

論 文

アルミニウム合金丸棒の矯正設定方法の検討*

安 保 満 夫**

Estimation of a Setting Way of the
Straightening Machine for Aluminum
Alloy Bars

by Mitsuo Abo

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム合金丸棒の矯正設定方法の検討*

安保満夫**

Estimation of a Setting Way of the Straightening Machine for Aluminum Alloy Bars

by Mitsuo Abo

The scatter in the straightness of the aluminum alloy bars products seems mainly due to the scatter in the mechanical properties and the initial curvature of the bars before straightening. Then, it is desirable to obtain the uniformity of the residual curvatures of these bars by bending with identical setting at a straightening machine.

In this paper, using a simplified calculation model on the basis of the beam theory and repeated bending theory, the way of straightening nozzles setting are discussed.

The results obtained are as follows.

- (1) Provided these bars were repeatedly bent three times in the form of the geometrical progression, the residual curvatures go within tolerance.
- (2) The relation between bending curvatures at each straightening nozzles and setting displacement positions of them are obtained by beam theory, and the values on this relation accord with experimental ones.
- (3) It is recognized that the setting at straightening machine which consists of five nozzles for three times of effective bending are capable.

1. はじめに

快削性アルミニウム合金棒に要求される特性には大別して2つある。1つは成分とか機械的性質等の切削性を左右する材料特性であり、1つは切削機械の作動を安定させるための丸棒の外径寸法および真直度等の精度に関する特性である。近年、切削機械の自動化、無人化により、後者の要求は益々厳しくなりつつある。丸棒の工場生産において、押出し、焼入れ、抽伸加工中に生じる曲がりのある材料をまっすぐにすることを目的として、種々のくり返し曲げを応用した矯正法が用いられている。材料が比較的ロールの曲率になじみやすいテンションレベラの場合とか、材料が定められた曲率の工具上を通過するような場合と異なり、ここでは、矯正ノズルの押込量を調整することにより矯正曲率を与える矯正法であるコンバインドマシンの矯正機部に関してとりあつかった。これらのくり返し曲げの矯正作業を受けた材料には寸法変化が生じることが知られているが¹⁾、本報では特にふれず、材料の真直度について注目した。矯正前の材料は、機械的性質とか初期曲がり量の多少のバ

ラツキを持っており、このことが矯正後の残留曲率が一定にならない原因である。そこで、これらの材料を同時に許容曲がり内に収めるための矯正機のノズル押込量の設定方法について検討を行った。

2. 対象材料および機械

2.1 対象材料

本報において対象とする代表的な快削アルミニウム合金2011の化学成分をTable 1に示す。また、丸棒の製造工程をFig. 1に示す。

矯正前の丸棒の機械的性質がとりうる範囲をつかんでおく目的で、抽伸工程での冷間加工度を10%, 20%, 30%と変えて故意に素材のバラツキを作り、その機械的性質を調べた。その結果をTable 2に示す。10%と30%の加工度の違う材料では耐力の平均値で6~7kg/mm²の差が認められたので、以下本報で取り扱う曲げ計算検討においては、材料の降伏応力 σ_y を33~39kg/mm²としている。

矯正前の棒の曲がりをFig. 2にて示す曲がり測定法により調べた。通常、棒を定盤の上に置き自重負荷方式により棒の端部のそり量 δ をもって曲がり量を規定している。こ

*第30回 塑性加工連合会 講演会 '79 11月

**技術研究所

Table 1 Chemical composition of aluminum alloy bars.

Alloy	Chemical composition (wt%)					
	Si	Fe	Cu	Zn	Pb	Bi
2011	≤0.40	≤0.7	5.0 ~ 6.0	0.30	0.40 ~ 0.6	0.40 ~ 0.6

Table 2 Mechanical properties of bars before straightening. (2011-T3)

Mechanical property	Reduction	10%	20%	30%	
		mean	33.8	38.8	40.4
(kg/mm ²)	range	32~36	36~41	38~43	
	(kg/mm ²)	39~42	40~44	40~45	
Elongation (%)	mean	19.0	13.7	12.0	
	range	15~21	12~15	10~14	

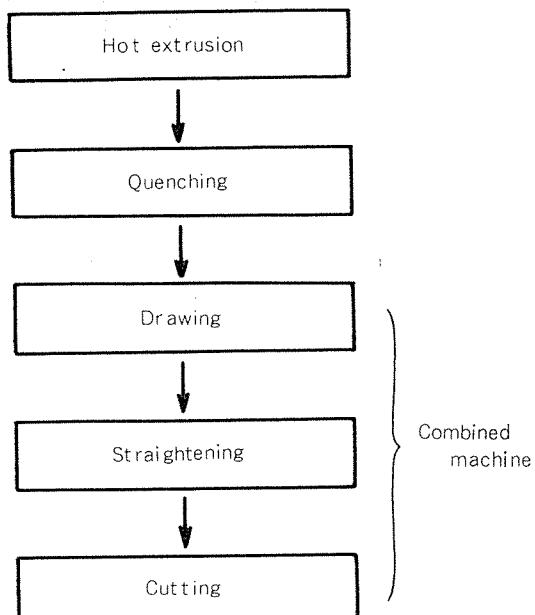


Fig. 1 Production process of bars.

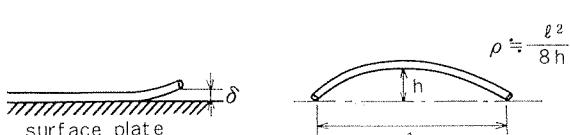
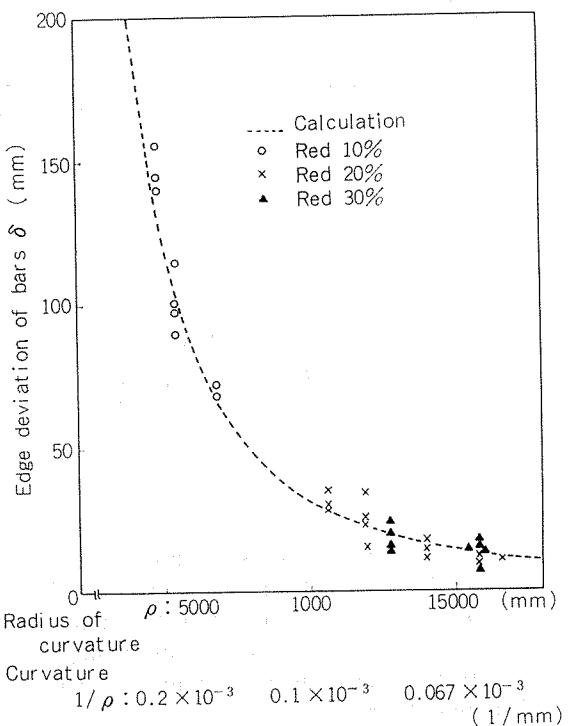


Fig. 2 Measuring method of bar bend.

Fig. 3 Relation between δ and ρ .

これに対し、曲げ計算においては棒の曲がり量として曲率半径が必要となる。そこで、無負荷での棒の中央部のそり量 h を測定することにより、 $\rho = l^2/8h$ (l : 棒の長さ) から曲率半径を求めた。この 2 種の曲がり測定法での δ と ρ の対応をみるために、ASTM 規格の関係式(1)での計算値と比較し、Fig. 3 に結果を示す。

$$\rho = \sqrt{E/(32\gamma d)} \cdot d \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで E : ヤング率 7500 kg/mm^2
 γ : 密度 $2.82 \times 10^{-6} \text{ kg/mm}^3$
 d : 棒の外径 $\phi 6 \text{ mm}$

実測値と計算値は良い一致をみており、自重負荷方式による測定量 δ から棒の曲率半径 ρ への換算は式(1)ができることがはっきりした。ここで、棒の曲がり規格で厳しいものは $\delta \leq 0.3 \text{ mm}$ の要求があり、このときの換算曲率半径は $1.0 \times 10^5 \text{ mm}$ (曲率 $1.0 \times 10^{-5}/\text{mm}$) となる。JIS 規格では、1 m 当り $h \leq 2 \text{ mm}$ と定められている。(曲率: $1.6 \times 10^{-5}/\text{mm}$) また、初期曲率としては Fig. 3 より曲がりの大きなもので $0.2 \times 10^{-3}/\text{mm}$ 程度の値まで存在することがわかる。

2.2 矫正機

コンバインドマシン矯正部の構造を Fig. 4 に、主な仕様を Table 3 に示す。材料の駆動は、送込みディスクと引出しディスクを回転させることにより、丸棒自身に回転を与えるながら前進させる方法で行う。なお、矯正ノズルの押込量はノズル調整ハンドルにより設定する。

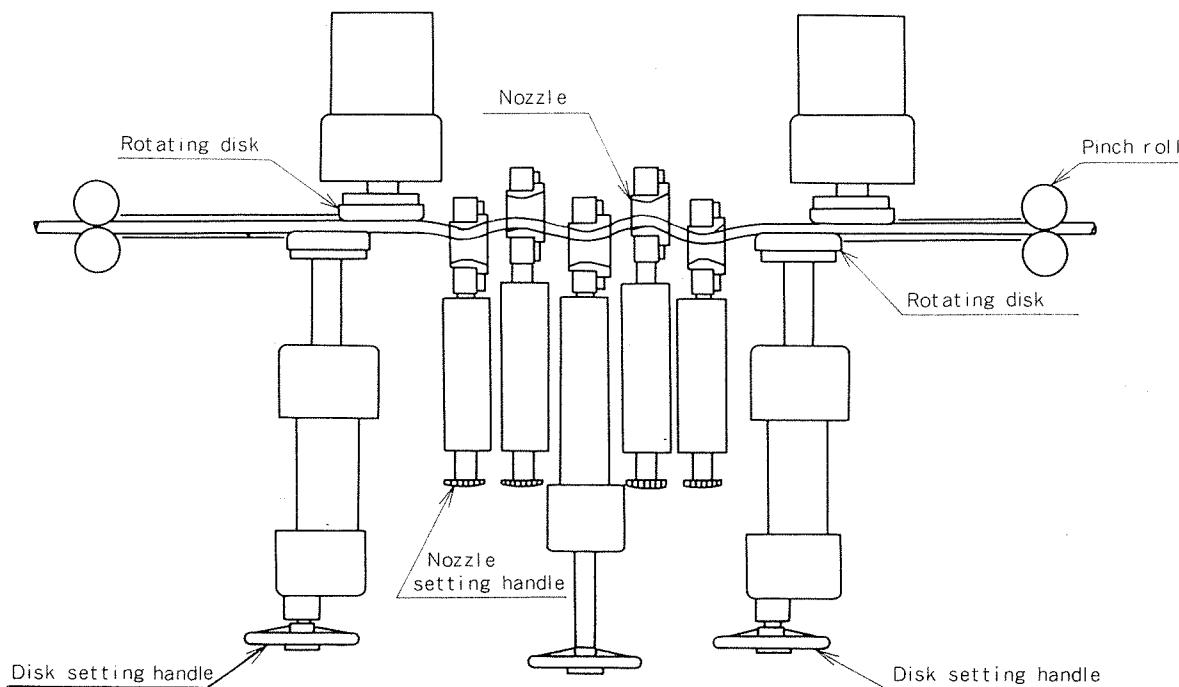


Fig. 4 Diagram of straightening machine.

Table 3 Specification of straightening machine.

Operational range of diameter	$\phi 5 \sim \phi 15 \text{ mm}$
Power of motor	15 KW
Speed	86.5 m/min
Revolution of disk	1450 r.p.m.
Distance of disk center	90 mm
Height of pass line	9.5 mm
Number of nozzle	5
Nozzle pitch	101.5 mm

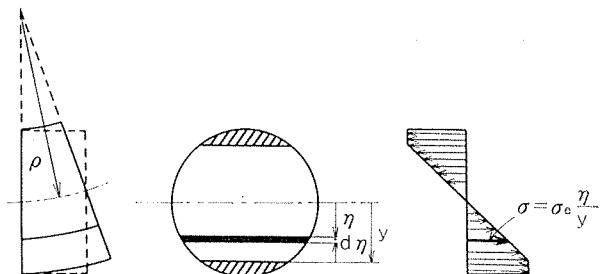


Fig. 5 Stress distribution on round bar section in bending.

3. 計 算

記号の説明

- A : 丸棒の断面積 [mm^2]
- r : 丸棒の半径 [mm]
- y : 棒断面内の降伏半径 [mm]
- η : 中立軸よりの距離 [mm]
- M : 曲げモーメント [$\text{kg}\cdot\text{mm}$]
- I_z : 断面二次モーメント [mm^4]
- E : ヤング率 [kg/mm^2]
- σ_e : 降伏応力 [kg/mm^2]
- ρ_1 : 初期曲率半径 [mm] ($1/\rho_1$: 初期曲率)
- ρ_s : 曲げ曲率半径 [mm] ($1/\rho_s$: 曲げ曲率)
- ρ_R : 残留曲率半径 [mm] ($1/\rho_R$: 残留曲率)
- ρ_E : 目標曲率半径 [mm] ($1/\rho_E$: 目標曲率)

3.1 曲げの基本的考え方

本報で扱う曲げ計算にあたり次の仮定をおく²⁾³⁾。

- i) 材料は弾完全塑性材である。
- ii) 横断面は平面を保持し、中立軸に対して垂直で形状は不変であり、垂直応力以外の応力は零である。
- iii) 曲げに対して中立軸は図心を通り移動しない。
- iv) パウシンガ効果はない。

以上より、Fig. 5 に示す様に丸棒断面内で中立軸から y の距離のところより塑性域に入っているとすると弾性域での応力は、 $\sigma = \sigma_e \cdot \eta/y$ 、塑性域では $\sigma = \pm \sigma_e$ である。このとき、中立軸の曲率半径 ρ と丸棒断面内の降伏半径 y の関係は $y = \sigma_e \cdot \rho/E$ であり、曲げモーメントは弾性域と塑性域を考慮して(2)式で表わせる。

$$M = 2 \int_0^y \sigma_e \frac{\eta^2}{y} dA + 2 \int_y^r \sigma_e \cdot \eta dA \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで断面を半径 r の円として(3)式を導入できる。

$$M = \sigma_e \left\{ \frac{1}{3} (r^2 - y^2)^{3/2} + \frac{r}{2} (r^2 - y^2)^{1/2} + \frac{r^4}{2y} \sin^{-1} \left(\frac{y}{r} \right) \right\} \quad \dots \dots \dots (3)$$

このモーメントを除荷した後の残留曲率は、弾性的に $-M$ を加えた状態と考えられ(4)式が成立する。

$$\frac{1}{\rho_R} = \frac{1}{\rho_S} - \frac{M}{EIz} \quad \dots \dots \dots (4)$$

3.2 曲げ計算結果および考察

前にも述べたが、計算に用いた対象材料の条件を整理して Table 4 に示す。

(3), (4)式を用いて、初期特性（材料の降伏応力および初期曲率）の異なる丸棒の曲げ曲率と残留曲率の関係を求めた結果を Fig. 6 に示す。この計算結果より次のことがわかる。

Table 4 Using values of dimension for calculation.

Young's modulus : E	7500 kg/mm ²
Radius : r	3 mm
Yield stress : σ_e	33~39 kg/mm ²
Initial curvature : ρ_i	0~0.2×10 ⁻³ 1/mm
Objective curvature : ρ_E	1.0×10 ⁻⁵ 1/mm

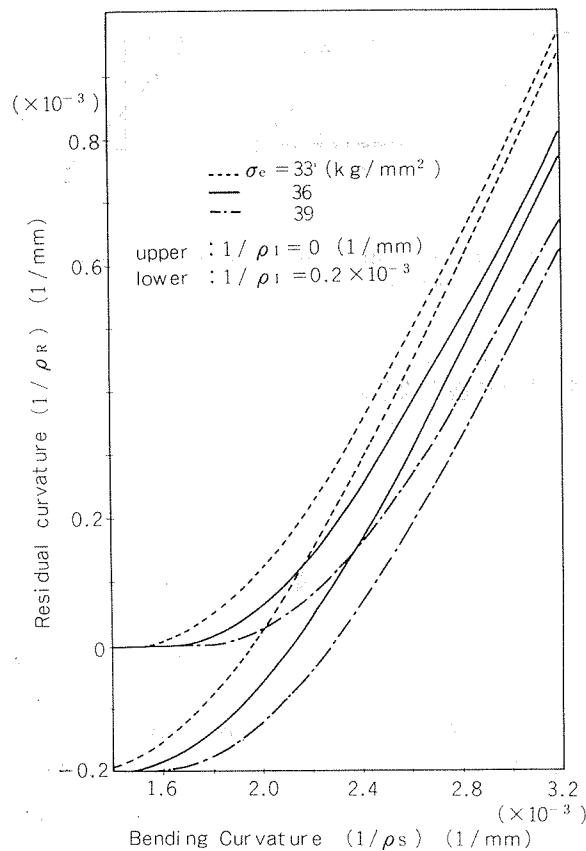


Fig. 6 Relation between bending curvature and residual curvature.

i) 初期曲率が異なり降伏応力が同じ材料
曲げを行うと残留曲率の相互の差は小さくなり、大きな曲げを行うほど効果は大きい。

ii) 初期曲率が同じで降伏応力の異なる材料
大きな曲げを行うほどそれぞれの残留曲率の差が大きくなる。

3.3 くり返し曲げ計算結果および考察

2つの相反する特性をもつ材料を、1回の曲げで矯正することは困難であり、次にくり返し曲げの検討を行う。

初期曲率と降伏応力のバラツキをもつ棒を、目標の曲率内におさめるために3回のくり返し曲げを考えるものとする。1回目に比較的大きな曲げを与えて、初期曲率のバラツキを小さくしておき、2回目、3回目と曲げ量を減らしながら降伏応力の異なるものの残留曲率を、目標曲率内に入れるこれをねらうものである。なお、くり返し曲げの曲げ回数が多いほど個々のバラツキを持った材料は精度よく目標曲率内に入ってくると予測されるが、矯正機の構造および作業性を考慮に入れて3回の曲げを行うものとした。

計算の手順として、フローチャートを Fig. 7 に示す。ここで、くり返し曲げにおける2回目以降の曲げ曲率の考え方として便利的な一手法である等比級数的な減少のさせ方で設定した。計算結果の一例を Fig. 8 に示すが、3回のくり返し曲げで初期特性の異なる棒を目標曲率内に収めることができると可能性のあることが確かめられた。しかし、ここでは省略したが、1回目の曲げ設定曲率が大きすぎると降伏応力の差の影響がとりきれず、逆に小さすぎると初期曲率のバラツキがおさえきれない結果が出た。これは Fig. 6 に示した結果からも理解できる。

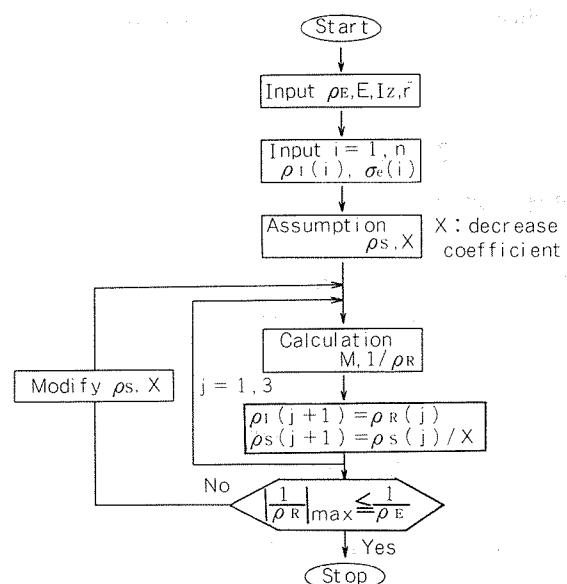


Fig. 7 Flow chart of calculation.

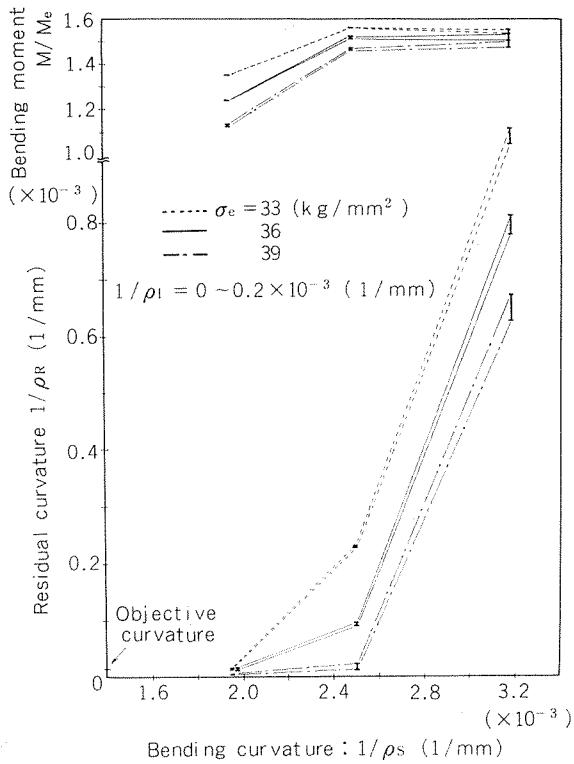


Fig. 8 Effect of repeated bending on residual curvature.

3.4 矯正ノズル設定方法

上記に述べた計算結果に基づいた曲げ曲率を、実際の矯正機において棒に与えることができるのかを検討した。

まず、各矯正ノズル押込量とノズル位置での棒の曲率を計算から求めるためFig. 9に示すモデルを想定した。両端の回転ディスク位置で棒は固定されているものとし、各矯正ノズル位置で集中荷重を受ける連続梁であると単純化して考えた。各部のモーメントの釣合を考え、たわみ角 θ およびたわみ量 Y を(5)(6)式より求め次の境界条件で整理を行った。

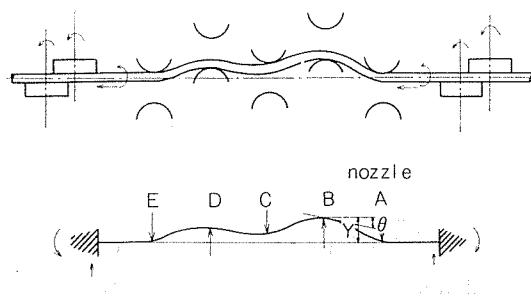


Fig. 9 Calculated model.

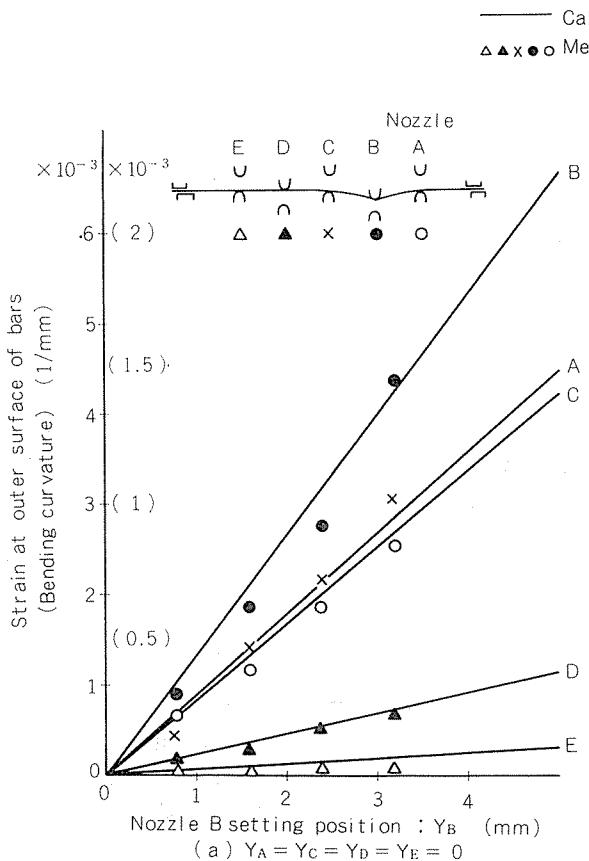
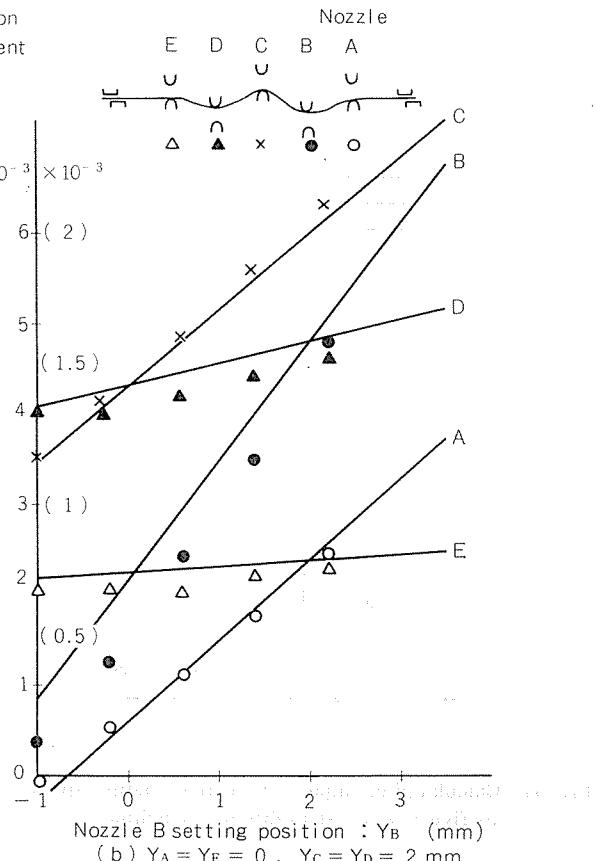
(a) $Y_A = Y_C = Y_D = Y_E = 0$ (b) $Y_A = Y_E = 0, Y_C = Y_D = 2 \text{ mm}$

Fig. 10 Relation between nozzle setting position and strain at outer surface.

- i) ノズル位置A, EにおいてY=0。(材料の取扱い上A, Eノズルは押込みなしとする。)
- ii) ノズル位置B, C, DにおけるYをそれぞれの設定押込量とする。
- iii) 両端部においてY=0, およびθ=0。

$$\theta = - \int \frac{M_x}{EI_z} dx \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$Y = - \int \int \frac{M_x}{EI_z} dx \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで M_x は任意の位置でのモーメントとする。

以上より、各ノズル位置でのモーメントを算出することにより曲げ曲率を求めた。

一方、この計算による矯正ノズル押込量と棒の曲げ量との関係が適切なものであるかの確認をするためコンバインドマシン矯正部にて測定実験を行った。棒のノズル接触側と反対側の棒表面に歪ゲージを貼り、ノズル押込量とノズル位置で発生する歪変化を調べ、曲率と外周歪の関係 $\epsilon = r/\rho$ より換算し、上記計算値との比較をみた結果を Fig. 10 に示す。(a) では、A, C, D, E の各ノズルを原点に固定し、(b) では、A, E ノズルを原点に、C, D ノズルはそれぞれ 2 mm 押込んだ位置に設定して、B ノズルのみ

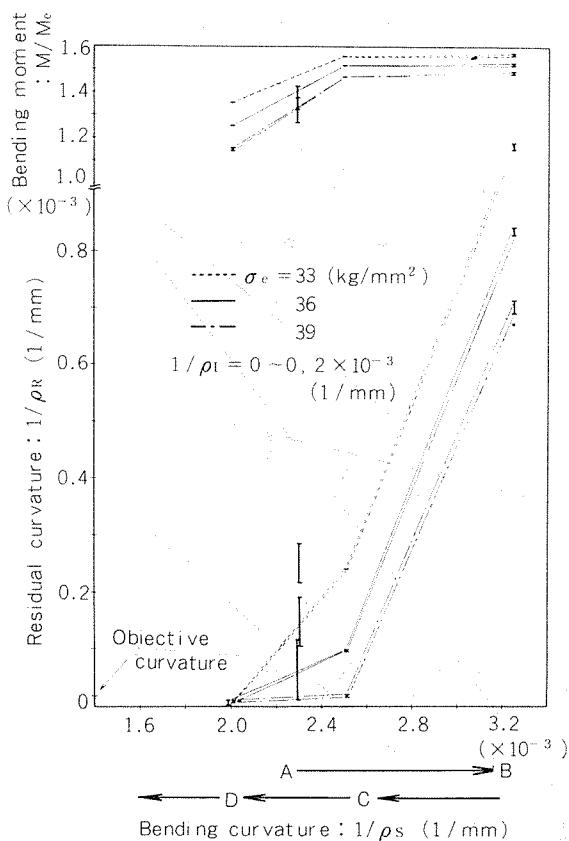


Fig. 11 Calculated example of repeated bending applied to five nozzles straightening machine.

押込量を変えたときの、A～Eの各ノズル位置での歪変化を示したものである。実線は計算によるものであるが、計算値と実測値との間に比較的良い一致が認められる。従って、計画した曲げ設定曲率を与えるためのノズル押込量を、前記提案のモデルでおよそ推定することは可能と考えられる。

3.5 等比減少曲げ設定の矯正機への適用の検討

今まで述べてきた3回のくり返し曲げ計算結果および矯正機でのノズル押込量と設定曲率の関係より、矯正機における効果的3回曲げ設定の可能性を計算により調べた。手順を次に述べる。

- i) 3回の等比減少曲げ計算により、効果的な曲げ設定曲率を求める。
- ii) 矯正ノズルB, C, D位置での曲率が、i)で求める設定になる様に押込量を決定する。
- iii) 各ノズル押込量によるA～Eノズルでの棒の曲率を求める、5回のくり返し曲げ計算を行う。

この方法で計算を行った一例を Fig. 11 に示す。Aノズルでの曲げはBノズルでの曲げに比べて小さく、あまり影響を及ぼしておらず、また、Eノズルでは弾性曲げの範囲内であるため残留曲がりに関係がないため、実質上、B, C, Dノズルでの3回の減少曲げに近い結果が得られた。すなわち、コンバインドマシン矯正機部で3回の効果的な等比減少曲げを行うことができる。

4. 結論

初期特性にバラツキを持つ丸棒を、同時に許容曲がり公差内に収めるための矯正機設定方法の検討を行った。結果を以下にまとめる。

- i) 初期曲率と降伏応力の異なる棒を、3回の等比級数的な曲げ設定曲率の漸減方式で矯正を行えば、残留曲率は目標値内に入ることが示された。
 - ii) 矯正機各ノズル位置での設定曲率とノズル押込量の関係を梁の計算から推定できることが実験的に確かめられた。
 - iii) 多段ノズル矯正機で、等比曲げを行なうノズルに押込量の設定計算が可能であることが判った。
- コンバインドマシン矯正機部において、有効と思われる3回のくり返し曲げ矯正ができることが計算上で得られた。

文献

- 1) 荒木甚一郎、鈴木弘、塑性と加工、13 (1972), 3.
- 2) 益田森治、室田忠雄：工業塑性力学、養賢堂 (1967), 37.
- 3) 荒木甚一郎、塑性と加工、12 (1971), 769.

2次電解におけるニッケルの析出に関する2, 3の考察

横山正義* 林美克*

A Study of the Nickel Deposition in Electrolytic Coloring on Anodic Oxide Films

by Masayoshi Yokoyama and Yoshikatsu Hayashi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

2次電解におけるニッケルの析出に関する2, 3の考察

横山正義* 林美克*

A Study of the Nickel Deposition in Electrolytic Coloring on Anodic Oxide Films

by Masayoshi Yokoyama and Yoshikatsu Hayashi

A mechanism of electrolytic coloring reaction of anodic oxide films in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ solution was investigated by the measurement of the electrochemical reaction and the capacitance.

It was found the darkness of colored oxide films related to the amount of deposited nickel, rather than the electrolytic conditions such as bath voltage, temperature or current wave forms. The reduction of nickel ions occurs at the base of micro-pores at first, and then on the pre-deposited nickel. In this case the sum of over voltages of ionic transfer in the micro-pore and charge transfer reactions was less than 2 volts. Another drop of voltage is mainly caused by the electric transfer in the barrier layer. And the resistance of barrier layer increases because of partial alkalinization in pores at the early stage of electrolytic coloring.

Semi-conductor characteristics of barrier layer were also described under the conditions that ionic reactions did not occur.

1. 緒 言

硫酸水溶液中で化成された陽極酸化皮膜を、ニッケルまたはスズ等の金属塩を含む水溶液中で2次電解処理をおこなう事により着色皮膜を生成する方法は、浅田法、住化法、パイロット法などの名称で工業的におこなわれている。これらの着色は皮膜の細孔中に金属が析出することによっておこることが電顕調査により認められているが^{①-③}、基礎的な電解状態の解明に関する報文は少なかった。

本報では初めて硫酸ニッケル-ホウ酸水溶液中での2次電解着色皮膜の色の濃さにおよぼす要因をしらべ、ニッケルの析出量と色の濃さの関係を示した。ついで、ニッケルの還元析出反応の過電圧に影響するバリヤー層の電気的特性および種々の素反応について調査した。

2. 実験方法

試料にはA1050P-H24材(0.5mm厚×20mm幅×100mm長さ)およびA6063S-T5材(2mm厚×100mm幅×600mm長さ)を用いた。特に電位および容量の測定にはA1050P-H24材を用い有効面積を250mm²とした。また、試料はすべて10wt%水酸ナトリウム水溶液中で60°C、30秒間浸漬

エッチングし、常法に従ってスマット除法・水洗をおこなった。陽極酸化処理は20°C、15vol%の硫酸中1A/dm²の直流定電流電解を基準としたが、電位および容量測定には10Vの直流定電圧電解をおこなった。2次電解処理は80g/l硫酸ニッケル-30g/lホウ酸水溶液、または67g/lアルカノールスルホン酸スズ-70g/lアルカノールスルホン酸水溶液中、直流または交流の定電圧または定電流電解によりおこなった。なお対極はA6063S-T5材が試料の場合はニッケル板を用い、その他の場合は白金板を使用した。なお2次電解処理における試料の電解電位は銅-硫酸銅の酸化還元標準電極を試料表面より5mm位置に設置し入力抵抗10MΩの電位計を用いて測定された値とした。また交流電解時の電解電流波形を三栄測器(株)製電磁オシログラフ(FR301型)で観察した。

2次電解処理において得られた着色皮膜の色の濃さは日本電色工業(株)製色差計(ND101型)により測定したL値で示した。また皮膜中に析出したニッケル量は一定面積の着色皮膜を塩酸水溶液中に溶解し原子吸光光度法で定量分析した。なお金属の析出場所は皮膜断面をEPMAにより分析し確認した。

陽極酸化皮膜および着色皮膜のカソード分極特性を調査するために硫酸ニッケル-ホウ酸水溶液中でボルタングラ

* 技術研究所

ムをかいた。また着色皮膜バリアー層の電気的特性を、皮膜表面に銀を真空蒸着した後炭素板を蒸着面に接触させ、アルミニウムと炭素板の間で電圧を加えた場合の電流値を測定する事により調査した。なお測定における概略図は Fig. 1 に示す。また YHP 製 LCR メーター (4262A 型) を用いて 2 次電解溶液中で陽極酸化処理時間と容量との関係を求めた。この場合の等価回路は R および C の直列等価回路とし 120, 1K, 10K の各周波数で測定した。なお直流電圧は印加せず対極には試料の約 10 倍の表面積をもつ白金板を使用した。

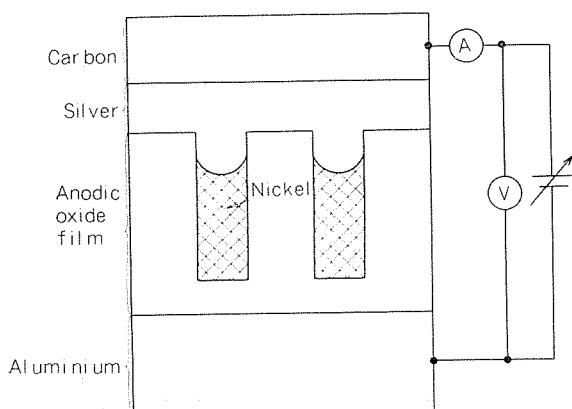


Fig. 1 Schematic figure for the measurement of the V-1 curve of the barrier layer of nickel deposited anodic oxide film.

3. 実験結果および考察

3.1 定電圧電解時の皮膜の着色

2 次電解処理条件と L 値の関係を調査するため A6063-S-T5 材を用いて Table 1 に示した種々の条件で着色処理をおこなった。交流電解着色処理時の電圧、電流波形は Fig. 2 の様な形であった。ここで I_{cp} , I_{ap} は酸化皮膜による容量電流と考えられるが電解処理中顕著な経時変化は認められなかった。 I_{cp} , I_{ap} は、それぞれ試料側がカソード時およびアノード時のピーク電流である。Fig. 3 は 26°C 電解時のピーク電流の経時変化を示した。 I_{cp} , I_{ap} 共 14V 以下では電解中ほとんど変化しないが、18V では電解初期にお

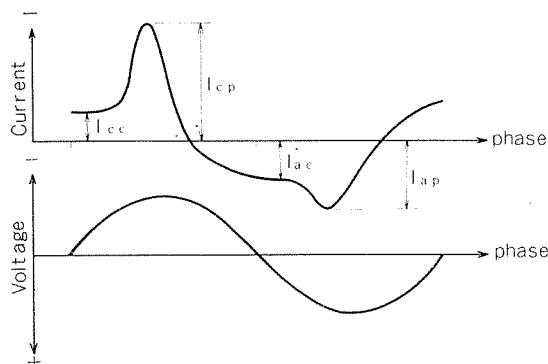


Fig. 2 Schematic representation of current and voltage wave forms in electrolytic coloring of anodic oxide films.

Table 1 Electrolytic coloring conditions in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ solution on anodized aluminium.

	Voltage wave form A.C. D.C.
Bath temperature (°C)	16, 21, 26, 26
Bath voltage (V)	8, 10, 12, 16 14, 16, 18
Electrolytic time (min)	3.5 0.5 1, 3, 5

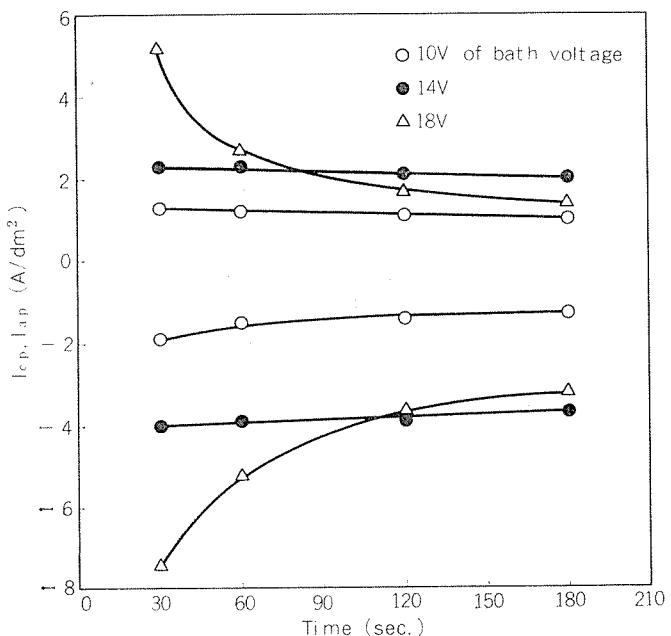


Fig. 3 Peak current density (I_{cp} , I_{ap}) as a function of time in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ solution at 26°C.

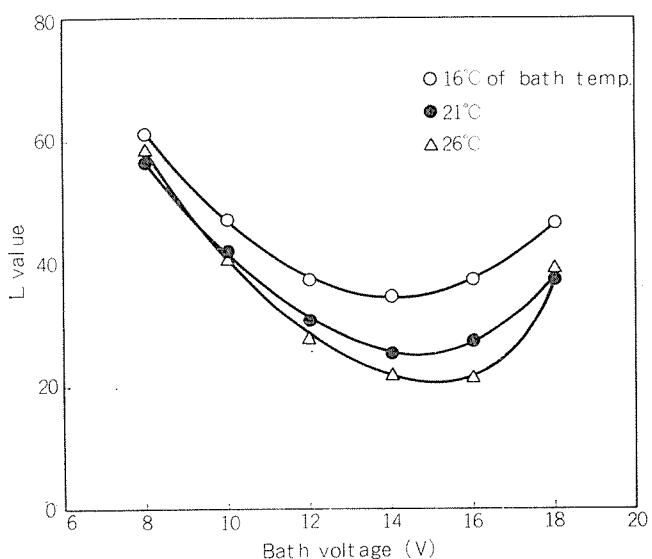


Fig. 4 Effect of bath A.C. voltage on L value. Electrolytic coloring in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ solution on anodic oxide films.

いて急激な減少を示した。浴温度が16°C, 21°Cの場合でも同様の傾向であった。Fig. 4には着色皮膜のL値と電解電圧の関係を示した。L値一電圧曲線は最小値をもち浴温が16°Cでは14V, 26°Cでは15VのところでL値が最小となった。以上の点から2次電解着色処理における低電圧電解と高電圧電解では反応機構が異なり、これがL値に影響を与えてるものと考えられる。また直流電解と交流電解では電解状態に差があることは十分予測される。しかしFig. 5はTable 1の条件で生成した着色皮膜の析出ニッケル量とL値の関係を示したが、これらは析出ニッケル量とL値には一定の曲線関係があることを示している。

以上のことから2次電解着色処理における着色皮膜の濃度コントロールのためには、析出ニッケルの反応を制御する事が重要であると考えられる。

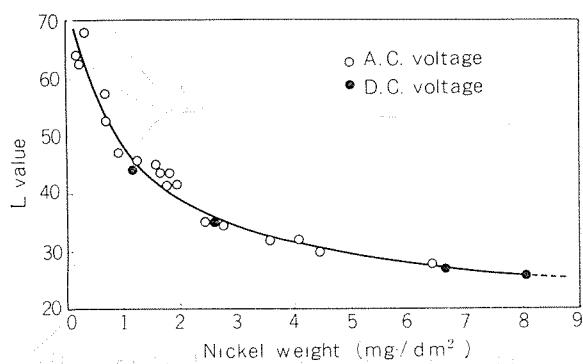


Fig. 5 L value plotted against the amount of electro-deposited nickel.

3.2 バリヤー層の電気的特性

3.2.1 金属の析出場所

Fig. 6はスズ塩を含む水溶液中で2次電解着色処理をおこなった後ニッケル塩を含む水溶液中で着色処理をおこなった皮膜断面のEPMA分析結果であり、Fig. 7はニッケル塩を含む水溶液中処理後スズ塩を含む水溶液中で処理したもの結果である。これらより皮膜の細孔中で金属が析出・成長する場合、すでに析出した金属よりも表層側で還元される事が認められた。この場合金属の還元反応が起る場所は細孔壁部または析出金属上と考えられるが、細孔壁部と仮定した場合は還元反応が皮膜表層側に移行すると皮膜内を流れる電流による電位低下がおおきくなり、定電圧電解においては電流が明らかに経時減少すると考えられる。しかしFig. 3に示した様に着色度のおおきな試料についてはその傾向は認められていない。従って、析出金属の成長段階では金属イオンの還元反応は析出した金属上で起っていると考えられる。なお金属イオンが細孔中を拡散または泳動により運ばれ吸着される場合には皮膜の誘電作用により細孔壁部近傍に吸着されやすい傾向となるため壁部近傍の析出量が多くなると予測される。また2次電解処理中水素イオンおよび水分子の還元反応も起ると考えられるが、これらの物質と金属の還元過電圧の差が2次電解着色時の

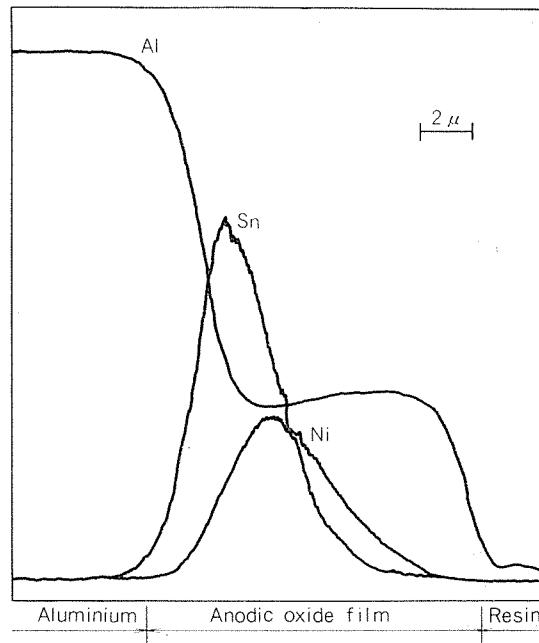


Fig. 6 EPMA analysis of electrodeposited anodic oxide film. Electrolytic coloring of anodic oxide films in $(X-R-SO_3)_2Sn-(X-R-SO_3H)$ solution (I) and in $NiSO_4-H_3BO_3$ solution (II).

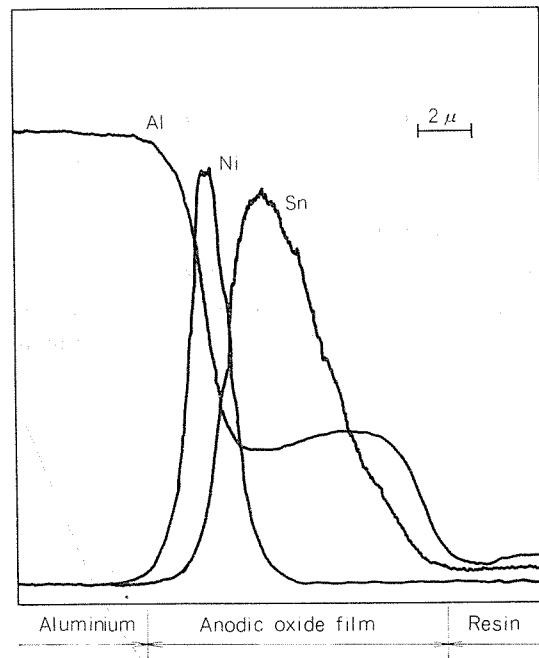


Fig. 7 EPMA analysis of electrodeposited anodic oxide film. Electrolytic coloring of anodic oxide film in $NiSO_4-H_3BO_3$ solution (I) and in $(X-RSO_3)_2Sn-(X-R-SO_3)$ solution (II).

電解電圧に比べ非常に小さいと推測されるため、これらの物質の還元反応は析出した金属上で起ると推定できる。

従って2次電解処理における金属の析出成長段階での還元反応電流はバリヤー層および析出金属を介した電子電流により与えられ、金属の還元析出反応における過電圧はバリヤー層の電子伝導性に影響されると考えられる。

3.2.2 電圧・電流特性

陽極酸化皮膜は種々の水溶液中でダイオード的特性を示す事が認められているが^{4)~6)}、2次電解着色皮膜に関する検討は少なかった。Fig. 8 は陽極酸化皮膜および2次電解着色皮膜の硫酸ニッケル-ホウ酸水溶液中でのボルタングラムを示した。陽極酸化皮膜のボルタングラムは2つのピークが存在し佐藤らが得た結果⁷⁾と同じであったが、2次電解処理後ではFig. 8-Bに示した様にピークの存在は認められなくなった。これらは2次電解着色処理における初期段階と金属の析出成長段階の特性を示していると考えられる。Fig. 8-Aの状態ではニッケルの析出および水素の発生がおこり、同時に水素発生に伴なったアルカリ化による皮膜の変質(ペーマイト化)が起っているものと考えられる。Fig. 8-Bも反応は同様と考えられるが、Fig. 8-Aとの相違は細孔の底部におけるバリヤー層皮膜が変質するか否かである。この変質がバリヤー層皮膜抵抗を増大させ、その結果Fig. 8-Aの様にピーク値が存在する分極挙動を示したものと考えられる。これはFig. 3に示した定電圧2次電解着色処理で高電圧側における初期電流値の急激な減少に対応する。すなわち電解初期においては水素発生が過剰な場合バリヤー層皮膜の変質が進むが、ニッケルが析出した後はその影響が少くなるためである。しかし、Fig. 8-Bで示したダイオード的特性に関する帰属が明らかでないためイオン反応を伴わない状態でバリヤー層皮膜の電気的特性を調査した。結果をFig. 9およびFig. 10に示す。なお測定はFig. 1に示した状態でおこなった。この状態での測定は析出ニッケルを介したバリヤー層皮膜の電子伝導特性を示すと考えられる。Fig. 9 はバリヤー層皮膜がダイオード的特性をもち、またこの特性が電圧走査速度に影響される事を示している。また図中の点線部は表われる場合と表われない場合があり、この原因に関しては不明である。

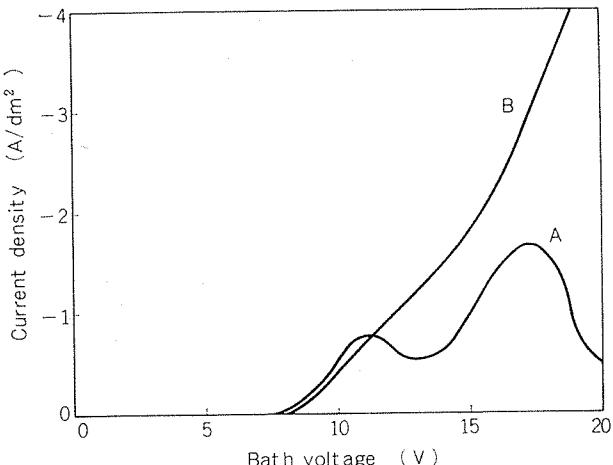


Fig. 8 Voltamgrams in $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{BO}_3$ solution at 1 V/sec. of scanning speed.
A, Anodic oxide film formed in H_2SO_4 solution (film thickness 6 μ).
B, Nickel deposited anodic oxide film.

番電圧を加えた場合にヒステリシス現象が発生する事を示している。図中のC→D→E→Fは0点を通る同一線上にあったが表示する上ですらして描いた。これより、バリヤー層皮膜の電子伝導性はダイオード的特性と抵抗支配的特性を示し、これらはアノードまたはカソード分極によって互いに変化する事が認められる。すなわちFig. 10のA→B→Cではダイオード的特性であり、C→D→E→Fでは抵抗支配的特性である。またF→Aは抵抗支配的特性からダイオード的特性へ変化する領域である。以上の点よりバリヤー層皮膜の電子伝導性はイオン結合的な皮膜状態に影響され、またその状態はカソードおよびアノード分極により配向を伴って変化する事が考えられる。

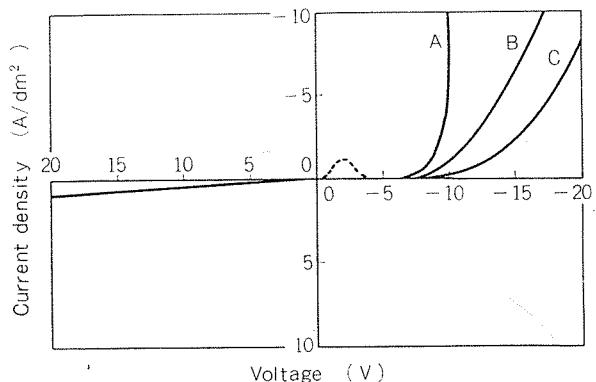


Fig. 9 Effect of scanning speed on V-I curves for the barrier layer of nickel deposited anodic oxide film (film thickness 6 μ).

Scanning speed ; A, 0.05 V/sec.
B, 1 V/sec.
C, 10 V/sec.

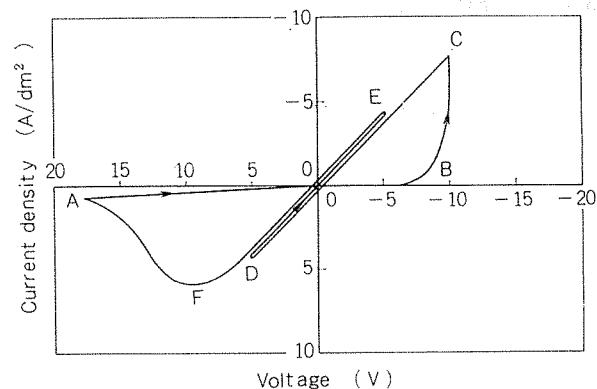


Fig. 10 V-I curve for the barrier layer of nickel deposited anodic oxide film at 0.05 V/sec of scanning speed.

3.3 2次電解着色時の過電圧

電極反応の過渡現象を解析する方法として定電流電解による電位測定法がしばしば用いられる。Fig. 11は定電圧で化成した各種皮膜厚さの陽極酸化皮膜を硫酸ニッケル-ホウ酸水溶液中で1 A/dm²の定電流電解をおこなった時の電解電位の経時変化を示した。通電直後は抵抗分極(η_R)による電解電位の急激な立ち上がりがみられる。通常の場合

Table 2 Kinetic Parameters of electrolytic coloring (unit V).

Anodizing time (min)	η_R	$\eta_{(Ni,H_2)}$	$\eta_R + \eta_{(Ni,H_2)}$	$\eta_{t(e)}$	Color
0.17	1.6	—	1.6	—	transparent
1	3.9	—	3.9	—	light yellow
5	4.9	—	4.9	—	transparent
7.5	6.8	0.7	7.5	—	very light bronze
10	6.8	1.8	8.6	—	light bronze
20	6.8	1.9	8.7	—	dark bronze
30	6.8	2.0	8.8	20	light bronze

は電気2重層の充電過程がつづいて認められるが、ここでは明確ではない。電解開始後15秒以内ではじまる電解電位の立ち上がり(η_R)は水素発生およびニッケルの析出反応のための拡散過電圧と電荷移動過電圧の和と考えられ多孔質層厚さと共に増加する。

10V・7.5分皮膜では-7.5Vで電位が最小となり以降単調増加するが、これは細孔内でのニッケル析出場所が電解の進行につれて底部から表層側へ移行し、孔中での拡散における電位降下が小さくなること、およびFig.10で示した分極によるバリヤー層皮膜の抵抗が変化することによると考えられる。10V・20分皮膜では-8.7Vで電位が一定となるが、これは電解状態が定常状態を保つためと考えられる。一方10V・30分皮膜ではバリヤー層皮膜の変質による電子の皮膜内移動抵抗の増加が起り約15秒後に電位のおおきな

上昇がみられる。これ以後の段階での着色は、わずかしかおこらない状態となる。これは、電解電流が電子電流とイオン電流の和であり、ニッケル析出時には電子電流が大部分を占めるが、10V-30分皮膜では電子抵抗が大きくなり、電位の低下がおこるために相対的にイオン電流が大きくなり、ニッケルの析出速度が遅くなるためと思われる。

Table 2には各素反応の過電圧を示した。ここで $\eta_{(Ni,H_2)}$ は水素発生およびニッケルの析出反応のための拡散過電圧と電荷移動過電圧の和である。ここで η_R は電解時間と共に増加するが、7.5分以上では-6.8V一定の値を示している。すなわち電解時間が7.5分未満と以上ではバリヤー層皮膜の状態が異なり電子移動に影響を与えるダイオード的特性に変化があると考えられる。Fig. 12はLCRメータによる硫酸ニッケル-ホウ酸水溶液中での厚さの異なる陽極酸化皮膜の容量成分測定結果を示した。容量は電解時間5分の皮膜までは単調増加傾向にあったが、7.5分皮膜で急激な低下を示し、以後膜厚の増加につれて大きくなった。皮膜のこの様な容量変化は多孔質の増加による表面積の増大だけでは説明できず、バリヤー層皮膜の状態変化を考慮

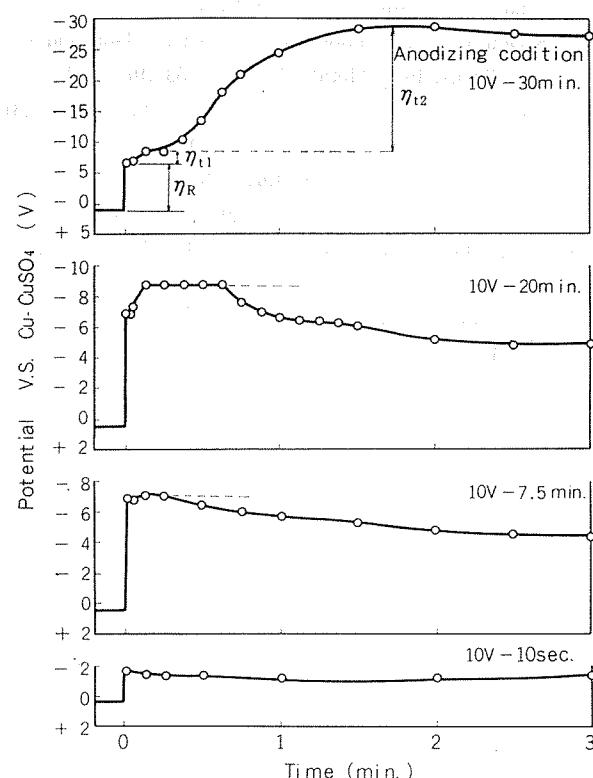


Fig. 11 Galvanostatic measurement of anodic oxide films at current density 1 A/dm² in NiSO₄-H₃BO₃ solution.

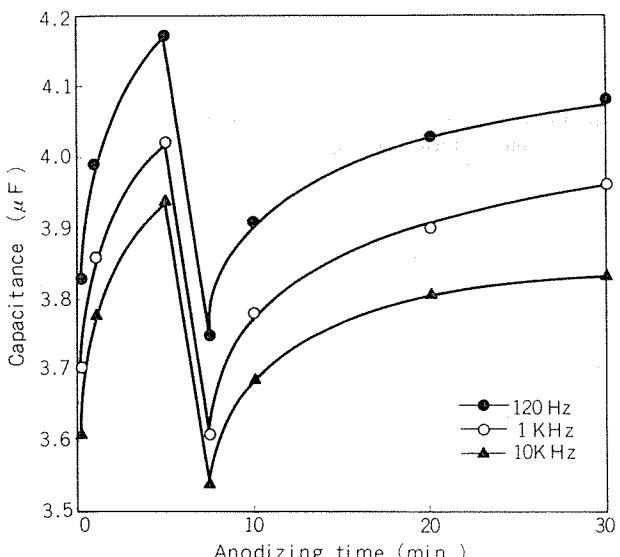


Fig. 12 Change of capacitance of anodic oxide films in H₂SO₄ at 10V.
Measured in NiSO₄-H₃BO₃ solution.

する必要がある事を示している。この点に関しては現在のところ不明であるが、一般に陽極酸化皮膜がpin接合の特性をもつと言われており^{8),9)}、著者らの実験結果においてもFig. 9およびFig. 10に示した様にこの傾向が認められている。ここでいう誘電体*i*層は陽極酸化処理過程においてその過電圧と対応して生成すると考えられ、またこれは多孔質層の誘電特性に影響される事は容易に推測できる。したがって初期にできるバリヤー層皮膜は多孔質層を含まない状態であるが、電解時間に伴う多孔質層の成長によりこの影響が増大しバリヤー層皮膜の電気特性が変化する。そしてこの影響は多孔質層がある程度成長すれば以後定常的な状態になるとと考えられる。しかし、通常の2次電解着色処理では比較的厚膜の陽極酸化皮膜が用いられており、安定なバリヤー層皮膜の状態でおこなわれていると考えられる。

Fig. 13は、10V・30分皮膜を定電流で2次電解着色をした場合の状態変化を模式図で示した。(a)は通電直後でバリヤー層皮膜がカソード分極により変化するがニッケルの析出が起っていない状態である。(b)はニッケルの析出が孔内底部で発生するとともに、水素発生反応によるアルカリ化のためバリヤー層皮膜の変質がおこる。(c)の段階ではニッケルの析出速度が遅くなる状態である。

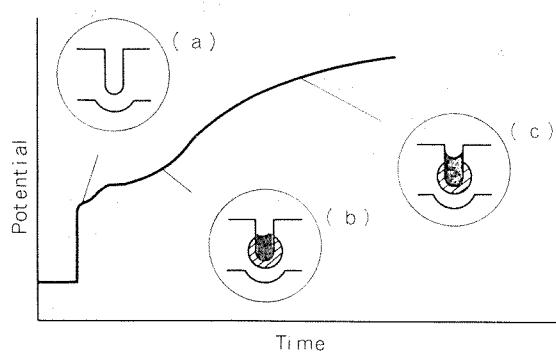


Fig. 13 Schematic figure of reaction stages during electrolytic coloring.

4. 結 言

硫酸ニッケル-ホウ酸水溶液での2次電解着色皮膜の濃さ(L値)はニッケルの析出量とほぼ対応する事が認められた。またニッケルの析出における過電圧を検討した結果以下の結論を得た。

(i) 2次電解着色時のバリヤー層皮膜の電気特性には、ダイオード的特性と抵抗支配的特性を示す状態がそれぞれあり、これらはカソードおよびアノード分極で変化し、またその分極速度に影響される。

(ii) ニッケルの還元析出反応において、孔中の拡散過電圧および電子移動過電圧の和は2V以下である事を確認した。また厚い皮膜を着色する場合には、バリヤー層皮膜抵抗が電解電圧を決定する主要因である。

(iii) 2次電解着色時の金属の初期析出段階では水素発生に伴うアルカリ化によってバリヤー層皮膜の変質が起り皮膜抵抗が増大する。

(iv) LCRメーターによるキャパシタンスの測定から定電圧電解により化成した多孔質皮膜のバリヤー層は一定の構造をもっているのではなく初期の段階では電解とともに状態が変化する。

文 献

- 1) 川合 慧、山際洋一、水沢 正、渡辺 博：金属表面技術，27 (1976)，320.
- 2) L. Sandera: Aluminium, 49 (1973), 533.
- 3) A. S. Doughty, G. E. Thompson, J. A. Richardson and G. C. Wood: Trans. Inst. Metal Finishing, 53(1975), 33.
- 4) 雀部俊樹、秋山明胤、佐治孝：金属表面技術，27 (1976), 531.
- 5) 浅田太平：金属表面技術 21 (1970), 490.
- 6) 黒田孝一：金属表面技術，29 (1978), 315.
- 7) 佐藤敏彦、酒井茂：金属表面技術，29 (1978), 361.
- 8) J. W. A. Scholte and W. Ch. van Geele: Philips Rep.: 8 (1953), 47.
- 9) M. A. Heine and M. J. Pryor: J. Electrochem. Soc., 110 (1963), 1205.

エッジの加熱形態と収束角の影響について*

アルミニウム合金高周波誘導溶接管の製造に関する実験的研究（第1報）

難波圭三**

Heating Form of Faying Edges and
Effect of Convergence-Angle

Experimental Studies on Manufacture of High-Frequency-
Induction-Welded Aluminum Alloy Tube. (Report 1)

by Keizo Namba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

エッジの加熱形態と収束角の影響について*

アルミニウム合金高周波誘導溶接管の製造に関する実験的研究（第1報）

難波圭三**

Heating Form of Faying Edges and Effect of Convergence-Angle

Experimental Studies on Manufacture of High-Frequency-Induction-Welded Aluminum Alloy Tube. (Report 1)

by Keizo Namba

This study has been performed on the heating form of the faying edges to be welded and the convergence-angle at the vee-shape which affects remarkably on the quality of weld in high-frequency-induction-welded aluminum alloy tube with 20mm outside diameter.

The results show that the heating form of the faying edges assumes a kind of flash near the apex of the vee shape. The flash seems to be the part where the high-frequency current converges and short-circuits, and the faying edges are heated most intensively. It is necessary to supply power-input enough to form the flash with sufficient brightness in order to melt the faying edges successfully.

The flash form is significantly affected by the convergence-angle. The angle narrower than 5° causes the unstable flash. It is recommended that the angle wider than 6° should be maintained to obtain the stable flash.

On the other hand, the quality of the weld is, too, affected by the angle. The reasons are the flash form mentioned above and resulting effect of welding cycle time. The same recommendation is offered about the angle to produce the desirable quality.

The angle recommended is wider than that in welded steel tubes.

It appears that the high-frequency-current does not so concentrate at the faying edges resulting from proximity effect in the wider angle. Therefore, it is extremely important to control the convergence angle constantly.

1. 緒 言

ロール・フォーミングによる板から管への製造において高周波の適用は高周波誘導溶接法が最初で、1944年に実用されはじめた。接触子を用いた高周波抵抗溶接法はそれより遅れ、1952年に実用化された。我国においては1960年ころから鉄鋼材料において採用されはじめ¹⁻³⁾、1961年で溶接鋼管のうち電縫管が年産73万トンであったのに対し、1978年で430万トンと約6倍にも増加するに至ったのは、高周波溶接法によるところが大きい。

いっぽう、アルミニウム合金材料でも、管製造における高周波誘導溶接法の適用は、その実施例が紹介されている⁴⁻⁶⁾ように早い。我国においても岡村の報告⁷⁾があるとおり、採用されてからもはや20年に近い。しかし、その溶接管生産量は余りのびず、最近10年間では月産200トン程度と量

的に全く変っていない。材質も純アルミ、3003、5052合金のみで変化がなく、用途もテレビ・アンテナ、折りたたみ家具、手すりなどの軽量器具に限られ、質的にもほとんど変りのないまま、今日に至っている。その理由は主に溶接部の品質と信頼性が欠けることに起因し、またアルミニウム合金管の多くが、容易に押出、引抜き加工によって、製造されうることにもよう。

しかし最近生産性、歩留り向上そして生産コストの低減の点から押出、引抜き加工性の悪い、しかも非常に高度の技術を要する管の製造法の再検討が必要となっており、種々の皮材をクラッドした多重管、構造用高力合金のAl-Zn-Mg-Cu系、高Mg系管などが、その対象例としてあげられる。この代替として、高周波誘導溶接法を用いたロール・フォーミングによる管製造法の採用は、高速度であるが故に、生産性が著しく改善でき、とくに多重管では、歩留りの向上が顕著で、皮材比率の均一性、皮材と芯材の高い接着性などの品質向上も期待できるという点で大いに有

*溶接学会誌、49 (1980), 668 に一部発表

**技術研究所

望視できる。

したがって、接合不良などの欠陥のない、そのことが非破壊試験で保証され、押出、引抜管と同等な性能のある、高い品質と信頼性を有した溶接部をもつ高周波誘導溶接管は、押出、引抜管と損色なく実用に供することができ、その製造は工業的に非常に大きな価値を持つものと考えられる。

本研究は、以上の観点から、その対象を前述の2者に限り、高品質な溶接部で、内面ビードをも除去した高周波誘導溶接による溶接管について検討したものである。すなわち多重管としてはろう材をクラッドした、しかも溶接後引抜加工するため低耐力としたBA11合金をとりあげ、構造用管には高Mg系の逆に高耐力とした5083合金をとりあげた。そしてこれらより外径20mm、肉厚0.8mmの中細径薄肉の、肉厚外径比0.04と比較的低い溶接管の製造に関して実験的研究を進めた。

さて高周波誘導溶接法を用いて、ロール・フォーミングにより管を製造する場合、造管条件としては供試材料も含めて成形、溶接、ビード除去、矯正、定尺切断の6条件があげられ、いずれも欠くことのできない非常に重要な条件である。

このうち溶接部の接合状態に言及すれば、影響する溶接条件は、加熱、加圧の2条件に大別できる。さらに前者は、造管速度、収束角、高周波電流導入条件、発振管入力条件、スケルプ、エッジ状態、後者はスクイズ・ロールの構造、カリバー形状、加圧状態、スケルプ、エッジ状態などの要因から、それぞれ構成され、これらの要因のうち一部は、各種の因子に細分化される。

しかし、この場合、各要因は完全に独立しているのではなく複雑に関連しあっていることに考慮が必要である。しかもロール・フォーミングの成形条件とも密接に関連している要因もあり、溶接条件は非常に広範囲で多岐にわたっている。

これらについて過去の報告を概括すれば以下のようになる。アルミニウム合金に関しては本研究の対象材での報告は見当らず、前述の文献^{4~6)}でも実施例のみで、わずかに岡村⁷⁾による、造管速度、発振管入力条件、スクイズ・ロールによる加圧力の影響の報告が見受けられるにとどまる。いっぽう鉄鋼材料あるいは一般論として、収束角^{8~13)}高周波電流導入条件^{8~10, 14, 15)}発振管入力条件、^{1, 2, 10, 11, 16~19)}エッジ衝合面間の断面形状^{1, 2, 10, 16~20, 21)}スクイズ・ロールの加圧状態^{1, 2, 9, 10, 16, 17, 20)}などに関して多くの報告がある。しかし各要因単独の影響に関する報告がほとんどで、これらの関連性について具体的に検討している例は少ない。しかもその構成因子も不明で、観察、測定方法、評価基準の確立されていない要因も多く見受けられる。成形条件も、スケルプまでの成形過程の検討^{1, 22~27)}に限られて、溶接部の接合状態との関連性はほとんど報告されていない。

本研究では、BA11合金と5083合金管の製造に当って、高品質な信頼性の高い溶接部を生むに有効な溶接条件を求

めるとともに、以上の点から、その要因、因子を詳細に検討し、相互の関連性、さらには成形条件の影響なども明らかにしようとした。

次に欠陥のないことが保証される点に言及すれば、内面ビードを除去して非溶接部と同等の平滑な溶接部を得ることはきわめて重要である。そのことによって溶接部の非破壊試験が可能となる。しかも管性能が向上し、加工時の制約もなくなることが期待できる。

内面ビード除去器具については、すでに数件の特許があり^{28~32)}、実用化されている例^{1, 3, 9, 33)}もある。しかし、本研究の場合のように外径20mmの中細径管への適用例は少なく、アルミニウム合金では見当らない。しかも内面ビードが管性能におよぼす影響についての報告はほとんどない。

以上の点から、本研究では、内面ビードの削除による除去方法について実験的検討も行った。同時に、内面ビード除去の有無による管性能への影響について明らかにしようとした。

さて、溶接されるエッジのうける加熱、溶融、加圧、溶接という一連の溶接行程を考えるといずれの管においても、まず検討されねばならないのは、その加熱である。すなわち、いかにエッジを集中的に所定の温度まで加熱し、その温度を保持したままで加圧点へ送りこむかである。これはエッジにおける高周波電流の集中と収斂、短絡による加熱形態を検討することであり、影響する要因として第1にあげられるのは、前述の収束角の大きさである。

これらの観点から本報ではエッジの加熱形態を明らかにするとともに、収束角との関係を検討し、その溶接管から接合不良のない優れた溶接部の得られる収束角を求めた。

2. 実験材料および実験方法

2.1 実験材料

実験材料は5052-H12合金でTable 1に化学成分、Table 2に機械的性質を、Table 3に寸法とその公差をそれぞれ示す。いずれも比較的造管が容易な点を考慮して選定し、これより外径D=20mm、肉厚t=1mmの溶接管とした。

Table 3に示した造管方向に沿った曲りは定盤に実験材料をのせ、そのエッジに沿ってI型直定規を配置しこれらの隙間を測定して求めた。このときエッジの一端が直定規に沿って他端が沿わない場合と、両端が沿って中央部に隙間を生ずる場合とがあり、それぞれTable 3にはE、Cと表示した。いずれも長さ2mにつき測定した。また実験材料断面のエッジにおけるカエリなどは、その断面を20倍に拡大して測定した。Fig. 1に一例を示す。

2.2 実験装置

管成形装置の構成はFig. 2のとおりである。まず成形部門は上下ロール・スタンド#1~7の7段（この内、#1~3はブレーク・ダウン・パス・ロール、#4~7はフィン・パス・ロール）、サイド・ロール・スタンド7段からなり、後者は#1~3間に12S、13S、#3~4間にC1~C3、#4~

Table 1 Chemical compositions of test material. (wt%)

Mg	Cr	Mn	Si	Fe	Cu	Zn	Ti	Al	Remark
2.5	0.26	0.01	0.08	0.26	0.01	0.01	<0.01	Bal.	A5052

Table 2 Mechanical properties of test material.

Tensile properties			Vickers hardness (load, 50g)
Tensile strength, σ_B (kg/mm ²)	Proof stress, $\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	Elongation, δ (%)	70.8 ~ 74.0
24.7 ~ 24.9 24.8	20.9 ~ 21.0 21.0	8 ~ 9 9	71.2

Table 3 Dimensions of test material. (mm)

Thickness	Width	Lateral bow/2M	Edge burr
+0.02 1 -0.025	61.5	$E = 1.5 \sim 2$ $C = 0.3 \sim 1.5$	0.05 ~ 0.15 0.10
	-0.1		

6間に45S, 56Sとそれぞれ配置されている。その後溶接部門があり、シーム・ガイド (SG) ロール、誘導加熱コイル (IC) およびスクイズ (SQ)・ロールからなる。SQロール以降は外面ビード切削部、冷却部が続き矯正部門のサイジング・ロール・スタンド、ターカス・ヘッド・ロール・スタンドからカット・オフ・マシンとなる。主な成形ロールによるフラーをFig. 3示す。成形方法はボトム・ライン・コンスタントでエッジとサーキュラーベンディングを併用したダブル・レディウス・タイプである。成形中は潤滑剤として約10%濃度のエマルジョンを用いた。

高周波電流発生装置の構成はFig. 4のとおりで、公称出力90kw、発振周波数400kHzで発振回路は陽極同調自励発振方式である。出力は誘導電圧調整器により発振管入力条件を調整して変えられる。

2.3 予備実験による造管条件の選定

実験に際しては種々の造管条件を選定しなければならない。そこで予備実験を行ってこれらを求めた。

まず造管速度は30 m/minとした。

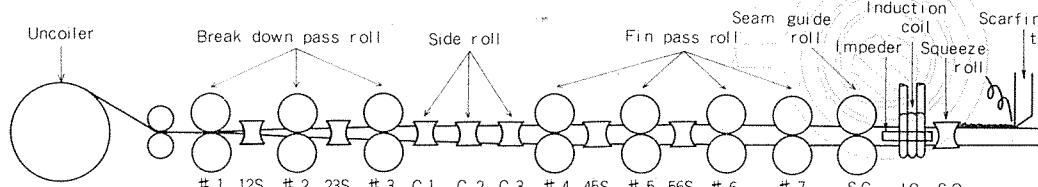


Fig. 2 Schematic illustration of tubing mill. (Ref. 6)

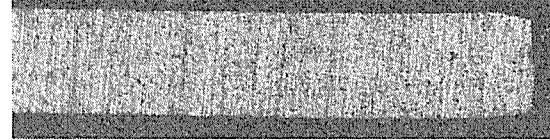
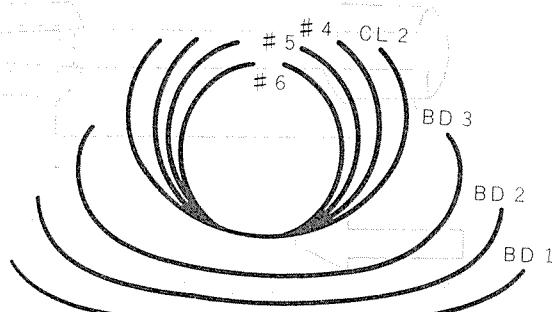
Fig. 1 Cross-sectional view of test material ($\times 20 \times 0.7$).

Fig. 3 Forming flower.

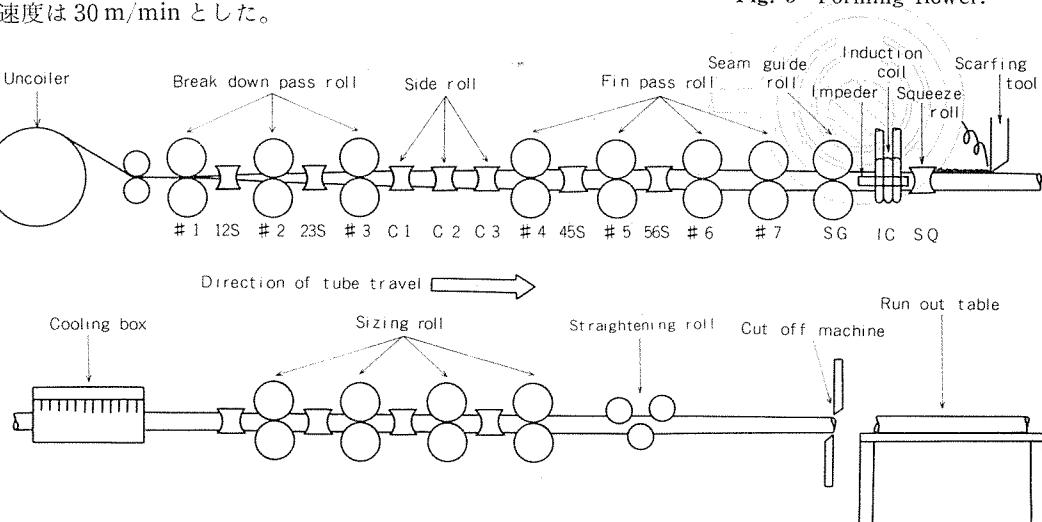


Fig. 2 Schematic illustration of tubing mill. (Ref. 6)

次に高周波電流導入条件を以下のように定めた。Fig. 5 はそれらの定義を示す。

誘導加熱用インダクターはコイル型 (IC) とし、外径 8 mm、肉厚 1 mm の銅管 3 ターンからなり、長さ $l_{IC}=30$ mm である。これらは高周波電流発生装置の変成器とのイ

ンピーダンス・マッチングから定めた。その内径 $\phi_{IC}=29$ mm で効率上、成形されたスケルプ外径にできるだけ近いものとした。造管方向に沿った配置、すなわち誘導加熱コイル IC 先端から SQ ロール・センターの加熱点までの距離 D_{ICSQ} は 42 mm とし、できるだけ SQ ロールに接近させた。造管と直角な断面内での配置すなわち IC 内表面からスケルプあるいは管外表面までの距離 d_{ICt} は 2.5 mm とし、IC とスケルプあるいは管のセンターが一致するようにした。

インピーダーについては以下のように定めた。造管中、加熱されたエッジが一部スパッタとなって飛散し、それが管内に入りこみインピーダーに焼付いて造管不能となることがある。そこでインピーダー・カバーの材質について検討した結果、テフロン材が最適なことがわかった。しかもスパッタ発生部の直下付近にフェライト・コア、FC の冷却用クーラント出口を設け、その先を踊場状にしてクーラ

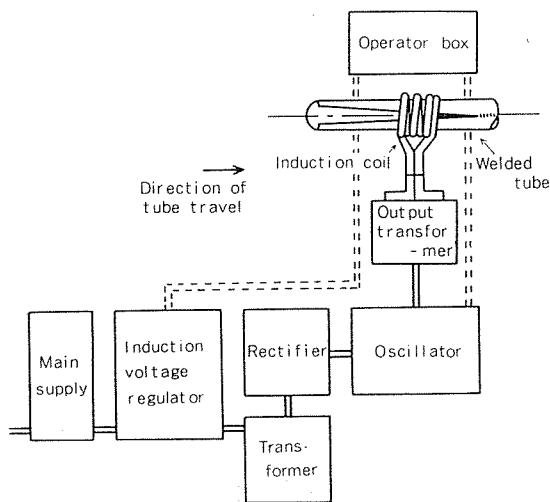
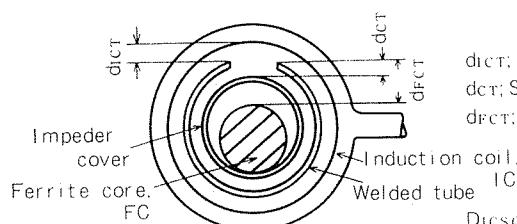
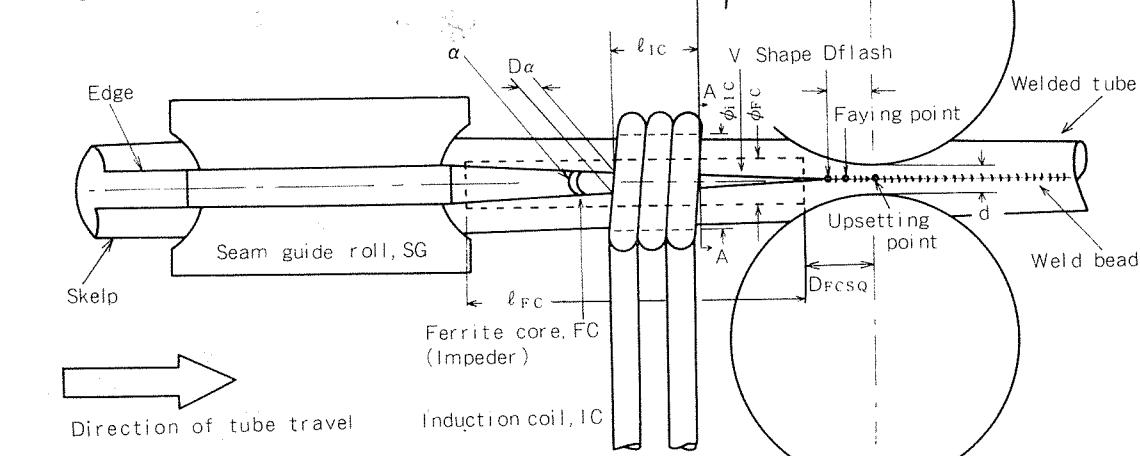


Fig. 4 Schematic illustration of high frequency power-supply.



d_{ICt} : Inside surface of IC to outside surface of tube distance (mm)
 d_{FCt} : Surface of impeder cover to outside surface of tube distance (mm)
 d_{FCt} : Surface of ferrite core to outside surface of tube distance (mm)

— Cross-section of A-A —

- $D_{ICSQ} \times$: Induction coil to squeeze roll centerline distance (mm)
 - $D_{FCSQ} \times$: Ferrite core to squeeze roll centerline distance (mm)
 - $D_{Flash} \times$: Flash to squeeze roll centerline distance (mm)
 - $D\alpha$: Distance between faying edges under IC (mm)
 - α : Convergence-angle (degree)
 - l_{IC} : Length of IC (mm)
 - ϕ_{IC} : Inside diameter of IC (mm)
 - l_{FC} : Length of FC (mm)
 - ϕ_{FC} : Diameter of FC (mm)
 - d : Clearance between top flanges of squeeze roll (mm)
- *measured from upstream

Fig. 5 Definition and nomenclature of neighborhood of Vee-shape.

Table 4 Introducing conditions of high frequency current. (mm)

Item	Induction coil	Impeder (Ferrite core)	
Dimensions	Length, l_{IC}	30	Lengthh, l_{FC}
	Inside diameter, ϕ_{IC}	29	Outside diameter, ϕ_{FC}
Location	D_{ICSQ}	42	$D_{FC SQ}$
	d_{ICT}	2.5	d_{CTR}
			d_{FCT}
			11.5

ントを一部滞留させるようにし、落下していくスパッタを冷却後流出させるようにするのが非常に有効であることを見出した。そこでインピーダーの構造をこのようなものとした*。FCの長さ l_{FC} は IC 直下から高周波電流の短絡点近傍までを十分包括できることと、上記の構造上から 80 mm とした。また、造管方向の配置すなわち FC 先端から SQ ロール・センターの加熱点までの距離、 $D_{FC SQ}$ も同様な理由で 10 mm を選定した。FC 外径、 ϕ_{FC} は効率上および冷却の容易さから 8 mm とした。造管方向と直角な断面内の配置、すなわちインピーダー・カバー(あるいは FC)表面からスケルプあるいは管外表面までの距離 d_{CTR} (あるいは d_{FCT}) は 9 mm (11.5 mm) で、インピーダーをエッジと反対側のスケルプあるいは管内壁に沿わせるようにした時の値である。なお、前述のクーラント量 Q_{FC} は 2 l/min とし、FC が高周波電流によってキュリー点以上に加熱されないことのほかに、スパッタを冷却流出させるに十分な量としている。以上の高周波電流導入条件を Table 4 に示す。

第 3 に加熱条件としては、発振管入力条件のプレート電圧 V_P (KV)、プレート電流 I_P (A) およびグリッド電流 I_G (A) の測定値ならびに $P = V_P(I_P - I_G)$ から算出した入力 P (KW)などをとりあげた。なお、ここでグリッド電流 I_G を減じるのは本装置の構成上、ここに定義したプレート電流 I_P にグリッド電流 I_G が含まれるからである。これらの値は後述のように各収束角に応じてエッジを十分溶融するように選定した。

第 4 として、加圧条件は SQ ロールによるガース・リダクション G.R. をとりあげ、良好な接合状態を得るに要する量として $G.R. = 1.2 \text{ mm}$ となるように選定した。その調整は SQ ロールのフランジ間隔、 d を用いて行った。G.R. は SQ ロール直前のスケルプに粘着テープを貼付して測定した外周から SQ ロール通過直後の溶接管の外面ビードを除去して、同様に測定した値を差引いて求めた。精度は 0.1% 程度である。

最後に外面ビード切削除去に関しても実験し、平滑な切削部が得られ、しかも切屑の除去が容易となるような切刃形状を選定した。

2.4 収束角の調整方法

V 開口部の収束角は Fig. 5 に示したように、スケルプが SQ ロールへ送りこまれるときのエッジ間の角度、 α で示されるがその測定は实际上むつかしい。そこで便宜上 Fig. 5 のように SQ ロール・センターより 72 mm 上流の IC 上流側直下でのエッジ間隔、 D_α (mm) を測定することとした。このとき α は $\alpha = 2 \tan^{-1} D_\alpha / 144$ (度) により算出される。しかし実際は Fig. 5 のようにエッジの衝合点が SQ ロール・センターの加圧点より数 mm 上流側に位置し、また α が大きくなるとその位置が下流側へ少し移行するため、 α はこの算出値と異なる。そこであらかじめ D_α を変えて、Fig. 6 に示したように V 開口部を真上から観察し、 D_α と α の関係を求めておいて、 D_α から α への換算に用いた。

D_α の調整は成形ロール内 #4 ~ 7 のフィン・パス・ロールのフランジ間隔を変えて行なおうとしたが、予備実験から D_α が #7 および SG ロールのフランジ間隔によって著しく影響をうけることがわかった。そこでそれぞれに 1 ~ 3 mm および 3 ~ 5 mm と調整することによって、 D_α をほぼ連続的に変えられるようにした。その範囲は D_α で 4.2 ~ 7.2 mm、収束角、 α では 4.2 ~ 6.4° となる。なお SG ロールでは、このフランジ間隔に応じてそのフィン幅を変えてスケルプ・エッジが十分ガイドされるようにした。また Fig. 3 のフラーは $\alpha = 4.2^\circ$ の場合で、そのほかの収束角では少し異なり、さらに $\alpha > 6.4^\circ$ となると管状の成形が不十分となつたことを付記する。

2.5 エッジの加熱形態とその観察方法

造管が開始され一定以上の発振管入力になると 3.1 項で詳述するように溶接されるエッジの衝合点から数 mm 上流側で点状のフラッシュ(閃光)が連続的に発生はじめる。エッジはこの部分で溶融はじめ 2.3 項で述べたスパッタも火花となって発生するが、まだ十分な溶接には至っていない。さらに入力を高くするとフラッシュは大きくなつて光度も増しエッジも十分溶融し溶接がはじまる。エッジはそのフラッシュ部分に送られるまでは外観的にほとんど変化がなく、その下流側において白熱化しているにすぎなかつた。これは Fig. 7 に示した、後述の高速度カメラ撮影結

*特許 第 949588 号

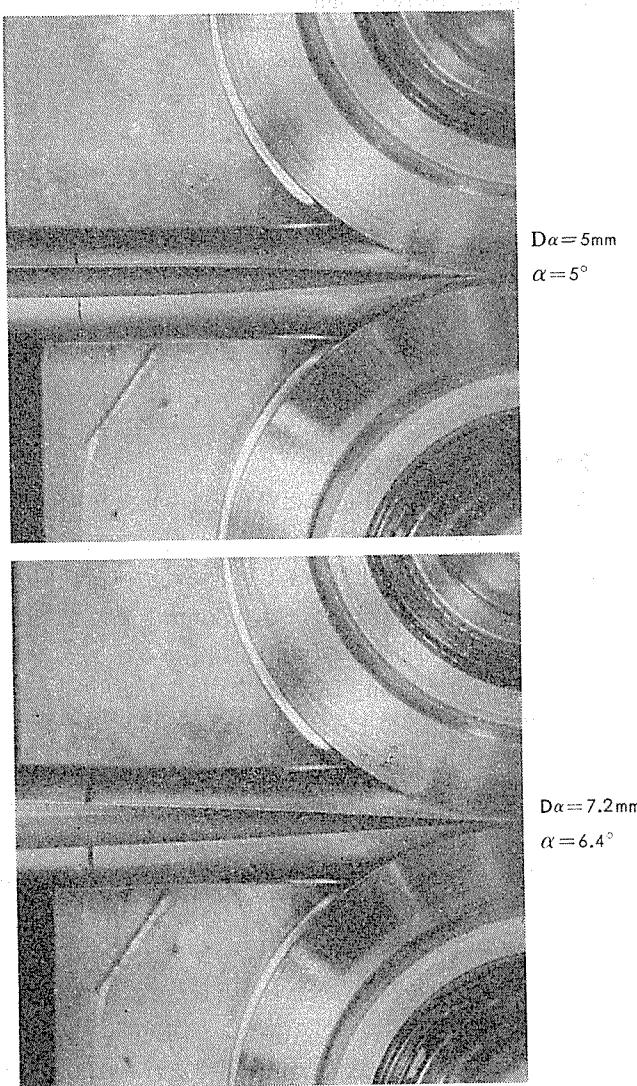


Fig. 6 Vee-shape appearance.

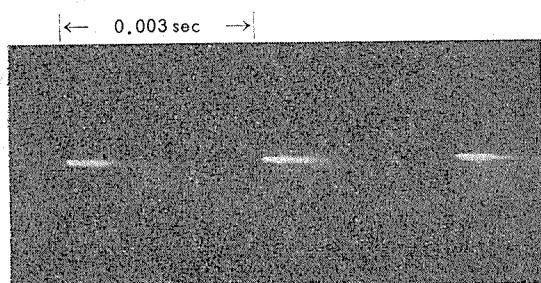


Fig. 7 Heating form.

果の一例からもわかる。このフラッシュ部は高周波電流のエッジにおける集中、収斂および短絡の結果であり、その部分は最大の加熱点であると言える。すなわちエッジの加熱形態とは、このフラッシュ形態であり、これを観察することとした。

その方法は目視と高速度カメラ撮影によった。前者は、Fig. 8に示すようなスケールを用い、フラッシュの位置、形状および動搖状態を観察した。とくに位置にFig. 5に示したようにフラッシュ中央部からSQロール・センターの加圧点までの距離を D_{flash} と定義して以下に用いた。後者はV開口部を真上から撮影することとし、約340駒/secの条件によって行った。

2.6 溶接部の接合状態の判定方法

溶接部の接合状態の判定は外観および断面顕微鏡観察ならびに偏平試験を行った。偏平試験は溶接部を真横にして高さ0.5Dとなるまで偏平し、溶接部の割れの状態を拡大観察や染色浸透液による探傷試験による観察する方法によった。

溶接に際しては2.3、2.5項に述べたように、発振管入力条件としてエッジを十分溶融しうるような、形状の大きい、光度の増したフラッシュが発生するように調整することが必要である。そこで各収束角に応じて、このような入力条件を2~3選定し、得られたフラッシュ形態および溶接部について検討した。同時に同様な大きさ、光度を有したフラッシュを発生させるに要する入力条件を測定し比較検討した。

3. 実験結果

3.1 収束角とエッジの加熱形態

収束角 α とエッジの加熱形態すなわちフラッシュ形態および発振管の入力条件についての結果をTable 5に、 $\alpha =$

Fig. 8 Scale for measuring of D_{flash} .

4.3° と 6.2° におけるフラッシュ形態の高速度写真の一例を Fig. 9 に示す。これらの結果について述べると以下のようである。

$\alpha=4.3^\circ$ の場合に認められるフラッシュはエッジの衝合点から数 mm 上流側すなわち $D_{\text{flash}}=13 \text{ mm}$ からさらに上流側20mm 附近にわたって動きまわり、外観的には Fig. 9 のように多点状や連続的な線上として観察されて非常に不安定である。この形態は発振管入力条件を調整しても変わらない。また Table 5 に示したようにその時の入力条件にも不安定性が反映され、 V_p , I_p , I_g とも変動が激しい。

$\alpha=5.3^\circ$ 程度となるとフラッシュの動搖は少し残るもののかなり安定し、 $D_{\text{flash}}=11\sim14 \text{ mm}$ 程度で、橢円状のフラッシュが得られるようになる。入力条件においては変動がほとんど認められなくなる。

$\alpha=6.2^\circ$ 程度では、Fig. 9 のような橢円状のフラッシュで動搖しなくなりほぼ定位置に生ずる。それは $D_{\text{flash}}=10 \text{ mm}$ 附近で $\alpha=5.3^\circ$ の場合よりも数mm 下流側、すなわち加圧点側に移行する。しかも $\alpha=5.3^\circ$ と同様なフラッシュ形態を生むに要する入力条件は、入力で $P=20.7 \text{ kw}$ から

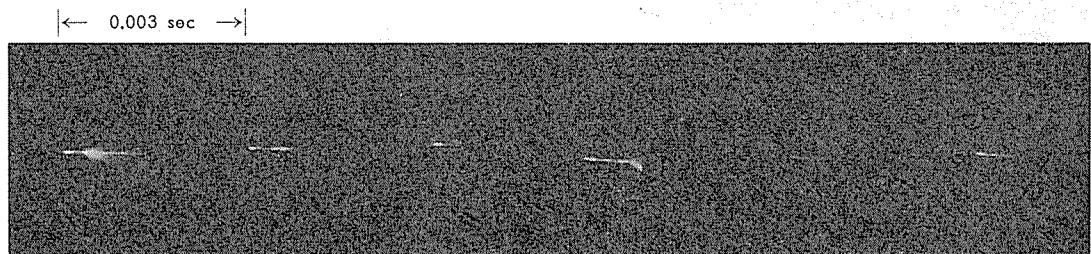
22.5 kw と高くなる。さらに収束角を $\alpha=6.4^\circ$ と大きくしてもフラッシュ形態には差がない。ただし、その発生位置がさらに1mm程度下流側へ移行し入力条件も高める必要がある。

3.2 収束角と溶接部の接合状態

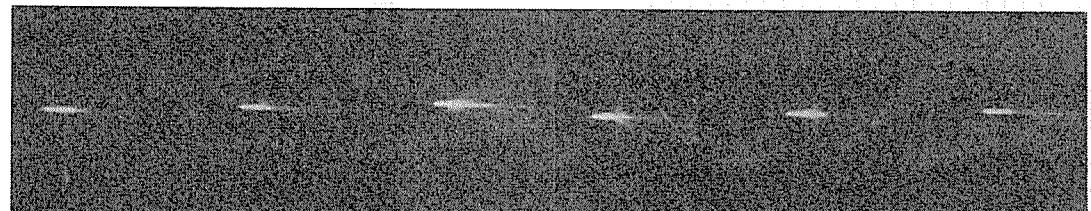
収束角 $\alpha=4.3^\circ$ と 6.2° の場合の外、内面の溶接ビード外観は Fig. 10 のとおりである。外観的には両収束角間にはほとんど差は認められない、しかしこの外面ビードを除去し偏平試験を行うと、収束角によって著しい差が生じた。Fig. 11 に収束角と偏平試験後の割れの観察結果の一例を示す。ここで w として溶接部の位置を明示している。 $\alpha=4.3^\circ$ では線状の連続した、しかも板厚を貫通した割れが発生しており、接合状態が非常に悪い。断続的ではあるが平坦な全く溶融していない状態の破面も認められ、Fig. 12 に示したその断面観察結果からも確認できる。 $\alpha=5.3^\circ$ となるとまだ一部微少割れが生じているが、 $\alpha=4.3^\circ$ に比べてかなり少なくなる。 $\alpha=6.2^\circ$ ではほとんど割れは発生しなくなる。これらの傾向は発振管入力条件を調整しても同様であった。

Table 5 Effect of convergence-angle on heating form and power input conditions.

Convergence angle, α (deg)	Flash form			Power input conditions			
	D_{flash} (mm)	Shape	Stability	Plate voltage, V_p (KV)	Plate current, I_p (A)	Grid current, I_g (A)	$P=V_p \cdot (I_p - I_g)$ (KW)
4.3	13~20	Multi-spot or Line	Bad	7 ~ 7.6	2.8~3.0	0.29~0.30	17.6~20.5
5.3	11~14	Ellipse	Fair	7.7	3.0	0.31	20.7
6.2	10	"	Fine	7.8	3.3	0.42	22.5
6.4	9	"	"	7.9	3.6	0.56	24.0



$\alpha=4.3^\circ$



$\alpha=6.2^\circ$

Direction of tube travel →

Fig. 9 Effect of convergence-angle on flash form.

Fig. 13 はこれらの接合部断面の顕微鏡組織の一例である。 $\alpha=4.3^\circ$ の場合は Fig. 12 に示した全く溶融していない

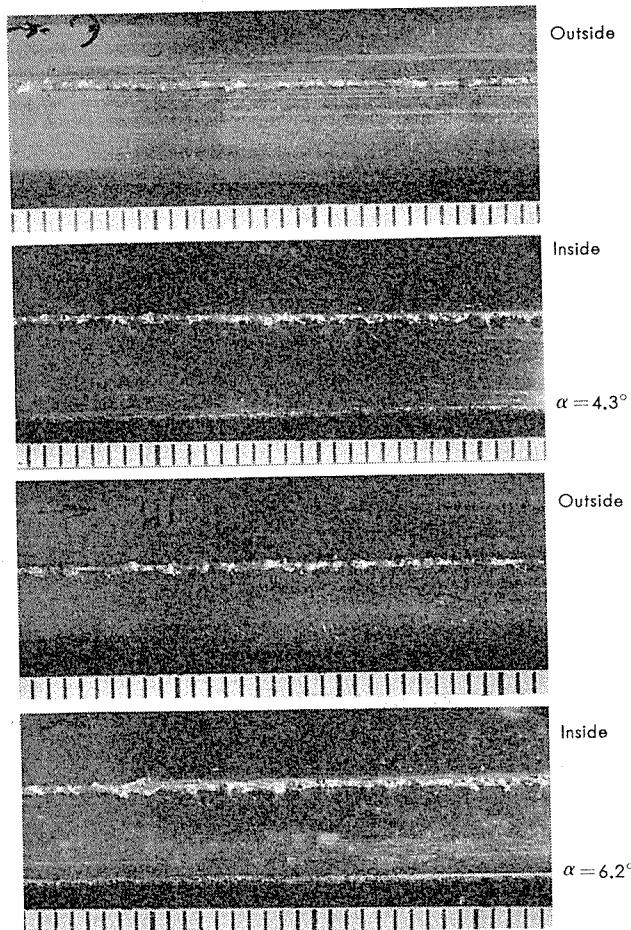


Fig. 10 Effect of convergence-angle on bead appearance.

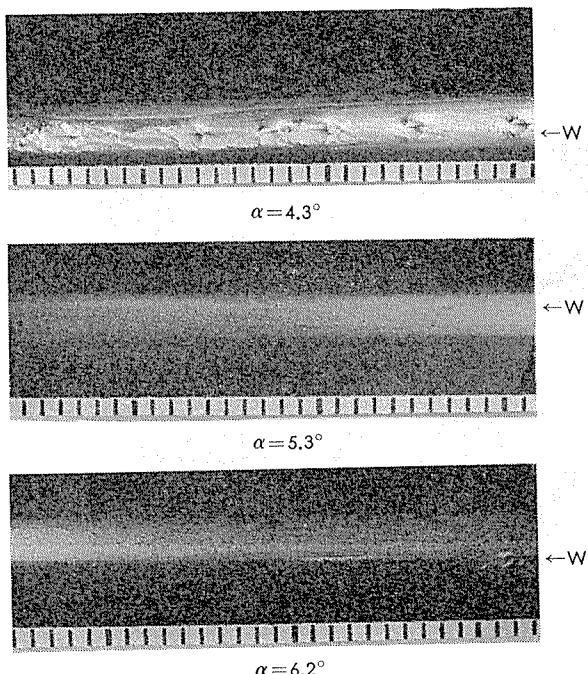


Fig. 11 Effect of convergence-angle on crack appearance of flattening-test specimens.

部分や Fig. 13 に示した外面側のように、溶融してデンドライト組織が発生しているにもかかわらず全く接合されていない部分が多く認められた。しかし $\alpha=5.3^\circ$ や 6.2° ではそのような欠陥は認められず健全であった。ただし両者には溶接金属の幅に差があり、前者では $40\sim50\mu$ 、後者で 30μ 程度と収束角の大きい方がその幅は狭くなる傾向があった。

以上の結果から溶接部の接合状態にも収束角が著しく影響をおよぼしていることがわかり、 6° 以上の角度が必要であると言える。

4. 考 察

溶接されるエッジの加熱形態は鉄鋼や銅合金材料の場合、V開口部で赤熱化したエッジが加圧点へ送りこまれる状態として観察される。これは主として近接効果^{10,34)}のため、高周波電流の集中によってエッジが加熱された結果であると考えられる。しかし本実験では 2.5 や 3.1 項に示したように、エッジには何らの変化も認められないまま、その衝合点から数mm上流側でフラッシュ（閃光）状を呈する結果となった。このフラッシュは発振管入力が低いときは点状で高入力になるにしたがい大きくなり光度を増し、エッジも十分溶融されるようになる。

その発生部は高周波電流の収斂、短絡する点でエッジの最大の加熱点と考えられ、その位置はエッジでの電流密度 i_f 、その電流が収斂、短絡できるエッジ間隔、 D_f の両者か

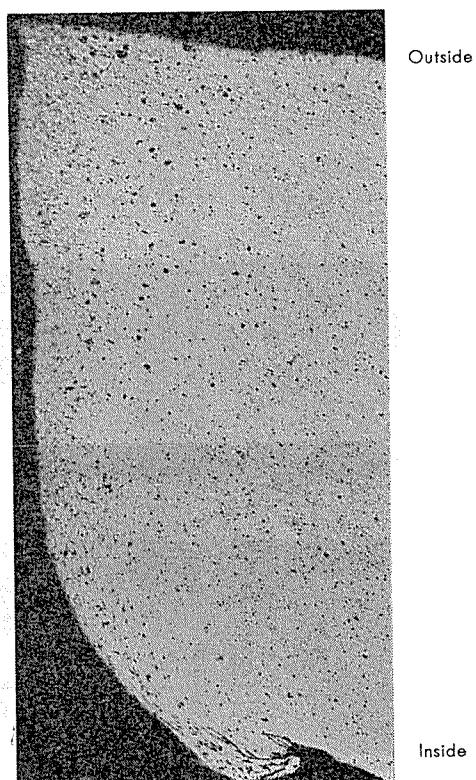
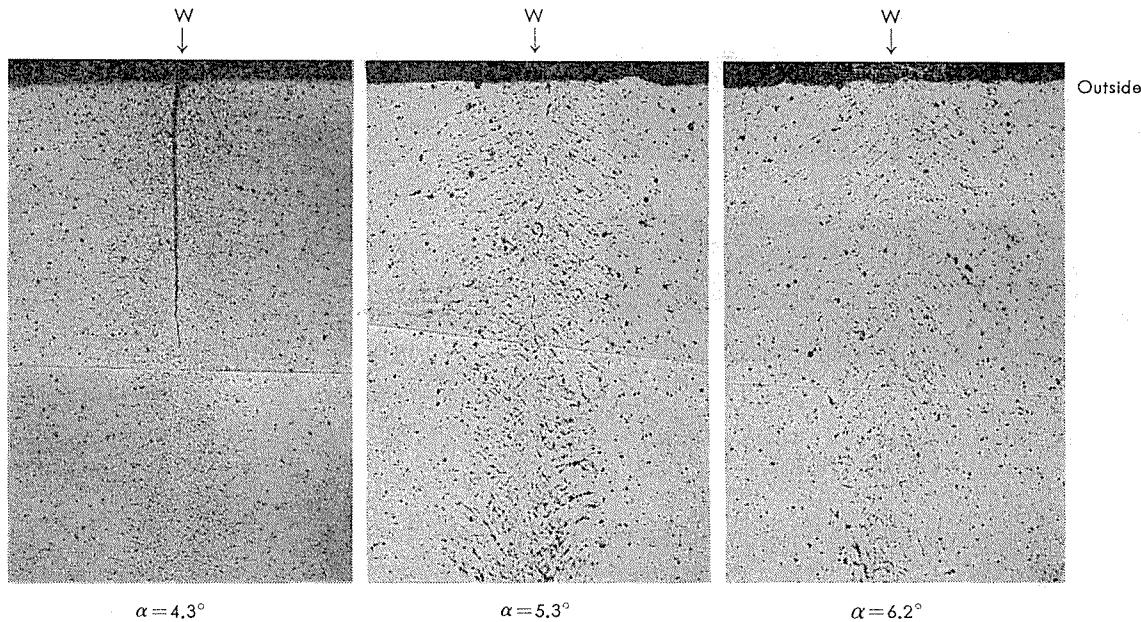


Fig. 12 Cross-section of crack of flattening-test specimen, where $\alpha=4.3^\circ$ ($\times 100$).

Fig. 13 Effect of convergence-angle on micro-structures of welds. ($\times 100 \times 0.9$)

ら決められる。とくに高周波のためエッジ間のキャパシタンス $X_{C\infty} D_f$ が非常に重要となり、 D_f への依存性はより大きいと考えられ、また近接効果^{10, 84)}も考慮する必要がある。Table 5 や Fig. 9 に示したように、フラッシュ形態が収束角によって著しく影響をうけるのはこれらの結果である。すなわち、収束角が 4°付近と小さい場合、 D_f の造管方向に対する変化率 ΔD_f 、さらには近接効果の結果 i_f の変化率 Δi_f も小さくなり、不定位置で収斂、短絡しやすくなり不安定なフラッシュとなる。この現象は Martin¹⁰⁾ の指摘する arcing が造管方向の広い範囲にわたって発生している結果であろう。しかし鉄鋼材料では 4°程度の収束角が実用されている¹²⁾。この差はアルミニウム合金の単位体積当たりの溶融熱量が鉄鋼材料のおよそ 0.3 倍程度ですむため、エッジが容易に溶融状態となり、 D_f が変わって短絡しやすくなることの一因があると考えられる。

収束角が 6°付近と大きくなると ΔD_f そして Δi_f が大きくなるため定位で短絡するようになり、安定なフラッシュとなる。同時に発生位置が下流へ移行する。これはエッジの衝合点が下流へ移行するのに応じて、 i_f 、 D_f 、とくに D_f によって決められる短絡点が下流へ移行するからである。鉄鋼材料ではあるが類似した結果が矢田ら¹³⁾によって報告されている。

またエッジの加熱形態については、やはり鉄鋼材料ですでに青木、芳賀ら¹¹⁾によって詳細に観察、検討されて 3 種類の形態のあることが報告されている。本実験の場合は、フラッシュがエッジの衝合点から上流側に発生している点で青木、芳賀らの指摘する第 2 種の形態に近い。しかしフラッシュの移動は収束角の大きい場合はなく、小さい場合でも非周期的で、しかも溶融金属の移動も認められず、これらの点で青木、芳賀らの結果と異なっていると考えられる。

いっぽう、発振管入力条件も収束角によって影響をうける。しかも収束角が大きくなるとともにこれらを高める必要がある。それは短絡点までの電流経路が長くなるため、誘導コイルから導入される電流の内、V 開口部に沿って短絡点へ向う分流量が少くなることと、その電流経路中で消費される比率が増すためと考えられる。やはり鉄鋼材料で、橋本ら⁸⁾によって同様な傾向が示されている。

溶接部の接合状態も Fig. 11, 12, 13 に示したように収束角に大きく影響される。とくに $\alpha=4.3^\circ$ での接合状態は悪い。これは Table 5, Fig. 9 に示したフラッシュ形態に起因すると考えられる。すなわち高周波電流の収斂、短絡が分散してしまいエッジの加熱不足のため、あるいは十分加熱溶融されてもその位置が上流側によりすぎたため、加圧点へ送られるまでにエッジが冷却してしまうことなどにより、これらは Fig. 11, 12, 13 からも確認できる。 $\alpha=5.3^\circ$ 付近でも Fig. 11 のようにまだ微小割れが認められる。これも、やはりフラッシュの揺動によると考えられる。 $\alpha=6.2^\circ$ 付近になるとほとんど割れなくなるが、それは主にフラッシュの安定性の向上にある。

しかし、以上のはかにも接合状態に影響をおよぼす因子が考えられる。Fig. 14 はアプセット形状を比較するため $t=1.2\text{mm}$ の BA11 合金を $\alpha=5.3^\circ$ と 6.2° にして、本実験と同様な造管条件のもとで得られた管の溶接部外面の観察結果である。これより同一のガース・リダクションであっても、収束角によってアプセット形状がかなり異なるのがわかる。すなわち $\alpha=5.3^\circ$ より $\alpha=6.2^\circ$ の場合のほうがアプセットが高く幅が狭くなり、外観上はガース・リダクションが高くなった場合と同様な傾向となる。収束角が大きい場合は小さい場合に比べてエッジは急熱されやすい¹³⁾。しかも Table 5 に示したように D_{flash} も短い、すなわち加圧点に近い。したがって大きい収束角ではエッジが急熱さ

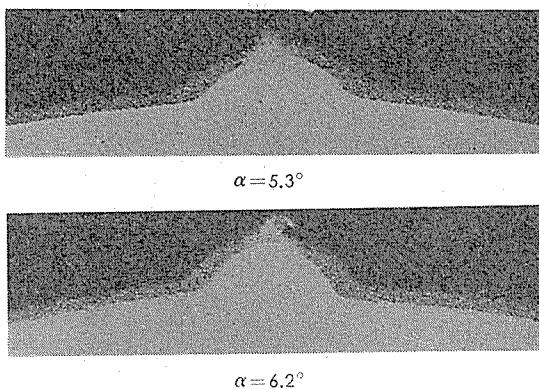


Fig. 14 Effect of convergence angle on upset forms of welds. ($\times 20 \times 0.7$)

れ、溶融後、短時間で加圧、溶接されることになり、円周方向への熱拡散量は少ないと考えられる。その結果、熱影響幅が狭くなつて低い圧縮変形抵抗となる領域が減少したことになり、Fig. 14 のようなアセット形状になるのであろう。すなわちスクイズ・ロールによる加圧力が実質上高くなり、これが接合状態を向上させる一因にもなると考えられる。Fig. 13 の収束角による溶接金属の幅の差もこのことを裏付けている。

さらにはこの加熱、溶融、加圧、溶接という、エッジがうける一連の溶接行程、すなわち溶接サイクルが短時間となるため、加熱、溶融されたエッジに介在物の混入や酸化物の生成などが防止されることも一因として考えられる。

以上のことを総合すれば、優れた接合状態を得るには定位で発生する安定な橢円状の光度の増したフラッシュ形態としなければならず、そのためには収束角を6°以上とすることがまず必要で、発振管入力条件もそれに応じて調整しなければならない。しかもこのとき付加的な効果として、エッジのうける溶接サイクルが短時間となることがあげられ、接合状態を高めるのに有効である。

しかし、この大きい収束角のため近接効果によるエッジでの電流の集中の結果生ずる加熱はほとんど期待できそうになく^{10, 13, 34)}電流の収斂短絡するフラッシュ部での加熱が位置的あるいは時間的にもほとんど唯一のもので、それ以外にはないと考えられる。いっぽう、前述のように、収束角によって発振管入力条件も影響をうける。したがって6°以上の所定の収束角のもとでは常にその角度を一定に保持できるようにし、フラッシュ形態の安定化をはかることがいっそ重要である。

5. 結 言

5052-H12 アルミニウム合金、外径20mm、肉厚1mmの高周波誘導溶接管においてエッジの加熱形態と収束角の影響について検討し、次のような結果を得た。

1) エッジの加熱形態はその衝合点から数mm上流付近でフラッシュ(閃光)状を呈し、ここが高周波電流の収斂、

短絡点で最大の加熱点である。

- 2) フラッシュ形態は収束角に著しく影響をうけ、安定なフラッシュ形態を得るには6°以上の収束角が必要である。
- 3) 溶接部の接合状態も収束角に影響される。これは収束角によってフラッシュ形態が影響をうけるほかに溶接サイクル時間の影響も無視できない。優れた接合状態を得るには安定な橢円状の光度を増したフラッシュ形態としなければならず、そのためには6°以上の収束角とすることがまず必要である。
- 4) 収束角6°以上とは鉄鋼材料の場合と比べて、かなり大きく高周波電流の集中による加熱は期待できそうにない。そのため常に一定の収束角を保持することがいっそ重要である。

文 献

- 1) 鋼材部会钢管分科会報告書、鉄と鋼、第50年(1964), 993.
- 2) 原田芳; 鉄と鋼, 第53年(1967), 641.
- 3) 三瀬真作; 鉄と鋼, 第59年(1973), 1803.
- 4) H. B. Osborn, Jr.; Weld. J., 35 (1956), 1199.
- 5) W.C. Rudd; Weld. J. 36 (1957), 703.
- 6) L.A. Johnstone, et al; British Weld. J., 7 (1960), 238.
- 7) 岡村俊一; 軽金属, 11 (1961), 254, 318, 327, 333.
- 8) 橋本達哉ら; 金材技研報告, 10 (1967), 130.
- 9) W.H. Killan; Proc. Ann. Symp. Am. Soc. Sybernetics, (1969), 47.
- 10) D. C. Martin; Bull. Ser. Welding, Res. Counc. No. 160 (1972), 1.
- 11) 芳賀博世, 青木和雄ら; 溶接学会概要集(1976), 346, 348, 294, 297.
- 12) 中村孝; 第57回塑性加工シンポジウム, (1976), 73.
- 13) 矢田敏夫ら; 溶接学会概要集(1977), 398.
- 14) H. Geisel et al; Schw. u. Schn., 19 (1967), 117.
- 15) 佐藤博明ら; 鉄と鋼, 第63年(1977), 172.
- 16) 伊藤悌二ら; 鉄と鋼, 第50年(1964), 614, 617, 619.
- 17) 村木潤次郎ら; 製鉄研究, 第277号(1973), 10355.
- 18) 東良学ら; 鉄と鋼, 第63年(1977), 233.
- 19) 横山栄一ら; 鉄と鋼, 第63年(1977), 234.
- 20) Yu. A. Medinkov et al; STAL (1960), 355.
- 21) 副島恒夫ら; 鉄と鋼, 第48年(1962), 210.
- 22) 馬場善徳; 住友金属, 15 (1963), 91.
- 23) 鈴木弘ら; 塑性と加工, 10 (1969), 102.
- 24) 木内学; 第57回塑性加工シンポジウム(1976), 9.
- 25) 水谷涉; 同上(1976), 23.
- 26) 中島浩衛ら; 塑性加工講演会概要集(1976), 285.
- 27) 加藤健三; 冷間ロール成形, 日刊工業新聞社(1977).
- 28) U.S. Patent; 3165028, (1965).
- 29) U.S. Patent; 3349212, (1967).
- 30) 特許出願公告; 昭和43-22170.
- 31) U.S. Patent; 3819898, (1974).
- 32) 特許出願公告; 昭和51-3698.
- 33) G.A. Anderson et al; ASM Conf. Copper (1972), 1.
- 34) P.G. Simpson; "Induction heating", Mc GRAW HILL Co, (1960), 28.

MSF 海水淡水化装置におけるチタン管の隙間腐食*

山内重徳** 永田公二***
佐藤史郎***

Crevice Corrosion of Titanium Tubes in MSF Desalination Plants

by Shigenori Yamauchi, Koji Nagata and Shiro Sato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

MSF 海水淡水化装置におけるチタン管の隙間腐食*

山内重徳** 永田公二***

佐藤史郎***

Crevice Corrosion of Titanium Tubes in MSF Desalination Plants

by Shigenori Yamauchi, Koji Nagata and Shiro Sato

Crevice corrosion of titanium tubes in roller-expanding joints has been investigated in connection with the influence of various factors such as NaCl concentration, temperature, pH, surface condition, expanding ratio, tube sheet material, and coupling with metallic copper. It was found that commercially pure titanium tube can suffer crevice corrosion in 4~6% NaCl solutions at the temperatures higher than 60°C, while Ti-0.15Pd alloy tube is free from corrosion up to 125°C. Results suggested that the crevice corrosion of c.p. titanium occurs due to rapid decreasing of pH of the crevice solution followed by the active dissolution of titanium within the crevice. It was also revealed that practical range of pH of a brine and expanding ratio have no significant influence on the crevice corrosion behaviour of c.p. titanium tube, while oxide film on the titanium surface, copper alloy tube sheets, or coupling with metallic copper in the crevice have suppressive or preventive effects on the crevice corrosion. Polarization studies indicated that copper and copper alloys in the crevice can accelerate the reduction of hydrogen ions to cause the passivation of titanium within the crevice.

1. 緒 言

チタンは耐食性、特に海水などの塩化物溶液に対する耐食性に優れているため、各種プラントの伝熱管として用いられている。MSF (Multi stage flash) 型海水淡水化装置もその例外ではなく、最近になって大量のチタン管が使用されるようになってきた。チタン管を MSF 淡水化装置に用いた経験について二つの異なる報告がなされている。その一つは Virgin Islands の St. Croix における 2 基のプラント (各 1.5 MGD) の例である¹⁾。ここでは全面的にチタン管が採用され、それぞれ 1965 年および 1972 年以降腐食のトラブルもなく、成功裡に稼動していることが報告されている。他の一つは、チタン管を熱回収部に用いたところ、稼動 4 か月後に激しい隙間腐食が生じた事例である²⁾。前者の場合チタン管とチタン管板の接合はシール溶接によってなされていたのに対し、後者の場合拡管によりなされていた。そして、後者の拡管接合部において激しい隙間腐

食がみられている。腐食は 88~110°C において生じている。

高温ブライン中のチタンの隙間腐食発生条件については、温度と NaCl 濃度の関係において研究がなされている^{3), 4)}。その結果より、チタンは MSF 淡水化装置において隙間腐食をほとんど生じないものと考えられてきた。しかしながら、いっぽうでは本環境条件において隙間腐食が生ずるとする報告もいくつかなされている。Bohlmann ら⁵⁾は、100~200°C の 1~2 M NaCl 溶液 (pH 5.5~8.7) を用いたループ試験装置において、純チタン製配管、留め金および試料に隙間腐食が生じたことを報告している。また、Fink ら⁶⁾は Wrightsville Beach のテストで、チタン管には腐食が生じなかったものの、加熱器のチタン管板および水室のチタニウムライニングのパッキン面に激しい隙間腐食が生じたことを報告している。このテストのブライン温度は 121°C、pH は 6 であったとされている。さらに、より最近になって、わが国通商産業省工業技術院の大型技術開発制度によるプロジェクト「海水淡水化と副産物利用」において、加熱器入口部のチタン製チャンネルのパッキン面に隙間腐食が生じたことが報告されている⁷⁾。ブライン温度は 100~120°C、pH は 7 であったとされている。

以上のように、ブライン中においてチタンに隙間腐食が

*1978年5月腐食防食協会'78春期学術講演大会(東京)、1978年10月7th International Congress on Metallic Corrosion (Rio De Janeiro) にて一部発表。防食技術に投稿中。

**技術研究所

***技術研究所 工学博士

発生する条件に関して、見解の一致がみられていないようと思われる。そこで、この研究においては、実機装置と同様に管と管板の拡管接合を行なった試料を用いて、隙間腐食の発生条件を NaCl 濃度と温度の関係において調べた。また、純チタンの隙間腐食挙動におよぼす pH、表面状態、拡管率、管板材質および金属銅接触の影響について検討した。

2. 実験方法

市販の純チタン 2 種溶接管（外径 25.4mm、肉厚 0.5mm）および Ti-0.15 Pd 合金溶接管（外径 19.0mm、肉厚 0.7mm）から長さ 45mm の試料を採取した。これらの溶接管は真空焼鈍された条を用いて造管されたものであった。試料表面は硝酸溶液（70ml HNO_3 -30ml HF-900ml H_2O ）により酸洗し、水洗した後 1% NaOH 溶液中で中和し、再び水洗乾燥した。この試料を、やはり酸洗浄を実施した純チタン 2 種管板（外径 60mm、厚さ 32mm、管孔と管の拡管前標準クリアランス 0.2mm）に拡管接合した。見掛けの拡管率は 10% を標準とした。

上記の拡管継手をオートクレーブ内の 4~6% NaCl 溶液中に浸漬し、オートクレーブ内を真空ポンプで脱気した後、所定の温度に昇温させた。 NaCl 溶液の pH は 6 とし、温度は 40~125°C とした。また NaCl 溶液は 1~2 週間毎に取替えた。試験期間は 4~6 週間とし、試験後に拡管継手を取りはずして腐食状況を観察した。以上の試験により、 NaCl 濃度と温度との関係において隙間腐食発生条件を調べた。

また以上の試験のほかに、pH、表面状態、拡管率、管板材質および金属銅接触の影響を調べるために、それぞれ次のような条件についても試験を行った。なお、これらの試験における条件は、特に述べない限り前述のものと同様である。

pH: 9 (NaOH により調整)

管と管板の表面状態：製造のまま（造管のまま）、高温酸化（500°C の空気中で 1 時間加熱）、化学酸化（30% HNO_3 沸騰溶液中に 24 時間浸漬）、塩化物による表面汚染（隙間に飽和 NaCl 溶液を塗布して拡管）

拡管率：5%，15%

管板材質：ネーバル黄銅（JIS C4640）、アルミニウム青銅（ASTM C 61400 および C 63000）

金属銅接触：隙間内接触（隙間に銅粉を塗布して拡管）、隙間外接触（チタン管板の両面に銅板をボルト止め）

3. 結果

3.1 隙間腐食発生条件

純チタンの隙間腐食発生におよぼす NaCl 濃度と温度の

影響を Fig. 1 に示す。4~6% NaCl 溶液中において、隙間腐食は 60°C 以上で発生した。腐食の程度および深さは、温度が高いほど厳しいものであったが、 NaCl 濃度の影響は明瞭でなかった。なお、125°C においては 9 日間という短期間のうちに肉厚貫通寸前の腐食が発生していることが確認された。40~50°C においては隙間腐食は生じなかつたが、隙間内の表面に青い変色が生じた。以上のように、本実験では隙間腐食が発生する限界温度は 50~60°C にあり、これまで報告されているもの^{3), 4)} よりかなり低温度であった。このような差異は隙間構造や表面状態の差によるものであろう。

Ti-0.15 Pd 合金に関する結果を Fig. 2 に示す。本合金には 125°C まで全く隙間腐食が発生しなかった。さらに、本合金管を使用した場合、もうひとつの隙間形成体である純チタン管板にも隙間腐食が発生しなかつた。Ti-Pd 合金は MSF 海水淡水化装置の実用環境において、隙間腐食感受性を有さず、しかも他の隙間形成体が純チタンである場合、その腐食をも防止するものとみられる。

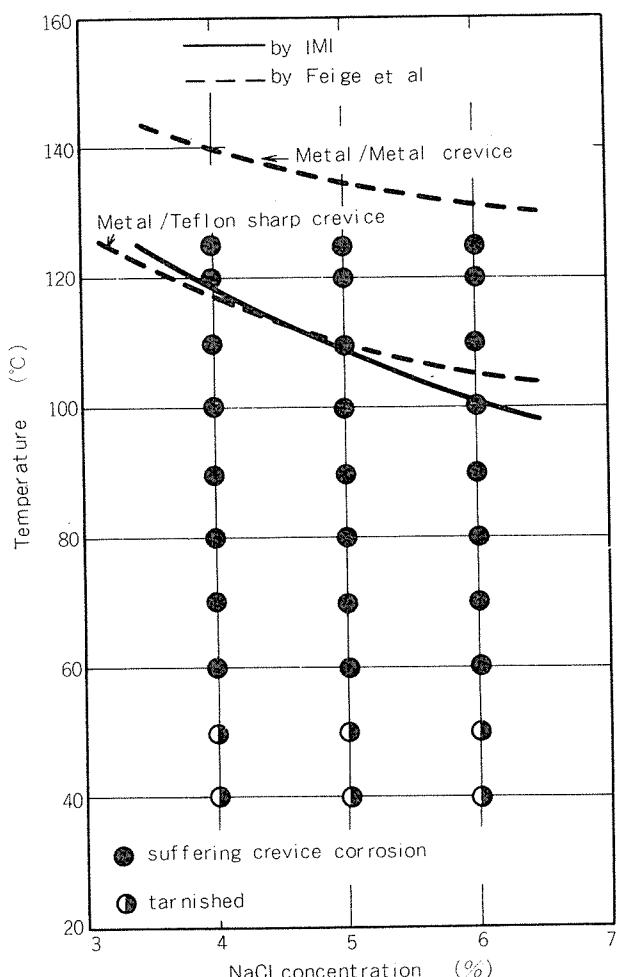


Fig. 1 Effects of NaCl concentration and temperature on the crevice corrosion of c.p. titanium tube. Lines in the figure show the critical conditions by other workers.

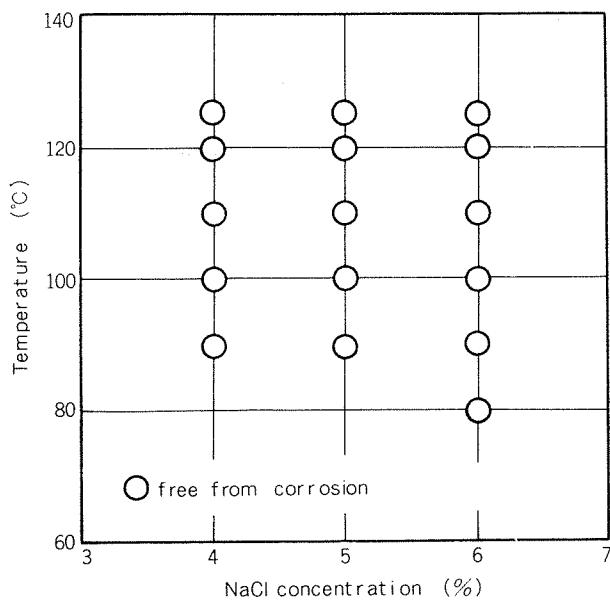


Fig. 2 Effects of NaCl concentration and temperature on the crevice corrosion of Ti-0.15Pd alloy tube.

純チタンに隙間腐食が発生した場合、オートクレーブ内の圧力が上昇した。これは水素ガスの発生によることが、ガスクロマトグラフィー分析によって確認された。試験終了後直ちに隙間内を観察すると、腐食部の周辺には青い変色がみられた。腐食部には青紫色を呈した溶液と沈殿状生成物がみられ、その部分のpHはpH試験紙により約1.0で

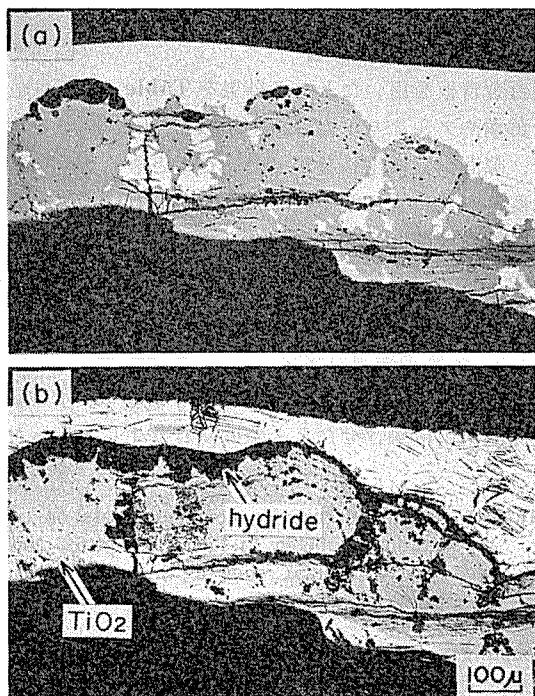


Fig. 3 Cross section of the corroded tube showing oxide in the corrosion pit and hydride layer along the bottom of the pit.
(a) Before etching, (b) After etching.

あることが確認された。腐食部の溶液および沈殿状生成物は、空気中に放置しておくと、黄白色の粉末状物質に変化した。この黄白色粉末はX線回折により、ルチル型TiO₂であることが確認された。

隙間腐食部断面の顕微鏡組織をFig. 3 およびFig. 4 に示す。腐食孔は酸化物 (TiO₂) で満たされていた。孔の底には水素化物の層 (Fig. 3) がみられ、また金属組織内に針状の水素化物 (Fig. 4) が認められることもあった。このような水素化物の存在は、腐食孔の中でカソード反応としての水素イオン還元反応が生じたことを示すものと考えられる。

3.2 純チタンの隙間腐食挙動におよぼす各種要因の影響

3.2.1 pH の影響

pH 6 および 9 のブライン中における試験結果をTable I に示す。pH 6 および 9 のいずれの場合も隙間腐食が発生した。Bohlmannら⁵⁾も pH 8.7 でも腐食が発生したことを報告しており、実用されている範囲において、pH は重大な影響をほとんどおよばさないものと考えられる。

3.2.2 表面状態の影響

種々の表面状態のチタン管に関する結果をTable 2 に示す。酸洗浄を実施した場合には、NaCl 塗布の有無にかかわらず、再現性よく隙間腐食が発生した。製造のままの場合、NaCl 塗布がなければまれに腐食が生ずるのみであったが、NaCl 塗布があれば容易に腐食が発生した。高温酸化および化学酸化を施した場合は、NaCl 塗布がなければ隙



Fig. 4 Cross section of the corroded tube showing the hydride layer and needles at the bottom of the pit.

Table I Results of crevice corrosion tests on c.p. titanium tube in 6% NaCl solution showing the effect of pH.

pH	90°C		125°C	
	Number exposed	Number corroded	Number exposed	Number corroded
6.0	3	3	12	12
9.0	1	1	2	2

Table 2 Results of crevice corrosion tests on c.p. titanium tube in 6% NaCl solution showing the effect of surface condition.

Surface condition		Contamination in crevice	90°C		125°C	
Tube	Tube sheet		Number exposed	Number corroded	Number exposed	Number corroded
Pickled	Pickled	—	3	3	12	12
		NaCl	2	2	2	2
As received	As received	—	2	0	5	1
		NaCl	2	2	2	2
Hot oxidized	Hot oxidized	—	2	0	2	0
		NaCl	2	2	2	2
Chemically oxidized	Chemically oxidized	—	2	0	2	0
		NaCl	2	2	2	2
Pickled	As received	—	—	—	2	2
As received	Pickled	—	—	—	2	2

間腐食が発生しなかったが、NaCl塗布があれば腐食が発生した。隙間形成体のいっぽうのみ酸洗浄を行い、他方が製造のままの場合にも、隙間腐食が発生した。このとき腐食は酸洗浄を施した側（管または管板）のみでなく、他方にも認められた。

以上の結果から、表面の酸洗浄は隙間腐食を加速し、表面の酸化皮膜あるいは不動態皮膜は腐食を抑制するものと

Table 3 Results of crevice corrosion tests on c.p. titanium tube in 6% NaCl solution showing the effect of expanding ratio.

Expanding ratio (%)	90°C		125°C	
	Number exposed	Number corroded	Number exposed	Number corroded
5	2	2	2	2
10	3	3	12	12
15	2	2	2	2

Table 4 Results of crevice corrosion tests on c.p. titanium tube in 6% NaCl solution at 125°C showing the effect of tube sheet material.

Tube sheet	Number exposed	Number corroded
Pure titanium	12	12
Naval brass	3	0
Aluminum bronze C61400	3	0
Aluminum bronze C63000	3	0

Surface condition of copper alloy tube sheets : as cut.

考えられる。ただし、隙間内にNaClの濃縮があるような場合には、このような皮膜が十分な抵抗を示さないこともあるものとみられる。

3.2.3 拡管率の影響

種々の拡管率の場合の結果をTable 3に示す。5~15%の拡管率においていずれも隙間腐食が発生した。拡管率は実用上ほとんど重要な影響をおよぼさないものとみなされる。

3.2.4 管板材質の影響

銅合金管板を用いたときの結果をTable 4に示す。ネーバル黄銅やアルミニウム青銅(C61400, C63000)を用いた場合、隙間腐食は生じなかった。このとき、チタン管の表面は変色を伴わず、銀白色の金属色を呈していた。また、銅合金管板の隙間内表面が腐食を受けた形跡は特に認められなかった。銅合金管板を使用することは、チタン管の隙間腐食を防ぐ方法として有用であると思われる。

3.2.5 金属銅接触の影響

金属銅を接触させたときの結果をTable 5に示す。金属銅を隙間内に接触させたとき隙間腐食は生じなかったが、

Table 5 Results of crevice corrosion tests on c.p. titanium tube in Ti-Ti crevice in 6% NaCl solution at 125°C showing the effect of coupling with metallic copper.

Coupling with metallic copper	Number exposed	Number corroded
None	12	12
Copper in the crevice	3	0
Copper out of the crevice	3	3

隙間外に接触させたときには腐食が発生した。隙間内の銅のみが防食作用を有するものとみなされる。

4. 考察

4.1 チタンの隙間腐食発生条件について

本研究では純チタン管の隙間腐食が60°C以上で発生した。Fig. 1に示したように、この温度は、隙間腐食の発生温度としてこれまでに報告されているもの^{3), 4)}よりかなり低い。このような差異は隙間構造や表面状態の差によるものと考えることができる。

隙間構造と隙間腐食の関係に言及した報告は数少なく、わずかに Feige らの報告⁴⁾および Griess の報告⁸⁾があるのみである。Feige ら⁴⁾によれば、Fig. 1 に示したように、金属/金属の隙間の場合と比較して、金属/テフロンの“Sharp”な隙間の場合腐食発生温度が25°C程度低くなっている。また、Griess⁸⁾はスペーサーを入れることにより隙間にテープを付けた試料を用いて実験を行い、腐食は最も緊密な隙間の部分から発生し、測定可能なほどのクリアランスの部分には腐食が発生しなかったと報告している。しかし、本研究で用いたような拡管接合部を用いて隙間腐食発生条件を調べた報告は見当らない。

拡管接合部の隙間構造を正確に評価することは難しい。拡管加工においては、管が管板孔に押付けられかなり多くの塑性変形を受け、いっぽう、管板は拡管加工の終了時に弾性変形の解放によるスプリングバックによって管を把握する。このことから、拡管接合部の隙間はかなり高度に緊密なものとみなされている。このことは拡管接合による接合面において実用上必要とされる水密性が容易に得られていることからも理解されよう。本研究において拡管接合面に容易に隙間腐食が発生したこととは、実用上水密性を保証し得るだけの高度に緊密な隙間において腐食が生じたことを示すものである。また、他の実験データに比較して、本研究ではこのような高度の緊密性故に腐食発生温度が低くなったものと考えることができよう。この意味で、拡管接合面の隙間がチタンの隙間腐食の面からは高度に苛酷な隙間ということができよう。

上述のことから、実験室的な隙間腐食試験の結果を実地に適用しようとする場合、隙間構造に関する配慮が重要であると考えられる。隙間構造を評価する方法の確立が必要であり、また実験に際して隙間構造の正確な評価と模擬が重要であると考える。

表面状態と隙間腐食の関係についての報告も少ない。Bohlmann ら⁵⁾は、バラツキの大きい試験結果ながらも、焼鈍、陽極酸化、酸洗浄および高温酸化などを行っても隙間腐食挙動に重要な影響が認められなかつたと述べている。一方、Cerquetti ら⁹⁾は陽極酸化および高温酸化を施されたチタンが隙間腐食に対する抵抗を有することを報告している。本研究においては表面状態の影響が極めて大きかった。

すなわち、Table 2 に示したように、酸洗浄を行った場合、隙間腐食が発生しやすく、製造のままの場合試料間のバラツキが認められ、また酸化皮膜あるいは不動態皮膜を有する場合には腐食が発生し難かった。このことから、表面の皮膜は隙間腐食に対する抵抗を有する、あるいは少なくとも隙間腐食開始までの誘導時間を長くする作用を有するものと考えられる。実用に供されるチタン管の表面状態としては、酸洗浄、製造のまま、高温酸化、陽極酸化などがある。上述の結果から見れば、高温酸化や陽極酸化を施した材料は隙間腐食に対して大きい抵抗を有している可能性があり、防食策となり得るものと考えられる。このような材料の隙間腐食挙動を、誘導時間を考慮して見極めることは今後の課題であろう。

4.2 隙間腐食の発生機構について

本研究においては、隙間腐食の特徴として次のようなことが観察された。

- (a) 隙間腐食に伴って水素ガスが発生する。
- (b) 隙間腐食部の溶液の pH は約 1.0 である。
- (c) 腐食部には青紫色を呈した溶液と沈殿状生成物が見られ、これらは空気中で黄白色の TiO₂ に変化する。
- (d) 腐食孔の底には層状水素化物がある。

このうち、(a) は Griess⁸⁾ によっても確認されている。また、Bohlmann ら⁵⁾ は隙間の端から水素ガスが脱け出すことを観察している。(b) もやはり Griess⁸⁾ により確認されている。(c) の事実はこれまでの報告とやや異なる。すなわち、これまで隙間腐食部にルチル型 TiO₂ が詰っているとする報告は多く^{2), 8)}、著者らも先にそのように報告している¹⁰⁾。しかし、上記(c)の事実から考えると、明らかに隙間腐食部においてチタンは Ti³⁺ として溶出しているものとみなされ、これまでの報告においては、乾燥して TiO₂ に変化した後に観察された可能性が強い。(d) の事実は多くの報告者^{2), 5), 6)} によっても確認されている。以上のように考えれば、上記(a)～(d) はこれまでの報告と矛盾するものではなく、隙間腐食の一般的特徴を示すものとみられる。そして、そのいずれもが隙間内において溶液の pH が低下し、チタンが活性態型溶解を生じたことを示すものとみられる。なお、チタンの場合、NaCl 濃度および温度が高くなても不動態保持電流は極端に増大せず⁸⁾、孔食電位は相当に貴である^{11), 12)}ので、隙間腐食開始が孔食によるものとは考え難い。

隙間内溶液の pH 低下の様子を調べるため、2 枚の純チタン板（肉厚 0.5mm、幅 20 mm、長さ 20mm、酸洗浄材）の中央を純チタン製ボルト、ナットで止め、これを 95°C の 6% NaCl 溶液中に漬けた後、隙間内の pH を pH 試験紙により測定した。結果を Fig. 5 に示す。pH は 20 時間後近辺から低下し始め、85～90 時間後に 3.0 になった。なお、この試験では 90 時間経過後まだ隙間腐食が発生していなかった。Fig. 5 の結果から見て、隙間内の pH は極めて容易に低下するものと考えられる。特に、拡管接合部などのように緊密な隙間においては、外部からの酸素拡散や内部で生成し

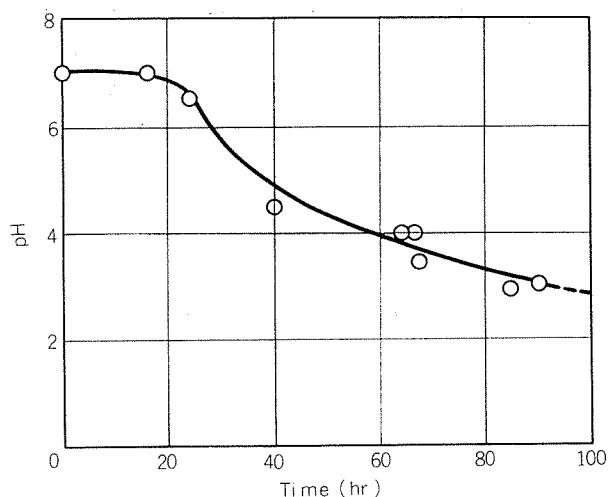
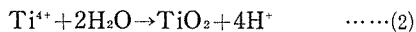


Fig. 5 Variation of pH of the crevice solution.

た H^+ の外部への拡散が制限されたために、さらに速く pH が低下することも考えられる。

以上に述べた観察結果および試験結果に基づいて隙間腐食の機構について考察すると、隙間内のチタンが活性態溶解に至る過程は次の三つの段階に分けられよう。

第一段階：第一段階は隙間内の酸素が消費される段階である。すなわち、緊密な隙間を有するチタンが高温の $NaCl$ 溶液中に漬けられたとき、隙間内では不動態保持電流に見合うだけのカソード反応として溶存酸素の還元が起る。このときに生ずる反応は

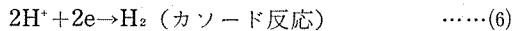
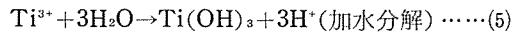
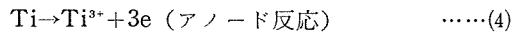


で表わされ、隙間内に溶存酸素が十分に存在する限り pH の低下は起らない。ところが、緊密な隙間の場合外部からの酸素の拡散よりも、(1), (3)の反応が速くなり、隙間内で酸素欠乏が生ずる。この酸素欠乏は極めて短時間のうちに生ずることが試算されている^{8), 10)}。ここで隙間構造と温度の重要性が指摘される。すなわち、幅の広い隙間の場合、元来酸素の絶対量が多いうえに、外部からの拡散も容易であるため酸素欠乏が生じにくい。また、温度が低い場合、(1), (3)の反応が遅くなつてやはり酸素欠乏が生じにくい。

第二段階：第二段階はマクロセルの形成による pH 低下の段階である。隙間内で酸素欠乏が生ずると隙間内の電位が低下し、隙間外部の自由表面との間にマクロセルを形成する。Covington¹³⁾ は酸素濃淡による電位差として 0.1V の測定値を得ている。マクロセルが形成されると隙間内ではアノード反応(1)が生じ、加水分解反応(2)により pH が低下する。カソード反応(3)は隙間外部で生ずる。また、このとき Cl^- は隙間外部から内部へ泳動し、内部で濃縮して pH 低下に寄与する。

第三段階：第三段階は pH 低下により隙間内の不動態皮膜が破れ、活性態溶解を生ずる段階である。このとき隙

間内でチタンは Ti^{3+} として溶出し、また先に述べたように、カソード反応としての水素イオンの還元反応も腐食孔内で生ずる。すなわち、隙間内の腐食孔で起こる反応は、



となる。ここで隙間外部で生ずるカソード反応は必須のものではない。隙間外のカソード反応が寄与するか否かは、外部から腐食孔までの距離に依存する。つまり、外部に近い位置に腐食が生じている場合には、外部のカソード反応も寄与し得るが、隙間の奥深い位置に腐食が生じている場合には、隙間内外の電位差 ($\sim 1 V$) に比して溶液の IR 降下が大きいため寄与しない。従って、この段階では隙間内外に形成されるセルは必ずしも重要ではなく、腐食は隙間内の酸性溶液による活性態溶解によって進行すると考えることができよう。

4.3 パラジウムおよび金属銅の作用について

上述のような隙間腐食機構を考えれば、隙間内の酸性溶液中においてチタンが不動態化するほどカソード反応を活発にすれば、隙間腐食を防ぐことができると思われる。Ti-Pd 合金は低い水素過電圧を有し、そのために酸性溶液中においても不動態化しやすい¹⁴⁾ことが知られている。このことが、本合金管が隙間腐食を生じず、また純チタン管板の腐食を抑制した所以であると考えられる。

金属銅の作用については報告がほとんどない。いっぽう、二価の銅イオン(Cu^{2+})が活性溶解を生じているチタンを不動態化することは古くから知られている¹⁵⁾。Tomashov ら¹⁶⁾は Cu^{2+} や Pt^{4+} などにみられる上記作用を、これら金属イオンがチタン上で還元されるために陰極反応が促進され、さらにまた析出した Cu や Pt の表面で水素イオンの放電が生じやすいためであると説明している。この考えを受けて、Covington¹³⁾ は隙間内に Cu^{2+} などの多価イオンを供給してやれば、隙間腐食が防止できると報告している。

しかし、本研究でみられた金属銅の作用を、そこから溶出した Cu^{2+} の作用と関連づけることは無理なように考えられる。なぜなら、チタンが活性態にて溶解するほどの還元性雰囲気では Cu^{2+} はほとんど存在し続けることができないからである。また一価の銅イオン(Cu^+)も Cu^{2+} と同様な作用を有することは Tomashov ら¹⁶⁾ の報告から推測されるが、前述の第一段階（酸素消費段階）および第二段階（マクロセル段階）に必要とする量の Cu^+ が溶出するか否かという点において、この考えも疑問に思われる。さらに隙間内において Cu^+ の溶出とチタン表面での還元が連続的に生じたのであれば、隙間内のチタン表面に析出した Cu が認められるはずであるが、本研究においてそのような形跡は認められていない。

そこで、Tomashov ら¹⁶⁾ の指摘した第二点、すなわち、金属銅の表面において水素イオンの放電が活発に生じ、そのためチタンが不動態化するという点について検証して

みた。Fig. 6 は、95°Cの脱気した1N NaCl+HCl溶液中におけるチタンと銅の分極曲線である。Fig. 6 から、銅がチタンより小さい水素過電圧を有し、pH約0.6以上においてチタンと接触すれば、チタンを不動態化させることができることが明らかである。等しい表面積の銅とチタンが接触した場合、チタンが不動態化することのできる限界pHはほぼ0.6である。この限界pHは純銅以外の他の銅合金、すなわちネーバル黄銅、アルミニウム青銅、10%キュプロニッケルおよび30%キュプロニッケルの場合にもほとんど変わらないことが確認された。しかしながら、実際の隙間においては、隙間腐食部の面積は銅合金管板の面積より極端に小さいので、さらに低いpHにおいてもチタンの不動態化は生じ得るものと考えられる。以上のことから、隙間内の金属銅の作用もTi-Pd合金の場合と同じように、隙間内の水素イオン放電反応を活発にし、チタンを不動態化させることにあると結論される。ここで、本実験結果にみられたように隙間外の金属銅が有効に作用し得ないことは、隙間内外のIR降下から見て当然のことと考えられる。

5. 結 論

(1) 4~6%NaCl溶液中において、拡管接合部の純チタン管と純チタン管板の接触面における隙間腐食は60°C以上で生じた。

(2) Ti-0.15Pd合金管には、80~125°Cの4~6%NaCl溶液中において隙間腐食が生じなかった。

(3) 隙間内では溶液のpHが急速に低下し、チタンの活性態型溶解に至るものと考えられた。

(4) 純チタンの隙間腐食は実用範囲のpHおよび拡管率によりほとんど影響されなかった。いっぽう、表面の酸化皮膜あるいは不動態皮膜は隙間腐食を抑制する作用を有していた。

(5) 銅合金管板を使用するか、あるいは隙間内に金属銅を接触すれば、純チタン管の隙間腐食が生じなかった。このような銅および銅合金の作用は、隙間内において水素過電圧の低い表面を提供するためであると考えられた。

文 献

- J.A.S Green, B.W. Gamson & W.F. Westerbaan: Proceedings of the International Congress on Desalination and Water Reuse, Tokyo, 1, 359 (1977).
- S. Kido & T. Shinohara: ibid, 1, 369 (1977).
- Titanium Information Bulletin, Imperial Metal Industries, Ltd., (1972).
- N.G. Feige & R.L. Kane: Materials Protection and Performance, 9, No. 3, 13 (1970).
- E.G. Bohlmann & F.A. Posey: Proceedings of the First International Symposium on Water Desalination, Washington, D.C., 1, 306 (1965).
- F.W. Fink, E.L. White & W.K. Boyd: OSW Research & Development Progress Report No. 225, Dec. (1966).
- 佐藤史郎, 永田公二, 渡辺幸健, 中村寿雄, 浜田忠嗣: 防食技術, 25, 311 (1976).
- J.C. Griess, Jr.: Corrosion, 24, 96 (1968).
- A. Cerquetti, F. Mazza & M. Vigano: Localized Corrosion, NACE-3, 661 (1971).
- S. Yamauchi, K. Nagata & S. Sato: Proceedings of the 7th International Congress on Metallic Corrosion, Rio De Janeiro, 4, 1657 (1978).
- F.A. Posey & E.G. Bohlmann: Desalination, 3, 269 (1967).
- T. Koizumi & S. Furuya: "Titanium Science and Technology", 4, 2383, Plenum Press (1973).
- L.C. Covington: "Titanium Science and Technology", 4, 2395, Plenum Press (1973).
- M. Stern & H. Wissenberg: J. Electrochem. Soc., 106, 759 (1959).
- J.R. Cobb & H.H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., 99, 13 (1952).
- N.D. Tomashov & R.M. Al'tovskii: Corrosion, 19, 217t (1963).

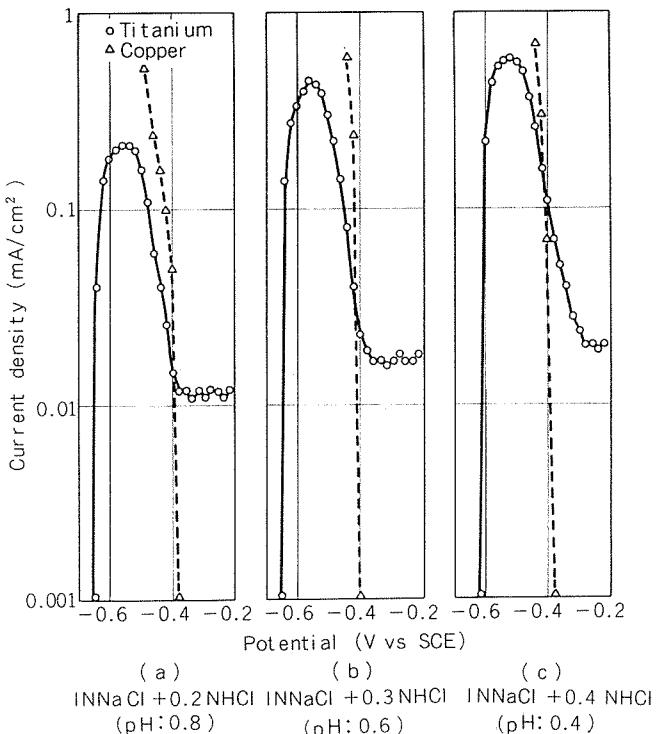


Fig. 6 Polarization curves of titanium and copper in deaerated 1N NaCl + HCl solutions at 95°C.

Al-4.6%Cu 合金の延性と破壊特性に
およぼす加工熱処理の影響*

宇野照生** 馬場義雄***

Effect of Thermomechanical Treatment
on the Ductility and the Fracture
Behaviour of Al-4.6%Cu Alloy

by Teruo Uno and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al-4.6%Cu 合金の延性と破壊特性に およぼす加工熱処理の影響*

宇野 照生** 馬場 義雄***

Effect of Thermomechanical Treatment on the Ductility and the Fracture Behaviour of Al-4.6%Cu Alloy

by Teruo Uno and Yoshio Baba

The effect of thermo-mechanical treatment on the ductility and the fracture behaviour of high purity Al-4.6%Cu alloy has been investigated to improve the low ductility of the alloy. Marked improvement in the ductility of coarse grained Al-4.6%Cu alloy can be obtained by proper cold working and aging after solution treatment, and fracture mode changes from brittle grain boundary fracture to ductile transgranular fracture. These phenomena can be observed if cold work were immediately carried out after solution treatment. Preaging treatment after quenching is undesirable because of marked decrease of ductility. The marked improvement in ductility is attributed to the absence of precipitate free zone along grain boundaries, suppression of precipitation at a grain boundaries and the precipitation of coarse intermediate precipitates (θ' phase) in the matrix.

1. 緒言

高純度の時効硬化型アルミニウム合金は溶体化処理時に結晶粒が粗大化するため、最高強度を与えるような時効条件のもとではしばしば顕著な粒界破壊が生じ、伸びが著しく低下することはよく知られている。前報¹⁾ではこのような延性に乏しい粗大結晶粒を有する合金でも、焼入後に適度な条件のもとで加工熱処理を行なうことにより伸びの増加が可能であるばかりでなく、破壊様式も粒界破断タイプから粒内破断タイプに変化することを Al-6%Zn-1.5%Mg 系合金について報告し、加工と時効による伸びの増加は延性に有害なPFZの形成の抑制、顕著な粒界析出の抑制、粒内への粗大な中間相析出物の析出等に起因することを明らかにした。Al-Cu系合金についてはその析出過程とか、析出挙動や機械的性質におよぼす加工と時効の効果について詳しく検討されているが²⁾⁻⁶⁾、延性や破壊特性におよぼす加工熱処理の効果に関する研究はほとんどない。わずかに Welpmannら⁶⁾による Al-4.4%Cu 合金の 473K 時効材の研究がみられるのみであり、加工熱処理の効果についても明確ではない。

そこで本研究では結晶粒の粗大な高純度の Al-Cu 2 元合金について、加工熱処理を行なうことにより Al-Zn-Mg 系合金と同様な延性の改善が可能かどうかを検討した。

2. 実験方法

実験に使用した合金は高純度地金を使用して溶解鋳造した Al-4.6%Cu 合金であり、その化学成分を Table 1 に示す。この合金を 25mm 厚 × 150mm 幅 × 180mm 長さ の圧延用鉄塊に切断し、773K で 86.4ks の均質化処理後に 713K で 8 ~ 4 mm 厚まで熱間圧延し、その後 50% の冷間圧延を行ない最終板厚 4 ~ 2 mm の板に圧延した。また電子顕微鏡組織観察用として 0.6mm 板を別途圧延した。このように調整した板を 803K で 10.8ks の溶体化処理後に水焼入し、焼入後直ちにあるいは 403K での予備時効処理後に最大 50% までの冷間加工を行ない、その後 403 ~ 463K で最終時効を行なった。以上の処理を行なった試料について引張試験、引張破

Table. 1 Chemical composition of test alloy (wt%).

Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
4.6	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	bal.

*日本金属学会誌, 44 (1980) 624.

**技術研究所

***技術研究所 工学博士

断面の走査型電子顕微鏡による破面観察、光学および電子顕微鏡による組織観察等を行ない、Al-4.6%Cu合金の延性や破壊特性の変化について検討した。なお引張試験は厚さ2mmの板より平行部幅12.5mm、標点距離50mmの試験片を特に断わらない限り板の圧延方向に平行な方向に採取して行なった。

3. 実験結果

3.1 延性と破壊特性

Fig. 1にはAl-4.6%Cu合金を焼入後直ちに最大50%までの冷間加工を行ない、その後403Kで時効した場合の時効に伴う引張性質の変化を示す。焼入後に加工を行なわない場合には、最高強度域における伸びは2%程度にまで低下し、典型的な粒界破壊が生じることが確認された。これに対し20%および50%の冷間加工を行なう場合には、冷間加工を行なわない場合に比べて最高強度が増加するばかりでなく、最高強度域における伸びも著しく増加する。伸びの増加の傾向は20%加工の場合よりも50%加工の場合がより顕著であり、50%加工の場合には最高強度域において10%以上の高い伸びを有している。

Fig. 2には最高強度域における代表的な引張破断面の走査型電子顕微鏡による破面観察結果を示す。焼入後に冷間加工を行なわない場合には引張破断面は典型的な粒界破壊

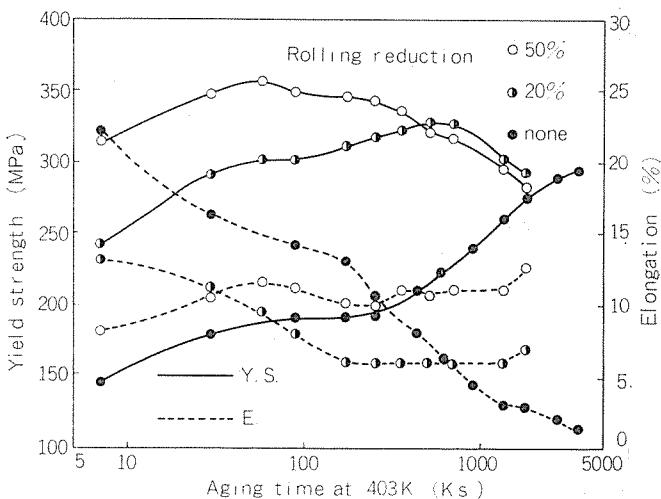
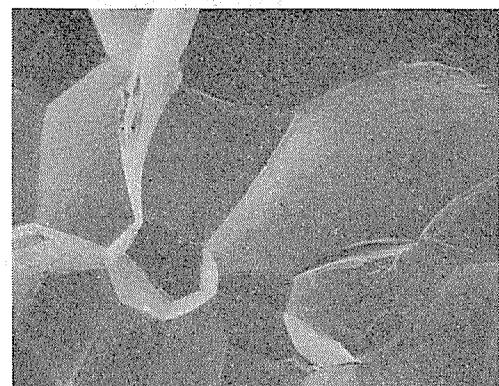
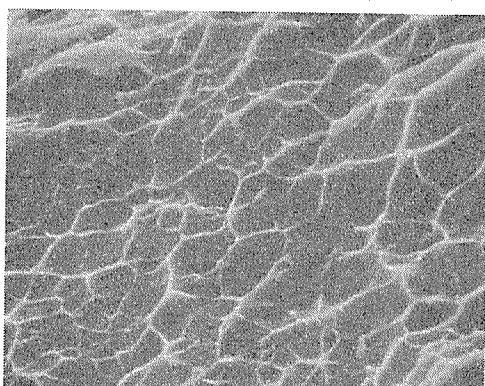


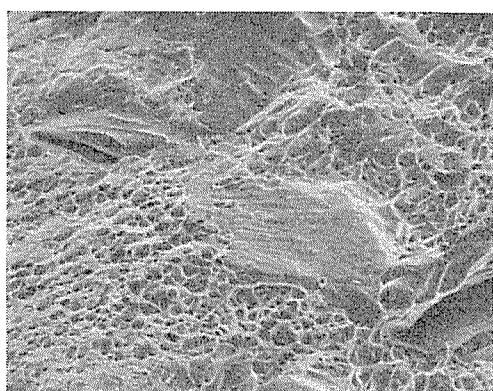
Fig. 1 Effect of cold work on tensile properties of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K, cold-worked and aged at 403K.



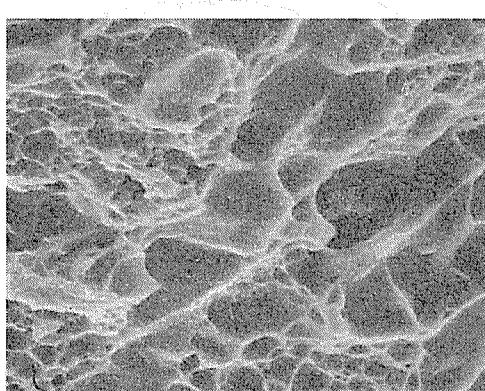
(a) $\times 40$



(b) $\times 10000$



(c) $\times 100$



(d) $\times 800$

Fig. 2 Scanning electron micrographs of fracture surface in Al-4.6%Cu alloy. After quenching, the alloy was (a), (b) aged at 403K for 345.6Ks, (c) cold-worked by 20% and aged at 403K for 345.6Ks, (d) cold-worked by 50% and aged at 403K for 259.2Ks.

タイプであるが、加工度の増加と共に破断面全体に占める粒内破壊で延性的な破面の割合が増加し、50%加工の場合には引張破断面は完全に粒内破壊で延性的な破面に変化しているのが観察された。このような傾向はFig. 1に示した引張試験における伸びの変化とよく対応している。なおFig. 2(b)にはFig. 2(a)に示した典型的な粒界破断面を高倍率で観察した結果を示す。低倍率では完全な粒界破断面と考えられる場合でも、高倍率では非常に微細なディンプルが全面に分布しているのが観察され、粒界破壊といえども粒界近傍では塑性変形が生じてから破壊する粒界延性破壊により破壊したと考えられる。Fig. 1に示した結果は引張試験片を板の圧延方向と平行方向に採取した場合の結果であるが、圧延方向と直角方向についても同様な伸びの改善は可能である。Fig. 3にはAl-4.6%Cu合金を焼入後直ちに50%の冷間加工を行ない、その後403Kで最終時効を行なった板の圧延方向に平行方向(L方向)と直角方向(LT方向)の引張性質の比較結果を示す。最高強度域におけるLT方向の伸びはL方向よりやや小さいが、伸びの改善効果は板の方向性を問わず観察される。

Fig. 4にはAl-4.6%Cu合金を焼入後に直ちに最大50%までの冷間加工を行ない、その後433Kで時効した場合の時効に伴う引張性質の変化を示す。最終時効を433Kで行なう場合でも、焼入後に冷間加工を行なう場合には加工を行なわない場合に比べて最高強度域における強度、伸び共に著しく増加する。引張破断面についても加工を行なわない場合には粒界破断タイプであるが、加工度が増加するに従って粒内破壊で延性的な破面の占める割合が増加しているのが観察された。これらの傾向はすべて403K時効の場合とほぼ同じである。

Fig. 5にはAl-4.6%Cu合金を焼入後に直ちに最大50%までの冷間加工を行ない、その後463Kで時効した場合の時

効に伴う引張性質の変化を示す。最終時効を463Kで行なう場合でも、焼入後の加工度の増加と共に最高強度域における強度、伸び共に増加するが、伸びの増加の傾向は403Kおよび433K時効の場合ほど顕著ではない。引張破断面についても加工を行なわない場合には破面全体に占める粒界破断面の割合が大きいが、加工度の増加と共に粒内破壊で延性的な破面に変化しているのが観察された。これらの傾向は403Kおよび433K時効の場合とほぼ同じである。延性と破壊特性におよぼす加工前の予備時効処理の影響の1例として、Fig. 6およびFig. 7にはAl-4.6%Cu合金を焼入後に403Kで最大86.4ksの予備時効処理し、20%および50%の冷間加工を行なった後に433Kで時効した場合の時効に伴う引張性質の変化を示す。403Kにおける予備時効時間の増加と共に最高強度は増加し、最高強度域における伸び

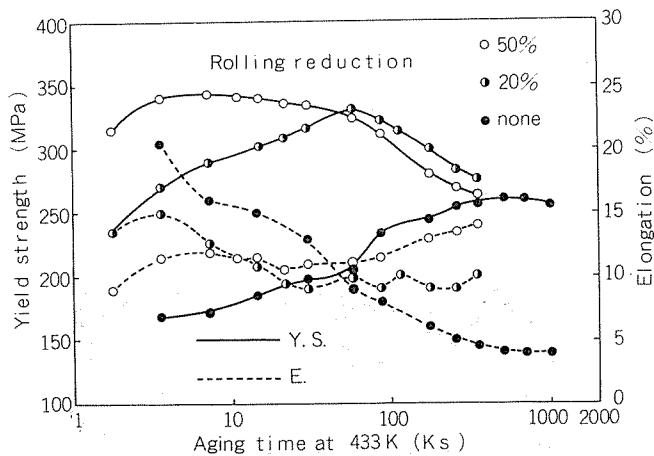


Fig. 4 Effect of cold work on tensile properties of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K, cold-worked and aged at 433K.

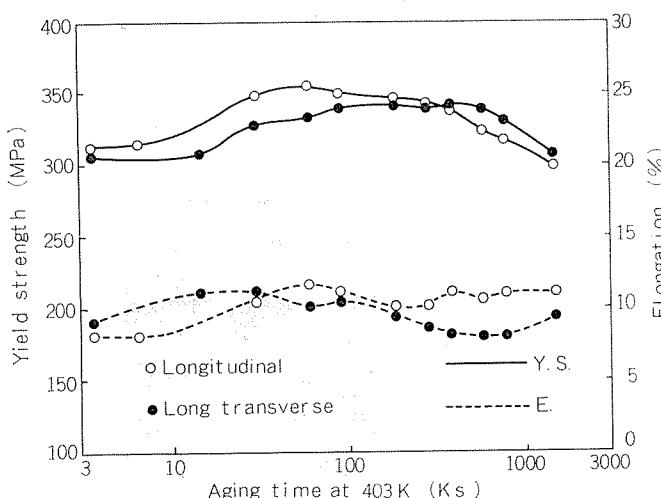


Fig. 3 Comparison of tensile properties between longitudinal and long transverse direction of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K, cold-worked by 50% and aged at 403K.

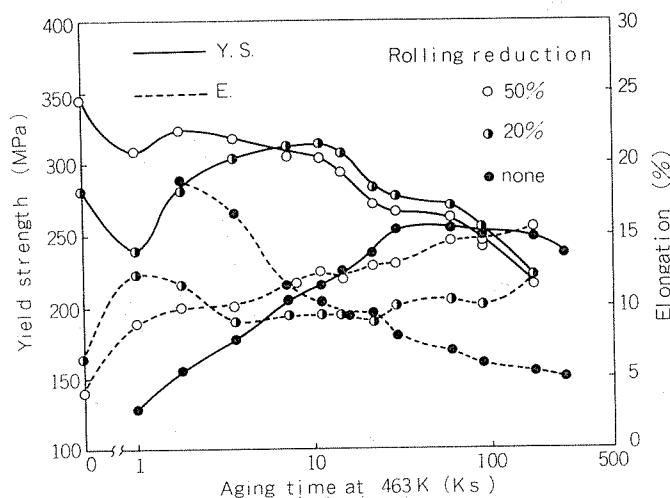


Fig. 5 Effect of cold work on tensile properties of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K, cold-worked and aged at 463K.

は減少するが、伸びの低下の傾向は20%加工の場合が50%加工の場合より顕著である。引張破断面についても予備時効時間の増加と共に破面全体に占める粒界破断面の割合が増加するのが観察された。Fig. 6 および Fig. 7 に示されるように加工を間にはさんだ2段時効処理的方法は伸びの低下をもたらすので好ましくない。

以上のように延性に乏しい粗大結晶粒合金でも焼入後に直ちに加工と時効を行なうことにより伸びの著しい増加が可能であり、破壊様式も粒界破断タイプから粒内破断タイプに変化するが、延性の改善が可能なのは焼入後に直ちに加工と時効を行なう場合のみであり、加工前の予備時効処理は延性を低下させる効果がある。これらの傾向は前報で報告した Al-6%Zn-1.5%Mg 合金とほぼ同じである。

3.2 組織観察結果

Fig. 8 には実験に使用した合金を焼入後に最大50%まで冷間加工した材料の光学顕微鏡組織を示したが、結晶粒径はおよそ $600\mu\text{m}$ と著しく粗大化している。

Fig. 9 には Al-4.6%Cu 合金を焼入後 403K で 3456ks 時効した場合の透過電子顕微鏡組織を示す。403K で 3456ks の時効条件は粒界破壊の特に顕著な時効条件であるが、Fig. 9 (a) に示されるように粒界近傍には顕著な PFZ が存在し、粒界析出物は粒内析出物に比べて著しく粗大化している。また粒内には Fig. 9 (b) に示されるように θ'' 相と考えられる析出物³⁾ が均一微細に析出している。焼入後に 433K で 518.4ks および 463K で 28.8ks 時効した場合の透過電子顕微鏡組織を Fig. 10 に示す。粒内には θ' 相と考えられる析出物^{3), 6)} が析出しているのが観察される。

Fig. 11 には Al-4.6%Cu 合金に焼入後直ちに 50% 冷間加工した場合の透過電子顕微鏡組織を示したが、加工により高密度の転位が導入されているのが観察される。

Fig. 12 には Al-4.6%Cu 合金に焼入後直ちに 50% の冷間加工を行ない、その後 403K で 259.2ks 時効した場合の透過電子顕微鏡組織を示す。焼入後に直ちに加工と時効を行なう場合には顕著な PFZ の存在は観察されず、粒内析出物はかなり粗大化し、加工を行なわない場合の θ'' 相から θ'

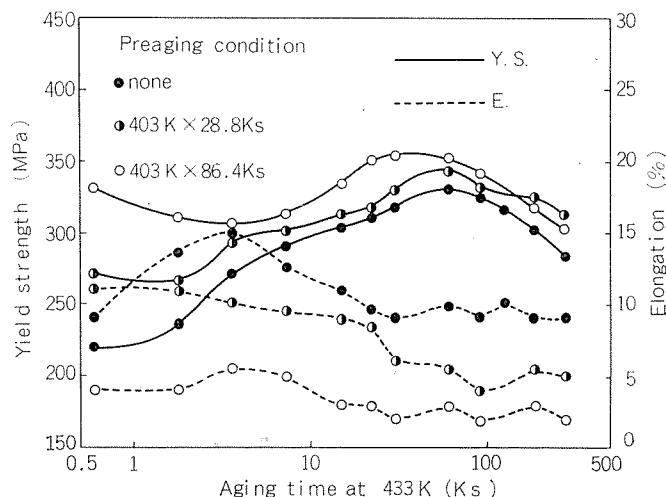


Fig. 6 Effect of preaging time on tensile properties of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K, preaged at 403K, cold-worked by 20% and aged at 433K.

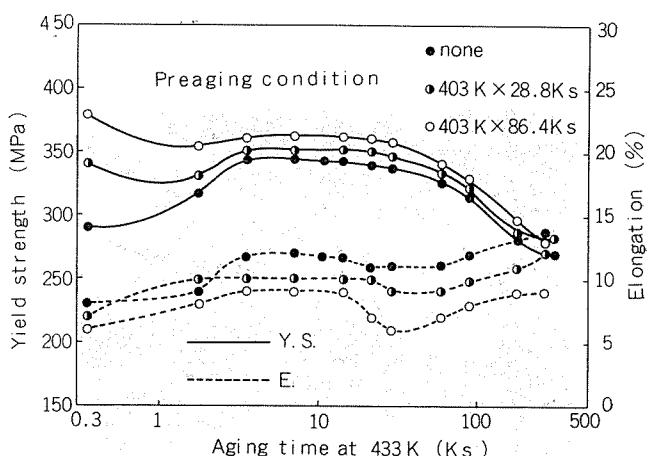


Fig. 7 Effect of preaging time on tensile properties of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K, preaged at 403K, cold-worked by 50% and aged at 433K.

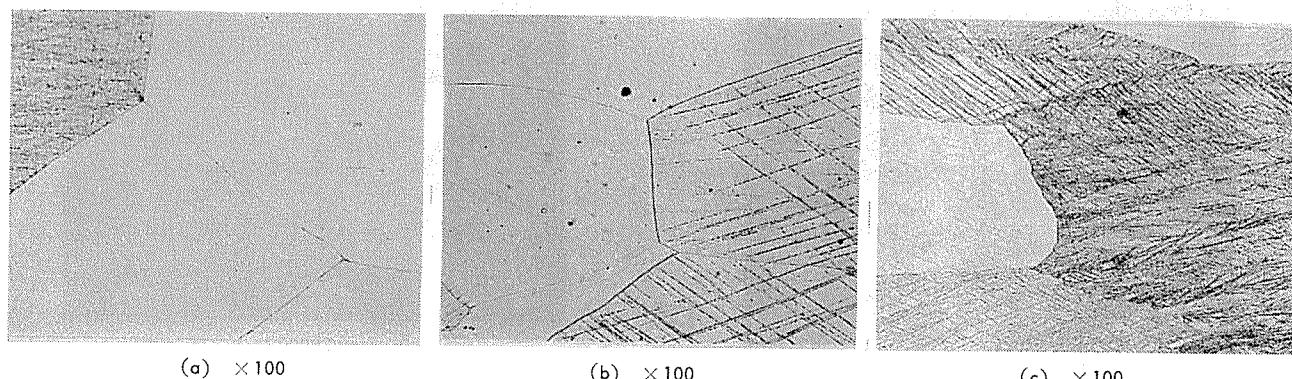
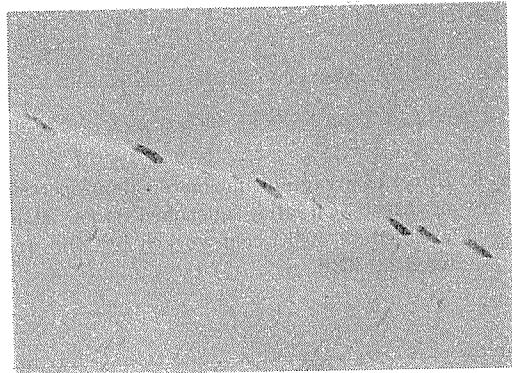


Fig. 8 Effect of cold work on microstructures of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K and cold-worked by (a) 0%, (b) 20% and (c) 50%.

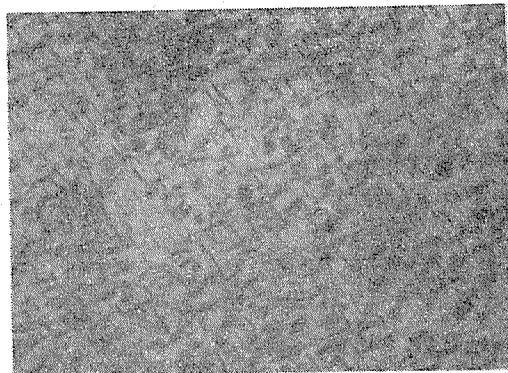
相に変化しているのが観察された。粒界析出物についても、加工を行なわない場合に比べて顕著な粒界析出が抑制される傾向が観察された。

4. 考 察

以上に示されるように粗大結晶粒を有するAl-4.6%Cu合金でも、前報のAl-6%Zn-1.5%Mg合金と同じく、焼入後に加工熱処理を行なうことにより延性の改善が可能である

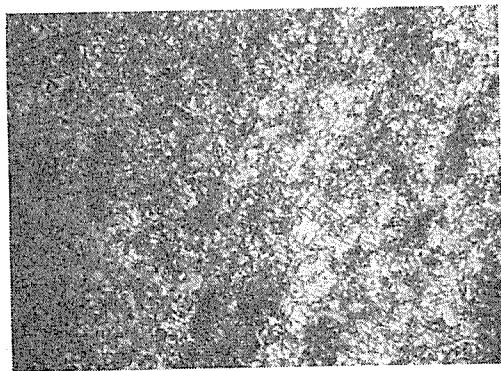


(a) ×10000



(b) ×100000

Fig. 9 Transmission electron micrographs of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K and aged at 403K for 3456Ks. (a) near the grain boundary. (b) in the matrix.

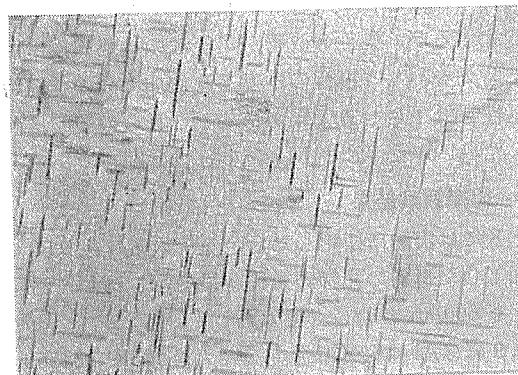


×20000

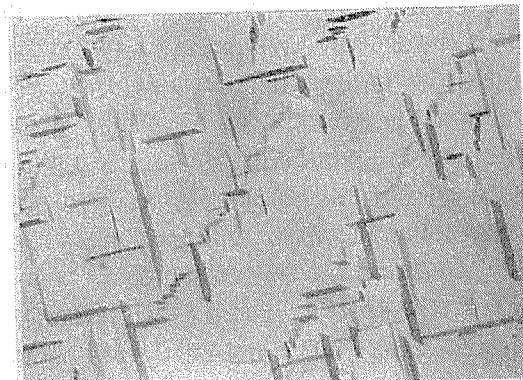
Fig. 11 Transmission electron micrograph of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K and cold-worked by 50%.

ばかりでなく、破壊様式も粒界破断タイプから粒内破断タイプに変化する。以下に組織観察結果や従来の研究結果とともに延性や破壊特性の変化の理由について考察する。

Al-Cu合金に限らず時効性アルミニウム合金の破壊特性を支配する要因としては(1)結晶粒度、(2)PFZの幅、(3)粒界析出状態、(4)粒内析出物の性状等が考えられる。粒界破壊における結晶粒度の影響としては、一般に結晶粒が大きくなるに従って粒界破壊が起こり易くなり、Mn, Cr, Zr



(a) ×15000



(b) ×30000

Fig. 10 Transmission electron micrographs of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K and (a) aged at 433K for 518.4Ks, (b) aged at 463K for 28.8Ks.



×20000

Fig. 12 Transmission electron micrograph of Al-4.6%Cu alloy quenched from 803K, cold-worked by 50% and aged at 403K for 259.2Ks.

等の元素を添加して結晶粒を微細化した場合には粒界破壊は起り難くなる⁷⁾。Fig. 8 に示したように本研究で使用した材料の結晶粒径はかなり大きく、しかも $600\mu\text{m}$ とほぼ一定であるため、本研究で得られた加工と時効による延性や破壊特性の変化は粒界および粒内析出状態の変化によると考えられ、結晶粒度の影響はほとんどないと考えられる。

Al-Cu 合金に限らず時効性アルミニウム合金の延性や破壊特性におよぼす粒界および粒内析出状態の影響は以下のように考えられる。

PFZについては、粒界近傍に顕著な PFZ が存在する場合には粒内よりも強度の低い PFZ 内で優先的に塑性変形が進行し、この領域でクラックの形成と伝播が優先的に生じると考えられるため、PFZ の存在は延性には有害と考えられる⁸⁾⁻¹¹⁾。粒界析出物については、粒界には粒内よりも粗大な析出物が形成され易く、このような場合には機械的に弱い基地と粒界析出物の界面で割れの形成と伝播が優先的に起きると考えられるため、顕著な粒界析出は延性の向上には有害である¹²⁾⁻¹³⁾。粒内析出物については、粒内を微細な GP 帯で硬化させた場合にはこれらの整合析出物は運動転位により剪断されやすく、その結果粗大なすべり帯が形成されやすくなる⁶⁾⁻¹⁴⁾。このすべり帯が粒界にあたる場所では非常に大きい応力集中が生じ、そのため顕著な粒界破壊が生じると考えられる。以上を要約すると、顕著な PFZ が存在し、粒内を GP 帯で硬化させ、しかも粒界析出が顕著な場合に最も粒界破壊が生じやすくなると考えられる。

Al-4.6%Cu 合金を焼入後に 403K で最高強度域まで時効した場合には顕著な粒界破壊が生じ伸びが著しく低下するが、Fig. 9 に示されるように顕著な PFZ が存在し、粒内析出物は微細な GP 帯であり、しかも粒界析出物も顕著であり、粒界破壊に対する感受性の最も高い組織状態にあるため顕著な粒界破壊が生じたと考えられる。これに対し焼入後加工を行なわずに 433K や 463K で時効する場合には最高強度域における伸びは 403K 時効の場合より大きいが、433K や 463K 時効の場合には 403K 時効材に比べて過時効状態となり、粒内析出物がかなり粗大化するため粒界破壊が生じ離くなつたと考えられる。

Al-4.6%Cu 合金を焼入後直ちに冷間加工と時効を行なう場合には最高強度域においても粒界破壊が生じ難くなり、伸びも著しく増加するが、Fig. 12 に示されるように特に 403K 時効材では焼入後に加工と時効を行なう場合には加工を行なわない場合に比べて PFZ の形成と顕著な粒界析出が抑制され、粒内析出物はかなり粗大化し θ'' 相から θ' 相に変化する。このように焼入後に加工と時効を行なうことにより粒界破壊の起り難い組織が得られたのは以下のように考えられる。

焼入後に加工と時効を行なう場合には塑性変形により導入された転位や空孔が粒界近傍での核形成場所となるため PFZ の幅は減少すると考えられる。このような傾向は前報¹⁾における Al-Zn-Mg 合金のみならず Al-Si 合金¹⁵⁾や

Al-Mg-Ag 合金¹⁶⁾においても観察される。粒内析出物については、粒内に均一析出するよりも加工により導入された転位上に優先析出すると考えられるため、焼入後の加工により GP 帯の形成が抑制され、中間相の析出が促進¹⁷⁾されたと考えられる。

粒界析出物についても、加工後に時効する場合には粒界、粒内を問わず析出の核形成場所が存在するため顕著な粒界析出が防止されたと考えられる。

以上の結果より、本研究で得られた焼入後の加工と時効による延性や破壊特性の変化は加工を行なうことにより PFZ の幅、粒界析出状態、粒内析出物の性状等が変化したためと考えられる。

加工と時効を行なった場合の機械的性質におよぼす加工前の予備時効処理の影響としては、Fig. 6～7 に示されるに予備時効時間の増加と共に伸びは低下するが、これは予備時効処理により PFZ や粒界析出物が形成されることに関係があると考えられる。同様な傾向は Al-4.4%Cu 合金について Welpmann ら⁶⁾により報告されている。

5. 総括

Al-4.6%Cu 合金の延性と破壊特性におよぼす加工熱処理影響について検討し以下の結果を得た。

(1) Al-4.6%Cu 合金は最高強度を与えるような時効条件のもとでは顕著な粒界破壊が生じ伸びが著しく低下するが、焼入後に適度な冷間加工と時効を行なうことにより伸びが増加するばかりでなく破壊様式も粒界破断タイプから粒内破断タイプに変化する。

(2) このような伸びの改善効果は焼入後に直ちに加工と時効を行なう場合にのみ観察され、焼入後の予備時効処理は伸びを低下させる効果がある。

(3) 冷間加工と時効による伸びの増加は PFZ の形成の抑制、顕著な粒界析出の抑制、粒内への均一微細な θ' 相の析出等に起因するものと考えられる。

文 献

- 宇野照生、馬場義雄：日本金属学会誌，42 (1978), 388.
- A. Kelly and R.B. Nicholson : *Progress in Material Science*, Vol. 10, *Precipitation Hardening*, Pergman Press, London, (1963).
- J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy : *J. Inst. Metals*, 82 (1953-54), 239.
- J. Nutting : *Met. Trans.*, 2 (1971), 45.
- E. Hornbogen : *Aluminum*, 43 (1967), 41, 115 and 163.
- K. Welpmann, G. Lütjering und W. Bunk : *Aluminum*, 50 (1974), 263.
- Y. Baba : *Trans. JIM*, 11 (1970), 404.
- G. Thomas and J. Nutting : *J. Inst. Metals*, 88 (1959-60), 81.

-
- 9) P.C.Varley, M.K.B.Day and A.Sendorek : J. Inst. Metals, 88 (1957-58), 337.
 - 10) A.J.Sedriks, P.W.Slattery and E.N.Pugh : Trans. AS M, 62 (1969), 815.
 - 11) M.Abe, K.Asano and A.Fujiwara : Met. Trans., 4 (1973), 1499.
 - 12) P.C.T.Unwin and G.C.Smith : J. Inst. Metals, 97 (1969) 299.
 - 13) A.J.Cornish and M.K.B.Day : J. Inst. Metals, 99 (1971). 377.
 - 14) E.Hornbogen : Z. Metallk., 58 (1967), 28.
 - 15) H.S.Rosenbaum and D.Turnbull : Acta Met., 7 (1959), 664.
 - 16) B.S.Subrmanya : J. Inst. Metals, 96 (1968), 288.

アルミニウム合金圧延材に発生する
ストリンガー欠陥の分布について*

吉田政博** 犬丸晋**

On the Distribution of Stringer Defects
in Aluminum Alloy Sheets

by Masahiro Yoshida and Susumu Inumaru

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム合金圧延材に発生する ストリンガー欠陥の分布について*

吉田政博** 犬丸晋**

On the Distribution of Stringer Defects in Aluminum Alloy Sheets

by Masahiro Yoshida and Susumu Inumaru

The linear surface defects, called stringers, in aluminum alloy sheets are mainly caused by the inclusions in the molten aluminum.

This report describes firstly the distribution of stringers in commercial aluminum alloy sheets and then the effects of the alumina particles on the surface defects of sheets.

The results obtained were as follows.

- 1) The distribution of stringers in the thickness direction of the sheet was almost uniform.
- 2) The number of stringers tended to increase at one end of the coil correspond to the top portion of the rolling slab.
- 3) Quasi-stringers were generated by the alumina particles added to the melt. The inclusion size was estimated from the stringer length and the rolling reduction by a simple equation.
- 4) The distribution pattern of the inclusion size or the stringer length was expressed by Rosin-Rammler's equation, $R=100 \exp [-(D/k)^n]$ (R ; cumulative residue, D ; inclusion size, k , n ; constants).

1. 緒 言

アルミニウム合金圧延材の表面処理後に溶湯の介在物が原因と考えられるスクラッチ状の線状欠陥が発生する場合がある。この線状欠陥はストリンガー（以下ストリンガーと呼ぶ）、あるいは、レザーストリークなどと呼ばれ、外観を重視する製品の価値を著しく低下させる。ストリンガーの原因となる介在物としてはマグネシウムやアルミニウムの酸化物、結晶微細化剤中のチタンとボロンの化合物、溶湯処理時に生成する塩化物、窒化物などの反応物、あるいは、これらの複合化合物などが考えられている¹⁾。ストリンガーの発生を防止するには、鋳造前段階に原因となる介在物を除去しておくことが肝要で、特に光輝性が要求される材質に対してはこの点の配慮が必要となり、溶湯渋過プロセスの導入が不可欠である²⁾。しかしながら、微妙な操業条件の変化がストリンガー発生に影響を与えること、介在物そのものの生成条件、根源が不明確なため、溶湯渋過を導入してもなお何らかの品質チェックが必要である。これには種々の方法が提案されており、溶湯段階で介在物量を評価する方法^{3), 4)}、鋳塊段階で介在物を検査する方法⁵⁾などがあるが、いずれも定量的表示が困難であったり、代表値と

しての信頼性に乏しいなどの問題点がある。一般的には最終製品におけるストリンガー状欠陥数の検査結果により溶湯中の介在物量の定量的評価、溶湯渋過プロセスの介在物除去効果の判定を実施しているのが実情かと思われる。

本報では、溶湯処理の基礎的見地を得るために実施した基礎試験および工業的に生産された圧延材に発生するストリンガーの分布状態、発生傾向について調査した結果を報告する。

2. 調査 および 実験方法

圧延材中に発生するストリンガーの板肉厚方向および板長手方向の分布を調査するために供した材料は、Table 1 に示す工業生産された 5657 合金板、5N01 合金板である。これらの合金板はストリンガー欠陥により製品として認められなかった材料である。

板肉厚方向のストリンガー分布調査は 2 個の 5657 合金板

Table 1 Chemical compositions of materials. (wt%)

Elements Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
5657	0.08	0.09	0.01	0.01	0.79	0.01	0.01	0.01
5N01	0.05	0.08	0.07	0.00	0.50	0.00	0.00	0.01

*軽金属学会 第57回秋期大会 (54.11) に一部発表

**技術研究所

コイルの前部、中央部、後部の3か所からそれぞれ5枚の100 mm 角、試料板を切出して実施した。試料板は化学研磨処理によりストリンガーを検出し、板厚が元の板厚の約 $\frac{1}{2}$ になるまで $20\sim40\mu$ ずつ13段階で減少させ、各板厚の段階で発生する板の表面、裏面のストリンガーの長さ、発生数、位置を調査した。なお、ストリンガーは長さ5 mm 以上のものを対象とし、5 mm以下のは計数しなかった。

板長手方向のストリンガー分布調査は、5657合金板コイル1個、5N01合金板コイル2個により実施し、コイル全長から前部は10mごとに10か所、中央部はコイル長さに応じ40~80 mごとに10か所、後部は10 mごとに10か所から400 mm 角、試料板をそれぞれ3枚ずつ切出した。試料板は化学研磨処理の後、陽極酸化処理によりストリンガーを検出し、発生数を調査した。ストリンガーの評価方法としては、製品品質に対するストリンガーの影響度を考慮してTable 2に示すように長さごとに評価点を与え、それに個数を乗じたものの総得点で比較する方法を採用した。

次に、ストリンガーの長さ分布を調査するために、まず介在物径および圧延比とストリンガー長さに関する基礎的な実験を行った。実験試料は電気炉にて溶解した99.7%Alに、粒径分布が既知のアルミナ粒子を介在物として添加し、これを25mm厚の金型に鋳込み、20mm厚に面削後、最終板厚1 mm(圧延比20)、0.2mm(圧延比100)に仕上げた圧延材である。Fig. 1に用いた2種のアルミナ粒子の粒径分布を示す。平均粒子径は 19μ および 73μ である。アルミナ粒子添加は、0.5 wt%のアルミナ粒子と5 wt%のフラックスとを混合しアルミニウム箔に包んだものを溶湯中に投入して行った。得られた圧延試料は化学研磨処理を施し、板面のストリンガー発生数、長さを7.5倍の拡大写真により測定し、度数分布図を作成した。基礎試験の結果に基づき、工業生産された圧延材についてストリンガー長さ分布を調査した。対象とした圧延材は、ストリンガー欠陥により製品不良となった5657合金板コイル2個、5N01合金板コイル1個および溶湯処理を実施しなかった5N01合金テストスラブの圧延材1個計4個である。試料板は各コイルの前部、後部およびそれらの中間から採取した400 mm 角板である。これらの板は苛性エッティングの後、陽極酸化処理にてストリンガーを検出し、ストリンガー長さが5 mm

以上のものを対象として、5 mm ピッチで10段階に分ける度数分布図を作成した。

3. 結果および考察

3.1 圧延材中のストリンガー分布状況

Fig. 2は、2個の0.75mm板厚の5657合金圧延材コイルの前部、中央部、後部に発生したストリンガーの肉厚方向分布を示す。Fig. 2の横軸A~Mは、as rollの観察面Aから化学研磨処理により順次板厚を減少させたときの観察面B~Mであることを示している。Fig. 3は、一試料板においてA~Mの各観察面に発生したストリンガー分布状況をFig. 2(a)の後部、Fig. 2(b)の前部を例として透視図的に示したものである。板肉厚方向のストリンガー発生状況はランダムであり、特に傾向的な分布は認められない。したがって、ストリンガーの原因となる介在物は、圧延材の元鋳塊の厚さ方向でほぼ均一に分布していると考えられる。しかしながら、コイル長手方向のストリンガー発生状況をみると、コイル前部に多い傾向がある。すなわち、一観察面当たりのストリンガー発生数の平均値の比較で明らかなるべく、たとえばFig. 2(b)ではコイル前部が2.9個/100cm²であるのに対し、コイル後部では1.4個/100cm²であり、コイル前部はコイル後部の約2倍の発生数になっている。ス

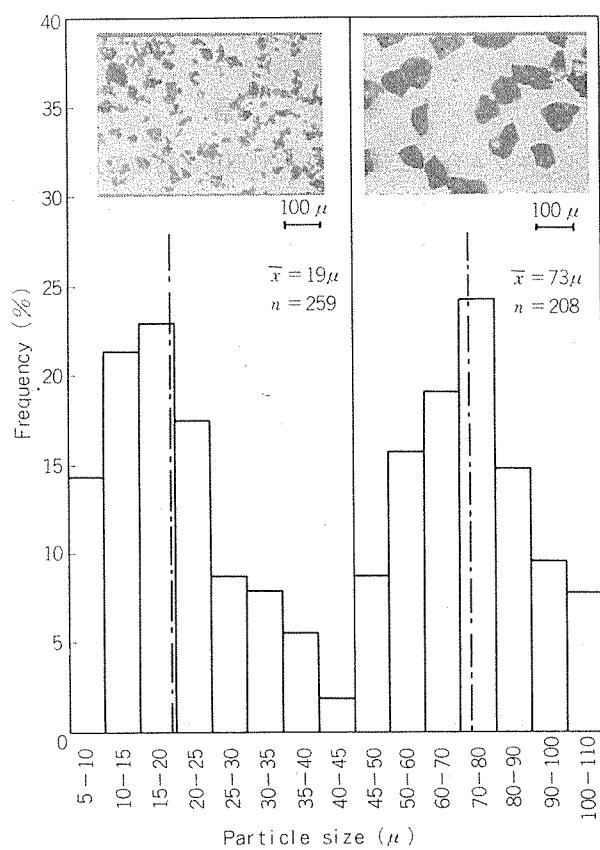


Fig. 1 Distribution of alumina particles.

Table 2 Index number of stringer.

Stringer length (mm)	Index number (point/one stringer)
6 ~ 15	1
16 ~ 30	2
31 ~ 50	4
51 ~ 75	10
>76	20

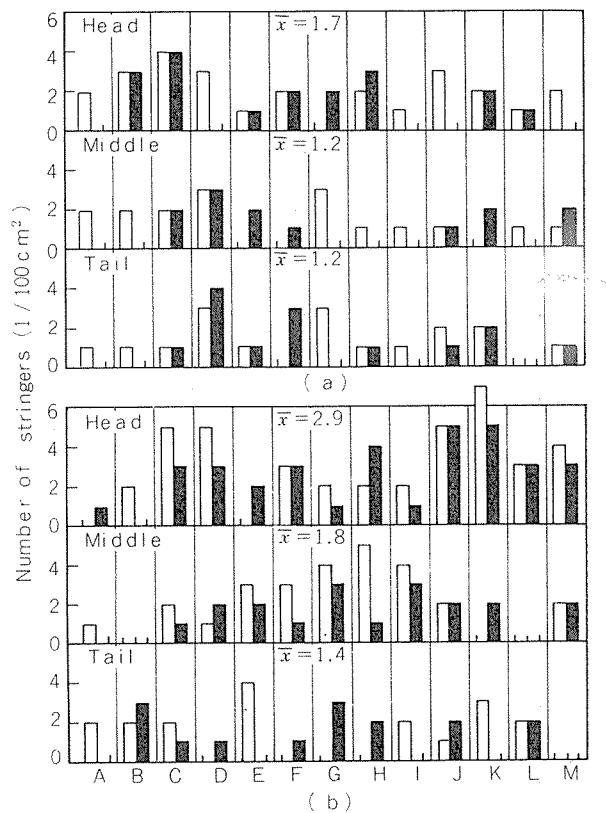


Fig. 2 Distribution of stringers in the thickness direction in two 5657 alloy sheets (a), (b). A is the primary sheet surface and B ~ M are chemical polished surface reduced the thickness 20 ~ 40 μ per each.

□; upper surface, ■; under surface.

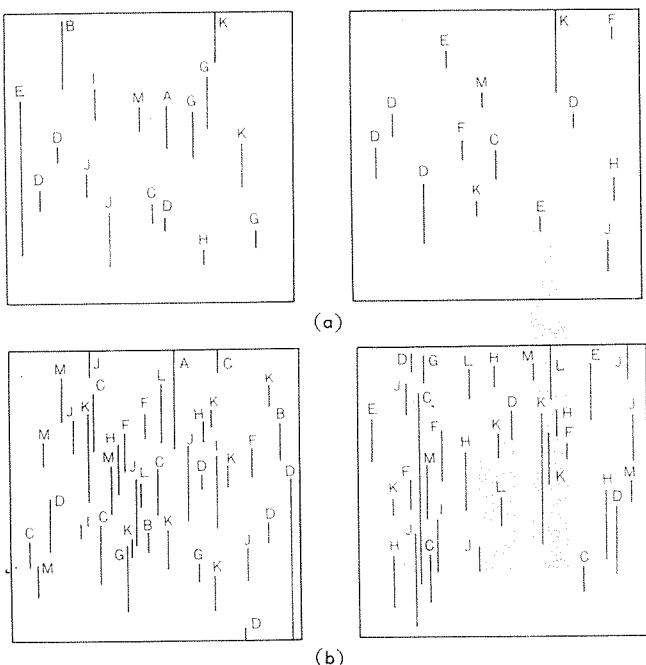


Fig. 3 Distribution of stringers in the 100 mm square 5657 alloy sheet.

(a) and (b) correspond to Fig. 2(a), tail and Fig. 2(b), head, respectively.

トリンガー発生数が比較的少ないFig. 2(a)の例でも同様な傾向が認められる。Fig. 2 の例ではコイルの頭部と元鋳塊の頭部とが対応しているのか不明なため鋳塊頭底部との関連は明らかではないが、鋳塊両端の内一方にストリンガー、すなわち、介在物が偏在することを示している。

鋳塊頭底部のいずれに介在物が多く分布するのかは溶湯渦過を考える上で重要な問題であり、よく議論されるが必ずしも明確な結論は得られていない。Fig. 4 はコイル頭部と鋳塊頭部とが対応した条件下でコイル長手方向のストリンガー発生状況を詳細に調査した結果を示している。この結果によれば、Fig. 4 (b), Fig. 4 (c)で示されるごとく、コイルの鋳塊頭部相当側でストリンガーの発生が多い傾向が認められる。しかし、Fig. 4 (a) のようにコイル長手方向で平均的にストリンガーが分布する例や、逆に鋳塊底部相当側の方がストリンガーの発生が多い実例もあり、このようなコイル長手方向のストリンガー発生傾向の相違がいかなる条件の場合に生ずるのかは明らかではない。一般的には、溶湯処理プロセスの種類と使用環境、たとえば介在物濃度、渦過速度、鋳造炉の形式（定置式、傾動式）などが大きく影響していると考えられる。Fig. 2 ~ Fig. 4 の例はいずれもアルミニナボールフィルターを使用しているが、この種のフィルターでは Brant ら⁶⁾が指摘しているように、介在物はボール間の微小間隙に弱く捕捉されており、溶湯流速の変化や振動により捕捉介在物は流出しやすい状況に

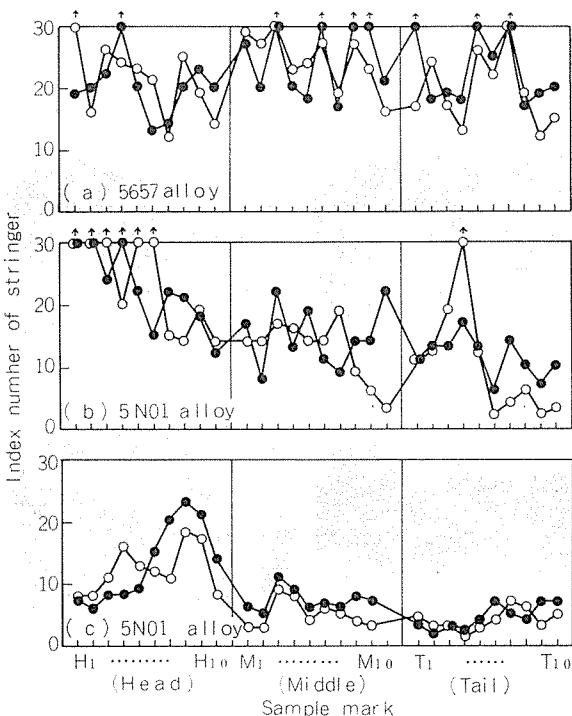


Fig. 4 Distribution of stringers in the rolling direction of the coil in 5657, 5N01 alloy sheets.

The head, middle and tail region of the coil correspond to the top, middle and bottom part of the rolling slab, respectively.

○: upper surface, ●: under surface.

ある。介在物濃度、集積程度と操業条件との関連が介在物流出に微妙に影響したものと考えられる。

製品圧延材の品質検査をする場合、検査板を採取し得るコイル中の領域が限られ、枚数も多くできないため、検査に使用した試料板の結果がコイル全体の品質として代表たり得るか懸念される。通常、コイルの頭部、後部から採取されるが、ストリンガー欠陥に関しては、Fig. 2 および Fig. 4 に示されるように、これら 2か所のみの採取であっても複数枚であればコイル全体の品質の代表値として取扱って良いと考えられる。事実、このような品質検査で製品として合格したものはユーザーにおいても良好な結果を修めており、逆にこの検査で製品不合格となったものは、コイルを詳細に調査してみると全体的にも不合格ラインを越えており、ほぼ満足できる対応関係が得られている。

3.2 ストリンガー長さ分布

Fig. 5 に実験室的発生させた線状欠陥の代表例と、工業生産された厚さ 1.04mm の 5N01 合金圧延材に発生したストリンガーの外観を示す。アルミナ粒子添加により外観的にストリンガーに酷似した擬似ストリンガーを発生させることができ。板断面内の線状欠陥の状況は、Fig. 6 に示されるように、アルミナ粒子は細かく破碎され、これらの微小粒子が圧延方向に並んでいるのが観察される。

Fig. 7 ~ Fig. 9 は擬似ストリンガーの長さ分布を示したものである。粒子添加により明らかにストリンガー発生数が増加し、図から示されるように同一圧延比であれば添加粒子径が大きいほど、また同一添加粒子径の場合は圧延比が大きいほどストリンガーは長くなる。横軸 $L/(T/t)$ は

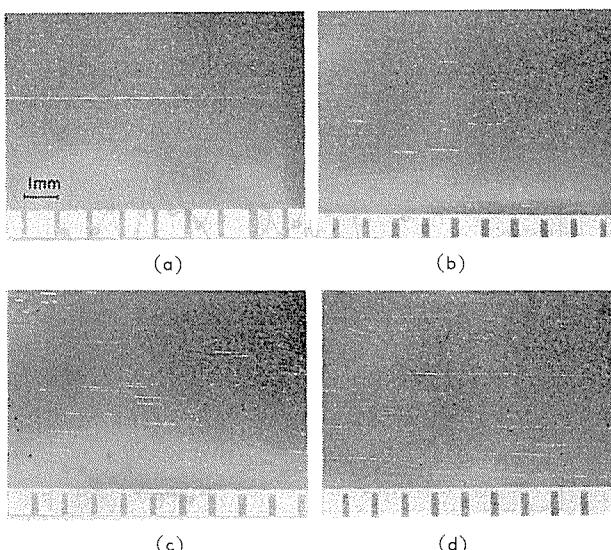


Fig. 5 Appearances of stringers in the commercial aluminum alloy sheet (a) and test rolled sheets (b) ~ (d).

(a); 5N01 alloy, 1 mm.

(b); 19 μ particle addition, 1 mm.

(c); 73 μ particle addition, 1 mm.

(d); 73 μ particle addition, 0.2 mm.

ストリンガー長さ L をその板の圧延比 T/t (T ; 鋳塊厚み, t ; 圧延材の板厚) で除した値である。添加粒子径と $L/(T/t)$ を対比させて考えると、ストリンガーの発生が多い領域の $L/(T/t)$ の値は添加粒子径の平均値近傍に分布している。このことから、ストリンガー長さをその圧延材の圧延比で除した値は、ストリンガーの原因となる介在物の大きさをほぼ代表していると考えられる。ただし、Fig. 7 ~ Fig. 9 のいずれの場合も、発生数のピークはストリンガー長さの小さい方に寄り、Fig. 1 に示される添加粒子の粒径分布形

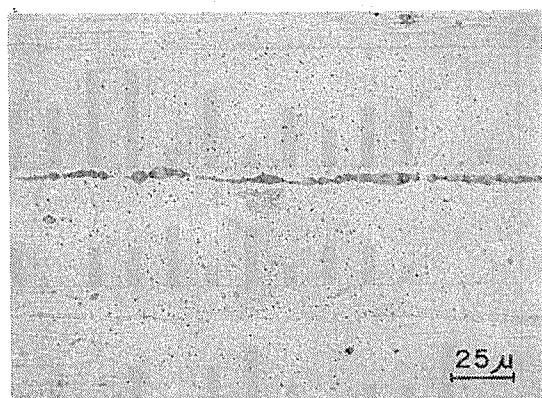


Fig. 6 Longitudinal section of a stringer in the test-rolled 1 mm thick sheet (73 μ particle addition).

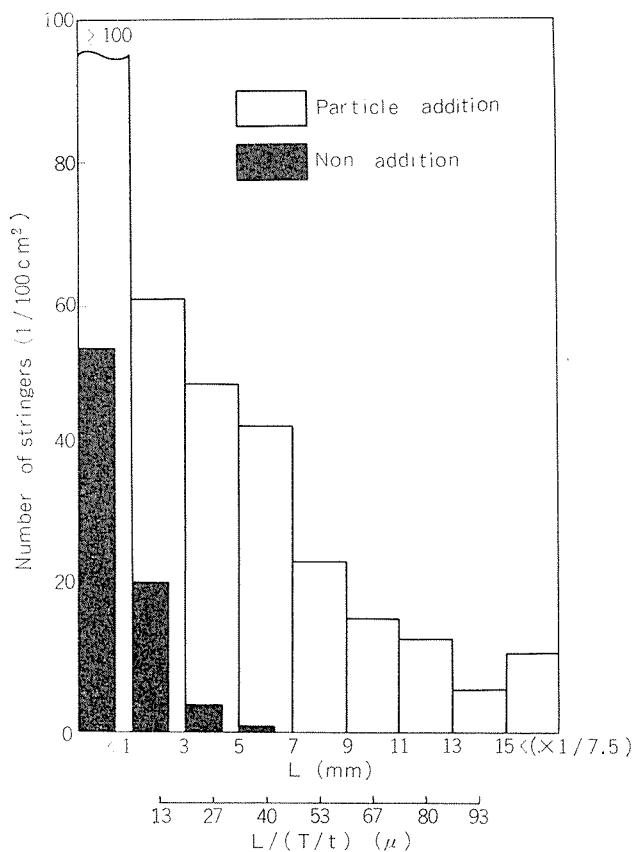


Fig. 7 Distribution of stringer length in 1 mm thick test-rolled sheet (19 μ particle addition).

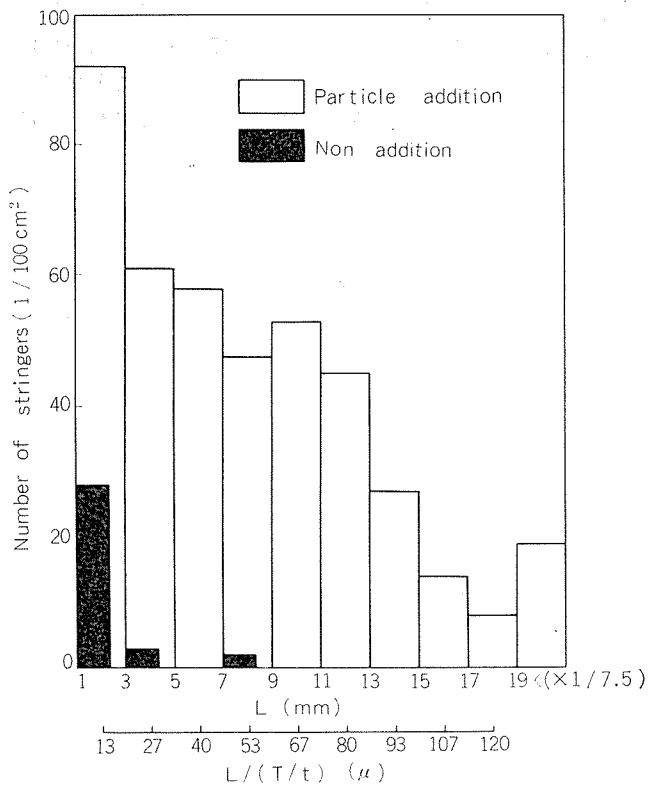


Fig. 8 Distribution of stringer length in 1 mm thick test-rolled sheet (73μ particle addition).

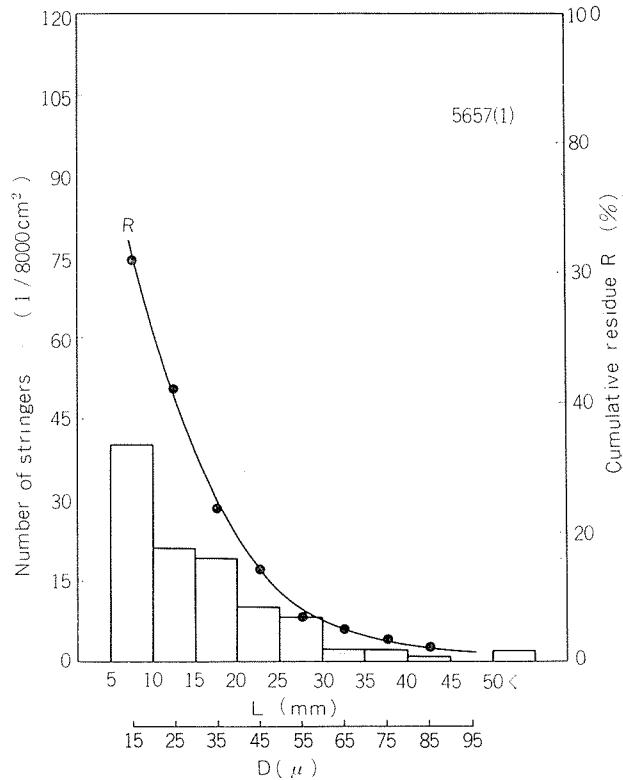


Fig. 10 Distribution of stringer length and cumulative residue distribution plot in 5657 alloy sheet.

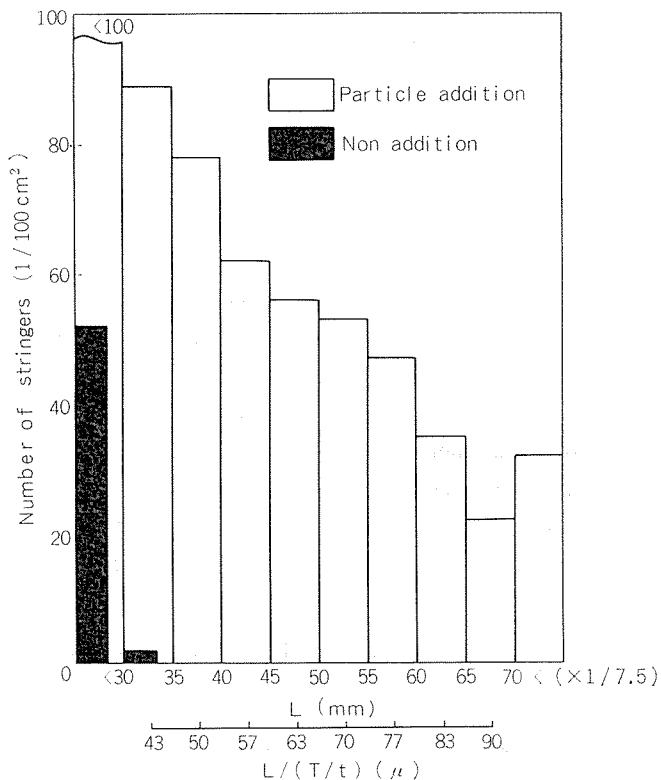


Fig. 9 Distribution of stringer length in 0.2 mm thick test-rolled sheet (73μ particle addition).

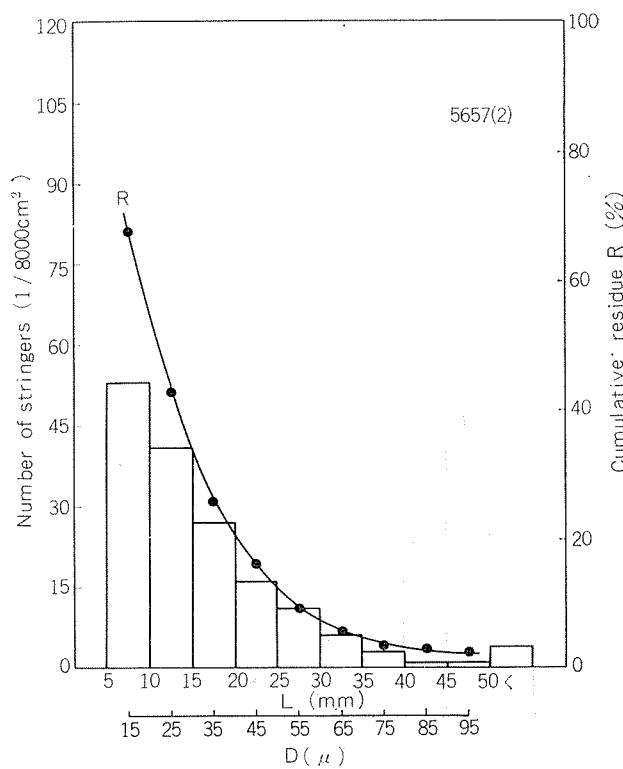


Fig. 11 Distribution of stringer length and cumulative residue distribution plot in 5657 alloy sheet.

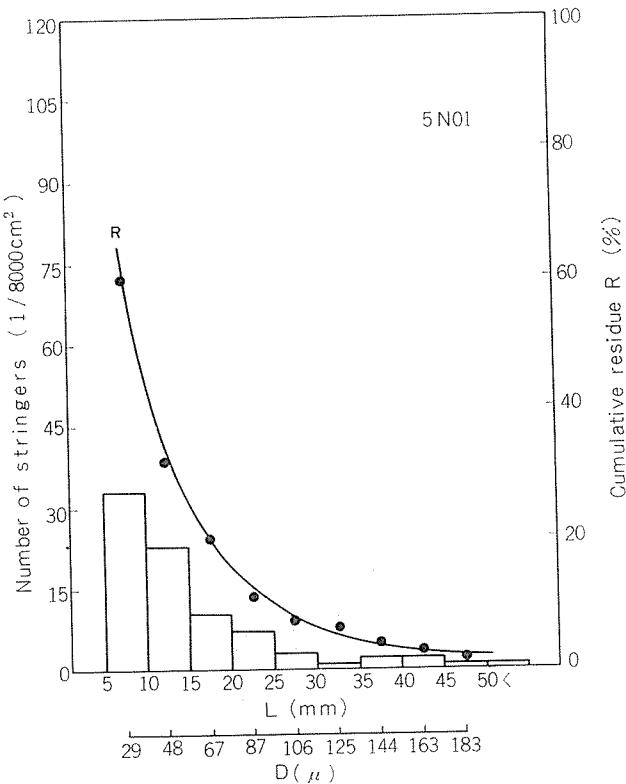


Fig. 12 Distribution of stringer length and cumulative residue distribution plot in 5N01 alloy sheet.

態と異った分布状況を示している。これは、アルミナ粒子を溶湯に添加するときの急激な熱衝撃で粒子の一部が小塊に破碎すること、およびフラックスが混入することなどにより、実際の添加粒子の粒径分布はFig. 1とは異なり、粒径の小さい方へピークがずれたと考えられる。

Fig. 10～Fig. 13 は工業生産された圧延材でストリンガーリー欠陥により製品不良となった 5657, 5N01 合金圧延材および工業設備で溶湯処理を実施せずテスト造塊した 5N01 合金の圧延材中のストリンガー長さ分布を示す。図中、横軸 D は Fig. 7～Fig. 9 で示された $L/(T/t)$ の値で、仮想介在物径と呼ぶべきものである。ストリンガー長さ分布は、いずれの場合においても、ストリンガーが長いほど発生数がゆるやかに減少している。この分布状態が分布関数として表現できれば、鉄塊中の介在物の大きさ分布、溶湯渦過の渦過機構の解明や介在物量評価方法を考える上で有効な手がかりを得ることになる。そこで、度数分布図から積算ふるい上を計算し、その結果を R として Fig. 10～Fig. 13 に合わせて示した。積算ふるい上、すなわち、あるストリンガー長さ（介在物）より大きいものの存在割合はきれいな曲線に乘り、分布関数として表現できることを示している。分布法則式としては、粒度分布の表現法でよく採用される正規分布、対数確率分布、Rosin-Rammler 分布などがあるが⁷⁾、ここでは Rosin-Rammler の式で検討してみた。

Rosin-Rammler の式は(1)式で表現される。

$$R = 100 e^{-(d/k)^n} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで d は粒子直径であり、k と n は分布状態に係わる定数である。d としてストリンガーの原因となる介在物の径 D を用い、(1) 式を変形すれば(2) 式となる。

$$\ln(\ln 100/R) = n(\ln D - \ln k) \quad \dots \dots \dots (2)$$

(2)式から明らかなるごとく、 $\ln(\ln 100/R)$ と $\ln D$ とは比例関係にあり、このような整理の仕方で Fig. 10～Fig. 13 をまとめると Fig. 14 になる。いずれの場合も直線になり、仮想介在物径 D (ストリンガー長さ L) と積算ふるい上 R は Rosin-Rammler の式に従がうことがわかる。(1)式中の定数 n は、Fig. 14 の直線の勾配として与えられ、定数 k は縦軸が 0 のとき ($R=100e^{-1}$) の D の値として与られる。各直線について、k と n を求めた結果を Table 3 に示す。

Table 3 Values of k and n in Rosin-Rammler equation

Materials	k	n
5657 (1)	26.9	1.25
5657 (2)	29.1	1.23
5N01	46.1	1.08
5N01 (test slab)	88.2	1.33

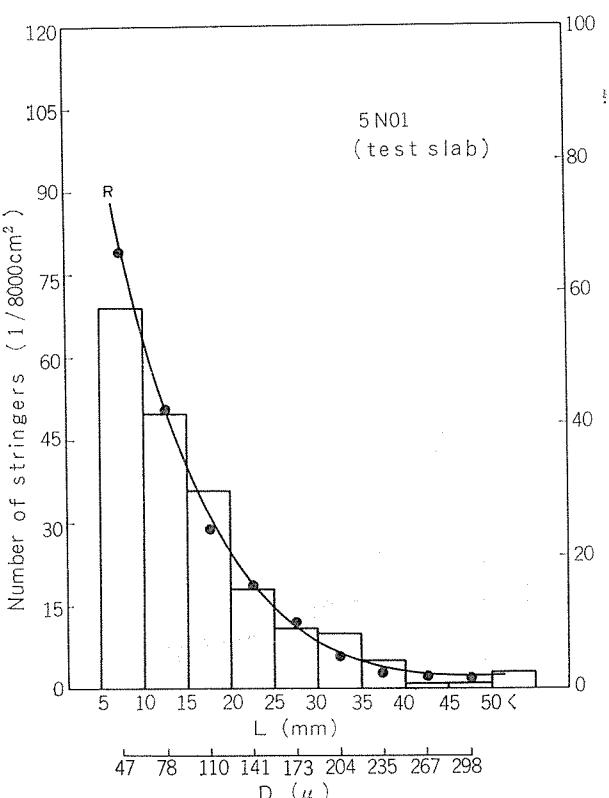


Fig. 13 Distribution of stringer length and cumulative residue distribution plot in 5N01 alloy sheet.

Fig. 14およびTable 3から明らかなように、直線の勾配はほぼ同じで、 n は1.2前後の値をとり、直線の位置、すなわち k の値が異なる。5657合金圧延材2種の k 値は26.9, 29.1で最も小さく、5N01合金圧延材は46.1、テスト造塊した5N01合金圧延材は88.2でFig. 14では最も右方に位置する。これをTable 4に示す溶湯処理との関連で検討してみると、5657合金圧延材はいずれもアルミナボールフィルター処理材、5N01合金圧延材はグラスクロスフィルター処理材、5N01合金テスト圧延材は溶湯未済過材であり、溶湯中の介在物が大きいと思われる圧延材ほど k の値が大きくなっている。 k は積算ふるい上り36.8%に対応する介在物径であり、溶湯中の介在物の分布を代表する特性値となっている。このように、圧延材中に発生するストリンガーの大きさは分布関数として表現され、これによりストリンガーの原因となる介在物径の分布状況ある程度推定することができる。

実際の溶湯中の介在物の形態は、必ずしもここで検討したような単味の粒子状を呈するとは限らない。むしろ、フィルム状酸化物の凝集体、 TiB_2 粒子が凝集・粗大化した粒子群あるいはこれらの複合化合物などのように单一の固い粒子とは考えにくい場合の方が多い。鋳塊中の介在物は、一般的に臭素メタール法に代表されるマトリクス溶解法により済過・分離されるが、種々の成分の介在物を全て抽出することはむつかしい。抽出された介在物の大きさ分布も、抽出・分離操作により溶湯中に存在していたときの

Table 4 Molten metal treatment of test materials.

Materials	Molten metal treatment
5657 (1)	$N_2 + Cl_2$ treatment, Alumina ball filter
5657 (2)	$N_2 + Cl_2$ treatment, Alumina ball filter
5N01	$N_2 + Cl_2$ treatment, Glass cloth filter
5N01 (test slab)	$N_2 + Cl_2$ treatment, Unfiltered

それとは異なったものとなる。溶湯済過を検討する上では、溶湯中に浮遊する介在物の大きさが重要であり、その意味から、ここで示したストリンガー分布状態から介在物の分布状況を推定する方法は、各々の介在物を成分、形態にかかわらず総体として捕えることができ、その大きさ分布は溶湯中に実際に浮遊している介在物の大きさ分布とほぼ相似と推定されることから有効な方法と考えられる。

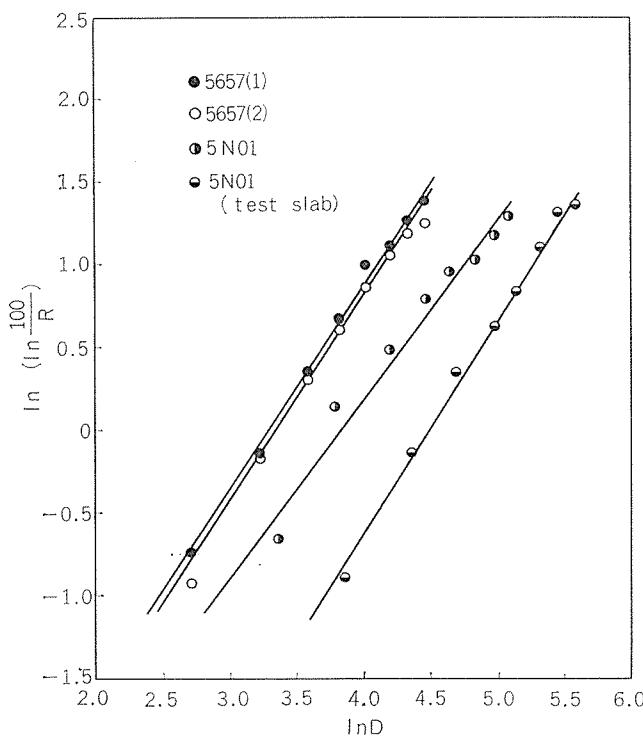
ただし、最終工程にならないと結果が得られず、時間・工数がかかるため、介在物量の多少を迅速に知ることを切望する現湯的要件には応じられない欠点がある。

4. 結 言

工業的に発生されたアルミニウム合金圧延材に発生するストリンガー欠陥の発生傾向、分布状況について調査した結果を要約すると次のとくである。

- 1) 圧延材の板肉厚方向のストリンガー分布は、ほぼ均一であり、特定の発生傾向は認められない。
- 2) 圧延材の板長手方向のストリンガー発生は、今回、対象とした5N01合金、5657合金圧延材では、コイル両端の内、鋳塊の頭部相当側に多い傾向が認められた。しかし、一般的の傾向かどうかは明らかにしえなかった。
- 3) アルミナ粒子添加により、実際の圧延材中のストリンガーに酷似した擬似ストリンガーを発生させることができた。ストリンガー長さ L をその板の圧延比 T/t (T :鋳塊板厚、 t :圧延材厚み)で割った値 $L/(T/t)$ は、ストリンガーの原因となる粒子径を代表していると考えられた。
- 4) 工業生産された5N01合金、5657合金圧延板に発生するストリンガーの長さ分布、すなわち、介在物の大きさ分布は積算ふるい上り R 、介在物径を D とすると、Rosin-Rammlerの式、 $R=100 \exp [-(D/k)^n]$ でよく整理できた。定数 n は介在物の大きさ分布を代表する特性値と考えられ、介在物が大きいほど n は大きくなり、溶湯処理の効果とある程度関連付けられた。

ストリンガー欠陥を完全になくなるには、介在物を全く含まない溶湯が必要であるが、現実には不可能である。し

Fig. 14 Relation between cumulative residue R and imaginary inclusion size D .

かし、介在物の混入を可能な限り少なくする努力や介在物の原因となるTi, Bなどの添加量を必要最小限に抑えるなど現場における創意工夫や操業条件の見直しなどにより、溶湯品質の改善にかなりの効果がある。また、溶湯処理プロセスは製品の品質グレードに適応したもの選定することが重要であり、経済的でもある。その際、そのプロセスの特徴を十分に把握しておく必要があるのはいうまでもない。

最後に、ストリンガー分布調査に際して、ご協力いただいた当社、技術管理課、高島章氏、検査課、酒井芳夫氏に感謝いたします。

文 獻

- 1) 土田信, 片岡義典: 本誌, 20 (1979), 116.
- 2) 犬丸晋, 吉田政博, 城谷正人: 本誌 19 (1978), 112.
- 3) P.D. HCSS: *Light Metals 1974 2*, TMS-AIME (1974), 367.
- 4) J.E. Dore: *Light Metals 1977 2* TMS-AIME (1977), 171.
- 5) 増山章一郎, 新井浩三, 大西東洋司, 五島牧雄: 軽金属, 25 (1975), 129.
- 6) M.V. Brant, D.C. Bone and E.F. Emley: TMS Paper selection, No. A70-51.
- 7) たとえば, 藤田重文, 東畑平一郎: 化学工学Ⅱ, 東京化学同人 (1963), 8.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-240)

技術資料

自動車用アルミニウム熱交換器の進歩

福井利安* 竹内勝治*

Progress in Aluminum Heat Exchangers
for Automobile

by Toshiyasu Fukui and Katsuzi Takeuchi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

自動車用アルミニウム熱交換器の進歩

福井利安* 竹内勝治*

Progress in Aluminum Heat Exchangers
for Automobile

by Toshiyasu Fukui and Katsuzi Takeuchi

1. はじめに

近年におけるわが国自動車工業の隆盛は目覚ましく、産業社会に占める比重もきわめて大きい。例えば、昭和53年における自動車関連産業（自動車製造業、資材関連部門、販売整備部門、支援部門、利用部門）に直接、間接的に関係ある就業人口は約484万人でわが国全就業者の約1割に相当し、製造業別生産額割合も約1割を占めている。また自動車は昭和51年以来、産業別輸出額でもトップに立ち、昭和54年でみると約210億ドルに達し、全産業輸出額の約2割に至っている^{1), 2)}。

このような自動車工業の隆盛とともに、自動車用熱交換器産業も成長の一途をたどっている。自動車用熱交換器には、軽量化、熱伝導性、耐食性、加工性、コストなどの観点より、すでにアルミニウムが多く用いられており、アルミニウム工業に与える影響は大きい。アルミニウムのもつ優れた特性を生かして、今後さらに自動車用熱交換器のアルミニ化が進展するものと期待される。

本報は自動車用アルミニウム熱交換器の現状と技術開発の課題について述べたものである。

2. 自動車用熱交換器の需要

2.1 自動車の需要動向

1979年の全世界の乗用車の生産台数は約3,050万台であり、わが国は約618万台で全世界の約20%を占め、またトラック、バスは全世界で約960万台であり、わが国は約350万台で全世界の約35%を占めている¹⁾。

表1に主要な自由主義先進諸国の自動車生産量の推移を示す²⁾。アメリカではここ10数年間生産量の増加は見られず、イギリスでは減少傾向にあり、西ドイツ、フランス、イタリーでは増加傾向にあるが比較的ゆるやかな増加があり、わが国のみが急激な増加を示しているのが特徴的である。本年度はわが国の自動車生産台数はアメリカをぬいて第1位になると予想されている。

表1 主要先進国における自動車の生産量

年 度	日 本	ア メ リ カ	西 ド イ ツ	イ ギ リ ス	フ ラ ン ス	イ タ リ ー
1965	1,876 (696)	11,138 (9,335)	2,976 (2,734)	2,177 (1,722)	1,642 (1,423)	1,176 (1,104)
1970	5,289 (3,179)	8,284 (6,550)	3,842 (3,528)	2,098 (1,641)	2,750 (2,458)	1,854 (1,720)
1975	6,942 (4,568)	8,982 (6,717)	3,186 (2,908)	1,648 (1,268)	3,300 (2,953)	1,459 (1,349)
1976	7,841 (5,028)	11,491 (8,498)	3,868 (3,547)	1,706 (1,333)	3,912 (3,457)	1,574 (1,456)
1977	8,515 (5,431)	12,703 (9,214)	4,104 (3,791)	1,714 (1,328)	4,006 (3,555)	1,584 (1,440)
1978	8,935 (5,748)	12,899 (9,177)	4,186 (3,890)	1,607 (1,223)	3,508 (3,111)	1,657 (1,509)
1979	9,636 (6,176)	11,481 (8,434)	4,250 (3,933)	1,479 (1,070)	3,613 (3,220)	1,632 (1,481)

* () 内は乗用車

**単位：千台

次にわが国の自動車（乗用車、トラック、バス）の生産は、昭和54年でトヨタ自工300万台（31.1%）、日産自動車234万台（24.3%）、東洋工業97万台（10.1%）、三菱自工94万台（9.7%）、ホンダ技研80万台（8.3%）、いすゞ自動車43万台（4.4%）、ダイハツ工業37万台（3.8%）、鈴木自工35万台（3.6%）、富士重工33万台（3.5%）、日野自工8万台（0.8%）、日産デーゼル4万台（0.4%）の順となっている²⁾。

2.2 自動車用熱交換器の需要動向

自動車用熱交換器にはラジエータ、ヒーターコア、カーエアコン（コンデンサー、エバボレーター）およびオイルクーラー（Eng., A/T, P/S）があり、さらに近い将来ターボチャージャの適用とともにインタークーラーも仲間入りすると予想される。

表2に昭和53年におけるわが国の自動車用熱交換器の推定生産量を示す³⁾。この内、ラジエータおよびヒーターコアは自動車の生産台数とともに増加するものであり、本年度は1,000万台を越えるものと推定される。いっぽう、カ-

*技術研究所・開発室・工学博士

表2 自動車用熱交換器の種類とわが国の生産量(昭和53年)

熱交換器の種類	媒 体	生 産 量 (百万個)
ラジエータ	水 — 空気	900
ヒーターコア	水 — 空気	850
カーエアコン	コンデンサー	フレオン—空気 420
	エバポレーター	フレオン—空気 420
オイルクーラー	Eng.	油 — 空気 35
		油 — 水 75
	A/T	油 — 水 110
P/S	油 — 空気	120
インターフーラー	空気 — 空気	—

エアコンの装着率は近年とくに高まり、昭和48年頃には25%程度であったものが、最近では60%程度になっていると推定される。カーエアコンの装着率の上昇とともにコンデンサーおよびエバポレーターの生産量も増加の一途をたどり、昭和50年頃100万台強の生産が最近では400万台を越えるに至っている^{3), 4)}。しかしカーエアコンの装着は夏期の天候や省燃費の風潮の影響を受け易いので、今後もこれまでと同様な急成長をとげるか否かは若干不安もある。

3. 自動車用熱交換器の構造 および 製造法

3.1 熱交換器の構造形式

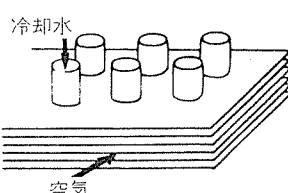
自動車用熱交換器には基本的に 1) 热性能に優れていること、2) 軽量かつ取付スペースをとらないこと、3) 圧力損失(空気抵抗、媒体抵抗など)が小さいこと、4) 耐食性にすぐれていること、5) 強度、剛性がすぐれていること、などが要求される。これまで自動車用熱交換器には多くの構造形式が開発され、それぞれ各用途で実用化されてきた^{3), 5), 6)}。

表3に自動車用熱交換器の構造形式および使用例³⁾、図1にラジエータのコア構造の概略図を示す^{3), 7)}。

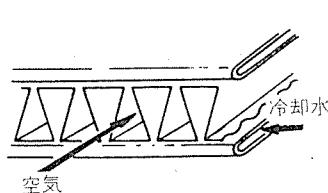
まず最初、ラジエータではこれまで銅コルゲート型(ハンドル付)が多く用いられ、まだ現在でも主流を占めている。

表3 自動車用熱交換器の構造形式および使用例

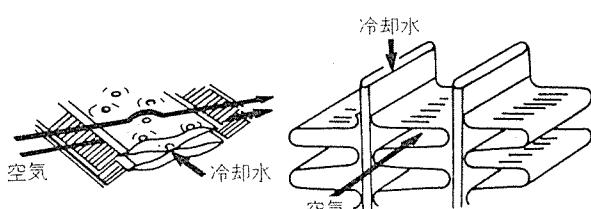
熱交換器	構造形式	使用材料	使 用 例
ラジエータ	銅コルゲート(Bsタンク)	銅、黄銅	GM, Ford, トヨタ, 日産, 他
	銅コルゲート(Pタンク)	銅、黄銅	Benz, Renault, 東洋工, 他
	アルミドロンカップ型	アルミ	GM, 他
	アルミコルゲート(Pタンク)	アルミ	Benz, Porsche, BMW, Renault, Citroen
	機械括管型(Sofica)	アルミ, 銅	VW, Renault, Citroen, 他
	フィン一体型(UCAR)	アルミ	
	アルミ接着型(Covrad)	アルミ	
ヒーターコア	銅コルゲート(Bsタンク)	銅、黄銅	トヨタ, 日産, 他多数
	銅コルゲート(リボンセルラ)	銅、黄銅	GM, Ford, 他
	銅コルゲート(Pタンク)	銅、黄銅	トヨタ, 他
	アルミコルゲート(Pタンク)	アルミ	
	機械括管型(Sofica, Behr)	アルミ, 銅	VW, Benz, Renault, 東洋工
コンデンサー	銅円管+プレート(クロスフィン)	銅, アルミ	(旧型)
	アルミ円管+プレート(クロスフィン)	アルミ	GM, Ford, 他
	多孔管+コルゲート(サーペンタイン)	アルミ	トヨタ, 日産, 東洋工, 他
	切削フィン型(Skived, Pine A)	アルミ	
エバポレーター	銅円管+プレート(クロスフィン)	銅, アルミ	(旧型)
	アルミ円管+プレート(クロスフィン)	アルミ	トヨタ, 日産, 他多数
	ドロンカップ型	アルミ	GM, Ford, 日産, 他
	多孔管+コルドート(サーペンタイン)	アルミ	トヨタ, 他
オイルクーラー	水冷多板型	ステンレス	全メーカー
	空冷ドロンカップ型	アルミ	全メーカー
	水冷2重管型	黄銅	
	空冷单管型	鉄	(旧型)



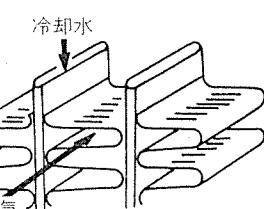
①機械的手法
(Sofica型)



②接着手法
(Covrad型)



③アイソ・ストレス手法
(UCC型)



④プレーリング手法
(コルゲート型)

図1 ラジエータのコア構造概略図

これに対し、アメリカおよびわが国でもかなり以前よりアルミニ化の検討が進められ、ドロンカップ型（ろう付）あるいはアルミ・コルゲート型（ろう付）で実用化された事もある。しかしアルミニ化が定着したのは欧州であり、フランス、西ドイツで機械拡管型およびアルミ・コルゲート型が本格的に実用化されている³⁾。図2にアルミ・コルゲート型ラジエータの一例を示す。

次にヒーターコアではこれまで銅コルゲート型が主として用いられてきたが、近年、欧州において機械拡管型が主流になりつつあり、またわが国でもすでに実用化されている³⁾。機械拡管型の代表例はSofica型（フランス）であるが、これはヘッダープレートと水管の拡管部およびヘッダープレートの被覆にゴムシールを用いるのに対し、これらのゴムシールを用いないBehr型（西ドイツ）もすでにBenz, Porsche, BMW, Audiなどに用いられている。図3に機械拡管型ヒーターコアの一例を示す。

コンデンサーおよびエバポレーターは最もアルミニ化が進

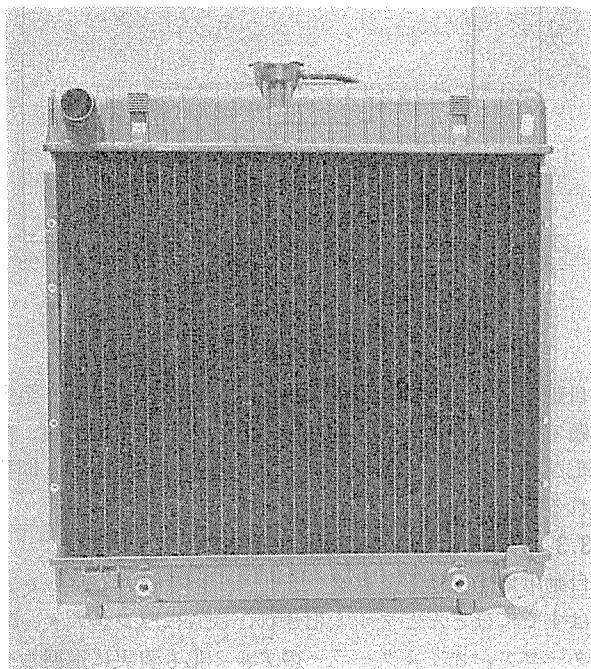


図2 アルミニウム・ラジエータ（コルゲート型）

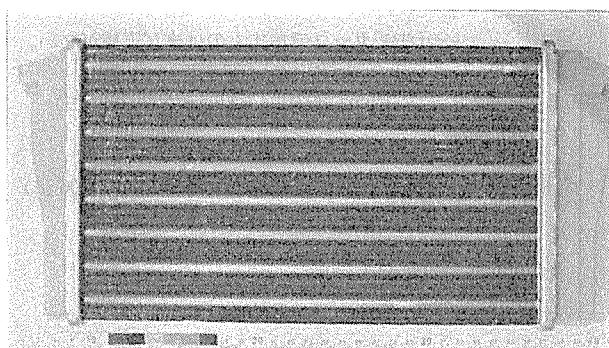


図3 アルミニウム・ヒーターコア（機械拡管型）

み、現在では旧型の銅円管とアルミプレートのクロスフィン型はごく一部用いられているに過ぎない³⁾。コンデンサーは多孔管（4～10数孔を有するアルミ形材）とアルミコルゲートフィン型のサーペンタイン（ろう付）が大半を占め、一部、切削一体フィン型（Skived fin および Pine tube A）も用いられている。図4にコルゲートフィン型のコンデンサーの一例を示す。いっぽう、エバポレーターでは現在主としてクロスフィン型、ドロンカップ型（ろう付）および多孔管（20数孔を有するアルミ形材）とアルミコルゲートフィンのサーペンタイン型（ろう付）が用いられている³⁾。図5にコルゲートフィン型のエバポレーターの一例を示す。

オイルクーラーではまだステンレスや黄銅の占める比率が高いが、空冷型のアルミ製では多孔管（アルミ形材）とフィンを組合せたコルゲートフィン型（ろう付）およびドロンカップ型（ろう付）が主として用いられている³⁾。図6にドロンカップ型オイルクーラーの一例を示す。

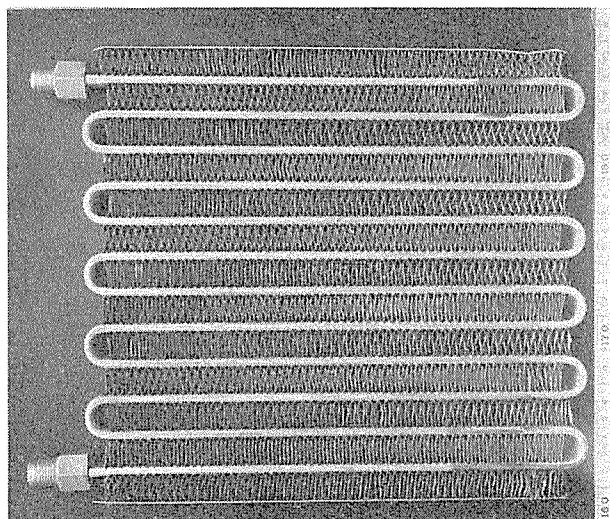


図4 アルミニウム・コンデンサー（コルゲート型）

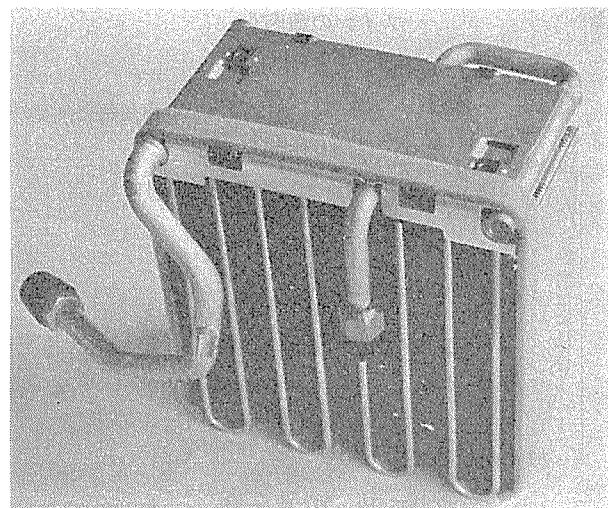


図5 アルミニウム・エバポレーター（コルゲート型）

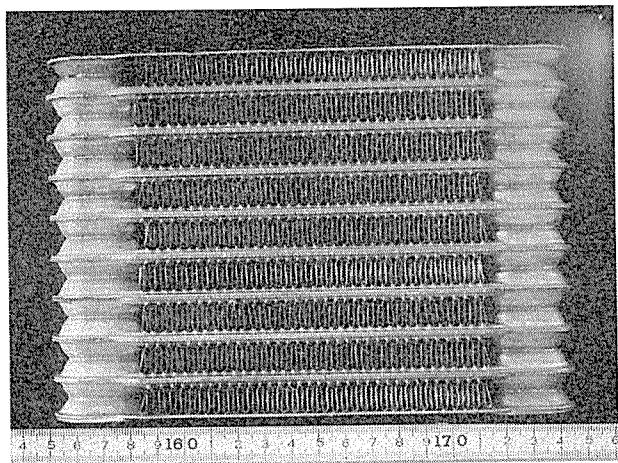


図6 アルミニウム・オイルクーラー（ドロンカップ型）

3.2 熱交換器の軽量化

自動車用熱交換器の歴史は軽量化の技術開発にぬりつぶされてきたといっても過言ではない。

図7に自動車用熱交換器の軽量化の推移を示す³⁾。いずれの熱交換器も著しく軽量化されてきたことがわかる。これらの軽量化は各時代、各用途の要請により下記の技術的改良によってステップバイステップに進められてきた³⁾。

ラジエータ: フィン・タンク・プレートの薄肉化
 フィンのコルゲート化
 コアの熱的改良
 高圧化(キャップ圧大)

ヒトタケニコロ: フラミン・ポリマーの薄肉化

フックのカルゲート化

コアの熱的改良

ヨシモリ共二：ヨルダニト化

コアの熱的改良

薄肉化

エバポレーター：チューブのアルミ化

チューブの小径化

フインの薄肉化

コルゲート化

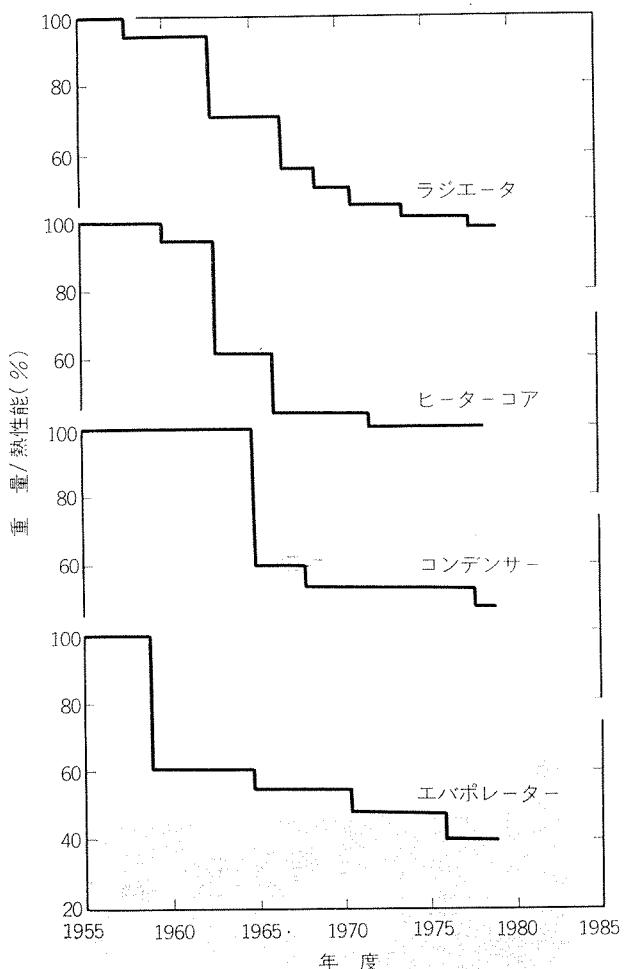


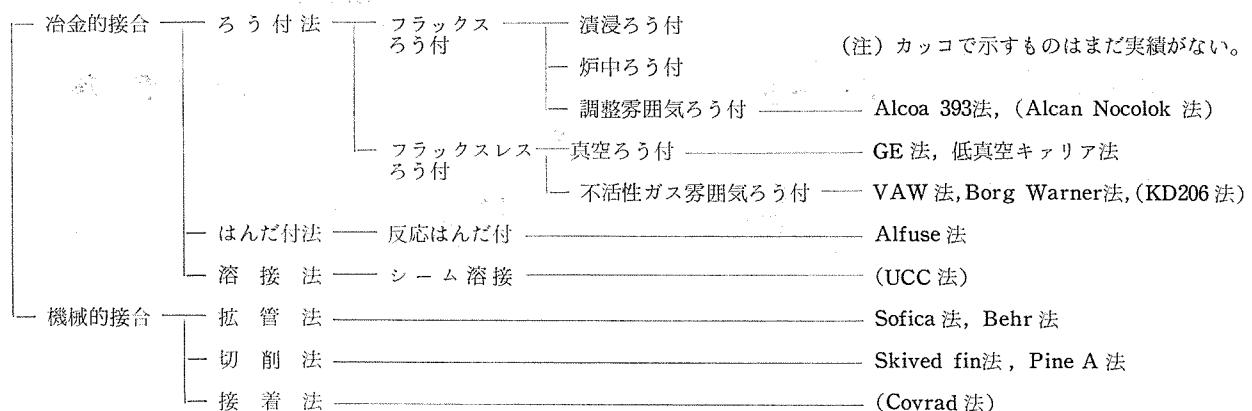
図7 自動車用熱交換器の軽量化の推移

自動車用熱交換器の軽量化は時代の要請にともなう至上課題であり、今後、いっそうのアルミ化、コアの改良、薄肉化などによって、さらに軽量化がはかられるものと期待される⁶⁾。

3.3 アルミニウム熱交換器の製造法

自動車用熱交換器ではコンデンサーおよびエバポレーターはすでにほとんどアルミ化され、さらにラジエータ、ヒーターコア、オイルクーラーのアルミ化も着実に進展しつつある。

表4 自動車用熱交換器の製造法（主として接合法）の分類



熱交換器の製造ではフィンと管（あるいは形材）、管とエンドプレート、エンドプレートとタンクあるいは管と管（あるいは継手部品）の接合が重要である。表4に自動車用アルミ熱交換器の製造法（主として接合法）の分類を示すが、これらは冶金的接合法と機械的接合法に大別される⁸⁾。

アルミニウム熱交換器の製造法として現在最も多く用いられているのはろう付法（フラックス法、真空法、不活性ガス法）と機械拡管法である。ろう付法と機械拡管法では熱性能、耐食性、強度（剛性および耐圧性）およびコストなどにそれぞれ一長一短があり、いずれが最適とは断言できるものでなく、むしろそれぞれの特徴を生かした最適な使い分けがなされるべきと考えられる。なお、ろう付法においてもヘッダープレート（アルミニウム）とタンク（ナイロン樹脂）の接合にはゴムパッキンをそう入した機械的かしめ法が多く用いられており、この一例を図8に示す。

表5に熱交換器の製造を対象としたアルミニウムの各種ろう付法の比較を示す⁹⁾。それぞれ一長一短があるが、ろう付プロセスの選定はろう付性、耐食性対策、コストなどがポイントとなる。ただし、大局的にはフラックス法からフラックスレス法に向っていることは否定できない。参考までに図9に真空ろう付（GE法）と不活性ガスろう付（VAW法）のろう付性の比較を示す¹⁰⁾。このようならう材の充填率で見る限り、GE法よりVAW法の方がろう付性はすぐれているようである。

自動車用熱交換器の製造法の一例としてラジエータ（銅合金製）の製造工程を示すと次のとくである¹⁰⁾。

部品加工（フィンプレス、チューブ加工、タンクプレス）→組付→焼付→根付→根付修正→タンク付→サイドプレート付→部品付→空圧検査→洗浄→塗

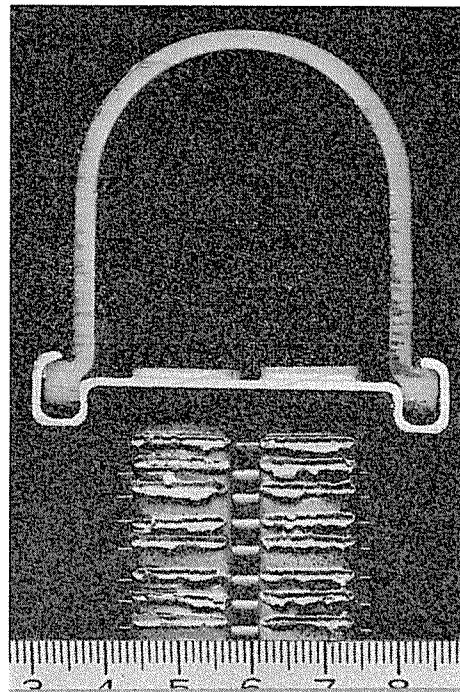


図8 ゴム・パッキンをかいしたヘッダープレート（アルミニウム）とタンク（樹脂）の機械的かしめ部

装→組付→完成検査→製品。

これをアルミ化した場合の製造工程はおむね次のごとくになる¹¹⁾。

部品加工（フィンプレス、チューブ加工、タンクプレス）→脱脂→組付→前処理（脱脂、エッチング）→ろう付→空圧検査→塗装→組立→完成検査→製品。

表5 アルミニウムの代表的なろう付法の特性比較

	炉中ろう付 (フラックス)	真空ろう付 (GEプロセス)	不活性ガス雰囲気ろう付 (VAWプロセス ¹⁰⁾)
ろう材（あるいはプレージングシートの皮材）	Al-Si合金	Mgを含むAl-Si合金	ごく微量のBiなどを含むAl-Si合金
材料適用範囲 ²⁾	とくに制限なし	蒸発しやすい成分を含む材料は使用不可 ¹¹⁾	とくに制限なし
ろう付け炉（および設備費）	空気炉（安価）	真空炉（高価）	雰囲気炉（中間）
炉の維持、補修	やや面倒（フラックスによる腐食）	面倒（リーク問題、Mgの除去など）	容易
昇温速度（および加熱方式）	速い（対流加熱）	遅い（輻射加熱）	速い（対流加熱）
前処理	脱脂→エッチング	脱脂（トリクレン）	脱脂→エッチング
後処理	フラックスの除去が必要	不要	不要
許容クリアランス ³⁾	大きい	小さい	やや小さい
ろう付けコスト	高価	安価	安価
公害問題	フラックス除去時の排水設備	トリクレン排気設備	前処理時の排水設備

1) VAWプロセスは非酸化雰囲気中でろう付するもので、不活性ガス雰囲気中のみならず真空中でもろう付可能。両方の実績あり。

2) ろう付け出来ても所期の性能（例えば耐食性）が期待できない。

3) 異密な比較値は不明。

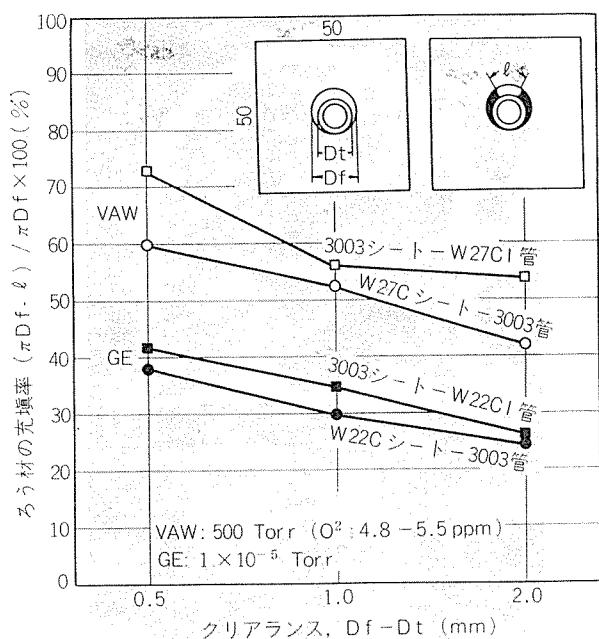


図9 真空ろう付(GE法)と不活性ガス雾閉気ろう付(VAW法)のろう付け性の比較

4. 热交換器用アルミニウム合金

アルミニウム製熱交換器の部品構成を次に示す³⁾。

1) ラジエータ(コルゲート型)

フィン、チューブ、ヘッダープレート、タンク(アルミあるいは樹脂)、サイドプレート、継手部品

2) ヒーターコア(機械拡管型)

フィン、チューブ、ヘッダープレート(鉄あるいはアルミ)、タンク(樹脂)

3) コンデンサー(コルゲート型)

フィン、チューブ(形材)、ハーフユニオン、サイドフレーム(鉄)

4) エバボレーター(コルゲート型)

フィン、チューブ(形材)、アクチュエータ管、サイドプレート、サイドフレーム

5) オイルクーラー(ドロンカップ型)

フィン(アウター、インナー)、ドロンカップ型(継り品)、継手部品

これらの部品には特記したもの以外すべてアルミニウム合金が用いられる。表6に自動車熱交換器に用いられるアルミニウム合金を示す⁸⁾。これらの合金の内、Al-Si系合金だけは単体で用いることはほとんどなく、他の合金とクラッドしたブレージングシートの皮材として用いられる。

表7にフラックスろう付用アルミニウム合金(ろう材)の種類および溶融温度、表8に現在実用されているブレージングシートの種類を示す。

各種アルミニウム合金の被ろう付性は1000系(Al)、3000系(Al-Mn)が最も優れ、次いで6000系(Al-Mg-Si)および低マグネシウムの5000系(Al-Mg)および7000系(Al-Zn-Mg)である。銅やマグネシウムを多く含む2000系(Al-Cu)、5000系および7000系合金のろう付は難しい。

表6 热交換器用アルミニウム合金の化学成分

合金系	合金名	化 学 成 分 (wt. %)										主な用途
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn		Ti	その他の each total	
Al	1050	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	—	0.05	0.05V	0.03	0.03	—
	1100	1.0 Si+Fe	0.05-0.20	0.05	—	—	—	0.10		—	0.05	0.15
Al-Mn	3003	0.6	0.7	0.05-0.20	1.0-1.5	—	—	0.10		—	0.05	0.15
	3203	0.6	0.7	0.05	1.0-1.5	—	—	0.10		—	0.05	0.15
	3105	0.6	0.7	0.30	0.30-0.8	0.20-0.8	0.20	0.40		0.10	0.05	0.15
Al-Si	4004	9.0-10.5	0.8	0.25	0.10	1.0-2.0	—	0.20		—	0.05	0.15
	X4104	9.0-10.5	0.8	0.25	0.10	1.0-2.0	—	0.20	0.02-0.20 Bi	—	0.05	0.15
	X4005	9.5-11.0	0.8	0.25	0.10	0.20-1.0	—	0.20		—	0.05	0.15
	4343	6.8-8.2	0.8	0.25	0.10	—	—	0.20		—	0.05	0.15
	4045	9.0-11.0	0.8	0.30	0.05	0.05	—	0.10		0.20	0.05	0.15
	4047	11.0-13.0	0.8	0.30	0.15	0.10	—	0.20		—	0.05	0.15
	6061	0.40-0.8	0.7	0.15-0.40	0.15	0.8-1.2	0.04-0.35	0.25		0.15	0.05	0.15
Al-Mg-Si	6951	0.20-0.50	0.8	0.15-0.40	0.10	0.40-0.8	—	0.20		—	0.05	0.15
	7072	0.7 Si+Fe	0.10	0.10	0.10	—	0.8-1.3			—	0.05	0.15
Al-Zn-Mg	7003	0.30	0.35	0.20	0.30	0.50-1.0	0.20	5.0-6.5	0.05-0.25 Zr	0.20	0.05	0.15
	7N01	0.30	0.35	0.20	0.20-0.7	1.0-2.0	0.30	4.0-5.0	0.10 V 0.25 Zr	0.20	0.05	0.15

表7 フラックスろう付用アルミニウムろう合金の種類
(JIS-Z-3263)

種類	形状	記号	参考		
			固相線温度 (C)	液相線温度 (C)	ろう付温度 (C)
BA4343	板	BA4343P	577	615	600~620
BA4045	板	BA4045P	577	590	590~605
BA4145	線	BA4145W			
	棒	BA4145B	520	585	520~605
	板	BA4145P			
BA4047	線	BA4047W			
	棒	BA4047B	577	580	580~605
	板	BA4047P			

いっぽう、機械拡管型に用いられるアルミニウム合金では工業用純アルミニウム(フィン)およびAl-Mn合金(管)が主要構成材であり、素材性能としてはフィン材の成形性、管材の曲げ性、拡管性が要求され、用いられる材料の成分、質別、組織あるいは表面状況などが重要視される。

なお、後述するごとくアルミニウム熱交換器では耐食性の改善が重要な課題になっており、この対策として犠牲陽極効果を有するアルミニウム合金が多く用いられており、今後さらに新しい合金も開発されること期待される。

5. 热交換器の設計および性能

5.1 伝熱設計

一般的に、熱交換器は高温流体と低温流体を固体壁の両側に接して通し、等しい熱量を互に交換し合うことによって、高温流体の冷却または低温流体の加熱を行うものである¹²⁾。自動車用熱交換器では流体の組合せとして次の3つがある。1)液体とガス(ラジエーター、ヒーターコア、空冷オイルクーラー)，2)ガスとガス(コンデンサー、エバポレーター、インタークーラー)，3)液体と液体(水冷オイルクーラー)。

以下の式で用いる記号は次のとくである。

Q : kcal/h	交換熱量
α : kcal/m ² h°C	平均熱伝達率
K : kcal/m ² h°C	熱通過率
$\Delta\theta_{t,w}$: °C	流体と壁との平均温度差
Δt : °C	流体の入口と出口の温度差
Δt_m : °C	高温流体と低温流体の対数平均温度差
G : kg/h	流量
C_p : kcal/kg°C	定圧比熱
W : kcal/h°C	水当量 $W = G \cdot C_p$
δ : m	固体壁の厚さ
λ : kcal/mh°C	固体壁の熱伝導率
F : m ²	伝熱面積

表8 アルミニウム・プレージングシート

プロセス	JIS規格		AA規格		住友名称		材料組合せ	
	両面	片面	両面	片面	両面	片面	心材	皮材
フラックス用	BA12PC	BA11PC	No. 12	No. 11	W1C	W1C1	3003	4343
					W36C		3003	4343
	BA22PC	BA21PC	No. 22	No. 21	W3C	W3C1	6951	4343
	BA24PC	BA23PC	No. 24	No. 23			6951	4045
			No. 34	No. 33			6951	4044
			No. 44				6951	4044, 7072
					W8C		6061	4045
					W24C	W24C1	3005系	4045
					W35C		3003	4047
					W37C		3003	4045
G E用			No. 8	No. 7	W22C	W22C1	3003	4004
			No. 14	No. 13			6951	4004
					W31C		3003系	X4005
					W32C		3005系	4004系
					W34C		3003	X4005
V A W用					W27C	W27C1	3003	4045系
					W29C		3005系	4045系
	(BA24PC)	(BA23PC)	(No. 24)	(No. 23)	W30C		6951	4045系

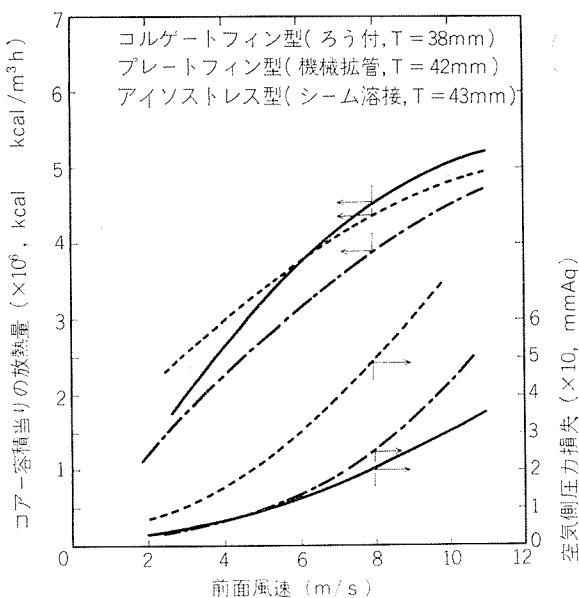


図11 アルミニウム・ラジエータの熱性能の測定例

Carbide 社 (Linde Div.) の資料による各種ラジエータの熱性能と重量の関係を示す¹⁵⁾。重量当りの熱性能で見る限り、アルミ製ラジエータは従来の銅合金製にくらべてきわめてすぐれていることが明らかである。なお図12には示されていないが、コルゲート型の同一構造形式で材料を銅よりアルミニウムに代替した場合（もちろん、肉厚は大きくしても）、ほぼ同一熱性能が得られかつ大巾な軽量化が可能になることを付記しておく。

いっぽう、コンデンサーおよびエバポレーターについては公表された資料が少ないが、一例として2, 3の構造形式のコンデンサーの熱性能（但し管内側は温水で測定）の比較を表10に示す¹⁶⁾。

表9 各種ラジエータの熱性能の比較例

ラジエータ型式	材 料	熱 性 能 ¹⁾ (kcal/h/kg)	重 量 (kg)
Long ²⁾ ドロンカップ型	アルミニウム	8,355	2.6
機 械 拡 管 型	アルミニウム	6,577	3.3
コルゲート型(Pタンク)	アルミニウム	7,710	2.8
銅・コルゲート型(標準)	銅、黄銅	4,622	4.7

1). 冷却風送風量 : 1,000 l/S
冷却水循環量 : 100 l/min
温 度 差 : 65°C

2). Borg Warner 社 Long Div.

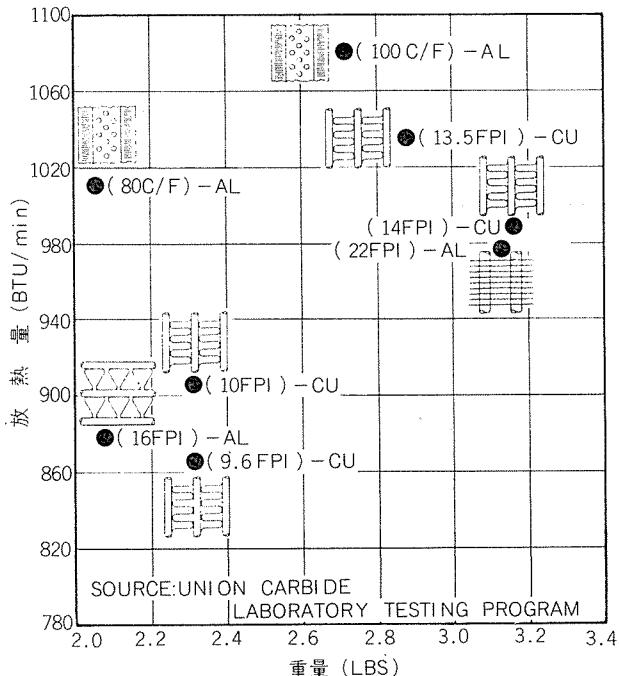


図12 各種ラジエータの熱性能と重量の比較例

表10 アルミニウム・コンデンサーの熱性能の測定例

仕 様	機械切削型 (Pine A) W=22mm			機械切削型 (S社製) W=22mm			コルゲート型 (S社製) W=22mm		
	有効前面積 F_{fr} (m ²)	0.130	0.131	0.162					
	全伝熱面積 A_{ot} (m ²)	1.76	2.77	3.10					
熱 性 能 $V_a \gamma_a = 5 \text{ kg/m}^2\text{s}$	単位前面々積当り交換熱量 $\alpha_o A_o (\text{kcal/h}^\circ\text{C})$	1810	1780	1710					
	単位重量当り交換熱量 $\alpha_o A_{ot}/w (\text{kcal/kg}^\circ\text{C})$	104.6	84.8	115.4					
	空気測圧力損失 $\Delta P_a (\text{mmAq})$	3.42	3.52	4.00					
	フィン側熱伝達率 $\alpha_o (\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C})$	135	84	90					

*前面空気重度速度

表11 ラジエータおよびヒーターコアの各種構造形式の熱性能の比較

構造形式	ラジエータ		ヒーターコア	
	重量当りの性能	容積当りの性能	重量当りの性能	容積当りの性能
銅コルゲート(Bsタンク)	100	100	100	100
銅コルゲート(リボンセルラ)	—	—	80	100
銅コルゲート(Pタンク)	110~130	100	120	100
アルミコルゲート(Pタンク)	170	100	160	100
アルミコルゲート(Alタンク)	180	100	—	—
アルミ機械括管(Pタンク)	120~140	75~90	130	85
アルミ・フィン一体式	110~130	75	—	—
アルミ・接着式	100~120	75	—	—

(注) 従来よりの銅コルゲート (Bsタンク) 型を 100 (規準値)
として評価。

表11および表12は各種自動車用実機熱交換器の重量当たりおよび容積当たりの熱性能を比較した結果である³⁾。この比較ではかなり公正な評価がなされており、各種構造形式を比較するのに好都合である。

ところで、アルミニウム・ラジエータの開発は主に熱効率の向上、コストの低減、耐食性の改善などの分野で進められているが、性能テストにおいてそのサンプルの製造、実車走行試験に要する費用が極めて高くつくので適切な評価方法の確立が望まれている。この一例としてVW社より気体力学にもとづく簡易な評価方法の提案がなされている。

まずラジエータに必要な前面々積を速度、温度の各種要因から理論的に求めた結果、次の関係式が成立することがわかった¹⁷⁾。

ここで

η : 空气力学效率

ϕ : コアの効率

V_A : ラジエータ前面での気流速度

V_D : 自動車走行速度

t_{LE} , t_{LA} : 空気の入測, 出側の温度

t_{WE} , t_{WA} : 循環水の入口, 出口の温度

F : ラジエータの前面々積

結果の評価に際しては、図13に示すごとく単に熱効率のみならず、コスト面からの評価も加味するため、縦軸はを銅合金コルゲート型によるものとの比 η/η_{P} で示し、横軸は単位面積当りの重量の比 m^*_{opt}/m^* で示し、図上のプロット点で簡易に評価できるように工夫している。実製品の総合的評価の位置づけに利用できるように思われる。

5.3 耐食性

自動車用熱交換器のアルミニ化に際しては耐食性の確保が重要である。この点に関しては腐食機構の解明と材料およ

表12 カーエアコン（コンデンサーおよびエバポレーター）の各種構造形式の熱性能の比較

構造形式	コンデンサー		エバボレーター	
	重量当りの性能	容積当りの性能	重量当りの性能	容積当りの性能
銅円管+銅プレート	100	100	100	100
銅円管+アルミプレート	180	100	180	100
アルミ円管+アルミプレート	300	100	300	100
アルミ・ドロンカップ型	—	—	540	135
アルミ多孔管+コルゲート	360	140	450	125

(注) 銅円管+銅プレートを100(規準値)として評価。

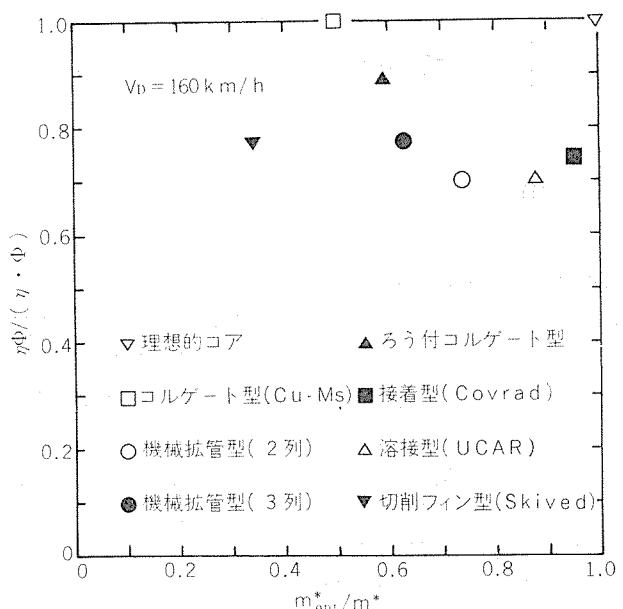


図13 各種構造形式のラジエータの評価結果の一例

び表面処理の画面からの防食技術の開発が課題となる。

実際の熱交換器の場合、ラジエータでは内部および外部の腐食、ヒーターコアでは内部の腐食、コンデンサー、エバポレーターおよびオイルクーラーでは外部の腐食が問題となる。表13にアルミニウム熱交換器に発生する可能性のある腐食の形態と機構を示す¹⁸⁾。

アルミニウム熱交換器の防食法としては主として次の方
法が適用されている。

- 1) 外部の腐食に対して
 - 表面処理による防食（ペーマイト、クロメート、電着塗装など）
 - 材料の選定および組合せによる防食（耐食材料および犠牲陽極用材料の利用など）
 - 2) 内部の腐食に対して
 - インヒビターの添加による防食（有機系インヒビター、無機系インヒビターなど）
 - 表面処理による防食（ペーマイト、クロメートなど）
 - 材料の選定および組合せによる防食（耐食材料および犠牲陽極材料の利用など）

表13 アルミニウム熱交換器に発生する可能性のある腐食の形態と機構

粒界腐食	孔食	ガルバニック腐食	すきま腐食
粒界に matrix と異なる電位のものが析出または拡散した場合にこの腐食が発生する。 matrix と同じ様な電位を有する析出物 (MnAl ₆ , Mg ₂ Si etc.) が析出してもこの腐食は生じない。 例. Al-Mn系, Al-Mg (< 3%) 系 純アルミ系ではもちろん発生しない。	Cl ⁻ などのハロゲンと Si O ₃ ⁴⁻ , Cu ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , NO ₃ ⁻ などの酸化剤があると発生する。 これはCl ⁻ によって孔食電位が降下し, 自然電極電位より下がると発生するので陰極防食によっては発生する。	異種金属の組合せによって, 一方の金属が激しく腐食する現象である。CuやFeなどとの組合せは極力避け, やむを得ぬときは絶縁して使用すべきである。またアルミ合金同志でもその組合せによっては発生する。 したがってあまり電位差のある合金は避けるべきである。	アルミニウム合金の上に貝やゴム, プラスチックなどが密着すると, その部分に酸素の供給が絶たれ, 濃淡電池を形成して腐食される。これは表面処理による防止が有効であるが、なるべく隙間部を作らないように形状を考える必要がある。
アノード型粒界腐食 粒界に anodic なものが析出または拡散して粒界腐食を生ずる例 ◦ Al-Mg (> 3%) 系 ◦ Al-Zn-Mg 系 ◦ Al-Zn-Mg-Cu 系 ◦ In, Sn, Ga etc の粒界拡散	カソード型粒界腐食 粒界に cathodic なものが析出または拡散して粒界腐食を生ずる例 ◦ Al-Cu 系 ◦ Al-Mg-Si 系で Mg: Si が Mg ₂ Si にバランスしていないもの (6351×4004) ◦ Si の粒界拡散	1N-NaCl + 0.2N-H ₂ O ₂ 中のアルミ合金の自然電極電位 2000系-0.61~0.71 Vsce 6000系-0.72~0.77 3000系-0.75~0.76 1000 5000系-0.77~0.78 7072 -0.80~0.85	これはCl ⁻ があると加速される。陰極防食はあまり有効ではない。

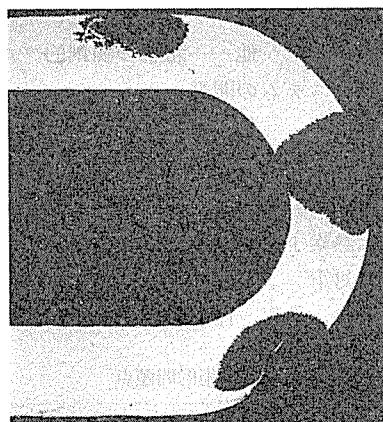
これらの防食法はいずれも実績のあるものであり、その防食効果は十分に確認されている。それぞれの防食法を単独に適用される場合もあるが、適当に組合わせて、いっそ

う耐食性を向上させている場合もある^{3), 7), 13)}。

ところで最近の傾向として、最適材料の選定および組合せで防食を計る方法がきわめて重要視されつつある。この代表例はAl-Zn系などの犠牲陽極材料の利用および亜鉛拡散処理（これには亜鉛メッキ法とフラックスのZnCl₂を利用する方法がある）の、いわゆる陰極防食である¹⁹⁾。一例として、図14に犠牲陽極材の利用によるコンデンサーの防食結果を示す¹⁸⁾。

Al-Zn系合金は犠牲陽極材としてきわめて有効であるが、例えば真空ろう付(10⁻⁵ Torr)のような低雰囲気圧で処理されると、ろう付け中に亜鉛が蒸発飛散し、また防食上好しくない亜鉛分布となる恐れがある。この一例を表14に示す²⁰⁾。従ってAl-Zn系合金で防食を計る場合には、ろう付け方法の選定が重要となってくる。この点でVAW法はきわめて有効なプロセスとなる。いっぽう、真空ろう付けの場合には、Al-Zn系に替る犠牲陽極材が必要であり、すでに実用化さ

フイン：
通常のプレージ
ングシート
(3003心材)
管：1050形材



フイン：
犠牲陽極効果を
もつブレージン
グシート
(3003+Zn心材)
管：1050形材

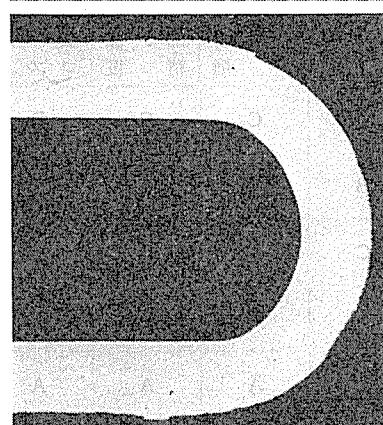


図14 VAW法で製造したコンデンサーの腐食試験結果
(乾湿交互、1ヶ月間)

表14 Al-Zn系合金のろう付け後の亜鉛の残量と
ろう付け雰囲気圧の関係

供試材	Zn濃度(%)	
	フイン材	クラッド管
素材	1.10	1.10
ろう付け	1 ATM	1.08
	500 Torr	1.02
	1 Torr	0.40 (V)
	10 ⁻⁵ Torr	0.10 (V)
		0.05 (V)

注：蒸発による損失(V)
拡散による損失(D)

れているものもある。

耐食性の評価は実機によるフィールド・テストで行うのが最善であるが、この場合多額の費用と時間を必要とする。このため、ごく基礎的なラボテストあるいは半応用的なベンチテストが多く実施されているのが実情である。これらの試験法としては、塩水噴霧試験、乾湿交互浸漬試験、泥付試験、CASS 試験および通水試験（GM合成水、ASTM 濃縮液、市水など）などが適用されている。しかしながら、簡易試験にはそれなりの欠点、実情との食い違いもあり、この評価に際しては、液濃度、温度、pH、流速などの試験条件あるいは各試験液の皮膜形成特性など、きめ細かな配慮が望まれる。単純な評価では思わず落し穴に落ちる懸念がある。

6. 技術開発の課題

自動車用熱交換器の小型化、軽量化に対するニーズはきわめて強く、この点でアルミニウムは非常に有望なポジションにある。しかしこれらの課題も多く、設計、製造、性能の各面で積極的な技術開発が望まれている。

太田は自動車用アルミニウム熱交換器の各種製造法の総合的評価を試み、表15の結果を示している³⁾。この評価では材料費、耐食性などの点で若干、異論もあると思われるが、全体的には適確な見解が示されていると思われる。それぞれのプロセスに一長一短があり、同時にそれぞれのプロセスの技術開発上の課題になっている訳である。さらに太田は、自動車用熱交換器の小型化、軽量化のために自動車メーカー、熱交換器メーカーおよび材料メーカーが密接な連係のもとに取組むべき課題として次の点を指摘している³⁾。

1) 冷却システムの研究

通風、通水系の解析——系統圧の検討
車両搭載の検討

有効作動——熱負荷減少
取付のマッチング

2) 実機熱交換器の開発

伝熱機構の解明——強度解析
材料の研究
加工法の研究
腐食機構の解明

最適設計——材料の薄肉化
軽量材の使用
接合法の研究
耐食性の確保

ところで、材料メーカーの立場より今後取り組むべき課題としては次のものが指摘される。

1) 材料の開発

ろう付性——ろう充填性、ぬれ性、耐サグ性の改善など。

耐食性——耐孔食性、耐浸食性の改善など。

成形性——コルゲート加工性、絞り性、耐拡管性の改善など。

その他——強度向上

2) プロセスの開発

ろう付法——ろう付性改善、低コスト化など。

機械拡管法——許容公差の拡大、シーリング法など。

接着、溶接法——信頼性向上、生産性改善など。

その他——新規の独創的プロセスの開発。

3) 防食システムの開発

材料——防食材料およびその使用法の開発など。

表面処理法——信頼性向上、低コスト化など。

4) 新伝熱素子および構造形式の開発

5) 環境対策

排水、排気、作業環境の検討など。

表15 自動車用アルミニウム熱交換器の各種製造法の比較および技術的問題点

	製品設計面での評価			生産技術面での評価				備考
	熱特性	耐食性	材料費	省資源 省エネルギー	公害 環境	害境	部品精度	
コルゲート型(フラックスろう付)	A	B	B	C	C	C	D	Chausson
" (Nocolok 法)	A	C	A	B	A	C	C	
" (GE 法)	A	C	B	C	A	D	C	
" (VAW 法)	A	B	A	A	A	D	C	Behr
機械拡管型	C	B	B	Ⓐ	Ⓐ	A	A	Sofica
シーム溶接型	C	C	A	A	A	A	B	ucc

1) 評価：(良好) Ⓢ > A > B > C > D (不良)

自動車用熱交換器のアルミニ化をいっそう促進させる上で、これらの技術開発は是非必要である。そしてトータルコスト的に有利な材料、使用法、プロセスのみが生き残れるといつて過言でない。

7. おわりに

省資源、省エネルギー、諸規制あるいは環境の変化や価値観の変化に対応して、自動車の軽量化、小型化は今後ますます浸透するものと予想され、これにともなって自動車用熱交換器も変化していくかざるを得ない。この点でアルミニウムの利用はきわめて有望であり、また課せられた任務は重い。

本報では自動車用熱交換器の需要動向、アルミニウム熱交換器の現状および今後の技術開発の課題について述べたが、多々、不備な点もあり、識者のご指摘、ご批判を賜われば幸甚である。

なお、本稿をまとめるに際しては下記文献を参考にさせていただいた。とくに日本電装（株）ラジエータ技術部・太田部長の文献より多くの引用をさせていただいた。記して深謝したい。

文 献

- 1) 森田正俊：水曜会大会（京都大学）特別講演資料（1980）。
- 2) トヨタ広報資料「日本の自動車産業」（1980）。
- 3) 太田和宏：軽金属協会シンポジウム資料「需要家から見たアルミ材料への要望」（1979）。
- 4) 金子正文：Al-ある、1977年6月号、12（1977）。
- 5) 太田和宏、鈴木良弘：自動車技術、32（1978）、No.8、758。
- 6) 藤掛賢司：日本機械学会誌、81（1978）、No. 714、426。
- 7) 例えば、軽金属協会資料、No.75-26（1975）[金子正文：アルミニウム、No. 573（1978）、5月号、11。
- 8) 例えば、軽金属協会：「自動車アルミニ化研究委員会」資料（1980）、The Aluminum Association: Aluminum Brazing Handbook (1971), O. R. Singleton: Weld. J., 49 (1970), No. 11, 843, J. R. Terrill et al: Weld. J., 50 (1971), No. 12, 833, H. Schoer und W. Schultze: Aluminium, 48 (1972), No. 12, 803, W. E. Cooke, T. E. Wright and J. A. Hirschfield: SAE (1977), K.F. Dockus: Weld. J., 57 (1978), No. 10, 36, 軽金属協会資料、No. 55-1 (1980)、福井利安：アルトピア、1977年1月号、47（1977）。
- 9) 福井利安、入江 宏、種田充絵、杉山禎彦：住友軽金属技報、21（1980）、No. 1, 76
- 10) 東京ラジエーター製造(株) 資料「自動車用、動力用ラジエーター」。
- 11) 丸山 敬：Al-ある、1972年10月号、50（1972）。
- 12) 日本機械学会「伝熱工学資料」（1966）。
- 13) 浅野祐一郎：Al-ある、1976年5月号、28、（1976）。
- 14) Modern Metals, 36 (1980), No. 3, 74.
- 15) Union Carbide 社 資料「UCAR Radiator Status Report」（1975）。
- 16) 平田勝彦、若松千代治、中野 功、竹内勝治：住友軽金属技報、20（1979）、No. 3, 4, 99.
- 17) K. D. Emmenthal and W. H. Hucho: Aluminium+Automobil (1976).
- 18) 田部善一、池田 洋：未公表。
- 19) 馬場義雄、直江正久、萩原理樹：住友軽金属技報 12 (1971), No. 3, 21.
- 20) 福井利安、入江 宏、池田 洋、田部善一：住友軽金属技報、21（1980）、No. 2, 114.
- 21) B. de Cenival: Aluminium+Automobil (1976).
- 22) T. Kuroda, Y. Asano and K. Goto: " "
- 23) E. Rauschenbusch: " "
- 24) T. Nakamura and M. Okumura: " "
- 25) L. C. Kun: " "

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-241)

2024系アルミニウム合金のクリープ特性

竹島義雄*

Creep Properties of 2024 Base Aluminum Alloys

by Yoshio Takeshima

住友軽金属工業株式会社技術研究所

2024系アルミニウム合金のクリープ特性

竹島義雄*

Creep Properties of 2024 Base Aluminum Alloys

by Yoshiro Takeshima

1. はじめに

アルミニウム合金の用途が多様化するとともに、要求される性能もそれに応じて複雑多岐にわたるようになってきている。強度面においては、古く新しい課題の一つとして高強度と高じん性の両立問題があり、元来強度の高いAl-Cu-Mg系合金あるいはAl-Zn-Mg-Cu系合金にも、高いじん性が併せて要求される傾向が強い。一方、機器の設計に破壊力学の手法が取り入れられつつある現在、材料のじん性評価はそれにのっとった試験方法によるのが望ましいであろう。本報は2024系アルミニウム合金のクリープ特性を、強度とじん性の両面から実験的に調査したものである。

従来、材料のクリープ特性はクリープ試験によるいわゆるクリープ強度およびクリープ破断試験によるクリープ破

断強度をもって評価されてきた。これらは高温機器の設計には欠くことのできないデータであるが、基本的には類似の性質であり、いずれも強度の指標であると考えられる。ここでは、強度の指標としてのクリープ破断強度とともに、クリープに関するじん性の指標として静荷重によるき裂の進展（すなわちクリープき裂の進展）に着目し、比較的簡便な方法を用いてクリープき裂進展速度を算定したので、ご参考に供したい。

2. 試験方法

2.1 供試材

供試材はA～Eで区別する5種類の2024系合金である。それらの化学成分を表1に、製造工程を表2に示す。A～

表1 化学成分

材 料	化 学 成 分 (%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	V	Al
A, B	0.15	0.22	4.4	0.6	1.5	0.01	0.02	0.01	—	残
C	0.15	0.18	4.5	0.7	1.6	<0.01	0.01	0.01	—	残
D	0.06	0.15	4.5	0.6	1.5	<0.01	0.01	0.01	—	残
E	0.06	0.13	4.0	0.4	1.5	0.06	<0.01	<0.01	0.07	残

表2 製造工程

材 料	製 造 工 程
A	押出 → 軟化 → 抽伸 → 軟化 → 冷間鍛造 → 焼入
B	押出 → 軟化 → 抽伸 → 軟化 → 冷間鍛造 → 焼入 → 引張
C	押出 → 軟化 → 特殊押出 → 焼入
D	押出 → 軟化 → 抽伸 → 軟化 → 冷間鍛造 → 焼入
E	押出 → 軟化 → 冷間鍛造 → 焼入

*技術研究所

表3 ST方向の機械的性質

材 料	常 温			80°C			100°C			120°C		
	$\sigma_{0.2}$	σ_B	δ									
A	31.8	50.1	19	30.6	47.4	19	30.4	46.6	20	30.6	45.3	20
B	30.3	48.2	18	30.0	46.0	18	30.0	45.1	17	29.2	43.5	16
C	30.4	48.6	16	30.1	47.1	16	—	—	—	29.1	44.2	15
D	29.7	47.4	18	28.7	45.0	20	28.9	44.5	18	28.7	43.3	21
E	29.0	46.3	22	28.8	44.1	17	28.4	43.9	19	27.5	42.7	17

[注] $\sigma_{0.2}$: 耐力 (kg/mm^2), σ_B : 引張強さ (kg/mm^2), δ : 伸び (%)

C材は標準の2024合金であり、A材とB材は同一の化学成分を有している。D材はFeおよびSiの不純物元素を規制した高純度合金、E材はFeおよびSi量を規制するとともに、CuおよびMn量を抑え、CrおよびVを添加して結晶粒の微細化を図った合金である。製造工程の上では、B材のみが焼入後残留応力除去を目的として約1.5%の引張加工が施されている。また、C材およびE材は抽伸工程を経ておらず、ことにC材は冷間鍛造に替えて特殊押出を行なった材料である。

供試材の形状はいずれも断面寸法が30mm×48mmの矩形棒である。本報では、通常その機械的諸性質がもっとも劣っている、断面の短辺方向（以下ST方向と呼ぶ）のクリープ特性をとりあげた。

常温ならびにクリープ特性を調査した80°C, 100°Cおよび120°CにおけるST方向の機械的性質を表3に示す。表3の値は図1(a)に示す試験片2~3本による平均値である。常温以外は所定の温度に約20min保持した後に試験を行なった。引張強度はいずれの温度においてもA材>C材>B材>D材>E材の順である。焼入後の引張加工は残留応力を除去する以外に、L方向の耐力を向上させる効果があるが、ST方向に関してはB材にその影響が認められない。各

供試材とも、温度上昇による強度低下は耐力よりも引張強さにおいて大きい。

2.2 クリープ破断試験

各供試材のST方向から図1(b)に示す試験片を採取し、これを用いて80°C, 100°Cおよび120°Cにおいて一定荷重によるクリープ破断試験を行なった。試験応力は破断時間が1~1000hrとなることをねらって設定した。使用した試験機はレバー形単式引張クリープ試験機（容量3ton, レバー比1:20）である。各試験温度とも、載荷に先立って約20hrの均熱時間を設けた。試験中の温度は試験片に取り付けた熱電対によって検出し、連続的に記録をとったが、その時間的な変化は±1°C以内であった。

2.3 クリープき裂進展試験

図1(c)に示す試験片を負荷方向がST方向、き裂の進行方向がLT方向となるように各供試材から採取し、これを用いて80°C, 100°Cおよび120°Cにおいて一定荷重によるクリープき裂進展試験を行なった。この試験片は金属材料の平面ひずみ破壊じん性を求める試験方法について規定しているASTM E399-74のコンパクトテンション試験片であり、その応力拡大係数Kは(1)式で表わされる。

$$K = \frac{P}{BW^{1/2}} \left[29.6 \left(\frac{a}{W} \right)^{1/2} - 185.5 \left(\frac{a}{W} \right)^{3/2} + 655.7 \left(\frac{a}{W} \right)^{5/2} - 1017 \left(\frac{a}{W} \right)^{7/2} + 638.9 \left(\frac{a}{W} \right)^{9/2} \right] \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、P: 荷重

B: 試験片厚さ (図1(c)参照)

W: 試験片幅 (同上)

a: き裂長さ (同上)

クリープき裂進展速度を支配する力学量については、現在のところ必ずしも明確にされていないようであるが、本報では実用性を考慮して応力拡大係数を用いて整理することにした。

なお、本試験片の採取方向はASTM E399-74の表記法を用いればS-Tとなる。

試験は前述のクリープ破断試験と同じ試験機を使用して行なった。均熱時間、試験中の温度検出方法等もクリープ破断試験と同じである。そして、後述する誤差の試算結果をふまえ、つきの手順でクリープき裂進展速度を求めた。

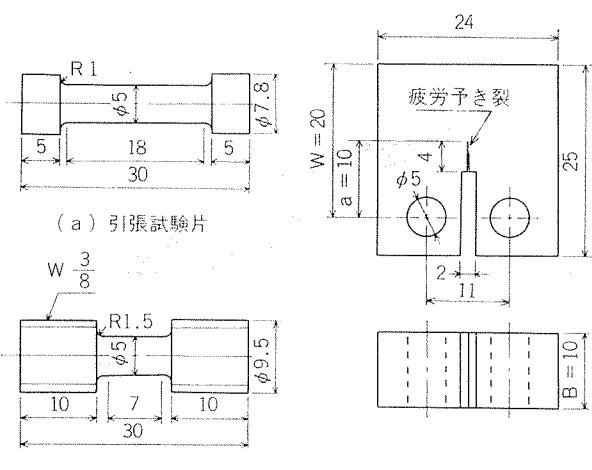


図1 試験片形状

- 仮の応力拡大係数を定め、(1)式より荷重Pを決める。
- ある時間(Δt)載荷した後に、強制的に破断させる。
- 破面から、初期き裂長さ a_i 、クリープき裂進展量 Δa

および最終き裂長さ a_f を測定する。き裂長さの測定は試験片厚さBの中央と両表面からそれぞれB/4の位置の計3箇所について行ない、それらの平均値をき裂長さとする。

$$a_i = \frac{a_{i1} + a_{i2} + a_{i3}}{3}$$

$$\Delta a = \frac{\Delta a_1 + \Delta a_2 + \Delta a_3}{3}$$

$$a_f = a_i + \Delta a$$

- a_i と a_f の平均値に対応する応力拡大係数を平均応力拡大係数 K_{ave} とする。

$$K_{ave} = K \Big|_{a=\frac{a_i+a_f}{2}}$$

- 平均き裂進展速度 $\Delta a/\Delta t$ を $K=K_{ave}$ のときのき裂進展速度 da/dt とみなす。

この方法によれば、一個の試験片からはクリープき裂進展速度と応力拡大係数の関係がただの一点しか得られないため能率は悪いが、特殊な計測装置をまったく必要とせずに、クリープき裂進展速度を求めることができる。

3. 試験結果

3.1 クリープ破断強度

応力一破断時間線図を試験温度ごとに図2～4に示す。C材のみは試験温度を80°Cと120°Cの2温度とした。80°Cにおけるクリープ破断強度は引張強度の順列と同じくA材>C材≥B材>D材>E材の順である。100°CにおいてもC材以外の4材料については同様にA材≥B材>D材>E材の順である。しかしながら、120°Cにおいては破断時間が50hr以上になるとA材のクリープ破断強度はC材よりも低くなり、破断時間100hr以上の領域では、さらにB材よりも低くなっている。D材およびE材のクリープ破断強度は、いずれの試験温度においても標準成分であるA～C材よりも低い。

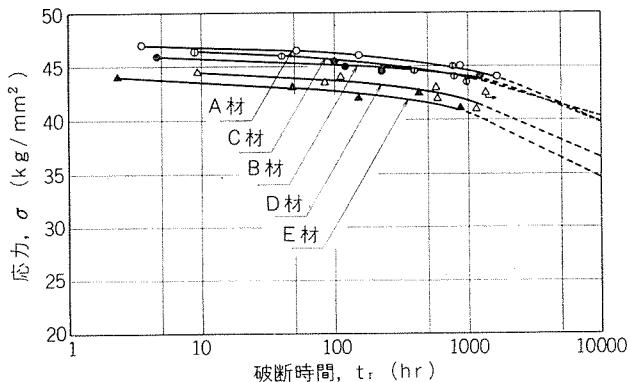


図2 80°Cにおける応力一破断時間線図

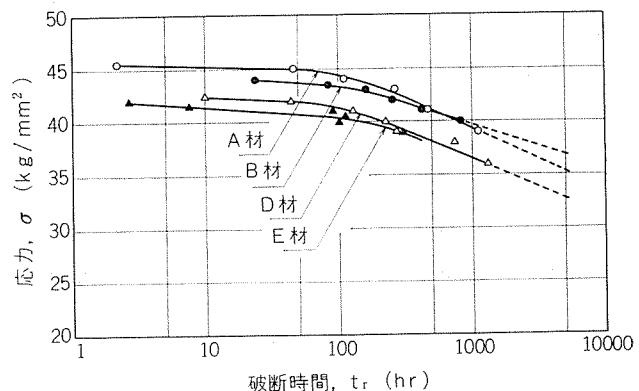


図3 100°Cにおける応力一破断時間線図

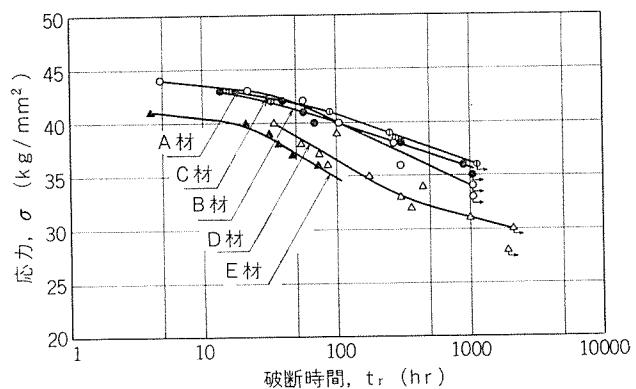


図4 120°Cにおける応力一破断時間線図

これらのクリープ破断試験結果を、クリープ破断強度外挿法の一つであるLarson-Miller法のパラメータで整理すると図5が得られる。ただし、破断時間が10hr未満のデータは除外した。Larson-Miller法はある材料の同一応力のもとでのクリープ破断時間と試験温度との間に(2)式の関係が成り立つとするものである。

$$T(C + \log t_r) = \text{Const.} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、T：試験温度(°K)

t_r ：クリープ破断時間(hr)

C：定数

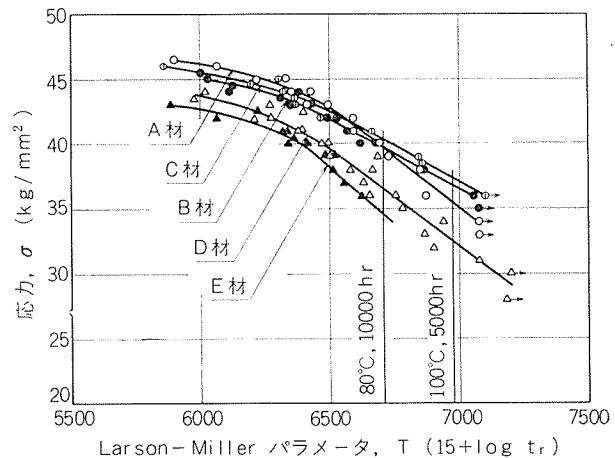


図5 応力とLarson-Millerパラメータの関係

したがって、パラメータ T ($C + \log t_r$) を応力に対してプロットすれば、すべての試験結果がマスターラプチャーカーブと呼ばれる一つの曲線の上にのることになる。定数 C の値としては 20 を用いるのが一般的であるが、図 5 ではデータの並び具合と、 C の値を小さくする方が外挿値が安全側になることを考慮して、 $C = 15$ とした。

図 5 のマスターラプチャーカーブから求まる 80°C および 100°C における長時間クリープ破断強度を、図 2 および図 3 に破線で示した。これらの外挿線によれば、80°C におけるクリープ破断強度は破断時間 5000hr までは A 材がもっとも優れているが、それ以上の長時間領域では C 材がもっとも優れており、破断時間 10000hr で A 材は B 材と同等となる。100°C においては破断時間が 1000hr を越えると A 材のクリープ破断強度は B 材よりも低くなる。なお、図示はしていないが、図 5 のマスターラプチャーカーブから推定される C 材の 100°C におけるクリープ破断強度は、破断時間 400hr 以上の領域において A 材および B 材よりも優れている。

ところで、A～C 材のクリープ破断強度を比較するについて、見方を変えて応力に注目すれば、図 5 から温度および破断時間とは無関係につきのようにいえる。すなわち、問題とすべき応力が 42 kg/mm² 以上であれば A 材 > C 材 > B 材、40～42 kg/mm² であれば C 材 > A 材 > B 材、40 kg/mm² 以下であれば C 材 > B 材 > A 材 の順である。

図 6 はクリープ破断強度と試験温度の関係を、80°C におけるクリープ破断強度を 100 として示したものである。これによれば、温度上昇によるクリープ破断強度の低下割合は 10hr クリープ破断強度よりも 1000hr クリープ破断強度の方が数倍大きく、100hr クリープ破断強度は 80～100°C においては前者と、100～120°C においては後者と、それぞれ同程度の低下を示している。100hr クリープ破断強度のこ

の動きは、図 3 において破断時間 100hr 近傍にみられる応力～破断時間曲線の折れ曲がりと対応しており、図 5 においては Larson-Miller パラメータ 6300～6400 でのマスターラプチャーカーブの折れ曲がりとなって現われている。したがって、図 2 の外挿線は図 3 の外挿線と比較すると一見不自然に見えるが、これはマスターラプチャーカーブの折れ曲がりが、80°C については破断時間 1000hr 近傍に相当するためであり、Larson-Miller 法による外挿線としては何ら不自然ではない。

3.2 クリープき裂進展速度

クリープ破断試験の結果、標準の 2024 合金である A～C 材と、その改良合金である D 材および E 材との間のクリープ破断強度の差はかなり明瞭であると判断されたので、クリープき裂進展試験はそれを代表して B 材と D 材の 2 材料について行なうこととした。この試験ではすでに述べたように、試験期間中の平均き裂進展速度を、初期き裂長さと最終き裂長さの平均値に対応する応力拡大係数のときのき裂進展速度とみなすという簡便法を用いたのであるが、まず、この方法による誤差をつぎのように試算した。

- i) クリープき裂進展速度 da/dt と応力拡大係数 K の間に(3)式で表わされる指數関係が成立と仮定する。

$$\frac{da}{dt} = AK^m \quad (A, m : \text{定数}) \quad \dots\dots\dots (3)$$
- ii) (3)式を積分してき裂が a_i (=10mm) から a_f まで Δa だけ進展するのに要する時間 Δt を算出し、平均き裂進展速度 $\Delta a/\Delta t$ を求める。
- iii) a_i と a_f の平均値に対応する応力拡大係数 K_{ave} のときのき裂進展速度 da/dt を、(3)式で $K = K_{ave}$ とおいて求める。
- iv) $\Delta a/\Delta t$ を $K = K_{ave}$ のときのき裂進展速度とみなすことによる誤差 E (%) は(4)式で求まる。

$$E = \frac{(\Delta a/\Delta t) - (da/dt)}{da/dt} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

この計算過程の中で、(1)式を用いて(3)式を積分するのは容易ではない。しかし、 a の範囲を限定すれば、(1)式の a と K の関係は(5)式のように a の二次式で十分に近似できる。

$$K = \alpha_1 a^2 + \alpha_2 a + \alpha_3 \quad (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 : \text{定数}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

そこで、(3)式を積分するにあたっては $a = 10 \sim 12.5$ mm における a と K の関係を(5)式で近似し、 m に整数を代入して積分した。

また、比較のため、 a_i と a_f にそれぞれ対応する応力拡大係数 K_i と K_f の平均値を K_{ave}' とし、 $\Delta a/\Delta t$ を $K = K_{ave}'$ のときのき裂進展速度とみなした場合の誤差も同時に試算した。

計算結果を図 7 に示す。クリープき裂進展量 Δa が大きいほど、指數 m が大きいほど誤差の絶対値は大きくなるが、 $K = K_{ave}$ とする方が $K = K_{ave}'$ とするよりも誤差はかなり小さい。この結果から、 $\Delta a/\Delta t$ を $K = K_{ave}$ のときのき裂進展速度とみなすことにした。

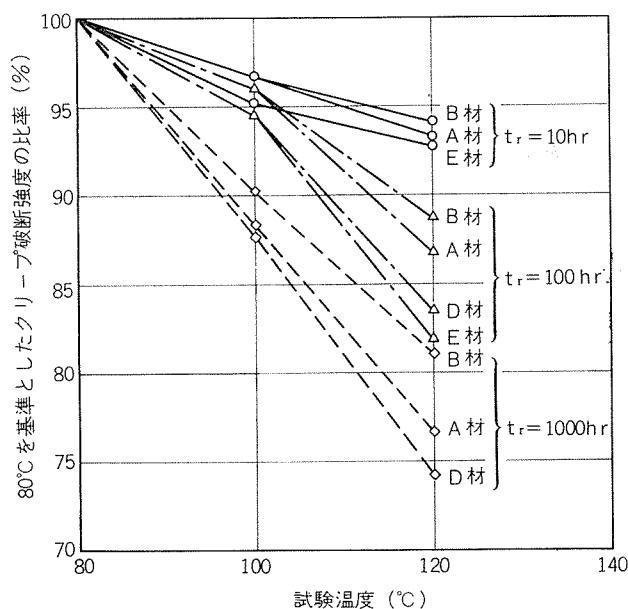


図 6 クリープ破断強度と試験温度の関係

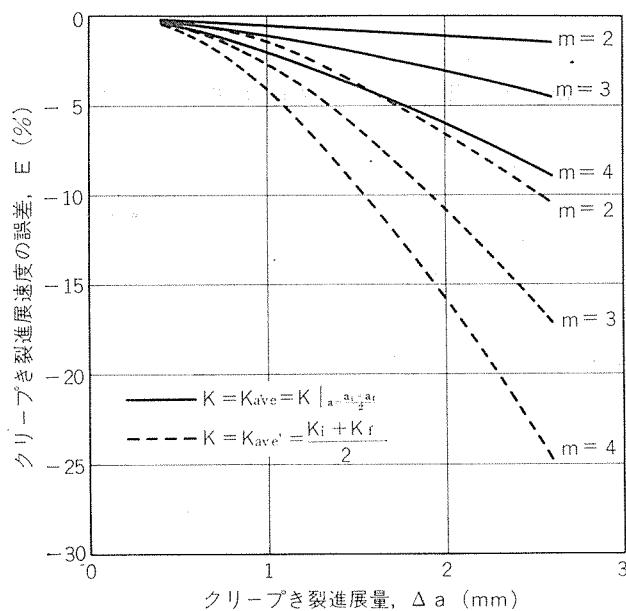


図7 クリープき裂進展速度算定にともなう誤差

こうして得られたクリープき裂進展速度と応力拡大係数の関係を図8に示す。クリープき裂進展速度と応力拡大係数は両対数紙上においてほぼ直線関係にあり、(3)式が成り立っているとすることに大きな間違はないと考えられる。

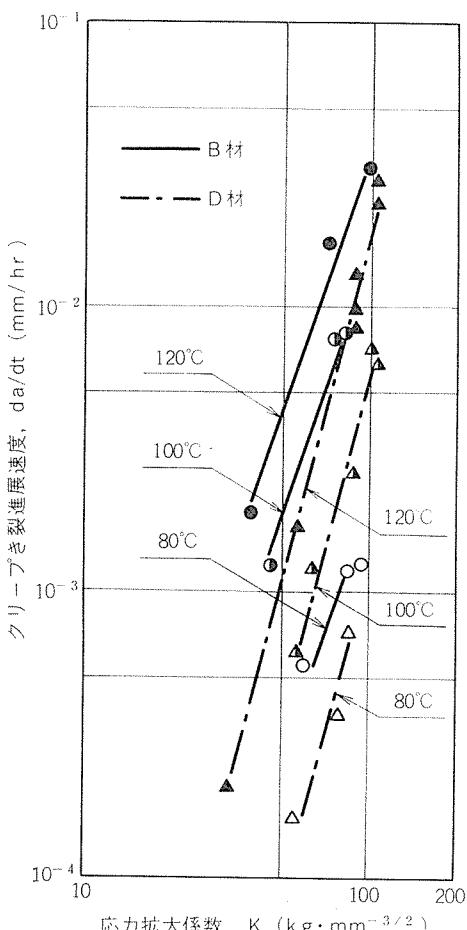


図8 クリープき裂進展速度と応力拡大係数の関係

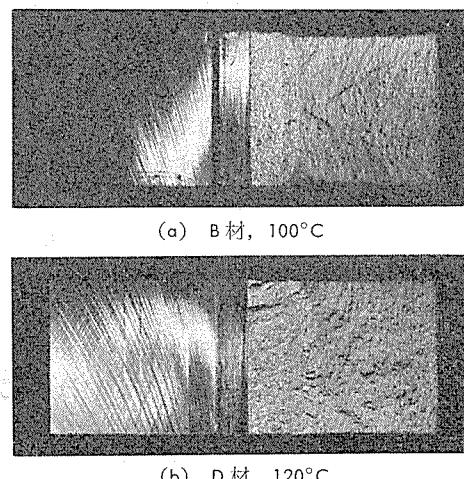


図9 クリープき裂進展試験片の肉眼破面の例 (×2)

指数mは図8によれば3~4である。B材、D材とともに、試験温度が高いほどクリープき裂進展速度は速い。特に、80°Cと100°Cの差が大きい。B材とD材を比較すると、いずれの試験温度においてもB材の方がD材よりもクリープき裂進展速度が速く、クリープき裂進展抵抗はD材の方がB材よりも優れているといえる。この優劣はクリープ破断強度の優劣と逆である。

なお、図7において誤差Eが負であるということは、試験結果として算定されるクリープき裂進展速度が真の値よりも遅いことを示唆しており、設計の立場からは危険側となつて好ましくないが、その誤差は対数目盛上では極くわずかであるため、特別な補正是行なわなかった。

クリープき裂進展試験片の肉眼破面の例を図9に示す。疲労予き裂面とクリープき裂面はいずれも金属光沢を有する比較的平坦な面であるが、前者がキラキラと輝いて見えるのに対して、後者は光沢がなく、やや白っぽく見える。一方、強制破断面は灰色で凹凸が粗く、光沢はない。き裂進展が厚さの中央部で先行する、いわゆるき裂のトンネル化傾向は、疲労予き裂とクリープき裂の両者ともに認められる。図10は図9(b)に示した試験片の厚さの中央における「疲労予き裂→クリープき裂→強制破断」の移行を走査型電子顕微鏡によって観察した破面写真である。3種類の破面は電子顕微鏡的にも識別でき、クリープき裂は主として結晶粒界を進展しているようである。材料および試験温度が異なっても、肉眼破面および電顕破面にはそれほど顕著な差はみられなかった。

4. おわりに

化学成分あるいは製造工程の異なる数種の2024系合金矩形棒を用いてクリープ破断試験とクリープき裂進展試験を行ない、ST方向のクリープ特性を調査した結果について述べた。

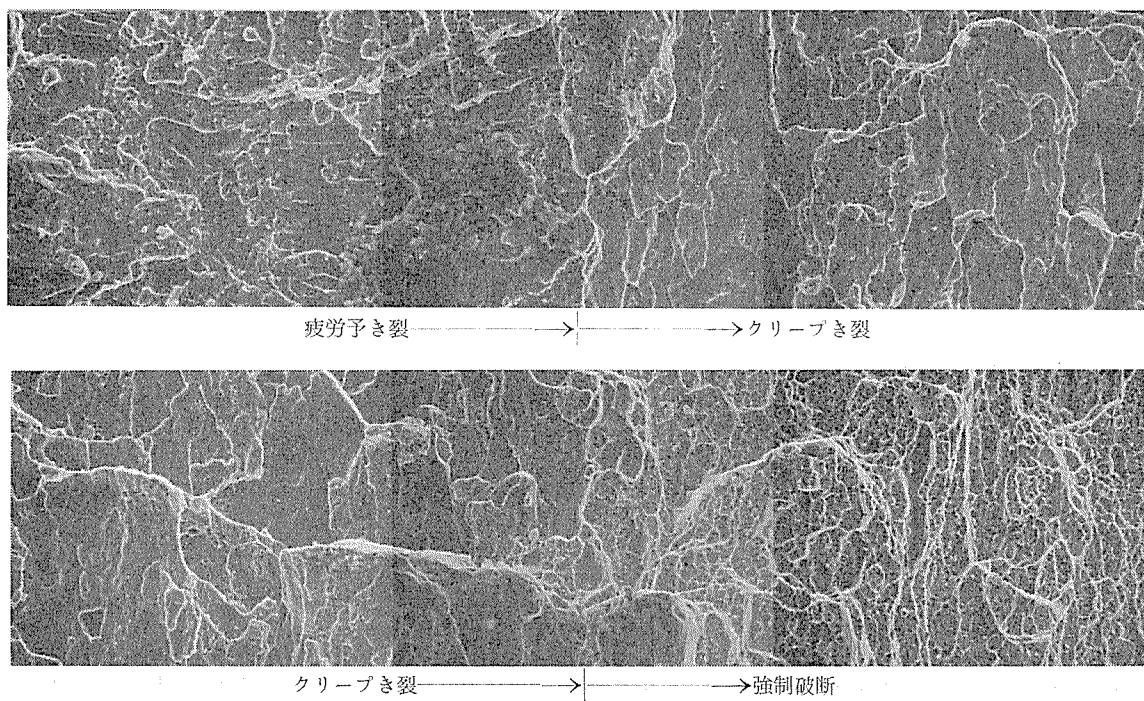


図10 クリープき裂進展試験片の走査型電顕破面の例 (D材, 120°C, ×200×2/3)

クリープ破断強度は標準の2024合金の方が高純化あるいは結晶粒微細化がなされた改良合金よりも優れており、クリープき裂進展抵抗は逆に高純化合金の方が優れていた。本供試材はいずれも工場製品であるため、製造時の諸条件は完全には統一されておらず、材料間のクリープ特性の差がそのまま化学成分あるいは製造工程の相違によるものであるとはいえない面をもっているが、クリープき裂が主として結晶粒界を進展することを考えれば、クリープき裂進展抵抗が不溶性化合物の少ない高純化合金において優れていたのは一応うなずける結果である。

クリープき裂進展抵抗がクリープに関するじん性の一指

標となりうるものであれば、高純化合金の優れたじん性がクリープ破断試験において認められなかった点は注目すべきであり、従来からのいわゆるクリープ強度およびクリープ破断強度から、じん性を含めた総合的なクリープ特性についての材料評価を行なうことはできないといえる。

本報で用いたクリープき裂進展速度の算定方法は、能率は悪いが、特殊な計測装置を必要としないので、材料間の差を調べるような比較試験には有効な手段であろう。

最後に、本試験を実施するにあたって、有益なご助言ならびにご協力を賜わった東京芝浦電気株式会社 深倉壽一氏に対し、厚くお礼申しあげます。