

論 文

磁気ディスク基板用無電解 Ni-P めっき皮膜に及ぼす
浴条件と膜厚の影響

米 光 誠* 花 木 和 宏**
池 田 洋***

Influence of Bath Condition and Film Thickness
on Electroless Ni-P Alloy Film
for Magnetic Hard Disk

Makoto Yonemitsu, Kazuhiro Hanaki and Hiroshi Ikeda

住友軽金属工業株式会社技術研究所

磁気ディスク基板用無電解 Ni-P めっき皮膜に及ぼす浴条件と膜厚の影響

米光 誠* 花木和宏**
池田 洋***

Influence of Bath Condition and Film Thickness on Electroless Ni-P Alloy Film for Magnetic Hard Disk

Makoto Yonemitsu, Kazuhiro Hanaki and Hiroshi Ikeda

The effect of bath composition and film thickness on saturation magnetic flux density of electroless Ni-P deposits were studied. The results obtained were as follows:

- (1) Saturation magnetic flux density of plating film was influenced by plating parameters such as pH, nickel sulfate, hypophosphite and lead nitrate concentrations.
- (2) The saturation magnetic flux density of plating film after heat treatment depended on P content.
- (3) The magnetic moment of plating film was constant value, regardless of film thickness.

1. 緒 言

情報処理システムの高度化に伴い、より高速で大容量の磁気ディスク装置が要求されている¹⁾²⁾。磁気ディスク装置において、ディスク媒体は最重要機能部品の一つである。ディスク媒体の基板には、非磁性、強度、超精密加工性、軽量及び低価格等の諸特性が要求される³⁾。これらの観点から、現状ではアルミニウム合金が最適と考えられている。また、高密度な磁気記録が可能なめっき法及びスパッタ法によって成膜された連続薄膜媒体には、より硬く超精密加工が可能な無電解 Ni-P めっき処理や陽極酸化処理を施した基板が使用されている⁴⁾。連続薄膜媒体の下地層の条件としては、次の諸点が満足されねばならない。

- (a) 十分な強度があり、良好な研磨仕上げ面が得られること。
- (b) 後工程で加えられる熱処理でも磁化されないこと。

* 技術研究所化学研究部
** 住輕メモリーディスク(株)
*** 技術研究所 MD 開発室

(c) 各種のエラーを生じる表面欠陥がないこと。
(d) 長期使用に耐え得る耐食性及び密着性があること。
無電解 Ni-P めっきは各方面で幅広く使用されているが、このような用途に際しての技術的な諸問題についての報告は少ない。そこで、磁気ディスク基板への無電解 Ni-P めっきの適用を目的として、基板材料、前処理⁵⁾、めっき処理条件等が、めっき皮膜の諸特性に及ぼす影響について調査した。本報は、そのうちめっき浴の温度、pH 及び浴組成が無電解 Ni-P めっき皮膜の析出速度、りん含有量、磁気特性に及ぼす影響について調査したものである。併せて、めっき皮膜の厚さが皮膜の磁気特性及び表面粗さに及ぼす影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Ni-P めっき処理用の通常の工程で作成された研削仕上げの5086アルミニウム合金ディスク基板を試験に供試した³⁾。

Table 1 Pretreatment conditions.

Process	Solution composition	Operating condition
Alkaline degreasing	Commercial weak-etching type	60°C, 3 min
Acid etching	5 vol% H ₂ SO ₄ 3 vol% H ₃ PO ₄	70°C, 3 min
Nitric acid treatment	30 vol% HNO ₃	RT, 30 s
Zincate	20 g/l ZnO 120 g/l NaOH 2 g/l FeCl ₂ · 6H ₂ O 50 g/l Rochelle salt	RT, 1 min (1st) RT, 20 s (2nd)

Table 2 Electroless Ni-P plating solution composition.

Chemicals	Concentration	
	Standard	Range
NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.1 mol/l	0.05~0.15 mol/l
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.3 mol/l	0.15~0.45 mol/l
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₅	0.15 mol/l	0~0.22 mol/l
Pb(NO ₃) ₂	1 wt ppm	0.1~10 wt ppm

2.2 前処理方法

めっき前処理は、前報⁵⁾で報告したように5086合金に対してめっき表面の光沢度、表面粗さ及びNi-Pめっき皮膜の密着性が良好である条件を使用した。アルカリ脱脂処理には、弱エッティングタイプの処理浴を使用し、エッティング処理には硫酸りん酸系の処理浴を使用した。詳細な処理条件をTable 1に示す。

2.3 めっき浴組成と処理条件

めっき浴は、Table 2に示す浴組成を標準組成として用いた^{6,7)}。浴温度、pH及び亜りん酸蓄積の影響を調査する際には、標準組成のめっき浴をそのまま使用し、浴組成の影響を調べる実験では、注目する1成分についてのみ組成を変化させてめっき処理した。

すべての実験は、所定の組成で2l建浴した後に、室温にて濃アンモニア水又は硫酸(1+1)でpHを調整してめっき処理温度まで昇温した。浴温度、pH及びめっき処理時間の標準条件は、それぞれ90°C、4.70及び2hである。

2.4 析出速度測定

めっき皮膜の厚さは、試験片を樹脂に埋め込み、断面を研磨した後に光学顕微鏡(×400)で測定した。

2.5 りん含有量測定

りん含有量の測定には電子線プローブX線マイクロアナライザー(EPMA)を使用し、加速電圧20kV、モニター電流0.1μA、ビーム径20μm、計測時間10sの条件で各試験片を3回点分析し平均した。

2.6 热処理後の磁気特性測定

試験片は10×10mmに切断後、クリーンオーブンで熱

処理した。熱処理条件は275°C、300°C及び325°Cの3種類で3h加熱した。磁気特性の測定は振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer)を使用して、1.59×10⁵A/mの磁場を印加した場合の磁気モーメントを測定し飽和磁束密度(B_s)を求めた。

2.7 めっき表面の粗さ測定

めっき表面の粗さは触針式粗さ計を使用して、最大粗さ(R_{max})を測定した。測定条件は針先形状2μmR、荷重10mg、カットオフ0.8mmである。

3. 結果

3.1 浴温度の影響

Fig. 1に浴温度と析出速度及びりん含有量の関係を示す。析出速度は浴温度の上昇に伴い著しく増大する傾向が認められた。析出皮膜中のりん含有量は浴温度の影響を受けずほぼ一定であった。Fig. 2に浴温度と熱処理後の飽和磁束密度の関係を示す。275°C×3hの熱処理後の飽和磁束密度は1×10⁻⁴T程度であった。300°C及び325°C×3h熱処理後の飽和磁束密度は、すべての温度条件で7×10⁻³~9×10⁻³Tであり、Ni-P皮膜の磁性が回復した。

3.2 浴pHの影響

Fig. 3にpHと析出速度及びりん含有量の関係を示す。pHの増大に伴い析出速度が著しく増大し、りん含有量が低下する傾向が認められた。Fig. 4にpHと熱処理後の飽和磁束密度の関係を示す。300°C×3h及び325°C×3h熱処理後の飽和磁束密度は、すべて1×10⁻²T程度であった。275°C×3h熱処理後の飽和磁束密度は、より高いpHのめっき浴で処理した試験片が高い飽和磁束密度を示す傾向が認められた。

3.3 浴組成の影響

浴組成の影響は、Table 2に示す標準組成に対して1成分を50~150%の間で変化させた浴を使用して検討した。

3.3.1 硫酸ニッケル濃度の影響

Fig. 5に硫酸ニッケル濃度と析出速度及びりん含有量の関係を示す。硫酸ニッケル濃度の増大に伴い、析出速

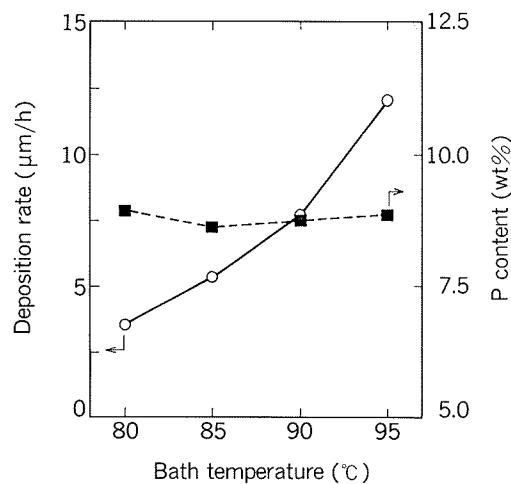


Fig. 1 Effect of bath temperature on deposition rate and P content.

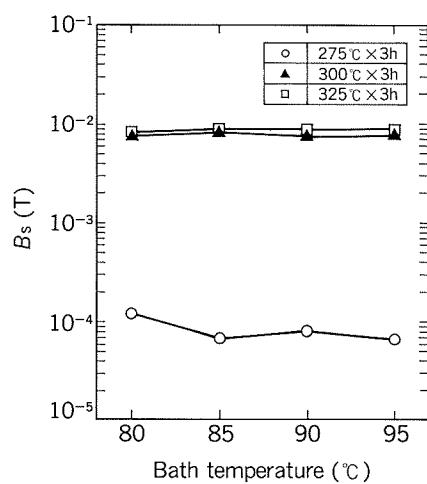


Fig. 2 Effect of bath temperature on saturation magnetic flux density.

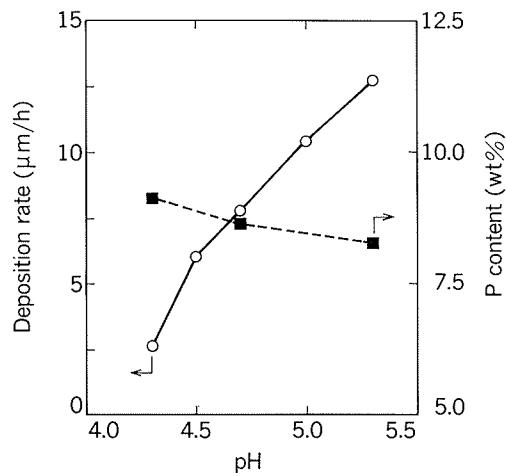


Fig. 3 Effect of pH on deposition rate and P content.

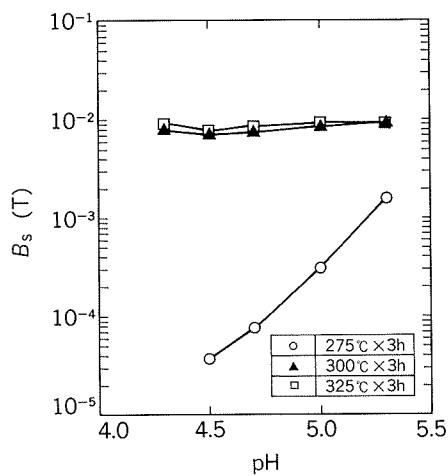


Fig. 4 Effect of pH on saturation magnetic flux density.

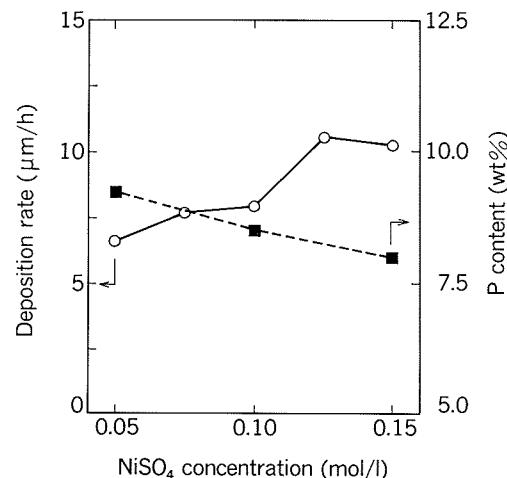


Fig. 5 Effect of nickel sulfate concentration on deposition rate and P content.

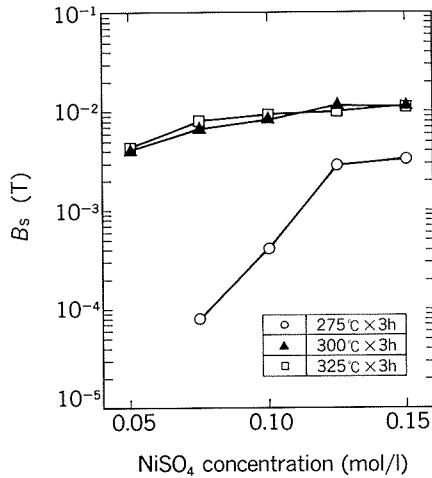


Fig. 6 Effect of nickel sulfate concentration on saturation magnetic flux density.

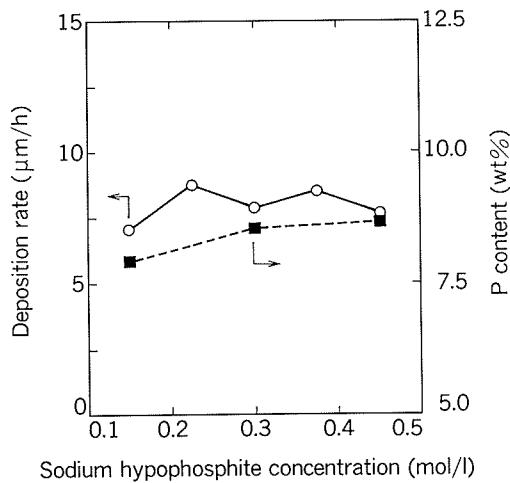


Fig. 7 Effect of sodium hypophosphite concentration on deposition rate and P content.

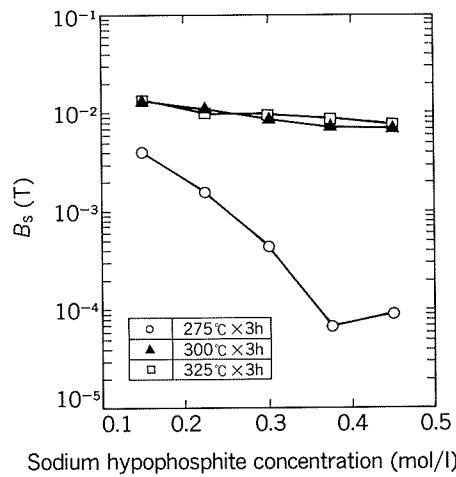


Fig. 8 Effect of Sodium hypophosphite concentration on saturation magnetic flux density.

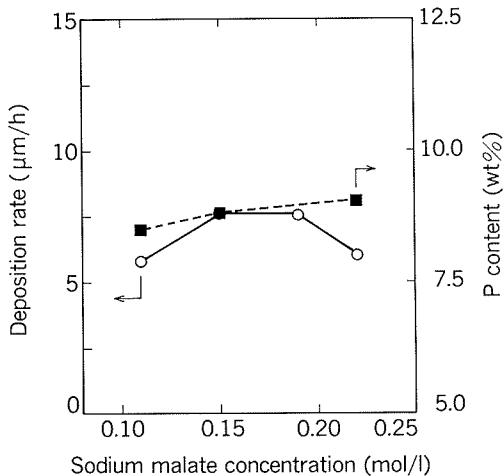


Fig. 9 Effect of Sodium malate concentration on deposition rate and P content.

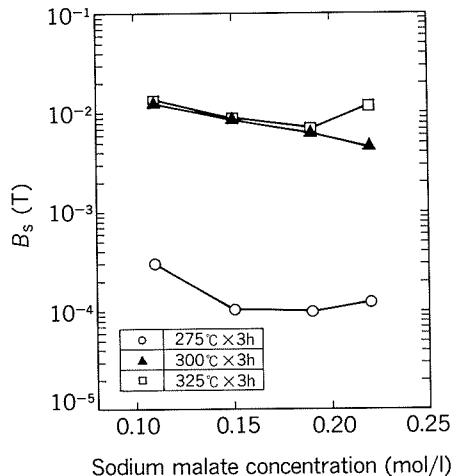


Fig. 10 Effect of sodium malate concentration on saturation magnetic flux density.

度は増大し、りん含有量は減少した。Fig. 6に硫酸ニッケル濃度と熱処理後の飽和磁束密度の関係を示す。飽和磁束密度は、すべての熱処理条件において硫酸ニッケルの濃度の増大に伴って高い飽和磁束密度を示した。

3.3.2 次亜りん酸ナトリウム濃度の影響

Fig. 7に次亜りん酸ナトリウム濃度と析出速度及びりん含有量の関係を示す。析出速度は次亜りん酸ナトリウム濃度0.15 mol/lと0.45 mol/lでやや低下した。りん含有量はめっき浴中の次亜りん酸ナトリウム濃度と共に増大した。Fig. 8に次亜りん酸ナトリウムと熱処理後の飽和磁束密度の関係を示す。飽和磁束密度は、次亜りん酸ナトリウム濃度の増大に伴って低下する傾向があった。

3.3.3 亜りん酸ナトリウム濃度の影響

亜りん酸ナトリウムを0.05～0.20 mol/l添加した浴でめっき処理した場合には、析出速度、りん含有量及び熱処理後の飽和磁束密度は、亜りん酸ナトリウムの添加量にかかわらずほぼ一定であった。

3.3.4 リンゴ酸ナトリウム濃度の影響

Fig. 9にリンゴ酸ナトリウム濃度と析出速度及びりん含有量の関係を示す。析出速度は0.11 mol/l及び0.22 mol/lの濃度で20%程度低下した。りん含有量はリンゴ酸ナトリウム濃度の増加に伴いやや増大する傾向が認められた。Fig. 10にリンゴ酸ナトリウム濃度と熱処理後の飽和磁束密度の関係を示す。飽和磁束密度は、すべての熱処理条件において、リンゴ酸ナトリウム濃度が0.11 mol/lの場合にやや高い値を示した。

リンゴ酸ナトリウムを添加せずにめっき浴を建浴したが、建浴途中で沈殿が生じたため実験を中止した。

3.3.5 硝酸鉛濃度の影響

Fig. 11に硝酸鉛濃度と析出速度及びりん含有量の関係を示す。析出速度、りん含有量共に硝酸鉛の濃度が0.1～1 wt ppmまではそれほど変化しないが、3 wt ppm以上では著しく低下した。Fig. 12に硝酸鉛濃度と熱処理後の飽和磁束密度の関係を示す。硝酸鉛濃度が3 wt ppm

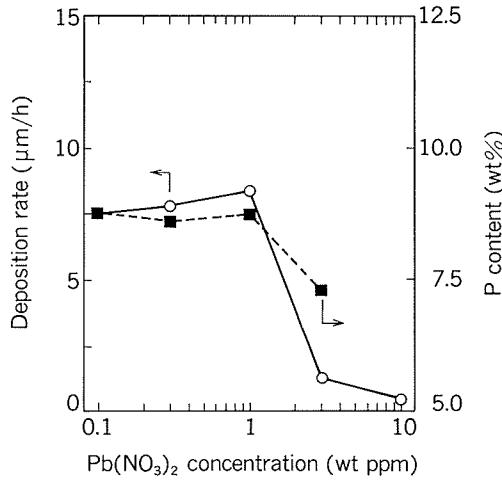


Fig. 11 Effect of lead nitrate concentration on deposition rate and P content.

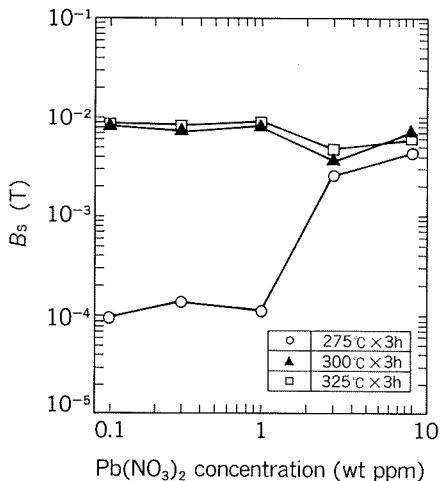


Fig. 12 Effect of lead nitrate concentration on saturation magnetic flux density.

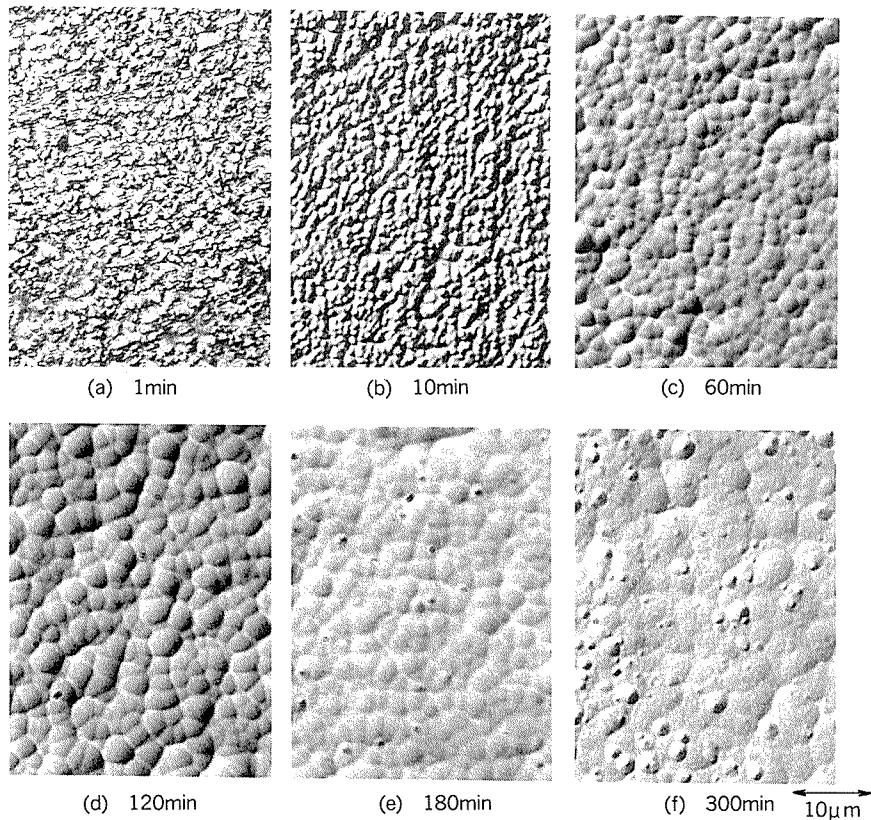


Fig. 13 Surface of electroless Ni-P plating after various immersion time.

以上では、275°C × 3 h の熱処理においても極端に高い飽和磁束密度を示した。

3.4 めっき皮膜厚さの影響

Table 2 に示す標準組成でめっき処理時間を変化させて、皮膜厚さが諸特性に及ぼす影響について調査した。

3.4.1 表面観察

Fig.13に各めっき処理時間におけるめっき表面を微分干渉顕微鏡で観察した写真を示す。めっき処理時間が10

min程度まではアルミニウム基板の前処理の影響を残していたが、さらに処理時間が長くなると小突起（ノジュール；Nodule）が形成された。次いで、経時とともにノジュール径が拡大し、表面が平滑になる傾向が認められた。なお、めっき処理時間が180min以上の場合には、大きなノジュールの上にさらに微細なノジュールが生成し、処理時間が長くなるに従いその数・径ともに増大した。

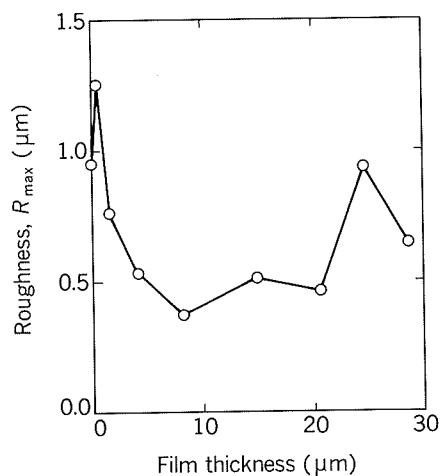


Fig. 14 Effect of film thickness on surface roughness (R_{\max}).

3. 4. 2 表面粗さ測定結果

Fig.14にめっき皮膜厚さと最大粗さ (R_{\max}) の関係を示す。表面粗さは、皮膜厚さが極めて薄い場合に極大を示し、皮膜厚さの増大とともに減少する傾向が認められた。さらに、皮膜厚さが約 8 μm 以上では再度表面粗さが増大する傾向があった。

3. 4. 3 磁気特性測定結果

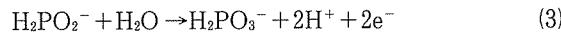
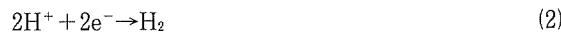
Fig.15に300°C × 1 h 热処理後のめっき皮膜厚さと外部磁場 1.59×10^5 A/m を印加した際の飽和磁束密度 (B_s) 及び磁気モーメントの関係を示す。磁気モーメントはめっき皮膜厚さに依存せずほぼ一定であった。これに対して、飽和磁束密度はめっき皮膜厚さの増大に伴い低下する傾向があった。

3. 4. 4 りん含有量分析結果

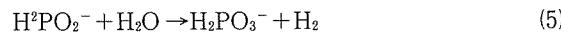
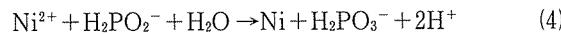
Fig.16にめっき皮膜厚さとりん含有量の関係を示す。めっき皮膜中のりん含有量は皮膜厚さの増大に伴い若干増加する傾向が認められた。

4. 考察

本報で使用しためっき液は、次亜りん酸塩を還元剤として使用する無電解 Ni-P めっき液である。無電解 Ni-P めっき液中で起こる主たる化学反応は次の三つである。



式(1)～(3)を整理すると、



式(4), (5)が得られる。

めっき皮膜の析出は式(4)の反応である。Fig. 1 に示したように、析出速度は浴温度の上昇とともに増大する傾向が認められている。ここで、式(4)に Eyrig の速度式⁸⁾

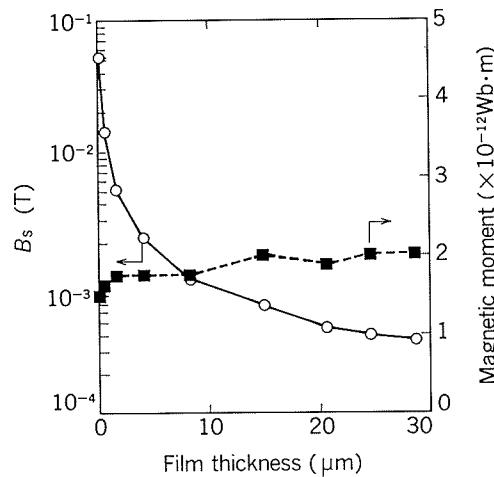


Fig. 15 Effect of film thickness on magnetic characteristics after 300°C × 1h heat treatments.

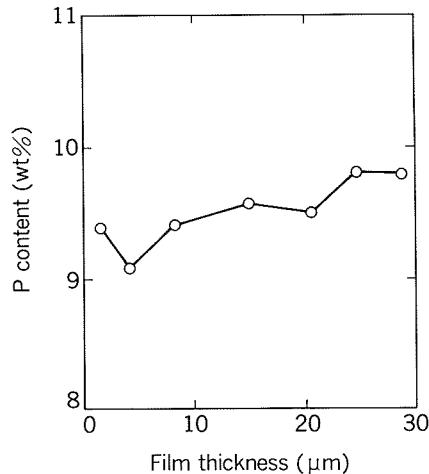


Fig. 16 Effect of film thickness on P content.

を適用すると式(6)が得られる。

$$\begin{aligned} \text{(析出速度)} &= \frac{d\text{Ni}}{dt} = k [\text{Ni}^{2+}] [\text{H}_2\text{PO}_2^-] \\ &= A e^{-E/RT} [\text{Ni}^{2+}] [\text{H}_2\text{PO}_2^-] \end{aligned} \quad (6)$$

A : 定数, T : 絶対温度, E : 反応の活性化エネルギー

ニッケルイオンと次亜りん酸イオンの濃度が一定の場合には、式(6)から

$$\log (\text{析出速度}) = (\text{定数}) \frac{E}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

が得られる。式(7)から析出速度の対数と $1/T$ との関係は直線になる。ここで、Fig. 1 の結果をもとに $1/T$ と析出速度の対数の関係として示すと Fig. 17 の様になる。これにより浴温度と析出速度の間には式(7)の関係が成立することが確認される。

Fig.18に示す電位-pH 図から、pH はニッケルの還元電位に直接影響を及ぼさないが、次亜りん酸イオンの酸化還元電位を卑にする作用がある。従って、pH が増大すると式(4)に示した還元反応の駆動力が大きくなり、析出速度が増加すると考えられる。式(4)の速度定数 k とニッ

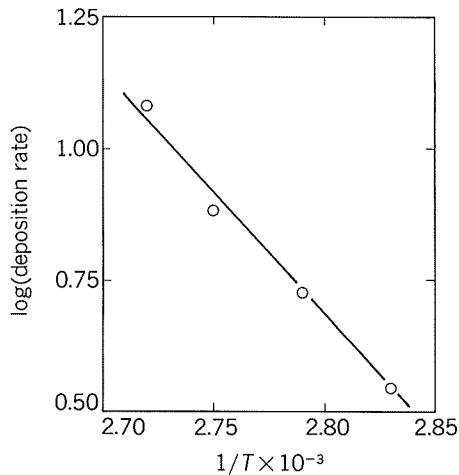


Fig. 17 Effect of plating temperature on deposition rate.

ケルイオンと亜りん酸イオンの電位差 ΔE との間に Dimroth¹⁴⁾ の関係が成立すると仮定すると式(8)が得られる。

$$\ln k = \alpha \times \Delta E + \text{const.}$$

$$k = \text{const.} \times e^{\alpha \times \Delta E} \quad (8)$$

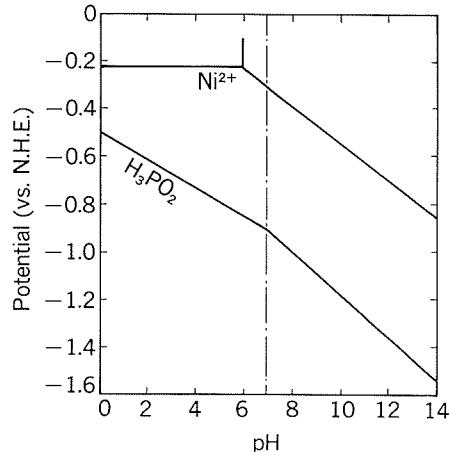
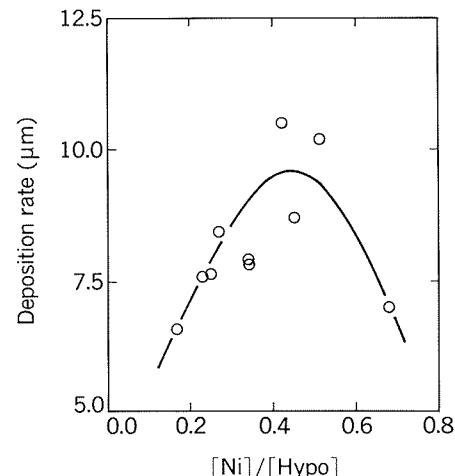
α : 定数

式(8)を式(6)に代入すると式(9)が得られる。

$$(\text{析出速度}) = \text{const.} \times e^{\alpha \times \Delta E} [\text{Ni}^{2+}] [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (9)$$

ニッケルイオン及び次亜りん酸イオン濃度が一定であれば、式(9)から析出速度は電位差 ΔE の関数になる。 ΔE は pH が高いほど大きくなるため、析出速度と pH は対数的関係になると考えられた。式(9)から pH を増大させることで析出速度は指数的に増大するはずであるが、本実験では pH 4.3 から pH 5.3 の領域で析出速度が単調増加した。錯化剤が存在するめっき液中では、pH の変化によって遊離した状態のニッケルイオンの濃度が変化するために、pH を増大させても析出速度が直線的にしか増大しなかったものと考えられる。

式(6)において、浴温度及び pH が一定であれば、析出速度はニッケルイオン濃度と次亜りん酸イオン濃度に比例するはずである。Fig. 5 に示したように硫酸ニッケル濃度の増大に伴い析出速度も増大したが、Fig. 7 のように次亜りん酸濃度が 0.15 mol/l と 0.45 mol/l の濃度の場合に析出速度が若干低下した。錯化剤が存在するめっき浴中での遊離ニッケルイオン濃度及び次亜りん酸イオン濃度が単に硫酸ニッケル濃度と次亜りん酸ナトリウム濃度で代替することができないことを示している。A. Brenner ら⁹⁾ は、析出速度に関与する要因は、硫酸ニッケルと次亜りん酸ナトリウムの濃度のモル比であると述べている。一方、G. Gutzeit ら¹⁰⁾ によれば、硫酸ニッケル濃度が 0.05 mol/l 以上の領域では、析出速度は還元剤である次亜りん酸ナトリウム濃度に依存し、硫酸ニッケル濃度の影響を受けないと述べている。ここで、硫酸ニッケル濃度と次亜りん酸ナトリウム濃度の比と析出速度の関係を Fig. 19 に示す。この図から、 $[\text{NiSO}_4]/[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$

Fig. 18 Potential-pH equilibrium diagram.^{15),16)}Fig. 19 Effect of $[\text{Ni}]/[\text{Hypo}]$ on deposition rate.

$[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ のモル比が 0.5 付近で析出速度が最大になる傾向があり A. Brenner らの実験結果と一致している。

これまでの実験では $300^\circ\text{C} \times 3\text{ h}$ の熱処理でほとんどの試料が磁化したために、 $[\text{NiSO}_4]/[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ のモル比と $300^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$ 热処理後の飽和磁束密度の関係を Fig. 20 に示した。他の要因が変化しないことを前提とすれば、 $300^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$ 热処理後の飽和磁束密度は、 $[\text{NiSO}_4]/[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ のモル比の影響を受けることが認められた。磁気ディスクの基板は非磁性であることが要求され、媒体層の成膜時に加えられる熱処理においても磁化されないことが必要であることから、このモル比を管理することが重要であると考えられる。

無電解 Ni-P めっき液中に添加される有機酸塩は、主としてニッケルイオンを錯化して水酸化物としての沈殿を防止する働きと、遊離ニッケルイオンの濃度を低下させて、めっき反応の進行に伴い蓄積する亜りん酸イオンによる亜りん酸ニッケル($\text{NiHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の沈殿を防止する働きをする。リンゴ酸ナトリウム濃度を 0.22 mol/l にした場合に、析出速度が低下する傾向が認めら

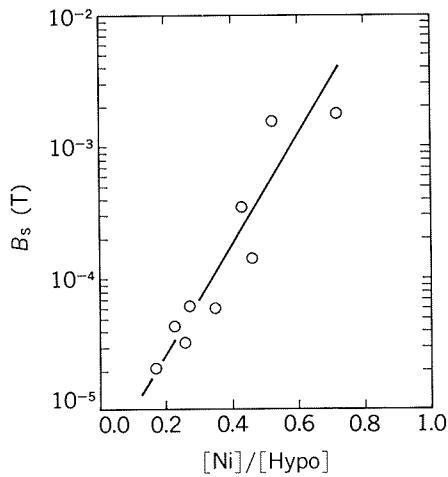


Fig. 20 Effect of $[Ni]/[Hypo]$ on saturation magnetic flux density after $300^{\circ}C \times 1h$ heat treatments.

れるが、この析出速度の低下は、リンゴ酸ナトリウムによってニッケルイオンが錯化され、遊離ニッケルイオンが低下したためであると推定される。しかし、リンゴ酸ナトリウム濃度が0.11mol/lの場合の析出速度低下の原因は不明である。本報では、系を単純化するためにリンゴ酸単独で実験したが、実際に使用されるめっき浴では、飽和磁束密度の低下、表面欠陥の抑制、析出速度の増大、その他表面特性を改良する目的で複数の錯化剤が使用される。

前述のようにめっき反応が進行すると、めっき浴中に亜りん酸イオンが蓄積し、亜りん酸ニッケルが晶出する。この微粒子はめっき反応の触媒として作用し、粒子表面でめっき反応が活発に進行してめっき液が消耗する。このようなめっき液の反応はめっき液の自然分解と呼ばれる。亜りん酸ニッケルを濾過しても濾過器表面で同様な分解反応が生じる。そこで、めっき液の自然分解を防止し、めっき液の寿命を長くするために安定剤が使用される。Fig.11に示したように硝酸鉛は3wt ppmの添加で析出速度及びりん含有量を低下させる効果がある。添加量が多い場合には、熱処理後の飽和磁束密度も著しく増大するので、磁気ディスク基板のように低い磁性が要求される場合には、めっき液中の硝酸鉛濃度を管理する必要がある。一般に無電解Ni-Pめっき液の場合には、チオ尿素が安定剤として使用される場合が多いようである。チオ尿素は、少量の添加の場合めっき面に吸着して水素ガスの発生を防止し相対的に析出速度を増大させたり、光沢剤として作用する。しかしながら、濃度が高い場合にはいずれもめっき反応そのものを阻害してめっき反応を停止させる。従って、連続的に安定剤の濃度を管理する必要があり、原子吸光光度法等によって分析が可能な硝酸塩が磁気ディスク用のめっき液には適しているものと考えられる。

無電解Ni-Pめっき皮膜の磁気特性は、皮膜中に含まれているりん含有量に影響される¹³⁾。Fig.21に皮膜中

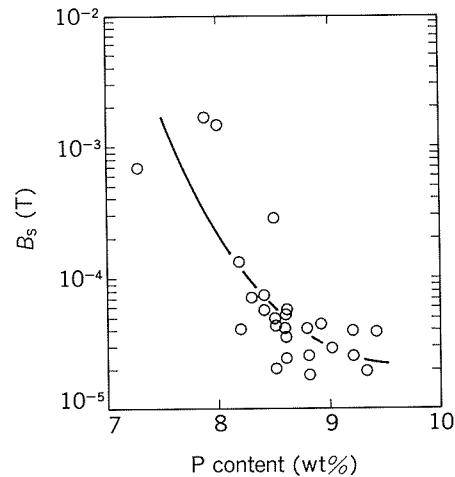


Fig. 21 Effect of P content on saturation magnetic flux density after $300^{\circ}C \times 1h$ heat treatments.

のりん含有量と $300^{\circ}C \times 1h$ 熱処理後の磁気特性の関係を示す。これからも分かるように、めっき皮膜中のりん含有量が増大するに伴い熱処理後の飽和磁束密度が低下する傾向が認められる。このことは、めっき皮膜中に取り込まれたりんによってニッケルの結晶化が抑制されるために低い飽和磁束密度になっていると推定される。

無電解Ni-Pめっきは、表面の光沢を増したり、硬い表面を付与する目的で幅広く使用されているが、磁気ディスクへの適用に際しては、非磁性であることが不可欠である。従って、以上に示したようにめっき浴のpHを低く、 $[NiSO_4]/[NaH_2PO_4]$ モル比を低くする等によって皮膜中のりん含有量を高めて磁性を低くする必要がある。

機械的強度や寸法精度等の要求から、磁気ディスク用のNi-Pめっき基板は、10~20μm程度のめっき処理を施した後に、アルミナ等の遊離砥粒を使用した研磨工程で鏡面に仕上げられる。上記の性能が満足されるのであれば、めっき表面の平滑度、表面粗さ及び磁気特性において適正な皮膜厚さがあると思われる。さらに、めっき処理後の表面が平滑であれば研磨工程での負担を軽減することが可能になる。Fig.13に示したように無電解Ni-Pめっき皮膜は、二次元方向に成長し、表面がめっき皮膜で覆われると三次元方向（厚さ方向）へ成長するようである¹¹⁾。ノジュールが発生する位置は、前処理工程での表面状態に影響されるとともに、めっき浴の種類によっても影響を受ける。Fig.14に示したように、めっき皮膜厚さに対して表面粗さ(R_{max})は、皮膜が薄い場合に極大値を示し、膜厚の増加に伴い平滑になる傾向があるが、皮膜厚さ約8μmで極小値を示し、さらに膜厚が増大すると粗さも増大する傾向が認められる。この表面粗さの変化は、皮膜厚さが薄い領域では、Fig.13に示した光学顕微鏡による観察結果と一致する。さらに皮膜が厚くなると、光学顕微鏡で観察される表面は平滑になっているにもかかわらず、粗さの測定結果は増大する傾向

を示す。磁気ディスク用のめっき処理では、20 μm 程度のめっき処理を行っているが、皮膜厚さを薄くすることによって、表面の粗さは小さくなり、研磨工程での負荷が軽減できる。

振動試料型磁力計(VSM)は、均一な磁場中に置かれた試験片の磁気モーメントを測定する計測器である。磁束密度は試験片の磁気量に比例する。また磁気量は単位体積あたりの磁気モーメントで表わされる。ここで、Fig.15において皮膜厚さが増大しても磁気モーメントが低下していないから、飽和磁束密度の低下は単に膜厚の関数として示されるにすぎない。磁気ディスクとしてこの無電解 Ni-P めっき基板が使用される場合には、基板の磁性は読み取時の雑音として問題になり、その程度は磁束密度ではなく磁気モーメントの関数になると推定される。磁気モーメントは、皮膜厚さが非常に薄い領域で $1.5 \times 10^{-12} \text{ Wb} \cdot \text{m}$ 程度の値を示し、膜厚が増大してもさほど変化しない。このことから、めっき浴中での反応初期におけるジンケート処理の亜鉛皮膜とニッケルイオンとの置換反応によって形成された薄いニッケル皮膜が、比較的高い磁化を有していることが推定される。前処理工程でのジンケート処理は、めっき皮膜の密着性及び表面状態に影響を及ぼすばかりではなく、皮膜の磁気特性にも影響を及ぼすと考えられる。

Fig.16に示した皮膜厚さとりん含有量の関係では、皮膜厚さが増大するに伴い、りん含有量も増加する傾向が認められる。加速電圧20kVの電子線でニッケルマトリクス中のりんを分析する場合には、その領域は約1 μm 深さである¹²⁾。従って、Fig.16に示した各皮膜厚さでのりん含有量は、約1 μm 下の部分から表面までの平均値を示していることになる。このように、めっき皮膜が成長するに従い、皮膜中に取り込まれるりんの量が変化することは、表面の活性度や無電解 Ni-P めっき反応の機構を解析する上で興味深い。

5. 結 言

無電解 Ni-P めっきの高密度磁気ディスク基板への応用を目的として、めっき浴組成及びめっき皮膜厚さが、析出速度、りん含有量及び磁気特性に及ぼす影響について調査し、以下のような知見を得た。

(1) 析出速度を向上させる要因は、浴温度、pH 及び硫酸ニッケル濃度である。硫酸ニッケル濃度と次亜りん

酸ナトリウム濃度のモル比が0.5付近で析出速度は最大を示す。逆に、析出速度を抑制する要因は安定剤の濃度である。安定剤は1 wt ppm 以上の濃度で著しく析出速度を低下させる。

(2) めっき皮膜中のりん含有量は、pH、硫酸ニッケル濃度及び安定剤濃度を増大させると低下する傾向がある。次亜りん酸ナトリウム濃度及びリンゴ酸濃度を高めると皮膜中のりん含有量は増大する。

(3) 热処理後の飽和磁束密度は、pH、硫酸ニッケル濃度、次亜りん酸濃度及び安定剤濃度で大きく変化する。硫酸ニッケル濃度と次亜りん酸ナトリウム濃度のモル比が小さいほど熱処理後の飽和磁束密度は低下する。また、熱処理後の飽和磁束密度は、皮膜中のりん含有量が多いほど低下する。

(4) めっき表面の最大粗さは、膜厚の増大に伴い減少し、極小値を示した後に再度増大する。

(5) めっき皮膜の磁気モーメントは、膜厚に依存せずほぼ一定の値を示す。磁束密度は、単位体積あたりの磁気モーメント(磁化)に比例するために、見かけ上膜厚が増大すると飽和磁束密度は低下する。

参 考 文 献

- 1) 金子礼三、高橋修一：電気通信研究所研究発表論文集、39 (1982), 1.
- 2) 逢坂哲彌、後藤文男：電気化学、51 (1983), 565.
- 3) 福井利安：本誌、26 (1985), 103.
- 4) 平山良夫：金属表面技術、38 (1987), 378.
- 5) 米光 誠、池田 洋：本誌、29 (1988), 1.
- 6) 石橋 知：無電解めっき、朝倉書店 (1968), 67.
- 7) 神戸徳蔵：無電解めっき、楳書店 (1985), 13.
- 8) H.Eyring : J. Am. Chem. Soc., 53 (1931), 2537.
- 9) A.Brener : Metal Finishing, 52 (1954), 61.
- 10) G.Gutzeit and A. Krieg : U. S. Pat., 2 658 842 (1953).
- 11) 渡辺 徹：表面技術、41 (1990), 349.
- 12) 副島啓義：電子線マイクロアナリシス、日刊工業新聞社 (1987), 81.
- 13) 逢坂哲彌、小岩一郎：金属表面技術、34 (1983), 330.
- 14) Dimroth : Angew. Chem., 46 (1933), 57.
- 15) M. Pourbaix : *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, PERGAMON PRESS (1966), 330.
- 16) W. M. Latimer : *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd Ed., Prentice-Hall, Inc. (1952).

論 文

電解コンデンサ用アルミニウム箔の交流エッチング後の
静電容量に及ぼす析出ケイ素の影響*

福 岡 潔** 倉 橋 正 晴**

Effect of Si-Precipitate on the Capacitance
of AC-Etched Al-Electrolytic
Capacitor Cathode Foil

Kiyoshi Fukuoka and Masaharu Kurahashi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

電解コンデンサ用アルミニウム箔の交流エッチング後の 静電容量に及ぼす析出ケイ素の影響*

福岡 潔** 倉橋 正晴**

Effect of Si-Precipitate on the Capacitance of AC-Etched Al-Electrolytic Capacitor Cathode Foil

Kiyoshi Fukuoka and Masaharu Kurahashi

Effect of annealing temperature on capacitance was investigated for 99.9wt% aluminium cathode foil after AC-etching.

99% cold rolled 35 μm thick aluminium foil was annealed in vacuum condition at the temperature range of 150 to 350°C. The foil was etched in HCl-H₃PO₄-HNO₃ solution at 200mA/cm² of 25 Hz AC current for 250 s. The capacitance of the etched foil was measured in ammonium adipate solution, and the morphology of the etched structure was observed with optical and scanning electron microscopes. Precipitated particles were analyzed by the selected area diffraction method using a transmission electron microscope. Electric resistivity was measured in liquid nitrogen.

The results obtained were as follows.

- (1) The maximum capacitance was obtained on the 250°C annealed foil.
- (2) The sponge structure formed during the etching was found to be uniform on the 250°C annealed foil, while irregular on both the cold rolled foil and the 350°C annealed foil.
- (3) The side length of the cubic unit cell of the sponge structure was found to be 0.1 μm for every foils. Higher capacitance was obtained on the foil that had a lot of unit cell in the sponge structure.
- (4) The 250°C annealed foil had the minimum electric resistivity. The precipitate in the 250°C annealed foil was Si of 0.1 to 0.2 μm in diameter, while the precipitate in the 350°C annealed foil was Al_xFe and/or AlFeSi.

Effects of precipitate on AC-etching phenomena were considered as follows.

Precipitated Si particles may interfere the development of surface oxide film both in natural oxidation and in the etch film formed during AC etching. Thus, etch pits would be start from the weak points at the beginning of anode half cycle. Then, the sponge structure of the 250°C annealed foil grew so uniform, because it had many weak points, that resulted to the maximum capacitance. Fe in precipitated Al_xFe or AlFeSi particles may be dissolved into the electrolyte during anodic half cycle of AC-etching and deposited on the cell wall during cathodic half cycle. Deposited Fe particles made electrochemical cell with matrix aluminium, then the cell wall aluminium may be dissolved electrochemically and the capacitance brought lower.

1. 緒 言

* 軽金属学会第77回秋期大会（平成元年11月、東京）にて
一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

アルミニウム電解コンデンサの電極には、塩化物系水溶液中で電気化学的にエッチングをしたアルミニウム箔が用いられている。エッチング後の表面積の拡大率（以

下、拡面率と記す)が、箔の静電容量、さらにコンデンサの大きさ、及び価格までを直接支配することから、少しでも大きな拡面率が得られるように、エッティング方法と共にアルミニウム箔材料の改良が続けられている。

エッティングの方法には、大別して電解エッティング法と化学エッティング法が有り、前者はさらに、直流法と交流法に分類され、用途により使い分けられている。電解コンデンサの陰極には、化成被膜がほとんど付加されていないことから、微細なエッチピットの得られる交流エッティング法が我が国では多用されている。

交流エッティング後の拡面率には、エッティング条件と共にアルミニウム箔材料も大きく影響する。すなわち、アルミニウム箔材料については、材料中の不純物又は合金元素、析出物の形態と分布、転位密度、及び表面皮膜等の材料因子の影響が大きいと考えられる。これ等の因子は、組成を除き、熱処理により変化することから、アルミニウム箔の焼鈍温度によって拡面率が変化するものと予測されるが、この観点から研究された報告は極めて少ない。唯一、星野ら¹⁾が焼鈍温度に伴う表面被膜厚さの測定結果と、アルミニウムの純度から推定した晶出物量とから、表面被膜中の欠陥量を推定し、最適の欠陥量が焼鈍温度との関係で存在することを報告している。しかし、焼鈍温度に伴う組織と析出物の変化とその影響については言及していない。森山ら²⁾は、純アルミニウムの焼鈍過程において、不純物としてのケイ素が比較的低温域で析出することを報告している。したがって、純度99.9%程度の陰極用のアルミニウム箔にあっても同様の現象が生じ、これがエッティング特性に影響する可能性があるものと考えられる。

本報は、焼鈍温度を異にした陰極用箔の交流エッティング後の拡面率を測定し、拡面率に及ぼす析出物の変化とその影響について調査した結果である。

2. 試験方法

2.1 供試材

不純物として0.03wt%のケイ素と0.04wt%の鉄を含む純度99.92%のアルミニウム地金を黒鉛ルツボ中で溶解し、30×175×175 mm³の鋳型に鋳込んだ。鋳塊の発光分光分析値をTable 1に示す。鋳塊は、両面を5 mmずつ面削し、600°Cで10hの均質化処理を施した後、500°Cで厚み4 mmまで熱間圧延し、さらに35 μmまで冷間圧延を行った。冷間圧延後の箔は、有機溶剤で脱脂後10⁻¹Paの真空中において150～350°Cの各温度で焼鈍し、試験に供した。

Table 1 Chemical composition of aluminium cathode foil.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ga	Ti	Al	(wt%)
	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	bal.	

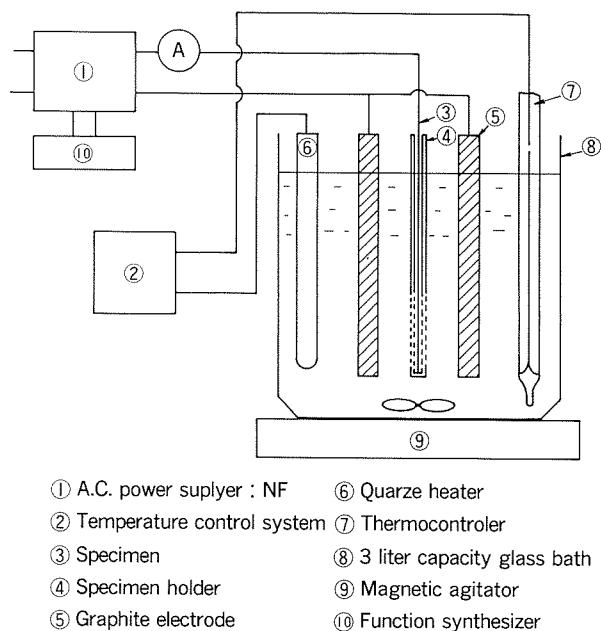


Fig. 1 Apparatus schema for AC-etching.

2.2 試験方法

(1) 交流エッティング試験

電解液には、36wt%塩酸125cm³、85wt%りん酸6 cm³、及び61wt%硝酸5 cm³に、純水864cm³を加えて1000cm³に希釈した溶液を用いた。交流エッティングは、30×200 mm²の箔を32°Cの電解液中で25Hzの正弦波交流により、みかけ電流密度200mA/cm²で250 s間行った。

交流エッティング装置をFig. 1に示す。エッティングは、交流電源に(株)NF回路設計ブロック社製の電力増幅器TA-250型と任意波形発生装置1731型を用い、出力端子の一端を試料に、他端を試料から10mm離して両側に配置した黒鉛板に接続する直接通電方式で行った。なお、試料は20×50 mm²の開口部を有するアクリル樹脂製のホルダに装入して、エッティング面積を一定にした。

(2) 静電容量の測定

エッティング後の試料は、アジピン酸アンモニウム150gを純水1000cm³に溶解した60°Cの溶液中で、極間電圧が3 Vに達するまで化成処理を行った。次いで、30°Cの同じ溶液中で、横河ヒューレットパッカード(株)製のLCRメータ4262Aを用い、120Hzの直列等価回路で静電容量を測定した。

(3) エッチドピットの観察

静電容量の測定後の試験片は、ヨウ素-メタノール中に浸漬して金属アルミニウムを溶解し除去した。得られた酸化アルミニウム膜によるエッチドピットのレプリカ

を日本電子機器の走査電子顕微鏡で観察した。

(4) 電気抵抗の測定

試料の電気抵抗は、試料を厚み35 μm、巾3 mmの短冊型に成型し、測定端子間隔200mmの4端子法により液体窒素中で測定した。測定装置には、横河電気機器ダブルブリッジ2752とガルバノメータ2709を用いた。また、リード線には、直径が0.5mmで純度99.99%のアルミニウム線を用いた。

3. 結 果

3.1 エッチング試験

陰極用箔の焼純温度に伴う交流エッチング後の静電容量の変化をFig. 2に示す。焼純温度が高くなるに従い、静電容量も増大するが、250°C焼純箔の静電容量を最高にして、300°C以上の焼純箔では急減した。

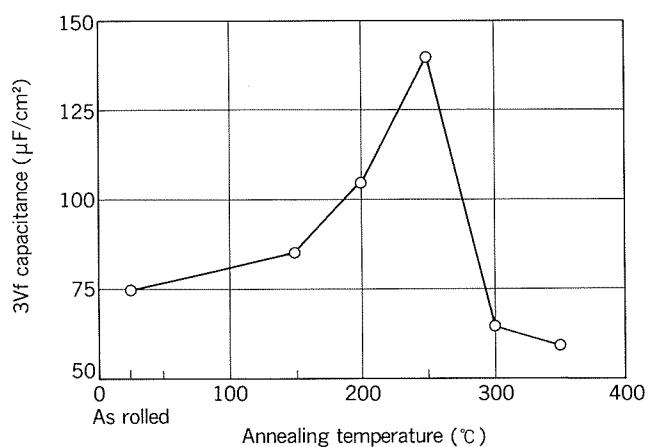


Fig. 2 Effect of annealing temperature of aluminium cathode foil on capacitance after AC-etching.

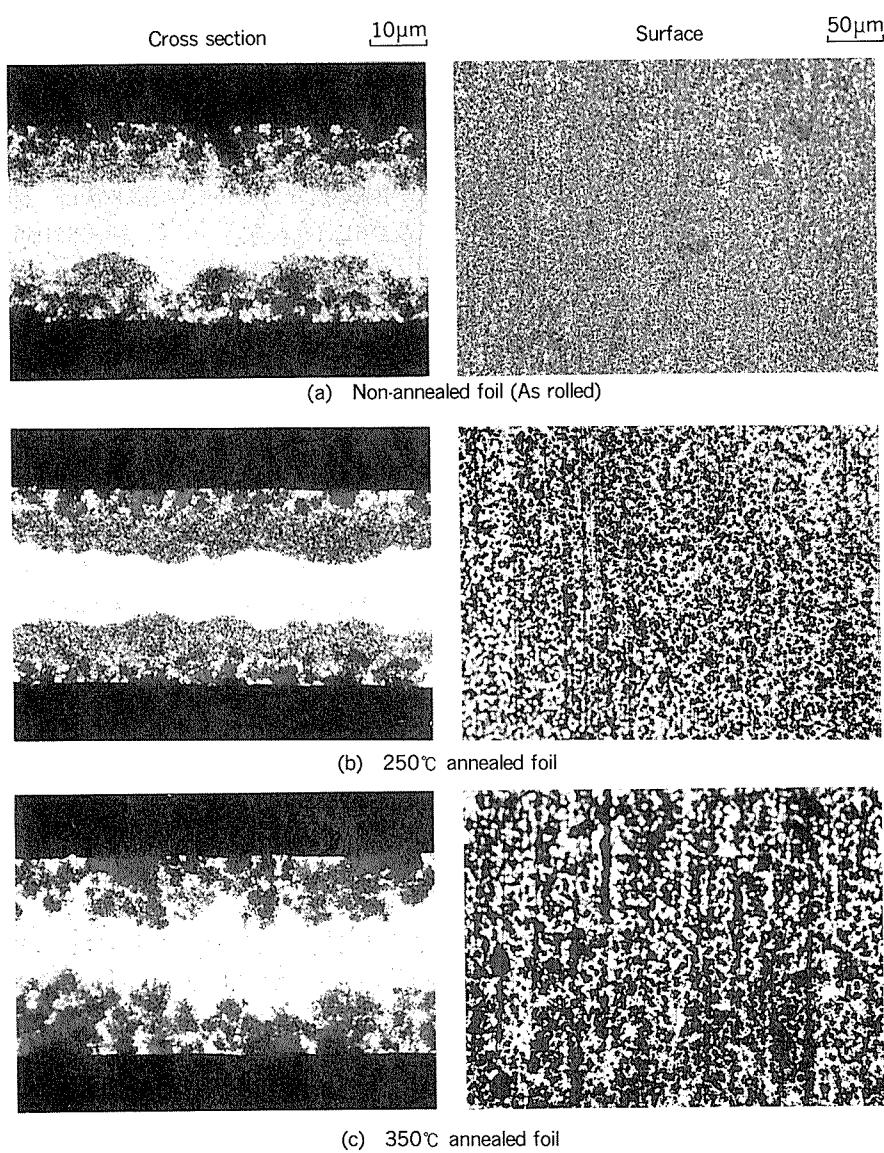
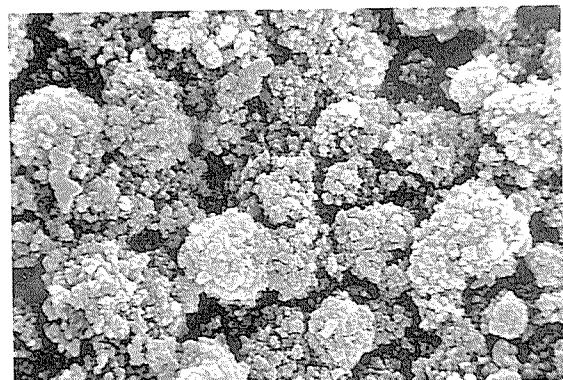


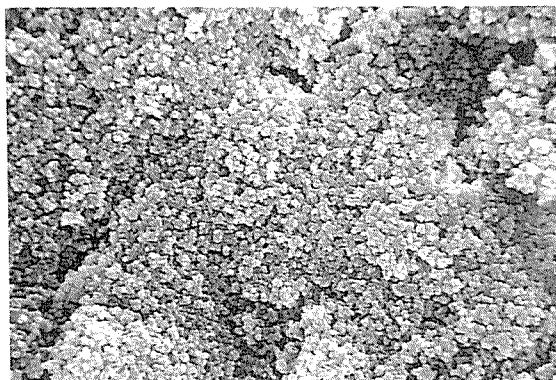
Fig. 3 Surface and cross sections of AC-etched foils.

交流エッティング後の、箔の代表的な表面と断面の写真をFig. 3（前頁）に示した。硬質箔の場合、表面についてみたエッティング面積は広いが、断面についてみると不均一なエッティング形態を示している。一方、350°C焼鈍箔の場合、エッティング面積が少なく、断面についてみても交流エッティング特有の微細なエッチドピットの海綿状セル構造が見られない。これらに対し、250°C焼鈍箔では、表面及び断面共に均一なエッティング形態であり、エッチドピットの海綿状セル構造も明瞭である。

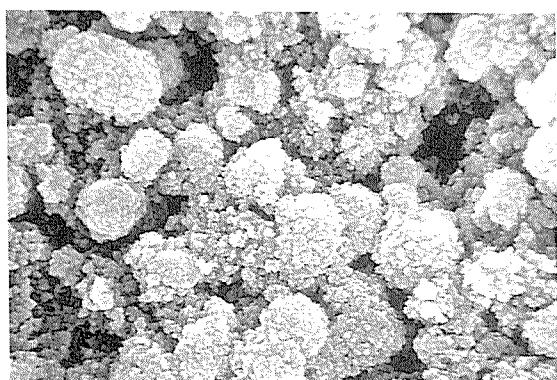
エッチドピットのレプリカによる、エッティング進行方向の先端部の状態をFig. 4に示す。エッチドピットは、250°C焼鈍箔では均一に進行しているが、硬質箔と350°C焼鈍箔では団塊状に進行している。



(a) Non-annealed foil (As rolled)



(b) 250°C annealed foil

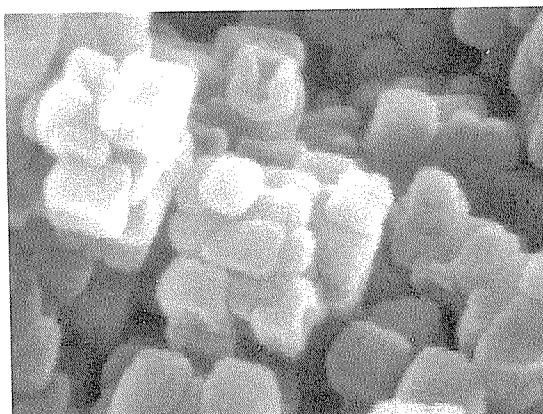


(c) 350°C annealed foil

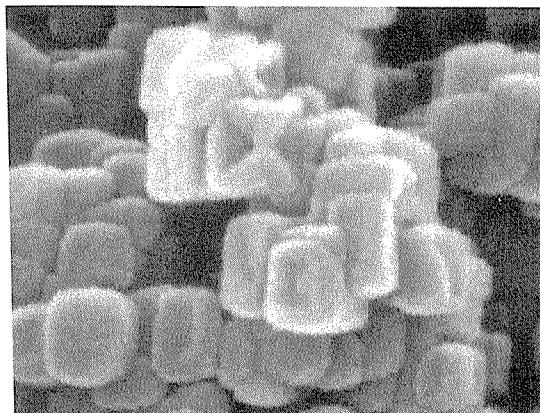
 $\downarrow 5\mu\text{m}$

Fig. 4 SEM micrographs of sponge structures.

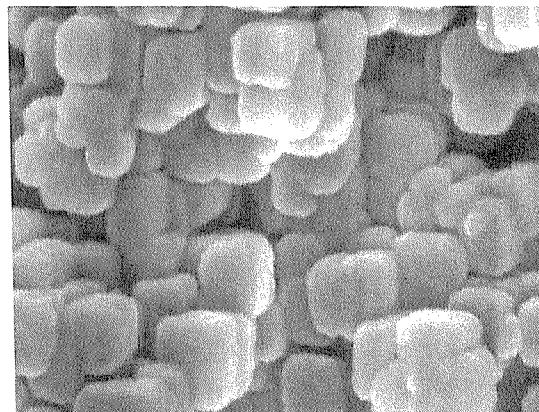
エッチドピットの単位セルの形状は、Fig. 5に示すように、硬質と焼鈍試料間で差は無く、一辺が約0.1 μmの立方体状である。前掲のFig. 3で海綿状セル構造の見られなかった350°C焼鈍箔にも、エッティング進行の最先端部には交流エッティング特有の立方体状のセルが見られた。なお、Fig. 5において、セル壁に変形した場所が見られるが、これは化成処理を施さずに金属アルミニウムを溶解除去して得られたAlwittら³⁾の言うエッチフィルムを撮影したものであり、壁厚^{*1}が非常に薄いため、



(a) Non-annealed foil (As rolled)



(b) 250°C annealed foil



(c) 350°C annealed foil

 $\downarrow 0.1\mu\text{m}$

Fig. 5 SEM micrographs of etched films formed during AC-etching.

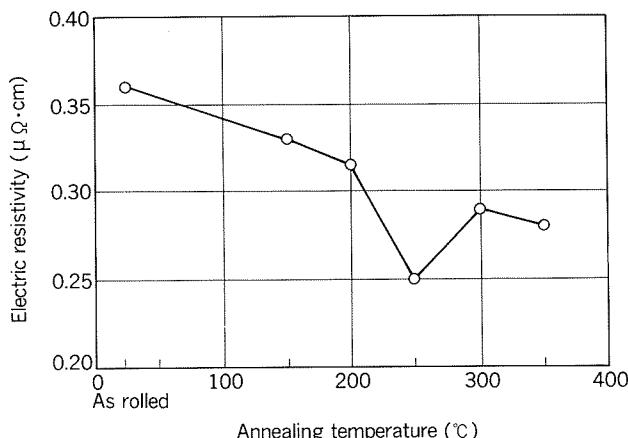


Fig. 6 Effect of annealing temperature of cathode foil on electric resistivity.

乾燥時に変形したものと推定される。

3.2 電気抵抗

陰極用箔の焼純温度による電気抵抗の変化をFig. 6に示す。電気抵抗は、焼純温度が高くなるに従って小さくなり、250°C焼純箔で極小値を示した。電気抵抗の最小値を与えた焼純温度が、森山ら²⁾の実験結果に比べて低い。この差は、冷間圧延率が森山らの実験では97.6%であるのに対し、本実験では99.1%と高いことに起因しているものと考えられる。

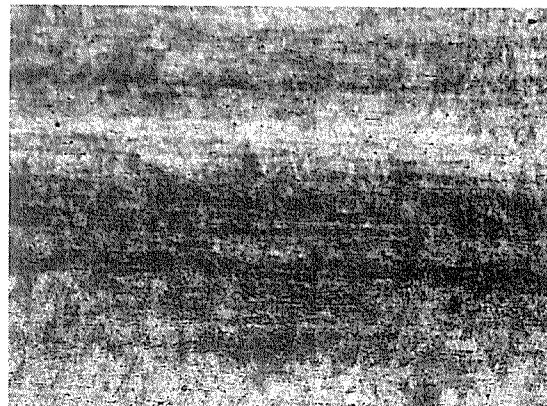
3.3 組織観察

代表的な陰極用箔のミクロ組織を、250°C及び350°C焼純箔について、Fig. 7に示す。電気抵抗が極小値を示した250°C焼純箔は、再結晶進行過程にあった。同じ温度で焼純した箔の透過電子顕微鏡写真をFig. 8に示す。250°C焼純箔には、サブグレン組織と、0.1~0.2 μmの析出物が、また350°C焼純箔には、再結晶組織と、0.2 μm以下の析出物が観察された。これらの析出物をEDXで分析した結果、250°C焼純箔からはアルミニウムとケイ素が、そして350°C焼純箔からはアルミニウムと鉄が検出された。また、これらの析出物の制限視野電子線回折による構造回析の結果を、Fig. 9、10とTable 2に示す。250°C焼純箔に見られた約1 μmのリング状の析出物は単体のケイ素であり、350°C焼純箔に見られた析出物は、Al_xFeと α' -AlFeSiであった。以上の結果から、250°C焼純箔で電気抵抗が極小値を示したのは、ケイ素の析出によるものと言うことができる。

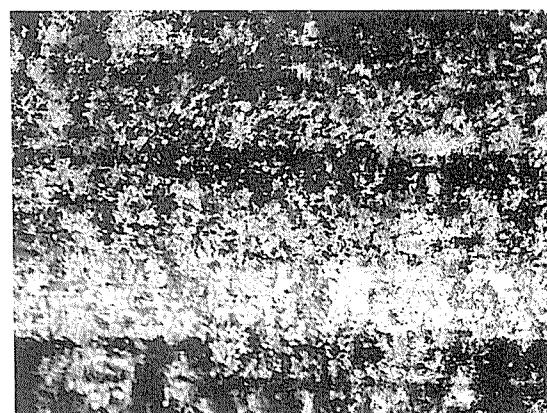
4. 考察

純度99.6%のアルミニウム焼純箔の交流エッチングによる最大の拡面率は、250°Cの焼純状態で得られ、この箔の特徴としてケイ素が析出していた。また、エッチド

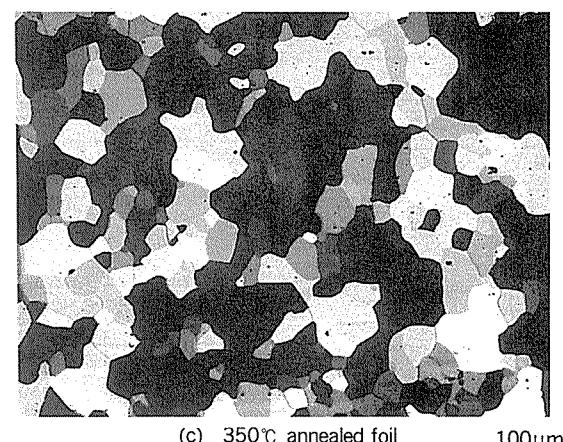
*1 Fig. 5 から求めた厚さは15~30nm、また菅沼ら⁴⁾によれば約16nmに評価されている。



(a) Non-annealed foil (As rolled)



(b) 250°C annealed foil



(c) 350°C annealed foil 100μm

Fig. 7 Grain structures of non-annealed and annealed cathode foils.

ピットの進行状態は、この箔が最も均一であり、明瞭な海綿状セル組織を有していた。これらの結果から、析出ケイ素がエッチドピットの進行に有効な作用を及ぼしたものと考えられる。

小林ら⁵⁾によれば、ケイ素の析出場所では酸化膜が薄くなる。このことから、250°Cで焼純した箔では、析出ケイ素がエッチングの起点になったものと推定される。すなわち、エッチング開始時には、析出ケイ素によって酸化膜の薄い場所でエッチドピットが発生し、続くエッ

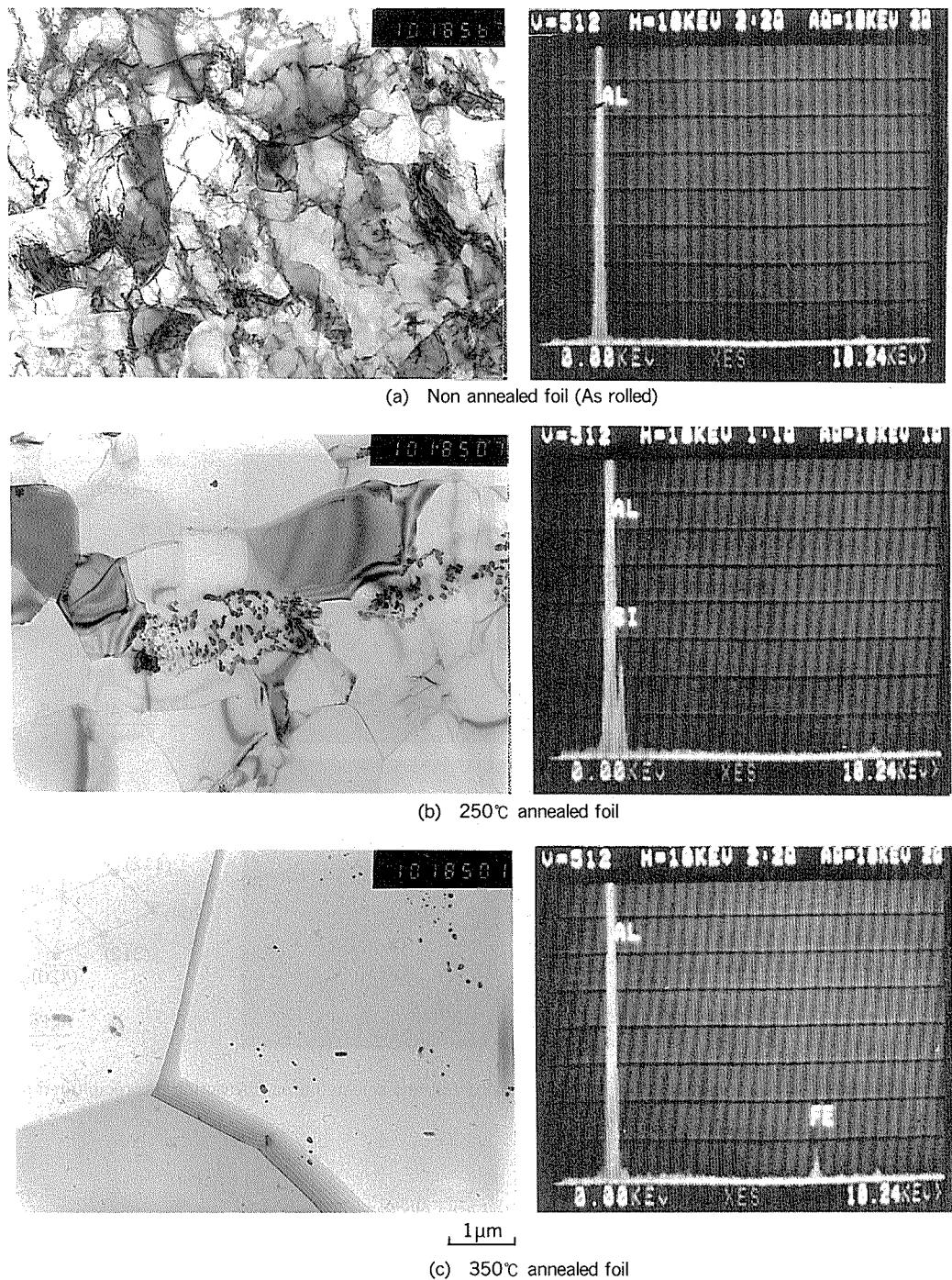


Fig. 8 Transmission electron micrographs and EDX spectra of nonannealed and annealed cathode foils.

チング過程では、カソード半サイクル時に形成されるエッチフィルム³⁾の析出ケイ素による欠陥部から次のアノード半サイクル時にエッティングが進行する。このようにして、析出ケイ素の多い250°C焼鈍箔では、エッチドピットが均一に形成され、大きい拡面率が得られたために、静電容量も最大値を示したものと推定される。

一方、350°C焼鈍箔では、析出物が鉄を含む金属間化合物であることから、250°C焼鈍箔とは交流エッティング時のエッチピットの成長挙動が異なる。アルミニウム中

に析出した鉄を含む金属間化合物のアノード溶解については、世利ら^{6) 7)}の詳細な実験結果が有る。この報告によれば、化合物中の鉄が優先的に溶解した後表面に再析出し、アルミニウムと局部電池を作り、周辺のアルミニウムの溶解が促進される。交流エッティングの場合には、アノード半サイクル時に鉄が優先溶解し、次のカソード半サイクル時に再析出するものと考えられる。析出した鉄は、周辺のアルミニウムと極部電池を作り、カソードとして作用してアノードのアルミニウムが溶解した結果、

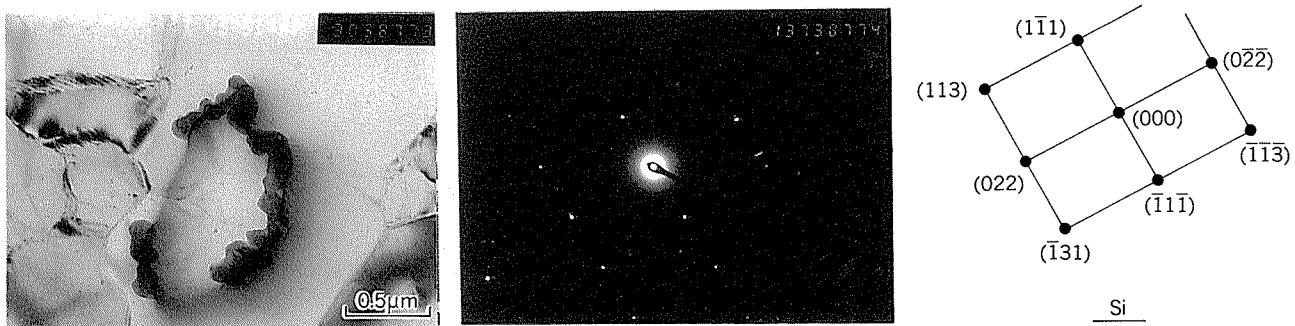


Fig. 9 Transmission electron micrographs of 250°C annealed foil and selected area diffraction of precipitated particles.

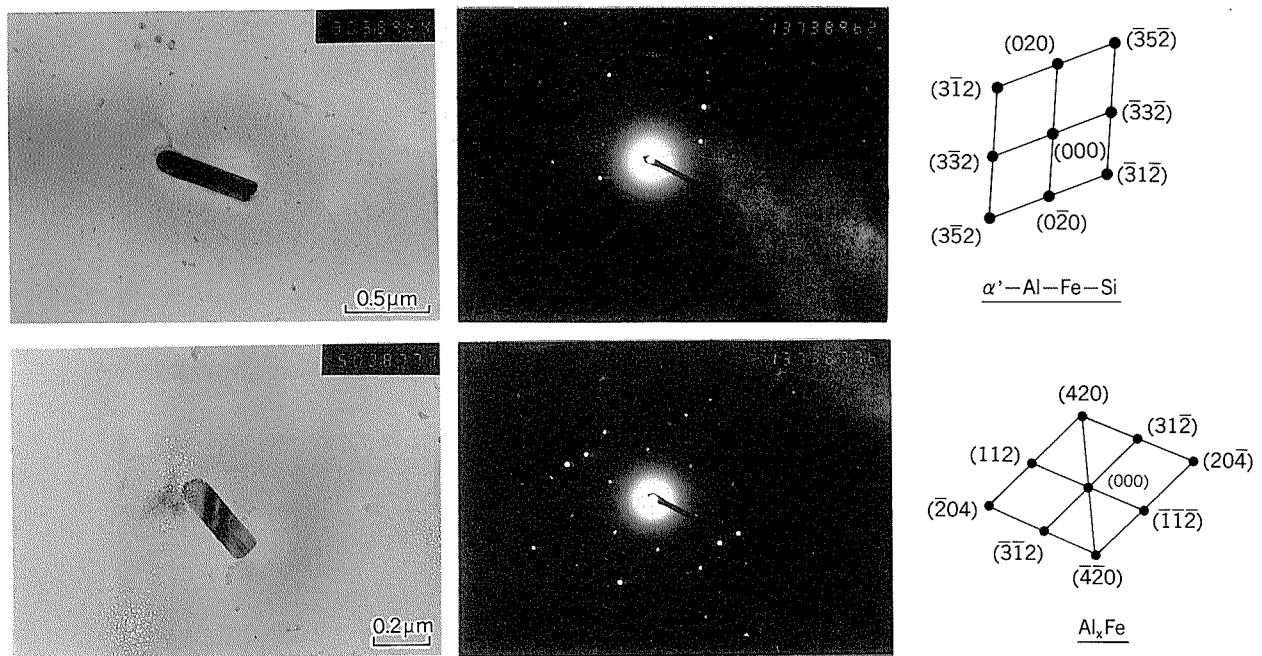


Fig. 10 Transmission electron micrographs of 350°C annealed foil and selected area diffraction of precipitated particles.

Table 2 Results of selected area electron diffractions.

	Distance of planes (Å)			Angle of planes (°)		Note
Si	a ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	b (022)	c ($\bar{1}31$)	$\angle aob$	$\angle aoc$	fcc
Results	3.16	1.91	1.64	90.0	58.0	$a = 5.430\text{\AA}$
Caluculate	3.138	1.920	1.638	90.00	58.52	
α' -AlFeSi	a (020)	b (332)	c (312)	$\angle aob$	$\angle aoc$	hexagonol
Results	5.35	3.48	3.70	115.0	76.0	$a = 12.3\text{\AA}$
Calculate	5.326	3.427	3.848	118.8	79.59	$c = 26.2\text{\AA}$
Al_xFe	a ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$)	b (420)	c (312)	$\angle aob$	$\angle aoc$	monoclinic
Results	3.95	3.66	3.66	118.0	62.5	$a = 21.6\text{\AA}$
Calculate	3.945	3.520	3.443	118.7	66.2	$b = 9.3\text{\AA}$
						$c = 9.05\text{\AA}$
						$\beta = 94.0^\circ$

交流エッティング特有の海綿状のセル構造が形成されにくく、拡面率も小さかったものと推定される。

5. ま と め

電解コンデンサの陰極用アルミニウム箔を用い、その焼純温度の異なりが箔の静電容量に及ぼす影響を、交流エッティング後の拡面率の変化等を測定して調査した。その結果、

- (1) エッチド箔の拡面率は、焼純温度が高くなるに従って大きくなり、250°C焼純箔で最大値を与えた。
- (2) 交流エッティング特有のエッチドピットの海綿状セル構造は、250°C焼純箔で最も均一に発達した。これと比較して、硬質と350°C焼純箔では、団塊状であった。
- (3) 箔の電気抵抗は、250°C焼純箔が最も小さく、これは0.1~0.2 μm の微細なケイ素の析出によることが確認された。

(4) ケイ素の析出場所では酸化膜が発達しにくいことから、表面の自然酸化膜は薄く、また交流エッティングのカソード半サイクル時に形成されるエッチフィルムは析出ケイ素の存在場所で他より薄くなるものと考えられる。従って、析出ケイ素の存在場所からエッティングが進行し易くなるため、析出ケイ素の多い250°C焼純箔では、エッチドピットが分散し均一に進行した結果大きい拡面率が得られたものと推定された。

文 献

- 1) 星野晃三、碓井栄喜；軽金属学会第65回秋期大会予稿集, (1983), 44.
- 2) 森山 勉、吉田英雄、土田 信；軽金属, 39 (1989), 184.
- 3) C. K. Dyer, R. S. Alwitt ; J. Electrochem. Soc., 128 (1981), 300.
- 4) 菅沼栄一、丹野裕司；表面技術, 41 (1990), 702.
- 5) 小林賢三、清水健一、津田義弘；軽金属, 37 (1987), 807.
- 6) 世利修美、増子 昇；軽金属, 32 (1982), 303.
- 7) 世利修美、田頭孝介；防食技術, 37 (1988), 273.

論 文

亜鉛めっき鋼板に対する
アルミナ分散強化銅スポット溶接用電極の特性*

熊 谷 正 樹** 永 田 公 二***

Spot Weldability of Aluminium Oxide Dispersion
Strengthened Copper Electrodes
for Alternate Welding of Mild Steel Sheets
and Galvanized Steel Sheets

Masaki Kumagai and Koji Nagata

住友軽金属工業株式会社技術研究所

亜鉛めっき鋼板に対する アルミナ分散強化銅スポット溶接用電極の特性*

熊谷正樹** 永田公二***

Spot Weldability of Aluminium Oxide Dispersion Strengthened Copper Electrodes for Alternate Welding of Mild Steel Sheets and Galvanized Steel Sheets

Masaki Kumagai and Koji Nagata

The aluminium oxide dispersion strengthened copper (ODSC) alloy has been put into practice as an electrode of spot welding because of anti-sticking property in welding of galvanized steel sheets. It is said that the lives of ODSC electrodes are noticeably longer than those of Cu-Cr, Cu-Zr and Cu-Cr-Zr electrodes in case of alternate welding of galvanized steel and mild steel sheets. However, it has been emerged that the cracks formed at the top of the electrode during the welding decline the stability of the lives of the electrodes.

The objects of this work are to make clear the mechanism of sticking between the electrode and the steel sheet and the countermeasure of the cracks at the top of the ODSC electrode and to develop new ODSC electrodes with much longer welding lives. The following results are obtained.

(1) In case of the alternate welding, an aluminium oxide layer which is formed on the Cu-Zn alloy layer at the top of the ODSC electrodes during weldings of galvanized steel sheets protects the surface layer of the electrode from the sticking to the sheets during weldings of mild steel sheets. The aluminium oxide layer results in the stability of the welding.

(2) Grain refinement of the ODSC electrodes due to heavy hot working is effective to delay the initiation of cracking at the top of electrodes for the alternate welding.

(3) The lives of the ODSC electrodes for the alternate welding is improved with the increase of aluminium oxide content.

1. 緒 言

近年、自動車の耐食性向上に伴い、亜鉛めっき鋼板が多用されるようになってきた¹⁾。従来のクロム銅やジルコニウムクロム銅等の電極を用いて亜鉛めっき鋼板の溶

接を行うと、電極と鋼板の間で溶着（ピックアップ）を生じ易い。亜鉛めっき鋼板の場合、亜鉛の溶融により通電面積が増加し電流密度が低下するため、良好なナゲットを得るためにには電流値を上げざるをえず、その結果としてまた溶着が生じ易くなる²⁾。一般に自動車の組立ラインでは、亜鉛めっき鋼板および無表面処理鋼板が不規則な順序で溶接（混合打点溶接）される。この場合、亜鉛めっき鋼板のみの溶接に比べて溶着が激しく、極端な場合にはラインの停止を余儀なくされ、自動化の進んだ

* 伸銅技術研究会第29回講演会（1989年11月2日）
にて一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

*** 技術研究所金属材料研究部、工学博士

組立ラインでは大きな障害となる。さらに、混合打点溶接においてジルコニウムクロム銅等の電極を使用するとナゲット形成性が低下し、電極のドレッシングを要するまでの打点数、いわゆる電極寿命が著しく短くなる³⁾。

アルミナ分散強化銅(ODSC)は、電気伝導性及び耐軟化特性に優れている^{4) 5)}ことから、抵抗溶接用電極用材料に適していると考えられるが、Nadkarni ら^{6) 7)}によって早くからその適用性が検討され、米国において自動車組立ラインに実用されるに至った。わが国においても、亜鉛めっき鋼板の使用開始とともにアルミナ分散強化銅電極の適用が検討され、亜鉛めっき鋼板のスポット溶接において、従来のジルコニウムクロム銅等よりも溶着を生じにくいくこと等が明らかにされた⁸⁾。しかし、アルミナ分散強化銅電極の寿命、とりわけ混合打点溶接における寿命の評価は十分でない⁹⁾。さらに、アルミナ分散強化銅電極を混合打点溶接に使用した場合、ジルコニウムクロム銅電極ではみられない電極先端面での割れが打点初期に生じることが製造現場で経験されている。電極先端に割れが生じると、被溶接材に圧痕を残し、塗装に悪影響を与える、極端な場合には割れが電極の冷却孔まで達して水漏れを起こす等の問題を生じる。

このように、アルミナ分散強化銅電極の亜鉛めっき鋼板と無表面処理鋼板の混合打点溶接における問題点、すなわち、溶着、ナゲット形成性、先端割れのうち、溶着を除き必ずしも十分検討されたとは言い難く、電極材料の製造面からの最適化が図られているとも考え難い。

本報では、以上の問題を解明するために、混合打点溶接におけるアルミナ分散強化銅電極のナゲット形成性と電極先端割れ現象を、ジルコニウムクロム銅電極の場合と比較し、これらの現象に及ぼすアルミナ含有量の影響と金属組織改善の効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

粉末冶金法により Cu-0.38wt%Al 及び Cu-0.54wt%Al 合金粉末を作製し、内部酸化法¹⁰⁾により粉末中の Al のみを酸化させた。この粉末を外径 254mm、肉厚 22mm の無酸素銅製の缶に封入し、外径 40mm (押出比 40) ~ 25mm (押出比 103) に熱間押出し、外径 16mm の棒に冷間加工した。比較材として、当社市販のジルコニウムクロム銅を使用した。

Table 1 に各試料の化学分析結果及び性能を示す。試料 ODS 3 は Cu-0.38wt%Al 合金 (Al₂O₃ 量 0.57wt%) 粉末を原料とし、熱間押出比を 40 としたものである。試料 ODS 3 R は試料 ODS 3 の熱間押出比を 103 としたものである。試料 ODS 5 R は Cu-0.54wt%Al 合金粉末を原料とし、Al₂O₃ 量を 0.89wt% と増加させ、かつ、熱間押出比を 103 としたものである。成分分析は酸溶解残査の重量測定及び原子吸光法によって行った。各試料は、

Table 1 Compositions and properties of ODSC.

Specimens	Chemical composition (wt%)			Properties		
	Al ₂ O ₃	Al	Cu	Hardness (HV)	Electrical conductivity (%IACS)	
Cu-Al ₂ O ₃	ODS 3	0.57	0.08	Rem.	155	83.4
	ODS3R	0.59	0.07		157	84.1
	ODS5R	0.89	0.07		162	80.7
Cu-Cr-Zr	Cr : 0.40, Zr : 0.05			165	85.7	

内部酸化処理により全 Al 量の 81~87% が Al₂O₃ に変換されていた。Cu-0.38wt%Al 合金粉末を原料としたものはジルコニウムクロム銅と同等の電気伝導率であった。Al₂O₃ 含有量の多い方が硬さが高く、電気伝導率は低かった。試料 ODS 3 の平均結晶粒径は 3 μm、試料 ODS 3 R 及び 5 R の平均結晶粒径は 0.3 μm であった。Fig. 1 に試料 ODS 3 R 及びジルコニウムクロム銅の軟化特性、及び試料 ODS 3 R の電子顕微鏡組織の変化を示す。ジルコニウムクロム銅が 600°C 付近で軟化したのに対し、アルミナ分散強化銅は融点 (1080°C) 近くまで大きな軟化はみられず、1000°Cにおいても結晶粒の粗大化は見られなかった。

2.2 電極形状

前述の試料の棒材を成形し、Fig. 2 に示す断面形状のキャップチップ型電極とした。比較材として、ジルコニウムクロム銅の同型電極を使用した。

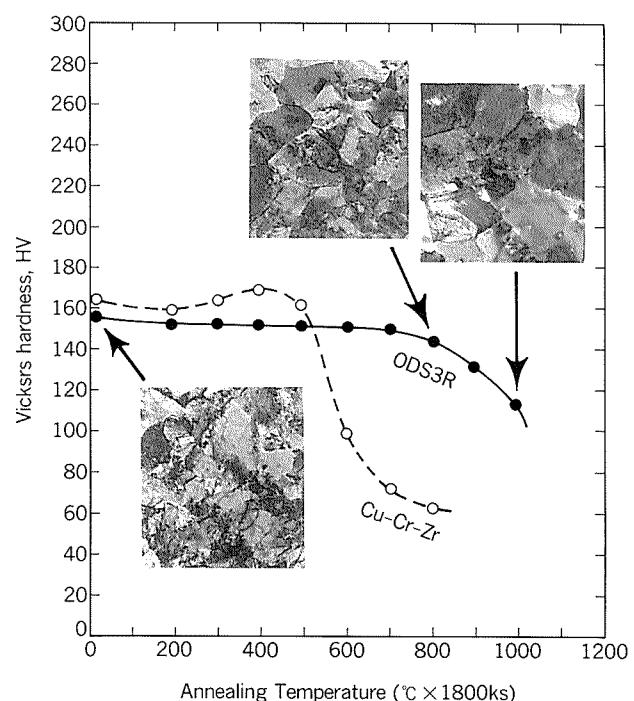


Fig. 1 Softening characteristics and transmision electron microphotograph (×13000) of ODSC.

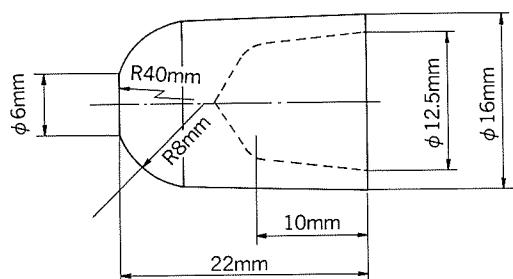


Fig. 2 A cap-tip type electrode.

2.3 被溶接材

被溶接材として、厚さ0.7mm、幅25mmの合金化溶融亜鉛めっき鋼板(45g/45g/m²)及び厚さ0.8mm、幅25mmの軟鋼板(SPCC)を用いた。

2.4 溶接試験方法

Fig. 3に溶接試験の概略図を示す。被溶接材を2枚重ね、上下から電極(試料)で挟み、加圧、通電(三相交

溶着を生じなかった電流の上限を溶着限界電流とした。加圧力は、 1.57×10^3 N, 1.96×10^3 N, 2.35×10^3 N, 及び 2.75×10^3 Nとした。

溶接寿命試験においては、毎分30打点の溶接を繰り返し行った。溶接時の加圧力は 1.96×10^3 N、溶接電流は10.5kAとした。被溶接材における溶接打点間隔は13mmとした。単一打点試験は、亜鉛めっき鋼板のみを被溶接材として溶接を行った。混合打点試験は、亜鉛めっき鋼板を20点溶接した後、軟鋼板を20点溶接し、これを繰り返し行った。80打点毎に亜鉛めっき鋼板を3点サンプリングし、Fig. 4に示す方法でナゲット径を測定し、測定値が一点でも 3.35mm ($4\sqrt{t}$, tは亜鉛めっき鋼板の板厚)以下になった点を寿命とした。また、電極先端及び被溶接材表面を目視し、割れが初めて認められた点を割れ発生点とした。さらに、電極と被溶接材の間に感圧紙を挟み、電流を流さずに加圧のみを行い、割れ発生時の電極先端の形状を記録させた。

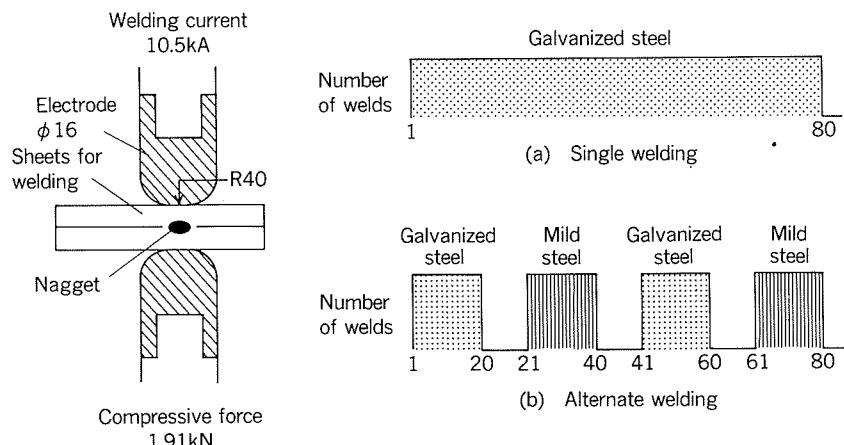


Fig. 3 Test methods of spot welding.

流)した。溶接前の上下電極の間隔は13mmとし、電極の冷却孔に25°Cの水を50mm³/s流した。1回の溶接打点の時間は2s、通電時間は0.2sとした。

溶着限界試験においては、1組の電極で所定の加圧力のもとで溶接電流を13kAから0.5kAずつ上げて行き、各条件で3点の亜鉛めっき鋼板の溶接を行い、3点とも

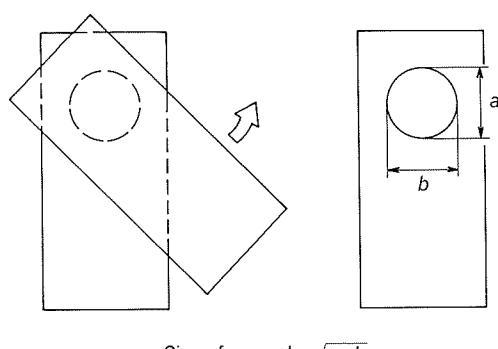


Fig. 4 Evaluation of size of nuggets.

3. 実験結果

3.1 溶着限界試験

Fig. 5に加圧力と溶着限界電流の関係を示す。加圧力が増加すると溶着限界電流も上昇した。試料ODS 3の溶着限界電流はジルコニウムクロム銅よりも高く、加圧力が高くなるにつれてその差は大きくなかった。溶着が生じた電極先端には被溶接材が多量に付着していた。

3.2 単一打点試験

Fig. 6にジルコニウムクロム銅及び試料ODS 3の亜鉛めっき鋼板のみの溶接試験におけるナゲット形成状況を示す。試料ODS 3の寿命は960点であり、ジルコニウムクロム銅の1040点とほぼ同じであった。

Fig. 7にジルコニウムクロム銅及び試料ODS 3の500打点後の電極先端部の断面組織を、Fig. 8に試料ODS 3の500打点後の先端部断面のEPMA線分析結果を示す。Fig. 7においていずれの電極先端にも厚さ数十μmの合金層が観察された。この合金層は2層に分かれており、

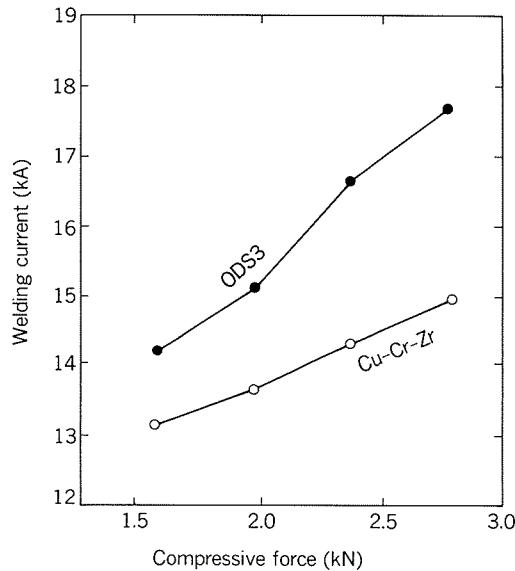


Fig. 5 Upper limits of welding current without sticking.

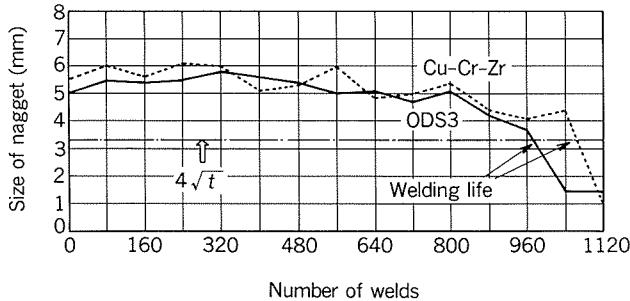


Fig. 6 Welding lives of Cu-Cr-Zr and ODS electrodes in welding of galvanized steel sheets.

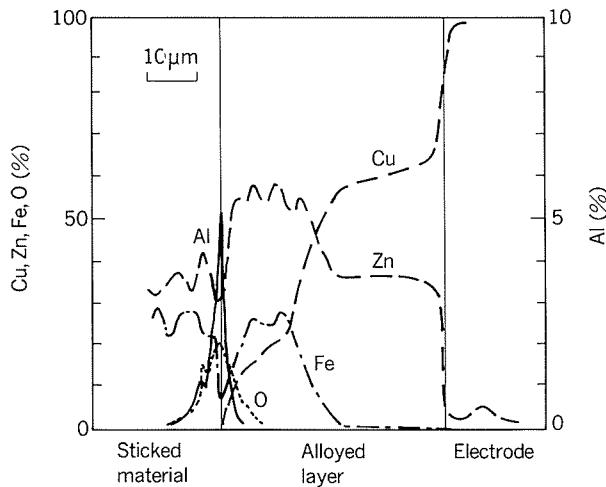


Fig. 8 Line analyses of EPMA near the top of an ODS electrode after 500 time weldings of galvanized steel sheets.

電極側が、Cu-Zn合金 β 相、被溶接材側が、Cu-Zn合金 γ 相に相当する組成であった。この合金層には多数の割れが見られ、特に γ 相に相当する外層に顕著であった。Fig. 8に示すように合金層(Cu, Zn)の表層にAl

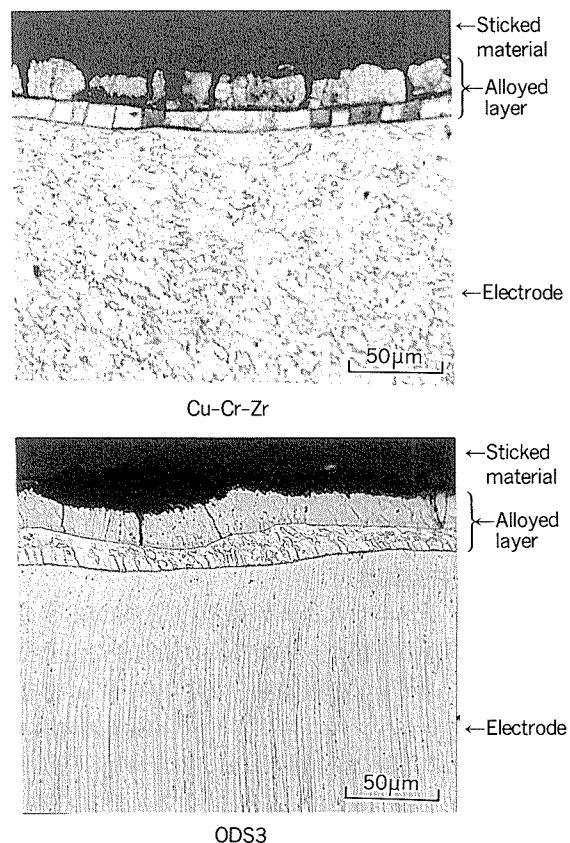


Fig. 7 Cross sections near the top of electrode after 500 time weldings of galvanized steel sheets.

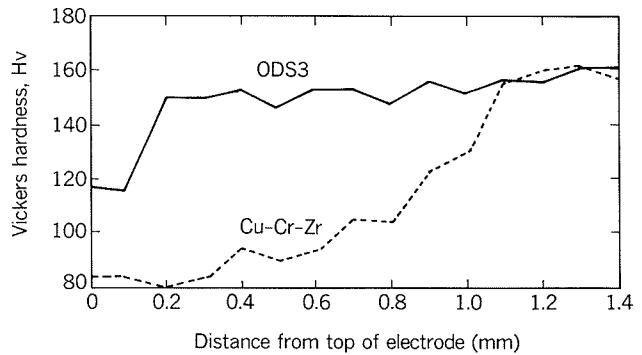


Fig. 9 Micro-Vickers hardness near the top of electrodes after 500 times weldings of galvanized steel sheets.

と酸素が同時に検出されることから、 Al_2O_3 の薄い層が合金層と付着物(Fe, Zn)の間に形成されているものと考えられる。なお、合金層の下部の母材部では、ジルコニアムクロム銅が再結晶組織となっていたのに對し、試料ODS3は加工組織のままであった。

Fig. 9に各電極先端部の硬さ分布を示す。ジルコニアムクロム銅が先端から約1mmまで軟化していたのに対し、試料ODS3の軟化範囲は先端から約0.2mm以内であった。先端の軟化状況と寿命との間に相関性は見られなかった。寿命に至った電極の先端には小さな割れが見られたが、割れ口は拡がっておらず、電極表面からの確認は困難であった。

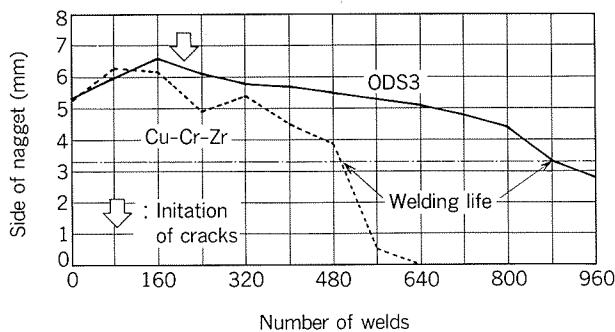


Fig. 10 Welding lives of Cu-Cr-Zr and ODS3 electrodes in welding of both galvanized steel and mild steel sheets (alternate welding).

3.3 混合打点試験

Fig.10にジルコニウムクロム銅及び試料ODS3の電極を用いた場合の亜鉛めっき鋼板及び軟鋼板の混合打点試験におけるナゲット形成状況を示す。単一打点溶接の場合と比較すると、ジルコニウムクロム銅の寿命は480点に減少したのに対し、試料ODS3の寿命は880点とわずかに短くなったに過ぎず、ジルコニウムクロム銅の約2倍の寿命を示した。しかし、試料ODS3には、200点付近で電極先端に割れが生じた。Fig.11に試料ODS3において500打点後の電極先端にみられた割れの外観と、501打点目の被溶接材（軟鋼板）に転写された割れの圧痕を示す。割れは先端面中央付近に線状に生じた後、放射状に成長したものと考えられる。Fig.12にジルコニウムクロム銅と試料ODS3の500打点後の電極先端部断面状況を示す。ジルコニウムクロム銅の先端部の組織は先端面の外側に向かって変形し、割れは生じていなかった。試料ODS3は電極先端での変形は少ないが、先端部中央付近に粒界に沿って深さ数mmの割れが生じていた。

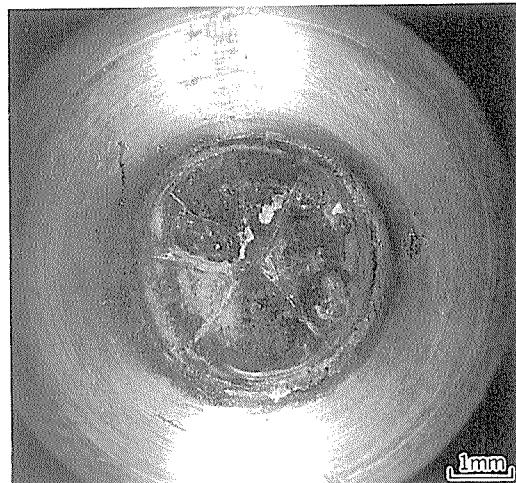
Fig.13にジルコニウムクロム銅及び試料ODS3の500打点後の電極先端部の断面組織を、Fig.14に試料ODS3の先端部断面のEPMA線分析結果を示す。ジルコニウムクロム銅の先端部では、単一打点試験の場合に見られた合金層は脱落しており、凸凹が激しかった。試料ODS3の先端部には厚さ数10μmの合金層が見られたが、単一打点試験の場合に見られたγ相に相当する外層が脱落し、β相に相当する層のみが認められた。合金層と付着物の間には、単一打点試験の場合と同様にAl₂O₃の層が存在していた。

3.4 電極材料の改良

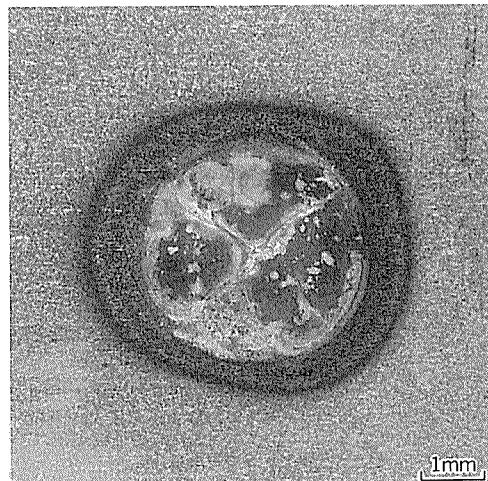
Fig.15に試料ODS3R及び5Rの混合打点試験結果を示す。

(1) 熱間加工度の影響

試料ODS3R（熱間加工度103）と試料ODS3（熱間加工度40）の結果と比較すると、熱間押出比の高い方が1.5倍以上の寿命を示した。試料ODS3Rの割れ発生



Cracks at the top of an electrode (500 times)



A print of cracks on a mild steel sheet (501 times)

Fig. 11 Cracks at the top of an electrode and a print of cracks on a mild steel sheet after 500 time weldings of alternate welding.

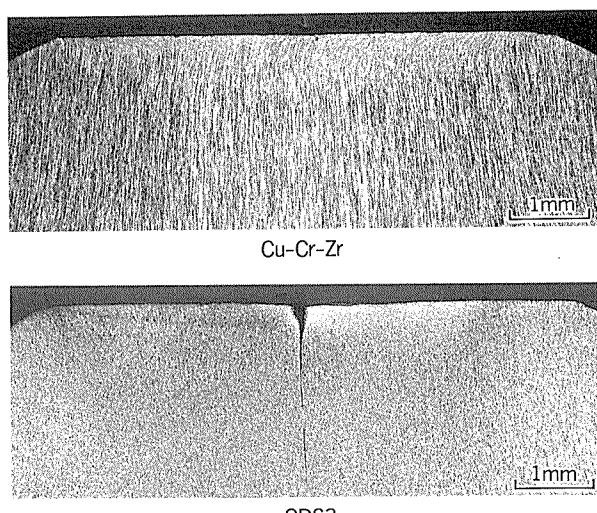


Fig. 12 Cross sections of the top of electrode after 500 time weldings of alternate welding.

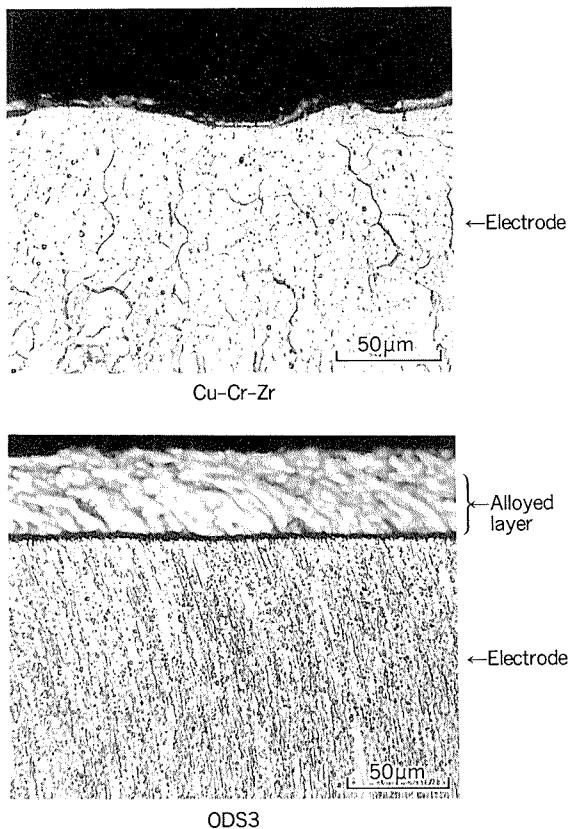


Fig. 13 Cross sections near the top of the electrodes after 500 time weldings of alternate welding.

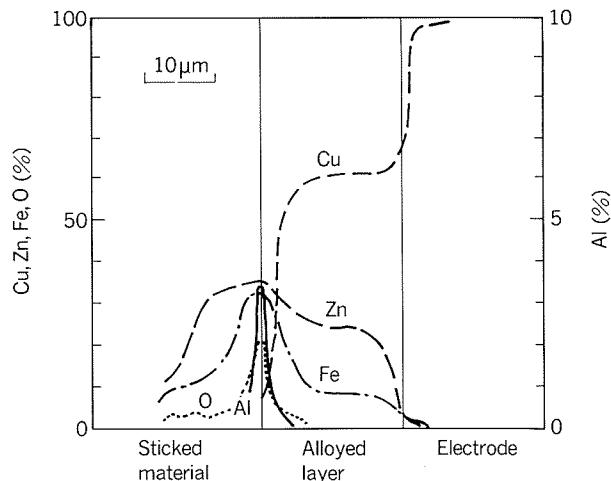


Fig. 14 Line analyses of EPMA near the top of an ODSC electrode after 500 time weldings of alternate welding.

(2) Al_2O_3 含有量の影響

試料ODS 5 R (0.89wt% Al_2O_3)と試料ODS 3 R (0.59wt% Al_2O_3)の結果を比較すると、 Al_2O_3 含有量の多い方が寿命が長かった。試料ODS 5 Rの割れ発生点は640点目であり、試料ODS 3 Rの1040点目より少なかつたが、前述の試料ODS 3より多かった。Fig.17に試料ODS 5 Rの500打点後の先端部断面のEPMA線分析結果を示す。合金層(β相のみ、一層)と付着物の界面の Al_2O_3 の層は、試料ODS 3 Rより明瞭であった。

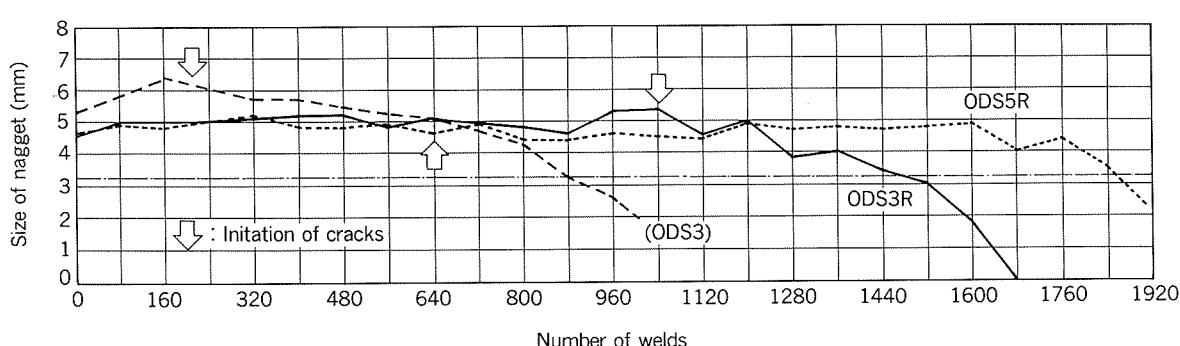


Fig. 15 Welding lives and initiation of cracks in ODSC electrodes with low (ODS3R) and high (ODS5R) aluminum oxide content in welding of alternate welding.

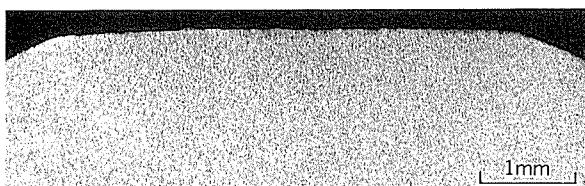


Fig. 16 A cross section near the top of fine grained ODSC electrode (ODS3R) after 500 time weldings of alternate welding.

点は1040点目であり、試料ODS 3の4倍以上長かった。Fig.16に500打点後の試料ODS 3 Rの先端部断面状況を示す。先端部に割れは観察されなかった。

4. 考 察

4. 1 電極材料材質の比較

本試験における亜鉛めっき鋼板に対する溶着限界電流値は、ジルコニウムクロム銅電極よりアルミナ分散強化銅電極の方が高く、耐溶着性に優れている。これは、アルミナ分散強化銅電極の場合、溶接初期に電極先端に厚さ数μmの Al_2O_3 の層が形成され、この Al_2O_3 層が被溶着材と電極の溶着を抑制するためと考えられる。

混合打点溶接において、これらの電極は次のような異なる過程を経てナゲットを形成しなくなるものと考えられる。すなわち、ジルコニウムクロム銅電極では、亜鉛

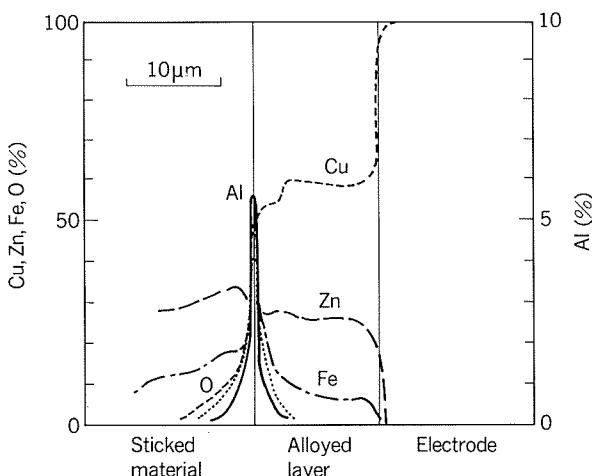


Fig. 17 Line analyses of EPMA near the top of an ODSC electrode with high aluminum oxide content (ODS5R) after 500 time weldings of alternate welding.

めっき鋼板溶接時に形成された Cu-Zn 合金層が軟鋼板溶接時に部分的に剥がされ、電極表面から脱落し、このため電極と被溶接材の接触部が変化し、ナゲットの形成が不安定になる。さらに、合金層の剥離部を補うように電極先端が変形し、電極先端部が高温軟化することと相まって先端径が拡がり、電流密度が低下して寿命点に至るものと考えられる¹¹⁾。一方、アルミナ分散強化銅電極の場合は、前述の Al_2O_3 層によって電極表面に形成される。Cu-Zn 合金層の軟鋼板溶接時の脱落が防止され、平滑な表面が保たれるとともに、耐軟化特性に優れているため先端部での径の拡がりも少なく、繰り返し溶接を重ねても安定したナゲットが得られるものと考えられる。しかし、電極先端面において外側に拡がろうとする力によって先端部に割れを生じ、その進展状況によっては、電流密度のばらつきを招いて寿命が短くなるものと考え

られる（後述）。

アルミナ分散強化銅の Al_2O_3 含有量を増加させると、電極先端の合金層上の Al_2O_3 層の形成が顕著になり、ナゲットをより安定に形成させるものと考えられる。また、 Al_2O_3 含有量の多いものは母材が硬く、割れの発生は早いが、発生後に割れの開口部が拡がりにくいため寿命が長いものと考えられる。

4.2 割れの発生要因と対策

Fig.18に割れ発生とその後のナゲット形成の状態につき、代表的な 2 例を示す。図中①は、電極先端のほぼ中央部に割れが発生し、割れの成長によって電極と被溶接材の接触面がほぼ 2 分化し、ナゲット径が許容値を下回っている。これは、電極先端の分割により電流密度が不安定になったためで、その後の打点においてもナゲットの径が大幅に変動し、寿命が短くなっている。一方、図中②は割れが発生したにも係わらず、ナゲット径が低下した後再び増加し、寿命が長くなった例である。これは、割れの位置が先端面の端部であったため、電極と被溶接材の接触面が小さくなり、その後、電流密度が上がってナゲットの形成が安定したためと考えられる。本結果は、電極先端形状が、ナゲット径の安定性（寿命）に影響する可能性のあることを示すものである。

Fig.19に単一打点試験において、1000打点で試料 ODS 3 に発生した先端割れの断面組織を示す。電極先端に形成される Cu-Zn 合金層中の小さな割れが起点となり、これがアルミナ分散強化銅の粒界に沿って進行していた。このような単一打点溶接における割れの発生は、混合打点溶接の場合に比べると遅く、かつ、その進行が緩やかである。この結果から、アルミナ分散強化銅電極における先端割れは、電極表面に形成される硬くて脆い合金層に微小な割れが生じ、これが母材であるアルミナ分散強化銅の結晶粒界に沿って進行するために生じるも

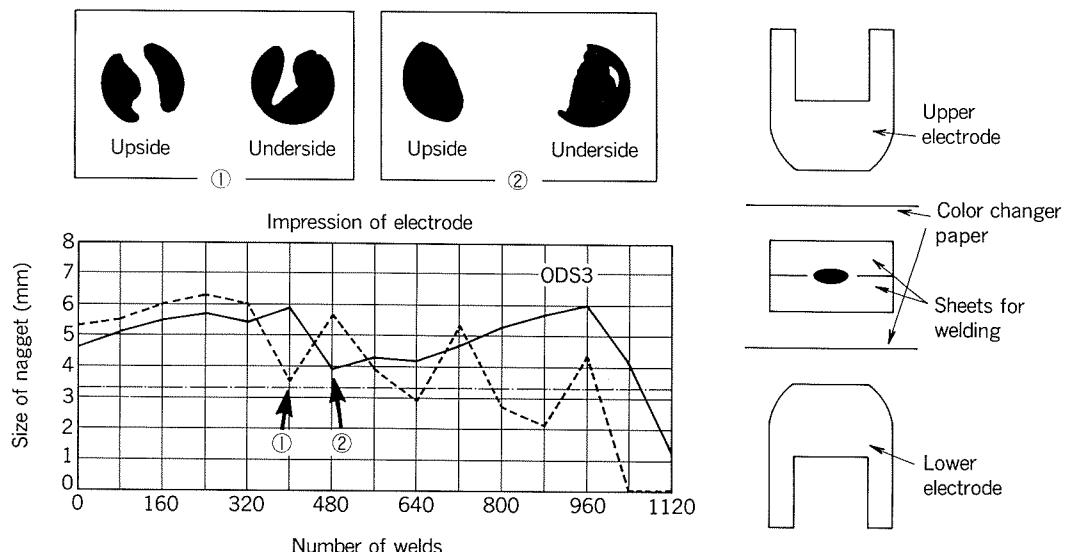


Fig. 18 Relations between failure mode by cracking and welding life for ODSC electrodes in alternate welding.

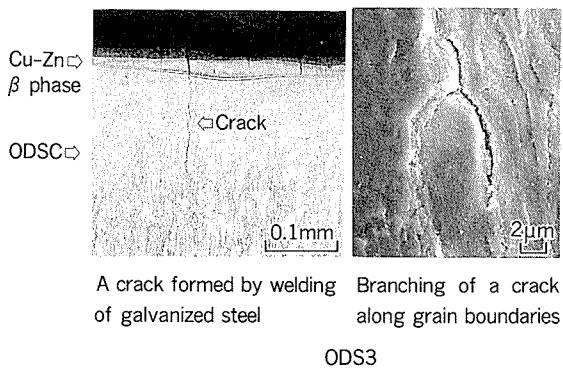


Fig. 19 Branching of a crack along grain boundaries near the top of an electrode after 1000 time weldings of galvanized steel sheets.

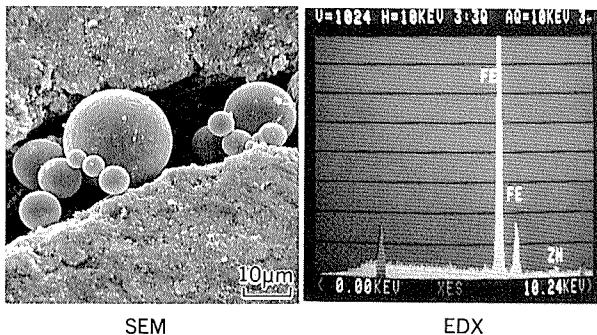


Fig. 20 SEM image and EDX result of Iron Particles in the opening of the crack at the top of an ODSC electrode after 800 time weldings of alternate welding.

のと考えられる。また、先端割れは混合打点溶接の場合に顕著であり、電極先端で大きく口を開いている。このような形態となる原因として、軟鋼板溶接時の電流が亜鉛めっき鋼板の溶接に合わせて調整されているので最適値より高く、このため軟鋼板溶接時に多量のスパッター(Fe)が飛散し、これがFig.20のように割れに押し込まれて開口部を押し広げるためと考えられる。このようにして成長した割れの内部には、Fig.21のように多量の亜鉛が拡散し、電極先端での銅電率を局部的に低下させ、通電路のばらつきを生じ、やがてナゲットの形成が不安定になるものと考えられる。

割れの起点は、前述のように、電極表面に形成されたCu-Zn合金層の割れであり、これが母材部の粒界に進行していくように観察される。そこで、割れの進行を遅らせ、より長寿命化するために、結晶粒を微細化することが有効であると考えられ、熱間加工度を上げることによって組織を微細化し、割れの発生を大幅に遅らせることが可能となった。

Fig.22に各試料の寿命と割れ発生点をまとめた。試料ODS 5 Rは、寿命は長いが割れ発生が早く、組織微細化の効果に限界があることを示している。

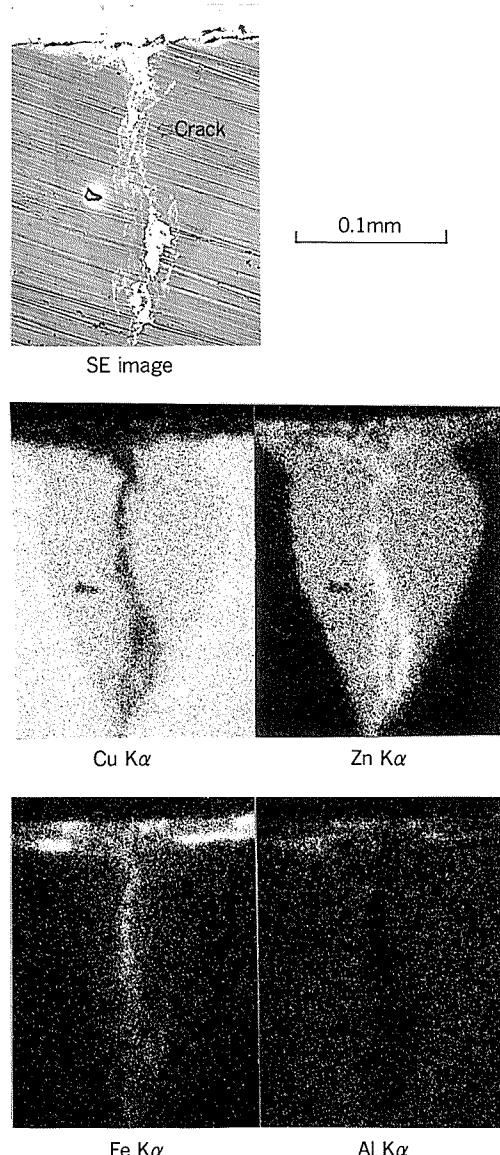


Fig. 21 EPMA near a crack at the top of an ODSC electrode after 500 time weldings of alternate welding.

5. 結 言

以上の結果から、アルミナ分散強化銅の抵抗溶接用電極の亜鉛めっき鋼板と軟鋼板の混合打点溶接性について次のことが明らかになった。

(1) アルミナ分散強化銅電極は、混合打点溶接の際、電極先端にCu-Zn合金層(β相)が形成され、その上にAl₂O₃の層が形成される。このAl₂O₃の層が、亜鉛めっき鋼板の後に軟鋼板を溶接した場合に生じる合金層の局部的な脱落を抑制し、ナゲットの形成を安定にする。

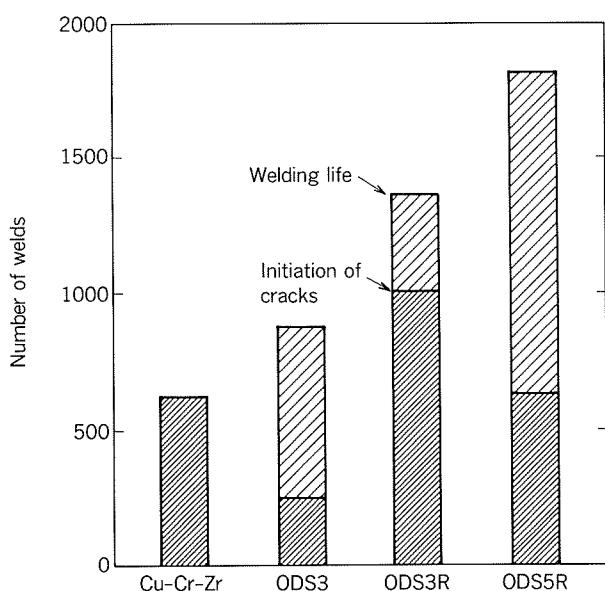


Fig. 22 Welding lives and initiation of cracks at the top of the ODSC electrodes in alternate welding.

(2) アルミナ分散強化銅電極は、結晶粒界に沿って顕著な先端割れを生じる。熱間加工度の増加による結晶粒微細化により、先端割れの進行は抑制される。

(3) アルミナ分散強化銅の Al_2O_3 含有量の増加により、電極の寿命が長くなる。ただし、 Al_2O_3 含有量の多い電極の割れ発生は Al_2O_3 含有量の低いものに比べて早い。

文 献

- 1) 例えば、近藤正恒、斎藤 亨：溶接学会誌, 55 (1986), 97.
- 2) 松山欽一：溶接技術, No. 3 (1984), 27.
- 3) 斎藤 亨：高橋靖雄：溶接学会抵抗溶接研究委員会資料, RW-373-88 (1988).
- 4) J. W. Martin and G. C. Smith : J. of Inst. of Metals, 83 (1954), 417.
- 5) N. Komatsu and N. J. Grant : Trans. of Met. Soc. of AIME, 224 (1962), 705.
- 6) A.V. Nadkarni and Klar : U. S. Patent No.3779714 (1973).
- 7) A.V. Nadkarni and E. P. Weber : Welding Research, Supplement (1977), 331-s.
- 8) 長谷川博理、山口 洋、岡部義雄、堀川圓佐：伸銅技術研究会誌, 25 (1986), 104.
- 9) 中村 孝：溶接技術, 第3号 (1988), 58.
- 10) 永田公二、熊谷正樹：公開特許公報, 平1-263203 (1989).
- 11) 西口公之、松山欽一、土井 誠、田中康裕：溶接学会抵抗溶接研究委員会資料, RW-209-82 (1982).

論文

アルミニウム合金表面に生成した
リン酸亜鉛皮膜について*

清 谷 明 弘** 伊 藤 秀 男**
小 山 高 弘** 西 尾 正 浩**

On the Zinc Phosphate Coatings
on Aluminium Alloys

Akihiro Kiyotani, Hideo Ito, Takahiro Koyama and Masahiro Nishio

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム合金表面に生成した リン酸亜鉛皮膜について*

清 谷 明 弘** 伊 藤 秀 男**
小 山 高 弘** 西 尾 正 浩**

On the Zinc Phosphate Coatings on Aluminium Alloys

Akihiro Kiyotani, Hideo Ito, Takahiro Koyama and Masahiro Nishio

Zinc phosphating is commonly used as surface pretreatment for the painting of metals in automotive industry. The corrosion resistance and wet adhesion of paint are strongly influenced by the property of zinc phosphate coatings. Morphology and structure, chemical components, thermal property, solubility in alkaline solution, rehydration rate and electrochemical property of the zinc phosphate coatings on aluminium alloy sheets were investigated as compared with those of zinc phosphate coatings on cold rolled steel sheets and Zn-Ni alloy plated steel sheets.

1. The main crystal component of zinc phosphate coatings on aluminium alloy sheets was hopeite, in which the one tenth part (in mol) of zinc seemed to be substituted by manganese and nickel.
2. There were strong resemblances on the thermal property, the rehydration rate and the solubility in alkaline solution between the zinc phosphate coatings on aluminium alloy sheets and those on Zn-Ni alloy plated steel sheets.
3. The zinc phosphate coatings exhibited highly cathodic polarization in alkaline solution. It was considered that the cathodic reaction on under-film corrosion would be inhibited by the zinc phosphate coatings.

1. 緒 言

近年、我が国では自動車の計量化を目的として、アルミニウム合金パネル材の車体外板への導入が進んでいる。これに伴い、アルミニウム合金材を使用した車体の塗装品質、特に耐食性の向上のため、化成処理技術及び塗装技術の改良が進められている。化成処理についてみると、我が国では現在、アルミニウム合金専用のクロム酸クロメート皮膜処理方式、及びリン酸亜鉛皮膜処理方式が一般的である。後者は、車体に組込まれたアルミニウム合

金材を鋼板と同時に化成処理する方式として採用されている^{1)~3)}。このように、現行の鋼板用化成処理ラインを設備改造する必要もなく、そのまま利用できるという利点が有ることから、この同時化成処理技術はアルミニウム合金の表面改質及びリン酸亜鉛処理液改良の両面から最適化が図られている。

リン酸亜鉛皮膜処理で生成した皮膜は、処理条件により耐食性及び塗膜密着性等に大きな影響を及ぼすことが知られていて、その特性が、鋼板の場合について、数多く報告されている^{4)~9)}。しかし、アルミニウム合金についてはほとんど見られない。

ここでは、アルミニウム合金に生成させたリン酸亜鉛皮膜の形態と構造、成分、熱的性質、再水和性（以下復

* 軽金属学会第77回秋期大会（平成元年11月17日、於：東京都）にて一部発表。

** 技術研究所化学研究部

水性と記す。), アルカリ溶解性及び電気化学的性質について調査した結果を, 冷延鋼板及びZn-Ni合金めっき鋼板に生成させた皮膜のそれらと比較して述べる。

2. 供試材と調査方法

2.1 供試材と化成処理

2.1.1 供試材

供試したアルミニウム合金は, 自動車ボディパネル材のGC45とGZ45である。化学成分をTable 1に示した。比較のために供試した鋼板は, 冷延鋼板(以下, CRという。)及び電気Zn-Ni合金めっき鋼板(皮膜量30g/m², 以下, SZという。)である。

Table 1 Chemical composition of aluminium alloys.

(wt%)

No.	Alloy	Cu	Mg	Zn	Al
1	GC45	0.34	4.4	0.06	Bal.
2	GZ45	0.12	4.2	1.17	Bal.

2.1.2 リン酸亜鉛皮膜処理

リン酸亜鉛皮膜処理工程及び条件は次の通りである。

- (1) 脱脂: アルカリ性脱脂剤(FC-L4460, 日本パーカライジング㈱製) 3.0 wt% 沸(pH=11に調整)に, 浴温45°Cで, 2 min (120 s) 浸漬。
- (2) 水洗: 水道水の流水中で洗净。
- (3) 表面調整: チタニウム系表面調整剤(PL-4040, 日本パーカライジング㈱製) 0.1wt% 沸(pH=9.5, 7mg Ti/dm³)に, 室温で30 s 浸漬。
- (4) 化成処理: マンガン, ニッケル及びフッ化物含有リン酸亜鉛処理浴(処理剤: PB-L3020, 日本パーカライジング㈱製, pH=3.0)に, 浴温43°Cで, 2~5 min (1.2~3 × 10² s) 浸漬。^(注1)
- (5) 水洗: 水道水の流水中で洗净後, 純水で洗净。
- (6) 乾燥: 热風循環炉中, 80°Cで15min (9 × 10² s) 乾燥。

2.2 リン酸亜鉛皮膜の調査方法

2.2.1 形態観察

リン酸亜鉛皮膜の形態は, 日本電子㈱製走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

2.2.2 結晶構造解析

リン酸亜鉛皮膜の結晶構造は, 処理のまま及び180°Cで30min (1.8 ks) 加熱後(この加熱条件は電着塗装時の塗膜の焼付条件と同じである。)の2状態の皮膜について, それぞれX線回折法で調査した。装置は理学電機㈱製RAD-III Aを使用し, 下記の条件で測定した。

Target : Cu

Filter : Ni

Voltage : 35 kV Current : 30 mA

2.2.3 化学成分の分析方法

リン酸亜鉛皮膜の化学成分の分析は次の通り行った。皮膜を, アルミニウム合金材GC45とGZ45及びSZの場合には重クロム酸アンモニウム(20重量部), 28wt%アンモニア水(490重量部)及び純水(490重量部)からなる剥離液に室温で15min (9 × 10² s), またCRの場合は無水クロム酸(50重量部), 純水(950重量部)からなる剥離液に液温70°Cで15min (9 × 10² s), 浸漬して溶解した。それぞれの剥離溶解液を用いて, 金属成分は原子吸光度法により, リンはモリブデン黄吸光度法により定量した。

2.2.4 加熱時の脱水挙動測定

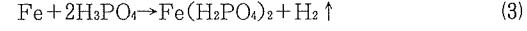
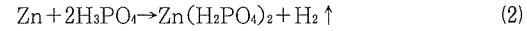
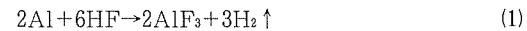
リン酸亜鉛皮膜の加熱による脱水挙動は, 供試材表面より約30mgの皮膜を採取して試料とし, 示差熱・熱重量(DTA-TG)分析により測定した。装置は理学電機(株)製を使用し, 試料の昇温速度は5°C/min (5°C/60 s)とした。

2.2.5 復水率の測定

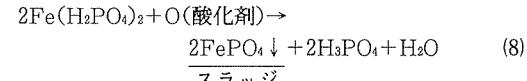
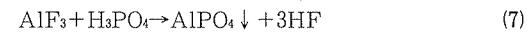
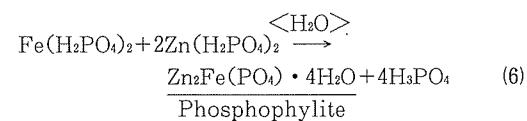
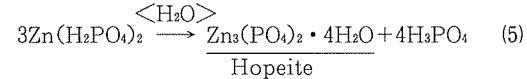
リン酸亜鉛皮膜の復水率は, X線回折により, 純水浸漬試験前後の結晶状態変化から求めた。供試材を180°Cで30min (1.8 ks) 加熱した後, 40°Cの純水中48~96h (172.8~345.6 ks) 浸漬し, その前後すなわち加熱後及び浸漬後の皮膜のX線回折測定を行った。

(注1) リン酸亜鉛皮膜の生成反応は, 次のように考えられている。リン酸亜鉛処理液は, リン酸, 第一リン酸亜鉛, フッ化物, 酸化促進剤, さらに皮膜改質のためのニッケル塩, マンガン塩を含んでいて, 金属表面へのリン酸亜鉛皮膜の生成は(1)~(8)式の反応に従って行われる^{10, 11}。金属の表面がリン酸亜鉛処理液に接し, (1)~(3)式で示されるような溶解反応が起こる。この時, 金属表面近傍の液(境膜)はH⁺の消費により, pHの上昇を起こし, その結果, (4)~(8)式の反応が進み, 金属表面にリン酸亜鉛系皮膜が生成する。アルミニウム合金の場合は(1), (4), (5), (7)式に, また, 亜鉛系めっき鋼板の場合は(2), (4), (5)式に基づくHopeiteを主成分とする皮膜が生成する。一方, 冷延鋼板の場合は(3), (4), (6), (8)式に基づくPhosphophylliteを主成分とする皮膜が生成する。

(i) 金属の溶解



(ii) 酸化と解離



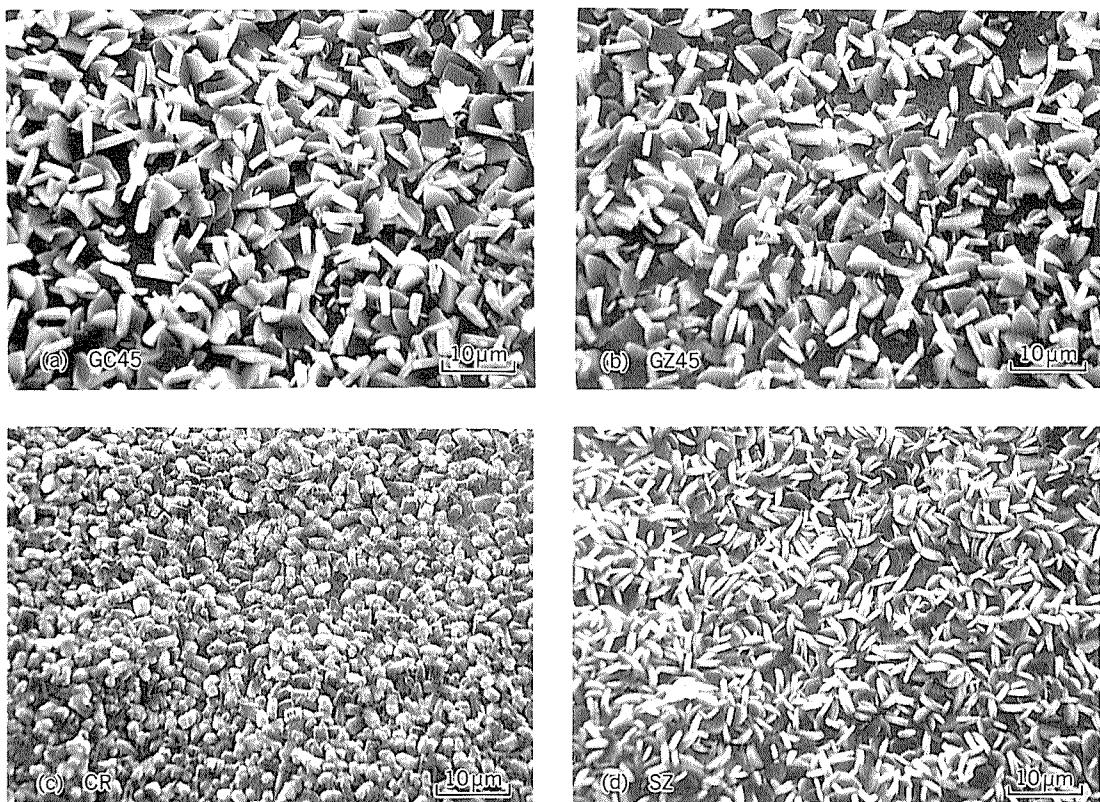


Fig. 1 Scanning electron micrographs (SEM) of zinc phosphate coatings on (a) GC45, (b) GZ45, (c) CR and (d) SZ.

復水率は、次の式から求めた⁶⁾。

$$\text{復水率 (\%)} = \frac{I_{(4)}}{I_{(4)} + I_{(2)}} \times 100 \quad (9)$$

ここに、

- $I_{(4)}$: リン酸亜鉛4水和物 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の回折線ピーク強度 ($2\theta = 9.6^\circ$),
 $I_{(2)}$: リン酸亜鉛2水和物 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の回折線ピーク強度 ($2\theta = 11.0^\circ$)。

2.2.6 アルカリ溶液による溶解量

リン酸亜鉛皮膜のアルカリによる溶解量は、供試材を、pHを10.5, 12.0及び13.0の3水準に調整した0.1mol/dm³のNa₃PO₄溶液(pHの調整には、水酸化ナトリウム溶液とリン酸溶液を用いた)中に28°Cで5min(300s)浸漬

した後80°Cで30min(1.8ks)乾燥してはかり、浸漬前後の重量差をみかけ単位面積あたりに換算して求めた。

2.2.7 分極測定

リン酸亜鉛皮膜の分極測定は、供試材をアセトンで脱脂した後に、酢酸又は水酸化ナトリウム溶液でpHを3.0及び10.0に調整した0.1wt%NaCl溶液の静止浴中で、浴温30°Cにて行った。対極には白金を、照合電極には飽和カロメル電極を用いた。また、電位掃引速度は、20mV/min(20mV/60s)とした。

3. 調査結果と考察

3.1 皮膜の形態と構造及び化学組成

リン酸亜鉛皮膜の形態は、塗装外観及び塗膜の耐食性に影響を及ぼす⁴⁾と言われている。そこで、皮膜の形態をSEM観察した。その結果をFig 1に示した。GC45とGZ45は共に2~6μm板状の結晶で、両者に差は見られなかった。SZは2~4μmの板状の結晶であるが、アルミニウム合金材GC45及びGZ45とは形態が異なっていた。一方、CRは1~3μmの粒状結晶であった。Fig 2に示したGZ45上の皮膜断面のSEM観察では、リン酸亜鉛の結晶は素材表面に固着し、不規則な方向及び傾きを持って、板状に成長していた。

これらのリン酸亜鉛皮膜の結晶構造解析のため、処理のまま及び180°Cで30min(1.8ks)加熱後の皮膜をX

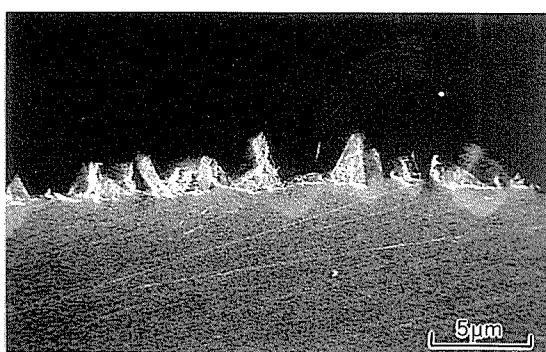


Fig. 2 Scanning electron micrograph (SEM) of cross section of zinc phosphate coating on GZ45.

線回折した結果を Fig. 3 に示した。処理したままの GC45, GZ45 及び SZ の皮膜は、類似した回折像を示し、(020) 面を主とした Hopeite 結晶と同じであることが確認された。また、CR は (100) 面を主とした Phosphophyllite 結晶であった。これよりアルミニウム合金材上のリン酸亜鉛皮膜の主成分は Hopeite であると考えられた。ちなみに、Hopeite は斜方晶系結晶（格子定数： $a = 1.063 \text{ nm}$, $b = 1.834 \text{ nm}$, $c = 0.504 \text{ nm}$ ）であり、Fig. 4 のように、その (010) 面が金属表面と面接合している¹²⁾。その成長速度は、3 軸方向で差があり、金属表面に不規則な方向と傾きを持って、板状に成長する⁴⁾と言われて

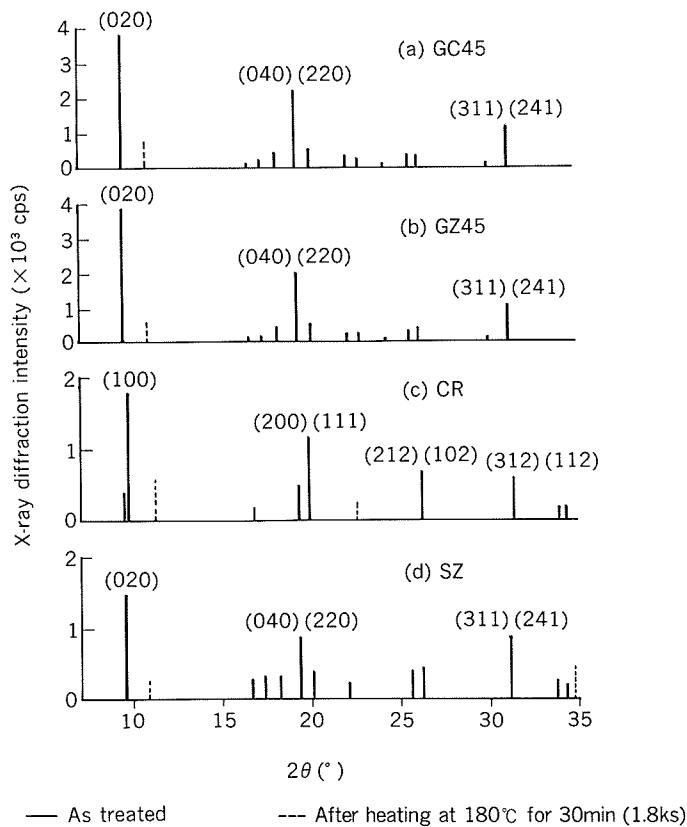


Fig. 3 X-ray diffractograms for zinc phosphate coatings on (a) GC45, (b) GZ45, (c) CR and (d) SZ.

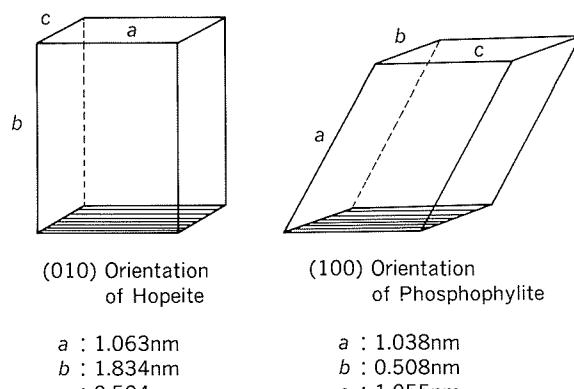


Fig. 4 Cristal unit lattice shapes of zinc phosphate coatings¹²⁾.

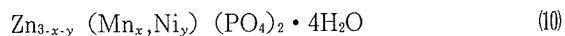
Table 2 Chemical compositions of zinc phosphate coatings.
(wt%)

No.	Alloy	P	Zn	Mn	Ni	Fe
1	GC45	13.2	31.7	1.5	1.3	0.1
2	GZ45	11.6	34.1	1.8	1.4	0.1
3	CR	10.5	25.4	2.5	0.9	6.2
4	SZ	11.7	35.6	1.2	1.9	0.1

いる。一方、加熱後の皮膜は、いずれも Hopeite 結晶の 2 水和物の回折像であり、北山ら¹⁶⁾と同じ結果となつた。

リン酸亜鉛皮膜の化学成分の分析結果を Table 2 に示した。GC45 と GZ45 の皮膜成分はほぼ同じであった。金属成分は Zn の他に Mn, Ni が 1 ~ 2 wt% 含まれていた。GC45 と GZ45 の皮膜成分の組成は、SZ のそれに類似していた。一方、CR は Fe を多く含んでいた。Mn, Ni は浴中の Mn^{2+} や Ni^{2+} がリン酸塩となって皮膜中に析出¹³⁾したものと考えられる。

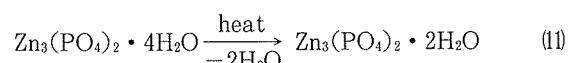
以上の結果から、アルミニウム合金表面に析出したリン酸亜鉛皮膜の組成は、SZ の皮膜の組成¹⁴⁾と類似し、(10)式のように考えられる。ここで、 $x + y = 0.3$ であった。



ここに、 m , n , x , y は、モル比を表す。

3.2 皮膜の脱水挙動と復水性

リン酸亜鉛処理後のカチオン電着塗装工程における加熱条件は、160~180°C で 20~30 min (1.2~1.8 ks) であり、皮膜の脱水に作用する。Hopeite の 4 水和物から 2 水和物への脱水反応は(11)式の様に表され¹⁵⁾、通常カチオン電着装置の乾燥工程で起こるとされている¹⁴⁾。



リン酸亜鉛皮膜の加熱による脱水挙動は、示差熱・熱重量 (DTA-TG) 分析により知ることができる。その結果を Fig. 5 に示した。GC45, GZ45 及び SZ については、類似した DTA-TG 曲線が得られた。これらの DTA 曲線は、140°C 及び 190°C 近辺で吸熱反応のピークが見られた。一方、CR は 170°C 近辺でのみ吸熱のピークを示した。

180°C で 30 min (1.8 ks) 加熱後の皮膜の X 線回折像が 2 水和物であったことから、GC45, GZ45 及び SZ の 140°C 近辺の吸熱は 4 水和物から 2 水和物への脱水反応によると考えられる。この反応温度は純粋な Hopeite 結晶の場合は 80°C 近辺⁴⁾であり、高温側への移動はマンガン及びニッケルによる皮膜の改質効果である¹³⁾。

リン酸亜鉛皮膜の復水性は塗膜の耐水密着性能に影響し、復水率が低いほど良い皮膜と言われている⁹⁾。Fig. 6 に復水率を測定した結果を示した。GC45 と GZ45 の皮膜の復水率は同じであり、材質による差はなかった。また、GC45 と GZ45 は 48 h まで SZ とほぼ同等の復水性である

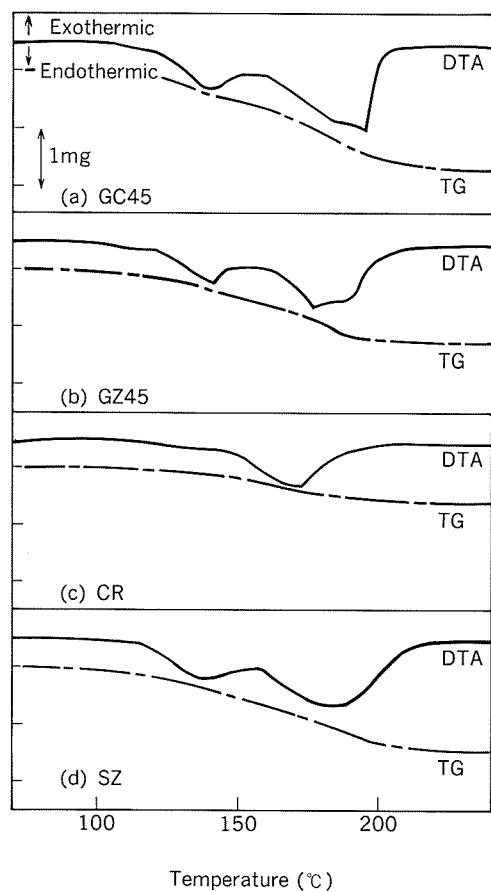


Fig. 5 Differential thermal analysis (DTA) and thermo gravimetry (TG) of zinc phosphate coatings on (a) GC45, (b) GZ45, (c) CR and (d) SZ.

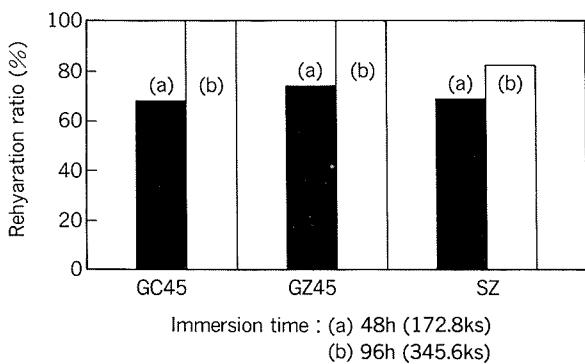


Fig. 6 Rehydration ratio of zinc phosphate coatings.

ことが分かった。

3.3 皮膜のアルカリ溶解性

リン酸亜鉛皮膜のアルカリ溶解性は、塗膜の耐水性及び密着性に影響を与える要因の一つであり、その溶解量が小さい皮膜程良いとされている¹⁷⁾。リン酸亜鉛皮膜がアルカリ性環境にさらされる条件は、カチオン電着塗装時と、塗膜が湿潤環境下にある時と考えられる。前者における界面近傍の電着浴のpHは12前後に上昇すると言われている¹⁷⁾。Fig. 7にpHが10.5～13.0のアルカリ溶液中における皮膜の溶解量を示した。いずれのリン酸亜

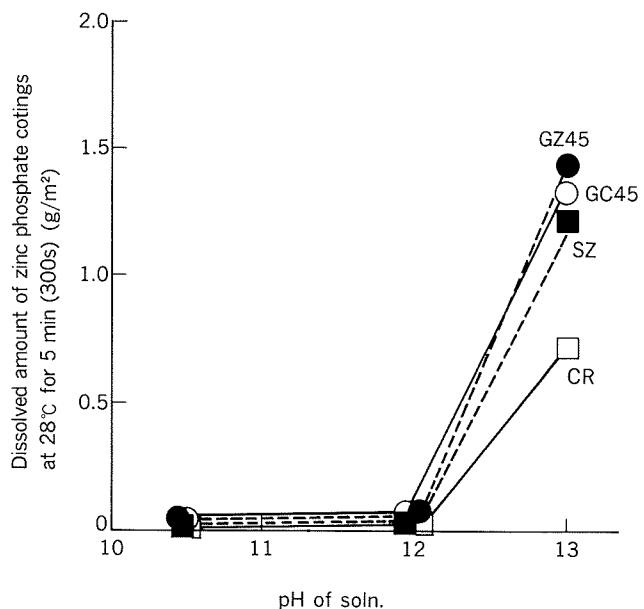


Fig. 7 Chemical stability of zinc phosphate coatings in 0.1mol/dm³ sodium phosphate solution.

鉛皮膜もpH=12.0までは溶解量は少なかったが、pH=13.0では急増した。CRが最も少ない溶解量であった。GC45とGZ45との間には材質による差ではなく、また、SZと同等であることが分かった。前項で述べた結果を併せて考慮すると、GC45及びGZ45上のリン酸亜鉛皮膜は、車体外板材として実績のある電気Zn-Ni合金めっき鋼板SZ上の皮膜と類似した特性を有するものと考えられる。

3.4 分極特性

塗膜下腐食では、アノード領域は酸性に、カソード領域はアルカリ性になっている。GC45の場合のpH=3.0におけるアノード分極測定の結果をFig. 8に、pH=10.0におけるカソード分極測定の結果をFig. 9に示した。アノード分極曲線は、リン酸亜鉛皮膜処理の有無及び皮膜量に関係なく同じであった。一方、カソード分極曲線

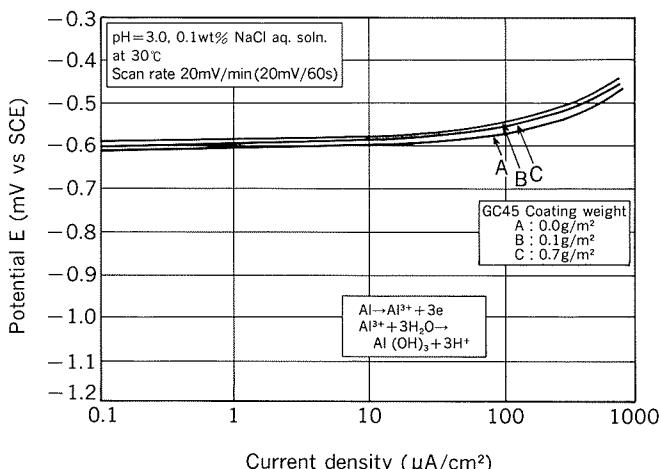


Fig. 8 Anodic polarization curves for zinc phosphate coatings on GC45.

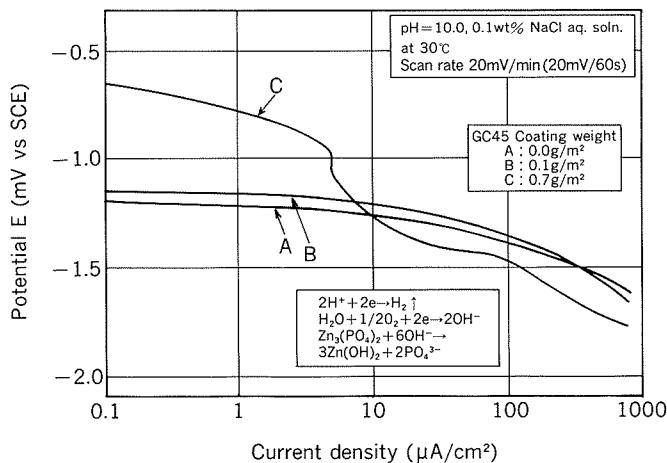


Fig. 9 Cathodic polarization curves for zinc phosphate coatings on GC45.

は、皮膜量が多い場合分極が大きかった。リン酸亜鉛皮膜はカソード反応を抑える効果があると考えられる。

4. ま と め

アルミニウム合金の表面に生成させたリン酸亜鉛皮膜について、皮膜の形態と構造、化学成分、熱的性質、復水性、アルカリ溶解性及び電気化学的性質を、冷延鋼板及びZn-Ni合金めっき鋼板上の皮膜のそれらと比較して調べた結果、以下の成果を得た。

(1) アルミニウム合金上のリン酸亜鉛皮膜は、Hopeiteを主成分とし、Mn, Niを含有する板状結晶であった。皮膜のX線回折像はHopeite結晶と一致した。

(2) リン酸亜鉛皮膜の脱水挙動、復水性及びアルカリ溶解性は、Zn-Ni合金めっき鋼板上の皮膜のそれらと同じであった。

(3) リン酸亜鉛皮膜は、アルカリ性溶液中におけるカソード分極が大きく、カソード反応を抑制すると考えられる。

文 献

- 1) 自動車のアルミ化研究委員会 表面処理分科会編：自動車のアルミ化技術ガイド—表面処理編ー、軽金属協会、(1981), 10.
- 2) 松井逸史：軽金属学会第31回シンポジウム、自動車部材アルミ化の現況と最近の進歩、(1987), 61.
- 3) 千葉和郎、花崎昌幸、藤本日出男、正藤時彦、伊藤秀男、斎藤次正、谷尾 真：軽金属学会第74回春期大会講演概要、(1988), 225.
- 4) 小嶋隆司、置田 宏、松島安信：鉄と鋼、66 (1980), 924.
- 5) 渡辺ともみ、石田 裕：金属表面技術、39 (1988), 682.
- 6) 吉岡克昭、吉田佑一、渡辺ともみ：鉄と鋼、72 (1986), 1125.
- 7) 若野 茂、西原 實：金属表面技術、37 (1986), 545.
- 8) 若野 茂、迫田章人、西原 實：住友金属、37 (1985), 325.
- 9) 福塚敏夫、梶原和一、三木賢二、桐原茂喜、星野矩之、川本国雄、田中純彦：鉄と鋼、66 (1980), 935.
- 10) 松島安信：アルミニウム表面技術便覧、軽金属出版、(1980), 1184.
- 11) 佐藤 登：鉄と鋼、75 (1989), 723.
- 12) 置田 宏、宮脇 憲、宮地峰一：防錆管理、26 (1982), 254.
- 13) 佐藤 登、南 達郎、河野博文：金属表面技術、38 (1987), 571.
- 14) N.Sato : Surface and Coatings Technology , 30 (1987), 171.
- 15) 小嶋隆司、野村貴美、氏平祐輔：色材、55 (1982), 365.
- 16) 北山 實、小田島壽男、斎藤隆穂、平野吉彦：鉄と鋼、71 (1985), 1351.
- 17) 前田重義、浅井恒敏、岡田秀弥：防食技術、31 (1982), 268.

論文

On-line Oil Film Thickness Measurement
of Prelubes on Can-Body Strip
by Fluorescence Intensity Method *

Nobuyuki Takahashi **, Atsushi Odake ** and Hiroshi Kimura ***

住友軽金属工業株式会社技術研究所

On-line Oil Film Thickness Measurement of Prelubes on Can-Body Strip by Fluorescence Intensity Method *

Nobuyuki Takahashi **, Atsushi Odake ** and Hiroshi Kimura ***

On-line measuring system for the oil film thickness of the prelubes on the canbody strip has been developed. The system constructed by an ultraviolet lamp, a superhigh sensitivity TV camera, an image processor and a data processing CPU is installed at the exit of electrostatic re-oiling equipment. The principle of measurment is basically dependent on the method of the fluorescence intensity.

The TV camera receives the fluorescence from the oil film on the strip. The image processor estimates the intensity of the fluorescence, and then the data processing CPU determines the thickness of the oil film according to the oil film thickness versus the fluorescance intensity curve decided beforehand.

The satisfactocy accuracy of measurement was obtained by the on-line performance test.

1. Introduction

For the improvement of the lubrication of the forming stage of the can-body strip into can-shape, re-oiling of a prelube with a base of fatty esters is necessary.

This re-oiling process is carried out continuously by electrostatic re-oiling equipment, fitted with spray nozzles across the entire width of the strip. The uniformity or not of the thickness of the prelube film affects whether bleed-through or other such defects will occur and so measurement of the thickness of the prelube film is a vital part of control of the manufacturing process.

The methods of measurement so far used to assess the thickness have been the following ; weight measurement based on the difference in weght before and after the removal of the prelube film, FT-IR measurement¹⁾ based on the absorption of infrared light by the prelube

film, and the externally quenched air-counter method²⁾ for low energy electron emission which measures the photoelectrons emitted when ultraviolet light is applied.

All of these methods, however, are for off-line measurement and thus examination of the entire width and length of the strip are impossible. Furthermore, in the case of the weight measurement and FT-IR measurement considerable time and effort are required, and in the air-counter method there is the problem of a limit to the thickness of film that can be measured.

The authors have proposed an on-line prelube film thickness measurement method based on the phenomenon of the fluorescence.

The principle of measurement is based on the measurement of the fluorescence emitted from the prelube film excited by ultraviolet light. In othor words, the prelube film is excited by ultraviolet light and the fluorescence intensity emitted when the excited molecules in the prelube film revert to their ground state is measured by the high sensitivity TV camera. It's effectiveness have been substantiated in both on-line and off-line experiments.

* This paper was presented at the STLE Annual Meeting, Denver, Colorado, USA, May 7-9, 1990.

** Technical Research Laboratories, Process Technology Department.

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

2. Experiment

On-line and off-line experiments were carried out to substantiate the effectiveness of this measuring method. The purpose of off-line experiment were to examine the influences of prelube type, surface roughness, strip temperature and intensity of light source on fluorescence intensity. The purpose of on-line experiment were to apply this method to the plant and monitor the distribution of quantity of prelube across the width and along the length of the can-body strip.

The organization of the prelube film thickness measuring system used in the off-line and on-line experiments is shown in Fig. 1.

The system consists of an ultraviolet lamp (UV lamp), ultraviolet lamp controller, high sensitivity TV camera, TV controller, image processor, high resolution TV monitor, CRT and a 16-bit personal computer to control the

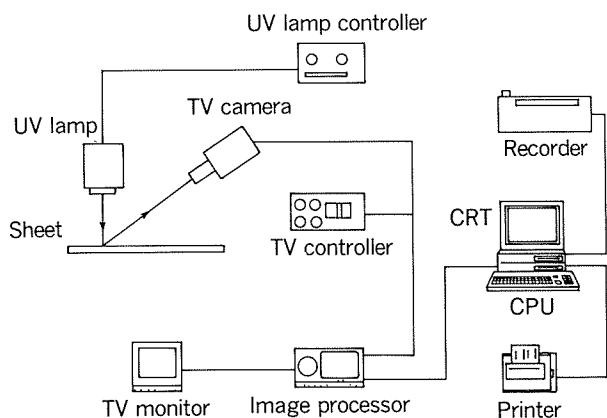


Fig. 1 Organization of the prelube film thickness measuring system.

Table. 1 Specification of prelube film thickness measuring system.

Ultraviolet light emitting equipment	Excited wavelength	365nm
	Maximum output	1500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ at 650mm dis.
TV camera	Vertical scanning freq.	60Hz
	Horizontal resolving power	500 TV lines
	Image pickup tube	Silicon intensified target
Image processor	Image memory	640 \times 485 \times 16 bit

system and carry out calculations.

Specification of prelube film thickness measuring system is shown in Table. 1.

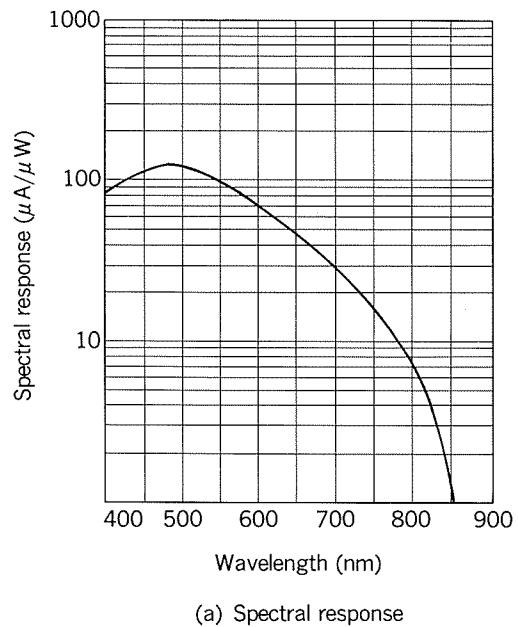
The detecting unit consists of an ultraviolet lamp and a TV camera. The ultraviolet light source used to excite the prelube film is a high pressure mercury lamp. Short wavelength ultraviolet light, harmful to the eyes, of less than 330nm and visible light of over 390nm are cut off by a band-pass filter and ultraviolet light of mainly 365nm is emitted. The light emitted is shone in a long narrow band.

The high sensitivity TV camera used to measure the strength of fluorescence (fluorescence intensity) has sensitivity between 3×10^{-4} to 2×10^{-2} lx and its spectral response is in the field of visible light with a peak of 500nm. The TV controller has shading compensation which compensates for image distortion at the edges of the TV camera's field of vision as well as a multiple sensitivity adjustment. Fig. 2 shows the spectral response and the photoelectric conversion of the high sensitivity TV camera used.

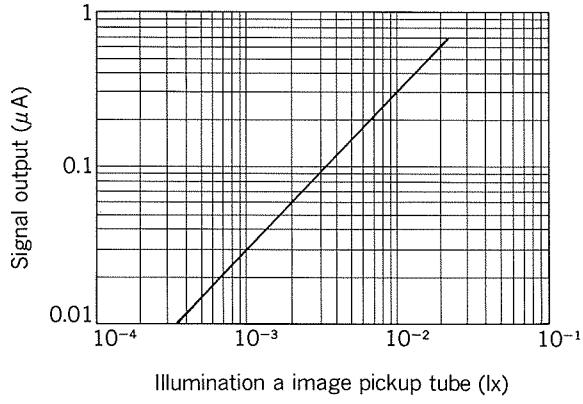
Fig. 3 shows the lay-out of the detecting unit. The ultraviolet lamp is set vertically above the sheet surface at height of 120mm. To protect the TV camera from direct light from the ultraviolet lamp it is placed at an angle of 30-degrees to the sheet surface, with a 350mm field across the width of the strip.

The signal processing and image processing unit consists of the image processor and the personal computer. The image processor takes an image memory of the fluorescence image of the TV camera and subtracts the light intensity data obtained beforehand from the unre-oiled strip, giving the fluorescence intensity data from the prelube film (background compensation).

Only the compensated fluorescence intensity data from within the window set within the TV camera's field of vision is sent to the personal computer, and the fluorescence intensity data are obtained from top to bottom. The processing time varies according to the vertical width of the window but is, in effect, within a few seconds. Fig. 4 shows the window set in this experiment. The fluorescence intensity data of a strip width of 300mm and a rolling direction length of 100mm was processed.



(a) Spectral response



(b) Photoelectric conversion

Fig. 2 Characteristic curve of image pickup tube.

The personal computer carries out the handling and processing of the fluorescence intensity data as well as controlling the image processor.

The display unit consists of a TV monitor, CRT printer and recorder.

The TV monitor displays the image from the TV camera showing the fluorescence data from the prelube film.

The CRT shows the values of the fluorescence intensity data from within the set window. Further the data of the maximum and minimum values of the fluorescence intensity data and the data from the 6 points in the horizontal direction in the window are expressed in terms of analog voltage.

Fig. 5 shows the examples of the TV monitor

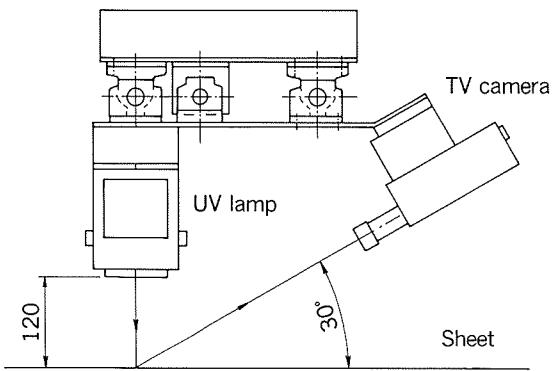


Fig. 3 Layout of detecting unit.

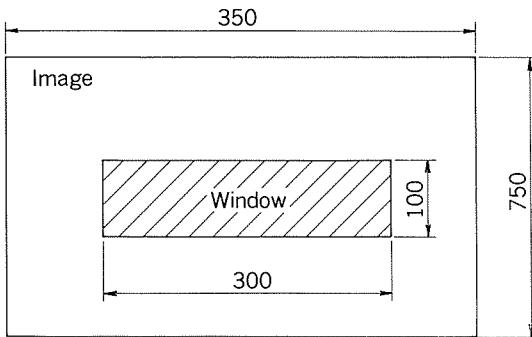


Fig. 4 "Window" in the image.

image and CRT display during ultraviolet excitation of the prelube film.

3. Results and discussion

3.1 Off-line experiment

3.1.1 Differences according to prelube type

We investigated the relationship between the fluorescence intensity and the quantity of prelube in a number of different prelubes.

The measurement of the quantity of prelube was done by weight measurement. Fig. 6 shows the relationship between the fluorescence intensity and the quantity of prelube about the two prelube types.

The fluorescence intensity is expressed as the average value of the fluorescence intensity for 100mm width unit (the data for each unit coming from two measuring stations each covering a 50mm width).

The positive relationship between the quantity of prelube and the fluorescence intensity of the different prelube was established and it was confirmed that measuring the quantity of prelube was possible through this system. Fig. 6 shows the accuracy of the measurement

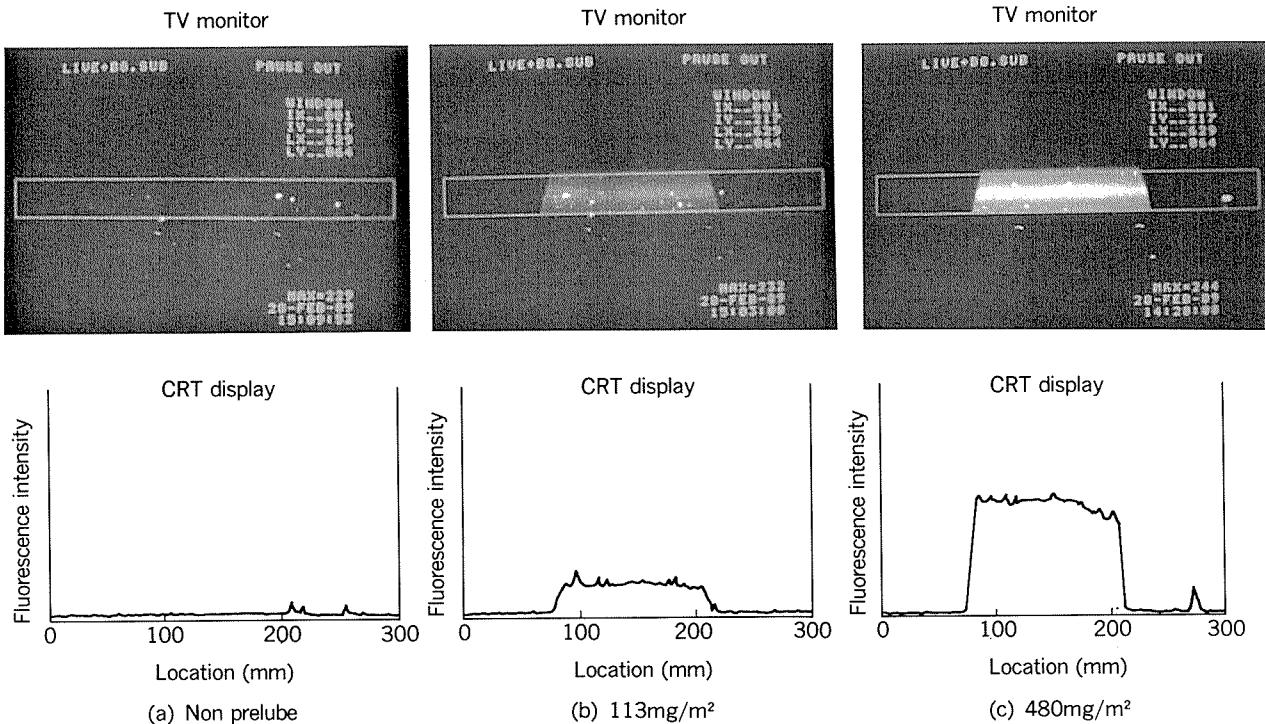


Fig. 5 Example of TV monitor and CRT display.

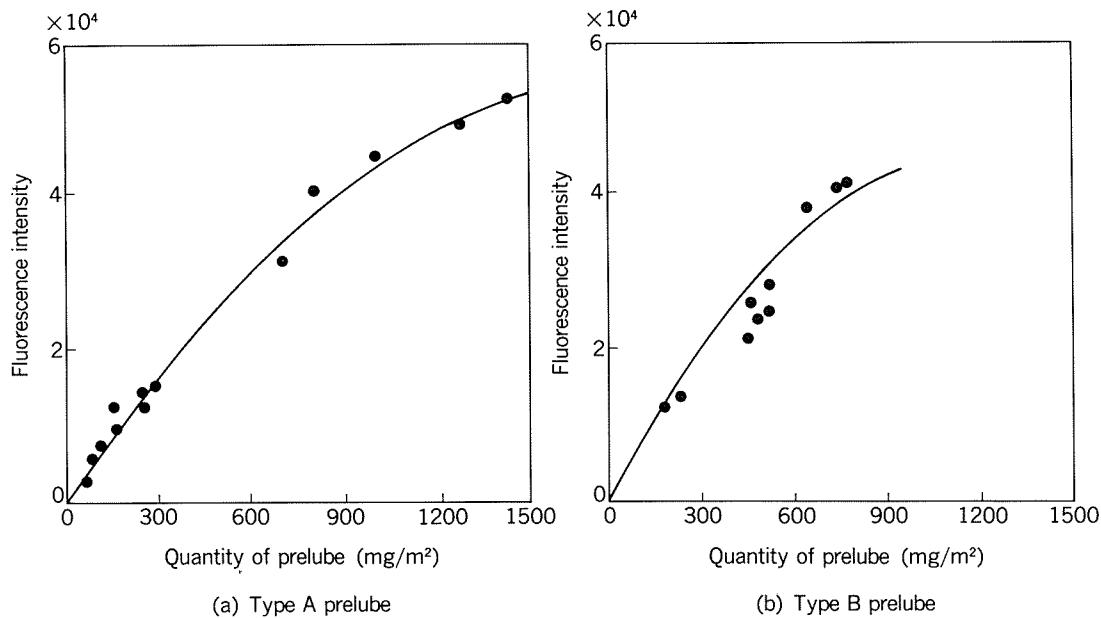


Fig. 6 Relationship between the quantity of prelube and the fluorescence intensity.

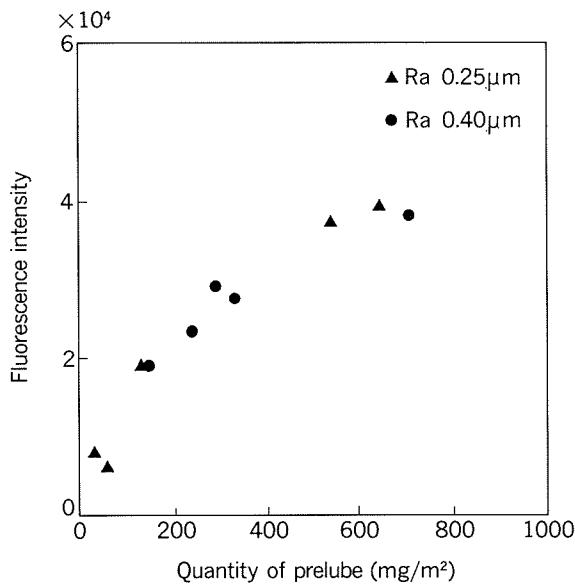
is $\pm(10\sim15)\%$

3.1.2 Influence of surface roughness

We conducted a few-days sampling test on a production line investigating the surface roughness, Ra, at three points, the two edges of the strip (Op side, Dr side) and the central section. The survey showed that the surface roughness of the strip on the survey line was nearly $0.25\sim0.4\mu\text{m}$ Ra. Based on these results

we investigated the relationship between the quantity of prelube and the fluorescence intensity on two types of sheet with surface roughnesses $0.25\mu\text{m}$ Ra and $0.40\mu\text{m}$ Ra.

The relationship between the fluorescence intensity and the quantity of prelube measured under the same conditions for the different surface roughness is shown in Fig. 7. The sign, \blacktriangle , in Fig. 7 represents $0.25\mu\text{m}$ Ra and the sign,

**Fig. 7** Effect of surface roughness.

●, 0.40 µm Ra. According to **Fig. 7** the relationship between the fluorescence intensity and the quantity of prelube is the same even when surface roughness is different. Therefore it was concluded that surface roughness had no effect on the measuring method being used.

3.1.3 Influence of strip temperature

As strip temperature can vary according to the speeding up of the line or seasonal changes, we investigated the relationship between strip temperature and fluorescence intensity. The result was that there was found to be no differences in fluorescence intensity between the temperatures of 298~313K.

3.1.4 Influence of intensity of light source

It was conceivable that over a period of time there would be fluctuations in the brightness of the ultraviolet lamp being used as an exciter. Therefore we investigated the relationship between the fluorescence intensity and the strength of the ultraviolet source. At the same time we investigated the distribution of the strength of ultraviolet light within a window of 300mm width across the strip width and its effects. Three quantities of prelube were selected, 1250mg/m², 750mg/m², 150mg/m². The strength of ultraviolet light was regulated by varying the distance between the sample sheet and the ultraviolet lamp.

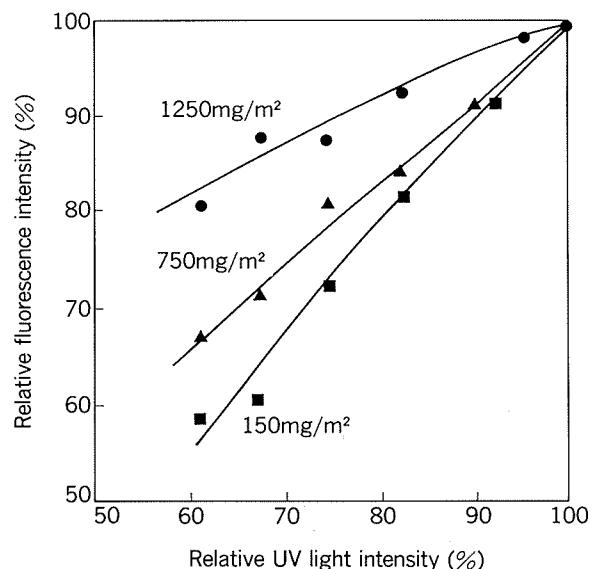
Fig. 8 shows the relationship between the ultraviolet light intensity and the fluorescence intensity. From **Fig. 8** it is possible to discern

the following;

- (1) There is a positive relationship between the ultraviolet light intensity and the fluorescence intensity. If the ultraviolet light intensity is reduced 10%, the fluorescence intensity is reduced within 10%.
- (2) This relationship is affected by the quantity of prelube on strip *i.e.* the more prelube, the less the reduction in the fluorescence intensity in respect to reduction in the ultraviolet light intensity. However, with the quantity of prelube of less than 750mg/m², even if the ultraviolet light intensity is reduced 20%, the difference of the reduction in the fluorescence intensity are within 5%.

Fig. 9 shows the relationship between the distribution of the ultraviolet light intensity and the distribution of fluorescence intensity. However, at the time of the collection of the above data, in order to obtain the basic data, the shading compensation function was not employed. Further, the quantities of prelube was 730mg/m² and 280mg/m². From **Fig. 9** the following can be discerned;

- (1) The ultraviolet light intensity within the window was symmetrical left/right and the brightness at the edges was about 90% of that in the middle.
- (2) The fluorescence intensity at the edges of the window was about 50% of that at the middle and was greater than the amount of

**Fig. 8** Relationship between the UV light intensity and the fluorescence intensity.

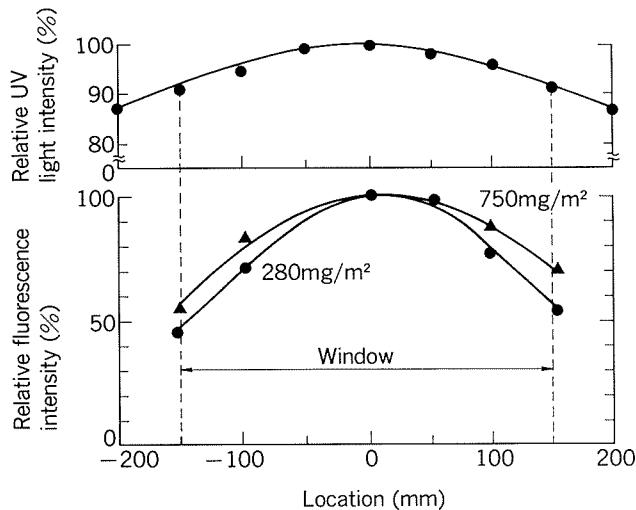


Fig. 9 Distribution of UV light intensity and fluorescence intensity within "Window".

reduction of the fluorescence intensity accompanying reduction of the ultraviolet light intensity. It was suggested that this might be the result of the optical influence of the wide-angle lens used in the TV camera.

In order to accurately measure the quantity of prelube it is therefore necessary to. (1) ensure uniform emission of light from the ultraviolet lamp across the strip width and, (2) have shading compensation ability to compensate for image distortion at the edge of the TV camera's field of vision.

3.2 On-line experiment

Examination equipment was installed at the exit of the electrostatic re-oiling equipment and an on-line experiment was carried out.

Fig.10 shows an external photograph of the measuring equipment. The on-line experiment

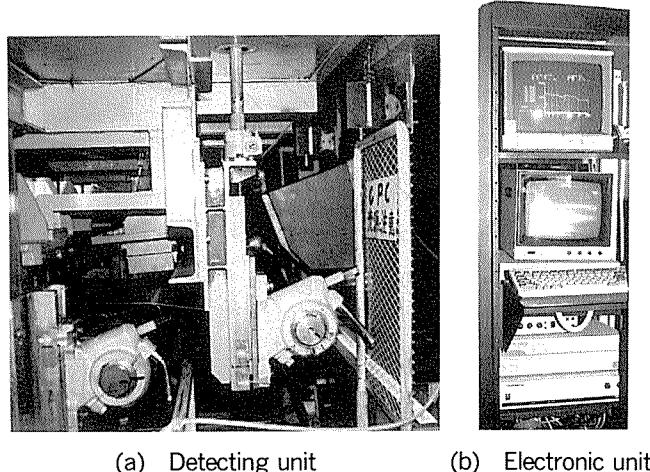


Fig. 10 Prelube film thickness measuring system.

confirmed the relationship between the quantity of prelube and the fluorescence intensity found in off-line experiments.

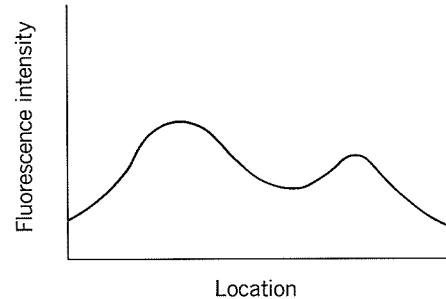
The whole length of the coil was investigated for how the prelube was applied for a coil with 400mg/m² of prelube.

3.2.1 Distribution of quantity of prelube across the width of strip

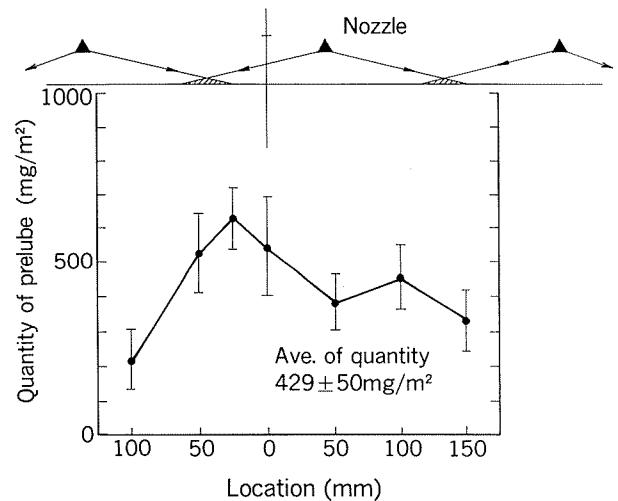
The results are shown in Fig.11. It was discovered that the pattern of fluorescence intensity was clearly related to the the pitch of the spray nozzles. Further, as Fig.12 shows, it closely matches the results of a survey of the distribution of the quantity of prelube measured by the FT-IR transmission method.

3.2.2 Distribution of quantity of prelube along the length of strip

Fig.13 shows the distribution of the average quantity of prelube in a band of 300mm width in the center of the strip in its rolling direction. There is a discernible difference in the average quantity of prelube between the top, center



(a) Example of CRT display



(b) Distribution of quantity of prelube

Fig. 11 Distribution of quantity of prelube across the width of strip.

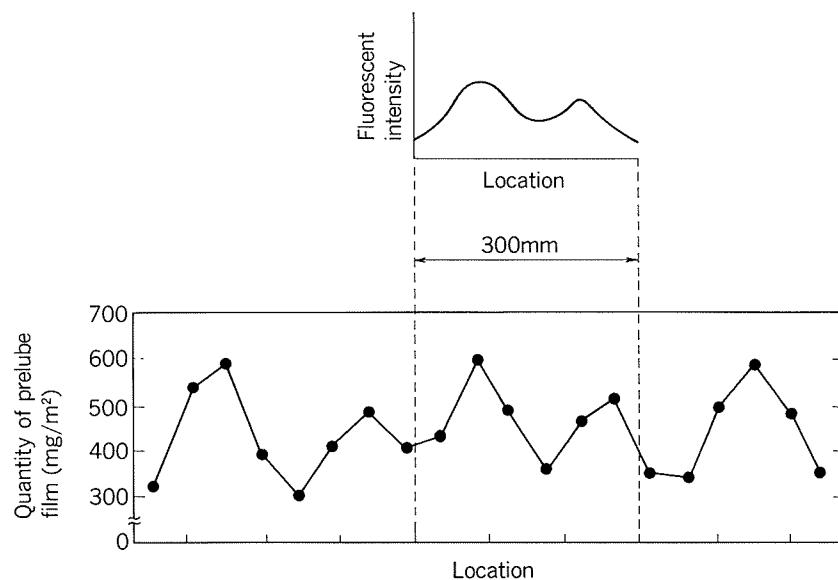


Fig. 12 The measured distribution of the quantity of prelube across the width of strip by FT-IR transmission method.

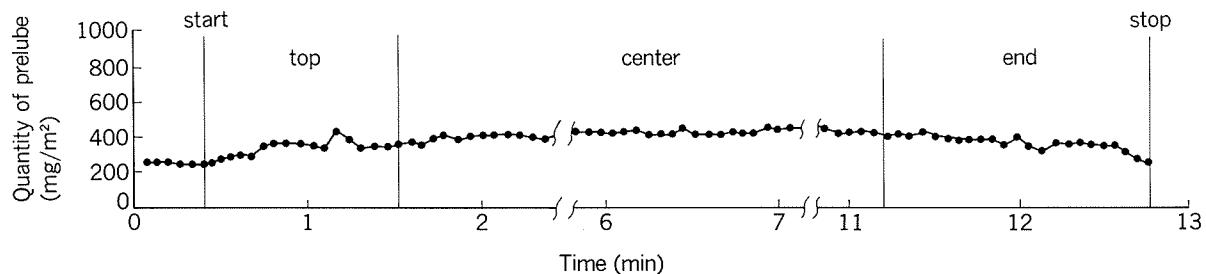


Fig. 13 Distribution of the average quantity of prelube along the whole length in center section of strip.

and end sections of a coil.

4. Conclusion

We confirmed the effectiveness of the method of measuring the thickness of prelube film by measuring the fluorescence intensity emitted when ultraviolet light was shone on it, and obtained following conclusion.

- (1) The fluorescence intensity varies according to prelube type, but measurement is possible by using the oil film thickness versus the fluorescence intensity curve decided beforehand.
- (2) Surface roughness and strip temperature have no effect on the measuring results.
- (3) To deal with changes in the ultraviolet light intensity and reduction in the sensitivity of the TV camera an automatic correction system is necessary
- (4) A shading compensation function is necessary to adjust for image distortion at the edges of the TV camera's field of vision.

(5) In the re-oiling equipment, the quantity of prelube on the top and the end sections of the coil are not typical of the quantity of prelube on the whole length of the coil, therefore, supervision of the entire coil length is necessary.

(6) The accuracy of the measurement is estimated at $\pm(10\sim15)\%$ in off-line experiment.

The method used may be adapted to not only prelube film but also to a film with any fluorescence molecules (e.g. paints) and it is planned to improve this system and use practically on the re-oiling line of our Nagoya works.

References

- 1) Infrared Spectroscopy Committee of the Chicago Society for Paint Technology : *Infrared Spectroscopy Its Use in the Coatings Industry*, (1969).
- 2) H. kirihata and M. Uda : Rev. Sci. Instr., 52 (1981), 68.

技術資料

DI 缶用アルミニウム合金材料*

— 技術進歩と今後の課題 —

土 田 信** 田 中 宏 樹**

Aluminium Alloys for D & I Can Stocks

— Summary of Technical Progresses and Future Aspects —

Shin Tsuchida and Hiroki Tanaka

住友軽金属工業株式会社技術研究所

DI 缶用アルミニウム合金材料*

－ 技術進歩と今後の課題 －

土 田 信** 田 中 宏 樹**

Aluminium Alloys for D & I Can Stocks

－ Summary of Technical Progresses and Future Aspects －

Shin Tsuchida and Hiroki Tanaka

Technical progresses in the last two decades and future aspects of aluminium alloys for D & I can stocks are summarized. Many kinds of technical developments have been tried and achieved in both manufaturings of can stocks and cans in these years. The purpose of the technical developments has always been placed on cost reduction of aluminium D & I cans, and it is certain that the same aspect will become stronger in the future.

Up to this time, the cost reduction seems to have succeeded by the improvement of production efficiencies and by the saving metals of a can. The enhanced quality of can stocks and the improved techniques of can manufacturing have resulted in the high production efficiency of can making. The most effective improvement on can stocks has been brought by the applications of new types of ceramics filter and spinning nozzle inertfloating system in order to remove nonmetallic inclusions from molten aluminium alloys for can stocks. Thus, the problems of possibility to be origin of tear-off, pin-hole and/or split frange of cans have been overcome by these techniques. The metal saving by gauge down of a can has been progressed by CAD and FEM. Light weight cans with thinner gauge have been designed and produced using a conventional can stock. The body stocks of higher strength, those have slightly different chemical compositions and/or age hardening property refer to the conventionals, have not been yet popular but may diffuse in near future.

In next decade, the higher production efficiencies and the expansion of recycling of used beverage cans seem to be keys for the cost reduction of aluminium D & I cans. Wide and long coil stocks, weighing several times of current ones, will be valid to improve the efficiency of can manufacturing. The mass production of larger coil stocks with highly controlled qualities will soon be the most important work in rolling mills. The expanded recycling will have to be necessary for the conservation of environment and as an energy saved metal source. New alloys, which will be developed for the cost reduction, should satisfy the metal balance in recycling and the required high qualities with rational cost.

1. はじめに

絞りとしごき加工、いわゆるDI成形によるオールアルミニウム缶が国内で生産されるようになってから、ちょ

うど20年が経過し、その年間生産も70～80億缶までに成長した。これは、国内で年間に生産される全飲料缶約240億缶のおよそ1/3に相当し、缶用アルミニウム板は圧延板の年産約100万トンのうち1/4を占めている。

国内での飲料缶は、スチール製の3ピース缶がコーヒー、スポーツ飲料、ウーロン茶をはじめ、果汁、野菜ジュース、無炭酸飲料用として55～60%を占める。オールアル

* 第2回軽金属テクノフォーラム「DI缶とその材料－現状と将来－」(1990.4.24.東京)で一部講演

** 技術研究所金属材料研究部

ミニウム缶はビール、炭酸飲料用が大半であるが、液体窒素充填技術の開発により無炭酸飲料にも利用が増えている。スチールDI缶は全飲料缶の10~13%を占め、炭酸飲料と無炭酸飲料用に増加している模様である。アルミニウム合金には、成形性がよい、耐食性がよい、赤錆を発生しない、熱伝導性がよい、スクラップ価値が高い、食品の味に影響しない、などの利点があり、地金価格の不安定性が指摘されてはいるが、その需要は今後も大きく増加すると予想される。数年前には、ビール用に樽型やボトル型の変形缶が流行しかけたこともあったが、形状多様化競争はほとんど失敗に終わり、現在では基本的なDI成形による数種類の缶サイズに統合され、それについて、より薄くて軽く、強く美しい缶を、より安く作るための技術的努力がなされている。

このような時期に、軽金属学会において、「DI缶とその材料－現状と将来－」と題して広くDI缶の材料と成形技術についての講演討論会が開催された。講演会では、(1) DI缶製造におけるスチールとアルミニウムの比較(大和製罐：堀川伸晴)、(2) DI缶成形における材料破断現象(鈴鹿高専：斎藤正美)、(3) 薄板製造技術の最近の進歩(新日鉄：阿高松男)、(4) スチール缶材料の表面処理とDI缶適性(日本鋼管：高野宏)、(5) アルミニウム薄板の製造技術の進歩(古河アルミ：長倉弘)、(6) DI缶用アルミニウム材料の諸特性(住輕金：土田信、田中宏樹)、について講演とパネルディスカッションが行われた。ここでは、著者らの講演内容を中心に、これまでのDI缶用アルミニウム合金材料の技術の変遷を振り返り、今後の技術開発の方向を考えてみたい。

2. DI缶の技術進歩

2.1 素材と缶の薄肉化

オールアルミニウム缶の先進国米国における標準的な350ml缶用素材の薄肉化動向は図1¹⁾に見ることができる。1989年のデータは国内の実績である。米国の技術開発は日本の2、3年先を進んでいると思われるが、薄肉化の最先端ではその差は縮まったようである。国内生産

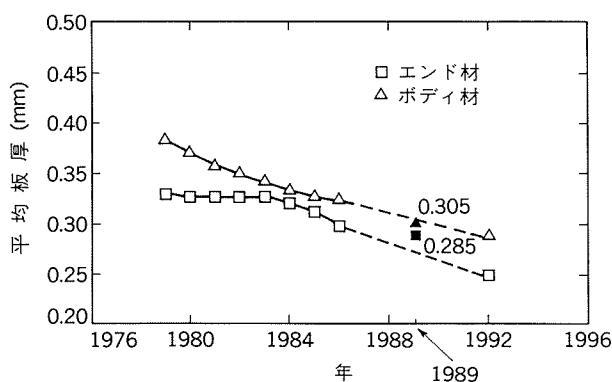


図1 350ml DI缶ボディ材とエンド材の薄肉化動向¹⁾

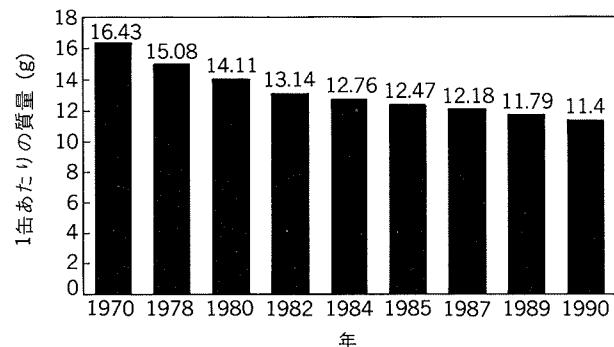


図2 350ml DI缶胴部質量の変遷

が始った当時、0.45mmあったボディ材は1989年には0.30mmまで薄くなり、さらに0.28mm化の技術開発が進んでいる。素材の厚みは缶底の厚みとなるが、薄肉化は同時に缶胴部側壁厚にも及び、当初0.15~0.17mmあった側壁厚は最近では0.10~0.12mmになっている。350ml缶の薄肉化による胴部質量の変遷は、アルコア社のまとめによれば図2のとおりである。

エンド材も0.36mm以上から1989年には0.28mmまで薄肉化され、缶エンド1枚の質量は1970年には5グラム強あったものが、現在では3.5グラムに軽量化されている。この軽量化には、素材の薄肉化に加えて、直径を $2\frac{9}{16}$ インチ(209サイズ)から $2\frac{6}{16}$ インチ(206サイズ)に小さくした効果が大きい。エンドでは、形状の変更とそのための新しい成形方法が開発されて、現在、206サイズの0.25mm化が検討されており、さらに、小径化して軽量化することも考えられている。

2.2 缶体強度と缶形状

缶体強度は、一般に内圧力に対する底部の耐圧強度と、ネックイン加工及び内容物充填時にかかる垂直荷重に対する座屈強度で評価される。これらの強度には、素材強度も影響するが、厚みと形状(曲率)がより大きく影響することが解析されて、有限要素法などを駆使して最適な缶体形状が設計されるようになった。

缶底部は内圧力で変形しないように、種々の形状が開発されている。図3は、市販缶に見られる缶底断面形状

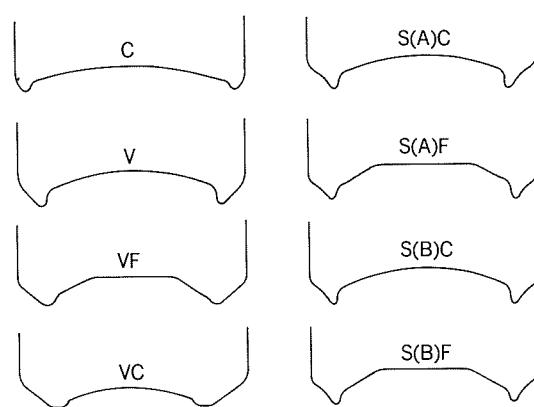
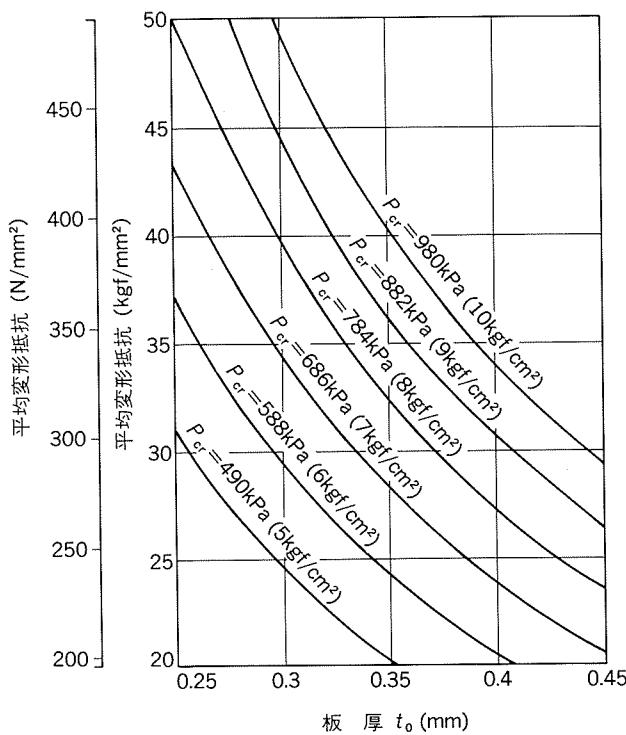


図3 市販缶に見られる各種缶底断面形状

図4 素材強度、厚みと缶底座屈発生圧力の関係³⁾

である²⁾。S(A)C型缶底では、耐圧力（缶底座屈発生圧力） P_{cr} (kPa)は素材の平均変形抵抗 $(\sigma_{0.2} + \sigma_B)/2$ (N/mm²)と厚み t_0 (mm)に対して図4のような関係にあり、

$$P_{cr}=9.4\times[(\sigma_{0.2}+\sigma_B)/2]\times t_0^{1.27}$$

で表すことができる³⁾。内圧力が高まったとき缶底は図5のように変形して、逆張り出したドーム部にかかる圧力は、左右接地部分の曲げ部内側に応力集中を招くので、ドーム及び接地部分の形状設計が重要である。最近では、図6に示すように、しごき加工と同時に成形される缶底（破線）を、角度Aと接地部分の径Dが小さい実線のような形状にリフォームして、耐圧強度を高める技術も開発されている⁴⁾。このリフォームは、DI成形の

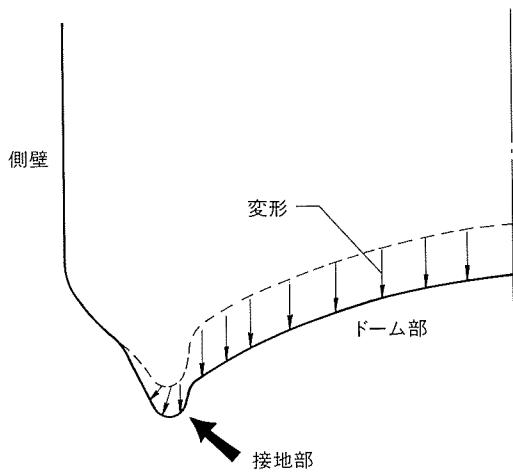


図5 缶内圧の上昇による缶底の変形挙動

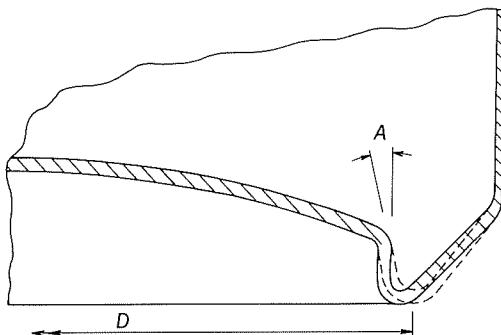
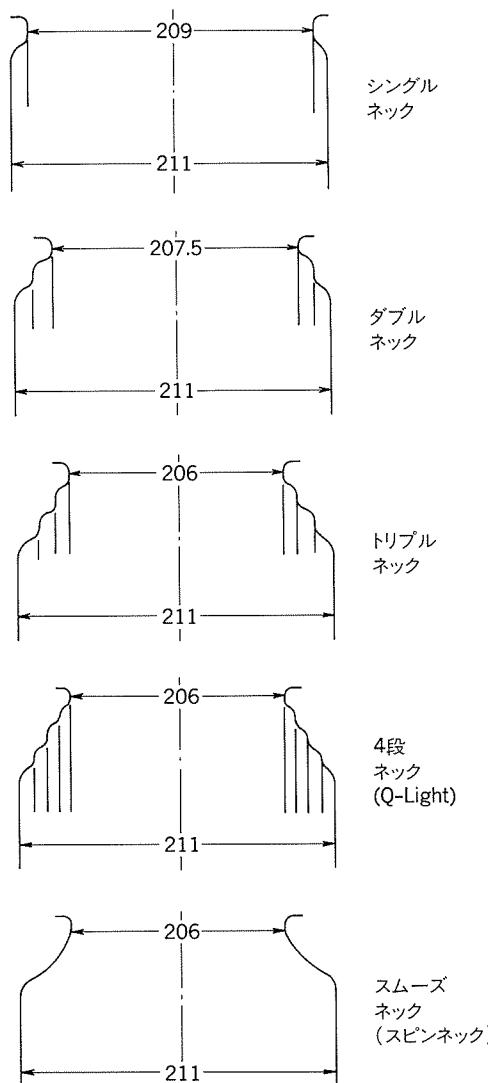


図6 耐圧強度を向上させるリフォームドボトム

後、塗装焼付け処理してから行うので、成形が容易で、かつ軟化した缶底の接地部分を再び加工硬化させて強度を高める利点を持つ。

ネック部はエンド径を小さくするために多段に絞り込まれるが、その絞り込みの違いによって図7に示すよう

図7 5種類のネック形状
(数字は呼び径(インチ)を示す)

な5種類の形状がある。DI 缶として最も標準的な350 ml 缶は、その径が $2\frac{11}{16}$ インチであることから211缶と呼ばれるが、これに組合されるエンドは、現在ではほとんどが206サイズで、ネック部は3段又は4段、あるいはスムーズな曲線状に、ダイ方式、スピニング方式、スクイズ方式などによって成形される⁵⁾。

垂直荷重による座屈変形は、缶胴側壁部を厚み分布が均一な薄肉円筒と考えれば、厚みや曲率の変るネック部と缶底近傍で起りやすいので、これらの部分の形状が重視される。しかし実際には、缶胴側壁部に厚み勾配や形状の不均一性があって応力集中を招くため、座屈強度の設計は複雑なものになる。

さらに、缶体の強度として缶胴側壁部の衝撃に対する強さが問題になることがある。これは、例えば自動販売機の内部で落下する時に突起物に当って缶胴が破裂しては困るためで、約100~110 μmある缶胴側壁部厚みの薄肉化に限界を与える要因の一つになっている。

缶の薄肉化に素材強度を高めることができることが有効であることは前掲の図4からも明らかである。しかし、缶体強度には素材強度よりも厚みと形状の寄与が大きいことから、これまでの缶薄肉化は、素材の強度アップよりも、むしろ缶体の形状変更によって進められてきた。また、内容物や充填機などに応じて缶強度の規格を見直してむだを省いた効果も大きい。缶の形状が精確な強度解析によって合理的に設計されるようになった結果、素材には強度

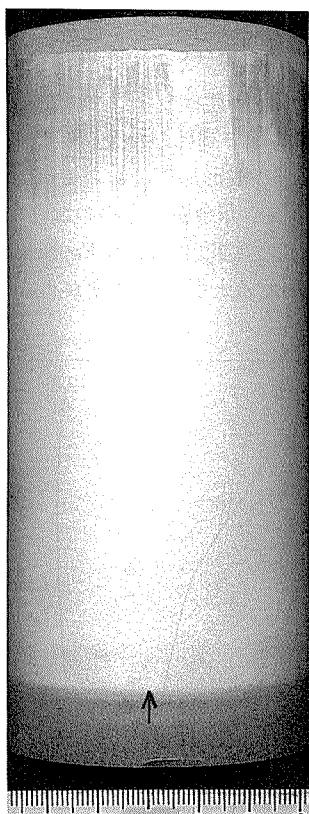


図8 DI缶の胴部外側面に発生した黒筋の外観

と加工性の安定に加え、設計どおりの形状が容易に成形できる特性を持たせることが重要になった。

2.3 黒筋

アルミニウムの光沢を活かすためにDI缶の外面に明るい半透明塗装が施されるようになって、缶胴側壁部の黒筋(bleed through)と称する外観欠陥が顕在化した。

この欠陥は、図8に見られるように缶胴側壁の上部に多く発生するが、缶胴側壁の下部に発生することもある。黒筋部を観察すると、図9のように正常部よりも黒く映る部分が多いが、拡大観察すると図10に示すようにむしろ状の面を呈しており、このような面荒れが摩耗粉の発生と再圧着であるとする発生機構も提案されている⁶⁾。

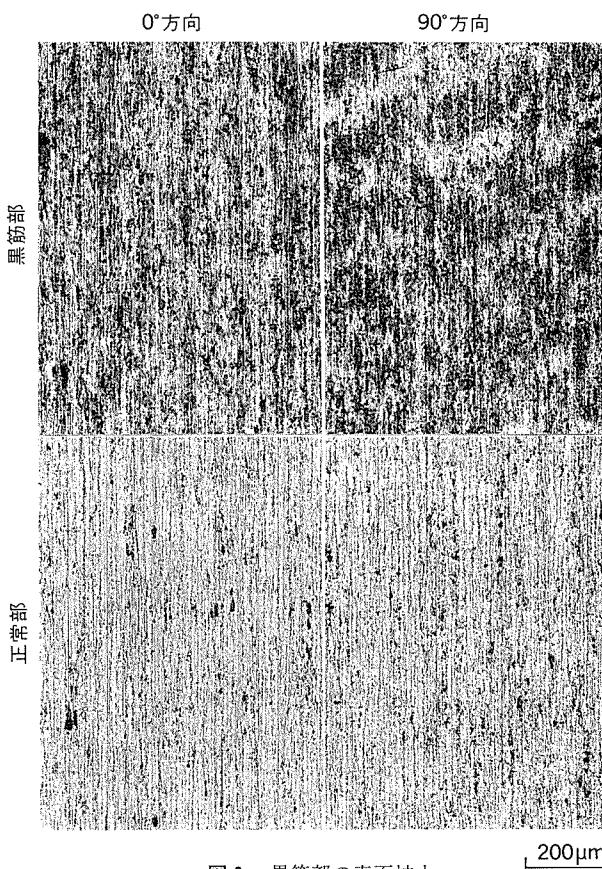


図9 黒筋部の表面拡大

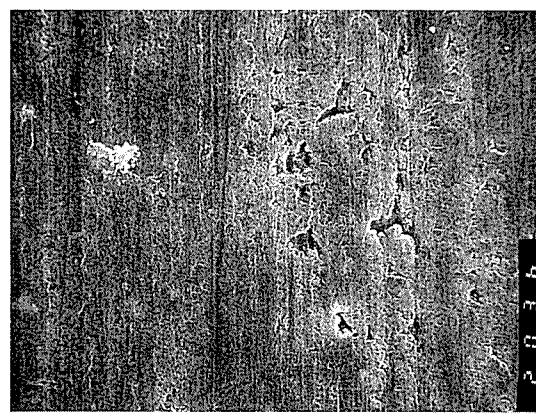


図10 黒筋部の面荒れ状況

黒筋は、粘度の高い潤滑油を用いるなどしてしごき加工面に厚い潤滑油膜を持ませるか、あるいは、しごき加工前の絞り加工での潤滑を悪くすると再現できる。前者のようにして発生させた黒筋はその発生場所を特定しにくく、局所分析してみると油成分中の炭素等が多く検出されるのが特徴であり、前掲の図10に見られるような欠陥は後者の条件で観察される。実際のDI缶製造では、使用されるO/Wエマルションタイプの潤滑剤は濃度10%以下で粘度が低く、流体潤滑は起こりにくいと考えられる。また、欠陥部から油成分が検出されることも少ない。さらに、3段のしごき加工の途中段階でも同種の欠陥が観察できるなど、その発生状況は、この欠陥が絞り

加工又は再絞り加工において工具と強い摩擦を受ける部分で潤滑不良を起こした結果の面荒れであることを推論させる。したがって、絞り成形での工具条件を調整するか、素材に性能の良い潤滑油を塗布し、あるいは高性能の潤滑油を用いて絞り成形すれば黒筋が解消される⁷⁾⁸⁾。黒筋発生を防止できる新しい潤滑油も開発、実用化されているが、アルミニウム素材には絞り成形に適した表面品質と機械的性質を作り込むことが重要である。

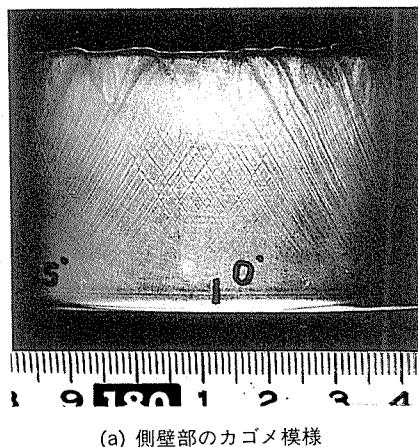
3. DI缶材の成形加工性

3.1 成形不良例

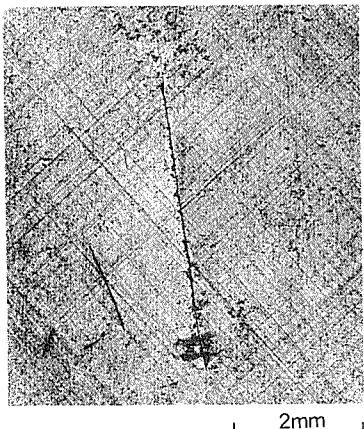
絞り、再絞り、しごき加工と、塗装焼付け後のネックイン加工及びフランジ加工からなるDI缶の成形に関する硬質板の特性は、文献^{9)~13)}などに報告されている。合金成分が半ば固定されたボディ材では、これらの特性は、マトリックスに分散する化合物と固溶する元素、及び結晶粒など、加工熱処理によって制御されるミクロな金属組織に支配されている。また、200°C前後での塗装焼付け後に行われるネックイン加工とフランジ加工については、しごき加工後一部回復した加工組織の特性として考える必要がある。

冷間圧延により特硬質として提供されるボディ材の加工熱処理が不適当であると、絞り加工時にせん断帯が発達して図11のような割れを生ずることがある。同図(a)は絞り成形したカップの側壁に発生したカゴメ模様で、これをしごき加工すると同図(b), (c)のような鋭い割れに成長する。

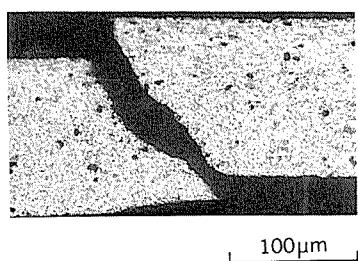
高速、かつ、大量の生産ラインでしばしば問題になつたのは、加工熱処理で制御した金属組織による成形加工性よりも、むしろ、成形加工において破断起点となる粗大な金属間化合物や非金属介在物の混在である。図12は3004合金板の引裂き強度に及ぼすFe, Siの影響を示している。Fe量が増えると引裂き強度が低下するのは金属



(a) 側壁部のカゴメ模様



(b) 線状割れの外観



(c) 線状割れ部の断面

図11 深絞りカップの側壁に発生したカゴメ模様と
DI缶胴側壁部の線状割れ

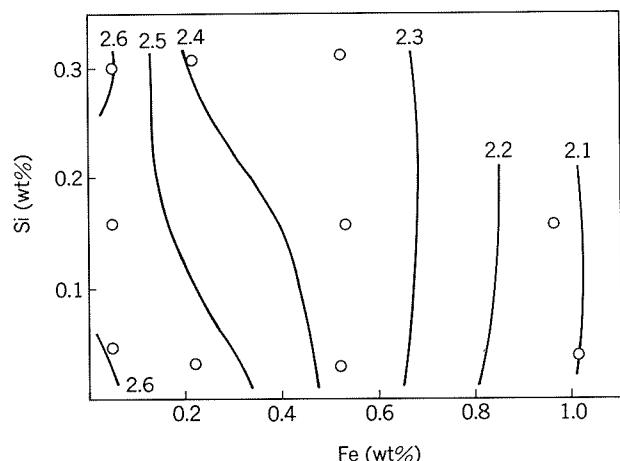


図12 3004合金板の引裂き強度に及ぼすFe, Siの影響¹⁴⁾
(図中の数値は引裂き力[1kgf=9.8N]を示す)

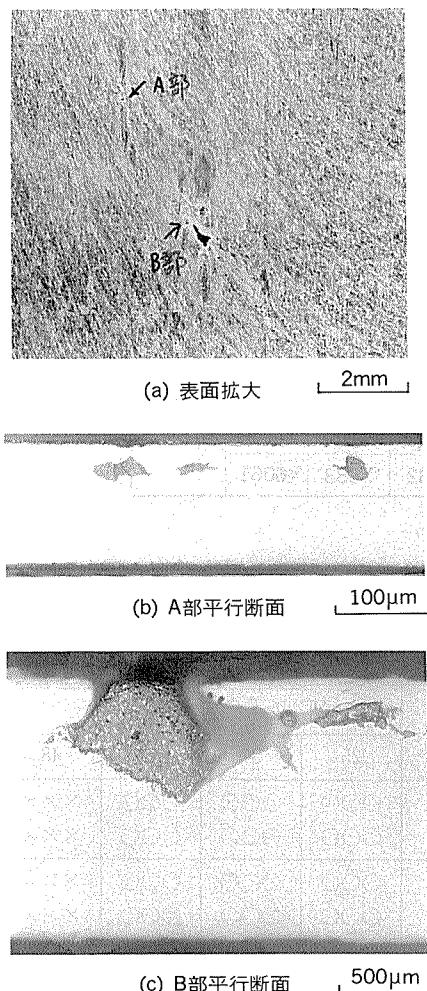


図13 DI缶胴側壁部に発生したピンホール

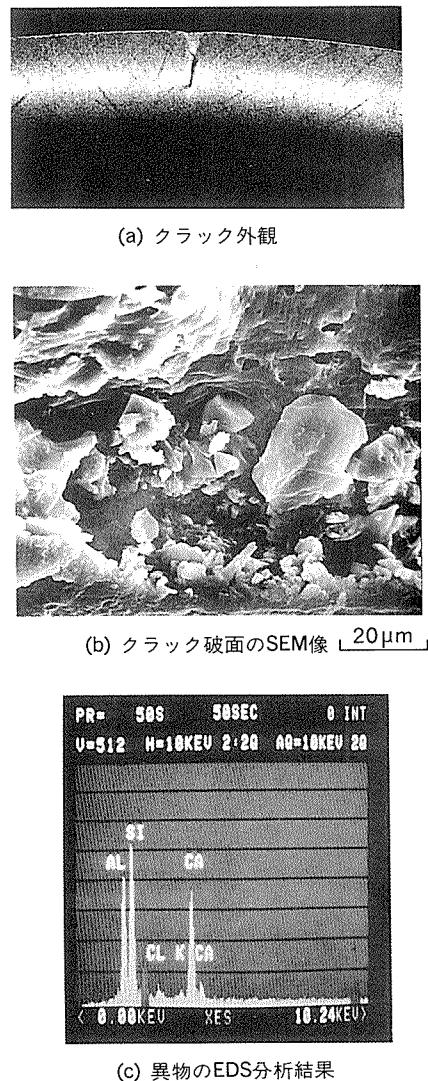


図14 DI缶のフランジクラック



図15 DI缶の破洞 (胴切れ, Tear-off)

間化合物が多くなるためである¹⁴⁾。図13には、混入した非金属介在物によって缶胴側壁部に発生したピンホールを示す。図14は、フランジ部に発生したクラックで、内部にはCa, Siを主成分とする介在物が存在している。また、図15は小さな金属破片の介在によって起きた破洞(しごき加工時の胴切れ)の起点部である。

3.2 しごき加工性

しごき加工性は、缶胴側壁部を破断することなくしごき加工できる限界のしごき率と、工具加工面との焼き付き等によるしごき加工表面の面荒れ(スコアリング又はゴーリング)の軽微さによって評価できる。

しごき加工性の主たる指標である限界しごき率は、工具との摩擦力と材料の変形抵抗の和が、しごきダイ出側の加工硬化した部分の材料強度より大きくなるときに破断するものとして決定される¹⁵⁾。変形抵抗と潤滑油膜の形成に影響するしごきダイの入り側半角は、実工具の設計値8°に対し5~12°の範囲内ではその影響は小さいと見られる¹⁶⁾。なお、毎分200~300缶の高速度で成形す

るときのひずみ速度効果と断熱変形による温度上昇効果は、変形抵抗と加工硬化の解析に取入れる必要があると考えられる。しかし、これに関しては実験方法の難しさもあってまだ完全な解析はなされていない。また、絞り加工と多段のしごき加工を組合せた一連の成形についても、理論的な解析はまだ出来ていないようである。

図16は、アルミニウム合金板を深絞りして、そのカップ側壁をしごき加工したときの限界しごき率が、合金の種類と調質によってどの程度異なるかを示している¹⁷⁾。Mgを多く含む5000系合金は工具との焼付きを生じやすく、しごき加工には適していない。この場合、最も加工性が良いのは、融点が高く変形抵抗の小さい高純度のアルミニウムである。3004合金は強度が比較的高く、しごき加工性にも優れていることが分かる。

3.3 合金と調質の影響

エリクセン試験機によって、一回絞りしたカップの側壁をポンチ速度4mm/sでしごき加工する時には、図17に見られるようにH19材よりもH14材やO材の方が大き

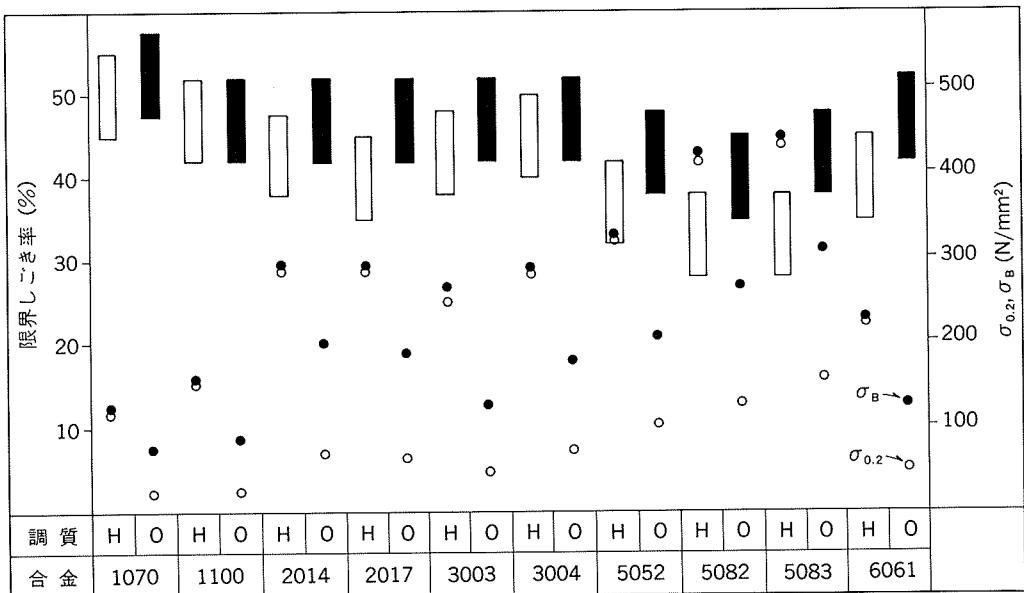


図16 各種アルミニウム合金板の限界しごき率¹⁷⁾
(カップ絞り比1.6, 1段しごき)

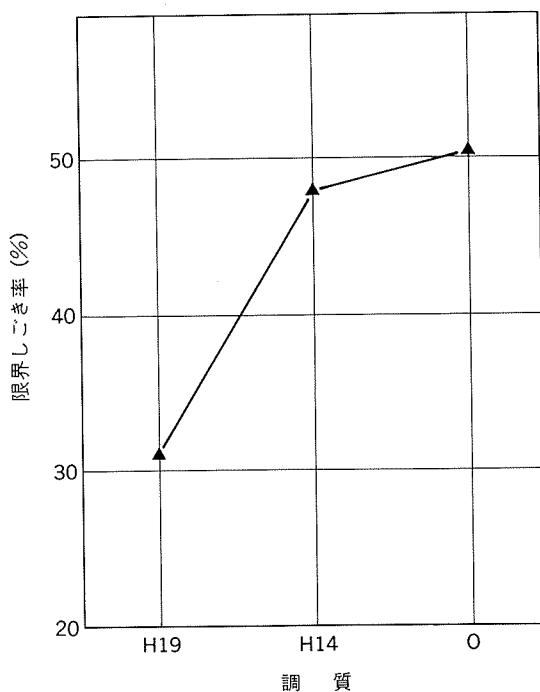


図17 3004合金板の限界しごき率に及ぼす調質の影響¹⁸⁾
(カップ絞り比1.7, 1段しごき)

な限界しごき率を示す¹⁸⁾。ポンチ速度2000mm/sのDI缶製造実機を用いた試験では、再絞りしたカップをしごき加工率25~48%で一段しごき加工しても、表1のように合金や調質によって大きな差は出ない¹⁵⁾。しかし、3段のしごき加工で合計約59~66%（著者換算）のしごき加工をすると、表2に見られるとおり、3段目のしごき加工性に合金と調質によりわずかな差が現れる¹⁹⁾。

これらの結果は、限界しごき率がしごき加工前のカップ壁の硬さに左右されることを意味している。すなわち、

表1 DI缶製造実機によるアルミニウム合金板の限界しごき率（1段しごき）¹⁵⁾

材 料	しごき率 (%)			
	25	37	43	48
1100 H18	O ○○○	○○○ ○○○	○○○ ○○○	××× ×××
	O ○○○	○○○ ○○○	○○○ ○○○	××× ×××
3004 H19	O ○○○	○○○ ○○○	○○○ ○○○	××× ×××
	O ○○○	○○○ ○○○	○○○ ○○○	××× ×××
5052 H19	O ○○○	○○○ ○○○	○○○ ○○○	××× ×××
	O ○○○	○○○ ○○○	○○○ ○○○	××× ×××

注. ○: 成形可 ×: 破断

表2 DI缶製造実機によるアルミニウム合金板の限界しごき率（3段しごき）¹⁹⁾

材 料	しごき率 (%)			
	46 (59)	49 (62)	52 (64)	55 (66)
1100 H18 H24 O	○○○ ○○○	○○○ ○○○	○×× ×××	×××
	—	—	—	—
	—	—	—	—
3004 H18 H24 O	○○○ ○○○	○○○ ○○○	○○○ ○○○	××× ×××
	○○○ ○○○	○○○ ○○○	○×× ×××	×××
	—	—	—	—
5052 H18 H24 O	○○○ ○○○	○○○ ○○○	××× ×××	×××
	○○○ ○○○	○×× ×××	××× ×××	×××
	—	—	—	—

注. ○: 成形可 ×: 破断

エリクセン試験機により1回絞り成形したカップを1段のしごき加工で評価する場合には、加工硬化しやすい材料の方が、変形抵抗に比べてダイ出側での材料強度が高

くなるので大きな限界しごき率が得られる。一方、DI 缶製造実機の試験で、加工硬化しやすい合金や調質の限界しごき率が小さくなるのは、再絞りと 1 段目及び 2 段目のしごき加工でカップ壁が硬化して変形抵抗が大きくなっているためであると考えられる。

3004 合金硬質板の冷間加工度と安定化熱処理の有無による引張性質の差異は、表 3 に示すようである²⁰⁾。冷間加工度の大きい H19 材、H39 材は冷間加工度の小さい H16 材、H36 材よりも強度が高い。また、安定化熱処理をした素材の方が製缶後高い強度が得られる。H16 材、H36 材あるいは H39 材は、H19 材と比べて加工硬化性が大きいので、DI 缶製造実機での限界しごき率は若干小さくなるが、塑性異方性が小さくカップ絞り性が良いという利点があり、必要に応じて使い分けられる。

表 3 3004 合金板の製缶前後の引張性質⁽¹⁾⁽²⁰⁾

質別	製 缶 前			製 缶 後			硬化度 ⁽²⁾
	引張強さ (kg/mm ²) (MPa)	耐 力 (kg/mm ²) (MPa)	伸び (%)	引張強さ (kg/mm ²) (MPa)	耐 力 (kg/mm ²) (MPa)	伸び (%)	
H19	29.3 (287)	27.2 (267)	2.0	33.6 (329)	32.2 (316)	0.5	1.18
H39	28.9 (283)	25.5 (250)	4.0	34.5 (338)	32.9 (322)	0.8	1.29
H16	24.3 (238)	23.7 (232)	2.5	30.8 (302)	30.1 (295)	0.4	1.27
H36	24.0 (235)	21.9 (215)	5.0	30.8 (302)	30.0 (294)	0.5	1.37

注. (1) : いずれも圧延方向に対して 0°, 45°, 90° の平均値

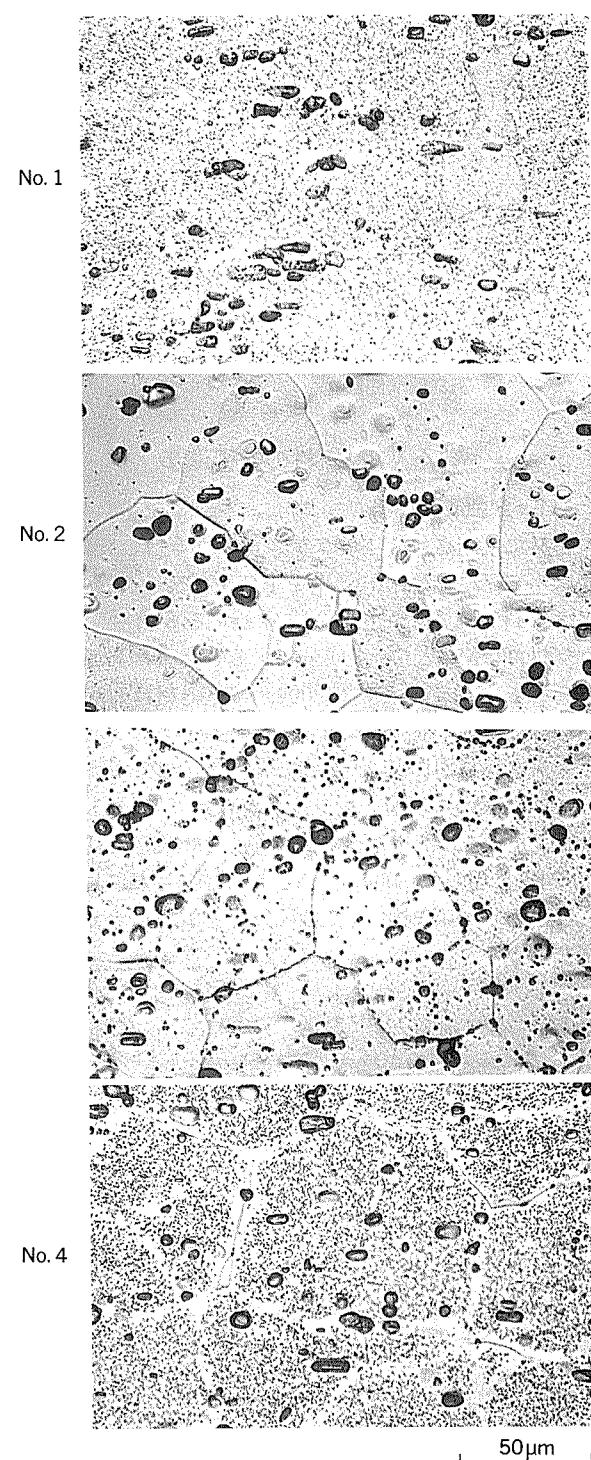
(2) : (製缶後の耐力)/(製缶前の耐力)

3.4 金属組織の影響

ボディ材に使われる 3004 合金は 1 wt% の Mn を含み、これが鋳造時に Al-Mn-Fe の金属間化合物を生成する。この化合物は鋳塊の均質化熱処理によって Si を含む硬い α 相となり、しごき加工時の工具との焼付きを防止している²¹⁾。一方、マトリックスには 1 wt% の Mg と不純物として制御されている Si, Cu などが、固溶あるいは Mg, Mn と互いに化合物を作り析出し、素材の機械的性質の大半を決定している。 α 相の大きさや分布は、鋳塊組織と熱間圧延での分塊率でほぼ決定される。一方、マトリックスの組織は、鋳塊の均質化熱処理から最終製品板の安定化熱処理に至る製造プロセスの中で最適化がはかられる。中間熱処理を表 4 に示す条件で行い、図 18 に示すように大幅に異なる析出状態にしても、冷間圧延して得た硬質板のしごき加工後の表面状態には図 19 に示すとおり実用上で問題になるような差異を生じない。それゆえ、強度や耳率などの特性を確保するためのマトリックスの組織制御にはかなりの自由度があると考えよい²²⁾。

表 4 3004 合金の析出状態を変えるための熱処理条件

記号	熱 処 理 条 件	導 電 率 (IACS%)
No.1	360°C × 7.2ks 空冷	39.8
No.2	605°C × 86.4ks 水冷	33.2
No.3	No.2 + 360°C × 36ks 空冷	34.3
No.4	No.2 + 450°C × 360ks 空冷	40.4

図 18 热処理で変えられた3004合金板の析出状態²²⁾

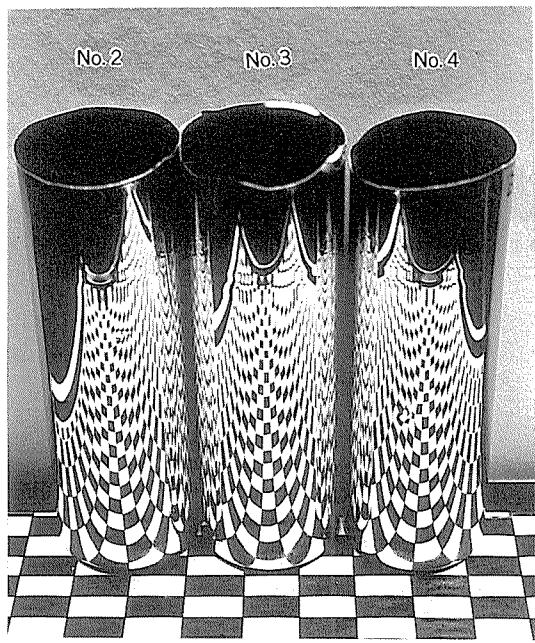


図19 析出状態を変えた3004合金板のDI成形後の胴部側壁外観²²⁾

4. DI缶材の技術進歩

4.1 合金成分規格

缶材に使用される主要なアルミニウム合金を表5に示す。ボディ材ではMnとMgを主合金成分とする3合金、エンド材ではMgを主合金成分とする5合金、そして、タブ材にはMgを主合金成分とする3合金がある。これらのうち、ボディ材には3004、エンド材には5182又は5052、タブ材には5082又は5182の各合金が多く使用される。ボディ材用の3104合金は、リサイクルに適した合金として1978年に米国アルミニウム協会（AA）に登録された。また、1985年には3104合金と3004合金との中間的組成を持つ合金が3004A合金として登録されている。これらのうち、JIS規格では3004合金と3104合金が規定されている。

表5 缶材に使用されるアルミニウム合金の米国規格

用途	名称	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	(wt %)
胴	3004	0.30	0.7	0.25	1.0-1.5	0.8-1.3	-----	0.25	-----	Bal.	
	3004A	0.40	0.7	0.25	0.8-1.5	0.8-1.5	0.10	0.25	0.05	Bal.	
	3104	0.6	0.8	0.05-0.25	0.8-1.4	0.8-1.3	-----	0.25	0.10	Bal.	
蓋	5052	0.25	0.40	0.10	0.10	2.2-2.8	0.15-0.35	0.10	-----	Bal.	
	5082	0.20	0.35	0.15	0.15	4.0-5.0	0.15	0.25	0.10	Bal.	
	5182	0.20	0.35	0.15	0.20-0.50	4.0-5.0	0.10	0.25	0.10	Bal.	
	5352	Si+Fe : 0.45		0.10	0.10	2.2-2.8	0.10	0.10	0.10	Bal.	
	5017	0.40	0.7	0.18-0.28	0.6-0.8	1.9-2.2	-----	-----	0.09	Bal.	
タブ	5042	0.20	0.35	0.15	0.20-0.50	3.0-4.0	0.10	0.25	0.10	Bal.	
	5082	0.20	0.35	0.15	0.15	4.0-5.0	0.15	0.25	0.10	Bal.	
	5182	0.20	0.35	0.15	0.20-0.50	4.0-5.0	0.10	0.25	0.10	Bal.	

エンド材の5052合金と5352合金は、溶接又は接着によるスチール製3ピース缶のように缶内圧が大気圧より低い陰圧缶に用いられ、陽内圧を必要とするDI缶には使用されない。二酸化炭素ガスや窒素ガスとともに充填される飲料では、缶内圧が5~7気圧(1気圧=1.013×10⁵Pa)に達することがあり、エンド材には高い強度を得られる5182合金がもっぱら使用されている。

5017合金は米国クアーズ社が100%リサイクル用として開発し実用化したもので、エンド材とボディ材を同一組成で作るための合金である。イージーオープンエンドの開口部の引き手となるタブ材には、5082合金、5182合金が使われてきたが、最近、国内でも普及し始めたステイオンタブ用には、コストと加工性の観点から5042合金が採用されることが多い。これらエンド材とタブ材用の合金でJIS規格にあるのは、5052、5082と5182の各合金である。

4.2 実用材の化学成分

市中に流通しているオールアルミニウム缶を分析してみると、一見変化の無かったように思われるボディ材でも、過去20年の間に少しずつ化学成分の含有率が変化していることが分かる。表6は、1975年頃の市販缶13種類²⁰⁾と1987年頃の市販缶12種類のボディ材の化学成分の含有率を、平均値と最大及び最小値で比較したものである。1975年頃にはすべてが3004合金で、Si、Cuは少な

表6 国内市販缶ボディ材の化学成分変化

(wt %)

年		Si	Fe	Cu	Mn	Mg
1975	(ave.)	0.16	0.42	0.12	1.12	1.17
	(min.)	0.13	0.29	0.09	1.00	0.98
	(max.)	0.20	0.50	0.15	1.24	1.30
1987	(ave.)	0.23	0.44	0.19	0.99	1.22
	(min.)	0.16	0.39	0.12	0.92	1.08
	(max.)	0.29	0.47	0.24	1.06	1.38

表7 市販缶に使用されている材料の化学成分

用途	記号	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al	相当合金
胴	A	0.17	0.34	0.12	0.98	0.97	0.02	0.04	Bal.	3104
	B	0.13	0.37	0.10	1.04	1.18	0.02	0.02	Bal.	3004
	C	0.22	0.38	0.21	0.96	1.49	0.03	0.07	Bal.	3004A
	D	0.30	0.40	0.25	1.04	1.36	0.02	0.17	Bal.	3004A
蓋	A	0.10	0.33	0.05	0.33	4.74	0.02	0.01	Bal.	5182
	B	0.11	0.34	0.02	0.45	4.77	0.02	0.01	Bal.	5182
	C	0.11	0.24	0.04	0.25	4.72	0.04	0.03	Bal.	5182
	D	0.10	0.22	0.03	0.23	4.54	0.04	0.03	Bal.	5182
	E	0.07	0.22	0.02	0.12	4.81	0.10	0.01	Bal.	5082
	F	0.08	0.23	0.04	0.39	4.55	0.03	0.03	Bal.	5182
	G	0.12	0.19	0.03	0.22	4.56	0.03	0.01	Bal.	5182

注：1989年調査

めに調整されていたが、1987年頃には、Mnの少ない3104合金と、Mgの多い3004Aに相当する合金が使用されて、不純物扱いされるSi、Feの多いものが増えている。この傾向は1984年の調査でも既に認められていた²³⁾。このような化学成分含有率の変化は、使用済み缶のリサイクルが普及してきたこと、及び、材料強度を少しずつ高めてきた結果であり、これによって塗装焼付け後の耐力が当初に比べて10~20MPa上昇したものもある。最近では、表7に示すように、さらにMg、Cu、Si等を増して高強度をねらった合金が一部で実用化されている。一方、エンド材では、5082合金から5182合金に切替えがなされ、高強度化のために、さらにMg量を多くしたものが実用化されている。

4.3 粗大金属間化合物の制御

ボディ材に含まれる大きなAl-Mn-Fe-Si化合物(α相)は、しごき面での工具との焼付きを防止するために必要であるが、一方で、しごき加工やフランジ加工時に破断の起点になり得るので、その大きさや分布をよく制御しておく必要がある。この金属間化合物の大きさがどれくらいから有害になるか正確なデータは明らかにされていないが、経験的に15~20 μmを越えるものは好ましくないとされている。

表8 Al-1Mg-1Mn合金鉄塊の金属間化合物サイズに及ぼすFe、Si、Mnの影響
(平均粒径, μm)

成 分	添 加 量 (wt%)	鉄肌からの距離 (mm)	
		10	30
Si	0.20	3.36	3.24
	0.30	4.31	4.00
Fe	0.40	3.36	3.24
	0.55	3.85	3.79
Mn	0.85	3.68	2.81
	1.05	3.85	3.21
	1.25	4.13	4.00

α相粒子は、鉄塊の凝固時に晶出したAl-Mn-Fe化合物が均質化のための550~600°Cの熱処理で変態したものであるが、その大きさは化学成分によって変化することが明らかにされた。3004系の合金で、FeとMnの量がある限度 (wt%Fe+1.070wt%Mn=1.707 at 650°C) を超えると巨大なAl-Mn-Fe化合物が初晶として生成するが²⁴⁾、その限度量以下でも3004合金に晶出する金属間化合物は、Si、Fe、Mnの量が増えると大きくなることが表8から分かる。また、鉄塊中の金属間化合物が600°Cでの熱処理によって、分断され球状化する様子を図20に示す。高温での均質化熱処理により、低温で析出したものを含めて細かい金属間化合物は溶入し、大きな金属間化合物は成長する結果、金属間化合物の平均粒径は表9

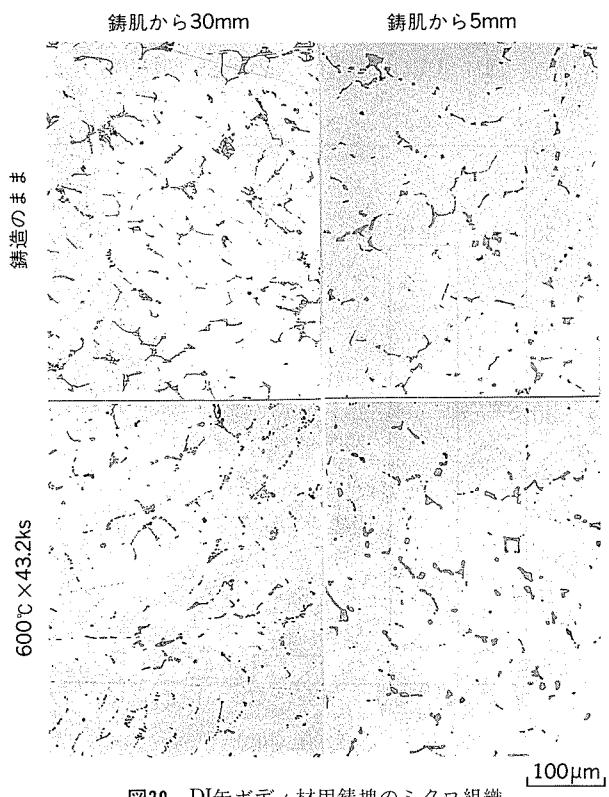


図20 DI缶ボディ材用鉄塊のミクロ組織

表9 3004合金鋳塊の金属間化合物サイズ

熱処理	鋳造のまま			600°C × 43.2ks		
鋳肌からの距離 (mm)	5	10	30	5	10	30
平均粒径 (μm)	4.50	3.36	3.24	4.92	4.17	3.47

のように変化する。さらに、凝固組織は冷却速度によってその粗さが変るので鋳塊の鋳肌近傍と内部での金属間化合物の平均粒径には、前掲の表8、図20及び表9に見られるような差異がある。

ボディ材に含まれる金属間化合物の大きさは、このように化学成分と鋳造条件、及び鋳肌面切削除去量や均質化熱処理条件の最適化によって調整されている。図21はボディ材板面で観察できる典型的なミクロ組織である。金属間化合物の大きさは図22に示すとおり、平均粒径が3.9 μm 程度で、15 μm を超える大きなものはほとんど存

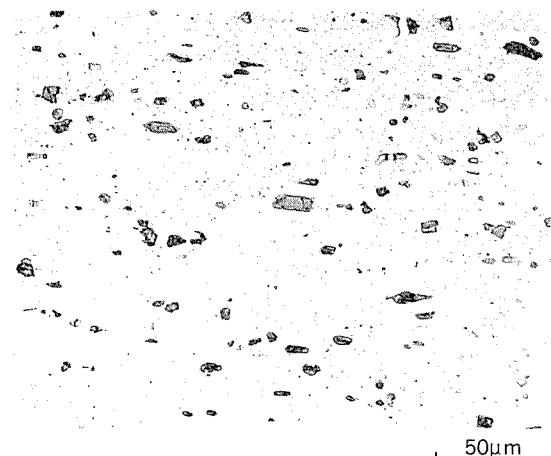


図21 DI缶ボディ材の典型的なミクロ組織

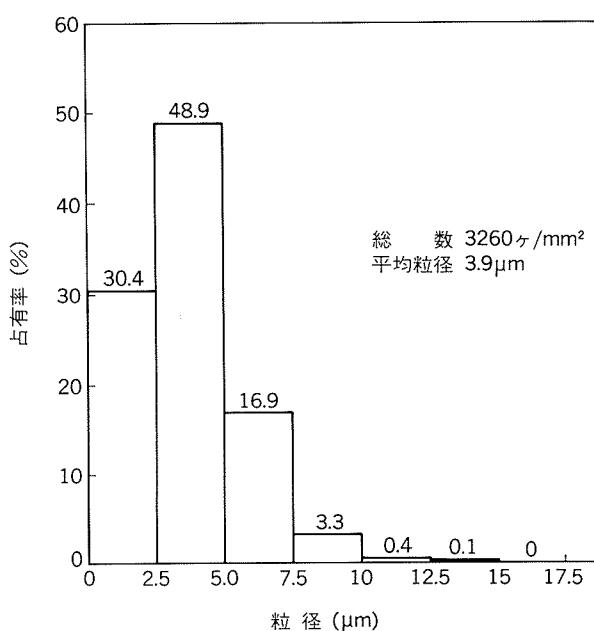


図22 DI缶ボディ材の金属間化合物粒径分布

在しない。

4.4 非金属介在物と異物の除去

絞りやしごき加工時の材料破断の原因となり、あるいは、薄い缶胴側壁やフランジにピンホールや割れをもたらす非金属介在物は、アルミニウム合金を溶解、鋳造する過程で混入する。これを除去するために、高性能の新しいセラミックスフィルターと、回転ノズルによるガス吹込み方式の溶湯純化処理技術²⁵⁾が開発され、実用化された。図23には、フィルターによって缶材用アルミニウム合金の溶湯から回収された各種の介在物を示す。

また、板面に圧入されたり付着する異物に対しては、熱間圧延、冷間圧延、及び仕上げのそれぞれの工程で、異物付着や切り粉の飛込み等が起こらないように、ハードとソフトの両面から対策がなされ、細心の注意が払われるようになった。これらの技術進歩により、現在では、アルミニウムDI缶製造における異物に起因する成形不良発生率は数ppmといわれるほどに改善された。

(a) 透明(半透明)ガラス片状
Si, O > Al

(c) 薄皮片状
O > Al > Mg

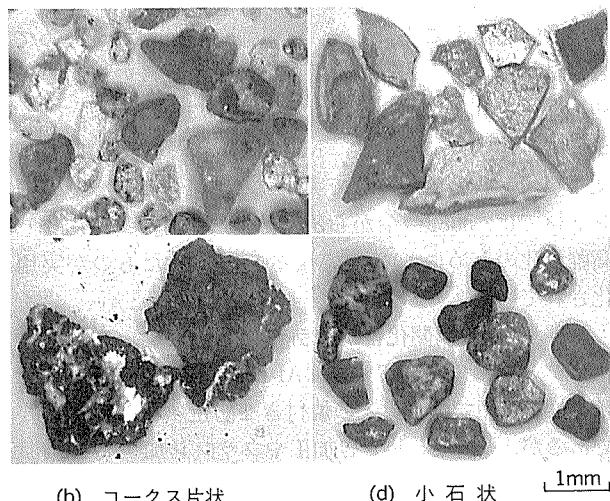


図23 フィルターで捕集された3004合金中の介在物

4.5 加工熱処理

成形性と耳率及び強度の改良を主眼として、鋳塊の熱処理、圧延と中間焼鈍などの条件を検討した結果から、ボディ材の製造工程は表10に示す(b), (c), 又は(d)に集約された。

表10 DI缶ボディ材の製造工程

	製造工程	耳率	強度	成形性	生産性
		(a)	(b)	(c)	(d)
(a)	Homo → HR → CR → BAT → IA → CR	△	×	◎	△
(b)	Homo → HR → CR → CAL → IA → CR	△○	△	○	○
(c)	Homo → HR → BAT → IA → CR	○	○	○	◎
(d)	Homo → HR → CAL → IA → CR	○	○	△	○

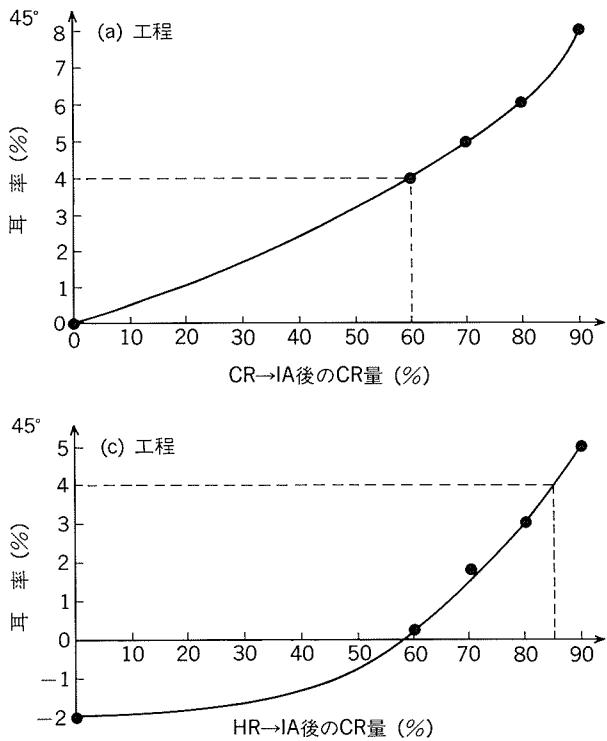


図24 3004合金における中間焼鈍後の冷間圧延量と耳率の関係

図24は、2種類の製造工程における中間焼鈍後の冷間圧延量と耳率の関係を表している。熱間圧延(HR)の後、冷間圧延してからバッチタイプの中間焼鈍(BAT・IA)を行う(a)工程では、耳率を制御するために、図24(上)から分かるように、焼鈍後の冷間圧延量は60%が限界で、硬質材として十分な強度が得られない。そこで、中間焼鈍に急速加熱-急速冷却が特徴の連続焼鈍(CAL・IA)を適用して、合金成分の一部を固溶させて圧延し、加工組織上に微細析出させて必要な強度を得る(b)工程が採用される。

標準的な(c)工程では、熱間圧延で2mm前後の厚みにした後、バッチタイプの中間焼鈍を施してから、80~85%の冷間圧延を加えて特硬質とする。熱間圧延の直後に中間焼鈍することで立方体集合組織が発達するので、図24(下)に示すように、80~85%の冷間圧延を加えることができる。さらに連続焼鈍による強度アップ効果を利用して、(d)工程を薄肉化用の強度アップ材に適用することがある。連続式の中間焼鈍処理を行うと、塗装焼付け処理での時効硬化性を付加できるので、缶体の強度アップに都合が良いが、成形加工性がバッチ式の中間焼鈍処理材と異なることに留意する必要がある。

最終調質は、いずれの工程でも冷間圧延したままのH19が多い。しかし、絞りと張り出し性を重視し、缶体の強度アップ効果を得ようとする場合には、安定化熱処理したH39材を採用することがある。表11に3種類の工程で得られる素材の機械的性質の一例を示す。

表11 DI缶ボディ材の機械的性質(代表値)

工程	質別	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	耳率 (%)
(b)工程	H16	253	276	6	3.0
(c)工程	H19	256	287	6	2.7
(c)工程	H39	270	296	6	2.8
(d)工程	H19	278	309	5	2.5

注：いずれも205°C × 600s の処理後の値

4.6 寸法精度

缶の薄肉化が進むにつれて、ボディ材では特に板厚の厳しい管理が必要になった。素材で10μmの厚み変動は350ml缶の高さを約5mm変化させ、これは3%以下に調整されている深絞り耳の高さに匹敵する。従来の板厚公差は±15~10μmであったが、最近では±7.5μmに改善され、一部では±5μmが規格とされている。近い将来には、±2.5μmに制御することが目標とされている。

一方、缶材製造ライン及び製缶ラインの生産性向上のために、素材コイルの大型化が計画されている。従来質量4~5トン、幅900~1200mmであったコイルは、質量8~10トン、幅1500~1700mmに大型化されつつあり、将来は15~20トン以上のコイルを使うラインも出現すると予想される。このようなコイルの大型化は素材の薄肉化と並行して進められるので、厳しくなる寸法精度の規格を満たしながら、コイル内及びコイル間で強度や成形性などの特性値がばらつかないように製造しなければならない。これらの目標を満たすために、圧延設備の大規模な改造と圧延制御技術の開発が進められている。

5. リサイクル

投げ捨てによる環境問題もさることながら、使用済み飲料缶(UBC)のリサイクルは、オールアルミニウム缶の発展とコストダウンにとって重要である。新地金の大部分を輸入に頼るなかで、新地金生産に必要なエネルギーの3%分のエネルギーで地金を再生産できることは、地金コストを下げるとともに、供給を安定させる大きな効果を持つはずである。国内では出荷された缶の42%、約6万トン強が、また、米国では61%、約77万トンが現在それぞれ回収再利用されている。国内とほぼ同じ約70億のオールアルミニウム飲料缶を消費する欧州圏では、国策として82%を回収しているスウェーデンを除くと、その回収率はまだ6%にすぎないが、各国で回収率を高めるためのシステム作りが幅広く展開されている。

回収率が高まると、再生地金がオーバーフローするところに心配された時期があった。ボディに3004、エンドに5182と異なる合金を組合せているため、再生地金の化学成分が両合金を3:1で混合したような組成になるためである。また、回収の際に混入するスチール缶、塗料その他

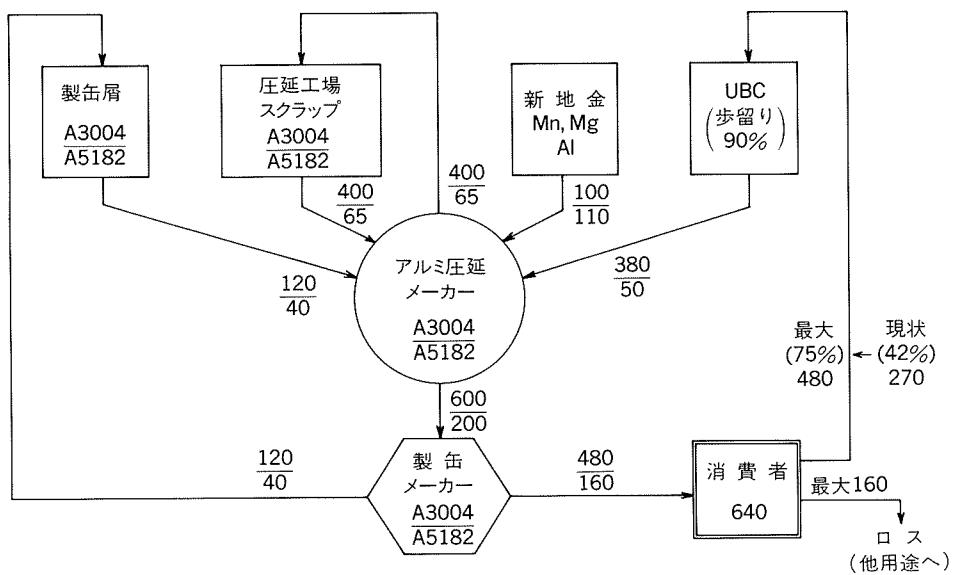


図25 オールアルミニウム缶のリサイクリングにおけるメタルバランス

の異物によって、Si, Fe, Zn, Ti, Snなどの含有率が異常に高い再生地金が発生し、その再利用に限度があると考えられたこともある。これらの問題がその後大きな問題になっていないのは、回収と再生の技術進歩により解決した部分もあるが、回収率がまだ低いためであるとも考えられる。

素材を作る圧延メーカーを中心としたオールアルミニウム缶のメタルバランスは、溶解ロスなどを無視して考えてみるとおよそ図25のようになる。ボディとエンドの質量比はほぼ3:1なので、質量600に相当する3004合金のボディ材と質量200に相当する5182合金のエンド材から、質量640相当の複合された合金組成を持つ缶が作られて消費者に渡る。圧延メーカーでは、工場スクラップと新地金に加えて、回収されたUBCの再生塊を配合して2種類の合金を製造する。このとき、3004合金には質量380相当の、そして5182合金には質量50相当のUBC再生塊をそれぞれ配合することができる。新地金として加えられるAlは、合金組成を一定するために添加されるMn, Mgなどの中間合金に含まれる分である。

ここで、製缶メーカーでの歩留りをボディ材で α 、エンド材で β 、UBC再生の歩留りを γ とすれば、再利用するUBCの最大回収率 χ は、

$$\chi = \frac{380/480 \times 600\alpha + 50/160 \times 200\beta}{\gamma(600\alpha + 200\beta)}$$

で求められる。図25では、 $\alpha = \beta = 0.8$, $\gamma = 0.9$ なので $\chi \approx 0.75$ となる。製缶の歩留りを $\alpha = \beta = 0.85$ としても、 χ の値は大きくは変わらない。すなわち、出荷された缶の75%が回収されるまでオールアルミニウム缶だけのリサイクルでもオーバーフローは起こらないことになる。

回収率が75%を越えると、市中には最大で質量160相当のUBCが余ることになるが、これは、現在オールアルミニ

ウム缶の約2倍の数を占めるスチール製飲料缶のイージーオープンエンドとその他の用途に活用できる。オールアルミニウム缶を80億缶とし、スチール製飲料缶160億缶の半分に5182合金のエンド材を使うとすれば、出荷されるオールアルミニウム缶の82%を再び缶材にして利用することが可能である。もしも、オールアルミニウム缶が倍増してスチール製飲料缶と同数の160億缶になったとすると、缶材として再利用できるのは出荷されたオールアルミニウム缶の78%になる。このとき、UBCを100%回収したとすれば22%分、約6万トン弱の再生塊が余ることになる。再生歩留りが0.95に向かうと、その量は26%分、年間7万トン強に増えるが、これは、年間300万トンを超えるアルミニウムの他の用途に十分転用できると思われる。

オールアルミニウム缶のコストを下げるためには、このオーバーフローをも缶材に再利用することが望ましい。そのためには、UBC再生塊の配合率を高くできる新しい合金を開発し実用化することが将来必要になろう。

リサイクルを拡大するために現時点で解決しなければならない問題は、コスト的に利益を得られる回収システムと再生技術を開発し確立することである。異物を混入せずに回収し、混入した異物を選択除去して汚染の少ない再生塊を得る技術、再生歩留りの改善、エンド用合金とボディ用合金の分離回収技術、再生と造塊の連続化など、既にある技術の適用や、新しい技術の開発を最も合理的なシステム確立のために総合的に検討することが必要である。

リサイクルを含めたオールアルミニウム缶のコストダウンを考える時、ボディ材とエンド材を同一合金とするユニアロイを唯一実用化しているクアーズ社のやり方は参考になるかもしれない²⁶⁾²⁷⁾。彼等は自分でUBCを回収

し、再生、圧延して缶を作り、ビールを詰めて配達している。ユニアロイによる素材の品質特性は実用上問題のないレベルに改善されたようである²⁸⁾²⁹⁾。自家使用であるために品質管理の自由度が大きいことが、この新しいシステムを可能にしたとも考えられる。薄肉化や高強度をめざして、より厳しい品質の安定化を追求する状況では、素材の製造方法が特殊になるユニアロイにこだわる必要はないが、オールアルミニウム缶の利点はリサイクルを含めた全流通をコントロールすることで生れる、というクアーズ社の主張には学ぶべきものがあると思われる。

6. まとめ

オールアルミニウムDI 缶が国内生産され始めてからこれまで、アルミニウム合金材料と製缶技術の両面で数々の試行があったが、常に、その目的は不良率の低減と缶の軽量化によるコストダウンであったといってよいであろう。缶のコストダウンは今後も重要な課題になるはずであり、技術開発は今まで以上に品質の安定と向上を求めて進められると考えられる。ボディ材のこれまでの動向と今後の見通しは、以下のようにまとめられる。

- (1) 高強度合金の検討はあったが、缶の軽量化（薄肉化）は、主として缶形状の変更と缶強度の規格見直しによって実現された。素材面では、3004合金の耳率や成形性が改良され、缶生産ラインでの不良発生率が下がり、生産性が向上した。合金の化学成分はリサイクルと強度アップのためにSi, Fe, Cu, Mgの含有量が変化したが、当初からの3004合金と大きく異なることはない。モディファイした3004合金に特殊な中間熱処理を施して高強度化した素材も一部で実用化されているが、素材コストと品質面で改良の余地があると思われ、まだ大量に使用されてはいない。最近では、缶形状の変更による現行3004合金での軽量化に限界が見えてきたことから、低コストで加工性の良い高強度材への期待が大きくなっている。
- (2) 軽量化の真の目的である缶のコストダウンのために、素材及び缶の生産性向上とリサイクルの拡大は、これまで以上に重要になると思われる。寸法精度、機械的性質などを狭いレンジに制御した幅広い大型コイルを、安定して生産することが生産現場では最大の課題になる。また、より大規模で効率が良くコストメリットのあるリサイクルが、ステイオンタブ（SOT）化とともに環境問題からも重要になるであろう。使用済み缶（UBC）は、回収率75～80%までは、ボディ材とエンド材を現在の2種類の合金のままで再利用が可能である。新合金の開発は、UBC消化のためではなく、コストダウンのために行われるであろうが、その合金はリサイクルの合金成分バランスをくずさず、低コストで

安定した品質を保証できるものでなければ実用性はない。

- (3) 缶のコストダウンのために、DI 缶用アルミニウム合金材料に関連して今後検討すべき課題は、次のようなことである。
 - (i) 素材のゲージダウン、コイルの大型化に伴う耳率、強度、成形性などの低下、変動をクリアし、安定した品質を保証するための設備と製造技術。
 - (ii) 軽量缶の設計と潤滑油を含む成形加工技術。
 - (iii) 塗油、洗净、下地処理、塗装、印刷など、コストを下げ、性能を向上させる表面処理技術。
 - (iv) リサイクルのメタルバランスをくずさない高強度低コストDI 缶材。
 - (v) リサイクルの拡大、確立のための、回収と再生溶解技術、及び再利用のトータルシステム。

アルミニウムDI 缶の需要が今後も増えることはおそらく間違いないであろうが、そのためには、まず品質と価格の安定が重要である。また、材料生産、缶生産、飲料生産、及び使用済み缶の回収と再生は、連係して総合的な検討と技術の開発をめざす必要がある。素材強度だけが高くても薄肉化は実現しないし、形状設計だけが進んでも安定して加工できる材料と成形技術がなければ缶のコストは下がらない。生産技術の高度化に伴う設備投資、回収再生の費用または利益がオールアルミニウム缶のコストにどう関与するのかも問題になろう。また、リサイクルの拡大には、生産技術の検討に加えて社会的運動やキャンペーン活動を展開することも必要である。現在は、メーカー毎に、あるいは生産ライン毎にまちまちな諸規格を統一し、あるいは評価方法を規格化することなども、オールアルミニウム缶のコストダウンと技術開発の効率アップのために必要かもしれない。

謝 辞

DI 缶の成形不良例をまとめるにあたり、技術管理部試験課河合三弘氏から貴重な写真を提供していただいた。付記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) R. E. Sanders, Jr., D. J. Lege and T. L. Hartman : Proc. 8th Int. Light Metals cong., (1987), 226.
- 2) 竹島義雄、伊藤清文、木村博政、久田貞夫：本誌、29 (1988), 210.
- 3) 伊藤清文、竹島義雄：本誌、29 (1988), 22.
- 4) C. P. Charles and B. M Frank : 日本国特許公報, 平1-50493.
- 5) 今津勝宏：軽金属学会第4回金属成形セミナーテキスト, (1986. 9), 48.

- 6) 稲村若人, 小山克巳, 神林 幹, 藤倉潮三: 軽金属学会第76回大会概要, (1989. 5), 47.
- 7) 岡本好雄, 稲葉 隆, 碓井栄喜: 軽金属学会第75回大会概要, (1988. 11), 97.
- 8) 伊藤清文, 沢田達也, 竹島義雄: 軽金属学会第77回大会概要, (1989. 11), 69.
- 9) W. A. Anderson and H. C. Stumpf : Metal Progress, (May. 1981), 60.
- 10) 碓井栄喜, 稲葉 隆, 北尾吉延: 軽金属学会第58回大会概要, (1980. 5), 53.
- 11) 碓井栄喜, 稲葉 隆: 軽金属, 34 (1984), 236.
- 12) 沢田隆久, 碓井栄喜: 軽金属学会第67回大会概要, (1984. 11), 31.
- 13) 森 常治, 碓井栄喜, 稲葉 隆, 竹内久司: 軽金属学会第77回大会概要, (1989. 11), 67.
- 14) 迫田正一, 東海林 了, 藤倉潮三: 軽金属学会第74回大会概要, (1988. 5), 91.
- 15) 岡本正司, 土田 信: 本誌, 20 (1979), 23.
- 16) G. S. A. Shawki : Sheet Metal Ind., 47 (1970), 855.
- 17) 岡本正司, 土田 信: 軽金属学会第55回大会概要, (1978. 11), 73.
- 18) 土田 信, 岡本正司, 馬場義雄: 日本金属学会東海支部学術講演会概要, (1978. 6), 12.
- 19) 碓井栄喜, 稲葉 隆: 軽金属, 34 (1984), 317.
- 20) 馬場義雄, 木村 紘, 斎藤莞爾, 河合三弘: 本誌, 16 (1975), 124.
- 21) 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内 康: 軽金属, 33 (1983), 149.
- 22) 土田 信: 本誌, 25 (1984), 238.
- 23) 斎藤莞爾, 福田康廣, 平田勝彦: 本誌, 25 (1984), 184.
- 24) 吉川克之, 坂本敏正: 軽金属, 33 (1983), 602.
- 25) 犬丸 晋, 吉田政博, 城谷正人: 本誌, 19 (1978), 112.
- 26) Fred L. Church : Modern Metals, (Oct. 1984), 12.
- 27) Fred L. Church : Modern Metals, (Jul. 1989), 36.
- 28) Donald C. McAuliffe : Proc. TMS Meeting, (1987. 3), 793.
- 29) Don McAuliffe : Proc. AIME Meeting, (1989. 2. 27).

技術資料

当社における缶用広幅塗装ラインの概要

遠 藤 栄 一* 田 中 日出樹** 布 施 篤 則*
国 保 俊 二*** 秋 山 不二夫****

Outline of Our Wide Coating Line for Can Lid Stock

Eiichi Endoh, Hideki Tanaka, Atsunori Fuse,
Shunji Kokubo and Fujio Akiyama,

住友軽金属工業株式会社技術研究所

当社における缶用広幅塗装ラインの概要

遠 藤 栄 一* 田 中 日出樹** 布 施 篤 則*
国 保 俊 二*** 秋 山 不二夫****

Outline of Our Wide Coating Line for Can Lid Stock

Eiichi Endoh, Hideki Tanaka, Atsunori Fuse,
Shunji Kokubo and Fujio Akiyama,

Our wide coating line has started up its operation in October of 1988.

This line was mainly designed to coat aluminium strip for can lid stock up to 1650mm wide with line speed 200m/min.

This line is provided with Trimming and Leveling section, Surface treatment section, Coating section, Curing section and Waxing section. Curing section consist of different type of oven (catenary and flotation).

Additionally, this line has such various on-line inspectors to provide good products as surface inspector, non-coating inspector, pinhole inspector etc.

Its production capacity is about 3000 aluminium tons in a month.

1. はじめに

近年、国内においてビール・ジュースの缶化率が進むとともに、飲料缶のアルミニ化が急速に進んでおり、缶用アルミニウム素材の需要は増加の一途をたどっている。

アルミニウム缶の蓋材（以下、缶エンド材と称す）は、以前には、圧延メーカーより裸素材を供給し、缶メーカーにて、シート塗装を行う形式を取っていたが、素材の薄肉化とともに、缶メーカーでのハンドリング上の問題から圧延メーカーでのコイル塗装に移行してきた。そして、コイル塗装がシート塗装に比べて塗膜性能および生産性の面で優れているために、最近では、圧延メーカーにおいてコイル塗装を行った材料を缶メーカーに供給するという形式が増加している。

また、缶メーカーにおいては、さらに生産性を向上するため、広幅多列抜きのギャングプレスの導入が進めら

れており、それに伴って塗装缶エンド材の広幅化の要求が高まってきた。

当社では、昭和58年に缶用塗装ラインを建設し、塗装缶エンド材の生産を行ってきたが、塗装缶エンド材の需要増加および広幅化に対応するために、昭和63年に当社としては2号機となる缶用広幅塗装ラインを新設した。

新塗装ラインは、塗装設備の他に、板ひずみ矯正設備、表面処理設備、ワックス塗布設備を備えており、これらの処理を同時にしかも高速で行うことにより、塗装缶エンド材の生産性が大きく向上した。現在では、缶エンド材で約3000トン/月の処理能力を有している。

また、新塗装ラインは、種々のオンライン検査機器を備えており、品質の安定に大きく寄与している。

本報においては、缶用広幅新塗装ラインの各設備についての概要を述べ、御参考に供したい。

2. 広幅塗装ラインの機能と仕様

広幅塗装ラインの外観を図1に、レイアウトを図2に、また、その主な仕様を表1に示す。

* 名古屋製造所板製造部

** " 技術管理部

*** " 企画部

**** " 設備部

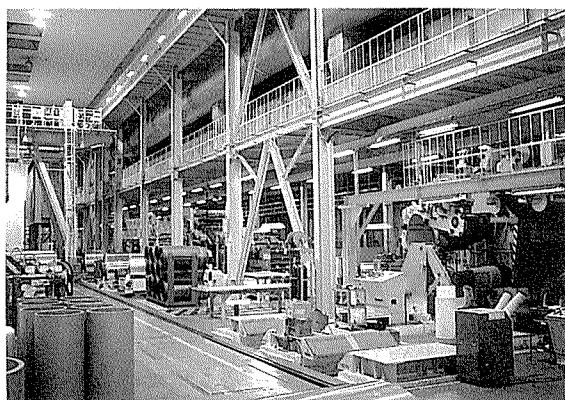


図1 広幅塗装ライン外観

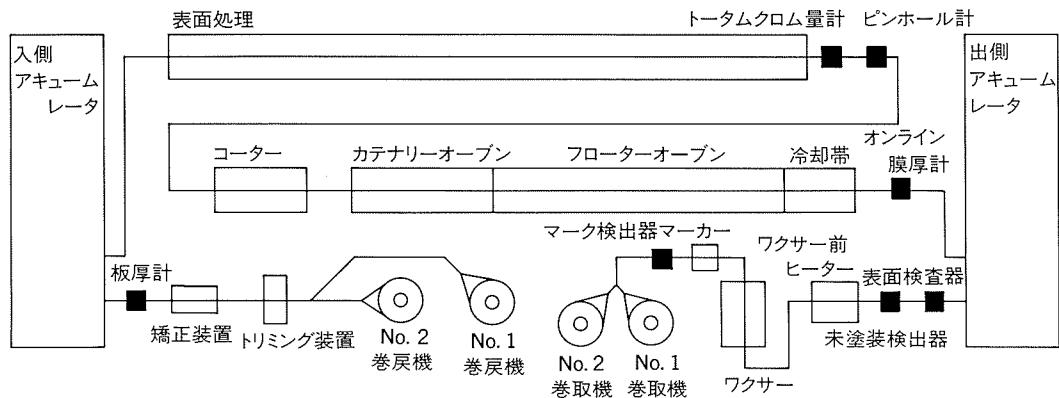


図2 広幅塗装ラインレイアウト

表1 広幅塗装ライン主仕様

項目	矯正設備	表面処理設備	塗装設備	焼付設備	ワクシング設備
被処理材	板厚		0.15~0.5 mm		
	板幅		700~1650 mm		
	コイル外径		900~1950 mm (平成3年改造後 max 2400mm)		
	コイル重量		max 15t		
	処理速度		max 200m/min		
型式	・伸長+マルチロールテンションレベラー方式 ・ワークロール径 伸長: φ25mm 矯正: φ30mm : φ40mm	・横型スプレー方式 ・Cr量 10~35mg/m ² (ポンプシーケンス付) ・リンガーロール 横引き出し方式	・3ロール リバースロールコート方式 ・膜厚 2~20μm (ドライ)	・カテナリー+ フローテーション方式 ・熱風温度 max 400°C ・材料温度 max 330°C ・溶剤処理能力 max 800kg/h ・排気量 max 1200m ³ (normal)/min ・燃料 LNG	・縦型 ロールコーテー方式 ・ワックス塗布量 10~140 mg/m ² ・ワックス加熱方法 温水循環方式 ・ロールニップ圧 モニター
主仕様	・伸び率制御	・薬液温度・濃度 ・汚染度自動管理	・ロールニップ圧 自動制御 ・塗料 温度・粘度 自動制御	・炉圧制御 ・LEL制御 (Low Explosion Level)	

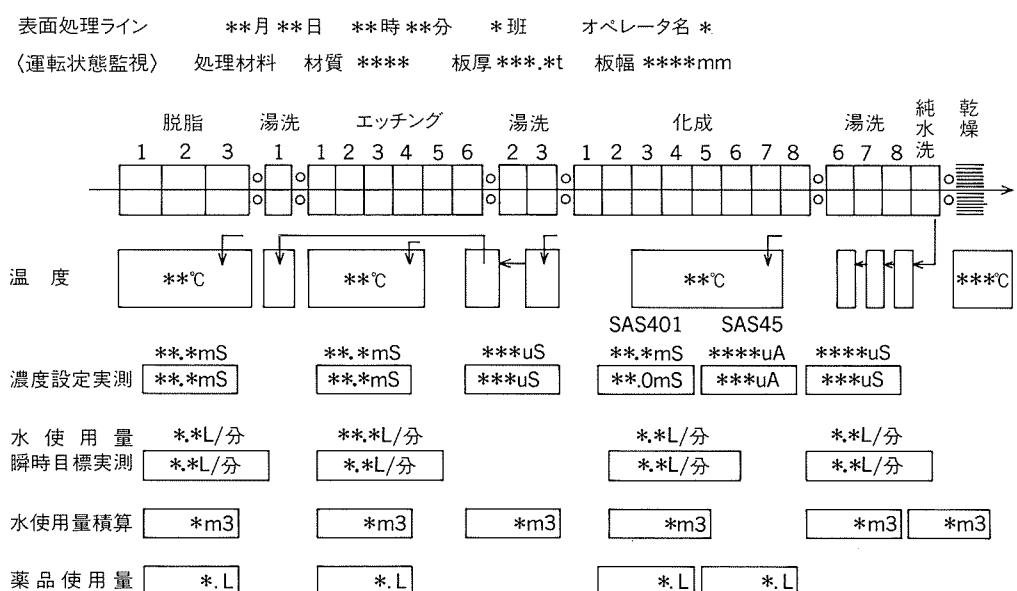


図3 表面処理設備監視画面

2.1 入側設備

本ラインにて処理するコイルは圧延上がり材であるため、コイル長手方向の先端部および後端部に板厚不良部を含んでいる。そのため、本ラインは入側にスクラップワインダーおよび入側シャーを備え、ライン内にて不良部が除去できるようになっている。

トリミング設備は、耳屑処理装置としてボーラー方式が採用され、高速処理に対応できるようになっている。

また、矯正設備は、従来に比べワークロールが小径化されるとともに、矯正張力範囲も拡大され、十分な矯正能力を有している。加えて、矯正張力の制御方式として伸び率制御が採用され、板の平坦度の安定性が得られるようになっている。

2.2 表面処理設備

塗装前の表面処理は、板表面に付着している圧延油および酸化膜を除去し、その後にクロム皮膜を形成することである。本ラインは、圧延油を除去する脱脂槽と酸化膜を除去するエッチング層が分離されており、酸化膜の除去がより効率的に実施できるようになっている。

また、それぞれの処理を安定的に行うため、各槽において、薬液の温度および濃度ばかりでなく液の劣化度も補給水量により管理できるようになっている。

さらに、各層の薬液の温度、濃度および劣化度をCRT画面に一括して表示およびロギングを行える集中管理システムが導入されている。監視画面の例を図3に示す。

2.3 塗装設備

コーティングマシンの外観を図4に示す。また、本ラインにて使用している缶エンド材用の塗料の種類を表2に示す。

塗装設備は、均一な塗膜厚を得るために自動制御シス



図4 コーティングマシン外観

表2 缶エンド用塗料一覧

塗料の種類	主な用途
エポキシ・ユリア系	・一部の内面塗料 ・全品種用外面塗料
エポキシ・フェノール系	・レトルト用外面塗料
塩ビ・オルガノゾル系	・炭酸飲料用内面塗料
熱硬化ビニル系	・輸出缶ソフトドリンク用内面塗料

テムが導入されている。塗料温度・粘度自動調整装置、ロールニップ圧自動調整装置がそれである。コーティングロールの配置および自動制御システムの概要を図5に示す。缶エンド材の塗膜厚は、35~120 mg/dm²であるが、それに対して塗膜厚の精度は目標値の15%以内である。(缶エンド材の各用途別の塗膜厚を表3に示す。) また、3本ロール方式の採用およびコーティングロールの大径化により、高速塗装が可能となっている。

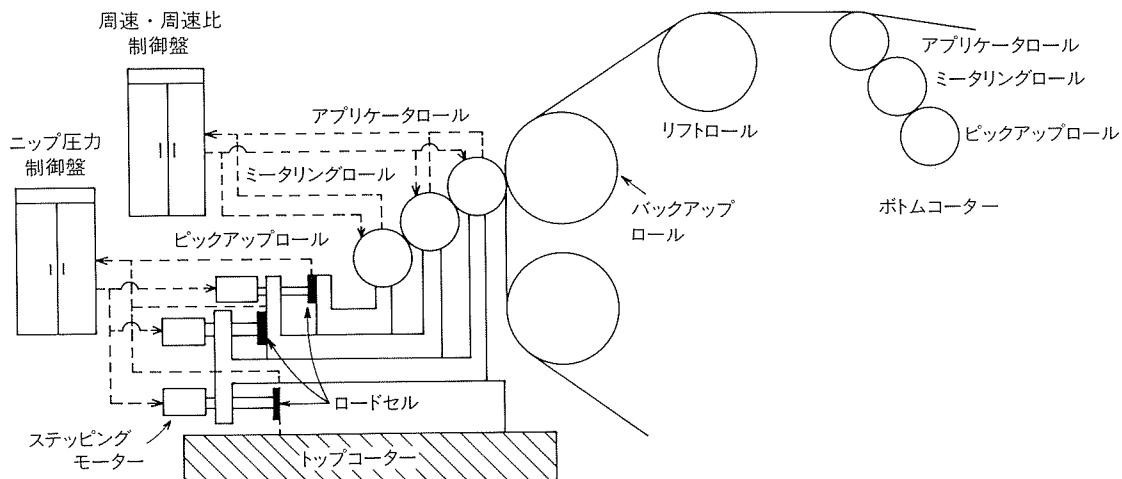


図5 コーティングシステム概要

表3 缶エンド材用途別塗膜厚一例(ドライ膜厚)

	内面	外面
ビール用缶エンド材	40mg/dm ²	32~40mg/dm ²
レトルト用缶エンド材	60~70mg/dm ²	32~40mg/dm ²
炭酸飲料用缶エンド材	110~120mg/dm ²	32~40mg/dm ²

2.4 焼付設備

塗装の焼付は、塗膜性能を決定する重要なステージである。本ラインは、熱風温度および風速の自動コントロールの高精度化ばかりでなく、集中管理システムにより、各品種に対してより細やかな条件設定ができるようになっている。また、集中管理システムは、データロギング機能を備え、品質管理にも使用できる。

缶用塗装ラインのオープンにおいては、オープン内で蒸発した樹脂がオープン内壁に付着するという、いわゆるタール問題が、操業上および品質上大きな問題となる。本ラインは、このタール対策が十分に考慮され、炉圧制御、全ゾーン排気等の機能が具備されている。

さらに、安全面では、溶剤濃度の上昇による爆発を防

止するため、高精度で応答性のよいFID (Flame Ionization Detector) 方式のLEL (Low Explosion Level) 計が設置されるとともにLEL計を用いた自動排気制御も設けられている。オープン給排気フローを図6に、オープン仕様を表4に示す。

2.5 出側設備

塗装後のワクシングは、缶メーカーのプレス性に対して非常に影響が大きく、塗装缶コイルにおいて、最も重要なポイントのひとつである。

本ラインには、ワックスの塗布量の精度および均一性の向上を目的として、ワクサーとして新しくロールコーラー方式が採用されている。さらに、ワックス面質の向上を目的として、ワックス塗布時の板温管理の充実が図られている。ワクサー外観図を図7に示す。

また、本ライン出側は高速処理に対応するため、テンショニングリールが2リール方式とされ、コイルハンドリングタイムの短縮・効率化が可能になるとともに、スクラップワインダーも2式設置され、塗膜性能等の測定用サンプルの採取も効率化が図られている。

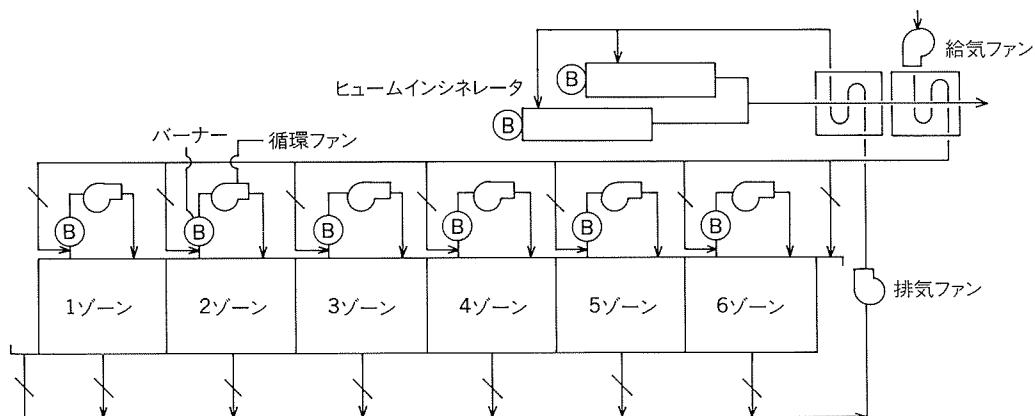
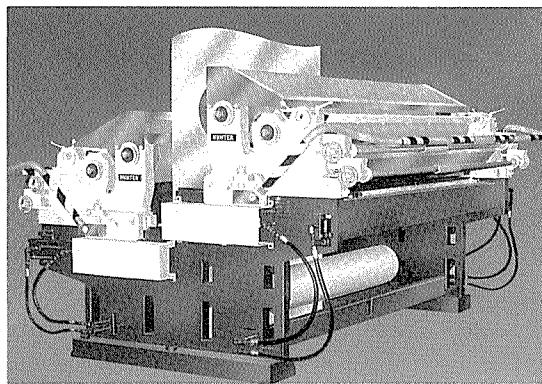


図6 オープン給排気フロー

表4 オーブン仕様

炉長	59m L/S=200m/min時 焼付時間17.7秒 L/S=150m/min時 焼付時間23.6秒					
ヒュームインシネ容量	800kg/h					
排気風量 max	TOTAL 1200m ³ (normal)/min					
方 式	カテナリー		フローター			
ゾーンNo.	1	2	3	4	5	6
炉温 max(°C)	400	400	400	400	400	400
排気量 max m ³ (normal)/min	600	600	350	80	80	80
制御方式	風量制御 LEL制御	風量制御 LEL制御	風量制御 LEL制御	炉圧制御	炉圧制御	炉圧制御



[ワックス塗布量：10~140mg/m² (ロール周速比4~12%)]
ロールおよびパンの加熱：温水循環方式

図7 ワクサー外観

3. 品質保証体制

本ラインにおけるオンライン検査機器の主仕様を表5に示す。本ラインでの品質保証の基本的な考え方は以下の通りである。

コイル長手方向の先端部および後端部の品質不良部は、塗装せずライン内にて除去する。コイル中央部(塗装部)の局部的な品質不良部は、マーキングを行うか、もしくはプリンターによってその位置を明確にし、処理後にライン外にて除去する。

3.1 板厚

本ラインでは、板厚計は板厚が設定された範囲(スペック)を満足するか否かを自動で判定し、その境界部の板

表5 オンライン検査機器

	板厚計	クロム量計	ピンホール計	膜厚計	表面検査器	未塗装検出器	マーク検出器
目的	板厚の測定	クロム量の測定	ピンホールの検出	膜厚の測定	表面欠陥の検出	未塗装欠陥の検出	欠陥位置表示用マークの検出
形式	X線透過型	蛍光X線	CCDカメラ方式光透過型	β線反射型	CCDカメラ方式正反射型	CCDカメラ方式正反射型	イメージセンサ正反射型
測定精度 (最小検出欠陥)	設定値 ±0.1%	±1.6mg/m ²	φ0.3mm	±0.7mg/dm ²	約φ1mm (重欠陥)	0.4 ^W ×2.6 ^L (重欠陥)	—
測定箇所	全幅中央片面	全长中央面	全幅方向スキャン面	全长片面	全长片面	全长片面	欠陥検出部 片面エッジ面
設定レベル	—	—	Large Small	—	・重欠陥 ・中欠陥 ・中欠陥 長さオーバー ・軽欠陥	・重欠陥 ・中欠陥 長さオーバー ・軽欠陥	—
異常の判定	設定値内外	設定値内外	レベル表示	設定値内外	レベル表示 (2走査ゲート)	レベル表示 (2走査ゲート)	欠陥部での検出有無
異常の報知	ランプ表示 警報	ランプ表示 警報	ランプ表示 警報	CRT表示 警報	ランプ表示 警報	ランプ表示 警報	ランプ表示 警報
記録	チャート	チャート	プリンター	プリンター	プリンター	プリンター	プリンター
その他					・エッジマスク機能		・マーキング装置連動

長手方向位置を決定するようになっている。板厚計にて検出した板厚不良部は、トラッキング機能により、確実に除去できるようになっている。

3.2 クロム量

クロム処理は、アルミ素材の耐食性およびアルミ素材と塗膜との密着性を向上させるために塗装の前処理として行われる。

クロム量は、クロム量計に材質毎に設定された検量線を使い分けるとともに、アルミ板内部のクロム含有量を1コイル毎に設定することにより、精度よく測定される。

また、クロム計にも板厚計と同様の自動判定・トラッキング機能が追加されることになっている。これにより、クロム不良部の製品への混入が防止でき、アルミ素材の品質管理がより強化できると考えている。

3.3 ピンホール（アルミ素材の小さな穴あき）

ピンホールは、缶用素材としては重大な欠陥であるため、ピンホールが検出された場合にはその位置を正確にとらえ、処理後に確実に除去できなければならない。

本ラインではピンホールの板長手方向位置は、コイルジョイント位置からの長さをカウントすることにより明確にされ、幅方向位置は、多数設置されたカメラによって明確にされるようになっている。

3.4 塗膜厚

塗膜厚は、塗料の温度・粘度を含めた塗装条件を一定に保つことにより、塗膜厚の均一性を確保するとともに、コイルエンド部をストランドゲージにて測定するという方式によって品質保証されている。

しかし、本ラインでは、これらの方程式に加えて、新たにβ線後方散乱方式のオンライン膜厚計が導入された。オンライン膜厚計の導入によって、板長手方向の塗膜厚の変動がとらえられるようになった。オンライン膜厚計を用いた塗膜厚測定結果の一例を図8に示す。

今後は、さらに測定技術を向上させ、ストランドゲージに代わる品質保証システムとして使用して行く予定である。さらにオンライン膜厚計の測定値をもとにコーター条件を自動制御し、膜厚精度の向上を目指したいと考えている。

3.5 表面欠陥

本ラインの表面検査器は、検出レベルを3レベル設定できるようになっていることと、欠陥長さ判定機能を有していることから、検出レベルの低い欠陥についても、ある長さを持つものについては検出できるようになっている。この機能は欠陥の製品への混入防止に大きく寄与している。

また、表面検査器は検出した欠陥の位置をトラッキングし、ランプ・ブザーにてオペレーターに報知するとともに、その後に設置されているインクジェットマーカーを連動させ欠陥位置を板面に表示するシステムを有している。

表面欠陥が発生した場合には、板長手方向位置および幅方向位置をプリントアウトできるようになっている。

3.6 未塗装欠陥

未塗装欠陥は、塗装材においては重大な欠陥である。缶エンド材にはクリア塗料が多く用いられるので、表面検査器あるいは目視検査では検出が困難である。本ラインでは表面検査器とは別に未塗装欠陥専用の検査器が設置されている。

未塗装検出器は、当社が検査器メーカーの協力を得て開発したものであり、原理は表面検査器と同様であるが、未塗装欠陥に焦点を絞った設計となっている。

万が一未塗装欠陥が発生した場合には、表面欠陥と同様にオペレーターへの報知と記録を行い、処理後に欠陥部を除去できるようになっている。

なお、表面検査器および未塗装検出器の検査開始・終了は、自動操作となっている。

本ラインでは、表面欠陥もしくは未塗装欠陥が発生した場合には、その位置および1コイル中の個数を品質管理情報としてコイル毎に集約し、一括してプリントアウトすることにより、データ管理が容易にできるようになっている。品質管理情報の一例を図9に示す。

3.7 マーキング

本ラインには表面検査器にて検出した欠陥の位置を表示するために、インクジェットマーカーが設置されている。缶メーカーは、このマークを検知することによって欠陥位置を知り、不良部を除去している。

マーキングは、欠陥発生位置の板端部に行う。マークの幅方向位置の精度を向上させるため、マーカーヘッドは幅方向の板流れに追従できるようになっている。

また、マークの直後にマーク検出器が設置されている。これは、マークが確実になされているか否かをチェックするものである。これにより、マークの抜け、マークの位置ずれ等のマーキング不良の製品への混入が防止できる。

3.8 ワックス

本ラインでは、ワクサーの条件を固定することによってワックス量の安定化が図られている。ワックス量は、処理後にラインに隣接する試験室にて測定する。ワックス量のオフライン測定は、これまで重測定法によって行われていたが、本ラインでは、ワックス量の測定器としてフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR:Fourier Transform InfraRed spectrometer)を導入した。フーリエ変換赤外分光光度計は、測定精度を著しく向上させ、ワックス品質の安定に大きく寄与している。

塗膜性能試験についても、同様にこの試験室にて実施している。試験室は、本ラインを建設する際に、ラインの間近に移設された。これにより、測定用サンプルの運搬の合理化が図られた。

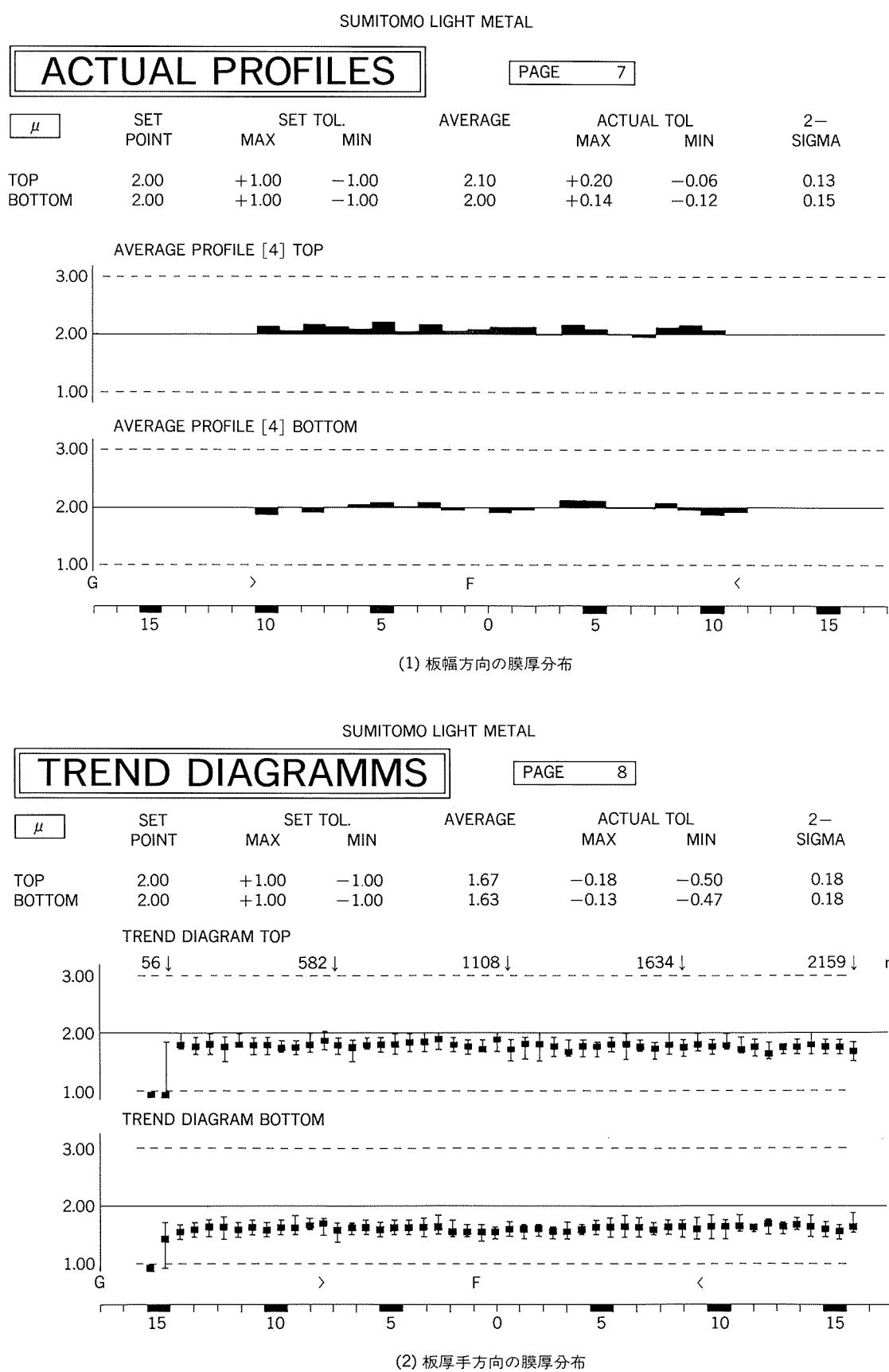


図 8 オンライン膜厚計測定結果の一例

CM81 品質管理情報

年 月 日 開始時刻

コイル番号 ***-***-***

長さ位置 [m]	TOP			BOT			マーク			
	Op	Ce	Dr	Op	Ce	Dr	指令	検出	未検出	誤検出
136					J		*	*		
136					J		*	*		
164					J		*	*		
164					J		*	*		*
170		J					*	*		
1521			J				*	*		
3935							J	*		
3996							J	*		

カット長 6640[m] 検査長 6410[m] 先端長 90[m] 内巻屑長 143[m]

Total										Totality	
J	0	1	1	0	4	2		8			
T	0	0	0	0	0	0		0			
C	0	0	0	0	0	0		0			
N	0	0	0	0	0	0		0			
M	0	0	0	0	0	0		0			
J+T+C+M	2			6				8			
K	10			15				25			

マーク未検出回数 1回

マーク誤検出回数 0回

コイル番号 ***-***-***

年 月 日 終了時刻

図9 品質管理情報の一例

4. おわりに

当社の缶用広幅塗装ラインについて報告したが、本ラインの建設は、可能な限りの新技術の導入と新技術の開発を行いながら進めてきたものである。

また、本ライン建設と併せて、熱間圧延、冷間圧延、仕上・精整設備の改造を行い、缶エンド材の広幅化に対応した。

今後はアルミニウム塗装缶エンド材の需要がますます増加し、品質的にもより高いレベルが要求されることはあるまでもない。それに伴い、塗装缶エンド材の製造工程にも種々の機能が必要となってくる。弊社も缶用広幅塗装ラインの能力をフル活用するばかりでなく、より一層の改善を重ね、さらに高品質の製品をご提供するよう努力を重ねる所存である。