

論 文

Microstructure Study of Ti-47.3at%Al-1.7at%Mn
Intermetallic Compound Fabricated by
Reactive-sintering *

Kazuhisa Shibue** and Masaki Kumagai**

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Microstructure Study of Ti-47.3at%Al-1.7at%Mn Intermetallic Compound Fabricated by Reactive-sintering*

Kazuhisa Shibue** and Masaki Kumagai**

The Ti-47.3at%Al-1.7at%Mn intermetallic compound was fabricated from the extruded mixture of titanium and Al-3.6at%Mn powders using reactive-sintering processing.

The microstructures of the extruded mixture and the reactive-sintered materials were investigated using TEM observation and X-ray diffraction. The extruded material had the fine mixed microstructure of titanium and Al-3.6at%Mn with an Al₃Ti interface.

The extruded material reacted exothermically in the solid state at 833K. The reacted products were α_2 , γ and Al₃Ti. When the extrusion was reactive-sintered during HIP at 1573K, the duplex microstructure consisting of the lamellar grains and the γ grains was obtained and the pore formation was suppressed.

1. Introduction

Titanium aluminide (TiAl) is an ordered intermetallic compound L1₀ structure which has an excellent potential for high temperature structural material because of a combination of low density and good elevated temperature strength¹⁾. However, the TiAl has not been put into practice due to two main reasons. First, the fabrication of the TiAl including melting, casting and forming is very difficult. In this field, precision casting or isothermal forging techniques have been investigated in order to obtain the near net shape parts. Second, the ductility of the TiAl is very poor at ambient temperature. Much effort has been made to modify the ductility in alloying^{2),3)} and controlling microstructures⁴⁾. The addition of Mn²⁾, Cr³⁾ is suggested to be an effective way to improve the ductility.

The powder metallurgy technique is another choice to shape the materials that are hard to form such as TiAl. Recently, one of the authors has developed the reactive-sintering process for the Ti-Al system in order to fabri-

cate fully densified TiAl intermetallic compound parts^{5),6)}. In this processing, the mixture of titanium and aluminium alloy powders is consolidated by using an extrusion method to obtain the fully densified mixture material. Moreover, the as extruded material is ductile enough to be formed into various shapes via an ordinary plastic working process such as forging. The shaped material without being encapsulated is reactive-sintered during hot isostatic pressing (HIP) to transform it into TiAl. Moreover, the manganese addition was found to be an effective way to suppress pore formation during reaction.

It is very important that the microstructures before and after reactive-sintering are clarified in order to obtain the microstructure - properties relationship and improve ductility and strength. However, little systematic investigation on the microstructure of the extruded material and the reactive-sintered material has been done.

In the present work, the microstructural change on reactive-sintering for the extruded material prepared from titanium and Al-3.6at% Mn powders is characterized using optical and TEM observations and X-ray diffraction analysis.

* The main part of this paper was originally presented in Proceedings of International Symposium on Intermetallic Compounds June17, 1991.

** Technical Research Laboratories, Metallurgical Technology Department

2. Experimental procedure

The sodium-reduced titanium powders supplied from Nippon Soda Corp. and the Al-3.6 at%Mn alloy powders prepared by the helium atomized technique⁷⁾ were screened under 149 μm . The scanning electron micrographs of both powders are shown in Fig. 1. The shape of titanium powder is irregular and that of Al-3.6at%Mn powder is nearly spherical. The titanium and Al-3.6at%Mn powders were mechanically mixed in air by a V-type blender to obtain the nominal composition of Ti-47.3 at%Al-1.7at%Mn. These powder mixtures were compacted into a cylindrical shape by cold pressing. The compact was encapsulated in an aluminium container in order to vacuum-degass at a temperature of 723K for 10.8ks.

The degassed compact was extruded at an extrusion ratio of 15 into the round bar material. The extrusion temperature was 673K. The extrusion bar was scalped in order to remove the aluminium container material and then cut into specimens of 10mm diameter and 50mm length. Some specimens were HIP'ed at a temperature of 1573K for 7.2ks in argon gas at a pressure of 152MPa in order to reactive-sinter. Some HIP'ed specimens were heat-treated at a pressure of $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ for 86.4ks to homogenize. The chemical composition of the as-HIP'ed material is listed in Table 1. In addition, an as-extruded specimen was heated in air in order to investigate the starting temperature of the reaction and the microstructural change. The X-ray diffraction measurement was carried out for various samples to clarify the

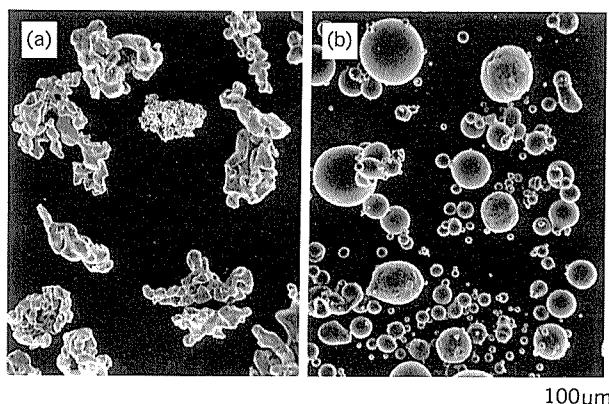


Fig. 1 Appearance of as-prepared.

(a) : Titanium, (b) : Al-3.6at%Mn

phases. The microstructures were observed using an optical and transmission electron microscope. The TEM specimens were prepared by electro-polishing in an electrolytic solution of $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{CH}_3\text{OH} = 3 : 17$.

3. Results and discussion

3.1 Microstructure of the extruded material

The as-extruded microstructure of titanium and Al-3.6at%Mn alloy powder mixture are shown in Fig. 2. The white field corresponds to α -Al containing the Al_6Mn and the dark one dose to α -Ti. Both fields are plastic-deformed and obviously elongated to the extruded direction.

The transmission micrographs of the as-extruded material are shown in Fig. 3. The dispersed Al_6Mn particles are observed in α -Al matrix. The dispersoids are precipitated during gas-atomizing, degassing and extruding. The dark layer in Fig. 3 (a) is identified as Al_3Ti by diffraction analysis. The layer is considered to be formed by a reaction between the titanium and aluminium during extruding. However, the extruded material essentially has a mixed structure of titanium and Al-3.6at% Mn because the exothermic heat is so slight that the Al_3Ti layer is thin.

Table 1 Chemical composition of the as-HIP'ed specimen.
(mass%)

Ti	Al	Mn	Na	Cl	O
63.5	33.5	2.4	0.04	0.05	0.15

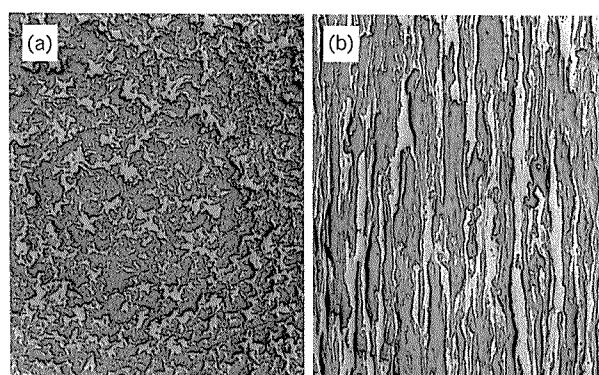


Fig. 2 Microstructures of as-extruded materials.

(a) : Transverse section, (b) : Longitudinal section

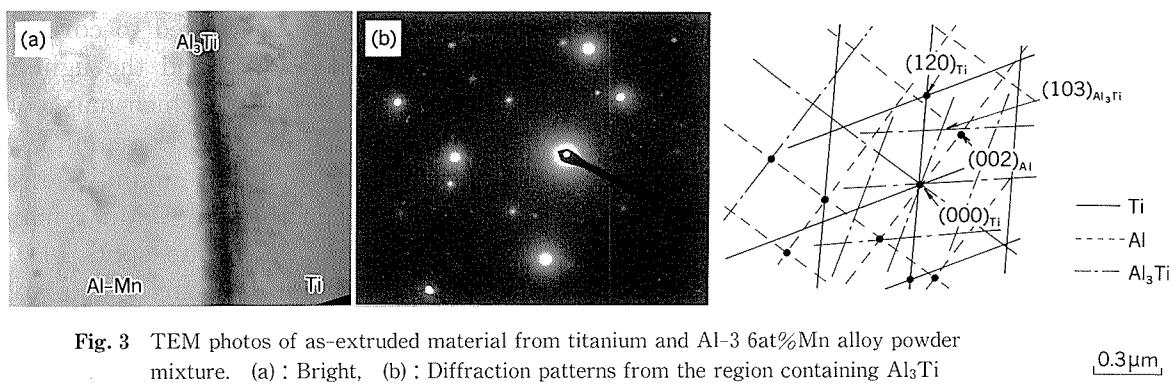


Fig. 3 TEM photos of as-extruded material from titanium and Al-3 6at%Mn alloy powder mixture. (a) : Bright, (b) : Diffraction patterns from the region containing Al₃Ti

E. G. Colgan reported that the reaction between titanium and aluminium prepared by evaporation would begin on the interface at temperatures from 623 to 673K⁸⁾. Also, the reaction progressed entirely at 773K and the reaction product was only Al₃Ti. It is reasonable that the extruded material reacts on the interface because the extrusion temperature is 673K. Even if the extrusion temperature is lower, the reacted layer may be formed due to the heat of working.

3.2 Reaction of the extruded material

The appearance of the extruded material under reaction in air is shown in Fig. 4. As soon as the reaction started from the right end that was heated by a gas burner, the reaction was propagated spontaneously towards the left end. The reacted zone was enlarged slightly because of the pore formation.

The temperature change for the extruded material during heating in air is shown in Fig. 5. The temperature increases linearly up to 833K and rapid temperature increase is measured at 833K. In this specimen, the maximum temperature is measured to be over 1200K.

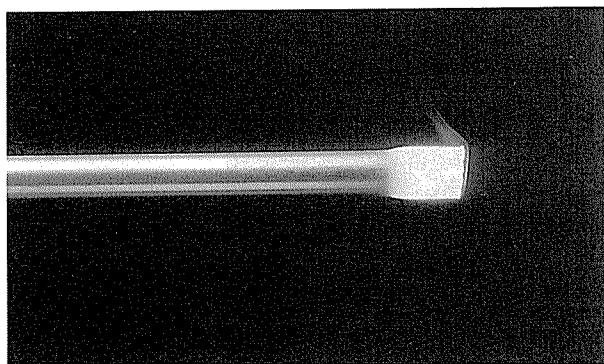


Fig. 4 Appearance of the extruded material under reaction in air.

This rapid temperature increase corresponds to the exothermic reaction between the titanium and aluminium. The formation enthalpies of α_2 (Ti₃Al), γ (TiAl) and Al₃Ti are calculated to be -39, -69 and -39kJ/mol, respectively⁹⁾. When the specific heat of the titanium aluminide is on the order of 8×10^2 J/(kg·K), the maximum temperature for Ti₃Al, Al₃Ti and TiAl would be estimated to reach 1100K, 1200K and 2000K in the adiabatic state, respectively. In the present study, it is difficult to estimate the exothermic heat because the reaction products are the mixture of Ti₃Al, TiAl and Al₃Ti. The reaction is considered to start in the solid state of the titanium and aluminium because the reaction temperature is lower than aluminium melting one. The extruded material that reacted in air is known

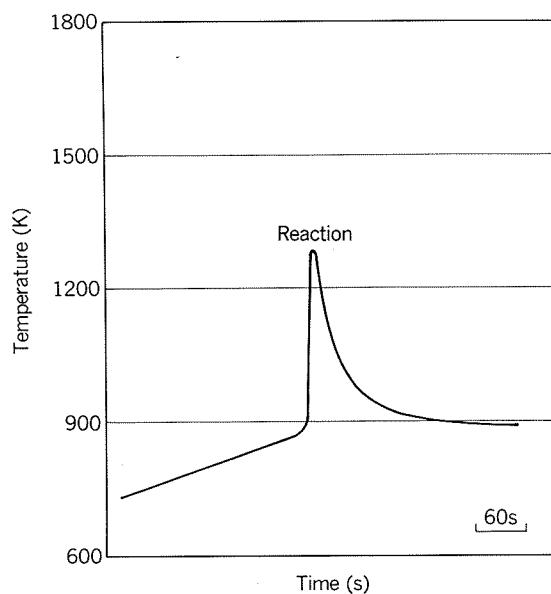


Fig. 5 Temperature change for the extruded material during heating.

to be very porous because of the Kirkendall effect and/or the flow of the aluminium matrix.

The X-ray diffraction patterns are measured for the Ti-47.3at%Al-1.7at%Mn in the various states to clarify the reaction products. The results are summarized in Table 2. The as-mixed powders are the extruded material of titanium and Al-3.6at%Mn alloy consists of α -Ti, α -Al and Al_6Mn . The Al_3Ti is so slight that the phase cannot be detected in the extruded material in spite of observing the Al_3Ti layer by TEM. On the contrary, the extruded material that reacted in air has α -Ti, α_2 phase, γ phase, Al_3Ti and Al_6Mn as shown in Table 2.

The distributions of the constituent elements

Table 2 Summary of X-ray diffraction analysis for the various state of Ti-47.3at%Al-1.7at%Mn.

State	Identified phases
powder mixture	α -Ti, α -Al, Al_6Mn
as-extruded	α -Ti, α -Al, Al_6Mn
as-reacted in air	$\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$, $\text{TiAl}(\gamma)$ Al_3Ti , α -Ti, Al_6Mn
as-HIP'ed	TiAl , Ti_3Al
as-homogenized	TiAl , Ti_3Al

after reacting in air are shown in Fig. 6. The black region (A) is considered to correspond mainly to pure titanium, and the light dark one (B) is the Ti-Al alloy which may consist of α_2 , γ and Al_3Ti . In the dark region (C), aluminium and manganese are mainly detected. Region (C) may consist of Al_6Mn remaining after the reaction. The white spots (D) are considered to be pores occurred due to the Kirkendall effect. The surface on the as-prepared powders is covered with oxide film that prevents the elements from diffusing during sintering¹⁰⁾. The $\text{Al}(\text{OH})_3$ layer exists on the surface of as-prepared aluminium powders, and the layer is known to transform into the brittle Al_2O_3 during high temperature degassing. Also, the powders are in contact with each other at the metallic surfaces because the plastic-deformation during the extrusion makes the oxide films break down. This breakdown causes the extruded material to react in the solid state.

3.3 Microstructure of the reactive-sintered material

The optical microstructures of Ti-47.3at%Al-1.7at%Mn obtained by two different heat treatments are shown in Fig. 7. One is the HIP treatment at 1573K for 7.2ks, and the other is the homogenization at 1273K for 86.4ks after

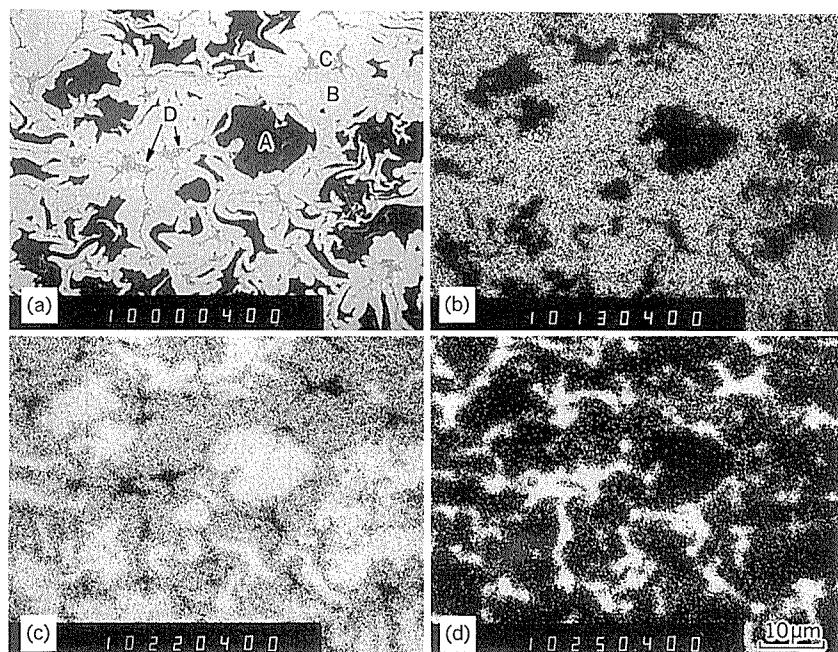


Fig. 6 EPMA images of Ti-47.3Al-1.7Mn reacted in air.
(a) : SE image, (b) : Al-K α , (c) : Ti-K α , (d) : Mn-K α

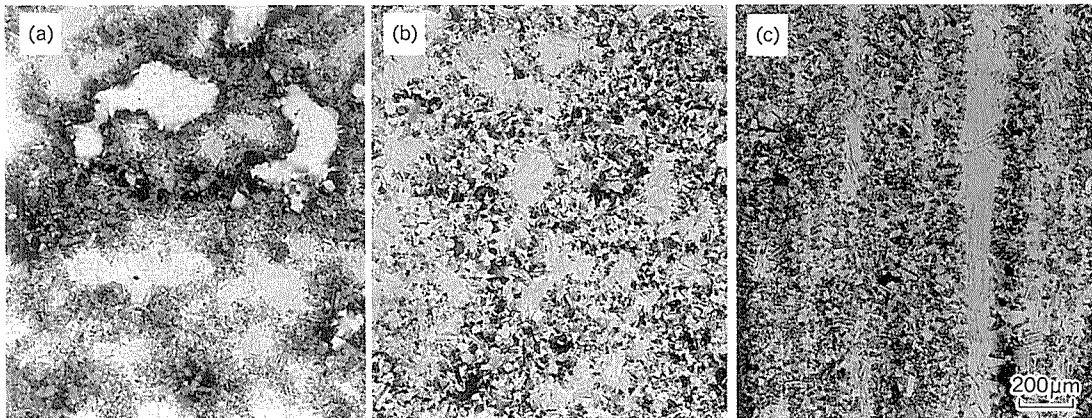


Fig. 7 Microstructure of Ti-47.3Al-1.7Mn alloy reactive-sintered. (a) : as-HIP'ed at 1573K for 7.2ks (transverse), (b) : as-homogenized at 1273K for 86.4ks after HIP (transverse), (c) : as-homogenized (longitudinal)

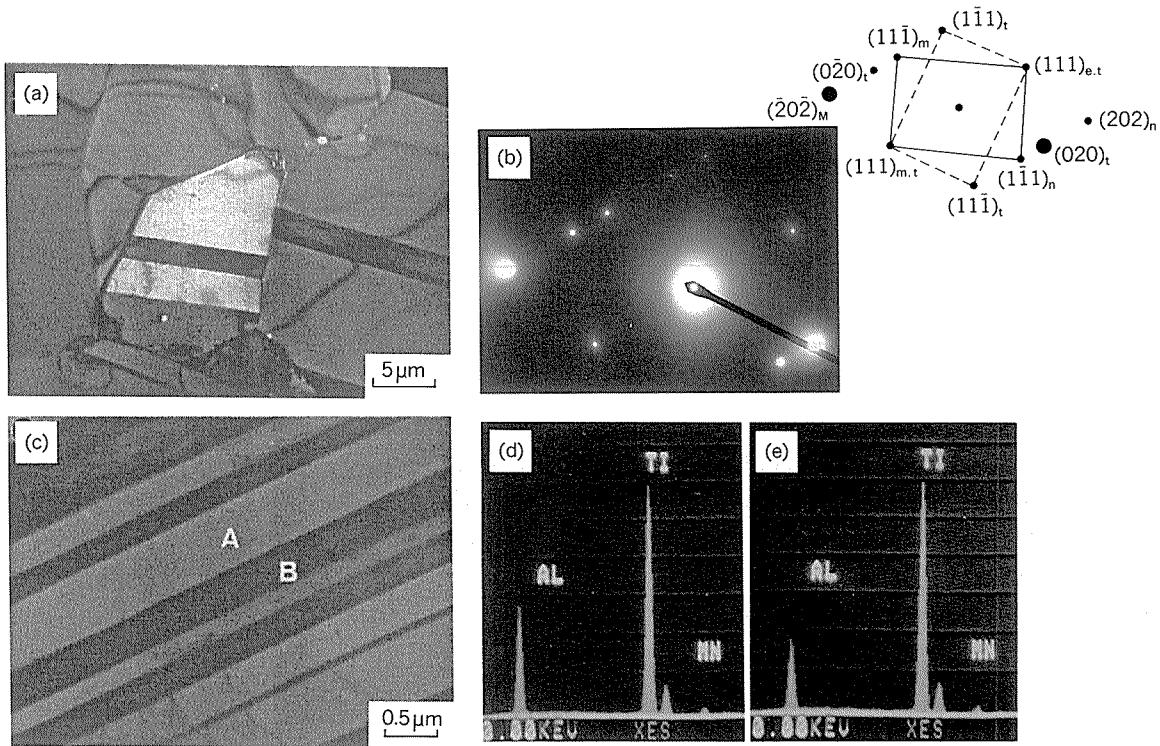


Fig. 8 Transmission electron micrographs of the Ti-47.3at%Al-1.7at%Mn alloy reactive-sintered in HIP at 1573K for 7.2ks. (a) : Bright field of γ grains, (b) : Diffraction pattern from γ grain, (c) : Bright field of lamellar grain, (d) : EDX spectra from γ phase, (e) : EDX spectra from α_2

the HIP treatment. In the as-HIP'ed material, there are little pores in the cross-section because the pores can be suppressed by gas pressure during HIP'ing. Both the as-HIP'ed and as-homogenized materials have duplex microstructures consisting of lamellar and γ grains.

Typical transmission electron micrographs for the γ grains and lamellar grains of the as-HIP'ed material are shown in Fig. 8. The γ grains often have twinning. On the other

hand, the lamellar grains have the layered α_2 and γ phases. The exact c/a ratio of the γ phase was not measured in this study. However, the c/a of the γ phase in the lamellar grains can be compared with that in the γ grains from the diffraction analysis. The latter is larger than the former. The c/a increase corresponds to the tetragonality increase meaning that the aluminium concentration may be in excess from the equiatomic composition of the γ phase¹¹.

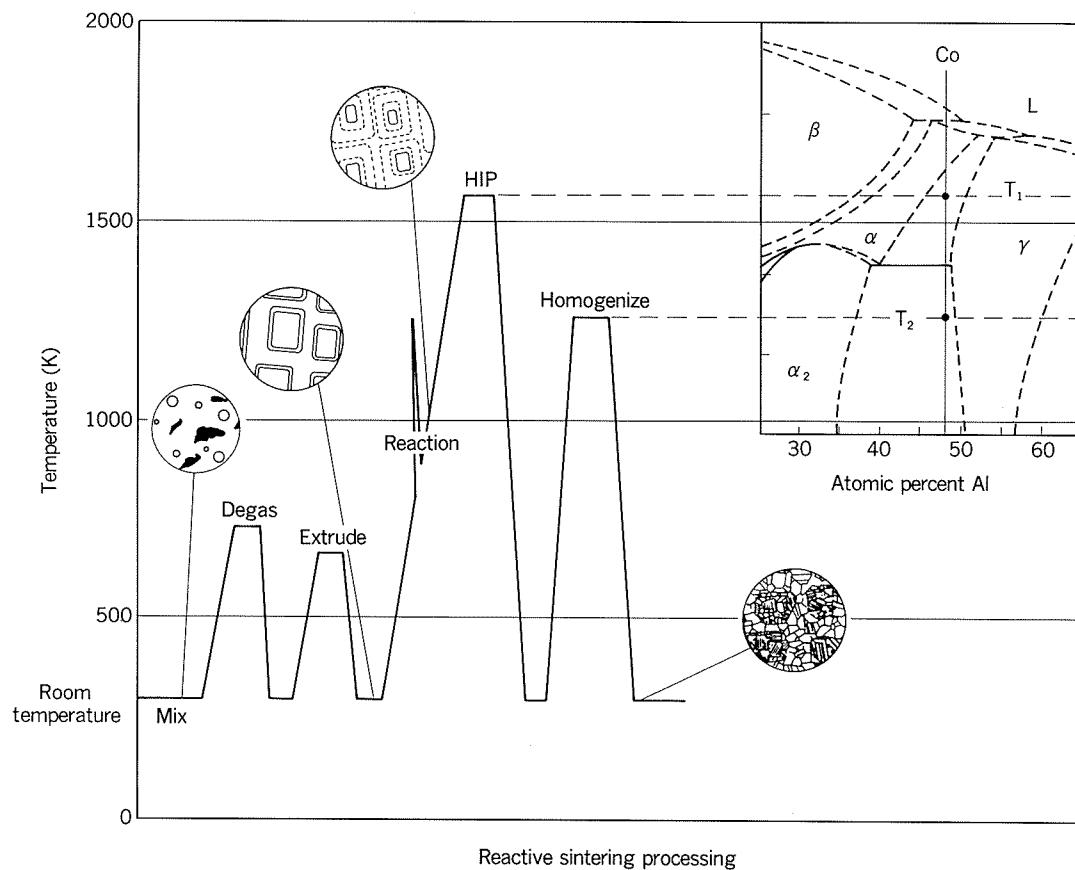


Fig. 9 Schematic structural change on reactive-sintering of Ti-Al system.

The schematic microstructural change on the reactive-sintering in the present study is shown in Fig. 9. The mix state is in the mixture of the as-prepared powders which are the sponge titanium and helium-atomized Al-3.6 at% Mn. In this case, the aluminium alloy powders contain Al₆Mn dispersoids in α -Al matrix. The extruded state is essentially in the mixture of the consolidated powders. However, two microstructural changes occur. First, the Al₆Mn may be precipitated and/or coarsened during degassing and extruding at the relatively high temperature for the Al-Mn alloy. Second, the thin Al₃Ti layer at the interface between α -Ti and α -Al exists because titanium and aluminium react partially during extruding.

The overall reaction for the extruded material can occur at a temperature of 833K which is lower than the melting temperature of the Al-3.6at% Mn alloy. The reaction starts in the solid state of both the titanium and the Al-3.6at% Mn because the interface might be in metallic contact owing to breakout of the

powders surface film during the extrusion. As soon as a part of the extruded material reacts, the reaction can be propagated to the neighborhood owing to the exothermic reaction. Also, the reaction products are Al₃Ti, α_2 and γ . Moreover, when the fully densified TiAl is required, the reaction can occur under higher pressure, preventing the material from forming pores by the Kirkendall effect. Such pore closure by pressure can be easily made using the HIP treatment. When the temperature of HIP treatment is high, the equilibrium phases can be obtained¹²⁾. In the case of 1573 K, the duplex microstructures consisting of the lamellar grains and the γ grains are obtained. When the Ti-47.3at% Al-1.7at% Mn alloy is treated as Ti-Al binary system, the reaction will progress to the equilibrium state of α -Ti and γ at the HIP temperature of 1573 K with Al₃Ti and Al₆Ti disappearing. The Al₆Mn may be dissolved into both α -Ti and γ phases because manganese is detected in all grains from EPMA. As the alloy is cooling down from the HIP temperature, the eutectoid

reaction, $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, occurs at the temperature of 1398K. The γ phase in the lamellar grain has a nearly equiatomic composition owing to formation from the eutectoid reaction. However, the γ phase in γ grains still has the richer aluminium concentration after the present heat treatment.

4. Summary

The structural change during reactive-sintering of the Ti-47.3at%Al-1.7at%Mn alloy prepared from the titanium and Al-3.6at%Mn alloy powders mixture has been investigated using optical and TEM observations and X-ray diffraction analysis.

The following results were obtained:

(1) The as-extruded material has the mixture structure of titanium and Al-3.6at%Mn with an interface of the slight Al₃Ti layer.

(2) The reaction in the extruded material starts exothermically in the solid state at 833K. The reaction products are Al₃Ti, TiAl and Ti₃Al with residue of α -Ti and Al₆Mn.

(3) After the HIP treatment at 1573K for 10.8 ks, the pore-free material of duplex structure containing the lamellar grains ($\alpha_2 + \gamma$) and

the γ grains was obtained.

(4) The c/a of the γ phase in the γ grain is larger than that in the lamellar grain.

References

- 1) D.Shechtman, M.J.Blackburn and H.A. Lipsitt : Metall. Trans., 5 (1974),1373.
- 2) K.Hashimoto, H.Do, K.Kasahara, W.Nakano, T.Tsujimoto and T.Suzuki: J.Japan Inst. Metals, 52 (1988),1159.
- 3) T.Kawabata, M.Tamura and O.Izumi : MRS Symp. Proc., Vol.133 (1989),329.
- 4) T.Tsujimoto and K.Hashimoto : MRS Symp. Proc., Vol.133 (1989),391.
- 5) K.Shibue and S.Yamauchi : Japanese Patent No. 1547984.
- 6) K.Shibue : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 32 (1991),95.
- 7) K.Shibue,S.Yamauchi and S.Inumaru : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 25 (1984),8.
- 8) E.G.Colgan: J.Mater. Res., 4 (1989).815.
- 9) F.R.deBore,R.Boom,W.C.M.Mattens,A.R. Miedema and A.K.Niessen : *Cohesion in metals*, Elsevier Science Publishers, (1988),127.
- 10) Y.W.Kim, W.M.Griffith and F.H.Froes: ASM Metal Congress on "New Development for Aluminium Applications", Philadelphia, PA,(1983),163.
- 11) S.C.Huang, E.L.Hall and M.F.X.Gigliotti : MRS Symp. Proc., Vol.81 (1986),481.
- 12) C.McCullough, J.J.Valencia, C.G.Levi and R.Mehrabian : Acta. Metall.,37(1989), 1321.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-476)

論文

超塑性7475合金の工業的加工熱処理法と超塑性特性

吉田英雄

Practical Thermomechanical Treatment to
Produce a Superplastic 7475 Alloy
Sheet and Its Properties

Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社技術研究所

超塑性7475合金の工業的加工熱処理法と超塑性特性*

吉 田 英 雄**

Practical Thermomechanical Treatment to Produce a Superplastic 7475 Alloy Sheet and Its Properties

Hideo Yoshida

It has been well known that superplasticity occurs when grain size is fine. Rockwell International (RI)'s thermomechanical treatment is one of the grain refining methods. However, the RI's process has several difficulties in a commercial production. Therefore, from a practical point of view, a new process was investigated. As a result, the process which has intermediate heat treatment (IHT) of a hot coil, cold-rolling and rapid heating of a cold-rolled sheet has been successfully developed. The conditions to obtain fine recrystallized grains with less than 20 μm are as follows : first, the cooling rate of IHT is less than 25K/h from 673K or over, in which condition large second-phase particles precipitate and dissolved solute elements decrease during slow cooling, secondly, the reduction of cold-rolling is more than 70%, and finally, the heating rate of the cold-rolled sheet is more than 10K/s from room temperature to 753K. Particularly, in the reduction of 90%, very fine grains with less than 10 μm were obtained. In even such a heavily reduction, edge cracks did not occur during cold-rolling because interactions between dissolved solute elements and induced dislocations were reduced and restoration occurred easily around the large second-phase particles. The sheet with such fine grains showed more than 600% elongation at 773K, which was due to the inhibition of cavitation.

1. 緒 言

航空機の軽量化の要請に伴い、航空機の構造様式の再検討が行われてきている。従来はリベットなどの機械的接合法で組立てられてきたが、この方法では補強材などが必要で重量増加の原因となってきた。このため、構造物を一体化して部品点数を減らすことができれば、大幅な軽量化並びにトータルコストが低減できる。このような一体化加工技術には幾つかの方法があるが、なかでも注目を浴びているのが超塑性成形である。超塑性成形の一体化加工への適用は、チタン合金でその有効性が確かめられているが、さらに軽量化とコスト低減の観点から、高力アルミニウム合金でもその適用が試みられている¹⁾。

* 主要部は、軽金属、41(1991),338に掲載

** 技術研究所金属材料研究部、工学博士

アルミニウム合金の場合、結晶粒を20 μm 以下に微細化すると高温で超塑性の得られることはよく知られている。結晶粒の微細化に関してはRockwell International (RI)社の微細化プロセスがよく知られていて、まず厚板を溶体化処理した後、673Kで8 hの過時効処理で析出相を0.75 μm 以上に粗大化させ水焼き入れする。その後493Kで90%の温間加工することにある²⁾³⁾。この方法での工業的な量産化には幾つかの問題がある。第一に、673Kで8時間の過時効処理後の水焼入れは、厚板をコイル状にしてバッチ式の熱処理で実施するが、その後の均一な水焼入れが困難である。第二に、温間加工するには、圧延温度のコントロールや適切な圧延油の選定等技術的検討がさらに必要である。第三に、温間加工では板厚の精度に問題がある。このようにRI法を現状の工業的量産設備に適用する場合には、技術的に解決を要する

課題が幾つかあり、現在の設備を前提にした新しい加工熱処理法の開発が必要になってきた¹⁾。

このため、前報⁴⁾では冷間圧延を前提にした加工熱処理法を検討した。この結果、結晶粒微細化に対して1 μm程度の粗大な粒子を析出させ、冷間加工で均一に変形を加え再結晶させると結晶粒が微細化することを明らかにした。さらに溶質原子の一部を固溶させて冷間加工すると、加工中や再結晶のための昇温中に溶質原子が転位上に析出して結晶粒の成長を抑制し、なお一層結晶粒が微細化されることが分かった。

本研究では、工業的に量産可能な結晶粒微細化法を検討し、その方法で製造した板の結晶粒径と超塑性の関係を明らかにする。なお、ここで述べる加工熱処理法はすでに特許等で一部明らかにされており⁵⁾、この方法を基にさらに現在改良された加工熱処理法も報告されている^{6,7)}。

2. 実験方法

本研究では前報と同じく工業的に製造した7475合金冷間圧延板を用いて実験に供した。この供試材の化学成分及びミクロ組織は前報に示した通りである。結晶粒の微細化は供試材(冷間圧延板)を加工熱処理することにより実施した。加工熱処理工程も前報と同じで、まず熱間圧延板をソルトバス中で753Kで0.3ksの急速加熱後水焼入れした。その後さらに空気炉で中間熱処理を行った。熱処理条件は前報で検討した673K-8hと753K-2hを選び、加熱保持後水冷と炉冷を行った。次いで室温で一定時間保持した後、冷間圧延(加工度50~90%)を行い、最後に昇温速度を変えて753Kまで加熱し、この温度で1.5ks保持して水焼入れをした。最終工程の昇温速度の影響を調べるためにあたっては、赤外線加熱装置を使用した。

最終熱処理板の結晶粒径は主に板厚中央面で調べた。測定法は比較法と切断法を併用した。なお切断法では画像処理装置を用いた。

超塑性特性を明らかにするために、超塑性伸びとキャビティを測定した。高温引張試験の温度は773K及び788K、引張速度は初期ひずみ速度換算で $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。試験片は平行部の長さを15mm、幅を8mm、標点長さを10mmとした。キャビティ量は試験片の平行部に5mm間隔毎に標点を付け、標点間のひずみ量がほぼ0.6, 1.0, 1.4になる位置で引張りを停止し、試験片中央部あるいはその近傍の引張方向と直角な断面で測定した。測定は画像処理法で行った。キャビティ量測定のために実施した引張試験方法とその条件をFig.1に示す。測定温度はいずれも773K、ひずみ速度は平均で $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ になるように一定時間後に引張速度を変えた⁴⁾。

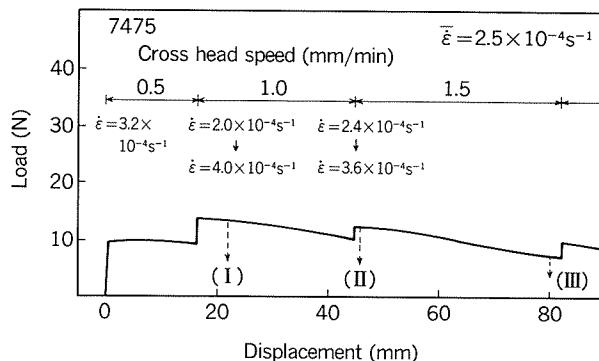


Fig. 1 Tensile testing conditions of measuring cavities.

3. 実験結果及び考察

3.1 工業的加工熱処理法の検討

3.1.1 中間熱処理後の室温時効の影響

中間熱処理時の冷却条件によっては、過飽和な溶質原子のために室温で時効硬化し、冷間圧延が困難になることが予想される。このため、水冷と炉冷の場合について冷却後の室温時効特性を調べた。硬度(HV)と電気伝導度(%IACS)に関する室温時効特性をFig.2に示す。水冷の場合には673K-8hの過時効処理でも室温時効硬化は著しいことが分かる。これに対し炉冷の場合には1ヶ月経ても全く室温時効硬化を示さなかった。

以上のような室温時効硬化性は、材料の冷間圧延性、特に板端面の耳部の割れを生じ圧延中の板の破断の原因となり、安全上も問題がある。Fig.3に水冷材(a)と炉冷材(b)の板面の割れの状況を示す。いずれの場合も冷間圧延前に耳部端面を旋盤で仕上げている。この結果から分かるように、水冷材では焼入れ直後の圧延すでに耳割れを生じていた。また圧延直角方向には強加工により発生したせん断帶と考えられる縞模様が観察された。一方、炉冷材では室温時効が1ヶ月経ても、耳割れ

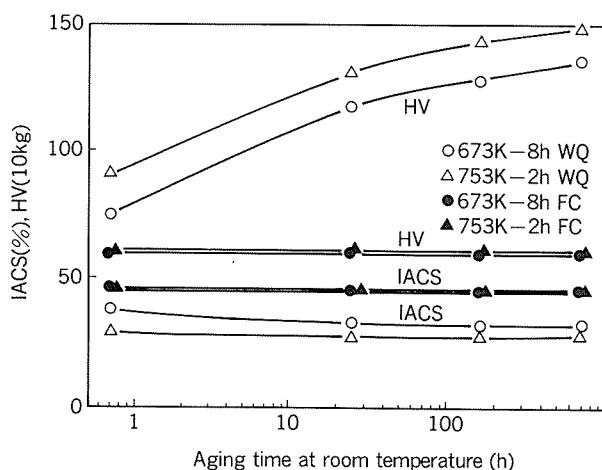
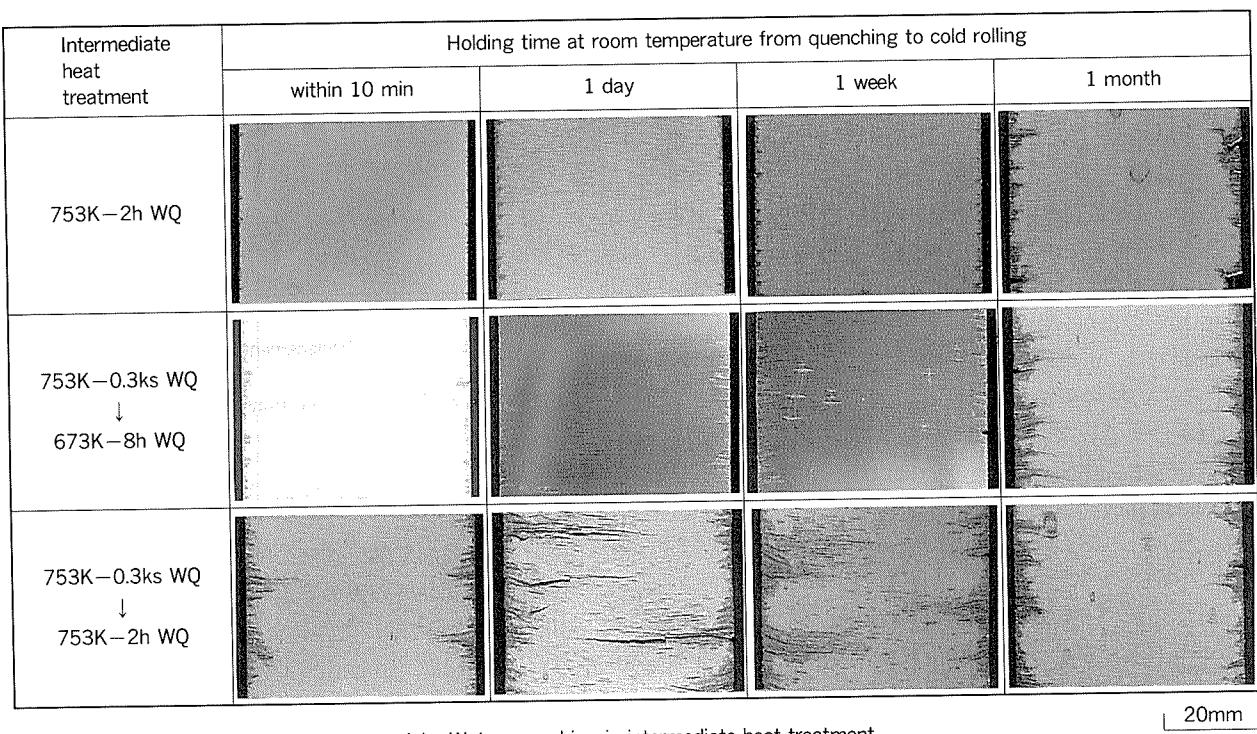
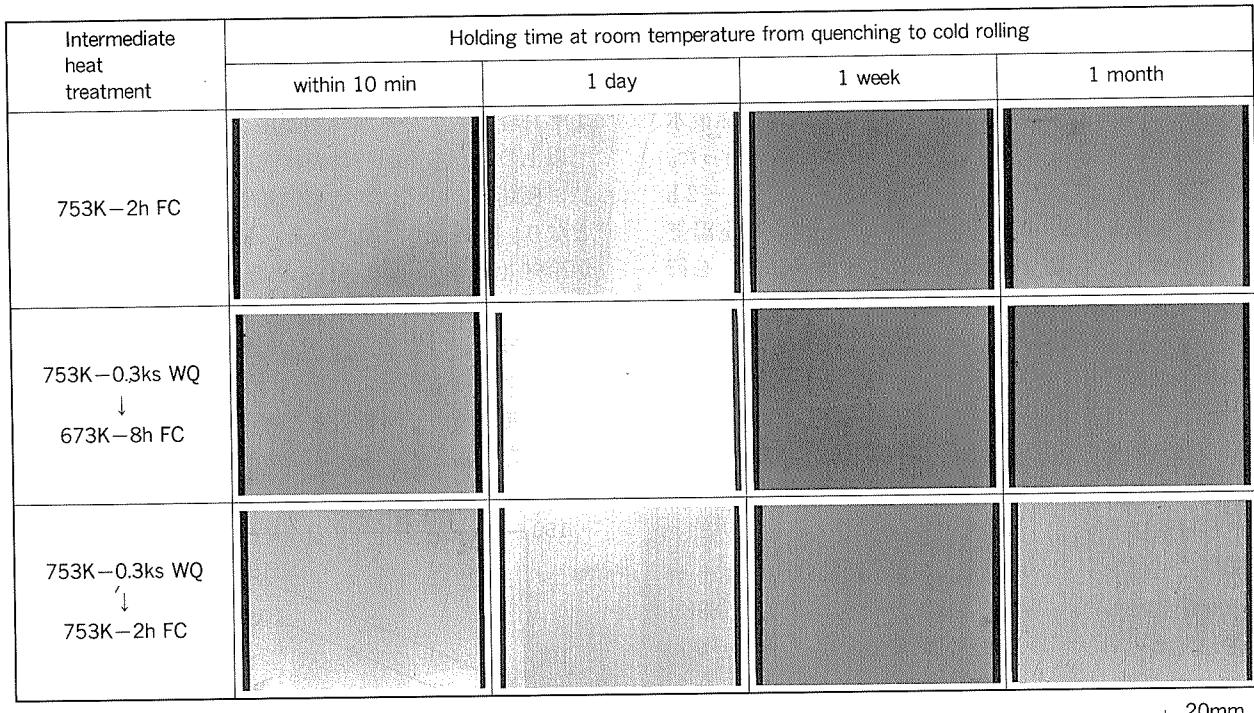


Fig. 2 Natural aging characteristics of hardness and electrical conductivity in plates after intermediate heat treatment.



(a) Water quenching in intermediate heat treatment



(b) Furnace cooling in intermediate heat treatment

Fig. 3 Effect of natural aging after intermediate heat treatment on workability in cold rolling.

などは全く観察されなかった。このように冷間圧延を前提とした加工を行なう場合には、水冷材は冷間加工性に劣り工業生産上問題のあることが分かった。なお、空冷材についても検討したが、水冷材と同様に焼きが入り時効硬化するため以後の試験は炉冷材についてのみ検討した。なお、最終板の結晶粒径は、中間熱処理が炉冷の場

合には室温時効時間にほとんど影響されないが、水冷の場合には室温時効してから冷間加工する方が若干微細になった。

3.1.2 中間熱処理前の溶体化処理の効果

中間熱処理の前に熱間圧延板を急速加熱処理により再結晶並びに溶体化処理を施した場合と溶体化処理を施さ

ない場合について、その後の加工熱処理は同じにして最終板の結晶粒径を検討したが、結晶粒径はほとんど同じであった。これは本実験で用いた熱間圧延板の再結晶が昇温速度にあまり依存しないためと考えられる。このため、以後の試験では中間熱処理前の急速加熱による溶体化処理を省き、空気炉で溶体化処理を兼ねた753K-2h加熱を行い、その後の炉冷にて粗大な第二相粒子を析出させる工程で工業的な量産化方法を検討した。

3.1.3 冷間加工度の影響

中間熱処理を753K-2h加熱後炉冷した試料の最終板の結晶粒径に及ぼす冷間加工度の影響をFig.4に示す。冷間加工度が大きいほど結晶粒径は微細になることが分かった。冷間加工度70%以上で20μm以下の結晶粒径となり、冷間加工度90%では約10μmの結晶粒が得られることが明らかとなった。

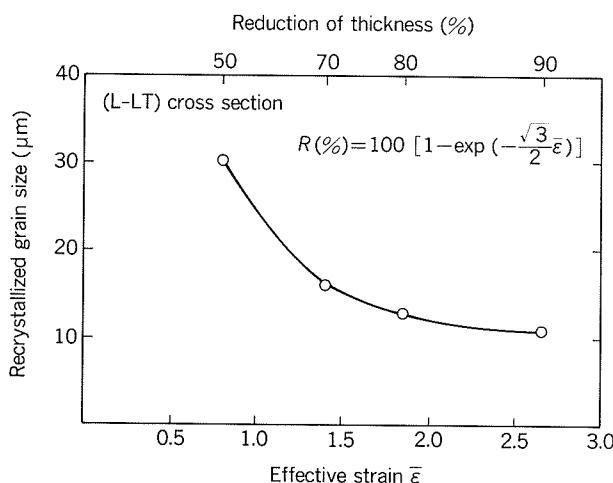


Fig. 4 Effect of the reductions of cold rolling on the grain size in the recrystallized sheets in case of 753K-2h followed by furnace cooling.

3.1.4 升温速度の影響

冷間加工後、微細粒にするため加熱して再結晶化するが、この時の升温速度は結晶粒径に大きな影響を与える。今まで述べてきた試験では、最終焼鈍はすべてシリトバスにて753K-0.3ksの急速加熱処理を行なってきた。升温速度の影響に関しては、赤外線加熱装置を用い、升温速度を0.05~100K/sの間で11段階に分けて結晶粒径を調べた。それぞれの升温速度の時の結晶粒径をFig. 5に示す。この図は冷間加工度が70%と90%の時の結果である。70%の冷間加工で20μm以下の結晶粒径を得ようとするならば升温速度を10K/s以上にすることが必要であることが分かった。このように急速加熱が必要なのは、前報でも述べたように升温過程での亜結晶粒の成長を抑え、高温で添加元素のクロムの析出を促進させて結晶粒を微細化させることができると考えられる。

3.1.5まとめ

結晶粒径を微細化するために、熱間圧延板の溶体化処

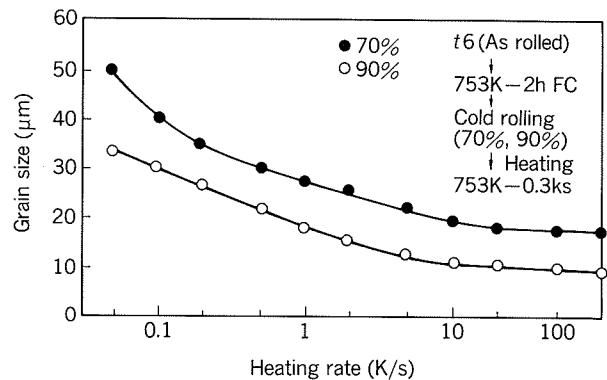


Fig. 5 Effect of heating rate after cold-rolling on the grain size of recrystallized sheets.

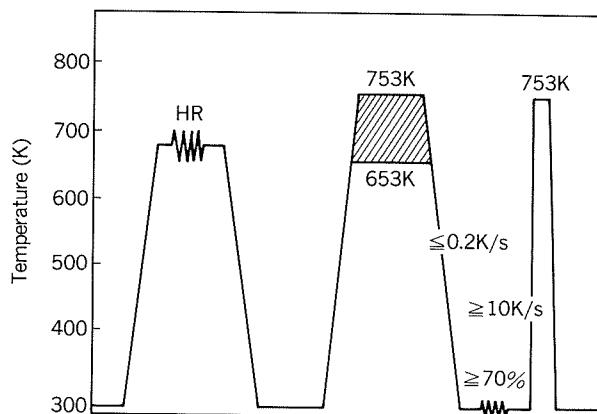


Fig. 6 Thermomechanical treatment developed in this work to obtain fine grains in a 7475 alloy sheet.

理、中間熱処理時の冷却速度、室温時効、冷間加工度及び最終焼鈍時の升温速度の影響について主として検討した結果、次の諸点が明らかとなった。

(1) 753Kの高温から炉冷すれば、結晶粒径は673K-8h水冷材に比べて若干大きくなるが、室温時効硬化性がなく工業的に安定した生産が可能となる。

(2) 炉冷材の場合、超塑性材として必要な20μm以下の結晶粒を得るためには、冷間加工度が70%以上、再結晶化のための升温速度が10K/s以上が必要である。なお中間熱処理前の急速加熱による溶体化処理の結晶粒径に及ぼす影響は小さかった。本研究で得られた加工熱処理法をFig. 6に示す。

上記に示した加工熱処理工程は、工業的には連続焼入れラインを用いて製造可能な方法である。

3.2 超塑性に及ぼす結晶粒径の影響

3.1の加工熱処理法により冷間加工度を50%, 70%, 80%, 90%と変えて結晶粒径を変化させた。最終の板厚はすべて0.6mmとしたため、まず6.0mm厚の熱間圧延板を753K-2h炉冷した後冷間圧延でそれぞれ板厚0.6, 1.2, 2.0, 3.0mmまで加工した。冷間加工度が50%, 70%, 80%については、この後さらに753K-2h炉冷処理

し冷間圧延して0.6mmにした。冷間加工度50%, 70%, 80%, 90%の板をそれぞれX5, X7, X8, X9として、これらの板の結晶粒径の測定結果をTable 1に、ミクロ組織をFig. 7に示す。

7475合金板の超塑性伸びに及ぼす結晶粒径の影響をFig. 8に示す。縦軸は破断までの伸びで、横軸は結晶粒径である。この実験範囲では引張試験の温度が788K、引張速度が $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の場合が最も大きな伸びを示した。

超塑性材を高温引張試験するとFig. 9に示すようなキャビティが生成・成長する。こうしたキャビティの存

Table 1 Grain size in three directions and average size of sheets cold-rolled in the reductions of 50–90%.

Designation	Reduction of cold rolling ⁽¹⁾	d_L (μm)	d_{LT} (μm)	d_{ST} (μm)	d (μm) ⁽²⁾
X5	50%	15.5	16.2	8.62	13.4
X7	70%	11.1	12.8	7.77	10.5
X8	80%	9.78	10.5	6.91	9.05
X9	90%	8.98	8.24	6.04	7.75

(1) HR($t_6\text{mm}$) → (753K–2h)FC → CR(X5 $\langle t1.2 \rangle$, X7 $\langle t2.0 \rangle$, X8 $\langle t3.0 \rangle$, X9 $\langle t6.0 \rangle$) → (753K–2h)FC → CR($t0.6$) → (753K–0.3ks)WQ

(2) $1/d = 3(1/d_L + 1/d_{LT} + 1/d_{ST})$, (Ref. 2)

d : Average grain size, d_L , d_{LT} , d_{ST} : Average grain size in L-, LT-, ST- directions in this order

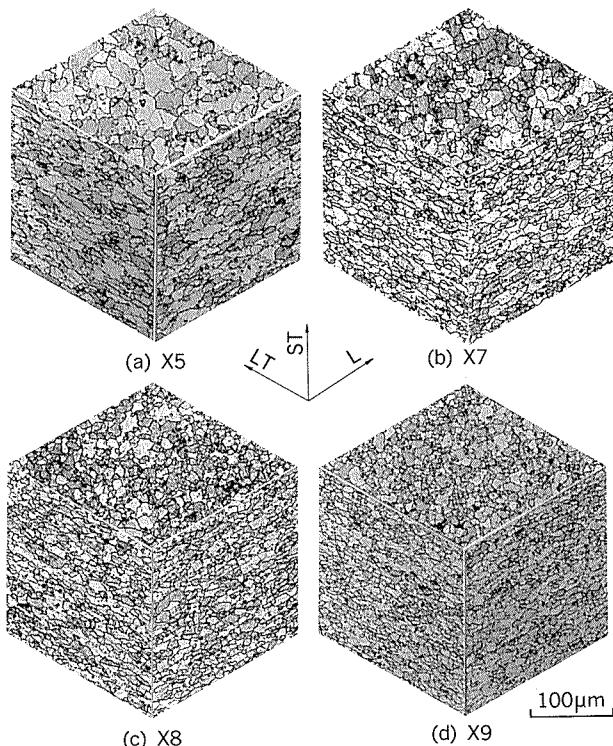


Fig. 7 Effect of the reduction of cold rolling on the microstructure of recrystallized grain.

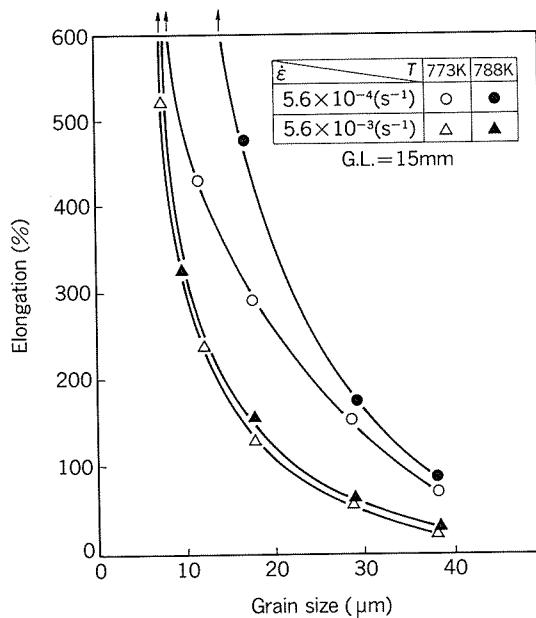


Fig. 8 Effect of the grain size on the elongation to failure at high temperatures.

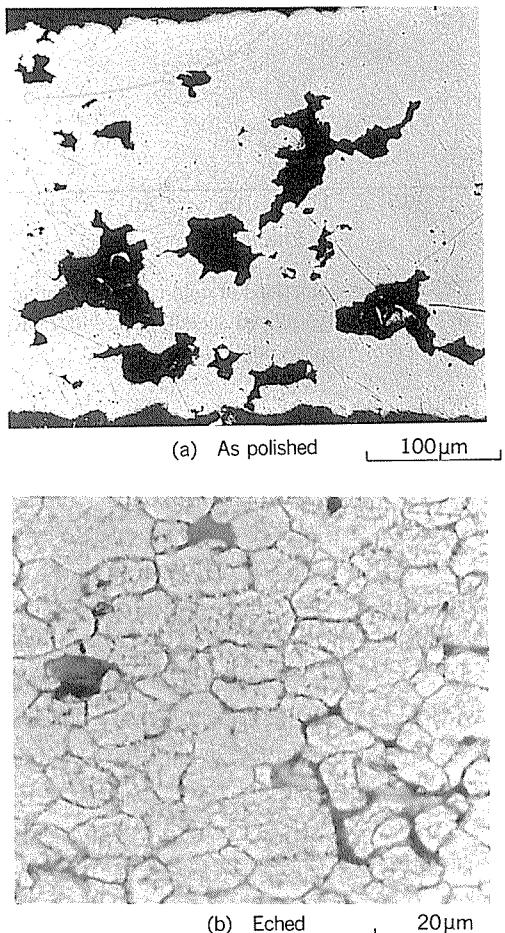
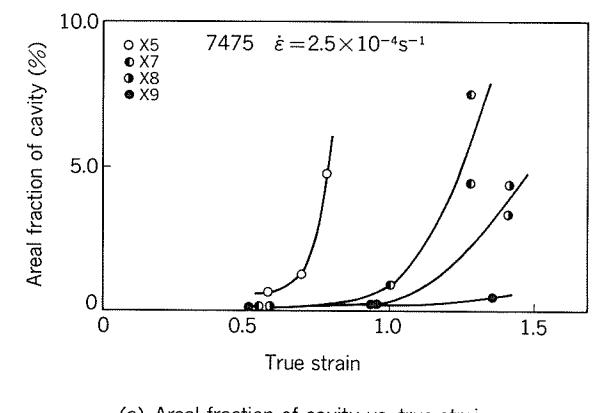
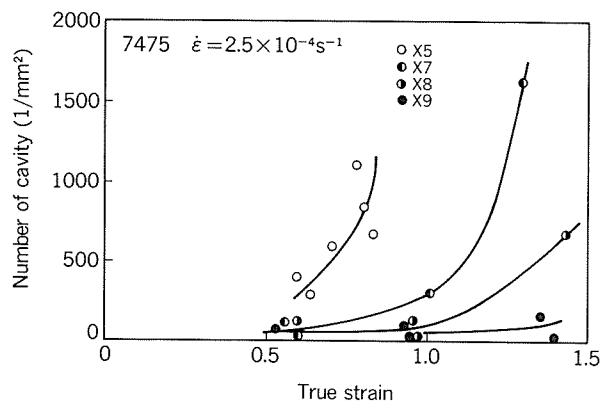


Fig. 9 Formation of cavities during superplastic deformation.

在は超塑性成形後の成形体の強度や韌性あるいは疲労強度の低下の原因となるといわれている⁸⁾。ここではこのキャビティの成長に及ぼす結晶粒径の影響を調べた。7475合金の超塑性変形中のキャビティの成長を各結晶粒径毎に調べたのをFig. 10に示す。キャビティ面積率の増加はキャビティの個数の増加と対応していた。また面積率の増加は結晶粒径の大きいものほど、低ひずみ領域から指數関数的に増加していた。この結果から、超塑性変形中のキャビティ量の増加は結晶粒径に大きく影響され、大きな結晶粒径ほどキャビティ量が増加しやすいことが分かった。ここでこのキャビティ量の増加をキャビティの個数やサイズ分布の観点から検討する。Fig. 11は結晶粒径が最も大きな場合(13 μm)について、超塑性変形のひずみ量が0.588, 0.779及び破断部近傍の0.824の場合のキャビティのサイズ分布を示したものである。ひずみ量が大きくなるにつれてキャビティのサイズ分布も広がり、サイズの大きなキャビティの比率が増した。すなわち、微細なキャビティが連結あるいは合体により成長していることが考えられる。さらに破断部近傍では、この微細なキャビティは急激に合体して数10 μmのキャビティになり、むしろ微細なキャビティの個数はFig. 11にみられるように減少した。



(a) Areal fraction of cavity vs. true strain



(b) Number of cavity vs. true strain

Fig. 10 Effects of grain size on cavitation during superplastic deformation.

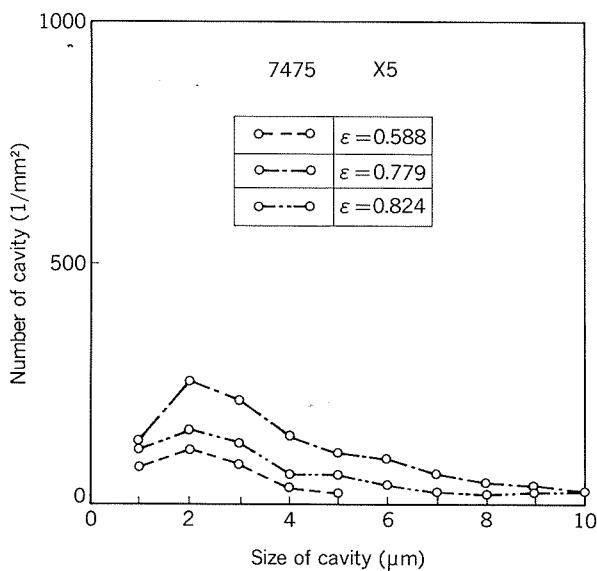


Fig. 11 Distribution of the size of cavity.

試料の結晶粒径が小さくなればなるほど、微細なキャビティの量も少なく、かつ、そのサイズ分布も広がりにくかった。結晶粒径が小さい場合は、本実験範囲内ではひずみ量が増加するとともにキャビティの個数は増加し続けていた。もちろん破断部近傍ではキャビティが急激に合体し破壊に至る。この破壊は粒界破壊で、粒界に存在したキャビティが合体したものと考えられる。析出物の生成・成長と類似な機構が考えられるが、詳細は今後の課題としたい。

3.3 超塑性成形

Fig. 12は、本研究に基づいて工業的な規模で製造された0.6mm厚の超塑性材を用いて、超塑性成形した航空機のドアのモデル(フレームとビームの一体成形成品及びスティフナー成形品)の外観である。成形のひずみ速度は $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ になるようにガス圧を制御している。成形には雌型を用いている。従来は板金プレス成形とりべットによる接合で製造されていた。この従来方法

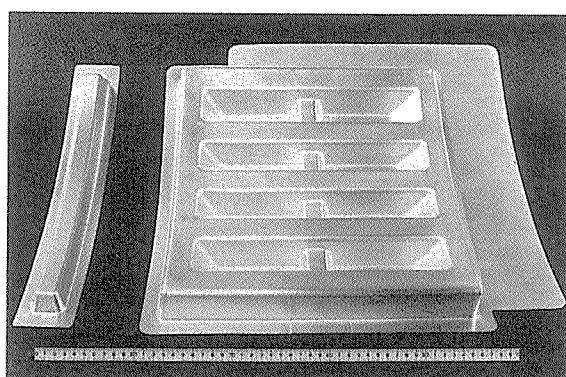


Fig. 12 Integrated door panel model (right : integrated frame and beam, left : stiffner) deformed superplastically in Mitsubishi Heavy Industries using a 7475 alloy sheet.

では45個のプレス部品と400個のリベットで組み立てられていたが、この超塑性一体化加工法では3個の部品と80個のリベットで組立ができる、15%の重量軽減と30%のコストの節約が可能となった¹⁾。

4. 結 言

7475合金に関する加工熱処理の要因、すなわち熱間圧延板の溶体化処理、中間熱処理時の冷却条件、室温時効特性、冷間加工度、昇温速度などの結晶粒微細化に及ぼす影響を検討し、工業的に量産可能な結晶粒微細化法と超塑性特性に及ぼす結晶粒径の影響を明らかにした。

以下にその結果を要約する。

(1) 中間熱処理における冷却条件を水冷にすると、その後に室温時効硬化を招き、強加工ではせん断帯を生成し冷間圧延で割れを生じやすかった。室温時効硬化による冷間圧延割れを防ぐには、中間熱処理時の冷却を炉冷(25K/h以下)にすることが必要である。

(2) 20 μm以下の結晶粒を得るには、673K以上に加熱後25K/h以下で冷却して粗大な第二相化合物を析出させ、70%以上の冷間圧延を行い、最終10K/h以上の昇温速度で753Kまで加熱して再結晶させることが必要であることが分かった。冷間加工度が大きくなればなるほど、また再結晶化のための昇温は速ければ速いほど、微細な結晶粒が得られた。90%の冷間圧延を行うと10 μm以下の結晶粒が得られた。上記の製造方法は工業的にも

可能なプロセスである。

(3) 超塑性に及ぼす結晶粒径の影響では、結晶粒径が微細になればなるほど伸びは増加した。引張試験の温度が788K、引張速度が $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の場合が最も大きな伸びを示した。超塑性変形中のキャビティ量の増加は結晶粒径に大きく影響され、大きな結晶粒ほどキャビティ量が増加しやすいことが分かった。

本研究は昭和58~60年度の日本航空宇宙工業会の委託研究として実施したことを付記し、謝意を表する。

参考文献

- 1) 革新航空機技術開発に関する研究調査、日本航空宇宙工業会、No.802 (1984), No.901 (1985).
- 2) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney : Met. Trans., 12A (1981), 1267.
- 3) J. A. Wert : *Superplastic Forming of Structural Alloys*, ed. by N. E. Paton and C. H. Hamilton, TMS-AIME, (1982), 69., J. Metals, Sep. (1982), 35.
- 4) 吉田英雄 : 本誌, 32 (1991), 151.
- 5) 特許第1387695号 : 超塑性アルミニウム合金の製造法
- 6) 小林 勝, 弘津禎彦, 大谷吉春, 高橋 健, 館村 誠 : 軽金属, 39 (1989), 776.
- 7) 小松原俊雄, 松尾 守, 田形 勉 : 同上, 811.
- 8) C. C. Bampton, A. K. Ghosh and M. W. Mahoney : *Superplasticity in Aerospace-Aluminium*, ed. by R. Pearce and L. Kelly, SIS, Cranfield, (1985), 1.

論文

Analysis and Design of Honeycomb Welded Structures

Koichro Okuto*, Keizo Namba**
Hideo Mizukoshi*** and Yujiro Hiyama****

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Analysis and Design of Honeycomb Welded Structures

Koichiro Okuto*, Keizo Namba **

Hideo Mizukoshi*** and Yujiro Hiyama****

When brazed aluminium honeycomb panels are welded each other or to plates and shapes, they form honeycomb welded structures. The report is to deal with structural analysis and design of complicated honeycomb welded structures. A set of FEM analyses is newly developed to cope with the complication in detailed design. The method is evaluated by some test results. It is verified that the extremely high out-of-plane specific rigidity allows to design superbly large width-to-thickness ratio of the honeycomb panel. The procedure of designing honeycomb welded structures is to use the effective thickness method in preliminary and basic design, followed by detailed analysis and design utilizing Solid FEM.

1. Introduction

Unlike glued honeycomb panels, the newly developed Brazed Aluminium Honeycomb Panels are weldable. When welded each other or to the shapes and plates, they form welded structures. Because the brazing is one of the welding methods¹⁾, these structures are called honeycomb welded structures. The author has been engaged in fabricating and testing a few samples of honeycomb welded structures to be used in aerospace, marine, railroad, automobile, civil and architectural industries. One of the samples is an SCM (Super Conductive Magnets) supporting frame running at present on the Miyazaki test line of magnetically levitated trains developed by RTRI (Railroad Technical Research Institute of Japan)²⁾.

The fabrication requires detailed design, which, in turn, must be proved by analysis and experiments on the strength and rigidity of honeycomb welded structures. In the field

of glued honeycomb panels, some researchers, specifically aerospace engineers, have carried out structural studies^{3)~8)}. Since welded (also brazed) joints can be treated as rigid joints, the analysis of welded honeycomb structures may be easier than those of glued ones whose joints are less rigid. However, welded honeycomb structures are more complicated in three dimensional shape, and external loads are transferred through various paths. To deal with such complications, a couple of reliable finite element methods (FEM's) of analysis have been established. Some of the results of analysis have shown good agreement with those of structural testings²⁾⁹⁾. The new FEM analyses are compared through several computations in the present report with the conventional Equivalent Thickness Method which is often applied to designing glued honeycomb panels in the aerospace field.

2. Brazed Aluminium Honeycomb Panels ; Structural members

Brazed Aluminium Honeycomb Panels are made of aluminium brazing sheets (JIS Z 3263 and equivalents). The processes to braze panels are illustrated in Fig. 1. The vacuum brazing method which requires no fluxes is

* Technical Research Laboratories, Brazed Panel Development Department.

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

*** Technical Research Laboratories, Applied Technology Department.

**** Engineering Business Division, Urban Products Division, Designing & Engineering Department.

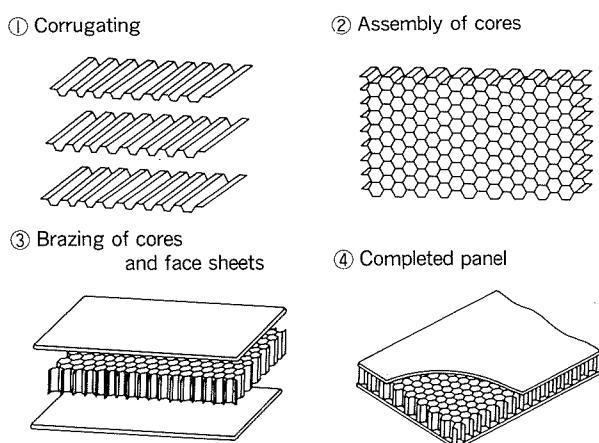


Fig. 1 Brazing processes of honeycomb panels.

employed. The brazing metal melts at about 600°C, and fill up any gaps due to the capillary effect of liquid. When cooled down, it solidifies to form weld-bead-like joints and fillets. Fig. 2 shows cross-sections of brazed joints. Sample panel ranges are tabulated in Table 1. The maximum width and length of the panel as brazed so far are 1.2 and 4.2 metres respectively, but when welded, here are no limitations of the width and of the

length.

In addition to weldability, the panels can be easily saw-cut, drill-holed and roll- or press-bent. A sample of roll-bent panel (1 m wide, 2 m long and 15mm high) is shown in Fig. 3. Parent metal of the brazing sheets (Aluminium alloy 6951) is quenched during cooling, so that tempering to 6951-T6 is desirable for general use of honeycomb welded structures. Tempering is usually done after weldings. Typical strength values of 6951-T6 are shown also in Table 1.

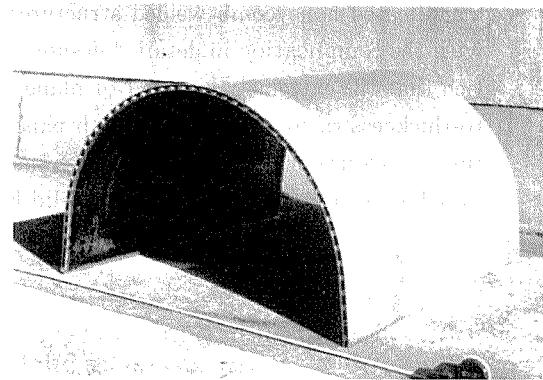


Fig. 3 A roll-bent honeycomb panel.

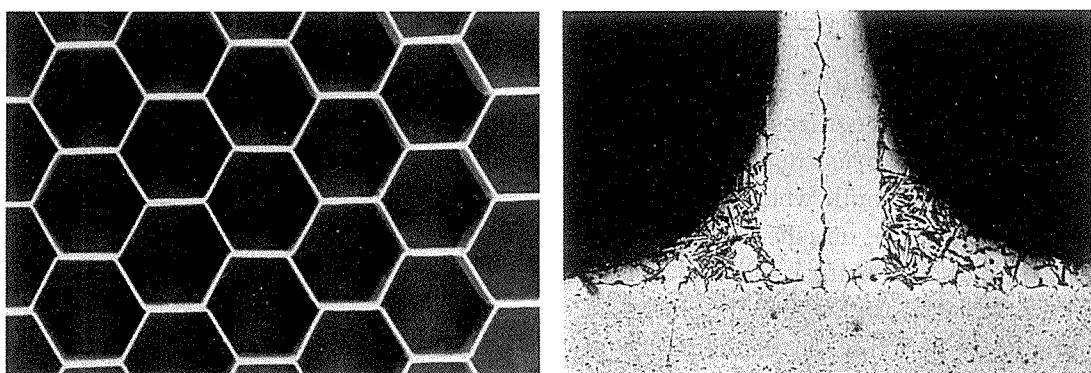


Fig. 2 Cross-sections of brazed joints.

Table 1 Brazed Aluminium Honeycomb Panel.

Material ; Brazing sheets 4045/6951 (JIS Z 3263)				
The sample panel ranges		Typical strength values		
Panel height	15 to 200mm	In-plane ;	Tensile	220N/mm ²
Face plate thickness	0.8 to 6mm		Compressive	170N/mm ²
Cell size	10 to 50mm		Shearing	140N/mm ²
Core thickness	0.15 to 1mm	Out-of-plane bending ;	Static	170N/mm ²
			Fatigue	±60N/mm ²
			do (welds)	±50N/mm ²

3. Development of finite element methods (FEM's)

3.1 Shell FEM and solid FEM

3.1.1 Initial analysis

The finite element method is a powerful method for analysis of stresses and strains in complicated structures, such as honeycomb welded structures. However, if each of honeycomb cells is divided into finite elements, memory over-flow results in most of the computers. Honeycomb panels, therefore, are converted into uniform materials, one into orthogonal plates (Shell FEM), and in another, sandwiched honeycomb cores are converted into a tri-axially un-isotropic solid (Solid FEM). Initial analyses are to determine elastic constants of these uniform materials. A sufficiently smaller panel, Fig. 4, is treated as three dimensionally arranged plates and analysed by conventional finite element method. Results, one of which is Fig. 5, are recalculated to determine the constants' ma-

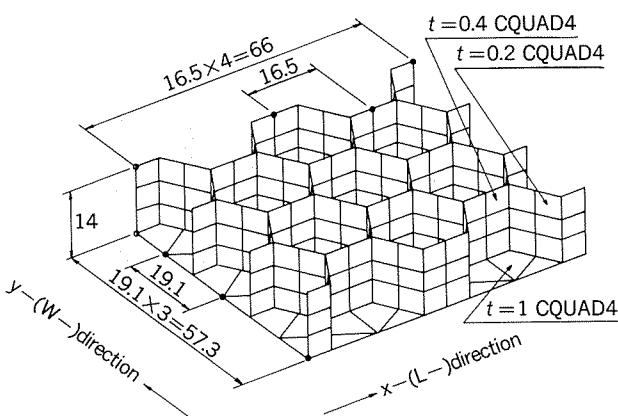


Fig. 4 A smaller panel for initial analysis.

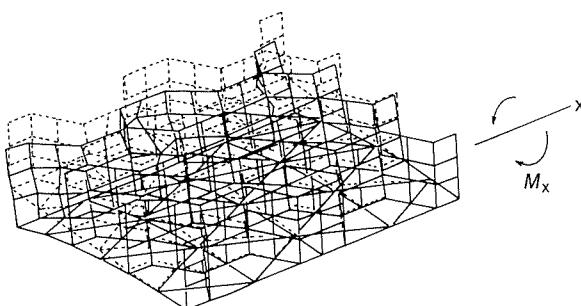


Fig. 5 An example of initial analysis.

trices¹⁰, referring to a number of experimental tests carried out in the past¹¹. The honeycomb panel in Fig. 4 and 5 is of 15mm in height, 1 mm thick face plate, 0.2mm thick core and 19.1mm in cell size, and these are the particular dimensions used in the example computations throughout in the present report.

3.1.2 An example reference to a test result

Obtained numerical values in Fig. 5 are compared with experimental result reported in Ref.11). Bending moment acting in the analysis is 1484 N · mm, and resulting deflection is 0.00582mm, so that, the rigidity EI is as follows.

$$EI = Ml^2/2\delta = 4.186 \times 10^8 \text{ N} \cdot \text{mm}^2$$

Dividing by the width, 66mm, the rigidity per unit width is $6.343 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{mm}$. On the other hand, the panel of the same dimension whose width is 0.6m and the length 1.2m gives the results, $EI=3.97 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{mm}^2$, and the rigidity per unit width, divided by 600mm, $6.617 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{mm}$, which tells,

$$\text{Experiment/Analysis} = 6.617/6.343 = 1.04$$

Both are almost equal, the analysis gives 4 % safer value, and it is also noted that the panel is properly modelled.

3.1.3 An example determination of elastic constants

Young's modulus in x-direction (L-direction in Ref.11) of the sandwiched honeycomb panel converted into tri-axially un-isotropic solid is to be determined. The model in Fig. 4 extends 0.01mm, when the tensile load of 1334 N is applied in the x-direction. The cross-sectional area of face plates is $2 \times 57.3 = 114.6 \text{ mm}^2$, and that of the core is $13 \times 57.3 = 744.9 \text{ mm}^2$. Since Young's modulus of the face plate is $7 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$, the tensile load which face plates bear is

$$F = A \cdot E \cdot \varepsilon = 114.6 \times 7 \times 10^4 \times (0.01/66) = 1215 \text{ N.}$$

Hence, the tensile load which the core bears is $1334 - 1215 = 119 \text{ N}$, and the core's Young's modulus should be $(119/744.9) \times (66/0.01) = 1.05 \times 10^8 \text{ N/mm}^2$. The elastic constants' matrices thus determined are tabulated in Tables 2 and 3, for the orthogonal plate and tri-axially un-isotropic solid, respectively.

Table 2 Elastic constants of orthogonal plate. (Shell FEM)

		Elastic constant	
Tensile	E_x	1.097×10^4	N/mm ²
	E_y	1.061	"
Bending	E_x	3.19	"
	E_y	3.105	"
	E_z	0.195	"
Shearing	G_{xy}	0.403	"
	G_{xz}	0.057	"
	G_{yz}	0.040	"
Poisson's ratio	x-loading	$\nu_y = 0.49$,	$\nu_z = 0.13$
	y-loading	$\nu_x = 0.39$,	$\nu_z = 0.10$
	z-loading	$\nu_x = \nu_y = 0.01$	

Table 3 Elastic constants of tri-axially un-isotropic solid. (Solid FEM)

		Elastic constant
Tensile	E_x	$0.0105 \times 10^5 \text{ N/mm}^2$
	E_y	0.0087 "
	E_z	0.0195 "
Shearing	G_{xy}	0.0049 "
	G_{xz}	0.0056 "
	G_{yz}	0.0040 "
Poisson's ratio	x-loading	$\nu_y = 1.00, \nu_z = 0.15$
	y-loading	$\nu_x = 0.57, \nu_z = 0.11$
	z-loading	$\nu_x = \nu_y = 0.01$

3.2 Analysis and experiment of honeycomb welded box girder

3.2.1 Configurations of the box girder

A 1.2m long, 530mm high and 200mm wide box girder was fabricated, using honeycomb panels of the dimension used in calculation of Fig. 5. The cross-section of the girder is shown in Fig. 6. Small extruded sections are located at four corners; the corner sections with 17mm radius. One milli-metre thick inner face plates of the panels are welded each other at the corner from the outside first, then the corner sections are placed and fillet welded to the outer face plates which are also 1mm thick. After carrying out extensive computations by newly developed FEM's, whose two examples are shown in Fig. 7, several structural testings are performed using this box girder as a specimen. An example of the test set-ups are shown in Fig. 8. Test results are

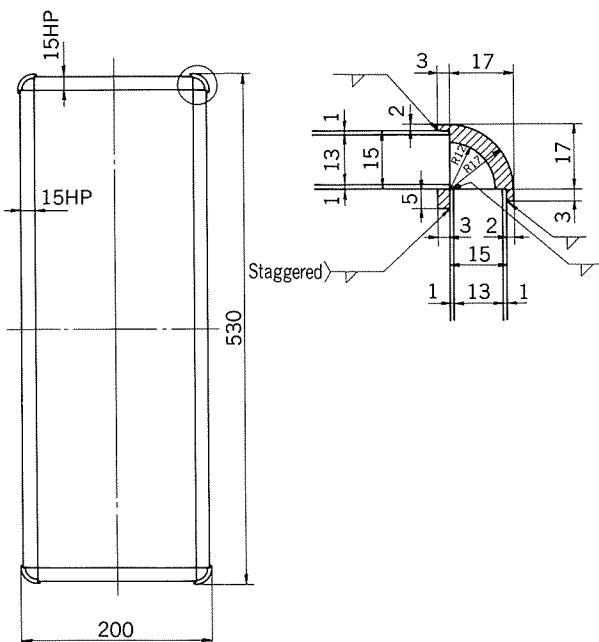
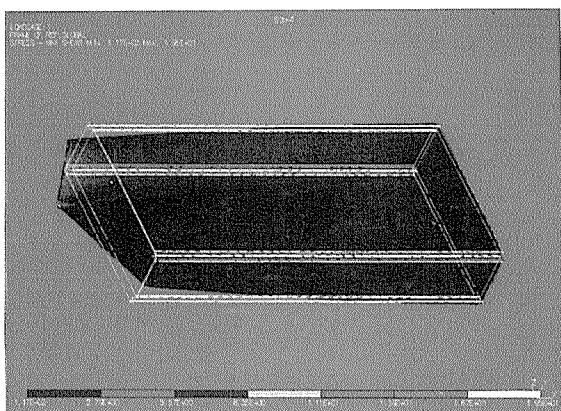
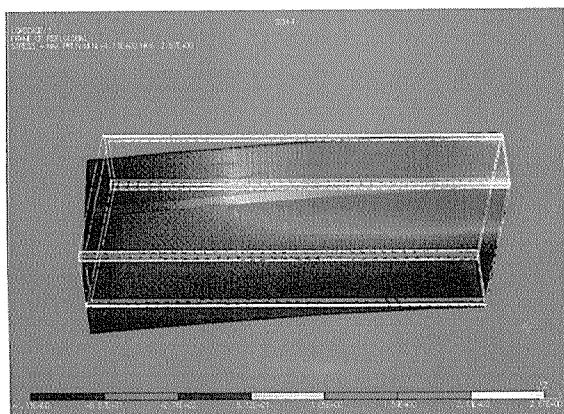


Fig. 6 The cross-section of the box girder.



(a) Torsion



(b) Strong axis bending

Fig. 7 Two examples of box girder analysis.

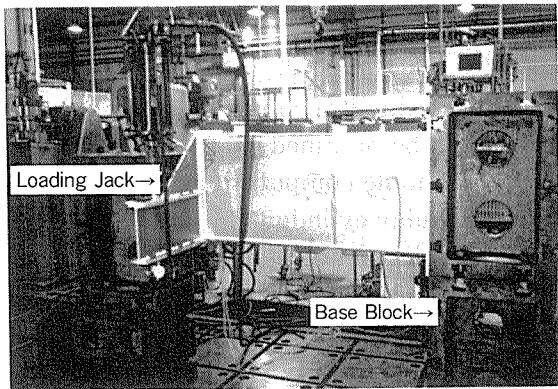


Fig. 8 The box girder test set-up.

compared with those obtained by analysis. Sets of interesting phenomena are observed both in experiments and analyses.

3.2.2 Experimental and analytical results

As seen in Fig. 8, one end of the specimen box girder is fixed to a rigid base block. Inner and outer face plates and all four corner sections are welded to a thick plate, which is then bolted to the base block, thus assuring the fixed end. Several loadings are applied on the other end, as a cantilever beam of the box girder; two shear forces in strong and weak axes and a torsional force along the axis of the beam. Finally, the specimen is subjected to a repeated loading (the combination of bending and torsion which is photographed and shown in Fig. 8) for over a million cycles, when a crack on the weld bead of corner sections at the fixed end was observed.

Experimental results are re-calculated to evaluate the cross-sectional moments of inertia on three axes, and compared with analytical values as shown in Table 4. It is seen there that both experimental and analytical results coincide very well. Among analyses, the solid FEM consistently gives a slightly smaller value than the experiment, while the shell FEM indicates a higher I_x in strong axis. When the rigidity, EI_x , in strong axis is com-

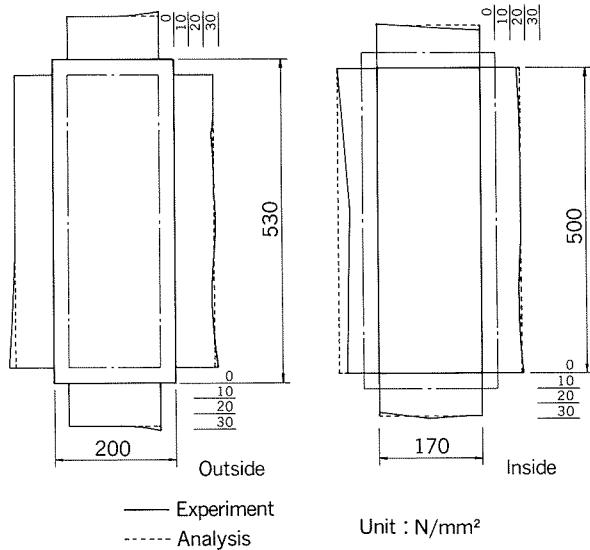


Fig. 9 Shear stresses in torsion test.

pared with the analytical ($8.428 \times 10^{12} \text{ N} \cdot \text{mm}^2$ of solid FEM), the experimental value ($8.47 \times 10^{12} \text{ N} \cdot \text{mm}^2$) is almost the same, or only 0.5% larger.

Fig. 9 illustrates the comparison of experimental and analytical (solid FEM) shear stresses in torsional loading. Here also, both experimental and analytical values agree fairly well. This means that the solid FEM is quite a reasonable tool to analyse stresses and strains of honeycomb welded structures. It is noted in this torsion test the cross-section of the box girder does not alter even at a heavier loading, say at the yield load. If one supposes the box girder of $530 \times 200 \text{ mm}$ large subjected to torsional load, made up with 2.4 mm thick plates (the same weight as honeycomb panels) it is easily imagined that the cross-section of such a girder starts to distort at a very low level of loading. In the bending tests, and tension in analysis, it is also noted that no shear lag phenomena are observed, because face plates are supported densely by honeycombs. In designing honeycomb welded struc-

Table 4 Cross-section's moment of inertia.

	Experimental	Solid FEM	Shell FEM
I_x (Strong axis, mm^4)	1.21×10^8	1.204×10^8	1.236×10^8
I_y (Weak axis, mm^4)	0.21×10^8	0.193×10^8	0.204×10^8
J (Polar, mm^4)	0.58×10^8	0.571×10^8	0.570×10^8
A (Tensile area, mm^4)	—	3.815×10^3	3.603×10^3

tures, quite a high width-to-thickness ratio of the brazed honeycomb panel can also be allowed when the equivalent mass thickness (2.4mm) is inserted in the denominator.

3.3 Sandwiched panels for pressure vessels

3.3.1 Hoop stresses of circular cylinders

Pressure vessels of circular cylinder purely sustaining internal pressure, made up as honeycomb welded structures, must have dimensions shown in Fig. 10. Letting face plates' Young's modulus be E , cores' in W- and R-directions be E_w and E_r , next six equations hold true, due to equilibrium and to Hooke's law.

$$t_o \sigma_o + t_e \sigma_e + t_i \sigma_i = pr_i \quad (1)$$

$$\sigma_o = E \varepsilon_o = Edr_o / (r_i + t_c) \quad (2)$$

$$\sigma_e = E_w \varepsilon_e = E_w (dr_i + dr_o) / 2(r_i + t_c / 2) \quad (3)$$

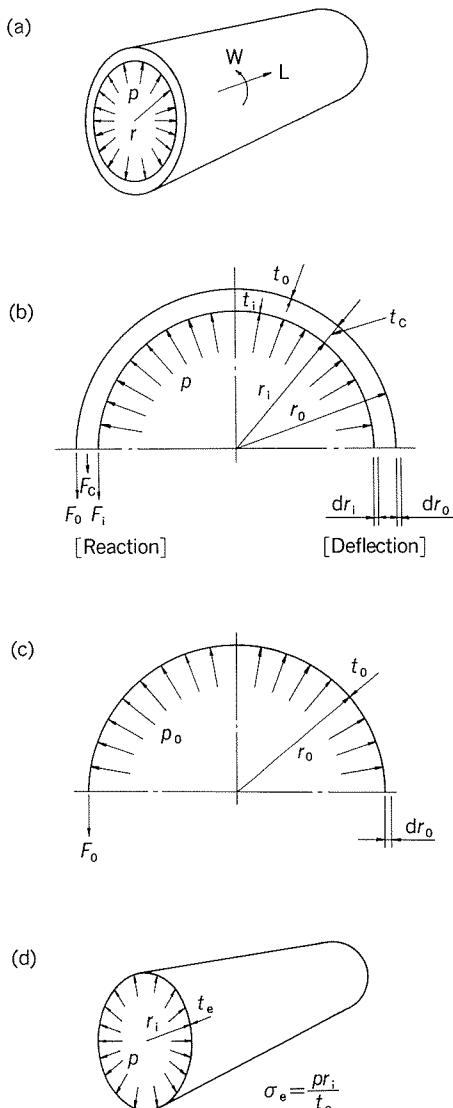


Fig. 10 Hoop stresses of sandwiched vessel.

$$\sigma_i = E \varepsilon_i = Edr_i / r_i \quad (4)$$

$$t_o \sigma_o = p_o (r_i + t_c) \quad (5)$$

$$p_o = E_r \varepsilon_r = E_r (dr_i - dr_o) / t_c \quad (6)$$

Solving these simultaneous equations, σ_o , σ_i and σ_e could be obtained.

3.3.2 Example computations for a circular cylinder

One example of hoop stress computations is shown below, and the results are compared with the hoop stress of a single wall vessel of circular cylinder whose weight is exactly the same as the vessel made of honeycomb panels.

Let figures be, $p = 1 \text{ MPa}$ (ca. 10 ata) and $r_i = 50 \text{ mm}$, then for panels of Table 3,

$$\sigma_o = 18.91 \text{ N/mm}^2, \sigma_e = 0.27 \text{ N/mm}^2 \text{ and } \sigma_i = 27.17 \text{ N/mm}^2.$$

Since $t_e = 2.364 \text{ mm}$, $\sigma_o = pr_i / t_e = 21.15 \text{ N/mm}^2$, and $\sigma_i / \sigma_e = 1.285$ or $\sigma_o / \sigma_i = 0.778$. This means that, for the same internal pressure level, the vessels of sandwiched panel (their inner face plates) are stressed 30% higher than the vessels of single wall of the same weight. Or, for the same stress level, the vessels of sandwiched panel can sustain 20% less pressure than the single wall vessels. It is not a recommendable practice, therefore, to design circular cylinder of sandwiched panel for pressure vessels which simply contain pressurized fluid. The honeycomb panel cylinders may be used effectively when, in addition to a slight internal pressure, other loadings such as overall bending and torsion are to be borne. Aeroplane fuselages and high speed railroad coach bodies are structures subjected to such loadings. And, since sandwiched panels are very stiff against out-of-plane bending, they are quite efficient (they do not buckle easily) when used in vessels like submarines subjected to external pressures.

3.3.3 Rectangular cylinder under pressure

When high speed trains come into and out of tunnels, their coach bodies are subjected to external and internal pressures, respectively. To simulate this situation, in order to find out stresses and strains under these circumstances, the box girder used in experiments of Fig. 8 is analysed by solid FEM against a slight internal pressure. An example of results is shown in Fig. 11. Numerical values obtained are detailed in Fig. 13 later.

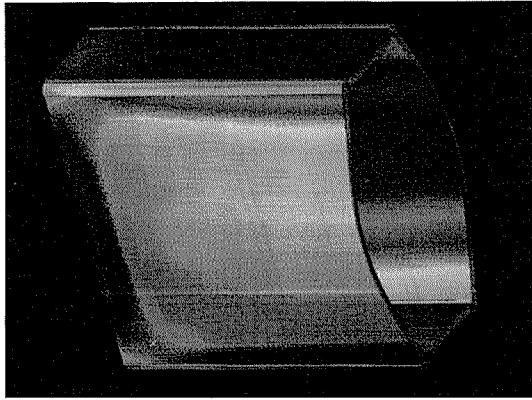


Fig. 11 A rectangular cylinder analysed for internal pressure.

4. The effective thickness method

4.1 Material constants

If one considers that cores do not exist, but that the distance between two face plates does not alter under any loadings, honeycomb panels can be treated as isotropic plates of the effective thickness (Fig. 12). Having dimensions as shown in Fig. 12, and letting effective Young's modulus and shear modulus be E' and G' respectively, three rigidities (tensile, bending and shearing) are equated as in Eq's. (7), (8) and (9).

$$\text{Tensile } 2t_f E_f = t' E' \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{Bending } & \{(t_c + 2t_f)^3 - t_c^3\} / 12E_f \\ & = t'^3 / 12E' \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{Shearing } 2t_f G_f = t' G' \quad (9)$$

By solving these simultaneous equations, t' , E' and G' are given as follows.

$$t' = \sqrt{3t_c^2 + 6t_f t_c + 4t_f^2} = \sqrt{3}(t_c + t_f) \quad (10)$$

$$E' = 2t_f E_f / t' \quad (11)$$

$$G' = 2t_f G_f / t' \quad (12)$$

4.2 Stress conversions

Stresses computed by the equivalent thickness method are extra-ordinarily smaller than the reality, simply because honeycomb panels

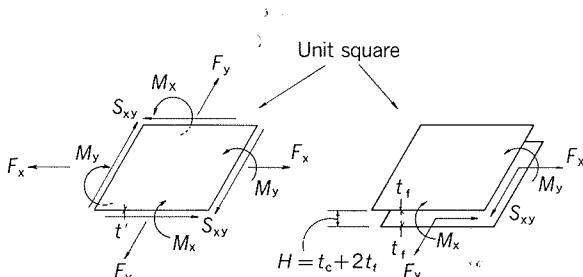


Fig. 12 Equivalent thickness method.

are quite stiff against out-of-plane bending (t' is quite large). Thence, the conversion is required to attain the real stress values, using Eq's. (13), (14), (15) and (16). When computer softwares of plate and shell analysis are used, conversion statements are added right before the post processing programme.

$$\sigma_F = F/t' \rightarrow \sigma_F = F/2t_f \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \sigma_M &= 6M/(t')^2 \rightarrow \sigma_M = M/Z \\ &= 6MH/\{(t_c + 2t_f)^3 - t_c^3\} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\sigma = \sigma_F \pm \sigma_M \quad (15)$$

$$\tau_{xy} = S_{xy}/t' \rightarrow \tau_{xy} = S_{xy}/2t_f \quad (16)$$

4.3 Some comparisons with solid FEM

4.3.1 Honeycomb welded box girder

The strong axis rigidity of honeycomb welded box girder analysed in Fig. 7 are calculated by the equivalent thickness method and the result, $8.218 \times 10^{12} \text{ N} \cdot \text{mm}^2$, is compared with the one given by solid FEM, $8.428 \times 10^{12} \text{ N} \cdot \text{mm}^2$, before. These values are almost similar each other, and the equivalent thickness method gives 3 % safer value than solid FEM.

4.3.2 Hoop stresses of a circular cylinder

In solving hoop stresses of pressure vessels in Fig. 10 by equivalent thickness method, next conditions, Eq.(17), hold true in Eq's. (1) through (6).

$$dr_i = dr_o = dr \text{ and } E_w = 0 \quad (17)$$

This simplifies Eq's. (1), (2) and (4), and when $t_i = t_o = t$,

$$dr = r_i p / \{Et(1/r_o + 1/r_i)\} \quad (18)$$

For numerals used in example computations by solid FEM (whose $\sigma_o = 18.91 \text{ N/mm}^2$ and $\sigma_i = 27.17 \text{ N/mm}^2$), the equivalent thickness method gives

$$\sigma_o = 21.93 \text{ N/mm}^2 \text{ and } \sigma_i = 28.07 \text{ N/mm}^2.$$

The same results are given by solid FEM (Eq's (1) through (6)), under the condition where $E_w = 0$ and $E_r = \infty$. Here again, both methods give similar results, and for σ_i , specifically, the value by equivalent thickness method is about 3 % safer.

4.3.3 Rectangular cylinder under pressure

When the cross-section of the rectangular cylinder analysed in Fig. 11 lies far enough away from the end plate at the left end of the same figure, that section deforms under the plane-strain condition. This simplifies again the computations by the equivalent thickness method, whose results are shown in Fig. 13

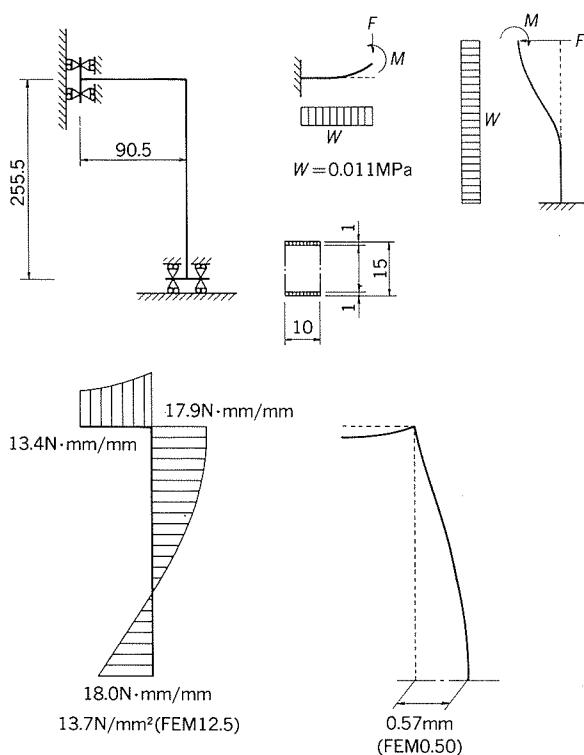


Fig. 13 Solutions by equivalent thickness method.

where the comparisons are also made with results of solid FEM. The equivalent thickness method here, where honeycomb panels are bent out of their plane, gives the results some 10% safer, different from two examples above where panels are stressed in-plane. Honeycombs sandwiched seemingly are less stiff when panels are loaded in-plane than bent out-of-plane.

5. Conclusion

Honeycomb shell and solid FEM's are newly developed. They give a fairly good estimation of stresses and strains of honeycomb welded structures. The analytical results also compare well with experimental results of a box girder. The equivalent thickness method is employed to evaluate the new FEM's. It seems that the portion of load carried by sandwiched core is somewhat larger (10%) in out-of-plane bending than in in-plane loading (3% for example). Circular cylinders made up of sandwiched panel are discussed. It is not recommendable to make cylinders by sandwiched panels for pressure vessels subjected to internal pressures only. Honeycomb panels are ef-

fective when used for vessels subjected not only to slight internal pressures but also to over-all bending and torsion. The superiority of honeycomb panels to simple plates is their very high specific rigidity against out-of-plane bending. In addition, it is recognized that the face plates do not buckle easily, because they are supported by honeycombs rigidly in Brazed Aluminium Honeycomb Panels, more rigidly than their glued counterparts. The shear lag phenomenon is not observed in bending test, nor in tensile analysis of a girder. Larger effective width can be allowed in designing honeycomb welded structures.

The design procedures of honeycomb welded structures can be summarized as below.

- (1) The preliminary sizing of the height and face plate thickness is done by the beam theory of the strength of material, using the equivalent rigidity.

- (2) The equivalent thickness method is used to calculate overall deformation and strength of the honeycomb welded structures.

- (3) The detailed design employs solid FEM to evaluate the detailed stresses and strains of zoomed up portions. Boundary conditions, say displacements, are computed in the stage (2) above.

References

- 1) American Welding Society : *WELDING HANDBOOK*, AWS, (1972).
- 2) K. Okuto et al. : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 32 (1991), 137.
- 3) L. J. Gibson & M. F. Ashby : *CELLULAR SOLIDS*, Pergamon Press, (1988).
- 4) FAA Report 132, *BUCKLING OF SANDWICH PANELS PART 1*, Sweeden.
- 5) M. Noguchi : Design and Drawing, 24 - 12 (1989), 12. ; 25-2 (1990), 2.
- 6) S. Shimamura et al. : *SANDWICH STRUCTURES*, Nikkan Kogyo Press, (1974).
- 7) T. Hayashi edt. : *THEORY AND APPLICATIONS OF LIGHT WEIGHT STRUCTURES*, Chapt. 15, Nihon Sience and Technology Federation, (1966).
- 8) M. Arauchi et al. : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 6, (1966), 203.
- 9) K. Oda et al. : Journal of Japan Institute of Light Metals, 41, (1991), 648.
- 10) H. G. Shaffer : *MSC/NASTRAN PRIMER*, FDA Engineering, (1979).
- 11) H. Nakanishi et al. : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 29, (1987), 218.

論 文

塩素系有機溶剤と銅管の蟻の巣状腐食について*

浜 元 隆 夫** 今 井 正 也***

Organic Chlorinated Solvent and Formicary
Corrosion in Copper Tube

Takao Hamamoto and Masaya Imai

住友軽金属工業株式会社技術研究所

塩素系有機溶剤と銅管の蟻の巣状腐食について*

浜 元 隆 夫** 今 井 正 也***

Organic Chlorinated Solvent and Formicary Corrosion in Copper Tube

Takao Hamamoto and Masaya Imai

Recently, unusual type of corrosion has been experienced in copper tubes. This type of corrosion was named as "formicary corrosion" because its shape showed a complicated microscopic caverns of porous oxide connected by the tunnel. Corrosion Committee of Japan Copper Center, which has the membership of national research centers, national universities and copper tube manufacturers, has been researching the causes, the mechanism and the countermeasure of this corrosion since May 1988. In several cases among 64 failures which were listed by the Committee, some kinds of organic chlorinated solvent was considered to be closely related to the corrosion medium of formicary corrosion.

In this study, four kinds of organic chlorinated solvents in both reagent and commercial use were analysed after hydrolysis. The results of analysis showed that acetate was detected only for decomposition of 1,1,1-trichloroethane. Amounts of acetate decomposed increased with heating time and/or added water in the hydrolysis. For organic chlorinated solvents in the commercial use, amounts of acetate and the other decompositions were different every manufacturer due to the chemicals which was added to prevent the degradation of solvents. The corrosion tests in the decomposed products of various organic chlorinated solvents showed that the formicary corrosion was reproducible only for 1,1,1-trichloroethane. In conclusion, the acetate produced by hydrolysis in 1,1,1-trichloroethane was the main medium for the formicary corrosion of copper tube.

1. 緒 言

銅管の腐食として潰食、孔食、疲労割れ等が知られているが、最近これらとは全く形態が異なり、管の断面方向に蟻が巣を作るよう微細なトンネルを掘りながら進行する腐食が見られる。この腐食はその断面形態から「蟻の巣状腐食」と呼ばれている¹⁾。山内らの報告によると、調査した腐食事例中、塩素系有機溶剤が関与したと思われる事例が約20件ある。また1988年5月に発足した(社)日本銅センター腐食研究専門委員会での国立研究機関、大学、並びに銅管メーカー6社による蟻の巣状腐食研究ワーキンググループで収集した64件の事例の中でも

腐食媒として塩素系有機溶剤が推定されるものが数例見られる²⁾。有機溶剤以外には、本腐食現象に対する腐食媒は明らかで無かったが、その後、最近になって能登谷は本腐食がいわゆる“ブロンズ病”と同一のものではないかと提案し³⁾、その腐食媒として有機酸に注目した。その後の研究により蟻酸、酢酸による蟻の巣状腐食の再現に成功している⁴⁾。

塩素系有機溶剤の腐食性に関し、山内ら¹⁾は、加水分解生成物である HCl, COCl₂ の作用を推定しているが、確証を得るには至っていない。本研究では上述のような最近の研究成果を踏まえ、有機酸が蟻の巣状腐食の腐食媒になりうるとの観点から、各種塩素系有機溶剤の加水分解を行い、その生成物中の蟻酸、酢酸等低級カルボン酸の分析を試み、併せて分解生成物中の腐食実験により、その腐食性を評価した。

* 主要部は、伸銅技術研究会誌、30 (1991), 92. に掲載

** 技術研究所金属材料研究部、(現・伸銅所品質保証部)

*** 技術研究所化学研究部

2. 実験方法

2.1 供試した塩素系有機溶剤

2.1.1 試薬

塩素系有機溶剤の中には、ある温度条件で加水分解すると有機酸を生成するものがある⁵⁾。この事を確認するため、金属の残留油分の除去・洗浄用に使用される最も一般的な下記の4種類の塩素系有機溶剤を加水分解し、分解後の溶液を分析した。ここで用いた塩素系有機溶剤は95~99%の特級又は1級試薬である。

- (1) 1,1,1-トリクロルエタン [CH₃CCl₃] 試薬1級
- (2) トリクロルエチレン [CHCl=CCl₂] 試薬特級
- (3) メチレンクロライド [CH₂Cl₂] "
- (4) テトラクロルエチレン [CCl₂=CCl₂] "

2.1.2 市販の工業用塩素系有機溶剤

一般に金属の脱脂・洗浄用に大量に使用される工業用塩素系有機溶剤には劣化(酸化)を防止するために各種の安定剤が添加されている。これらの酸化防止剤は、製造者により異なり、公表されていない。このため、酸化防止剤の有機酸の生成に及ぼす影響を調べるために、市販されている下記の工業用塩素系有機溶剤を加水分解し、分解物を分析した。

- (1) 1,1,1-トリクロルエタン : 5社 (A, B, C, D, E)
- (2) トリクロルエチレン : 3社 (B, D, E)
- (3) メチレンクロライド : 2社 (E, F)

2.2 加水分解方法

Fig. 1に示す装置を用いて、各溶剤100cm³に10cm³の蒸留水を添加し、沸騰状態に加熱保持し冷却後、蒸留水で洗浄して水層を20cm³とした。

2.3 分析方法

加水分解後の水層の有機酸イオン及び塩化物イオンの分析には、Dionex社製イオンクロマトグラフ(2020 i型)を用いた。pH及び電気伝導率はガラス電極法及び白金

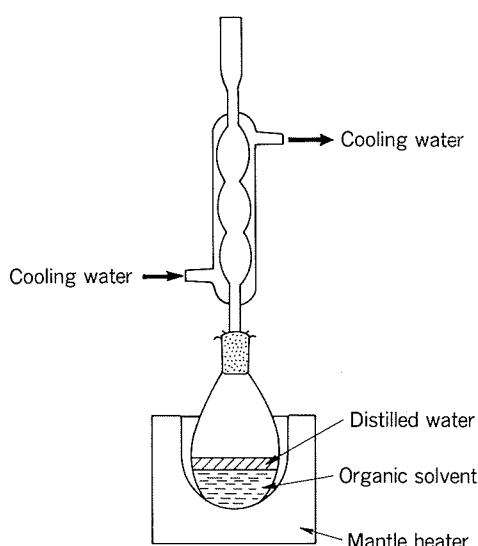


Fig. 1 Apparatus for hydrolysis.

Table 1 Condition of ion chromatograph and gas chromatograph.

1. Ion chromatograph (Dionex 2010 i)

A : Organic acid

Eluent	10mmol HCl
Flow rate	0.8ml/min
Separator column	HPICE/AS1
Suppressor column	Ag Column
Detector	Conductivity

B : Common anion

Eluent	2mmol Na ₂ CO ₃ + 2mmol NaOH
Flow rate	1.4ml/min
Separator column	HPIC/AG-4, AS-4
Suppressor column	Fiber suppressor
Detector	Conductivity

2. Gas chromatograph (Hewlett Packard 5890A)

Column	DB Wax 0.25 μm, φ0.23mm×30m
Carrier gas	He, Split ratio 1/98
Detector	FID
Oven program	Initial temp. 40°C
Initial time	0 min
Program rate	10°C/min
Final temp.	200°C
Final time	5 min

黒電極法によって測定した。

1,1,1-トリクロルエタンについてはガスクロマトグラフ分析を行い、添加剤の比較を行った。イオンクロマトグラフ及びガスクロマトグラフの分析条件をTable 1に示す。

2.4 腐食試験

2.4.1 腐食媒

前記各種溶剤の加水分解前後の溶液、0.1%の酢酸試薬、0.01%塩酸試薬、及び蒸留水を腐食媒とした。

2.4.2 試験装置

腐食試験にはFig. 2に示す内容積1000cm³のガラス製

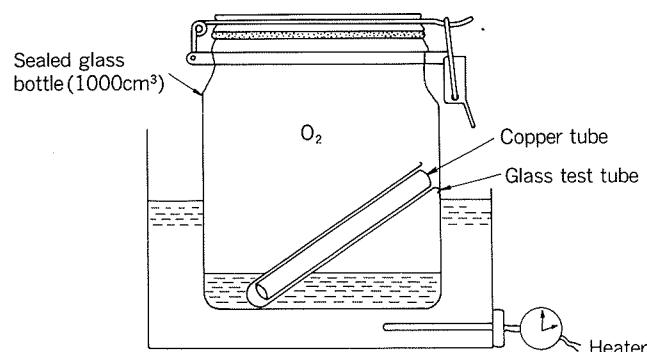


Fig. 2 Apparatus for corrosion test of sealed glass bottle.

の密封瓶を用い、この中に100cm³の溶剤と、内径12mmのガラス製試験管を介して外径9.52mm、内厚0.35mmの軟質のりん脱酸銅管を入れた。この密封瓶内は試験開始時に酸素を封入して空気と置換し、密封瓶全体を恒温槽で1日当たり298K×12hと313K×12hのヒートサイクル条件で40日間試験した。

3. 実験結果と考察

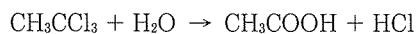
3.1 有機溶剤試薬の加水分解試験

Table 2に、各溶剤試薬を沸騰状態で86.4ks(24h)加熱保持した後の水層の分析結果を示す。この結果、1,1,1-トリクロルエタンからは酢酸イオン及び塩化物イオンが多く検出され、またpHの低下も大きく電気伝導率も高かった。その他の溶剤では、トリクロルエチレンの水層で10ppmの塩化物イオンが検出された以外には有機酸イオン及び塩化物イオンは検出されなかった。この塩素系有機溶剤の違いによる酢酸イオンと塩化物イオンの検出量の差は、加水分解に対する安定性の差によるものと推定された。

Table 3に加水分解条件を変えた1,1,1-トリクロルエタンの分析結果を示す。本結果より水添加量が多い程、また加熱保持時間が長いほど、酢酸イオンと塩化物イオンが多く検出されることが確認された。

文献によれば、塩素系有機溶剤の加水分解式及び分解に対する安定性は次のように記されている。

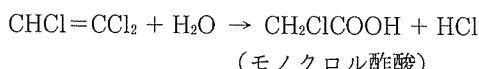
(1) 1,1,1-トリクロルエタン⁵⁾



この反応は硫酸または金属塩化物の存在する加圧下、348～433Kで生じる。

溶剤そのものは長期貯蔵中に空気、水の存在で徐々に分解して酸を生成する。

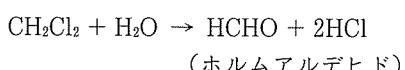
(2) トリクロロエチレン⁶⁾



この反応は90%硫酸を用いると、403Kで生じる。

溶剤そのものは通常の条件では安定で、紫外線で酸化分解が促進される。

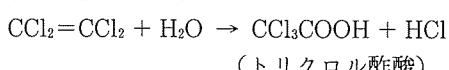
(3) メチレンクロライド⁷⁾



この反応は413～443Kで生じる。

溶剤そのものはほかの塩素系炭化水素に比べて安定で、密閉容器内で水と長時間加熱されると分解する。

(4) テトラクロロエチレン⁸⁾



通常の条件では安定で、紫外線の存在下で水と長時間加熱されると分解する。

上記の如く、1,1,1-トリクロルエタンを除く塩素系有機溶剤は通常の条件では安定であるとされており、Table 2に示した今回の加水分解試験結果とよい一致を示した。すなわち、1,1,1-トリクロルエタンだけが加水分解試験で多量の酢酸イオンと塩化物イオンを生じ、低pHとなっている。

3.2 工業用有機溶剤の加水分解

(1) 1,1,1-トリクロルエタン

5社(A, B, C, D, E)の1,1,1-トリクロルエタンの加水分解物の分析結果をTable 4に示す。この中のE社は2.1.1項の実験用試薬のメーカーである。

Table 2 Results of analysis of four kinds of organic chlorinated solvents after hydrolysis.

Solvent	CH_3COO^- (ppm)	HCOO^- (ppm)	Cl^- (ppm)	pH	E-cond.($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1,1,1-Trichloroethane(CH_3CCl_3)	211	<1	238	2.1	3110
Trichloroethylene($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$)	<1	<1	10	4.3	28
Methylenechloride(CH_2Cl_2)	<1	<1	<1	6.2	9
Tetrachloroethylene($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$)	<1	<1	<1	6.2	61
Distiled water(Blank test)	<1	<1	<1	5.7	4

Hydrosis condition : Added water 10cm³, Heating time 86.4ks

Table 3 Results of analysis of 1,1,1-trichloroethane under four kinds of hydrolysis condition.

Added water(cm ³)	Heating time(ks)	CH_3COO^- (ppm)	HCOO^- (ppm)	Cl^- (ppm)	pH	E-cond.($\mu\text{S}/\text{cm}$)
10	86.4	211	<1	238	2.1	3110
10	21.6	43	<1	69	2.8	484
1	86.4	16	<1	23	3.2	128
1	21.4	6	<1	19	3.2	89

Table 4 Results of analysis of 1,1,1-trichloroethane for commercial use after hydrolysis.

Solvent maker	CH_3COO^- (ppm)	Cl^- (ppm)	pH	E-cond.($\mu\text{S}/\text{cm}$)
A	40	75	2.8	610
B	41	60	2.8	580
C	41	54	2.9	480
D	45	103	2.6	930
E	43	101	2.6	900

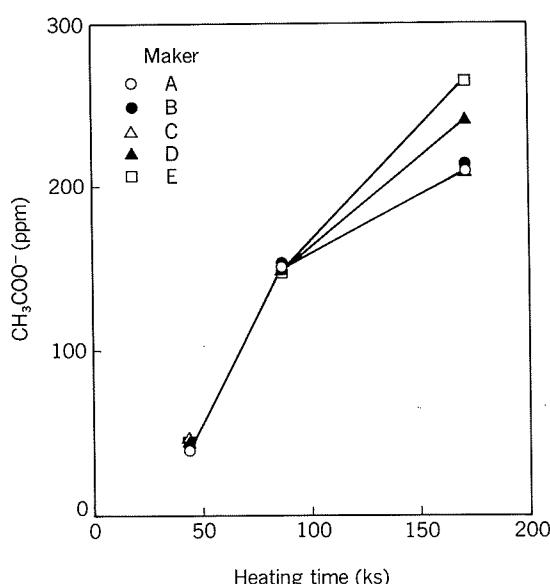
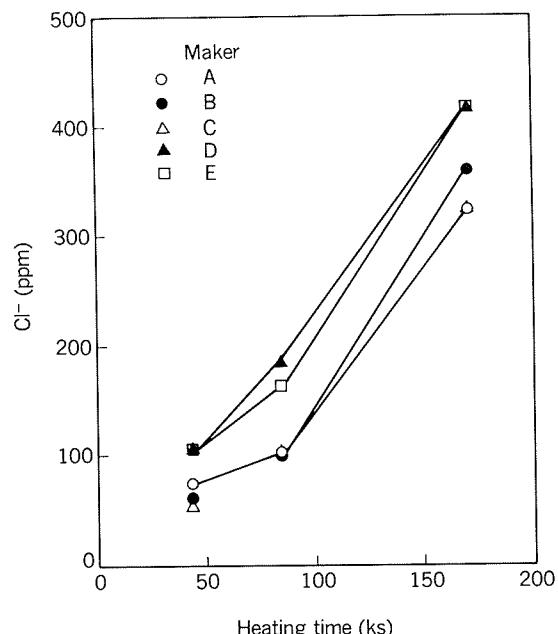
Hydrolysis condition : Added water 10cm³, Heating time 43.2ksFig. 3 Relation between the heating time of hydrolysis and the quantity of CH_3COO^- for 1,1,1-trichloroethane of commercial use.Fig. 4 Relation between the heating time of hydrolysis and quantity of Cl^- for 1,1,1-trichloroethane of commercial use.

Fig. 3 に加熱時間と酢酸イオン検出量の関係を、また Fig. 4 に加熱時間と塩化物イオン検出量の関係を示す。この結果、加熱時間の増加とともに酢酸イオン及び塩化物イオンの増加が認められた。5種類の中では D 社と E 社の溶剤の変化が大きかった。

メーカー 5 社の 1,1,1-トリクロロエタンのガスクロマトグラムを Fig. 5 に示す。Fig. 5において、保持時間 2.1min 付近の主成分及び保持時間 3.5min 付近の成分は各社共通に観察される。しかし、その他の成分について

は、メーカーにより差が認められた。この差は安定剤(酸化防止剤)として添加される物質の差異によるものと思われる。

(2) トリクロロエチレン

3 社 (B, D, E) のトリクロロエチレンの加水分解物の分析結果を Table 5 に示す。この結果、3 社の溶剤間で蟻酸イオン、塩化物イオン、電気伝導度、pH、クロル酢酸イオンの検出量に差が見られた。これは添加された

Table 5 Results of analysis of trichloroethylene for commercial use after hydrolysis.

Solvent maker	HCOO^- (ppm)	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ (ppm)	$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$ (ppm)	CCl_3COO^- (ppm)	Cl^- (ppm)	pH	E-cond.($\mu\text{S}/\text{cm}$)
B	0.05	<0.1	<0.1	0.8	48	7.2	347
B (*)	0.06	-	-	1.3	48	7.3	338
D	0.27	0.50	0.50	0.7	75	7.5	506
E	<0.02	0.21	<0.1	0.6	6	4.5	21

Hydrolysis condition : Added water 10cm³, Heating time 43.2ks

(*) : Copper plate immersed

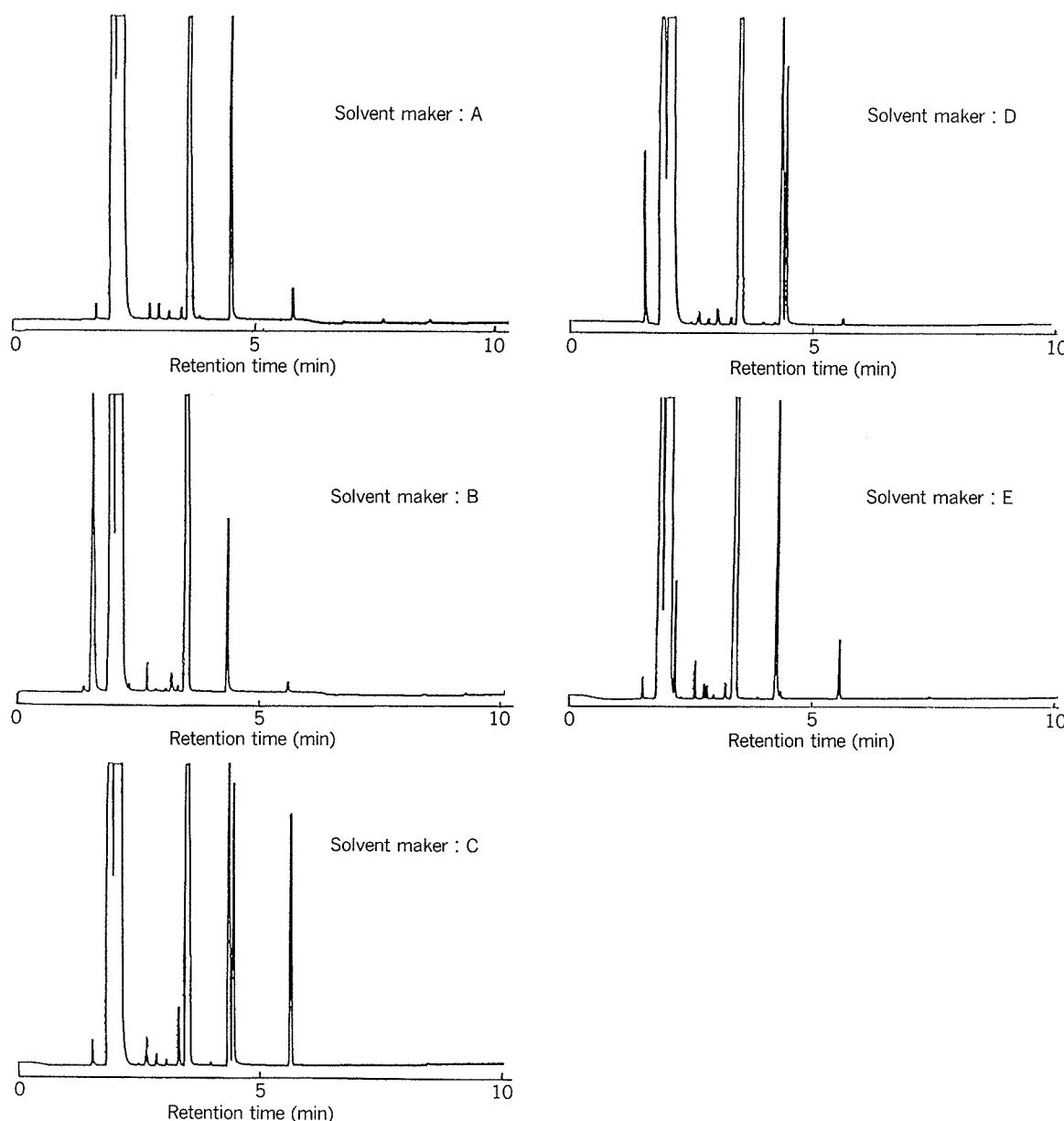


Fig. 5 Gas chromatograms of 1,1,1-trichloroethane for commercial use.

安定剤の違いによるものと推定された。また溶剤中に銅板を浸漬して加水分解した溶液では、クロル酢酸イオンの増加がわずかであるが認められた。

(3) メチレンクロライド

2社(F, E)のメチレンクロライドの加水分解物の分析結果をTable 6に示す。この結果、2社の溶剤間で塩化物イオン、電気伝導度、pHに大きな差がみられた。これは添加された安定剤の違いによるものと推定された。

3.3 腐食試験結果

試験結果を一括してTable 7に示す。

1,1,1-トリクロロエタン中で試験した供試管の外観と断面状況をFig. 6, Fig. 7及びFig. 8に示す。これらの外観状況は、供試管の上端部に鮮やかな緑青色の腐食生

Table 6 Results of analysis of methylenechloride for commercial use after hydrolysis.

Solvent maker	CH_3COO^- (ppm)	Cl^- (ppm)	pH	E-cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
F	<1	108	9.9	500
E	<1	9	6.3	10

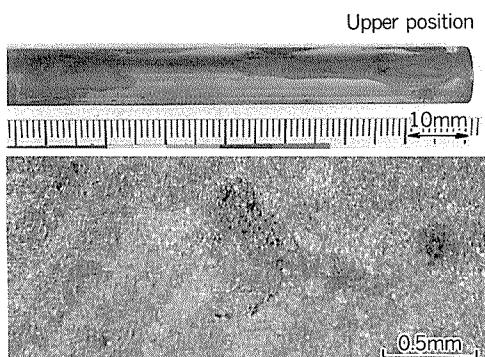
Hydrolysis condition : Added water 10cm³, Heating time 43.2ks.

成物が付着しその間に微少なピンホールが認められた。このピンホール部の断面は典型的な蟻の巣状腐食の形態を呈していた。腐食孔断面には腐食生成物は殆ど認められず、蟻の巣状腐食の特徴を有していた。これらの断面

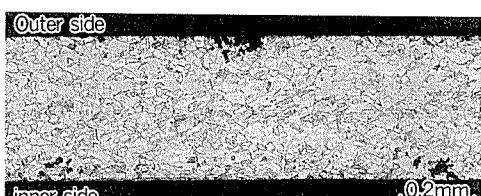
Table 7 Results of corrosion tests.

Solvent	Hydrolysis condition		Corrosion* morphology
	Added water (cm ³)	Heating time (ks)	
1,1,1-Trichloethane (CH ₃ CCl ₃)	10	86.4	FC
	"	21.6	FC
	1	86.4	FC
	"	21.6	N
	0	0	N
Trichloroethylene (CHCl=CCl ₂)	10	86.4	N
	0	0	N
Methylenechloride (CH ₂ Cl ₂)	10	86.4	N
	0	0	N
Tetrachloroethylene (Cl ₂ =CCl ₂)	10	86.4	N
	0	0	N
0.1%acetic acid	0	0	FC
0.01%hydrochloric acid	0	0	GC
Distilled water (Blank test)	0	0	N

(*) N : Not corroded, FC : Formicary corrosion,
GC : General corrosion



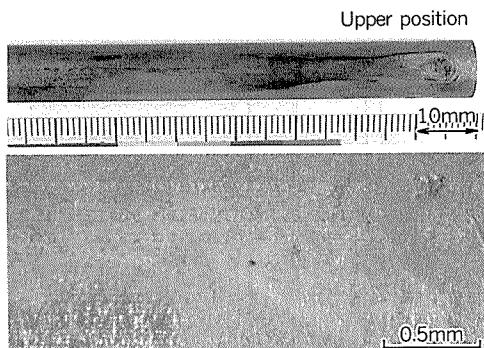
(a) Surface condition



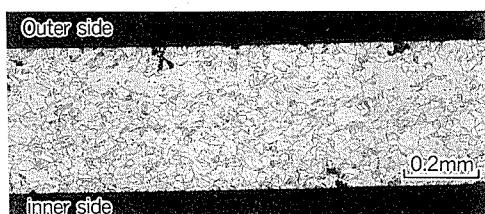
(b) Cross section

Fig. 6 Copper tube tested for 40 days in 1,1,1-trichloroethane(hydrolysis condition; added water of 1cm³, heating time of 86.4ks).

状況において、加水分解条件を加速した、すなわち添加水分量の多いほど、且つ、加熱保持時間の長いほど、深く、顕著な蟻の巣状となる傾向があった。

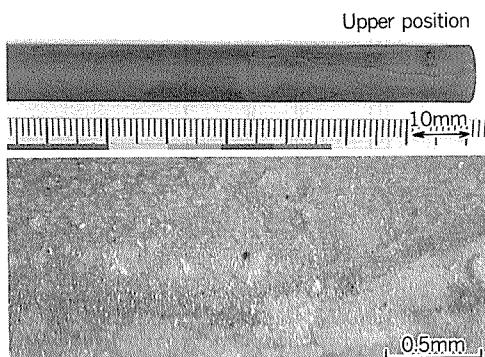


(a) Surface condition

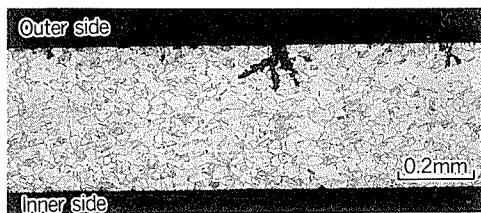


(b) Cross section

Fig. 7 Copper tube tested for 40 days in 1,1,1-trichloroethane(hydrolysis condition; added water of 10cm³, heating time of 21.6ks).



(a) Surface condition



(b) Cross section

Fig. 8 Copper tube tested for 40 days in 1,1,1-trichloroethane(hydrolysis condition; added water of 10cm³, heating time of 86.4ks).

同時に試験した他の3種類の溶剤では供試管の上端部で若干の変色が認められたが、腐食は認められなかった。また、加水分解前の溶剤と蒸留水ではいずれの供試管にも変色や腐食の徴候は認められず、試験前の赤銅色の外

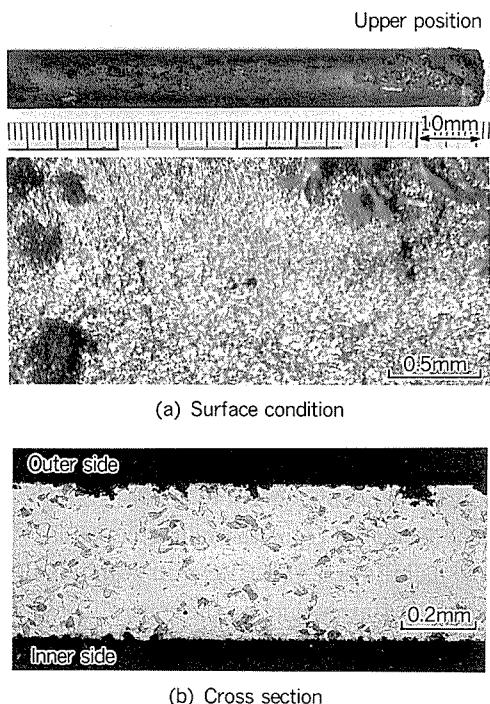


Fig. 9 Copper tube tested for 40 days in 0.1% acetic acid.

観を保っていた。

従って、蟻の巣状腐食の発生には加水分解して生じた有機酸（酢酸）の生成が関与しているものと思われた。また、比較材として試験した0.1%酢酸試薬ではFig. 9に示すような蟻の巣状の腐食が生じた。一方、0.01%塩酸試薬ではFig. 10に示すように全面腐食になり、蟻の巣状の形態を示さなかった。

4. 結 言

4種の試薬用並びに工業用塩素系有機溶剤の加水分解溶液の分析と、分解溶液中のりん脱酸銅管の腐食試験を行い、分解生成物中の低級カルボン酸による蟻の巣状腐食の発生状況を評価した。

- (1) 1,1,1-トリクロルエタン加水分解溶液から酢酸イオンと塩化物イオンを検出した。この分解溶液を用いた腐食試験において銅管に蟻の巣状腐食が生じた。
- (2) トリクロルエチレンでは微量の塩化物イオンを検出しただけであり、蟻の巣状腐食は発生しなかった。
- (3) メチレンクロライド及びテトラクロルエチレンでは有機酸、塩化物イオンのいずれも検出されず、蟻の巣状腐食は発生しなかった。
- (4) これら4種の溶剤の加水分解による有機酸イオンと塩化物イオンの検出量の差は、酸化（劣化）に対する

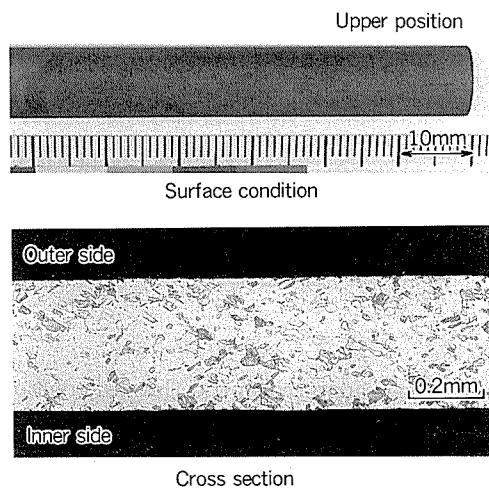


Fig. 10 Copper tube tested for 40 days in 0.01% hydrochloric acid.

安定度の差によるものと思われる。

(5) 1,1,1-トリクロルエタンの加水分解において、添加水量が多いほど、また加熱保持時間の長いほど、酢酸イオンを多く生成することが確認された。また、酢酸イオン生成量に従って蟻の巣状腐食は明瞭に認められるようになった。このことから、1,1,1-トリクロルエタンでは、加水分解で生じた酢酸が関与していることはほぼ確実である。

(6) 5社の工業用1,1,1-トリクロルエタンでは、長時間加水分解したとき、酢酸イオンの検出量の差は微小であったが、塩化物イオンの検出量に差があった。これは添加されている安定剤（酸化防止剤）が異なる為と思われる。

(7) 3社のトリクロルエチレン、2社のメチレンクロライドでは電気伝導度、塩化物イオン等の検出量に大きな差がみられた。これも1,1,1-トリクロルエタンと同様に添加されている安定剤が異なるためと思われる。

参 考 文 献

- 1) 山内重徳、永田公二、佐藤史郎、下野三樹雄：伸銅技術研究会誌、22 (1983), 132., 本誌、25 (1984), 1.
- 2) 能登谷武紀：防食技術、39 (1990), 315.
- 3) 能登谷武紀：防食技術、35 (1986), 742.
- 4) 能登谷武紀、浜元隆夫、河野浩三：本誌、30 (1989), 123.
- 5) 日本化学会防災化学委員会：化学と工業、24 (1971), 1017.
- 6) 日本化学会防災化学委員会：防災指針II-5.
- 7) 東亜合成化学㈱：TECHNICAL INFORMATION, CH-01-7.
- 8) 日本化学会防災化学委員会：防災指針III-9.

論文

Strip Crown and Flatness Control
in Aluminium Hot Rolling*

Akio Sugie**, Hiroshi Kimura*** and Masaki Hashizume****

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Strip Crown and Flatness Control in Aluminium Hot Rolling *

Akio Sugie **, Hiroshi Kimura *** and Masaki Hashizume ****

A new strip crown and flatness control system installed in a hot rolling tandem mill has been investigated. Features of the system are (1) appropriate preset control by WRB (Work Roll Bending), VC-roll, TP-roll and CVC-mill and feedback control by WRB, (2) non-interactive control over exit strip crown and flatness at each stand. By the application of this system to a three-stand hot rolling mill, an exit strip crown ratio of less than $\pm 0.2\%$ deviation from the objective value and acceptable exit flatness at each stand are achieved. After installation of a CVC-mill stand as the first stand in the present rolling line and the development of a flatnessmeter, the control system will be completed and better strip crown and flatness will be achieved.

1. Introduction

With the growing demands in recent years for better gauge accuracy in rolled aluminium strips, it is becoming increasingly necessary for hot rolling mills to improve the accuracy of the strip thickness profile in the direction of width (strip crown). In order to attain a good strip crown, efforts for the improvement in both hardware (actuators) and software (control principle) are being continued.

Sumitomo Light Metal Ind. (SLM) has installed VC (Variable Crown)-rolls in a hot rolling finishing mill seven years ago¹⁾, and has also installed TP (Taper Piston)-rolls in both a roughing and finishing mill this year. A CVC (Continuous Variable Crown) mill stand is going to be installed in this line in 1992. The object of this paper is to describe the outline of the new crown and flatness

control system and its application results in the present three-stand hot rolling mill.

In this paper, the strip crown ratio and strip flatness are defined as follows:

(Strip crown ratio)

$$S = (h_c - h_e) / h_c \times 100 (\%) \quad (1)$$

h_c, h_e : strip thickness at the center and at 40mm from the edge, respectively

(Strip flatness) $\varepsilon = (l_c - l_e) / l_c \times 100 (\%) \quad (2)$

l_c, l_e : elongation of the strip at the center and at 40mm from the edge, respectively

Exit strip flatness at each stand is determined by the strip crown ratio change at the corresponding stand. Therefore, it is important to be able to control strip crown and flatness simultaneously.

2. Crown and flatness control actuators

The arrangements of the strip crown and flatness control actuators and sensors in the SLM hot rolling line are shown in Fig. 1 (a) (at the end of 1990) and Fig. 1 (b) (at the end of 1992).

Fig. 2 shows the outline of the actuators used in this line. WRB (Work Roll Bending) is a most conventional device and it works simultaneously with the other control devices such as the VC-roll, TP-roll and CVC-mill.

* This paper was presented at the International Conference on Recent Advances in Science and Engineering of Light Metals, 13–16 Oct., 1991, Sendai, Japan

** Technical Research Laboratories, Process Technology Department

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

**** Nagoya Works, Sheet and Plate Rolling Department

deviation from the present value.

$$\Delta S_i = \zeta_i \cdot \Delta S'_i + \eta_i \cdot \Delta S_{i-1} \quad (3)$$

$$\Delta \varepsilon_i = \xi_i \cdot \{\Delta S_i - (\Delta S_{i-1} - \Delta \varepsilon_{i-1})\} \quad (4)$$

$$\Delta S'_i = f_1(\Delta V, \Delta T, \Delta C, \Delta B, \dots \text{etc.}) \quad (5)$$

$$\zeta_i + \eta_i = 1 \quad (6)$$

$\Delta S_i, \Delta S_{i-1}$: Exit and entry strip crown ratio at No.*i* stand,

$\Delta \varepsilon_i, \Delta \varepsilon_{i-1}$: Exit and entry strip flatness at No.*i* stand,

$\Delta S'_i$: Strip crown ratio under uniform rolling force distribution at No.*i* stand,

ζ : Imprinting ratio,

η : Crown heredity coefficient,

ξ : Flatness-disturbance coefficient,

suffix *i*: Stand No.

$f_1(X_1, X_2, \dots, X_n)$: Function of $X_1 \sim X_n$

$\Delta V, \Delta T, \Delta C, \Delta B$: Setting values of the VC-roll, TP-roll, CVC-mill and WRB,

$\Delta S'_i$ is the calculated strip crown ratio with the assumption that the rolling force distribution across the width is uniform. $\Delta S'_i$ can be obtained by the calculation of roll elastic deformation, while material deformation is not considered in this calculation. The effect of material deformation is considered by the parameters ζ_i, η_i and ξ_i .

3.2 Configuration of the control system

In order to achieve the objective exit strip crown at F3 stand while maintaining good strip flatness, an on-line crown and flatness control system has been developed. The control system consists of a preset control system and a feedback control system. A flow diagram of the system is shown in Fig. 3.

3.2.1 Feedback (FB) control system

The setting values of WRBs are changed by the feedback signals from the profilemeter and the flatnessmeters during rolling. This system is based on the idea of non-interactive control over the exit strip crown at the F3 stand and the exit strip flatness at each stand. This system consists of two blocks; ① the control loop for the exit strip crown at the F3 stand (Fig. 3 block [A]) and ② the control loops for the exit strip flatness at each stand (Fig. 3 block [Bj]). If one flatnessmeter is not available, the corresponding control loop is skipped but the other control loops can be used.

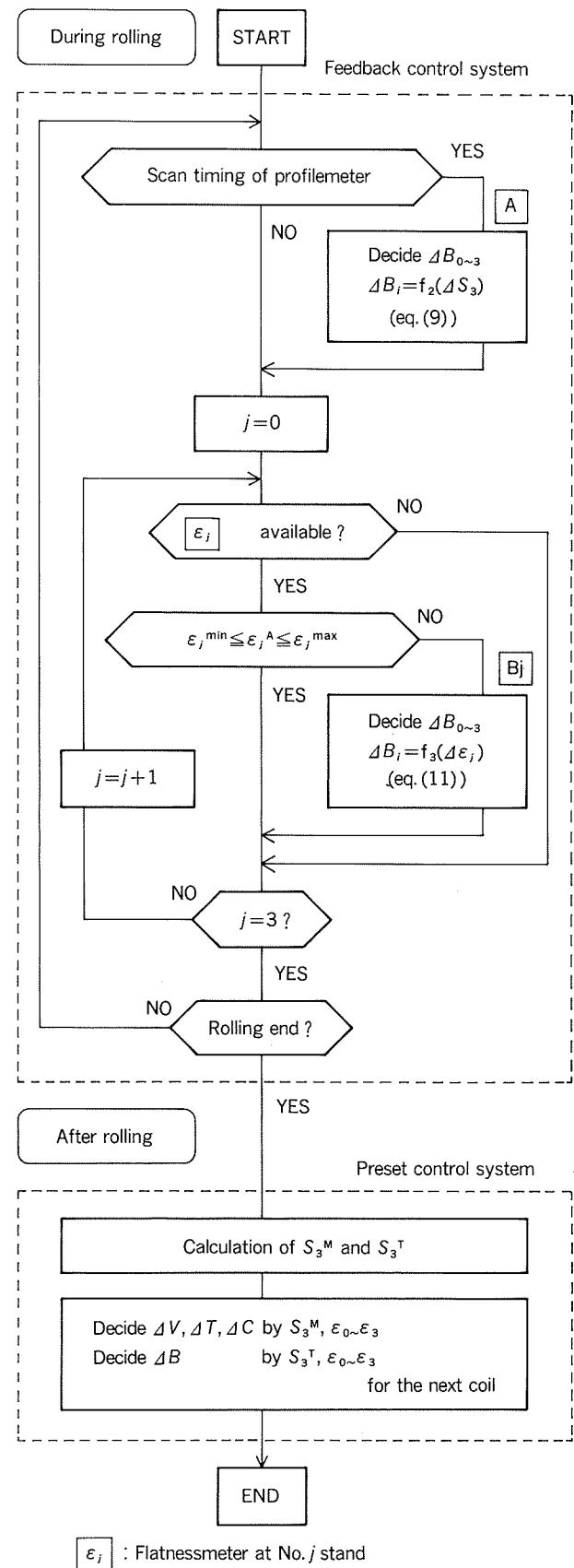


Fig. 3 Flow diagram of feedback and preset control system.

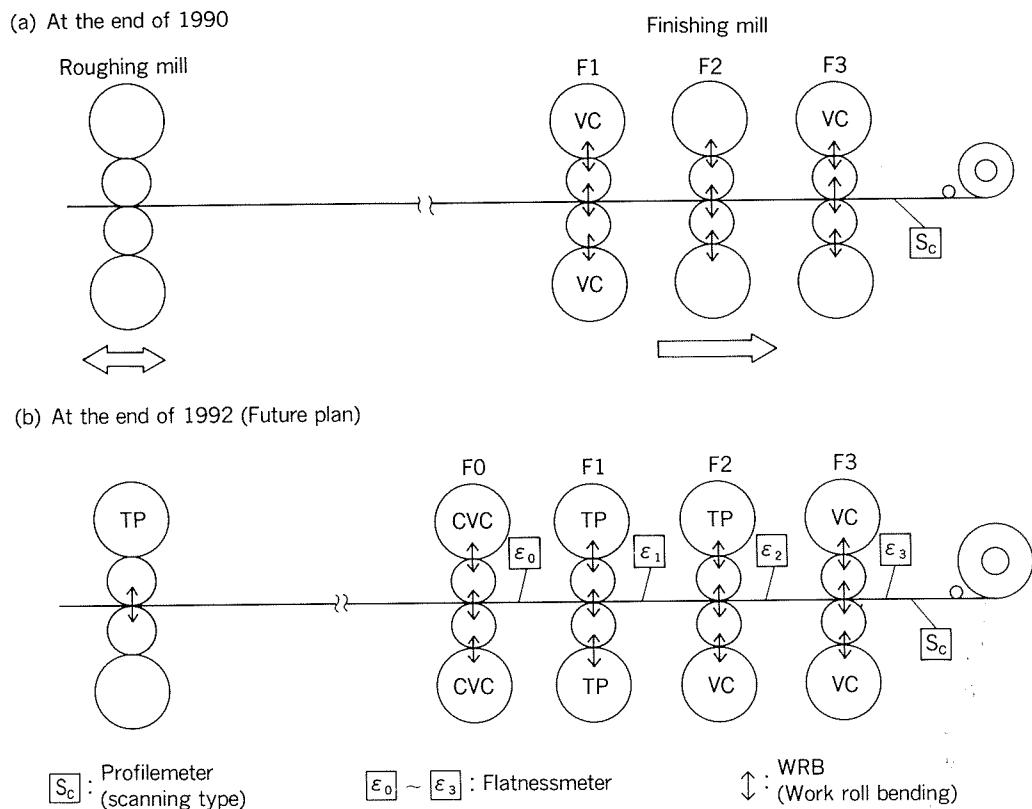


Fig. 1 Arrangements of crown and flatness control actuators and sensors.

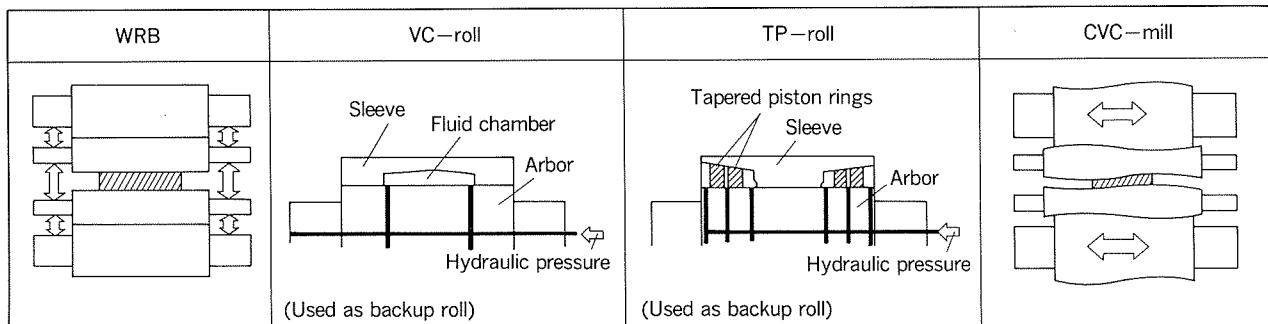


Fig. 2 Schematic diagram of the crown and flatness control actuators.

Generally, the TP-roll and CVC-mill have a larger control capacity than the VC-roll and WRB, but the setting values of these devices can not be changed during rolling — that is, they are available only as preset control devices. On the other hand, the setting values of the VC-roll and WRB can be changed during rolling with a quick response, so they can be available for both preset control and feedback control.

For the construction of the crown control system, it is important to take into consideration the features of each control device.

3. Crown and flatness control system

3.1 Relationship between strip crown ratio and strip flatness in the tandem mill

Fundamental equations are shown below²⁾⁽³⁾. All variables in these equations indicate the

As for block [A], during every scan of the profilemeter, the setting values of WRBs at each stand are decided in order to attain the objective strip crown ($= S_3^0$) without changing the exit strip flatness at each stand. In this paper, we assumed that the exit strip thickness at the F0 stand is so large that the flatness-disturbance coefficient (ξ_0) at the F0 stand equals zero. This means that the exit strip crown ratio at the F0 stand can be controlled without changing the strip flatness. By solving eqs. (3)~(6), under the condition in eq. (7), the relationship in eq. (8) and the desirable setting values of the WRBs (eq. (9)) are obtained.

$$\Delta S_3 = S_3^0 - S_3^A \quad (S_3^A : \text{measured value}) \quad (7-1)$$

$$\Delta \varepsilon_i = 0 \quad (\text{for } i = 0 \sim 3) \quad (7-2)$$

$$\Delta S'_i = \Delta S'_2 = \Delta S'_1 = \Delta S'_0 = \Delta S_3 \quad (8)$$

$$\Delta B_i = f_2(\Delta S_3) \quad (\text{for } i = 0 \sim 3; f_2 : \text{function}) \quad (9)$$

As for block [B], when a measured exit strip flatness at No. j stand is beyond the acceptable range, the setting values of the WRBs at each stand are decided to put this flatness into an acceptable range without changing the exit strip flatness at the other stands and the exit strip crown at the F3 stand. By solving eqs. (3)~(6), under the condition in eq. (10), the desirable setting values for the WRBs (eq. (11)) are obtained.

$$\Delta S_3 = 0, \Delta \varepsilon_j = \varepsilon_j^{\min} - \varepsilon_j^A \text{ or} \\ \varepsilon_j^{\max} - \varepsilon_j^A, \Delta \varepsilon_i = 0 \quad (\text{for } i \neq j) \quad (10)$$

$$\Delta B_i = f_3(\Delta \varepsilon_j) \quad (\text{for } i = 0 \sim 3; f_3 : \text{function}) \quad (11)$$

3.2.2 Preset control system

Based on the longitudinal change of measured S_3^A in a coil, preset values of VC, TP, CVC and WRB for the next coil are decided. Preset values of VC, TP and CVC are decided by S_3^M , and those of WRB are decided by S_3^T . As shown in Fig. 4, S_3^M is the average value of the measured exit strip crown in a coil, and S_3^T is the average value of the measured exit strip crown for the first two scans of the profilemeter in a coil.

In Fig. 4, since S_3^M is larger than S_3^0 , preset values of VC-rolls (or TP, CVC) for the next coil are decided to decrease S_3^M , and since S_3^T is smaller than S_3^0 , the preset values of WRBs

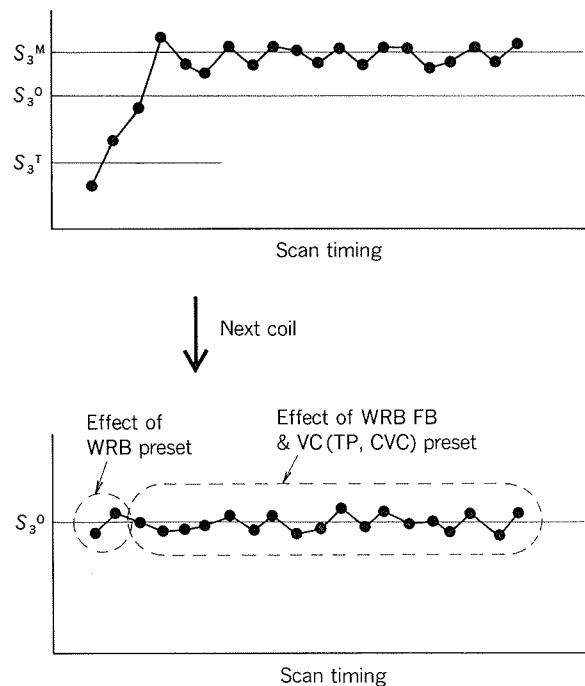


Fig. 4 Principles of preset control system.

for the next coil are decided to increase S_3^T . In calculating these values, it is considered to put the exit strip flatness at each stand into the acceptable range. As a result, for the first two scans of the profilemeter in the next coil, the objective strip crown is achieved by the preset control of the WRBs. After the third scan, feedback control by WRBs works effectively.

4. Application results

The application results of the preset and feedback control system in the SLM hot rolling mill at the stage shown in Fig. 1 (a) is described below. VC-rolls and WRBs were used as the actuator, and only the exit profilemeter was used as the sensor.

Fig. 5 shows an example of the longitudinal change in the exit strip profile of a coil. The strip crown ratio of less than 0.5% is achieved from the first scan to the last scan in the coil.

Fig. 6 clearly shows the effectiveness of the control. With the feedback control, WRB setting values were changed at every scan of the profilemeter and the exit strip crown ratio was controlled within almost less than $\pm 0.2\%$ deviation from the objective value ($= 0.7\%$).

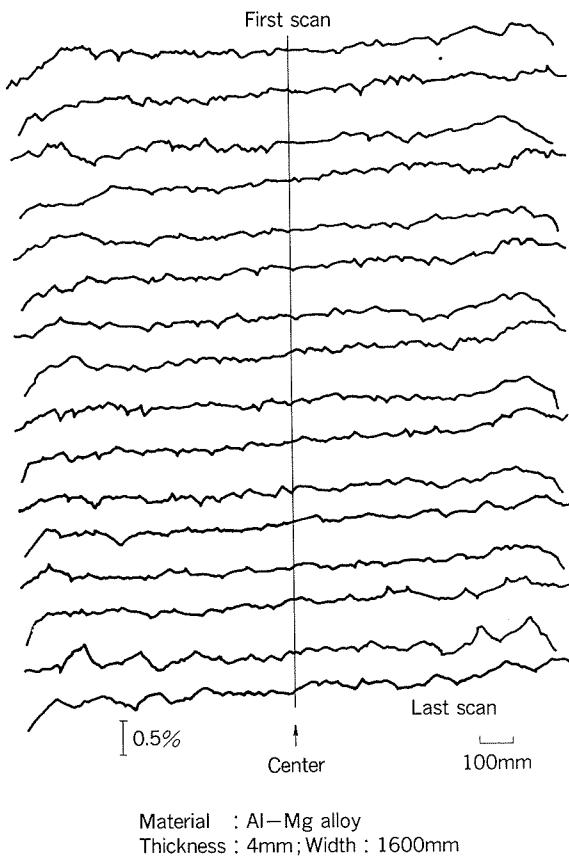


Fig. 5 Example of exit strip profile.

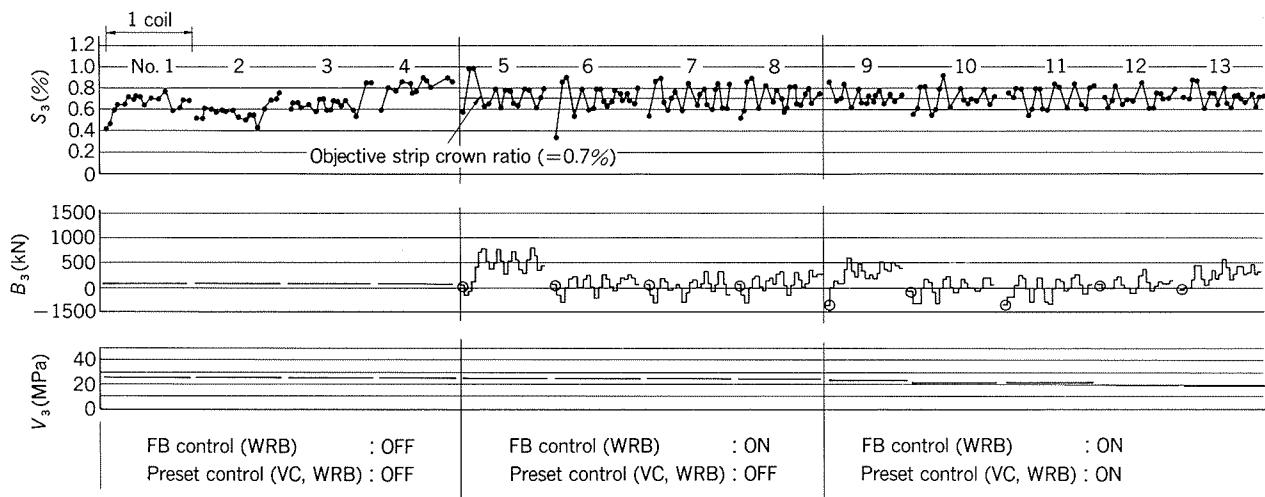


Fig. 6 Application results of feedback and preset control system.
(Setting values of the actuators on F1 and F2 stand are omitted in the Fig.)

References

- 1) A. Sugie et al. : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 28 (1987), 84.
- 2) S. Ogawa et al. : J. of Jpn. Society for Technology of Plasticity, 286 (1984), 1034.
- 3) K. Nakajima et al. : J. of Jpn. Society for Technology of Plasticity, 263 (1982), 1172.

技術資料

空調機熱交換器用表面処理アルミニウムフィン材について

清 谷 明 弘* 春 日 司*
野世溪 精** 佐 藤 好 生***

On the Coated Aluminium Fin Stocks
for Air Conditioners

Akihiro Kiyotani, Tsukasa Kasuga,
Tadashi Nisetani and Yoshio Sato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

空調機熱交換器用表面処理アルミニウムフィン材について

清 谷 明 弘* 春 日 司*
野世溪 精** 佐 藤 好 生***

On the Coated Aluminium Fin Stocks for Air Conditioners

Akihiro Kiyotani, Tsukasa Kasuga,
Tadashi Nisetani and Yoshio Sato

Precoated aluminium fin stocks are required to improve the efficiency of air conditioner. Highly anti-corrosive and hydrophilic coatings on aluminium fin stocks have been developed, and are coming into practical use. CC535 and CC347 in Silica Type group, which is coated with hydrophilic polymers with colloidal silica, show significant capabilities for press forming with volatile lubricant. CC503 and CC513 in Silicate Type group, which is treated with alkaline silicate with adding polymers for binder, have good press formabilities with using volatile lubricant and good properties remaining untarnished while heating. CC343, CC345 and CC349 in Non-silica Type group, which is coated with hydrophilic polymer without any addition of colloidal silica, entirely solve the problem wearing of forming tools. CC349, our newly developed coated fin stock, also shows high performance of press forming with volatile lubricant. The more highly hydrophilic coated fins lead to the more reduction in air pressure drop under indoor dehydrating conditions, and the more decrease of retained water in heat exchanger under outdoor defrosting conditions.

1. 緒 言

近年、家庭用空調機の需要の伸びは年率10%以上と大きく、中でもヒートポンプ式冷暖房兼用空調機の伸びは年率20%近くにも達して目覚ましいものがある。1991冷凍年度においては、国内向け生産台数は実に約650万台に、内ヒートポンプ方式は約480万台にも達する見込みであり、家庭用空調機は一家に一台から一部屋に一台へと加速度的に移行している。こうした状況下において省エネルギー、省資源化、環境対策あるいは快適な居住空間実現のための質的向上等における空調機の技術的改良は急速であり、その一環として、空調機に組込まれる熱交換器の高性能化、小型化、軽量化が著しく進んでいる。これらに関連して、熱交換器に使用されるアルミニウム

フィン材については、表面処理による機能性の付与及び薄肉化・硬質化が行われている。

アルミニウムフィン材表面に要求される機能は、主に親水性と耐食性である。親水性は、フィン材表面に水切れ性を与える、通風抵抗増大等の凝縮水付着に起因する室内熱交換器の性能低下を、あるいは、融解水残留に起因する室外熱交換器の除霜性低下を低減させるために必要とされる。また、耐食性は、室内熱交換器からアルミニウムの腐食生成物が白粉となって飛散することを防止するために、あるいは塩害地区や酸性雨の影響を受けるなど厳しい腐食環境で用いられる室外熱交換器の腐食を防止するために必要である。更に、最近の健康指向から、フィン材表面に防かび性を付与することも望まれている。

成形前にアルミニウム条に連続的に表面処理するフィン材、すなわち、プレコートアルミニウムフィン材の場合は上述の機能に加えて、熱交換器製造工程において耐プレス油性、成形性、低金型摩耗性、耐溶剤性、耐熱黄

* 技術研究所化学研究部

** 技術研究所応用研究部、工学博士

*** 技術研究所応用研究部

変性、無発臭性等の特性が必要とされる。更に、最近では、フロン等有機溶剤規制強化から、洗浄不要な揮発性プレス油への対応も求められつつある。

アルミニウムフィン材は当初、無処理で空調機に供されてきたが、これらの要求に対して、その表面に必要な機能と特性を付与した種々の表面処理アルミニウムフィン材が開発され、実用に供されてきている。本報では、フィン材表面に要求される機能と特性、及びこれに対応する表面処理の当社における最近の開発状況を親水性プレコートアルミニウムフィン材を中心に述べる。

2. 空調機とアルミニウムフィン材

2.1 空調機の原理と性能向上

空調機は、主に圧縮機、エバボレータ、コンデンサ及び膨張弁等より構成され、熱媒体にはフロンが用いられている。図1にヒートポンプ式空調機の冷凍サイクル原理図を示す。室内熱交換器は、冷房運転時にはエバボレータとして、暖房運転時にはコンデンサとして作動する。エバボレータ及びコンデンサはクロスフィン型熱交換器と呼ばれる構造のものであり、アルミニウムフィンと銅管から構成されている。クロスフィンの一例を図2に示す。この熱交換器は、1979年10月「エネルギーの使用に関する法律」(以下、「省エネルギー法」という。)の施行を契機に、高性能化・軽量化・小形化が加速された。

熱交換器の交換熱量 Q は式(1)で表される。

$$Q = K \cdot A_a \cdot \Delta T \quad (1)$$

$$1/K = 1/\alpha_a + 1/\alpha_R (A_a/A_R) + 1/R (A_a/A_p) \quad (2)$$

ここで、 K ：熱通過率、 A_a ：空気側伝熱面積、 A_R ：冷媒側伝熱面積、 A_p ：管表面伝熱面積、 α_a ：空気側熱伝達率、 α_R ：冷媒側熱伝達率、 R ：フィンカラーと銅管外面との接触抵抗、 ΔT ：空気と冷媒の温度差

熱交換器の性能向上を図るには式(1)の交換熱量 Q を増大すればよく、そのためには A_a 、 ΔT 、 K を大きくすればよいことになる。 ΔT は使用条件によって決定される定数とみてよい。 A_a の増大にはフィン表面積を大きくすればよいが、小型化とは逆行することになり限界がある。 K を大きくするには、式(2)から α_a 及び／又は α_R を大きくすればよく、最も実現の可能性が高く、数多くの検討がなされて来た。その方策として、 α_a についてはコルゲートフィン、スリットフィンやルーバーフィン等が考案され、フィン形状は複雑化している¹⁾。また、アルミニウムフィン材の薄肉化、フィン間隔の狭小化に加えて、 α_R については内面に浅い縦溝を設けた銅管等が考案され、実用に供された²⁾³⁾。更に、銅管の細径化、銅管間隔の縮小化等の技術的改良による熱交換器の軽量化、小型化が平行して進められている^{4)~6)}。

2.2 アルミニウムフィン材

アルミニウムフィン材はフィンカラー部の成形方式によって2種類に大別される。当社で開発されたフィン材

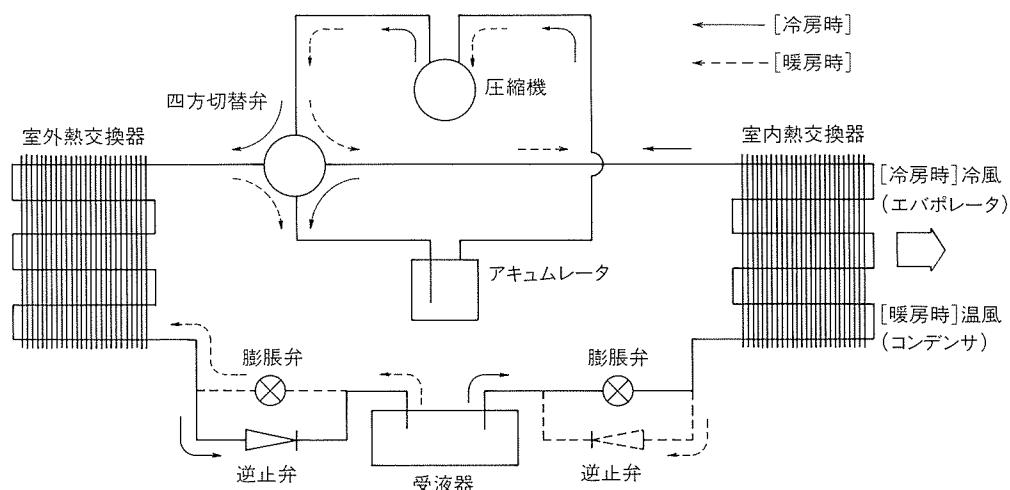


図1 ヒートポンプ式空調機冷凍サイクル原理図(空気熱源の場合)

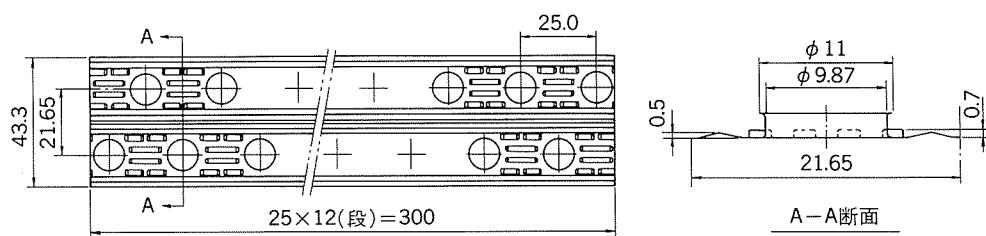


図2 热交換器用クロスフィン

表1 空調用熱交換器アルミニウムフィン材¹²⁾

種類	フィン材			化 学 成 分 (%)									機械的性質			
	当社呼称	AA呼称	質別	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al	耐力(N/mm ²)	引張強さ(N/mm ²)	伸び(%)
しごき方式 フィン	MF03	—	H26	0.08	0.17	0.02	0.23	0.01	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	R	132	143	14
	FM02	—	H26	0.06	0.14	0.02	0.10	0.01	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	R	127	135	18
	FK03	—	H24	0.09	0.29	0.07	0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.01	0.11	R	169	181	5
ドロー方式 フィン	A30	A1100	O	0.16	0.61	0.08	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	—	R	31	88	40
	A100	A1200	H11	0.10	0.71	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.02	—	R	39	99	37
	A50	A1050	H22	0.11	0.30	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	—	99.55	124	129	20

を表1¹²⁾に示す。一つは当初より採用されてきたドロー成形用フィン材であり、カラー用円錐台の張出し・絞り加工→頂部の穴開け・バーリング加工→フレア加工の順に成形される。このフィン材には、張出し・絞り加工性から、伸びの大きい1000系合金の軟質材が使用されている。厚さは、当初0.2mm程度であったが、薄肉化が進み、現在は0.115mm程度であり、これ以上の薄肉化は張出し性から困難とされている。

他のはしごき成形用フィン材であり、穴開け・バーリング加工→第1しごき加工→第2しごき加工→フレア加工の順で成形される。このフィン材には、しごき加工性の改良と強度の向上のために、少量のMn, Feを添加した合金の比較的硬質な材料が主に使用され、その厚さは0.115mm以下である。このしごき成形方式によれば比較的のフィン材の薄肉化が容易であることから、現在ではドロー方式より多く使用され、0.100mm以下の薄肉化も検討されている。

ドロー成形用及びしごき成形用のフィン材には、共に無処理フィン材とプレコートフィン材がある。

3. アルミニウムフィン材に要求される性能

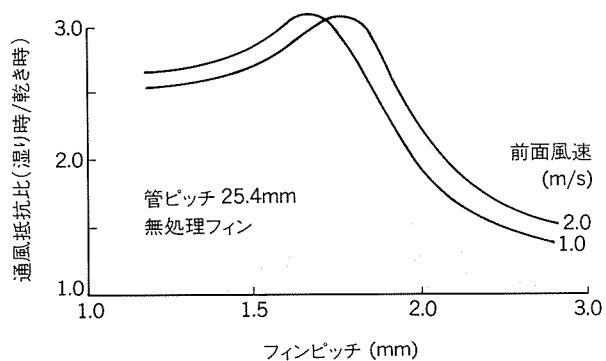
3.1 親水性

ヒートポンプ式空調機用熱交換器では、エバボレータのアルミニウムフィン表面で、顯熱と潜熱の両方の熱交換が行われ、フィン表面の温度は空気の露点よりも低下するために、空気中の水分が凝縮し付着する。冷房時の室内熱交換器では、この凝縮水はフィン表面に半円形に付着もしくはフィン間に架橋し、空気通路をふさぐために、通風抵抗の増加、騒音の増大、場合によっては水の飛散をまねく原因となる^{7)~10)}。また、室外熱交換器では、暖房運転時に凝縮水はフィン表面に霜となって付着し、除霜運転時に融解水となって残留する。この融解水は氷塊となるため、通風抵抗の増大のみならず暖房運転時間の短縮や除霜運転時間の増加を招くことになる⁸⁾⁹⁾。

「省エネルギー法」施行を契機として加速された熱交

換器の高性能化・軽量化・小型化の動きは、フィン形状の複雑化、フィン間隔の狭小化を促進させ、これらの凝縮水による問題を更に顕在化している。フィン間隔が2mmを下回ると凝縮水の影響が特に顕著になり、濡面と乾面の通風抵抗比が著しく増加すること（図3¹⁰⁾）が知られている。また、1989年11月にJIS C 9612「ルームエアコンディショナ」の改訂により空調機の低温暖房性能が追加規定され、室外熱交換器の除霜性向上が更に求められてきている。

そこで、フィン表面には、付着した凝縮水を速やかに除去できる性能が求められる。その性能を得る方法は、大別すると、フィン表面に親水性、すなわち水濡れ性を付与し、凝縮水を薄い水膜にして流下させるか、あるいは、フィン表面を極度に撥水性にし、凝縮水の付着を防止するかの二通りが考えられる。撥水性にする方法としては、ふっ素樹脂等のコーティングが検討されているが、現時点では期待する効果が得られていない¹⁰⁾。それゆえ、フィン表面に親水性を付与する技術開発が必要とされ、大きく進展してきた。現在、親水性処理としては、有機系の親水性樹脂塗膜処理（いわゆるノンシリカ処理）、シリカ含有の有機無機複合塗膜処理（いわゆるシリカ処理）、及び無機系の水ガラス系塗膜処理及びベーマイト系皮膜処理が実用に供されている^{11)~15)}。

図3 フィンピッチによる通風抵抗の変化¹⁰⁾

3.2 耐食性

当初、アルミニウムフィン材は無処理で熱交換器に供されていた。室内熱交換器のフィン表面は、冷房運転時は凝縮水によって湿潤状態にあるが、運転停止時は乾燥状態になり、乾湿が繰り返されることになる。この条件下で、アルミニウムは腐食し、フィン表面にはバイアライトとベーマイトからなる水和酸化物層が生成され、この皮膜層が乾燥されてマッド・クラックを生じて剥落する(図4)¹⁶⁾。剥落した水和酸化物が空調機の空気吹き出し口より白粉となって飛散する問題が、1973年頃から、特に冷暖房兼用型空調機の暖房運転時に、顕在化し始めた。その対策として、フィン表面に耐食性を付与することが必要になった。また、海岸地域では海塩粒子により室外熱交換器のフィンが腐食し、特に熱帯海洋地域では銅管周辺部のフィンが激しく腐蝕することがある。更に、最近では、大気汚染が進行し、酸性雨によるフィンの腐食が問題化しつつある。降水の年平均pHの最低レベルは、わが国では4.4と、また、欧米では4.2と低い値になっている¹⁷⁾。室外熱交換器は、このように厳しい腐食環境で使用される場合が多くなり、防食処理の必要性が増している。防食処理として、当初は、クロメート処理、樹脂コーティングが行われていた¹¹⁾が、近年は、親水性をも兼ね備えた表面処理が主流になっている¹²⁾。

3.3 防かび性

最近の健康指向から、空調機には、空気清浄器の搭載、防かび処理したフィルターやファンの装着等により、室内の塵・ほこりを除去し、ダニやかびの繁殖を抑制する機能が付与されはじめた。熱交換器のフィン表面は比較的かびの繁殖は少ないが、フィン材表面にも防かび性を付与することが望まれている。

3.4 プレコート方式のフィン材に必要な特性

アルミニウムフィンに親水性・耐食性等の機能を付与するには、空調機メーカーで熱交換器を成形組立後に表面処理液に浸漬処理するポストコート方式と、圧延メー

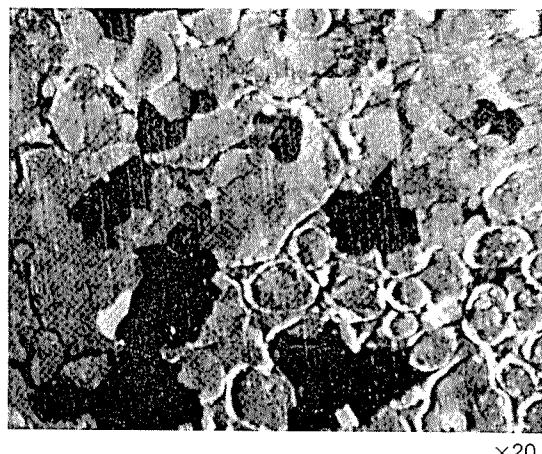


図4 腐食したフィン材の表面外観拡大写真¹⁶⁾
(皮膜が剥落した個所の素地に腐食はみられない)

カーであらかじめアルミニウム条に連続的に表面処理剤を塗布したプレコートフィン材を用いて、熱交換器を成形組立するプレコート方式がある。プレコート方式は、薄く均一な塗膜が得られ、しかも空調機メーカーでの表面処理設備を必要としないことより、その比率が高まりつつある。1991年現在のアルミニウムフィン材のプレコート率は約50%といわれている。

プレコート方式による熱交換器製造プロセスの概略を表2に示した。プレコートフィン材はプレス油塗布、プレス成形、組立、溶剤脱脂、ろう付け等の多くの工程を通るので、親水性、耐食性等の機能のほかに、ポストコート方式とは異なる多くの特性を有することが要求される。主な特性は、プレス油により親水性が低下しないこと、プレス成形によるフィン材の破断が無く、塗膜の剥離も無いこと、金型工具を摩耗させないこと、トリクロルエチレン等の有機溶剤による溶出が少ないと、銅管ろう付け時の熱により黄変しないこと、及び空調機運転時に異臭を発しないこと等である。また、最近では、大気圏のオゾン層破壊の要因と考えられる特定フロンや1,1,1-トリクロルエタンの全廃や規制強化への動き、及び、指定化学物質に指定されているトリクロルエチレンの地下浸水に対する規制強化等により、熱交換器製造工程で洗浄剤として使われる有機溶剤の使用は困難になりつつあ

表2 热交換器製造プロセスとプレコートフィン材に必要な機能と特性

	製造プロセス	必要な機能と特性
アルミニウム条 ↓ 脱脂 ↓ 表面処理 ↓ コイリング		耐ブロッキング性
↓ プレス油塗布 ↓ プレス成形 ↓ 組立・抜管		耐プレス油性 成形性、金型摩耗性
↓ 溶剤脱脂 ⁽¹⁾ ↓ 銅管ろう付け ↓ 気密検査		脱脂性、耐溶剤性 耐熱黄変性、焼け臭
↓ 熱交換器		親水性、耐食性、無発臭性、 防かび性

(1) : 挥発性プレス油使用の場合は不要

る。これに対して、洗浄不要な揮発性プレス油の開発が急速に進展しており、一部で実用化されている。ところがこの揮発性プレス油は潤滑性が一般的のプレス油に比して低く、フィン材、特にしごき成形に供されるプレコートフィン材には新たに、より優れた成形性を有することが求められてきている。現在、種々のプレコートフィン材が開発されているが、各々一長一短があり、これらの特性を全て満足するものは無い。

4. プレコートフィン材

4.1 開発の経緯

市場からの要求に対して、必要な機能と特性を付与したプレコートフィン材が開発され、実用に供されてきた。その開発経緯を表3にまとめた。アルミニウムフィン材は当初、無処理で熱交換器に供された。1973年頃に顕在化した無処理フィン材の腐食に起因する空調機の白粉を防止するために、クロメート処理をしたフィン材が、次いで熱可塑性樹脂を塗布したフィン材が開発され、実用に供された。これらはいずれも撥水性のプレコートフィン材であった。第一次、第二次石油危機後の1979年10月に施行された「省エネルギー法」を契機に、親水性が重要視されるようになり、シリカ含有の有機無機複合塗膜処理（シリカ処理）、及び無機系の水ガラス系塗膜処理・ペーマイト系皮膜処理を行ったプレコートフィン材が順次開発された。1980年代、空調機の生産量が増加するに連れて、金型補修頻度の低減が求められ、金型摩耗性の

無い親水性樹脂塗膜処理（ノンシリカ処理）が実用化された。1987年頃から1990年代初頭にかけて、フロン等の有機溶剤規制対策に使用される揮発性プレス油に対応し

表3 プレコートフィン材の開発経緯

年代	市場動向	プレコートフィン材
1970	・無処理フィン材の腐食 空調機の白粉問題（1973）	・耐食性処理 (クロメート) (樹脂塗膜)
1975		
1980	・「省エネルギー法」(1979) 熱交換器高性能化・ 軽量化・小型化	・親水性処理 (シリカ) (水ガラス) (ペーマイト)
1985	・空調機の需要増加 (2百万台→3百万台)	・金型摩耗対策 (ノンシリカ)
1990	・環境問題 フロン規制:モントリオール議定書 (1987), 全廃宣言(1989) ・JIS「ルームエアコンディショナ」改訂(1989) ・酸性雨	・揮発性プレス油対応 ・除霜性の向上 ・耐食性の強化

表4 プレコートフィン材の種類と特性

分類	処理名	塗膜構成	特徴
親水性	シリカ	CC535 親水性樹脂+シリカ +界面活性剤 (クロメート下地処理)	シリカを含有する。優れた親水性・耐食性を有し、ドロー・しごきの両成形方式に使用できる。成形性に優れ、揮発性プレス油に対応可能である。金型工具材質として超硬合金が必要である。
		CC347 同上	シリカ含有量が少なく、金型摩耗性は低い。親水性に優れ、ドロー・しごきの両成形方法に使用できる。また、揮発性プレス油に対応可能である。金型工具材質として超硬合金が必要である。
		CC245 同上	シリカ含有量が最も少なく、金型摩耗性は無処理材とほぼ同等である。耐食性・耐熱性に優れているが、親水性はやや劣る。
	水ガラス	CC503 特殊水ガラス +親水性樹脂 (クロメート下地処理)	優れた親水性を有し、ろう付時の加熱による変色はない。また、セメント臭は軽微である。成形性に優れ、ドロー・しごきの両成形方式に使用でき、また、揮発性プレス油にも対応できる。金型工具材質として超硬合金が必要である。
		CC513 CC343 CC345 親水性樹脂+界面活性剤 (クロメート下地処理)	ノンシリカタイプ。親水性に優れ、金型摩耗性は無処理フィン材と同等である。一般油ではドロー・しごきの両成形方式に使用できるが、揮発性プレス油ではドロー方式だけである。
	ノンシリカ	CC349 耐食性樹脂/(親水性樹脂+界面活性剤) (クロメート下地処理)	ノンシリカタイプ。親水性・耐食性に優れる。金型摩耗性は無処理フィン材と同等である。成形性に優れ、揮発性プレス油に対応でき、ドロー・しごきの両成形方式に使用できる。
撥水性		CC251 アクリル系樹脂 (クロメート下地処理)	クロメート下地処理との組合せにより耐食性は非常に優れる。耐溶剤性は良い。また、ろう付時の加熱による変色は少ない。揮発性プレス油ではドロー成形方式だけに使用できる。
CC101 熱可塑性樹脂 (クロメート下地処理)	昭和50年、実用化しており、耐食性、加工性に優れる。耐溶剤性に難点がある。現在は、洗浄しないスピンドルフィンに供されている。		

たフィン材、ヒートポンプ式冷暖兼用空調機の低温での暖房性能向上を目的として除霜性を改良したフィン材、及び酸性雨対策のために耐食性を強化したフィン材がそれぞれ研究され、実用化されつつある。

4.2 種類と特徴

当社の開発した主なプレコートフィン材の種類と特徴を表4(前ページ)に、その性能を表5にまとめた。当社では、親水性処理として、シリカ入り有機無機複合塗膜処理(シリカ処理)、水ガラス系塗膜処理及び親水性有機樹脂塗膜処理(ノンシリカ処理)を、また、耐食性処理として、樹脂塗膜処理を開発し、現在、市場に供している。

シリカ処理フィン材として、CC535、CC347及びCC245がある。シリカ処理の親水性はシリカの親水性と保水性によっている。CC535は、最も優れた耐食性とプレス油に左右されない安定した連続成形性を有している。一方、親水性向上のためにシリカ含有量が増加されていて、金型摩耗性がある。CC347はシリカの含有量を減少し、金型摩耗性を低く抑えると共に、樹脂組成により親水性の向上を図ったものである。CC245はシリカの含有量が最も少なく、金型摩耗性は無処理材とほぼ同等であるが、親水性はやや劣る。シリカ処理は、いずれも揮発性プレス油に対応しているが、金型摩耗性から、超硬工具が必要とする。有機樹脂を含むために、Uベンド管ろう付け

表5 プレコートフィン材の性能

項目	処理名	親水性												撥水性			
		CC535		CC347		CC245		CC503, CC513		CC343, CC345		CC349		CC251			
親水性	評価方法 ⁽¹⁾	$\theta(^{\circ})$	W(-)	$\theta(^{\circ})$	W(-)	$\theta(^{\circ})$	W(-)	$\theta(^{\circ})$	W(-)	$\theta(^{\circ})$	W(-)	$\theta(^{\circ})$	W(-)	$\theta(^{\circ})$	W(-)		
	初期親水性	塗装のまま	5	5	5	5	35	4-	5	5	5	5	5	80	1	85	1
		洗浄後 ⁽²⁾	20	4	15	4	40	3	10	5-	15	4	10	5-	-	-	-
	親水持続性 (乾湿交互 サイクル ⁽³⁾)	100回	25	4	20	4	45	3	15	4	20	4	15	4	-	-	-
		300回	30	4-	25	4	50	3	15	4	25	4	20	4	-	-	-
		500回	30	4-	25	4	50	3	15	4	25	4	20	4	-	-	-
		1000回	30	4-	25	4	50	3	15	4	25	4	20	4	-	-	-
		1500回	30	4-	25	4	50	3	15	4	25	4	20	4	-	-	-
耐食性	塩水噴射試験	300h ⁽⁴⁾	10.0	9.8	10.0	9.8	9.8	9.8	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
		500h ⁽⁴⁾	10.0	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
成形性	ドロー方式	一般油	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		揮発油	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	しごき方式	一般油	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		揮発油	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	×	×	×	×		
金型の 摩耗性	ドロー方式	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	しごき方式	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	○超硬	
耐溶剤性	浸積重量減 ⁽⁵⁾	85°C×5min	2%	3%	5%	0%	3%	3%	5%	5%	5%	5%	5%	25%			
耐熱性	外観	300°C×5min	○△	○△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	
		400°C×5min	×	×	×	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×		
発臭性	冷房運転時初期の臭い	◎	◎	◎	○△軽微	○△軽微	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

(1) $\theta(^{\circ})$: 水の接触角

W(-): 水濡れ性、フィン材表面の結露水による濡れ具合。

(評価点: 5; 全面均一濡れ, 4; 全面濡れるが僅かに凹凸あり, 3; 全面濡れるが凹凸状, 2; 部分的に水寄りあり, 1; 水寄りが大きい)

(2) プレス油に48h 浸積し、トリクロロエチレンで洗浄したもの。

(3) 純水中浸積2min、冷風乾燥6min を1サイクルとする。

(4) 試験結果: Rating No.で表示した。

(5) トリクロロエチレン浸積による重量減少の割合を百分率で示した。

(6) 評価: ◎; 非常に良好, ○; 良好, ○△; ほぼ良好, △; やや不良, ×; 不良

時の熱により熱交換器端部のフィン表面は黄変するが、CC245はその程度が軽いのが特徴である。シリカ処理は、冷房運転時初期の臭いが全く無く、室内熱交換器に多く使用されている。CC535は防かび性を付与することも可能である。

CC503及びCC513は、水ガラス処理フィン材であり、その親水性は水ガラスによるものであり、最も優れた水準にある。成形性は良好であり、揮発性プレス油を用いたしごき成形にも十分に対応できる。塗膜成分の多くが無機質であり、ろう付け時の黄変は無いが、反面、金型工具として超硬合金を必要とする。しかし、特殊水ガラスが使用され、金型摩耗性は非常に低く抑えられている。水ガラスは、一般に空気中のホルムアルデヒド等の極性のある有機化合物のガスを吸着し易く、このガス成分は冷房運転の初期にフィン表面より脱着し異臭を感じさせることがある¹⁸⁾。このため、水ガラス処理フィンは室外熱交換器に適用される場合が多い。しかし、CC503、CC513はこの臭いが軽微であり、室内熱交換器にも採用されている。

ノンシリカ処理として、CC343、CC345及びCC349がある。金型摩耗対策として樹脂塗料のみを塗布したフィン材であり、最近実用化された。ノンシリカ処理の親水性は、親水性樹脂塗膜の持つ親水性官能基によるもので

ある。CC343、CC345及びCC349は共に良好な親水性と耐食性を有する。特にCC349は樹脂塗膜が耐食性塗膜(下塗層)／親水性塗膜(上塗層)の2層に機能分化されており、より優れた親水性と耐食性を示す。CC349は、また、しごき成形方式においても揮発性プレス油に対応できるように、成形性が改良されている。ノンシリカ処理は、冷房運転時の臭いの問題が全く無く、室内熱交換器に最適である。反面、塗膜が樹脂であることから、ろう付け時の黄変があるが、CC343、CC345はその程度が軽微であるのが特徴である。

CC251とCC101は耐食性の付与を目的とした処理である。樹脂塗膜とクロメート下地処理の組合せにより、その耐食性は非常に優れたものとなっている。

4.3 親水性

親水性の評価は、一般に、塗膜上に滴下した水滴の接触角(図5)を測定することにより行われる。評価方式は空調機メーカーのフィン加工工程に合わせた条件を基本とするが、本文では、プレコートフィン材から採取された試片をプレス油に48h浸漬し、トリクロロエチレン洗浄後、2min純水中浸漬、6min冷風乾燥を1サイクルとして、100回から1500回まで乾湿交互サイクル試験に供し、その接触角を測定した結果の一例を図6に示す。プレコートフィン材の接触角は、無処理の70~90°よりもはるかに低い値であり、良好な親水性を示している。CC513が最も低い接触角を示し、次いでCC349、CC343、CC535の順である。親水性の変化には、空気中の汚染物質の付着、界面活性剤の流出等種々の因子が考えられるが、親水官能基としてカルボキシル基を含む樹脂の場合、そのイオン交換性の親水性への影響¹⁹⁾が確認されている。

4.4 通風抵抗

図7にノンシリカ親水性プレコートフィン材を使用した熱交換器の凝縮水の付着状況を示す。無処理フィン材は凝縮水が滴状になって付着しているが、プレコートフィン材は滴状にならないで全面均一に濡れていることが分かる。

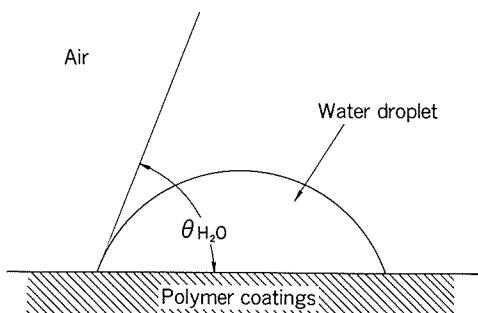


図5 塗膜上の水の接触角

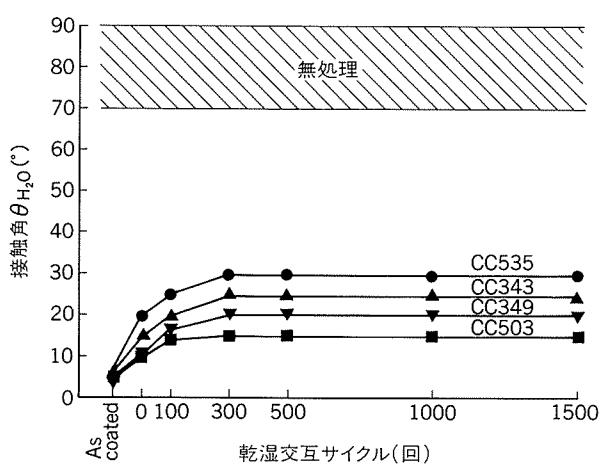


図6 乾湿交互サイクル試験による親水性の変化

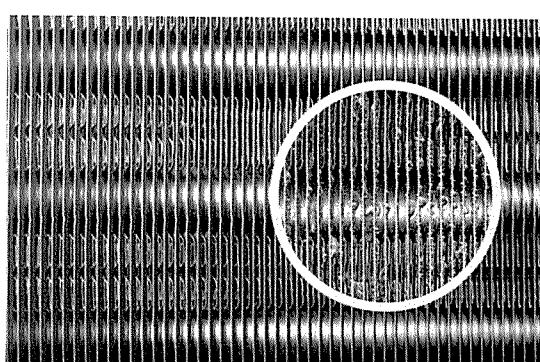


図7 热交換器の凝縮水の付着状況
親水性処理フィン材と無処理フィン材(円内)の比較

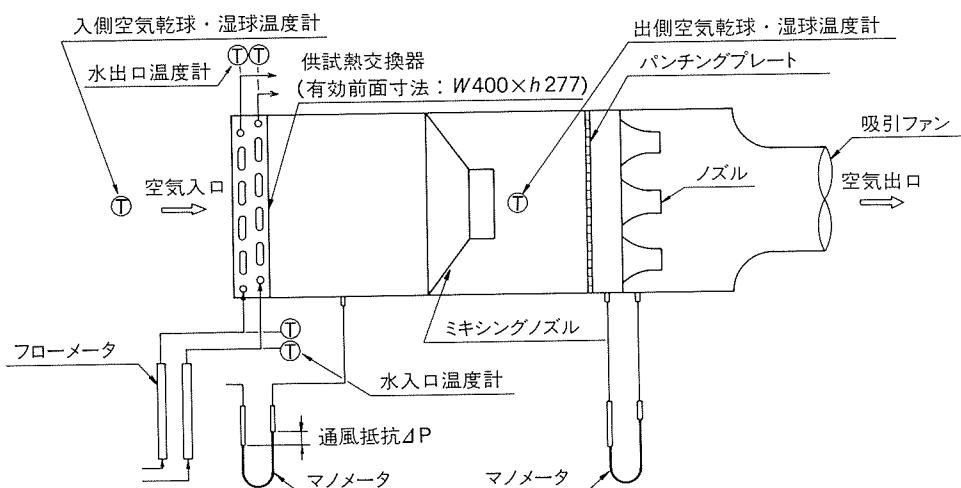


図8 通風抵抗試験装置(恒温室内)

表6 乾湿通風抵抗試験条件⁽¹⁾

状態	乾球湿度	湿球湿度	通水条件	時間
湿り	27.0°C	19.5°C	5°C × 9 l/min.	6 h
乾き	21.0°C	15.5°C	50°C × 9 l/min.	2 h

(1) : 湿り(6時間)～乾き(2時間)～放置(16時間)を1サイクルとした

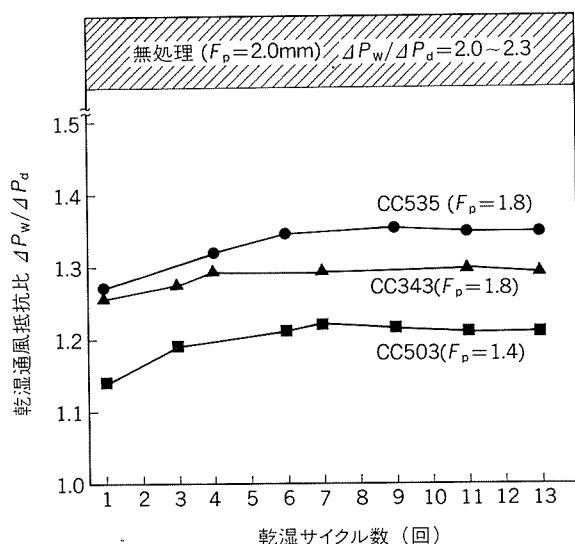


図9 乾湿通風抵抗比

通風抵抗の試験は、図8に示す試験装置により、表6の試験条件に基づいて行った。通風抵抗は、冷房運転(湿り状態)時及び暖房運転(乾き状態)時の前面風速 v_a が1.0m/s或いは1.3m/sにおける湿り通風抵抗 ΔP_w 及び乾き通風抵抗 ΔP_d をそれぞれ測定し、両者の比 $\Delta P_w / \Delta P_d$ (乾湿通風抵抗比)により評価する。通風抵抗の試験は $\Delta P_w / \Delta P_d$ 、すなわち、 ΔP_w の値が一定となるまで繰り返す。無処理材、CC535、CC343及びCC503

の通風抵抗比を図9に示す。プレコートフィン材の乾湿通風抵抗比は、乾湿サイクル数の増加に伴い一般に大きくなるが、10回以降では安定した値となっている。その安定値は、無処理材に比較してはるかに小さい。親水性が良好なフィン材ほど乾湿通風抵抗比が低いことを示している。特に、CC503については、フィンピッチ(F_p)が他のプレコートフィン材の場合より小さいにもかかわらず、最も低い乾湿通風抵抗比を示しており、今後の熱交換器の小型化、高性能化に十分対応できるものと期待される。

4.5 除霜性

空調機の暖房運転時間(暖房運転開始から熱交換器に付着した霜を除去はじめるまでの時間)が長いほど、また、除霜運転時間(除霜運転開始から次の暖房運転開始までの時間)が短いほど、その室外熱交換器の除霜性は優れているということができる。異なる親水性のプレコートフィン材と無処理フィン材を使用した熱交換器を用いて暖房・除霜運転試験を行い、親水性が熱交換器の除霜後の保水量及び暖房運転時間に及ぼす影響を調査した結果を図10、図11にそれぞれ示す。試験条件は表7の通りである。親水性が優れるほど、熱交換器の除霜後の保水量は少なく、また、暖房運転時間は長いことが分かる。図12に示すように除霜後の熱交換器には、無処理フィン材の場合は、ほぼ全面に、また、親水性処理フィン材の場合は、フィンカラー下部にそれぞれ融解水の残留が見られる。親水性の高い処理フィン材は、この残留融解水が少なく、氷塊の生成を抑制し、暖房運転時間の延長に寄与するものと考えられる。

4.6 撥発性プレス油対応

特定フロン等の有機溶剤規制強化対策として使用されはじめた洗浄不要な撥発性プレス油は、表8に示すように、一般プレス油に比して、撥発性が高いことに加えて、粘度も低いために潤滑性が低く、特にしごき成形方式の場合、フィンカラー内面の塗膜剥離、カラーの座屈、カ

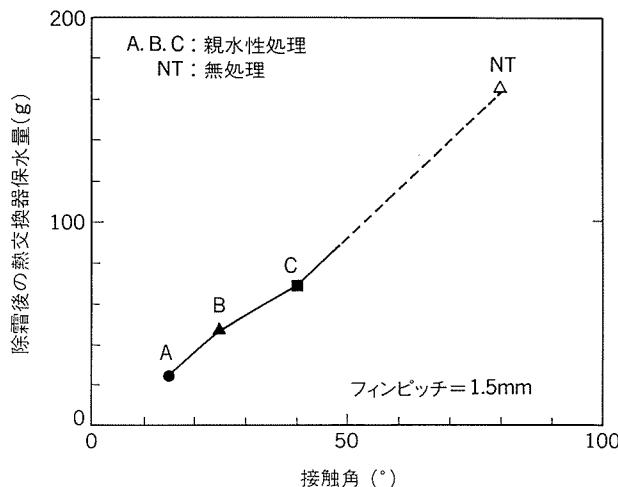


図10 親水性が除霜後の熱交換器保水量に及ぼす影響

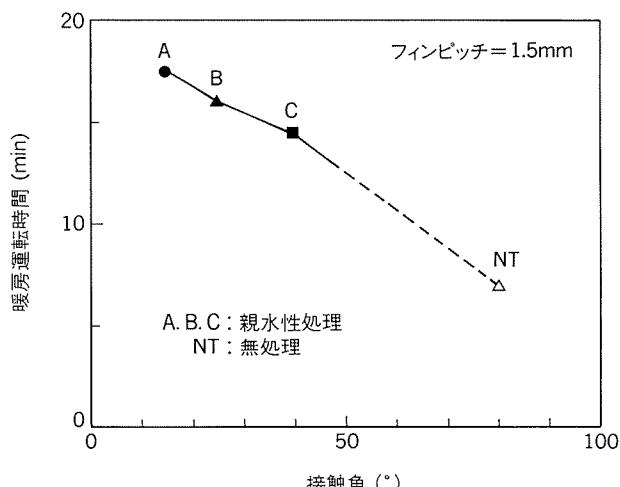


図11 親水性が空調機の暖房運転時間に及ぼす影響

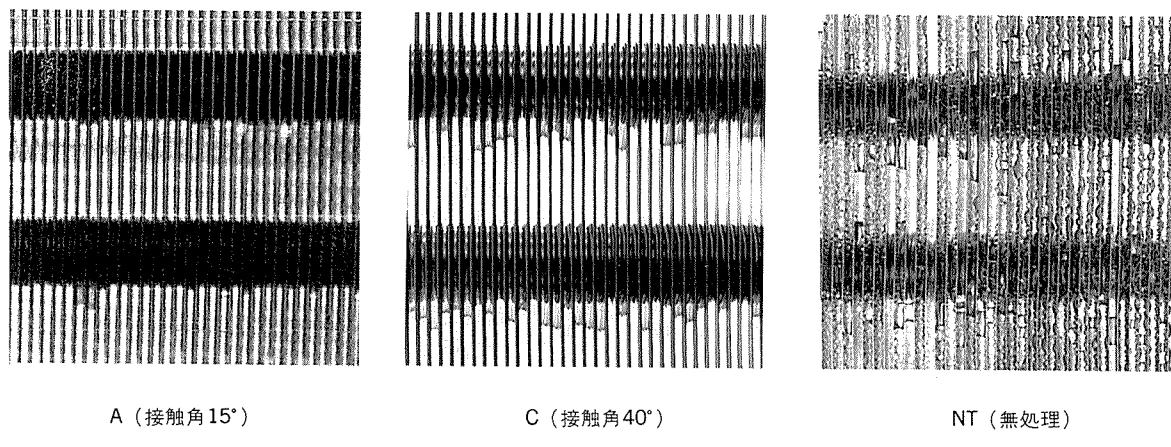


図12 除霜後熱交換器の融解水付着状況

表7 着霜・除霜試験条件

表8 挥発性プレス油の性質

着霜	霧囲気	温度	2.0±0.5°C
		湿度	85±5%
	冷媒 (ブライン)	温度	-8.0±0.5°C
		流量	540kg/h
	前面風速		1.3m/s
	暖房運転時間	全面着霜状態に達するまでの時間 min	
除霜	熱媒 (ブライン)	温度	36°C
		容量	1dm ³
	除霜時間	3min	

項目	温度 (°C)	揮発性プレス油			一般油
		A	B	C	
粘度 [cSt]	40	1.28	1.84	2.14	5~15
揮散速度 [mg/(m ² ·s)]	25	12	7	3	<0.5
	43	320	170	70	—

ラー欠け等の問題が生じ、プレス成形されるプレコートフィン材には優れた成形性、潤滑特性が必要とされる。それ故、表面処理に改良が加えられ、現在、ノンシリカ処理のCC535、CC347、CC245、水ガラス処理のCC503とCC513、及び、ノンシリカ処理のCC349が揮発性プレス油を用いたしごき成形に対応可能となっている。しか

し、揮発性プレス油は、雰囲気の温度が上昇するに連れて、粘度の低下と共に、揮発速度も著しく大きくなる(表8)。この温度上昇による揮発速度の増大は、フィン材に付着するプレス油の不足を引き起こし、プレス油粘度低下と相まって、潤滑性の点で不利となる。図13に、雰囲気温度が20°Cと40°Cにおいて、ノンシリカ処理フィン材をしごき成形したフィンカラーの内面を示す。20°Cでは塗膜の剥離はほとんど見られないが、40°Cでは塗膜が強く剥離していることが認められる。揮発性プレス油を使用する場合、夏期については、冷房実施等、プレス

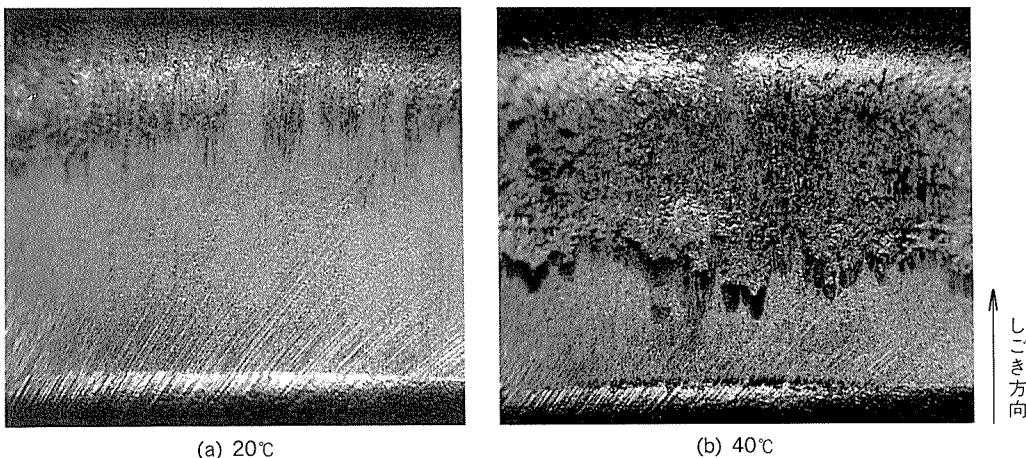


図13 撃発性プレス油Aを用いてしごき成形したフィンカラー内面
(ノンシリカ処理フィン材, しごき率55%)

機の雰囲気温度管理に十分注意することが必要と考えられる。

5. まとめ

空調機熱交換器に使用されるプレコートフィン材に必要な機能と特性、及び、実用化された代表的なフィン材の性能を述べた。

(1) 空調機熱交換器用プレコートフィン材には、機能として主に親水性と耐食性が、特性として耐プレス油性、プレス成形性、低金型摩耗性、無発臭性等が求められている。

(2) シリカ処理、水ガラス処理及びノンシリカ処理に大別されるプレコートフィン材が開発され、市場に供されている。いずれの処理も親水性と耐食性は市場の要求を満たしている。シリカ処理は無発臭性に、水ガラス性処理は耐熱変性に、そして、ノンシリカ処理は低金型摩耗性と無発臭性にそれぞれ優れている。

(3) 親水性処理は、熱交換器の通風抵抗の減少及び、除霜性の向上に有効である。

(4) 有機溶剤規制対策として最近使用され始めた洗浄不要な撃発性プレス油に対して、CC535, CC347, CC503, CC513, CC349が使用可能である。

文 献

- 1) 例えば、千秋隆雄、寺田浩清：建築設備，37-1 (1986), 49.
- 2) 酒井邦武、轟恒彦：化学工学，50-5 (1986), 290.
- 3) 目時 寛、西本嘉弘、橋本博實、宮田勝夫、野世渕 精、若松千代治：本誌，27 (1986), 28.
- 4) S. Oshima, H. Nakata and T. Onishi : HF-HR Commission E2, Lyngby, Denmark (1983).
- 5) 松井 満、中田春男、大嶋 進：第21回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集，(1987), 49.
- 6) 田中博由、青山繁男、小間八郎、安立正明：日本冷凍協会論文集，5-3 (1988), 359.
- 7) 鳥越邦和、川端克宏、中田春男、山本博康：冷凍，63-734 (1988), 1369.
- 8) 桑原永治、山崎雅也、河村敏明：日本冷凍協会論文集，2-3 (1985), 203.
- 9) 山口善吉、桑原永治、星 隆夫：第19回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集，(1985), 49.
- 10) 山崎起助、丸山和弘、加峯茂行、湯山 茎：冷凍，56-648 (1981), 823.
- 11) 斎藤莞爾、土田 信、関谷仁司、前田利徳：本誌，23 (1982), 42.
- 12) 野世渕 精、前田利徳、竹島義雄、知念武廣、西野正男、森山 勉：本誌，28 (1987), 101.
- 13) M. Minami : ASHRAE TRANSACTIONS, 93, Pt. 1 (1987), No.3017.
- 14) 三代沢良明：実務表面技術，34 (1987), 199.
- 15) 岩間哲治、勝又 堅、三田村康二、竹内 康：軽金属学会第57回秋期大会講演概要，(1983), 111.
- 16) 鈴木敏夫：本誌，17 (1976), 88.
- 17) 指宿堯嗣：日本機械学会誌，94 (1991), 276.
- 18) 長谷川義文、今井正也、西野正男：本誌，28 (1987), 62.
- 19) 清谷明弘、今井正也、春日 司：本誌，30 (1989), 31.

技術資料

磁気ディスク薄膜の腐食*

田 部 善 一**

Corrosion of Thin Film Magnetic Disk

Zen-ichi Tanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

磁気ディスク薄膜の腐食*

田 部 善 一**

Corrosion of Thin Film Magnetic Disk

Zen-ichi Tanabe

Cobalt based thin films on magnetic disks, which are coming into the use for high density magnetic strage, have significantly lower chemical stability than the previously used magnetic iron oxide films. The purpose of this review is to summarize briefly the their corrosion behaviour reported in literatures.

Corrosion of thin film has been studied using a quartz crystal oscillator microbalance, a torsion balance magnetmeter and electrochemical techniques.

Atmospheric corrosion of cobalt is discussed, ranging from the nucleation of water to the indoor corrosion rates. Corrosion rates for cobalt are linearly and/or exponentially dependent on relative humidity. The partial pressure of SO_2 , Cl_2 and NH_3 significantly influences cobalt corrosion.

In the low humidity, the corrosion rate of cobalt film has higher than that of its coupon.

Corrosion rates of film of cobalt-passive metal alloys, such as CoNi, CoCr, CoPt, etc., are inversely proportional to the additive contents.

Thin film magnetic disks are usually coated with a layer of carbon or silica to improve electrochemical properties, enhance flyability and reduce environmental degradation of the underlying metal layer. In the case of carbon coating, since the magnetic layer is galvanically coupled with the carbon overcoat, corrosion of its layer is due to the overcoat defects caused by processing parameters. On the other hand, a silica coated disk which is free from galvanic coupling, shows an excellent corrosion resistance.

1. まえがき

近年、コンピュータ等の記録材料の使用は非常に増加している。そして、より高密度化をめざして、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 塗布型から金属薄膜型に移っている。

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜を使用している場合には、媒体膜が腐食することはなく、基板金属のアルミニウム合金が腐食することはあったが下地処理としてクロメートを行う様になってからはそれもほとんど発生していない（クロメートが

薄過ぎると糸状腐食が問題になることがある）。

金属薄膜型は、熱力学的に不安定な金属Coを主体に、めっき又はスパッタによって薄膜としたもので、極めて腐食しやすいものである。

各種薄膜磁気ディスクの層構成の模式を図1に示す。このうち媒体薄膜（CoNiP, CoP, CoNi）の厚みは50～80nm程度であり、これがトラック幅の1/3以上の腐食孔を生ずると、ミッシングビットエラーになる。その腐食欠陥とミッシングビットエラーの関係をヘッド～媒体に関する主要語句の説明と共に図2に示す。この様に腐食される金属量が非常に小さくても欠陥として被害をもたらすので、腐食速度に対する考え方がいままでより大幅に敏感になり、近年、我が国においても日本材料学会や腐食防食協会の研究例会やシンポジウムでこのテー

* 腐食防食協会：第16回コロージョン・セミナー（1989年7月、箱根）にて一部講演
第80腐食防食シンポジウム「薄膜の腐食」（1989年12月、東京）にて講演

** 技術研究所

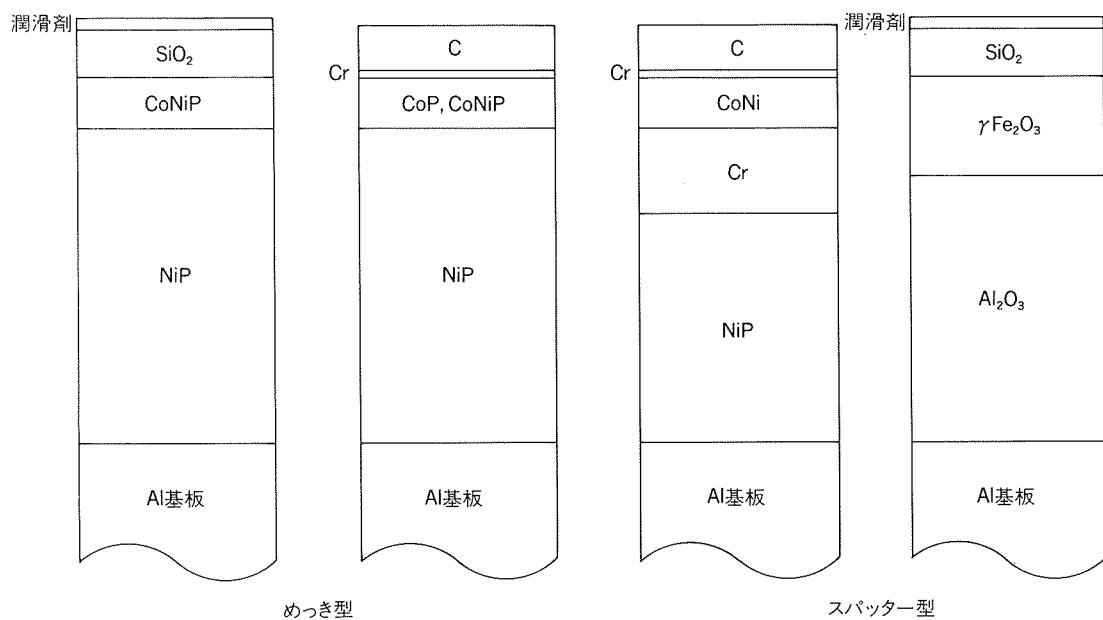


図1 薄膜磁気ディスクの構成

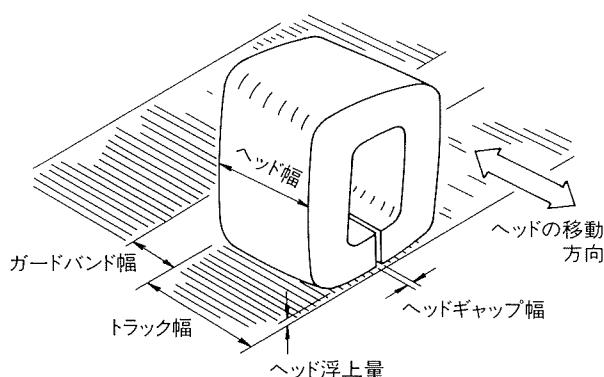


図2 (a) ヘッド～媒体に関する主要語句の説明（模式）

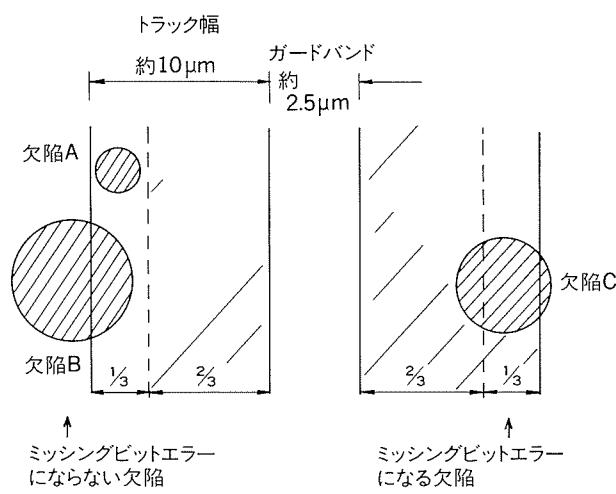


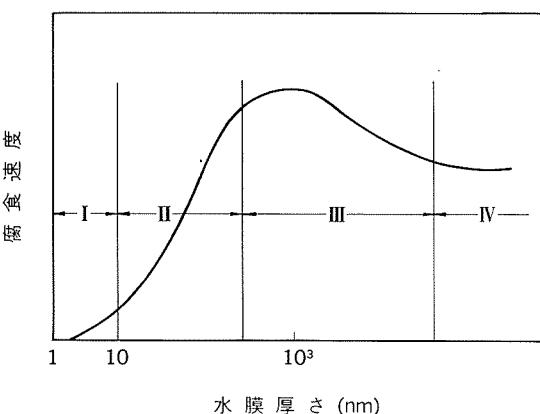
図2 (b) ミッシングビットエラーになる欠陥とならない欠陥（模式）

マが取り上げられている。

本稿では、薄膜の腐食のうち薄膜磁気ディスク媒体層における腐食要因と特徴を概説する。

2. 薄膜の腐食要因

薄膜の腐食は何か特別なことでおこるのではない。通常の大気中の腐食は、大気中の水分が金属表面に結露し、表面に薄い水膜が形成され、そこへ大気中の O_2 , SO_2 , NO_x , H_2S , Cl_2 など微量の汚染物質が溶け込むことによって電気化学的に生ずる。そこに保護膜があっても、その欠陥や材料を通して湿気、 O_2 、各種不純物イオンが拡散してきて、欠陥部表面に形成される水膜が電解質となり、腐食が進行する。また、保護膜として現在カーボン膜と SiO_2 膜の 2 種類が使用されているが、カーボン膜を使用

図3 表面水膜の厚みと腐食速度の関係¹⁾

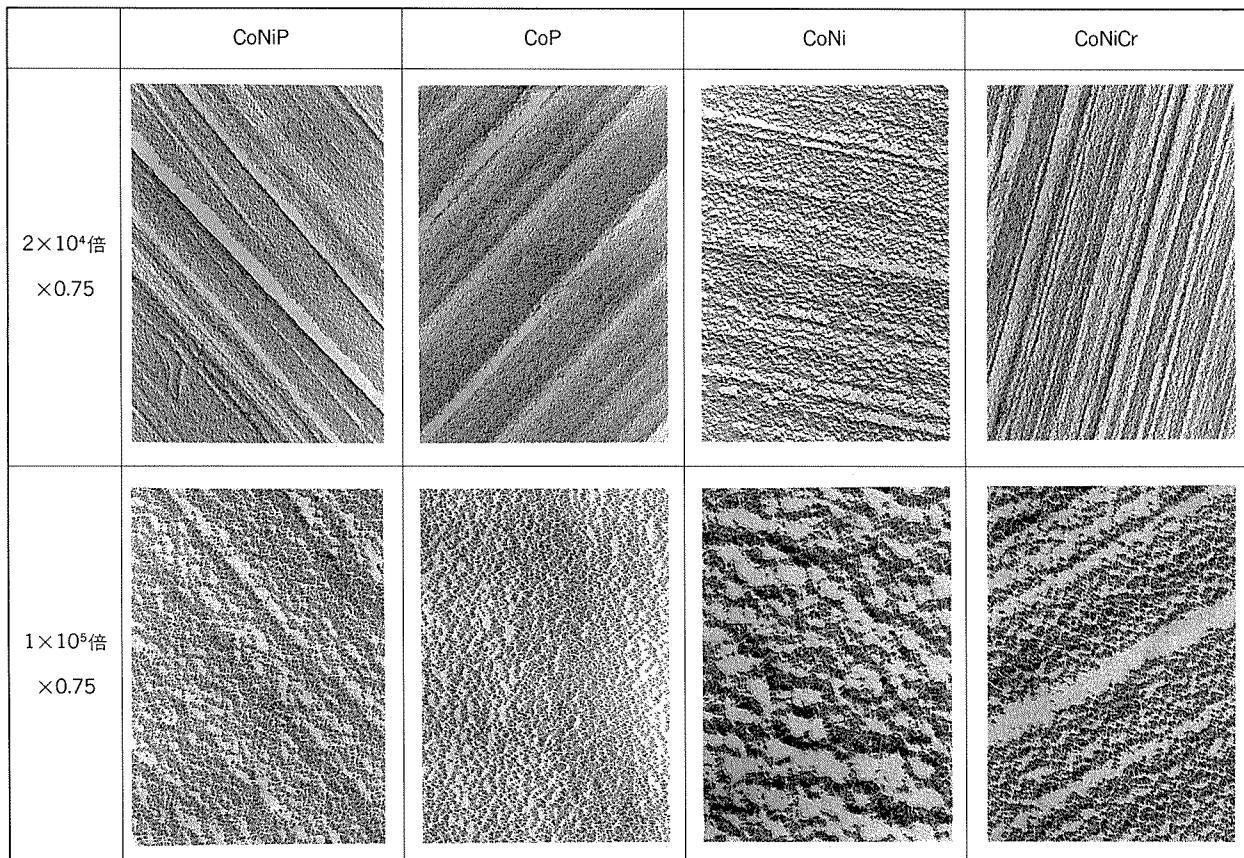


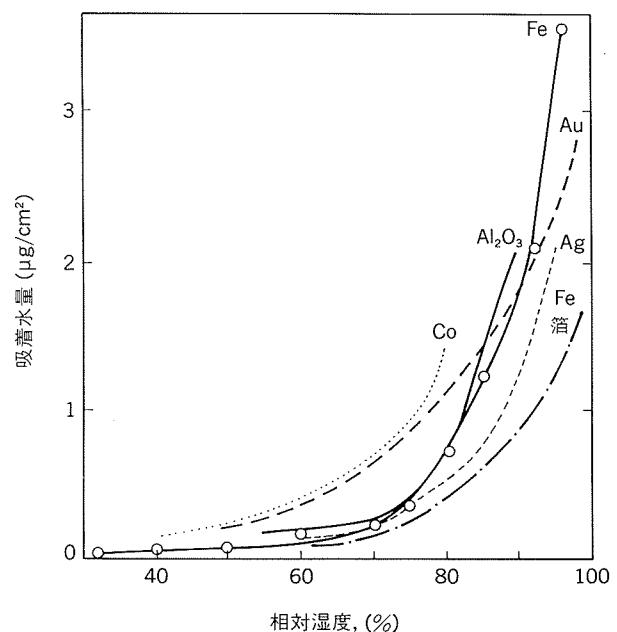
図4 各種磁気ディスク薄膜表面のTEM写真

した場合には、媒体金属とのガルバニック・コロージョンが問題となることがある。以下、腐食要因を湿度、汚染ガス、ダストなどに分けて述べよう。

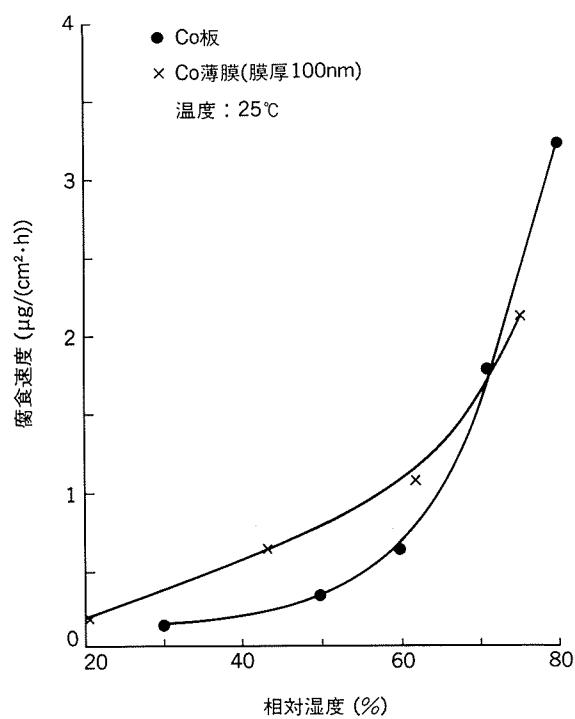
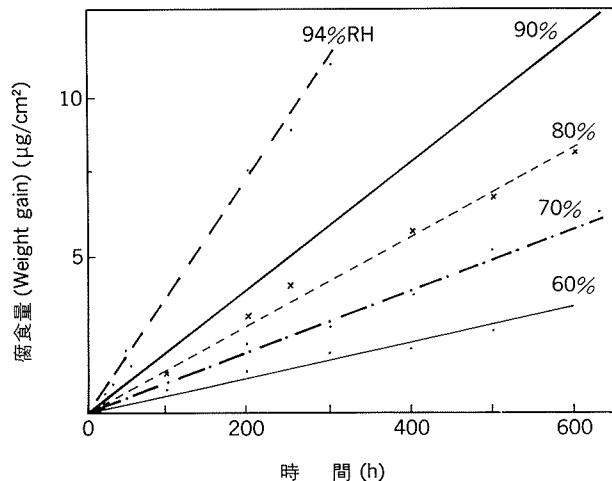
2.1 相対湿度の影響

大気腐食の速度は、金属表面で電解質溶液として作用する水膜の量に依存している。比較的湿度の低いときは、水膜の厚さは1nm以下で、もっと厚くても不連続となって、腐食を進行させるに十分な電解質とはなり得ない。湿度が高くなると、水膜が厚くなると共に連続的となり、腐食速度が上昇する。水膜厚みで10nm位から腐食がおこりやすくなる。腐食速度が最大となるのは、水膜厚みで1μmといわれ、この厚みの水膜では、表面への酸素の供給も容易であり、電導度もバルクに近い。水膜厚みと腐食速度の関係を図3に示した¹⁾。

薄膜の腐食の特徴は、その真の表面積が板(foil又はcoupon)と呼ばれるものに比し非常に大きいことであろう。めっきにしろ、スパッターにしろ、おゝげさに云えば泥を団子にして板に投げつけた様なものである(図4)。したがって、通常では腐食がほとんど問題にならない相対湿度70%以下のところでも、水の吸着量が多いために腐食速度が大きくなる。種々の金属薄膜に吸着された水分量と相対湿度の関係を図5に示す²⁾。例えば、相対湿度70%のときFeの箔上に吸着する水分の量は、Co薄膜の場合には相対湿度約40%で吸着される。この量は

図5 蒸着膜表面における水の吸着²⁾

薄膜金属によっても大きな差がある。同じCoでも板と薄膜では腐食速度に差があり、低湿度では薄膜の方が板の場合よりも大きい。通常の事務所レベルの大気中において薄膜と板の腐食速度が相対湿度によってどのように

図 6 Coの腐食速度と相対湿度の関係³⁾図 7 各種相対湿度のクリーンルーム中における腐食量の経時変化(21°C)⁴⁾

影響されるか調べたものの一例を図 6 に示す³⁾。

また、クリーンルーム中の21°Cの大気中におけるCo薄膜の腐食量の経時変化を図 7 に示す⁴⁾。図 6 との腐食度の差は、汚染物質の影響によるものであろう。

実際、コンピュータの置かれている環境は、一定温度で相対湿度が低く保持されているが、昼夜の温度差や空調機の停止により結露する可能性がでてくる。さらに、図 8 に示す様に、保護皮膜の欠陥部の亀裂、ダストの付着により生ずる隙間部において、相対湿度が低くても毛細管現象によって水分の凝縮が生じ得る。また海塩粒子のような付着物では、水和水分の吸湿作用により腐食の

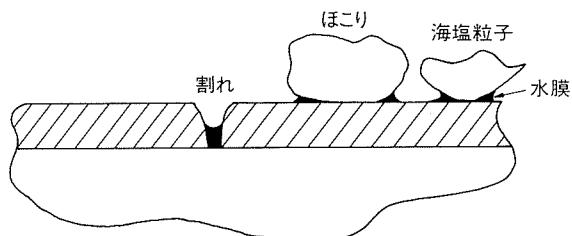


図 8 毛細管現象による結露個所

表 1 月平均湿度の年変化

月 場所	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	年平均
札幌	79	79	76	71	74	81	84	83	83	80	77	78	79
仙台	72	70	69	70	76	83	87	86	83	79	75	74	77
東京	63	62	66	72	76	80	82	81	82	79	74	67	73
新潟	81	79	74	74	76	80	82	79	80	77	77	80	78
大阪	71	70	70	72	72	76	77	76	75	76	75	72	74
福岡	73	73	74	77	78	81	81	81	83	80	77	74	78
鹿児島	73	72	73	76	78	83	82	80	79	75	75	75	77
パリ	86	81	75	71	72	73	73	75	80	85	88	87	79
ロンドン	85	81	79	75	76	72	72	75	79	84	86	86	79
ニューヨーク	71	69	69	67	69	73	74	76	77	73	72	72	72
サンフランシスコ	84	82	81	80	83	85	89	80	85	82	81	81	84
マニラ	78	74	71	70	76	81	85	85	85	84	83	81	79

臨界湿度は更にさがる。

また、それがなくとも、コンピュータが密集している世界の大都市は、一年の大部分が相対湿度が高いので(表 1)，充分な空調の配慮が必要である。

2.2 汚染物質の影響

Co薄膜で問題となるものは、SO₂, H₂S, Cl₂, O₃, NH₃などが上げられる。また、こうしたガスが同時に作用すると、相乗的に腐食作用を示すことがある。

Coの汚染大気中の腐食試験はよく行われており³⁾、表2に示すような大気中における腐食速度は図9のようである。これは前述のきれいな大気中における値(図7)

表 2 大気腐食試験の雰囲気³⁾
(25°C, ガス流速10cm/s)

汚染物質	濃度 (μg/m³)
SO ₂	810
NO ₂	940
O ₃	334
H ₂ S	21
Cl ₂	8.6
NH ₃	-
H ₂ O	30~80%

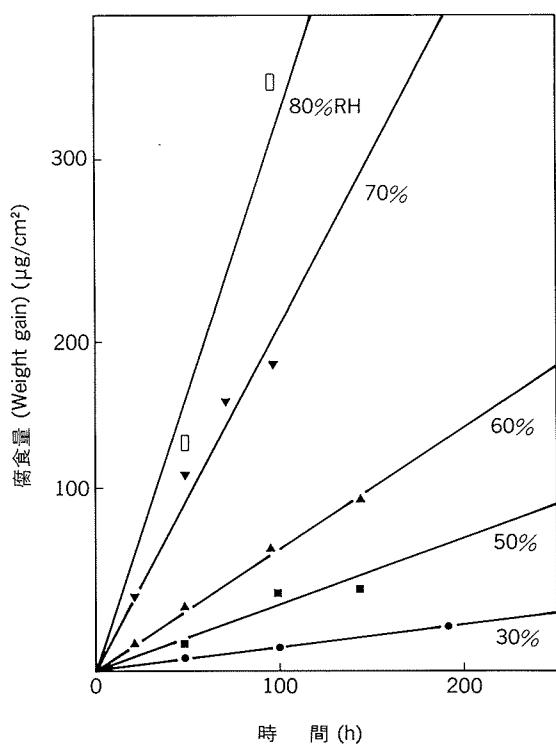


図9 各種相対湿度(25°C)の大気中におけるCo箔の腐食量の経時変化³⁾

と比べると、はるかに大きい。また、これら汚染物質を1種ずつ変化させた場合の腐食速度は、図10のようであって、SO₂による影響が最も激しい。SO₂濃度と腐食速度の関係を各種相対湿度ごとに示した結果は図11のごとくである。

化学反応に寄与しない単純なダスト（主にSiO₂または有機物）が付着すると、図8のように隙間が形成され、低い相対湿度でも腐食する。屋内大気中（一般事務室レベル）に薄膜磁気ディスク（CoNi合金薄膜+カーボン保護膜）を一定時間放置した後、60°C、相対湿度90%のクリーンルームで210時間保持したときの腐食を調べた結果を図12に示す⁶⁾。腐食は放置時間に依存して点数が

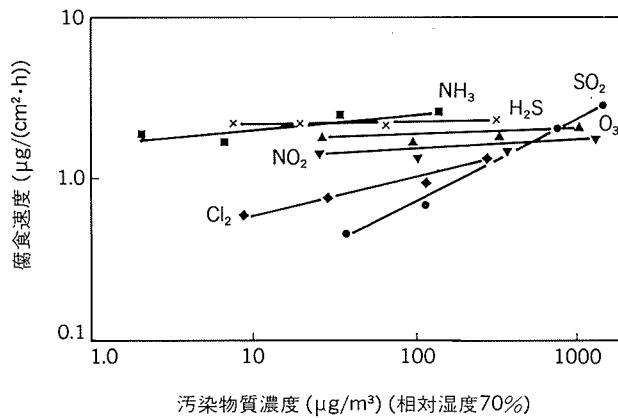


図10 各種汚染物質濃度のCo腐食速度への影響³⁾

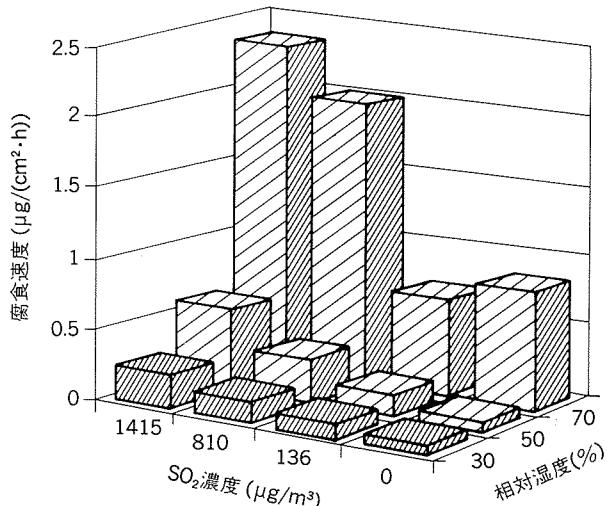


図11 各種の相対湿度、SO₂濃度におけるCoの腐食速度³⁾

増加している。腐食はダストを核として周囲にしみ状になっている。またダストの寸法により腐食状況も異なる。標準粒子を用いて付着粒子数に対する腐食発生粒子の割合を腐食発生率として定義してその粒径依存性を示した

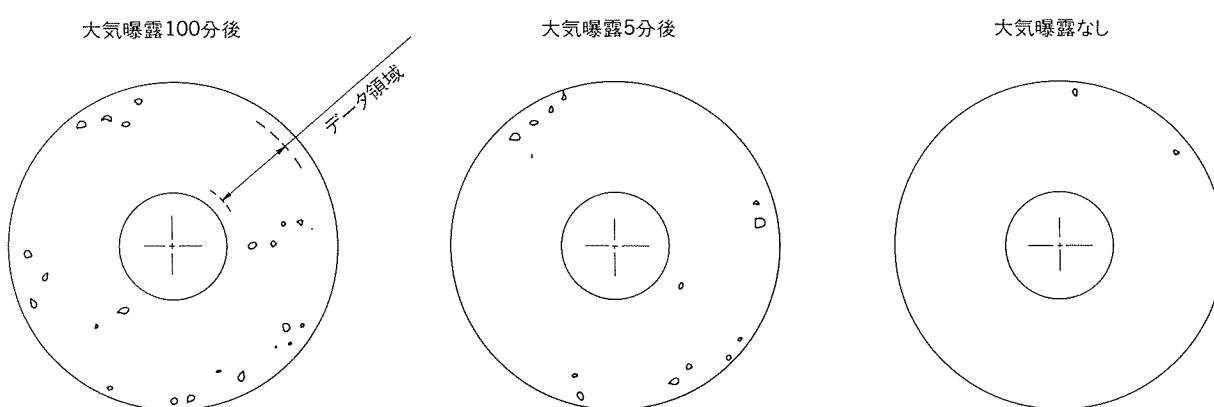
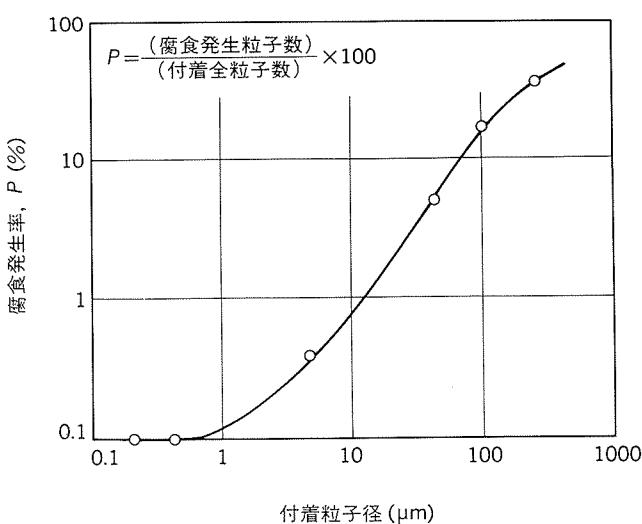


図12 薄膜ディスクの大気塵埃付着による腐食発生点とその分布⁶⁾

図13 腐食発生に及ぼす標準粒子の粒径依存性⁶⁾

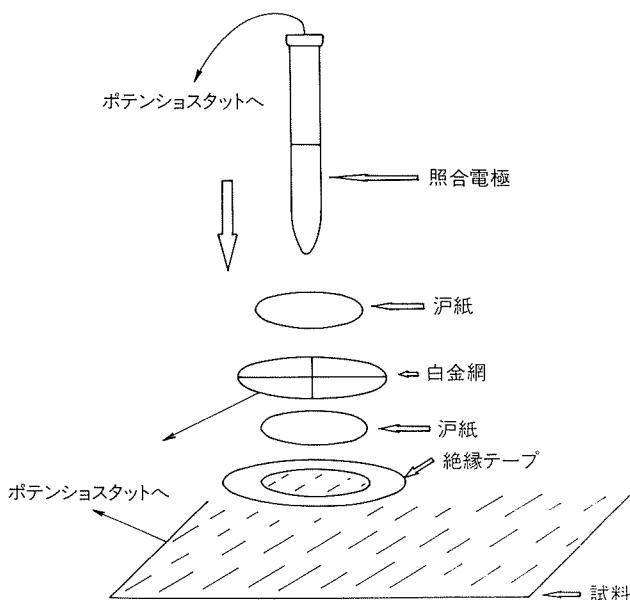
ものが図13である⁶⁾。粒径0.5 μm以下では腐食の発生はないが、5 μmでは0.4%，60 μmでは6%と発生率は高くなつてゆく。

3. 磁気ディスク薄膜の腐食評価の特徴

以上述べてきたCoやNiの腐食の報告は、腐食速度が小さいためにとかく無視されてきた屋内腐食の分野に、水晶微量天秤を導入して定量化したというものである。

腐食の被害が装置の破壊とか内容物の洩れとかである場合、腐食量（weight）又は形状による評価は妥当なものである。したがって、これを推定し得る他の方法、例えば電気化学的方法もまた妥当なものであろう。

磁気ディスクの腐食による被害とは、第1にミッシン

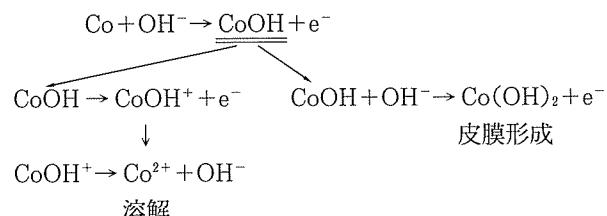
図14 分極測定のためのドロップレットセル¹³⁾

グビットエラーであり、第2に腐食生成物によるヘッドクラッシュである。しかし後者は前者が発生してから後におこるものであり、ここまでディスクが使用されていることは少ないので無視しても差し支えないと考えられる。

以上のことから、磁気ディスク薄膜の腐食評価にはその記録特性の劣化がどのようになるかを知る必要があり、腐食量や形状を云々する必要はない。

磁気ディスク薄膜の磁気的性質は膜厚によって大幅に変化する。膜厚が20nm以下では超常磁性の領域であるので腐食量と磁気特性は対応しない。しかしながら、通常磁気ディスクに使用されている薄膜の厚さは50～80nmであり、これは単磁区領域である。したがって、この膜厚付近では腐食量と残留磁化の低下とは比例関係にある⁷⁾。

Coの磁気モーメントは120～125emu/gであるが、Coのアノード反応は



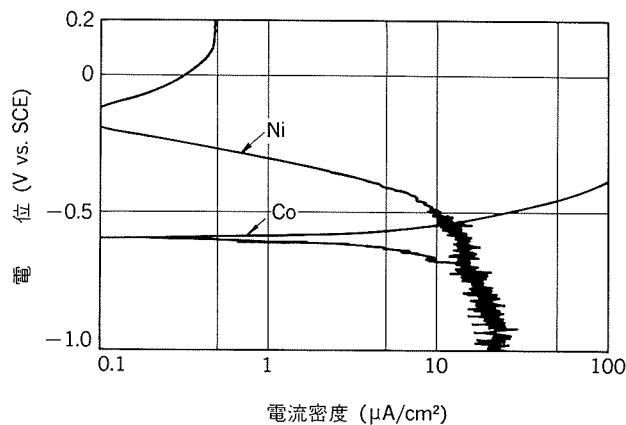
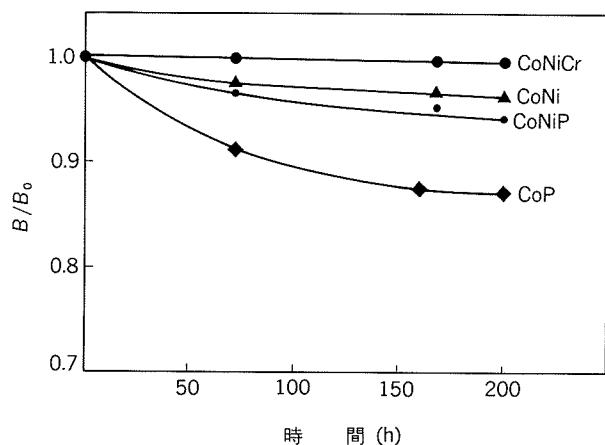
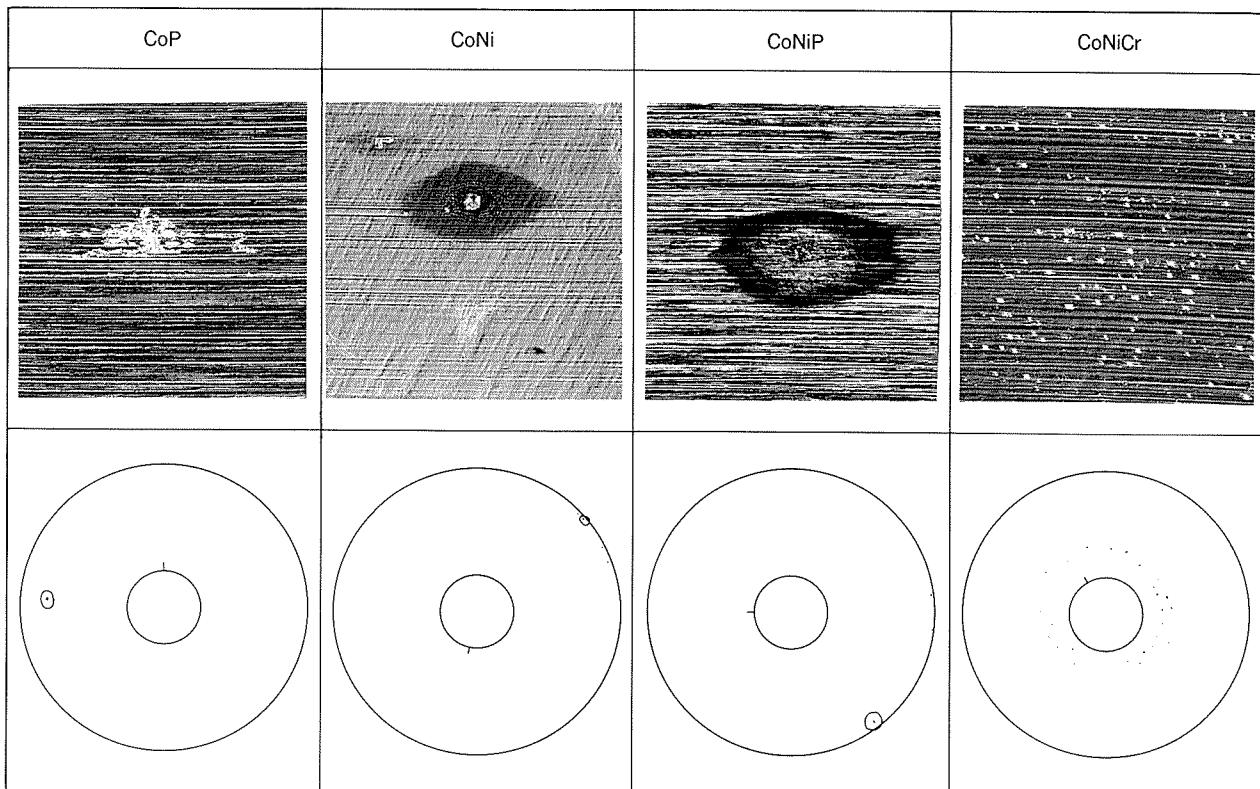
のようであつて、その腐食生成物はフェライトを形成しない。したがつていれば磁性を有しないので、Coの腐食はそのまま磁気モーメントの低下になる。

のことから、磁気ディスクの腐食の評価は腐食減量の評価でよいことになる。したがつて、これを推定し得る他の方法、すなわち電気抵抗測定や分極測定もまた評価の方法として有意義なものとなる。たゞ電気抵抗の測定は手軽なため多く行われているが^{8)～10)}、薄膜の厚さに対する表面の凹凸の影響が大きく、結果の解釈に十分な注意が必要である⁵⁾。薄膜の耐食性的比較のみならば分極曲線の測定が有利である。たゞ水膜の厚みはドロップレットセル（図14）といえども実際の場合より非常に厚いので、絶対値をとやかく云うことはできない。

4. 磁気ディスクの耐食性向上について

前述のようにCo薄膜は大気中において腐食されやすい。クリーンルーム中でも相対湿度60%ならば（図7より）50 μg/cm²・y位の腐食速度を示し、数ヶ月でミッシングビットエラーとなる。環境が悪くなればケタ違いに腐食速度は大きくなる（図9）。したがつて、この耐食性向上のために、保護膜の研究ならびに薄膜の合金化の研究が行われてきた。

最初に行われたのは、磁気的性質が似ており、不働態化しやすいNiの添加である。CoとNiは他の性質はよ

図15 3% クエン酸ソーダ水溶液中におけるCoとNiの分極曲線¹⁶⁾図16 100nm薄膜の65°C, 80%RH中における腐食による残磁化の劣化¹⁶⁾図17 耐食性試験後のディスクの表面(65°C, 80%RH, 200h)¹¹⁾

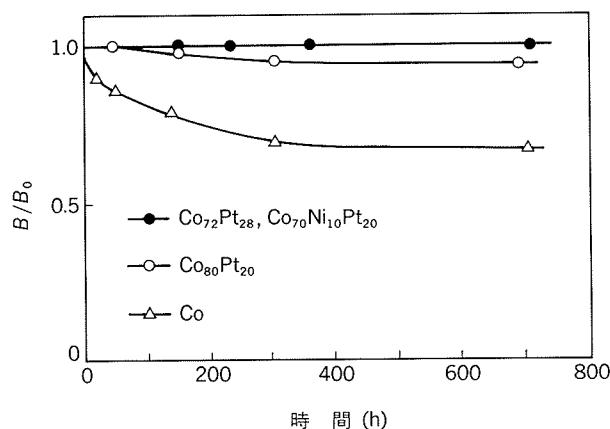
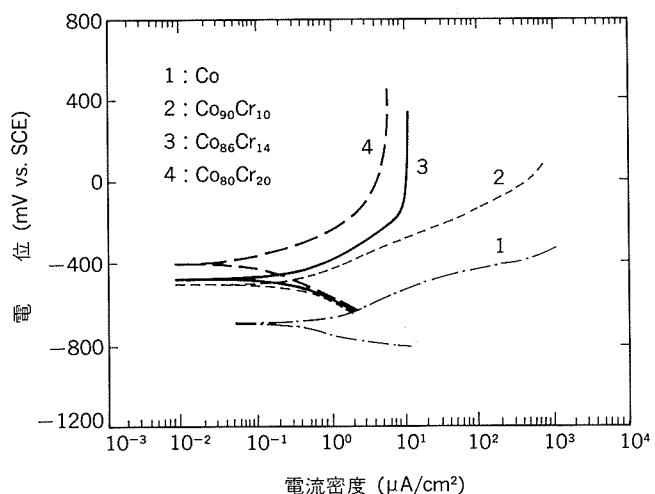
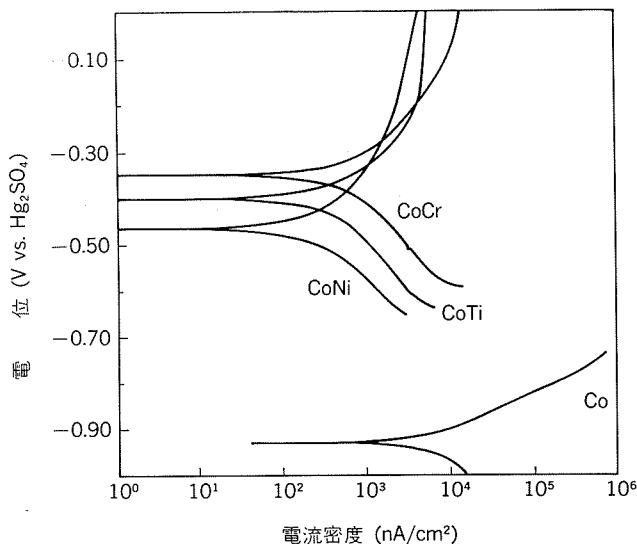
く似ているが、不働態化のしやすさでは非常に異なっている。人間の汗の成分であるクエン酸ソーダ中の分極曲線は図15のようであって、Niは不働態化するがCoは不働態化しない¹⁶⁾。次いで考えられることは、磁気的性質はともかく、より不働態化しやすい遷移金属の添加である。

このようにして生まれたCoNi, CoNiP及びCoNiCr系磁気ディスク（保護皮膜はいずれもカーボン皮膜）の耐食性を、65°C, 相対湿度80%, クリーン度100の恒温恒湿槽中における残磁化減少率の経時変化としてあらわしたもの図16¹⁶⁾に示す。また、試験後の腐食部の顕微

鏡写真とその位置を図17¹¹⁾に示す。CoNiCr系薄膜の腐食は非常に小さくなってしまっており、ミッシングビットエラーにはなっていない。

他の不働態化しやすい金属であるPtを添加したもののイオン交換純水中における残磁化劣化の研究も行われておらず、CoPt, CoNiPtの耐食性が優れている（図18）¹²⁾。

耐食性の比較のみならば、分極曲線の測定もまた有力な手段であり、Coに比しCo-18%Cr, Co-18%Ti, Co-50%Ni系薄膜は蒸留水中で1ケタ以上耐食性が向上することを示唆している（図19）¹³⁾。

図18 100nm薄膜の25°C純水中における残留磁化の劣化¹²⁾図20 Co及びCoCr薄膜の0.1N-Na₂SO₄溶液中の分極曲線¹⁴⁾図19 蒸留水中におけるCo, Co-18%Cr, Co-18%Ti及びCo-50%Niの分極曲線¹³⁾

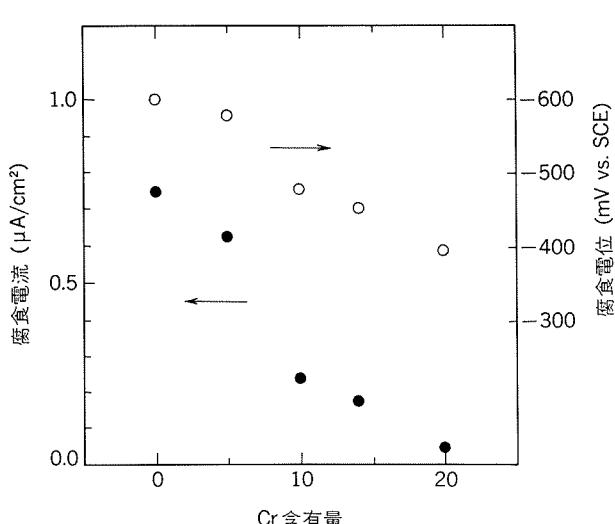
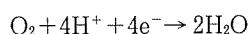
Crの影響については0.1N-Na₂SO₄水溶液中におけるデータもあり、Cr10%以上で耐食性が著しく向上している(図20, 21)¹⁴⁾。この外Zr, Ta, Prなどの添加も耐食性の向上に有効である。近年はCoCrTa系薄膜が開発され、腐食事故もほとんどなくなっている。

5. 保護膜による耐食性の向上について

以上のごとく、合金化することによってCo系薄膜の耐食性は著しく向上するが、これだけでは十分ではない。

そこで腐食の低減とCSS(contact start stop)による傷防止のために、保護膜が使用されている。これには通常カーボンスパッター薄膜が使用される。

この保護膜の作用は金属露出面の減少であり、アノード反応は小さくするが、カーボンはカソード反応

図21 CoCr薄膜の腐食電位及び腐食電流に及ぼすCr量の影響¹⁴⁾

を増大させる(図22)¹³⁾。したがって、不完全なカーボン膜はかえってガルバニック腐食の原因となることがある。一般に、高周波スパッターで生成したカーボン膜は直流スパッターで生成したものよりもカソード反応が大きい。ガルバニック腐食は前述の不働態型合金薄膜の方がCo薄膜より小さい。(図19のアノード分極曲線と図22のカソード分極曲線を重ね合わせるとよく分かる。)もちろん良好なカーボン膜は2ケタ以上耐食性を向上させる¹⁴⁾。

SiO₂などの絶縁性保護膜は電気化学反応に関与しないので、その保護性はより優れている。50%の相対湿度で5年間ミッシングビットエラーを生じない条件を満足するためには、80%の湿度で7ヶ月の加速試験、88%で5ヶ月の加速試験が必要であるが、SiO₂保護膜はこれを十分クリアしている¹⁵⁾。これは、ある程度大きな孔がなければカソードとなり得ないためである(図23)。

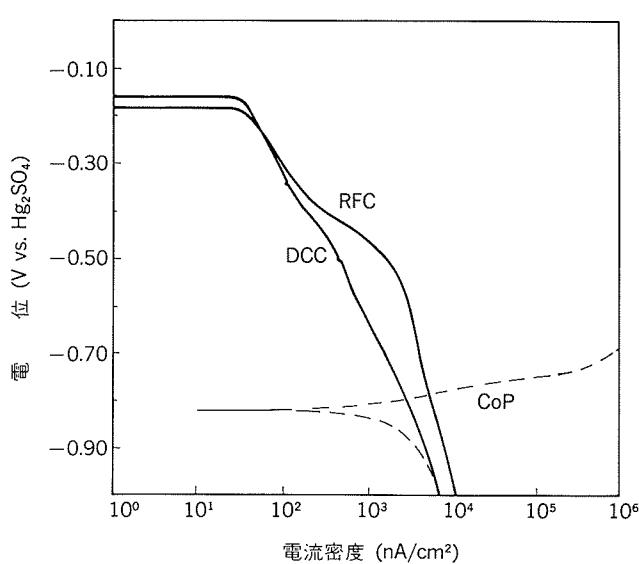


図22 CoPの分極曲線(点線)とカーボン膜(高周波RFスパッタと直流DCスパッタ)のカソード分極曲線¹³⁾

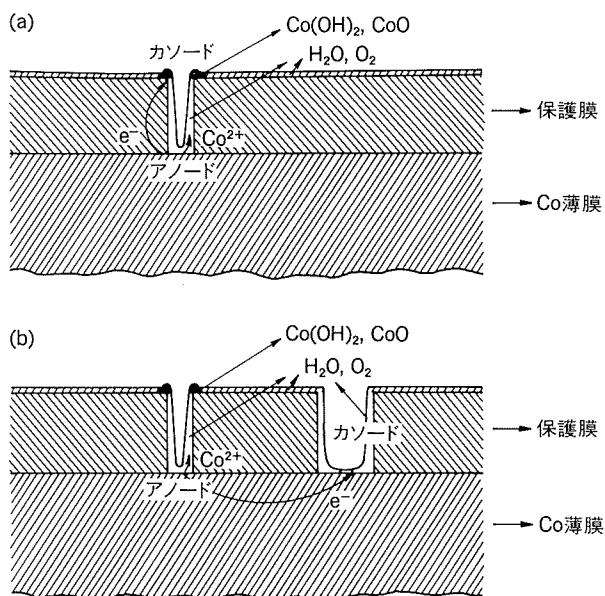


図23 保護膜が(a)カーボンか(b)絶縁物によって欠陥が腐食に与える効果の模式図

6. あとがき

コンピュータの信号の高密度化によってクローズアップしてきた金属系薄膜の腐食について、現在発表されている文献をもとに概説した。

屋内腐食はこれまでとかく無視されてきた分野であったが、電子部品の小型化、薄膜化により近年になって研究が活発化され、当社でも若干手がけるようになった。

今回、はしなくも腐食防食協会主催の第16回コロージョンセミナー（1989年7月箱根）において「電子材料の腐食」を担当し、また第80回腐食防食シンポジウム「薄膜の腐食」で磁気ディスク薄膜の腐食の講演を行ったのを機に、この拙文をまとめた。かかる機会を与えていただいた東京工業大学水流徹教授、日立製作所石川雄一主管研究員に感謝の意を表する。

文 献

- 1) N. D. Tomashov : *Theory of Corrosion and Protection of Metals*, Trans., Macmillan Co., N.Y., (1966).
- 2) 石川雄一、吉村敏彦、小口優子、尾崎敏範：腐食防食'89予稿集, (1989), 129.
- 3) D. W. Rice, P. B. P. Phipps and R. Tremoureaux : J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 1459.
- 4) 石川雄一、小口優子、吉村敏彦、尾崎敏範：第36回腐食防食討論会予稿集, (1989), 135.
- 5) W. Y. Lee, H. C. Siegmann and J. M. Eldridge : J. Electrochem. Soc., 124 (1977), 1744.
- 6) 井上陽一：日本潤滑学会第33期春季研究発表会予稿集, (1989), 293.
- 7) J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Speliotis and G. Bate : J. Electrochem. Soc., 112 (1965), 681.
- 8) 光本誠一、松岡宏昌、船津誠也：第35回腐食防食討論会予稿集, (1988), 511.
- 9) K. Tagami : I. E. E. Trans. Mag., Mag-21 (1985), 1435.
- 10) 林安徳、永田辰夫、羽木秀樹：第36回腐食防食討論会予稿集, (1989), 299.
- 11) 細見和弘：未発表（社内研究報告（1989））
- 12) M. Yanagisawa : I. E. E. Trans. Mag., Mag-19 (1983), 1638.
- 13) V. Brusic, M. Russak, R. Schad, G. Frankel, A. Selius, D. Di Milia and D. Edmonson : J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 42.
- 14) V. Novotny and N. Staud : J. Electrochem. Soc., 135 (1988), 2931.
- 15) 吉井 静、石井 修：電気通信研究所研究発表論文集, 第39号 (1982), 19.
- 16) 田部善一：未発表

技術資料

アルミニウム合金接着接合のための表面処理技術

宇佐見 勉

Surface Treatment for Adhesive Bonding
of Aluminium Alloy

Tsutomu Usami

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム合金接着接合のための表面処理技術

宇佐見 勉*

Surface Treatment for Adhesive Bonding of Aluminium Alloy

Tsutomu Usami

This review describes present situation and future trend in research and development on surface treatment for adhesive bonding of aluminium alloys.

The recent studies about conventional surface treatments (FPL etching, phosphoric acid anodizing and chromic acid anodizing) and several new methods are summarized.

1. はじめに

アルミニウム合金を接着接合するための表面処理法には、脱脂、エッティング、機械的研磨、あるいはクロメート処理などがある。しかしながら、これらの表面処理方法では、湿潤環境下における高度な接着耐久性を期待することはできない。従って、航空機などの構造部材を接着接合する場合、FPL エッティング、りん酸陽極酸化及びクロム酸陽極酸化などの処理が通常行われる。本稿では、構造接着のための表面処理に関する従来技術と最近の動向について概説する。

2. 構造接着のための表面処理

2.1 FPLエッティング（硫酸・クロム酸エッティング）

本法は、1945年に米国の Forest Product Laboratory において開発された方法であり、陽極酸化の前処理、あるいはそれ自体が接着の下地処理として行われており、JIS K 6848, ASTM D2651等にも採用されている。FPL エッティングは、一般に表 1 に示す条件で行われるが、 $\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （重クロム酸ナトリウム）の代わりに CrO_3 （無水クロム酸）を用いることもある。 CrO_3 を使用した浴で処理した2024-T3合金は、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を使用したそれに比べて高いピール強さを示すが、逆に、ばらつきが大きい¹⁾。また、経験的に、建浴したばかり

のFPL エッティング液より2024-T3 合金をある程度処理したエッティング液の方が安定した接着耐久性が得られることが知られている。

図 1 に示すようにピール強さは、浸漬時間と共に変化し、表面形態とも密接な関係がある。5052合金の場合、浸漬時間10~15min で生成する微細なエッチピットを持つ構造が最大のピール強さを示す¹⁾。

Venables ら²⁾³⁾は、FPL エッティングにより生成した酸化皮膜を高解像の SEM によるステレオ観察で、図 2 (a) に示すような微小突起物が存在することを認め、それは接着剤やプライマーとの機械的な結合に重要な役割を果たしていると提案した。一方、500ppm のフッ素を添加したエッティング液により生成する酸化皮膜には図 2 (b) に示すように微小突起物は生成しておらず、そのクライミング ドラム ピール試験の値は、正常な皮膜の場

表 1 FPL エッティングの処理条件

		“Fresh”	“Optimized”
組成	H_2O	30部	30部
	H_2SO_4	10部	10部
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2部	2部
	2024合金	—	0.05部
浴温		65~71°C	
時間		5~15min	

* 技術研究所化学研究部

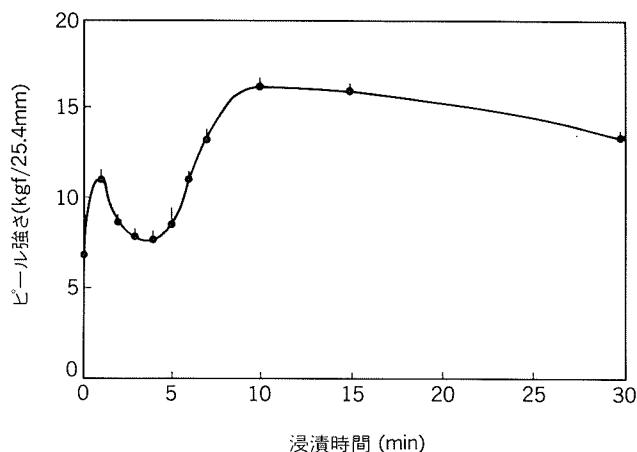
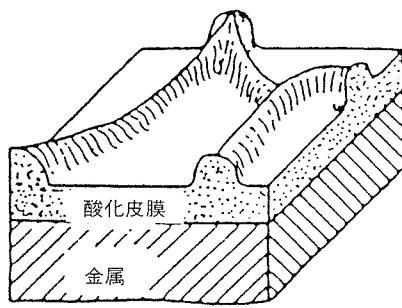
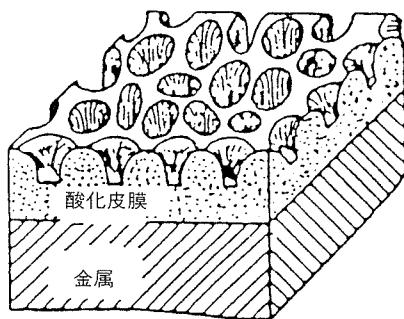


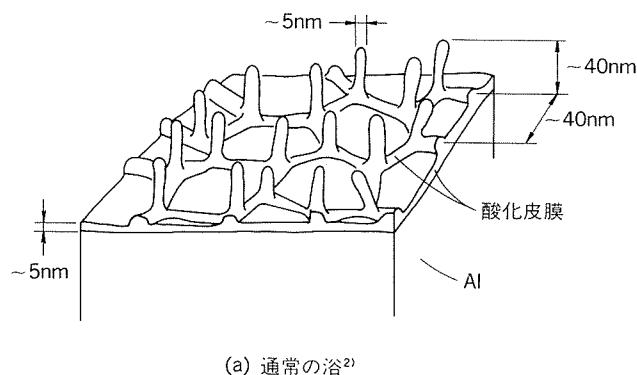
図1 FPLエッティング材の浸漬時間とビール強さ¹⁾
(備考: 1kgf=9.806N)



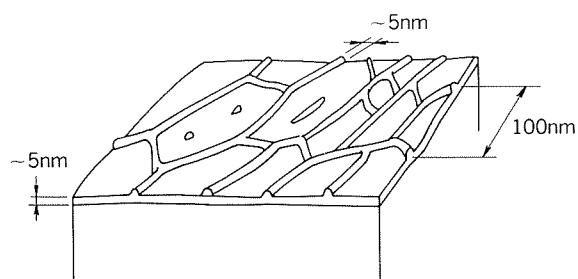
(a) "Fresh"



(b) "Optimaized"



(a) 通常の浴²⁾



(b) ふっ素を添加した浴³⁾

図2 FPLエッティングにより生成する酸化皮膜の形態

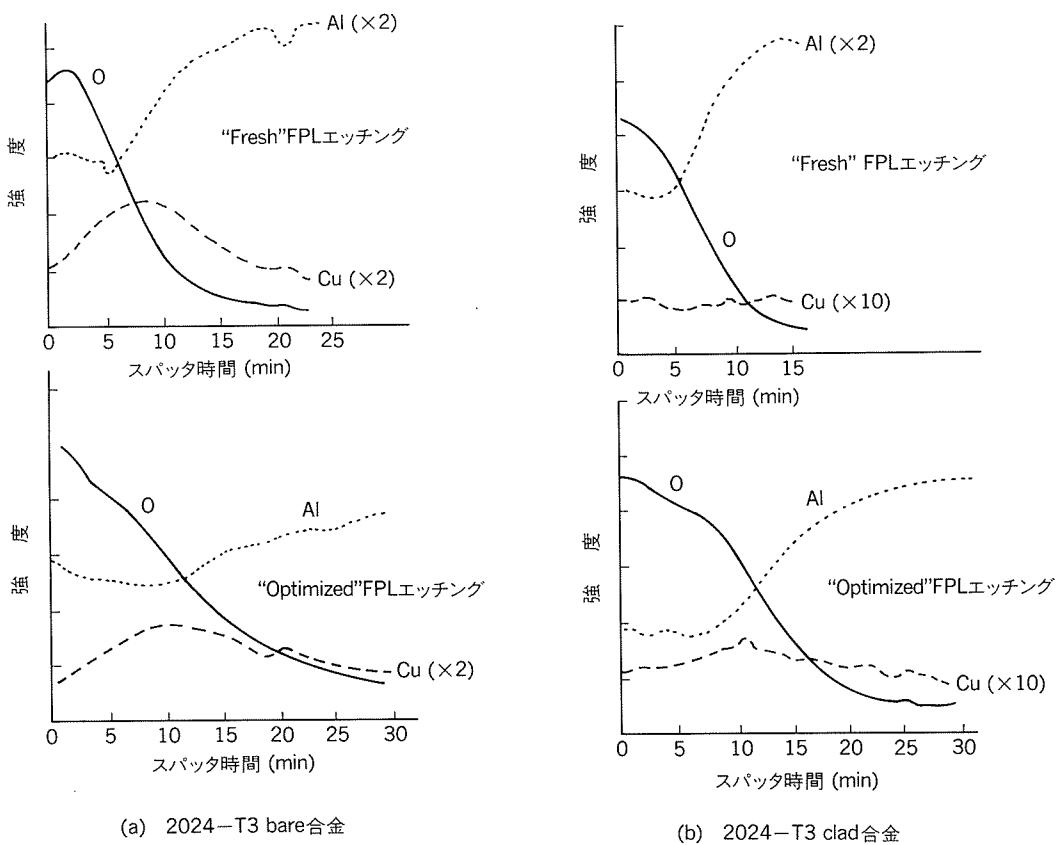
図3 "Fresh"及び"Optimaized"FPLエッティングにより生成する酸化皮膜の形態⁴⁾

合の10分の1以下に低下した。

Cuntz ら⁴⁾によると、図3の模式図に示すように、"Fresh"FPLエッティングした1100合金の表面には、酸化皮膜が粒界に沿って厚く成長し、その中央の皮膜は薄くなっている構造をしている。それに対し、"Optimaized"FPLエッティングした表面には、粒界内にも微細なピットが認められると報告している⁴⁾。しかし、Venables らがステレオSEMで観察した微小突起物は認められない。"Fresh"及び"Optimaized"FPLエッティング液により生成した酸化皮膜のAESによる表面と深さ方向分析の結果を表2と図4に示す。"Optimaized"FPLエッティングにより生成した酸化皮膜は、Al/O比が大きく、しかも厚い。

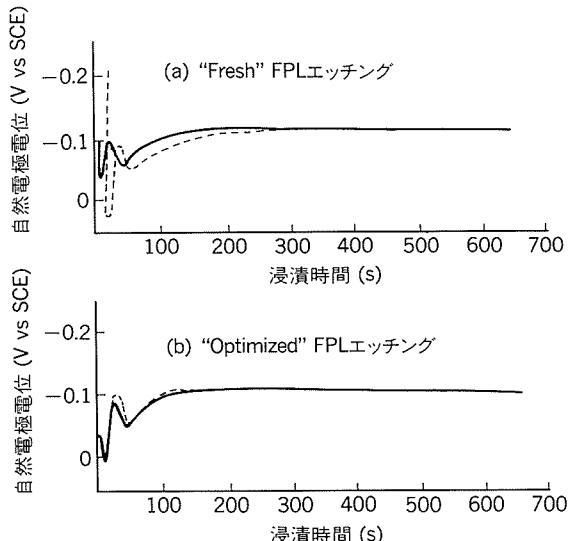
表2 "Fresh"及び"Optimaized"FPLエッティング液中で生成した酸化皮膜表面の元素組成比⁵⁾

合金	2024-T3 事前溶解量(wt%)	組成比								
		S	Cl	C	Ca	O	Cu	Mg	Al	Al/O
2024-T3 bare	0	0.22	0.17	4.99	3.17	31.3	3.75	0.92	54.1	1.4
	0.125	0.2	0.13	3	2	29.4	1.8	—	61.4	2
2024-T3 clad	0	0.47	0.4	7.89	6.16	30.5	2.1	0.84	49.3	2.4
	0.125	0.2	0.14	3	1.9	26.5	0.4	—	65.9	1.9
1100 bare	0	0.47	0.55	14.7	6.16	32	0.65	0.84	42.5	2.13
	0.125	0.24	0.1	2.7	2.4	28.6	0.65	0.5	63	1.5

図4 FPLエッティングした2024-T3合金のAESによる深さ方向分析⁶⁾

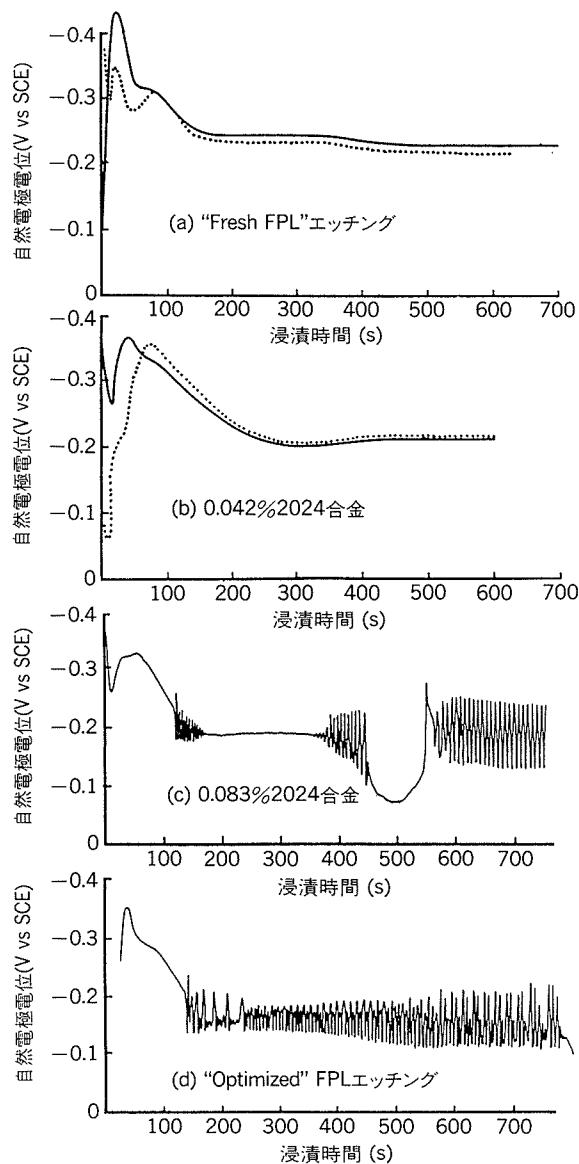
Cottrell ら⁷⁾は、2024合金を事前に溶解する代わりに、アルミニウムあるいは銅を硫酸塩として単独に添加することによっても同様の効果があることを見いだした。銅はアルミニウムより少ない量で効果が大きい。

Pocius⁵⁾⁶⁾は、FPLエッティング液中に2024合金を事前に溶解しておくことの効果を電気化学的に調査した。図5は、2024-T3 bare合金を“Fresh”FPLエッティング液と“Optimized”FPLエッティング液に浸漬した場合の自然電極電位の変化を示したものであるが、どちらもよく似ており、ほぼ-0.1V(vs SCE)で安定する。図6は、“Fresh”FPLエッティング液に事前に溶解しておく2024合金量を変えて、2024-T3 clad合金の自然電極電位の変化を測定した結果である。エッティングの進行とともに、自然電極電位は貴な方向に移行する。2024合金の溶解量が0.083%を越えるエッティング液中では、0.1V程度の振幅で自然電極電位が振動し始める。-0.18~-1.22Vの間のある電位において、銅が表面に析出し始め、電位をさらに貴な方向に移行させる。この銅の急激な析出により、電極（アルミ）表面近傍のエッティング液中の銅イオンが消耗する。再び、熱力学的平衡を保つため、銅イオンが供給されなければならない。その供給源の一つは、析出した銅の再溶解であり、その溶解と共に電位は再び卑の方向に移行する。この銅の溶解と析出の繰り返しが、電位の振動の原因である。bare材の場合には、銅イオ

図5 2024-T3 bareの自然電極電位の経時変化⁶⁾

ンの供給源として、合金中に含まれる銅が十分に存在するため、電極表面において銅イオンが欠乏する事なく、clad材や1100合金の場合にみられる電位の振動は起こらない。

エッティング液中における銅の析出・溶解自体は、多孔質皮膜の生成にそれほど重要ではなく、アルミ表面に析出した銅は、水洗浴中で起こる多孔質皮膜の生成を制御

図6 2024溶解量と2024-T3 cladの自然電極電位の経時変化⁵⁾

すると推定されている。電極（アルミ）表面に析出した銅は、局部カソードとなり、局部アノードでのアルミニウムの酸化を促進するが、中性の水洗水中ではアルミニウムはほとんど溶解せず、酸化皮膜を形成することとなる。すなわち、FPLエッティング工程は、単に事前に存在する不均一な酸化皮膜を除去するのみで、図2(b)に示したような接着に適した酸化皮膜は、その後の水洗工程中に生成すると現在では認識されている。

2.2 りん酸陽極酸化

本法は1970年代にボーイング社により開発された方法であり、現在では構造接着用の下地処理法としてASTM D3933に採用されている。その処理条件は表3に示すおりである。

りん酸²⁾及び硫酸³⁾陽極酸化処理した表面の形態を図7に示す。りん酸陽極酸化皮膜（以下、りん酸皮膜と略す）は、硫酸陽極酸化皮膜（以下、硫酸皮膜と略す）に

表3 りん酸陽極酸化条件⁹⁾

りん酸 (85%)	9~12wt%
浴温	21~28°C
电压(直流)	9~11V(シングルラック) 14~16V(マルチラック)
時間	20~25min

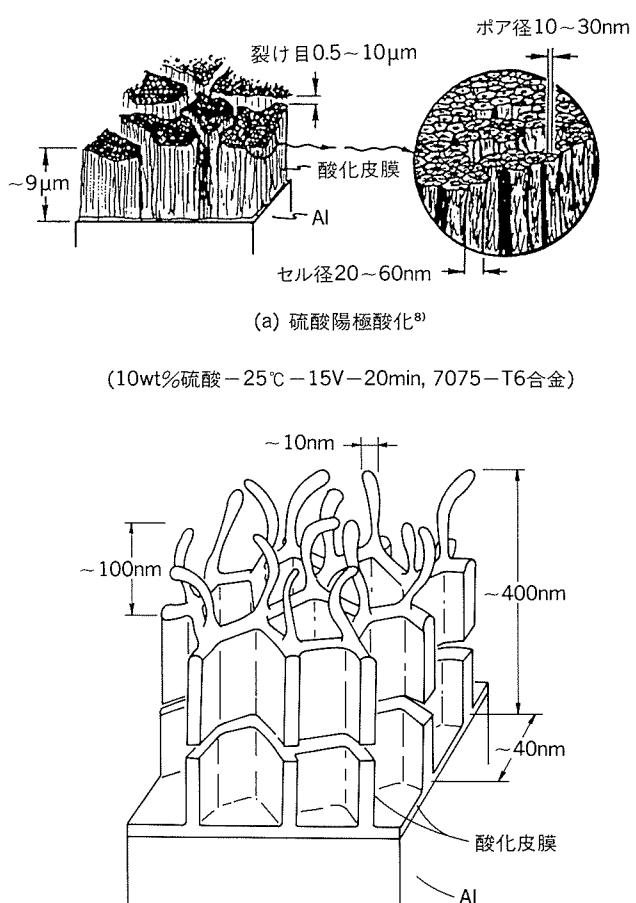
(a) 硫酸陽極酸化³⁾
(10wt%硫酸-25°C-15V-20min, 7075-T6合金)
(b) りん酸陽極酸化²⁾
(10wt%りん酸-24°C-10V-25min, 2024-T3合金)

図7 陽極酸化皮膜の表面形態

比べ孔径は大きいが、厚さは一般的に薄い。りん酸皮膜には、FPLエッティングの表面と同様に3つのセルの接点部にホイスカートと呼ばれる微小突起物が生成しており、皮膜はFPLエッティングのそれに比べてはるかに厚い。接着剤や塗料は、りん酸皮膜の微細孔に侵入し、しかも、ホイスカートと有機樹脂が“fibre-reinforced interface”を形成し⁹⁾、初期接着強さの増大に寄与している。

りん酸皮膜厚さの変化をSEMによるステレオ観察とAES分析による2つの方法により調べた結果¹⁰⁾を図8に示す。皮膜厚さの変化は、成長速度により2段階に分

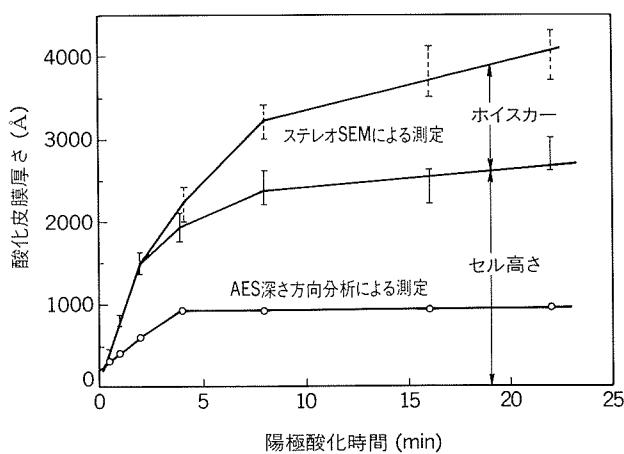


図8 2024合金上に生成するりん酸陽極酸化皮膜厚さの変化¹¹⁾
(りん酸濃度18wt%)

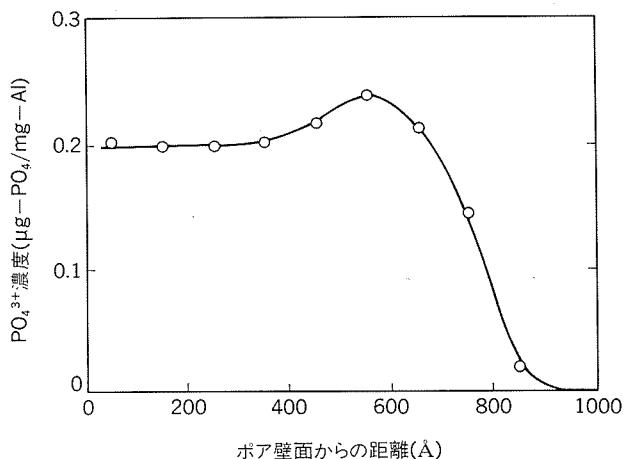


図9 ポア壁断面方向のPO4^3+の分布¹²⁾

類できる。すなわち、成長速度は初期に速く、10分を越えるころから遅くなる。ステレオ SEM と AES 分析による皮膜厚さの違いは、AES 分析のキャリブレーションを非多孔質皮膜で行っているため、りん酸皮膜のような多孔質な皮膜は実際の厚さより薄く観測されるためである。ホイスカーは、陽極酸化時間が長くなるに従って生成し、その生成は、りん酸濃度が高く、電流密度が大きいほど速い。

XPS 分析によると、りん酸皮膜には、Al₂O₃ 上に AlPO₄ が単層で存在しており、P 2p と Al 2p の光電子の平均自由行路を 1.6nm とした場合、AlPO₄ の厚さはおよそ 0.4nm になる¹¹⁾。一方、化学分析によると図 9 に示すように、りん酸イオンのアルミニウムイオンに対する濃度比は、孔壁表面から 40nm までは、約 20% で一定値を示し、その後徐々に増加し始め、55nm で約 24% の最大値をとり、その後、急激に減少して孔壁の最深部ではほとんど 0 となる¹²⁾ としており、両者の結果は一致しない。

接着接合の耐久性は、アルミニウム合金表面に生成した酸化皮膜の耐水和性に依存しており、初期の接着強さとは別に考える必要がある¹¹⁾。図10は、各種表面処理方

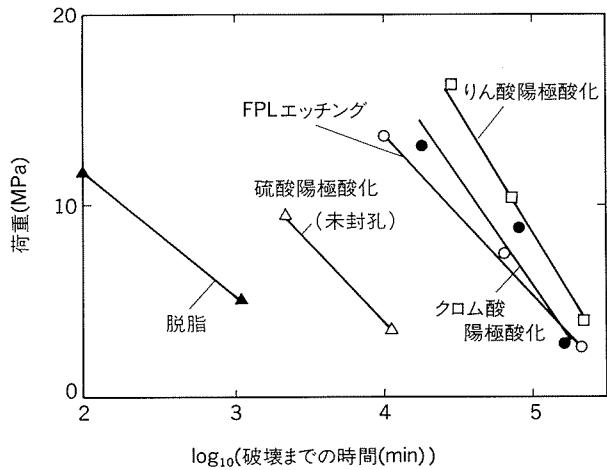


図10 各種表面処理したアルミニウム合金の接着耐久性¹³⁾

表4 各種表面処理材のフローティングローラーピール試験結果⁴⁾

合 金	2024-T3 clad				8090-T3			
	暴露*日数	0	30	60	90	0	30	60
FPLエッティング	280	190	180	135	300	240	220	205
クロム酸陽極酸化	200	85	45	65	235	125	115	65
りん酸陽極酸化	290	250	225	230	315	275	205	165

* 70°C - 85% RH (N/25mm)

法の耐久性を比較したものである。耐久性は、りん酸陽極酸化が最も優れており、以下、クロム酸陽極酸化、FPLエッティング、硫酸陽極酸化、脱脂の順であった。

しかしながら、表面処理方法による耐久性の比較は、使用する合金及び評価方法によりしばしば逆転する。たとえば、表4は、2024-T3 clad 合金と8090合金の湿潤環境下におけるピール強さを比較したものである¹⁴⁾。2024-T3合金、8090合金の場合それぞれりん酸陽極酸化、FPLエッティングが最も優れた耐久性を示した。

最近、耐久性評価には、外部から力を加えないボーリング社のくさび試験が行われることが多い。この方法は、図11に示すようにくさびを接着剤層に打ち込むことにより応力をかけ、湿潤環境下で成長したクラックの長さを測定するもので、ASTM D3762に採用されている。

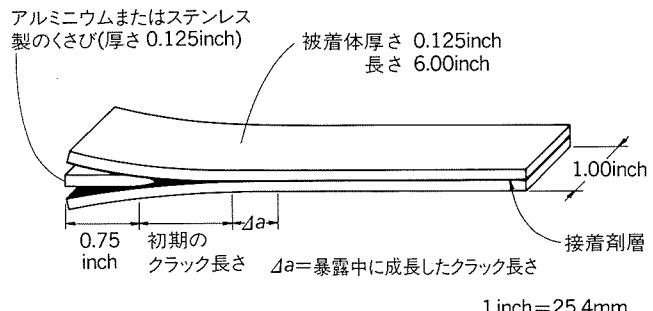


図11 くさび試験片の形状

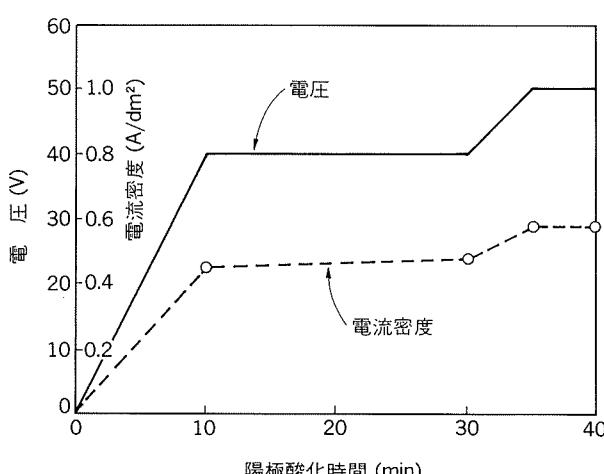
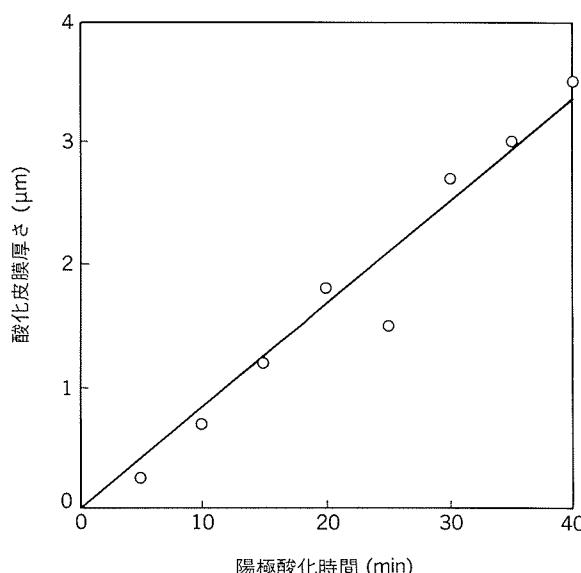
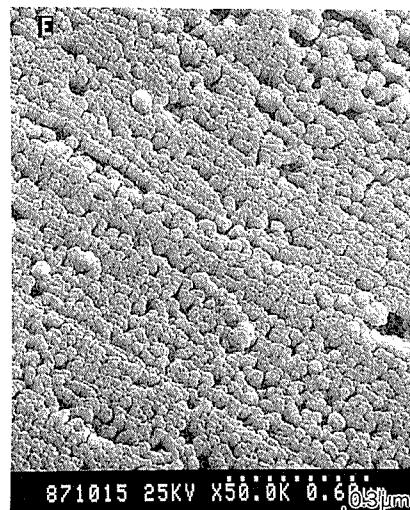
図12 摌ベーマイト皮膜の表面形態³⁾

Davis ら¹¹⁾は、リン酸皮膜の水和は次の3段階で起こるとした。(1)表層の AlPO_4 が、水を吸着して $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ となる。この過程は可逆的であり、表層の形態は変化しない。(2)律速過程である $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 層の溶出と共に、下層の Al_2O_3 の水和が急速に起こり、図12のような鱗片状の AlOOH (摌ベーマイト) が生成する。(3) $\text{Al}(\text{OH})_3$ (バイヤライト) の核生成と成長が起こる。接着接合の破壊は、(2)の段階で起こる。すなわち、摌ベーマイトの凝集力が弱いためである。

りん酸皮膜の多孔質構造や微小突起物は、初期接着強さに重要な役割を果たしているが、耐久性には、酸化物の安定性すなわち、耐水和性が重要である。

2.3 クロム酸陽極酸化

接着接合のための下地処理としてのクロム酸陽極酸化には幾つかの方法が知られており、データを比較する場合には、処理条件を認識しておく必要がある。ここでは、古くから欧州でさかんに行われているベンゴー・スチュアート法¹⁵⁾について紹介する。本法は、無水クロム酸 3 ~ 5 wt% 中、浴温 38 ~ 42°C で図13に示す電圧パターンで印加する。図13及び図14に示すとおり、電流密度は電圧と同様のパターンで変化するが、皮膜厚さは陽極酸化

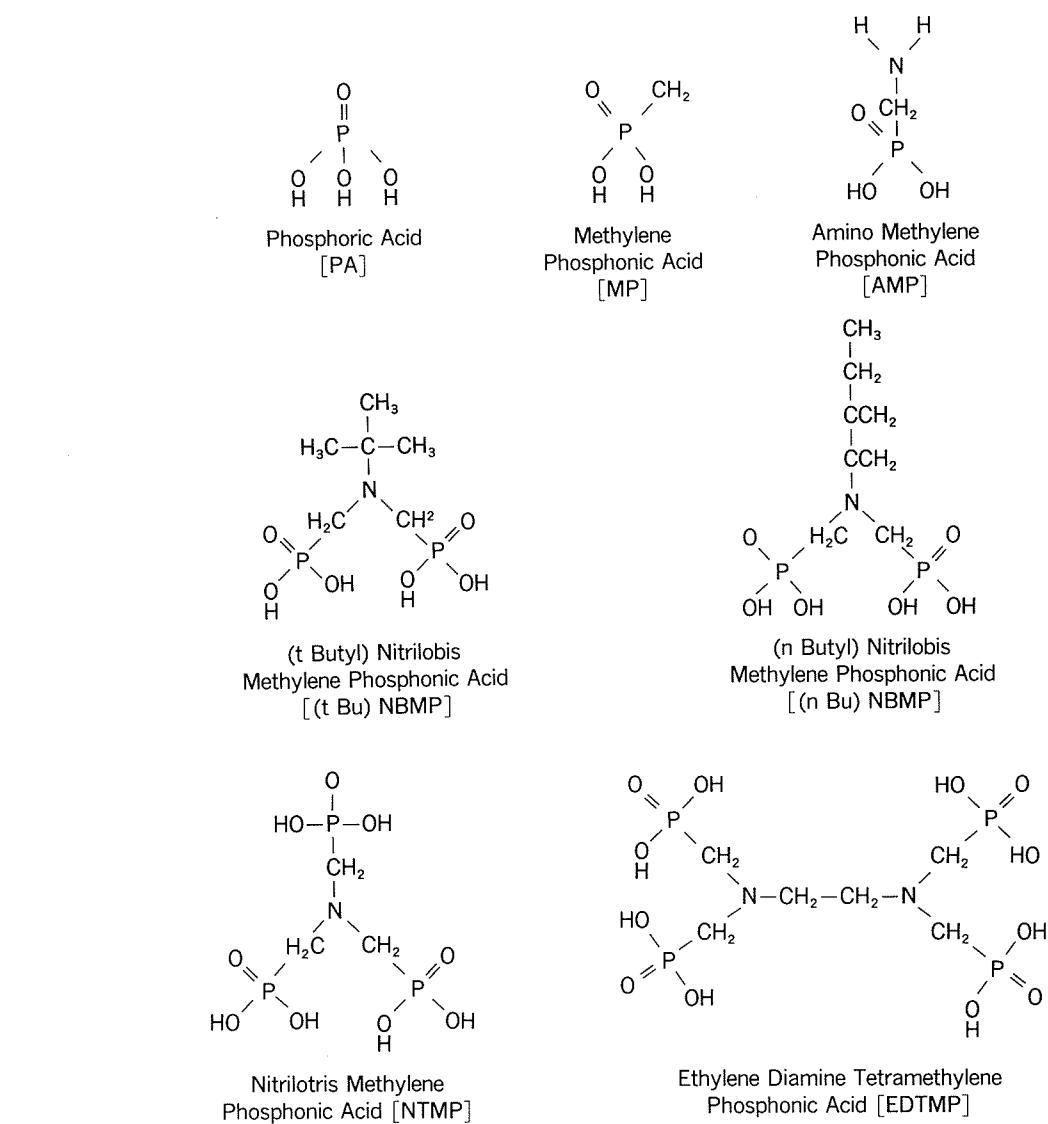
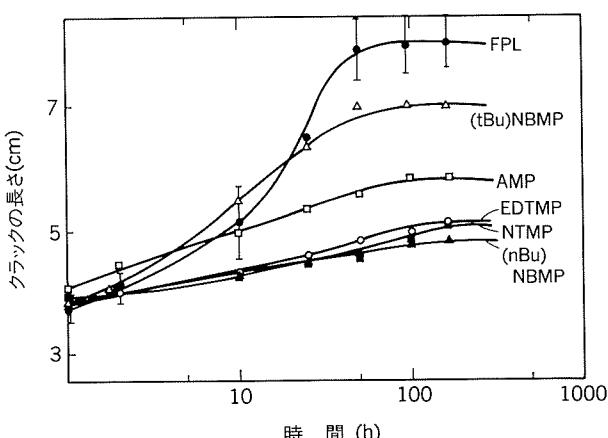
図13 ベンゴー・スチュアート法における電圧変化に伴う電流密度の変化¹⁶⁾(2024-T3 clad合金)図14 ベンゴー・スチュアート法における陽極酸化時間と皮膜厚さ¹⁶⁾(2024-T3 clad合金)図15 ベンゴー・スチュアート法により生成した陽極酸化皮膜表面のSEM像¹⁸⁾(5052合金)

時間と共にほぼ直線的に増加する。図15は、ベンゴー・スチュアート法によるクロム酸陽極酸化皮膜表面のSEM写真である。多孔質な皮膜が生成し、合金の種類により 1 ~ 3 μm 程度の厚さとなる¹⁷⁾。なお、40V から 50V に昇圧する理由は明確でない。

3. 最近の動向

3.1 水和インヒビターの利用

2.2節で述べたように接着耐久性を向上するためには、酸化皮膜の水和の進行を遅らせることが肝要である。Davis らは、図16に示す7種類のりん化合物をFPLエッ

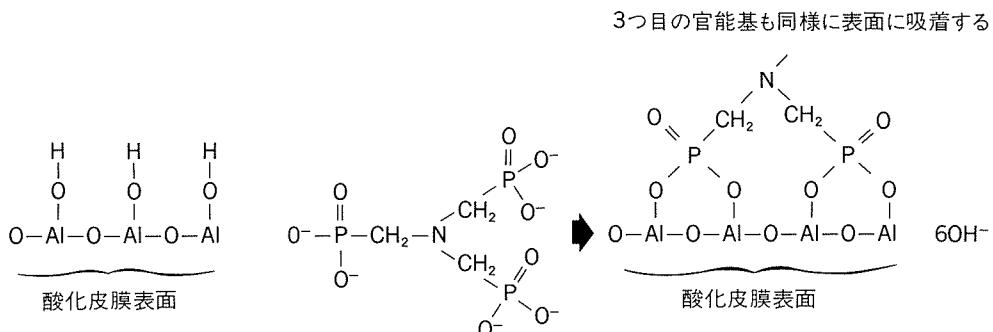
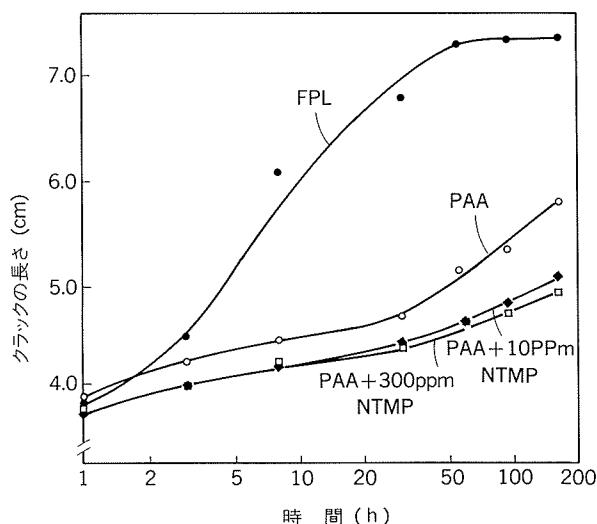
図16 インヒビターの化学構造式¹⁹⁾図17 インヒビターで処理したFPLエッティング材のくさび試験結果¹⁹⁾(60°C - 98%RH)

チング酸化皮膜上に吸着させることにより耐水和性の向上を試みた。くさび試験の結果(一部を図17に示す),りん化合物は次の3つのタイプに分類できた^{19) 20)}。

- I. MP, PA…性能が悪化あるいは改善効果なし。
- II. AMP, (t-Bu) NBMP…ある程度の改善効果ある。
- III. NTMP, (n-Bu) NBMP, EDTMP…最も改善効果がある。

インヒビターは、図18のごとく酸化皮膜表面に化学吸着しアルミニウムと不溶解性の錯体を形成すると考えられる³⁾。MPにアミノ基を導入することにより、エポキシ系接着剤との化学反応が可能になり、インヒビターと接着剤の界面が強化される。

図19に示すようにNTMPは、りん酸陽極酸化したアルミニウム合金の接着耐久性の向上にも効果が認められている²¹⁾。

図18 NTMPのアルミニウム酸化皮膜表面への化学吸着の模式図³⁾図19 NTMPで処理したりん酸陽極酸化材のくさび試験結果²¹⁾(60°C - 98%RH)

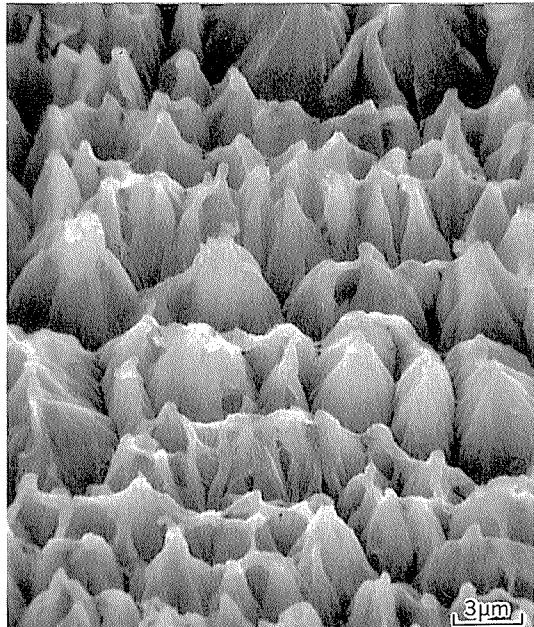
3.2 硬質硫酸陽極酸化／りん酸浸漬

本法の特徴は、硬質硫酸陽極酸化によりポア径の小さな緻密で耐食性のある酸化皮膜を厚さ1~50μm形成した後、平滑な表面を希りん酸溶液に浸漬することにより、接着に適した表面形態及び化学的性質を付与することにある²²⁾。図20に、本法を若干修正し、通常の硫酸陽極酸化後りん酸浸漬して生成した皮膜の表面と断面を示した¹⁸⁾。

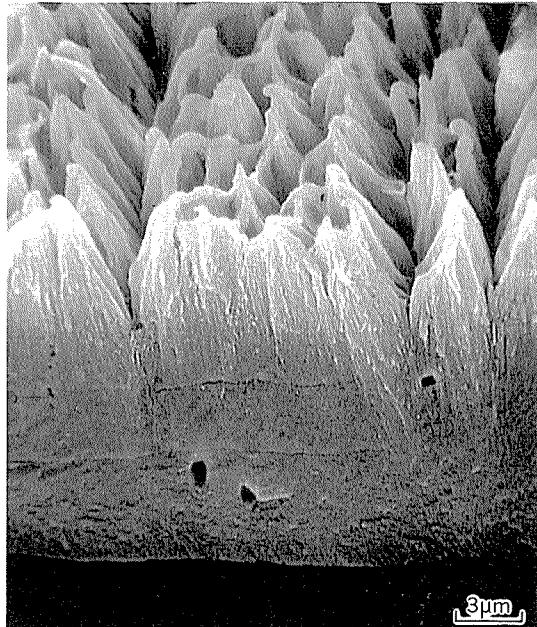
3.3 高濃度苛性ソーダ浸漬²³⁾

本法は、FPLエッチャリングやりん酸陽極酸化に必要な複雑な前処理工程が短縮でき、しかも、安価に行うことができる。

基本工程は、苛性ソーダ浸漬、水洗、乾燥の3工程から成る。苛性ソーダ浸漬は、濃度140g/l(室温)以上の液中、3分以上の浸漬時間が必要である。水洗は、脱イオン水でスプレー方式により行い、表面に残留した苛性ソーダを十分に除去することが肝要である。



(a) 表面



(b) 表面及び断面

図20 硫酸陽極酸化／りん酸浸漬法により生成した酸化皮膜のSEM像¹⁸⁾

3.4 無機プライマーの利用^{24) 25) 26)}

接着下地処理された被着体は、水洗・乾燥後プライマーが塗布されるのが普通である。プライマーは、被着体表面によく濡れ、微細な構造に侵入することができると共に、その上層に来る接着剤との相溶性がよいものが選定され、それらのほとんどは有機樹脂を主成分としている。それに対し本法は、りん酸陽極酸化した被着体をアルミニウムアルコキサイドを含むトルエン溶液に浸漬後、325°Cで加熱してアモルファスアルミナを生成させることを特徴としており、その厚さは、通常の有機プライマー5~10 μmのおよそ10分の1である。図21にくさび試験の結果を示した。無機プライマーの表面形態は、図22に示すとおり、平滑であり接着剤との間で機械的結合が寄与しているとは考えにくいが、アルミナ表面に存在する

poly-Al(OH)と接着剤の間に化学結合が存在する可能性は十分ある。

4. おわりに

Venablesらは、初期接着力は表面形態に、耐久性は表面処理層の耐水和性にそれぞれ依存することを明らかにした。しかし、アルミニウム合金の接着メカニズムを考える場合、金属表面と接着剤の間のファン・デル・ワールス力、水素結合あるいは共有結合等の化学結合は無視することのできない重要な要素と言えるであろう。しかるに、種々の表面分析機器の発達にもかかわらず、金属表面と接着剤間の化学的な相互作用についての研究発表は極くわずかであり²⁷⁾、今後この方面からの研究が進むことを期待したい。

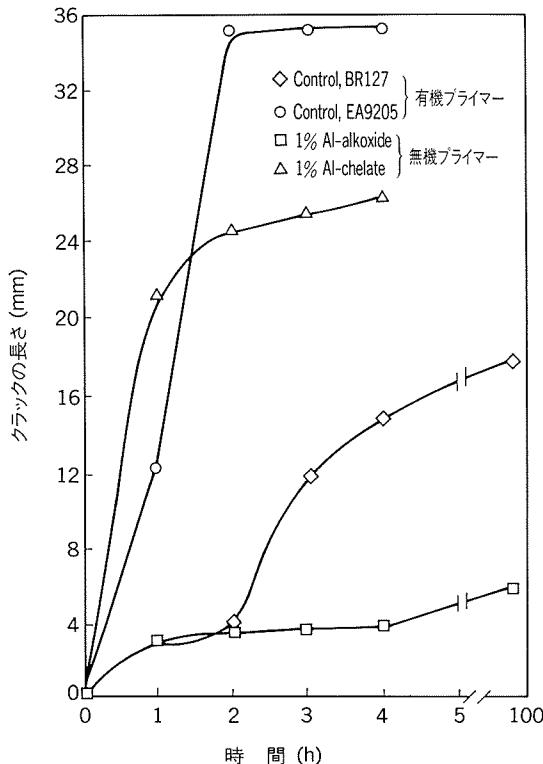


図21 無機プライマーを使用したりん酸陽極酸化材のくさび試験結果²⁴⁾(71°C - 95%RH)

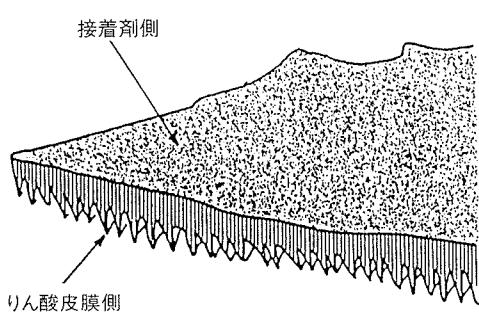


図22 無機プライマー層の形態図²⁵⁾

参考文献

- P. Bijlmer and J. Schliekelmann : SAMPE Quarterly, Oct. (1973), 13.
- J. D. Venables, D. K. McNamara, J. M. Chen, T. S. Sun and R. L. Hopping : Appl. Surf. Sci., 3 (1979), 88.
- J. D. Venables : J. Mater. Sci., 19 (1984), 2431.
- J. M. Cuntz and M. Villatte : Int. J. Adhesion and Adhesives, 6 (1986), 221.
- A. V. Pocius : 28th National SAMPE Symp., (1983), 1127.
- A. V. Pocius : *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, ed. by K. L. Mittal, Plenum Press, NY, (1983), 173.
- L. F. Cottrell, D. L. Trawinbki, S. P. Kodali, R. C. Curley, D. K. McNamara and J. D. Venables : 27th National SAMPE Symp., (1982), 44.
- L. J. Matienzo, D. K. Shaffer, W. C. Moshier and G. D. Davis : J. Mater. Sci., 21 (1986), 1601.
- J. A. Marceau : *Adhesive Bonding of Aluminum Alloys*, ed. by E. W. Thrall and R. W. Shannon, Marcel Dekker, Inc., NY, (1985), 51.
- J. S. Ahearn, T. S. Sun, C. Froede, J. D. Venables and R. Hopping : SAMPE Quart., 12 (1980), 39.
- G. D. Davis, T. S. Sun, J. S. Ahearn and J. D. Venables : J. Mater. Sci., 17 (1982), 1807.
- 高橋英明, 永山政一 : 日化, (1974), 453.
- J. D. Minford : J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 32 (1977), 91. [A. J. Kinloch : J. Adhesion, 10 (1979), 193.からの間接引用]
- J. A. Bishop, D. Jobling and G. E. Thompson : Int. J. Adhesion and Adhesives, 10 (1990), 153.
- P. F. A. Bijlmer : *Adhesive Bonding of Aluminum Alloys*, ed. by E. W. Thrall and R. W. Shannon, Marcel Dekker, Inc., NY, (1985), 21.
- C. W. Matz : 30th National SAMPE Symp., (1985), 1088.
- P. F. A. Bijlmer : Metal Finishing, (1972), 30.

- 18) 宇佐見勉：未発表
- 19) G. D. Davis, J. S. Ahearn, L. J. Matienzo and J. D. Venables : *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 975.
- 20) D. A. Hardwick, J. S. Ahearn and J. D. Venables : *J. Mater. Sci.*, **19** (1984), 223.
- 21) D. A. Hardwick, J. S. Ahearn, A. Desai and J. D. Venables : *J. Mater. Sci.*, **21** (1986), 179.
- 22) D. J. Arrowsmith and A. W. Clifford : *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **5** (1985), 40.
- 23) T. Smith: *26th National SAMPE Symp.*, (1981), 664.
- 24) R. A. Pike : *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **6** (1986), 21.
- 25) R. A. Pike : *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **5** (1985), 3.
- 26) R. A. Pike : *17th National SAMPE Tech. Conf.*, (1985), 448.
- 27) たとえば, I. E. Klein, J. Sharon, A. E. Yaniv, H. Dodiuk and D. Katz : *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **3** (1983), 159.
H. Kollek, W. Brockmann and O. D. Hennemann : *Progress in Advanced Materials and Processes*, ed. by G. Bartelds and R. J. Schliekelmann, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1985), 83.
今井正也, 西尾正浩 : 本誌, **30** (1989), 72.