

論 文

アルミ熱延への Orowan 理論の適用*

アルミ熱延の計算機制御のための検討, I

木 村 紘**

Application of Orowan theory to Hot rolling of Aluminium

Computer control of Hot rolling of Aluminium, I

Hiroshi Kimura

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミ熱延へのOrowan理論の適用*

アルミ熱延の計算機制御のための検討, I

木 村 紘**

Application of Orowan theory to Hot rolling of Aluminium

Computer control of Hot rolling of Aluminium, I

Hiroshi Kimura

Rolling tests are carried out to confirm if Orowan theory is applicable to hot rolling of aluminium. In some cases using lubricant, sliding friction with low friction coefficients occurs, on the other hand in cases without lubricant sticking friction occurs. On the whole, mixed sliding and sticking friction is dominant in hot rolling of aluminium. For the prediction of rolling force, precise estimation of rolling temperature is necessary, because temperature fall during rolling is over 100 °C in some cases. Moreover, precise estimation of mean flow stress is also necessary, because it has variation over 10 % even for the same materials according to the small deviation of chemical composition or heating condition in the soaking furnace etc. By considering the above, the calculated rolling force and forward slip agree well with the experimental ones with sufficient accuracy.

1. 緒 言

鉄鋼の熱間圧延に本格的に計算機制御が導入されたのは1970年代の前半であった。それより遅れることおよそ10年、アルミニウムの熱間圧延にも計算機制御の導入が開始された。現在、国内では本格的な制御用計算機を備えた二、三のアルミニウム熱間圧延ラインが稼動中である¹⁾。著者は6年前からアルミニウム熱間圧延ラインへの制御システム導入プロジェクトに関与する機会を得、主として制御用の数式モデルの開発を担当した。本研究では、以後二、三回に分けてその内容を報告する。

計算機制御の基礎として、圧延条件が与えられると、圧延荷重、圧延トルク、先進率が必要な精度で計算できねばならない。圧延荷重は例えば、板厚を所定値にするためのロールギャップの設定に、先進率は張力を所定値にするためのロール速度設定に必要である。また、圧延トルクは所要トルクが圧延機主モータの容量内であるとの確認に必要である。もっとも、板厚と張力については、噛込一定時間後は自動制御で所定値に落着く。しかし、制御が作動する以前の先端部の板厚精度確保、噛込時の過大張力や板たるみ防止に圧延荷重や先進率の計算

が要求される。

本報ではアルミニウム熱間圧延において、圧延荷重、圧延トルク、先進率を計算するのに適当な圧延理論、計算上の留意事項、計算精度の確認を行う。研究の進め方に関する基本的な考え方は以下のようである。

(1) テストミルで基礎実験を行い、得られた圧延荷重と先進率の実測値と圧延理論を使って求めた計算値の比較を行う。それによって、圧延理論の適用可否を判断する。

(2) 圧延荷重、先進率の計算には、平均変形抵抗、摩擦係数が必要であるが、

(i) 平均変形抵抗については、カム・プラスチメタのデータを数式化する。平均変形抵抗の計算に必要な材料温度は、実測値より推定する。

(ii) 摩擦係数については、実験データから荷重法及び先進法によって求めた値の平均値を数式化する。これは、摩擦係数を用いて計算する圧延荷重及び先進率の計算誤差をともに小さくするためである。

(iii) 使用する圧延理論はOrowan理論²⁾とする。

従来、鉄鋼の熱間圧延では、古くは圧延油の代りに水を用いており、このときは固着摩擦状態とみなされ、Simsの理論が使われていた。近年、圧延油が用いられるようになり、この場合は混合摩擦状態とみなされ、Orowanの理論が用いられている³⁾。アルミニウム熱間圧延でも、

* 軽金属, 35 (1985), 222. に掲載

** 技術研究所プロセス研究部

摩擦状態は後述するように、すべり、混合、固着摩擦にわたっているので、それに対応するためOrowanの理論を用いる。

2. 実験方法

2.1 実験条件

(1) 供試材をTable 1に示す。純アルミニウム、Al-Mn系合金、Al-Mg系合金の代表材として、それぞれ1050, 3003, 5052を選んだ。

(2) 圧延機及びロール仕様をTable 2に示す。

(3) 潤滑は、無潤滑及び市販圧延油約10%エマルジョンを用いた。

(4) 圧延条件をTable 3に示す。

2.2 実験方法

(1) 圧延に先立ってロールをアセトンで脱脂後、乾燥させ、しかし後20~30枚予備圧延を行い、安定したロール・コーティングを形成させるとともに、ロール温度を上昇させた。この結果、ロール温度は実験中、50~60°Cに保つことができた。また、圧延油については、温度は58~60°Cに保ち、ロール面に5~10 sec間ノズルで直接噴射し、そして、通板した。ロール入側での材料温度下降を避けるため、材料に直接噴射しなかった。

(2) 板厚・板幅測定は室温にてマイクロメータ及びノギスで測定した。

(3) 圧延荷重測定はストレイン・ゲージを貼った市販ロード・セルによった。精度は±2.5%である。

(4) 先進率測定はロール・マーク法によった。マーク間距離は100.05mmである。なお、測定は常温にて行つ

たので、ロールと材料の熱膨脹係数及び実測圧延温度を用いて圧延時長さに補正をした。精度は絶対値で±0.2%である。

(5) 材料温度は圧延前・後に接触型表面温度計にて測定した。精度は±4°C、応答性は1 sec (0~500°C) である。

3. 実験結果および考察

3.1 平均変形抵抗の数式化

使用した3材質1050, 3003, 5052について、カム・プラスチメータによる変形抵抗を数式化し、積分して平均変形抵抗式を作成した。測定例をFig. 1に、平均変形抵抗式を1050, 3003, 5052の順に式(1), (1)', (1)''にそれぞれ示す。

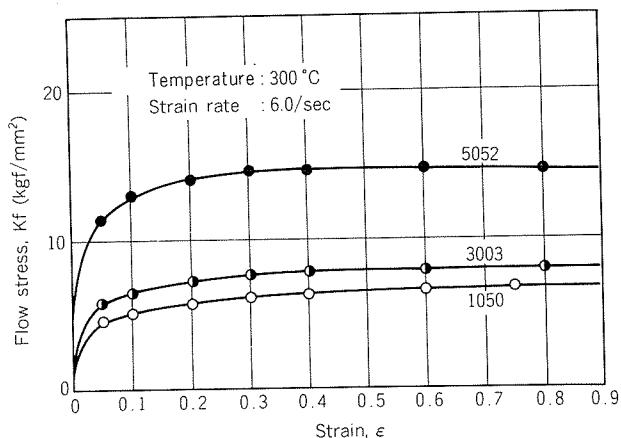


Fig. 1 Examples of flow stress K_f to strain ϵ curves.

Table 1 Specimen used in rolling tests.

Material	Thickness × Width × Length (mm)	Yield strength [0.2% offset] (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)
1050	2.0×8.0×500	2.8	7.4	48
3003	2.0×8.0×500	5.4	11.8	39
5052	1.5×8.0×500	10.2	21.5	24

Table 2 Specification of experimental mill.

Roll diameter × Barrel length (mm)	Main motor power (kW)	Roll surface roughness (μm)	Peripheral speed of roll (m/min)
φ 155×250	37	0.35	7~70

Table 3 Rolling conditions.

Material	Thickness (mm)	Reduction in thickness (%)	Peripheral speed of roll (m/min)	Temperature during rolling (°C)
1050	2.0	5~50	10	250~300
3003	2.0	5~50	10	250~300
5052	1.5	5~50	10	250~300

$$K_{fm} = \frac{1}{n+1} (4.697 \times 10^{-5} \times T^2 - 5.843 \times 10^{-2} \times T + 19.875) \cdot \varepsilon^n \cdot \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right)^m \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$K_{fm} = \frac{1}{n+1} (5.979 \times 10^{-5} \times T^2 - 8.116 \times 10^{-2} \times T + 28.610) \cdot \varepsilon^n \cdot \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right)^m \quad \dots \dots \dots (1)'$$

$$K_{fm} = \frac{1}{n+1} (-0.0667 \times T + 39.090) \cdot \varepsilon^n \cdot \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right)^m \quad \dots \dots \dots (1)''$$

ここで、 K_{fm} は平均変形抵抗 (kgf/mm^2)、 n はひずみ硬化指数、 m はひずみ速度指数、 ε は対数ひずみ ($= \ln(h_1/h_2)$)、 h_1 は入側厚、 h_2 は出側厚)、 $\dot{\varepsilon}$ は対数ひずみ速度 ($= V/\sqrt{R'(h_1-h_2)} \cdot \varepsilon$)、 V はロール周速、 R' は扁平ロール半径)、 $\dot{\varepsilon}_0$ は基準対数ひずみ速度 ($= 6.0 (\text{/sec})$)、 T は材料温度 ($^\circ\text{C}$) である。なお、 m 、 n は 1050 の場合は式(2)、(3)で、3003 の場合式(2)'、(3)'で、5052 の場合式(2)"、(3)''で与えられる。また、式(1)～(1)''の適用範囲は $T = 200 \sim 400^\circ\text{C}$ 、 $\varepsilon = 0 \sim 0.69$ 、 $\dot{\varepsilon} = 1 \sim 34 (\text{/sec})$ である。

$$m = 3.723 \times 10^{-6} \times T^2 - 1.433 \times 10^{-2} \times T + 0.1324 \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$m = 3.279 \times 10^{-6} \times T^2 - 1.180 \times 10^{-2} \times T + 0.1249 \quad \dots \dots \dots (2)'$$

$$m = 1.429 \times 10^{-4} \times T - 0.0223 \quad \dots \dots \dots (2)''$$

$$n = 1.149 \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$n = 2.508 \times 10^{-6} \times T^2 - 1.792 \times 10^{-2} \times T + 1.371 \quad \dots \dots \dots (3)'$$

$$n = -8.4 \times 10^{-4} \times T + 1.2562 \quad \dots \dots \dots (3)''$$

3.2 平均変形抵抗算出上の留意事項

Fig. 2 に 1050 の圧延油使用の場合の圧延荷重を示す。図中の実線は Orowan 理論による計算値である。ただし、平均変形抵抗は式(1)とし、式(1)の材料温度は入側実測温度を与えている。また、摩擦係数は後述の式(5)から与えている。実測値と比較すると、計算値は約 40% 過小である。この理由は平均変形抵抗の算出について、次の 2 点に問題があるためと考えられた。

(1) 平均変形抵抗を計算する際、使用した入側温度が圧延中の接触弧平均温度より高く、平均変形抵抗を過小評価している。

これを確認するため、以下の測定を行った。まず、**Fig. 3** に示すように、圧延前及び後の板温度 T_A 、 T_B $^\circ\text{C}$ 、測温からロール入及びロール出から測温までの時間 A、B sec を測定した。そして、別の実験で求めておいた空冷曲線を用いて空冷温度降下を推定し、ロール・ギャップ入側温度及び出側温度 T_i 、 T_o $^\circ\text{C}$ を求めた。それよりロール・ギャップでの降下温度を求め、**Fig. 4** に示す。降下温度は 130～220 $^\circ\text{C}$ と非常に大きく、これを無視して平均変形抵抗を計算すると 50% 以上の誤差を生ずる。本

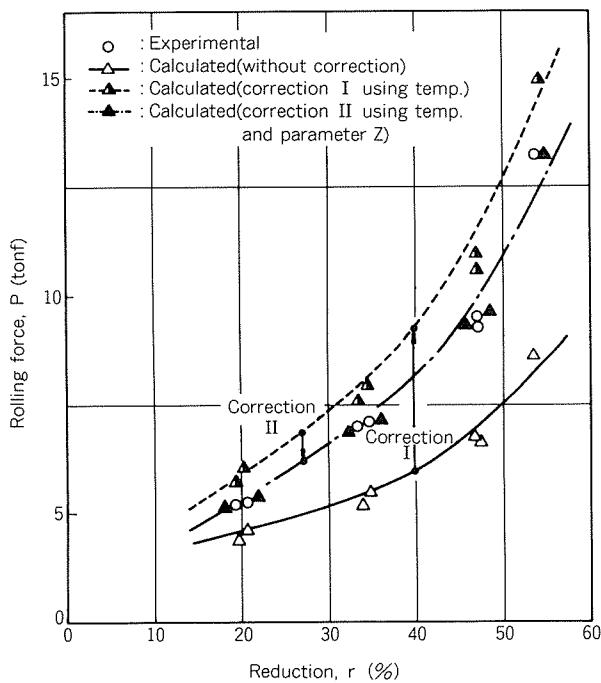


Fig. 2 Experimental and calculated values of rolling force P . (1050).

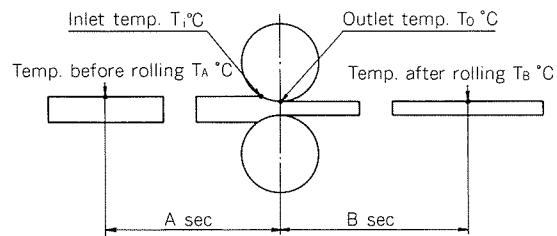


Fig. 3 Schematic diagram of measuring temperature (T_A and T_B) and time (A and B).

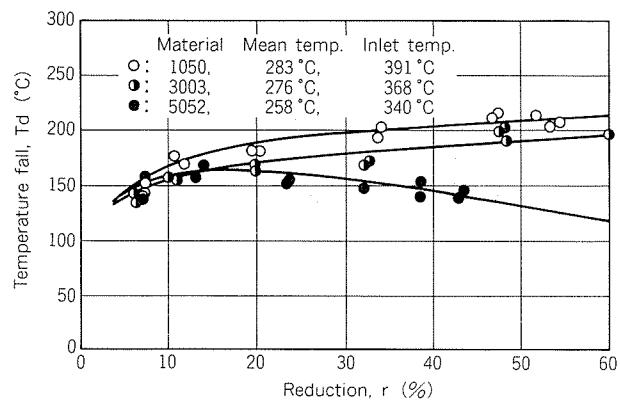


Fig. 4 Relation between temperature fall during rolling T_d and reduction in thickness r .

報では以後、圧延中の材料温度としては、前述の方法でロール・ギャップ入側及び出側の温度を求め、その平均値を用いた。

(2) 平均変形抵抗は同じ材質といっても、許容値内の

Table 4 Correction parameter Z.

Material	Thickness × Diameter × Numbers of specimen (mm)	Temperature during compression test (°C)	Mean flow stress at reduction 40% (kgf/mm ²)	Correction parameter (Z)
1050	12.0×8.0×1	250	7.6	1.0 (base)
	2.0×8.0×6	250	6.5	0.85
3003	12.0×8.0×1	240	10.7	1.0 (base)
	2.0×8.0×6	240	10.0	0.93
5052	12.0×8.0×1	190	20.0	1.0 (base)
	1.5×8.0×8	190	21.0	1.05

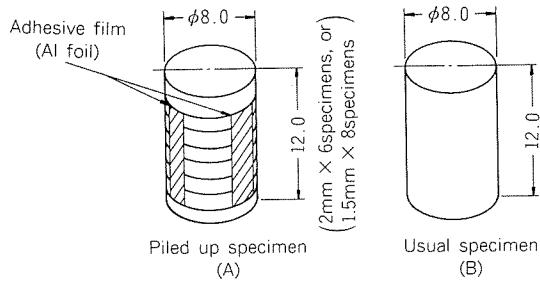


Fig. 5 Schematic diagram of specimens used in compression tests using a drop hammer.

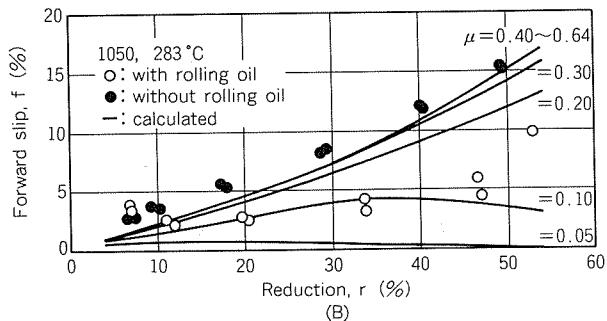
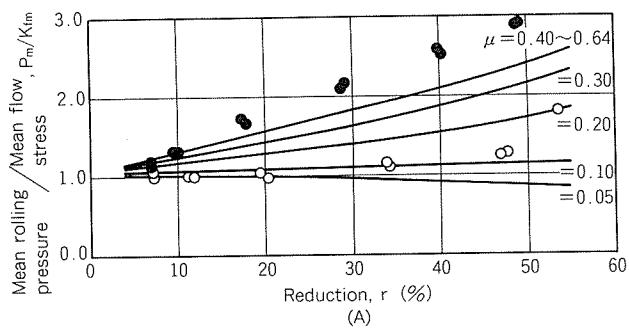


Fig. 6 Relation between mean rolling pressure/mean flow stress, forward slip and reduction in thickness (1050).

成分のばらつきや製造履歴の差によって、10%以上の差がある⁴⁾。

この問題に対しては以下の方法で対処する。カム・プラスチメータ用いた変形抵抗測定用試験材（以下、基準材と称す）と圧延試験供試材の平均変形抵抗の差を以下の方法で確認し、式(1)に補正係数Zを乗することにした。

基準材は厚さ12mmの熱間圧延上り材であるが、圧延

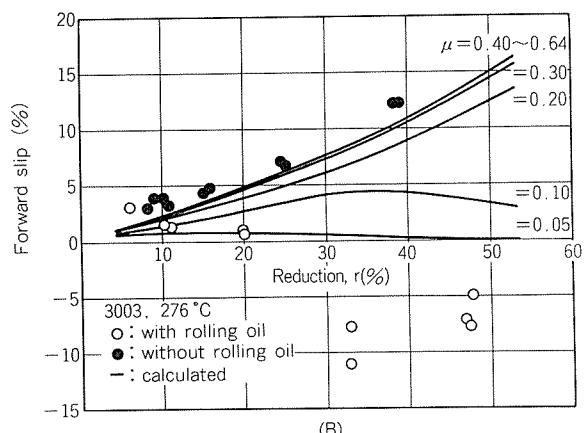
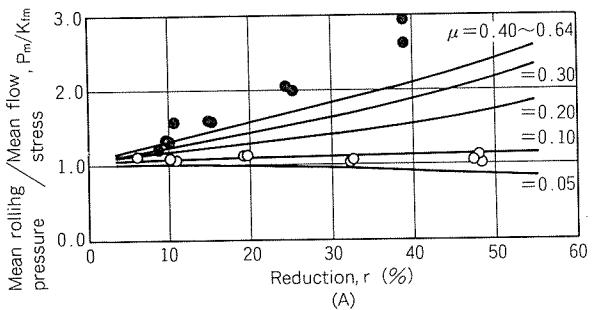


Fig. 7 Relation between mean rolling pressure/mean flow stress, forward slip and reduction in thickness (3003).

供試材は冷間圧延上り材（軟質）である。そこで、Fig. 5に示す積重ね試験片を作り、落槌式衝撃試験機で圧縮し、圧下率—平均変形抵抗曲線を作成し、式(4)より補正係数Zを求めた。結果をTable 4に示す。Zの範囲は0.85～1.05であり、この補正が必要であることがわかる。実ラインの計算機制御では、この補正は材料ロット間の適応制御という手段によって可能である⁵⁾。

$$Z = \frac{\text{圧下率}40\% \text{における圧延供試材平均変形抵抗}}{\text{圧下率}40\% \text{における基準材平均変形抵抗}} \quad \dots (4)$$

以上に述べた(1)及び(2)の留意事項により、Fig. 2に示すように圧延荷重の計算値と実測値はほぼ一致した。

3.3 摩擦状態の確認及び摩擦係数の数式化

テストミル実験結果を整理してFig. 6~8に示す。Fig. 6~8-(A)は(圧延荷重の実測値から計算した平均圧延圧力)/(平均変形抵抗)の値を、Fig. 6~8-(B)は先進率の実測値をそれぞれ示す。また、図中の実線はOrowan理論によ

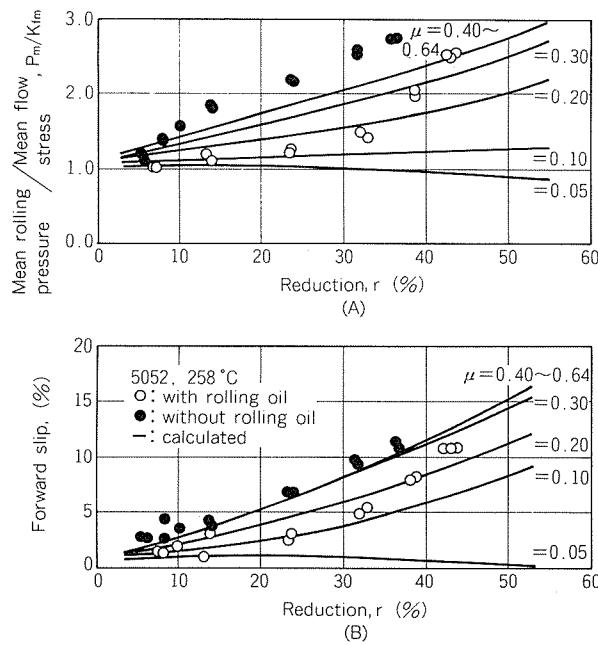


Fig. 8 Relation between mean rolling pressure/mean flow stress, forward slip and reduction in thickness (5052).

る計算値である。以上の各図より、摩擦状態の確認が可能であり、さらに荷重法、先進法による摩擦係数を求めることができる。摩擦状態については、以下の事項が明らかである。

- (1) 無潤滑のときは、固着摩擦状態であると考えられる。
- (2) 圧延油を用いた1050, 5052の場合は摩擦係数が、0.05~0.64すべり~混合摩擦状態であると考えられる。
- (3) 圧延油を用いた3003の場合は、圧下率30%以上で先進率が負となり、低摩擦状態と推定される。

つぎに、圧延油使用の場合について、荷重法及び先進法より求めた摩擦係数を Fig. 9 に示す。ただし、圧下率 20%以下では誤差が大きいこと、実ラインでは通常圧下率が 20%以上であることを考慮して、図では圧下率が 20%以上の場合に限って示した。また、先進法では先進率が負の場合は摩擦係数を算出できないので、この場合は先進率が 0 の摩擦係数で代用した。本報では、摩擦係数 μ は図の実線を数式化して用いる。1050の場合を式(5)に、3003の場合を式(5)'に、5052の場合を式(5)"に示す。ただし、式中の γ は圧下率($-$)であり式の適用範囲は $0.6 \leq \gamma \leq 0.2$ である。

$$\mu = 12.78 \times \gamma^3 - 12.36 \times \gamma^2 + 3.916 \times \gamma - 0.3122 \quad \dots(5)$$

$$\mu = 0.07 \quad \dots(5)'$$

$$\mu = 1.67 \times \gamma^3 + 4.00 \times \gamma^2 - 2.02 \times \gamma + 0.3300 \quad \dots(5)"$$

なお、無潤滑のときはいずれの材質に対しても固着摩擦とし、摩擦係数は 0.64 とした。

3.4 圧延荷重と先進率の計算精度

先に述べたテストミル実験について、Orowan理論で圧

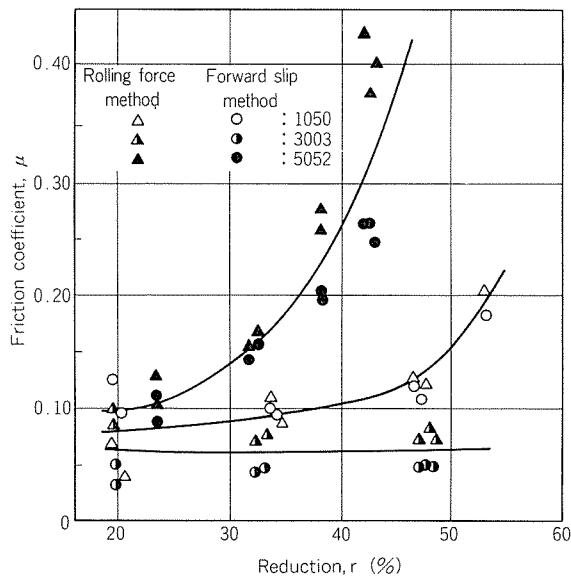


Fig. 9 Relation between friction coefficient μ and reduction in thickness r .

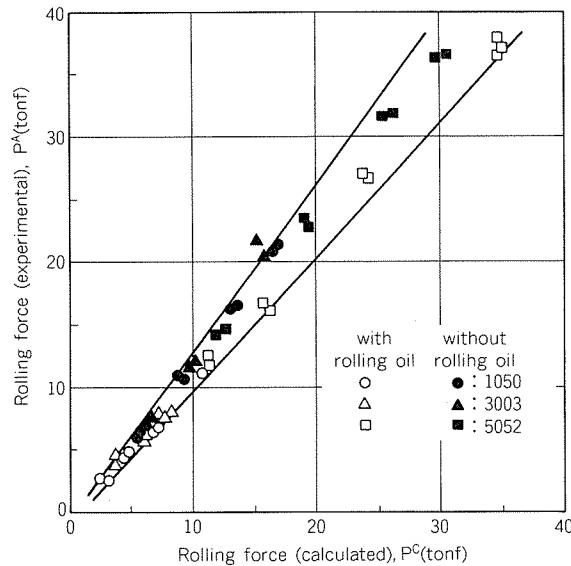


Fig. 10 Comparison of experimental and calculated values of rolling force.

延荷重と先進率を計算し、実測値と比較した。ただし、平均変形抵抗と摩擦係数は前節までに述べた算出方法及び数式を用いる。結果をそれぞれ Fig. 10 及び 11 に示す。圧延荷重については、計算値は実測値の $-2 \sim -20\%$ である。また、先進率については絶対値で、計算値は実測値の $-2 \sim +1\%$ である。ただし、先進率が負の場合は評価対象から除外している。実ラインでもまれに先進率が負になる場合があるが、これに対しては対象を限った実験式で対処するのがよいと考える。

さて、実ラインにおいては、圧延荷重の計算精度は、コイル先端部の板厚精度に影響する。この観点から $\pm 10 \sim 15\%$ 程度の精度が要求される。本報の結果 $-2 \sim -20\%$ は、前コイルの圧延実績を次コイルへ反映させる学習

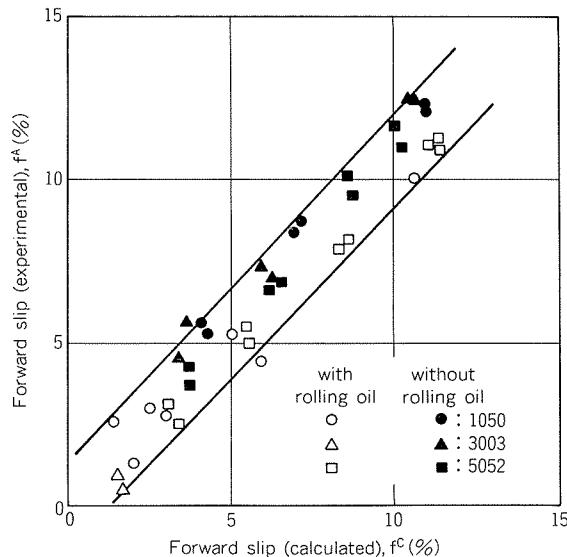


Fig. 11 Comparison of experimental and calculated values of forward slip.

機能の採用により、±10%程度になると考えられる。また、先進率については、その計算精度が悪いと実ラインではコイル先端部噛込時の過大張力や板たるみの原因となる。同材質、同寸法、同条件の圧延でもその時点での圧延油の状態等により、先進率は絶対値で±2%程度変化することがしばしばである。その場合でも、支障なく圧延が可能であることを考えると、本報の計算精度-2~+1%はひとまず満足できる結果である。

以上により、平均変形抵抗、摩擦係数を正しく与えればアルミニウム熱間圧延にもOrowan理論が適用可能であることが確認された。ところで、実ラインでは平均変

形抵抗式、摩擦係数式も実用に即したもののが要求され、得られる計算精度も本報とは異なると予想される。これについては次の機会に報告する。

4. 結論

本報では、Orowan理論の適用可否を判定するため、テストミルで実験を行い、摩擦状態の確認、圧延荷重と先進率がどの程度の精度で計算できるかの確認を行った。その過程で、圧延理論適用上の問題点を明らかにした。得られた結果は以下のようである。

(1) アルミニウムの熱間圧延では、圧延油を用いた場合はすべり摩擦から混合摩擦となり、無潤滑の場合は固着摩擦である。

(2) 圧延理論適用上の問題点としては、平均変形抵抗の計算に際して、圧延中の温度降下が大きいのでその考慮が必要であること、また、圧延材毎の化学成分、製造履歴のばらつきを考慮する必要があることを明らかにした。

(3) (2)を考慮すればOrowan理論でテストミルの実験結果に対しては一応満足しうる精度で圧延荷重と先進率を計算することができる。

文 献

- 1) 例えば、尾崎太郎、田宮 進: R&D神戸製鋼技報, 26-1 (1976), 62.
- 2) Orowan, E: Proc. Instn. Mech. Engr., 150-4 (1943), 140.
- 3) 吉田 博、磯辺邦夫、他4名: 塑性と加工, 23-252 (1982), 63.
- 4) 千田憲雄、木村 紘、馬場義雄: 本誌, 19 (1978), 3.
- 5) 横井玉雄、美坂佳助: 塑性と加工, 16-168 (1975), 10.

論 文

Al-Mg 合金板の耳割れに及ぼすカルシウム
汚染の影響*

吉 田 政 博** 岡 一 嘉**
飯 島 泰 正***

Ca Contamination by Filter and Its Effect on Edge
Cracking of Al-Mg Alloy Plates.

by Masahiro Yoshida, Kazuyoshi Oka
and Yasumasa Iijima

Al-Mg 合金板の耳割れに及ぼすカルシウム汚染の影響*

吉田政博** 岡一嘉**
飯島泰正***

Ca Contamination by Filter and Its Effect on Edge Cracking of Al-Mg Alloy Plates.

by Masahiro Yoshida, Kazuyoshi Oka
and Yasumasa Iijima

A ceramic tube filter (rigid porous media) have been widely used in molten metal treatment because of its excellent filtration efficiency. Impurity contamination, however, could take place where the filter is in contact with molten metal during long time holding. This paper described calcium and sodium pick-up from a new filter set in the actual casting operation of 5182 alloy and also described the effect of the contamination on edge cracking of hot rolled sheets. Furthermore, additional experiments on contamination by the filter and its effect on hot workability of 5182 alloy were carried out to confirm the nature of these phenomena.

The following results were obtained;

- (1) Calcium pick-up from the filter set (eighteen tubes per one set) was remarkably occurred during holding in the filter box, increasing up to 100 ppm after 5 hours. Contamination took place until early several charges after using the new filter set.
- (2) Contamination with calcium was observed in case of aluminium magnesium alloy melt, but not pure aluminium melt. This may be considered as the occurrence of a chemical reaction between magnesium in melt and filter materials contained calcium oxides.
- (3) Trace calcium sometimes detected in the neighborhood of an edge cracking of 5182 hot rolled sheets, in which case edge crackings took place mostly in the portion corresponding to the bottom part of the slab. It is reasonable to think that this kind of edge cracking occurred due to calcium contamination by filter.
- (4) According to our experiments, the presence of calcium in aluminium magnesium alloy had a tendency to reduce hot workability, but not so prominent such as sodium. This effect was repressed by the addition of small amount of bismuth or lead, however, these calcium behavior on hot-working characteristics was not proved from the results of this experiment.

1. 緒 言

Al-Mg 合金鋳塊の熱間圧延時に発生する耳割れは、Naなどの微量不純物、あるいは過度の鋳塊偏析層残存によ

る高温での延性低下が主な原因とされている。すなわち、前者においては、Na が Mg 量 2 %未満では Si と安定な化合物を作るが、Mg 2 %以上では Mg_2Si の形成に伴う Na 遊離が粒界に生じ、高温脆化を促進するためと説明されている¹⁾。対策には溶湯処理による Na 除去²⁾、及び Bi 添加によって遊離 Na を高温でも安定な化合物として固定する方法³⁾が有効である。

* 軽金属学会第67回秋期大会(昭和59年11月15日、於・東京)で一部発表

** 技術研究所プロセス研究部

*** 住輕アルミ铸造株式会社製造課

一方、後者の鋳塊偏析に起因する耳割れは、Mgなどの合金成分が逆偏析によって表皮部で濃化し、延性低下を起こすためである。この耳割れにより偏析層の一部が圧延加工時に剥離・飛散し、押込み状の線状欠陥を二次的に誘発する場合もある。従って、鋳塊端面の面削あるいは鋳塊断面形状、偏析の少ない鋳造法の検討など造塊技術上の対策が必要となる。偏析がほとんどない電磁場鋳造法による鋳塊は無面削で耳割れのない圧延材が得られると報告されている⁴⁾。

ところで、近年の溶湯処理装置の普及に伴い、その装置に使用される各種耐火物、バインダーからNa、Caなどの微量不純物が溶出する場合があり、Al-Mg合金の熱間加工性に及ぼす影響が懸念されている。特に、フィルターは数チャージにわたり連続使用される傾向にあり、かつチャージ間は浸漬保温されるので、フィルターからの成分汚染が問題となる。例えば、保温中のフィルター槽内のCa量が増加することが経験されており、圧延板の欠陥部からCaが検出された事例もある⁵⁾。しかし、Na以外の微量不純物、特にCaがAl-Mg合金の熱間加工性に及ぼす影響に関する報告は殆どなく、その許容レベルも明らかではない。

そこで、本報では、工業規模で実際に使用されている溶湯沪過用フィルター(セラミック・チューブフィルター)によるCa、Naの成分汚染について実態を把握するとともに、溶出不純物元素と熱間圧延材の耳割れとの関係を調査した。さらに、実験室規模のCa、Na溶出試験及びAl-Mg合金の熱間加工性に及ぼす微量不純物の影響に関して再現実験を行い、この結果と工場試験結果を比較、検討した。

2. 工場における実態調査

2.1 実態調査方法

2.1.1 フィルターからのCa、Na溶出調査方法

Table 1に示す5182合金鋳塊の工場生産において、溶湯沪過装置のフィルター浸漬保温時間とフィルター槽内のCa及びNa溶出量の関係を調査した。フィルターは市販セラミック・チューブフィルターであり、18本組の新品セットを試験に用いた。フィルター槽内のアルミニウム溶湯量は約1ton、保温温度は700~720°Cである。

分析サンプルは、フィルター槽内2か所、フィルター入側1か所の計3か所から1hr毎に採取し、保温時間5hrまで調査した。その後、鋳造作業に入り、鋳造開始時、開

Table 1 Chemical compositions of the material.

Alloy	Chemical composition (wt%)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
5182	0.10	0.20	0.04	0.34	4.21	0.02	0.04	0.01

始後2, 10, 20, 60min後及び鋳造終了時の6点から分析サンプルを採取し、溶出成分の鋳造経過時間による変化を調べた。サンプリング場所はフィルター出側(樋)である。

このフィルターは引続き第2チャージ以降にも使用し、第12チャージ(溶湯通過量換算で約400ton)まで計12回の浸漬保温を繰り返して連続使用した。この間、保温中のフィルター槽内及び鋳造中に第1チャージと全く同じ要領で分析サンプルを採取し、フィルターの溶湯通過量と溶出量との関係を追跡調査した。なお、1チャージのみフィルターとしてグラスクロスフィルターを使用し、フィルター素材の差が溶出に及ぼす影響を調べた。

溶出成分の分析はすべて発光分光分析により行った。

2.1.2 热間圧延板の耳割れ調査方法

造塊した5182合金鋳塊は、厚さ500mm、幅1000mmであり、所定の工程を経た後、熱間圧延により、厚み4mmの圧延板とした。圧延中、板の両側面と耳割れの有無を目視観察し、耳割れが発生した圧延板については、耳割れ部近傍の発光分光分析を行った。また、その一部のものについてはマッピングアナライザ(MA)分析を行い、溶出不純物成分の有無及びその分布を調査した。

2.2 調査結果

2.2.1 フィルターからのCa溶出

5182合金鋳造において、セラミック・チューブフィルターを使用した場合のフィルター浸漬保温時間とNa、Ca溶出状況の関係をFig. 1に示す。Fig. 1(a)は新品フィルターによる第1チャージ目の結果であり、保温時間が長くなるにつれて急激にCa量が増加している。5hr後のフィルター槽内のCa量は100ppmを越える値となっており、明らかにCa汚染が生じていることがわかる。フィルター入側槽のCa量も増加しており、隔壁板開口部を通じてCaが拡散したものと考えられる。Naの溶出は今回のフィルターでは確認されなかった。

Fig. 1(b)は同じフィルターで5182合金溶湯約120tonを処理した後の保温中のCa、Na分析値を示す。Caの増

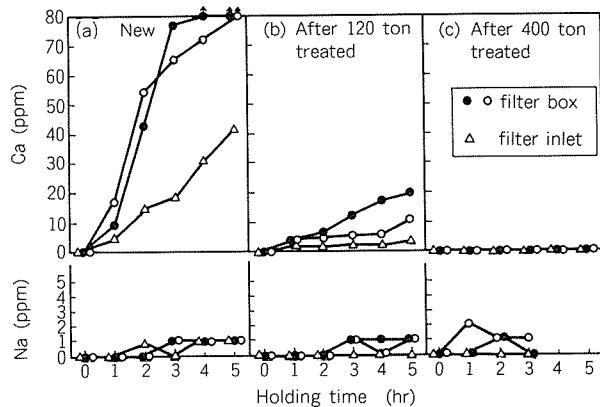


Fig. 1 Relation between impurity elements pick-up and holding time of the ceramic tube filter in 5182 alloy melt.

加程度は Fig. 1(a) と比べて減少しているが、保溫 4 ~ 5 hr 後には 20 ppm 程度の濃度となっている。一方、溶湯 400ton 処理後の Fig. 1(c) では、Ca の増加は認められず、分析検出限界以下であった。

鋳造作業が開始されると、フィルター槽内の汚染溶湯は鋳込初期に鋳型内へ流入し、鋳塊底部の Ca 量が増加することとなる。Fig. 2 は鋳造開始から終了に至るまでのフィルター出側槽内の Ca 量の変化を、フィルター使用後 4 回目までについて、鋳込経過時間との関係において示したものである。第 1 チャージから第 3 チャージまでの Fig. 2(a)~Fig. 2(c) では、鋳造開始時に Ca 量の著しい増加が認められた。その時の保溫炉からの溶湯は図中で白丸で示したが、Ca は殆ど含まれていない。フィルター槽内の Ca 汚染溶湯は保溫炉からの溶湯により希釈され、Ca 量は急激に低下し、開始後数 min で保溫炉溶湯と同じ濃度となる。第 4 チャージ目の Fig. 2(d) では、鋳込初期の Ca 濃化はごくわずかであった。Na は Fig. 1(c) と同様、殆ど問題とならない。Fig. 2(e) は比較として、グラス・クロスフィルターの場合を示す。 SiO_2 を主成分とするグラス・クロスでは Ca, Na の微量不純物は認められない。

2.2.2 熱間圧延板の耳割れ

工場製 5182 合金熱間圧延板に発生した耳割れ部及び正常耳端部の外観を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) の耳割れは

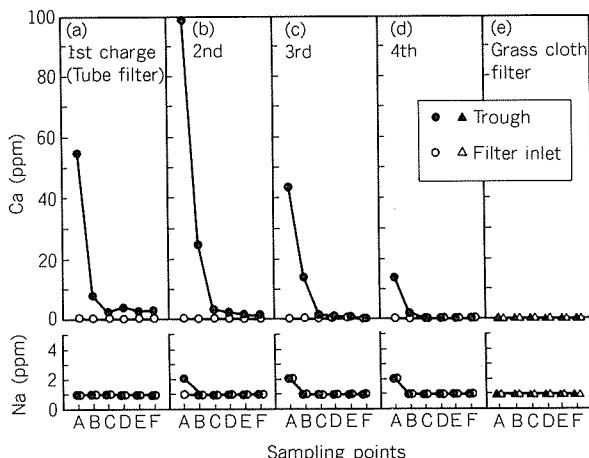


Fig. 2 Distribution of Ca and Na contents in the trough and filter inlet during casting operation of 5182 alloy.
(a)~(d): Ceramic tube filter, (e): Glass cloth filter. A: Start, (B~F: After 2, 10, 20 and 60 min from the start, respectively.)

Table 2 Chemical compositions of the edge cracked 5182 hot rolled sheets.

Specimen	Composition (wt%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Na	Ca
I	0.12	0.17	0.04	0.34	4.11	0.03	0.04	0.0064	0.0001	0.0014
II	0.11	0.18	0.04	0.35	4.13	0.03	0.04	0.0072	0.0007	0.0016
III ⁽¹⁾	0.11	0.19	0.02	0.35	4.08	0.02	0.04	0.0072	0.0001	0.0001

(1) Free from edge cracking.

鋳塊底部相当側に発生したもので、端面からの深さが 20 ~ 30mm の V 字型割れが多数認められる。割れ部周囲ではむしれ状を呈する部分もある。

耳割れ部の Ca, Na 分析結果の代表例を Fig. 4 に示す。分析位置は図中の X 印である。耳割れが発生している試料 I, II は正常試料 III に比べ Ca が高くなっている。試料 I は Ca のみが高く、Na は正常試料 III と同程度であり、割れに対して Ca の関与している可能性がある。また、試料 II は Na が通常の管理レベル 5 ppm を越える所があり、Na 脆化による割れが疑われる。なお、Mg をはじめとする他の合金成分は Table 2 に示すように、各試料とも同程度の分析値であり、試料 I, II の耳割れ近傍部での偏析層の残存はなかった。

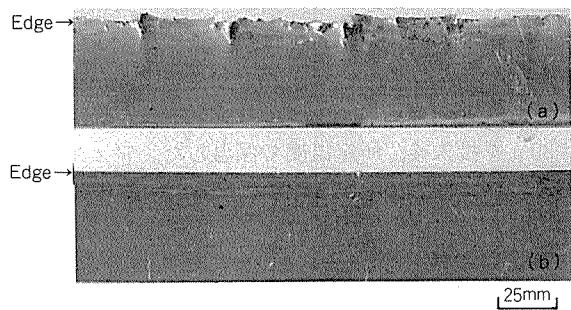


Fig. 3 Appearances of hot rolled sheet edges in 5182 alloy.
in 5182 alloy.

(a): Edge cracked
(b): Free from edge cracking

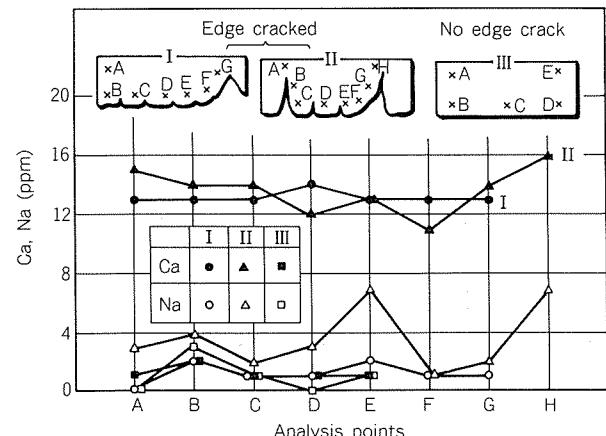


Fig. 4 Distribution of Ca and Na contents of the edge cracked and no cracked specimens in hot rolled 5182 alloy sheets (4 mm thick.).

他の耳割れ発生部についても同様な傾向であり、正常部とは Ca についてのみ有意な差が認められた。さらに、耳割れは傾向的に熱間圧延板の中央部から尾部（鋳塊の頭部に相当）にかけては発生が少なく、フィルターによる処理量の多いチャージでも少なかった。これは、Fig. 1, 2 に示すフィルター処理量と Ca 溶出量との関係からも類推できる。

3. 再現実験

3.1 実験方法

3.1.1 フィルターからの Ca 溶出実験方法

前章で得られたフィルターからの Ca 溶出現象に関する知見を再現するために次の実験室規模の実験を行った。実験条件を Table 3 に示す。5182合金（No.1～3）及び99.7%純アルミニウム（No.4）の各々 1,200g を黒鉛るつぼにて電気炉溶解し、セラミック・チューブフィルタ一片 80 g を投入後、所定温度で保温した。フィルタ一片は溶湯との接触を良くするために破碎片（径 4 mm 以下）を使用した。保温温度は試材 No.1～3 が 700, 760, 並びに 795°C の 3 種類、試材 No.4 については 750°C のみとした。分析サンプルは保温開始時及び開始後最高 24hr まで 6 hr 置きに採取した。

3.1.2 热間加工割れ調査方法

(1) 実験試料

Ca, Na 等の不純物元素が 5182 合金の熱間加工性に及ぼす影響を調査するために以下の実験を行った。すなわち、5182 合金を黒鉛るつぼで大気中ガス炉溶解し、フラックスによる脱ガス後、不純物元素を所定量添加した。溶湯は DC 鋳造法により直径 68mm, 長さ 900mm のビレットに造塊した。熱間加工性に及ぼす不純物元素としては Ca, Na を、また熱間加工割れに対する抑制効果として Bi, Pb を選んだ。添加量は各々 2 水準として、直交配列 L16 により割付けた。

Table 4 に各試料中の Ca, Na, Bi, Pb の分析値を示す。試材 B は Ca, Na, Bi, Pb を含有していない 5182 合金ブランク材である。Na は市販フラックスにより添加し、添加量の第 1 水準 5 ppm, 第 2 水準 20 ppm である。Ca の第 1, 2 水準は各々 5, 30 ppm, Bi と Pb のそれはともに 10, 60 ppm であり、これらは金属単体で添加した。

(2) 热間加工試験

各試料の熱間加工性を評価するために、熱間鍛造試験及び熱間圧延試験を実施した。熱間鍛造試験片はビレットから切出した直径 65mm, 高さ 40mm の試料である。試験法は据込み鍛造（自由鍛造）で、温度は 500 °C、鍛造加工度は 35, 45 並びに 55% の 3 種類とした。

熱間鍛造試験の評価は、試料側面に発生した割れの程度を階級分けして行った。すなわち、Table 5 に示すように鍛造割れの大きさに応じた点数を与え、この点数と

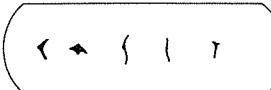
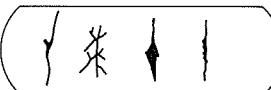
Table 3 Experimental conditions of Ca contamination test.

No.	Temperature (°C)	Metal weight (g)	Filter weight (g)	Alloy
1	700	1200	80	5182
2	760	1200	80	5182
3	795	1200	80	5182
4	750	1200	80	Pure Al

Table 4 Chemical compositions of impurity elements in test specimens of 5182 alloy.

No.	Impurity element content (ppm)			
	Ca	Na	Pb	Bi
B	1	< 1	1	< 1
1	7	5	16	12
2	7	4	11	63
3	8	3	74	12
4	6	6	82	64
5	9	25	12	11
6	9	28	10	57
7	9	22	87	10
8	8	23	71	59
9	35	2	9	12
10	32	4	10	61
11	32	3	71	11
12	31	3	72	63
13	38	18	13	11
14	37	24	8	42
15	37	21	82	11
16	32	26	77	55

Table 5 Estimation of hot-forging test specimens.

Kind of cracking	Length	Configuration of cracking	Index number
Small cracking	< 5mm		1
Medium cracking	5~15mm		10
Large cracking	> 15mm width > 3~4mm		30

割れの個数から熱間加工割れ評点を求めた。割れ点数の配分は割れの断面積、長さがこの比にはほぼ等しいと判断し、設定した。この評点から分散分析を行って、鍛造割れに及ぼす不純物元素の影響を調べた。

熱間圧延試片はビレットの長手方向から切出した幅65mm、厚み15mm、長さ100mmのもので、温度は500°C、圧延加工度は73%（板厚4mm）の条件で圧延した。

熱間圧延試料は圧延板側面に発生した耳割れ程度を5段階に分けて評価し、鍛造試験結果と比較した。

3.2 実験結果

3.2.1 フィルターからのCa溶出

実験室規模でのセラミック・チューブフィルターからのCa溶出試験結果をFig. 5に示す。

5182合金溶湯の場合は、フィルタ一片の浸漬時間の増加とともに、溶出Ca量が増大している。Ca量増加の程度は保温温度が高いほど著しく、24hr後の700°Cと795°Cでは2倍以上の差が認められる。ただし、795°Cでは浸漬時間12hrでほぼ平衡に達しており、温度が高いほど早期に溶出が完了するようである。温度が低い700°Cでは24

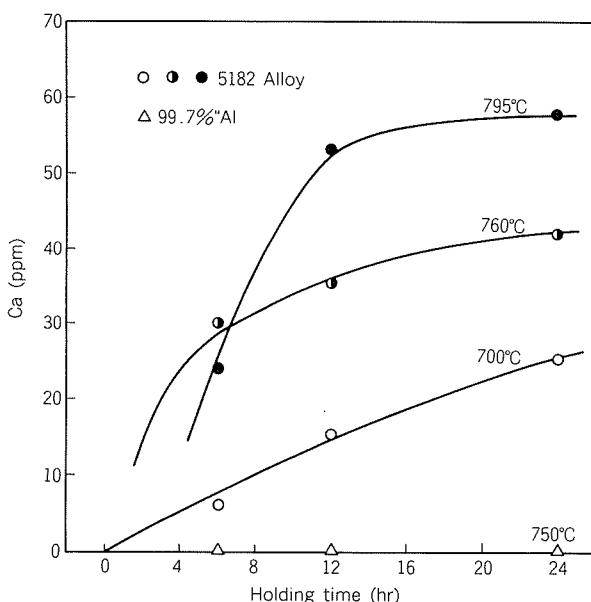


Fig. 5 Contamination of Ca from the immersed filter fragment specimens in 5182 alloy and 99.7% Al melts. (melt : 1,200g, filter specimen ; 80g)

hr後でもCa量は増加する傾向をもつ。

一方、純アルミニウム溶湯の場合は、Caの溶出は殆どなく、検出限界以下であった。

このようにAl-Mg合金溶湯と純アルミニウム溶湯では、フィルターからのCa溶出量に明らかな差が認められたことから、Al-Mg合金中のMgがCa溶出に大きく影響していることが推察された。

3.2.2 热間加工割れ

熱間鍛造試片の側面外観例をFig. 6に示し、同一試料No.の熱間圧延試片の耳部端面外観をFig. 7に示す。

Fig. 6(a), 7(a)は微量添加元素を含まない試料であり、今回の試験条件では鍛造割れ、耳割れのいずれも生じなかつた。Fig. 6(b)はNaを高レベル(25ppm)含有する試料No.5であり、加工率35%でも中規模の鍛造割れが発生している。Fig. 6(c)はCaを高レベル(35ppm)含有するNo.9であるが、この場合も鍛造割れが発生しており、Caによっても熱間加工割れを生じることを示している。

Fig. 6における各試料の鍛造割れ状況と、Fig. 7に示す耳割れ状況を比較すると、良く対応していることがわかる。熱間鍛造割れ評点及び熱間圧延板の耳割れを評価した結果をTable 6に示す。No.B～4までの試料はNa及びCaを含まないか、あるいは低水準含有するもので、割れ評点は低く、耳割れの発生も殆どない。No.5以降はNaあるいはCaをいずれか、あるいは両方含有するもので全体的に割れ評点が高く、耳割れ程度も悪くなっている。特にNo.13はNa、Caともに高水準の試料であり、最も悪い結果となっている。

Table 6 で得られた熱間鍛造割れ評点から、熱間加工

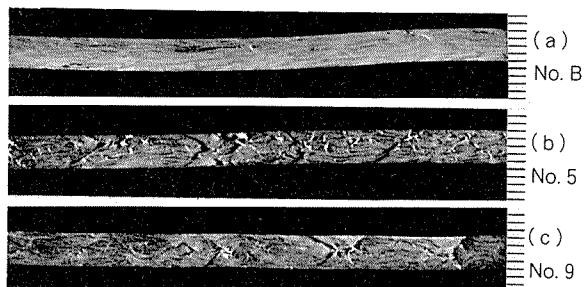


Fig. 7 Edge surface appearances of hot rolling test specimens of 5182 alloy.

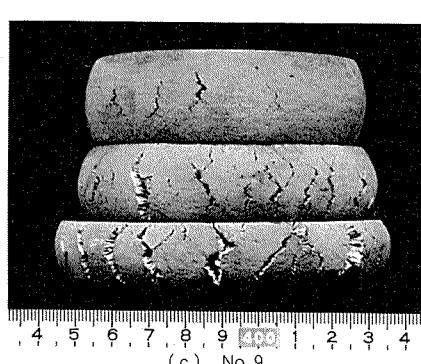
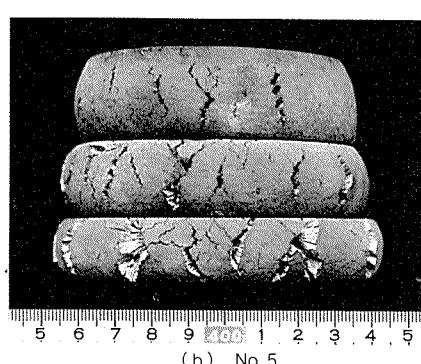
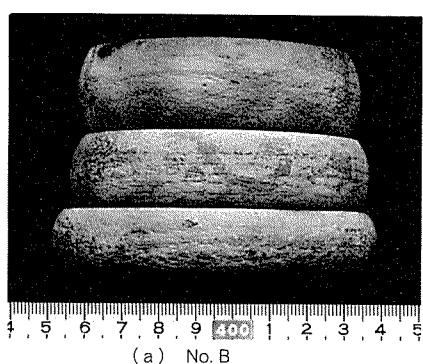


Fig. 6 Surface appearances of hot forged specimens of 5182 alloy.

Table 6 Results of hot forging and hot rolling tests in 5182 alloy.

No.	Index number of hot cracking			Edge cracking ⁽¹⁾	
	Reduction (%)				
	35	45	55		
B	7	0	0	○	
1	3	11	167	○	
2	0	0	0	○	
3	2	1	21	○	
4	0	0	3	○	
5	136	479	657	●	
6	17	172	495	●	
7	149	485	455	●	
8	5	25	210	○	
9	21	278	508	○	
10	22	89	523	○	
11	25	45	242	○	
12	2	15	147	○	
13	187	496	638	●	
14	120	305	548	●	
15	96	359	548	●	
16	26	301	535	●	

(1) 

割れに及ぼす各添加元素の影響を分散分析により求めると、Table 7 のようになる。また、各添加元素の効果を割れ評点の平均値として示したのが Fig. 8 である。

熱間鍛造割れに対して最も顕著に影響するのは Na であり、1%で有意であった。Caも今回の実験では熱間鍛造割れに影響するとの結果を得たが、その効果は Fig. 8 からわかるように Naほど大きくはない。Biは添加量の増加により熱間鍛造割れを抑制する効果がある。これは従来からいわれる Na脆化に対する Biの効果³⁾によるものと考えられる。Pbも、この実験では添加量の増加により熱間鍛造割れを抑制する傾向にあり、Biと同様な結果を得た。しかし、その抑制効果は Biに劣るようである。

4. 考察

4.1 Ca溶出現象について

Fig. 1 及び2 の5182合金鍛造工程中の実態調査から明らかのように、現在市販されているセラミック・チューブフィルターは浸漬保温中に Ca溶出が起こる。このCa溶出現象は、新品のフィルターを使用し始めた初期段階、

Table 7 Analysis of variance for hot cracking in hot forging tests of 5182 alloy.

Factors	S	ϕ	V	F_0
A (Ca)	6666720	1	6666720	12.4 *
B (Na)	28302400	1	28302400	52.6 **
C (Pb)	4734980	1	4734980	8.8 *
D (Bi)	5992700	1	5992700	11.2 *
A × B	695556	1	695556	1.3
A × C	376996	1	376996	0.7
A × D	688900	1	688900	1.3
B × C	4096	1	4096	—
B × D	1971220	1	1971220	3.7
C × D	17424	1	17424	—
e	2688020	5	537603	—

* Denotes significance at 5% level.

** Denotes significance at 1% level.

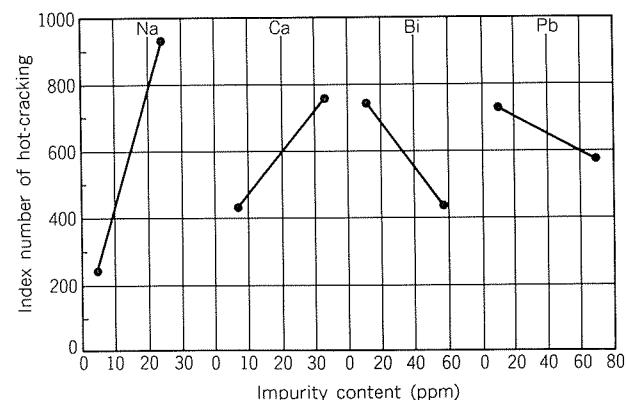


Fig. 8 Effect of impurity content on index number of hot cracking in hot forged specimen of 5182 alloy.

Table 8 Results of Ca contamination test in 5182 alloy and pure aluminium. (g/kg-filter)

No.	Holding time (hr)				Temp. (°C)	Alloy
	0	6	12	24		
1	0	0.09	0.23	0.41	700	5182
2	0	0.45	0.53	0.63	760	5182
3	0	0.36	0.80	0.87	795	5182
4	0	<0.01	<0.01	0.01	750	pure Al.

すなわち、溶湯通過量換算で約100tonまでが顕著である。フィルター使用回数が増加し、溶湯との反応が充分進むとCa溶出量は急激に少なくなる。このことはFig. 5で示したように、実験室規模の再現実験でも確認された。Fig. 5の結果からCa溶出量をフィルター単位重量(1kg)当たりに換算して整理したものをTable 8に示す。5182合金溶湯の場合、Ca溶出量は浸漬時間、保温温度に影響

されるがフィルター単位重量当り 0.3~0.9g/kg-filter である。この値は、フィルター試験片の形状、サイズによっても異なる。当初、フィルター片はさいころ状に切出したものを使用したが、0.1g/kg-filter の小さい値であった。これは、切出しブロックの場合、その内部まで溶湯が浸透せず、外表面層のみで反応が起こるためであった。実際のフィルターの場合には、骨材間隙まで溶湯が充満しており、反応面積が多い。**Fig. 1** の結果から実機における Ca 溶出量を推定すると、フィルター槽の Ca 濃度 100ppm、槽内溶湯重量 1 ton、フィルター総重量 171 kg であるから 0.58g/kg-filter となり、**Table 8** の再現実験結果と同程度の値となった。従って、再現実験に用いたフィルター破碎片サイズ（平均径 4 mm）は妥当なものと考えられる。現在使用されているセラミック・チューブフィルターはフィルター 1 kg当たり 1 g 程度の Ca 溶出があるものと考えて良い。

溶出 Ca によって汚染された溶湯は、鋳造初期段階、すなわち鋳塊底部側に流入することになるが、その影響範囲は **Fig. 2** の鋳造経過時間(鋳造量)と Ca 量の変化から推定すると、フィルター槽容量の約 3 倍までの溶湯量におよぶと考えられる。このことは、熱間圧延時の耳割れが鋳塊底部側に多いという経験事実と関係付けられ、フィルターからの溶出 Ca が耳割れに影響しているものと考えられる。

Na については、工場試験、再現試験のいずれにおいても溶出はなかった。従って、**Fig. 4** に示すような Na に起因する耳割れがあるとすれば、地金中の Na がフィルター内で捕捉、蓄積、濃化したものが流出したものと推察される。

Fig. 5 で示したように、純アルミニウムの場合には、Ca 溶出はなかった。従って、Ca 溶出現象については溶湯中の Mg と Ca を含有する耐火物との反応を考える必要がある。市販セラミック・チューブフィルターは Al₂O₃ 系の骨材とバインダー（製造会社のノウハウと絡み、詳細は不明）から成り、Ca を含有する耐火物構成成分はバインダー中の CaO, CaO·SiO₂ などが考えられる。この構成成分と溶湯との反応により Ca が溶湯中に遊離することになるが、その反応過程は明らかではない。Ca 系酸化物は酸化物中でも最も安定であり、如何なる機構で Ca 溶出が生ずるのか、さらに検討が必要である。

フィルターから遊離した Ca の溶湯中での存在形態として、保温中にバインダー等の結合力が劣化し、CaO などの酸化物粒子として混入したとも考えられる。この場合、熱間圧延時、それらの微小介在物が切欠効果により板耳部の割れを生じさせたとも推察できる。そこで、溶出 Ca が金属 Ca として存在しているのか、微小介在物(酸化物)として存在しているのかを確認するために、次の追加実験を行った。すなわち、Ca 汚染した 5182 合金溶湯 5 kg に Ar-5%Cl₂ 混合ガス及び Ar ガスを吹込んで脱 Ca

Table 9 Removal of Ca by Ar-5%Cl₂ or Ar fluxing gasses in 5182 alloy melt.

(ppm)

Gas	Fluxing time (min)					
	0	1	4	7	10	15
Ar-5%Cl ₂	80	65	59	42	24	10
Ar	92	88	95	—	91	80

(melt weight; 5kg, gas flow rate; 0.6 ℥/min)

実験を行った。**Table 9** に実験結果を示す。Cl₂ ガスを含有する場合は、吹込み時間とともに著しい Ca の減少がみられ、溶湯中の Ca と Cl₂ ガスが反応して除去されたことを示している。これは溶湯処理における脱 Na と同じである²⁾。一方、Ar ガスのみの場合は、Ca 量の減少は殆どみられなかった。もし、微小介在物形態で Ca が存在しておれば、Ar ガスのみでも気泡への吸着、浮上分離により、ある程度の Ca 除去が期待される筈である⁶⁾。従って、フィルターから溶出した Ca は介在物として存在していると考えるよりも、状態図的にも 0.01% の固溶度を有することから、溶湯中では固溶状態で存在していると考えた方が良い。

4.2 热間加工割れについて

热間圧延板に発生した耳割れ部の分析では、**Fig. 4** に示したように Na の他、Ca も検出された。Ca は保持炉内溶湯（**Fig. 2** におけるフィルター入側溶湯）には殆ど含有されないことから、混入源は保温中のフィルターからの溶出によるものと考える。

Ca 添加は再結晶温度の低下⁷⁾、热間加工性改善⁸⁾のためには有益元素として利用することがある。これは、Ca がアルミニウム基質に対する固溶度の少ない金属間化合物 (CaCu₄など) を生成することから、アルミニウム基質が浄化されるためとしている⁹⁾。しかし、Al-Mg 合金に対する Ca 添加の影響に関する報告は殆ど見当らず、有害であるのか、有益であるのか定かではない。本報の工場試験及び再現実験の結果から、微量の Ca の存在は热間加工性に悪影響を及ぼし、Na と同様な有害元素の一つと結論づけられた。

Fig. 9 は、**Fig. 4** で示した Ca が高い試料 I の耳割れ部のマッピングアナライザ分析結果を示す。写真中の逆 V 型黒色部が 1 個の耳割れに相当している。アルミニウム基地中及び耳割れ内のアルミニウム微小片の所々に Ca の存在を示す白色点が観察される。さらに、写真下端に示すピークは耳端部の Ca 線分析結果を表わしているが、3か所で Ca の存在がはっきり確認できる。このように、局所的に Ca が比較的高濃度に存在していることから、金属間化合物を形成しているものと推定されるが、化合物の同定はできなかった。従って、本報の実験範囲内では、Ca が热間加工割れを助長する機構は明確にし得

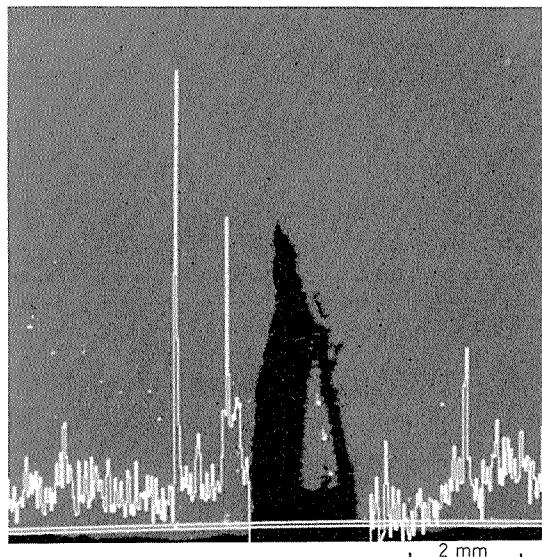


Fig. 9 Analysis result of Ca by Mapping Analyzer in the vicinity of an edge crack in hot rolled 5182 alloy sheet.

なかつた。

一方、熱間加工割れを抑制するには、Na に対しては Bi が有効な他、Pb も同様な効果があることがわかった。ただ、Pb は Na に対してよりも Ca による熱間加工割れに対する効果の方が大きいようである。これに関して、Yukova ら⁹⁾はゾーンマルティングによるアルミニウム精製において、微量 Ca の添加は Pb の除去率を向上させると報告しており、溶湯中の Pb と Ca が金属間化合物を形成し、Pb が分離、固定されるためとしている。また、Hardy¹⁰⁾はスクラップ中の Pb, Bi, Sn 等の除去に Ca 添加が有効と報告している。従って、Ca による熱間加工割れに対し、Pb あるいは Bi が有効であるとすると、溶湯中の Ca が高温でも安定な金属間化合物(例えば、Ca₂Pb)を形成して溶湯中 Ca を無害化するためと考えられる。

6. 結 言

セラミック・チューブフィルターからの Ca 溶出に関して、工場規模の試験によりその実態を把握するとともに、実験室規模の再現実験を行った。さらに、Ca, Na な

どの不純物成分が 5182 合金の熱間加工性に及ぼす影響を調べるため、現場圧延材の耳割れ部調査、熱間鍛造試験、熱間圧延試験を行い、次のような結果を得た。

(1) フィルター浸漬保温中に Ca の著しい溶出があり、フィルター槽内の Ca 量は 5 hr 後には 100 ppm 以上に達した。この溶出現象は新品フィルター使用開始後の初期数チャージ(溶湯処理量換算で約 100 ton)にわたって観察されるが、溶湯処理量の増加によりなくなる。

(2) Ca 溶出は純アルミニウム溶湯では生ぜず、Al-Mg 合金溶湯中の Mg が関与していると考えられた。Ca 溶出量はフィルター単位重量当たり 1 g/kg-filter 程度であり、保温温度の上昇により増加する。

(3) 工場製 5182 合金熱間圧延板の耳割れ部に Ca が検出される場合がある。これらの耳割れは鋳塊底部(鋳造初期)相当側で多く、フィルターからの溶出 Ca が混入源と考えられた。

(4) 実験室規模の熱間加工試験によると、Na, Ca は熱間加工割れを助長し、Bi, Pb はこれを抑制する効果があった。Pb は Ca に起因する割れに対して効果があり、これは高温で安定な金属間化合物を生成するためと考えられた。しかし、Ca による熱間割れ機構については、本報の実験範囲では明らかにし得なかった。

文 献

- 1) C. E. Ransley and D. E. J. Talbot : *J. Inst. Metals*, 88 (1959-60), 150.
- 2) 軽金属学会研究委員会：研究部会報告書、No. 2 (1980).
- 3) D. E. J. Talbot and C. E. Ransley : *Met. Trans.*, 8A (1977), 1149.
- 4) D. G. Goodrich, J. L. Dassel and R. M. Shogren : *Light Metals 1982*, TMS-AIME (1982), 781.
- 5) 高島 章：未公表
- 6) A. G. Szekely : *Met. Trans.*, 7B (1976), 259.
- 7) 前田新平：軽金属，49 (1961), 231.
- 8) 寺井士郎、高島 章：本誌，3 (1962), 253.
- 9) A. I. Yukova and A. I. Belyaev : *Met. Abst.*, 2 (1967), 1284.
- 10) C. Hardy : *Met. Prog.*, 40 (1941), 70.

論 文

時効硬化型アルミニウム合金の粒界破壊と
その防止に関する研究*

宇野照生** 馬場義雄***

Study on Grain Boundary Embrittlement and Its
Prevention in Age-hardenable Aluminium Alloys

by Teruo Uno and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

時効硬化型アルミニウム合金の粒界破壊と その防止に関する研究*

宇野照生** 馬場義雄***

Study on Grain Boundary Embrittlement and Its Prevention in Age-hardenable Aluminium Alloys

by Teruo Uno and Yoshiro Baba

High purity age-hardenable aluminium alloys, such as Al-Zn-Mg, Al-Mg-Si and Al-Cu alloys, often exhibit typical grain boundary embrittlement and low tensile ductility when aged to peak strength level. The influence of cold work and aging on tensile properties and fracture behaviour of age-hardenable aluminium alloys has been investigated to improve the ductility of the alloys. Marked improvement in ductility of coarse grained alloy can be obtained by proper cold work and aging after solution treatment. Besides, fracture mode changes from brittle intergranular fracture to ductile dimple-type transgranular fracture. The cause of marked improvement in ductility is attributed to structural change near grain boundaries, especially prevention of coarse grain boundary precipitates.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg系, Al-Mg-Si系, Al-Cu系アルミニウム合金は時効硬化能が大きく、中強度以上の構造用材料として多数の合金が開発され実用に供されている。これらの合金は、合金組成や時効条件によっては時効硬化状態での伸びが極度に低下し、顕著な粒界破壊を起こすことがよく知られており、実用上問題となる^{1~3)}。

時効硬化型アルミニウム合金の粒界破壊については、合金組成、微量添加元素、熱処理等の観点より多数の研究が行われており^{4~17)}、破壊特性は結晶粒度、粒界無析出帶(PFZ)、粒界析出状態、粒内析出状態等により支配されると考えられている。従って、これらの要因を適切に制御すれば、粒界破壊の防止と伸びの向上が可能になると考えられる。これらの合金の粒界破壊は、Mn, Cr, Zr等の元素を添加して結晶粒を微細化すればある程度防止できるが^{6,7,15,17)}、これらの元素を含まない粗大結晶粒合金の粒界破壊の防止法はまだ確立されていない。

本研究では、結晶粒が粗大で粒界破壊の顕著な高純度の時効硬化型アルミニウム合金の粒界破壊の防止と伸びの向上を、焼入れ後の冷間加工と時効の付与による粒界近傍の組織制御により試みた。

2. 実験方法

供試材はAl-Zn-Mg系、Al-Mg-Si系及びAl-Cu系の各合金系から選定した4種類の合金であり、99.99%の高純度地金を素材として製作した。**Table 1**にその化学成分を示す。これらの鋳塊(厚さ25mm×幅150mm×長さ180mm)を均質化処理(Al-Zn-Mg合金:460°C×24hr, Al-Mg-Si合金:530°C×24hr, Al-Cu合金:500°C×24hr)後に440°Cに加熱して板厚8~4mmに熱間圧延し、50%冷間圧延して4~2mm板とした。この材料を溶体化処理(Al-Zn-Mg合金:460°C×1hr, Al-Mg-Si合金:535°C×3hr, Al-Cu合金:530°C×3hr)後に水焼入れし、焼入れ後直ちに最大50%冷間加工し、Al-Zn-Mg合金は120°C及び150°C、Al-Mg-Si合金は175°C、Al-Cu合金は130°Cで時効した。

上記の処理を行った試料について、引張試験、引張破断直前の試料表面の観察、引張破断面の破面観察、組織

* 日本国金属学会誌, 42(1978), 388; 44(1980), 624; 45(1981), 405. に一部掲載

** 技術研究所金属材料研究部 工学博士

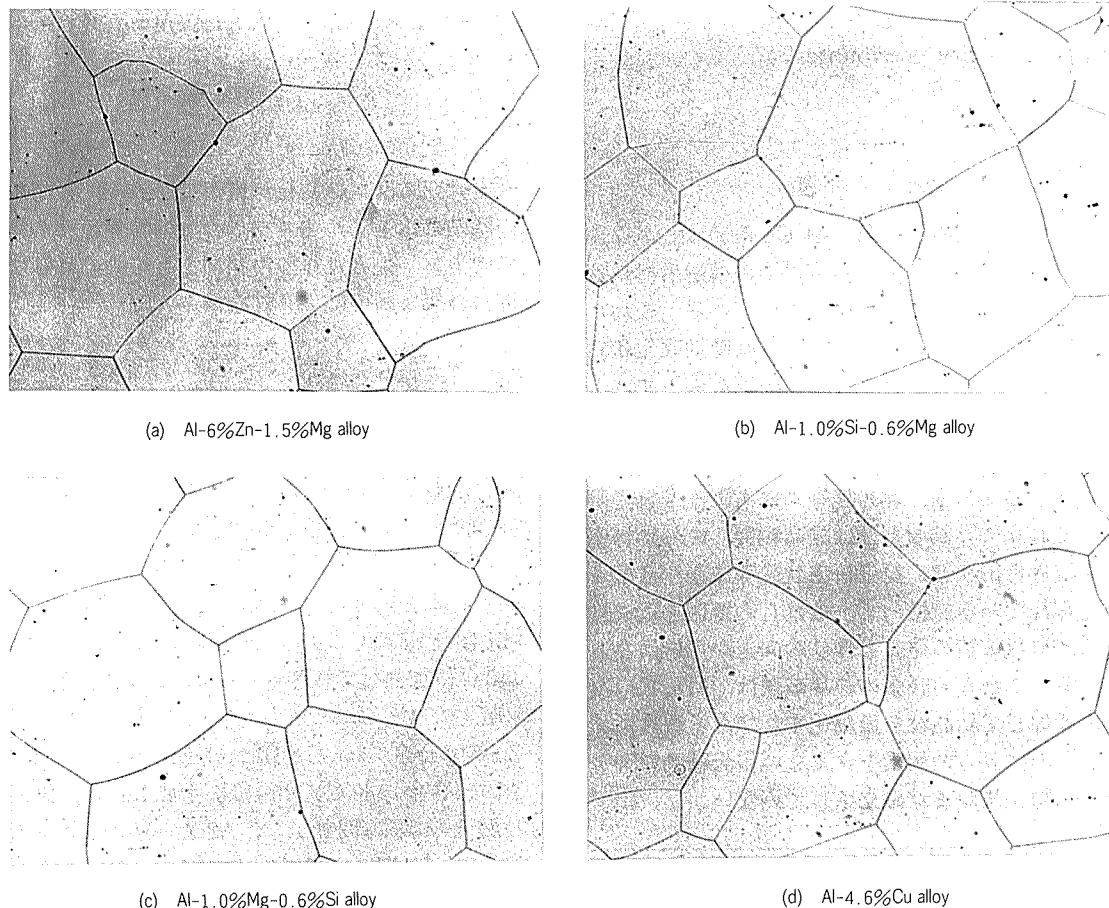
*** 技術研究所副所長 工学博士

Table 1 Chemical composition of test alloys.

Alloy	Chemical composition (wt %)								
	Zn	Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Cr	Ti	Al
Al-6%Zn-1.5%Mg alloy	5.98	1.47	0.003	0.005	0.005	0.001	0.001	0.004	R
Al-1.0%Si-0.6%Mg alloy	0.001	0.60	0.93	0.007	0.009	0.001	<0.001	0.006	R
Al-1.0%Mg-0.6%Si alloy	0.002	0.98	0.52	0.006	0.006	0.002	<0.001	0.005	R
Al-4.6%Cu alloy	0.002	0.002	0.004	4.6	0.006	0.001	0.001	0.003	R

観察等を行い、破壊特性に及ぼす焼入れ後の冷間加工と時効の影響について検討した。引張試験は2mm板（最終厚さ）よりJIS 14B 試験片を板の圧延方向と平行に採取し、 3.3×10^{-3} /sec のひずみ速度で行った。引張破断直前の試料表面の観察は、あらかじめ試料表面を電解研磨した後にインストロン型引張試験機で所定の引張変形を行い、光学顕微鏡観察及びSEM観察により割れの発生と伝播の状況を調べた。

Fig. 1は供試合金の溶体化処理水冷後の光学顕微鏡組織を示したが、結晶粒微細化元素を含まない高純度合金であるため、結晶粒は約400μmと著しく粗大化している。

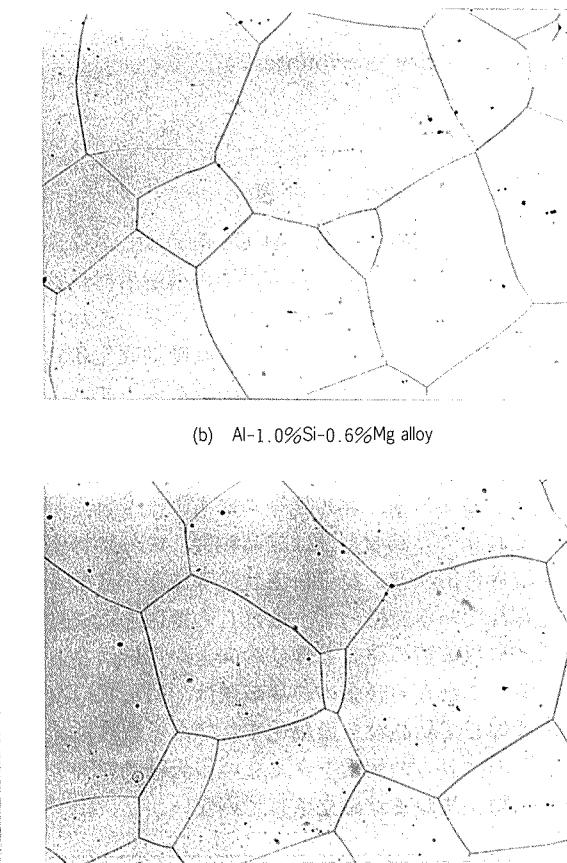
Fig. 1 Microstructures of the test alloys after solution treatment. ($\times 50$)

3. 実験結果

3.1 機械的性質と破壊特性

3.1.1 Al-Zn-Mg合金

Fig. 2は、Al-6%Zn-1.5%Mg合金を焼入れ後直ちに最大50%まで冷間加工し、その後120°Cで時効した場合の時効特性を示す。この合金は結晶粒が粗大なため、未冷間加工材では最高強度域での伸びが約1%にまで低下し、典型的な粒界破壊が起きることが観察された。これに対し、焼入れ後に20%及び50%冷間加工した場合には、未冷間加工材に比べて最高強度域での伸びが著しく増加することが確認された。伸びの増加の傾向は20%冷



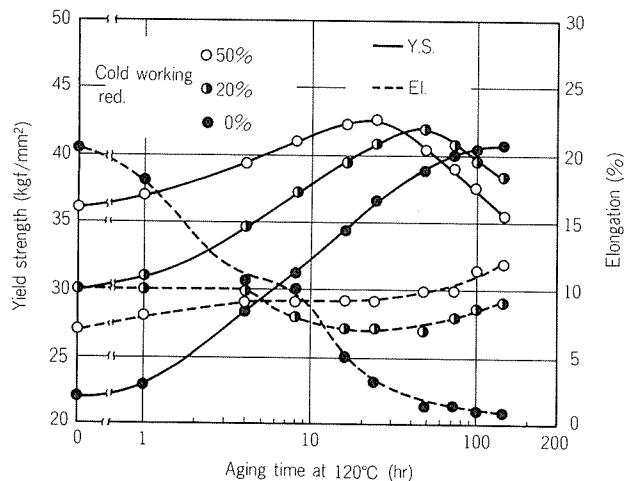
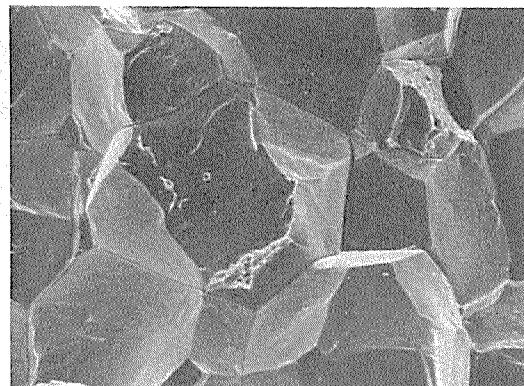


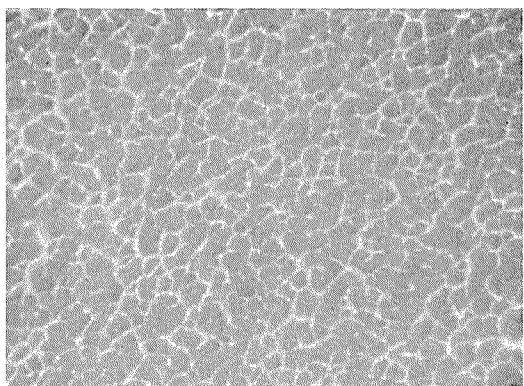
Fig. 2 Effect of cold work and aging on tensile properties of Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched from 460°C, cold-worked and aged at 120°C.

間加工材より50%冷間加工材の方が顕著であり、最高強度域での伸びは前者が7～8%，後者では9～10%である。強度については、焼入れ後の冷間加工度が増加しても最高強度はほとんど変化しない。

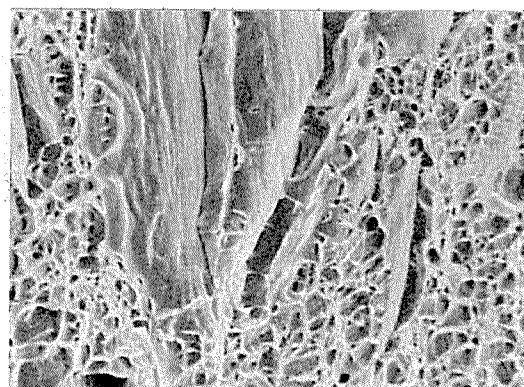
Fig. 3は、Fig. 2に示した120°C時効材の最高強度域



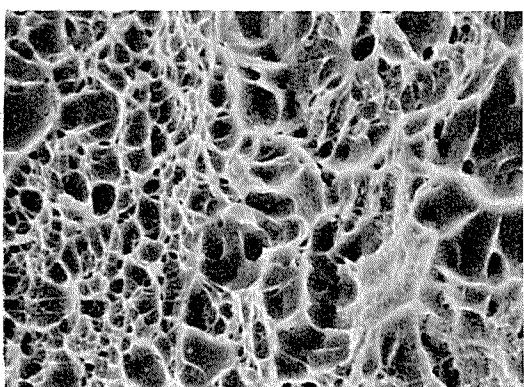
(a) Aged at 120°C for 96 hr ($\times 50$)



(b) Aged at 120°C for 96 hr ($\times 10,000$)



(c) Cold worked by 20% and aged at 120°C for 24 hr. ($\times 300$)



(d) Cold worked by 50% and aged at 120°C for 24 hr. ($\times 500$)

Fig. 3 Scanning electron micrographs of fracture surface in Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched from 460°C, cold-worked and aged at 120°C.

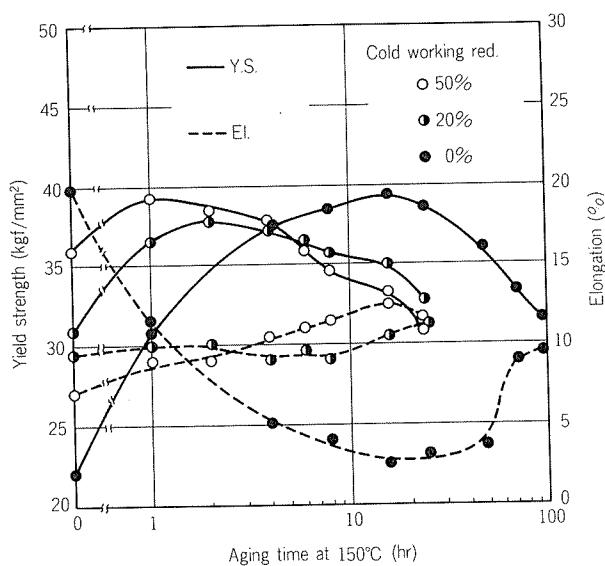


Fig. 4 Effect of cold work and aging on tensile properties of Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched from 460°C, cold-worked and aged at 150°C.

での伸びが著しく高くなることが確認された。引張破断面についても、未冷間加工材では完全な粒界破断面であるが、冷間加工度が増加するに従って破断面に占める粒

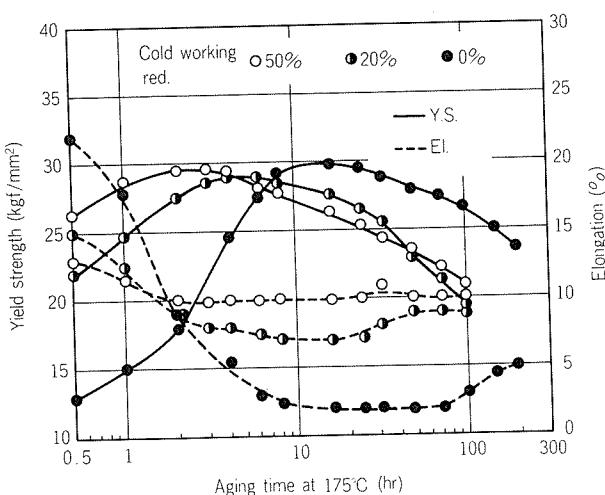
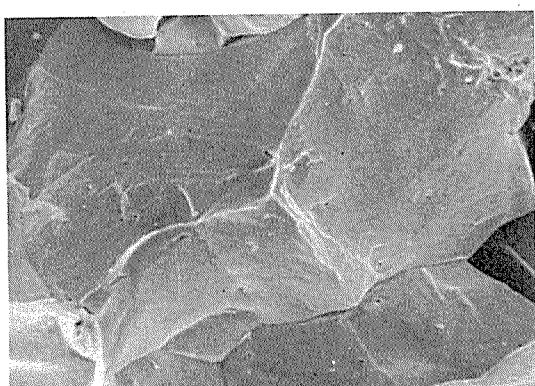


Fig. 5 Effect of cold work and aging on tensile properties of Al-1.0%Si-0.6%Mg alloy quenched from 535°C, cold-worked and aged at 175°C.

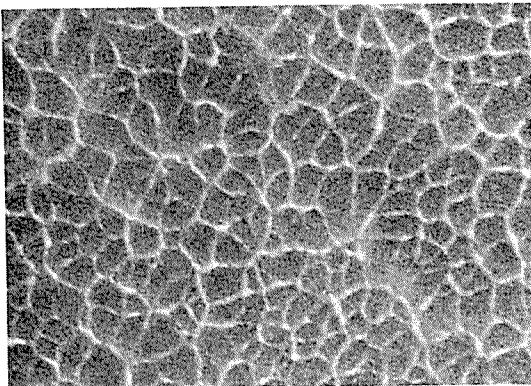
界破断面の割合が減少し、50%冷間加工材では完全な粒内破断面に変化していた。

3.1.2 Al-Mg-Si 系合金

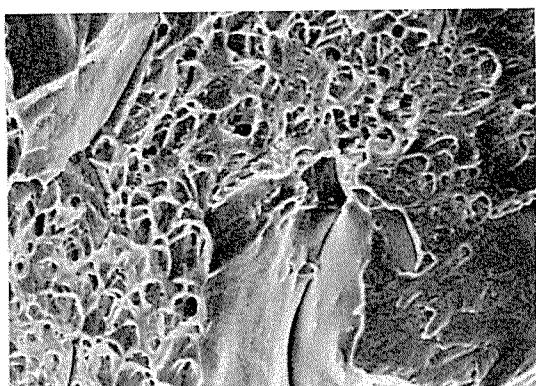
Fig. 5 は、過剰 Si 域の Al-1.0%Si-0.6%Mg 合金を焼入れ後直ちに最大 50%まで冷間加工し、その後 175°C



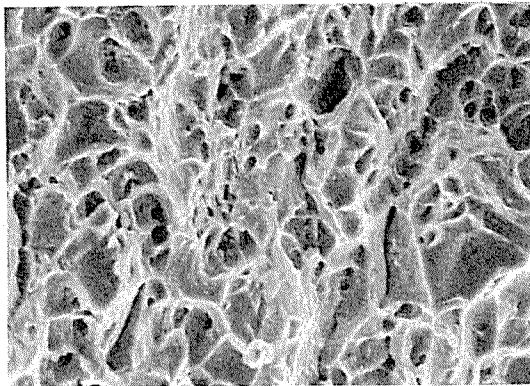
(a) Aged at 175°C for 24 hr. ($\times 100$)



(b) Aged at 175°C for 24 hr. ($\times 10,000$)



(c) Cold worked by 20% and aged at 175°C for 8 hr. ($\times 150$)



(d) Cold worked by 50% and aged at 175°C for 8 hr. ($\times 300$)

Fig. 6 Scanning electron micrographs of fracture surface in Al-1.0%Si-0.6%Mg alloy quenched from 535°C, cold-worked and aged at 175°C.

で時効した場合の時効特性を示す。未冷間加工材では最高強度域における伸びは約2%に低下する。これに対し焼入れ後に20%及び50%冷間加工した場合には、未冷間加工材に比べて最高強度域での伸びが著しく増加する。最高強度域での伸びは前者が7~8%，後者では約10%であり、未冷間加工材の約2%に比べて著しく増加する。強度は焼入れ後の冷間加工度が増加してもほとんど変化しない。

Fig. 6 は、**Fig. 5** に示した175°C 時効材の最高強度域での代表的な引張破断面のSEM写真を示す。未冷間加工材の引張破断面はマイクロ・ディンプルの存在する粒界延性破断面であるが、冷間加工度が増加するに従って破断面に占める粒界破断面の割合が減少し、50%冷間加工材では完全な粒内破断面に変化している。この傾向は**Fig. 3** に示した Al-6%Zn-1.5%Mg 合金とはほぼ同じである。

Fig. 7 は、過剰Mg域の Al-1.0%Mg-0.6%Si 合金を焼入れ後直ちに最大50%まで冷間加工し、その後175°Cで時効した場合の時効特性を示す。最高強度域での伸びは未冷間加工材では約5%であるが、冷間加工材では9~10%に増加する。引張破断面についても、未冷間加工材では粒界破断面であるが、冷間加工材では完全な粒内破断面に変化することが確認された。以上のような傾向は Al-1.0%Si-0.6%Mg 合金と全く同じである。

3.1.3 Al-Cu系合金

Fig. 8 は、Al-4.6%Cu 合金を焼入れ後直ちに最大50%まで冷間加工し、その後130°Cで時効した場合の時効特性を示す。未冷間加工材では最高強度域での伸びは2~3%であるが、冷間加工度が増加するに従って伸びは高くなり、20%冷間加工材では6%，50%冷間加工材では10~11%となる。

Fig. 9 は、**Fig. 8** に示した130°C 時効材の最高強度域

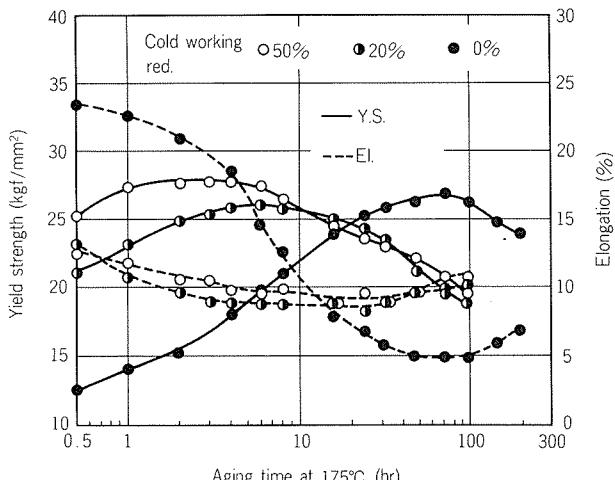


Fig. 7 Effect of cold work and aging on tensile properties of Al-1.0%Mg-0.6%Si alloy quenched from 535°C, cold-worked and aged at 175°C.

での代表的な引張破断面のSEM写真を示す。未冷間加工材の引張破断面はマイクロ・ディンプルの存在する粒界延性破断面であるが、冷間加工度が増加するに従って破断面に占める粒界破断面の割合が減少し、50%冷間加工材では完全な粒内破断面に変化する。このような結果は Al-6%Zn-1.5%Mg 合金や Al-1.0%Si-0.6%Mg 合金とほぼ同じである。

以上のように、焼入れ後に適度な冷間加工と時効を付与することにより、結晶粒の粗大な時効硬化型アルミニウム合金の延性の改良が可能となり、破壊特性も粒界破断型から粒内破断型に変化することが確認された。

3.2 組織観察

以上のような機械的性質や破壊特性的変化の理由について検討するため、破壊初期段階での割れ発生過程や組織を Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を中心に検討した。

3.2.1 破壊初期段階の試料表面観察

Fig. 10 は、Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を焼入れ後に120°Cで96hr時効し、その後0.5%引張変形した試料表面の光学顕微鏡写真を示す。この熱処理条件のもとでは伸びが低く粒界破壊が起こり易いが、粒界割れが明瞭に観察される。また、粒界で止められることなく隣接する粒内まで進んでいるように見えるすべり線が多く存在する。

この試料表面での割れ発生の初期段階について、SEM観察した結果を **Fig. 11** に示す。**Fig. 11(a)**にも見られるように、割れは粒界3重点で引張方向に対し約45°方向に発生し易いことが観察された。以上の結果より、この試料は極めて小さい粒界ひずみによって粒界が剪断破壊することを示している。**Fig. 11(b)** には割れの発生した粒界近傍の拡大写真を示す。すべり線は粒界で止められることなく隣接した粒内まで進んでおり、粒界すべりの傾向も観察された。また、すべり線が粒界にあたる場所でも微小なボイドの発生は観察されなかった。

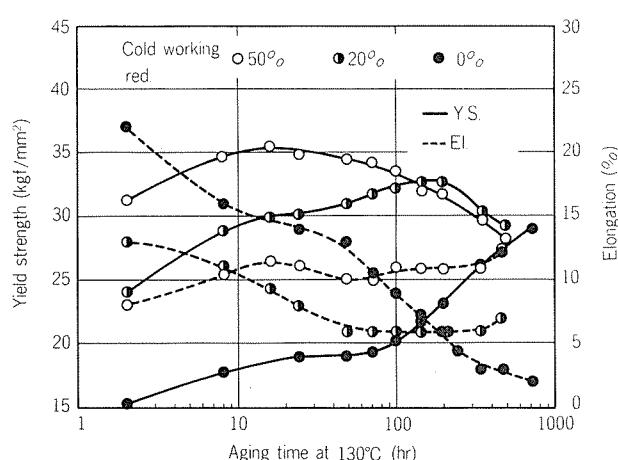


Fig. 8 Effect of cold work and aging on tensile properties of Al-4.6%Cu alloy quenched from 530°C, cold-worked and aged at 130°C.

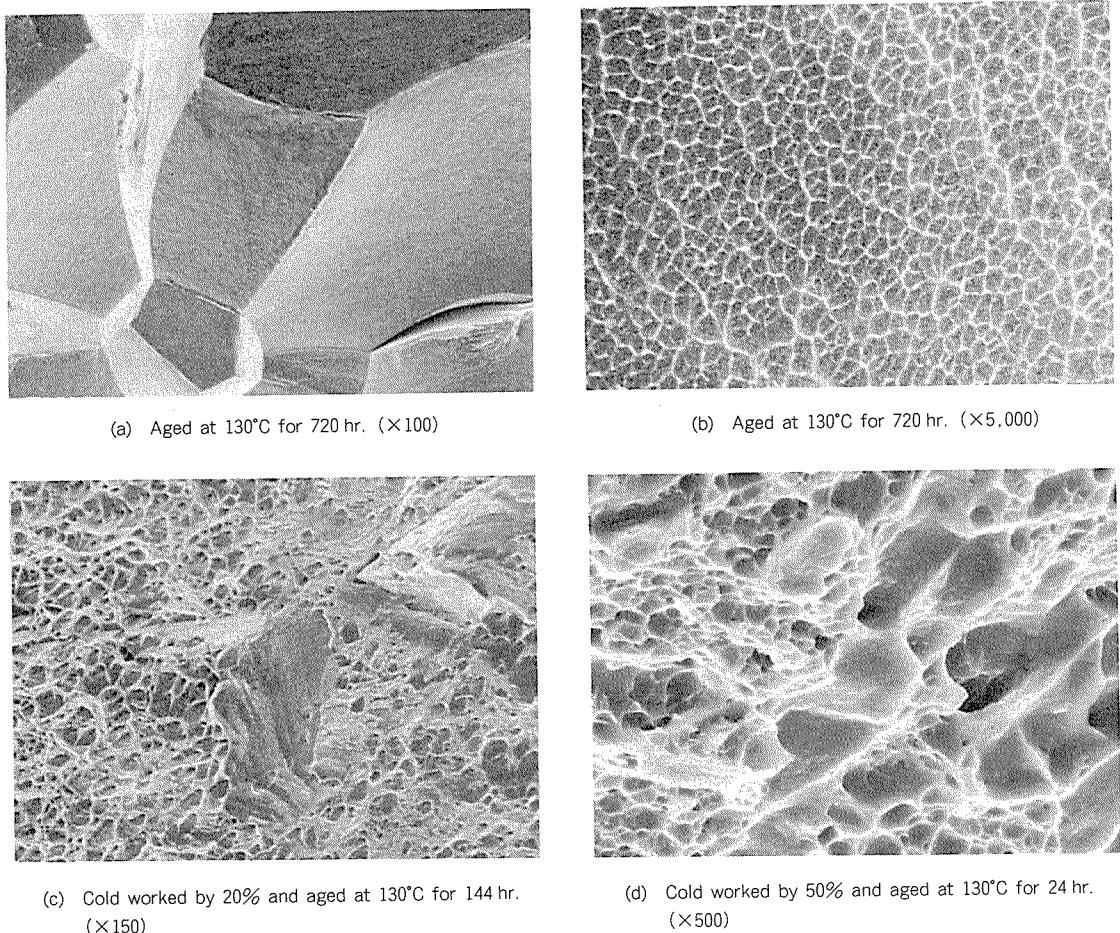


Fig. 9 Scanning electron micrographs of fracture surface in Al-4.6%Cu alloy quenched from 530°C, cold-worked and aged at 130°C.



Fig. 10 Microstructure of Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched from 460°C, aged at 120°C for 24 hr and tensile deformed by 0.5%. (×100)

Fig. 12 は、Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を焼入れ後に 50% 冷間加工し、その後 120°C で 24hr 時効した試料の引張破断直前（7% 引張変形）の試料表面の光学顕微鏡写真を示す。この熱処理条件のもとでは、伸びが高く粒界破壊は起こらないが、割れは粒界に関係なく発生している。

Fig. 10~12 に示した傾向は Al-1.0%Si-0.6%Mg 合金、

Al-1.0%Mg-0.6%Si 合金、Al-4.6%Cu 合金等でも同様に観察された。

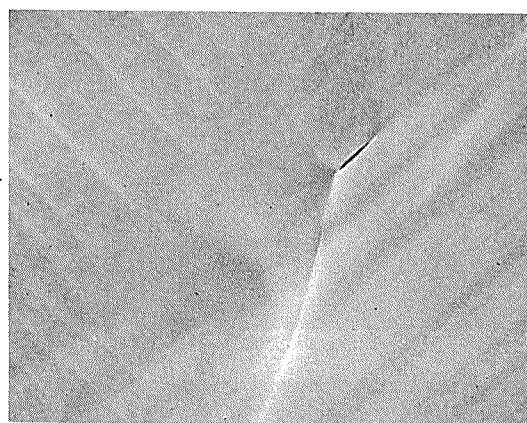
3.2.2 TEM 観察

Fig. 13 は、Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を焼入れ後に 120°C で 96hr 及び 150°C で 16hr 時効した場合の TEM 組織を示す。これらの時効条件のもとでは、顕著な粒界破壊が起きるが、両者共に粒界には顕著な PEZ と粒界析出物が形成され、粒内には微細な η' 相が析出している。

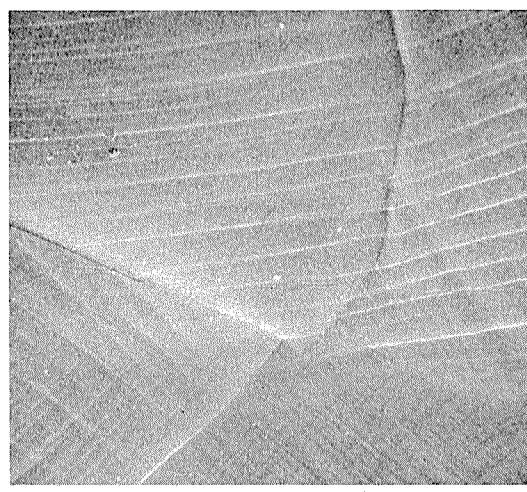
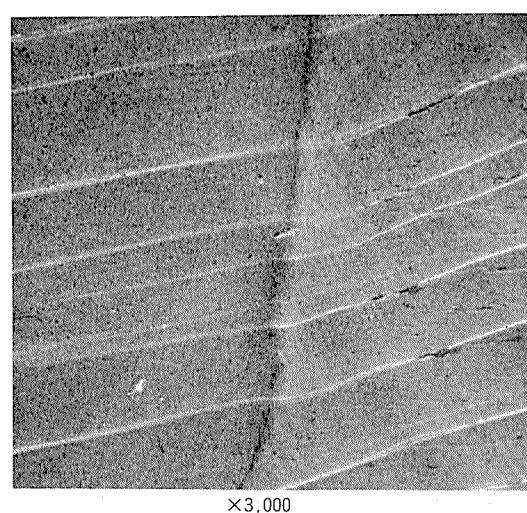
Fig. 14 は、**Fig. 13** に示した時効材を引張破断した場合の破断部近傍の TEM 組織を示したが、顕著な不均一変形帯が観察される。

Fig. 15 は、Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を焼入れ後 20% 及び 50% 冷間加工した場合の TEM 組織を示す。両者共に加工により導入された転位が粒界、粒内の区別なく均一に分布している。

Fig. 16 は、**Fig. 15** に示した冷間加工材を 120°C で 24hr 時効した場合の TEM 組織を示す。両者共に粒界析出物は存在するが、粒径や分布は結晶粒内粒子のそれらと大差なく、顕著な PFZ は観察されない。粒内析出物は **Fig. 13(a)** に示した未冷間加工材に比べて著しく粗大化している。



Strained

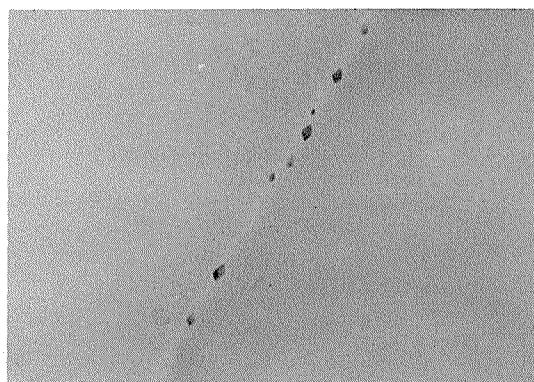
(a) Grain boundary crack ($\times 1,000$) $\times 1,000$  $\times 3,000$

(b) Near the grain boundary crack

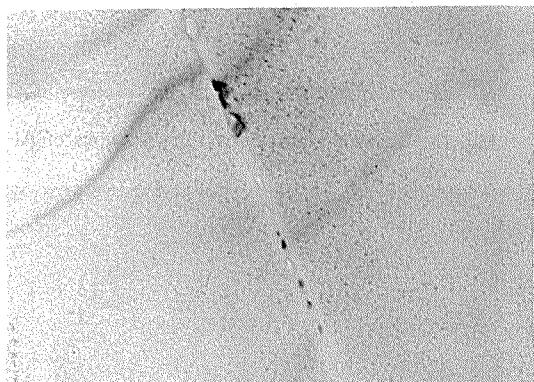
Fig. 11 Scanning electron micrographs of Al-6%Zn-1.5% Mg alloy quenched from 460°C, aged at 120°C for 96 hr and tensile deformed by 0.5%.



Fig. 12 Microstructure of Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched from 460°C, cold-worked by 50%, aged at 120°C for 24hr and tensile deformed by 7%. ($\times 100$)



(a) Aged at 120°C for 96 hr.



(b) Aged at 150°C for 16 hr.

Fig. 13 Transmission electron micrographs of Al-6% Zn-1.5% Mg alloy quenched from 460°C and aged. ($\times 30,000$)

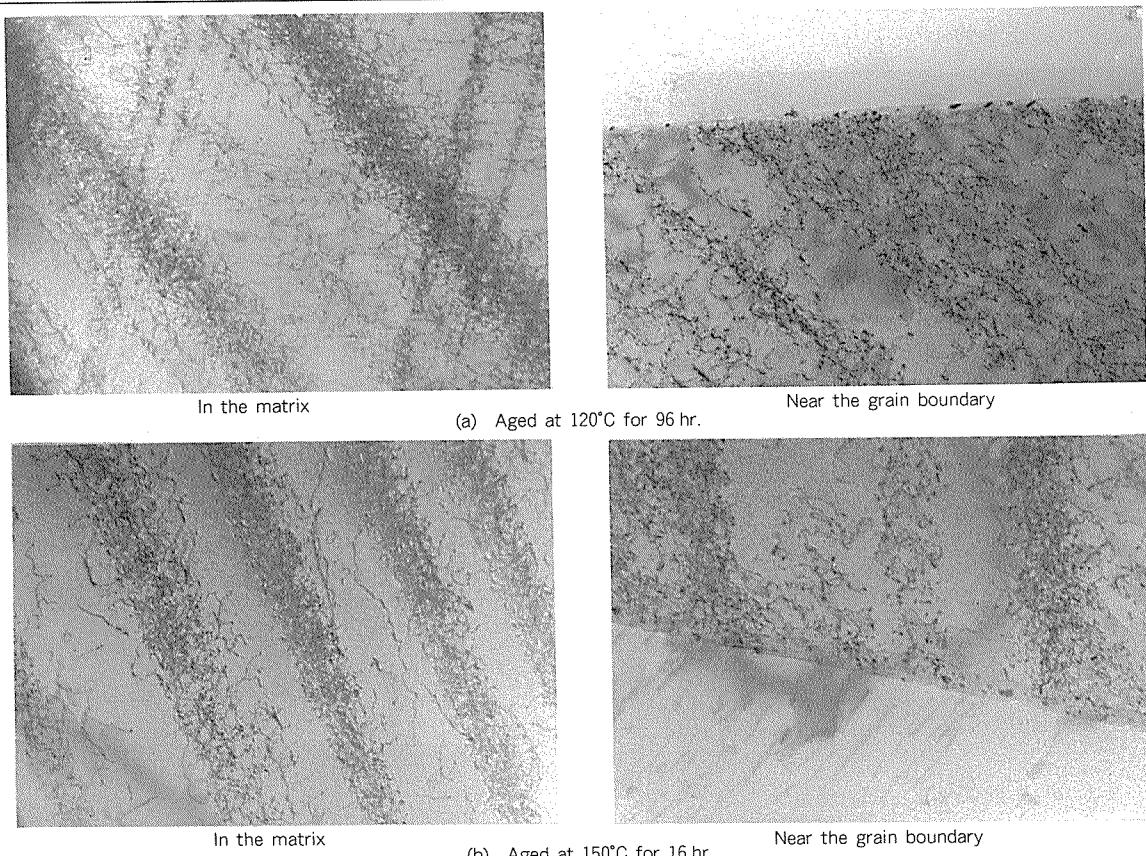


Fig. 14 Transmission electron micrographs of Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched from 460°C, aged and fractured by stretching. ($\times 10,000$)

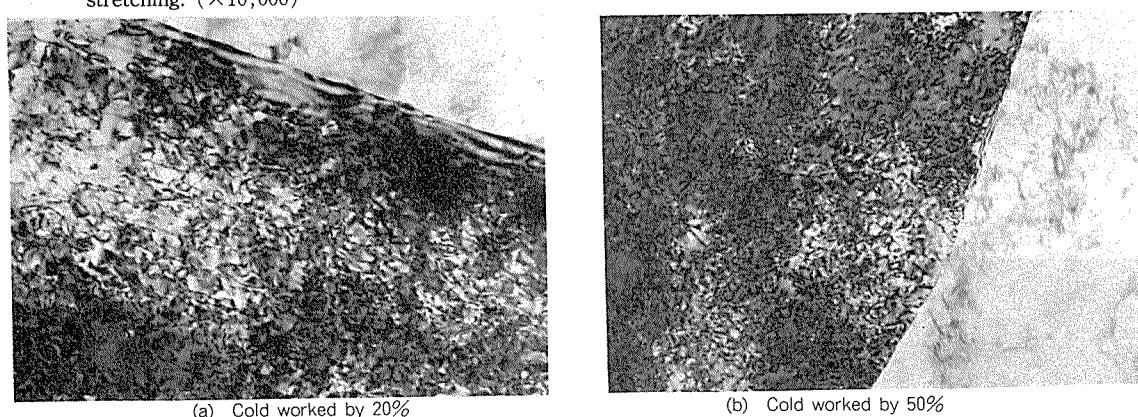


Fig. 15 Transmission electron micrographs of Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched from 460°C and cold worked. ($\times 30,000$)

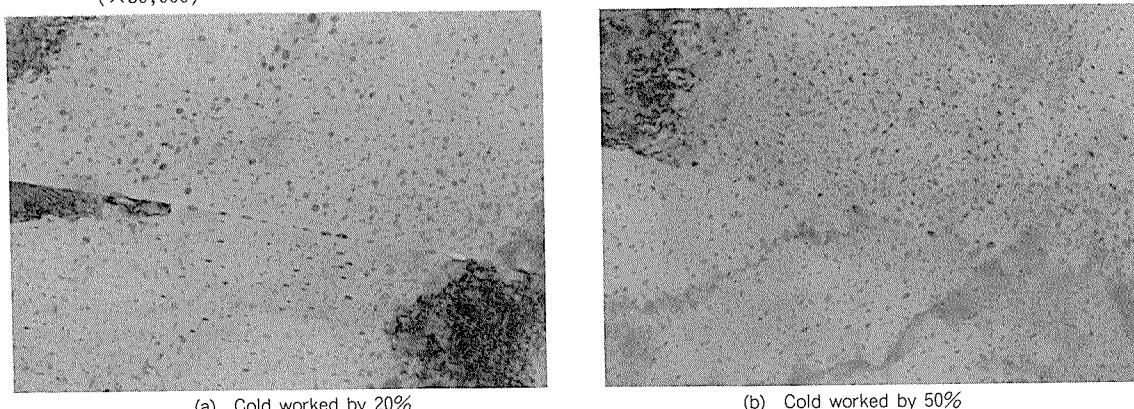


Fig. 16 Transmission electron micrographs of Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched from 460°C, cold worked and aged at 120°C for 24 hr. ($\times 40,000$)

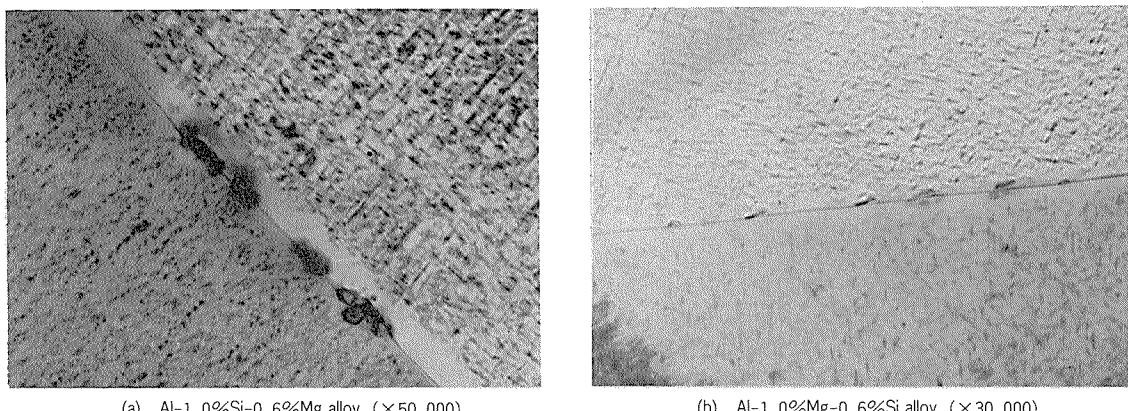


Fig. 17 Transmission electron micrographs of Al-1.0%Si-0.6%Mg alloy and Al-1.0%Mg-0.6%Si alloy quenched from 535°C and aged at 175°C for 24 hr.

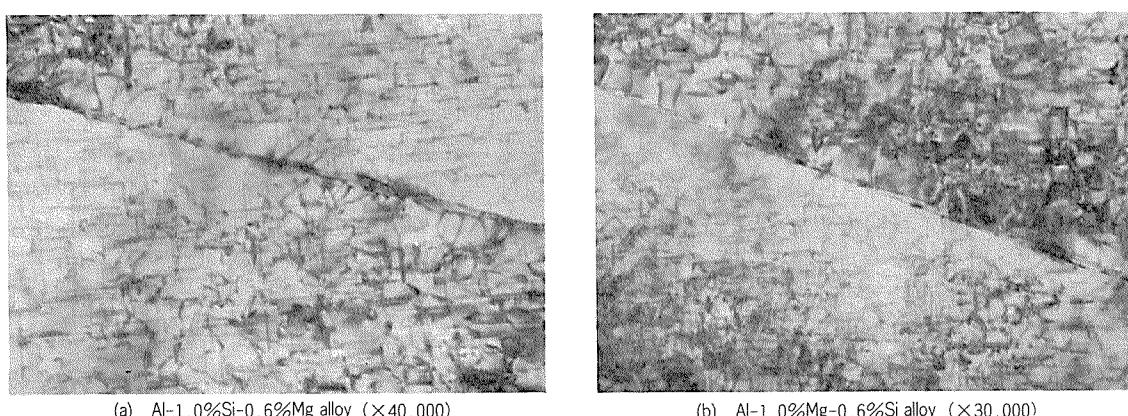


Fig. 18 Transmission electron micrographs of Al-1.0%Si-0.6%Mg and Al-1.0%Mg-0.6%Si alloy quenched from 535°C, cold worked by 50% and aged at 175°C for 8 hr.

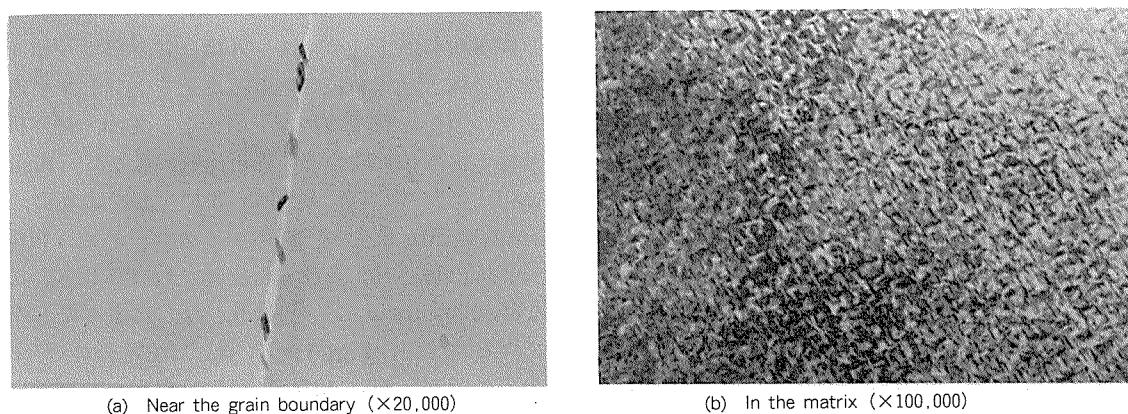


Fig. 19 Transmission electron micrographs of Al-4.6%Cu alloy quenched from 530°C and aged at 130°C for 720 hr.

Fig. 17 は、過剰 Si 域の Al-1.0%Si-0.6%Mg 合金と過剰 Mg 域の Al-1.0%Mg-0.6%Si 合金を焼入れ後に 175°C で 24 hr 時効した場合の TEM 組織を示す。この時効条件のもとでは顕著な粒界破壊が起きるが、両者共に顕著な粒界析出物と PFZ が形成され、粒内には微細な β' 相が析出している。また、粒界析出の傾向は、過剰 Si 域の合金が過剰 Mg 域の合金より顕著であり、粒界に粗大な析出物が存在する。

Fig. 18 は、Al-1.0%Si-0.6%Mg 合金と Al-1.0%Mg

-0.6%Si 合金を焼入れ後直ちに 50% 冷間加工し、その後 175°C で 8 hr 時効した場合の TEM 組織を示す。両者共に顕著な PFZ や粒界析出は観察されず、粒内析出物は未冷間加工材に比べて著しく粗大化している。

Fig. 19 は、Al-4.6%Cu 合金を焼入れ後に 130°C で 720 hr 時効した場合の TEM 組織を示す。この時効条件のもとでは顕著な粒界破壊が生じるが、粗大な粒界析出物と顕著な PFZ が形成され、粒内には微細な θ'' 相が析出している。

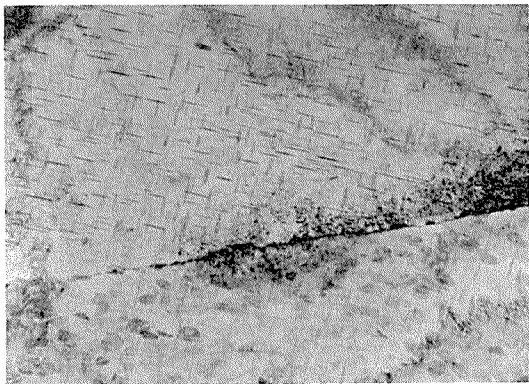


Fig. 20 Transmission electron micrograph of Al-4.6% Cu alloy quenched from 530°C, cold worked by 50% and aged at 130°C for 24 hr. ($\times 30,000$)

Fig. 20 は、Al-4.6%Cu 合金を焼入れ後直ちに 50% 冷間加工し、その後 130°C で 24hr 時効した場合の TEM 組織を示す。この加工熱処理条件のもとでは粒界破壊は起こらないが、Al-Zn-Mg 合金や Al-Mg-Si 合金と同じく、顕著な粒界析出や PFZ は観察されず、粒内析出物は加工を行わない場合に比べて著しく粗大化している。

4. 考 察

以上のように、結晶粒の粗大な時効硬化型合金でも、焼入れ後に適度な冷間加工と時効の付与により粒界破壊の防止が可能となることが分った。以下に従来の研究や組織観察をもとに、破壊特性の変化の理由について考察した。

時効硬化型アルミニウム合金の延性や破壊特性は、結晶粒度、PFZ の幅、粒界析出状態、粒内析出状態等により支配される^{19,20)}。

粒界破壊におよぼす結晶粒度の影響については、最高強度域で時効する場合には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、伸びは著しく低くなる。これに対し、Mn, Cr, Zr 等の元素を添加して結晶粒を微細化すれば粒界破壊は起こり難くなり、伸びは著しく高くなることが知られている。本研究の供試合金では、結晶粒は Fig. 1 に示したように 400 μm 程度に著しく粗大化している。従って、冷間加工と時効による破壊特性の変化には結晶粒度の直接的な影響ではなく、粒界や粒内の析出状態が変化したことによると考えられる。

粒界破壊に及ぼす PFZ の影響については、Al-Zn-Mg 系合金について多くの研究が行われ^{4~9)}、PFZ 内での優先的な塑性変形が粒界破壊の主因であるとする有害説^{4,5,21)}、PFZ は粒界での応力集中を緩和するという有益説^{22,23)}、延性にほとんど影響しないとする無関係説^{8,9)} 等が提案されており、見解は一致していない。

粒界破壊に及ぼす粒界析出物の影響については、粒界

析出が顕著な場合には粒界破壊が起こり易いことが知られている。この理由は、粗大な粒界析出物が存在すると粒界析出物と基地の界面の分離、粒界析出物の破壊等により割れの形成と伝播が起きるためと考えられる。

粒界破壊に及ぼす粒内析出物の影響については、析出物が基地と整合な場合には、運動転位により析出物が剪断され易いため、塑性変形時に不均一変形帯が形成されることが知られており^{24,25)}、この不均一変形帯が粒界にあたる場所では応力集中が大きく、粒界破壊が起こり易くなると考えられる。これに対し、粒内析出物が粗大化した場合には、転位による析出物の剪断が困難となり、顕著な不均一変形帯が形成されないため、粒界破壊は起こり難くなると考えられる。

Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を焼入れ後に 120°C で 96hr 時効した場合には、Fig. 2 に示したように伸びが著しく低くなる。引張破断面は完全な粒界破断面となるが、Fig. 3(b) に示したように高倍率では粒界破断面上にマイクロ・ディンプルが観察された。Al-Zn-Mg 合金の粒界破断面には、このようなマイクロ・ディンプルが観察される例が多いが^{7,18)}、粒界破断面に多数の段が観察される場合もある。前者はディンプル型粒界破壊^{7,20)}、後者はレッジ型粒界破壊^{20,26)} と呼ばれている。レッジ型粒界破壊は、Fig. 14 に示したような不均一変形帯が粒界にあたり、粒界がはく離することにより起きると考えられている。本研究では粒界破断面にレッジは観察されず、ディンプル型粒界破壊により破壊している。そのため、Fig. 14 に示したような不均一変形は粒界破壊の主因と考えられない。

粒界破断面上のディンプルは、粒界破壊がポイドの形成や合体の過程を経て起きることを意味している。ディンプル型粒界破壊のポイドの核としては、粒界析出物と基地の界面の分離^{27,28)}、粒界析出物の破壊²⁷⁾、dislocation wall¹⁴⁾ 等が考えられる。Fig. 3 に示したように、Al-6%Zn-1.5%Mg 合金の一部のマイクロ・ディンプル底には粒界析出物と考えられる析出物が観察される。このような傾向は Unwin ら⁷⁾ や Ryder ら¹⁸⁾ によっても報告されている。また、Fig. 3(b) に示したマイクロ・ディンプルの平均間隔と Fig. 13(a) に示した粗大な粒界析出物の平均間隔はほぼ一致している。

以上の結果から、冷間加工を行わない Al-6%Zn-1.5%Mg 合金では、Fig. 13(a) に示したような粒界析出物を起点としてポイドが発生し、粒界延性破壊が起きたと考えられる。そして、PFZ や不均一変形帯は粒界破壊に対して補助的な役割しか果さないと考えられる。

Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を焼入れ後、冷間加工と時効を付与する場合には、Fig. 2 や Fig. 4 に示したように最高強度域での伸びは大きく、粒界破壊は生じない。この場合には Fig. 12 に示したように、粒界や粒内の区別なく割れ発生の傾向が観察されるが、Fig. 16 に示した

TEM 写真によれば、Fig. 13 に示した未冷間加工材に比べて粗大な粒界析出物と顕著な PFZ の形成が抑制され、粒内析出物は著しく粗大化している。このように、粗大な粒界析出物が存在せず、しかも粒界析出物の粒子寸法も粒内析出物とほぼ同じであるため、粒界析出物界面の分離や析出物の破壊が起こり難くなるため、粒界破壊が防止され延性が改良されたと考えられる。また、PFZ の抑制や粒内析出物の粗大化も、粒界近傍での優先変形や粒内不均一変形を抑制することにより粒界破壊の防止に寄与していると考えられる。

Al-Mg-Si 合金や Al-Cu 合金においても、未冷間加工材では Fig. 17 や Fig. 19 に示したように顕著な粒界析出物と PFZ が形成されるが、冷間加工材では Fig. 18 や Fig. 20 に示したように顕著な粒界析出物と PFZ は形成されず、粒内析出物は著しく粗大化している。これらの合金でも、焼入れ後の冷間加工と時効により粒界破壊が起こり難くなり延性が向上するが、Al-6%Zn-1.5%Mg 合金と同じく、顕著な粒界析出の抑制が粒界破壊防止の主因と考えられる。

次に焼入れ後の冷間加工と時効により粒界破壊の起こり難い組織の得られた理由について考える。

Al-Zn-Mg 合金の時効析出過程は、過飽和固溶体→GP 帯→中間相 η' →平衡相 η であることが知られている^{29~31)}。中間相 η' は粒内に均一析出するよりも転位、空孔集合体等を核として優先析出し、平衡相 η は粒界に析出することが知られている^{29~31)}。Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を焼入れ後に冷間加工する場合には、Fig. 15 に示したように高密度の転位が存在する。そのため、焼入れ後に冷間加工と時効を付与する場合には、粒内に析出する中間相 η' が転位上に優先析出し、Fig. 16 に示したように著しく粗大化したと考えられる。

粒界析出物については、未冷間加工材では平衡相 η の核形成場所となりうる領域は粒界のみであるため、粒界には粒内より著しく粗大な粒界析出物が形成される。これに対し、焼入れ後に冷間加工する場合には、Fig. 15 に示したように粒界や粒内の区別なく高密度の転位が導入され、中間相や平衡相の核形成場所となりうる格子ひずみの大きい領域が全面に存在する。そのため、粒界や粒内の区別なく粗大な析出物が析出したと考えられる。

PFZ については、焼入れ後に冷間加工と時効を付与する場合には、粒界や粒内の区別なく導入された転位や空孔が粒界近傍での析出物の核形成場所となるため、PFZ の形成が抑制されたと考えられる。このような傾向は Al-Si 合金³²⁾や Al-Ag 合金³³⁾でも報告されている。

Al-Mg-Si 合金や Al-Cu 合金についても、その中間相は粒内に均一析出するよりは転位や空孔集合体に優先析出しやすく、平衡相は粒界に析出することが知られており、これらの傾向は Al-Zn-Mg 合金と同じである。従って、Al-Mg-Si 合金や Al-Cu 合金の冷間加工と時効による組

織変化は Al-Zn-Mg 合金と同様に説明される。

強度については、冷間加工材の強度が未冷間加工材に比べてそれほど増加しないのは以下のように説明される。焼入れ後に冷間加工と時効を付与した場合の強度は加工硬化と時効硬化の複合強化によると考えられる。Al-6%Zn-1.5%Mg 合金では、Fig. 13 と Fig. 16 の比較から明らかなように、冷間加工材は未冷間加工材に比べて析出物が粗大化している。そのため、冷間加工材では時効硬化の寄与が小さくなり、未冷間加工材に比べてそれほど強度が増加しないと考えられる。

5. 総 括

Al-Zn-Mg, Al-Mg-Si, Al-Cu 等の高純度の時効硬化型アルミニウム合金の粒界破壊の防止と延性の向上対策について検討し以下の結果を得た。

- (1) Al-6%Zn-1.5%Mg, Al-1.0%Si-0.6%Mg, Al-1.0%Mg-0.6%Si, Al-4.6%Cu 等の高純度の時効硬化型アルミニウム合金は、結晶粒が大きいため、最高強度域に時効すると顕著な粒界破壊を起こし伸びが著しく低下する。
- (2) 上記のような伸びの低い粗大結晶粒合金でも、焼入れ後に適度な冷間加工と時効を付与することにより伸びが著しく増加し、破壊特性も粒界破断型から粒内破断型に変化することが確認された。
- (3) 烧入れ後の冷間加工と時効により伸びの増加と粒界破壊の防止が可能となるのは、粒界近傍の組織変化、特に顕著な粒界析出が抑制されたためと考えられる。

文 献

- 1) 宇野照生, 馬場義雄: 軽金属, 29 (1979), 360.
- 2) 馬場義雄, 吉田英雄: 軽金属, 31 (1981), 20.
- 3) D. S. Thompson : Met. Trans., 6A (1975), 671.
- 4) G. Thomas and J. Nutting : J. Inst. Metals, 88(1959-60), 81.
- 5) P. C. Varley, M. K. B. Day and A. Sendorek : J. Inst. Metals, 87 (1957-58), 37.
- 6) Y. Baba : Trans. JIM, 11 (1970), 404.
- 7) P. C. T. Unwin and G. C. Smith : J. Inst. Metals, 97 (1969), 299.
- 8) A. J. Cornish and M. K. B. Day : J. Inst. Metals, 99 (1971), 377.
- 9) S. P. Lynch : Met. Sci. J., 7 (1973), 93.
- 10) T. Kawabata and O. Izumi : Acta Met., 24 (1976), 817.
- 11) I. R. Harris and P. C. Varley : J. Inst. Metals, 82(1953-54), 379.
- 12) J. Aucote and P. W. Evans : Met. Sci., 12 (1978), 57.
- 13) P. Schwellinger : Aluminium, 55 (1976), 136.
- 14) P. Schwellinger : Z. Metallk., 71 (1980), 520.
- 15) J. M. Dowling and J. W. Martin : Acta Met., 24 (1976), 1147.

- 16) K. Welpmann, G. Lütjering und W. Bunk : Aluminium, 50 (1974), 263.
- 17) G. C. Garrett and J. F. Knott : Met. Trans., 9A (1978), 1187.
- 18) D. A. Ryder and A. C. Smale : *Fracture of solids*, Interscience Publication, (1962), 237.
- 19) 馬場義雄, 吉田英雄: 日本金属学会会報, 22 (1983), 115.
- 20) 川畠 武: 軽金属, 33 (1983), 38.
- 21) A. J. Sedriks, P. W. Slattery and E. N. Pugh : Trans. ASM, 62 (1969), 815.
- 22) R. Ryum : Acta Met., 16 (1967), 327.
- 23) R. Ryum, B. Haegland and T. Lindveit : Z. Metallk., 58 (1967), 28.
- 24) E. Hornbogen : Z. Metallk., 58 (1967), 28.
- 25) W. Gruhl and H. Cordier : Aluminium, 44 (1968), 403.
- 26) N. Ryum and K. Baardseth : J. Inst. Metals, 96(1968), 92.
- 27) G. M. Ludtka and D. E. Laughlin : Met. Trans., 12A (1981), 2083.
- 28) T. Kawabata and O. Izumi : Acta Met., 29 (1981), 299.
- 29) 鈴木 寿, 管野幹宏: 軽金属, 31 (1981), 277.
- 30) A. Kelly and P. B. Nicholson : *Progress in Material Science*, Vol 10, Pergman Press, London, (1963).
- 31) 幸田成康: 合金の析出, 丸善, (1972), 95.
- 32) H. S. Rosenbaum and D. Turnbull : Acta Met., 7 (1959), 664.
- 33) B. S. Subramanya : J. Inst. Metals, 96 (1968), 228.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-377)

論 文

Al-Si系粉末合金の特性に及ぼすSi量の影響*

佐野秀男*** 渋江和久**
山内重徳**** 犬丸晋***

Effects of Si Content on the Properties of
P/M Al-Si Binary Alloys.

by Hideo Sano, Kazuhisa Shibue, Shigenori Yamauchi
and Susumu Inumaru

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論 文

Al-Si系粉末合金の特性に及ぼすSi量の影響*

佐野秀男*** 渋江和久**
山内重徳**** 犬丸晋***

Effects of Si Content on the Properties of P/M Al-Si Binary Alloys.

by Hideo Sano, Kazuhisa Shibue, Shigenori Yamauchi
and Susumu Inumaru

Recently, P/M Al-Si alloys have been being developed for wear resistant applications by rapid solidification processing. However, the systematic studies on effects of Si content have hardly been known. In the present work, effects of Si content on the properties of the extruded P/M Al-Si binary alloys have been investigated in comparison with I/M alloys.

Results obtained were as follows;

- (1) Yield strength and tensile strength increased with the Si content. It was considered that strengthening effect of this alloy might be mainly attributed to grain refining by the addition of Si.
- (2) Strength of P/M alloy increased with the Si content, but strength of I/M casting and extrusion decreased beyond 20%. As a result, strength of P/M alloy was superior to that of casting beyond 20% of Si content.
- (3) Wear resistance increased with the Si content.
- (4) Coefficient of thermal expansion decreased linearly with the Si content.

Above results showed that advantage of P/M alloy was remarkably exhibited beyond 20% of Si content.

1. 緒 言

アルミニウムにSiを添加すると、耐摩耗性が向上し線膨張係数が小さくなる。しかしながら、溶解鋳造法による過共晶Al-Si合金は大きな初晶Si粒子を有するため、熱間加工性や切削性が劣るのでSi添加量に制約が生じている。これに対し急冷凝固法を用いた粉末冶金合金の場合、初晶Si粒子が微細に分散するため熱間加工が容易になり切削性も良好となる。

Al-Si系合金に関しては、ガスアトマイズ粉末^{1,2,3)}、あるいは回転水噴霧粉末^{4,5)}を熱間押出し、その機械的性質を調査した報告がなされている。しかし、本系合金の

機械的性質、耐摩耗性、線膨張係数等の諸性質に及ぼすSi添加量の影響について系統的に調べた報告は見受けられない。

本報は、耐摩耗性粉末合金として最適なSi添加量を求めるために、Al-Si二元系粉末合金の機械的性質、耐摩耗性、線膨張係数に及ぼすSi量の影響を検討した。また、比較のため、鋳造材及び鋳造押出材についても検討した。

2. 実 験 方 法

Al-Si二元合金について、Si量を5%から30%まで5%ごとに変えた粉末を、アルゴンガスアトマイズ法により製造して実験に供した。

この粉末を粒径105μm以下と105~297μmとに振動式ふるい器で分級し、一軸圧縮により外径63mm、高さ130mmの圧縮体を作成した。圧縮密度は形状保持性及び圧縮

* 軽金属学会第67回秋期大会(昭和59年11月、於・東京)にて発表

** 技術研究所金属材料研究部

*** 技術研究所開発室

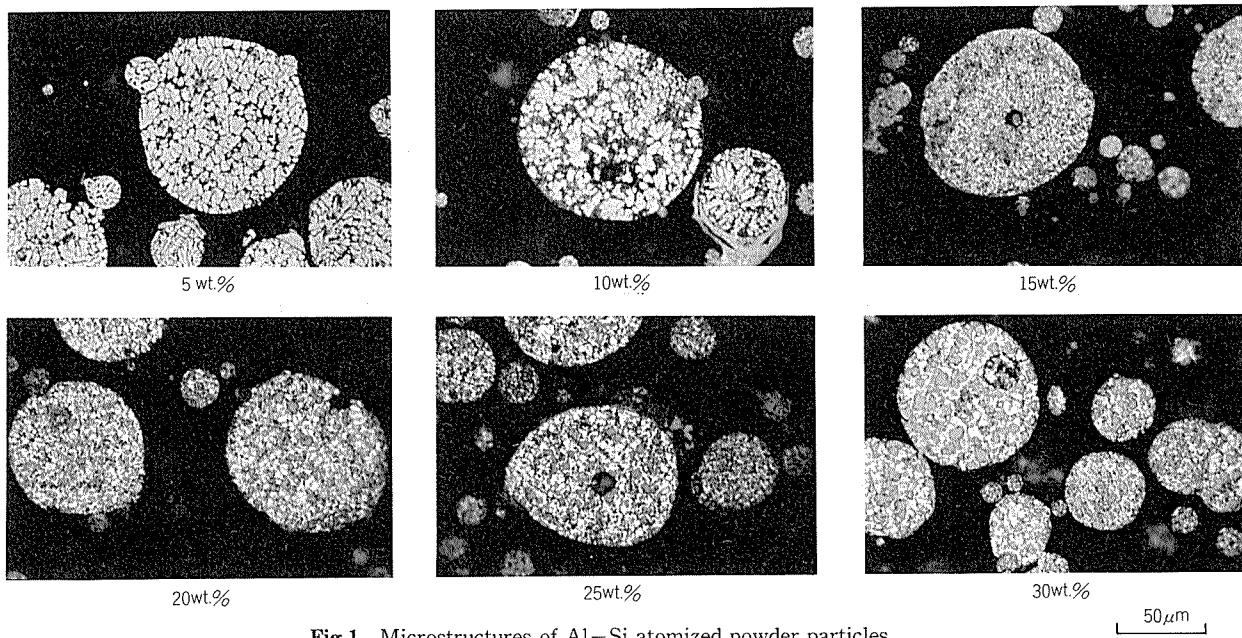


Fig.1 Microstructures of Al-Si atomized powder particles.
($<105\mu\text{m}$)

力を考慮して75%とした。この圧縮体を肉厚2mmのアルミニウム円筒容器に装入し、加熱しながら容器内を真空脱気した。真空脱気は昇温と共に開始し、400°Cに到達後1hr行った。その時の真空度は $1\times 10^{-5}\text{mmHg}$ 以下であった。この後400°Cにて熱間押出を行い、厚さ8mm、幅30mmの押出材（押出比15）を得、実験に供した。

一方、铸造材はAl-5～30%Si合金をホットトップ铸造法により製造した。直径68mmの铸造棒、並びにそれをさらに、粉末材と同様の热間押出を行ったものも実験に供した。なお铸造に際しては、りんを500ppm添加し、初晶Si粒子を微細化した。以下、粉末法による押出材を粉末押出材、铸造棒を铸造材、铸造法による押出材を铸造押出材と呼ぶこととした。

粉末については、粉末形状、金属组织を観察し、粒度分布、ビッカース硬さを測定した。また、粉末押出材、铸造材及び铸造押出材については、引張性質、ビッカース硬さ、耐摩耗性（大越式摩耗試験）、線膨張係数を測定し、金属组织を観察した。

3. 実験結果

3.1 粉末の特性

3.1.1 粉末の形状と粒径

粉末の形状はほぼ球形であり、その平均粒径（積算重量分率が50%のときの粒径）はSi添加量に依存せず、100～150μmであった。

3.1.2 金属組織

Fig.1に粉末の金属組織を示した。Si添加量5並びに10%ではセル状組織が見られ、初晶Si粒子は認められなかった。Si添加量15%以上では初晶Si粒子が認められた。

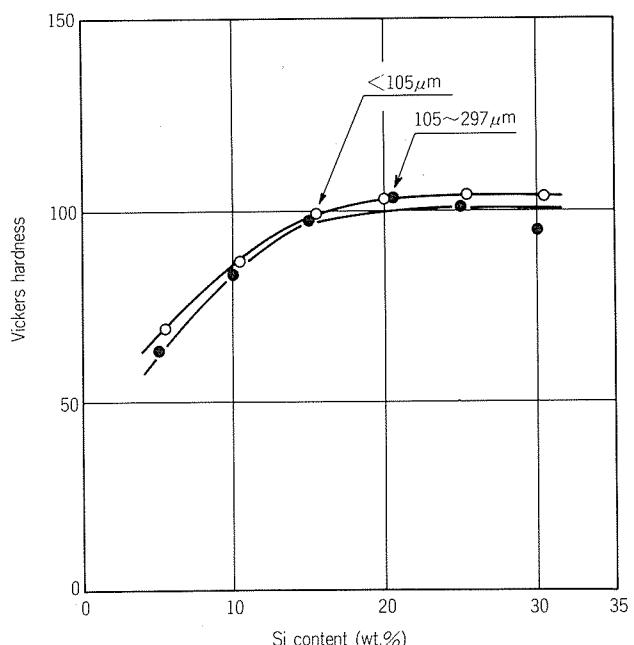


Fig.2 Effect of Si content on the Vickers hardness of Al-Si powder particles.

同程度の粉末粒径の場合はSi添加量が多いほど、また同じSi添加量の場合には粉末粒径が大きいほど、いずれも初晶Si粒子が大きかった。

3.1.3 硬さ

Fig.2にSi添加量とビッカース硬さの関係を示した。粉末の硬さはSi量とともに上昇するが、Si量20%以上ではほぼ一定となった。また、硬さは粉末粒径が小さいほどやや高い傾向をもっていた。

3.2 押出材の特性

3.2.1 引張性質及び硬さ

Fig.3 に Si 添加量と粉末押出材の引張性質の関係を、また **Fig.4** に Si 添加量とビッカース硬さの関係をそれぞれ示した。

引張強さ、耐力、及び硬さは Si 添加量とともに向上したが、伸びは減少した。粉末粒径が小さい方が引張強さ、耐力及び硬さがわずかに高いが、伸びには粒径の影響がほとんど現われなかった。

また、粉末押出材の硬さは **Fig.2** における粉末の値よりも低くなっていた。

Fig.5 に铸造材及び铸造押出材について Si 添加量と引張性質の関係を示した。铸造材の引張強さは Si 15% 以上では Si 量とともに低下したが、耐力は Si 添加量に依存せずほぼ一定であった。伸びは直線的に低下し、Si 30% で 0% であった。铸造押出材においても、铸造材と同様の傾向が見られた。Si 25% 以下の場合、铸造材の強度は押出により低下し、伸びは増大していた。

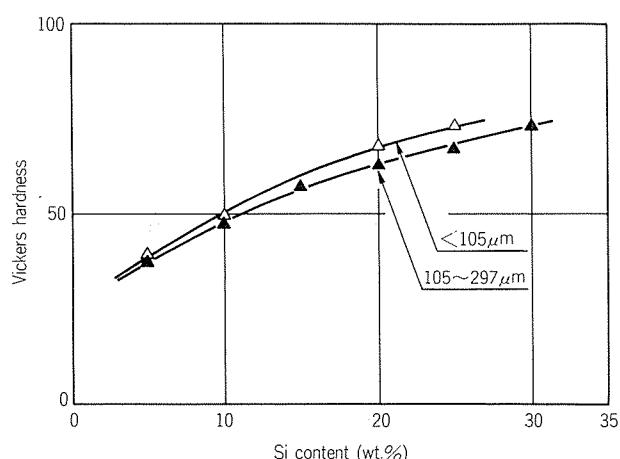


Fig.4 Effect of Si content on the Vickers hardness of P/M Al-Si alloys.

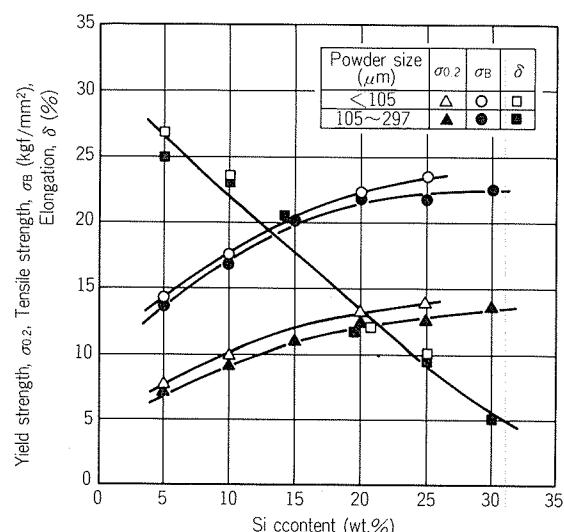


Fig.3 Effect of Si content on the mechanical properties of P/M Al-Si alloys.

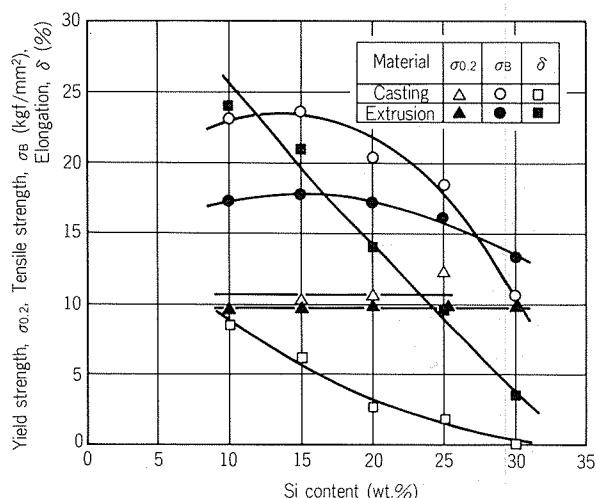


Fig.5 Effect of Si content on the mechanical properties of I/M Al-Si alloys.

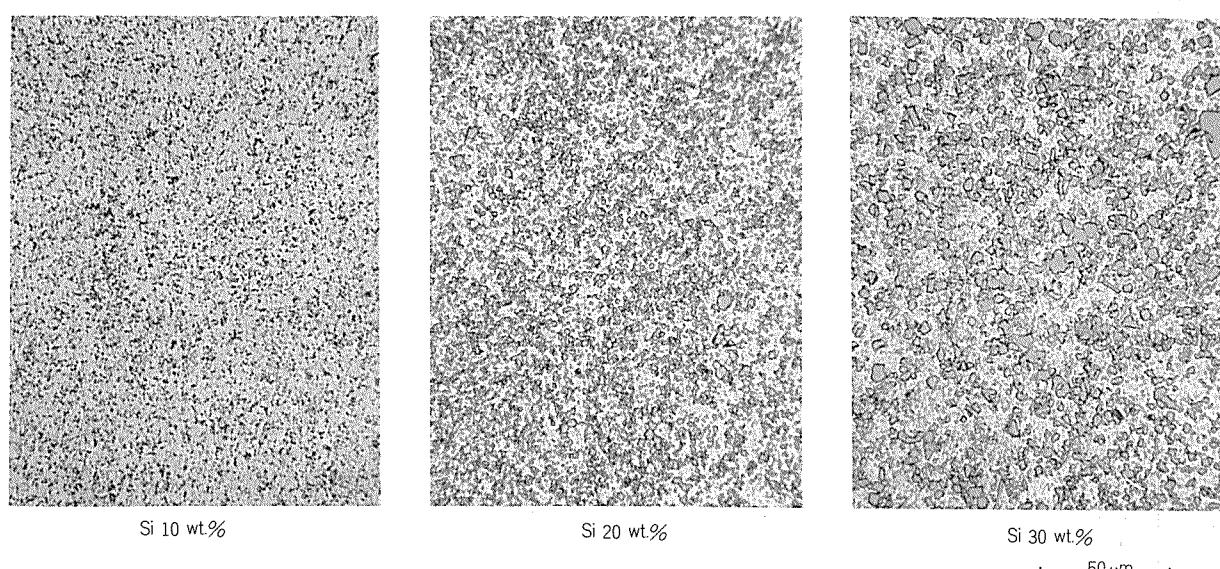


Fig.6 Microstructures of P/M Al-Si alloys.

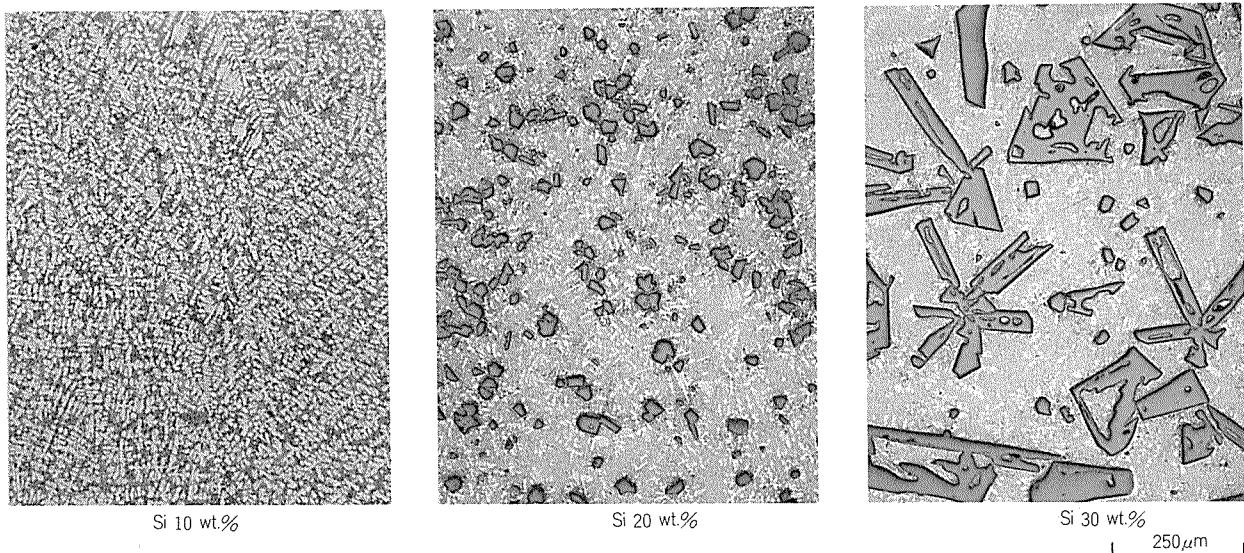


Fig.7 Microstructures of Al-Si castings.

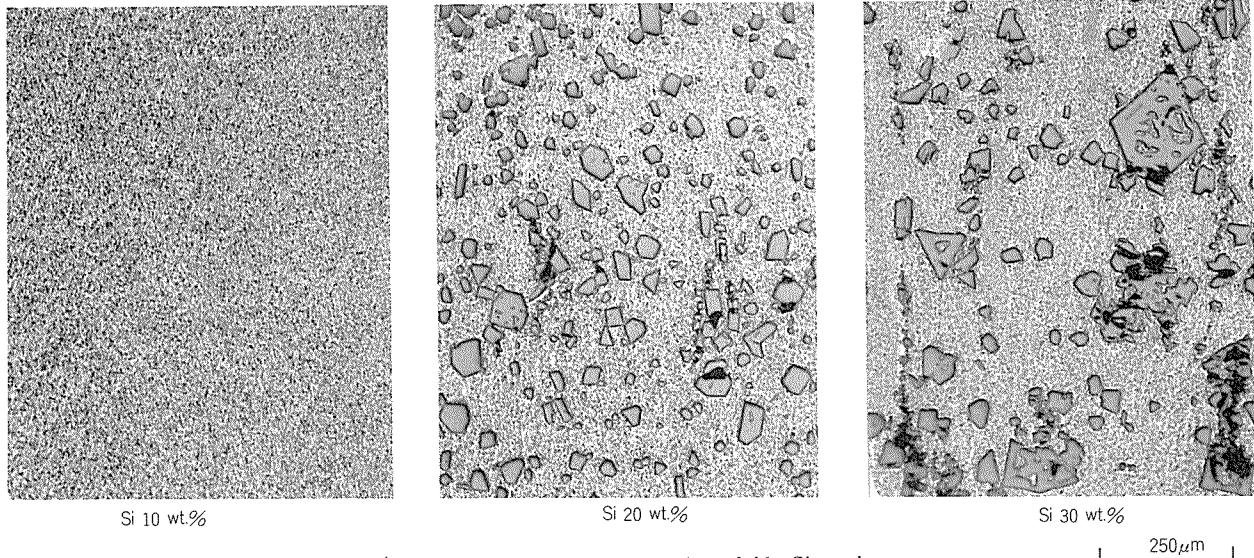


Fig.8 Microstructures of extrusion of Al-Si castings.

3.2.2 金属組織

Fig.6に粉末押出材の金属組織を示した。Si添加量の増加に伴い、初晶Si粒子は大きく、かつ、多くなった。Si添加量30%の場合、初晶Si粒子径は最大18μm、平均2.9μmであった。また、同じSi添加量の場合、粉末粒径の大きい方が小さいものより初晶Si粒子径は大きかった。粉末中の共晶組織は押出によりこわされ、Si粒子の分布は比較的均一になっていた。押出材の初晶Si粒子径は粉末のものとほぼ同等であり、押出加工時に初晶Si粒子径が変化することはないと見られた。

Fig.7に鋳造材のミクロ組織を示した。Si添加量10%の場合、 α 相と $\alpha+Si$ の共晶組織が観察された。本報の鋳造材は直径68mmの細棒であり、大型鋳塊と比較して冷却速度が速いため、共晶組織は比較的微細であった。Si添加量15%の場合には粗大な初晶Si粒子がみられた。Si添加量が増加すると、初晶Si粒子は大きくなり、Si添加量20%で最大96μm、平均26μm、Si添加量30%で最大146

μm、平均32μmであった。

Fig.8に鋳造押出材のミクロ組織を示した。Si添加量10%の場合、鋳造材で観察された α 相及び微細な共晶組織はこわされ、Si粒子が全面に分布していた。Si添加量15%以上の場合には、大きな初晶Si粒子が割れたり、母材から剝離したりしているのが観察された。また、この場合も共晶組織はこわされ、Si粒子の分布は均一になっていた。

3.2.3 耐摩耗性

Fig.9に粉末押出材、鋳造材及び鋳造押出材の摩耗試験結果を示した。粉末押出材及び鋳造押出材の比摩耗量はSi添加量が増加すると減少したが、鋳造材の比摩耗量はSi添加量に影響されず、ほぼ一定であった。粉末押出材と鋳造押出材の耐摩耗性を比較すると、各摩擦速度において、両者はほぼ同等であった。鋳造材と鋳造押出材の耐摩耗性を比較すると、Si添加量の少い範囲では鋳造材が優れたが、Si量の多い範囲では両者の差は小さくなつ

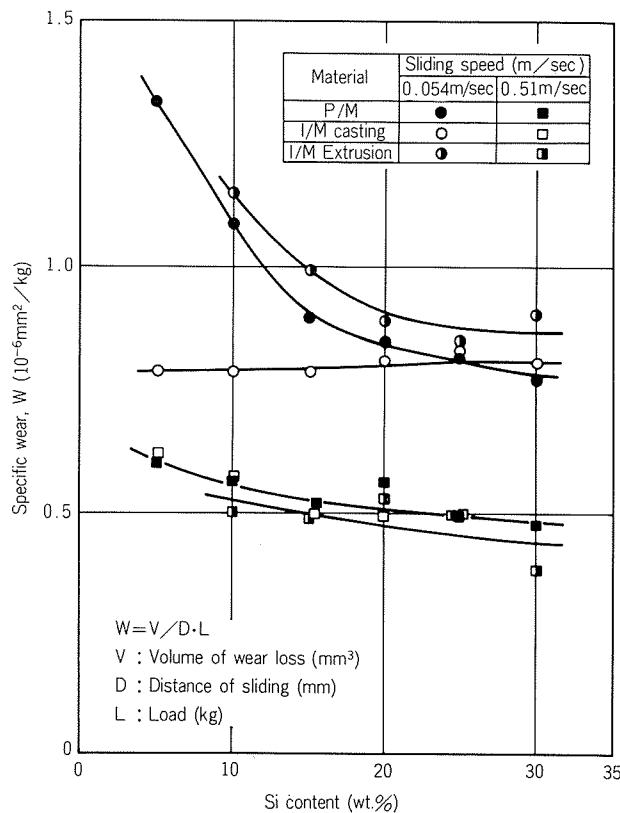


Fig.9 Effect of Si content on the wear resistance of Al-Si alloys.

た。

3.2.4 線膨張係数

Fig.10にSi添加量と粉末押出材の線膨張係数の関係を示した。Si添加量の増加に伴い、線膨張係数は小さくなり、Si添加量30%で $15.6 \times 10^{-6}/\text{°C}$ (20~100°C) であった。

4. 考 察

4.1 製造履歴と強度の関係について

Fig.11に粉末押出材、鋳造材及び鋳造押出材の引張強さを比較して示す。粉末押出材の場合、Si添加量の増加に伴って引張強さが向上し、Si添加量20%以上で鋳造材及び鋳造押出材よりも高い値を示している。従って、粉末押出材の利点はSi添加量20%以上で発揮されるものといえる。一方、鋳造材及び鋳造押出材はSi添加量20%を越えると引張強さが低下している。この理由は、初晶Si粒子が大きくかつ硬いので、引張変形時にSi粒子と母材との界面に切欠効果が大きく作用したものと推測される。

Fig.11から明らかなように、鋳造押出材の引張強さは押出により低下している。粉末の場合も同様に、押出成形により硬さが低下している(Fig.2と4)。これらの現象は、いずれも押出後に共晶組織がこわされていたことに対応するものと考えられる。すなわち、Al-Fe系合金粉末の場合⁶⁾と同様に、Al-Si系粉末合金においても急冷

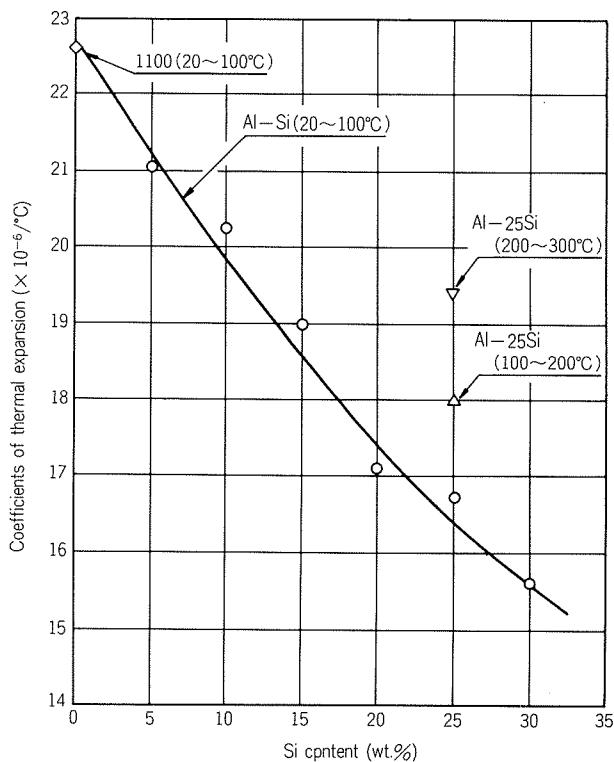


Fig.10 Effect of Si content on the coefficients of thermal expansion of P/M Al-Si alloys.

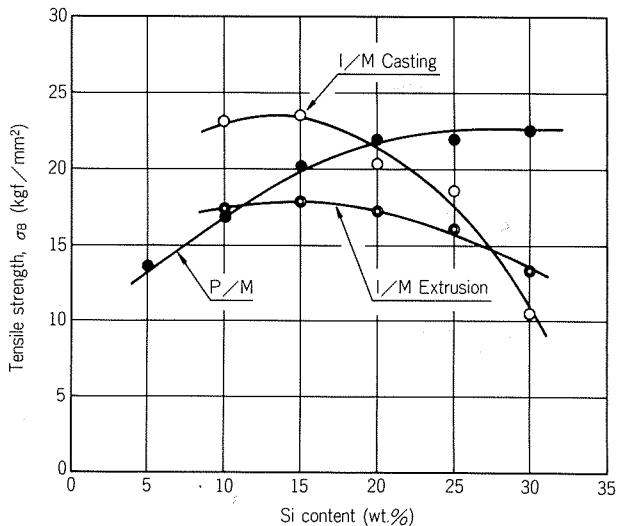


Fig.11 Comparison of tensile strength of Al-Si alloys produced by three types of process.

凝固組織が成形時の熱影響により変化し、強度が低下するものとみられる。従って、本合金の場合も急冷凝固の効果を押出後まで保持するためにはできるだけ低温で成形することが望ましい。

4.2 粉末押出材の強度に及ぼすSi添加の影響

粉末押出材の場合Si添加量の増加とともに強度が向上した。以下、Si添加による強度向上について、Si粒子間距離および結晶粒径の観点から考察してみた。

Fig.12に粉末押出材におけるSi添加量とSi粒子間距離(以下 λ と称する。) の関係を示す。Si添加量の増加に伴

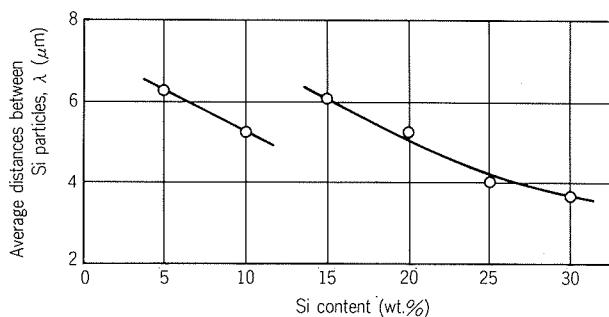


Fig.12 Effect of Si content on the average distances between Si particles of P/M Al-Si alloys.

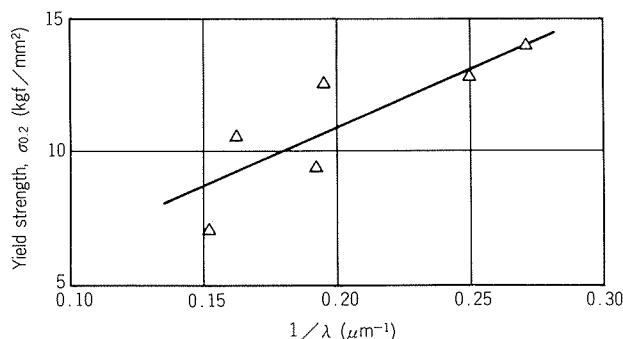


Fig.13 Relationship between $1/\lambda$ and yield strength of P/M Al-Si alloys.

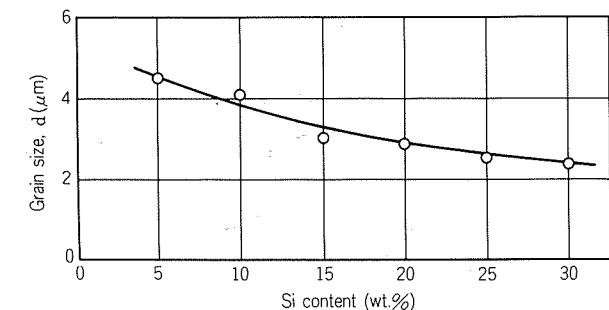


Fig.14 Relationship between Si content and grain size of P/M Al-Si alloys.

い λ が小さくなる傾向があるが、初晶 Si 粒子が現われる Si 添加量 15% では λ が大きくなっている。Fig.13 に λ の逆数と耐力の関係を示す。 λ の逆数と耐力との間に直線関係が認められるが、ばらつきが大きい。このことから Al-Si 粉末押出材の強度を Si 粒子の分散強化のみにより説明することには無理があるものと考えられる。

Fig.14 に粉末押出材における Si 添加量と結晶粒径（以下 d と称する。）の関係を示す。Si 添加量の増加に伴い d は小さくなっている。Fig.15 に d の $-1/2$ 乗と耐力の関係を示す。耐力と d の $-1/2$ 乗との間にはほぼ直線関係が見られており、本合金の強度は Hall-Petch の式 ($\sigma_{0.2} = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}$)^{7,8)} で説明できるようにみられる。すなわち、本合金の強度における Si 添加の効果は結晶粒微細化に帰する

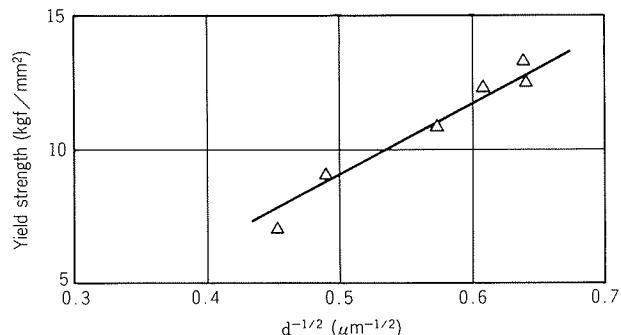


Fig.15 Relationship between $d^{-1/2}$ and yield strength of P/M Al-Si alloys.

ことができよう。ただし、Hall-Petch の式における σ_0 が負になるので、さらに検討が必要と考えられる。

5. 結 語

Al-Si 二元系急冷凝固粉末合金の諸特性に及ぼす Si 添加量の影響について検討し、鋳造材及び鋳造押出材と比較した。得られた結果は次のようにあった。

(1) 粉末押出材の場合、Si 添加量の増加につれて、引張強さ及びビッカース硬さは向上し、伸びは逆に減少した。Si 添加による強度向上は結晶粒微細化により説明できるようであった。

(2) 粉末押出材の強度は、Si 添加量 20% 以上になると鋳造材及び鋳造押出材よりも優れていた。

(3) 粉末押出材の耐摩耗性は Si 添加量の増加に伴い向上した。本材料の耐摩耗性は鋳造押出材と同等であった。

(4) 粉末押出材の線膨張係数は、Si 添加量の増加につれて低下した。

以上の結果から、粉末押出材の性能上の利点は Si 添加量 20% 以上で発揮されるものと考えられた。

文 献

- 1) C.F. Dixton and H.M. Skelly : Int. J. Powder. Met., 1 (1965), 23.
- 2) H.M. Skelly and C.F. Dixton : ibid., 7 (1971), 47.
- 3) H.M. Skelly and C.F. Dixton : Powder Met., 19 (1976), 232.
- 4) 山内勇、大中逸雄、川元暁、福迫達一：日本金属学会誌, 49 (1985), 79.
- 5) 山内勇、大中逸雄、川元暁、福迫達一：日本金属学会誌, 49 (1985), 230.
- 6) 渋江和久、佐野秀男、山内重徳、丸晋：住友軽金属技報, 26 (1985), 75.
- 7) E.O. Hall : Proc. Phys. Soc., B64 (1951), 747.
- 8) N.J. Petch : J. Iron Steel Inst., 173 (1953), 25.

論 文

淡水中でのアルミニウムの腐食速度の推定*

境 田 敏 郎** 池 田 洋***
田 部 善 一****

Estimation of Corrosion Rate of Aluminium
in Tap Water

by Toshiroh Sakaida, Hiroshi Ikeda
and Zen-ichi Tanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

淡水中でのアルミニウムの腐食速度の推定*

境田敏郎** 池田洋***
田部善一****

Estimation of Corrosion Rate of Aluminium
in Tap Water

by Toshiroh Sakaida, Hiroshi Ikeda
and Zen-ichi Tanabe

The influence of water composition units to corrosion rate of commercial pure aluminium in tap water was examined with the data published by Japan Light Metal Association.

Increasing in electric conductivity, chloride ion, silicate and hardness accelerated corrosion rate. Influence of sulfate ion was quadratic having minimal point.

The equations to estimate weight loss and pitting rate were developed by multiple regression analysis. Obtained results are as follows;

$$W = \{0.254(SiO_2) - 0.062(CaCO_3)\}(Cl^-) - 1.617(SiO_2) + 0.997(CaCO_3) - 5.251$$

$$K = 0.205(Cl^-)^2 + \{-0.430(SO_4^{2-}) - 0.174(CaCO_3) + 16.341\}(Cl^-) + 0.238(SO_4^{2-})^2$$

$$- 6.850(SO_4^{2-}) - 0.214(SiO_2)^2 + 11.885(SiO_2) + 0.021(CaCO_3)^2 - 107.261$$

where,

W : weight loss by corrosion ($mg/m^2 \cdot day$), K : pitting rate ($\mu m/day^{1/3}$), (Cl^-) : chloride ion content (ppm), (SO_4^{2-}) : sulfate ion content (ppm), (SiO_2) : silicate content (ppm), $(CaCO_3)$: hardness (ppm).

1. 緒 言

アルミニウムの耐食性は表面に生成する不働態皮膜に依存している。従って使用環境によって腐食挙動はさまざまに変化する。通常の環境の中では、海水に代表される高塩素イオン濃度の水溶液中で最も腐食速度が大である。従ってアルミニウムをそのまま海水中で使用することは困難で、何らかの防食処理が必要である。ただし、海水はほぼ世界中どこでも組成に著しい変化がなく、電気伝導度も大であるため、腐食試験や電気化学的性質の測定は比較的容易であり、実験室で確認された耐食性や防食効果を実用環境での値と対応づけることは可能である。また大気環境でのアルミニウムの耐食性は極めて良

好であり、実用においては雨水が特定の部分に長期的に滞留せぬよう形状や構造に注意し、銅など電気化学的に貴でカソード電流の大なる材料との組合せを避けるならば、外観の変化などを除く大部分の腐食事故は避けることができよう。ところが、淡水中では海水に比べて腐食量は極めて少ないもののアルミニウムに特有の孔食を生じやすいため、適用可否を判定する必要がある。

淡水中でのアルミニウムの腐食挙動は水質によって著しく変化し、各要因の作用が複雑で複数の要因の相互作用も無視できない。腐食挙動に及ぼす諸因子の影響についての解説^{1~4)}は多いが、記述はほとんど定性的なものである。一方、定量的な検討は主に人工的に合成した試験液を用いたピーカーテストで行われているが^{5~10)}、それらの結果からただちに実用環境での腐食速度を求ることはできない。その他に、各種の市水や淡水を用いた大規模な腐食試験もいくつか実施されているが^{5,11,12)}、實際にはデーターシートとして利用されているにすぎない。

* 第32回腐食防食討論会(昭和60年9月、於・札幌)にて発表

** ダイキン工業株式会社 暖房機部

*** 技術研究所化学研究部

**** 技術研究所金属材料研究部

製品の設計や実用化においては、より正確に実用環境での腐食速度を推定する必要がある。ところが環境要因から腐食速度を推定する試みは各種鋼材についてわずかに例を見る^{13~16)}程度でほとんど行なわれていない。その理由として、綿密な計画に基づく大規模な試験とその結果に関する丹念な検討が必要で、成果の一般性の確認が困難であり、適用範囲にも限定が多く、十分な精度の算定式が得られないなどのことがあげられよう。アルミニウムの淡水中での耐食性については、軽金属協会の主催による水道水浸漬試験の結果¹¹⁾があるものの、それらに基づく腐食速度の推定はなされていない。そこで本報では上記報告をもとに水道水及び淡水中でのアルミニウムの腐食速度の推定を試みた。

2. 調査方法

この種の試みを行うには一般性を確保するために多くのデータを必要とする。しかし、複数の報告を使用すると試験方法などの違いによる結果の差異が問題になるため、検討の範囲が制限されるという欠点がある。そこで本報では、前記報文¹¹⁾のみを採用することにした。

この水道水浸漬試験では、全国の12~19か所の試験地区で90日~5年の試験が3回にわたって実施された。第1次試験はA1070P-H24, A1050P-H24, A1200P-H24, A3203P-H24, A5052P-H24, A6061P-H24の6種類のアルミニウム板材とJIS G 3131熱延鋼板について外観及び重量の変化が測定された。第2及び第3次試験では試験片をA1200P-H24に限定し、腐食重量減少、孔食径、孔食深さ、孔食形態が調査された。各次試験において、試験片はすべて同一の製造機関で作成され、試験装置も同一のものが使用されるなど、実験誤差が少なくなるよう配慮されている。また試験水の水質も同一時期に分析されている。その他詳細については前記報告書¹¹⁾を参照されたい。

第1次試験は6種類の材料について行われているが、孔食に関する調査が盛込まれておらず、腐食量の測定方法も不適当であったため本報の検討からは削除した。第2次試験と第3次試験は試験地区が異なるだけで、内容はほぼ同一であるため、両者をあわせた19地区を本報の検討の対象とした。また、水質の分析はより統一され詳細なデータが示されている第3次の結果を採用した。

本報では、まず腐食速度と水質パラメータとの関係を定性的に調査し、それに基づいてモデル式をたてて回帰解析によって定量推定式を導き出した。

3. 結果及び考察

3.1 定性的検討

前記報告書¹¹⁾には各試験地区での重量減少の経時変化

も示されている。それによれば重量減少をY、試験期間をXとおくとき $Y = aX^b$ の関係が推測された。ただし腐食の著しい地区では $b > 1$ 、逆に軽微な地区では $b < 1$ となる傾向があった。また同一地区での結果にはばらつきがあり、特に腐食の著しい地区で大きかった。よって実用上、腐食重量減少は試験期間に比例する。すなわち $b = 1$ 、とみなせた。そこで本報では、重量換算の腐食速度として90日の試験での重量減少を試験期間で除して用いた。一方、孔食深さについては(1)式の関係が従来、成立つことが知られている^{17,18)}。そこで、90日までの各試験期間における最大孔食深さから(1)式によりk値を求め、(2)式によってその平均として算出したK値で孔食進行速度とした。

孔食深さと試験期間の関係

$$D = k(T)^{1/8} \quad \dots\dots\dots(1)$$

孔食進行速度(K値)算出式

$$K = \sum k/n \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、D: 単一試験での最大孔食深さ、T: 試験期間、k: 定数、n: 単一試験の数、K: 孔食進行速度

実際に腐食試験を行って結果を評価すると、孔食深さについても $Y = aX^b$ となって、bは1/6からずれことが多い¹⁹⁾。しかし、ばらつきなどを考えると敢て変数を増加させることに妥当性を見出し難いので、本報ではそのまま用いた。

水質分析は、各試験機関で、水温、pH、比抵抗、溶存酸素、残留塩素の各項目が測定され、のちに特定の測定機関に送付されて水温、pH、硫酸イオン濃度、塩素イオン濃度、リン酸イオン濃度、全硬度、全ケイ酸濃度、ケイ酸イオン濃度、ナトリウムイオン濃度の各項目が測定された。そこで重複して測定されている水温、pHは送付前の値を採用した。またD(東京1), N(東京5), H(高岡), E(東京3), P(喜多方), Q(鳥栖), R(札幌), S(裾野), T(下関)の各地区では一部又は全部の送付前の分析項目が測定されていなかったため、それらは欠測値として扱った。水質分析値は第3次試験で行われた4回の測定の平均値を用いた。

検討に用いたデータをまとめてTable 1に示した。重量換算腐食速度及び孔食進行速度と送付前の各分析項目との関係をFig. 1及び2に示した。Fig. 1~2の上の数値は各分析パラメータで単回帰したときの決定係数である。それによれば、溶存酸素が最も大きな影響を及ぼし、溶存酸素が少ないほど腐食が進行する傾向が認められた。R値による検定によれば、重量換算腐食速度に対しては99%以上、孔食進行速度に対しては95%以上で有意であった。一般に溶存酸素の増加は酸素の還元反応の増加として腐食速度を増加させるとされている。水溶液中の腐食における還元反応は、主として水素イオンの還元と溶存酸素の還元の2種類が考えられる。前者はpH

Table 1 Data for the examination.

Mark	Testing Place	Weight loss (mg/m ² ·day)	Pitting rate (μm ³ /day)	Temp. (°C)	pH (-)	E. C. (mS/cm)	D. O. (ppm)	Cl ₂ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	CaCO ₃ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
A	Tokyo (4)	23.9	140	16.8	7.25	2.22	8.83	1.01	18	65	17	50
B	Tokyo (5)	58.9	104	14.8	6.83	3.57	8.13	0.87	57	76	20	43
C ₂	Kawasaki	95.0	111	17.6	7.07	2.50	7.27	0.37	12	74	33	26
D	Tokyo (1)	30.2	74	—	—	—	—	—	11	54	18	20
E	Tokyo (3)	111.1	176	17.0	7.03	—	—	0.75	26	213	51	42
F	Kanbara	21.9	55	21.0	7.38	3.13	7.23	0.01	29	139	22	52
G	Nagoya	4.4	7	15.1	6.68	0.73	10.15	0.53	5	18	10	9
H	Takaoka	17.8	77	—	—	—	—	—	6	45	18	7
I	Yao	185.0	166	14.4	6.91	2.78	5.53	0.65	29	96	44	12
J	Osaka	5.8	35	15.8	6.41	1.64	9.33	1.01	27	59	6	24
K	Sakai (2)	18.9	28	16.6	6.03	1.35	8.43	0.30	15	37	7	20
L	Sakai (1)	48.6	66	16.2	6.44	3.85	8.07	1.53	28	56	14	34
M	Niihama	2.2	10	18.1	6.84	1.32	7.75	0.32	10	54	9	16
N	Tokyo (2)	36.9	53	—	—	—	—	—	43	73	20	42
P	Kitakata	47.4	104	12.3	5.87	—	6.46	0.04	18	41	14	18
Q	Torisu	25.2	91	—	—	—	—	—	7	26	43	3
R	Sapporo	21.1	53	—	—	—	—	—	22	70	21	26
S	Susono	1.7	23	—	—	—	—	—	7	46	41	16
T	Shimonoseki	16.3	80	—	—	—	—	—	12	36	12	12

が低いほど増加し放電過程が律速とされ、後者は泳動律速のため溶存酸素量の増加や液の流動により増加することはよく知られている。本試験の場合試験液は中性で、常時流動するような試験装置が用いられていることから、腐食反応は酸素の還元反応で支配されていると推測される。ところが Fig. 1 及び 2 によれば溶存酸素量が増加するにつれ腐食速度は減少する傾向が示されており、以上の一般論とは反する。従って、それらは単に溶存酸素で整理した結果にすぎず、何らかの他の要素の影響が腐食速度により大きく作用しているとみなすべきであろう。溶存酸素以外では孔食進行速度に対して電気伝導度が90%以上の有意性を持ち、電導度が高いほど孔食が進行しやすいとみなされた。これら以外の各項は、R 値の検定による限り有意性は90%未満で腐食速度との関連は少ないと考えられた。

水温の影響について Aziz²⁰⁾ は 40°C 以下では温度が高いほど腐食しやすく影響も大であると報じている。ただし 20°C 未満の実験は行われていない。一方、今回採用したデータによれば平均水温は約 12~22°C であり、この範囲では水温の影響は少ないと考えられる。pH は 5.5~7.5 の間に分布していたが、電位-pH 図²¹⁾から推測し

てこの間での影響は少ないと思われる。残留塩素の影響については文献が見当らないが、今回の調査の範囲が 1.5 ppm 以下と少ないために影響がなかったものと考えられる。

特定の機関に送付されたのちの分析項目のなかで、今回は塩素イオン濃度、硫酸イオン濃度、全ケイ酸濃度、全硬度の影響について検討した。その他の項目のうち、水温、pH については前述のように送付前の測定値で代表されており、ケイ酸イオン濃度は全ケイ酸濃度とほぼ等しいため削除され、リン酸イオン濃度は全地区を通じて極めて少なく、既往の文献でも腐食に及ぼす影響が少ない⁶⁾とみなされたため検討から除外した。

Fig. 3 及び 4 では重量換算腐食速度 W 値及び孔食進行速度 K 値の大きい順にならべ、あわせて塩素イオン、硫酸イオン、ケイ酸濃度及び全硬度を示した。全般的には 4 種成分が多いほど腐食の進行が早い傾向が認められるものの、特定の成分またはいくつかの成分の和が明確に腐食速度に影響を及ぼしているとはみなし難かった。特に孔食進行速度については、P~H の地区ではそれら成分の濃度が低いにもかかわらず速度が大であるのに対し、L~N の地区では逆に濃度が大であるのに腐食速度

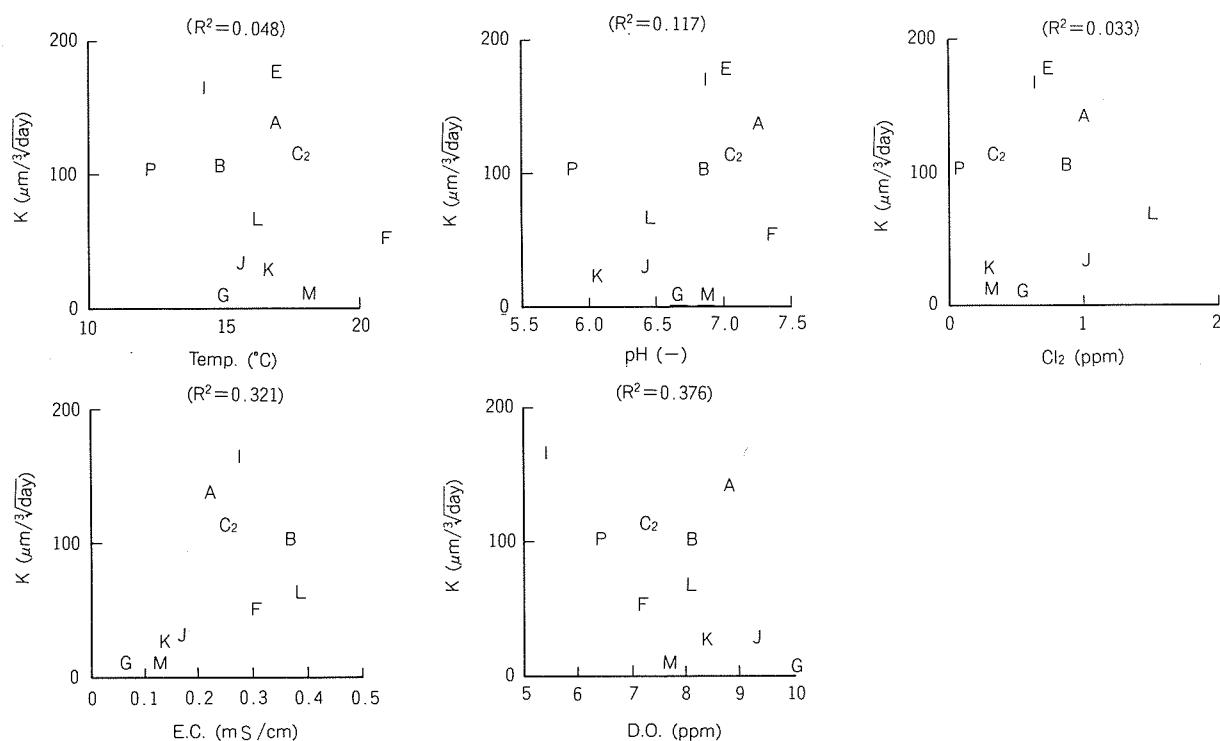


Fig. 1 Influence of temperature, pH, dissolved chloride, electric conductivity and dissolved oxygen to pitting rate.

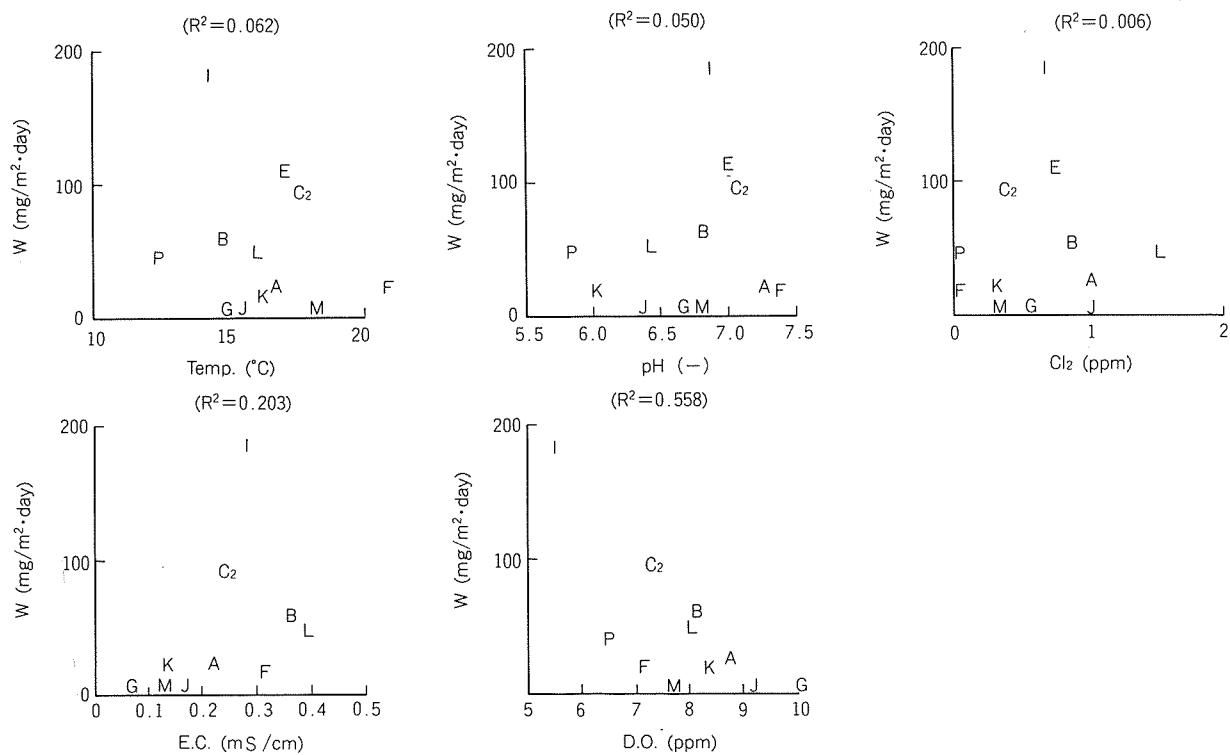


Fig. 2 Influence of temperature, pH, dissolved chloride, electric conductivity and dissolved oxygen to weight loss.

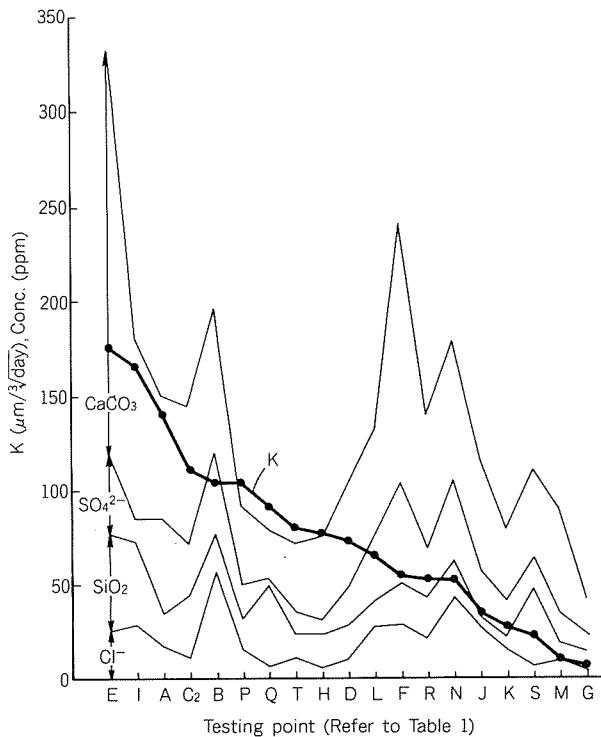


Fig. 3 Influence of chloride, silicate, sulfate and carbonate concentration to pitting rate.

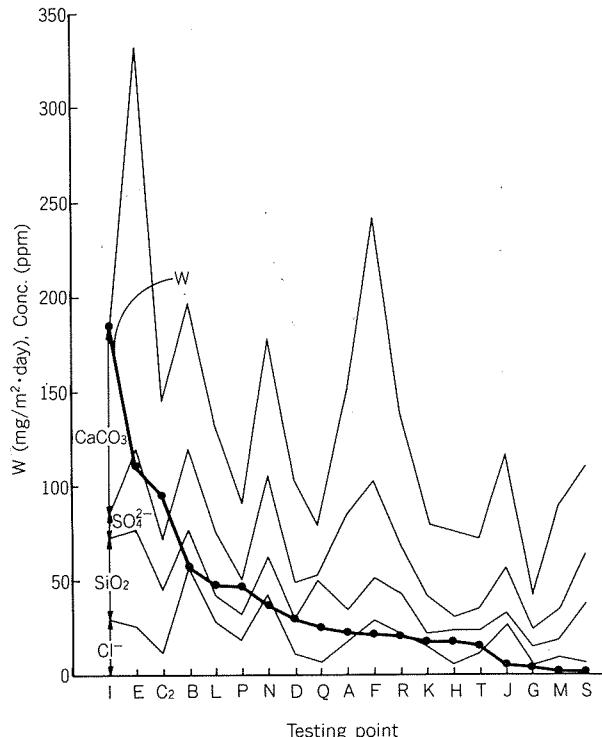


Fig. 4 Influence of chloride, silicate, sulfate and carbonate concentration to weight loss.

が小さかった。

これら4種成分は単独の場合よりも複数の成分の相互作用で腐食速度に影響を及ぼすことが知られている。微少の銅イオンの存在下で塩素イオンと炭酸イオンが混在すると腐食挙動に多大の影響を及ぼすことが、Sverepa⁶⁾や、Roweら²²⁾の報文に示されている。第3次試験では測定されなかったが、第2次試験では試験水中の銅イオン濃度も測定されている。それによれば0.07 ppm以下ながら検出されている地区が多いのでFig. 3及び4でも塩素イオン、硬度、銅イオンの相互作用はあると考えられる。ケイ酸イオンはナトリウム塩で加えられたとき、pHを増加させるため、不働態化を抑制し全面溶解を促すことが知られている。更に塩素とともに存在すると孔食の発生を促し、pHが低い場合にその作用が顕著になることも報じられている^{10,23~25)}。硫酸イオンは、単独では不働態化を促進する働きをするとされており^{10,24)}、塩素イオンと混在した場合には孔食の発生に影響を及ぼすと推測される。

そこで、塩素イオン濃度をX軸に、残る成分のうちのひとつをZ軸に、腐食速度をY軸にする三次元座標にプロットしなおし、Fig. 5-a)~c)、Fig. 6-a)~c)に示した。それらにおいて、塩素イオン濃度を5 ppm毎に区分し、残る3成分のうちの一つが腐食速度に及ぼす影響をみると、両者の間には特定の傾向が明らかに認められ、その傾向は各塩素濃度区分について共通しているように判断された。

孔食進行速度に及ぼす影響を例にとると、各塩素濃度区分で炭酸カルシウム濃度すなわち全硬度が大なほど孔食が進行しやすく、さらにその傾向は塩素イオン濃度に伴って増大することが明らかであった。ケイ酸濃度でも傾向は同様であったが塩素イオン濃度との相互作用はより少なかった。また硫酸イオン-塩素イオン濃度系では、各塩素濃度区分で、G, M, K, Jを谷とする2次式的傾向が腐食速度と硫酸イオン濃度との間に認められ、全般に塩素イオン濃度の増加によって腐食速度が増加する傾向も明確であった。これらの傾向は孔食進行速度ほど顕著ではないが、重量換算腐食速度でも同様に認められた。

ただし、これら三種の系でのプロットは同一のデータの表示を変化させただけのものであり、硬度が大の地区ではケイ酸濃度も大であることがFig. 5または6のa)とb)との比較からわかる。また、硫酸イオン濃度の影響で示された2次式的関係でも谷に相当するG, M, K, Jはそれぞれの塩素濃度区分において硬度及びケイ酸濃度が最低の地区であることも明らかである。すなわち、これらから3種成分のうち何が主要因であるかを判定することはできない。

3.2 定量的検討

以上の定性的検討をもとに回帰解析により腐食速度の推定式の導出を試みた。

電導度や溶存酸素量が腐食速度に影響を及ぼすことは前項での検討から明らかであった。しかし、それらを回帰式に盛込むと、欠測地点が多いため、19か所の測定結果

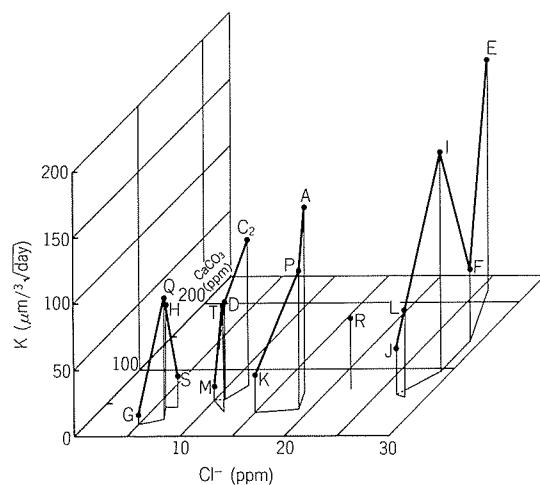


Fig. 5-a) Effects of chloride ion and calcium carbonate concentration on pitting rate.

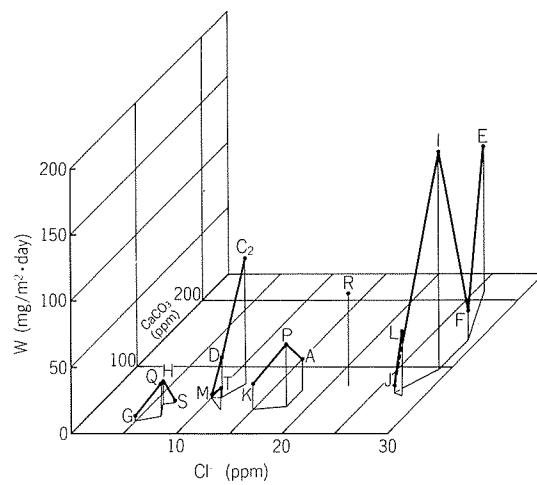


Fig. 6-a) Effects of chloride ion and calcium carbonate concentration on corrosion weight loss.

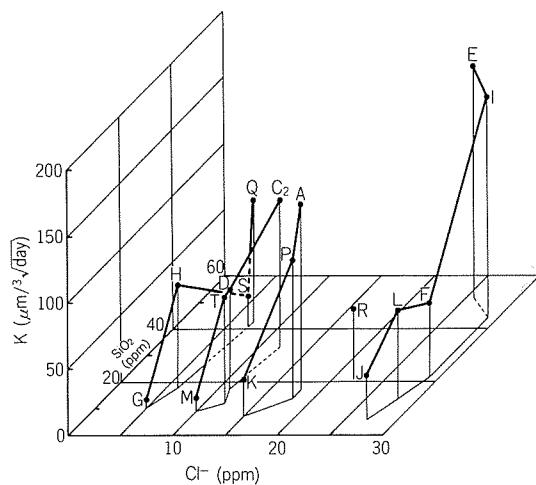


Fig. 5-b) Effects of chloride ion and silicate concentration on pitting rate.

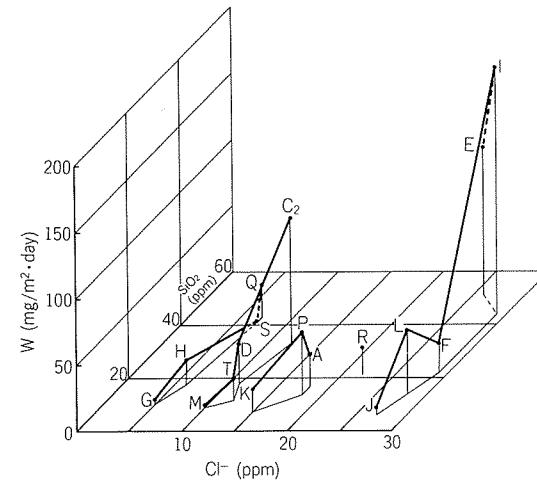


Fig. 6-b) Effects of chloride ion and silicate concentration on corrosion weight loss.

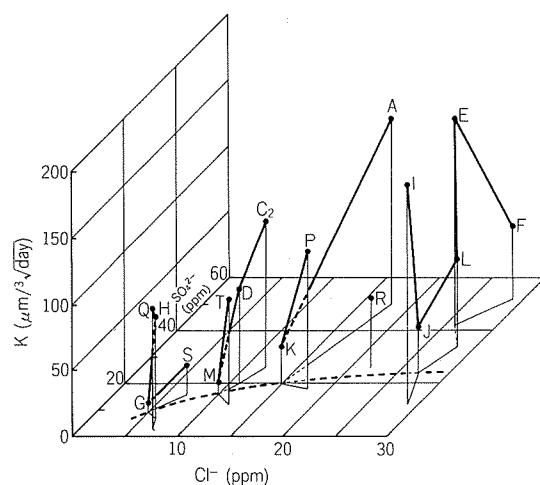


Fig. 5-c) Effects of chloride ion and sulfate ion concentration on pitting rate.

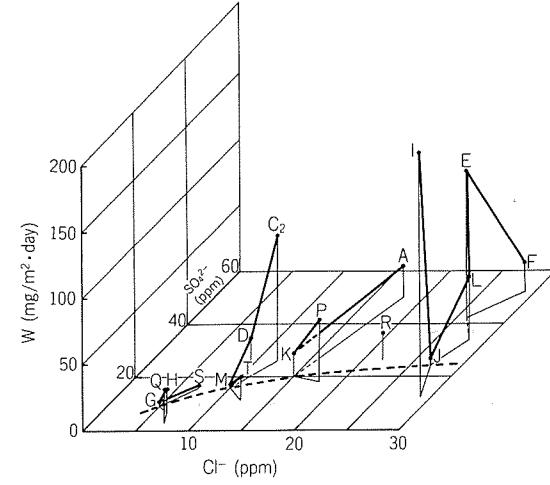


Fig. 6-c) Effects of chloride ion and sulfate ion concentration on corrosion weight loss.

果のうち7～8か所での試験結果が無効になる。従って、良好な相関が得られるならば、それら両項を回帰式から削除すべきであろう。そこで電導度と溶存酸素量を塩素イオン、硫酸イオン、ケイ酸濃度及び全硬度で単回帰したところ、電導度は塩素イオン濃度で、溶存酸素濃度はケイ酸濃度で96%以上の有意を持って回帰できることがわかった。回帰式は以下のように求まった。

電導度と水中成分との関係

$$E.C. = 4.028 \times 10^{-6} (Cl^-) + 1.498 \times 10^{-4} \\ (R^2 = 0.55) \quad \dots\dots(3)$$

溶存酸素と水中成分との関係

$$D.O. = -5.098 \times 10^{-2} (SiO_2) + 9.052 \\ (R^2 = 0.51) \quad \dots\dots(4)$$

ここでE.C.：電気伝導度(S/cm), D.O.：溶存酸素濃度(ppm), (Cl⁻)：塩素イオン濃度(ppm), (SiO₂)：ケイ酸濃度(ppm)

(3)及び(4)式に示した以外の成分との回帰は90%未満の有意性しか得られなかった。以上の検討から回帰精度は十分とはいえないが、塩素イオン及びケイ酸濃度で電導度と溶存酸素の作用を代替できる可能性があると判断された。よって、回帰式に電導度と溶存酸素の項を盛り込まないことにした。

結局回帰に使用される水質パラメータは塩素イオン濃度、硫酸イオン濃度、ケイ酸濃度、全硬度の4種に絞られた。それらの作用は前項に示すとおりで、それぞれ独立ではなく相互作用があり、2次式的な作用を持つ因子もあると推測された。また、今回のデータでの測定数は19であるので、回帰を行うためには独立変数の数は18未満である必要がある。以上の検討から回帰のモデル式は各項の2次と1次の項に加え、塩素イオンと他の3種成分については各々1次の積のかたちで相互作用を考慮し(5)式のように定めた。

回帰モデル式

$$Y = a(Cl^-)^2 + [b(SO_4^{2-}) + c(SiO_2) + d(CaCO_3) + e] \\ \cdot (Cl^-) + f(SO_4^{2-})^2 + g(SO_4^{2-}) + h(SiO_2)^2 + i(SiO_2) \\ + j(CaCO_3)^2 + k(CaCO_3) + \ell \quad \dots\dots(5)$$

ここでY：腐食速度、すなわち重量換算腐食速度(W値)(mg/m²·day)又は孔食進行速度(K値)(μm/day^{1/3}), (Cl⁻)：塩素イオン濃度(ppm), (SO₄²⁻)：硫酸イオン濃度(ppm), (SiO₂)：ケイ酸濃度(ppm), (CaCO₃)：全硬度(ppm)

回帰式は変数がより少ないことが望ましく、一方変数が多いほど回帰精度が向上することは明らかである。(5)式の中には回帰精度の向上に寄与しない項も含まれており、前項での考察によれば、どの項が主要因であるかも不明である。そこで、はじめにモデル式に盛込まれたすべての項で回帰し、各項のF値に基づいて寄与の少ない項を棄却する変数減少法により不要な項を削除した。その場合棄却のF値は、回帰の自由度をφ₁、残差の自由度

をφ₂とおくとき、F(φ₁, φ₂, 0.01)と定めた。ただし、その値はφ₁, φ₂により逐次変化していくため予め5に固定して変数を削除し、その後にF(φ₁, φ₂, 0.01)を基準にして一部の変数を再導入又は棄却した。

回帰解析の結果をTable 2に示す。孔食進行速度K値に対しては(SiO₂)×(Cl⁻), (CaCO₃)を除く9項が99%以上の有意性を持ち、F値で判断すると(SO₄²⁻)×(Cl⁻), (SO₄²⁻)², (Cl⁻), (CaCO₃)などの寄与が顕著であった他方重量換算腐食速度W値に対しては寄与の大きな順に(SiO₂)×(Cl⁻), (CaCO₃)×(Cl⁻), (CaCO₃), (SiO₂)の4項が99%以上の有意性を持ち、(SO₄²⁻)に関する諸項の作用は殆どないとみなされた。Table 2と重複するが回帰式は(6), (7)式で示される。

孔食進行速度の推定式

$$K = 0.205(Cl^-)^2 + \{-0.430(SO_4^{2-}) - 0.174(CaCO_3) \\ + 16.341\}(Cl^-) + 0.238(SO_4^{2-})^2 - 6.850(SO_4^{2-}) \\ - 0.214(SiO_2) + 11.885(SiO_2) + 0.021(CaCO_3)^2 \\ - 107.261 \quad (R^2 = 0.955) \quad \dots\dots(6)$$

重量換算腐食速度の算定式

$$W = \{0.254(SiO_2) - 0.062(CaCO_3)\}(Cl^-) - 1.617(SiO_2) \\ + 0.997(CaCO_3) - 5.251 \quad (R^2 = 0.855) \quad \dots\dots(7)$$

Table 2 Results of regression analysis.

	K (μm/day ^{1/3})		W (mg/m ² ·day)	
	Const.	F	Const.	F
Independent variables	(Cl ⁻) ²	0.205	32.45	
	(SO ₄ ²⁻)(Cl ⁻)	-0.430	63.23	
	(SiO ₂)(Cl ⁻)		0.08	0.254
	(CaCO ₃)(Cl ⁻)	-0.174	45.30	-0.062
	(Cl ⁻)	16.341	53.48	
	(SO ₄ ²⁻) ²	0.238	65.04	
	(SO ₄ ²⁻)	-6.850	18.33	
	(SiO ₂) ²	-0.214	31.97	
	(SiO ₂)	11.885	38.56	-1.617
	(CaCO ₃) ²	0.021	58.08	
Regression	(CaCO ₃)		0.02	0.997
	Const		-107.261	-5.251
	R ²		0.955	0.855
	F		21.18	20.64
	N		19	19
	φ ₁		9	4
	φ ₂		9	14
	F(φ ₁ , φ ₂ , 0.01)		9.35	5.04

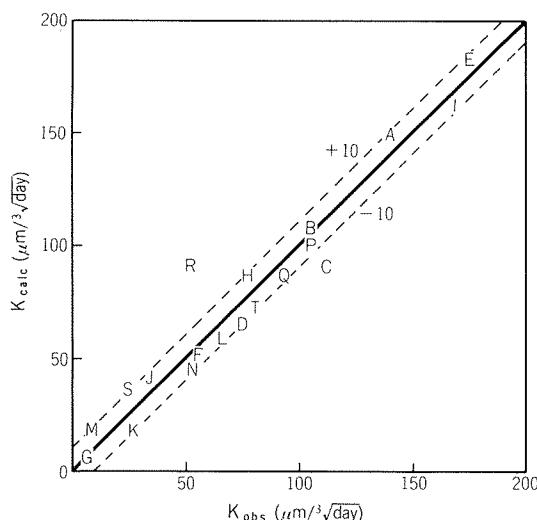


Fig. 7 Comparison of calculation with observed value for pitting rate.

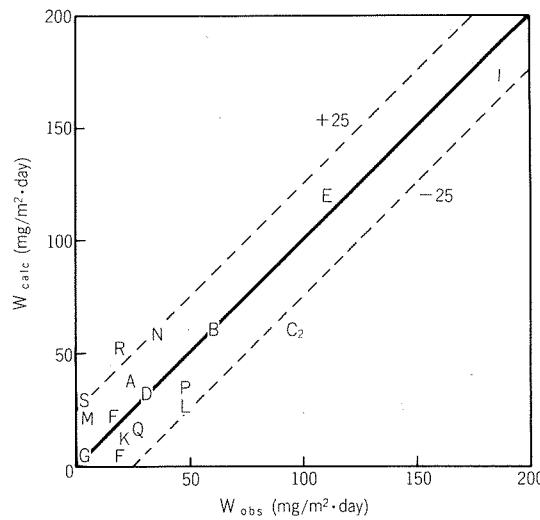


Fig. 8 Comparison of calculation with observed value for corrosion weight loss.

決定係数 R^2 からも判るように、これらの回帰式は測定データを極めてよく相関できているといえよう。実測値と計算値との関係を Fig. 7 及び 8 に示した。それによれば(6)式は19地区のうち17区を±10%で、(7)式でも±25%で算定できていた。それらで大きな誤差が生じたのは、何れもR(札幌)とC₂(川崎)であり、これらの地区では本報の検討項目以外の何らかの要因が関与していたと推測される。

回帰式は用いられた条件の範囲内では良好な相関が期待できるが、範囲外では急激に誤差が増大する。本報で得られた回帰式でも相互作用の項が導入され、さらに(6)式では2次の項も用いられていることからこのようなことは十分考えられる。従って適用に際しては可否を十分検討する必要がある。

今回回帰式の適用範囲は、今回使用したデータの範囲から次のように示される。

回帰式の使用可能範囲

水温：室温

pH：5.5～7.5

塩素イオン濃度：5～60 ppm

硫酸イオン濃度：5～60 ppm ただし塩素イオン濃度の3倍未満

ケイ酸濃度：5～60 ppm

硬度：10～220 ppm ただし塩素イオン濃度の7倍未満
重金属イオン：含まず

流速：ゆるやかな流动

以上のように示すと適用範囲は極めて制限されるようにみえるが、今回用いたデータは全国の水道水・市水での試験結果であることから、国内の市水中での腐食挙動についてはほぼ適用できよう。

4. 今後の課題

本報の検討は市水中で使用されるアルミニウムの腐食事故が特定の地域に偏在する原因を調査するために行われた。そして市水中での耐食性に関する軽金属協会主催の腐食試験の結果を再度見なおす過程で得られたものである。しかし、今回の検討結果は完全なものとはいえない。例えば今回採用したデータだけでは、前述のように主要因が何であるか不明確であり、今後検討が待たれるところである。また腐食試験結果のばらつきが大きかったことから、敢えて2次の項を導入する必要があったかどうかとも疑問である。また相互作用を2成分の1次の積で表わしたが、これを比で表わした場合との比較や、塩素イオンを除く3成分の間の相互作用の有無など今後検討すべき点もある。ただしそり高次の項の影響、高次の積での相互作用については一部調査したが何れも有意性は乏しかった。

定性的検討によれば今回定量化に採用した塩素イオン、硫酸イオン、ケイ酸濃度及び全硬度のほかに電気伝導度などが腐食速度に関係していることは明らかであり、微量であっても銅など重金属イオンの影響も無視できないとされている。^{6,23)} これらの要因を加えた検討が今後期待される。また本報では採用したデータの都合から材料はA1200Pに限定されたが、材質などの影響も残された問題である。

腐食は理論と実際との隔たりが大きく、常時変化する自然が相手で環境の作用も複雑であるために結論が不明確になりやすい。そこで、一方では分極挙動、表面分析、金属組織等についての理論的研究を進めるとともに、実用環境での腐食速度を推定し製品の寿命を推定する試みを今後一層充実する必要があろう。

5. 結 言

軽金属協会の主催による全国各地での水道水腐食試験結果をもとに、腐食速度に及ぼす各種水質パラメータの作用について調査し、次の知見を得た。

(1) 各種水質パラメータのうち電気伝導度、塩素イオン濃度、硫酸イオン濃度、ケイ酸濃度、全硬度などが腐食速度に大きな影響を及ぼした。腐食速度は塩素イオン濃度、ケイ酸濃度及び全硬度が大なほど大な傾向があり、硫酸イオン濃度と腐食速度との間には極小を持つ2次式的傾向が認められた。塩素と他の3成分の間には相互作用もあるとみなされ、4種成分のうちどれが主効果かは判別し難い。

(2) 重量換算腐食速度W値($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)、孔食進行速度K値($\mu\text{m}/\text{day}^{1/3}$)は上記4種成分の単位を(ppm)で表わすときそれぞれ次のように示される。

$$W = \{0.254(\text{SiO}_2) - 0.062(\text{CaCO}_3)\}(\text{Cl}^-)$$

$$- 1.617(\text{SiO}_2) + 0.997(\text{CaCO}_3) - 5.251$$

$$K = 0.205(\text{Cl}^-)^2 + \{-0.430(\text{SO}_4^{2-}) - 0.174(\text{CaCO}_3) \\ + 16.341\}(\text{Cl}^-) + 0.238(\text{SO}_4^{2-})^2 - 6.850(\text{SO}_4^{2-}) \\ - 0.214(\text{SiO}_2)^2 + 11.885(\text{SiO}_2) + 0.021(\text{CaCO}_3)^2 \\ - 107.261$$

これらは、それぞれ±25%、±10%の精度で19の測定結果のうち17の結果を算定できた。よって実際の国内の市水中での腐食速度を推定できるとみなされる。ただし使用する際には適用範囲に注意する必要がある。

腐食速度の推定には未だ解明されていない点が多く、今後より広範かつ完全な検討が望まれる。

参考文献

- 1) H.P. Godard, W.B. Jepson, M.R. Bothwell, R.T. Kane : *The Corrosion of Light Metal*, John Wiley & Sons, (1967).
- 2) H.P. Godard : The Canadian Journal of Chemical Engineering, 38, Oct. (1960), 167.
- 3) 門井：防食技術, 21, (1972), 51.
- 4) 寺井, 田部, 萩原: 本誌, 7 (1966), 159.
- 5) F.C. Porter, S.E. Hadden : J. Appl. Chem., 3 (1953), 385.
- 6) O. Sverepa : Werk. und Korrr., 9 (1958), 533.
- 7) D.E. Davies : J. Appl. Chem., 9 (1959), 651.
- 8) W.A. Bell, H.S. Campbell : Br. Corros. J., 1 (1965), 72.
- 9) 伊藤, 石田, 加藤, 中山, 三島: 軽金属, 18 (1968), 530.
- 10) 萩原: 軽金属, 23 (1973), 471.
- 11) 軽金属協会: アルミニウムおよびアルミニウム合金の水道水に対する耐食性, (1971).
- 12) 萩原: 本誌, 12 (1971), 197.
- 13) 尾間, 菅野, 植木, 平井: 防食技術, 13 (1962), 15.
- 14) 尾間, 菅野, 平井: 防食技術, 14 (1963), 16.
- 15) 堀川, 瀧口, 石津, 金指: 防食技術, 16 (1965), 153.
- 16) 陸上鉄骨構造物防食研究会: 防食技術, 22 (1971), 106.
- 17) G. Marchand, A. Hone : Aluminium Laboratories Limited, unpublished work, (1950).
- 18) P.M. Aziz : Corrosion, 12 (1956), 495t.
- 19) 佐藤, 長谷川, 磯部: 第38回軽金属学会春期講演会概要, (1970), 23.
- 20) P.M. Aziz : Corrosion, 13 (1957), 536.
- 21) M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon press, (1966).
- 22) L.C. Rowe, M.S. Wolker : Corrosion, 17 (1961), 353.
- 23) 石田: 軽金属, 18 (1968), 182.
- 24) 堀部: 軽金属, 18 (1968), 579.
- 25) 堀部: 軽金属, 19 (1969), 105.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-379)

論 文

核融合用Al-4.7%Mg-0.3~1.3%Li合金の溶接*

難 波 圭 三** 佐 野 啓 路**

“Fusion-Weldabilities of Al-4.7%Mg-0.3~1.3%Li
Alloys for Fusion-reactor”

by Keizo Namba and Hiromichi Sano

住友軽金属工業株式会社技術研究所

核融合用Al-4.7%Mg-0.3~1.3%Li合金の溶接*

難波圭三** 佐野啓路**

“Fusion-Weldabilities of Al-4.7%Mg-0.3~1.3%Li Alloys for Fusion-reactor”

by Keizo Namba and Hiromichi Sano

Fusion-weldabilities of Al-4.7% Mg-0.3~1.3% Li alloys, which are developed for fusion-reactor materials, are investigated under TIG arc and electron beam welding processes.

The results can be summarized as follows:

(1)The TIG weld has a similar weld cracking susceptibility to that of 5083 alloy. Porosities are remarkably distributed at the toes, but the formation can be prevented by both scarfing the surface layer and sufficient cleaning action which the arc exerts. The tensile strength in as-welded joint is higher than 28kgf/mm².

(2)The sound electron beam weld with refined structures is easily obtained, though Mg of welds evaporates during welding to decrease to 80~90% of that in the base metal. However, the tensile strength is higher than 28kgf/mm².

1. はじめに

最近, Al-4~5%Mg-1%Li合金が, 核融合装置の材料として, 誘導放射能の速い減衰性, 高電気抵抗及び5083合金相当の引張性質などの点から最適であると報告されており¹⁾, 本合金の構造材料としての実用化にむけて検討が予定されている。

本合金の溶接性に関しては, それが新しいこともあって文献が見当らない。しかも, Liを含有しているために, 溶接中の溶融金属における水素吸収, 製造工程中において容易にその表面に形成されると考えられるLiの水酸化物, 水化物ならびに水素化物²⁾などの影響のため, 実用アルミニウム合金には認められない形態のブローホール発生が懸念される。

本報は, このような観点から実用的な交流TIG溶接と, 電子ビーム(EB)溶接を行って, 本合金薄板の溶融溶接性と溶接部の引張性質について検討したものである。前者においてはブローホールの発生状態とその防止策に関し

て, 後者では, 真空中で, かつ急熱急冷下での溶接であることから, ブローホールの発生が軽減されることを期待し, 一方, Mg, Liの蒸発による溶接部の強度低下に及ぼす影響に関して検討した。

2. 供試材と実験方法

2.1 供試材

供試材は厚さ2mmのAl-4.7Mg-0.3~1.3Li合金-O材であり, その製造工程等は正路らの報告¹⁾を参照したい。結晶粒微細化のためにZr, Cr及びTiなどが微量添加されている。なお, 水素ガス含有量は一般の実用アルミニウム合金と同程度である。

供試材の引張性質をTable 1に示す。

溶接棒としては, 母材がAl-Mg系合金である点からA5356BY-Φ2.4mmを用い, また, 共金の溶接棒も母材から切出して使用した。

2.2 実験方法

手動交流TIG溶接の場合の溶接条件をTable 2に示す。メルト・ラン溶接も行ったが, その条件はTable 2とはほぼ

* 軽金属溶接に投稿中

** 技術研究室応用研究部

同様とした。後述のように、ブローホール発生防止の点から二、三の検討を行った結果、Table 2に示したように従来のトーチのみのシールドの外に、付加的なシールドも行った。

EB溶接の場合の溶接条件をTable 3に示す。ここではメルト・ラン溶接である。

なお、前処理はいずれの場合も特に断わらない限り有機溶剤脱脂後、苛性洗浄し、溶接直前にはワイヤブラシ掛けを施した。

実験はフィッシュボーン型試験片による溶接割れ感受性試験、溶接部のブローホール発生状態の観察とその防止策、溶接部の組織観察及び機械的性質などについて行った。

3. 実験結果

3.1 TIG溶接部

(1) 溶接割れ感受性

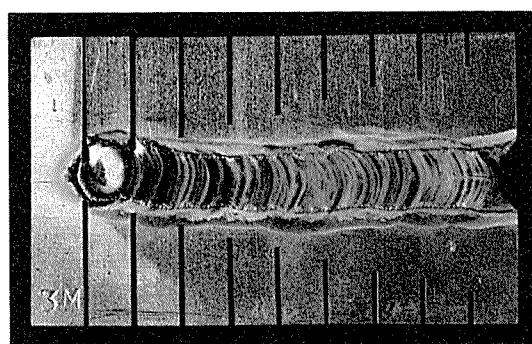
供試材の溶接割れ感受性の一例をFig.1に示す。肉眼で観察できる割れ長さ／ビード長×100(%)は、メルト・ラン(あるいは共金の溶接棒)及びA5356-BYの場合、それぞれ7~10%及び15~20%である。すなわち、本合金の割れ感受性はA5356-BYを用いるとA5083合金³⁾とほとんど差は認められないが、メルト・ランあるいは共

金の溶接棒を用いるとそれより少し低くなる。割れ感受性の点からは共金系が有効と考えられるが、さらに今後の検討が必要である。

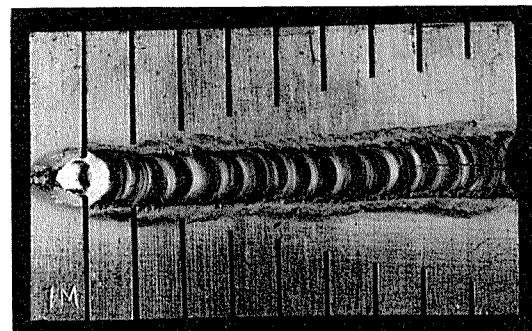
(2) ビード外観とブローホール発生状態

ビード外観の一例をFig.2に示す。これはTable 2の条件による溶接部である。ビードはA5356-BYを使用していることもあって、平滑で割れも全く観察されないが、止端部には連続したふくれ状のものが認められた。これは次に示すようにブローホール発生のためである。

溶接部のX線透過写真及び断面観察結果の一例をFig.3及び4に示す。トーチのみのシールドでは、ブローホールが余盛部(とくに裏ビード)や止端部に集中して多く発生している。Table 2に示した付加的なシールドを行うと、



(a) Melt-run



(b) Welding rod:A5356-BY

Fig.1 Appearances of fish-bone cracking test specimen. ($\times 0.85$)

Table 1 Tensile properties of base metals.

No.	Tensile Properties			Remarks
	Tensile strength, σ_B (kgf/mm ²)	Yield strength, $\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	Elongation, δ (%)	
1	29.9	14.1	30	Al-4.7Mg-0.3Li
2	32.7	17.3	23	Al-4.7Mg-0.8Li
3	35.7	20.9	20	Al-4.7Mg-1.3Li

Table 2 TIG welding conditions.

Edge preparation	Pass number	Welding rod (mm)	Dia of electrode (mm)	Welding current (A)	Welding speed (cpm)	Flow rate of Ar gas (l/min)		
						Shield at torch	Trailing shield	Backing-up shield
Square groove	1	A5356-BY $\phi 2.4$	$\phi 2.4$	80	12	15	12	12

Table 3 EB Welding conditions.

Gun-to-work distance (mm)	Pressure (Torr)	Focus, a_b	Accelerating voltage (KV)	Beam current (mA)	Welding speed (m/min)
300	5×10^{-2}	≈ 1	60	7.5	1

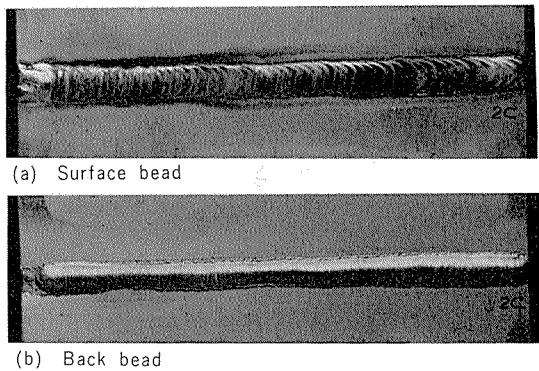


Fig.2 Appearances of TIG welded joint in Al-4.7Mg-0.8Li alloy. ($\times 0.5$)

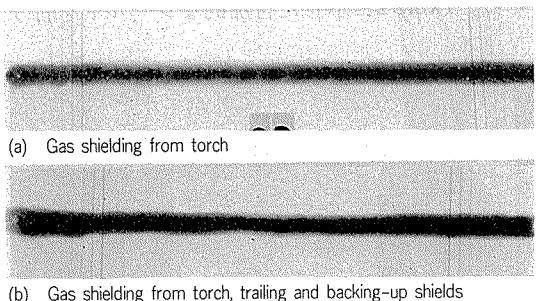


Fig.3 Effect of shield on blow-holes of TIG welded joints in Al-4.7Mg-0.8Li alloy. ($\times 0.4$)

余盛部のブローホールはほとんど生じなくなるが、止端部では依然として多く発生している。このような発生状態は一般の実用アルミニウム合金には認められなかつたものである。

(3) ブローホール発生防止策

前項のFig.3及び4の結果を参考としてブローホール発生防止策に関して二、三の検討を行った。

(i) Arガス雰囲気炉中でのTIGアーク・スポット溶接
1 Torrの低真空引き後、Arガスを1.1atmになるまで充填した雰囲気炉中に供試材を装入し、溶接電流80Aで、トーチよりさらにArガスを12l/min流して10sec間TIGアーク・スポット溶接を行った。その時の溶接部断面を、大気中の場合と比較してFig.5に示す。

溶接金属中のブローホールはほとんど認められなくなるが、止端部では依然として発生している。従って、ブローホール発生の要因は母材側、特にその表面にあると考えられる。

(ii) 表面切削した母材でのTIG溶接

母材表面を両側から0.2mmづつ切削除去してTIG溶接した場合の溶接部断面をFig.6に示す。

0.2mm切削することによってFig.6-(b)に示すように止端部でのブローホールはほとんど発生しなくなる。しかし、裏ビート側ではごく表面ではあるが、微細なブローホールが多量に発生しており、表ビード側では全くブローホールの発生が認められていないと対称的である。Fig.5

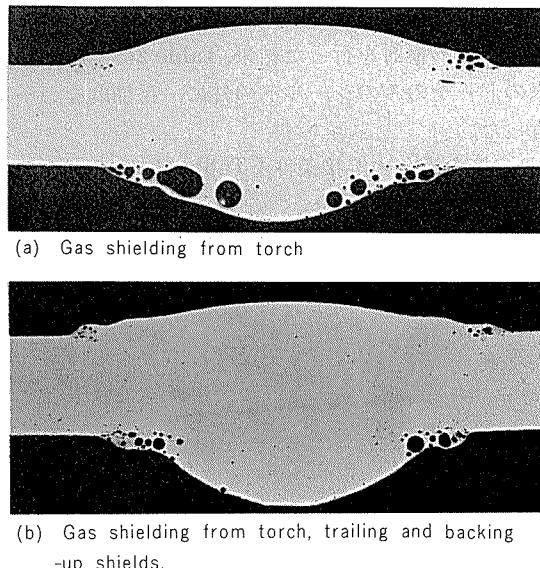


Fig.4 Effect of shield on blow-holes of TIG welded joints in Al-4.7Mg-0.8Li alloy. ($\times 7$)

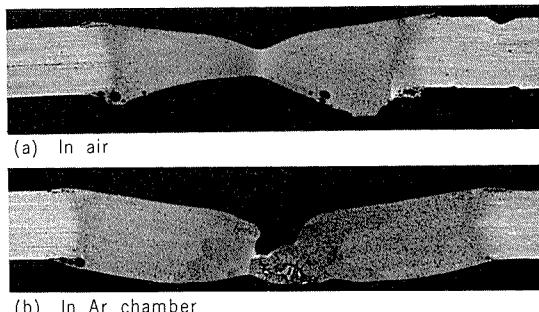


Fig.5 Effect of welding atmosphere on blow-holes of TIG spot welds in Al-4.7Mg-0.8Li alloy. ($\times 5$)

とFig.6-(b)の結果から、溶接部を完全なArガス雰囲気中に保持すれば、ブローホールがない溶接部が得られると考えられるが、大気中の溶接ではかなり困難である。しかし、Fig.6-(b)の表ビード側の結果から、アークの清浄作用によって不十分な雰囲気下でもその発生防止ができると考えられる。Fig.6-(c)がその結果であり、Fig.6-(b)の溶接部の裏ビード側ごく表面のみをTIGアークによって清浄させることによりブローホールの発生が防止できている。

すなわち、本合金の溶接部には予想どおり、ブローホールが著しく発生するが、その表面を少し切削除去後、アークによって清浄作用をしつつ溶接すればブローホールの発生は防止できることがわかった。なお、製造工程中に形成されていると考えられるLiの水酸化物や水素化物の同定を試みたが、十分な成果が得られなかった。溶接中、溶融金属に水素が吸収されるのか、その表面に形成されるものの、アークの清浄作用によって容易に除去される化合物がブローホール源となるのか不明である。

以後の実験は、Fig.6-(c)の条件のもとで溶接を行った。

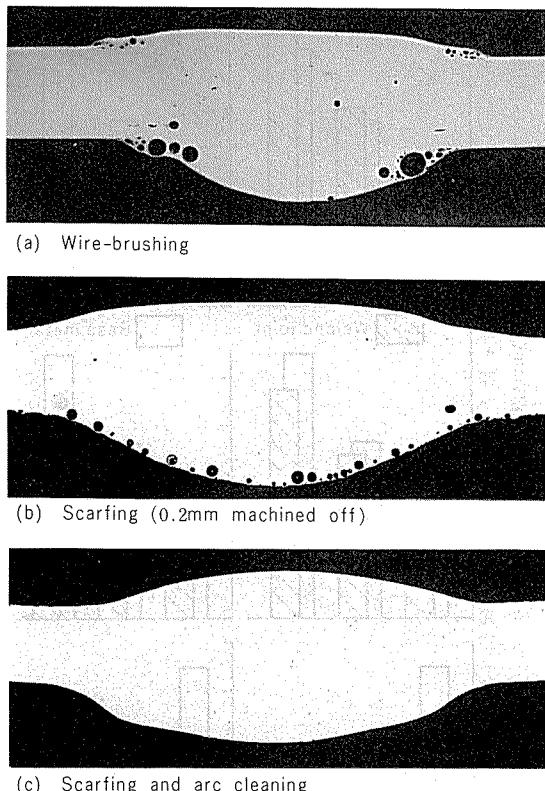


Fig.6 Effect of surface treatment on blow-holes of TIG welded joints in Al-4.7Mg-0.8Li alloy. ($\times 6$)

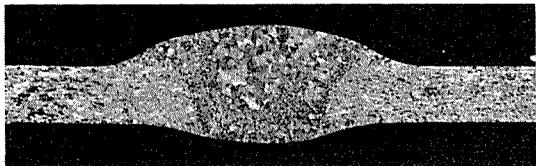


Fig.7 Macrostructure of TIG welded joint in Al-4.7Mg-0.8Li alloy. ($\times 5$)

(4)溶接部の組織

溶接部のマクロ組織の一例をFig.7に示す。これは共晶の溶接棒を用いた場合であるが、割れや粗大な結晶粒などは認められず、実用アルミニウム合金と遜色のない組織を呈している。

溶接部の顕微鏡組織の一例をFig.8に示す。割れ、共晶融解及び異状な組織は認められていない。メルト・ランの溶接部も同様である。両者間において、デンドライト・セルサイズに少し差が認められるが、これは溶接金属の構成成分や熱伝導度などの物性値が異なるためであろう。

3.2 EB溶接部

ビード外観の一例をFig.9に示す。表裏ビードともEB溶接特有の不均一なリップルを有しているが、その幅は0.8mm程度で狭く、かつ、割れなどは認められなかった。メルト・ランのため0.3mm程溶落ちが生じ、表側の溶接部は少し凹んでいるが、実用的には溶加材を配置することによって、容易にその防止は図れる。

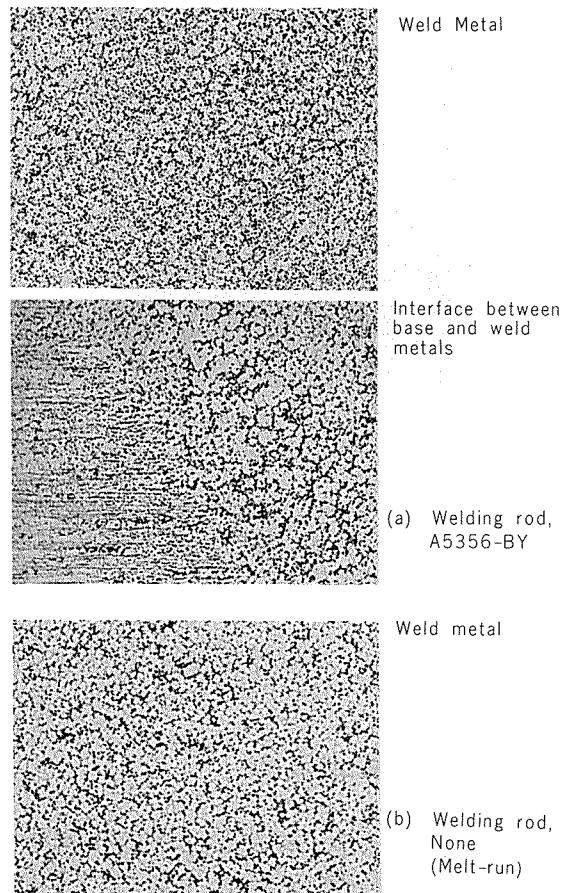
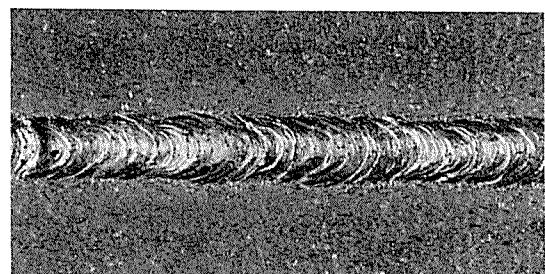
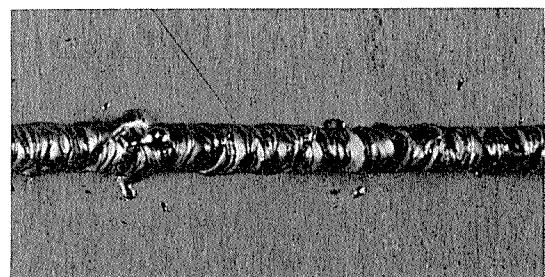


Fig.8 Microstructure of TIG welded joints in Al-4.7Mg-0.8Li alloy. ($\times 55$)



(a) Surface bead



(b) Back bead

Fig.9 Appearance of EB welded joint in Al-4.7Mg-1.3Li alloy. ($\times 10$)

TIG溶接部に認められたような多量のブローホールは発生していないので、この点からみるとEB溶接は有効である。これは溶接が真空中で、かつ、急熱急冷の熱サイクルによると考えられている。

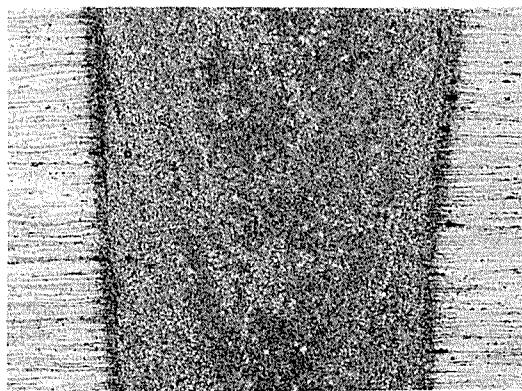


Fig.10 Microstructure of EB welded joint in Al-4.7Mg-1.3Li alloy. (x80)

溶接部の顕微鏡組織の一例をFig.10に示す。凝固時の冷却速度がおよそ1000°C/sec程度⁴⁾と急冷されているため、非常に微細な組織を呈している。デンドライトセル・サイズはおよそ2μm程度である。割れや異状な組織は認められない。板厚が2mmと薄いためかAl-Mg系合金のEB溶接部に発生しやすいとされているコールド・シャット⁴⁾も観察されなかった。

3.3 溶接部の引張性質と硬さ

(1) TIG溶接部

TIG溶接継手(溶接棒A5356-BY)のJIS5号試験片による引張性質をFig.11に示す。図中には参考までに母材の引張性質も示す。

余盛有りの場合、破断はいずれも熱影響部において生じた。Li量が0.3, 0.8及び1.3%と増加するにつれて、引張強さ及び耐力はそれぞれの29, 33, 36kgf/mm²、及び13, 17, 19kgf/mm²と増加し、伸びは23, 22, 19%と減少した。この傾向は母材とほとんど同様であるが、耐力及び伸びが母材に比べて全体的に少し低い。

余盛無しの場合、後述のTable 4やFig.12の結果からも確認できるように、破断はいずれも溶接金属中において生じた。やはりLi量とともに引張強さは26, 27, 28kgf/mm²、耐力は13, 16, 17kgf/mm²と少し増加し、伸びは14, 13, 10%と減少した。この傾向は余盛有りの場合と同様であるがそれぞれの値はかなり低い。

A5083合金の場合と比較すると、余盛有りの場合は引張強さが28kgf/mm²を越えるが、余盛無しの場合はLiが1.3%の場合においてのみ、ようやく28kgf/mm²の引張強さが得られているにすぎない。この時の溶接金属のMg及びLi量をTable 4に示すが、いずれにおいてもMg量は5%に近い。従って、引張強さが5083合金の場合に比べ低くなるのは、他の構成成分の量にもよるが、Fig.8に示したデンドライトセルサイズやインターデンドライトにおける晶出物の挙動などの影響も考えられる。今後、強度向上とTable 4に示したLi量の低下の補填もできるような溶接棒の改良についての検討が必要である。

溶接部のビッカース硬さ分布をFig.12に示す。いずれ

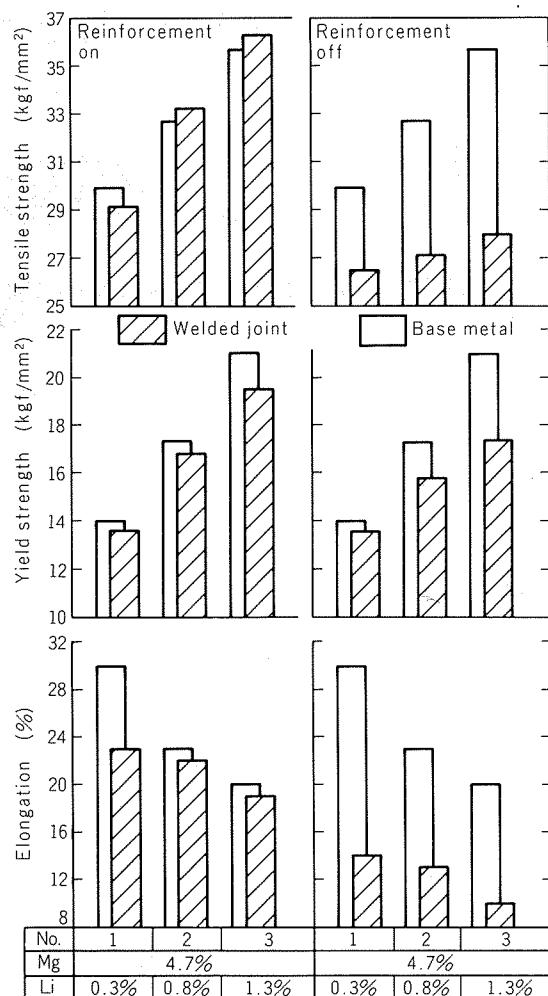


Fig.11 Tensile properties of TIG welded joints in Al-Mg-Li alloys.

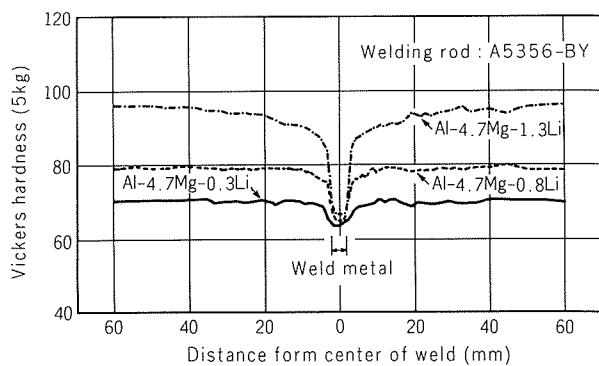


Fig.12 Hardness distributions of TIG welded joints in Al-4.7Mg-0.3~1.3Li alloys.

Table 4 Contents in weld metal. (wt%)

No.	Mg	Li
1	4.8	0.19
2	5.0	0.42
3	4.9	0.70

Dilution=45%

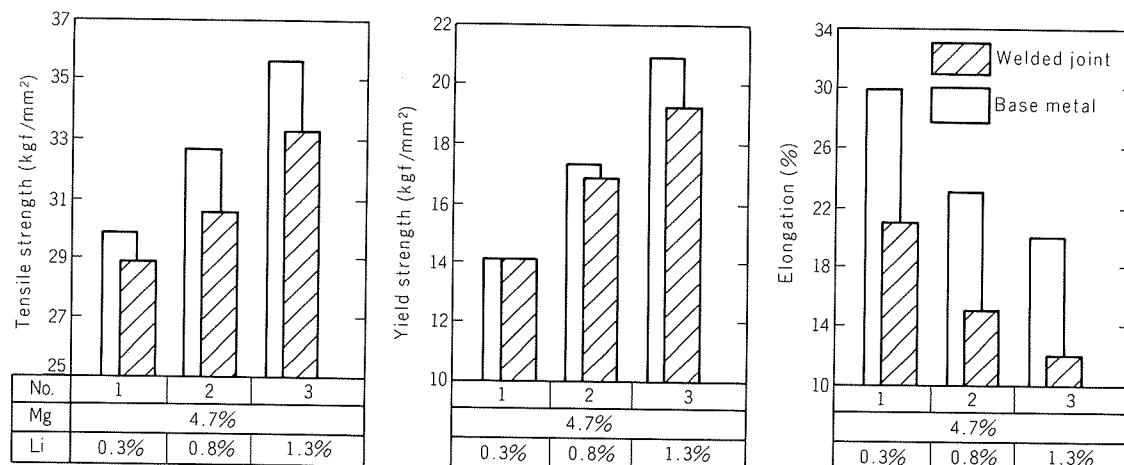
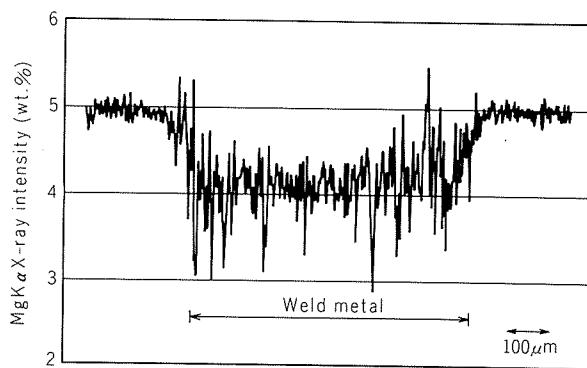


Fig.13 Tensile properties of EB welded joints in Al-Mg-Li alloys.

Fig.14 MgK α line scanned image of EB welded joint in Al-4.7Mg-1.3Li alloy.

の溶接金属においても硬さが低く、これはTable 4でも明らかなようにLiの分布状態によると考えられる。

(2)EB溶接部

EB溶接継手の溶落ち部を平滑化し、裏ビード余盛部を除去して引張試験片に成形して試験した結果をFig.13に示す。ただし、平行部幅10mm, G.L.=25mmであるため、耐力及び伸びは参考値である。破断はいずれにおいても溶接金属において生じた。

Li量とともに引張強さは29, 30, 33kgf/mm²、耐力は14, 17, 19kgf/mm²と増加し、伸びは21, 15, 12%と減少し、Fig.11と同様な傾向となる。ただし、引張強さは前項の場合と比べてかなり高い。

このときの溶接金属中のMg量測定結果の一例をFig.14に示す。溶接金属中のMgが蒸発して母材の80~90%程度となっている(LiもMgとほぼ同様な結果と考えられる)。

従って、EB溶接部の引張強さがTIG溶接部の場合に比べて高くなるのは、Fig.10に示したような非常に微細な組織によると考えられる。

溶接部のビッカース硬さ分布をFig.15に示す。Fig.12と同様な結果が得られているが、溶接金属における硬さの低下が少い。

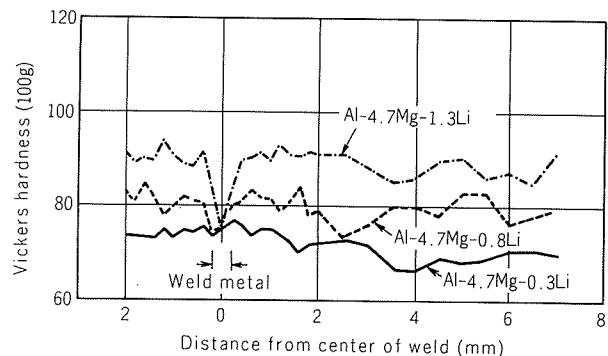


Fig.15 Hardness distributions of EB welded joints in Al-4.7Mg-0.3~1.3Li alloys.

4. ま と め

核融合装置用材料としてのAl-4.7%Mg-0.3~1.3%Li合金O材2mm板の溶融溶接性と溶接部の引張性質について交流TIG溶接と電子ビーム溶接を行って検討した。

得られた結果は以下のとおりである。

- (1) TIG溶接部に関して
 - (i) 溶接割れ感受性は5083合金とほとんど差はない。
 - (ii) 止端部にてブローホールが多量に発生するが、表面層を切削後アーケによる清浄作用を十分利用して溶接すると、その防止が図れる。
 - (iii) 溶接部の組織は健全である。
 - (iv) 繼手の引張強さは、余盛有りでは28kgf/mm²以上、余盛無しではそれ以下となる。
- (2) 電子ビーム溶接部に関して
 - (i) 非常に微細な組織を有した健全な溶接部が容易に得られる。
 - (ii) 溶接中、Mg(Li)が蒸発して母材の80%~90%程度になるが、継手の引張強さは28kgf/mm²以上である。

今後の課題としては、TIG溶接部の強度向上、Li量補填の点から共金系の溶接棒の開発がある。それによって

割れ感受性の低下も期待できる。また、プローホール発生要因についても検討が必要である。電子ビーム溶接においては、溶接部の溶落ち防止の改良及びMg(Li)の補填の点からやはり共金系の溶接棒の開発が挙げられる。

なお、本報中の電子ビーム溶接は、三菱電機(株)伊丹製作所で実施して頂いた。関係の各位に厚くお礼申し上げる次第である。

文 献

- 1) 正路美房, 吉田英雄, 宇野照生, 馬場義雄, 鎌田耕治:本誌, 26 (1985), 61.
- 2) FOOTE Mineral Company : *Technical date, Lithium metal*, (1982).
- 3) 杉山禎彦:本誌, 21 (1980), 165.
- 4) 永井裕善:軽金属溶接, 21 (1983), 355.

技術資料

被覆銅管における最近の開発状況

橋 本 博 實* 宮 木 英 生*
清 水 藤 雄* 宮 田 勝 夫*
野 世 渓 精**

Recent Development of Pre-Isolated Copper Tubes

by Hiromi Hashimoto, Hideo Miyaki, Fujio Shimizu,
Katsuo Miyata and Tadashi Nosedani

住友軽金属工業株式会社技術研究所

被覆銅管における最近の開発状況

橋本博實* 宮木英生*
清水藤雄* 宮田勝夫*
野世溪精**

Recent Development of Pre-Isolated Copper Tubes

by Hiromi Hashimoto, Hideo Miyaki, Fujio Shimizu,
Katsuo Miyata and Tadashi Nosetani

1. はじめに

住友の被覆銅管であるプリゾール・チューブは、銅管の特性を生かし、断熱性、施工性、納まり性、耐食性、外観の美しさ等に優れた配管材である。セントラルヒーティングにおける給湯・暖房用温水配管材として主に使われているが、さらに給水、医療、ソーラーシステム、エアコン冷媒、都市ガス、灯油などの配管にも広く利用されている。

これらのプリゾール・チューブは、配管施工の省力化や省エネルギーといった時代の要求を重視すると共に、需要家の使用条件を加味して開発してきたものであり、現在もより良い製品を目指して、幅広く、かつ、積極的に開発を進めている。図1はプリゾール・チューブの在来品種と最近の開発品について品種記号と用途区分を示したものである。最近の開発指向としては、配管施工性を重視しつつも管の省エネルギーを目的とした高断熱型（プリゾール・チューブAペア）、建築の合理化とコストダウンを図った新工法用途型（プリゾール・チューブZ）、及び特定の条件のもとで使用される特殊用途型（プリゾール・チューブEN）があげられる。本報は、これら3種類の開発品について、構造、製品寸法、断熱性能及び配管施工性等を主としてまとめたものであり、関係各位のご参考に供したい。

2. プリゾール・チューブの在来品種

従来から製造してきたプリゾール・チューブの品種と構造及び用途をまとめて表1に示す。この表1に掲げていない応用製品として次のものがある。

(1) プリゾール・チューブPシングルの表皮層の標準

* 伸銅所製造部

** 技術研究所応用研究部

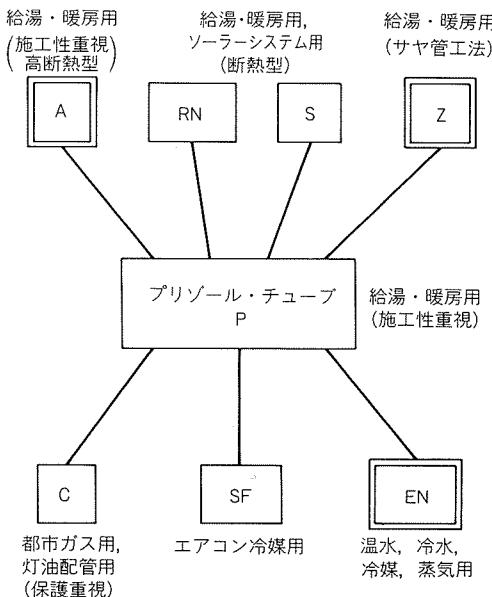


図1 プリゾール・チューブの品種記号と用途区分

色は白色であるが、給水配管用として水色仕上げとしたもの。

(2) プリゾール・チューブPシングルの断熱層の内側に軸方向の漏洩検知溝をつけたもの。

(3) プリゾール・チューブPペア及びSペアの2本の銅管の間に温度制御用信号電線を内蔵したもの。

(4) プリゾール・チューブPペアの2本の銅管の外径が異なっており、エアコン用冷媒配管に用いるもの。

3. プリゾール・チューブAペア

3.1 開発の目的

近年、温水式暖房機器が普及するにつれ、ボイラや放熱器の熱効率は大きく向上した。これに応じて、熱源器と放熱器を結ぶ温水搬送管の放熱量を低減し、システム

表1 プリゾール・チューブの在来品種

No.	品種	タイプ	主な用途	銅管外径 (mm)	被覆厚さ (mm)	構造	造
1	プリゾール・チューブ P	シングル	給湯、給水、暖房、医療、及び燃料用配管	9.52 ↓ 22.22	2.5 ↓ 4.4		①銅管 ②断熱層:低発泡ポリエチレン ③表皮層:安定化ポリエチレン(白色)
		ペア	セントラルヒーティング用温水配管	8.0 ↓ 12.7	2.5 ↓ 3.5		
2	プリゾール・チューブ S	シングル	給湯、給水、及び暖房用配管	9.52 ↓ 28.58	10.5		①銅管 ②内断熱層:耐熱高発泡ポリエチレン ③外断熱層:高発泡ポリエチレン ④表皮層:エチレン酢酸ビニル(アイボリー色、黒色またはライトグレイ色)
		ペア	セントラルヒーティング用温水配管	8.0 ↓ 12.7	10.5		
3	プリゾール・チューブ S (ソーラーシステム用)	シングル	ソーラーシステム用配管	9.52 ↓ 22.22	10.5		①銅管 ②内断熱層:耐熱高発泡ポリエチレン ③外断熱層:高発泡ポリエチレン ④表皮層:熱可塑性エラストマー=エチレンプロピレンゴム+ポリオレフィン(黒色)
		ペア	ソーラーシステム用配管	9.52 ↓ 12.7	10.5		
4	プリゾール・チューブ RN	シングル	給湯、暖房、及びソーラーシステム用配管	9.52 ↓ 53.98	13.0 ↓ 20.0		①銅管 ②断熱層:エチレンプロピレンゴム+ポリ塩化ビニル ③表皮層:エチレンプロピレンゴム+ポリ塩化ビニル(茶色または黒色)
		ペア	セントラルヒーティング用温水、及びソーラーシステム用配管	9.52 ↓ 15.88	13.0 ↓ 15.0		
5	プリゾール・チューブ SF	シングル	エアコン用冷媒配管	6.35 ↓ 19.05	8.0		①銅管 ②内断熱層:耐熱高発泡ポリエチレン ③外断熱層:高発泡ポリエチレン ④表皮層:ポリエチレン(ライトグレイ色)
		ペア	エアコン用冷媒配管	6.35 ↓ 15.88	8.0		
6	プリゾール・チューブ C (ガス配管用)	シングル	都市ガスの屋内配管	8.0 ↓ 12.7	0.8		①銅管 ②軟質塩化ビニル(アイボリー色)
7	プリゾール・チューブ C (サヤ管工法用)	シングル	サヤ管工法における都市ガス、給湯、及び給水用配管	12.7 ↓ 22.22	0.5		①銅管 ②ポリエチレン(白色)
8	プリゾール・チューブ C (灯油配管用)	シングル	屋外灯油タンクから熱源機への配管	8.0	0.7		①銅管 ②ポリエチレン(黒色)

効率に寄与すべきであるといった要求が、当然のことながら強くなってきた。

プリゾール・チューブPペアは、往復配管を同時に施工できるという一管二水路式の省力型断熱管として登場し、主として集合住宅におけるセントラルヒーティング用温水配管に長い間使われてきた。しかし、これに代る高断熱型として、放热量は在来型の60%以下とし、施工性や耐荷重性等は従来通りとする被覆銅管を開発するよ

う、昭和58年1月に住宅・都市整備公団殿からご要望があつた。

このような背景のもとで開発されたプリゾール・チューブAペアは、従来とは大きく異なる構造のものとなつた。すなわち、在来のプリゾール・チューブPペアは施工性を重視したため、断熱性能にやや劣る低発泡ポリエチレンを2~3mm程度しか被覆していなかつたが、開発品は空気断熱を採用し、アルミニウム箔積層フィルムに

による放射伝熱の抑制をも利用した。

3.2 構造

プリゾール・チューブAペアの外観を図2に、構造を図3にそれぞれ示す。比較のために、プリゾール・チューブPペアの構造を図4に示す。

プリゾール・チューブAペアの構造上の特徴は次の通りである。

- (1) 銅管と遮熱管及び遮熱管と保護管の間に空気層を

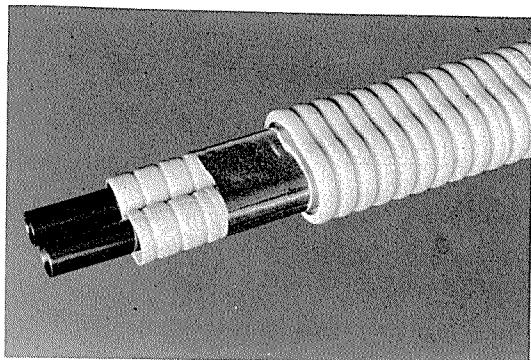
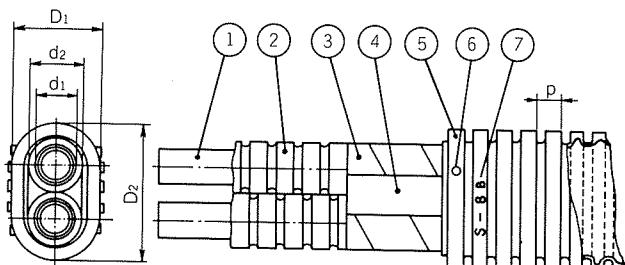


図2 プリゾール・チューブAペアの外観



記号	名称	材質
①	銅管	JIS H 3300 C1220TS-OL
②	遮熱管	ポリエチレン（ライトグレイ）
③	遮熱テープ	アルミニウム箔 7μm ポリエチレン 25μm
④	粘着テープ	アルミニウム蒸着ポリエチレン 25μm アクリル系粘着剤
⑤	保護管	ポリエチレン（ライトグレイ）
⑥	識別マーク	—
⑦	品名記号	—

図3 プリゾール・チューブAペアの構造

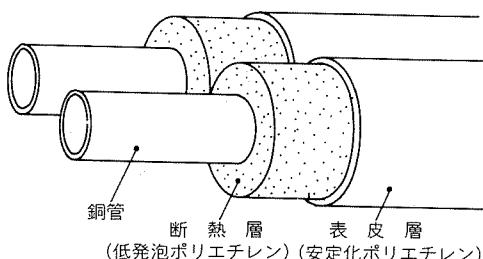


図4 プリゾール・チューブPペアの構造

設け、空気断熱を行った。

(2) 放射率の低いアルミニウム箔積層フィルムの遮熱テープを2本の遮熱管の外側に巻付け、放射伝熱を抑制した。

(3) 各銅管にそれぞれ遮熱管を被覆し、往管・復管の熱移動を少なくした。

(4) 保護管は合成樹脂のコルゲートチューブから成り、配管時における曲げ加工の可とう性を高めると共に、銅管の変形を防止するため耐衝撃性や耐圧縮性を持たせた。さらに、保護管は耐候性、耐熱性、耐油性を向上させた。

(5) 遮熱管も合成樹脂のコルゲートチューブから成り、可とう性を高めた。

(6) 配管工事における銅管の往管・復管の識別のため、保護管に識別マークをつけると共に、2本の銅管の一方の外周面は着色をした。

なお、上記構造に加え、温度制御用信号電線を遮熱管の外に内蔵したものもある。

3.3 製品寸法

プリゾール・チューブAペアの製品寸法を表2に示し、表3にプリゾール・チューブPペアのそれを参考までに示す。製品種類はいずれも3種であり、コイルの標準長さは50mである。

なお、LPT-B及びLPT-Aの品名記号はガス事業者殿の統一記号であり、これらの製品はBL認定製品用熱搬送材として認定されている。

3.4 断熱性能

放熱量はBL認定基準に準拠して測定した。図5に示すように、約1m幅の木製囲いの中で、被覆銅管は床面から250mmの高さに配置し、自然対流条件下で測定した¹⁾。往管入口温度は80°C、復管入口温度は60°Cに設定し、測

表2 プリゾール・チューブAペアの寸法

品名	銅管 外径×肉厚 (mm)	遮熱管 (mm)			保護管 (mm)			標準コイル長 (m/本)
		d ₁	d ₂	D ₁	D ₂	p		
LPT-8B	8.00×0.50		10.6	12.2	20	30.5	5.3	
LPT-10B	9.52×0.64							50
LPT-13B	12.70×0.64	13.9	15.6	25	39.5	5.3		

表3 プリゾール・チューブPペアの寸法

品名	銅管	製品寸法
	外径×肉厚 (mm)	縦×横 (mm)
LPT-8A	8.00×0.50	15×29
LPT-10A	9.52×0.64	14.5×28
LPT-13A	12.70×0.64	18.7×36.4

定中の温水温度変動は $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以下となるように留意した。管の長さは10mとした。

放熱係数Kは(1)式によって定義されている。

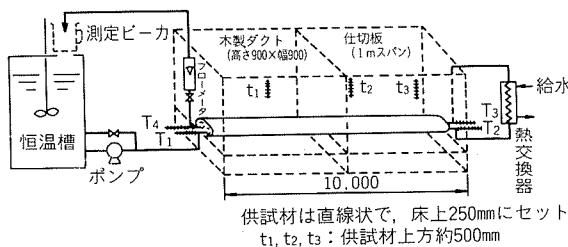


図5 放熱係数測定装置概要

表4 放熱係数測定結果

区 分	銅管外径 (mm)			
		8.00	9.52	12.7
放熱係数, K (kcal/mh°C)	プリゾール・チューブAペア	0.16	0.19	0.21
	プリゾール・チューブPペア	0.34	0.36	0.45

表5 配管施工性能その他の試験項目

No.	種別	試験項目	判定
1	配管	曲げ性	偏平率 曲げ加工時の銅管の偏平度や 曲げ所要力は従来品を上回らないこと。
2		引伸ばし・曲げ伸ばし性	コイルから引伸ばした後の水 平度が良いこと。
3	施工性	引回し性	根太や大引を介したり、コン クリートスラブ面上を引回したとき、作業が容易で被覆材 や銅管に傷を与えないこと。
4		他配管との交叉性	ガス管上に交叉させて、その 上を足で踏んだとき、銅管の 変形が大きくなないこと。
5	耐荷重性	衝撃強度	鋼の重錐を落下させたり、偏 平圧縮荷重を加えたとき、銅 管の変形が大きくなないこと。
6	端末処理性	圧縮強度	往管と復管の分割が容易である こと。
7		切断性	ケーブルカッターによる切断 が容易であること。
8	端末処理性	分割性	銅管に傷をつけることなく、 被覆材の除去が容易にできること。
9		被覆材の除去性	端末切口における処理が容易 であること。切口から水などの 浸入を防止するために端末 養生キャップを使う。
10	接続性	端末の処理性	立ち上げ配管において、放熱 器などへの接続作業が容易で あること。
11		耐火性	壁の片面から加熱したとき、 裏面側で被覆材が広範囲にわ たって損傷しないこと。
12	釘打ち発見性	釘打ちの有無とその場所の推 定が容易にできること。	
13		釘打ち発見性	

$$K = \frac{60WC_p((T_1-T_2)+(T_3-T_4))}{2L(T-t)} \quad \dots\dots(1)$$

ここで、

K : 放熱係数 (kcal/mh °C)

W : 通湯量 (kg/min)

L : 管長さ (m)

C_p : 比熱 (kcal/kg °C)

T₁, T₂ : 往管入口、出口水温 (°C)

T₃, T₄ : 復管入口、出口水温 (°C)

t₁, t₂, t₃ : 室温 (°C)

$$T = \frac{T_1+T_2+T_3+T_4}{4} \quad \dots\dots(2)$$

$$t = \frac{t_1+t_2+t_3}{3} \quad \dots\dots(3)$$

Kの測定結果を表4に示す。プリゾール・チューブAペアのKは、プリゾール・チューブPペアのそれの約半分に減少している。

3.5 配管施工性その他

断熱性能以外の性能試験としては、配管施工性、耐荷重性、端末処理性、耐火性、釘打ち発見性及びその他の試験を行った。これらの試験項目と判定基準を表5に示す。

これらの性能試験において、プリゾール・チューブAペアはPペアと同等か、より優れた性能をもつ。

3.5.1 配管施工性

配管施工性に関する諸試験の内、曲げ試験結果を図6に示す。ここで、銅管変形率とは、試験後の銅管の最大

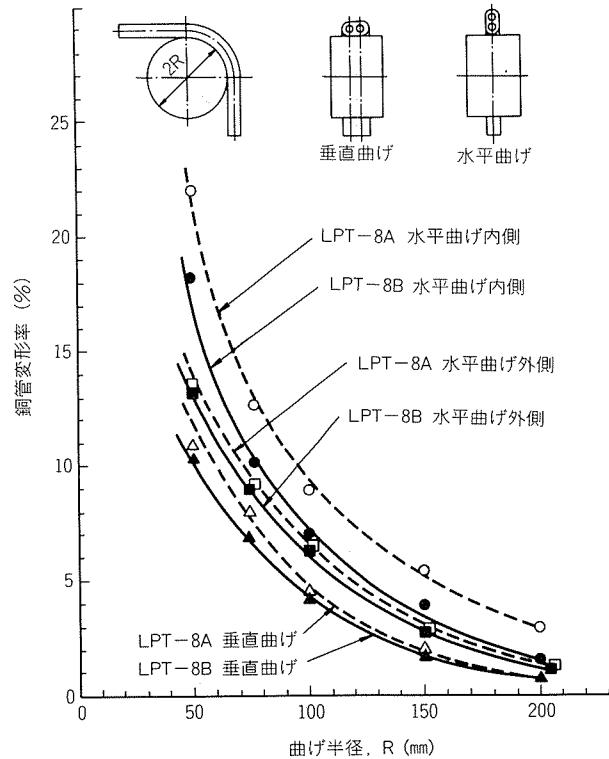


図6 曲げ試験結果

外径と最小外径の差を、試験前の平均外径で除したものである。

曲げ加工後の銅管の管内流路面積を減少させないために、銅管変形率はできるだけ小さい方がよい。図6において、プリゾール・チューブAペアの銅管変形率は、Pペアのそれより幾分優れている。

他の試験項目についても、プリゾール・チューブAペアはPペアより同等以上であったが、特に、引回し性についてはかなりの改善が得られた。

3.5.2 耐荷重性

被覆銅管のころがし配管時における足踏み、一輪車の通過あるいはハンマや木材の不測の落下により銅管に変形を与えると、繰返し熱応力により、この変形部で疲労

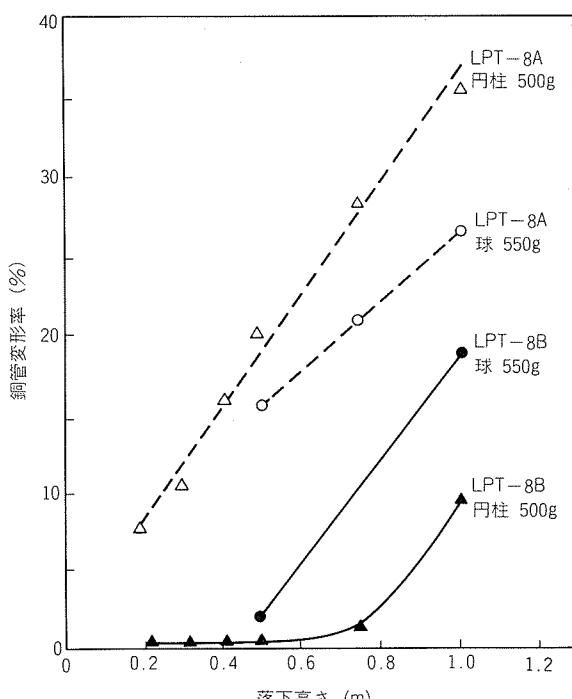


図7 衝撃試験結果

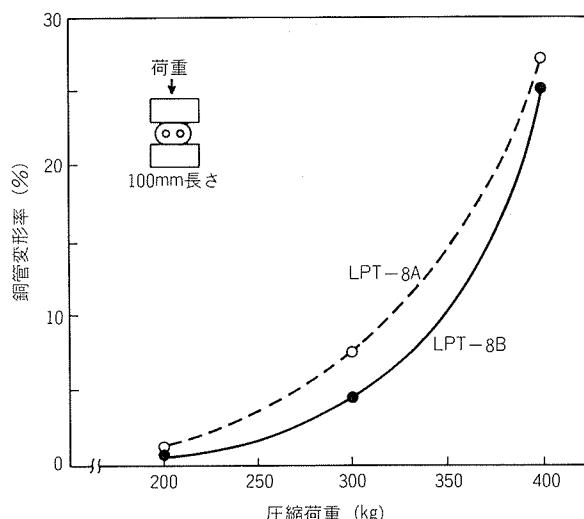


図8 圧縮試験結果

割れが発生しやすくなり、漏洩事故を起こす場合がある。これを防止するためには、耐荷重性を高めておく必要がある。図7は衝撃試験結果であり、ハンマなどの不測の落下を想定して、円柱及び球状の鋼の重錘の落下後の銅管変形率を落下高さとの関係で示した。図8は圧縮試験結果を示す。これらの試験において、プリゾール・チューブAペアはPペアより銅管変形率が小さい。

3.5.3 端末処理性

プリゾール・チューブAペアの切断、分割及び被覆材の除去性は、Pペアよりも容易である。ただし、端末において、断熱空気層への水の浸入を防止するため、図9に示す端末養生キャップを装着する。

3.5.4 耐火性能

図10に示すように、被覆銅管（プリゾール・チューブAペア及びPペア）をPC板（プレキャストコンクリート板）にセメントモルタルで固定し、PC板の片面からJIS A 1304（建築構造部分の耐火試験方法）に規定する標準加熱曲線に沿って、2 hr 火炎加熱した。

PC板の裏面において、火炎及び火氣は火炎加熱中においても認められず、加熱後の被覆材の損傷程度はわずかであった。

3.5.5 釘打ち発見性

プリゾール・チューブAペアにおいては、配管施工後に釘打ちをされることがあっても、端末において銅管と遮熱テープのアルミニウム箔の間でテスターによる電気導通テストすることにより、釘打ちの有無を確実に判定することが可能であり、その場所も容易に推定することができる。

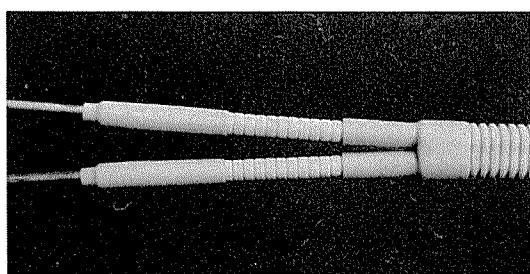


図9 端末養生キャップ

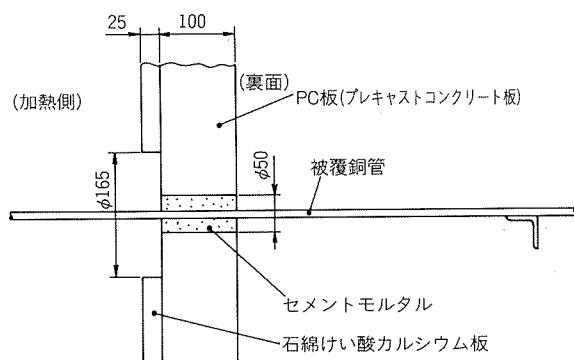


図10 耐火試験装置概要

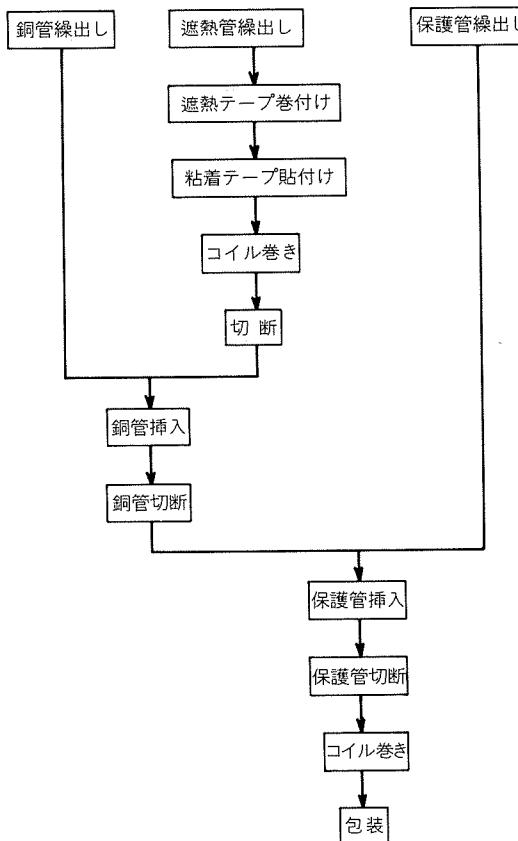


図11 プリゾール・チューブAペアの製造工程

3.6 製造方法

プリゾール・チューブAペアの製造工程を図11に示す。一方のラインで遮熱管にアルミニウム箔積層フィルム製遮熱テープが巻付けられ、他方のラインで銅管、遮熱管及び保護管が組合わされる。

4. プリゾール・チューブZ

4.1 開発の目的

ここ数年、建築様式の多様化が図られる中で、集合住宅や高層ビルでは建築工事の効率化や省力化を実現し、建築材の価格高騰を抑制するために、建築工法の合理化が進められてきた。また、建物本体に比較して付帯設備の寿命が短いために、配管を含めた付帯設備の取替を可能にする、いわゆる、センチュリ・ハウジングの思想も強くなっている。この二つの要請に応え、新しい配管工法として登場したのがサヤ管工法である。

集合住宅における従来の多くの床構造は、図12に示すような二重床構造であり、配管材はコンクリートスラブと木造床組の間のスペースに配管されていた。ところが、最近はコンクリートスラブの厚さを増して遮音効果を高めると共に、建築費の低減を図るために図13に示す直床工法が登場してきた。この方式においては、配管材はコンクリートスラブの中を通すことになり、サヤ管（コンジットチューブ）をあらかじめコンクリートスラブの中

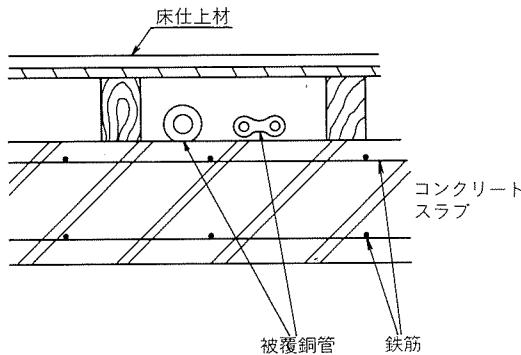


図12 二重床構造

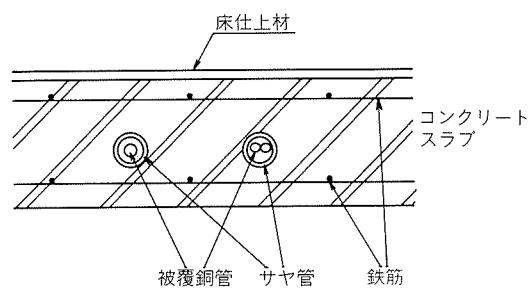


図13 直床工法

に埋込んでおき、適宜銅管を通すというサヤ管工法である。

このサヤ管工法に最も適した被覆銅管として開発されたものがプリゾール・チューブZであり、優れた通管性と断熱性を有している。今後、セントラルヒーティング用温水、給湯及び給水配管材として需要の伸びが期待されている。

4.2 構造

プリゾール・チューブZにはシングルタイプとペアタイプがあり、これらの外観を図14に、構造を図15にそれぞれ示す。

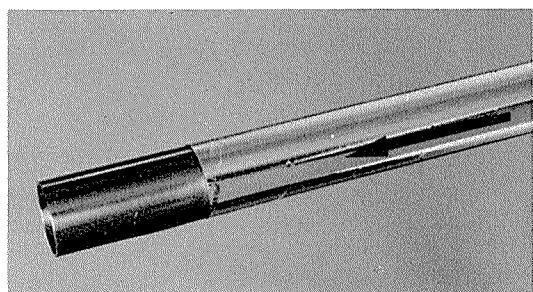
プリゾール・チューブZシングルは軟質銅管にアクリルコート付アルミニウム箔積層フィルムの遮熱テープを巻付けたものであり、このテープのはつれ防止用としてアルミニウム蒸着フィルムの粘着テープが貼付けてある。

ペアタイプにおいては、2本の銅管間の熱移動を少なくするためにスペーサーを設けた。そして、往管・復管の識別のため、2本の銅管の一方の外周面を着色している。

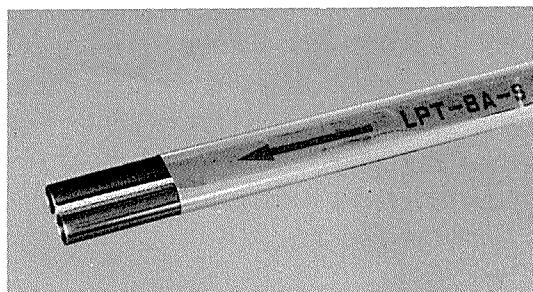
プリゾール・チューブZとサヤ管の間には空気層があり、アクリルコート付アルミニウム箔積層フィルムの低い放射率と相俟って、空気断熱を実現している。さらに、アクリルコートのないアルミニウム積層フィルムの遮熱テープを巻付けたものと比較して、取扱い時及び配管施工における遮熱テープの表面傷とはがれの発生が少なく、サヤ管へ通すときの通管所要引張力が小さい。

なお、上記構造に加え、温度制御用信号電線を内蔵し

たペアタイプ、及び銅管の代りに架橋ポリエチレン管を用いたものもある。

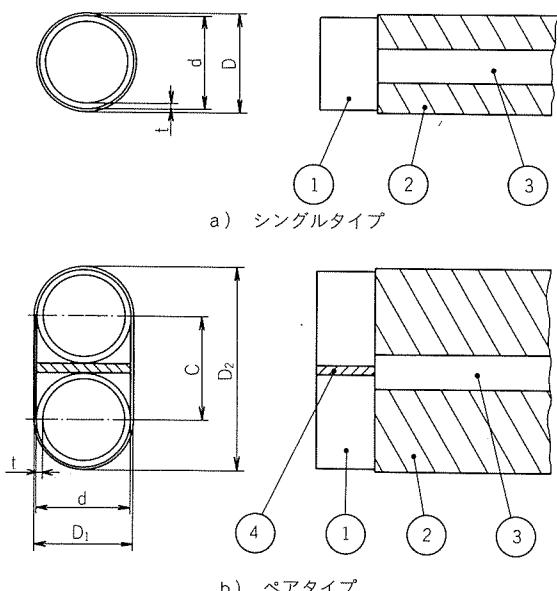


(a) シングルタイプ



(b) ペアタイプ

図14 プリゾール・チューブZの外観



記号	名 称	材 質
①	銅 管	JIS H 3300 C1220TS-OL
②	遮熱テープ	アクリルコート 1 μm アルミニウム箔 7 μm ポリエステル 50 μm
③	粘着テープ	アルミニウム蒸着ポリエステル 25 μm アクリル系粘着剤
④	スペーサー	ポリプロピレン 厚さ 0.8 mm

図15 プリゾール・チューブZの構造

4.3 製品寸法

プリゾール・チューブZシングル及びペアの製品寸法を表6及び7にそれぞれ示す。コイルの標準長さは25mまたは50mである。

プリゾール・チューブZペアは、B L認定製品用熱搬送材として認定されている。なお、これらのプリゾール・チューブZに適したサヤ管標準品を表8に、サヤ管の外観を図16に示す。これらのサヤ管は、コンクリート埋設時のハンドリングに対して十分な強度を有している。

4.4 断熱性能

放熱量は基本的にはB L認定基準に準じて測定した。図17及び18に示すように、厚さ150mmのコンクリートスラブ内に外径27.5mm×内径22mmのサヤ管(ポリエチレン製波付タイプ)を埋設した。供試材は呼び径8mmのプリゾール・チューブZペアを用い、往管入口温度は80°C、復管入口温度は60°Cに設定した。コンクリート温度はサ

表6 プリゾール・チューブZシングルの寸法

銅 管			製品外径 〔参考値〕 D (mm)	標準コイル長 (m/本)
呼び径 (インチ)	外 径 d (mm)	肉 厚 t (mm)		
3/8	12.70	0.64	13.2	25
1/2	15.88	0.71	16.4	

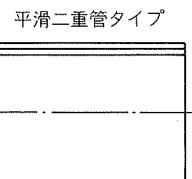
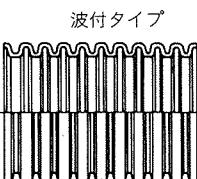
表7 プリゾール・チューブZペアの寸法

銅 管			製品寸法〔参考値〕 (mm)			標準コイル長 (m/本)
呼び径 (mm)	外 径 d (mm)	肉 厚 t (mm)	D ₁	D ₂	C	
8 mm	8.00	0.50	8.5	17	8.8	50
1/4"	9.52	0.64	10	20	10.3	

表8 プリゾール・チューブZのサヤ管標準品

プリゾール・チューブZ		サヤ管 標 準 品		
タ イ プ	銅管外径 d (mm)	製品外径 DまたはD ₂ (mm)	標準内径 (mm)	タ イ プ ⁽¹⁾
シングル	12.70	13.2	22	波 付 タ イ プ
	15.88	16.4	24.5	平滑二重管タ イ プ
ペ ア	8.00	17	22	波 付 タ イ プ
	9.52	20	24.5	

注(1)



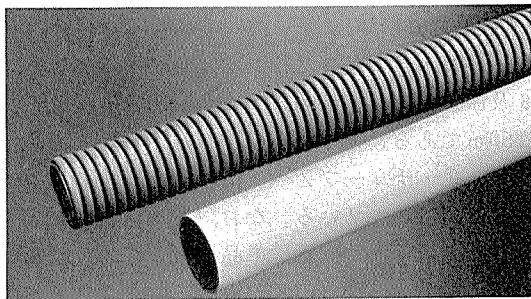


図16 サヤ管の外観

ヤ管から20~30mmの位置で、室温はコンクリート表面から200mm上方でそれぞれ測定した²⁾。管の有効長さは10.8mである。

放熱係数として、室温基準のもの、及びコンクリート温度基準のものを次のように定義した。

$$K_R = \frac{60WC_P((T_1-T_2)+(T_3-T_4))}{2L(T-t)} \quad \dots\dots(4)$$

$$K_C = \frac{60WC_P((T_1-T_2)+(T_3-T_4))}{2L(T-\theta)} \quad \dots\dots(5)$$

ここで、

K_R : 室温基準の放熱係数 (kcal/mh °C)

K_C : コンクリート温度基準の放熱係数
(kcal/mh °C)

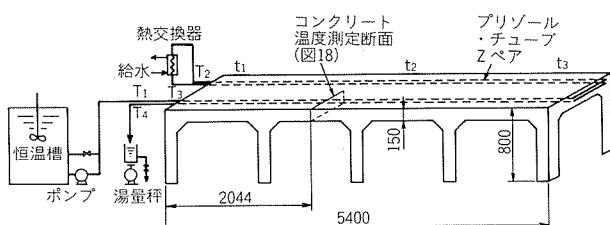


図17 プリゾール・チューブZペアの放熱係数測定装置概要

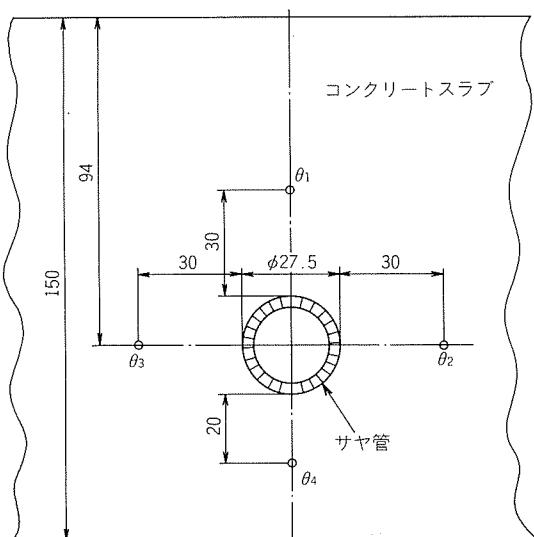


図18 サヤ管理設置位置とコンクリート温度測定位置

$\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$: コンクリート温度 (°C)

$$\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4}{4} \quad \dots\dots(6)$$

その他の記号は3,4項と同じである。

放熱係数の測定結果は次のようにであった。

$$K_R = 0.29 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$$

$$K_C = 0.30 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$$

両者の値はほぼ等しく、これらは自然対流条件下で測定したプリゾール・チューブAペアとPペアの放熱係数の中間に位置した。

4.5 通管性

図19に示すように、外径27.5mm×内径22mmのサヤ管（ポリエチレン製波付タイプ）を固定し、呼び径8mmのプリゾール・チューブZペアの通管所要引張力を測定した。比較材として、アクリルコートのないアルミニウム箔積層フィルムの遮熱テープを巻付けたものを用いた。

測定結果を表9に示す。プリゾール・チューブZの通管所要引張力は比較材より約25%小さく、通管後のフィルムの表面傷も少なかった。

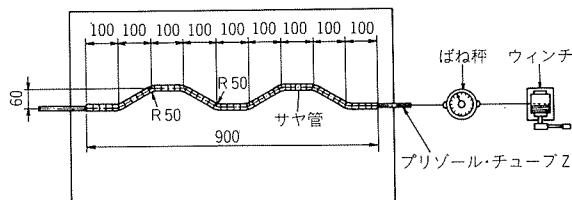


図19 プリゾール・チューブZの通管所要引張力測定装置概要

表9 プリゾール・チューブZの通管所要引張力測定結果

区分	通管所要引張力(kgf)	フィルムの表面傷
プリゾール・チューブZペア (8φ)	50	ほとんど無し
アクリルコートなしの比較材	66	少し有り

4.6 製造方法

プリゾール・チューブZの製造工程を図20に示す。ペアタイプの場合にのみスペーサ挿入の工程が入る。これらの一連の工程はライン化されている。

5. プリゾール・チューブEN

5.1 開発の目的

プリゾール・チューブENは、従来のプリゾール・チューブEの改良品として開発したものである。現存のいずれのプリゾール・チューブよりも断熱性能が良く、保温材の厚さはJIS A 9501(保温保冷工事施工標準)に準拠しているため、冷水に用いることができる。

硬質発泡ポリウレタンから成るプリゾール・チューブ

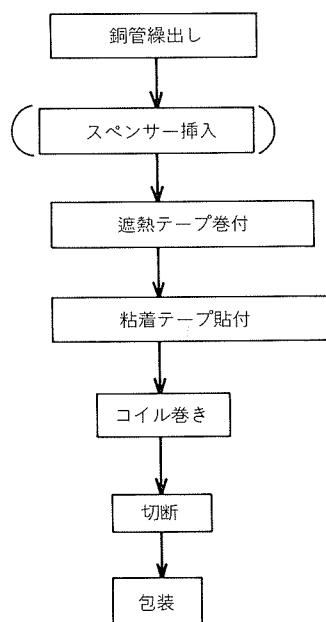


図20 プリゾール・チューブENの製造工程

ENはグラスウールを断熱材としていたプリゾール・チューブEに比較して、次の利点をもつ。

- (1) 耐吸水性が改善された。
- (2) 銅管が被覆材に対して軸方向に移動し難くなつたので、配管施工性が向上した。
- (3) 配管時に、グラスウールが人体に付着することによるかゆみの発生が排除された。
- (4) 被覆外径を3種類とし、かつ、継手カバー類も取揃えて、システムとしての配管材とした。

プリゾール・チューブENは、温水、冷水、冷媒、蒸気（最高150℃）などの配管として幅広い用途を有している。

5.2 構造

プリゾール・チューブENの外観及び構造を図21及び22にそれぞれ示す。断熱層には熱伝導率が小さい硬質発泡ポリウレタンを使用している。表皮層は白色の安定化ポリエチレンである。

5.3 製品寸法

プリゾール・チューブENは7種類あり、銅管は長さ5mの直管である。被覆外径は3種類にしほり、継手カバーや支持金具などの部品の種類を少なくして管理を容易とした。表10に製品寸法を示す。

5.4 断熱性能

プリゾール・チューブENの放熱量、防露性及び耐凍結性を図23～25に示す。プリゾール・チューブENは、他のプリゾール・チューブに比較して放熱量が小さく、また通水停止後の凍結までの時間が長いのが特徴である。

さらに、プリゾール・チューブENは、JIS A 9501（保温保冷工事施工標準）における次の条件で結露が発生せず、冷水配管にも使用できる。

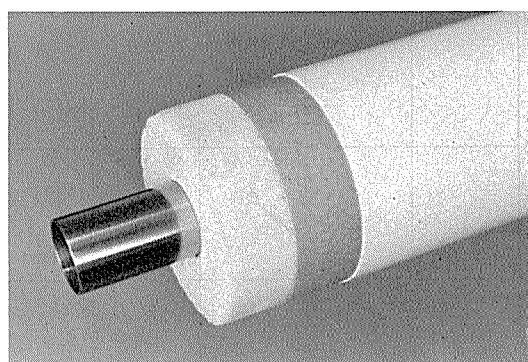
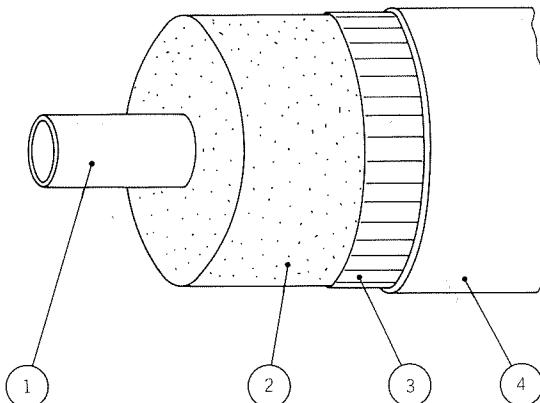


図21 プリゾール・チューブENの外観



記号	名 称	材 質
①	銅 管	JIS H 3300 C1220T-H
②	断 热 層	硬質発泡ポリウレタン 発泡倍率 30倍
③	重 合 紙	—
④	表 皮 層	安定化ポリエチレン（白色）

図22 プリゾール・チューブENの構造

表10 プリゾール・チューブENの寸法

銅 管			断熱層	製 品	長 さ
呼び径 (インチ)	外 径 (mm)	肉 厚 (mm)	厚 さ (mm)	外 径 (mm)	(m/本)
3/8	12.70	0.64	24	62	5
1/2	15.88	0.71	23		
5/8	22.22	0.81	19		
1	28.58	0.89	22	74	
1 1/4	34.92	1.07	19		
1 1/2	41.28	1.24	27	96	
2	53.98	1.47	21		

- (1) 外気温度（室温） 30℃
- (2) 相対湿度 85%
- (3) 表面の熱伝達率 7 kcal/m²h °C
- (4) 管内の冷水温度 5℃

5.5 製造方法

プリゾール・チューブENの製造工程を図26に示す。

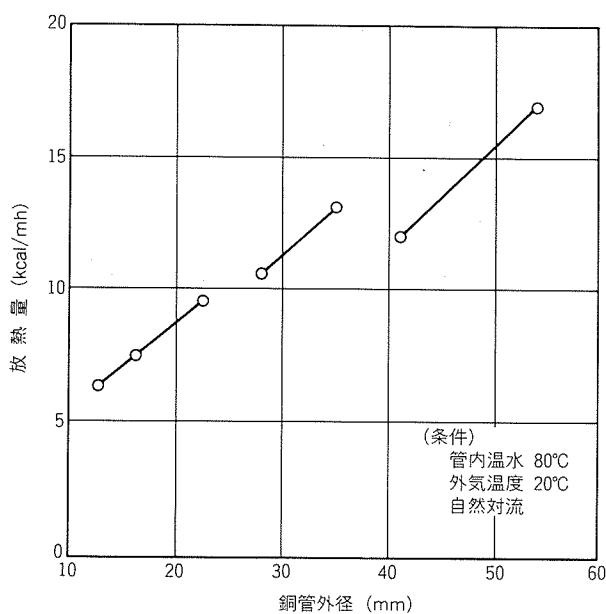


図23 プリゾール・チューブENの放熱量

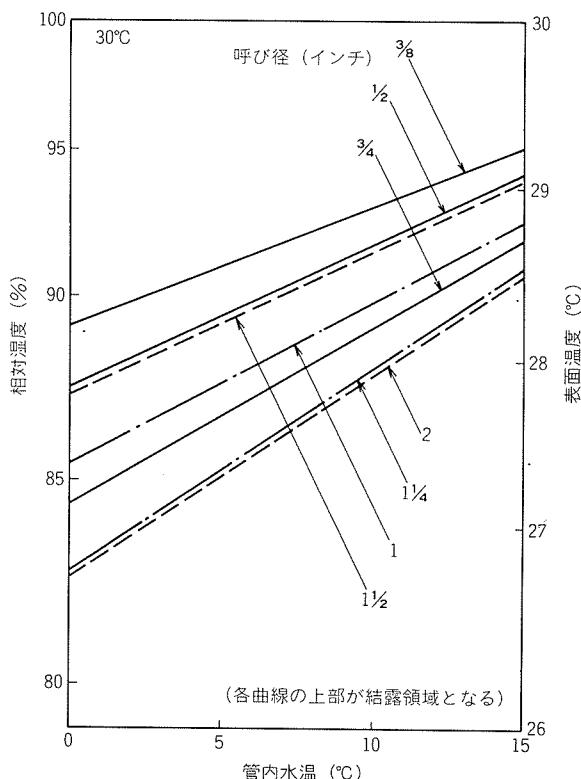


図24 プリゾール・チューブENの防露性

硬質発泡ポリウレタンの断熱層はあらかじめ成形しておき、これに硬質銅管を挿入したのち、表皮層を押出成形する。

6. おわりに

被覆銅管の多様化に対応して、高断熱型のプリゾール・

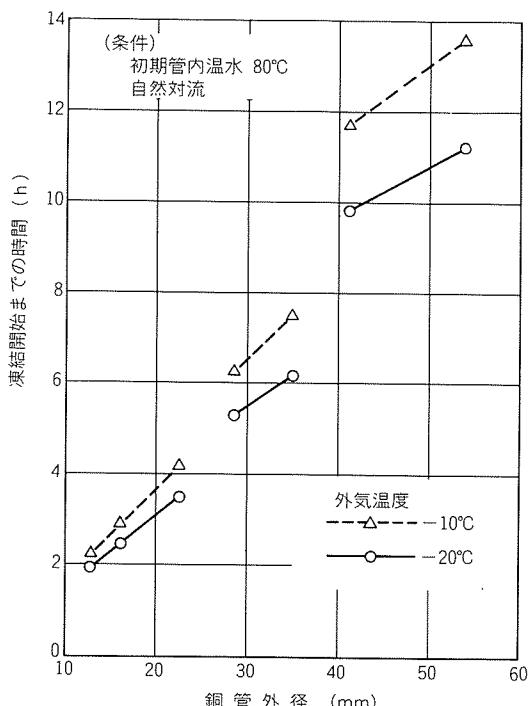


図25 プリゾール・チューブENの耐凍結性

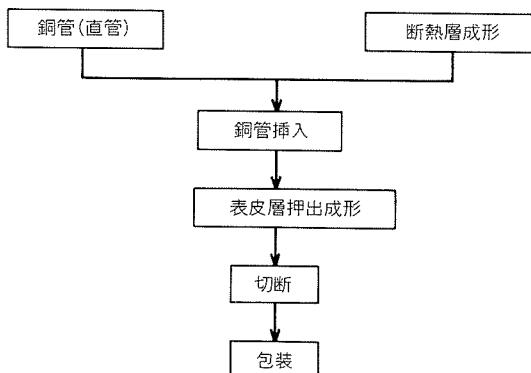


図26 プリゾール・チューブENの製造工程

チューブAペア、建築における新工法であるサヤ管工法に適したプリール・チューブZ及び温水・冷水にも使用できる高断熱型のプリゾール・チューブE Nを開発した。今後も新しい被覆銅管の開発を積極的に進め、現有製品の改良を行って需要家各位のご要望に応える所存である。

今回のプリゾール・チューブAペアおよびZの開発にあたって、東京ガス株式会社営業技術部の方々から多くのご指導・ご鞭撻を賜わった。ここに厚く謝意を表するしだいである。

文 献

- 1) 野世渕精、清水藤雄：本誌、25 (1984), 277.
- 2) 野世渕精：未公表。

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-303)

技術資料

熱交換器用押出形材の非破壊検査

高橋伸幸* 直江正久*
昼河洋市**

Nondestructive Testing for Extruded Shapes of Heat
Exchangers

by Nobuyuki Takahashi, Masahisa Naoe
and Yoichi Hirukawa

住友軽金属工業株式会社技術研究所

熱交換器用押出形材の非破壊検査

高橋伸幸* 直江正久*
畠河洋市**

Nondestructive Testing for Extruded Shapes of Heat Exchangers

by Nobuyuki Takahashi, Masahisa Naoe
and Yoichi Hirukawa

1. はじめに

熱交換器、とくに自動車用熱交換器についてはアルミニウム化¹⁾が進み、アルミニウム素材に対する耐食性を始め、品質面での要求が厳しくなってきている²⁾。当社は、自動車用熱交換器に使用される押出形材について、オンラインでは押出直前のビレット合金判別検査、押出時の欠陥検査、製品検査としては渦流探傷試験、組織検査、寸法検査を実施し、品質管理を行っている。

本報は、上記の各種検査の内、渦電流を用いたビレットの合金判別検査、押出時の欠陥検査について当社が開発した検査装置と、その成果を述べる。

2. 検査装置の開発の留意点

検査装置を適用する熱交換器用押出形材の製造検査工程を図1に示す。

押出に使用されるビレットは所定の寸法に切断され、押出温度に加熱された後、合金判別検査を受ける。異材質と判定されたビレットは、ラインより除去され、合格と判定されたもののみが押出に使用される。形材は押出されると同時に渦流探傷装置により使用時ガス洩れの原因となる欠陥等の検査が行われる。その後、矯正、切斷され、製品検査後、梱包・出荷する。製品検査では、押出時の欠陥検査において不良判定のマークをつけた部分と、押出速度が遅いため欠陥検出感度が低くなる押出形

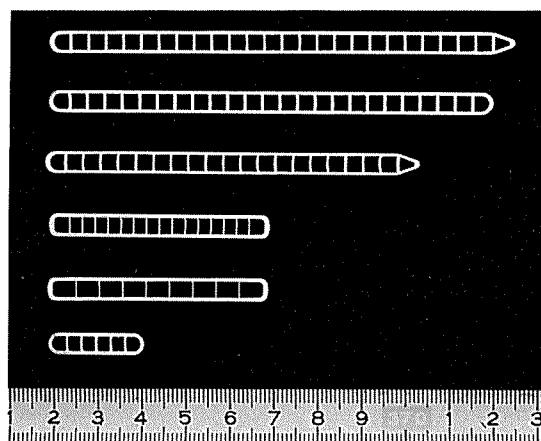


図2 熱交換器用押出形材の断面形状例

材の頭部について再度渦流探傷を行う。

検査対象である熱交換器用押出形材の断面形状の例を図2に示す。

検査装置を開発するにあたって、特に留意した点は次のようである。

ビレットの合金判別装置については、

- ① 検査能率
- ② ビレットとコイルの接触の安定性
- ③ コイルの衝撃耐久性

熱交換器用押出形材の欠陥検査装置については、

- ① 探傷コイルのセットのしやすさ
- ② 探傷コイルの形状と冷却

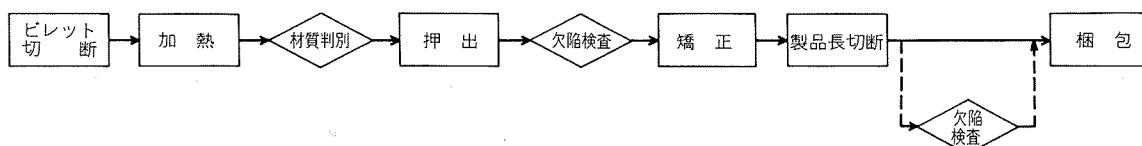


図1 熱交換器用押出形材の製造工程

* 技術研究所プロセス研究部

** 名古屋製造所技術管理部

③ 低押出速度時の検出能力低下防止
である。

3. ビレットの合金判別装置

3.1 装置概要

ビレット端面にコイルを近接させた場合の電気的等価回路は、図3に示すものとなる。ビレットの存在によるコイルの見掛け上のリアクタンスを L' とすると

$$L = L' + L'' \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで

L' ：コイル単独でのリアクタンス

L'' ：ビレット端面によるリアクタンス

と表わされる。従って、コイルのインピーダンスは、ビレットとコイルの接触状態、ビレットのもつ比抵抗 ρ によって変化するが、ビレットとコイルの接触状態を一定にすれば L が一定となり、(2)(3)(4)式が成立し^{3,4)}、コイルのインピーダンスは、ビレットの ρ の関数となる。すなわち、合金による ρ の違いからコイルのインピーダンスの変化を知ることによって合金の判別が可能となる。

$$Z_0 + \Delta Z_0 = R \left(1 - \frac{R}{R + \gamma + \Delta \gamma + j\omega L} \right) \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta Z_0 = \frac{R^2}{(R + \gamma + j\omega L)^2} \Delta \gamma \quad \dots\dots\dots(3)$$

$\Delta \gamma \propto \rho$ より

$$\Delta Z_0 \propto \rho \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここで、

ωL ：コイルのインピーダンス

γ ：コイルの内部抵抗 R ：ブリッジの抵抗

$\Delta \gamma$ ：近傍導電体渦流損による内部抵抗

Z_0 ：a-b間のインピーダンス

ΔZ_0 ：近傍導電体渦流損によるインピーダンス変化

実際の合金判別に用いた ρ の測定方式は、図4に示すプローブの構造から判るように二つのコイルを用いる。交番定電流が供給されると、ビレット端面に渦電流を生じさせる励起コイルと、その渦電流の検出コイルからなる相互誘導型アブソリュート式である。相互誘導型は、自己誘導型と比べ同じインピーダンス変化に対する出力は大きい⁵⁾。この方式では、発振器出力 $E_0 \cos \omega t$ に対して、検出コイル出力は、 $E \cos(\omega t + \alpha)$ となる。ここで、 α はビレット端面に生ずる渦電流による位相遅れである。

合金判別は次の手順による。すなわち、標準ビレットによって検出コイル出力の位相検波後の $|E \cos \alpha|$ によるブリッジ回路における出力が零になるように自動設定する。判別すべきビレットについては、そのブリッジ回路におけるバランスからのずれを計測し、自動判別する。図5に合金判別装置の動作ブロック図を、図6に外観を、

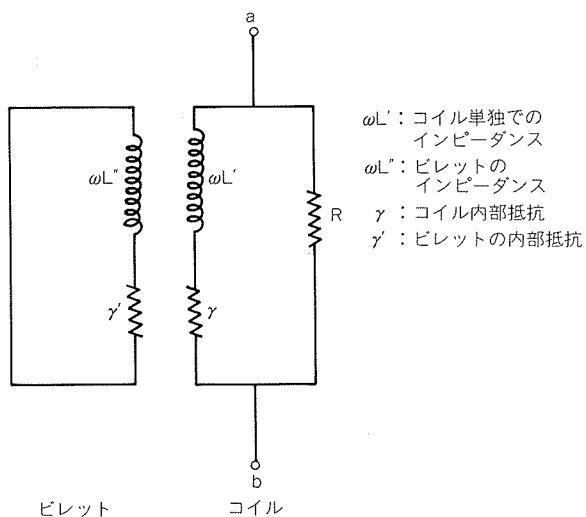


図3 ビレット端面にコイルを近接させた場合の電気的等価回路

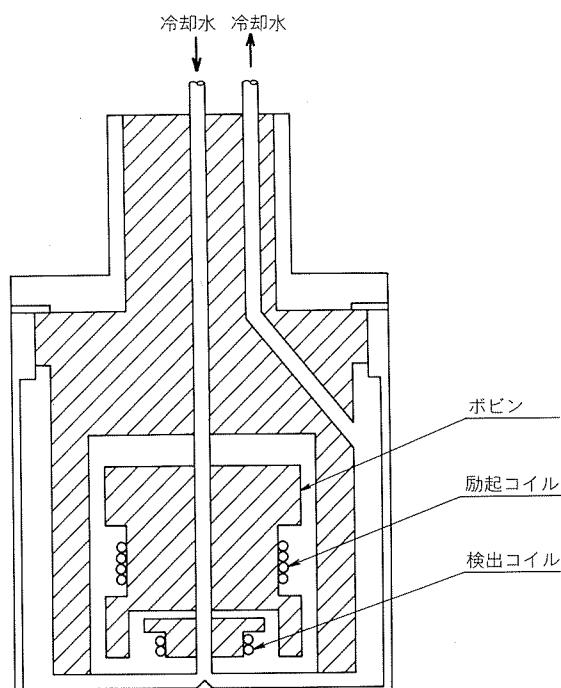


図4 游電流式合金判別プローブの構造

表1にその詳細をそれぞれ示す。

合金判別装置は、検出プローブ、検出プローブ保持昇降装置、及び検出のための信号処理を行う制御部から構成されている。プローブは、図4に示したようにコイルが樹脂により固定されたボビンと、ケースの間に水を流して冷却される。このケースは、耐熱・耐食のためステンレス鋼製である。

合金判別時、前述のように L'' が一定となるようバネを用い、プローブのビレット端面への押付力を一定とした。また、ビレット端面の傾きに対してもプローブと面接触となるよう図7に示すバネによる4点支持としている。

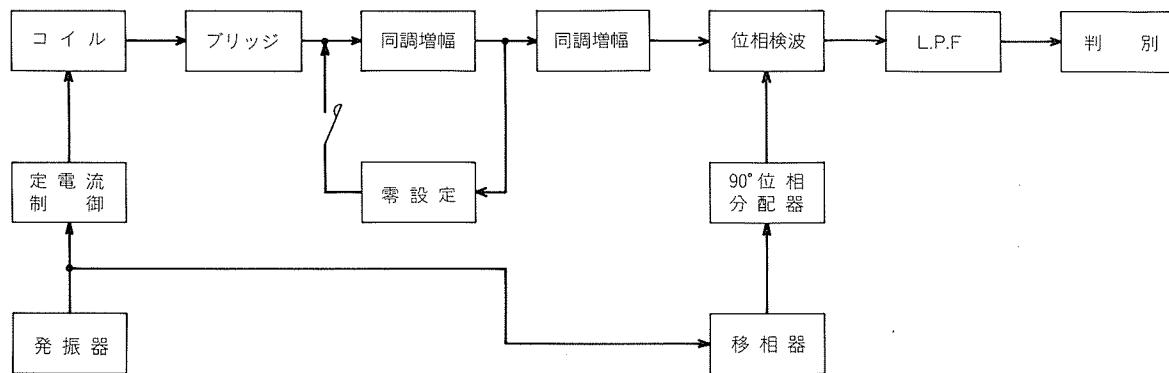


図5 合金判別装置動作ブロック図

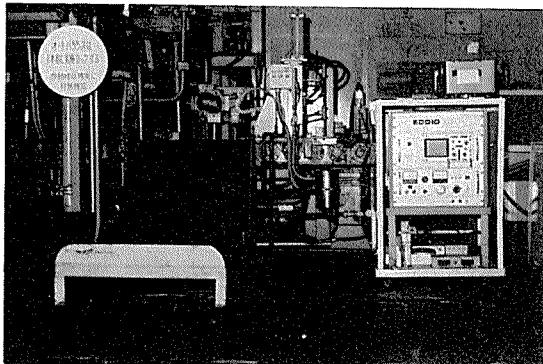


図6 合金判別装置外観

表1 合金判別装置の詳細

検査方法	相互誘導標準比較メモリー型渦流探傷法
検出コイル	水冷型耐熱コイル (温度 580°C まで測定可)
検出方式	アブソリュート式 標準材零設定による判別
検査周波数	8 kHz
判別合金	1200, 6063, 7003, 7075合金

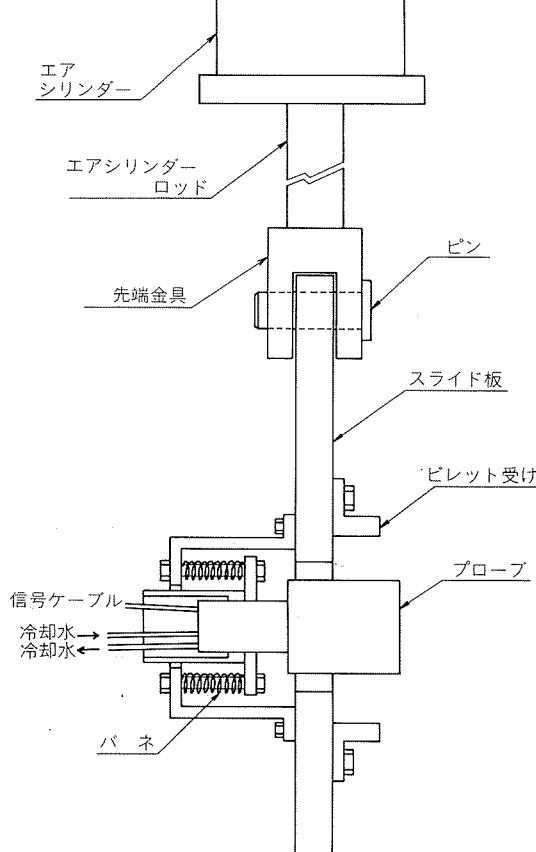


図7 プローブとプローブ昇降装置

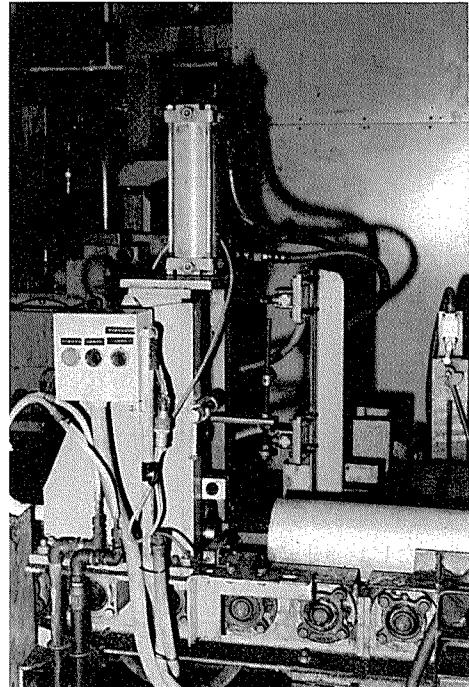


図8 合金判別作業

合金及び加熱温度を変更した時は、その最初のビレットにおいてプッシュボタンにより自動的に零設定されるが、ビレット端面に冷却されたプローブを接触させるため、その周辺の温度が下がり、合金判別装置の出力が時間とともに変化する。従って、計測するタイミングは、零設定時、計測時ともに同一としている。図8は、合金判別の際のビレットがプローブに接触する直前の状態を示す。

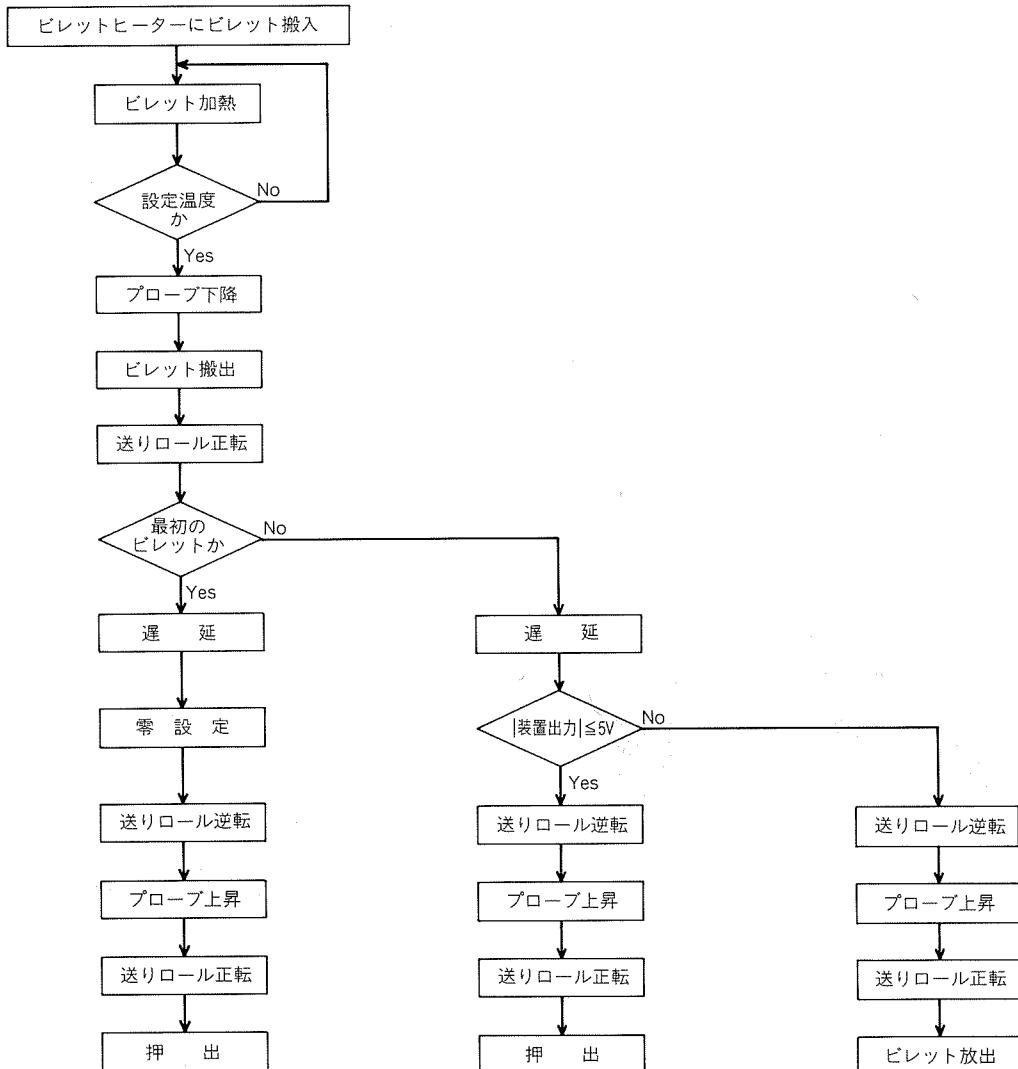


図9 合金判別の手順

示す。ビレットは、右から左へ移動し、その前面に降下したプローブの直前で減速して接触する。図9に測定手順を示す。

3.2 合金判別能力

加熱されたビレットの合金判別の精度に影響する因子としては、

- ① 計測時のビレット端面温度のばらつき
 - ② 溶体化処理等の熱履歴による ρ のばらつき
 - ③ ビレット端面の表面粗さのばらつき
- がある。①の場合は、ビレットヒーターの温度調節幅が最大10°Cあることと、2台のビレットヒーターの交互の使用による温度差が最大5°Cあることによる。そこで、一例として6063合金ビレットを450°Cに加熱し、零設定後、ビレット温度を変えた場合の合金判別装置の出力変動を図10に示す。ビレットの温度が1°C変わると、合金判別装置の出力が0.14V変化する。ビレットヒータ温度調節幅とビレットヒーター間温度差を変動幅として2乗平均に

よる出力変動幅を求めるとき、1.6Vとなる。

②は、同じ合金における比抵抗 ρ のばらつきであり、例えば図11に示すように約2IACS%の幅をもつ。一方、図12から判るように合金判別装置の出力は、ビレットの導電率2IACS%差に対し約3.7V変化する。

③のビレット端面の表面粗さは、同一ロットのビレットが同じ鋸により切断されるため、合金判別装置の出力変動に影響ないと考えられる。

以上のことから、 ρ の測定精度に影響する①、②による2乗平均による変動幅は4.0Vである。これに対し、実際の出力変動について例を示すと図13のように、1200並びに6063合金ビレットの440°C及び520°Cにおける出力のばらつき幅は、約5.0Vである。これらのことから、判別のためのレベルを5.0Vと設定することにより、図12に示したように1200、6063、7003、7075合金間の判別は、通常の押出温度において可能となる。

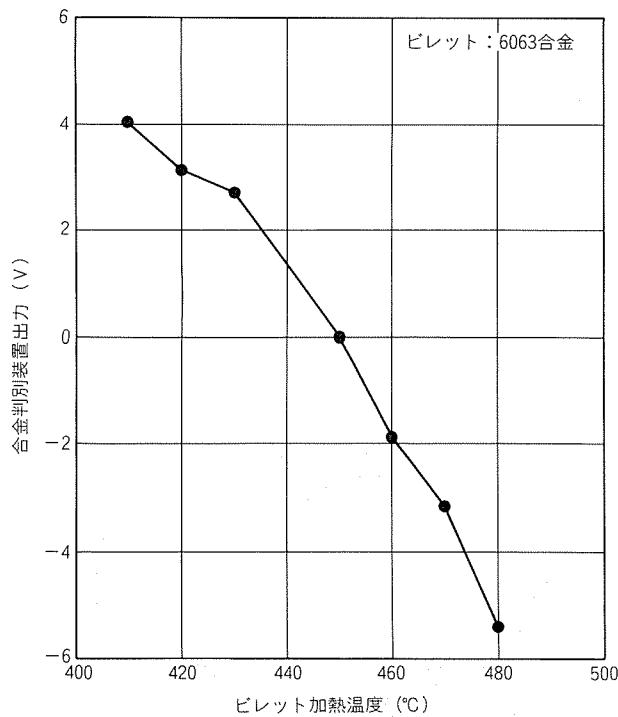


図10 ビレットの加熱温度による合金判別装置出力変化

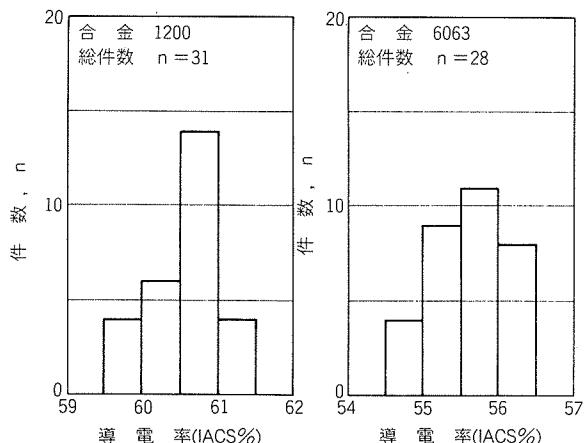


図11 1200及び6063合金ビレットにおける導電率のばらつき

4. 熱交換器用押出形材の欠陥検査装置

4.1 装置概要

欠陥検査は、被検査材をコイルの中に通す貫通コイル式渦流探傷法によって行っている。コイルにより被検査材に誘起される渦電流は、その電磁気特性、形状及びコイルとの相対位置関係により変わる。欠陥検査は、僅かな形状変化とみなすことのできる欠陥による渦電流変化に伴うコイルのインピーダンス変化を利用してい。

欠陥検出のためのコイルの方式としては、微小欠陥検出に適した二つのコイルによる自己比較式で、相互誘導型と比べ充てん率を高くとれる⁶⁾ 欠陥検出能の高い自己誘導型を採用している。検査周波数は、内面欠陥の検出感度を考慮し、8kHzとした。従って、表面の僅かな寸

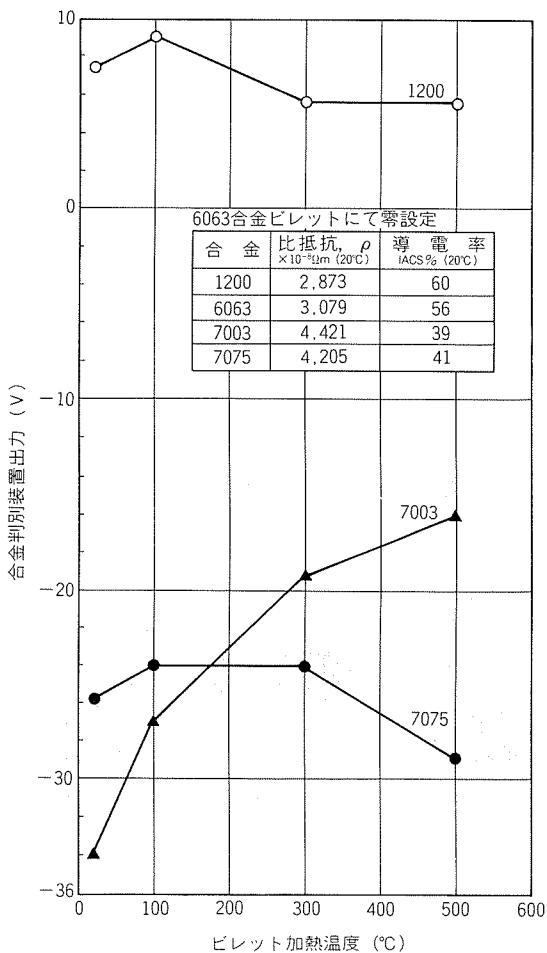


図12 各種ビレットの加熱温度による合金判別装置出力の変化

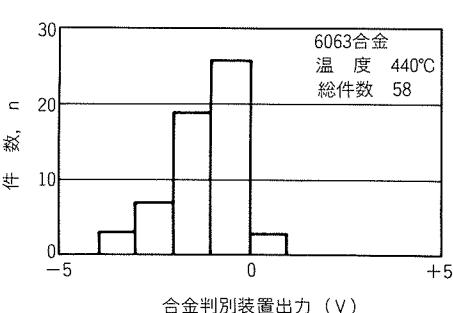
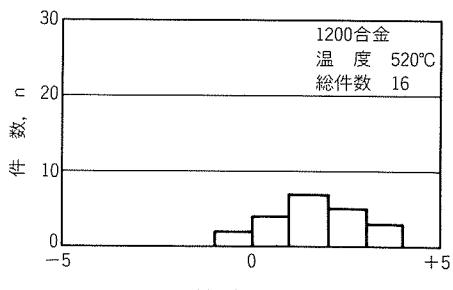


図13 合金判別装置における出力のばらつき

法変化による過剰欠陥検出も起きるが、これは製品検査において再検査することで対処している。押出速度の遅

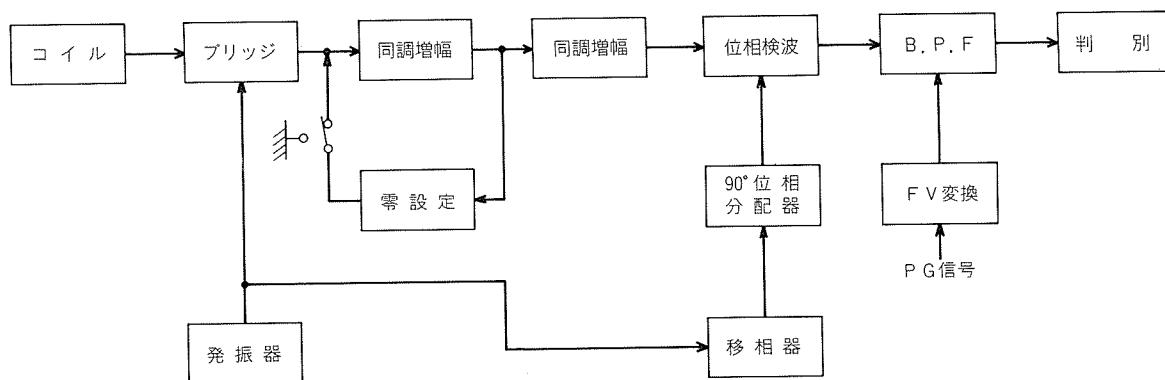


図14 欠陥検査装置動作ブロック図

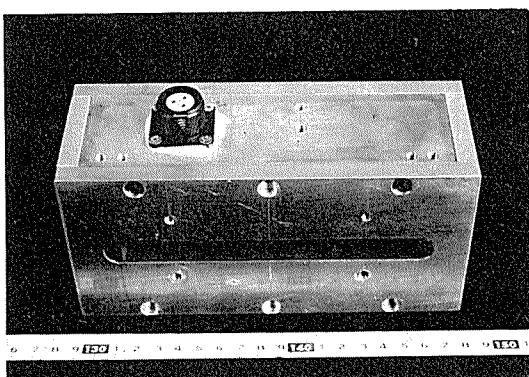


図15 热交換器用押出形材1孔又は2孔押出用探傷コイル外観

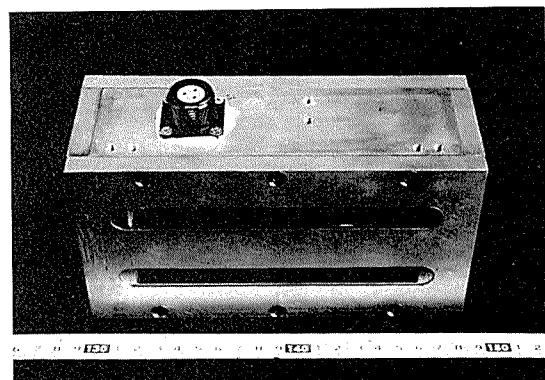


図16 热交換器用押出形材4孔押出用探傷コイル外観

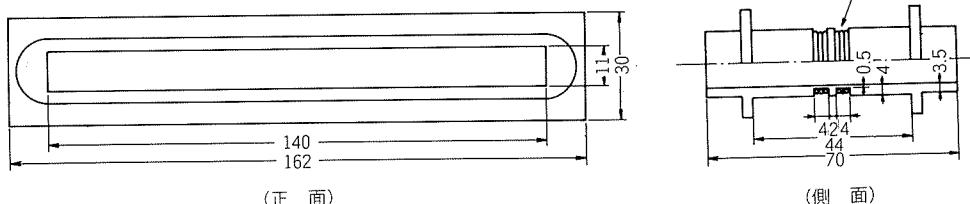


図17 探傷コイル用コイルボビン形状

い押出頭部における欠陥検出能の低下を少くするため、位相検波後の不要信号除去のバンドパスフィルタの通過帯域を押出速度に応じて自動的に変えられるようにしている。図14に欠陥検査装置の動作ブロック図を、表2にその詳細をそれぞれ示す。

欠陥検査装置は、探傷コイル、その昇降治具、検出のための信号処理を行う制御部及びマーキング装置から構成されている。押出形材は同時に複数本押出しする多孔押出方式があるため、探傷コイルは図15、16に示すように同時に押出本数によって専用の探傷コイルを使用している。また探傷コイルは、図17に示すように、耐熱のためステンレス鋼でできたコイルボビンに、充てん率を高めるため絶縁テープを介したのみで検出コイルが巻かれており、冷却のため、検出コイルを固定するシリコングムの周囲に水を流している。

探傷コイルの位置設定は、押出開始直後ダイスより出

表2 欠陥検査装置の詳細

検査方法	自己誘導自己比較型渦流探傷法
検出コイル	水冷貫通型耐熱コイル (温度 500°Cまで測定可)
検査周波数	8 kHz
フィルター	4~400 Hz
クリアランス	フラット面で片側 3 mm
検査速度	Max. 40 m/min

た形材に対し、図18に示す昇降治具を使用して速やかに行う。押出形材同士、また、探傷コイルと接触しないように、探傷コイル前後では黒鉛板のガイドにより押出形材が誘導される。

4孔押出探傷コイルは、コイルボビンを2個使用しているが、計測装置が1チャンネルのため2個のコイルボ

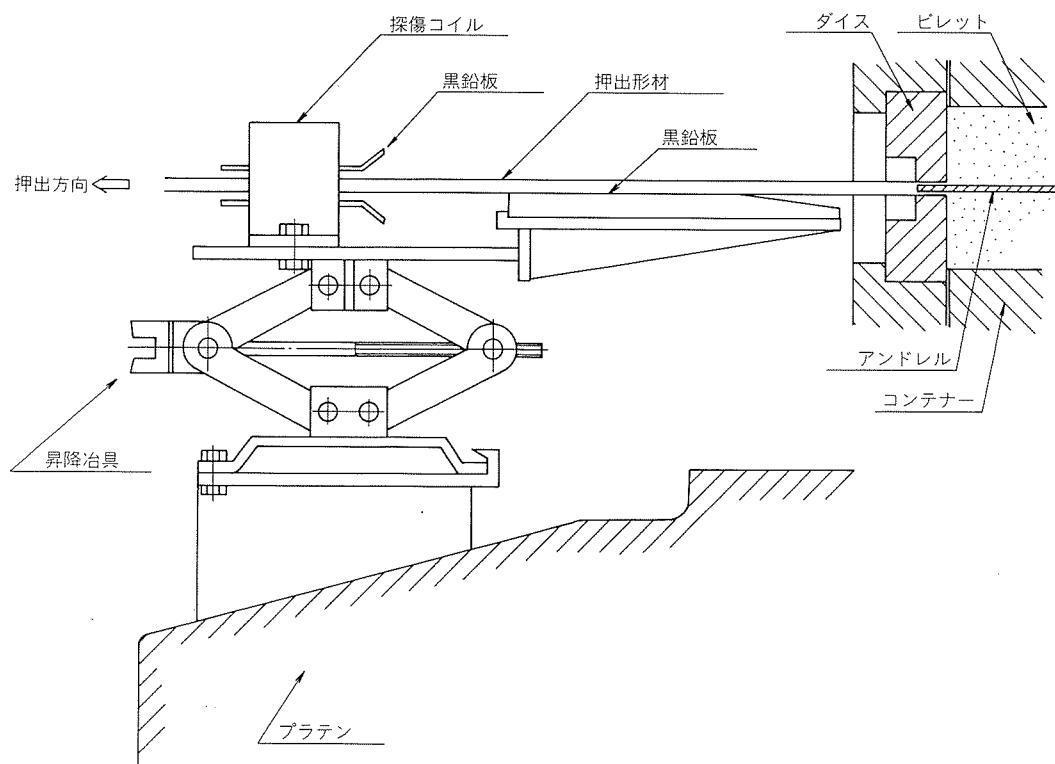


図18 探傷コイルと探傷コイル昇降治具

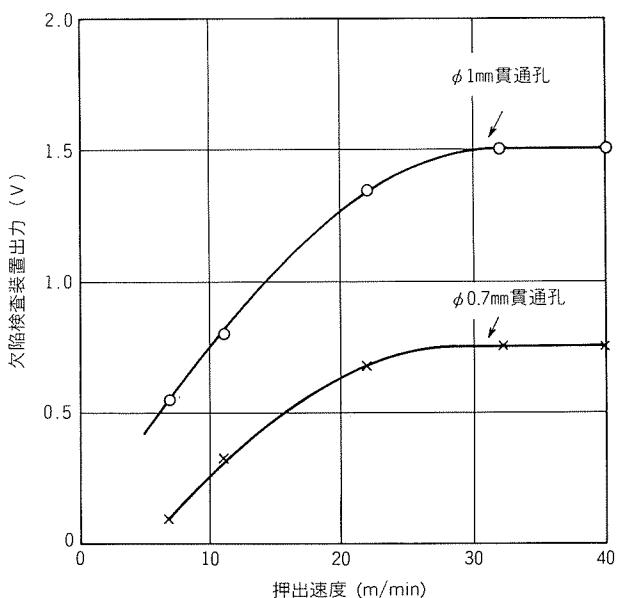


図19 押出速度と欠陥検査装置出力

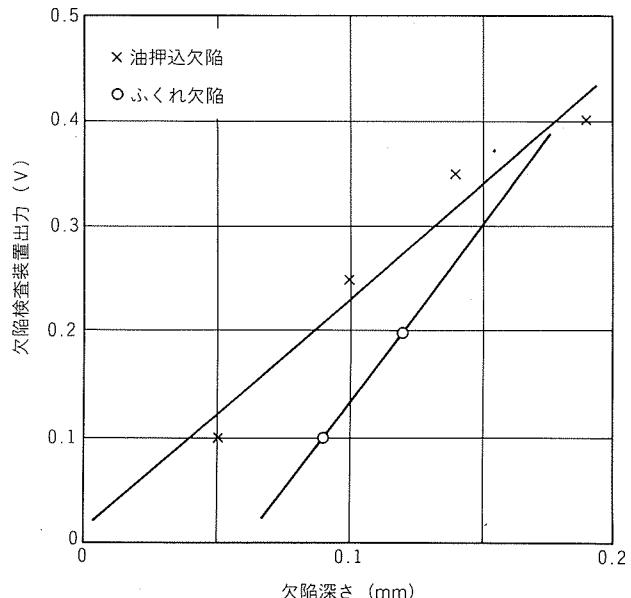


図20 外面欠陥深さと検査装置出力

ビンに巻かれた各々の検出コイルの巻き始め、中央、巻き終りを継ぎ、1個の検出コイルのように結線してある。従って、欠陥の検出が行われても、同時に押出しされているのでどの押出形材が欠陥をもつかは判定できない。このため、この検査では、検出コイルのブリッジ回路の不平衡電圧が設定レベル以上になった場合、押出しされている複数の形材のその個所にすべて耐熱性マーキング液を吹きつける。その個所は、製品検査での渦流探傷、目視検査により欠陥の有無が改めて確認される。

4.2 欠陥検出能力

熱交換器用押出形材の押出頭部に当る押縫部(ストップマーク部)より1.5~2mの範囲は、欠陥が多い恐れがあるため切捨てられる。一方、製品となる部分の場合、図19からわかるように押出速度30m/min以下では欠陥検出能力低下がみられる。従って、押出速度が30m/min以下となる押縫部より4~5mまでは、押出頭部として製品検査において再度渦流探傷試験を実施する。

熱交換器用26穴押出形材のフラット面に発生した自然

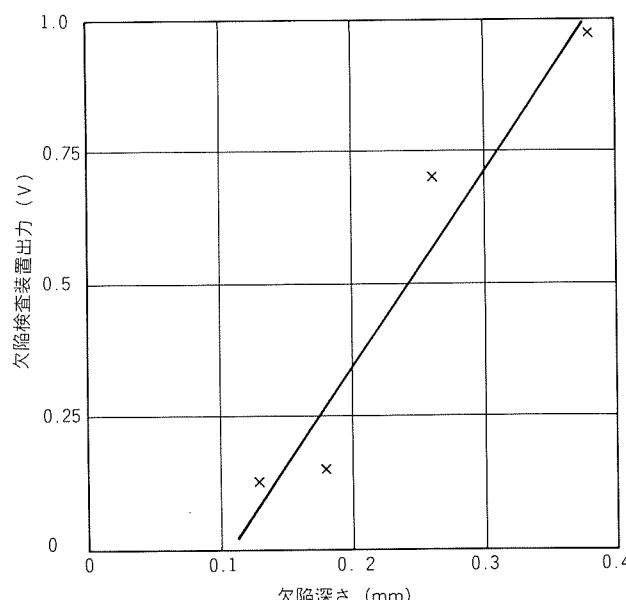


図21 内面欠陥深さと欠陥検査装置出力

欠陥の深さと検査装置出力の関係を図20、及び21に示す。図20は、押出形材外表面の油押込欠陥とふくれ欠陥、図21は、押出形材内表面のふくれ欠陥の場合である。これらから判るように、欠陥深さと欠陥検査装置出力とは直線関係が得られ、後者の値から前者の推定が可能である。外表面欠陥については、その深さが肉厚に対して20%以上、内表面欠陥については、その深さが25%以上のものを不良品とする。従って、検出レベルは、0.25V、ノイズは、0.1Vであることから、検出レベルのS/N比は、2.5となり、十分に判定可能である。

押出形材のフラット面及び端部曲面における人工欠陥による検出能力を調べるため、熱交換器用26穴押出形材の各々の面に貫通孔人工欠陥を設け、その断面積と欠陥検査装置出力との関係について測定した。その結果を図22に示す。すなわち、両者の関係は、フラット面及び端部曲面とも直線関係をもち、また、端部曲面の貫通孔による欠陥検査装置出力は、フラット面のそれに比べ低い。これは、検出コイルのクリアランスがフラット面に比べ大きいことによる。従って、自然欠陥においても検出能力が欠陥断面積に比例し、端部曲面での欠陥検出能力低下が考えられる。

欠陥検査装置により、マーキングされた押出形材と押出頭部について、製品長に切断後、全数目視検査を3か月間実施した結果、検出能力の低い押出頭部についても穴あき欠陥はすべてマーキングされていた。従って、さらに検出能力の高い製品部分においては穴あき欠陥の見

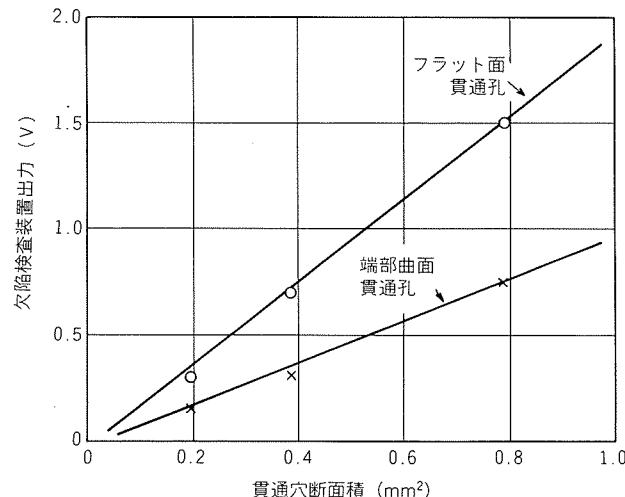


図22 貫通孔人工欠陥による検査装置出力

逃しはない。また、欠陥検査装置によりマーキングされた部分に不良となる欠陥の存在する割合は、5.8%と低かった。これは、2孔、4孔押し出しを考慮しても過剰に欠陥検出していることになる。また、マーキングされたものと押出頭部の合計は、全押出本数の9.9%であり、従来の製品全数検査と比べ検査本数は、ほぼ半分であった。

5. まとめ

形管棒製品については多くの非破壊検査が行われているが、渦電流を利用した二つの検査装置、すなわち、合金判別装置は、オテスターの考え方を踏襲してはいるが、高温における環境条件の厳しい中で、異材混入を防止し、また、押出形材欠陥検査装置は、同様に高温で熱交換器用の形状が偏平な形材に適用し、一部製品検査によっているものの自動検査を可能とした。

しかし、まだ、管については目視による微細な表面傷検査のように自動化されていない検査も残されている。これらの人手による検査の自動化を進め、品質管理の向上を図りたい。

文 献

- 1) 大塚雅彦：自動車技術，39（1985），892.
- 2) 石丸典生、三浦達夫：軽金属，33（1983），157.
- 3) 日本非破壊検査協会編：渦流探傷試験B，（1984），48.
- 4) 日本非破壊検査協会編：非破壊検査便覧（新版），（1979），654.
- 5) 森 年弘：N D I 資料，3760（1983），51.
- 6) 日本非破壊検査協会編：渦流探傷試験B，（1984），65.