

論 文

電磁力および表面張力を考慮した溶湯金属形状の
数値解析*

河瀬順洋** 村井由宏**
林典史***

Numerical Analysis for Molten Metal Shape Taking into
Account Electromagnetic Force and Surface Tension

Yoshihiro Kawase, Yoshihiro Murai and Norifumi Hayashi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

電磁力および表面張力を考慮した溶湯金属形状の 数値解析*

河瀬順洋** 村井由宏**
林典史***

Numerical Analysis for Molten Metal Shape Taking into Account Electromagnetic Force and Surface Tension

Yoshihiro Kawase, Yoshihiro Murai and Norifumi Hayashi

A new method of determining the shape of molten metal in electromagnetic continuous casting and levitation melting system by using the finite element method has been developed. This method has the advantage that the shape of molten metal which is produced by electromagnetic force and surface tension can be directly obtained. In this paper, the outline of the new technique is explained, and then the usefulness of the technique is shown by applying it to molten metal shape in electromagnetic continuous casting system. The validity of this new method is confirmed by experiments.

1. 緒言

電磁気冶金プロセス¹⁾の中でも、電磁力をを利用して溶融金属を拘束し、鋳型を用いず無接触铸造する電磁铸造²⁾や高純金属を得るために溶湯を浮遊させたまま溶解させる浮遊溶解³⁾等では、溶湯の形状制御が特に重要である。電磁場内の溶融金属の形状に関しては、1960年にK. H. Brokmeier⁴⁾が高周波誘導炉内溶湯の盛り上がり高さの計算を行っているが、このとき、溶湯の全体形状は求められていない。最近になり、小林ら⁵⁾、長棟ら⁶⁾が、積分方程式を用いて磁界解析し、表面張力を考慮した溶湯の全体形状を計算しているが、溶湯を完全導体としたり、電流密度が表皮効果により十分表面に集中しているなど仮定しており、複雑な構造をもつ装置への適用が困難である。また、坂根とEvansは差分法を用いて磁界計算⁷⁾⁸⁾し、溶湯形状を求めており、表面張力を無視したり、溶湯体積が計算後変化するなど、形状制御には不十分な結果となっている。

そこで、電磁力の計算には、複雑な磁気回路でも解析

可能な有限要素法を用い、これに表面張力を加えて形状の変化を数値解析する手法を開発した。本報では、その手法を用いて、まず表面張力の影響の小さい高周波誘導炉内におけるアルミニウム溶湯の形状解析を行い、盛り上がり形状を定量的に求めた⁹⁾。次に、電磁力のない表面張力のみによる形状解析を行い、水銀の盛り上がり形状を求めた。最後に、電磁力及び表面張力の両者を考慮した本手法を、電磁铸造装置内の溶湯の形状解析に応用した¹⁰⁾。いずれも実測値と比較することにより、本手法の妥当性が確認された。

2. 解析方法

2.1 電磁圧と溶湯静圧の平衡

Fig. 1に、主に電磁力で形状が変化し、表面張力の影響が小さい解析モデルである高周波誘導炉を示す。図中、溶湯形状の実線がコイルに電流が流れていない場合で、破線がコイルに電流が流れ電磁力により溶湯が盛り上がった場合である。磁界解析には式(1)を基礎方程式とする軸対称円筒座標系の有限要素法¹¹⁾を用いた。

$$\frac{\partial}{\partial r} \left\{ \nu \cdot \frac{\partial(rA_\theta)}{\partial r} \right\} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \nu \cdot \frac{\partial(rA_\theta)}{\partial z} \right\} + J_0 - J\omega\sigma A_\theta = 0 \quad (1)$$

ここで、 A_θ ：ベクトルポテンシャル \mathbf{A} の θ 方向成分

* 電子情報通信学会論文誌D-II, J72-D-II, (1989), 271に主要部を掲載済み

** 岐阜大学工学部電子情報工学科、工学博士

*** 技術研究所EMC開発室

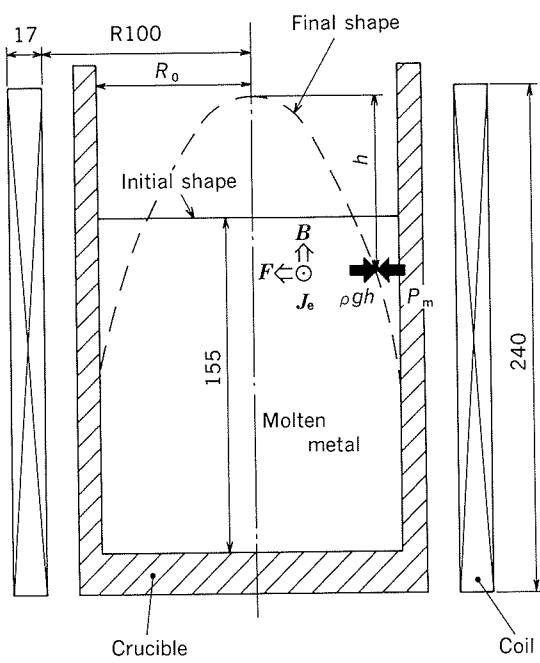


Fig. 1 Analyzed model of high frequency induction heater.

J_0 : 強制電流密度 \mathbf{J}_0 の θ 方向成分

σ : 導電率

ν : 磁気抵抗率

なお、時間微分項は複素数近似法¹¹⁾を用いて $j\omega$ で置き換えた。磁束密度 \mathbf{B} の r, z 方向成分 B_r, B_z はベクトルポテンシャル A_θ を用いて式(2)で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} B_r &= -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(rA_\theta)}{\partial z} \\ B_z &= \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(rA_\theta)}{\partial r} \end{aligned} \right\} (2)$$

次に、電磁力及び形状の解析方法について述べる。
Fig. 1 に示すように、溶湯内では渦電流密度 \mathbf{J}_e と磁束密度 \mathbf{B} により電磁力 \mathbf{F} が生じる。表面張力の小さい Fig. 1 のモデルでは、同じ溶湯高さの電磁力 \mathbf{F} の積分による溶湯表面の電磁圧 P_m と溶湯の静圧 ρgh (ρ : 溶湯密度, g : 重力加速度, h : 溶湯上端からの距離) とが平衡した状態となっている。

電磁力 \mathbf{F} は、磁束密度 \mathbf{B} と溶湯内の渦電流密度 \mathbf{J}_e より式(3)で求められる。

$$\mathbf{F} = \mathbf{J}_e \times \mathbf{B} \quad (3)$$

よって、軸対称円筒座標系の場合の電磁力 \mathbf{F} の r, z 方向成分 F_r, F_z は式(4)となる。

$$\left. \begin{aligned} F_r &= J_e B_z \\ F_z &= -J_e B_r \end{aligned} \right\} (4)$$

ここで、 J_e は \mathbf{J}_e の θ 方向成分、 B_r, B_z はそれぞれ \mathbf{B} の r, z 方向成分である。

渦電流密度 J_e 及び磁束密度 B_r, B_z は時間的に正弦波状に変化しているので、 B_z の強制電流に対する位相を α 、 J_e の強制電流に対する位相を β とすると、式(4)の F_r は式(5)となる。

$$\begin{aligned} F_r &= J_e B_z \\ &= J_{e0} \cos(\omega t + \beta) B_{z0} \cos(\omega t + \alpha) \\ &= (B_{z0} \cos \alpha J_{e0} \cos \beta + B_{z0} \sin \alpha J_{e0} \sin \beta) / 2 \\ &\quad + B_{z0} J_{e0} \cos(2\omega t + (\alpha + \beta)) / 2 \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 B_{z0} : 磁束密度 B_z の最大値

J_{e0} : 渦電流密度 J_e の最大値

ω : 角周波数

式(5)中の時間依存のない右辺第一項が、半径方向の電磁力の直流分 $F_{r_{DC}}$ で、式(6)で表わされる。

$$F_{r_{DC}} = (B_{z0} \cos \alpha J_{e0} \cos \beta + B_{z0} \sin \alpha J_{e0} \sin \beta) / 2 \quad (6)$$

同様に軸方向の電磁力 F_z の直流分 $F_{z_{DC}}$ は式(7)となる。

$$F_{z_{DC}} = -(B_{r0} \cos \alpha J_{e0} \cos \beta + B_{r0} \sin \alpha J_{e0} \sin \beta) / 2 \quad (7)$$

周波数が高い場合、溶湯形状は電磁力の時間的変化に追従できず、電磁力の直流分で決まると考えられる。したがって、以下では直流分についてのみ検討する。なお、反作用磁界がない場合、磁束密度は強制電流と同相となるから $\alpha = 0^\circ$ 、渦電流密度は強制電流に対して 90° 位相が遅れるから $\beta = 90^\circ$ となり、式(6)、(7)の $F_{r_{DC}}, F_{z_{DC}}$ は零になることがわかる。すなわち、反作用磁界がない場合には電磁力の直流分はないので、反作用磁界を無視した簡便な方法で電磁力の分布を知ることはできない。

電磁力 F から電磁圧 P_m は次のようにして求める。すなわち、Fig. 2 に示す解析モデルでは、 $z = z_0 \sim z_1$ における総電磁力 F_T は式(8)となる。

$$\begin{aligned} F_T &= \int_{z=z_0}^{z=z_1} \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \int_{r=r_0}^{r=R_0} F dr d\theta dz \\ &= \sum_{e=1}^n F^{(e)} \Delta^{(e)} 2\pi r_c^{(e)} \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 $n: z = z_0 \sim z_1$ の範囲にあるすべての要素数

$F^{(e)}$: 要素 e の電磁力の直流分 ($\equiv F_r$)

$\Delta^{(e)}$: 要素 e の面積

$r_c^{(e)}$: 要素 e の重心の r 座標

また、 $z = z_0 \sim z_1$ における溶湯の表面積 S は式(9)となる。

$$\begin{aligned} S &= \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \int_{z=z_0}^{z=z_1} R_0 dz d\theta \\ &= 2\pi R_0(z_1 - z_0) \end{aligned} \quad (9)$$

よって、Fig. 2 の電磁圧 P_m は式(8)、(9)より式(10)となる。

$$\begin{aligned} P_m &= F_T / S \\ &= \left\{ \sum_{e=1}^n F^{(e)} \Delta^{(e)} 2\pi r_c^{(e)} \right\} / 2\pi R_0(z_1 - z_0) \end{aligned} \quad (10)$$

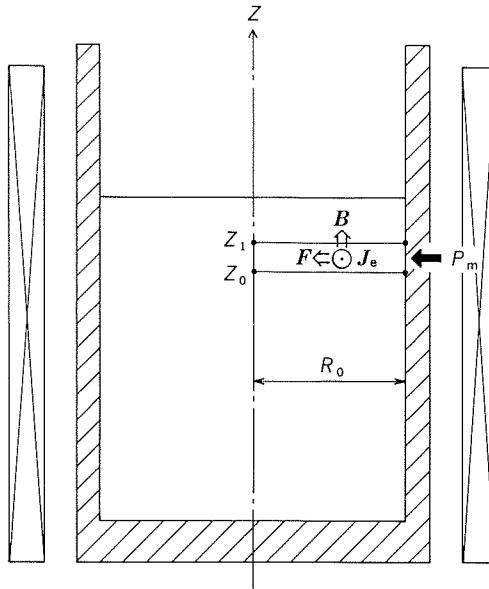
Fig. 2 Electromagnetic force F and pressure P_m .

Fig. 2 に示すような反作用磁界が考慮できる解析モデルを用いて、円柱の外径 R_0 と電磁圧 P_m との関係を検討した。周波数を 10, 100, 1,000, 及び 3,000Hz, 溶湯の密度 ρ を $2,340 \text{ kg/m}^3$ とした場合の R_0 と P_m の関係を **Fig. 3** に示す。なお、縦軸は $R_0=73 \text{ mm}$ の電磁圧 P_{m73} を 1 として $R_0=24.3$ 並びに 48.6 mm の場合を正規化した値を示した。

Fig. 3 からわかるように周波数、すなわち、渦電流の反作用磁界の大きさにより電磁圧 P_m は外径 R_0 の $1 \sim 4$ 乗程度に比例することがわかる。よって表面の電磁圧 P_m は溶湯の外径 R_0 を用いて近似的に式(11)で表わすことができる。

$$P_m = K_1 R_0^n \quad (11)$$

ここで、 K_1 ：比例定数

$$n : 1 \sim 4$$

また、静圧 ρgh と外径 R_0 との関係は、溶湯体積が一定であるので式(12)で表わされる。

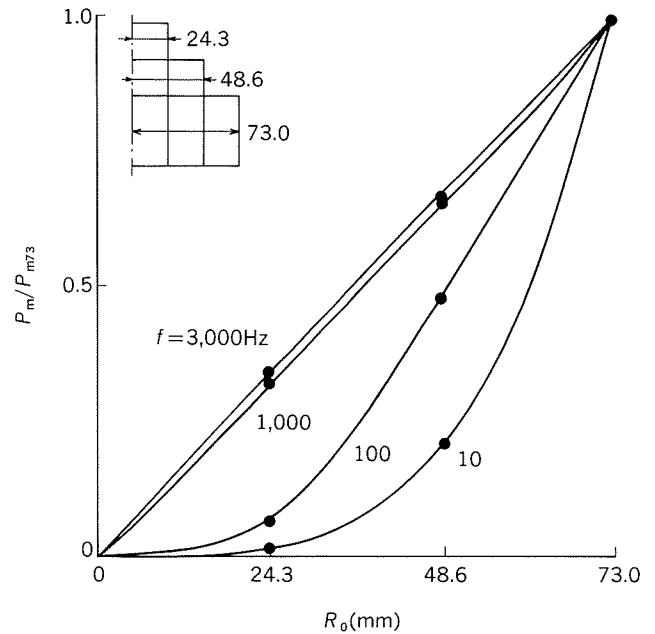
$$\rho gh = K_2 / R_0^2 \quad (12)$$

ここで、 K_2 ：比例定数

まず、電磁圧と静圧が平衡していないときの式(11)の電磁圧 P_m を $P_{m_{OLD}}$ 、外径 R_0 を R_{OLD} 、式(12)の溶湯上端からの距離 h を h_{OLD} とする。次に、電磁力により外径 R_{OLD} が R' に、溶湯上端からの距離 h_{OLD} が h' に変化した後の電磁圧を P'_m 、静圧を $\rho gh'$ とすれば、 P'_m 、 $\rho gh'$ は、それぞれ式(11)、(12)より K_1 、 K_2 を消去でき、式(13)、(14)となる。

$$P'_m = P_{m_{OLD}} (R'/R_{OLD})^n \quad (13)$$

$$\rho gh' = \rho g h_{OLD} (R_{OLD}/R')^2 \quad (14)$$

Fig. 3 Effects of outside radius R_0 on electromagnetic pressure P_m .

P'_m と $\rho gh'$ が平衡すると仮定すれば式(13)、(14)より式(15)が得られる。

$$P_{m_{OLD}} (R'/R_{OLD})^n = \rho g h_{OLD} (R_{OLD}/R')^2 \quad (15)$$

したがって、溶湯が電磁力を受けて変化し、平衡した後の外径 R' は、平衡する前の電磁圧 $P_{m_{OLD}}$ 、外径 R_{OLD} 、高さ h_{OLD} を用いて式(16)のように表わされる。

$$R' = (\sqrt[2+n]{\rho g h_{OLD} / P_{m_{OLD}}}) R_{OLD} \quad (16)$$

溶湯を **Fig. 2** に示すような厚さ $(z_1 - z_0)$ の円板の積み重ねと考え、式(16)によりそれらの円板の外径を変化させれば、電磁力によって変化した溶湯形状が得られる。しかし、近似的に求めた式(11)を用いているので、一回の計算では溶湯の形状には誤差があり、反復計算が必要となる。最終的には、電磁圧 P_m と静圧 ρgh が平衡して飽和値となり、溶湯形状が求まる。

2.2 分割図の修正

ここでは、溶湯の分割図の節点座標と溶湯外径 R 及び溶湯上端からの高さ h との対応法について述べる。

Fig. 4 に溶湯部の分割図の概念図を示し、この図を例にとって説明する。**Fig. 4(a)** 中の $Q_{11} \sim Q_{44}$ は溶湯部の分割図の節点番号を示し、 $r_{Qi,j}$ 、 $z_{Qi,j}$ はそれぞれ節点 $Q_{i,j}$ の r 、 z 座標を表わす。また、同じ溶湯高さを有する要素群 i の電磁圧を P_{mi} 、溶湯上端から要素群中央までの距離を h_i 、要素群 i の表面の平均外径を R_i とする。

まず、式(16)を用いて修正前の **Fig. 4(a)** の要素群 i の電磁圧 P_{mi} 、表面の平均外径 R_i 、溶湯上端からの距離 h_i から修正後の **Fig. 4(b)** の R'_i を求める。次に、表面

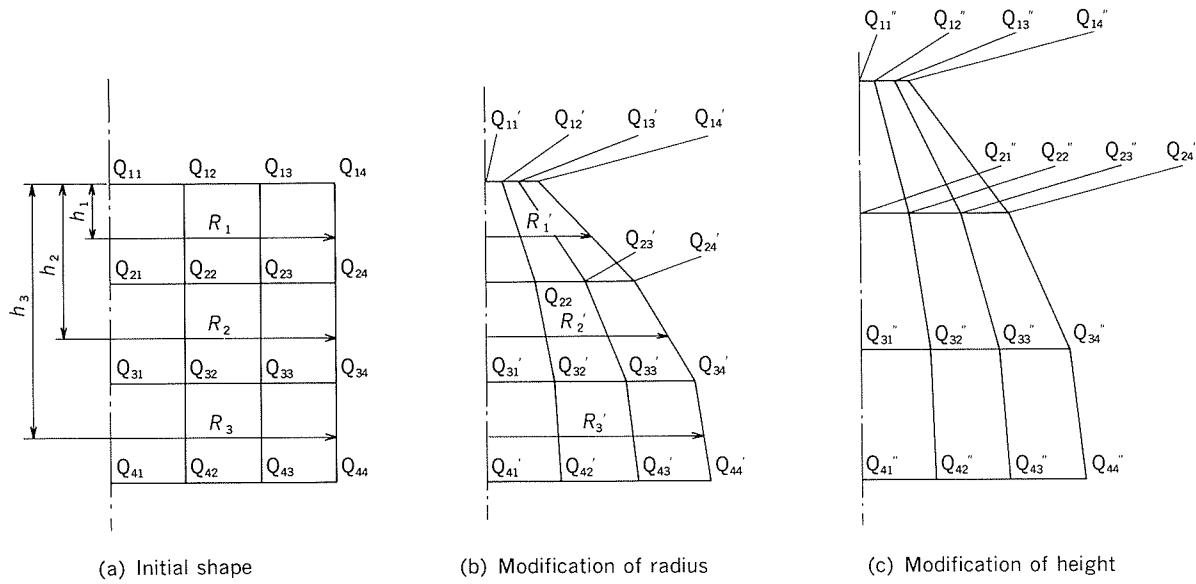


Fig. 4 Modification of subdivision.

の節点の r 座標 $r_{Q_{ij}}$ を上下の要素群から式(17)で内挿すれば、表面形状がなめらかに求められる。

$$r_{Q_{ij}}' = (R_{i-1}' + R_i')/2 \quad (17)$$

ただし、 $i = 2 \sim 3$

最上部の節点 Q_{14} と最下部の節点 Q_{44} は内挿できないので、それぞれ上部、下部の二つずつの要素群から外挿する。溶湯内側の節点座標 $r_{Q_{ij}}$ は、節点の配分が修正前と同様となるように式(18)を用いる。

$$r_{Q_{ij}}' = r_{Q_{ii}}(r_{Q_{14}}'/r_{Q_{44}}) \quad (18)$$

ただし、 $i = 1 \sim 4$

次に、溶湯が変化したあとの節点の z 座標を求める。溶湯の体積 V は溶湯内の各要素の面積 $\Delta^{(e)}$ 及び重心の r 座標 $r_c^{(e)}$ より式(19)のようになる。

$$V = \sum_{e=1}^{ne} (2\pi r_c^{(e)} \Delta^{(e)}) \quad (19)$$

ここで、 ne ：溶湯内の全要素数

溶湯の形状が変化しても総体積は同じであるから、変化後の Fig. 4(c) に示す Q_{ij}'' 点の z 座標 $z_{Q_{ij}''}$ は式(20)で求められる。

$$z_{Q_{ij}''} = (z_{Q_{ij}} - z_{Q_{44}}) \cdot V/V' + z_{Q_{44}} \quad (20)$$

ここで、 V ：Fig. 4(b) の形状における溶湯体積

$$i = 1 \sim 4, j = 1 \sim 4$$

2.3 表面張力を考慮する方法

表面張力が無視できない場合、式(21)で示すように溶湯静圧 ρgh は、電磁圧 P_m と表面張力による圧力 P_h の和とつりあう。

$$\rho gh = P_m + P_h \quad (21)$$

$$P_h = \gamma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (22)$$

ここで、 γ : 表面張力

r_1, r_2 : 主曲率半径

主曲率半径の説明を容易にするため、Fig. 2 の溶湯部の概念図である Fig. 4 の分割図を用いる。例えば、Fig. 4(a) の溶湯上端からの距離 h_2 における溶湯表面の曲率半径 r_1 は、表面及び上下の線分 $\overline{Q_{24}Q_{34}}, \overline{Q_{14}Q_{24}}, \overline{Q_{34}Q_{44}}$ の中点を通る円の半径を用いることとする。ただし、溶湯上端からの高さが h_1 においての r_1 は、上側の線分がないので、線分 $\overline{Q_{13}Q_{14}}$ を用いて計算する。下端も同様である。また、曲率半径 r_2 は、 r_1 と直角方向に交わる円の半径を用いる¹²⁾。

以上のようにして表面張力による圧力 P_h を計算し、これに電磁圧 P_m に加えて、 $P_m + P_h$ が ρgh と平衡するよう計算すればよい。この反復計算や分割図の修正は、前述の電磁圧のみの場合と同様である。

3. 解析結果と検討

3.1 電磁力のみでの解析

電磁力のみによる形状変化の解析は、Fig. 1 の高周波誘導炉の解析モデルを用いて行った。なお、解析領域は Fig. 1 の右半分とし、 $R_0 = 73$ mm とした。また、溶湯の導電率は 4.17×10^6 S/m とした。

Fig. 5, 6 に周波数が 2,800 Hz、起磁力が 12,800 及び 20,500 AT の場合、反復計算における溶湯表面の点 Q_1, Q_2, Q_3 (Fig. 6 参照) の収束状況を示す。ここで、 n は式(11)中のべき数で、 m は反復回数を表わす。また、

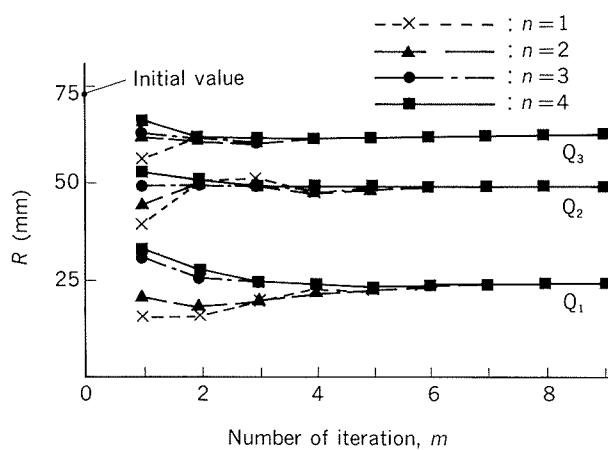


Fig. 5 Outside radius R at each iteration (12,800AT, 2,800Hz).

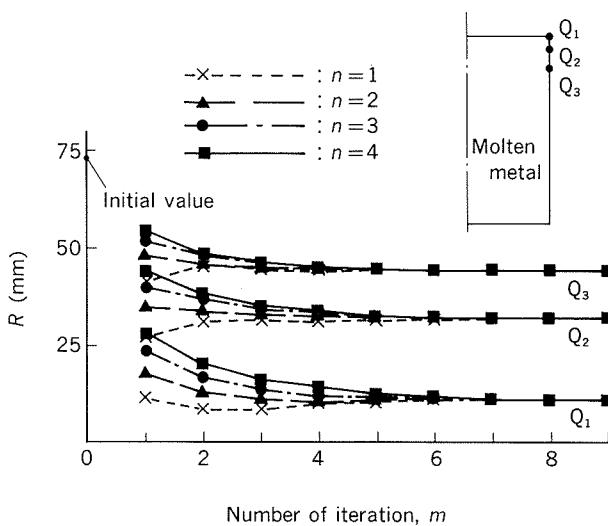


Fig. 6 Outside radius R at each iteration (20,500AT, 2,800Hz).

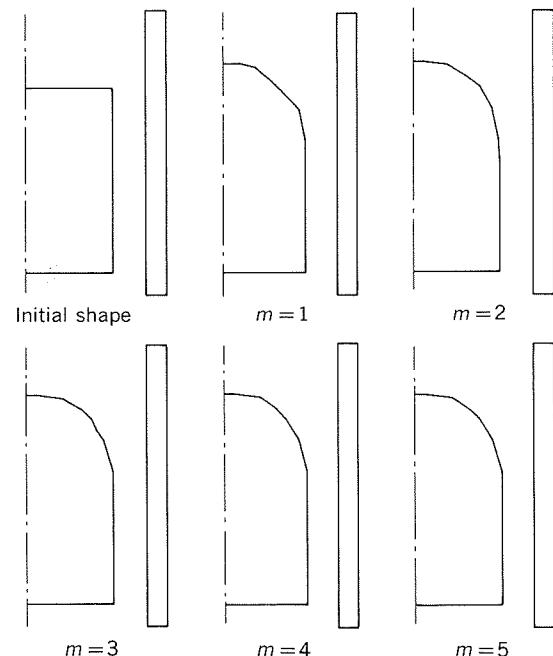


Fig. 7 Process of shape modification.

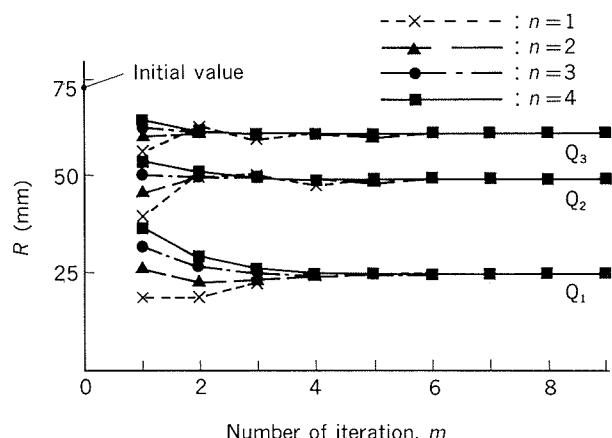


Fig. 8 Outside radius R at each iteration (12,800AT, 700Hz).

Fig. 7 に起磁力が 20,500 AT で $n = 4$ の場合の反復毎の溶湯形状変化例を示す。Fig. 5~7 より、 $m = 1$ の反復1回目で大幅に形状が修正され、起磁力が小さい方が収束が早いことがわかる。Fig. 8 に起磁力が 12,800 AT で、周波数が低い 700 Hz の場合の形状収束状況を示す。Fig. 5, 6, 8 より、 n が大きいと計算1回あたりの修正量が小さくなるが、形状が振動することなく結果的には早期に形状が安定することがわかる。いずれの n 値でも最終的には同じ形状が得られる。

Fig. 9 に起磁力を種々変化させた場合の、溶湯形状の計算値と実測値を示す。図中の左側が測定結果で、右側が計算結果である。なお、溶湯形状の実測は、るっぽ内の溶湯にアルミニウム箔を浸し、その溶解した部分を溶湯形状とした。また、計算結果には磁束分布も示した。図から本手法の妥当性がよくわかる。

3.2 表面張力のみでの解析

表面張力による形状の変化の計算法の妥当性を検討するため、ガラス管内の水銀の盛り上がり形状を測定し、電磁圧 P_m が零の場合の解析結果と比較した。なお、ガラス管内の水銀は表面張力の影響が大きく測定が容易で、水銀とガラス管壁に接触する角度である接触角は 140° であることがわかっている。解析モデルは Fig. 1 のコイルを除いた場合と同様で、ガラス管の半径 R_0 は 15 mm で、水銀の密度 ρ は $13,550 \text{ kg/m}^3$ とした。

Fig. 10 に、水銀の盛り上がり形状の実測値と計算値を示す。実測値は、ガラス管の屈折や接触角のばらつきを考慮すれば、解析結果と実測結果はよく一致しており、

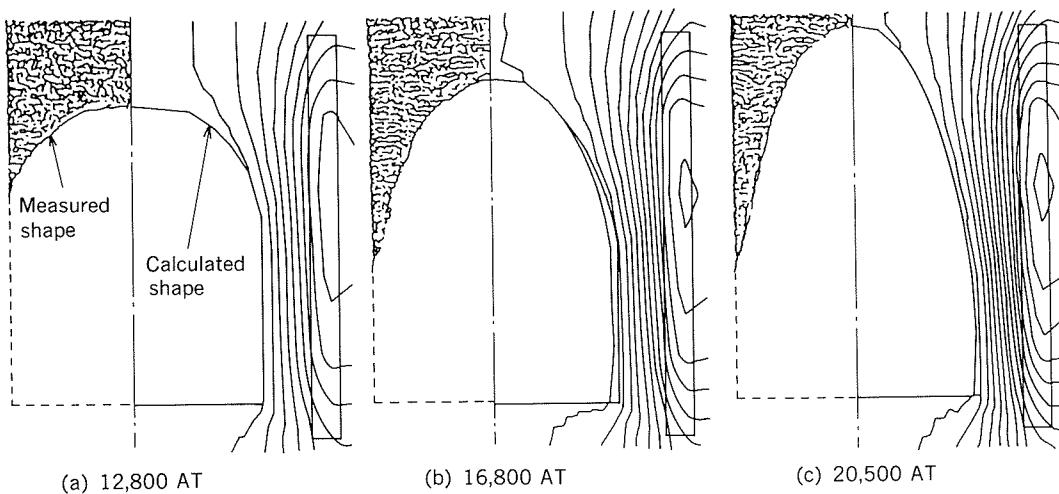


Fig. 9 Measured and calculated shape of molten metal.

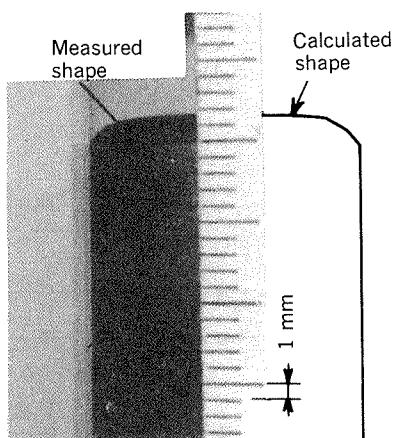


Fig. 10 Effect of surface tension on mercury shape.

表面張力のみの解析も妥当性があることがわかる。

3.3 電磁力及び表面張力を考慮した解析

Fig. 11 に電磁力及び表面張力を考慮して解析する必要のある電磁铸造モデルを示す。この装置では、電磁力をを利用して溶湯を拘束し、鋳型を用いずに铸造するものである。前述の高周波誘導炉と異なるところは、コイルだけでは、溶湯が大きく盛り上がりてしまうので、磁場遮蔽リングを設けてあることである。遮蔽リング中に流れる渦電流の反作用磁界のため、溶湯上端部では鎖交磁束が少くなり、電磁力が小さくなるので、この部分の表面張力は無視できない。解析領域は、Fig. 11 の a-b-c-d-a とし、溶湯の導電率を $4.17 \times 10^6 \text{ S/m}$ 、密度を 2340 kg/m^3 とした。また、遮蔽リングの導電率は $1.11 \times 10^6 \text{ S/m}$ とした。コイルの起磁力は 7,000 AT、周波数は 2,800 Hz とした。

Fig. 12 に、初期形状及び表面張力 $\gamma=0.0, 0.9$ 、及び

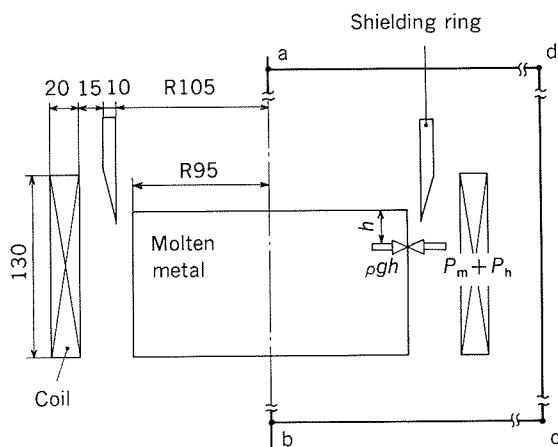


Fig. 11 Analyzed model of electromagnetic casting system.

9.0 N/m とした場合の、最終形状における磁束分布の一例を示す。前述したように、遮蔽リングにより溶湯上端部での鎖交磁束は少ないことがわかる。Fig. 13 に、溶湯の計算形状と実測形状を示す。表面張力を考慮しなければ、溶湯の盛り上がりは、かなり低くなることがわかる。また、表面張力値を金属データブック¹³⁾の 0.9 N/m とした場合でも、溶湯の盛り上がり高さは実測の方が高くなり、10倍の 9.0 N/m とすると形状がよく一致することがわかる。これは、アルミニウム表面に形成される酸化膜の影響であると考えられる。いずれにしても、本手法を用いれば、電磁力だけでなく表面張力の影響も考慮した解析が可能であることがわかる。

3.4 従来法との相違

Fig. 14 に、J. D. Lavers が行った電磁铸造時の溶湯側面に加わる電磁圧分布を示す¹⁴⁾。この方法では形状を変化させずに一定としている。遮蔽リングのある場合は、

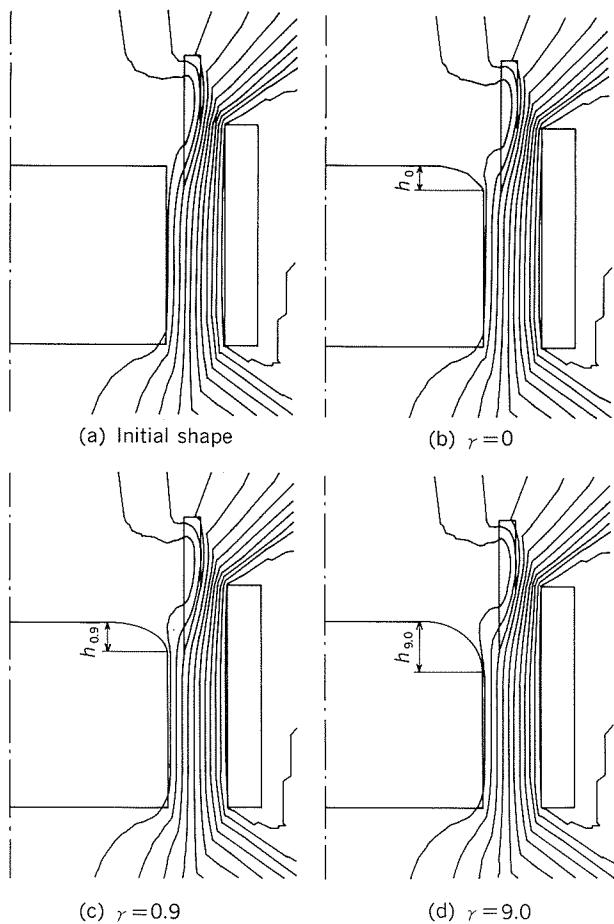


Fig. 12 Flux distributions.

ρgh と平衡する溶湯保持高さ¹⁰⁾を少ない誤差で求めることができる。しかし、遮蔽リングのない場合は、電磁圧は ρgh をはるかに上回っており、現実的には有り得ないような誤差が生じる。本報の手法を用いれば、例えば Fig. 15 のように電磁圧分布が変化し、3~4回程度の反復計算で溶湯静圧と平衡する電磁圧分布を求めることができる。

4. 結 言

電磁力及び表面張力により変化する溶湯形状を求める数値解析手法を開発し、その妥当性及び有用性を実験的に明らかにした。本手法の特徴を要約すると次のようになる。

- (1) 本手法は、電磁力及び表面張力によって変化する溶湯等の形状を容易に求めることができる。
- (2) 本手法の電磁力解析には有限要素法を用いているので、複雑な形状だけでなくコイル位置、シールド板、ヨーク等の影響の検討も容易である。
- (3) 本手法は、電磁力を応用した溶湯の形状制御方式

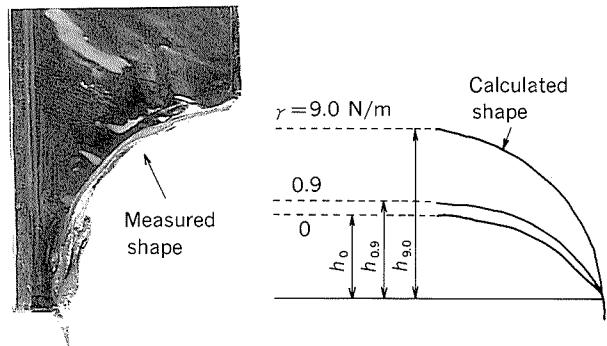


Fig. 13 Measured and calculated shape of molten metal.

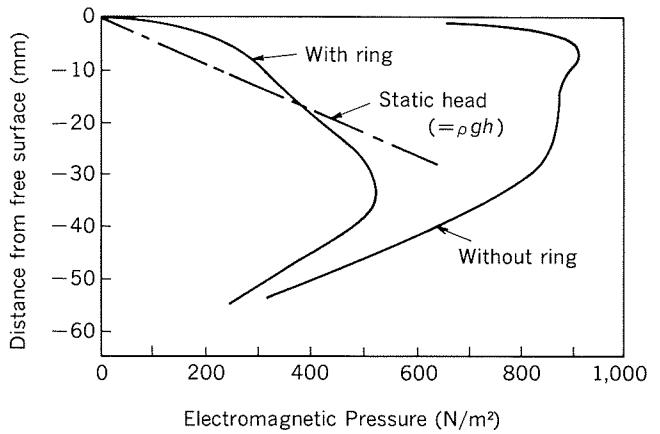
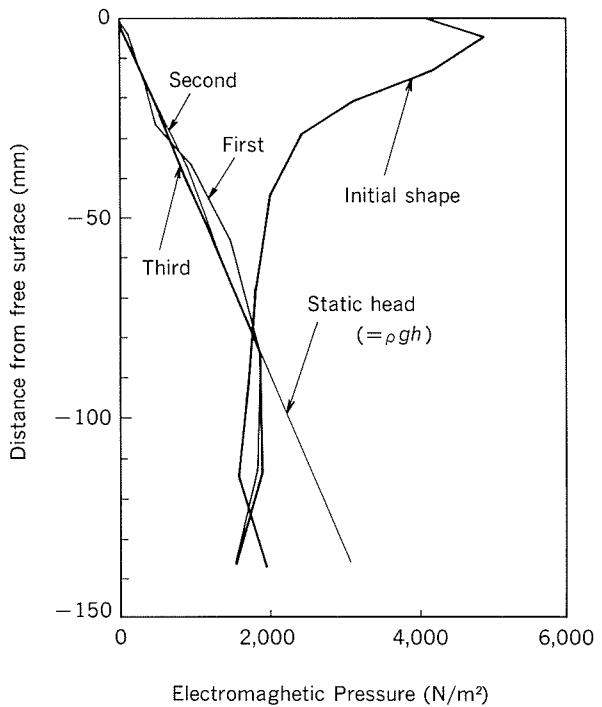
Fig. 14 Electromagnetic pressure by Lavers's method¹⁴⁾.

Fig. 15 Electromagnetic pressure by our method.

の検討や装置の設計に有用である。

(4) 本手法をさらに発展させれば、溶湯形状を与えておいて、その形状にするためのコイルの位置や電流値も導出することが可能である。

低周波の場合は、溶湯流動の影響が無視できないので、今後、流動について検討する予定である。

最後に、磁場解析技術について常々ご指導頂いている岡山大学工学部 中田高義教授に深く感謝の意を表する。また、計算にご協力頂いた当時、岐阜大学学生 壁谷敏幸氏（現㈱沖テクノシステムズラボラトリ）並びに電磁鋳造時の溶湯形状データを提供して頂いた当所プロセス研究部 長江光司氏に感謝する。

文 献

- 1) 浅井滋生：鉄と鋼，75 (1989), 140.
- 2) 吉田政博：本誌，28 (1987), 145.
- 3) A. J. Mestel : Proc. of IUTAM Sympo., Cambridge, UK., (1982), 197.
- 4) K. H. Brokmeier : Elektrowärme, 18 (1960), 13.
- 5) 小林純夫, 中井 健, 杉村利之：鉄と鋼, 5 (1987), S683.
- 6) 長棟章生, 佐野和夫：鉄と鋼, 5 (1987), S681.
- 7) E. D. Tarapore and J. W. Evans : Metall. Trans., 7B (1976), 343.
- 8) J. Sakane and J. W. Evans : Light Metals, 1988, TMS-AIME, 539.
- 9) 河瀬順洋, 村井由宏, 林 典史：岐阜大学工学部研究報告, 38 (1988), 59.
- 10) 長江光司, 林 典史, 河瀬順洋：本誌, 29 (1988), 167.
- 11) 中田高義, 高橋則雄：電気工学の有限要素法第2版, 森北出版, (1989), 10.
- 12) 多田政忠：物理学概説上巻, 学術図書出版, (1986), 176.
- 13) 日本金属学会編：金属データブック, 丸善, (1984), 14.
- 14) J. D. Lavers : IEEE Conf. Rec. IEEE-IAS Annu. Meet. 17th, (1982), 954.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-430)

論 文

Al-Li- (Zr, Cr) 合金の焼入れ感受性*

平野清一** 吉田英雄**
宇野照生***

Quench Sensitivity in Al-Li- (Zr, Cr) Alloys

Seiichi Hirano, Hideo Yoshida and Teruo Uno

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al-Li-(Zr, Cr) 合金の焼入れ感受性*

平野清一** 吉田英雄**
宇野照生***

Quench Sensitivity in Al-Li-(Zr, Cr) Alloys

Seiichi Hirano, Hideo Yoshida and Teruo Uno

Quench sensitivity of Al-Li-(Zr, Cr) alloys was investigated. An Al-2.5%Li binary alloy was insensitive to cooling rates from the solution heat treatment, that is, the decrease in yield strength was very small even in slow cooling rates, because a few stable δ (Al-Li) phases precipitated and many metastable δ' (Al₃Li) phases remained. Addition of a transition element, 0.12%Zr or 0.21%Cr, increased the quench sensitivity in an Al-2.5%Li binary alloy, in this order. This is due to the preferred precipitation of δ phases along subgrain boundaries in an Al-Li-Zr alloy or at the interfaces between incoherent intermetallic compounds and matrix in an Al-Li-Cr alloy.

However, the decrease in yield strength was small in every alloy due to the existence of many metastable δ' phases. Thus, the reason why an Al-Li alloy is insensitive to cooling rates is that stable δ phases precipitate after a long incubation period due to the stability of ordered metastable δ' phases.

1. 緒 言

著者らは既に、8090, 2090などのAl-Li系合金は7475, 7150などのAl-Zn-Mg-Cu系合金に比べて、焼入れ感受性が鈍感であることを報告してきた^{1,2)}。これをFig. 1にまとめて示す。すなわち、Al-Zn-Mg-Cu系合金は焼入れ時の冷却速度が小さくなると強度の低下が大きく、特に7475でのそれが著しい。Al-Zn-Mg-Cu系合金で冷却速度が小さくなると強度低下が著しいのは、安定相の粒界析出と、さらに、結晶粒微細化のために7475ではCr, 7150ではZrが添加されているが、これらを含む化合物界面で同じく安定相(η相など)が析出するからである^{3,4)}。特にCrを含む場合にはその傾向が著しい。

Al-Li系合金においても焼入れ感受性に関して、いくつかの研究が報告されている^{5)~8)}。これらの研究ではいずれも、冷却速度が小さくなると8090ではT₂相、2090ではT₁相が粒界に析出し、靱性や延性低下の原因になっていることが述べられている。しかしながら、Al-Li系合

金の焼入れ感受性がAl-Zn-Mg-Cu系合金よりも鈍感な理由は、必ずしも明確になっていない。このため、本研究ではAl-Li系合金の主要な析出相である δ' (Al₃Li)と δ (AlLi)相の析出の観点から、冷却中の析出挙動を調

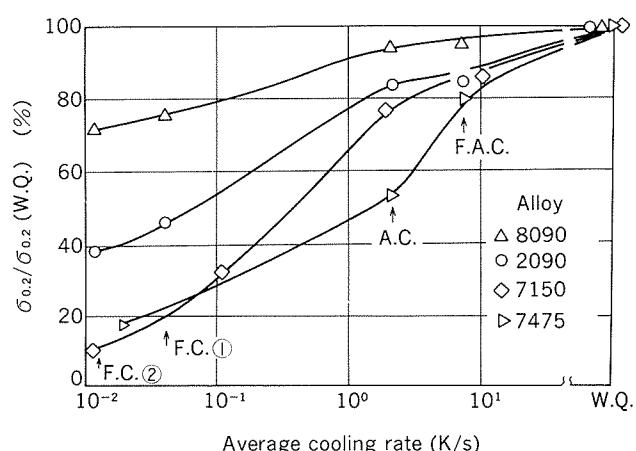


Fig. 1 Effect of cooling rates from solution heat treatment on yield strength ($\sigma_{0.2}$) of Al-Li and 7000 series aluminum alloys.

(Al-Li alloy : 793K-3.6ks→W.Q.→peak aging)
 7000 series alloy : 755K-2.4ks→W.Q.
 →393K-86.4ks aging

* 第5回Al-Li国際会議(March 1989, Williamsburg, U.S.A.)にて一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

*** 技術研究所プロセス研究部、工学博士

査し、焼入れ感受性の鈍感な理由を検討した。さらに、結晶粒微細化のために添加する Zr や Cr の焼入れ感受性に及ぼす影響を調べ、Al-Zn-Mg-Cu 系の Zr や Cr の役割と比較検討した。

2. 実験方法

Al-2.5mass%Li を基本組成とする合金を、Ar 雰囲気下の黒鉛るつぼ中で溶解し、鋳造した。鋳塊組織の微細化には Al-5%Ti-1%B 中間合金を用いた。**Table 1** に鋳塊の化学成分分析結果を示す。No. 1 の合金は Al-Li 二元合金、No. 2 及び No. 3 の合金はそれぞれ Zr, Cr 添加の合金である。得られた鋳塊は Fig. 2 に示す工程により 773K で 86.3ks の均質化処理後、733K に加熱後熱間圧延により厚さ 4 mm の板とし、さらに冷間圧延で厚さ 1 mm の板とした。次に Ar 雰囲気下において、813K で 3.6ks の溶体化処理の後、種々の冷却方法により供試材を室温まで冷却した。813K から 473K までの平均冷却速度はそれぞれ、水焼入れ(W.Q.): $\sim 10^3$ K/s、強制空冷(F.A.C.): 7.6K/s、空冷(A.C.): 1.7K/s、炉冷①(F.C.①): 4.6×10^{-2} K/s、炉冷②(F.C.②): 1.4×10^{-2} K/s であった。いずれの合金も人工時効は 473K で 86.4ks 行った。焼入れ感受性は JIS 5 号引張試験片の引張試験によって得られる耐力の値で評価した。

また、焼入れ感受性は冷却時の安定相の析出と関係するので、特に高温での安定相の析出挙動に注目して、等温保持実験により調査した。試料はソルトバス中で、813K × 1.8ks の溶体化処理に続いて、473~673K の所定の温度のオイルバスまたはソルトバス中に直接焼入れ、 $10 \sim 10^5$ s の所定の時間保持後、水焼入れした。

さらに導電率の測定、光学顕微鏡や透過型電子顕微鏡(transmission electron microscope: TEM)による組織観察、X線回折による析出物の同定等を行い、考察した。

Table 1 Chemical composition of the alloys investigated. (mass%)

No.	Li	Zr	Cr	Si	Fe	Al
1	2.62	—	—	0.02	0.07	bal.
2	2.62	0.12	—	0.03	0.07	"
3	2.60	—	0.21	0.03	0.11	"

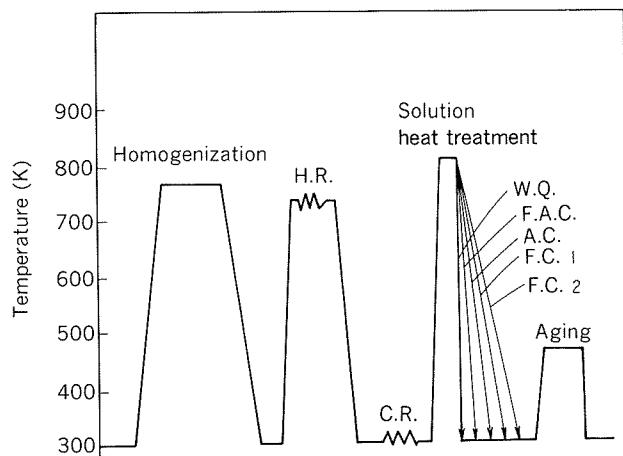


Fig. 2 Processing schedule and heat treatment.

3. 実験結果及び考察

3.1 Al-2.5%Li 二元合金の焼入れ感受性

Fig. 3 に Al-2.5%Li 系合金の焼入れ感受性を示す。縦軸は W.Q. 材の人工時効後の耐力を分母とし、各冷却材の人工時効後の耐力を分子とした百分率で表現した焼入れ感受性であり、横軸は溶体化処理温度である 813K から 473K までの平均冷却速度を示す。ここで W.Q. 材の人工時効後の耐力は、それぞれ Al-2.5%Li 二元合金 26.5kgf/mm^2 、0.12%Zr 添加合金 30.4kgf/mm^2 、0.21%Cr

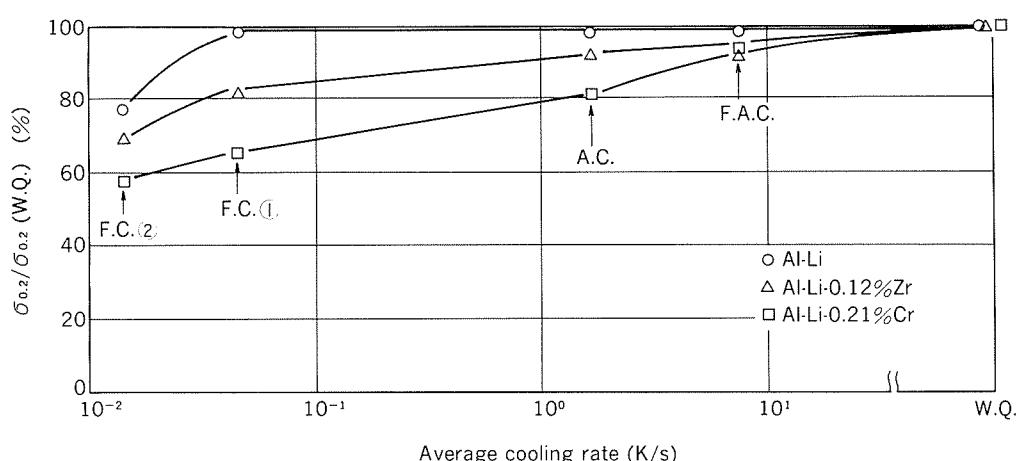


Fig. 3 Effect of cooling rates on yield strength ($\sigma_{0.2}$) of Al-2.5%Li based alloys, solutionized at 813K for 3.6ks, cooled and aged at 473K for 86.4ks.

添加合金 27.4kgf/mm^2 であった。Al-Li 二元合金では $10 \sim 10^{-1} \text{K/s}$ のかなり小さな冷却速度でも人工時効後の耐力の低下はほとんどなく、焼入れ感受性は極めて鈍感である。

以上の結果を析出挙動の観点から調査した。Fig. 4 に

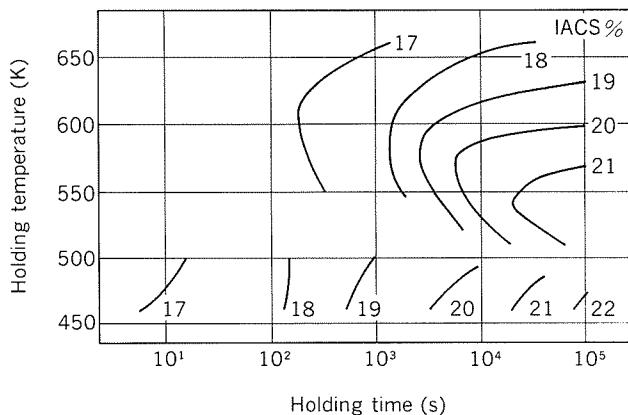


Fig. 4 Change of electric conductivity of an Al-2.5%Li binary alloy, solutionized at 813K for 1.8ks, immersed into an adjacent salt or oil bath for the appropriate isothermal holding temperature and time, then quenched into water.

は溶体化処理後、所定の温度に保持、急冷した試料の導電率を示すが、573K (300°C) 付近で導電率(IACS%)が大きく変化した。この温度では Fig. 5 に示すように 10^4s 程度保持すると、ケラ一氏液でエッチングされやすい析出粒子が多く観察された。これらの粒子は Fig. 6 に示すように X 線回折の結果から δ 相と同定された。Noble ら⁹⁾も Al-2%Li 合金において、513~593K の温度範囲で δ 相の析出を報告しており、本実験結果とほぼ一致する。以上のように δ 相の析出は 573K で 10^4s 以上の保持で多い。Fig. 7 には 573K で所定の時間保持後、473K で 86.4 ks 時効硬化処理した結果を示す。573K で 10^4s 以上保持し、 δ 相が多く析出したと考えられる試料では高い硬度が得られなかった。すなわち、安定相である δ 相は強度に寄与せず、焼入れ感受性をより敏感にすることが明らかとなった。

Fig. 8 には溶体化処理温度から種々の速度で冷却した Al-Li 二元合金の冷却のまま及び 473K で 86.4ks 時効後の導電率を示す。冷却のままの状態では冷却速度が小さくなるに従い導電率は増加した。このように徐冷材では導電率の増加が大きいが、一方、徐冷時に 573K から水焼入れした試料では W.Q. 材の導電率と大差がなかった。さらに徐冷のままでも硬度はかなり増加しており、これらのことから、導電率の増加は δ 相の析出によるものではなく、徐冷時の 573K 以下の δ' 相の析出が主因で

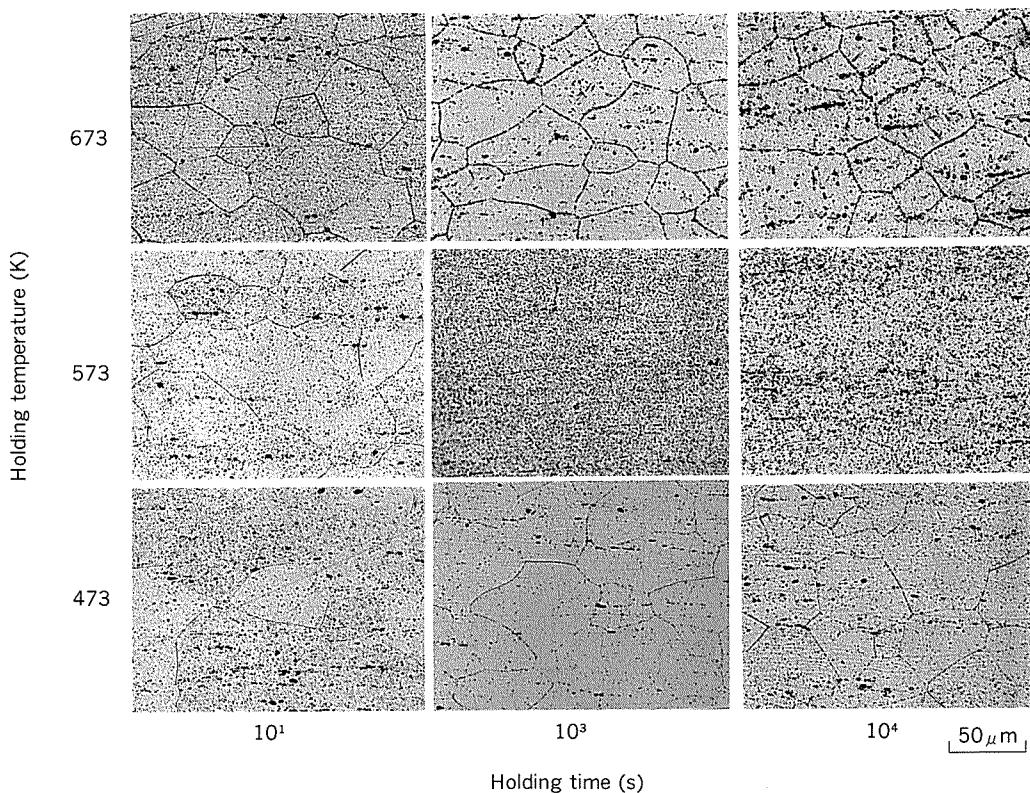


Fig. 5 Microstructures of an Al-2.5%Li binary alloy after holding at various temperature and time.

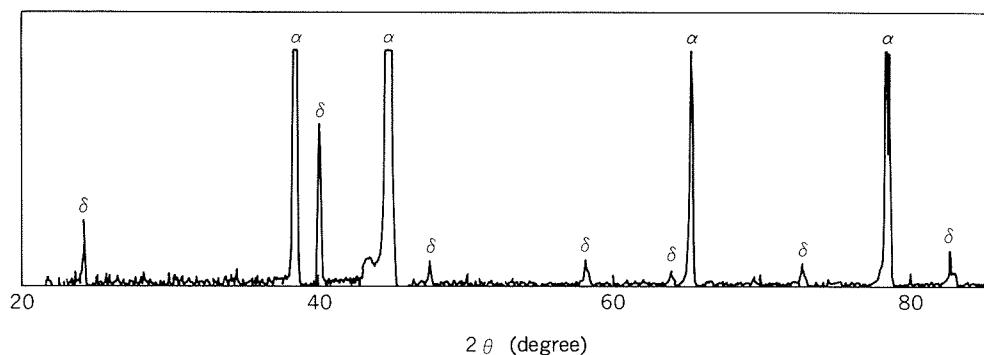


Fig. 6 Diffractometer X-ray scans of an Al-2.5%Li binary alloy, solutionized at 813K for 1.8ks, quenched to 573K and held for 10⁴s followed by water-quenching.

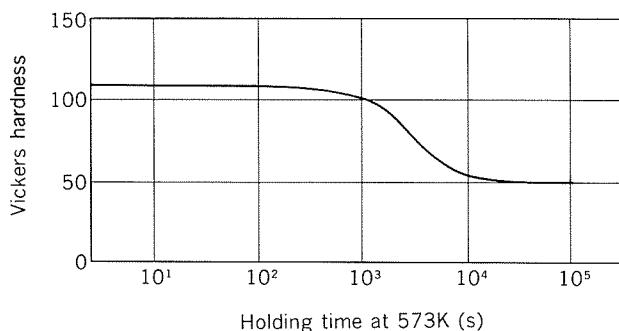


Fig. 7 Change of hardness of an Al-2.5%Li binary alloy, solutionized at 813K for 1.8ks, quenched to 573K, held for appropriate time and water-quenched followed by aging at 473K for 86.4ks.

あると考えられる。Fig. 9 には δ' 相の TEM 組織を示すが、冷却のままの試料では W.Q. 材でも δ' 相が析出しており、また冷却速度が小さくなるにつれて δ' 相は大きく成長するが、依然としてそのほとんどが残っている。 δ' 相は 473K の時効でも成長するが、高密度に安定して残っている。一方、Fig. 10 に示すように溶体化処理後 δ 相の析出しやすい 573K で 10³s 保持後焼入れした試料でも δ' 相が観察され、TEM 観察からも δ' 相が安定で δ 相が短時間には析出しないことが明らかとなった。

δ' 相が短時間で析出することについて、Baumann らは Al-Li 合金中で δ' 相の核生成の障壁が非常に小さいことが原因であると述べている¹⁰⁾。Fig. 8 からも 473K では時効後の導電率が冷却速度に関係なくほぼ一定であることから、 δ' 相の初期の析出は激しいが、その後の成長速度はゆるやかであると考えられる。

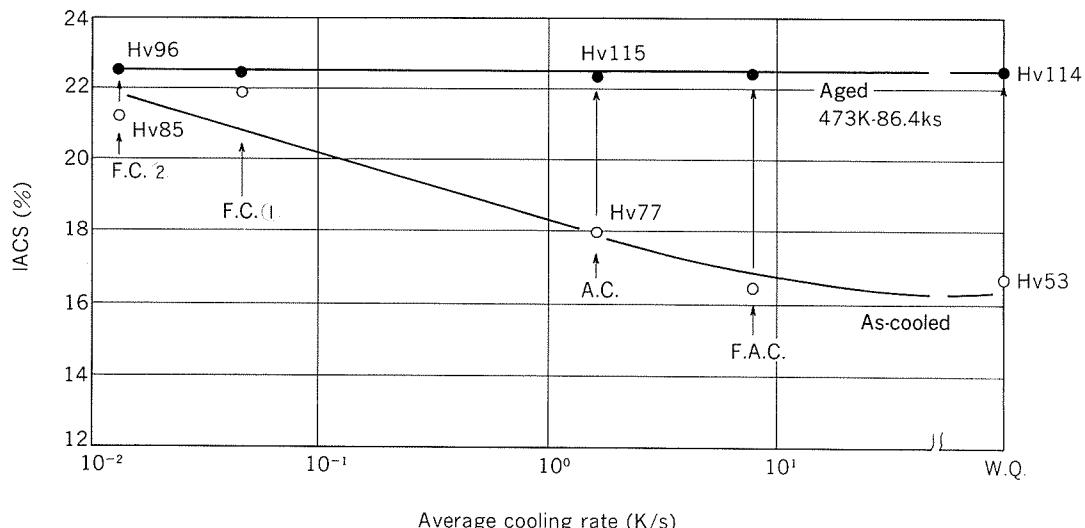


Fig. 8 Change of electrical conductivity in an Al-Li binary alloy in both as-cooled and aged conditions.

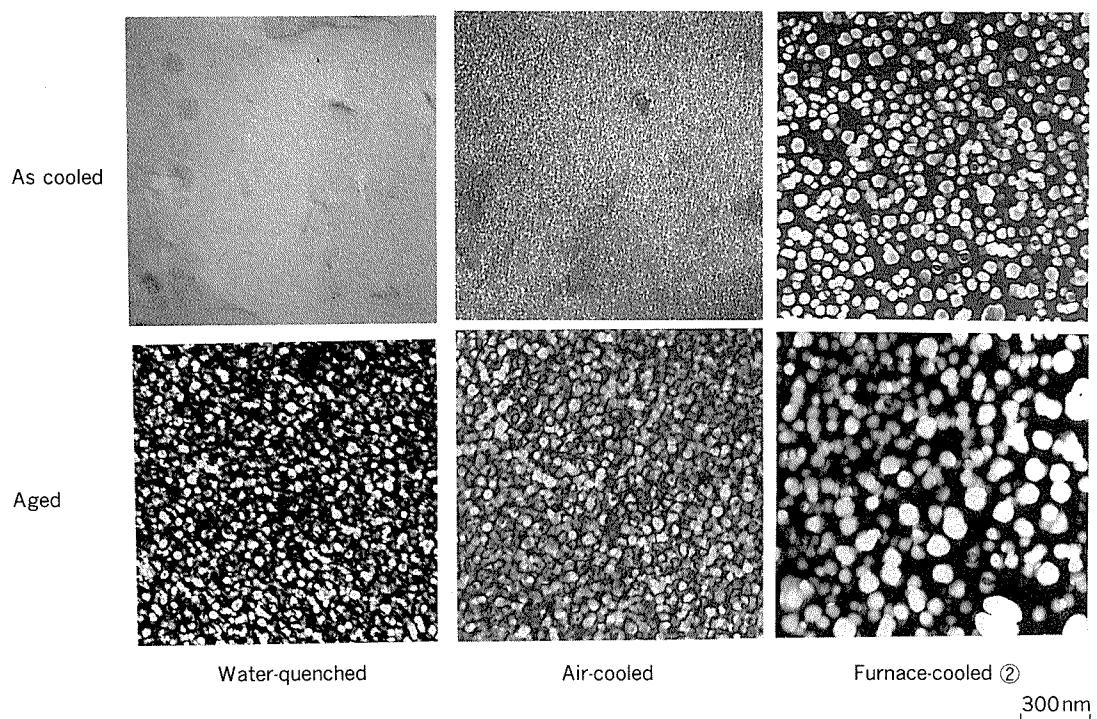


Fig. 9 TEM micrographs of δ' precipitates in an Al-2.5%Li binary alloy solutionized at 813K for 3.6ks, cooled and aged at 473K for 86.4ks.

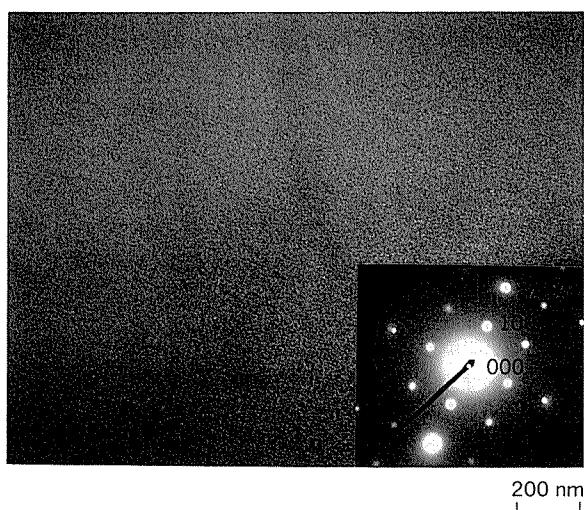


Fig. 10 Dark field TEM micrograph of δ' precipitates in an Al-2.5%Li binary alloy, solutionized and held at 573K for 10³s followed by water-quenched.

以上から、Al-Li 二元合金の焼入れ感受性が鈍感であるのは、本実験範囲内の冷却速度では冷却時に安定相である δ 相が析出しにくく、また δ' 相が安定して存在することが原因であると考えられる。従って、徐冷でも強度低下が少ない。

3.2 Al-2.5%Li 合金の焼入れ感受性に及ぼす微量添加元素の影響

Fig. 3 に示したように、0.12%Zr または 0.21%Cr を添加した合金では、この順に焼入れ感受性が敏感になった。Zr や Cr を添加した合金でも、Al-Li 二元合金と同様に 573K 付近で Fig. 4 と同様に導電率の大きな変化が認められた。

Fig. 11 には、溶体化処理後 573K のソルトバスに焼入れ保持した幅 2 mm、厚さ 1 mm の試料について電気

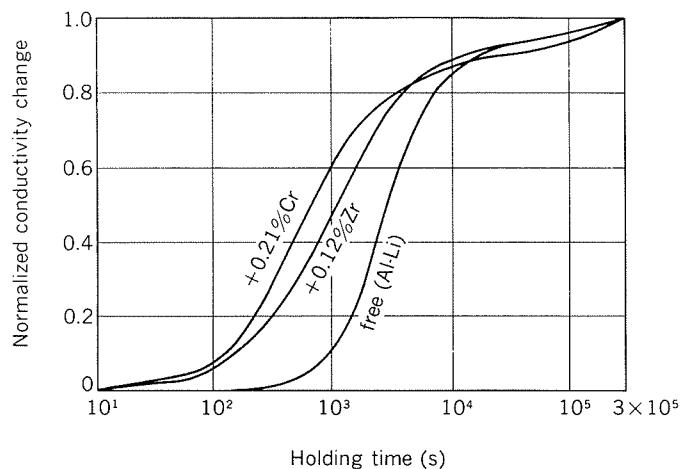


Fig. 11 Change of electrical conductivity at 573K of Al-2.5%Li based alloys, solutionized and quenched in a salt bath at 573K.

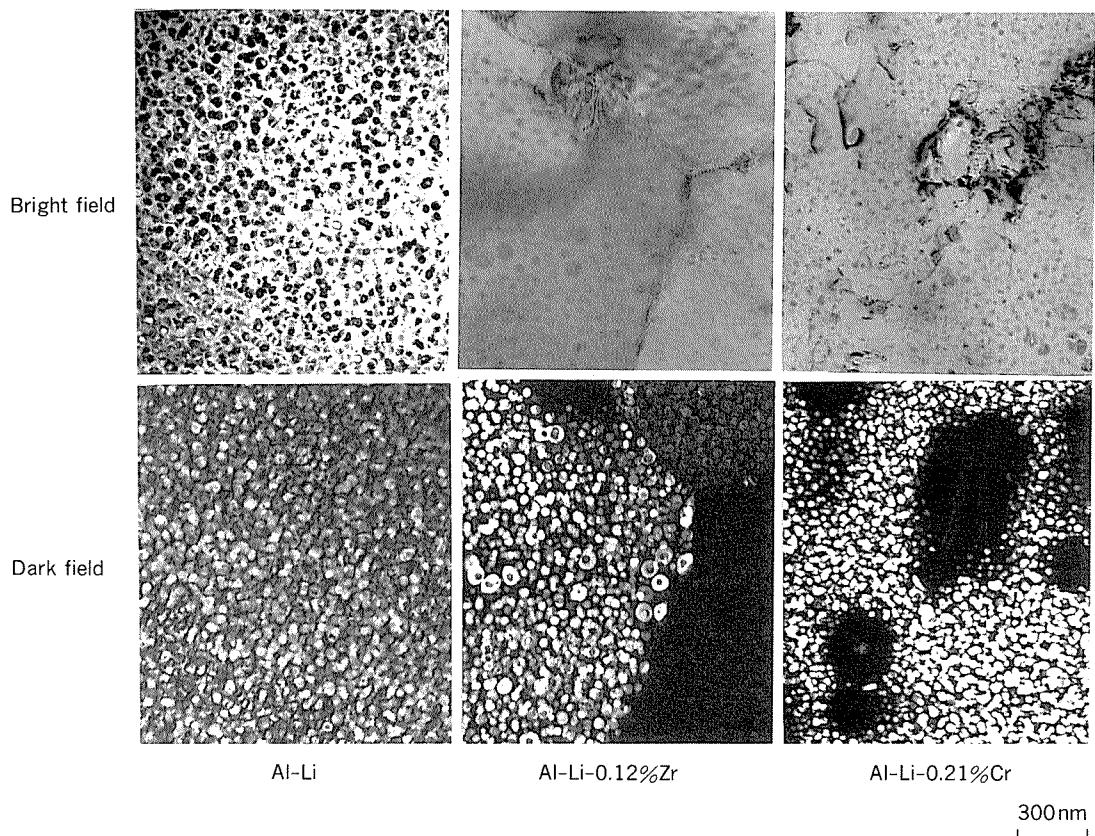


Fig. 12 TEM micrographs of Al-2.5%Li based alloys solutionized at 813K for 3.6ks, air-cooled and aged at 473K for 86.4ks.

抵抗を測定し、10s 保持後の導電率を 0 とし、 3×10^5 s 保持後の導電率を 1 として規格化した結果を示す。0.12% Zr, 0.21%Cr を添加することにより、この順に急激な導電率変化が生じるまでの潜伏期間が短くなり、特に Cr の添加により析出が促進されたことがうかがえる。次に各添加元素による析出挙動の変化を明らかにするために、TEM 観察を行った。Al-Li-Zr 合金、Al-Li-Cr 合金にそれぞれ均質化処理、熱間圧延または溶体化処理の際に析出したと考えられる $0.01 \sim 0.03\text{ }\mu\text{m}$ の Al-Zr 系、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 程度の Al-Cr 系の金属間化合物が観察された。Al-Li-Zr 合金のサブグレインの大きさは $2 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ であり、Zr 無添加の合金では再結晶していた。

Fig. 12 には溶体化処理後空冷し時効した試料の TEM 組織を示す。Al-Li-Cr 合金では非整合の Al-Cr 系金属間化合物のまわりに δ 相と考えられる粗大な析出物もしくは無析出物帯 (precipitate free zone: PFZ) が観察された。これらの粗大な析出物は粒界でも観察された。これに対し、Al-Li-Zr 合金では Al-Zr 系化合物のまわりに δ' 相が取り囲んだ複合析出物が観察された。これらの Al-Zr 系化合物はこれまでに L₁₂ 構造を有する Al₃Zr¹¹⁾¹²⁾ もしくは Al₃(Li, Zr)¹³⁾ であるとの報告がなされている。同じく L₁₂ 構造を有する δ' 相とマトリックスや Al-Zr 系化合物との misfit が小さいことから、これらの複合析

出物は極めて安定であると思われる。また、Al-Li-Zr 合金ではサブグレイン境界や結晶粒界に δ 相と考えられる析出物が認められた。いずれの合金においても、粗大な析出物が観察されたにもかかわらず、徐冷材でもなお非常に多くの δ' 相が微細に残存していた。

以上をまとめると、結晶粒微細化材である Cr, Zr を添加すると焼入れ感受性が敏感になった。Cr 添加材で焼入れ感受性が敏感になるのは結晶粒界と同じように Cr 系の化合物のまわりに δ 相と考えられる粗大な化合物相や PFZ が形成されるからである。しかしながら、多くの準安定相 δ' 相が残っているため、強度低下は Cr 添加の 7000 系合金（例えば 7475 合金）ほど大きくはない。つまり、Al-Li 合金は 7000 系合金よりも焼入れ感受性が鈍感である。一方、Zr を添加するとサブグレイン境界や結晶粒界に δ 相と考えられる化合物が析出し焼入れ感受性は敏感になるが、Al-Zr 系化合物のまわりには準安定相 δ' 相が析出するため強度が維持される。これは Zr 添加の 7000 系合金（例えば 7150 合金）において準安定相 δ' 相が分布していることから、同じ Zr 添加の合金ではあるが、Al-Li 合金の方が 7000 系合金よりはるかに焼入れ感受性が鈍感であると考えられる。

4. 結 言

Al-Li 系合金の焼入れ感受性について調査し、以下の知見を得た。

- (1) Al-2.5%Li 二元合金の焼入れ感受性は非常に鈍感である。これは安定相 δ 相の析出が遅れ、また準安定相 δ' 相が非常に安定であることが原因と考えられる。
- (2) 結晶粒微細化材である Cr, Zr を添加すると焼入れ感受性がやや敏感になった。
- (3) Cr 添加材で焼入れ感受性が敏感になるのは結晶粒界と同じように Cr 系化合物のまわりに δ 相や PFZ が形成されるためであると考えられる。
- (4) Zr 添加材で焼入れ感受性が敏感になるのは、サブグレイン境界に δ 相が形成されるためであると考えられる。しかしながら、Al-Zr 化合物のまわりに準安定相が析出した安定な複合化合物を形成するので、強度が維持される。この結果は 7000 系合金の場合の Zr の役割とは異なっている。

参 考 文 献

- 1) 馬場義雄, 宇野照生, 吉田英雄, 坂本 昭, 高橋明男, 都筑 隆之: 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No. 6001, (1986).
- 2) 土田 信, 吉田英雄, 田中宏樹, 今村次男, 高橋明男, 都筑 隆之: 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No. 205, (1988).
- 3) Y. Baba : Proc. I.C.S.M.A., Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 356.
- 4) H. Yoshida and Y. Baba : Trans. JIM, 23 (1982), 620.
- 5) J. White and W. S. Miller : Proc. 4th International Al-Li Conference on Aluminum-Lithium Alloys, edited by C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, Inst. of Metals, London, (1987), 425.
- 6) C. Damerval, J. L. Raviart and G. Lapasset : ibid., 661.
- 7) G. N. Colvin and E. A. Starke Jr. : SAMPE Quarterly 19 (1988), 10.
- 8) R. F. Ashton, D. S. Thompson and F. W. Gayle : Proc. Aluminum alloys their physical and mechanical properties, edited by E. A. Starke Jr. and T.H. Sanders Jr., E.M.A.S., West Midlands, (1986), 403.
- 9) B. Noble and G. E. Thompson : Met. Sci. J., 5 (1971), 114.
- 10) S. F. Baumann and D. B. Williams : Met. Trans. A, 16A (1985), 1203.
- 11) T. Malis : Proc. 3rd International Al-Li Conference on Aluminum-Lithium Alloys, edited by C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, Inst. of Metals, London, (1986), 347.
- 12) W. Stimson, M. H. Tosten, P. R. Howell and D. B. Williams : ibid., 386.
- 13) F. W. Gayle and J. B. Vander Sande : Scripta metall., 18 (1984), 473.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-431)

論 文

Quality Evaluation on the Al-Cu-Li Ternary Master
Alloy Produced by Molten Salt Electrolysis

Yoshiaki Watanabe*, Atsushi Hibino*
and Masayasu Toyoshima**

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Quality Evaluation on the Al-Cu-Li Ternary Master Alloy Produced by Molten Salt Electrolysis

Yoshiaki Watanabe*, Atsushi Hibino*
and Masayasu Toyoshima**

Under the optimum electrolysis conditions, it has become possible to produce Al-Cu-Li ternary master alloy by the same molten salt electrolysis that has been previously established for the production of Al-Li binary master alloy.

We have clarified that the Al-Cu-Li master alloy produced by this method is essentially free from other alkali metals and that the major parts of it sink in the aluminium melt.

Therefore, the Al-Cu-Li ternary master alloy will be effectively served for the production of commercial Al-Li alloys because of less complication in its adding operation into the melting furnace.

1. Introduction

Al-Li alloys have low density, high modulus and high strength. Therefore, they are very fascinating materials for advanced airframe structures.

Lithium metal used for the alloys must be free from any detrimental element, especially metallic sodium, and also preferably be less expensive. When lithium metal is used, careful handling and storage are needed because of its high activity. Al-Li master alloy is, however, less active than lithium metal.

From these points of view, we have developed new process of producing high purity Al-Li binary master alloy by molten salt electrolysis¹⁾. Successively, we have established Al-Cu-Li ternary master alloy production method.

This paper describes the chemical and physical properties on the Al-8wt%Cu-10wt%Li ternary master alloy produced in the 2,000 A pilot cell installed at our Nagoya Plant.

2. Production method

Al-Cu-Li master alloy could be electrolyzed in the molten 50wt%LiCl- 50wt%KCl mixed salt by using Al-Cu alloy cathodes. Some operational conditions, however, had to be changed from those of Al-Li master alloy production where aluminium had used as the cathodes. For examples, the optimum cathode current density was little lower²⁾ because of lower diffusion coefficient of lithium into Al-Cu alloy than in aluminium, and hollow bar cathodes were preferable to solid ones³⁾ to suppress the crack of the cathodes.

Under such optimization, Al-8wt%Cu-10wt%Li ternary master alloys could be electrolyzed by using the Al-9wt%Cu hollow tube cathodes whose outer and inner diameter was 80 and 60 mm, respectively. Temperature of the electrolyte was 440-460 °C. The content of sodium in the technical grade lithium chloride used was about 0.1wt%. From such lithium chloride, lithium metal produced by the conventional electrolysis would contain about 0.6 wt% of metallic sodium. Because the atomic ratio of lithium to aluminium was less than unit, the duration of electrolysis was controlled for the Al-9wt%Cu cathodes not to be fully charged by lithium. Therefore, two layers existed in one cathode as shown in Fig. 1.

* Technical Research Laboratories, Chemical Technology Department

** Technical Research Laboratories, New Metal Products Development Department

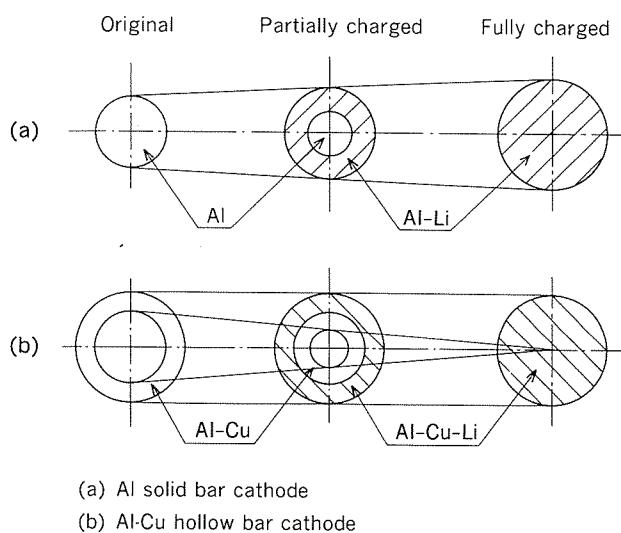


Fig. 1 Schematic illustrations of the cross section of the cathodes.

Alloy composition of the electrolyzed and non-electrolyzed layer was Al-7wt%Cu-17wt%Li and Al-9wt%Cu, respectively. By controlling the time of cathodic charge, the average composition of the whole cathode material consisted of two layers above mentioned was kept to Al-8wt%Cu-10wt%Li.

3. Analytical procedure

We have two procedures for chemical analysis; the one is routine method for the determinations of the contents of lithium, copper and calcium and the other is for confirmation analysis for sodium, potassium and chlorine, temporarily, along with above-mentioned elements.

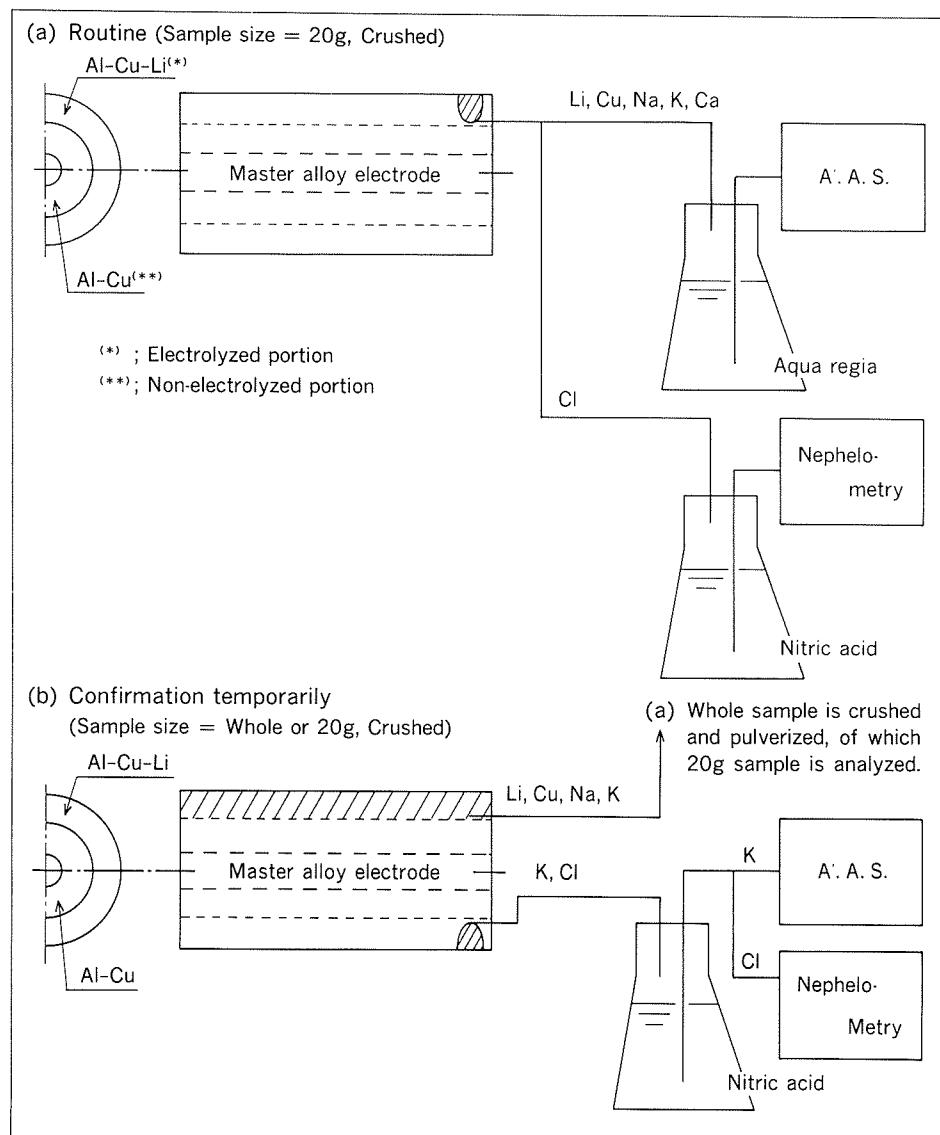


Fig. 2 Sampling and analytical procedure.

Fig. 2 shows our standard procedures schematically, where hatched portions on the master alloy electrodes are submitted to the analysis.

Density, as an important physical property, of the material of electrolyzed portion is measured by the n-Hexane displacement and that of non-electrolyzed portion is done by the water displacement method.

4. Results and discussion

4.1 Lithium, copper and calcium concentration

In the routine check of the chemical compositions, total inspection for lithium and copper and sampling inspection for calcium content were carried out. In the latter, the lot size was ten cathodes and one of them was the sample.

Table 1 Li, Cu and Ca concentrations in Al-Cu-Li master alloy. (%)

Element	Average	Standard deviation
Li	9.87	0.34
Cu	8.06	0.05
Ca	<0.001	0.0005

The content of lithium was estimated from the weight gain after removing the electrolyte attached on the surface of the master alloy electrodes. That of copper was calculated by original content divided by increasing ratio of the weight of master alloy electrodes.

Table 1 shows the analytical results of 50 samples. As shown therein, lithium and copper are controlled very well, and calcium content is found under the level 0.001wt%.

4.2 Sodium and potassium concentration

Distributions of some elements in the typical cathode samples were investigated to both the longitudinal and transversal directions. For this analysis, whole electrolyzed part of the each sample (see **Fig. 3** and **Fig. 4**) were taken by scrap and followed by crush. Typical analysis is shown in **Table 2** and **Table 3**.

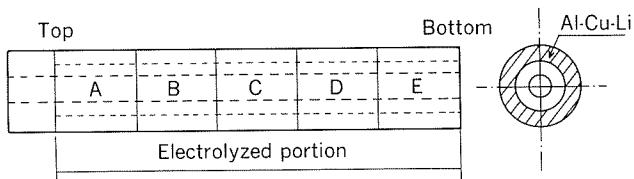


Fig. 3 Location of analyzed samples.

Table 2 Typical analysis of the electrolyzed portion. (Longitudinal direction) (%)

Electrode	Location ^(*)	Li	Cu	Na	Na/Li ^(**)	K	K/Li ^(***)
1	A	17.2	7.22	<0.0003	<0.0017	0.0034	0.0198
	B	17.4	7.22	<0.0003	<0.0017	0.0021	0.0121
	C	17.4	7.18	<0.0003	<0.0017	0.0034	0.0195
	D	17.4	7.20	<0.0003	<0.0017	0.0048	0.0276
	E	17.4	7.22	<0.0003	<0.0017	0.0032	0.0184
2	A	17.4	7.25	<0.0003	<0.0017	0.0034	0.0195
	B	17.4	7.28	<0.0003	<0.0017	0.0049	0.0282
	C	17.6	7.25	<0.0003	<0.0017	0.0028	0.0159
	D	17.4	7.26	<0.0003	<0.0017	0.0054	0.0310
	E	17.6	7.25	<0.0003	<0.0017	0.0074	0.0420
Avg.		17.4	7.23	<0.0003	<0.0017	0.0041	0.0234
σ_{n-1}		0.1	0.03	—	—	0.0016	0.0088

(*) : See **Fig. 3**

(**) : Sodium concentration calculated in lithium content base.

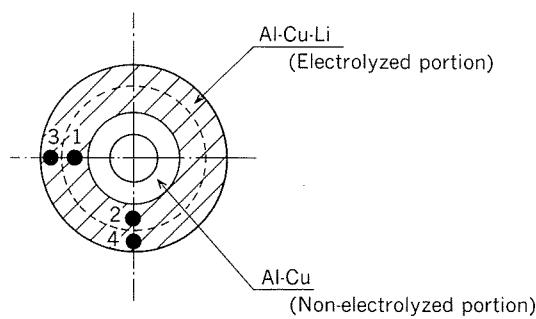
(***): Potassium concentration calculated in lithium content base.

Table 3 Typical analysis of the electrolyzed portion. (Transverse direction)

Electrode	Location	Na	Na/Li	K	K/Li	(%)	
2	B C (*)	1(**)	<0.0003	<0.0017	0.0019	0.0105	
		2(**)	<0.0003	<0.0016	0.0025	0.0136	
		3(**)	<0.0003	<0.0017	0.0034	0.0189	
		4(**)	<0.0003	<0.0017	0.0042	0.0233	
Avg.		<0.0003	<0.0017	0.0030	0.0166	0.0178	
σ_{n-1}		—	—	0.0010	0.0057	0.0022	

(*) : See Fig. 3

(**) : See Fig. 4

**Fig. 4** Location of analyzed samples.

These results show sodium concentration in lithium content base is less than 0.0017wt%. The average value of potassium in lithium content base is 0.0234wt%, which is not negligible. However, owing to the strong correlation between potassium and chlorine as shown in Figs. 5 and 6, and Table 4, chemical state of potassium is considered to be the chloride which is accounted for the adhesion of the electrolyte onto the surface layer of electrolyzed master alloy.

High sodium concentration is obtained when sampling is made near the surface or the crevice. The samples in which sodium concentration in the electrolyzed portion is more than 0.0003wt% are listed with the potassium concentration in Table 5. Because of the strong correlation between sodium and potassium as shown in Fig. 7, chemical state of sodium as well as potassium is also considered to be the chloride on account of the same reason.

For the accurate evaluation of our master alloy, we compared the composition of the melt after high purity lithium metal addition which

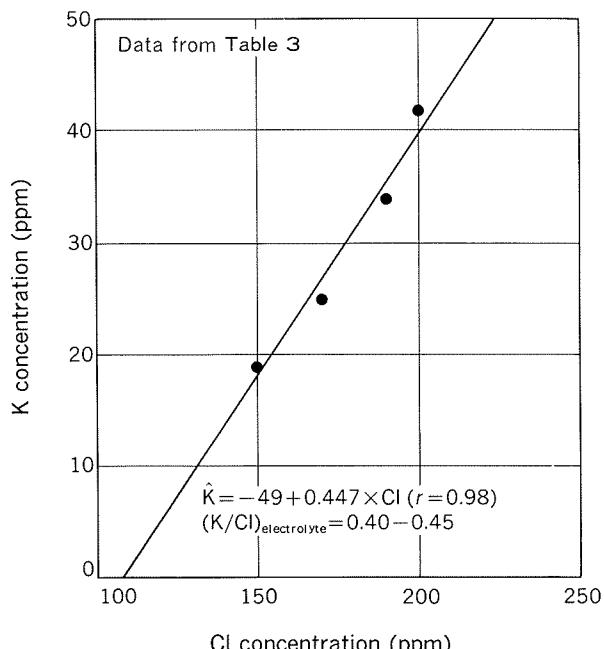
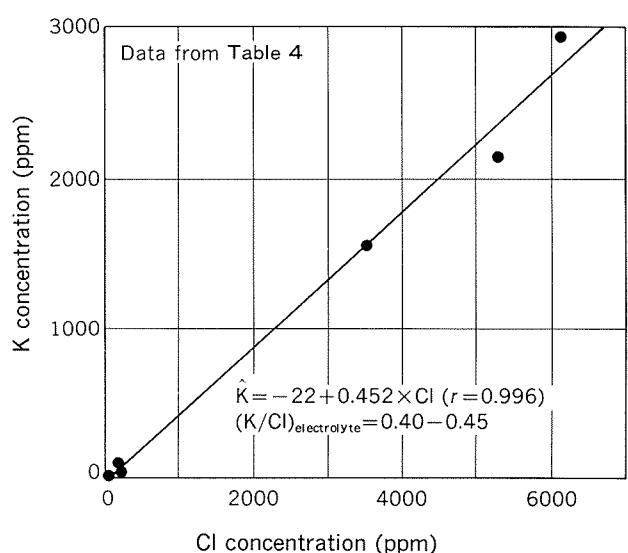
**Fig. 5** Correlation between Cl and K concentrations.**Fig. 6** Correlation between Cl and K concentrations.

Table 4 Confirmation analysis of Cl and K in the small portion of the electrolyzed sample.
(ppm)

Cl	K
52	22
56	17
100	27
100	28
120	29
120	33
140	45
200	37
200	94
200	102
220	59
230	59
3520	1560
5280	2150
6120	2940

contains 0.0013wt% of sodium and 0.0006wt% of potassium with that of the melt after the master alloy addition. Typical analysis of them is shown in **Table 6 (a)** and **(b)**. Master alloy and high purity lithium metal give the same impurity levels.

The estimated sodium and potassium concentrations in the melt after high purity lithium metal addition are 0.00003wt% and 0.00001wt

Table 6 Typical analysis of the melt after lithium metal addition and that of the melt after master alloy addition.

				(%)	
Source of Li	Li ③	Na ④	K ⑤	Estimated content in the melt	
				Na⑥ ^{(*)2}	K⑦ ^{(*)3}
Li metal ^{(*)1}	2.42	0.0003	0.0001	0.00003	0.00001
(b) Master alloy	a	2.49	0.0002	0.0001	
	b	2.59	0.0002	0.0001	
	c	2.44	0.0003	0.0001	
	d	2.33	0.0002	0.0001	

^{(*)1}; Na content = 0.0013%.....①
; K content = 0.0006%.....②

Table 5 Na and K concentration in the small portion of the electrolyzed sample of the master alloy electrode in which Na concentration is more than 0.0003%.
(ppm)

K	Na
370	3
380	3
1380	11
3050	22
5950	38

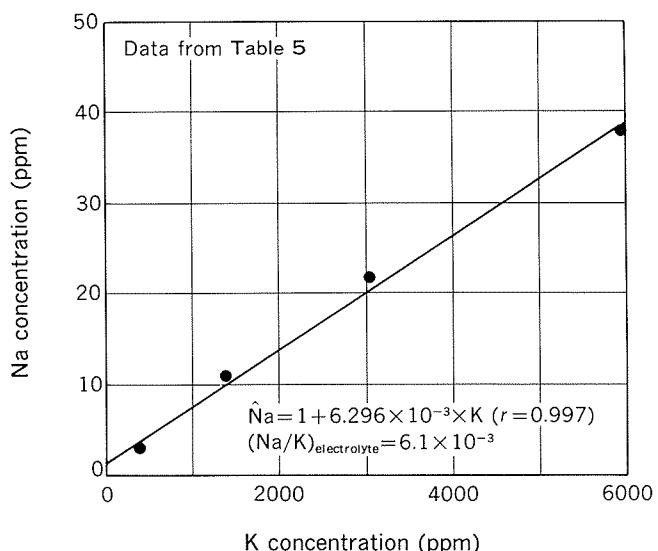


Fig. 7 Correlation between Na and K concentrations.

%, respectively. These values are one-tenth of the concentrations in the melt as shown in **Table 6**. This means that the main source of

^{(*)2}; ⑥ = ① × ③ / 100

^{(*)3}; ⑦ = ② × ③ / 100

^{(*)4}; ⑧ = ④ × 100 / ③

^{(*)5}; ⑨ = ⑤ × 100 / ③

sodium and potassium is not derived from those in lithium but the others. Therefore, backcalculated sodium and potassium concentrations in the lithium metal from those in the melt are differed ten times from those in the lithium metal as shown in **Table 6 (a)**. In considering the concentrations of sodium and potassium in the level of ppm in the melts, the potential sources of sodium and potassium are not only the lithium metal or the master alloy but also the bulk aluminium and the refractories. In this respect, it seems to be misleading to backcalculate the sodium and potassium content both in the lithium metal and master alloy directly from sodium and potassium contents in the melt.

Table 7 shows the analysis by X-ray diffraction method of the dross on the melt surface after master alloy addition. It is clear that the electrolyte adhered onto the master alloy surface moves into the dross. (Sodium chloride content was too small to be detected, and lithium chloride was only detected as a complex salt.)

Table 7 Analysis of the dross by X-ray diffraction method.

KCl, Al(α) > γ -LiAlO ₂ >> Li ₂ CO ₃ , LiCl·2Al(OH) ₃ ·nH ₂ O
Condition : <input checked="" type="radio"/> Cu K α with nickel-filter. <input checked="" type="radio"/> 45kV×40mA.

4.3 Density

Table 8 shows the apparent densities of the Al-Cu-Li master alloy at room temperature. Although the density of the electrolyzed portion was 1.86 g/cm³ and lower than that of aluminium melt, the whole of the master alloy electrode i.e., Al-8wt%Cu-10wt%Li ternary master alloy including non-electrolyzed portion was 2.1-2.2 g/cm³. Therefore, the greater parts of the master alloy sinks in the aluminium melt.

Table 8 Density of the Al-8.0Cu-10.0Li master alloy at room temperature.

Portion	Composition (%)	Density (g/cm ³)	Method
Electrolyzed	Al-7.2Cu-17.4Li	1.86	n-Hexane displacement
Non-electrolyzed	Al-9.0Cu	2.82	Water displacement
Whole(*)	Al-8.0Cu-10.0Li	2.1-2.2	n-Hexane displacement

(*) ; Master alloy electrode.

5. Conclusion

By considering the diffusion of lithium in Al-9wt%Cu alloy which is used as cathode and by controlling the electrolysis time, Al-8wt%Cu-10wt%Li ternary master alloy essentially free from other alkali metals can be produced by the electrolysis in the technical grade molten lithium chloride-potassium chloride mixed salt.

The conventional lithium electrolysis gives sodium content of 6,000-7,000 ppm when produced from such technical grade lithium chloride which contains about 0.1wt% of sodium, whereas the new process gives metallic sodium content below 20 ppm in lithium metal content base of the master alloy. Occasionally some samples do have a small quantity of sodium and potassium but they are clarified to be the electrolyte components as sodium chloride and potassium chloride adhered onto the surface, which move into the dross in adding to the aluminium melt and cannot be into the melt.

The density of Al-8wt%Cu-10wt%Li ternary master alloy is about 2.2 g/cm³, so the major parts of which sink in the melt. Therefore, Al-Cu-Li ternary master alloys are suitable material for the production of Al-Li alloys containing copper as an essential component, along with the easiness with respect to handling and storage in comparison with high purity lithium metal.

References

- 1) Y. Watanabe, K. Itoh and Z. Tanabe : US Patent 4521284.
- 2) Y. Watanabe, M. Toyoshima and K. Itoh : J. de Physique, 48-9 (1987), C3-85.; Y. Watanabe, M. Toyoshima and A. Hibino: Sumitomo Light Metal Techn. Rep., 29 (1988), 82.
- 3) M. Toyoshima and Y. Watanabe : Japanese Patent pending.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-432)

論 文

りん酸陽極酸化皮膜表面の活性な水酸基の数の評価*

今井正也** 西尾正浩**

Estimation of Number of Active Hydroxy Groups on
Phosphoric Acid Anodized Surface

Masaya Imai and Masahiro Nishio

住友軽金属工業株式会社技術研究所

りん酸陽極酸化皮膜表面の活性な水酸基の数の評価*

今井正也** 西尾正浩**

Estimation of Number of Active Hydroxy Groups on Phosphoric Acid Anodized Surface

Masaya Imai and Masahiro Nishio

The surface properties of aluminium alloy pretreated by various techniques have been investigated for the surface concentration of chelated zinc ion, determined by atomic absorption spectrometry, and for the heat loss of coated epoxy polymer measured by FT-IR. The plots of the surface concentration of zinc ion found on various pretreated surfaces have been an almost linear relation against the residual amount of epoxy polymer. The number of hydroxy groups on the various pretreated surfaces has also been evaluated from these analytical results.

The phosphoric acid anodized aluminium alloy surface has estimated to be the most attractive for both zinc ion and epoxy polymer. The number of hydroxy groups, as the active sites for epoxy polymer, per apparent unit area was found to be the greatest of the various pretreated surfaces. These surface properties may be concerning with a better adhesion with epoxy polymer.

1. はじめに

アルミニウム合金板の塗装または接着の下地処理として、りん酸陽極酸化皮膜は、特にエポキシポリマーを含む塗料とよく接着し、湿潤環境においても優れた耐久性を示すことが知られている¹⁾²⁾。

著者らは、前報³⁾でアルミニウム合金板表面のりん酸陽極酸化皮膜を中心としたいくつかの下地処理とエポキシポリマーとの化学的相互作用を、フーリエ変換赤外分光法により検討した。そこでは、エポキシポリマーと下地処理との化学的相互作用の大きさが、下地処理皮膜表面の活性な水酸基の数に関係することを提案した。

ところで、アルミニウム合金表面の硫酸陽極酸化皮膜の場合において、化学的吸着活性は表面水酸基と関係があるということが報告されている⁴⁾が、塗装の下地処理の観点からの研究はあまり見あたらない。

一方、金属酸化物において、その表面の活性な水酸基数の測定方法はいくつか提案⁵⁾されているが、その一部は金属酸化物の表面積測定方法として実用化されている^{6)~8)}。

そこで、本報では、活性な水酸基の数の測定を、亜鉛イオンの錯体生成反応⁷⁾⁸⁾を参考にして検討し、この改

良法により、りん酸陽極酸化皮膜上の活性な水酸基の数を求め、これとエポキシポリマーとの化学的相互作用の大きさ、すなわち皮膜上のその残留量との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、アルミニウム合金 A5052P-H38、板厚 0.25 mm を用いた。

2.2 下地処理

供試材の下地処理は、次の五種類の方法で行った。

(1) アルカリ脱脂 脱脂剤 (リドリン #322-N8) 3 wt% 水溶液を用い、液温度 70°C で 30s 間浸漬後、流水で洗浄し、静置して乾燥した。

(2) りん酸陽極酸化 (以下、PAA と略す) 皮膜処理

(1) 項の処理後、270g/l りん酸水溶液を用い、液温度 70°C、電流密度 10A/dm² で 5 分から 15 分間直流電解を行った後、流水で洗浄し、静置して乾燥した。

(3) 硫酸陽極酸化 (以下、SAA と略す) 皮膜処理

(1) 項の処理後、200g/l 硫酸水溶液を用い、液温度 85 ~ 87°C、電流密度 10A/dm² で 5 分間直流電解を行った後、流水で洗浄し、静置して乾燥した。

(4) 化成 (以下、CC と略す) 皮膜処理 (1) 項の処理後、日本ペイント (株) 製アロジン #401 と #45 のそれぞれ

* 軽金属学会第75回秋期大会 (昭和63年11月、於・東京都)
にて発表

** 技術研究所化学研究部

3 vol%, 及び0.3vol% (りん酸クロメート混合水溶液) を用い、液温度45°Cで30s間浸漬後、流水で洗浄し、静置して乾燥した。

(5) アルカリ洗浄 (1) 項の処理後、100g/l水酸化ナトリウム水溶液を用い、液温度60°Cで120s間浸漬後、流水で洗浄、次に硝酸(1+4)に浸漬して脱スマット後、流水で洗浄し、200°Cで10min間加熱して乾燥した。

2.3 亜鉛イオン吸着量の定量

(1) 塩化亜鉛溶液の調製

4M 塩化アンモニウム溶液500mlに0.4M 塩化亜鉛溶液250mlを加えた。この混合溶液にアンモニア水を加えて、pH=6.9とし、蒸留水で1000mlに薄めた。

(2) 亜鉛イオン吸着量の定量

2.2項により処理した各アルミニウム合金板試材を60×60mmに成形し、室温で塩化亜鉛溶液に一定時間浸漬した。

引き上げた後、流水で洗浄し、さらに蒸留水に2回浸漬して洗浄し、静置して乾燥した。続いて、各供試材の端面を切り離して50×40mmに成形し、ビーカ(200ml)に入れて、硝酸(1+3)90mlを加え、完全に浸漬して10min間吸着した亜鉛イオンの離脱を行った。その後、供試材を取り出し、硝酸溶液をメスフラスコ(100ml)に移し入れて蒸留水で標線まで薄めた。原子吸光法により亜鉛濃度を分析し、亜鉛イオン吸着量を求めた。

2.4 残留エポキシポリマーの定量

(1) エポキシポリマーの塗布

エポキシ樹脂は、エポキシ当量180～250のエピクロロヒドリンビスフェノール-A・液状エポキシポリマー(以下、エポキシポリマーと略す)を濃度3w/v%のキシレン溶液として用いた。各下地処理をした供試材は同溶液中に30s間浸漬して引上げた後、ただちに100°Cで2min間乾燥を行った。各下地処理における乾燥後の見かけ皮膜厚さは、約400～500nmであった。

(2) FT-IRスペクトルの測定による残留エポキシポリマーの定量

前報³⁾と同様の測定条件、方法、装置で行った。得られた反射スペクトルは、下地処理による皮膜の影響を除いた差スペクトルで示した。

残留エポキシポリマーの定量は、エポキシポリマー3w/v%キシレン溶液を段階的に分取し、それぞれを2.2(2)項で処理した供試材に出来る限り均一に塗布し乾燥して、それらの塗布領域から測定したIRスペクトルの1510cm⁻¹の吸光度と作成した検量線から、行った。

3. 結 果

3.1 亜鉛イオン吸着量

活性点を正確に評価するために、2.2項に示す各下地処理を施した供試材表面へ亜鉛イオンが吸着平衡に達する

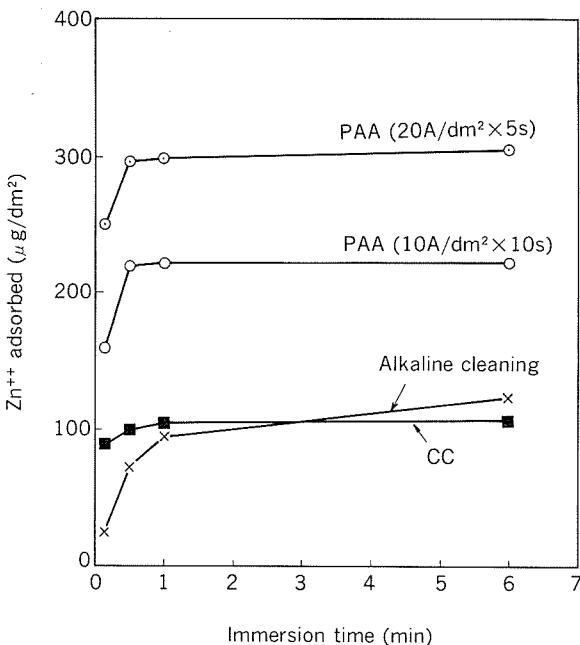


Fig. 1 Changes of zinc ion adsorption with immersion time.

までの時間を調べた。

Fig. 1に、PAA皮膜処理、CC皮膜処理及びアルカリ洗浄の各下地処理供試材について得た浸漬時間と亜鉛イオン吸着量との関係を示す。亜鉛イオンの吸着、すなわち錯体生成反応は極めて速やかであり、供試材を塩化亜鉛溶液に浸漬後約1minで、ほとんど吸着平衡に達することがわかった。浸漬時間1minで、吸着させた亜鉛イオンを2.3(2)項の操作により定量した。

Table 1に各下地処理供試材の亜鉛の定量結果を、供試材のみかけの表面積に対する亜鉛イオン吸着量として示す。脱脂のみ、CC処理及びアルカリ洗浄では36～100μg Zn²⁺/dm²、PAA皮膜処理及びSAA皮膜処理では176～

Table 1 Surface concentration of zinc ion.

Pretreatment	Found (μg/40cm ²)	Surface concentration (μg/dm ²)
Degreasing	22～28	55～70
Alkaline cleaning	10～28	25～70
CC treatment	14～40	36～100
SAA treatment	76	190
PAA treatment		
-1(10A/dm ² × 9s)	72～88	180～220
-2(20A/dm ² × 15s)	128～140	320～340
-3(10A/dm ² × 6s)	104	260
-4(10A/dm ² × 10s)	102	280
-5(10A/dm ² × 5s)	70～78	176～195
-6(10A/dm ² × 10s)	89～98	223～246
-7(10A/dm ² × 15s)	120	300

$350 \mu\text{g Zn}^{2+}/\text{dm}^2$ で、後者(陽極酸化皮膜処理)の方が多かった。また、PAA皮膜処理の場合、電解条件によって、180

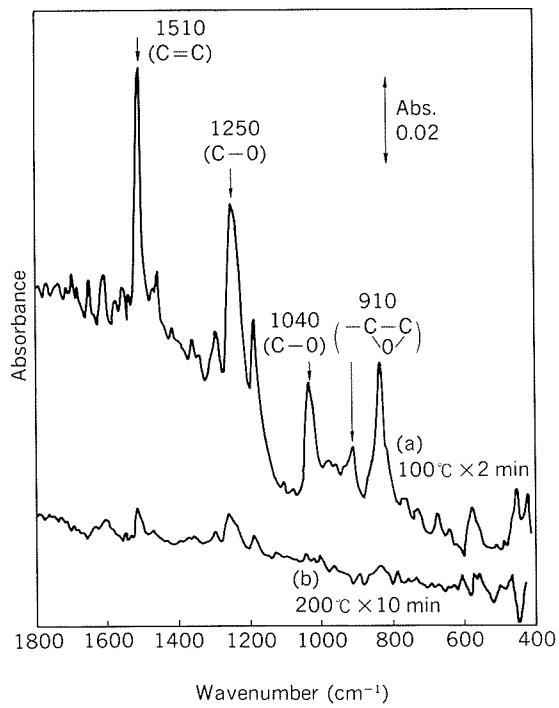


Fig. 2 Reflection-absorption spectrum of epoxy polymer on degreasing pretreated aluminium alloy:
(a); after drying at 100°C for 2 min and
(b); after heating at 200°C for 10 min.

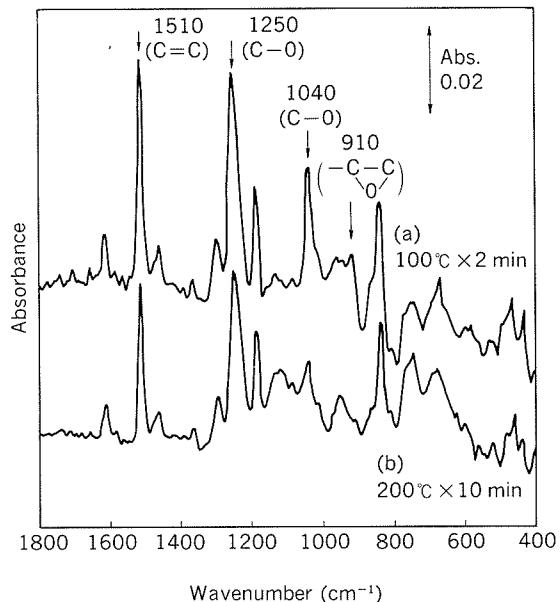


Fig. 3 Reflection-absorption spectrum of epoxy polymer on phosphoric acid anodizing pretreated aluminium alloy:
(a); after drying at 100°C for 2 min and
(b); after heating at 200°C for 10 min.
(PAA treatment; $20\text{A}/\text{dm}^2$ for 10s)

$\mu\text{g Zn}^{2+}/\text{dm}^2$ から $350 \mu\text{g Zn}^{2+}/\text{dm}^2$ と吸着量の増加が認められた。

3.2 エポキシポリマーの反射スペクトル

脱脂のみ、PAA皮膜処理、SAA皮膜処理、CC皮膜処理、アルカリ洗浄の各下地処理を施した供試材に塗布した、エポキシポリマーの乾燥後とそれの 200°C で10 min間加熱処理後の反射スペクトルをそれぞれFig. 2~6に示す。いずれの下地処理においても乾燥後のスペクトルでは、エポキシポリマーの吸収特性帯が十分観察された。しかしながら、脱脂のみ(Fig. 2)、CC皮膜処理(Fig. 5)及びアルカリ洗浄(Fig. 6)の加熱処理後では、エポキシポリマーの特性吸収が非常に減少した。一方、PAA皮膜処理(Fig. 3)の加熱処理後では、ベンゼン環のC=C伸縮振動による波数 1510cm^{-1} 及びフェニル基のC-O伸縮振動による波数 1250cm^{-1} 等の特性吸収がわずかに減少した。また、SAA皮膜処理(Fig. 4)の場合、それら吸収の減少量は、より大きく観察された。これらの事は、PAA皮膜やSAA皮膜が他の皮膜に比べてエポキシポリマーとの化学的相互作用の大きいことを示唆していると考えられる。

Fig. 7は、PAA皮膜処理を電流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$ で、電解時間を5s、10s及び15sと変えて行った供試材に、エポキシ

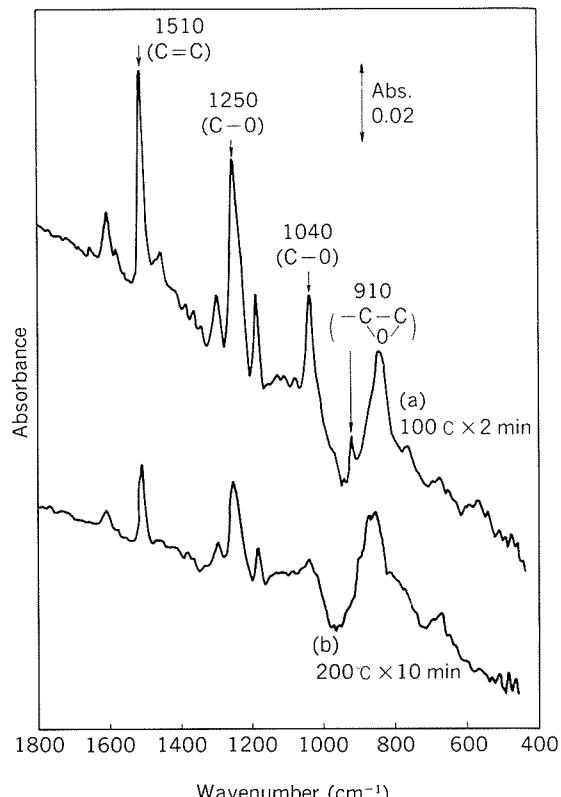


Fig. 4 Reflection-adsorption spectrum of epoxy polymer on sulfuric acid anodizing pretreated aluminium alloy:
(a); after drying at 100°C for 2 min and
(b); after heating at 200°C for 10 min.
(SAA treatment: $10\text{A}/\text{dm}^2$ for 5s)

ポリマーを一定の塗布条件で塗布し、加熱処理した後、測定した反射スペクトルを示す。電解時間が長くなるに

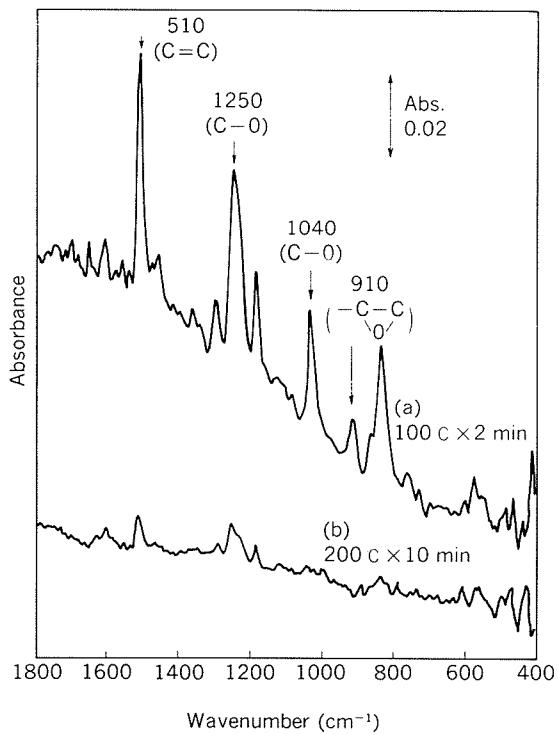


Fig. 5 Reflection-absorption spectrum of epoxy polymer on chromate phosphate conversion (CC) pretreated aluminium alloy : (a); after drying at 100 °C for 2 min and (b); after heating at 200 °C for 10 min.

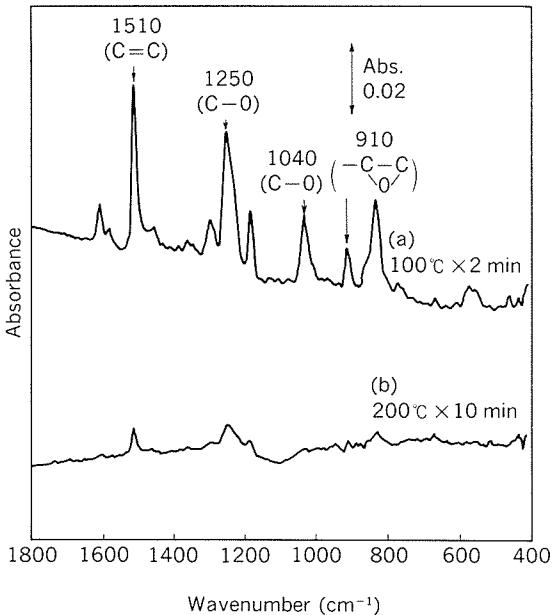


Fig. 6 Reflection-absorption spectrum of epoxy polymer on alkaline cleaning pretreated aluminium alloy : (a); after drying at 100 °C for 2 min and (b); after heating at 200 °C for 10 min.

従い、エポキシポリマーの特性吸収の吸光度がわずか大きくなっている（乾燥後からの減少が小さくなっている）。これは、エポキシポリマーと化学的相互作用のある活性点が、実表面積の増加によってそれだけ増加することに対応すると考えられるが、電解条件の違いにより表面皮膜の構造が異なって、エポキシポリマーとの化学的相互作用に影響したのかもしれない。

Fig. 2~6に示した反射スペクトルから、波数1510cm⁻¹（ベンゼン環C=C伸縮振動）の吸光度を、脱脂のみ、PAA皮膜処理、SAA皮膜処理及びCC皮膜処理について、Fig. 8に示す。乾燥後の吸光度は、脱脂のみの0.039からPAA皮膜処理の0.051の範囲にあったが、加熱処理後ではCC皮膜処理の0.006からPAA皮膜処理の0.029まで変化した。

次式によりRER（エポキシ残率）³⁾を求め、

$$\text{RER} = \frac{\text{(加熱処理後の波数}1510\text{cm}^{-1}\text{の吸光度)}}{\text{(乾燥後の波数}1510\text{cm}^{-1}\text{の吸光度)}}$$

予め作成した検量線を用いてエポキシポリマーの残留量

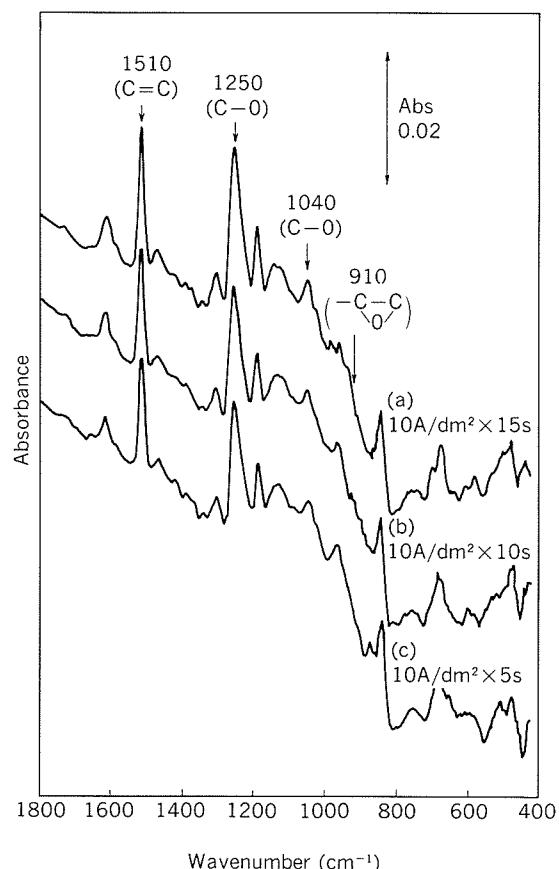


Fig. 7 Reflection-absorption spectrum of epoxy polymer on phosphoric acid anodizing pretreated aluminium alloy after heating : (a); 10A/dm² for 15s and (b); 10A/dm² for 10s and (c); 10A/dm² for 5s.

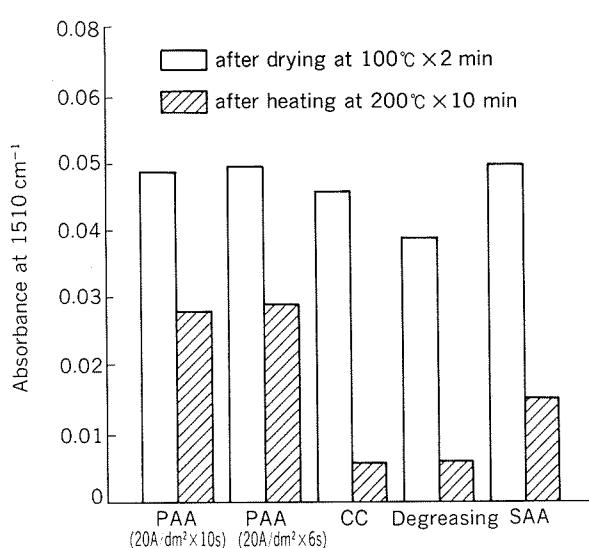


Fig. 8 Changes of absorbance at 1510 cm⁻¹ (C=C) of epoxy polymer on various pretreated aluminium alloy after heat treatment :

に換算し、併せてTable 2に示す。

PAA皮膜上に残留するエポキシポリマー量は他の処理皮膜上のそれより多く、1.7~2.4mg/dm²であった。

3.3 亜鉛イオン吸着量とRERとの関係

各下地処理について求めた亜鉛イオン吸着量(Table 1)とRER(Table 2)との関係をFig. 9に示す。良好な相関性が認められたが、これは、エポキシポリマーとの化学的相互作用が、各下地処理表面の活性な水酸基との間に生じ、また、そこは亜鉛イオンの吸着場所と対応したものと考えられる。

3.4 活性な水酸基の数

活性な水酸基と亜鉛イオンの反応は、式(1)⁷⁾のように仮定して、亜鉛イオン吸着量から見かけの単位下地処理

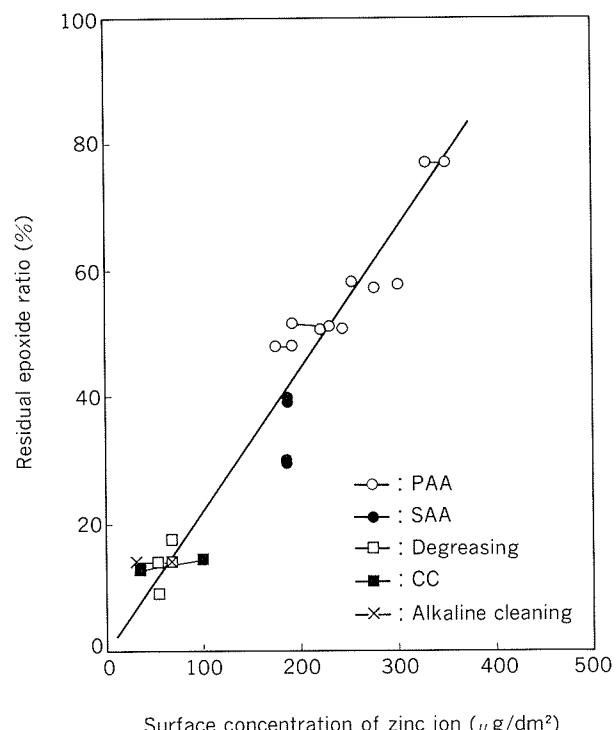


Fig. 9 Relation between surface concentration of zinc ion and residual epoxide ratio.

表面積当りの活性な水酸基の数を算出した。

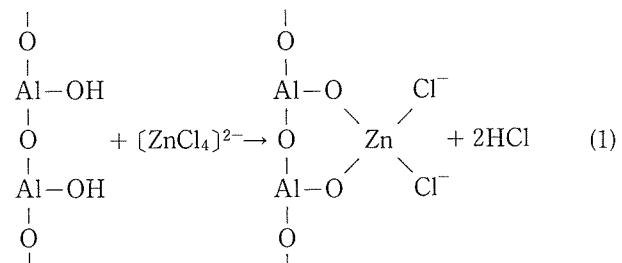
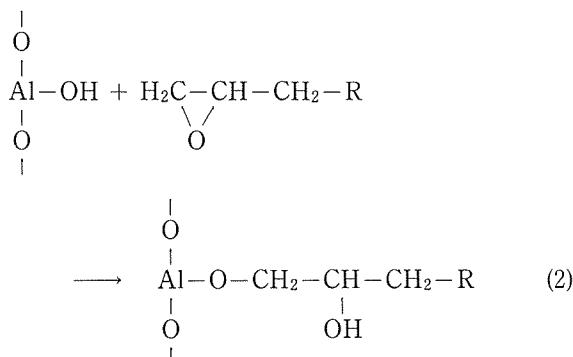


Table 2 RER⁽¹⁾ and residual amount of epoxy polymer.

Pretreatment	1510cm⁻¹ Absorbance		RER (%)	Residual amount (mg/dm²)
	After drying	After heating		
Degreasing	0.039~0.043	0.004~0.007	9~18	0.40~0.70
Alkaline cleaning	0.048	0.008	17	0.65
CC treatment	0.042~0.048	0.004~0.005	10~11	0.41~0.49
SAA treatment	0.049~0.052	0.014~0.015	29~40	1.19~1.26
PAA treatment				
-1(10A/dm² × 9s)	0.040	0.022	55	1.78
-2(20A/dm² × 15s)	0.045	0.030	75	2.43
-3(10A/dm² × 6s)	0.050	0.029	58	2.36
-4(10A/dm² × 10s)	0.049	0.028	57	2.28
-5(10A/dm² × 5s)	0.043	0.021	48	1.69
-6(10A/dm² × 10s)	0.045	0.023	51	1.88
-7(10A/dm² × 15s)	0.047	0.027	57	2.19

⁽¹⁾RER : Residual Epoxide Ratio

また、各下地処理表面の活性な水酸基とエポキシポリマーとの化学的相互作用は、式(2)³⁾に示すようであり、エポキシポリマー1分子は2個の末端エポキシ環を持っているので下地処理皮膜上の2個の活性な水酸基と反応すると仮定して、エポキシ残存量から見かけの単位下地処理表面積当たりの活性な水酸基の数を算出した。



これらの結果を Table 3 に示す。両方の実験結果より求められた活性な水酸基の数の評価値は、ほぼ良好な一致を示した。また、活性な水酸基の数の評価値は、

PAA皮膜処理 > SAA皮膜処理

» アルカリ洗浄、CC処理、脱脂のみ

の順であった。これは、通常の塗膜の二次密着性能と対応していると考える。

亜鉛イオン吸着量、および、エポキシ残存量から求めた見かけの単位下地処理表面積当たりの活性な水酸基の数

Table 3 Number of active hydroxy groups on apparent unit surface area of various pretreatments.

Pretreatment	Number of active hydroxy groups (-OH/nm ²) estimated.	
	by residual epoxy polymer	by adsorbed Zn ⁺⁺
Degreasing	110~190	100~130
Alkaline cleaning	180	46~130
CC treatment	110~140	70~180
SAA treatment	330~350	330
PAA treatment		
-1(10A/dm ² × 9s)	500	330~400
-2(20A/dm ² × 5s)	680	590~620
-3(10A/dm ² × 6s)	660	480
-4(10A/dm ² × 10s)	640	510
-5(10A/dm ² × 5s)	470	350~390
-6(10A/dm ² × 10s)	520	450~490
-7(10A/dm ² × 15s)	610	610

は、酸化アルミニウム粉末についての報告値⁵⁾ 4.9~12.5 個/nm² と比べて4~50倍であった。この相違は、亜鉛イオンの錯体生成反応(式(1))とエポキシポリマーの化学的相互作用(式(2))において、ほとんど全ての活性点および末端エポキシ環がいずれも理想的に反応すると仮定したことによるのか、各下地処理皮膜の見かけ表面積(本報測定値)と実表面積との差異によるのか等の理由を考えられるが、今後の検討課題である。Fig. 7では、PAA皮膜処理の電解条件によって、活性な水酸基の数が変化することから、後者の要因が主であるかも知れない。

アルミニウム合金表面のPAA皮膜処理が、エポキシポリマーを含む塗料と良好な密着性、耐久性を与える理由の一つとして、亜鉛イオンの錯体生成反応を応用した吸着法からも見かけの単位表面積当たりの活性な水酸基の数の大なることによることがわかったが、その特性をより向上させるには皮膜最表面構造を、更に明らかにする研究が必要である。

4. 結 言

アルミニウム合金板表面のりん酸陽極酸化皮膜とエポキシポリマーとの化学的相互作用について、亜鉛イオンの錯体生成反応⁷⁾を応用して活性な水酸基の数を評価し次のような知見を得た。

(1) 各下地処理皮膜表面への亜鉛イオン吸着量は、それら下地処理皮膜とエポキシポリマーとの化学的相互作用の大きさに比例すると考えられるエポキシ残存量と、良い相関性を示した。

(2) 亜鉛イオン吸着量から評価された、各下地処理皮膜についての見かけの単位表面積あたりの活性な水酸基の数は、

りん酸陽極酸化皮膜処理 > 硫酸陽極酸化皮膜処理

» アルカリ洗浄、化成皮膜処理、脱脂のみ

の処理方法の順であった。

文 献

- 1) T. Usami, Y. Hasegawa : 本誌, 29 (1988), 106.
- 2) 例えれば、Boeing Specification BAC 5555.
- 3) 今井正也, 西尾正浩, 宇佐見勉, 長谷川義文 : 本誌, 30 (1989), 36.
- 4) 志村美知子, 松原清, 田島栄 : 電気化学, 42 (1974), 472.
- 5) 田村紘基, 古市隆三郎 : 分析化学, 37 (1988), 395.
- 6) 清水哲朗 : 金属酸化物とその触媒作用, 講談社 (1979), 131.
- 7) 小沢昭弥 : 電気化学, 43 (1975), 618.
- 8) A. Kozawa : J. Electrochem. Soc., 106 (1959), 552.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-433)

論文

硬質アルミニウム薄板のしごき加工性*

疋田達也** 竹島義雄**

An Ironing Formability of Hard Thin Aluminium Sheets

Tatsuya Hikida and Yoshio Takeshima

住友軽金属工業株式会社技術研究所

硬質アルミニウム薄板のしごき加工性*

疋田達也** 竹島義雄**

An Ironing Formability of Hard Thin Aluminium Sheets

Tatsuya Hikida and Yoshio Takeshima

This paper deals with effects of surface roughness and manganese content of thin aluminium sheets for heat exchanger fins on frictional coefficients and axial stress in ironed cup wall. The coefficients and the stress were determined by the calculation based on the punch load and the frictional force during the ironed test.

The results obtained were as follows;

- (1) The frictional coefficients depended mainly on the surface roughness, and these decreased with increasing surface roughness.
- (2) The axial stress of a material containing 0.25 % manganese was lower than that of the one containing 0.12 % manganese.
- (3) There appeared to be poor correlation between the frictional coefficient and the seizure on the ironed cup wall.

1. 緒言

DI缶、熱交換器用アルミニウムフィン等の成形に用いられているしごき加工の際には、材料、潤滑油及び工具条件によって、材料割れ、または、焼付による工具損傷等の問題を発生することがあり、耐割れ性及び耐焼付性に優れた材料が要求される。このような材料のしごき加工性を評価するためには、限界しごき率の測定¹⁾、しごき加工力の測定²⁾では不十分であり、加工中における材料と工具との間の摩擦挙動を把握することが必要である。摩擦挙動については、平板しごきにおける加工力の測定から摩擦係数を求める方法³⁾、円筒しごきにおけるダイス押広げ力の測定から摩擦係数を求める方法⁴⁾等が検討されている。その一つに、頭部で2分割した特殊ポンチを用いて底付き円筒カップの側壁しごきを行い、しごき加工中のポンチ力と、材料と工具の間の摩擦分力を分離測定し、材料の加工硬化をn乗則($\sigma = F\varepsilon^n$)に従うものとして、両者から摩擦係数を求める方法が齊藤らによつて報告されている⁵⁾。

本報では、このしごき加工性評価方法を熱交換器フィン用純アルミニウム板に適用して、しごき加工性に及ぼすMn含有量及び表面粗さの影響を調査した。

2. 試験及び解析方法

齊藤ら⁵⁾の方法に基づいて、特殊ポンチを用いたしごき試験及び摩擦係数の解析を、以下のように行った。

2.1 試験手順及び装置

Fig. 1にしごき加工の手順を示す。中穴を有する円形プランクをカッピングした後、所定のしごき率より若干大きなしごき率にて、カップ底より約2mmほど口付けを施したもの、しごきカップとする。口付けは、分割ポンチの隙間に材料が流入しないための予備しごきである。この側壁をしごき加工して、その時のポンチ力及び摩擦分力を測定した。

Fig. 2にしごき加工の詳細を示す。ポンチ力Pが作用すると、小径部Eにはポンチ側面と材料との間の摩擦分力 F_p に比例したひずみが生じる。Pは、小径部Eと連結したロッドに生ずるひずみから算出する。ダイス出口部におけるカップ壁部の軸方向張力 P_w は $P - F_p$ で求められる。

* 軽金属学会第73回秋期大会（昭和62年11月11日、於・東京都）にて一部発表

** 技術研究所応用研究部

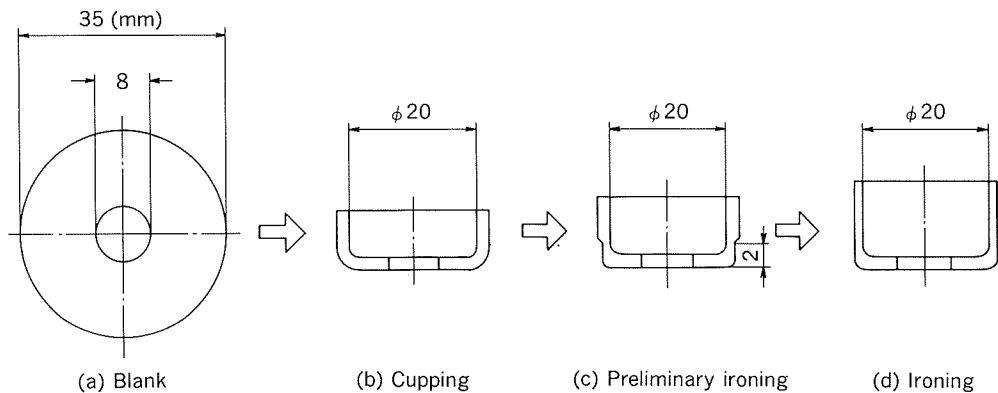


Fig. 1 Procedure of ironing.

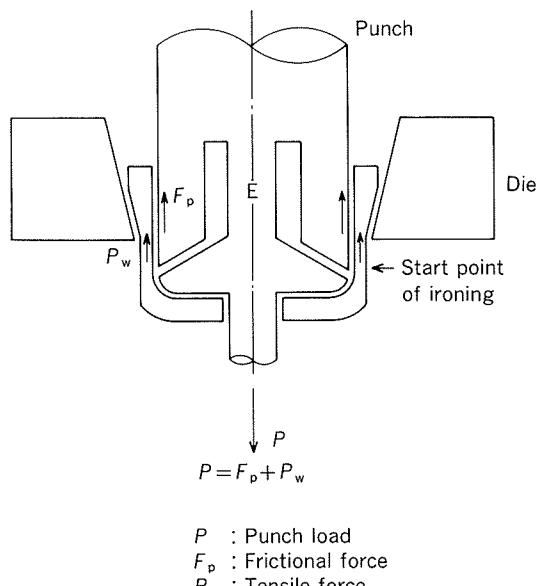


Fig. 2 Scheme of testing apparatus.

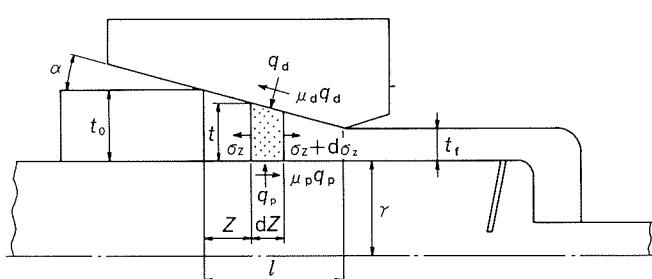


Fig. 3 Stresses acting on an element under ironing deformation.

2.2 摩擦係数の算出

Fig. 3 にしごき変形部の微小要素に作用する諸力を示す。測定した P 及び F_p から、ポンチ面摩擦係数 μ_p 及びダイス面摩擦係数 μ_d を算出する。この場合、次のように仮定した。

- (1) 材料は等方性を有する。
 - (2) 降伏条件はせん断ひずみエネルギー説による。
 - (3) 加工硬化則は n 乗則を用いる。
 - (4) 平面ひずみ状態であり、軸方向の垂直応力は厚さ方向には一様である。
 - (5) 主応力は軸方向と厚さ方向の垂直応力とする。
 - (6) 面圧については $q_p = q_d = q$ が近似的に成立つ。
 - (7) ダイス入口から出口までの間、 μ_p 、 μ_d は一定とする。
 - (8) F_p のすべては、しごき変形部に作用する。

降伏条件はせん断ひずみエネルギー説より式(1)で表される。

$$\sigma_z + q = 2k = \frac{2}{\sqrt{3}} \bar{\sigma} = \frac{2}{\sqrt{3}} F \bar{\epsilon}^n \quad (1)$$

Fig. 3 に示した微小要素における軸方向の力のつりあいより、式(2)が得られる。

$$\frac{d\sigma_z}{dZ} + A(Z)\sigma_z = B(Z) \quad (2)$$

$$A(Z) = 2\{-\mu_p r + \mu_d(r + t_g - Z \tan \alpha)\}/$$

$$(t_0 - Z \tan \alpha)(2r + t_0 - Z \tan \alpha)$$

$$B(Z) = \frac{2}{\sqrt{3}} F\left\{ \frac{2}{\sqrt{3}} \left| \ln\left(1 - \frac{Z}{t_0} \tan \alpha\right) \right| \right\}^n$$

$$2\{-\mu_p r + (\mu_d + \tan \alpha)(r + t_o - Z \tan \alpha)\}/$$

$$(t_0 - Z \tan \alpha)(2r + t_0 - Z \tan \alpha)$$

また、 P と F_p は式(3)と(4)で表される。

$$P = (\mu_d + \tan \alpha) \int_0^l q_d dZ \quad (3)$$

$$F_p = \mu_p \int_0^l q_p dZ \quad (4)$$

ここで、 $q_p = q_d = q$ から、 μ_d は次のようになる。

$$\mu_d = \frac{P}{F_p} \mu_p - \tan \alpha \quad (5)$$

Fig. 4 は摩擦係数を算出するためのフローチャートである。 μ_p に初期値を与え、実測した P , F_p を用いて式(5)

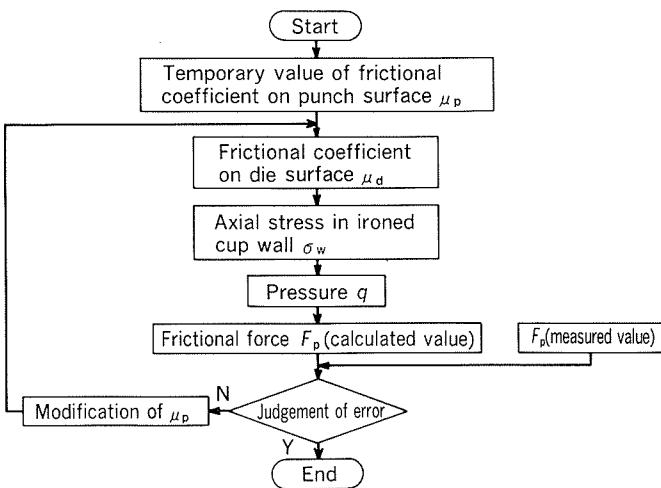


Fig. 4 Flow chart for calculating frictional coefficients.

より μ_d を算出する。 μ_p , μ_d を式(2)に代入し式(2)を数値積分して σ_z を求め、 σ_z 及び降伏条件式(1)から面圧 q が得られ、 μ_p と q を式(4)に代入し、 F_p と測定値とがある誤差範囲内になるまで式(2)を用いて収束計算し、 μ_p を決定した。 μ_d は、この μ_p を式(5)に代入して求めた。

3. 热交換器フィン用純アルミニウム板のしごき試験

3.1 供試材及び試験条件

供試元板は、1050-H26 热交換器フィン用純アルミニウム板で、板厚 0.1 mm のものを用いた。供試元板 A 並びに B は、Mn 0.25 %, C は 0.12 % で、その他の不純物の含有量は、A, B, C ともすべて同じである。これらの機械的性質及び表面粗さを Table 1 に示す。供試元板 A と B は表面粗さが異なり、B と C は表面粗さが同じである。

しごきカップ側壁における表面粗さの影響を検討するため、カッピング条件 (Fig. 1 (b)) として、同時しごきを伴わない通常のカッピングと軽い同時しごきを伴うカッピングの2通りとした。以下では、前者を試材 A, B 及び C、後者を試材 A', B' 及び C' として区別し、側壁面の表面粗さを Table 2 に示す。同時しごきにより A', B', C' の表面粗さは 0.2 と等しくなっている。しごき試験条件を Table 3 に示す。しごき加工の試験個数は $n=3$ である。

3.2 試験結果

3.2.1 ポンチ力及び摩擦分力

Fig. 5 に試材 A, B 及び C について、しごき距離に対する P 及び F_p の変化を示す。 P 及び F_p はしごき距離が長くなるにつれて増加し最大値に達した。なお、いずれの試材にもしごき割れは発生しなかった。

3.2.2 摩擦係数及び壁部応力

Table 4 にしごきカップと供試元板の n 値、 F 値を示

Table 1 Mechanical properties and surface roughness of test materials.

Material	Mechanical properties			surface roughness R_a (μm)
	Yield strength (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	
A	14.2	14.6	14	0.5
B	14.4	14.8	14	0.3
C	14.1	14.8	15	0.3

Table 2 Surface roughness of test cup wall shown in Fig. 1 (b).

Test cup	Non-ironing			With ironing		
	A	B	C	A'	B'	C'
Surface roughness of test cup wall, R_a (μm)	0.45	0.25	0.25	0.20	0.20	0.20

Table 3 Ironing test conditions.

Punch	Material : SKD-11 (HRC60, $R_a = 0.08 \mu m$) Diameter : 20 mm
Die	Material : SKD-11 (HRC60, $R_a = 0.06 \mu m$) Semi-angle : 5° Bearing length : 0.2 mm
Ironing reduction	35 %
Ironing speed	1 mm/s
Lubricant	Paraffinic base oil (321 cSt, 20 °C)

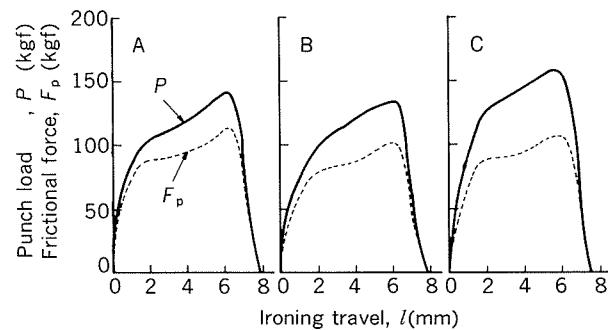


Fig. 5 Ironing punch load and frictional force vs. ironing travel.

す。摩擦係数を算出するために必要なしごきカップの n 値、 F 値は、供試元板の n 値、 F 値から計算により求めた。これらの測定方法及び摩擦係数に及ぼす影響については後述する。

Fig. 6 にしごき距離 2 mm 及び 5 mm における μ_p , μ_d 及び カップ壁部応力 σ_w を示す。 μ_p , μ_d は、いずれも表面粗

Table 4 n -value and F -value of sheet and cup.

sheet			cup		
Material	n -value	F -value	Material	n -value	F -value
A	0.089	18.5	A, A'	0.052	18.8
B	0.079	17.4	B, B'	0.045	17.6
C	0.090	19.4	C, C'	0.054	19.7

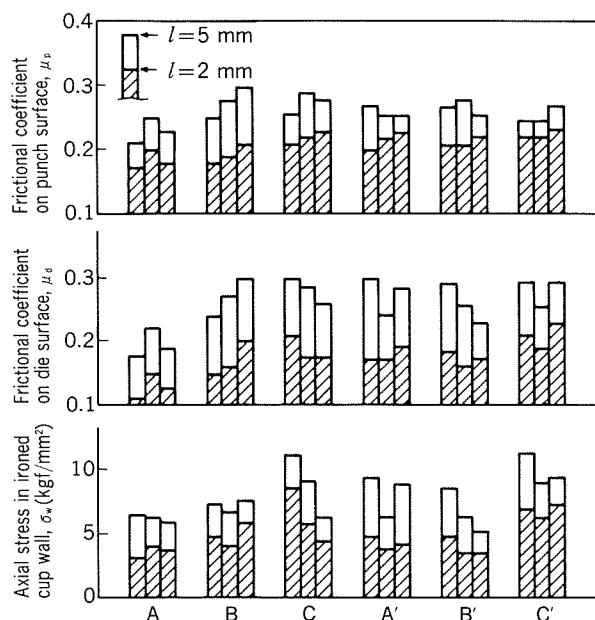
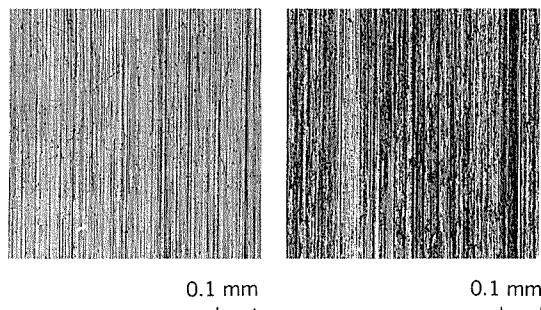


Fig. 6 Frictional coefficients on punch and die surfaces and axial stress in ironed cup wall at ironing travel of 2 mm and 5 mm.

さの大きい試材Aが表面粗さの小さい試材B及びCよりも低かった。すなわち、摩擦係数に関しては、側壁の表面粗さの違いが大きく影響したと考えられる。このことは、カッピング時の軽い同時しごきによって圧延条痕がつぶれ、表面粗さが等しい試材A', B'及びC'の間に、摩擦係数の差がほとんど認められなかったことからも裏付けられる。一方、 σ_w は試材A, B, Cを比べるとCが最も高く、AとBとはほぼ同等であり、試材A', B', C'ではC'が最も高く、A'とB'とはほぼ同等であった。すなわち、 σ_w に関しては、側壁の表面粗さよりもMn含有量の影響が現れたと考えられる。本結果より、供試元板A及びBよりCの方がしごき割れを発生しやすい材料であると考えられる。

3.2.3. しごき加工面性状

Fig. 7にしごき加工面の焼付部及び正常部(非焼付部)の外観を、Fig. 8にしごき距離5 mmにおける μ_d としごき加工面の正常部残存率の関係を、それぞれ示す。正常部残存率とはカップ周長に対する非焼付部周長の比である。正常部残存率は試材Aが最も高く、以下、差はわずかずつであるが試材B>A'>C=C'=B'>C'の順であった。 μ_d は試材



(a) Antiseizure surface (b) Seizure surface

Fig. 7 Ironing surface.

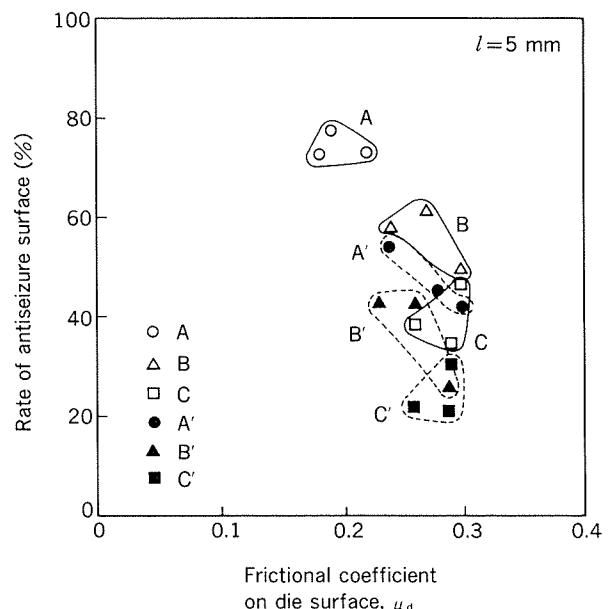


Fig. 8 Rate of antiseizure surface vs. frictional coefficient on die surface at ironing travel of 5 mm.

Aを除く5試材についてはほぼ同等であり、焼付性は摩擦係数の大小だけでは必ずしも評価し得ないことがわかる。一方、カッピング時に同時しごきを加えなかった試材A, B, Cと軽い同時しごきを加えた試材A', B', C'に分けると、正常部残存率は前者についてはA>B>C、後者についてはA'>B'>C'であり、かつA>A', B>B', C>C'となった。焼付は表面粗さの大きい方が、またMn含有量の多い材料の方が、それぞれ発生しにくかった。すなわち、耐焼付性に関しては、表面粗さとMn含有量の両者が影響すると考えられる。

4. n 値、 F 値及び摩擦係数に及ぼす影響

4.1 n 値、 F 値の測定方法

n 値、 F 値については、引張試験による真応力と真ひずみの関係から求めるのが一般的である。しかしながら、

カッピング及びしごき加工によるひずみは0.7程度であり、全伸びが15%以下である本試材の引張試験から得られる最大ひずみ約0.15よりはるかに大きい。そこで、本報ではひずみが大きい範囲における加工硬化特性を知るために、供試元板に圧延率0%, 20%, 40%及び60%を加えた板について引張試験を行い、*n*値、*F*値を求めるにした。引張りに換算した破断ひずみ ϵ_m は式(6)から求められる⁶⁾。

$$\epsilon_m = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln\left(\frac{t_0}{t_f}\right) + \ln\left(\frac{l'}{l}\right) \quad (6)$$

ここに、 t_0 :圧延前の板厚

t_f :圧延後の板厚

l :引張試験のゲージ長

l' :破断後のゲージマーク間隔

σ_B と ϵ_m の関係を式(7)にあてはめ、最小二乗法によって元板の*n*値、*F*値を算出した。

$$\sigma_B = F \epsilon_m^n \quad (7)$$

カッピングによる加工硬化（予ひずみ）の影響を側壁部の中央で代表させ、元板の*n*値、*F*値からカッピング後の値を求めた。これらが、前出Table 4に示したものである。カップの*n*値、*F*値は、AとA', BとB'及びCとC'の間に差は、それぞれ差は認められなかった。

4.2 摩擦係数に及ぼす*n*値、*F*値の誤差の影響

*n*値、*F*値は材料の圧延方向を対象として求めたが、圧延材は一般的に面内異方性を有しており、さらに、カッピングによる側壁部の加工硬化の程度も均一ではないので、これらには多少の誤差が含まれていることを考慮しなければならない。面内異方性及びカッピングによる誤差は、*n*値が約±0.01、*F*値が約±0.5kgf/mm²とみなされるので、解析結果に及ぼすこれらの影響を試材Aの場合について検討した。

*n*値0.05、*F*値19.0kgf/mm²を基準として、これらと誤差を含んだ値とで摩擦係数を算出し比較した結果をTable 5に示す。*n*値の誤差±0.01の影響は、 μ_p が±2%以内、 μ_d が±3%以内であり、*F*値の誤差±0.5kgf/mm²の影響は、 μ_p が±4%以内、 μ_d が±5%以内であった。また、*n*値、*F*値両方の誤差の影響は、最大で μ_p が5.1%， μ_d が6.4%であった。すなわち、*n*値の誤差±0.01の影響は、*F*値の誤差±0.5kgf/mm²の影響よりも若干小さく、*n*値、*F*値の誤差の影響は、 μ_p よりもしごき側である μ_d に大きく現れた。また、Fig. 6及びFig. 8に示した試材Aと他の5試材との摩擦係数の差は、*n*値、*F*値の誤差の影響がこれまで述べた範囲内であれば誤差を考慮した上で有意であるといえる。

Table 5 Effect of *n*-value and *F*-value error on frictional coefficients μ_p , μ_d .

Frictional coefficient	μ_p (upper figure), μ_d (lower figure)			
	<i>n</i> -value	0.04	0.05	0.06
<i>n</i> -value	18.5	0.320(+1.3%) 0.303(+1.7%)	0.326(+3.2%) 0.310(4.0%)	0.331(+4.7%) 0.317(+6.4%)
	19.0	0.311(-1.9%) 0.291(-2.3%)	0.316(±0%) 0.298(±0%)	0.322(+1.9%) 0.305(+2.3%)
<i>F</i> -value (kgf/mm ²)	19.5	0.300(-5.1%) 0.279(-6.4%)	0.304(-3.8%) 0.284(-4.9%)	0.312(-1.3%) 0.293(-1.7%)

Standard : *n*-value 0.05, *F*-value 19.0 kgf/mm²

5. 結 言

しごき加工中のポンチ力及び摩擦分力を測定し、これらから摩擦係数及び壁部応力を算出する方法を1050-H26熱交換器フィン用純アルミニウム板、板厚0.1mm 3種類に適用し、しごき加工性に及ぼすMn含有量及びカップ側壁部の表面粗さの影響を検討した。

(1)摩擦係数については、カップ側壁部の表面粗さが大きく影響し、表面粗さが大きいほど摩擦係数は小さかった。

(2)壁部応力については、カップ側壁部の表面粗さより材料の違いの方が大きく影響し、Mn含有量の多い材料の方が壁部応力は小さかった。

(3)焼付性については、しごき面側であるダイス面摩擦係数の大小だけでは必ずしも評価できなかった。焼付性に対してはカップ側壁部の表面粗さとMn含有量の両者が影響した。したがって、焼付性はしごき加工面の観察により直接判定することが必要である。

〔謝辞〕本研究を進めるにあたり、ご指導いただいた齊藤正美博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) G. Sachs, J.D. Lubahn, D.P. Tracy : Trans. ASME, 11 (1944), 199.
- 2) G.S.A. Shawki : Sheet Metal Industry, 9 (1970), 855.
- 3) 片岡征二、菅野恵介、木原諒二：塑性と加工, 29 (1988), 172.
- 4) 御園生一長、中島 厚：第33回塑性加工連合講演会講演論文集, (1982), 291.
- 5) 齊藤正美、済木弘行、河合 望：日本機械学会論文集, 51 (1985), 2434.
- 6) 葉山益次郎：塑性学と塑性加工、オーム社 (1981), 50.

論文

Monitoring and Control (MAC) System
for Copper-Alloy Condenser Tube Performance*

Tetsuro Atsumi**, Koji Nagata***, Shiro Sato****,
Hirohiko Kominami***** and Katsumi Yasui*****

Monitoring and Control (MAC) System for Copper-Alloy Condenser Tube Performance*

Tetsuro Atsumi**, Koji Nagata***, Shiro Sato****,
Hirohiko Kominami***** and Katsumi Yasui*****

Copper-alloy condenser tubes in saline water-cooled condensers are required to provide heat transfer and corrosion resistance. The monitoring and control (MAC) system discussed in this paper monitors the performance of condenser tubes through the heat-transfer rate (cleanliness factor) and the corrosion resistance (cathodic polarization resistance). It then indicates ON or OFF for the operation of sponge ball cleaning and/or ferrous ion injection to control the amount of inside deposit in the tubes to allow both cleanliness factor and cathodic polarization resistance in the acceptable range (i.e., the "window"). The window, which is the enclosed area on the coordinates with x-axis of cleanliness factor and y-axis of cathodic polarization resistance, is set from our expertise for condenser tube performance in various salt water quality. This system can be operated automatically and continuously by means of microcomputer. This paper discusses the effectiveness of this system and its application to an actual condenser.

1. Introduction

Copper-alloy condenser tubes are required to provide both heat transfer and corrosion resistance in saline water-cooled condensers. The results of a survey of these tubes (mainly aluminium brass tubes) in Japanese power plants show that their failure rate has been less than one tube per 10,000 tubes for 1 year of operation over 15 years¹⁾. This satisfactory performance of copper-alloy tubes is considered to be due to the application of several countermeasures and/or development of materials.

It is well known that the performance of

copper-alloy tubes is highly dependent on the deposit on the inner surface of tubes. Corrosion resistance against saline water is improved by the formation of certain surface films, while the excessive formation of film leads to the deterioration of heat transfer. Periodic inspections of copper-alloy tubes removed from actual condensers have proved that in many cases the sample tubes were covered with a lot of deposits and resulted in the deterioration of heat transfer. From the view point of condenser tube performance, it is desirable to monitor both corrosion resistance and heat transfer and to control the inner surface film in optimum condition by means of sponge ball cleaning and or ferrous ion injection²⁾. A few kinds of techniques of monitoring tube performance have been proposed, but they usually treat either the heat transfer or the corrosion resistance separately^{3)~5)}.

The Monitoring and Control (MAC) System developed is to monitor the condenser tube performance on load and then to indicate ON or OFF of sponge ball cleaning and/or ferrous ion injection on real time in order to control the surface film based on our expertise for the

* This paper was presented at EPRI Condenser Technology Symposium held at Providence, Rhode Island, USA, September 22-24, 1987 sponsored by Electric Power Research Institute.

** Technical Research Laboratories, Metallurgical Technology Department

*** Technical Research Laboratories, Metallurgical Technology Department, Dr. of Eng.

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

***** The Kansai Electric Power Co. Inc., Technical Research Center

condenser tube performance. This system can be operated automatically and continuously by means of microcomputer.

This paper outlines the MAC system and demonstrates the effectiveness of the system in the laboratories and field tests. In addition, the application of this system to actual condenser is discussed.

2. Conception of MAC system

Fig. 1 shows the flow chart of the MAC system for condenser tube performance. Three factors are selected to monitor the condenser tube performance. They are corrosion resistance, heat transfer and saline water quality. The corrosion resistance of the tube is characterized by the cathodic polarization resistance (PR) which is measured by the existing sensors of impressed cathodic protection system and/or PR meter. Heat transfer is characterized by the cleanliness factor based on the thermal performance of condenser and/or that measured

by a fouling meter(FM). The saline water quality is mainly characterized by sulfide ion in cooling saline water, as sulfide ion is known to cause pitting corrosion of copper alloy tubes. The content of sulfide ion is measured by continuous analyzer. Each sensor developed is outlined in the next paragraph.

After collecting data on-load by means of the above sensors, each characteristic is calculated and then the performance of tube is judged based on the "performance coordinates" regarding typical saline water quality. The performance coordinates, where the acceptable range is enclosed, is with x-axis of cleanliness factor and y-axis of cathodic polarization resistance. ON or OFF of sponge ball cleaning and/or ferrous ion injection is indicated according to the performance of condenser tube. A series of processes of the collection of data, the calculation of characteristics, the consultation and the indication is automatically operated on real time by a microcomputer.

The acceptable range of tube performance

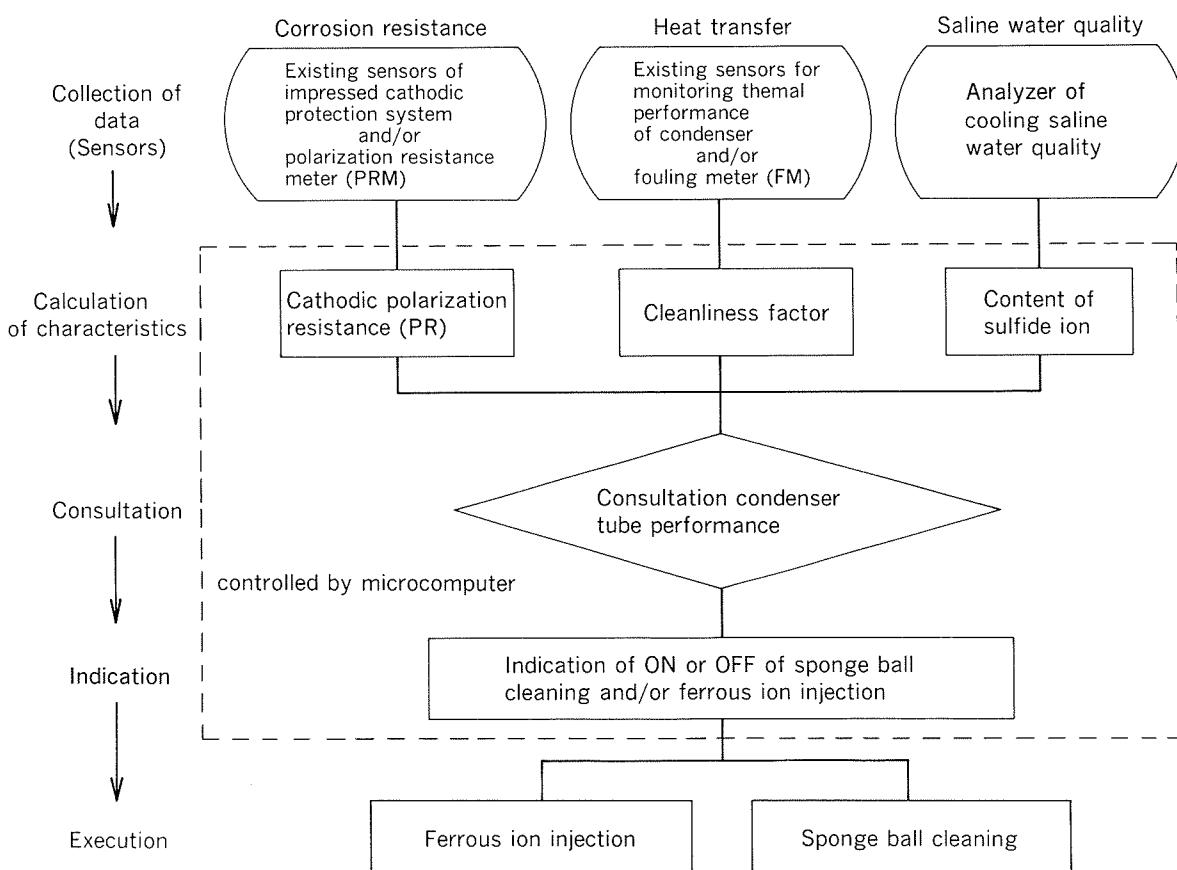


Fig. 1 Schematic flow chart of MAC system.

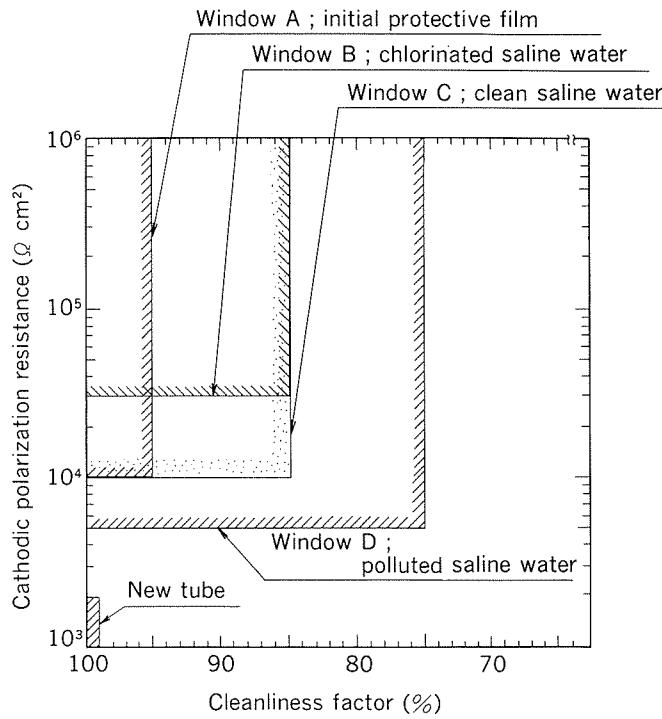


Fig. 2 Typical examples of "window" on the performance coordinates.

which we call "window" is set from our experience and expertise. The examples of the window are shown in **Fig. 2**. In order to keep the performance of tube in the window, the performance coordinates are partitioned into several operating zones by the threshold value. The indication of ON-OFF is given for each zone as shown in **Fig. 3**. Basic conception of operating ways are as follows:

Lower polarization resistance than the threshold value of window

- ferrous ion injection : ON

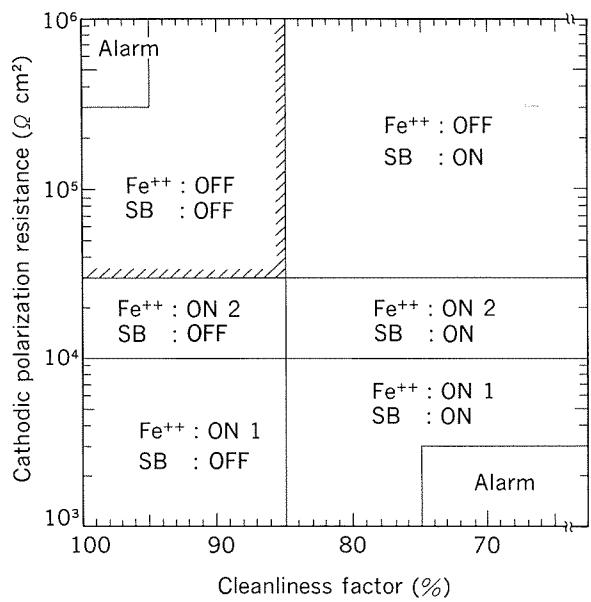


Fig. 3 Example of zones partitioned on the performance coordinates in the case of window B showing the ON-OFF indication.

Lower cleanliness factor than the threshold value of window

- sponge ball cleaning : ON
- Both characteristics are in the window
- ferrous ion injection : OFF
- sponge ball cleaning : OFF

3. Equipment of MAC system

3.1 Sensors developed

3.1.1 Fouling meter

Fig. 4 shows the schematic diagram of fouling meter (FM) which is attached on tube outside. The FM is composed of electric heater and

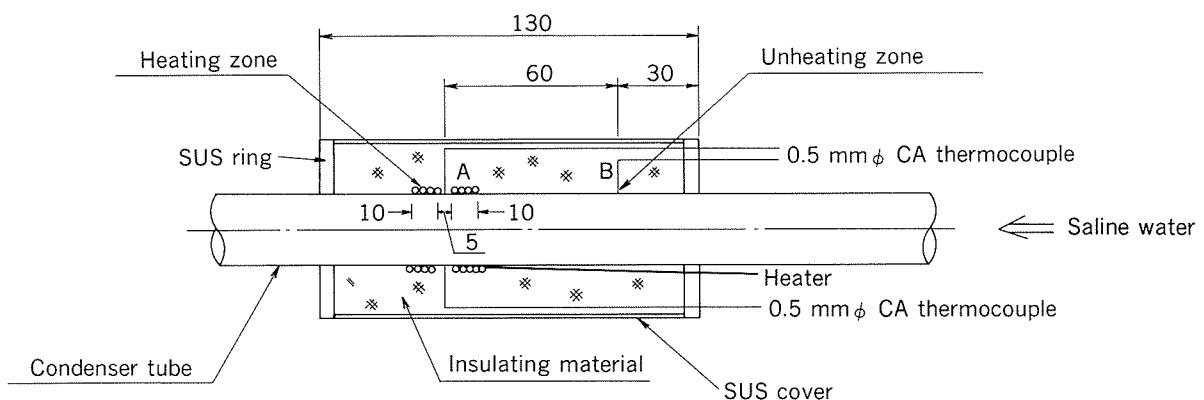


Fig. 4 Schematic diagram of fouling meter (FM).

thermocouples. Firstly, about 20 mm long is locally heated under flowing cooling water, and then temperature difference (ΔT) between the heating zone (A) and the unheating zone (B) in Fig. 4 is measured. The fouling factor is provided according to the calibration lines based on the velocity and temperature difference (ΔT) as shown in Fig. 5.

The sequential measuring process is controlled by microcomputer as follows.

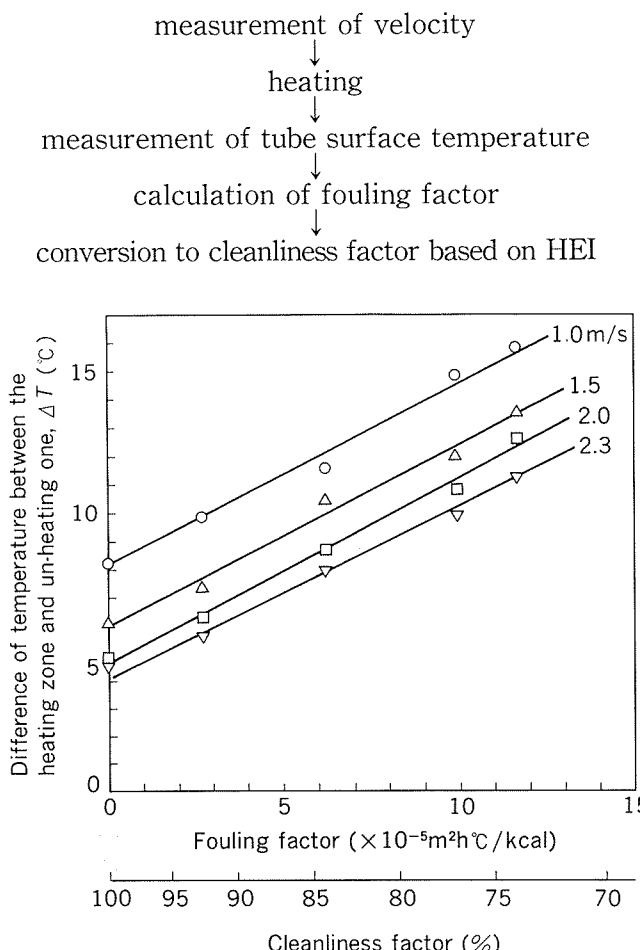


Fig. 5 Relation between the ΔT and fouling factor.

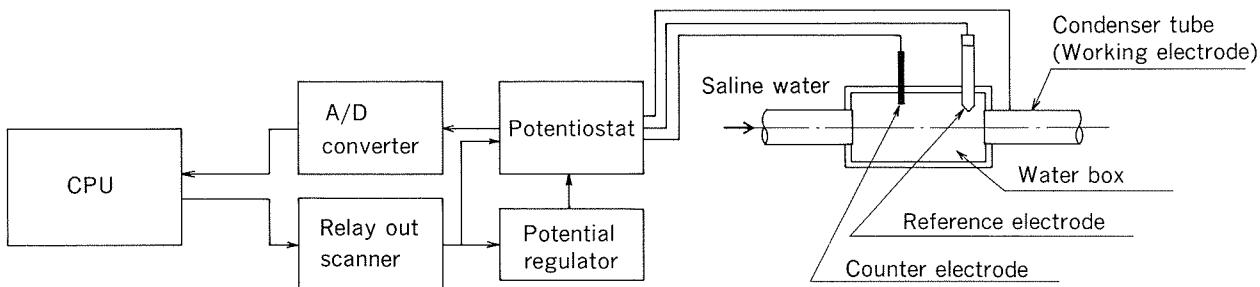


Fig. 6 Schematic diagram of polarization resistance meter (PRM).

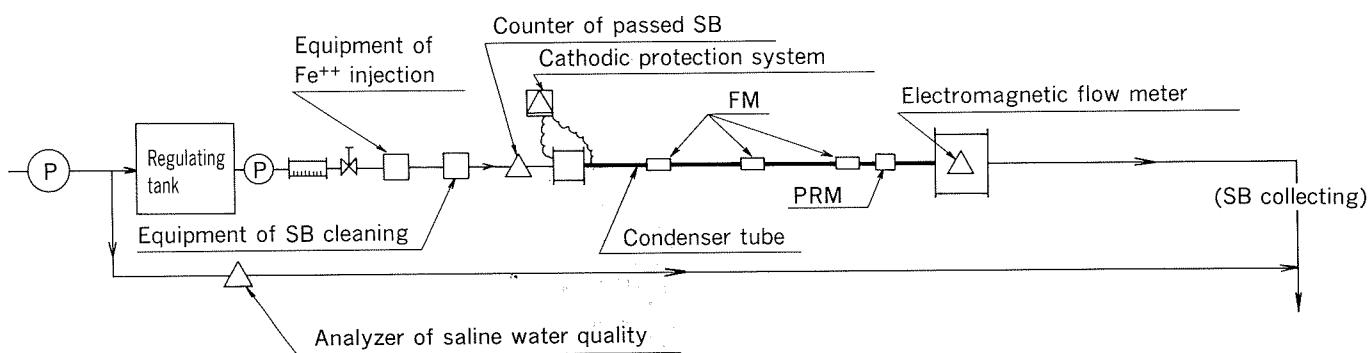


Fig. 10 Schematic illustration of model condenser with MAC system.

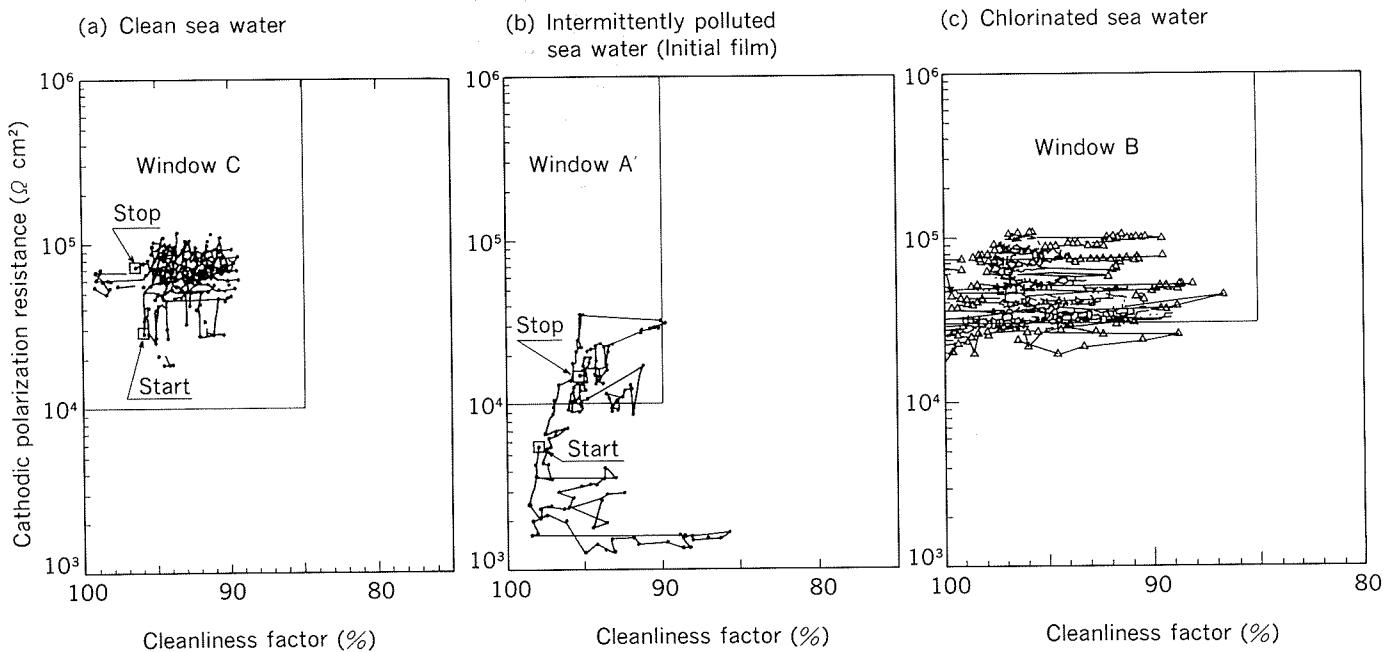


Fig. 11 The changes of aluminium brass tubes' performance monitored and controlled in three different types of sea water in laboratories test.

Fig. 11 shows the monitoring results of aluminium brass tubes tested under several operating conditions, so-called "window", in three different types of sea water. The results show that the performance of test tubes can be successfully monitored and controlled in the prescribed windows.

Metallurgical investigation of test tubes showed that sample tubes did not suffer from corrosion. This result supports that MAC system is available in usual sea water.

5. Application of MAC system to actual condenser

5.1 Field test

Fig. 12 shows the schematic illustration of by-pass line which is installed beside an actual condenser in a power plant. Aluminium brass tubes removed from an actual condenser are used as an monitor tube in this by-pass line. Cooling sea water is branched from an actual condenser pipe line and flowing rate of by-pass

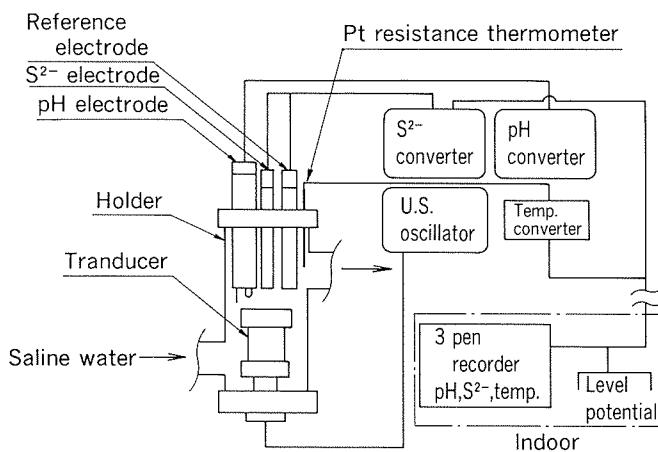


Fig. 7 Schematic diagram of continuos analyzer of cooling saline water.

3.2 Instruments of computer system

3.2.1 Components of computer system

Fig. 8 shows the components of computer system. Each signal of sensors converted by isolater is inputted to CPU through the interface. Heating of FM and polarizing of

PRM are controlled by output signals of CPU through the interface. Indicator shows ON or OFF of a sponge ball cleaning and or ferrous ion injection.

3.2.2 Programming of computer system

Fig. 9 shows the flow chart of MAC system program designed according to **Fig. 1**. Selection of the control range of condenser tube performance "window" is made based on the basic and the local conditions of the condensers. The condenser tube performance can be graphically visualized on CRT and/or X-Y plotter on real time.

4. Evaluation of MAC system

Fig. 10 shows the schematic illustration of the test facilities having MAC system. In the system, sponge ball cleaning and ferrous ion injection are operated automatically. In addition, the number of passing of sponge balls can be counted by photoelectric sensors. The tests were carried out for two years.

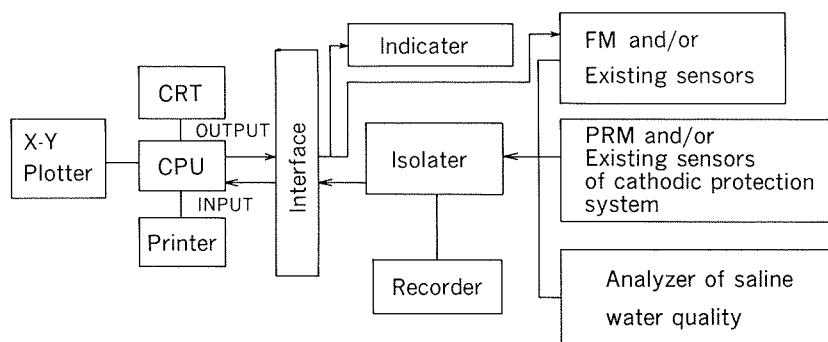


Fig. 8 Components of MAC system.

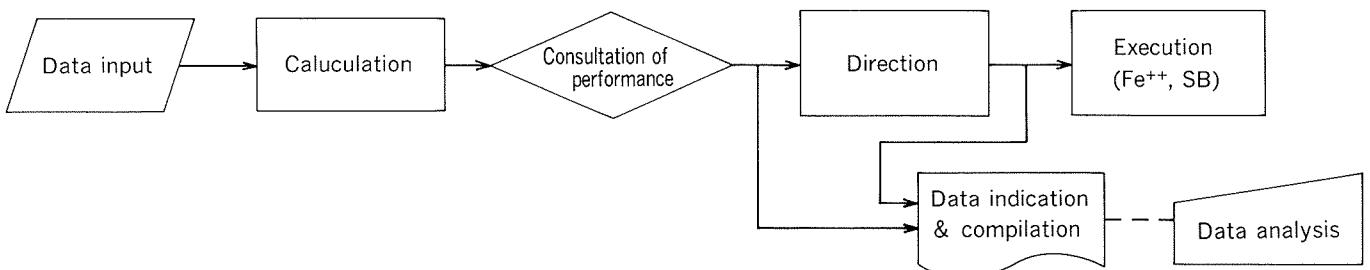


Fig. 9 Flow chart of MAC system program.

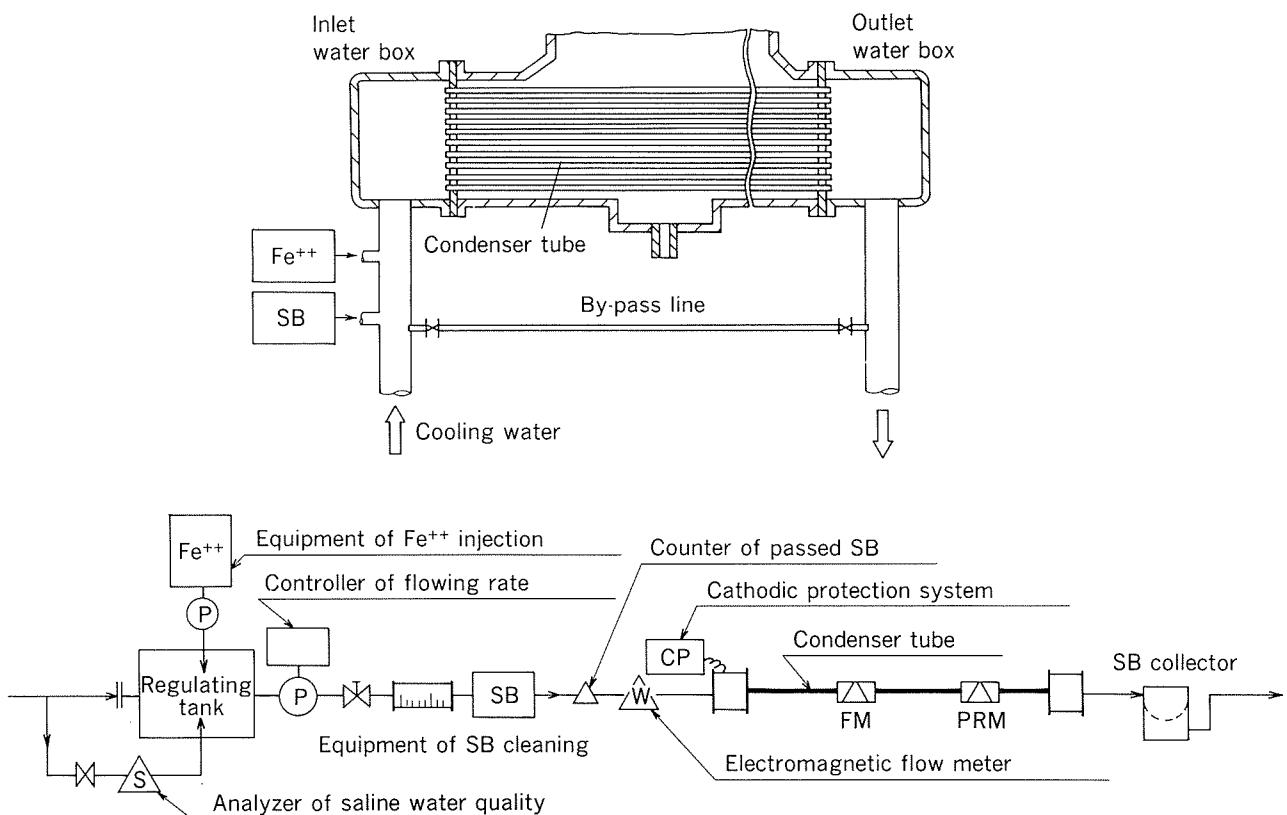


Fig. 12 Schematic illustration of by-pass line in field test.

line can be automatically adjusted similar to that of the actual condenser. In addition to the by-pass line, monitoring of actual condenser performance can be made on real time using the existing sensors of impressed cathodic protection system and thermometer, pressure gauge of condenser unit. **Fig. 13** shows the component of the MAC system in an actual condenser.

The field test was made using the above two types of equipment/system for about 6 months from 23 September 1986 to 4 February 1987 at the thermal power station of Kansai Electric Power Company. Two tubes (A and B) were removed from the actual condenser and installed to the each by-pass line in **Fig. 12**. Tube A was cleaned by carborundum ball and then was operated according to the MAC system of window "B" (R value more than $3 \times 10^4 \text{ cm}^2$, Cleanliness factor more than 85%). Tube B without any pre-cleaning was operated in the same condition of the actual condenser described below.

Fe⁺⁺ injection :

0.25 ppm for 3 hours per day, 6 chances per week

Chlorination :

continuously, less than 0.1 ppm as residual chlorine

Sponge ball cleaning :

2 balls per each tube per one chance, 1 to 2 chances per week

Fig. 14 shows the monitoring data of Tube A tested in the by-pass line. **Fig. 15** shows the monitoring data of Tube B and tubes in the actual condenser. **Fig. 16** shows the performance diagram of R value and C value. In the case of Tube A, the performance of tube had been kept in the prescribed window under the operating conditions of passed a few sponge balls and low frequency of the Fe⁺⁺ injection. In the case of Tube B and actual condenser tubes, the operating and performance data of tubes were successfully collected. The cleanliness factor of the tubes in actual condenser, however,

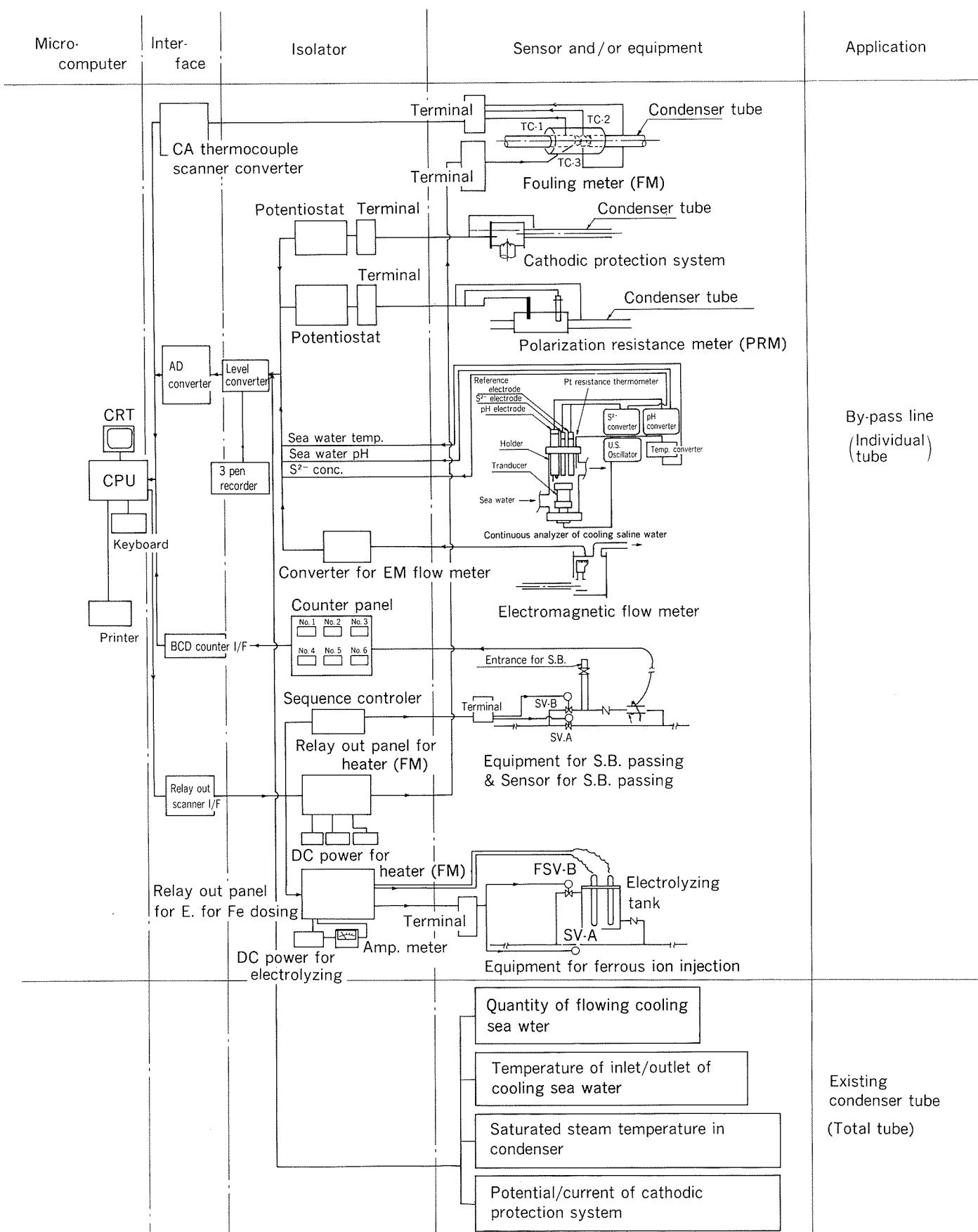


Fig. 13 Components of MAC system.

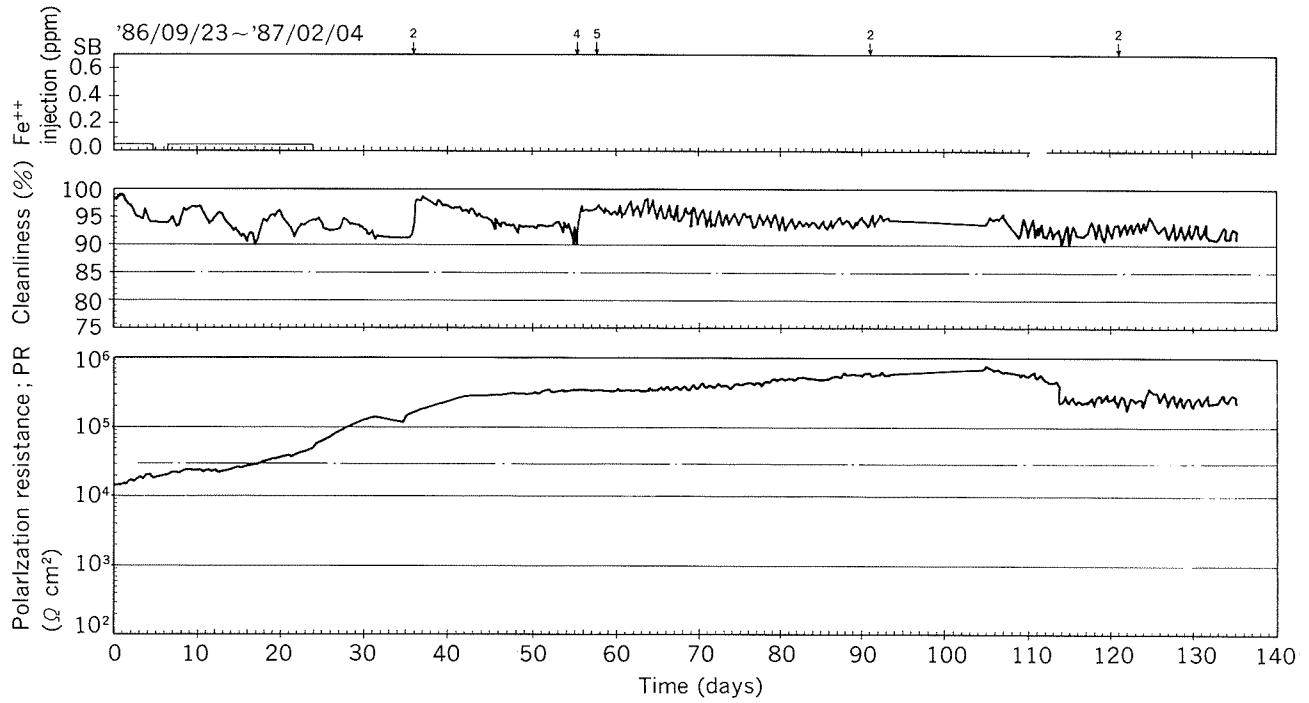


Fig. 14 Monitoring data of Tube A tested in by-pass line.

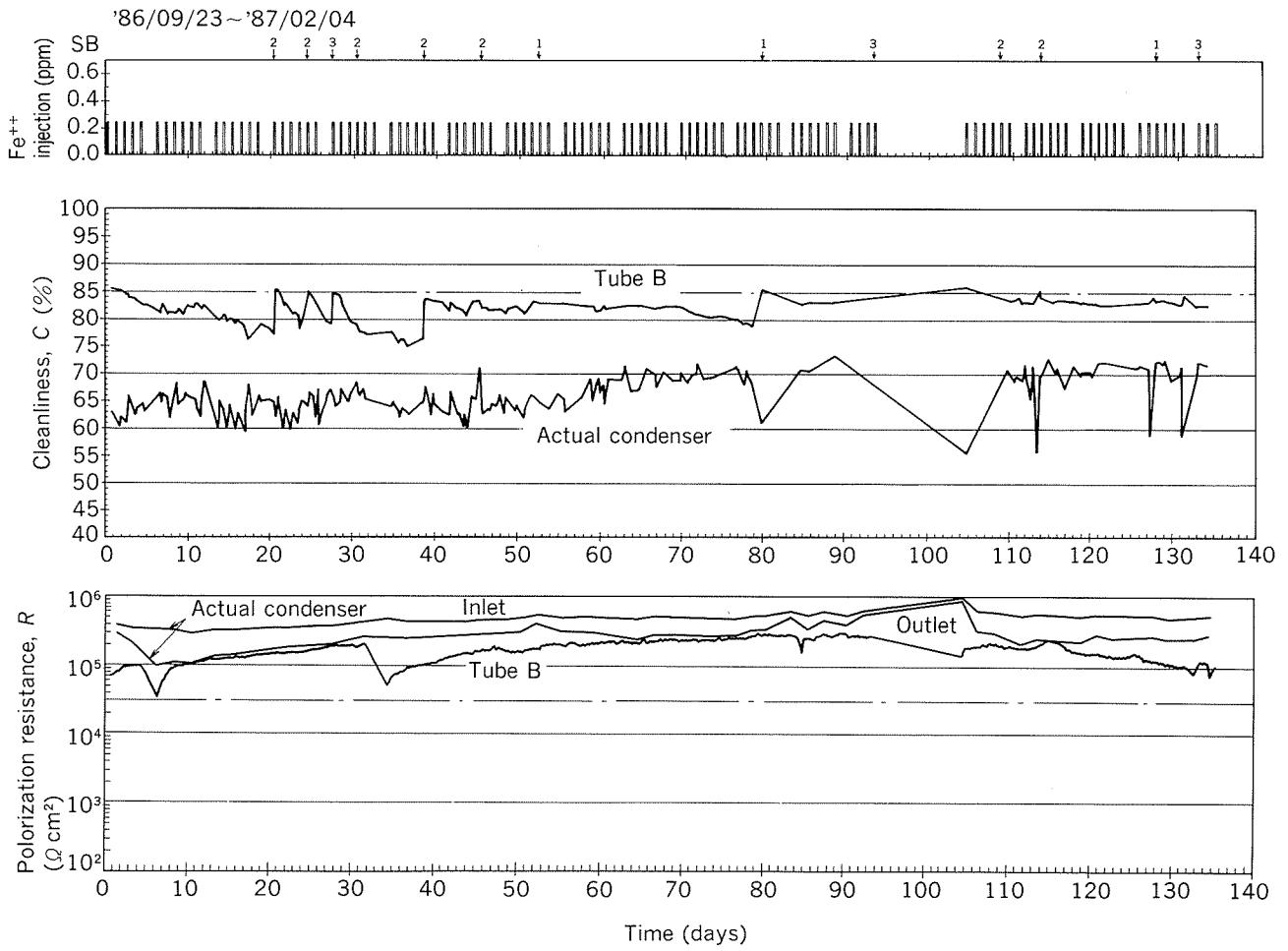


Fig. 15 Monitoring data of Tube B in by-pass line and Tubes in actual condenser.

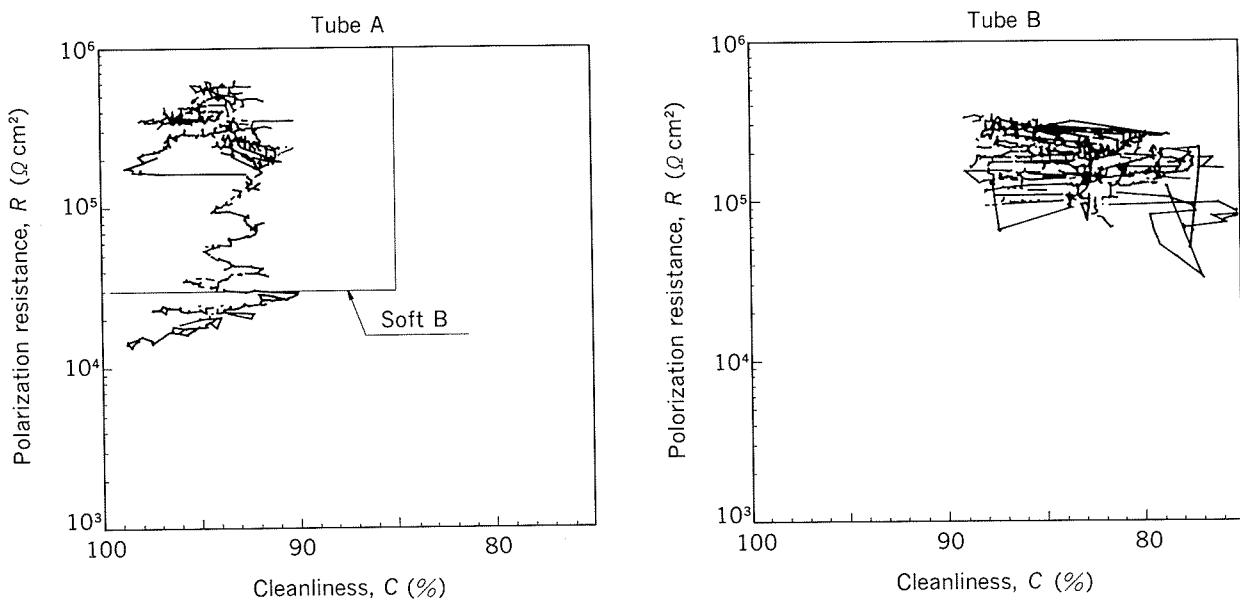


Fig. 16 C - R diagram of monitoring tubes in by-pass line.

shows a very low value of 65% compared with that of Tube B of 85%. To make clear the reason for such difference, six tubes were removed again from the actual condenser used for the same period of the by-pass line test. Fig. 17 shows the comparative performance of the sample tubes used in both the actual condenser and the by-pass line. Cleanliness factor was measured using a model condenser, where the steam at a saturated temperature of 100 °C

was supplied in the shell side and cooling water passed through the test tubes at a velocity of 2 m/s. The data of the sample tubes removed from the actual condenser are in fairly good conformity with those from the by-pass line. This fact indicates that the fouling on inside of both sample tubes are almost same and that the cleanliness factor of actual condenser tubes as shown in Fig. 15 is remarkably influenced not only by the conditions of tube inside

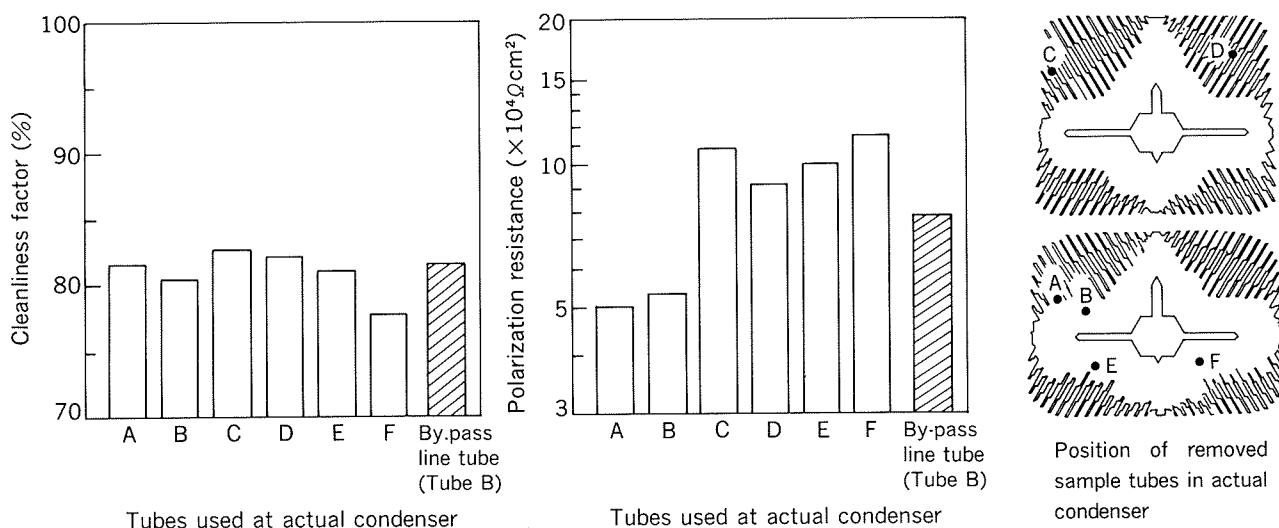


Fig. 17 Comparison of cleanliness factor and polarization resistance of the removed tubes from actual condenser with those of the by-pass line tube operated under the same conditions of sea water treatment, sponge ball cleaning, flowing rate.

Table 1 Application method of the MAC system to an actual condenser.

Item		Case A	Case B
Tubes monitored performance		Total tubes	Individual tube
Sensors for monitoring each characteristic	Cleanliness factor	Existing sensors for monitoring thermal performance of condenser	Fouling meter (FM)
	Cathodic polarization resistance	Existing sensors of impressed cathodic protection system	Polarization resistance meter (PRM)
	Content of sulfide ion	Analyzer for cooling saline water quality	
Equipment		Computer system	By-pass line & computer system

but also those of tube outside, e.g. quantity, velocity, temperature of steam, content of non-condensable gases in steam, and surface of tubes. So we can get the cleanliness factor of tube based on both the inside fouling only and total inside/outside fouling using two types of equipment/system.

5.2 Application to actual condenser

Application method of the MAC system to an actual condenser is proposed in **Table 1**. In case A, the performance of actual condenser is able to be monitored and controlled directly using the existing sensors of the condenser unit and of the impressed cathodic protection system. Therefore, the application of case A has an economical advantage. While in case B, the performance of condenser tube can be individually monitored by means of the by-pass line with sensors such as FM and PRM. Actual condensers can be controlled based on the performance of by-pass line condenser tubes. Since the thermal performance of an actual condenser monitored in case A is often disturbed by other factors than the condenser tube performance, it is necessary to check the significance of data and the conditions of tubes. As the above consideration, it is desirable to apply case A and B together at present stage.

Case B has an economical disadvantage compared with case A, because of the additional equipment. To save the cost of case B, we are going to prepare the prefabricated by-pass unit of MAC system, as shown in **Fig. 18**. It will be expected to reduce the cost by 20 to

30 percent.

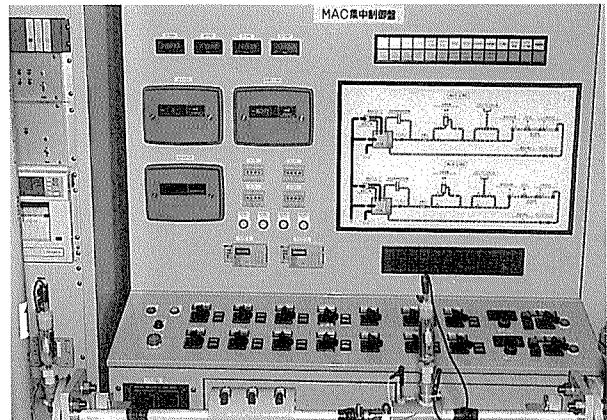


Fig. 18 Prefabricated unit of MAC system.

6. Conclusion

We have developed monitoring and control (MAC) system for condenser tube performance based on our expertise.

Merits of the MAC system are as follows :

- (1) Condenser tube performance can be monitored on load at real time. This would give the quick assistance and response to operation of actual condenser in order to keep the condenser tube performance in optimum condition where "optimum" means enough corrosion resistance and excellent heat transfer.
- (2) The performance of condenser tube, which is characterized by the cathodic polarization resistance as a parameter of corrosion resist-

ance and the cleanliness factor as a parameter of heat transfer performance, can be monitored and controlled in the acceptable area which we call "window".

It is expected that the MAC system could extend the life of condenser tubes, increase the efficiency of heat transfer, promote the reliability of condenser, and finally reduce the total operation cost of power plants.

Acknowledgements

The authors wish to thank the staffs of Kansai Electric Power Company for their cooperation to the laboratories and field test of MAC system.

References

- 1) K. Nagata, A. Ogiso and S. Sato : The Thermal and Nuclear Power (Karyoku Genshiryoku Hatsuden ; Japanese), 34(1983), 1421.
- 2) S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi : Corrosion/81, NACE, Paper No. 195, (Apr. 1981), Toronto.
- 3) J. G. Parker and J. A. Roscow : Brit. Corrosion J. 16 (1981), 107.
- 4) R. Cigna, A. De Maio, L. Giuliani and G. Gusmano : Desalination, 38 (1981), 269.
- 5) D. Anderson, J. Corliss, B. Vigon and R. Hillman : Proc. of Condenser Biofouling Control ; State-of-the-Art Symposium, EPRI, (Nov. 1985), Florida.
- 6) S. Sato and S. Yamauchi : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 17 (1976), 125.

技術資料

乗用車のアルミ化状況と軽量コンセプト車の開発動向

渡辺 勝 典** 齊藤 莞爾**
西村 嘉彦** 伊藤 秀男**

Concerning the Application of Aluminium for Passenger
Cars and Development of Lightweight Concept Vehicles

Katsunori Watanabe, Yoshihiko Nishimura,
Kanji Saito and Hideo Ito

住友軽金属工業株式会社技術研究所

乗用車のアルミ化状況と軽量コンセプト車の開発動向

渡辺勝典** 齋藤莞爾**
西村嘉彦** 伊藤秀男**

Concerning the Application of Aluminium for Passenger Cars and Development of Lightweight Concept Vehicles

Katsunori Watanabe, Yoshihiko Nishimura,
Kanji Saito and Hideo Ito

Recently, the adoption of aluminium parts has been more and more increasing to recover the weight increase due to the high functional parts embarked. Furthermore, the various lightweight concept vehicles came to be developed to promote much weight saving.

This paper describes the application of aluminium for passenger cars and development of various lightweight concept vehicles.

1. はじめに

最近の乗用車においては、需要家の高級化志向に伴なって、車体が大型化すると共に、4WD, 4WS, ABS (Antilock Brake System)などの高機能部品の搭載が増えてきており、必然的に車両重量は増加傾向にある。一方、燃費を低減し、走行性能を向上させるための軽量化ニーズも大きく、アルミニウム合金製部品の採用が増えてきている。

しかしながら、これまでのアルミ化は、部品ベースでの材料代替であったため、おのずから軽量化には限界があった。より一層の軽量化を図るために、全アルミニウム合金製車体の研究が行われている。

さらには、乗用車需要の多様化、個性化の進行により、これまでの少品種大量生産から多品種少量生産への移行が見られ、これに対応するものとして、アルミニウム合金製スペースフレーム車の研究も活発に行われている。

本報では、乗用車におけるアルミニウムの使用比率の推移と今後の予測を述べると共に、全アルミニウム合金車とアルミニウム合金製スペースフレーム車の研究開発状況について概説する。

2. 乗用車のアルミ化状況

図1に米国並びに日本製乗用車のアルミニウム使用比

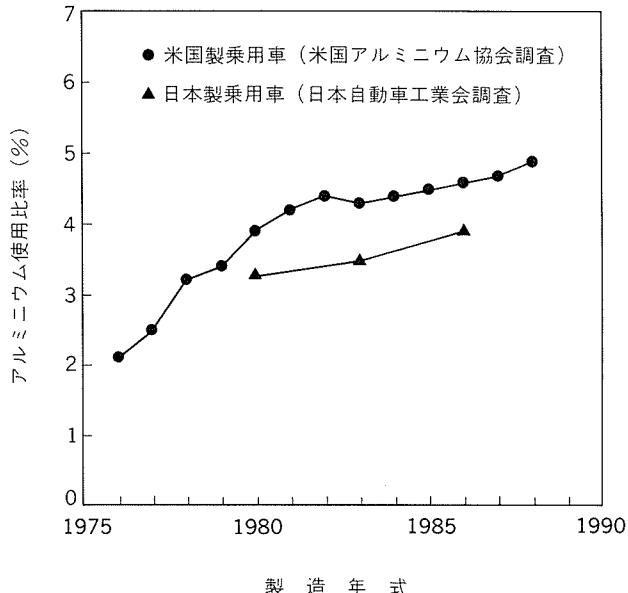


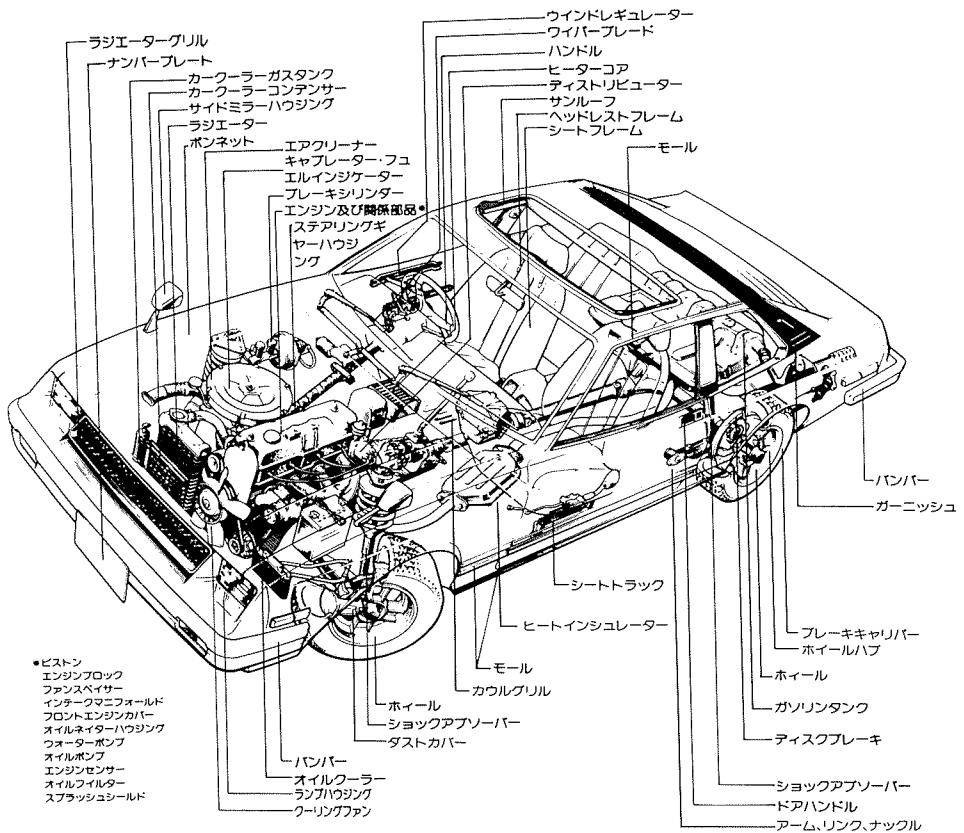
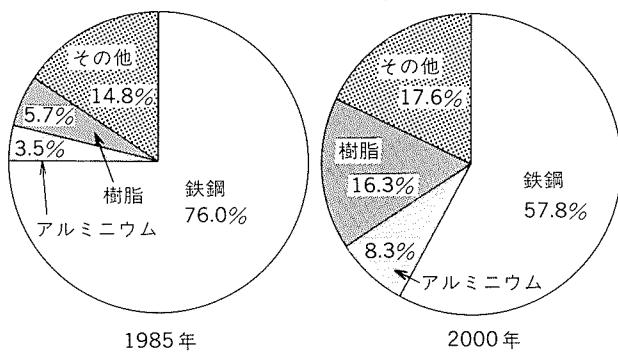
図1 米国並びに日本製乗用車のアルミニウム使用比率実績

率実績の推移^{1,2)}を示す。1986年において、その比率は、米国で4.6%，日本で3.9%になっており、いずれも着実に増加していることがわかる。

現在、日本製乗用車に用いられているアルミニウム部品の一覧を図2³⁾に示す。エンジン回りを除いた部品は45点で、今後普及が急増すると考えられている部品は、ラジエーター並びにボンネットである。

* 住友金属、41(1989)に一部投稿中

** 技術研究所自動車用材料開発推進プロジェクトチーム

図2 日本製乗用車に使用されているアルミニウム部品の一覧³⁾図3 日本製乗用車の材料構成比の変化予測⁴⁾

今後の日本製乗用車については、図3⁴⁾に示すように、さらにアルミ化が進み、2000年において、アルミニウムの使用比率は8.3%にまで達すると予測されている。この値は、これまでの米国並びに日本のアルミニウム使用比率の実績推移トレンドとは離れており、次章に述べる全アルミニウム合金車やアルミニウム合金製スペースフレーム等の実用化が加味されているものと考えられる。

3. 軽量コンセプト車の研究開発動向

3.1 全アルミニウム合金製車体

現在の乗用車のほとんどで採用されている鋼製単体構

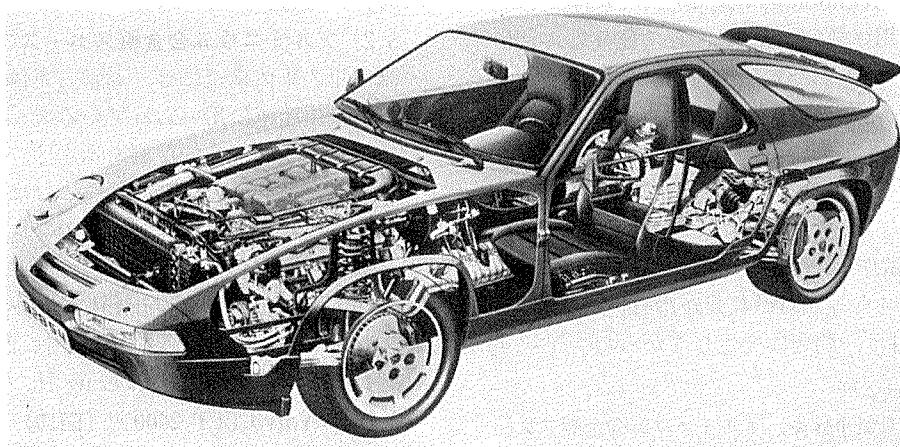
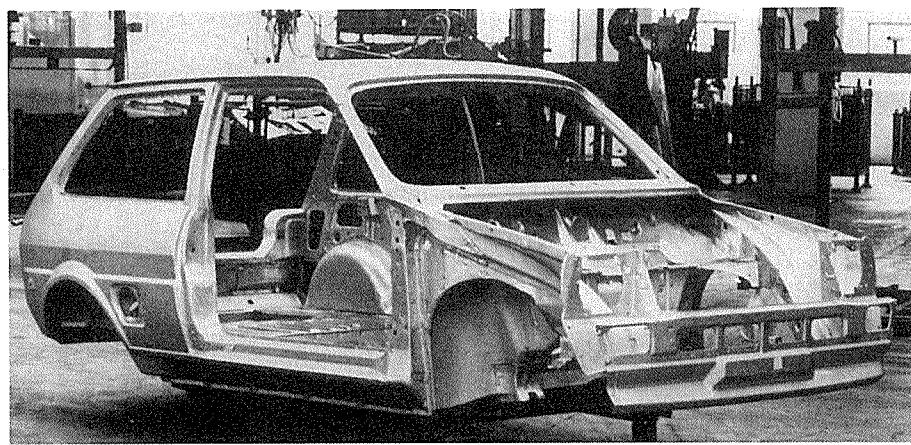
造車体をすべてアルミ化しようとする試みであり、西独Porsche社、西独Audi社、英国BL Technology社、イタリアBertone社、本田技研工業株式会社よりそれぞれ発表されている。

3.1.1 Porsche 928⁵⁾⁶⁾⁷⁾(図4)

量産型Porsche 928をもとに、車体をアルミニウム合金(Al-Mg-Si系)に置換えて試作した結果、量産車の車体重量が268kgであるのに対し、試作車は161kgとなり、107kg(39.9%)の軽量化となった。量産車でも、すでにドア、ボンネット、シャーシまわり等にアルミニウム合金が約20%使用されている。それらを鋼材で構成するとすれば、計算上は303kgになるから、試作車は142kg(47%)の軽量化がなされたことになる。車体はスポット溶接によって組立てられている。量産車に比べ、試作車の静的曲げ剛性は93%，静的ねじり剛性は70%にそれぞれ低下しているが、曲げ共振周波数、ねじり共振周波数は共に96%と、若干の低下にとどまっている。

3.1.2 Audi 100⁸⁾⁹⁾(図5)

Audi社とAlcoa社が共同して量産型Audi 100をもとに、すべての車体をアルミニウム合金6009に置換えて試作した結果、量産車の車体重量が280kgであるのに対し、試作車は149kgとなり、131kg(46.8%)の軽量化となった。外板のみの軽量化率は56%であり、主構

図4 Porsche 928 のアルミニウム合金製車体⁶⁾図5 Audi 100 アルミニウム合金製車体⁸⁾図6 Austin Rover Metro アルミニウム合金製車体¹²⁾

造体のそれは 43 % で、外板での軽量化効果の方が大きい。車体は接着剤とリベットを併用して組立てられ、電着塗装条件を $204^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ 保持することにより、6009合金の時効硬化と接着剤の熱硬化を同時にしている。量産車に比べ、試作車の静的曲げ剛性は 113.8 %、曲げ共

振周波数は 109 %、ねじり共振周波数は 126 % にそれぞれ向上している。

3.1.3 Austin Rover Metro^{10)~12)} (図6)

Alcan 社は、BL Technology 社（後に Gaydon Technology 社と改名）と共同して、ASVT (Aluminium

Structured Vehicle Technology) システム^(注)を開発したが、そのシステムを用いて、Rover Car 社の量産型 Austin Rover Metro の車体を、5251 その他のアルミニウム合金に置換えて試作した結果、量産車の車体重量が 137 kg であるのに対し、試作車は 74 kg となり、63 kg(46.0%) 軽量化されている。量産車のねじり剛性値が 7,078 Nm²/deg であるのに比べ、試作車のそれは 5,400 Nm²/deg と 76% に低下した。試作車を用いて各種走行テスト、促進腐食テスト、衝撃テスト等が行われたが、異種金属間での電食が発生した以外は、問題は発生しなかった。

注. ASVT システム¹⁰⁾

全アルミニウム合金製車体や、アルミニウム合金製フレームを有したスペースフレーム車を、出来る限り現在自動車メーカーの所有している設備・技術を用いて、低コストで生産可能とするためのシステム。本システムを用いて、6 車種 18 台の試作車を製作・評価した結果、以下の結論を得ている。

① 材料としては、中強度のアルミニウム合金、例えば、5251 を用いれば強度上十分であり、さらに強度上必要な部分にのみ 5454, 6009などを用いる。

② アルミ圧延メーカーでは、コイル状でクロメート処理やアルマイト処理等の前処理と、プレス用潤滑剤の塗布を行って出荷する。

③ 自動車メーカーでは、従来のプレス設備・技術を用いて成形を行い、接着剤とスポット溶接を併用して組立てた後に、接着剤を熱硬化させる。その後は、従来の塗装工程と同一である。

3.1.4 Bertone X 1/9¹⁰⁾¹²⁾ (図 7)

同上の ASVT システムを Bertone 社の量産車 Bertone X 1/9 に適用した。本車はオープンカーであるために、量産車との剛性を同一水準とした場合、軽量化は 33% にとどまっている。

3.1.5 ホンダ NS-X (図 8)

本年 2 月のシカゴオートショー並びに 3 月に開催されたジュネーブモーターショーにおいて、本田技研工業株式会社より全アルミニウム合金製ボディの NS-X 試作車が展示された。詳細は不明であるが、鋼と鋳鉄の場合に比べて、車両重量は 300 kg 以上の軽量化となったと述

べられている。

3.2 アルミニウム合金製スペースフレーム車

乗用車の車体構造には、通常の単体構造以外に、主として少量生産車に用いられているスペースフレーム構造がある。図 9 に代表的な例を示す¹⁰⁾。

スペースフレーム車のフレームには、従来鋼製のプレス品や管が用いられてきた。このフレームをアルミニウム合金に置換える試みが、スエーデン Volvo 社、BL Technology 社、米国 General Motors 社、西独 Treser 社、米国 Ford 社、マツダ株式会社、西独 Daimler Benz 社、イタリア Ferrari Engineering 社、等で行われている。

3.2.1 Volvo LCP 2000¹³⁾ (図 10)

LCP 2000 は、車の製造に用いられる原料や素材、加工や組立作業、走行経費、さらには廃車時点でのリサイクルにいたるまで、すべての要素をエネルギー消費の観点でとらえて、最も経済的な車として考え出された。本車では、アルミニウム合金をフロアパンとフレームに用いたスペースフレーム構造を採用している。この部分でのアルミニウム使用量は 116 kg であり、同一構造の鋼製スペースフレームに比べ 115 kg (49.7%) の軽量化となった。組立はウエルドボンド法を用い、スポット溶接を採用した場合と比べ、溶接点数が 4000 点から 500 点に減少している。



図 8 ホンダ NS-X

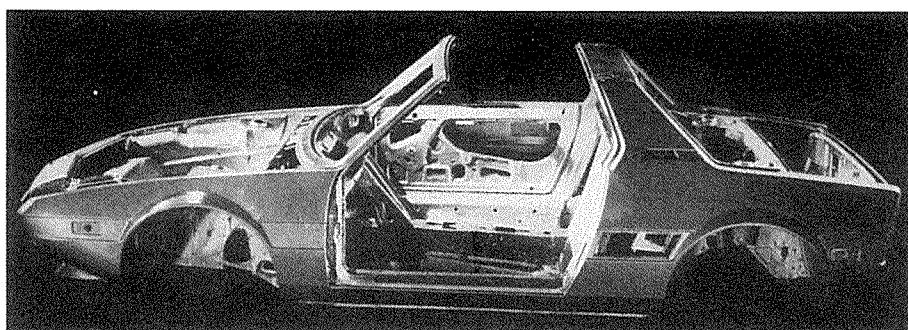
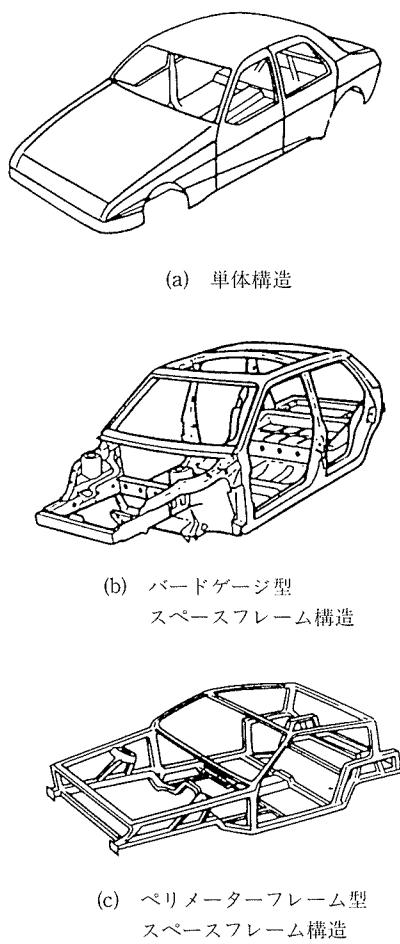
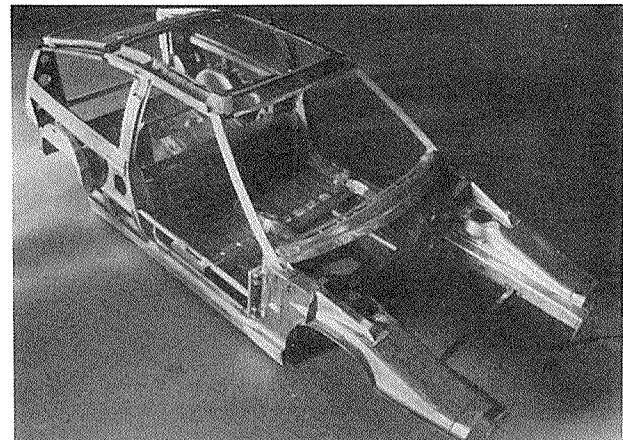


図 7 Bertone X1/9 のアルミニウム合金製車体¹²⁾

図9 代表的な車体構造様式¹⁰⁾

3.2.2 ECV 3¹⁴⁾¹⁵⁾ (図11)

ECV 3 は、ASVT システムを適用した車であり、Alcan 社と BL Technology 社の協力のもとに British Layland 社で製作された。アルミニウム合金製バードゲージ型スペースフレームに、FRP 外板が組み込まれている。試作車の外板を含む車体重量は 138 kg で同等外

図10 Volvo LCP 2000 アルミニウム合金製車体¹³⁾

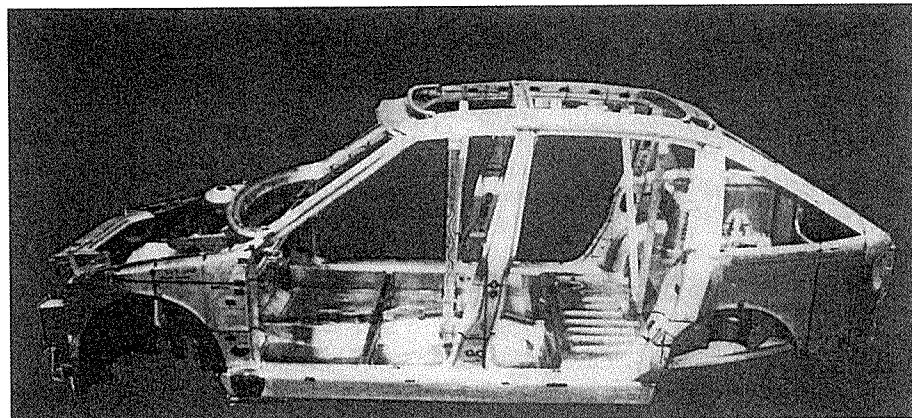
形寸法及び同等剛性を有する鋼製単体構造車が 263 kg であるのに対し、125 kg(47.5%)軽量化されている。また、アルミニウム合金製スペースフレームだけの重量は 80 kg で、鋼で製作するのと比べて約 50 % の軽量化となっている。

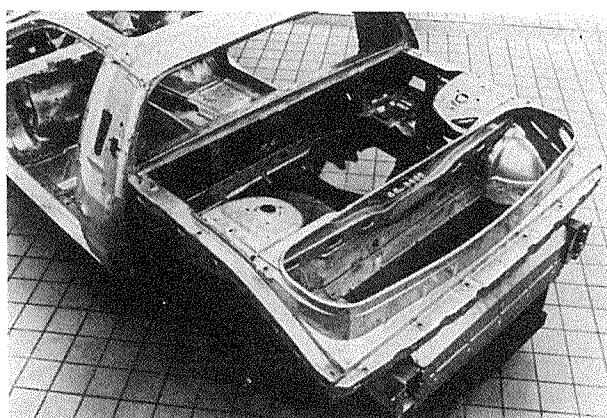
3.2.3 Pontiac Fiero¹²⁾ (図12, 13)

Alcan 社より、General Motors の量産型 Pontiac Fiero に ASVT システムを適用した試作車が発表されているが、耐久テスト中であり、その重量や性能については明らかでない。ただし、有限要素法を用いた計算結果では個々の部品ごとにアルミニウム合金板の最適板厚を選ぶと、量産車に比べその重量は 52% になり、剛性は 96% になることが示されている。この場合、試作車の組立はすべてスポット溶接で行うことを前提に計算されており、ウエルドボンド法を用いれば、量産車と同等の剛性で 50 % の軽量化は可能であるとしている。

3.2.4 Trser Sportwagen¹⁶⁾¹⁷⁾ (図14)

W. Treiser Automobilbau 社と Hydue Aluminium 社(現在は両社合併して、Hydro Aluminum Automotive

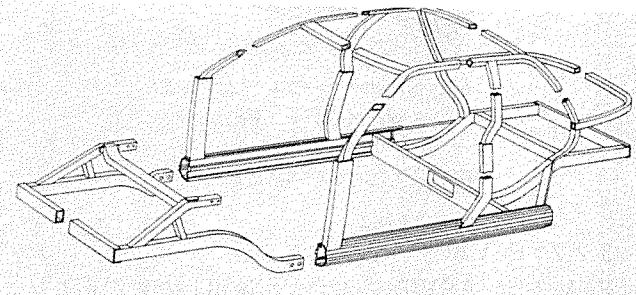
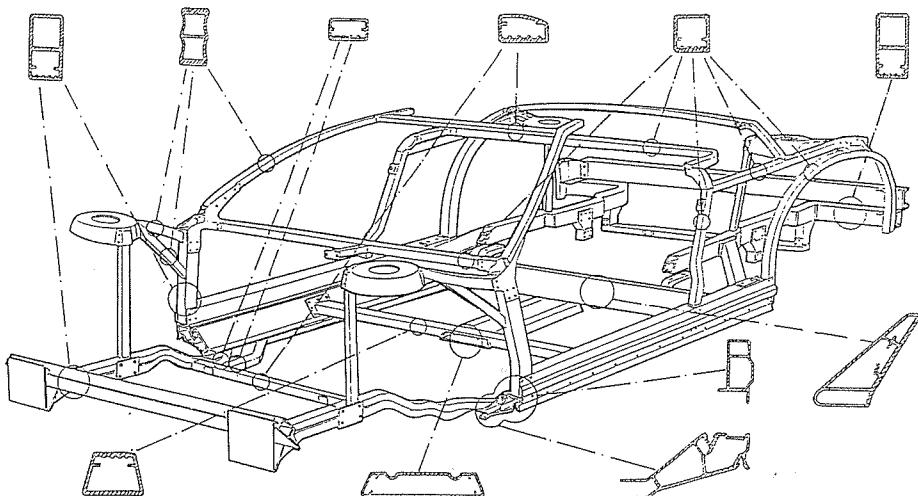
図11 British Layland ECV-3 アルミニウム合金製車体¹⁵⁾

図12 Pontiac Fiero アルミニウム合金製車体¹²⁾図13 Pontiac Fiero 外観¹²⁾

社)は、アルミニウム合金 6063 押出形材で組立てたペリメーター型スペースフレーム構造の Treser Sportwagen を試作した。使用した押出形材の形状は 12 種類で、ストレッチフォームで成形されている。外板は FRP で、特長的な点は、床面を 2 層にしてその間隙にポリウレタンを発泡充填することによって剛性を高めている。車両重量 1,028 kg の内、63.4 kg(6.2%) がアルミニウム合金押出形材であり、その他の部品を含めて 129 kg(12.5%) のアルミニウム合金が用いられている。フレーム部の 75 % は接着剤とリベットを併用して接合され、残る 25 % はミグ溶接されている。1988 年春より、日産 6 台のペースで商業生産されると報じられていたが、まだ販売開始にはいたっていないようである。

3.2.5 Prove V^{18)~20)} (図15)

Ford 社の発表した Prove V は、アルミニウム合金押出形材製のペリメーター型スペースフレーム構造であり、フレームは 8 個のモジュールに分割され、多品種の生産にも対応できるように配慮されている。フレームの接合はアルミニウム合金鋳物を介したミグ溶接であり、鋼製フレームの場合に比べて 30 % の軽量化となっている。アルミニウム合金製スペースフレームは、軽量化以外に

図15 Ford Prove V アルミニウム合金製車体構造²⁰⁾図14 Treser Roadsters のアルミニウム合金製車体および使用形材の断面形状¹⁷⁾

も以下のようなメリットがあると述べている。

① 押出形材用ダイス、曲げ加工用治工具の費用は、鋼製フレームをプレス加工するのに用いる金型費に比べ非常に安い。

② プラスチック外板成形用金型を加えても、鋼製単体構造車に用いるプレス金型の費用の約十分の一である。

③ 生産ラインが短かいために、初期投資が少なくなると共に、メンテナンスコストも安くなる。

上記メリットのために、アルミニウム合金製スペースフレーム車は、適切に設計すれば、鋼製単体構造車よりも安いコストで生産できる可能性があるとしており、Ford 社では数年後には本方式を用いて大衆車を量産化する予定である。

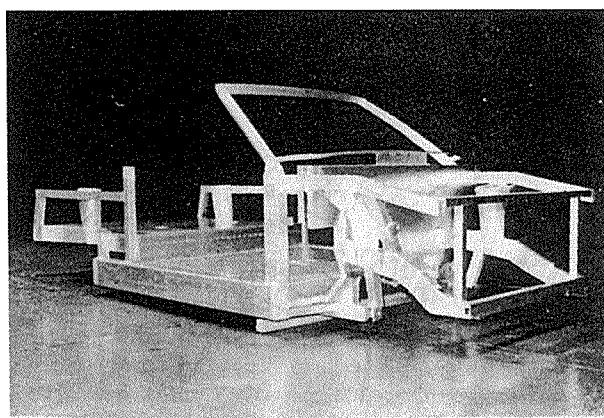


図16 マツダのアルミニウム合金製プラットフォーム²¹⁾

3.2.6 マツダ コンバーチブル車²¹⁾²²⁾ (図16)

マツダ株式会社では、軽量で、かつ、剛性の高いアルミニウム合金ハニカムパネルを床面に使用し、アルミニウム合金押出形材をサイドシルやフレームに用いたコンバーチブル車を試作した。現在、市販のコンバーチブル車の場合、車体重量は 200~250 kg、曲げ剛性値は $0.8 \sim 0.9 \times 10^3 \text{ kNm}^2$ 、ねじり剛性値は $0.4 \sim 0.5 \times 10^3 \text{ kNm}^2/\text{rad}$ であるのに比べ、試作コンバーチブル車の場合、車体重量は 117 kg、曲げ剛性値は $1.09 \times 10^3 \text{ kNm}^2$ 、ねじり剛性値は $0.67 \times 10^3 \text{ kNm}^2/\text{rad}$ とそれぞれ大幅に改善されている。

3.2.7 Daimler Benz City Car²³⁾ (図17, 18)

本車は、アルミニウム合金（鋳物用 Al-Mg-Si 系）を

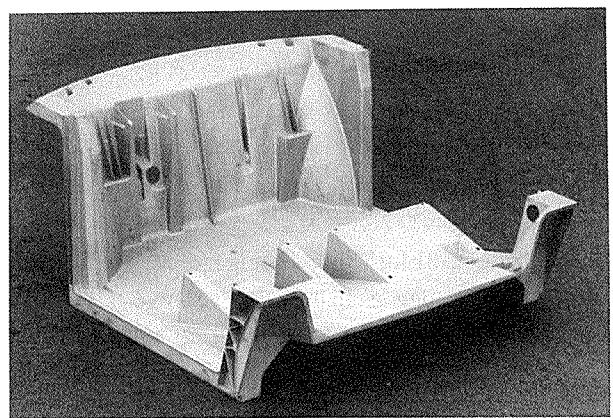


図18 Daimler Benz City Car センターキャビン²³⁾

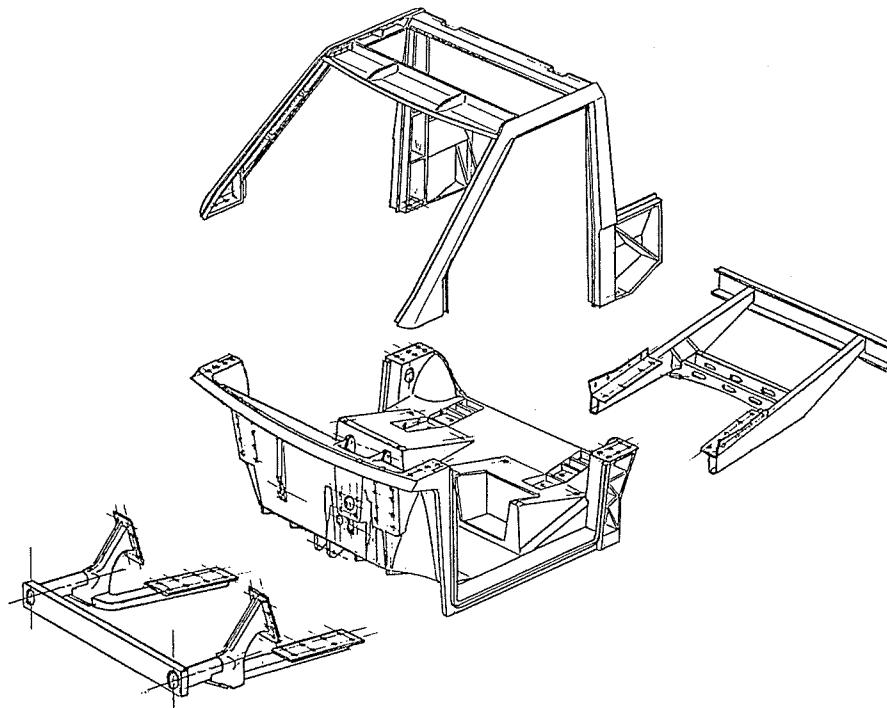


図17 Daimler Benz City Car の構造図²³⁾

用いた鋳物製センターーキャビンに、アルミニウム合金板製のフレームを組合せたスペースフレーム車である。センターーキャビンは、床面を構成する一体鋳物と、天井を構成する四分割された鋳物よりなる。床面を構成する鋳物の最小肉厚部は2.5 mmで設計され、実際には2.4 mm ±0.4 mmの範囲で製作された。本部品は鋼製プレス成形品の場合、30部品から構成されるものを、アルミニウム合金鋳物の採用により一体化している。各鋳物並びに前後のフレームは、ボルトで結合されている。

3.2.8 Ferrari F408²⁴⁾ (図19, 20)

Ferrari Engineering社では、ASVTシステムを用いて、バードゲージ型スペースフレーム構造のFerrari F408を試作した。この車は、センターセルやフレームを、それぞれアルミニウム合金板のプレス曲げによって成形して接着剤により接合した後に、ボルト結合している。車体全体としての重量や剛性は明らかでないが、センターセルについてのみの試験結果は、以下の通りである。同一構造で、板厚0.8 mmの鋼製センターセルの場合、重量は99 kgで、ねじれ剛性値が6,780 Nm²/degであるのに対し、アルミニウム合金製センターセルの場合には、重量は68 kgで31 kg(31.3%)軽量化され、ねじり剛性値は7,800 Nm²/degと15.0%向上している。さらに薄肉板を用いた場合には、重量は59 kgで40 kg(40.4%)

軽量化され、ねじり剛性値は6,300 Nm²/degと7.1%の低下にとどまっている。

4. おわりに

乗用車のアルミニウム使用比率は増加の傾向にある。さらに、アルミ化を進めるため、この機会に、自動車関係の国内・外の情報をまとめ、全アルミニウム合金単体構造車やアルミニウム合金製スペースフレーム車の研究開発状況を紹介した。

我々アルミメーカーとしては、この車体のアルミ化の趨勢に応えるため、車体用合金の開発はもとより、各種2次加工技術の開発を含めて、自動車会社に積極的に協力していきたい。

文 献

- 1) 軽金属協会編：米国の自動車アルミ化調査報告書，(1987)，36.
- 2) 日本自動車工業会編：普通小型乗用車における原材料構成比推移，12(1986)，1.
- 3) 日本アルミニウム連盟編：アルミ圧延品ポケットブック(1988)，165.
- 4) 近藤順他：三菱自動車テクニカルレビュー，1(1988)，12.
- 5) H. Burst et al. : SAE Technical PaPer Ser. No. 830094 (1983).
- 6) H. Burst et al. : Aluminium, 62(1986), 915.
- 7) W. Thull : 3 Internationales Symposium "Aluminium + Automobil", Aluminium-verlag, Dusseldorf, (1988), 41.
- 8) F. Hasler : ibid., 45.
- 9) Neiland Pennington : Modern Metals, February (1986), 14.
- 10) M. J. Wheeler et al. : SAE Technical Paper Ser. No. 870146 (1987).
- 11) P. G. Selwood et al. : SAE Technical Paper Ser. No. 870149 (1987).
- 12) P. G. Sheasby et al. : 3 Internationales Symposium "Aluminium + Automobil", Aluminium-verlag, Dusseldorf, (1988), 49.
- 13) Volvo Picture Catalogue September (1987).
- 14) David Scott et al. : Automotive Engineering, April (1983).
- 15) D. Kewley : SAE Technical Paper Ser. No. 850103 (1985).
- 16) J. Neiland Pennington : Modern Metals, January (1988), 10.
- 17) W. Gausmann : 3 Internationales Symposium "Aluminium + Automobil", Aluminium-verlag, Dusseldorf, (1988), 76.
- 18) C. Haddad : SAE, Oral Only (1987).
- 19) C. Haddad : SAE, Oral Only (1989).
- 20) C. Haddad : Light Metal Age, October (1987), 25.
- 21) K. Tobita et al. : SAE Technical Paper Ser. No. 870147 (1987).
- 22) K. Namba et al. : SAE Technical Paper Ser. No. 870148 (1987).
- 23) K. Hoehl : 3 Internationales Symposium "Aluminium + Automobil", Aluminium-verlag, Dusseldorf, (1988), 61.
- 24) A. Seeds et al. : SAE Technical Paper Ser. No. 890717 (1989).

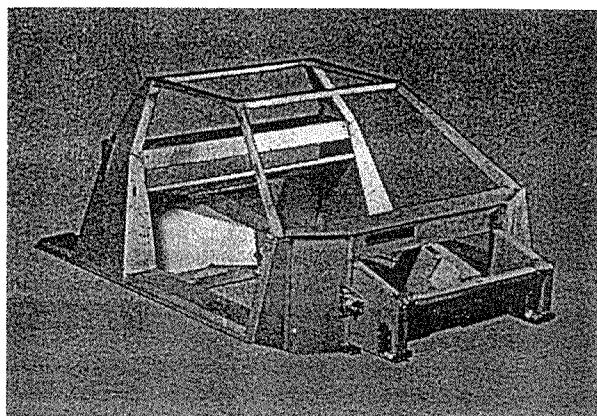


図19 Ferrari F408 のセンターセル²⁴⁾

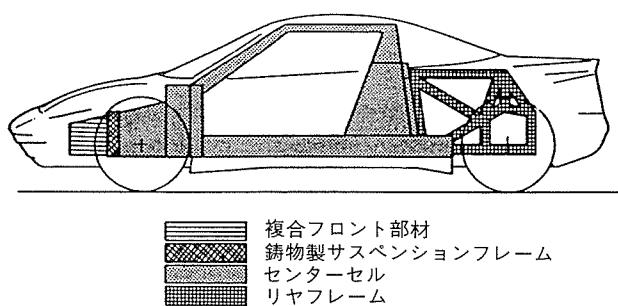


図20 Ferrari F408 の構造部材の構造²⁴⁾

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-350)

技術資料

アルミニウムろう付における侵食について

伊藤泰永* 難波圭三**

Erosion in Aluminium Brazing

Yasunaga Itoh and Keizo Namba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウムろう付における侵食について

伊藤泰永* 難波圭三**

Erosion in Aluminium Brazing

Yasunaga Itoh and Keizo Namba

The increasing need to lightweight aluminium-heat-exchangers for automobiles leads to application of thinner aluminium materials. Particularly, for thinner materials the reduction or prevention of erosion in base metals which occurs during brazing of these heat-exchangers, has been considered as an essential subject. This report reviews the erosion problems in aluminium brazing from aspects of erosion mechanism, effects of brazing conditions, brazing filler metal compositions and base metal characteristics.

The experimental mechanism of erosion has been studied in terms of such reactions between solid and liquid metals as solution of base metals into molten metals and as diffusion in solid and liquid states. Effects of factors concerning brazing conditions and materials were understood to a certain extent. On the other hand, the theoretical analysis has yet left behind because erosion kinetics are affected by too many factors to be represented in available formula. However, the complex phenomena in erosion will be solved in a near future by applying the sophisticated instruments combined with computers.

1. はじめに

近年、自動車用熱交換器の軽量化の要求から、アルミニウム合金材料も薄肉化される傾向にある。これに伴って、ろう付時に母材がろうにより侵食される現象(Erosion)がしばしば問題となっている。そのため、ろう付時の厳しい温度管理が必要となる一方で、侵食を低減するような材料開発の要求も高まっている。

ろうによる母材の侵食は、溶融ろう中への母材の溶解(Dissolution)、母材への溶融ろうの浸透(Penetration)及びろう合金元素の拡散(Diffusion)などにより生ずるもので、その進行過程には、ろう付条件及び材料の諸因子が複雑に関係している。アルミニウム合金ろう付における侵食挙動には、他の金属材料に共通する点も多いが、ろうの溶融温度と母材の固相線温度が近いこと及び母材表面にろう材をクラッドしたブレージングシートが頻繁に使用されるなどの特徴があり、アルミニウム合金ろう付固有の問題も少なくない。

本報では、まず侵食機構の概要として、溶融ろう中へ

の母材の溶解並びに母材中へのろうの浸透、拡散の問題を基礎的な観点から述べる。続いて、アルミニウム合金ろう付の侵食に関する研究成果を紹介し、侵食に及ぼす個々の因子の影響についてまとめた。

2. 侵食機構の概要

2.1 侵食現象について

ブレージングシートを例にとり、侵食の機構を示すと図1のようである。ここで、特に重要なのは、溶融ろう中への母材の溶解と母材結晶粒界への溶融ろうの浸透である。ろう材溶融後において、この溶解と浸透のどちらかが優先的に進行して侵食部を生ずる。ろう材の溶融温度以下においては、ろう合金元素の母材中への拡散が進行する(低温域では粒界拡散、高温域では粒内拡散がそれぞれ主導的に進行する)。これらの拡散は、ろう材溶融後における母材の溶解と粒界浸透に影響を及ぼす。

ろうにより母材が侵食された継手の例を図2に示す。母材とろうの界面において母材の溶解が進行し、図2(b)の模式図において斜線で示した部分が侵食されている。なお、図1で述べたように、母材の性質によっては粒界浸透が優先的に進行する場合もある。

* 技術研究所応用研究部

** 技術研究所応用研究部、工学博士

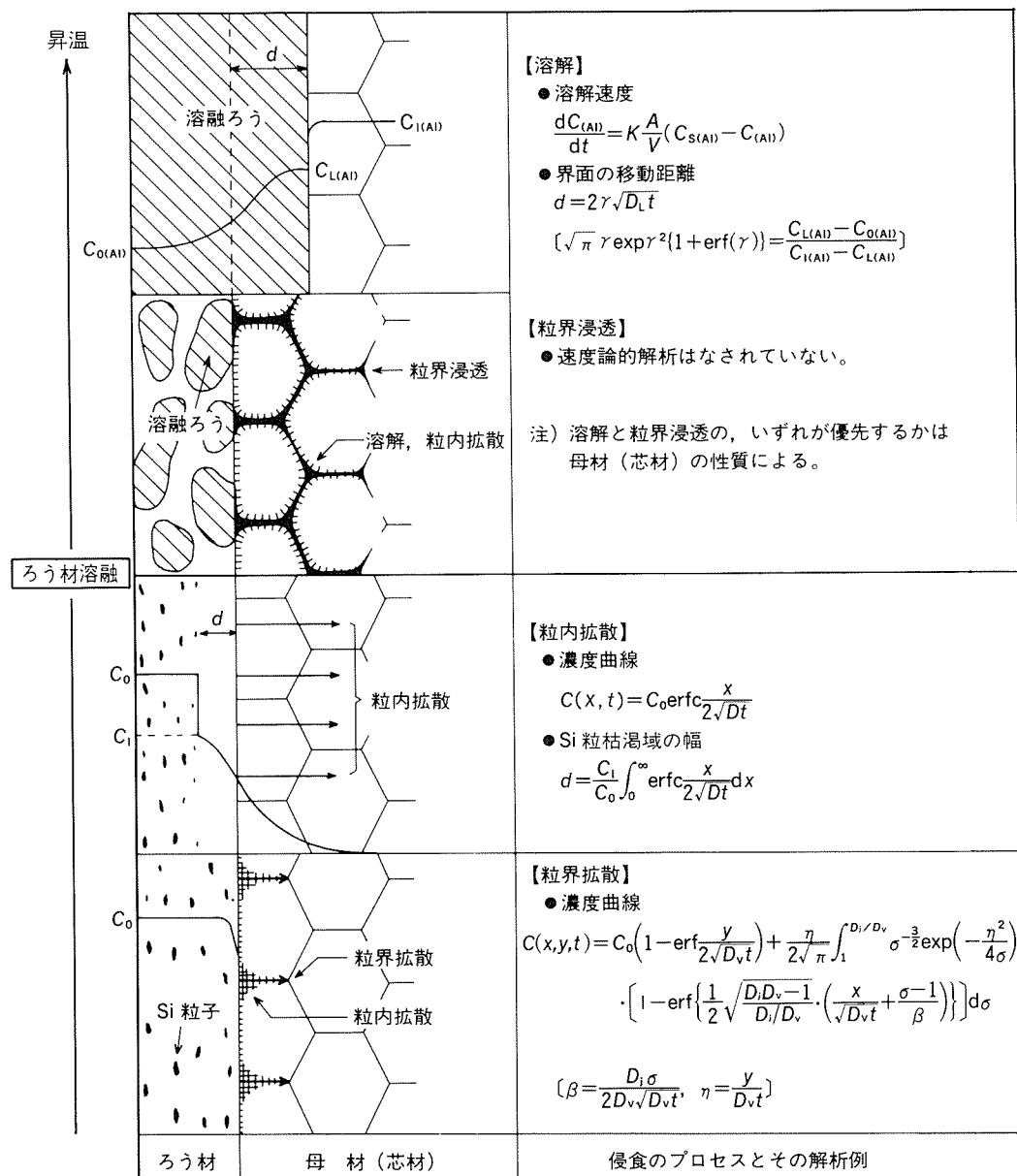
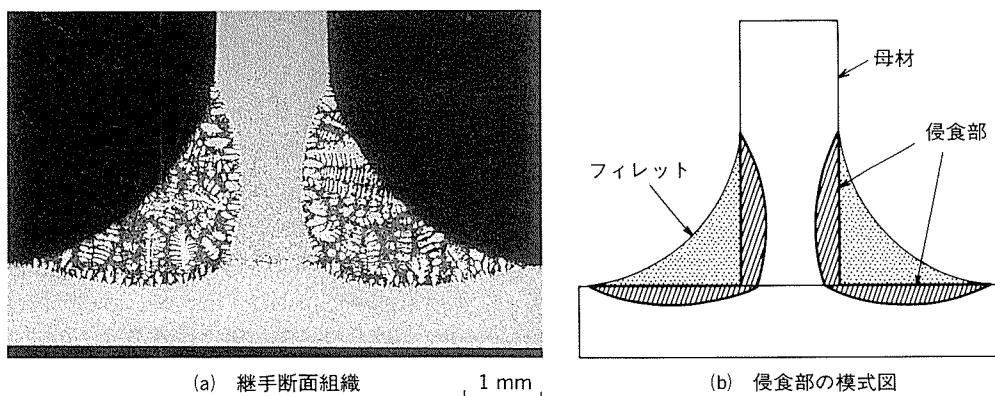


図1 ブレージングシートにおける侵食の機構（各昇温過程での主要な挙動）



[水平材：ろう材4047合金+Bi, 母材3003合金, 垂直材：3003合金]
加熱条件：N₂ガス中 30°C/min 昇温, 到達温度 617°C, 保持時間 5 min]

図2 侵食を生じた継手の例

侵食に影響を及ぼすと考えられる因子は図3のようである。ろうによる侵食の進行過程は、従来から研究されてきた液体金属中への固体金属の溶解並びに金属中の拡散現象などを基礎にして検討されているが、3章で述べるように、ろう付条件及び材料諸因子との関連性がよく明らかになりつつある段階である。

2.2 溶融ろう中への母材の溶解 (Dissolution)

液体金属への固体金属の溶解速度は、固体表面からそれに接する液体層へ固体金属が溶解する界面の反応速度と、その液体層から液体内部へ溶質が移動する拡散速度との相対的な大きさによって支配される。これら二つの過程を考慮した反応速度式は、Nernst-Brunnerにより誘導された溶解の速度式の金属学への応用¹⁾として、一般に式(1)が適用されている。

$$\frac{dn}{dt} = K \frac{A}{V} (n_s - n) = \frac{K_s (D/\delta)}{K_s + (D/\delta)} \cdot \frac{A}{V} (n_s - n) \quad (1)$$

ここに、
K : 溶解の速度定数 (cm/s)

A : 反応界面積 (cm²)

V : 液体金属の体積 (cm³)

n_s : 液体金属中の飽和溶質濃度 (mol/cm³)

n : t 後の溶質濃度 (mol/cm³)

t : 反応時間 (s)

K_s : 界面反応の速度定数 (cm/s)

δ : 拡散層の高さ (cm)

D : 液体金属中の溶質の拡散係数「相互拡散係数」(cm²/s)

すなわち、溶解速度 dn/dt は、飽和溶質濃度 n_s と反応時間 t 後の液体内部の溶質濃度 n との差及び反応界面積 A に比例し、液体の体積 V に反比例する。

ここで、溶解の速度定数 K は、溶解速度が界面反応によって律速されるならば、式(2)のようになる¹⁾²⁾。

$$K = K_s = \vec{k} \frac{n_a}{n_s} \quad (2)$$

ここに、
 \vec{k} : 固体金属原子が液体金属中へ溶解するときの振動因子

n_a : 固体金属表面における単位面積当たりの原子数

一方、溶解速度が、界面から液体金属中へ向けて移動する溶質の速度によって律速されるならば、式(3)のようになる。

$$K = \frac{D}{\delta} \quad (3)$$

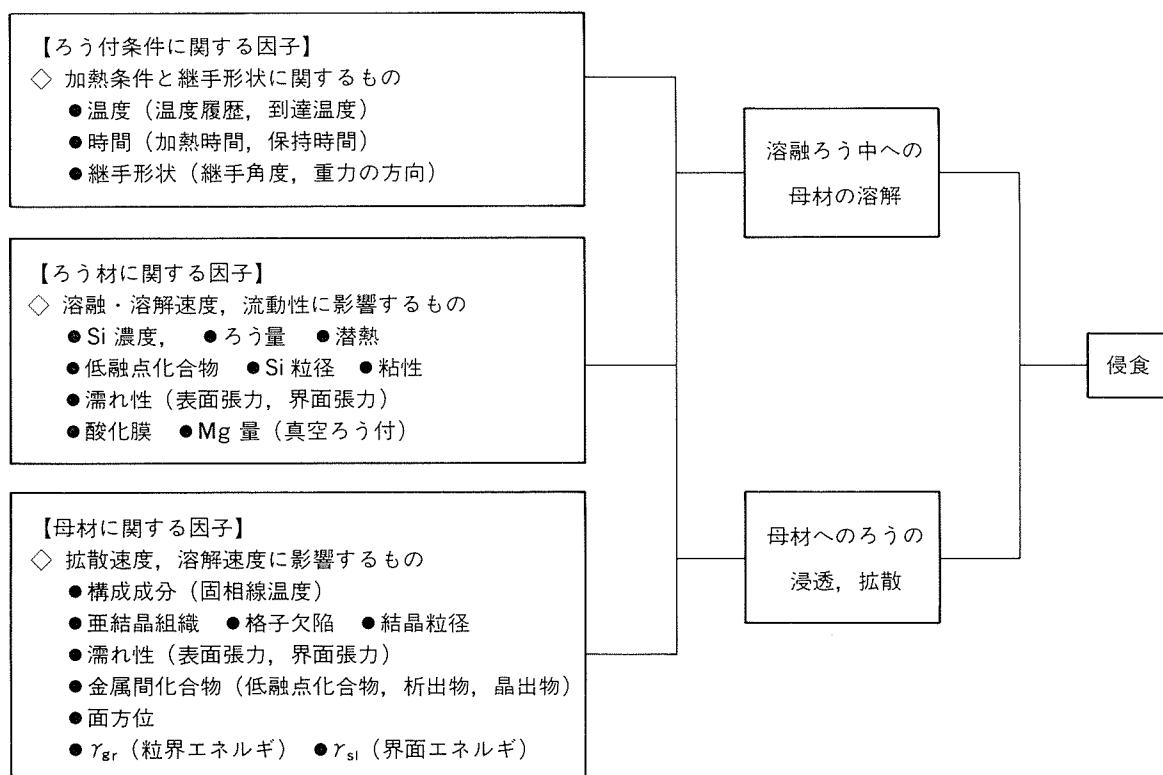


図3 侵食に影響を及ぼす因子

なお、溶質のモル濃度が重量百分率に比例する濃度範囲においては、式(1)の n_s 及び n をそれぞれ C_s 及び C (単位はいずれも wt%) で置換えることができる。

Lommel ら³⁾は、液体金属と固体金属間の物質移動を次のような分類で解析した。

- ① 液体金属中における拡散によって律速される場合 (ただし、液体金属が静止している場合と攪拌されている場合とに分けられる)
- ② 界面反応によって律速される場合 (溶融と凝固反応により律速される場合)
- ③ 上記の①及び②が共存する場合

これらの内、①の場合について、界面の移動距離 Z は式(4)及び(5)で表わされる³⁾。

【静止している液体金属の場合】

$$Z = 2\gamma\sqrt{D_L t} \quad (4)$$

$$\text{ただし, } \Gamma(\gamma) = \sqrt{\pi} \gamma \cdot \exp \gamma^2 \{1 + \operatorname{erf}(\gamma)\} = \frac{C_L - C_0}{C_1 - C_L}$$

ここに、 t : 時間

D_L : 液体金属中での溶質の拡散係数

C_0, C_1 : 液体、固体金属中での溶質の初期濃度

C_L : 界面における液体金属中での溶質濃度

【攪拌されている液体金属の場合】

$$Z = \int_0^t \frac{D_L}{\delta} \ln \left[1 + \frac{C' - C_0}{C_1 - C'} \right] dt \quad (5)$$

ここに、 C' : C_L と同じ。ただし、攪拌により $C' < C_L$ となる。

これらの理論と解析結果に基づいて、アルミニウム合金ろう中へのアルミニウム母材の溶解に関する研究も行われている。小坂ら⁴⁾は、Al-Si 溶融ろう中への Al の溶解において、静止状態及び攪拌状態ではそれぞれ式(4)及び(5)が適合し、いずれも拡散律速であるとしている。このときの Si の拡散係数 D_e (界面での溶質濃度 C_1 から液相中の溶質濃度 C_∞ までの平均値) は最小二乗法により次式で与えられている。

$$D_e = 3.66 \times 10^{-2} \exp \left\{ -10270 / (RT) \right\} \quad (6)$$

ここに、 R : 気体定数、 T : 絶対温度

有賀ら⁵⁾は、さらに、ろう中への Mg の添加により溶解速度が増大することを示した。

このような基礎的な検討結果を、ブレージングシートを用いた実際のろう付継手に適用して解析する場合には、幾つかの注意すべき点が考えられる。例えば、昇温過程で溶融したろうが温度の上昇に伴って少しづつ継手に移動してくる点、式(1)中の各パラメータが刻々と変化する点などである。パラメータの中で、反応界面積 A の変化を考慮した速度式の導出⁶⁾が試みられている。しかし、実際のろう付継手においては、供給されるろうの量とそ

の組成の変化に影響される全てのパラメータ (式(1)中、 t, n 以外のパラメータ) の補正を含めた解析が必要である。

2.3 母材中へのろうの浸透及び拡散

2.3.1 浸透 (Penetration)

ろうが溶融する温度では、前項に述べた溶解反応が進行する一方で、ろうが結晶粒界に優先的に浸透して粒界を融解させ、そこからさらに、結晶粒内への溶質原子の拡散あるいは結晶粒の溶解が進行することがある。このような現象は粒界浸透 (Grain boundary penetration) と呼ばれる。粒界浸透は図 4 に示すように、結晶粒を取りむるようにして粒界に沿って進行する⁷⁾。粒界浸透の先端部においては、図 5 に示すように、固一液体界面エネルギー γ_{SL} と粒界エネルギー γ_{gr} の大きさにより接触角 θ (Dihedral angle) が決まるとしている。その平衡関係は式(7)で与えられる。

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\gamma_{gr}}{2\gamma_{SL}} \quad (7)$$

ここで、 $\gamma_{gr} \geq 2\gamma_{SL}$ であれば $\theta = 0$ 、すなわち、粒界浸透は活発に進行する⁸⁾。

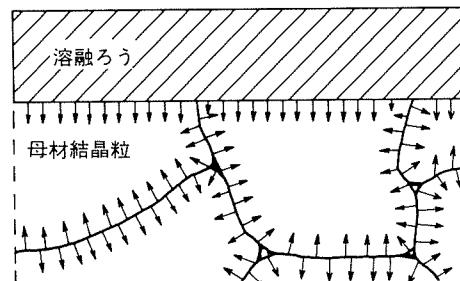


図 4 粒界浸透の進展⁷⁾

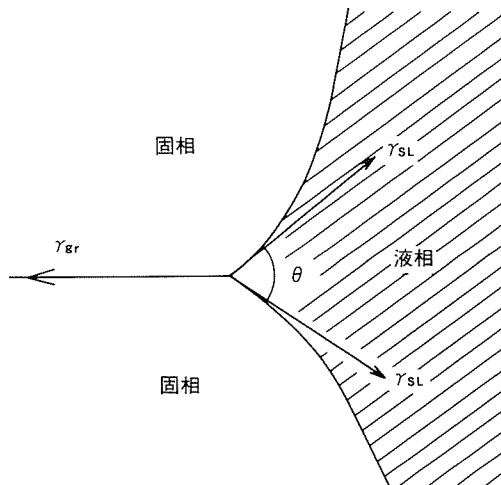


図 5 粒界における固一液間の平衡

アルミニウム合金の真空ろう付における粒界浸透については、Al-Mg-Si-Cu 系母材（例えば 6951, 6061 合金）において著しいとの報告⁹⁾がある。まず結晶粒界へろうが優先的に浸透して粒界を溶融させ、そこから結晶粒内に向けて Si が拡散するとともに、結晶粒内から粒界に向けての Mg と Cu の拡散が認められた。Mg と Cu により融点が低下した粒界では、ろうの浸透が活発に進展し、粒界に生じた固一液界面は結晶粒内へ向けて移動することが指摘されている。

2.3.2 拡散 (Diffusion)

母材中へのろう合金元素の拡散は、侵食に影響を及ぼす問題として重要である。特に、ブレージングシートを用いたろう付においては、ろうの溶融する以前から拡散が生じてろう材及び母材の組成変化をもたらすため、それらについても考慮しておく必要がある。

母材の融点を T_f (K)としたときに、 $0.3T_f \sim 0.5T_f$ の温度においては、粒内拡散に対し粒界拡散が優先的に進行する。粒界拡散についての数学的解析は Fisher¹⁰⁾ 及び Wipple¹¹⁾ によって行われており、図 6 に示すような拡散の概念図（まず、幅 δ の粒界に沿って y 方向に粒界拡散が生じ、続いて、 x 方向に粒内拡散する）に基づいて、それぞれ次のような結果が得られている。

Fisher の解析】

$$C(x, y, t) = C_0 \exp\left(-\frac{1}{\pi^{1/4}} \cdot \frac{\eta}{\beta^{1/2}}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{D_v t}}\right) \quad (8)$$

$$\text{ただし, } \beta = \frac{D_j \delta}{2 D_v \sqrt{D_v t}}, \quad \eta = \frac{y}{\sqrt{D_v t}}$$

ここに、 $C(x, y, t)$ ：距離 (x, y) 、時間 t における拡散原子の濃度

C_0 ：結晶表面における拡散原子の初期濃度

D_v ：格子拡散係数（粒内拡散係数）

D_j ：粒界拡散係数

δ ：粒界の幅

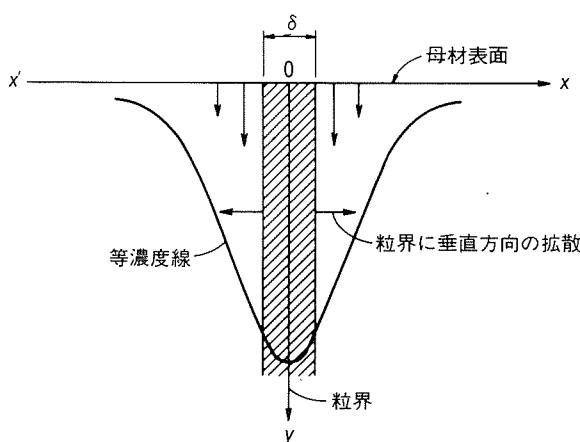


図 6 粒界及び粒内拡散の概念図

【Wipple の解析】

$$C(x, y, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{D_v t}}\right) + \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_{1-\operatorname{erf}(\frac{y}{2\sqrt{D_v t}})}^{D_j/D_v} \sigma^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_j D_v}{D_v t}} \cdot \left(\frac{x}{\sqrt{D_v t}} + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right)\right] d\sigma \quad (9)$$

ここに、 σ ：積分変数

Wipple の解析に基づいて、コンピュータによる粒界拡散の数値解析も行われている¹²⁾。ただし、式(9)における C_0 は結晶表面の溶質濃度が均一であることを前提としており、また、 D_j については隣接した母材結晶間の傾角により変化することが知られている¹³⁾。そのため、実際の多結晶母材、特にアルミニウム合金ブレージングシートのように、ろう材中の溶質（例えば Si）の分布が不均一である場合には、これらの数学的解析に基づいて粒界拡散を取扱うことは極めて困難であるといえよう。

一方、 $0.3 T_f \sim 0.5 T_f$ よりも高い温度では粒内拡散の寄与が大きくなる。その結果、ブレージングシートの場合は、ろう材中の Si が母材（芯材）中に拡散し、図 7 及び図 8 に示すように、ろう材中に Si 粒子の見られなくなる枯渇域（Depleted zone）が生ずる。枯渇域の幅 y は、Terrill¹⁴⁾により式(10)で求められている。

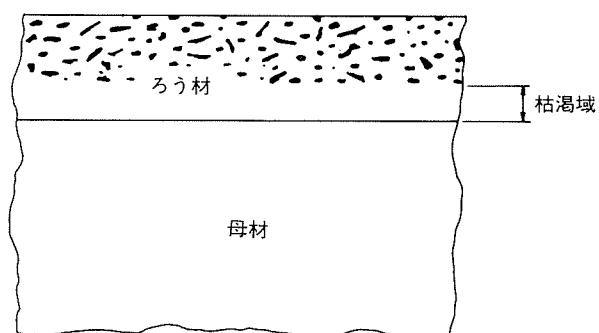


図 7 枯渇域を生じたブレージングシートの模式図¹⁴⁾

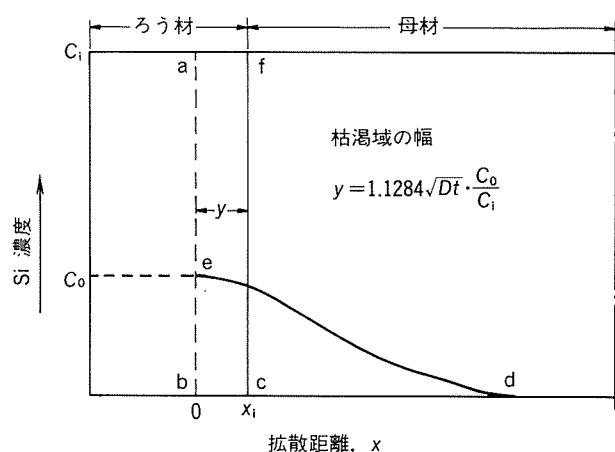


図 8 枯渇域を生じたブレージングシートにおける Si 濃度分布¹⁴⁾

$$y = 1.1284\sqrt{Dt} \cdot \frac{C_0}{C_i} \quad (10)$$

ここに、 D ：拡散係数（Terrill は Si [in Al] の不純物拡散係数を使用）

C_0 ：与えられた温度における Si の固溶度

C_i ：ろう材中の Si の初期濃度

拡散係数が一定の条件のもとでは、ろう材中の Si の減少量 ΔC は、図 8 において Si 濃度曲線を $x_i \sim \infty$ の区間で積分することにより求められ、式(11)で与えられる。

$$\Delta C = \int_{x_i}^{\infty} C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} dx \quad (11)$$

ろうが溶融する温度 ($0.9 T_f \sim 0.95 T_f$) においては、前述の溶解あるいは浸透が顕著となり、ろう合金元素の母材中への拡散はそれらに伴って進行することとなる。

粒界浸透及び拡散の問題は、粒界構造、結晶構造とも密接な関係があり、それらの挙動を既存の拡散方程式から導くことは困難である場合が多い。侵食への影響を考えて定量的に検討を行うには、適当なモデルによるシミュレーションが必要となろう¹⁷⁾。

3. 侵食に及ぼす諸因子の影響

3.1 ろう付条件の影響

(1) ろう付温度

Al-7.65%Si 合金のろう材を 3003 合金母材の両面にクラッドしたプレーティングシート（厚さ 0.5 mm, 9.4 % 両面クラッド）を、溶融フラックス中に 2 min 間浸漬してろう付した結果を図 9 に示す¹⁷⁾。縦軸の溶解係数 S (Solution factor) は式(12)で与えられ、 S はろう付温度に伴って大きくなる。

$$S = (t - t_1)/t \quad (12)$$

ここに、 t ：ろう付前の母材厚さ

t_1 ：最も大きく侵食された部分での、最小の母材厚さ

不活性ガス中のフラックスレスろう付により温度の影響を調べた結果¹⁸⁾を図 10 に示す。試験片は逆 T 字型継手で構成され、プレーティングシートとして厚さ 1.08 mm の 3003 合金材に Si 量 4.6~13.9% のろう材（微量の Bi を含む）をクラッドしたもの、相手材としては厚さ 1.5 mm の 3003 合金板を用いている。縦軸の侵食係数 K_d は、侵食量の評価基準として式(13)で与えられている。

*1 シミュレーションの参考として、様々な拡散とその計算に向けての解説¹⁵⁾、流動に関する数値解析集¹⁶⁾などが挙げられるが、複雑な侵食現象に適用するには不十分といえよう。

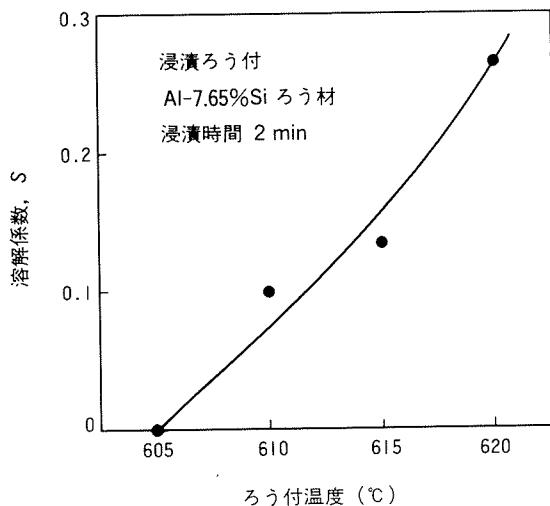


図 9 ろう付温度と溶解係数¹⁷⁾

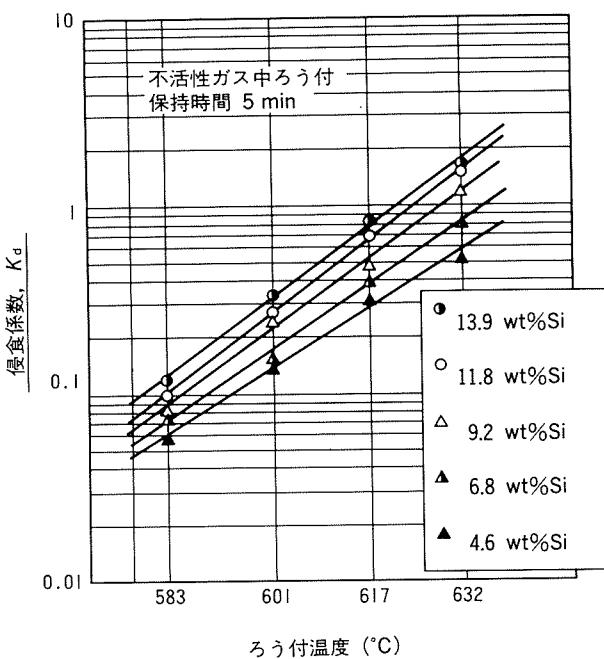


図 10 ろう付温度と侵食係数¹⁸⁾

$$K_d = A_d / A_f \quad (13)$$

ここに、 A_d ：母材侵食部の面積

A_f ：フィレットの面積

侵食量は温度に対して指数関数的に増加する傾向にある。図 10 より、侵食係数 K_d は回帰式(14)で与えられる。

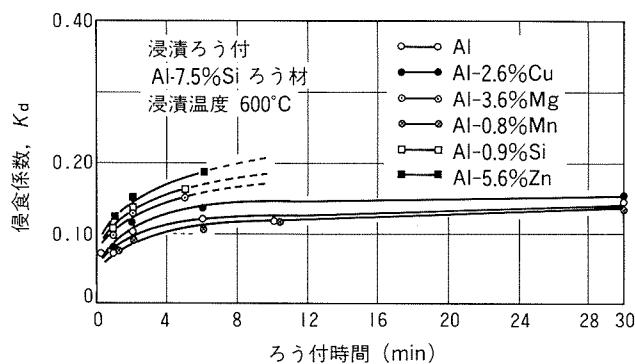
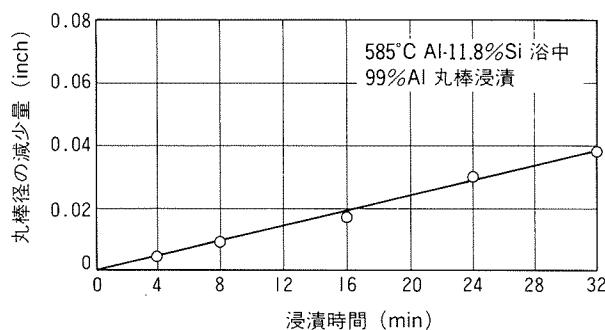
$$K_d = 6.85 \times 10^{-16} C \cdot \exp(0.052 T) \quad (14)$$

ここに、 C ：ろう材中の Si 量 (wt%)

T ：ろう付温度 (°C)

(2) ろう付時間

ろう付時間と侵食量の関係について、逆 T 字型継手試験片により調べた結果¹⁹⁾を図 11 に示す。ここで、侵食量

図11 ろう付時間と侵食係数¹⁹⁾図12 浸漬時間と溶解量²⁰⁾

はろう付時間とともに増加するが、その割合は時間とともに小さくなるとしている。

一方、 $\phi 11.1\text{ mm}$ の 99% Al 丸棒を、 585°C で溶融した Al-11.8%Si 浴中に 4~32 min 浸漬した後、丸棒の直径を測定してその減少量を調べた結果²⁰⁾を図12に示す。ここで、溶解量は浸漬時間にはほぼ比例して増加している。

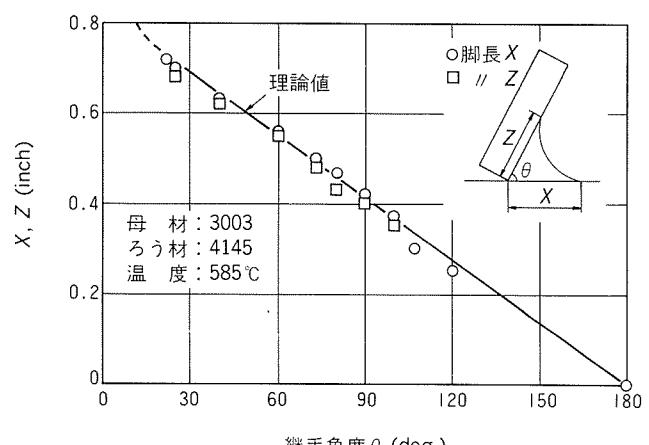
図11と図12で、時間に対する侵食量（溶解量）の増加傾向が異なる理由として、溶融ろうの攪拌のない系における溶解量は時間の平方根に比例することが確認されており⁴⁾、図11の場合はそのような系に相当するとの見方もある²¹⁾。一方、2.2項で示した溶解速度式における $(n_s - n)$ 項を考慮すれば、図11ではろうの量が少なく、短時間で n が飽和濃度 n_s に近づくため溶解速度が低下したとも考えられる。

(3) 継手形状

前述のとおり、母材の侵食はろうの量によって影響を受ける。

実際の熱交換器は、様々な継手によって構成されている。それらの継手形状によりフィレットの形状が変わるために、ろう付部におけるろう量が異なって侵食量に差を生ずることがある。

継手形状とフィレット形状の関係については、Miller²²⁾が、3003母材と4145ろう材ワイヤを用いたフラックスろう付試験により明らかにしている。図13に示すように、継手形状（角度 θ ）とフィレット形状（脚長 X 、 Z ）に

図13 継手角度とフィレット形状²²⁾

は直線的な関係が認められ、 θ の増加とともに脚長が減少している。この関係は、 θ により継手のろう量が変化することを示唆している。

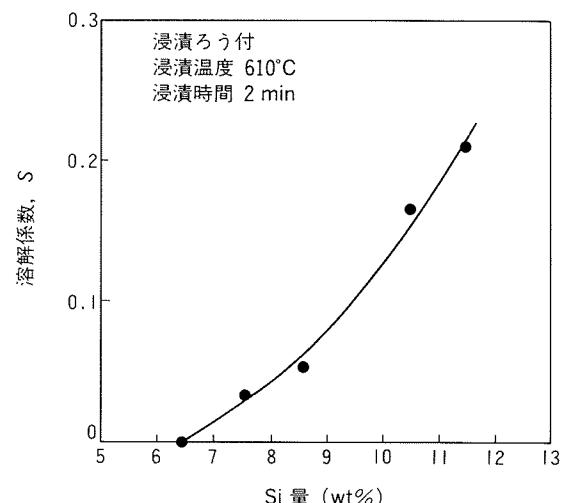
竹本ら²³⁾は、溶融ろう中に Al 丸棒を浸漬した曲面の継手において、丸棒の径の減少に伴ってフィレットが小さくなることを示した。侵食への影響を考えると、このような点にも注意が必要である。

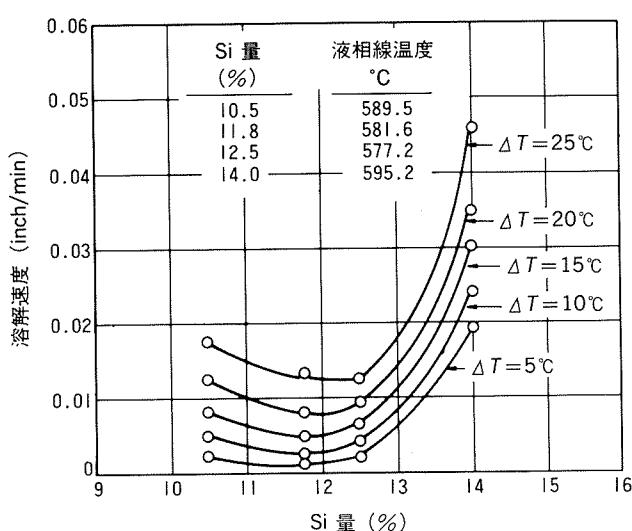
3.2 ろう材諸因子の影響

(1) ろう材中の Si 量

図9と同じ浸漬ろう付により、ろう材中の Si 量と侵食量の関係を調べたもの¹⁷⁾を図14に示す。溶解係数 S は Si 量に比例して大きくなる。

Craighead²⁰⁾は、図12における材料の組合せのもとで溶融ろうの温度とその濃度における液相線温度との温度差 (ΔT) に注目し、 ΔT を一定として浸漬試験を行った。その結果は図15に示され、いずれの ΔT においても Si 量が 11.8~12.5% 近傍、すなわち、共晶組成のろうにおいて溶解速度が最も小さい。この結果から、共晶組成のろうを用いることにより、侵食量を最も少なくする

図14 ろう材中の Si 量と溶解係数¹⁷⁾

図15 溶融Al-Si合金中のSi量及び温度(ΔT)と溶解速度²⁰⁾

ことができるとしている。

(2) 添加元素

Al、あるいはAlやSiと低融点の共晶を形成する元素、例えば、Mg²⁴⁾、Cu及びZn²⁵⁾、Ge²⁶⁾等の添加は侵食量を増加させる。ただし、これらの元素の添加により、それぞれ適正なろう付温度も低下するため、侵食量の増加が明確なのはあくまでも同一温度で比較したときである。また、真空ろう付におけるMgとZnについては、蒸発による減少量を考慮する必要がある²⁷⁾²⁸⁾。

添加元素によりろうの流動性が変化して、それが侵食量(侵食係数)に影響を及ぼすことも考えられる。ろうの流動性を向上させる添加元素としては、前述のMg²⁴⁾の他に、Bi、Pb、Sbなどが報告²⁹⁾されている。

3.3 母材諸因子の影響

(1) 結晶粒径

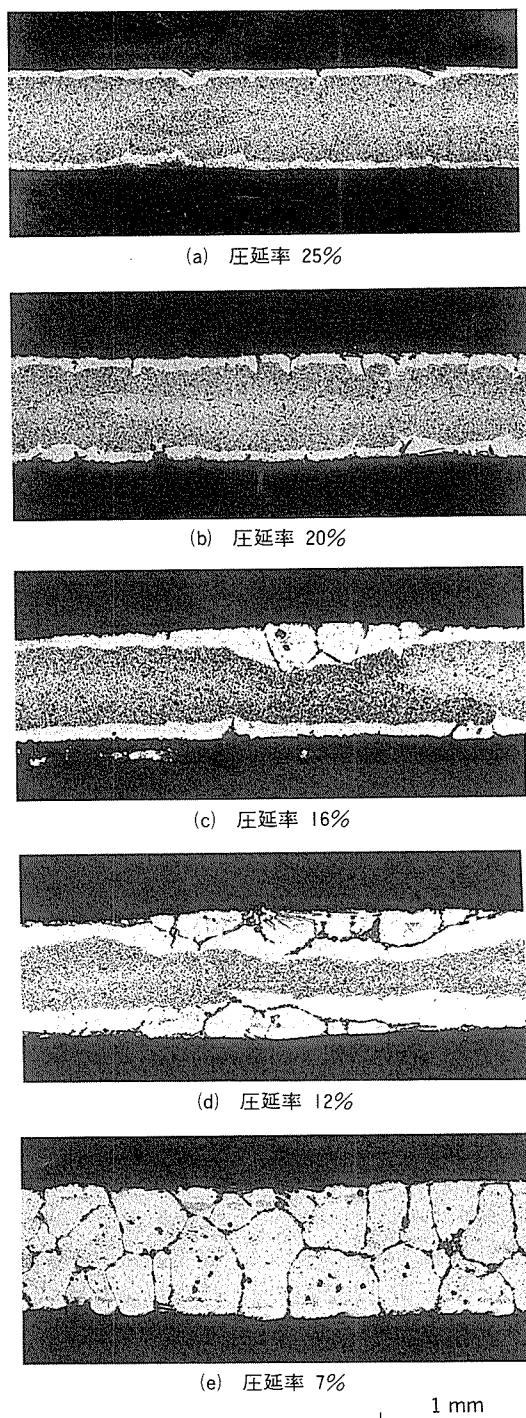
プレージングシートにおいて、ろうの溶融する直前の母材(芯材)の結晶粒径が、溶融ろうの母材粒界への浸透に影響することはよく知られている³⁰⁾。

母材の結晶粒径と、その粒界へのろうの浸透の関係としては、結晶粒が大きい、すなわち、優先的な浸透経路となる粒界の数(存在比率)が少ない場合に、ろうの浸透が生じにくくなるというのが一般に理解されるところである。しかし、粒界の性質を含めて詳細に検討された例は少なく、定量的に(あるいは物理的に)言及できるまでには至っていない。

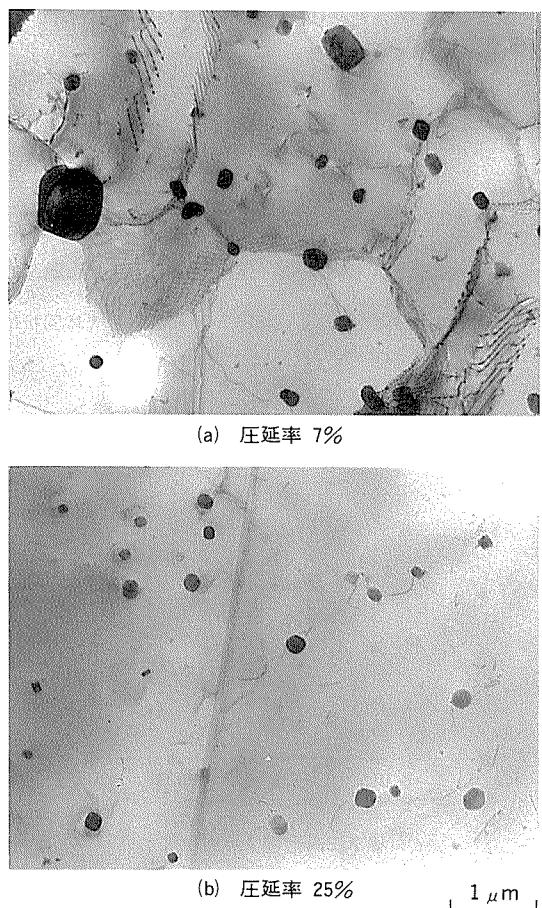
(2) 加工組織

自動車用熱交換器のフィン材などのように、薄肉のプレージングシートをろう付すると、芯材がろうに侵食されて形状を保てなくなることがある。これはサグ現象³¹⁾と呼ばれ、芯材の加工組織とその再結晶挙動による影響について、多くの報告がある^{32)~38)}。

一例として、軟化後に冷間圧延を施したプレージング

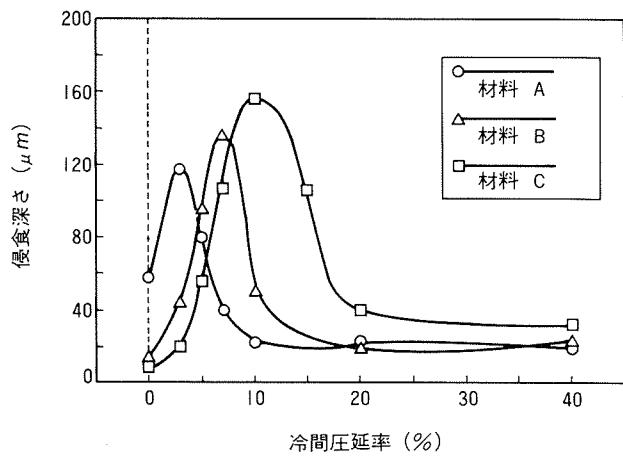
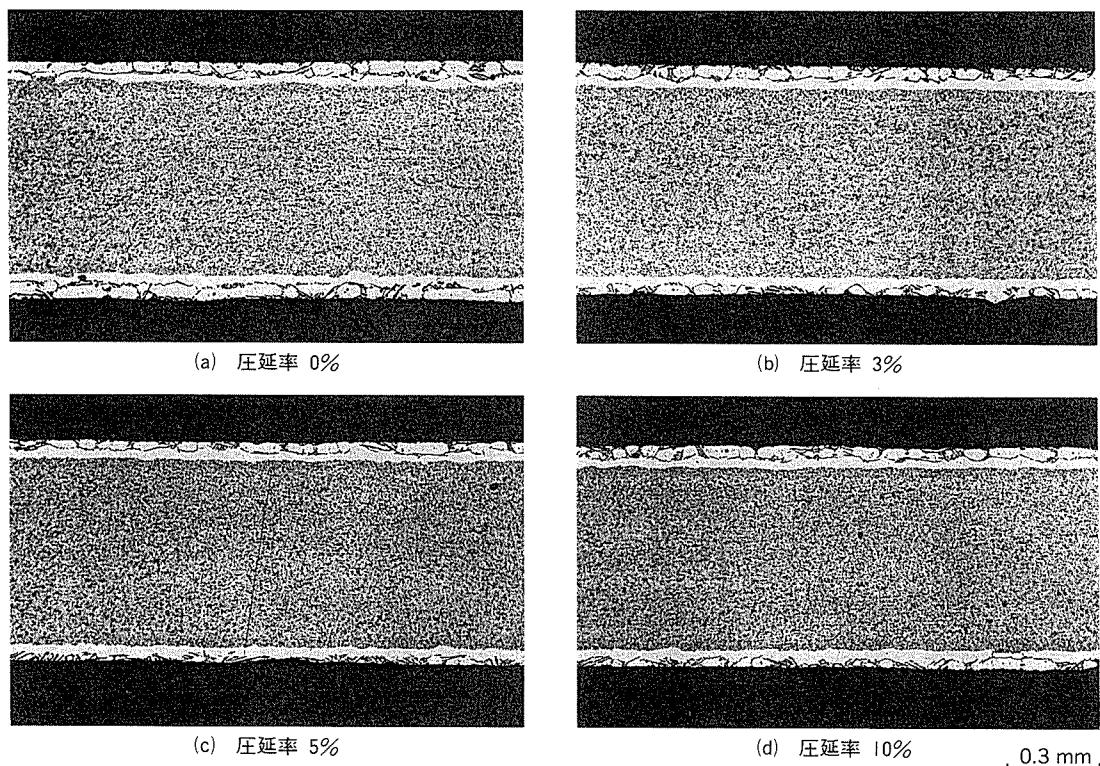
図16 ブレージングシートの侵食に及ぼす冷間圧延率の影響³⁶⁾

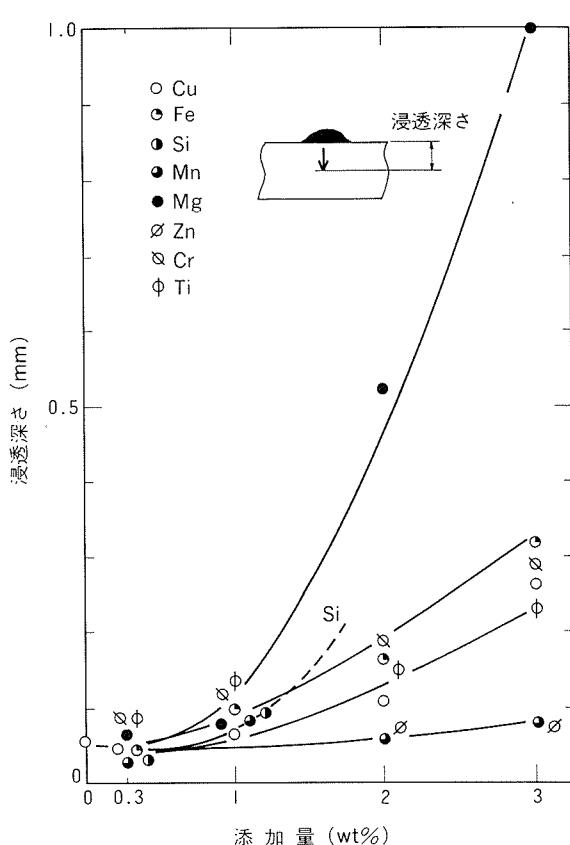
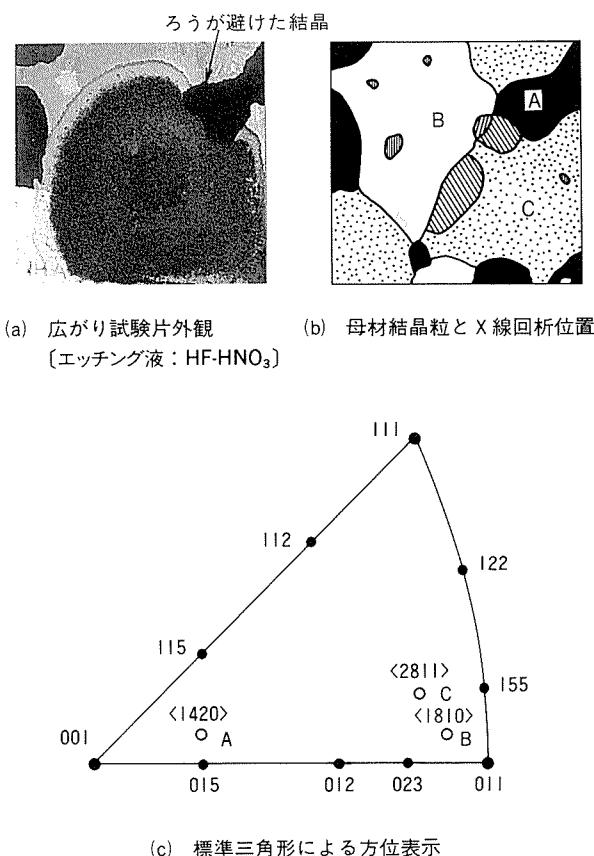
シートのろう付後の断面顕微鏡組織³⁶⁾を図16に示す。侵食が著しく、ろう付性の劣った圧延率7%の試料と侵食量の少ない圧延率25%の試料の芯材部をそれぞれろう付後にTEM観察した結果、図17に示すように、圧延率7%では亜結晶粒(サブグレイン)が認められ、再結晶が不完全であることが確認された。圧延率7%のときの著しい侵食は、この亜結晶粒界にろうが浸透したか、あるいは亜結晶粒が直接ろう中へ溶出して生じたものと推定

図17 ろう付後の芯材の TEM 組織³⁶⁾

される³⁹⁾。ただし、それらの進行が直接観察できないこともあり、理論的解明に及んでいない。

これらの芯材組織と侵食挙動の関係は、ろう付前に加工を施されるすべてのろう付材料に共通した問題である。製造条件の異なるブレージングシートについて、ろう付前の圧延率と侵食量の関係を調べた結果の一例⁴⁰⁾を図18に示す。いずれの材料も圧延率に依存した侵食量のピークを有している。この関係に注目すれば、製造条件を改良することによって、侵食量がろう付前の圧延率に依存しない材料も可能であり、その一例⁴¹⁾を図19に示す。いずれの圧延率においても侵食量は極めて少なくなっている。

図18 製造条件の異なったブレージングシートにおける冷間圧延率と侵食深さ⁴⁰⁾図19 製造条件改良材における冷間圧延率と侵食量⁴¹⁾

図20 添加量と浸透深さ⁴²⁾図21 結晶方位とろうの広がり性⁴⁴⁾

(3) 添加元素

母材に各種の元素を添加し、侵食量に及ぼす影響を調べた結果⁴²⁾を図20に示す。ここで、母材へのMgの添加は侵食を著しく促進させることが明らかである。その理由は主として、ろう中のSiが母材中へ拡散することによりAl-Mg-Siの低融点(555°C)三元共晶が粒界近傍に形成され、母材自身が局部融解あるいは半溶融状態になり、そのため更にSiの拡散が促進されるからであるといわれている¹⁹⁾。

Mgの他にも、Cu及びSiの添加は母材の固相線温度を低下させて母材の溶解を促進し⁴²⁾(Cuについては、粒界近傍でのAl-10%Si-4%Cu共晶の形成により融点が低下する⁸⁾)、Fe、Zr及びNiの添加は、母材の再結晶温度を上昇させて比較的高温まで加工組織を残したり、母材中に金属間化合物を多く形成するため好ましくないとされている³⁰⁾。ただし、Zrの添加については、Al-Mn系の低加工材に対しては有効であるとされている³⁸⁾。また、0.75%~1.6%のSiの添加は、ろう材中のSiの母材への拡散を減少させる目的に対しては有効であるとされている⁴³⁾。

以上のように、母材への添加元素は、母材の組織を変化させて侵食に影響を及ぼすこともあり、その点、ろう材への添加元素の影響とは異なっている。

(4) 結晶方位

図21に示すように、工業用純アルミニウム1050母材の表面において、{100}に近い面方位を有する結晶粒に対しては、ろうの広がり(あるいはろうの表面拡散)が抑制され、それらの結晶粒を避けるようにろうが広がることが確認された⁴⁴⁾。

Lommelら³⁾は、アルミニウム母材結晶の面方位が溶解速度に影響することを示唆した。一方、Hassonらにより明らかにされたアルミニウム母材結晶間の傾角と粒界エネルギーとの関係⁴⁵⁾から、面方位と粒界浸透とが密接に関係することも予想される。今後の検討により母材表面及び母材粒界におけるろうの挙動が明らかになれば、アルミニウム合金再結晶集合組織の面方位制御⁴⁶⁾の展開に関連して興味がもてる。

4. む す び

アルミニウム合金ろう付における侵食の現象を検討する上で重要となる溶解、浸透及び拡散の問題並びに侵食に及ぼす個々の因子の影響について明らかにされている点を述べた。

侵食現象は極めて多くの因子に影響される。その一部については定量的な検討がなされ、それぞれ材料設計並

びにろう付条件の決定に生かされている。より総合的な観点から侵食現象を理解するには、侵食への影響が不明な因子（例えば母材の粒界、粒内構造に関連した因子）について理論的究明を図ることが必要であり、さらに、個々の因子の影響を考慮して、侵食現象を金属の固一液間反応あるいは移動現象に帰結させて解析することが特に重要であると考えられる。そのためには、より高度な分析と複雑な系に対するシミュレーションが必要となるが、近年開発の進んだ分析装置並びにコンピュータを活用することによって、このような問題点の解決とそれによる工業的な寄与も期待できよう。

参考文献

- 1) E. A. Moelwyn-Hughes : *The Kinetics of Reaction in Solution*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1947), 374.
- 2) J. R. Weeks, H. Gurindky : *Liquid Metals and Solidification*, ASM, Ohio (1958), 106.
- 3) J. M. Lommel, B. Chalmers : Trans. AlME, 215 (1959), 499.
- 4) 小坂岑雄, 町田充秀, 平井幸男 : 日本金属学会誌, 33 (1969), 465.
- 5) 有賀 正, 正路美房 : 溶接学会誌, 47 (1978), 657.
- 6) 三宅正宣, 井関道夫, 佐野忠雄 : 日本金属学会誌, 29 (1965), 935.
- 7) N. Bredzs, H. Schwartzbart : Weld. J., 38 (1959), 305s.
- 8) C. S. Smith : Trans. ASM, 45 (1953), 533.
- 9) D. J. Shmatz : Weld. J., 62 (1983), 267s.
- 10) J. C. Fisher : J. Appl. Physics, 22 (1951), 74.
- 11) R. T. P. Whipple : Philosophical Mag., 45 (1954), 1225.
- 12) E. V. Wood, A. E. Austin, F. J. Milford : J. Appl. Physics, 33 (1962), 3574.
- 13) C. W. Haynes, R. Smoluchowski : Acta Met., 3 (1955), 130.
- 14) J. R. Terrill : Weld. J., 45 (1966), 202s.
- 15) J. S. Kirkaldy, D. J. Young : *Diffusion in the Condensed State*, Inst. Met., London (1987).
- 16) *Finite Element Flow Analysis, Proc. of the Fourth Inter. Sympo.*, ed. by T. Kawai, Univ. of Tokyo press (1982).
- 17) R. A. Woods, I. B. Robinson : Weld. J., 53 (1974), 440s.
- 18) 伊藤泰永, 難波圭三 : 未発表
- 19) 川勝一郎, 大沢 直 : 日本金属学会誌, 35 (1971), 53.
- 20) C. M. Craighead, E. W. Cauthone, R. I. Jaffee : Trans. AIME, 215 (1955), 81.
- 21) 今泉重威 : 軽金属, 29 (1979), 115.
- 22) M. A. Miller : Weld. J., 25 (1946), 102s.
- 23) 竹本 正, 水谷正海, 岡本郁男 : 溶接学会全国大会講演概要 第43集, (1988), 62~65.
- 24) 川瀬 寛, 山口元由, 田中孝一 : 軽金属溶接, 11 (1973), 115.
- 25) 田中孝一, 石田洋治 : 第37回軽金属学会講演概要, (1969), 79.
- 26) W. J. Werner, G. M. Slaughter, F. B. Gurtner : Weld. J., 51 (1972), 64s.
- 27) 今泉重威 : 軽金属溶接, 14 (1976), 569.
- 28) 福井利安, 入江 宏, 木村 聰, 田部善一 : 軽金属, 29 (1979), 410.
- 29) 川瀬 寛, 山口元由 : 軽金属溶接, 15 (1977), 345.
- 30) 特許, 昭 48-787976
- 31) 特許, 昭 46-2506
- 32) 鈴木 寿, 伊藤吾郎, 小山克巳 : 軽金属, 34 (1984), 708.
- 33) 竹野親二, 大野耕平 : 第67回軽金属学会講演概要, (1984), 69.
- 34) 当摩 健, 麻野雅三, 飯田政尚, 竹内章二, 竹内 庸 : 第69回軽金属学会講演概要, (1985), 145.
- 35) 豊瀬喜久郎, 澤川 淳, 竹本政男 : 第69回軽金属学会講演概要, (1985), 149.
- 36) 田部善一, 馬場義雄, 宇野照生, 萩原義樹 : 本誌, 27 (1986), 1.
- 37) 当摩 健, 麻野雅三, 竹内章二, 竹内 庸 : 第70回軽金属学会講演概要, (1986), 201.
- 38) 当摩 健, 麻野雅三, 竹内 庸 : 軽金属, 37 (1987), 119.
- 39) 伊藤吾郎, 脇野幹宏 : 軽金属, 37 (1987), 754.
- 40) 伊藤泰永, 難波圭三 : 未発表
- 41) 特許出願中
- 42) 川瀬 寛, 山口元由 : 軽金属溶接, 16 (1978), 159.
- 43) 特許, 昭 53-48956
- 44) 森山 勉, 吉田英雄, 伊藤泰永 : 未発表
- 45) G. C. Hasson, C. Goux : Scripta Met., 5 (1971), 889.
- 46) 例えば 高橋恒夫, 村上 雄 : 軽金属, 31 (1981), 571.