

論 文

Al-Li合金の超塑性に及ぼす熱間加工条件の影響*

田 中 宏 樹** 吉 田 英 雄**
土 田 信**

The Effect of Hot-working Conditions on
Superplasticity of Al-Li Alloys

Hiroki Tanaka, Hideo Yoshida and Shin Tsuchida

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al-Li合金の超塑性に及ぼす熱間加工条件の影響*

田 中 宏 樹** 吉 田 英 雄**
土 田 信**

The Effect of Hot-working Conditions on Superplasticity of Al-Li Alloys

Hiroki Tanaka, Hideo Yoshida and Shin Tsuchida

The superplasticity of extruded rods and rolled sheets on 2090 (Al-Cu-Li-Zr) and 8090 (Al-Li-Cu-Mg-Zr) alloys were investigated. In extruded rods, the optimum temperature of extrusion to obtain superplasticity is 673K in 2090 and 573K in 8090. Stable substructures were formed during extrusion at such a comparatively low temperature. The above two optimum temperatures correspond to the precipitation of T_1 -phase in 2090 and T_2 -phase in 8090 respectively. It is considered that the precipitation of these phases contribute to the formation of the substructures. These substructures cause the formation of fine recrystallized grains during deformation at higher temperature and result in excellent superplasticity. Rolling condition was carried out on the basis of extruding conditions. 2090 sheet rolled at 673K had the elongation of 980% in L-direction and 660% in T-direction at 773K and by strain rate of $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, while 8090 sheet rolled at 573K had isotropic superplasticity of about 1000% elongation in both directions at 573K and in the wide range of a strain rate, $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

1. はじめに

Al-Li合金が高温で超塑性を示すことは、よく知られている^{1) 2)}。この系の合金はAl-Zn-Mg-Cu系の7475合金と異なり、高温で超塑性変形中に、動的再結晶により微細な再結晶粒を生成し超塑性を示す。このことは、著者らが開発した7475合金超塑性材の加工熱処理（高温炉冷・冷間加工・急速加熱）を、Al-Li-Cu-Mg-Zrの8090合金に応用した研究で明らかにしている^{3)~5)}。しかしながら、このプロセスで製造した8090合金は、高温での顕著な異方性、特に伸びに関して圧延方向と圧延直角方向で異なることが明らかになってきた。このため、さらに適切な加工熱処理法の検討が必要になった。

超塑性材の加工熱処理に関しては、7475合金での過時効処理後493Kで温間加工する方法⁶⁾や、Al-10%Mg合金における573Kでの加工熱処理法⁷⁾が知られている。

このように、熱間加工あるいは温間加工条件の制御が超塑性材を製造する上で重要な因子となる。著者らは、既に8090並びにAl-Cu-Li-Zr系の2090合金押出材の

超塑性の研究において、適切な押出条件では優れた超塑性特性が得られることを報告している⁴⁾。本研究では、超塑性特性に及ぼす押出条件の影響を金属組織学的な観点から検討し、押出材の熱間加工条件をもとに8090と2090圧延材の最適な加工熱処理条件を求め、その超塑性特性並びにその異方性を明らかにする。

2. 実験方法

2090と8090合金をアルゴンガス雰囲気で溶解し、押出用のビレットは68mm径の丸棒に、圧延用のスラブは40×270×170mmの形状の金型に鋳込んで造塊した。これらの鋳塊の化学成分をTable 1に示す。793K×86.4ksの

Table 1 Chemical composition (wt%)

Alloy	Li	Cu	Mg	Zr	Si	Fe	Ti	Al
2090	Rod	2.21	2.65	<0.01	0.12	0.04	0.04	0.01
	Sheet	2.25	2.73	<0.01	0.12	0.03	0.04	0.01
8090	Rod	2.42	1.15	0.68	0.12	0.04	0.04	0.01
	Sheet	2.51	1.26	0.71	0.12	0.04	0.05	0.01

* 軽金属, 11月号 (1989) に投稿中

** 技術研究所金属材料研究部

鋳塊均質化熱処理後、鋳塊表面を切削して偏析層や酸化物層を除去し、押出しや圧延に供した。押出用のビレットをコンテナに装入し、間接押出法により12mm径の丸棒に押出した。押出加工前の予備加熱は623, 673, 723並びに773Kの4段階で、8090合金のみ573Kを追加し、それぞれ3.6ks以上保持した後、押出しを開始した。押出速度はFelthamの式で換算してひずみ速度で表示した⁸⁾。圧延材は、押出しにおいて最も超塑性を示す温度付近で、かつ、圧下率を10±5%／パス及びひずみ速度を0.5～5.0 s⁻¹に制御した圧延方式にて、厚み1.0～1.5mmの板を製造した。

高温引張試験では、押出材から平行部径5mm、平行部長さ18mm、標点間隔15mmの試験片を、板材からは平行部長さ15mm、標点間隔10mmの試験片を採取して試験に供した。引張試験温度はいずれも773Kである。

3. 実験結果

3.1 押出材の超塑性特性

Fig. 1は2090と8090合金を比較的高速で押出した時の押出材の、高温引張試験における伸びと押出温度との関係である。押出速度は8090合金の573K押出材以外は、いずれもひずみ速度換算で0.75 s⁻¹である。8090合金の573K押出材は1.5 s⁻¹である。高温引張試験条件は、試験温度が773K、初期ひずみ速度が 4.6×10^{-3} s⁻¹である。この実験結果から、2090合金押出材は押出温度673Kで優れた超塑性を示し、8090合金押出材は623K以上ではほと

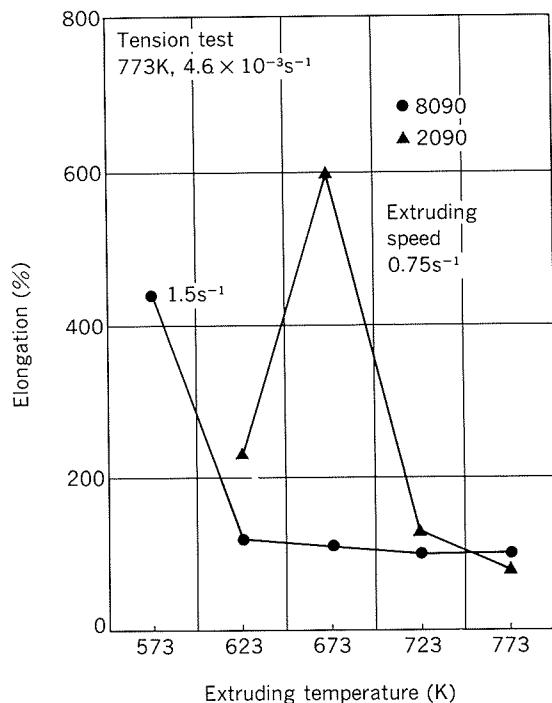


Fig. 1 Effect of extruding temperature on superplasticity.

んど超塑性を示さず、573Kで超塑性を示す。以上のように、同じAl-Li系合金でもその組成により超塑性を示す温度条件が異なることがわかった。

3.2 圧延材の超塑性特性

押出材の結果に基づいて、2090合金と8090合金圧延材の加工熱処理を試みた。圧延は2090合金で673K、8090合金で573Kで一定時間保持後温間圧延を行った。2090合金圧延材を773K、 5.6×10^{-3} s⁻¹の初期ひずみ速度で引張試験を行うと、圧延方向(L方向)で980%、圧延直角方向(T方向)で60%の伸びを示した⁵⁾。2090合金圧延材では若干の伸びの異方性があるが、高温で優れた超塑性を示すことがわかった。

次に、573Kで圧延した8090合金の超塑性特性を、従来のプロセス⁴⁾で製造した圧延材の超塑性特性とあわせてFig. 2に示す。従来のプロセスでは、熱間圧延後673K×

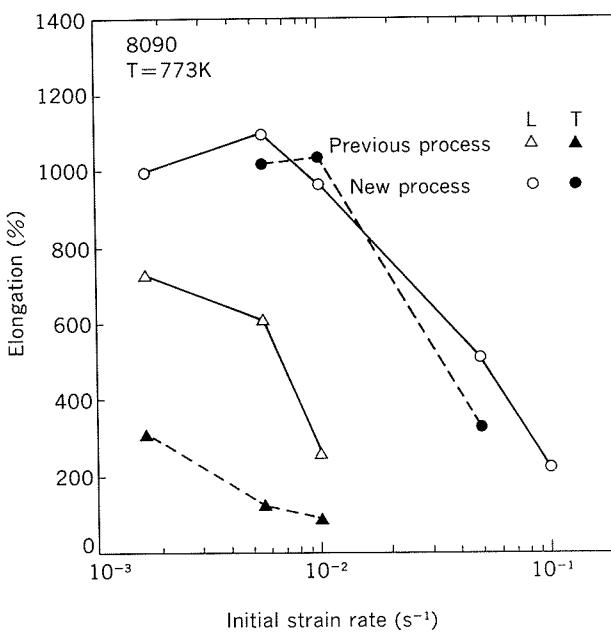


Fig. 2 Superplasticity of an 8090 sheet produced by a new process (controlled rolling at 573K) compared with one by a previous process (hot rolling, annealing and furnace cooling, cold rolling with high reduction).

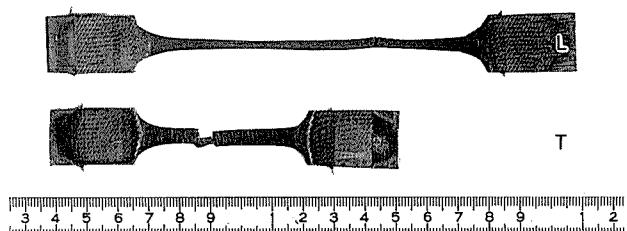


Fig. 3 Specimens produced by a previous process after testing to failure at 773K and a strain rate, 5.6×10^{-3} s⁻¹. Unevenness occurred at the surface of a specimen stretched in T-direction.

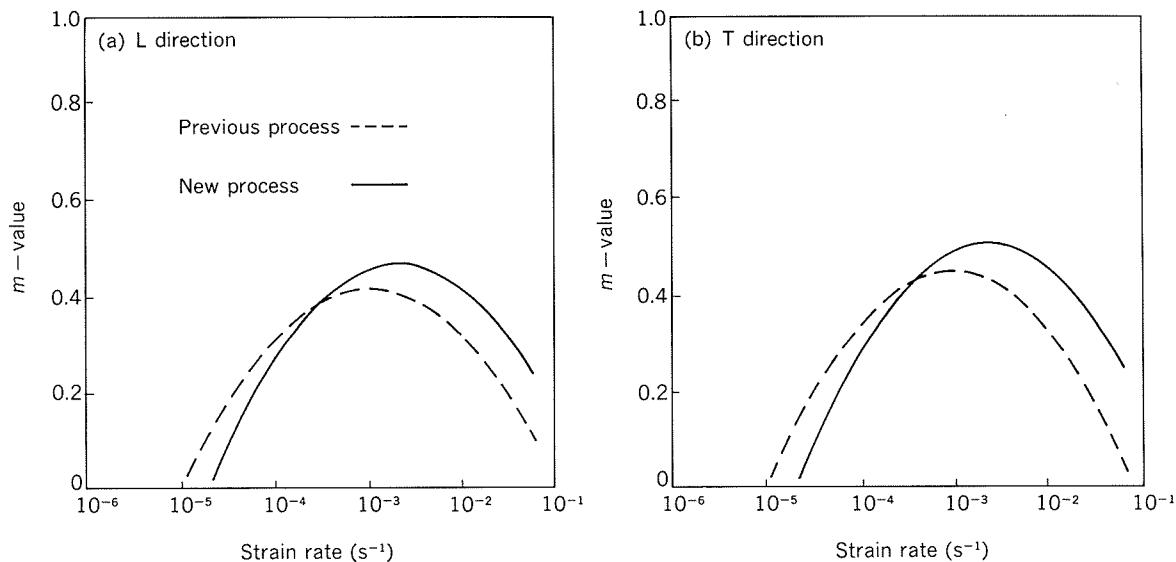


Fig. 4 Comparison of *m*-value between a new process and a previous one. (a) L direction. (b) T direction.

28.8ks炉冷の中間焼鈍をし、その後、90%の冷間圧延を加えた。この方法ではT方向の伸びが極端に低い。これに対し、本研究における新プロセス材は極めて異方性が小さく、773K、10⁻³～10⁻²s⁻¹のひずみ速度でL、T方向とも約1000%の伸びを示すことがわかった。

従来プロセス材の高温引張試験後の試験片外観をFig. 3に示した。T方向の試験片では板表面に凹凸模様が観察される。この凹凸模様と伸びの異方性との関連については4.3で考察する。なお、*m*値の測定結果についてはFig. 4に示す。新プロセス材の*m*値のピークは773K、ひずみ速度10⁻³～10⁻²s⁻¹で約0.5となり、従来プロセス材よりも大きく、かつ、高ひずみ速度側に位置していることがわかった。また、従来プロセス材の*m*値の異方性はほとんどなく、伸びの異方性との対応はみられなかった。

4. 考 察

4.1 押出材の超塑性特性に及ぼす金属組織の影響

2090、8090合金いずれも比較的低温の押出しで超塑性特性を示すことがFig. 1からわかる。ここでは、2090合金について、その押出温度の金属組織に及ぼす影響を検討する。

Fig. 5の(a)と(c)は2090合金の673Kと773Kで押出した棒材の、引張直前の平行断面組織である。試料はいずれも773Kに昇温した直後直ちに水焼入れしている。いずれの温度で押出した場合も押出方向に伸びた纖維状組織となっている。673K押出材 (Fig. 5 (a)) は細い径の纖維状の結晶粒となっているのがわかる。一方、773K押出材 (Fig. 5 (c)) は纖維状の結晶粒が太く、铸造組織がそのまま伸びたものと推定される。いずれの纖維状組織もTEM観察するとその内部に亜結晶粒が存在した。

押出方向と直角な断面でその径を測定すると、押出速度がひずみ速度換算で0.75s⁻¹の場合、673K押出材では1～2 μm、773K押出材では2～3 μmであった。このような金属組織を有する2090押出材を773Kで引張試験し、ひずみ量εが0.5となる位置で引張りを停止し直ちに水焼入れして観察した。この時の平行断面組織がFig. 5 (b)及び(d)である。773K押出材では結晶粒界でわずかに再結晶する程度で元の結晶粒が変形、ないしは分断された状態である。一方673K押出材では高温での引張変形中に再結晶し微細粒が生成する。この微細粒組織を、さらに高倍率で観察したのがFig. 6である。押出方向でも細かく分断され、10 μm以下の結晶粒となっている。さらに、引張変形前後のTEM組織をFig. 7に示す。673Kでの押出中にFig. 7 (a)に示すような転位網が形成され、さらにこの転位網はFig. 7 (b)に示すように773Kでの引張変形中(ε=0.5)にも存在していた。これらの(亜)結晶粒や転位網中には、Al₂Zrと推定される微細な析出物も数多く観察された。比較的低温で押出すことにより転位網等の下部組織が形成され、これらの下部組織はZr系化合物の析出のため773Kの引張試験温度まで比較的安定に存在でき、この温度での引張変形により微細な再結晶粒に変化したと考えられる。再結晶粒のサイズについては高温引張条件によって決まつてくる。高温・高ひずみ速度や比較的低温での引張試験では、Zr系化合物の析出以外に後述するT₁、T₂相あるいはδ相が高温変形中に析出し、結晶粒の成長を抑制する。一方、高温で、かつ、低速度の引張試験や、あるいは単に高温保持する場合には、T₁、T₂相あるいはδ相は再固溶するため、むしろ高温で析出するZr系化合物が結晶粒の成長を抑制すると考えられる。再結晶粒径に及ぼすT₁、T₂あるいはδ相の役割については既報^{3) 4)}で検討したので、これらの

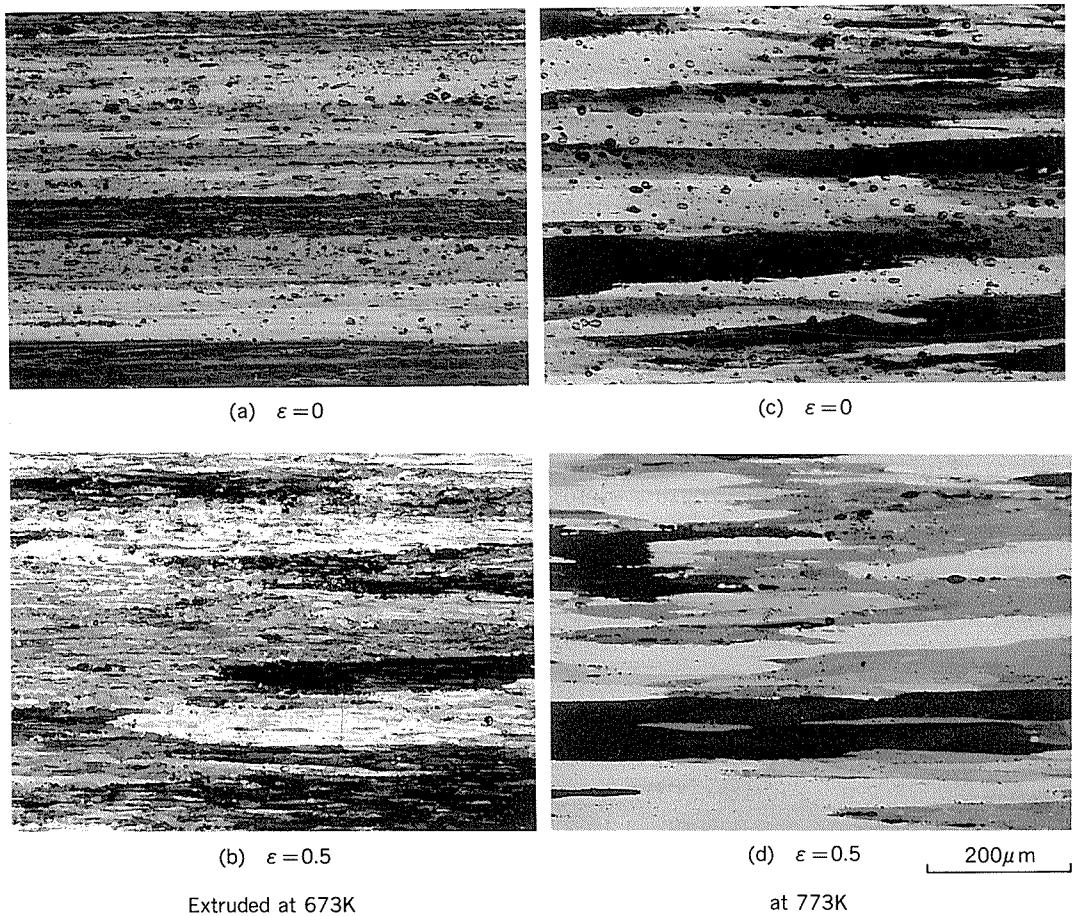


Fig. 5 Microstructural changes of 2090 rods extruded at 673 and 773K. (a)(c) $\epsilon = 0$, (b)(d) $\epsilon = 0.5$, deformed at 773K and $4.6 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$.

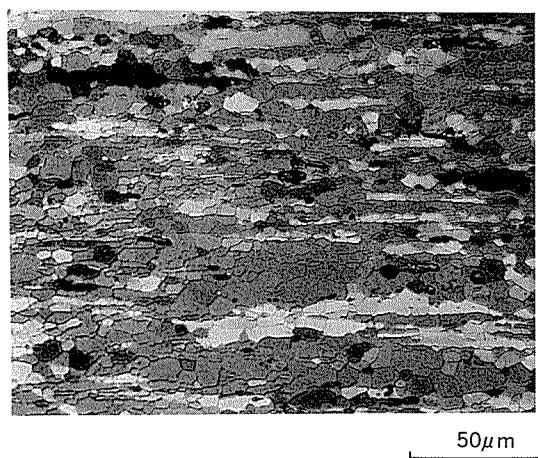


Fig. 6 Microstructure at $\epsilon = 0.5$ during deformation at 773K and $4.6 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ in case of a 2090 rod extruded at 673K.

論文を参照されたい。

4.2 最適押出条件に及ぼす第二相析出の影響

超塑性を示す最適押出条件はFig. 1 から、2090押出材は押出温度673K、8090押出材は573Kである。また、これらの比較的低温での押出しでは安定な下部組織が形成

され、これが高温変形中の再結晶粒微細化をもたらし、優れた超塑性につながっていることが前節から明らかとなつた。このため、上記の最適押出条件を第二相の析出との関連で調べた。以下に鋳塊における第二相の析出挙動を明らかにする。なお、押出材の組織については既に一部報告⁹⁾している。

Fig. 8 及び 9 は2090, 8090合金鉄塊の高温での析出反応時の電気伝導度及び硬さの等温変化をそれぞれ示す。試料は793Kで86.4ks均質化処理後, 10×40×40mmの試験片を切り出し, 793K×3.6ksの溶体化処理・水焼入れ後, 573~723Kで50K毎に保持されたソルトバスにて一定時間保持後水焼入れした。電気伝導度と硬さは水焼入れ後7.2ks以内に室温で測定した。

これらの測定結果から、2090, 8090合金では第二相の析出挙動が大きく異なることがわかる。2090合金では573~723Kの範囲内で温度が高くなるほど、また、保持時間が長くなるほど、電気伝導度は大きくなる。すなわち、第二相の析出が増加する。この析出に伴い硬さは低下していくことがFig. 9よりわかる。一方、8090合金では低温ほど電気伝導度は大きく、保持温度でほぼ一定の値を示す。すなわち、低温ほど第二相の析出量は増加す

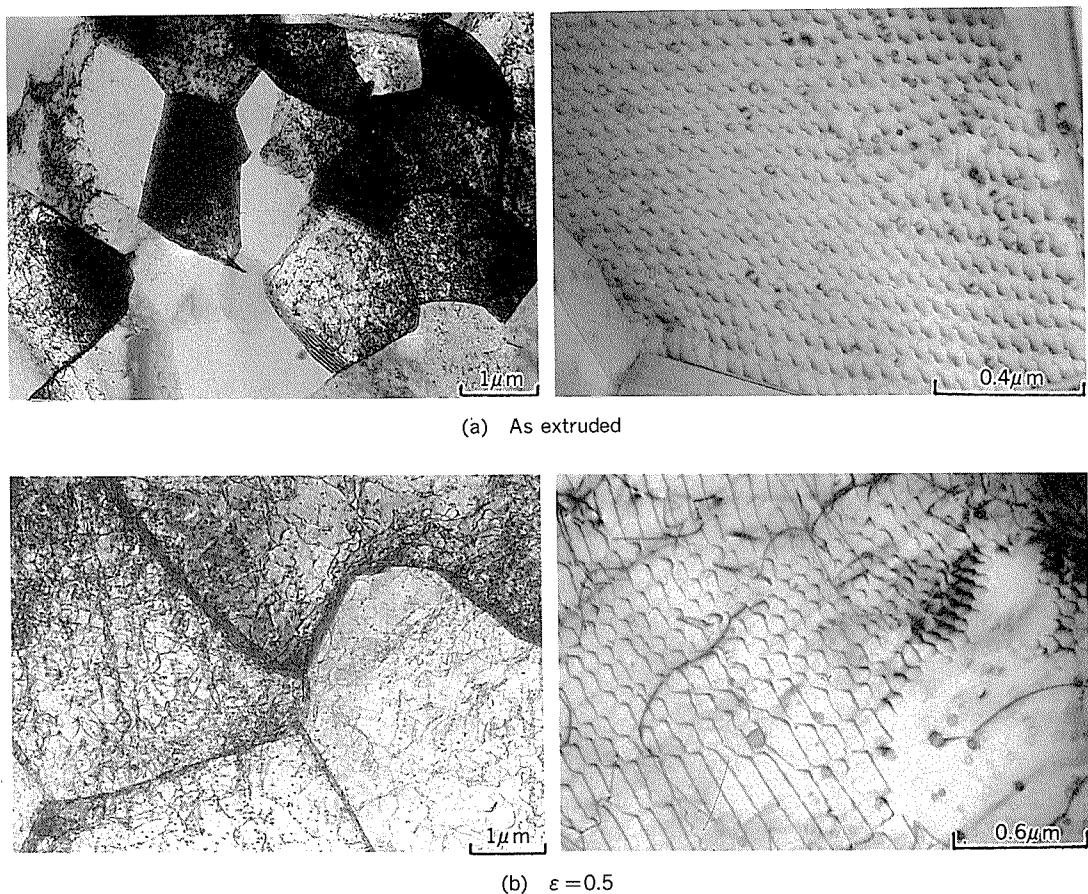


Fig. 7 TEM structures of 2090 rods extruded at 673K.
(a) as extruded, (b) $\varepsilon = 0.5$, deformed at 773K and $4.6 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$

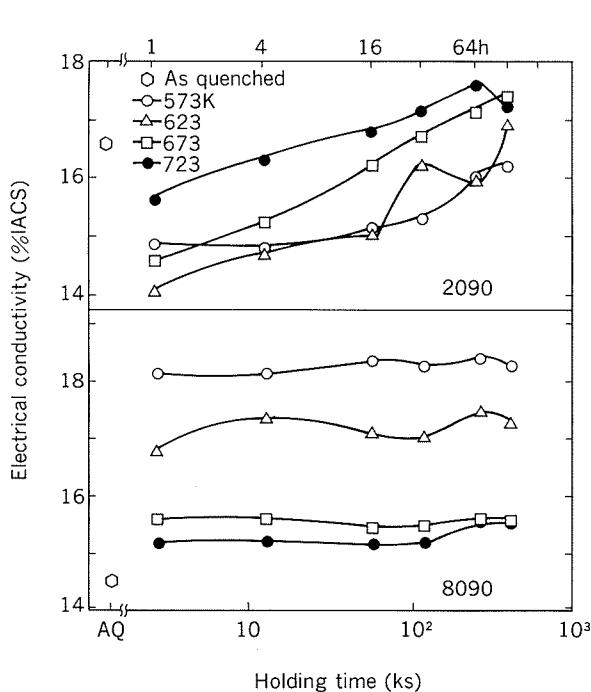


Fig. 8 Isothermal changes of electrical conductivity in ingots heated at 573 ~ 723K.

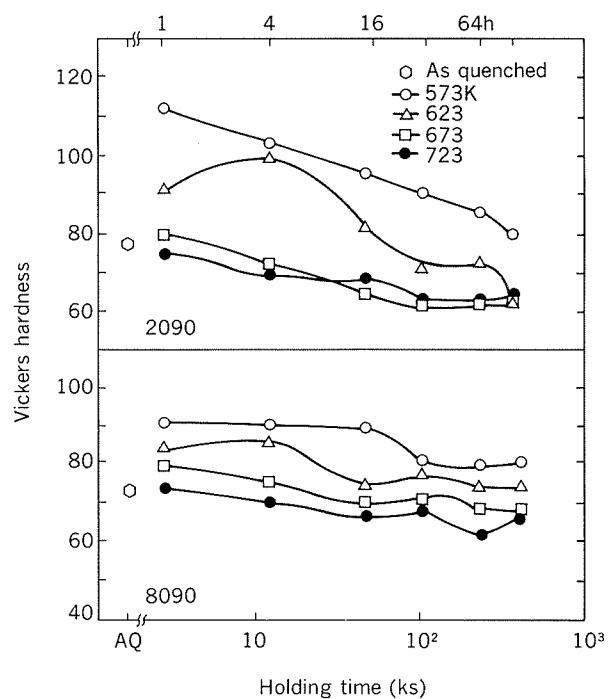


Fig. 9 Isothermal changes of Vickers hardness in ingots heated at 573 ~ 723K.

るがその析出反応は時効初期でほぼ完了し、それ以後は凝集化が進行しているものと考えられる。最も析出量の多い573Kでの硬さは他の温度よりも高く、凝集化に伴って硬さの低下がみられるのは 10^2 ks以上であることがわかる。以上のように、2090合金と8090合金で析出挙動が大きく異なるのは、析出する第二相の種類の違いによるものと考えられる。このため、光学顕微鏡とTEMで析

出状態の比較と析出物の同定を行った。

Fig.10, 11はそれぞれ2090, 8090合金鉄塊を573~723Kの温度範囲で14.4, 345.6ks熱処理した時のミクロ組織である。2090合金では板状と塊状の析出物が、8090合金では粒内に数多くの粒状析出物と、さらに高温側では粒界に粗大な析出物が観察される。どの析出物も高温長時間ほど凝集化し粗大化する傾向がある。これらのミクロ

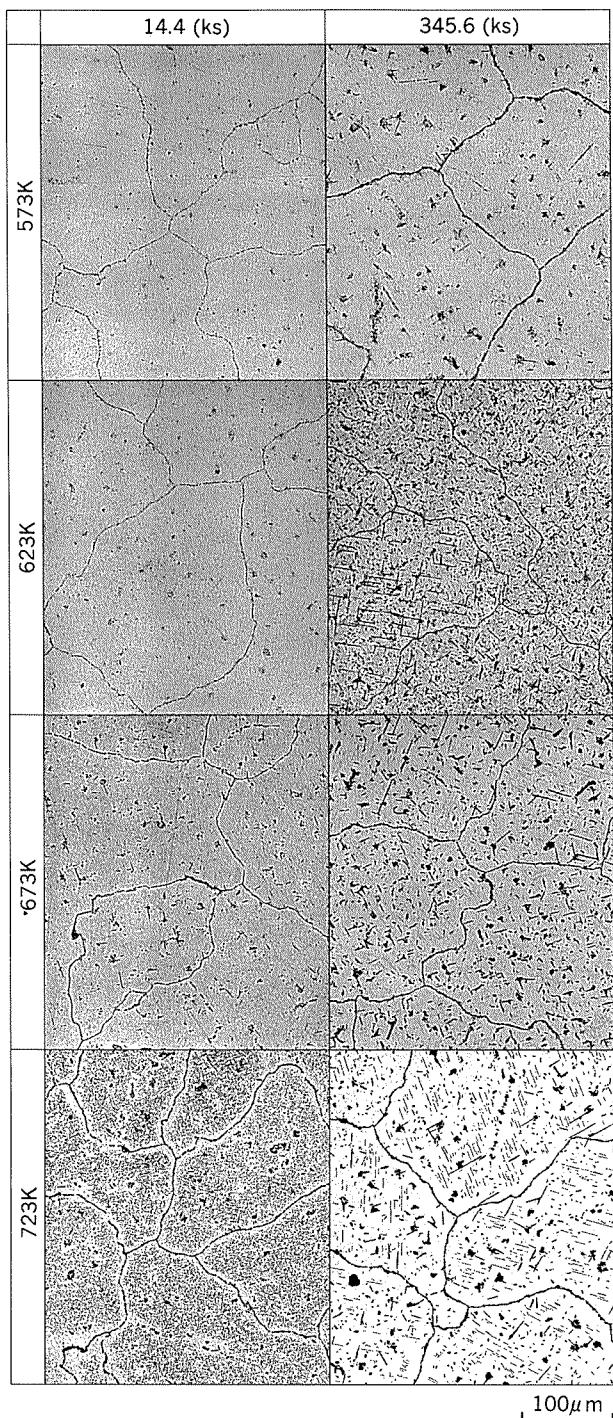


Fig. 10 Microstructures of the precipitates in 2090 ingot heat-treated for 14.4 and 345.6 ks at 573, 623, 673 and 723K followed by quenching into water.

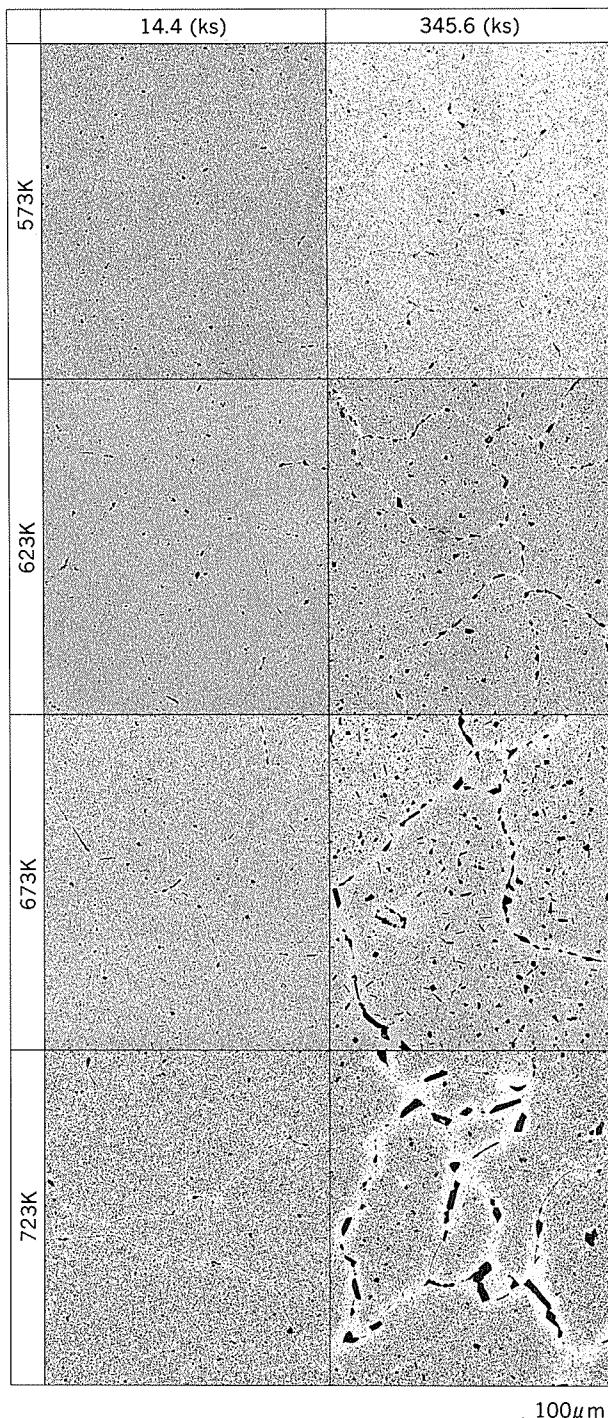


Fig. 11 Microstructures of the precipitates in 8090 ingot heat-treated for 14.4 and 345.6 ks at 573, 623, 673 and 723K followed by quenching into water.

組織に対応するTEM組織をFig.12, 13に示す。2090合金 (Fig.12) ではマトリックスとある方位関係を持つと思われる板状析出物が、高温長時間ほど粗大化していくことがわかる。電子線回折の結果、これらの板状析出物はFig.14に示すようなT₁相 (Al_2CuLi)であることがわかった。その他粒界には、5回対称を有するT₂相 (Al_6CuLi_3)も観察^{10) 11)}されたが、主要な析出相はT₁相であった。

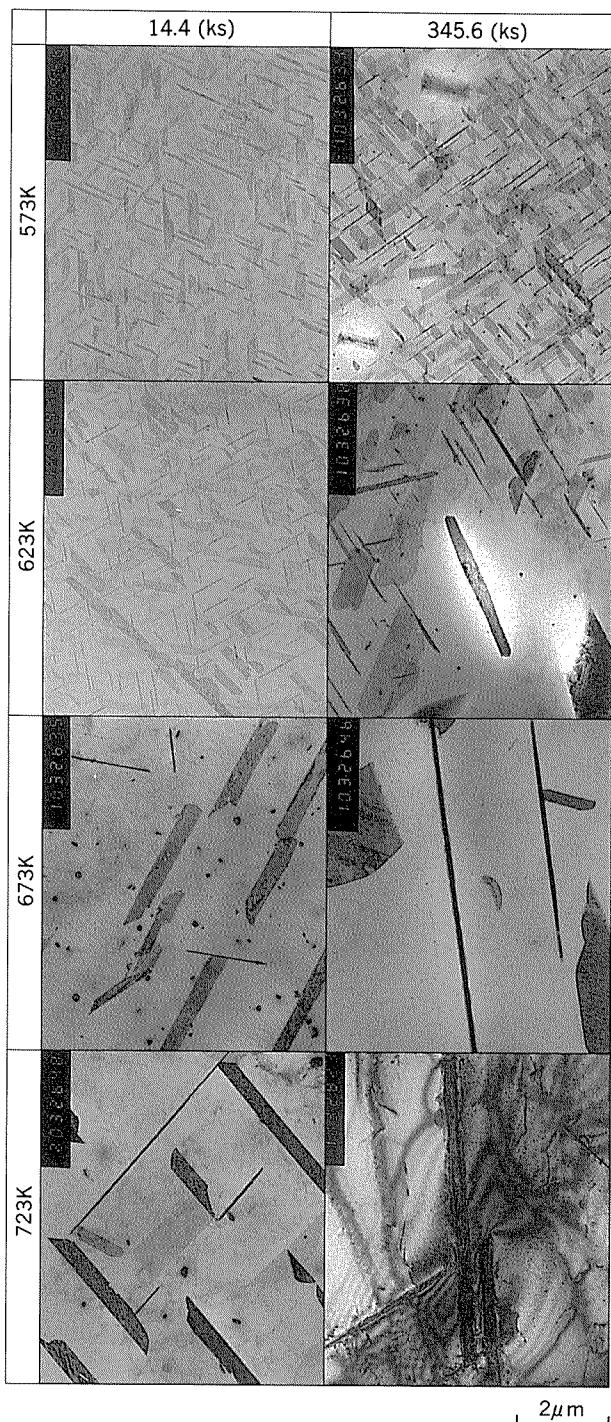


Fig. 12 TEM micrographs of 2090 ingot heat-treated for 14.4 and 345.6 ks at 573, 623, 673 and 723K followed by quenching into water.

一方、8090合金 (Fig.13) は、特に低温度側で塊状析出物が多数見られ、やはり高温長時間になるほど粗大化し、棒状あるいは板状の析出物も観察されるようになる。Fig.15に電子線回折結果を示す。このように8090合金では、5回対称を有する準結晶の析出物が多く観察された。これらの析出物はEDX分析やSainfortらの研究からT₂相 [$\text{Al}_6\text{Cu}(\text{Li}, \text{Mg})_3$]と推定される¹²⁾。その他T₁相

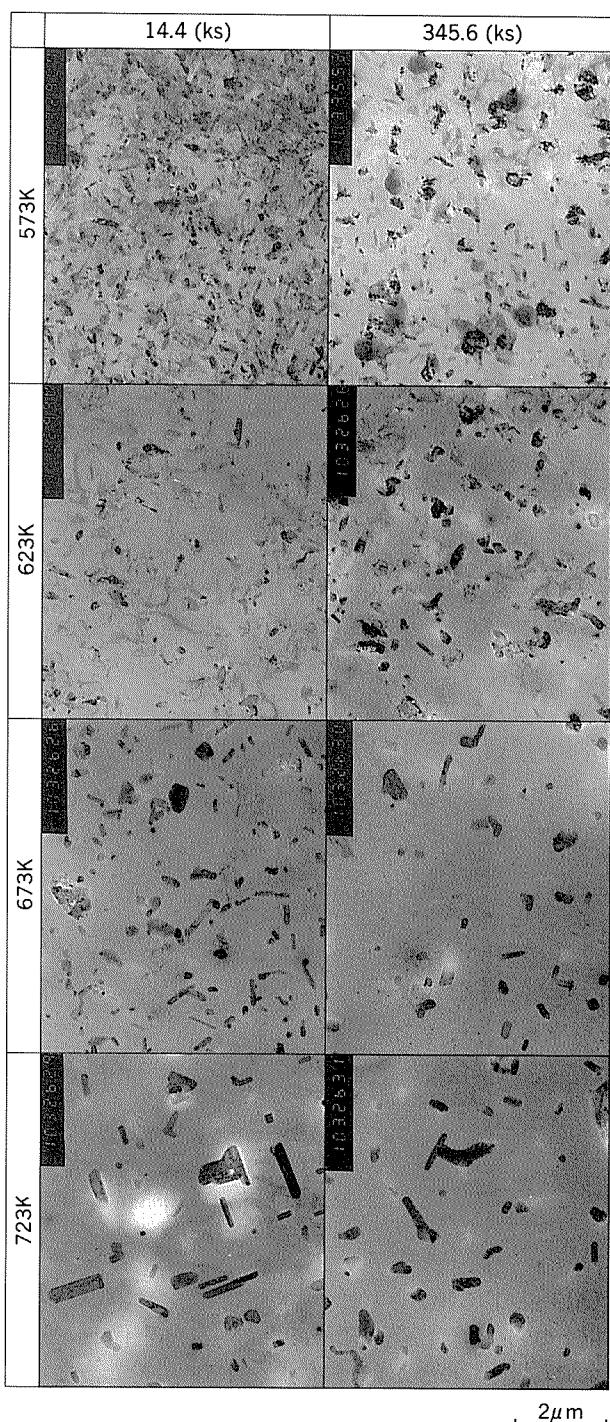


Fig. 13 TEM micrographs of 8090 ingot heat-treated for 14.4 and 345.6 ks at 573, 623, 673 and 723K followed by quenching into water.

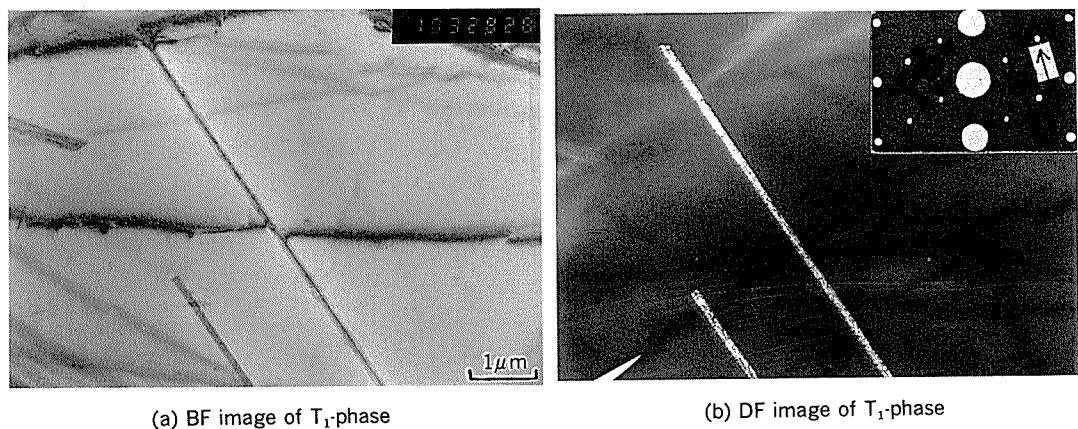


Fig. 14 Precipitation of T_1 -phase in a 2090 ingot heat-treated for 345.6ks at 723K.

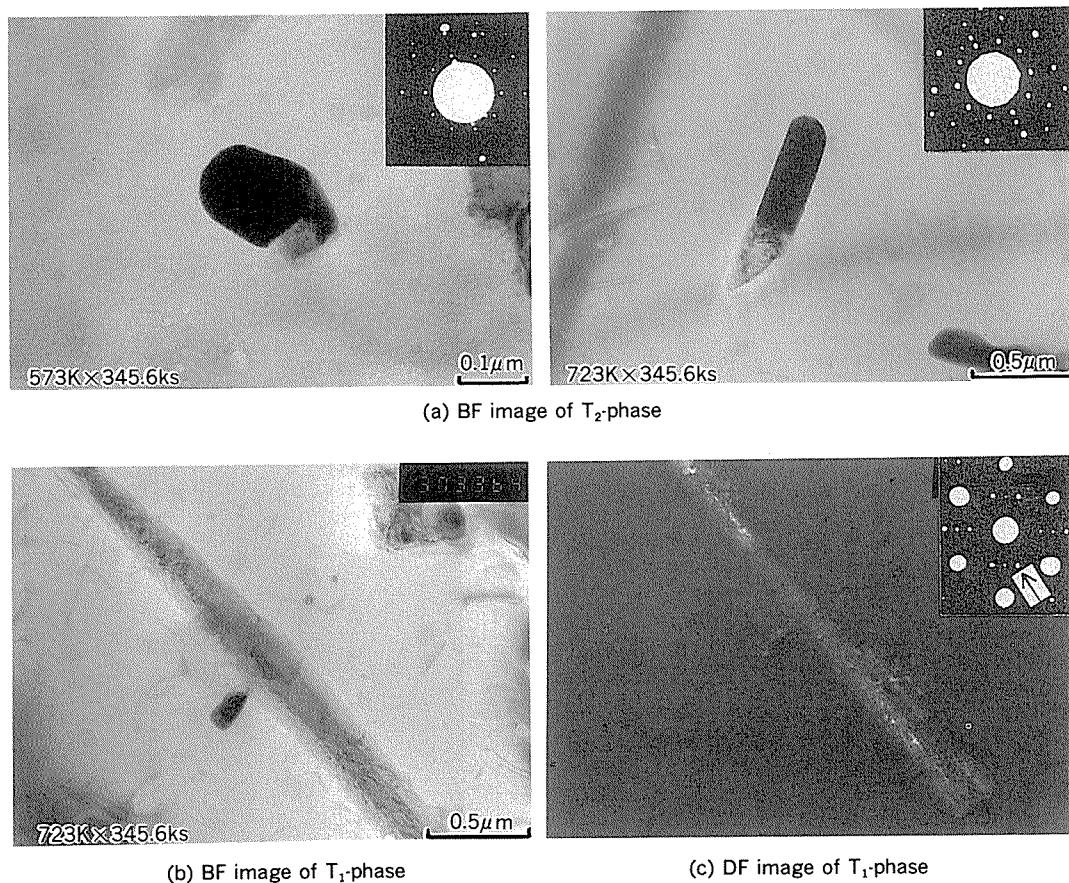


Fig. 15 Precipitation in an 8090 ingot heat-treated for 345.6ks at 573 and 723K.

(Al₂CuLi) も確認されたが、 T_2 相に比べて少なかった。以上のTEM観察から、573～723Kの温度範囲では2090合金で T_1 相、8090合金で T_2 相が代表的な析出相であることがわかった。

2090、8090合金鉄塊を 793K × 3.6ks の溶体化処理・水焼入れ後、DSCで測定した結果がFig.16である。特に8090合金の600Kでの発熱反応によるピークは極めて高い。このピークはFig. 8 の電気伝導度や、TEM観察結果

から判断して T_2 相の析出に対応するものと考えられる。さらに、他の析出相も含めた各析出相の量的割合の検討は、今後の課題とする。

以上をまとめると、2090 押出材は押出温度 673K で、8090押出材は573Kで超塑性を示すのは各合金の第二相の析出挙動、すなわち、2090合金では T_1 相、8090合金では T_2 相がこの温度近傍で最適なサイズ、分布で析出し、下部組織の形成を促進させるためと考えられる。

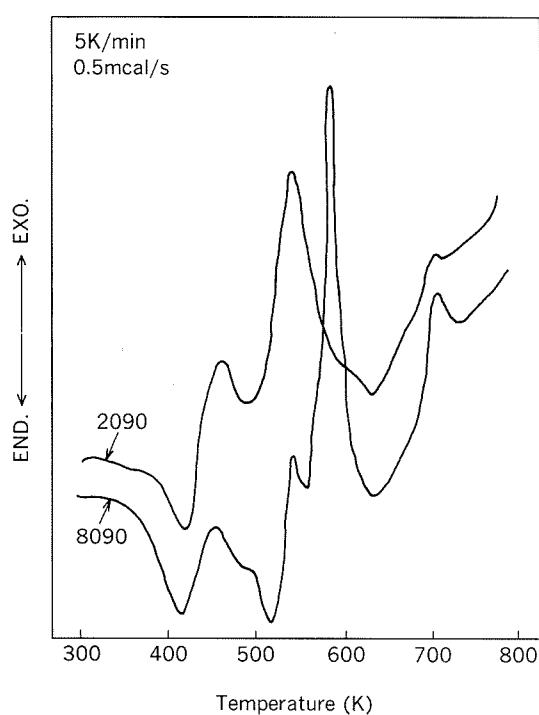


Fig. 16 DSC analyses of 2090 and 8090 ingots solutionized followed by quenching into water.

なお、2090合金の場合、723K以下では高温ほど析出しやすいにもかかわらず723Kでの押出材が超塑性を示さないのは、押出中の発熱(50~100K上昇)により第二相の析出物が再固溶(T_1 相は約750K以上では再固溶)するためか、回復が速くて安定な下部組織の形成に寄与する溶質原子の析出が遅れ、亜結晶粒は合体し結晶粒成長が促進されたためと考えられる。また、押出材の超塑性特性は押出速度にも影響される⁴⁾。これは押出しにより押出前あるいは押出中に析出した第二相の近傍に下部

組織が形成されるが、その下部組織の安定性は押出前あるいは押出中の析出速度と格子欠陥の回復速度(これらは押出温度と速度に依存)のバランスで決まつてくるためと考えられる。

4.3 圧延材の異方性

8090合金を従来プロセスで製造し、高温で引張試験すると圧延方向と圧延直角方向で伸びが著しくなり、伸びに関して面内で異方性が存在する(Figs.2,3参照)。これに対し、本研究で明らかにした超塑性用押出材の製造条件を基礎に圧延温度や圧延速度・圧下率を制御した新プロセス材では、面内で異方性がほとんどない。

その原因を考察するため、従来プロセスと新プロセスで製造した板をソルトバス中で773K×0.3ks加熱し、その板面の偏光顕微鏡組織を比較した。これをFig.17に示す。従来プロセス材では、鋳塊の結晶粒が延ばされた状態で残存し、鋳塊の結晶粒界が圧延方向に伸びているのがわかる。一方、新プロセス材では鋳塊の結晶粒界はほぼ消失して均一微細な結晶粒組織となっている。従来プロセス材を圧延直角方向に773Kで引張試験するとFig.18に示すように変形中に形成される再結晶粒界が不均一になることがわかった。この不均一性は鋳塊の結晶粒ごとに生じていて、超塑性変形時の板面の凸凹は、この不均一な再結晶に起因していると考えられる。そこで、Birchの報告¹³⁾を参考にして鋳塊組織の微細化を図り、その効果を検討した。従来、Al-5Ti-1B中間合金を0.2wt%添加し、1023Kで鋳込みを開始していたが、Al-3Ti-1B、Al-Ti中間合金をそれぞれ0.4及び0.02wt%添加し2~3minかくはん後、1003Kで鋳込むことで300~400μm程度(従来は~1000μm程度)の大きさの鋳塊組織が得られた。この鋳塊を用いて従来プロセスで製造した圧延板では、超塑性変形時の板面の凸凹はほとんどなくなったが、伸びの改善はみられなかった。

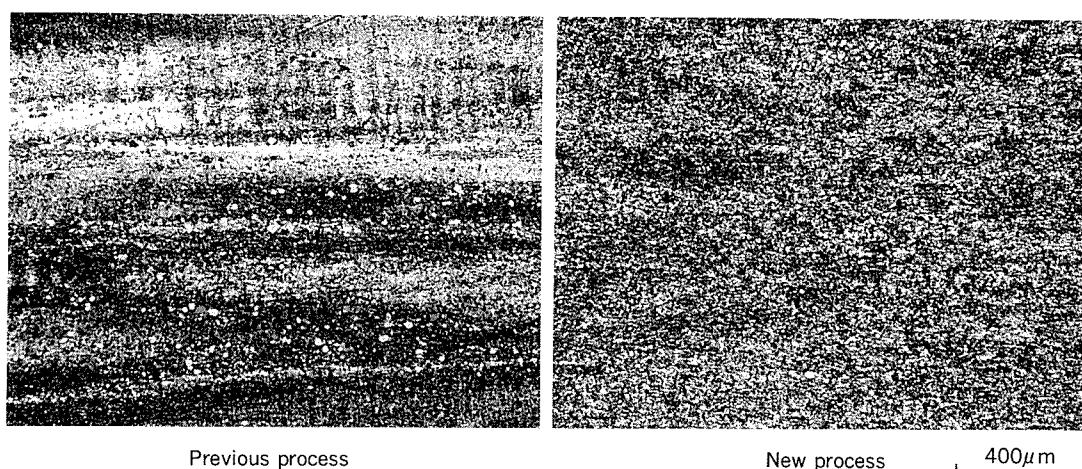


Fig. 17 Microstructures of 8090 sheets produced by two kinds of process. These sheets were finally rapid-heated at 773K for 0.3ks. In a previous process, original grains and their grain boundaries remain.

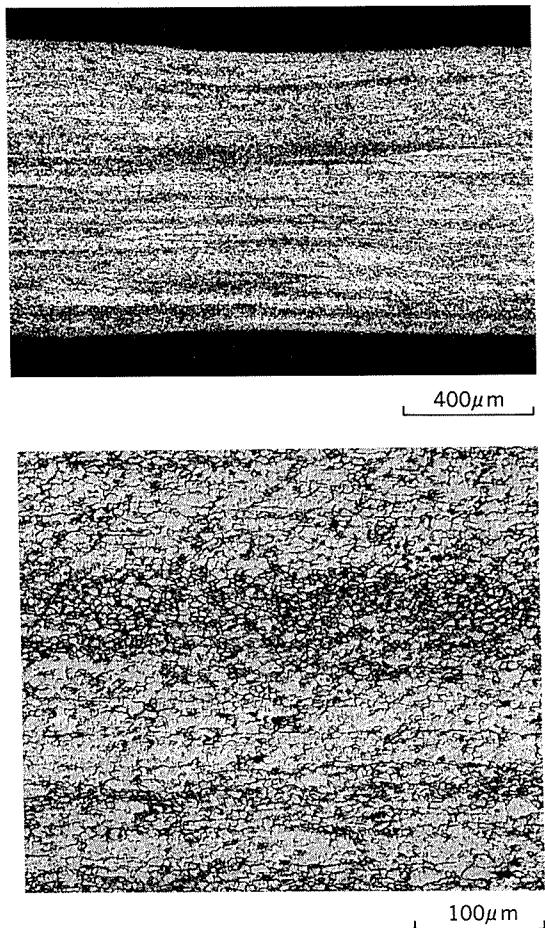


Fig. 18 Microstructure in cross-section parallel to tensile direction after testing to failure at 773K, in T-direction.

Fig.19は8090合金の高温引張変形中におけるキャビティ面積率の推移を示している。従来プロセス材は、ひずみ量とともにキャビティ面積率が急激に増大するのがわかる。また、 $\epsilon = 0.6$ における従来プロセス-T方向材は、L方向材に比べ約2.5倍のキャビティ面積を有している。このような従来プロセスにおけるキャビティ形成や異方性といった問題は、製造時の粒界析出が深くかかわっているものと推測される。

以上のことから、新プロセス材では第二相の析出状態をコントロールすることで均一な下部組織の形成、さらには、均一微細な結晶粒組織が得られ、その結果、鋳塊の結晶粒界が消失し、元の結晶粒界でのキャビティ生成の抑制あるいは等方的な集合組織の形成が、伸びの異方性の改善につながったものと考えられる。この集合組織や再結晶挙動については別途検討する。

5. まとめ

超塑性特性に及ぼす押出条件の影響を金属組織学的観点から検討し、押出材の熱間加工条件をもとに2090と8090合金圧延材に適する加工熱処理条件を求め、その

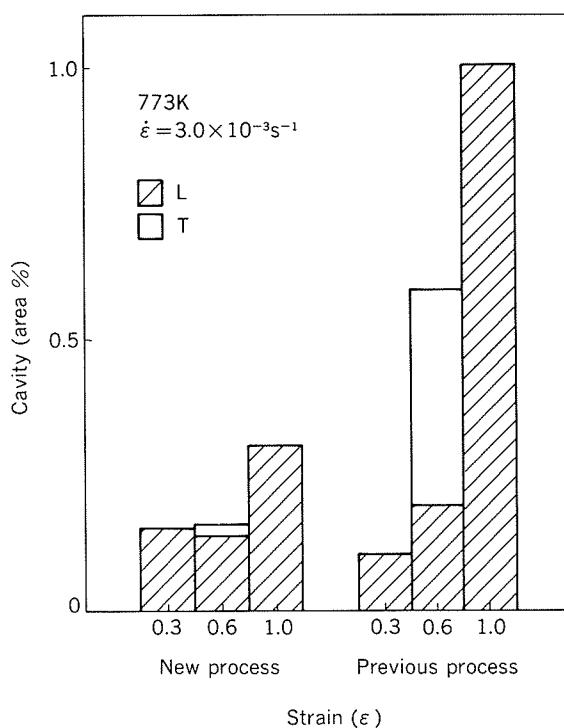


Fig. 19 Cavity after deformation of an 8090 sheet produced by a new process compared with one by a previous process.

超塑性特性並びに、その異方性を明らかにした。

(1) 2090合金押出材は、押出速度がひずみ速度換算で 0.75s^{-1} 、押出温度673Kで優れた超塑性をもつ。これに対し、8090合金は623K以上の押出しではほとんど超塑性を示さず、押出温度573K、押出速度 1.5s^{-1} で超塑性を示す。これらの比較的低い押出温度が優れた超塑性をもたらすのは、この温度で加工した時に安定な下部組織が形成され、これが高温での再結晶粒微細化につながるものと推定される。

(2) 超塑性を得るのに最適な押出温度は、各合金の第二相の析出、すなわち、2090合金ではT₁相、8090合金ではT₂相の析出温度と対応するもので、これらの第二相の析出が安定な下部組織の形成に寄与しているものと考えられる。

(3) 押出材の結果に基づいて、2090と8090合金圧延材を試作したところ、673Kで圧延した2090合金は773K、 $5.6 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ の初期ひずみ速度で引張試験を行うと、圧延方向で980%，圧延直角方向で660%の伸びを示した。673Kでの圧延材では若干の伸びの異方性があるが、2090合金は高温で優れた超塑性を示す。

(4) 8090合金の573K圧延材は極めて異方性が小さく、773K、 $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{s}^{-1}$ のひずみ速度でL、T方向とも約1000%の伸びを示した。 m 値のピークは773K、 $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{s}^{-1}$ のひずみ速度で0.5であった。本条件で加工熱処理した圧延材は、鋳塊の結晶粒界がほぼ消失して均一微細な結晶粒組織を有していた。

謝 辞

本研究は日本航空宇宙工業会の昭和61～63年度委託研究により三菱重工業株式会社と共同で行った“Al-Li合金の超塑性材料開発・超塑性加工法の研究”的成果の一部である。発表の許可を与えて頂いた日本航空宇宙工業会に感謝の意を表する。また、 m 値の測定では、大阪府立大学工学部・東健司助教授にご協力を頂いたことを付記する。

参 考 文 献

- 1) R. Grimes and W. S. Miller : *Aluminum-Lithium Alloys II*, ed. by E. A. Starke Jr. et al., AlME (1983), 153.
- 2) J. Wadsworth, C. H. Henshall and T. G. Nieh : *Al-Li Alloys III*, ed. by C. Baker et al., The Institute of Metals, (1986), 199.
- 3) 吉田英雄, 平野清一 : 軽金属学会第28回シンポジウム, (1986), 61.
- 4) H. Yoshida, S. Hirano, Y. Baba, T. Tuzuku and A. Takahashi : *4th Int. Al-Li Conf.*, ed. by G. Champier et al., J. de Physique, (1987), C3, 269.
- 5) 航空機部品, 素材産業振興に関する研究調査 成果報告書, “Al-Li合金の超塑性材料開発・超塑性加工法の研究” No.105(1987), No.205(1988), 日本航空宇宙工業会.
- 6) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney : Met. Trans., 12A (1981), 1267.
- 7) T. R. McNelley, E. W. Lee and M. E. Mills : Met. Trans., 17A (1986), 1035
- 8) P. Feltham : Metal Treatment, 23 (1956), 440.
- 9) 平野清一, 吉田英雄, 土田信, 宇野照生 : 軽金属学会第72回春期大会講演概要集 (1987), 149.
- 10) M. Takeda, H. Tanaka, H. Yoshida and H. Yoshida : The III Balkan Congress on Electron Microscopy, in the press.
- 11) M. Audier, P. Sainfort and B. Dubost : Phil. Mag. B54 (1986), 4, L105.
- 12) P. Sainfort and B. Dubost : *4th Int. Al-Li Conf.*, ed. by G. Champier et al., J. de Physique, (1987), C3, 407.
- 13) M. E. Birch : *Aluminum-Lithium Alloys III*, (1986), 152.

論 文

Al-8%Fe-2%V合金急冷凝固フレーク
の加熱による組織変化*

渋江和久** 大久保喜正***
山内重徳**

Change of Metallurgical Structure of
Rapidly Solidified Al-8%Fe-2%V
Alloy by Heating

Kazuhisa Shibue, Yoshimasa Ohkubo and Shigenori Yamauchi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al-8%Fe-2%V合金急冷凝固フレーク の加熱による組織変化*

渋 江 和 久** 大久保 喜 正***
山 内 重 徳**

Change of Metallurgical Structure of Rapidly Solidified Al-8%Fe-2%V Alloy by Heating

Kazuhisa Shibue, Yoshimasa Ohkubo and Shigenori Yamauchi

Al-Fe-V-Mo-Zr alloy has been developed previously to extend the superior heat resistance of Al-Fe alloy by using rapid solidification and powder metallurgy methods.

In the present study, the effect of heat treatment on the metallurgical structure of rapidly solidified Al-8%Fe-2%V ternary alloy made of the powders from atomization-rolling process had been investigated.

(1) The rapidly solidified Al-8%Fe-2%V alloy consisted of the cellular structure and round compounds which were considered to be O phase containing Al, Fe and V. The cell size was about 0.3 μm and Fe was segregated at the interface of the cells.

(2) The O phase dissolved into matrix at the temperature about 450°C and completely dissolved at 600°C, causing the precipitations of Al_{45}V_7 , $\text{Al}_{45}(\text{V}, \text{Fe})_7$ and Al_3Fe around the dissolved phase.

Precipitated Al-Fe compounds in the cellular structure developed to Al_3Fe by the heat treatment at the temperature over 500°C, whereas the cellular structure almost disappeared at 450°C.

(3) The hardness of Al-8%Fe-2%V alloy decreased above 350°C with the increase of annealing temperature.

1. 緒 言

最近、急冷凝固を利用したアルミニウム粉末冶金が注目され、その中でも耐熱性を目的としたAl-Fe系合金の研究が盛んになされている^{1)~3)}。著者らはAl-8%Fe-2%V-2%Mo-1%Zr合金を開発し、本合金が常温から450°Cにおいて、引張強度、耐軟化性、クリープ特性及び疲労特性に優れていることを示した²⁾。また、SkinnerらはAl-Fe-V-Si系合金が耐熱性に優れることを示している¹⁾。これらの合金は急冷凝固法により、粉末、

フレークあるいはリボン状で得られ、その後、一般に脱気処理を経てバルク材に固化・成形される。このため、急冷凝固時に導入された組織は、バルクまでの成形過程時に変化することが多い。これら急冷凝固材の熱的変化を知ることは、脱気処理あるいは成形条件を決める上で重要である。

本研究では、Al-8%Fe-2%V合金を噴霧ロール法を用いて作成し、得られた急冷凝固フレークの加熱による組織変化を観察した。

2. 実験方法

溶湯の霧化と単ロールによる冷却とを組合せた噴霧ロール法を用いて、Al-8%Fe及びAl-8%Fe-2%Vの急冷凝固フレークを既報⁴⁾の方法で作成した。フレーク

* 軽金属学会第74回春期大会（昭和63年5月18日、於・札幌市）にて一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

*** 技術研究所粉末合金開発室

の形成は、長さ15~30mm、幅3~10mm、厚さは0.02~0.1mmであった。Fig. 1に本フレークの代表的な外観を、Table 1に化学成分をそれぞれ示す。これらのフレークをアルミニウム箔に包んだ後、300, 350, 400, 450, 500, 550, 600及び650°Cの各温度で1hの焼鈍を行った。このとき、昇温速度は20°C/minとし、降温は大気中に取出し放冷とした。

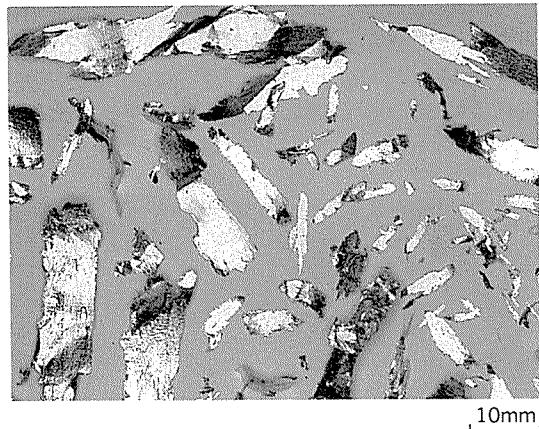


Fig. 1 Appearance of Al-8%Fe-2%V alloy flakes.

Table 1 Chemical compositions. (wt%)

No.	Alloy	Fe	V	Al
1	Al-8%Fe	8.1	—	Bal.
2	Al-8%Fe-2%V	7.8	1.9	Bal.

得られた焼鈍材について、硬さ測定及びX線回折を行った。フレークを樹脂に埋込み、#1200までペーパ研磨後、バフ研磨を施し、硬さ測定用試料とした。硬さは、フレークの断面についてビッカース硬さ試験機（荷重10g）を用いて測定した。また、X線回折により化合物相を同定するとともに、相対ピーク強度の焼鈍による変化を調べた。このさい、加熱により減少する相については焼鈍前のピーク強度を1とし、加熱により増加するものは、金型铸造により作成したAl-8%Fe及びAl-8%Fe-2%V合金を600°Cで24h焼鈍した後のピーク強度を1とし

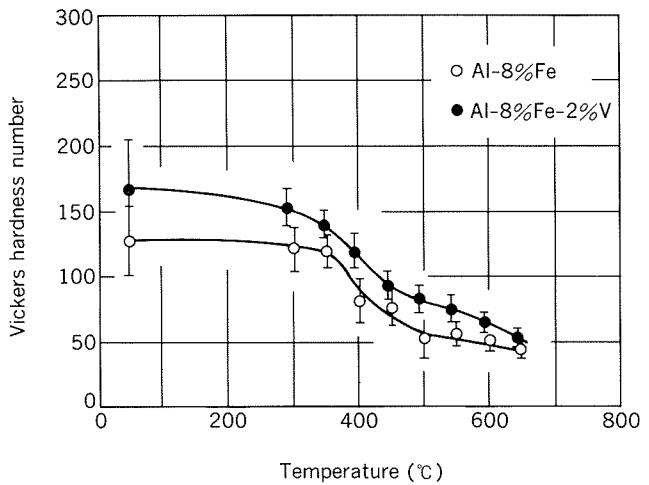


Fig. 2 Effect of annealing temperature on hardness number of Al-8%Fe and Al-8%Fe-2%V alloys.

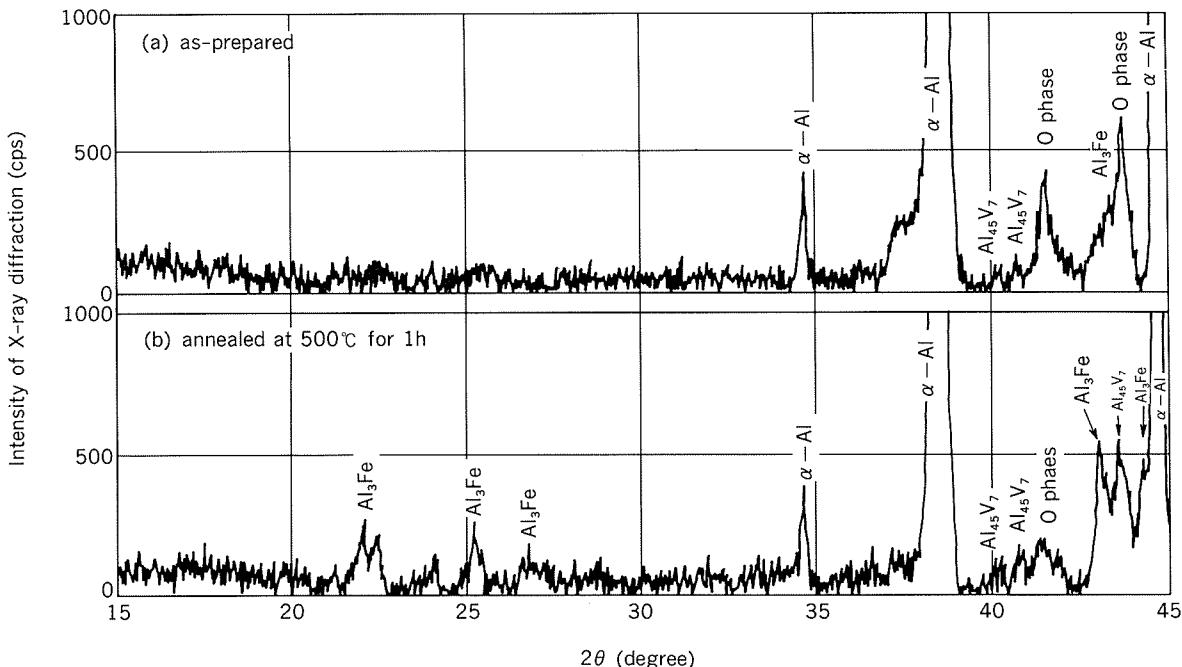


Fig. 3 Results of X-ray diffraction of Al-8%Fe-2%V alloy; (a) as-prepared and (b) annealed at 500°C for 1h.

た。

また、焼鈍前後の金属組織を透過電子顕微鏡（以下、TEMと称す）により観察した。さらに、加熱による組織変化を研究するために、TEM内において、フレークを常温から昇温速度4°C/minで150°Cまで加熱し、その温度に15min保持後その場観察を行った。その後、同様に加熱・保持し、550°Cまで50°CごとにTEM観察した。

3. 実験結果

3.1 軟化特性

Al-8%Fe及びAl-8%Fe-2%V合金フレークの軟化特性をFig. 2（前頁）に示す。Al-8%Fe-2%Vの硬さはAl-8%Feのものより高い。また、Al-8%Fe及びAl-8%Fe-2%Vの軟化はいずれも350°Cから生じる。

3.2 X線回折

Fig. 3（前頁）にAl-8%Fe-2%V合金フレークのX線回折結果の一例を示す。焼鈍前においては、Skinnerらが示したO相³⁾が主に存在する他、Al₃Fe及びAl₄₅V₇が僅かに存在する。500°Cで焼鈍後は、Al₃Fe及びAl₄₅V₇が増加し、O相は著しく減少している。

各相の焼鈍温度によるピーク強度の変化をFig. 4に示す。O相は400°C付近から減少して約480°Cで半減し、600°Cではほぼ消滅している。一方、Al₃Fe及びAl₄₅V₇は400°Cから急激に増加している。

3.3 TEM観察

Fig. 5(a)にAl-8%Fe-2%V合金フレークの焼鈍前のTEM写真を示す。0.1~1μmの球状晶出物と網目状のセル組織が観察される。Fig. 5(b)~(e)に示したEDS分析によれば、B及びCの球状晶出物はAl、Fe及びVを含んでおり、セル境界(D)ではマトリックス(A)よりもFeが多く含まれている。また、セルサイズは約0.3μmで

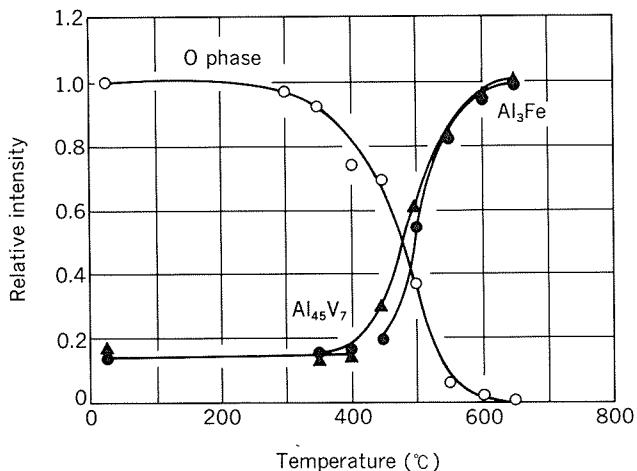
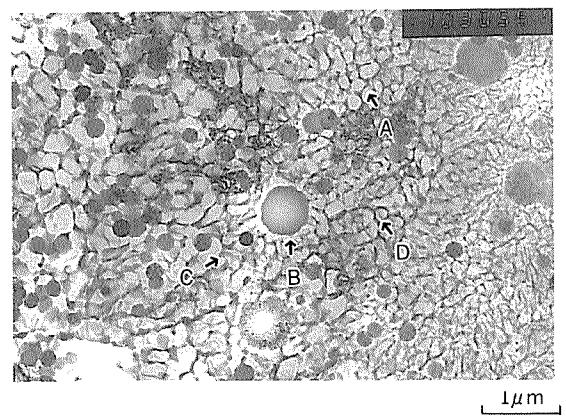


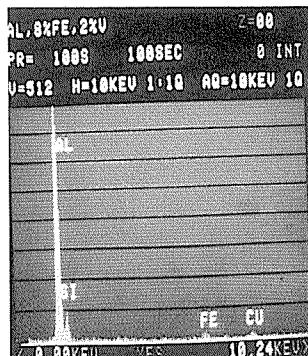
Fig. 4 Effect of annealing temperature on relative intensity of X-ray diffraction of the dispersoids in Al-8%Fe-2%V alloys.

ある。さらに、詳細に観察するとFig. 6に示すように、セル境界には溶質濃度のゆらぎ、あるいは微細な粒子が観察される。

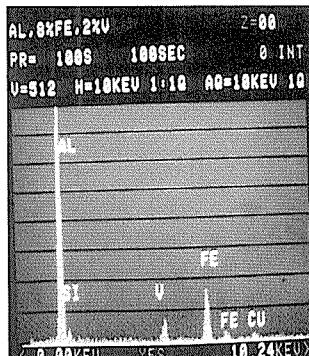
Fig. 7にAl-8%Fe-2%V合金フレークの500°CXlh焼鈍材のSTEM写真を示す。グレーの塊状化合物(E), グレーの粒状化合物(F)と黒色の塊状化合物(G)が観察される。また、セル組織は消滅している。EDS分析によれば、(E)からはAl, Fe及びV, (F)からはAlとV, (G)からはAlとFeが主に検出される。また、制限視野回折によれば、(G)の塊状化合物はAl₃Feと同定された。



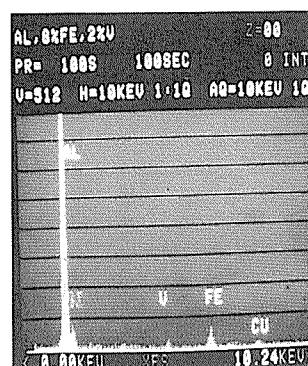
(a) TEM photo



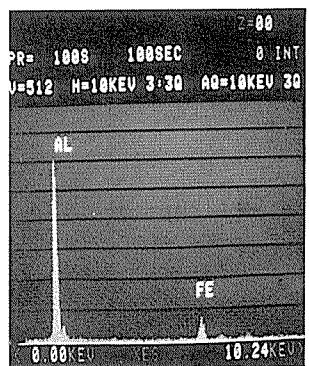
(b) EDS of A



(c) EDS of B



(d) EDS of C



(e) EDS of D

Fig. 5 TEM photo. and EDS spectra of Al-8%Fe-2%V alloy before annealing.

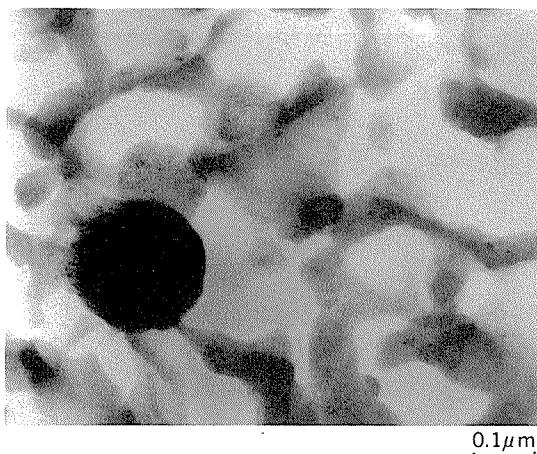


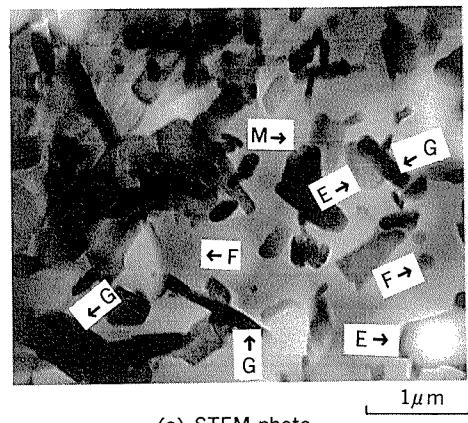
Fig. 6 TEM photo. of Al-8%Fe-2%V alloy before annealing.

Fig. 8 に Al-8%Fe-2%V 合金フレークを TEM 内において加熱しながら、その場観察した結果を示す。常温においては、Fig. 5 と同様に球状晶出物とセル組織がみられる。これらは 300°C までほとんど変化しないが、350°C ではセルが僅かに変化するとともに、針状の析出物が現われ始める。400°C の場合、セルはほぼ分断され、さらに針状の析出物がほぼ全域に見られる。この間、粗大な球状晶出物はほとんど変化していない、450°Cになると、セル及び粗大な球状晶出物の一部が消滅し、針状の析出物が著しく成長する。そして、500°C では、析出物はほぼ消滅する。この場合、Fig. 7 で示した 500°C の焼鈍材よりも析出物は粗大化しているが、同じ化合物である。

4. 考 察

既報⁶⁾において示した急冷凝固時の冷却速度とセル間隔の間の関係式から、Al-8%Fe-2%V 合金フレークの冷却速度は 10⁶°C/sec のオーダと見積られる。

Skinner ら⁵⁾は、Al-Fe-V-Si 合金の急冷凝固材において、Fig. 5 と同様のセルと球状晶出物からなる組織を観察し、球状晶出物は O 相と呼ばれる準結晶であると報告している。このことから、本実験でみられた Al, Fe, 及び V からなる球状晶出物は O 相であると考えられる。TEM のその場観察では、この相は、400°C までほとんど変化せず、その後、450°C 付近から消滅し始め、500°C においてほぼ消失した。この O 相の消滅とともに、その近傍において塊状の Al₄₅(V, Fe)₇⁷⁾, Al₃Fe 及び粒状の Al₄₅V₇ 化合物が析出する。その場観察で見られたこれらの析出物は、500°C × 1 h の焼鈍材中にも観察され、同一の化合物であった。また、その場観察において観察された析出物の粗大化は、500°Cまでの加熱時間が長いことに原因したものと考えられる。一方、セル組織は 350°C 付近より変化し始め、450°C においてほぼ消滅する。この変化はビッカース硬さの変化にほぼ対応する。また、前報⁴⁾



(a) STEM photo

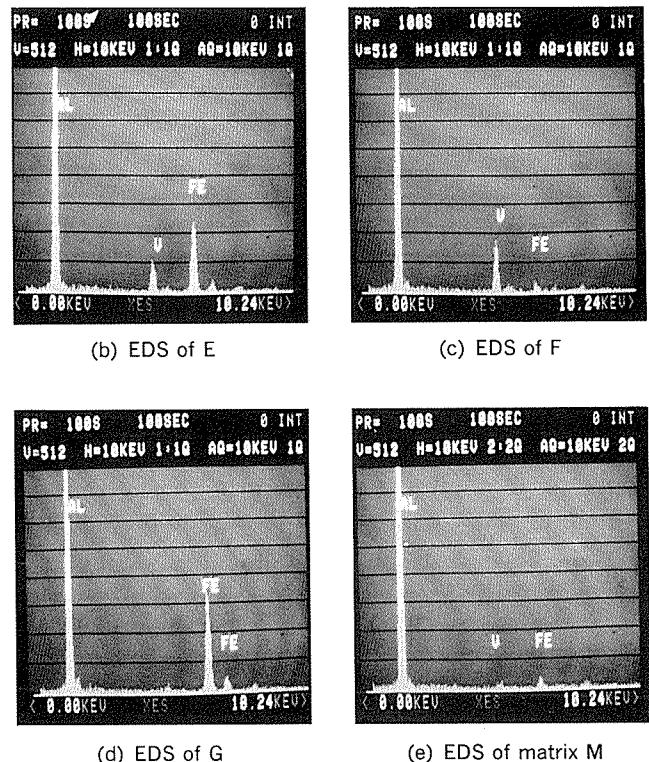


Fig. 7 STEM photo. and EDS spectra of Al-8%Fe-2%V alloy annealed at 500°C for 1h.

によれば、本実験と同様の方法で作成された Al-8%Fe 合金フレークに対応する Fe の固溶量は約 1.4wt% であった。これらのことから、350°C 付近における硬さの低下は、セル組織の消滅及び過飽和固溶体の分解によるものと考えられる。針状の Al-Fe 系化合物はセル組織中にほぼランダムに析出していた。また、これらは、セルの消滅とともに粗大化し、塊状の Al₃Fe となっていた。

急冷凝固アルミニウム合金の固化・成形においては、粉末の表面に吸着あるいは水和または水酸化物として存在する H₂O や OH を除去するために、脱気処理が施される。Kim ら⁸⁾によれば、水素を除去するには少くとも 450°C 以上に加熱しつつ脱気処理する必要がある。このため、

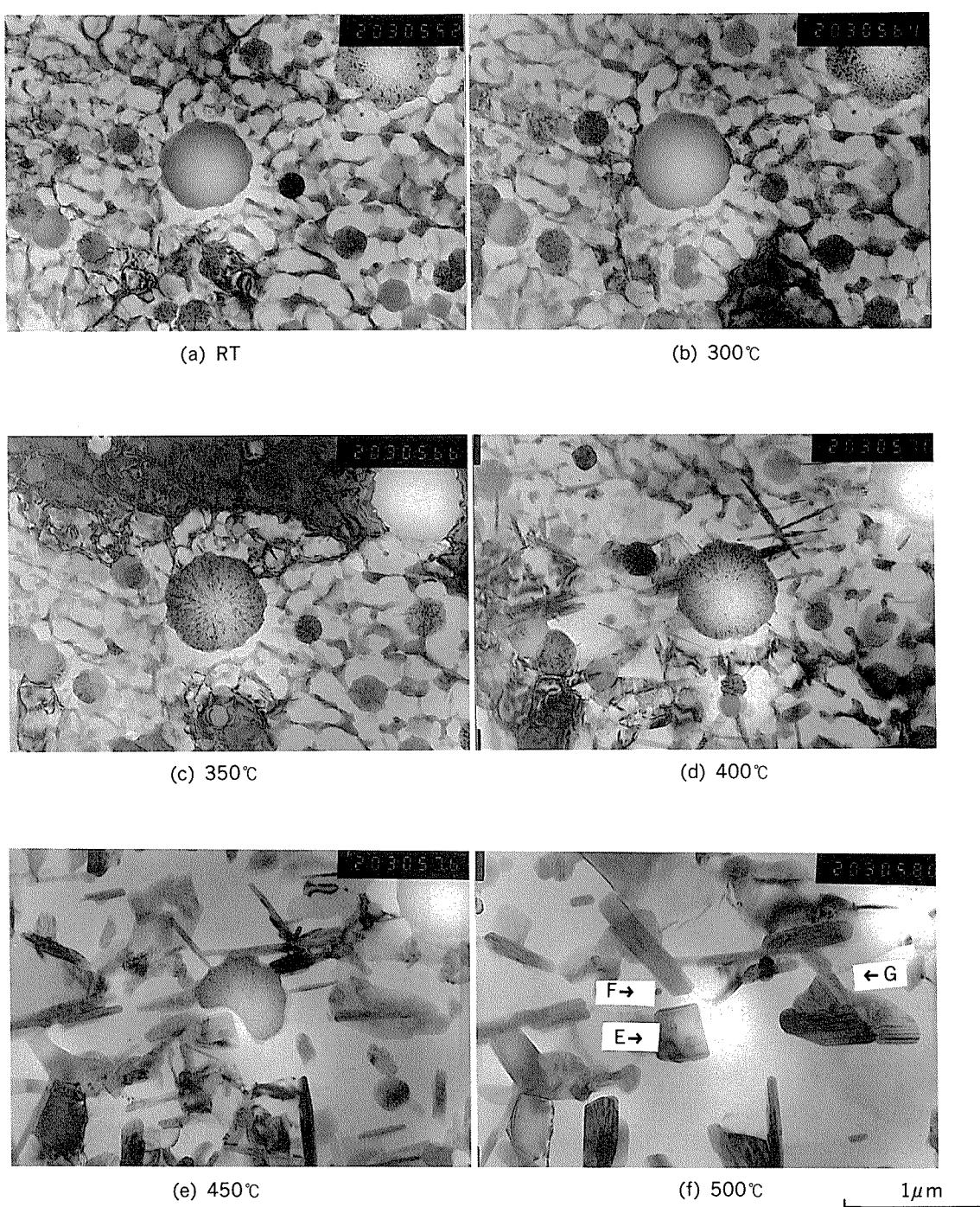


Fig. 8 The structure changes of Al-8%Fe-2%V alloy on heat treatments.

一般に急冷凝固粉末の固化・成形材においては、急冷凝固粉末中で観察されたセル組織いろいろは過飽和固溶体は消失しており、これらによる強度の向上は困難と考えられる。しかし、固化・成形時に微細な析出物を均一に分散させることは可能であり、これは急冷凝固合金の強度を向上するために利用できよう。これらの結果から急冷凝固Al-Fe系合金の固化・成形においては、脱気処理、成形温度及び加工方法に特に留意する必要がある。

5. 結 言

噴霧ロール法を用いて急冷凝固Al-8%Fe-2%V合金フレークを作成し、焼純及び加熱による組織変化を研究して以下の結果を得た。

(1) Al-8%Fe-2%V合金フレーク中には、セル組織と0.1~1 μmの球状晶出物が観察された。球状晶出物はAl, Fe及びVからなるO相と考えられた。また、セ

ルサイズは約 $0.3\mu\text{m}$ であり、セル境界にはFeが偏析していた。

(2) TEMのその場観察によれば、500°CでO相は消失し、その近傍に $\text{Al}_{45}(\text{V}, \text{Fe})_7$, Al_3Fe 及び Al_{45}V が析出した。また、セル組織中に350°CからAl-Fe系化合物がランダムに析出し、これらは加熱とともに塊状の Al_3Fe に成長し、セル組織は消滅した。

(3) セル組織の消滅とともに、ビッカース硬さは低下した。

本研究は産業活性化技術研究開発費補助金制度に基づき、アルミニウム粉末冶金技術研究組合の下で実施したものである。関係各位に謝意を表する。

参考文献

- 1) P. J. Skinner, R. L. Bye, D. Raybould and A. M. Brown: *Scripta Metallurgica*, 20 (1986), 867.
- 2) 山内重徳, 渋江和久, 佐野秀男, 伊藤清文, 犬丸晋: 軽金属, 37 (1987) 704.
- 3) W. M. Griffith, R. E. Sanders, Jr. and G. J. Hildeman: *High Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys*, ed. M. J. Koczak and G. J. Hildeman, TMS of AIME (1982), 209.
- 4) 渋江和久, 佐野秀男, 山内重徳, 犬丸晋: 本誌, 28 (1987), 181.
- 5) P. J. Skinner: *Scripta Metallurgica*, 20 (1986), 451.
- 6) 渋江和久, 山内重徳, 犬丸晋: 本誌, 25 (1984), 81.
- 7) L. F. Mondolfo: *Aluminum alloys "Structure and Properties"* Butterworth, (1976)
- 8) Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Froes: *J. of Metals*, 37 (1985), 27.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-441)

論文

アルミ熱延計算機制御用数式モデル*

木村 紘**

Mathematical Models for Computer Control of
Hot Rolling of Aluminium

Hiroshi Kimura

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミ熱延計算機制御用数式モデル*

木 村 紘**

Mathematical Models for Computer Control of Hot Rolling of Aluminium

Hiroshi Kimura

Mathematical models for estimating rolling force P , rolling torque G and forward slip f were developed. These models consist of equations for calculating rolling force function Q_P , rolling torque function Q_G , forward slip f , mean flow stress K_{fm} , temperature of rolled material T and friction coefficient μ . Q_P , Q_G and f equations are derived by the multiple regression analysis of calculated values of Orowan's exact theory, K_{fm} equation is based on the empirical expression of the experimental data of cam plastometer and besides corrected by the correction parameter. T equation is derived theoretically considering temperature change during air cooling, spray cooling and roll gap. Heat transfer coefficients decided in the former study are used. The values of μ and correction parameter of K_{fm} are decided simultaneously by substituting measured values of f and P into the f and P models and solving them. Almost satisfactory accuracy is achieved in estimating P , G and f . Improving the accuracy is expected by the use of (coil to coil) plus (lot to lot) adaptive control method.

1. 緒 言

アルミ熱延の計算機制御は、昭和50年代前半に開始され、現在、国内では二、三のアルミ熱延ラインが本格的な計算機制御を行っている^{1,2)}。アルミ熱延の計節機制御システムは規模としては大きく、対象範囲は加熱炉から仕上圧延機まで及んでいる場合が多い。したがって、その機能も多岐にわたっている。本報で対象とするのは、その内、最も重要と考えられる仕上圧延機のミルセットアップである。ミルセットアップとは、所定の板厚を達成するためのロールギャップの設定、所定の張力、速度で圧延するためのロール速度の設定をいう。ロールギャップ、ロール速度の設定が正確に行われるためには、圧延荷重、先進率が正確に予測されねばならない。また、あるパスケジュールが可能かどうかは、必要とされる圧延トルクが主モータの許容トルク内かどうかで判定するが、そのためには、圧延トルクが正確に予測されねばならない。すなわち、ミルセットアップは圧延荷重、圧延トルク、先進率の予測が基礎となるが、これについて実

ラインを対象とする詳細な報告はほとんどない。

本報では圧延荷重、圧延トルク、先進率の予測に必要な数式モデルの作成方法及びその予測精度について報告する。本報で対象とするのは、Fig. 1 のような実ラインの3タンドムアルミニウム熱間仕上圧延機である。

Table 1 に圧延機及び圧延製品の主仕様を示す。

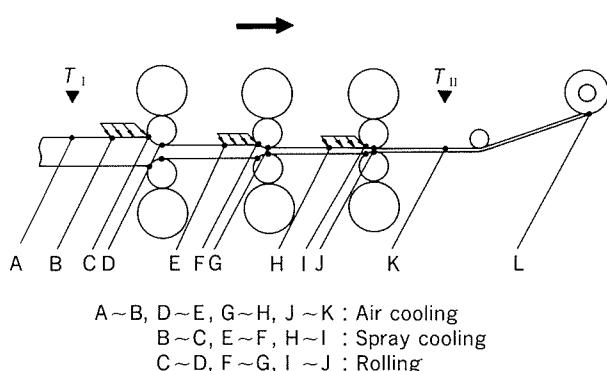


Fig. 1 Schematic layout of the aluminium hot strip mill line.

* 軽金属, 35 (1985), 678に主要部を掲載

** 技術研究所プロセス研究部, 工学博士

Table 1 Main specification of rolling mill and rolled products.

Rolling mill		Rolled products	
Type	3 stand tandem mill	Thickness	max. 12.5mm
Roll	733φ/1380φ × 2286mm	Width	max. 2100mm
Main motor	DC 2600kw (each stand)	Coil outer dia.	max. 1950φ
Roll speed	max. 288m·min⁻¹	Coil weight	max. 8ton

2. 数式モデルの作成方法

2.1 圧延荷重、圧延トルク、先進率モデル

著者³⁾はテストミルの実験により、アルミ熱延においてはすべり～混合摩擦が支配的であり、適用する圧延理論としてはOrowan理論⁴⁾が適当であることを明らかにした。

Orowan理論は精密な理論であるが、計算方法が複雑で、そのままでは計算機用として不適当である。そこで、簡略式を作成する必要があるが、方法としてはOrowan理論による計算値を重回帰分析の手法を用いて回帰するという方法で、以下のモデルを作成した。回帰の条件は実ラインを対象としており、張力がかなり大きい場合（張力/平均変形抵抗=0～0.35）があるので、張力補正係数が精度よく決定できるよう考慮した。圧延荷重モデルを式(1)に、圧延トルクモデルを式(7)に、先進率モデルを式(12)に示す。圧延荷重モデルについては圧下力関数 Q_p の簡略式を、圧延トルクモデルについてはトルク関数 Q_G の簡略式を、先進率モデルについては先進率 f 自体の簡略式を回帰分析で作成する。なお、圧延荷重の計算は、式(1)及び式(6)の繰返し計算となるが、繰返し回数は数回以内で実用上問題はない。

本論文で用いる記号の説明を付録に示す。

回帰の手順を以下に示す。

1) 回帰の要因は玉野・柳本の理論⁵⁾を参考にして、次の5要因とした。

$$\sqrt{R'/h_2}, \mu, r, \sigma_f/K_{fm}, \sigma_b/K_{fm}$$

2) 回帰の範囲は実ラインを対象として、下の通りとした。これが本モデル式の適用範囲である。

$$\sqrt{R'/h_2} = 2.6 \sim 13.4$$

$$\mu = 0.03 \sim 0.64$$

$$r = 0.2 \sim 0.6$$

$$\sigma_f/K_{fm} = 0 \sim 0.35$$

$$\sigma_b/K_{fm} = 0 \sim 0.25$$

3) 圧下力関数 Q_p については、まず、無張力時の圧下力関数 Q_{p0} =式(3)を作成した。張力補正については、美坂の冷間圧延における張力影響係数 k_p =式(5)⁶⁾を用い、さらに、それを補正する形とした。結果を式(2)～(5)に示す。

4) トルク関数 Q_G についても同様で、まず、無張力時のトルク関数 Q_{G0} =式(9)を作成した。張力補正については、Hillの圧延トルクと張力の関係式⁷⁾より求めた張力

影響係数 k_G =式(11)を用い、それをさらに補正した。結果を式(8)～(11)に示す。

5) 先進率モデルはBland & Fordの先進率式 f_{BF} =式(13)⁸⁾をさらに補正した。結果を式(12)～(14)に示す。

さて、Orowan理論による計算値そのものと、式(2)、(8)、(12)による値を比較すると、 Q_p の誤差は標準偏差 σ で±2.5%以内、 Q_G の誤差は±3.3%以内、 f の誤差は絶対値で±0.3%以内と十分な精度である。

なお、式(1)等の平均変形抵抗 K_{fm} については2.2で述べる。また、式(7)の Z_G は圧延トルク補正係数で材質ごと、スタンダードごとの定数である。 Z_G は圧延トルクの計算値と実測値が一致するように決める。代表材質について、 Z_G の値をTable 2に示す。

$$P = bK_{fm} \sqrt{R' \Delta h} Q_p \quad (1)$$

$$Q_p = K_{p0} - 0.06029 \quad (2)$$

$$Q_{p0} = \left(\sqrt{\frac{R'}{h_2}} \right)^2 (0.090076 \gamma \mu - 0.014758 \gamma^2 \mu^2 - 0.0026394 \gamma - 0.15809 \gamma \mu^2 + 0.018024 \mu^2) \\ \left(\sqrt{\frac{R'}{h_2}} \right) (0.090076 \mu + 0.9896 \gamma \mu - 0.26472 \mu^2) - 1.5312 \gamma^2 + 0.95963 \quad (3)$$

$$K_p = k_p \left\{ 0.27273 \left(\frac{\sigma_b}{K_{fm}} \right) + 1.0333 \right\} \quad (4)$$

$$k_p = 1 - \frac{\sigma_f + 2\sigma_b}{3K_{fm}} \quad (5)^{(6)}$$

$$R' = R \left\{ 1 + \frac{16(1 - \nu_r^2)}{\pi E_r b \Delta h} \right\} \quad (6)$$

$$G = bK_{fm} R \Delta h Q_G Z_G \quad (7)$$

$$Q_G = K_G Q_{G0} - 0.16605 \quad (8)$$

$$Q_{G0} = \left(\sqrt{\frac{R'}{h_2}} \right)^2 (0.049369 \gamma \mu + 0.0028077 \mu - 0.1220 \gamma \mu^2) + \left(\sqrt{\frac{R'}{h_2}} \right) (0.089669 \mu - 0.079140 \mu^2 - 0.13603 \gamma^2 + 0.83885 \gamma \mu) - 2.6528 \gamma^2 \mu + 0.84544 \quad (9)$$

$$K_G = k_G \left(-0.0047843 \sqrt{\frac{R'}{h_2}} - 0.046109 \mu - 0.074284 \gamma - 0.43607 \frac{\sigma_b}{K_{fm}} + 1.1845 \right) \quad (10)$$

$$k_G = 1 + \frac{1 - \gamma}{Q_{G0} \gamma} \cdot \frac{\sigma_b - \sigma_f}{K_{fm}} \quad (11)$$

$$f = f_{BF} K_f + 0.0011847 \quad (12)$$

$$f_{BF} = \tan^2 \left\{ \frac{1}{2} \tan^{-1} \sqrt{\frac{\gamma}{1 - \gamma}} - \frac{1}{4\mu} \sqrt{\frac{h_2}{R'}} \ln \left(\frac{h_1}{h_2} \frac{1 - \frac{\sigma_f}{K_{fm}}}{1 - \frac{\sigma_b}{K_{fm}}} \right) \right\} \quad (13)^{(8)}$$

$$K_f = -0.21688 \mu + 0.39137 \gamma \\ - 0.43382 \frac{\sigma_b}{K_{fm}} + 0.97465 \quad (14)$$

Table 2 Correction parameter Z_T of T , T_2 equation (equ. No. (19), (20)), Z_M of K_{fm} equation (equ. No. (18)) and Z_G of G equation (equ. No. (7)).

Material	Z_T	Z_{M1}	Z_{M2}	Z_{M3}	Z_{G1}	Z_{G2}	Z_{G3}
A (1100)	1.05	1.06	1.01	1.31	0.71	0.91	1.26
B (\equiv 1050)	1.05	1.13	1.09	1.27	0.70	0.91	1.27
C (3003)	0.97	0.98	1.00	1.02	0.77	0.94	1.25
D (\equiv 3004)	0.95	1.18	1.14	1.10	0.80	0.95	1.22
E (5052)	0.76	1.08	0.99	1.03	0.87	0.97	1.22
F (\equiv 5082)	0.61	1.27	0.74	0.77	0.90	0.96	1.20

Suffix 1, 2, 3 : No. 1, No. 2, No. 3 stand

2.2 平均変形抵抗モデル

カムプラスチックの実験結果を式(15)のように数式化し⁹、基準平均変形抵抗 K_{fm}^M とする。式の適用範囲は次のようにある。

$$\varepsilon = 0 \sim 0.8, \dot{\varepsilon} = 1 \sim 35 \text{ (s}^{-1}\text{)}, T_k = 473 \sim 723 \text{ (K)}$$

代表材質について、 K_{fm}^M の係数をTable 3に示す。本報では K_{fm}^M をさらに実ランダーデータで補正した式(18)の K_{fm} を用いる。式(18)の Z_M は平均変形抵抗補正係数で材質ごと、スタンダードごとの定数である。 Z_M は圧延荷重の計算値と実測値が一致するように決める。詳細は2.4で述べる。代表材質について、 Z_M の値をTable 2に示した。

$$K_{fm}^M = 1.15 \left(a_T + \frac{b_T}{T_k} + \frac{c_T}{T_k^2} \right) \left\{ \frac{K_\varepsilon}{a_n T_k + b_n + 1} \times \left(\frac{\varepsilon}{0.2} \right)^{a_n + T_k + b_n} - \frac{K'_\varepsilon}{2} \left(\frac{\varepsilon}{0.2} \right) \right\} \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{6} \right)^{a_n + T_k + b_n} \quad (15)$$

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{h_1}{h_2} \right) \quad (16)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1000}{60} \frac{v}{\sqrt{R' \Delta h}} \varepsilon \quad (17)$$

$$K_{fm} = Z_M K_{fm}^M \quad (18)$$

2.3 材料温度モデル

著者は実ラインを対象とした差分法による材料温度計算の結果、計算機制御のための材料温度モデルとしては、板厚方向分布を考慮する必要はなく、平均温度が計算できればよいことを明らかにした¹⁰。圧延機の入測温度が

与えられた場合、圧延荷重等計算のためには、ロール直下温度を計算することが必要である。対象として、Fig. 1のような3タンドム圧延機を考え、圧延機の入側から出側へ向って、空冷・クーラント冷却・圧延の繰返しがある場合を考える。

ロール直下温度 T は式(19)で、出側温度 T_2 は式(20)で計算することができる。ここで、式(22), (23)の自然、強制対流熱伝達率 α_N , α_F 、式(25)のクーラント熱伝達率 α_C 、式(34)のロール・材料間熱伝達率 α_r は既報¹⁰の値を用いる。

当然のことながら、式(20)で計算した出側温度 T_2 は次スタンダードの入側温度 T_1 となる。式(19)～(35)を繰返し用いれば、Fig. 1に示すライン入側温度 T_1 から各スタンダードロール直下温度 T 及びライン出側温度 T_2 が求まる。 Z_T は材質ごとの温度補正係数であり、 T_2 の計算値と実測値が一致するように決めた。代表材質について、 Z_T の値をTable 2に示す。また、ロール直下温度はロールギャップ入側温度と出側温度の平均値とした。

$$T = T_1 + (\Delta T_{A1} + \Delta T_C + 0.5 \Delta T_r) Z_T \quad (19)$$

$$T_2 = T + (0.5 \Delta T_r + \Delta T_{A2}) Z_T \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta T_{A1} &= -\frac{2 \alpha_T}{c_A \rho_A h_1} (T_1 - T_A) \Delta t_{A1} \\ &\quad - \frac{2 \sigma \varepsilon_A}{c_A \rho_A h_1} \left\{ \left(\frac{2 \sigma \varepsilon_A}{c_A \rho_A h_1} \left(\frac{T_1 + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_1 + 273}{100} \right)^4 \right) \Delta t_{A1} \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\alpha_T = \alpha_N = 1.99(T - T_A)^{0.25} \quad (\text{自然対流}) \quad (22)$$

$$\alpha_T = \alpha_F = 2.97 (1 + 0.0126V) \quad (\text{強制対流}) \quad (23)$$

$$\Delta T_C = -\frac{2 \alpha_C}{c_A \rho_A h_1} (T_1 + \Delta T_{A1} - T_C) \Delta t_C \quad (24)$$

$$\alpha_C = 790 v_C^{0.80} \quad (25)$$

$$\Delta T_r = \Delta T_k + \Delta T_f + \Delta T_{rd} \quad (26)$$

$$\Delta T_k = \frac{A K_{fm}}{c_A \rho_A} \ln \left(\frac{h_1}{h_2} \right) \times 10^6 \quad (27)$$

$$\Delta T_f = \frac{A \mu p_m v_{rm}}{c_A \rho_A h_m} \Delta t_r \times 10^9 \quad (28)$$

$$p_m = \frac{P}{b \sqrt{R' \Delta h}} \quad (29)$$

$$h_m = \frac{h_1 + 2h_2}{3} \quad (30)$$

Table 3 Coefficient of K_{fm}^M equation (equ. No. (15))

Material	a_T	b_T	c_T	a_n	b_n	a_m	b_m	K_ε	K'_ε
A (1100)	-18.93	20.81×10^3	-3.66×10^6	-3×10^{-4}	0.302	4.5×10^{-4}	-0.208	1.01	0.01
B (\equiv 1050)	-11.17	11.34×10^3	-1.12×10^6	-3×10^{-4}	0.302	4.5×10^{-4}	-0.208	1.01	0.01
C (3003)	-12.97	14.40×10^3	-1.51×10^6	-3×10^{-4}	0.282	4.0×10^{-4}	-0.184	1.02	0.02
D (\equiv 3004)	-29.28	33.84×10^3	-5.84×10^6	-4×10^{-4}	0.329	2.5×10^{-4}	-0.113	1.02	0.02
E (5052)	-24.54	28.99×10^3	-3.88×10^6	-4×10^{-4}	0.329	2.5×10^{-4}	-0.113	1.02	0.02
F (\equiv 5082)	-37.26	43.52×10^3	-6.29×10^6	-3×10^{-4}	0.302	2.5×10^{-4}	-0.113	1.06	0.06

$$v_{rm} = \frac{v}{2 \times 60} \frac{f^2 + \phi^2}{f + \phi} \quad (31)$$

$$\phi = 1 - (1 + f)(1 - r) \quad (32)$$

$$\Delta T_{ra} = -\frac{\alpha_r}{c_A \rho_A h_m} (T_1 + \Delta T_{A1} - \Delta T_C - T_r) \Delta t_r \quad (33)$$

$$\alpha_r = 9600 \Delta t_r^{-0.5} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \Delta T_{A2} &= -\frac{2 \alpha_T}{c_A \rho_A h_2} (T + 0.5 \Delta T_r - T_A) \Delta t_{A2} \\ &\quad - \frac{2 \sigma \varepsilon_A}{c_A \rho_A h_2} \left\{ \left(\frac{T + 0.5 \Delta T_r + 273}{100} \right)^4 \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{T_A + 273}{100} \right)^4 \right\} \Delta t_{A2} \end{aligned} \quad (35)$$

以上の材料の温度モデルの精度について、以下に述べる。精度確認のため、Fig. 1 の T_{II} を計算し、実測値と比較する。ただし、材料温度モデルの入力変数のうち、圧延中に実測したもの（例えば、圧延荷重、先進率等）は、実測値を用いる。与えるデータは以下のようである。

T_1 はNo. 1 スタンドの場合は実測値、それ以外は上流スタンドの出側温度計算値、 P , f , v , V , v_c は実測値、 h_1 , h_2 はNo. 1 スタンド入側、最終スタンド出側は実測値、それ以外はマスフローゲージ、 Δt_{A1} , Δt_{A2} , Δt_C , Δt_r は V 等を用いての計算値を与える。また、 T_A , T_C , T_r は操業中の実測平均値を与える。また、 μ , K_{fm} は後述の連立法による逆算値、 Z_T はTable 2 の数値を与える。

結果をFig. 2 に示す。図より、材料温度計算精度、すなわち、Fig. 1 の T_{II} の計算値と実測値の標準偏差 $\hat{\sigma}$ で $\pm 11^\circ\text{C}$ である。

2.4 摩擦係数モデル

2.4.1 荷重法、先進法、連立法の誤差比較

荷重法では式(1)において、平均変形抵抗 K_{fm} は正しいとして、摩擦係数 μ を逆算する。しかし、アルミ熱延の

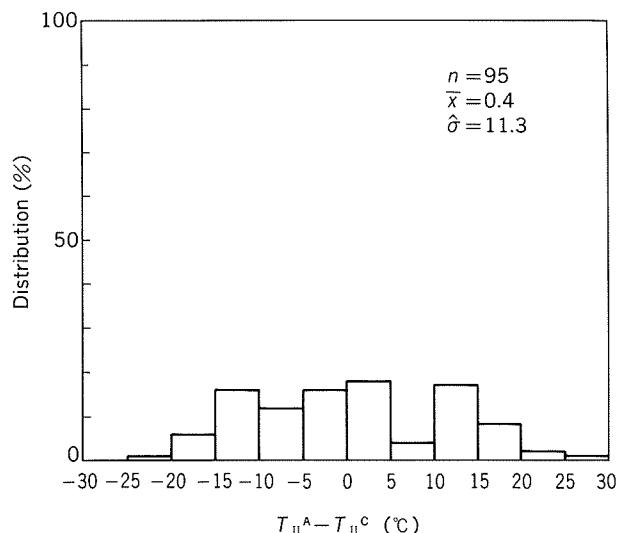


Fig. 2 Accuracy of the temperature model.

(T_{II} : shown in Fig. 1, Suffix A : measured, C : calculated)

場合、 K_{fm} は同じ材質といってても、化学成分のばらつき等で $3\hat{\sigma}$ で $\pm 15\%$ はばらつく⁹⁾。かつ、 K_{fm} を計算するのに必要な材料温度の見積り誤差は、Fig. 2 のように、 $3\hat{\sigma}$ で $\pm 33^\circ\text{C}$ である。これが K_{fm} に与える影響は $3\hat{\sigma}$ で $\pm 15\%$ 程度である。したがって、両者より K_{fm} は式(15)で計算した基準値 K_{fm}^M に対して、 $3\hat{\sigma}$ で $\pm 20\%$ 程度のばらつきを持つ。荷重法で逆算した摩擦係数 μ_p はこの影響をうけ、場合によっては物理的意味が薄れる。

一方、式(12)によって先進法で摩擦係数 μ_f を逆算する場合は、先進率計の開発が必要であり、かつ、その測定誤差の影響は薄板、低圧下率の領域ではかなり大きい。しかし、本報で対象とするアルミ熱延の領域では、後述するように、この誤差の影響はそれ程大きくない。したがって、先進率が正確に測定できれば、先進法によって式(12)で μ を逆算し、その μ を用いて式(1)で K_{fm} を求め、式(15)の基準となる平均変形抵抗 K_{fm}^M を補正するという方法が考えられる。かつ、実際は式(12)に K_{fm} の項が含まれるので、結局、式(1), (12)を連立させ μ , K_{fm} を同時に求めるのが合理的である。以下、これを連立法と称する¹²⁾。連立法によって逆算した摩擦係数を μ_{fp} 、平均変形抵抗を K_{fm}^{fp} とする。

Fig. 3 に3000番台合金Dの荷重法、先進法、連立法による μ を示す。この図より、先進法の μ_f は連立法の μ_{fp} とほとんど同じであることがわかる。また、荷重法の μ_p は連立法の μ_{fp} より、最大で 0.05 大きいがこれは、荷重法で使用する式(15)の基準平均変形抵抗 K_{fm}^M が連立法の逆算平均変形抵抗 K_{fm}^{fp} の (0.83~1.01) 倍であることによる。

つぎに、同じ3000番台合金Dについて、先進率誤差は $3\hat{\sigma}$ で $\pm 1.0\%$ (後述の先進率計誤差より)、圧延荷重誤差は $\pm 2\%$ (仮定値)、平均変形抵抗誤差は $\pm 20\%$ (前述) として、荷重法、先進法、連立法で μ を計算し、Fig. 4 に示す。横軸は先進率、圧延荷重、平均変形抵抗の誤差がないとした場合、縦軸は誤差範囲内でそれぞれを変えて計算した場合の μ の最大値、最小値を示す。この図

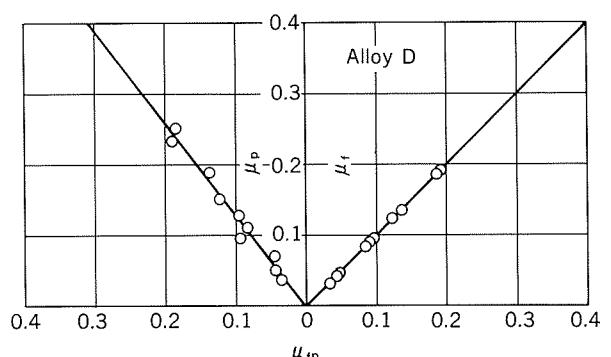
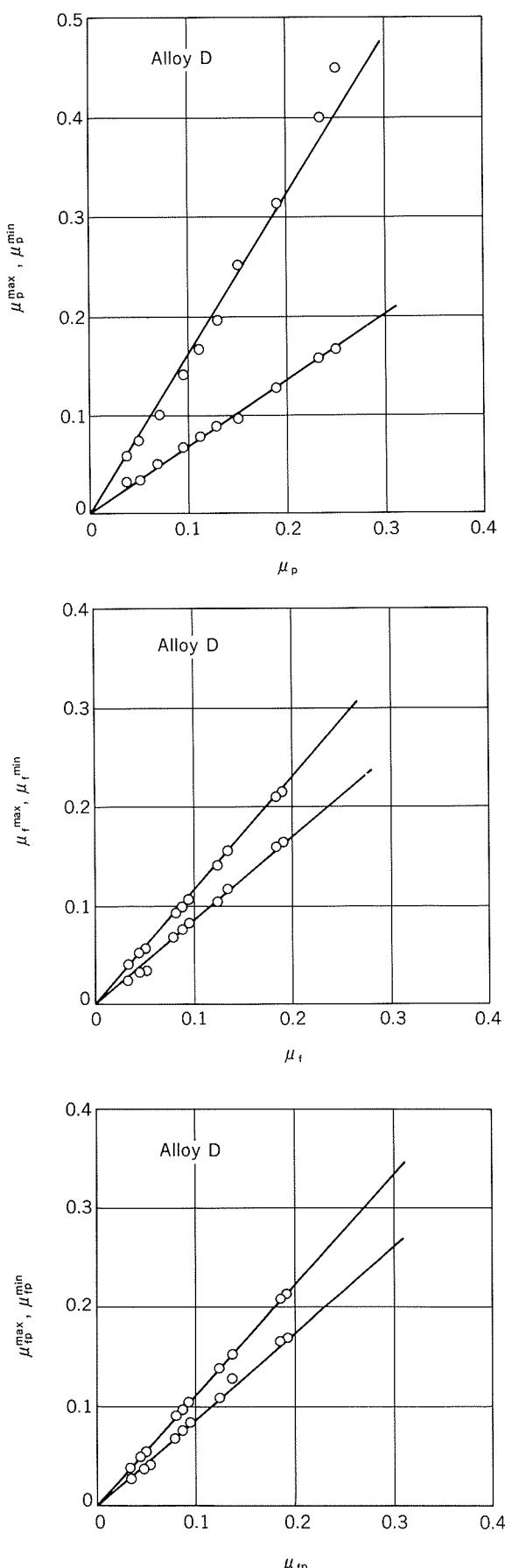


Fig. 3 Relation between μ_f (from forward slip) ~ μ_{fp} (from forward slip and rolling force) and μ_p (from rolling force) ~ μ_{fp} .

Fig. 4 Relation between μ and μ^{\max}, μ^{\min} .

より、荷重法の誤差>先進法の誤差=連立法の誤差である。本報では、 μ 、 K_{fm} が同時に逆算される連立法を採用する。

2.4.2 先進率計の導入とその測定精度

本報では連立法を採用するため、Fig. 5に示す先進率計を設置した¹²⁾。板速度 V の測定はスタンド間については、油圧ルーパのルーパロール軸に取付けた回転計 PG_L で、最終スタンド出側については、デフレクターロール軸に取付けた回転計による。一方、ロール速度 v の測定は、ワーカロール軸に取付けた回転計 PG_R による。先進率 f は式(6)で計算する。

$$f = \frac{V-v}{v} \quad (6)$$

先進率計の精度を確認するため、実ラインにおける先進率計の測定値とロールマーク法による測定値の比較を

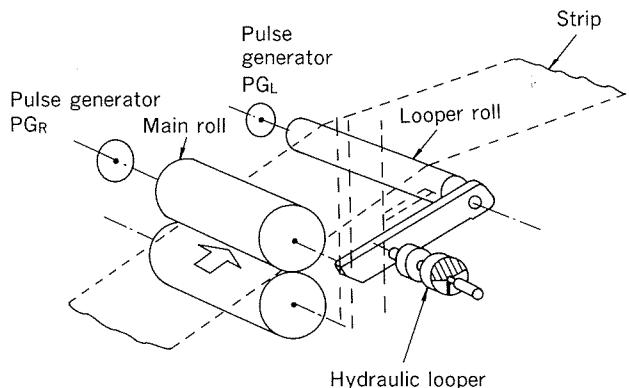
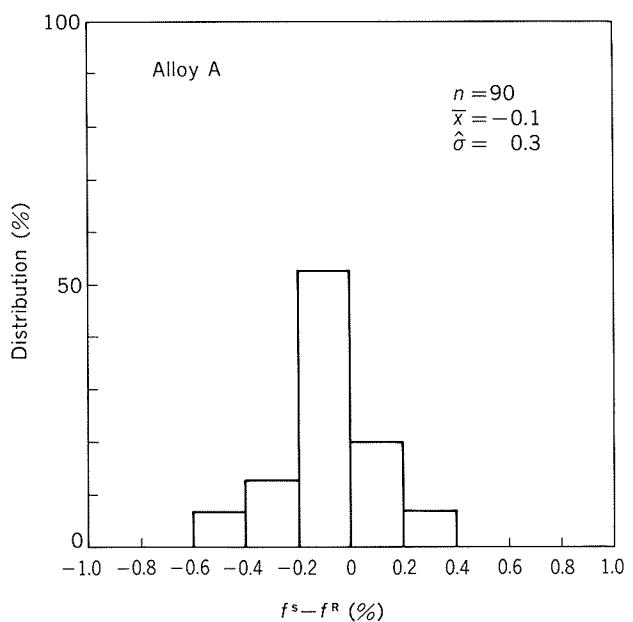


Fig. 5 Measuring system of forward slip.

Fig. 6 Comparison of f^S (measured forward slip by the measuring system shown in Fig. 5) and f^R (measured one by the roll mark method).

した。結果をFig. 6に示す。ロールマーク法については、マークはロール円周の1個所のみ付けた。ロール円周は約2300mmである。圧延したコイルを巻取り後、平坦に矯正・切断してマーク間距離を測定した。なお、測定距離の実測時より圧延時への温度補正を行った。また、矯正前・後で板伸びのないことを別途確認している。Fig. 6より、先進率計の精度は標準偏差 $\hat{\sigma}$ で±0.3%である。

2.4.3 摩擦係数モデル

実ラインデータを用いて、連立法で摩擦係数、平均変形抵抗を逆算する。使用する数式モデルは、式(1)~(6), (12)~(14)である。実ラインデータとして与えるのは、 P , f , σ_f , σ_b , h_1 , h_2 , b , R である。この内、 P , f , b は実測値を、 σ_f , σ_b はスタンド間について、油圧ルーパー圧力よりの換算値を、最終スタンド出側については、コイラー電流よりの換算値を与える。 h_1 , h_2 はNo. 1スタンド入側及び最終スタンド出側は実測値を、スタンド間はマスフローゲージを与える。 R はロール研磨時の実側値である。さらに、逆算された平均変形抵抗 K_{fm}^{tp} より、式(37)で平均変形抵抗補正係数 Z_M を求める。 Z_M は材質ごと、スタンドごとに求めることとする。

$$Z_M = \frac{K_{fm}^{tp}}{K_{fm}^M} \quad (37)$$

ただし、基準平均変形抵抗 K_{fm}^M は式(15)で計算するが、その場合の材料温度は、式(19)~(35)の材料温度モデルで計算する。ただし、計算方法はFig. 2の場合と同じである。

平均変形抵抗補正係数 Z_M をTable 2に、摩擦係数 μ をTable 4に示す。

Table 2より、 Z_M は0.74~1.31の範囲にあり、 K_{fm}^M の補正の必要を示している。Table 4より、 μ は0.041~0.200の範囲にあり、鋼板（普通鋼、Si鋼）熱間熱延の0.104~0.395¹³⁾り全体的に小さい。また、No. 1スタンド>No. 2スタンド>No. 3スタンドであり、とくにNo. 3スタンドは0.041~0.052と冷間圧延などの摩擦係数である。下流スタンドほど μ が小さいのは下流ほど、板厚/ロール径が小、圧延速度が大、材料温度が低いなどの影響と考えられるが、 μ をこれらの関数として表すとかえって

精度がよくないので、本報では材質ごと、スタンドごとの一定値とする。

次に、5000番台合金Fの板表面写真をFig. 7に示す。アルミ熱延の場合、 μ が大きいほどロール表面のアルミニウムコーティングが厚く、板表面がピックアップされやすいが¹⁴⁾、その程度はNo. 1スタンド>No. 2スタンド>No. 3スタンドであり、 μ の大きさと対応している。これは、逆算された μ が妥当なものである一つの証拠となる。

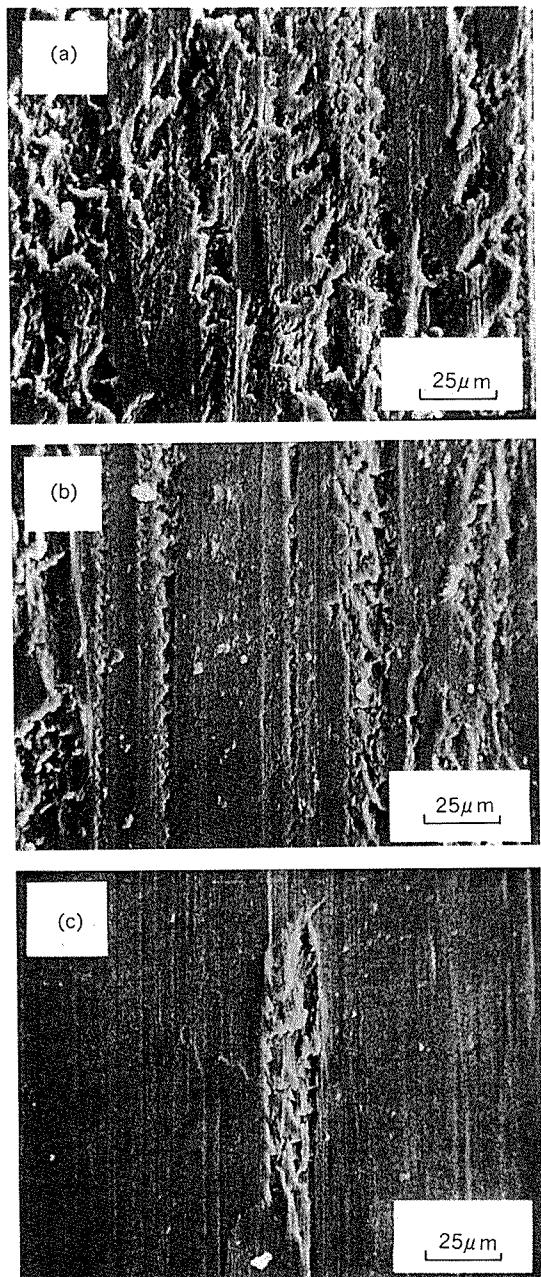


Fig. 7 SEM micrographs of rolled sheets (Alloy F).
(a) : After No. 1 stand, (b) : After No. 2 stand,
(c) : After No. 3 stand

\bar{x} : Mean value $\hat{\sigma}$: Standard deviation

3. 圧延荷重、圧延トルク、先進率の予測手順及び予測精度

3.1 予測手順及び予測精度

2.1~2.4の式モデルを用いて、圧延荷重等を予測する。予測手順は以下のようである。

1) 式(1)~(14)の適用にあたって、 b は実測値(予測時実測ずみの入側板幅で代用)を、 $h_1, h_2, \sigma_f, \sigma_b$ は目標値を、 μ はTable 4の数値を、 R は研磨時の実測値を与える。

2) 式(1)等の K_{fm} の計算には材料温度が必要である。

材料温度計算には式(19)~(35)を用いる。その場合、 T_1 はNo. 1 スタンドの場合には実測値(予測時実測ずみ)を、それ以外では上流スタンドの出側温度計算値を用いる。また、 v, v_c は目標値、 $V, \Delta t_{A1}, \Delta t_{A2}, \Delta t_c, \Delta t_r$ は計算で求める。また、 T_A, T_c, T_r は操業中の平均値(一定値)を与える。

3) また、式(26) $\Delta T_k, \Delta T_f$ の計算には K_{fm}, P が必要で本来、繰返し計算が必要だがそれを避けるため、この場合の K_{fm}, P は材料温度を $T_1 + \Delta T_{A1} + \Delta T_c$ 、すなわち、ロールギャップ入口温度とした K_{fm}, P で近似する。

4) 以上その他に、材質あるいはスタンドごとの定数として、 K_{fm}^M 計算定数、 Z_M, Z_G, Z_T を与える。

圧延荷重の予測精度を以下に示す。ただし、予測精度計算にあたって、圧延中に実測した式モデル入力値はすべて実測値を用いる。

結果をTable 5に、代表例として3000番台合金Dの場合の $P^A/P^C, G^A/G^C, f^A - f^C$ の度数分布をFig. 8~10に示す。圧延荷重予測精度、すなわち、 P^A/P^C の誤差は標準偏差 $\hat{\sigma}$ で±10%以内である。圧延荷重予測値はロールギャップの設定に用いる。板厚精度の要求から、 P^A/P^C には±(5~10)%以内の精度が要求される。本モデルはこれに対して、やや精度不足である。これについては3.2で述べる適応修正制御で対処する。

つぎに、 G^A/G^C の誤差は標準偏差 $\hat{\sigma}$ で±20%以内であ

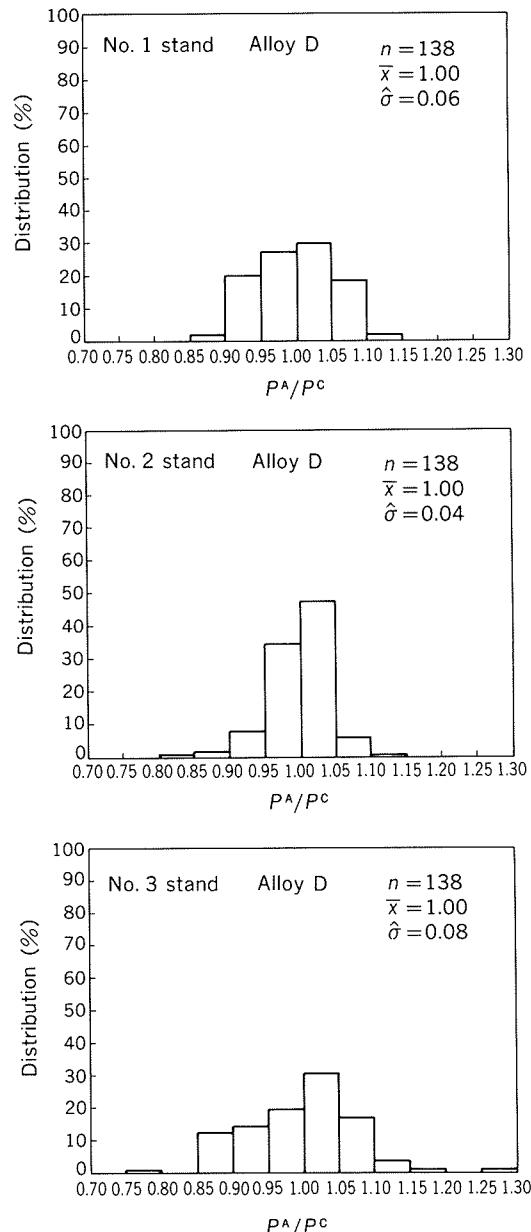


Fig. 8 Accuracy of the rolling force model.
(Suffix A : measured, C : calculated.)

Table 5 Accuracy of the mathematical models for rolling force P , rolling torque G and forward slip f .
(Suffix A : measured, C : calculated)

Material	Number of coils	P^A/P^C						G^A/G^C						$f^A - f^C$ (%)					
		No. 1 stand		No. 2 stand		No. 3 stand		No. 1 stand		No. 2 stand		No. 3 stand		No. 1 stand		No. 2 stand		No. 3 stand	
		\bar{x}	$\hat{\sigma}$	\bar{x}	$\hat{\sigma}$	\bar{x}	$\hat{\sigma}$	\bar{x}	$\hat{\sigma}$										
A (1100)	105	1.00	0.04	1.00	0.07	1.00	0.11	1.00	0.16	1.00	0.10	1.00	0.11	0.0	0.6	0.0	0.6	-0.1	1.3
B (≈1050)	132	1.00	0.05	1.00	0.08	1.00	0.10	1.00	0.25	1.00	0.13	1.00	0.12	-0.1	1.4	0.0	0.9	-0.2	1.6
C (3003)	122	1.00	0.07	1.00	0.07	1.00	0.07	1.00	0.20	1.00	0.10	1.00	0.14	0.0	0.8	0.0	0.8	-0.2	1.1
D (≈3004)	138	1.00	0.06	1.00	0.04	1.00	0.08	1.00	0.15	1.00	0.05	1.00	0.07	-0.1	0.8	0.1	0.7	-0.1	1.4
E (5052)	274	1.00	0.12	1.00	0.07	1.00	0.08	1.00	0.19	1.00	0.10	1.00	0.11	-0.2	1.5	-0.1	1.2	-0.1	1.1
F (≈5082)	164	1.00	0.07	1.00	0.05	1.00	0.06	1.00	0.13	1.00	0.05	1.00	0.06	-0.1	0.9	0.2	0.4	0.0	1.1

\bar{x} : Mean value

$\hat{\sigma}$: Standard deviation

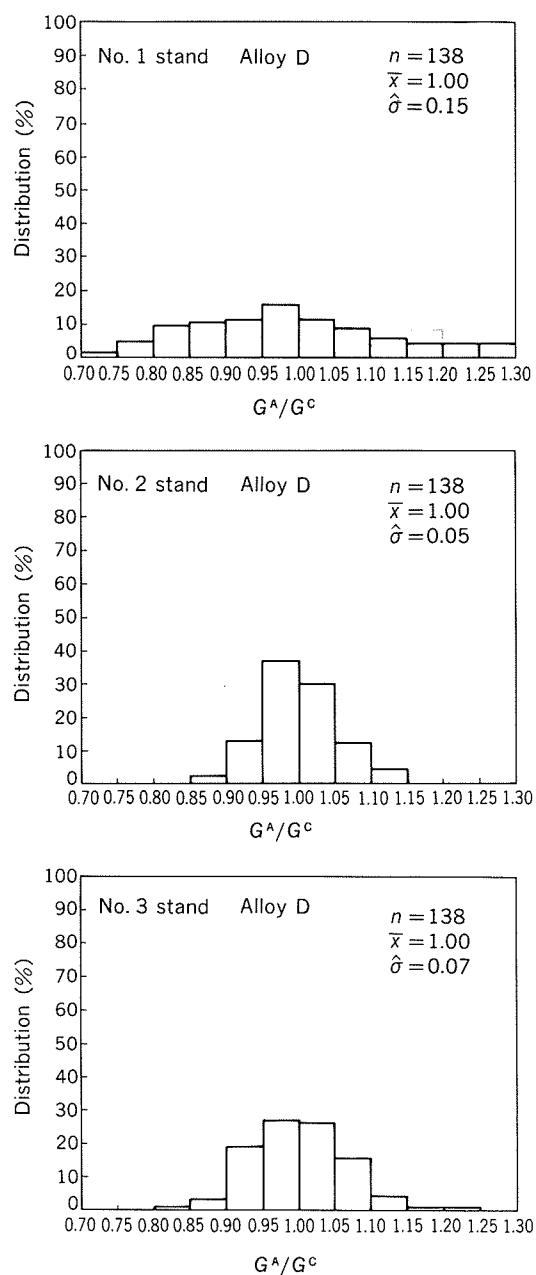


Fig. 9 Accuracy of the rolling torque model.
(Suffix A : measured, C : calculated)

る。圧延トルク予測値は圧延機主モータの許容トルク \geq 圧延必要トルクのチェックに使うが、許容トルクに安全率をみるので、3.2の適応修正制御を行えば、精度は十分である。

次に、 $f^A - f^C$ の誤差は標準偏差 $\hat{\sigma}$ で $\pm 1.5\%$ 以内である。先進率予測値はロール速度の設定に使うが、操業経験からこの精度で板切れやスタンド間板たるみも発生することはなく、精度的には問題はない。

3.2 適応修正制御

圧延荷重等の計算誤差を小さくするため適応修正制御を行う。これは数式モデルのオンライン修正に相当し、材料特性の推定誤差、圧延油性状の変化による摩擦係数の変化等を圧延実績値より把握し、数式モデルの修正を

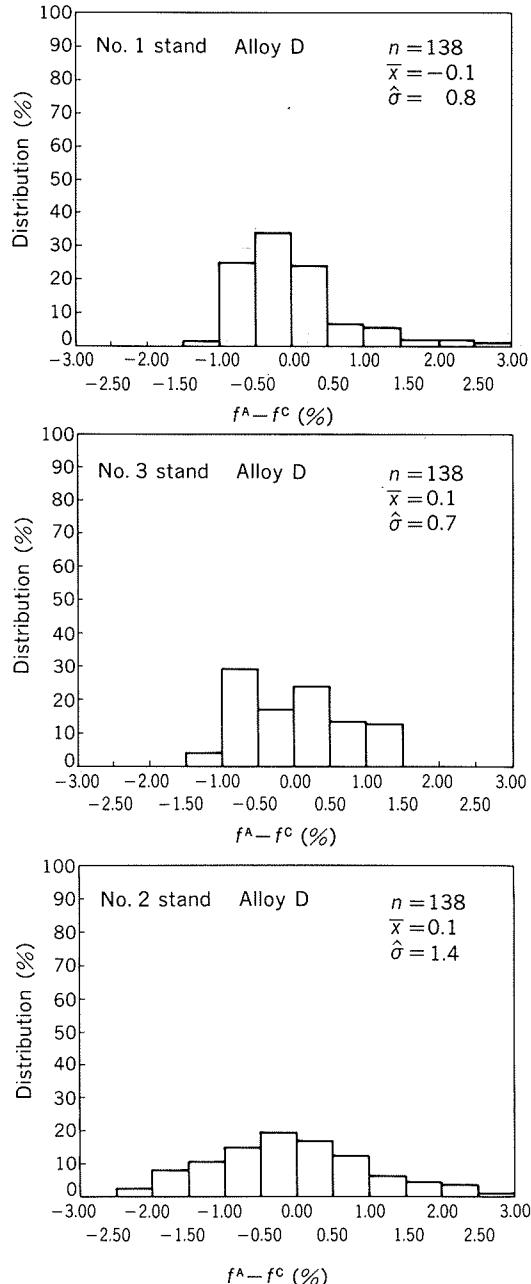


Fig. 10 Accuracy of the forward slip model.
(Suffix A : measured, C : calculated)

行って次回のセットアップ計算における圧延荷重等の計算精度を上げようとするものであり、計算機制御の特徴の一つとなっている。

適応修正制御は基本的には、圧延中に実測した数式モデルの入力値すべてを用いて数式を演算し、その演算値と対応する実測値との比あるいは差を適応修正値とし、次回セットアップ計算時に用いる。ただし、数式モデルの入力値の内、実測可能な量は制御用センサによる圧延荷重、先進率等であり、実測不可能なスタンド間板厚、ロール直下材料温度等は計算値を用いる。

適応修正制御はロットごとに行う長期適応修正制御とコイルごとに行う短期適応修正制御を考える。ここで、ロットとは同材質、同寸法で連続圧延される一連のコイ

ルの集合を指す。本報では、圧延荷重モデルに対しては(短期+長期)適応修正制御を、圧延トルクモデル及び先進率モデルに対しては精度に対する要求度を考慮して短期適応修正制御のみを行う。以下、圧延荷重の適応修正制御について述べる。

まず、1コイルの圧延完了後、圧延荷重 P 、先進率 f 、前方張力 σ_f 、後方張力 σ_b 、入側厚 h_1 、出側厚 h_2 、板幅 b 、ロール半径 R 等の実測値を採集する。実測値には、添字Aを付し、例えば P^A のように表す。これらのデータを用いて、連立法で摩擦係数 μ_{fp} 及び平均変形抵抗 K_{fm}^{tp} を逆算する。次に、前出の数式モデルによる摩擦係数を μ^c 、平均変形抵抗を K_{fm}^c とし、 μ^c をTable 4で、 K_{fm}^c を式(15)～(18)で計算する。この μ^c 、 K_{fm}^c を用いて圧延荷重モデル式(1)～(6)で圧延荷重計算値 P^c を計算する。さらに、式(38)のように実測値 P^A と計算値 P^c の比 z_p^A を求め、次コイルのセットアップ計算の圧延荷重計算値に乗じて計算値を修正する。これがコイルごとに行う圧延荷重の短期適応修正制御である。実際には、ノイズ除去のため式(39)のように指指数平滑処理し、 z_p^{NEW} を次コイルのセットアップ計算の圧延荷重短期適応修正値として用いる。また、 z_p^{OLD} は本コイルのセットアップ計算時に使用した圧延荷重短期適応修正値である。

$$z_p^A = \frac{P^A}{P^c} \quad (38)$$

$$z_p^{NEW} = z_p^{OLD} + 0.5(z_p^A - z_p^{OLD}) \quad (39)$$

次に、ロットごとに行う長期適応修正制御について述べる。式(40)で摩擦係数の連立法逆算値 μ_{fp} と数式モデルによる μ^c との差 $d\mu^A$ を求める。また、式(41)で平均変形抵抗の連立法逆算値 K_{fm}^{tp} と数式モデルによる K_{fm}^c との比 z_K^A を求める。 $d\mu^A$ 、 z_K^A をロット内で平均して式(42)、(43)の如く $D\mu^A$ 、 Z_K^A とする。さらに、式(44)、(45)のように指指数平滑処理して $D\mu^{NEW}$ 、 Z_K^{NEW} とする。次回ロットのセットアップ計算時には式(46)、(47)のように $\mu^c + D\mu^{NEW}$ を μ^c 、 $Z_K^{NEW} \cdot K_{fm}^c$ を K_{fm}^c として用いる。これが摩擦係数及び平均変形抵抗の長期適応修正制御である。

$$d\mu^A = \mu_{fp} - \mu^c \quad (40)$$

$$z_K^A = \frac{K_{fm}^{tp}}{K_{fm}^c} \quad (41)$$

$$D\mu^A = \frac{1}{n} \sum d\mu^A \quad (42)$$

$$Z_K^A = \frac{1}{n} \sum z_K^A \quad (43)$$

$$D\mu^{NEW} = D\mu^{OLD} + 0.5(D\mu^A - D\mu^{OLD}) \quad (44)$$

$$Z_K^{NEW} = Z_K^{OLD} + 0.5(Z_K^A - Z_K^{OLD}) \quad (45)$$

$$\mu^c \leftarrow \mu^c + D\mu^{NEW} \quad (46)$$

$$K_{fm}^c \leftarrow Z_K^{NEW} \cdot K_{fm}^c \quad (47)$$

以上より、次回セットアップ計算値の圧延荷重 P^s は、式(48)で与えられる。

$$P^s = z_p^{NEW} P^c (\mu^c + D\mu^{NEW}, Z_K^{NEW} \cdot K_{fm}^c) \quad (48)$$

以上で明らかのように、長期適応修正は今回ロットの圧延時に求めた摩擦係数長期適応修正値 $D\mu^{NEW}$ 、平均変形抵抗長期適応修正値 Z_K^{NEW} を記憶しておくことにより、次回ロットの圧延に対して計算誤差を小さくするもので、特に短期適応修正の効果が少ないロットの1、2本目のコイルに対して計算誤差を小さくする機能を持つ。短期適応修正は同じロット内の今回コイルの圧延時に求めた圧延荷重短期適応修正値 z_p^{NEW} を記憶しておくことにより、次回コイルの計算誤差を小さくする機能を持つ。

圧延荷重モデルの適応修正制御シミュレーション結果をFig.11に示す。ただし、横軸は圧延開始よりのコイル数、縦軸はそれぞれ式(38)の圧延荷重実測値 P^A と計算値 P^c の比 z_p^A 、式(39)の圧延荷重短期適応修正値 z_p^{NEW} 及び圧延荷重実測値 P^A とセットアップ計算値 P^s の比 P^A/P^s を示す。 P^A/P^s がセットアップ計算の誤差に対応する。図において z_p^A は圧延荷重モデルの誤差に対応するが、短期適応修正では圧延荷重モデル自体は修正されないので、全コイル同程度の誤差が生じている。これに長期適応修正が付加されると、圧延荷重モデルに使用する μ^c 、 K_{fm}^c が修正されるので、No. 2 ロット以降の誤差が減少する。また、セットアップ計算の誤差については短期適応修正のみではNo. 2 ロット1本目はつねに P^A/P^s の誤差が大きいが(短期+長期)適応修正によればNo. 2 ロット以降は材質Xの場合を除いて P^A/P^s の誤差は±5%と十分な精度改良が期待される。

4. 結論

本報では、アルミ仕上熱延のセットアップ計算の基礎となる圧延荷重等の数式モデルの作成方法及びそれによる予測精度について報告した。結果を要約すると以下のようである。

(1) 圧延荷重、圧延トルク、先進率モデルはOrowan理論の簡略式を用いる。簡略化の精度は標準偏差 δ で圧下力関数が±2.5%以内、トルク関数が±3.3%以内、先進率が絶対値で±0.3%以内である。

(2) 平均変形抵抗モデルはカムプラスチメータの実験結果を数式化して、さらに、それを材質ごと、スタンドごとの定数で補正する形とする。補正是連立法による逆算平均変形抵抗と一致するようを行う。

(3) 材料温度モデルは空冷、クーラント冷却、ロールギャップ内温度変化を順次、計算する形とする。ロールギャップ内温度変化は加工熱、摩擦熱、ロール伝導分を考慮する。さらに、対象ラインの出側温度の計算値と実測値が一致するように材質ごとの定数で補正する。材料温度モデルの誤差は出測温度の標準偏差 δ で±11°Cである。

(4) 摩擦係数モデルは連立法における逆算摩擦係数を材質ごと、スタンドごとの定数で与える形とする。連立法採用の理由は本報のアルミ熱延の範囲では、荷重法よ

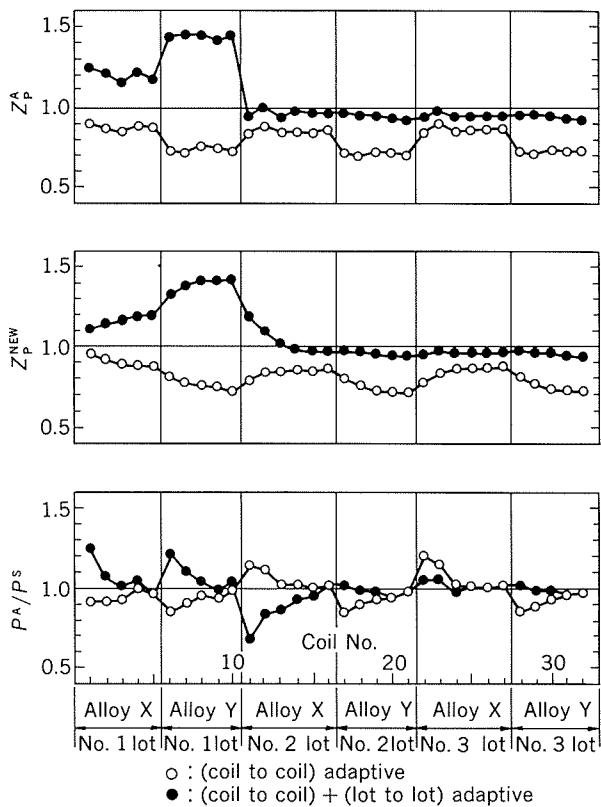


Fig. 11 Comparison of adaptive control method.

り誤差が小さく、かつ、(2)の平均変形抵抗補正係数も同時に逆算できるからである。なお、連立法採用のため先進率計を設置した。測定精度は絶対値の標準偏差 $\hat{\sigma}$ で±0.3%以内である。

(5) 以上の数式モデルによる圧延荷重 P 、圧延トルク G 、先進率 f の予測制度は標準偏差 $\hat{\sigma}$ で P^A/P^C が±10%、 G^A/G^C が±20%、 f^A-f^C が±1.5%である。(添字A:実測値、C:予測値)

(6) さらに、適応修正制御を行えば、圧延荷重については±(5~10)%まで精度向上が期待できる。適応修正制御としてはロットごとの長期適応修正及びコイルごとの短期適応修正を同時に行うのが有効である。

以上の数式モデルは適当な修正を加えた後、当社名古屋製造所のアルミ熱延ラインに実装され、以来、実使用されている。なお、本研究の遂行に際し、社内の関係各位に多大の協力を頂いた。改めて、感謝の意を表す。

付 錄

記号表

P : 圧延荷重 (kgf)

p_m : 平均圧延圧力 ($\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$)

G : 圧延トルク (ロール2本分) ($\text{kgf} \cdot \text{mm}$)

f : 先進率 (-)

μ : 摩擦係数 (-)

μ_f , μ_p , μ_{fp} : 先進法、荷重法、連立法による摩擦係数 (-)

K_{fm} : 平均変形抵抗 ($\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$)

K_{fm}^M , K_{fm}^P : カムプラストメータによる基準平均変形抵抗、連立法による逆算平均変形抵抗 ($\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$)

σ_f , σ_b : 前方、後方張力 ($\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$)

V : 板速度 ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)

v : ロール周速 ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)

v_{rm} : 材料とロールの相対速度平均値 ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)

ε : 対数ひずみ (-)

$\dot{\varepsilon}$: 対数ひずみ速度 (s^{-1})

r : 圧下率 (-)

b : 板幅 (mm)

h_b , h_m , h_2 : 入側、平均、出側板厚 (mm)

Δh : 圧下量 (mm)

R , R' : 扁平前、後ロール半径 (mm)

Q_p : 圧下力関数 (-)

Q_{p0} : 無張力時の圧下力関数 (-)

K_p : 同上張力補正係数 (-)

k_p : 同上美坂の張力影響係数⁶⁾ (-)

Q_G : トルク関数 (-)

Q_{G0} : 無張力時のトルク関数 (-)

K_G : 同上張力補正係数 (-)

k_G : 同上 Hill の関係式から導いた張力影響係数 (-)

f_{BF} : Bland & Ford理論による先進率⁸⁾ (-)

K_f : 同上補正係数 (-)

a_T , b_T , c_T , a_n , b_n , a_m , b_m , K_s , K_e : 基準平均変形抵抗計算定数 (-)

Z_G : 圧延トルク補正係数 (-)

Z_M : 平均変形抵抗補正係数 (-)

Z_T : 材料温度補正係数 (-)

T_b , T , T_2 : 入側、ロール直下、出側板温度 (°C)

T_K : 材料温度 (K)

T_A , T_C , T_r : 周囲、クーラント、ロール表面温度 (°C)

ΔT_{A1} , ΔT_{A2} : 入側、出側空冷温度降下 (°C)

ΔT_C : クーラント冷却温度降下 (°C)

ΔT_r : ロールギャップ内温度変化 (°C)

ΔT_k : 加工熱による温度上昇 (°C)

ΔT_f : 表面摩擦熱による温度上昇 (°C)

ΔT_{rd} : ロール伝導による温度降下 (°C)

Δt_{A1} , Δt_{A2} : 入側、出側空冷時間 (h)

Δt_C : クーラント冷却時間 (h)

Δt_r : ロールギャップ通過時間 (h)

v_c : クーラント流量密度 ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

α_T : 対流熱伝達率 ($\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)

α_N , α_F : 自然、強制対流熱伝達率
($\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)

α_C : クーラント熱伝達率 ($\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)

α_r : ロールと材料間熱伝達率 ($\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)

c_A : アルミ比熱 ($\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)

ρ_A : アルミ密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

ε_A : アルミふく射率 (-)

E_r : ロールヤング率 ($\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$)

ν_r : ロールボアソン比 (-)

σ : ステファンボルツマン定数

($= 4.88 \text{kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-4}$)

A : 仕事の熱当量 ($= 1 / 427 \text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

$\hat{\sigma}$: 標準偏差 (-)

$d\mu, D\mu$: 摩擦係数モデル誤差, 同左ロット平均値
(-)

z_K, Z_K : 平均変形抵抗モデル誤差, 同左ロット平均値 (-)

z_p : 圧延荷重誤差 (-)

上添字 A, C, S : 実測値, 計算値, セットアップ
計算値

上添字 NEW : 次コイル

上添字 OLD : 本コイル

参考文献

- 1) 尾崎太郎, 田宮進: R&D神戸製鋼技報, 26 (1976), 62.
- 2) 大久保正男, 上野順一郎, 藤本隆行, 木村紘: 本誌, 25 (1984), 257.
- 3) 木村紘: 軽金属, 35 (1985), 222.
- 4) Orowan, E: Proc. Instn. Mech. Engr., 150 (1943), 140.
- 5) 玉野敏隆, 柳本左門: 機論, 36 (1970), 126.
- 6) 美坂佳助, 永井博司, 平松忠彦: 第23回塑性加工連合講演会論文集, (1972), 375.
- 7) Hill, R: 塑性学 (邦訳: 鶴津, 山田, 工藤), (1965), 201, 培風館.
- 8) D. R. Bland, H. Ford: Proc. Instn. Mech. Engr., 168 (1954), 191.
- 9) 千田憲雄, 木村紘, 馬場義雄: 本誌, 19 (1978), 3.
- 10) 木村紘: 軽金属, 35 (1985), 381.
- 11) 吉田博, 磯辺邦夫, 広瀬勇次, 直井孝之, 浜田圭一, 伊藤庸: 塑性と加工, 23 (1982), 63.
- 12) T. Okamoto, H. Kimura, K. Nakagawa: 本誌, 24 (1983), 1.
- 13) 小田高士, 浜渦修一, 田中晃, 菊間敏夫, 田中正二: 昭和59年塑性加工春季講演会論文集, (1984), 29.
- 14) 鈴木正道, 渡辺捷充, 若林勝平: 塑性と加工, 14 (1973), 455.

論文

既設アルミニウム黄銅復水器管の再活性化*

永田公二** 須藤久治***
加藤雄平**** 恩田勝弘****

Evaluation of Cleaning Methods for
Existing Aluminium Brass Condenser Tubes

Koji Nagata, Kyuji Sudo, Yuhei Kato and Katsuhiro Onda

住友軽金属工業株式会社技術研究所

既設アルミニウム黄銅復水管の再活性化*

永田公二** 須藤久治***
加藤雄平**** 恩田勝弘****

Evaluation of Cleaning Methods for Existing Aluminium Brass Condenser Tubes

Koji Nagata, Kyuji Sudo, Yuhei Kato and Katsuhiro Onda

Heat transfer rate of aluminium brass condenser tubes using sea water as coolant reduces with increasing in operating period due to the depositions of some kinds of matters, such as corrosion products, iron oxide, manganese oxide, bio-organisms, mud etc, and not necessarily recovers by means of conventional soft nylon brush cleaning due to the increase in their hardness.

Laboratory cleaning test of existing aluminium brass tubes removed from three power stations of Chubu Electric Power Co. was made to evaluate various cleaning methods such as hard nylon brushing, passing of abrasive balls made by Taprogge, water jet cleaning, sand blasting and chemical cleaning, from view point of their removing force, recovery of heat transfer rate, protective properties of remaining deposits, working cost and practical application.

Following results were obtained.

- (1) For condenser tubes covered with easily removed inside deposit, granulate ball cleaning was evaluated to be optimum. Water jet cleaning was an alternative and hard nylon brush cleaning was also applicable under high frequency cleaning of 6 to 10 times.
- (2) For condenser tubes covered with hard deposit of corrosion product, water jet cleaning was ranked to be the best. Sand blasting could be practical if protective film treatment after removing the deposit was made.
- (3) Performance of refreshed tubes is desirable to put in the target zone of high polarization resistance over $10^4 \Omega \text{cm}^2$ /high cleanliness factor over 90 %.

Protective film treatment in operation after cleaning is recommended to be decided based on the relationship diagram of polarization resistance/cleanliness factor.

1. 緒 言

長期間使用したアルミニウム黄銅復水管（以下、細管と称す）内面には、固着性物質が堆積し、運転中のスポンジボール洗浄や定期検査時のナイロンブラシ洗浄では十分には除去できず、伝熱性能が所定値まで回復し

ない場合がある。発電所復水器の保守管理上の問題になっている。細管内面付着物は、通常、腐食生成物、鉄錆、マンガンの酸化物、スライム等の海生々物、土砂等多岐にわたるが、これは、冷却海水の水質、塩素処理や鉄イオン注入等の水処理条件、底泥のまき込み、海水通水の時期や期間等多くの因子に依存する。また、付着物は経年的に硬質化し、除去し難くなることが経験的に知られている。このように、発電プラント毎に細管内面付着物の性状が異なるため、その除去方法については、そのつど最適条件を検討し、伝熱性能の回復を計る必要がある。一方、細管内面の防食の点からみると、付着物除

* 火力原子力発電ニュース第260号（平成元年3月）、77.に掲載

** 技術研究所金属材料研究部、工学博士

*** 技術研究所金属材料研究部

**** 中部電力株式会社「電力技術研究所」

去に伴って防食機能の低下することが予想されるので、細管内面掃除後、防食皮膜の残存状態を分極抵抗法等を用いて検査し、防食皮膜の再生処理が必要であるか否かを判断しなければならない。しかしながら、従来の研究において、使用済細管の再生法を上記のような観点から検討したものはない。そこで本報では、伊勢湾の比較的奥まった所に位置する中部電力の三つの火力プラント復水器を対象に、細管の最適再生法を分極抵抗値と清浄度に基づく性能管理の考え方¹⁾にしたがって、実用性も加味して評価した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1に供試材の使用履歴を示す。A発電所供試材は21年間と長期間使用されたもの、一方C発電所供試材は4年間と短期間しか使用されていない。冷却海水に対する塩素処理は、現在では、いずれの発電所においても実施されていないが、運転時期の早いA、B両発電所においては、かつては実施されていた。硫酸第1鉄の注入は、定期検査後の立上り初期1か月間は0.03ppm(鉄イオンとして)連続で行われ、その後、0.01ppmの低濃度に切替えられる。スポンジボール洗浄は、C発電所においてのみ1~2回/週、1回30min程度の低頻度で行われている。供試材は、いずれも発電所で通常のブラシ洗浄後

抜管され、その内、任意に選んだ4本が試験に供された。

2.2 実験方法

供試材の入口部、中央部及び出口部の3か所より長さ約2mの試片を採取し、洗浄前の状態における付着物量、付着物成分、熱貫流率、分極抵抗値を測定した。測定方法については文献²⁾を参照されたい。この2m長さの試料を中心にして、両端に約7mの同一寸法の新管をダミー管として接続して約16mの直管を作り、これを洗浄試験の試料とした。

洗浄方法をTable 2に示す。ブラシ洗浄の内、軟質ブラシを用いるものは、現在、最も広く発電所にて採用されている方法である。硬質ブラシは、毛の太くて硬いナイロン線にて試作したものである。ボール洗浄には、タプロゲジャパン社製のカーボランダム球及びグラニュレート球を用いた。カーボランダム球は、スポンジ球の表面をカーボランダムで鉢巻状におおったものであり、一方、グラニュレート球はスポンジボール球表面をポリカーボネート粉末で一様に覆ったものであり、いずれもスポンジ球より擦過力にすぐれる。ジェット洗浄は、約300kgf/cm²の高圧水をノズル移動速度7m/min~10m/minにて、細管の一端から他端まで噴射させながら行った。サンドブラスト洗浄は、固定式ガンにてアルミナ粒子を0.6kg/min程度で工場エアーにて噴射させた。酸洗浄は、希塩酸溶液中に浸漬した。

Table 1 Operational record of sample tubes of aluminium brass condenser tubes removed from three power stations of the Chubu Electric Power Co. located at Ise Bay.

Power station	Operational period	Sea water treatment		Cleaning of tube inside	
		Fe ⁺⁺ injection ⁽¹⁾	Chlorination ⁽²⁾	Sponge ball	Nylon brush
A	21years, since 1966	Yes	None	None	Yes
B	7years, since 1980	Yes	None	None	Yes
C	4years, since 1983	Yes	None	Yes ⁽³⁾	Yes

(1) 0.03ppm continuously for one month after periodic inspection and then reduce to 0.01ppm.

(2) At plants A and B, chlorination had been made for several years.

(3) Sponge ball cleaning of 1 or 2 times per week/30min per time was made.

Table 2 Conditions of tube cleaning.

Method	Conditions
Nylon brush cleaning	Max. ten times passing of soft nylon brush / hard nylon brush using pressurized water of 5kgf/cm ² .
Taprogge ball cleaning	Cleaning by sponge ball of 26mm dia coated with cardorandum in a belt (C ball) / sponge ball of 25mm dia coated with powder of poly-carbonate, so-called granulate ball (G ball).
Water jet cleaning	High pressurized water cleaning of 300kgf/cm ² using rotatiny nozzle with tiny jet which moves back and forth over entire tube length.
Sand blasting	Blasting of alumina powder of ave. 150μm dia. with compressed air using spray jet nozzle fixed at tube end.
Chemical cleaning	Dipping in dilute HCl solution added special inhibitor.

3. 実験結果

3.1 供試材の状態

Fig. 1 に付着物の断面を模式図で示した。本図には、付着物の色調、構成元素と量、厚み及び付着量を併記した。Fig. 2 に成分分析結果の一例として、B発電所の付着物のEDX像を示す。各供試材とも100 μm程度の厚膜で、腐食生成物層の上に土砂や鉄錆が付着した多重の層より成る。上層の付着物層は60~70 μmで、Si, Al, Fe, Mnを含んでおり、その外観も考え合わせると、土砂、スライム、鉄錆の混合層とみなされる。B発電所供試材には、褐色のマンガン酸化物も含まれている。一方、下層の付着物層は30~50 μmであって、供試材毎にかなり様相が異なる。A発電所供試材は、緑青色のCu, Clより成る腐食生成物が一様に生成している。B発電所供試材は、緑青色の腐食生成物に加え、上層に含まれていた褐色のマンガン酸化物が混在し、さらに、最下層に10 μm以下の薄い白色のAl, Znより成る腐食生成物、すなわち、ハイドロタルサイトが一様に生成している。C発電所供試材は、下層付着物が30 μm程度とやや薄く、かつ、褐色と緑青色の腐食生成物が混在している。以上の付着物の形成状況より、AおよびC発電所冷却海水は硫化物により汚染した時期のあること、B発電所冷却海水は塩素処理実施の時期はかなり腐食性の大きかったことが窺える。

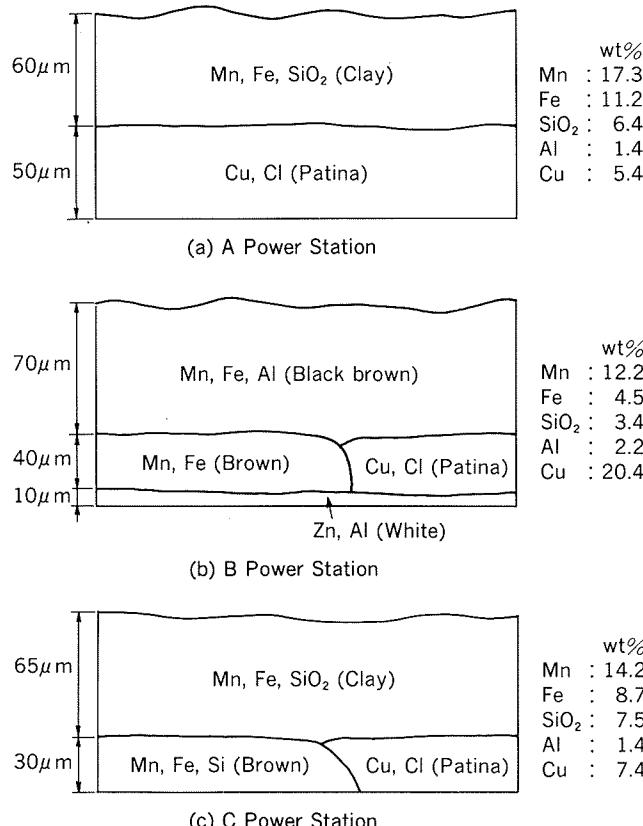


Fig. 1 Schematic of cross sections of inside deposit of aluminium brass tubes showing thickness, color, chemical analyses and elements of deposits.

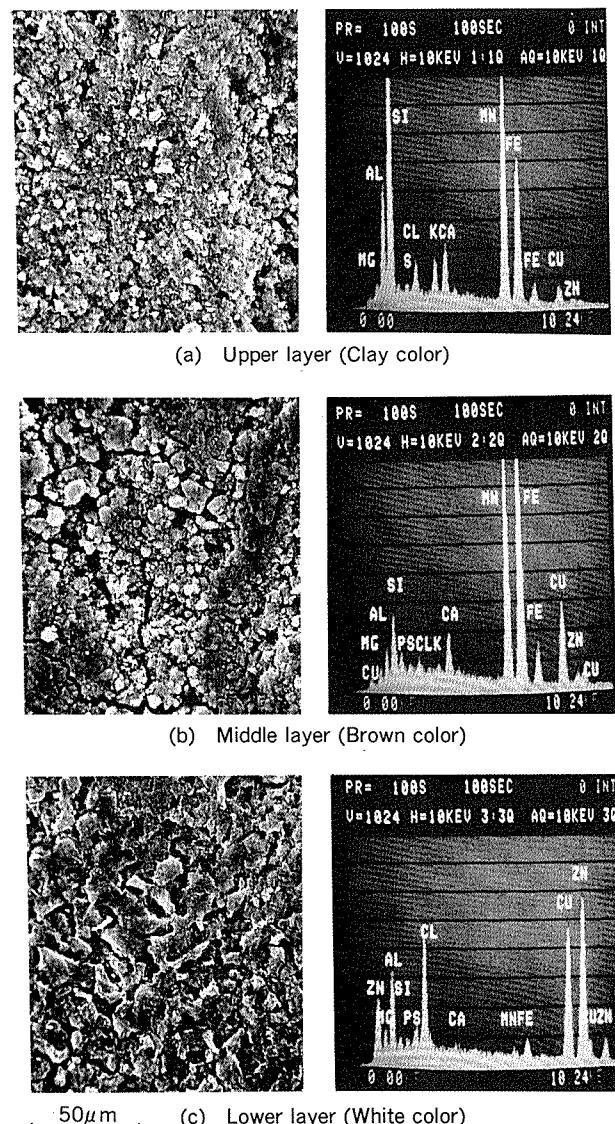


Fig. 2 EDS analysis and morphology inside deposits of aluminium brass tube of B power station.

Table 3 に管長手方向における付着量、伝熱性能、分極抵抗値を示す。いずれの供試材とも付着物が多量で、熱貫流率の低下率が大きく、特に、C発電所供試材は、使用期間が短いにもかかわらず伝熱性能の低下が著しい。分極抵抗値は、B発電所供試材が大きく、A, C発電所供試材では小さい。このような供試材間の差異はB発電所供試材の下層に生成されているハイドロタルサイトの防食機能に負うものと考えられる³⁾。Fig. 3 に供試材の清浄度^{*1}と分極抵抗値の関係を示す。最適性能管理範囲¹⁾すなわち、分極抵抗値 3 万 $\Omega \text{ cm}^2$ 以上、清浄度 85% 以上、また、洗浄による再生後の範囲（後述、3.3）、すなわち、分極抵抗値 1 万 $\Omega \text{ cm}^2$ 以上、清浄度 95% 以上、からみて清浄度の点で大幅に外れた供試材であることが

*1 清浄度の定義：新管の熱貫流率 (K_0)、使用管の熱貫流率 (K_1)

$$\left\{ 1 - \left(\frac{K_0 - K_1}{K_0} \right) \right\} \times 100 (\%)$$

Table 3 An example of performance of sample tubes as received.

Samples		Deposits (mg/cm ²)	Overall heat transfer rate (kcal/m ² h°C)	Drop compared with new tube ⁽¹⁾ (%)	Fouling factor (m ² h°C/kcal)	Electrochemical properties	
Power station	Positions of sample					Natural potential (mV, SCE)	Polarization resistance (Ω cm ²)
A	Inlet	13.5	—	—	—	—	—
	Middle	11.1	2475	20.4	8.2×10^{-5}	-265	2.8×10^4
	Outlet	11.9	2587	16.8	6.5×10^{-5}	-260	2.1×10^4
B	Inlet	13.2	2364	24.0	10.1×10^{-5}	-260	11.5×10^4
	Middle	14.6	2310	25.7	11.1×10^{-5}	-235	12.8×10^4
	Outlet	15.5	2307	25.8	11.2×10^{-5}	-240	13.2×10^4
C	Inlet	11.9	2408	21.4	8.9×10^{-5}	-260	10.5×10^4
	Middle	13.6	2254	26.4	11.7×10^{-5}	-260	4.8×10^4
	Outlet	15.3	2162	29.4	13.6×10^{-5}	-235	3.6×10^4

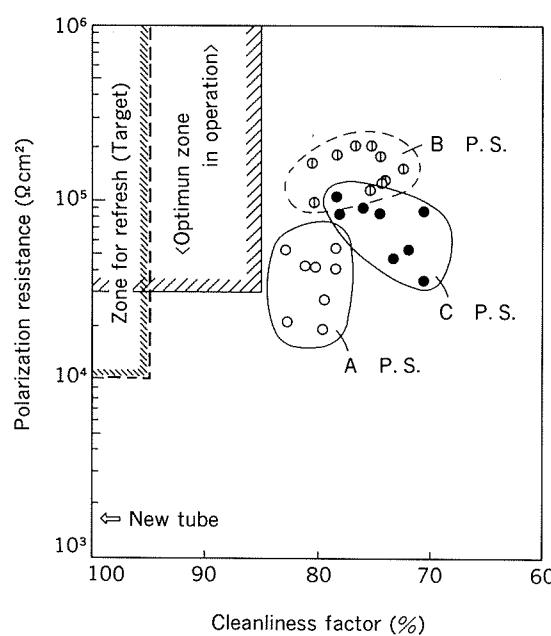
(1) : 3110 kcal/m²h°C for new tube of the same size.

Fig. 3 Relationship between polarization resistance value and cleanliness factor of sample tubes as received.

わかる。

3.2 付着物除去試験

3.2.1 付着物除去率

(1) ナイロンブラシ洗浄

Fig. 4 にブラシ洗浄回数と付着物除去率の関係を示す。A発電所供試材ではブラシの軟・硬によらず3回の洗浄により、付着物除去率は40数%で飽和値に達している。これは、供試材の上層に付着した泥土を主体とする付着物は比較的容易に除去できるが、下層に付着した腐食生成物主体の付着物は除去できないことに対応している。一方、B, C発電所供試材の付着物は洗浄回数とともに

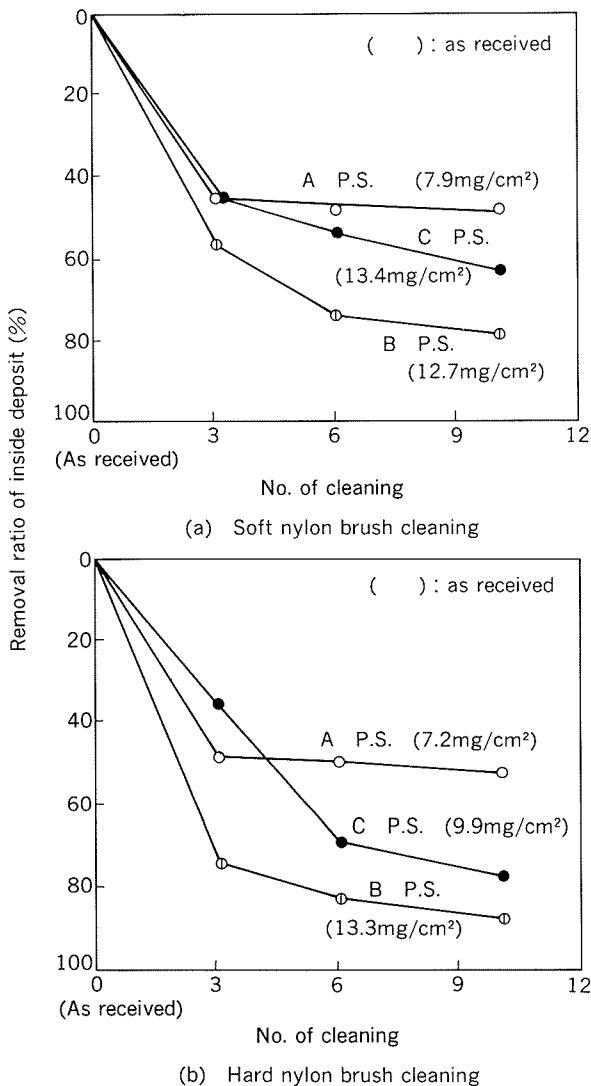
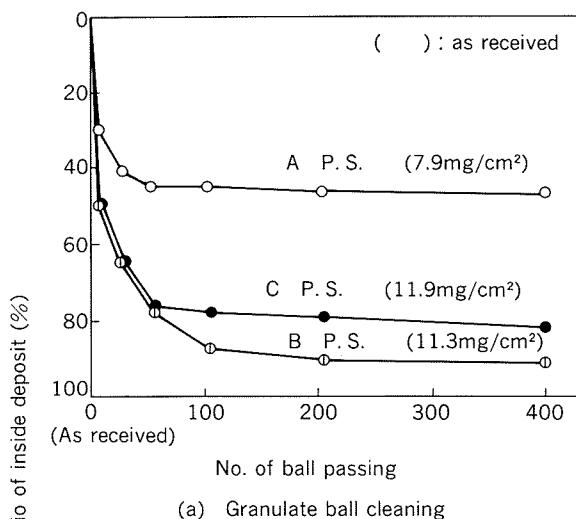


Fig. 4 Changes of removal ratio of inside deposits with number of nylon brush cleaning.

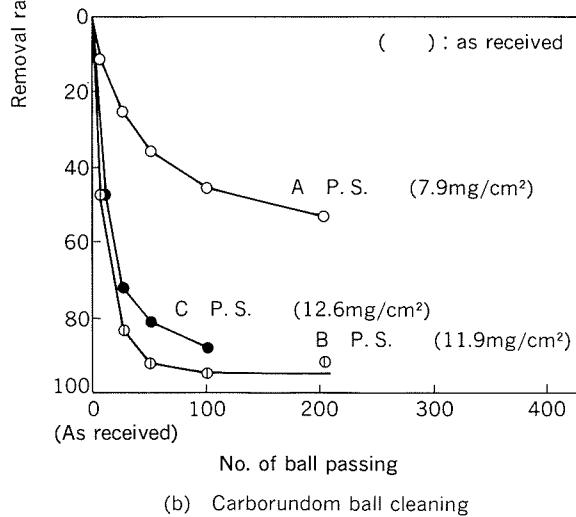
減少傾向を示し、かつ、ブラシの軟・硬の差がみられる。10回の洗浄によりB発電所供試材付着物は軟質ブラシで80%, 硬質ブラシで90%まで除去可能であった。C発電所供試材では、各々60%, 80%であった。

(2) ボール洗浄

Fig.5にグラニュレート球(以下、Gボールと称す)及びカーボランダム球(以下、Cボールと称す)洗浄における洗浄回数と付着物除去率との関係を示す。Gボール洗浄の場合、A発電所供試材では洗浄回数25で付着物除去率はほぼ飽和値に達し、回数を400に増加させても除去率はほとんど増大せず40数%にすぎない。また、400回洗浄後の供試管内面は緑青色の下層付着物におおわれており、上層の付着物のみが除去されたことを示している。B, C発電所供試材における付着物除去率は洗浄回数100でほぼ飽和値に達し、その値は各々80%, 90%であって、硬質ナイロンブラシ10回洗浄時の値とほぼ同一であった。Cボール洗浄の場合、洗浄回数100における付着物除去率は、A発電所供試材で46%, B発電所供試材で95%, C発電所供試材で89%であって、これらの数字をGボール400回洗浄の場合と比べると同等(A発電



(a) Granulate ball cleaning



(b) Carborundum ball cleaning

Fig. 5 Changes of removal ratio of inside deposits with number of ball passing.

所)あるいは10%程度大きい(B, C発電所)。しかし、Cボール洗浄後の供試材内面は、すじ状に金属面の露出した個所があり、この部分がその後の使用時に腐食する懸念がある。

(3) ジェット洗浄

Fig.6にジェット洗浄における洗浄回数と付着物除去率との関係を示す。洗浄回数1(往・復の洗浄にて1回とする)にてほぼ飽和値に達している。硬質付着物よりもA発電所供試材でも洗浄回数2で飽和値に近く、その値は66%とこれまで述べたいずれの洗浄方法より大きな付着物除去率を示している。洗浄後の供試材内面はA発電所供試材の場合、緑青色スケールが斑点状に残存し、金属面が散見される。B, C発電所供試材の場合には、ほぼ全面に金属面が露出しているように見える。

(4) サンドblast洗浄

Fig.7に、サンドblast洗浄におけるサンド噴射量

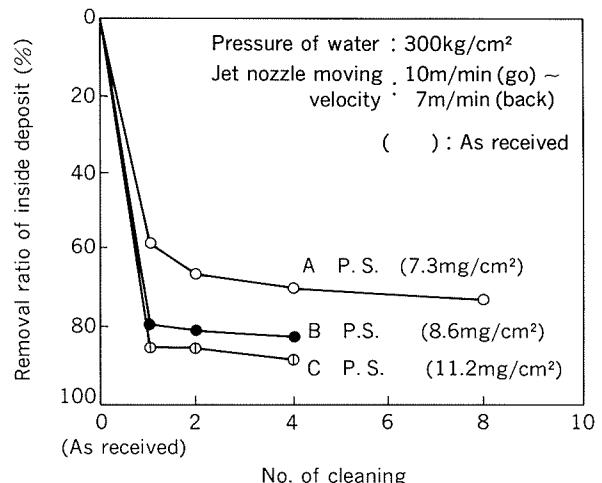


Fig. 6 Changes of removal ratio of inside deposits with number of water jet cleaning.

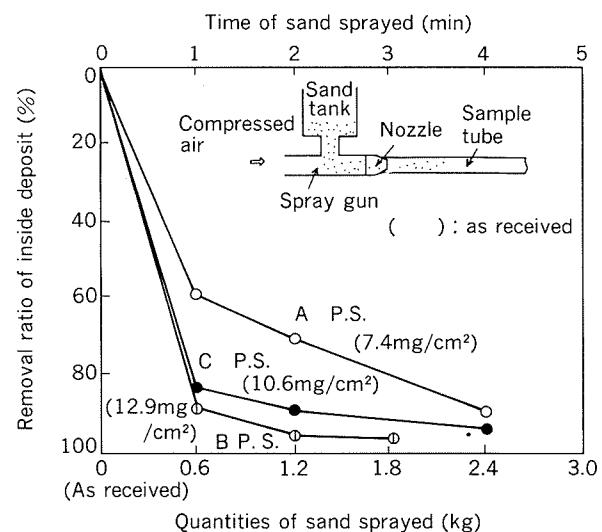


Fig. 7 Changes of removal ratio of inside deposits with quantities of sand sprayed.

と付着物除去率との関係を示した。ジェット洗浄より、さらに除去能力が大きく、A発電所供試材の場合でもサンド噴射量が2.4kg（噴射時間4min間）と多くなると、付着物除去率は89%に達している。B、C発電所供試材では付着物除去率95%以上になった。

(5) 酸洗浄

酸洗浄では、浸漬時間5minで除去率85%以上、10minで98%以上となり、供試材間の差はなかった。

3.2.2 分極抵抗値

洗浄に伴う分極抵抗値変化の一例を、Figs. 8～10に示す。Fig. 8に示した硬質ブラシ洗浄材の場合、洗浄回数に伴う分極抵抗値の低下はさほど大きくななく、10回洗浄後においても3万Ωcm²以上の値を維持している。付着物除去率は3.2.1に示したように50～90%であって、大半の付着物は除去されていた。したがって、硬質ブラシ洗浄材は、復水器管としての性能上好ましい状態にあると言える。Fig. 9にCボール洗浄に伴う分極抵抗値を示す。この場合には、洗浄回数の増加に伴い分極抵抗値の低下も大きく、洗浄回数100以上ではいずれの供試材とも1万Ωcm²以下となり、特に付着物除去率が90%以上であったB、C発電所供試材では新管に近い分極抵抗値まで低下した。一方、Gボール洗浄における分極抵抗値はFig. 10に示すように、洗浄回数とともにゆるやかに変化する程度であって、400回の洗浄後においても約2万Ωcm²の値を示している。B、C発電所供試材は、この洗浄条件下で付着物除去率80%以上であることから、Gボール洗浄は付着物が比較的軟質である場合には実用

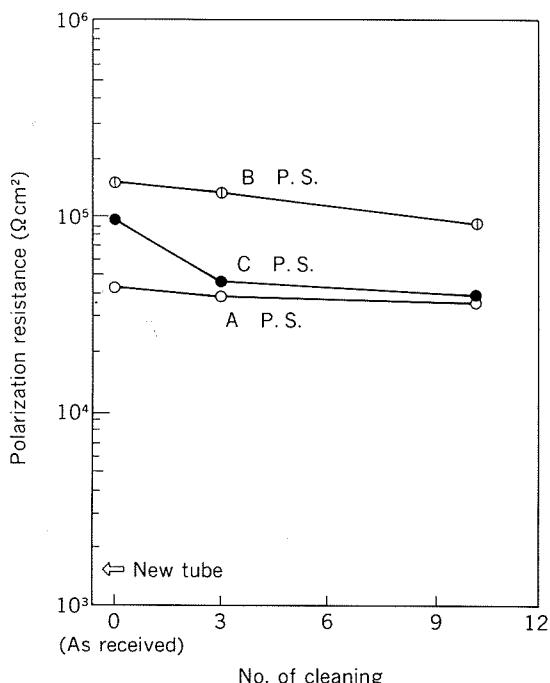


Fig. 8 Changes of polarization resistance with number of hard nylon brushing

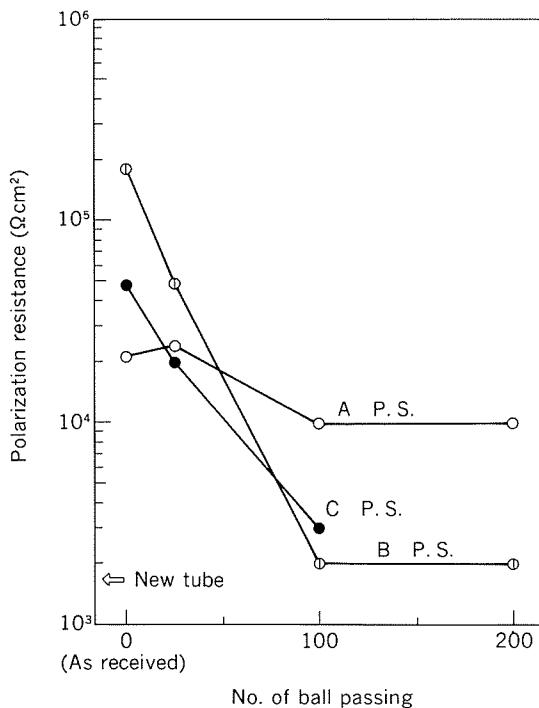


Fig. 9 Changes of polarization resistance with number of carborundum ball cleaning.

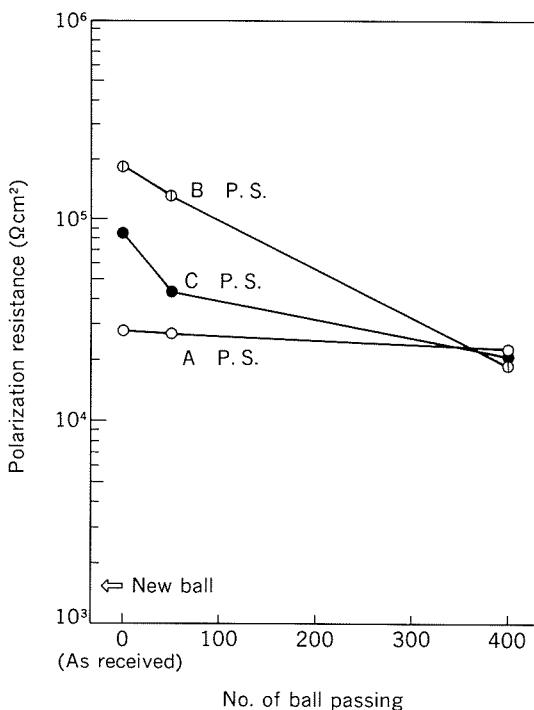


Fig. 10 Changes of polarization resistance with number of granulate ball cleaning.

性の高い洗浄法と考えられる。

3.3 各洗浄法の性能比較

洗浄試験結果と実用性（工期、工費）を加味し、各洗浄方法における洗浄条件を次のように固定し、洗浄後の性能を比較した。なお、酸洗浄は復水器のような大型熱交換器では実績はなく、実用性に乏しいが、参考のため

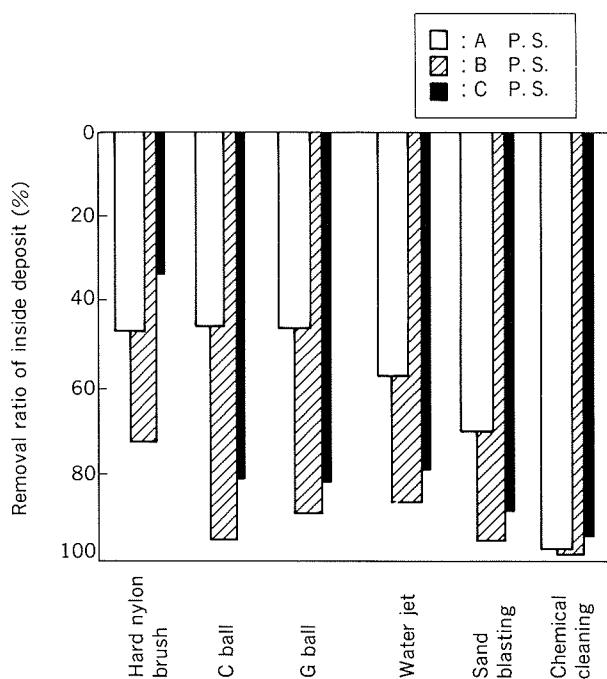


Fig. 11 Comparison of the effect of various cleaning methods on the removal ratio of inside deposits.

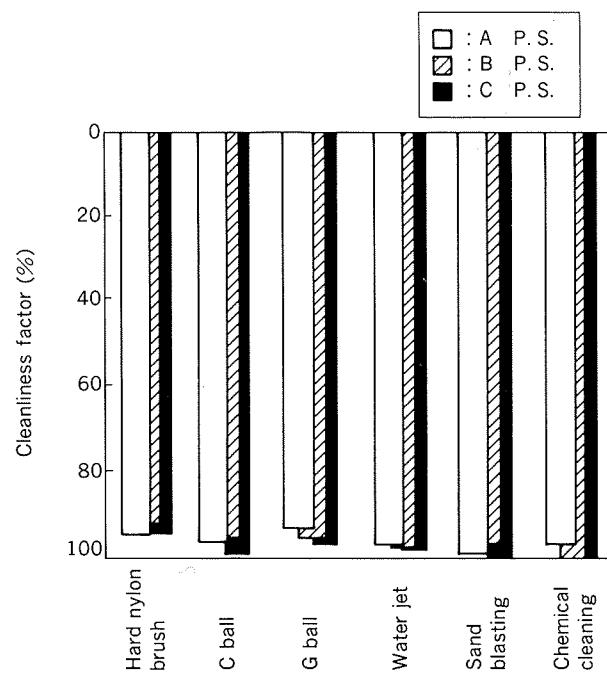


Fig. 12 Comparison of the effect of various cleaning methods on the recovery of cleanliness factor.

に性能比較に供した。

- ・硬質ナイロンブラシ洗浄：3回通し
- ・Cボール洗浄：100回
- ・Gボール洗浄：400回
- ・ジェット洗浄：1回往復

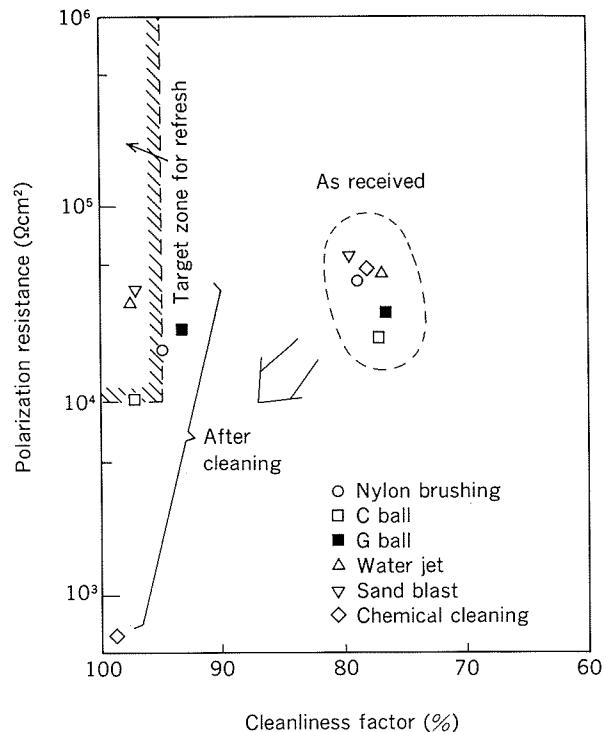


Fig. 13 Changes of the performance of sample tubes of A power station after cleaning of various methods.

- ・サンドブラスト洗浄：1.2kg噴射（2min間相当）
- ・酸洗浄：10min間浸漬

Figs.11,12に各洗浄時における付着物除去率と清浄度を示す。付着物除去率がさほど大きくなないA発電所供試材の場合でも清浄度は90%以上まで回復している。洗浄後に残存している付着物は、硬質の腐食生成物であってその重量は $4\sim6\text{ mg/cm}^2$ であり、厚みは $30\sim50\mu\text{m}$ である。清浄度の値より、硬質付着物の熱伝導度は塗料のそれに近いものと推定される。

上記の洗浄後の性能を洗浄前と比較して発電所供試材別にFigs.13～15に示した。ここでは、活性化処理後の望ましい性能値として次の値を設け、これを本図の左隅に斜線で囲んだ。

- ・分極抵抗値：1万 Ωcm^2 以上
- ・清浄度：95%以上

この範囲に収まり、かつ外観上付着物が比較的均一に残存（あるいは除去）できるものとして、A発電所供試材の場合はサンドブラスト、ジェット洗浄が、B、C発電所供試材の場合はGボール洗浄、ジェット洗浄があげられる。

4. 考察

各洗浄法を3.3に記した洗浄条件下における工期、工費、実績、付着物除去力並びに洗浄後の防食皮膜処理の必要性の各項目について比較し、対象細管の付着物が硬

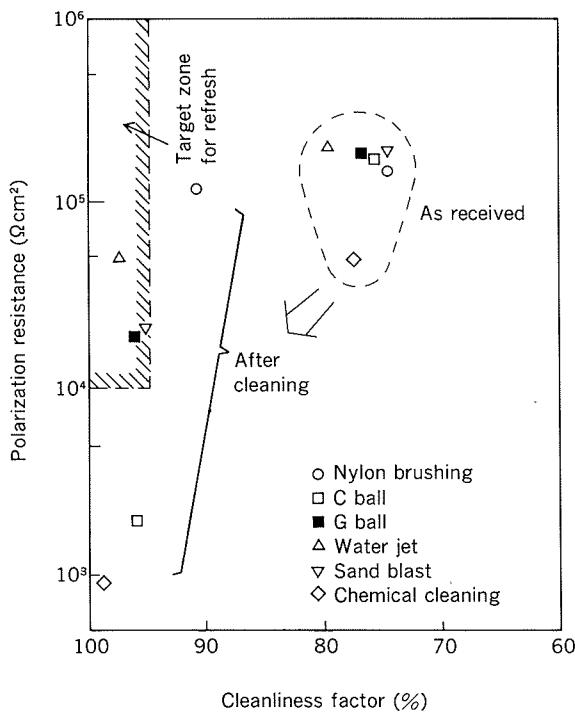


Fig. 14 Changes of the performance of sample tubes of B power station after cleaning of various methods.

質である場合と軟質である場合について適用の可否を判定した。なお、 “洗浄後の防食皮膜処理” については、洗浄後の外観（金属面露出の有無）、及び分極抵抗値に

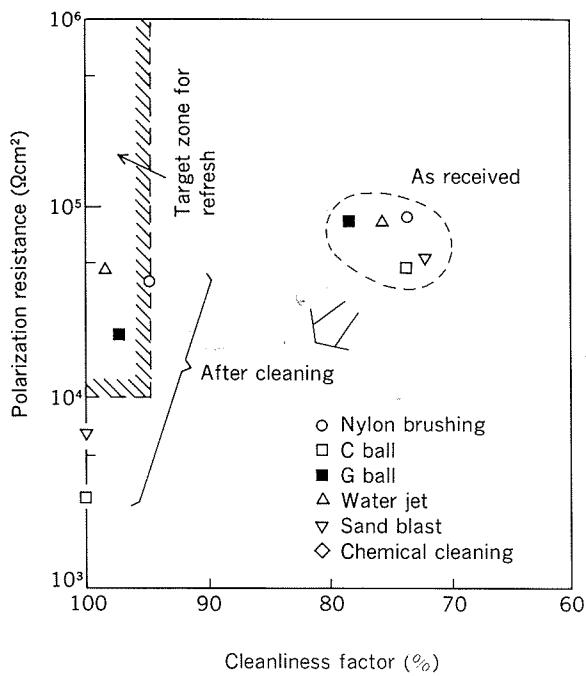


Fig. 15 Changes of the performance of sample tubes of C power station after cleaning of various methods.

に基づき評価した。結果をTable 4に示す。ブラシ洗浄（硬質ナイロンブラシ）は付着物除去能力で最も劣るがその分洗浄後の防食皮膜処理が不用になる点で有利にな

Table 4 Evaluation of various cleaning methods in case of existing condenser having 15,000 pcs aluminium brass tubes of 1 inch OD × 13,000 mm long.

Item	Nylon brush cleaning	Carborundum ball cleaning	Granulate ball cleaning	Water jet (nozzle moving)	Sand blast (fixed nozzle)
	3 times	100 passing	400 passing	1 back & forth	1.2kg shooting
Estimation of actual working	Cost ⁽¹⁾ (yen/tube)	200	100	200	1,000
	Working period (day)	6	0 (in operation)	0 (in operation)	10
	Practical application (ranking) ⁽²⁾	1	3	4	2
Performance effect (ranking) ⁽²⁾	Removal of inside deposit	5	4	3	2
	Recovery of heat transfer rate	5	2	4	3
	Protective film treatment	1	4	2	3
Evaluation ⁽²⁾	For soft deposit	3	4	1	2
	For hard deposit	5	3	4	1

(1) Including labor fee, material cost and equipment cost for removal of inside deposit

(2) Ranking : 1 (advantage) ~ 5 (disadvantage)

り、結局、付着物が比較的軟質で除去しやすい細管に対しては適用性の大きい方法と考えられた。ボール洗浄はCボールである、Gボールである、運転中に適用できることから定期定検工期を短縮できるという他の方法はない利点を有す。Cボールの場合は、しばしば指摘したように、付着物が筋状に除去し金属面が筋状に露出するため防食皮膜の再生が必要となり、この点で著しく不利である。その適用は付着物が硬質である場合に限られる。Gボールは、付着物除去力が弱いので、付着物が軟質の場合に限って適用可となるが、その場合、ブラシ洗浄より総合評価で優っており最も適用性の高い方法と考えられる。ジェット洗浄は、軟・硬質いずれの付着物に対しても安定した性能を示し、かつ、実機適用例も報告されており、問題はない。工事費の低減、工期の短縮が今後の課題である。サンドブラスト洗浄は付着物除去能力で最も優れているが、その分、洗浄後の防食皮膜処理が必須となる。さらに、工事費、工期の点でも他の方法に比べ不利であるので、その適用は付着物が硬質の場合に限られる。

以上の比較において、ボール洗浄は実績が少いものの自動化、省力の点でも有効な方法であって、今後普及することが期待される。本法における課題として、管束に対するボール通過の不均一さにより未洗浄管の残ること、洗浄回数の増加に伴うボール表面の研摩粒子の脱落や形状変化により研摩力が低下（洗浄中におけるボール取替のタイミング）することがあげられる。前者については、ブラシ、ジェット洗浄との併用が考えられる。後者に関しては、以下の方法で洗浄に伴う研摩力の低下を調査した。すなわち、供試ボールとして新しいG、Cボール及び洗浄回数最高80の使用済Gボール、洗浄回数30の使用済Cボールを用い、管内面に対する擦過力の測定法は加藤ら⁴⁾の方法によった。結果をFig.16に示す。末用品の場合の擦過力は、Gボールで1900gf、Cボールで1100gfである。この差は、Gボールが全面に研摩粒子が塗布されているのに対し、Cボールでは鉢巻状に塗布され残りの部分はソフトなスポンジであることによるもの、すなわち、研摩粒子の塗布面積の違いによるものと考える。使用に伴う擦過力の低下は、いずれのボールともかなり大きく、図における実験線を延長して推定すると洗浄回数100程度で擦過力が新品の半分近くまで低下するものとみなされる。ボール取替時期、すなわち、洗浄限界回数については今後更に検討を要する。

5. まとめ

既設発電所復水器に長期間使用されたアルミニウム黄銅管の再活性化のための付着物除去方法を検討し次の結果を得た。

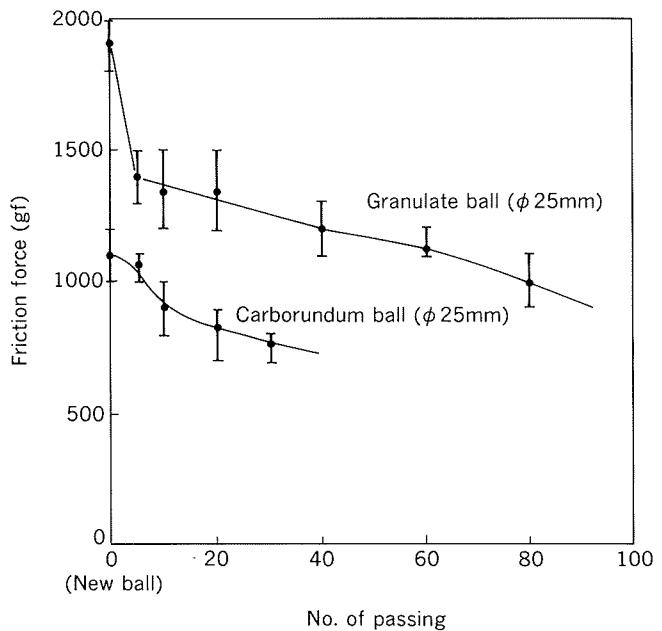


Fig. 16 Reduction of friction force of balls after passing condenser tube (OD 1", 1.24 mm thick).

- (1) 最適の除去方法は、付着物の状態を十分調査の上伝熱性能の回復、付着物の低減は無論のこと洗浄後の防食皮膜の再生の要否も考慮に入れて決める必要がある。
- (2) 付着物が軟質で比較的除去しやすい場合（本実験におけるB、C発電所供試材がこれに相当する）、グラニュレート球洗浄が最適の方法である。ジェット洗浄も適用性ありと考えられた。硬質ナイロンブラシ洗浄では洗浄回数を6～10回と多くすれば、実用性は大きくなる。
- (3) 付着物が硬質で除去し難い場合（本実験におけるA発電所供試材がこれに相当する）、ジェット洗浄が最適である。サンドブラスト洗浄は、洗浄後の防食皮膜の再生処理が必要となる。他の方法は実用性が無い。
- (4) なお、防食皮膜の再生の要否については、分極抵抗値-清浄度の関係図と残存皮膜の均一性に基づき決めることが望ましい。また、再活性後の復水器の運用は、上記の特性値をモニターしながら、スポンジボール洗浄や硫酸第一鉄注入を最適条件下で行うのが望ましい。

文 献

- 1) T. Atsumi, k. Nagata, S. Sato, H. Kominami and K. Yasui : 本誌30 (1989), 83.
- 2) 例えば、川口要、恩田勝弘、佐藤史郎、永田公二、下野三樹雄：火力原子力発電、30 (1979), 713.
- 3) 日本銅センター腐食研究専門委員会：ハイドロタルサイトの解析に関する研究、昭和63年6月。
- 4) 加藤雄平、恩田勝弘、中村裕文、小池高雄、佐藤史郎、野世溪精：火力原子力発電、40 (1989), 197.

論 文

陽極酸化皮膜中アニオンの塗膜接着耐久性に及ぼす影響*

宇佐見 勉** 今井 正也**
長谷川 義文**

Effects of anions in anodic oxide films on
adhesion durability of epoxy-phenolic coatings

Tsutomu Usami, Masaya Imai and Yosifumi Hasegawa

住友軽金属工業株式会社技術研究所

陽極酸化皮膜中アニオンの塗膜接着耐久性に及ぼす影響*

宇佐見 勉** 今井正也**
長谷川 義文**

Effects of anions in anodic oxide films on adhesion durability of epoxy-phenolic coatings

Tsutomu Usami, Masaya Imai and Yosifumi Hasegawa

Using aluminium alloy specimens prepared by the anodic oxidation in solutions of (1) 15wt% H_4PO_4 , (2) 15wt% H_2SO_4 , (3) 10wt% $H_3PO_4 + 5\text{ wt\% }H_2SO_4$ at the direct current density of 10 A/dm² and the temperature of 70°C, the effects of anions in anodic oxide films on adhesion durability of epoxy-phenolic coatings have been investigated.

Phosphoric acid anodic oxide film provides good adhesion durability regardless of anodization time and the amount of phosphate ion per unit area. On the other hand, the poor adhesion durability has shown on sulfuric acid anodic oxide film with various amount of sulphate ion. As to phosphoric/sulfuric acid anodizing, both anions are incorporated in the film, and the adhesion durability increases depending on the increase of anodization time. Because the migration rate of phosphate ion is lower than that of sulphate ion, it is considered the oxide film surface becomes rich to aluminium phosphate which retards hydration rate and improves durability.

1. 緒 言

わが国では、陽極酸化処理は、防食や美観などを目的とした塗料との複合皮膜の下地処理として広く工業的に適用されている。しかしながら、JIS H 8602 (1981) [アルミニウム及びアルミニウム合金の陽極酸化塗装複合皮膜]において、陽極酸化皮膜はその膜厚が規定されているにすぎない。他方、航空機産業における構造用接着剤の開発とともに、陽極酸化処理は接着剤・プライマーとの接着耐久性の改善を目的として行われるようになった。

高温高湿下における接着耐久性改善を目的とする下地処理には、従来より、硫酸・重クロム酸ナトリウムエッティング (FPLエッティング) やクロム酸陽極酸化が行われている。しかし、米国では、ボーイング社が1970年代に開発したりん酸陽極酸化が一般化しつつある¹⁾。接着耐久性をさらに改善する方法として、Hardwick ら^{2,3)}は、FPLエッティング、あるいは、りん酸陽極酸化した表面に

NTMP (ニトリロトリスメチレンリン酸) を吸着させる方法を提案している。また、Arrowsmith ら⁴⁾は、硫酸中で硬質陽極酸化皮膜を生成した後、りん酸中に浸漬する方法を提案している。りん酸浸漬には、接着に適するように硬質陽極酸化皮膜表面の形態や化学的性質を変える効果が認められている。

以上のことからも、アルミニウム酸化皮膜中に存在するりん酸イオンは、接着耐久性と密接な関係があると考えられる。そこで本報では、りん酸、硫酸及びりん酸・硫酸の混酸中で生成する酸化皮膜について、酸化皮膜中に取り込まれたアニオンが接着耐久性に及ぼす影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 素材

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

2.2 前処理

素材はアルカリ性脱脂剤リドリン # 322-N 8 (日本

* 軽金属学会第76回春季大会 (平成元年5月、於・大阪市) にて一部発表

** 技術研究所化学研究部

ペイント(株)製) 3 wt%水溶液を用い、70°Cで30s間浸漬した後、流水で洗浄し、室温で乾燥した。

2.3 陽極酸化処理

前処理後、15wt%りん酸溶液、15wt%硫酸溶液及び10wt%りん酸と5wt%硫酸の混酸中で陽極酸化した。処理は、それぞれ直流電解法により、浴温度70°C、電流密度10A/dm²で5, 10及び15sの条件でそれぞれ陽極酸化した後、流水で洗浄し、室温で乾燥した。なお、酸化皮膜のポア中に詰った電解液は、この流水を用いた洗浄により、短時間で流水と置換すると考えた⁶⁾。

2.4 エポキシフェノール塗料の塗装

2.3の各陽極酸化処理を施した後、エポキシフェノール塗料(東洋インキ製造(株))をバーコータを使用して塗布し、260°Cで1min間焼付けを行った。

乾燥後の塗膜重量は、およそ45mg/dm²であった。

2.5 接着とはく離試験

5mm幅に切断した塗装板の塗膜側を対面させ、ポリアミド系ホットメルトフィルム(ダイセル化学工業(株)、ダイアミドフィルム7000、厚さ40μm)を狭んで、温度200°C、3kgf/cm²の圧力下で1min保持し、その後急冷した。以上的方法により作製した試験片は、90°Cのイオン交換水中に1~7日浸漬した後、室温まで冷却し、濡れたままはく離試験に供した。

はく離試験は、室温において引張速度200mm/minで180°はく離し、その時の引裂き荷重を測定した。

2.6 亜鉛イオン吸着量の定量

陽極酸化皮膜に吸着される亜鉛イオンの定量により、相対的な表面積の大きさを比較した。実験方法については、既報⁶⁾の方法に従った。亜鉛イオンは酸化物表面にキレート化合物を形成し、単分子層で吸着するため、本法は酸化物の表面積を比較するのに有効である⁷⁾。

2.7 陽極酸化皮膜中の硫酸イオン及びりん酸イオンの定量

(1) 硫酸イオンの定量

100cm²の陽極酸化処理板を7N硝酸溶液に70°Cで10min間浸漬して酸化皮膜を溶解し、溶出した硫酸イオンを比濁法(JIS K 0101)により定量した。

(2) りん酸イオンの定量

50cm²の陽極酸化処理板を4N硫酸溶液に50°Cで100min間浸漬して酸化皮膜を溶解し、溶出したりん酸イオンをモリブデン青法(JIS K 0101)により定量した。

2.8 電子顕微鏡観察

陽極酸化皮膜の表面形態観察は日立製作所製走査型電子顕微鏡S-800を用いて行い、加速電圧は25kVとした。

陽極酸化皮膜のはく離は塩化第二水銀法により行い、皮膜の縦断面超薄切片の作成には、超ミクロトーム(LBK 2088 Ultratome V)を用いた。切削はガラスナイフ、ダイヤモンドナイフの順に用いて行った。

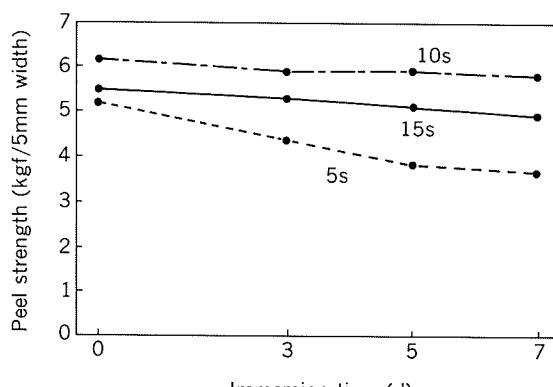
はく離した皮膜及び超薄切片の観察は、日本電子JEM-50A透過型電子顕微鏡を用いて行い、加速電圧は200kV

とした。

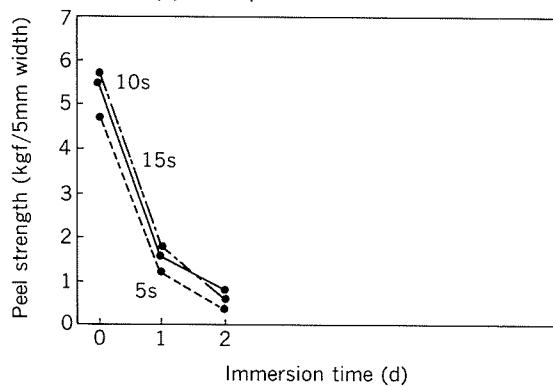
3. 実験結果

3.1 塗膜の密着性

3種類の電解液中で陽極酸化処理後、作製した試験片の180°はく離強さを測定した結果をFig. 1に示した。初期はく離強さは、電解液や陽極酸化時間によりあまり差がないが、6.0kgf/5mm幅以上のはく離強さを示す試験片については、塗膜/酸化皮膜界面近傍の塗膜内ではく離するため、酸化皮膜と塗料の間の接着力を表していない。りん酸及び硫酸陽極酸化処理の初期はく離強さは、いずれも陽極酸化時間10sの場合最も大きいのに対し、混酸陽極酸化処理の初期はく離強さは、陽極酸化時間と



(a) Phosphoric acid anodization



(b) Sulfuric acid anodization

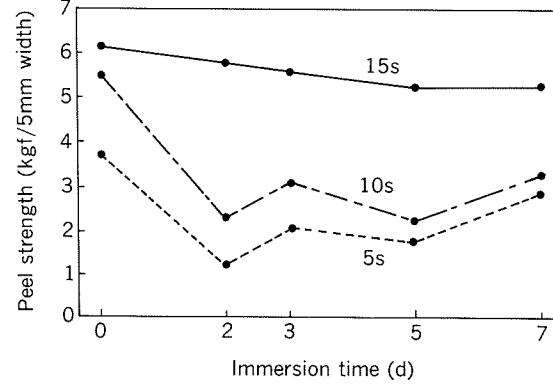


Fig. 1 Effects of anodizing conditions on bond strength.

とともに増大した。浸漬後のはく離強さの低下は、陽極酸化時間に関係なくりん酸陽極酸化処理では小さく、硫酸陽極酸化処理では浸せき2日後には1kgf/5mm幅以下に低下した。他方、混酸陽極酸化処理の場合、陽極酸化時間とともに浸漬後のはく離強さの低下は小さくなり、浸漬後のはく離場所は塗膜／酸化皮膜界面近傍から塗膜内に移行した。

3.2 亜鉛イオン吸着量

各陽極酸化処理について求めた見掛け表面積に対する亜鉛吸着量をFig. 2に示した。硫酸陽極酸化処理では陽極酸化時間とともに亜鉛吸着量が他に比べ著しく増加しており、酸化皮膜厚さの増大による表面積の増大を反映していると考えられる。一方、りん酸及び混酸陽極酸化処理では、酸化皮膜の溶解が硫酸中よりも激しいため酸化皮膜は厚くならず、亜鉛吸着量の増加率は低かった。

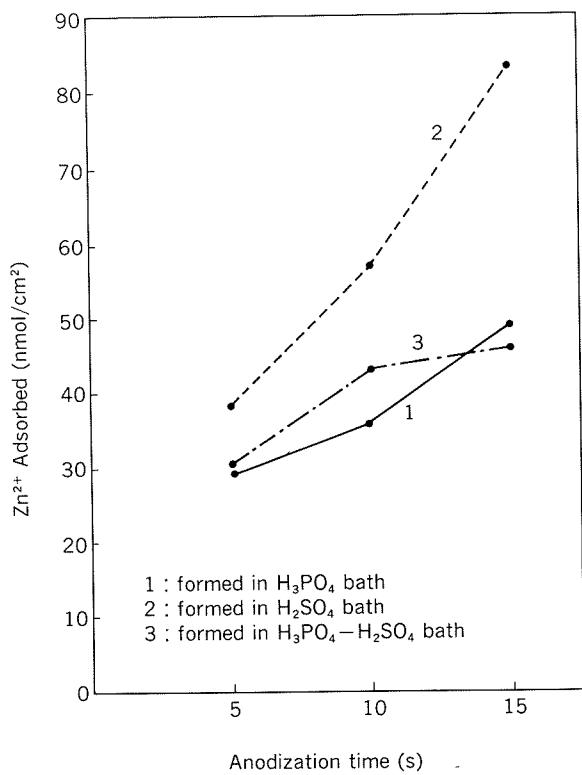


Fig. 2 Zinc ion adsorption on apparent unit surface area of anodized aluminium alloy.

3.3 硫酸イオン及びりん酸イオンの定量

各陽極酸化処理について求めた見掛け表面積に対する硫酸イオン及びりん酸イオン量をFig. 3に、亜鉛吸着量当たりの硫酸イオン及びりん酸イオン量をTable 1にそれぞれ示した。硫酸陽極酸化皮膜から溶出した硫酸イオン量は、陽極酸化時間とともに増大し、りん酸陽極酸化皮膜から溶出したりん酸イオン量に比べ著しく大きい。しかし、3.4で示すように硫酸陽極酸化皮膜(15s)厚さは、りん酸陽極酸化皮膜(15s)の厚さに比べ約3倍あり、単

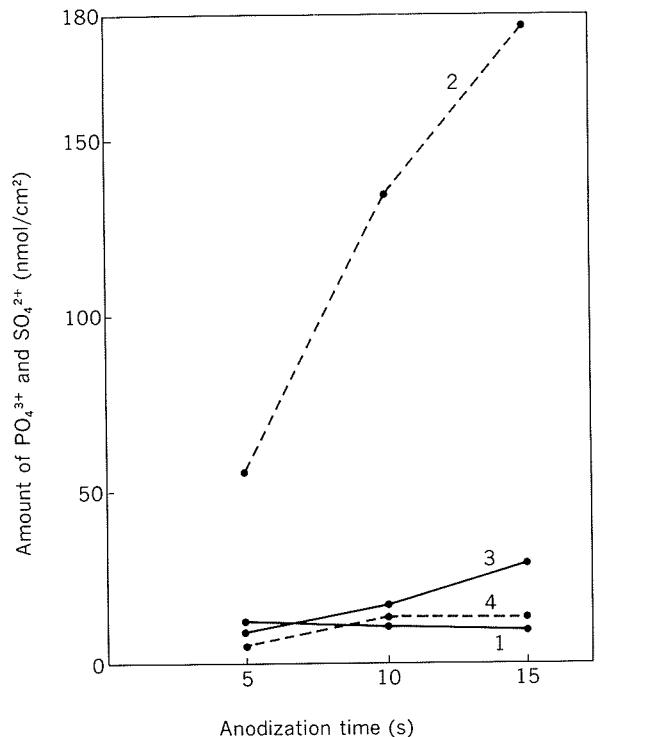


Fig. 3 Change of the amounts of dissolved phosphate and sulfate ions from anodic oxide films.

Table 1 Change of amounts of PO_4^{3+} and SO_4^{2+} incorporated in the oxide films to the surface absorbed Zn^{2+} .

Bath	Ion	Anodization time (s)		
		5	10	15
mol ion/mol Zn^{2+}				
H_3PO_4	PO_4^{3+}	0.46	0.33	0.23
H_2SO_4	SO_4^{2+}	1.43	2.26	2.11
$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$	PO_4^{3+}	0.37	0.41	0.67
	SO_4^{2+}	0.23	0.25	0.31

純にアニオニン量を比較しても意味がない。そこで、亜鉛吸着量当たりのアニオニン量を比較すると硫酸陽極酸化皮膜は、りん酸陽極酸化皮膜の3～9倍あり、硫酸イオンは多孔質皮膜の孔壁の厚さ方向深く侵入しているものと考えられる。他方、混酸陽極酸化皮膜の亜鉛吸着量当たりの硫酸イオン量は、硫酸陽極酸化皮膜のそれに比べ著しく小さく、また、りん酸イオン量は、りん酸陽極酸化皮膜のそれとほぼ同じであるが、陽極酸化時間との関係は逆であり時間とともに増加する。

3.4 電子顕微鏡観察

陽極酸化皮膜のポア形状をFig. 4に示す。りん酸及び混酸陽極酸化皮膜のポア径がおよそ40nmであるのに対し、硫酸陽極酸化皮膜のポア径は10nmと小さい。一方、りん酸陽極酸化皮膜のセル壁は、他の皮膜のそれに比べ薄いため、皮膜の空隙率が大きい。Fig. 5は、酸化皮膜の表面形態を比較したものである。硫酸陽極酸化皮膜の表面近傍は平滑なのに比べ、りん酸及び混酸陽極酸化皮膜(10並びに15s)では微細な突起物が生成しているのが観察される。突起物をSEMにより観察する際、蒸着する金属の種類や量により先端が太くみえる。しかし、Fig. 6に示すようにTEMによる観察では突起物の先端は細くなっている、樹脂と強固に“interlock”しているようにもみえる⁵⁾。

4. 考 察

一般に、径の大きなポアを有する陽極酸化皮膜は、そのポア内に塗料や接着剤が浸入するため、いわゆる、ア

ンカー効果により樹脂との接着力が大きいと言われている。しかし、本実験で行った3種類の陽極酸化皮膜では、ポア径の大きさや微細な突起物の有無の違いがあるが、初期のピール強さに著しい差はなかった。

Venablesら⁸⁾は、STEMによる酸化皮膜の観察からりん酸陽極酸化皮膜には多孔層の上部に微細な突起物が存在し、接着剤やプライマーと“fibre-reinforced interface”を形成し、強固な結合に寄与するとしている。一方、Pike⁹⁾はりん酸陽極酸化皮膜に無機プライマーと有機プライマーを塗布した試料についてピール強さを比較した。無機プライマーを塗布・加熱した酸化皮膜の表面は平坦な非晶質アルミナで覆われ、接着剤との機械的な結合が期待できないにもかかわらず、有機プライマーと同等のピール強さを示すと報告している。また、Minford¹⁰⁾は、各種表面処理法の湿潤環境下における接着耐久性について調査し、りん酸陽極酸化が最も優れていることを示した。Brewis¹¹⁾は接着耐久性には酸化皮膜の形成よりも、酸化物の安定性、すなわち、耐水和性が重要である。

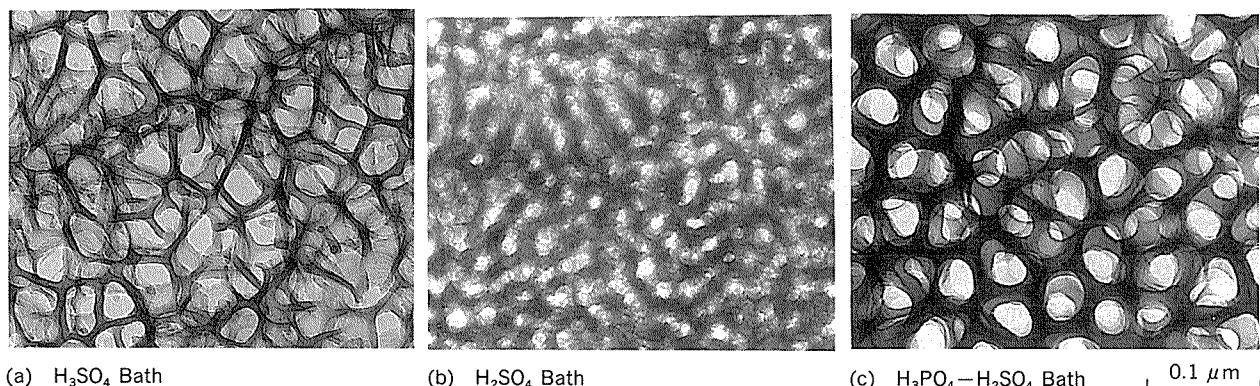


Fig. 4 Transmission electron micrographs stripped from anodized aluminium alloy for 10s.

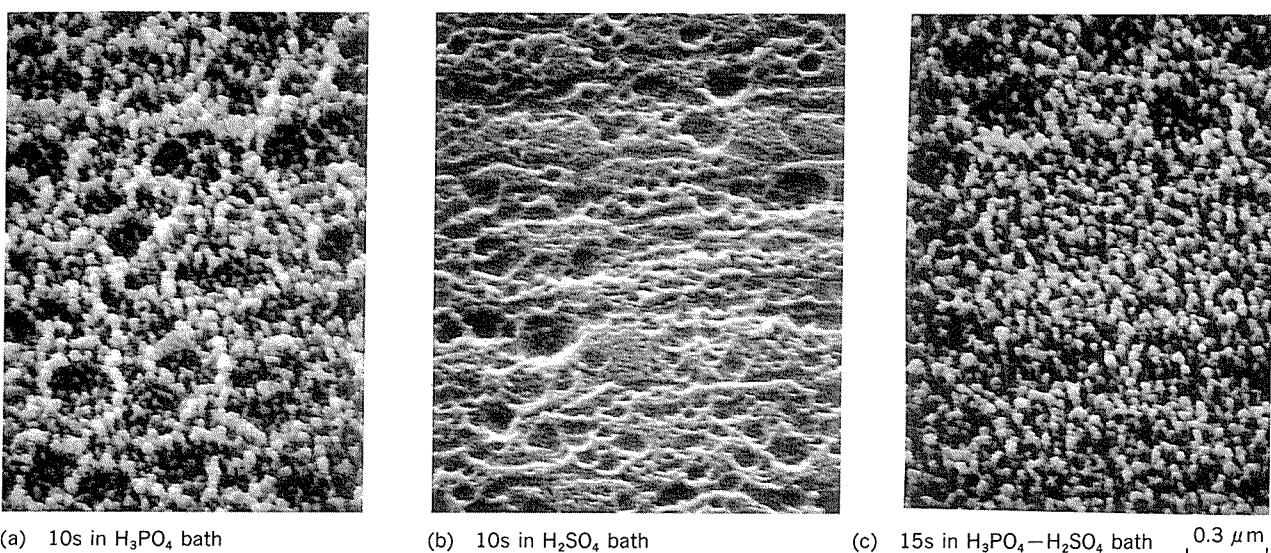


Fig. 5 Scanning electron micrographs of anodized aluminium alloy.

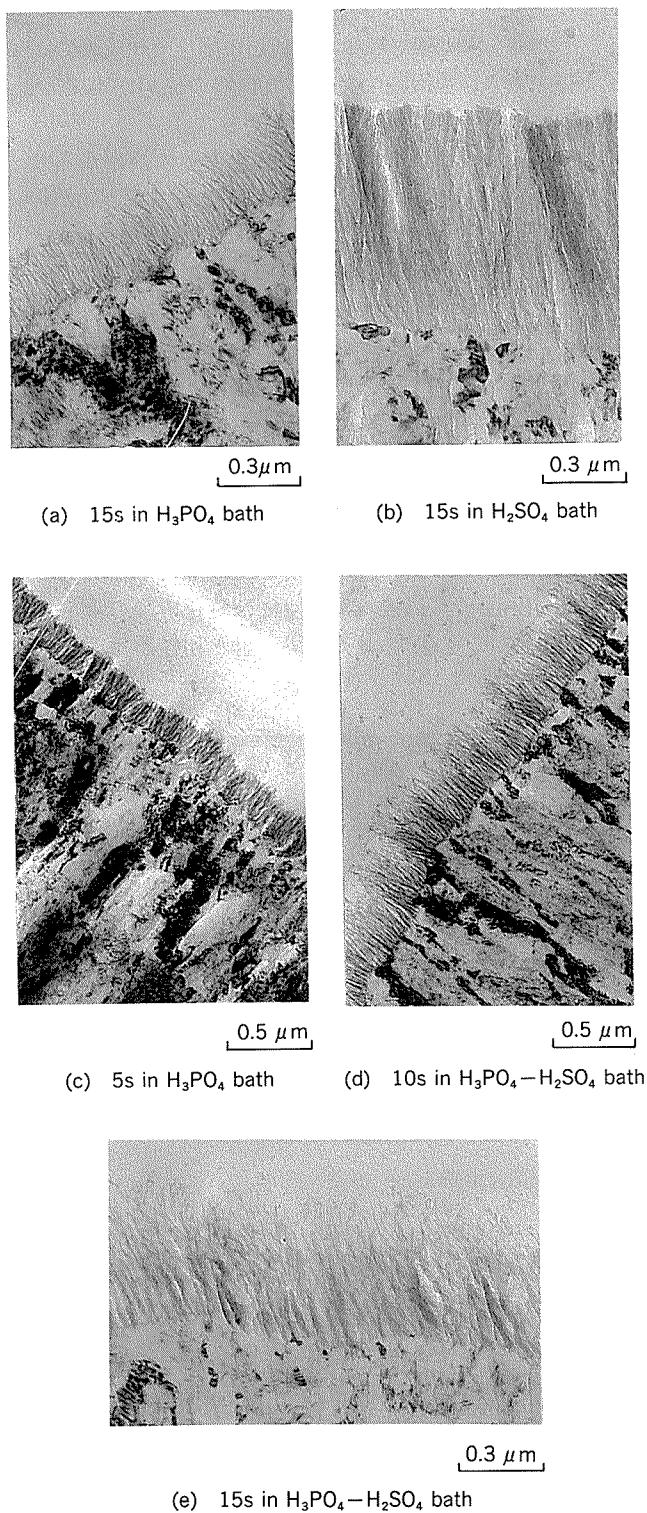


Fig. 6 Transmission electron micrographs of ultramicrotomed section of anodized aluminium alloy.

るとし、Davisら¹²⁾は、XPSとSTEMによりりん酸陽極酸化皮膜の水和機構を調べ、皮膜中に存在する難溶性のりん酸アルミニウムの流出が水和反応の律速であることを明らかにした。

本実験で生成したりん酸陽極酸化皮膜中のりん酸イオ

ン量の範囲では、この酸化皮膜の接着耐久性に顕著な差は認められず、いずれも良好であった。これと比較して、硫酸陽極酸化皮膜の場合、亜鉛吸着量当りの硫酸イオン量に関係なく接着耐久性は悪い。混酸陽極酸化では、亜鉛吸着量当りのりん酸イオン及び硫酸イオンは陽極酸化時間とともに増加するが、増加率はりん酸イオンのほうが大きい。このことは、イオン半径が小さく移動速度の速い硫酸イオンは酸化皮膜中より深く侵入するのに対し、イオン半径の大きなりん酸イオンは表層におもに分布するためと考えられる。したがって、混酸陽極酸化皮膜は、りん酸陽極酸化皮膜と同様に難溶性のりん酸アルミニウムにより被覆されるため、陽極酸化時間とともに接着耐久性が向上すると考えられる。

5. 結 言

硫酸、りん酸及びりん酸・硫酸中で生成する陽極酸化皮膜について、接着耐久性に及ぼす酸化皮膜中に取り込まれたアニオンの影響を180°はく離法で評価した。

- (1) りん酸陽極酸化皮膜は、皮膜中のりん酸イオンの量に関係なく良好な接着耐久性を示した。
- (2) 硫酸陽極酸化皮膜は、皮膜中の硫酸イオンの量に関係なく接着耐久性がりん酸陽極酸化皮膜に比べ劣っていた。
- (3) 混酸中で生成する酸化皮膜は、陽極酸化時間が長くなるに従い接着耐久性が向上した。これは、徐々に皮膜最表面がりん酸アルミニウムで被覆されることによるものと考察された。

文 献

- 1) 中尾一宗: 金属表面技術, 37 (1986), 534.
- 2) D. A. Hardwick, J. S. Ahearn, and J. D. Venables : J. Mater. Sci., 19 (1984), 223.
- 3) D. A. Hardwick, J. S. Ahearn, and J. D. Venables : J. Mater. Sci., 21 (1986), 179.
- 4) D. J. Arrowsmith and A. W. Clifford : Int. Adhesion and Adhesives, 5 (1985), 33.
- 5) 永山政一、田村和利: 電気化学, 36 (1968), 34.
- 6) 今井正也、西尾正浩: 本誌, 30 (1989), 72.
- 7) 小沢昭弥: 電気化学, 43 (1975), 618.
- 8) J. D. Venables, D. K. Mc Namara, J. M. Chen, T. S. Sun and R. L. Hopping : Appl. Surf. Sci., 3 (1979), 88.
- 9) R. A. Pike : Int. Adhesion and Adhesives, 5 (1985), 3
- 10) J. D. Minford: J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sympo. 32 (1977), 91.
- 11) D. M. Brewis : *Durability of Structural Adhesives*, Applied Science Publishers, (1983), 215.
- 12) G. D. Davis, T. S. Sun, J. S. Ahearn, J. D. Venables : J. Mater. Sci., 17 (1982), 1807.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-354)

技術資料

TiAl の 延 性 化*

川 畑 武*

Ductility Improvement of TiAl

Takeshi Kawabata

住友軽金属工業株式会社技術研究所

TiAl の 延 性 化*

川 畑 武*

Ductility Improvement of TiAl

Takeshi Kawabata

The ductility improvement of TiAl at room temperature is reviewed for factors such as pole figure, size and morphology of grains, shape, structure and segregation of grain boundary, morphology, size and distribution of precipitates on grain boundaries and within grains, strengthening of bond force and occurrence of a third phase due to the addition of third elements.

1. はじめに

TiAl金属間化合物が、軽量耐熱材料として注目されたのは、1956年の McAndrew と Smith による研究¹⁾が最初である。彼らは、溶製法で作製した87種の二元合金及び三元合金の、鍛造等による加工性の試験、室温及び高温引張試験、クリープ試験、シャルピー衝撃試験及び耐酸化試験等、耐熱材料としてまず第1に必要と考えられる種々の特性に関する研究を行っている。彼らの研究の結果、TiAlの高温強度及び耐酸化特性は、耐熱材料として優れているけれども、衝撃強さ及び延性に問題のあることが明らかにされた。その後、TiAlに関する研究は20年近く空白が続いた。1974年になってようやく Lipsitt らによって研究が再開され、室温変形組織の透過電顕観察²⁾、室温から1000°Cまでの温度における引張試験特性³⁾及び高温疲労試験特性⁴⁾並びに、それらの試験片の走査電顕による破面観察及び透過電顕による変形組織の観察が行われた。Lipsitt らの研究により、高温における引張及び疲労特性と組織との関係がある程度明らかにされた。日本におけるTiAlに関する研究は、高温強度と室温における脆性を基礎的立場から解明するため、まず、単結晶の作製が試みられ⁵⁾、その単結晶を用いて、圧縮強度の温度依存性⁶⁾及び破壊特性の温度依存性⁷⁾が研究された。合金化による延性改善に関する研究も行われ、米国においては、McAndrew と Smith によってV添加合金⁸⁾が、日本においては、辻本らのグループによってMn添加合金⁹⁾¹⁰⁾、及び著者らによってCr添加合金¹¹⁾¹²⁾が開発された。著者らは高純度TiAlの研究¹³⁾も行ってい

る。本資料では、これらの著者らの研究を中心に、TiAlの破壊様式及び破壊機構、延性と関係する結晶構造及び組織因子並びに、延性化機構について述べる。

2. TiAlの破壊様式及び破壊機構

TiAl多結晶体試験片の引張破面（図1）には、粒界破壊（図中の i の領域）と粒内破壊が観察される。粒内破壊には、比較的平坦な一見してへき開破壊と分かる破壊面（図中の c の領域）と、直線状の模様からなる凹凸の激しい破壊面（図中の t の領域）の2種類が存在する。粒内へき開破壊に関しては、単結晶の曲げ試験の破面観察を基に、転位の合体反応によるへき開破壊機構が提案されている⁷⁾。図2はTiAl単結晶の[001]曲げ試験片におけるへき開破壊を説明する模式図である。（010）面が中立軸となるような[001]曲げ軸を持つ試験片中の

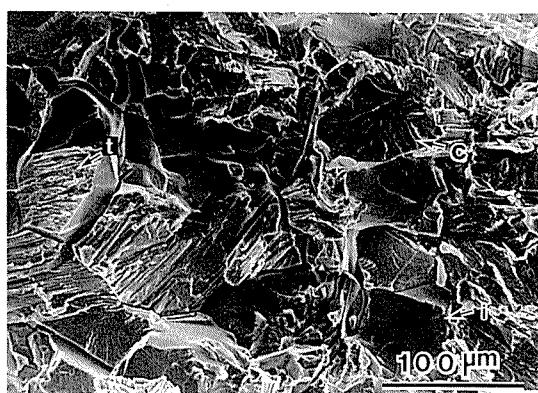


図1 TiAl多結晶体の破壊面

* 技術研究所金属材料研究部、工学博士

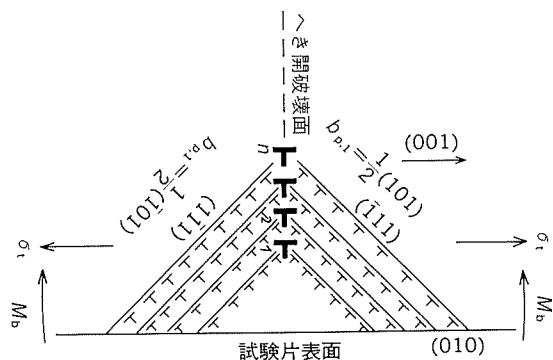


図2 TiAl単結晶の[001]曲げ試験片におけるへき開破壊を説明する模式図

へき開破壊は、曲げモーメントが加わるにつれて(111)面上での $2 \cdot 1/2$ [101]超転位が活動し、また、(111)面に交差する(111)面上で $2 \cdot 1/2$ [101]超転位が活動するとその交点で転位の合体反応を生じ、ついには(001)面でへき開破壊するというものである。単結晶の[001]曲げ及び[010]曲げ試験片で観察された破壊面は、上述の(001)面や(010)面に加えて(101)、(または(011)面)、及び(111)面であった。これらの破壊面のうち、(111)面はTiAlのすべり面である。これらの観察された破壊面は、TiAl中の種々の種類の転位の合体反応により生じ得ることが合理的に説明された⁷⁾。図1中のtで示された直線状模様からなる粒内破壊面は、単結晶の破面で数多く観察され、{111}面破壊と確認されたものと等しい型の{111}すべり面破壊であると考えられる。この{111}すべり面破壊は、他のfcc型(L1₂型)金属間化合物であるNi₃Al¹⁴⁾や、DO₂₂型構造を持つAl₃Tiに約12%のFeとVを添加してL1₂構造に変態させた金属間化合物(Al₅Ti₂(Fe, V))¹⁵⁾においても数多く観察されている。したがって、{111}すべり面破壊は、fcc型金属

間化合物の粒内破壊の一般的特性である可能性がある。

粒界破壊機構に関しては、引張軸に対して約45°傾斜した粒界上で、粒界にそったすべりによって生じたと考えられる粒界クラックが観察されている(図3(a))。粒内破壊機構としては、この他、粒内のすべり帯が粒界に衝突して生じるものも考えられている¹⁶⁾¹⁷⁾。

3. 延性と関係する因子

TiAlの破壊が以上のようにして粒内と粒界で生じると考えるならば、延性を増大させるにはどうすればよいかということが自ずから明らかになる。すなわち、粒界破壊と粒内破壊の双方を生じにくくすればよい。著者らは、TiAlの基本組成を変化させた二元合金と、系統的に基本組成を変化させ第三元素としてCr, Hf及びNbを1ないし4%添加させた三元合金を作製し、種々の因子と機械的性質、特に延性との関係を研究した¹²⁾。また、高純度Tiを用いて溶製したTi-48at%Al合金の機械的性質を組織学的観点から研究した¹³⁾。次に、簡単にこれらの研究の概要について説明する。表1に示すような35種類の合金のボタン状インゴットをアルゴン雰囲気アーク溶解により溶製した。TiとAlの配合量は、二元合金では54Alから46Alまで系統的に変化させた。三元合金では47Alあるいは46Alから51Alまで(または47Tiから51Tiまで)系統的に変化させたものに、1~4%のCr, Hf, 及びNbを添加した。これらのボタンインゴットに1000°C 1週間の熱処理を加えた後、精密切断砥石を用いて切断し、エメリー研磨及び電解研磨により、4mm幅×9mm長さ×1mm厚さの曲げ試験片を作製した。曲げ試験は室温でインストロン型試験機を用いて歪速度 8×10^{-5} s⁻¹で行った。四点曲げ試験の外側の支点間の距離は7mm、内側の支点間の距離は3mmである。曲げ試

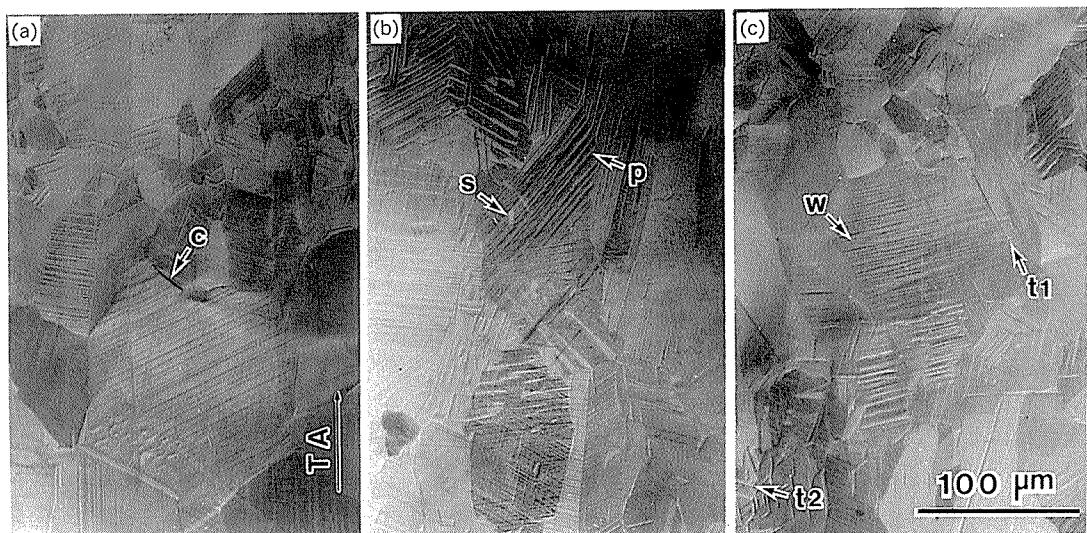


図3 高純度Ti-48at%Al合金の室温で引張試験した試料表面(破断ひずみ=2.7%)の光学顕微鏡写真(TAは引張方向)

表1 試料記号及び配合組成

試料記号	配合組成 (at%)				
	Ti	Al	Cr	Nb	Hf
54Al	46	54	—	—	—
52Al	48	52	—	—	—
50Al	50	50	—	—	—
48Al	52	48	—	—	—
46Al	54	46	—	—	—
50Al1Cr	49	50	1	—	—
50Al2Cr	48	50	2	—	—
50Al3Cr	47	50	3	—	—
50Al4Cr	46	50	4	—	—
50Ti1Cr	50	49	1	—	—
50Ti2Cr	50	48	2	—	—
50Ti3Cr	50	47	3	—	—
50Ti4Cr	50	46	4	—	—
51Al2Cr	47	51	2	—	—
49Al2Cr	49	49	2	—	—
47Al2Cr	51	47	2	—	—
48Al4Cr	48	48	4	—	—
50Al1Nb	49	50	—	1	—
50Al2Nb	48	50	—	2	—
50Al3Nb	47	50	—	3	—
50Ti1Nb	50	49	—	1	—
50Ti2Nb	50	48	—	2	—
50Ti3Nb	50	47	—	3	—
50Al1Hf	49	50	—	—	1
50Al2Hf	48	50	—	—	2
50Al3Hf	47	50	—	—	3
50Al4Hf	46	50	—	—	4
50Ti1Hf	50	49	—	—	1
50Ti2Hf	50	48	—	—	2
50Ti3Hf	50	47	—	—	3
50Ti4Hf	50	46	—	—	4
51Al2Hf	47	51	—	—	2
49Al2Hf	49	49	—	—	2
47Al2Hf	51	47	—	—	2
48Al4Hf	48	48	—	—	4

験の引張側の破壊歪をCr, Hf及びNb量に対してプロットすると図4のようになる。50Ti3Cr合金で2.7%49Al2Hf合金で約2.2%の破断歪が得られており、Crは大きく延性を改善し、Hfは少し改善し、そしてNbは延性を劣化させることが分かる。

TiAl合金の基本組成(Ti/Al比)を変化させ、さらに第三元素を添加すると、格子常数、軸比、結晶粒径並びに第二相の形状、サイズ、析出場所(粒界あるいは粒内)及び体積率等の諸因子が変化し、それとともに機械的性質(延性)も変化する。次に、著者らの研究を中心に、他の研究者達の結果も合わせて、粒内と粒界破壊と関係する諸因子について考えることにする。

3.1 粒界破壊と関係する因子

3.1.1 粒界構造

普通の合金中の粒界をまたがる原子結合対数は、粒界の不規則さのために粒内の完全格子中のそれよりも数が少なくなっている。金属間化合物中では、規則度は完全に1でないまでも結晶構造と規則度に対応したA-B原子結合対数を有する。粒内の規則化状態が粒界近傍において保たれている場合においても、粒界をまたがる全原子結合対数に対するA-B原子結合対数の比率は、必ずしも粒内のそれと等しいわけではない。すなわち、粒界では、粒界構造に由来する本来の乱れに加えて、化合物を形成する結合力の強いA-B原子結合対数の比率が粒内よりも少ないことが予想される。そのような場合、粒界は脆化していると考えられる¹⁸⁾。

3.1.2 集合組織

破壊しにくい粒界構造、例えば、小角粒界を持つ結晶粒を多くする集合組織制御を行うことにより延性を改善することが可能である。Ni₃Alでは粒界の性質(Σ値)と破壊しにくさとの関係が研究されている¹⁹⁾。集合組織の効果ではないが、TiAlにおいても、polysynthetic twin組織を持つ合金は大きなひずみまで変形が可能で、圧延もできることが報告されている²⁰⁾。

3.1.3 粒界偏析による粒界強度の強化と脆化

A-B化合物を構成する元素の一方を化学量論組成よりも多くするか、あるいはその化合物に第三元素を添加して粒界破壊が抑えられる場合、多い原子、あるいは第三原子が粒界に偏析することにより、粒界近傍の規則度が低下して粒界近傍がより金属的になっていると言う考え方と観測結果が最近提出されている^{21) 22)}。例えば、NiリッチのNi₃Alにボロンを添加した場合、粒界破壊が抑えられ延性が増大する。この原因として、ボロンを添加した合金では、Niとボロンの両方の粒界への偏析が生じ、粒界近傍が不規則化しているが、ボロンを添加しない合金ではNiの偏析は認められなかった^{21)~23)}。ところが、同じ合金系であっても、観測方法が異なれば全く異なる結果が得られるという報告がある。Georgeらは破面のAuger分光分析を用いてボロンを添加した合金と添加しない合金の粒界偏析を研究し、ボロン添加はNiの偏析と関係せず、化学量論組成よりも多い構成元素がわずかに粒界偏析しているという結論を得ている²⁴⁾。現在のところ、この問題はどちらが正しいか分からぬ。しかし、Ni₃Alで議論されている構成元素あるいは不純物元素の粒界偏析による粒界の強化あるいは脆化が、TiAlにおいても同様に生じていると考えられ、今後の研究が待たれる。直接的な証拠ではないが、高純度Ti(99.9%)とAl(99.99%)を用いてTi-48at%Al合金を溶製し、1300°C 3日の焼鈍を加えた試料の引張試験をすると、破断ひずみが2.7%に改善された¹³⁾。また、同材料を手曲げ試験により曲げ半径9mmの半円にすることことができた。Tiリッ

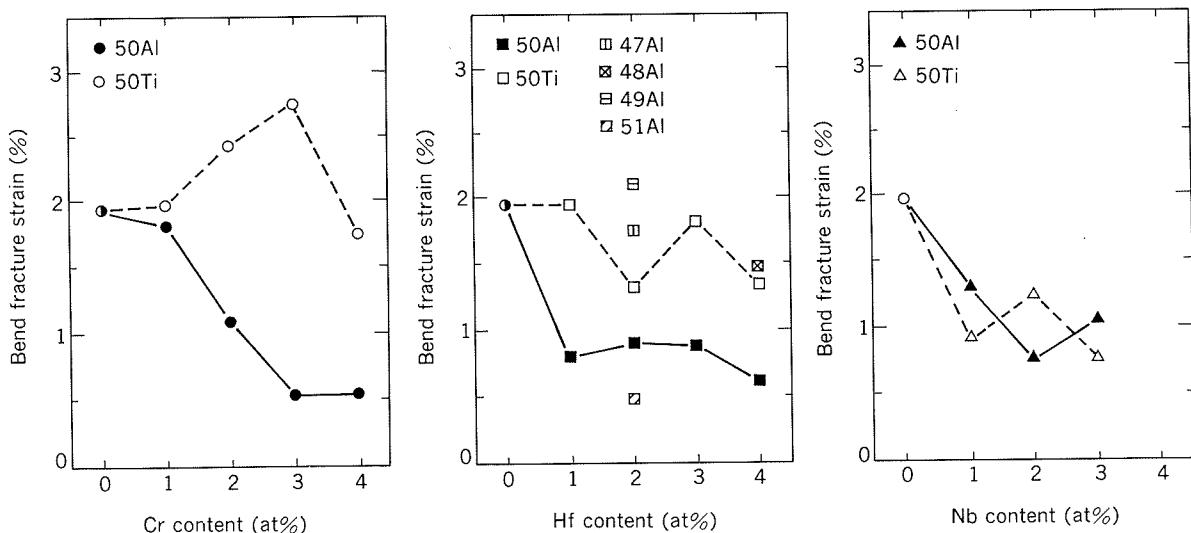


図4 曲げ破壊ひずみに及ぼすCr, Hf及びNb添加の効果

チ, 化学量論組成及びAlリッチ合金に0.1–0.3at%のCを添加すると, Tiリッチ合金では脆化するが, 化学量論組成とAlリッチの組成を持つ合金では延性が改善された¹³⁾。これは第二相としてTi₃Alを含まない組織の合金では, 粒界析出物が存在せず, 粒界にCが偏析して粒界が強化したためと考えられる。一方, A–B原子の両方あるいは一方が遷移金属からなる金属間化合物の場合, 遷移金属原子の電子軌道の異方性が大きいために, 結合力の強い方向も異方性が大きく, 粒界にまたがる結合の場合, 結合方向が必ずしも強い方向にないためにより脆化するという考え方もある。以上述べてきたように, 金属間化合物では, A, B, あるいは(不純物)第三添加元素の原子が粒界に偏析することにより, 粒界構造とA–B原子結合対数を変化させ, 粒界を強化するか脆化することが生じる。強く偏析し, しかも粒界を強化する元素の場合, 極く微量添加された場合であっても, 粒界上での偏析元素の濃度は高くなり得て, 粒界強度を高め延性を改善することが可能であると考えられる。

3.1.4 結晶粒径, 結晶粒形状, 粒界の直線性または曲線性

粒界破壊に関しては, これまで二つの機構が提案されている。一つは粒内のすべり帯が粒界に衝突して生じる, 粒界破壊^{16) 17)}であり, 他の一つは粒界にそって強いせん断変形が生じ粒界すべりを生じた粒界自身が破壊する粒界破壊¹⁸⁾である。後者の観察例が前述の図3(a)である。粒界すべり量は, 粒界辺の中央付近で最大になり, 粒界辺の長い方が大きくなる。観測例も引張軸に対して約45°傾斜した粒界の中央付近にクラックが形成されている。いずれにしても, これらいずれの機構によつても, 結晶粒径が小さいほうが粒界破壊を生じにくく。図5は, 二元ならびにCr, Hf およびNb添加合金について(結晶粒径, $d^{-1/2}$)に対して曲げ破壊ひずみをプロットした図

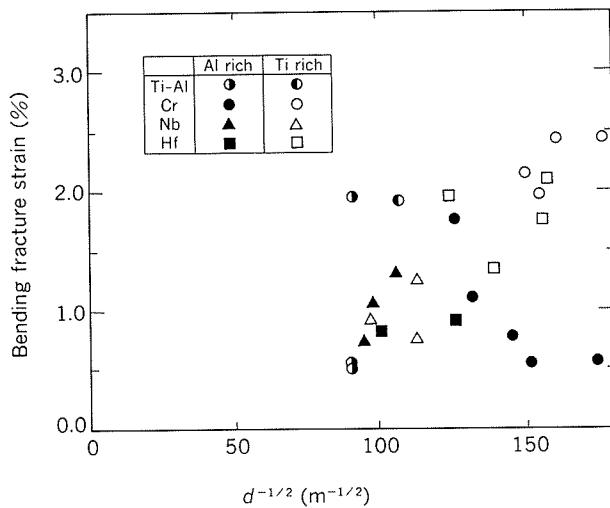


図5 曲げ破壊歪の結晶粒径依存性

である。Tiリッチの組成を持つ合金において, 粒径の小さなものはほど延性が高い傾向が認められる。結晶粒の形状も粒界破壊しにくさと関係する。例えば, 平板状の結晶粒を重ねたような異方性の大きい組織の場合には, 最大せん断応力の方向が, 平板を横切る方向であるか長手方向であるかにより, 粒界破壊のしにくさは異なる。すなわち, 最大せん断応力が平板を横切る方向の場合には, 粒界にそって強いせん断変形が生じる型の粒界破壊が生じると考えられる。粒界にそって強いせん断変形が生じる粒界すべりは, 粒界の幾何学的形状, すなわち, 直線性と関係する。粒界が曲線状あるいはジグザグな形状を持つときには, 粒界すべりが生じにくいために, この型の粒界破壊は生じにくい。小さな結晶粒径を持つ組織は, 第三添加元素の種類と量をコントロール

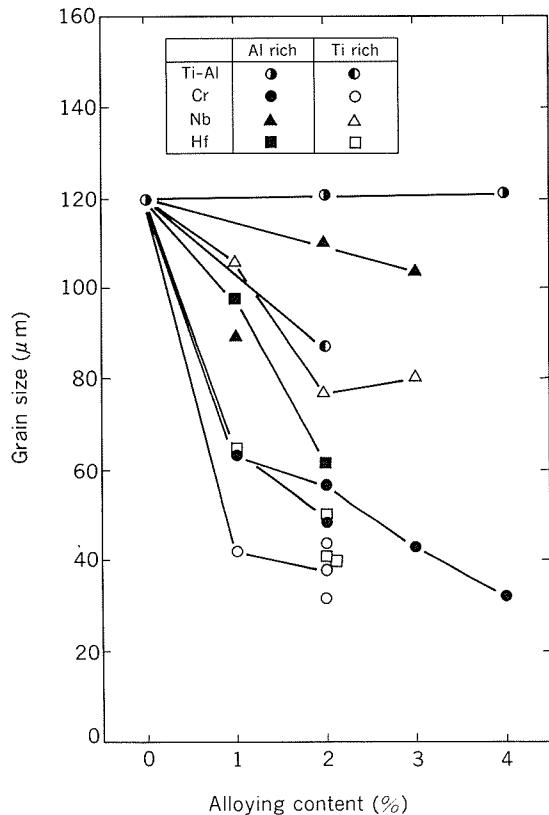


図 6 各第 3 元素の添加量と平均結晶粒径の関係

することでも（図 6），また，高温塑性変形を加えることでも得られる²⁵⁾。第三元素添加によって微細化された場合は、他の因子も変化しているために、粒径の減少のみの効果であるかどうかについては明かでない。

3.1.5 粒界析出物の有無、粒界析出物の形状、サイズ及び分布

粒界析出物が存在するかしないかは、粒界破壊のしやすさと深く関係する。普通粒界析出物が存在する場合には、粒界破壊を生じやすい。その程度は、粒界析出物の形状、サイズ及び分布とも関係する。例えば、Ti-48at%Alに0.3at%Cを添加すると、微細な粒内析出物に加えて、粒界析出物も形成される²⁶⁾。このTi-Al比を持つTiAl中には、 Ti_3Al が存在するのが普通である。しかし、Cを添加したTiAl中では Ti_3Al 相中にCが優先的に吸収され、 Ti_3Al 相は Ti_2AlC 相に変化するものと考えられた。この考えは、Ti-48at%Al-0.3at%C合金中にしばしば、 Ti_2AlC 相と考えられる大きな析出物が観察され、その周辺で微細な Ti_2AlC 相の析出物が形成されない領域が観察されることで支持される（図 7）。一方、Ti-52at%Al合金中の Ti_3Al の量は極めて少ない。また、粒界上にも Ti_3Al は析出していない。この合金にCを添加すると、Cが優先的に吸収される Ti_3Al 相が存在しないために、CはTiAl相のマトリックス中で、 Ti_2AlC 相となって微細析出すると考えられる。C単独の粒界への偏析は粒界強度を上昇させるが、 Ti_3Al を生じた粒界は Ti_3Al が Ti_2AlC に変化し脆化するため、 Ti_3Al を含む組成のTiAl

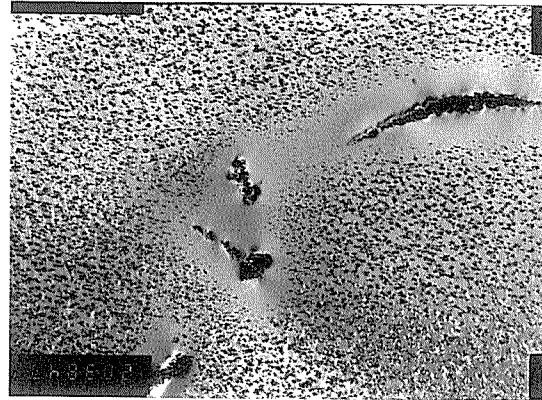


図 7 Ti-48at%Al-0.3at%C合金に1150°C×3日の焼鈍を加えた薄膜試料の透過電子顕微鏡写真

へのCの添加は延性改善に寄与しない。そのため、C添加は、TiリッチTiAlで延性を改善せず、脆化する傾向を示すのに対し、AlリッチのTiAlは延性が改善されるものと考えられる。

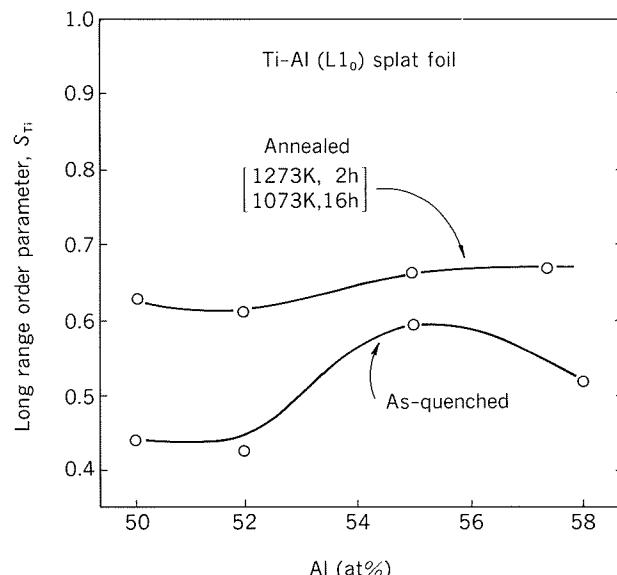
3.2 粒内破壊と関係する因子

3.2.1 規則度

TiAlの規則度と延性の関係は、これまでに研究された報告がない。急冷凝固で作製したTiAlの長範囲規則度は小さく（約0.33）、焼鈍するにつれて規則度が上昇する（約0.52）²⁷⁾。また、規則度はTi/Al比にも依存して変化し、化学量論組成からTi/Al比が低下するにつれて、すなわち、Al量の増加につれて増大する傾向がある（図8）²⁷⁾。この現象は一見奇妙に見える。なぜならば、化学量論組成からずれるにつれて、過剰なAlが規則度を低下させるはずであるからである。

3.2.2 軸比

TiAl金属間化合物は $L1_0$ 構造を持っている。すなわち、

図 8 急冷されたTiAl単相組成領域の急冷状態と焼鈍状態の長範囲規則度の組成依存性²⁷⁾

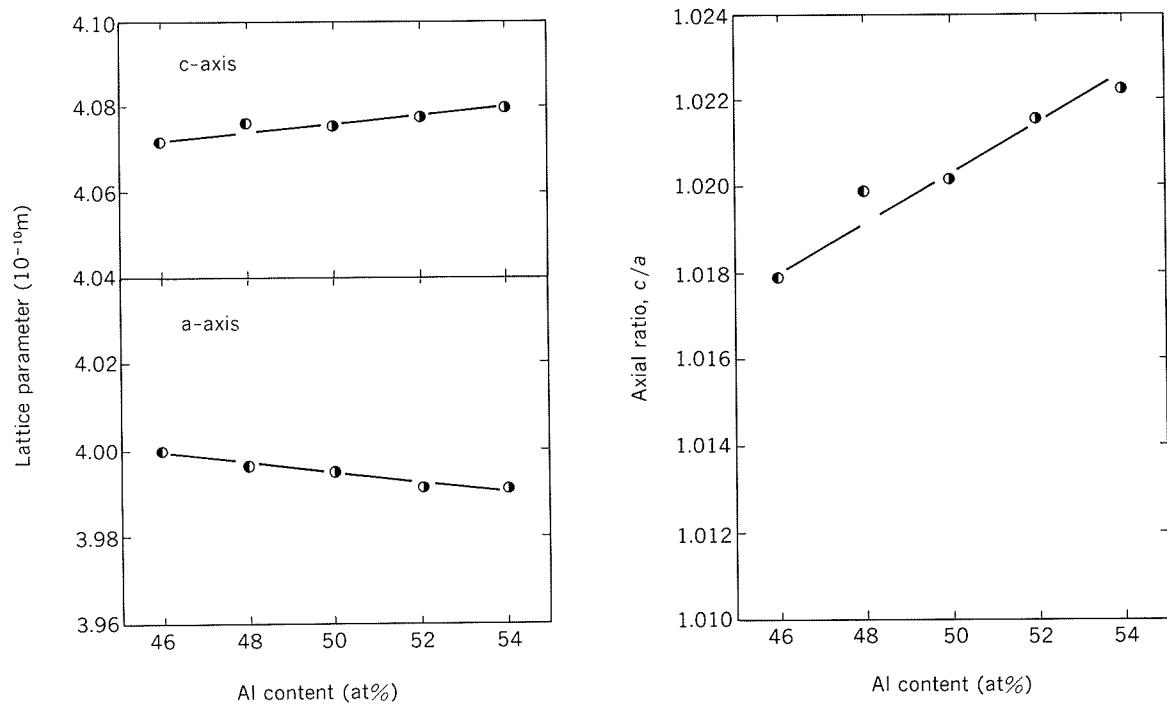


図9 (Ti₃Al+TiAl)二相混合となる組成領域及びTiAl単相組成領域における格子常数 a 及び c と軸比(c/a)のAl量依存性

L1₀構造はTiとAlのみからなる面心の(002)面がc軸方向に交互に積層した構造を持っている。したがって、L1₀構造は、一般に軸比 c/a が1からずれた面心正方晶になる。TiAlも軸比が1.02と1に極めて近い値を持つ面心正方晶である。サイズの異なるA及びB原子からL1₀構造の規則格子を作ることを考える。結晶構造、すなわち、軸比がサイズに強く支配されて決まる場合には、(002)面内の原子間隔、すなわち、 a 軸方向の格子常数はサイズの大きい原子によって決まり、[001]方向の格子常数はAとB両方の原子サイズによって決まるため、軸比は、1より小さくなるものと推察される。軸比が1よりも大きい金属間化合物では、サイズ以外の因子、例えば、電子構造が強く作用して構造を決めていると推察される。多くのL1₀構造を持つ金属間化合物は事実1より小さな軸化を持ち、1より大きな軸比をもつ金属間化合物は少ない²⁸⁾。TiAlは軸比がわずかであるが1よりも大きな数少ない化合物の内の一つである。このように考えると、1より大きな軸比を持つTiAlの機械的性質や物理的性質が他のL1₀型金属間化合物のそれらよりも金属的でないことも了解できる。Ti/Al比が増大するにつれて、軸比は低下し、1に近づく。1000°C 1週間程度の焼鈍を加えた場合には、第二相(Ti₃Al)が出現するTi-49at%Al以下のAl量の組成領域においても、軸比は単相領域から連続的に低下する(図9)。これは現在のところ、焼鈍が不完全であるためと考えられている。延性は、Al過剰の組成からTi量の増大とともに増大し、48at%Alの組成でほぼピークに達し、それよりさらにTiが増加すると逆

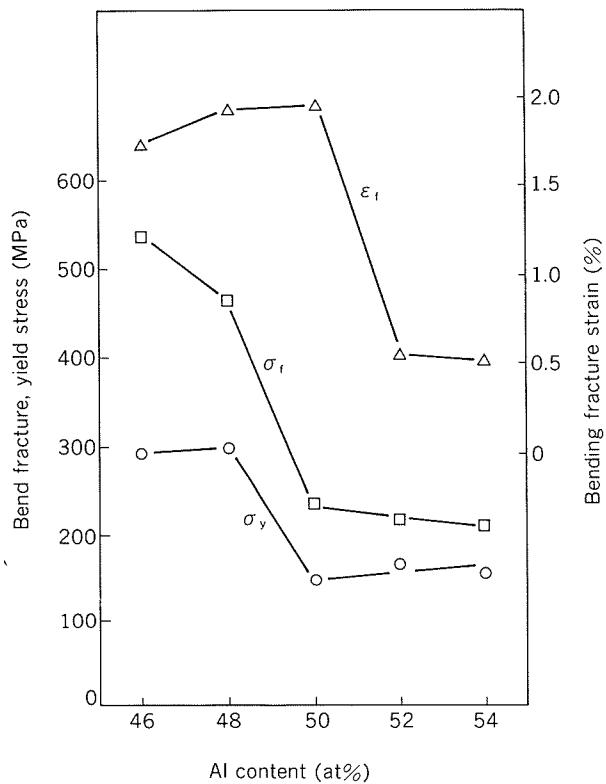


図10 曲げ試験によって求めた降伏応力、破壊応力及び破壊ひずみのAl量依存性

に延性は低下する(図10参照)。すなわち、延性は軸比の低下とともに増大する傾向がある。二元合金とCr, Hf及びNb添加三元合金の軸比と延性との関係をまとめて

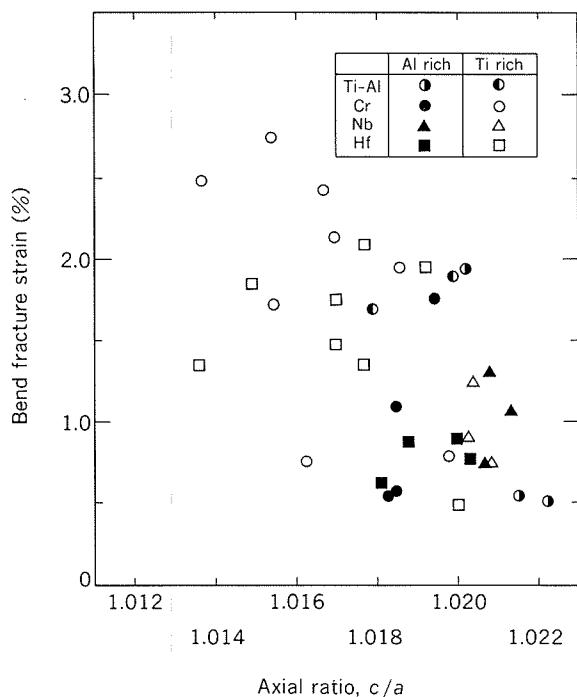
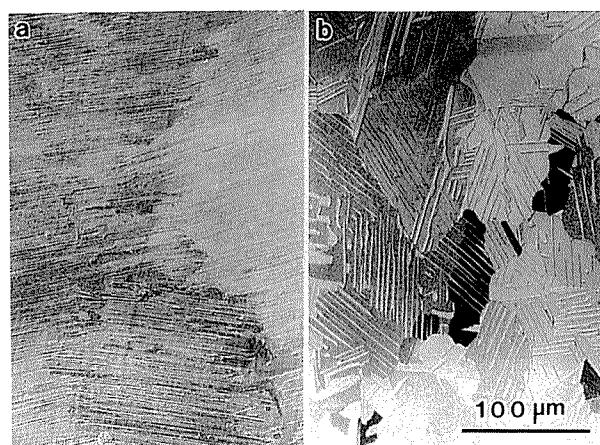


図11 曲げ破壊歪の軸比依存性

示したのが図11である。Tiリッチの合金において軸比の小さい合金の延性が大きい傾向が認められた。また、著者らは、延性が高純度Ti-48at%Al合金で改善される理由を、 c/a が小さいことと、不純物が減少したことで説明した¹³⁾。

3.2.3 第二相析出物あるいは晶出物の存在、形状、サイズ及び分布状態

TiリッチのTiAl中には、 Ti_3Al 相がTiAlの双晶と共にかなりの体積率で存在する。著者らは、99.9%純度のTiと99.997%純度のAlからTi48at%Al合金を溶製し、1300°C 3日間の焼鈍を加えた試験片の引張試験と曲げ試験を行い、延性が引張破断伸びで2.7%に達することを見いだした¹³⁾。これは99.7%純度のTiと99.99%純度のAlから作製した普通純度の合金の引張破断伸びが1.8%程度であることと比較すると、約1.5倍に延性が改善されている。図12はこのTi-48at%Al合金の(a)凝固組織(未焼鈍組織)と(b)1300°C 3日の焼鈍を加えた組織を示す¹³⁾。未焼鈍組織は薄い板状のTiAlの双晶と Ti_3Al が混在していることが特徴的である。この構造は、透過電子顕微鏡によっても確認されている²⁹⁾。1300°Cの焼鈍を加えると、 Ti_3Al の板状形状は等しいが、 Ti_3Al は粗大化したラメラー組織に変化している。板状の Ti_3Al とマトリックスのTiAlとが形成するラメラー組織は、焼鈍中、粒界の移動に伴って粒界から不連続的に成長することが確認されている³⁰⁾。 Ti_3Al の厚さ及びラメラー間隔は、焼鈍温度に依存する。二元合金では、Ti-48at%Alの延性が一番大きく、それよりもAl量が減少しても増大しても延性は低下する(図10)。第二相である Ti_3Al の強度

図12 高純度Ti-48at%Al合金鉄塊の顕微鏡組織
(a: 鋳造のまま, b: 1300°Cで3日間焼鈍後)

は、室温付近ではTiAlのそれよりも高い。したがって、板状の Ti_3Al に挟まれたTiAlの中では第二相の板面にそって強い変形が生じる(図3(b)中の‘p’領域)。板状第二相を横切る方向には滑り帯が完全に阻止されたり(図3(b)中の‘s’領域)、図3(c)中の‘t2’領域に見られるように、すべり帯が第二相を横切る場合もしばしば観察される。しかし、 Ti_3Al 相界面において、クラックが観察されることはほとんどなく、両相の界面の接合性は極めて良好であると考えられる。著者らは、また、ラメラー間隔と延性との関係を検討し、ラメラー間隔の広いほど、延性は増大するという結果を得ている¹³⁾。このことは、ラメラー間隔の非常にせまい未焼鈍材($\varepsilon_f=0.3\%$)よりもラメラー間隔の広い1300°C焼鈍材の方の破断ひずみが大きいことを定性的に説明する¹³⁾。極く最近、Lofvanderら³¹⁾は、 Ti_3Al を含むTiAlの延性がよい理由として、Nなどの侵入型不純物元素がTiAlより Ti_3Al に多く含まれ易いために、マトリックスであるTiAl中の侵入型不純物元素濃度が低下するためであると言う考えを提出している。この考えは、Ti-48at%Al合金に0.3at%のCを添加すると、第二相である Ti_3Al にCが多く含まれ、 Ti_3Al が Ti_2AlC に変化しているように考えられること³²⁾、また、転位線や粒界上に Ti_2AlC が析出している²⁶⁾ことと一致している。このC添加TiAlで観察された現象は、TiAl中の転位線上に Ti_2AlN が析出する³²⁾ことと極めて良く似ている。しかし、TiAl二元合金のTi-48at%Alの組成において、破断ひずみがピークに達したのち、 Ti_3Al の量がさらに多くなるTiリッチの組成で、延性が逆に低下することは Ti_3Al による不純物の浄化効果のみでは説明できないように思われる。

3.2.4 第三元素(置換型あるいは侵入型元素)添加による結合力の強化

著者らは、X線ディフラクトメータを用いて格子常数の測定を二元系並びにCr、NbあるいはHfを添加した合金について行った¹²⁾。第三元素であるCr、NbあるいはHf

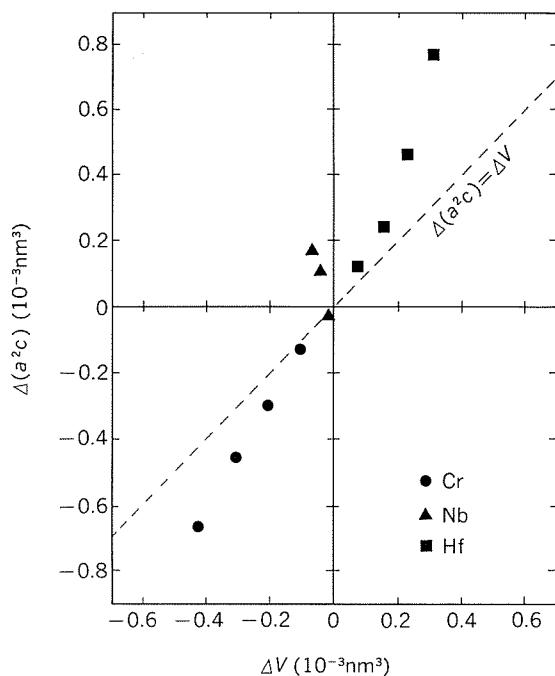


図13 Ti及びAl原子と第三添加元素(Cr, Hf及びNb)原子の体積差を単位格子の体積差に換算した値(ΔV)に対して実際の二元及び三元合金の格子常数から計算した単位格子の体積差($\Delta(a^2c)$)をプロットした図

を添加した場合と添加しない場合の単位格子の体積差を各格子常数から計算した。また、TiあるいはAl原子と第三元素の原子とが置換したとして、純金属の格子常数から計算した体積差を面心立方格子の単位格子当りの体積差に換算した。そして、前者を縦軸に、後者を横軸にしてプロットして三種類の元素の相違を比較した(図13)。斜めの点線は、体積変化の期待値と実際の体積変化とが等しい場合を示す。この図を見ると、Cr添加は格子を収縮させることを予測させるが、実際の単位格子の収縮量は、その予測値よりも大きい。また、Hf添加は格子常数の膨張を予測し、実際の体積膨張は予測値よりも大きい。一方、Nb添加はわずかな体積収縮を期待させるのに、実際の体積は収縮ではなくて膨張している。期待値よりも収縮量の大きい場合には、第三元素添加により原子間の結合力がより強められている、すなわち、より延性的になっていると考え、また、期待値よりも膨張量の大きい場合には、第三元素添加により原子間の結合力を弱めている、すなわち、脆性になっていると考えれば、この体積変化の傾向と延性の傾向とは一致する。

3.2.5 第三元素の添加による析出物の有無

第三元素の量が少ない場合には、添加された第三元素は第二相である Ti_3Al かマトリックスの $TiAl$ に固溶される。しかし、多くなると、 Ti_3Al 以外の第三相として析出することが考えられる。X線ディフラクトメータによって第二相(Ti_3Al)の量を半定量的に評価する方法を用いて、 Ti/Al 比を種々に変化させた $TiAl$ にCr, Hfある

いはNbを1~4at%添加した場合、第三元素はいずれも Ti_3Al 及び $TiAl$ の両方に、固溶状態でほぼ等量づつ入っていると結論された。Tiリッチの $TiAl$ にCを微量添加すると、 Ti_3Al にCが多く固溶されて、 Ti_3Al が Ti_2AlC に変化するように思われる。そして、マトリックスには、微細な Ti_2AlC と思われる析出物が出現する(図7²⁶⁾)。この析出物は強化に寄与するが、延性に対しては悪影響を及ぼすと考えられる。

3.2.6 積層欠隔エネルギーの低下

$TiAl$ にMnを添加すると、積層欠隔エネルギーが低下して、鋳造組織あるいは焼鈍組織に双晶が多く観察されるようになる^{33) 34)}。また、塑性変形時、変形双晶の果たす割合が大きくなり、延性が増大する³³⁾。その他、鋳造組織中に双晶を増大させる元素は総て変形双晶も増やし、延性を増大させると考えてよい。

3.2.7 純度

すでに、3.1.3の粒界偏析の項で、不純物あるいは微量添加元素の寄与について述べた。99.9%純度のTiを用いて溶製した $Ti-48at\%Al$ の延性は、2.7%まで改善された¹³⁾。現在のところ、合金中のどの元素が延性に悪い影響を与えるか、明らかではない。我々の試料作製法(アルゴン雰囲気タンクステン電極アーク溶解法)によると、組成のいずれも不純物の混入もほとんど考えなくてよいと思われる。使用したTiの分析値は分かっているが、高純度合金でどの元素が少なくなっているために延性が改善されたか、明らかにする研究はまだ行っていない。今後一つの微量不純物元素の量をコントロールして延性に関する研究も行う必要がある。

4. おわりに

著者らは、 $TiAl$ の破壊面の解析に基づいて転位の合体による破壊機構を提案した⁷⁾。その機構によると、 $TiAl$ 単結晶で観察される{010}, {101} び {111} 面破壊がよく説明できた。ここで、{111} 面は $TiAl$ のすべり面である。これらの破壊機構と関係する転位反応の生じ易さは、原子間結合力と関係する。すなわち、原子間結合力が増大するような元素の添加は、剛性率の増大と刃状転位の引張応力側の微小き裂の長さを短くすることを通じて、転位反応を生じにくくし粒内破壊を抑える。また、合金作製、熱処理及び熱間加工等のプロセスによって不純物の偏析をコントロールしたり、あるいは結晶粒径を調整することが可能であるから、これらのプロセスに関する研究も重要である。延性改善の難しさは、各因子の寄与を加算できないことがある。すなわち、延性は、原子間結合力とも深く関係しているけれども、しかし、結合力のみで決まっているのではなく、種々のこれまで述べてきた因子が正に負に寄与する結果である。したがって、延性低下に強く作用している結合力以外の因子のちょっとした改善により、延性が改善される可能性がある。例

えば、微量元素の増減を考えても、わずかな不純物の低下が粒界強度を増大させ延性を改善したり、微量元素の添加により粒界強度が増大し、延性が改善されたりする可能性がある。以上、TiAlの延性に関する諸因子について考えてきた。TiAlは脆性的であるけれども、高純度化、合金元素の選択あるいはその他の手法を用いて、現在以上に延性を改善することは可能であり、そのための方策が、まだ多く残されているように思われる。

参考文献

- 1) J. B. McAnbrew and H. D. Kessler : *J. Metals*, **8** (1956), 1348.
- 2) D. Shechtman, M. J. Blackburn and H. A. Lipsitt : *Metall. Trans.*, **5** (1974), 1373.
- 3) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik : *Metall. Trans.*, **6A** (1975), 1991.
- 4) S. M. Sastry and H. A. Lipsitt : *Metall. Trans.*, **8A** (1977), 299.
- 5) N. Fat-Halla, S. Bahi, T. Kawabata and O. Izumi : *Mater. Sci. Eng.*, **61** (1983), 227.
- 6) T. Kawabata, T. Kanai and O. Izumi : *Acta Metall.*, **33** (1985), 1355.
- 7) T. Kawabata, Y. Takezono, T. Kanai and O. Izumi : *Acta Metall.*, **36** (1988), 963.
- 8) M. J. Blackburn and M. P. Smith : U. S. Pat., No. 4, 294, 615, (Oct. 13, 1981.)
- 9) 橋本健紀, 土肥春夫, 中野理, 辻本得蔵 : 日本金属学会講演概要集(1974年10月), 465.
- 10) T. Tsujimoto and K. Hashimoto : MRS Symp. Proc., No.133, (1989), 391.
- 11) 田村孝, 川畑武, 和泉修 : 日本金属学会講演概要集(1987年10月), 313.
- 12) T. Kawabata, T. Tamura and O. Izumi : MRS Symp. Proc., No.133, (1989), 329.
- 13) T. Kawabata, M. Tadano and O. Izumi : *Scripta Metall.*, **22** (1988), 1725.
- 14) S. Hanada, M. S. Kim, S. Watanabe and O. Izumi : *Scripta Metall.*, **21** (1987), 277.
- 15) E. P. George, W. P. Porter, H. M. Henson, W. C. Oliver and B. F. Oliver : *J. Mater. Res.*, **3** (1989), 78.
- 16) M. H. Yoo and A. H. King : *Metall. Trans.*, **A**, to be published.
- 17) A. N. Stroh : *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A223**, (1954) 404 ; *ibid*, **A232** (1955), 548.
- 18) T. Takasugi and O. Izumi : *Acta Metall.*, **35** (1987), 823.
- 19) S. Hanada, O. Izumi, T. Ogura, S. Watanabe and T. Masumoto : *Acta Metall.*, **34** (1986), 13.
- 20) 西谷滋人, 藤原徹男, 中村敦, 吳明勲, 山口正治 : 金属学会講演会予稿集(1989年4月) 335.
- 21) D. D. Sieloff, S. S. Brenner and M. G. Burke : In *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys II*, Mat. Res. Symp. Proc., **81** (1987), 87, ed. N. F. Stoloff, C. C. Koch, C. T. Liu and O. Izumi, Pittsburgh.
- 22) D. D. Sieloff, S. S. Brenner and Hua Ming-Jian : to be published in *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **133** (1989), 155, ed. C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch, Pittsburgh.
- 23) L. Baker, E. M. Schulson and J. R. Michael : *Phil. Mag.*, **B57** (1988), 379.
- 24) E. P. George, C. T. Liu and R. A. Padgett : *Scripta Metall.*, **23** (1989), 979.
- 25) S. Mitao, Y. Kohsaka and C. Ouchi : Proc. on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals, **2** (1988), 620, ed. I. Tamura, The Iron and Steel Institute of Japan.
- 26) 只埜正義, 川畑武, 和泉修 : 未発表.
- 27) D. Vujic, Z. Li and S. H. Whang : *Metall. Trans.*, **19A** (1988), 2445.
- 28) T. Kawabata and O. Izumi : *Phil. Mag.*, **A55** (1987), 823.
- 29) D. Shechtman, M. J. Blackburn and H. A. Lipsitt : *Metall. Trans.*, **5** (1974), 1373.
- 30) D. Simon Shong and Y-W. Kim : *Scripta Metall.*, **23** (1989), 257.
- 31) J. P. A Löfvander, S. A. Court, P. Kurath and H. L. Fraser : *Phil. Mag. Letters*, **59** (1989), 289.
- 32) M. J. Kaufman, D. G. Konitzer, R. D. Shull and H. L. Fraser : *Scripta Metall.*, **20** (1986), 103.
- 33) 橋本健紀, 土肥春夫, 中野理, 辻本得蔵 : 日本金属学会講演概要集, (1984年10月), 465.
- 34) T. Hanamura, R. Uemori and M. Tanino : *J. Mater. Res.*, **3** (1988), 656.

技術資料

スミケイペックスチューブの耐久性

長谷川 義文*

Durability of SUMIKEI PEX Tubes

Yoshifumi Hasegawa

住友軽金属工業株式会社技術研究所

スミケイペックスチューブの耐久性

長谷川 義文*

Durability of SUMIKEI PEX Tubes

Yoshifumi Hasegawa

The test and evaluation methodes for the durability of cross-linked polyethylene tubes are described briefly.

From the results obtained upto the date according to these methods, SUMIKEIPEX Tubes as well as Wirsbo's products have been estimated to have the durability which would be over 50years under the service conditions for hot water distribution.

Further test is now successively going on SUMIKEI PEX Tubes to develop them into the use for hot water supply system with good durability.

1. 緒 言

当社が、スウェーデンのヴィルスボ社よりエンゲル法による架橋ポリエチレン管の製造技術を導入し、スミケイペックスチューブとして生産を開始してから約2年が経過した。エンゲル法は、既に紹介した¹⁾ようにポリエチレンの成型加工方法としては通常の押出方法とは原理的に大きく異なっており、通常の押出機では加工できないメルトフローレート（MFR）の小さい樹脂の押出しが可能であるという点が特徴である。

ヴィルスボペックスチューブが給湯用配管材料として使用され始めてからおよそ15年が経過した²⁾。この間、欧州での使用においては問題は生じていない。しかし、同目的に使用される架橋ポリエチレン管は一般に50年の耐久性が要求されており、従って、架橋ポリエチレン管の物理化学的性能の中で最も重要な項目は耐久性である。

本報では、給湯用配管材料としてのスミケイペックスチューブの耐久性を、現在検討過程にある評価と併せて、給湯系に使用された架橋ポリエチレン管がどのような経時劣化のもとに破壊を生じるかについて公表された文献を紹介する。

2. 架橋ポリエチレン管の耐久性の試験方法

2.1 耐久性の試験方法

架橋ポリエチレン管の耐久性の推定には、80～115°C

における熱間内圧クリープ試験^{*1}が用いられる。熱間内圧クリープ試験方法及びその結果の評価方法は既に紹介した¹⁾が、その概要は次のようである。樹脂管に水を詰めて一定の内圧を与えて応力（hoop stress）を発生させる。管を一定の温度に保つと管はクリープ現象を起こし、ある時間後には延性破壊する。試験時間と共に樹脂管の化学的な劣化が進行すると破壊の形態は脆性破壊へと変化する。ポリオレフィン系樹脂製の給湯用配管材料の典型的な応力一破壊時間曲線は図1のようである。脆性破壊が始まると管は低い内圧下でも破壊するようにな

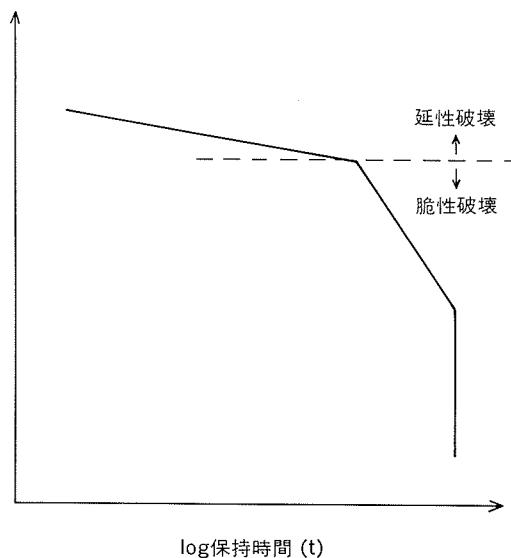


図1 応力一破壊時間線図

* 技術研究所化学研究部

*1 JIS K 6762 (水道用ポリエチレン管) の用語による。

る。従って、図1において脆性破壊が始まる時間が管の耐久性と見なされている。

2.2 耐久性の評価方法

熱間内圧クリープ試験の結果から架橋ポリエチレン管の耐久性能を推定する方法は二つある。その一つはArrheniusプロットを用いる方法である²⁾。架橋ポリエチレン管の劣化速度については、次式で示すArrhenius式が適用されている。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

ここで、 k は反応速度定数、 A は頻度因子、 E_a は、活性化エネルギー、 R は気体定数及び T は絶対温度である。変形して

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

を得る。絶対温度の逆数と反応速度定数の対数は、直線関係があることが分かる。この関係を利用すれば、高温度での促進劣化試験結果から、横軸に劣化の速度（脆性破壊に至るまでの時間）そして縦軸に絶対温度の逆数を取ってプロットし、その直線を実際の使用温度まで外挿することにより、その温度での脆性破壊が発生するまでの時間（すなわち、管の耐久性）を推定することが出来る。

一方、ASTM D 2837-88³⁾ 及び ISO DP 9080⁴⁾では、16あるいは25本の供試管を用いて最大10000～9000h以上の期間の熱間内圧クリープ試験を行い、その結果から50年間の使用における配管装置の許容圧力の設計基準を算出することを規定している。このASTM D 2837-88³⁾は、13年間にわたる1200組以上の膨大な数の試験の実績による。すなわち、水、天然ガス、加圧空気を用いたポリオレフィン系樹脂配管材料の試験結果から、PPI Technical Report TR4³⁾のリストに記載の配管材料では、

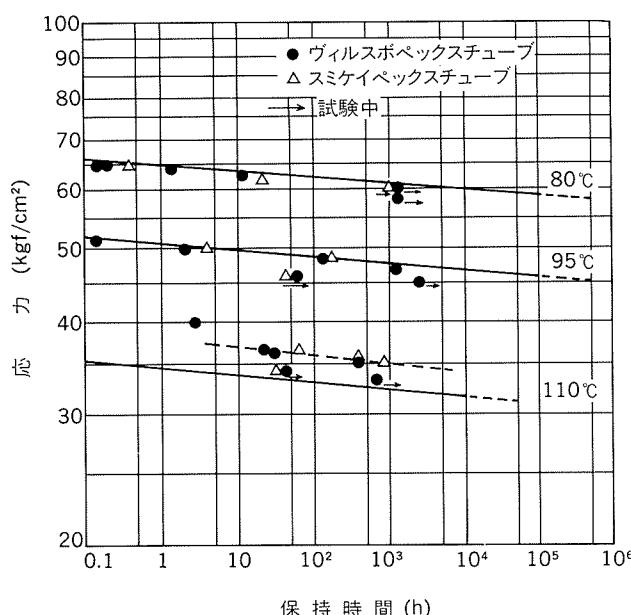


図2 スミケイペックスチューブの応力一破壊時間線図

12年以上の試験でどの配管材料も応力一破壊時間曲線がない・ポイントを示さなかった。この実績から、熱間内圧クリープ試験の応力一破壊時間曲線が配管材料の実際の使用温度において10000hを越えて直線であると見なし得るならば、その配管材料は50年の耐久性があるものと評価して良い。

その他、簡便な方法として、熱分析による耐久性の推定方法がIfwarsonら²⁾により提案されている。すなわち、示差熱分析(DTA)により、180～230°C付近で、架橋ポリエチレン管の熱による酸化分解が開始されるまでの誘導時間を求め、そのArrheniusプロットから管の実際の使用温度での誘導時間を求めて管の耐久性とする考え方である。この方法は簡便ではあるが、原料および添加剤の組成の類似した系での比較試験に限られるようである。これは、試験温度範囲が、架橋ポリエチレン管の実際の使用温度と比較して、高すぎることに制約されたものである。

3. スミケイペックスチューブの耐久性

スミケイペックスチューブとヴィルスボ社製ペックスチューブは原料、製造設備、製造工程、製造条件及び品質管理方法が全く同一であり、製品の品質も同一である。スミケイペックスチューブの熱間内圧クリープ試験は現在継続中である。現在までの試験経過を図2に示す。当社並びにヴィルスボ社製ペックスチューブの熱間内圧クリープ試験結果には差はない。また、Ifwarsonら²⁾の示差熱分析方法により測定した結果のArrheniusプロットを図3に示す。供試したスミケイペックスチューブおよびヴィルスボ社製ペックスチューブの各代表的特性値は、架橋度が78～83%，製品密度は0.930～0.992の範囲に入っ

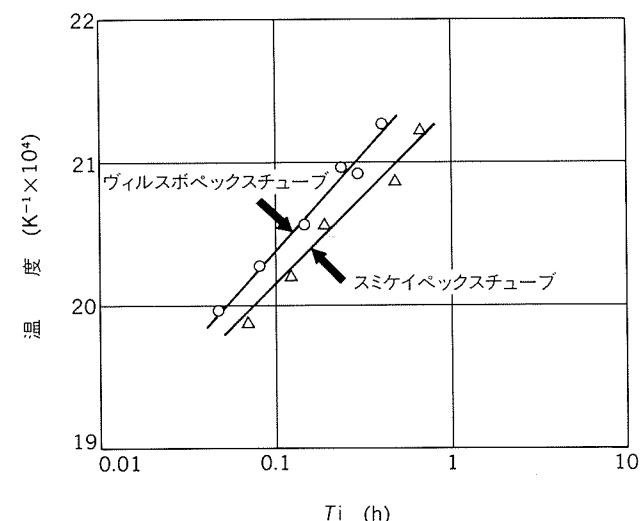


図3 スミケイペックスチューブ及びヴィルスボペックスチューブの加熱温度と酸化開始誘導時間(T_i)のArrheniusプロット

ており、両者間には物性上の差はなかった。図3のDTAの測定結果は、スミケイペックスチューブの方が良いとも言えるが今後の検討が必要である。したがって、実験結果からも両者同一性能とみなして良いであろう。

一方ヴィルスボ社製品について測定された熱間内圧クリープ試験結果のArrheniusプロットが図4のように示されている²⁾。これから、80°Cでの連続使用において、約50年の耐久性が期待出来ることが分かる。また、熱間内圧クリープ試験の結果は図5のようであり、ASTM D 2837³⁾あるいはISO DP 9080⁴⁾の考え方に基づくと、50年までの使用に耐え得る。

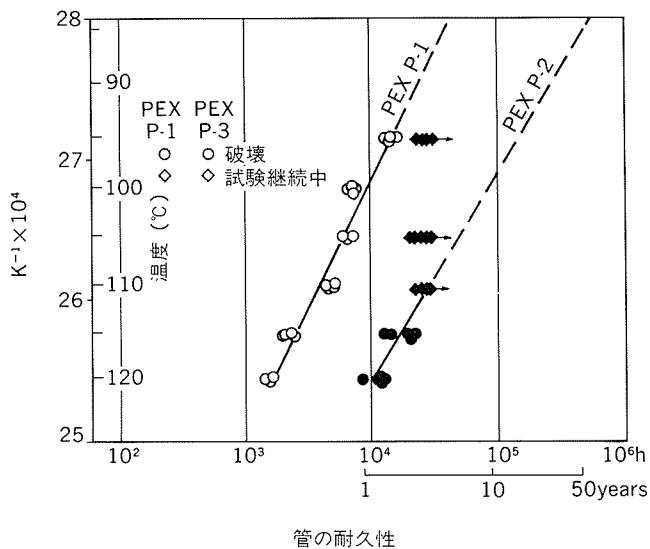


図4 ヴィルスボペックスチューブの熱間内圧クリープ試験結果²⁾

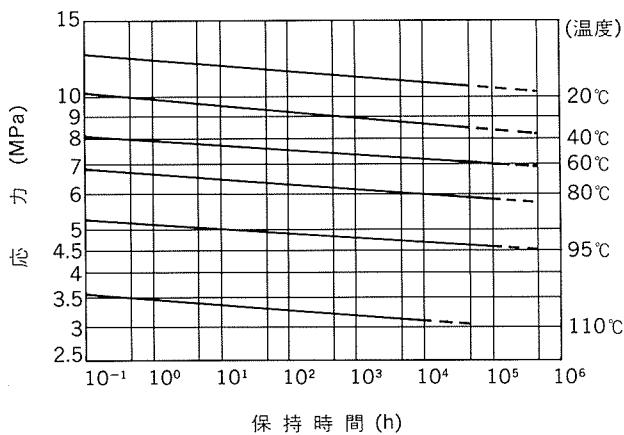


図5 ヴィルスボペックスチューブの応力-破壊時間曲線図

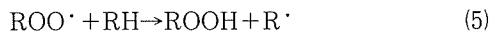
4. ポリエチレンの劣化現象

4.1 劣化現象について

架橋ポリエチレンを含めポリオレフィン系樹脂の経時劣化については、次のようにまとめられる⁶⁾。

ポリオレフィン樹脂の劣化は、使用環境中に存在する

酸素による自動酸化反応による。この反応は、フリーラジカルによって進行する連鎖反応であり、まず、光あるいは熱によりフリーラジカルが生成 [式(3)参照] し、このラジカルが酸素と結合してパーオキシラジカル [式(4)参照] となり、さらにハイドロパーーオキサイドとフリーラジカルの生成 [式(5)参照] へと連鎖して分子鎖の切断を起こし、遂に不活性体を生成 [式(6)参照] して終了する。この連鎖反応過程が繰返されて劣化が進行する。



このようなポリオレフィン樹脂の連鎖反応による劣化の進行に影響を及ぼす要因としては、次のものが知られている。

① 結晶化度： 酸化反応は、非結晶領域で優先的に起こりやすく、ポリエチレンの場合、結晶化度の低いものほど速いことが知られている。

② 分岐構造： 第3級炭素原子に付いた水素原子の結合は弱いので、酸化はこの部分から進行しやすい。すなわち、分岐ポリエチレン（低密度ポリエチレン）は、線状ポリエチレン（高密度ポリエチレン）より酸化されやすいことが知られている。

しかしながら、実際にポリオレフィン樹脂の強度、あるいは耐久性を支配する因子は、このような1次結合力のみではない。例えば、高度に配向した纖維状高分子でさえ理論強度の5%程度の強度しか示さない。通常、配向した高分子の基本構造は、図6に示すような、幅10~20μmのミクロフィブリルとよばれる多数の分子鎖が折り畳まれている結晶部とそれらを連結している少数の分子鎖（タイ・モレキュル）から成立っている。結晶化したポリオレフィン樹脂にかかる応力は全体の数%といわれる少数のタイ・モレキュルの分子鎖で支えられている。そして、このミクロフィブリルが集中して幅0.1~1mmのフィブリルを形成している。図6に示すように、フィブリル間で破壊が生じるとすれば、分子鎖の1次結合強度は全く有効でなくなる。したがって、ポリエチレンのような結晶性の高分子の強度あるいは耐久性を向上させるには、タイ・モレキュルの多い分子構造の原料ポリエチレンを使用することが肝要である。耐久性の良いポリエチレンとは、分子鎖の分岐が少なく結晶化度が高いという特性と、平均分子量が大きく分子鎖が長いという特性を併せ持ったものと言える。これは、原料ポリエチレンの特性から言えば、高密度でMFRの小さいものを選定すべきであることを意味している。

スミケイペックスチューブ並びにヴィルスボ社製ペックスチューブは、このようなポリエチレンに、選定された酸化防止剤が添加され、さらに架橋させて製造されて

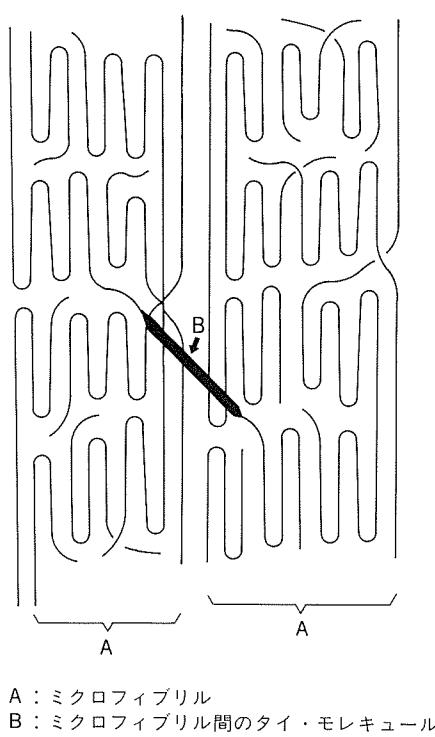


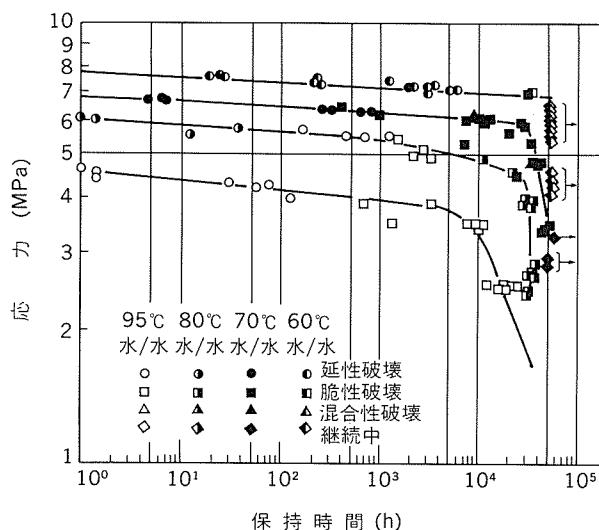
図6 ミクロフィブリルのモデル構造

いるので優れた物性と耐久性を与えている。

4.2 熱間内圧クリープ試験における脆性破壊

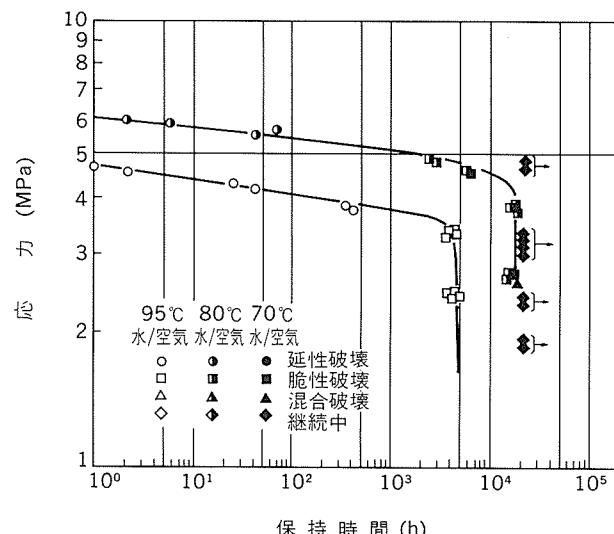
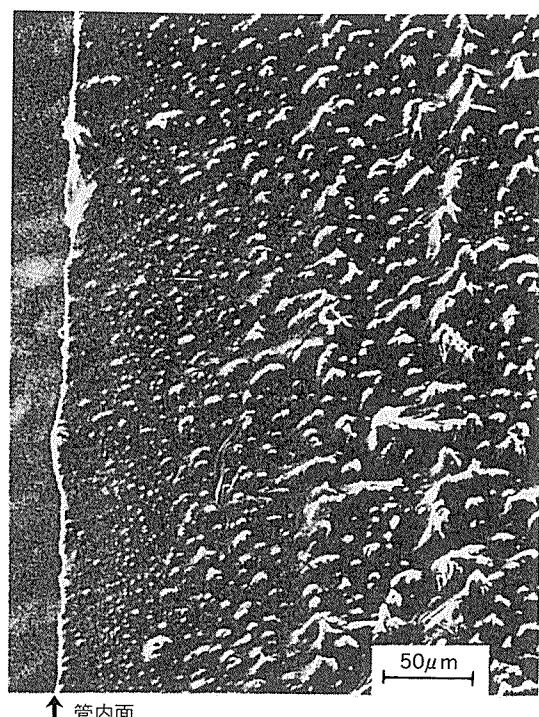
(1) 脆性破壊

Erikssonら⁵⁾は、中密度ポリエチレン（密度938kg/m³, MFR=0.7g/10min）を用いて製造されたポリエチレン管の熱間内圧クリープ試験を行った。図7は水（管内）/水（管外）系の試験結果であり、また図8は水（管内）/空気（管外）系での試験結果である。これらの試験結果から、水/水系よりも水/空気系の方が脆性破壊が早

図7 中密度ポリエチレンの熱間内圧クリープ試験の応力-破壊時間線図（水/水系）⁵⁾

く生じるとしている。

水/水系の熱間内圧クリープ試験で観察された脆性破壊の現象は、次のようにある⁵⁾。図9は、95°C, 2.51MPa, 23400hで生じた脆性破壊部の断面SEM像である。この場合の脆性破壊は、約30μm厚みのフィブリル構造が観察されない表面層が内面に発生しており、その層が破壊の起点になっていることが分かる。また、この他の脆性破壊の例としては、図10に示したような、80°C, 2.67MPa,

図8 中密度ポリエチレンの熱間内圧クリープ試験の応力-破壊時間線図（水/空気系）⁵⁾図9 中密度ポリエチレン管の破断面のSEM像—フィブリルの消失した30μm厚さの層が管内面に見られる（水/水系, 95°C, 2.51MPa, 23400h後）⁵⁾

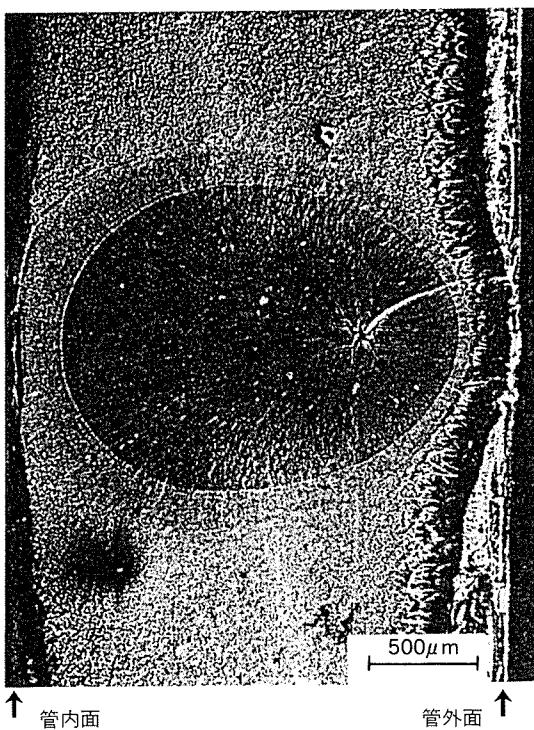


図10 中密度ポリエチレン管の破断面のSEM像—き裂は管外面から0.7mmの位置にある「スパイダー」から発生している(水／水系, 80°C, 2.67MPa, 34600h後)⁵⁾

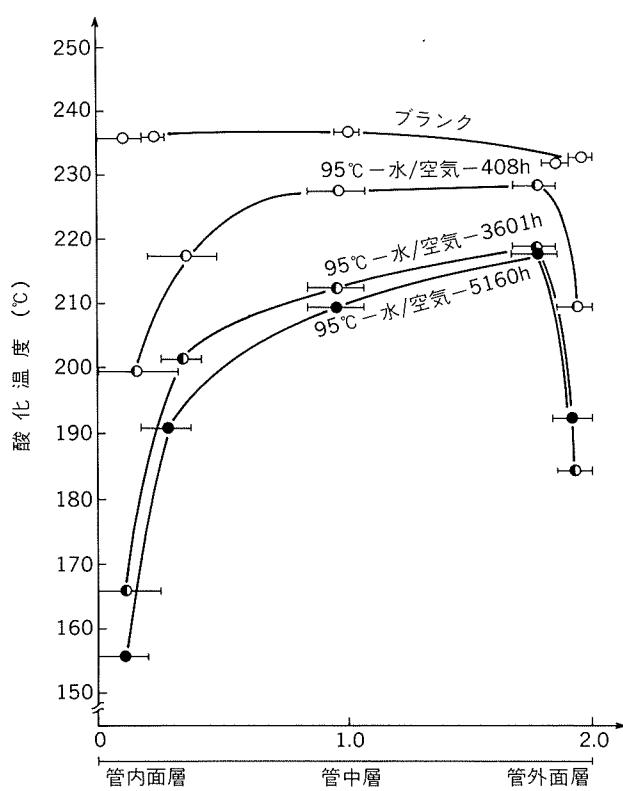


図11 中密度ポリエチレン管の熱間内圧クリープ試験後の内面層、中層及び外表面層の熱安定性(水／空気系, 95°C)⁷⁾

34600hでの脆性破壊の状態が観察されている。管内で管外表面から0.7mmの位置に「スパイダー」と呼ばれるクラックが発生して、脆性破壊が起こったとしている。(2) 破壊部の熱物性変化

Ifwarson⁷⁾は、ポリエチレンの劣化現象を、供試管の厚さ方向に採取した局部資料を示差熱分析法(DTA)及び示差走査熱量分析法(DSC)により分析して、熱的物性変化から検討している。供試管の管壁から旋盤を用いて厚さ0.1~0.05mmの試料を削り出し、重ねてプレスして厚さ0.1~0.5mmのフィルムとした後、これを打抜いて直徑5mm、質量約5mgの測定試料を調製して、酸素雰囲気中で、昇温速度10°K/minで熱分析を行った。供試されたポリエチレンは、前節の Erikssonら⁵⁾のものと同じグレードである。

図11は、水／空気系での熱間内圧クリープ試験材の熱安定性の測定結果である。95°C、408hの試験後では、破壊は延性破壊の形態である。管の内面層の熱安定性は管の外表面層の熱安定性と比較して低下が大きい。試験時間が5160hでは脆性破壊が発生する。この条件では、管の内面層の熱安定性は、外表面層のそれと比較して、非常に低くなっている。

脆性破壊が発生する内面層の耐熱性の限界温度は、この試験条件の場合、155~160°Cである。脆性破壊は、管の中層部分の熱安定性が比較的高い状態に保たれていても発生している。

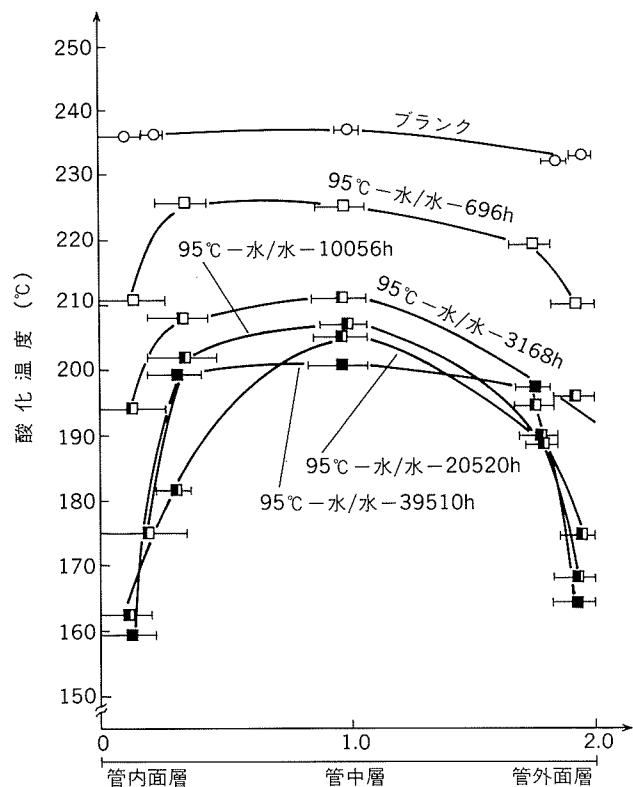


図12 中密度ポリエチレン管の熱間内圧クリープ試験後の内面層、中層及び外表面層の熱安定性(水／水系, 95°C)⁷⁾

水／水系の試験結果は、図12に示したようである。この場合は、管の内面及び外面層とも熱安定性が低下している。低下の程度は、10000hまでは内外面層とも同じであるが、20000-40000hでは内面の方がやや大きい。水／水系での破壊の機構は、水／空気系ほど単純ではないようである。10000h経過時では、内面に劣化層が認められたが、熱安定性は脆性破壊が発生させるほどには低くなかった。38200h経過後では、熱安定性は155~160°Cという上記の限界値に近付いている。この段階では脆性破壊が起こり、その形態は「スパイダーカラック」の発生による破壊である。

Ifwarson⁷⁾による管の厚さ方向の層別熱分析は、ポリエチレンの水中及び空気中での熱間内圧クリープ試験において脆性破壊が始まる時間を大略的であるが予測できるようである。

5. まとめ

架橋ポリエチレン管の耐久性の試験及び評価方法についてとりまとめた。

当社並びにヴィルスボ社による現在までの耐久性試験

結果から、スミケイペックスチューブ及びヴィルスボ社製ペックスチューブは、給湯用配管材として約50年の耐久性があるものと推定された。

さらに確かな評価を得るために、スミケイペックスチューブの耐久性に関しては評価試験を継続して行く予定である。

参考文献

- 1) 長谷川義文：本誌，28（1987），46.
- 2) M. Ifwarson, P. Eriksson : Studsvik Report EX-86/14.
- 3) ASTM D 2837-88 "Standard Test Method for Obtaining Hydrostatic Design Basis for Thermoplastic Pipe Materials".
- 4) ISO DP 9080 "Plastic Pipes for the Transport of Fluids, STANDARD EXTRAPOLATION METHOD".
- 5) P. Eriksson, M. Ifwarson : Studsvik Report EX-86/15.
- 6) 大石不二夫, 成沢郁夫：プラスチク材料の寿命（日刊工業新聞社）, (1987).
- 7) M. Ifwarson : Studsvik Report EX-87/38f.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-356)

技術資料

The Present Status of
the Japanese Aluminium Industry^{*}

Hiromu Arimitsu^{**} and Masaji Takagi^{***}

住友軽金属工業株式会社技術研究所

The Present Status of the Japanese Aluminium Industry^{*}

Hiromu Arimitsu^{**} and Masaji Takagi^{***}

Up until the end of World War II, Japanese aluminium industry developed based mainly on military applications. Japan's post-war aluminium producers started entirely anew. Largely supported by the high domestic economic growth, both primary smelting and semi fabricating industries achieved remarkable growth.

Japan's primary aluminium smelting industry has virtually vanished due to soaring energy costs triggered by the two-time oil crises of the 1970s. Hence, semi fabricating has assumed the role of industry leader.

Semi fabrication can be divided into rolling and extrusion sectors. Both sectors have achieved favorable development in recent years heavily aided by the brisk domestic demand for aluminium. In particular, high growth in the demand was evident in such segments as aluminium cans, transportation and building and construction.

To ensure that Japanese aluminium industry continue to grow further, the semi fabricators must strongly pursue effective research and development endeavors to develop new applications. It is also essential for the industry to strive for securing stable supplies of aluminium ingot and also for intensifying scrap recycling.

1. History of the aluminium industry in Japan

1.1 Development of the industry

Research into the production of aluminium metal began in Japan as far back as in 1897, and all of those involved dreamed that one day aluminium might be smelted domestically. After three decades of meeting one failure after another, Nippon Electric Industry (today's Showa Denko K.K.) finally succeeded in producing aluminium on a commercial basis in 1934 for the first time in Japan. The smelting plant had a production capacity of 10,000 metric tons per year. The company made aluminium from alunite. There was no company in the world at that time using alunite as the raw material for making aluminium.

Now, we would like to refer to the history of the aluminium fabricating industry in Japan, which, one could note, has a relatively long history. It was in 1895 that aluminium started to be used for military applications though these were simply military kits such as aluminium buttons for military uniforms and other small goods. Manufacturing of these products was carried out at military engineering factories.

Aluminium fabricators in Japan at that time imported small sized aluminium ingots and then rolled them into sheets by a 12-inch wide roller. Subsequently, demand for aluminium mill products grew so strongly that the military's aluminium sheet manufacturing operations were transferred to the private sector.

Sumitomo Copper Rolling Company (today's Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.) which had sufficient equipment and technologies, was requested to take over these operations. Sumitomo's plant was officially dedicated in April 1899, which means that Japan's aluminium rolling business was initiated only 11 years after the introduction of the Hall/Heroult elec-

* This paper is updated from the original one presented at Metal Bulletin's fifth International Aluminium Conference in Caracas, November 1988.

** Director, Adviser to the President
Former Chairman of the Japan Aluminium Federation

*** Head Office, Sales Administration Dept.

trolysis process.

1.2 The Post-war Years, a period for creating new applications

Up until the end of World War II, aluminium demand was heavily supported by the military's substantial requirements but these inevitably—and suddenly—disappeared when the war ended. Japan's post-war aluminium producers had to start entirely from scratch by developing peace-time demands because creating these new demands was absolutely necessary if the industry was to survive.

To cope with this evolution from war-led to peace-time demand, the Japan Light Metal Association was founded in 1947. Consistent research and development efforts as well as careful adaptation and selective introduction of new technology were carried out. As a result, new aluminium applications were steadily developed in such industrial sectors as automobiles, railroads, shipbuilding, building and construction, machineries and packaging and containers, whereby the industry was able to hike capital investments.

By 1964, Japanese production reached 152,000 tons of primary aluminium and 149,000 tons of semi fabricated products with both total exceeding the highest level marked in the pre-war times (137,000 tons each in 1944).

The industry achieved tremendous growth in production of primary aluminium up until 1977 where it peaked, registering 1.19 million tons (expanding at an average annual growth rate of 13.5% since 1964). Semi fabricated production in 1977 reached 1.22 million tons (growing at an average annual rate of 14.1% since 1964). Japan advanced to become the third largest aluminium consumer in the world in 1963 and the third largest aluminium producer in 1972 after the U.S. and U.S.S.R. It was about this time that aluminium production surpassed that of copper and zinc, and aluminium became the second largest base metal in volume next to steel.

But Japan's primary industry was predominantly oil based and hence, the competitive disadvantage of using fuel oil as an energy source for primary aluminium production became evident after the two-time oil crises of the 1970s. Japan, at one time, had a total primary alu-

minium smelting capacity as large as 1.64 million tons per year, but this has contracted to only 30,000 tons today. Thus, Japan's primary aluminium smelting industry, has virtually vanished. It was an unfortunate event for those engaged in aluminium business in the country.

Fig. 1 indicates the trends of production of both primary and semi fabricated aluminium in Japan during the period we have just referred to.

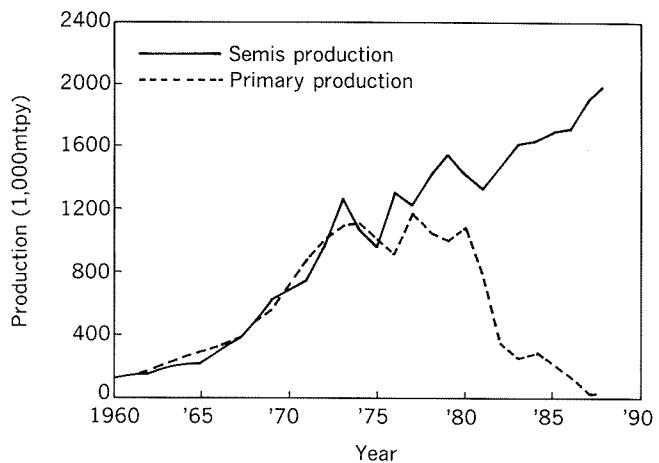


Fig. 1 Trend of production, primary and semi fabricated aluminium.

Up until the first oil crisis in 1973, as Japan had been self-sufficient in the primary aluminium metal, growth in production of semi fabricated products and primary aluminium ingots was achieved in tandem.

Although primary aluminium production kept rapidly declining after hitting its peak of 1.19 million tons in 1977, semi-fabricated products output has maintained a relatively steady growth and this exceeded 2 million tons in 1988.

After World War II, only on four occasions—in 1975, 1977, 1980 and 1981—has the demand for aluminium semi fabricated products fallen below that for the preceding year. During the past six years, "all time highs" in demand have been renewed in succession. We should emphasize that the strenuous efforts made to develop Japan's demand for aluminium coupled with technological innovations, were the main factors that led the Japanese aluminium semi fabricators to achieve such remarkable growth.

Aluminium has unique characteristics. It is light, resistant to corrosion, easily workable, and has high electric conductivity. Japan's al-

uminium semi fabricators have made all out endeavours in attempting to develop new applications by taking advantage of the abovementioned physical properties in such areas as consumer items, building and construction materials, electrical appliances or equipment, and in transportation equipment. For several decades, Japanese semi fabricators have endeavored to improve both their production technology and the technical services offered to customers which have enabled them to enhance product quality standards and operational quality control bringing these to the world's top level.

The aluminium industry has played a role of providing superior industrial materials under stable supply to various economic sectors in our country. The Japanese aluminium semi fabricators have greatly contributed to the success of the domestic high-tech and advanced industries, that Japan can boast to the world, such as the automobile, electrical and electronics industries by developing close working relationships with consumers in these sectors.

2. The current status of the Japanese aluminium industry

2.1 Aluminium industry and demand

The Japanese aluminium industry's history spans about 90 years with the first aluminium sheet produced in 1899. During this 90 year period, the industry has gone through many enormous changes — switching from military to consumer-led demand after World War II, the first and second oil shocks that forced the industry to slim down — leaving the industry in the shape it is today.

We would like to discuss our industry more specifically from a demand development point of view. As mentioned earlier, aluminium smelting in Japan practically stopped when all but one of the smelters, hard hit by soaring energy costs touched off by the oil crises that came in two waves, were closed.

On the other hand, Japan's demand for aluminium products has grown steadily to a point where demand for all aluminium products (including semis, die-castings, castings, electrical cable, powder and paste, etc.) amounted to 3.34 million tons in 1988 as can be noted from **Table 1**.

This makes Japan the second largest market in the free world next to the U.S.

Of the total demand of 3.34 million tons, semis account for the largest share with 2.04 million tons. Aluminium semi products are being widely supplied to the food-stuff, building and construction, electrical machinery, transportation and other consuming industries — as shown in **Table 2**. Demand for the semi products can be roughly classified into two categories, namely sheets and plates, and extrusions. During the period from fiscal 1983 to 1988, sheet/plate demand grew 4.9% annually while demand for extrusions increased 4.5%, thus giving a combined growth rate of 4.7% per annum.

As can be seen in the sheet/plate sector in **Table 2**, markets for cans, foil, transportation industry applications and building and construction have grown strongly. In particular, aluminium can stock shipment over the past 2 years have risen extremely fast with total shipments reaching 244,000 tons in 1988 compared

Table 1 Demand trend for all aluminium products. (unit : 1,000m.t.)

Product	1984	1985	1986	1987	1988	Av.G.R. ⁽¹⁾ (%)
Semis	1,638	1,692	1,716	1,901	2,037	5.9
Castings	285	289	290	306	330	4.2
Die-castings	440	490	503	528	588	8.5
Forgings	2	3	8	10	13	34.1
Electrical cable	103	81	86	90	66	-10.2
For steel making and others	200	189	184	219	303	13.5
Total	2,668	2,744	2,787	3,054	3,337	5.5

⁽¹⁾Av. G. R.=Average annual growth rate over 5 years.

Table 2 Shipments of semi fabricated products by end-user market (unit : 1,000m.t.)

	Market	1984	1985	1986	1987	1988 (vs.'87) (%)	Av.G.R. ⁽¹⁾ (%)
Sheet and strip	Can stock	120	128	148	201	244 (21.4)	16.0
	Foil stock	128	128	130	140	143 (-2.1)	3.9
	Electrical engineering	84	84	74	82	94 (14.6)	4.6
	Transportation	47	53	56	63	75 (19.0)	11.8
	Building & construction	45	48	48	58	65 (12.1)	7.2
	Others	163	166	163	176	196 (11.5)	3.9
	Total domestic	587	606	619	720	817 (13.5)	7.9
Extruded products	Exports	187	195	181	168	100 (-40.5)	-9.1
	Exports ratio (%)	(24.1)	(24.3)	(22.6)	(18.9)	(10.9)	
	Total	775	802	800	888	917 (-3.3)	4.9
	Building & construction	630	650	685	761	832 (9.3)	4.3
	Others	233	240	231	252	288 (14.3)	5.1
	Total	863	890	916	1,013	1,120 (10.6)	4.5
	Total semis	1,638	1,692	1,716	1,901	2,037 (7.2)	4.7

⁽¹⁾Av.G.R. : Average annual growth rate over 5 years.

with 148,000 tons in 1986—an increase of 65%.

The greater part of this growth is attributable to the general boost in aluminium canned beer, which has been stimulated by "the dry beer boom" in Japan lasting more than 2 years. Moreover, Japanese overall beer consumption has grown favorably. In addition to these, substantial growth in aluminium can demand for the soft drink market has been another important factor.

In Japan, beer packed in aluminium cans accounted for 27% of all of the beer shipped in 1988, but this figure is expected to increase to around 40% within few years. Under these circumstances, demand for aluminium can stock is anticipated to maintain a steady growth for some years to come.

As for aluminium foil, demand for food-stuff packed in foil, household utensiles, and for electrical engineering applications has been brisk and shipments in this sector grew at an average rate of 4% per annum over the past five years. The Japanese aluminium industry is now in a position to mass produce aluminium foil products only 0.006mm thick. If the trend towards increasingly thinner foils is taken into account, the growth rate on square-meter basis would even be much greater than

this 4%.

Taking a look at the transportation market, this segment achieved very high demand growth during the past 20 years mainly from the growing needs for car airconditioners and aluminium wheels. However, more recently aluminium has begun to be used for carbody panels and radiators for domestically made cars. It is expected that aluminium still has the potential for much further growth in auto industry applications.

Japan's "Shinkansen" or Super Express Train, and other modern railroad rolling stocks are increasingly using aluminium to increase per unit payload. It should also be noted that aluminium is penetrating into the shipbuilding market nowadays, particularly in small sized boats in the 5 to 10 ton class where aluminium hulls are being preferred.

Demand for alminium sheet and plate from the building and construction sector has mainly stemmed from their use in building panels and sidings for residential houses. Consumption of the aluminium sidings has been on an upward trend in Japan during the last two to three years.

Regarding the market for extruded products, in 1988, a total of 1.12 million tons of alumini-

um extrusions were produced, 75% of which were destined for the building and construction market. Most Japanese houses and building use aluminium window frames. Japan has much greater usage of aluminium in housing than in any other industrialized country. More recently, various types of aluminium exteriors have been developed and are gaining healthy market share. Aluminium verandas, balconies and gates are example of such exteriors.

As for aluminium extrusion markets other than building and construction, the largest are the transportation and electrical engineering sectors where extrusions are being widely used—for example, copy machines, and for precision machinery parts for office automation equipment.

2.2 The structure of the aluminium semi fabricating industry

With the near demise of primary smelting in Japan, semi fabricating has assumed the role of industry leader. This sector now accounts for two thirds of Japanese aluminium industry production in terms of tonnage. The semi fabricating industry is today very efficient and innovative, directly employing more than 40,000 workers in fabricating plants nationwide and has an annual turn-over of 1.3 trillion yen (approximately US\$9 billion). If related downstream processing operations are included, total turn-over would be 3 trillion yen (about US\$21 billion) and 80,000 people employed.

Worldwide statistics for semi fabricated aluminium production (rolled and extruded products) are not available but the production in Japan, U.S., Europe and Australia totaled about 12,400,000 tons in 1987. Japan's production of 1,901,000 tons accounted for about 15% of the total tonnage following that in the U.S. of about 6,180,000 tons.

Now, we would like to elaborate upon the semis industry in our country. The rolling sector comprises 16 companies. Rolling is basically a capital intensive industry and therefore, seven large rolling companies together hold a production share of about 96%. There are 64 companies in the extrusion sector. Among them are the six large rolling companies referred to above while the remainder are either exclusive extruders or integrated extruders with window

frame manufacturing. These integrated window frame makers occupy the majority share of Japan's extrusion production.

Aluminium foil production is carried out by seven companies, of which five are exclusive foil makers.

2.3 Japan's import dependence

Primary aluminium smelters around the world are in the process of transformation. A major shift of production capacity is occurring to countries where low cost electricity is available, such as in the Middle East and in Latin American regions, whose own home markets are far smaller than their production rates. Primary production capacities in these regions are expected to increase substantially in future. It is believed that this substantial shift in the world's ingot production and supply structure, together with the introduction of the LME aluminium contract have caused the metal to become an influential commodity and its prices become more volatile.

Since domestic smelting capacity has virtually disappeared, Japan's dependency on imported aluminium metal has reached as high as 98% of total domestic requirements. These imports vary in nature from equity metal imports to long-term and spot contract material.

Table 3 Production and imports of primary aluminium. (unit : 1,000m.t.)

	1977	1982	1987	1988
Production	1,188	295	32	35
Imports	470	1,350	1,907	2,050
of which equity metal	120	300	555	560
long-term contract	110	390	490	590
spot	240	660	862	900
Import ratio (%)	21.4	82.3	98.5	98.3
Demand	1,512	1,670	1,966	2,085

During 1988, imports from Japanese equity shares in foreign smelting projects reached 560,000 tons while long-terms contract imports and spot imports totaled 590,000 tons and 900,000 tons respectively.

In order to cope effectively with fluctuations in LME aluminium prices which are used as a base for fixing prices of most of the aluminium ingots that Japanese consumers secure, the

aluminium industry studied the possibility of locating an LME warehouse in Japan. As a result, LME warehouses was established in this country effective July 1989. In addition to this, establishment of a Japan Metal Exchange is also being studied.

3 Problems facing the Japanese aluminium industry in the future

3.1 Development of demand and technical innovation

Having gone through the two oil crises, the Japanese aluminium industry has strived to strengthen the development of down-stream sectors. Japanese aluminium semi fabricators produce high quality products that meet the highest degree of world quality standards by their excellent quality control capability and technical services. The industry has made a considerable contribution to Japan's national economic and social development through the stable supply of high quality and reliable materials.

To ensure that aluminium continues to play this important role in the future, semi fabricators must be conscious of the fact that they constitute a core of the Japanese aluminium industry, and must endeavor to continue upgrading the industry's technical qualities.

The "History of aluminium" has been a "History of developing new applications" principally substituting other materials with aluminium, and those engaged in the aluminium business should bear in mind that there is no progress for aluminium without new applications.

It is fundamentally essential for the aluminium industry to strengthen ties with aluminium consumers to accurately grasp their real needs and to pursue efficient research and development endeavors to meet those needs.

Furthermore, it will become necessary for the semi fabricator to reinforce his management foundation and transform the company

into a general materials manufacturer rather than a single material producer, by expanding his operations into new fields like high-tech and advanced materials as well as compound materials in down-stream businesses.

3.2 Securing stable supplies of aluminium ingots

Japan's imports of aluminium are the largest among the major aluminium consuming countries, and our share in world aluminium transactions is continuing to increase.

Excluding Japan, self-sufficiency in each of the world's aluminium consuming nations is more than 50%. You will recall that Japan's is now less than 2%. Therefore, the Japanese industry faces the problems of securing adequate and stable supplies of metal at reasonable prices.

At present, Japan's share in the world's aluminium trade exceeds 40%. Consequently, Japan's behavior in obtaining aluminium metal significantly influences the formation of world aluminium market prices. In this connection we believe it is essential for the Japanese aluminium industry to continue to mainly secure metal through equity imports, and on a long-term contract basis which we consider to be the more stable sources of supply.

However, in tandem with these efforts, we also recognize the importance of creating a better environment in which we might be able to reduce—if not avoid—the problems of unstable aluminium prices. Included in this, of course, is the establishment of an LME warehouse in Japan.

One of aluminium's many unique characteristics is its recyclability which contributes not only to saving resources but also to saving energy. There is still some growth potential for secondary aluminium that has not yet been exploited. While intensifying scrap recycling activities, it is vital to develop new applications for secondary aluminium as well as secondary metal processing technologies.