

論 文

アルミニウムリチウム合金溶湯に対する  
耐火物の耐食性\*

豊嶋 雅康\*\* 渡辺 吉章\*\*\*  
岡 一嘉\*\*\*\*

Corrosion Resistance of Refractory Materials  
to Molten Aluminium-Lithium Alloys

Masayasu Toyoshima, Yoshiaki Watanabe and Kazuyoshi Oka

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# アルミニウムーリチウム合金溶湯に対する 耐火物の耐食性\*

豊嶋 雅康\*\* 渡辺 吉章\*\*\*  
岡 一嘉\*\*\*\*

## Corrosion Resistance of Refractory Materials to Molten Aluminium-Lithium Alloys

Masayasu Toyoshima, Yoshiaki Watanabe and Kazuyoshi Oka

A wide variety of refractory materials is used to line the metal contact zones of aluminium melting furnaces. In general, however, it is believed that conventional refractory materials are difficult to be used as a lining in extremely-corrosive molten aluminium-lithium alloys.

It is the object of the present investigation to find refractory materials suitable for the container, the tools and assemblies for the molten aluminium-lithium alloys.

The various refractory materials which are composed of oxides, carbides or advanced ceramics were contacted with molten aluminium-lithium alloys for 100 hours. In order to evaluate the corrosion-resistant properties, the specimens of those materials were checked by visual observation and X-ray diffraction, and chemical pick up into molten alloys were measured by chemical analysis.

The results obtained showed that the advanced ceramics,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  materials had better corrosion-resistant properties.

### 1. はじめに

アルミニウムーリチウム系合金（以降は Al-Li 系合金と称する）は、その密度が小さく、強度及び弾性率が高い等の優れた特性を有しており、航空機等の構造材料として研究開発及び実用化検討が進められている。

溶融 Al-Li 系合金は、リチウムが存在しているため活性度が高く、雰囲気中の各種ガス成分との反応<sup>1)~3)</sup>による損失が大きい。さらに、ほとんどの酸化物含有耐火物に対して腐食性が高く、溶解炉や溶湯と接触する工具類に従来の耐火物を使用することには問題があるといわ

れている<sup>4)</sup>。したがって、Al-Li 系合金の開発には、これら耐火物の最適化も重要なテーマと考えられる。

Al-Li 系合金溶解炉材としては、これまでに特許が申請されている材料もあり<sup>5)~8)</sup>、Al-Li 系合金開発あるいはスクラップ処理法の研究中でも種々の耐火物<sup>9)~12)</sup>が使用されているが、実用化レベルに到達しているか否かは明らかではない。また、現在、(株)アリシウムでは200 kg 規模の Al-Li 系合金用の真空溶解炉が稼動しており、溶解炉の耐火物に関する研究開発結果が報告されている<sup>13)~16)</sup>。

ここでは、炉材選定の第一ステップとして、従来、アルミニウム系合金の溶解炉等に使用されている酸化物系耐火物<sup>17)</sup>をはじめ、そのほかの耐火物の Al-Li 系合金溶湯に対する耐食性試験を行い、耐火物の腐食程度及び合金の汚染状況を調査し各種耐火物の評価を行った。

\* 軽金属, 42 (1992), 230.に主要部を掲載

\*\* 技術研究所新金属開発室

\*\*\* 技術研究所化学研究部

\*\*\*\* 技術研究所プロセス研究部（現在：(株)アリシウム四日市研究所）

## 2. 試験方法

### 2.1 試料作製

#### 2.1.1 耐火物試料

耐火物試料は、 $70 \times 70 \times 65\text{mm}$  の大きさに切り出し、上面 $70 \times 70\text{mm}$  の中心部を穿孔して直径 $30\text{mm}$ 、深さ $35\text{mm}$  の孔を有するつぼ形状とした<sup>18)</sup>。ただし、素材の製造及び加工上の制約がある材料については、上面中心部に同一サイズの孔を有する円柱形状のものを使用した。試験材は、炉体用としては従来のアルミニウム合金で実績のあるもの及び使用実績は少ないが耐火物の製造スケールと施工性の点から採用の可能性のあるものを選んだ。酸化ベリリウムなど環境上問題のある耐火物については、耐食性は比較的良好との評価はなされているが<sup>4)</sup>、今回の試験からは除外した。また、除滓具、熱電対保護管、フィルター等の工具類用としては、製造スケール、製造コスト及び加工性等の制約にとらわれず、近年開発されたニューセラミックスと称される新材料に着目して選定を行った。

試験を行った耐火物の主要組成を Table 1 に示す。各耐火物は、 $260\text{Pa}$  以下の真空中において $1123\text{K}$  で $22$ 時間の空焼きを行い、この操作を繰り返して恒量とした後、耐食試験に使用した。

#### 2.1.2 Al-Li 系合金試料

Al-Li 系合金は、今回の試験ではリチウムの影響のみを把握する目的で二元系とした。使用した Al-Li 合金は、純アルミニウムと純リチウムを用いて真空溶解炉でアルミナるつぼを使用して溶解し、 $\phi 68 \times 200\text{mm}$  の棒状に鉄込み、 $773\text{K}$  で $8$ 時間の均質化処理を行った後、 $723\text{K}$  で $\phi 33\text{mm}$  まで押出加工したものを、切削加工で $\phi 27 \times 33\text{mm}$  の試験材とした。また、比較材には、大気

炉で溶解し、Al-Li 系合金と同一工程で処理を行った Al-Mg 系合金を用いた。各合金の組成を Table 2 に示す。

### 2.2 耐食試験

#### 2.2.1 予備試験

Al-Li 合金と Al-Mg 合金を耐火物の孔中に挿入し、大気雰囲気の炉中で $1123\text{K}$  で $100$ 時間維持し、そのままの状態で室温となるまで放置した。

#### 2.2.2 本試験

事前に空焼き処理で恒量とした耐火物の孔中に Al-Li 合金を挿入し、Fig. 1 に示した試験装置内にセットして試験を行った。装置内の雰囲気は残留酸素濃度が $1\text{ vol.ppm}$  以下になるまで真空脱気とアルゴンガス置换を繰り返した。その後、アルゴンガス流量を $21/\text{min}$  に調節し、 $5\text{ K/min}$  の昇温速度で耐火物の実体温度が $1123\text{K}$  になるまで加熱し、その状態で $100$ 時間維持した。その後、アルゴンガス雰囲気下で室温となるまで冷却した。

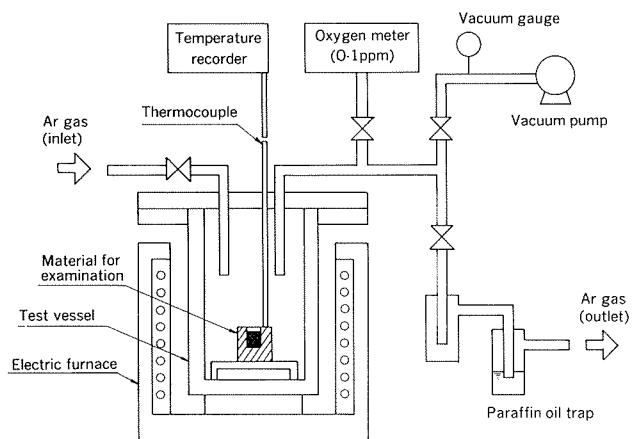


Fig. 1 Schematic illustration of apparatus for corrosion test.

Table 1 Chemical composition of refractory materials. (mass%)

Refractory material	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	MgO	MgO-CaO	SiC-SiO <sub>2</sub>	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC-Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Advanced ceramics
Number of specimen	2	1	2	1	1	1	2	2	1	4	5
Component and composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >95	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80~86	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 17~86	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 70	MgO >95	MgO 80	SiC 75~80	SiC 75~80	SiC 78	ZrO <sub>2</sub> 40~95	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , ZrB <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub> , AlN, BN
	SiO <sub>2</sub> 11~20	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO 24		CaO 20	SiO <sub>2</sub> 8~10	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 18~22	Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub> 18			

Table 2 Chemical composition of Al-Li and Al-Mg alloys. (mass%)

Element / Alloy	Li	Si	Fe	Mg	Cr	Na	Ca	Zr	K	Insolv.
Al-Li	2.42	0.016	0.044	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.005	<0.001	<0.05
Al-Mg	-	0.03	0.04	4.63	<0.001	<0.001	<0.001	<0.005	<0.001	<0.05

### 2.3 評価試験

試験装置から取り出した試料は、全体の質量を測定し縦方向に2分割した。試料断面の模式図をFig.2に示す。耐火物については、合金溶湯の浸透深さ（Fig.2中のA'及びB'の計測）、侵食の有無（Fig.2中のA及びBの寸法変化、溶湯との接触面の状況）、亀裂や破損の有無（耐スポーリング性）を計測及び観察するとともに合金溶湯浸透部をX線回折で調査した。また、合金部は全体の性状を観察し、中央部より採取した切削片を化学分析することにより汚染状況を調査した。酸不溶解物については、X線回折で組成確認を行った。

## 3. 試験結果及び考察

### 3.1 予備試験結果

予備試験は、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiC}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{MgO}$ 系の5種類の耐火物を行った。  
Fig.3(a)～(f)に耐食試験終了後の代表的な試験材の断面写真を示す。(a)～(c)は $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金、(d)～(f)は $\text{Al}-\text{Li}$ 合金を使用した試験結果である。これらの比較から明らかなように、 $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金は、大気下における溶解においても耐火物及び合金部において特に問題は認められなかった。それに対して、 $\text{Al}-\text{Li}$ 合金は、大気下における溶解の場合には $\text{Al}-\text{Li}$ 合金溶湯は激しく酸化燃焼しており、この条件下では耐火物の耐食性等の評価が不可能である。

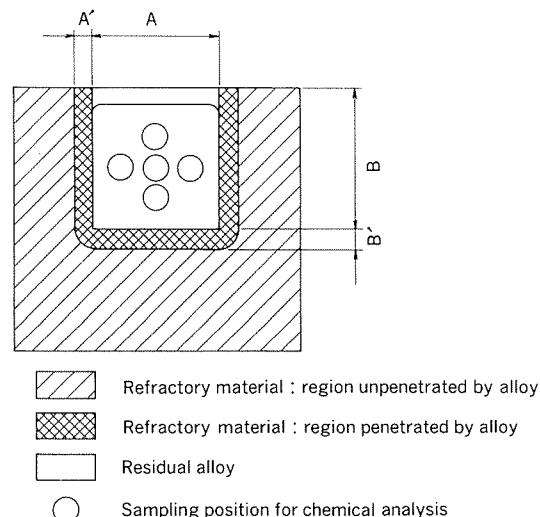


Fig. 2 Schematic illustration of cross section of specimen after corrosion test.

認められなかった。それに対して、 $\text{Al}-\text{Li}$ 合金は、大気下における溶解の場合には $\text{Al}-\text{Li}$ 合金溶湯は激しく酸化燃焼しており、この条件下では耐火物の耐食性等の評価が不可能である。

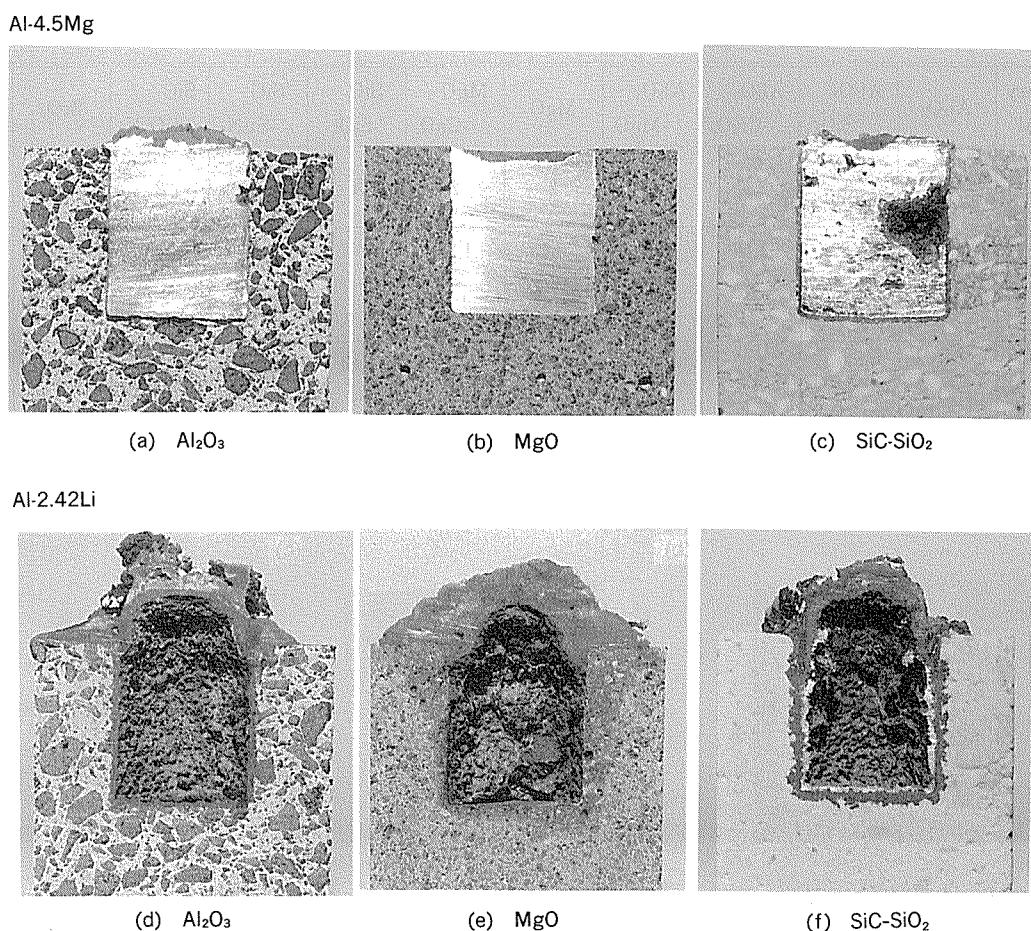


Fig. 3 Photographs of cross section of some typical specimens after corrosion test. (Atmosphere : Air)

### 3.2 本試験結果

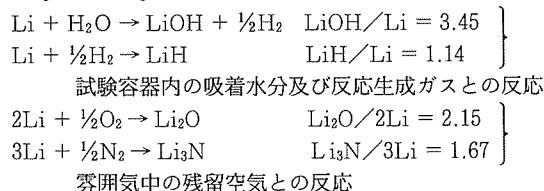
#### 3.2.1 試験材の質量変化

Table 3 は、耐火物の空焼き前後及び耐火物と Al-Li 合金からなる試験材全量の耐食試験後の質量変化率である。Table 3 で明らかのように、各耐火物では空焼き前後の質量変化率が  $-4.20 \sim +0.04\%$  であり、耐火物組成及び製法等の違いにより水分含有率が大きく異なっていることが分かる。しかし、耐食試験後の試験材全量の質量変化率は  $-0.06 \sim +0.12\%$  であり、全体的には質量増加傾向<sup>1</sup>が認められるものの試料間の差も小さく、試験期間中の雰囲気条件等の悪化はなかったものと考える。

#### 3.2.2 耐火物の断面観察

試料断面の観察では、耐食性は耐火物内壁の状態及び孔径の変化から、また溶湯浸透は変色層深さから評価した。Fig. 4 (a)～(c) に耐食試験後の代表的な試験材の

\*1 質量増加の要因となるリチウムの反応は、次のようなものが考えられる。



断面写真を示す。(a) は、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系耐火物で耐食性及び溶湯浸透に対して優れ、(b) は、 $\text{MgO}$  系耐火物で溶湯浸透は大きいが、耐食性が良好であり、(c) は、 $\text{ZrO}_2$  系耐火物で耐食性及び溶湯浸透が著しく劣っている。

Table 4 に、Al-Li 合金に対する各種耐火物の評価を示す。これらの評価項目のうち、耐スポーリング性は、溶湯浸透による化学的あるいは機械的スポーリングの有無について評価した。

$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  系及び $\text{ZrO}_2$  系耐火物は、溶湯浸透部分の全域で激しく侵食されていた。 $\text{MgO}-\text{CaO}$  系耐火物は、見かけ上良好であったが、試験後、常温で大気下に放置することにより吸湿して崩壊する現象が認められた。 $\text{SiC}$  系耐火物は、結合材としてケイ素の酸化物、窒化物及び酸窒化物の 3 種類のものを試験したが、その全てにおいて溶湯浸透は大きいが、耐スポーリング性及び耐食性は良好であった。 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  系耐火物は、溶湯浸透が大きく、さらに耐スポーリング性も劣悪であった。そのほかの $\text{Al}_2\text{O}_3$  系、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系、 $\text{MgO}$  系及びニューセラミックス等については溶湯浸透の大きなものもあるが、耐スポーリング性及び耐食性については、比較的良好との結果が得られた。

Table 3 Mass loss of specimen after blank and corrosion test. (%)

Refractory material	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$	$\text{MgO}$	$\text{MgO}-\text{CaO}$	$\text{SiC}-\text{SiO}_2$	$\text{SiC}-\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiC}-\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$	$\text{ZrO}_2$	Advanced ceramics
Number of measurement(n)	4	3	4	2	2	2	4	4	2	4	6
After blank test	-2.45 ~ -0.01	-1.82 ~ -1.42	-1.52 ~ -1.39	-0.15 ~ -0.01	-0.1  -1.38 ~ -1.31	-1.38 ~ -0.06	-1.57 ~ +0.04	-0.04 ~ +0.04	-0.1 ~ -0.07	-0.08 ~ -0.07	-4.2 ~ +0.02
After corrosion test	-0.04 ~ +0.03	0 ~ +0.08	-0.02 ~ +0.12	+0.04  +0.07	+0.03  +0.07	+0.05 ~ +0.12	+0.04 ~ +0.12	+0.08 ~ +0.12	+0.12 ~ +0.12	+0.09 ~ +0.09	-0.06 ~ +0.12

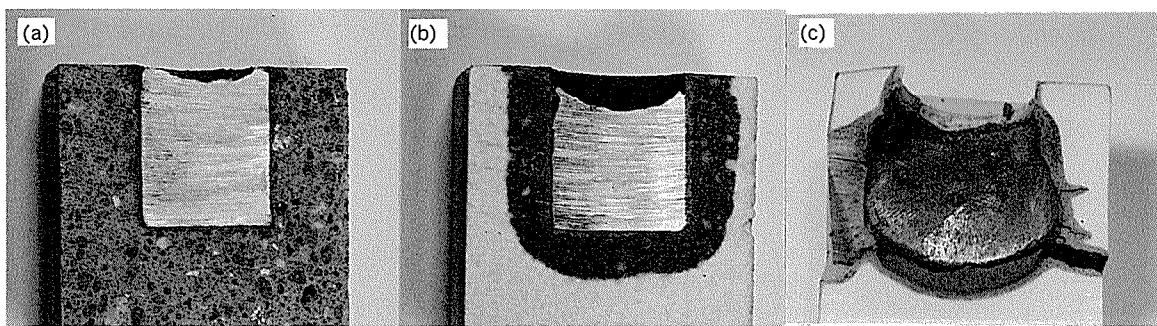


Fig. 4 Photographs of cross section of some typical specimens after corrosion test. (Atmosphere : Ar)

(a) :  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , (b) :  $\text{MgO}$ , (c) :  $\text{ZrO}_2$

Table 4 Results of visual observation of refractory materials after tests.

Refractory material	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	MgO	MgO-CaO	SiC-SiO <sub>2</sub>	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC-Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Advanced ceramics
Spalling resistance	○	○	×	×	○	○	○	△○	○	×○	○
Corrosion resistance	○	○	×	○	○	○	○	○	○	×	○
Penetration resistance	○	○	△	×	×	△	×	×	×	×	×○
Other						Weath-er-ing					

Symbol ○ : Good △ : Moderate × : Bad

### 3.2.3 耐火物の溶湯浸透部のX線回折

Table 5に、溶湯浸透部と未浸透部とのX線回折の比較において、回折ピークに変化が認められたものを示す。

ケイ素化合物を多量に含む耐火物において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系では、マトリックス組成であるAl<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>が、また、SiC系では、それらの結合材として用いられているSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及びSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>の回折ピークが減少し、金属ケイ素の存在が確認された。特に、SiC系耐火物については、結合材が選択的に浸透合金によって還元されていることが推定され、長期使用においてSiC粒子の結合部が

選択的に侵されて崩壊することが考えられた。そのほかの耐火物では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系及びZrO<sub>2</sub>系では、溶湯浸透部が非常に多い状態となっており、その部分のX線回折では、それぞれ金属形態のクロム及びジルコニウムが大量に存在していることが認められ、浸透合金と、耐火物のマトリックス成分との反応が確認された。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では、その最表層部でγ-LiAlO<sub>2</sub>の回折ピークが認められた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物では他の耐火物と比較して合金の浸透深さが浅い傾向が見られる。これは、リチウムとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応によって生じたγ-LiAlO<sub>2</sub>層が比較的緻密な状態で耐火物の表面層を覆った状態となり、溶湯の浸透が抑制されたものと推定できる。

### 3.2.4 合金の汚染

Table 6に試験後の合金中の不純物成分分析結果を示す。各不純物成分の評価は、次のとおりである。

#### (i) ケイ素

SiC系耐火物では、酸溶解分中のケイ素が1000~3500 ppmと高い値を示し、さらに、酸不溶解物の主成分がX線回折により金属ケイ素であることが確認された。これらの量を合金中濃度に換算すると0.5~7.5%に相当する。これらのケイ素は、主として3.2.3項で示したように結

Table 5 X-ray diffraction of the part of the refractory penetrated by molten alloy.

Refractory material	X-ray diffraction intensity	
	Decreased component	Increased component
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	Si
SiC-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si
SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si
SiC-Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	Si

Table 6 Chemical analysis of impurities in Al-Li alloy. (mass%)

Refractory material Impurity <sup>(1)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	MgO	MgO-CaO	SiC-SiO <sub>2</sub>	SiC-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC-Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Advanced ceramics
Si (0.016) ～0.04	0.026 ～0.04	0.025 ～0.20	0.10 ～0.20	0.034	0.09	0.027	0.10 ～0.35	0.30	0.13	0.024 ～0.80	0.026 ～0.04
Fe (0.044) ～0.05	0.044 ～0.05	0.047 ～0.09	0.042 ～0.09	0.050	0.053	0.049	0.06 ～0.20	0.08 ～0.10	0.08	0.04 ～0.10	0.044 ～0.05
Other (<0.001)		Ca: 0.01 Ti: 0.12 ～0.28	Cr: 5~10 Mg: 0.01 ～0.28	Ca: 0.13 Mg: 0.35	Ca: 0.15 Mg: 0.015	Ca: 0.002 ～0.035				Ca: 0.12 Y: 1 Zr: 12~30	
Insolv. (<0.05)			4~8				0.5~7.5	3~7	3	1~60	

(1) Numerals in parenthesis are initial values.

合材として使用されている各種ケイ素化合物が浸透合金によって還元されたものであるが、耐火物によって汚染量が大きくばらついていることから、ケイ素の化合物形態によって反応性が異なるものと考えられる。しかし、リチウムと  $\text{SiO}_2$  との反応による最大ケイ素汚染量は、 $4\text{Li} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{Li}_2\text{O}$  の反応からリチウム 4 モルに対してケイ素 1 モルとなり、合金中の全リチウムが  $\text{SiO}_2$  と反応してケイ素となった場合でも合金中の最大ケイ素濃度は、2.45%にしかならない。一方、今回の結果はそれ以上に高い値が想定されることから、リチウムで侵食された周辺部において、何らかの機構でアルミニウムによる還元反応が促進されていると考えられる。

$\text{ZrO}_2$  系耐火物では、耐火物中の  $\text{SiO}_2$  含有量は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系耐火物と比較して大差はないが、合金中のケイ素含有量が高いのは合金浸透及び侵食が激しく、反応に関与する量が多いいためと考えられる。その他の酸化物系耐火物及びニューセラミックス類については、ケイ素のピックアップは認められたが、前述した耐火物に比較して多くはない。これらの中で酸化物系耐火物の  $\text{SiO}_2$  含有量と合金のケイ素ピックアップ量との関係を Fig. 5 に示す。

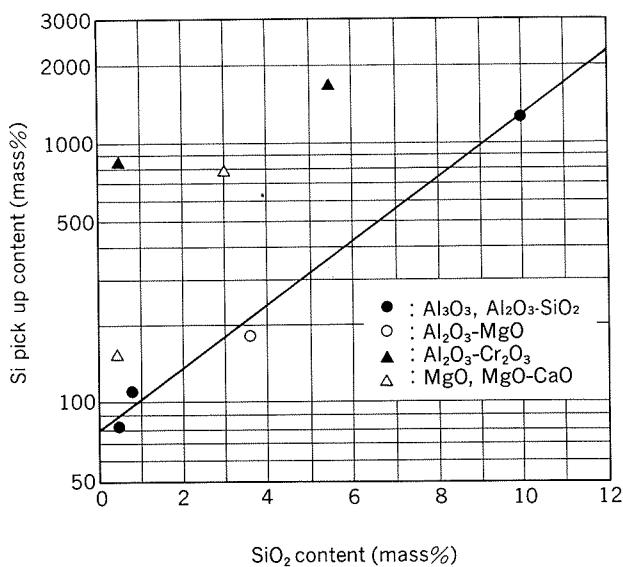


Fig. 5 Relationship between Si pick up content in Al-Li alloy and  $\text{SiO}_2$  content in refractory material.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系では、合金のケイ素ピックアップ量は、耐火物中の  $\text{SiO}_2$  含有量の増加とともに指數関数的に増加する傾向が認められた。 $\text{MgO}$  及び  $\text{MgO-CaO}$  系耐火物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系耐火物と比較してケイ素のピックアップ量が多い結果となっているが、これは、各耐火物中での  $\text{SiO}_2$  の存在形態の違いによる。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  系耐火物については、先の  $\text{ZrO}_2$  系と同様、侵食が激しいために反応に関与する  $\text{SiO}_2$  が多くなったものと推定する。

## (2) ナトリウム、カリウム及びカルシウム

ナトリウムは、 $\text{ZrO}_2$  系の No. 2 で 180ppm、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系で 40ppm、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  系の No. 2 で 16ppm が検出された以外は全て 10ppm 以下であった。耐火物中の  $\text{Na}_2\text{O}$  含有量との関連からみて、合金中のナトリウムを 10ppm 以下に抑えるには、耐火物中の  $\text{Na}_2\text{O}$  含有率が 0.1% 以下のものを使用する必要があろう。

カリウムは、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  系の No. 2 で 38ppm 検出されたが、他の耐火物では問題なかった。

カルシウムは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系及び  $\text{SiC}$  系の No. 2 の計 3 種類の耐火物では 10ppm 以下であったが、他の耐火物では 20～1500ppm が検出された。酸化物生成の標準自由エネルギー<sup>19)</sup> の比較では、 $\text{CaO}$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{Li}_2\text{O}$  より安定領域にあるが、今回の試験では相当量のピックアップが認められた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系及び  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系耐火物における耐火物中の  $\text{CaO}$  含有量と合金のカルシウムピックアップ量との関係から、 $\text{CaO}$  含有率 1% ではピックアップ量が 100ppm 程度、 $\text{CaO}$  含有率 0.01% ではピックアップ量が 10ppm 以下であることが分かる。

以上のことから、Al-Li 系合金の機械的強度を確保するためには、ナトリウム、カリウム及びカルシウム等の不純物成分量を 10ppm 以下に抑える必要があり、そのためには耐火物中の  $\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{CaO}$  の含有量を各々 0.1% 及び 0.01% 以下に抑制する必要がある。

## (3) その他不純物

マグネシウムは、 $\text{MgO}$  系耐火物で 3500ppm が検出された。 $\text{MgO}$  も先の  $\text{CaO}$  と同様、酸化物生成の標準自由エネルギー<sup>19)</sup> 的には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Li}_2\text{O}$  より安定領域にあるが、比較的大きなピックアップがあった。しかし、 $\text{MgO-CaO}$  系では 150ppm と  $\text{MgO}$  系と比較して低い値となっており、 $\text{MgO}$  と  $\text{CaO}$  が複合酸化物形態としてより安定な状態で存在しているためと考える。

クロム及びジルコニウムについては、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  系及び  $\text{ZrO}_2$  系耐火物から合金中含率でそれぞれ 5～10%，12～30% のクロム及びジルコニウムが検出されており、これらの耐火物は、それぞれのマトリックス成分が浸透合金と反応していることを示している。

チタンは、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  系で 1200～2800ppm のピックアップが認められたが、同程度の  $\text{TiO}_2$  を含む  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系では 50ppm 以下であった。これは、耐火物の侵食程度の差によるものと考える。

イットリウムは、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  安定化  $\text{ZrO}_2$  系で 1.0% が検出された。すなわち、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  も前述の  $\text{CaO}$  及び  $\text{MgO}$  同様、酸化物生成の標準自由エネルギー<sup>19)</sup> 的には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Li}_2\text{O}$  より安定領域にあるが、大きなピックアップ量であった。しかし、これについては、マトリックス成分の侵食が激しいことから、単に合金中に分散していただけの可能性もある。

鉄については、 $\text{SiC}$  系の No. 1 で 2000ppm 検出された

が、他については1000ppm以下であった。

以上に示した不純物成分中、マグネシウムについてはAl-Li系合金の添加成分であること、鉄は合金中の含有率が0.1~0.5%，チタンは同じく0.1~0.15%が上限値となっており、耐火物の耐久性等に問題がなければ大きな制約にはならない。

#### (4) リチウム

合金成分であるリチウムについては、試験後の残留含有率は耐火物の種類により大きくばらつき、酸化物系及びSiC系耐火物ではその大半が消失していた。これは、主としてリチウムと耐火物成分との間の酸化還元反応によることが推定されるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物において $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>がX線回折によって確認された以外は、リチウム化合物の同定はできなかった。また、ニューセラミックス類の中で窒化物系のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及びAINについても約80%，ホウ化物系のZrB<sub>2</sub>では約50%程度のリチウムが残留していた。AINについては、窒化物生成の標準自由エネルギー<sup>20)</sup>の比較ではLi<sub>3</sub>Nより安定領域にあり妥当な結果と思われる。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の場合には、先のSiC系耐火物の結合材として使用した時にはリチウムとの反応が想定され、単独で使用した場合には、ケイ素のピックアップも認められず良好な結果が得られている。これについては、耐火物の製造法等の違いによりSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の結晶構造が異なることによるものと推定する。

リチウムの歩留りに関しては、今回の耐食試験条件では、耐火物とリチウムの反応性に注目して試験時間を100時間と長くしたことにも問題があり、別途、実操業でのヒートサイクル及び溶湯量に対応した条件下での試験が必要である。

## 4. 総合評価

Table 7に各耐火物の総合評価を示す。

今回の試験では、全評価項目を満足する耐火物は得られなかつたが、耐火物組成及び耐スポーリング性等の改良を進めることにより、Al-Li系合金溶解用炉材等に適用できる耐火物が明らかになった。

(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系耐火物は、炉材として適用できる可能性が大きい。ただし、合金品質的にはケイ素、カルシウム及びナトリウム等のピックアップが問題となるため、耐火物中のSiO<sub>2</sub>量の最適化とCaO及びNa<sub>2</sub>O量の低減が必要である。

(2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系耐火物は、合金品質的には最もよい結果が得られているが、耐スボーリング性の改良が必要であり、改良がなされた場合は適用の可能性が最も高い。

(3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系及びZrO<sub>2</sub>系耐火物は、そのマトリックス成分であるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZrO<sub>2</sub>が浸透合金と反応するため侵食が激しい。また、合金中へのマトリックス成分元素のピックアップ量も極端に大きく、適用は不可能である。

(4) MgO系及びMgO-CaO系耐火物は、熱力学的には最も安定な成分系であるが、この試験においては、マグネシウム及びカルシウムの合金中へのピックアップが大きいこと、また、MgO-CaO系では、常温で大気中に放置することによって、吸湿により耐火物の崩壊が生ずること等により、適用は不可能であろう。

(5) SiC系耐火物は、外観的には侵食もなく良好に思われたが、SiCの結合材であるケイ素化合物が浸透合金と選択的に反応するため、ケイ素のピックアップ量も多く、最終的には耐火物の崩壊にもつながることが予想され、適用は困難と考える。ただし、SiCそのものは比較的安定なものと推定されるため、結合材を改良するか、あるいはSiCを他の耐火物系への添加等とすれば適用できる可能性はある。

(6) 各種ニューセラミックス類については、その製法及び加工上の問題はあるが、一部、合金浸透が大きい以外は侵食もなく、合金品質の点でも十分満足できる結果であった。したがって材質的には適用は可能であるが、実際問題としては、製造形状、加工上の制約及び価格の点から当面は、工具類等への限られた適用となるであろう。

以上の結果から、今回試験を行った耐火物の中では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系の酸化物系耐火物及び各種ニューセラミックス類が、Al-Li系合金用炉材等に適用できる可能性があると結論される。しかし、この試験では、試験条件等の制約から合金中のリチウムの歩留りに関しては定量的な評価は行わなかった。したがって今後試験を実施するにあたっては、各耐火物の組成及び耐スボーリング性等の改良を図るとともに、実際のヒートサイクル及び溶湯量との関係を再現させて耐食性、耐久性の調査を行い、リチウム歩留り並びに不純物のピックアップ量の経時変化等を把握する必要がある。さらに今回の試験では、耐火物の耐食性及び合金品

Table 7 Summary of evaluation results.

Refractory material	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	MgO	MgO -CaO	SiC -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC -Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Advanced ceramics				
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZrB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>	AlN						Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZrB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>	AlN	BN
Evaluation	○	○	×	○	△	×	△	△	△	×	○	○	○	○

Symbol ○: Good △: Moderate ×: Bad

質にのみ着目したが、耐火物の製造方法、大型化の可否、施工上の問題点、耐火物コスト及び寿命等を含めた検討も必要である。

## 5. おわりに

各種耐火物のAl-Li系合金溶湯に対する耐食性試験を行い、試験後の耐火物の状況及び合金品質の確認により、Al-Li系合金溶解用炉材への適用の可能性を評価した。今回の試験では、全評価項目を満足する耐火物は得られなかつたが、その中で今後さらに検討、改良を加えることにより適用することが可能と思われる耐火物として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 系及び数種類のニューセラミックス類を選択できた。

おわりに、本試験を実施するにあたり、耐火物試料の提供並びに評価試験にご協力頂いた耐火物メーカー各社に深甚の謝意を表する。

## 参考文献

- 1) R. Bach and J. R. Wasson : *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 14*, John Wiley and Sons, Inc., (1981), 448.
- 2) I. A. Kunasz : Foote Prints, 43 (1980), 23.
- 3) K. Wefers and F. A. Mozelewski : Proc. 8th Int. Light Metals Cong., (1987), 744.
- 4) 宮木美光、日野光雄、江藤武比古：軽金属学会第28回シンポジウム予稿集、(1986), 6.
- 5) E. M. De Liso et al. : U.S. Pat., No. 4581295 (1986).
- 6) 出川通、奥山元：特開昭62-158835 (1987).
- 7) R. Stark et al. : U.S. Pat., No. 4769352 (1988).
- 8) 松田謙治、松野一弘、上野昭浩：特開平1-268826 (1989).
- 9) E. D. Levine and E. J. Rapperport : Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), 1204.
- 10) A. B. Pandey, R. D. K. Misra and M. Kumar : Powder Metallurgy Int., 21-4 (1989), 7.
- 11) E. W. Dewing : U. S. Pat., No. 4790917 (1988), 特開昭63-134686 (1988).
- 12) E. W. Dewing : *Light Metals 1989*, ed. by P. G. Campbell, The Minerals, Metals & Materials Soc., (1988), 661.
- 13) 大園智哉、岡一嘉、林雄一郎、鶴川茂：耐火物, 42 (1990), 692.
- 14) 大園智哉、岡一嘉、杉山慎彦、山本君二：軽金属学会第79回秋期大会講演概要集、(1990), 17.
- 15) K. Oka, O. Wakasaki, T. Ohzono Y. Hayashi, S. Washio and K. Yamamoto : Proc. 6th Int. Aluminium-Lithium Conf., (1991).
- 16) 岡一嘉、若崎修、大園智哉、林雄一郎、鶴尾治七、山本君二：軽金属学会第80回春季大会概要集、(1991), 55.
- 17) 奈良清彦：Al・ある, Sep. (1982), 17.
- 18) JIS R2214 “耐火レンガのるつぼ法によるスラグ浸食試験方法”.
- 19) R. A. Swalin : 固体の熱力学, 篠崎裏ら共訳, コロナ社 (1965), 86.
- 20) 鈴木正、野田哲二：防食技術, 24 (1975), 529.

論 文

アルミニウムの真空ろう付け用  
機能分離型ろう材の検討\*

前田興一\*\* 伊藤泰永\*\*\*

Study on Functional Two-Layered Filler Metals of  
Brazing Sheets for Vacuum Brazing of  
Aluminium Hollow Structures

Koichi Maeda and Yasunaga Itoh

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## アルミニウムの真空ろう付け用 機能分離型ろう材の検討\*

前田興一\*\* 伊藤泰永\*\*\*

### Study on Functional Two-Layered Filler Metals of Brazing Sheets for Vacuum Brazing of Aluminium Hollow Structures

Koichi Maeda and Yasunaga Itoh

The objective of this report is to study on the applicability of brazing sheets with two-layers of filler metals on each sides of their core metals in order to improve the vacuum brazability of aluminium hollow structures such as evaporators of drawn-cup types ; the outer layer of the filler metal plays the part for the flux and the inner layer of the filler metal does the part for the fillet formation during brazing. The outer layers of A and B sheets contained 1.5%Mg, and their thickness were 20  $\mu\text{m}$  and 40  $\mu\text{m}$  respectively.

The inner layers of A and B sheets were 70  $\mu\text{m}$  and 50  $\mu\text{m}$  in thickness without magnesium. Contrary to the above-mentioned A and B sheets, the outer layer of C sheet of 20  $\mu\text{m}$  in thickness contained no magnesium, but the inner layer of 70  $\mu\text{m}$  in thickness contained 0.6%Mg. As a control, the conventional one-layer brazing sheet (D sheet) on each side of the core metal was added; Al-10Si-1.2Mg-0.1Bi filler metal of 90  $\mu\text{m}$  in thickness. The brazing test was conducted using pairs of cups deep-drawn from A, B, C and D sheets, respectively, to simulate the outside and inside fillets at the joint composed of the mouths of upper and lower cups.

(1) In the inside of the brazed joints, A, B and C sheets formed larger fillets than D sheet. This result was ascribed to the fact that the depletion of magnesium due to the vaporization from the filler metals in A, B and C sheets at the inside of the joint raised the melting point of their filler metals from the Al-Si-Mg ternary eutectic temperature to the Al-Si eutectic temperature of 577°C. In the inside of the brazed joints, then the more filler metal of A, B and C sheets remained replete than that of D at the heating temperature of 575°C.

(2) At the outside of the brazed joints, B and D sheets formed larger fillets than A and C sheets without gettering magnesium. With gettering magnesium, good fillets were formed at the outsides of joints for all sheets. The reason why at the outside of the joints without gettering magnesium, B sheet presented better brazability than A due to was the differences of the amount of magnesium in their outer layers. B sheet contained the amount of magnesium enough to exhibit the function as the flux in the outer layer in comparison with A sheet. The poor fillet of C sheet at the outside of the joints was explained by the partial melting of the inner layer of C sheet in the heating sequences, besides the outer layer without the function as the flux.

(3) In the comparison with fillets formation at the inside and outside, B sheet was concluded to have the best brazability among these sheets.

(4) The amount of magnesium which discharged from the filler metal of B sheet into the brazing furnace seemed to become less than one half of D sheet.

\* 軽金属学会第79回秋期大会（1990年11月、於・東京）にて一部発表

\*\* 技術研究所応用研究部  
\*\*\* 技術研究所 BP 開発室

## 1. 緒 言

周知のとおり、アルミニウムの真空ろう付け用のろう材中にはMgが添加されている。この元素はフランクスとして機能しているが、次のような欠点もある。

(1) ろう付け加熱時にろう材中から蒸発したMgが酸素と結合し、炉の内壁や排気管などのやや温度の低い部分に付着する。再加熱時にはその酸化物から解離された酸素が炉内に放出され、その量が多くなるとろう付けを阻害する。そのため定期的に炉内に付着したMg酸化物を除去する必要がある<sup>1)</sup>。

(2) 製品の形状によってはろう付け加熱時にMgが蒸発しにくい箇所がある。その部分ではMgがろう材中に残留しやすい。Mgを過度に含んだろうは粘性あるいは表面張力が低くなるために<sup>2)</sup>多方向に流動流出してしまい、所定の継手でのフィレット形成能が低下する。この典型例は、ドロンカップ型エバボレータなどの中空構造体の真空ろう付けにおいて内外部連通した継手の内部側でろう付け性が劣ることにみられる。

前報<sup>3)</sup>では、その原因となるメカニズムを明らかにした。すなわち、ろう付け加熱過程で中空構造体内外部のろう材からのMgの蒸発量の差によって、中空構造体内外部におけるろうの溶融・流動開始に温度差(時間差あるいはタイムラグ)が生じる。先に溶融した内部側のろうは連通した継手を通って外部側に流出し<sup>\*1</sup>、その結果外部のフィレットは十分大きく形成されるが、内部側のフィレットは不十分となってしまう。このタイムラグを改善するため、前報<sup>3)</sup>ではFig. 1に示すように、Mgを含むろう材を有するブレージングシートとMgを含まない

いろう材を有するブレージングシートを組合せ、中空構造体の内外部でのろうの融点を調整し良好な結果を得た。しかも、炉内へのMg放出量の低減を達成した。すなわち、フランクスの代替としてMgを機能させるためのろうと、ろう本来の機能である所定の継手にフィレットを形成させるためのろうとの、ろうの機能を二つに分離したことが有効となった。しかし、二種類のブレージングシートの使い分けは実生産では困難である。

そこで、本報では分離した上記の二つの機能を一枚のブレージングシートの中に割り付け、中空構造体の真空ろう付けへの適用性を検討し、真空ろう付け法による工業生産に適した機能分離型材料を得ることを試みた。

## 2. 供試材及び実験方法

### 2.1 供試材

試作したブレージングシートは試料A, B, C及びDとし、その構成をFig. 2に示す。また、供試ろう材の成分の分析結果をTable 1に示す。

試料AとBは1.5%Mgろう材を第一層に、Mgなしろう材を第二層にしたものである。各層の機能は次のようにある。

(第一層)：一般の真空ろう付け用のろう材と同様に、Mgを蒸発させることによってろうのぬれ性を確保する。

(第二層)：Mgをなしすることによって、中空構造体の連通した継手の内外部でほぼ同時に溶融、流動を開始させ、内外部に均等なフィレットを形成させる。

試料Aでは第一層の厚さを20μmとし、試料Bでは40μmとした。試料AとBとの比較から、必要な第一層の厚さを推定することとした。

試料Cでは逆に第一層にMgなしろう材を配し、Mg系の酸化皮膜の成長を防止するための保護層とした。この保護層の効果を期待して第二層へのMg添加量を0.6%まで低減した。

これら試料の第一層のSi量は流動性を高めるために12%とした。なお、第二層のSi量は10%とした。

また、比較材としては真空ろう付け用として標準的な成分のろう材であるAl-10%Si-1.2%Mg-0.1%Bi合金ろう材を用いた(試料D)。

いずれも、ろう材の全厚さは90μmである。これらのろう材を3003合金芯材の両面からクラッドし、板厚0.6mmの両面ブレーシングシートとして実験に供試した。

### 2.2 実験方法

試験片の組み付け状況をFig. 3に示す。カップ型に成形された各供試材を上下対にして突合させ、その上下

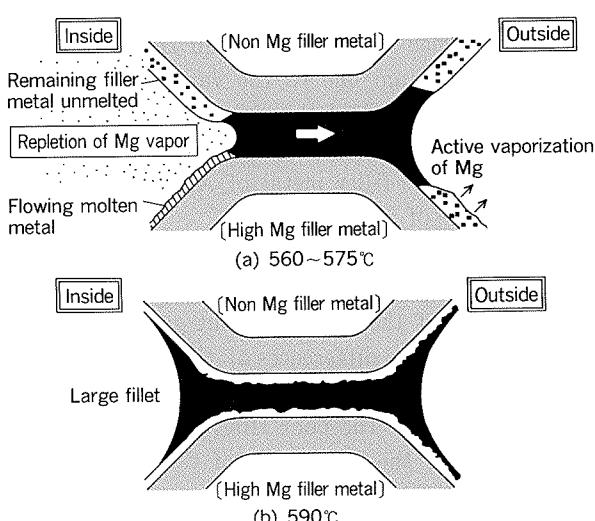


Fig. 1 Schematic illustration of good fillet formation at brazed joints of hollow structures by combination of brazing sheets clad with filler metals containing magnesium and those clad with filler metals not containing magnesium, and that of the formation mechanism in heating sequence.<sup>3)</sup>

\*1 この外部側への流出について、筆者らはMgの濃度に基づく表面張力差を駆動力とするマランゴニ効果<sup>4)</sup>によるものと推察している。

Test specimen	Component
A	Outer layer : 12Si—1.5Mg filler metal ( $t=20\mu\text{m}$ ) Inner layer : 10Si—0Mg filler metal ( $t=70\mu\text{m}$ ) Core alloy : 3003 alloy ( $t=420\mu\text{m}$ )
B	Outer layer : 12Si—1.5Mg filler metal ( $t=40\mu\text{m}$ ) Inner layer : 10Si—0Mg filler metal ( $t=50\mu\text{m}$ ) Core alloy : 3003 alloy ( $t=420\mu\text{m}$ )
C	Outer layer : 12Si—0Mg filler metal ( $t=20\mu\text{m}$ ) Inner layer : 10Si—0.6Mg filler metal ( $t=70\mu\text{m}$ ) Core alloy : 3003 alloy ( $t=420\mu\text{m}$ )
D	Cladding layer : 10Si—1.2Mg—0.1Bi filler metal ( $t=90\mu\text{m}$ ) Core alloy : 3003 alloy ( $t=420\mu\text{m}$ )

Fig. 2 Component alloys and thickness of test specimens.

Table 1 Chemical composition of filler metals.

(mass%)

Test specimen		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Bi	Al
A,B	Outer layer	12.32	0.09	0.00	0.00	1.67	0.01	0.00	0.00	—	Bal.
	Inner layer	9.84	0.09	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	—	Bal.
C	Outer layer	13.15	0.10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	—	Bal.
	Inner layer	9.31	0.09	0.00	0.00	0.60	0.01	0.00	0.01	—	Bal.
D	Cladding layer	10.10	0.22	0.02	0.04	1.20	0.01	0.02	0.01	0.09	Bal.

カップの底面に3003合金板を配して試験片として組み付いた。この3003合金板の中央部には1mm径の通気孔を設けた。試験片の各寸法については標準的なドロンカッ

プ型エバボレータのタンク部を想定している。

試験片は真空中にて15°C/minで加熱し、加熱終了温度は565°Cから595°Cまでの10°Cおきとした。試験片がこれらの温度に達したところで直ちにヒーターの電源を切り（加熱終了時の炉内の圧力は4～9×10<sup>-3</sup>Pa）、6.7×10<sup>4</sup>PaのN<sub>2</sub>ガス中にて300°C以下まで炉冷した。加熱温度は試験片に埋め込んだ熱電対にて測定した。また、ゲッター促進剤あり（純Mg切粉を真空炉の単位体積当たり2g添加、2g/m<sup>3</sup>）及びなし（同添加なし）の場合を比較することによって炉内環境変化への適応性を評価した。

加熱後のカップ型試験片のろう付け縫手部断面写真において内部側及び外部側フィレット断面積をプランメータによって測定するとともに、各加熱終了温度におけるろうの溶融状態を観察した。また、EPMAによって加熱後のろう材中のMg及びSiの分布を調べた。

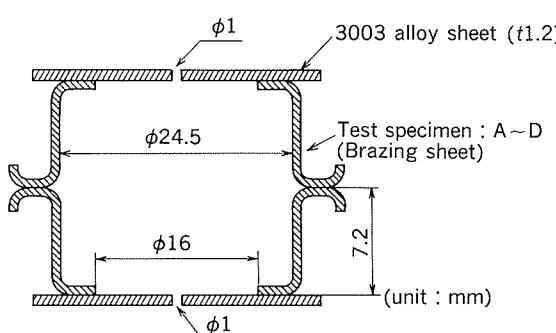


Fig. 3 Schematic illustration of the cup-type brazing test.

### 3. 実験結果

#### 3.1 ゲッター促進剤ありの場合

ゲッター促進剤ありの場合の加熱終了温度と継手部に形成されたフィレット断面積との関係をFig. 4に示す。また、575°C及び585°C加熱後の試験片の継手部断面及び継手部近傍のカップ壁側断面をFig. 5に示す。

継手部内部側のフィレットは、Fig. 4-(a) 及びFig. 5から分かるように、いずれの試料の継手部とも加熱終了温度の上昇とともに成長した。ただし、継手部内部側のフィレットは試料A, B及びCの継手部ではDに比べて加熱終了温度575°Cから585°Cにかけてかなり成長した。A及びBのフィレットの成長は585°Cでほぼ飽和に達したが、Cでは595°Cまで成長を続け、その温度でA及びBと同等の断面積となった。加熱終了温度595°CではA, B及びCの継手部フィレット断面積はDのそれに比べて2倍近くになり良好な結果となった。このような差を生じたのは、Fig. 5に示したように、加熱終了温度575°Cでの内部側のろうの残留状態の差のためであり、これは前報と同様な結果であった。すなわち、575°CではA及びBの内部側ではろうはほとんど流動せずに残るしているのに対して、Dの内部ではろうはかなり流動して枯渇しかかっており、ろう融液の存在を示す共晶組織がほとんど認められなかった。

継手部外部側のフィレットは、Fig. 4-(b) 及びFig. 5から分かるように、試料Bの継手部ではいずれの加熱終了温度においてもDと同等以上に成長した。しかし、これらB及びDの両者に比べて試料A及びCの継手部

では加熱終了温度575°Cから585°Cにかけてフィレットの成長はやや緩慢であった。ただし、595°Cになるといずれの継手部においてもBあるいはDの場合とほぼ同等の断面積のフィレットを形成した。したがって、外部側のろうの流動はA及びCの方がB及びDに比べて遅い、すなわち、A及びCのろう付け適正温度はB及びDよりやや高いと考えられる。

#### 3.2 ゲッター促進剤なしの場合

ゲッター促進剤なしの場合の加熱終了温度と継手部に形成されたフィレット断面積との関係をFig. 6に示す。また、575°C及び585°C加熱後の試験片の継手部断面及び継手部近傍のカップ壁側断面をFig. 7に示す。

継手部内部側のフィレットは、Fig. 6-(a) 及びFig. 7から分かるように、いずれの試料の継手部とも加熱終了温度の上昇とともに成長した。ただし、試料A, B及びCの継手部のフィレットではDに比べて加熱終了温度575°Cから595°Cにかけてかなり成長し、595°Cではこれらの継手部のフィレット断面積はDのそれに比べてそれぞれ2倍及び1.7倍近くになり良好な結果となった。このような差を生じたのは、Fig. 7に示したように加熱終了温度575°Cでの内部側のろうの残留状態の差のためであり、3.1節の場合と同様な結果であった。したがって、内部側におけるろうの溶融・流動及びフィレットの形成過程は、いずれの供試材ともゲッター促進剤ありの場合と同様な進行となっていると考えられる。

継手部外部側のフィレットは、Fig. 6-(b) 及びFig. 7から分かるように、試料Bの継手部ではいずれの加熱終了温度においてもDと同等に成長した。しかし、試

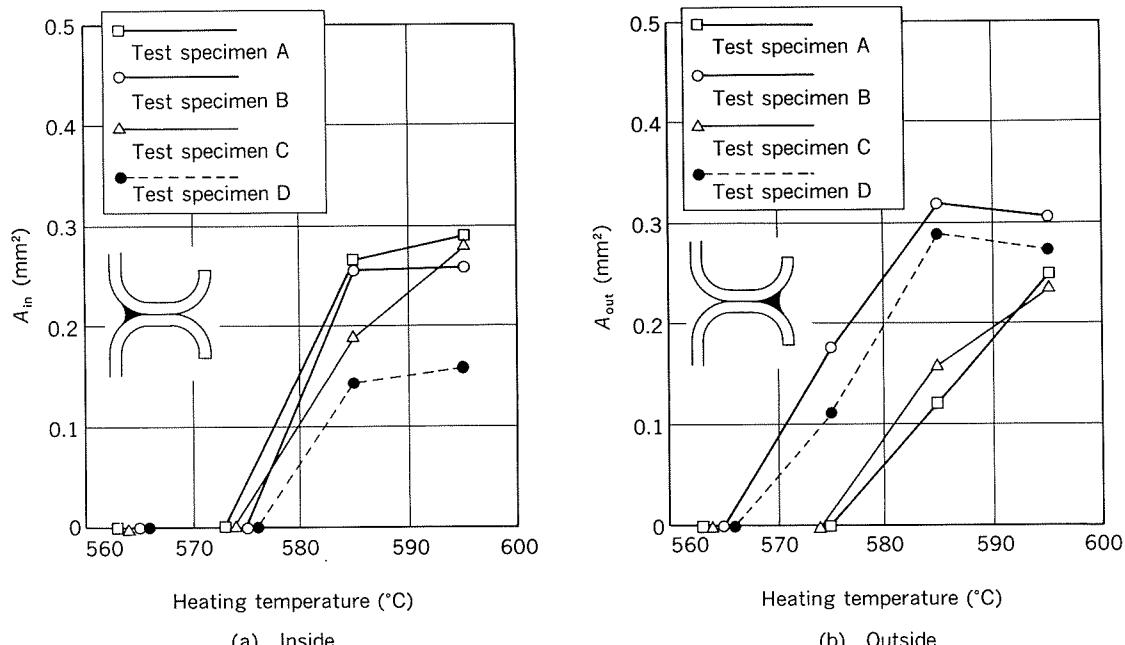


Fig. 4 Relationship between heating temperatures and cross-sectional areas of fillets at inside ( $A_{in}$ ) and outside ( $A_{out}$ ) with magnesium promoter.

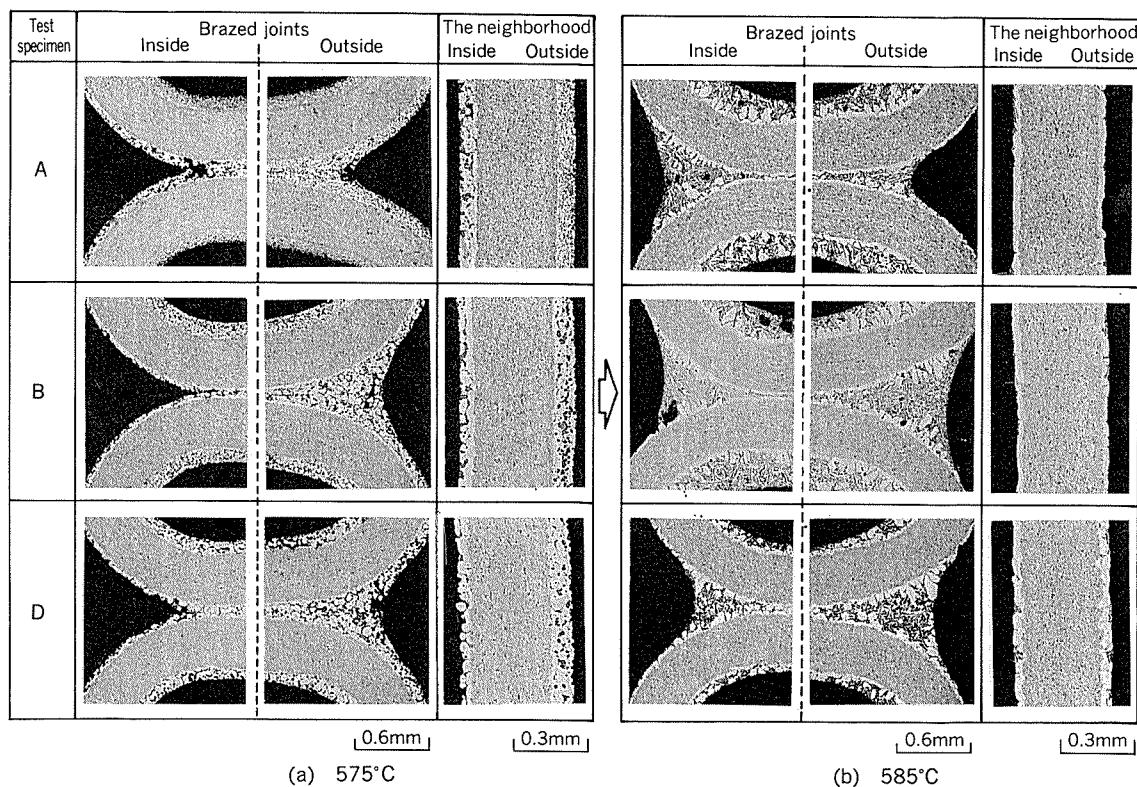


Fig. 5 Cross-sectional views of brazed joints and the neighborhood at the heating temperatures of 575°C and 585°C with magnesium promoter.

料 A 及び C による継手部ではこれら両者に比べていずれの加熱終了温度においてもフィレットの成長は緩慢で、595°C になってもそれらの断面積は B 及び D の場合のそ

れぞれ  $1/3$  又は  $1/10$  程度にしかならず良好な結果が得られなかった。このような差を生じた要因については、後の4.2節で記述する。

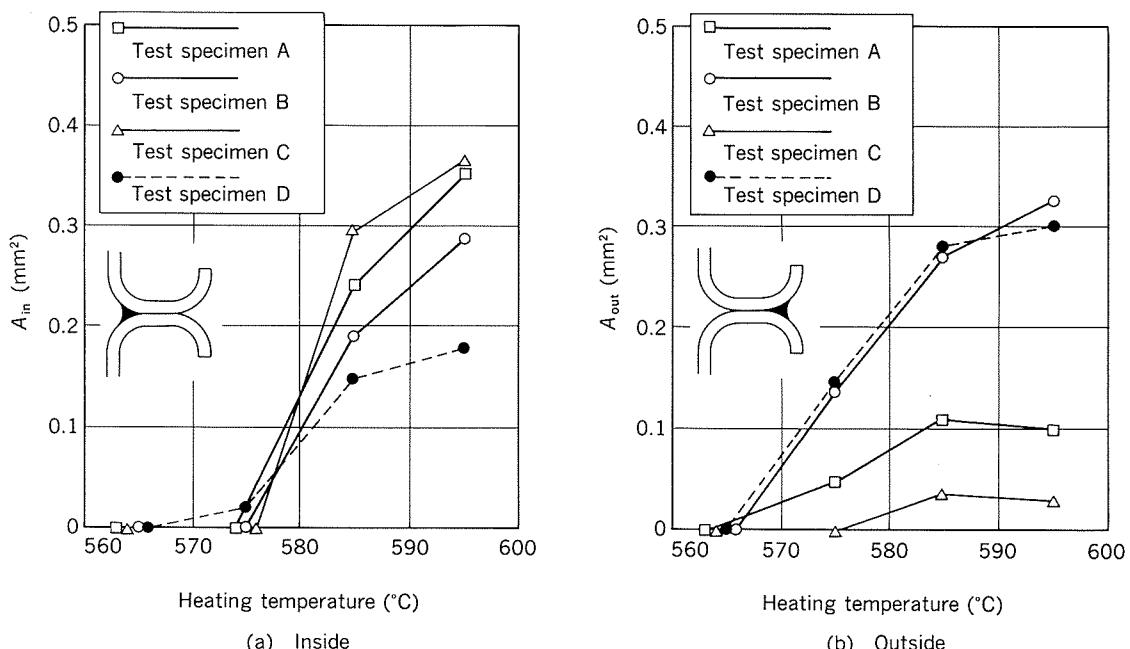


Fig. 6 Relationship between heating temperature and cross-sectional areas of fillets at inside ( $A_{in}$ ) and outside ( $A_{out}$ ) without magnesium promoter.

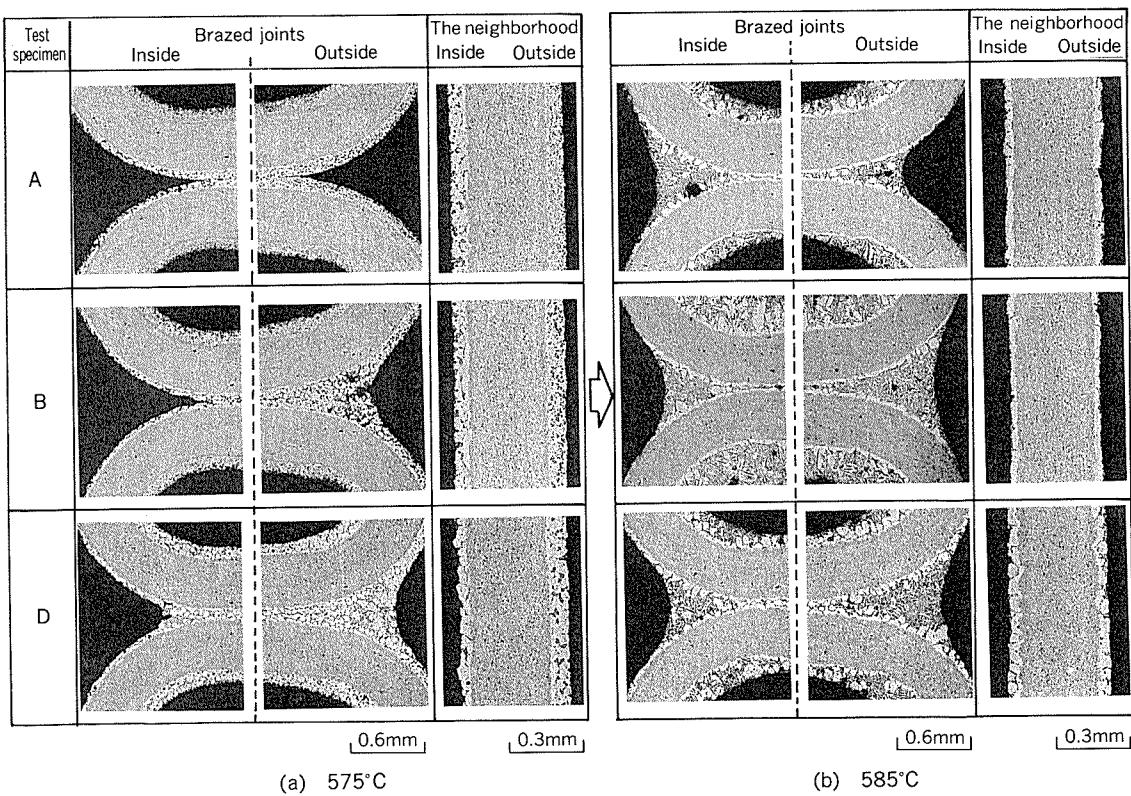


Fig. 7 Cross-sectional views of brazed joints and the neighborhood at the heating temperatures of 575°C and 585°C without magnesium promoter.

以上の結果から、フィレットの形成に関して試料B及びDではゲッター促進剤の有無の影響を受けなかったが、A及びCではゲッター促進剤の有無によって外部側フィレットの形成状態に著しい差を生じ、有りの方が良好であることが明らかとなった。フィレットの形成能については、内部側ではA、B及びCいずれの試料ともDより良好となり、一方外部側ではBとDのみが良好で、AとCではゲッター促進剤なしは不良であった。総合的にはBが中空構造体のろう付け用として最良のブレンシングシートと評価された。

#### 4. 考察

##### 4.1 試料Bのろう付け性について

試料Bのろう付け性が良好であった要因について考察するために、Al-Si-Mg合金ろうとAl-Si合金ろうとの溶融、流動において明確な差が認められる加熱終了温度、すなわち、Al-Si-Mg合金の共晶点近傍温度、565°Cに加熱した後のろう材の組織並びにろう材中のMg及びSiの状態を、試料BとDについて比較した。

加熱終了温度565°Cにおける継手部近傍のカップ壁内部側のろう材断面組織及びEPMAの結果をFig.8に示す。Bにおいては、Mgを含んだ第一層のろう材層が薄かったためか、Mgがかなり蒸発していた。したがって、

Bの第二層ではAl-Si-Mgの三元共晶による溶融がほとんど進行しておらず、ろうは流動を開始していなかった。したがって、575°Cになっても大部分のろうが継手部近傍のカップ壁内部側に残留し、内部側においても良好なろう付け性が得られたと考えられる。一方、Dの継手部近傍のカップ壁内部側にまだかなりのMgがろう中に認められ、外部側に比べてその蒸発が緩慢であった。また、この集中したMgの存在部にはほぼ一致して、Si粒が粗大化しており、565°CにおけるDの内部側ではAl-Si-Mgの三元共晶による溶融が進行し、ろうが流動を開始する直前の状態となっていた。

次に、加熱終了温度565°Cにおける継手部近傍のカップ壁外部側のろう材断面組織及びEPMAの結果をFig.9に示す。両者の組織の比較からBの方がMgの蒸発によるSwelling(表面の凸凹)が顕著に認められた。一方、Bと同じように第一層にMgを配したAをBと比較してみると、Fig.5やFig.7に示した継手部近傍のカップ壁側面組織から分かるように、第一層の厚いBがAに比べてSwellingが顕著であった。Fig.9より、Bではこの温度で既にMgの蒸発がかなり進行し、特に表層に近い部分では集中したMgの存在が認められなくなっている。Dの場合と同様な結果を示した。したがって、Bの外部側においてDと同様に良好なろう付け性が得られたと考えられる。

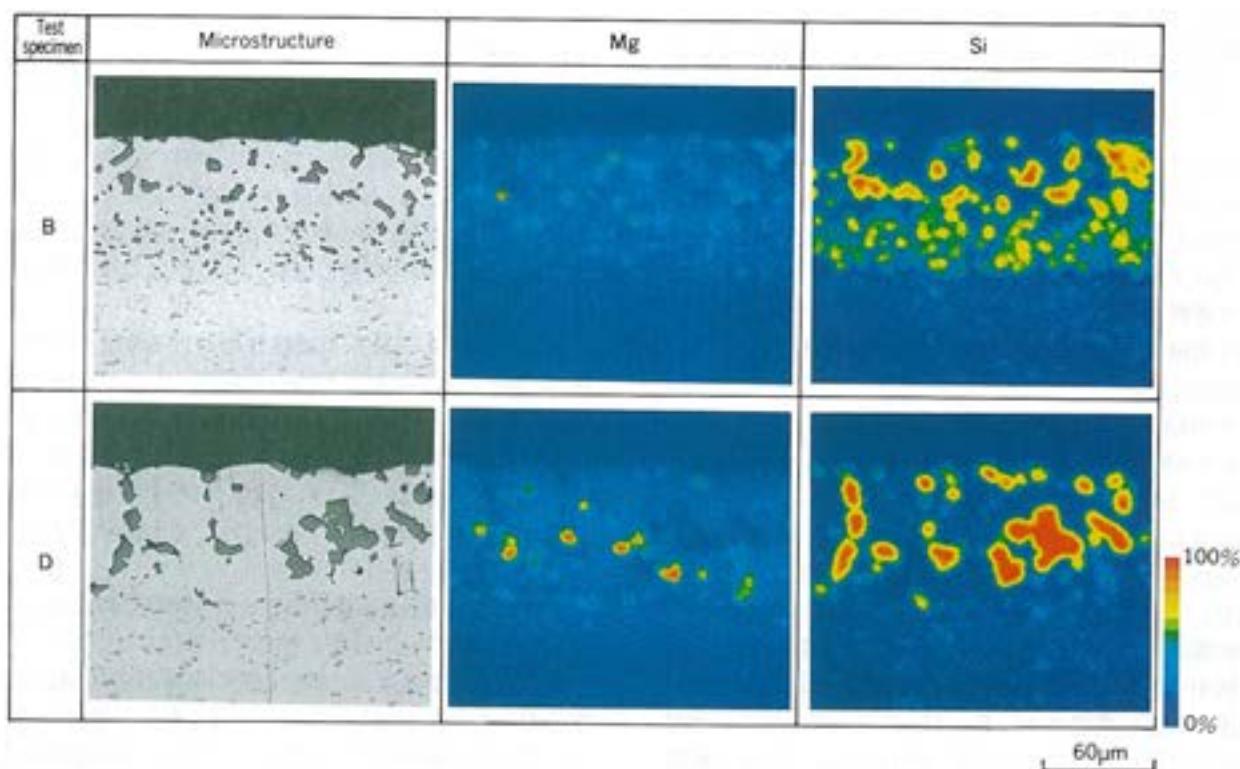


Fig. 8 Microstructures of inside filler metals at the neighborhood and magnesium and silicone distribution in the metals by EPMA.  
(Heating temperature : 565°C)

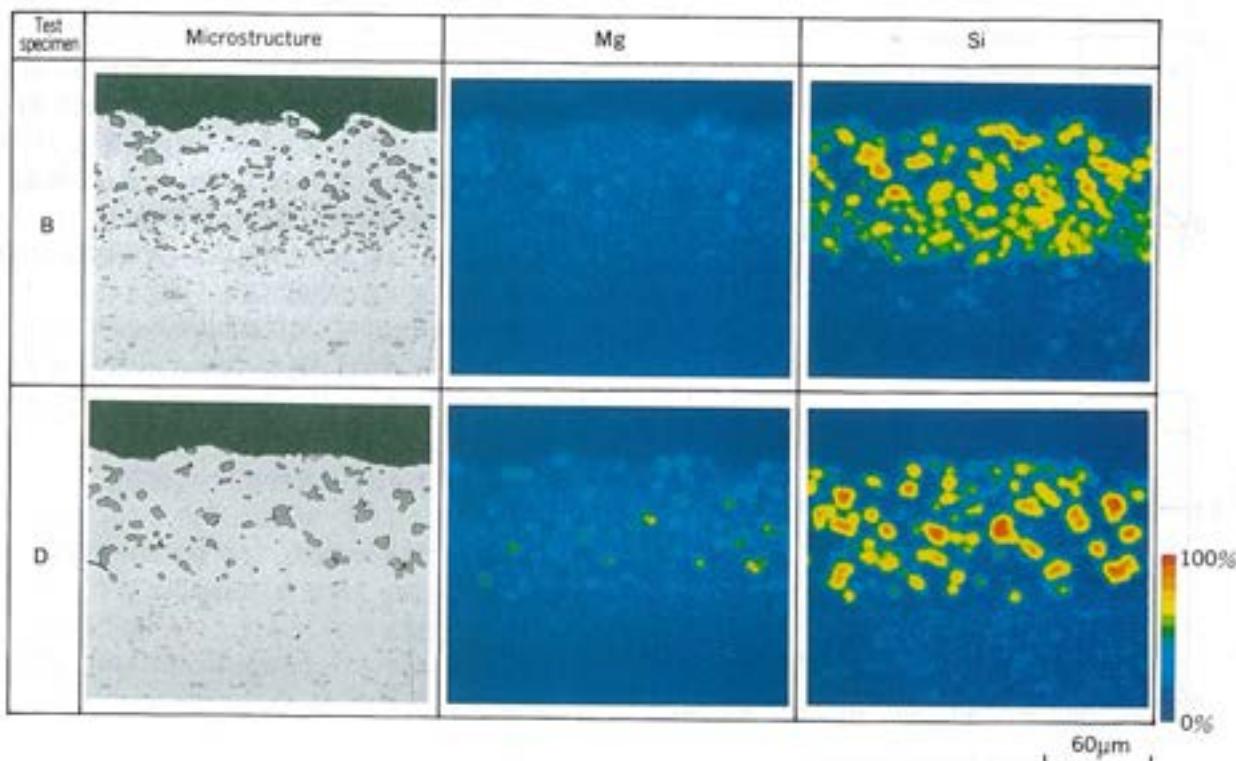


Fig. 9 Microstructures of outside filler metals at the neighborhood and magnesium and silicon distribution in the metals by EPMA.  
(Heating temperature : 565°C)

#### 4.2 試料 A 及び C のろう付け性について

継手部外部側では試料 B と D のみがろう付け性良好で、A と C ではゲッター促進剤なしの場合、不良であった。

A は B と比較すると第一層のろう材が薄過ぎた懸念があるが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下のろう材厚さでも良好なろう付け性を示すブレージングシートがあり、例えばカーエアコン用のフィン材に実用されている。そこでこの要因について考察するために、加熱終了温度 $565^\circ\text{C}$ における継手部外部側ろう材中の Mg 濃度分布を試料 A と B について比較した。

その結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 には純 Al 中の Mg の不純物拡散係数 ( $D_0 = 0.0623\text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Q = 115\text{ kJ/mol}$ ) を用い、Mg は全く蒸発しないものとして計算した結果も併せて示した。測定値と計算値との比較から、A 及び B ともに表面付近は蒸発によって Mg が急激に減少していることが分かる。一方、第二層中の Mg の分布状態から Mg の拡散速度を推定すると、第一層から第二層中への Mg の拡散速度は計算値に比べ非常に速い。前述の Mg の蒸発は Al-Si-Mg の三元共晶による溶融を伴って進行するが、この第二層中の Mg の急速な拡散についても、Al-Si-Mg の三元共晶による溶融を伴っ

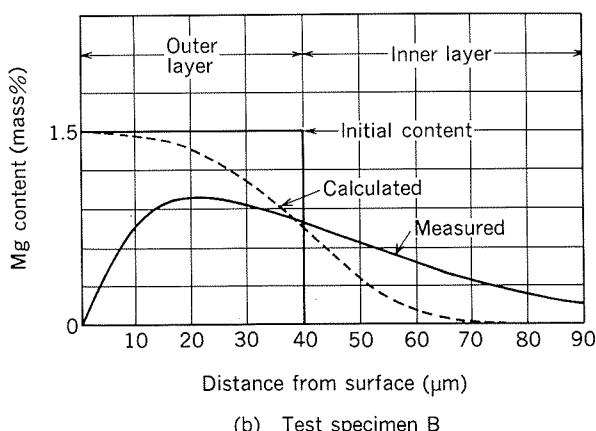
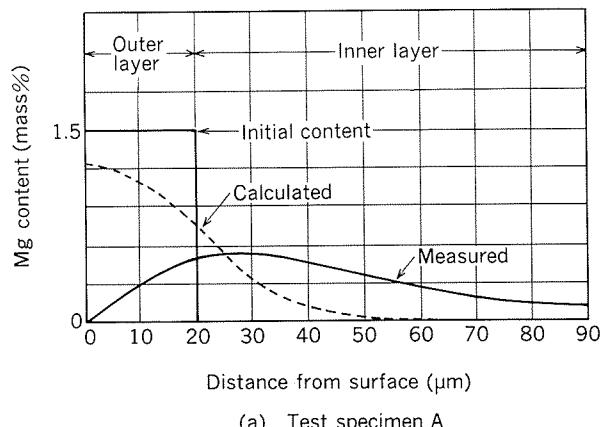


Fig. 10 Magnesium distributions in the outside filler metals (where heating temperature :  $565^\circ\text{C}$ )

て生じたと推察される。

A の外部側でのろう付け性が劣った要因は、Fig. 10 から、A 及び B とも拡散によってほとんど同量の Mg が失われた結果、A では第一層中での Mg 量が不足したためと考えられる。したがって、第二層中への Mg の拡散量を考慮すると、B と同程度の Mg 量が必要であろう。ただし、必要な Mg 量の供給方法を第一層の厚さの調整によるか、Mg の含有量の調整によるかは今後の検討課題である。

また、Fig. 10-(b) の試料 B における Mg の濃度分布は、Mg の蒸発と第二層中への拡散によって形成され、最表面層部から板厚方向 $20\text{ }\mu\text{m}$ の深さまでは深さとともに Mg 量が増加し、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 付近で最大値となり、その後深さとともに漸減した。すなわち、ろう付け加熱中ろう材層は Mg の濃度が板厚方向に対して増加する表層部(試料 B の場合、表面から深さ $20\text{ }\mu\text{m}$ まで)とそれに続いて漸減する層(同、深さ $20\text{ }\mu\text{m}$ から $90\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで)との二つの層に分かれると考えられる。したがって、ろうの溶融直前ではこの二番目の層の溶融温度は Mg の濃度分布のために板厚方向に対して高くなる。すなわち、ろう付け中は加熱温度の上昇とともに Mg 濃度の高い二番目の層の表層側から順に溶融・流動していくこととなり、円滑なろうの流動にとって好ましい状態が得られたと考えられる。

一方、試料 C においてろう付け性が不良であった要因は、第一層のろう材に Mg を含有していないため、フラックスの機能に欠けていたこと以外に、以下に示すような因子も影響している懸念がある。 $575^\circ\text{C}$ 加熱後の試験片の継手部断面及び継手部近傍のカップ壁側断面を Fig. 11 に示す。ここで矢印に示したように内部側ろう材の第二層中に局部的な空隙が認められた。これは、保護層の存在によって第二層中の Mg が、蒸発を妨げられ、その部分が Al-Si-Mg の三元共晶によって局部的に溶融し、流動した結果生じた空隙であると推定される。このような空隙の発生は、ろうの円滑な流動を妨げるばかりでなく、残存したろう材の融点を上昇させている懸念もあり、これらが C のろう付け性不良の要因にもなっていると考えられる。

#### 4.3 真空ろう付けの生産性向上への適応性

Mg 酸化物による炉壁の汚染は、現在でもなお改善すべき課題として残されている。本実験で良好な結果が得られた試料 B の Mg 含有量は、Table 2 に示すように、D の 56% まで低減させている。また、4.1節で述べたようにかなりの Mg がろう付け加熱中に第二層中に拡散する(吸収される)ため、Mg 放出量は 50% 以下に低減できると推定される。したがって、試料 B のブレージングシートによって炉内への Mg 放出量が少くなり、炉壁などに堆積する Mg 酸化物の量は減少し、その清掃頻度が低減され、多くの製品を一度に処理する真空炉での生産性が大幅に向上することが期待できる。

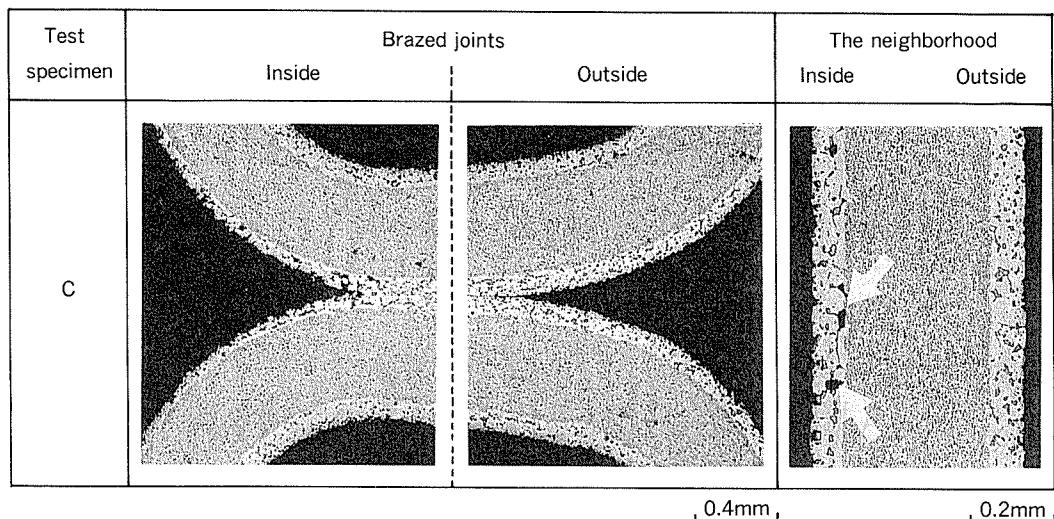


Fig. 11 Cross-sectional views of brazed joints and the neighborhood at the a heating temperature of 575°C

Table 2 Magnesium content ratio of test specimens A, B and C to that of test specimen D in the filler metals.

Test specimen	Mg content ratio to that of test specimen D
A	0.28
B	0.56
C	0.39
D	1

また、従来のように内部側にて蒸発する Mg の排気時間を考慮して昇温速度を抑える必要もなくなり、急速加熱が可能となって、生産性をより一層向上させることができよう。

## 6. 結 言

ドロンカップ型エバポレータ等の中空構造体の真空ろう付けにおいて、内外部連通した継手の内部側のろう付け性の向上のために、Mg を機能させるろう材（フラックスの代替機能）とろう本来の機能を有するろう材（フィレット形成機能）との機能分離型ろう材とし、そのろう材厚さや構成を変えて芯材3003合金にクラッドしたブレージングシート（試料 A, B 及び C）の適用性を検討した。比較材は真空ろう付け用として標準的な成分のろう材である Al-10%Si-1.2%Mg-0.1%Bi 合金ろう材のブレージングシート（試料 D）とした。これらを使用したカップ型試験片のろう付け継手によってろう付け性を評価した。

その結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 継手部内部側では、試料 A, B 及び C による継手部ともゲッター促進剤の有無に関わらず D よりも大きなフィレットを形成した。これは、加熱終了温度575°C

での内部側のろうの残留状態の差のためであり、試料 A, B 及び C では、そのろうがほとんど流動せず残留していたのに対し、D のろうは流動し枯渇しかかっていたためと考えられた。

(2) 継手部外部側では、試料 B による継手部のみが D と同様な良好な結果を示し、A と C では、ゲッター促進剤なしの場合のろう付け性が劣った。A が B に比べてろう付け性の劣った要因は第一層の厚さに依存したものであるが、ろう付け加熱中に Mg が第一層から第二層中へ急速に拡散することによって Mg の量に不足を生じたためと考えられた。また、C のろう付け性の劣った要因は、第一層のろう材に Mg の機能を有せしめなかったこと以外に、ろう付け加熱中の第二層ろう材の局部溶融によると考えられた。

(3) 本試料中で、B による継手部が内外部ともに良好なろう付け性を示し、炉内環境の変化の影響も受けにくいことが分かった。B での Mg 含有量は D の 56% まで低減され、炉内への Mg 放出量は D の 50% 以下まで低減できると推定した。したがって、炉内の清掃頻度が低減され、また加熱時間の短縮化も可能となる。

このような機能分離型ろう材によるブレージングシートを使用することによって、真空ろう付けの生産性を大幅に向上させることができる。

## 文 献

- 1) 江口 勇 : 軽金属溶接, 14 (1976), 276.
- 2) ASM : *Aluminum*, Vol. I, (1968), 179.
- 3) 伊藤泰永, 難波圭三 : 本誌, 32 (1991), 116.
- 4) 例えば R. T. C. Choo, K. Mukai and J. M. Toguri : Weld. J., 71 (1992), 139s
- 5) S. Fujiwara and K. Hirano : Mat. Sci. and Eng., 27 (1977), 25.

論 文

反応焼結法により作製した  
TiAlMn 金属間化合物の酸化特性\*

熊 谷 正 樹\*\* 渋 江 和 久\*\*

Oxidation Behavior of Reactive-sintered  
TiAlMn Intermetallic Compound

Masaki Kumagai and Kazuhisa Shibue

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 反応焼結法により作製した TiAlMn 金属間化合物の酸化特性\*

熊 谷 正 樹\*\* 渋 江 和 久\*\*

## Oxidation Behavior of Reactive-sintered TiAlMn Intermetallic Compound

Masaki Kumagai and Kazuhisa Shibue

Oxidation behavior of a Ti-33.5mass%Al-2.5mass%Mn intermetallic compound prepared by reactive-sintering process is studied at 1223K in air in comparison with that by melt process. Reactive-sintered TiAlMn have been found to have the superior oxidation resistance than melted one. The oxide scale of the former is fine alumina film and hard to peel. The alumina film is regenerated even after a little peeling during the cyclic test.

### 1. 緒 言

近年、TiAl金属間化合物は軽量耐熱材料として期待され、活発に研究開発がなされている。著者らは形状付与性に優れた反応焼結法を開発し、本法によるTiAl金属間化合物の作製を検討している<sup>1)</sup>。この方法は、まずチタン粉末とアルミニウム粉末を所定量混合後、圧粉、脱気、缶封入、熱間押出により緻密な混合体とする。この混合体は十分な塑性を有しており、これにアルミニウム合金に適用される通常の冷間あるいは熱間鍛造等を施し、種々の形状を付与できる。その後、 $Ti + Al \rightarrow TiAl$  反応を利用し、例えば熱間等方圧縮(HIP)装置中で混合体を熱処理することにより、TiAl金属間化合物部材を得ようとするものである。この際、TiAl金属間化合物にマンガンを添加することにより、缶封入なしに緻密な化合物部材が得られることが明らかになっており<sup>1)</sup>、さらにマンガンの添加によりTiAl金属間化合物の延性的改善が期待される<sup>2)</sup>。

このような化合物部材を高温で利用する場合、耐酸化性は最も重要な特性の一つである。TiAl金属間化合物の耐酸化性は、純チタンのそれよりも優れているものの、1073K以上の高温では十分でなく、耐酸化性の向上は本化合物にとって重要な課題である<sup>3)</sup>。TiAl金属間化合物の耐酸化性はニオブ、ケイ素、モリブデンあるいはリ

ン添加により向上することが報告されている<sup>3)~6)</sup>。さらに、低酸素分圧下で熱処理されたTiAl金属間化合物が優れた耐酸化性を示すことが報告されている<sup>7)</sup>。これらは、いずれも溶製法で作製されたTiAl金属間化合物についてのものである。一方、反応焼結法によって作製したTiAl金属間化合物の酸化特性に関する報告は見当たらない。そこで、本研究では、反応焼結法にてTiAl金属間化合物を作製し、その酸化試験を溶製法のものと比較して行い、反応焼結材の酸化特性を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実 験 方 法

#### 2.1 供試材

ハンター法で作製されたチタン粉末(粒径149μm以下)と不活性ガスマスクライズ法で作製されたAl-7mass%Mn合金粉末(粒径149μm以下)を質量比64:36で混合し、この圧粉体をアルミニウム合金製コンテナに挿入し、加熱しながら真空脱気を行った。真空脱気条件は温度723K、加熱時間10.8ks及び真空中度 $1.3 \times 10^{-3}$ Pa以下とした。脱気後、真空を維持したまま熱間押出を行った。押出条件は温度673K、押出比50とした。得られた押出材からコンテナに用いたアルミニウム合金の外皮を切削除去し、直径10mm、長さ100mmの試料を作製した。統いて、この試料をHIP装置中にて反応合成した。HIP条件は温度1573K、圧力152MPa、保持時間7.2ksとした。さらに、HIP処理後真空中にて均質化処理(1273K ×

\* 日本国金属学会第109回講演会(1991年10月、於・広島市)  
にて一部発表

\*\* 技術研究所金属材料第二研究部

86.4ks)を行った。このようにして得られたマンガン添加 TiAl 金属間化合物から酸化試験片を作製した。

比較材としてプラズマアーク溶解により Ti-36mass % Al 及び Ti-33.5mass%Al-2.5mass%Mn のボタン鉄塊（溶製材）を作製し、酸化試験に供試した。また、耐熱材料であるインコネル X750 (Ni-18Cr-3Fe) も比較材として供試した。

以上の供試材の化学成分を Table 1 に示す。反応焼結材の酸素量は溶製材のそれよりやや高かった。反応焼結材には原料のチタン粉末に塩化ナトリウム (NaCl) の形で含まれるナトリウム及び塩素が残留していた。反応焼結材及び溶製材の組織を Fig. 1 に示す。反応焼結材は  $\gamma$  粒部とラメラー粒 ( $\alpha_2$  相 +  $\gamma$  相) 部の混相組織であり、溶製材は粗いラメラー組織であった。

## 2.2 酸化試験

### (1) 連続酸化試験

前述の反応焼結材及び溶製材から 7 mm × 7 mm × 20 mm の酸化試験片を削り出し、湿式回転研磨機により 1000番エメリーまで仕上げ、アセトン脱脂洗浄後、質量及び表面積を測定した。試料を高純度の酸化アルミニウム製るつぼに入れ、大気中電気炉を用いて、1173K 及び 1223K で連続酸化試験を行った。昇降温速度は 0.33K/s とした。連続酸化試験後、直ちに炉中でるつぼに蓋をして取り出し質量測定を行った。その後、試料表面に金蒸着を施して SEM 観察を行い、さらに研磨中に酸化皮膜を破壊しないようにニッケルめっきを施し、酸化皮膜断

面を光学顕微鏡、SEM 及び EPMA にて調査した。また、酸化皮膜の X 線回折も行った。

### (2) 繰り返し酸化試験

反応焼結材及び溶製材から直径 4 mm、長さ 4 mm の酸化試験片を切削加工により作製し、アセトン脱脂洗浄後、表面積を測定した。試料を白金るつぼに入れ、赤外線加熱式熱天秤にて加熱、冷却を繰り返し行い質量変化を測定した。昇降温速度は 3.33K/s とし、1223K まで昇温後 2.4ks 保持し、その後 473K まで降温後 0.6ks 保持することを 10 回繰り返した。

## 3. 実験結果

1223K で 86.4ks 保持した後の Ti-33.5Al-2.5Mn の試料外観を Fig. 2 に示す。反応焼結材には剥離はほとんどみられず比較的均一であった。一方、溶製材には剥離が激しく生じていた。1233K における連続酸化試験後

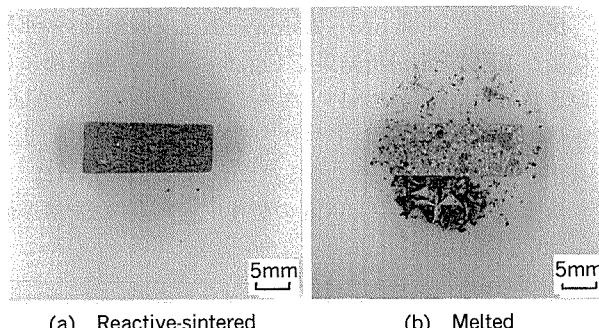


Fig. 2 Appearances of specimen after oxidation at 1223K for 86.4ks.

Table 1 Chemical composition (mass%) of specimens.

Specimen	Ti	Al	Mn	O	Na	Cl
TiAlMn (Reactive-sintered)	64.0	33.4	2.45	0.14	0.04	0.05
TiAlMn (Melted)	64.1	33.3	2.43	0.07	<0.01	<0.01
TiAl (Melted)	63.9	36.0	—	0.06	<0.01	<0.01



Fig. 1 Microstructure of specimens.

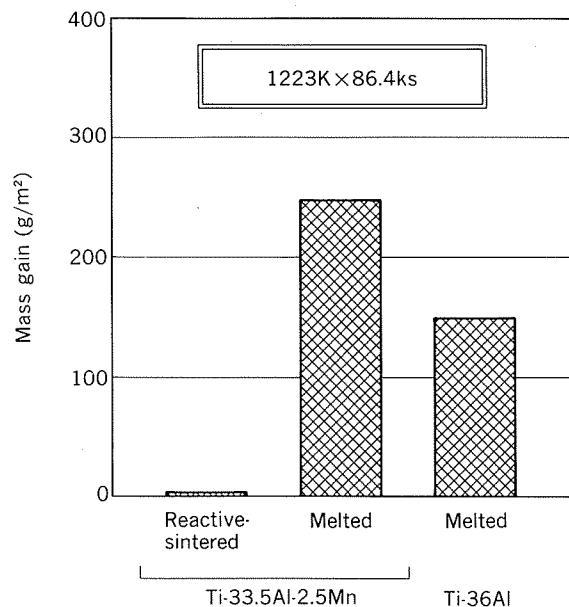


Fig. 3 Comparison of mass gain of various TiAl after oxidation at 1223K for 86.4ks.

の質量変化を Fig. 3 に示した。反応焼結材の酸化增量は溶製材に比べて極めて少なかった。なお、溶製材では、Ti-33.5Al-2.5Mn の酸化增量が 2 元系 Ti-36Al のそれより多かった。

Ti-33.5Al-2.5Mn の酸化皮膜表面の代表的な SEM 像を Fig. 4 に示す。反応焼結材はしわ状の比較的緻密な皮膜に覆われていた。一方、溶製材は酸化皮膜表層に粗大な結晶粒が成長していた。各試料の酸化皮膜の X 線回折結果を Table 2 に示す。いずれも  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{TiO}_2$  が主に同定されたが、溶製材では  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピーク強度が弱かった。マンガン添加材ではわずかに  $\text{MnTiO}_3$  も認められた。

Ti-33.5Al-2.5Mn の試料角部の断面状況を Fig. 5 に示す。反応焼結材の皮膜の厚さは数  $\mu\text{m}$  であり、角部で割れはみられなかった。溶製材では酸化皮膜の厚さは約 150  $\mu\text{m}$  であり、角部に顕著な割れが生じていた。溶製 Ti-36Al は溶製 Ti-33.5Al-2.5Mn と同様であったが、酸化皮膜の厚さは約 100  $\mu\text{m}$  とやや薄かった。

反応焼結 Ti-33.5Al-2.5Mn の酸化皮膜断面の SEM 像及び EPMA 線分析結果を Fig. 6 に示す。表層部には厚さ数  $\mu\text{m}$  の緻密でマトリクスとの密着性のよい  $\text{Al}_2\text{O}_3$  主体の皮膜が形成されており、その皮膜直下のマトリクス中に厚さ数  $\mu\text{m}$  の脱アルミニウム層が観察された。

溶製 Ti-33.5Al-2.5Mn の酸化皮膜断面の EPMA 面

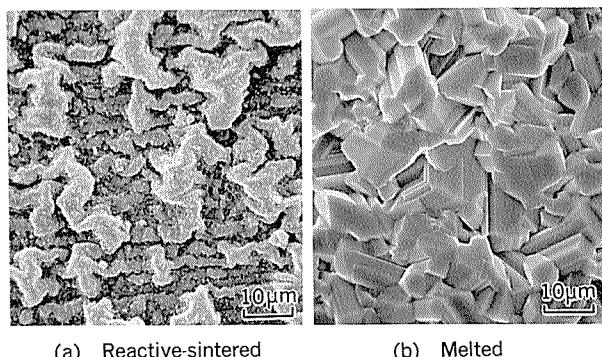


Fig. 4 SEM observations of oxide scale formed on Ti-33.5Al-2.5Mn at 1223K for 86.4ks.

Table 2 Summary of X-ray analysis of oxide scales.

Specimen	Intensity		
	Strong	Medium	Weak
Ti-33.5Al-2.5Mn (Reactive-sintered)	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{TiO}_2$		$\text{MnTiO}_3$
Ti-33.5Al-2.5Mn (Melted)	$\text{TiO}_2$	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnTiO}_3$
Ti-36Al (Melted)	$\text{TiO}_2$	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	

分析結果を Fig. 7 に示す。酸化皮膜は表層から粗大な結晶の  $\text{TiO}_2$ 、多孔質の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の層、比較的緻密な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の混層で構成されており、表層近くのマンガンの分布は不均一であった。溶製 Ti-33.5Al-2.5Mn の酸化皮膜とマトリクスとの界面近傍の SEM 像及び EPMA 線分析結果を Fig. 8 に示す。溶製材ではいずれも酸化皮膜の直下に棒状の粒子を含む層が認められ、

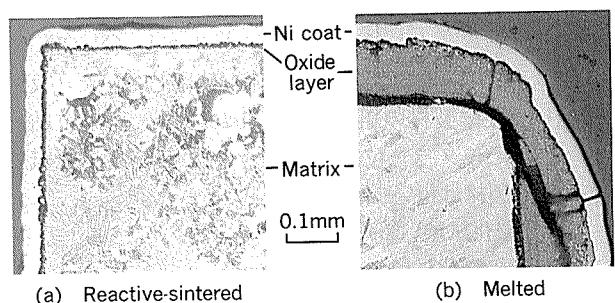


Fig. 5 Cross-sections of oxide scale formed on Ti-33.5Al-2.5Mn after oxidation at 1223K for 86.4ks.

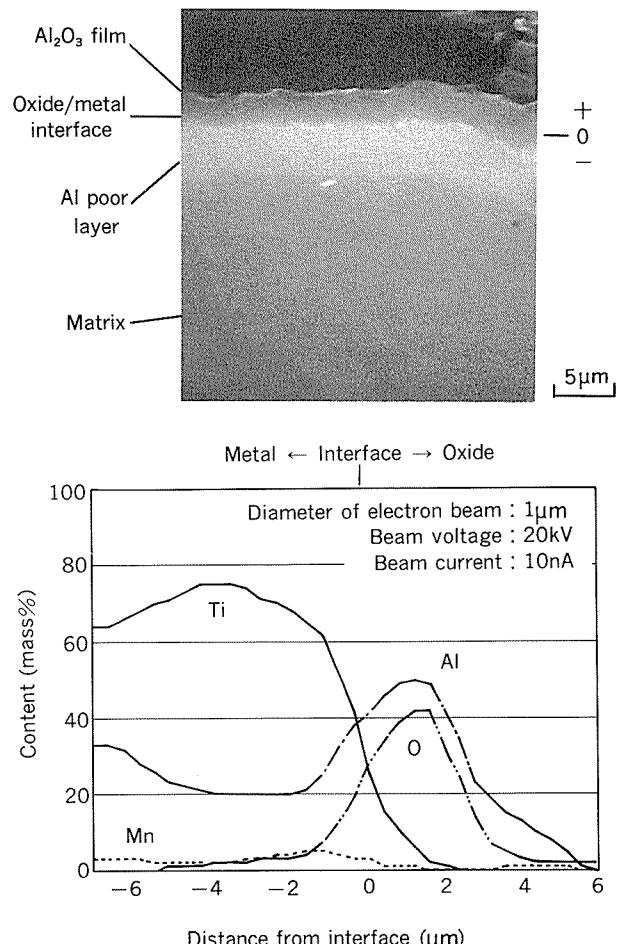


Fig. 6 SEM image and result of EPMA line analysis of oxide film formed on reactive-sintered Ti-33.5Al-2.5Mn at 1223K for 86.4ks.

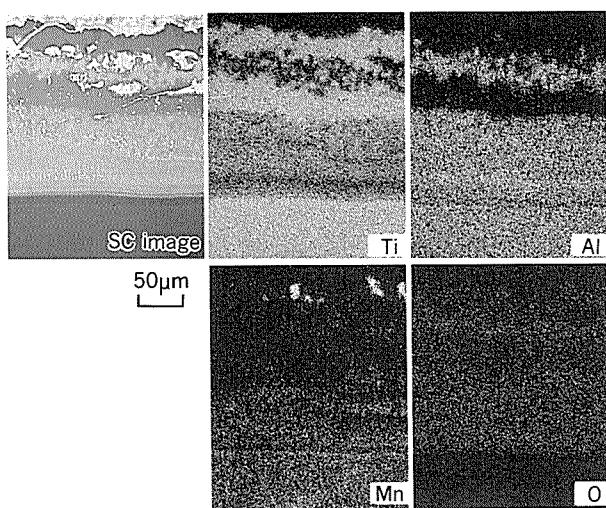


Fig. 7 Distributions of Al, Ti and Mn in oxide film on melted Ti-33.5Al-2.5Mn detected by EPMA after oxidation at 1223K for 86.4ks.

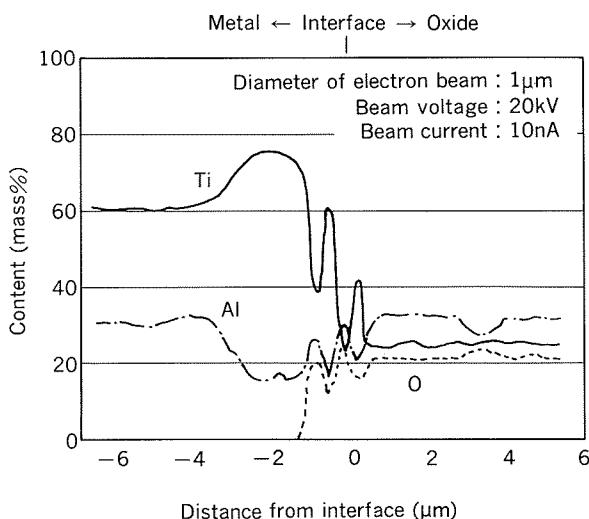
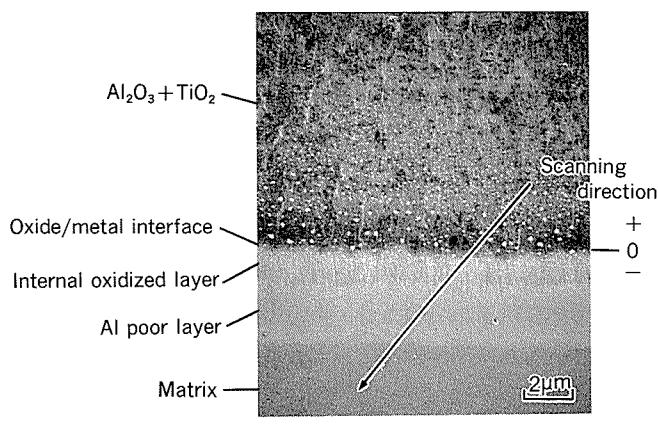


Fig. 8 SEM image and result of EPMA line analysis near interface between oxide and matrix of melted Ti-33.5Al-2.5Mn after oxidation at 1223K for 86.4ks.

さらにその下部に厚さ数  $\mu\text{m}$  の脱アルミニウム層が存在した。棒状の粒子は志田ら<sup>8)</sup>が示した内部酸化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )であると考えられる。

反応焼結及び溶製 Ti-33.5Al-2.5Mn の、1173K で 1000ks までの連続酸化試験結果を Fig. 9 に示す。反応焼結材は 1000ks においても酸化增量は少なく、比較材として供試したインコネル X750 とほぼ同じ値であった。一方、溶製材の 1000ks における酸化增量は反応焼結材に比べて著しく多かった。

反応焼結材及び溶製 Ti-33.5Al-2.5Mn の 1223K までの繰り返し酸化試験結果を Fig. 10 に示す。反応焼結材では降温時に若干の質量低下(剥離)がみられたが、繰り返し後も急激酸化はみられず、試料質量にほとんど変化はなかった。一方、溶製材では加熱時に酸化が進み、降温時に剥離がみられ、繰り返し回数が増すにつれて酸化量が増大した。

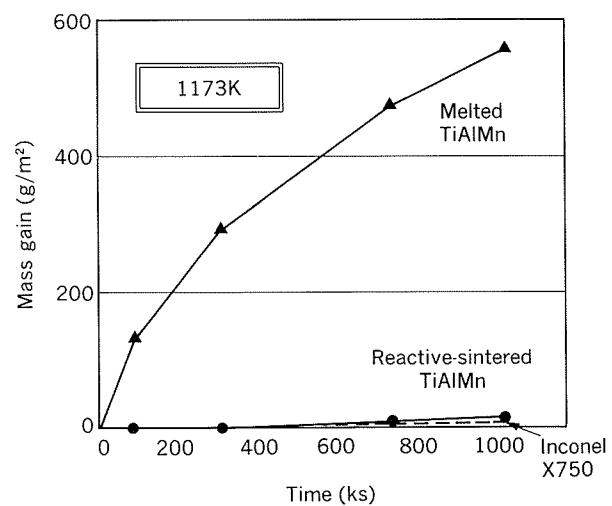


Fig. 9 Comparison of mass gain between reactive-sintered and melted Ti-33.5Al-2.5Mn at 1173K.

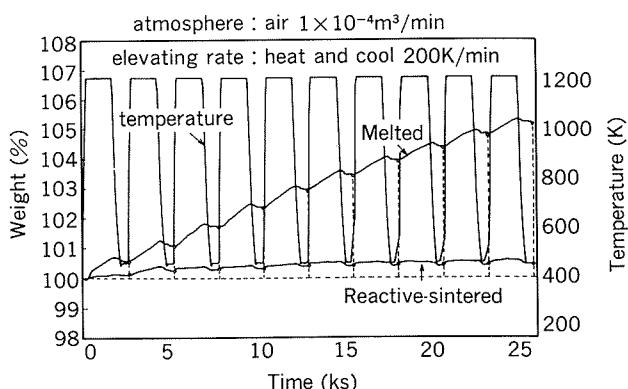


Fig. 10 Results of cyclic oxidation test of Ti-33.5Al-2.5Mn to 1223K.

#### 4. 考察

マンガンを含んだ TiAl 金属間化合物の酸化特性については、笠原らの詳細な報告がある<sup>3)</sup>。彼らは、アーク溶解により試料を作製し、1223K で大気酸化試験を実施した。その結果、マンガン添加により耐酸化性は劣化することが示されている。本実験結果は笠原らの結果とほぼ一致しており、プラズマアーク溶解材においてもマンガン添加により TiAl の耐酸化性が劣化することが確認できた。また、この酸化皮膜は表面より  $TiO_2$  と  $Al_2O_3$  のポーラスな層とその下部の  $TiO_2 + Al_2O_3$  の緻密な混層から成っており、酸化皮膜直下の金属部にチタン濃度の高い層がみられ、これは主に  $Ti_3Al$  からなる層と考えられる。志田らによればこの  $Ti_3Al$  層は棒状の  $Al_2O_3$  内部酸化物を含むと報告されており、本実験の溶製材においても認めることができた。さらに本実験では、マンガン添加材において、この棒状の  $Al_2O_3$  粒子を含む層の下部に厚さ数  $\mu m$  の  $Al_2O_3$  粒子を含まない脱アルミニウム層が存在することを明かにした。

一方、反応焼結法にて作製された Ti-33.5Al-2.5Mn の酸化量は、1173~1223K の温度範囲でマンガン添加あるいは無添加の溶製 TiAl より著しく少なく、耐酸化性に優れていた。酸化皮膜は緻密でマトリクスとの密着性のよい  $Al_2O_3$  膜であり、酸化皮膜直下に厚さ数  $\mu m$  の脱アルミニウム層もみられた。反応焼結材では棒状の  $Al_2O_3$  粒子を含む  $Ti_3Al$  層はみられなかった。TiAl では酸化初期に  $Al_2O_3$  が生成することが知られている<sup>9)</sup>。これらのことから、溶製材では酸化初期に生成する  $Al_2O_3$  がマトリクス内部に向かって成長するのに対し、反応焼結材では表面を覆うように成長し、保護膜として働くものと考えられる。

また、繰り返し酸化試験の結果から、反応焼結材では酸化皮膜が剥離した後も再び同様の皮膜が形成され、酸化皮膜の自己修復性を有することが示された。

反応焼結法で作製した Ti-33.5Al-2.5Mn を本実験方法に準じてプラズマアーク溶解して得た化合物の連続酸化試験結果を Fig. 11 に示す。この化合物の酸化增量は、通常のプラズマアーク溶解で得られた Ti-33.5Al-2.5Mn とほぼ同等であった。反応焼結材を溶解することによって変化する要因として、組織及び不純物量があげられる。

組織に関しては、 $\gamma$ 粒部とラメラー粒部の割合及びそれぞれの結晶粒径が要因として考えられる。前者については Fig. 5 に示したように  $\gamma$  粒部とラメラー粒部で酸化皮膜の厚みに大差ないことから、反応焼結材に  $\gamma$  粒部が多いことが耐酸化性に優れる原因であるとはいがたい。後者については、溶製材で結晶粒径を恒温鍛造により調整したものの耐酸化性に大差はないとの報告<sup>10)</sup>があり、反応焼結材についても結晶粒径の影響が少ないことが予想される。

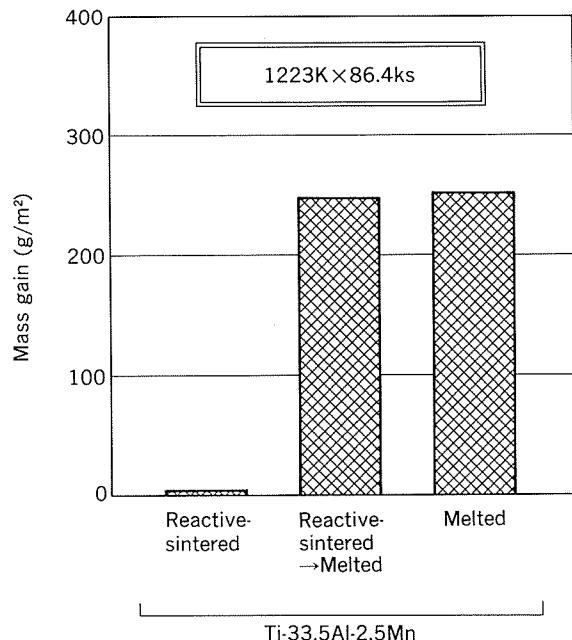


Fig. 11 Mass gain by oxidation at 1223K for 86.4ks of Ti-33.5Al-2.5Mn which was melted after reactive-sintering.

反応焼結材に特に多い不純物として酸素があげられる。反応焼結材の酸素量は 1400ppm であり、一方溶製材及び反応焼結材を溶解したものの酸素量はいずれも 700ppm であった。本反応焼結法で使用した原料チタン粉末中の酸素量は 1200ppm であり、質量でチタンを 64% 含有していることから、反応焼結材の酸素量のうち約 770ppm はチタン粉末からのものであると考えられる。一方、アルミニウム合金は酸素をほとんど固溶しないが、アルミニウム粉末には表面に酸化皮膜が存在しており、ガスマスクによる粉末では酸素量は数 100~1000ppm である。一般にアルミニウム粉末表面は水酸化アルミニウム ( $Al(OH)_3$ ) に覆われており、673K 程度の加熱により  $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$  と変化し、この  $Al_2O_3$  皮膜は脆くその後の塑性加工により分断されることが知られている<sup>11)</sup>。これより、原料の Al-Mn 合金粉末の表面の  $Al(OH)_3$  が脱気、押出により熱分解、分断され、 $Al_2O_3$  粒子として反応焼結材中に分散されたものと推測される。この  $Al_2O_3$  粒子は HIP 处理及び熱処理後も存在している。しかし、反応焼結材を溶解した場合にはこの  $Al_2O_3$  粒子は分離除去されるものと考えられる。反応焼結材に分散しているこの微細な  $Al_2O_3$  粒子が、何らかの作用により、酸化皮膜の密着性に寄与している可能性が考えられる。

また、溶解で消失する不純物として原料のチタン粉末より持ちきたされた NaCl があげられる。NaCl は、HIP 处理及び熱処理後においても TiAl 内部に残留し、化合物中に微細な孔を形成しているか、または酸化時に分解し化合物表面に凹みを残すものと考えられる。この微細

な孔または凹みに根を生やしたように酸化皮膜が形成され、マトリクスからの剥離を抑制し、いわゆるペグ効果<sup>12)</sup>のように酸化皮膜の密着性を増大させることも考えられる。

## 5. 結 言

(1) 反応焼結法で得られた TiAlMn の酸化增量は溶製法によるものより著しく少なく、反応焼結材は耐酸化性に著しく優れていた。

(2) 反応焼結材の酸化皮膜は 1223K で 86.4ks の保持後において厚さ数  $\mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  主体の皮膜であり、マトリクスと密着性のよい緻密なものであった。

## 文 献

- 1) 渋江和久：本誌，32 (1991)，95.
- 2) T. Tsujimoto and K. Hashimoto : Materials Research Society Symposium Proceeding, Vol.133 (1989), 391.
- 3) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春男, 辻本得藏 : 日本金属学会誌, 54 (1990), 948.
- 4) 真木邦雄, 塩田正彦, 清水哲也, 磯部 晋 : 日本金属学会秋期大会講演概要, (1990), 530.
- 5) H. Anada and Y. Shida : *Proceedings of International Symposium on Intermetallic Compound (JIMIS-6)*, The Japan Institute of Metals (1991, Sendai), 731.
- 6) Y. Ikematsu, T. Hanamura, H. Morikawa, T. Tanino and J. Takamura : *Proceedings of International Symposium on Intermetallic Compound (JIMIS-6)*, The Japan Institute of Metals (1991, Sendai), 191.
- 7) 小林郁夫, 吉原美智子, 田中良平 : 日本金属学会誌, 53 (1989), 251.
- 8) 志田善明, 穴田博之 : 日本金属学会誌, 55 (1991), 690.
- 9) Y.Umakoshi, M.Yamaguchi, T.Sakagami and T.Yamane : *J.Materials Science*, 24 (1989), 1599.
- 10) 笠原和男, 竹山雅夫, 信木 稔, 橋本健紀, 辻本得藏 : 日本金属学会秋期大会講演概要, (1990), 276.
- 11) Y. M. Kim, W. M. Griffith and F. H. Froes : ASM Metal Congress on "New Development for Aluminum Applications", Philadelphia, PA, (Oct.1-6, 1988), 163.
- 12) 本間禎一 : 日本金属学会会報, 24 (1985), 690.

論文

監督測量船「はすかっぷ丸」に生じたアルミニウム合金  
5083の剥離腐食について\*

菅原英夫\*\* 木村公俊\*\*  
古沢実\*\* 中野智之\*\*\*  
田部善一\*\*\*\*

Exfoliation Corrosion of 5083 Alloy on Aluminium  
Boat "Hasukappu-Maru"

Hideo Sugawara, Kimitoshi Kimura, Minoru Furusawa,  
Tomoyuki Nakano and Zen-ichi Tanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 監督測量船「はすかっぷ丸」に生じたアルミニウム合金 5083の剥離腐食について\*

菅原英夫\*\* 木村公俊\*\*  
古沢実\*\* 中野智之\*\*\*  
田部善一\*\*\*\*

## Exfoliation Corrosion of 5083 Alloy on Aluminium Boat "Hasukappu-Maru"

Hideo Sugawara, Kimitoshi Kimura, Minoru Furusawa,  
Tomoyuki Nakano and Zen-ichi Tanabe

5083 alloy has been widely used as a material for aluminium boats because of its high corrosion resistance against sea water and excellent mechanical properties.

The 5083 alloy plates used on "Hasukappu-Maru" which have successfully cruised for 17 years suffered from exfoliation corrosion at the bottom of the ship.

This paper describes the effect of cold rolling and heat treatment on the exfoliation corrosion of 5083 alloy with the immersion test and the electrochemical measurement.

The results obtained were as follows.

- (1) The corrosion behavior of 5083 alloy was dependent on both reduction of cold rolling and condition of heat treatment.
- (2) The exfoliation corrosion was remarkably found on the plate over 50% cold reduction and then final annealed at 130°C. In case final annealing was made at 180°C, the exfoliation corrosion occurred more severely than in case at 130°C or less.
- (3) The exfoliation corrosion of 5083 alloy is related to the amount of precipitates of  $\beta$  phase ( $Mg_2Al_3$ ). The precipitates increased with cold rolling and final annealing temperature.

### 1. 緒 言

高速艇は船の軽量化が何よりも必要なことである。このため、これまでの鋼に代わってアルミニウム合金が使用されるようになった。昭和29年に日本で最初の全アルミニウム船として、海上保安庁の「あらかぜ」が建造された。使用された合金は5083であり、これを契機に、高速艇ばかりでなく観光船や漁船も同じ合金で建造されるようになった。

監督測量船「はすかっぷ丸」(北海道開発局苫小牧港湾建設事務所所属)は昭和46年に建造され、その使命を果たしてきたが、昭和62年の定期整備において、船底にアルミニウムが薄片状に剥離する腐食が観察された。ここで観察された剥離腐食が「はすかっぷ丸」に使用された5083合金に特有の現象なのか、他のアルミ船に使用された5083合金にも同様な現象が発生する可能性を持つものか、今後の船舶の航行の安全性につながることでもあるので、早急な解明が必要となり、本調査研究を行なった。研究を遂行するに当り「はすかっぷ丸」の船体から試料を採取の上、これに基づいて調査するのが直接的と考えられたが、現実的には本船は現在も就航中であり不可能なことである。そこで、「はすかっぷ丸」に観察された

\* 第37回腐食防食討論会(1990年8月、長野)にて発表

\*\* 室蘭工業大学

\*\*\* 北海道開発局

\*\*\*\* 技術研究所

現象を実験室的に再現することに努めた。

## 2. 「はすかっぷ丸」の現地調査

平成元年7月17日に苫小牧港において腐食状況の調査を行った。Table 1 は船体仕様、Fig. 1 は全景写真である。船殻の外側（海水に接する部分）には陰極防食が施行されており、腐食は全く生じていなかった。内側船底にはピッチ状の塗料が塗られていたが、腐食の生じた部分は塗料が剥離していた。Fig. 2 に腐食箇所の船体平面図を示し、腐食部の外観状況の一例を Fig. 3, 4 に示す。これらから、腐食は特定の部分というよりも、海水に触れた部分で生じており、剥離現象を呈していた。こゝでいうところの剥離現象とは、アルミニウム合金の腐食形

Table 1 Principal particulars of "Hasukappu-Maru".

Length (o.a.)	15.5m
Breadth	4.20m
Depth	2.20m
Draught	0.605m
Gross tonnage	30.51GT
Date of building	Sep., 1971
Material of hull	A5083P-H32



Fig. 1 External appearance of "Hasukappu-Maru".



Fig. 3 Corrosion appearance on the bottom.

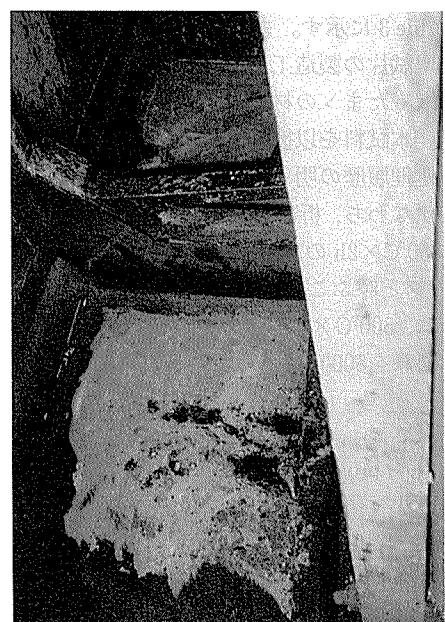


Fig. 4 Corrosion appearance on the bottom.

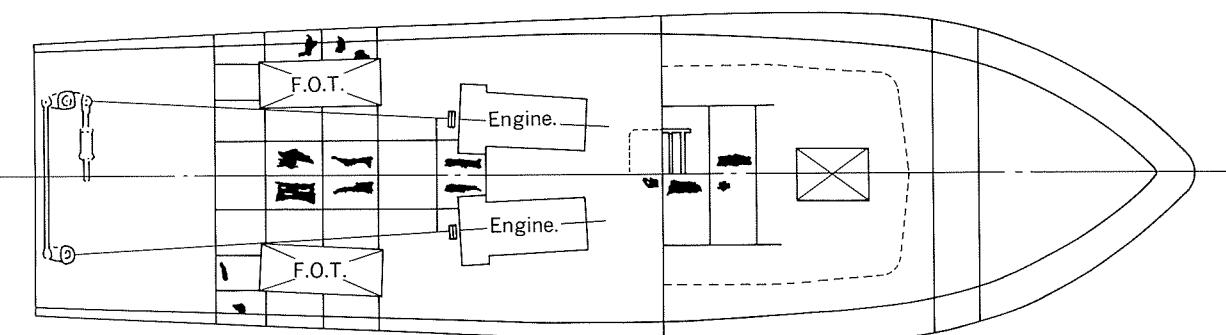


Fig. 2 Corrosion spot. (black part on ground figure)

Table 2 Chemical composition and mechanical properties of Hasukappu-Maru's material.  
[JIS-H4000 (1970), A5083P-H32]

No.	Chemical composition (mass%)								Mechanical properties <sup>(1)</sup>			
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al	$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_B$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\rho$ (%)
①	0.02	0.09	0.28	0.54	4.4	0.01	0.22	0.03	bal.	31.0	38	13
②	0.03	0.08	0.20	0.50	4.2	0.01	0.18	0.03	bal.	26.8	35.7	16

(1)  $1\text{kgf}/\text{mm}^2 = 9.806\text{N}/\text{mm}^2$

態から層状腐食あるいは剥離腐食といわれているもので、薄片あるいは雲母状に金属表面が剥離するものである。

また、建造時納入された材料検査証明書を見ると、化学成分及び引張試験の結果は Table 2 のように A5083P-H32 であった。

### 3. 試料ならびに実験法

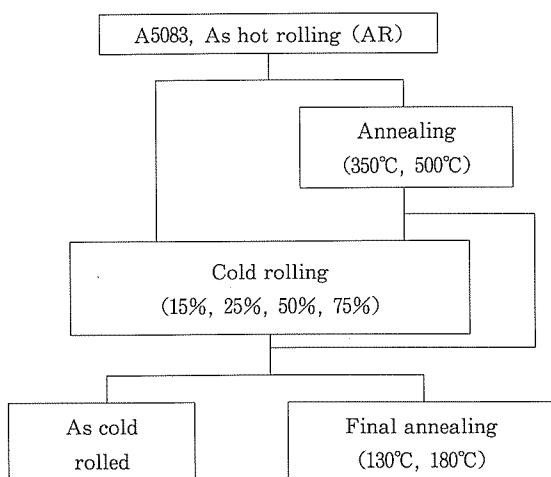
#### 3.1 試料

試料として、市販の5083合金を使用した。その化学成分を Table 3 に示す。また、本試料を用いて作成した腐食試験用試片の製造工程も併記した。

受け取ったまゝの材料は、熱間加工のまゝの H112 材である。本試料を以後 AR 材と略称する。本実験では、加工熱処理履歴の明らかな O 材及び H32 材も試料に加えた。すなわち、析出している溶質原子を固溶させるために、350°C × 2h の加熱処理後空冷し O 材とした。これを 350°C 材と呼ぶこととする。また固溶をより十分にするために、500°C × 24h の加熱後氷冷却した試料も作成した。これを 500°C 材と呼ぶこととする。

Table 3 Chemical composition of specimen (%) and procedure of rolling/heat treatment.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Zn	Al
0.12	0.25	0.04	0.62	4.63	0.13	0.02	0.03	bal.



要求される材料強度が O 材の強度よりも高い場合、冷間加工によって強度を上げる方法が取られる。「はすかっぷ丸」の材料がどの程度の加工を受けているか不明である。本実験では AR 材及び O 材に相当する 350°C 材と 500°C 材について H1n 相当の 15, 25, 50, 75% 冷間加工を行った。その後、最終熱処理は H32 材の安定化処理として 130°C で行った。なお参考のため、一部はより高温の 180°C でも行った。時間はいずれも 168h である。

#### 3.2 硬さ測定

与えられた試料の大きさが十分でなかったので、全ての試料で機械的性質を測定することができなかった。そこで硬さの測定のみ行った。材料を #600 まで湿式研磨後さらにバフ研磨し、硬さの測定に供した。使用機種は島津 M 型微小硬度計であり、荷重 300gf(2.94N) × 15s の条件で各試料につき 10 点測定し、その平均値をもって硬さとした。

#### 3.3 腐食試験

腐食試験は剥離腐食を起こしやすい促進腐食試験液として下記の溶液及び条件を使用した。

##### (1) 溶液

NaCl を 234g, KNO<sub>3</sub> を 50g, 70% HNO<sub>3</sub> 7ml をとり、イオン交換水にて全量 1l とした溶液を用いた。

##### (2) 温度及び時間

27°C で 100h の浸漬試験を行った。この場合、最初の 48h 後に溶液を取り換えて引き継ぎ試験を継続した。

##### (3) 試料

試料の形状は 25 × 60mm である。厚さは加工度により異なるため、その都度測定した。表面は #600 のペーパーで研磨後超音波洗浄した。

#### 3.4 アノード分極曲線の測定

アノード分極曲線の測定を以下の方法で行った。

##### (1) 試料

試料は前述のものから切り出し、導電性樹脂にて銅線を仮付け、その後アラルダイトで固定した。その後、樹脂に埋め込み、これを #600 まで研磨し、試料表面を露出させた。この露出面を 10 × 10mm<sup>2</sup> を残して、他を塗料にて絶縁させた。

##### (2) 分極測定

分極測定は 0.5mol/l-NaCl の脱気水溶液中で ポテンショスタット を用いて行った。電位送り速度は 1.67 ×

$10^{-3}\text{V/s}$  にて自然電極電位に120s保持後アノード方向に分極させた。

#### 4. 実験結果ならびに考察

##### 4.1 硬さ測定

各試料のビッカース硬さ ( $H_V$ ) の測定結果を Fig. 5 ~ 7 に示す。Fig. 5 は AR 材、350°C 材及び 500°C 材の冷間加工率と硬さの関係である。硬さは加工率の増加と共に上昇し、加工硬化がみられた。各材料の硬さを比較すると、AR材 > 500°C 材 > 350°C 材の関係にある。350°C 材より 500°C 材が硬いのは、Mg の固溶が多くなるためであろう。ビッカース硬さは引張強さと直線関係にあることが分かっている (Fig. 8<sup>1)</sup>) ので、この資料の引張強さは大体推定できる。

Fig. 6, 7 は硬さに及ぼす加工率と最終熱処理の影響を示したものである。硬さには熱処理条件の影響は少なく、加工率の影響が著しく大きい。

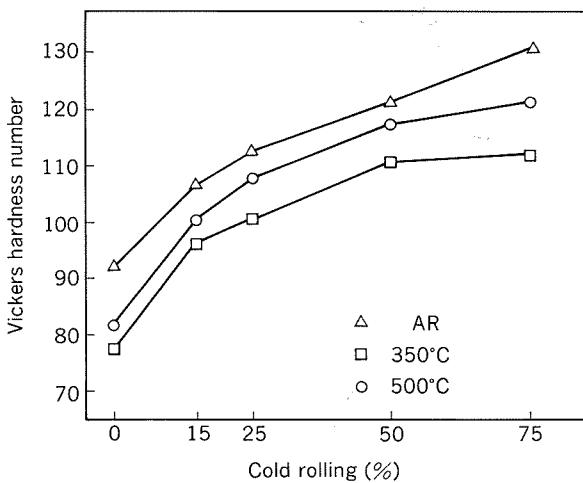


Fig. 5 Relation between cold rolling and hardness.  
(As cold rolled)

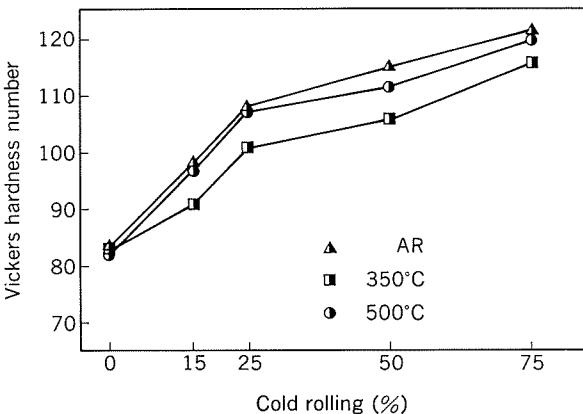


Fig. 6 Relation between cold rolling and hardness after final annealing at 130°C for 168 hours.

##### 4.2 腐食試験

腐食試験後の断面状況の一例を Fig. 9 ~ 13 に示す。いずれの材料も最終熱処理なし及び 130°C のものは加工率 50% 以下では微少な粒界腐食か孔食が見られるものの、それほど激しい腐食は見られなかった。特に、500°C 烧純材の場合、ほとんど腐食を受けていない。これに対して、75% 加工したものは剥離腐食が認められた。最終熱処理を 180°C で行ったものはこの剥離腐食が特に激しく、50% の加工度でも剥離腐食が認められた。腐食の形に及ぼす加工と熱処理の影響を表に示すと Table 4 のようである。

##### 4.3 アノード分極測定

アノード分極曲線の一例を Fig. 14 ~ 18 に示す。これらの曲線において、自然電極電位ならびに孔食電位は加工率の増加と共に卑側に移行している。これは加工によって卑な相が析出しやすくなったりこと、及び通常の大気中の自然電極電位 (-0.75 ~ -0.81 vs. SCE) では加工率の高いものは孔食電位をこえ、腐食が激しくなることを

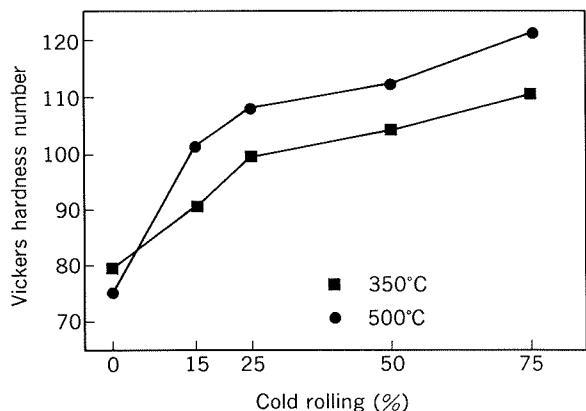


Fig. 7 Relation between cold rolling and hardness after final annealing at 180°C for 168 hours.

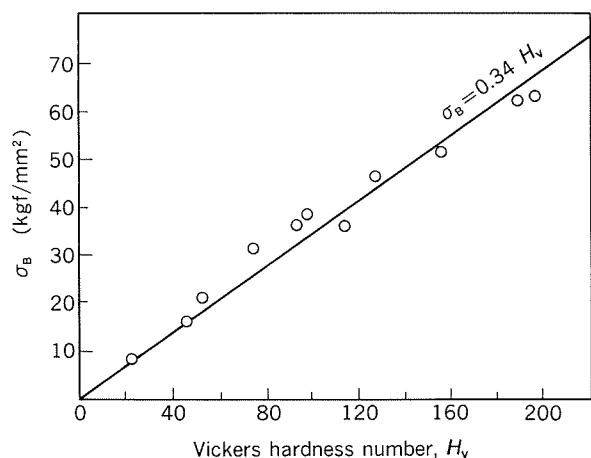


Fig. 8 Relation between hardness and tensile strength of aluminium alloys.<sup>1)</sup>  
(1kgf/mm<sup>2</sup> = 9.806 N/mm<sup>2</sup>)

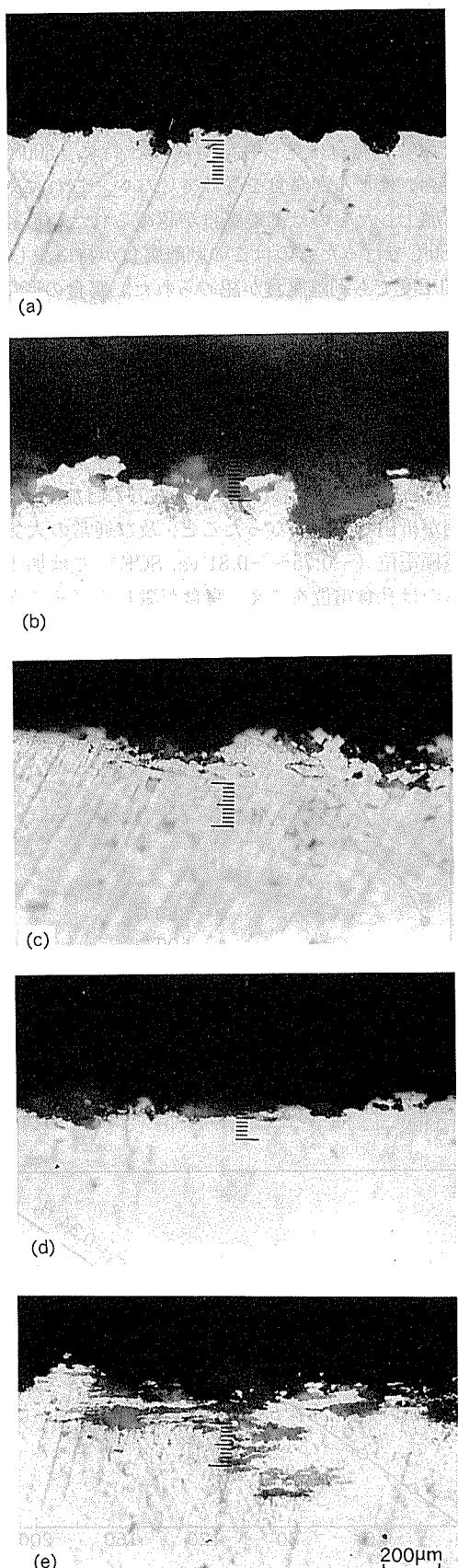


Fig. 9 Microstructures after corrosion test of AR samples as cold rolled.

( Reduction in cold rolling; (a) : 0%, (b) : 15%, (c) : 25%,  
 (d) : 50%, (e) : 75% )

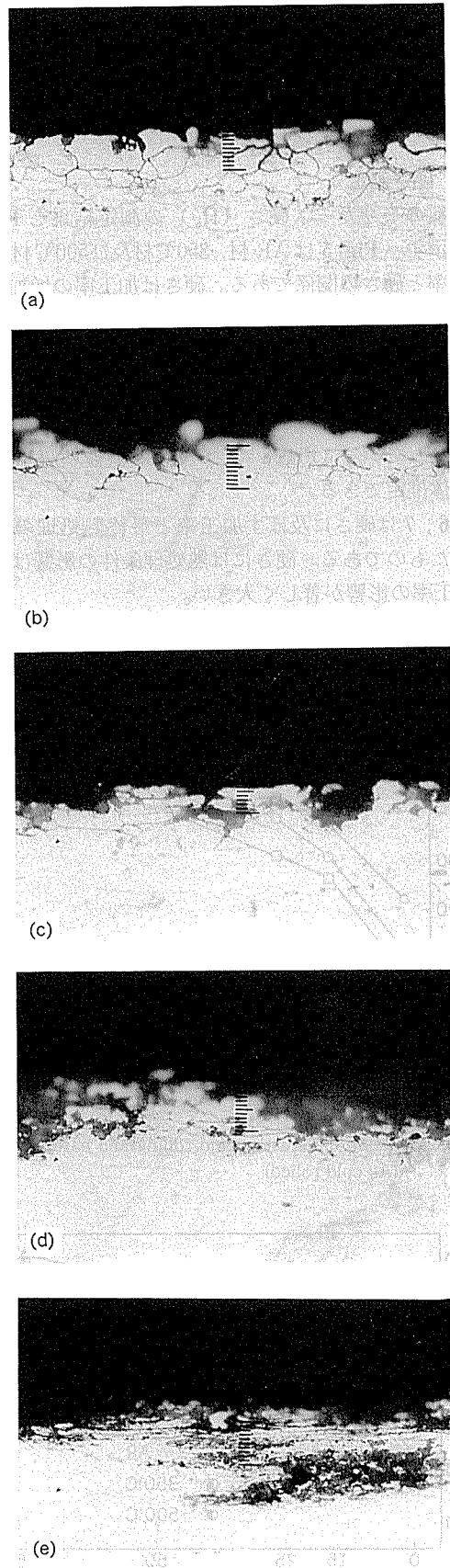


Fig. 10 Microstructures after corrosion test of AR samples after final annealing at 130°C for 168h.

(Marks (a)~(e) : Refer to Fig. 9)

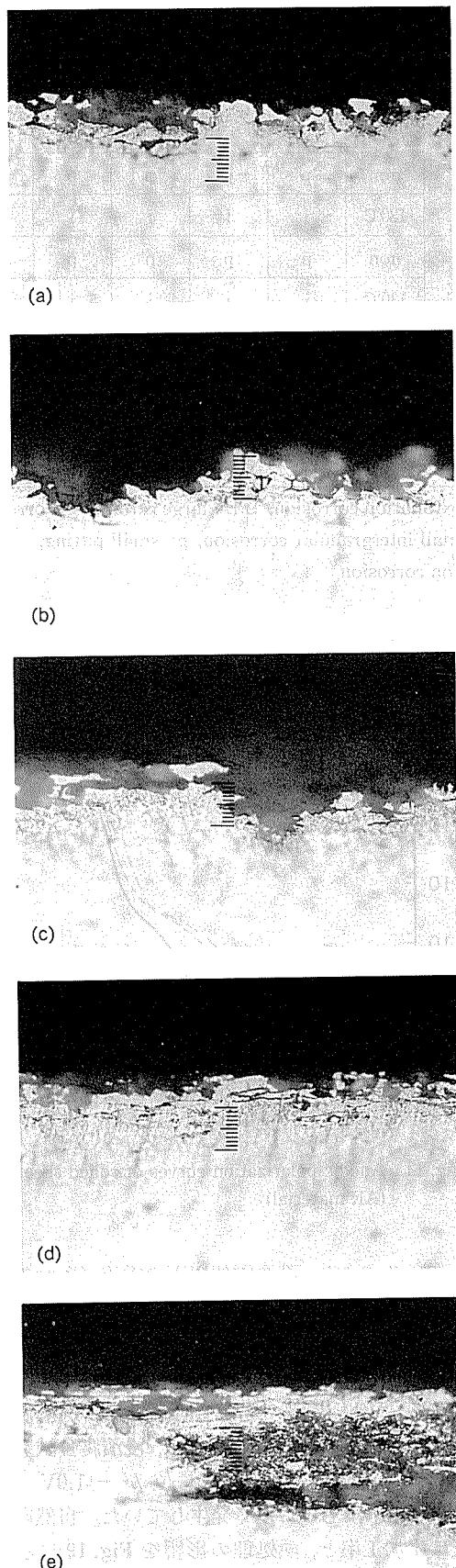


Fig. 11 Microstructures after corrosion test of 350°C samples after final annealed at 130°C for 168h.  
(Marks (a)~(e) : Refer to Fig. 9)

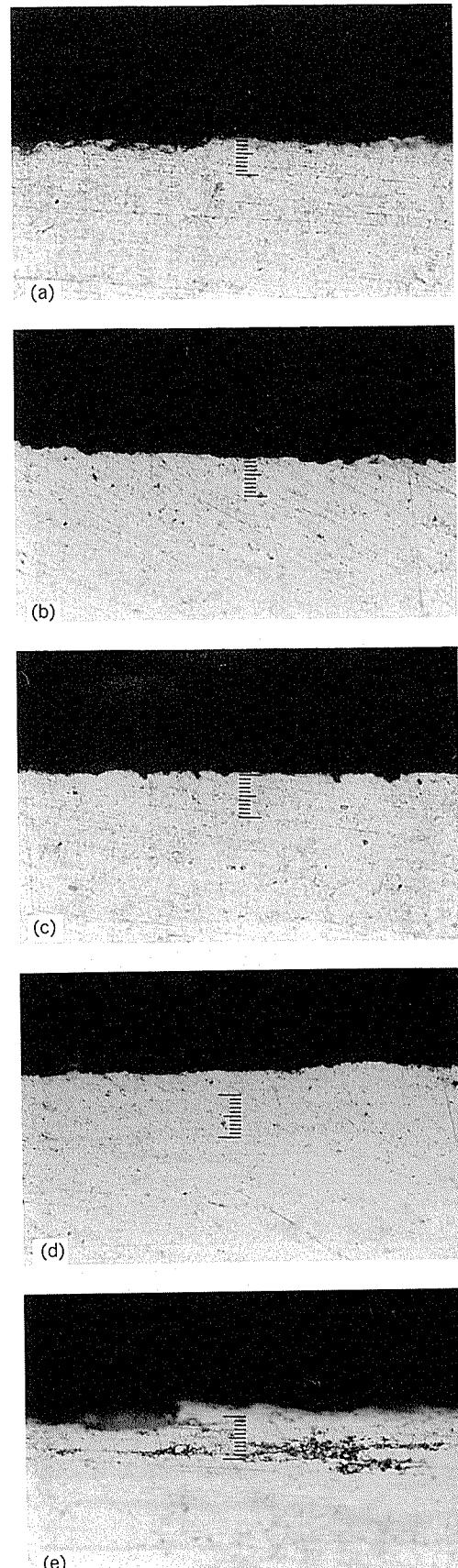


Fig. 12 Microstructures after corrosion test of 500°C samples after final annealed at 130°C for 168h.  
(Marks (a)~(e) : Refer to Fig. 9)

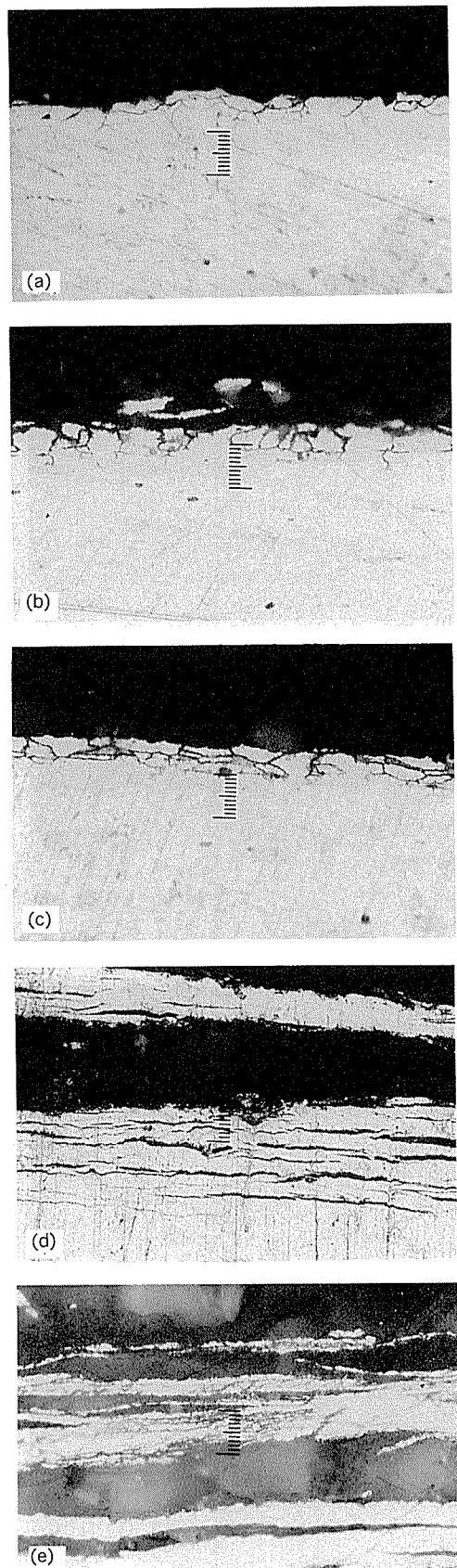


Fig. 13 Microstructures after corrosion test of 350°C samples after final annealed at 180°C for 168h.  
(Marks (a)~(e) : Refer to Fig. 9)

Table 4 Effect of cold rolling and heat treatment for corrosion type.

Material	Final temp.	Cold rolling (%)				
		0	15	25	50	75
AR	non	p	p	p	p	E
	130°C	i	i	i	i	E
350°C	non	p	p	p	p	E
	130°C	i	i	i	i	E
500°C	non	g	g	g	g	E
	130°C	p	p	p	p	E
	180°C	i	i	i	E	L.E

E : exfoliation corrosion, L.E : large exfoliation corrosion,  
i : small intergranular corrosion, p : small pitting,  
g : non corrosion

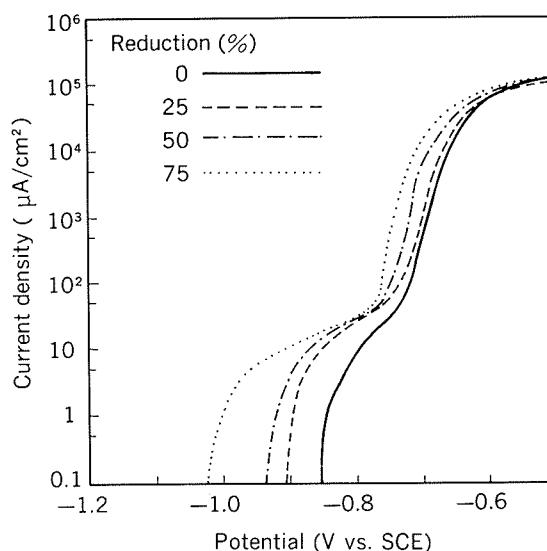


Fig. 14 Anodic polarization curves of rolled sheets.  
(AR material)

示唆している。また、孔食電位以下の電流（不動態保持電流に相当）も、加工度の大きいものが大きい。同じ合金において孔食電位以下の低い電位において電流に差がある場合には、電流の大きいものに選択腐食が生じる場合が多い<sup>2)</sup>。本分極曲線の場合も何がしかの選択腐食を生じる可能性を示すものであろうし、浸漬腐食試験において剥離腐食は自然電極電位が-1.0V (vs. SCE) 以下を示すものに多く発生していた。自然電極電位に及ぼす加工率と、熱処理の影響をFig. 19に示す。加工率の影響が特に著しい。

以上の結果より、加工や熱処理によって卑な相が析出し、それが選択腐食をすることによって剥離腐食となるものと推察される<sup>4)</sup>。そこで、比較的卑な自然電極電位

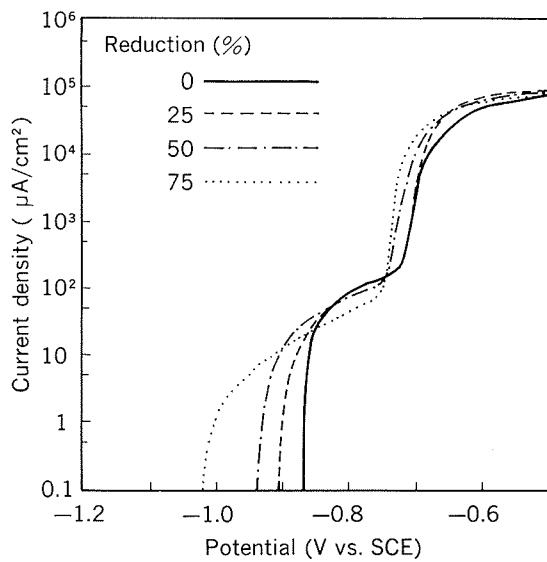


Fig. 15 Anodic polarization curves of rolled sheets.  
(AR, 130°C × 168h)

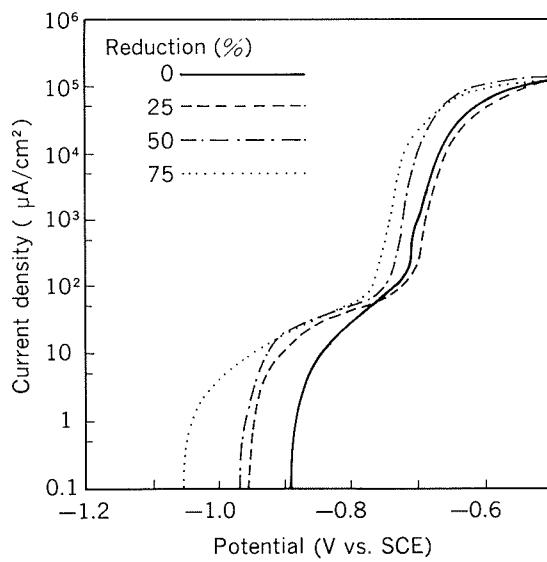


Fig. 17 Anodic polarization curves of rolled sheets.  
(500°C, 130°C × 168h)

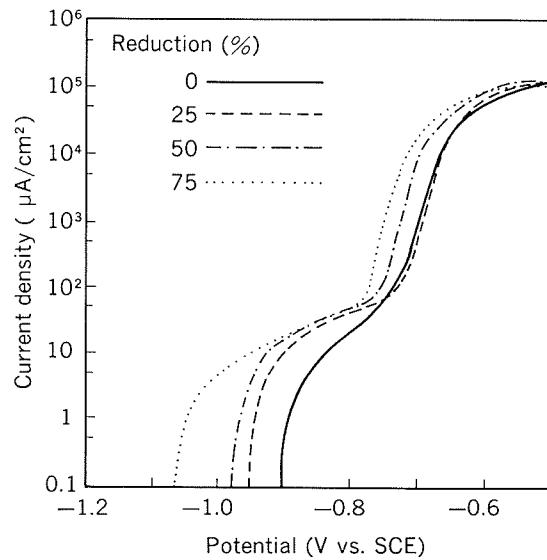


Fig. 16 Anodic polarization curves of rolled sheets.  
(350°C, 130°C × 168h)

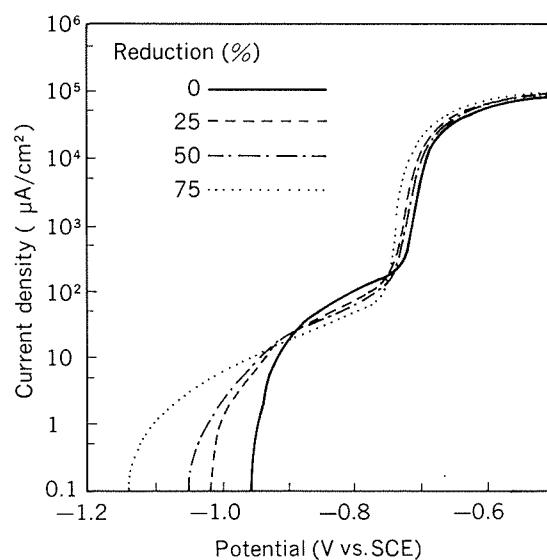


Fig. 18 Anodic polarization curves of rolled sheets.  
(350°C, 180°C × 168h)

を示した試料について、5083合金において卑な相として認められている $\beta$ 相( $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ )<sup>3)</sup>の含有量をX線回析により定性的に求めた。この値を自然電極電位との関係として示すと、Fig. 20のごとく直線関係にあり、 $\beta$ 相の多いものほど自然電極電位が卑となる。

#### 4.4 「はすかっぷ丸」に使用された A5083P-H32の剥離腐食と対策

5083合金は非熱処理合金であり、強度が要求される場合には冷間加工が加えられる。この冷間加工後放置しておくと粒界やすべり線上に $\beta$ 相( $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ )が析出し、その近傍の固溶Mg量が減少していく。その結果、機械的性質が変化していく。この変化を防ぐため通常、130

°C付近で加熱し、あらかじめ $\beta$ 相を析出させる方法がとられる。この処理は安定化処理と呼ばれ、質別記号でH32と示される。

「はすかっぷ丸」に使用された材料もA5083P-H32であり（規格値は当時のもので引張強さ29~39kgf/mm<sup>2</sup>であった<sup>\*1</sup>。）Table 2に示したような機械的性質を有していたので、通常の方法（350°C溶液化処理、130°C安定化処理）で製作されていたならばFig. 6とFig. 8から、No.①の材料は75%近く加工されていたものと推定され、Fig. 11のように剥離腐食を起こす可能性があったものと考えられる。一方No.②材は、同様な推定を行って50

<sup>\*1</sup> 1 kgf/mm<sup>2</sup> = 9.086N/mm<sup>2</sup>

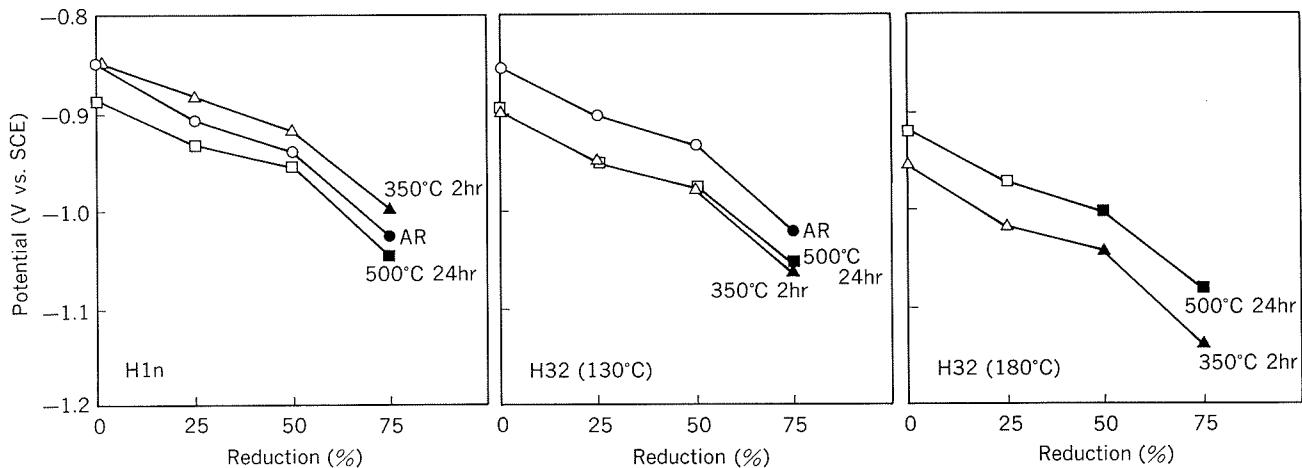


Fig. 19 Effect of cold rolling reduction and heat treatment on natural electrode potential.  
(Black points are samples which suffered from exfoliation corrosion.)

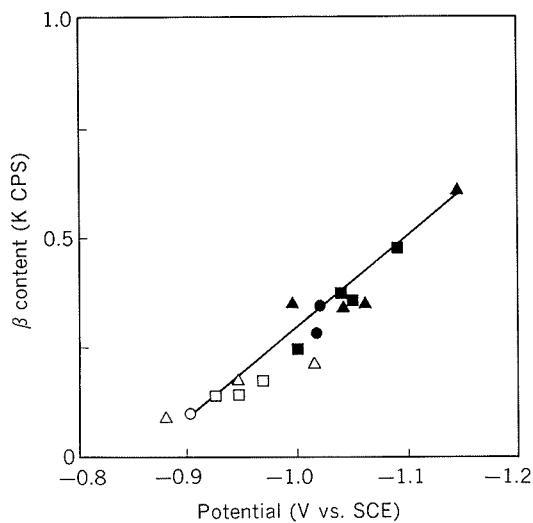


Fig. 20 Effect of  $\beta$  content on natural electrode potential of 5083 alloy.  
(Marks are equal to Fig. 19; black points are samples which suffered from exfoliation corrosion.)

%以下の加工度のものであり、剥離腐食の危険性は少ない。

剥離腐食を防ぐには、安定化処理を130°C付近とし、50%以下の加工率の材料を使用するべきであろう。これでもH32の規格内には十分入る性質が得られる。もちろん、O材やH112材を使用すればより安全であり、多くの使用実績からみても剥離腐食は全く起こしていない。

## 5. ま と め

「はすかっぷ丸」に生じた剥離腐食の原因を調査するために、同じ材料である5083合金を使用して、観察された剥離腐食と同様な腐食形態を実験室的に再現することを試みた。もちろん、長年月かかるて発生した剥離腐食を、その通り再現することはできないが、促進腐食試験によって同じ様な腐食形態を作り出すことができ、この剥離腐食を起こしやすい材料の条件を見出すことができた。

その結果、5083合金の剥離腐食を防ぐには、

- (1) 冷間加工を50%以下に抑える
- (2) 安定化処理を130°C付近で行い、高温にすることを避ける

の2点に注意しなければならない。

最後に、本研究に御便宜をえていただいた北海道開発局ならびに(社)寒地港湾技術研究センターの関係各位に感謝する。

## 文 献

- 1) 軽金属協会標準化総合委員会(編) : アルミニウムハンドブック(第4版), 軽金属協会, (1990), 216.
- 2) Z. Tanabe : Corr. Sci., 4 (1964), 413.
- 3) E. H. Dix, W. A. Anderson and M. B. Schumaker : Corrosion, 15 (1959), 55t.
- 4) 竹本 正, 岡本郁男 : 軽金属, 33 (1983), 315.

論 文

アルミニウム軸対称部品に発生する鍛造割れ\*

安保満夫\*\* 佐藤文彦\*\*

Forging-crack Occurred on the Axisymmetric  
Aluminium Parts

Mitsuo Abo and Fumihiko Sato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## アルミニウム軸対称部品に発生する鍛造割れ\*

安保満夫\*\* 佐藤文彦\*\*

## Forging-crack Occurred on the Axisymmetric Aluminium Parts

Mitsuo Abo and Fumihiko Sato

The hollow slugs (outer dia.  $\phi 62\text{mm} \times$  inner dia.  $\phi 13.5\text{mm} \times$  thickness  $11\text{mm}$ ) cut out from aluminium alloy cast bar (outer dia.  $\phi 65\text{mm}$ ) have been cold die-forged into axisymmetric parts and in some cases cracks have been observed on the upper surface of them.

Therefore, test pieces with square grids on their upper surface have been forged experimentally and the initiation of crack and the change of stress and strain during the forging process have been studied, by dividing the whole forging process into eight steps. As a result, it is found that the crack occurs at the beginning of eighth step (last step). At this step, material starts to flow into the inner die cavity (boss) and circumferential stress at the upper surface of the boss changes from negative values to positive ones.

The direction of crack was proved to coincide with that of maximum shearing stress.

## 1. はじめに

回転部品として使われる部材には、その用途上、強度、耐摩耗性に優れた Al-Cu-Mg-Ni 系 2218 アルミニウム合金を使用した冷間鍛造品が使われる場合がある<sup>1)2)</sup>。最近では、部品加工に対して高品質、高精度、短納期等の厳しい要求と同時に、低コスト化の検討も求められており、低成本の鋳造棒を素材とし冷間鍛造により後加工の極力少ない形状に、一回鍛造で仕上げる苛酷な加工を強いられる傾向にある。製品形状によっては、鍛造加工時に材料の特定部位に割れの発生する場合がある。

そこで本報では、Fig. 1 に概略図を示す軸対称冷間鍛造部品の Fig. 2 に示すようなボス部上面に発生する割れ（穴内側から半径方向に傾きをもって進展している）に関し、割れ発生機構について検討した。素材表面に設けたケガキ格子点の鍛造加工段階での変位を観察することにより、材料表面のひずみを求め、割れの発生段階に至るまでの応力状態について調べた。

## 記号

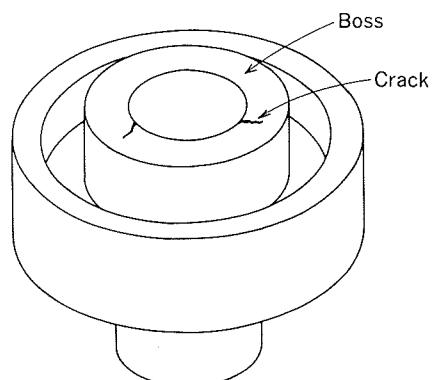
$u, du$ : 半径方向の変位、同変位増分

$\varepsilon_r, \varepsilon_\theta, \varepsilon_z$ : 半径方向、円周方向、軸方向対数ひずみ（円筒座標系）

$d\varepsilon_r, d\varepsilon_\theta, d\varepsilon_z$ : 同上ひずみ増分

$\bar{\varepsilon}, d\bar{\varepsilon}$ : 相当ひずみ、同ひずみ増分

$\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z$ : 半径方向、円周方向、軸方向応力（円筒座標系）



\* 軽金属学会第80回春期大会（平成3年5月、於・名古屋市）にて発表

\*\* 技術研究所プロセス研究部

Fig. 1 Shape of axisymmetric die-forged part.

$\sigma_r'$ ,  $\sigma_\theta'$ ,  $\sigma_z'$ : 同上偏差応力  
 $\tau_{r\theta}$ ,  $\sigma_{\theta z}$ ,  $\sigma_{zz}$ :せん断応力成分(円筒座標系)  
 $\bar{\sigma}$ :相当応力  
 $\sigma_m$ :静水圧応力  
添字 r,  $\theta$ , z:円筒座標系成分  
 $P_i$ ,  $P'_i$ :変形前, 後の格子点位置

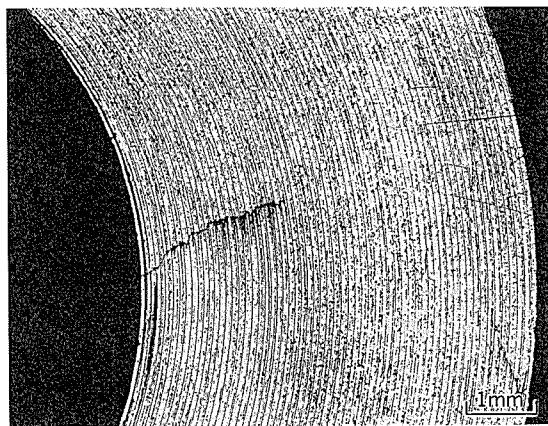


Fig. 2 Crack on upper surface of a boss.  
(After scraping off the surface)

Table 1 Chemical composition of 2218 aluminium alloy workpieces. (mass%)

Si	Fe	Gu	Mg	Ni	Al
0.2	0.2	4.0	1.5	1.9	bal.

Table 2 Mechanical properties of workpieces before forging. (2218-O)

Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
190	75	19

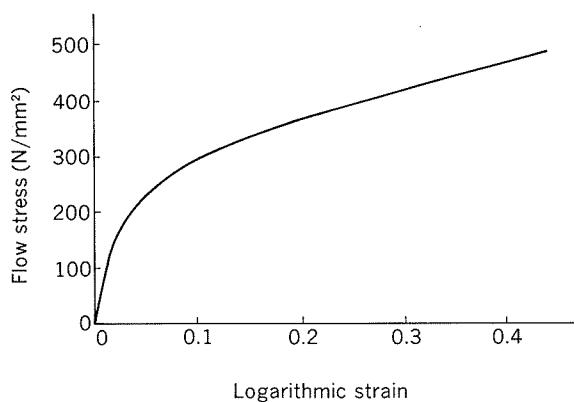


Fig. 3 Stress-strain curve of 2218-O by compression test.

## 2. 供試材及び実験方法

供試材の化学成分を Table 1 に、機械的性質を Table 2 に示す。また、一軸圧縮による変形抵抗曲線を Fig. 3 に示す。

小径鋳造棒 ( $\phi 65\text{mm}$ ) を外削した素材を使用し、Fig. 4 に示す加工工程で、切断、穴あけを行い、外径  $\phi 62\text{mm} \times$  内径  $\phi 13.5\text{mm} \times$  厚み  $11\text{mm}$  の寸法に仕上げ、軟化処理を行った後潤滑処理を施したものを鍛造素材とした。なお、鍛造加工時のボス部割れ発生部近傍のひずみ状態を見るため、Fig. 5 に示すように素材表面に  $1.5\text{mm}$  間隔の直交格子線を潤滑処理前に入れた。格子線間隔の精度はコンパレーターで 20箇所測定した結果、平均値で  $1.498\text{mm}$ 、標準偏差で  $0.031\text{mm}$  であった。

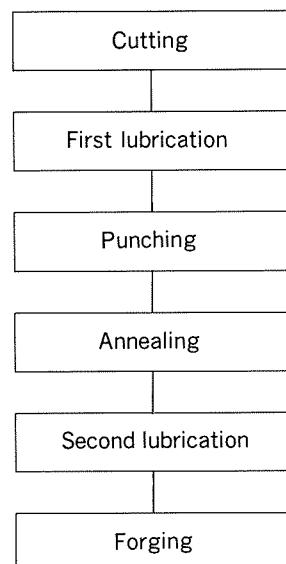


Fig. 4 Fabrication process flow.

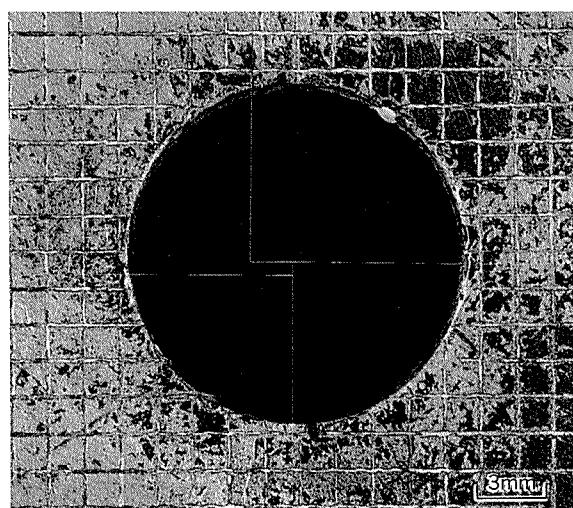


Fig. 5 Scribed square grid on surface of workpiece.

鍛造加工は、6174kN クランクプレスを使用し、Fig. 6 に示すようにマンドレルと一体化した上型が下方にストロークする加工形態をとり、ほぼ全面が型に充満する密閉式の鍛造である。したがって、問題となっている割れの発生箇所であるボス部上面も最終的には型により拘束される。鍛造過程でのボス部上面のひずみ状態の変化をみるとため、鍛造ストロークを 1 mm 刻み以内で変化させた途中段階までの鍛造を行った。それらの各鍛造途中段階における、材料のボス部に相当する位置の各格子点座標をコンパレーターにて測定することにより、各格子点の変位を求めるとともに、材料に生じる割れの発生時期及び割れの形態を観察した。

変形時のひずみを考える際に、鍛造形状が軸対称であることから、円筒座標系で考えると都合が良く<sup>3)</sup>、半径方向、円周方向、軸方向をそれぞれ  $r$ 、 $\theta$ 、 $z$  とする。Fig. 7 に示すように  $z$  軸に垂直な面上への投影点の変形

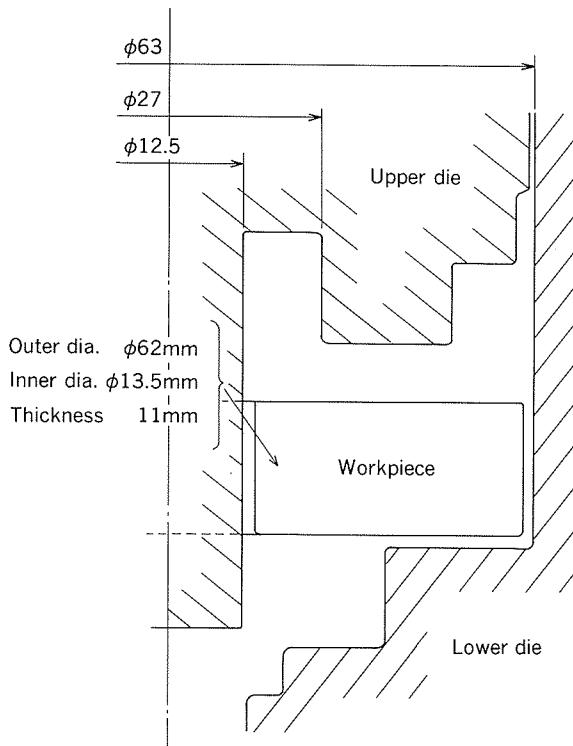


Fig. 6 Cross sectional illustration of forging dies.

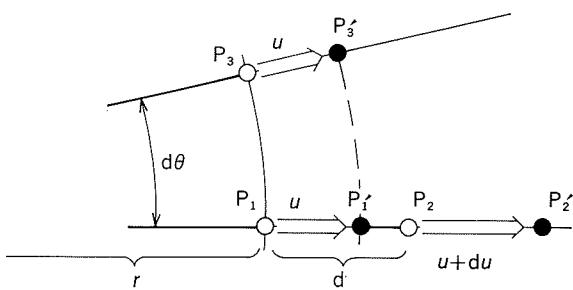


Fig. 7 Displacement of  $P_i$  on upper surface of a boss.

前、後の移動を考えると、変形前の任意の点  $P_i$  は軸対称変形であることから円周方向 ( $\theta$  方向) への移動はなく、半径方向 ( $r$  方向) への移動のみとなり  $P'_i$  となる。ここで、着目点  $P_1$  に対し半径方向、及び円周方向にそれぞれ微小量  $dr$ 、 $d\theta$  離れた点を想定し  $P_2$ 、 $P_3$  とした。なお、半径方向の変位は、半径方向の位置の関数となり、半径位置  $r$  の点の変位量を素材を基準として  $u$  で表し、微小量離れた位置での変位の変化量を  $du$  とすると、これらの各点位置は極座標形式で次のように表せる。

変形前の位置座標は、 $P_1 (r, \theta)$ 、 $P_2 (r + dr, \theta)$ 、 $P_3 (r, \theta + d\theta)$ 、変形後の位置座標は、 $P'_1 (r + u, \theta)$ 、 $P'_2 (r + dr + u + du, \theta)$ 、 $P'_3 (r + u, \theta + d\theta)$ 、である。したがって、半径方向ひずみを  $\varepsilon_r$ 、円周方向ひずみを  $\varepsilon_\theta$  とすれば  $\varepsilon_r$ 、 $\varepsilon_\theta$  は次式より求まる。

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_r &= \overline{P'_1 P'_2} / \overline{P_1 P_2} = \ln (1 + du/dr) \\ \varepsilon_\theta &= \overline{P'_1 P'_3} / \overline{P_1 P_3} = \ln (1 + u/r) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

すなわち、半径方向のひずみは半径位置に応じての変位の変化量、円周方向のひずみは半径位置に応じての変位量から求まる。

なお、各格子点の変位  $u$  は Fig. 8 に示す要領で求めた。まず、変形前の状態において、例えば点  $a$  及び  $a'$ 、点  $b$  及び点  $b'$  のように中心を通る線上にある相対する格子点の ( $x, y$ ) 座標を読み取り、それらの点間距離の  $1/2$  の値をこれらの格子点の  $r$  の値とした。ついで、同様の方法で変形後の各段階での各点間距離の  $1/2$  の値を求め、これを  $r + u$  の値とし、両者の差より  $u$  を求めた。

また、 $r$  と  $u$  の曲線を描き、変形前の  $r$  の位置での曲線の傾き  $du/dr$  を求めた。

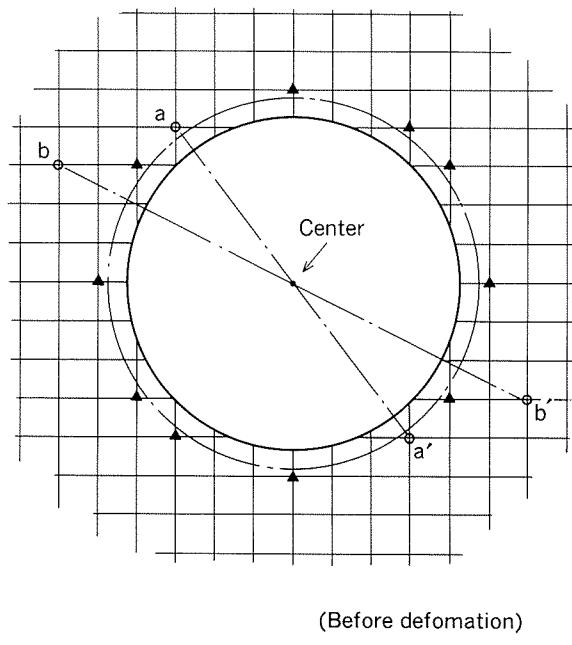


Fig. 8 Measuring points on grids.

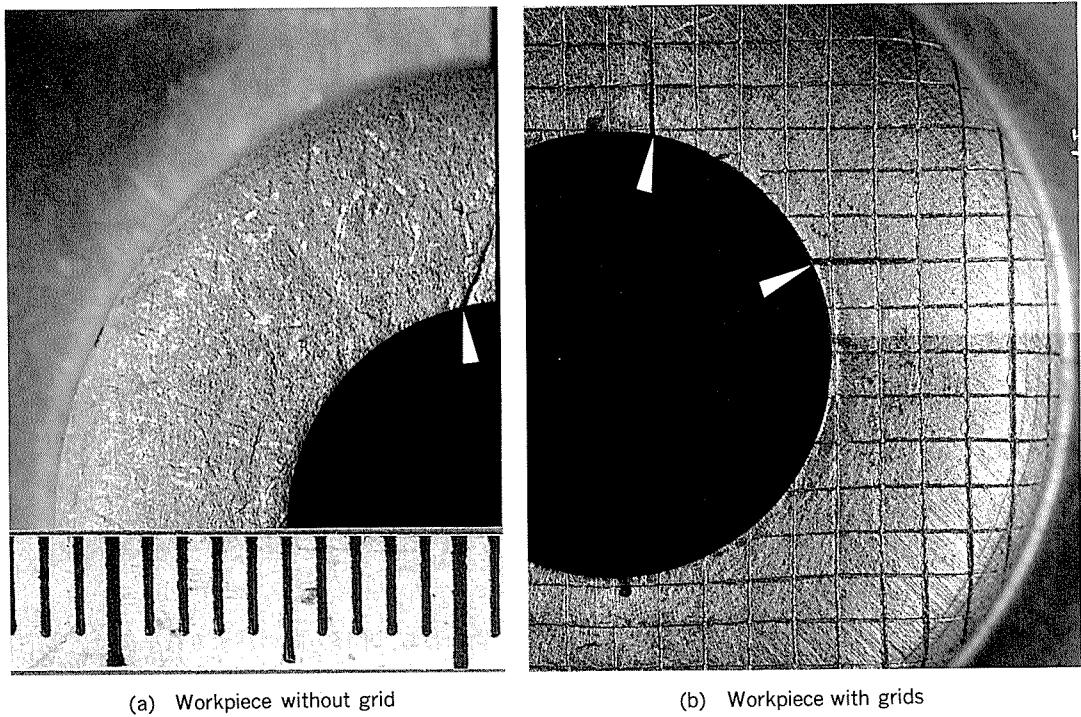


Fig. 9 Crack on a boss. (Stroke 5.2mm)

### 3. 実験結果

鍛造加工時の割れ発生率はケガキ線の存在によって増大したが、Fig. 9に示すように、両者の割れの形態は穴内径側に発生し、酷似している。また、発生段階も同じである。

8段階のストロークの鍛造を行い、各ストローク位置での鍛造荷重をFig. 10に示す。また、図中に示した×印の位置で割れが発生した。割れ発生前の段階Gの材料変形状態と、ボス部が立ち上がる時点の段階Dの変形状態を、金型内の材料断面形状で図示した。なお、ストロークは、スラグ上面に上金型の一部が接し始める位置を原点として表示した。断面の変形状態をみると、初期の段階では、割れの問題となるボス部上部への材料の動きはほとんど起こっておらず、ボス部下方及び外周部において型内に材料が流れている。その後ボス部上部への材料の変形が進み、最終ストローク約6.9mmでボス部上面は上金型に接触するが、割れはボス部の立ち上がりの比較的早い時期（ストローク約5mm）に生じている。

各段階での材料表面格子点の半径方向の変位量 $u$ を求めた結果をFig. 11に示す。段階Dまではボス部表面の格子点の変位をみると、全体的に内側へ移動（内径側で1mm強の変位）しているのが分かる。ここで、前出のFig. 8に一点鎖線で示した円の位置が段階Dにおいて内穴の縁となり、この円内側の表面は穴の側面にひきずり込まれて、材料はマンドレルに密着しているとみられる。従って、Fig. 8に▲印で示した素材段階での半径方

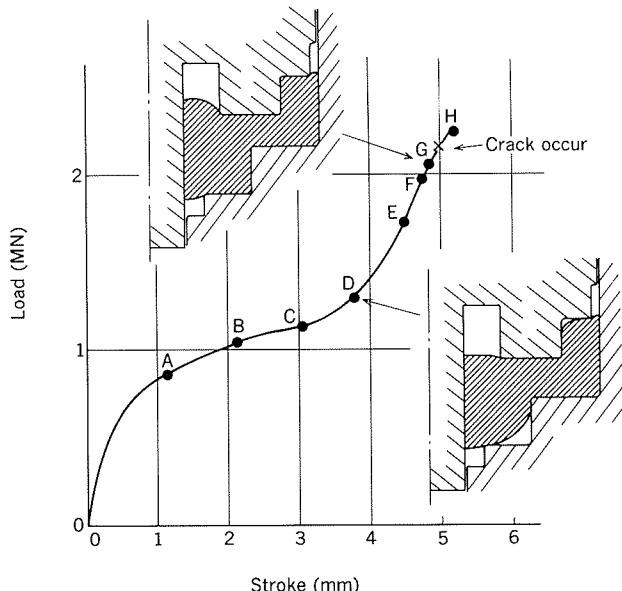


Fig. 10 Relation between forging stroke and load, and cross section of deformed workpiece at each forging step.

向位置 $r = 7.5\text{mm}$ の格子点が、ボス部表面に残っている最も内側の格子点となる。

段階Aでは、Fig. 11から分かるようにボス部全体の格子点が中心側に一様の変位量で移動しているため、円周方向の間隔は狭まっているが、半径方向の間隔はほとんど変わっていない。このとき材料は、まだマンドレルに接しておらず内側の拘束はない。その後、段階Bより

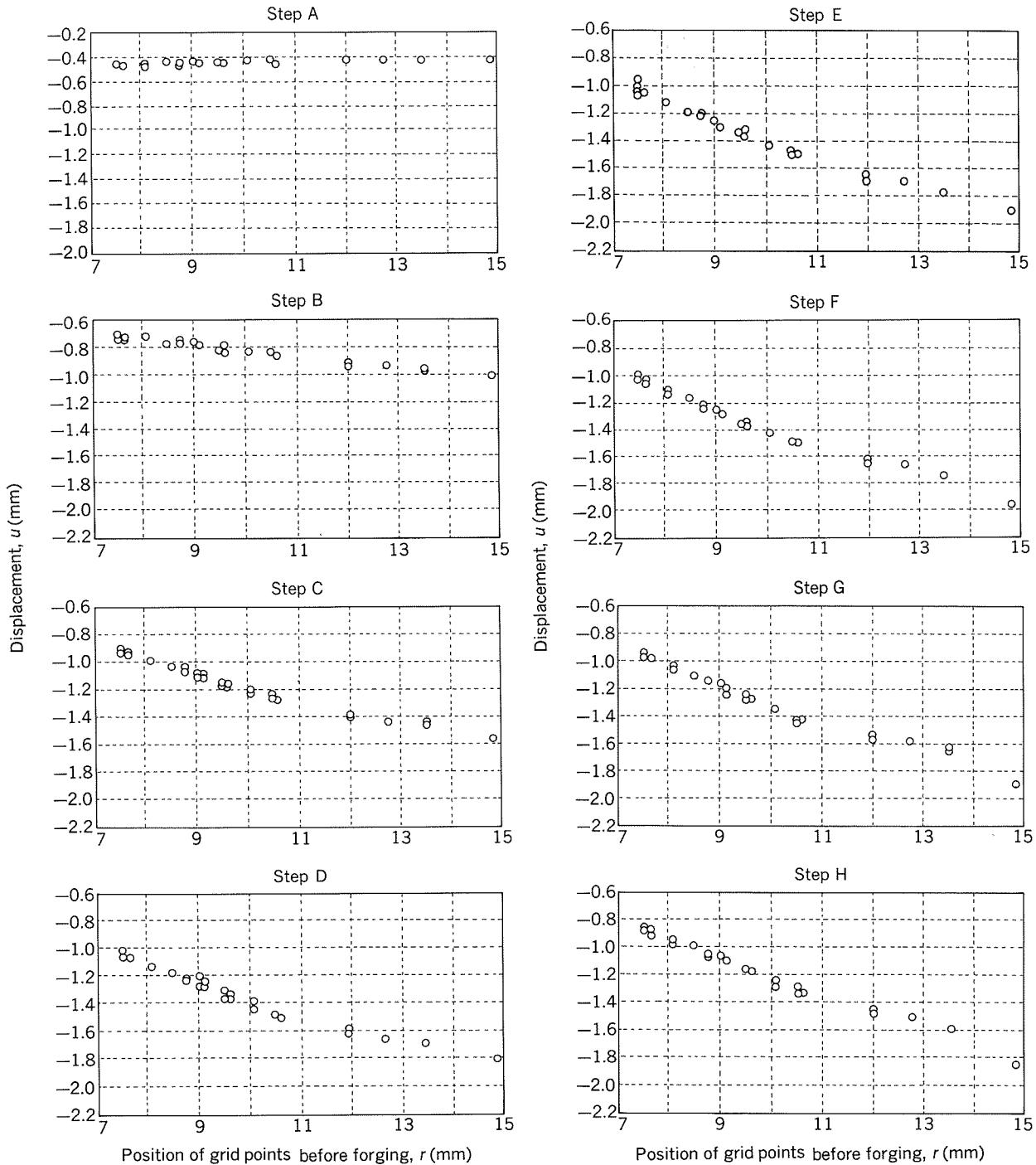


Fig. 11 Displacement of grid points at each forging step.

マンドレルの拘束の影響がみられ、ボス部表面の各点は全体に内側へ移動するが、内側の点ほど変位量は小さい。段階Dまでの間に、ボス部表面の内側の一部は穴側面に入り込む。段階Dから段階Eの時点で、ボス部上方への材料の立ち上がりがみられ、段階Eを過ぎるとボス部上面の内径は外の方向に広がりかけ、段階Hでは前出の Fig. 9 に示したようにケガキ線に沿ってボス部上面内側に割れが発生した。

#### 4. 考 察

Fig. 11 の  $u$  及び、 $u - r$  曲線を微分して得られる  $du/dr$  を式(1)に代入すれば、任意の位置の半径方向及び円周方向のひずみを求められるが、特に、内側部の割れに注目するため、初期の時点での半径方向位置  $r = 7.5$  mm のひずみを求め、Fig. 12 に示す。

次に、求められたひずみから主応力となる半径方向及

び円周方向の応力を求めた。材料が等方性で、バウシンガーエфф果も無視できるものとし、Levy-Mises の応力-ひずみ増分関係式を用いた<sup>4)</sup>。

$$d\epsilon_r/\sigma_r' = d\epsilon_\theta/\sigma_\theta' = d\epsilon_z/\sigma_z' = d\lambda \quad (2)$$

ここで、 $\sigma_r' = \sigma_r - \sigma_m$

$$\sigma_\theta' = \sigma_\theta - \sigma_m$$

$$\sigma_z' = \sigma_z - \sigma_m$$

$$\sigma_m = (\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_z)/3$$

また、相当ひずみ加工硬化説を採用し、硬化性材料の降伏条件を用いた。

$$d\bar{\epsilon} = \{(2/3)(d\epsilon_r^2 + d\epsilon_\theta^2 + d\epsilon_z^2)\}^{1/2} \quad (3)$$

$$\bar{\sigma} = F(\bar{\epsilon}) = [((\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2)/2]^{1/2} \quad (4)$$

ここで、ボス部上面は自由表面であり  $\sigma_z = 0$  である。

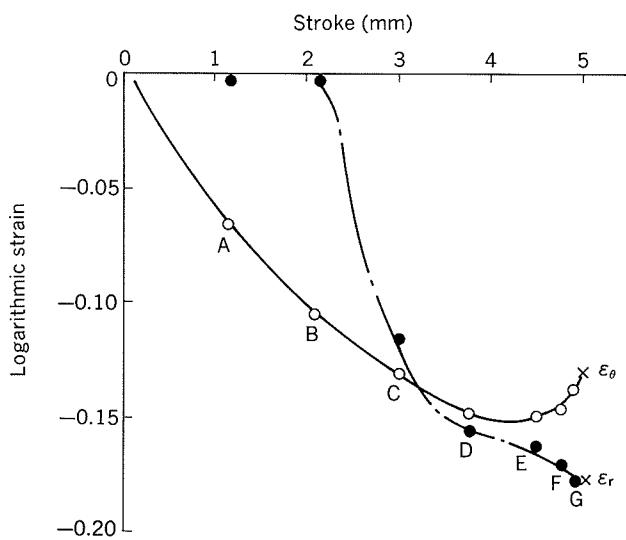


Fig. 12 Relation between stroke and strain on the upper surface of a boss.

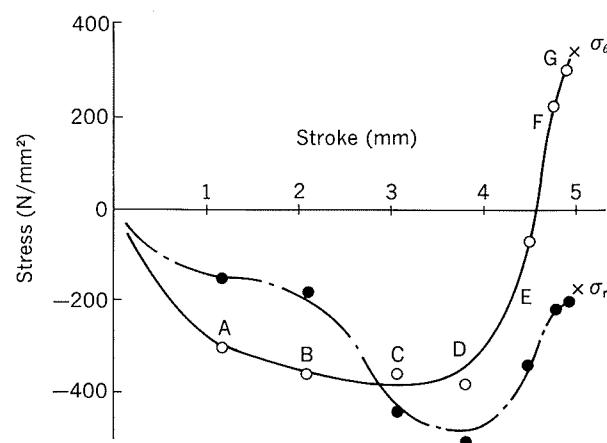


Fig. 13 Relation between stroke and stress on the upper surface of a boss.

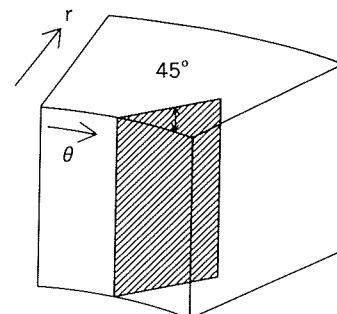
一方、体積一定条件から  $d\epsilon_r + d\epsilon_\theta + d\epsilon_z = 0$  となる。これらの条件を用いると、式(2)～(4)は次のようになる。なお、軸対称変形であり、半径方向及び円周方向のせん断応力成分はゼロである。

$$\sigma_r/\sigma_\theta = \{2(d\epsilon_r/d\epsilon_\theta) + 1\}/\{2 + (d\epsilon_r/d\epsilon_\theta)\} \quad (5)$$

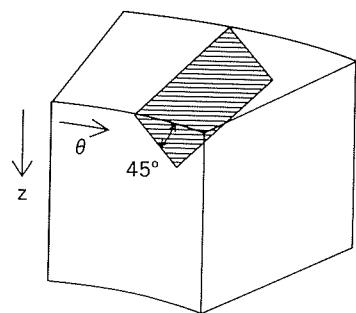
$$d\bar{\epsilon} = \{(4/3)(d\epsilon_r^2 + d\epsilon_\theta^2 + d\epsilon_z^2)\}^{1/2} \quad (6)$$

$$\bar{\sigma} = F(\bar{\epsilon}) = (\sigma_r^2 + \sigma_\theta^2 - \sigma_r\sigma_\theta)^{1/2} \quad (7)$$

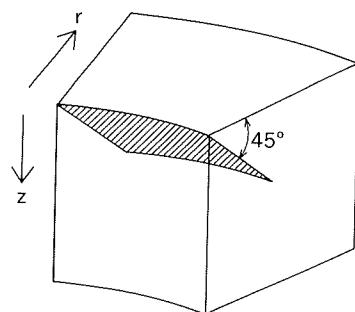
式(6)の  $d\epsilon_r$ ,  $d\epsilon_\theta$  を鍛造各段階の  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_\theta$  の差として求め、その値を使って式(8)より  $\bar{\epsilon}$  が求められる。



(a) Case of  $\tau_{\max} = \tau_{r\theta}$



(b) Case of  $\tau_{\max} = \tau_{\theta z}$



(c) Case of  $\tau_{\max} = \tau_{zr}$

Fig. 14 Diagrams of cracking direction with maximum shearing stress.

$$\bar{\varepsilon} = \sum d\bar{\varepsilon} = \sum [(4/3)\{(d\varepsilon_r)^2 + (d\varepsilon_\theta)^2 + d\varepsilon_r d\varepsilon_\theta\}]^{1/2} \quad (8)$$

さらに、式(5)と式(7)を用いれば、 $\sigma_r$ が式(9)より求められる。

$$\begin{aligned} \sigma_r = & \pm F(\bar{\varepsilon}) / [\{2(d\varepsilon_r/d\varepsilon_\theta) + 1\} / \\ & \{2 + (d\varepsilon_r/d\varepsilon_\theta)\}^2 \\ & - \{(2(d\varepsilon_r/d\varepsilon_\theta) + 1) / \\ & \{2 + (d\varepsilon_r/d\varepsilon_\theta)\} + 1\}]^{1/2} \quad (9) \end{aligned}$$

ここで、 $\bar{\sigma} = F(\bar{\varepsilon})$  の関係は Fig. 3 に示した一軸圧縮の変形抵抗曲線を採用した。また式(9)の  $(d\varepsilon_r/d\varepsilon_\theta)$  は、Fig. 12 における  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_\theta$  の各時点での傾きを求ることによって得られる。計算結果を Fig. 13 に示す。

鍛造段階 D までは、 $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$  とも負の応力となり、負の静水圧 ( $\sigma_m$ ) 状態となる。ところが、ボス部の立ち上がりとともに、応力は急激に変化し、 $\sigma_\theta$  は負から正に変わってきていている。割れの発生時の主応力は  $\sigma_\theta > \sigma_r (= 0) > \sigma_r$  の状態となっており、この時の最大及び最小主応力はそれぞれ  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_r$  となり、最大せん断応力  $\tau_{max} = (1/2) |\sigma_{max} - \sigma_{min}|$  は  $\tau_{r\theta}$  となる。

Fig. 2 及び Fig. 9 に割れの写真を示したが、いずれも中心穴から半径方向に対して傾斜をもった方向に割れが起こっており、特に、ケガキ線を入れた場合に中心を通る格子線からは全く割れていない。最大せん断応力の方向に沿って結合が破れ、ズレが起こって破断するとする説がある<sup>5,6)</sup>。Fig. 14 に最大せん断応力と割れ方向の関係を示すが、本報での割れは図中 (a) の割れ形態であり、求めた最大せん断応力の方向と一致する。

## 5. まとめ

アルミニウム合金2218鉄造棒を用いた軸対称冷間型鍛造品のボス部上面に生じる割れに関し、調査実験を行い発生原因について考察を行った。

表面に直交格子ケガキ線を入れた素材を、鍛造ストロークを変えて鍛造試験を行い、割れ部近傍の変形過程をみるとともに割れ発生段階を調べた。最終ストローク 6.9 mm に対し約 5 mm のストローク途中段階で割れが生じた。これは、ボス部に材料が流れ込みかける段階に相当する。この段階まで半径方向、円周方向とも、負のひずみであるが、割れの発生段階から円周方向に正のひずみ増分を示す。格子線交点の変位量からひずみ変化を求め、割れ発生部表面の応力状態を求めたが、割れの形態からみられる割れの方向と最大せん断応力の方向が一致し、最大せん断応力によりボス部の割れが生じると考えられる。

## 文 献

- 1) 宇野照生、馬場義雄：本誌、26 (1985), 30.
- 2) 浅野和彦、宮上 晃、有井泰隆：軽金属、35 (1985), 50.
- 3) 例えば、益田森治、室田忠雄：工業塑性力学、養賢堂 (1967), 134.
- 4) 例えば、W.ジョンソン、P.B.V.メラー：塑性加工学 1, 培風館 (1965), 59.
- 5) 例えば、益田森治、室田忠雄：工業塑性力学、養賢堂 (1967), 89.
- 6) 工藤英明、青木一喜：塑性と加工、8 (1967), 17.

論 文

---

電解コンデンサ用アルミニウム箔の直流エッチング時の  
初期ピット形成機構\*

大沢伸夫\*\* 福岡潔\*\*\*  
田部善一\*\*\*\*

Mechanism of Pit Nucleation of Aluminium  
Foil for Electrolytic Capacitors During  
Early Stage of D.C. Etching

Nobuo Osawa, Kiyoshi Fukuoka and Zen-ichi Tanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 電解コンデンサ用アルミニウム箔の直流エッチング時の初期ピット形成機構\*

大沢伸夫\*\* 福岡潔\*\*\*  
田部善一\*\*\*\*

## Mechanism of Pit Nucleation of Aluminium Foil for Electrolytic Capacitors During Early Stage of D.C. Etching

Nobuo Osawa, Kiyoshi Fukuoka and Zen-ichi Tanabe

The electrode potential of high purity aluminium foils for electrolytic capacitors moves from a high potential period to a stability period up to 50ms during early stage of DC etching in hot hydrochloric acid. In our previous study, it was found that pits were initiated during the high potential period, and pits with facets grew during the stability potential period.

In this study, the behaviors of pit nucleation were investigated. The changes of pit structures were observed by resin replicas, and the potential changes were measured by digital spectrum analyzer. Pits varied in structures from a hemispherical pit to a half cubic pit. The crystallographic dissolution of (100) face was observed in a part of pits. The dissolution rate during formation of half cubic pits is controlled by diffusion of aluminium ion in electrolyte, and the tunnel dissolution is promoted by an increase of concentration of chloride ion in bulk solution. The shape of pits with facets which could be regarded as tunnel pits is half cubic. The difference in the number of initial pits affects the size of half cubic pits and the period of pits formation during the early stage up to the stability potential period.

### 1. 緒 言

塩酸中におけるアルミニウム箔のエッチピット（以下、ピット）の形成の過程はピット開始点やトンネル成長を考察する上で重要である。

近年, Kaescheら<sup>1)~3)</sup>により, 食塩水中で発生するアルミニウムの孔食ピットのその場観察による核形成過程が報告され, 定電位電解の初期では球状ピットが発生し, 次第に, 方位溶解性ピットへと移行する変化が示されて

いる。

また, 電解コンデンサ用アルミニウム箔の直流エッチングにおけるピットの形成過程に関しては, エッチング開始後, 50msまでに電位の過渡変化がみられ, 高電位の領域ではピットが発生し, 電位が定常となる領域ではそのピットがトンネル成長を開始することがピット先端部のファセットの観察と定電位電解法による結果に基づいて明らかにされている<sup>4)</sup>。同様のエッチング初期の電位変化とピット発生の関係については Hebertら<sup>5)</sup>によても報告されている。

しかしながら, 直流エッチング時のピット発生からトンネル成長に至るまでの挙動については依然として不明な点が多いため, 本研究では直流エッチング初期のピットの形成機構をレプリカ SEM 観察により調査した。

\* 軽金属学会第80回春期大会（平成3年5月, 於・名古屋）にて一部発表

\*\* 技術研究所金属材料第一研究部（現・住軽アルミ箔㈱）

\*\*\* 技術研究所金属材料第一研究部

\*\*\*\* 技術研究所

## 2. 実験方法

試料には純度99.99%，厚み104 μm，調質O材の三種類のアルミニウム箔を使用した。アルミニウム箔の主要成分をTable 1に、ICP-MASSにより検出された微量不純物のイオン強度をTable 2にそれぞれ示す。

エッティング条件をTable 3に示す。エッティング後のピットの形態は樹脂レプリカ法によりSEM観察した<sup>6)</sup>。エッティングは良好な応答速度を得るために、ポテンショスタット（北斗電工社 HA-501G）とファンクションジェネレータ（同 HB105）を組合せ、Fig. 1に示す電解槽で定電流電解を行った。また、分極測定は70°C, 0.1~7.6 mol/l の塩酸中で電位掃引速度50mV/minで行った<sup>7)</sup>。

エッティングならびに分極測定の試料面積は1 cm<sup>2</sup>とし、他の部分をポリエチルテープで被覆した。測定は試料を溶液に浸漬後、30s経過してから開始した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 エッティング初期の電位の過渡現象とピットの形成挙動

エッティング開始直後の電位変化をFig. 2に示す。電位には高電位領域から過渡領域、さらには定常領域への過渡現象がみられた。

ピット形態の経時変化を調査したところ、ピット形成の過程が観察された。この結果をFig. 3の(a)~(g)に示す。エッティング開始直後には1個の半球状のピットが発生し、このピットから複数の半球状ピットが発生する。やがて、半球状ピットは(100)面を優先的に溶解する。

10ms後の定常期ではファセットピットの存在が確認

Table 1 Chemical composition of specimens. (ppm)

Specimen	Si	Fe	Cu	Al (%)
A	5	6	44	99.99
B	8	8	43	99.99
C	8	9	43	99.99

Table 3 Etching condition.

Electrolyte	1.5~7.6mol/l HCl
Temperature	70°C
Current density	200mA/cm <sup>2</sup>
Time	~50ms

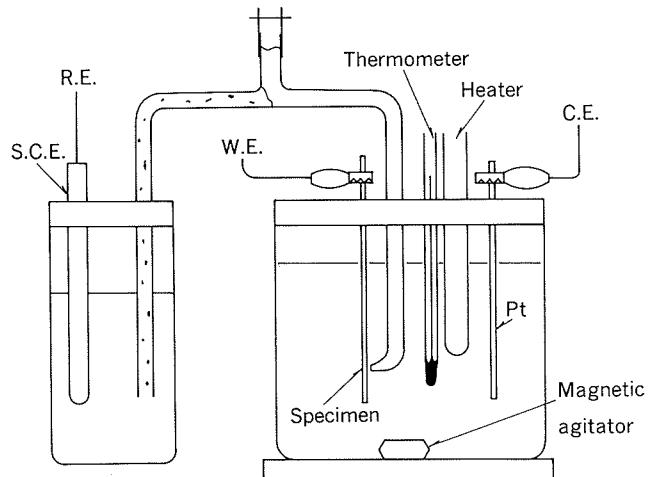


Fig. 1 Apparatus schema for D.C. etching and anodic polarization.

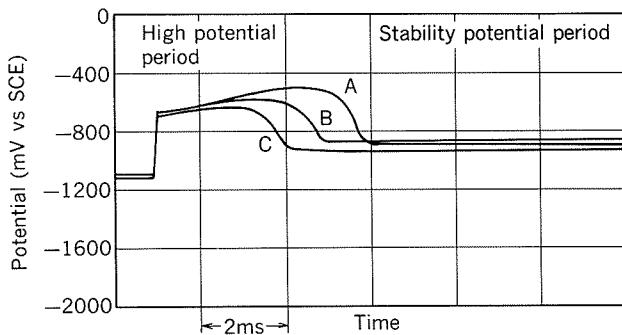


Fig. 2 Change of electrode potential during early stage of D.C. etching.

Table 2 ICP-MASS ion counts of detected impurities in specimens.\*

Specimen	V	Zn	Ga	Cr	Sn	Sb	Ce	Nd	Tl	Pb
A	+++	+	+	++	+	±	-	-	±	±
B	+++	++	+	++	+	-	+	-	-	+
C	+++	+	+	++	±	-	+	±	-	+

\* : Ion counts per second (cps) in  $3.03 \times 10^{-2}$  mol/l HCl containing  $3.70 \times 10^{-2}$  mol/l Al specimen ;  
 - < 50cps  
 50cps ≤ ± < 100cps  
 100cps ≤ + < 1000cps  
 1000cps ≤ ++ < 10000cps  
 10000cps ≤ +++ < 100000cps

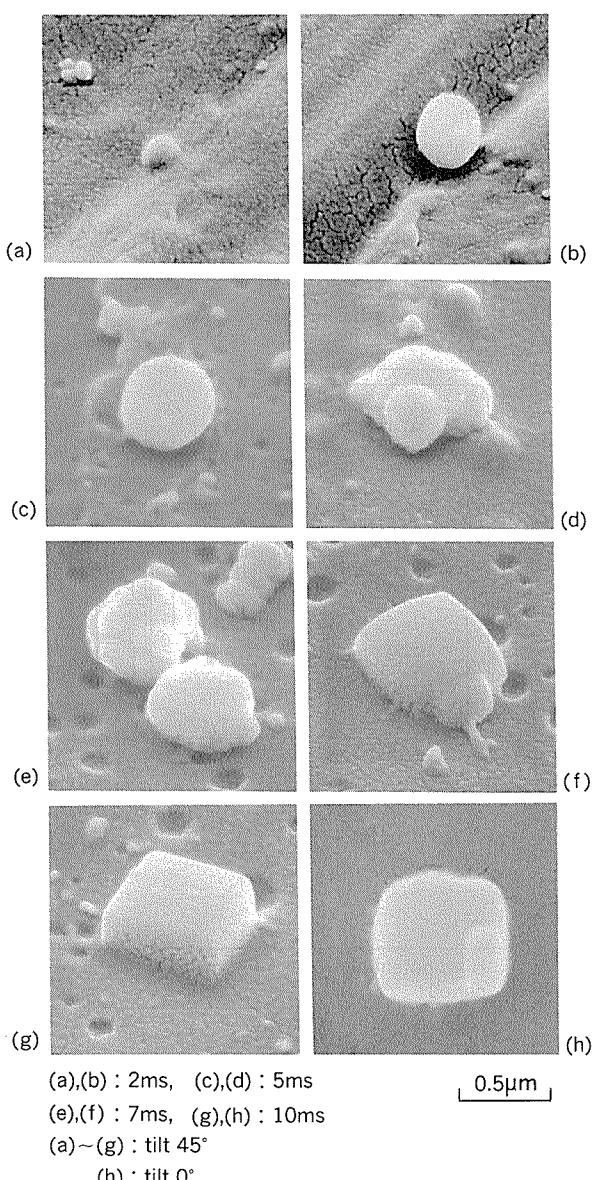


Fig. 3 Nucleation of pit during D.C. etching (specimen C).

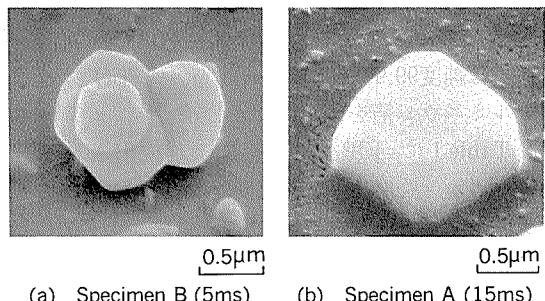


Fig. 4 Crystallographic dissolution of (100) face.  
 (tilt 45°)

された。この一例を Fig. 3 の (h) に示す。

また、Fig. 4 に示すように試料 B では 5 ms 後に半球状ピットの (100) 面とみられる部分から新たに別の半球状ピットが発生する溶解形態が観察され、試料 A では 15 ms 後のピットの一部に、(100) 面の優先的溶解により残された非 (100) 面が観察された。

以上の観察結果から、ピット形成過程では最初に半球状ピットの核が形成し、半球状ピットが成長後、(100) 面の優先的溶解が開始するものと考えられる。

エッティング開始後、50 ms 経過後のピット分布状態の一例を Fig. 5 に示す。各試料について、5000 倍の SEM 像に基づき、面積  $4000 \mu\text{m}^2$  中のピットサイズ（ピットの幅と長さの平均値）と密度を調査した。得られたピットサイズの相対度数分布のヒストグラムを Fig. 6 に示す。各試料の平均ピット面積とピット密度の積  $NS$  は Table 4 に示すように  $2.0 \sim 2.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  となる。ここで、みかけの電流密度を  $I$  とすると、ピット 1 個当たりの電流密度  $I/NS$  は  $7.7 \sim 10.0 \text{ A/cm}^2$  である。一方、既報<sup>8)</sup>のようにピット成長速度  $dl/dt$  から求めた真の電流密度  $i_d$  は  $8.1 \sim 9.8 \text{ A/cm}^2$  である。したがって、 $I/NS$  は  $i_d$  とはほぼ同等であり、各試料の定常領域の電位におけるアルミニウムの溶解はピット先端部で進行している<sup>9)</sup>。

エッティング開始 50 ms 後のピット先端部にファセット

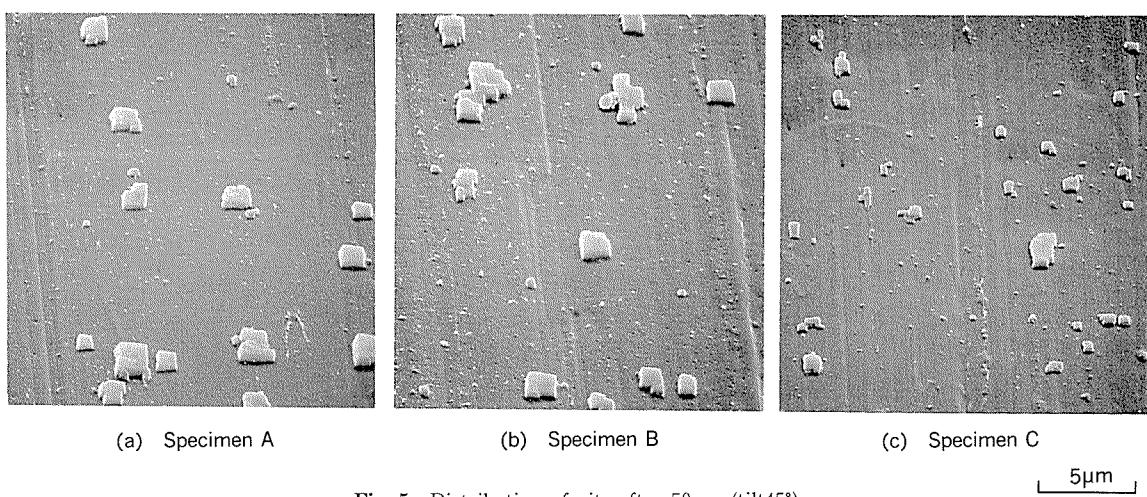


Fig. 5 Distribution of pits after 50ms. (tilt 45°)

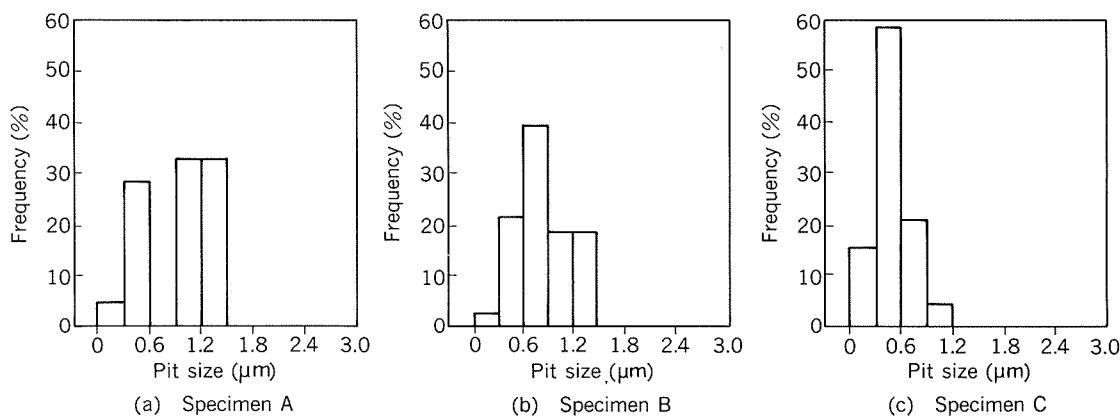
Fig. 6 Frequency of pit size. (Surface area :  $4000\mu\text{m}^2$ )

Table 4 Average pit size and density after 50ms etching.

Specimen	After 50ms				Pit growth rate $dl/dt$ : ( $\mu\text{m}/\text{s}$ )
	Average pit size $w$ : ( $\mu\text{m}$ )	Pit density $N$ : ( $\text{cm}^{-2}$ )	Average pit area $S$ : ( $\text{cm}^2$ )	$NS$ : ( $\text{cm}^2/\text{cm}^2$ )	
A	0.9	$1.8 \times 10^6$	$1.1 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$3.4 (i_d^* = 9.8 \text{A/cm}^2)$
B	0.8	$3.3 \times 10^6$	$0.8 \times 10^{-8}$	$2.6 \times 10^{-2}$	$2.8 (i_d^* = 8.1 \text{A/cm}^2)$
C	0.5	$6.5 \times 10^6$	$0.3 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$3.0 (i_d^* = 8.7 \text{A/cm}^2)$

\* :  $i_d = (dl/dt) (z \rho F/M)$

$z$  : Chemical electric charge,  $M$  : Atomic weight,  $\rho$  : Density of Aluminium

$F$  : Faraday constant

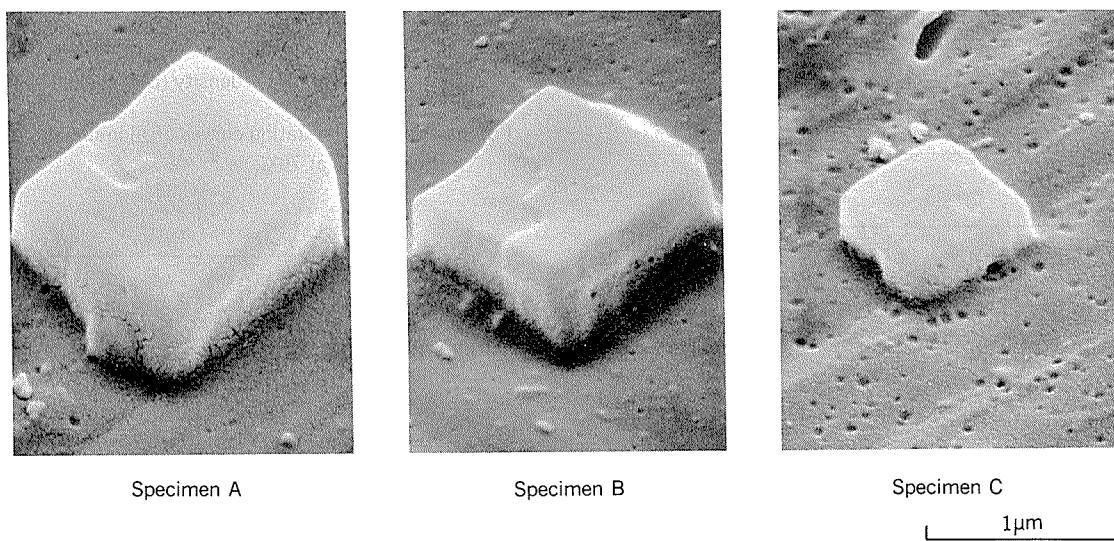


Fig. 7 SEM observation of pit structure. (tilt45°)

溶解形態を有する10個のピットに関して、ピットのサイズと深さの比率を求めた。なお、ファセット溶解形態を有するピットを選んだ理由は、トンネル成長を開始しているピットのサイズと深さを調査するためである。ピット成長速度は Table 4 に示したとおりであり、ピットがトンネル成長していてもエッチングが短時間であるため、測定したピット深さは実質上、ピット成長開始時のサイ

ズであると見なせる。個々のピット形態の一例を Fig. 7 に示す。ピットの（圧延方向の長さ）：（幅）：（深さ）の比率は平均で試料 A が 1 : 0.86 : 0.45、試料 B が 1 : 0.95 : 0.45、試料 C が 1 : 0.95 : 0.50 であり、概して 1 : 1 : 0.5 と見なせることから、ピットがトンネル成長を開始するときの形状は半立方体（half-cube）からであると言える。

半球状のピットの成長速度は式(1)で表される<sup>10)</sup>。

$$\frac{dr}{dt} = (i_L M) / (z \rho F) = (DC_s M) / (\rho r) \quad (1)$$

両辺を積分し、ピット成長が半立方体から開始することから、 $r = w/2$ とすると式(2)が成り立つ。

$$w/2 = \sqrt{(2 DC_s M t) / \rho} \quad (2)$$

ここで、 $C_s$ ：塩化アルミニウムの飽和濃度 (mol/cm<sup>3</sup>)

$D$ ：電解液中のアルミニウムの拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)

$i_L$ ：局部電流密度 (A/cm<sup>2</sup>)

$r$ ：ピット半径 (cm)

$z$ ：アルミニウムの化学当量

$M$ ：原子量

$\rho$ ：密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$t$ ：時間 (s)

$F$ ：ファラデー定数

ピット径の拡大がピット内部におけるアルミニウムイオンの拡散により律速されているとすると、式(2)より  $w$  が大きくなるほどピット形成の期間は長くなる。式(2)において、 $C_s = 2.6 \times 10^{-3}$  mol/cm<sup>3</sup>、 $D = 6.0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s<sup>11)</sup> とし、実験により求めた各試料の平均ピットサイズ  $w$  の数値を代入した。得られたピット形成期間を Table 5 に示す。なお、塩酸への塩化アルミニウムの溶解度は、柴田ら<sup>12)</sup>の報告値を使用し、溶解度には温度依存性がないものとした。このときの塩酸濃度と塩化アルミニウム

Table 5 Period of pit formation.

Specimen	High potential period (ms)	Calculated value (ms)
A	5.0	6.5
B	4.0	5.1
C	3.0	2.0

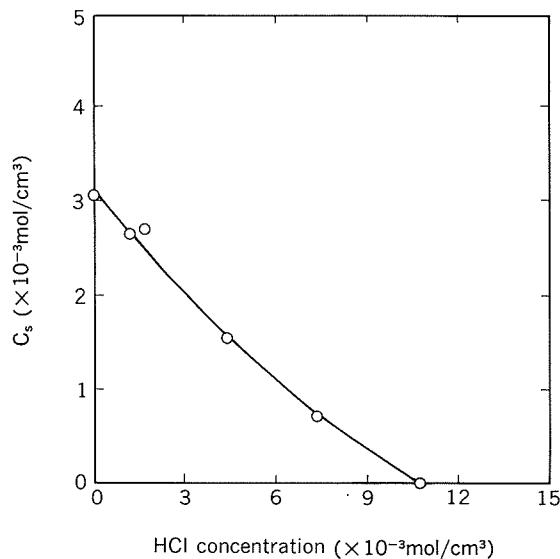


Fig. 8 Concentration of saturated aluminium chloride solution in hydrochloric acid.<sup>12)</sup>

の溶解度の関係を Fig. 8 に示す。定常領域に到達するまでの高電位領域の時間は算出したピット形成期間とほぼ一致する。したがって、高電位領域の時間はピット形成の期間であると見なせる。

### 3.2 塩素イオン濃度とピッティング

#### ポテンシャルの関係

ピッティングポテンシャルと塩素イオン濃度の関係について検討した。塩素イオン濃度 0.1~7.6 mol/l における試料 A の分極曲線を Fig. 9 に示す。さらに、塩素イオン濃度とピッティングポテンシャル  $E_{pit}$  の関係を Fig. 10 に示す。塩素イオン濃度と  $E_{pit}$  には、既に知られているように直線関係が成立し<sup>13)</sup>、両者の関係は次式で表される。

$$\text{試料 A : } E_{pit} = -0.901 - 0.162 \log [\text{Cl}^-]$$

$$\text{試料 B : } E_{pit} = -0.932 - 0.181 \log [\text{Cl}^-]$$

$$\text{試料 C : } E_{pit} = -0.942 - 0.190 \log [\text{Cl}^-]$$

分極測定後（電流密度 0.1 A/cm<sup>2</sup>）の表面の SEM 像を

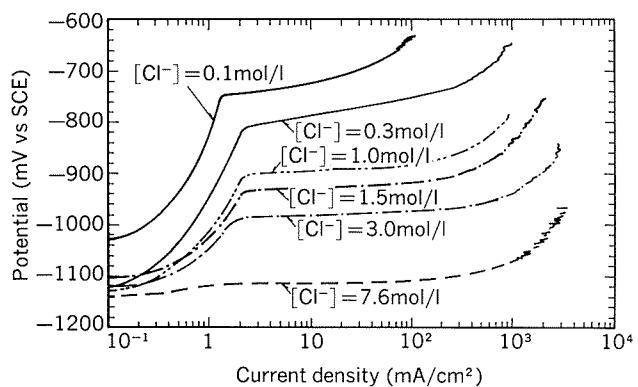


Fig. 9 Anodic polarization curves of aluminium in 0.1~7.6 mol/l HCl at 70°C.

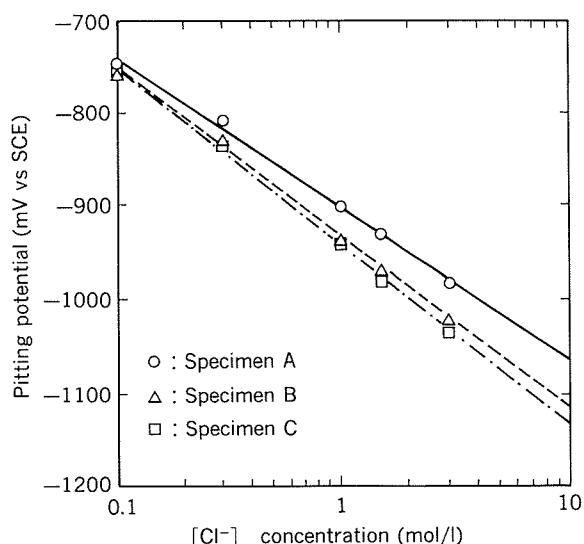


Fig. 10 Relationship between Cl<sup>-</sup> concentration and pitting potential.

Fig. 11 に示す。表面観察において、塩素イオン濃度が低い場合には水平方向のランダムな方位性溶解が認められ、塩素イオン濃度が高くなるにつれ、明瞭なトンネリングが認められるようになった。また、試料 A に比して試料 C は表面溶解が大きかった。

次に、試料 A を用いて、1.5, 3.0, 7.6mol/l の塩酸中でエッチング開始直後の電位変化を測定した。測定結果を Fig. 12 に示す。さらに、塩素イオン濃度と高電位領域のピーク電位ならびに定常領域の電位の関係をプロットした。その結果を Fig. 13 に示す。ピッティングポテンシャルと同様に定常領域の電位は塩素イオン濃度が高くなるにつれ卑へと移行する。

半球状ピットの口径における限界電流密度  $i_L$  は式(1)と式(2)を用いて、次式で示される。

$$i_L = 3FDC_s/r = 3F\sqrt{(DC_s\rho)/(2Mt)} \quad (3)$$

ピット内壁の電流密度を  $i_w$  とすると、次式が成り立つ。

$$i_w = i_L/3 = F\sqrt{(DC_s\rho)/(2Mt)} \quad (4)$$

バルクの塩素イオン濃度を  $C_{Cl^-}^0$  とすると、半球状ピット内の定常的な塩素イオン濃度  $C_{Cl^-}$  は電気的中性条件を用いて、次式で示される<sup>14)</sup>。

$$C_{Cl^-} = (\Delta \Sigma C + 2C_{Cl^-}^0)/(1+1/z) \quad (5)$$

$$\text{ここで, } \Delta \Sigma C = (2i_w r)/(zFD) = (i_w w)/(zFD) \quad (6)$$

式(4)～(6)を用いて、ピット内の塩素イオン濃度を考慮すると、Fig. 13 の破線で示した直線関係が得られる。但

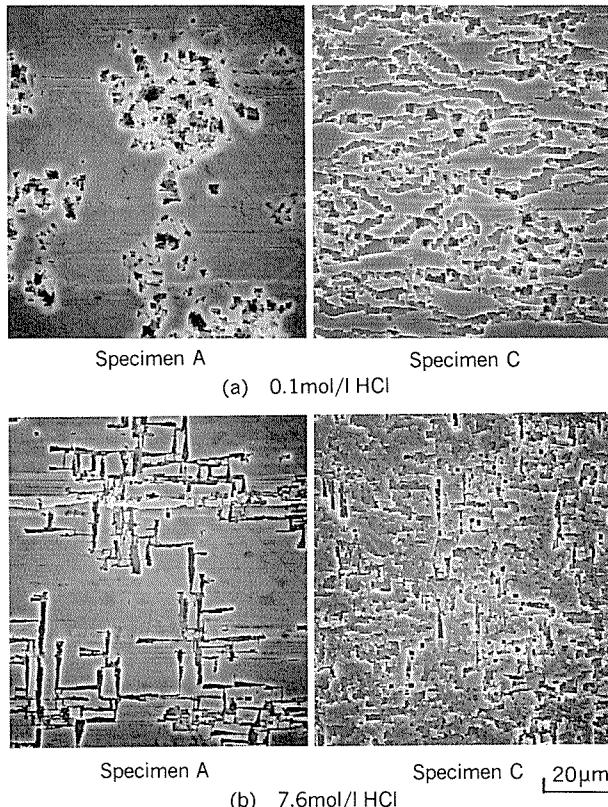


Fig. 11 SEM observation of surface of aluminium after anodic polarization.

し、 $t$  は各塩酸濃度における高電位領域の時間とし、 $C_s$  は Fig. 8 から求めた値を代入した。さらに、IR ドロップを考慮すると、定常領域の電位はピッティングポテンシャルに、より近づくことが予測される。このことから、定常領域の電位はピッティングポテンシャルを示すものと考えられる。

高電位領域の電位はピッティングポテンシャルよりも貴である。Beck<sup>15)</sup>はアルミニウムの腐食時の塩化物層(ソルトフィルム)の形成に関し、ピッティングポテンシャルよりもはるかに貴な電位では電解研磨の溶解形態を示すことを論じている。一方、Kaesche<sup>16)</sup>はその場観察により、ピッティングポテンシャルを越えた電位における半球状ピットの溶解形態とピッティングポテンシャル近傍におけるピットの方方位性溶解を調査している。また、我々は塩酸中の高アノード電位(-400mV vs SCE)における定電位電解の初期には球状のピットが発生し、ピットは水平方向へランダムに成長することを確認している<sup>4)</sup>。先に示した塩酸中のアノード分極曲線においては、ピッティングポテンシャルを数十mV越えると限界電流が認められた。

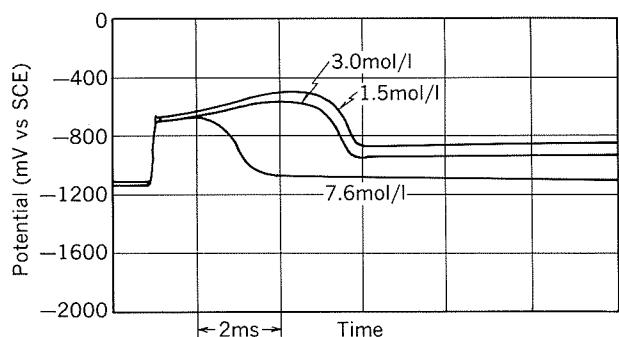


Fig. 12 Change of electrode potential in 3.0~7.6 mol/l HCl at 70°C.

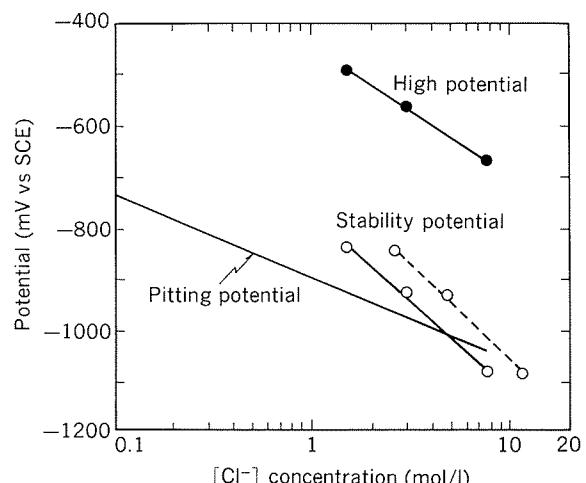


Fig. 13 Relationship between  $Cl^-$  concentration and potential.

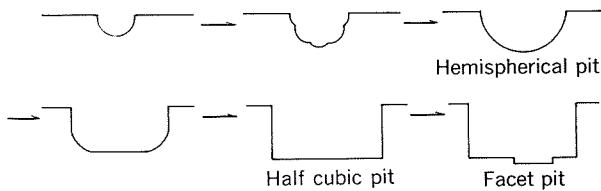
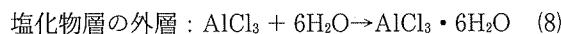
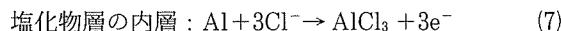


Fig. 14 Model of pit formation during nucleation.

ピット内部における塩化アルミニウムの加水分解により生じる塩化物層の形成反応は次式で示されている<sup>17)</sup>。



塩化物層を介してバルク中の塩素イオンは濃縮し、アルミニウムイオンは拡散する。このため、ピット内部における塩素イオンの濃縮は均一な塩化物層を形成する上で重要である。

これまでに述べた実験結果において、バルクの塩素イオン濃度の上昇によりピッティングポテンシャルは卑な電位へと移行し、溶解形態はランダムな方位性溶解から明瞭なトンネリング溶解へ変化することが明らかになった。また、エッチング初期の高電位領域の時間はバルクの塩酸濃度の上昇により短くなる傾向がみられた。塩化アルミニウムの塩酸への溶解度は塩酸濃度が高くなるほど低下する。このことから、ピット内部における塩素イオンの濃度の上昇は、飽和塩化アルミニウム濃度  $C_s$  の低下により塩化物の沈殿を促進させるものと考えられる。したがって、高電位領域は発生したピット内部における塩素イオンの濃縮により、安定な塩化物層が形成されるまでの期間に対応する。安定な塩化物層が得られるまでは、Fig. 14 に示すピット形成過程のモデルのようにピット内部や別の活性点でピットの核発生が繰り返される。この間の溶解反応はアルミニウムイオンの拡散律速であると見なすことができる。

こうして、結晶方位に依存しない溶解により半球状ピットは成長し、ピット内部で安定な塩化物層が形成された後、(100) 面の優先的溶解が開始する。最後にとり残された非(100) 面が溶解し、半立方体を形成後、ファセッティングを開始し、電位は定常状態となる。

#### 4. 結論

エッチング初期にみられる電位変化を調査したところ、次の諸点が明らかになった。

- (1) エッチング開始後の電位には高電位領域から過渡領域、さらには定常領域への過渡現象がみられる。
- (2) 高電位領域では半球状ピットが発生する。このとき、溶解反応はアルミニウムイオンの拡散律速であり、結晶方位に依存しない半球状のピットが成長する。
- (3) 過渡領域から定常領域にかけて、(100) 面の優先的溶解が開始する。定常領域の電位はピッティングポテンシャルを示す。
- (4) トンネル成長開始時のピットの形状は半立方体である。
- (5) ピット形成期間は半球状ピット形成時のピット径に依存する。

#### 文 献

- 1) H. Kaesche : Werkst. Korros., 39 (1988), 153.
- 2) M. Baumgartner and H. Kaesche : Corrosion Sci., 29 (1989), 363.
- 3) M. Baumgartner and H. Kaesche : Proc. Conf. Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks, HMSO, London, (1987), 511.
- 4) 大沢伸夫, 福岡潔, 田部善一 : 表面技術, 42 (1991), 236.
- 5) B. Wiersma and K. Hebert : J. Electrochem. Soc., 138 (1991), 48.
- 6) 丹野祐司, 菅沼栄一 : 金属表面技術, 38 (1987), 341.
- 7) 牧野英司, 矢島宇生, 菅沼栄一 : 精密工学会誌, 55 (1989), 1633.
- 8) 大沢伸夫, 福岡潔, 田部善一 : 表面技術, 42 (1991), 437.
- 9) R. S. Alwitt, H. Uchi and R. Alkire : J. Electrochem. Soc., 131 (1984), 13.
- 10) T. R. Beck and R. C. Alkire : J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 1662.
- 11) T. R. Beck : Electrochim. Acta, 33 (1988), 1321.
- 12) 柴田雄治, 木村健次郎 : 無機化学全書, アルミニウム, 丸善, (1975), 233.
- 13) 杉本克久 : 金属表面技術, 32 (1981), 355.
- 14) 辻川茂男 : 防食技術, 31 (1982), 488.
- 15) T. R. Beck : Electrochim. Acta, 29 (1984), 485.
- 16) M. Baumgartner and H. Kaesche : Corrosion Sci., 31 (1990), 231.
- 17) T. R. Beck : Electrochim. Acta, 30 (1985), 725.

技術資料

ろう付アルミニウム・ハニカムパネル製  
大型キャノピーの設計と施工

山 口 進 吾\* 奥 戸 行一郎\*  
横 谷 英 之\*\* 小 堀 徹\*\*

Design and Construction of a Brazed  
Honeycomb Panel for Large  
Scale Canopy

Shingo Yamaguchi, Koichiro Okuto, Hideyuki Yokoya and Toru Kobori

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## ろう付アルミニウム・ハニカムパネル製 大型キャノピーの設計と施工

山 口 進 吾\* 奥 戸 行一郎\*  
横 谷 英 之\*\* 小 堀 徹\*\*

## Design and Construction of a Brazed Honeycomb Panel for Large Scale Canopy

Shingo Yamaguchi, Koichiro Okuto, Hideyuki Yokoya and Toru Kobori

As an example of aluminium brazed honeycomb Structures, a canopy of 16.4m wide, 9 m long and 100mm thick was designed and constructed for a museum.

It's overall specific gravity was 0.3, which meant it's weight only 4.5 tons, while a steel counter part aid about 4 times heavier.

It has enough strength and rigidity against the gust wind pressure of 2 kPa.

Design procedures of conceptual, basic and detailed designs together with fabrication and construction methods for this architectural example are described thoroughly to a good extent.

### 1. はじめに

従来、接着ハニカムパネルが一般に使用されており、その用途としては、ビルの内装、間仕切り、ドア関係等が主体であった。

本報で述べるろう付アルミニウムハニカムパネル<sup>1)</sup>(以下ろう付ハニカムパネルと呼ぶ)は、最近の開発品<sup>1)</sup>であり、前述の接着ハニカムパネルよりも構造用部材として適し、鉄道車輌や自動車の試作などに採用され始めている。その特徴は、接着ハニカムパネルのように接着剤の特性に支配されず、部材間の接合手段としてティグ及びミグ溶接を採用できることが大きな利点である。例えば、面板同士、あるいは面板と押出形材継手との突合せ溶接やすみ肉溶接が可能で、溶接構造物<sup>2)</sup>として設計できる。

本資料は、ろう付ハニカムパネルが大型構造物の部材として、博物館のキャノピー(間口16.4m×奥行9m)に採用されたので、その設計と施工について述べる。

### 2. 構造概要

製作したキャノピーの設計仕様は、次のようにある。

構造部材：ろう付アルミニウムハニカムパネル

寸法：間口16.4m×奥行9m

設計荷重：2kPa (200kgf/m<sup>2</sup>)

たわみ：50mm (最大支間の1/100以下)

このキャノピー本体は、ろう付ハニカムパネル(高さ100mm、寸法1m×3m)48枚をミグ溶接して構成したもので、面積145m<sup>2</sup>の一枚のパネルとなっている。図1に全体図を示すように、奥行方向は曲率半径27.75mの円弧で、正面中央から左右方向には5°の勾配を持つ三次元曲面である。

その支持方法は、左右対称な2箇所の基礎から立ち上がる8本の支柱を用い、6箇所で支持した。さらに、中央線上の2箇所からアンカーを持つブレースが、支柱の接続と同一点でパネルに接合され、作用荷重による転倒を防止する方策がとられている。架設完了後の状況を図2及び図3に示す。

\*<sup>1</sup> 正式にはハニカムサンドイッチ構造体と呼ぶべきものである。

\* 技術研究所 BP 開発室

\*\* (株)日建設計

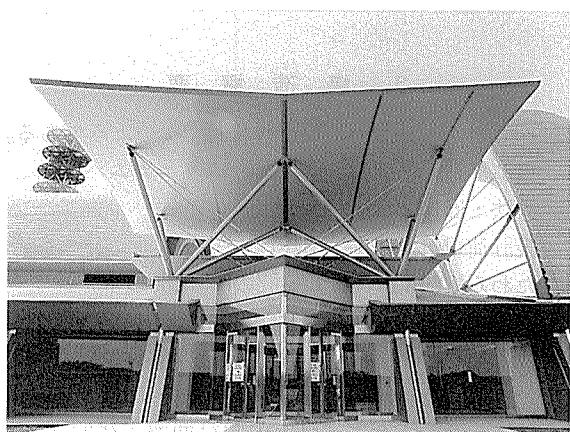
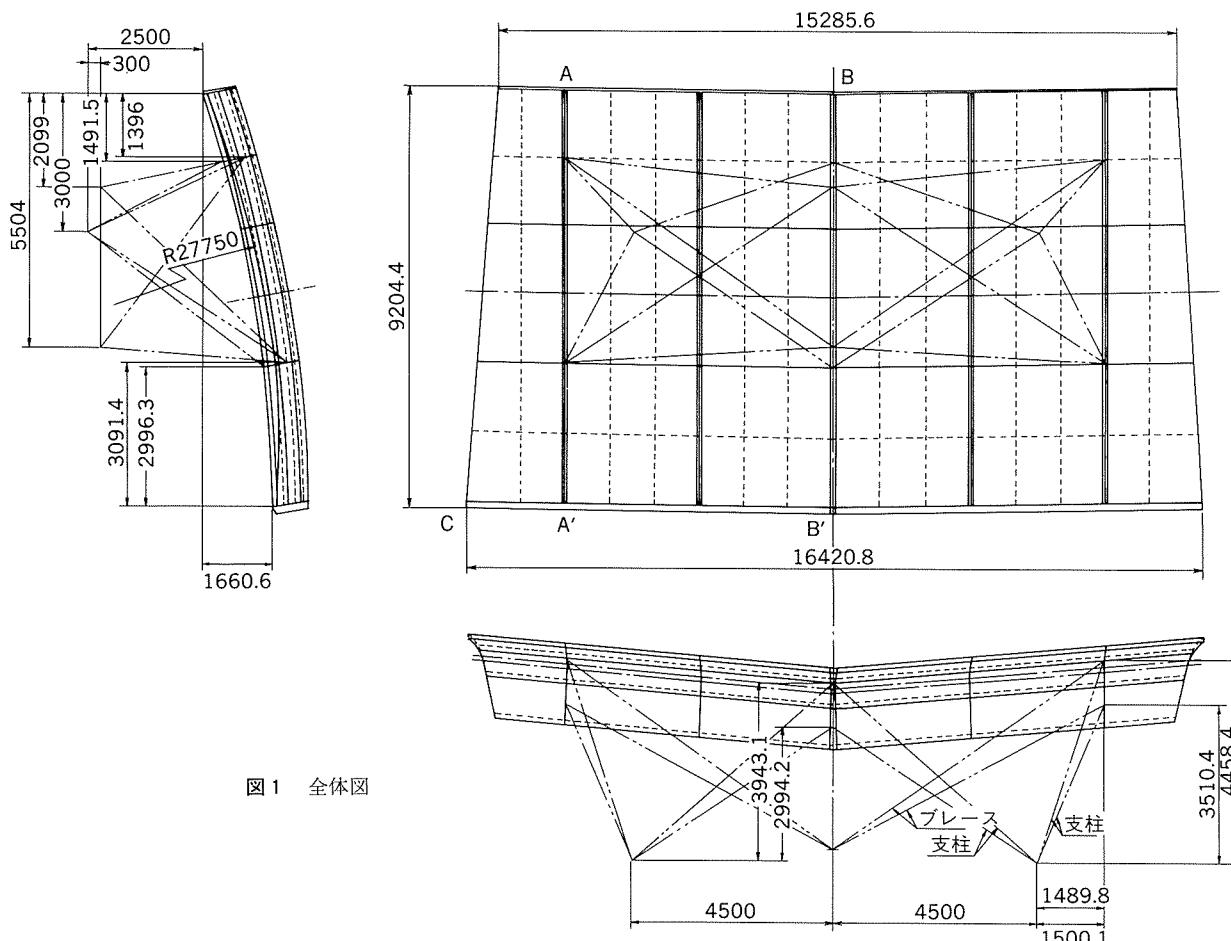


図2 キャノピー外観(正面)

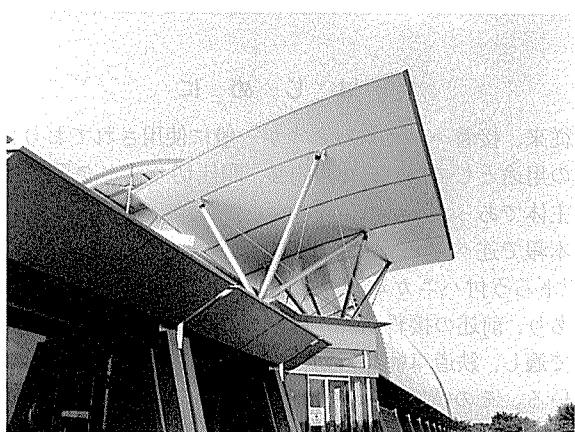


図3 キャノピー外観(側面)

### 3. 設計諸元

#### 3.1 構成材料

ろう付ハニカムパネルの仕様を表1に示す。面板とハニカムコアは、JIS Z 3263「ブレージングシートの種類及び記号」におけるBA 23PC合金であり、枠材はJIS H 4100「アルミニウム及びアルミニウム合金押出形材」の6063合金である。

各材料の機械的性質(実測値)を表2に示した。

なお、柱やブレース材には一般構造用鋼材SS400を採用し、パネルとの接合は、図4に示すようにボルト接合とした。

#### 3.2 許容応力

6951合金の耐力の規定はJIS規格にないので、表2に示した耐力値を、6063合金の場合はJIS規格の耐力177 MPa( $1800\text{kgf/cm}^2$ )を用い、許容応力はアルミニウム

合金建築構造設計施工基準案<sup>3)</sup>に準拠して、長期荷重に対しては安全率1.5、短期荷重には安全率1とした。

設計荷重は風圧力<sup>4)</sup>2kPa(風速60m/s)を対象とし、許容応力は短期荷重の値を採用した。また、柱やプレース材の許容応力は、鋼構造設計基準<sup>5)</sup>に従った。表3に各許容応力を示す。

表1 ろう付ハニカムパネルの仕様

項目	部材		
	面板	ハニカムコア	枠材
材質	BA23PC (6951合金+4045合金)	BA23PC (6951合金+4045合金)	6063合金
板厚(mm)	$t_f = 3.0$	$t_c = 0.2$	[型押出形材 10×94×43]
コア高さ $h_c$ (mm)	—	94	—
セルサイズ $b$ (mm)	—	19 (3/4")	—
パネル高さ $h$ (mm)		100	

表2 機械的性質

材質	材料特性		
	引張強さ $\sigma_B$ (MPa)[kgf/cm <sup>2</sup> ]	耐力 $\sigma_{0.2}$ (MPa)[kgf/cm <sup>2</sup> ]	伸び $\delta$ (%)
6951-T6	274 [2790]	241 [2460]	14
6063-T6	240 [2450]	216 [2200]	12

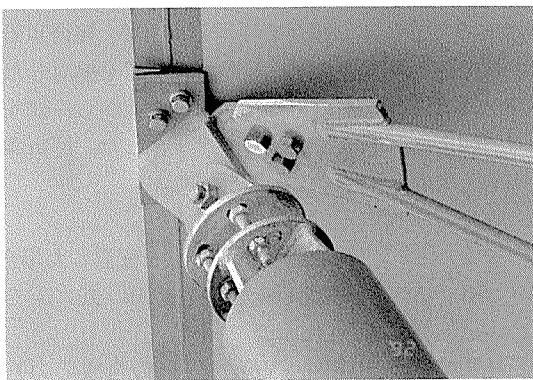


図4 接合部

表3 許容応力

部材	材質	許容応力 (MPa) [kgf/cm <sup>2</sup> ]
ハニカムパネル	6951-T6合金	235 [2400]
支柱	STKM-13A鋼	215 [2200]
プレース	SS400鋼	235 [2400]

なお、アルミニウム合金の縦弾性係数は69GPa、せん断弾性係数は27Gpaとした。

## 4. 設計

### 4.1 パネルサイズの検討

#### (1) ろう付ハニカムパネルの断面性能

使用したろう付ハニカムパネルの断面形状を図5に示す。パネルの断面性能は式(1)から得られ、断面二次モーメント $I = 14.1\text{cm}^4/\text{cm}$ 、断面係数 $Z = 2.8\text{cm}^3/\text{cm}$ である。

$$\left. \begin{aligned} I &= \frac{1}{12} (h^3 - h_c^3) \\ Z &= \frac{2I}{h} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここに  $I$ : 断面二次モーメント ( $\text{cm}^4/\text{cm}$ )

$Z$ : 断面係数 ( $\text{cm}^3/\text{cm}$ )

$h$ : パネル高さ (cm)

$h_c$ : コア高さ (cm)

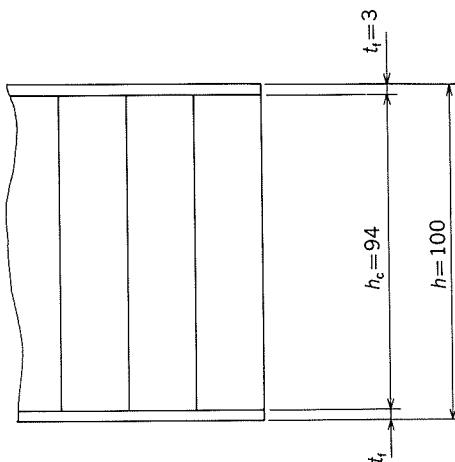


図5 パネル断面

#### (2) 曲げモーメントとたわみ

図1より張出し方向を図6のようにモデル化した。曲げモーメント及び反力は式(2)のようになる。

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq x < l ; M_{0A} &= \frac{w}{2} x^2 \\ l_1 \leq x < l_1 + l_2 ; M_{AB} &= \frac{w}{2} x^2 - R_A(x-l_1) \\ l_1 + l_2 \leq x < l ; M_{BC} &= \frac{w}{2} x^2 - wl \cdot x \\ &\quad + R_A \cdot l_1 + R_B(l_1 + l_2) \\ R_A &= w \frac{l}{l_2} \left( \frac{l}{2} - l_2 \right) \\ R_B &= wl - R_A \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここに  $R_A, R_B$ : 支点反力 (N/cm)  
 $w$ : 分布荷重 0.2 (N/cm<sup>2</sup>)  
 $l$ : 長さ (cm)  
 $x$ : 距離 (cm)

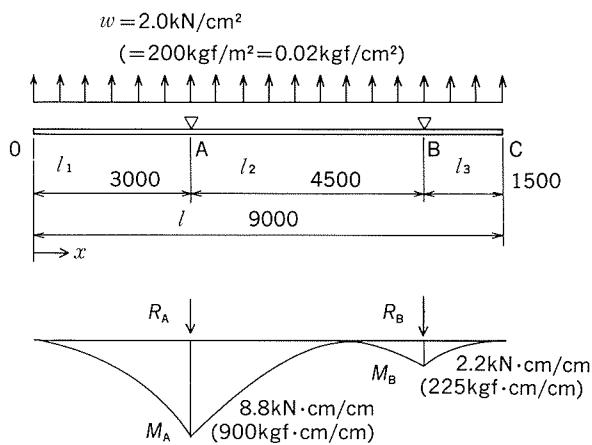


図6 曲げモーメント線図及び反力

最大曲げモーメントは、 $M_A = 8.8 \text{ kN} \cdot \text{cm}/\text{cm}$  ( $900 \text{ kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ ) であり、支点 A の箇所に発生する。この場合最大応力  $\sigma_{\max}$  は、 $32 \text{ MPa}$  ( $321 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ ) となり、強度は十分である。

たわみは、 $EIy'' = -M_x$  から

$$y = -\frac{1}{EI} \iint M_x \cdot dx \cdot dx \quad (3)$$

として求め、たわみが最大となる  $x = 0$  において  $y_{\max} = 2.05 \text{ cm}$  である。この値はスパンの  $1/100$  以下である。

張出し直角方向については、 $\sigma_{\max} = 25 \text{ MPa}$  ( $259 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ ) であり、たわみも張出し方向より少なかった。

#### 4.2 等価板厚法による解析

##### 4.2.1 等価板厚

###### (1) 材料定数と等価板厚

ろう付ハニカムパネルが等価な剛性を有する一枚の板とみなして、等価板厚法による各数値を用いて有限要素法(FEM)で解析した。式(4)から等価定数は式(5)のようにになり、表4に示す。

$$\left. \begin{aligned} 2t_f \cdot E_f &= t' E' \\ \{(t_c + 2t_f)^3 - t_c^3\} / 12 \times E_f &= t'^3 / 12 \times E' \\ 2t_f \cdot G_f &= t' E' \\ t' &\approx \sqrt{3}(t_c + t_f) \\ E' &= 2t_f \cdot E_f / t' \\ G' &= 2t_f \cdot G_f / t' \\ \nu' &= E' / 2G' - 1 \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} (4) \\ (5) \end{aligned}$$

ここに  $t_f$  : 面板板厚 (cm)

$t_c$  : コア高さ (cm)

$E_f$  : 縦弾性係数 (Pa)

$G_f$  : せん断弾性係数 (Pa)

$t'$  : 等価板厚 (cm)

$E'$  : 等価縦弾性係数 (Pa)

$G'$  : 等価せん断弾性係数 (Pa)

$\nu'$  : 等価ポアソン比 (Pa)

表4 等価定数

区分	材 料 定 数	
	使用材料	等価板厚
面板板厚 (cm)	$t_f = 0.3$	—
コア高さ (cm)	$t_c = 9.4$	—
等価板厚 (cm)	—	$t' = 16.8$
縦弾性係数(GPa) [ $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ]	$E = 68.6 [7 \times 10^5]$	$E' = 2.5 [2.5 \times 10^4]$
せん断弾性係数(GPa) [ $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ]	$G = 26.5 [2.7 \times 10^5]$	$G' = 0.9 [9.64 \times 10^3]$
ポアソン比	$\nu = 0.3$	$\nu' = 0.296$

#### (2) 応力換算

FEM計算結果を用い、実応力への換算は式(6)によって行った。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_F' &= F / t' \rightarrow \sigma_F = F / 2t_f \\ \sigma_M' &= 6M / t'^3 \rightarrow \sigma_M = 6Mh / ((t_c + 2t_f)^3 - t_c^3) \\ \tau_{xy}' &= S_{xy} / t' \rightarrow \tau_{xy} = S_{xy} / 2t_f \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} (6) \\ \sigma = \sigma_F + \sigma_M \end{aligned}$$

ここに  $\sigma_F'$ ,  $\sigma_F$  : 等価計算軸応力, 実軸応力

$\sigma_M'$ ,  $\sigma_M$  : 等価計算曲げ応力, 実軸応力

$\tau_{xy}'$ ,  $\tau_{xy}$  : 等価せん断応力, 実せん断応力

$F$  : 軸力 (N)

$M$  : 曲げモーメント (N·cm)

$S$  : せん断力 (N)

#### 4.2.2 梁の検討

パネルを支柱にピン接合を採用したため、接合点近傍の応力集中を緩和するため、補剛材の配置を検討した。

本キャノピーは左右対称なので、中央線から片側を取り上げ、図7に示す様な矩形にモデル化した。解析条件としては、次の3タイプを取り上げた。

タイプ1：平板のみの場合（梁なし）

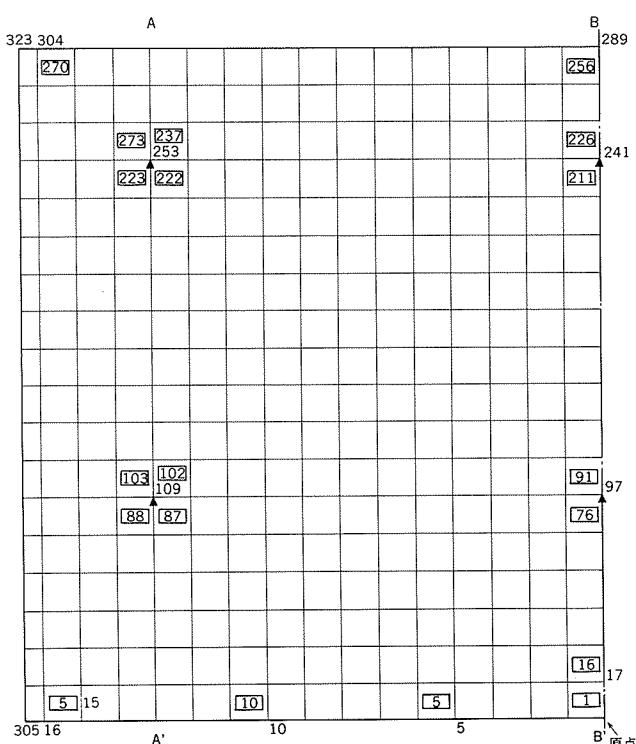
タイプ2： $\overline{BB'}$ （中心線）のみに梁を配置した場合

タイプ3： $\overline{AA'}$ （端部支柱支持軸）、 $\overline{BB'}$ 共に梁を配置した場合。

解析結果を等応力線図（Von Misesの合成応力）として図8に示す。

タイプ1は、支柱接合部に応力が集中し、要素番号76では $5.6 \text{ MPa}$ （実応力 $93.3 \text{ MPa} = 952 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ ）と高い。タイプ2では、 $\overline{BB'}$ の応力が低減され、最大応力値もタイプ1の $1/1.6$ に低下している。また、タイプ3では、2本の梁によって応力分布が変化しているが、最大応力値はタイプ2と同様、タイプ1の $1/1.6$ である。

これらの結果から、少なくとも $\overline{BB'}$ には補剛梁を配置することが望ましいと考えられた。



枠なし数字 : 節点番号  
□ 内数字 : 要素番号

(a) キャノピーモデル

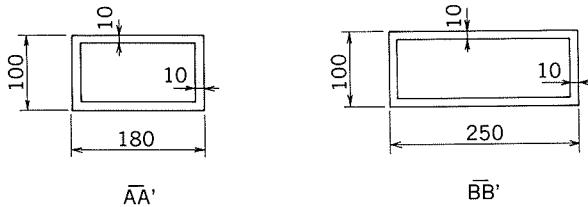
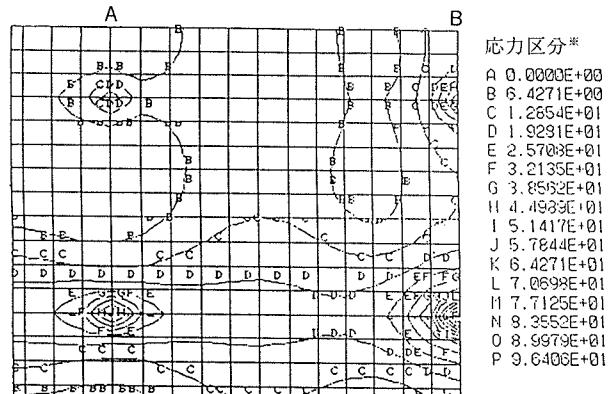
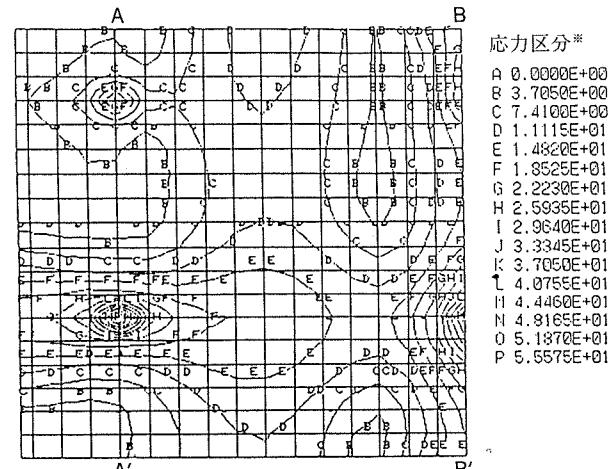
(b) 6063-T6合金製  
補剛梁

図7 パネル要素分割



(a) タイプ1



(b) タイプ2

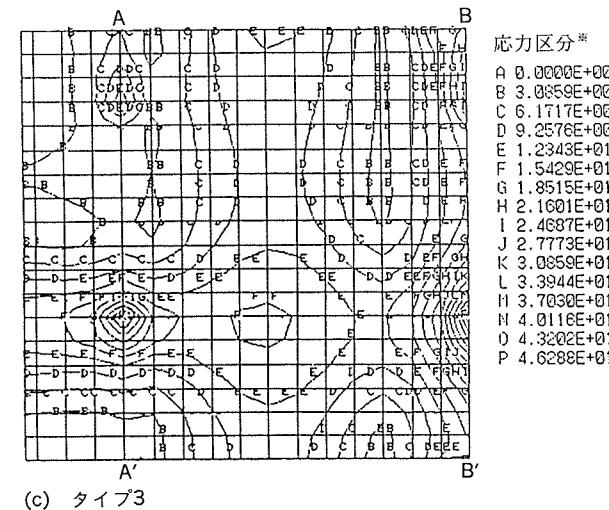
※等価板厚による応力(kgf/cm<sup>2</sup>)

図8 応力分布図 (Von Mises)

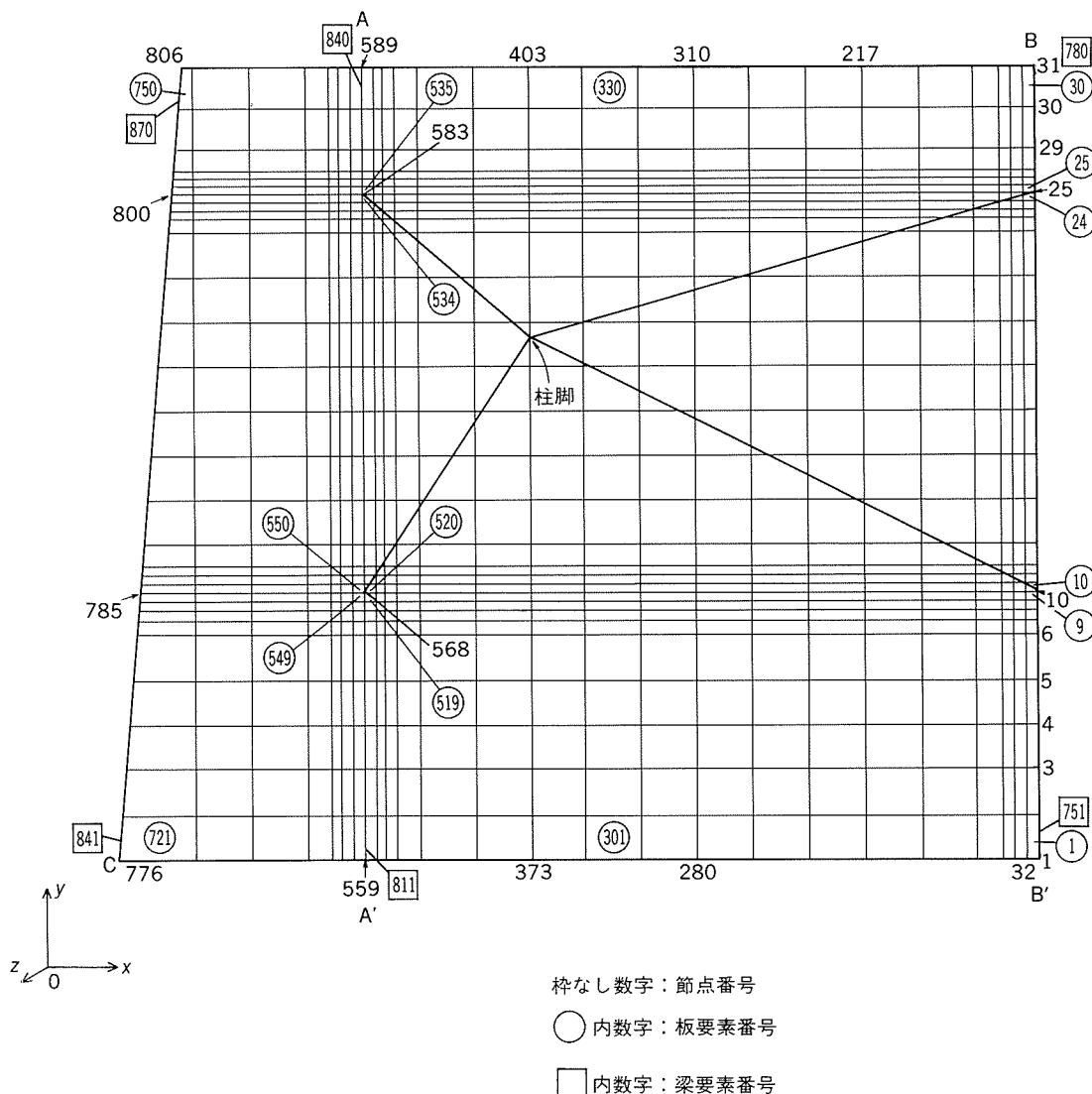


図9 節点・要素

表5 応力

要 素 番 号	応 力 値			
	軸 応 力 $\sigma_F$ (MPa) [kgf/cm <sup>2</sup> ]	曲 げ 応 力 $\sigma_M$ (MPa) [kgf/cm <sup>2</sup> ]	合 応 力 $\sigma_F + \sigma_M$ (MPa) [kgf/cm <sup>2</sup> ]	せん 断 応 力 $\tau$ (MPa) [kgf/cm <sup>2</sup> ]
519	22.6 [230.7]	61.1 [623.3]	83.7 [854.0]	12.5 [127.0]
520	23.0 [234.5]	59.1 [602.7]	82.1 [837.2]	12.5 [127.7]
549	6.8 [ 69.6]	59.1 [602.8]	65.9 [672.4]	12.3 [125.9]
550	5.5 [ 56.3]	60.9 [621.5]	66.5 [678.2]	12.3 [125.0]

#### 4.2.3 数値解析

以上の解析結果に基づいて、本キャノピーのFEM解析を行い、強度と剛性の最終確認をした。この場合、ろう付ハニカムパネルの各端部に一体ろう付けで配置されている枠材（後述の図12（b）参照）を利用して補剛材とし、また、大ブロックの接合部には、箱形断面梁（後述の図12（c）参照）を配置した。

用いたモデルは、応力集中箇所である支柱接合部の応力分布を把握するため、図9（前頁）に示すように要素を分割した。また、支柱、プレースも要素に組入れ、3次元曲面パネルに発生する軸力を考慮した。

主要な要素の解析結果から実応力を求めると表5のようになる。図10は代表的な位置（AA'，CB'）におけるたわみ量である。

応力（ $\sigma_F + \sigma_M$ ）は最大84MPa（854kgf/cm<sup>2</sup>）で、許容応力値を満足し、また、最大たわみも目標とした50mmにはほぼ等しい。

#### 4.2.4 温度変化についての応力解析

架設時期は気温が最も低い1月の厳冬期であること、鋼製支柱基部は溶接固定であること、アルミニウム合金製キャノピーと支柱とはピン接合であること等から、線膨張係数の違いによる夏期の温度上昇に伴う熱応力の検討を行った。なお、アルミニウム合金の線膨張係数は $2.4 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 、鋼は $1.2 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ とし、温度変化を $\Delta t = 50^\circ\text{C}$ として計算した。

最大応力が発生した要素（支柱との支点近傍）と、支柱についての解析結果を表6に示したが、特に問題となる値ではない。

### 5. 製作・施工

#### 5.1 製作

標準寸法1m×3mのろう付ハニカムパネルを、図11に示すフローチャートに従って加工・組立を行った。

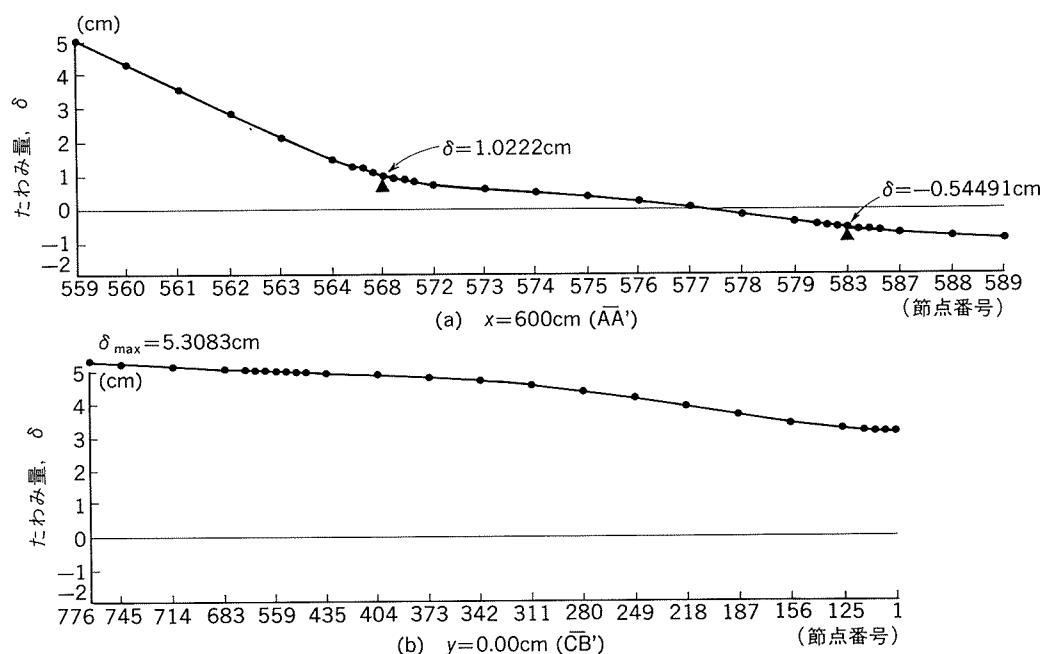


図10 変位図

表6 温度変化に伴う応力（ $\Delta t = 50^\circ\text{C}$ ）

区分	要素番号	応力値			
		軸応力 $\sigma_F$ (MPa) [kgf/cm <sup>2</sup> ]	曲げ応力 $\sigma_M$ (MPa) [kgf/cm <sup>2</sup> ]	合応力 $\sigma_F + \sigma_M$ (MPa) [kgf/cm <sup>2</sup> ]	せん断応力 $\tau$ (MPa) [kgf/cm <sup>2</sup> ]
パネル	535	11.2 [114.7]	1.2 [12.4]	12.5 [127.1]	0.3 [3.0]
支柱	1199	1.8 [18.8]	14.3 [145.5]	16.1 [164.3]	0.1 [1.5]

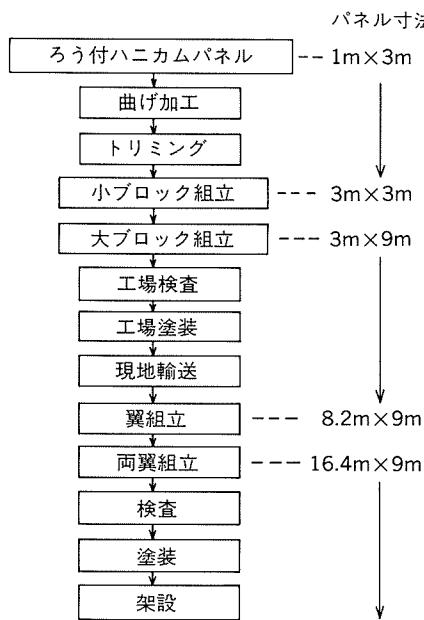


図11 フロー・チャート

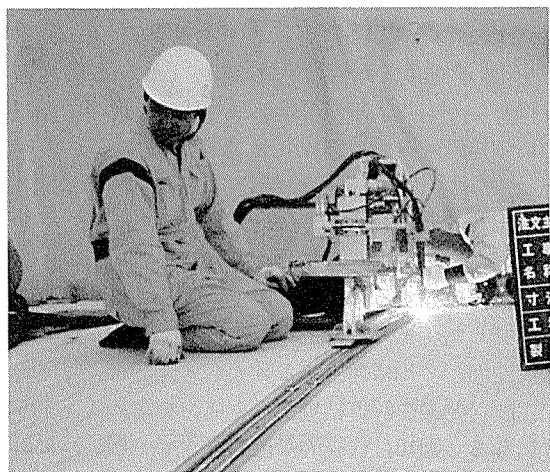


図13 ミグ自動溶接

電極ワイヤ: A5356-WY  $\phi 1.2$ 

電流: 150~200A

電圧: 26~29V

溶接速度: 25~30cm/min

アルゴンガス流量: 25 l/min

現地へは、3m×9mの大ブロックの状態で搬入し、地組場で左右の翼の組立と、両翼の接合を行った。現地におけるミグ自動溶接例を図13に示した。

なお、パネルの反転は不可能であったため、図12(c)に示す補剛梁は下向き溶接のみで接合が可能となるようにした。

### 5.2 塗装

いづれの塗装面も、脱脂、地粗し、清掃、化成処理の前処理後、表7に示す要領で塗装を実施した。塗料は常温乾燥型フッ素樹脂塗料を用いた。

### 5.3 架設

架設位置が高所であるため、安全上の問題から一体に組立した後、架設することとした。吊込みに際しては、ワイヤによる二次応力の発生を防止し、支柱との接合時の位置調整を行うために、図14に示す井桁の天秤を使用した。

キャノピー本体は $150m^2$ という大面積であるが、自重は4.5tである。100mm厚さの板とみなすと、比重は0.3となり、鋼製の場合と比べると約 $1/4$ の重さである。このため、わずかの風でもあおられることが予想された。そこで、風速が $5m/s$ 以下になる時期を局地天気予報でえらんで架設した。

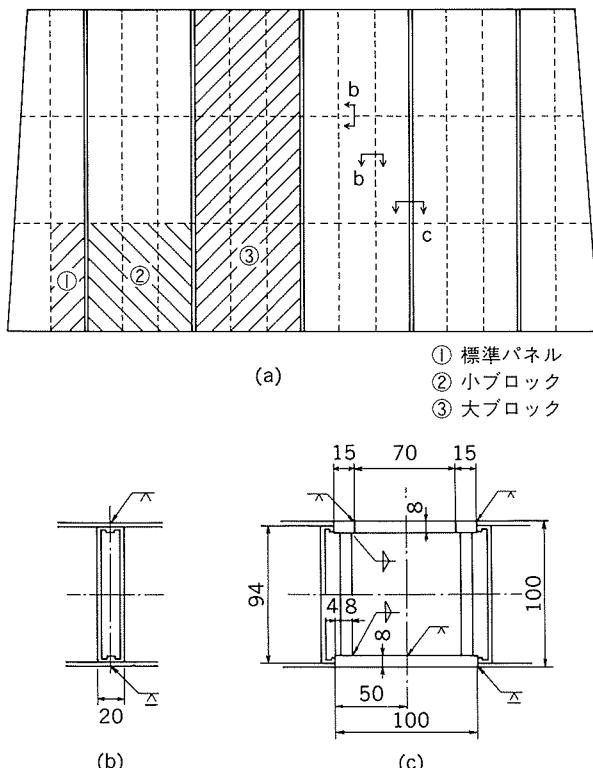


図12 ブロック・接手

ブロック組立は、図12に示すように3枚の標準パネルを接合して約3m×3mの小ブロックとした後、これらを3枚合わせて大ブロックとした。これらの組立は、図12(b)に示すように、標準パネルに予め一体ろう付けされた枠材を利用して、ミグ自動溶接した。溶接条件を以下に示す。

### 6. おわりに

今回、ろう付アルミニウムハニカムパネルが建築部材としてキャノピーに採用されたので、その設計・施工について紹介した。

本資料では割愛したが、他にモーダル解析、架設前の

表7 塗装仕様

## 前処理

- 1) 脱脂 有機溶剤でふき取る
- 2) 地粗し カーボランダム #200~300の研磨紙でサンダー仕上げ
- 3) 清净 研磨後のアルミ粉を有機溶剤で拭き取る
- 4) 化成処理 NRC-500 (日本ペイント(株)) を5倍に薄めた溶液をローラーにてパネル全面に塗布  
乾燥時間は、約60min

塗装システム	塗装工程	塗 料	塗布回数	膜厚(μm)	色	方 法	塗り重ね	塗装場所
1 キャノピー 下面	前処理							工場
	下塗	V フロン#200 プライマーAL	1	15	白	エアースプレー	24h~7days	工場
	上塗 (黄色)	V フロン#200	2	20×2	黄	エアースプレー	12h~7days	工場
2 キャノピー 上面	前処理							工場
	下塗	テフロンプライマー	1	20	グレー	エアースプレー	16h~7days	工場
	中塗	テフロン(ソリッドカラー)	1	25	グレー	エアースプレー	16h~	工場
	上塗	テフロン(メタリックカラー)	1	25	シルバー	エアースプレー	16h~	現地
3 現地溶接部	前処理							現地
	下塗	テフロンプライマー	1	20	グレー	エアースプレー	16h~7days	現地
	中塗	テフロン(ソリッドカラー)	1	25	グレー	エアースプレー	16h~	現地
	上塗	テフロン(メタリックカラー)	1	25	シルバー	エアースプレー	16h~	現地
	上塗	テフロン(トップクリア)	1	20	透明	エアースプレー	16h~	現地

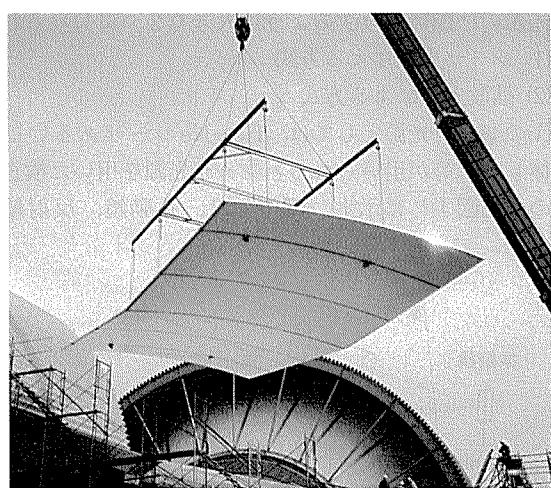


図14 架設状況

固有振動数測定、載荷試験等により剛性計測を行った。

これらの結果からも、ろう付アルミニウムハニカムパネルを使用した溶接構造物の設計が適当であることを確認できた。

以上のようにろう付ハニカムパネルを採用した大型建築構造物は始めての試みであるが、強度計算並びに強度試験結果から、十分に大型構造物の用途に適する品質を有しているといえる。

これを機会に、各種建築用途に軽量化の観点から採用されることを念願したい。

なお、本キャノピーにろう付アルミニウムハニカムパネルを採用していただいた(株)日建設計並びに本構造物の設計・施工に支援・協力をいただいたフジタ・平岩特別協同企業体の関係各位に深く謝意を表する。

## 文 献

- 1) 中西 広、難波圭三、他2名：本誌、29 (1988), 52.
- 2) 奥戸行一郎、難波圭三、他2名：軽金属溶接、29 (1991), 361.
- 3) (社)日本建築学会：アルミニウム合金建築構造設計施工規準案、(1973), 1.
- 4) 日本建築センター（建設省住宅局建築指導課監修）：構造計算指針・同解説、(1991), 80.
- 5) 日本建築学会：鋼構造設計規準、(1970), 8.

技術資料

高速表面検査装置及び欠陥部映像化装置の適用例\*

高橋伸幸\*\* 鶴木廣\*\*

The Application of High Speed Surface  
Detector and Image Processing  
Unit for Surface Flaw

Nobuyuki Takahashi and Hiroshi Tsuruki

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 高速表面検査装置及び欠陥部映像化装置の適用例\*

高橋伸幸\*\* 鶴木廣\*\*

## The Application of High Speed Surface Detector and Image Processing Unit for Surface Flaw

Nobuyuki Takahashi and Hiroshi Tsuruki

High speed surface detector and image processing unit for surface flaw using CCD camera have been developed.

High speed surface detector has been installed at the exit of continuous annealing line for aluminium strip at Nagoya Works of Sumitomo Light Metal Industries, LTD. It has the features of high sensitivity, nearly 10000 scans per second and high cost performance. Image processing unit for surface flaw has been installed at the exit of combined finishing line for aluminium strip. It has the feature of high resolution and can be applied to high speed line.

### 1. はじめに

近年、アルミニウム圧延板に対する品質要求は、益々厳しくなり、決められた仕様通りの品質の製品を安定して供給することが、その製品の評価を定める大きなポイントとなっている。従って、アルミニウム圧延板のオンライン品質管理は、大変重要な項目であり、製造プロセスの安定度の監視、及び管理、また製品の全数全長品質保証という観点から非常に重要なテーマである。オンライン品質管理項目の1つである表面品質管理は検査精度の向上、及び省力の面から、作業者による目視検査に代わって、光学式表面検査装置が導入され、大きな力となっている<sup>1)2)</sup>。

光学式表面検査装置がアルミニウム圧延板の製造ラインに導入された当初は、ユーザに表面品質不良品が出荷されないように最終工程の出荷検査用に用いられていたが、最近は、途中工程における品質管理用に導入が検討され、要求される機能も高度化してきた。本報では、アルミニウム圧延板の検査用に開発した高速表面検査装置と欠陥部映像化装置について適用事例を述べる。

### 2. 装置開発の留意点

光学式表面検査装置において、その検出方式は使用する光源の種類により次のように大きく2つに分けられる  
(1) レーザ光源による方式  
(2) 拡散光源による方式  
(1)のレーザ光源としては、He-Ne レーザあるいは半導体レーザ等が用いられる。レーザ光源を用いた検査装置の例を図1<sup>3)</sup>に示す。図1では、振動鏡、反射鏡に

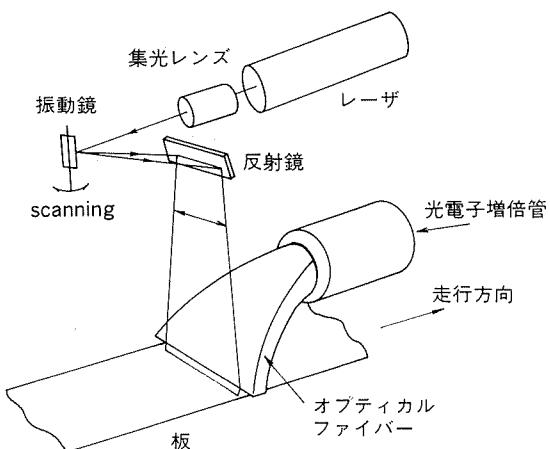


図1 レーザー方式表面検査装置構成例<sup>4)</sup>

\* 軽金属学会 第81回秋期大会(1991年11月、於・東京)にて  
発表

\*\* 技術研究所プロセス研究部

よりレーザスポット光を対象材表面に飛点させ、その反射光をオプティカルファイバー等により光電子増倍管に集め電気信号に変換する。本方式は、特に、昭和50年代に入り普及したが、本方式の利点は、スポット光を小さく絞ることが出来るため微小欠陥検出に有利であり、またレーザ光を検査対象材に照射すると表面状態、欠陥の種類に応じた回折像が得られることから、特徴的欠陥のみを選択的に検出できる可能性があることである。問題点は、装置が大がかりとなること、対象材の振動に弱いこと等である。(2)の拡散光源としては、蛍光灯、ハロゲンランプ等が用いられる<sup>4)</sup>。この検査装置は、受光器によりさらに2つに分けられる。1つは、受光器としてシリコンセルを用いる方式で、昭和40年代の表面検査装置初期の時代に多く普及した。この方式による検査装置の例を図2<sup>5)</sup>に示す。図2では、ハロゲンランプよりのスポット光を反射鏡、回転鏡により対象材表面に飛点させ、その反射光をシリコンセルで受光し電気信号に変換する。

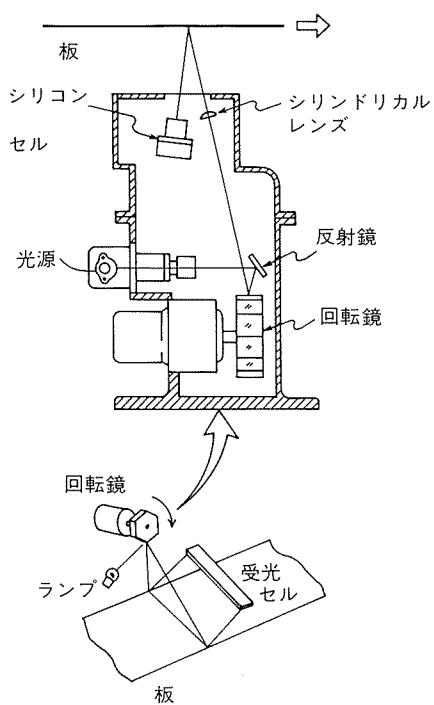


図2 拡散光源方式表面検査装置構成例  
(受光器はシリコンセル)

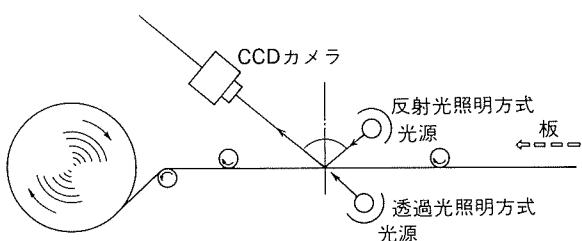


図3 拡散光源方式表面検査装置構成例  
(受光器はCCDカメラ)<sup>7)</sup>

この方式の問題点は、装置が大がかりとなること、高速走行の対象材の検査には向きであること等である。受光器としてCCDカメラを用いた方が昭和60年代より急速に普及し、最近では上記レーザ方式、シリコンセル方式を特定分野以外で圧倒している<sup>6)</sup>。この方式による検査装置の例を図3<sup>7)</sup>に示す。この方式の特徴は、構成が他の方式と比べて簡易であること、他の方式が回転鏡等により機械的に光のスポットを飛点させるのに対し、電気的に走査させ、その走査周期も他の方式と比べ数倍の高速化が可能であること等である。

表面検査装置が検出した欠陥に関する情報(欠陥の種類、程度、形態、発生位置)を保存し、必要時再現することは重要である。低速走行時の欠陥部映像化は、最近の画像処理技術の向上により容易となつたが、高速走行時の欠陥部映像化は、処理速度の点で問題である。

以上の表面検査装置の動向を念頭におき、装置開発するあたり特に次の諸点に留意した。

高速表面検査装置については、

- (1) 既設ラインへの取付けが容易であること。
- (2) 操作性、保守性にすぐれていること。
- (3) 既存製品に十分技術的に対抗できること。
- (4) 價格は安価であること。

これらの観点からCCDカメラ方式を採用した。

欠陥部映像化装置については、上記項目以外に次の諸点に留意した。

- (1) 欠陥部映像を高速で連続的に採取可能であること。
- (2) 欠陥部映像が鮮明であること。
- (3) 欠陥部映像を記録保存できること。

これらの観点からCCDカメラ方式を採用した。

### 3. 高速表面検査装置の適用例

開発した高速表面検査装置を連続焼純ライン出側に設置した。

#### 3.1 装置の仕様及び構成

装置全体の概要を図4に、装置の主な仕様を表1に示す。

装置の構成を大別すると検出部、制御部及び記録部に分けられる。検出部は対象材の幅方向に配置された光源及び対象材よりの反射光を受光する4台のCCDカメラより構成されている。光源は30kHzで高周波点灯する蛍光灯であり、CCDカメラの撮像部には20MHzの高速度で駆動される2048画素のCCDリニアセンサが内蔵されている。すなわち、CCDカメラ1台あたり、対象材の幅方向405mmを最大板走行速度250m/minの時、0.20mm幅×0.83mm長の分解能にて検査することになる。なお、CCDカメラには熱対策を施した。制御部はCCDカメラよりの映像信号を信号処理する処理装置よりなり、パソコン、CRTを含み密閉構造の制御盤に収められている。記録部は検出された欠陥をリアルタイムに欠陥マッ

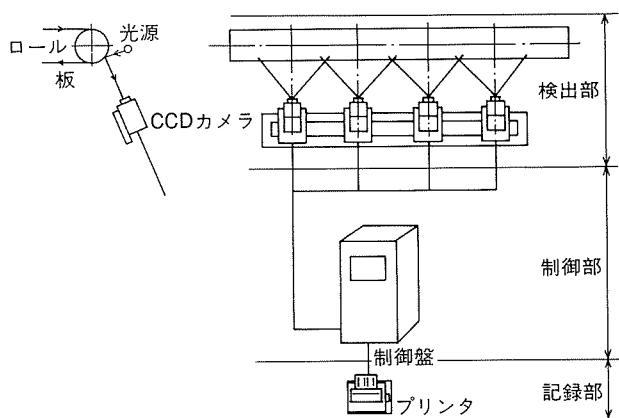


図4 高速表面検査装置の適用例

表1 高速表面検査装置の主仕様

検出能力	アルミニウム板の標準仕上げ面上の0.2mm幅黒線を静的にS(欠陥信号)/N(地合信号)≥4で検出
有効検査幅	1500mm
カメラ視野	405mm/台
カメラ台数	4台
分 割	幅方向8分割固定
幅 分 解 能	0.20mm
走行方向分解能	0.83mm
投光・受光方式	正反射方式
板走行速度	最大 250m/min
欠陥判定条件	欠陥程度 重・軽 欠陥状態 欠陥幅・長さ
表 示	検査条件 <sup>(1)</sup> 及び欠陥マップ <sup>(1)</sup>
プリント出力	検査条件、欠陥マップ及び欠陥集計

注(1)：表2参照

として記録するプリントよりなっている。

検査位置は検査対象材のひずみが検査に悪影響がないよう図4に示すようにロール面上とした。

### 3.2 装置の機能

信号処理系の機能ブロック図を図5に示す。CCDカメラの映像信号は制御部のAGC回路に先ず入力される。ここで、AGCはAutomatic Gain Controlの略であり、このAGC回路により対象材の表面状態が変動しても、また光源の光量が変動しても対象材健全部のCCDカメラ出力が一定となるよう増幅器のゲインが自動的に調整される。次に、CCDカメラ視野周辺部の光量が、中心部の光量に比べて低下する現象を補正するシェーディング補正回路(図6参照)を通って、微分処理がなされる。微分処理がなされた信号は、CCDカメラ視野両端及び対象材の板幅方向端部信号を除去した後、二値化回路に

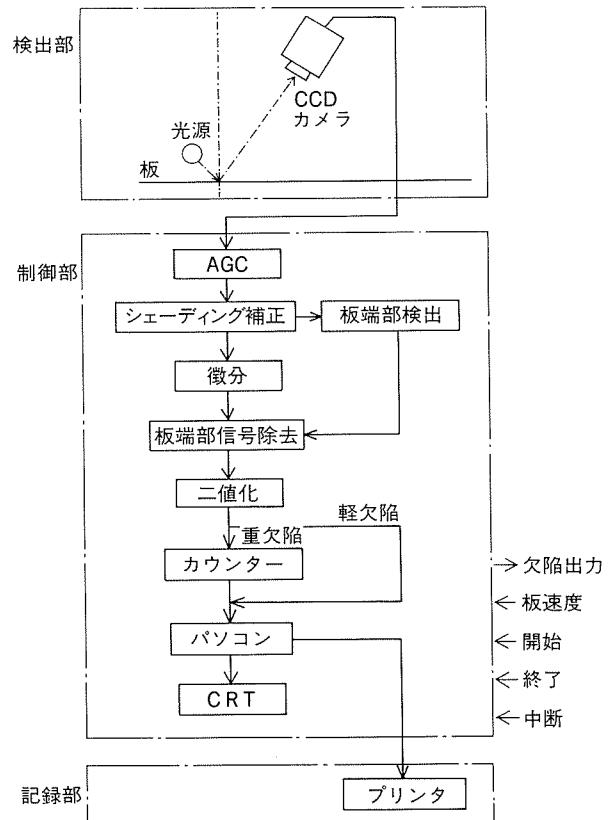


図5 高速表面検査装置の機能ブロック図

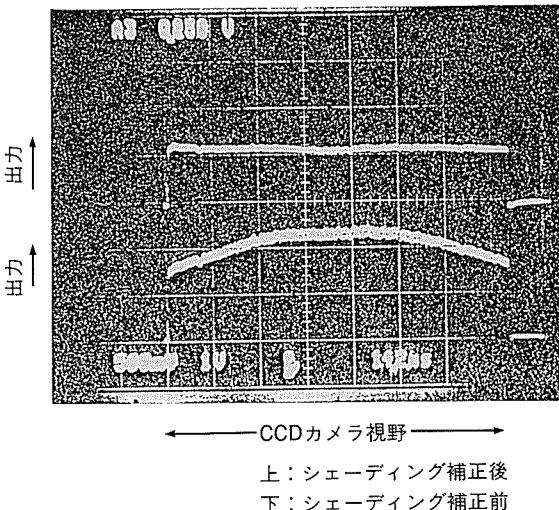


図6 シェーディング補正機能

入力され、欠陥があれば重・軽の欠陥信号が作成される。このうち重欠陥信号についてはカウンター回路にはいり、欠陥の幅、長さが計測され、軽欠陥信号とともにパソコンに入力される。パソコンでは、このデータを用いて欠陥幅、欠陥長さを求め、それにより欠陥を12分類にランク分けし、さらにm単位で長さ位置を、分割ブロック単位で幅方向位置を確定する。以上の検査結果をCRT

に表示し、かつ、リアルタイムでプリンタに欠陥マップとして出力する。欠陥幅は、あらかじめ入力した、欠陥信号の微分幅と欠陥の実際幅の較正曲線により補正して求める。なお、軽欠陥は100mごとの個数を分割ブロック毎に集計して表示する。

検査終了後、分割ブロック毎に軽欠陥、重欠陥の個数を集計し、プリンタ出力する。

検査情報はフロッピーディスクに記録され、必要に応じて取り出すことが可能である。

### 3.3 欠陥の検出

図7に0.2mm幅黒線の静止時出力を示す。図7の中央部にある鋭い立上がり信号が欠陥の微分信号をあらわしているがS/N = 5と高く、十分検出可能である。一般に走行方向の分解能は式(1)で求められるが、この式より、検査対象材が走行すると、分解能が悪くなることが分かる。

$$\text{走行時の分解能} = \text{検査速度} \times \text{露光時間} \quad (1)$$

従って、走行方向分解能以上に長く続いた欠陥の場合、出力の低下はないが、走行方向分解能より小さい点状欠陥の場合、検査対象材の走行速度により出力の低下がみ

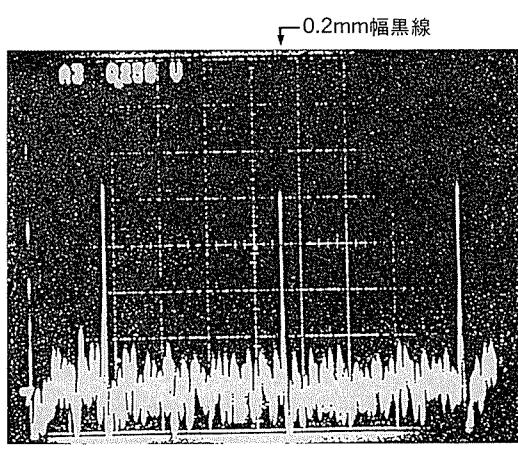


図7 0.2mm幅黒線の静止時出力

□：欠陥φ0.5mm ○：欠陥φ0.8mm △：欠陥φ1.5mm

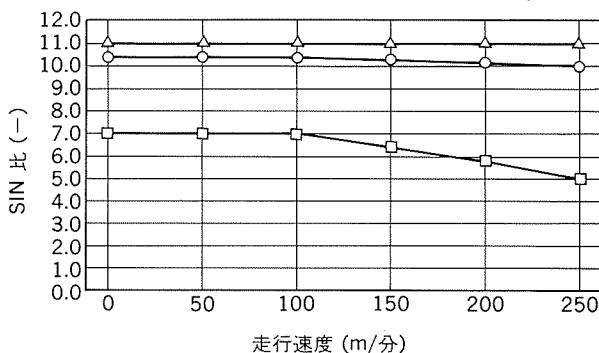


図8 走行速度と点状欠陥検出出力の関係

られることがある。アルミニウム板上の黒点φ0.5mm、φ0.8mm、φ1.5mmの出力と走行速度との関係を図8に示す。走行速度250m/minで黒点φ0.5mmは71%に、黒点φ0.8mmは96%に出力低下している。

### 3.4 欠陥の記録

検査記録の一例を表2に示す。検査記録には、まず検査条件——コイルNo., マスキング幅（対象材の板幅方向端部について検査をしない範囲）、板幅、重・軽のスレッシュホールド電圧（欠陥信号がこれ以上の電圧のとき重・軽欠陥と判定する電圧）——が記録され、リアルタイムに欠陥マップを、検査終了後に欠陥集計が記録される。表2のコイルには、幅分割1の所に欠陥幅と長さによりランク分けされたCタイプの欠陥が3個、幅分割4の所にBタイプの欠陥が2個あり、合計で重欠陥は5個、軽欠陥は7個あることを示している。

表2 検査記録例

コイルNo. マスキング幅 15mm 90/09/16 23:27  
板幅 1350mm  
スレッシュホールド電圧 重 7.0V 軽 5.0V

[MAP]

幅分割 長さ 位置m	OP	1	2	3	4	5	6	7	OR 8	エラー
	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
50										ST
100	C1	( 0 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	
200	C1	( 0 )	( 1 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	
300	C1	( 0 )	( 0 )	B2	( 0 )	( 1 )	( 0 )	( 0 )	( 0 )	
400	( 0 )	( 0 )	( 0 )	B1	( 0 )	( 4 )	( 1 )	( 0 )	( 0 )	
1673			E	N	D					

[集計]

幅分割	1	2	3	4	5	6	7	8	合計
軽欠陥	0	0	1	0	0	5	1	0	7
重 欠 陥	A	0	0	0	0	0	0	0	0
	B	0	0	0	2	0	0	0	0
	C	3	0	0	0	0	0	0	0
	計	3	0	0	2	0	0	0	5

### 4. 欠陥部映像化装置の適用例

開発した欠陥部映像化装置を連続洗浄ライン出側に設置した。

#### 4.1 装置の仕様及び構成

装置全体の概要を図9に、装置の外観写真を図10に、装置の主な仕様を表3に示す。

装置は撮影部、制御部及び記録部に分けられる。撮影部は対象材の幅方向に配置された光源及び対象材よりの反射光を受光する上面用5台、下面用5台のCCDカメラ

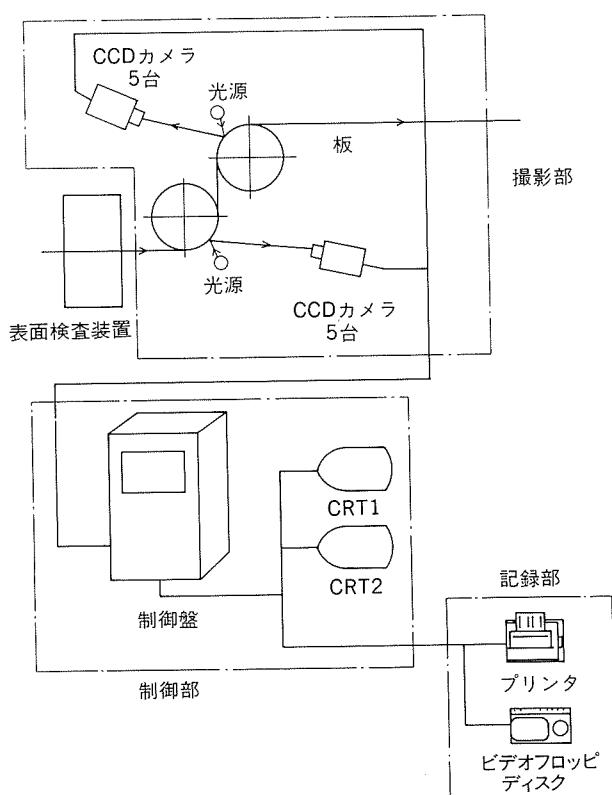
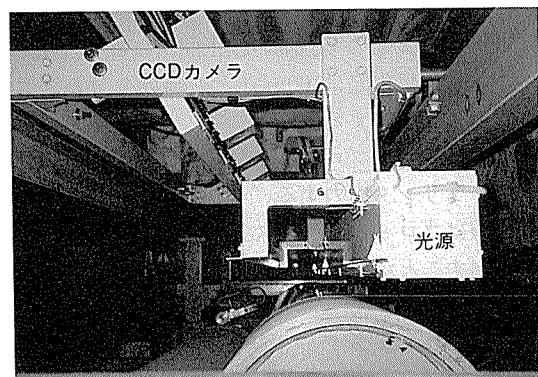


図9 欠陥部映像化装置の適用例

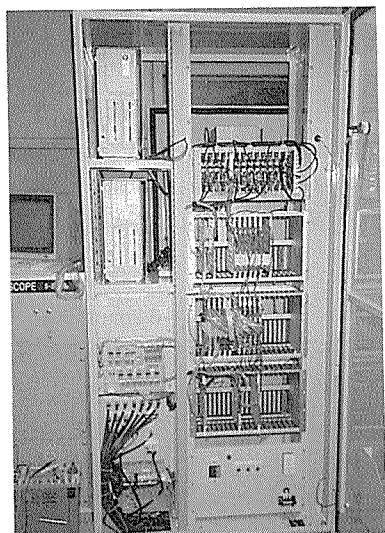
表3 欠陥部映像化装置の主仕様

映像化対象幅	1780mm
カメラ視野	364mm/台
カメラ台数	上面 5台, 下面 5台
画面表示範囲	182×135mm
幅分解能	0.18mm
走行方向分解能	1.43mm
投光・受光方式	正反射方式
板走行速度	最大 330m/min
画像記録	2インチビデオフロッピーディスク装置 50枚分記録
プリンタ出力	欠陥マップ

より構成されている。光源は30kHzで高周波点灯する蛍光灯であり、CCDカメラの撮像部には20MHzの高速度で駆動される2048画素のCCDリニヤセンサが内蔵されている。制御部は表面検査装置からの欠陥情報(欠陥発生位置)に基づきCCDカメラよりの映像信号を記憶し、欠陥管理情報と併せて記録部に欠陥部の映像を出力する。ここで、欠陥管理情報とは、コイルNo., 欠陥の走行方向・幅方向位置、画像No.等である。制御部は



(a) 撮影部



(b) 制御部

図10 欠陥部映像化装置の外観

パソコン3台、及び欠陥部映像表示用のモニタ2台で構成されている。なお、制御部には熱対策を施した。記録部は欠陥部映像を記憶するビデオフロッピーディスク装置と欠陥情報をリアルタイムに表示するプリンタよりもっている。

#### 4.2 装置の機能

装置の機能ブロック図を図11に示す。

表面検査装置から欠陥検出信号を受けると、CCDカメラ映像信号は画像メモリに取り込まれる。但し、この場合、表面検査装置が検出した欠陥が本装置のCCDカメラ視野に入るまでの時間だけ遅延時間を持たせている。一般にこの種の装置では、CCDカメラごとに専用に画像メモリを持たせることが多いが、本装置では画像メモリを削減するため、上面、下面ごとにまとめて各4個ずつ画像メモリを持たせている。従って、欠陥の幅方向位置情報によりメモリ切替えを行っている。連続欠陥の場合、上面、下面別々に連続4枚の映像が取り込まれる。取り込みが終了すると映像は表示メモリを経由してモニ

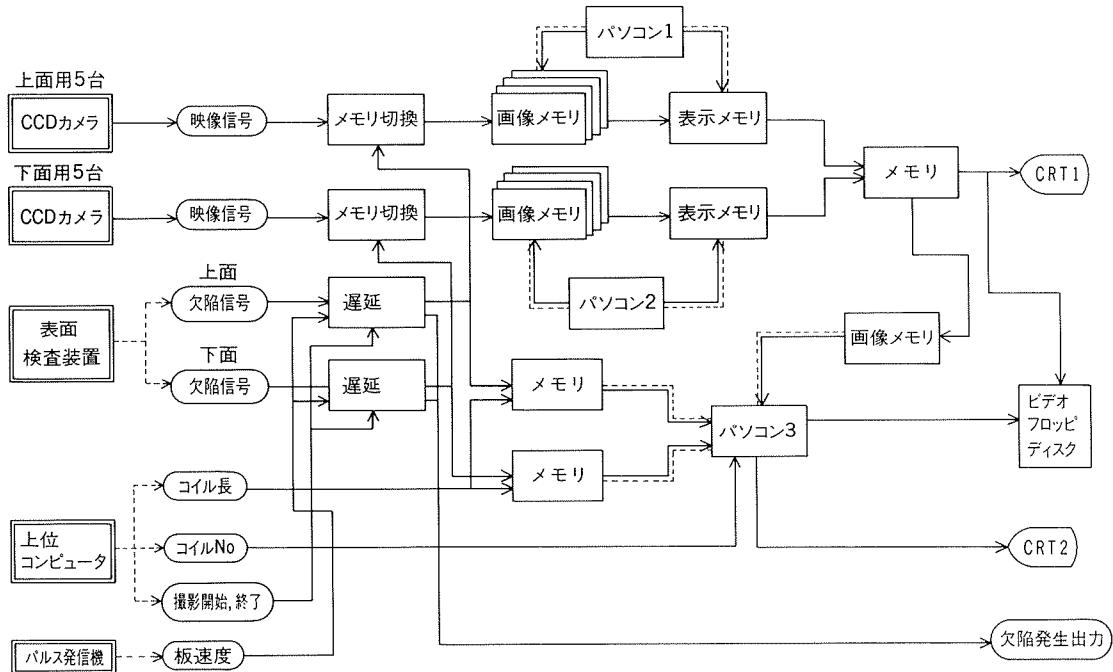


図11 欠陥部映像化装置の機能ブロック図

タ表示 (CRT 1) されると同時にビデオフロッピディスクに映像記録される。また、この映像は別の画像メモリにも記録（最大20画像）されて別の表示モニタ (CRT 2) にも呼び出し操作にて表示される。CRT 2 では画像確認を容易にするため拡大、画面の移動も可能である。又、CRT 1 は新しい欠陥が出現すると自動的に最新画像に切り替わる。

ビデオフロッピディスクに映像記録された画像はオンラインにても拡大、画面の移動が可能である。

#### 4.3 欠陥の映像と記録

検査記録の一例を表4に示す。表4は表面検査装置からの欠陥信号発生位置に対応する、記録された画像のNo.を示している。表4において、コイル長はコイル巻き始めよりの長手方向欠陥位置、欠陥CHは板幅方向欠陥位置を示す。この記録画像No.に対応する欠陥部画

表4 表面検査記録例

#### 欠陥データ

コイルNo	コイル長	欠陥CH	画像No	撮影信号	日 時
55-553-00	30			ST <sup>(1)</sup>	91/10/23 08:17
	1141	14	1		91/10/23 08:29
	1146	14	2		91/10/23 08:29
	1149	15	3		91/10/23 08:29
	1168	7	4		91/10/23 08:29
	1535	16	5		91/10/23 08:23
	4545			ED <sup>(2)</sup>	91/10/23 09:07

注(1) ST: 表面検査開始記号

(2) ED: 表面検査終了記号

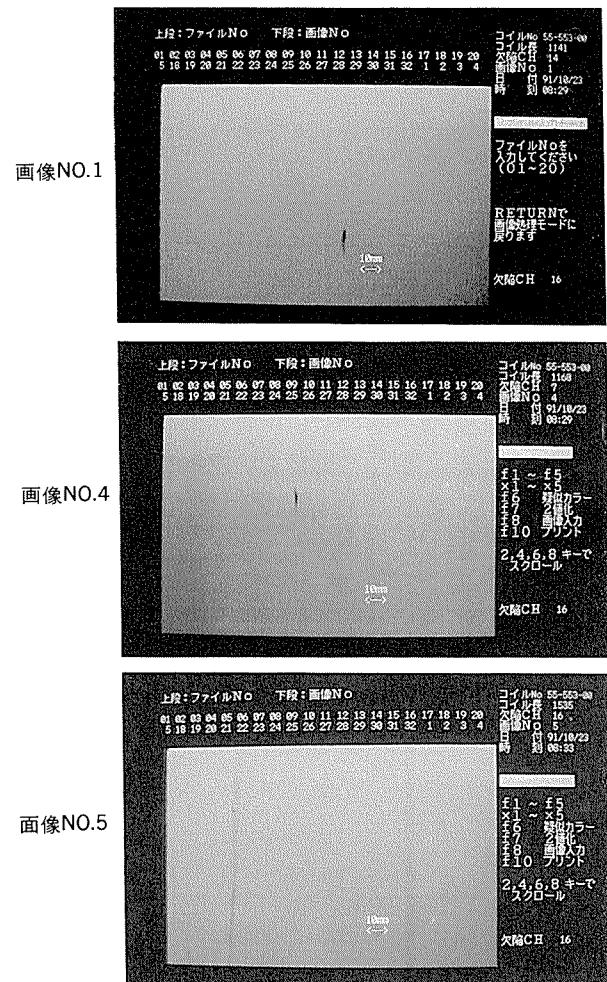


図12 欠陥部画像例

像を図12に示した。図12の記録画像の画像No.1及びNo.4は点状欠陥、画像No.5は筋状欠陥であることが明瞭に判別可能である。

## 5. おわりに

本報では新たに開発した高速表面検査装置及び欠陥部映像化装置のアルミニウム板への適用を紹介した。両装置はライン設置以来既に2年以上経過し、現在順調に稼働している。

高速表面検査装置は(1)高速走査CCDカメラの採用により検査時間の高速化が実現、(2)CCDカメラの小型化実現、(3)検査レベル及び判定条件等の設定はパソコンのキーボードからの入力のため検査の信頼性向上等の特徴をもち、アルミニウム板以外への適用も期待される。一方、欠陥部映像化装置は(1)欠陥画像のリアルタイム表示が実現、(2)欠陥画像の記録及び再生が可能なため正

確な欠陥情報が得られること等の特徴をもち、品質管理に非常に有効である。

今後、この分野では更なる検出能の向上と欠陥の種別判定機能の精度向上が必要となると考えられる。

最後に本装置開発にあたり(株)ジェネシス小野部長の協力に対し感謝する。

### 参考文献

- 1) 田中日出樹：塑性と加工，28 (1987)，898.
- 2) 若林浩一、他5名：川崎製鉄技報，7 (1975)，129.
- 3) 西塙 宏：最新目視検査の自動化、テクノシステム (1987)，143.
- 4) 加藤正造：生産における最近のオンライン計測、日本機械学会関西支部・東海支部合同企画第18回座談会、(1985)，44.
- 5) 渋谷幸生、他3名：コンバーテック，19-8 (1991)，60.
- 6) 紙 隆光：コンバーテック，18-7 (1990)，65.
- 7) 高橋伸幸：本誌，31 (1990)，91.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-388 )

---

技術資料

---

Hydrogen in Aluminium and  
Aluminium Alloys (Part 1)

Sakae Kato\*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# Hydrogen in Aluminium and Aluminium Alloys (Part 1)

Sakae Kato\*

The nature of hydrogen in aluminium and aluminium alloys is briefly reviewed with the emphases on hydrogen solubilities, hydrogen situation, hydrides formation, and hydrogen diffusion from recent developments.

## 1. Introduction

Hydrogen dissolving in molten aluminium and aluminium alloys, which can be rejected and entrapped in the solid structure during solidification because the solubility of hydrogen in the solid metal and alloys is smaller than that in the liquids, is the principal cause of gas porosity in the ingots and castings. It is therefore necessary that hydrogen content in aluminium and aluminium alloys melts should be reduced to an acceptable level during their castings<sup>1)~6)</sup>. To establish the exact prediction of whether or not porosity formation will occur in given casting conditions, many researches and investigations have been worked out on alloy composition, casting parameter and hydrogen content over the last few decades<sup>1)2)4)6)</sup>.

Besides porosity formation, the practical phenomena that characterize hydrogen's interaction with aluminium are well known by such serious defects as bright flakes in forging, blisters on aluminium sheets and extrusions in an annealing or solution heat-treatment and pin hole-like on chemical finished surface of final products<sup>6)</sup>. All of these can lead to inferior mechanical properties in plates and extrusions<sup>7)</sup>.

To overcome the porosity problems in all its aspects, the considerations have to be extended to the closely allied knowledge as for the nature of aluminium - hydrogen system and the industrial technology in which pore

free castings of aluminium and aluminium alloys should be conducted.

In this article, the nature of hydrogen in aluminium and aluminium alloys will be briefly reviewed with emphasis on recent developments.

## 2. Hydrogen in aluminium and aluminium alloys

### 2.1 Solubility of hydrogen in molten aluminium and its alloys

Hydrogen molecule dissociates into atoms at the high temperatures rose in an electric arc or discharge. The energy of dissociation of molecular hydrogen is 419.50 kJ (100.2 kcal) per mole of H<sub>2</sub>. To ionize an atom of hydrogen, 1306.03 kJ (312 kcal) of energy per mole of H (13.53 eV per atom) is needed additionally. They indicate that hydrogen in metals is unlikely to exist only in the form of protons.

Aluminium forms an endothermic solution with hydrogen. In the endothermic solution, the regularity of hydrogen solubility is expressed by the equation (1)<sup>9)</sup>.

$$\log S = -\frac{A}{T} + B + \frac{1}{2} \log P_{H_2} \quad (1)$$

where S is the solubility of hydrogen in cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (standard state)/100g Al, P<sub>H<sub>2</sub></sub> is the partial pressure of hydrogen above the metal in mmHg (1 mmHg = 133.3Pa) and T is the temperature in K.

Recently, by Lin and Hoch<sup>8)</sup>, the solubility of hydrogen in molten aluminium alloys containing copper, lithium, magnesium, and sili-

\* Technical Research Laboratories

con has been calculated from the solubility of hydrogen in pure metals and binary metal–metal interaction parameters. Applying the new aggregation model (the solution model)<sup>9)</sup> which is suitable to describe the concentration dependences of thermodynamic state functions, in particular of the integral mixing enthalpy, in liquid alloys, the final expression for  $T \ln \gamma$  in kK for hydrogen has been derived.

$$\begin{aligned} T \ln \gamma = & X_{\text{Al}}(E+E' T) + X_{\text{Cu}}(F+F' T) \\ & + X_{\text{Mg}}(G+G' T) + X_{\text{Li}}(H+H' T) \\ & + X_{\text{Si}}(I+I' T) - 12AX_{\text{Cu}}X_{\text{Al}}(1-X_{\text{Al}})^2 \\ & + 2A'TX_{\text{Cu}}X_{\text{Al}} - 12BX_{\text{Al}}X_{\text{Mg}}(1-X_{\text{Mg}})^2 \\ & + 2B'TX_{\text{Mg}}X_{\text{Al}} - 6CX_{\text{Al}}X_{\text{Si}}(1-X_{\text{Si}}) \\ & + 6C'TX_{\text{Si}}X_{\text{Al}}(1-X_{\text{Si}}) - 2DX_{\text{Al}}X_{\text{Li}} \\ & + 2D'TX_{\text{Al}}X_{\text{Li}} \end{aligned} \quad (2)$$

where  $X_{\text{Al}}$  indicates atomic fraction of aluminium, etc,  $T$  is in kK everywhere,  $A \sim D$  and  $A' \sim D'$  are the enthalpies of mixing and the excess entropies of mixing for the various binary Al–Me systems, and  $E \sim I$  and  $E' \sim I'$  are Henry's law constants from the corresponding Me–H systems.

As for the aluminium–hydrogen and aluminium–copper–hydrogen systems, where experimental data exist, the respective agreement between calculated and experimental values is thought to be excellent as shown in Figs. 1 and 2.

For aluminium–hydrogen system, the equation (3) which has been found by Ransley and Neufeld<sup>11)</sup> may be representative of the general formalization on the solubility of hydrogen in

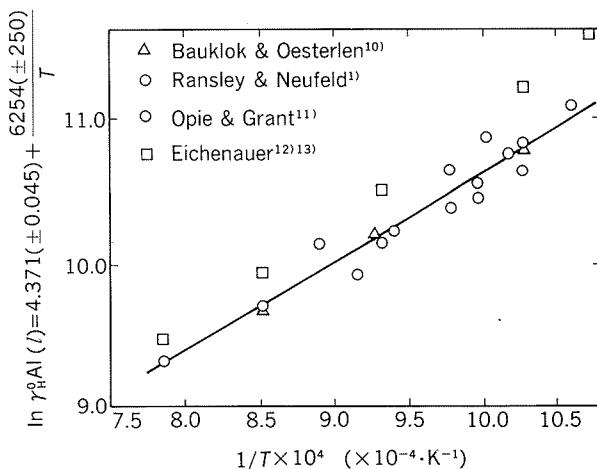


Fig. 1 Activity coefficient of hydrogen in molten aluminum. The solid line is the best fit line<sup>8)</sup>.

molten aluminium of high purity as to the partial pressure of molecular hydrogen and the temperature of the melt.

$$\log S = 1.356 - \frac{2760}{T} + \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} \quad (3)$$

where  $S$  is the solubility of hydrogen in  $\text{cm}^3\text{H}_2$  (standard state) / 100g Al,  $T$  is the temperature in K and  $P_{\text{H}_2}$  is the partial pressure of hydrogen above the melt in mmHg.

In location of practical cast shop, the source of hydrogen dissolving into aluminium is naturally water vapour in an atmosphere of the surrounding. For approximate estimation of hydrogen dissolution into molten aluminium under the above conditions, the third term of right hand side of the equation (3) can be replaced with the equation (4)<sup>14)</sup>.

$$a_{\text{H}} = K_{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (4)$$

where  $a_{\text{H}}$  is the activity of hydrogen in molten aluminium,  $K_{1/2}$  is the rate constant as for the stoichiometric reaction between molten aluminium and water vapour and  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  is the partial pressure of water vapour above the melt.

There is the limit made in support of the substituted equation :

- (1) The diffusions of water vapour and aluminium vapour into dross layer developing on melt surface are rapid, so that there is no rate controlling — the thickness of the layer is sufficiently thin and the property has no effect for this step —.

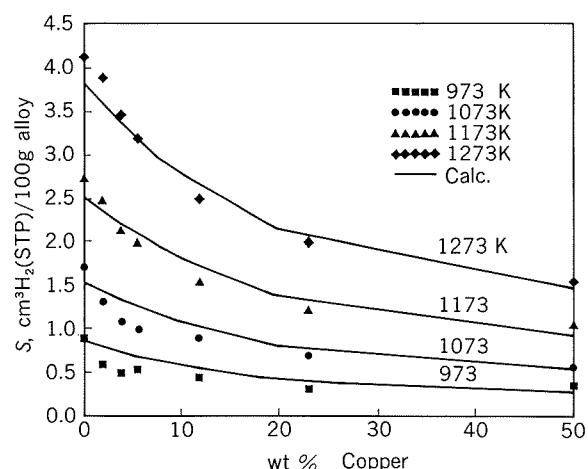


Fig. 2 Solubility of  $\text{H}_2$  in molten Al–Cu alloys. Solid lines are the estimated values<sup>8)</sup>. Data points are the values from reference 11).

(2) All other steps must be close to equilibrium and the predictions regarding the kinetics of reactions are possible.

The solubility of hydrogen in molten aluminium of high purity at high pressures has been reported by Feichtinger and Morach<sup>15)</sup>. They confirmed using the saturation-rapid cooling method that Sievert's law was clearly still applicable. The relationship has been represented to the solubility of hydrogen in molten aluminium at the temperature of 700, 800 and 900°C for the pressure range from 20 to 180 bar :

$$\log S = 1.229 - \frac{2970}{T} + \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} \quad (5)$$

No newer data to verify the accuracy of the equation (5) are found.

The differences of constants  $A$  and  $B$  between the equation (5) and (3) which is found by Sieverts' method<sup>10</sup> may be attributed partly to the fact that the experimental method and conditions by Feichtinger and Morach<sup>15)</sup> have been differed from that is used by Ransley and Neufeld<sup>11</sup>.

By Anyalebechi, Talbot and Granger<sup>16)</sup>, the interesting relationships have been established to the endothermic dissolution of hydrogen in binary aluminium alloys with 1, 2 and 3wt% lithium. The Van't Hoff isobars and the Sieverts' isotherms have shown linear regressions as to respective solubility results. There are no irregularities indicating any tendency toward hydride formation.

The solubility of hydrogen has been given by the equations<sup>16)</sup> :

$$\begin{aligned} \text{Al-1 wt\% Li : } & \log \left( \frac{S}{S^0} \right) - \frac{1}{2} \log \left( \frac{P}{P^0} \right) \\ & = \frac{-2113}{T} + 2.568 \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Al-2 wt\% Li : } & \log \left( \frac{S}{S^0} \right) - \frac{1}{2} \log \left( \frac{P}{P^0} \right) \\ & = \frac{-2797}{T} + 3.329 \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Al-3 wt\% Li : } & \log \left( \frac{S}{S^0} \right) - \frac{1}{2} \log \left( \frac{P}{P^0} \right) \\ & = \frac{-2889}{T} + 3.508 \quad (8) \end{aligned}$$

where  $S^0$  is a standard value of solubility equal to 1 cm<sup>3</sup> of diatomic hydrogen measured

at 273 K and 101325 Pa per 100g of alloy, and  $P^0$  is a standard value of pressure equal to 101325 Pa (1 atm).

The equations have shown us that the solubility of hydrogen increases progressively by lithium addition, and also increases with increasing lithium content. This effect implies that the Gibbs free energy change for dissolution of hydrogen,  $\Delta G$ , becomes more negative as lithium is added. The Gibbs function is the sum of the Gibbs functions for dissociation of the diatomic gas and for solution of the constituent atoms, and the expression can thus be written by enthalpy and entropy components separately<sup>16) 17)</sup>.

$$\begin{aligned} \Delta G = & \Delta H_d - T \Delta S_d \\ & + 2 [\Delta H_b - T \Delta S_p - T \Delta S_x] \quad (9) \end{aligned}$$

where  $\Delta H_d$  is the enthalpy for dissociation,  $\Delta S_d$  is the entropy for dissociation,  $\Delta H_b$  is the binding enthalpy for the solute atoms,  $\Delta S_p$  is the entropy change for the difference in the partition functions for gaseous hydrogen atoms and solute atoms regarded as quasi-stationary oscillators, and  $\Delta S_x$  is the entropy of mixing for solute atoms.

From the slopes of the equations (6), (7), (8) and (10), the enthalpies of solution for diatomic hydrogen are given as shown in Table 1<sup>16)</sup>.

Table 1 Standard enthalpies of solution for diatomic and monatomic hydrogen in liquid aluminium and binary Al-Li alloys<sup>16)</sup>.

Alloy	Diatomc hydrogen (J/mol)	Monatomic hydrogen (J/mol)
Pure Al	103000± 781	-158300
Al-1 wt% Li	80900±1288	-169300
Al-2 wt% Li	107100±1470	-156200
Al-3 wt% Li	110600±1763	-154500

The corresponding equation for pure aluminium in Table 1 is

$$\log \left( \frac{S}{S^0} \right) - \frac{1}{2} \log \left( \frac{P}{P^0} \right) = \frac{-2700}{T} + 2.720 \quad (10)$$

The solubility values calculated from the equation (10) at the temperature range between 660 (l) and 1000°C agree within -6% of relative deviation with those values from the equation (3).

## 2.2 Solubility of hydrogen in solid aluminium and its alloys

Fig. 3 shows the solubility of hydrogen in solid aluminium which has confirmed by Eichenauer, Hattenbach and Pebler<sup>12)</sup>. The solubility curve for hydrogen in Fig. 3 is given by the equation (11).

$$\log S = 0.521 - \frac{3042}{T} + \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} \quad (11)$$

where the denotations as for  $S$ ,  $T$  and  $P_{\text{H}_2}$  are the same as those in the equation (3), but here  $P_{\text{H}_2}$  above the melt read to  $P_{\text{H}_2}$  above the metal.

In the equation (11), the heat of solution of diatomic hydrogen is amounted to be 13.9 kcal (58.2 kJ) / 0.5 mol  $\text{H}_2$ .

As shown in Fig. 3 and Table 2, the solubility of hydrogen in solid aluminium is smaller than that in liquid.

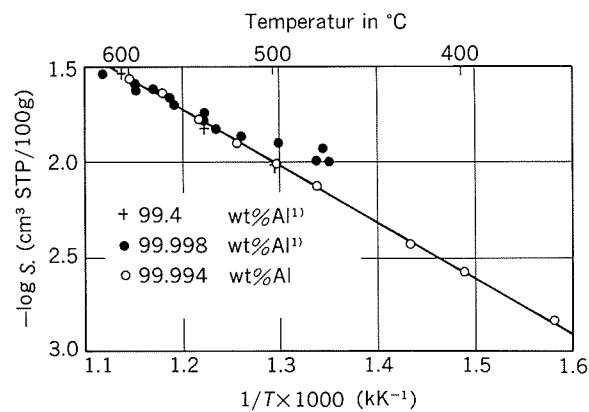


Fig. 3 Solubility of hydrogen in solid aluminium as the function of temperature<sup>12)</sup>.

Table 2 Solubility of hydrogen in solid (according to Eq.(11)) and liquid aluminium (according to Eq.(3)) for the equilibrium hydrogen partial pressure of  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ .

Temperatur (°C)	Solubility, $S(\text{cm}^3 \text{STP}/100\text{g})$	Permissible variation
350	0.0012	$\pm 0.001$
400	0.0028	$\pm 0.001$
500	0.011	$\pm 0.003$
600	0.030	$\pm 0.003$
660 (solid)	0.050	$\pm 0.003$
660 (liquid)	0.68	$\pm 0.05$
700	0.91	$\pm 0.05$
800	1.67	$\pm 0.05$
900	2.77	$\pm 0.05$
1000	4.23	$\pm 0.05$

Thereafter, Eichenauer<sup>13)</sup> had confirmed again the solubility of hydrogen in 99.999wt% aluminium in the same temperature range, and found for the solubility coefficient of hydrogen  $L$  which was given a pronounced decrease with time in the course of the long lasting test series :

$$L = 1.53 \times 10^{-3} \exp \left( -\frac{15100 \text{ cal} / 0.5 \text{ mol } \text{H}_2}{RT} \right), \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ STP} / 100 \text{ g Al} \quad (12)$$

The equation (12) means that the temperature of X-axis in Fig. 3 rises 50°C so far.

For this reason, a relation with the coarsening of the crystalline structure during the measurement has been assuming. The difference as for the two values of enthalpies may implies the energy difference between binding and occupying hydrogen atoms in the octahedral interstice.

Anyalebechi, Talbot and Granger<sup>19)</sup> have also reported the extensive researches on the solubility of hydrogen in solid binary aluminium alloys with 1, 2 and 3wt% lithium, in serial works for the liquid alloys with the same composition. The solubility equations have been determined for the temperature range of 473 to 873 K and the pressure range of 26700 to 113300 Pa (0.26 to 1.12 atm) using an absorption/quench/desorption technique<sup>19)</sup>.

Al-1 wt% Li,  $473 < T < 680$  :

$$\log \left( \frac{S}{S^\circ} \right) - \frac{1}{2} \log \left( \frac{P}{P^\circ} \right) = \frac{-358}{T} + 0.576 \quad (13)$$

Al-1 wt% Li,  $680 < T < 873$  :

$$\log \left( \frac{S}{S^\circ} \right) - \frac{1}{2} \log \left( \frac{P}{P^\circ} \right) = \frac{-604}{T} + 0.620 \quad (14)$$

Al-2 wt% Li,  $473 < T < 740$  :

$$\log \left( \frac{S}{S^\circ} \right) - \frac{1}{2} \log \left( \frac{P}{P^\circ} \right) = \frac{-273}{T} + 0.597 \quad (15)$$

Al-2 wt% Li,  $740 < T < 873$  :

$$\log \left( \frac{S}{S^\circ} \right) - \frac{1}{2} \log \left( \frac{P}{P^\circ} \right) = \frac{-676}{T} + 0.767 \quad (16)$$

Al-3 wt% Li,  $523 < T < 770$  :

$$\log\left(\frac{S}{S^0}\right) - \frac{1}{2} \log\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{-615}{T} + 1.272 \quad (17)$$

Al-3 wt% Li,  $770 < T < 873$  :

$$\log\left(\frac{S}{S^0}\right) - \frac{1}{2} \log\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{-830}{T} + 1.166 \quad (18)$$

where the denotations as for  $S^0$  and  $P^0$  are the same as those in the equations (6) through (8).

The solubility of hydrogen is shown to be one or two orders of magnitude greater in the alloys than in the pure solid aluminium which is given by corresponding equation (11')<sup>12</sup>, and increases with lithium content.

$$\log\left(\frac{S}{S^0}\right) - \frac{1}{2} \log\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{-3042}{T} + 1.961 \quad (11')$$

The hydrogen solution characteristics are probably reflecting the character of the  $\alpha$  phase itself as referred in Figs. 4 and 5<sup>19</sup>.

There is the limit made in support of the equations :

(1) The equations (13), (14), (16) and (18) apply to the  $\alpha$  phase of constant composition.

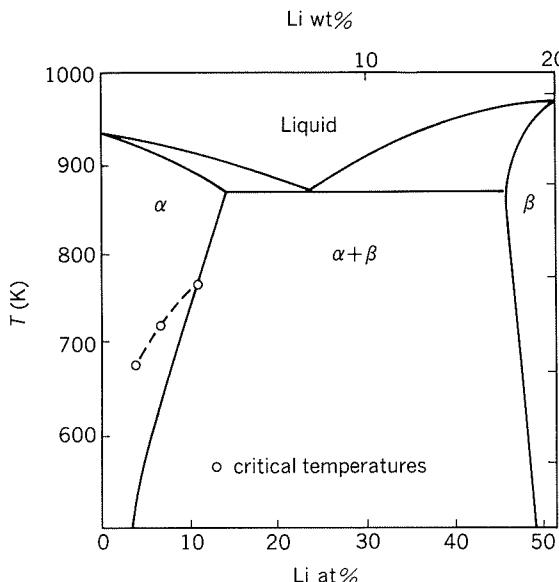


Fig.4 Phase equilibria for Al-rich alloys in the Al-Li system<sup>19</sup>.

Open circles denote critical temperatures for changes in hydrogen solubility.

(2) The equations (15) and (17), in fact, are empirical, since they apply to the temperature ranges which include the solvus temperatures, below which the composition of  $\alpha$  phase is temperature-dependent and a progressively increasing proportion of  $\beta$  phase is present.

Using Veleckis' equation (19)<sup>20</sup> for the activity of lithium at known  $\alpha/\alpha + \beta$  phase boundary, the standard Gibbs free energies for formation of LiH at selected intervals along the phase boundary have been given as in Table 3.

$$\ln(a_{Li}) = 2.662 - 5302/T \quad (19)$$

The hydride precipitation is possible theoretically.

They are characterizing hydrogen solutions from the facts that the hydrogen solution in

Table 3 Gibbs free energies for formation of lithium hydride at the  $\alpha/\alpha + \beta$  phase boundary<sup>19</sup>.

Temperature, $T$ (K)	Terminal composition of $\alpha$ phase (wt%Li)	$\Delta G$ for formation of LiH (kJ mol <sup>-1</sup> )
833	3.5	0
773	2.8	-3.6
673	2.1	-9.8
573	1.8	-15.9
473	1.6	-22.0

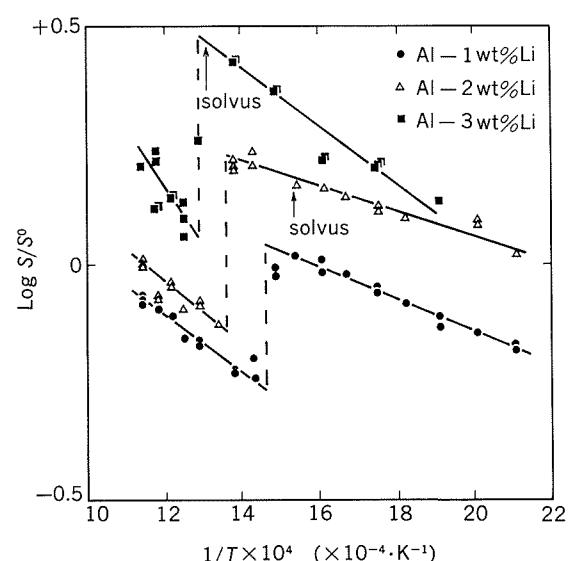


Fig. 5 Van't Hoff isobars at 101, 325 Pa (1 atm) for solutions of hydrogen in solid binary aluminium lithium alloys.  $S^0 = 1\text{cm}^3$  of hydrogen at 273 K and 101, 325 Pa (1 atm) per 100g of metal<sup>19</sup>.

Table 4 Standard enthalpies of solution for diatomic and monatomic hydrogen in solid binary aluminium-lithium alloys<sup>19)</sup>.

Alloy	Temperature range, $T$ (K)	Diatomeric hydrogen (kJ mol <sup>-1</sup> )	Monatomic hydrogen (kJ mol <sup>-1</sup> )
Pure Al <sup>12)</sup>	623 to 933	79.4	-170.0
Al-1 wt% Li	473 to 673	13.7	-202.9
	673 to 873	23.1	-198.1
Al-2 wt% Li	473 to 736	10.4	-204.6
	736 to 873	25.9	-196.8
Al-3 wt% Li	523 to 761	23.6	-198.0
	761 to 873	31.8	-193.9

the  $\alpha$  phase are endothermic and metastable with respect to LiH, and that the binding energy for interstitial hydrogen is greater in the aluminium-lithium solid solution than in the pure solid aluminium as given in Table 4.

### 2.3 Situation of hydrogen in aluminium and its alloys

The physical situation of hydrogen in aluminium has been demonstrated by Eichenauer<sup>13)</sup>:

The figure on Al-H system can be transcribed with the assumption that the discrete vibration frequency of hydrogen in aluminium can only be excited (Einstein Modell) and that the octahedral interstice can only be occupied, so the following equation (20) for the entropy value  $S_{\text{H}}^{\circ}$  has been given.

$$S_{\text{H}}^{\circ} = 3R \left[ \frac{e^{-x/\nu}}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] - R \ln V_M; \\ x = \frac{\kappa \nu}{\kappa T} \quad (20)$$

where  $S_{\text{H}}^{\circ}$  is the partial molar entropy of hydrogen in aluminium under the standard state in which  $C_{\text{H}} = 1$  (gram atom hydrogen / cm<sup>3</sup> aluminium),  $R$  is gas constant,  $\kappa$  is Boltzmann constant,  $\nu$  is the discrete vibration frequency of hydrogen in aluminium,  $T$  is the absolute temperature and  $V_M$  is the atomic volume of aluminium.

Here by, the vibration frequency  $\nu$  of hydrogen in aluminium has been calculated to  $1.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  (Those values of hydrogen in single crystals of nickel and copper have been found to be  $1.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  and  $1.7 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , respectively<sup>21)</sup>).

Ohnishi, Hara and Nakatani<sup>22)</sup> have made the experiments on the penetration of hydro-

gen into Al-8wt% Mg alloy by cathodic charge method in 2N sulfuric acid solution at room temperature. From the observed penetration/desorption curves of hydrogen and the diffraction analyses of specimens, they have come to the conclusions that there is no hydride formation, but aluminium lattices are expanded and lattice strain is relaxed by hydrogen penetration anisotropically in (111) plane, and that although the ratio of half width of diffraction lines change corresponding to hydrogen content, those of (111) plane are almost at the same level irrespective of hydrogen content if a certain quantity of hydrogen penetrates.

Therefrom, they are concluding that relaxation of lattice strain by hydrogen penetration is attributed to hydrogen occupying a position near aluminium atoms rather near magnesium atoms, and that hydrogen atoms in fcc lattice are more stable in a tetragonal site and probably may occupy an octahedral site.

It takes the notice that there is no agreement on the nature between their hydrogen charged specimen and practical alloy in which hydrogen segregates during melting-casting process.

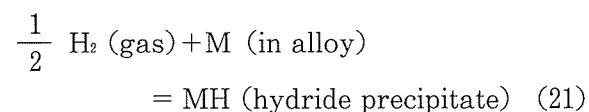
### 2.4 Hydrides in aluminium and its alloys

It is well known that hydrogen forms hydrides with most elements in the periodic table as shown in Fig. 6<sup>23) 24)</sup>.

The hydrides of the elements of group Ia and IIa have an ionic bond (salt like binding) of hydrogen and are persistent up to 1000°C. The few elements of these groups have been found in aluminium-silicon alloys as the modification elements and aluminium-lithium alloys as alloying elements, respectively.

Titanium and zirconium of group IVa form both solid solution and intermetallic compounds with hydrogen.

Aluminium does not form stable hydride under the conditions of metallurgical interest. Other elements present as alloying constituents and as impurities may react with hydrogen to form hydrides. Such reactions are, of course, reversible<sup>4)</sup>:



Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIla bzw. 0b	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	
LiH -91 (238) 972°	BeH <sub>2</sub> um 0 (<370) ca. 190°									→	BH <sub>3</sub> +18 (372) ob 100°	CH <sub>4</sub> -75 (416) —	NH <sub>3</sub> -46 (391) —	H <sub>2</sub> O -286 (463) —	HF -300 (565) —
NaH -57 (201) 425°	MgH <sub>2</sub> -74 ca. 300°										AIH <sub>3</sub> -11 (272) 150°	SiH <sub>4</sub> +34 (323) 450°	PH <sub>3</sub> +5 (227) 300°	H <sub>2</sub> S -21 (361) —	HCl -92 (429) —
KH -56 (183) 420°	CaH <sub>2</sub> -184 ca. 1000°	ScH <sub>&lt;2</sub> -135 —	TiH <sub>&lt;2</sub> -124 —	VH <sub>&lt;2</sub> —	CrH <sub>&lt;1</sub> —	Mn	Fe Co NiH <sub>&lt;1</sub> -2 Hy— (255)	CuH +21 (281) <20°	ZnH <sub>2</sub> >>0 25°	GaH <sub>3</sub> >>0 (>270) -15°	GeH <sub>4</sub> +91 (289) 280°	AsH <sub>3</sub> +66 (297) 300°	H <sub>2</sub> Se +30 (316) 300°	HBr -36 (365) —	
RbH -55 (176) 364°	SrH <sub>2</sub> -177 ca. 1000°	YH <sub>&lt;3</sub> -186 —	ZrH <sub>&lt;2</sub> -163 —	HbH <sub>&lt;2</sub> —	Mo	Tc	Ru Rh PdH <sub>&lt;2</sub> -10 drie—	(AgH) (226) <>0°	CdH <sub>2</sub> >>0 -20°	(InH <sub>3</sub> ) >>0 (<250) <0°	SnH <sub>4</sub> +163 (253) -50°	SbH <sub>3</sub> +145 (257) 150°	H <sub>2</sub> Te +100 (266) <300°	HI +26 (297) 300°	
CsH -50 (195) 389°	BaH <sub>2</sub> -172 ca. 1000°	LaH <sub>&lt;3</sub> -208 —	HfH <sub>&lt;2</sub> -163 —	TaH <sub>&lt;1</sub> —	W	Re	Os Ir Pt catalyzer	(AuH) (301) <0°	(HgH <sub>2</sub> ) >>0 -125°	(TiH <sub>3</sub> ) >>0 —	(PbH <sub>4</sub> ) >+278 —	BiH <sub>3</sub> +278 (194) 20°	(H <sub>2</sub> Po) <+278 —	(HAt) >0 —	

Ionic
Metallic
Covalent

At the temperature of decomposition of exothermic alkali hydride,  $P_{H_2}$  is equal to 1 bar (1.013 bar = 1atm)

Fig. 6 Representation of element-hydrogen binding in the periodic system of elements<sup>23)24)</sup>.

and the reactions are controlled by the equilibrium which is defined by

$$K = 1 / (P_{H_2}^{1/2} \cdot a_M) \quad (22)$$

so that the hydride forms at a critical hydrogen partial pressure  $P_{H_2}$ , determined by the activity  $a_M$  of hydride forming element M in the alloy.

In generally, the precipitation of hydrides in aluminium and aluminium alloys which are commercially available will be able to neglect because both the activity of respective hydride forming element in the matrixes and the thermal stability of corresponding hydride and, of course, the activity of hydrogen in the metal and alloys melts are lower.

The potential for hydride formation in aluminium – lithium alloys which were cast semicontinuously has been demonstrated by Anyalebechi et al<sup>19)</sup> as described in Section 2. 2.

There are also some studies that have addressed the formation of hydrides in aluminium – lithium alloys.

Balasubramaniam, Duquette and Rajan<sup>25)</sup> identified the hydride phase having the composition of LiAlH<sub>4</sub> in Al – 20wt% Li – 2.2wt% Cu alloy charged electrochemically with hydrogen. They determined the orientation relationship of the hydride and the matrix and rationalized with O lattice theory. The thermodynamic stability of the hydride has discussed and possible formation mechanisms have explained. They have concluded that the hydride forms from the grain boundary phase, AlLi, as the maximum amount of available Li is already present in the AlLi ( $\delta$ ) phase.

There is also no agreement on a site where impurity hydrogen segregates in an alloys under the practical conditions through melting and casting.

More recently, Okada, Itoh and Kanno<sup>26)</sup> have reported the hydrogen segregation in a binary Al – 2.6wt% Li alloy by newly modified tritium autoradiography in which the alloy was charged 3.32cm<sup>3</sup> of hydrogen per 100g of alloy with tritium during melting and casting.

Their conclusions are : the impurity hydrogen is present at the interfaces between the grain boundary precipitates and matrix in the specimen aged at 190°C for 173ks. Hydrogen is also detectable on the intergranular fracture surface of the specimen, suggesting that the hydrogen is stably present at the interface, presumably forming hydrides.

## 2.5 Diffusion of hydrogen in solid aluminium and its alloys

A solute comprising non-interacting atoms in a single phase diffuses according to Fick's law :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} C \quad (23)$$

where  $C$  is the concentration of solute,  $t$  is time and  $D$  is the diffusion coefficient of solute.

The temperature dependence of the diffusion coefficient generally follows the Arrhenius exponential relationship :

$$D = D_0 \exp - \frac{\Delta E}{RT} \quad (24)$$

where  $D_0$  is the frequency factor in first approximation,  $\Delta E$  is the activation energy for diffusion,  $R$  is the gas constant and  $T$  is absolute temperature.

The equation for the diffusivity of hydrogen in pure solid aluminium has been given by Eichenauer and Pebler<sup>27)</sup>. As for the temperature range of 470 to 590°C the diffusion coefficient of hydrogen  $D$  obeys to the equation (25) :

$$D = 0.21 \exp (-10900 \times 4.18 / RT), \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (25)$$

The equation should now seems to be most reliable.

Recently, Linderoth<sup>28)</sup> has demonstrated, on theoretical grounds, the diffusivity of hydrogen in aluminium. He is saying that the diffusivity and the migration energy of hydrogen atom in aluminium at high temperature have been found to be consistant with low temperature experiments when the possibility of temporary localization of the hydrogen atoms at thermal equilibrium vacancies is taken into account.

The migration energy  $E_{M0}^H$  in the perfect lattice has been determined to be  $0.52 \pm 0.07$  eV and the diffusion constant  $D_0^H$  to be  $\sim 8 \times 10^{-6}$   $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . The excellent agreement with theoret-

ical and experimental results has been shown by using these data. The H-vacancy binding energy has also been determined, from these data, to be  $0.43 \pm 0.07$  eV.

The effective diffusivity of hydrogen atom has been written as

$$D_{\text{eff}} = (1 - \rho) D_0^H \exp (-E_{M0}^H / \kappa T) \quad (26)$$

where  $D_{\text{eff}}$  is the effective diffusivity of hydrogen atom,  $\rho$  is the probability of hydrogen atom which has of being immobilized by trapping at vacancy, and the value can be calculated from the equation of Damask and Dienes<sup>29)</sup>,  $D_0^H$  is the diffusion constant,  $E_{M0}^H$  is the migration energy of hydrogen in the perfect lattice,  $\kappa$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the temperature.

As refered in Fig. 7 the diffusivities of hydrogen in aluminium with or without disregarding trapping at vacancies have been shown along with those from some references<sup>12) 27) 30) 31)</sup>.

The extrapolation of diffusivity to the melting point (660°C) yields the value of  $5.8 \times 10^{-4}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  for  $D$  and  $D_{\text{eff}}$ , respectively.

Lately, by Anyalebechi<sup>32)</sup>, the diffusion coefficients of hydrogen in binary Al-Li alloys containing 1, 2 and 3wt% Li have been determined from the desorption curves of hydro-

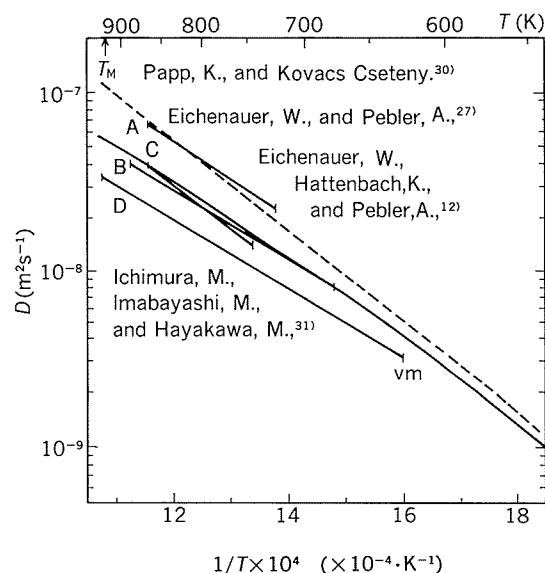


Fig. 7 The diffusivity of H in Al against the inverse temperature : lines A, B, C and D, the results from references mentioned in the Fig. —; a fit to the data employing Eq. (26) ---; the diffusiviy disregarding trapping at vacancies<sup>28)</sup>.

gen in respective cylindrical sample which had saturated with hydrogen at 473 to 873K and quenched at 298K.

He has modified the mathematics of diffusion in a cylinder of infinite length<sup>33)</sup>; the equation (27)

$$\frac{Q_t}{Q_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{r^2}\right) \quad (27)$$

which he and his coworker<sup>19)</sup> had previously been applied to determine the diffusion coefficients of hydrogen in the same binary alloys, to the more convenient equation (28) that it gives good approximation.

For a finite cylinder of length  $l$  and small values of  $t$  and for all values of  $t$  if  $l/r$  is not too small, the modified solution is

$$\frac{Q_t}{Q_0} = 1 - \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{r^2}\right) \left(1 - 4\sqrt{\frac{DT}{\pi l^2}}\right) \right] \quad (28)$$

where  $Q_t$  is quantity of hydrogen extracted for time  $t$ ,  $Q_0$  is initial hydrogen content,  $D$  is diffusion coefficient of hydrogen in the alloy,  $t$  is time,  $r$  is radius of the cylinder, and  $\beta_n$  is  $n$ -th root of Bessel's equation.

By measuring the isothermal evolution of hydrogen from the cylindrical samples, the values of the diffusion coefficient have been determined at the indicated temperature ranges. The following equations for the diffusion coefficient of hydrogen have been derived from regression analyses of the values.

Al-1 wt% Li :

$$D = 2.84 \times 10^{-8} \exp(-18,984/RT), \quad 523 \text{ to } 873\text{K} \quad (29)$$

Al-2 wt% Li :

$$D = 1.83 \times 10^{-8} \exp(-18,123/RT), \quad 598 \text{ to } 873\text{K} \quad (30)$$

Al-3 wt% Li :

$$D = 6.66 \times 10^{-8} \exp(-29,319/RT), \quad 598 \text{ to } 873\text{K} \quad (31)$$

Here, the equations for Al-2 wt% Li (30) and Al-3 wt% Li binary alloys (31) include the diffusion coefficient values in the two-phase ( $\alpha + \beta$ ) region.

Fig. 8 shows the Arrhenius plots of diffusion coefficients for hydrogen in Al-Li alloys<sup>32)</sup> along with that in pure aluminium<sup>27)</sup>.

However, there is the limit that these diffusion coefficient values may not apply to cast-

ings in which the hydrogen are often partitioned between solid solution and pores and hydrogen evolution is not strictly diffusion-controlled.

The nature of the diffusion of hydrogen in Al-Li alloys has been evaluated with Zener's model<sup>34)</sup> for interstitial diffusion. The estimated entropy values ( $\Delta S = \beta Q/T_m = 7.1, 7.0$ , and  $11.2 \text{ J/K mol}$ , where  $\beta$  is a dimensionless number and is a parameter tied into the temperature dependence of the elastic coefficient,  $Q$  is the activation energy for hydrogen diffusion, and  $T_m$  is the melting (or solidus) temperature) for the alloys have been confirmed to fall within the range of values predicted theoretically by Wert and Zener<sup>35)</sup> for a number of interlattice diffusion in the order of 0 to  $21 \text{ J/K mol}$ .

As Anyalebechi<sup>32)</sup> has discussed and concluded, according to the equations (29) through (31), the overall effect of lithium is to reduce the diffusivity of hydrogen because of the effect of decreased activation energy is outweighed by the much lower value of the frequency factor  $D_0$ . Therefore, it shall be able to speculate that the lithium in the fcc aluminium lattice forms relatively stronger bonds with hydrogen atoms, decreasing their mobility via reducing the frequency of jumps

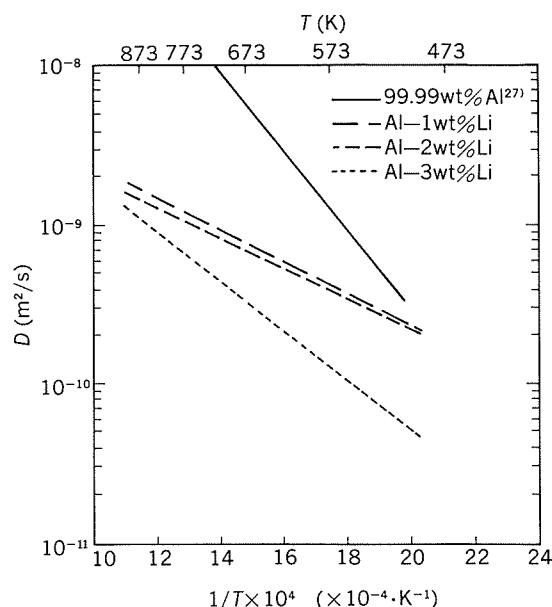


Fig. 8 Comparison of Arrhenius plots of diffusion coefficients for hydrogen in pure Al and Al-Li alloys (computed with Eqs. (29) through (31) and (25)<sup>32)</sup>).

and amplitude of vibration.

It is therefore of interest to obtain information concerning the trapping sources for hydrogen which influence on the diffusion of hydrogen in metals and, in this respect, knowledge of intrinsic or chemical trapping factors for hydrogen<sup>36)</sup> and extrinsic or physical trapping factors for hydrogen<sup>37)</sup> are fundamental.

The intrinsic factors such as hydride formation, hydrogen occupation in dual sites of O- and T-site and lattice dilatation due to thermal expansion and vacancy formation have not affected almost on the hydrogen diffusion in aluminium<sup>36)</sup>.

As for the extrinsic factors, besides Linderoth's works<sup>28)</sup> referred above, the interesting studies have been reported by Ichimura, Sasajima and Imabayashi<sup>38)</sup>.

They have extensively studied the possible roles of grain boundary and microvoids (or porosity) for the high purity solid aluminium (99.99mass%) on the diffusivity and solubility of hydrogen. Their researches have been originated in their previous investigations<sup>31) 39)</sup>. In later paper, Ichimura and Imabayashi<sup>39)</sup> concluded that an increasing of void in which hydrogen gas was trapped, brought a decreasing of diffusivity and increasing of solubility of hydrogen.

Hydrogen diffusivity and also solubility in pure solid aluminium have been determined from desorption data of the cylindrical samples with various grain sizes in which the samples charged thermally with hydrogen at 573 to 923K. They<sup>38)</sup> have examined their all results<sup>31) 38) 39)</sup> comparatively and concluded that grain boundary in pure solid aluminium had a strong and complex effects on the diffusivity of hydrogen, but it had no effects on the solubility of hydrogen. The plots of logarithm of the frequency factor  $D_0$  vs. the activation energy  $Q$  for hydrogen diffusion in high purity solid aluminium (99.99 mass %) with various grain sizes and number of void which were cast in single crystal (average grain diameter : >25mm, number of void : free), columnar grain (15mm, free) and granular grain (4mm, free ; 2mm, free ; 3mm,  $8 \times 10^9 \text{ m}^{-3}$  ; 3mm,  $2.3 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$  ; 4mm,  $1.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$ ) have been shown closely on straight line :

$\log D_0 (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = -7.65 + 0.06Q (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ . So-called "the compensation effect" on the diffusion process of hydrogen has been demonstrated clearly on all the pure aluminium samples with or without void.

## References

- 1) C. E. Ransley and H. Neufeld : J. Inst. Metals, **74** (1948), 599.
- 2) H. Kostron : Z. Metallkde., **43** (1952), 269, 373.
- 3) L. I. Sokol'skaya : *Gases in Light Metals*, Pergamon Press, (1961).
- 4) D. E. J. Talbot : Int. Met. Reviews, **20** (1975), 166.
- 5) Q. T. Fang, P. N. Anyalebechi and D. A. Granger : Light Metals, AIME, (1988), 477.
- 6) P. N. Anyalebechi : Cast Metals, **3** (1991), 182.
- 7) A. N. Turner and A. J. Bryant : J. Inst. Metals, **95** (1967), 353.
- 8) R. Y. Lin and M. Hoch : Met. Trans. A, **20A** (1989), 1785.
- 9) M. Hoch und I. Arpshofen : Z. Metallkde., **75** (1984), 23.
- 10) W. Bauklok und F. Oesterlen : Z. Metallkde., **30** (1938), 386.
- 11) W. R. Opie and N. J. Grant : Trans. AIME, **188** (1950), 1237.
- 12) W. Eichenauer, K. Hattenbach und A. Pebler : Z. Metallkde., **52** (1961), 682.
- 13) W. Eichenauer : Z. Metallkde., **59** (1968), 613.
- 14) S. Kato and M. Imai : Sumitomo Light Metal Industries Ltd., Technical Reports, **27** (1986), 91.
- 15) H. Feichtinger und R. A. Morach : ALUMINIUM, **63** (1987), 181.
- 16) P. N. Anyalebechi, D. E. J. Talbot and D. A. Granger : Met. Trans. B, **19B** (1988), 227.
- 17) R. M. Barrer : Trans. Faraday Soc., **40** (1944), 374.
- 18) D. E. J. Talbot and P. N. Anyalebechi : Materials Science and Technology, **4** (1988), 1.
- 19) P. N. Anyalebechi, D. E. J. Talbot and D. A. Granger : Met. Trans. B, **20B** (1989), 523.
- 20) E. Veleckis : J. Less-Common Metals, **73** (1980), 49.
- 21) W. Eichenauer, W. L. Löser und H. Witte : Z. Metallkde., **56** (1965), 287.
- 22) T. Ohnishi, T. Hara and Y. Nakatani : J. Japan Inst. of Light Metals, **27** (1977), 367.
- 23) H. Wiberg : *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91–100, Auflage, Springer-Verlag, Berlin, (1981).
- 24) P. Lutze und J. Ruge : Metall, **44** (1990), 741.
- 25) R. Balasubramaniam, D. J. Duquette and K. Rajan : Acta Metall. Mater., **39** (1991), 2607.
- 26) H. Okada, G. Itoh and M. Kanno : Scripta Metall. Mater., **26** (1992), 69.
- 27) W. Eichenauer und A. Pebler : Z. Metallkde., **48** (1957), 373.
- 28) S. Linderoth : Philos. Mag. Lett., **57** (1988), 229.

- 29) A. C. Damask and G. J. Dienes : *Point Defects in Metal*, Gordon & Breach, New York (1971).
- 30) K. Papp and C.-Kovacs : Scripta Metall., 15 (1981), 161.
- 31) M. Ichimura, M. Imabayashi and M. Hayakawa : J. Japan Inst. Metals, 43 (1979), 876.
- 32) P. N. Anyalebechi : Met. Trans. B, 21B (1990), 649.
- 33) J. Crank : *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, England, (1956), 62.
- 34) C. Zener : J. Appl. Phys., 22 (1951), 372.
- 35) C. Wert and C. Zener : Phys. Rev., 76 (1949), 1169.
- 36) T. Ishikawa and R. B. McLellan : Acta Metall., 34 (1986), 1091.
- 37) Y. Iijima and K. Hirano : Bull. Japan Inst. Metals, 14 (1975), 559.
- 38) M. Ichimura, Y. Sasajima and M. Imabayashi : Materials Transactions, JIM, 32 (1991), 1109.
- 39) M. Ichimura, and M. Imabayashi : J. Japan Inst. Metals, 44 (1980), 1045.

技術資料

アルミニウム合金船の塗装

その1. 有機スズ化合物規制

鈴木 敏夫\*

Paintings of Aluminium Boat Hulls  
Part1. Regulations on organotin antifouling  
compositions in Japan

Toshio Suzuki

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## アルミニウム合金船の塗装

### その1. 有機スズ化合物規制

鈴木 敏夫\*

## Paintings of Aluminium Boat Hulls

### Part1. Regulations on organotin antifouling compositions in Japan

Toshio Suzuki

Fouling and corrosion are the two important problems in the protection of boat hulls made of aluminium alloy. As it is impossible to use cuprous oxide based antifoulings for those from a corrosive point of view, it is necessary to use self-polishing copolymer antifouling paints.

This review is concerned with antifoulings and attempts to consider the present technical situations of various antifoulings and legal restrictions on the use of organotin antifoulings on boat hulls in Japan. Unfortunately, the some assumptions that organotin when dissolved in seawater would quickly degrade to harmless by-products have proven to be far too optimistic. There is still plenty of scope for Tin-Free antifoulings in the marine paint.

#### 1. はじめに

アルミニウム合金船用の塗料と塗装工程については、防衛庁自衛艦工作基準 011 塗装 にアルミニウム合金船塗装適用基準<sup>1)</sup>が示されており、高速艇等において十分な実績があるので、塗料製造業者に問い合わせて、その仕様通りに塗装していた。例えば、船底外板部の塗装では、(1)ステンレス鋼製ワイヤーブラシやサンドペーパーホイールその他を用いて地粗しを行った後、(2)ウォッシュプライマーを用いたエッティングプライマー塗装、(3)塩化ビニール樹脂系又はエポキシ樹脂系の下塗り塗装、(4)銅フリータイプの防汚塗料を用いた上塗り塗装、からなっている。この塗装仕様で、最も重要な役割を果たしている船底防汚塗料の防汚剤は、鋼船一般に使用されている亜酸化銅系のものを用いると、アルミニウム合金船の場合には、船殻が接岸時や流木等で傷ついた場合に、その箇所に析出した金属銅が接触腐食の原因となるので使用されない。また、同様な理由で鉛丹などを含んだ塗料も使用できず、主として有機スズ系化合物などを含有した従来の船底塗料が使用されている。

\* 技術研究所化学研究部

ところで、世の中の大勢は、国内外で最も実績を持った有機スズ系化合物の防汚剤が規制を受ける<sup>2)</sup>ようになってきたことである。アルミニウム合金船の場合は、上記の理由で、有機スズ系化合物に代わる適当な防汚剤を使用した防汚塗料がなく、当面は使用規制を受けない<sup>2)</sup>が、鋼船に準じた扱いを次第に受けるようになると思われる。これに対し、いわゆるスズフリー船底防汚塗料は、まさに世に出る直前のようである。

そこで、本資料は、我が国の船底防汚塗料における有機スズ系化合物の使用規制の現状及び、有機スズ系化合物の物性などについて調査したものである。

#### 2. 船底防汚塗料

##### 2.1 防汚性

船舶、漁網、あるいは海洋構造物等、常に海水に浸漬されているものには、無数の海中生物が付着し、汚損(fouling)する。この汚損現象は、始めに細菌の着生と増殖によってスライムが形成され、続いて動物の幼生や藻類が、やがては多種多様な生物が付着する。すなわち、細菌を中心とするスライムが、この汚損の始まりであ

る<sup>3)</sup>。このような海中生物の付着を防止することを防汚(antifouling)機能という。船底外板を付着生物で汚損された船舶は、摩擦抵抗に影響を及ぼし、かつ、燃費を悪化させるため、防汚性が強く求められる。

船底外板は、この他に、ドック入り毎の補修や塗装作業、経年による粗度増加がある。すなわち、防汚剤の抜けた防汚塗膜の残渣(スケルトン)の処理、擦過傷や塗膜脱落部を局部プラストして、防食用下塗り塗装と防汚用上塗り塗装で補修を繰り返したりすると、大きな粗度増加となることがある。

このような船体外板の粗度の増加は、航走中の船体外板の摩擦抵抗の増大と大いに関係してくる。

航走中の船体の受ける抵抗は、造波抵抗と摩擦抵抗が大きな割合を占めている。造波抵抗は船の長さと船体の形状に大きく影響され、摩擦抵抗は浸水表面積の大小、表面の平滑度(外板表面の凹凸等)などに左右される。したがって、船体進水後における摩擦抵抗に影響する因子としては浸水部表面の平滑度、すなわち、塗膜の経年劣化及び生物付着を無視できない。各々の抵抗の占める割合は船速によって変わるが、例えば、大型タンカーが16kt(ノット)で航行すると、全抵抗の70%以上は摩擦抵抗が占めるといわれている<sup>4)</sup>。また、船体外板が100μm以上の表面粗さを有する場合、その粗さが10μm増加する毎に、船の速度を維持するために軸馬力または燃料が1%ずつ余計に必要となるといわれている<sup>5)</sup>。

このような船体外板の粗度増加のうち、経年増加による粗さの増加に対しては、後で述べる自己研磨型(self-

polishing)の防汚塗料が革新的な効果を発揮しているといえる。有機スズ系の自己研磨型塗膜の場合は、防汚剤が溶出し、入渠毎に塗膜残渣(skeleton)を除去してから再塗装していたものが、動海水中で塗膜が自己研磨性を持ち、塗面が滑らかに維持できるようになった。したがって、船体の摩擦抵抗が減少して船の燃費節減が図られ、かつ、入渠間隔も長くなり、このための経済的効果は大きい。

## 2.2 防汚剤

防汚塗料は、1970年代に有機スズ系防汚剤が開発<sup>6)7)</sup>され、我が国でも日本造船研究協会より「安全性の高い長期防汚塗料の開発研究」報告書が1977年3月に出版されて、有機スズ化合物を使用したものが主流となった。その後も開発は進められ、日本造船工業会及び日本塗料工業会は、防汚剤について表1に示す18種を設けていた<sup>3)</sup>。

有機スズ系化合物( $R_3SnX$ )は、細胞への浸透性が良く、細胞のミトコンドリアに作用し、銅の約10倍の効果があるといわれている<sup>7)</sup>。海中生物阻止濃度は、藻類に対して0.01~5ppm、フジツボ類に対しては0.1~1ppmといわれており<sup>6)</sup>、藻類に対して効果が大きい。

亜酸化銅( $Cu_2O$ )は、古くから使用されている最も一般的な防汚剤であるが、有機スズ化合物と併用されることが多い。その海中生物阻止濃度は藻類に対して1~50ppm、フジツボ類に対しては1~10ppmといわれている<sup>6)</sup>。

防汚効果の維持に必要な塗膜からの薬剤溶出量は、銅

表1 防汚剤<sup>3)</sup>

No.	防汚剤	塗料中含有量	備考
1	トリフェニルスズヒドロオキシド	トリフェニルスズヒドロオキシドに換算して20%以下	(1)昭和48年9月25日 造工書翰48事4第52号
2	トリフェニルスズアセテート		
3	トリフェニルスズクロリド	制限なし	(2)昭和53年4月11日 (含有量改正) 造工書翰53事4第2号
4	テトラメチルチウラムジサルファイド		
5	ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛		
6	亜酸化銅		
7	トリブチルスズフルオリド	トリブチルスズフルオリドに換算して20%以下	昭和53年9月20日 造工書翰53事4第35号
8	トリブチルスズメタクリレート共重合体		
9	ビス(トリブチルスズ) $\alpha$ , $\alpha'$ -ジブロムサクシネート		
10	トリブチルスズアルキッド共縮合体	トリブチルスズフルオリドに換算して20%以下	昭和53年12月15日 造工書翰53事4第64号
11	トリフェニルスズフルオリド	トリフェニルスズヒドロオキシドに換算して20%以下	昭和54年4月16日 造工書翰54第4号
12	トリフェニルスズバーサチック酸		
13	トリフェニルスズジメチルジチオカルバメート		
14	ビス(トリフェニルスズ) $\alpha$ , $\alpha'$ -ジブロムサクシネート		
15	トリフェニルスズモノクロラーセテート		
16	トリフェニルスズニコチン酸		
17	トリフェニルスズアルキッド共縮合体	トリフェニルスズヒドロオキシドに換算して20%以下	昭和54年7月13日 造工書翰54第20号
18	トリフェニルスズメタクリレート共重合体		

が $10 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \text{d})$ 、有機スズは $1 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \text{d})$ とされている<sup>6)</sup>。

しかし、水産庁が昭和61年に行った調査で、養殖魚から高濃度のTBTO（トリブチルスズオキサイド）が検出されて以来、次第に使用が規制される方向へ向かうようになった。

平成元年12月、通商産業省は化学物資審査製造規制法（化審法）に基づく第一種特定化学物質にTBTOを、また、TPT（トリフェニルスズ）化合物7品目を第二種特定化学物質に指定し、翌年9月にはTBT（トリブチルスズ）化合物13品目も第二種特定化学物質に政令指定した。（後掲表3参照）。ここに、第一種特定化学物質に関する規制とは、

- a. 製造、輸入は通産大臣の許可が必要
- b. 使用してはならない
- c. 回収等汚染の進行を防止する処置が命じられるなどのことであり、また、第二種特定化学物質の規制では、
- d. 製造予定数、輸入予定数の届出（上限）、数量の変更命令、実績報告
- e. 技術上の指針の公表、勧告
- f. 表示

などが義務づけられている。

### 2.3 防汚塗料

防汚塗料を、その作用効果から区別すると、

- (1) 塗膜表面から防汚剤を溶出することにより、生物付着を阻止するもの、
  - (2) 低表面エネルギーを有する塗膜を形成することにより、物理的に生物の付着を防止するもの、
- の両者がある。前者の(1)は防汚剤の溶出機構の形態より、さらに次の3種類に分けられる<sup>6)</sup>。
- i. 溶解マトリックス型防汚塗料
  - ii. 不溶解マトリックス型防汚塗料
  - iii. 自己研磨型防汚塗料

防汚剤の徐放性、有効成分の濃度を目的とする濃度域に保つよう、予め計画された速度で放出させるための塗料組成物は、次のようになっている。

#### 2.3.1 溶解マトリックス型防汚塗料

天然ロジンはアビエチン酸（図1参照）、ピマリン酸などの一塩基性の樹脂酸で、海水にわずかに溶解する。

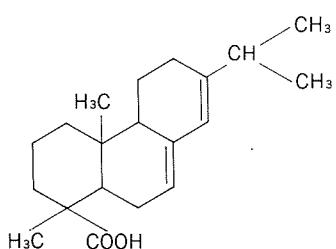


図1 アビエチン酸<sup>6)</sup>

例えば、アビエチン酸はpH8.1の海水に $8.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 程度の溶解度である<sup>6)</sup>。ロジンは有機溶剤にもよく溶け、ある程度のフィルム形成能があるので、他の天然油脂、コールタールなどを組合させて展色材とし、亜酸化銅などを防汚剤として配合したものを、溶解マトリックス型と呼ぶ。防汚剤の溶出促進としてはナフテン酸銅、アマニ油脂肪酸銅、パインオイル等が用いられてきた。この型の塗膜は強靭さがなく、防汚剤は体積濃度（TVC: Toxicant Volume Concentration）10~20%で使用され、塗膜が防汚剤とともに消耗するので、防汚効果の寿命は短い。

#### 2.3.2 不溶解マトリックス型防汚塗料

塗膜に強靭性を与える、長期の防汚効果を持たせるために、展色材として重合アマニ油、塩化ビニル樹脂、塩化ゴム樹脂などの天然及び合成樹脂を用い、高濃度の亜酸化銅を配合したものである。塗膜内で亜酸化銅粒子は相互に接触して連なった状態になり、上層部の粒子が溶出した後、下層の亜酸化銅は、溶解で生じた穴のつながった多孔質層を通過して、溶解していくことになる。

防汚剤の体積濃度（TVC）が十分大きく約45%以上になると、樹脂部分は溶解しなくても上述の機構で断続的に海中へ洗い出される。溶出助剤として天然ロジンを併用し、防汚剤の溶出を容易にすることもできるが、亜酸化銅溶出後、樹脂残渣層（スケルトン層）が残る。

#### 2.3.3 自己研磨型防汚塗料

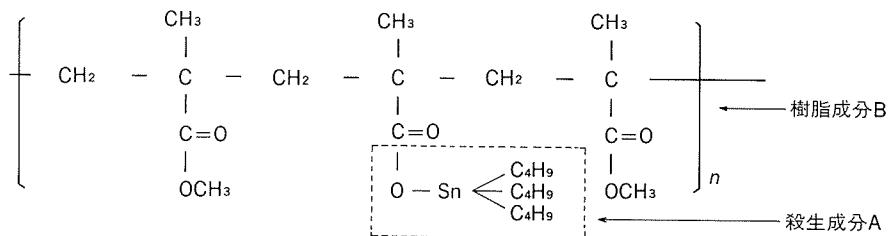
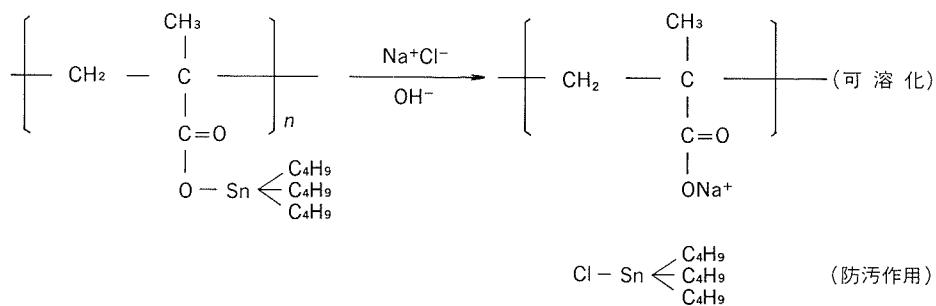
船の航走から生ずる水流によって、船体表面の塗膜が徐々に溶解し、スケルトン層を残さず、塗面を平滑に保つて船舶の摩擦抵抗を減少させるタイプである。トリブチルスズメタクリレート（TBTMA）共重合体を用いたものから始まり、自己研磨型防汚塗膜といわれている。このTBTMA共重合体を船底防汚塗料に利用する技術は、我が国では、昭和40年代初期には実用化された<sup>8)9)</sup>。

TBTMA共重合体は、ポリマー側鎖に防汚剤のトリブチルスズが結合したもので、図2の構造をとっている。殺生成分Aと樹脂成分Bの比率が防汚力を決定する主な要因で、A/B=306/69のときに防汚力は最大となり、海中付着生物に対して有効な範囲はA/B=40/60以上といわれている<sup>10)</sup>。

コモノマーとしてはメチルメタクリレートの他、必要とするフィルム特性によってはブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどを用いれば、より柔らかいフィルムを得られる。nは重合法によってかなり幅があるが、n=10~200程度とされている<sup>10)</sup>。

TBTMA共重合体のフィルムは、微アルカリ（pH8.0~8.3）の海水中で、次のように加水分解されて防汚剤を放出する<sup>10)</sup>（図3参照）。

加水分解で生じたトリブチルスズ基は、海水中のアニオン、例えば、Cl<sup>-</sup>と結合して Cl<sup>-</sup>・Sn(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>となって防汚作用を呈する。他方、ポリマー主鎖は、カルボキシル基が海水中のNa<sup>+</sup>などと結合してポリマーの水可溶

図2 トリプチルスズメタクリレート共重合体 (TBTMA共重合体)<sup>10)</sup>図3 TBTMA共重合体の加水分解反応<sup>10)</sup>

化を高める。加水分解は、OH<sup>-</sup>の高い表面で起きるので、表面層から溶解し去り、絶えず更新されたポリマーが消耗されつくすまで、防汚作用を続ける。以上の作用機構であるため、環境のpHが5以下、あるいは、10以上では塗膜の溶解性は急増する。

船底塗料では、防汚性をさらに高めるため、亜酸化銅などの他の防汚剤も併用される。このような場合にも、防汚剤の分離などは起こらない。

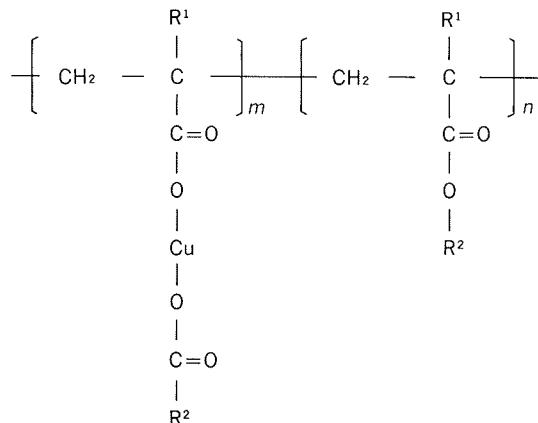
#### 2.3.4 その他の防汚塗料

##### (1) 加水分解型樹脂

前節で述べた有機スズポリマーは、海水中(pH=8.2)で分解し、防汚性の高い有機スズ化合物が徐放され、持続性に優れていることから急速に普及した。しかし、近年、各国で有機スズ化合物による海洋汚染が顕在化するに至り、有機スズ化合物に代わる安全性の高いものが求められるようになった。

加水分解型樹脂は、加水分解で樹脂が親水化し、海水中に親水化した樹脂が溶出する。この加水分解型樹脂に防汚剤を分散した塗膜は、海水接触面の最表面で樹脂の加水分解が起り、この層内の防汚剤が溶出する。

このように、防汚剤を徐放する塗膜の作用機構は2.3.3項の自己研磨型防汚塗膜と全く同じと見える。しかし、2.3.3項の有機スズポリマーに代わって、安全性の高いものとしてアクリル樹脂の側鎖に銅塩を導入した新規組成物が紹介されている<sup>11)</sup>。すなわち、図4の組成物は、塗膜の消耗度は樹脂中の銅量(図中のm/n)及びR<sup>2</sup>部で任意に調整できるとしている。放出量は、経時で低下するが、3ヶ月以降は10 μg/(cm<sup>2</sup>d)となり、これは

図4 Cuカルボン酸アクリル共重合体<sup>11)</sup>

銅で生物の付着が防止できる最低必要量といわれ、一定の放出速度で不必要な防汚剤の溶出による海洋への負荷が低減されるとしている<sup>11)</sup>。

##### (2) 無毒性防汚塗料

山盛<sup>11)</sup>は、安全性の高い新素材／新方式として表2を提案している。

シリコーンやフッ素樹脂は撥水性を有し、臨界表面張力の低い物質であり、付着生物に対しても付着防止効果が生まれる。基材の臨界表面張力が20~25dyn(1dyn=10<sup>-5</sup>N)の領域のものには、バクテリアの付着が最も少ないといわれている<sup>6)</sup>。この種の防汚塗料として、シリコーン系の樹脂が実用化されつつあるが、より防汚性を向上させるためには、シリコーン油、パラフィン、ワッ

表2 安全性の高い新素材／新方式<sup>11)</sup>

生物が付着し難い表面を形成する方法	表面自由エネルギー制御による付着防止	シリコーン、フッ素材料
安全性の高い防汚剤を少量／有効に使用する方法	防汚剤容出による付着防止	Metal ion, 天然有機化合物 防汚剤除放 銅合金, 加水分解型樹脂
従来のコーティングに捕らわれない方法		海水の電気分解, 植毛, 振動表面バクテリオファージ, 機械的除去

クスなどが併用されている。これらの低分子撥水剤が塗膜表面に少しづつ移行することにより、防汚効果が維持される。

その他に、注目されていることは忌避剤の利用である<sup>12)</sup>。汚損生物に対して、付着忌避物質、すなわち、付着生物を殺すことなく付着を忌避させる物質を、食品素材又は動物の飼料を中心とした植物成分から求め、忌避活性測定試験において活性の認められた物質について、その構造が決定され、工業用防汚剤としての試験が進められている。

### 3. 有機スズ化合物の防汚剤への使用規制（日本）

我が国の有機スズ化合物の防汚剤への使用規制は、環境庁が実施した化学物質環境汚染実態調査が背景となっている。例えば、昭和63年度トリフェニルスズ化合物に

係る環境調査結果<sup>13)</sup>では、57年度に実施した環境調査で、水質、底質とも不検出（検出限界：水質0.0001～0.035 ppm、底質0.01～1.8 ppm）であったのに対し、水質については全国的に低濃度であったが、底質については一部の港において高濃度が散見され、魚類については河口、内湾を中心に高い傾向を示したとしている。検出範囲は0.000005～0.000088 ppm（水質）、0.001～1.1 ppm（底質）、及び0.02～2.6 ppm（魚類）である。

このような背景の下に、昭和63年4月及び7月にトリプチルスズ化合物（8種類）、トリフェニルスズ化合物（6種類）が「化学物質の審査及び製造等の規則に関する法律」（化審法）に基づいて指定化学物質になっていたものが、平成元年12月には、トリプチルスズオキシド（TBTO）が第一種特定化学物質に、またトリフェニルスズ化合物が第二種特定化学物質に指定され、さらに、翌年9月には、トリプチルスズメタクリレート共重合体とトリプチルスズ化合物12種類との合わせて13種類（TBT化合物）が、第二種特定化学物質に指定替えがなされた。

このような厚生省、通商産業省の指定を受けて、運輸省では防汚剤としての使用中止、使用量の総量規制のための通達を順次行った。これらを表3に示す。なお、当面の措置として、船体がアルミニウム合金製の場合は除外されている。規制の要点は次の諸点にある。

- (1) 入渠間隔が一年以内の船舶には使用しない
- (2) 入渠間隔が一年以上の船舶には、船底平坦部には使用できず、船側部には溶出量低減の規制を行う。

表3 有機スズ化合物の防汚剤としての使用規制

時 期	関係官庁、団体等	規 制 内 容
昭和63年4月	化審法（通商産業省、厚生省）	TBT 化合物8種類、指定化学物質の指定
昭和63年7月	化審法	TPT 化合物6種類、指定化学物質の指定
平成元年12月	化審法	TBTO、第一種特定化学物質の指定 TPT 化合物7種類、第二種特定化学物質の指定
平成2年6月	運輸省→日本造船工業会 日本船主協会 日本塗料工業会	海舶第48号、海造第240号 「船底防汚塗料の防汚剤として使用される TBT 化合物の規制について」 (1)入渠間隔1年程度；TBT系以外のものを使用 (2)入渠間隔1年以上；船底部はTBT系以外の使用 船側部：TBT ポリマー型10wt%以下のもの TBT モノマー型8wt%以下のもの
平成2年9月	化審法	TBT 化合物13種類、第二種特定化学物質の指定
平成2年12月	日本造船工業会→日本船主協会 運輸省	2業第28号 「TBT系船底防汚塗料の使用自粛について」 (1)新造船；新規契約船：TBT系塗料を使用しない 既契約船：平成2年6月の運輸省通達を極力守る (2)修繕船；平成4年4月以降はTBT系塗料を使用しない
平成2年12月	日本中型造船工業会→運輸省	日本造船工業会にならう

備考：海舶第48号では、当面の措置として、船体がアルミニウム合金以外の船舶について使用の抑制に努めるとしている。

#### 4. ヨーロッパにおけるTBT系防汚剤使用規制の展開

1989年10月、英國海運業界の一般会議において有機スズ系防汚剤に関する一連の報告がなされている<sup>14) 15)</sup>。

##### (1) 世界で最初のTBT系防汚剤の使用禁止

英國では、1960年代初期からトリプチルスズ化合物が防汚剤に使われていたが、当初の15~20年間はトリプチルスズメタクリレートのような共重合体が主体であった。最近になって、ヨットマリーナの近傍や囲まれた沿岸水域で、カキやムラサキガイの生殖や生育を妨げるのに十分なほどの量に有機スズ化合物が高まつことが分かった。このことが規制の前提となるが、規制処置はフランスのほうが早かった。フランスでは、カキの養殖においてTBT使用のヨット塗料とカキの高いスズ含有量の関係を認め、1982年にはTBT使用禁止を限定した水域について規制し、後には全フランスに拡大した<sup>14)</sup>。

##### (2) 英国、ECでの規制

1985年初頭、カキの生育不良、奇形が英國でも見られ、同年2月にアルミニウム合金船を除く小型船への使用制限法が提出された。規制は1986年1月から実施され、乾燥塗膜中7.5%以下のスズを含むコポリマーとなった。1987年1月には、コポリマーのスズ含有量は7.5%から5.5%に下げられたが、更に同年5月にはトリオルガノスズを含む防汚塗料は25m以下の船舶には禁止された<sup>14)</sup>。

この間、EQS (Environmental Quality Standard) は、TBTの規制を1985年に20ng/lとしていたが、海洋生物保護のため2ng/lに設定され、この基準は乾ドックからの排水にも適用されるようになった。

ECでは、1989年12月の第8回市場及び適用指定の改正(76/769/EEC)で防汚塗料の規制がはいっている

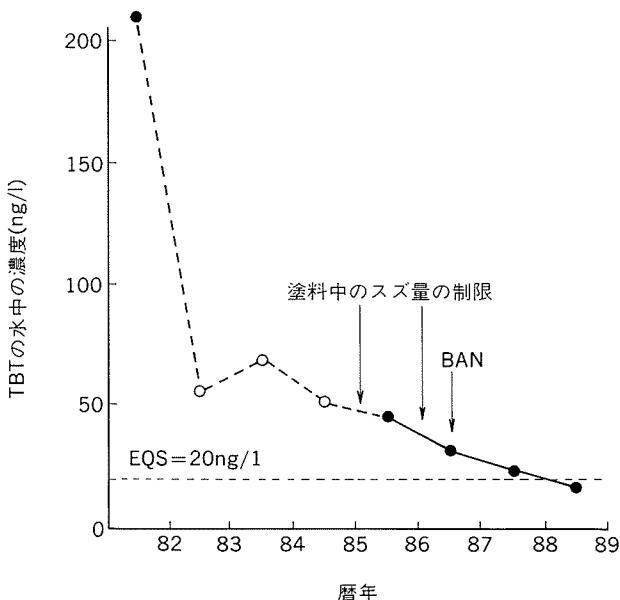


図5 BurnhamのCrouch川におけるTBT濃度の変化<sup>14)</sup>

ものが採択され、1991年6月より全メンバー国で履行されるようになった。規制効果例を図5<sup>14)</sup>に示す。

#### 5. 有機スズ化合物の特性

有機スズ化合物の防汚剤としての特性を理解するためには、有機スズ化合物が産業界で応用されている実態及び有機スズ化合物の特性について最近の報文<sup>16)</sup>から見てみる。

##### (1) 有機スズ化合物の使用の実態

世界の有機スズ化合物の年間消費量は55000t(1988年)でその内、生理活性の高いR<sub>3</sub>SnXは約10000t、その他のR<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>及びRSnX<sub>3</sub>が約45000tである。

全有機スズ化合物消費量の中で、塩化ビニル樹脂安定剤としての使用量が最も多く、全体の6割であり、次いで抗生物剤で約3割を占めている。抗生物剤とは、船底塗料、農薬及び木材防腐剤等である。これらの利用は、主として有機スズ化合物の次の二つの性質による。

##### (i) スズ原子の、イオウ、酸素、窒素及びハロゲン等の原子に対する強い親和性

##### (ii) R<sub>3</sub>Sn系化合物の殺生物性

このような有機スズ化合物の後者の性質と関連づけられた誤った例として紹介されているものに、我が国の養殖ハマチの奇形(側弯症)の発生問題があった。船底塗料と同じ成分の防汚剤を使用していた漁網が問題となり、昭和62年に日本漁業組合は、スズ系防汚剤使用の自主規制を発表した。しかし、昭和63年に、養殖研究所の坂口<sup>17)</sup>は、この側弯症の原因は、ハマチの脳内に寄生する粘液胞子虫(ミクソボルス・ブリ)が生育するにつれて、次々とシストという1~2mmの無数の胞子を含んだ白色球形の塊状物を形成し、次第に脳内を圧迫して奇形などの、神経障害を発生させるとし、有機スズ化合物によるものではないことを明らかにした。

この例からも、因果関係が明確にされていないのに、極微量検出されたからといって、直ちに公害の原因物質であるとするのは問題であるとして、次の諸項目を上げている。

(a) スズは、人体の大切な必須元素の一つである。

(b) スズは、人間やネズミなどの生物の組織に微量含まれておらず、その量は表4に示すように最近、魚介類で検出されて問題となっている量よりもはるかに多い。

(c) 有機スズ化合物の内、生理活性の高いR<sub>3</sub>Sn系化合物は最も分解性が高く、自然環境下で生理活性の低いR<sub>2</sub>Sn系及びRSn系化合物へと分解し、最終的には、全く無害な無機スズ化合物になる。

(d) 有機スズ化合物や無機スズ化合物は、生体に入った場合、その排出が速く、短期間でほぼ100%排出される。例えば、トリプチルスズフルオライドを1回40μg/g体重量(40ppm)をネズミに経口投与すると肝臓及び腎臓において1日目から代謝物であるシブチルスズ、

表4 ネズミ及び人体器官中に含まれるスズの濃度<sup>16)</sup>

ハツカネズミ		人間	
器官	スズ濃度 (ppm)	器官	スズ濃度 (ppm)
肺	5.2	脳	6.8
胃	5.4	胆のう	2.8
腸	6.0	小腸	2.0
脳	5.5	胸部組織	2.4
腎臓	3.5	胸腺	12.8
肝臓	2.2		
胸腺	11.6		

モノブチルスズ及び無機スズがトリブチルスズよりも多く検出され、脱アルキル化が速いことを示している。8日目までには大部分が消失し、半減期は3~4日と短い。脳では、検出される量が肝臓及び腎臓に比べてさらに少量であり、生理活性の低いモノブチルスズの割合が多くなり、8日目で約1 ppmの値を示しているが、これは表4と比較しても著しく低い値である。

(e) スズは食器や缶詰の缶に用いられている。これから分かるように、人体に長期間摂取されても問題を生じておらず、スズは一日に130mg以上も摂取しない限り、人体に蓄積しないことが報告されている。

(f) 有機スズ化合物のR<sub>2</sub>Sn系化合物は、細胞毒性がなく、ニワトリや七面鳥の駆虫剤として用いられている。また、腫瘍細胞に対して増殖を阻害する作用があるため、抗がん剤として広く研究が進められており、その他、高ビリルビン血症の治療薬などとしても検討が試みられている。

## 6. むすびにかえて

アルミニウム合金船の塗装仕様については、従来の塗料と塗装法で規制を受けることはない。しかし、船底塗料については、工業的には優れた性能を有する有機スズ

系ポリマーを使用した防汚塗料が、海中に溶出した場合、水質、泥質の汚染をまねき、続いて、これらが食物連鎖を経て、魚介類に移行、蓄積され、ある程度の濃度のスズとなって検出されていることから、生体への影響なしとはいえず、いずれ使用規制になると考えるべきである。

他方、現状では、スズフリー船底塗料については、それらの防汚剤の主成分が、亜酸化銅を主体としているので、アルミニウム合金船には適用できず、環境に対しても安全な防汚塗料は、耐久性を含めた性能面や、コスト面からなお改良の段階にあるようである。こうした状況から、平成2年4月から3年計画で実施されている、官、公、民が参加している日本造船研究協会の安全性と防汚性を追及する「船底塗料の新規防汚剤に関する調査研究」に多いに期待している。

## 参考文献

- 船舶用軽合金委員会第15回報告書、昭和48~49年(1975), 75.
- 運輸省海上技術安全局: 海舶第48号、平成2年6月27日.
- 日本防菌防黴学会: 防菌防黴ハンドブック、技報堂(株)(1986), 436.
- 坪井誠: 化学と工業, 33(1980), 552.
- 大藪義昭: 化学と工業, 35(1982), 43.
- 色材協会: 色材工学ハンドブック、朝倉書店(1989), 820.
- 最新表面処理技術総覧編集委員会: 最新表面処理技術総覧、(株)産業技術サービスセンター(1987), 1192.
- 特公昭40-21426
- 日本油脂(株)技術資料: スリーエル(LLL)2号
- 松垣寅雄: 特殊機能塗料、(株)シーエムシー(1976), 168.
- 山盛直樹: 化学と工業, 43(1990), 1880.
- 伊奈和夫: 色材協会誌, 64(1991), 464.
- 環境庁環境保健部保健調査室: 化学物質と環境(平成元年度版)、(財)日本環境協会、(1989), 85.
- R. Abel: JOCCA, (1990), 332.
- JOCCA, (1990), 39.
- 大前 嶽: 化学工業, 56(1990), 944.
- K. Sakaguchi: YOSHOKU, (1988) Apr.118.

(R-390)

# TECHNICAL DATA SHEET

住友軽金属技報  
July 1992

自動車用アルミニウム合金データ・シート

その2. 自動車ボディパネル用合金板

(平成4年7月)



住友軽金属工業株式会社

技術研究所

平野清一  
内田秀雄  
吉田英雄

## 自動車用アルミニウム合金データ・シート

### その2. 自動車ボディパネル用合金板

#### 1. はじめに

自動車ボディは鉄鋼材料からアルミニウム材料に置換すると50%近い軽量化が可能なため、自動車の軽量化に当たって、アルミニウム合金板適用の動きが活発である。自動車ボディパネル用アルミニウム合金としては、2000系(Al-Cu系)、5000系(Al-Mg系)、6000系(Al-Mg-Si系)の合金がある。塗装焼付温度が高い歐米では、時効硬化が期待できる2000系及び6000系合金が中心であるが、日本国内においては塗装焼付温度が低いためプレス成形性の良い非時効硬化型の5000系合金が多く実用化されている。以下に、当社の自動車ボディパネル用量産合金及び最近開発した合金の諸性質を紹介する。

#### 2. 5000系自動車ボディパネル用合金板

GC45合金が現在の量産合金であり、Al-4.5%Mg合金に強度増加を目的としてCu、Mn等の元素を添加している。近年の合金開発は、プレス成形性のより優れた材料開発を中心である。これは、鉄鋼材料を用いる既存のプレス設備を使用してあらゆる部品を製造することが前提となっているためである。GC245、GM55、X681等の合金は、不純物の制御あるいは高Mg化により、これらの要求を満たすために開発された。また、5052及び5182系のJIS規格合金をボディパネルをはじめとする各種自動車用板部材に適用する動きも活発である。

##### <合金の特徴>

GC45：自動車ボディパネル用量産合金。

GC245：GC45より、延性を向上させた合金。

GM55：高成形性の高Mg系合金。

X681：塗装焼付による耐力低下が少ない

高成形性合金。

52S：JIS 5052相当合金。

GM145：JIS 5182相当合金。

GM345：GM145の成形性改良合金

(JIS 5182相当の合金)。

これらの合金板の主なデータを、表1、表2、図1及び図2に示す。

#### 3. 6000系自動車ボディパネル用合金板

自動車ボディパネル用合金は、成形時には低耐力で、塗装後には高強度が望まれる。以下に示す6000系ボディパネル用合金は、このニーズに答えるために開発した高成形性・高ベーカーハード性の合金である。6000系合金はストレッチャー・ストレインマークが発生せず、リサイクル性にも優れている。特に、T4Aという質別は、特別な処理及び製造管理により、低温短時間の加熱によって高いベーカーハード性を示す。これにより、一層の軽量化が期待できる。

##### <合金の特徴>

SG112：代表的な6000系ボディパネル用合金。

XA660：深絞り性を重視したr値を高めた合金。

XC660：形状凍結性を重視した低耐力型合金。

これらの合金板の主なデータを、表3、図3、図4及び表4に示す。

#### 4. 関連文献

- 1) 材料 住友軽金属技報, 32(1991), 20.
- 2) 成形性 住友軽金属技報, 32(1991), 39.
- 3) 接合 住友軽金属技報, 32(1991), 56.
- 4) 表面処理性 住友軽金属技報, 32(1991), 74.
- 5) 塗装耐食性 住友軽金属技報, 33(1992), 92.

(担当：技術研究所金属材料第一研究部

平野清一、内田秀俊、吉田英雄)

## 自動車用アルミニウム合金データ・シート

## その2. 自動車ボディパネル用合金板

表1 5000系合金板の機械的性質(代表値、板厚1mm)

合金・調質	化 学 成 分 (mass%)	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	n 値 注1)	r 値 注2)	備 考
GC45-O	Al-4.5Mg-Cu-Mn	275	140	30	0.30	0.72	量産合金
GC245-O	Al-4.5Mg-Cu	260	120	34	0.31	0.59	
GM55-O	Al-5.5Mg-Cu-Mn	270	120	34	0.32	0.80	高Mg材
X681-O	Al-5.5Mg-Cu	280	120	35	0.35	0.75	高Mg材
52S-O	Al-2.5Mg-Cr	205	105	28	0.28	0.70	JIS: 5052合金
GM145-O	Al-4.5Mg-Mn	285	145	25	0.31	0.70	JIS: 5182合金
GM345-O	Al-4.5Mg-Mn	260	120	30	0.30	0.70	JIS: 5182合金 GM145の成形性改良材
SPCC	—	305	160	46	0.24	2.0	

注1) 引張試験における伸び2%から最高荷重までの平均値

注2) 引張試験において伸び0%及び15%の試料を用いて測定

表2 5000系合金板の成形性(板厚1mm)

合金・調質	深絞り試験 限界絞り比 注)	張出し試験			180°曲げ 試験最小 内側半径	
		エリクセン値 注) (mm)	バルジ高さ (mm)			
GC45-O	2.07	10.2	30.2	21.2	15.2	0~0.5t
GC245-O	2.07	10.9	29.7	21.1	16.1	0~0.5t
GM55-O	2.10	10.7	29.9	21.4	16.5	0~0.5t
X681-O	2.10	10.9	29.8	21.0	15.8	0~0.5t
52S-O	2.07	10.7	31.8	21.8	14.9	0~0.5t
GM345-O	2.06	10.6	30.4	20.6	14.6	0~0.5t
SPCC	2.23	13.1	36.6	27.1	19.9	0t

注) ジヨンソンワックス#700使用

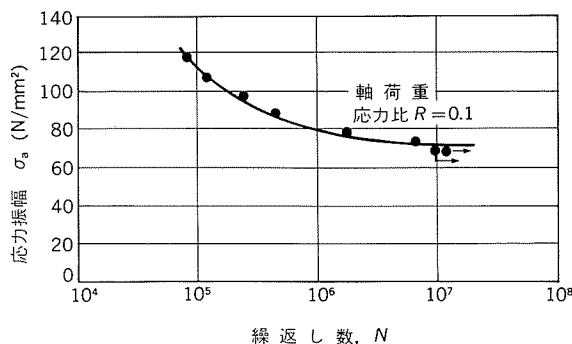


図1 GC45合金O材1mm板のS-N曲線

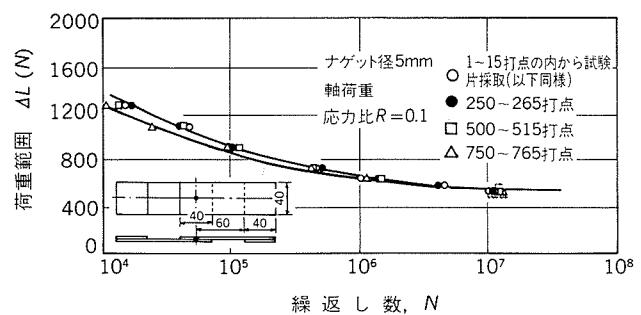


図2 GC45合金O材1mm板スポット溶接継手の疲労強度

(平成4年7月)

住友軽金属工業株式会社

平野清一  
内田秀雄  
吉田英雄  
技術研究所

## 自動車用アルミニウム合金データ・シート

## その2. 自動車ボディパネル用合金板

表3 6000系合金板の機械的性質（板厚1mm）

合金・調質	引張強さ(N/mm <sup>2</sup> )	耐力(N/mm <sup>2</sup> )	伸び(%)	n値	r値
SG112-T4	240	135	32	0.28	0.55
SG112-T4A	240	140	29	0.24	0.55
XA660-T4A	220	130	24	0.23	0.70
XC660-T4A	210	120	28	0.24	0.60

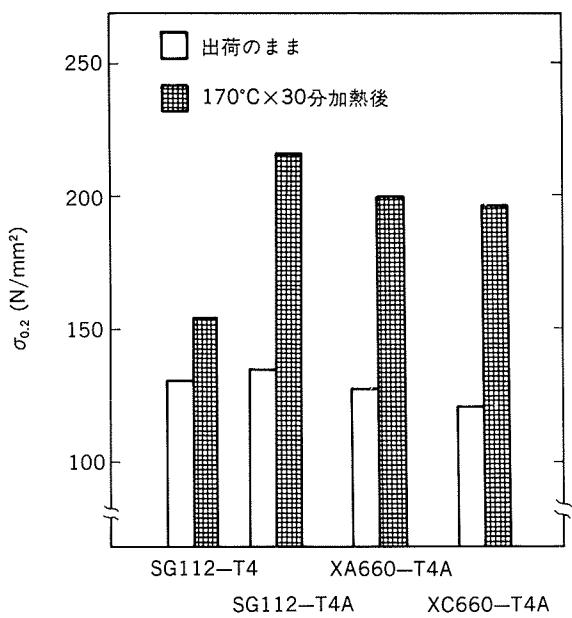
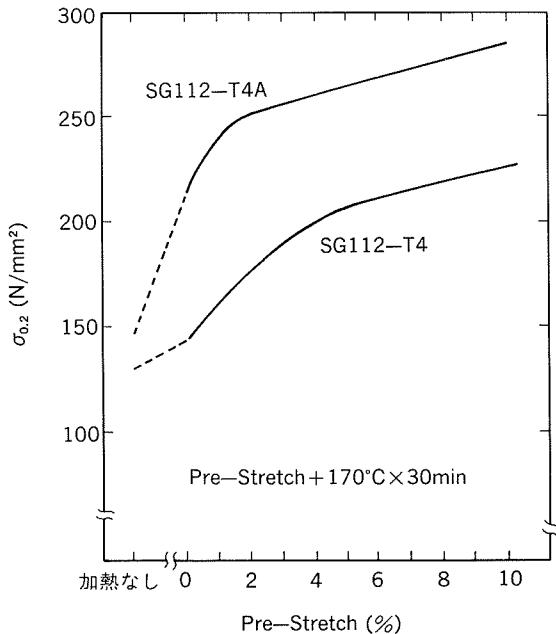
図3 6000系合金板の塗装焼付前後の耐力変化  
(予ひずみなし)図4 SG112合金板の予ひずみ+塗装焼付後の  
耐力変化

表4 6000系合金板の成形性（板厚1mm）

合金・調質	エリクセン値 (mm)	L.D.R.	曲げ半径*
SG112-T4	10.3	—	0~0.5t
SG112-T4A	9.2	2.03	0~0.5t
XA660-T4A	9.0	2.07	0~0.5t
XC660-T4A	9.5	2.06	0~0.5t

\*: 180°限界曲げ