

論 文

高靱性アルミニウム合金の機械的性質  
と微量元素の役割\*

吉田英雄\*\* 宇野照生\*\*  
馬場義雄\*\*\*

The Role of Minor Elements on  
Mechanical Properties of High  
Toughness Aluminum Alloys

by Hideo Yoshida, Teruo Uno  
and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 高靭性アルミニウム合金の機械的性質 と微量元素の役割\*

吉田英雄\*\* 宇野照生\*\*  
馬場義雄\*\*\*

## The Role of Minor Elements on Mechanical Properties of High Toughness Aluminum Alloys

by Hideo Yoshida, Teruo Uno  
and Yoshiro Baba

Tensile properties, fracture toughness, fatigue crack propagation rate, quench sensitivity and resistance to stress-corrosion cracking were compared between in 7150 and 7475 high toughness aluminum alloys. The effect of impurity level (iron and silicon) on these properties was also investigated. Further the role of minor additional elements (zirconium in 7150 and chromium in 7475) was discussed. As a result, tensile and yield strength of 7150 plates were higher than those of 7475 ones, however, elongation and fracture toughness of the former were lower than those of the latter. In particular, fracture toughness of T651-tempered 7150 plates was not improved even if the content of iron and silicon were diminished. Many fine dimples (0.1 to 0.5  $\mu\text{m}$  in spacing) were observed in the fracture surface of 7475 plates. On the other hand, there were few dimples in that of 7150 ones. It is considered that the difference of fracture surface was caused by minor additional elements. Zirconium in 7150 precipitates in the meta-stable phase,  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , which has a  $\text{Ll}_2$  ordered structure and has coherency with the matrix. On the other hand, chromium in 7475 precipitates in the stable phase which has no coherency with the matrix. Therefore plastic deformation around chromium-bearing compounds occurs more easily than around zirconium-bearing ones, since equilibrium phase particles ( $\text{MgZn}_2$ , etc) precipitate at the misfit surface of chromium-bearing ones and precipitate-free zone occurs around them more easily compared with zirconium-bearing ones. Thus the plasticity of 7475 is superior to that of 7150.

### 1. 緒 言

近年、軽量化と安全性の観点から、高強度で高靭性のアルミニウム合金が米国を中心に開発されてきた。強度の向上に関しては主要添加元素である亜鉛、マグネシウム、銅の量やそれらの量比が検討され、靭性の向上に関しては地金に含まれる鉄、けい素などの不純物元素の量が検討された。さらに疲労き裂伝播特性、焼入れ性、耐

応力腐食割れ性などの特性についても改良が行われた<sup>1,2)</sup>。その結果、7475あるいは7050、7150といった新しい合金が開発され、最近の航空機などにも使用され始めている。7475合金はその主要添加元素が従来の代表的な航空機用アルミニウム合金である7075合金とほぼ同じであるが、不純物元素の量を規制して靭性を向上させた合金とされている。一方、7050、7150合金は主要添加元素の量や量比を変え、不純物元素の量を規制することにより、7075合金の強度や靭性が改善されたといわれている<sup>3)</sup>。さらに応力腐食割れ防止として、7075合金などに添加されてきたクロムの代わりにジルコニウムが添加され、耐応

\* 軽金属に主要部投稿中

\*\* 技術研究所

\*\*\* 技術研究所、工学博士

力腐食割れ性と同時に焼入れ性も改善された合金といわれている<sup>4,5)</sup>。

本研究では、これらの合金の中で代表的な7150と7475合金圧延材の機械的性質について比較検討を行い、微量元素の役割について考察した。なぜなら、この二つの合金には、7150合金にジルコニウムが添加され、7475合金にはクロムが添加されているといった大きな違いがあるからである。さらに、それぞれの合金で鉄、けい素の量を変え、不純物元素の影響についても明らかにした。

## 2. 実験方法

本研究では、7150と7475合金間の比較に加えて、それぞれの合金での不純物元素の影響を調べるために、使用する地金の純度を二段階に変えて、合計四種類の合金を造塊した。これらの合金の呼び方については、純度を区別しない時は、それぞれ7150系合金または7475系合金と称することにする。純度を区別する時は、7150系合金の不純物量の多い方を7150A、少ない方を7150Bと称し、7475系合金の不純物量の多い方を7075合金、少ない方を7475合金と称することにする。

航空機用アルミニウム合金の製造に関しては、強度や韌性を改善するために、加工熱処理(TMT)をはじめ、各種の製造法が開発されているが、本研究ではFig. 1に示すような通常の工業的製造法で実施した。すなわち、300mm厚の鋳塊を造塊し、均質化熱処理(Table 3参照)後、片面15mm面削して偏析層を除去した。面削後、厚さ30mmまで熱間圧延し、一部はさらに6mm厚まで熱間圧延後、6mmから3mm厚まで冷間圧延した。その後、焼入れ焼戻しの熱処理を行った。熱処理はMIL規格(MIL-H-6088F)などを参考した。液体化処理はソルトバスを用い、7150系合金は477°Cで、7475系合金は482°Cで熱処理して水焼入れした。水焼入れ後、焼入れによる残留応力を除去するために、約2%の引張矯正をして焼戻しを行った。焼戻しの条件については3.1項の時効特性で述べる。なお、試験材の化学成分とこれらの合金の成分範囲とをTable 1, Fig. 2に示す。

引張試験はJIS 4号ないし5号試験片で実施し、破壊革性と疲労き裂伝播特性はASTM E399及びE647に準拠して試験した。試験片の形状、寸法をFig. 3に示す。電気伝導度の測定はシグマテスタ(INSTITUT DR FÖRSTER REUTLINGEN Typ.2-063)を使用した。応力腐食割れ試験は、Fig. 3に示すようなC-リング試験片を厚板から採取し所定の応力を負荷後、3.5%食塩水中で30日間交互浸漬(10分間浸漬、50分間乾燥)して割れの発生を調べた。

第2相粒子の画像解析には日本レギュレータ製Luzex 500を、極点図の作成には理学電気製ガイガーフレックス RAD-III Aをそれぞれ用いた。組織、破面の観察には、光学顕微鏡の外に、JEM-200CX分析電子顕微鏡、JEM-50A走査型電子顕微鏡を用いた。

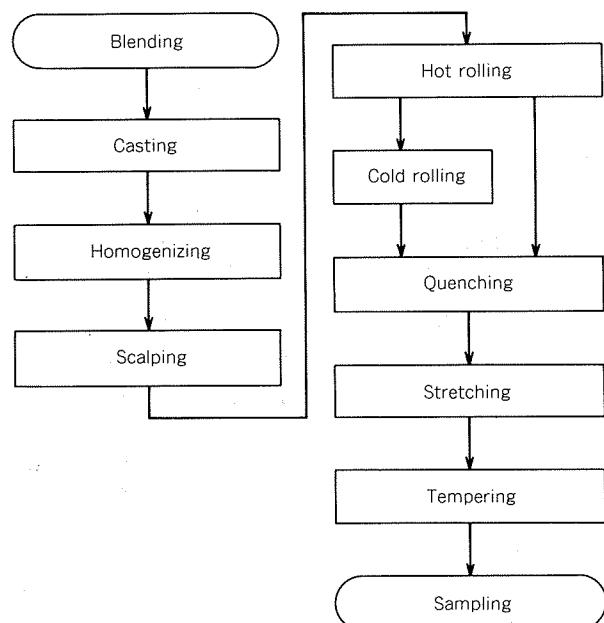


Fig. 1 Flow chart of manufacturing process.

Table 1 Chemical composition of test materials.

Alloy	Chemical composition (wt%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Zr	Cr	Al
7150A	0.07	0.13	1.96	0.02	2.38	6.0	0.03	0.14	—	bal.
7150B	0.05	0.05	2.04	< 0.01	2.38	6.0	0.03	0.14	—	bal.
7075	0.06	0.18	1.60	< 0.01	2.42	5.70	0.05	—	0.20	bal.
7475	0.04	0.04	1.57	< 0.01	2.37	5.58	0.05	—	0.20	bal.

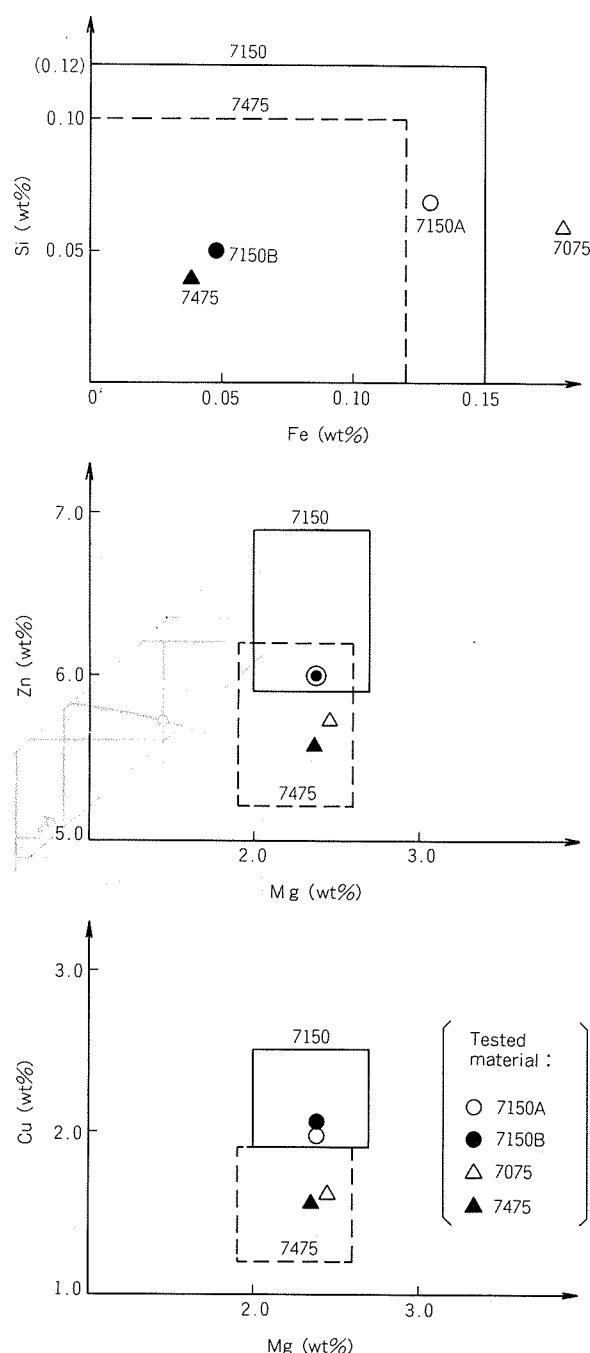


Fig. 2 Chemical composition and its limits of 7150 alloys and 7475 ones.

### 3. 実験結果

#### 3.1 時効特性

7150系と7475系合金の焼戻し条件（温度、時間）を決めるためには、その条件で焼戻した時に得られる引張性能や電気伝導度などの材料特性が一定の規格値を満たしていることが重要となる。このためには、所定の温度での引張性能と電気伝導度に関する人工時効曲線が必要である。本研究では、最高強度の得られるT651と過時効

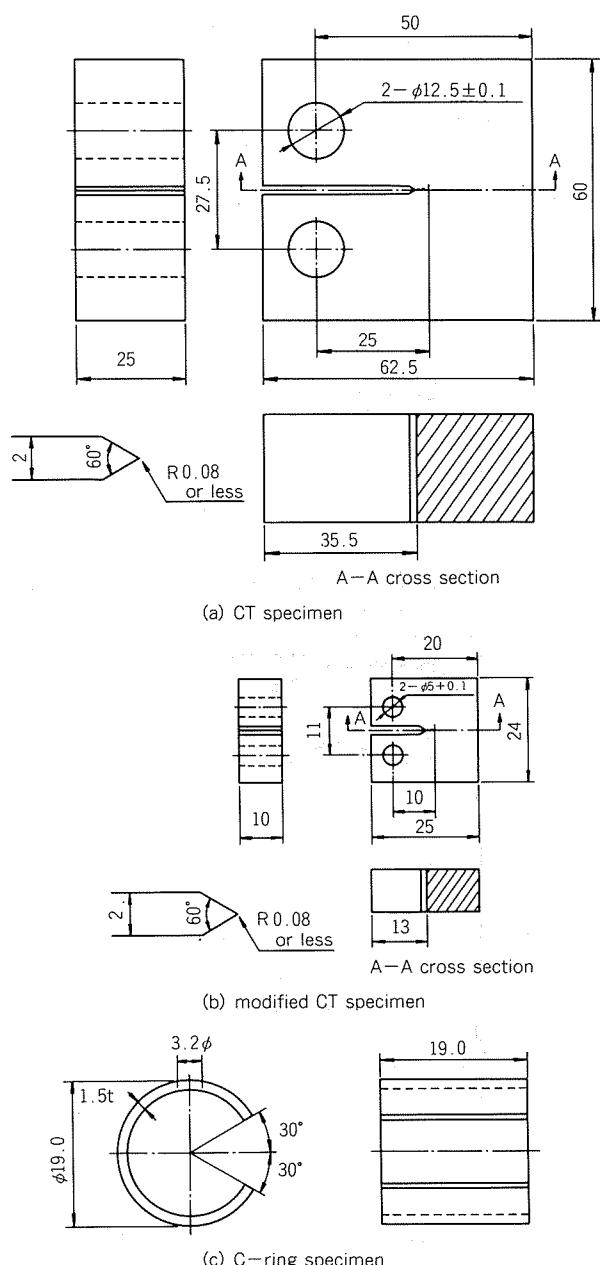


Fig. 3 Design of specimens for a fracture toughness test ((a), (b)), a fatigue crack propagation test ((b)) and a stress-corrosion cracking test ((c)). (Sizes of starter notch and thickness of a specimen (b) were modified for a fatigue crack propagation test : starter notch 13→9 and thickness 10→3.) (Dimensions : mm)

条件であるT7X51（7150系合金ではT73651、7475系合金ではT7351を選んだ。これらをまとめてT7X51と呼ぶことにする）の最適焼戻し条件を人工時効曲線から求めた。ただし、焼戻し温度に関しては、MIL規格などに準拠した。

7150系合金のT651は120°Cで24hr時効後、154°Cで二段目の時効を行い、T73651は120°Cで6hr時効後、

163°Cで二段目の時効を行った。7150B合金厚板に関する時効曲線をFig. 4に示す。154°Cの時効曲線では、約10hrで最高強度に達し、20hrでもわずかに低下するのみである。これに対し、163°Cの時効時間では、約8hrまではほぼ一定の強度であるが、8hrを過ぎると強度は大きく低下していく。これに対応して電気伝導度の上昇して

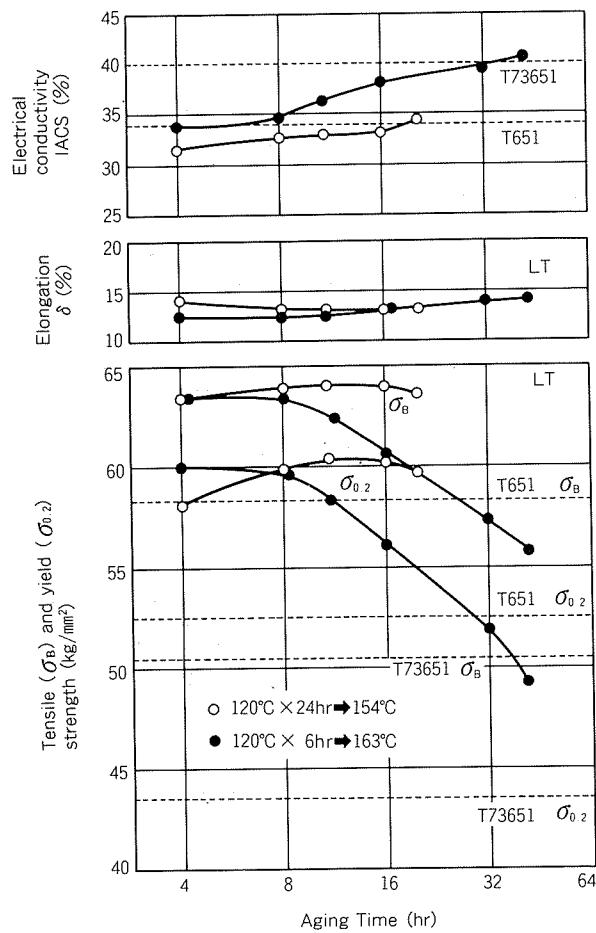


Fig. 4 Artificial aging characteristics of 7150B plates.

いくのがわかる。

7475系合金のT651は120°Cで行い、T7351は108°Cで8hr時効後、163°Cで二段目の時効を行った。この結果をFig. 5に示す。120°Cでは64hrの時効でも強度は上昇しつつあるのがわかる。また時効時間とともに引張強さと耐力の差が小さくなる。これに対し、163°Cの時効

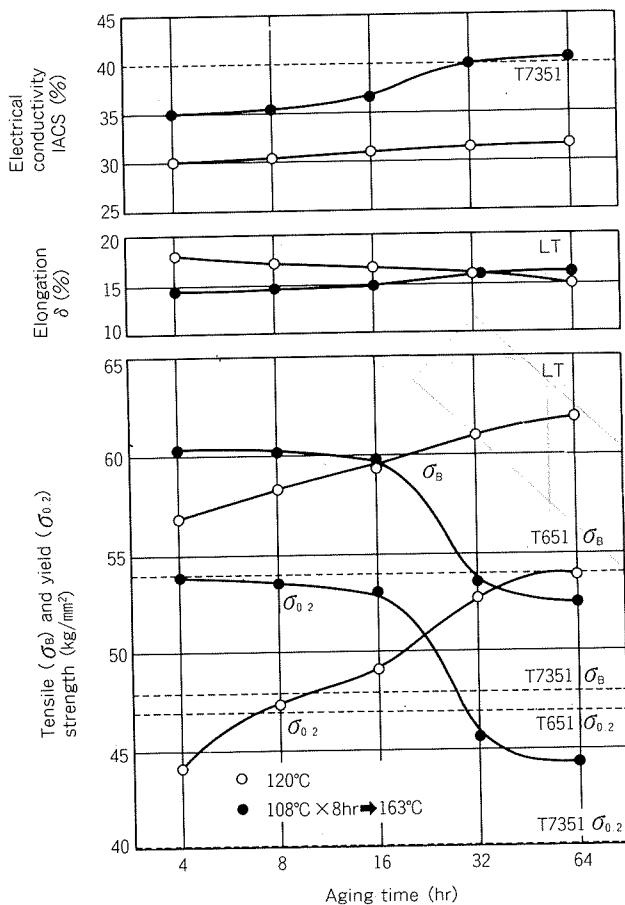


Fig. 5 Artificial aging characteristics of 7475 plates.

Table 2 Material specifications of plates.

Alloy	Temper	Nominal Thickness (mm)	Specimen Orientation <sup>(1)</sup>	Mechanical properties			Electrical conductivity IACS (%)	Specification
				Tensile Strength (kg/mm²)	Yield Strength (0.2% offset) (kg/mm²)	Elongation (%)		
7150	T651	25.4~38.1	L	58.3	54.1	6.0	34	BMS 7-256
			LT	58.3	52.7	6.0		
7050	T73651	6.4~50.8	L	49.9	43.6	9	40	AMS 4050A
			LT	50.6	43.6	6		
7475	T651	25.40~38.10	L	53.4	47.1	6	—	AMS 4090
			LT	54.1	47.1	6		
	T7351	6.35~38.10	L	47.8	40.1	10	40	AMS 4202A
			LT	47.8	40.1	9		

(1) L : Longitudinal, LT : Long Transverse

Table 3 Heat treatment conditions of ingots, plates and sheets.

Heat Treatment	7150 alloys	7475 alloys
Ingot homogenizing treatment	450°C × 2hr → 470°C × 30hr	420°C × 8hr → 485°C × 40hr
Solution heat treatment (Salt bath)	477°C	482°C
Precipitation heat treatment (Air furnace)	T651 : 120°C × 24hr → 154°C × 20hr	T651 : 120°C × 24hr
	T73651 : 120°C × 6hr → 163°C × 44hr	T7351 : 108°C × 8hr → 163°C × 32hr

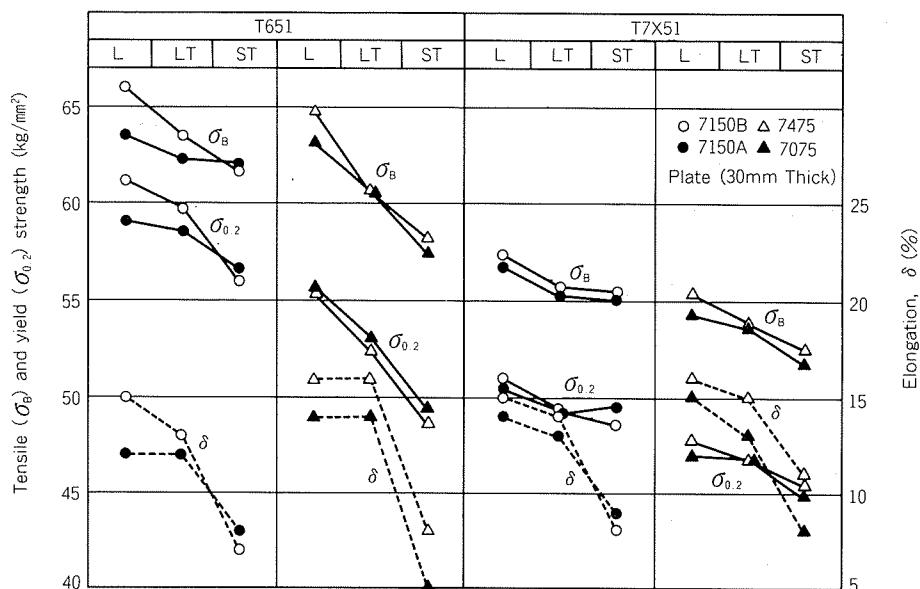


Fig. 6 Tensile properties of 7150 alloys and 7475 ones.

曲線では、約16hrまでは強度の低下はわずかであるが、これを過ぎると強度は急激に低下していく。

7150, 7475系合金厚板の材料規格値を Table 2 に示す。7150-T651 は Boeing Material Specification (BMS-7-2567, 7150-T73651 は Aerospace Material Specification(AMS-4050A)の7050-T73651の規格値を、7475-T651, T7351 は AMS-4090 と 4202A をそれぞれ参照した。その他 ASTM B209 なども参考にした。なお、前掲の Fig. 4, 5 にもその規格値を破線で示した。これらの規格値を満足する時効時間を焼戻しの条件とした。本研究で用いた熱処理条件を Table 3 にまとめて示す。なお、7475系合金のT651はMIL規格の7075-T651に従って、120°Cの24hrを焼戻し条件とした。

### 3.2 引張性能

厚板材(30mm厚)と薄板材(3mm厚)の引張性能をそれぞれ Fig. 6 と Fig. 7 に示す。厚板材は薄板材に比べ、強度が 2~4kg/mm<sup>2</sup>高く、また L 方向(圧延方向), LT 方向(圧延直角方向), ST 方向(肉厚方向)で異なる

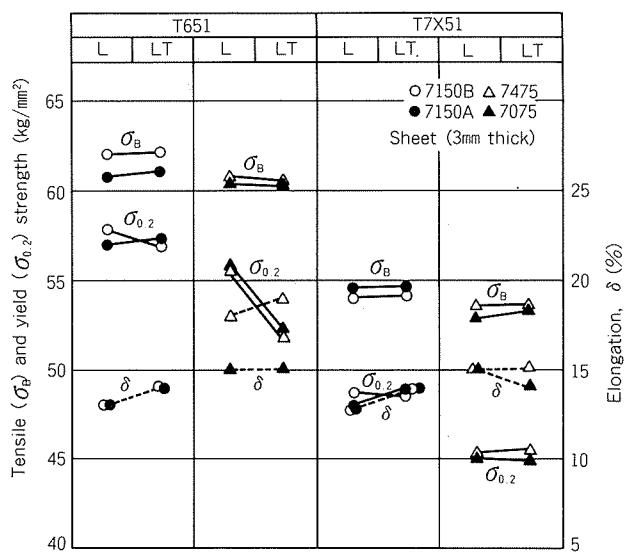


Fig. 7 Tensile properties of sheets of 7150 alloys and 7475 ones.

ることがわかる。薄板材では、7475系合金のT651の耐力を除いて、L方向とLT方向での強度差がほとんどない。強度の異方性は、後述するように主に組織の異方性と関連しているものと考えられる。さらに、7475系合金の薄板のT651の耐力の異方性にみられるように、7475系合金では、120°Cの比較的低温で人工時効したために析出状態も影響していることが考えられる。

時効条件で比較すると、T7X51の引張強度はT651より約5~10kg/mm<sup>2</sup>低下しといふことがわかる。

7150系合金と7475系合金を比較すると、7150系合金は引張強さで1~3kg/mm<sup>2</sup>、耐力で3~8kg/mm<sup>2</sup>高くなる。特にT651材でその差が大きくなる。これは7150系合金が7475系合金に比べ、亜鉛、銅の添加量が多いことと、7475系合金のT651の120°C×24hrの時効では、Fig. 5からも明らかなように、最高強度に到達しないことが関連しているものと考えられる。

伸びに関しては、7075合金の厚板のST方向を除いて、7475系合金の方が7150系合金より高い値を示す。厚板では合金系によらず、ST方向の伸びが極端に低くなる。

鉄、けい素などの不純物元素が少ないと、強度、伸びともに高くなる場合が多い。特に7475合金の薄板のT651材では、伸びが18~19%と高い値を示す。

### 3.3 破壊革性

破壊革性試験の結果をTable 4に示す。ただし、( )内の数値はK<sub>q</sub>値である。比較のために3mm厚の薄板とともに30mm厚の厚板の板厚中央部から3mm厚の試験片を採取して測定した結果もあわせて示している。なお、厚板のL-T, T-L方向に関してはFig. 3に示した(a)の

試験片を、S-L方向に関しては(b)の試験片を、薄板に関しては(b)の試験片の板厚のみを10mmから3mmに変更したもの用いた。

Table 4に示した結果を不純物量の観点からまとめた

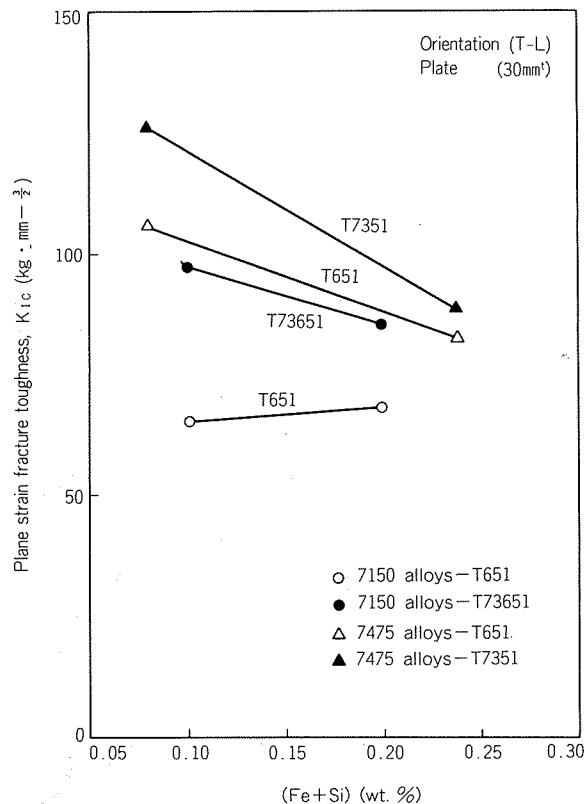


Fig. 8 Effects of impurity levels on fracture toughness K<sub>Ic</sub>.

Table 4 Fracture toughness K<sub>Ic</sub> of 7150 alloys and 7475 ones (kg · mm<sup>-1/2</sup>)

Test materials	Thickness of CT specimens	Crack plane orientation(***)	Temper	7150 alloys		7475 alloys	
				7150A	7150B	7075	7475
Plate	25	L-T	T651	90	81	—	120
			T7X51	113	115	—	146
		T-L	T651	68	65	82	105
			T7X51	84	97	89	126
	10	S-L	T651	73	69	71	(96)
			T7X51	87	89	78	(112)
Sheet	3	T-L	T651	(89) (**)	(98)	—	(111)
			T7X51	(94)	(102)	—	(124)
		T-L	T651	(78)	(84)	—	(99)
			T7X51	(92)	(102)	—	(105)

(\*) Test specimens were cut off from the center of the plate parallel to a rolled surface.

(\*\*) ( ): K<sub>q</sub>

(\*\*\*) This identification is designated by a hyphenated code with the first letters representing the direction normal to the crack plane and the second letters designating the expected direction of crack propagation.

のが Fig. 8 である。7475 系合金は  $(\text{Fe} + \text{Si})$  量が少くなると韌性が向上するが、7150 系合金の T651 材ではむしろ若干低下しているのがわかる。また、T651, T7X51 いずれの焼戻し条件でも、7475 系合金の方が 7150 系合金より高い韌性値を示す。特に  $(\text{Fe} + \text{Si})$  量の少ない 7475 合金の T7351 材が最も高い値を示す。

板厚の影響に関しては、試験片の厚みが減ると板厚効果により韌性値は一般に高くなるが、同じ 3mm の板厚で厚板材と薄板材を比較すると、いずれの合金系でも厚板材の方が高い値を示す。また、薄板材では厚板材に比べ合金系間の差が小さい。

### 3.4 疲労き裂伝播特性

Fig. 9 ~ 12 は疲労き裂伝播特性を示す  $da/dN - \Delta K$  曲線である。試験片は Fig. 3 (b) の板厚を 3mm に、ノッチ部の切込み深さを 13mm から 9mm にしたもの用いた。

Fig. 9 は 7150B 合金厚板 T73651 材の疲労き裂伝播抵抗に及ぼす試験片の採取方向の影響を調べた結果である。S-L 方向の伝播速度の最も速いことがわかる。これは T651 材についても同様であった。Fig. 10 は 7150 系合金厚板での不純物量と時効の影響を調べた結果である。T73651 材では不純物の影響は小さいが、T651 材では特に応力拡大係数範囲  $\Delta K$  が  $40 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-\frac{3}{2}}$  以上でその影響が

大きく、不純物量の少ない 7150B 合金の伝播速度が速くなっている。これは 7150B 合金 T651 材の破壊韌性値の低いことと関連しているものと考えられる。Fig. 11, 12 は 7150 系と 7475 系合金薄板の疲労き裂伝播抵抗を示す。いずれも T-L 方向での不純物量と時効条件の影響を調べたものである。7150 系合金では、 $\Delta K$  が  $40 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-\frac{3}{2}}$  以上で T651 材のき裂伝播速度が遅くなり、これより小さい領域で T7351 材の方が遅くなる。これに対し、7475 系合金では  $\Delta K$  の全領域で T7351 材の方が T651 材より遅いことがわかる。薄板ではいずれの合金系でも不純物量を減らすと、第Ⅲ領域<sup>6)</sup> で、き裂の伝播速度が遅くなる。第Ⅱ領域（本系合金では、 $\Delta K$  がほぼ  $20 \sim 40 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-\frac{3}{2}}$  の領域）で薄板材の合金間の比較をすると、7475 系合金の T7351 が最も遅く、その次に 7150 系合金、最も速いのが 7475 系合金の T651 材となっている。7150 系合金では、時効条件の影響が 7475 系合金より小さい。

### 3.5 焼入れ性

7150 系合金と 7475 系合金の最も大きな違いの一つは、焼入れ性が異なることがある。焼入れ時の冷却速度を変えて、過時効処理条件 ( $120^\circ\text{C} \times 24\text{hr} + 163^\circ\text{C} \times 44\text{hr}$ ) で焼戻した時の強度を比較したのが Fig. 13 である。T651 条件で焼戻した場合も同様の結果であった。焼入れ性は、明らかに 7150 系合金の方がすぐれている。

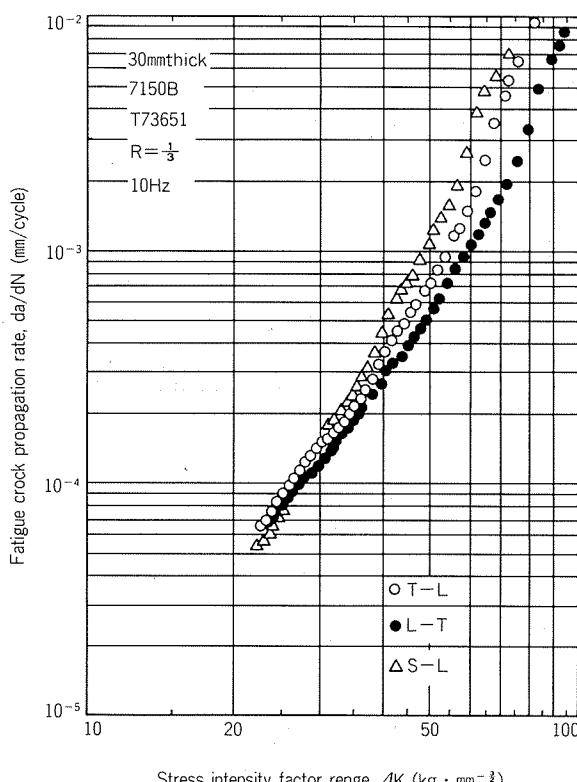


Fig. 9 Effects of crack plane orientation on fatigue crack propagation rates of 7150B alloy (Plate).

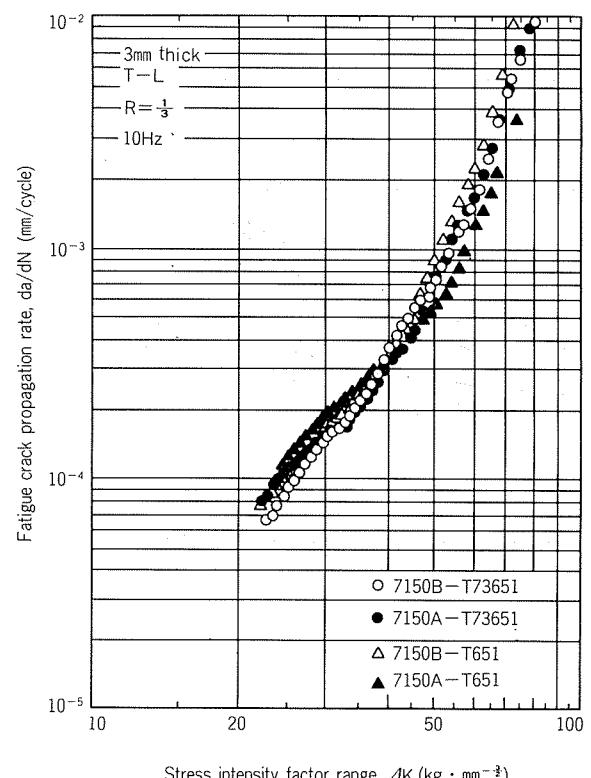


Fig. 10 Effects of impurity levels and temper conditions on fatigue crack propagation rates of 7150 alloys (plate).

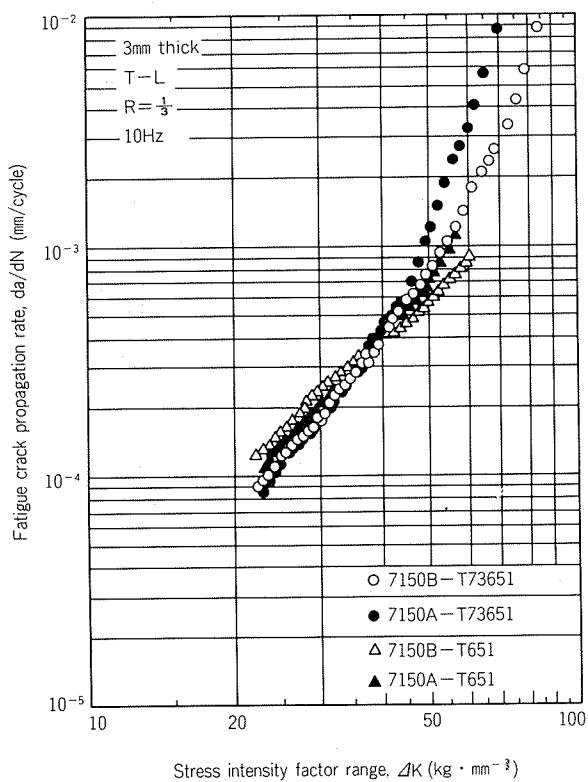


Fig. 11 Effects of impurity levels and temper conditions on fatigue crack propagation rates of 7150 alloys (sheets).

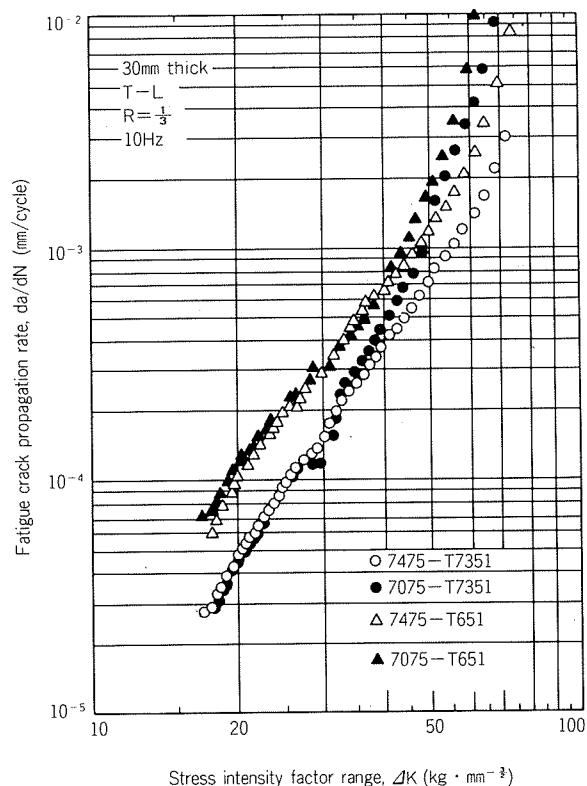


Fig. 12 Effects of impurity levels and temper conditions on fatigue crack propagation rates of 7475 alloys (sheets).

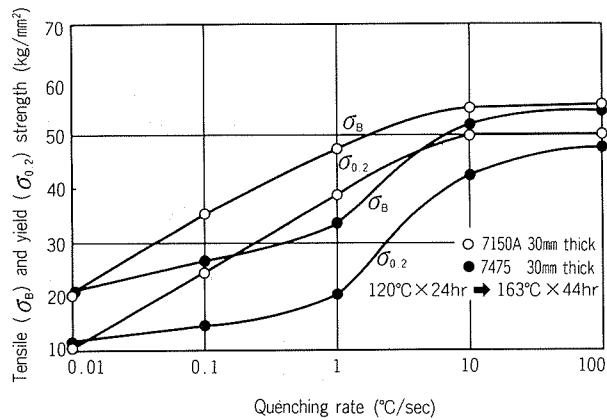


Fig. 13 Comparison of quench sensitivity between 7150A and 7475 plates.

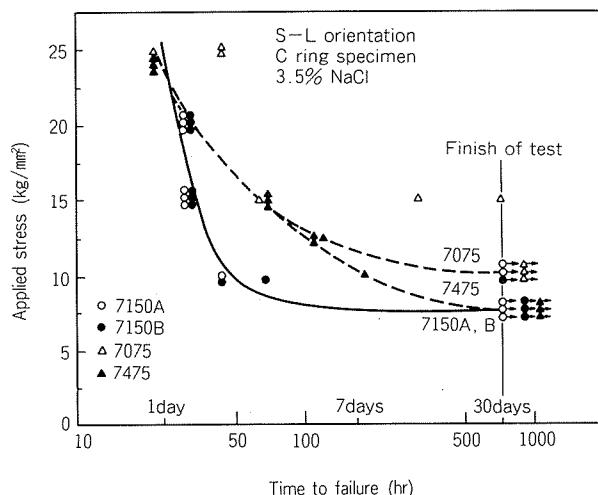


Fig. 14 Comparison of the resistance to stress-corrosion cracking of short transverse direction of T651-tempered plates between 7150 alloys and 7475 ones.

### 3.6 耐応力腐食割れ性

厚板材の肉厚方向 (S-L 方向) の応力腐食割れ試験結果を Fig. 14 に示す。Fig. 3 (c) に示す C- リング試験片を 3.5% 食塩水中で 30 日間交互浸漬した時の結果で、縦軸に負荷応力を、横軸が割れを発生した時間を示している。この結果から合金系の耐応力腐食割れ性を比較する

と、7475系合金の方が若干すぐれていると考えられるが、応力腐食割れの限界応力  $\sigma_{scc}$  で比較するとほぼ同等であるといえよう。

#### 4. 考 察

7150系合金は高韌性合金として開発されたにもかかわらず、7475合金に比べて韌性が向上しなかった。この問題を中心に組織観察の面から考察する。

破壊革性試験後の破面観察の結果を Fig. 15 に示す。試料は厚板のT651材のT-L方向で試験したもので、観察した領域はストレッチゾーン近傍である。観察面は圧延方向に平行な断面(L-ST)である。いずれの合金系でも約5~10μmの鋸歯状の起伏が観察される。また7150系合金では破壊した面が平滑で、ディンプルがほとんど観察されないので対して、7475系合金では0.1~0.5μmの間隔のディンプル模様が観察される。

このような観察結果は厚板材の引張試験後の破面を観察しても同様である。この結果を Fig. 16 に示す。この観察面は破断面の中央部に相当する領域で、圧延方向と直角な方向で引張試験をしているために、上述の破壊革性破面と同じ面になっている。過時効処理(T7X51)によ

り、7150B合金ではディンプル領域がやや増加するものの、なお平滑な破面を有している。一方、7475合金は過時効処理により、数μmの大きさのディンプルも観察されるようになる。

上記の破壊革性試験後の破断部の断面ミクロ組織を Fig. 17 に示す。7475合金では、き裂の伝播経路はほぼ粒内であるが、7150B合金では亜結晶粒界あるいは粒内であることがわかる。

以上のように破面の状況やき裂の伝播経路が、7150系と7475系合金では異なっている。さらに、これをミクロ組織と電顕組織により検討する。

圧延材には Fig. 18 に示すように金属間化合物が存在している。(a)は7150A、(b)は7150B合金に関する組織である。不純物量を減らすことにより、Fig. 18(b)のように金属間化合物は少なくなる。これらの化合物は一般に第2相粒子と呼ばれ、凝固中ないしは鉄塊の均質化熱処理中に形成されて、そのまま圧延材に残存したものである。これらの化合物のEPMAによる面分析結果

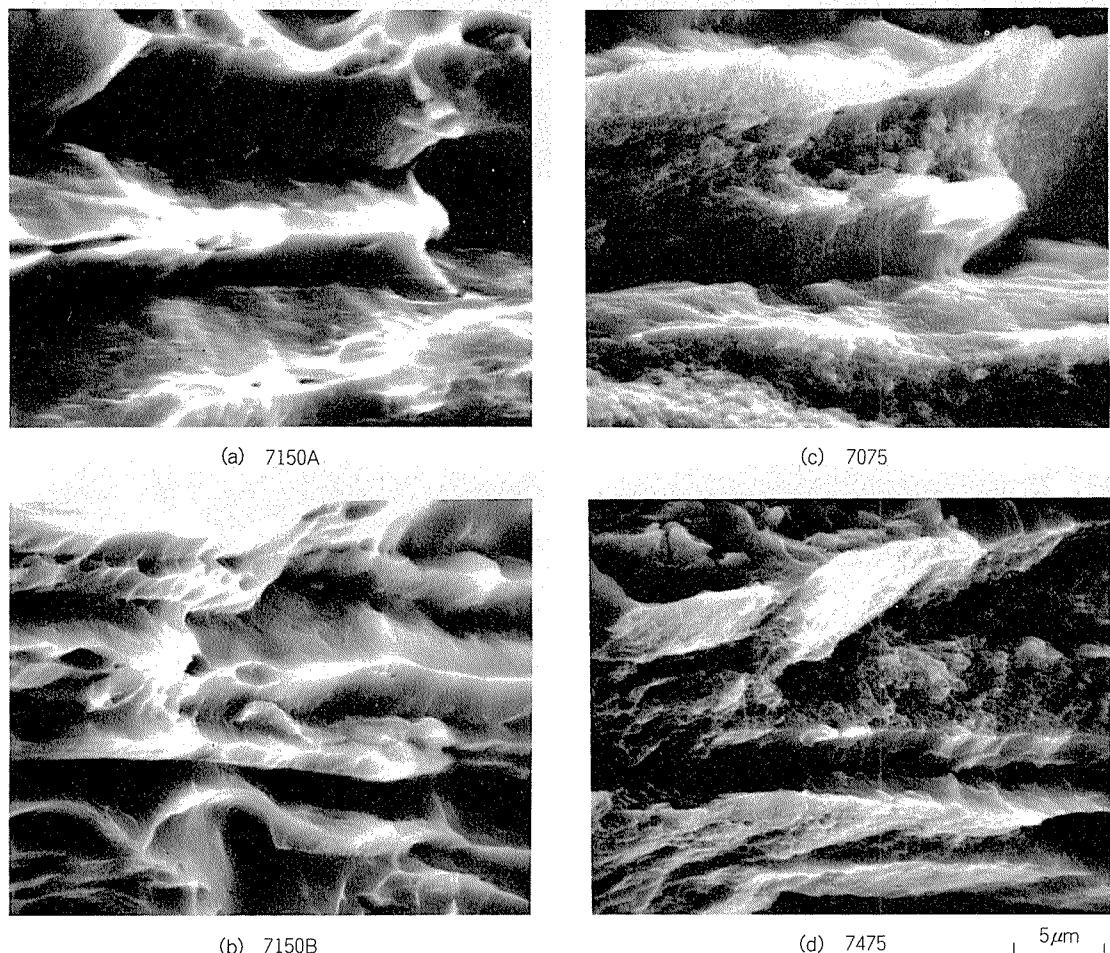
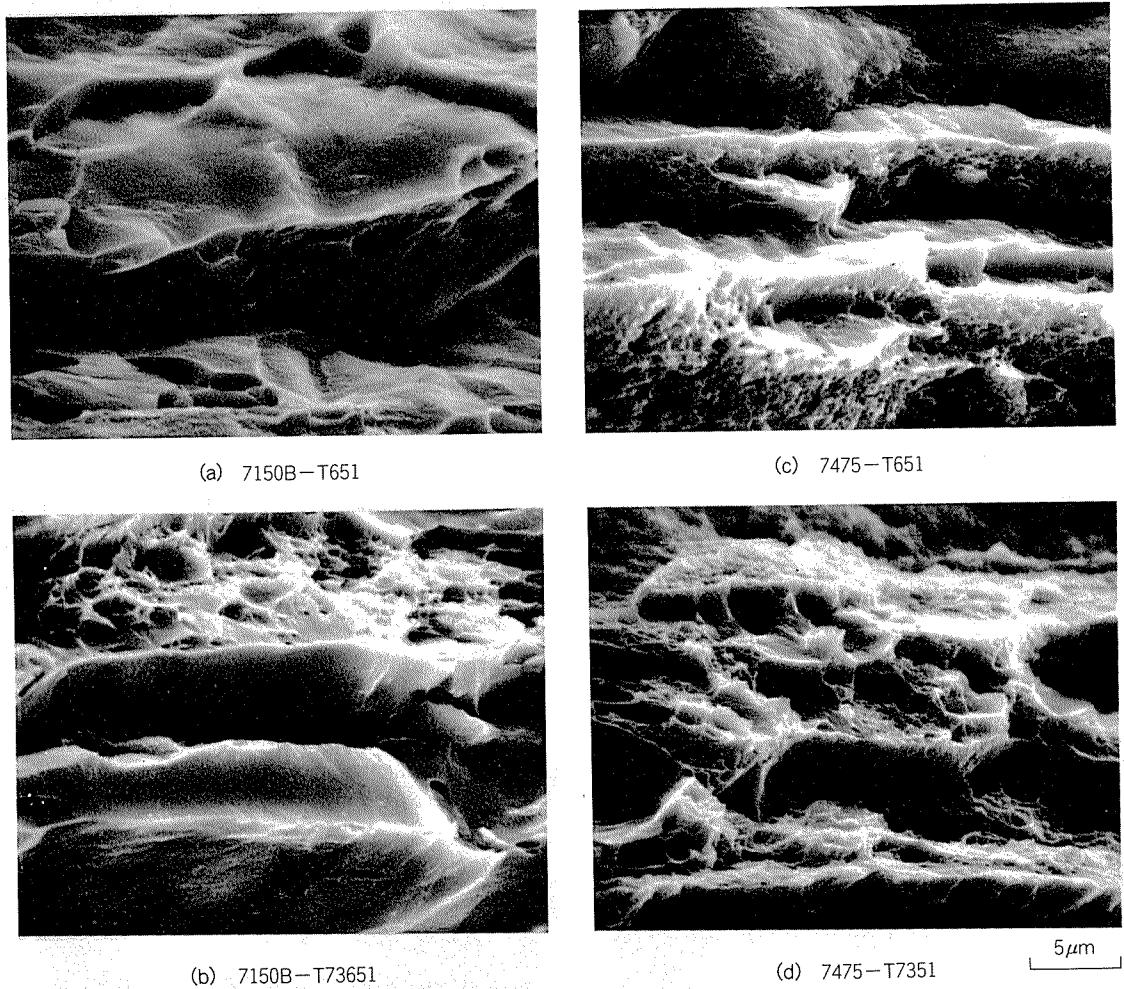
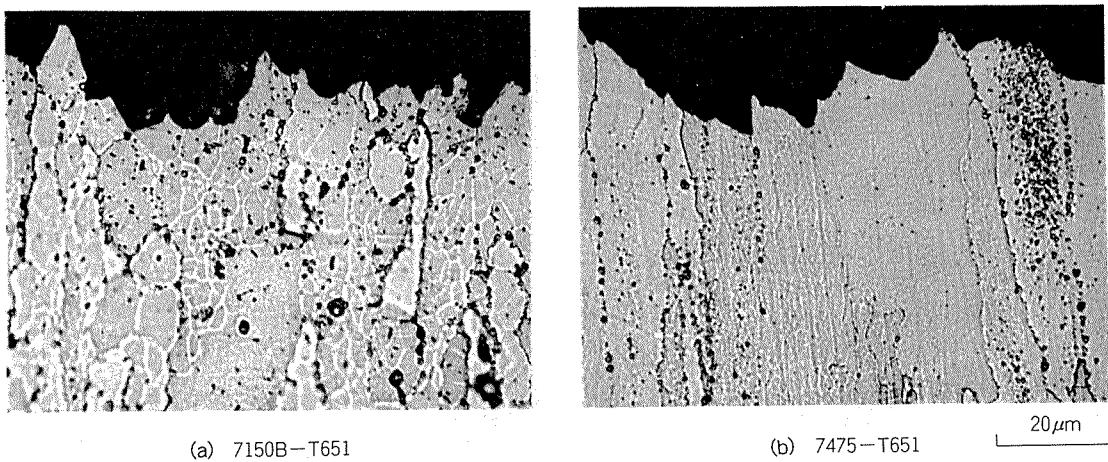


Fig. 15 Fractographs of fracture toughness specimens (T651-tempered plates, T-L orientation)  
Characterisitic dimples are shown in 7475 alloys, however, few dimples and smooth surfaces  
are shown in 7150 ones independent of purity levels.



**Fig. 16** Fractogragds at the center of a fracture surface in round tensile test specimens. Large dimples ( $\sim \mu\text{m}$  order) increase in T7X51-tempered specimens in each alloy.



**Fig. 17** Cross-sections neighboring a stretch zone in fracture toughness test specimens. 7150B plate has many subgrains within a large grain.

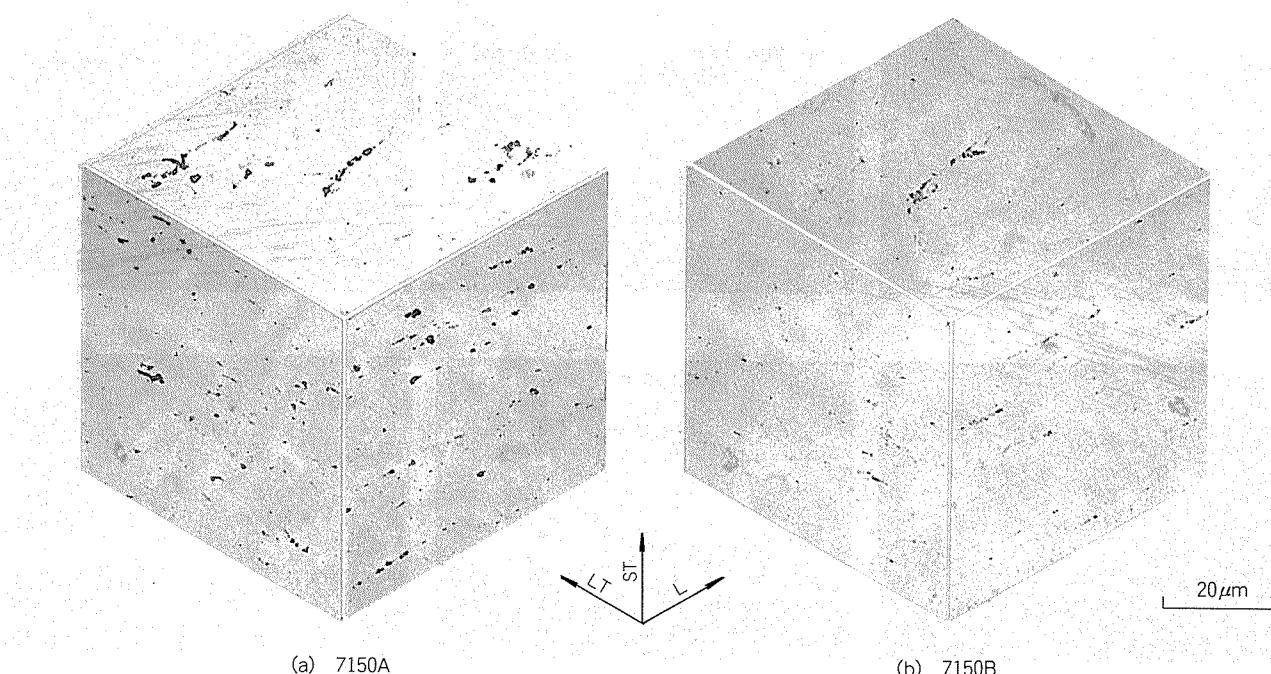


Fig. 18 Distributions of second-phase particles in the plates of 7150 alloys.

を Fig. 19 に、EDX による点分析結果を Fig. 20 に示す。EPMA 分析では、元素の分布状態がわかり、EDX 分析では化合物のおおよその組成比が明らかになる。これらの化合物は、元素分析の結果、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $(\text{Mg}, \text{Cu})\text{Zn}_2$ ,  $T$  相 ( $\text{AlMgCuZn}$ ) と推定される<sup>7)</sup>。圧延材中の第 2 相粒子の一定面積中の粒子数、平均粒径、面積率を画像処理法により解析した結果が、Table 5 である。この解析装置では径が約  $0.5\mu\text{m}$  以上の粒子が解析できる。Table 5 から明らかなように、いずれの合金系でも、不純物量が減ると第 2 相粒子の面積率は約  $1/3$  に減少している。一般に第 2 相粒子が減少すると破壊靭性が向上するといわれているが、7150 系合金の T651 材ではこの傾向が得られなかった。7150 系合金のようにジルコニウムを添加した合金の靭性が  $(\text{Fe} + \text{Si})$  量の減少とともに必ずしも向上していかないことは、Santner の切欠付き引張試験結果でも報告されている<sup>8)</sup>。以上のように、7150 系合金の破壊靭性の低さを第 2 相粒子の量で説明することはできないと考えられる。

結晶粒の観点から圧延材の組織を調べたのが、Fig. 21 と 22 である。厚板は薄板に比べ、結晶粒径が非常に大きく、なかでも 7150 系合金の厚板が最も大きい。結晶粒径を板面で比較すると、7150 系合金厚板で  $0.5\sim 1\text{mm}$ 、7475 系合金厚板で  $0.2\sim 0.4\text{mm}$  である。薄板はいずれも  $30\sim 50\mu\text{m}$  で、7150 系合金では未再結晶領域も存在する。また、このような合金系の圧延材は組織に異方性を生じやすく、Fig. 22 にみられるように、観察する方向で結晶粒径や結晶粒の形状が異なる。特に厚板でその傾向

が著しく、機械的性質や耐応力腐食割れ性に大きな影響を及ぼす。実験結果で明らかになった厚板の引張性能や破壊靭性の異方性、肉厚方向での応力腐食割れの発生の容易さなどが、組織の異方性と関連しているものと考えられる。

厚板の結晶粒内部には、7150 系合金と同様に 7475 系合金にも数  $\mu\text{m}$  の亜結晶粒組織を有するのが、Fig. 23 の電顕組織からわかる。これらは厚板の平行断面 (L-ST) の組織である。さらにこの厚板の集合組織を調べたのが Fig. 24 である。測定面は圧延面に平行な板厚中央面 (L-LT) である。いずれも (111) の極点図であるが、7150 系合金の方が圧延集合組織を強く残存しているのがわかる。

以上のように圧延板の再結晶を制御しているのが、微量添加されているジルコニウムやクロムである。その一部は Fig. 25 に示すように  $\text{Al}_3\text{Zr}$  や  $\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$  の化合物として析出する。 $\text{Al}_3\text{Zr}$  は時効初期には  $\text{O}_h^1\text{-P}_{m3m}$  の空間群で、 $\text{Ll}_2$  規則構造をもつ準安定相として析出し<sup>9-13)</sup>、マトリックスとは整合性を有することが知られている一方、 $\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$  は  $\text{O}_h^7\text{-F}_{d3m}$  の空間群をもつ安定相<sup>14)</sup>として析出し、マトリックスとは整合性をもたない。このためクロム系化合物の界面は、平衡相 ( $\text{MgZn}_2$  など) の析出するサイトになりやすい<sup>15)</sup>。これは Fig. 25 からも明らかなように、水焼入れしても、溶質原子の一部は平衡相として界面に析出するのがわかる。当然のことながら、板厚が増すと冷却速度は遅くなり析出しやすくなる。T651 材の電顕組織を Fig. 26 に示す。ジルコニウム系化合物は

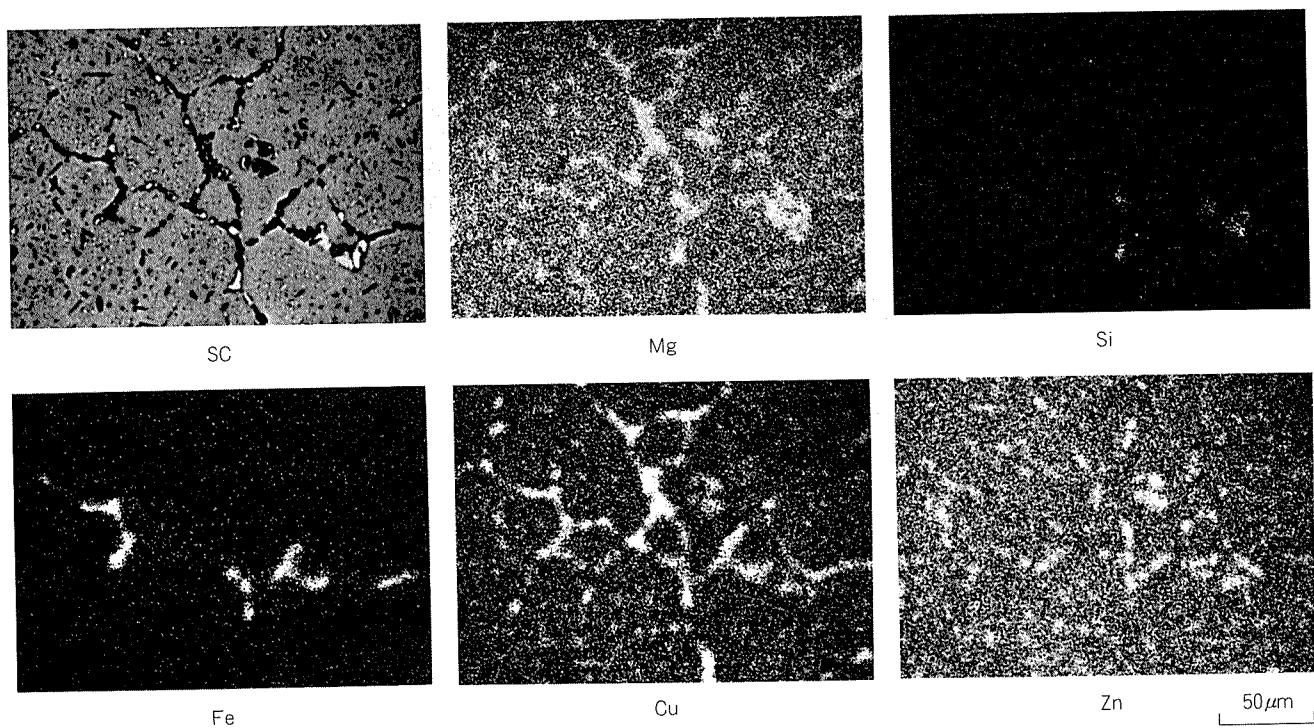


Fig. 19 Xray analyses of 7150A alloy ingot.

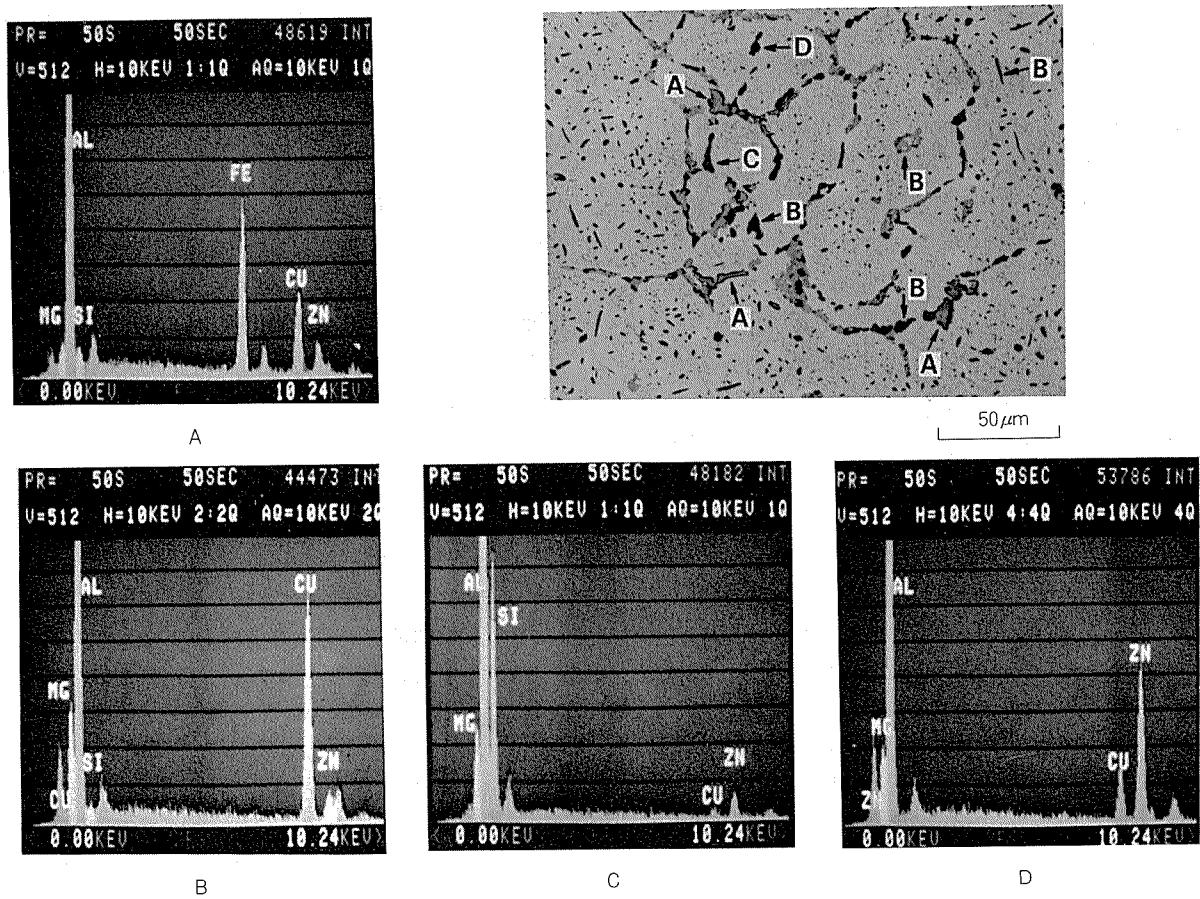


Fig. 20 EDX analyses of second-phase particles in a 7150A ingot.

Table 5 Image analyses of second phase particles in plates and sheets.

Thickness (mm)	Particulars	7150 alloys		7475 alloys	
		7150A	7150B	7075	7475
30 (Plate)	Number of particles (per mm <sup>2</sup> )	249	137	402	166
	Average particle size (μm)	6.44	4.55	5.84	5.01
	Areal fraction	1.22	0.30	1.41	0.43
3 (Sheet)	Number of particles (per mm <sup>2</sup> )	388	1.82	403	225
	Average particle size (μm)	5.13	4.42	5.67	4.72
	Areal fraction	1.09	0.36	1.36	0.51

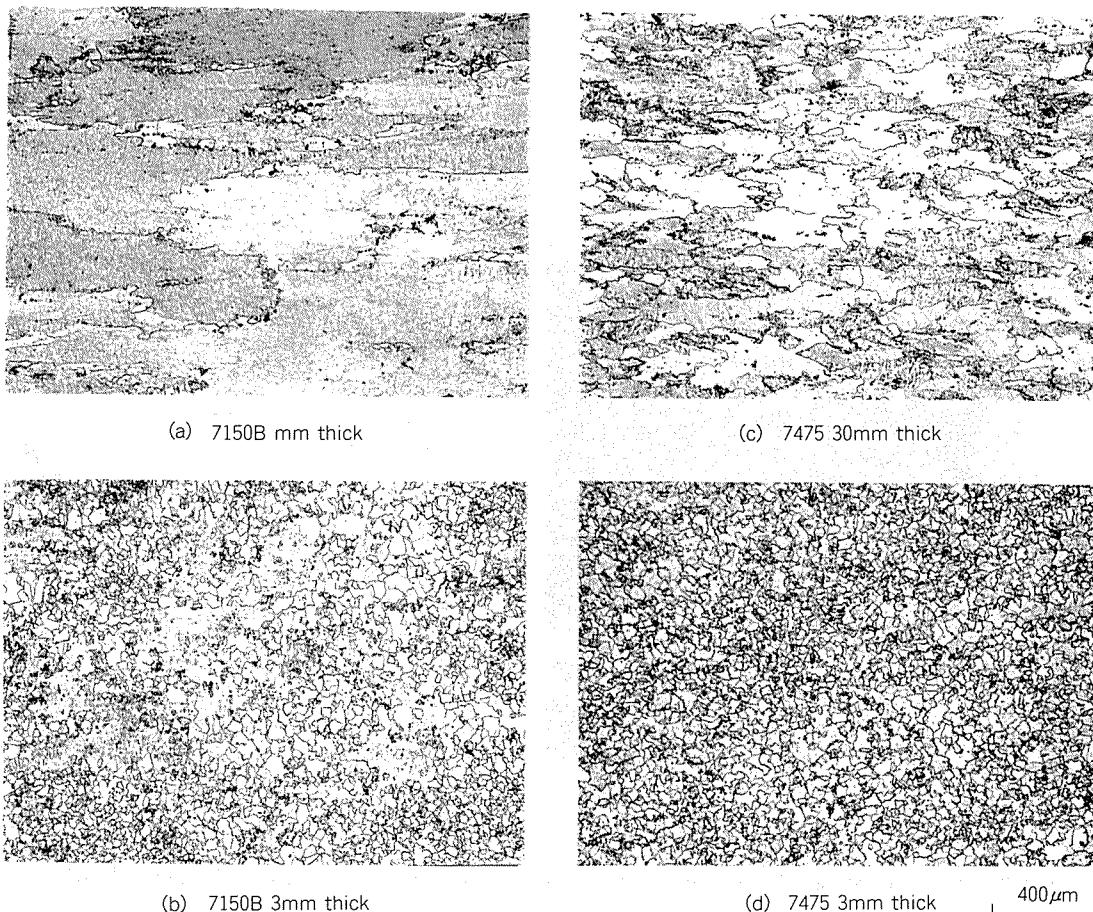


Fig. 21 Microstructures at the center plane parallel to rolled surface of plates and sheets.

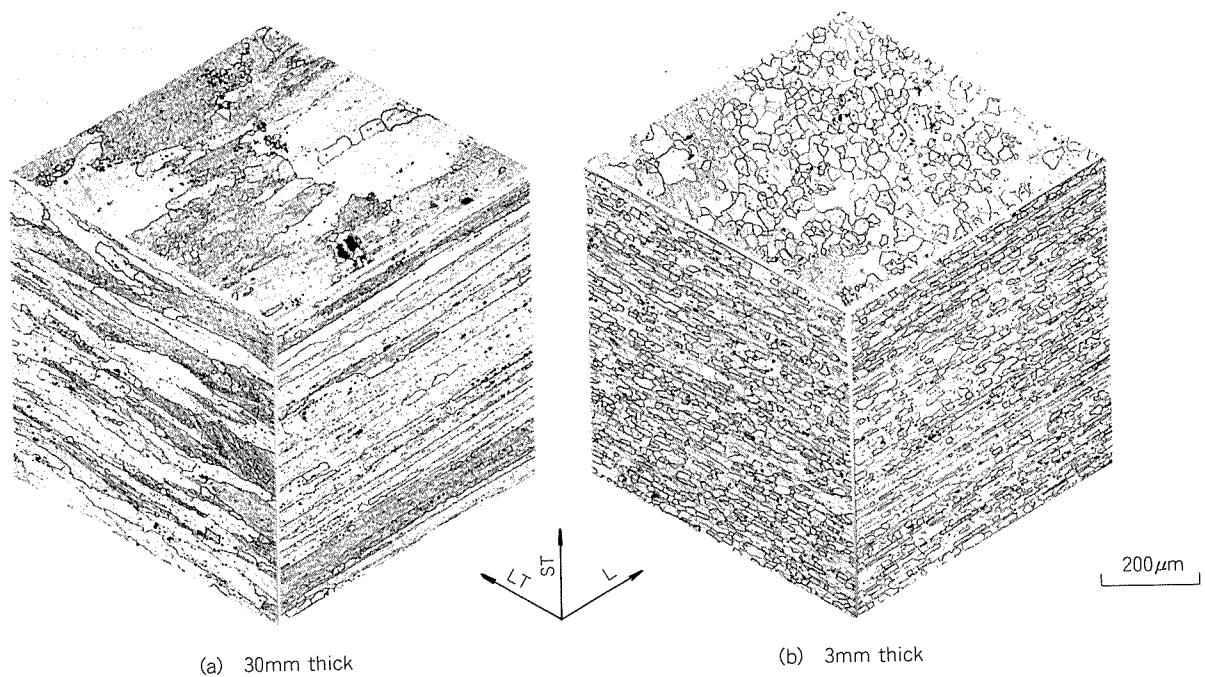


Fig. 22 Three-dimensional microstructures of a 7150B plate and its sheet.

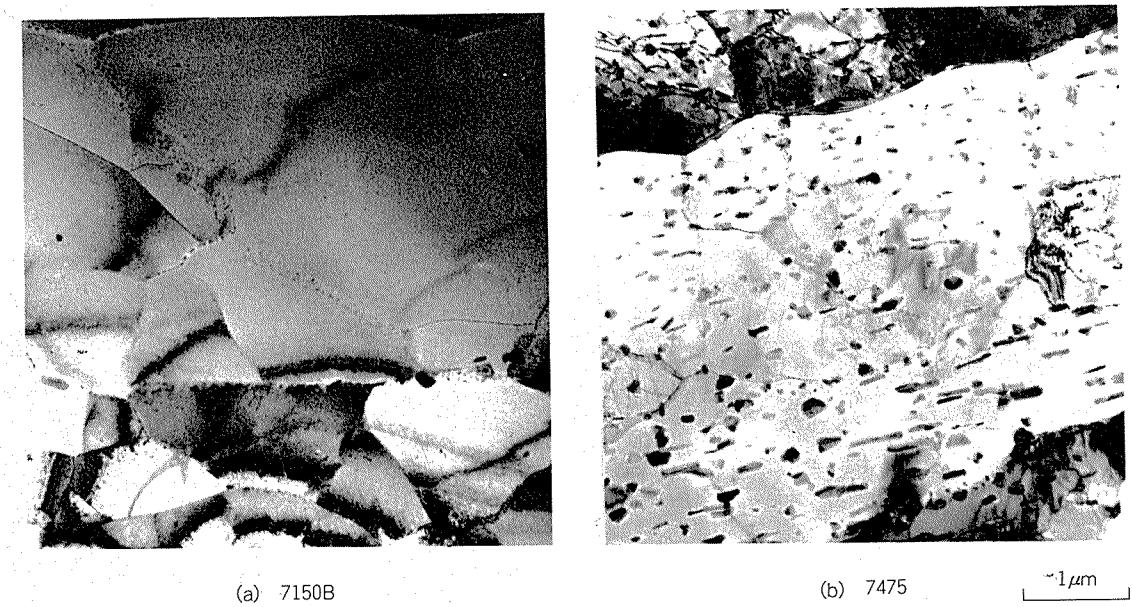


Fig. 23 Electron micrographs in longitudinal section perpendicular to rolled surface of 7150B and 7475 plates.

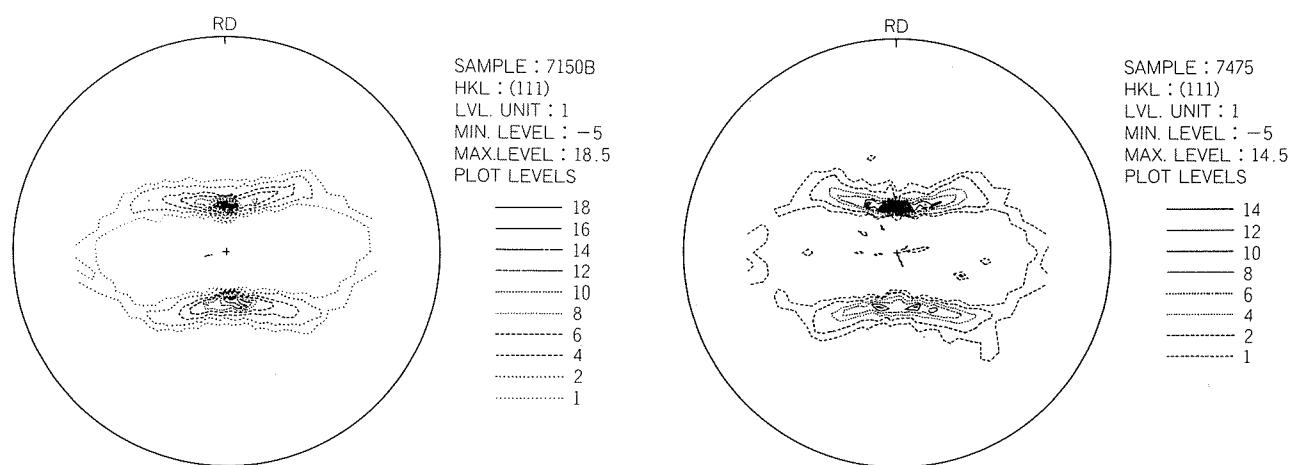


Fig. 24 Pole figures measured at the center plane parallel to rolled surface of 7150B and 7475 plates.

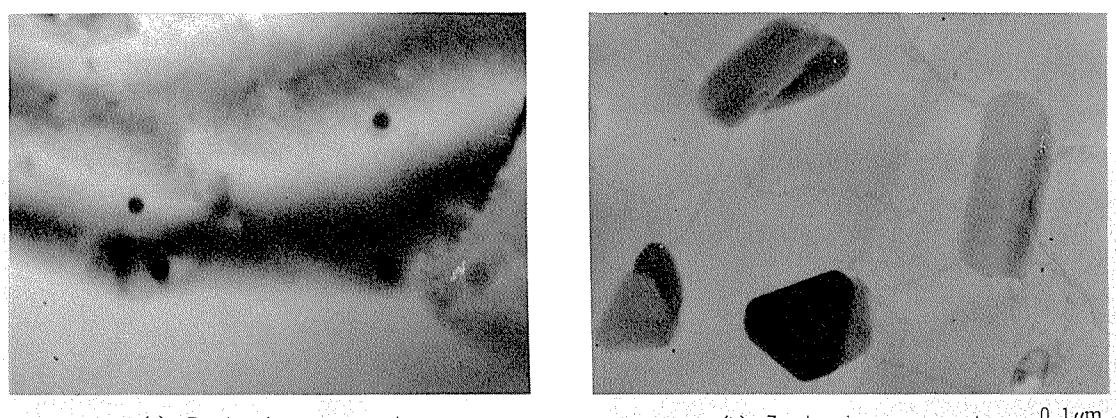


Fig. 25 Precipitates of zirconium-bearing compounds in 7150 alloys and chromium-bearing ones in 7475 alloys.  
(as water-quenched)

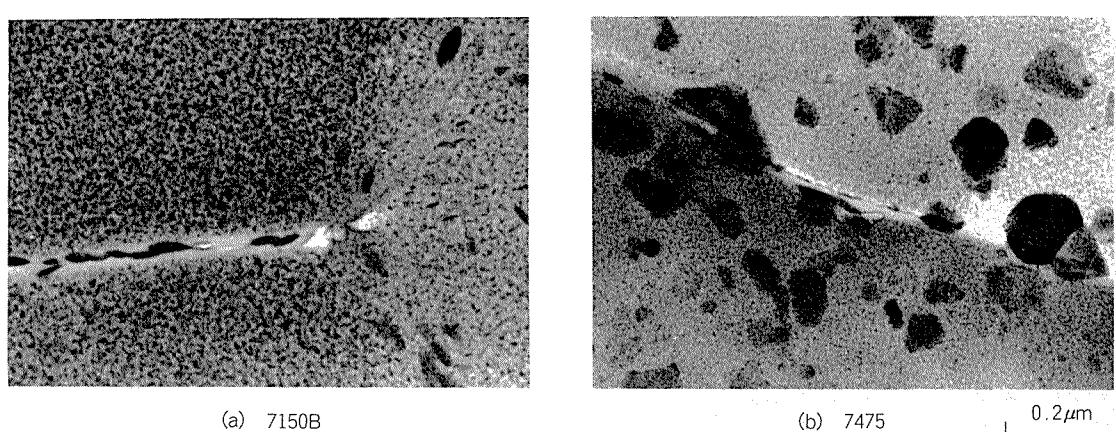
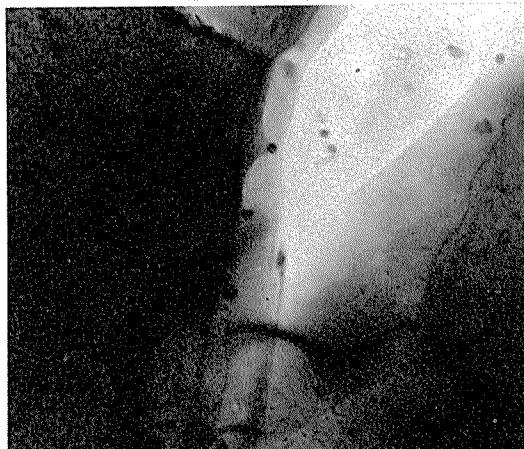


Fig. 26 Electron micrographs of 7150B and 7475 plates (T651 temper).

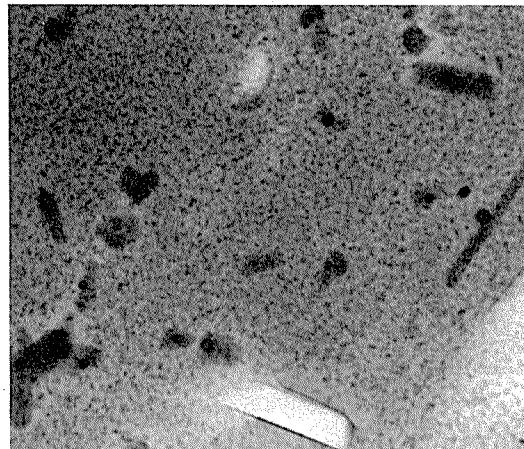
径が $0.01\sim0.02\mu\text{m}$ と小さいために、焼戻しによるMgZn<sub>2</sub>などの析出物と区別がつきにくいが、クロム系化合物は径が $0.1\sim0.2\mu\text{m}$ であり、ほぼ同程度の間隔で粒内や粒界に分散しているのがわかる。Fig. 26は水冷材の電顕組織であるが、空冷材(冷却速度 $1^\circ\text{C/sec}$ )の焼戻し組織をFig. 27に示す。(a), (b)はジルコニウム系化合物を含む場合であるが、(a)のように結晶粒(亜結晶を含む)によっては、粗大な平衡相を全く析出しない領域もある。これに対し、クロム系化合物を含む場合には、どの結晶粒でもクロム系化合物の界面に粗大な平衡相を析出し、そのまわりにはPFZ(precipitate-free zone)も観察される。このようにジルコニウム系化合物とクロム系化合物では、その析出状態や界面の状態により亜鉛、マグネシウム、銅などの溶質原子の析出挙動が異なる。このことが焼入れ性の差となって現れてくる。

このようなジルコニウム系化合物やクロム系化合物の析出状態が、先に述べた7150系合金や7475系合金の破壊非性あるいは破面の形態と密接な関係にあるものと考え

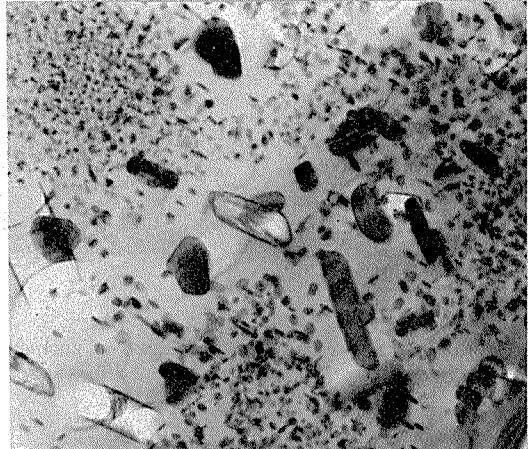
られる。すなわちジルコニウム系化合物はL1<sub>2</sub>構造をもつために一般に塑性変形が容易でなく<sup>[16]</sup>、かつ、その界面もマトリックスと整合性を有しやすいために界面近傍の塑性変形は困難となり、平滑な破面を形成したものと考えることができる。これに対し、クロム系化合物はその界面が溶質原子の析出サイトになりやすいことが電顕組織でも明らかなことから、塑性変形させた場合にも転位の発生源や消滅源としても有効に働くと考えられる。さらに、焼戻し後は、PFZが化合物近傍に形成されやすい。したがって、クロム系化合物近傍は塑性変形が比較的容易で、ディンプル模様が多く観察される結果になったものと考えられる。当然のことながら、過時効になれば、マトリックスの塑性変形能が回復し、過時効により形成される析出物の大きさとその析出状態に応じたディンプル模様も観察されてくる。さらに、ジルコニウムが添加されると、クロム添加に比べて再結晶が抑制されるために、特に厚板では鋸造欠陥(不純物元素の偏析、晶出物など)がその結晶粒界に残存しやすい。こう



(a) 7150B



(b) 7150B



(c) 7475

 $0.2\mu\text{m}$ 

Fig. 27 Electron micrographs of slow quenched ( $1^\circ\text{C/sec}$ ) and tempered ( $120^\circ\text{C} \times 24\text{ hr} \rightarrow 154^\circ\text{C} \times 20\text{ hr}$ ) plates of 7150 alloys and 7475 ones.

(a) : No equilibrium phase ( $\eta$ -phase, etc) particles on zirconium-bearing compounds in some subgrains.

(b) : Equilibrium phase particles on zirconium-bearing ones in another subgrains.

(c) : Equilibrium phase particles on chromium-bearing ones and precipitate-free zone around these compounds are shown in 7475 alloys.

した要因も延性、韌性を低下させている原因の一つと考えられる。

本研究では、亜鉛、マグネシウム、銅の量や量比が必ずしも同じではなく、かつ熱処理条件も同じでないために、7150系合金の韌性の低さをジルコニウムだけに起因させることはできないが、破面形態やジルコニウムの析出状態から判断して、ジルコニウムの固溶・析出状態が塑性変形に与える影響は無視できないものと考えられる。

## 5. 結 論

7150系合金と7475系合金の圧延板（厚板、薄板）の機械的性質とそれに及ぼす微量元素の役割を調べて、次の諸点が明らかになった。

(1) 引張性能では、7150系合金は7475系合金に比べて引張強さで1~3kg/mm<sup>2</sup>、耐力で3~8kg/mm<sup>2</sup>高い。特にT651材でその差が大きい。一方、伸びは7075合金厚板のST方向を除いて、7475系合金の方が高い値を示している。

(2) 破壊韌性では、7150系合金は7475系合金より低い破壊韌性値を示し、特に、厚板のT651材では、鉄、けい素などの不純物量を減少させても向上しなかった。最も高い値を示したのは、不純物量の少ない7475合金のT7351材であった。

(3) 疲労き裂伝播特性では、薄板材の場合、第II領域で比較すると7475系合金のT7351材が最も遅い伝播速度を示し、次に7150系合金で、最も速いのが7475系合金のT651材であった。7150系合金における調質の差は7475系合金ほど顕著でなかった。不純物量の影響は第III領域で明確にあらわれ、不純物量が多くなると伝播速度は速くなる。ただし、7150系合金の厚板のT651材に関しては、不純物量が多い方が遅くなかった。

(4) 焼入れ性では、ジルコニウムの添加された7150系合金の方が、クロムの添加された7475系合金よりすぐれている。これはジルコニウムの析出物の界面状態の違いに起因するものと考えられる。

(5) 耐応力腐食割れ性では、7475系合金の方が若干すぐれているが、厚板T651材の肉厚方向での応力腐食割れの限界応力で比較すると、ほぼ同等と考えられる。

(6) 7150系合金が7475系合金より破壊韌性が劣り、不純物量を減少させても破壊韌性が向上しないのは、亜鉛、マグネシウム、銅などの量や量比以外に、各合金系に微

量添加されているジルコニウムとクロムの析出状態による影響の大きいことが考えられる。すなわち、ジルコニウム系化合物はL1<sub>2</sub>規則構造をもつ準安定相で、マトリックスと整合性を有しやすく、他方、クロム系化合物は安定相として析出し、界面は整合性を有していない。このことは焼入れ性と同時に、これらの化合物近傍の塑性変形能にも大きな影響を及ぼす。すなわち、クロム系化合物を有する7475系合金では、焼入れ中に化合物界面に溶質原子の析出を生じやすく、このことが焼入れ性の低下の原因となっている。また、焼戻し後は化合物近傍にPFZを生じやすくなり、塑性変形によりディンプル模様を形成しやすくなる。一方、ジルコニウム系化合物を含む7150系合金では、こうした化合物近傍でのPFZが生じにくく、平滑な破面を形成しやすくなるものと考えられる。以上のような塑性変形能の違いが延性や破壊韌性の差になってあらわれてくるものと考えられる。

本研究の破壊韌性値と疲労き裂伝播速度の測定にあたりご協力を頂いた技術研究所 応用研究部副主任研究員竹島義雄氏に感謝の意を表する。なお、本研究は日本航空宇宙工業会の委託研究として実施したもの<sup>17)</sup>で、感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 萩田雄二郎、笛嶋幹雄：軽金属、33 (1983), 749.
- 2) 馬場義雄、宇野照生、吉田英雄：本誌、21 (1980), 123.
- 3) U. S. Patent 3,791,880 (1974).
- 4) U. S. Patent 3,881,966 (1975).
- 5) U. S. Patent 4,305,763 (1981).
- 6) 西谷弘信：材料、33 (1984), 361.
- 7) M. Buratti and E. Di Russo : Aluminio, 48 (1979), 31.
- 8) J. S. Santner : Met. Trans., 9A (1978), 769.
- 9) 堀 茂徳、佐治重興、小林富夫：軽金属、23 (1973), 194.
- 10) 吉田英雄、馬場義雄：軽金属、31 (1981), 20.
- 11) H. Yoshida and Y. Baba : Trans. JIM, 23 (1982), 620.
- 12) 鈴木 寿、菅野幹宏、斎藤 洋、糸井一博：軽金属、33 (1983), 29.
- 13) 鈴木 寿、菅野幹宏、斎藤 洋：軽金属、33 (1983), 399, 729.
- 14) S. Samson : Acta Cryst, 11 (1958), 851.
- 15) Y. Baba : Proc. I. C. S. M. A., Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 356.
- 16) 鈴木朝夫：日本金属学会会報、21 (1982), 19.
- 17) 革新航空機技術開発に関する研究調査、日本航空宇宙工業会、No. 603 (1982), 77, No. 702 (1983), 207.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-363)

---

論 文

---

DI缶用AA3004アルミニウム合金板の  
特性に及ぼす析出状態の影響\*

土 田 信\*\*

Effects of Precipitates on the Properties of  
AA3004 Alloy Sheet for D&I Cans.

by Shin Tsuchida

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 論 文

# DI缶用AA3004アルミニウム合金板の特性に及ぼす析出状態の影響\*

土 田 信\*\*

## Effects of Precipitates on the Properties of AA3004 Alloy Sheet for D&I Cans.

by Shin Tsuchida

The formabilities and ironing properties of AA3004 alloy sheets, whose metallurgical structures were changed by heat treatments before cold rolling, have been studied.

Small compounds of  $\alpha$ -Al(Fe, Mn)Si, that precipitated in the matrix, have little effect on the formabilities, work hardening and ironing properties for D & I can.

This result suggests a way of new materials development for D & I can body stock.

### 1. はじめに

DI缶に使用されるAA3004合金は強度、耐食性、加工性において総合的に優れた合金であるといわれている。この合金の硬質板の異方性、成形性などに関しては既に幾つかの報文<sup>1-3)</sup>があるが、DI缶用材料として最も興味が持たれるしごき加工性については成形限界の検討がなされている<sup>3,4)</sup>のみで、金属組織等との関係が殆ど明らかにされていない。

本報は、新しいDI缶用アルミニウム材料の開発の手掛りとするため、AA3004合金板の諸特性に及ぼす合金成分の析出状態の影響について報告する。

### 2. 実験方法

供試材はTable 1に示す化学成分をもつ半連続铸造塊を600°Cで24hr均質化処理後、約500°Cで熱間圧延して3.5mm板とし、ここで析出状態を変化させるために605°Cから水焼き入れし、引き継いで360~450°Cで析出処理を施した。熱処理直後の導電率は33~40%の間で変化しているが、再結晶粒の大きさは約70μmであった。これらの熱処理条件と特性値をTable 2に示す。試材No.1は通常のDI缶用量産材とほぼ同じ条件で処理されたものである。

これらの熱処理を施した試材は、冷間圧延率50~90%の範囲で硬質板として実験に供した。

引張性質は、圧延方向に平行に採取したJIS 5号試験片により、また耳率は径33mmの平底ポンチで成形した絞り比1.67のカップを用いてそれぞれ測定した。成形性はエリクセン試験（先端半径10mmの球頭ポンチ）と絞り比1.90（径33mmの平底ポンチ）における深絞り性で比較した。

また、0.4mmに圧延した板（冷間圧延率89%）は実際のDI缶成形に使われるボディメーカー（米国Standun社製、B-2CAF型高速模型クラシクプレス方式）によってしごき加工し、その成形表面を観察した。この場合、ポンチ（径52mm）の速度は2m/sec、3段のしごき量は計65%，潤滑には40°Cに保持した20%水溶性エマルジョンを用いた<sup>4)</sup>。

Table 1 Chemical composition of the testing material. (%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.16	0.48	0.14	1.09	1.06	<0.01	0.03	0.04	R

Table 2 Heat treatment conditions after hot rolling.

Material	Heat treatment condition	E. Conductivity IACS (%)	Grain size (μm)
No. 1	As hot rolled → 360°C × 2hr	39.8	~40
No. 2	605°C × 24hr WQ → as WQ	33.2	~70
No. 3	605°C × 24hr WQ → 360°C × 10hr	34.3	~70
No. 4	605°C × 24hr WQ → 450°C × 100hr	40.4	~70

\*軽金属学会第52回春期大会（昭和52年5月、於・名古屋市）

にて一部発表

\*\*技術研究所

した要因も延性、韌性を低下させている原因の一つと考えられる。

本研究では、亜鉛、マグネシウム、銅の量や量比が必ずしも同じではなく、かつ熱処理条件も同じでないために、7150系合金の韌性の低さをジルコニウムだけに起因させることはできないが、破面形態やジルコニウムの析出状態から判断して、ジルコニウムの固溶・析出状態が塑性変形に与える影響は無視できないものと考えられる。

## 5. 結論

7150系合金と7475系合金の圧延板（厚板、薄板）の機械的性質とそれに及ぼす微量元素の役割を調べて、次の諸点が明らかになった。

(1) 引張性能では、7150系合金は7475系合金に比べて引張強さで1~3kg/mm<sup>2</sup>、耐力で3~8kg/mm<sup>2</sup>高い。特にT651材でその差が大きい。一方、伸びは7075合金厚板のST方向を除いて、7475系合金の方が高い値を示している。

(2) 破壊韌性では、7150系合金は7475系合金より低い破壊韌性値を示し、特に、厚板のT651材では、鉄、けい素などの不純物量を減少させても向上しなかった。最も高い値を示したのは、不純物量の少ない7475合金のT7351材であった。

(3) 疲労き裂伝播特性では、薄板材の場合、第II領域で比較すると7475系合金のT7351材が最も遅い伝播速度を示し、次に7150系合金で、最も速いのが7475系合金のT651材であった。7150系合金における調質の差は7475系合金ほど顕著でなかった。不純物量の影響は第III領域で明確にあらわれ、不純物量が多くなると伝播速度は速くなる。ただし、7150系合金の厚板のT651材に関しては、不純物量が多い方が遅くなった。

(4) 焼入れ性では、ジルコニウムの添加された7150系合金の方が、クロムの添加された7475系合金よりすぐれている。これはジルコニウムの析出物の界面状態の違いに起因するものと考えられる。

(5) 耐応力腐食割れ性では、7475系合金の方が若干すぐれているが、厚板T651材の肉厚方向での応力腐食割れの限界応力で比較すると、ほぼ同等と考えられる。

(6) 7150系合金が7475系合金より破壊韌性が劣り、不純物量を減少させても破壊韌性が向上しないのは、亜鉛、マグネシウム、銅などの量や量比以外に、各合金系に微

量添加されているジルコニウムとクロムの析出状態による影響の大きいことが考えられる。すなわち、ジルコニウム系化合物はLi<sub>2</sub>規則構造をもつ準安定相で、マトリックスと整合性を有しやすく、他方、クロム系化合物は安定相として析出し、界面は整合性を有していない。このことは焼入れ性と同時に、これらの化合物近傍の塑性変形能にも大きな影響を及ぼす。すなわち、クロム系化合物を有する7475系合金では、焼入れ中に化合物界面に溶質原子の析出を生じやすく、このことが焼入れ性の低下の原因となっている。また、焼戻し後は化合物近傍にPFZを生じやすくなり、塑性変形によりディンプル模様を形成しやすくなる。一方、ジルコニウム系化合物を含む7150系合金では、こうした化合物近傍でのPFZが生じにくく、平滑な破面を形成しやすくなるものと考えられる。以上のような塑性変形能の違いが延性や破壊韌性の差になってあらわれてくるものと考えられる。

本研究の破壊韌性値と疲労き裂伝播速度の測定にあたりご協力を頂いた技術研究所 応用研究部副主任研究員竹島義雄氏に感謝の意を表する。なお、本研究は日本航空宇宙工業会の委託研究として実施したもの<sup>17)</sup>で、感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 菅田雄二郎、笛嶋幹雄：軽金属、33(1983), 749.
- 2) 馬場義雄、宇野照生、吉田英雄：本誌、21(1980), 123.
- 3) U. S. Patent 3,791,880 (1974).
- 4) U. S. Patent 3,881,966 (1975).
- 5) U. S. Patent 4,305,763 (1981).
- 6) 西谷弘信：材料、33(1984), 361.
- 7) M. Buratti and E. Di Russo : Aluminio, 48 (1979), 31.
- 8) J. S. Santner : Met. Trans., 9A (1978), 769.
- 9) 堀 茂徳、佐治重興、小林富夫：軽金属、23(1973), 194.
- 10) 吉田英雄、馬場義雄：軽金属、31(1981), 20.
- 11) H. Yoshida and Y. Baba : Trans. JIM, 23 (1982), 620.
- 12) 鈴木 寿、菅野幹宏、斎藤 洋、糸井一博：軽金属、33(1983), 29.
- 13) 鈴木 寿、菅野幹宏、斎藤 洋：軽金属、33(1983), 399, 729.
- 14) S. Samison : Acta Cryst, 11 (1958), 851.
- 15) Y. Baba : Proc. I. C. S. M. A., Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 356.
- 16) 鈴木朝夫：日本金属学会会報、21(1982), 19.
- 17) 菊川航空機技術開発に関する研究調査、日本航空宇宙工業会、No. 603 (1982), 77, No. 702 (1983), 207.

### 3. 実験結果及び考察

熱処理後の冷間圧延に伴う引張強さの変化を Fig. 1 に示す。溶体化処理を施した試材 No. 2, 3, 及び 4 は焼純しただけの試材 No. 1 に比べると引張強さが低く、中でも溶体化処理後 360°C で 10hr 析出処理した試材 No. 3 が最も低い。析出状態に差があるにもかかわらず、冷間圧延に伴う引張強さの上昇には殆ど差異がなく、4 種の試材ともほぼ平行して硬化している。

同時に測定した深絞りカップの耳率変化を Fig. 2 に示した。溶体化処理を施さない試材 No. 1 は、焼純直後では他より 0~90° 耳がやや小さく、Cube Texture の発達が不十分であると見られる。溶体化処理した試材 No. 2,

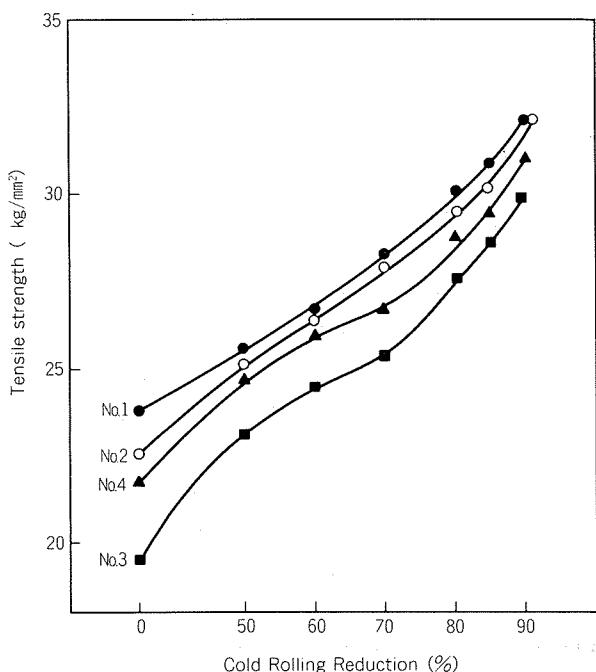


Fig. 1 Tensile strengths of cold rolled sheets.

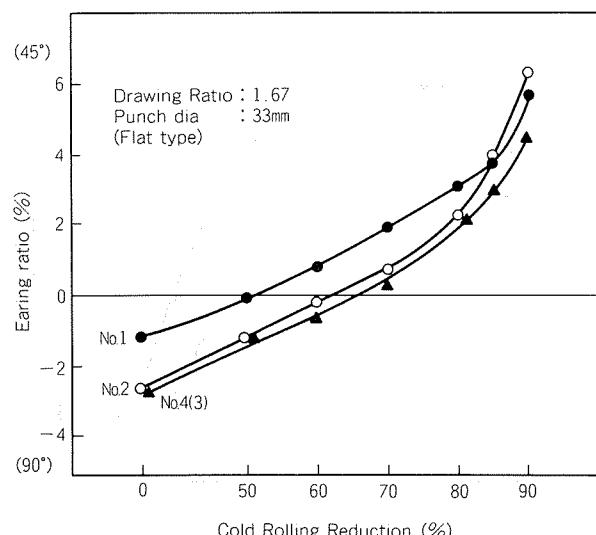


Fig. 2 Earnings of cold rolled sheets.

3 及び 4 は耳率の挙動が殆ど同じである。冷間圧延率 80% までは各試材ともほぼ平行して 90° 耳が減少し、次第に 45° 耳が発達するが、冷間圧延率 85% を越えると若干の差が観察される。実際の DI 缶用材料としては、4% をこえるような大きい耳をもつものは使用することが困難であり、したがって、耳率を小さくするために本実験のような析出処理を施しても改良効果はないということになる。

引張強さの冷間圧延による変化が各試材とも類似であることから、加工硬化挙動に析出状態は殆ど影響を及ぼさないと考えられる。Table 3 はこれを確認るために一軸引張変形によりひずみ硬化指数  $n$  と  $\sigma = K\varepsilon^n$  における塑性係数  $K$  を求めた結果である。軟質状態での  $n$  値は 0.22~0.20 で析出の量によって大差がないが、他の実験<sup>9)</sup>で測定した AA3004 合金の軟質材の  $n$  値 0.17 に比べるとやや大き目である。90% 冷間圧延した後の  $n$  値は小さすぎて測定が難しいが、170°C で 1hr の熱処理を加えてから測定した  $n$  値は 0.06~0.09 で、この場合における測定精度の問題を無視すれば、析出量の多い No. 4 の方がやや加工硬化しやすい、といえそうである。

つぎに、エリクセン値と、絞り比 1.90 における絞り性を Table 4 および Table 5 にそれぞれ示す。エリクセン値は十分な析出処理がなされた試材 No. 4 が他より大きく、特別な熱処理をしない No. 1 がやや小さい傾向をも

Table 3 Strain hardening parameters.

Material	Annealed		90%C.R. → 170°C × 1hr	
	n	K (kg/mm²)	n	K (kg/mm²)
No. 2	0.22	28.9	0.06	39.0
No. 4	0.20	28.0	0.09	41.2

Table 4 Erichsen values of cold rolled sheets. (mm)

Material	C.R. red.	70%	80%	85%	90%
		70%	80%	85%	90%
No. 1		5.7	5.3	4.6	4.5
No. 2		6.4	5.3	5.0	4.5
No. 3		6.4	5.5	5.0	4.5
No. 4		6.8	5.6	5.3	4.6

Table 5 Drawing test results at D. R. = 1.90 of cold rolled sheets.

Material	C.R. red.	70%	80%	85%	90%
		70%	80%	85%	90%
No. 1		○ ○ ○	○ ○ ×	○ ○ ×	× × ×
No. 2		○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	× × ×
No. 3		○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	× × ×
No. 4		○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	× × ×

つ。絞り性は試材 No. 2, 3 及び 4 が試材 No. 1 よりやや良好であるが、析出処理による絞り性の差は確認されていない。なお、本実験における試材 No. 1 は絞り比 1.90 で若干の破断を生じているが、別に測定した通常の DI 缶用 AA3004 合金板の限界絞り比 (L. D. R) は約 1.85 であり、特に絞り性が悪いというわけではない。しかしながら、試材 No. 1 に比べ高温で溶体化処理した試材 No. 2, 3 及び 4 は再結晶粒がやや大きいにもかかわらず絞り性が良い点は注目に値しよう。

DI 缶用アルミニウム合金板に要求される一つの品質として、しごき加工表面の光沢、平滑さがある。これは商品としてのアルミ缶外観を美しく見せるために要求される特性であり、素板表面特性、しごき成形時の潤滑、工具条件などが大きく影響するが、素材中の金属間化合物

の分布等が影響するという説もあって定かでない。これを確かめるために、析出状態を変えた 4 種類の試材を実際の DI 加工機により成形試験した。Fig. 3 は連続成缶時におけるそれぞれ数十缶目から採取した成形缶の外観である。光沢などしごき成形表面性状の評価は白黒のチェック模様板を下に敷き、その映り具合を観察した。析出状態を変えた試材 No. 2, 3 及び 4 はいずれも美麗な成形表面を呈しており、これが析出状態で左右されることはないものと判定される。Fig. 4 は各缶の側壁表面を拡大観察したもので、黒点として見える汚れの量にわずかな差があるが、析出状態とは相関がない。同一熱処理を施した供試材の中でも同程度の汚れのばらつきがあり、このようなしごき成形表面の外観は素材の析出状態よりも他の要因で支配されているものと判断される。

析出状態が硬質素材の軟化特性を左右することはよく知られているが、Mn と Mg を主合金成分とするこの合金でも同じ傾向が認められる。Fig. 5 は、溶体化処理したままの試材 No. 2 と、溶体化処理後 450°C で 100hr の析出処理を加えた試材 No. 4 について各 90% 冷間圧延後の軟化特性を示したものである。析出状態の両極端に位置するこの試材間で約 30°C の軟化終了温度の違いが認められる。このような軟化温度の差は DI 缶の製造に際して行われる塗装と印刷工程での焼付け処理時の加熱による材料軟化と関連し、缶体強度を変動させる要素となるので実用材料においては重要な問題である。

以上に示してきた諸特性は、冷間圧延前の熱処理によって変化した析出状態に対応しているものと考えられる。析出状態が異なることは Table 2 に示した特性値から類推できるが、光学顕微鏡と電子顕微鏡で観察した金属組織を Fig. 6 に示す。5~10 μm の大きい金属間化合物は鋳造時に晶出した Al<sub>6</sub>(Fe, Mn) とその後加えられた熱エネルギーで変成した  $\alpha$ -Al(Fe, Mn)Si 相であり、マトリックスに分布する 1 μm 以下の微細な第二相は冷間圧延前

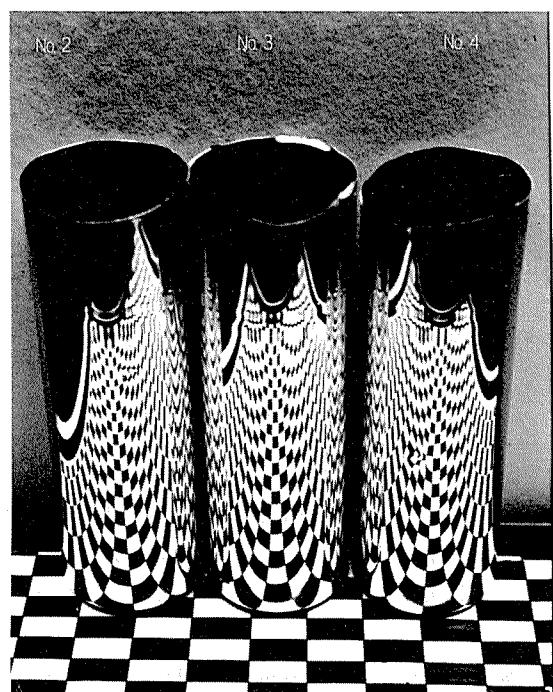


Fig. 3 Surfaces of D & I can bodies ( $2\frac{2}{16}$ " size) of the testing materials.

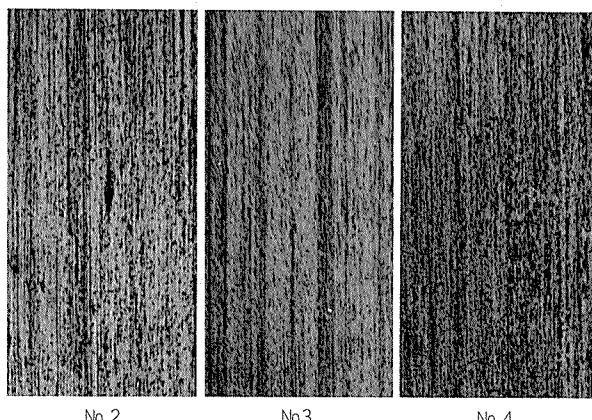


Fig. 4 Outer surface of D & I can bodies. ( $\times 10$ )

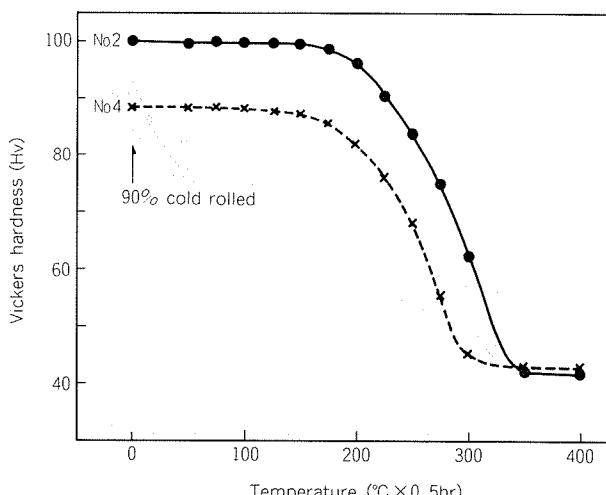


Fig. 5 Annealing curves of cold rolled sheets.

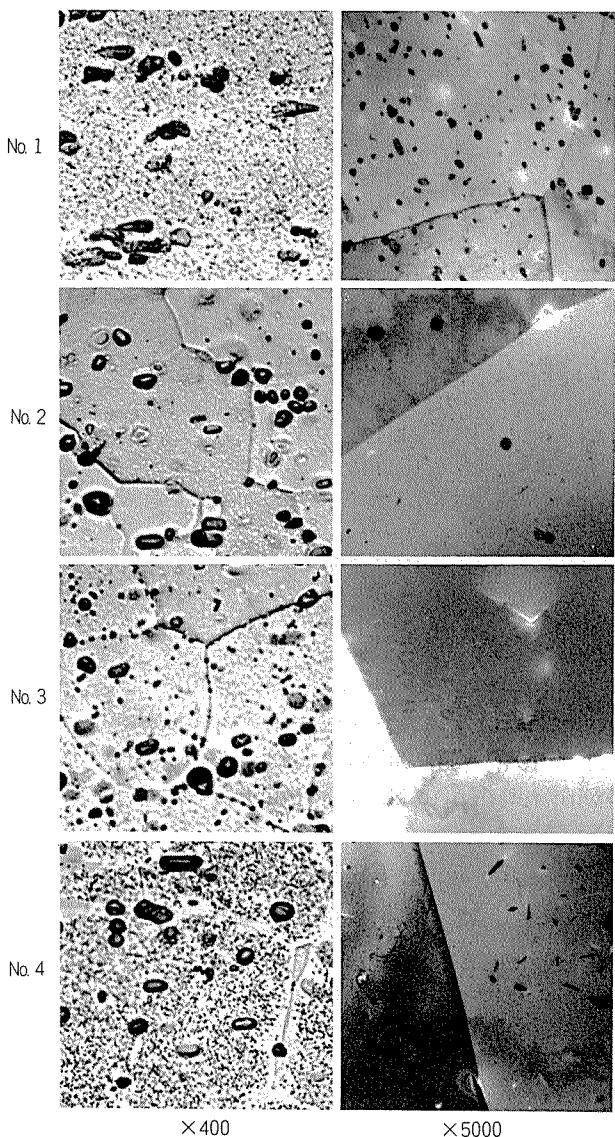


Fig. 6 Precipitates in the testing materials.

の熱処理で析出した  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si相である<sup>10)</sup>。溶体化処理したままの試材No.2ではマトリックスの析出物はごく小さく450°Cで析出処理した試材No.4では粒界にPFZが形成されている。

このような金属組織と、成形性など諸特性を対応させてみると、マトリックスの析出状態は軟化特性には大きな影響を及ぼすものの、成形性やしごき加工性には実用上殆ど無視できる程度の影響しかないと判断される。むしろ、試材No.1とそれ以外の三つの試材との間に共通して認められる耳率や成形性の差の方が実用的見地からは重要であると考えられる。例えば、新しいDI缶用アルミニウム合金材料を開発するに際して、マトリックスの微細な第二相析出物による成形性の変化を無視し得るとすれば、これをコントロールすることによって材料強度や軟化特性をかなり自由に調整できることになる。いっぽう、しごき加工性や成形表面の形態などは、鋳造時に晶出する金属間化合物のような、マトリックスの第二

相析出物よりも、マクロな金属組織の制御あるいは潤滑等を含む成形条件で調整できることになる。

#### 4. おわりに

DI缶ボディに使用されているAA3004合金板の析出状態を冷間圧延前の途中熱処理によって変化させ、これが冷間圧延板の特性にどのような影響を及ぼすかについて調査した。

その結果、マトリックスに析出する  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Siとして知られる微細な化合物は、成形性、加工硬化特性、DI缶製造時のしごき加工性には殆ど影響をもたないことが確認された。

いっぽう、冷間圧延板の軟化特性はマトリックスの析出状態によって大きく変化し、 $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si化合物が十分に析出した場合には、殆ど析出していない場合より約30°C軟化終了温度が低い。

AA3004合金材料に代るDI缶用アルミニウム新材料は、少なくとも同程度の加工性と、これを上回る強度を持つものでなければならぬ。また、材料の性能と価格のバランスも実用上重要な問題である。加工しにくい材料では製缶コストが上昇したり、新しい成形技術が必須となるので好ましくなく、薄肉化等を含めて缶のコストダウンに寄与できる材料でなければ工業的な意義はない。

筆者らの一連の開発研究から浮び上った幾つかのDI缶用新材料<sup>11)</sup>の詳細については、稿を改めて報告する予定であるが、本報に述べた現行AA3004合金に関する知見と、前後してなされた実験結果<sup>6-8)</sup>がその基礎となっていることを付記する。

#### 文 献

- 1) 西村嘉彦：本誌，12（1971），186.
- 2) 馬場義雄、木村 紘、斎藤莞爾、河合三弘：本誌，16（1975），124.
- 3) 木村 紘、斎藤莞爾、岡本正司：本誌，18（1977），42.
- 4) 岡本正司、土田 信：本誌，20（1979），23.
- 5) 高橋恒夫、村上 雄、グエン・コン・ダン：軽金属，28（1978），35.
- 6) 土田 信、岡本正司：日本金属学会第81回大会講演概要集，（1977.10月），272.
- 7) 土田 信、岡本正司、馬場義雄：日本金属学会東海支部53年度講演会概要集，（1978.6月），12.
- 8) 岡本正司、土田 信：軽金属学会第55回秋期大会講演概要集，（1978.11月），73.
- 9) 土田 信：本誌，22（1981），33.
- 10) 渡辺英雄、大堀紘一、竹内 康：軽金属，33（1983），149.
- 11) 土田 信、馬場義雄：軽金属学会東海センター講演会資料，（1981.12月），1.

論 文

---

給水給湯用銅配管からの銅の溶出と  
その対策合金\*

山内重徳\*\* 永田公二\*\*\*  
佐藤史郎\*\*\*

Dissolution of Copper from Copper Water  
Tubes and New Copper Alloys Having  
Anti-Cuprosolvency

by Shigenori Yamauchi, Koji Nagata and Shiro Sato

---

## 給水給湯用銅配管からの銅の溶出と その対策合金\*

山内重徳\*\* 永田公二\*\*\*  
佐藤史郎\*\*\*

## Dissolution of Copper from Copper Water Tubes and New Copper Alloys Having Anti-Cuprosolvency

by Shigenori Yamauchi, Koji Nagata and Shiro Sato

Some factors affecting the general dissolution of copper in water supply system were discussed. Special emphasis was laid on the effect of water quality, that is, pH as a fundamental factor and carbon dioxide as a buffer to restrain the elevation of pH value. Also discussed was the effect of standing time of water in copper tube with relation to the elevation of pH and deposition of copper compounds.

On the basis of the discussion, new copper alloys containing 0.5-2% Mg have been developed to combat cuprosolvency. Cu-Mg binary alloy and Cu-Mg-Al-Si alloy were introduced as promising alloys to reduce the copper dissolution. It was considered that Mg added to these alloys may contribute to rapid elevation of pH value and leads to the decrease of copper dissolution.

### 1. 緒 言

銅管は耐食性、接合性、加工性などにすぐれているため、給水給湯配管として各国で用いられている。わが国でも、過去10年間に本用途における銅管使用量は約10倍となり、その間に数十万kmの長さの銅管が使用されている。それらの殆どは問題なく使用されているが、稀に腐食問題が経験されることがあり、そのやっかいなもの一つに銅イオンの溶出がある。

銅管から溶出した銅イオンが問題視されるケースとしては、次のような場合がある。

(1) 緑青色ステイン 銅イオンに起因するステインは浴槽、洗面器、タオルなどに生ずる。この現象は、一般に“青い水”あるいは“green water”と称せられるが、これは銅イオンそのものにより水が着色するのでは

なく、銅イオンに基づく沈殿物がステインとして浴槽やタオルなどに付着するものである。この沈殿物は石けん中の高級脂肪酸ナトリウム、すなわち、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウムなどが銅イオンと反応して銅石けんの沈殿を生じるものである。また、台所の“流し”や浴場のタイルなどに銅イオンを含んだ少量の水が滴下し、乾燥・濃縮しながら塩基性銅塩を生成し、緑青色の付着物を生成することもある。これらの現象は1ppm程度の銅イオン濃度の場合でも生じる。

(2) 水道水中の銅イオン過剰 水道水中の銅イオン濃度がその許容限を越えることもあり得る。わが国における水道水中の銅イオン許容量は、水道法「昭和32年法律第177号」に基づく厚生省令によって1.0ppmと決められている。WHO (World Health Organization) では許容量を1.5ppmにしている。

(3) 衛生上有害であるとの懸念 水道水中の銅イオンが衛生上の観点から有害であると懸念する向きもある。しかしながら、水中の1ppm程度の銅イオンが人体に全

\* Proc. Inter. Sympo. on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Japan Copper Develop. Assoc., Tokyo, (1982), に主要部を掲載

\*\* 技術研究所

\*\*\* 技術研究所 工学博士

く無害であることは確かめられており<sup>1,2,3)</sup>、衛生上の実害は全くないといえる。この意味で、上記の厚生省令に定められた銅イオン許容量は、かなりの安全係数をしたものということができる。

(4) 亜鉛めっき鋼やアルミニウムの腐食促進 溶出した銅イオンが同一系内の亜鉛めっき鋼やアルミニウムの腐食を促進するとして、古くから指摘されている<sup>4-8)</sup>。腐食を促進するための銅イオンの限界濃度は、亜鉛めっき鋼の場合が 0.1ppm<sup>4-6)</sup> または 0.01ppm のオーダー<sup>7)</sup>、アルミニウムの場合は 0.01ppm のオーダー<sup>8)</sup> であるとされている。

本報では、まず銅管からの銅の溶出に影響する要因、とくに水質上の要因について考察し、ついで、銅イオン溶出量を抑制する合金を得るために各種銅合金について検討を加え、Cu-Mg 系合金が有望であることを見出した。

## 2. 実験方法

### 2.1 銅イオン溶出量に影響する要因

銅イオンの溶出に影響する重要な因子としては pH、炭酸成分、滞留時間と温度、およびアルカリ処理をとりあげ、これらの影響について考察した。使用したデータの多くは各種文献から集めたが、一部不足データについては新たに実験を行って得た。

Table 1 Chemical analysis of Nagoya tap water used in dissolution test.

Item	Value
pH	7.0
Relative conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	90
Total hardness (mg/l, $\text{CaCO}_3$ )	24
M-Alkalinity (mg/l, $\text{CaCO}_3$ )	11
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	10
$\text{Cl}^-$ (mg/l)	7
$\text{SiO}_2$ (mg/l)	12

その際の実験においては、りん脱酸銅硬質管 (3/4" M タイプ) の中に試験水を詰めて満水とし、両端をゴム栓で封じた後、所定の温度で所定の時間放置した。その後、管内の水を取り出し、pH の測定、原子吸光分析による銅イオン量の測定を行った。試験水としては Table 1 に示す水質の名古屋市水道水を用い、試験水の pH、遊離炭酸量、 $\text{NaHCO}_3$  量を所定のものにするために、 $\text{HCl}$ 、 $\text{CO}_2$  ガスあるいは  $\text{NaHCO}_3$  を適宜添加した。

### 2.2 対策合金

まず、銅イオン溶出に対して抑制効果を有する合金系

を決定するために、Cu-Zn 系合金 (Zn : 15, 20, 30%), Cu-Ni 系合金 (Ni : 10, 30%), Cu-Sn 系合金 (Sn : 1, 2, 8%), Cu-Al 系合金 (Al : 1, 3%), Cu-Mg 系合金 (Mg : 0.5, 1%), りん脱酸銅、タフピッチ銅などの管を作成し、前記のような銅イオン溶出試験を行った。とくに、有望合金である Cu-Mg 合金については、マグネシウム含有量の影響を明らかにするために、マグネシウム含有量 0~2.2% の合金管について溶出試験を行った。

次に、Cu-0.72% Mg 合金、鋳造性および加工性を改良した Cu-0.90% Mg-0.15% Al-0.15% Si 合金の管 (3/4" M タイプ) を 10"φ 連続鋳造インゴットを用いて工場試作し、機械的性質の調査及び溶出試験を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 溶出量に影響する要因

#### 3.1.1 pH

水の pH は銅イオンの溶出に影響を及ぼす重要、かつ基本的な因子である。銅イオンの溶出量に及ぼす pH の影響に関する Tronstad ら<sup>9)</sup> の結果を Fig. 1 に示す。銅イオン溶出量は pH 8~9 において最少であり、そこから pH が上下すると溶出量が増加している。このような溶出量の変化は、pH に伴う酸化物や塩基性銅塩の溶解度の変化に対応しているものとみられている。実用的には、銅イオンの溶出が問題となるような高 pH の水は殆どなく、6.5 以下の低 pH の水が高い銅溶解性 (cuprosolvency) を有する水として問題になる。

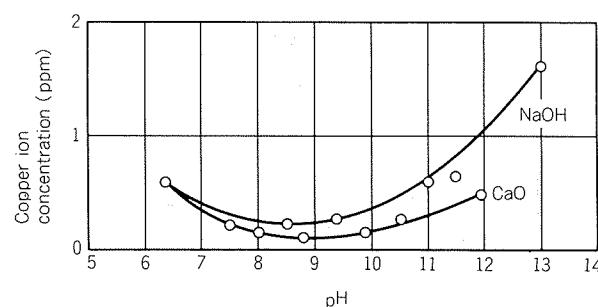


Fig. 1 Influence of pH of water on dissolution of copper after standing for 24 hr in copper tube at 18°C<sup>9)</sup>

#### 3.1.2 炭酸成分

銅イオンの溶出に及ぼす全炭酸と pH の影響に関する田中ら<sup>10)</sup> の結果を Fig. 2 に示す。銅イオン溶出量は pH が低いほど、また全炭酸が多いほど増加している。

Fig. 3 は、名古屋市水道水に  $\text{HCl}$  または  $\text{CO}_2$  ガスを pH が 6.5 になるまで添加して遊離炭酸量が互いに異なる 2種類の水を作成し、この水を用いて溶出試験を行った結果である。 $\text{HCl}$  を添加した水、すなわち、遊離炭酸が少

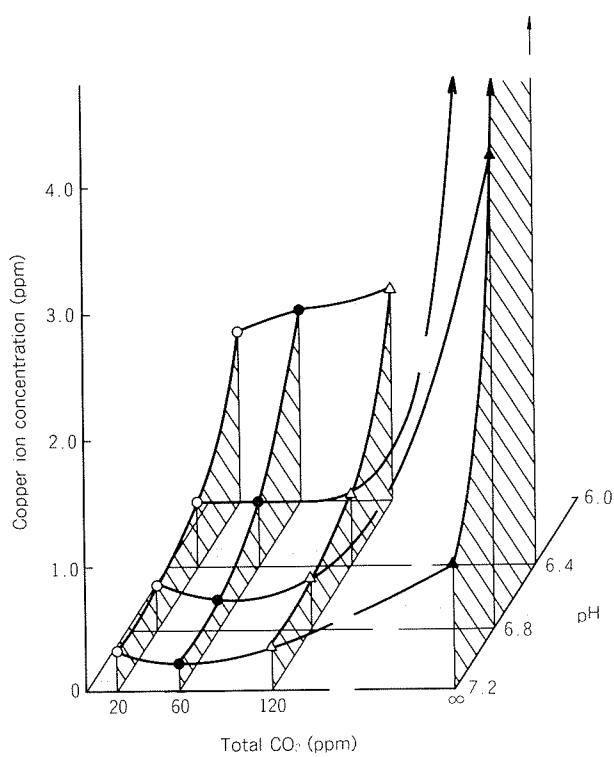


Fig. 2 Influence of total  $\text{CO}_2$  and pH on dissolution of copper from copper tube after water circulating for 23 hr in open circulation loop<sup>10)</sup>.

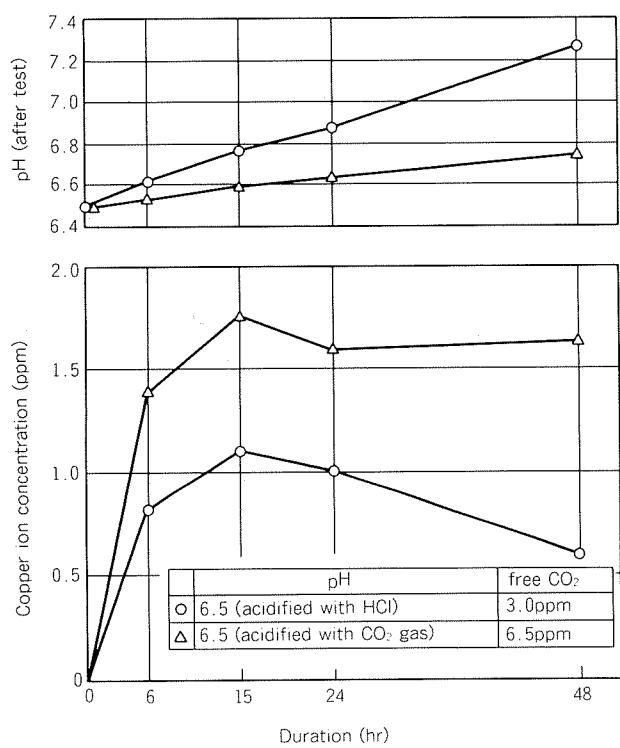
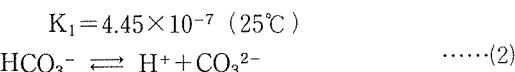
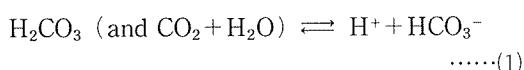


Fig. 3 Variation of pH and copper ion concentration of two types of water filled in the tubes with the duration of test.  
Two types of water were prepared by adding HCl or  $\text{CO}_2$  gas to Nagoya tap water.

ない水の場合、pH の上昇に対応して銅イオン量が減少するようになってくる。一方、 $\text{CO}_2$  ガスを添加した水、すなわち、遊離炭酸が多い水の場合、pH の上昇は比較的緩慢であり、銅イオン量も前者より多い。この結果は、遊離炭酸が陰極反応、すなわち、酸素還元反応の結果として生ずる pH の上昇に対し緩衝作用を有し、水の pH を長時間低く保つために、銅の溶出量を多くすることを示すものと考えられる。

上記のような遊離炭酸の緩衝作用は、(1)、(2)式で示される炭酸成分の平衡に起因するものである。



$$\text{K}_2 = 4.69 \times 10^{-11} \text{ (25°C)}$$

(1)、(2)式で示す平衡関係のために、遊離炭酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ )、 $\text{HCO}_3^-$  および  $\text{CO}_3^{2-}$  の存在比は、Fig. 4 に示す<sup>11)</sup> ように、pH に依存する。わが国の水道水の pH はほとんど 8 以下であるので、Fig. 4 から明らかなように炭酸成分の内、遊離炭酸と  $\text{HCO}_3^-$  を主に含んでいる。従って、上記緩衝作用は(1)式の平衡反応に帰せられる。すなわち、陰極反応の結果として生ずる pH の上昇を、(1)式に従って遊離炭酸が抑制する。以上のことから、遊離炭酸を多量に含む水は銅イオン溶出を多くするという事実がよく説明される。\*

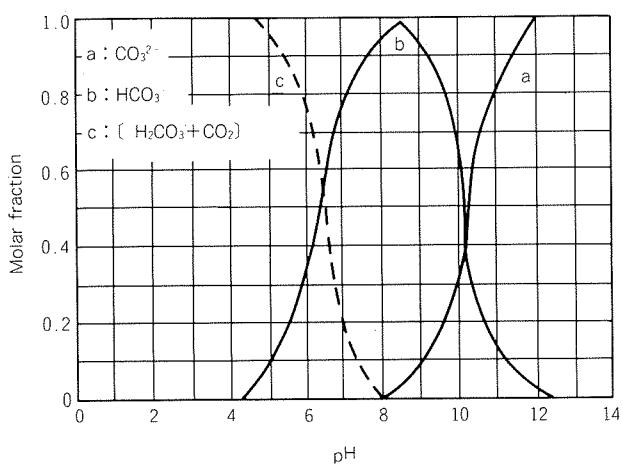


Fig. 4 Molar fraction of free  $\text{CO}_2$  and combined  $\text{CO}_2$  versus pH of water<sup>11)</sup>.

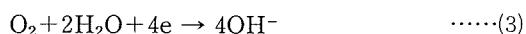
### 3.1.3 滞留時間

Fig. 5 は銅イオン量の経時変化を示す田中<sup>12)</sup> の実験結

\* 一般に水道水の緩衝作用の大きさは強電解質アニオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) およびカチオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) の量に依存せず、炭酸成分の量に依存する。このことは文献13) に詳しい。

果である。銅イオン量はある試験時間のところで最大値に達し、その後減少している。最大値に達する時間は温度の上昇につれて短くなっている。上記のようなある試験時間後の銅イオン量の減少は、以下のプロセスのように時間の経過による水質の変化に伴って亜酸化銅や塩基性銅塩が生成することによるものである。

銅管内に詰められた水の中では、銅の溶出と同時に生ずる陰極反応として酸素還元が生ずる。



この反応は水中の溶存酸素を消費するばかりでなく、銅管の内表面近傍の水のpHを上昇させる。従って、時間の経過につれて溶存酸素が減少するために銅の溶出速度が鈍化し、また一方では、時間の経過につれてpHが上昇するために塩基性銅塩や亜酸化銅の溶解度が減少して、これらの銅塩が生成する。なお、上記亜酸化銅の生成は、比較的溶解度が大きい  $\text{Cu}^{2+}$  が金属 Cu と反応して溶解度が小さい  $\text{Cu}^+$  に変化するためであるとされている<sup>9,12</sup>。



以上のプロセスによって、Fig. 5 に示された銅イオン量の減少が生ずる。このように、水中に存在している銅イオンの量は、腐食反応の進行に伴って生ずる水質の変化に影響されて変化する。

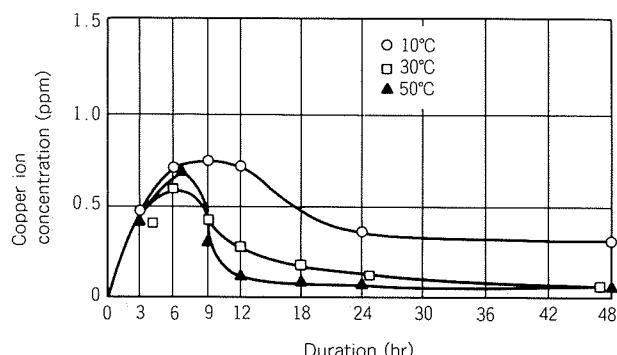


Fig. 5 Variation of copper ion concentration in water filled in the tubes with the duration of test<sup>12</sup>.

### 3.1.4 アルカリ処理

低pHの水にNaOHやCaOを添加すれば、Fig. 1から明らかなように水の銅溶解性は減少する。NaHCO<sub>3</sub>の添加は全炭酸の増加を招くけれどもやはり効果的である。Fig. 6は、名古屋市水道水にHClを添加してpHを6.5に調整した水を用い、銅イオン溶出量に及ぼすNaHCO<sub>3</sub>添加の影響を調べた結果である。10～100 ppmのNaHCO<sub>3</sub>の添加がpHを上昇させ、銅イオン溶出量を減少させている。他の強アルカリの添加に比較して、NaHCO<sub>3</sub>添加法はpHを極端に上昇させることがないため管理が容易であるという利点を有する。

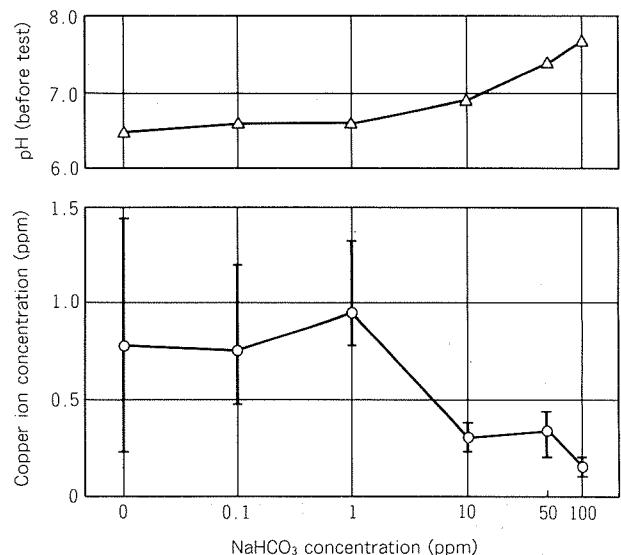


Fig. 6 Influence of NaHCO<sub>3</sub> addition to tap water on pH and dissolution of copper. Copper ion concentration was determined after tap water filled in copper tube had been heated up to 70°C and then air-cooled for 24 hr.

## 3.2 対策合金

### 3.2.1 合金系の選択

各種系統の合金について溶出試験を繰返した結果、りん脱酸銅と比較して銅イオン溶出に対する抑制効果を有するのはCu-Zn系合金およびCu-Mg系合金であった。ただし、Cu-Zn系合金の場合、亜鉛も同時に溶出し、亜鉛の水質規準(1.0 ppm)を越えることがあったので、当目的には適当でないものと判断された。一方、Cu-Mg系合金の場合、マグネシウムの溶出があるが、水質規準(全硬度として300 ppm CaCO<sub>3</sub>)を越えることがなく、有望とみられた。

銅イオンおよびマグネシウムの溶出量に及ぼす合金中のマグネシウム含有量の影響をFig. 7～9に示した。銅イオン溶出量はマグネシウム含有量0.5%以上において顕著に減少していた。また、マグネシウム含有量の増加に伴って、マグネシウムイオン溶出量が増加し、pHが上昇した。そして、Fig. 7とFig. 8を比較すれば明らかなように、時間の経過とともにマグネシウムイオン溶出量が増加し、pHが上昇するが、銅イオン溶出量はほとんど増加しなかった。以上の結果から、0.5～2%のマグネシウムを含有するCu-Mg合金が有望とみなされた。

Cu-Mg合金の銅イオン溶出に対する抑制作用の機構としては、水中へマグネシウムイオンが連続的に溶出し、水のpHを急速に上昇させるため、銅の溶出を減少させることが考えられる。このような状況は、Cu-Mg合金管と銅管の場合の腐食反応と各種イオンの挙動を示したFig. 10により理解されよう。

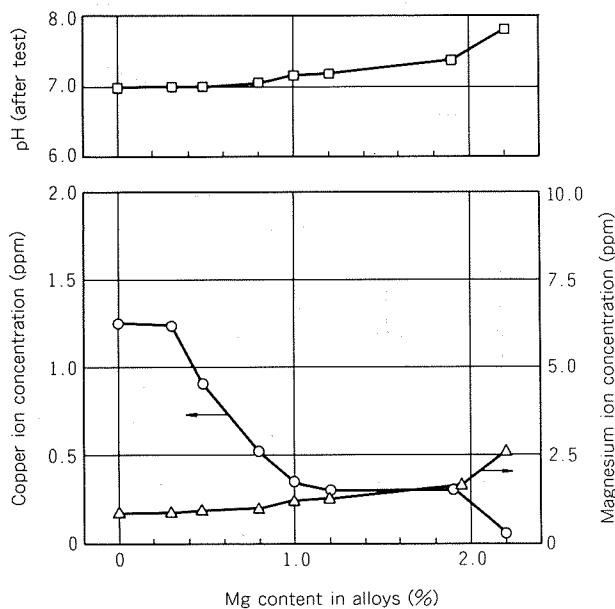


Fig. 7 Influence of Mg content in copper alloy tubes on dissolution of copper and magnesium into Nagoya tap water after standing in the tubes for 24 hr at 7°C.

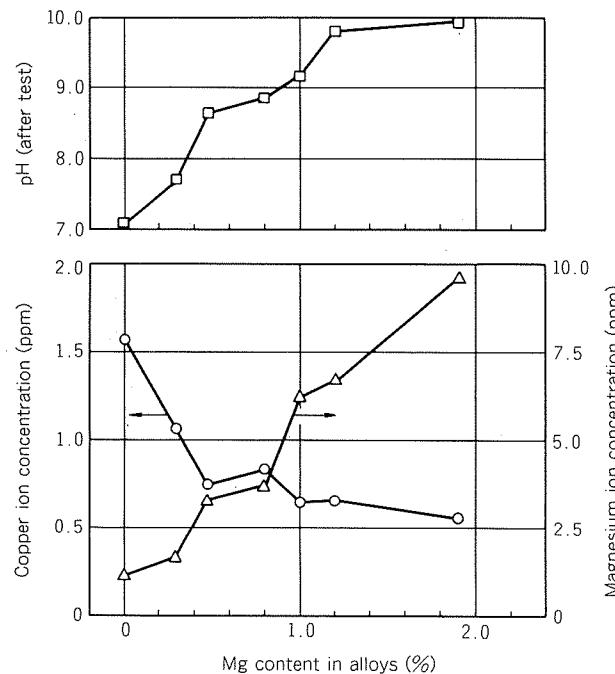


Fig. 8 Influence of Mg content in copper alloy tubes on dissolution of copper and magnesium into Nagoya tap water after standing in the tubes for 330 hr at 7°C.

銅管の場合、Fig. 10 (a) に示したように、管から溶出した銅イオンの大部分は  $\text{Cu}_2\text{O}$  や  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  などの銅塩となって沈着する。そして、この沈着プロセスの中で、陰極反応によって生成した  $\text{OH}^-$  が消費される。従って、pH の上昇は緩慢であり、銅イオンは水の pH に

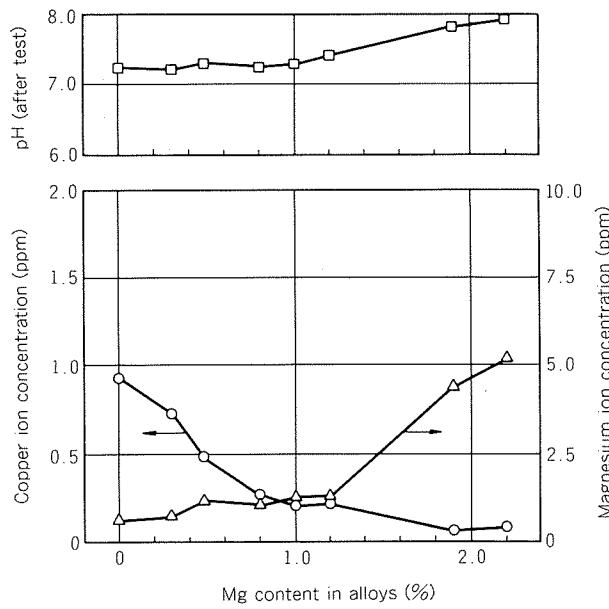


Fig. 9 Influence of Mg content in copper alloy tubes on dissolution of copper and magnesium into Nagoya tap water after standing in the tubes for 24 hr at 70°C.

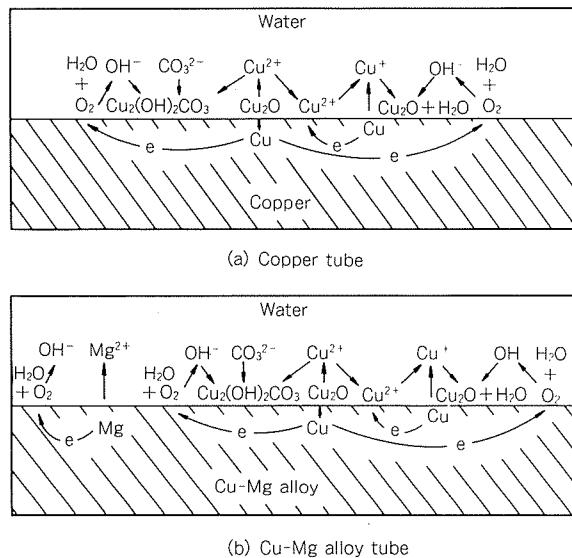


Fig. 10 Schematic illustration showing corrosion reactions and behaviours of the relating ions in water.

応じた銅塩の溶解度に対応して水中に存在する。

一方、Cu-Mg 合金管の場合、Fig. 10 (b) に示したように、銅イオンの挙動は銅管の場合と同様であるが、溶出したマグネシウムイオンは広範囲の pH 領域で溶解度を有するため、塩として沈殿することが殆どない。従って、マグネシウムの溶出とともに pH が急速に上昇し、銅イオンの溶出量を抑制する。

### 3.2.2 対策合金の性能

有望合金として試作した 2 種類の合金、すなわち、X

X70 および X81 の化学組成を Table 2 に示した。X70 は Cu-Mg 2 元合金であり、X81 は鋳造性および加工性を改善するために少量の Al と Si を添加したものである。

両合金の軟質材の機械的性質を Table 3 に示した。両合金の強度はりん脱酸銅と比較してやや高いが、伸びは同程度であった。この結果から、両合金とも曲げや抜管などの加工に耐えるものと考えられる。

X70 および X81 の溶出試験を中程度の銅溶解性を有する水および著しい銅溶解性を有する水を用いて行った結果を Fig. 11, Fig. 12 に示した。X70 および X81 ともに銅イオン溶出に対する抑制効果が著しく、りん脱酸銅の溶出量がしばしば 1 ppm を越えているのに対し、両合金の溶出量は、1 ppm を越えなかった。

Table 2 Chemical compositions of alloy X70 and X81.

Alloy	Chemical composition (wt%)				
	Cu	Al	Mg	Si	P
X70	R	—	0.72	—	—
X81	R	0.15	0.90	0.15	—
C1220 <sup>(1)</sup>	> 99.90	—	—	—	0.015~0.040

(1) Phosphorous deoxidized copper

Table 3 Mechanical properties of alloy X70 and X81.

Alloy	Yield strength (kgf/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (kgf/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
X70	8.7	29.8	53
X81	9.4	30.8	55
C1220	5.2	25.0	52

#### 4. 結 言

給水給湯用銅配管からの銅の溶出に影響する要因、とくに水質上の要因について考察し、次に溶出量を抑制する合金を見出すために検討を加えた。得られた結果は次のようである。

(1) 銅イオン溶出量は pH および炭酸成分などの水質に影響される。低 pH は銅イオン溶出量が増加するための基本的な要因であり、遊離炭酸は腐食反応の進行に伴って生ずる pH の上昇に対する緩衝作用を有し銅イオンの溶出を高レベルに維持する。

(2) 銅イオンの溶出量を抑制する方法として、水中にアルカリ物質を添加することがあげられる。NaHCO<sub>3</sub> を添加する方法は pH 管理が容易であるという利点を有する。

(3) 銅イオンの溶出量を抑制する合金として、Cu-Mg 系合金、すなわち Cu-Mg 2 元合金、Cu-Mg-Al-Si 合金などがある。マグネシウムの作用は、水中に溶出し

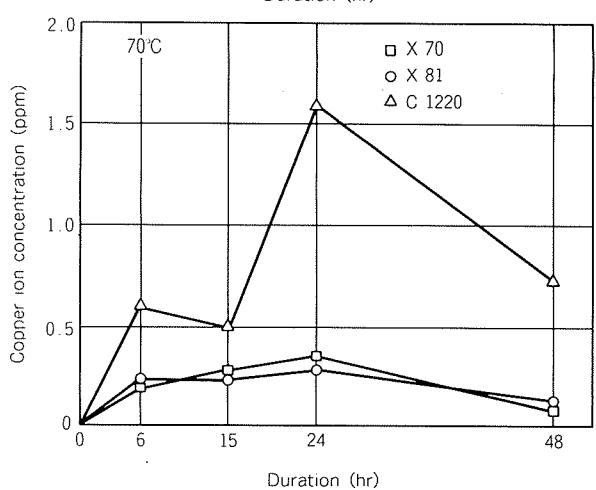
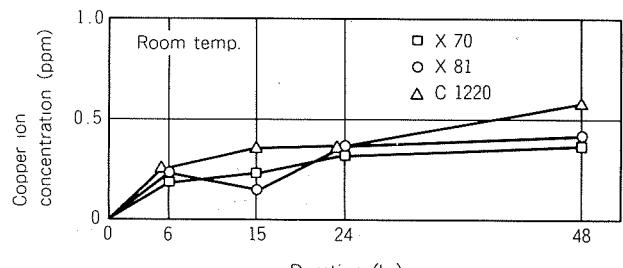


Fig. 11 Variation of copper ion concentration in tap water filled in the tubes with the duration of test.

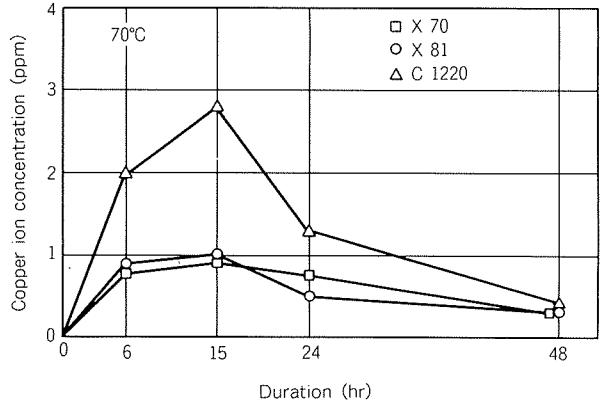
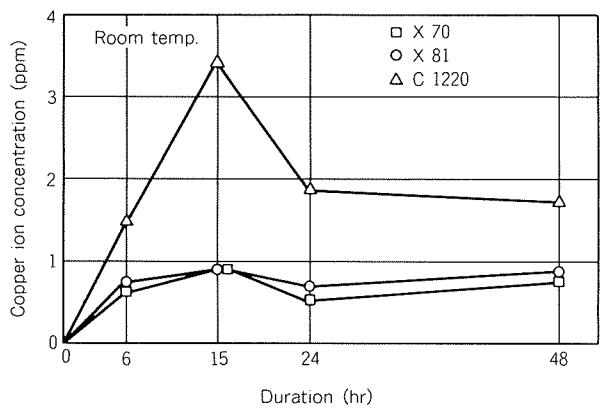


Fig. 12 Variation of copper ion concentration in tap water + CO<sub>2</sub> (pH=6.5) filled in the tubes with the duration of test.

て水のpHを急速に上昇させ、その結果、銅イオンの溶出を抑制するものであると考えられる。

### 文 献

- 1) 日本銅センター編：銅の衛生学的研究，(1978).
- 2) 日本銅センター編：綱・銅の衛生学的研究，(1979),
- 3) 日本銅センター編：綱々・銅の衛生学的研究 (1980).
- 4) G. B. Hatch : J. American Water Works Assn., 53 (1961), 1417.
- 5) L. Kenworthy : J. Inst. Metals, 69 (1943), 77.
- 6) W. Stichel : Werkstoffe and Korrosion, 26 (1971), 258.
- 7) H. Cruse et al : J. American Water Works Assn., 63 (1971), 79.
- 8) F. C. Porter & S. E. Hadden : J. Applied Chemistry, 3 (1953), 385.
- 9) L. Tronstad & R. Veimo : J. Inst. Metals, 66 (1940), 17.
- 10) 田中礼次, 西尾正浩: 本誌, 13 (1972), 141.
- 11) A. R. Olson, C. W. Koch & G. C. Pimental : *Introductory Quantitative Chemistry*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, (1956).
- 12) 田中礼次: 本誌, 3 (1962), 73.
- 13) 小玉俊明, 藤井哲雄: 防食技術, 26 (1977), 641.

技術資料

焼津漁港に設置したアルミニウム合金製  
シェル構造ゲート（防潮扉）について

坪井重次\* 木全克次\*  
伴又寿\*

Aluminium Floodgate with Shell  
Construction for Yaizu Fisher-Port

by Shigetsugu Tsuboi, Katsuji Kimata  
and Yasutoshi Ban

---

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 技術資料

# 焼津漁港に設置したアルミニウム合金製 シェル構造ゲート（防潮扉）について

坪井重次\* 木全克次\*  
伴又寿\*

## Aluminium Floodgate with Shell Construction for Yaizu Fisher-Port

by Shigetsugu Tsuboi, Katsuji Kimata  
and Yasutoshi Ban

### 1. はじめに

ここ数年来、新聞・テレビ等で盛んに報じられるようになった東海大地震の可能性についての論議は、遂に国会の採上げるところとなって、时限立法が制定（昭和53年12月14日）された。すなわち、昭和54年2月3日付の官報による大規模地震対策特別措置法である。その一環として、特に静岡県御前崎町より下田市に至る海岸線には、津波対策として防潮堤の新設や嵩上げ工事が実施されることになった。

防潮堤は東京湾中等潮位の高さを絶対的基準面とし、潮位、波高、風向や津波高さ等によって天端高や堤体構造が決定される。堤体の位置は昔からの海岸線や、埋立地の場合にはその使用目的と後背地の関係より決定され、堤防高は地形的立地により決まることが多い。これらの防潮堤は場所により、例えば海岸線や埠頭においては日常の出入口を要所に設ける必要がある。この開口部は一旦有事の時には閉鎖して、高潮や津波の被害を防止するために、防潮扉を設置する。本報の防潮扉もその一つで、静岡県焼津漁港の第一埠頭と市街を隔てる防潮堤開口部に設けたものであり、アルミニウム合金製防潮扉（水門）としては前例のない大型シェル構造である。ここに、その概要と構造を述べてご参考に供したい。

### 2. 工事物件の概要と防潮扉の特長

防潮扉の設置場所（焼津港、図1参照）は、堤防内に遠洋漁業船の保留船があり、埠頭外には水揚げ埠頭や冷凍倉庫があるので、水産物運搬トラックの往来が激しい道路との開口部である。また、車道部と歩道部か

らなるため、開口部幅が20.06mと大きい。その設置目的は、地震発生後5min以内に防潮扉を閉鎖し、津波による災害を防止することにある。

工事の概要は下記のようであり、図2に全体配置図を示す。

事業主：静岡県農業水産部漁港課（発注：焼津漁港管理事務所）

工事名：昭和58年度焼津漁港海岸保全事業

（津波対策）陸閘第2号製作据付工事

工事場所：焼津市中港地内

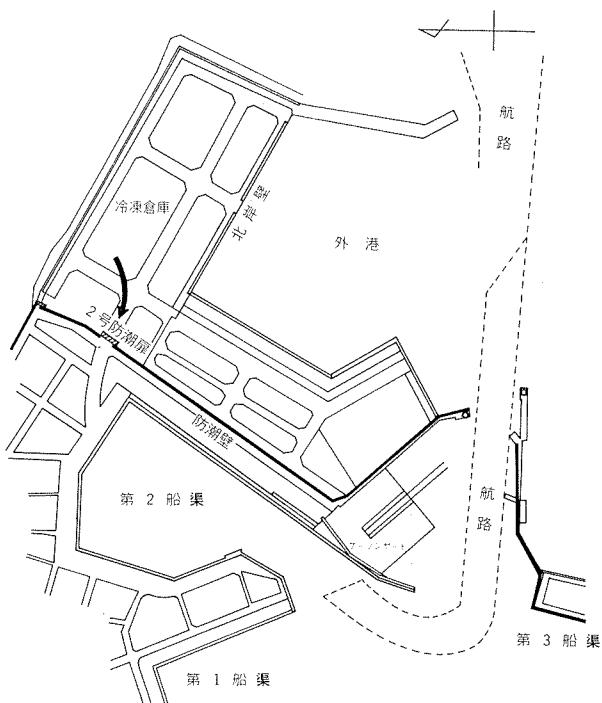


図1 焼津漁港（矢印が設置場所を示す）

\* 大阪加工品部

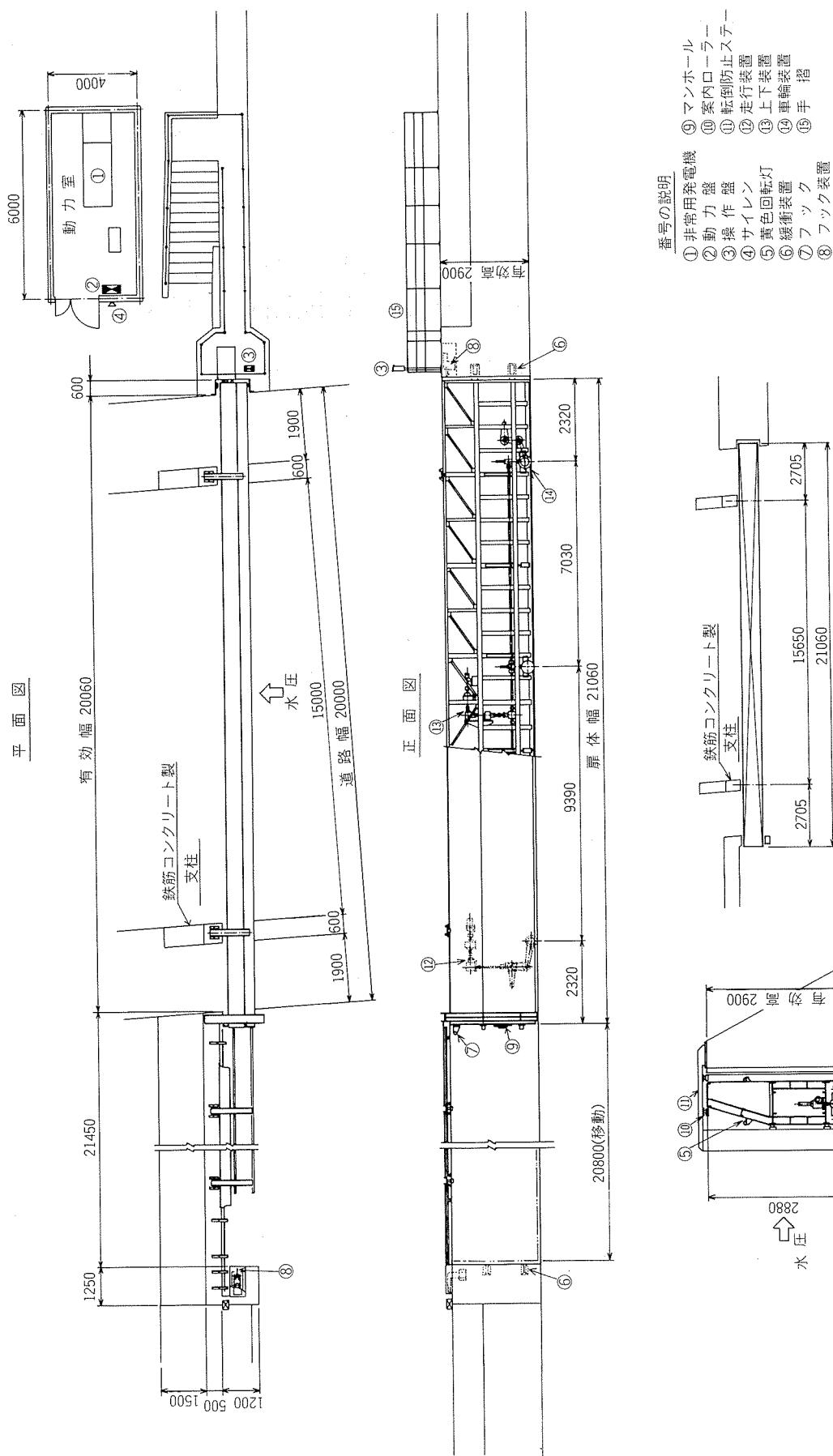


図2 配置図

工 期：昭和58年11月30日より昭和59年3月24日  
 工事内容：アルミニウム合金製防潮扉製作据付工  
 (20.06m × 2.90m) 1門  
 動力室建家工 (6m × 3m) 1棟  
 土木工事 1式

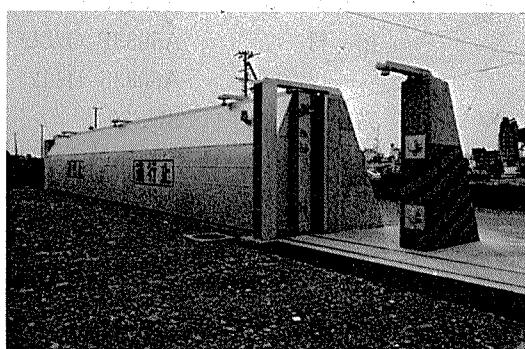
防潮扉は5083合金製溶接構造の引戸式とし、シェル構造によるものでその設計諸元を表1に示す。

シェル構造を採用した理由は、本物件のように20.06mという長径間の場合、プレートガーダー構造よりも剛性及び経済性の面で有利なことによる。図3は扉体高及び扉体厚と同じとした場合の同一荷重条件における両構造の比較であり、シェル構造はプレートガーダー構造より扉体重量がおよそ20%軽減できる。アルミニウム合金製陸閘防潮扉のシェル構造は国内で始めてのもので、かつ、一門当たりの大きさ ( $58.174\text{m}^2$ ) もアルミニウム合金製と

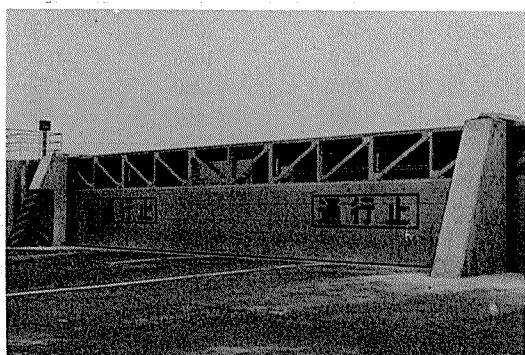
表1 設計諸元

形 式	アルミニウム合金製引戸式ゲート
有効幅	20.06m
有効高	2.90m
扉体幅	21.06m
扉体高	2.90m
設計水深	前面 2.90m、後面 0m
水平震度	0.2
水密方式	後面 3 方ゴム水密
開閉時間	5min 以内
駆動方式	電動及び手動
操作方式	押ボタンスイッチ (始動時)、直接ハンドル
たわみ	径間の 1/600 以内

しては最大の規模である。また、陸閘引戸式において全自动開閉装置を採用したのもアルミニウム合金製防潮扉で最初であり、これらが本防潮扉の特長といえよう。図4は外観を示す。



(a) 収納時（海側からの外観）



(b) 閉鎖時（裏側からの外観）

図4 外観

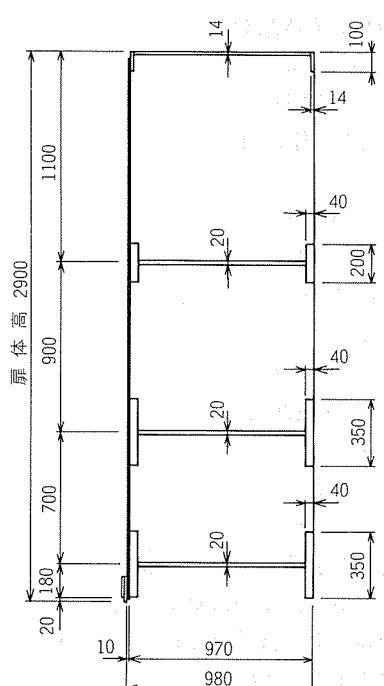
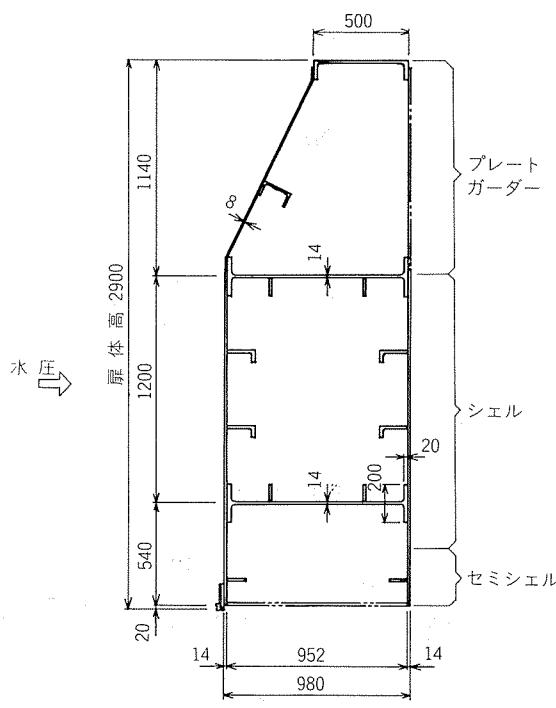


図3 同一荷重条件における構造比較 (( )内はアルミニウム合金の計算重量を示す)

### 3. 構造設計

#### 3.1 構造材料と許容応力度

構造材料は下記に示し、許容応力度は表2<sup>2)</sup>に掲げた。

(1) 扇体	スキンプレート	A5083P-O
桁材	A5083P-O及び A5083S-H112	
(2) 戸当り 露出部	SUS304	
埋込部	SS41	
(3) 機械部品	車輪、ガイドローラー等主要部品は SUS304	

表2 許容応力度

区分	許容応力度 (kg/cm <sup>2</sup> )		
	A5083P-O A5083S-H112	SUS304	SS41
引張応力	700	1200	1350
圧縮応力	650	1050	1350
曲げ応力	700	1200	1350
せん断応力	400	650	800

#### 3.2 設計荷重

側歩道上に鉄筋コンクリート製支柱を設け、水圧荷重を受持つものとする。また、防潮扉の断面は図3に示したように扇体高を2.90mとする。

##### (1) 静水圧

$$\text{単位水圧 } w = \frac{1}{2} \gamma H^2 \quad \dots \dots (1)$$

$$= 4.331 \text{t/m}$$

ここに、 $\gamma$ ：水の単位重量1.03t/m<sup>3</sup>  
 $H$ ：扇体高2.90m

$$\text{全水圧 } W = L \cdot w \quad \dots \dots (2)$$

$$= 91.211 \text{t}$$

ここに、L：扇体幅21.06m

##### (2) 地震時動水圧

$$\text{動水圧 } P_d = \frac{7}{12} \gamma \cdot k_H \cdot H^2 \quad \dots \dots (3)$$

$$= 1.011 \text{t/m}$$

ここに、 $k_H$ ：設計水平震度0.2

地震時単位水圧

$$w_d = w + P_d \quad \dots \dots (4)$$

$$= 5.342 \text{t/m}$$

地震時全水圧

$$W_d = L \cdot w_d \quad \dots \dots (5)$$

$$= 112.503 \text{t}$$

扇体に作用する地震時動水圧については、最大震度を受けることがまれであるし、地震は極めて短時間であることを考慮して、許容応力度は「通常時の値を50%割り増してもよい」とする指針<sup>2)</sup>に従うと、本防潮扉の設計荷重は $w = 4.311 \text{t/m}$ である。

$$\frac{w_d}{w} = \frac{5.342}{4.331} = 1.233 < 1.5$$

#### 3.3 扇体構造

扇体高1.5mの場合について、同一荷重条件でシェル構造とプレートガーダー構造を比較すると、経済性において径間15m前後が分岐点となる。それより長径間の扇体ではシェル構造の方が優れるので、本扇体の設計に当っては図5に示す断面構造が全荷重を受持つこととした。

$$\text{断面二次モーメント } \Sigma I_y = 1,692,728 \text{cm}^4$$

$$\text{断面係数 } \Sigma Z_y = 34,545 \text{cm}^3$$

両端張出し梁として計算を行い、曲げモーメント線図を図6に、せん断力線図を図7にそれぞれ示す。これより、

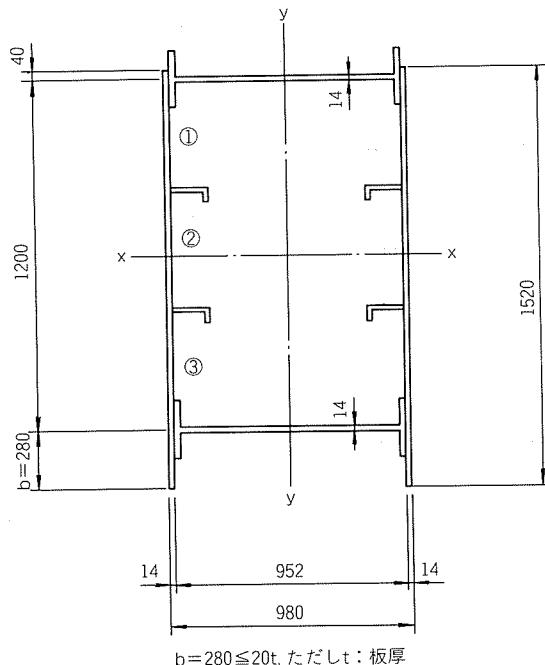


図5 主桁断面

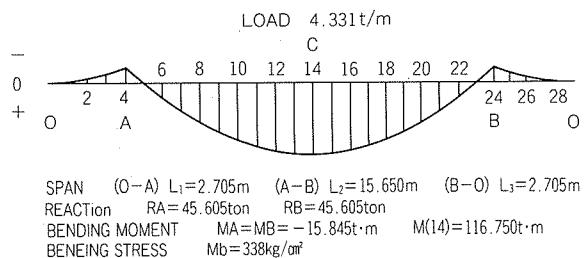


図6 曲げモーメント線図

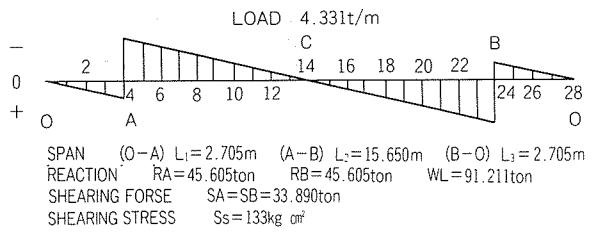


図7 せん断力線図

最大曲げモーメント  $M_{\max} = 116.750 \text{t} \cdot \text{m}$  (図6のC点)

$$\begin{aligned} \text{最大曲げ応力 } \delta_{\max} &= M_{\max}/Z_y \\ &= 338 \text{kg/cm}^2 < 700 \text{kg/cm}^2 \end{aligned} \quad \dots \dots (6)$$

最大せん断力  $\tau_{\max} = 33.890 \text{t}$  (図7のA及びB点)

$$\begin{aligned} \text{最大せん断応力 } \tau_s &= \tau_{\max}/A_w \\ &= 133 \text{kg/cm}^2 < 400 \text{kg/cm}^2 \end{aligned} \quad \dots \dots (7)$$

ただし、 $A_w$ : 主桁ウェブ断面積  $255.4 \text{cm}^2$

最大たわみ  $Y_{\max}$  は径間中央部で生じる。

$$\begin{aligned} \text{最大たわみ } Y_{\max} &= \frac{5w l^4}{384EI_y} - \frac{2M_B l^2}{16EI_y} \dots \dots (8) \\ &= 2.45 \text{cm} \end{aligned}$$

ここに、 $l$ :  $15.650 \text{m}$

$$M_B : -15.845 \text{t} \cdot \text{m}$$

$$E : 700 \text{t/cm}^2$$

扉体の曲げによるたわみは、径間の  $1/600$  と規定されており<sup>3)</sup>、これを満足している。

$$\begin{aligned} \text{たわみ度 } \frac{1}{N} &= \frac{Y_{\max}}{l} \dots \dots (9) \\ &= \frac{1}{640} < \frac{1}{600} \end{aligned}$$

箱桁構造の補剛された外板の板厚は、板幅  $b$  の  $n$  等分線上に補剛材が配置(図8参照)されるものとし、アルミニウム合金土木構造物設計・製作指針案<sup>4)</sup>によって検討した。この場合、 $b = 1,200 \text{mm}$ 、 $n = 3$  とすると、

$$\begin{aligned} \text{圧縮側の板厚 } t_c &\geq b/30 \cdot n \dots \dots (10) \\ &\geq 13.3 \text{mm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{引張側の板厚 } t_r &\geq b/40 \cdot n \dots \dots (11) \\ &\geq 10 \text{mm} \end{aligned}$$

となり、外板の厚さは  $14 \text{mm}$  とした。

水圧によって平板に生じる曲げ応力  $\sigma$  は周辺固定として(12式)<sup>2)</sup>から算出し、表3に示す。

$$\delta = \frac{1}{100} \cdot a^2 \cdot k \cdot \frac{p}{t} \dots \dots (12)$$

ここに、 $a$ : 区画の短辺長cm ( $= b/n = 40 \text{cm}$ )

$$\begin{aligned} b_s &: \text{区画の長辺長cm} (= \text{補助縦桁材間隔} \\ &= 78.25 \text{cm}) \end{aligned}$$

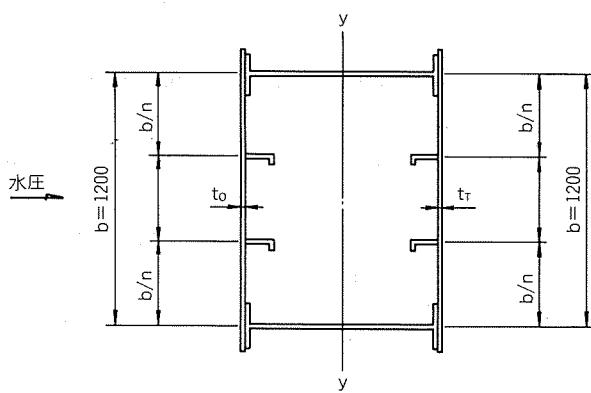


図8 外板厚さ

表3 スキンプレートに作用する曲げ応力度

区画	$a$ (cm)	$b_s$ (cm)	$a/b_s$	$k$	$p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (kg/cm <sup>2</sup> )	許容応力度 (kg/cm <sup>2</sup> )
①	40	78.25	1.96	49.6	0.138	56	< 700
②	40	"	"	"	0.179	73	"
③	40	"	"	"	0.220	89	"

注. 区画①、②、③の区分は図5参照

$k$ :  $b_s/a$ による係数

$p$ : 平均水圧 kg/cm<sup>2</sup> (図5における各区画の平均水圧)

$t$ : 外板の厚さ  $1.4 \text{cm}$

補助縦桁の分担荷重は亀甲型分布とみなし、長辺  $b_s$  に対して応力を求めた。

$$\begin{aligned} M_b &= \frac{p \cdot b_s}{24} (3b^2 - b_s^2) \dots \dots (13) \\ &= 21,639 \text{kg-cm} \end{aligned}$$

ここに、 $p$ : 平均水圧  $0.179 \text{kg/cm}^2$

補助縦桁はT形  $150 \times 150 \times 12/14 \text{mm}$  ( $Z = 69.7 \text{cm}^3$ ) を用い、応力  $\sigma = 310 \text{kg/cm}^2 < 700 \text{kg/cm}^2$  であった。

上部横桁(図3のプレートガーダー部)はダイヤフラム間( $l = 313 \text{cm}$ )で支持された両端固定梁とみなした。

$$\begin{aligned} \text{単位水圧 } w' &= \frac{1}{3} \cdot \frac{h^2 \cdot \gamma}{2} \dots \dots (14) \\ &= 2.231 \text{kg/cm} \end{aligned}$$

ここに、 $h$ : 高さ  $114 \text{cm}$

$M_{\max} = w' l^2/12$  及び使用した縦桁(C形材)の断面係数より応力を求めると  $13.2 \text{kg/cm}^2$ 、たわみは  $0.002 \text{cm}$  で、強度的には全く問題がない。

### 3.4 駆動機構及び水密方法

扉体を  $20.08 \text{m}$  走行させる機構は電動方式及び手動ハンドルによるものとした。前者は  $1.5 \text{kW}$  のモーター(ブレーキ付)により所要開閉時間  $1.8 \text{min}$ 、後者の場合は  $10.5 \text{min}$  である。扉体重量は  $14.290 \text{t}$  であり、6輪で支持すると共に、扉体自重によるたわみ及び温度変化による熱膨張を考慮してある。走行用レールは車両や人の通行に問題がおきないようにフラットレールを採用した。

扉体の上下装置は、下部水密、すなわち、扉体の自重でクロロプレンゴムをたわませて水密を完了させるため扉体を  $30 \text{mm}$  降下させる機能と、旧に複して走行状態にするための上昇機能をもつ。電動方式及び手動ハンドルによるもので、前者 ( $1.5 \text{kW}$  モーター、ブレーキ付) が  $0.7 \text{min}$ 、後者では  $11.5 \text{min}$  の時間を要する。

駆動機構は以上のようにあり、次の三系統の操作が可能である。すなわち

- (1) 全自動 商用  $200 \text{V}$  の電源で自動運転
- (2) " 商用  $200 \text{V}$  が停電の場合、自動的に始動補助する自家発電機による自動運転。
- (3) 手動 上記(1), (2)が使用不能の場合、及び×

### 3.3 テナントの場合は。

所要時間は(1)が2min 54sec, (2)が3min 24sec, (3)が24min 10secであり、全自動操作のタイムスケジュールを表4に示す。なお、将来計画として、地震計が設定ガル数以上の地震を感じて図9に示す順に自動運転が起動する方式に、改造可能なシーケンスが組込まれている。

表4 自動操作のタイムスケジュール

項目	時間(sec)		
	60	120	180
発電機始動押ボタン ON	0		
発電機予熱始動済滞	30		
扉閉押ボタン ON	0		
サイレン回転灯 ON	0		
後部フック解除(パワーシリンダー作動)	2		
T <sub>1</sub> タイマー設定(5sec)	5		
扉走行(20.08m)		108	
T <sub>2</sub> タイマー設定(5sec)			5
扉下降(30mm)			44
T タイマー設定(電源OFF用10sec)			10

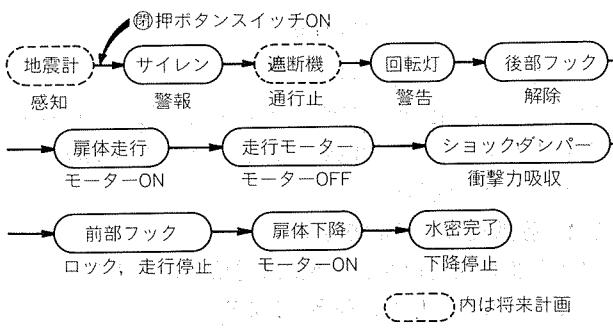


図9 全自動運転順序

水密方法は扉体が21.06mと長いため、温度による長さ変化への対処が重要である。対策として、側部（扉体長手方向両端面）にL型の水密ゴムを採用して長さ変化を十分吸収できるようにした。また、下部水密は三重シール構造のクロロプロレンゴムを開発して対処した。

### 3.5 その他の装置等

防潮扉には次の各装置を設けた。

- (1) 扉体休止装置 扉体の前進限及び後退限に、扉体を安全確実に保持する装置。
- (2) 衝撃吸収装置 扉体が前進限及び後退限で停止する時に発生する衝撃力を吸収緩和するショックダンパーの設置。
- (3) 給電装置 扉体の動力用及び制御電源供給のため、カーテンケーブル式の給電装置。

(4) ごみ対策 走行レール上や、その付近の小石や砂、ごみを扉体の走行中に自動的に排除する装置。

(5) 転倒防止対策 扉体の走行中及び収納時の転倒防止のために、ガイドローラー付ステーの配備。

(6) 安全対策 サイレン、黄色回転灯、手摺及び扉体表裏の赤色通行止文字。

## 4. 組立及び施工

### 4.1 組立加工

本防潮扉は、全溶接構造の扉体、車輪等の機構部、戸当り金物の三つに大別できるが、機構部は前述したとおりで、また戸当り金物は衆知のものであるから、ここでは扉体に絞ってその組立加工の概要を述べる。

(1) 切断及び開先加工 材料の切断は原則として丸鋸により、切断公差は±1.5mmとした。溶接部の開先角度は70°とし、ポータブル型回転カッターで加工した。なお、強度部材に使用した押出形材は形材設計段階で開先形状を織込んである。

(2) 前処理及び溶接条件 開先はシンナーで汚れを除去した後、ステンレス製ワイヤブラシをかけた。溶接は極力ミグ自動溶接とし、一部にはミグ半自動溶接も行った。溶加材はA5183WY-1.6mmφを用い、シールドガスは70% Ar-30% He混合ガスとした。溶接条件の代表例を述べると次のようである。

スキンプレートとビルトアップ枠の突合せ溶接（図10の※印部）はX形開先として両面より行い、ミグ自動溶接で電流260~310A、電圧26~30V、溶接速度400~500mm/min、ガス流量28~30l/minである。また、横リブ及び補助リブ（図10参照）の場合はK形開先（開先角度50°、ルート間隔1mm、ルート面高さ1.5~2mm）とし、電流280~300A、電圧28~32V、溶接速度等は上記と同じである。ダイヤフラム及び縦枠などのすみ肉溶接は脚長14mm以上とした。

(3) 溶接施工 扉体はビルトアップH枠、縦枠、ダイヤフラム、スキンプレートの結合でシェル構造となるわけであるが、押出形材は7m、板材は6mの素材を用いて加工を行った。施工順序は21m長さのビルトアップH枠にダイヤフラム及び縦枠を結合して骨組を製作し（図11参照）、あらかじめ横リブを溶接した一枚板のスキンプレートをそれに結合することにした。扉体が21m×2.9mと大型なので、熱収縮によるひずみ発生を防止するため、定盤上に拘束して慎重に溶接作業を行った。表5は完成後の寸法とひずみを示す。

なお、溶接施工においては、扉体内部に溶接作業が集中するので、天井部に500mmφのマンホール2か所と

250mm $\phi$ のハンドホール1か所を設け、この開口部から強制換気をダクトで行った。

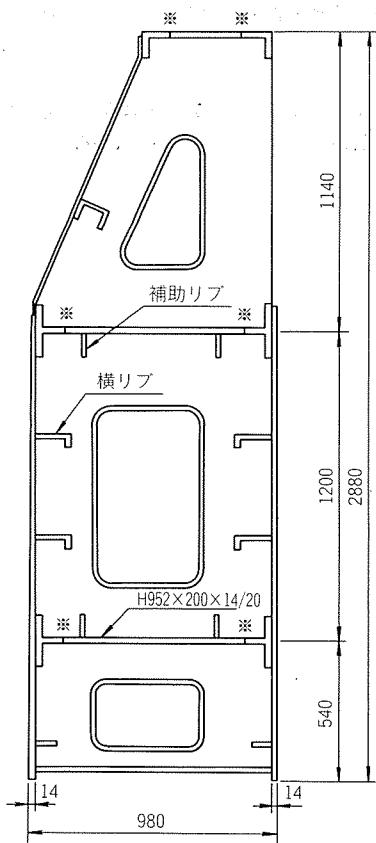


図10 断面図

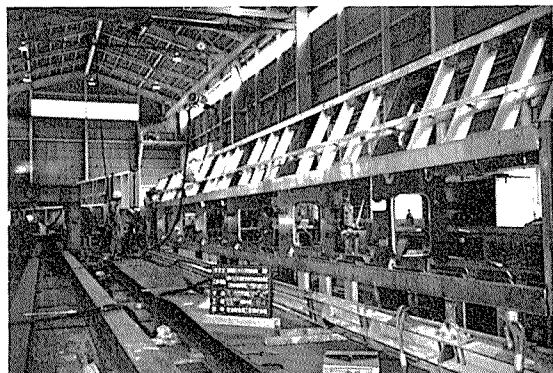


図11 骨組加工

表5 扉体の寸法検査

区分	寸法			全長に対する曲り (mm)
	長さ (mm)	幅 (mm)	高さ (mm)	
(設計)	(21,060)	(980)	(2,880)	(-)
(許容値)*	(±12.4)	(±4.3)	(±5.1)	(< 20)
測定差	21,062 +2	980 0	2,881 +1	< 20

\* 水門鉄管技術基準(水門鉄管協会)による

溶接部のX線検査はJIS Z3105「アルミニウム溶接部の放射線透過試験方法及び透過写真の等級分類方法」に従い、ビルドアップH桁、縦桁及びスキンプレートの突合せ溶接部等、全溶接長さの7%について板取り検査を行った。判定基準は3級以上としたが、その結果は1級が37%、2級が57%、3級が6%であった。

(4) 塗装 塗装仕様を表6に示す。

表6 塗装仕様

項目	一般塗料名	膜厚	施工塗料名
素地調整	シンナー拭き (異物除去・脱脂)	-	シンナー拭き (下地処理・清掃)
一次 プライマー	ウォッシュ プライマー	10μ以下	メタラクト H5 (関西ペイント)
下塗	塩化ゴム系 プライマー	30μ以上	ラバマリンシルバートL (関西ペイント)
上塗	塩化ゴム系 シルバーペイント	10μ以上	ラバマリンシルバー (関西ペイント)

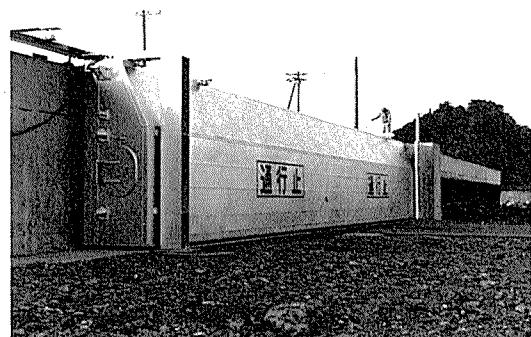
#### 4.2 据付工事

本防潮扉の重量は合計14,290kgであり、扉体が10,790kgで残りが機械装置類である。また、戸当たり金物類は5,450kgであった。

据付工事中の状況を図12に示す。



(a) 積み降し作業



(b) 据付工事中

図12 据付工事

## 5. おわりに

アルミニウム合金製防潮扉としては前例のない大型シェル構造(21.06m × 2.90m)であり、今後の参考のためその概要と構造についてまとめた。ご指導、ご教示を頂ければ幸いである。

本資料の発表をご許可頂いた焼津漁港管理事務所に厚くお礼申し上げる次第である。

## 参考資料

- 1) アルミニウム合金製水門研究委員会編：アルミニウム合金製水門設計製作指針案、軽金属協会（昭54），20.
- 2) 同上：28.
- 3) 同上：31.
- 4) 土木重構造物委員会編：アルミニウム合金土木構造物設計・製作指針案、軽金属協会（昭52），16.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-286)

技術資料

フーリエ変換赤外分光光度計とその圧延油  
分析への応用例

花木和宏\*

Fourier Transform Infrared Spectrophotometer  
and its Applications on Rolling Oil Analysis

by Kazuhiro Hanaki

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# フーリエ変換赤外分光光度計とその圧延油分析への応用例

花木和宏\*

## Fourier Transform Infrared Spectrophotometer and its Applications on Rolling Oil Analysis

by Kazuhiro Hanaki

### 1. はじめに

近年、固体の表面状態を分析する機器分析法が発達し、詳細な解析がなされるようになってきた。特に電子分光法(X線光電子分光法:ESCA, オージェ電子分光法:AES)による表面解析は、元素の分析やその電子状態の情報が得られることから表面分析の中心的な方法となっている。しかし、電子分光法の特徴とその限界が明らかになるにつれて、従来より広く用いられてきた赤外分光法もその重要性が再認識されるに至っている。

赤外分光法において、従来の波長分散型赤外分光光度計は、感度があまり高いとはいはず、高感度を必要とする表面分析には十分に活用されていなかった。しかし、最近のコンピュータの急速な進歩により、従来から原理的には可能であったフーリエ変換赤外分光光度計(略してFTIR: Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)が実用化され、表面分析の分野でこれを用いた研究が活発に行われるようになってきた<sup>1-4)</sup>。

フーリエ変換赤外分光法は、電子分光法に比較して次のような特長がある<sup>4)</sup>。

- (1) 真空を必要とせず、大気圧下で測定できる。
  - (2) 非破壊分析である。
  - (3) 試料の状態(固体、液体、気体)，形状に応じた測定法が選択できる。
  - (4) 化学結合に関する情報を直接得ることができる。
- 本資料では、FTIRの原理と特長及び当社が昨年導入した日本電子株式会社製JIR-40Xの概要とその圧延油分析への応用例を示す。

### 2. FTIRの原理と特長

#### 2.1 FTIRの原理<sup>5)</sup>

通常の波長分散型分光計は、回折格子により光源から

の光束を分光して単色光(单一波長の光)として検出する方式を用いている。FTIRは回折格子などの分散素子を用いず二光束干渉による干涉波形を測定し、それをコンピュータによりフーリエ変換演算して(これが分散の役目を果たしている)，通常の赤外スペクトルを得る方法である。

FTIRでは、二光束干渉を得るために図1に示すマイケルソン干渉計を使用している。マイケルソン干渉計は半透鏡を用い、半透鏡は入射してくる光 $I_0$ の内的一部分 $I_1$

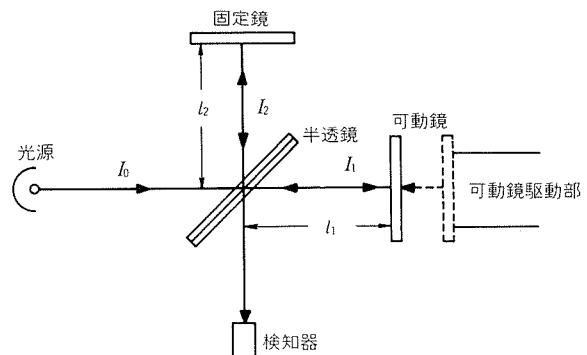


図1 マイケルソン干渉計の光学系

を透過し、残り $I_2$ を反射する光学素子である。光源からの光は、この半透鏡により可動鏡と固定鏡の二方向に分けられる。これらの光は可動鏡により元の方向に反射され、再び半透鏡により分けられる。検知器に到達する光は、可動鏡と固定鏡から反射してきた二つの光が合成されたものとなる。この合成波の強度は半透鏡と可動鏡の距離 $l_1$ 、半透鏡と固定鏡の距離 $l_2$ により変化する。二つの光の位相が同じとき、その強度は強く、位相が反転しているときは弱い。図2は単色光入射の場合に、可動鏡を移動したとき検知器に到達する光の強度を光路差 $x$ (cm)の関数として表わしたものである。ここで、 $x = 2(l_1 - l_2)$ 、 $\lambda$ (cm)は単色光の波長である。図2は、ま

\*技術研究所

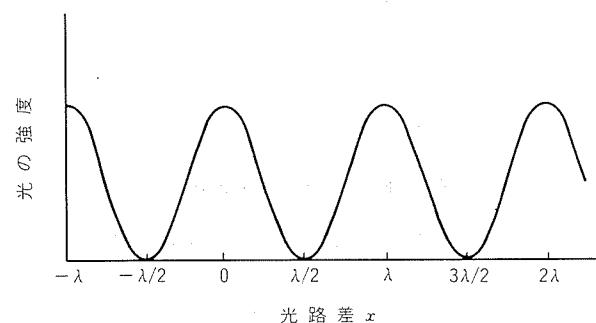


図2 単色光に対する干渉波形

た入射光（波長  $\lambda$ ）が可動鏡の移動速度  $v$  (cm/sec) で変調を受けていることを表わしている。このときの変調周波数  $f$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) は、(1)式で表わされる。

$$f = 2v/\lambda = 2vv \quad \dots\dots(1)$$

ここで  $v = 1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) で波数である。

可動鏡を速度  $v$  で移動させたとき、入射光が白色光（ある波長範囲を持つ光）の場合、(1)式からも明らかなように波長により変調周波数が異なる。このため合成波は、種々の周波数の波の集合となる。 $x=0$  については、光の位相がすべての光に対して同じであるから、光の強度は個々の波長の光の強度の総和となる。しかし、 $x$  が 0 から離れるに従い個々の光の位相がばらばらとなるため、観測される光の強度は急激に弱くなる。図3に白色光に対する干渉波形を示す。このように変動部分のみをとった観測光強度を光路差の関数として表わした図形をインタフェログラムといふ。

インタフェログラム  $F(x)$  は、(2)式によって表わされる。

$$F(x) = 2 \int_0^{\infty} B(\nu) (1 + \cos 2\pi\nu x) d\nu \quad \dots\dots(2)$$

ここで  $B(\nu)$  は入射光源または試料の吸収を受けた光

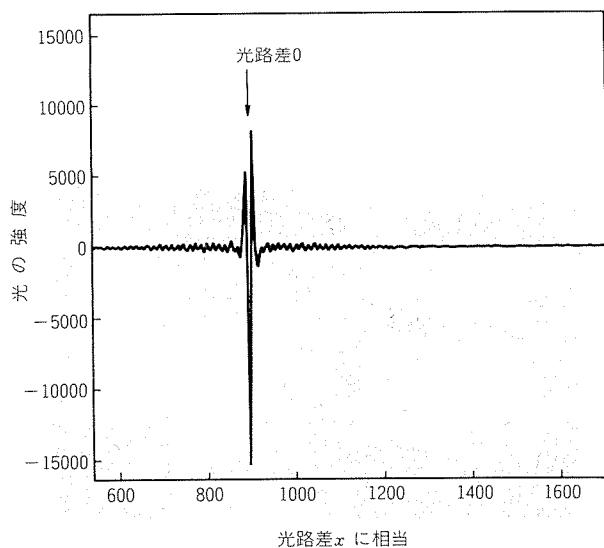


図3 白色光に対する干渉波形

のスペクトル分布である。

(2)式より  $B(\nu)$  を求める数学的演算操作がフーリエ変換である。

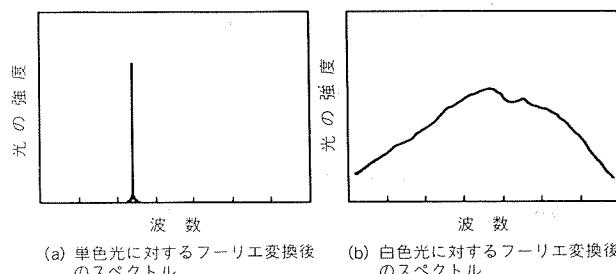
$$B(\nu) = 2 \int_0^{\infty} F(x) \cos 2\pi\nu x \cdot dx \quad \dots\dots(3)$$

インタフェログラムは実験的に得られる量であり、解析関数としては表わせないため、実際には数値計算が行われる。この計算はスペクトル範囲が広い場合には、莫大となるため、コンピュータが必要であり、更に演算時間を大巾に短縮するのに高速フーリエ変換アルゴリズムが必要である。数値計算のためのインタフェログラムは、一定間隔  $h$  で最大光路差  $L$  までサンプリングされ、 $h$  によりスペクトルの測定範囲が、また  $L$  により装置の分解能がそれぞれ定まる。分解能  $\Delta\nu$  は、一般に

$$\Delta\nu = \frac{1}{\alpha x} \quad \dots\dots(4)$$

で与えられ、 $\alpha$  はアボタイゼーション\*によって異なり  $\alpha = 1 \sim 2$  である。

このようなフーリエ変換処理により入射光のスペクトルを知ることができる。図4は単色光及び白色光に対するフーリエ変換後のスペクトルを示したものである。

図4 単色光及び白色光に対する  
フーリエ変換後のスペクトル

FTIR は、このようにマイケルソン干渉計で光の波数に比例した周波数変調を行い、これによって得られる干渉波形をコンピュータと高速フーリエ変換アルゴリズムによって解析し（実際にはフーリエ複素変換が行われる）、入射光のスペクトルを測定する装置である。

## 2.2 FTIRの特長

FTIR は、波長分散型分光光度計に比較して優れた特長をもち、表1に両者の主な性能比較を示す。以下、FTIRの特長について述べる<sup>4)</sup>。

\* アボタイゼーション

フーリエ変換の演算は、実際には光路差が有限 ( $L$ ) であるため、(2)式に一定の減少関数  $A(x)$  を乗じて、これを有限フーリエ変換する。この操作をアボタイゼーションと呼び、 $A(x)$  をアボタイゼーション関数という。 $A(x)$  としては、三角形、台形、ガウス関数など種々のものがあり、この  $A(x)$  のタイプにより分解能が変化する。

表1 フーリエ変換型と波長分散型の比較

項目	フーリエ変換型	波長分散型
感度	波長分散型の100倍以上	—
波数精度	$0.01\text{cm}^{-1}$	$\sim 1\text{cm}^{-1}$
透過率精度	0.1%	$\sim 1\%$
高分解能	容易	困難
迷光 <sup>(1)</sup>	0.02%以下	数%
トランクリングエラー	なし	あり
100%ライン直線性	0.2%以下	数%
測定時間 <sup>(2)</sup>	$\sim 1\text{sec}$	数10min

注 (1) 光源以外から受ける信号量。

(2) 測定領域 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 、分解能 $4\text{cm}^{-1}$ での測定時間。

(1) 高感度である。この特長は次の二点に起因する。

i) スリットが波長分散型に比べて非常に大きい。

FTIRにおいては、スリットは干渉計に入る光の入射角度を制限するが、波長分散型のように光の空間的分離の役目を持たない。

ii) 同時に全波数領域の光を検知する。

波数範囲 $\nu_t$ のスペクトルを測定する場合のスペクトル要素の数 $N$ は、 $N = \nu_t / \Delta\nu$ で与えられる。波長分散型では、光源の光は分光された後、出射スリットを通して検知器に到達するので、 $N$ 個のスペクトル要素を $T$ 時間かけて測定すれば、一つの要素にかけられる時間は $T/N$ となる。一方、FTIRでは同一時刻にすべての波数の光を同時に観測するので、各要素に $T$ 時間かけていることになる。スペクトルの $S/N$ 比は、各要素にかけられた時間の平方根に比例するので、FTIRは波長分散型より $\sqrt{N}$ 倍の $S/N$ 比の向上が期待されることになる。

(2) 短時間で測定できる。

通常の分解能では、1回の走査時間は $1\sim 2\text{ sec}$ 程度であり、反応などの経時変化の追跡も可能となる。

(3) 高分解能スペクトルが得やすい。

分解能は、干渉計の可動鏡の移動距離によってきまる。

(4) スペクトルの波数精度が高い。

波数精度は、干渉計の可動鏡の位置測定精度によってきまる。位置の測定は、He-Ne レーザーの波長を基に測定されている。

(5) 積算によりスペクトルの $S/N$ 比向上ができる。

(6) コンピュータを内蔵しているので、種々のスペクトル処理、数値計算ができ解析に役立つ。特に差スペクトルは、しばしば利用される処理であり、これによって微小なシグナル変化を鋭敏に見付け出すことが可能となる。FTIRでは、波数精度が極めて高

いことが差スペクトルの信頼度を高めている。

上記のうち(5)と(6)についてはコンピュータを付加した波長分散型でも同様であるが、全体の測定時間やデータの信頼性では FTIR の方が優っている。

### 3. FTIR装置の概要

図5に導入したJIR-40Xの外観を、図6にJIR-40Xの構成<sup>5)</sup>を示す。

全体の構成は、本体（分光系）、本体制御・データ処理部、ディスクシステムからなっている。本体には、赤外スペクトル測定のための主干渉計、サンプリング位置を正確に決定するのに必要な He-Ne レーザ用干渉計及びサンプリング開始点を指示するための白色光干渉計の三つの干渉計が内蔵されている。これらの干渉計の機械的位置関係が変化しないように、いずれも可動鏡の同一平面上を共通に使用するよう工夫されている。また、温度変化により光学的なずれがおきないよう主干渉計全体を一定温度に調節している。光源は水冷式グローバ光源（ $8000\sim 100\text{cm}^{-1}$ ）を、半透鏡は臭化カリウム基板にゲルマニウム蒸着したもの（波数域 $5000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ）を、検知器はトリグリシンサルフェート焦電検知器（よう化セシウム窓装着時の波数域 $5000\sim 200\text{cm}^{-1}$ ）を使用している。サンプル側、レファレンス側の光路切換えは、コンピュータによるミラー切換えによって行い、シングルビームおよびダブルビーム方式の測定が可能である。本体外側は、潮解する性質のある部品の保護や内部のガス置換を容易にするため二重密閉型構造が採用されている。装置のオペレーションは、ライトペンコントロールシステム（LPCS）である。LPCSにより必要なコマンドをライトペンで指示するだけでデータが得られ、操作は簡単である。

付属装置としては、全反射測定装置と角度可変型反射測定装置を設置した。図7に全反射測定装置を示す。光を透過しない試料については、通常の透過法による測定ができないため、高屈折率媒質（KRS-5結晶）と試料の間で光を全反射させ、その際の反射スペクトルを測定して、透過スペクトルと殆ど同じものを得ることができる。

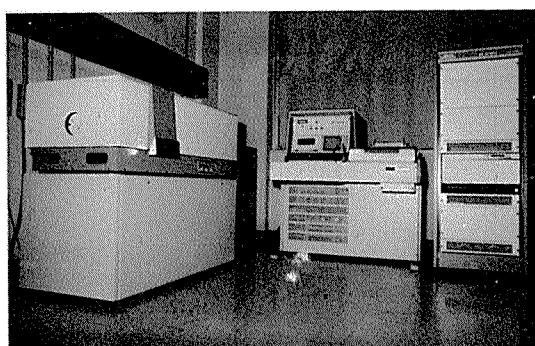


図5 JIR-40X フーリエ変換赤外分光光度計の外観

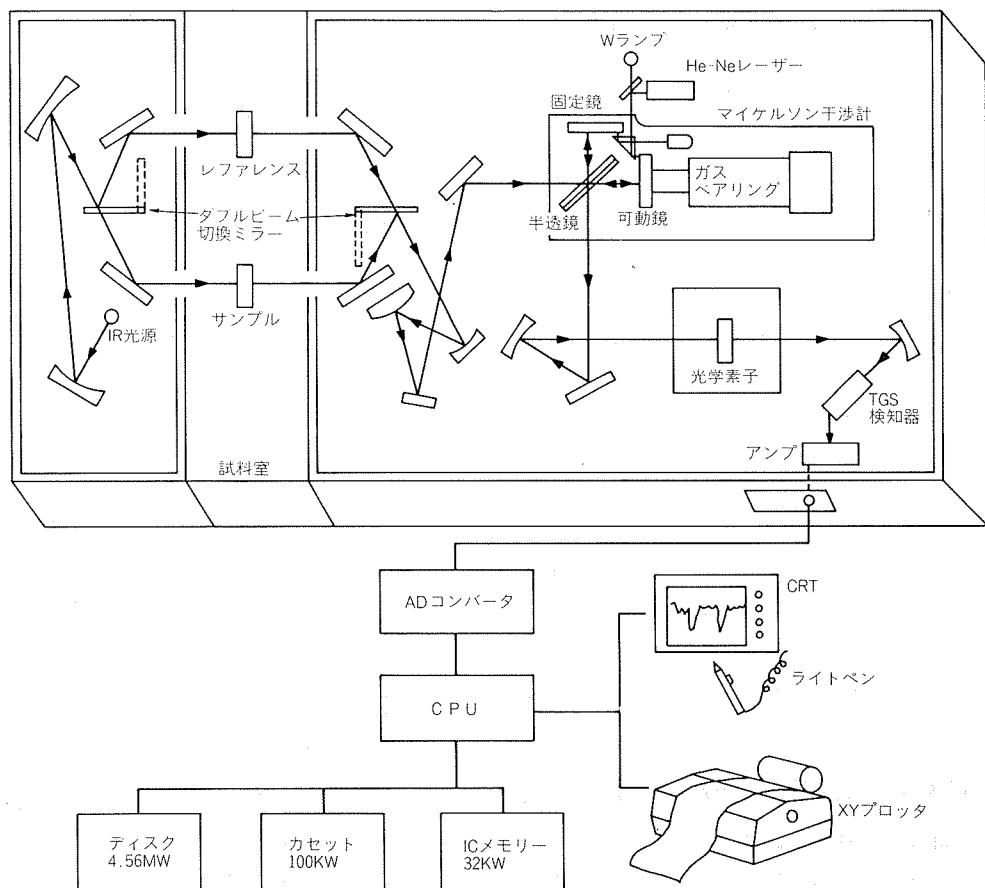


図6 JIR-40Xの構成

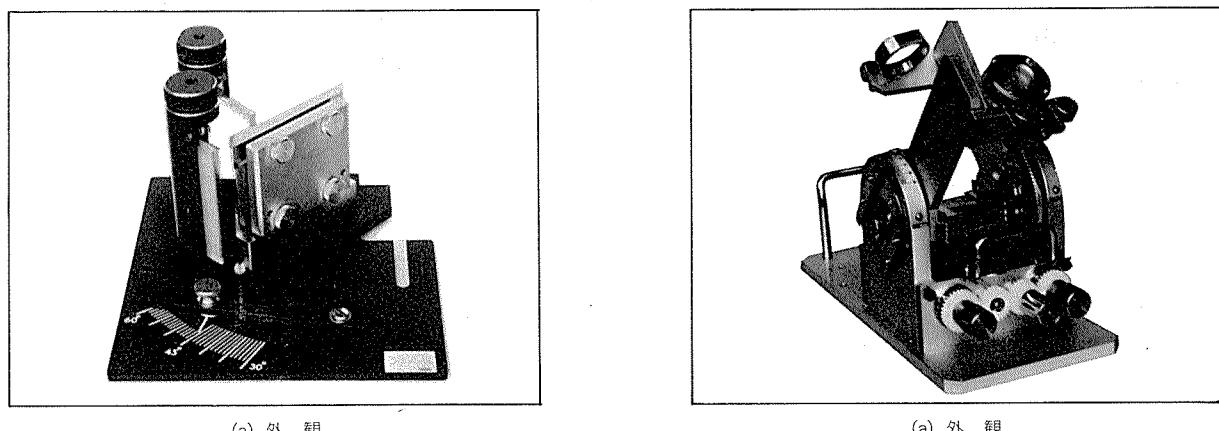


図7 全反射測定装置

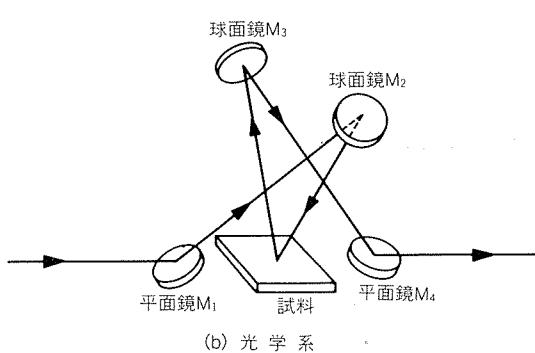


図8 角度可変型反射測定装置

この方法では、試料とKRS-5結晶を密着させ、試料と結晶との間でおこる多重反射スペクトルを測定する。

しかし、平滑でない試料、例えばKRS-5を傷つけるような試料は測定できず、また、入射角が固定されているので測定試料によっては不便なことがある。これらを解消するため、図8に示した角度可変型反射測定装置を設置した。この装置は、全反射法よりも感度がやや劣るが、希望する入射角で反射スペクトルを測定できる。入射光は平面鏡M<sub>1</sub>により反射されて球面鏡M<sub>2</sub>へ進んで集光され、試料台中央で焦点を結ぶ。平面鏡M<sub>1</sub>と球面鏡M<sub>2</sub>は一体回転構造となっているので、入射光を軸として両者同時に回転させることができ、入射光の角度は8°～89°の間で変えられる。試料からの反射光は、球面鏡M<sub>3</sub>、平面鏡M<sub>4</sub>を通して分光器へ導かれる。入射光学系と出射光学系は、回転ギヤで連結されているので、入射角を設定するだけで出射角も同じ角度に設定され、正反射スペクトルが測定できる。試料のセットは、試料台の保持枠下に試料片をすべり込ませて行う。

#### 4. FTIRの圧延油分析への応用例

##### 4.1 冷間圧延油に含まれる不純物

冷間圧延油に含まれる不純物量について、差スペクトルによる物理的分離を試みた。

冷間圧延油は基油93%、高級アルコール系添加剤7%程度の組成のものであり、溶液セル（セル厚さ50μm）を用いて透過法で図9の(a)～(c)のスペクトルを測定した。図9の(d)の差スペクトルは、(a)～(c)の透過率スペクトルを吸光度スペクトルに変換後、実機使用冷間圧延油(a)のスペクトルから基油(b)のスペクトルの0.93倍を差し引き、さらに高級アルコール系添加剤(c)のスペクトルの0.074倍を差し引いて得られた吸光度スペクトルを透過率スペクトルに変換したものである。この差スペクトルから不純物として、高級アルコール系添加剤中のエステル系不純物(1743cm<sup>-1</sup>)、基油中の芳香族成分(1602cm<sup>-1</sup>)、熱間圧延板に付着し持ち込まれたと考えられる脂肪酸アルミニウム金属石けん(1585cm<sup>-1</sup>)の蓄積が推定された。このような知見から、これら不純物は圧延油の潤滑性や圧延板焼鈍時のオイルステインの発生に影響を及ぼすものと考察された。

##### 4.2 冷間圧延板における付着油

従来、冷間圧延板における付着油の定性分析は、板を有機溶剤で洗浄した後、加熱濃縮して油分を抽出し、その赤外スペクトルを測定して行っていた。この場合、試料としては数mgの油分が必要である。FTIRによる反射法を用いれば、付着油を直接分析することが可能であり、直接定性分析を試みた。

図10に冷間圧延板付着油の反射スペクトルを示す。こ

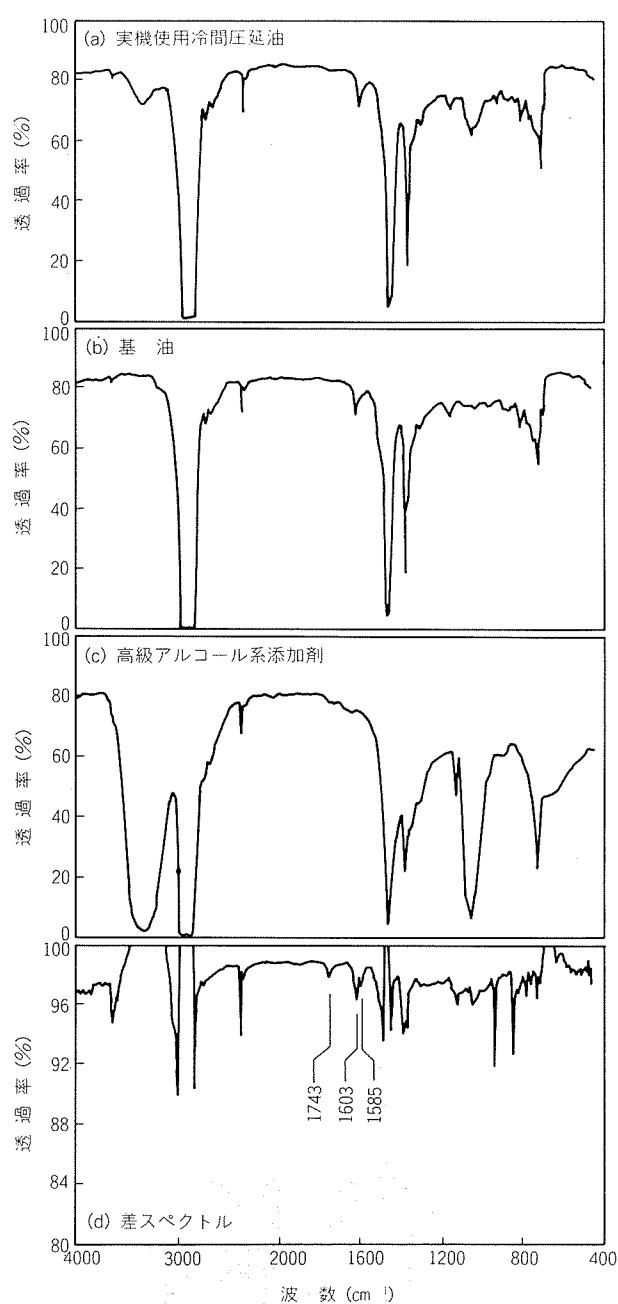


図9 差スペクトルによる冷間圧延油中の不純物定性分析スペクトル

のスペクトルには、1740cm<sup>-1</sup>と1170cm<sup>-1</sup>のピークがはっきりと認められ、エステル系添加剤が含まれている。

別途実施した付着油量の測定結果は100mg/m<sup>2</sup>であり、厚さに換算すると0.1μm程度、測定面内の絶対量に換算すると80μg程度であった。FTIRによる反射法を用いれば、従来不可能であった局部的な異種油の付着を解析することが可能と考えられる。

##### 4.3 热間圧延油エマルションからの板面への熱分離油

熱間圧延油は、冷却性和潤滑性の両者の働きを持たせるため、水に数%の鉱物油系圧延油を乳化させたエマル

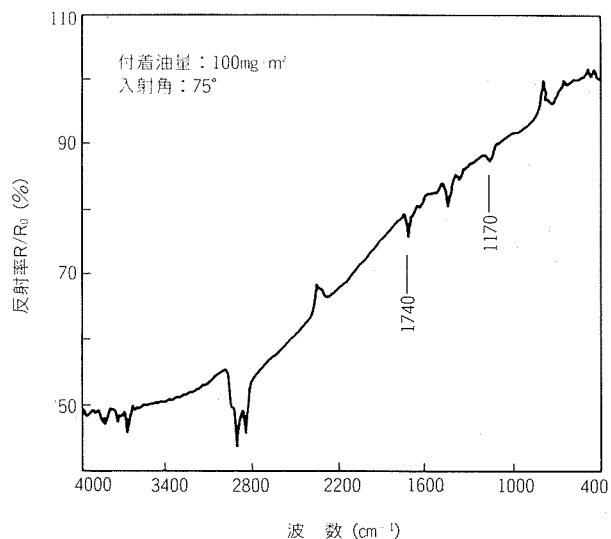


図10 冷間圧延板付着油の反射スペクトル

ションを使用している。エマルション中の水は、圧延ロールの冷却に、油分は圧延中の潤滑に作用する。この油分は、エマルションからの熱分離油によって供給される。この熱分離油の組成を知ることは、熱間圧延を安定に行うために重要である。

実験は、200°Cに加熱したアルミニウム板に熱間圧延油エマルションを一定量滴下し、板面に熱分離した油の組成を、反射法によって測定した。図11に反射スペクトルを示す。新油エマルション(a)のスペクトルには、 $1743\text{ cm}^{-1}$ にエステル系添加剤、 $1708\text{ cm}^{-1}$ にオレイン酸、 $972\text{ cm}^{-1}$ にリン系極圧剤に同定されるピークが存在していた。これに対して使用エマルション(b)では、オレイン酸のピークがやや小さくなり、 $1608\text{ cm}^{-1}$ に芳香族系の基油もしくは作動油、 $1585\text{ cm}^{-1}$ にオレイン酸アルミニウム(金属石けん)に同定されるピークが著しく増大した。これらの結果から、圧延油中の油性向上剤(オレイン酸、エステル系添加剤)とリン系極圧剤のうち、エステル及びリン系極圧剤はそれほど変化しないが、オレイン酸は使用とともに反応してオレイン酸アルミニウムを形成するものと考察された。

このように、FTIRの高感度を利用して、圧延油の潤

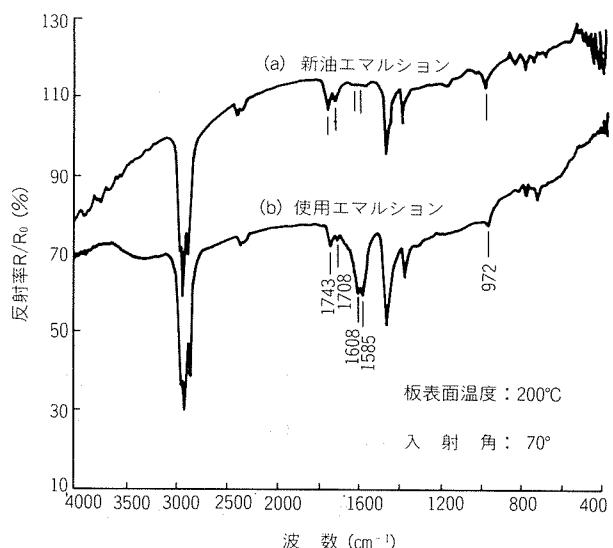


図11 热間圧延油エマルションからの板面への熱分離油の反射スペクトル

滑性、乳化性などに及ぼす諸因子の調査・解析が極めて容易となった。

## 5 おわりに

FTIRの出現によってミクロシからサブミクロンオーダーの表面分析が可能となった。今後、FTIRの活用により潤滑、表面処理、接着、塗装、高分子材料の分野で従来にない有効なデータが得られるものと期待される。

本資料では、当社が設置したFTIRの紹介とその応用例として冷間圧延油中の不純物、冷間圧延板における付着油、熱間圧延油エマルションからの板面への熱分離油の解析結果を示したにすぎないが、FTIRに関心をもたれる関係各位のご参考になれば幸いである。

## 文 献

- 1) 大西孝治: 応用物理, 43 (1974), 377.
- 2) 玉懸敬悦: 分光研究, 27 (1978), 405.
- 3) 大西孝治: ぶんせき, (1982), 637.
- 4) 落合周吉: 日本接着協会誌, 20 (1984), 127.
- 5) FT-IR の概論と測定法, 日本電子㈱, (1982).

技術資料

---

プラスチック成形容器用  
アルミニウム箔キャップ材

関 谷 仁 司\* 横 手 純 介\*  
鈴 木 保 二\*

Heat Sealable Aluminium Foil Cap  
for Plastic Foods-Container

by Hitoshi Sekiya, Junsuke Yokote and Moritsugu Suzuki

---

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# プラスチック成形容器用 アルミニウム箔キャップ材

関 谷 仁 司\* 横 手 純 介\*  
鈴 木 保 二\*

## Heat Sealable Aluminium Foil Cap for Plastic Foods-Container

by Hitoshi Sekiya, Junsuke Yokote and Moritsugu Suzuki

### 1. はじめに

アルミニウム箔の用途のうち、包装材料は4割を占め、コンデンサー、日用品などを抜いて需要が最も多い。包装材料は菓子・飲料などの食品包装用とタバコ・医薬品などの非食品包装用に大別されるが、いずれもアルミニウム箔の持つガスバリヤー性、防湿性、保香性などの優れた性質により単体または複合材の形で使われている。

最近における食生活の多様化は、包装材料に対して複雑多岐にわたる需要となって現われている。すなわち、包装形態・充填方法・殺菌方法などの新たな技術に対処した包装材料の設計をしなければならない。

本資料では、アルミニウム箔を使用した食品包装材料と、当社のプラスチック成形容器用キャップ材について用途及び性能を述べる。

### 2. アルミニウム箔を使用した食品包装材料

食品包装材料に要求される機能は何よりもまず食品が保存されることである。生鮮食品のように流通期間が比較的短いものから、レトルト食品のように長期間保存を必要とするものまで種々あるが、いずれにしても保存機能は商品価値を左右する大切な項目である。次いで、包装作業性・経済性・衛生性などが包装材料としては当然重要な項目である。

包装材料としてのアルミニウム箔は、プラスチック、紙、ガラスなどと並んで重要な地位を占めており、次のような優れた特徴を持っている。

- (1) 防湿性、ガスバリヤー性、保香性。
- (2) 遮光性：紫外線、日光から食品を守る。
- (3) 衛生性：人体に対して無害、無毒である。

(4) 加工性：ヒートシール時の熱伝導、保形性などの充填特性に優れる。

(5) 美観：美しい金属光沢、または艶消し面等の外観。

一方、アルミニウム箔は酸・塩分、あるいは食品によっては腐食の懼れがあり、また、単体ではヒートシールができないなどの欠点もある。しかし、実際面ではプラスチック、紙などとラミネートして複合フィルムしたり、防食性やヒートシール性を持つ樹脂をコーティングすることにより、これらの欠点を解決している。

複合材料は各素材の持つ性質をうまく組合せ、食品包装材料に要求される機能と諸性質を満足させることができる。表1にアルミニウム箔が使用されている食品包装材料の代表例を示す。

### 3. アルミニウム箔の加工方法

前述のように、アルミニウム箔は各種のプラスチックフィルムや紙とラミネートされたり、印刷・コーティングされて包装材料に使われるが、その加工方法を表2に示す。

### 4. プラスチック成形容器

プラスチック成形容器はアルミニウム箔キャップ材との組合せで使われ、食品包装の多様化に伴ってその材質や形状も非常に多くなってきた。これはガラス瓶、金属容器、紙容器などと比べて成形の自由度が広いので、ファッション性の要求が強い最近の傾向に対して適応できるためである。また、内容物の長期保存の要求に対しても種々の機能をもつプラスチックを多層化することにより解決している。その他に軽量で、使用後の焼却可能なり。

\* 住野アルミ箔株式会社 加工箔部

表1 アルミニウム箔を使用した食品包装材料

分類	用途	材料構成
	チューインガム(内装)	(エンボス) アルミ箔7μ/ワックス/薄用紙
製 業	羊かん	印刷/上質紙/水性接着剤/アルミ箔7μ/ポリエチレン(コート)
	ビスケット	印刷/アルミ箔7μ/水性接着剤/上質紙/ホットメルト(部品コート)
農	キャンディ	ポリプロピレン(OPP)/印刷/ワックス/アルミ箔7μ
	板チョコレート	金着またはエンボス/アルミ箔10~12μ/ヒートシールラッカー
酪	バター・マーガリン	印刷又はエンボス/アルミ箔7~9μ/水性接着剤/耐油紙又はパーチメント紙
	チーズ	着色/アルミ箔12~15μ/ヒートシールラッカー
農	ミルクカートン	PE/印刷/板紙250g/m <sup>2</sup> /ポリエチレン/アルミ箔7μ/ポリエチレン
その他の食品	粉末食品	印刷/上質紙/水性接着剤/アルミ箔7μ/ポリエチレン(コート) セロファン又はPET/印刷/ポリエチレン/アルミ箔7μ/ポリエチレン
	茶袋	セロファン/印刷/ポリエチレン/アルミ箔7μ/ポリエチレン/上質紙/ポリエチレン
	スタンディングパウチ	PET/印刷/ドライ接着剤/アルミ箔7μ/ポリエチレン(コート)
	レトルト食品	PET/印刷/ドライ接着剤/アルミ箔7~9μ/ドライ接着剤/ポリプロピレン
	カップラーメン蓋	印刷/コート紙/ポリエチレン/アルミ箔9~12μ/ヒートシールラッカー
	スムースウォール	耐食ラッカー/アルミ箔50~100μ/ヒートシールラッカー

表2 アルミニウム箔の加工方法

分類	加工内容	用途
ウェットラミネート	多孔質材料である紙と、水性のエマルジョン接着剤でラミネートした後、乾燥炉で水分を蒸発し、接着する。	たばこ、 ビスケット、 羊かん、 紙器
ドライラミネート	プラスチックなどの非孔質材料とのラミネートに使う。ウレタン系などの溶剤型接着剤を塗布・乾燥後、乾燥炉出口でラミネートする。	レトルト食品、 スタンディングパウチ
ポリエチレン押出しラミネート	ポリエチレンその他の樹脂をTダイより溶融状態のフィルムとして押し出し、紙・セロファン・PETなどとラミネートする。ポリエチレンコートの場合もある。	粉末食品、 薬品
印刷・コーティング	着色インキ、ヒートシールラッカーなどをグラビアロールで文字印刷・全面着色・全面塗布した後、乾燥炉で乾燥する。	板チョコレート、 チーズ
ホットメルトコート・ワックスラミネート	ホットメルト剤を溶融し、グラビアロールにより塗布し冷却する。又はワックスを塗布後、セロファン、紙などとラミネートする。	キャップ材、 ガム、 アイスクリーム、 ドロップ

どの利点もある。

表3はプラスチック成形容器の代表的な成形方法を、図1~4は乳酸飲料、ヨーグルト、プリンなどのアルミニウム箔キャップ材を使用した代表例を、表4はその形状等をそれぞれ示す。

食品用プラスチック成形容器の樹脂としてはポリスチレン(P S)、ポリプロピレン(P P)が多く使われている。ポリスチレンは GP (General Purpose: 汎用透明グレード) と HI (High Impact: 耐衝撃グレード) に大別される。前者は割れやすいが、その優れた透明性と熱に対して比較的強いことから、高温充填で、かつ中身が見えた方が商品価値を高めるゼリー、プリン等に使用される。後者は成形加工、印刷、接着などの二次加工性に優れるので、ヤクルトに代表される乳酸菌飲料、ヨーグルトの容器に用いられる。

ポリプロピレンは剛性、耐衝撃性、耐熱性に優れるので、高温充填のプリン容器に使用例が多い。

食品包装材料は販売促進やアピール性が重要な要求項目であり、以上のような樹脂の種類・成形方法による容器とアルミニウム箔キャップ材の印刷・デザインの組合せによって、その要求に応じている。

表3 プラスチック成形容器の成形方法

分類	成形内容	加工機略図
射出成形	粒状の熱可塑性樹脂を加熱溶融し、ノズルから冷却金型に射出圧入する。	
プロー成形	ガラスビンの製法と同じく、押出機から管を押し出し、さらに金型にはさんだ後、管の上部より空気を吹き込んで膨らませ、中空の容器を作る。	
真空成形	あらかじめ製造した樹脂板を加熱軟化した後、型と板の間を真空にするか(真空成形)、板の上部より圧縮空気を入れ(圧空成形)、樹脂板を型に密着させる。	



図1 各種のプラスチック成形容器



図2 射出成形



図3 プロー成形



図4 真空成形

表4 プラスチック成形容器の代表例

形 状					
	樹脂 PS	樹脂 PS	樹脂 PS	樹脂 PS	樹脂 PS
成形	射出	プロー	射出	プロー	射出
	内容物 乳酸飲料	内容物 乳酸飲料	内容物 ヨーグルト	内容物 ドリンクヨーグルト	内容物 ヨーグルト
容量	65ml	100ml	500ml	500ml	500g
	シール方法 底受	シール方法 底受	シール方法 底受	シール方法 底受	シール方法 フランジ受
形 状					
	樹脂 PS	樹脂 PP	樹脂 PP	樹脂 PS	樹脂 PS
成形	プロー	射出	真空	真空	真空
	内容物 ドリンクヨーグルト	内容物 プリーン	内容物 プリーン	内容物 コーヒーミルク	内容物 ゼリー
容量	100ml	70g	70g	15ml	110ml
	シール方法 底受	シール方法 底受・フランジ受	シール方法 フランジ受	シール方法 フランジ受	シール方法 フランジ受

## 5. キャップ材の品質設計

食品の包装は充填される食品、容器、充填方法などによって多種多様である。アルミニウム箔キャップ材の品質を設計する場合は、それらの条件を十分考慮する必要がある。

充填から開封に至るまでの食品の性能に影響を及ぼす各因子を図5に示す。すなわち：

(1) 容器 樹脂の種類(ポリスチレン、ポリプロピレン、紙など)、フランジの形状と平滑性、無菌充填の場合の殺菌方法(表5参照)。

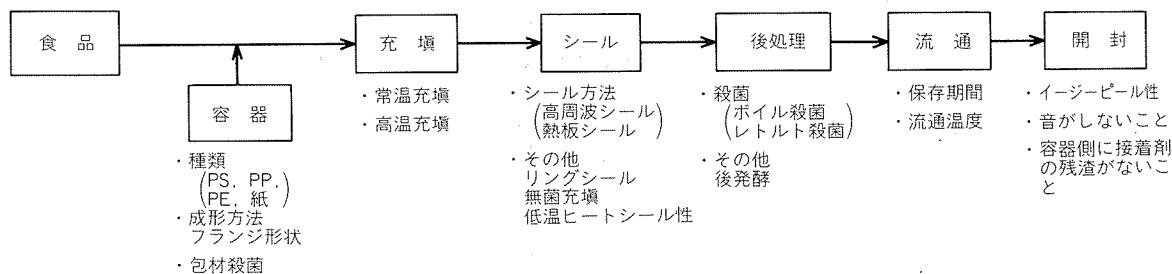


図5 キャップ材品質設計の要因

表5 包装材料の殺菌方法

分類	処理方法
過酸化水素殺菌	15~35%過酸化水素水に浸漬、乾燥。強い酸化力を利用。コーヒー・ミルク、牛乳カートン
ガス殺菌	エチレンオキサイドガスなどの中を通す。牛乳、果汁用カートン
その他の	紫外線、紫外線+アルコール、放射線

表6 各種食品の充填温度

食 品	充填温度(℃)
乳酸飲料	5~10
豆乳	5~10 又は 60
ヨーグルト(ハード)	40
ヨーグルト(ソフト)	5~10
プリン	70~75
ゼリー	60~65

- (2) 充填 各種食品の充填温度（表6参照）、フランジ部の液だれの状況、ヘッドスペース。
- (3) シール シール温度、圧力、時間及び熱板の形状。加熱方法（高周波シール、熱板シール）、印刷面の耐熱性、シール後の容器内圧の影響など。
- (4) 後処理 後殺菌としてのボイル、レトルト。ハーダタイプ・ヨーグルトの場合における後発酵時の内圧上昇による剥離。
- (5) 流通 接着力の経時変化、輸送時の衝撃、流通時の温度による接着力低下。
- (6) 開封 イージーピール性。

## 6. アルミニウム箔キャップ材

当社で製造しているアルミニウム箔キャップ材は、接着剤の種類によりホットメルトタイプ、ヒートシールラッカータイプ、及びシーラントフィルムタイプの3種類に大別され、その特徴、用途例などを表7に示す。

### 6.1 ホットメルトタイプ

製造工程は次のようにある。



ポリエチレン層はこのタイプの特徴で、シール時のクッション性と耐内容物性の点で必要となる。ホットメルト剤は溶融状態でグラビアロールによりポリエチレン面に塗布される。耐熱性が他のタイプと比べて劣るが、乳酸飲料など用途は広い。

ホットメルト剤はシール時に容易に再溶融・冷却して接着するわけであるが、この特徴は次のようにある。

- (1) 接着が速い。
- (2) 無溶剤型で塗布が簡単にできる。
- (3) 接着範囲が広い。

ホットメルト剤の組成は、ベースポリマーとしてのエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、溶融粘度を調整するためのワックス、そして接着性を高めるための粘着付与剤の三つよりなっている。

EVA/ワックス系における配合比と溶融粘度の関係の代表例を図6に示す。グラビアコートすることから溶融

表7 アルミニウム箔キャップ材の種類

分類	接着剤塗布方法	構成(代表例)	特徴	用途
ホットメルト タイプ	ホットメルト接着剤のグラビアコート	<p>印刷 アルミ箔 P. E. H. M.</p>	① 低温シール性 ② イージーピール性 ③ 液だれに対して強い	乳酸飲料、ヨーグルト、プリン、
ヒートシール ラッカータイプ	塩酢ビ、アクリルなどの溶剤型接着剤のグラビアコート	<p>印刷 アルミ箔 H. S.</p>	① 中期保存 ② 中程度の耐熱性	コーヒー・ミルク、カップラーメン、
シーラント フィルムタイプ	シーラントフィルムをラミネート	<p>印刷 アルミ箔 ドライ接着剤 シーラント</p>	① 中長期保存 ② 耐熱性	ボイル用

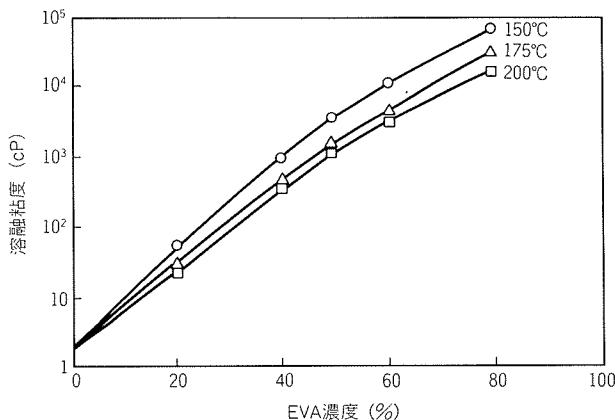


図6 EVA/ワックス系の配合比と溶融粘度の代表例

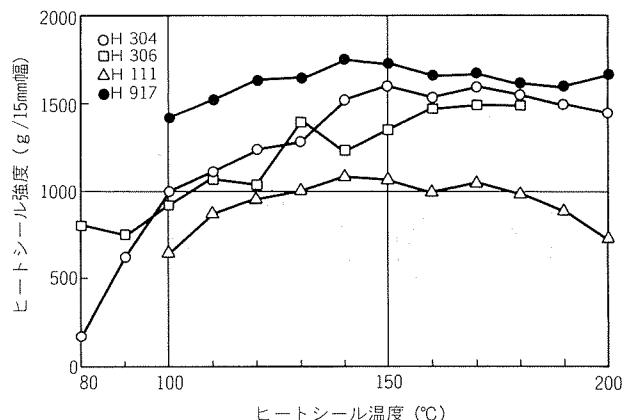


図8 ポリスチレンに対する接着強度

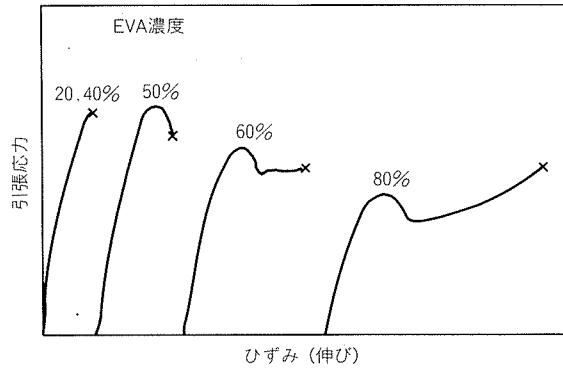


図7 EVA/ワックス系の配合比と機械的性質

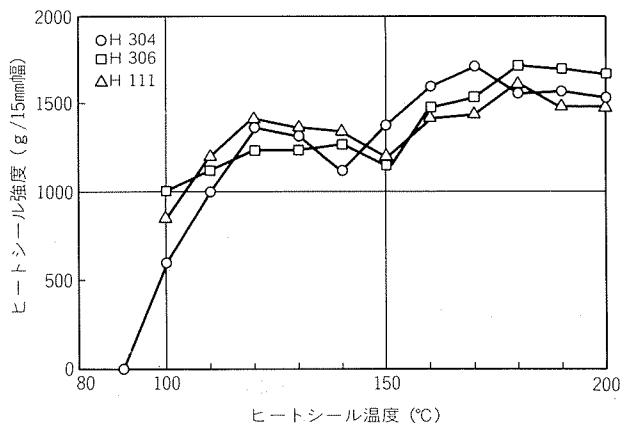


図9 ポリプロピレンに対する接着強度

粘度は  $3 \times 10^3$  cps 以下が望ましく、従って EVA 濃度は上限 40% 程度である。

図7 はホットメルト剤の応力ーひずみ線図であり、EVA 濃度が高くなると強靭で伸びやすくなるが、ワックス濃度が高いと伸びが低い傾向がある。さらに接着強度に大きく影響を及ぼす粘着付与剤の選定に当っては、接着強度のみでなく、臭い、色、食品衛生の面からの注意が必要である。当社ではホットメルト剤の改良研究により各用途に適したものを決定し、製造するキャップ材は容器及び充填条件で次の品種に区分している。

- (1) ポリスチレン（一般, HIPS） H304, H306
- (2) ポリスチレン（高温充填, GP） H304
- (3) ポリプロピレン（一般） H306, H111
- (4) ポリプロピレン（高温充填） H306
- (5) ポリスチレン（後発酵ヨーグルト HIPS） H917

図8～9に各キャップ材の接着強度をヒートシール温度との関係において示す。

## 6.2 ヒートシールラッカータイプ

このタイプは、アルミニウム単体またはラミネート材に溶剤型接着剤をグラビアコートして製造され、接着剤は一般に塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂、アクリル樹脂系が使われる。

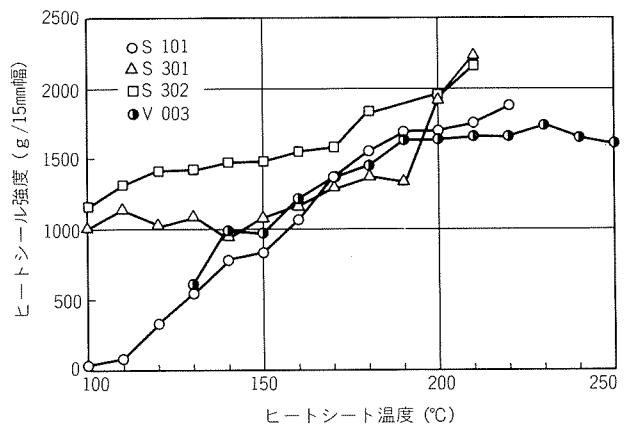


図10 ポリスチレンに対する接着強度

ポリスチレン容器用キャップ材 V003 の接着強度を図10に示す。

## 6.3 シーラントフィルムタイプ

イージーピール性、耐ボイル性などを改良した接着フィルムが幾つか開発されている。このタイプは、これらのフィルムとアルミニウム箔をドライラミネート、又はポリエチレンラミネートして製造する。当社では次の品

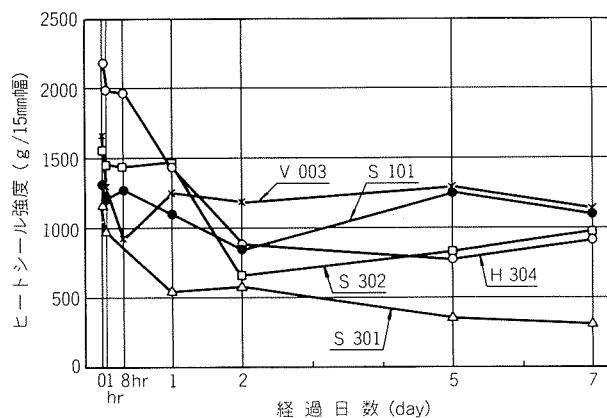


図11 ポリスチレンに対するヒートシール強度の経時変化(40°C温水中に浸漬)

種がある

- (1) ポリスチレン, ポリプロピレン(一般用)  
S301, S101
- (2) ポリスチレン, ポリプロピレン(ボイル用)  
S302

これら3種類のキャップ材の接着強度は前掲の図10に併せて示した。

#### 6.4 ヒートシール強度の経時変化

ヒートシール後のキャップ材は、食品が消費者の手に渡るまで、当然のことながら内容物と接するか、高湿度状態におかれる。また、内容物には乳酸菌飲料、ヨーグ

ルト、コーヒーミルクなど種々のものがある。これらの内容物がヒートシール部に何らかの影響を与えた、接着剤層の水分等の吸収による物性劣化、シール後の内部応力、アルミニウムと接着剤層の界面での接着強度劣化などが考えられる。従って、実際の包装材料の決定に当ってはシール条件・流通環境を考慮して耐内容物性の試験を十分行う必要がある。

図11はポリスチレン容器に対する当社のキャップ材5種類の40°C温水浸漬におけるヒートシール強度の経時変化を示す。ヒートシールラッカータイプV003、シーラントフィルムタイプS101は比較的安定した値をもち、S301は劣化が大きい。これらの傾向は容器の樹脂によつても変わってくることを付記する。

#### 7. おわりに

当社で製造しているアルミニウム箔キャップ材について紹介したが、製造の歴史がまだ浅いので、品質設計に当っては充填する食品の種類、容器、シール方法など一件毎に実験を重ねて構成を決めてきた。また、実際の適用に当っては、実地試験その他関連の試験を経てご採用を頂いている。

現在、当社としては品質管理体制の一層の努力と、さらに新用途キャップ材の開発に力を傾けており、今後のご愛顧とご指導をお願いする次第である。