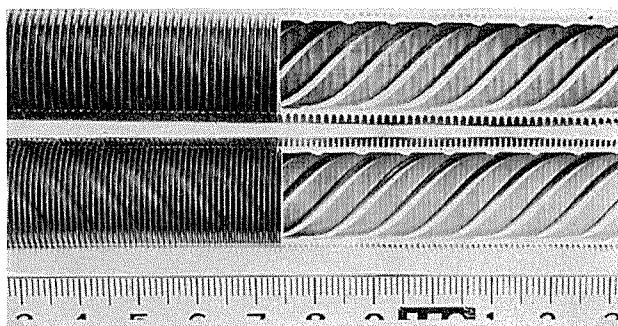
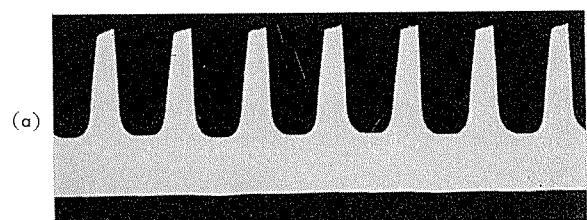
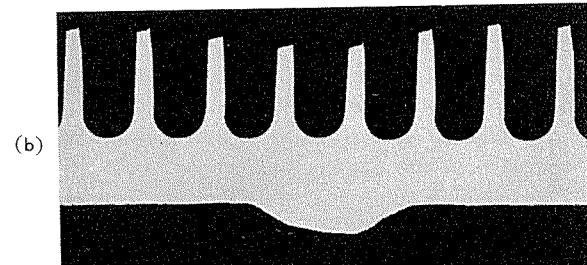


Fig. 1 Appearance of Rifle Fin Tubes.

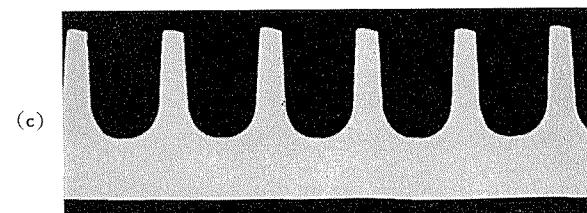
Upper : 19 Fin/in, Lower : 26 Fin/in



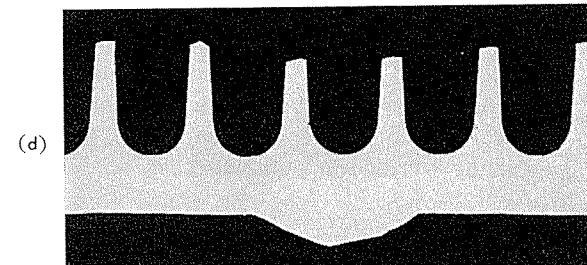
26 Fin/in Low finned tube



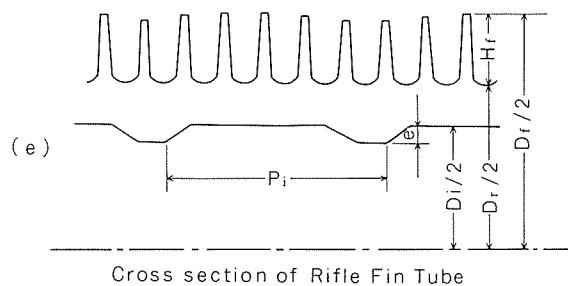
26 Fin/in Rifle Fin Tube



19 Fin/in Low finned tube



19 Fin/in Rifle Fin Tube



Cross section of Rifle Fin Tube

Fig. 2 Configuration of tested tubes.

却水流量は浮子式ガラスステー管フローメータ(上島製)によって測定した。

水頭損失はFig. 4に示したように供試管入口および出口に $2\phi\text{mm}$ (管穴径 $0.5\phi\text{mm}$)のキャピラリー銅管を口付して圧力タップとし、U字管マノメータを使用して測定した。

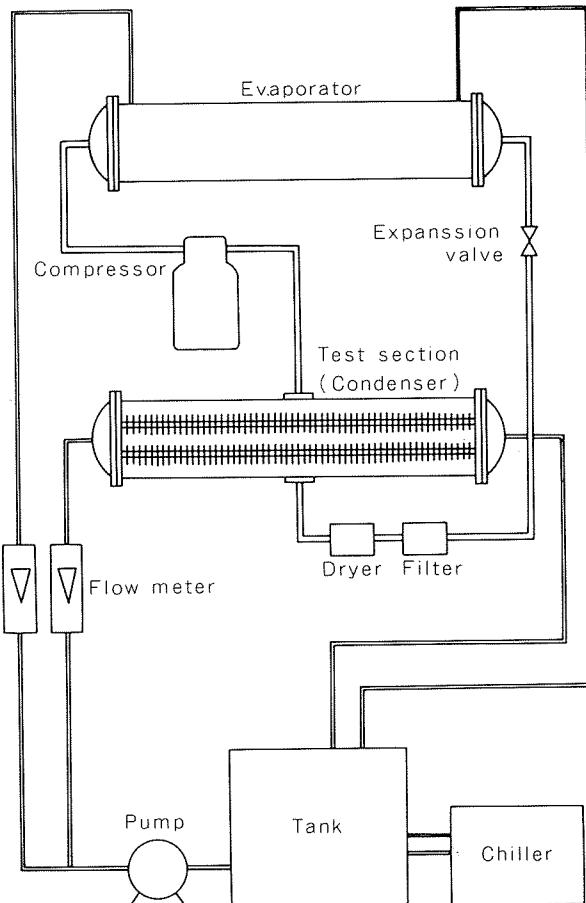


Fig. 3 Schematic diagram of test apparatus.

2.3 実験結果とその解析

代表的なデータをTable 2に示した。交換熱量、熱貫流率、管側・シェル側熱伝達率および圧力損失について次のように整理した。

(1) 交換熱量

交換熱量は2本の供試管内を通る冷却水の出入口温度差および流量より算出した。

$$Q = V \gamma C_p (\theta_2 - \theta_1) \quad (1)$$

ここで、

$$V = \left(\frac{\pi}{4} D_f^2 \right) v n \times 3600 \quad (2)$$

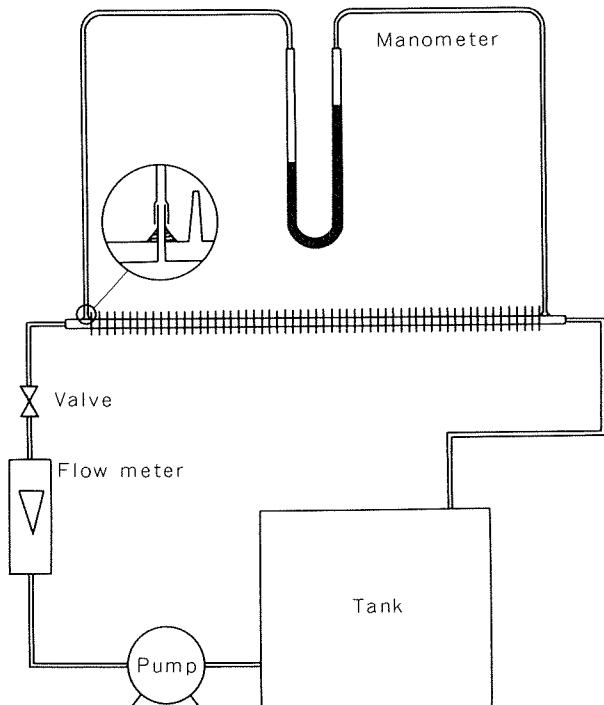


Fig. 4 Schematic diagram of test apparatus.

		記号		
$A_c : \text{m}^2$	通路断面積	$H : \text{m}$	平均落下距離	$\alpha_s : \text{kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ シェル側熱伝達率
$A_f : \text{m}^2/\text{m}$	単位長当りフィン外表面積	$H_i : \text{m}$	$r : \text{kg}/\text{m}^3$	比重
$A_i : \text{m}^2/\text{m}$	単位長当り内表面積	$K_o : \text{kcal}/\text{m}^3\text{h}^\circ\text{C}$	$\theta_1 : ^\circ\text{C}$	冷却水入口温度
$A_m : \text{m}^2/\text{m}$	単位長当り対数平均面積	$L : \text{m}$	$\theta_2 : ^\circ\text{C}$	冷却水出口温度
$A_o : \text{m}^2/\text{m}$	単位長当り管外表面積	$n : $	$\Delta\theta : ^\circ\text{C}$	$\theta_s - \theta_w$
$A_r : \text{m}^2/\text{m}$	単位長当り根元面積	$P_e : \text{m}$	$\theta_s : ^\circ\text{C}$	冷媒飽和凝縮温度
$C_i : $	管内熱伝達率係数	$P_i : \text{m}$	$\theta_w : ^\circ\text{C}$	管壁温度
$C_o : $	管外熱伝達率補正係数	$\Delta P : \text{mmA}_q/\text{m}$	$\lambda : \text{kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}$	熱伝導率
$C_p : \text{kcal}/\text{kg}\text{C}$	比熱	$Q : \text{kcal}/\text{h}$	$\lambda_M : \text{kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}$	管材の熱伝導率
$D_{eq} : \text{m}$	相当直径	$q : \text{kcal}/\text{m}$	$\mu : \text{kg}/\text{m}^2$	粘性係数
$D_f : \text{m}$	フィン外径	$r : \text{kcal}/\text{kg}$	$\mu_w : \text{kg}/\text{m}^2$	θ_w での粘性係数
$D_i : \text{m}$	内径	$\Delta T : ^\circ\text{C}$	$\nu : \text{m}^2/\text{h}$	動粘性係数
$D_r : \text{m}$	根元径	$t : \text{m}$	$\varphi : $	フィン効率
$e : \text{m}$	内面フィン高さ	$V : \text{m}^3/\text{h}$	$R_e : $	レイノルズ数
$f : $	摩擦係数	$v : \text{m}/\text{s}$	$P_r : $	プラントル数
$f_p : $	滑らかな円管の摩擦係数	$x : $	添字	$R : $ 冷媒
$g : \text{m}^2/\text{s}$	重力加速度	$\alpha_i : \text{kcal}/\text{m}^3\text{h}^\circ\text{C}$		

(2) 热貫流率

热貫流率は管外表面積基準とし、交換熱量、管外表面積および対数平均温度差より算出した。

$$K_o = q / (\Delta T A_o) \quad (3)$$

ここで、

$$q = Q / (n L) \quad (4)$$

$$\Delta T = (\theta_2 - \theta_1) / \ln \left(\frac{\theta_s - \theta_1}{\theta_s - \theta_2} \right) \quad (5)$$

$$\frac{1}{K_o} = \frac{1}{\alpha_o} + \frac{1}{\alpha_i} \left(\frac{A_o}{A_i} \right) + \frac{A_o}{A_m} \frac{t}{\lambda_M} \quad (6)$$

$$A_m = \pi (D_r - D_i) / \ln \left(\frac{D_r}{D_i} \right) \quad (7)$$

热貫流率の測定結果を Fig. 5 に示した。管内流速 1.5~2.0 m/s においてライフルフィンチューブはロウフィンチューブよりも 26 Fin/in につき 15~25%，19 Fin/in につき 20~30% の热貫流率の向上が見られた。2 種のロウフィンチューブの热貫流率は同じであり、単位長さ当たりの热負荷において 26 Fin/in のほうが有利であった。ライフルフィンチューブの热貫流率は 19 Fin/in のほうが 26 Fin/in よりわずかに高かった。しかし、26 Fin/in のより大きい管外表面積はより小さい热貫流率を補い、その結果として 19 Fin

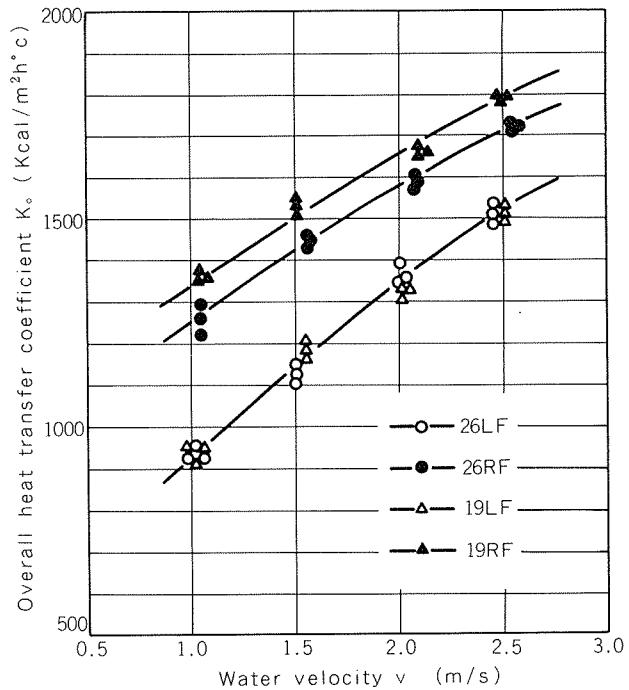


Fig. 5 Heat transfer performance of tested tubes.

Table 2 Extracted data for condensation of R-22 on finned tubes

Run number	26RF				26LF				19RF				19LF			
	26R-2	26R-5	26R-9	26R-11	26L-1	26L-4	26L-7	26L-10	19R-3	19R-5	19R-9	19R-12	19L-2	19L-4	19L-8	19L-11
Water velocity v(m/s)	1.04	1.55	2.07	2.54	1.00	1.50	2.00	2.45	1.01	1.52	2.02	2.48	1.01	1.52	2.02	2.48
Water flow rate V(l/h)	1200	1800	2400	2940	1200	1800	2400	2940	1200	1800	2400	2940	1200	1800	2400	2940
Water temp. in θ_1 (°C)	20.0	19.9	19.9	19.9	20.0	20.0	20.0	20.0	19.9	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.1	20.1
Water temp. out θ_2 (°C)	25.3	24.4	23.9	23.3	24.3	23.7	23.3	23.0	25.0	24.2	23.6	23.3	24.0	23.6	23.2	23.0
Rise in water temp. (°C)	5.3	4.5	4.0	3.4	4.3	3.7	3.3	3.0	5.1	4.2	3.6	3.3	4.0	3.6	3.1	2.9
Condensing temp. θ_s (°C)	29.78	29.90	30.27	29.52	30.06	30.27	29.90	29.71	29.75	30.14	30.14	30.24	30.11	30.30	30.24	30.30
Vapor temp. in (°C)	57.1	58.1	59.0	58.6	56.6	57.9	57.7	57.7	56.1	57.6	58.1	58.8	55.9	56.5	57.4	57.8
Condensate temp. (°C)	30.2	30.2	30.5	30.0	30.3	30.4	30.3	30.3	30.3	30.4	30.4	30.5	30.4	30.5	30.5	30.6
LMTD (saturated basis) (°C)	6.79	7.53	8.21	7.80	7.71	8.28	8.14	8.12	6.99	7.71	6.54	8.48	7.94	8.37	8.50	8.67
Observed overall heat transfer coefficient K_o (Kcal/m ² h°C)	1257	1444	1569	1721	931	1139	1354	1511	1368	1532	1645	1788	927	1188	1344	1509
Tubeside heat transfer coefficient α_i (Kcal/m ² h°C)	7690	10640	13390	15750	4630	6400	8050	9470	7390	10220	12860	15130	4400	6090	7670	9020
Shellside heat transfer coefficient α_o (Kcal/m ² h°C)	3680	3400	3210	3170	4620	4250	4010	3870	3490	3260	3120	3000	4530	4140	3960	3830
Calculated overall heat transfer coefficient K_c (Kcal/m ² h°C)	1172	1398	1548	1667	882	1113	1288	1415	1250	1475	1624	1711	910	1141	1321	1450

/in をしのぐ単位長さ当たりの熱負荷が期待された。

(3) 管側およびシェル側熱伝達率

実験データを Wilson-plot 法に従い解析した。ここで採用した解析法は Briggs よび Young³⁾によって提示された Modified Wilson-plot 法と呼ばれる方法である管側熱伝達率 α_i およびシェル側熱伝達率 α_o につきそれぞれ Sider and Tate および Nusselt の式を応用した。

$$\alpha_i = C_i \left(\frac{\lambda}{D_i} \right) R_e^{0.8} P_r^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (8)$$

ここで、

$$R_e = D_i v / \nu \quad (9)$$

$$\alpha_o = 0.725 C_o \left(\frac{\lambda^3 \gamma^2 r}{\mu} \right)_R^{1/4} \left(\frac{1}{A_f} \right)^{1/4} \left(\frac{1}{D_{eq}} \right)^{1/4} \quad (10)$$

ここで、

$$\Delta\theta = \theta_s - \theta_w \quad (11)$$

$$\left(\frac{1}{D_{eq}} \right)^{1/4} = 1.3 \left(\frac{1}{H} \right)^{1/4} \left(\frac{\varphi A_f}{A_o} \right) + \left(\frac{1}{D_f} \right)^{1/4} \left(\frac{A_r}{A_o} \right) \quad (12)$$

$$H = \frac{\pi}{4} \frac{D_f^2 - D_r^2}{D_f} \quad (13)$$

$$A_o = \varphi A_f + A_r \quad (\text{本論文では } \varphi = 100\% \text{とした}) \quad (14)$$

式(10)～(14)は Beatty¹⁾によって導入された水平ロウフィンチューブに関する Nusselt の式の変形である。

さて、

$$\alpha_o A_o \Delta\theta = q \quad (15)$$

であるから式(15)を式(10)に代入すると次式を得る。

$$\alpha_o = (0.725 C_o)^{4/3} \left(\frac{\lambda^3 \gamma^2 r}{\mu} \right)_R^{1/3} \left(\frac{1}{D_{eq}} \right)^{1/3} \left(\frac{A_o}{q} \right)^{1/3} \quad (16)$$

よって、式(8)および(16)を式(6)に代入することにより直線回帰に必要な方程式を得ることが出来る。

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{K_o} - \frac{A_o}{A_m} \frac{t_s}{\lambda_M} \right) \left(\frac{\lambda^3 \gamma^2 r}{\mu} \right)_R^{1/3} \left(\frac{1}{D_{eq}} \right)^{1/3} \left(\frac{A_o}{q} \right)^{1/3} \\ & = \frac{1}{(0.725 C_o)^{4/3}} + \frac{A_o \left(\frac{\lambda^3 \gamma^2 r}{\mu} \right)_R^{1/3} \left(\frac{1}{D_{eq}} \right)^{1/3} \left(\frac{A_o}{q} \right)^{1/3}}{C_i \left(\frac{\lambda}{D_i} \right) R_e^{0.8} P_r^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14}} \quad (17) \end{aligned}$$

Fig. 6 に式(17)にもとづく Wilson plot を示した。各チューブの回帰直線の傾きおよび切片から求めた C_i および C_o を Table 3 に示した。ライフルフィンチューブの C_i はロウフィンチューブより約 60% 大きかった。このことは同一の管内流速においてライフルフィンチューブはロウフィンチューブより約 60% 高い管内熱伝達率を期待出来ることを示すものである。この結果として 20～30% の熱貫流率の増大が得られたことがわかった。

Table 3 Calculated coefficients

	C_i	C_o
26RF	0.053	0.833
26LF	0.033	0.935
19RF	0.052	0.844
19LF	0.031	0.964

(4) 水頭損失

水頭損失と管内流速の関係を Fig. 7 に示した。ライフルフィンチューブの水頭損失はロウフィンチューブの約 2 倍であった。これは内面に加工したフィンの影響である。管内流速と水頭損失の関係を Fig. 7 に並記した。

いずれのチューブの水頭損失も (流速) 1.75 ± 0.2 に比例して

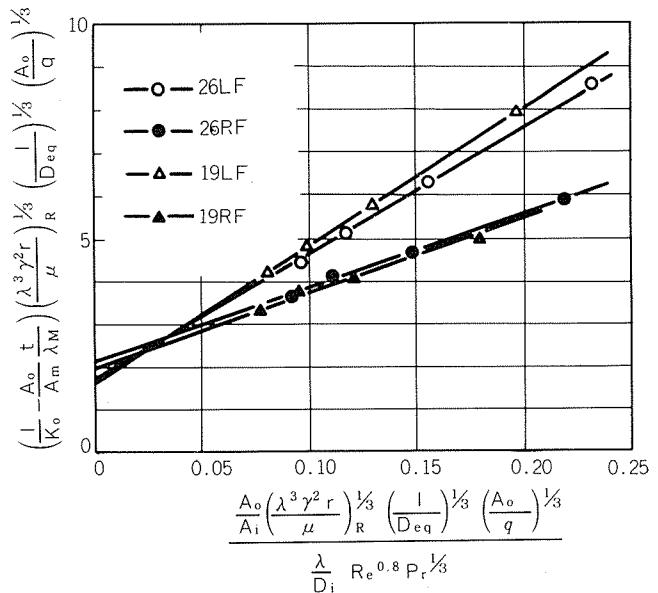


Fig. 6 Modified Wilson plots.

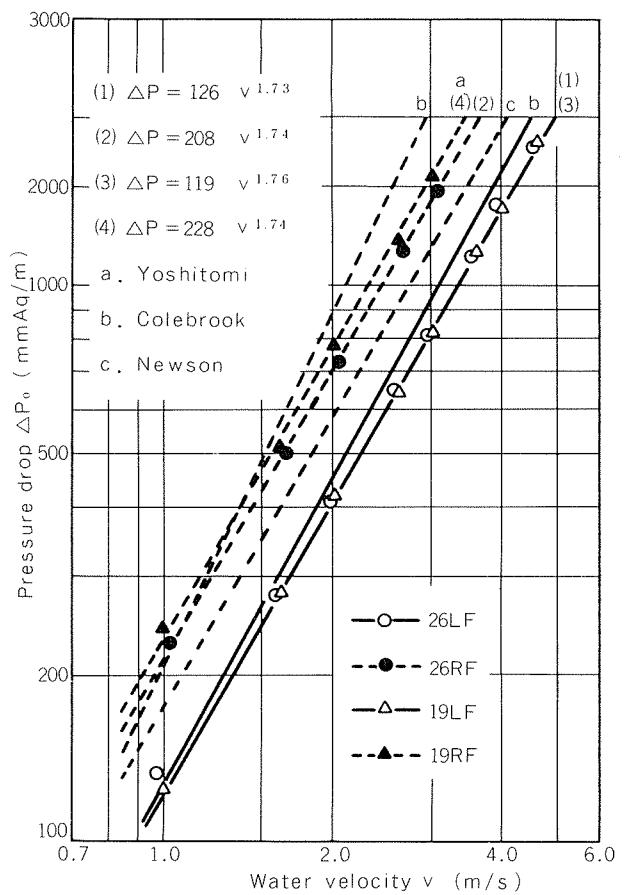


Fig. 7 Pressure drop vs. tube side flow velocity.

いたので、各チューブの摩擦係数を Blasius の式(19)後述すなわち $Re^{-1/4}$ の関数として整理した。その結果を Fig. 7 に並記した。ロウフィンチューブの摩擦係数は滑らかな円管の摩擦係数より約 20% 大きかった。これは外面フィン加工によりロウフィンチューブの内面が粗くなつたためである。

$$\Delta P = f \frac{L}{D_i} \left(\frac{v^2 r}{2g} \right) \quad (18)$$

滑らかな円管の摩擦係数 (Blasius の式)

$$f_p = 0.316 Re^{-1/4} \quad (19)$$

3. 考察

(1) 熱貫流率

Pearson 等および Beatty 等の同様の実験データを著者等のデータと共に Fig. 8 に示した。19 Fin/in と 26 Fin/in ロウフィンチューブの実用管内流速 1.0~2.5 m/s の範囲において、著者等の結果は Pearson 等の結果よりも 10~20% 高い値となった。これは凝縮器内の供試管垂直方向の本数の違いによる液膜抵抗の差によるところが大であると考えられた。また、19 Fin/in と 26 Fin/in の $K_o A_o$ がかなり接近していた事実は、フィン表面積の凝縮熱伝達におよぼす効果が飽和状態に近いことを示唆するものであろう。したがって、26 Fin/in 以上にフィン数を増やしても大幅な熱貫流率の向上は得られず、より以上に凝縮器の性能を向上

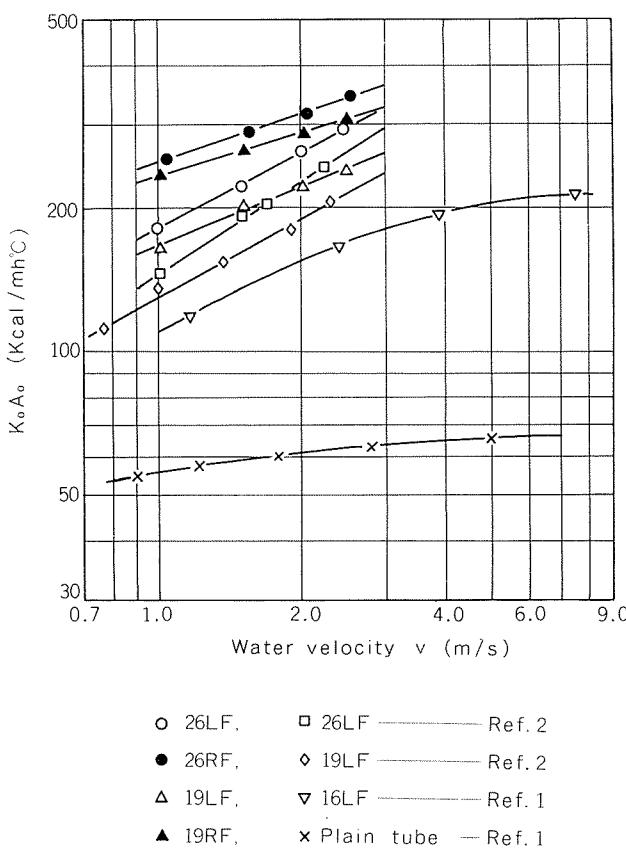


Fig. 8 Comparative data of other authors.

させるためには外面フィン形状に対する工夫さらには本報告で取りあげたような内面フィンの付加が重要となるであろうと考えられた。

(2) 水頭損失

ライフルフィンチューブの内面形状が水頭損失におよぼす影響を調べるために、吉富等⁴⁾、Colebrook および Newson 等⁵⁾の摩擦係数実験式を用いて検討した。19 Fin/in ライフルフィンチューブにつき各実験式での計算値を Fig. 7 に並記した。

a. 吉富等の摩擦係数実験式 (ライフルフィンチューブに適合するようにした補正式)

$$f = 14.5 \left(\frac{e}{D_i} \right) \left(\frac{P_i}{D_i} \right)^{-0.7} Re^{-1/4} \quad (20)$$

b. Colebrook の摩擦係数実験式

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left(\frac{2.51}{Re \sqrt{f}} + \frac{e/D_i}{3.71} \right) \quad (21)$$

c. Newson 等の摩擦係数実験式

$$\frac{f}{f_p} = 1 + 6.0467 \frac{(eP_e/4A_e)^x}{(H_1/P_e)^{1.815}} \quad (22)$$

ここで、

$$X = 0.7384 - 0.1948 \times 10^{-6} Re \quad (23)$$

式(20)は 26 Fin/in, 19F in/in 共に測定値と良く合致し、ライフルフィンチューブの摩擦係数算出式として適当と考えられた。式(21)はライフルフィンチューブに関して不適であったがロウフィンチューブに関しては管内流速 3 m/s 以下において 15% 以下の誤差であった。式(22)は測定値より約 25% 低い値を与えた。これは Newson 等の用いた内面螺旋状の供試管とライフルフィンチューブとでは同じ螺旋状であっても形状が異なるためと考えられた。

4. まとめ

19 Fin/in および 26 Fin/in のロウフィンチューブおよびライフルフィンチューブの 4 種の管について伝熱性能と水頭損失を測定し次の成果を得た。

(1) R-22 を用いた管外凝縮実験において、管内面にフィンを設けたライフルフィンチューブはロウフィンチューブよりも 20~30% 高い熱伝達率を示した。

ライフルフィンチューブおよびロウフィンチューブの管側およびシェル側熱伝達率は次式で求められる。

$$\alpha_i = C_i \left(\frac{\lambda}{D_i} \right) Re^{0.8} Pr^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14}$$

ライフルフィンチューブ : $C_i = 0.053$
ロウフィンチューブ : $C_i = 0.033$

$$\alpha_o = 0.725 C_o \left(\frac{\lambda^3 r^2 r}{\mu D \theta} \right)^{1/4} \left(\frac{1}{D_{eq}} \right)^{1/4}$$

ライフルフィンチューブ : $C_o = 0.833$
ロウフィンチューブ : $C_o = 0.935$

(2) しかしながら、同一管内流速においてライフルフィンチューブはロウフィンチューブの 2 倍の水頭損失を示した。

ライフルフィンチューブの水頭損失は次式で求められる。

$$\Delta P = f \left(\frac{L}{D_i} \right) \left(\frac{v^2 \gamma}{2g} \right)$$

$$f = 0.703 R_e^{-1/4}$$

もしくは

$$f = 14.5 \left(\frac{e}{D_i} \right) \left(\frac{P_i}{D_i} \right)^{-0.7} R_e^{-1/4}$$

(3) ロウフィンチューブよりも高い熱貫流率を有するライフルフィンチューブは、水頭損失により多少ポンプ動力の増加をまねくが凝縮器本体を小さくさせるものと期待され、重量、材料および設備費等のトータルコストにおいてロウフィンチューブよりも有利であると考えられた。

文 献

- (1) K.O. Beatty, JR. and D.L. Katz: Chemical Eng. prog., 44 (1948), 55.
- (2) John F. Pearson and James G. Withers: ASHRAE Journal, June, (1969), 77.
- (3) D. E. Briggs and E.H. Young: AICHE Preprint 5, 10 th National Heat Transfer Conference, AICHE-ASME, Philadelphia, Aug. 11-14 (1968).
- (4) 吉富, 大場, 有馬: 火力原子力発電, 27 (1976), 171.
- (5) I.H. Newson and T.D. Hodgson: 4 th International Symposium on Fresh Water from the Sea, Heidelberg, Sep. 9-14, (1973).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-227)

アルミニウム缶の現状

網 谷 俊 男* 福 井 利 安**

Present Situation of Aluminum Can

by Toshio Amitani and Toshiyasu Fukui

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム缶の現状

網谷俊男* 福井利安**

Present Situation of Aluminum Can

by Toshio Amitani and Toshiyasu Fukui

1. はじめに

今から約60年前ノルウェーで缶詰用としてアルミニウム缶が採用されて以来、スイスで開発された弾丸の薬きょうの製造法にヒントを得て、1955年、Kaiser社でD I缶の製造技術が開発された。その後Coors社でのアルミニウム缶の採用(1958年)、Reynolds社でのD I缶の製造(1963年)、Alcoa社でのイージーオープン技術の開発(1963年)などの目覚しい技術開発をともなって、アルミニウム缶はとくに米国を中心にビール、清涼飲料分野へと急速な進展を示してきた。

いっぽう我国においては昭和40年頃からイージーオープンのキャントップとして採用されているが、オールアルミニウム缶としては昭和46年 Kaiser社よりの技術導入で国产化されたのが最初である¹⁾。その後アルミニウム缶の需要は好調に推移し、昭和52年度の生産量は約14億2000万缶と推定されるにまで増大した²⁾。

我国におけるアルミニウム缶もビール、清涼飲料用が大部分であり、とくにビールに関しては大手ビールメーカーもすでに採用すみで、将来のアルミニウム缶の需要を左右するのはビールおよび清涼飲料缶の量的増大および食缶用への進出いかんによっているといつて過言ではない。

本報はアルミニウム缶の現状と今後の課題についてまとめたものである。

2. アルミニウム缶の最近の動向

2.1 アルミニウム缶の需要

世界における缶の需要は年間約10%の成長率を示し、1976年には1,880億缶に達しており、ビールと清涼飲料缶が最大の分野となっている。

缶の最大の使用国である米国では、1977年の出荷量は869億缶で、なお5%以上の成長率を示している。米国ではビールの65%，清涼飲料の35%に缶が採用され、1977年で512億缶となり、全体の約6割を占めるに至っている³⁾。表1に米国における飲料缶の出荷量および缶全体に占める

割合の推移を示す。10数年来、この飲料缶の分野でアルミニウムとスチール(ブリキ)の競合が繰り返されたが、D I缶の開発で2ピース缶がそれまでの3ピース缶(ブリキ缶)を凌駕し、ビール缶279億缶の内236億缶、清涼飲料缶233億缶の内95億缶を占めるに至り、この内、アルミニウム缶はビール缶全体の68%，清涼飲料缶の30%，飲料缶全体で50%のシェアを確保している³⁾。

表1 米国における飲料缶の出荷量および缶全体に占める割合
(単位: 億缶)

		1974年	1975年	1976年	1977年	1978年
缶の全生産量		869	814	844	869	915
清涼飲料缶	3ピース缶	156	136	134	138	—
	アルミ	—	25	44	69	—
	2ピース缶	—	4	17	26	—
	小計	24	29	61	95	—
合計		180	165	195	233	—
ビール缶	3ピース缶	133	97	66	43	—
	アルミ	—	138	165	189	—
	2ピース缶	—	26	38	47	—
	小計	128	164	203	236	—
合計		261	261	269	279	—
飲料缶の合計 (缶全体にしめる割合)		441	426	464	512	557
		(51%)	(52%)	(55%)	(59%)	(61%)

いっぽう、我国の場合、表2に示すごとく、一般缶詰はほぼ横這いであるのに対し、飲料缶は著しい伸びを示し昭和53年度には缶全体に占める飲料缶の比率は約80%に達している。中でも無炭酸用の伸びが著しく、例えばコーヒー缶の場合、昭和47年43万箱、昭和52年4,310万箱、昭和53年5,957万箱となっている(単位: 実箱)⁴⁾。

表3に我国における炭酸飲料、果実ジュースおよびビールの生産量と缶比率の推移を示す。昭和52年および53年は好天に恵まれ、2年連続の活況を呈し、昭和53年には炭酸飲料は過去最高であった昭和48年の320万kℓを上回る340

*技術研究所・開発室 理学博士

**技術研究所・開発室 工学博士

表 2 我国における一般缶詰および飲料缶の生産量
および構成比 (単位:千箱・実箱*)

	昭和47年	昭和52年	昭和53年	53/52 比
一般 缶詰	89,946 (45.6%)	92,565 (24.1%)	84,019 (19.2%)	90.8%
飲 料 缶	野菜	3,743 (1.9%)	15,967 (4.2%)	16,381 (3.7%)
	果汁	18,729 (9.5%)	87,616 (22.9%)	111,338 (25.4%)
	その他の 無炭酸	1,284 (0.7%)	48,047 (12.5%)	66,784 (15.3%)
	炭酸	66,228 (33.6%)	111,947 (29.2%)	127,148 (28.9%)
	ビール	17,228 (8.7%)	27,144 (7.1%)	32,698 (7.5%)
	小計	107,212 (54.4%)	290,721 (75.9%)	354,349 (80.8%)
合計	197,158 (100%)	383,286 (100%)	438,368 (100%)	114.4%

* 一般飲料缶は32缶/箱、無炭酸飲料缶は30缶/箱、
ビール缶は24缶/箱。

万kℓを記録した。ビールについても、昭和53年4月のビール税改定にもかかわらず前年比7%の増加となり約4,400万kℓになっている³⁾。いっぽう缶比率は、炭酸飲料が約25%, 果実ジュースが約42%, ビールが約7%である。

表4に我国における飲料缶の缶種別生産量およびその比率を示す。3ピース缶では従来のブリキ缶が低落しているがTFS缶が伸びている。これに対し2ピース缶は3ピース缶以上の成長を示している⁴⁾。

表5に我国における各ビール会社のビール生産量に占める缶比率とアルミ缶のシェアを示す。缶比率は全社合計でまだ10%を下廻っているがここ数年着実に伸びており、とくにアルミ缶の成長が著しく、アルミ缶のシェアは90%に達しつつある²⁾。

表3 我国における各種飲料の生産量と缶化率の推移
(単位:千kℓ)

	昭和48年	昭和49年	昭和50年	昭和51年	昭和52年	昭和53年
炭酸飲料	3,202 (25.2%)	2,935 (25.0%)	2,799 (24.3%)	2,736 (24.0%)	3,065 (25.5%)	3,410 (—)
果実 ジュース	567 (32.1%)	662 (37.2%)	857 (37.3%)	1,112 (37.8%)	1,278 (42.4%)	— (—)
ビール	3,786 (4.4%)	3,608 (4.4%)	3,928 (4.8%)	3,639 (5.3%)	4,110 (6.7%)	4,410 (—)

* 推定

表4 我国における飲料缶の缶種別生産量および構成比

(単位:千箱・実箱)

	昭和47年	昭和52年	昭和53年	53/52 比
3 ピ ー ス 缶	ブリキ缶 (ハンダ)	85,721 (80%)	119,519 (41.1%)	127,585* (36%)
	TFS缶 (接着)	16,734 (15.6%)	97,478 (33.5%)	127,264 (35.9%)
2 ピ ー ス 缶	アルミ D I 缶	4,757 (4.4%)	56,314 (19.4%)	71,000 (20.0%)
	スチール D I 缶	0 (0%)	17,410 (6.0%)	28,500 (8.1%)
缶	小計	4,757 (4.4%)	73,724 (25.4%)	99,500 (28.1%)
合計	107,212 (100%)	290,721 (100%)	354,349 (100%)	121.9%

* 一部、溶接缶も含む。

表6に我国のアルミ缶各社の設備能力と生産状況(推定)を示す。昭和52年度におけるアルミニウム缶の生産量は計17ラインで約14億2,000万缶であり、これは同時点での生産能力(約24億缶/年)の約60%と推定されている²⁾。こ

表5 我国におけるビール会社の缶化率とアルミ缶のシェア

			昭和52年					昭和53年*						
			A社	B社	C社	D社	合計	A社	B社	C社	D社	合計		
ビール缶化率(%)			4.5	6.9	13.0	15.1	6.7	4.5	7.5	12.9	15.0	7.6		
ビール用缶 (万缶)	スチール缶		6,570	2,212	—	—	8,782	6,767	2,322	—	—	9,089		
	アルミ缶	350°C	26,280	8,845	15,000	4,000	54,125	29,258	9,287	16,500	5,760	60,805		
		500°C	—	3,600	2,500	5,600	11,700	4,800	3,960	2,750	8,064	19,574		
	小計		26,280	12,445	17,500	9,600	65,825	34,058	13,247	19,250	13,824	80,379		
合計			32,850	14,657	17,500	9,600	74,607	40,825	15,569	19,250	13,824	89,468		
アルミ缶シェア**(%)			80.0	85.0	100	100	88.2	83.4	85.1	100	100	89.8		

* 推定。

** ビール用缶全体にしめるアルミ缶の比率。

表 6 我国における缶メーカーの設備とアルミ缶の推定生産状況

缶メーカー	缶種*	ライン数**	昭和52年アルミ缶 推定生産量(万缶)
E 社	アルミ	250cc	4
		350cc	2
		500cc	1
F 社	アルミ	350cc	2
		500cc	1
G 社	アルミ	250cc	2
		250cc	2
H 社	アルミ	250cc	1
		350cc	2
	スチール	250cc	(4)
I 社	スチール	250cc	(1)
J 社	アルミ	250cc	1
		350cc	1
	スチール	250cc	(4)
		350cc	(1)
アルミ缶合計		17	142,000

* スチール用もアルミに転用可能。

** 昭和54年には一部アルミ用からスチール用に転用されると予想されるものもある。

の内ビール缶は表5にも示したごとく約6.6億缶である。いっぽう、清涼飲料でアルミ缶が対象となるのは炭酸飲料のみであるが、近年サイダー、レモンなどのいわゆる透明飲料の伸びが著しく、これまでの主流のコーラーとともにアルミ缶の需要増大の一翼をなっている。

次に日本特有の清酒に関しては、この市場にカップタイプの容器が登場したのは10年余前であり、自販機の普及とともに順調な伸びを示してきた。しかし昭和52年における日本酒用アルミ缶は3,000万缶程度と推定され飲料缶全体に占める比率はまだ小さい¹⁾。現在のカップタイプの主流はガラス容器であるが、アルミ缶は日光による中味の変質防止、破損の危険がない、容器としての密封性が優れているなど、今後、蓋のみでなくオールアルミ缶の使用増大が期待されるところである。

いっぽう、アルミニウム食缶(DR缶)の米国での需要は、1977年約10億缶、1978年で約12億缶と推定され、meat(59%)、dairy(29%)、snack(3.5%)、sea food(1%)、fruit(2.5%)、dry foods(6%)、などに使用されている。しかし我国においてはまだテスト使用の段階であり、今後の動向が期待されるところである。

食缶では、その内容物は多種多様であり、pH値、食塩濃度も異なり、またパック方法やレトルト殺菌条件も異なる。このため実用化に際してはそれぞれのshelf-life testが実施されているが、これらのテストを通じ、食品としても健全で商品価値のある缶詰内容物の一例を表7に示す^{6,7)}。

その他、最近アルミ製ミニ樽(ビール用)がきわめて好調な売れ行きを示している。これは従来のアルミ缶のイメ

表 7 アルミDR缶の適用例

分類	缶詰食晶例
菓子	水ようかん—あずき 〃—あんず 〃—いちご 〃—パイン 生クリーム
果物	みかん さくらんぼ びわ
おかず	ウインナーソーセージ 焼とり 味付ひき肉 サケ
調理済食品	カレーードライ 〃—カレー シチュー—ビーフ 〃—ボルシャン
	スープ—コーン 〃—オニオン 〃—ビーフ ミートソース

ージから離れるものの、アルミニウム素材の使用量も多く、今後の需要増が注目されている。また実態はつかみにくいがアルミインパクト缶も、昭和48年のオイルショックのレベルに戻り、活況を呈しつつある。インパクト製品特有の利点を生かして、一般容器(押し出しチューブ、マーキングペン、エアゾール缶、一般缶、特殊缶)および工業用機器(コンデンサーハウス、ダイナモケース、機械部品)などに用いられているが、今後、飲料容器の分野にも進出してくる可能性を有している⁸⁾。

2.2 アルミニウム缶用材料の動向

アルミニウム産業にとって缶、包装は最も重要な需要分野の一つである。たとえば米国では1977年アルミニウムの全需要(約575万トン)の22%に相当する126万トンが缶、包装関係(いわゆるPackage & Container)に用いられており、その内約74%の93万トンが缶関係であり、運輸関係(131万トン)、土木建材関係(140万トン)とともに3大需要の一つになっている⁹⁾。

いっぽう我国の場合、昭和52年度のアルミニウム総需要は約205万トンであり、その内軽圧品は122万トン(内、板材約40%)である。さらに、昭和53年度は13%伸びて軽圧品で138万トンになった。アルミ缶に使用された量は昭和50年約4.7万トン、昭和51年約6.6万トンであり、昭和52年には前年比16%増の7.7万トンを上回ったと推定されている。(なお、食料品用としてのアルミニウムの需要は昭和52年で約8.6万トンである)¹⁰⁾。

表8に通産省統計資料による飲料缶用アルミニウム材料の生産量と全軽圧品に占める割合の推移を示す。全軽圧品に占める飲料缶用アルミニウム材料の比率は着実に伸びており、アルミニウムの需要における缶の重要性が認識される⁵⁾。

表8 我国における飲料缶用アルミニウム材料の生産量
と全軽圧品にしめる割合の推移(単位:千トン)

	昭和50年	昭和51年	昭和52年	昭和53年	53/52比
軽圧品合計	1,079.7	1,331.8	1,227.1	1,415.0	115%
飲料缶用 (缶体内数)	— (—)	45.5 (14.0)	60.4 (22.1)	74.1 (27.7)	123%
全軽圧品にしめる 飲料缶用の比率	—	3.4%	4.9%	5.2%	—

- 1). 通商産業大臣官房調査統計部資料による。
- 2). アルミニウム飲料缶用は昭和51年1月より通産統計に指定された。

2.3 缶用材料としてのアルミニウムと鉄の競合

缶市場はアルミニウムにとっても鉄にとっても非常に重要な需要分野であり、過去15年間にわたり熾烈な競合が続いてきたがD I 缶の製造が本格化(1964年)されて以来、アルミ缶はそれまでのスチール缶(3ピース・ブリキ缶)の市場を着実に侵食してきた。ところで、2ピース缶(D I 缶)は従来の3ピース缶に比較して、次の利点がある。

- i) D I 缶ではサイドシーム部および缶底の巻締部がなく、かつ、しごき加工によって缶壁厚を薄くしているため材料使用量が少なくてすむ(表9参照)。
- ii) 接合部が少ないので漏洩不良が少ない。
- iii) 耐食性がよい。
- iv) 材料から製品まで一貫した設備で生産でき、製造途中での仕掛け在庫が不要。

しかしその後、スチールD I 缶の製造技術も開発されスチールが再び巻き返しを計りつつある。D I 加工素材としては加工性、品質の点でアルミニウムの方が優れているが、缶としてのトータルコストと品質のかね合いで今後の選択

表9 3ピースと2ピース缶の材料使用量の比較
(炭酸飲料用 250ml 缶の場合)

		3ピース缶		2ピース缶	
		ブリキ (ハンダ)	TFS* (接着)	スチール	アルミ
缶型	種類	202×504 202	202×504 202	200×504 202	200×504 202
	内容積(ml)	267	265	267	265
缶胴	素材厚(mm)	0.23	0.17	0.32	0.40
	重量(g/ヶ)	42.5	31.3	28.3	12.6
缶底蓋	素材厚(mm)	0.28	0.26	—	—
	重量(g/ヶ)	9.7	9.0	—	—
缶胴、缶底合計(g/ヶ)		52.2	40.3	28.3	12.6
缶蓋(アルミ)	素材厚(mm)	0.32	0.32	0.32	0.32
	重量(g/ヶ)	4.4	4.4	3.7	3.7
空缶総重量(g/ヶ) (内、アルミ材、g/ヶ)		56.6 (4.4)	44.7 (4.4)	32.0 (3.7)	16.3 (16.3)

* Tin-free steel.

が注目されるところである。

アルミとスチールのコストを比較したいくつかの試算例がある。スチール・サイドよりの試算では材料費で4.09~7.86 \$/1000缶、スチールが安く、加工コストはMax. 2.65 \$/1000缶高く、トータルでスチールの方が4.46 \$/1000缶のコストメリットがあるとしている(表10参照)。さらに、現在アルミの独占状態である缶エンド材についても、スチールの方が2~3¢/1000缶の材料コストの低減が可能で、使用済缶の回収時のメリットも含め、スチール・エンドが市場に出てくるものと予想している³⁾。

いっぽう、アルミ・サイドよりの見方としては表11に示すとく、将来的にもアルミが有利であると予想している。AlcoaではAlcoa-B-53型を開発したが、これは従来のアルミD I 缶より2.27g/缶軽量化され、Alcoaでは1980年までに殆んどアルミ缶はこの型になると予想している。さらにAlcoaではB-57型を開発中で、この缶の重量は11.8g/缶ときわめて軽量なものになる^{11,12)}。

いっぽう、Kaiser社はアルミ缶よりスチール缶の優位性を認めながらも、その差は、わずか0.08~1.78 \$/1000缶

表10 アルミDI缶とスチールDI缶のコスト比較(その1)
(単位:ドル/1,000缶)

	アルミ缶	スチール缶	コスト差 (アルミー) (スチール)
材 料 費	Conventional 12 27.50	Metal Container 19.81	7.11
	Tail 12 25.42	Miraform II 19.19	
	Miraform II 24.92	Ball 20.83	
	平均* 27.05	平均* 19.94	
* タブ付			
加 工 費	エネルギー費 (炉)	ベースコート或は 仕上ワニス 印 刷 内面塗装 小 計	0.20 0.20 0.30 0.70
		薬 品 内面塗料 工 具 ベースコート塗料	0.25 0.70 0.20 —
		小 計	0.25 1.40 0.50 1.00
			△0.55
工 材 費	資 資 材 費 費	工具関係 内面塗装 小 計	0.05 0.25 1.15
			0.20 0.40 2.95
			△1.80
労 務 費	労 務 費	工具関係 内面塗装 小 計	0.05 0.25 0.30
			0.20 0.40 0.60
			△0.30
		加工費合計	2.15 4.80 △2.65
	全 コ ス ト	29.20	24.74 4.46

* 素材価格は1978年6月のAlcoa価格と1978年3月のスチールの価格。

表11 アルミ DI 缶とスチール DI 缶のコスト比較（その2）
(単位：円/1,000缶)

	アルミ缶	スチール缶 (ブリキ)	コスト差 (アルミニ-スチール)
材料費	材料厚	0.343 mm	0.298 mm
	材料単価	294 円/kg	99 円/kg
	スクラップ単価	143 " "	4.2 " "
	空缶重量	13.0 g	30.0 g
	製缶歩留	77.3 %	76.7 %
	材料費合計	4,394.7	3,824.7
加工費	労務費	467.4	532.0
	間接費	1,746.1	2,084.3
	塗装費	220.4	617.5
	加工費合計	2,433.9	3,233.8
全コスト	6,828.6	7,058.5	△ 230

* アルミDI缶は Alcoa B-53型(新しい型), スチールDI缶は最も軽量の Miraform II型。

** 換算レート：190 円/\$。

(ソフトドリンク用 0.08 \$/1000缶, ビール用 1.78 \$/1000缶) であり, 将来の素材コストの値上り率, リサイクリング価値等を考えると, アルミ缶の方が有利であるとしている¹²⁾。

なお, 米国における最近の動向では1976~1977年にはアルミDI用が10ラインの増設に対しスチールDI用が14ライン増設され, 1977~1978年ではアルミDI用が15ラインに対しスチールDI用が16ラインの増設でスチール用の方の巻き返しが目立つ³⁾。さらに米国第2のアルミメーカーであり代表的なアルミ缶メーカーでもある Reynolds 社がスチールDI缶の製造を表明したことは注目しなければならない。しかし, 米国最大のビール会社であり, 2ピース・アルミDI缶のパイオニアでもある Coors 社は, 同社の系列の製缶会社 Coors Container 社で年産14億缶という外れの能力を持つアルミ製缶スーパーラインを完成し, 1978年には6ライン42億缶の生産能力を誇るに至っていることも見逃す訳にはいかないであろう¹³⁾。

表12 アルミ缶用素材の化学成分

材 质			化 学 成 分 (%)										使 用 例	
当社記号	AA呼称	質別	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	そ の 他	Al		
											各	計		
82S	5082	H39	0.20	0.35	0.15	0.15	4.0~5.0	0.15	0.25	0.10	0.05	0.15	R	タブ
282S	5082	H39	0.20	0.35	0.15	0.15	4.0~5.0	0.15	0.25	0.10	0.05	0.15	R	EOエンド
182S	5182	H25	0.20	0.35	0.15	0.20~0.50	4.0~5.0	0.15	0.25	0.10	0.05	0.15	R	タブ EOエンド
52S	5052	H261	0.25	0.40	0.10	0.10	2.2~2.8	0.15~0.35	0.10	—	0.05	0.15	R	EOエンド ドロー缶ボディー
GF14	—	H19	0.40	0.30~0.45	0.20	0.30~0.40	1.1~1.8	0.10	0.25	0.03~0.07	0.05	0.15	R	D R缶ボディー D R缶エンド
304S	3004	H19	0.30	0.7	0.25	1.0~1.3	0.8~1.3	—	0.25	0.03~0.08	0.05	0.15	R	D I缶ボディー

3. アルミニウム缶の製造およびその品質

3.1 材 料

現在, 我国のみならず世界各国でつくられているアルミニウムDI缶本体(ボディ)はほとんど3004合金のsuper hardの質別(例えばH19など)をもつ0.4~0.5mm厚の素材が用いられており, イージーオープン蓋(E.O.エンド)には5052, 5082あるいは5182合金(質別はH39など)が用いられている。表12にそれらの化学成分を示す。

ボディ材として使用されている3004合金は, 成形性, 機械的性質あるいは耐食性などの諸性質を考慮して選択されたものであり, 一般の成形用材料とくらべて, とくに薄肉で高強度の質別板が使用されること, 高速プレスによる多段のしごきダイスを通して缶の側壁がきわめて薄い状態にされるのに耐えることなどのためである。一般にボディ材には5000シリーズのAl-Mg系は使用されていない。これは製缶工程の中でとくに重要なしごき加工は, 深絞り, 再絞り加工から連続的に加工硬化する5000シリーズ合金より, 場合により加工軟化を示す3000シリーズ合金の方が, 実際の加工工程と考えあわせた時, 最も有利であるからである¹⁴⁾。

表13は3004-H19, H39など各質別材の製缶前後の引張性質の変化を示したものである。H19とその他の調質を比較すると, H19の硬化度が一番小さくDI成形性がよいことが推定される¹⁴⁾。

次に材料の異方性の影響として耳の発生および缶壁厚のバラツキの発生が考えられる。耳については, 絞り, 再絞りで発生した耳がその後のしごきによる肉厚変化の割合でその高さが拡大される。一般には素材で3%以下の耳率が

表13 3004合金板の製缶による引張性質の変化

質別	製 缶 前			製 缶 後			** 硬化度
	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)	
H19	29.3	27.2	2.0	33.6	32.2	0.5	1.18
H39	28.9	25.5	4.0	34.5	32.9	0.8	1.29
H16	24.3	23.7	2.5	30.8	30.1	0.4	1.27
H36	24.0	21.9	5.0	30.0	30.0	0.5	1.37

* いずれも圧延方向に対して0°, 45°, 90°の平均値。

** (製缶後の耐力)/(製缶前の耐力)。

要求されているようである。缶壁厚のバラツキは工具のアライメントが完全であれば材料の異方性の強弱は実用上影響がないことが確認されている。D I 缶ボディはトリミング後印刷され乾燥焼付されるが、硬質素材をD I 成形しているため、この調質は超硬質の状態にあり、焼付け処理による軟化が予想される。表14は焼付けによる機械的性質の変化を示したものである¹⁴⁾。

その他のアルミ缶では、例えば食缶用のD R 缶では5052, 5151合金などが用いられている。当社では、材料強度、絞り性、耳率、耐食性ともに優れた材料として GF14 合金(住友記号)を開発し、ボディ、およびエンドに使用している⁶⁾。

3.2 成形

現在、飲料缶に多く用いられているブリキ・3ピース缶(エンド材にアルミ合金を使用)を除いて、いわゆるオールアルミ缶の製造はD I (Drawn & Ironed) 成形法が最も一般的である。しかしこの他、D R (Drawn & Redrawn) 成形、浅絞り打抜き、インパクト、3ピース(オールアルミ)およびホイル・コンポジットなどの方法もある。これらの製造法の概略を表15に示す²⁾。

まずオール・アルミ缶の主流であるD I 缶については、このボディの成形は一般に次の工程で行われている¹⁵⁾。

コイル→アンコイラ→カッピングプレス(打抜きおよびカッピング)→D I プレス(深絞りおよびしごき)→トリマー(切り落し)→ウォッシャー(脱脂)→前処理ライン(化成皮膜処理)→洗滌→乾燥→プリンター(外装印刷)→プリンターオーブン(焼付け)→インサイドスプレー(内面樹脂塗装)→インサイドスプレーオープン(焼付け)→ネッカーフランジ(フランジ成形)→ピンホールテスター→パレタイザ→シーリング包装

表14 製缶後の焼付けによる機械的性質の変化

焼付条件	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)	F 値*	n 値
処理なし	33.6	32.2	0.5	—	—
185°C × 10min	31.5	28.9	3.0	35.0	0.03
205°C × 10min	28.7	26.3	4.0	32.5	0.03
225°C × 10min	27.0	24.4	5.0	30.8	0.05
245°C × 10min	24.4	22.6	6.0	20.0	0.06

* $\sigma = F\epsilon^n$ と定義する。 σ は応力、 ϵ は歪を表わす。

F 値、n 値は(1~2)% の歪範囲で決定した。

→入庫、出荷。

いっぽう、エンドは次の工程で成形されている。

塗装板(コイルまたは切板)→エンドプレス(打抜き成形)→アッセンブリープレス(エンドとタブの接合およびイージーオープン用の切り込み)→コンパウンドライナー(ボディとの接合部にコンパウンド塗布)→エアスター(洩れ検査)→ポストコーティング(但しビール缶は不用)→包装、出荷。

ボディの成形は一ライン 600 個/分以上(一般には 800 個/分)の速度で 0.4~0.5mm 厚の素材が絞りとしごきで 0.14~0.28mm にされる¹⁶⁾。このような高速生産やきびしい加工度に耐えるよう、材料、工具および潤滑油に対する要求はきわめて厳しい。素材性能では r 値が大きい程、k 値、n 値が小さい程成形性がよい¹⁷⁾。絞りによって生じた耳は、成形不良や缶移送のトラブル、歩留低下の原因になる。

次に絞りおよび再絞り用工具のダイス肩半径は一般に板厚の 4~6 倍程度が推奨され、ポンチ肩半径は曲げ破断を避けるため板厚の 4 倍以上が望しい。工具クリアランスは後のしごき加工の負担を軽減するため、板厚の 0.9~1.1 倍

表15 オール・アルミ缶の種類とその製造方法

種類	製造方法	用途
D I 缶 (深絞りしごき缶)	アルミ条(コイル)から打抜き絞り成形・曲面印刷・内面塗装・焼付・ネッキングまで一貫して製造する方法で、製缶速度は標準ラインで毎分 800 個と高速度で、各機械設備はコンベアで連結されて原板コイルから最終製品まで完全自動化されている製缶ライン。	ビール、ソフトドリンクスなどの発泡飲料用など。
D R 缶 (深絞り缶)	アルミ塗装板(コイル)から打抜き深絞り(2回)、フランジ部のトリミング、さらに必要に応じ、ビード加工まで一貫して製造する方法で、原素材から最終製品まで完全自動化されている製缶ライン。	ワインナーソーセージ、魚貝類、プリンなどの食缶用。
浅絞り打抜き缶	丸形・角形の 2 種類あり。陽極酸化または塗装を施したコイルを連続的にプレスにより打抜き成形される。直接缶自体への印刷は不能なのでラベルをはる。	オイル・サーディーンなど水産物缶詰用が主体。
インパクト缶	コイン状のスラブから Impact Extrusion 法により成形加工される。生産速度は毎分 50~60 缶と遅いが多様性に富む。外面へは曲面印刷機で直接印刷可能。	エアゾール缶、歯みがき粉缶、酒缶など。
スリーピース缶*	缶の胴体部と蓋部・底部の 3 部分をそれぞれ成形加工して接着させてつくられるもので、胴体部は成形後サイドを接着剤でシームし、蓋と底をつける。	カクテル缶詰など。
ホイル・コンポジット缶	厚紙で胴体をつくり、その内外にアルミ箔をはり合わせ、底および蓋にはブリキ、TFS、アルミ板などがつけられる。	モーターオイル、洗剤、冷凍ジュース缶など。

* 現在、飲料缶などに用いられているブリキ缶(アルミ・エンド)とは別。

程度である。なお、絞り、再絞り用工具およびしごき用工具は寿命、焼付きによる加工きず抑制から考えて、高速生産する場合は超硬合金を用いるのが望しいとされている。いっぽう、潤滑油は、絞りの場合、通常のアルミニウムのプレス油でよく、しごきの場合、低速成形では高粘度油、高速成形では水溶性の低粘度油が用いられる¹⁶⁾。

加工きず、しわの発生が問題となり、材料、工具、潤滑油の改良で問題が解決しない時は、問題が発生する成形工程における成形量を減らす必要があり、絞り比、再絞り比およびしごき率を変える必要が生じる。この一例を表16に示す¹⁸⁾。

なお参考までに食缶用のDR缶のボディ成形の工程を示すと次のとくである⁶⁾。

表16 DI缶成形工程の一例

	工程 1*	工程 2*
径 (mm)	65.5	65.5
缶 高 さ (mm)	122.5	158.5
内 容 積 (ml)	350	480
材 質	3004-H19	3004-H34
素 材 径 (mmφ)	134.4	156.0
厚 (mm)	0.43	0.42
絞 り 絞 り 比	1.51	1.74
頭 部 厚 (mm)	0.43*	0.42
再 絞 り 再 絞 り 比	1.40	1.36
頭 部 厚 (mm)	0.381	0.423
第 1 しごき しごき率 (%) **	29.1	27.1
厚 (mm)	0.305	0.306
第 2 しごき しごき率 (%) **	49.8	49.5
厚 (mm)	0.216	0.212
第 3 しごき しごき率 (%) **	67.4	66.7
厚 (mm)	0.140	0.140

* 推定値

** 素材厚基準

表17 アルミ DR缶の仕様の一例

区分	品 質 特 性	標準値	限界値
缶胴	缶 内 径 (mm)	60.96	±0.15
	空 缶 高 さ (mm)	55.96	±0.51
	壁 厚 (mm)	参考0.24	—
	ネック部内径 (mm)	56.39	±0.38
	空 缶 重 量 (gr)	8.75	±0.7
缶蓋	蓋 外 径 (mm)	70.10	±0.20
	リッド枚数/2インチ	28	±1
	蓋 重 量 (gr)	4.30	±0.25
缶	内 容 積 (ml)	145	±3.0
	外 圧 (kg/cm ²)	—	1.6
	缶 内 真 空 圧 (cmHg)	—	50.0
	缶内圧力(耐缶底変形 kg/cm ²)	—	1.4
	缶内圧力(耐缶蓋変形 kg/cm ²)	—	2.1

塗装コイル→ピンチロール→ドロープレス(抜絞り加工)→スクランブラー→整列機→アクチュエータ→リドロープレス→ビーディングマシン(必要に応じサイドビード、ネックビード加工)→入庫、出荷。

いっぽう、エンドは、DI缶とほぼ同じ工程で成形されている。参考までに、当社で製作しているDR缶の仕様を表17に示す⁶⁾。

3.3 塗装および食品衛生

飲料缶および食缶では耐食性の観点より内面塗装が施されている。現在、これらの塗装に用いられている塗料には、大別してビニル系、フェノール系、エポキシ系、アルキド系、油ワニス系、アクリル系などがある^{19,20)}。これらの各塗料の特徴と主な用途を表18に示す¹⁹⁾。これらの塗料はその用途に応じて、密着性、加工性、耐薬品性、耐溶剤性など——具体的には衝撃加工性、エナメルレーター値、エナメルフェザリング、煮沸剥離性、耐レトロト性、フレバーなどの諸性能の適否によって選択されている²¹⁾。

しかし最近、特にクローズアップされているのは食品衛生の問題である。本来、食品に使用する器具や容器包装に使用する塗料は食品衛生上無害な塗膜を形成するものでなければならぬ。この点で、現在使用されている塗料あるいは将来使用されるであろう塗料に全く問題がない訳ではなく、たとえば、各塗料で、塩化ビニルモノマーの残存、未硬化樹脂よりのフェノールやホルムアルデヒドの溶出、未反応のポリアミンや低分子量の未反応エポキシ樹脂の食品への移行、あるいは異臭などが問題となる可能性がある。従って、塗膜の有害性を考える場合には、使用する塗料系のみならず、その塗膜を形成する工程(焼付条件など)やその管理の良否がきわめて重要な因子となる。このため、塗膜性能のチェック、具体的には過マンガン酸カリウム消費量、水抽出物質、ゲル化度、塩ビモノマーなどの定量的確認が重要となる²²⁾。

現在、食品衛生に関する規格として次のものが適用されている。

i) 米国 : FDA規格

ii) 日本 : 厚生省告示178号および434号

実質的には、内容の厳しい厚生省告示に適合しなければならない訳で、この要点を表19および表20に示す。しかし実際には各缶メーカーあるいは塗料メーカーで、さらに厳しい社内規格が設定されているのが現状で、例えば厚生省告示に示されている抽出条件より、より高温長時間で実施されている。

ところで、我国の場合缶エンド材にはウイケット塗装(シート焼き)が多く用いられているが、生産性およびコストの点でコイル塗装による短時間焼付けに移行するものと思われる。表21に示すとく、米国ではすでにコイル塗装が本格化している。この場合、当然のことながら、使用される塗料が変更される場合があり、また将来的にはコストの点よりRC(リペアーコート)型よりNRC(ノンリペア

表18 容器、包装用に用いられている塗料の特徴および主な用途

塗料系	特徴	主な用途	塗料系	特徴	主な用途	
ビニル系	ストレート ビニル系	塩化ビニル：酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン：塩化ビニル共重合体などを溶剤にとかしたもの	飲料缶内面上塗り 薬品缶内面 アルミ箔容器 包装 缶内面補修塗料	エポキシア ミノ樹脂系	エポキシ樹脂に硬化剤として尿素樹脂やメラミン樹脂を加えたもの	飲料缶内面 薬品缶内面 外面サイズコート 仕上げワニス エアゾール缶内面
	変性ビニル 系	塩化ビニル：酢酸ビニル共重合体をフェノール樹脂、エポキシ樹脂などで変性したもの	王冠・キャップ 内面 飲料缶内面上塗り エアゾール缶内面	エポキシフ ェノール樹 脂系	エポキシ樹脂に硬化剤として熱硬化性フェノール樹脂を加えたもの	飲料缶内面 薬品缶内面 ドラム缶内面 一般食品缶内面 外面金色ワニス
	熱硬化ビニ ル系	塩化ビニル：酢酸ビニル共重合体にアミノ樹脂などを加えて熱硬化するようにしたもの	キャップ外面 内面 サイズコート 飲料缶内面 押出チューブ外 面	エポキシボ リアミド樹 脂系	エポキシ樹脂に硬化剤としてポリアミド樹脂を加えたもの	補修用塗料 サイドシームス トライプ用塗料
	ビニルオル ガノゾル系	塩化ビニル樹脂粉末を溶剤中に分散し、その他の樹脂、可塑剤を加えたもの	薬品缶内面 飲料缶内面 王冠・キャップ 内面 畜肉・野菜缶内面	エポキシエ ステル系	エポキシ樹脂を脂肪酸でエステル化したもの、これにさらにアミノ樹脂を加えたり、ステレンやアクリルで変性したものもある	仕上げワニス シルバーフィニッシュ 外面金色ワニス
フェノー ル系	—	アルコール可溶性の熱硬化性フェノール樹脂単独かまたはそれをブチラール樹脂などの熱可塑性樹脂で変性したもの	魚肉缶内面 薬品缶・ドラム缶内面	アルキド系	アミノアルキドまたはアクリル化あるいはステレン化アルキドがよく使用されている	仕上げワニス ホワイトコート シルバーフィニッシュ
				油ワニス系	フェノール樹脂・加工樹脂などをきり油、脱水ひまし油などと煮たきしたもの	Cエナメル 果実缶内面 飲料缶下塗り
				アクリル系	熱硬化 アクリル系	仕上ワニス ホワイトコート 王冠内面

ーコート)型に移行して行くものと推察されている²³⁾。

なお、塗装の下地化成処理におけるクロムの問題、今後のノン・クロム化の可能性、密着性の改善などいっそうの解明も急がれていることを付記しておく^{23, 24)}。

3.4 缶の型式および開口法

D I 缶成形技術およびイージーオープン技術の開発は、まさに画期的なものであり、アルミ缶の道を開いたものといって過言ではない。しかしその後、スチールの追い上げも激しく新しいアルミ缶の型式および製造法に関する技術開発の必要にせまられている。

現在、検討されているものに、コスト低減のために2ピース缶の缶壁の薄肉化がある。しかし薄肉化すると炭酸飲料やビールの詰込み際の圧力で缶の側壁が変形しやすくなるので、これを防止するための新しい缶型が提案され、Reynolds社²⁵⁾、National Can社²⁶⁾、Pechney社²⁷⁾などから特許出願されている。また前述のごとく Alcoa社ではAlcoa B-53および57型を開発中とのことで、とくにB-57型では11.8 g/缶と、きわめて軽量なものである^{11, 12)}。

いっぽう、開口方式については、従来のpull-top方式そのものにも多くの改良が提案されている。また比較的新しいものとしてpush-tab (press-down tab, bottom-down tab) がある。これはタブを引き上げることにより飲み口をつくるのではなく、指で押し込んで飲み口をつくるものである。すでにBHP社、Coors社、American Can社、Continental Can社で開発が進み、一部商品化されているものもある。Alcoa社²⁸⁾およびKaiser社²⁹⁾も数年前よりこの開発を進めているようである。さらに、従来のようにタブを取付け、このタブを持ち上げることによってスコアをつけた部分を缶内に押し曲げるようになったものがstay-on tabであり Reynolds社³⁰⁾、Alcoa社³¹⁾で開発が進められ、すでにかなり実用化されている。

このように缶の型式や開口法の技術開発も進みつつあり、今後、いっそうの進展が強く期待されている。さらに、最近強い注目を集めているミニ樽(ビール用)については、多くの製法特許が出されているが、まだ歴史も浅く、今後の改良、技術開発の余地を残している。

表19 塩化ビニール樹脂製の器具または容器包装の規格基準（厚生省告示 178号）

試験項目		分析方法	基準
材質試験	鉛	ポーラログラフィー	100 ppm以下
	カドミウム	ポーラログラフィー	100 ppm以下
	ジブチル錫化合物	ペーパークロマトグラフィー	100 ppm以下
	クレゾールリン酸	ガスクロマトグラフィー	500 ppm以下
	エステル		
溶出試験	溶出条件	試験項目	浸出液
	表面積 1 cm ² 当り 2 ml 60°C, 30分	重金属	4%酢酸
		過マンガン酸カリ消費量	水
		油脂および脂肪性食品	n-ヘプタン
		蒸発残留物	20%アルコール
		上記以外の食品	4%酢酸
			基準
			1 ppm以下
			10 ppm以下
			150 ppm以下
			30 ppm以下
			30 ppm以下

表20 合成樹脂製（塩化ビニール樹脂製を除く）の器具または容器包装の基格基準（厚生省告示 434号）

抽出条件		試験項目	抽出液	基準
表面積 1 cm ² 当り 2 ml 60°C 30分		フェノール	水	検出してはならない (約 40 ppm)
		ホルムアルデヒド	水	検出してはならない (約 4 ppm)
		重金属	4%酢酸	限度内 (Pbとして 1 ppm 以下)
		蒸発残留物	4%酢酸	30 ppm 以下
		過マンガン酸カリウム消費量	水	10 ppm 以下

4. アルミニウム缶の回収とリサイクリング

1975年のアルミ再生地金の自由世界生産(252万トン)と新地金の自由世界生産(990万トン)および同新地金消費(890万トン)の生産比率および消費比率はそれぞれ25.4%および28.3%である。いっぽう、1976年における我国のアルミ再生地金生産(53万トン)と新地金生産(92万トン)との生産比率は57.2%によよんでいる³²⁾。これは再生地金の生産量では米国に次いで自由世界第2位の高水準であり、再生地金を大量に使用する加工工業、とくに鋳物工業が発達していることを示すものである。

しかし、この(再生地金生産/新地金生産)比率を国際的水準でみると1976年の場合、イタリア(92.0%)、英国(61.6%)、日本(57.2%)、西独(49.4%)、フランス(35.8%)、米国(15.6%)となり、資源にとぼしく、電気代の高い我国としては、まだ不十分といわざるを得ない³²⁾。この再生地金生産に使用するアルミくずは、アルミ加工製品の生産工程で発生するもの、市中より回収された使用済品および輸入くずなどである。

表21 米国におけるアルミ・エンド材のコイル塗装例

会社名	能力及びライン数	塗料
K社 (Indiana)	600 ft/min × 1	エポキシ・ユリア 熱硬化塗ビ系 NRC
L社 (Ohio)	350 ft/min × 1	同上
M社 (Indiana)	600 ft/min × 1	エポキシ・ユリア 塗ビオルガノゾル NRC
N社 (Alabama)	450 ft/min × 2 600 ft/min × 1	エポキシ・ユリア 熱硬化塗ビ系 NRC
O社 (Ohio) (Canada)	300 ft/min × 1 300 ft/min × 1	エポキシ・ユリア
P社 (Ohio) (Calif.)	300 ft/min × 1 250 ft/min × 1	エポキシ・ユリア 塗ビオルガノゾル NRC

廃棄物公害に悩む米国ではオレゴン州を始め、バーモント州、メイン州、ミシガン州などで飲料容器回収保証金供託条例(デポジットシステム)を実施し、またワシントン州では「散在ごみ防止法(Model Litter Control Act)」を実施している³³⁾。ここでデポジットシステムとは、あらゆる飲料容器の回収を強制するため、各飲料の出荷時御売業者段階で、繰返し使用される保証付きビン容器と引取先のはっきりしないビンおよび缶容器に対して、それぞれ何セントづかの回収保証金を徴収するものである。このため同条例の実施されている各州では缶ビールのシェアーが著しく低下している。しかし、いっぽうでは、これらの州ではアルミ缶の回収率は95%と非常に高率を示している。

アルミ缶の回収が試験的に開始されたのはビール会社のCoors社が最初であり(1959年)、その後、1967年素材メーカーのReynolds社、Alcoa社が中心となり全米各地に回収網を整備し、1970年にはKaiser社も加わって本格的な回収活動の組織が出来上った。本来、アルミニウム缶の回収は

- i) 長期的にみたアルミ資源の確保
- ii) 企業イメージと市民感情をよくすること
- iii) 環境の保護

の企業の社会的責任を十分に配慮した3つの基本的な方針より始まったものである³⁴⁾。

表22は米国におけるアルミ缶回収の推移を示したものであり、アルミ缶の回収システムが著しく成長しつつあることを示している³⁴⁾。

一般に空缶のリサイクリングは、次の工程で進められている¹⁵⁾。

アルミ・スチール缶混合→マグネットイックセパレーター(スチール缶除去)→シュレッダー→梱包→乾燥炉(ロータリーキルン)→溶解炉(低周波誘導炉)→溶湯→鋳造材→再生塊。

回収されたアルミ缶の再利用先としては、米国の場合でも各社で若干異なるようであるが、缶材としての再使用、建材やダイキャスト、アルミホイルへの利用などが主なもの

表22 米国におけるアルミ缶回収の推移

	回収拠点 (カ所)	回収缶 (百万缶)	回収量 (百万ポンド)
1970年	100	185	—
1971年	285	777	34
1972年	675	1,200	53
1973年	1,200	1,600	68
1974年	1,250	2,300	103
1975年	1,300	3,900	180
1976年	2,100	4,800	212
1977年	2,200	6,000	262

* AA 資料

のである。

いっぽう我国の場合、アルミ缶の回収は昭和52年で約15%であり、ごく最近でも20%弱といわれ米国にくらべ遠くおよばない。しかし、かりに15%と仮定しても、昭和52年の缶使用量(約14億缶)よりすると、アルミ使用量20g/缶として4,200トンのアルミニウムが再生されたことになる。新地金より4,200トンのアルミ製品を生産するには、電力単位を16,000kwh/トンとして67,200kwhが必要である。再生地金では75kwh/トンの電力単位と、150ℓ/トンの重油が必要であるから、315千kwh+2,546千kwh=2,861千kwh相当となり、新地金生産より64,339千kwh(96%相当)が節約されることになり省エネルギーの効果はきわめて大きい³⁵⁾。

我国の場合、アルミ缶の回収は、自治体、一般家庭(集団回収)、観光地、行楽地、娯楽施設、飲料店、飲食店、国鉄、私鉄構内で集められた缶体、全国90ヶ所の回収拠点(オールアルミニウム缶回収協会認定)および資源回収業者に集められ、再生メーカーに送られるシステムになっている³⁵⁾。しかし米国と比較してこの回収システムはまだ不備であり、米国の回収活動の実態を見ならう必要がある。環境汚染防止の観点はもちろんのこと、とくに我国の場合、省資源、省エネルギーの観点よりこの回収システムの整備が望まれる所であり、一般家庭および市民への一層のPR活動も必要である。

5. おわりに

アルミ缶はその技術的、品質的優位性のために、ビールや清涼飲料缶をはじめとして、著しい成長を示してきた。しかし、飲料缶に限らず、アルミニウムの需要が拡大すればするほど、鉄をはじめとする他材料との競合も厳しくなることは否定出来ない。今後、アルミ缶の基盤をさらに強固なものとするには、D I成形やイージーオープニング法の過去の遺産にあぐらをかくことなく、いっそうの技術開発が必要であり、技術的、品質的優位性のみならず経済的優位性も獲得しなければならない。

本報はアルミ缶の最近の動向といいくつかの問題点についてまとめたものであるが、筆者の理解不足と調査不良のため不十分なものであり、また、間違いも多々あると思われる。識者のご指導を賜われば幸甚である。

謝辞：本報をまとめるに際しては、リストアップした文献より、多くの引用をさせて戴いた。また、当社技術研究所の軽合金、表面処理、腐食、分析公害、加工各研究室の方々に有益なご示唆を賜わった。記して感謝したい。

文 献

- 1) 藤波義治：Alある(1976), No. 11, 3.
- 2) Alある(1978), No. 7, 30, (1976), No. 11, 14.
- 3) W.F. Ewart: 第16回 IISI(1978年6月).
- 4) たとえば、日本缶詰協会調査資料、全国清涼飲料工業会調査資料、酒類食品統計月報、缶詰時報など.
- 5) 軽金属ダイジェスト(昭和54年2月26日).
- 6) 高谷鉄郎、吉田左千雄：住友軽金属技報, 18 (1977), 34.
- 7) 西尾正浩、田部善一：住友軽金属技報, 17 (1976), 46.
- 8) 藤森彦一郎：Alある, (1977), No. 4, 33.
- 9) G.A. Alison: 軽金属協会資料(昭和53年10月).
- 10) 軽金属協会・情報管理部: 軽金属, 28 (1978), 253.
- 11) Modern Metals, 33 (1978), No. 6, 51.
- 12) 軽金属協会資料, No. 53-06 (1978), No. 53-10 (1979).
- 13) 海外アルミ製品開発情報, No. 38 (1979年2月), 11.
- 14) 馬場義雄、木村紘、齊藤莞爾、河合三弘：住友軽金属技報, 16 (1975), 124.
- 15) 村山潔：軽金属, 26 (1976), 250.
- 16) 木村紘、齊藤莞爾、岡本庄司：住友軽金属技報, 18 (1977), 42.
- 17) 阿部英夫、北村邦雄、中川吉左衛門、久々淵英雄：川崎製鉄技報, 8 (1976), 42.
- 18) R. Rakowski: Modern Metals, 27 (1972), 31.
- 19) 小沢一智：食品容器包装器具衛生解説(日本衛生技術研究会).
- 20) 神津治雄：合成樹脂塗料(高分子化学刊行会).
- 21) 鈴木敏夫、関谷仁司：未公表
- 22) 加藤栄、豊島雅康：未公表
- 23) A.J. Newbould: J. Oil Col. Chem. Assoc., 60 (1977), 55.
- 24) J.C. Bailor et al: Comprehensive Inorganic Chemistry. 3 (1973), 623.
- 25) 実開昭 50-1366
- 26) 特開昭 50-136181
- 27) 特開昭 49-96887
- 28) 特開昭 49-52081, 49-67787
- 29) 特開昭 50-122384
- 30) 特開昭 49-101193
- 31) US. pat. 3618815, 3764038, 特開昭 48-74380
- 32) アルミニウム No. 567 (1977-11), 1.
- 33) おきふみと：食品工業, 1下 (1978), 20.
- 34) 藤波義治：アルミニウム, No. 576 (1978-8), 31.
- 35) オール・アルミニウム缶回収協会資料.