

論 文

電磁鋳造時の溶湯保持形状に及ぼす諸因子の影響*

長 江 光 司** 林 典 史**
河 瀬 順 洋***

The Effect of Some Factors on the Meniscus Shape
in Electromagnetic Casting

Koushi Nagae, Norifumi Hayashi
and Yoshihiro Kawase

住友軽金属工業株式会社技術研究所

電磁鋳造時の溶湯保持形状に及ぼす諸因子の影響*

長 江 光 司** 林 典 史**
河 瀬 順 洋***

The Effect of Some Factors on the Meniscus Shape in Electromagnetic Casting

Koushi Nagae, Norifumi Hayashi
and Yoshihiro Kawase

Electromagnetic casting (EMC) uses an electromagnetic fields instead of a direct chill mold for casting aluminium sheet ingot. EMC improves the quality of the outside part of the ingot because the molten metal has no contact with a mold wall. As a result, the need for scalping or edge trimming of the ingot before rolling will possibly be eliminated.

One of the important points in EMC is a balance between the magnetic pressure and the static pressure of molten metal. Therefore, this paper describes the effect of casting speed, screen taper and oxide films of molten metal on the meniscus shape in EMC. Results obtained was summarized as follow;

- (1) The cross sectional shape of the meniscus near the screen was not formed in a straight line but in a curved one.
- (2) The height of supported molten metal was affected by casting speed and screen taper. It increased with casting speed, or decreased with screen taper.
- (3) The meniscus shape computed by finite element method was agreed with the experimental results. It was seen that the meniscus shape was dependent on the oxide films of molten metal.

1. 緒 言

アルミニウム及びアルミニウム合金鋳塊の半連続鋳造は、金属製水冷鋳型を用いた DC (Direct Chill) 鋳造法¹⁾、もしくは、鋳型上部に断熱材を取付けた Hot-top 鋳造法²⁾で実施されている。DC 鋳造法では、溶湯と鋳型との接触により発汗、焼付及び逆偏析等の表面欠陥が生じやすい³⁾。また、鋳型内凝固殻を極力抑えた Hot-top 鋳造法では、表面欠陥は減少するが皆無ではない⁴⁾。そこで、鋳型と溶湯の接触をなくすため、溶湯を電磁力で保持して鋳造するプロセス、すなわち、電磁鋳造法 (Electromagnetic Casting, 以下、EMC と略す) が

Getselev らによって開発⁵⁾された。EMC 法は凝固が自由表面で進行するので、表層部の欠陥がほとんどなく⁶⁾、かつ、鋳塊表層部の冷却速度が増大し組織改善の効果もあり⁷⁾、圧延前の面削が省略できることが報告されている⁸⁾。

EMC で重要な点の一つとして、磁場内の溶湯挙動を検討することが挙げられる。鋳造時の溶湯保持形状は、溶湯静圧と電磁力のバランスで決定され、鋳塊形状の安定化には、溶湯柱を垂直に保持することが好ましい⁹⁾。したがって、磁場遮蔽スクリーンを用いたり⁵⁾、コイル形状を変形させる¹⁰⁾などして、電磁力を溶湯柱上方に向かって直線的に減少させる工夫がなされている。また、湯面レベルの変動は、鋳塊形状そのものに反映されるという報告もある¹¹⁾。しかし、実際に EMC で溶湯保持形状や、それに影響を与える因子について調査した例はほとんどない。

本報ではビレット用 EMC 装置を用い、溶湯保持形状及び保持高さに及ぼす鋳造条件、スクリーンの形状、溶湯表面の酸化皮膜等の諸因子の影響について調査した結

* 軽金属学会第72回春期大会（昭和62年5月12日、於・長岡市）、及び同第73回秋期大会（昭和62年11月11日、於・東京都）並びに、昭和63年電気学会全国大会（昭和63年3月29日、於・川崎市）にてそれぞれ一部発表

** 技術研究所プロセス研究部

*** 岐阜大学工学部電子情報工学科、工学博士

果を報告する。さらに、一次元解析や有限要素法による数値解析に基づいて、溶湯保持形状及び保持高さに及ぼす磁場の影響について検討した。

2. 実験方法

本実験に用いた EMC コイル及びビレット用 EMC 装置の模式図をそれぞれ Fig. 1 及び 2 に示す。EMC コイルは銅製で、内径 260 mm、高さ 130 mm、巻数 10 ターンとし、コイル断面形状は水冷できるようにパイプ状とした。また、EMC 装置はコイル、ステンレス製スクリーン、樹脂製冷却ジャケットから成り、スクリーンは先端角度が 15°、20°、25° と、3 種類のものを使用した。

実験では、Fig. 2(a)に示す静止モデルテストと、Fig. 2(b)の連続铸造テストを行った。静止モデルテストでは、あらかじめ溶解したアルミニウム溶湯を坩堝に入れ、EMC 装置内にセットした後、コイル電流を 200~900 A にし、磁場を変化させた。その時、アルミ箔を溶湯に浸漬して、盛り上がり形状をトレースした。ここで、スクリーンは有り無しの場合で行い、スクリーン有りではその位置を上下させた。

連続铸造テストは、外径約 200 mm のアルミニウムビレットを、铸造速度 70~120 mm/min、冷却水量 60 l/min、コイル電流 680~780 A で铸造し、溶湯保持形状を調査した。なお、この時、得られたコイル内の磁束密度は 600~800 ガウスで、周波数は 2,600~2,900 Hz であった。

コイル内の磁束密度は、外径 8 mm のベーカライト管にエナメル線を 20 回巻いたサーチコイルで測定した。サ

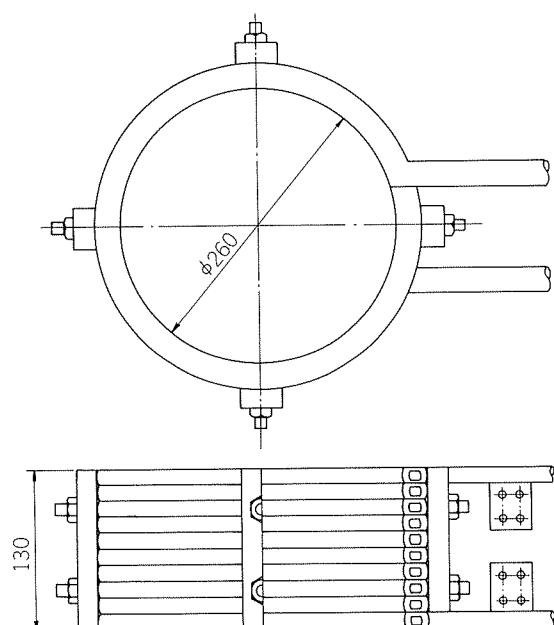


Fig. 1 Inductor coil.

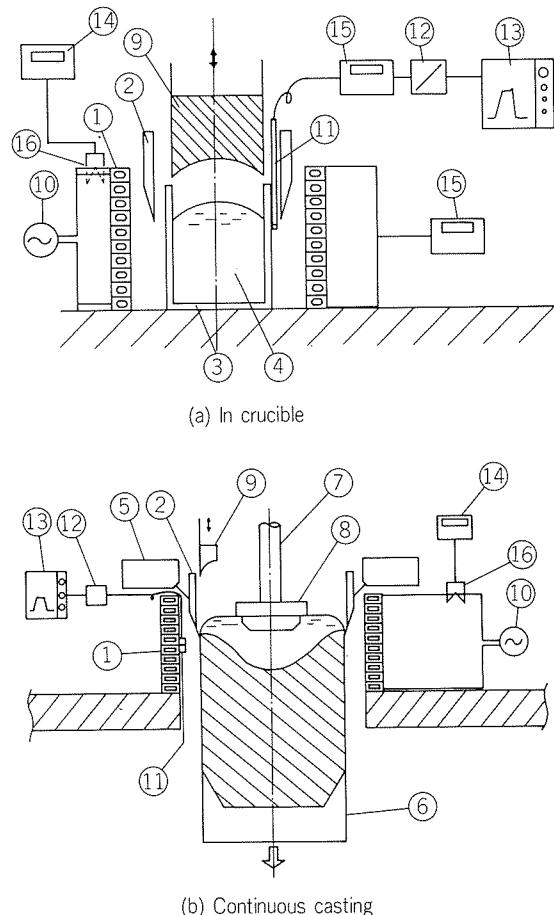


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

ーチコイルの起電力 e と磁束密度 B の関係は式(1)で示される。

$$B = e / (n\omega S) \quad (1)$$

ここで、 n はエナメル線の巻数、 S はサーチコイルの断面積、 ω は角周波数 ($= 2\pi f$)、 f は周波数である。なお、起電力 e は波高値である。

3. 実験結果

3.1 静止モデルテスト

Fig. 3 に EMC コイルの磁場分布を示す。Fig. 3(a)が半径方向の磁場分布で、Fig. 3(b)がコイル高さ方向の磁場分布である。ここでは、EMC コイル内に負荷を入れない状態で測定した。半径方向の磁束密度 B は、コイルから離れるに従って急激に減少し、コイル中心部では内壁近傍部に比べ約 30% 低くなかった。また、コイル高さの中央

部近辺の磁束密度は最も大きく、上下端に比べ約40%高くなつた。したがつて、連続鉄道時には凝固界面をコイル中央部に位置させ、かつ、コイルに近づけることが重要と推察される。

Fig. 4 はアルミ箔浸漬法による溶湯保持形状をトレースした結果の一例を示し、この時の条件はコイル電流300 Aで、磁界強度500 Oeである。アルミ箔の溶湯に浸漬した部分が溶け、保持形状をトレースすることができた。

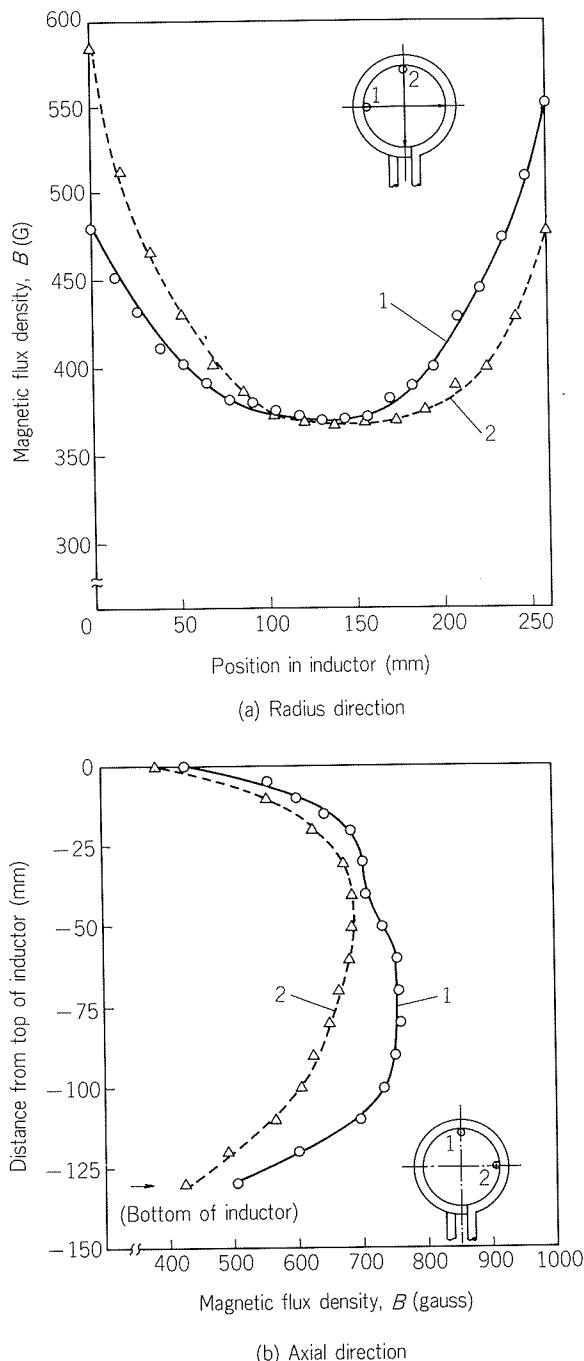


Fig.3 Distribution of magnetic flux density B in empty inductor.

スクリーンを挿入しない状態で、坩堝壁近傍の磁界強度 H を変えた時の溶湯保持形状を **Fig. 5** に示す。磁場内の溶湯保持形状は、山形となり、磁界強度を強くするほど高く盛り上がつた。

これに対して、**Fig. 6** にコイルと坩堝間にスクリーンを挿入した時の保持形状を示す。ここでは、スクリーン

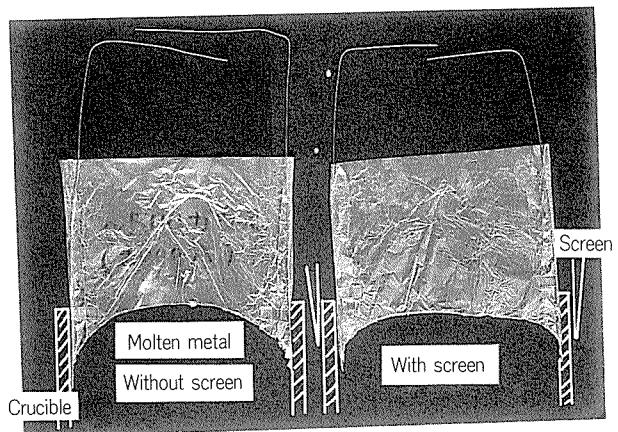


Fig.4 Meniscus shape in crucible measured by aluminium foil.

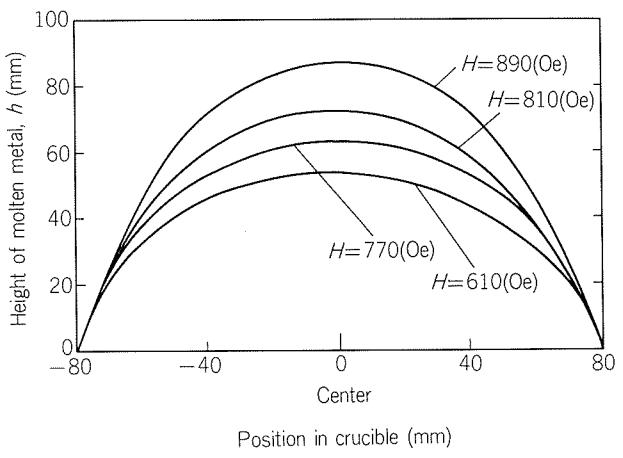


Fig.5 Effect of intensity of magnetic field H on meniscus shape.

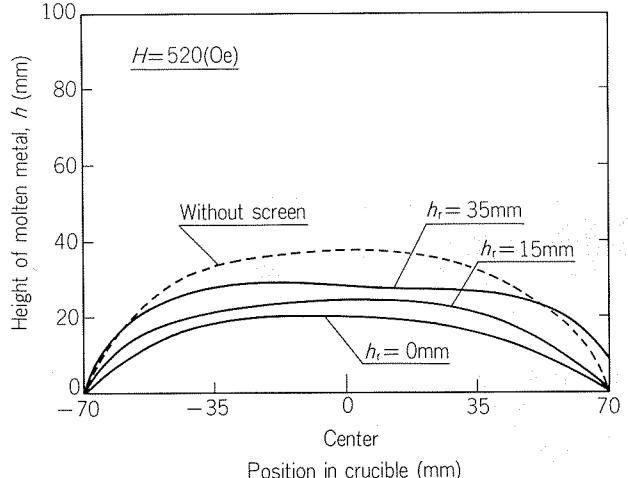


Fig.6 Effect of vertical position h_r of screen on meniscus shape.

の位置を変えており、コイルに電流を流さない時の湯面とスクリーン下端間の距離 h_r を 0, 15, 及び 35 mm とした。磁界強度 520 Oe と一定にした。スクリーンを入れることにより、湯面は平坦になった。また、スクリーンの位置を下方にするほど、保持高さは小さくなかった。

3.2 連続鋳造テスト

Fig. 7 に EMC 装置で鋳造したビレットの外観を示す。EMC ビレットの鋳肌は平滑で光沢があり、発汗、焼付等の表面欠陥は認められなかった。

Fig. 8 に連続鋳造時のコーナ部の溶湯保持形状を示す。アルミ箔の下端部が凝固殻先端の位置に相当する。鋳造速度 V およびスクリーン先端角 θ を変えた場合の保持形状を **Fig. 9** に示す。連続鋳造時も、溶湯保持形状は鋳造速度、スクリーン先端角によらず山形であり、垂直保持部はほとんど認められなかった。また、溶湯保持高さが高くなるほどコーナ部の曲率半径が大きくなる傾向が認められた。

磁場内の溶湯保持高さ h と磁界強度 H の関係を **Fig. 10** に示す。ここでは、先の静止モデルテスト結果を白丸で、連続鋳造テストの結果を黒丸で示した。また、実線は、無限長ソレノイドを仮定した平行磁場内に置かれた導体の一次元モデルにおいて解析した結果¹²⁾であり、次式の電磁圧 P_m と溶湯静圧 P_s より求めた。

$$P_m = \frac{\mu H_0^2}{16} \quad (\text{CGS 単位系}) \quad (2)$$

$$P_s = \rho g h \quad (3)$$

$$P_s = P_m, H_0 = \sqrt{2} H \text{ より},$$

$$h = \frac{\mu H^2}{8\pi\rho g} \quad (4)$$

ここで、 μ は透磁率、 ρ は密度、 g は重力加速度、 h は溶湯保持高さ、 H_0 、 H はそれぞれビレット表面上の磁界強度の最大値と実効値である。

溶湯保持高さと磁界強度の関係は、静止モデルテスト及び連続鋳造テストとも一次元解析解より小さくなかった。また、連続鋳造時の結果は、静止モデルテスト結果の延長線上に位置していることが分かる。テスト結果より、式(4)に補正係数を付け、溶湯保持高さと磁界強度の関係を表すと式(5)となり、鋳塊表面の磁界強度から溶湯保持

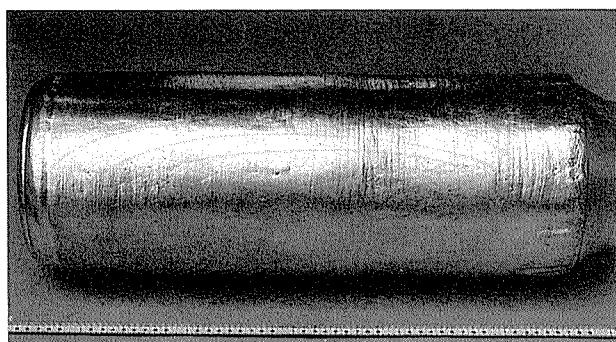


Fig.7 Appearance of EMC billet.

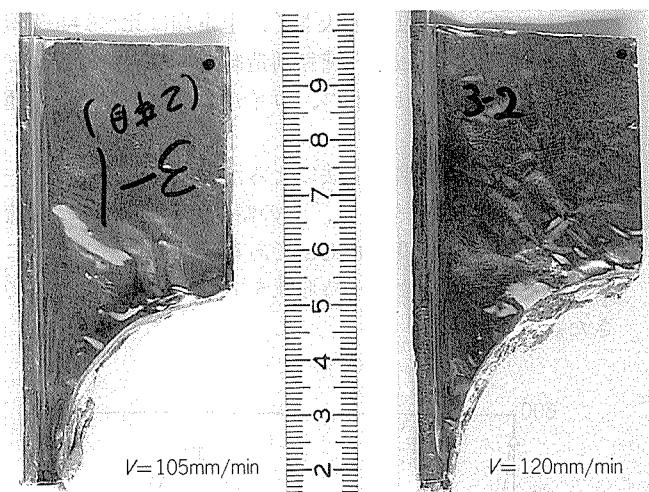
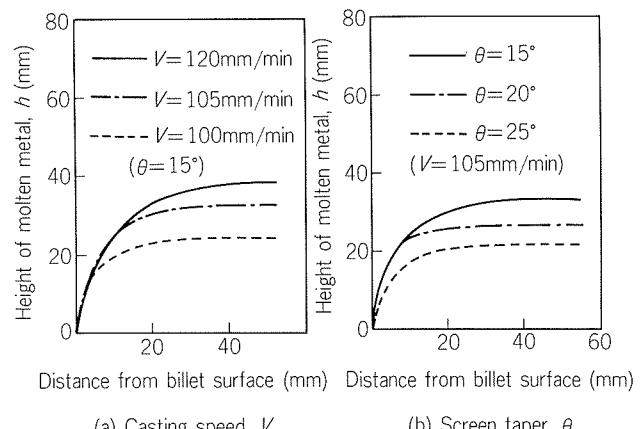


Fig.8 Meniscus shape in casting measured by aluminium foil.



(a) Casting speed, V (b) Screen taper, θ

Fig.9 Dependence of meniscus shape on casting speed V and screen taper θ .

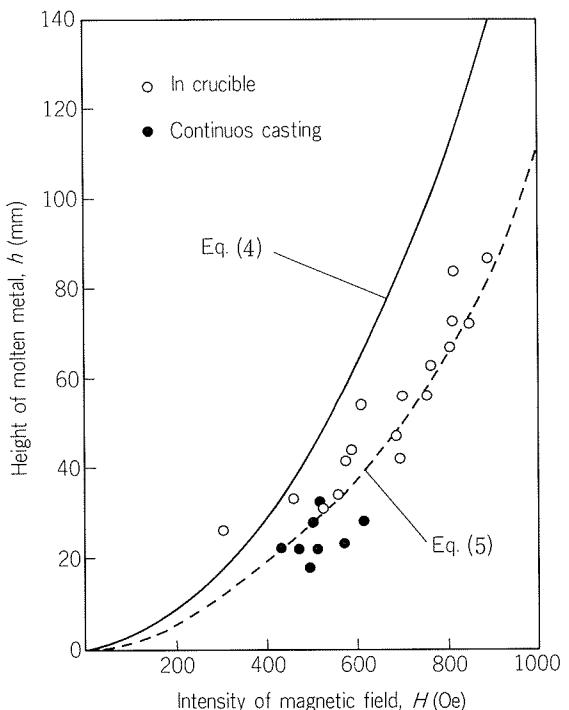


Fig.10 Relation between intensity of magnetic field H and height of molten metal h .

高さを推定することができる。

$$h = \frac{0.6 \mu H^2}{8\pi\rho g} \quad (5)$$

4. 考察

4.1 溶湯保持形状

式(2)で示した一次元解析による電磁圧は、厳密に表現すると式(6)¹²⁾¹³⁾となり、保持高さは式(7)となる。

$$\begin{aligned} P_m &= \frac{\mu H_0^2}{4} \left[1 - \frac{1}{ber^2(\alpha R) + bei^2(\alpha R)} \right] \\ &= \frac{\mu H_0^2}{4} \phi(\alpha R) \quad (\text{MKS 単位系}) \end{aligned} \quad (6)$$

$$h = \frac{\mu H_0^2}{16\pi\rho g} \phi(\alpha R) \quad (\text{CGS 単位系}) \quad (7)$$

ここで、 b はビレット半径、 r はビレット中心からの距離、 $ber(x)$, $bei(x)$ は Kelvin 関数、 $R = r/b$, $\alpha = \sqrt{2/\mu\omega\sigma}$, σ は電気伝導度である。

式(7)より計算した溶湯保持形状を Fig. 11 に示す。一次元解析解による保持形状は、矩形断面に近い形状となり、一次元解析解と実測値は一致しなかった。これは、一次元解析では無限長ソレノイドと仮定しているが、実際には有限長コイルを用いていること並びに、溶湯表面を覆っている酸化皮膜の影響を無視しているため、十分な厳密解が得られなかったものと推察される。

次に、軸対称 3 次元場で行った有限要素法による磁場解析で保持形状を計算した結果を以下に示す。有限要素法は、式(8)で示す基礎式¹⁴⁾よりベクトルポテンシャル値を求め、これより電磁力 P_m を求めた。さらに、溶湯表面各部で式(9)を満足するように溶湯半径を変化させて形状を求めた。

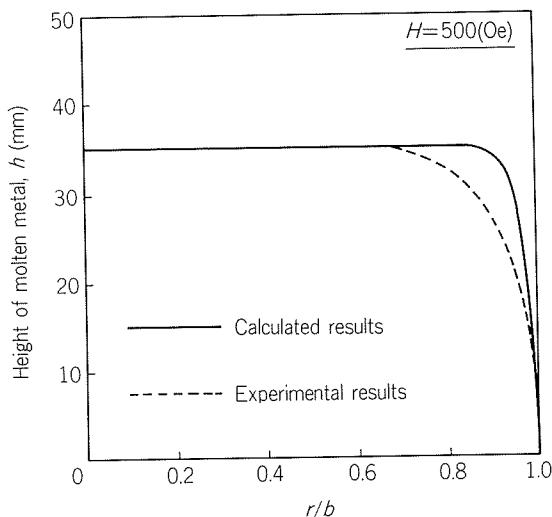


Fig. 11 Experimental and calculated results of meniscus shape by one dimensional analysis.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\nu \partial(rA_\theta)}{r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\nu \partial(rA_\theta)}{r} \right] \\ + J_\theta - j\omega\sigma A_\theta - \sigma \operatorname{grad} \phi = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\rho gh = P_m + P_h \quad (9)$$

ここで、 A_θ , J_θ はそれぞれベクトルポテンシャル \mathbf{A} , 強制電流密度 J の θ 方向成分で、 ν は磁気抵抗率、 ϕ は電位である。また、 $P_m = \sum F_m/S_n$, $P_h = \gamma(1/R_1 + 1/R_2)$ で、 F_m は各要素の電磁力、 S_n は溶湯側面の表面積、 γ は表面張力、 R_1 , R_2 は主曲率半径である。

Fig. 12 に表面張力の値を変えて、保持形状を計算した結果を示す。ここで、計算条件はコイル電流 700 A とした。表面張力値を大きくすると盛り上がりは高くなつたが、金属データブックの $\gamma = 0.9 \text{ N/m}$ とした場合¹⁵⁾、その高さは実測値より低く、10倍の 9.0 N/m とすると形状は一致する。電磁圧分布と溶湯静水圧の比較を Fig. 13 に示す。図中の h_0 , $h_{0.9}$, $h_{9.0}$ はそれぞれ $r = 0, 0.9, 9.0 \text{ N/m}$ における保持高さで、Fig. 12 より求めた値である。電磁圧と静水圧 ρgh の差の分が表面張力による圧力で補われている。したがって、酸化皮膜による表面張力の影響は大きく、無視できない。なお、溶湯保持形状について実測値と計算結果の比較を Fig. 14 に示す。以上の

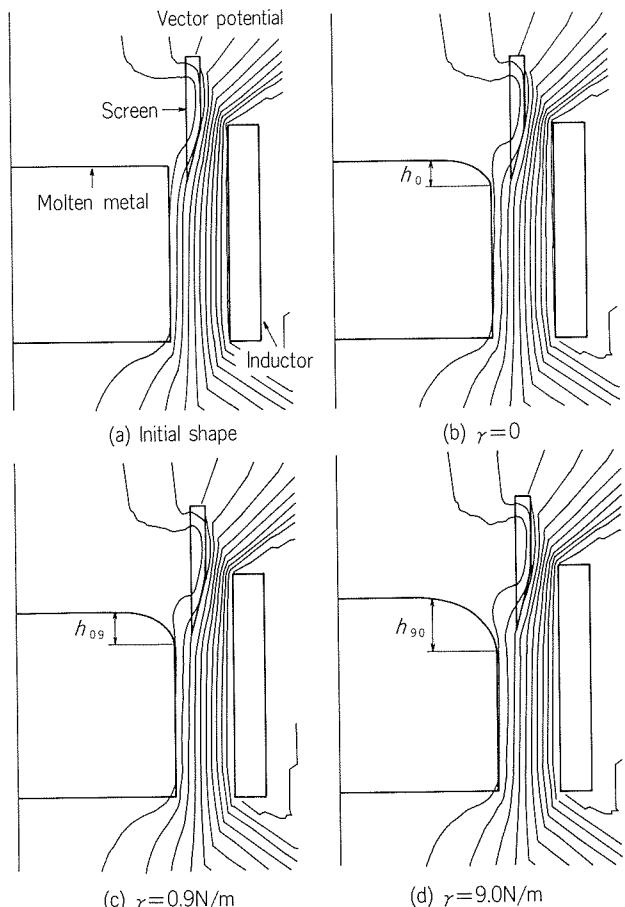


Fig. 12 Effect of surface tension γ on the meniscus shape calculated by finite element method.

ように、有限要素法による数値解析を用いれば、溶湯保持形状を推定することが可能で、有効な手段となることが分かった。

4.2 溶湯保持高さ

Fig. 15 に **Fig. 9** から求めた溶湯保持高さと铸造速度の関係を示す。溶湯保持高さは铸造速度が大きくなるほど高くなつた。これは、**Fig. 16** に示すように、凝固殻高さ L 、すなわち、冷却点から凝固殻先端までの距離が铸造速度に依存し¹⁶⁾、铸造速度が早くなるほど L は小さくなるためと考えられる。ここで、湯面レベル及び冷却点の位置は铸造速度に関係なく一定とし、凝固殻高さを

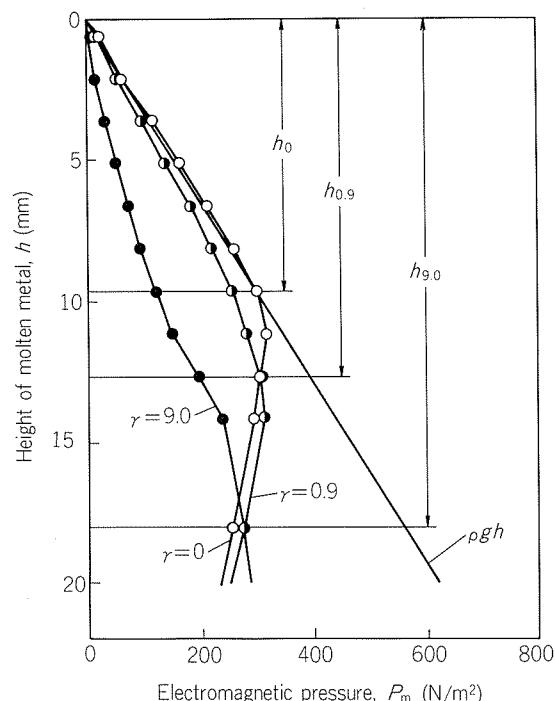


Fig.13 Distribution of electromagnetic pressure P_m for direction of molten metal height h .

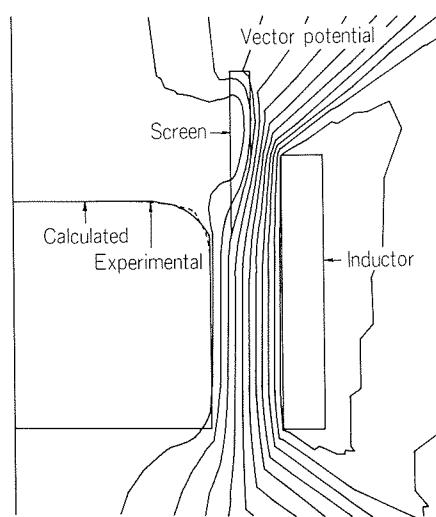


Fig.14 Comparison of experimentally measured and calculated molten metal shape.

式(10)から計算¹⁷⁾して溶湯保持高さを推定する。

$$L = \frac{\kappa}{V} \log_e \frac{T_m - T_0 + l/c}{T_m - T_s + l/c} \quad (10)$$

ここで、 κ は熱拡散係数、 V は铸造速度、 T_s は凝固温度、 T_m は铸造温度、 T_0 は冷却点の表面温度、 l は凝固潜熱、 c は比熱である。**Fig. 15** の実線は、 T_0 を 300 °C と仮定して計算した結果で、実測値とほぼ一致している。

次に、溶湯保持高さとスクリーンの先端角の関係を **Fig. 17** に示す。本実験の範囲内においては、スクリーンの先端角が大きくなるほど保持高さは減少した。この先端角による保持高さの差は、磁場による影響と冷却点の相違によることが考えられる。そこで、磁場の影響に

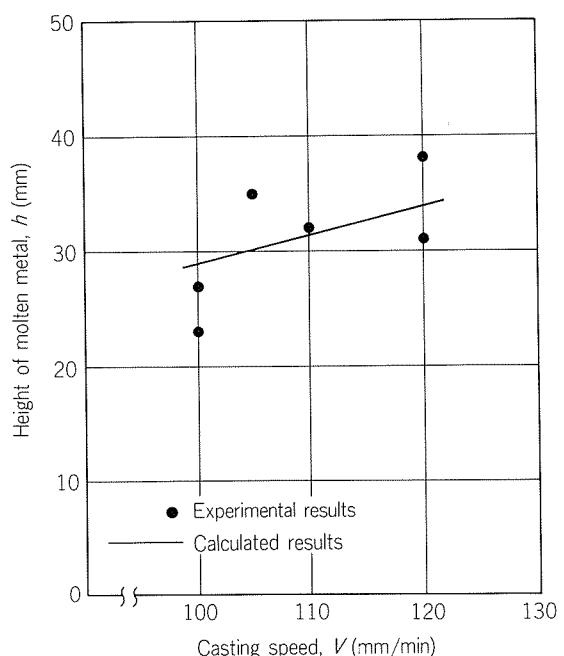


Fig.15 Effect of casting speed V on height of molten metal h .

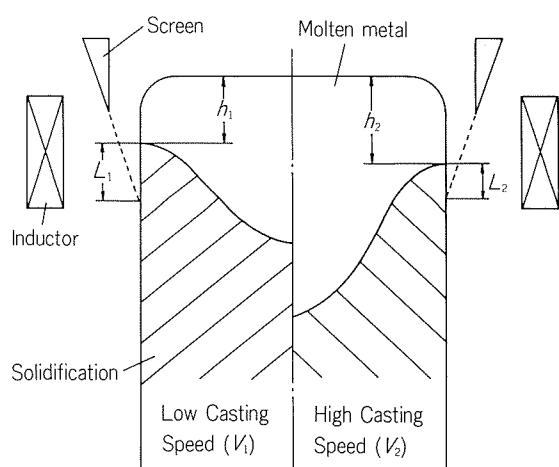


Fig.16 Relation between height of molten metal h and casting speed V .

について、有限要素法で数値解析した結果を Fig. 18 に示す。この時の電気条件は、コイル電流 700 A とした。スクリーンの先端角が、 15° から 25° の範囲で変化しても、磁場による保持高さの差は約 2 mm で、磁場の遮蔽効果の差は少なかった。

一方、スクリーンの先端角による冷却点の位置の変動について、Fig. 19 に模式図を示す。本 EMC 装置ではスクリーンの冷却を兼ね冷却水をスクリーンの外周に沿わせて、鋳塊に当てている。したがって、スクリーンの先端角が小さくなると冷却点の位置が下がり、それに伴って、溶湯保持高さが高くなるものと推測される。湯面

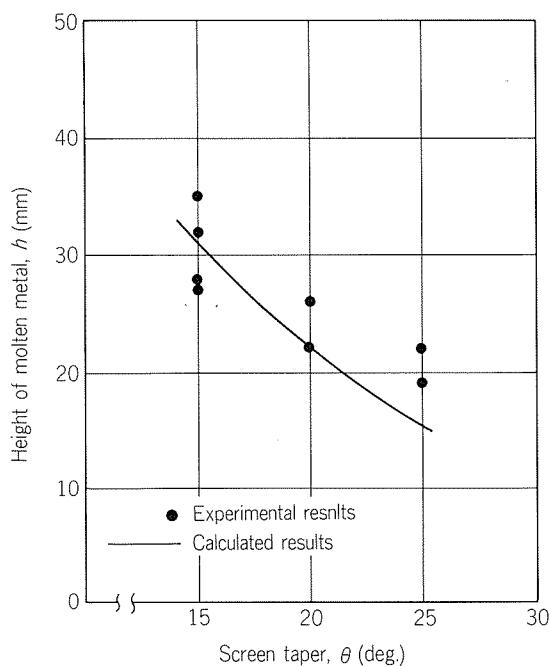


Fig.17 Effect of screen taper θ on height of molten metal h .

レベル、鋳造速度を一定とし、式(10)から $T_0 = 300^\circ\text{C}$ として凝固殻高さを求め、スクリーン先端角と保持高さの関係を推定した結果を Fig. 17 に実線で示した。計算値と実測値はほぼ一致しており、推定が妥当であったことが分かる。

5. 結 言

ビレット用 EMC 装置を用いて、静止モデルテスト及び連続鋳造テストを行い、磁場内の溶湯挙動、すなわち、保持形状や保持高さに及ぼす鋳造条件、スクリーン形状、酸化皮膜等の諸因子の影響を検討し、次の結果を得た。

(1) 静止モデルテストでは、磁場内の溶湯の盛り上がり形状は山形となるが、スクリーンを挿入すると、湯面

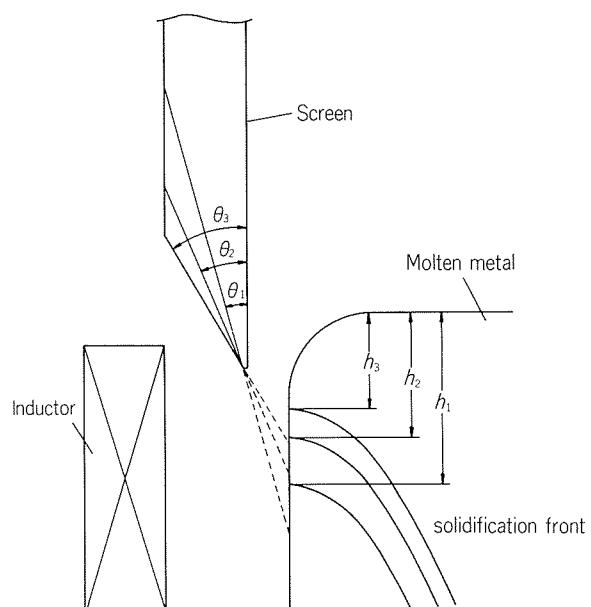


Fig.19 Relation between screen taper θ and cooling point.

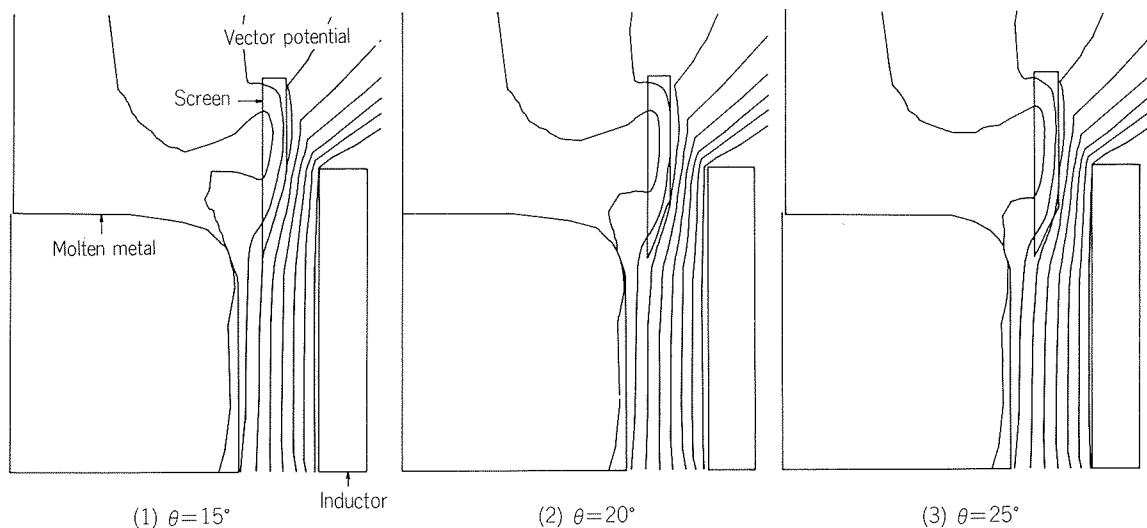


Fig.18 Effect of screen taper θ on the meniscus shape calculated by finite element method.

は平坦になる。

(2) 連続鋳造時の磁場による保持形状は、鋳造速度、スクリーン形状に関係なく山形で、垂直保持部は認められなかったが、安定した形状のビレットが鋳造できた。

(3) 溶湯保持高さは鋳造速度が大きくなるほど、また、スクリーンの先端角が小さくなるほど高くなった。鋳造速度の影響は凝固殻高さが、また、スクリーン先端角の影響は冷却点の位置が寄与しているものと推察された。

(4) 有限要素法による数値解析より、溶湯保持形状を推定することができ、保持形状、保持高さに及ぼす酸化皮膜による表面張力の影響を無視できないことが分かった。

文 献

- 1) A. I. Nussbaum : Light Metal Age, 29-6 (1971), 6.
- 2) G. Moritz : Z. Metallkde., 56 (1965), 675.

- 3) K. Baxmann : *Light Metals* 1978, TMS-AIME, 313.
- 4) W. J. Bergman : J. Met. Trans., 1 (1970), 3361.
- 5) 特許第 30720 号
- 6) Z. N. Getselev : J. Metals, (1971), Oct., 38.
- 7) T. R. Pritchett : Light metal Age, 12 (1973), 21.
- 8) J. C. Weber, R. Santebin : *Light Metals* 1987, TMS-AIME, 869.
- 9) H. A. Meier, G. B. Leconte, A. M. Odok : *Light Metals* 1977, TMS-AIME, 223.
- 10) 米国特許 : 3985179, (1976).
- 11) 三田村康二, 杉崎英雄, 青山 善 : 軽金属, 26 (1976), 208.
- 12) P. G. Simpson : *Induction Heating Coil and System Design*, McGraw-Hill, (1960).
- 13) 吉田政博 : 本誌, 28 (1987), 140.
- 14) 中田高義, 高橋則雄 : 電気工学の有限要素法, 森北出版, (1982), 10.
- 15) 日本金属学会編 : *金属データブック* (1974), 14.
- 16) V. I. Dobatkin, G. Balakhontsev : Spalavy Tsvetnykh Metallov, (1972), 42.
- 17) 吉田政博 : 本誌, 17 (1976), 145.

論 文

耐孔食銅合金管の開発*

浜 元 隆 夫** 熊 谷 正 樹**

Development of Anti-Pitting Corrosion Copper
Alloy Tube in Hot Water Service

Takao Hamamoto and Masaki Kumagai

住友軽金属工業株式会社技術研究所

耐孔食銅合金管の開発*

浜 元 隆 夫** 熊 谷 正 樹**

Development of Anti-Pitting Corrosion Copper Alloy Tube in Hot Water Service

Takao Hamamoto and Masaki Kumagai

In the copper tube in hot water service, a few leakage troubles by pitting corrosion of Type II have been experienced. Previous studies have shown that this pitting corrosion could be suppressed by degreasing the concentration of R-Cl, and the ratio of $\text{SO}_4^{2-} / \text{HCO}_3^-$ and by increasing the water velocity. From the viewpoint of maintenance and piping design, however, it is practically troublesome to take the countermeasure according to the above results.

Anti-pitting corrosion copper alloy tube of Cu-Sn-Al-P were successfully developed through screening test, loop test and field test. These alloy tubes have been trially installed in several actual buildings where C1220 tube suffered from severe pitting corrosion. Superior corrosion resistance of these alloy tubes depended on the stable and uniform film formation of stannic oxide.

1. 緒 言

我が国で給湯用配管に使用される銅管には、緑青色のかさぶたの中に塩基性硫酸銅の腐食性成物を形成するType II型と呼ばれる孔食が発生することが知られている。このType II型孔食発生条件については、著者らの研究により以下のことが明らかになっている¹⁾。

(1) 淨水場から供給される水道水中の残留塩素(R-Cl)濃度並びに、硫酸イオン(SO_4^{2-})と重炭酸イオン(HCO_3^-)の濃度比が高いほど、孔食が発生しやすい。

(2) 流速が遅いほど孔食は発生しやすい。

(3) 残留塩素濃度を0.5 ppm以下、硫酸イオンと重炭酸イオンの濃度比を0.5以下、流速を0.5 m/s以上に維持すると、孔食の発生は抑制される傾向がある。

耐孔食銅合金についてはINCRA^{*1} 101 PROJECTにより冷硬水下で発生するType I型孔食について試験が実施されている²⁾。この結果によると、高りん脱酸銅、銅-アルミニウム、銅-錫等の二元合金系等を比較して銅-錫-アルミニウム三元合金系の供試管に発生した孔食は浅く、耐孔食性の良いことが報告されている。本報では、これらの合金系の給湯用銅管に発生するType II

型孔食に対する有効性の確認を中心に進めてきた。

すなわち、

実験I：銅を含む二元系及び三元系合金並びに、比較のためりん脱酸銅からなる板状試験片による浸漬式スクリーニング試験

実験II：上記の試験において良好な耐食性を示した合

金系の、管状試験片による温水ループ試験

実験III：試験IIの供試管について、耐食性を確認する

フィールド試験

2. 実 験 I

2.1 供試管

スクリーニング試験に供した合金系は9種類であり、次に示す。

- (1) Cu-(0.2~3%)Sn-P (記号 A1~A4)
- (2) Cu-(0.2~3%)Sn-(0.2~1%)Al-P (記号 A5~A14)
- (3) Cu-(0.5~10%)Zn (記号 B1~B6)
- (4) Cu-(3, 5%)Zn-1%Sn (記号 B7, B8)
- (5) Cu-5%Zn-(0.1, 1%)P (記号 B9, B10)
- (6) Cu-(1, 3%)Al-P (記号 C1, C2)
- (7) Cu-(0.1~3%)Ni-P (記号 D1~D5)
- (8) Cu-1%Ni-1%Sn (記号 D6)
- (9) Cu-(0.07~0.6%)P (記号 E1~E5)

* 第27回伸銅技術研究会講演会(1987年11月6日、於・大阪市)で一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

*1 International Copper Research Association, Inc.

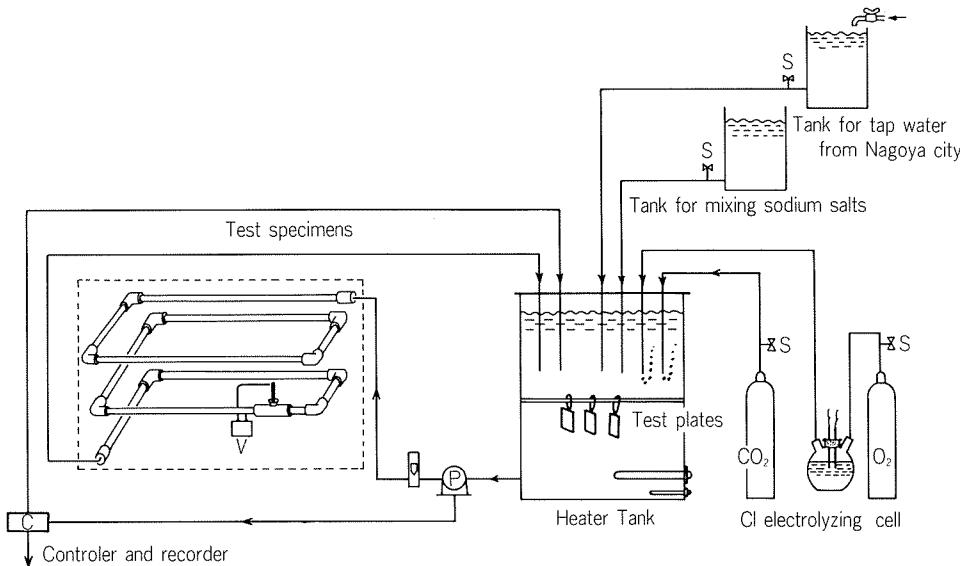


Fig.1 Schematic diagram of flow loop in the corrosion test equipment for screening test and for loop test.

これらに、比較材としてりん脱酸銅(C 1220)、アルミニウム黄銅(C 6871)、Cu-10%Ni(C 7060)、AP ブロンズ等の熱交換器材材料を加えた。試験片は、表面ペーパ研磨後酸洗浄した板材で、寸法は長さ 100 mm×幅 50 mm×厚さ 1 mm の硬質材である。

2.2 実験方法

(1) 装置

スクリーニング試験に用いた装置を Fig. 1 に示す。名古屋市水道水を補給水タンクに受け、ここで塩類の濃度を調整した。残留塩素は食塩水電解による塩素ガスの吹込み及び次亜塩素酸ナトリウムの注入の併用に加え、必要に応じて二酸化炭素ガスの吹込みを行って調整した。遊離塩素、pH 及び溶存酸素は 30 min 毎に自動分析し、その結果をパーソナルコンピュータによりフィードバックして塩素電解電流、二酸化炭素ガス及び酸素ガス吹込み量を制御した。循環水は温水タンクで加熱し、計算上約 8 h で入替わるように排水量を調整した。この温水タンク内に供試材を浸漬した。

(2) 実験条件

循環水の水質は、硫酸イオンと重炭酸イオンの濃度比(以下、この比を「アニオン比」と称す)を 1.0 と 2.0、残留塩素濃度を 0.5 と 2.0 ppm、塩素イオン濃度を 20 ppm、pH を 7 に調整した。水温は 60°C とし、供試材の浸漬日数は 40 日及び 80 日とした。

(3) 評価方法

耐食性の評価は、供試材に発生した Type II 型孔食をポイントマイクロメータあるいは顕微鏡の焦点深度法で測定し、最大深さを求めた。

2.3 実験結果

アニオン比を 1.0、塩素イオンを 20 ppm、残留塩素が 0.5 ppm で 40 日間、また、アニオン比を 2.0、塩素イオ

ンを 20 ppm、残留塩素が 2.0 ppm の 80 日間浸漬後の孔食最大深さをそれぞれ Fig. 2 及び 3 に示す。

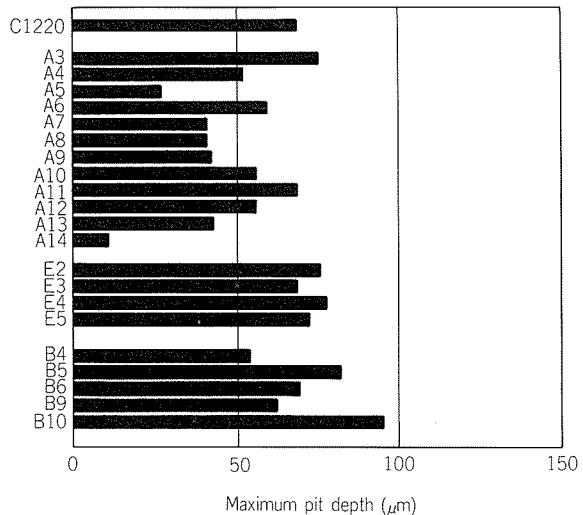


Fig.2 Maximum pit depth of various materials after 40 days' screening test.

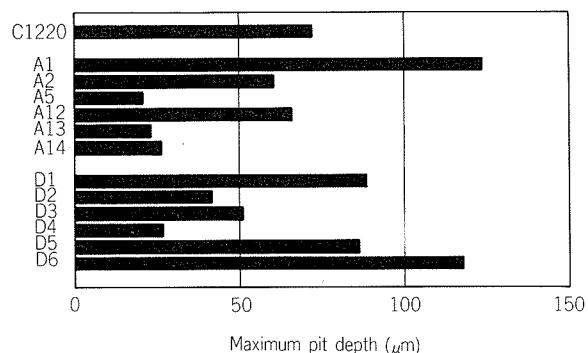


Fig.3 Maximum pit depth of various materials after 80 days' screening test.

これらの結果より、記号 A5～A14 中の A5(Cu-1%Sn-1%Al-P) と A14(Cu-3%Sn-1%Al-P) の孔食が浅く、他の供試材と比較して耐食性の優れていることが確認された。A5 の孔食例を Fig. 4 に示すように典型的な Type II 型の孔食である。

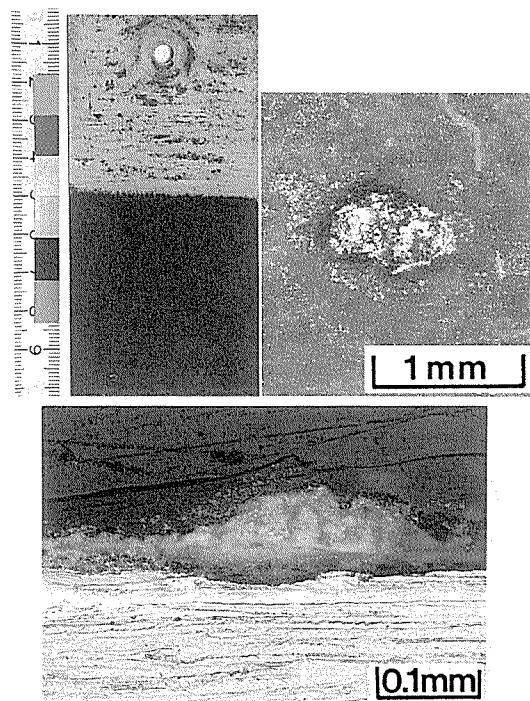


Fig.4 Appearance and cross section of pitting corrosion in A5 test plate dipped for 40 days.

3. 実験 II

3.1 供試材

供試材は試験 I の結果から A5 と A14 合金を選び、比較の為りん脱酸銅 (C1220) を試験に供した。供試管は流速を変えるため、外径 28.58 mm × 肉厚 0.89 mm, 22.22 mm × 0.81 mm, 15.88 mm × 0.71 mm の三種類とし、長さ 500 mm のものを試験系列に 3～5 本配管した。

供試管の機械的性質を Table 1 に示す。

Table 1 Mechanical properties and results of flattening test, flaring test and cutting test.

Material	Yield strength (0.2% off-set) (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Hardness (H _R 30T)	Flattening test	Flaring test	Cutting test
A5	50	53	10	73	good	good	good
A14	56	62	10	77	good	good	good
C1220	42	46	5	67	good	good	good

Size : M-type 20A (O.D. 22.22φ×W.T.0.18)

3.2 実験方法

(1) 装置

温水ループ試験装置は前出の Fig. 1 に併せて示した。供試管の孔食発生状況を監視するため、外径 28.58 mm × 肉厚 0.89 mm 管に塩化銀照合電極を取り付け、自然電極電位の経時変化を連続測定した。この結果をパソコンによる飽和カロメル電極 (SCE) に変換して出力表示した。

(2) 実験条件及び評価方法

循環水の水質は、アニオン比を 1.67、塩素イオンを 20 ppm、残留塩素濃度を 2.5 ppm、pH を 7、溶存酸素を 10 ppm とし、酸化珪素 (SiO_2) の影響を見るために無添加と 30 ppm 添加した場合の 2 水準である。水温は 60°C に調整し、試験期間は 257 日とした。

孔食の評価方法は試験 I と同様とした。

3.3 実験結果

(i) 自然電極電位の経時変化

SiO_2 が無添加の場合の自然電極電位の経時変化を Fig. 5 に、 SiO_2 を 30 ppm 添加の場合のそれを Fig. 6 に示す。これらの結果から、A5 及び A14 合金はりん脱酸銅より自然電極電位の上昇が遅く、給湯用銅管の孔食発生臨界電位と言われている 150mV-SCE に達していない。すなわち、これらの合金はりん脱酸銅よりも孔食発生傾向が低いことを意味している。

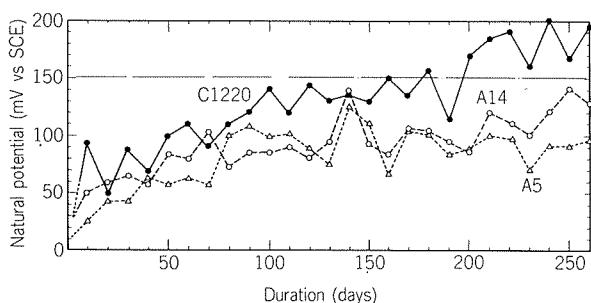


Fig.5 Potential change with the time in the loop test solution of SiO_2 no addition.
(Velocity : 0.3m/s)

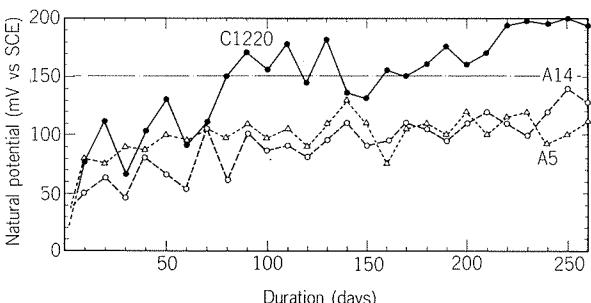


Fig.6 Potential change with the time in the loop test solution of SiO_2 (30ppm) addition.
(Velocity : 0.3m/s)

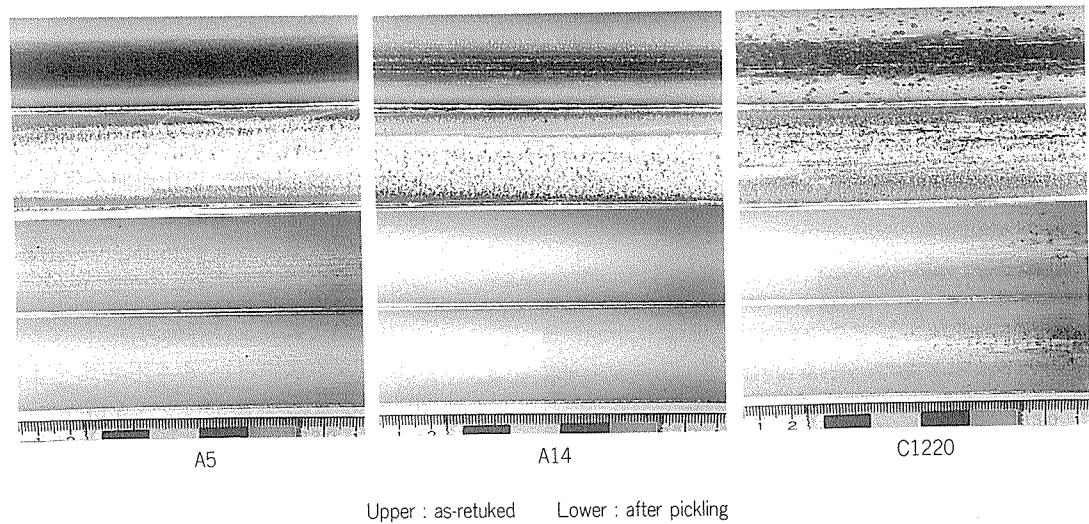


Fig.8 Appearance of inner surface of A5, A6 and C1220 test tube after 257 days' loop test.

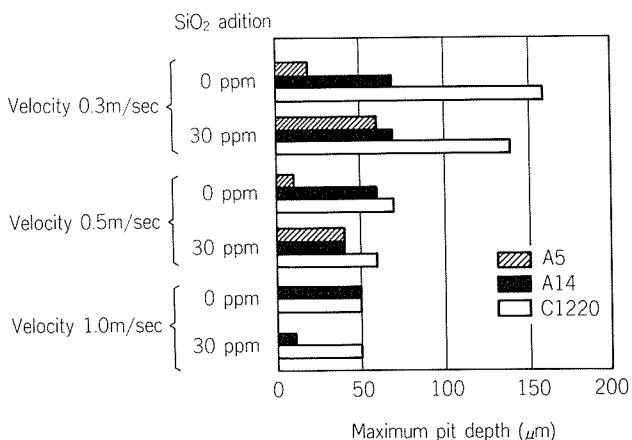


Fig.7 Maximum pit depth observed on A5, A14 and C1220 test tube after 267 days' loop test.

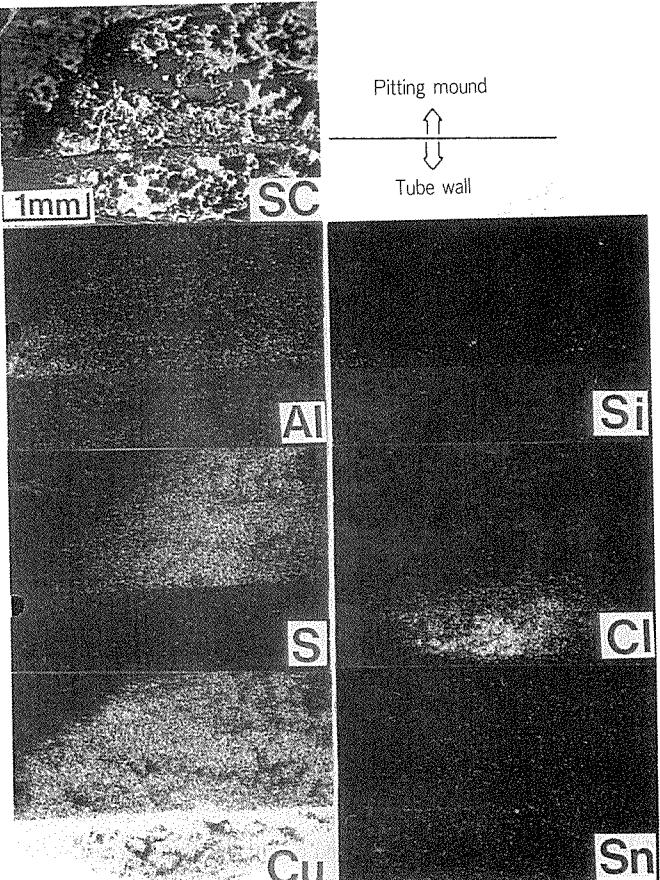
(ii) 最大孔食深さ

供試管に発生した孔食の最大深さを Fig. 7 に示す。流速が 0.3 m/s, 0.5 m/s, 1.0 m/s のいずれの場合も、A5 及び A14 に発生した孔食はりん脱酸銅より深いことが認められた。また、この結果からは SiO₂ 添加有無の有意差が認められなかった。なお、流速の遅いほど、孔食が深くなっている。

(iii) 孔食の外観

SiO₂ を 30 ppm 添加した水質で各供試管に発生した孔食を Fig. 8 に示す。りん脱酸銅には内面全長にわたって緑青色の腐生成物を伴う孔食が認められた。A5 及び A14 合金は共に、極く軽微な全面腐食の形態を示していくに過ぎなかった。

C1220 合金に発生した孔食の断面のEPMA面分析結果を Fig. 9 に示す。合金元素である銅、錫、アルミニウムの他に孔食盛上がり部から塩化銅の塩素が強く検出され、典型的な Type II 型孔食であることを示している。



4. 実験 III

4.1 供試材

実建物に配管して耐食性を確認するフィールド試験には、実験II及びIIIの結果から耐食性が良好であったA5合金とA14合金の内、A14合金(Cu-3%Sn-1%Al-P)のみを製管して実験に供した。

4.2 実験方法

(1) 実験条件

水質の問題から給湯銅配管に Type II 型孔食が多発している東京都金町・朝霞浄水場系（水質Aと称す）並びに、北海道・道南地区（水質Bと称す）の実建物を選び、配管した。

この両水質を Table 2 に示す。水質 A は通常 0.5 以下であるアニオン比が 0.8~1.3 と高く、また、塩素イオン濃度が 20~25 ppm と高いことが特徴である。水質 B はアニオン比が高いことに加えて、良質の耐食性皮膜を形成する重炭酸イオン濃度が極めて低いことが特徴である。

なお、孔食評価方法は前章と同じである。

Table 2 Details of field tests and analysed data of water composition.

Building	Place	Water supply	Water quality						
			pH	SO_4^{2-} (ppm)	HCO_3^- (ppm)	$\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ratio	Cl^- (ppm)	SiO_2 (ppm)	
S									
M									
G	Tokyo-to	Asaka	7.0 ~ 7.3	25 ~ 30	25 ~ 30	0.8~1.3	20 ~ 25	5 ~ 15	
TM									
DM									
K	Hakodate City	Yunokawa	6.5	26	8	3.3	11	20	

4.3 実験結果

(i) 水質 A

一年間実用後、給湯還り管部より抜管したものの内面状況を Fig. 10 に示す。全長にわたって粉末状 SiO_2 に覆われ、この下には緻密で光沢のある密着性の良い緑色皮膜が形成されていた。この皮膜除去後の表面には、孔食は認められず健全であった。

管長手方向の断面状況及び EDS 分析結果を Fig. 11 に示す。表層部には厚さ約 20 μm の緑色の皮膜層があ

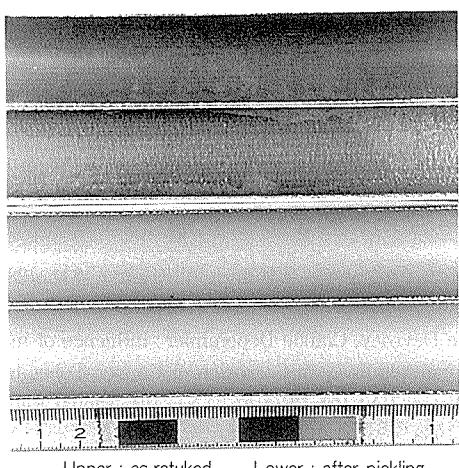


Fig.10 Appearance of inner surface of A14 test tube retubed after 1 year's field test. (Building 'S' in Table 2)

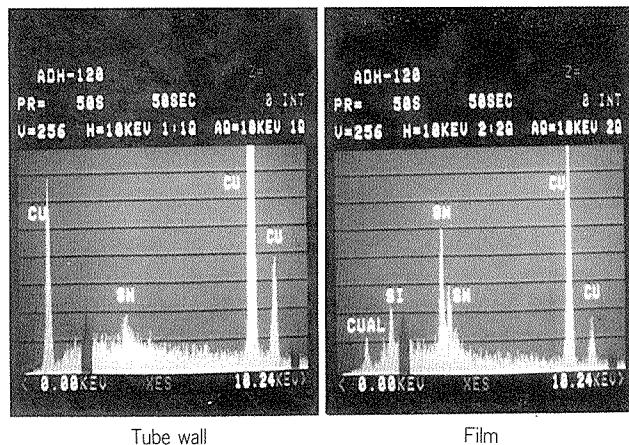
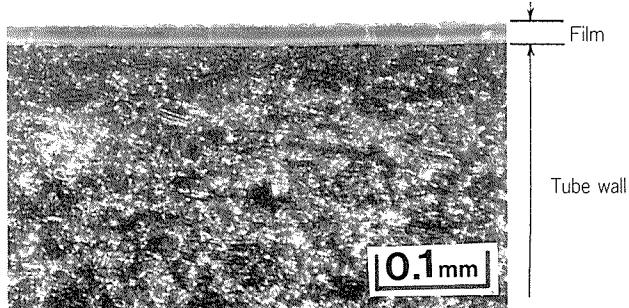


Fig.11 Cross section and EDS image of A14 test tube retubed after 1 year's field test. (Building 'S' in Table 2)

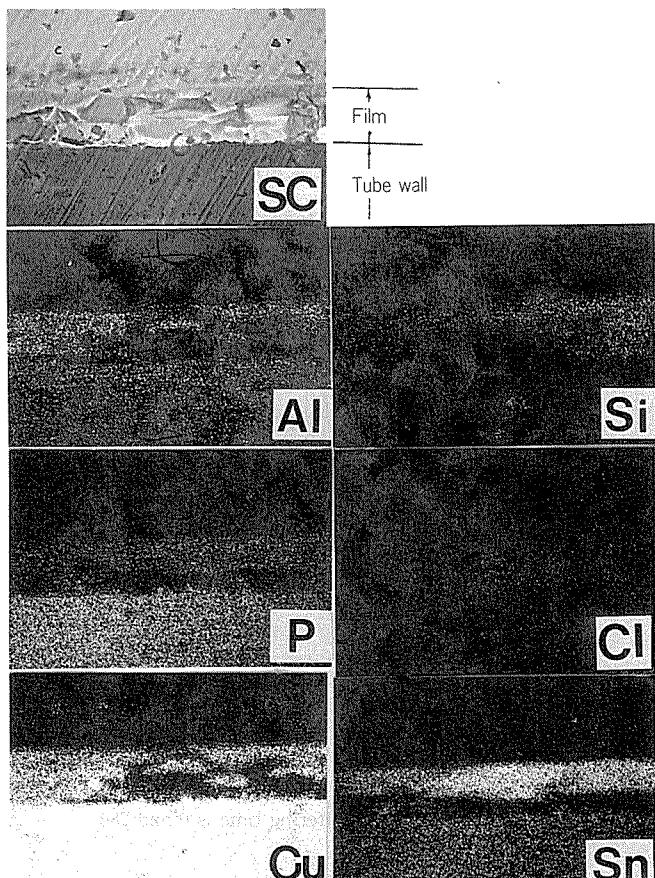


Fig.12 EPMA image of cross section A14 test tube retubed after 1 year's field test. (Building 'S' in Table 2)

り、この部分からは錫が強く検出された。また、硅素が検出されていることから非晶出のオルト硅酸銅の形成が示唆された。この皮膜部断面のEPMA面分析結果をFig. 12(前ページ)に示したが、皮膜部で錫が強く検出された。この皮膜のX線回析結果では、酸化銅以外のものは検出されなかったことから非晶質の酸化錫(SnO_2)の形成が考えられた。

また、この部分では銅が強く検出されていることから酸化銅の形成が考えられた。この皮膜の厚さ方向のAES分析結果をFig. 13に示す。スパッタ前の表層部では酸素の他に錫も若干検出されている。280 minスパッタ後でも、同様に強く検出されていることから、錫の酸化物の形成が推定された。

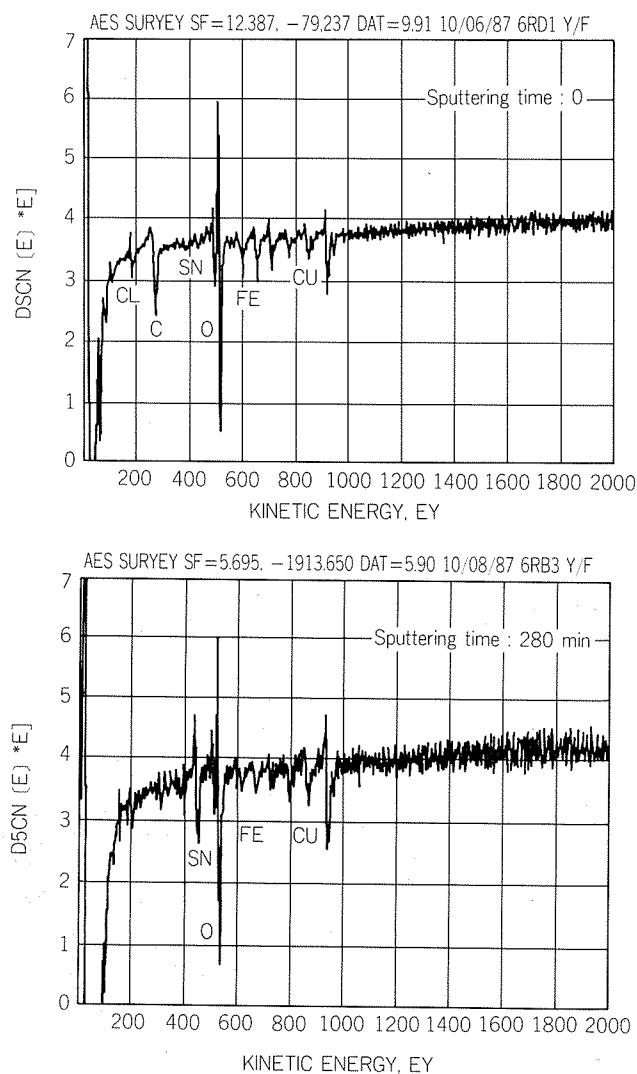


Fig.13 Peak profile by AES analysis sputtered on the greenish film (sputtering time is 0 and 280 minutes).

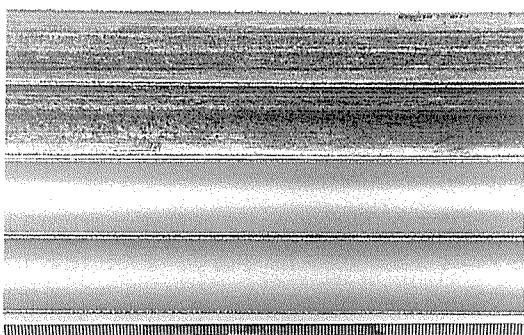


Fig.14 Appearance of inner surface of A14 test tube retubed after 6 months' field test.
(Building 'K' in Table 2)

(ii) 水質B

6か月間実用後に抜管したもののがFig. 14に示す。粉末状 SiO_2 の下には緻密で光沢のある密着性の良い黒色皮膜が形成されていた。この皮膜除去後の表面には孔食は認められず、健全であった。なお、この6か月後の抜管調査結果に基づき、本建物ではA14合金管にて全面改修工事が行われた。この改修工事に、耐食性比較のためのりん脱酸銅管を配管し、継続試験を行っている。

5. 結 言

実験室でのスクリーニング試験及び温水ループ試験並びに、実建物でのフィールド試験により次の結果を得た。

(1) 冷硬水を使用する銅管に発生するType I型孔食に対して優れた耐食性を有するCu-Sn-Al三元素合金は、温水中で発生するType II型孔食に対しても良好な耐食性を有している。

(2) Cu-3%Sn-1%Al合金管をType II型孔食が発生する実建物に配管した結果、極めて短期間で緻密な密着性の良い皮膜の形成が認められた。

(3) Cu-Sn-Al三元素合金の優れた耐食性は、その表層部に形成された SnO_2 からなる皮膜に起因する。

なお、フィールド試験は本報の2地区における数か所の実建物で行った。本報はその一部であるが、他の建物の場合も同様な結果が得られている。

文 献

- 浜之隆夫、熊谷正樹、河野浩三、山内重徳：本誌、28(1987), 16.
- Pierre Devroey, Claude Depommier : Influence of minor Alloying Additions on Corrosion of Copper Tubes in Drinking Waters (INCRA PROJECT No. 101 Annual Report), June 1968.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-340)

技術資料

Al-Mg 系合金の最近の研究*

吉田英雄*

Recent Studies in Al-Mg Alloys

Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al-Mg 系合金の最近の研究*

吉田英雄*

Recent Studies in Al-Mg Alloys

Hideo Yoshida

The recent studies in Al-Mg alloys are reviewed. This review consists of three parts, that is, structures and constituent phases, workability and structural changes, and some characteristics of Al-Mg alloys. In the first chapter, Al-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Cr phase diagrams, intermediate phases or intermetallic compounds in these alloys, and also the dissolution or precipitation process in supersaturated solutions are summarized. In the second one, recent results in structural changes during hot or cold working, recovery and recrystallization are shown. Finally, formability, the resistance in corrosion or stress-corrosion cracking, and weldability are described. Particularly, in the formability, the effect of compositions, temperature and strain rate of deformation, Portevin-Le Chatelier effect, high or low temperature properties and superplasticity are mentioned.

1. はじめに

Al-Mg 系合金は固溶体硬化及び加工硬化で適度の強度を持ち、かつ、耐食性、成形加工性、溶接性などにも優れているため、実用の展伸アルミニウム合金の内では最も広い用途を持っている。

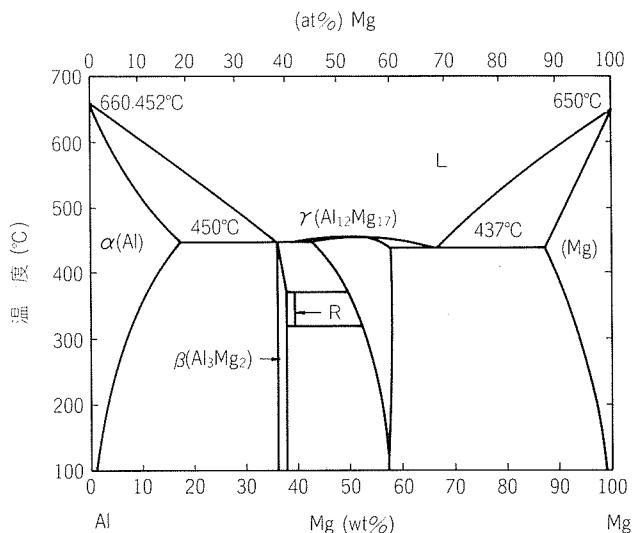
我が国における昭和62年度のアルミニウム製品需要は初めて3,000千トンの大台を越え、約3,152千トンと推定される。その内訳は圧延品1,964千トン、鋳造品31.1千トン、ダイカスト541千トン、その他336千トンであるが、圧延品1,964千トンの内、Al-Mg 系合金は324千トンであり16.5%を占め、Al-Mg-Si系(約47%)、純アルミニウム系(約22%)に次いで多い。

本報では、主として基礎的な観点より Al-Mg 系合金の金属学的特性に関する最近の研究の成果についてまとめた。

2. Al-Mg 系合金の組織と構成相

2.1 Al-Mg 系平衡状態図

Murray の Al-Mg 系平衡状態図を図1に示す¹⁾。Al

図1 Al-Mg二元平衡状態図¹⁾

側の最大固溶度は共晶温度 450°C で 18.9 at% である。一方、Mg 側の Al の最大固溶度は共晶温度 437°C で 11.8 at% である。中間相として、表1に示すような金属間化合物が形成される¹⁾。β 相は 38.5~40.3 at% の Mg 量を含み、通常 Al_3Mg_2 と表記される。Mondolfo の *Aluminium*

* 軽金属, 38 (1988), No.8 に投稿中

** 技術研究所金属材料研究部

表1 Al-Mg結晶構造データ¹⁾

相	組成 (at%Mg)	ピアソン記号	空間群	結晶構造	結晶型
(Al)	0 to 18.6	cF4	Fm3m	A1	Cu
β (Al ₃ Mg ₂)	38.5 to 40.3	cF1168	Fd3m(0 \bar{h})	...	\sim Cd ₂ Na
R	42	hR53	R3	...	CoCrMo
γ (Al ₁₂ Mg ₁₇)	45 to 60.5	cI58	I43m	A12	\sim (α Mn)
(Mg)	69 to 100	hP2	P6 ₃ /mmc	A3	Mg
準安定相				.	
Al ₂ Mg	33.3	tI24	I4 ₁ /amd	...	Ga ₂ Hf
γ'	40 to 58.7	(a)	

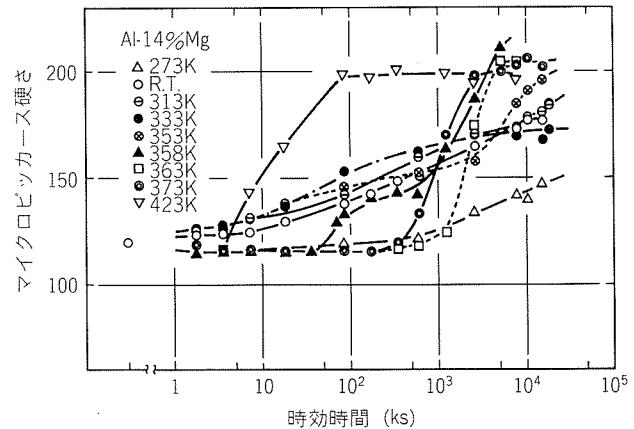
(a) Tetragonal.

Alloysに採用されている Hultgren らの状態図^{2,3)}では、 β 相の Mg 量が 37.2~39.6 at% となっていて、Al₃Mg₂ (40 at%Mg) の組成比が上記の領域からはずれるために Al₈Mg₅ (38.5 at%Mg) と表記されることもある。図1の R 線上の化合物は ϵ 相とともに表記される。 γ 相は α -Mn 構造をもち、450°C では Mg 量の組成範囲が 45~60 at% となる。理想的な構造では Al₁₂Mg₁₇ (58.6 at%Mg) の組成比を有する。

Al-Mg-Cr, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Mn-Cr 系の Al 側の状態図については大西らが X 線回析により詳細に調べている⁴⁾。Al-Mg-Cr の場合には、 α 固溶体、 θ (Al₇Cr), β (Al₃Mg₂) と E(Al₁₈Mg₃Cr₂, Fd3m, a =14.545Å) が、Al-Mg-Mn 系では、 α 固溶体、Al₆Mn, β (Al₃Mg₂), T(Al₁₈Mg₃Mn₂, Fd3m, a =14.529Å) が存在することを確認した。また、Al-Mg-Mn-Cr 系では α 固溶体、Al₆Mn, θ , G[(Mn, Cr)Al₁₂], E 相の存在が確認されている。

2.2 過飽和固溶体の相分解と析出過程

Al 側の過飽和固溶体の相分解過程については、GP ゾーン \rightarrow β' (Al₃Mg₂) \rightarrow β (Al₃Mg₂) が一般的によく知られているが、GP ゾーンの形成過程については不明な点も多い。高濃度の Al-Mg 合金を低温で時効すると、<100> 方向に Mg 濃度が周期的に変動する変調構造並びに L₁₂ 型の規則構造が形成される。Gault らは超音波を用い、20°C 以上の相分解過程を調べ、比較的低い温度ではスピノーダル分解が生じることを示唆した⁵⁾。里らは Al-10 及び 14%Mg (以後、特に断わらない限り wt% をあらわす) 合金を用い、低温で時効すると変調構造と規則構造が形成され、これらの構造変化に対応して硬さ変化が生じることを明らかにした^{6,7)}。図2 は Al-14%Mg 合金の 273~423K での硬さ変化を示す⁶⁾。353K 以下では初期に変調構造が形成するために硬さは初期から徐々に増加するが、358K では変調構造が形成されないために初期に硬さが停滞し、次いで規則構造の形成に伴い硬さが増大する変化を示している。363K 以上の温度での時効硬化は中間相 β' の析出による。低温では濃

図2 Al-14%Mg合金の273~423K時効中の硬度変化⁶⁾

度ゆらぎから次第に変調構造が形成され、この変調構造の Mg 濃度の高い領域で L₁₂ 規則構造化が優先的に起り、次第に規則構造領域が拡大し、さらにこの領域は球状化していくのに対し、高温では変調構造が形成されないために、はじめから規則構造の GP ゾーンが核生成・成長する。従って、規則構造には変調構造から連続的に形成される場合と、核生成・成長によって形成される二つのモードが存在すると、里らは考えている。<100> 方向の濃度のゆらぎから変調構造、L₁₂ 規則構造への過程を図3の電顕組成で示す⁷⁾。長村らは、L₁₂ 規則構造を Lorimer らの術語法に従い、マトリックスとは異った構造を持つものと考え、 β'' と呼び、その前駆構造を GP ゾーンと呼んでいる^{9,10)}。図4 に里らがまとめた準安定相の溶解度を示す。長村らの GP ゾーンの結果も併せて示されている⁶⁾。Al-Mg 合金の時効初期に関しては、術語も含め、その分解過程をさらに詳細に検討する必要があろう。

準安定相の β' (Al₃Mg₂)、安定相の β (Al₃Mg₂) についてはほぼ明らかにされている。 β' 相は hexagonal で格子定数 a =1.002 mm, c =1.636 mm である。マトリックスとは次の方位関係を有する。

$$(001)_{\beta} \parallel (001)_{\text{Al}}, [100]_{\beta} \parallel [110]_{\text{Al}}$$

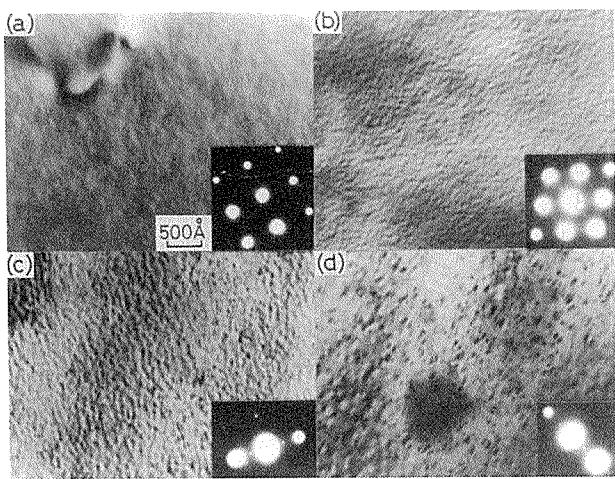


図3 Al-10%Mg合金の室温時効中の電顕組織と回折図形⁷⁾
(a) 24h, (b) 168h, (c) 550h, (d) 153mth

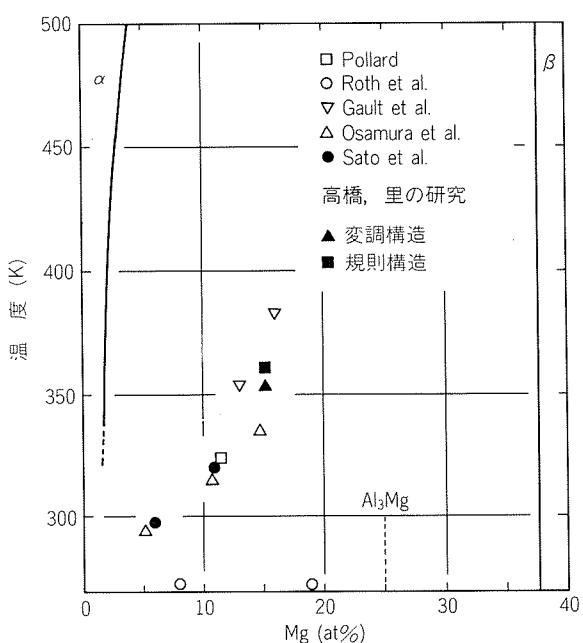


図4 Al-Mg系合金の準安定相(変調構造, 規則構造, GPゾーン)の溶解度⁷⁾

また、(100), (111), (210), (310) 面に平板状に、あるいは [100], [110], [120], [111] 方向に棒状に生成することが報告されている。

β' の析出はまず粒界で生じ、PFZ を形成した後、粒内で析出が進行するといわれている。 β' の不均一析出については、板厚方向でも生じ、 β' の析出密度が板の表面部で高くなり、中心部で低くなる現象が鈴木らによって見出されている¹¹⁾。この原因について、鈴木らは均質化処理時に生ずる内部酸化物が不均一に分布し、この酸化物上に β' が不均一析出するために、上記の現象が生じるものと考えている。この均質化処理時の高温酸化につい

て、Bahadur は空気中で 500°C × 8 h の熱処理を行うと表面から深さ方向にスピネル $MgAl_2O_4$ が生成することを明らかにしている¹²⁾。この内部酸化は Mg が 4.5% 以上で促進される。Al-Mg 合金の高温酸化機構については、Field らによって検討されている¹³⁾。この酸化過程が深さ方向でどのように生じるかは今後の検討課題であろう。また、Mg などの酸化物が表面に存在した場合には、アルミニウムとポリマーなどの密着性に悪影響を与えることが知られているため、表面での Mg などの酸化反応の制御が必要になっている。

また、小宮らはすべり帯に沿って β' 相の無析出帯と析出帯でつくる層状の組成を見出して、その原因をすべり面上の転位がすべり帶上の空孔を吸収し、空孔濃度が低下したため、無析出帯が形成されると考えている¹⁴⁾。

Mg の固溶度は急冷凝固法により増加させることができ、36.8 at% まで拡大する。Al-40 at%Mg の急冷凝固材では、準安定の hexagonal phase ($a = 0.573\text{nm}$, $c = 0.954\text{ mm}$) の新しい相が見出され、熱処理により平衡相 $\beta - Al_3Mg_2$ ($a = 2.83\text{nm}$, fcc) に変態することが報告されている。その他、表1に示した Al_2Mg や γ' 相なども見出されている¹⁵⁾。

Al-Mg 系合金の析出に及ぼす微量元素添加の効果に関しては、Ag の添加が報告され、Al-10%Mg に 0.5% Ag を添加すると、中間相の析出が 2 元合金に比べ促進され、組織は微細となり時効硬化量が著しく増大する¹⁶⁾。

β' , β 相は優先的に粒界に析出することを先に述べたが、室温時効で粒内に L1₂ 規則構造が形成されると、延性が極端に低下する。図5は Al-10%Mg 鋳塊を 430°C × 10 h + 490°C × 8 h の溶体化処理をし沸騰水焼入れ後、約13年間室温時効した時の耐力と伸びの変化を示している¹⁷⁾。焼入れ時に 20% の伸びを示したのが、約 13 年で 1 ~ 2 % に低下する。なお、Mg 濃度が低くなると脆化する時期が遅れる。また、溶体化処理時間が長くなるほど脆化が起りにくくなることが柴田らによって報告されている¹⁸⁾。

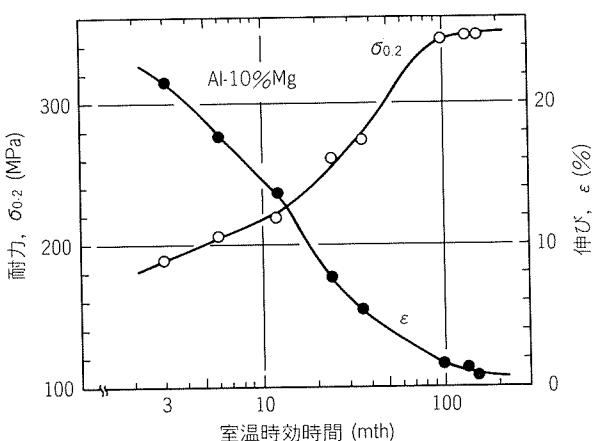


図5 Al-10%Mg合金の室温時効による耐力と伸びの変化¹⁷⁾

2.3 遷移金属の微量添加と金属間化合物の生成

実用 Al-Mg 系合金には、強度の向上や再結晶粒微細化のために、Mn, Cr, Zr などが添加されている。これらの元素は一定量以上添加されると、連続鋳造時に巨大な金属間化合物を発生させることがあり、その後の熱間加工性を低下させたり、加工材の疲労強度や靭性の低下を引き起す一因となる。

吉川らは Al-4%Mg 合金について、鋳造時の巨大化合物発生に及ぼす Mn, Cr の影響を調べた¹⁹⁾²⁰⁾。晶出物には 2 種類あり、Al-Fe-Mn 系と Al-Cr 系 (Al₇Cr) に Mn, Fe, Ti が固溶した化合物があり、巨大化合物になるのは α -Al の晶出以前に初晶として晶出する Al₇Cr (θ 相) であることを明らかにした。また、Al-4%Mg-Mn-Cr 4 元合金の初晶線は 635°C において、

$$[\% \text{Mn}] + 3.18 [\% \text{Cr}] = 0.805$$

であり、また、初晶化合物の生成温度 T_0 (°C) は

$$T_0 = 565.8 + 85.9 (\% \text{Mn} + 3.18 \% \text{Cr})$$

で表わせることを報告している。

さらに柴田らは、Al-4.5%Mg 合金中の巨大金属間化合物の生成に及ぼす Fe, Ti の影響を調べた²¹⁾。Fe, Ti はいずれも巨大金属間化合物の晶出する Mn, Cr の晶出限界曲線を Mn, Cr の低濃度側に移行させる。660°C (933K) での直線の回帰式を求めるとき、Fe の場合には、

$$[\% \text{Mn}] + 3.20 [\% \text{Cr}] + 0.21 [\% \text{Fe}] = 1.25$$

Ti の場合には、

$$[\% \text{Mn}] + 3.20 [\% \text{Cr}] + 5.6 [\% \text{Ti}] = 1.25$$

となり、Ti は Fe の約 26 倍の影響を与えることを報告している。また、Ti 添加では巨大金属間化合物のサイズは小さくなり、個数の増加することが報告されている。

Al-Mg 系合金に Ti や Cr を添加した時のミクロ偏析挙動については神尾らが研究している²²⁾²³⁾。Ti が添加されると、一方向凝固における等軸晶組織では、平均冷却速度の上昇に伴い、非平衡相 (β 相) の晶出量が減少し、デンドライトアーム中心の最低 Mg 濃度が増加する²²⁾。Cr が添加された場合、鋳塊の結晶粒は微細化されるが、デンドライトセルサイズはほとんど変化しない。さらに Cr 添加によりデンドライト一次アーム中心の最低 Mg 濃度は低下し、非平衡相は多く晶出する。また、450°C で均質化熱処理すると、430°C よりも均質化が遅滞する。これは 450°C での短時間の加熱で E 相 (Al₁₈Mg₃Cr₂) が析出し、一時的に Mg の拡散の停滞が生じたためと考えられている²³⁾。なお、Al-Mg 系合金のマクロ偏析についても森らによって研究され、チャンネル型偏析の発生とその生成機構が報告されている²⁴⁾。

Al-Mg-Mn-Cr 系の 5083 合金について、鋳塊の均質化処理で E 相、 θ 相以外に Al₄Mn の析出することを Lee らは報告している²⁵⁾。さらに、この析出物は 5083 合金の熱間加工性にとって重要なことが指摘されている。なお、Al₆Mn も粒界上には幾つか存在していることが

確認されている。

3. Al-Mg 系合金の展伸加工性と組織変化

3.1 熱間加工性

3.1.1 高温脆性

Al-Mg 系合金の熱間加工では、Mg 量が増えると变形抵抗が高くなり、押出加工や圧延加工が困難になる。特に工業的な圧延では、Mg 量が 5% を越すと耳割れや表面割れあるいはクロコダイル割れを生じやすくなる。これらの割れは粒界割れであることが多い。阿部らは Al-Mg 合金の高温引張試験により、特定の温度域で粒界割れが顕著となり、著しい延性の低下を示すことを見出した²⁶⁾。さらに大塚らは高純度 Al-4~6%Mg 合金の高温脆化に及ぼす温度、ひずみ速度、応力、結晶粒度、合金濃度などの影響を詳細に調べた²⁷⁾。図 6 はこの結果の一例で、断面減少率と温度・ひずみ速度との関係を示す。ひずみ速度が一定の場合、延性-温度曲線上に二つの谷が出現する。低温側の第 1 の谷は比較的浅いもので、動的ひずみ時効に起因した低下であると考えられている。高温側の第 2 の谷が高温脆性であり、谷の深さはひずみ速度によらずほぼ一定であるが、谷の出現温度はひずみ速度が高いほど高温側へ移行している。延性は結晶粒径が大きくなる程、また Mg 量が多くなる程低下する。図 6 は Z パラメータ ($Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$, 温度補償ひずみ速度因子) を用いるとほぼ一本の曲線上に重なり、延性の最小値は $Z \approx 3 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ で出現する。 $Z = 3 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ に相当する 773K でのひずみ速度を求める $\dot{\epsilon} \approx 2.3 \text{s}^{-1}$ となる。この値は Al-Mg 合金の工業的な熱間圧延のひずみ速度にほぼ相当しており、圧延における激しい耳割れなどは図 6 に示した引張試験における延性低下と対応する²⁷⁾。Al-Mg 合金の延性の低下について、大塚らは固

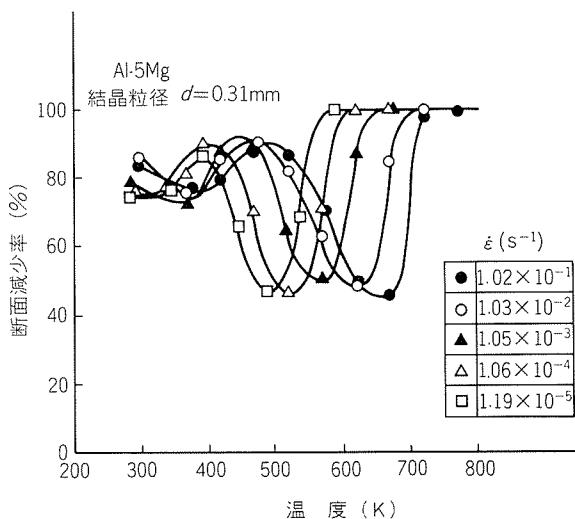


図 6 Al-5% Mg 合金(結晶粒径 0.31mm)の断面減少率に及ぼす温度とひずみ速度の影響²⁷⁾

溶体強化による高い変形応力、変形時の粒界の波状化、粒界すべりによる応力集中で、キャビティが核形成し、これが粒界すべりによって拡大、連結して起る粒界破断に起因するものと考えている²⁷⁾。

この Al-Mg 系合金の高温脆化を促進する元素としては Na がよく知られている。Talbot らはこの Na の作用を抑える方法として、Bi 添加が有効であることを報告している²⁸⁾。

また、伊藤らは Y, Ce, Sm, Be などを添加すると粒界破壊が抑制されることを見出した²⁹⁾。図 7 は Y 添加合金の試験温度と断面減少率との関係である。Y 添加を行うと添加量とともに延性が向上し、0.04% Y 添加合金では高温脆化をほとんど示さなくなる。Y 添加合金では、300°C で引張変形を与えると粒界が波状化し、ひずみ誘起粒界移動が生じ、キャビティの発生並びにキャビティの成長・合体が抑えられ、粒界割れを示さなかったものと考えられている。さらに、伊藤らは Al-5% Mg 二元合金の溶解や焼純を不活性雰囲気で行うと高温脆化が著しく軽減され、一方、酸化性の雰囲気下で行うと高温脆化が生じるため、この合金系の高温脆化は固溶酸素または粒界に偏析した酸素によって生じるものと考えている³⁰⁾。Al-Mg 合金中の酸素の存在状態については、今後さらに検討が必要であろう。

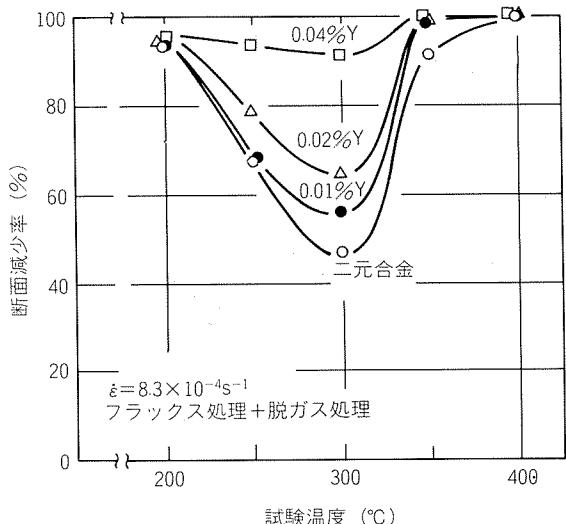


図7 大気中で浴湯処理($MgCl_2$ によるフラックス処理と C_2Cl_4 による脱ガス処理)を施したY添加したAl-5% Mg合金の断面減少率と温度の関係²⁹⁾
試料:丸棒焼純材 結晶粒径 0.35mm
(引張条件: 10^{-2} torr, $8.3 \times 10^{-4} s^{-1}$)

3.1.2 热間加工中の組織変化

純アルミニウムの動的復旧過程は、銅やニッケルに比べて積層欠陥エネルギーが高いために、動的回復が支配的とされている。しかしながら、Al-Mg 系合金では Mg 濃度が高くなるにつれて、その動的復旧過程は動的再結

晶になるといわれている。

堀江、中村らは連続鋳造した Al-Mg 系鋳塊を用い、ねじり試験で熱間加工性と高温変形中の組織変化を調べた³¹⁾。図 8 は Al-5.01% Mg 合金のひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 6.69 \times 10^{-1} s^{-1}$ における応力-ひずみ曲線の試験温度による変化を示す。450°C ($0.78 T_m$) から 550°C ($0.90 T_m$) の試験条件で、応力-ひずみ曲線は最高応力に達した後、いったん応力は低下し、その後定常変形となり、動的再結晶の特徴を有している。この動的再結晶となる条件で加工すると、延性は向上し、500°C 付近で最大となる。

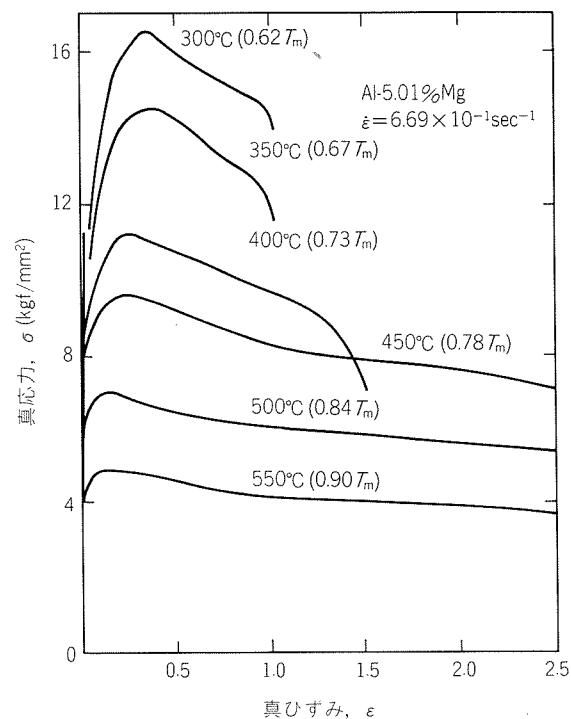


図8 Al-5.01% Mg合金のねじり試験による応力-ひずみ線図に及ぼす変形温度の影響³¹⁾
（高温で約0.01程度のひずみ域でピーク応力が現われているが、これは、高温降伏現象であると推定される。）

図 9 は Al-5.01% Mg 合金の組織及び変形応力と Z パラメータとの関係を示す。最大変形応力と Z パラメータの関係は高 Z 値側と低 Z 値側とで異なる。図 9 中の写真は、最大変形応力を示した後の定常状態変形直前のひずみ量での組織である。低 Z 値側 ($Z = 10^7 \sim 10^{12} s^{-1}$) では、初期再結晶粒は動的再結晶粒となり、高 Z 値側 ($Z = 10^{12} \sim 10^{15} s^{-1}$) では初期再結晶粒は変形方向に長く伸び、その中に一部微細な動的再結晶粒が存在している。

McQueen らもねじり試験機で、Al-5% Mg-0.8% Mn 合金の復旧過程を調べた。彼らは、変形応力、活性化エネルギー、変形後の組織観察から、動的再結晶が起きていることを報告している³²⁾。また、Lintermann らも等温圧縮試験で、Al-8.2% Mg-0.36% Mn 合金の 300~500°C, $0.05 \sim 20 s^{-1}$ での変形中の組織変化を調べた³³⁾。

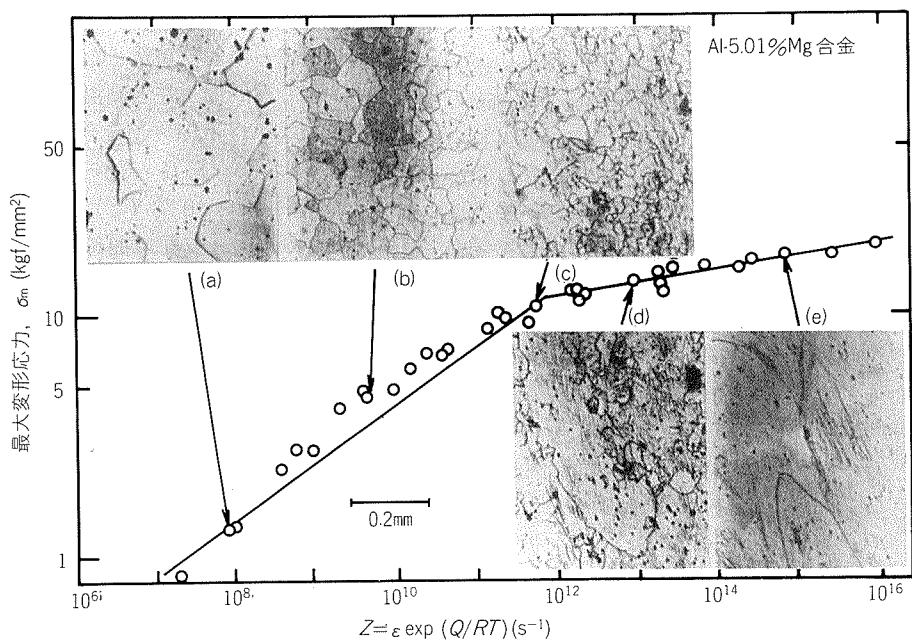


図9 Al-5.01%Mg合金の組織及び最大変形応力とZパラメータ($Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$)の関係³⁰

475°C, 1.0s⁻¹で変形すると、変形量に従って結晶粒が次第に微細になることを明らかにした。この動的再結晶は、その場再結晶の特徴を有する。転位は結晶粒内で反対符号の転位同志の反応で消滅するのではなく、それぞれの転位は集積して高い方位差を生じさせる。セルや亜結晶粒内で反対符号の転位が反応しにくいのは、転位のまわりにMgの溶質原子の雲が存在し、転位は雲に引きずられて消滅しにくいかからと彼らは考えている。さらに、溶質原子の雲は結晶粒界にも存在し、粒界の移動も妨げているため、結晶粒の成長が困難で微細粒が形成されると述べている。

Humphresらは、高純度のAl-4.99% 合金押出機から切り出した試験片を焼鈍で結晶粒経を調整した後、圧縮試験により高温変形中の挙動を調べた³⁴⁾³⁵⁾。低温や高ひずみ速度での高応力下では、不均一変形となり、変形帯が形成される。その後、変形帯は大傾角粒界となる。一方、低応力下での変形では、“コア・マントル”型組織となり、ダイヤモンド状の結晶粒を示す。この旧粒界では、微細な等軸の結晶粒が形成される。上記の組織形態を図10に示す。この後半の“コア・マントル組織”的形成過程を模式化したのが図11である。低応力下では変形帯は形成されず、粒界すべりが生じて、三重点で粒界転位が集積する(図11(a))。この応力集中を緩和するために粒界の変形が生じる。局所的な粒界移動により粒界はふくらみ始める(図11(b))。粒界すべりと粒界移動によりマントルが形成され(図11(c))、この部分が剪断力を受けることにより、格子回転が生じる(図11(d))。この過程で方位差が生じ、粒界近傍で亜結晶粒が形成され粒内へ進

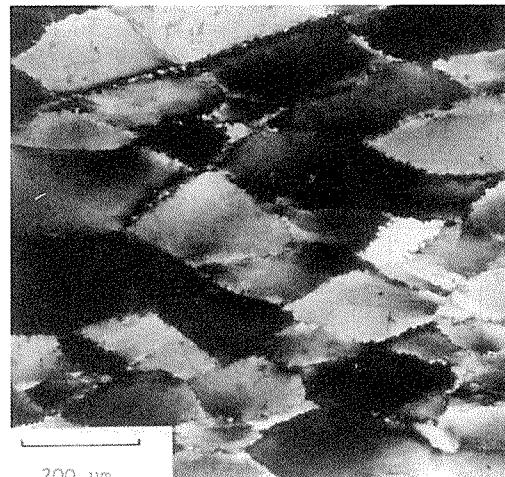
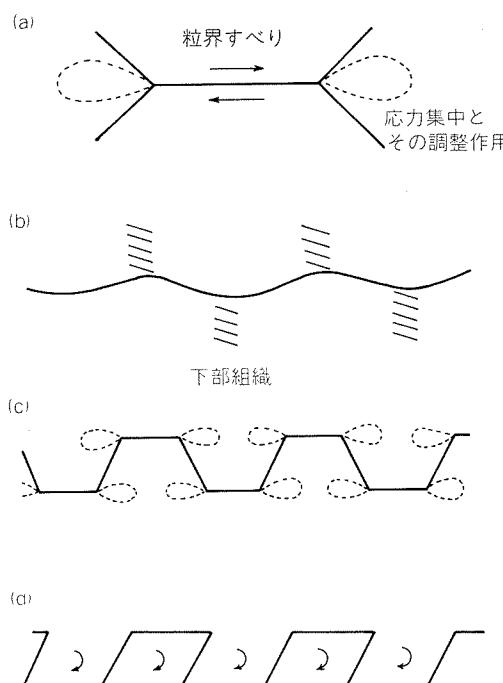


図10 ダイヤモンド状結晶粒の形成³⁴⁾³⁵⁾
($\epsilon=0.5$, $T=673K$, $\dot{\varepsilon}=2\times 10^{-3}s^{-1}$)

行する。方位差が約10°以上になると新しい結晶粒として認められる。この過程は動的再結晶であるといえるが、Mgが積層欠陥エネルギーを低下させたため生じたとは言いかないと、Humphreyらは述べている。

SheppardらはAl-Mg系合金の押出や圧延を試み、その変形途中の加工組織を調べた³⁶⁾。Al-2~3%Mg合金では動的回復だけであるが、Al-5%Mg-0.7%Mn合金(5456合金)では動的回復した亜結晶粒と動的再結晶した小さな結晶粒を有する二重の加工組織になっていることを報告している。この小さな再結晶粒は、元の結晶

図11 コア・マントル型組織の形成過程の模式図^{34,35}

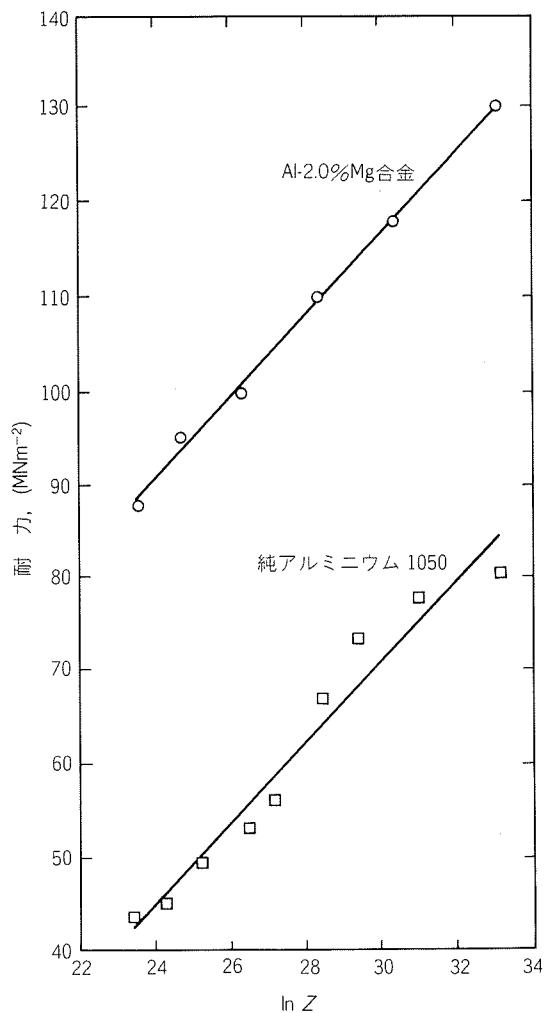
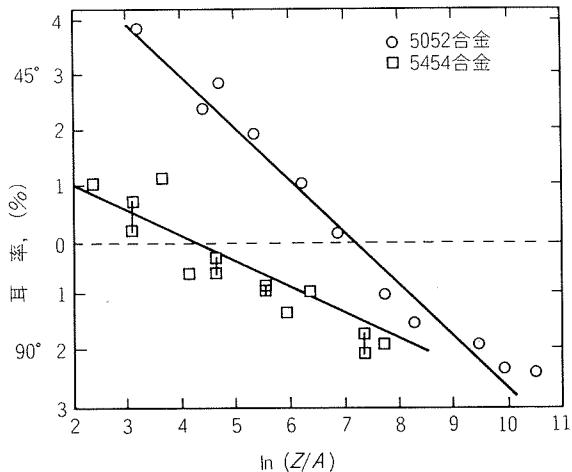
粒の粒界上に存在していて、粒内には転位の network やピンニングされた転位が観察されている。このような転位組織は静的再結晶した粒内には通常観察されない。また、上記の再結晶粒 $0.5\mu\text{m}$ 程度の第2相粒子の近傍でも存在するが、これは第2相近傍に高密度の転位が集積し、このひずみを緩和するために高傾角の方位差が形成されるためと考えられている。Al-7%Mg-0.7%Mn と Mg 量が増えると、上記の動的再結晶による微細粒が全面に観察され、 $5\mu\text{m}$ 以下の結晶粒径となる。彼らは Mg の濃度が増すと転位の運動を妨げ、転位の切り合によってできた障害物で、さらにタングルした転位を生成しやすいサブミクロンの第2相粒子で、転位のクラスターができ、高傾角の粒界を形成するといった動的再結晶の機構を考えている。彼らもまた、Mg が積層欠陥エネルギーを低下させるといった直接的な証拠はないと言っている³⁷⁾。

以上のように、Al-Mg 系合金の熱間加工組織は Mg 量、第2相粒子の存在状態、加工条件によって変化するが、熱間加工組織を組織制御することは、機械的性質や耳率の改善にとって重要である。Mg 量が低い場合には動的回復により亜結晶粒が形成されるが、この亜結晶粒径 d は Z パラメータを用い、次の式で表わせる。

$$d^{-m} = a + b \ln Z$$

ここで、 a 、 b 、 m は定数であり、アルミニウム合金では $m=1$ の場合が多い。変形速度が大きくなったり、変形温度が低い場合、すなわち、 Z が大きくなると亜結晶粒径は小さくなる。亜結晶粒径が小さくなると、室温での耐力が増加する。いわゆる、Hall-Petch の

式に似た関係式が得られる。図12は Al-2.0%Mg 合金と純アルミニウム(1050合金)の耐力と $\ln Z$ の関係を示したものである³⁸⁾。また、図13は5052と5454合金の板の

図12 Al-2.0% Mg 合金と純アルミニウム 1050 熱間圧延材の耐力に及ぼす Z パラメータの影響³⁸⁾図13 5052と5454合金板(熱間圧延後焼純)の耳率に及ぼす Z パラメータの影響(ひずみ速度一定の場合)³⁹⁾

耳率に及ぼすZパラメータの影響を示す³⁹⁾。5454合金の方が、また圧延温度が低い程、cube textureが生じやすい。これは5454の方がMnを含む化合物が多く分散し、再結晶粒が微細になることと関連している。

3.2 冷間加工・回復・再結晶

3.2.1 加工硬化、焼純と調質

Al-Mg系合金は、Mg量が7%以下ではほとんど析出硬化を示さない。7%以下のAl-Mg系合金は加工硬化により高い強度を得ることができる⁴⁰⁾。図14は代表的なAl-Mg系合金の加工硬化曲線で、約75%の加工度の強度を硬質材と呼び、調質記号ではH18と表わす。一方、焼純により完全に再結晶させたものを軟質材と呼び、Oと表わす。O材とH18材の中間に強度を有する調質をH14、O材とH14材、H14材とH18材の中間にそれぞれH12、H16と表わす。また、加工硬化させたものを適度に軟化させたのを強度の高い順にH28、H26、H24、H22と表わす。

冷間加工では、加工によって多数の転位と点欠陥が導入される。このことは冷間加工後の密度変化からも分かる。Al-4.4%Mg合金に80%の冷間加工度を与えると、0.076%密度が小さくなる⁴⁰⁾。

加工硬化したAl-Mg合金は室温で時効軟化する。図15

はAl-6%Mg合金の室温時効を示す。時効軟化は冷間加工度やMg量が増加すると、その傾向が増大する。この時効軟化はタングルした転位の緩和過程、あるいはすべり線上への β 相の優先析出として考えられている。工業的には時効軟化を防止することが必要で、あらかじめ120~175°Cで加熱して時効軟化を促進し、安定化させる。このような安定化処理を調質記号ではH3nで表示する。

3.2.2 加工組織と回復・再結晶組織

Al-Mg合金を冷間圧延すると、Mg量が多い程、また冷間加工度が高い程、剪断帶(shear band)を形成しやすい。この剪断帶は125~150°Cで長時間加熱処理すると、 β 相が剪断帶上に析出するため、明瞭に観察できる。これを図16に示す⁴¹⁾。Al-4.5%Mg合金を液体窒素温度にして圧延すると、剪断帶は室温での圧延より減少し、また、200°Cで圧延すると剪断帶は全く観察されない。電顕で観察すると、転位が(111)面上に沿ってバンドを形成している。これをマイクロバンドと呼ぶことがある。光顕で観察される剪断帶は、圧延方向に対して約35°の角度をなして、板厚全体に生じることもある。マイクロバンドが幾つかの結晶粒を横切って、マクロ的なせん断帯を形成するといわれている⁴²⁾が、その詳細な機構は現

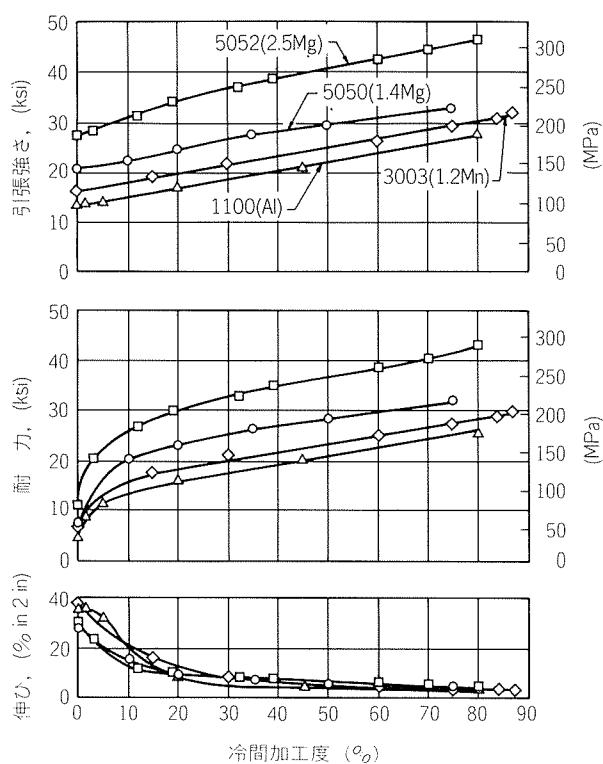


図14 代表的な加工硬化曲線⁴⁰⁾
(1100, 3003, 5050及び5052合金)

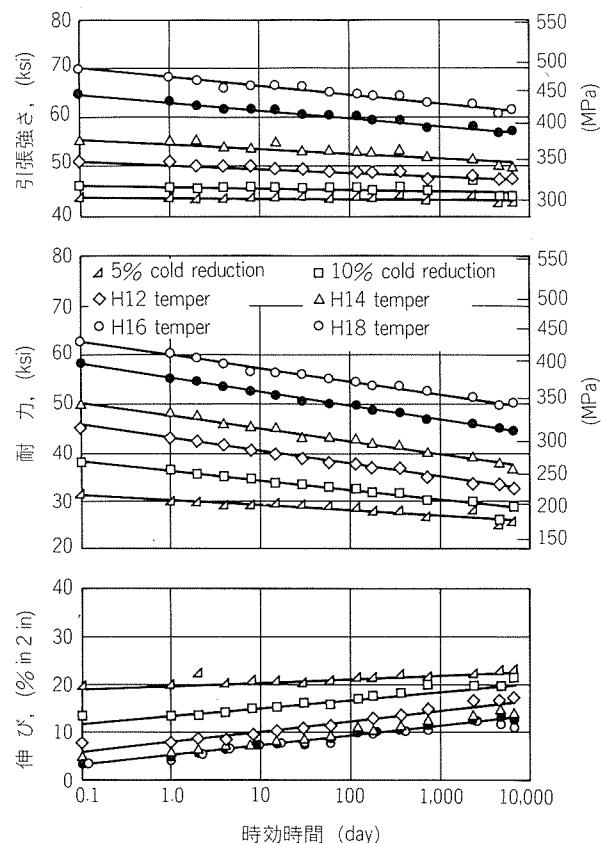
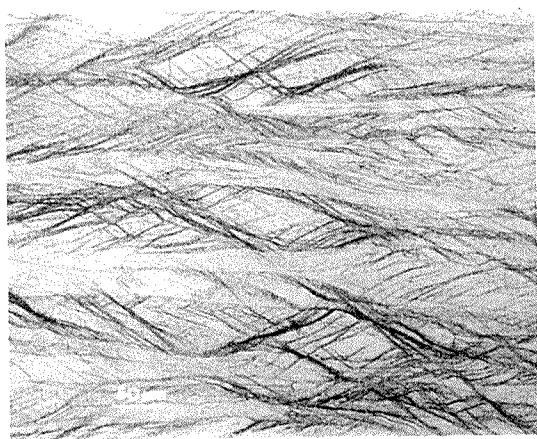
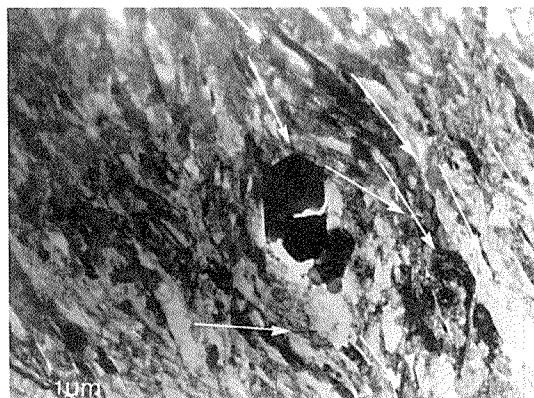


図15 加工硬化させたAl-6%Mg合金板の室温での時効軟化

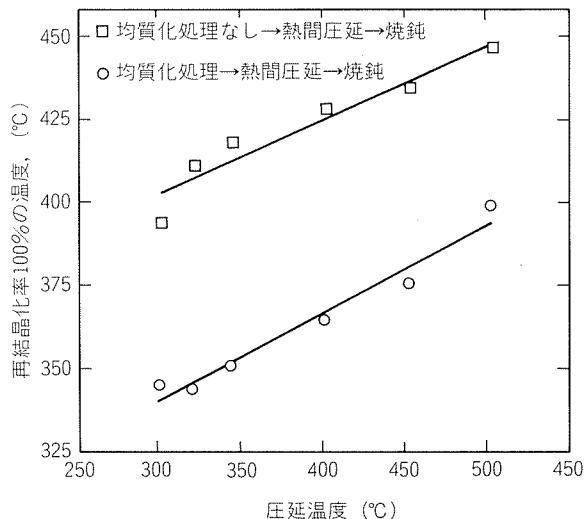
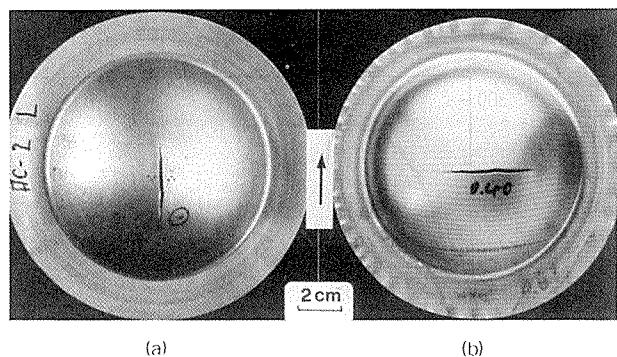
図16 Al-Mg合金の冷間加工後の剪断帯⁴⁰⁾図17 第2相粒子近傍の格子回転⁴¹⁾
(矢印は[202]方向を示す)

在 Korbel, Bird, 中山らによって検討されている段階である^{42)~45)}。工業的には、成形性や腐食の観点から、このような不均一変形を防ぐことが必要であるといわれている⁴⁶⁾。

Koken らは、85% の冷間加工を与えた Al-4.8%Mg 合金を塩浴炉中で 215~325°C 加熱してその再結晶過程を調べた⁴⁷⁾。215°C で 2 min 後にはセル組織が形成され、剪断帯の境界はマトリックスの方へ張出し始めた。元の結晶粒界よりも先に剪断帯で再結晶が始まると、さらに高温になるとせん断帶からの再結晶は成長が遅く、元の結晶粒界からの再結晶が優先的になることを明らかにしている。Lloyd は Mn 系粒子を有する 5083 合金の冷間圧延後の再結晶過程を調べ、1~2 μm の第2分散粒子を含む場合には、剪断帯よりも、第2相粒子が再結晶サイトになると報告している⁴¹⁾。図17は第2相粒子近傍の変形状態を示すが、第2相粒子周辺で格子回転が生じ変形が極度にゆがめられているのがわかる⁴¹⁾。

熱間圧延材の再結晶温度は、鋳塊の均質化処理温度と熱間圧延温度に影響される。図18は5252合金の再結晶温度に及ぼす熱延条件の影響を示す⁴⁸⁾。また、as-cast 材と 600°C×24 h 均質化処理の影響もあわせて示す。熱間圧延温度が低いほど、また均質化温度が高いほど、再結晶温度は低くなる。均質化温度の影響は Mn 量が高くなるほど大きくなる。均質化温度が再結晶温度に影響するのは、Mn 系の第2分散粒子のサイズと分布に関係している。

金属組織の不均一性は破断形態にまで影響を及ぼす。図19は、5182-O 材板の張出し成形後の破断状況を示す⁴⁹⁾。(a)の破断は、圧延方向に対して平行に生じている。これは、圧延方向に沿った第2相の分布や成分偏析により組織が圧延方向で纖維状になったためである。(b)は圧延方向に対して直角方向で破断している。これは、冷間圧延時にマクロ的な剪断帯が形成され、再結晶時に剪断帯の所に他の部分と異なった方位をもつ結晶粒が生成す

図18 5252合金熱間圧延材の再結晶温度に及ぼす圧延温度
並びに鋳塊均質化処理の影響図19 等2軸に張出した5182-O材板の圧延方向の割れ
(a)と圧延直角方向の割れ(b)⁴⁹⁾
(b)中には圧延でできた剪断帯の軌跡が
観察される。矢印は圧延方向を示す。)

ることに起因している。面内異方性を少なくし、成形性を向上させるためにも、金属組織の不均一性を制御することが必要である。

4. Al-Mg 系合金の諸特性

4.1 成形性

4.1.1 成分、変形温度、変形速度の影響

純Al, Al-1~6%Mg, 5182-O材の25~250°Cでの伸びと変形速度(初期ひずみ速度)の関係を図20に、25°C, 150°C, 250°Cでの応力-ひずみ線図を図21に示す。

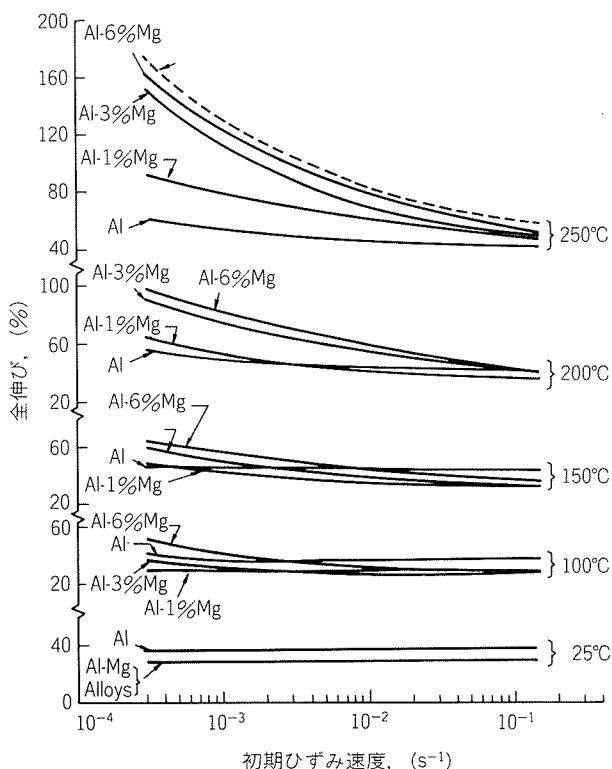


図20 高純度ベースの純アルミニウムとAl-Mg合金の全伸びに及ぼす引張変形の初期ひずみ速度と温度の影響
(5182-O材の250°Cでの結果もあわせて示す)⁵⁰⁾

す⁵⁰⁾。室温付近では、Mgが添加されると伸びが大きく低下するが、添加された場合の伸びはMg量にあまり影響されない。しかし、高温になると、Mg量の添加の多いほど伸びは大きくなる。また、高温では変形速度の影響が大きい。Mg添加材の室温での伸びの低下は、これらの応力-ひずみ線図からも明らかのようにセレーションが生じ、動的ひずみ時効と関係しているものと考えられる。Ayresは高温での高い伸びは、最大荷重を過ぎてからの伸びの増加によるもので、動的回復により転位の消滅速度が増大したためと考えている。特にMg量が増加すると、動的回復の傾向は増大する。

また、Mn添加材ではMn量が増えてくると、成形性は低下してくることが知られている。この理由について、LloydはMnの少ない5052合金とMnの多い5083合金の破断面のSEM観察から、5052合金ではディンプルが多く存在し、延性破面を示すが、5083合金ではMnは(Fe, Mn)Al₆として存在し、この粒子とマトリックスの界面でポイドが発生し、剪断によりこれらのポイドが連結して延性を低下させていると述べている⁵¹⁾。

4.1.2 PL効果

図21の応力-ひずみ線図にセレーションが観察されるが、これは転位の溶質霧囲気(solute atmosphere)による固着と負荷応力による固着からの解放によって生じ、降伏点現象が繰返し起ることから、繰返し降伏現象とも呼ばれる。Portevin-Le Chatelier効果(略してP.L.効果)というのは、この発見者の名にちなんで付けられた呼び名である⁵²⁾。

セレーションの形態から図22に示すような分類がなされている⁵³⁾。type aは荷重制御の試験機か剛性の低い油圧試験機で引張試験をする時に発生する。剛性の高い引張試験機(バネ定数K>10000N/mm)では図22のb~f

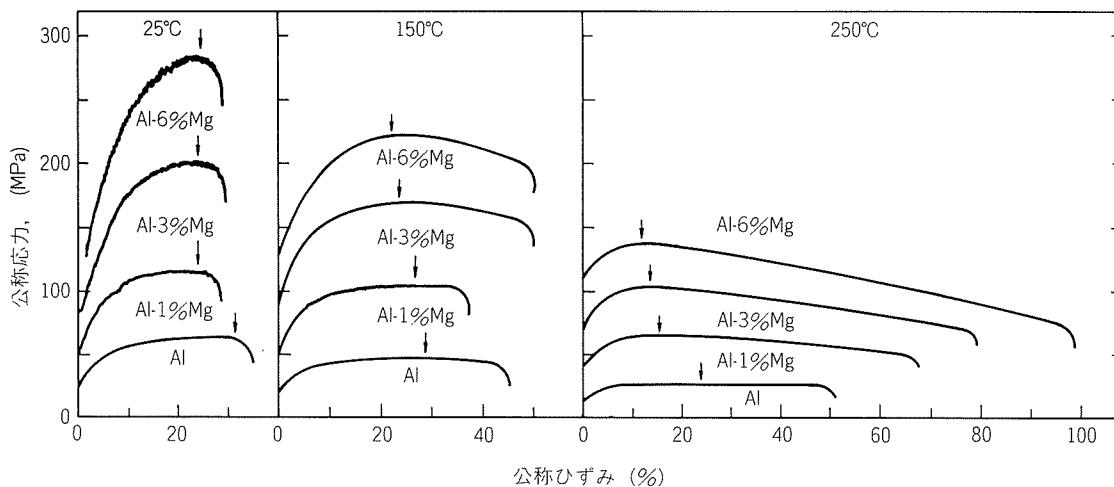
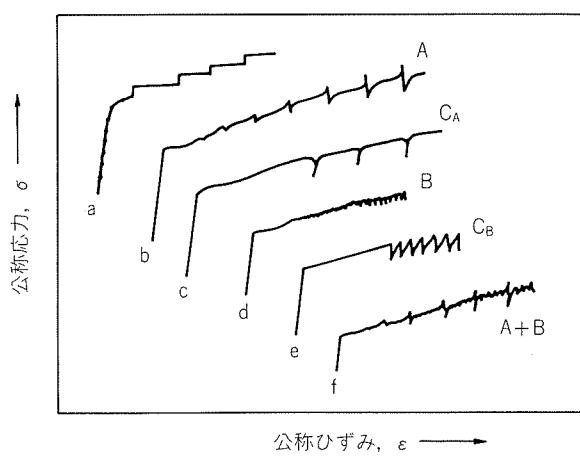


図21 高純度ベースの純アルミニウムとAl-Mg合金の公称応力-公称ひずみ線図(初期ひずみ速度 $2.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)⁵⁰⁾
矢印は一様伸びが最大になる位置を示す

図22 置換型合金の応力-ひずみ線図の模式図⁵³⁾

の応力ひずみ曲線となる。type A と C_A は Lüder bands が試験片平行部の一方の端から他端まで伝播する時に生じる。type B と C_B は Lüder bands が不連続的に伝播する時に生じる。Al-5%Mg-0.2%Mn 合金の各種のセレーションの発生条件を図23に示す⁵³⁾⁵⁴⁾。温度とひずみ速度を制御することによりセレーションを防止することができる。

セレーションにより板表面に stretcher strain markings が生じる。引張変形数%以内で生じる降伏点現象では、図24に示すような "random", あるいは "flamboyant" markings と呼ばれる模様ができる。表面の凹凸から、これは kinking の一種と考えられている⁵³⁾。random 状になるのは応力分布が不均一なためである⁵³⁾。この降伏点現象を過ぎると、Lüders bands が引張方向に対して特定の角度をなして伝播する。これを "parallel" bands と呼んでいる。

stretcher strain markings の防止法としては、random markings の場合は、焼純後 "skin passing" あるいは "roller levelling" がよく知られている。この処理により、転位は溶質霧団気から引離されると考えられている。parallel bands については、前述の加工条件の選択以外に防止することは困難である。二軸の張出し変形の場合は、parallel bands は目立たなくなるといわれている。いずれの stretcher strain markings の防止にも結晶粒を大きくすることが効果的であるが、50μm以上では "orange peel" が生じやすくなる。結晶粒径のセレーションに及ぼす影響については池野らの研究がある⁵⁶⁾。また、集合組織の観点からの研究が Pink らによって行われている⁵⁷⁾。

4.1.3 高温変形（クリープ特性）

Al-Mg 合金は固溶体硬化の大きい合金特有の高温変形挙動を示す。吉永らは、これを次のように整理している⁵⁸⁾。

(i) 高温降伏現象、逆遷移クリープなどの加工軟化現

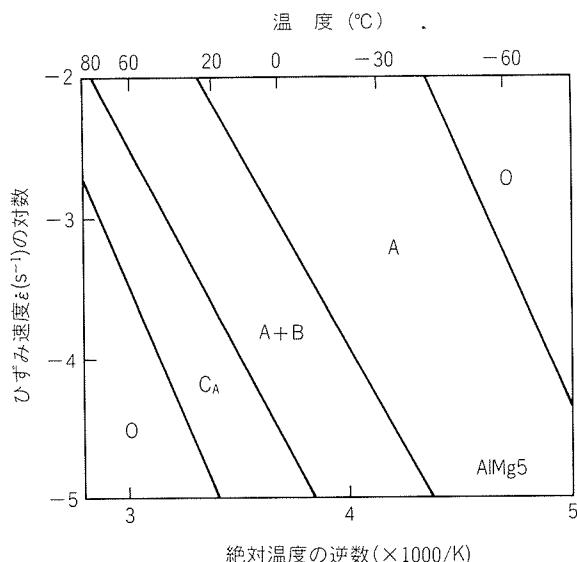


図23 Al-5%Mg-0.2%Mn合金の各種のセレーションの発生条件⁵³⁾⁵⁴⁾
(Oはセレーションを発生しない領域)
(A, C_A , $A+B$ は図22を参照)

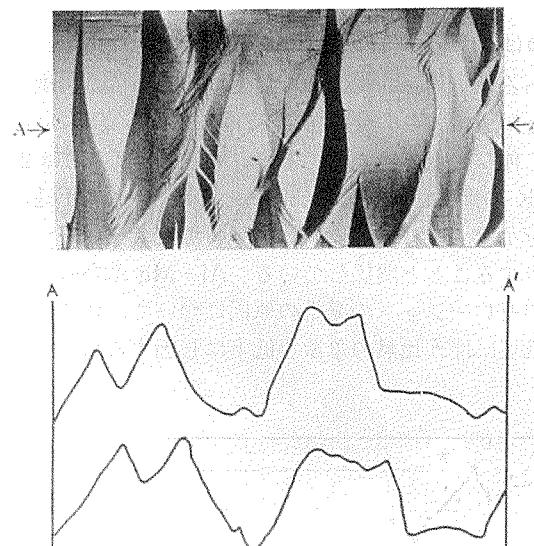


図24 Al-3.11%Mg合金(400°C × 2h焼純材)の0.5%引張後のstretcher strain marking (random markings)
(下の曲線は両面の凹凸状況を示す)

象を示す。

- (ii) べき乗則クリープ域での応力指数が純金属や分散強化材より小さく、約3である。
 - (iii) 変形時の転位分布が比較的均一であり、セル組織ができるにくい。
 - (iv) 単一すべり方位の単結晶でも多重すべりを起す。
 - (v) クリープ変形の途上で、負荷応力を急増させても瞬間塑性ひずみを生じない。
- これらの諸現象は運動転位に対する溶質霧団気抵抗が大きいために生ずる。しかし、変形応力には溶質霧団気

引きずり抵抗（有効応力）ばかりでなく、転位同志の長距離相互作用に基づく非熱性化の内部応力の寄与もあり、しかも、この寄与は引きずり抵抗の寄与と同程度に大きい。これらの応力を識別して測定する方法としては応力急減試験外挿法、応力緩和試験法、応力急変法などがある。固溶体硬化の大きい Al-Mg 合金中では、転位は比較的均一に分布しているため、内部応力は転位密度によってのみ決まる。転位密度さえわかれば、べき乗則クリープ域における任意の応力に対応するひずみ速度か、あるいは任意のひずみ速度に対応する変形応力が定常変形であるか否かにかかわらず、かなり高い精度で予測し得る。しかし、粒界すべりや亜粒界移動のような粘性的であると考えられる変形が、転位の自由飛行による変形と共に存する時には、上述の方法は、いずれも自由飛行運動に対する情報しか提供せず、粘性分については何の情報ももたらさないといわれている⁵⁹⁾。

4.1.4 低温特性

低温材料、例えば、LNG タンク等に 5083-O 材が利用されているが、極低温域での構造材料としても有力な候補材である。70 K 以下の実験データは実験の困難さもあって少ない。

図25は 5083-O 材の 4.2 K ~ 300 K での引張試験結果である⁶⁰⁾。約 130~25K の温度域において、温度低下とともに引張強さ (σ_B)、最高荷重における真応力 (σ_u)、耐力、伸びの上昇は顕著である。しかし、真応力は 25 K と 20 K の間で、伸びは約 30 K と 20 K の間で不連続な減少を示す。これは約 30 K 以下の温度でセレーションが発生することと関係している。Al-Mg 系合金の極低温でのセレーションの発生の原因について、佐治らは、温度低下に伴う比熱の急激な低下に起因する転位の不連

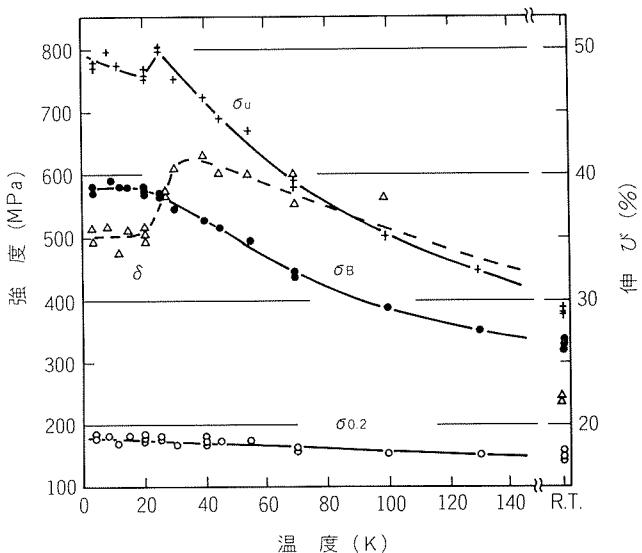


図25 5083合金の耐力 ($\sigma_{0.2}$)、引張強さ (σ_B)、 σ_B に対応する真応力 (σ_u)、破断伸び (δ)に及ぼす温度の影響⁶⁰⁾

続なすべりに基づいて起こると考えている。

4.1.5 超塑性

松木らは、Al-6%Mg に 0.37%Zr, 0.16%Mn, 0.07%Cr を添加した合金を 450°C × 28h 热処理し、200°C で 50% の热間圧延した後冷間圧延し、最終 520°C × 30min の焼鈍を行い、7.6 μm の微細粒にした。この板を 520°C, $5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ で引張試験して約 800% の伸びを得ている⁶¹⁾。

实用化の面では、Supral 5000 (Al-2.0%Mg-0.4%Zr), Neopral (Al-5%Mg-0.6%Cu-0.7%Mn-0.15%Cr) などが開発されている⁶²⁾。

最近では、McNelly らは、図26に示すような新しい加工熱処理法を開発し、優れた超塑性特性を得ている。

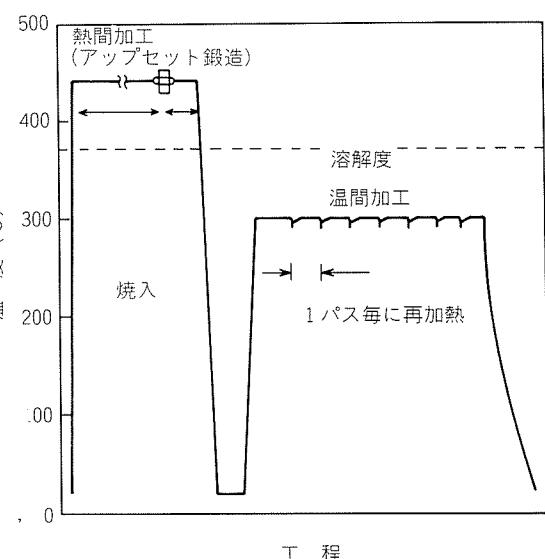


図26 Al-10%Mg合金超塑性材の加工熱処理プロセス^{63,64)}

図27は Al-10.2%Mg-0.52%Mn 合金の超塑性特性を示し、325°C で $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の引張条件で 500% 以上の伸びが得られる⁶³⁾。この場合、変形温度が低く、変形中に連続的、かつ、動的に再結晶させる方法で微細粒を形成させている。なお、こうして得られた Al-10%Mg 合金は引張強さ 500 MPa、伸び 15% と引張特性も優れ、また、耐応力腐食割れ性も良好といわれている⁶⁴⁾。

4.2 耐食性及び耐応力腐食割れ性

一般的に、Al-Mg 系合金は優れた耐食性を有している。Mg は耐孔食性を向上させる効果と酸化皮膜の成長を促進する効果を持つ。

弱酸性環境での Al-Mg 系合金の耐食性は純アルミニウムより若干劣るが、塩素イオンの多い環境での耐食性は非常に優れている。アルミニウム合金の内で、耐海水性の最も良いのは Al-Mg 系合金である。天然海水は弱アルカリ性であるため、孔食発生と皮膜成長の両方が起こる。ただし、バイヤライトの皮膜は成長せず、ペーマ

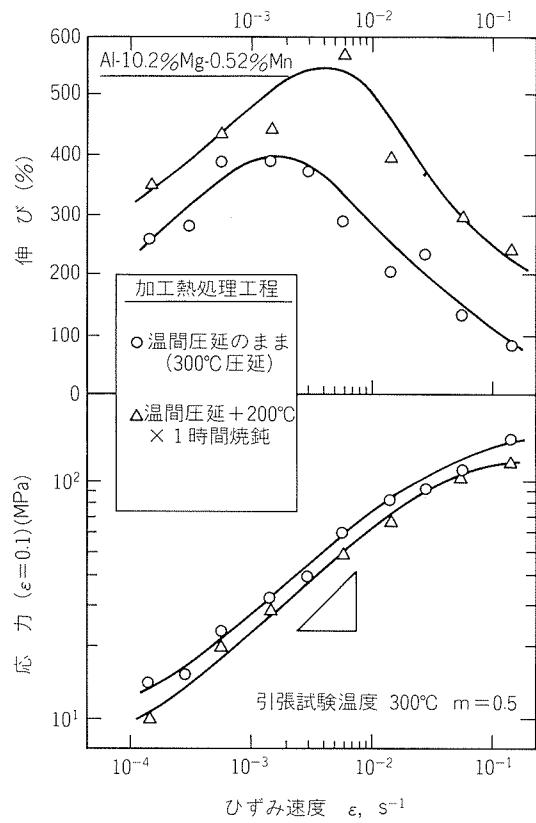


図27 Al-10%Mg-0.5%Mn合金の伸びと応力に及ぼすひずみ速度の影響⁶³
 (起塑性伸びは圧延組織を安定化するよう
 な
 焼鈍により飛躍的に向上する。)

イト皮膜の段階でとまる。

Al-Cu 系合金や Al-Zn-Mg 系合金では、結晶粒界部分が選択的に腐食する、いわゆる、粒界腐食が起る。Al-Mg 系合金でも、Mg が 5 %を超えると粒界腐食が起ることが知られている。粒界に析出した Al_3Mg_2 や Mg_2Si が優先的に溶解して粒界腐食となる。

4.2.2 応力腐食割れ

3 %以上の Mg を含む Al-Mg 系合金では、考慮すべき性質の一つである。一般に、3 %以下ではO材でもH材でも応力腐食割れは問題ない。3 ~ 5 %ではO材は問題ないが、H材では応力腐食割れの懸念が生じる。5 %以上では、O材もH材も応力腐食割れを生じやすくなるといわれている⁴⁰⁾。特に冷間加工した後、 β 相の析出しやすい 66~180°C に長時間放置すると、応力腐食割れに敏感となる⁴⁰⁾。図28は、5356合金を冷間加工後、鋸敏化処理して、応力腐食割れ性を比較した結果である⁶⁵⁾。

応力腐食割れを抑制する方法としては、微量 Cu と Zr の同時添加や Bi 添加が有効である⁶⁶⁾。その他、加工熱処理法による組織の改善も効果があることを Conserva^ら⁶⁷⁾や大西らは報告している。表 2 は大西らの Al-8% Mg 合金の加工熱処理後の強度と、応力腐食割れの結果である⁶⁸⁾。TMT 処理は、2段目の時効時間を長くすれ

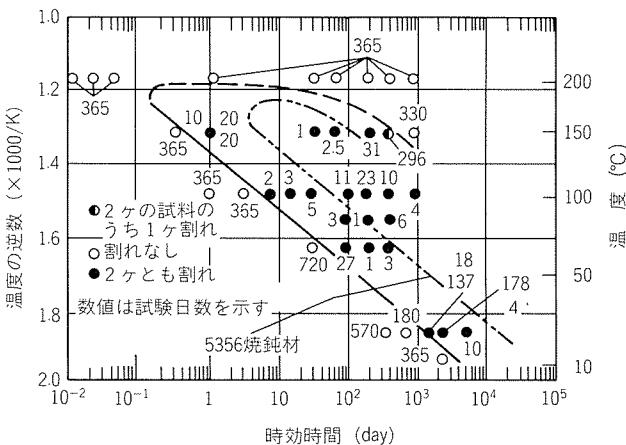


図28 5356-H合金の応力腐食割れ性に及ぼす時効処理の影響⁴⁰⁾⁶⁵⁾
 (Al-5.15%Mg-0.03%Cu-0.22%Fe-0.11%Si-
 0.11%Mn-0.10%Cr-0.10%Ti)

表2 Al-8%合金の機械的性質、応力腐食割れ寿命に及ぼす熱処理方法の影響⁶⁸⁾

熱処理方法	一段時効(K)-(ks)	変形(%)	二段時効(K)-(ks)	引張強さ(MPa)	耐力(MPa)	伸び(%)	応力腐食割れ寿命(s)
T	—	—	473- 36.0	312	132	19.9	3.3×10^2
	—	—	473- 57.6	329	146	15.0	2.9×10^2
	—	—	473- 86.4	343	162	7.0	3.1×10^2
	—	—	473-172.8	334	159	7.4	4.6×10^2
S A	423-86.4	—	473- 36.0	323	132	23.0	1.0×10^2
	423-86.4	—	473- 57.6	337	150	13.5	8.0×10^1
	423-86.4	—	473- 72.0	344	163	7.3	—
	423-86.4	—	473- 86.4	340	154	6.2	8.7×10^1
TMT	423-86.4	50	473- 3.6	359	214	15.7	3.8×10^2
	423-86.4	50	473- 8.6	368	202	13.1	6.0×10^2
	423-86.4	50	473- 36.0	414	202	14.1	1.1×10^4
	423-86.4	50	473- 57.6	421	216	14.2	1.9×10^5
	423-86.4	50	473- 86.4	403	190	14.2	2.7×10^5

ば、強度も耐応力腐食割れ特性も向上する。なお、これらの熱処理を施した後、水素を添加した場合、T及びSA処理では時効硬化域において水素の浸透が多く、それに伴って粒界での脆性破壊を起しやすくなり、応力腐食割れ寿命も短くなる。一方、TMT処理では水素が浸透するにもかかわらず、脆性も応力腐食割れ寿命の低下もまったく起らない。これは粒界析出の抑制と転位組織の存在に帰因するものと、大西らは考えている。彼らは水素脆性の観点から応力腐食割れを検討し⁶⁹⁾⁷⁰⁾、応力腐食割れき裂は粒界のメカノケミカルな選択溶解によって発生し、この反応によって発生した水素の粒界及び析出物界面への優先浸透による脆化経路の形成が、これに沿って機械的伝播を可能にすると考えている⁷⁰⁾。なお、ScamanらはMgの水素化物が粒界に生じてクラックの発生を促進していると考えている⁷¹⁾。

4.3 溶接性

アルミニウム合金の溶接性は溶接作業性、溶接部の性能も含まれるが、一般的には溶接割れ感受性で評価される。アルミニウム合金の溶接割れは高温割れであり、溶接金属が凝固する際に生じる凝固収縮割れである。

純アルミニウムは溶接割れを生じにくいか、Cu、Mg、Si、Mg₂Si、MgZn₂等が存在すると溶接割れが生じ易くなり、ある点でピークを示し、それ以上の添加量では再び溶接割れは減少する。Al-Mg系では、1~2%Mgで溶接割れ感受性は最大となる。しかし、Al-Mg系はAl-Cu系、Al-Mg-Si系、Al-Zn-Mg系等に比べ、相対的に溶接割れ感受性は小さく、溶接構造用に用いられる実用合金では溶接割れはあまり問題にならない。

一方、溶接部の継手強さは、溶接熱影響部が軟化（再結晶）するのでO材の強度となるが、基本的に、これ以下になることはない。

5. む す び

Al-Mg系合金の金属学的諸特性について、できるだけ新しい研究成果も含めてまとめた。実用合金の種類と用途については、アルミニウム・ハンドブック等を参照して頂きたい⁷²⁾。Al-Mg系合金は、その用途が広範囲にまたがるので、要求される諸特性も多岐にわたっている。本系合金の特性を生かして、今後さらに新しい用途の開拓が望まれる。

本稿をまとめるにあたり、MD事業部・福井利安博士のご協力を得た。感謝の意を表する。

文 献

- 1) *Binsky Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, ed. by T. B. Massalsti, A.S.M. (1986), 129.
- 2) L. F. Mondolfo: *Aluminum Alloys, Structures and Properties*, Butterworths, London, (1976), 311.
- 3) D. Lüdecke and K. Hack: Z. Metallkde, 77 (1986), 145.
- 4) 大西忠一, 中谷義二, 清水恭治: 軽金属, 23 (1973), 202, 437.
- 5) C. Gault, A. Dauger and P. Boch: Acta Met., 28 (1980), 51.
- 6) 高橋恒夫, 里 達雄: 日本金属学会誌, 50 (1986), 133.
- 7) 里 達雄, 高橋恒夫, 飯泉 仁, 土井健治: 軽金属, 34 (1984), 110.
- 8) T. Sato, Y. Kojima and T. Takahashi: Met. Trans., 13A (1982), 1373.
- 9) 長村光造, 小倉哲造, 村上陽太郎: 軽金属, 31 (1981), 484.
- 10) K. Osamura and T. Ogura: Met. Trans., 15A (1984), 835.
- 11) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 北山 拓: 軽金属, 28 (1978), 292.
- 12) A. Bahadur: J. Mat. Sci. 22 (1987), 1941.
- 13) D. J. Field, G. M. Scamans and E. P. Butler: Met. Trans., 18A (1987), 463.
- 14) 小宮幸久, 渡辺勝也: 軽金属, 30 (1980), 271.
- 15) D. Akhtar, R. Gopalan and T. P. Rajasekharan: Z. Metallkde, 78 (1987), 201.
- 16) 高橋恒夫, 小島 陽, 岡庭 茂: 日本金属学会誌, 42 (1978), 396.
- 17) Y. Kojima, T. Takahashi, M. Kubo and T. Morinaga: Met. Trans., 12A (1981), 1113.
- 18) 柴田政勝, 西 成基: 軽金属, 28 (1978), 438.
- 19) 吉川克之, 坂本敏正, 森 隆資, 高田 寿: 軽金属, 29 (1979), 144.
- 20) 軽金属学会, 研究委員会, 鋳造・凝固部会: アルミニウムの連続鋳造技術とその鋳塊組織について, (1981), 31.
- 21) 柴田政勝, 西 成基: 日本金属学会誌, 51 (1987), 1069.
- 22) 神尾彰彦, 手塚裕康, 高橋恒夫: 軽金属, 32 (1982), 124.
- 23) 神尾彰彦, 手塚裕康, 雀 政詰, 高橋恒夫: 軽金属, 35 (1985), 255.
- 24) 森 信幸, 大城桂作: 日本金属学会誌, 50 (1986), 480, 486.
- 25) S. L. Lee and S. T. Wu: Met. Trans., 17A (1986), 833, 18A (1987), 1353.
- 26) 阿部勝憲, 諸住正太郎: 日本金属学会講演概要 (1977. 10月) 117.
- 27) 大塚正久, 堀内 良: 日本金属学会誌, 48 (1984), 688, 1143.
- 28) D. E. J. Talbot and C. E. Ransley: Met. Trans., 8A (1977), 1149.
- 29) 伊藤吾朗, 鈴木 寿, 小山克己: 軽金属, 35 (1985), 501.
- 30) 伊藤吾朗, 鈴木 寿: 軽金属, 36 (1986), 63.
- 31) 堀江史郎, 中村 政, 福沢 康: 軽金属, 34 (1984), 78.
- 32) H. J. McQueen, E. Evangelista, J. Bowles and G. Crawford: Metal Sci. 18 (1984), 395.
- 33) K. Lintermanns and H. A. Kuhn: *Aluminum alloys, their physical and mechanical properties*, ed. by E. A. Starte, Jr and T. H. Sanders, Jr, vol 1 (1986), 529.
- 34) F. J. Humphreys and M. R. Drusy: *Aluminium Technology '86*, ed. by T. Sheppard, The Inst. of Metals, (1986), 191.
- 35) M. R. Drusy and F. J. Humphreys: Acta Met., 34 (1986), 2259.
- 36) T. Sheppard et al.: *Microstructural Control Aluminum Alloys, Deformation, Recovery and Recrystallization*, ed. by E. H. Chia and H. J. McQueen, TMS, (1986), 19, 123, 155.
- 37) T. Sheppard, N. C. Parson and M. A. Zaidi: Met. Sci., 17 (1983), 481.

- 38) M. A. Zaidi and T. Sheppard : Met. Sci. 16 (1982), 229.
- 39) M. A. Zaidi and T. Sheppard : Meter. Sci and Tech., 1 (1985), 593.
- 40) *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*, ed. by J. E. Hatch, ASM (1984), 105.
- 41) D. J. Lloyd : *Microstructural Control in Aluminum Alloys*, ed. by E. H. Chia and H. J. McQueen, TMS, (1986), 45.
- 42) A. Korbel et al. : Acta Met., 34 (1986), 1905, 1999.
- 43) J. E. Bird et al. : Acta Met., 35 (1987), 2971; *Aluminium Technology '86*, The Institute of Metals, (1986), 597, 604.
- 44) 中山 豊, 鬼丸貞弘, 森井賢二 : 軽金属, 30 (1980), 713.
- 45) Y. Nakayama and K. Morii : Acta Met., 35 (1987), 1747.
- 46) D.J. Lloyd : *Formability and metallurgical structure*, ed. by A. K. Sachdev and J. D. Embury, TMS, (1987), 193.
- 47) E. Koken et al. : Scripta. Met., 22 (1988), 99.
- 48) M. A. Zaidi and T. Sheppard : Met. Tech. 11 (1984), 313.
- 49) D. V. Wilson and P. M. B. Rodrigues : Met. Trans., 17A (1986), 367.
- 50) R. A. Ayres : Met. Trans., 10A (1979), 849.
- 51) D. J. Lloyd : Met. Trans., 11A (1980), 1287.
- 52) 吉永日出男, 栗下裕明 : 軽金属, 31 (1981), 359.
- 53) E. Pink and A. Grinberg : Aluminium, 60 (1984), E601, E646.
- 54) E. Pint and A. Grinberg : Acta Met., 30 (1982), 2153.
- 55) W. H. L. Hooper : J. Inst. Metals, 81 (1952-53), 563.
- 56) 池野 進, 上谷保裕, 多々静夫 : 日本金属学会誌, 48 (1984), 1163.
- 57) E. Pink et al : Z. Metallkde, 77 (1986), 188 78 (1987), 846.
- 58) 吉永日出男, 松尾 悟, 栗下裕明 : 日本金属学会誌, 48 (1984), 35.
- 59) 吉永日出男 : 日本金属学会会報, 20 (1981), 684.
- 60) 佐治重興, 仙田 繁, 堀 茂徳 : 軽金属, 37 (1987), 291.
- 61) K. Matsuki, Y. Uetani, M. Yamada and Y. Murakami : Met. Sci., (1976), 235.
- 62) 渡辺英雄, 大堀紘一, 向尾三男, 竹内 庸 : 日本金属学会会報 24 (1985), 313.
- 63) T. R. McNelley, E. W. Lee ら : Met. Trans., 17A (1986), 1035, 1043.
- 64) E. W. Lee and T. R. McNelley : J. Metals, Nov., (1987), 57.
- 65) M. O. Speidel and M. V. Hyatt : *Advances in Corrosion Science and Technology*, ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Prenum Press, N.Y. Vol. 2 (1972), 115.
- 66) 馬場義雄ら : 日本金属学会誌, 36 (1972), 341, 1075.
- 67) M. Conserva and M. Leoni : Met. Trans., 6A (1975), 189.
- 68) 大西忠一, 東 健司, 中谷義三 : 日本金属学会誌, 45 (1981), 373.
- 69) 大西忠一ら : 軽金属, 27(1977), 473, 28 (1978), 123, 30 (1980), 263, 551, 日本金属学会誌, 45 (1981), 972.
- 70) 東 健司, 大西忠一, 中谷義三, 岡林邦夫 : 軽金属, 30 (1980), 551, 560.
- 71) G. M. Scamans, N. J. H. Holroyd and C. D. S. Tuck : Corrosion Sci, 27 (1987), 329.
- 72) アルミニウムハンドブック, 第3版, 軽金属協会, (1985).

技術資料

海水中の硫化物イオンの自動連続定量について

加藤 榮* 今井 正也**
渥美哲郎***

Continuous Determination of Sulfide Ion Concentrations
in Sea Water

Sakae Kato, Masaya Imai
and Tetsuro Atsumi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

海水中の硫化物イオンの自動連続定量について

加藤 榮* 今井 正也**
渥美 哲郎***

Continuous Determination of Sulfide Ion Concentrations in Sea Water

Sakae Kato, Masaya Imai
and Tetsuro Atsumi

The flow analysis system of sulfide ion concentrations in sea water has been developed. Sulfide ion concentrations can be determined by computing the values from direct potentiometries of sea water in natural appearances. In a location inside bay which is surrounded with many heavy industries and houses, the field flow analysis of sea water by this system has been shown an interesting trace on dynamic changes of sulfide and bisulfide ion concentrations along with lapsed time. It can also be monitored that when the sea mud being once brought to suspension in sea water, the higher sulfide and bisulfide ion concentrations would be liberate in the surroundings. The system has been applied now to continuous monitoring of some systems in which sea water is flowed continuously as coolant.

1. はじめに

臨海域の工業地帯開発及び都市化によって、それら活動から生ずる排水の汚濁物質の蓄積が流域の海洋の、自然の浄化能力の低下に影響し、内海とか湾では、その海水質の汚染が大きな問題となっている。

いま、硫黄元素についてみると、自然環境における硫黄化合物の循環は、自然現象による大気中への発生が硫黄換算で 145×10^6 トン/年、また、人間活動に起因したものが 73×10^6 トン/年といわれている^{1,2)}。この化合物のうち、海洋から生物崩壊と呼ばれる生物学的機構によって、硫黄換算で 30×10^6 トン/年に相当する硫化水素が大気中へ発生していると評価されている¹⁾。極地的には、臨海域の海水質の汚濁が進行して嫌気性環境が生じると、生物崩壊等により生成する海水中硫化物イオン濃度は、高い濃度水準になって循環系に加わることになる。

かような海水汚染を防止して、より良い自然環境とするためには、海水質の実態の追跡調査がまず重要である。この目的に対してはもとより、また、海水を冷却水とし

て使用している発電所や工場等の復水器の黄銅管（例えば、C 6870, C 6871, C 6872等）の硫化物イオンによる汚損³⁾を防止するための一環として、海水及び河川水流入域海水中硫化物イオンを連続定量する方法について検討した。

硫化物イオンの定量を自動連続化する試みとしては、公定法のメチレンブルー吸光光度法⁴⁾やイオン電極法⁵⁾を流れ場で行う方法がある。この吸光光度法による流れ場分析では、時間分節のある呈色反応の呈色強度を連続測定するための分析システム構成が複雑となること、加えて測定後の試薬溶液の排液処理などの問題が生じた。そこで、銀 / 硫化銀電極を用いる電極法について検討した。その結果、海水中硫化物イオンを有姿のままの海水について、連続定量できる装置を構成することができた⁶⁾。この装置を実際の冷却用海水の長期間連続監視測定に実用し、これまでの方法では得ることが困難であった海水中硫化物イオンの時間的变化などの新しい知見が得られるようになった。

以下、これについて報告する。

* 技術研究所

** 技術研究所化学研究部

*** 技術研究所金属材料研究部

2. 海水中硫化物イオンの自動連続定量装置⁶⁾

2.1 装置の概要

硫化物イオン自動連続定量装置の外観を図1に、そして主な機能をブロック図により図2に示した。

定量装置の測定系は、任意の調査点の海水が補助ポンプ(図示していない)により、流れ系に空気分節を生ずることなく有姿のまま測定セル内に連続して流れ、実時間でその硫化物イオン濃度、pH、温度が測定されて、

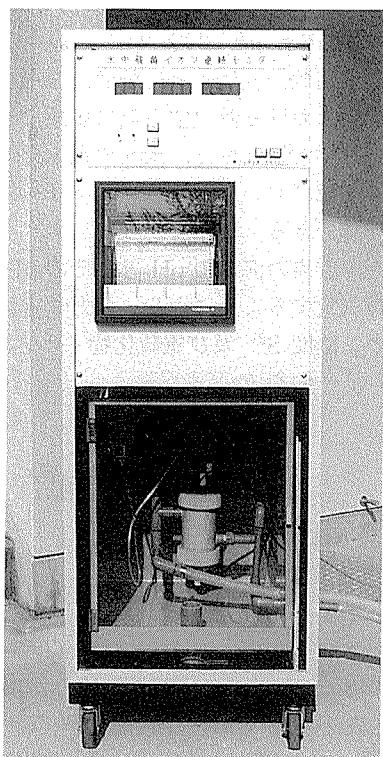


図1 硫化物イオン自動連続定量装置

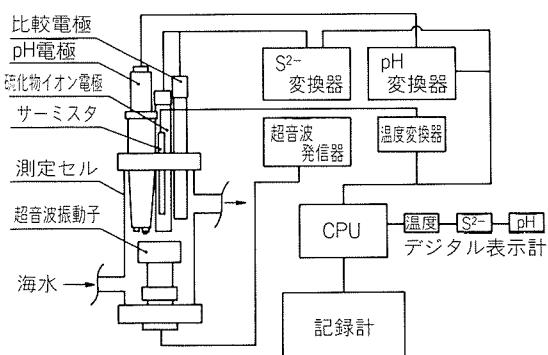


図2 装置のブロック図

元の海洋に戻されるように構成された。これにより、硫化物イオンの空気酸化や硫化水素の空气中への逸散を生ずることなく、有姿のままの海水について流れ場で硫化物イオン濃度等の定量、測定を行うことができる。

測定セル内の下部には、電極表面における硫化物イオン等の拡散層の厚さを最小化して応答性を良くするために、超音波($\sim 1\text{ MHz}$)振動子が組み入れられた。これはまた、電極表面の汚染を防止して清浄化する役割りをもっている。

電極及び測温素子からの電気信号は、それぞれの変換器によって処理してマイクロコンピュータに入力し、演算処理を行い、水温、硫化物イオン S^{2-} 濃度、pH の各測定値としてデジタル表示計及び記録計に実時間で同時に出力させるようにした。

図1に示した硫化物イオン自動連続定量装置の主な機能は、次のようにある。

測定範囲：

- (1) 温度 $5\sim 50^\circ\text{C}$
- (2) pH $0\sim 14$
- (3) 硫化物イオン濃度 $0.001\sim 10\text{ mg S}^{2-}\cdot\ell^{-1}$

表示・記録：

- (1) デジタル
- (2) 3ペン記録計

電源：

$50/60\text{ Hz}, 100\text{ V}, 5\text{ A}$

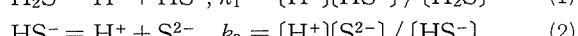
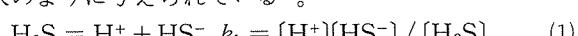
寸法：

$500(\text{幅}) \times 650(\text{奥行}) \times 1,500(\text{高さ})\text{ mm}$

なお、これらの測定データは、別の固定ディスク装置(FDD)に保存して、任意のデータ整理を行うことができる。

2.2 硫化物イオン測定方法の原理

硫化水素及び重硫化物イオン HS^- のイオン化反応は、次のように与えられている⁷⁾。



ここに、 k_1 及び k_2 は、それぞれ第1段階及び第2段階のイオン化反応のイオン化定数である。

また、硫化物イオンの電離度 α は、電気的中性原理から導かれる次の近似式によって、pHの関数として表わすことができる。

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + \frac{k_2}{[\text{H}^+]}} \quad (3)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 \cdot k_2}} \quad (4)$$

式(3)及び(4)から、硫化物化学種の存在比が pH の関数として図3のように求まる。

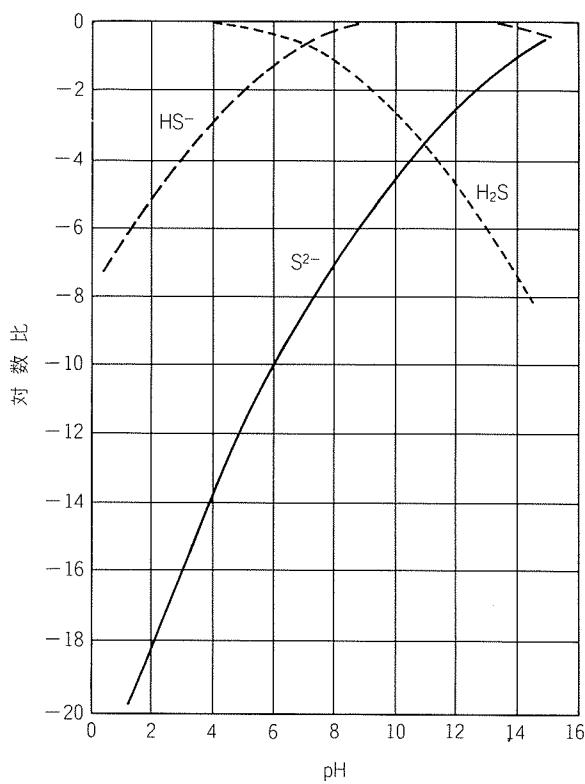
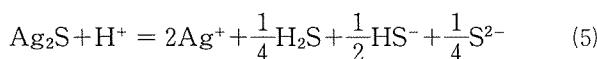


図3 各pHにおける H_2S , HS^- 及び S^{2-} の存在量の全硫黄濃度に対する対数比(イオン強度0.1M, 温度25°C)

図3から、自然の海水、河川水及び湖水中硫化物化学種の存在形態は、 HS^- , $\text{H}_2\text{S} \gg \text{S}^{2-}$ であることが考察される。

硫化物イオン選択電極の電極表面における硫化物イオンとの全反応は、次のように表わせる。



起電力は Nernst 式で与えられるから、固体硫化銀膜電極については、次のようになる。

$$E = E_a + 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{\text{Ag}^+} \quad (6)$$

ここに、 E ：測定電位

E_a ：比較電極と電極内部液等に基づく電位

R ：気体定数

T ：絶対温度

F ：Faraday 定数

a ：活量

である。

a_{Ag^+} は硫化物イオン S^{2-} の活量 $a_{\text{S}^{2-}}$ に依存するので、硫化銀の溶解度積 K_{sp} から求めることができる。

$$a_{\text{Ag}^+} = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{S}^{2-}}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

それゆえ、式(6)は硫化物イオンの活量に依存した電極電位式に書き改めることができる。

$$E = E_b - 2.303 \frac{RT}{2F} \log a_{\text{S}^{2-}} \quad (8)$$

$$\text{ここに, } E_b = E_a + 2.303 \frac{RT}{2F} \log K_{\text{sp}}$$

測定液の硫化物イオン濃度が高くなると、電極電位はより大きい負の値となる。

式(8)の右辺第1項 E_b は、硫化物イオン S^{2-} の活量係数が1であるときの定数である。また、式(8)は右辺第2項の対数項を式(4)によって置き換えることにより、ある硫化物イオン S^{2-} 濃度における電位と pH の関係を示すことになる。

式(3)及び(4)のイオン化定数は、拡張された Debye-Hückel 式⁸⁾ : $pK = pk - 2\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu})$, $pK = -\log K$ で K は熱力学定数、 μ はイオン強度、を用いて与えられたイオン強度における熱力学定数に変換できる。また、硫化銀の熱力学溶解度積は、式(8)の電位をいろいろなイオン強度の溶液において測定し、 $\mu = 0$ へ外挿することによって計算できる。

それゆえ、有姿の海水の pH と、その pH における式(8)の電位を測定することにより、熱力学定数を用いて、硫化物イオン濃度 S^{2-} 及び重硫化物イオン濃度 HS^- を求めることができる。

3. 実験経過

3.1 実験方法

3.1.1 基礎実験方法

(1) 主な試薬と装置

硫化物イオン標準原溶液(1mg S^{2-}/mL)：硫化ナトリウム九水和物の結晶 7.6 g をはかり取り、溶存酸素を含まない水で表面を洗った後、溶存酸素を含まない水に溶解して 1 l に薄めた。この標準原溶液の硫化物イオン濃度は、使用時に、よう素-チオ硫酸ナトリウム滴定法によって標定した。

硫化物イオン標準溶液：硫化物イオン標準原溶液の一定量を分取し、溶存酸素を含まない水で10倍(0.1mg S^{2-}/mL)、または100倍(10 $\mu\text{g}\text{S}^{2-}/\text{mL}$)に薄めて調整して用いた。この標準溶液は使用のつど調整した。

緩衝溶液(pH 5)：酢酸ナトリウム八水和物 200 g を水 600 mL に溶解し、酢酸を加えて pH 5 に調節した後、水で 1 l に薄めた。

緩衝溶液(pH 9)：ホウ酸 62 g をはかり取り、水 600 mL と水酸化ナトリウム溶液(10W/V%)を加えて溶解した後、水酸化ナトリウム溶液(10W/V%)で pH 9 に調節し、水で 1 l に薄めた。

硫化物イオン自動連続定量装置⁶⁾：図1に示した装置と同じ装置を用いた。

(2) 実験方法

各種濃度の硫化物イオン溶液を調製して硫化物イオン

自動連続定量装置の測定セル内に導入し、硫化物イオン選択電極の電位及びpHを測定して硫化物イオン濃度の定量性等を評価した。

3.1.2 応用実験方法

(1) 海水中硫化物イオン濃度の自動連続定量

硫化物イオン自動連続定量装置により、測定点海水の中層位置から海水を取水して硫化物イオン濃度を連続定量した。

スポット的であるが、同時に採取した海水中の硫化物イオンを、JIS法⁴⁾により定量して正確さを調査した。

(2) 海底表層土が海水中に懸濁したときの硫化物イオン濃度の測定

測定点海水を円筒で取り囲み、人工的に海底表層土を海水中に攪乱させて生じた硫化物イオンを自動連続定量装置により定量した。このとき、海水中に懸濁した海底表層土量は、懸濁物質量(SS)として測定した。

また、攪乱を停止した時点からの海水中硫化物イオン濃度の経時変化を測定した。

3.2 実験結果と考察

3.2.1 基礎実験結果と考察

pH 5.6 及び 8.6 の溶液における硫化物イオンの濃度と電位の関係線を図4に、また、応答速度を図5に示した。

図4に示した二つの応答曲線は、硫化物イオンの濃度の10倍変化に対してほぼ 29.5mV の勾配を与えた。この値は、イオン強度が一定の条件で、理論値とほぼ一致する。

応答速度については、図5に示したように、S²⁻換算で 0.05 mg/l の濃度以下では 80% 応答に約 60 秒を要したが、これより高い濃度では数秒以内で 100% 応答を与えた。この応答性は、連続定量装置の実用条件から問題ないものと考えられた。

これらの結果から、硫化物イオン自動連続定量装置の校正は、測定対象海水のイオン強度と pH に近似した硫化物イオン標準溶液を用いて校正すればよいことが確認された。

3.2.2 応用実験結果と考察

湾内臨海工業都市に面した海水中硫化物イオン濃度の連続測定結果の一例を図6に示した。また、海底表層土の海水中への攪乱による海水中硫化物イオン濃度の変化の一例を懸濁物質量との関係で図7に、そして、生じた硫化物イオン濃度の経時変化の一例を図8に示した。

図6に示したように、海水中硫化物イオン濃度の動的变化過程が、有姿のままの海水について連続定量されて記録された。もとより、これら定量値の正確さは、スポット的に同時採取した海水をJIS法⁴⁾により定量した結果と比較して同等、もしくは高いことが確認された。

海底表層土の海水中への攪乱により生じた海水中硫化物イオンは、図7に示したように、その懸濁物質量に比例して高くなつた。生成した硫化物イオンは、図8に示

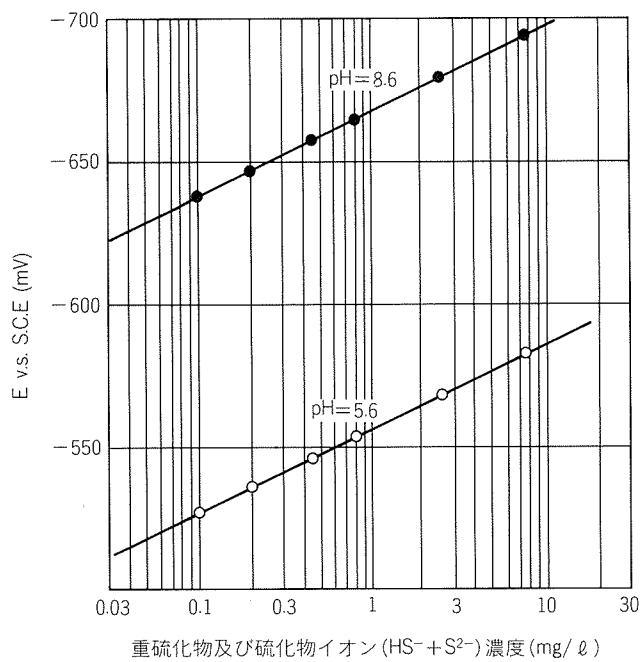


図4 重硫化物及び硫化物イオン濃度と電位の関係

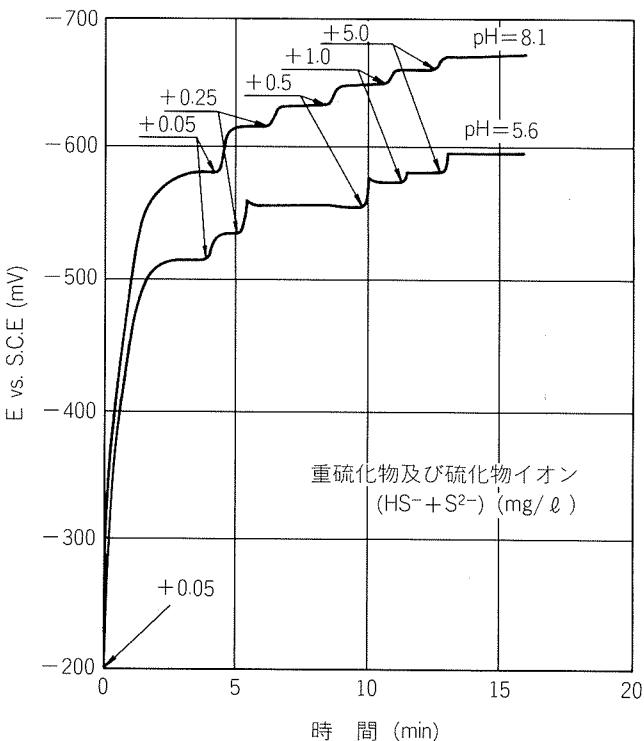


図5 応答速度

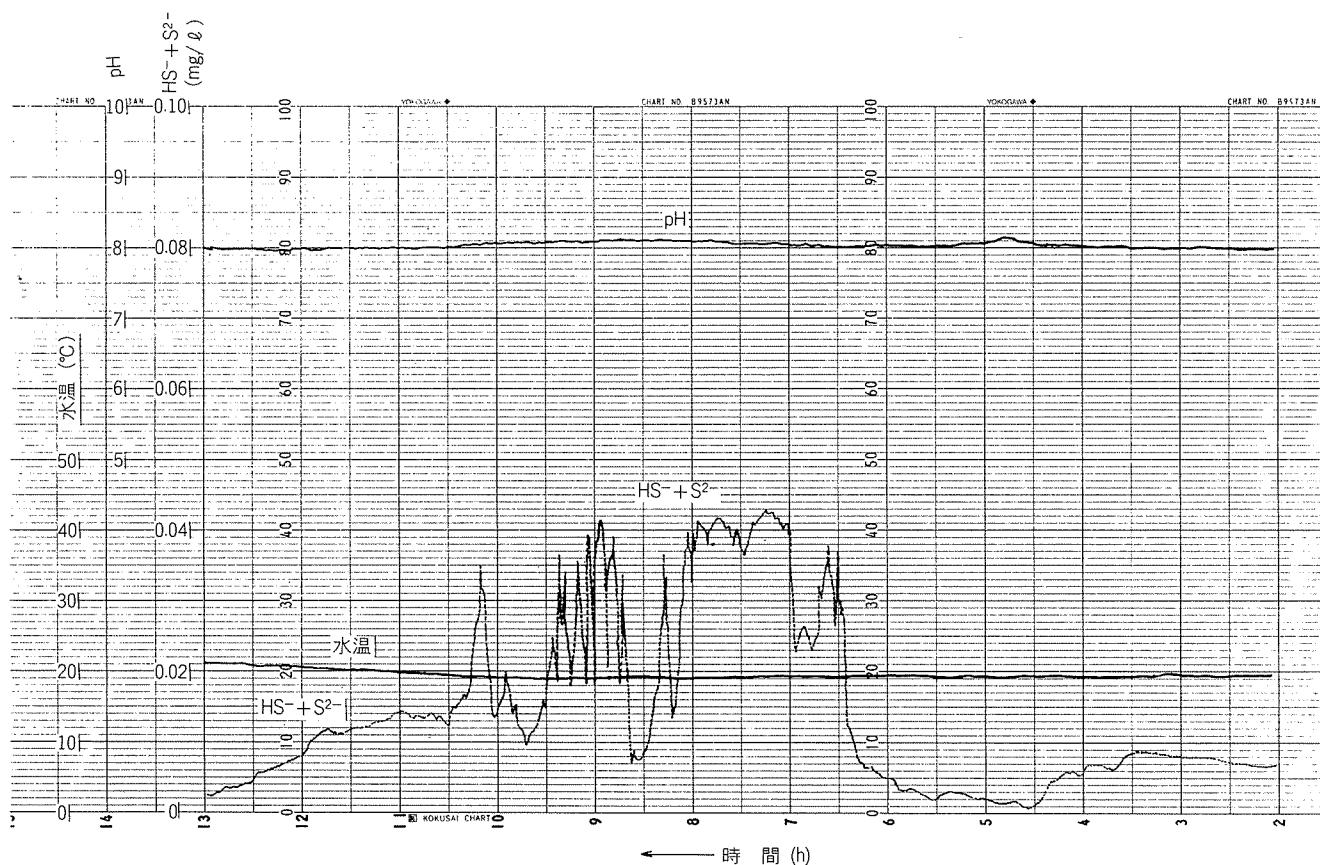


図6 海水中硫化物イオンの自動連続測定結果の一例

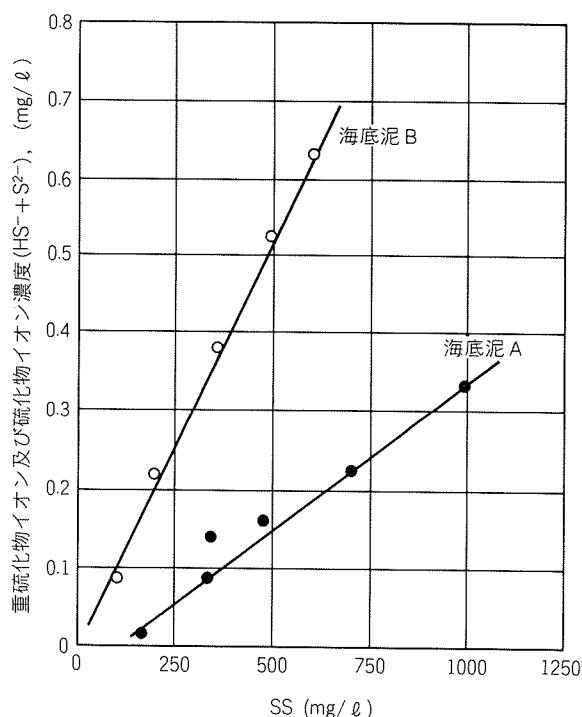


図7 海底表層土の海水中への搅乱による重硫化物及び硫化物イオン濃度の増加

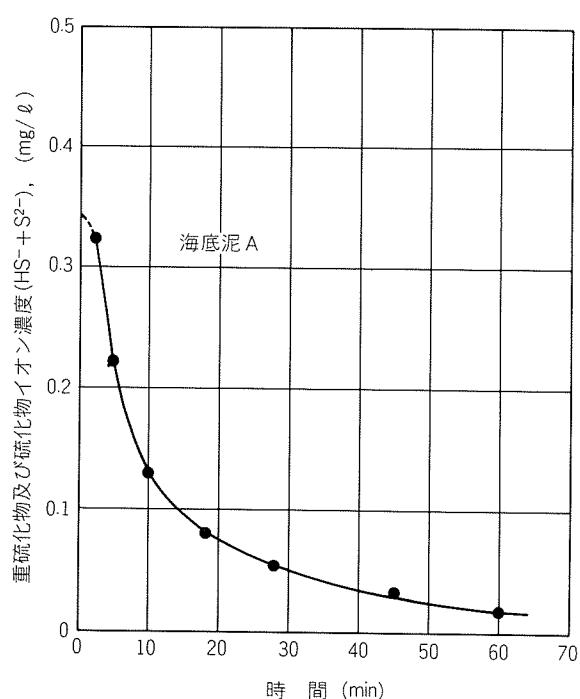


図8 海底表層土の海水中への搅乱によって生じた重硫化物及び硫化物イオンの経時減少

したように、ほぼ指数関数的に経時減少（酸化）した。

これらの結果から、船のスクリューや人工的作業に原因して海底表層土の強度な攪乱を生じると、非常に高い濃度の硫化物イオンを生じて、一時的であるにせよ、生態環境を損ねたり、あるいは、この海水を冷却水としている発電所や工場等の復水器に用いられている復水器用黄銅管に強い悪影響を及ぼすことになる。

このように、海底表層土を硫化物イオン源として固相／液相／気相の3相間にわたる動的平衡にあることを考慮するとき、さきに図6に示した海水中硫化物イオンの濃度の変化過程が生物学的機構によるものか、あるいは、人間活動に原因したものであるかを明らかにするためには、さらに調査を行わねばならない。

4. む す び

硫化物イオンについて行った海水質の調査の連続化及び海水を冷却水として用いでいる復水器の黄銅管の硫化物イオンによる汚損を防止するための一環として、海水中硫化物イオンの自動連続定量化を検討した。その結果、

(1) 銀／硫化銀電極、ガラス電極等を組み入れた流れ場測定式セル、起電力変換器、マイクロコンピュータ、表示・記録等の諸機能からなる硫化物イオン自動連続定量装置⁶⁾を開発した。

(2) 海水中硫化物イオンの自動連続定量に実用し、有姿のままの海水についてその硫化物イオンを連続定量できた。定量記録から、硫化物イオン濃度の動的変化過程等に關した新しい知見が得られた。

(3) 海底表層土の海水中への攪乱による海水中硫化物イオン濃度の増加や、その経時減少（酸化）過程が連続定量・記録できた。

(4) 硫化物イオン自動連続定量装置は、河川水や湖沼水及び温泉水中の硫化物イオンの定量にも実用できる。

文 献

- 1) E. Robinson, R. C. Robbins : J. Air Poll. Control Assoc., **20** (1970), 233.
- 2) 鈴木 伸 : 石油学会誌, **17** (1974), 1053.
- 3) 佐藤史郎, 永田公二, 小木曾昭夫 : 本誌, **21** (1980), 52.
- 4) JIS K 0102 工場排水試験方法 39.1
メチレンブルー吸光光度法 (1985), 116.
- 5) T. M. Hseu, G. A. Rechnitz : Anal. Chem., **40** (1968), 1054.
- 6) 特許出願中 (特開昭 60-14166).
- 7) F. P. Treadwell, W. T. Hall : *Analytical Chemistry*, vol. I, 9 th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1955), 350.
- 8) H. A. Laitinen : *Chemical Analysis*, McGraw-Hill, New York (1960).

技術資料

アルミニウム及びアルミニウム合金製丸棒状鋳塊用
自動超音波探傷装置の実用化*

大嶽篤** 高橋伸幸**
林典史** 龍後敬二***

An Automatic Ultrasonic Inspection System
for Aluminium and Aluminium Alloy Billets

Atsushi Odake, Nobuyuki Takahashi,
Norifumi Hayashi and Keiji Ryugo

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム及びアルミニウム合金製丸棒状鋳塊用 自動超音波探傷装置の実用化*

大嶽 篤** 高橋伸幸**
林 典史** 龍後敬二***

An Automatic Ultrasonic Inspection System for Aluminium and Aluminium Alloy Billets

Atsushi Odake, Nobuyuki Takahashi,
Norifumi Hayashi and Keiji Ryugo

An automatic ultrasonic inspection system for aluminium and aluminium alloy billets has been developed in order to improve the quality assurance of extruded products. This report describes the outline of the system and the results of the examination.

This system uses a water jet coupling method, and allows to detect 2 mm dia. artificial flaw with a signal-noise ratio above 3.

This system has been installed in the casting plant in Nagoya Works and operated successfully since January 1987.

1. 緒 言

アルミニウム及びアルミニウム合金押出材は、車両・土木・建築・熱交換器・電気機器などの各分野に用いられているが、品質に対する要求は、年々高度化している。押出材の生産では、ビレットの段階において探傷を実施し、押出製品に有害となる鋳造時の欠陥を早期発見することが、品質管理面から重要であり、一般に超音波探傷法が適用されている。

従来、当社では、直接接触式超音波探傷法を用いた手探傷により、ビレットに発生する割れ及び酸化物巻込みなどの内部欠陥検査を実施してきた。しかし、手探傷では、検査員の技量のばらつき及び欠陥の見落しも考えられ、検査の信頼性に問題があった。また、手探傷は多大な工数を要するため、押出材の用途上から特定のビレットのみを対象としていた。今回、ビレットの全数検査による品質管理の強化及び検査工程の省力化を目的とし、自動超音波探傷システムを開発し、実用化した。

以下に、検討した諸事項と、開発した自動探傷システムの概要について述べる。

2. 自動探傷法について

自動探傷法としては、図1のような方式¹⁾がよく知られているが、その特質があり、各社の固有技術をもって実施されている場合が多い^{2~6)}。

鋳肌付ビレットの自動探傷では、(1)ビレットの表面鋳肌が粗い、(2)ビレットの曲り、(3)ビレット寸法(径、長さ)の多様性、などの問題点がある。部分水浸式(図1(a)参照)では、ビレット径が頻繁に異なるときには、水浸水槽内の水位を一定に保持し、かつ、探傷に有害な気泡が発生しない構造の水槽が必要となる。このため、ビレット入出口の形状、循環設備など技術的な対応が難しい。一方、全没方式(図1(b)参照)では、ビレットが長尺になると、水槽及びビレット搬入装置が大型となり、多大な設備費及び敷地が必要となる。また、回転探触子方式(図1(d)参照)は、曲り及び費用の面から採用が難しい。このため、部分水浸方式による半自動探傷、または全没方式によるバッチ探傷が行われている。このような問題点をもつビレットの自動オンライン探傷法を考えると、ギャップ水浸方式(図1(e)参照)及び噴流水浸方式(図1(f)参照)が有力となる。しかし、前者は、被探傷材の表面状態が良好な場合でも、材料と水溢部の境界より発生する雑エコーが入り易く⁷⁾、表面状態が粗い鋳肌付ビレットではさらに条件は悪くなる。したがって、

* 日本非破壊検査協会昭和62年度秋期大会(昭和62年10月23日、於・広島市)にて一部発表

** 技術研究所プロセス研究部

*** 名古屋製造所技術管理部

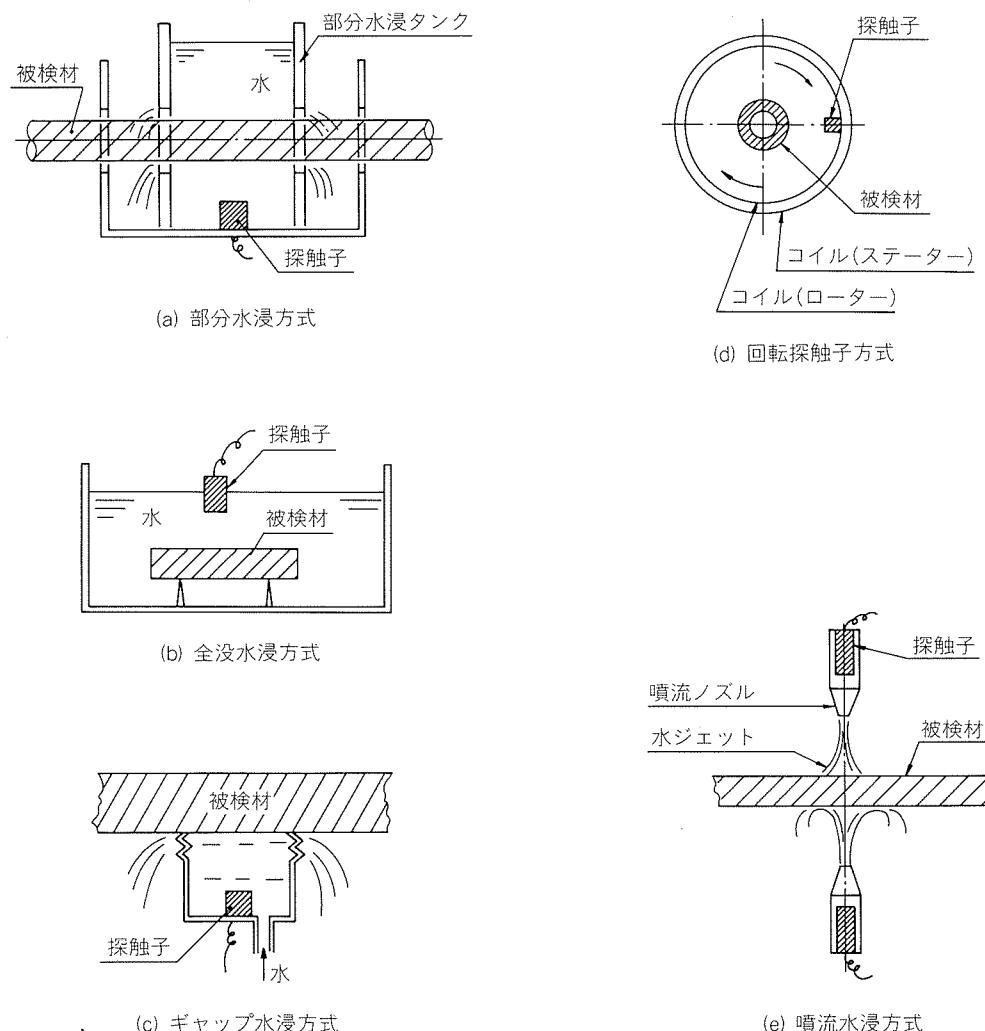


図1 自動探傷方式

鋳肌付ビレットのオンライン自動探傷方法として、本報では後者の噴流水浸式超音波探傷法を採用した。

3. 基礎実験

噴流式超音波探傷法によるビレットの自動探傷を実用化するにあたり、以下の基礎実験を行って探傷条件を決定した。

3.1 最適探触子の選定

ビレット探傷に最適な探触子を選定するため、探傷周波数及び振動子径の異なる各種狭帯域型・広帯域型探触子の、欠陥検出性能及び感度特性などを調査した。調査には、図2に示す形状の鋳肌付供試材を用いた。この供試材には、 $\phi 0.5\text{ mm}$ ~ $\phi 6.0\text{ mm}$ の平底穴の人工欠陥が深さ 10 mm に加工されている。調査した探触子は、探傷周波数 2.25 MHz, 5 MHz 及び 10 MHz、振動子径 $\phi 0.25"$, $\phi 0.5"$ 及び $\phi 0.75"$ である。

供試材の人工欠陥からの反射エコー高さを 50% にした場合の、探傷感度とノイズレベルを図3(a)に示す。図3(a)

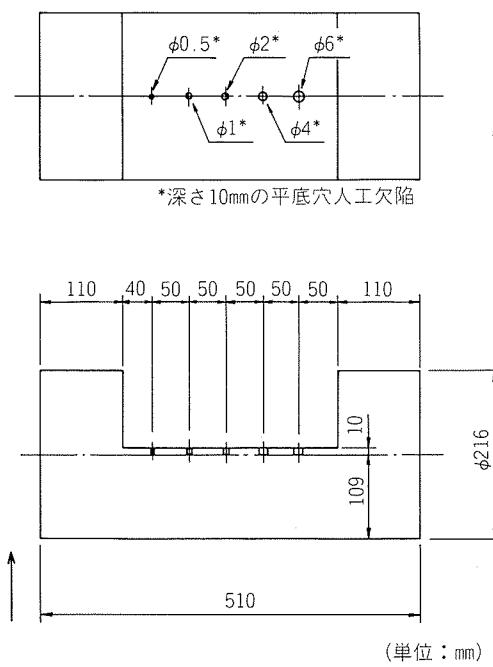


図2 供試材の形状

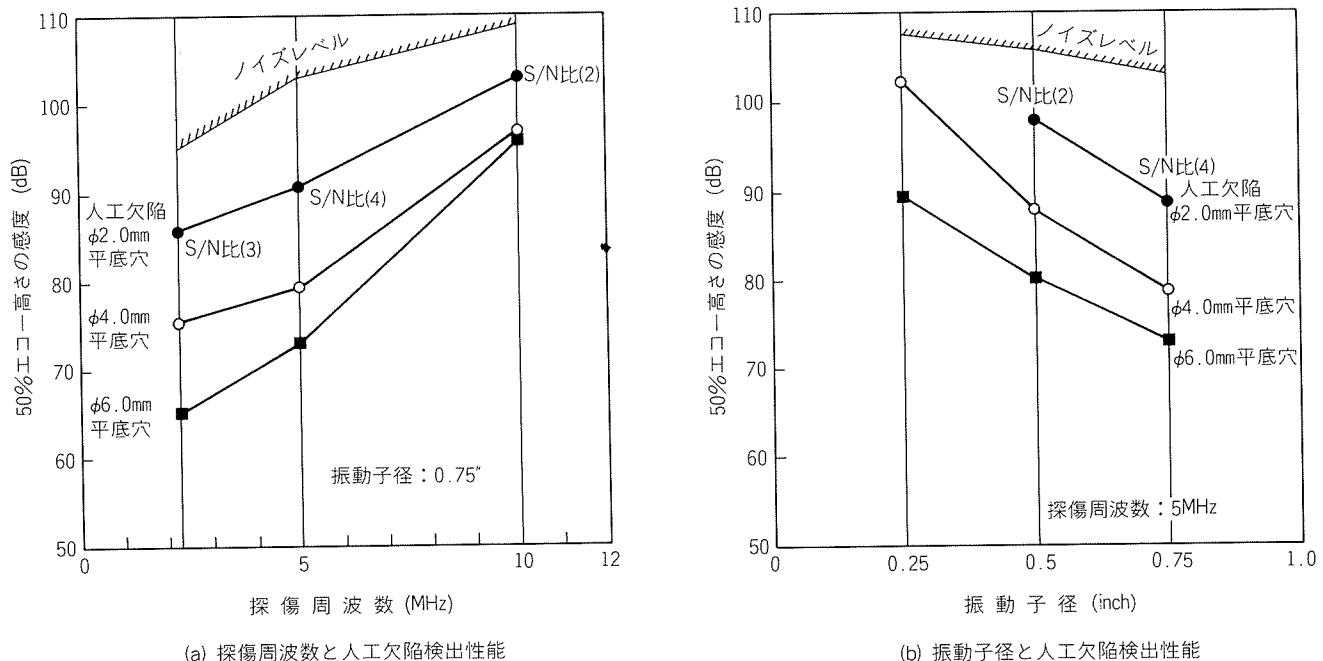


図3 各種探触子における人工欠陥検出性能の比較

は、振動子径が 0.75° の場合における探傷周波数の影響である。探傷周波数の高い探触子ほど反射エコーの減衰が著しく、特に 10 MHz の探触子の感度余裕値は、他と比べて小さく、鋸肌付ビレット探傷には適していない。一方、探傷周波数が低い 2.25 MHz の探触子では、感度余裕値は大きいが、ノイズレベルが増加し、S/N 比の低下を示した。感度余裕値及び S/N 比などを考慮すると、探傷周波数は、 5 MHz が最良と考えられる。

図3(b)は、探傷周波数 5 MHz の場合における振動子径の調査結果である。振動子径 $\phi 0.75^{\circ}$ の探触子が感度余裕値及び S/N 比において最も良い性能を示した。振動子径 $\phi 0.25^{\circ}$ の探触子は、 $\phi 2.0\text{mm}$ 平底穴の人工欠陥を検出できなかった。

図4は、探傷周波数 5 MHz 、振動子径 $\phi 0.75^{\circ}$ の広帯域型と狭帯域型探触子の、 $\phi 150\text{ mm}$ 及び $\phi 290\text{ mm}$ ビレットにおける距離振幅特性を示す。狭帯域型探触子は、広帯域型探触子より $10 \sim 15\text{ dB}$ 感度高く、S/N 比も高い結果を示した。

以上の調査結果を考慮し、探傷周波数 5 MHz 、振動子径 $\phi 0.75^{\circ}$ の狭帯域型探触子を選定した。

3.2 ビレットの鋸肌及び直径の影響

本システムは、 $\phi 150\text{ mm}$ から $\phi 290\text{ mm}$ の各種材質の鋸肌付きビレットを探傷対象としているため、ビレットの鋸肌、ビレット直径及び材質による影響を調査した。

3.2.1 鋸肌の影響

図5は、鋸肌の凹凸が 1.5 mm の $\phi 200\text{ mm}$ ビレット及び鋸肌を旋削した同径ビレットにそれぞれ設けた、 $\phi 2.0\text{mm}$ 平底穴の人工欠陥からの反射エコーを測定し

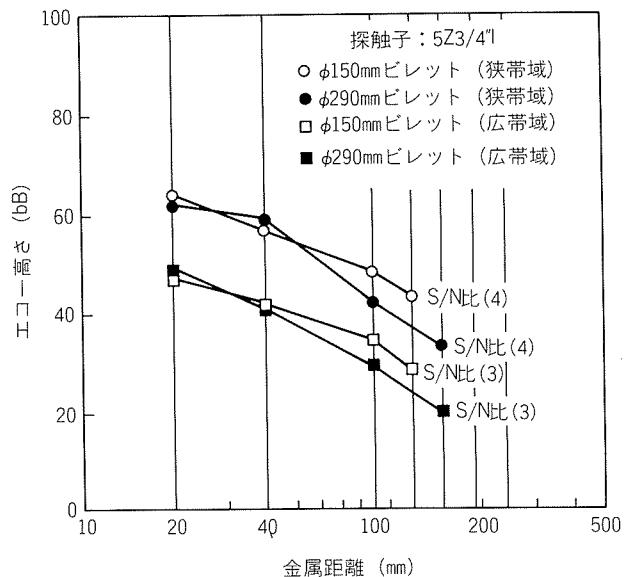


図4 周波数帯域によるエコー高さの相違

た結果を示す。この結果から、鋸肌付ビレットでは、約 6 dB の減衰が生じることが分かる。

3.2.2 ビレット直径の影響

図6は、最大厚さ 150 mm の平板と、鋸肌を旋削した $\phi 170\text{ mm}$ 、 $\phi 220\text{ mm}$ 、 $\phi 270\text{ mm}$ の各ビレットに $\phi 2.0\text{mm}$ の平底穴の人工欠陥を設け、その最大反射エコー高さを測定した結果を示す。ビレット直径が小さくなるほど、反射エコーは減衰し、最も小さい $\phi 170\text{ mm}$ ビレットの場合、平板との減衰差は、約 14 dB である。供試ビ

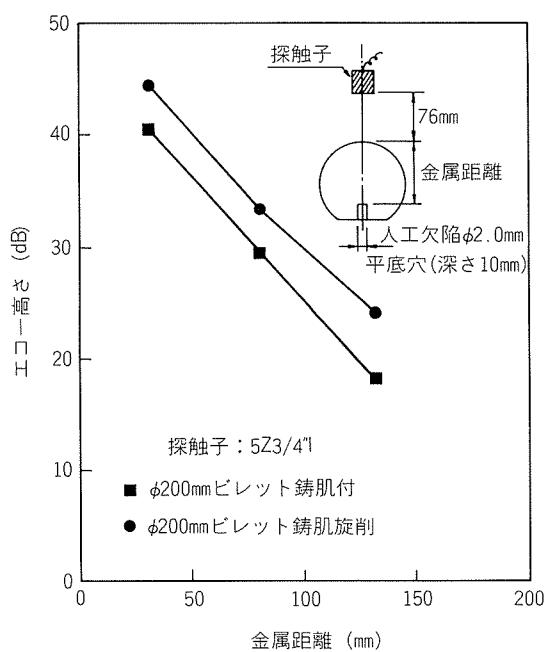


図5 鋳肌の影響

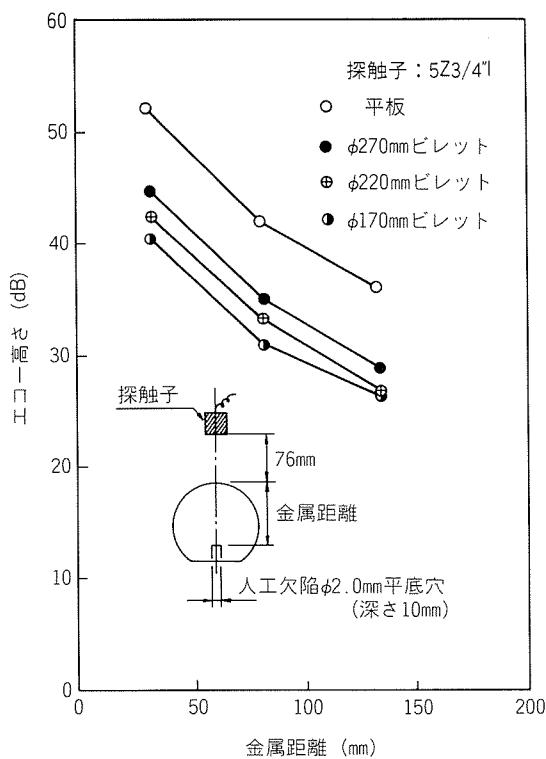


図6 ビレット直径の影響

レット直径の範囲では、約 6 dB の減衰差が生じている。

3.2.3 材質の影響

表1に各材質の断面方向の音速を示す。ビレット断面方向の最大音速は、1000系の6447m/s、最小音速は7000系の6293 m/sとなり、約 150 m/s の音速差が生じる。

表1 各種材質のビレットにおける音速

合 金 系	音 速 (m/s)
1000系	6447
2000系	6311
3000系	6423
5000系	6345
6000系	6405
7000系	6293

相対比率では、約 2.4 % となり、最大直径である $\phi 290$ mm のビレットの場合、音速差による底面反射エコーの発生位置は、最大 6.9 mm ずれる。したがって、探傷ゲートの設定には、材質の考慮が必要となる。

3.3 噴流ノズルの形状及び供給水量

噴流式超音波探傷法では、噴流水柱内に気泡が発生すると異常エコーの原因となり、著しい場合は探傷不能となる。このため、口径・構造の異なる各種ノズルを試作し、気泡が発生せず安定した噴流水柱が得られる形状を調査した結果、図7に示すノズル形状を採用した。ノズルの構造は図7に示すように、ノズル内部及び先端部での反射エコーによるノイズ防止策として、振動子径 ($\phi 20$ mm) よりやや大きめのノズル口径とし、先端部に勾配を設けた。また、気泡発生防止のため、二重構造の水室を採用した。探触子振動面とビレット表面との距離（以下、水距離と称する）は、探傷領域内に第二表面エコーの発生を無くすために、適用ビレット直径、水中音速及びアルミニウム中音速より 68 mm 以上必要となるが、水温及び材質による音速変化を考慮して 76 mm とした。また、ビレット搬送中の振動や曲りなどにより、ビレットとノズルとの接触を防止するため、ビレット表面とノズル先端との間隔（以下、クリアランスと称する）は最低限 10 mm 確保する必要がある。このため、探触子表面とノズル先端との距離は 66 mm とした。

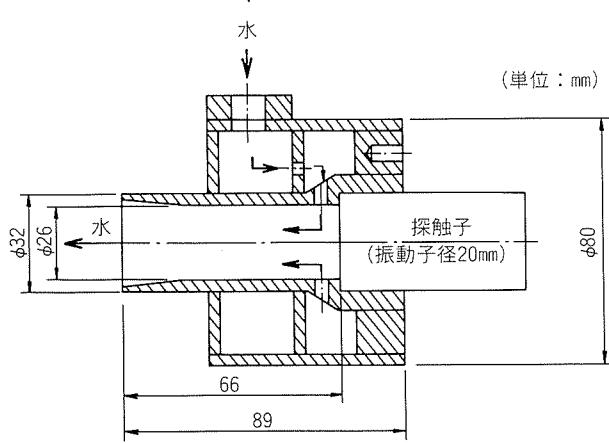


図7 噴流ノズルの形状

図8に、クリアランスと探傷可能な必要供給水量との関係を示す。クリアランス許容値をできるだけ大きくするため、ノズルへの供給水量は $2.4 \text{ m}^3/\text{h}$ とした。

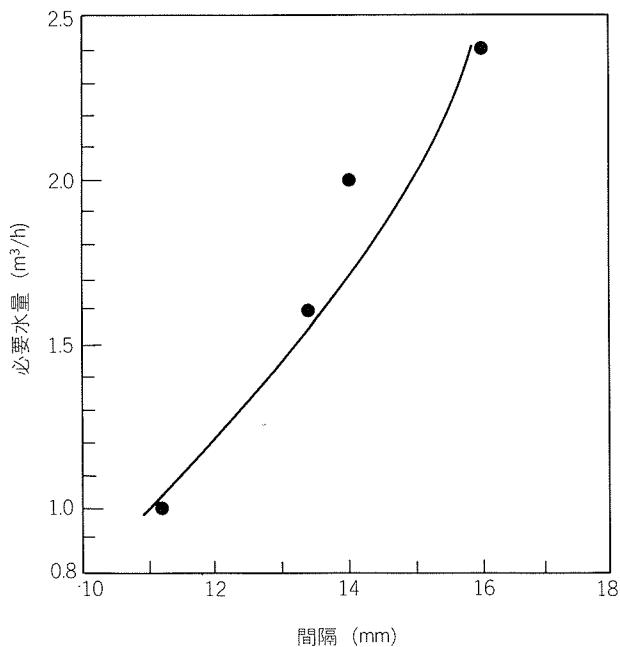


図8 ビレット表面とノズル先端との間隔と必要水量

3.4 直接接触法との感度比較

直接接触法と噴流法の距離振幅特性及び S/N 比を調査、比較した。使用探触子は、5Z20N（直接法用）と 5Z20I（噴流法用）とし、図9に示す対比試験片を用い、噴流法の水距離は 76 mm とした。図10に結果を示す。

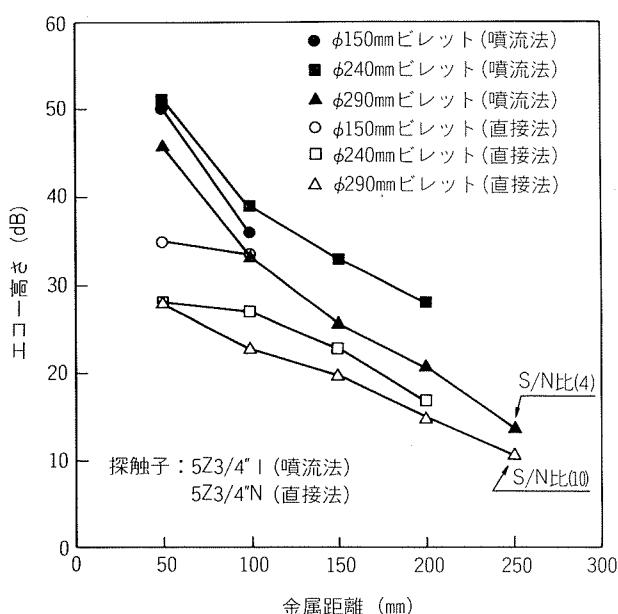


図10 直接接触法と噴流法の感度比較

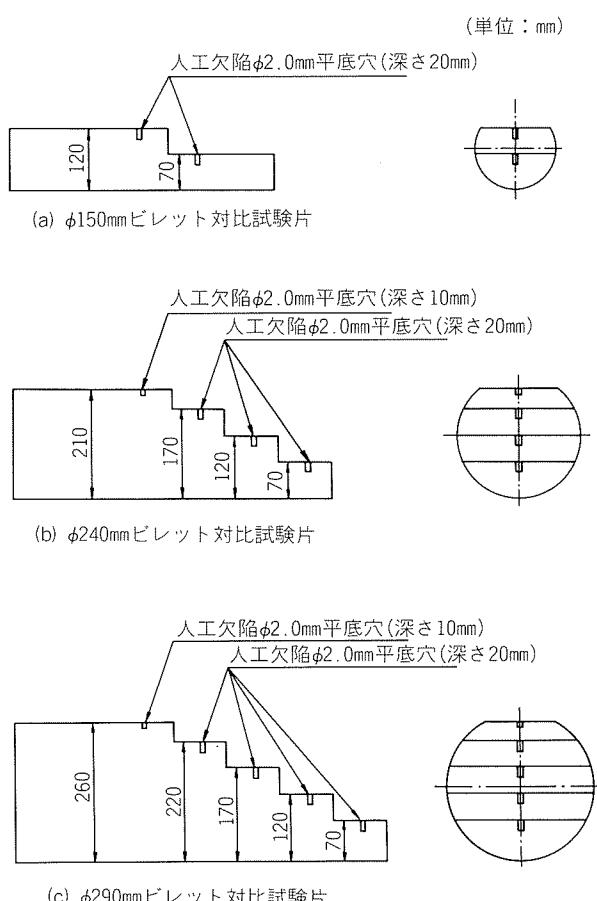


図9 対比試験片の形状

欠陥検出感度は、噴流法が近距離音場限界距離において 5 ~ 20 dB 感度が良く、遠距離音場限界距離においても同等もしくは、やや優っている。S/N 比については、金属距離 250 mm において直接法が 10、噴流法が 4 となり約 2.5 倍直接法が良好であるが、噴流法においても自動探傷で必要とされる S/N 比 3 以上は確保できている。

3.5 その他の影響

3.5.1 位置ずれの影響

探触子の位置決め精度を決定するため、適用ビレット中で最もビレット直径が小さい 150 mm ビレットと、曲率半径が無限大である平板について、同一金属距離に設けた $\phi 2.0 \text{ mm}$ 平底穴の人工欠陥からの反射エコー高さと探触子移動量との関係を調査した結果を図11に示す。

欠陥中心から探触子が遠くなるにつれて、 $\phi 2.0 \text{ mm}$ 平底穴の人工欠陥からの反射エコー高さは低下する。反射エコー高さが 6 dB 減衰する探触子の移動距離は、 $\phi 150 \text{ mm}$ ビレットの場合 $\pm 2 \text{ mm}$ 、平板では $\pm 3 \text{ mm}$ であり、ビレット直径が小さいほど、探触子の位置決め精度が必要であることが分かる。この結果に基づき、本システムでは、探触子位置決め精度を $\pm 2.0 \text{ mm}$ とした。

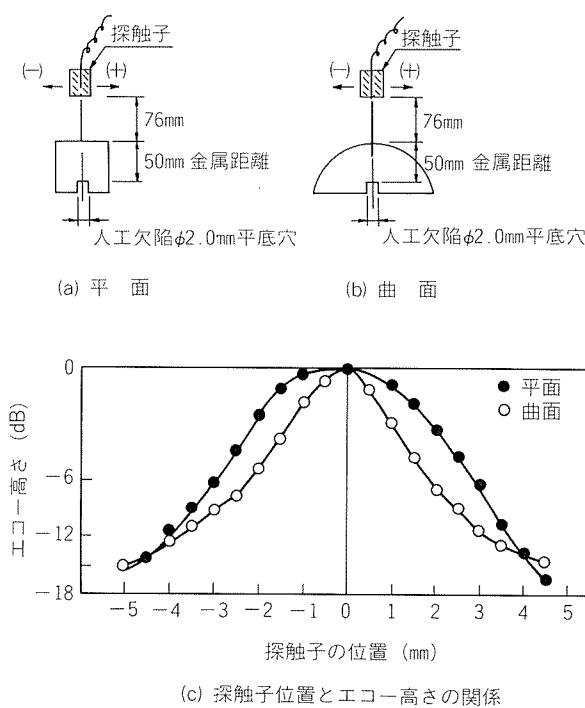


図11 探触子移動によるエコー高さへの影響

3.5.2 端面での影響

ビレットの端面では異常エコーが発生する。これは、端面形状などにより、その程度が異なってくる。調査の結果、端面から探触子の外径寸法に相当する距離だけ探触子がビレット内に入った時、端面の異常エコーは無くなることが確認できた。しかし、ビレットの搬送速度の変化を考慮し、ビレット両端 50 mm を不感帯部として対処することとした。

4. 自動探傷システム

図12に自動超音波探傷装置の概略を、表2に概略仕様を示す。本システムは、4チャンネルの探触子、探触子

保持及び位置調節装置、超音波探傷装置及び制御信号処理装置から構成されている。

探傷方式は、ライン上に配置した4個の探触子から、噴流を介して、ビレットの断面に、4方向から超音波を入射する噴流水浸式垂直一探反射法を用いている。

4.1 ライン構成

探傷ラインは、ビレット切断ライン内に設置し、ビレット探傷とビレット切斷とを効率よく行えるようにした。工場で鋳造されたビレットは、二箇所の受け入れテーブルに搬送される。各ビレットは、探傷専用コンベアによ

表2 自動探傷システムの概略仕様

項目	仕 様
被検材仕様	アルミニウム及びアルミニウム合金ビレット 直 径: $\phi 150\text{mm} \sim \phi 290\text{mm}$ 長 さ: 4900mm 表面状態: 鋳肌
被探傷材 送り速度	14m/s
探 傷 方 法	噴流水浸式垂直一探反射法
探 觸 子	狭帯域・高分解能型水浸探触子 型 式: 5Z201 (ポイントフォーカス型)
励 振 方 法	4cH交互順次励振方式
付 属 機 能	自己診断装置 音響結合モニタ (ACM) 自動感度制御機能 (AGC) 距離振幅補償機能 (DAC) Sエコー同期ゲート
較 正	磁気カードによる自動較正
欠陥検出能	ASTM E-127 $\phi 5/64''$ の欠陥検出可能

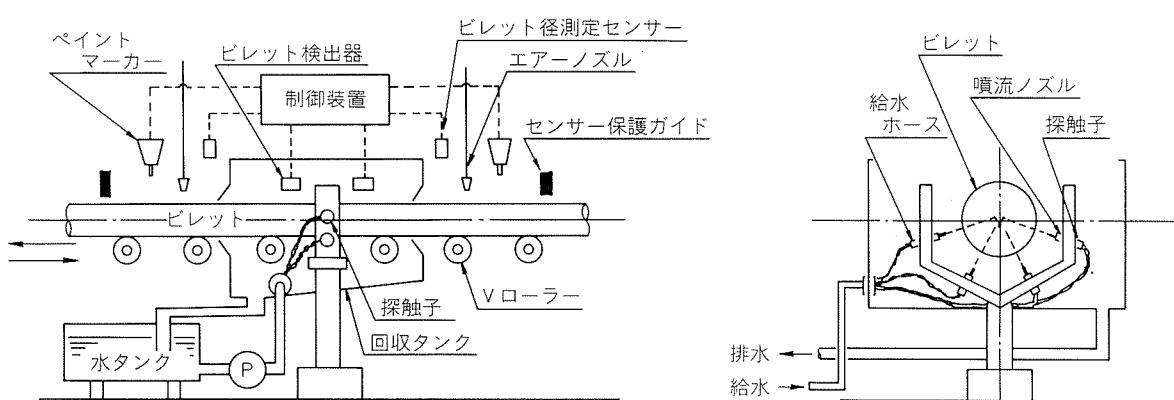


図12 自動超音波探傷装置概略図

り超音波探傷装置に送られ、探傷される。本システムでは、設定レベルをこえる欠陥部に対してペイントマーキングを施す。マーキングされたビレットの不良部は、各切断機により切斷除去され、良品部が次工程へと送られる。

本ラインは、各切断機の処理能力を低下させないよう、昇降式テーブル及びストックテーブルを利用し、さらに、探傷システムも正逆両方向探傷可能として、ビレットの流れを円滑かつ効率的にした。

4.2 探傷機構部

4.2.1 超音波探傷器

探傷器は、4チャンネル交互（時分割）順次励振方式であり、探傷感度を一定に設定する自動較正、機器が正常であるかを点検する自己診断、音響結合モニタ（ACM）などの機能をもち、GAIN, DAC, GATEなどの調度をデジタル的に設定可能な、マイクロコンピュータ内蔵の超音波探傷装置である。さらに、探傷性能向上のための付属機能として、自動感度制御（AGC）機能、距離振幅補償（DAC）機能およびSエコー同期ゲートを装備している。

本ラインでは、探傷対象ビレットの径及び材質が頻繁に変化するため、そのつど、ゲイン、ゲート起点、ゲート終点、距離振幅補正及びスレッショールドレベルなど、探傷器の設定条件を変更する必要がある。このため、各ビレットごとの探傷装置設定数値データを磁気カードに記録し、探傷装置に付帯した磁気カードリーダに挿入することで、探傷設定条件の自動設定を可能とした。

4.2.2 探触子

探触子は、下記の高性能探触子を採用した。

- (1) 型式 5Z20I (ポイントフォーカス型)
- (2) 周波数 5MHz
- (3) 特性 狹帯域、高分解能形

4.3 探触子保持及び位置調節機構

ビレット探傷可能断面積を最大とするため、4個の探触子を45度間隔で同一円周上に配置した。各探触子は、ビレットとのクリアランスが一定になるよう電動式調節装置により調節される。また、初期設定したビレット径と異なるビレットの侵入による探触子破損を防止するため、探傷ラインに光電式ビレット径測定センサを設置した。同センサーにより異径ビレットが検出された場合、システム制御装置は、ビレット搬送コンベアを緊急停止し、ビレットと探触子との衝突を防止する。

給水装置は、使用水の節約のため、循環方式を採用している。供給水は、ラインポンプにより噴流ノズルに供給され、回収水槽に溜められる。供給水中のごみ及び油分は、フィルターにより除去し、再利用する。

4.4 制御信号処理部

本システムは欠陥表示を行うため、下記の信号処理機能を持つ。

4.4.1 探傷器の端末プランキング処理

探傷器の端末プランキング処理のため、探触子群の手前にビレット位置検出器を設置し、ビレットの先端及び後端を検出する。

4.4.2 マーキング指令信号

いすれかのチャンネルが設定レベルを越える欠陥信号を検出した場合、システム出側に設けたマーキング装置に作動指令信号を出力する。

4.4.3 警報

欠陥検出及びACM不良の場合、各チャンネルごとに独立して、これらをランプ表示するとともに、ブザー警報を発する。

4.4.4 記録信号

各チャンネルごとに独立して、探傷データ及びACM不良などの装置異常記録を記録計及びプリンターに出力する。

4.5 欠陥検出性能

4.5.1 静的検出性能

基準試験片の探傷領域内に設けたASTM E-127 $\phi 5/64"$ 相当の人工欠陥をS/N比4以上で検出可能である。

4.5.2 動的検出性能

基準試験片の中心部に設けたASTM E-127 $\phi 5/64"$ 相当の長手方向横穴を探傷速度14m/sにおいてS/N比3以上で検出可能である。

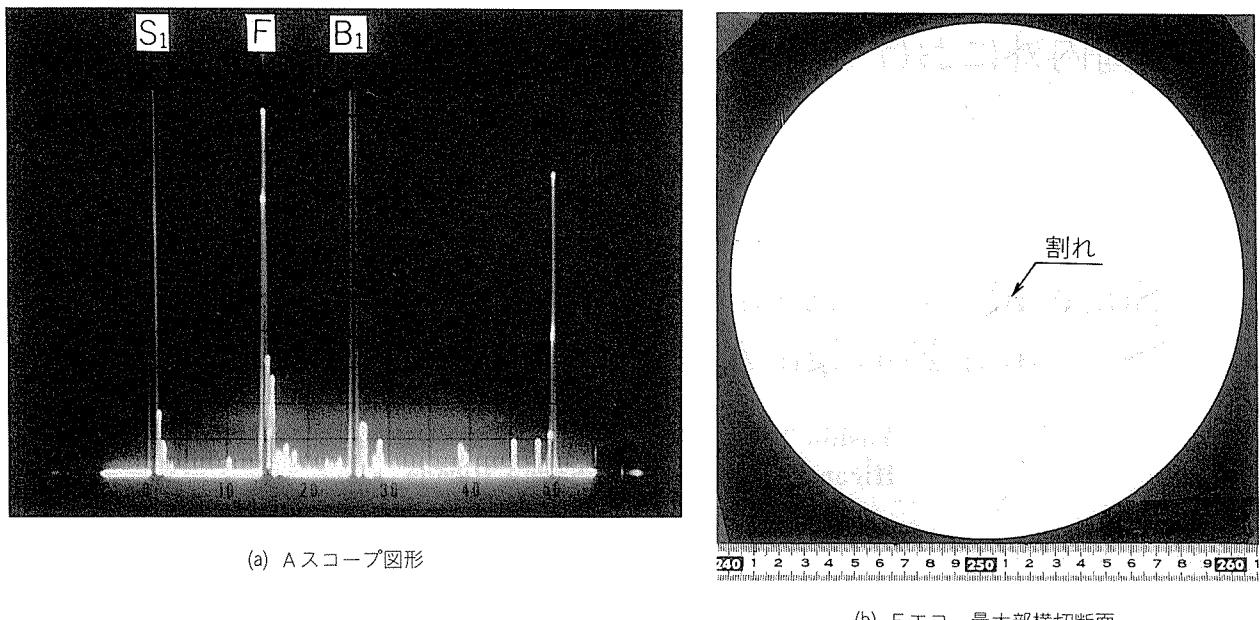
5. 探傷結果

欠陥検出性能は、鋳肌付ビレットに人工欠陥を加工したオンライン用供試材により、欠陥位置及び検出能を確認した。また、自然欠陥に対しても手探傷結果と良く一致することが確認された。図13にオンラインテストにより検出した自然欠陥（割れ）とその探傷記録を示す。

6. 結言

鋳肌付ビレットの自動探傷システムの開発に際して、必要な諸事項につき検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 探傷方式は、ビレットの形状特性および探傷ライン設置場所を考慮し、噴流式超音波探傷法を採用した。
- (2) 噴流ノズルは、気泡及び異常エコー防止のため、水室を二重構造とし、さらに先端部に勾配を設けた。
- (3) 探触子は、探傷周波数5MHz、振動子径 $\phi 0.75"$ の狭帯域型を採用した。
- (4) 開発した噴流ノズルによる欠陥検出性能は、S/N比3以上で $\phi 2.0\text{ mm}$ の人工欠陥が検出可能であった。
- (5) 鋳肌の影響として、約6dBの反射エコー減衰が生じた。
- (6) 曲率の影響は、曲率径が小さいものほど反射エコーの減衰が著しく、適用ビレット範囲では約6dBの減

図13 $\phi 200\text{mm}$ ビレットの割れの検出例(5MHz)

衰差が生じた。

(7) 材質による影響は、適用材質において約 150 m/s の音速差が発生した。

本システムは、昭和62年1月から稼働を開始し、ビレットの全数検査を実施している。本システムの導入により、当社の押出製品に対する品質管理が一層強化でき、さらに、検査工程の省力化が可能となった。

なお、本システムの実用化に当たり、ご協力頂いた関係各位に対して、謝意を表する。

文 献

- 1) 学振：超音波探傷法，日刊工業新聞社 (1976), 668.
- 2) J. Krautkramer and H. Krautkramer : *Ultrasonic testing of materials*, Springer-Verlag, New York (1977).
- 3) 日本非破壊検査協会：超音波探傷試験B, (1980).
- 4) 福山製鐵所：日本钢管技報, 116 (1987), 101.
- 5) 白岩俊男, 広嶋龍夫, 広田哲也, 山嶋一剛：非破壊検査, 26 (1977), 156.
- 6) 木村勝美：非破壊検査, 21 (1972), 158.
- 7) 学振：超音波探傷法，日刊工業新聞社 (1976), 669.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-343)

技術資料

国内外におけるアルミニウム DI 缶薄肉化の現状

竹島 義雄* 伊藤 清文*
木村 博政** 久田 貞夫**

State-of-the-Art Gauge Reduction in Domestic and Foreign Aluminium D & I Cans

Yoshio Takeshima, Kiyofumi Ito,
Hiromasa Kimura and Sadao Hisada

住友軽金属工業株式会社技術研究所

国内外におけるアルミニウム DI 缶薄肉化の現状

竹島義雄* 伊藤清文*
木村博政** 久田貞夫**

State-of-the-Art Gauge Reduction in Domestic and Foreign Aluminium D & I Cans

Yoshio Takeshima, Kiyofumi Ito,
Hiromasa Kimura and Sadao Hisada

Japanese consumption of 350 ml beer and beverage aluminium D & I cans in 1987 has dramatically increased by about 50 % of the previous year, resulting in the amount of 5.2 billion cans. In connection with this market demand, increasing emphasis has been placed on the importance of gauge reduction and lightweighting in aluminium can. For the purpose of developing a further program about the gauge reduction and the lightweighting, 35 kinds of aluminium D & I cans on the domestic and foreign markets were subjected to comprehensive examinations concerning material, thickness, weight and dome reversal pressure.

Body weights of domestic cans ranged from 13.0 to 14.9 g, while those of American, Canadian and Korean cans did from 11.4 to 12.4 g. Dome thicknesses of these foreign cans ranged from 0.297 to 0.323 mm, and their thin wall thicknesses ranged from 0.107 to 0.119 mm. Although thicknesses of domestic cans scattered in wider ranges, the smallest values were 0.304 mm in dome thickness and 0.103 mm in thin wall thickness. It was shown that domestic cans generally have more metal in the tapered wall and the thick wall than foreign ones.

Dome reversal pressures scattered in the range of 6.2 to 9.0 kgf/cm². They were compared with the values calculated from authors' empirical formula including the influence of sheet thickness and strength. The difference varied from +5 to -15 % depending on the shape factors such as base diameter and base height.

The examinations suggest that domestic cans would be given further gauge reduction and consequent lightweighting in a few years.

1. はじめに

DI 缶の製造技術は薬きょうの製造法にヒントを得て、米国の Kaiser 社によって開発された。工業生産としては、1963 年に Reynolds 社がアルミニウム DI 缶の製造を開始したのが最初である。その後、アルミニウム DI 缶は米国を中心にビールや炭酸飲料用の内圧缶として急速に成長し、米国における生産量は1976年には200億缶、1982年には 500 億缶に達した。最近の情報では、1987年

には史上初めて炭酸飲料缶がビール缶を上回り、アルミニウム DI 缶合計で700億缶を突破したと報じられている。

我が国においても、昭和46年にアルミニウム DI 缶が国産化されて以来、その需要は順調に増加してきた。特に、昭和62年にはビールの缶化率の上昇と 350 ml 炭酸飲料缶の普及により、アルミニウム DI 缶の生産量は対前年比 150% 以上と大幅な伸びを記録し、ビール缶28億缶(缶化率22%)、炭酸飲料缶24億缶(缶化率13%)、合計 52億缶に達したと推定される。これにより、飲料缶全体に占めるアルミニウム DI 缶の比率は約25%となる。

このように、アルミニウム DI 缶の需要が増大してい

* 技術研究所応用研究部

** 名古屋製造所技術管理部

る中で、材料の薄肉化及び缶の軽量化は製造コストを低減するため最も重要であり、今日では省資源・省エネルギーの観点からも重要な課題である。そこで、薄肉化・軽量化の現状をよく理解するため、国内外で市販されているアルミニウム DI 缶を収集し、調査を行った。本報は、その結果をまとめたものである。

2. 過去におけるアルミニウム DI 缶調査結果

今回の調査結果について述べる前に、薄肉化の歴史というにはあまりにも断片的であるが、過去に弊社で行われた2度にわたるアルミニウム DI 缶調査結果の要点を紹介しておきたい。

まず、馬場ら¹⁾は昭和50年当時に国内で市販されていた350ml ビール缶5種類、180ml 酒缶4種類及び250ml 炭酸飲料缶4種類、合計13種類のアルミニウム DI 缶について、ボディの化学成分、板厚及び硬さを調査した。その結果、材質はすべて3004合金であり、350ml ビール缶の板厚は缶底が0.43~0.51mm、側壁が0.15~0.17mm、硬さ(Hv)は缶底が65~90、側壁が80~110であった。

次に、斎藤ら²⁾は昭和58年当時に国内外で市販されていたビール缶を収集し、国内缶10種類、外国缶15種類、合計25種類のアルミニウム DI 缶について、種々の調査を行っている。その結果、ボディの材質はすべて3004合金であり、エンド及びタブの材質は5082合金か5182合金であった。板厚は国内缶が缶底0.345~0.415mm、側壁0.130~0.150mm、エンド0.332~0.367mm、外国缶が缶底0.310~0.370mm、側壁0.125~0.136mm、エンド0.266~0.350mmであり、国内缶よりも外国缶の方が薄肉化が進んでいた。

3. 国内外アルミニウム DI 缶の調査

3.1 調査対象缶及び調査項目

調査の対象は、昭和62年10月時点での市場に出ている350ml(国内)、または12oz(国外)のアルミニウム DI 缶である。米国ではCoors社のように外径63mmの12oz 缶も製造されているが、今回の調査ではより一般的な外径66mmの缶のみを対象とした。国内缶は代表的な製缶会社5社のビール缶7種類と炭酸飲料缶5種類、外国缶は米国、カナダ、韓国及び台湾製のビール缶16種類と炭酸飲料缶7種類、合計35種類の缶について調査を行った。

主な調査項目は次の通りである。

- (1) ボディ、エンド及びタブの化学成分
- (2) 全体重量及びボディ、エンドの各重量
- (3) 缶底ドーム部の板厚と側壁の板厚分布
- (4) エンドの板厚
- (5) 缶底ドーム部及び側壁中央部の硬さ
- (6) 缶底形状
- (7) 耐圧強度

収集した缶のほとんどは側壁に多少なりとも凹み(いわゆる、デント)が認められたので、缶体強度として耐圧強度とともに重要な軸荷重強度を測定するには至らなかった。

国内缶の主要諸元を表1に、外国缶のそれらを表2にそれぞれ示す。

3.2 使用材料

ボディの材質は、すべて3004合金系であったが、Mn量が3004合金の範囲(1.0~1.5%)から外れて3104合金の範囲(0.8~1.4%)に入るものが国内缶、外国缶それぞれ3缶ずつあった。これらは国内缶がいずれもA社缶、外

表1 調査国内缶の主要諸元

サンプルNo.	製缶会社	用 途	缶底形状 ⁽¹⁾	ネック部形状	重 量 (g)		板 厚 ⁽³⁾ (mm)			硬 さ (Hv)	
					全 体 ⁽²⁾	ボ デ イ ⁽³⁾	缶底ドーム部	側 壁 中央部	エ ンド	缶底ドーム部	側 壁 中央部
1	A社	ラガビール	S(A)F	クオード	17.99	13.40	0.347	0.109	0.304	91	93
2	"	"	"	"	18.13	13.00	0.348	0.103	0.318	90	89
3	"	生ビール	"	"	17.96	13.31	0.347	0.108	0.278	91	98
4	"	炭酸飲料	"	"	19.01	13.98	0.366	0.115	0.328	96	96
5	"	"	"	"	19.54	14.77	0.395	0.124	0.332	92	93
6	B社	ラガビール	S(A)	トリブル	19.01	14.49	0.352	0.123	0.307	105	107
7	"	生ビール	"	"	19.34	14.68	0.388	0.118	0.278	108	108
8	"	炭酸飲料	"	"	19.16	14.66	0.382	0.120	0.303	102	111
9	C社	生ビール	"	"	17.93	13.76	0.304	0.123	0.276	96	100
10	"	炭酸飲料	"	"	19.62	14.64	0.390	0.118	0.317	93	91
11	D社	生ビール	"	"	19.11	14.84	0.386	0.120	0.277	105	103
12	E社	炭酸飲料	"	"	20.09	14.91	0.401	0.118	0.357	103	106

注:(1) 図6参照 (2) 塗装のまま (3) 脱膜後

表2 調査外国缶の主要諸元

サンプルNo.	生産国	用途	商標	缶底形状 ⁽¹⁾	ネック部形状	重量(g)		板厚 ⁽³⁾ (mm)			硬さ(H _v)	
						全体 ⁽²⁾	ボディ ⁽³⁾	缶底ドーム部	側壁中央部	エンド	缶底ドーム部	側壁中央部
13	米国	ビール	Miller HIGH LIFE	S(B)F	クォード	16.86	12.34	0.316	0.111	0.307	94	100
14	"	"	MILLER Lite	"	"	17.51	11.86	0.311	0.113	0.308	95	98
15	"	"	Budweiser	S(A)	スムーズ	16.96	11.96	0.307	0.114	0.307	103	106
16	"	"	BUD LIGHT	"	"	16.93	12.34	0.319	0.112	0.303	91	94
17	"	"	SPECIAL EXPORT HEILEMAN'S	"	"	16.66	11.53	0.300	0.113	0.305	102	105
18	"	"	Henry Weinhard's Private	S(B)	"	16.44	11.89	0.312	0.108	0.295	102	107
19	"	"	Pabst Blue Ribbon	S(A)	"	16.68	11.69	0.300	0.114	0.298	101	103
20	"	"	Hamm's GENUINE DRAFT BEER	"	"	16.92	11.39	0.297	0.110	0.292	101	104
21	"	"	MICHELOB	S(B)	"	17.61	12.26	0.322	0.111	0.311	95	96
22	"	"	KING COBRA	"	ダブル	17.78	12.42	0.317	0.117	0.311	98	99
23	"	炭酸飲料	Coke	S(A)	スムーズ	16.78	11.92	0.305	0.112	0.289	97	100
24	"	"	Coca-Cola CLASSIC	"	"	16.81	11.84	0.307	0.112	0.295	99	99
25	"	"	CANADA DRY Ginger Ale	S(B)	"	16.28	11.77	0.318	0.107	0.287	100	102
26	"	"	Cherry 7up	S(A)	"	17.52	12.04	0.307	0.117	0.294	96	102
27	カナダ	ビール	Labatt Canadian Lager	S(B)F	トリプル	17.16	11.93	0.315	0.107	0.307	93	92
28	"	"	MOLSON CANADIAN	S(A)	スムーズ	17.24	12.29	0.323	0.118	0.295	98	101
29	韓国	"	Budweiser	V	シングル	17.16	11.94	0.319	0.116	0.326	102	99
30	"	"	OB BEER	"	"	17.84	12.13	0.323	0.119	0.329	97	100
31	"	炭酸飲料	Coke	"	"	18.04	12.33	0.322	0.119	0.331	98	96
32	"	"	CHIL SUNG CIDER	"	"	17.88	12.21	0.321	0.117	0.329	99	100
33	台湾	ビール	TAIWAN BEER	"	"	18.32	13.03	0.349	0.127	0.330	101	100
34	"	"	"	"	スムーズ	—	12.98	0.346	0.127	—	103	104
35	"	炭酸飲料	Hey-Song	"	シングル	—	13.20	0.345	0.127	—	103	105

注:(1) 図6参照 (2) 塗装のまま (3) 脱膜後

国缶ではいずれも米国缶であった。表1及び表2に示した缶底ドーム部の硬さから判断して、調質はすべてH19またはH39であるが、ビッカース硬さで最大18の差があるので、材料強度としては6kgf/mm²程度のばらつきがあると考えられる。国内缶については製缶会社によって材料強度に関する仕様、すなわち、硬さが異なっているようであり、A社缶とC社缶は90~96と低く、B社缶、D社缶及びE社缶は102~108と高い。

エンドの材質は国内缶、外国缶ともすべて5182合金であり、タブの材質は国内缶、外国缶ともに5082合金のものと5182合金のものがあった。

使用材料に関しては、昭和58年に行った斎藤らの調査²⁾以後エンドの材質が5182合金に統一されたようである。

3.3 重量及び各部の板厚

3.3.1 調査缶のボディ重量と板厚の関係

各調査缶の塗装のままの全體重量と脱膜後のボディ重量並びに、缶底ドーム部、側壁中央部及びエンドの板厚は前掲の表1及び表2に示したが、ボディ重量と缶底ドーム部板厚との関係を図1に、側壁中央部板厚との関係を図2に、それぞれ示す。ボディ重量は国内缶が13.0~14.9gであるのに対し、外国缶は11.4~13.2gと明らか

に国内缶よりも軽い。特に台湾缶を除いた米国缶、カナダ缶及び韓国缶のボディ重量は11.4~12.4gの狭い範囲にまとまっている。これらの缶の板厚は缶底ドーム部が0.297~0.323mm、側壁中央部が0.107~0.119mmである。台湾缶は米国缶、カナダ缶及び韓国缶と比較すると、缶底ドーム部板厚、側壁中央部板厚ともに厚い。ボディ重量も約13gと少し重いが、それでも国内缶の最軽量クラスと同程度である。

国内缶は缶底ドーム部板厚、側壁中央部板厚ともに大きくばらついている。缶底ドーム部板厚が0.304mmと国内缶の中で最も薄いサンプルNo.9は側壁中央部板厚が0.123mmと厚めであるため、ボディ重量はそれほど軽くなっていない。逆に、サンプルNo.1、2及び3(いずれもA社缶)は缶底ドーム部板厚は約0.35mmと特別薄くはないが、側壁中央部板厚が0.11mmを切っており、その結果、ボディ重量は13.0~13.4gと国内缶の中では最軽量クラスとなっている。特に、サンプルNo.2の側壁中央部板厚0.103mmは外国缶を含めても最小であり、注目に値する。

ところで、図1及び図2はボディ重量の大小を缶底ドーム部板厚と側壁中央部板厚の組合せで評価しようと思

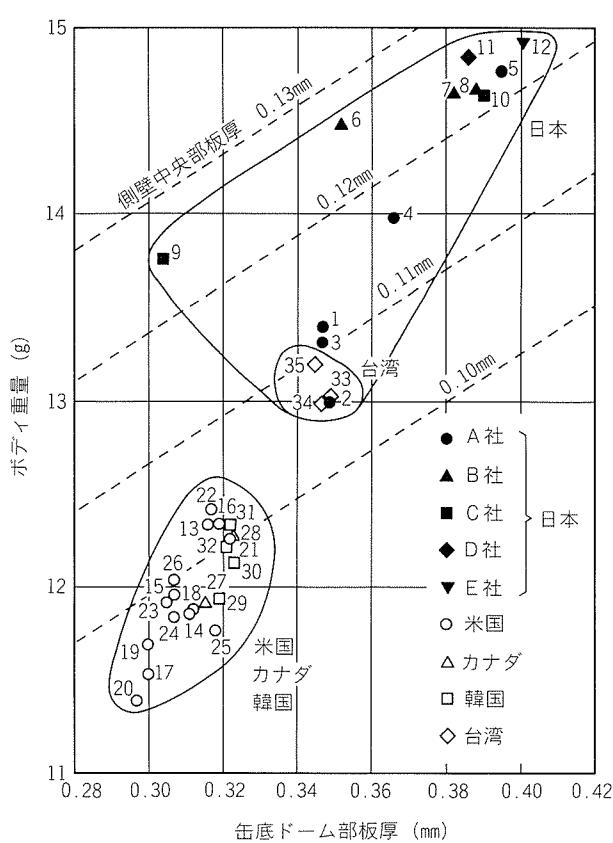


図1 缶底ドーム部板厚とボディ重量の関係

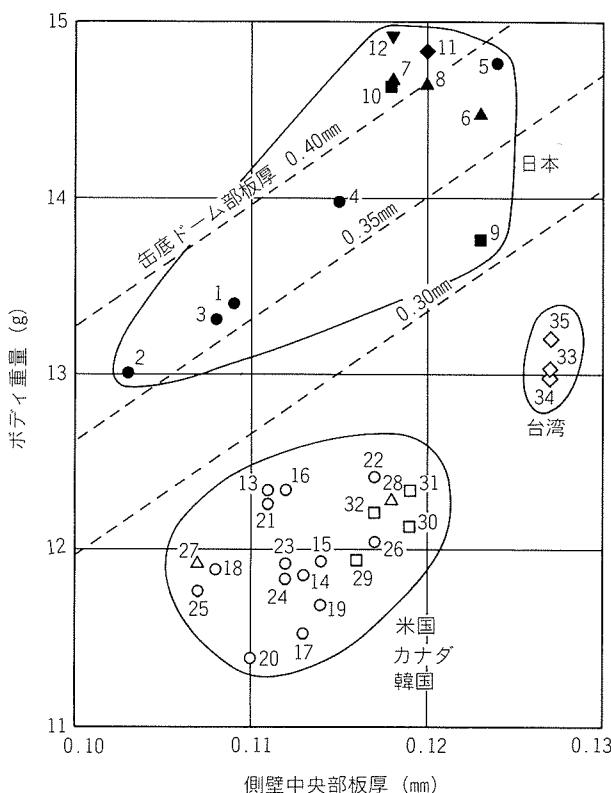


図2 側壁中央部板厚とボディ重量の関係

図したものである。しかし、これらの図から、国内缶と外国缶のボディ重量の差は缶底ドーム部板厚と側壁中央部板厚だけでは説明できないことが分かる。たとえば、サンプル No. 1, 2, 3 の国内缶と 33, 34, 35 の台湾缶を比較すると、缶底ドーム部板厚はほとんど同じで側壁中央部板厚は国内缶の方が大幅に薄いにもかかわらず、ボディ重量がほぼ等しいという側壁中央部板厚だけでは説明できない結果になっている。

この疑問は、DI 缶側壁の板厚分布を考慮することによって解消する。すなわち、DI 缶の側壁は図3に示すように、缶底から徐々に薄くなるテーパ部分Ⓐ、一定厚さの最小板厚部分Ⓑ及びネック部の厚肉部分Ⓒに分けられる。図2の側壁中央部板厚はⒷの板厚であるから、ボディ重量の差異を考察するにはⒶ及びⒸの部分の重量も評価しなければならない。

図4は国内缶と外国缶の側壁板厚分布を比較したものである。比較を容易にするため、側壁中央部板厚の等しい2組を選んで図示した。サンプル No. 3 と 18 の比較においても、7 と 28 の比較においても、図3のⒶ及びⒸの部分に関して外国缶の方が軽量化が進んでいるのは明らかである。ネック部の板厚は、全体的な傾向として側壁中央部板厚の薄い缶ほど薄くなっていた。側壁中央部とネック部の板厚差は国内缶が 0.065~0.090 mm、外国缶が 0.057~0.077 mm であった。

3.3.2 ボディ重量に及ぼす板厚の影響

図1及び図2の中の破線は、著者らの試作実験³⁾から得られた缶底ドーム部板厚及び側壁中央部板厚とボディ重量の関係である。同一のパンチスリーブを使用し、元板厚及び最終しごきリング径を変えて製作したトリム缶

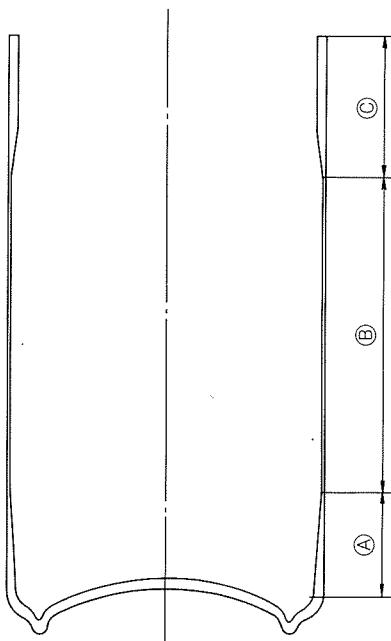


図3 DI 缶側壁の板厚変化

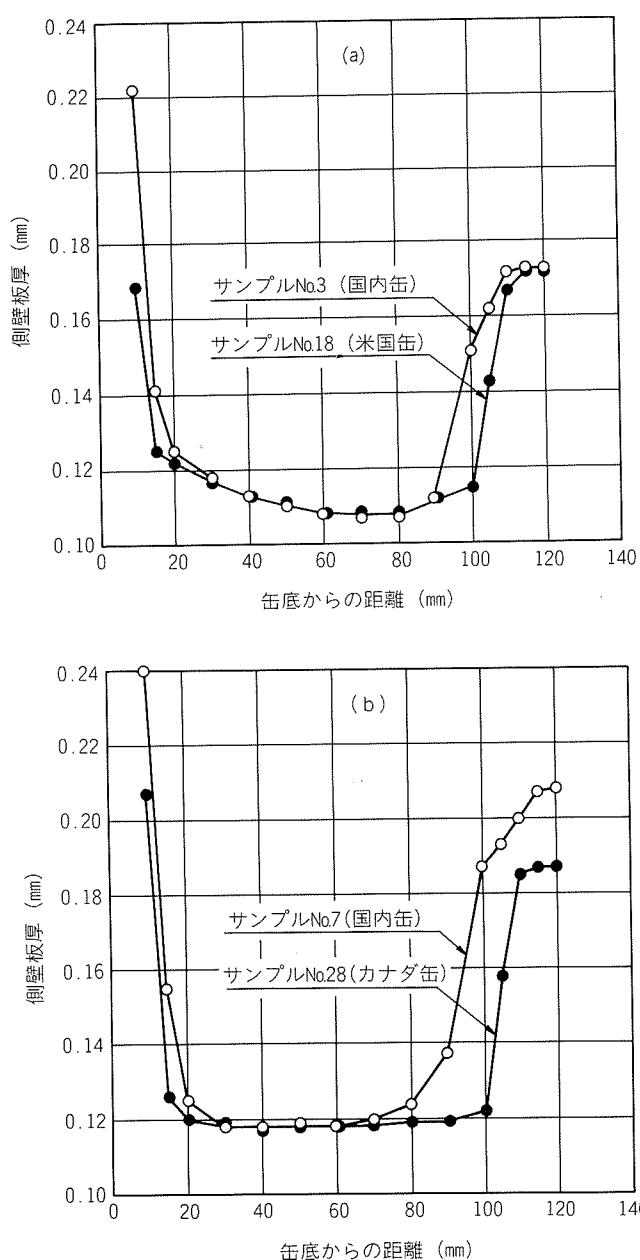


図4 国内缶と外国缶の側壁板厚分布の比較

重量から、ボディ重量に及ぼす元板厚の影響として $0.13g/0.01\text{ mm}$ を、また、壁厚の影響として $0.7g/0.01\text{ mm}$ を得た。なお、本実験によって得られた缶の缶底ドーム部板厚は元板厚よりも $0.01\sim0.015\text{ mm}$ 薄くなっていた。

図1及び図2より、今回調査した国内缶のボディ重量は上述の実験結果とほぼ整合しているが、外国缶のボディ重量は実験結果よりも軽いことがわかる。この理由はすでに述べたように、外国缶の場合、図3のⒶ及びⒷの部分の軽量化が進んでいるためである。

3.3.3 側壁中央部の全しき率

調査缶の缶底ドーム部板厚と側壁中央部板厚の関係を

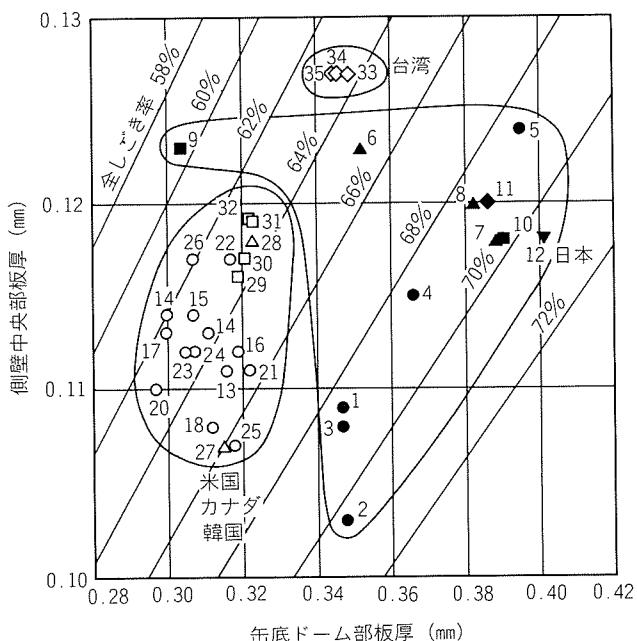


図5 缶底ドーム部板厚と側壁中央部板厚の関係

図5に示す。缶底ドーム部板厚を元板厚とみなせば、全しき率は図中の実線で表わされるので、各調査缶の全しき率を比較することができる。

外国缶の全しき率は台湾缶も含めて $62\sim66\%$ とよく揃っている。それに対して、国内缶の全しき率は大きくばらついているが、大勢としては全しき率 68% 以上のものが多い。特徴的なのはA社缶5缶(サンプルNo.1～5)のうち、No.2以外の4缶の全しき率がほとんど同一の値となっていることである。A社の場合、元板厚が異なっても全しき率を一定にするという基本方針があるのかもしれない。

3.3.4 エンドの板厚及び重量

エンドの板厚は、国内缶では用途によって使い分けられているようであり、生ビール用は 0.28 mm 以下、ラガビール用及び炭酸飲料用は 0.30 mm 以上が使われている。外国缶では、この使い分けははっきり分からず。エンドの重量は国内缶が $3.5\sim4.4\text{ g}$ 、外国缶が $3.6\sim4.9\text{ g}$ であった。

3.4 缶底形状及び耐圧強度

3.4.1 缶底形状の分類と耐圧強度

本報では、調査缶の缶底形状を図6に示す5種類に分類した。S(A)形とS(B)形はベース部外側に段があるか無いかで区別した。Fを付けた形状は、ドーム中央部が平坦なものである。国内缶はA社缶のみがS(A)F形であり、他の4社の缶はいずれもS(A)形に分類された。外国缶は、米国缶とカナダ缶はS(A)形、S(B)形及びS(B)F形のうちのどれかであり、韓国缶と台湾缶はすべてV形であった。

各調査缶について測定した缶底部の寸法及び耐圧強度

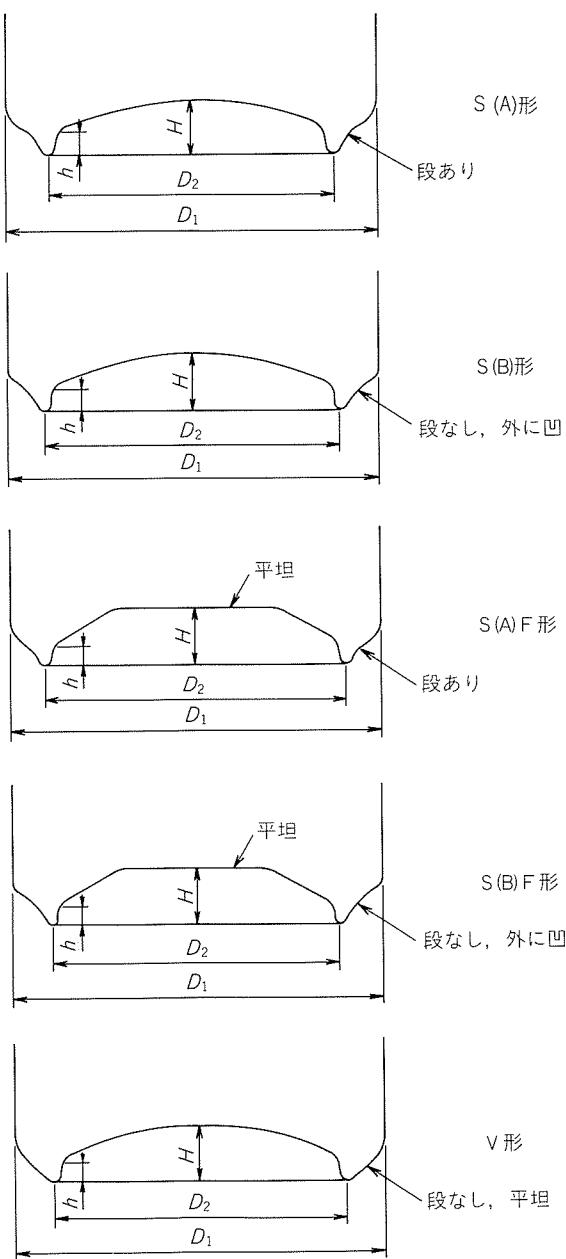


図6 缶底形状の分類及び寸法記号

を、缶底形状の分類とともに表3に示す。耐圧強度は図7に示す方法で缶底部に内圧を負荷したとき、缶底ドーム部が反転する圧力である。なお、台湾缶と一部の韓国缶については耐圧強度を測定しなかったので、それらの缶は表3から除外した。

耐圧強度と缶底ドーム部板厚の関係を図8に示す。国内缶の耐圧強度は $6.5\sim9.0\text{kgf/cm}^2$ の範囲に、外国缶のそれは $6.2\sim7.8\text{kgf/cm}^2$ の範囲にばらついている。我が国では、耐圧強度の要求値が用途によって異なっており、生ビール用は 5.5kgf/cm^2 、ラガビール用は 6.3kgf/cm^2 、炭酸飲料用は 7kgf/cm^2 が要求されている。一方、欧米

表3 調査缶の缶底形状、缶底寸法及び耐圧強度

サンプルNo.	缶底形状 ⁽¹⁾	缶底寸法 ⁽¹⁾ (mm)				耐圧強度 (kgf/cm ²)
		外径D ₁	ベース径D ₂	ドーム高さH	ベース高さh	
1	S(A) F	66.0	53.0	8.9	2.7	6.8
2	"	66.2	53.0	8.8	2.6	6.7
3	"	66.2	53.0	9.0	2.6	6.8
4	"	66.0	53.0	8.2	2.6	7.2
5	"	66.1	53.0	8.7	2.5	7.6
6	S(A)	65.9	53.2	9.0	3.9	7.7
7	"	66.0	53.2	8.7	3.8	8.8
8	"	65.9	53.2	8.8	4.0	8.7
9	"	66.2	52.5	9.5	3.4	6.5
10	"	66.1	52.5	9.5	3.5	8.9
11	"	66.2	52.8	9.6	4.4	8.4
12	"	66.0	53.2	9.5	4.0	9.0
13	S(B) F	66.3	51.4	8.5	3.8	6.9
14	"	66.2	51.2	9.0	4.2	6.8
15	S(A)	66.0	50.8	10.0	4.4	7.8
16	"	66.0	53.1	9.5	4.1	6.4
17	"	66.0	50.8	10.1	4.5	7.2
18	S(B)	66.2	53.2	10.1	4.1	7.3
19	S(A)	66.0	50.8	10.0	4.5	7.3
20	"	66.0	51.0	9.8	4.5	7.0
21	S(B)	66.0	53.6	9.8	3.6	6.7
22	"	66.2	53.8	10.5	3.8	6.9
23	S(A)	66.2	52.6	10.2	4.2	6.2
24	"	66.1	53.0	10.0	4.3	6.6
25	S(B)	66.1	53.5	10.1	4.1	7.1
26	S(A)	66.2	53.0	9.8	4.2	6.4
27	S(B) F	66.1	51.2	9.3	4.2	6.7
28	S(A)	66.2	53.4	9.2	3.4	6.8
30	V	66.0	53.8	9.7	4.3	6.7
31	"	66.2	53.3	9.6	3.1	7.1

注:(1) 図6参照

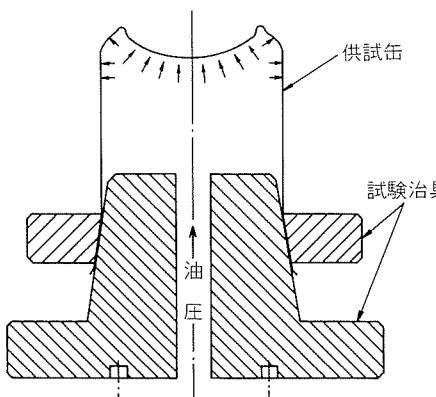


図7 耐圧強度試験方法

においては、用途に無関係に 6.3kgf/cm^2 である。調査缶の中ではサンプルNo. 23のみが、要求値を切る耐圧強度を示した。国内缶の缶底ドーム部板厚が大きくばら

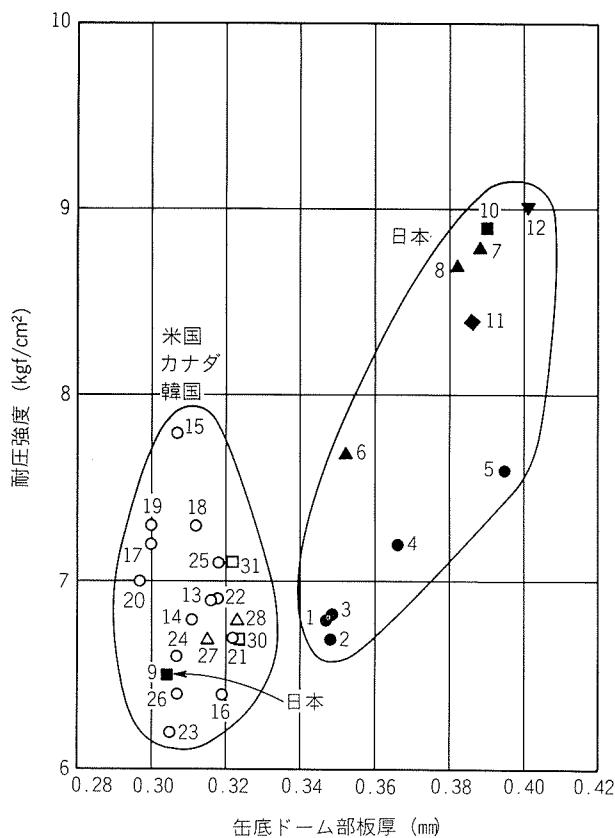


図8 耐圧強度と缶底ドーム部板厚の関係

ついている理由の一つは、耐圧強度の要求値が用途によって異なっていることにあると考えられる。

3.4.2 実験式適用による耐圧強度の解析

図8では耐圧強度を缶底ドーム部板厚に対して図示したが、耐圧強度には板厚以外に缶底形状及び材料強度が影響するので、図8の表示ではばらつきが大きい。著者らは先に、S(A)形の缶底形状を有するアルミニウムDI缶の耐圧強度に及ぼす板厚及び材料強度の影響を調査し、耐圧強度 P_{cr} が式(1)で整理できるという結果を得ている⁴⁾。

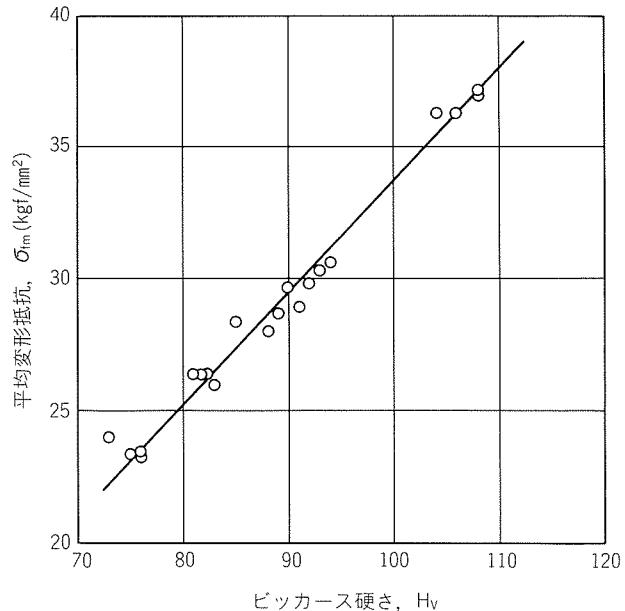
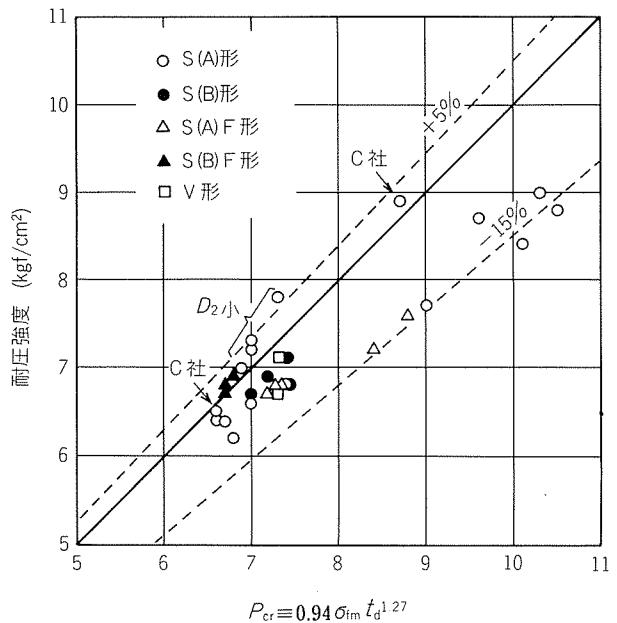
$$P_{cr}(\text{kgf}/\text{cm}^2) = 0.94 \sigma_{fm} \cdot t_0^{1.27} \quad (1)$$

ここに、 σ_{fm} : 平均変形抵抗 $\equiv \frac{\sigma_{0.2} + \sigma_B}{2}$ (kgf/mm^2)

t_0 : 元板厚 (mm)

そこで、以下では式(1)に基づいて耐圧強度を解析した。ただし、式(1)における元板厚としては、缶底ドーム部板厚を用いた。

図9に3004合金の硬さと平均変形抵抗の関係⁴⁾を示す。この関係を用いて缶底ドーム部硬さから同部の平均変形抵抗を求める。次に、求められた平均変形抵抗 σ_{fm} とすでに測定されている缶底ドーム部板厚 t_d を用いて $P_{cr} \equiv 0.94 \sigma_{fm} \cdot t_d^{1.27}$ を計算し、それに対して耐圧強度をプロットしたのが図10である。この図では缶底形状ごとにマークを変えて示した。

図9 3004合金の硬さと平均変形抵抗の関係⁴⁾図10 $P_{cr} \equiv 0.94 \sigma_{fm} \cdot t_d^{1.27}$ と耐圧強度の関係

調査缶の耐圧強度は、式(1)による計算値に対して $+5\% \sim -15\%$ の範囲に分布している。この偏差は、たとえば、S(A)形に分類された缶の中で式(1)を得たときの缶底形状に最も近いC社缶については、図10中に示したように実験値と計算値はほぼ等しい。しかし、他のS(A)形については実験値と計算値の一致はあまりよくない。この理由は、S(A)形に分類された缶でも寸法的にはベース径 D_2 等がC社缶に対して異なるためであり、耐圧強度には缶底形状が微妙に影響することを意味している。

S(A)形で実験値が計算値を上回っている4缶はいず

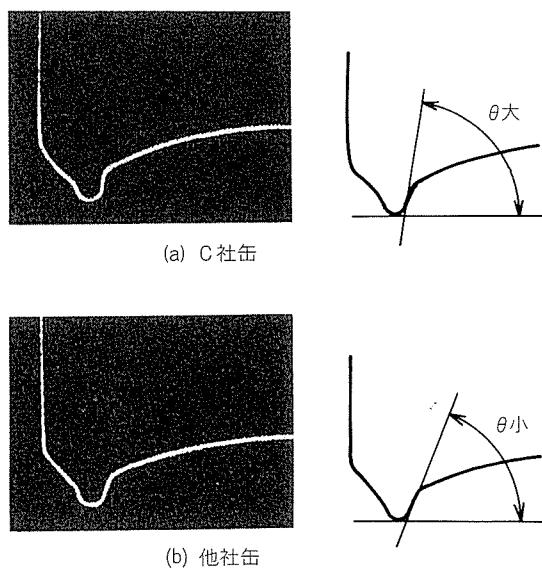


図11 ベース部内側の立上り角度の比較

れもベース径 D_2 が51 mm以下と小さく、実験値が計算値を下回っている缶の多くはベース部内側の立上り角度が小さかった。これらのことから、耐圧強度に及ぼすべきベース径や立上り角度の影響を定性的に理解することができる。ベース部内側の立上り角度は測定精度に難があり、数値で表わすことができなかつたが、C社缶と他社缶の比較例を図11に示す。

なお、S(B)F形の耐圧強度が計算値に近いのに対し、S(A)F形のそれが計算値よりも低いのは、前者のベース径 D_2 が51.2~51.4 mmと小さいことと、後者のベース高さ h が2.5~2.7 mmと小さいことの両方が影響していると考えられる。

4. おわりに

国内外で市販されているアルミニウムDI缶35種類について薄肉化・軽量化の現状を調査した。

ボディ重量は国内缶が13.0~14.9 gであるのに対し、米国、カナダ及び韓国の缶は11.4~12.4 gと軽く、これらの缶の板厚は缶底ドーム部が0.297~0.323 mm、側壁中央部が0.107~0.119 mmであった。国内缶の板厚は缶底ドーム部、側壁中央部とも大きくばらついていたが、缶底ドーム部板厚は0.304 mmの缶が、また側壁中央部板厚はどの外国缶よりも薄い0.103 mmの缶がそれぞれあった。そして、国内缶に関しては、側壁の中で缶底近傍のテーパ部分とネック部の厚肉部分についても軽量化の余地があることが分かった。また、缶底の耐圧強度に及ぼす形状因子の影響について幾つかの示唆が得られた。

今回の調査の結論として、特に国内缶に関しては今後さらに薄肉化・軽量化が図られるものと思われる。一方で、製缶機械の高速化が進みつつあることを考えあわせると、材料はますます苛酷な成形を受けることになる。我々材料メーカーとしても、DI缶成形における潤滑条件や工具条件、さらには缶体強度等の性能面までを含めた広範な検討の中で、材料開発を行っていく必要があると考えている。

参考文献

- 1) 馬場義雄、木村 紘、斎藤莞爾、河合三弘：本誌、16(1975), 124.
- 2) 斎藤莞爾、福田康廣、平田勝彦：本誌、25(1984), 184.
- 3) 竹島義雄、伊藤清文：未公表
- 4) 伊藤清文、竹島義雄：本誌、29(1988), 120.

技術資料

ろう付ハニカムパネルの諸性能
—機械的強度及び溶接性について—

中 西 広* 難 波 圭 三**
佐 野 啓 路* 伊 藤 泰 永*

Brazed Aluminium Honeycomb Panels
— Mechanical Strengthes and Weldability —

Hiroshi Nakanishi, Keizo Nanba,
Hiromichi Sano and Yasunaga Ito

ろう付ハニカムパネルの諸性能 —機械的強度及び溶接性について—

中 西 広* 難 波 圭 三**
佐 野 啓 路* 伊 藤 泰 永*

Brazed Aluminium Honeycomb Panels — Mechanical Strengthes and Weldability —

Hiroshi Nakanishi, Keizo Nanba,
Hiromichi Sano and Yasunaga Ito

Aluminium honeycomb panels fabricated by adhesive-bonding their cores and face sheets have been put to practical use as structural elements due to light weight and high rigidity. The panels can also be produced by brazing their cores and face sheets made of brazing sheets. Because all of the brazed aluminium honeycomb panels are composed of aluminium materials, they are expected to be superior in strengthes at high temperature, durability, etc. to adhesive-bonded panels. In addition, welding and plasma spraying of the panels seem to make them more promising.

The objective of this report is to describe mechanical strengthes and weldability of brazed aluminium honeycomb panels.

Mechanical strengthes such as flatwise-compressive, flatwise-tensile, shear and bending strengthes of both as-brazed and tempered (artificially-aged) panels were higher than those of an adhesive-bonded aluminium honeycomb panel with a similar weight to that of the brazed panel. Measured bending rigidity and torsion rigidity showed a good coincidence to those calculated values by formulas of bending rigidity and torsion rigidity for sandwich structures.

TIG arc welding between face sheets of brazed panels was able to be easily carried out without any faults both in braze zone of honeycomb cores and face sheets, and in weld zone. The welding distortion tended to decrease compared with that of aluminium plate of 4mm in thickness. These facts result in an expectation that arc welding process is widely and successfully applicable to the practical use of brazed aluminium honeycomb panels.

1. 緒 言

アルミニウムハニカムパネルは、ハニカムコアと面板を接着剤によって接合した接着ハニカムパネルが一般的であり、軽量で高剛性を有する構造用素材として実用化されている¹⁾²⁾。このようなパネルは、プレーリングシートのハニカムコアと面板を組合せ、ろう付によっても製造することができる。

このろう付ハニカムパネルは、すべてがアルミニウム

によって構成されるため、アルミニウム素材の特性をそのまま生かすことができ、接着ハニカムパネルのように接着剤の特性に支配されることがない。したがって、ろう付ハニカムパネルは軽量、高剛性というハニカムパネル特有の性能を有することはもちろん、接着ハニカムパネルに比べ、高温強度、耐熱性、耐食性に優れ、溶接、表面処理、曲げ加工などの三次加工の適用も期待される。

本報では、ろう付ハニカムパネルのこのような諸特性の内、圧縮強さ、フラットワイズ引張強さ、せん断及び曲げ強さなどの機械的強度並びに溶接性について報告する。

* 技術研究所応用研究部

** 技術研究所応用研究部、工学博士

表1 供試パネルの諸元

項目		パネル①	パネル②	パネル③	パネル④	パネル⑤
面板	材質 (mm)	4045/6951	4045/6951	4045/3003	4045/6951	4045/6951
	肉厚 (mm)	1.0	0.75	1.2	1.0	1.0
ハニカムコア	材質	4045/6951	4045/6951	4045/6951	4045/6951	4045/6951
	肉厚 (mm)	0.2	0.2	0.25	0.2	0.2
	セルサイズ (in)	3/4	3/4	1/2	3/4	3/4
	コア高さ (mm)	24.6	13.0	12.7	13.0	18.0
パネル	高さ (mm)	26.6	14.5	15.1	15.0	20.0
	重さ (g/cm ²)	0.73	0.50	0.83	0.64	0.68

2. 供試パネル

供試パネルは、以下の面板及びハニカムコアから構成されるろう付ハニカムパネルであり、いずれも真空ろう付によって製作した。

(面板)

BA23 PC系のブレージングシート：肉厚0.75mm
及び1.0mm

BA11 PC系のブレージングシート：肉厚1.2mm
(ハニカムコア)

BA23 PC系のブレージングシート：肉厚0.2mm
セルサイズ3/4"

BA23 PC系のブレージングシート：肉厚0.25mm
セルサイズ1/2"

供試パネルの諸元を表1に示す。便宜上、試材番号をパネル①、②、③、④及び⑤とした。これらのパネルの大部分はろう付のままである。ただし、一部のものはろう付後160°C×18hの焼戻し処理を施して試験に供した。

3. 試験方法

3.1 機械的強度

ろう付ハニカムパネルの圧縮試験、フラットワイズ引張試験及びせん断試験方法の概略をそれぞれ図1に示す。

圧縮試験はASTM C 365 (サンドイッチコアのフラットワイズ圧縮強さ試験方法) に、フラットワイズ引張試験はASTM C 297 (サンドイッチ構造体のフラットワイズ面での引張試験方法) に、せん断試験はASTM C 273 (サンドイッチ構造体もしくはサンドイッチコアのフラットワイズ面でのせん断試験方法) にそれぞれ準じた。試材はパネル①及び③で、その寸法は、圧縮試験では80mm角、フラットワイズ引張試験及びせん断試験では50mm角、試材数はそれぞれ3とした。試材の採取に際し、セル密度を一定に保持するように注意した。また、ハニカムコアは図2に示すように方向性を有しており²⁾、せん断試験は、ハニカムコアのL及びWの2方向に対して行った。試材とフラットワイズ引張試験治具及びせん断試験治具との結合は接着剤によって行った。

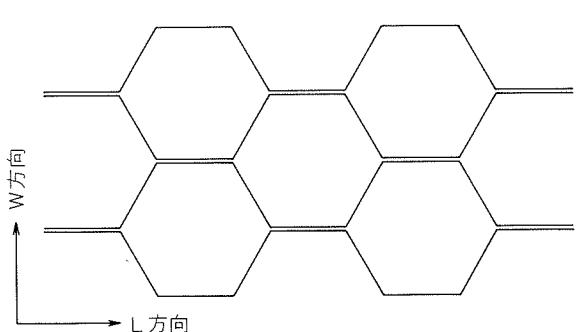
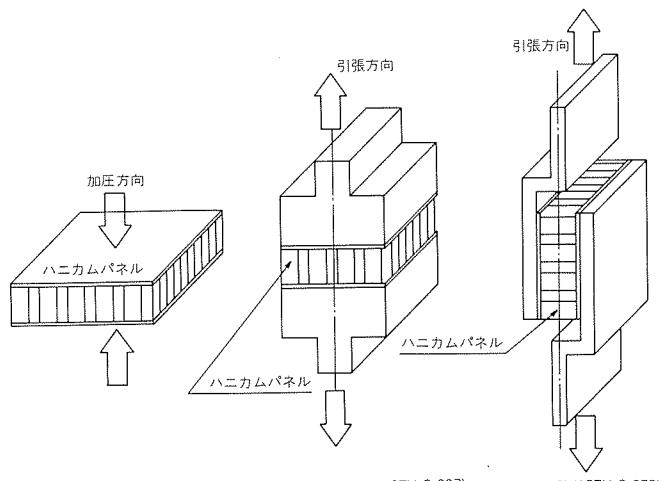


図2 ハニカムコア配列

図1 各強度試験方法

曲げ試験方法を図3に示す。曲げ試験はMIL-STD-401B(サンドイッチ構造体及びコア材の一般的な試験方法), ASTM C 393(サンドイッチ構造体の曲げ試験方法)及びMIL-C-7438F(サンドイッチ構造体用アルミニウムコア材)などの規格に準じて行った。試材はパネル①及び②で、その寸法は300mm×60mm, 試材数は3とした。試験はハニカムコアのL及びW方向について行った。

なお、図3における試験方法で曲げ剛性の測定も行えるが、剛性測定についてはねじり剛性も含め、次項で更めて述べる。

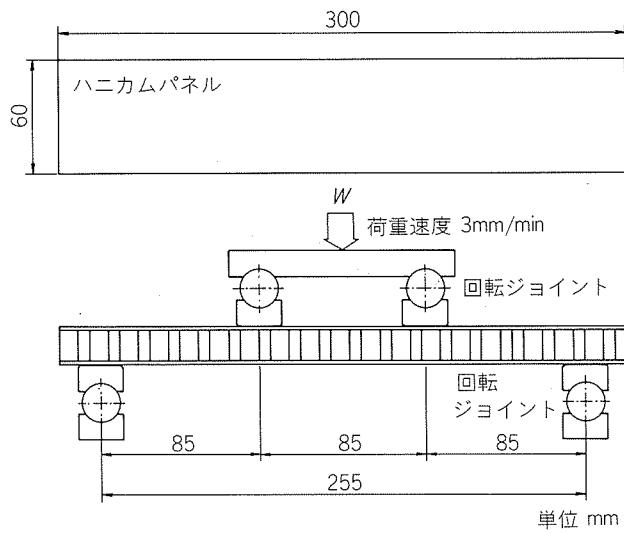


図3 曲げ試験方法

3.2 剛 性

試材は、パネル①(長さ1,800mm×幅900mm), ②(1,600mm×1,000mm), ④(1,200mm×600mm), 及び⑤(1,200mm×600mm)であり、いずれもろう付のままのものについて行った。

(1) 曲げ剛性

曲げ剛性は中央集中荷重による曲げ試験で測定した。パネル中央部に荷重Wを載荷して、そのときのパネル中央部におけるたわみ量δから式(1)によって曲げ剛性EIを算出した。

$$EI = \frac{W \cdot l^3}{48 \cdot \delta} \quad (1)$$

ここで、

EI : 曲げ剛性 ($\text{kgf} \cdot \text{mm}^2$)

δ : パネル中央部におけるたわみ量 (mm)

l : 支点間隔 (mm)

(2) ねじり剛性

ねじり剛性試験方法の概略を図4に示す。

パネルの一辺の中央部を支持し、それに相対する辺の両端を固定して、中央部を支持した辺の一端に荷重Wを載荷し、そのときのねじれ角θから式(2)によってねじり剛性GJを算出した。

$$GJ = \frac{T \cdot b}{\theta} \quad (2)$$

ここで、

GJ : ねじり剛性 ($\text{kgf} \cdot \text{mm}^2/\text{rad}$)

T : ねじりモーメント ($\text{kgf} \cdot \text{mm}$)

θ : ねじれ角 (rad)

b : 試材パネル幅 (mm)

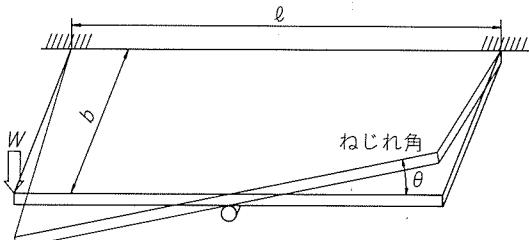


図4 ねじり剛性試験方法

3.3 溶接性試験

試材はパネル①であり、その寸法は長さ400mm×幅150mmで、ろう付のままのものである。

このパネルの上下面板を手動ティグ溶接により、溶接棒A5356-BY, φ2.4mmを用い、溶接入熱を2,500~3,500 J/cm及び5,500~6,500 J/cmとして、一層ずつ突合せ溶接した。溶接した試材は、前者が2組、後者は5組である。

この内、それぞれの2組について、まず、溶接部断面(溶接線方向に直角及び平行の2方向断面)の顕微鏡観察を數か所ずつにわたって行い、溶接熱によるハニカムコアとハニカムコア、及びハニカムコアと面板のろう付部における共晶融解及びミクロ割れ発生の有無、溶接部における欠陥の有無などを調査した。

次に、溶接入熱5,500~6,500 J/cmの溶接パネル3組について、横収縮量、縦収縮量、角変形量及び縦曲がり変形量の測定を行った。また、比較のため、板厚4mm、長さ400mm、幅150mmの5083-O板の突合せ溶接部(自動ミグ、溶接棒:A5183-WY, φ1.6mm、溶接入熱:4,400 J/cm)においても同様に溶接変形量の測定を行った。

4. 試験結果及び考察

4.1 機械的強度

各試験結果及びそのときの破壊状況の外観の一例をそれぞれ表2及び図5に示す。

パネル①の圧縮強さは、ろう付のままで $18.9 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 、焼戻しにより $30.4 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ となった。焼戻しをしたパネルの圧縮強さは、ろう付のままで比べ、およそ1.6~1.7倍に向上した。この傾向はパネル③においてもほぼ同様であった。これらは、焼戻しによるハニカムコア材の強度向上による。なお、パネル③において、パネル①よりも圧縮強さが高くなっているのはパネル①に比べ、ハニカムコアの肉厚が厚く、セルサイズが小さくなっているためである。

表2 ろう付ハニカムパネルの機械的強度 (n = 3)

項目	パネル①		パネル③	
	ろう付 のまま	ろう付後 焼戻し ⁽¹⁾	ろう付 のまま	ろう付後 焼戻し ⁽¹⁾
圧縮強さ (kgf/cm ²)	18.9	30.4	51.9	87.1
フラットワイズ引張強さ (kgf/cm ²)	35.5	37.8	74.9	89.1
せん断強さ (kgf/cm ²)	L方向	12.3	14.9	34.7
	W方向	6.5	9.3	19.4
注(1) 焼戻し条件: 160°C × 18h				

パネル①のフラットワイズ引張強さは、ろう付のままで35.5kgf/cm²、焼戻しにより37.8kgf/cm²となり、焼戻しによる強度向上はほとんど認められなかった。これはパネル③においても同様であった。これらにおける破壊は、ろう付のままのパネルではハニカムコアで、焼戻しをしたパネルではハニカムコアと面板のろう付部でそれぞれ生じている。すなわち、フラットワイズ引張強さは、ハニカムコアの強さあるいはハニカムコアと面板のろう付部の強さのいずれか低い方に支配される。したがって、焼戻しによりハニカムコアの強度向上を図っても、フラットワイズ引張強さはハニカムコアと面板のろう付部の強さに影響されることになって、限界があると考える。

パネル①のせん断強さはL方向の場合、ろう付のままで12.3kgf/cm²、焼戻しにより14.9kgf/cm²となった。フラットワイズ引張強さと同様、焼戻しによる強度向上は余り期待できない。この傾向はパネル③でも同様であった。せん断強さも、ハニカムコアの強さだけでなく、ハニカムコアと面板のろう付部の強さに影響されると考える。なお、L方向と比べてW方向のせん断強さが低いのは、ハニカムコア配列の相違によるものである。

パネル①とほぼ同様の単位面積当たりの重さを有する接着ハニカムパネル（面板：5052-H34、板厚：1 mm、ハニカムコア：5052-H18、箔厚50μm、セルサイズ：3/8”，パネル高さ：26.6mm。ここでは、ハニカム肉厚はろう付ハニカムパネルの場合の1/4と薄い。）の強さは、例えば³⁾、

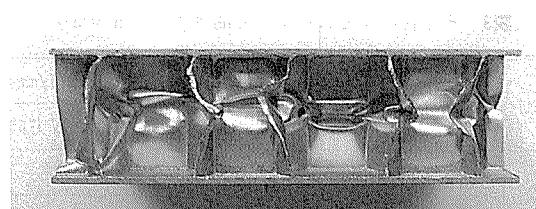
圧縮強さ : 10kgf/cm²

フラットワイズ引張強さ : 7kgf/cm²

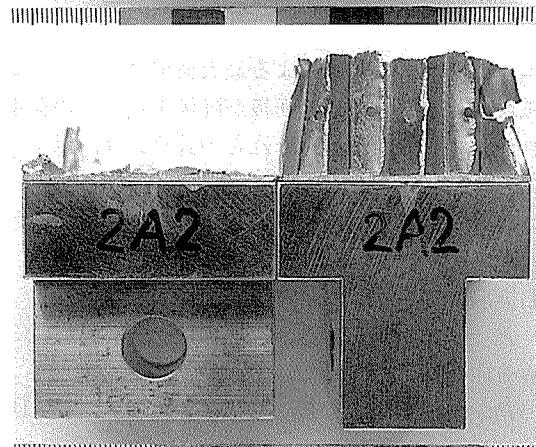
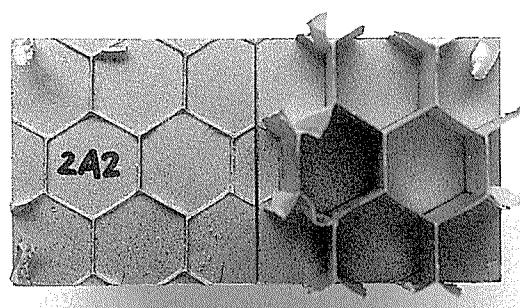
せん断強さ、L方向 : 7kgf/cm²

W方向 : 4kgf/cm²

である。これらの値と表2のパネル①（ろう付のまま）の結果を比べると、いずれの強度においても、ろう付ハニカムパネルの方がかなり高い値を示しており、とくに、フラットワイズ引張強さは5倍以上にもなる。したがって、同一重さであれば、強度的にはろう付ハニカムパネ



(a) 圧縮試験



(b) フラットワイズ引張試験



(c) せん断試験

図5 各強度試験後のハニカムパネル破壊状況外観

ルの方が優れていることが明かである。

曲げ試験結果を表3に示す。これらの値は、最大荷重をパネル幅（60 mm）で除したパネル単位幅当たりの曲げ強さである。

パネル①の曲げ強さは、L方向では、ろう付のままで5.6 kgf/mm、焼戻しにより7.6 kgf/mm となった。焼戻

表3 ろう付ハニカムパネルの曲げ強さ (n = 3)

ろう付ハニカムパネルの種類	単位幅当りの曲げ強さ (kgf/mm)	
	パネルL方向	パネルW方向
パネル①	ろう付のまま	5.6
	ろう付後焼戻し	7.6
パネル②	ろう付のまま	2.0
	ろう付後焼戻し	4.2
		3.6
		5.0
		1.8
		2.6

しをしたパネルの曲げ強さは、ろう付のままに比べ、およそ1.4倍に向上した。この傾向はW方向においても同様であった。

パネル②の曲げ強さは、パネル①に比べ、全体的に低い値となった。これは、パネル②の面板肉厚がパネル①に比べて薄く、また、パネル高さが低いからである。ただし、この例においても焼戻しによって強度が向上している。

ハニカムパネルの曲げによる最大荷重は、ハニカムコアが破壊するときの荷重と面板が降伏するときの荷重のいずれか小さい方であり、それらの計算式は、以下のとおりである²⁾。

(1)ハニカムコア破壊荷重

(i)座屈によるせん断破壊

L方向では、

$$P_{1L} = 2\pi h \sqrt{3.09 E \sigma_y / (1 - \nu^2)} \cdot (t/b)^2 \quad (3)$$

W方向では、

$$P_{1W} = \frac{2}{\sqrt{3}} \pi h \sqrt{3.09 E \sigma_y / (1 - \nu^2)} \cdot (t/b)^2 \quad (4)$$

(ii)降伏によるせん断破壊

L方向では、

$$P_{2L} = \frac{4}{\sqrt{3}} h \sigma_y \cdot (t/b) \quad (5)$$

W方向では、

$$P_{2W} = \frac{4}{3} h \sigma_y \cdot (t/b) \quad (6)$$

ここで、

P_1, P_2 : パネル単位幅当りのハニカムコア破壊荷重 (kgf/mm)

h : ハニカムコア高さ (mm)

E : 縦弾性係数, 7,000(kgf/mm²)

σ_y : 降伏応力 (kgf/mm²)

ν : ポアソン比, 0.33

t : ハニカムコア肉厚 (mm)

b : セルサイズ (mm)

ハニカムコア破壊荷重は P_1, P_2 のいずれか小さい方。

(2)面板降伏荷重

$$P = \frac{6Z \sigma_y}{l} \quad (7)$$

ここで、

P : パネル単位幅当りの面板降伏荷重 (kgf/mm)

Z : パネル単位幅当りの断面係数 (mm³/mm)

l : パネル支点間隔 (mm)

表3の測定値と上記の式(3)~(7)による計算値の内の最小値との比較を図6に示す。計算に際し、降伏応力 σ_y は、前述の強度試験結果を参考にして換算し²⁾、ろう付のままの場合は 10 kgf/mm²、ろう付後焼戻しをした場合は 15 kgf/mm²とした。

測定値と計算値はほぼ一致しており、式(3)~(7)はろう付ハニカムパネルの曲げ強さの予測に有効であると考える。

このような計算式において、荷重を等分布として、参考までに、ハニカムコア高さが 20 mm、面板板厚が 1 mm のハニカムパネル（ろう付のまま）を高層ビル用外装パネルに適用した場合を想定し、耐風圧荷重を算出した。その計算結果を図7に示す。

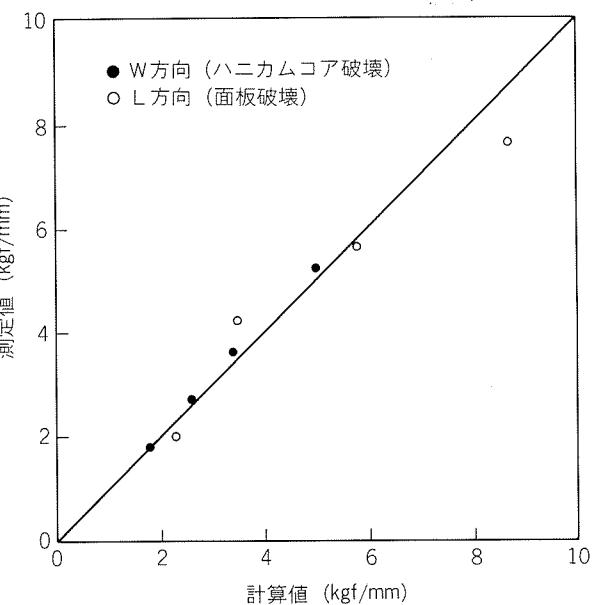


図6 曲げ強さの計算値と測定値の比較

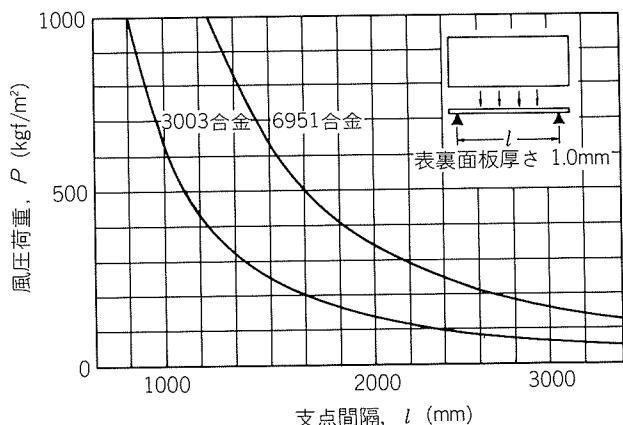


図7 ハニカムコア高さ20mmのハニカムパネル（ろう付のまま）の耐風圧強度計算結果

図7によれば、例えば、パネルの素材を6951合金（ろう付後の降伏応力 $\sigma_Y = 10 \text{ kgf/mm}^2$ ）とした場合の耐風圧荷重は、支点間隔 2,000 mm でおよそ 400 kgf/m^2 となり、また、6951合金よりも耐食性が良い3003合金（同 $\sigma_Y = 4.0 \text{ kgf/mm}^2$ ）をパネル素材とした場合のそれは、およそ 150 kgf/m^2 となる。

4.2 剛性

曲げ剛性試験における荷重とパネル中央部のたわみ量 δ の関係を図8に、ねじり剛性試験における荷重とパネルのねじれ角 θ の関係を図9にそれぞれ示す。図8あるいは図9の荷重とたわみ量 δ あるいはねじれ角 θ を式(1)あるいは式(2)に代入して、曲げ剛性 EI あるいはねじり剛性 GJ を算出した結果を表4に示す。一方、サンドイ

ッチ構造パネルの曲げ剛性 EI 及びねじり剛性 GJ は式(8)²⁾及び式(9)⁴⁾によって計算できる。図10及び11には、それぞれの測定値と計算値との比較結果を示す。

表4 剛性測定結果

試料	寸法 (mm)				曲げ剛性, EI ($\times 10^9 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^2$)	ねじり剛性, GJ ($\times 10^9 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^2/\text{rad}$)
	高さ	幅	長さ	面板厚さ		
パネル①	26.6	900	1800	1.0	1.99	6.04
パネル②	14.5	1000	1600	0.75	0.48	1.06
パネル③	15.0	600	1200	1.0	0.40	1.24
パネル④	20.0	600	1200	1.0	0.72	2.31

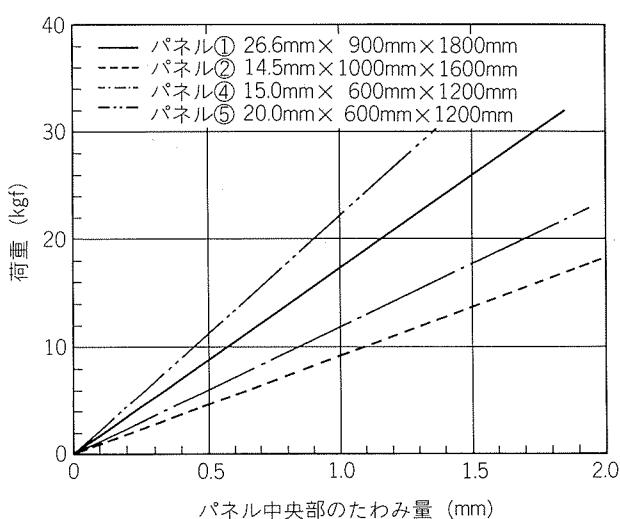


図8 曲げ剛性試験時のたわみー荷重線図

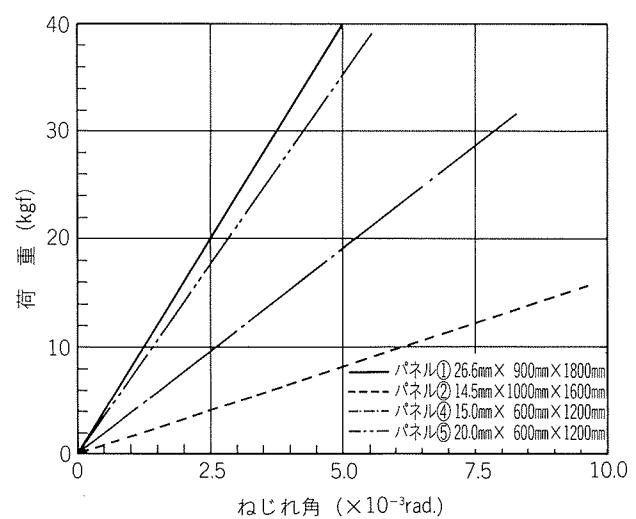


図9 ねじり剛性試験時のねじれ角ー荷重線図

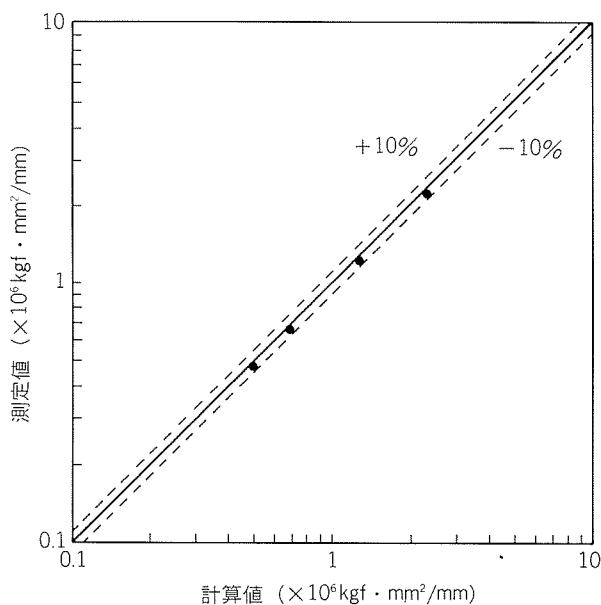


図10 パネル単位幅当りの曲げ剛性EIの計算値と測定値の比較

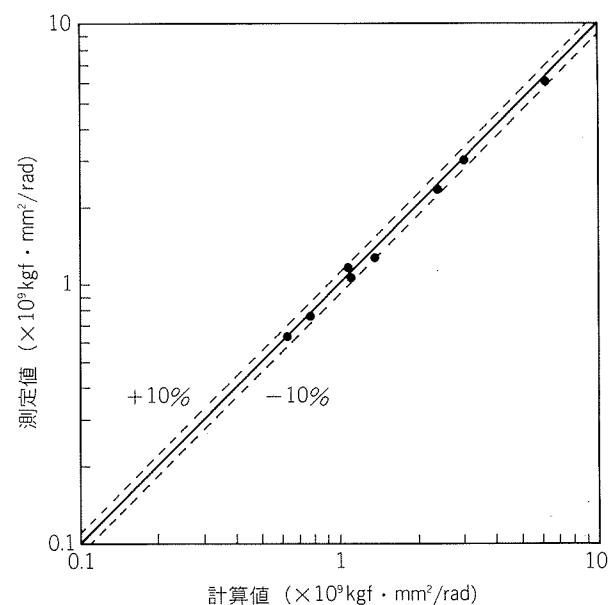


図11 ねじり剛性GJの計算値と測定値の比較

曲げ剛性

$$EI = \frac{E \cdot b(h_0^3 - h^3)}{12} \quad (8)$$

ねじり剛性

$$GJ = G \cdot 2(\ell - 2h_0)h_0^2t \quad (9)$$

ここで、

 E : 縦弾性係数, 7,000(kgf/mm²) b : パネル幅 (mm) h_0 : パネル厚さ (mm) h : ハニカムコア高さ (mm) G : 横弾性係数, 2,625 (kgf/mm²) ℓ : パネル長さ (mm) t : 面板厚さ (mm)

いずれの場合も測定値と計算値はよく一致している。

なお、参考までに、パネル①とほぼ同様の単位面積当たりの重さ、幅、長さのアルミニウム板及び鋼板（したがって、高さはパネル①：アルミニウム板：鋼板で26.6:2.7:1となる）の剛性をそれぞれ比較した。その結果を表5に示す。

パネル①は、同重量のアルミニウム板に比べ、200倍の曲げ剛性及びねじり剛性を有する。さらに、鋼板に対しては、曲げ剛性で1,000倍、ねじり剛性で1,200倍の値である。これらから、ハニカムパネルが極めて高い比剛性を有していることが確認できる。

表5 剛性比較結果

項目	パネル①	アルミニウム板	鋼板
寸法 (mm) (幅×長さ×厚さ)	900×1800×26.6	900×1800×2.7	900×1800×1.0
重さ (g/cm ²)	0.73	0.73	0.79
曲げ剛性, EI (×10 ⁹ kgf·mm ²)	1.99	0.01	0.002
ねじり剛性, GJ (×10 ⁹ kgf·mm ² /rad)	6.04	0.03	0.005

4.3 溶接性試験

ハニカムパネルの面板のティグによる突合せ溶接は、面板の肉厚が1 mmと薄板にもかかわらず、拘束治具や裏当てを用いずとも容易に溶接できた。とくに、肉厚1 mmの板の突合せ溶接の場合と比べると、著しく溶接し易い。これは、ハニカムコアがあることによって溶接進行中の変形防止が図られ、また、熱容量が大きくなり、適正溶接条件域が広くなる、などによると考える。

溶接部断面を顕微鏡観察によって調査した結果は、いずれの溶接入熱の場合とも、ハニカムコアとハニカムコア及びハニカムコアと面板のろう付部並びに溶接部には、

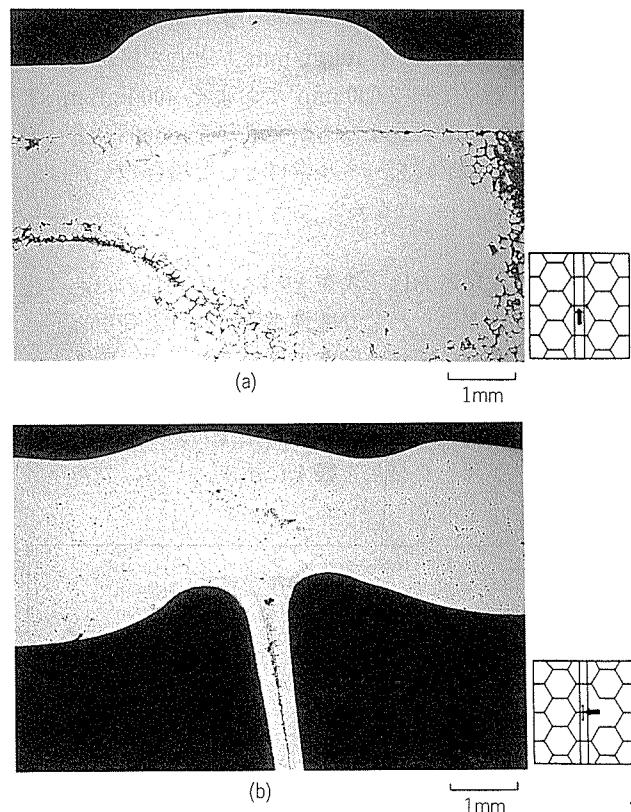


図12 ろう付ハニカムパネル溶接部の断面マクロ組織

共晶融解やミクロ割れなどの欠陥は認められなかった。溶接部断面の一例を図12に示す。ここで黒く認められるのは、ほとんどが共晶 Si 晶であり、溶接部及びろう付部とも欠陥はなく健全である。

したがって、ハニカムパネルの面板の突合せ溶接は、パネルのろう付部の接合状態に影響を与えることなく行うことができ、かつ、健全な溶接部が得られる。ろう付ハニカムパネルは通常のアルミニウム素材と同様にして溶接加工ができる。

溶接変形量測定結果を表6に示す。板厚4 mmの5083-O板における溶接変形量も併記している。

表6 溶接変形量測定結果

項目	パネル①	5083-O板
板厚 (mm)	1.0 (面板板厚)	4.0
横収縮量 (mm) GL: 40mm	0.37~0.66	0.51~1.05
縦収縮量 (mm) GL: 300mm	0.01以下	0.2~0.5
角変形量 (×10 ⁻³ rad) GL: 240mm	4.8~8.8	14.2~16.9
縦曲がり変形量 (mm) GL: 300mm	0.10~0.20	2.16~2.53

ろう付ハニカムパネルの場合、面内変形の横収縮量は0.37~0.66 mm、縦収縮量は0.01 mm以下となり、5083-O板の場合に比べ、いずれも低い。面外変形の角変形量及び縦曲がり変形量では、それぞれ $4.8 \sim 8.8 \times 10^{-3}$ rad. 及び0.1~0.2 mmとなって、5083-O板の場合に比べ、さらに低い値となった。とくに、面外変形が少ないことが特徴的であるが、これは、4.2項に示したように、ハニカムパネルが高剛性を有しているためである。

このように溶接変形が少ないため、ろう付ハニカムパネルは精度よく溶接施工ができると考える。

5. 結 言

ろう付ハニカムパネルの諸性能として、機械的強度、剛性及び溶接性について試験を行った。

得られた結果は以下のとおりである。

(1) ろう付のまま及びろう付後焼戻しを行った場合の圧縮強さ、フラットワイヤ引張強さ、せん断強さ及び曲

げ強さは、同一重さの接着ハニカムパネルに比べ、良好な結果を得た。

(2) 曲げ剛性及びねじり剛性は、サンドイッチ構造パネルの剛性の計算式による値とほぼ一致した。

(3) ハニカムパネルの面板の突合せ溶接においては、ハニカムコアや面板のろう付部及び溶接部には欠陥は認められず健全であった。加えて、溶接変形も少なかった。

したがって、ろう付ハニカムパネルは通常のアルミニウム素材と全く同様に、しかも、精度の高い溶接施工ができる。

文 献

- 1) 野口 元: 金属, 9 (1984), 26.
- 2) 竹島義雄、平田勝彦: 本誌, 27 (1986), 50.
- 3) K. Nanba, T. Baba, Y. Takeshima and H. Sano: SAE, Paper No. 870148, Detroit, Michigan (1987).
- 4) ALCAN: Strength of Aluminum, (1965), 14.

技術資料

On the Solubility of Chlorine in Chloride Melts

Katsuhisa Itoh*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

On the Solubility of Chlorine in Chloride Melts

Katsuhisa Itoh*

The data of the solubility of chlorine in chloride melts are compiled from a number of sources and the mechanisms of the chlorine dissolution in these melts are reviewed. The agreement among the data is very poor. The data relative to the melts containing aluminium chloride are scarce. The effects of chlorine solubility on the current efficiency are discussed especially for electrolysis of aluminium chloride. The need for accurate measurements of the chlorine solubilities in the relevant melts is emphasized.

1. Introduction

There have been many efforts to electrowin aluminium from chloride melts, of which Alcoa's latest one is well known^{1)~3)*1}. The electrolysis of aluminium chloride can be divided into two processes: a low-temperature process and a "high-temperature" one, *i.e.*, electrolysis at temperatures higher than the melting point of aluminium, a typical example of which is the Alcoa Smelting Process. In the latter process, current efficiency (CE) decreases with an increase in bath temperature⁵⁾ and with a decrease in current density⁶⁾ and interpolar distance^{6)~8)}.

In the conventional Hall-Héroult process for aluminium production, it is already confirmed that the loss of CE is mainly due to the back reaction (re-oxidation reaction) between two electrode products, *i.e.*, Al and CO₂^{9)~11)}. The relations between electrolysis parameters and the CE are discussed in terms of the effects of these parameters on the back reaction¹⁰⁾.

In the electrolysis of other light metal chlorides, it is generally thought that the main cause for the reduced CE is also the back reaction¹²⁾. In fact, CE loss in the conventional magnesium electrolysis is demonstrated to be due to the back reaction¹³⁾¹⁴⁾. When one wants to establish a novel process as an industrial one, it is essential to elucidate the mechanisms of the CE loss of the pertinent process. The solubility of chlorine in chloride

melts is very important for the high-temperature aluminium chloride electrolysis from this point of view.

In this review, the author compiles the solubilities of chlorine and discusses the mechanisms of the dissolution of chlorine in various chloride melts and the influence of the solubility on the CE, especially for the aluminium chloride electrolysis processes.

2. The solubility of chlorine

2.1 Examples of the measurements of chlorine solubilities in chloride melts

Data of gas solubilities were rather scarce for molten salt systems. Advancement of the applications of the molten salts in various fields of technology, however, has stimulated studies and measurements on these systems in recent years.

Dissolution of gases in molten salts has already been treated in the reviews by Blander¹⁵⁾, Okada et al.¹⁶⁾, Flengas et al.¹⁷⁾, and Buckle et al.¹⁸⁾ In their reports, Muzhzhavlev et al.¹⁹⁾ and Nakajima et al.²⁰⁾ have also compiled many data of gas solubilities in chloride melts.

The solubility of gases in melts is measured by various experimental techniques¹²⁾, such as quenching, analysis of quenched samples, thermobalance, pressure drop, volume drop, stripping, high-temperature spectroscopy, freezing point depression, chronopotentiometry, etc. In chloride melts, the methods applied are limited and the stripping method is mostly used.

In **Table 1**, chlorine solubility data and measuring techniques are summarized for alkali, alkaline

* New Metal Products Development Department

*1 For the references and patents which had appeared before the Alcoa Smelting Process was disclosed, see the review⁴⁾ by the author.

Table 1 Solubility of Cl₂ in chloride melts.

Melt (mol %)	Temperature (°C)	Solubility (10^{-7} mol Cl ₂ /ml melt · atm)	Estimated solubility at 700°C (10^{-7} mol Cl ₂ /ml melt · atm) ⁽¹⁾	Measuring technique ⁽²⁾	Year	Reference
LiCl	620	14.6	0.5	a	1926	Cited in 17)~19)
	648~872	0.35~1.88		b	1968	23)
	650~870	0.2~2		"	"	Cited in 19)
	650	1.5 ± 0.5		b	1969	Cited in 17)
NaCl	820	2.51	(0.6) ⁽³⁾	a	1926	Cited in 17~19)
	847~1,025	2.21~7.40		b	1962	21)
	830~1,040	2.5~6.0		"	1968	Cited in 19)
	840~1,031	2.31~5.30		b	"	23)
	850~900	1.3~2.2		"	1970	19)
	820~895	820°C : 4.16 ± 0.3		c	1976	12)
	818~897	4.12 ± 0.28~5.39 ± 0.23		"	"	25)
	820~950	1.89~3.70		b	1981	26)
	800	3.8	(0.8) ⁽³⁾	c	"	27)
KCl	820	10.6		a	1926	Cited in 17)19)
"	848~1,045	10.40~18.89	(7.7) ⁽³⁾	b	1962	21)
"	800~1,026	800°C : 12.2 ⁽⁴⁾		"	1964	Cited in 19)
"	823~1,026	13.30~25.50		b	1968	23)
"	810~1,040	13~26		"	"	Cited in 19)
"	800~900	10.7~14.7	b	1970	19)	
"	800~885	800°C : 15.06 ± 0.3	c	1976	12)	
"	800~885	15.06 ± 0.35~18.71 ± 0.22	"	"	25)	
RbCl	750~1,000	Calc. value : 19.5~31.0	b	1968	23)	
"	740~800	800°C : 20.81 ± 0.9		c	1976	12)
"	743~797	18.49 ± 0.89~21.36 ± 0.48		"	"	25)
CsCl	661~922	34.8~47.6	35	b	1968	23)
"	730~870	800°C : 36.55 ± 2	c	1976	12)	
"	662~865	35.96 ± 1.63~39.57 ± 2.22	"	"	25)	
LiCl-KCl (eutectic)	400	30~300	d	1958	Cited in 17)	
"	400~550	1.26~2.05		b	1969	24)
"	450~575	1.49 ± 0.02~2.32 ± 0.18		"	1974	20)
LiCl-42% KCl	480~850	1~5		c	1968	Cited in 19)
NaCl-20.7% KCl	800~950	6.00~10.63	b	1981	26)	
NaCl-28.1% KCl	780~950	3.56~6.46		"	"	"
NaCl-38.5% KCl	751~902	1.430~4.930		"	1970	19)
NaCl-43.9% KCl	750~950	5.65~10.52		"	1981	26)
NaCl-50% KCl	750~1,028	3.65~14.10		"	1962	21)
"	784	7.00		"	1966	22)
"	720~1,040	6.5~14	"	1968	Cited in 19)	
MgCl ₂	785~953	5.72~8.33	(2.0) ⁽³⁾	b	1962	21)
"	720~950	6		b	1968	Cited in 19)
"	750~900	3.4~3.7		c	1970	19)
"				c	1976	12)
CaCl ₂	800	3.1	a	1926	Cited in 17)19)	
"	"	6.4		"	Cited in 18)	
"				c	1976	12)
BaCl ₂	970~1,068	1,000°C : 2.09 ⁽⁴⁾	b	1969	Cited in 19)	
NaCl-50% MgCl ₂	569~1,022	0.48~5.82		1.5	1962	21)
"	570~980	3~6.5		b	1968	Cited in 19)
NaCl-19.6% CaCl ₂	750~950	2	b	1968	Cited in 19)	
KCl-50% MgCl ₂	565~1,047	2.18~8.70		4 ⁽⁵⁾	1962	21)
"	550~990	6~11		b	1968	Cited in 19)
KCl-20% BaCl ₂	806~980	(3.89~8.43) × 10 ⁻⁵ ⁽⁶⁾	b	1969	Cited in 19)	
KCl-50% BaCl ₂	834~1,024	1,000°C : 7.46 ⁽⁴⁾		"	"	
KCl-68% BaCl ₂	875~1,040	(1.67~4.23) × 10 ⁻⁵ ⁽⁶⁾		"	"	
KCl-80% BaCl ₂	895~992	(1.51~2.80) × 10 ⁻⁵ ⁽⁶⁾		"	"	
NaCl-6.2%KCl-84.0%MgCl ₂	750~903	3.31~3.92	b	1970	19)	
NaCl-15.0%KCl-61.2%MgCl ₂	744~905	1.060~1.69		"	"	
NaCl-23.0%KCl-40.4%MgCl ₂	715~902	0.566~3.39		"	"	
NaCl-29.9%KCl-22.5%MgCl ₂	715~904	0.595~4.18		"	"	
NaCl-34.6%KCl-10.6%MgCl ₂	730~905	1.38~3.50	b	"	"	
NaCl-35.8%KCl-7.0%MgCl ₂	740~850	0.8~3		"	"	
NaCl-37.05%KCl-3.45%MgCl ₂	752~907	1.27~3.00		"	"	
NaCl-73.5%KCl-7.7%MgCl ₂	700~940	0.3~13		"	"	
NaCl-10.8%KCl-8.5%MgCl ₂ -11.6%BaCl ₂	730~800	0.7~3.5	b	1970	19)	
NaCl-13.6%KCl-7.1%MgCl ₂ -21.4%CaCl ₂	720~940	0.2~3		"	"	

(1) Estimated tentatively by the author (rounded value).

(2) a : analysis of quenched sample, b : stripping, c : pressure drop, d : high-temperature spectroscopy.

(3) Hypothetical value below the melting point of the melt or beyond the applicable range of the derived solubility equation.

(4) Calculated by the author based on the assumption of the melt densities : $d_{\text{KCl}} = 1.510 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $d_{\text{BaCl}_2} = 3.148 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $d_{\text{KCl}-50\% \text{BaCl}_2} = 2.338 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

(5) Read from the graph of the original.

(6) mol Cl₂/mol melt.

earth and their mixed chloride melts which are the candidate solvents for the aluminium chloride electrolysis⁴⁾. Estimated solubility at 700 °C calculated tentatively by the author for the ease of comparison is also shown in **Table 1**. Values from various sources for typical melts are compared in **Figs. 1** and **2**. **Table 1**, **Figs. 1** and **2** show the serious discrepancies between the data even for the primary melts.

The data for aluminium chloride-containing melts are shown in **Table 2** which indicates remarkable increases for both high- and low-temperature AlCl₃-containing melts. The number of the references, however, is particularly limited.

In **Table 3**, thermodynamic properties and colors for the dissolution of chlorine in chloride melts are summarized. The former are known to have the close relation with the interaction between

the melts and chlorine. The latter also indicate some interaction except for CaCl₂ and MgCl₂. Reported thermodynamic quantities show large discrepancies, again.

2.2 The proposed mechanisms of chlorine dissolution in the chloride melts

2.2.1 In the melts without AlCl₃

The mechanisms of chlorine dissolution have been discussed by many investigators. Ryabukhin²¹⁾ proposed a simple "physical" dissolution mechanism in single alkali, alkaline earth, and mixed alkali-alkaline earth chloride melts, which had been proposed for the dissolution of noble gases in fluoride melts. Since Henry's law was applicable to the dissolution of chlorine in the equimolar NaCl-KCl²²⁾ and KCl²³⁾ melts, he postulated that the dissolved chlorine exists as molecules or groupings of the [Cl₃]⁻ or [Cl_n]⁻⁽ⁿ⁻²⁾ type and dissociation into atoms does not occur in the melts²²⁾. He also showed that the work of chlorine dissolution in alkali chloride melts can be calculated from the modified equation, which is derived from the relation obtained by Uhlig in 1937, between the work of dissolution and the surface tension of the melt²³⁾. According to Ryabukhin's model, the dissolved chlorine molecule occupies one position between two vacancies in the quasi-lattice of the

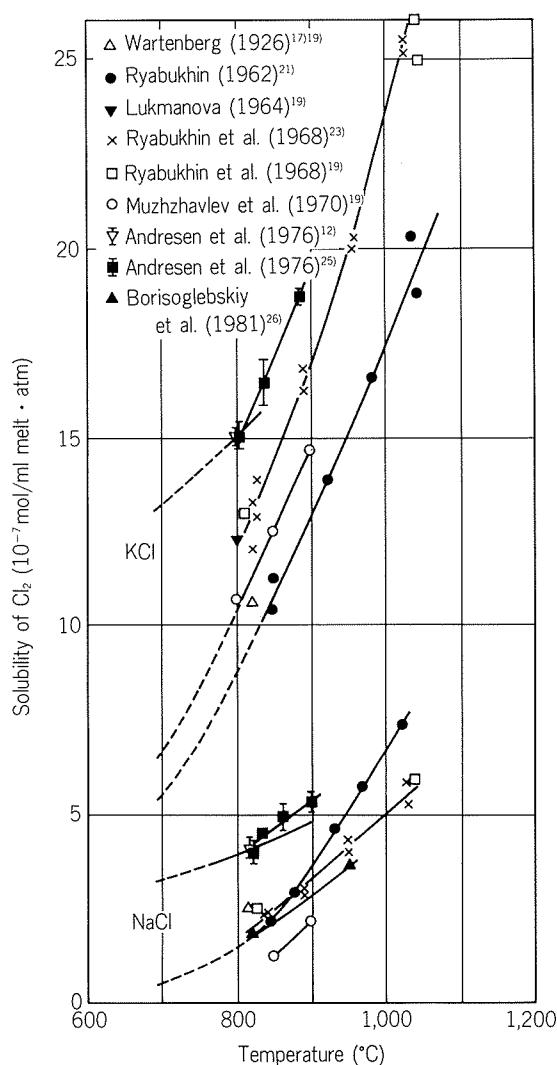


Fig.1 Comparison of the solubility of chlorine in alkali chloride melts.

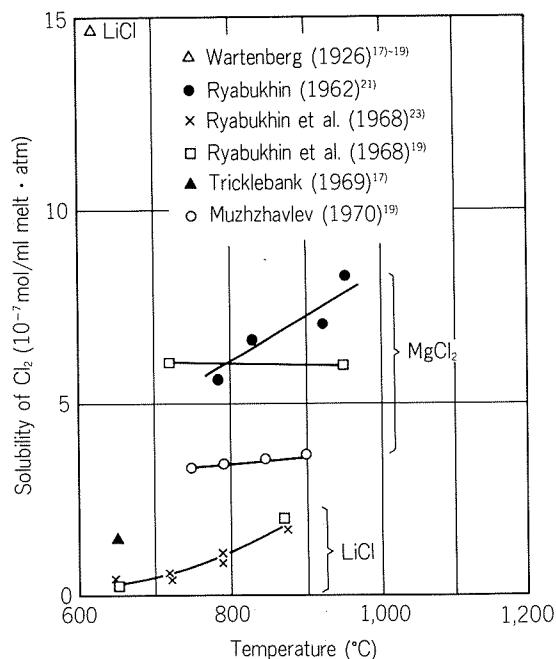


Fig.2 Comparison of the solubility of chlorine in typical chloride melts.

Table 2 Solubility of Cl₂ in AlCl₃-containing chloride melts.

Melt (mol %)	Temperature (°C)	Solubility (10 ⁻⁷ mol Cl ₂ /ml melt · atm)	Estimated solubility at 700°C (10 ⁻⁷ mol Cl ₂ /ml melt · atm) ⁽¹⁾	Measuring technique ⁽²⁾	Year	Reference	
NaCl—1.6%AlCl ₃	790~900	14.36~ 21.69	(9.5) ⁽³⁾	b	1981	26)	
NaCl—3.5%AlCl ₃	790~950	20.93~ 34.60		"	"	"	
NaCl—5.9%AlCl ₃	790~950	23.81~ 36.10	(18) ⁽³⁾	"	"	"	
NaCl—11.6%AlCl ₃	790~940	32.88~ 45.39		"	"	"	
NaCl—17.1%AlCl ₃	700~950	29.08~ 47.42		"	"	"	
NaCl—25.0%AlCl ₃	700~950	32.42~ 47.38	32	"	"	"	
NaCl—49.5%AlCl ₃	162~270 ⁽⁴⁾	93.2~ 44.1	(12) ⁽³⁾	c	"	27)	
NaCl—59.9%AlCl ₃	160~182 ⁽⁴⁾	126.9~ 105.8	(16) ⁽³⁾	"	"	"	
NaCl—20.4%KCl—1.2%AlCl ₃ ⁽⁵⁾	765~895	15.54~ 23.52					
NaCl—20.0%KCl—3.3%AlCl ₃ ⁽⁵⁾	730~920	9.23~ 17.04					
NaCl—18.9%KCl—8.7%AlCl ₃ ⁽⁵⁾	730~920	23.95~ 36.48	(22) ⁽³⁾	"	"	"	
NaCl—18.1%KCl—12.4%AlCl ₃ ⁽⁵⁾	730~925	27.42~ 40.78		"	"	"	
NaCl—17.1%KCl—17.2%AlCl ₃ ⁽⁵⁾	790~925	31.25~ 44.69		"	"	"	
NaCl—17.0%KCl—17.8%AlCl ₃ ⁽⁵⁾	790~920	36.27~ 45.03		"	"	"	
NaCl—15.8%KCl—23.6%AlCl ₃ ⁽⁵⁾	720~900	37.55~ 48.12		"	"	"	
NaCl—27.7%KCl—1.4%AlCl ₃ ⁽⁶⁾	700~920	18.65~ 22.07		19	b	1981	26)
NaCl—26.4%KCl—6.1%AlCl ₃ ⁽⁶⁾	700~920	22.90~ 29.89			"	"	"
NaCl—25.6%KCl—8.7%AlCl ₃ ⁽⁶⁾	700~920	25.33~ 32.17	25	"	"	"	"
NaCl—25.2%KCl—10.4%AlCl ₃ ⁽⁶⁾	710~900	28.43~ 34.26		"	"	"	"
NaCl—24.2%KCl—13.7%AlCl ₃ ⁽⁶⁾	750~924	34.29~ 39.31		"	"	"	"
NaCl—23.1%KCl—17.6%AlCl ₃ ⁽⁶⁾	745~920	36.87~ 41.40		"	"	"	"
NaCl—21.4%KCl—23.7%AlCl ₃ ⁽⁶⁾	715~905	42.98~ 47.34		"	"	"	"
NaCl—43.5%KCl—0.9%AlCl ₃ ⁽⁷⁾	740~960	16.65~ 25.19			b	1981	26)
NaCl—41.3%KCl—5.9%AlCl ₃ ⁽⁷⁾	705~890	37.77~ 46.01			"	"	"
NaCl—40.2%KCl—8.3%AlCl ₃ ⁽⁷⁾	700~920	45.67~ 50.27	46	"	"	"	"
NaCl—37.0%KCl—15.6%AlCl ₃ ⁽⁷⁾	705~900	52.76~ 54.37		"	"	"	"
NaCl—34.1%KCl—22.2%AlCl ₃ ⁽⁷⁾	740~900	59.79~ 58.83		"	"	"	"

(1) Estimated tentatively by the author (rounded value).

(2) b : stripping, c : pressure drop.

(3) Hypothetical value below the melting point of the melt or beyond the applicable range of the derived solubility equation.

(4) Read from the graph of the original.

(5) mol NaCl/mol KCl=3.84/1, mass NaCl/mass KCl=3/1.

(6) mol NaCl/mol KCl=2.56/1, mass NaCl/mass KCl=2/1.

(7) mol NaCl/mol KCl=1.28/1, mass NaCl/mass KCl=1/1.

molten salt²³⁾. He also showed that the contribution of solvation in the dissolution of chlorine is small for alkali metal chloride melts²³⁾. On the other hand, in KCl—MgCl₂ or NaCl—MgCl₂ equimolar molten salts, since he observed the departure from additivity of the heat of dissolution of chlorine, departure which is not observed in the equimolar NaCl—KCl melt, he suggested the effects of compounds formation on the chlorine solubility for these melts²¹⁾.

Buckle et al. pointed out the tendency that the dissolution of chlorine changes from endothermic to exothermic, when the MgCl₂ concentration exceeds roughly 50 mol% in KCl—MgCl₂ system¹⁸⁾. Kowalski et al. observed the same change in KCl—PbCl₂ system^{28)*2}. They indicated the change of the dissolution mechanisms at nearly equimolar composition and proposed the combined physical and chemical (complex formation¹⁷⁾) mechanism. By the experiments using Cl³⁶ tracer in KCl, they

also showed that some type of polychloride complex is formed in the molten salt and these complex species are constantly exchanging chlorine with the molten salt and dissolved gas²⁸⁾.

On the basis of measurements of the chlorine solubilities in molten LiCl—KCl eutectic, PbCl₂, and AgCl, Van Norman et al.²⁴⁾ obtained the diffusion coefficients of dissolved chlorine by chronopotentiometry. Since their results agree with those of Ryabukhin, and the values are greater by one order of magnitude than those normally found for ions in molten salts, they explained the dissolution by the formation of trichloride ions, Cl₃⁻, and lead to the possibility of a Grothus type-chain conduction wherein a Cl₃⁻ ion transfers a Cl₂ molecule to an adjoining Cl⁻ ion which then becomes the Cl₃⁻ ion and the process repeating itself. Nakajima et al.²⁰⁾ measured the solubilities of chlorine in LiCl—KCl eutectic and LiCl—KCl molten salt systems. They showed that the chlorine dissolves endothermically and gives the intermediate solubility values between noble gases and hydrogen chloride. They also showed that the chlorine solubility cannot be explained by the

*2 This molten salt system cannot be used for the electrolysis of aluminium chloride because of the low decomposition potential of PbCl₂.

Table 3 Thermodynamic properties and colors for the dissolution of Cl₂ in chloride melts.

Melt (mol%)	Temperature (°C)	Enthalpy of dissolution ⁽¹⁾ (kcal/mol) (kJ/mol)	Entropy of dissolution ⁽¹⁾⁽²⁾ (cal/mol·K) J/mol·K	Color	Year	Reference
NaCl	820~895	8.7±0.9 (36.4±4)	(-12.7) -53.2 (-18.3) -76.7 (-21.2) -88.8 (6.62) 27.72	Orange	1976	12)
	850	(19.8±1) 82.7±4			"	25)
	"	(13.4±0.7) 55.9±3			"	"
	"	(8.7±1.1) 36.5±4.7			"	"
	820~950	(16.21) 67.38			1981	26)
KCl	800~885	6.3±0.5 (26.4±2)	(-21.4) -89.4 (-18.5) -77.4 (-20.8) -87.0	Red-orange	1976	12)
	850	(6.3±1.7) 26.4±7			"	25)
	"	(9.3±0.5) 38.8±2			"	"
	"	(6.3±0.5) 26.3±2.2			"	"
RbCl	740~800	5.3±0.5 (22.2±2)	(-20.6) -86.3	Deep red	1976	12)
	"	(5.7±0.8) 23.7±3.5			"	25)
CsCl	730~870	3.1±0.4 (13.0±1.7)	(-22.3) -93.5	Dark brown	1976	12)
	"	11.9±1			"	25)
LiCl-KCl (eutectic)	400~550	3.7 (15.5)			1969	24)
	450~575	4.3 (18.0)			1974	20)
NaCl-20.7%KCl	800~950	(14.40) 50.25	(5.56) 23.25 (3.74) 15.65 (3.65) 15.28		1981	26)
	780~950	(11.23) 46.99			"	"
	750~950	(9.97) 41.72			"	"
	"	13.8 (57.7)			1962	21)
MgCl ₂			(-24.0) -100.5	Yellow green	1976	12)
	850	(4.8±1.2) 19.9±5			"	25)
CaCl ₂				Yellow green	1976	12)
NaCl-5.9%AlCl ₃	790~900	(8.98) 37.59	(5.33) 22.32 (4.08) 17.07 (3.24) 13.56		1981	26)
	790~950	(4.18) 23.40			"	"
	700~950	(5.75) 24.06			"	"
	ca.200	(-3.25) -13.6			"	27)
NaCl-20.4%KCl-3.3%AlCl ₃ ⁽³⁾	730~920	(9.87) 41.30	(6.10) 25.51 (3.84) 16.07 (3.02) 12.63		1981	26)
	790~925	(6.56) 27.43			"	"
	720~900	(5.33) 22.30			"	"
NaCl-26.4%KCl-6.1%AlCl ₃ ⁽⁴⁾	700~920	(4.93) 20.63	(3.03) 12.66 (2.23) 9.34 (1.89) 7.91		1981	26)
	745~920	(3.78) 15.83			"	"
	715~905	(3.32) 13.88			"	"
NaCl-41.3%KCl-5.9%AlCl ₃ ⁽⁵⁾	705~890	(4.59) 19.20	(2.31) 9.68 (0.82) 3.43 (0.52) 2.17		1981	26)
	705~890	(2.47) 10.33			"	"
	740~900	(1.93) 8.06			"	"

(1) Values with parentheses are converted by the author.

(2) For the definition, see the original reference.

(3) mol NaCl/mol KCl=3.84/1, mass NaCl/mass KCl=3/1.

(4) mol NaCl/mol KCl=2.56/1, mass NaCl/mass KCl=1/1.

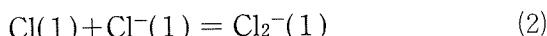
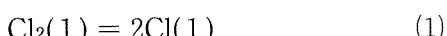
(5) mol NaCl/mol KCl=1.28/1, mass NaCl/mass KCl=1/1.

Cl₃⁻ ion formation proposed by Van Norman et al. described above. Since the apparent diffusion coefficient by Nakajima et al. of the chlorine at 400°C was 7.5×10^{-4} cm²/s, i.e., greater by an order of magnitude than that of Van Norman et al.²⁴⁾, they considered that the transfer rate was increased by the

effect of heat convection in their case compared with the sole diffusion in the case of Van Norman et al. and that the increase might be the main factor of the CE loss in the electrolysis of LiCl-KCl system. According to Buckle et al.¹⁸⁾, the diffusion coefficients of the dissolved chlorine obtained by

Ryabukhin and Van Norman et al. by chronopotentiometry were 10-100 times larger than typical ionic coefficients ($D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). On Ryabukhin's experiments, the hidden influence of thermal convection¹⁸⁾ and inadequacy in the choice of the electrode material²⁴⁾ were suspected.

As for the dissolved species of chlorine, from the absorption measurements, Gidson et al.¹⁸⁾ proposed another hypothesis that dissolved chlorine exists as the dichloride ion, Cl_2^- :



Andresen et al.¹²⁾ and Haupin et al.²⁹⁾ tried direct measurements of the absorption spectra of the saturated chlorine in alkali metal chloride and $\text{NaCl}-\text{KCl}$ equiweight melts, respectively. They both observed the absorption, which is supposed to be attributed to dissolved chlorine species, starting at 475 nm and extending to *ca.* 395 nm. Based on the measurements, Andresen et al.¹²⁾ suggested that the Cl_2^- complex ion could exist in chlorine-saturated single chloride melts.

2.2.2 In the melts with AlCl_3

Carpio et al. studied dissolution of chlorine in nearly equimolar $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ melts at low temperatures²⁷⁾. From the validity of Henry's law, they indicate Cl_2 as the dissolved species. The most remarkable feature of the dissolved Cl_2 in these melts is the decreased solubility with an increase of temperature, *i.e.*, negative enthalpy of dissolution. They considered this in terms of the following three contributions:

- 1) Successive formation of AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, etc. will tend to make the melt structure looser and progressively less energy will be needed for creating a void for Cl_2 .
- 2) The increased bulk and covalent character of the anions are expected to increase the polarization energy between Na^+ and Cl_2 .
- 3) Van der Waals interaction forces between Cl_2 and the anions may increase as the melt becomes more covalent.

They also showed that a formation of small amount of Cl_3^- on the basic (NaCl -rich) side may cause the increase in molar absorptivity.

Borisoglebskiy et al.²⁶⁾ showed that the increase in the solubility of chlorine with increasing con-

centration of AlCl_3 is related to the expansion of the melt due to the increase in the fraction of covalent bonds and the variation of the structure of the melt, *i.e.*, the facilitation of the formation of "cavities" and the penetration of chlorine into them. They also showed that the chemical mechanism of the dissolution related to the establishment of an equilibrium of the type, $\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_3^-$, evidently cannot explain the character of the variation. The addition of aluminium chloride as an electrondeficient compound leads to a consolidation of the Cl_2^- , which is formed in the melt according to Borisoglebskiy et al.²⁶⁾, with the formation of a nonstoichiometric compound of the $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{Cl}_2$ type, which leads to an increase in solubility and a decrease in the thermodynamic properties of the dissolution. The dissolution mechanism is therefore a specific physical-chemical one in their case.

2.3 The relationship between chlorine solubility and molten salt composition

Based on the previous data, Flengas et al.¹⁷⁾ and Buckle et al.¹⁸⁾ pointed out that the solubility of chlorine in alkali chlorides increases with increasing size of the alkali metal cation and is generally higher than that in alkaline earth chlorides. They also pointed out that the large discrepancy in the solubility data of chlorine in LiCl or LiCl -containing melts and the presence of erroneous large values are possibly due to the difficulty of the preparation of anhydrous LiCl . Flengas et al. also indicated that one of the components present promotes solubility more than others in binary chloride melts¹⁷⁾. According to Buckle et al.¹⁸⁾, the solubility of chlorine increases in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ melts when K is progressively substituted for Li in LiCl , corresponding to the alkali cation size effect, but the data are inconclusive for the $\text{NaCl}-\text{KCl}$ system.

Muzhzhavlev et al. determined the solubility of chlorine in molten magnesium chloride electrolyte melts¹⁹⁾. They noted the decreasing tendencies in solubility at various temperatures when the concentration of MgCl_2 in the electrolyte increases with a minimum solubility for about 40–60 mol % MgCl_2 and with a further increase over that range. This minimum corresponds to the composition with the highest degree of order for the melt¹⁹⁾.

Table 4 Solubility of primary products in electrolytes.

	Primary product at anode, G	Solubility of G (10^{-7} mol/ml)	Primary product at cathode, M	Solubility of M (10^{-7} mol/ml)	$\frac{G \text{ (diss)}}{M \text{ (diss)}}$ ratio	Reference
Electrolysis of AlCl_3	Cl_2	$10 \sim 4 \cdot 10$	Al	$10^{(1)}$	$1 \sim 4$	26) 33)
Electrolysis of MgCl_2	Cl_2	8	Mg	$5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-2}$	30)
Hall-Héroult process	CO_2	$2 \cdot 10$	Al	10^3	$2 \cdot 10^{-2}$	32)

(1) Calculated by the author from the literature value³³⁾, based on the assumption of the melt density : $d = 1.501 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

3. Chlorine solubility and the back reaction

Aarebrot et al.³⁰⁾³¹⁾ and Lillebuen et al.³²⁾ discussed the rate of back reaction in the magnesium and conventional aluminium electrolysis in terms of mass transfer theory, respectively.

Up to now, however, no attempt has been made to evaluate the influence of chlorine solubility on the back reaction for the electrolysis of aluminium chloride. Lack of values for basic physico-chemical properties makes the consideration very difficult on the aluminium chloride electrolysis. In Table 4, the solubilities of the primary products at both electrodes are tentatively summarized for the three relevant electrolysis processes, *i.e.*, the electrolysis of AlCl_3 , electrolysis of MgCl_2 and Hall-Héroult process. Compared with the other two processes, the importance of the solubility of the chlorine (anode primary product) is evident for the electrolysis of AlCl_3 . The probable concentration profiles for dissolved chlorine and aluminium in the interelectrode gap of an aluminium chloride electrolysis cell is tentatively shown in Fig. 3 after the model of Lillebuen et al.³²⁾.

According to the model and the theory³²⁾, if it is postulated that they are well applicable to the aluminium chloride electrolysis, CE will be directly correlated to the chlorine solubility in the melts following the next type of the relation :

$$\eta = (-k \cdot C_{\text{Cl}}^*) \times 100 (\%)$$

where, η : CE (%) k : constant depending other electrolysis parameters, C_{Cl}^* : chlorine solubility

Precise and comprehensive measurements of metal (aluminium) and gas (chlorine) solubilities, the corresponding diffusion coefficients and other chemical engineering data on the melts are needed to treat the CE mechanisms in detail.

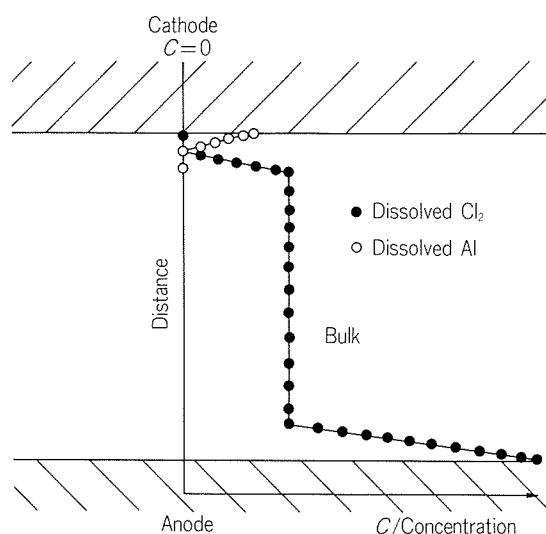


Fig.3 Schematic concentration profiles for dissolved chlorine and dissolved aluminium in the electrolyte of an aluminium chloride electrolytic cell.

4. Conclusions

Solubility data of chlorine in chloride melts relevant to the high-temperature aluminium chloride electrolysis are compiled from the references.

Although the data show the apparent increase of the chlorine solubility in AlCl_3 -containing chloride melts even at high temperatures, the source of the data is limited. Many dissolution mechanisms are reported, but the physical-chemical combined mechanisms seem to predominate. Precise data including the chloride solubility are still needed to discuss the CE loss mechanisms for the high-temperature aluminium chloride electrolysis.

References

- 1) J. M. Skeaff : Trans. Inst. Min. Met., C89 (1980), C71.
- 2) A. S. Russell : Met. Trans., 12B (1981), 203.
- 3) C. N. Cochran : *Production of Aluminium and Alumina*, A. R. Burkin (Ed.), John Wiley & Sons, Chichester (1987), 221.
- 4) K. Itoh : Sumitomo Light Metal Technical Report, 14 (1973), 230 (in Japanese).
- 5) E. G. Ramachandran : Indian Min. J., Special Issue (1957), 159.
- 6) H. Ichikawa, T. Iuchi and T. Ishikawa : *Light Metals 1979*, 1, AIME (1979), 363.
- 7) E. L. Singleton, D. E. Kirby and T. A. Sullivan : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 7212 (1968).
- 8) D. E. Kirby, E. L. Singleton and T. A. Sullivan : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 7353 (1970).
- 9) K. Itoh and E. Nakamura : Sumitomo Light Metal Technical Report, 17 (1976), 61 (in Japanese).
- 10) K. Grøtheim, C. Krohn, M. Malinovský, K. Matiašovský and J. Thonstad : *Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, 2nd Ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf (1982), 319.
- 11) W. E. Haupin : *Production of Aluminium and Alumina*, A. R. Burkin (Ed.), John Wiley & Sons, Chichester (1987), 134.
- 12) R. E. Andresen, T. Østvold and H. A. Øye : Extended Abstracts of Subcommittee Corr. Electroth. Metal. Ind. Electrol. Div., Electrochemical Society, Spring Meeting, Washington, D. C., May 2-7, 1976 (1976), 938.
- 13) R. D. Holliday and P. McIntosh : J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 858.
- 14) O. A. Lebedev, O. N. Dronyaeva, K. D. Muzhzhavlev and G. V. Fedotova : Sov. J. Non-Ferrous Met., 16-2 (1975), 42.
- 15) M. Blander : *Molten Salt Chemistry*, M. Blander (Ed.), Interscience Publishers, New York (1964), 230.
- 16) M. Okada and K. Kawamura : Kagaku to Kōgyo (Chemistry and Industry), 22 (1969), 1245 (in Japanese).
- 17) S. N. Flengas and A. Block-Bolten : *Advances in Molten Salt Chemistry*, 2, J. Braunstein, G. Mamantov and G. P. Smith (Eds.), Plenum Press, New York (1973), 27.
- 18) E. R. Buckle and R. R. Finbow : Int. Met. Rev., 21 (1976), 197.
- 19) K. D. Muzhzhavlev, O. A. Lebedev, A. N. Tatakin and O. N. Dronyaeva : Sov. J. Non-Ferrous Met., 11-10 (1970), 49.
- 20) T. Nakajima, H. Imoto, K. Nakanishi and N. Watanabe : Denki Kagaku (Electrochemistry), 42 (1974), 85. (in Japanese).
- 21) Yu. M. Ryabukhin : Russ. J. Inorg. Chem., 7 (1962), 565.
- 22) Yu. M. Ryabukhin : Russ. J. Inorg. Chem., 11 (1966), 1296.
- 23) Yu. M. Ryabukhin and N. G. Bukun : Russ. J. Inorg. Chem., 13 (1968), 597.
- 24) J. D. Van Norman and R. J. Tivers : *Molten Salts*, G. Mamantov (Ed.), M. Dekker, New York (1969), 509.
- 25) R. E. Andresen, T. Østvold and H. A. Øye : *Molten Salts*, Proc. the Intern. Sympo. on Molten Salts, J. P. Penner, J. Braunstein, K. Nobe, D. R. Morris and N. E. Richards (Eds.), The Electrochemical Society, Princeton, NJ (1976), 111.
- 26) Yu. V. Borisoglebskiy, Buy Van Khnyng and M. M. Vetyukov : WAA Trans. from Tsvet. Met., No. 7 (1981), 48.
- 27) R. A. Carpio, L. A. King, A. P. Ratvik, T. Østvold and H. A. Øye : *Light Metals 1981*, AIME (1981), 325.
- 28) M. Kowalski and G. W. Harrington : Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3 (1967), 121.
- 29) W. E. Haupin, R. S. Danchik and J. W. Luffy : *Light Metals 1976*, 1, AIME (1976), 159.
- 30) E. Aarebrot, R. E. Andresen, T. Østvold and H. A. Øye : *Light Metals 1977*, 1, AIME (1977), 491.
- 31) E. Aarebrot, R. E. Andresen, T. Østvold and H. A. Østvold and H. A. Øye : Metall., 32 (1978), 41.
- 32) B. Lillebuen and S. A. Ytterdahl : Electrochim. Acta, 25 (1980), 131.
- 33) H. Okuyama and T. Ishikawa : Extended Abstracts of the 11th Meeting on Molten Salts Chemistry, Electrochemical Society of Japan (1977), 57 (in Japanese).