

論 文

反応焼結法により作製した
TiAl 金属間化合物の破壊じん性*

水 越 秀 雄** 渋 江 和 久***

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 TiAl 金属間化合物の破壊じん性*

水 越 秀 雄** 渋 江 和 久***

Fracture Toughness of Reactive-Sintered TiAl Intermetallic Compound

Hideo Mizukoshi and Kazuhisa Shibue

In spite of the high specific strength and stiffness of the TiAl intermetallic compound, its poor ductility at room temperature makes this material difficult for practical use. Therefore, it is necessary to comprehend the fracture property of this alloy. In this paper, the fracture toughness and fatigue crack growth rate of Ti-33.5mass%Al-2.5mass%Mn made by a reactive-sintering process has been examined according to the test methods of ASTM E-399 and E-647. The results obtained are summarized as follows.

(1) The fatigue crack growth rate increases with increasing stress ratio R . The relationship between the threshold stress intensity range ΔK_{th} and the stress ratio is expressed as follows.

$$\Delta K_{th} = 4.55 (1 - 0.80 R) \quad \text{where } 0.05 \leq R \leq 0.7$$

(2) The fracture toughness of reactive-sintered TiAl at room temperature is $14\text{MN}\cdot\text{m}^{-1.5}$, which is greater than that of arc-melted TiAl because the grain size of reactive-sintered specimens is finer and more uniform than that of arc-melted specimens.

1. 緒 言

TiAl 金属間化合物は軽量耐熱構造材料として実用化が期待されている。しかし、現状では常温延性に乏しく、加工が困難である等の問題を残している。TiAl 金属間化合物を実用化するためには、常温における機械的性質及び破壊特性を把握することが重要である。とくに、疲労き裂伝播速度、破壊じん性値等の破壊力学的材料評価が構造物の設計には不可欠である。引張あるいは圧縮等の基本的機械的性質及びクリープ特性については、第三元素添加の影響も含めて、各研究機関において詳細に評価されつつある¹⁾が、破壊力学的な評価は十分ではない。また、多結晶材の製造には一般にアーキ溶解法が用いられているが、難加工材であるためインゴットからの形状付与が困難である。一方、Ti 及び Al 粉末を混合し、形状付与した後反応焼結により化合物とする方法があ

る²⁾³⁾。この方法の特徴は、反応焼結前の混合材の状態では引張伸びが10%以上あり、鍛造等の塑性加工が可能であるという点である⁴⁾。本研究では、反応焼結法により作製した丸棒及びアーキ溶解法により作製したボタンインゴット TiAl 金属間化合物について、圧縮強度、破壊じん性値に及ぼす組成及び製造方法の影響を検討した。また疲労き裂伝播速度を測定し、伝播速度に及ぼす応力比の影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

反応焼結材の組成は、Ti-33.5mass%Al-2.5mass%Mn であり、押出により直径35mmの丸棒を作製した。この組成は常温強度及び延性が高いとの報告がある⁵⁾。一方、アーキ溶解材の組成は Ti-36mass%Al, Ti-33.5mass%Al 及び Ti-33.5mass%Al-2.5mass%Mn の 3 種類とし、プラズマアーキ溶解によりボタンインゴットを作製した。また、アーキ溶解材については、鋳造後の

* 日本国学会誌, 56 (1992), 342. に主要部を掲載

** 技術研究所応用研究部

*** 技術研究所金属材料第二研究部

熱間高温高圧処理(HIP)有り及び無しの試料を作製した。供試材一覧をTable 1に、顕微鏡組織をFig. 1に示す。

反応焼結材は γ 単相領域と、 α_2 相が針状に分散した $\gamma + \alpha_2$ 領域(ラメラ領域)とが混在した組織である。一方、アーク溶解材はいずれも γ 単相組織である。

2.2 圧縮試験

反応焼結法によって作製した丸棒及び溶解法によるボタンインゴットから直径6mm、高さ15mmの試料を採取し、供試した。圧縮試験にはインストロンタイプの引張試験機を用い、ひずみ速度 $1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 一定で、圧縮耐力($\sigma_{-0.2}$)、圧縮強さ(σ_{-B})及び変形量(破壊ひずみ、%)を測定した。

2.3 破壊じん性試験

各供試材から機械加工により、Fig. 2に示す小型CT(Compact Tension)試験片を製作した。破壊じん性試験はASTM E-399に準じて行い⁶⁾、疲労予き裂を挿入

した後引張破断させてじん性値を算出した。疲労予き裂の挿入は、応力比 $R = 0.1$ 、繰返し速度10Hzで行い、き裂挿入時の疲労き裂伝播速度を測定した。このとき、き裂長さを試験片開口部に取り付けたクリップゲージを用いて測定した。また、反応焼結材について、応力比0.05～0.7における疲労き裂伝播速度に及ぼす応力比の影響を調査した。このとき試験片の採取方法はT-L方向である。疲労予き裂挿入後、疲労き裂長さを測定するため873K、1.8ksの熱処理を行った。

熱処理後、負荷速度(dK/dt) $1.23 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-1.5}/\text{s}$ で引張破断させ、破断までの荷重とクリップゲージ開口変位の関係を記録した。荷重とクリップゲージ開口変位の関係は、一般に、Fig. 3に示す3つのタイプのいずれかになる。Type Iは延性破壊、Type IIはポップインを伴う破壊、Type IIIはせい性破壊にそれぞれ対応している。

Table 1 Chemical Compositions of specimens.

No.	Chemical composition (mass%)			Production process
	Al	Mn	Ti	
P1	33.5	2.5	Bal.	Reactive-sintered
C1	33.5	2.5	Bal.	
C7	36	—	Bal.	As cast
H2	33.5	2.5	Bal.	Arc-melted
H4	33.5	—	Bal.	HIPed
H8	36	—	Bal.	

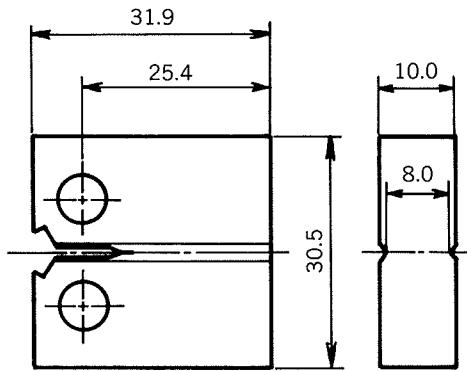


Fig. 2 Shape and size of CT specimen.

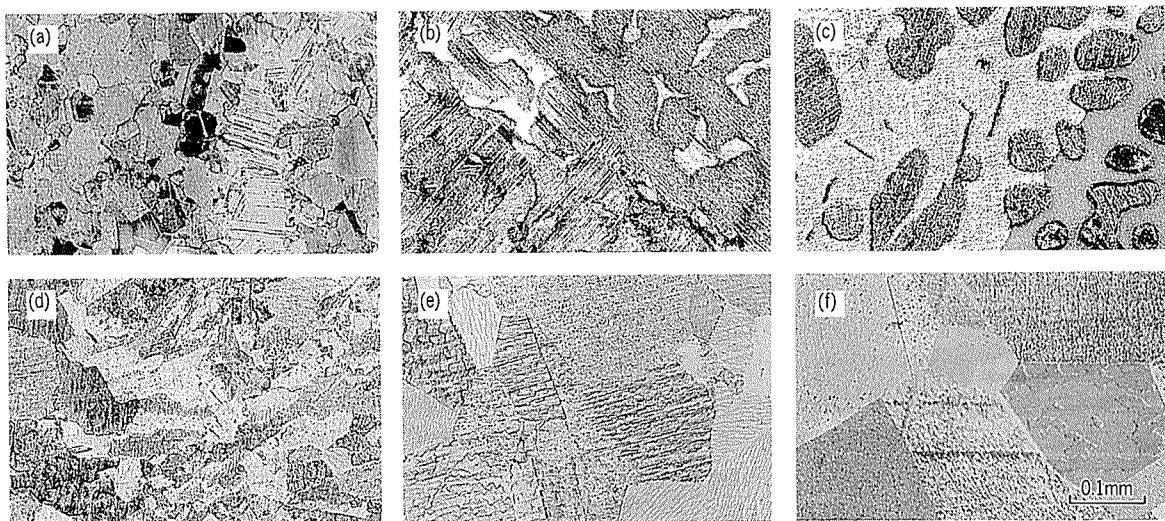


Fig. 1 Microstructures of specimens, (a) P1, (b) C1, (c) C7, (d) H2, (e) H4 and (f) H8.

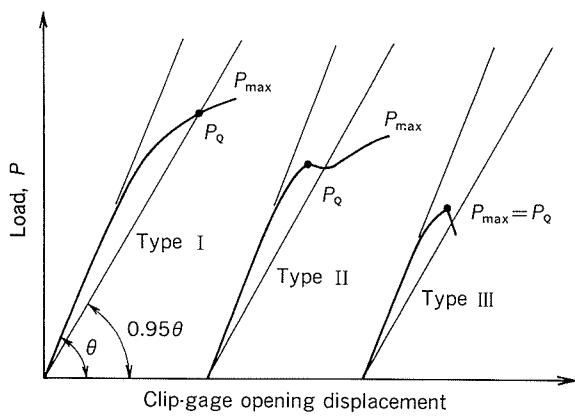


Fig. 3 Relation between load and clip-gage opening displacement at fracture toughness test.

Fig. 3 中の P_Q を用い、式(1)によって応力拡大係数 K_Q を算出した。

$$K_Q = \frac{P_Q}{BW^{1/2}} f(a/W) \quad (1)$$

$$f(a/W) = 29.6(a/W)^{1/2} - 185.5(a/W)^{3/2} + 655.7(a/W)^{5/2} - 1017(a/W)^{7/2} + 638.9(a/W)^{9/2}$$

ここで、 B ：試験片厚さ、 W ：試験片幅、 a ：き裂長さ（疲労予き裂を含む）。

試験後破断面の SEM 観察を行い、破壊特性との関係を検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 圧縮強度

圧縮試験結果を Table 2 に示す。反応焼結材の圧縮耐力及び圧縮強さはそれぞれ 465N/mm^2 、 1481N/mm^2 であり、いずれも供試材中で最も高い値を示している。また、変形量は約 27% であり、変形量も供試材中で最も大きい。一方、アーケ溶解材において、HIP 处理材の圧縮

Table 2 Compression test results.

No.	Yield strength $\sigma_{-0.2}$ (N/mm ²)	Compression strength σ_B (N/mm ²)	Fracture strain (%)
P1	465	1481	26.7
C7	343	814	14.9
H4	373	1026	23.0
H8	285	970	20.7

強さは溶解のままのそれに比べ 15~20% 向上している。変形量についても圧縮強さと同様に HIP 处理により約 35% 向上する。

圧縮試験時の荷重-変形量線図において、最大荷重近傍では初期段階の線形関係から大きくはずれ、反応焼結材とアーケ溶解材のいずれも延性材料的様相を呈していたが、最大荷重を示した直後に破壊に至る様相はせい性的であった。Fig. 4 に試験後のミクロ組織の一例を示す。き裂はいずれの供試材についても変形量 3% 前後で発生し、 γ 相粒界あるいは $\gamma + \alpha_2$ の層状界面に観察される。また、33.5mass%Al 材の圧縮耐力、圧縮強さ及び変形量は 36mass%Al 材のそれらに比べて大きく、Al 量の影響が明らかである。なお、アーケ溶解材においては、33.5 mass%Al 近傍の組成で強度及び延性が極大値をとることはすでに報告されており⁷、本実験結果はこれと同様である。また、製造方法の面で反応焼結材が最大強度を示したのは、結晶粒径がアーケ溶解材より微細であり、かつ粒径がそろっていることが原因であると考えられる。アーケ溶解材における HIP 处理による強度及び延性の向上には、鋳造欠陥あるいはマクロ偏析の除去等の粒内の均一化（安定化）が影響しているものと考えられる。

3.2 疲労き裂伝播速度

3.2.1 製造方法の影響

Ti-33.5mass%Al-2.5mass%Mn 組成の反応焼結材及びアーケ溶解材両者の L-T 方向試験片の、疲労予き

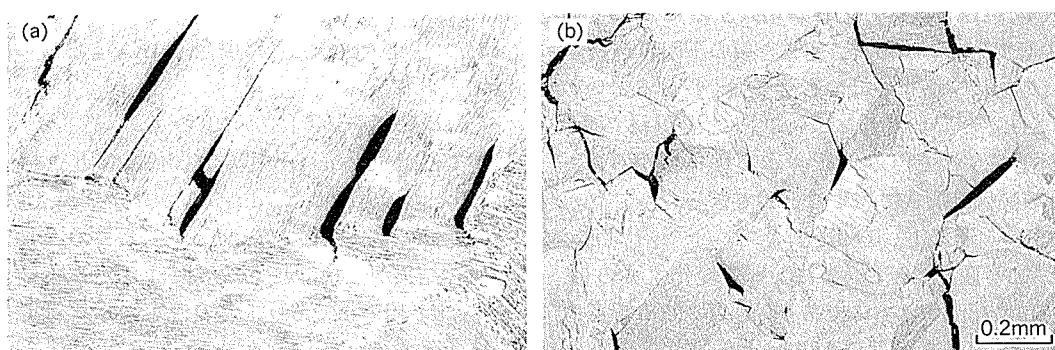


Fig. 4 Micrographs after the compression test for H2 specimen,
(a) longitudinal and (b) transverse sections.

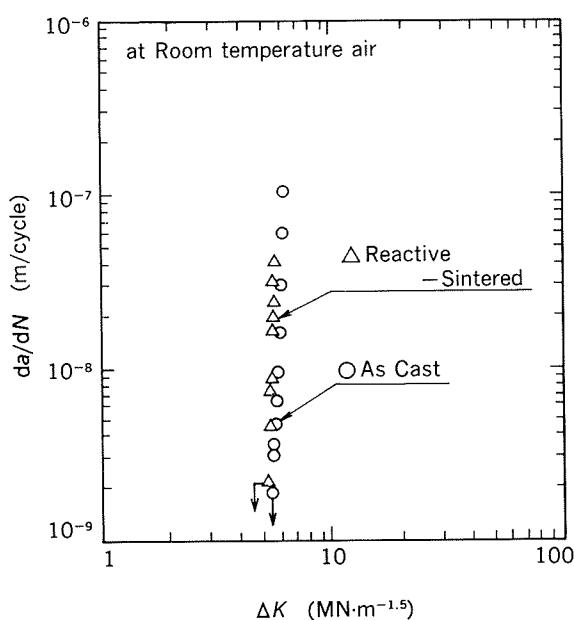


Fig. 5 Relation between the crack propagation rate and the stress intensity factor range for L-T orientation.

裂挿入時における疲労き裂伝播速度 (da/dN) - 応力拡大係数の変化幅 (ΔK) 線図を Fig. 5 に示す。得られた da/dN は、いずれも ΔK が $6.0 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-1.5}$ 前後で 10^{-7} から $10^{-9} \text{ m}/\text{cycle}$ まではほぼ垂直に減少している。疲労き裂伝播速度については製造方法の違いに左右されないことが分かる。

3.2.2 応力比の影響

反応焼結材 T-L 方向試験片のみについて、応力比 R を $0.05 \sim 0.7$ と変化させたときの $da/dN - \Delta K$ 線図を Fig. 6 に示す。 ΔK 減滅法⁸⁾により各応力比における下限界近傍の疲労き裂伝播速度を得た。き裂伝播速度は応力比が増大するにつれて増大している。これにはき裂の閉口が影響していると考えられる。

応力比 R と下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} の関係を Fig. 7 に示す。 ΔK_{th} は応力比 R が増大するにつれて連続的に減少している。一般に、疲労き裂の下限界近傍の伝播挙動は応力比や微視組織の影響を強く受けるといわれており、 ΔK_{th} と R の関係について主に鉄鋼材料で種々の実験式が提案されている^{9)~11)}。本実験結果からは、 ΔK_{th} と R の関係は次式で表すことができる。

$$\Delta K_{th} = 4.55 (1 - 0.80R) \quad (2)$$

$da/dN - \Delta K$ 及び ΔK_{th} が R によって変化するのは、き裂の開閉口に起因するものであり、き裂の閉口を考慮した有効応力拡大係数範囲 (ΔK_{eff}) と伝播速度の関係及び下限界値 $\Delta K_{eff, th}$ は R によらず一定であるといわれている¹²⁾。また、 $R = 0.8$ 以上で ΔK_{th} は $\Delta K_{eff, th}$ に等しくなることも報告されている。そこで、 $R = 0.7$ における ΔK_{th} を供試材の $\Delta K_{eff, th}$ と仮定し、縦弾性係数 E を

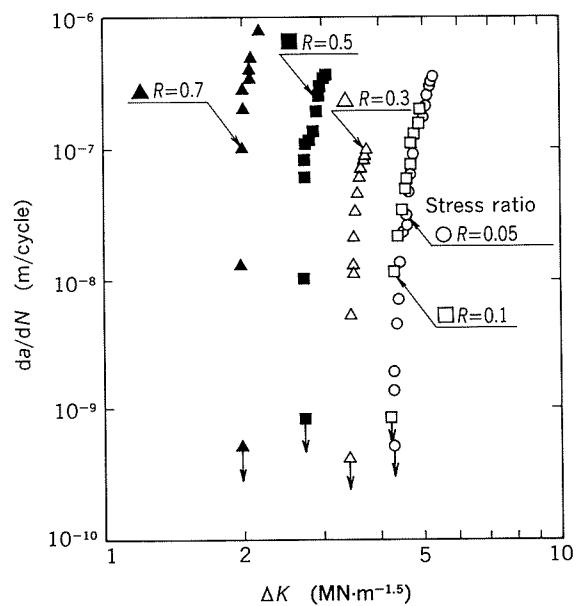


Fig. 6 Relation between the crack propagation rate and the stress intensity factor range for T-L orientation.

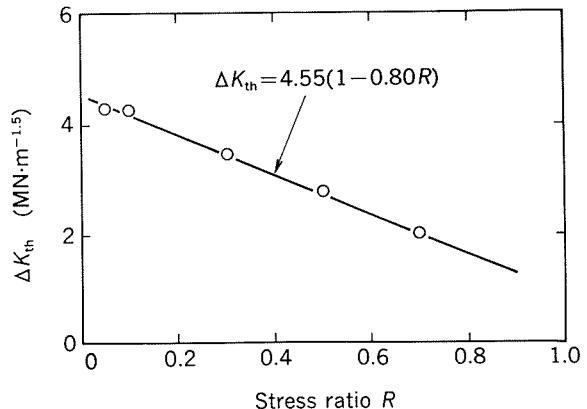


Fig. 7 Effect of stress ratio on the threshold stress intensity factor range, ΔK_{th} .

$1.7 \times 10^5 \text{ N/mm}^2$ とした場合、 $\Delta K_{eff, th}$ と E の関係は次式で表される。

$$\Delta K_{eff, th} = 1.16 \times 10^{-5} \cdot E \quad (3)$$

これは、Pook らが導いた関係¹³⁾に近いものであった。Pook らの考えでは、 da/dN が格子間隔 ($3.6 \times 10^{-10} \text{ m}$) と等しくなったときに $\Delta K_{eff, th}$ に達するとしている。本実験結果がこれに近かったのは、 γ -TiAl の格子間隔が $4.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ であり、この仮定にはほぼ等しいためであると考えられた。

3.3 破壊じん性値

供試材の引張破壊時における荷重とクリップゲージ開口変位の関係の代表例を Fig. 8 に示す。いずれの供試材においても、Fig. 3 における延性破壊あるいはポップ

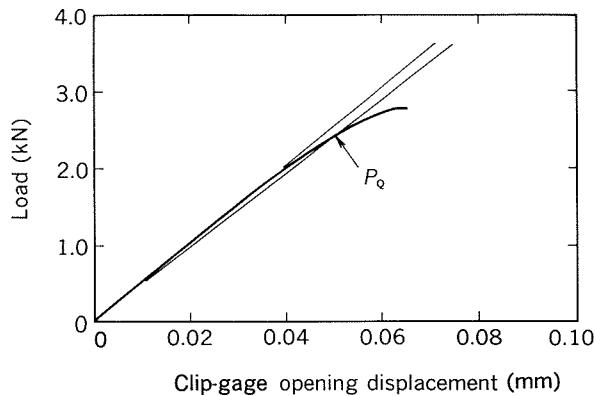


Fig. 8 Relation between load and clip-gage opening displacement at the fracture toughness test for P1 specimen.

インを伴う破壊の様相を呈し、 $P_{\max}/P_Q > 1.1$ である。このため式(1)より算出される K_Q 値は K_{IC} とならない。この場合には、材料間のじん性の度合を比較する参考値として式(4)により強度比 R_{SC} を算出する。

$$R_{SC} = \frac{2 P_{\max} (2W+a)}{B(W-a)^2 \sigma_y} \quad (4)$$

ここで、 P_{\max} ：最大荷重、 σ_y ：引張耐力。

供試材の K_Q 値及び R_{SC} を Table 3 に示す。 K_Q 値、 R_{SC} はいずれも圧縮特性と同様の傾向を有している。反応焼結材の破壊じん性値は $14.2 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-1.5}$ であり、供試材中で最高値である。これは、Kim がまとめた $\gamma + \text{ラメラ}$ 組織の破壊じん性値とほぼ同等の値である¹⁴⁾。また強度比は 0.665 であり、これも供試材中で最も大きい。一方、アーカ溶解材において、HIP 处理材の破壊じん性値は溶解のままのそれに比べ $10 \sim 25\%$ 向上している。強度比についても同様に HIP 处理により $10 \sim 25\%$ 向上していることが分かる。

組成の面では、33.5mass%Al 材の破壊じん性値及び強度比は 36mass%Al 材のそれらに比べて大きく、Al 量の影響が生じている。また、Mn を 2.5% 添加することによりさらに破壊じん性値が向上する。反応焼結材の破壊

Table 3 Fracture toughness test results.

No.	P_{\max} / P_Q	$K_Q (\text{MN} \cdot \text{m}^{-1.5})$	R_{SC}
P1	1.25	14.2	0.665
C1	1.40	11.6	0.595
C7	1.24	7.1	0.340
H2	1.27	12.5	0.604
H4	1.16	11.9	0.513
H8	1.32	9.1	0.436

じん性値が最大であった原因も圧縮強度の場合と同様であると考えられる。

3.4 破断面観察

破壊じん性値を測定した後、破断面の SEM 観察を行った。各製法における Mn 添加材の疲労破面及び引張破面の SEM 像を Fig. 9 に示す。いずれの供試材についても疲労破面には明確なストライエーションはみられず、ほぼ同様の破面を呈している。一方、引張破面についてはいずれも凹凸が大きく、へき開破壊の様相を呈している。ただし反応焼結材において、一部に粒界破壊部分が観察される。この粒界破壊の原因を究明し是正することができれば、破壊じん性値は向上すると考えられる。

4. 結 言

反応焼結法及びアーカ溶解法により作製した TiAl 金属間化合物について、圧縮強度、破壊じん性値に及ぼす組成及び製造方法の影響を検討し、また疲労き裂伝播速度に及ぼす応力比の影響についても調査した結果、以下のことが明かとなった。

(1) 反応焼結材の圧縮強さは 1481 N/mm^2 であり、供試材中最も高い値を示した。これは、反応焼結材の結晶粒径がアーカ溶解材に比べ微細かつ均一であるためと考えられた。

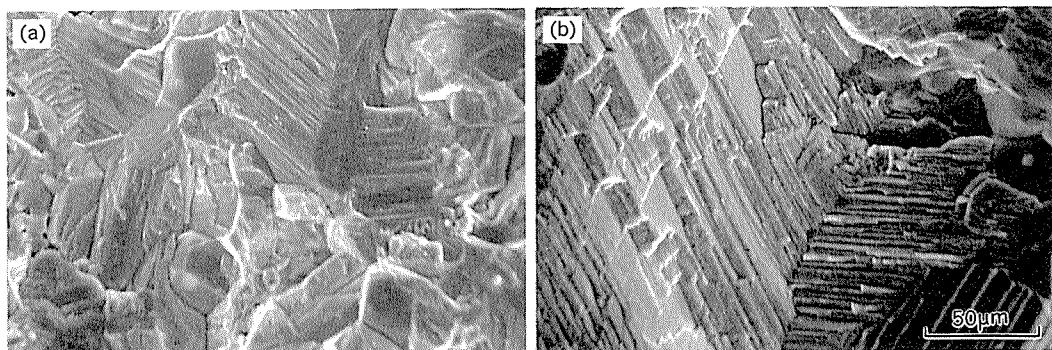


Fig. 9 SEM micrographs of fracture surface, (a) P1 specimen and (b) H2 specimen.

(2) 反応焼結材T-L方向試験片の疲労き裂伝播速度は、応力比が増加するにつれて増大した。下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} と応力比 R の関係は次式で表された。

$$\Delta K_{th} = 4.55 (1 - 0.80R)$$

(3) TiAl金属間化合物は延性破壊あるいはポップインを伴う破壊の様相を呈した。反応焼結材の破壊じん性値は約 $14\text{MN}\cdot\text{m}^{-1.5}$ であり、供試材中最も大きかった。

文 献

- 1) 例えば、野中勝彦、田野崎和夫、藤田正義、千葉晶彦、川畑 武、和泉 修：日本金属学会春期講演概要、(1989), 329.
- 2) 渋江和久、山内重徳：日本金属学会春期講演概要、(1989), 328.
- 3) 堀辻 篤、谷原正晟、宮本大樹、高橋弓弦、森 正博、宮本 敬、稻村 健：日本金属学会春期講演概要、(1990), 405.
- 4) 渋江和久、他：CAMP-ISIJ, 3 (1990), 370.
- 5) 橋本健紀、土肥春夫、笠原和男、中野 理、辻本得蔵、鈴木朝夫：日本金属学会誌、52 (1989), 1159.
- 6) 例えば、C. K. Chow and L. A. Simpson : ASTM STP 945, (1988), 419.
- 7) 例えば、磯部 晋：金属系新素材の動向と加工法(その1)，(財)素形材センター、(1989), 61.
- 8) 例えば、中井善一、田中啓介、川島理生司：材料、33 (1984), 1045.
- 9) L. Klesnil and P. Lukas : Mater. Sci. Engng., 9 (1972), 231.
- 10) R. A. Schmidt and P. C. Paris : ASTM STP 576, (1973), 79.
- 11) O. Vosikovsky : Engng. Frct. Mech., 11 (1979), 595.
- 12) 中井善一、田中啓介、川島理生司：材料、33 (1984), 1045.
- 13) L. Pook and N. E. Frost : Int. J. Fract. 9 (1973), 53.
- 14) Y-W. Kim : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, MRS Fall Meeting, Vol.213 (1991).

論 文

Al-Mg-Mn 合金硬質板の軟化特性に及ぼす
中間熱処理の影響*

田 中 宏 樹** 土 田 信**

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al-Mg-Mn 合金硬質板の軟化特性に及ぼす 中間熱処理の影響*

田 中 宏 樹** 土 田 信**

The Effect of Intermediate Annealing on the Retardation of Softening in Cold Rolled Al-Mg-Mn Alloy Sheets

Hiroki Tanaka and Shin Tsuchida

It is known that the 0.2%-yield point of cold rolled Al-Mg-Mn alloy sheets tends to drop after annealings at over 500K. This softening is undesirable for the can end stock which is work-hardened and baked at such temperature after coating. We investigated on softening of cold rolled Al-5mass%Mg-0.65mass%Mn alloy sheets at 523K, and have found out that the intermediate heat treatment at a low temperature (473K) before cold rolling is effective to retard the softening.

A lot of fine precipitates (<0.05 μm) are observed in the material intermediately annealed at 473K, and stable substructures are formed during final cold rolling by these precipitates. These fine precipitates consist of aluminium and manganese and are thought to be the decagonal phase.

1. 緒 言

適度な強度と耐食性を有する5000系合金硬質板は、缶蓋用材料として、広く使用されるようになった。これに伴い、素材の高強度化、耐食性向上のための研究も活発に行われている。特に高強度化は缶の軽量化に直接結びつく重要な研究テーマである。

一般に缶蓋用材料として用いられる場合、防食効果の高い高分子樹脂の塗装が施される。このときの塗装焼付処理温度は473K以上となる。ところがAl-Mg系合金硬質板の場合、このような熱処理温度域では素材強度が低下してしまうことが知られている¹⁾。

耐軟化特性を向上させる試みとして、溶湯圧延法²⁾や微量添加元素(Mn, Zr, Cr, Sc)³⁾⁴⁾⁵⁾の効果などが報告されている。また、中間熱処理の耐軟化特性に及ぼす影響についても検討された例⁴⁾はあるが、あまり良好な結果は得られていない。

しかしながら、第2相粒子の析出状態を制御する観点から、さらに中間熱処理条件を検討する必要があると考えられた。そこで本研究ではAl-5mass%Mg-0.65mass%Mn合金を用い、その硬質板の軟化特性に及ぼす中間熱処理の影響について調査した。

2. 実験方法

Table 1に示した合金成分の溶湯をDC法で造塊し、175×175mmのスラブを作成した。その後、753Kで28.8ksの予備加熱を行ったのち、20mm厚さから4mm厚さまで熱間圧延した。さらに1mm厚さまで冷間圧延したのち、Table 2に示す4条件の中間熱処理を施した。その後、さらに0.3mm厚さまで冷間圧延し、523Kで30s～3.6ksの熱処理を行った試料を引張試験に供した。

Table 1 Chemical composition of alloy. (mass%)

Mg	Mn	Fe	Si	Al
5.0	0.65	0.23	0.12	bal.

* 軽金属学会第80回春期大会(平成3年5月、於・名古屋市)及びThe 3rd Int. Conf. on Aluminium Alloys(22-26 Jun., 1992, Trondheim, Norway)にて一部発表

** 技術研究所金属材料第一研究部

Table 2 Intermediate annealing conditions.
(Annealing time : 86.4ks)

Specimen	A	B	C	D
Temperature	473K	573K	673K	Without I.A.

試料の一部を用いて比抵抗測定、光学顕微鏡や電子顕微鏡を利用した組織観察などを行った。また電子顕微鏡写真から、第2相粒子の分散状態を画像解析装置で比較した。

3. 実験結果

引張試験から得られた0.2%耐力変化をFig. 1に示す。523K加熱前は、中間熱処理を施さなかったD工程材の耐力が最も高い。ところが加熱後はA工程材(473K処理)の方が高くなり、300s以降の耐力低下もB,D工程材に比べ小さいことが分かった。C工程材(673K処理)は他の工程よりも耐力低下が容易に起こり、その傾向は60s以降から顕著となる。

Fig. 2は中間熱処理後の偏光組織(L-LT面)である。D工程材は冷間圧延後の典型的な組織であり、B,C工程材は再結晶粒組織となっている。A工程材は再結晶粒組織には至っていないが、やや回復の進んだ組織のようである。523K加熱前の強度差は、このような中間熱処理後の回復、再結晶度合によって生じたものである。

Fig. 3は523K×3.6ks処理後の透過型電子顕微鏡(TEM)組織を示す。強度低下の最も小さいA工程材では、セル組織の中に所々サブグレインが存在する状態であった。B,D工程材は一部転位の残存している箇所

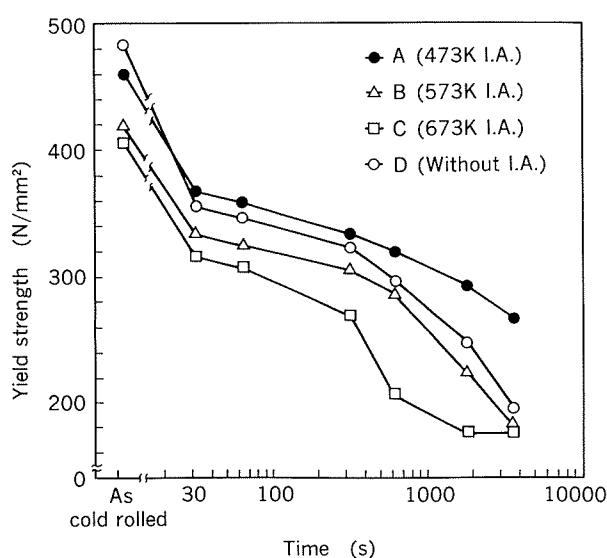


Fig. 1 Changes of 0.2%-yield strength by isothermal annealing at 523K (in cold rolled Al-5mass% Mg-0.65% Mn alloy sheets).

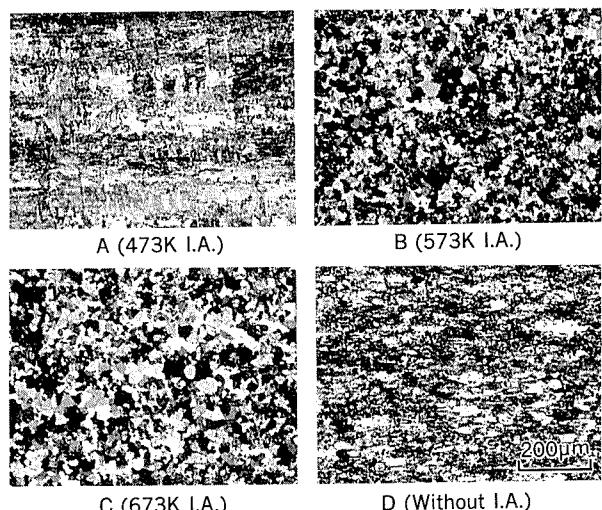


Fig. 2 Optical micrographs of specimens intermediately annealed at each temperature.

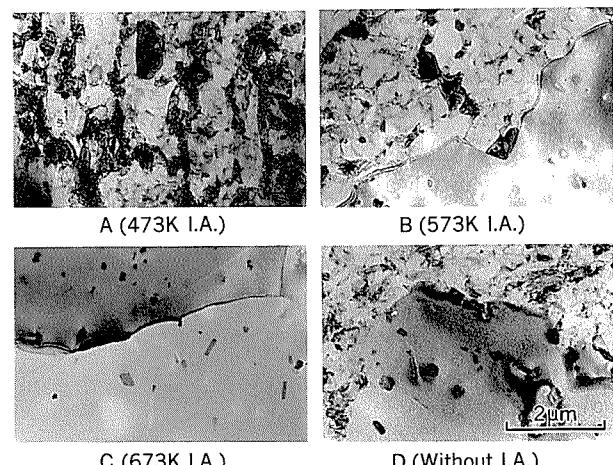


Fig. 3 TEM micrographs of specimens finally annealed at 523K for 3.6ks.

もあるが、広い領域にわたって再結晶粒化していた。C工程材はほぼ全域が再結晶粒組織であった。

4. 考察

4.1 耐軟化性に及ぼす第2相粒子の影響

本実験では473K程度の比較的低温で中間熱処理を行うことで、Al-Mg-Mn系合金硬質板に耐熱性を付与できることができた。この熱処理を行ったA工程材の冷間圧延板(0.3mm厚さ)では、Fig. 4-(a)で示すように、転位網が多数形成されている。このような転位網はFig. 4-(b)に示すように、523K×3.6ks処理後にも存在し、材料の強度低下が抑えられることになる。

冷間加工時の転位網形成には、微細な第2相粒子が関与しているものと考えられる。ここで、中間熱処理後の

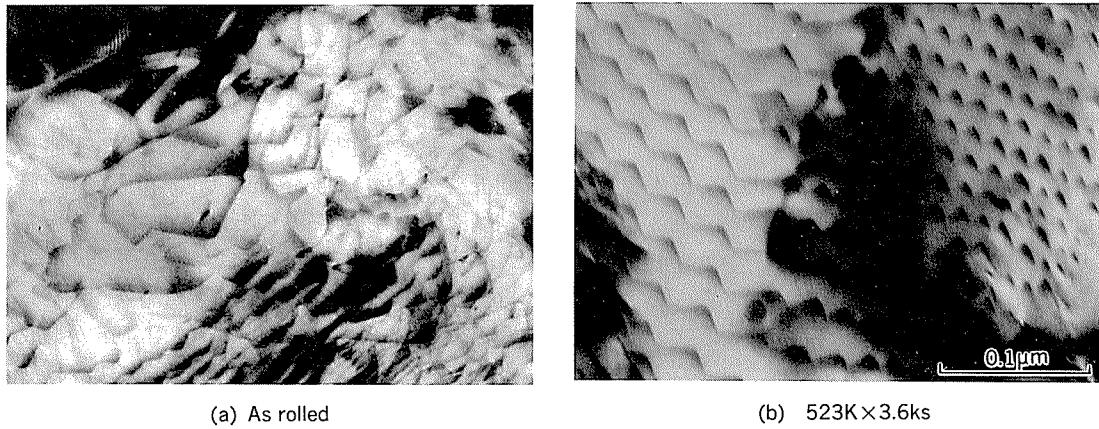


Fig. 4 TEM micrographs of specimens intermediately annealed at 473K.
 (a) :as cold rolled ($t = 0.3\text{mm}$), (b) :annealed at 523K for 3.6ks.

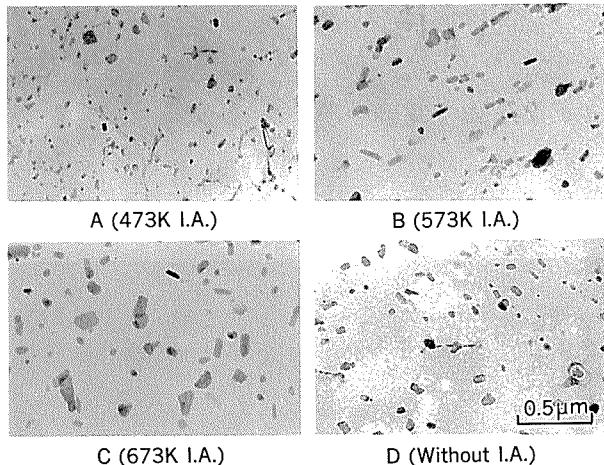


Fig. 5 TEM micrographs of specimens intermediately annealed at each temperature (and re-annealed at 723K for 10s to distinguish particles).

第2相粒子の分散状態を比較してみた。ただし Fig. 2 で示したように、A, D 工程では加工組織となっているために TEM 観察での析出物確認が困難であった。従って 4 種の試料すべてに 723K × 10s の熱処理を施し、転位を消滅させた。Fig. 5 はその時の TEM 組織を示している。A 工程材は他の工程材よりも、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下の微細な析出物が多く存在している。これらの TEM 写真を用いて、第2相粒子の分散状態を画像解析した結果が Fig. 6 である。（註；試料の厚さは、結晶粒界で観察された等厚干渉じまを利用して求めた⁶⁾。）A 工程材は $0.02 \mu\text{m}$ 以下の析出物が多く、他の工程材と比べかなり異なった分布状態にある。B 工程材は D 工程材に比べ $0.04 \mu\text{m}$ 以下の析出物がやや多いが、ヒストグラムはよく似ている。C 工程材は $0.04 \mu\text{m}$ 以下の析出物が減り、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の析出物が多くなることから、他の工程材よりも粗大化傾向にあることが分かる。

このように473Kでの熱処理時には、微細な第2相粒

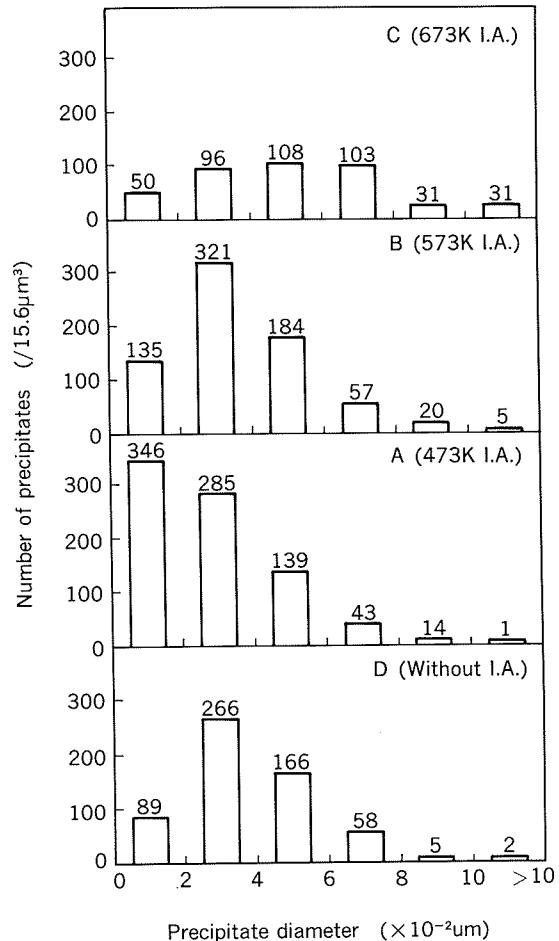


Fig. 6 The size distributions of precipitates for the specimens shown in Fig. 5.

子が多数析出することが分かる。さらに A 工程材を暗視野 (DF) 像で観察すると、Fig. 7 に示すような 0.01 μm 以下の非常に微細な析出物も多数存在することが分かる。従って、これらの微細析出物は冷間圧延によって導入された転位の移動を妨害し、Fig. 4-(a) で示した

のような転位網を形成しやすくなると考えられる⁷⁾⁸⁾。さらに、冷間圧延中に固溶していた溶質原子がこの転位網上へ析出⁹⁾し、523Kでの加工組織の回復を妨害したもとの推察される。

4.2 微細析出物の同定

A工程材で観察された微細析出物をEDX分析すると、Fig. 8に示すようにAl-Mn系化合物であることが分かる。ただし制限視野回折(SAD)パターンから得られる情報から、これらの微細析出物はAl₆MnやAl₁₂Mnといった安定相ではないことが判明した。Fig. 7で示した析出物のSADパターンは、Fig. 9で示すような5回対称に似た特異なパターンであった。中心スポットのまわりの10個のスポットは、Fig. 10で示すように完全な5回対称の関係にはなっていない。暗視野(DF)像から判断すると、単一析出物から得られた回折パターンであることはまちがいない。マトリックス中に分散している0.01μm以下の析出物も、同様な結晶構造を有しているものと考えられる。さらにA工程材では、Fig. 11に示す2回対称やCubic構造を示唆するSADパターンが得られる場合がある。おそらく電子ビームの入射方向によっ

て、それぞれのSADパターンが観察されるものと思われる。B工程材でもこのような回折パターンを持つ析出物が若干認められたが、他の工程材では観察されなかった。

これまでの報告¹⁰⁾¹¹⁾を参考にすると、上述した特異な回折パターンはDecagonal(正十角形)相と呼ばれる準結晶構造に由来するものと推察される。

Y.F.Chengらの報告¹²⁾では、溶湯圧延した3003合金の析出相の変化を調べた結果、準結晶[I相]構造の中間相を経て、安定相のAl₆MnやAl₁₂Mnが形成されることを推定している。本実験で観察されたDecagonal相と考えられる微細析出物も、これに準ずるものと思われる。



Fig. 7 Precipitation in specimen A intermediately annealed at 473K (and re-annealed at 723K for 10s).

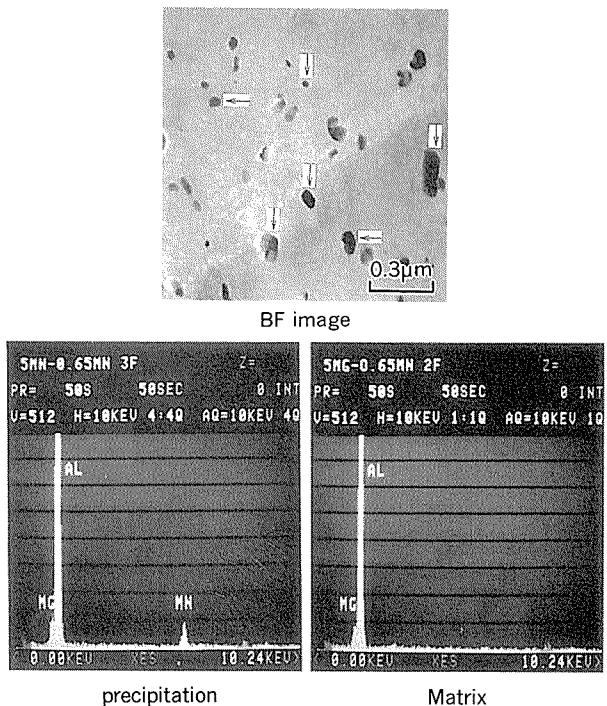
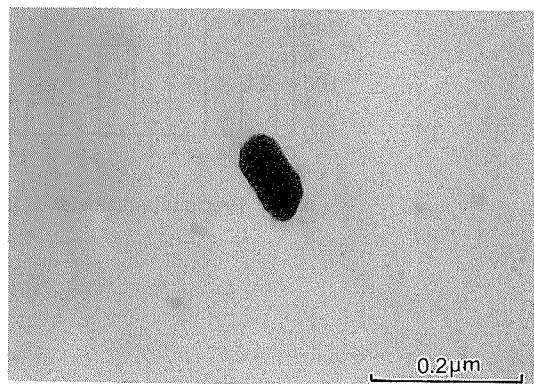
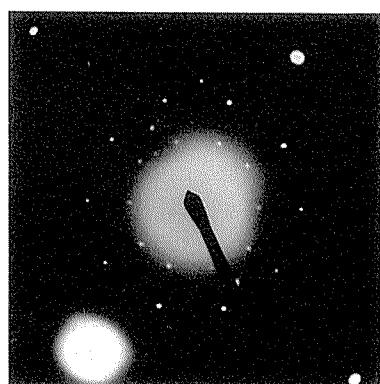


Fig. 8 EDX analysis of the precipitates in specimen A.



(a) BF image



(b) SAD pattern

Fig. 9 The precipitate in specimen A annealed at 473K for 3.6ks after cold rolling to 1mm thick.

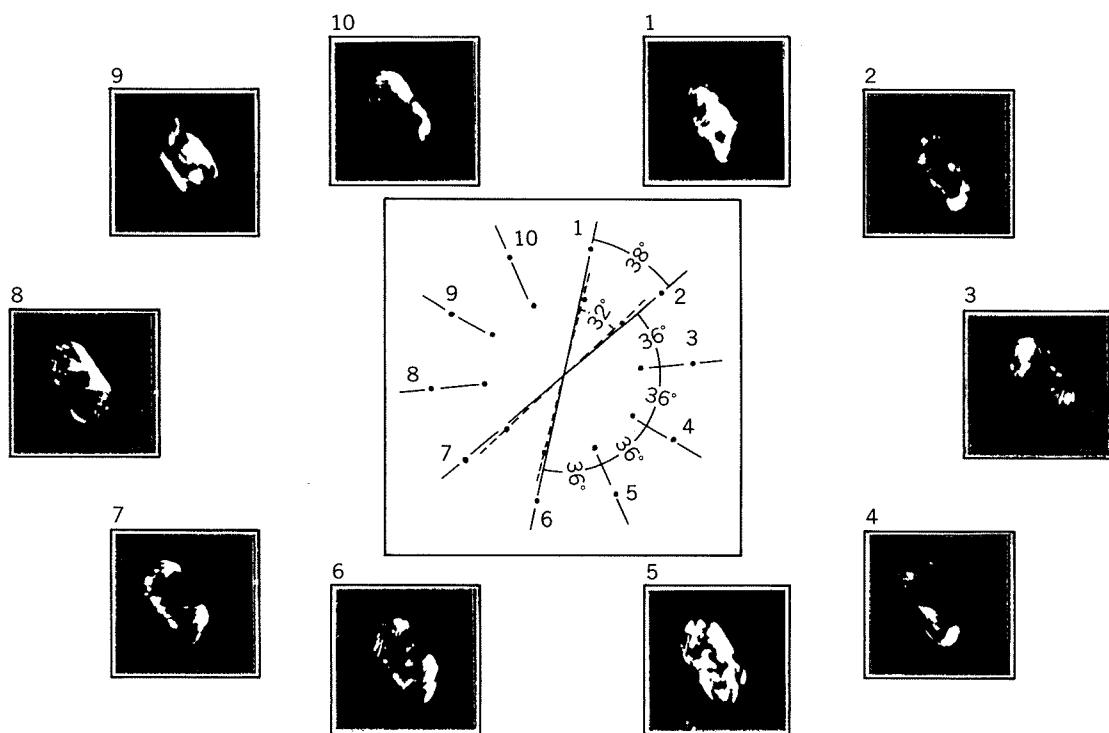


Fig. 10 The schematic of SAD pattern and DF images of Fig.9.
(The diffraction spots are not compatible with 10-fold symmetry.)

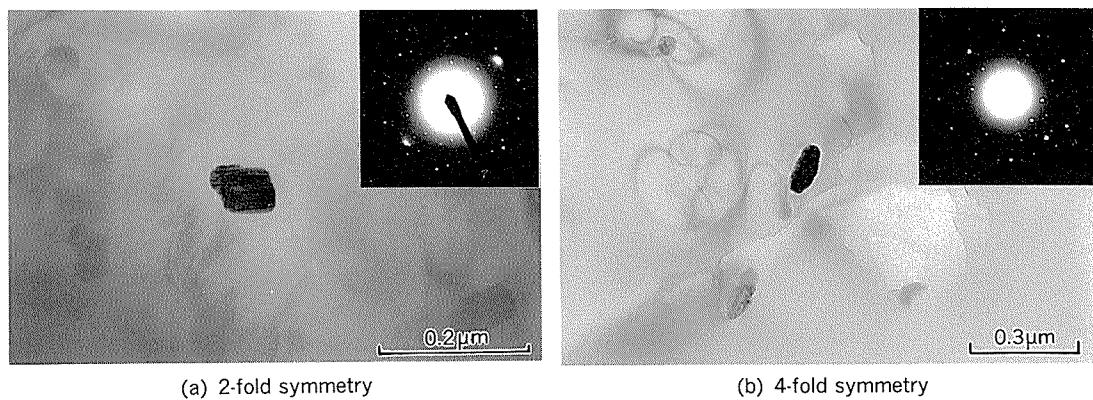


Fig. 11 TEM micrographs and SAD patterns of specimen A annealed at 473K for 3.6ks.

従来 Al-Mn 系化合物の準結晶は、Mn 添加量を多くした急冷凝固のような特殊な場合に確認されていたが、このような工業的製造条件内でもその存在が示唆されたことは興味深い。

5. 結 言

Al-5mass%Mg-0.65mass%Mn 系合金硬質板の耐軟化特性向上を図るために中間熱処理条件を検討し、次の結果を得た。

(1) 523Kで30S~3.6ks間保持した後の室温での材料

強度低下は、中間熱処理を473Kで行うことで小さくすることができる。

(2) 473Kでの中間熱処理時には0.05 μm以下の微細な第2相粒子が多数析出し、後に続く冷間圧延によって導入される転位の移動を妨害することで、転位網が形成されやすくなる。このような転位網は523Kでも比較的安定に存在し、強度低下が抑えられることになる。

(3) 473Kでの中間熱処理時に析出する微細な第2相粒子は Al-Mn 系の Decagonal (正十角形) 相と推定され、 Al_6Mn 等の安定相とは異なる結晶構造を有することが分かった。

参考文献

- 1) D. Altenpohl : *Aluminium und Aluminium-legierungen*, Springer-Verlag, (1965), 560.
- 2) E. A. Loria : *Aluminum Alloys-Their Physical and Mechanical Properties*, Vol.1, ed. by E. A. Starke, Jr. and T. H. Sanders, Jr., EMAS, (1986), 133.
- 3) H. Westengen, L. Auran and O. Riso : *Proc. 1st Int. Risø Symp*, ed. by N. Hansen, A. R. Jones and T. Leffers, Risø National Laboratory, Roskild, Denmark, (1980), 281.
- 4) B. Grzemba, J. Hasenclever and G. Scharf : *Aluminium*, 65 (1989), 175.
- 5) R. P. Sawtell and C. L. Jensen : *Met. Trans.*, 21A (1990), 421.
- 6) 西山善次, 幸田成康 : 金属の電子顕微鏡写真と解説, 丸善, (1975), 12.
- 7) 軽金属協会編 : アルミニウム金属加工学入門, (1971), 140.
- 8) 吉田英雄, 田中宏樹, 土田 信 : 軽金属, 39 (1989), 817.
- 9) 日本航空宇宙工業会編 : 革新航空機技術に関する研究調査, No.802, (1984), 39.
- 10) S. J. Andersen : *Quasicrystals*, ノルウェー工科大学博士論文, (1990).
- 11) K. Hiraga, M. Hirabayashi, A. Inoue and T. Masumoto : *Journal of Microscopy*, 146 (1987), 245.
- 12) Y. F. Cheng, V. Hansen, B. Berg and J. Gjønnes : *Aluminum Alloys-Their Physical and Mechanical Properties*, Vol.2, ed. by L. Arnberg, O. Lohne, E. Nes and N. Ryum, NTH, (1992), 50.

論 文

ホスホン酸系インヒビター水溶液中における
銅管の孔食について*

山田 豊** 永田 公二***
田頭 孝介****

住友軽金属工業株式会社技術研究所

ホスホン酸系インヒビター水溶液中における 銅管の孔食について*

山田 豊** 永田 公二***
田頭 孝介****

Pitting Corrosion of Copper Tube in a Phosphonic Acid Solution

Yutaka Yamada, Koji Nagata and Kosuke Tagashira

The pitting corrosion of copper in cold water containing inhibitors composed of nitrilotris methylene triphosphonic acid (ATMP), benzotriazole (BTA) and zinc sulfate ($ZnSO_4$) has been studied using the immersion test and electrochemical measurements. The results obtained are summarized as follows :

(1) The pitting corrosion of copper does not occur in cold water containing ATMP, ATMP + BTA and ATMP + $ZnSO_4$, respectively. While it occurs in cold water containing both ATMP + BTA + $ZnSO_4$ and ATMP + BTA + Na_2SO_4 , of which the pH value reduces to 3. The existence of SO_4^{2-} in ATMP + BTA solution is essential for the pitting corrosion in copper.

(2) The pitting corrosion is likely to be hard to occur in the following two conditions, Namely, one is that the pH rises from 3 to 7 and another is that Ca hardness increases from 10ppm to 100 ppm even in low pH solutions of 3.

(3) There is a close relationship between the electrochemical properties of E_{corr} (corrosion potential) / E_b (breakdown potential) and the occurrence of pitting corrosion in copper. Namely, in case $E_b \geq E_{corr}$ consists, the pitting corrosion is hard to occur.

(4) The following treatments for inhibitor of ATMP / BTA / $ZnSO_4$ are recommended.

- ① In case Ca hardness in cold water is greater than 100ppm, add BTA together with ATMP and $ZnSO_4$ to it regardless of the pH.
- ② In case Ca hardness in cold water exists below 100ppm, add BTA to it after pH rises over 7.

1. 緒 言

開放系蓄熱槽を有する循環システムの冷却水には、主配管である鋼管を防食する為に重合りん酸系防錆剤が添加される場合があり、この系内に使用された銅管に孔食による漏洩事故を生じることを経験してきた¹⁾。当社において最近6年間で冷却水に上水（補給水）を使用する

ファンコイルユニットあるいはエアハンドリングユニットに使用された銅管の漏洩事故を21例経験した²⁾。その内、重合りん酸系防錆剤を使用した循環システムにおけるものは13例をかぞえており、いずれも孔食による漏洩であり、防錆剤が孔食に関与した可能性は大きい。

徳永ら³⁾は、りん酸塩系防錆剤を使用した場合、pH 6.7以下で孔食が観察されたことを報告している。しかし、徳永らの研究の主目的は銅表面上に生成される皮膜及び腐食生成物に関する分析であって、孔食の発生原因や要因についての詳細な検討はされていない。

銅管に漏洩事故を生じた開放系蓄熱槽を有する循環シ

* 伸銅技術研究会誌、31(1992)に主要部を掲載

** 技術研究所金属材料第二研究部

*** 技術研究所金属材料第二研究部、工学博士

**** 室蘭工業大学教授、工学博士

システムにおいて、循環時間の経過とともにコンクリートからのアルカリ分の溶出が生じ、冷却水のpHが上昇する。その為、初期投入時に水質調整と防食効果を兼ね備えた低pHの防錆剤が使用される。この種の防錆剤としてはホスホン酸系防錆剤が挙げられる⁴⁾。更に、ホスホン酸系防錆剤を使用する場合、銅管の防食効果を上げる目的で硫酸亜鉛 ($ZnSO_4$) が⁵⁾⁶⁾、銅及び銅合金管の防食効果を上げる目的でベンゾトリアゾール (BTA) が同時に添加されている⁷⁾⁸⁾。一方、このような防錆剤を使用した循環システムにおいても銅管に漏洩事故を生じていない実例も多数あり、原水の水質（例えば、pHあるいはCa硬度）が孔食発生に深く関与していることがうかがえる。

本研究では、前述のような循環システムにおいて防錆剤の主成分とみなされるアミノトリメチレンホスホン酸 (ATMP) を用い、 $ZnSO_4$ 、BTA を単独あるいは複合状態で蒸溜水に添加した場合における銅の孔食発生への影響について調べた。また、実使用環境を考慮し、上記3種類の成分よりなる防錆剤を名古屋市水に添加し、pHならびにCa硬度の影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 試料

幅20mm×長さ75mm×厚さ0.5mmの銅板を1200番までエメリ研磨し、アセトン脱脂後試験に供した。また、アノード分極曲線測定用試料は、測定面積1cm²を残し

Table 1 Composition of test solution. (ppm)

	ATMP	$ZnSO_4$	BTA	pH	Ca hardness
Test 1	50	—	—	3	—
		30	—		
		—	10		
		30	10		
Test 2	50	30	10	3	10
				5	
				7	
Test 3	50	30	10	10	—
				50	
				100	

全て絶縁被覆した。

2.2 試験液

試験液の条件をTable 1に示す。

試験1では、ATMP: 50ppmを蒸溜水に溶解したものを標準液とし、これに $ZnSO_4$: 30ppm及びBTA: 10ppmを単独あるいは複合添加し、pHを3に調整した。

試験2ではATMP: 50ppm、 $ZnSO_4$: 30ppm及びBTA: 10ppmを名古屋市水に溶解し、NaOHを用いてpHを3, 5及び7に調整した。なお、名古屋市水の分析結果（一例）をTable 2に示す。

試験3ではATMP: 50ppm、 $ZnSO_4$: 30ppm及びBTA: 10ppmを名古屋市水に溶解し、 $CaCO_3$ を用いてCa硬度を10, 50及び100ppm (as $CaCO_3$)に調整した。なお、pHは3である。

2.3 浸漬腐食試験

各試験液を300mlビーカーに充填した後、試料を各ビーカーに2枚ずつ浸漬し、大気開放で、720h浸漬試験を行った。また、照合電極として飽和甘コウ電極を使用し、定期的に自然電極電位の測定を行った。

2.4 アノード分極曲線の測定

アノード分極曲線はポテンショスタットを用い、2.2節に示した溶液中で、液温298K、電位送り速度2mV/minにてAr脱気しながら自然電極電位近傍から動電位法で測定した。

3. 実験結果

3.1 BTA及び $ZnSO_4$ の影響（試験1）

3.1.1 浸漬腐食試験

Fig. 1に浸漬腐食試験後の外観及び断面状況例を示す。ATMP溶液、ATMP+ $ZnSO_4$ 及びATMP+BTA溶液中では孔食は認められなかった。一方、ATMP+BTA+ $ZnSO_4$ 溶液中では孔食が認められた。

3.1.2 自然電極電位

各溶液中の浸漬腐食試験における銅の自然電極電位の経時変化をFig. 2に示す。ATMP及びATMP+ $ZnSO_4$ 溶液中の銅の自然電極電位は浸漬直後約-0.01~0.02V vs SCEであるが約50hまで上昇を続け、約0.04~0.05V vs SCEではほぼ一定となった。その後、時間が経過しても自然電極電位の上昇は認められなかった。一方、ATMPにBTAを添加した溶液中の銅の自然電極電位は浸漬後約10~20hで約0.15V vs SCEまで急激に上昇し、その後、時間が経過しても自然電極電位に大きな変化は認められず、ほぼ一定であった。また、ATMP+

Table 2 Composition of Nagoya city water. (ppm)

pH	Electrical conductivity ($\mu S/cm$)	Total hardness	Ca hardness	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SiO_2	Cu	Cl residual
6.8	70	30	10	6	13	10	10	<0.1	0.2

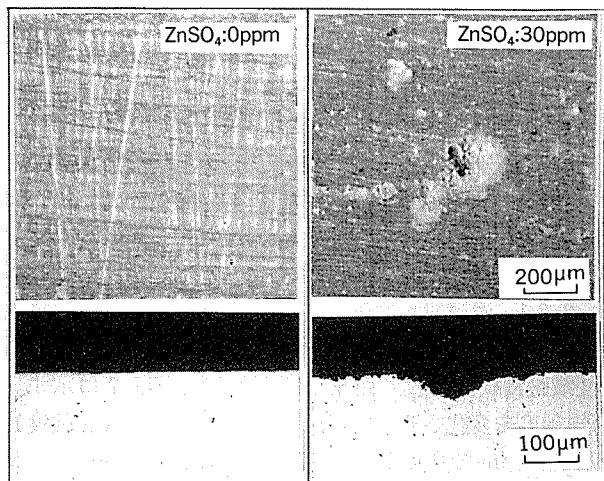


Fig. 1 Examples of appearance and cross section of the copper after immersion test in solutions of Test 1. (ATMP:50ppm, BTA:10ppm)

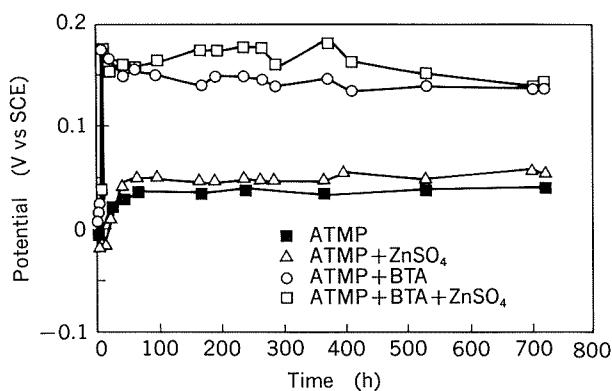


Fig. 2 Corrosion potential change of copper with time in the several test solutions.

BTA 溶液に $ZnSO_4$ を添加した場合、ATMP + BTA 溶液中の銅の自然電極電位の経時変化と類似の挙動を示すが電位の安定値は幾分高めであった。

3.1.3 アノード分極曲線

ATMP, ATMP + $ZnSO_4$, ATMP + BTA 及び ATMP + BTA + $ZnSO_4$ 溶液中でのアノード分極曲線測定結果を Fig. 3 に示す。ATMP 及び ATMP + $ZnSO_4$ 溶液中の自然電極電位は $-0.27V$ vs SCE であり電流密度の増加に伴う電位の上昇は認められず、電流密度が $10 \mu A/cm^2$ の時でも約 $70mV$ 分極する程度であった。一方、ATMP + BTA 溶液中の自然電極電位は ATMP 溶液中の場合よりも $80mV$ 貴な電位を示し、電位 $-0.10V$ vs SCE で電流密度は極大を示し、電位の上昇に伴い電流密度が約 $0.1 \mu A/cm^2$ まで減少した。電位 $0.15V$ vs SCE 近傍から、再び電流密度が増加した。電位約 $0.30 \sim 0.60V$ vs SCE の範囲では電流密度は約 $1 \mu A/cm^2$ ではほぼ一定となった。その後、電位を上げると急激な電流密度の増加を示した。ATMP + BTA に $ZnSO_4$ を添加した溶液中で

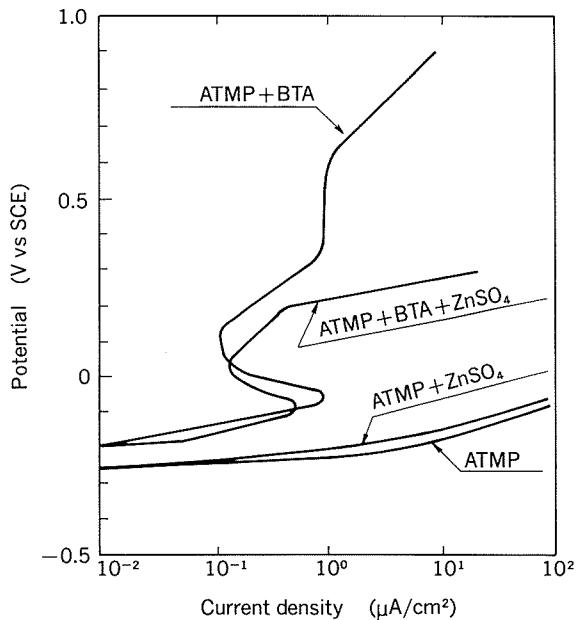


Fig. 3 Potentiodynamics anodic polarization curves of copper in the several test solutions.
(Sweep rate:2mV/min)

の自然電極電位及び分極挙動は ATMP + BTA 溶液中に類似している。すなわち、自然電極電位は $-0.2V$ vs SCE であり、約 $-0.10V$ vs SCE で電流密度の極大を示し、電位の上昇に伴い電極密度約 $0.1 \mu A/cm^2$ まで減少した。しかし、電位が $0.15V$ vs SCE 近傍以上から、電流密度が急激に増加した。

3.2 pH の影響 (試験 2)

3.2.1 浸漬腐食試験

pH 3, 5 及び 7 に調整した試験液中における浸漬腐食試験後の外観及び断面状況を Fig. 4 に示す。pH 3 及び 5 で孔食の発生がみられたが、pH 7 では孔食の発生はみられなかった。pH 3 及び 5 で生じた孔食深さはほぼ同程度であった。

3.2.2 自然電極電位

各溶液中の浸漬腐食試験における銅の自然電極電位の経時変化を Fig. 5 に示す。浸漬直後においては、いずれ

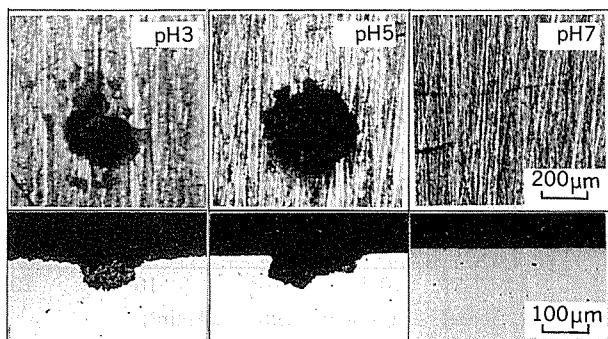


Fig. 4 Appearance and cross section of the copper after immersion test in several pH solutions (Test2).

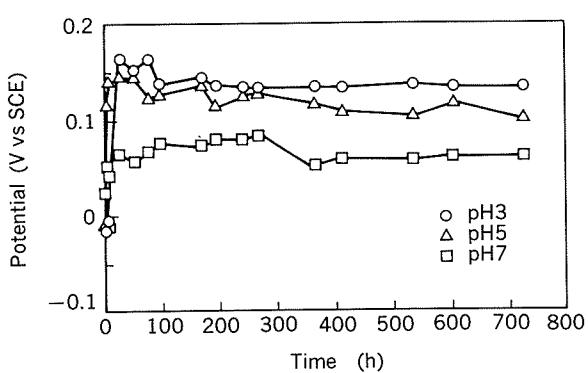


Fig. 5 Corrosion potential change of copper with time in the test solutions of several pH.

のpHでも $-0.01\sim-0.02$ V vs SCEと変わらない。pH 3における自然電極電位は、浸漬後約10~20hで約0.17V vs SCEまで急激に上昇し、その後、若干変動するが、浸漬後約100h以降700hまで大きな変化は認められず、約0.15V vs SCEでほぼ一定であった。pH 5の場合、浸漬後約10~20hで約0.15V vs SCEまで急激に上昇し、その後、時間の経過とともに自然電極電位が低下し、浸漬後約400h以降時間が経過しても自然電極電位に大きな変化は認められず、約0.12V vs SCEであった。一方、pH 7では浸漬後約10~20hで約0.06V vs SCEまで急激に上昇したが、その後、大きな変動はなく0.06~0.08V vs SCEで推移した。

3.2.3 アノード分極曲線

pH 3, 5及び7に調整した試験液中におけるアノード分極曲線測定結果をFig. 6に示す。pH 3の溶液中での自然電極電位は -0.22 V vs SCEであり、電位の上昇とともに電流密度が増加し、電位が約 $-0.10\sim0.08$ V vs SCEの範囲で電流密度が約 $1.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、その後、電位上昇とともに電流密度が急激に増加した。pH 5及びpH 7の自然電極電位は -0.18 V vs SCEでほぼ同じで、

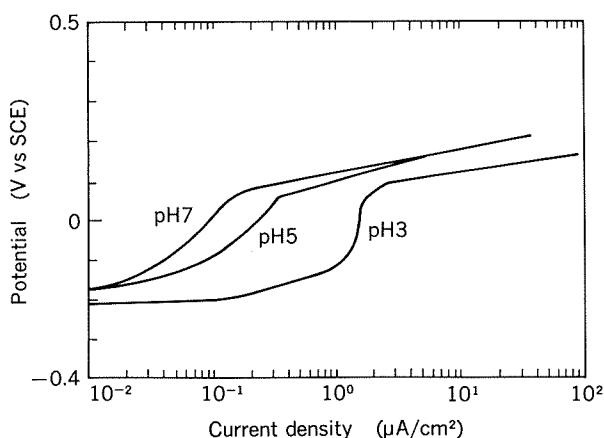


Fig. 6 Potentiodynamics anodic polarization curves of copper in the test solutions of several pH. (Sweep rate: 2mV/min)

pH 3の場合よりも貴な電位を示した。電位の上昇とともに電流密度が緩やかに増加し、0.08V vs SCE以上の電位から電流密度が急激に増加した。また、pH 7の場合、pH 5に比べ、自然電極電位から約0.08V vs SCEまでの範囲の電流密度は小さかった。pHが変化しても急激な電流密度の増加を示す電位(約0.08V vs SCE)は変わらなかった。

3.3 Ca硬度の影響(試験3)

3.3.1 浸漬腐食試験

Ca硬度10, 50及び100ppmに調整した溶液中における浸漬腐食試験後の外観及び断面状況をFig. 7に示す。Ca硬度を変化させた時の腐食状況をみると、Ca硬度10及び50ppmで孔食がみられたが、Ca硬度100ppmでは孔食の発生はみられなかった。孔食深さはCa硬度50ppmにおいて、浅くなる傾向がみられた。すなわち、Ca硬度の増加は孔食の発生を抑制するものと考えられた。

3.3.2 自然電極電位

各Ca硬度溶液中における銅の自然電極電位の経時変化をFig. 8に示す。孔食の生じたCa硬度10及び50ppmの溶液中での銅の自然電極電位は、Ca硬度10ppmの場合、浸漬後約150hで最大の自然電極電位(約0.11V vs SCE)

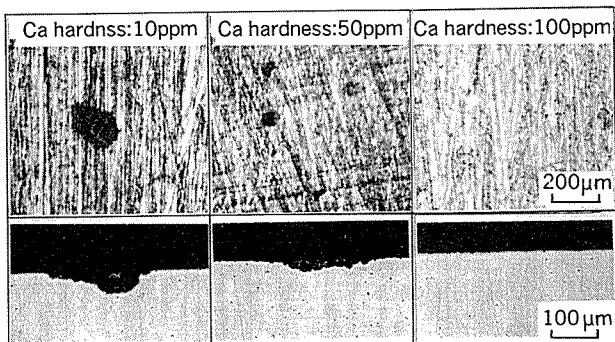


Fig. 7 Appearance and cross section of the copper after immersion test in several Ca hardness solutions (Test3).

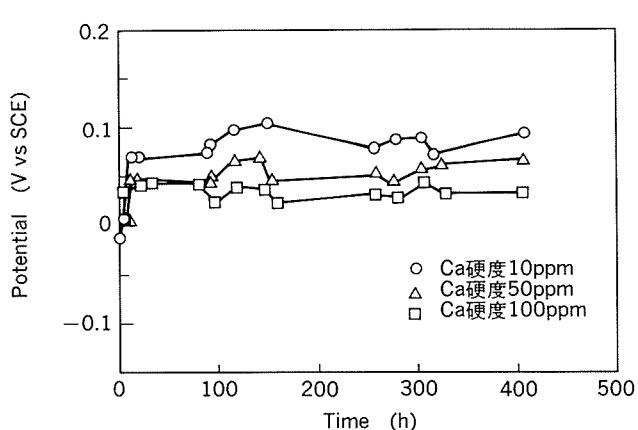


Fig. 8 Corrosion potential change of copper with time in the test solutions of several Ca hardness.

を示し、その後、時間が経過しても大きな変化は認められず、約0.10V vs SCE 近傍で一定となった。Ca 硬度50 ppm の場合、浸漬後約140h で最大の自然電極電位（約0.07V vs SCE）を示し、その後時間が経過しても大きな変化は認められず、約0.07V vs SCE 近傍でほぼ一定であった。孔食の生じなかった Ca 硬度100ppm では自然電極電位の上昇もなく、浸漬後約10h から、時間が経過しても大きな変化は認められず、約0.04V vs SCE でほぼ一定であった。

3.3.3 アノード分極曲線

Ca 硬度を変えた試験液中におけるアノード分極曲線測定結果を Fig. 9 に示す。Ca 硬度10ppm の溶液中での自然電極電位は−0.20V vs SCE であり、電位の上昇とともに電流密度が増加し、電位が約−0.10～0.08V vs SCE の範囲で電流密度が約1.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、その後、電位の上昇とともに電流密度が急激に増加した。Ca 硬度50ppm の溶液中での自然電極電位は−0.13V vs SCE であり、Ca 硬度10ppm の場合よりも貴な電位を示した。電位の上昇に伴う電流密度の増加はCa 硬度10ppm に比べ緩やかであった。0.09V vs SCE 以上の電位で電流密度が急激に増加した。更に、Ca 硬度が100ppm となると自然電極電位が−0.11V vs SCE であり、Ca 硬度50 ppm の場合よりも更に貴となった。アノード分極挙動においても Ca 硬度50ppm の場合よりも電位の上昇に伴う電流密度の増加が緩やかとなり、電位が0.11V vs SCE から電流密度が急激に増加した。

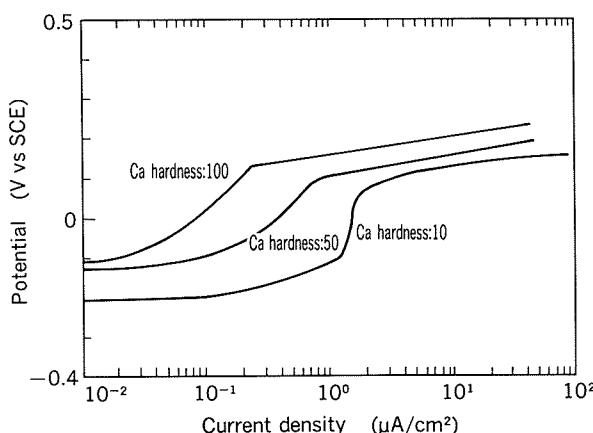


Fig. 9 Potentiodynamics Andic Anodic polarization curves of copper in the test solutions of several Ca hardness.
(Sweep rate: 2mV/min)

4. 考 察

4.1 孔食の発生

ATMP+BTA 溶液中に ZnSO₄ を添加した溶液中においてのみ、銅に孔食の発生が認められ、ATMP のみの場合や ATMP に BTA または ZnSO₄ を単独添加した場合

には孔食は発生しなかった。このような溶液による孔食発生の影響を Fig. 3 に示したアノード分極曲線の測定結果に基づき考察した。ATMP のみ及び ATMP と ZnSO₄ を同時に添加した溶液中では電位の上昇に伴う電流密度の減少はみられないのに対し、ATMP+BTA 及び ATMP+BTA+ZnSO₄ 溶液においては電位の上昇に伴う電流密度の減少が存在する。しかし、更に電位を上昇させた場合、ATMP+BTA+ZnSO₄ 溶液中の急激な電流密度の増加がみられる。このことから、孔食の発生は、ATMP に BTA を添加することにより生成する皮膜は電位の上昇に伴う電流密度の増加を抑える性質を有するものの、この皮膜はその溶液中に ZnSO₄ を含む場合、一定電位以上で破壊され、この部分に孔食を惹起するものと考えられる。

このように、孔食の発生に対し ZnSO₄ の影響が極めて重要な役割を持つものと考えられるが、Zn²⁺ 又は SO₄²⁻ のどちらの影響かを調べるために、ATMP+BTA に Na₂SO₄ を添加し、浸漬試験を行った。浸漬試験後の外観及び断面状況と自然電極電位の経時変化を ZnSO₄ の場合と比較し Fig. 10 及び Fig. 11 に示す。Na₂SO₄ を使用した場合にも、孔食の発生がみとめられ、自然電極電位の経時変化も、SO₄²⁻ として同量添加した ZnSO₄ と Na₂SO₄ の両者に大きな差異はみとめられなかった。これらの結果から孔食の発生には、少なくとも SO₄²⁻ が必要因子であると考えられる。

4.2 孔食に及ぼす pH の影響

銅管における孔食の発生と水溶液 pH の関係をみると一般に、Type I (冷水系) 型では pH : 6.2～6.8 のやや酸性寄りで、また Type II (給湯系) 型では pH : 6.8～7.2 の中性で孔食が生じている。また、低 pH 域では全面溶解になる。しかし、本実験に用いた BTA, SO₄²⁻ を含

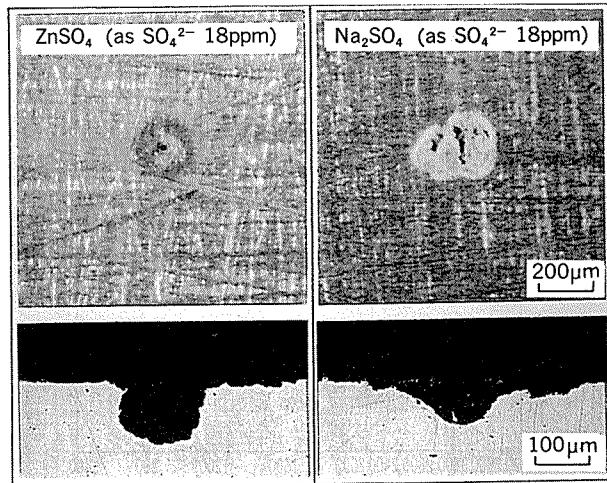


Fig. 10 Appearance and cross section of the copper after immersion test in ATMP+BTA+ZnSO₄ (as SO₄²⁻ 18ppm) and ATMP+BTA+Na₂SO₄ (as SO₄²⁻ 18ppm) solutions.

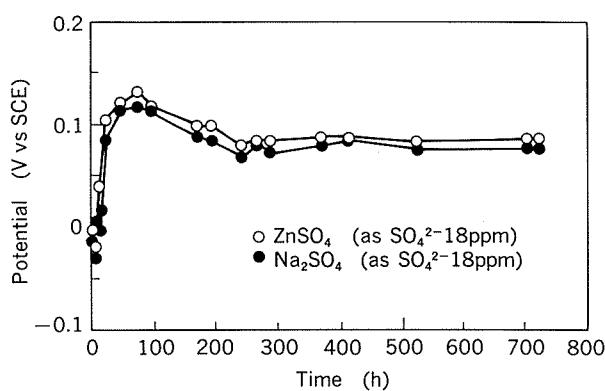


Fig. 11 Corrosion potential change of copper with time in ATMP+BTA solutions containing ZnSO₄ or Na₂SO₄.

むATMP水溶液の場合、pHの低い(pH 3, 5)方が、孔食の発生が顕著であり、pH 7では孔食は生じないという特異な結果を示した。これは4.1節で述べたように、電気化学的測定結果から低pH水溶液中で安定な皮膜が生成するためと考えられた。この点を確認するために、pH 3及び7のATMPのみ、BTAのみ及びATMP+BTA水溶液に銅板を24時間浸漬して、浸漬後の銅表面を赤外線吸収スペクトルで分析した。Fig. 12にpH 3の場合、Fig. 13にpH 7の場合の分析結果を示す。本分析結果

はpHの如何によらず、ATMP+BTA溶液中ではATMPとBTA両者による複合皮膜が生成していることを示している。

このような安定と思われる複合皮膜がどのように破壊し、孔食が生じるかを電気化学的観点から考察した。3.2節に示した結果に基づき、pH 3, 5及び7の溶液中ににおける各々の試験結果から、孔食発生有無、自然電極電位の経時変化(Fig. 5)において電位がほぼ一定となった時の電位(E_{corr})及び浸漬10min後から動電位法により測定したアノード分極曲線(Fig. 6)において急激な電流密度の増加を示した電位(E_b :皮膜破壊電位)をまとめFig. 14に示す。なお、 E_b はステンレス鋼あるいはアルミニウム等でみられる孔食電位と類似するものとみなされる。Fig. 14において、pHが高くなるにつれ、 E_{corr} が降下する傾向にあり、pH 7ではpH 3に比べ、約80mV卑な電位を示した。 E_{corr} と E_b の関係をみると、pH 3及びpH 5では E_{corr} の方が E_b より約40~70mV貴な電位を示していた。一方、pH 7では、 E_{corr} が E_b よりも約10mV卑な電位を示した。すなわち、pH 7では E_{corr} が E_b に到達していないので、先に示した複合皮膜は安定で破壊されないものと考えられる。 E_b より貴な電位において24時間以上の定電位电解を行った結果、いずれのpHでも孔食が生じた。したがって、 $E_{corr} \geq E_b$ の条件を満たす場合に皮膜が破壊されて孔食が生じることが、

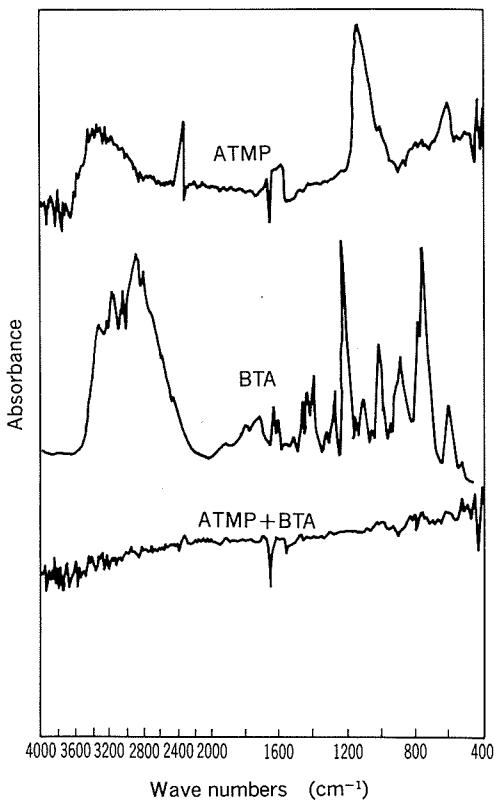


Fig. 12 Infrared spectra of copper surfaces after immersion in ATMP solution, BTA solution and ATMP+BTA solution of pH 3.

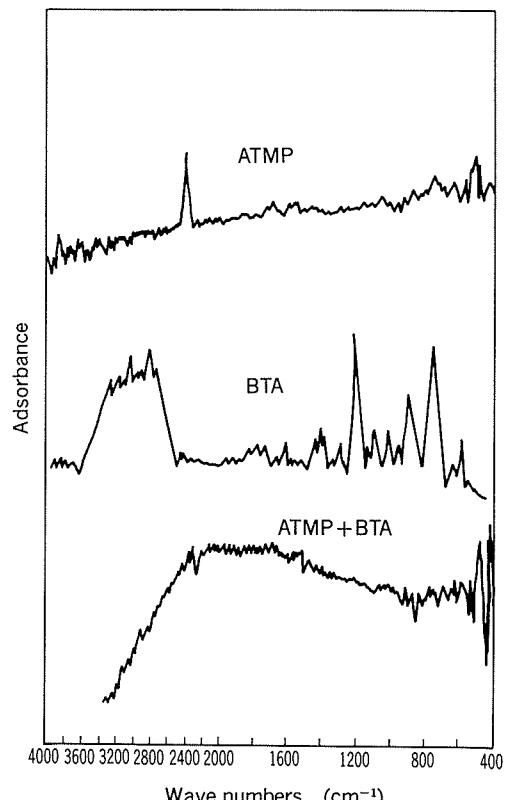
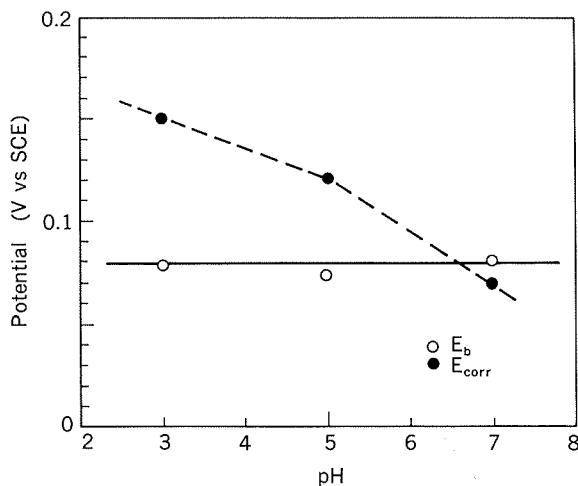


Fig. 13 Infrared spectra of copper surfaces after immersion in ATMP solution, BTA solution and ATMP+BTA solution of pH 7.

Fig. 14 The relationship between E_b , E_{corr} and pH.

更に、pHが低い場合上記条件が満たされやすいことが明らかとなった。

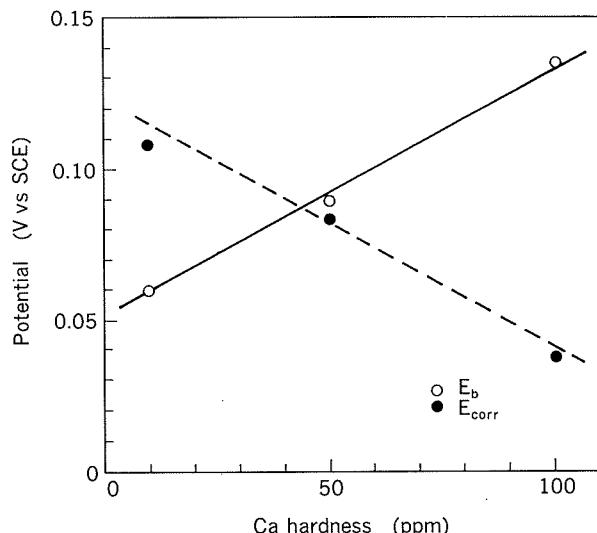
4.3 孔食発生のモニタリング

4.2節で仮説した「 $E_b : E_{corr}$ 」と孔食の関係について、Ca硬度の影響の場合も成立するか否か、検証してみた。3.3節に示した試験結果に基づき、4.2節の場合と同様に E_{corr} , E_b についての整理を行いあらためて Fig. 15 に示した。Ca硬度が増加するにつれ、 E_{corr} が降下する傾向にあり、Ca硬度100ppmではCa硬度10ppmの場合に比べ、約70V 単な電位を示した。一方、 E_b の値についてはCa硬度が増加とともに貴な電位となりCa硬度50ppm以上で E_b が E_{corr} を上回る。この結果と Fig. 7 の浸漬試験結果とを併せ考えると、Ca硬度の増加は孔食を抑制していることが分かる。従って、Ca硬度の影響の場合も、「 $E_b \geq E_{corr}$ 」が成立し、この関係を満たす時、孔食は抑制される。

これらの結果から、筆者らは、ホスホン酸系の防錆剤を使用した環境で生じる銅の孔食抑制管理方法として、 E_b と E_{corr} を測定し、両者の関係が「 $E_b \geq E_{corr}$ 」となるようにpHとCa硬度を管理するのが有効であると考える。

5. まとめ

ATMP溶液(pH 3)を用い、ZnSO₄、BTA及びZnSO₄+BTAを使用した場合における銅の孔食発生の影響とその発生に及ぼすpH及びCa硬度の影響について検討し、以下のような結果を得た。

Fig. 15 The relationship between E_b , E_{corr} and Ca hardness.

- (1) 銅の孔食は ATMP, ATMP + ZnSO₄, 及び ATMP + BTA 溶液中では発生せず、溶液中に ATMP + ZnSO₄ + BTA の三者が共存する場合に発生することが分かった。
- (2) ATMP + ZnSO₄ + BTA, ATMP + Na₂SO₄ + BTA 溶液のいずれにも、銅に孔食が発生したことから、SO₄²⁻ の存在が孔食発生に必須であった。
- (3) 溶液の pH を増加させると、孔食の発生は抑制される傾向にあった。
- (4) pH 3 の溶液であっても、Ca硬度を増加させると孔食の発生は抑制される傾向にあった。
- (5) この種のインヒビターを使用する場合、pH 及び Ca硬度を十分に考慮し、BTAの添加は pH が中性になった時に添加するか、あるいは添加しない方が好ましい。

参考文献

- 1) 浜元隆夫, 渥美哲郎, 河野浩三: 伸銅技術研究会誌, 29 (1990), 101.
- 2) 山田 豊, 河野浩三: 住友軽金属技術報告書による, (1985) ~ (1991).
- 3) 徳永勝志, 大内繁樹, 鉢谷克己: 防食技術, 31 (1982), 533.
- 4) 山本大輔, 植木 洋, 高橋知行: 金属表面技術, 29 (1978), 231.
- 5) G. B. Hatch and P. H. Ralston : Material Performance, 11 (1972), 39.
- 6) 荒牧国次: 防食技術, 25 (1976), 693.
- 7) Cleveland O'Neal JR and Richard N. Borger : Material Performance, 15 (1976), 9.
- 8) 鈴木 隆: PETEROTECH, 2 (1979), 62.

論 文

Effect of Initial Surface Film on the Corrosion
Resistance of CN108 Alloy Tube
in Sea Water*

Koji Nagata**, Tetsuro Atsumi*** and Makoto Yonemitsu****

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Effect of Initial Surface Film on the Corrosion Resistance of CN108 Alloy Tube in Sea Water*

Koji Nagata **, Tetsuro Atsumi *** and Makoto Yonemitsu ****

A local erosion corrosion/pitting corrosion of CN108 alloy tubes was found early in service in the heat rejection of a MSF desalination plant. Pitting corrosion morphology in actual service is successfully reproduced in the circulating loop test under the conditions using sea water polluted by sulfide during the initial stage followed by chlorinated clean sea water.

Surface conditions of the CN108 have remarkable influence on pitting sensitivity, namely tubes with a carbon film suffer severe pitting, while tubes with MnO or sandblasted tubes have a low sensitivity to pitting. Protective film treatment by Fe^{++} injection during the initial stage is very effective toward suppressing pitting even if sea water become polluted except that tube be contaminated due to a carbon film.

1. Introduction

The CN108 alloy, whose nominal chemical composition is 66%Cu, 30%Ni, 2%Fe and 2%Mn, has been regarded as having excellent resistance to erosion corrosion, especially sand erosion in flowing sea water, and has been accepted as the standard material for condenser tubes of power plant/heat exchanger tubes for heat rejection section of a MSF desalination plant which is located in the Middle East where cooling sea water often contains a lot of sand.

Recently, the authors experienced premature failure of CN108 tubes in the heat rejection of a MSF plant. The failure is due to erosion corrosion around a foreign matter. Additionally, severe pitting corrosion was found over all tube length. The severe failure was limited to CN108 tubes manufactured by sup-

plier "A" of two manufacturers, though all tubes were used in nearly the same period/service conditions.

This alloy is apt to suffer pitting corrosion in sea water depending upon the surface finish/service conditions^{1)~4)}. In regard to the effect of surface finish, a carbon film/a Mn rich oxide film formed during final bright annealing in a mill has been considered to be harmful. Shone and Grim²⁾ recommend that the CN108 tube bore should be made clean without these films by sandblasting/pickling. Cigna et al.¹⁾ state that the carbon film is harmful but a Mn rich oxide film is not necessarily the cause of pitting corrosion because such an oxide film usually disappears in sea water with time, although it is strongly cathodic to the base alloy and causes localized corrosion around/under deposits in highly chlorinated sea water. The corroded tubes mentioned above were supplied as manufactured without sandblasting/pickling.

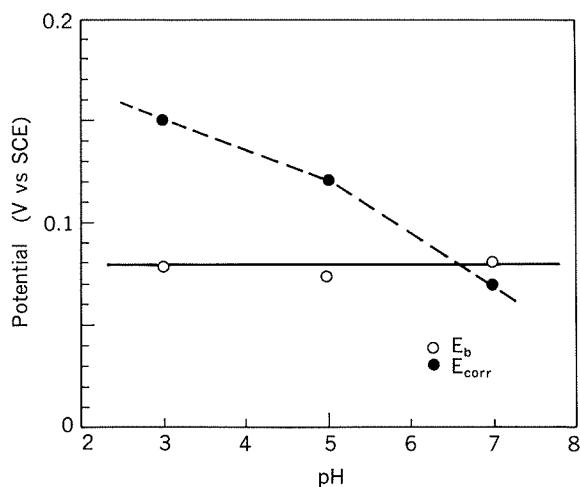
While, the effect of service condition has not been necessarily studied for the CN108 alloy. General speaking, corrosion resistance of copper alloys condenser tube in sea water is remarkably affected by the sea water condition at initial stage. Test results of alumin-

* This paper was originally presented to the proceeding of International Symposium on Control of Copper and Copper Alloys Oxidation, 6-8 July 1992 (Rouen, France).

** No.2 Metallurgical Technology Dept., Technical Research Laboratories ; Dr. of Eng.

*** No.2 Metallurgical Technology Dept., Technical Research Laboratories.

**** Chemical Technology Dept., Technical Research Laboratories.

Fig. 14 The relationship between E_b , E_{corr} and pH.

更に、pHが低い場合上記条件が満たされやすいことが明らかとなった。

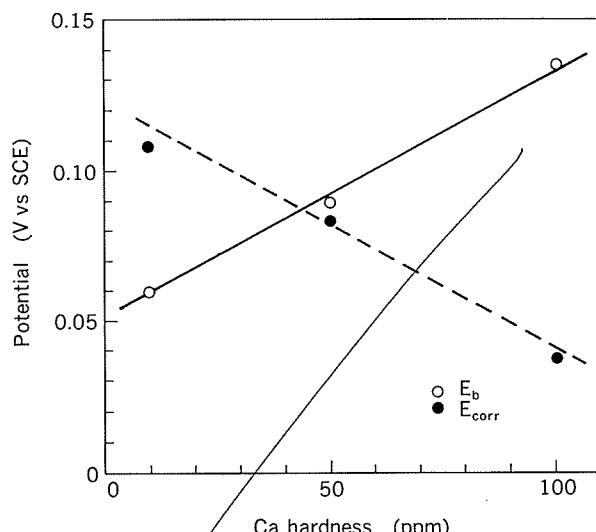
4.3 孔食発生のモニタリング

4.2節で仮説した「 $E_b : E_{corr}$ 」と孔食の関係について、Ca硬度の影響の場合も成立するか否か、検証してみた。3.3節に示した試験結果に基づき、4.2節の場合と同様に E_{corr} , E_b についての整理を行いあらためて Fig. 15 に示した。Ca硬度が増加するにつれ、 E_{corr} が降下する傾向にあり、Ca硬度100ppmではCa硬度50ppmの場合に比べ、約70V卑な電位を示した。一方、 E_b の値についてはCa硬度が増加とともに貴な電位となりCa硬度50ppm以上で E_b が E_{corr} を上回る。この結果と Fig. 7 の浸漬試験結果とを併せ考えると、Ca硬度の増加は孔食を抑制していることが分かる。従って、Ca硬度の影響の場合も、「 $E_b \geq E_{corr}$ 」が成立し、この関係を満たす時、孔食は抑制される。

これらの結果から、筆者らは、ホスホン酸系の防錆剤を使用した環境で生じる銅の孔食抑制管理方法として、 E_b と E_{corr} を測定し、両者の関係が「 $E_b \geq E_{corr}$ 」となるようにpHとCa硬度を管理するのが有効であると考える。

5. まとめ

ATMP溶液(pH 3)を用い、ZnSO₄、BTA及びZnSO₄+BTAを使用した場合における銅の孔食発生の影響とその発生に及ぼすpH及びCa硬度の影響について検討し、以下のような結果を得た。

Fig. 15 The relationship between E_b , E_{corr} and Ca hardness.

- (1) 銅の孔食は ATMP, ATMP + ZnSO₄, 及び ATMP + BTA 溶液中では発生せず、溶液中に ATMP + ZnSO₄ + BTA の三者が共存する場合に発生することが分かった。
- (2) ATMP + ZnSO₄ + BTA, ATMP + Na₂SO₄ + BTA 溶液のいずれにも、銅に孔食が発生したことから、SO₄²⁻ の存在が孔食発生に必須であった。
- (3) 溶液の pH を増加させると、孔食の発生は抑制される傾向にあった。
- (4) pH 3 の溶液であっても、Ca硬度を増加させると孔食の発生は抑制される傾向にあった。
- (5) この種のインヒビターを使用する場合、pH 及び Ca硬度を十分に考慮し、BTAの添加は pH が中性になった時に添加するか、あるいは添加しない方が好ましい。

参考文献

- 1) 浜元隆夫, 渥美哲郎, 河野浩三: 伸銅技術研究会誌, 29 (1990), 101.
- 2) 山田 豊, 河野浩三: 住友軽金属技術報告書による, (1985) ~ (1991).
- 3) 徳永勝志, 大内繁樹, 鉢谷克己: 防食技術, 31 (1982), 533.
- 4) 山本大輔, 植木 決, 高橋知行: 金属表面技術, 29 (1978), 231.
- 5) G. B. Hatch and P. H. Ralston: Material Performance, 11 (1972), 39.
- 6) 荒牧国次: 防食技術, 25 (1976), 693.
- 7) Cleveland O'Neal JR and Richard N. Borger: Material Performance, 15 (1976), 9.
- 8) 鈴木 隆: PETEROTECH, 2 (1979), 62.

ium brass tube show that the initial film formed by ferrous sulfate dosing has been remarkably effective to prevent malignant erosion corrosion/pitting corrosion in polluted sea water⁵⁾. To keep the pitting resistance of CN108 stable, some measures are recommended, such as not allowing the tubes to come in contact with polluted sea water especially during the initial stage²⁾, to keep free residual chlorine in sea water at a moderate level⁴⁾ and to form an iron oxide pre-film by ferrous sulfate injection³⁾.

In this study, a loop test is made to reproduce pitting corrosion experienced in service and to examine the factors affecting the pitting sensitivity in the various conditions of tube surface finish and sea water quality during the start up/at the normal operating condition and furthermore to examine the effect of the iron oxide pre-film.

2. Case with localized corrosion of the heat rejection section of a desalination plant

The CN108 alloy tubes in the heat rejection perforated in several thousands hours of operation. The cause of its premature failure is estimated to be due to erosion-corrosion around the settlement of foreign matter as shown in Fig. 1 (a). Except for the perforated portion, small mounds of green color are locally found as shown in Fig. 1 (b) and beneath them pits occurred with a 0.1 to 0.3mm depth. EDX analysis shows that sulfur is weakly detected on the green color scale as shown in Fig. 2. The tube surface is generally covered with brown scale mainly composed of Fe (13%) and Mn (9%) oxide. The corrosion potential is highly noble -100mV to +190mV vs. SCE compared with that of the bare alloy of -250mV vs. SCE. Surface condition is not necessarily protective from the view point of pitting corrosion.

Cooling sea water is usually cleaned by a chlorination treatment. It, however, might become temporarily putrid due to stagnation during trial operation.

The CN108 alloy tubes used in other stages of the heat rejection of the same plant, which

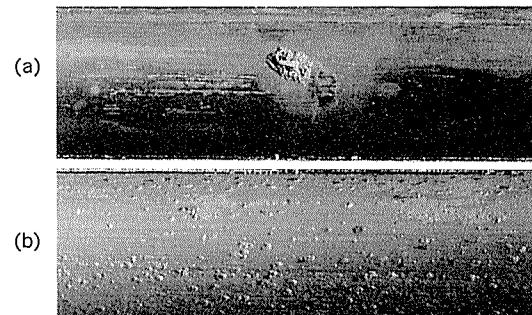


Fig. 1 Corrosion of CN108 tubes used in the heat rejection of MSF desalination plant.

(a) : Local erosion-corrosion
(b) : Pitting corrosion

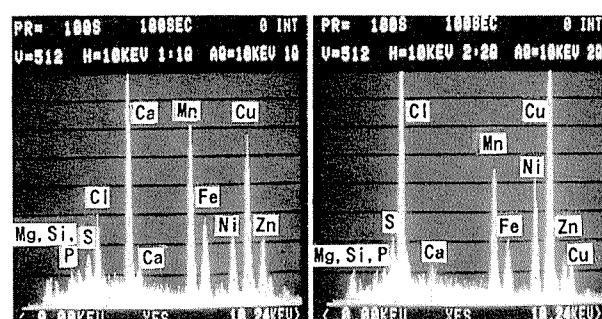


Fig. 2 EDX analysis on the scale of CN108 tubes.
Left : Brown color scale, Right : Green color scale.

were supplied by other manufacturers, suffer neither the perforation nor severe pitting/alligator type of corrosion peculiar to Cu-Ni alloys. Both tube suppliers did not use sandblasting/pickling, so tubes are estimated to be covered with an oxide/carbon film as supplied. Therefore, such difference in service performance is considered to be mainly due to the difference between a tube surface as annealed, combined with cooling water condition.

3. Corrosion test

3.1 Sample tubes (as manufactured : A1~A3)

Sample tubes are $\phi 34 \times 1.2\text{mm}$ thick with a chemical composition that meets with CN108 specification in BS. Three kinds of surface conditions are prepared as follows.

A1, A2 : as bright annealed

A3 : sandblasting

A different surface is obtained between A1 and A2 by means of different kinds of drawing

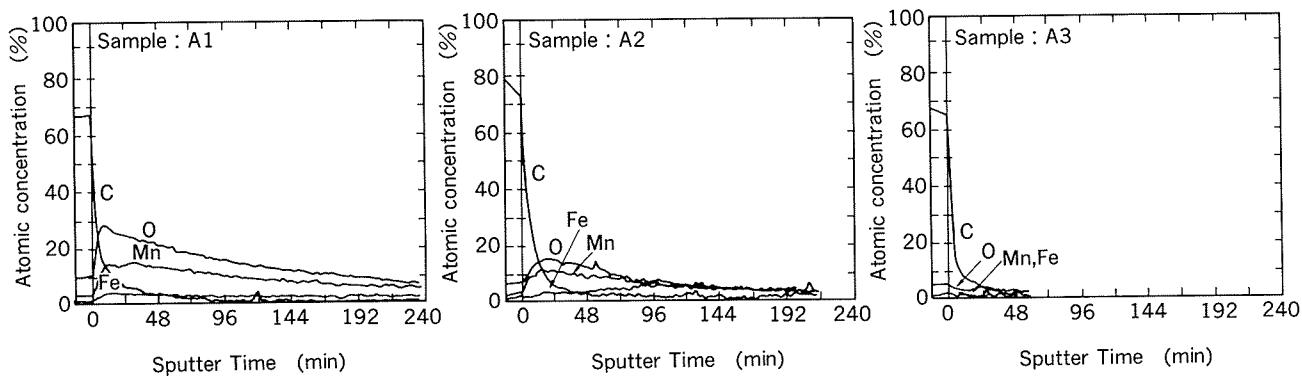


Fig. 3 Depth profiles of Fe, Mn, C, and O of CN108 tube samples of A1 to A3 analyzed by AES.

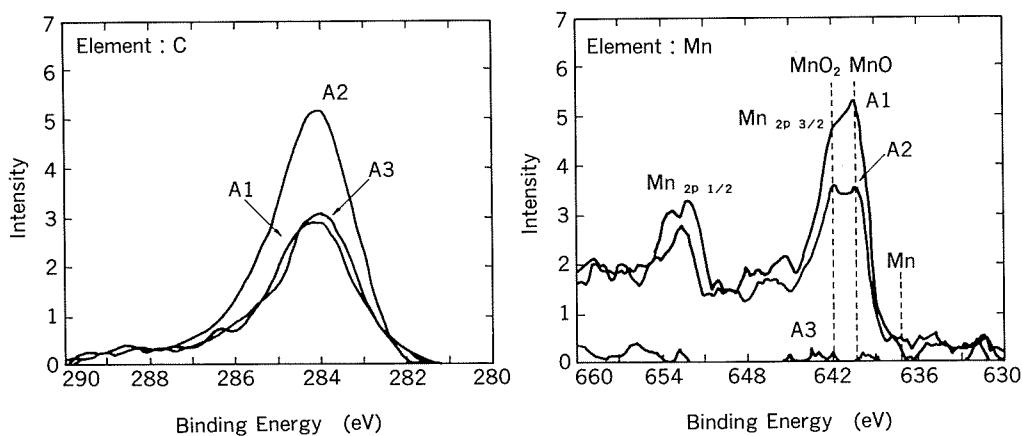


Fig. 4 Typical XPS spectra of CN108 tube samples of A1 to A3.

lubricant oil and O₂ content in the DX gas during final annealing.

Fig. 3 shows the depth profiles of Fe, Mn, C and O by AES. Fig. 4 shows the typical XPS spectra on the CN108 tube samples. These results show that for sample A1, Mn segregation is found on the outer surface and these elements form MnO and MnO₂. Carbon film formation on sample A1 is estimated to be negligible from AES and XPS since the strength level of C is nearly the same as that of A3 (sandblasting). While sample A2 shows a low level for MnO and MnO₂ formation, but a high level of carbon film formation. Sample A3 shows no segregation of any elements. The results of surface analysis are simply summarized as follows : A1 is covered with a MnO/MnO₂ rich film, A2 is covered with a carbon rich film and A3 is only metal.

Fig. 5 shows the polarization curves of each tube obtained in clean sea water at a flowing velocity of 1.9m/s. The corrosion potentials

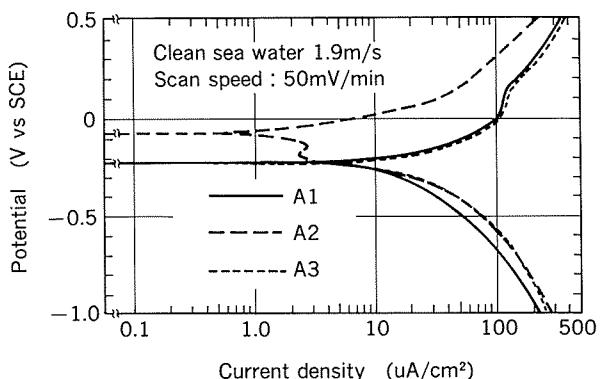


Fig. 5 Potentiokinetic polarization curves for CN108 tube samples in clean sea water at the flowing velocity of 1.9m/s.

(E_c) of samples A1 and A3 are -230mV vs. SCE and the shape of their polarization curves is very similar. Therefore, MnO/MnO₂ films hardly affect their electrochemical behaviors in sea water. While, the E_c of sample A2 is -80mV vs. SCE and the shape of polarization curves is somewhat different from that of A1 or A3. This fact indicates that the carbon

rich film is a cathodic film which is likely to have pitting corrosion.

3.2 Loop test

3.2.1 Simulation of start-up (initial surface film formation : B1~B3)

Samples A1, A2, A3 are connected to each other by means of plastic tubes and then are separately treated with the following three kinds of sea water (B1, B2, B3) for 3 days to obtain different types of initial films using the loop test equipment shown schematically in Fig. 6. The flow rate is 1.9m/s.

B1 : chlorinated clean sea water with 1ppm as residual chlorine

B2 : chlorinated sea water with 0.5ppm sulfide so-called artificial polluted sea water

B3 : chlorinated sea water with 0.3ppm Fe^{++}

Table 1 shows an example of a seawater analysis.

At the end of the test period, the samples are longitudinally cut and examined on appearance, pitting occurrence, pit depth, scale analysis, etc.. Tubes treated in B1 have little discoloration. Small pits are innumerable found on sample A2, but rarely on samples A1 and A3. At the bottom of the pits denickelification is found. Tubes treated in B2 are

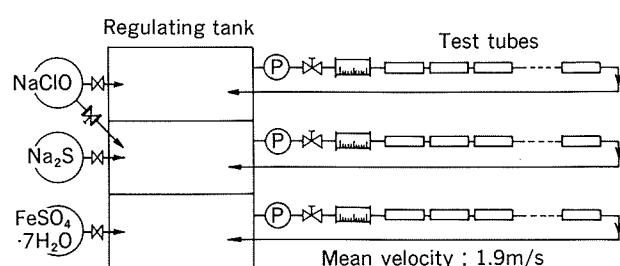


Fig. 6 Schematic diagram of loop test equipment.

Table 1 Sea water analysis.

pH	8.2
D.O (ppm)	7.2
COD (ppm)	3.8
Cl^- (ppm)	16400
SO_4^{2-}	2290
Conductivity (mS/cm)	41.8
Total Fe (ppm)	0.14
Total Mn (ppm)	0.007

thinly covered with a brown scale similar to that found on tubes in actual service. Large pits are found on sample A2, but very slightly on samples A1 and A3. Tubes treated in B3 are uniformly covered with a light brown scale typical of iron oxide.

3.2.2 Simulation of long run (C1, C2)

Nine sample tubes ($A1 \times B1 \sim A3 \times B3$) with various surface film are connected in a row by means of plastic tubes and then two kinds of sea water are fed to branch C1 and C2 for 20 days at a flowing rate of 1.9m/s. The sea water is changed every week.

C1 : chlorinated clean sea water with 1ppm residual chlorine

C2 : chlorinated sea water with 0.5ppm sulfide

An electrochemical measurement is made at the start and end of the test. Experimental results are as follows.

Branch-C1 (Cl_2 treatment) :

For sample series B1 tubes, which were fed with chlorinated sea water from start-up, very fine pitting is found on all samples. Among them, sample A2 shows the highest density of pitting.

For sample series B2 tubes, which were fed with polluted sea water at the start-up, many mounds are formed and pits occurred regardless of the surface condition of the new tubes (A1 to A3). An appearance of B2 series tubes after removing the scale is shown in Fig. 7.

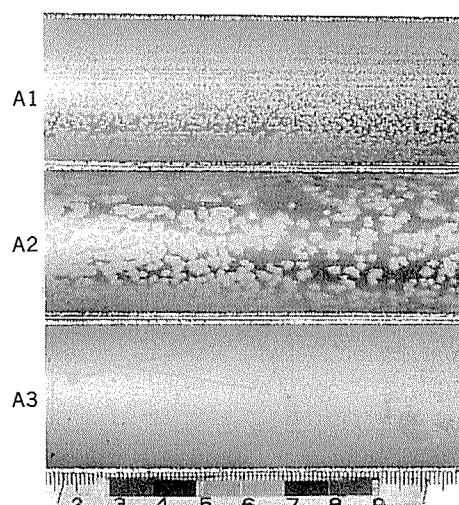


Fig. 7 Appearance of series B2 sample tubes tested in highly chlorinated sea water for 20days. (After pickling)

Among them, sample A2 suffers severe pitting, while A1 and A3 remain slightly pitted. The morphology of scale formation, elements of scale detected by EDX and pit occurrence are very similar to those experienced in the service plant mentioned in section 2.

For sample series B3 tubes, which were formed with an iron oxide film, pitting corrosion hardly occurs even on sample A2.

Based on the measurement of pit depth, pit density and pit size, the relative evaluation for corrosion resistance was made from 5 (excellent) to 1 (poor) as shown in Table 2. The results on Branch-C1 are summarized as follows :

- (1) The initial surface condition has significant effects on the pitting corrosion.
- (2) Sandblasted tube shows the best performance, oxide surface coated tube is second and tube with a carbon film is the worst.
- (3) The pre-formed iron oxide film shows a remarkable protective effect regardless of tube surface conditions from manufacturing.

Changes of corrosion potential are shown in Fig. 8. There is not clear relationship be-

Table 2 The relative evaluation for pitting corrosion resistance in chlorinated clean sea water.

As manu-factured	Initial film at start-up		
	B1	B2	B3
A1	4 (0.03)	3 (0.06)	5 (0.03)
A2	3 (0.05)	1 (0.11)	5 (0.03)
A3	5 (0.03)	4 (0.03)	5 (0.03)

5 (excellent) - 1 (poor)

() value is the maximum depth of pit(mm)

tween corrosion potential and the pitting occurrence, though the samples with more noble potential in the B1 and B2 series are likely to suffer from pitting.

Branch-C2 (sulfur addition) :

Appearances of each sample with different pre-treatments are shown in Fig. 9. Almost all samples suffer more severely pitting/general corrosion compared with samples in Branch-C1 of the chlorinated clean sea water. A maximum corrosion depth is recorded on the B2 series for each sample of A1, A2 and A3. Corrosion morphology, however, is much different. Namely, for A1 and A3, a general type of corrosion (roughening) is found, while for A2 a localized corrosion consisting of large circles is found. In case where the formation of iron oxide film has been made during start-up (B3 series), the occurrence of corrosion is much alleviated, especially for A1 and A3. For the pretreatment of the B1 series, all samples suffer slight pitting which is larger and deeper for A2 than for A1 and A3.

The results of the relative corrosion evaluation and maximum pit depth are shown in Table 3. The results of Branch-C2 are summarized as follows :

- (1) Pre-formed iron oxide scale is effective for alleviating pitting corrosion, especially for A1 and A3.
- (2) Tube with a carbon film suffers from relatively large pits regardless of the condition of start-up sea water quality.

Corrosion potential and cathodic polarization are measured. The corrosion potential becomes more noble than that in the chlorinated clean sea water (C1 series), however, there is no clearly difference among tube surfaces (factors A and B). Cathodic polariza-

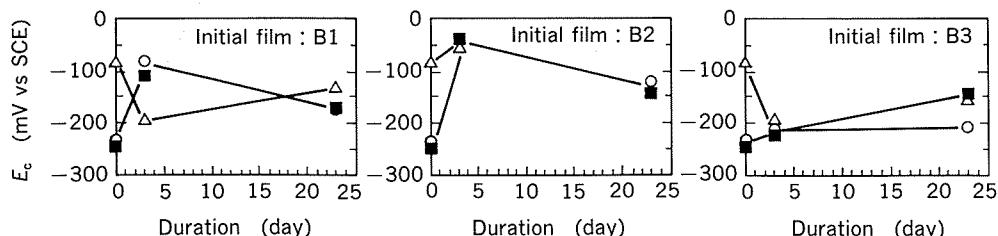


Fig. 8 Changes of corrosion potential of sample tubes tested in chlorinated clean sea water. ○ : A1(MnO/MnO₂), △ : A2(C film), ■ : A3(Sandblasting)

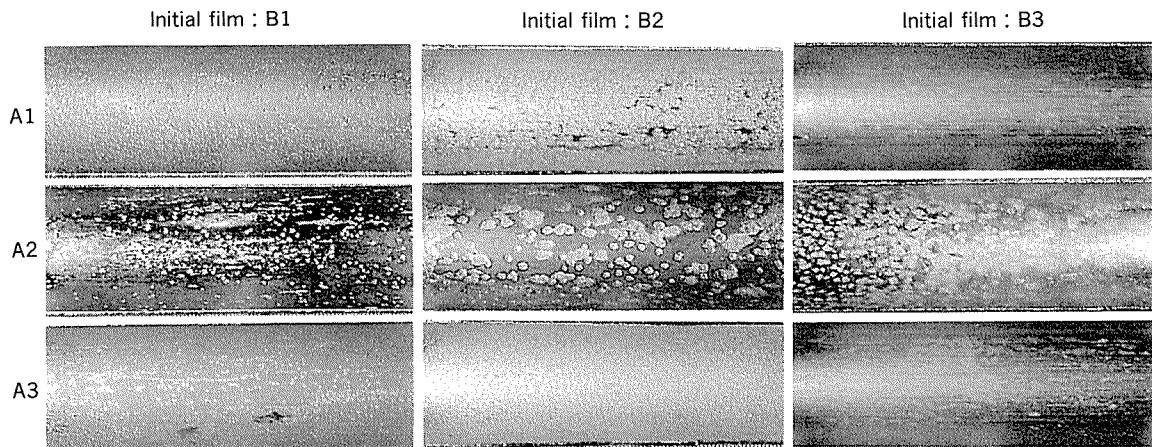


Fig. 9 Appearance of sample tubes tested in polluted sea water for 20 days. (After pickling)

Table 3 The relative evaluation for pitting corrosion resistance in chlorinated sea water polluted by sulfide.

As manu-factured	Initial film at start-up		
	B1	B2	B3
A1	3 (0.05)	2 (0.08)	5 (0.03)
A2	2 (0.09)	1 (0.14)	2 (0.08)
A3	3 (0.05)	2 (0.08)	5 (0.04)

5 (excellent) -1 (poor)

() value is the maximum depth of pit(mm)

tion after the test period decreases when compared to that at start-up. As an exception, sample A3 × B3 (sandblasting with iron oxide film formation during start-up) maintains a high cathodic polarization value during a long run test.

4. Conclusions

1. Pitting corrosion of the CN108 alloy tube found in the heat rejection of a MSF plant is nearly reproduced in the loop test on the tubes with a carbon film under the condition using sulfide polluted sea water at the start-up followed by chlorinated clean sea water.

2. Tube with a carbon film suffers severe pitting corrosion regardless of sea water

quality. The tube sandblasted shows a stable corrosion resistance. Namely, it is likely to suffer only slight general corrosion. Tube with an MnO/MnO_2 film shows fairly good corrosion resistance.

3. In the polluted sea water, the CN108 alloy tube does not have good corrosion resistance. The depth of corrosion in polluted sea water is 3 to 4 times deeper than in chlorinated clean sea water. It is necessary not to contact with polluted sea water, especially, during start-up operation.

4. The initial iron oxide film formed at the start-up is remarkably protective for tubes with Mn oxide and the sandblasted tubes even in sea water polluted intermittently.

References

- 1) J. Barber und Pepin-Donat : Metall, 36 (1982), 1181.
- 2) E. B. Shone and G. C. Grim : Trans. Inst. Mar. Eng., 98 (1985), paper No.11.
- 3) R. Cigna, G. Gusmano and M. Zama : Materials Chemistry and Physics, 23 (1989), 311.
- 4) G. Gusmano, E. Traversa, C. Simoncelli and R. Cigna : Material Chemistry and Physics, 24 (1990), 457.
- 5) S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 20 (1979), 197.

論文

Effects of Sulfuric Acid on Tunnel Etching of
Aluminium in Hydrochloric Acid *

Atsushi Hibino**, Mitsuhiro Tamaki***,
Yoshiaki Watanabe*** and Takeo Oki****

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Effects of Sulfuric Acid on Tunnel Etching of Aluminium in Hydrochloric Acid*

Atsushi Hibino**, Mitsuhiro Tamaki***,
Yoshiaki Watanabe*** and Takeo Oki****

Aluminium foil for high voltage aluminium electrolytic capacitor is etched by D.C.current in the hot hydrochloric acid electrolyte. The several studies on tunnel growth have ever been made using hot hydrochloric acid.

In this paper, effects of sulfuric acid in the hot hydrochloric acid on tunnel etching of aluminium were studied. Following results were obtained;

- (1) Sulfuric acid concentrations has no effect on the initial tunnel growth rate, but has distinct effect on the limit length of tunnels.
- (2) An increase in sulfuric acid concentrations causes a decrease in the tunnel length.
- (3) With sulfuric acid, initial etch pit sites scatter partially on the surface.
- (4) The multiplication of etch tunnels will occur in sequence after previous tunnels have reached their limit length.

1. Introduction

High density of etch pits on the aluminium foil is produced by anodic dissolution in the hot chloride electrolyte¹⁾²⁾. These pits have square cross sections with a typical dimension of 1 μm and have aspect ratios approaching 100 : 1. So these etch pits are called "tunnel pits".

Generally, the performance of aluminium electrolytic capacitors is mostly determined by the capacitance and the morphology of etched foils³⁾⁴⁾. Therefore, it is indispensable for aluminium foil manufacturers to understand fundamental effects of etching conditions as well as metallurgical factors in order to develop high quality aluminium electrolytic capacitor foils.

Tunnel morphologies were first studied by

Dunn et al.⁵⁾ and informations of tunnel were brought on by the scanning electron microscope studies of oxide replicas of etched foils. The several studies on tunnel growth have ever been carried on, but they used hot hydrochloric acid or sodium chloride electrolyte^{6)~9)}. They referred hardly to effects of additives¹⁾.

The purpose of this paper is to discuss effects of sulfuric acid in the hot hydrochloric acid on tunnel etching of aluminium.

2. Experimental

Specimens were 107 μm-thick, O-temper, 99.99% Al capacitor grade foils from Sumikei Aluminium Foil Co., Ltd.. Chemical composition of specimens is shown in Table 1.

Apparatus schema for D.C. etching is shown in Fig. 1. Specimen was exposed one side (40 × 50mm) opposed to the carbon electrode for

Table 1 Chemical composition of specimen.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ga	Al
9	10	44	<1	8	<4	2	99.99
(mass ppm)							(%)

* The main part of this paper was presented in J.Japan Inst. of Light Metals, 42 (1992), 440.
 ** Chemical Technology Department, Technical Research Laboratories.
 *** Nagoya University Graduate Student.
 **** Chemical Technology Department, Technical Research Laboratories.
 ***** Faculty of Engineering, Nagoya University ; Dr. of Eng.

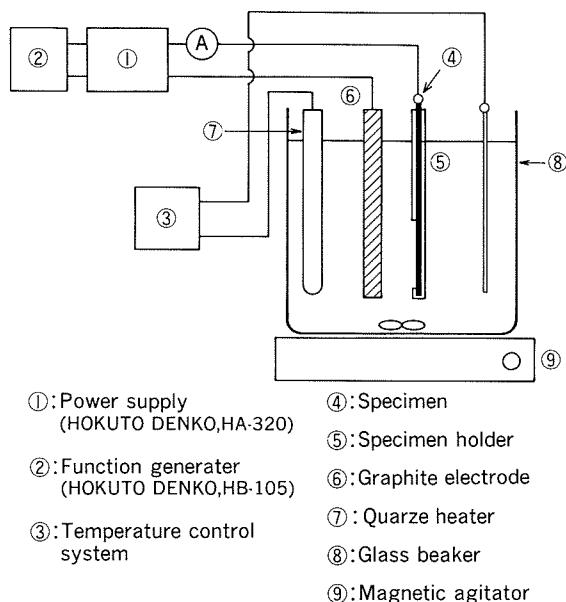


Fig. 1 Apparatus schema for D.C. etching.

Table 2 Etching conditions.

Etchant	1.0mol/l HCl with 0~3mol/l H_2SO_4
Temperature	90°C
Current Density	0.2A/cm ²
Anodic charge	~30C/cm ²

tunnel lengths to be measured effectively.

Etching conditions are shown in Table 2. Tunnel growth was studied in 1mol/l HCl with 0~3mol/l H_2SO_4 . Anodic etching was conducted under galvanostatic condition at a constant nominal cd of 200mA/cm² at 90°C.

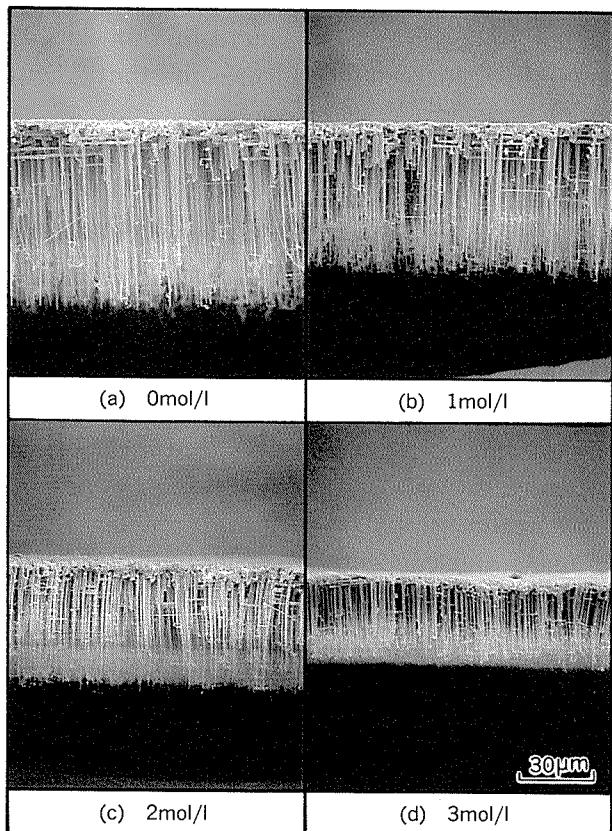
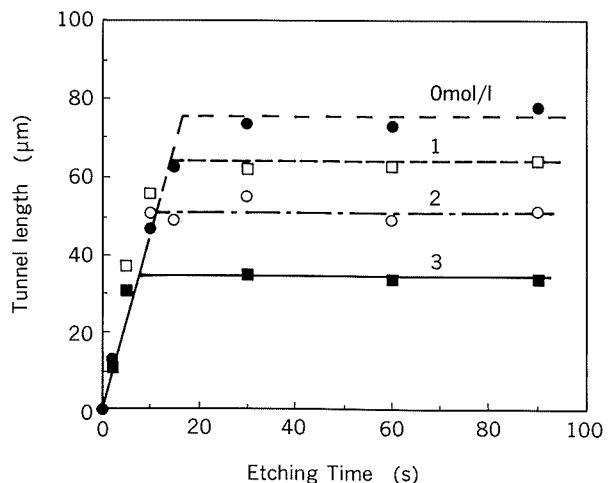
Tunnel features were studied by examination of oxide replicas (anodized at 260V in boric acid) in the scanning electron microscope. The distributions of etch pit sites were also studied from surface SEM photographs by an image analyzer.

3. Results and discussion

3.1 Effects on tunnel length

Fig. 2 shows the cross section of the etched foils for 12C/cm². Tunnel growth was suppressed by an addition of sulfuric acid. With 3mol/l H_2SO_4 , tunnel length decreased to a half comparing with 0mol/l H_2SO_4 .

Fig. 3 shows the transitions of tunnel length in several H_2SO_4 concentrations. First, tunnels

Fig. 2 SEM photographs of cross section at 12C/cm² in 1mol/l HCl added H_2SO_4 .Fig. 3 Transition of tunnel length in several H_2SO_4 concentrations.

propagated along [100] direction. H_2SO_4 concentrations had no effect on initial tunnel growth rate, which was 6.0 $\mu m/s$ at 90°C. Then, tunnel growth terminated when tunnel reached their critical length. With 3mol/l H_2SO_4 , tunnel length grew up to 34 μm at about

5 sec. Without H_2SO_4 , it grew up to 75 μm at about 15 sec. The limit length of tunnels in 1 mol/l HCl corresponded to results that Alwitt et al. showed⁶⁾.

Results indicated that H_2SO_4 concentrations had definite effect on the limit length of tunnels like temperature of etchant and concentrations of hydrochloric acid⁶⁾¹⁰⁾.

Effects of an addition of sulfuric acid to hydrochloric acid on the limit length of tunnels at 90°C is shown in Fig. 4. The limit length was suppressed linearly by an addition of sulfuric acid. It is thought that no tunnel would develop by an addition of 5~6 mol/l H_2SO_4 . The relationship between the limit length of tunnels and concentrations in 1 mol/l HCl at 90°C is described by equation (1).

$$L_c = 77.37 - 41.39 (H_2SO_4) \quad (R^2 = 0.998) \quad (1)$$

where, L_c : limit length of tunnels (μm)

(H_2SO_4) : H_2SO_4 concentrations (mol/l)

Regarding to the phenomenon that tunnel growth stopped in the hot hydrochloric acid electrolyte, Alwitt et al.⁶⁾ considered that when aluminium chloride was saturated at the active tips of tunnel, dissolution of aluminium was suppressed and tunnels abruptly died. In case of an addition of sulfuric acid, we presume next two causes ; 1) the solubility of aluminium chloride is suppressed by an addition of sulfuric acid. 2) aluminium sulfate which might be formed by dissolved aluminium ion and sulfuric ion might be saturated at the tips of tunnel, and tunnel will die abruptly. To discuss these mechanism, further examinations should be required.

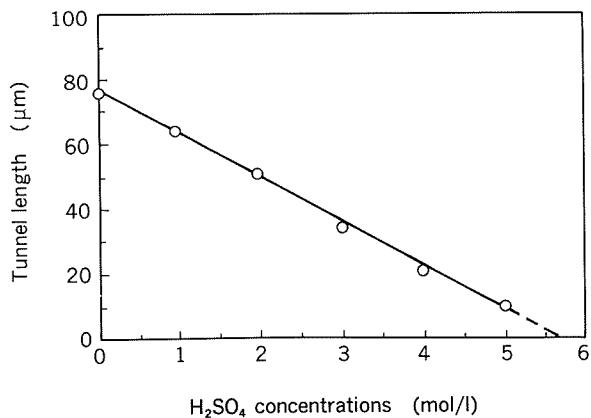


Fig. 4 Relationship between limit length of tunnels and Sulfuric acid concentrations.

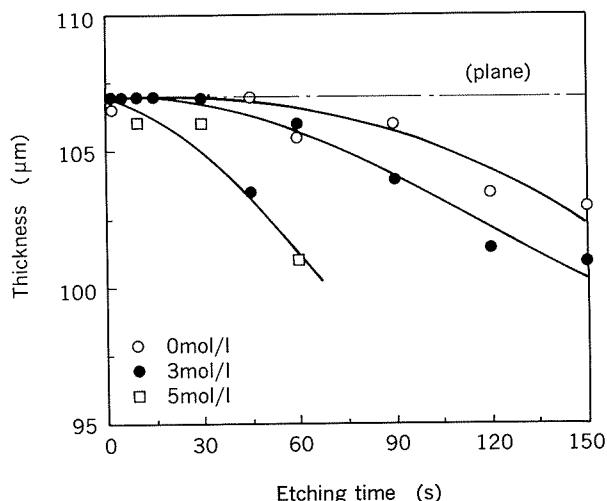


Fig. 5 Relationship between thickness and Sulfuric acid.

The thickness of etched foils declined with etching time as shown in Fig. 5. By the addition of 5 mol/l H_2SO_4 , the thickness of etched foil for 12C/cm² decreased to 90% of that of non-etched. This tendency may be attributed to that by an addition of sulfuric acid short tunnels are formed, and then neighboring tunnels combined each other or walls of tunnel were fallen down.

3.2 Effects on the pit distribution

The distribution of etch pit sites in 1 mol/l HCl and 1 mol/l HCl with 3 mol/l H_2SO_4 at 5s and 30s were observed definitely as shown in Fig. 6. The surface of etched foil was removed 1~2 μm by electrolytic polishing to reduce horizontal pits and surface roughness.

In an addition of sulfuric acid, etch pit sites were scattered partially at 5s, and places where etch pit sites were generated were extended with etching time. At 30s when tunnels ceased from growing as shown in Fig. 3, new etch pits were generated uniformly. While no change was observed at 5s and 30s in sulfuric acid-free 1 mol/l HCl.

The reason why etch pit sites were scattered partially by an addition of sulfuric acid is considered as follows ; sulfuric ions occupy active sites of aluminium surface preferentially, so that adsorption of aggressive chloride ions might be limited.

In 1 mol/l HCl, some large pit sites were observed. Those were made of aggregation of small pits.

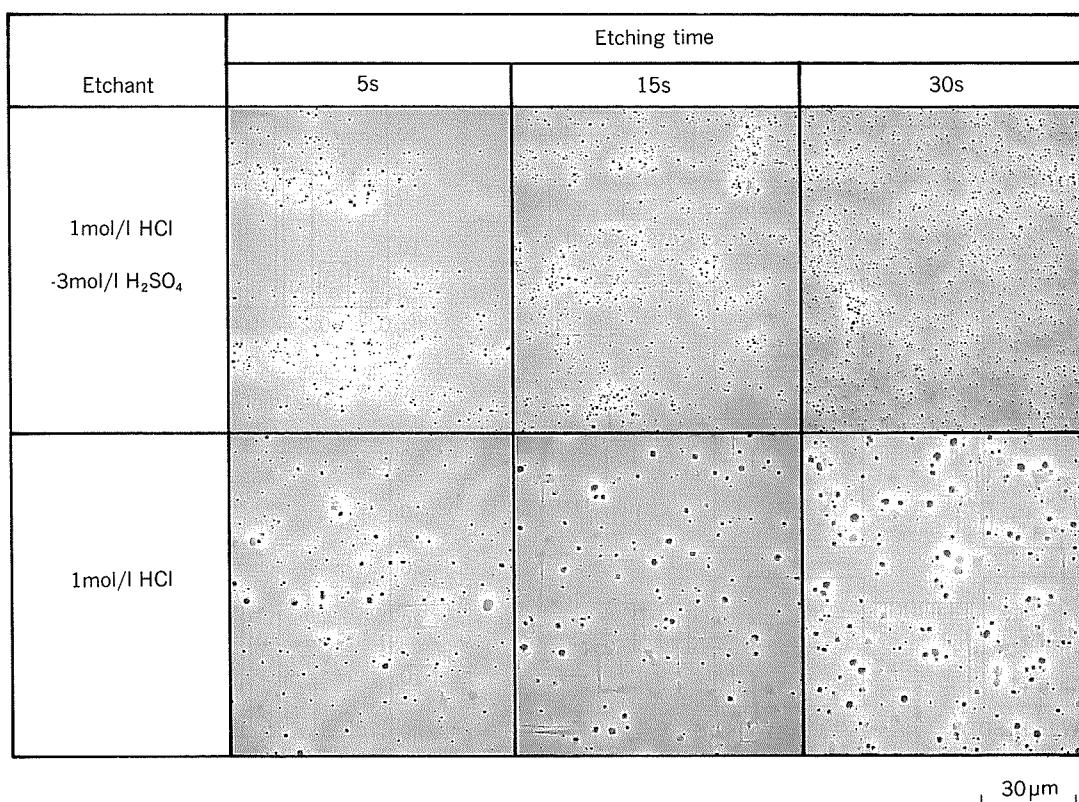


Fig. 6 Distribution of etch pit sites (surface).

The number of tunnel pits was investigated by using an image analyzer quantitatively. As shown in Fig. 7, in 1mol/l HCl, $2.6 \times 10^6 / \text{cm}^2$ tunnels were observed at 2s and no remarkable change was observed until 30s. In the addition of sulfuric acid, there were $4.1 \times 10^6 / \text{cm}^2$ pits at 2s. At 30s, $20 \times 10^6 / \text{cm}^2$ etch pits were observed, which were five times as much as at 2s.

After 5s etching, the number of tunnels was multiplicated immediately corresponds to the

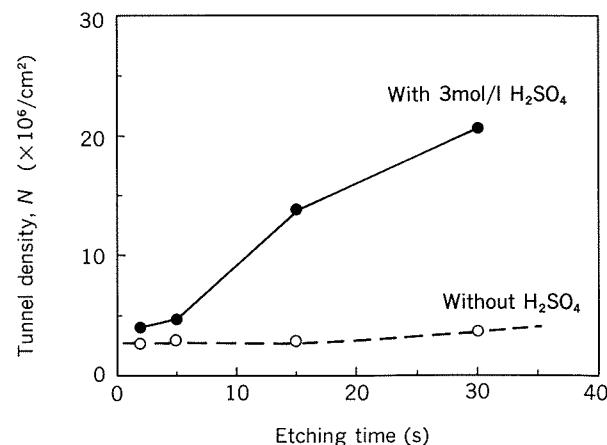


Fig. 7 Transition of the number of tunnels.

time when tunnels ceased from growing in the addition of 3mol/l H_2SO_4 (Fig. 8). The result indicated that the multiplication of etch tunnels will occur in sequence after previous tunnels have reached their limit length determined by sulfuric acid concentrations.

3.3 A model of tunnel growth

A model of tunnel growth is shown in Fig. 8.

Tunnels reach their limit length at time (a) in an addition of sulfuric acid and at time (c) without sulfuric acid. As shown in the model of cross section and surface, in an addition of sulfuric acid, tunnels which ceased from penetration propagate gradually as shown in (b) and (c).

While without sulfuric acid, tunnels are growing more and more as shown in (a) and (b). So no change is observed in the number of tunnels. At time (c), tunnels reach their limit length, thereafter new etch pit sites are generated. In an addition of sulfuric acid, owing to shorter limit length of tunnels, tunnels are newly grown at same time (except early stage of etching).

However, an increase of sulfuric acid concentrations causes an increase of the number

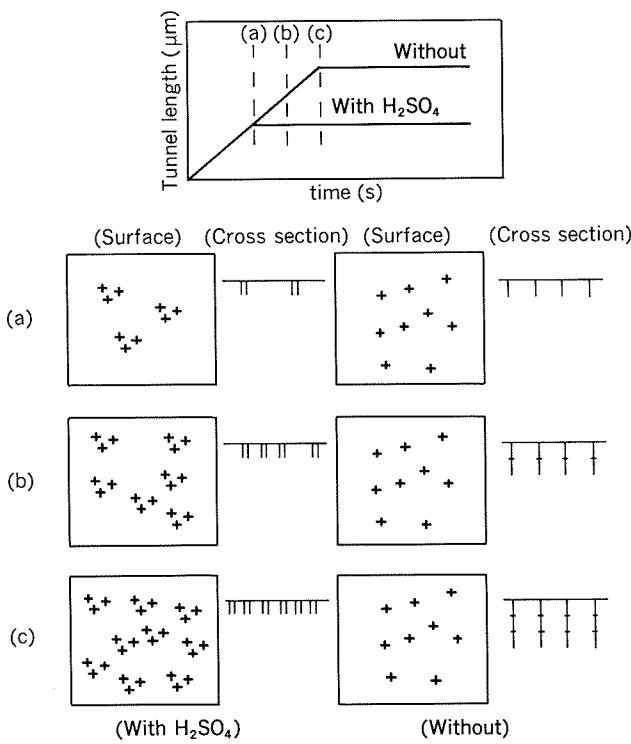


Fig. 8 A model of the multiplication of etch tunnels.

of tunnels in the early stage of etching in Fig. 7. This phenomenon is attributed that pit size were smaller than that of without sulfuric acid, as shown in Fig. 9. The average size of pit sites was about $0.36 \mu\text{m}$ with H_2SO_4 , and was about $0.48 \mu\text{m}$ without H_2SO_4 .

We made an attempt to express quantitatively the distribution of etch pit sites which showed in Fig. 6. The areas of surface SEM photographs were divided mesh-like into small sections, in which the dividing was made so as to be 1.5 of average number of etch pit sites per section. Then, the distribution of etch pit sites which were existing in each section were analyzed by means of illustration as histogram.

Fig. 10 shows the relationship between the number of etch pit sites per section and the relative frequencies of them at 5s.

The number of etch pit sites per section concentrated on from 0 to 2 in 1mol/l HCl. This phenomenon corresponded that etch pit sites were scattered uniformly. While, by an addition of sulfuric acid, more sections where no etch pit site was existing were observed, indicating etch pit sites were scattered partially.

Fig. 11 shows the relationship between dis-

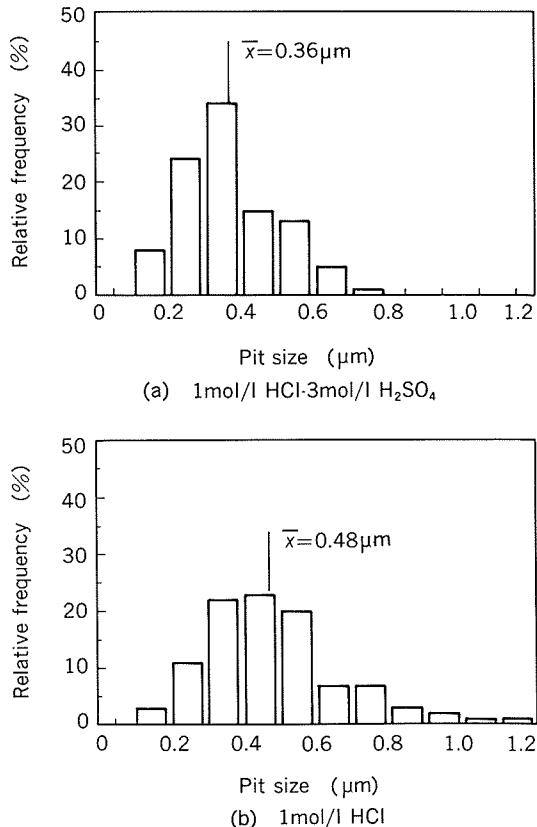


Fig. 9 Relative frequency of tunnel size distribution.

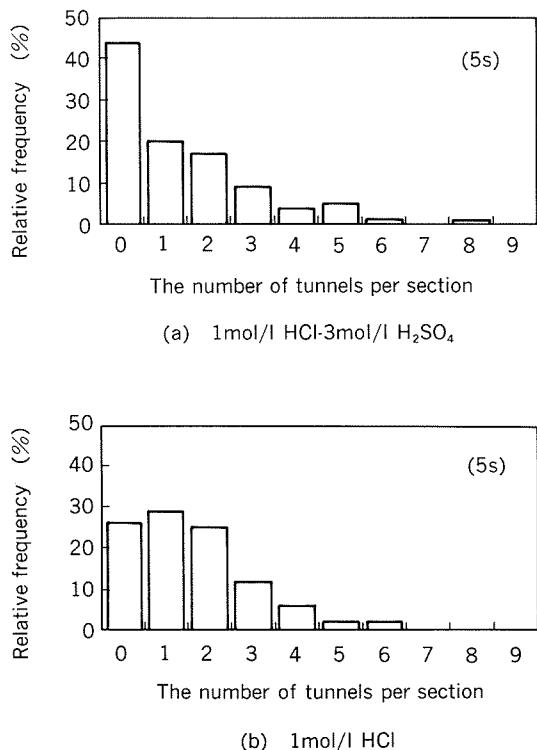


Fig. 10 Relative frequency of the number of tunnels per section.

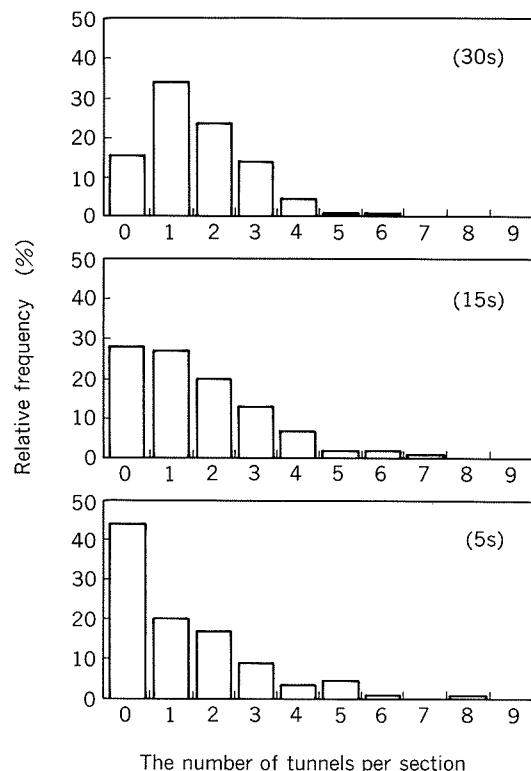


Fig. 11 Relative frequency of the number of tunnels per section.
(Etchant : 1mol/l HCl-3mol/l H₂SO₄)

tribution of etch pit sites per section and etching time in 1mol/l HCl with 3mol/l H₂SO₄. The relative frequencies changed gradually with time. The sections where no etch pit site was existing decreased and ones where 1 and 2 etch pit sites were existing increased with etching time. After long etching time, etch pit sites were scattered uniformly over the surface. On the other hand, in the case of no addition of sulfuric acid, etching time had no distinct effect on the relative frequency of etch pit sites (Fig. 12).

4. Conclusion

Effects of sulfuric acid in the hot hydrochloric acid on tunnel etching of aluminium were studied. Following results were obtained.

(1) Sulfuric acid concentrations has no effect on the initial tunnel growth rate, which was about 6.0 μm/s.

(2) Sulfuric acid concentrations has definite effect on the limit length of tunnels. An increase in sulfuric acid concentrations causes a decrease in the tunnel length. The relation-

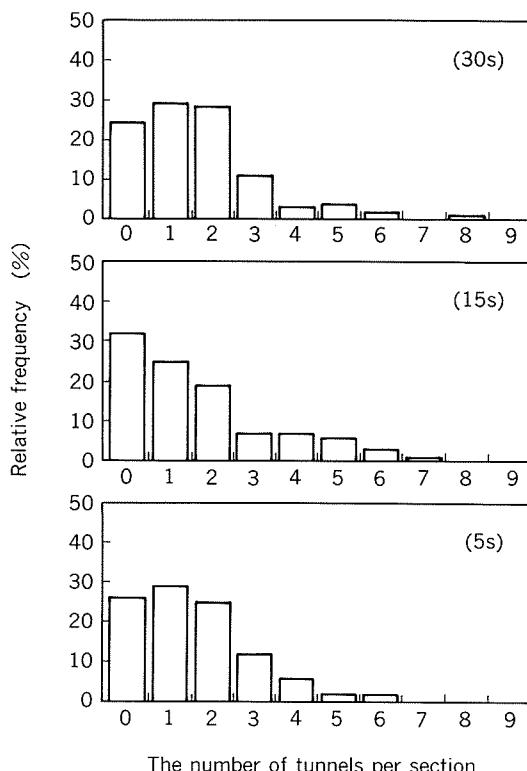


Fig. 12 Relative frequency of the number of tunnels per section. (Etchant : 1mol/l HCl)

ship between the limit length of tunnels and sulfuric acid is described by following equation:

$$L_c = 77.37 - 41.39 \text{ (H}_2\text{SO}_4) \quad (R^2 = 0.998)$$

where, L_c : limit length of tunnels (μm)
 $\text{(H}_2\text{SO}_4)$: sulfuric acid concentrations
 (mol/l)

(3) The multiplication of etch tunnels will occur in sequence after previous tunnels have reached their limit length.

(4) An addition of sulfuric acid caused a decrease in the average size of etch pits.

(5) By an addition of sulfuric acid, initial etch pit sites scatters partially on the surface. This phenomenon is considered to be attributed that sulfuric ions in etchant are absorbed on aluminium surface and occupy active sites preferentially, so that absorption of aggressive chloride ions are limited.

References

- 1) C. G. Dunn, R. B. Bolon, A. S. Alwan and A. W. Stirling : J. Electrochem. Soc., 118 (1971), 381.
- 2) N. F. Jackson : Electrocomponent Sci. and Tech., 2 (1975), 33.

- 3) K. Arai, M. Suzuki : J. Japan Inst. of Light Metals, 31 (1981), 675.
- 4) K. Yamaguchi : J. Japan Inst. of Light Metals, 35 (1985), 365.
- 5) C. G. Dunn, R. B. Bolon : J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 1050.
- 6) R. S. Alwitt, H. Uchi, T. R. Beck and R. Alkire : J. Electrochem. Soc., 131 (1984), 18.
- 7) K. Hebert and R. Alkire : J. Electrochem., 135 (1988), 2146.
- 8) K. Hebert and R. Alkire : J. Electrochem., 135 (1988), 2447.
- 9) R. S. Alwitt, T. R. Beck and K. R. Hebert : *Advances in Localized Corrosion*, H. S. Isaacs, NACE, Houston, TX, (1990), 145.
- 10) E. Makino, T. Yajima and E. Suganuma : J. Japan Soc. for Precision Engineering, 55 (1989), 1633.

技術資料

乗用車用アルミニウム製バンパリインフォースメントの
現状と当社の開発合金

若林広行* 久田貞夫*
松田眞一** 吉田英雄***

住友軽金属工業株式会社技術研究所

乗用車用アルミニウム製バンパリインフォースメントの現状と当社の開発合金

若林広行* 久田貞夫*
松田眞一** 吉田英雄***

Aluminium Automotive Bumper Reinforcements and Development of Our New Alloys

Hiroyuki Wakabayashi, Sadao Hisada,
Shin-ichi Matsuda and Hideo Yoshida

This report describes the outline of domestic trend of aluminium automotive bumper reinforcements and our newly developed alloy with high strength and elongation for bumper reinforcements.

Aluminium bumper reinforcements commercially used were manufactured by bending, drilling, aging, etc. using extrusions mainly with double-hollow or triple-hollow section. Most of them weighed about 4kg but some of them had much lighter mass of about 2kg. Aluminium alloys used were 6063, 6N01, 7003 and 7108. 7003 alloy had a yield strength of 290–310N/mm², while 6000 series alloys had that of 200–250N/mm².

Our 6000 and 7000 series alloys for bumper reinforcements are available for both solid and hollow extruded shapes. SG09, a newly developed 6000 series alloy, has a yield strength of 345 N/mm², which is much higher than that of 6061 alloy and also good bendability. ZK70, a 7000 series alloy, has the highest tensile strength of about 490N/mm² among the alloys for hollow extruded shapes and also shows high stress corrosion resistance.

1. はじめに

自動車の軽量化を目的として、アルミニウム材料の使用が拡大している。この中で、バンパリインフォースメント（バンパービームあるいはバンパーアーマチュアなどとも呼ばれる）のアルミ化も、高級車やスポーツタイプ車を中心に進められている。

当社では、既に1980年頃の乗用車用バンパーのアルミニ化の動向について報告したが^{1,2)}、当時国内では、バンパーへのアルミニウム合金の使用例は見当たらず、一部の対米輸出車のフェイスバーに採用されている程度であった。

その後、1989年頃からアルミニウム合金押出形材を加工したバンパリインフォースメントが使われ始め、採

用車種も増加している。現在実用化されている材質は、6063, 6N01, 7003, 7108等で、6000系と7000系合金の中で比較的低強度の合金である。しかし、更に軽量化を図るために高強度材の開発が要請されている。

本技術資料では、まず、国内で実用化されているアルミニウム製バンパリインフォースメントの現状と動向について述べ、次に、前述の背景下、当社において開発してきたバンパリインフォースメント用高強度材の例を紹介する。

2. バンパリインフォースメントの現状と調査事例

2.1 バンパリインフォースメントの現状

バンパリインフォースメントは、従来から主に鋼製であるが、軽量化のため、1989年にアルミニウム合金押

* 技術研究所応用研究部

** 技術研究所金属材料第一研究部

*** 技術研究所金属材料第一研究部、工学博士

出形材を用いたバンパーリインフォースメントがW社のC車に本格的に採用された。それをきっかけにして、各自動車メーカーが積極的にアルミニウム製バンパーリインフォースメントを採用し始め³⁾、高級車やスポーツタイプ車を中心に使用拡大しつつある。現在、国内のアルミニウム製バンパーリインフォースメントの需要は、月間8万本程度といわれている³⁾。

一方、1991年のフランクフルト・モーターショーで見られたように、ヨーロッパ車では、アルミニウム合金ホロー及びソリッド押出形材のほか、アルミニウム合金板をプレス加工したものも使用されている⁴⁾。

2.2 国内の市販アルミニウム製バンパーリインフォースメントの調査事例

2.2.1 使用例

1992年初期における国内の使用例を表1に示す。採用車種は、W社が多く、その他の自動車メーカーでも採用例がみられる。

表1 国内のアルミニウム製バンパーリインフォースメント使用例

自動車メーカー	車種	位置
W社	A	フロント、リア
	A' ⁽¹⁾	フロント、リア
	B	フロント、リア
	C	フロント、リア
X社	D	フロント
Y社	E	リア
Z社	F	リア

注(1) : A車のバンパーリインフォースメントと同じ

表2 質量及び主要寸法

車種	位置	質量 (kg)	製品長 ⁽¹⁾ (mm)	内側曲げ半径 (mm)	曲げ角度 (°)
A	フロント	1.8	1456	940	16
	リア	2.0	1410	400	26
B	フロント	4.2	1265	240	30
	リア	4.2	1270	240	30
C	フロント	3.5	1370	230	30
	リア	4.4	1415	— ⁽²⁾	30
D	フロント	4.7	1330	880	25
E	リア	2.4	1410	1200	5~6
F	リア	4.3	1298	— ⁽³⁾	—

注(1) : 車幅方向長さ

(2) : 外側曲げ半径 200mm

(3) : 中央部内側曲げ半径 3000mm

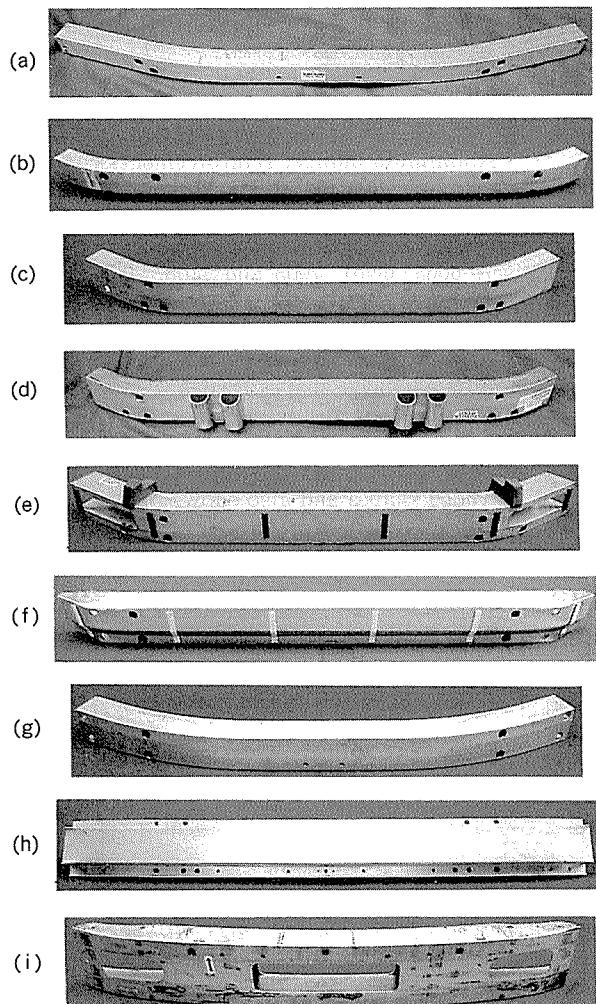
2.2.2 形状及び質量

アルミニウム製バンパーリインフォースメントの外観、断面形状、並びに質量及び主要寸法をそれぞれ、図1、図2並びに表2に示す。

アルミニウム製バンパーリインフォースメントは、押出形材に曲げ加工、穴あけ加工及び時効処理等を施して製造されている。穴あけ加工としては、例えば図1に示した場合、取り付け用丸穴、ランプハウス用角穴（例：C車・フロント、F車・リア）等の加工が施され、そのほか補強部材の取り付け（例：B車・フロント及びリア、C車・リア）等もみられた。

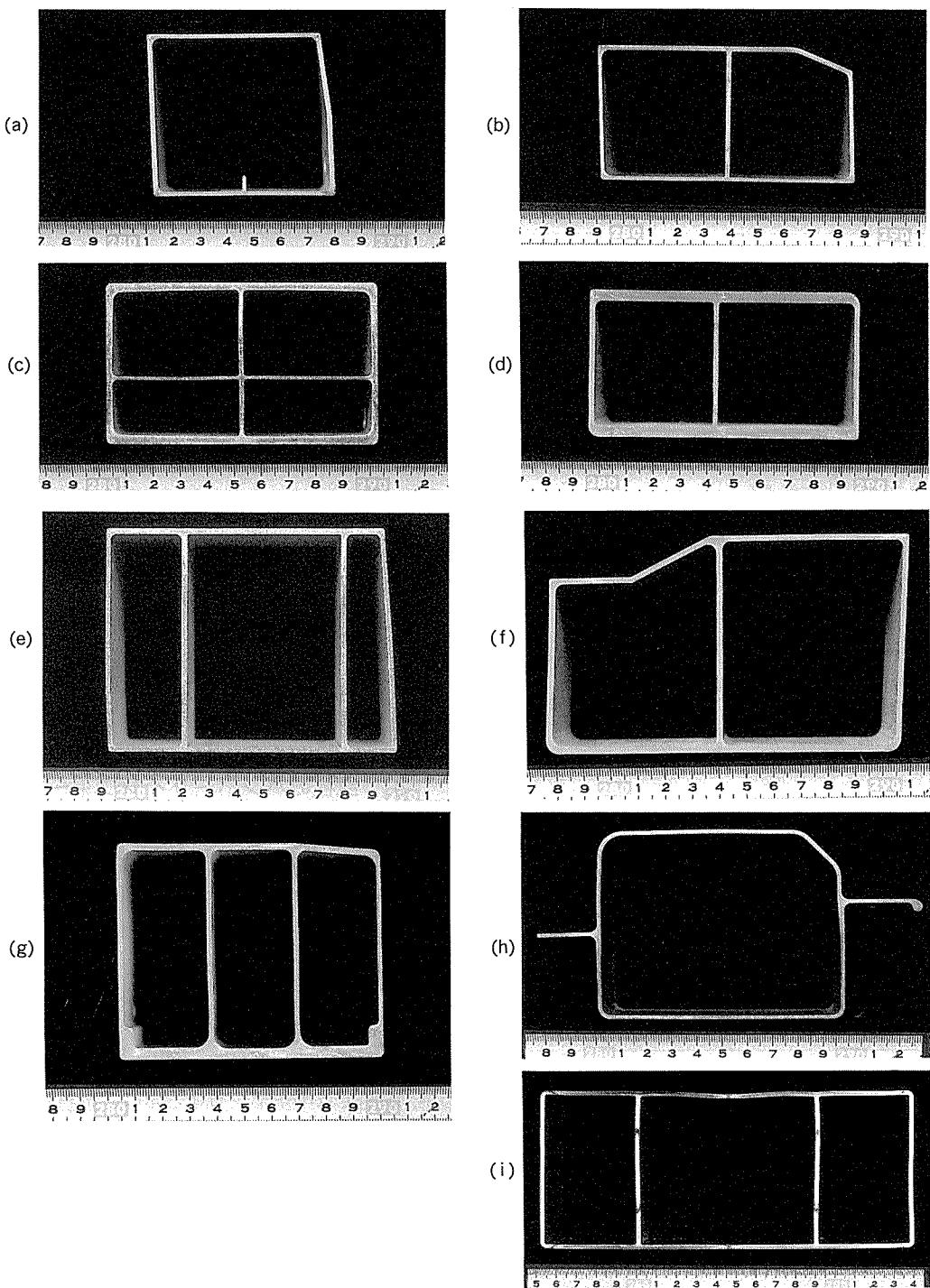
断面形状はダブルホロー、トリプルホローが多く、他にフランジのついたもの（例：E車・リア）、十字型内柱を有するもの（例：B車・フロント）等があった。

質量は、4kg前後のものが多かったが、E車・リアの2.4kg、A車・フロント及びリアのそれぞれ1.8kg、



(a) : A車・フロント, (b) : A車・リア, (c) : B車・フロント, (d) : B車・リア, (e) : C車・フロント, (f) : C車・リア, (g) : D車・フロント, (h) : E車・リア, (i) : F車・リア

図1 アルミニウム製バンパーリインフォースメントの外観



(a) : A車・フロント, (b) : A車・リア, (c) : B車・フロント, (d) : B車・リア, (e) : C車・フロント,
(f) : C車・リア, (g) : D車・フロント, (h) : E車・リア, (i) : F車・リア

図2 断面形状

2.0kg等軽量なものもあった。なお、A車・フロント及びリアと比較のために測定した旧型A車用鋼製バンパーアインフォースメントの質量は、フロント7.2kg、リア7.4kgであって、70%程度の軽量化が図られたことになる。

車幅方向の長さは1265mm～1456mmであり、車幅と

の相関は認められなかった。

両端部の内側曲げ半径は、400mm以下と800mm以上に分けられ、曲げ加工方法も異なると考えられた。また、曲げ角度は30°以下であった。

2.2.3 使用合金及び引張性質

使用合金の化学成分及び引張性質を表3及び表4にそ

表3 化学成分

車種	位置	(mass%)										
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al	相当合金 ⁽¹⁾
A	フロント	0.04	0.12	0.14	0.01	0.74	0.00	5.20	0.02	0.13	Bal.	7003
	リア	0.04	0.13	0.14	0.01	0.73	0.00	5.13	0.02	0.13	Bal.	7003
B	フロント	0.55	0.16	0.01	0.00	0.76	0.00	0.01	0.01	—	Bal.	6063
	リア	0.04	0.14	0.14	0.02	0.74	0.00	5.29	0.02	0.13	Bal.	7003
C	フロント	0.50	0.16	0.01	0.01	0.76	0.00	0.01	0.01	—	Bal.	6063
	リア	0.04	0.15	0.14	0.02	0.72	0.00	5.20	0.02	0.13	Bal.	7003
D	フロント	0.04	0.15	0.15	0.02	0.77	0.00	5.12	0.02	0.13	Bal.	7003
E	リア	0.50	0.18	0.08	0.06	0.78	0.03	0.03	0.02	0.37	Bal.	6N01
F	リア	0.04	0.11	0.00	0.00	0.75	0.00	5.31	0.01	0.13	Bal.	7108 ⁽²⁾

注(1) : JIS H4100規格に準ずる。ただし、F車は除く

(2) : A.A. 規格に準ずる

表4 引張性質

車種	位置	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)
A	フロント	347	307	16
	リア	345	303	15
B	フロント	268	216	12
	リア	334	287	16
C	フロント	275	253	12
	リア	361	313	18
D	フロント	331	292	16
E	リア	272	236	13
F	リア	367	333	15

それぞれ示す。なお、引張性質は、曲げ加工の影響の少ない部分の同一断面の数箇所からJIS5号試験片を採取して測定した。ただし、F車・リアについては、全長にわたって曲げ加工が施されているため、参考値とする。合金の種類は、大半が7000系であり、7003相当合金が多くかった。6000系では6063、6N01相当合金があった。

7003合金相当材の引張性質は、ほぼ、7003-T5材並であり、それらの耐力は290~310N/mm²であった。また、6000系合金では、6063-T5及び6N01-T5の規格を十分満足し、耐力は200~250N/mm²であった。なお、同一断面内の採取位置による引張性質のばらつきは比較的小さかった。

2.2.4 ミクロ組織

押出方向直角断面における平坦部のミクロ組織の例を図3に示す。

7000系の表層部では、粗大化した結晶粒層が観察され、それらの厚さは100~400μm程度であった。また、その

層は内面側に比べて外側のほうが厚い傾向が認められた。ただし、F車・リアは逆の傾向を示しており、粗大化した結晶粒の層も薄目であった。なお、肉厚中心付近はいずれも纖維状組織であった。

6000系はいずれも全断面再結晶組織であった。

3. 当社のバンパーリインフォースメント用アルミニウム合金

アルミニウム合金では、押出加工により、複雑な断面形状を持つ形材を作ることができるため、高強度・高剛性を有するバンパーリインフォースメントができる利点がある。当社のバンパーリインフォースメント用アルミニウム合金の諸性質を、開発合金のそれらも含めて表5に示す。前項までに示したように、欧米の一部の車種では、中空部を持たないソリッド形材を使用した例もあるが、国内では中空部を有するホロー形材が主流である。当社の合金は、ソリッド及びホロー形材のいずれにも対応でき、Al-Mg-Si系の6000系合金とAl-Zn-Mg系の7000系合金の2種類に大別される。

3.1 6000系合金

6000系合金は耐食性が良好で中程度の強度が得られる合金であり、押出性も比較的良好である。中でも163S合金は最も押出性が良い。163S合金、261S合金は163S合金よりも高強度を示し、構造用合金として、鉄道車両等にも使用されている。

3.2 高強度6000系合金 SG09

SG09合金は、バンパーリインフォースメント用6000系合金として曲げ加工性に優れ、261S合金よりも高強度を示す合金として開発された。SG09合金及び261S合金の耐力と伸びの相関を図4に示す。SG09合金では、焼戻しを行うことで耐力345N/mm²以上の強度が得られ、261S合金より2割以上の強度アップとなる。さら

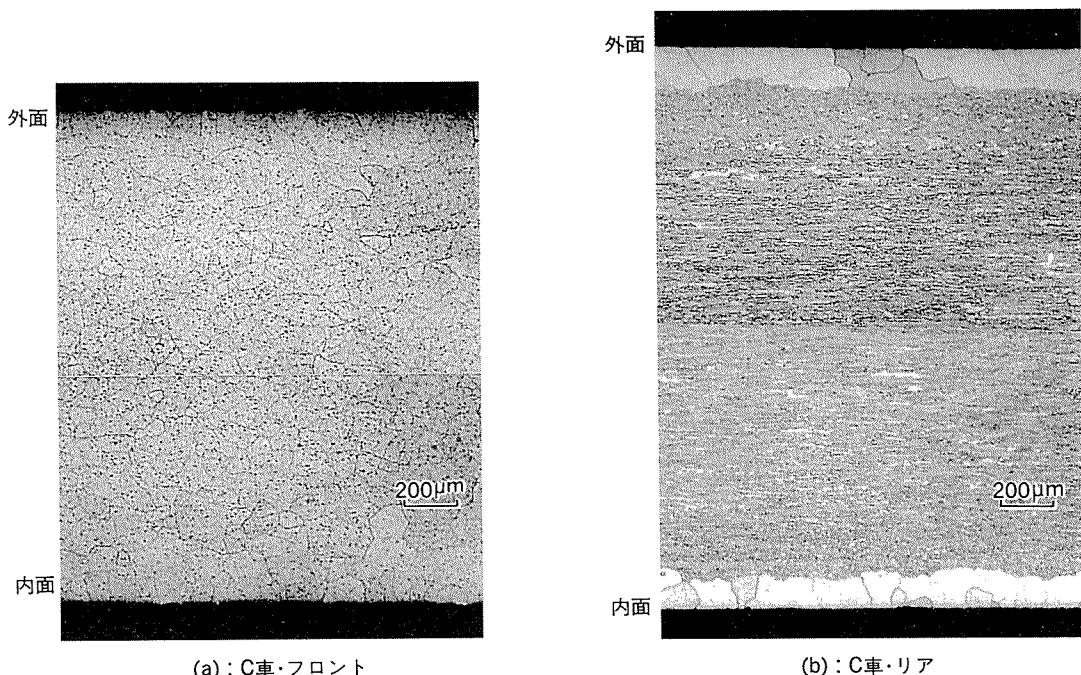


図3 押出方向直角断面の平坦部ミクロ組織例

表5 当社のバンパー用アルミニウム合金及びその諸性質

	合金名 (住友呼称)	JIS相当合金	代表的な引張性質(T5)			耐食性		溶接性	曲げ加工性 ⁽¹⁾
			$\sigma_{0.2}$ (N/mm ²)	σ_B (N/mm ²)	δ (%)	一般	SCC		
Al-Mg-Si系 (6000系)	163S	6063	200	230	14	◎	◎	○	○
	165S	6N01	245	280	14	◎	◎	○	○
	261S	6061	280	310	16	◎	○	○	○
	SG09	—	345	365	15	◎	○	○	◎
Al-Zn-Mg系 (7000系)	ZK460	7003	295	343	16	○	○	○	○
	ZK47	7N01	320	380	16	○	○	○	○
	ZK160	—	360	400	15	○	○	○	○
	ZK55	—	410	460	15	○	○	○	○
	ZK70	—	450	490	16	○	○	○	○

注(1) : T4調質における曲げ加工性

に、SG09合金は、261S合金も含めた一般の6061合金と比較して、人工時効後における耐力及び伸びが高いことが特徴である。例えば、図4から、耐力300N/mm²とした場合、20%の伸びを示すことが分かる。

一般に形材では、伸びが高いほど曲げ加工性に優れている。従って、バンパーリインフォースメントの曲げ半径が小さい場合、押出後のT4調質で曲げ加工すれば、加工が可能となる。また、焼戻し後、曲げ加工を行うこともある。この場合には伸びの高くなる時効条件を選んで、曲げ加工を行うことが望ましい。図4に示したように、SG09合金は261S-T6より高い伸びを有し、焼戻し後でも比較的小さな半径の曲げ加工が可能である。

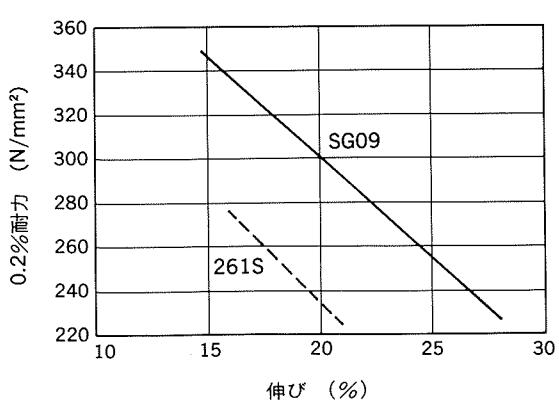


図4 SG09及び261S(6061相当)合金の伸びと0.2%耐力の関係

以上のようにSG09合金は261S合金と比較して高耐力・高伸び及び良好な曲げ性を示す合金と言うことができる。

3.3 7000系合金

7000系合金はアルミニウム合金中で最も高強度を有するため、必要な強度を確保しながら、薄肉化によってさらに軽量化を図ることが可能である。また、この系の合金は溶接性に優れている。ZK460合金は7003相当の合金で、押出性を改良した合金である。ZK47合金は7N01相当合金であり、溶接構造用として鉄道車両やオートバイなどにも使用されている。

3.4 高強度7000系合金 ZK160, ZK55 及び ZK70

ZK160合金は従来の7N01合金よりも強度を高めつつ、Fe, Siなどの不純物や製造条件を制御することによって、陽極酸化処理後の表面光沢に優れている。従って、バンパーリインフォースメント以外に、フェイスバーとしても用いることができる。

ZK55及びZK70は、表面光沢は通常材並としてさらに高強度化を図った合金で、軟鋼以上の耐力及び引張強さを示す。ZK55合金は、かつて板材としてバンパー用に使用された実績がある合金である。ZK70合金は、ホロー押出用合金の中で最も高強度な合金であり、約490 N/mm²の引張強さを示す。

一般に、高強度の7000系合金は応力腐食割れが問題にされることが多い。しかし、ここに挙げた当社の合金は、製造条件及び微量添加元素を調整し、再結晶を抑制してミクロ組織の改善を図っているために、優れた耐応力腐食割れ性を示す。

ZK55及びZK70押出形材の曲げ特性の例示として、両端自由支持の三点曲げ試験結果を図5に示す。なお、比較のため、それらと断面係数がほぼ同等の150キロ級ハイテンパイプについても調査した。図5のように曲げ荷重-負荷点変位曲線において、ZK55及びZK70押出形材は、ハイテンパイプに近い最大荷重値を示した。また、ハイテンパイプのような座屈現象が発生しないため、最大荷重到達後の荷重低下が緩やかであった。

4. おわりに

ますます自動車の軽量化が進むにつれて、バンパーリインフォースメントも軽量化が図られると思われる。

アルミニウム製バンパーリインフォースメントの軽量

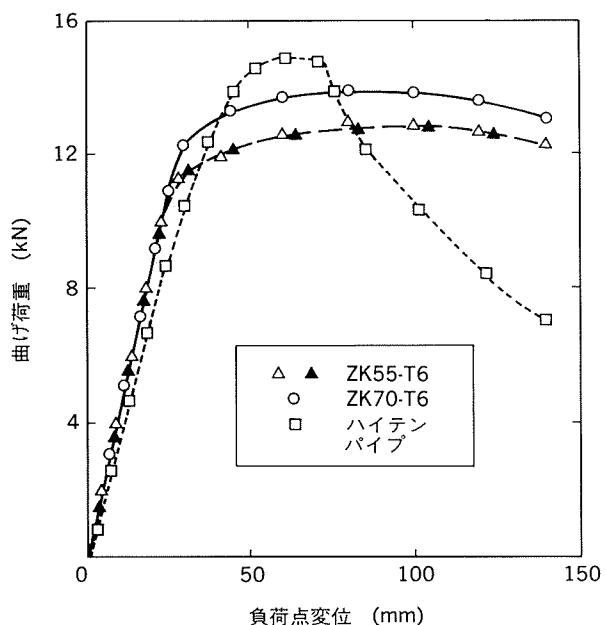


図5 曲げ荷重-負荷点変位曲線例

化は、素材の高強度化、断面形状の最適化、取り付け部等の部分的な補強の検討及びエネルギー吸収システムを含めた検討等によって達成されるものと考えられる。

また、一方では、バンパーリインフォースメントの軽量化のため、種々のプラスチックが使われており^{5) 6) 7)}、今後、アルミニウム合金との強力な競合材になると予想される。

当社としては、上記の観点や動向を踏まえながら顧客ニーズに沿った合金開発を行い、アルミニウム合金の特性を生かしたコストメリットのある高品質製品を提供していく所存である。

参考文献

- 1) 馬場義雄、西村嘉彦、宇野照生：本誌、22(1981), 101.
- 2) 竹内勝治、馬場義雄、西村嘉彦：本誌、23(1983), 56.
- 3) 日経ニューマテリアル：June 1 (1992), 22.
- 4) 軽金属協会：第14回自動車のアルミ化調査報告書，May (1992), 16.
- 5) R. Eller, M. A. Kirsch : SAE Technical Paper, No. 880459.
- 6) J. Delmastro : SAE Technical Paper, No. 890336.
- 7) K. C. Rusch : SAE Technical Paper, No. 900420.

技術資料

自動車ボディ用アルミニウム合金板潤滑油 AT91

伊藤秀男* 宇佐見 勉*
竹島義雄** 足田達也**
佐野啓路** 間瀬俊朗***

住友軽金属工業株式会社技術研究所

自動車ボディ用アルミニウム合金板潤滑油 AT91

伊藤秀男* 宇佐見勉*
竹島義雄** 足田達也**
佐野啓路** 間瀬俊朗***

New Lubricant AT91 for Aluminium Alloy Sheets Used for Auto Bodies

Hideo Ito, Tsutomu Usami, Yoshio Takeshima,
Tatsuya Hikida, Hiromichi Sano and Toshiro Mase

New lubricant AT91 was designed to improve the formabilities of aluminium alloy sheets. That is a low viscosity lubricant which contains synthetic oils having the functional groups, as a base oil.

In addition to the superior formabilities compared with commercially low viscosity oils, the new lubricant AT91 exhibits considerable spot weldability, adhesion property and degreasing property for practical use.

1. 緒 言

わが国の自動車は、ユーザーニーズの多様化、差別化志向に対応した車両、装備の高性能化、高品質化の進展に伴い、車体重量が増加する傾向が見られる。一方、自動車を取り巻く社会環境は、資源の有効利用や地球環境保護の観点から、燃料節減につながる軽量化のニーズが高まり、これに対応する材料としてアルミニウム合金の採用が進められている¹⁾。

アルミニウム合金板が自動車ボディに広く用いられるためには、鋼板と同様にプレス成形性、スポット溶接性、接着性、脱脂性、耐食性などの性能が必要とされる。一般に、アルミニウム合金板は、プレス成形性の面で冷延鋼板に比べて劣っているのが実情である²⁾。材料面からプレス成形性の向上が鋭意検討されている³⁾が、速やかにアルミニウム合金板のプレス成形性を冷延鋼板と同レベルに到達させることは難しいものと思われる。

従来、アルミニウム合金板にあらかじめ塗布される潤滑油は、防錆及び擦り傷防止が主な要求性能であり、鉛油に若干の防錆剤及び油性剤を添加した低粘度油が用い

られてきた。アルミニウム合金板に対するプレス成形性向上の要求の高まりと共に、高潤滑性を有し、スポット溶接性、接着性、脱脂性などを低下させない潤滑油が要求されるようになってきた。

開発油 AT91⁴⁾は、以上のような要求条件のもとに、アルミニウム合金板材に対する境界潤滑性向上を目的として開発を進めてきた低粘度潤滑油である。

この開発油の主な性能調査として、アルミニウム合金板材に対する潤滑性及び成形性を市販油との比較で評価すると共に、スポット溶接性、接着性、脱脂性についても調査した。また、アルミニウム合金板材の製造工程において生成する加熱酸化皮膜の影響についても調査した。本報では、これらの調査結果を、試験条件等とも併せ、とりまとめて紹介する。

2. AT91 の開発方針

プレス成形における潤滑油の役割は、摩擦を軽減し、板材の型への流れ込みを助け、成形限界を向上させることにある。一般に、塑性加工における摩擦（潤滑）の状態は乾燥摩擦、境界潤滑そして流体潤滑が混在した混合潤滑の状態にあり、摩擦を軽減するには極力乾燥摩擦を避け安定な境界潤滑と流体潤滑とからなる潤滑状態の実

* 技術研究所化学研究部

** 技術研究所応用研究部

*** 技術研究所、工学博士

現に努めることが必要である。ここで安定な境界潤滑状態とは工具や材料に吸着した潤滑油がより高い摩擦面温度まで吸着を維持し得る潤滑状態のことである。一方、流体潤滑の摩擦は用いた潤滑油の粘性特性により影響されるが、大まかには摩擦面への導入量が増え、流体潤滑領域の占める割合が増えれば全体として摩擦が減少するというとらえ方で良いであろう。

このような観点から、アルミニウム合金板のプレス成形用低粘度潤滑油を次のような考えに基づいて開発し、潤滑性を市販の低粘度潤滑油と比較した。

- (1) 低粘度油では流体潤滑効果に多くを期待できないので、境界潤滑を極力強化することに注力した。
- (2) そのために、吸着基を有する合成油を基油として用いた。
- (3) さらに、安定な境界潤滑を得るために、境界潤滑から乾燥摩擦へ遷移する温度（遷移温度）の高い合成エステルを併用した。

3. 供試アルミニウム合金板及び潤滑油

3.1 アルミニウム合金板

供試材は、板厚1.0mm、表面程度SF（ショットダルフィニッシュ）の自動車ボディ用5000系アルミニウム合金板（GC45-O及び5052-O）を用いた。化学成分及

び機械的性質を表1に示す。

GC45-O材は、製造工程の焼純で生成する加熱酸化皮膜をそのまま有するもの、アルカリ洗浄により一部除去したもの及び酸洗浄により完全に除去したものの3種類を用いた。これら3種類の板表面のSEM観察結果を図1に、AES分析結果を図2にそれぞれ示す。製造工程で生成する加熱酸化皮膜は厚く、Al₂O₃及びMgOから成る皮膜であり、アルカリ洗浄及び酸洗浄によって皮膜は溶解するが、加熱酸化皮膜中のMgOはアルカリ洗浄では一部残っているのに対し、酸洗浄ではほとんど除去されている。スポット溶接性試験には、5052合金板のO材で、加熱酸化皮膜が残存した焼純のままの材料を用いた。

3.2 潤滑油

潤滑油は、開発油AT91及び現在市販されている4種類の低粘度油を用いた。各潤滑油を表2に示す。

4. 潤滑性及びプレス成形性

4.1 境界潤滑性

境界潤滑性は高面圧、低速滑りの摩擦試験が可能なバウデン式摩擦試験機で評価した。試験条件を表3に示す。前処理条件の異なる板材に対し、開発油AT91と市販低粘度油の境界潤滑性を評価した結果を表4に示す。

表1 供試アルミニウム合金板の化学成分及び機械的性質

供試材	化 学 成 分 (mass%)								機 械 的 性 質		
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Al	耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)
GC45-O	0.06	0.10	0.40	0.16	4.6	0.04	0.05	R	141	283	31
5052-O	0.10	0.19	0.03	0.04	2.6	0.22	0.01	R	106	206	27

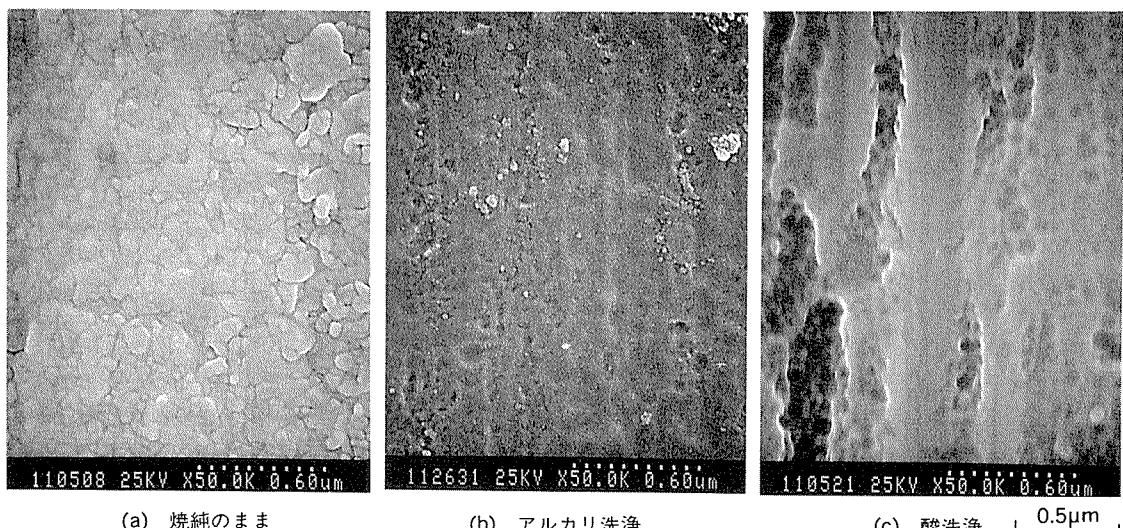


図1 アルミニウム合金板の表面SEM観察結果 (GC45-O材)

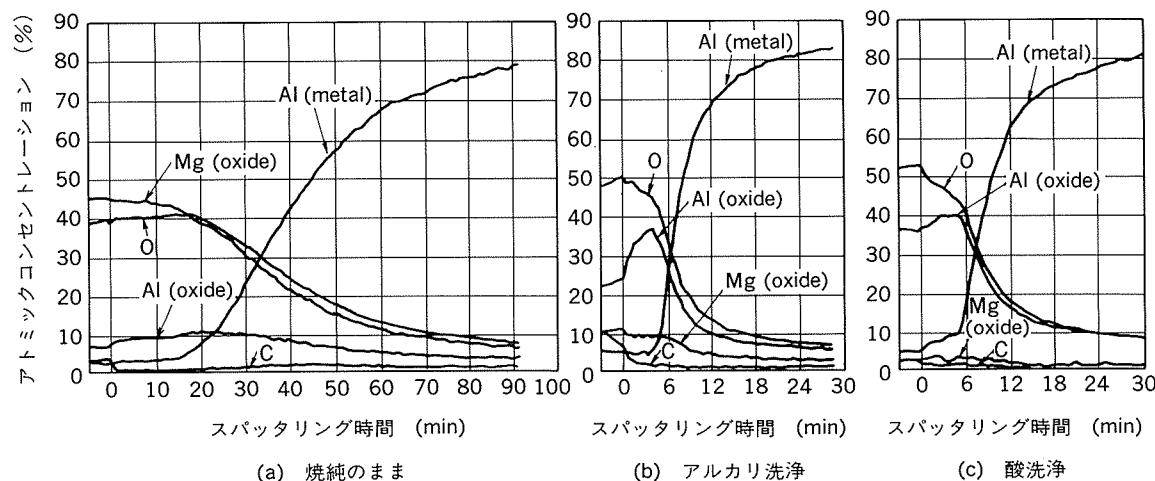


図2 アルミニウム合金板の表面AES分析結果 (GC45-O材)

表2 供試潤滑油

名 称	動 粘 度 (mm ² /s, 40°C)	備 考
AT91	4.6	開発潤滑油
A	4.0	市販低粘度潤滑油
B	3.0	市販低粘度潤滑油
C	3.9	市販低粘度潤滑油
D	2.3	市販低粘度潤滑油

表4 パウデン式摩擦試験結果

潤滑油	遷 移 温 度 (°C)		
	焼鈍のまま	アルカリ洗浄	酸洗浄
AT91	100~125	200~225	50
A	50	100~125	<25
B	<25	<25	<25
C	50	150	<25
D	50	150	<25

表3 パウデン式摩擦試験の試験条件

項 目	条 件
供 試 材	GC45-O, SF, 1.0mm 焼鈍のまま, アルカリ洗浄, 酸洗浄
荷 重	29.4N (=3kgf)
鋼 球	SUJ-2, $\phi 3/16$ インチ (=4.8mm)
滑り速度	4.0mm/s
板 温 度	室温~遷移温度 (25°C ピッチで昇温)

全体的な傾向としては、焼鈍のままの板に比べて、酸洗浄した板は境界潤滑し難く、アルカリ洗浄した板は境界潤滑しやすいことが示されている。これら潤滑油の中で開発油 AT91 は、前処理条件の如何にかかわらず、いずれの市販低粘度油よりも優れた境界潤滑性を示している。特に、酸洗浄した板では市販低粘度油はいずれも遷移温度が25°C以下であるのに対して、開発油 AT91 は遷移温度が50°Cと良好な境界潤滑性を示している。

4.2 混合摩擦状態における摩擦係数

混合摩擦状態における摩擦係数は、図3に示すU字曲げ試験で測定した。この試験では酸洗浄した板を用い、

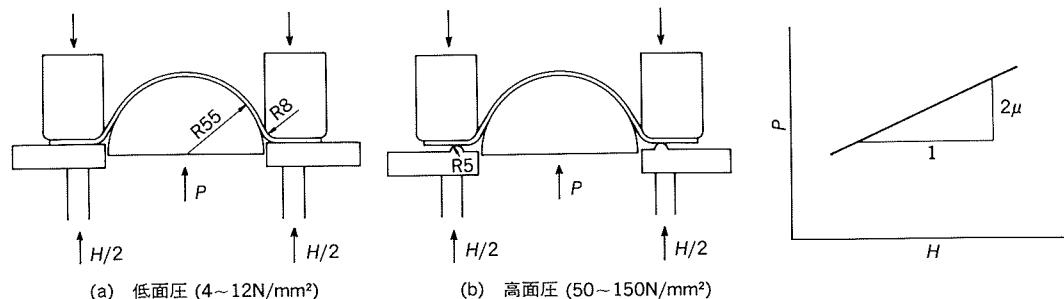


図3 U字曲げ試験による摩擦係数測定法 (試験片形状: W50mm×L250mm)

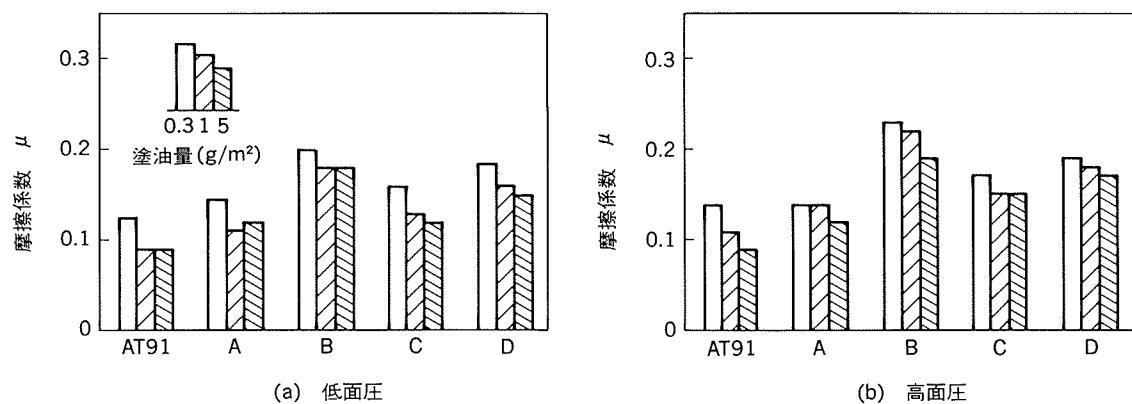


図4 摩擦係数測定結果 (GC45-O, SF, 酸洗浄材)

塗油量を変化させて摩擦係数を測定した。

得られた摩擦係数は、あくまでもこの試験条件下で実現した混合摩擦状態における摩擦係数であって、実成形での摩擦係数と同じではないが、相対比較の参考にはなると思われる。

測定結果を図4に示す。摩擦係数の値から判断して、この試験での摩擦状態は、一部乾燥摩擦を含み、境界潤

滑域をかなり含んだ混合摩擦状態と推定される。塗油量が多くなって摩擦面への潤滑油導入量が多くなると摩擦が減少しているが、潤滑油の粘度が低いためにその効果は顕著ではない。

開発油 AT91は、供試潤滑油のなかでは、境界潤滑性が優れているため最も低い摩擦係数を示している。市販低粘度油の中では潤滑油Bは境界潤滑性が低いため全般に摩擦係数が高い。

4.3 プレス成形性

プレス成形性の評価は、図5に示す深絞り性試験及び張出し性試験並びに図6に示すドアアウター実プレス試験によって評価した。

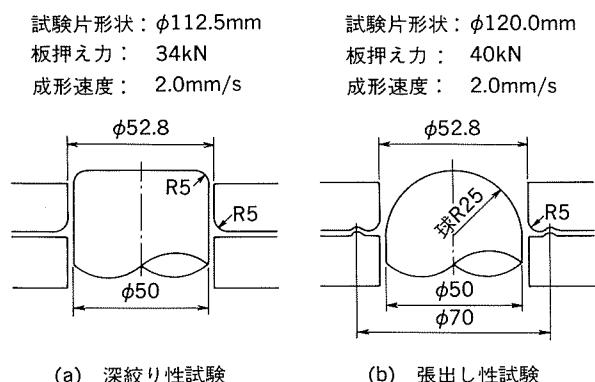


図5 小型成形性試験

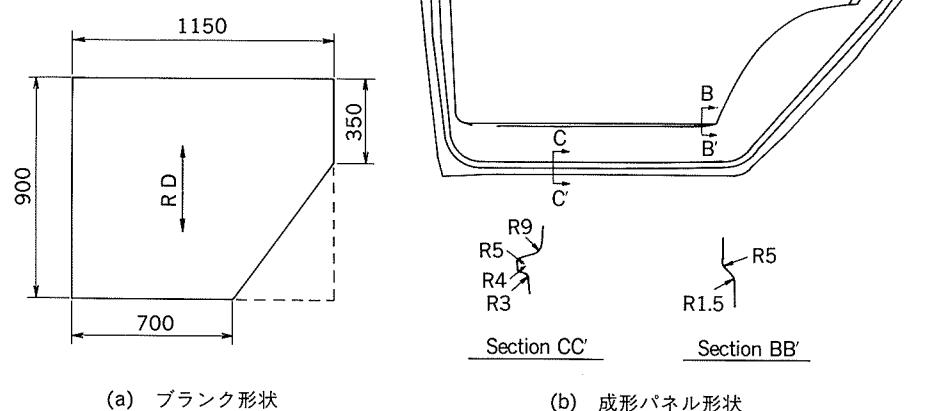


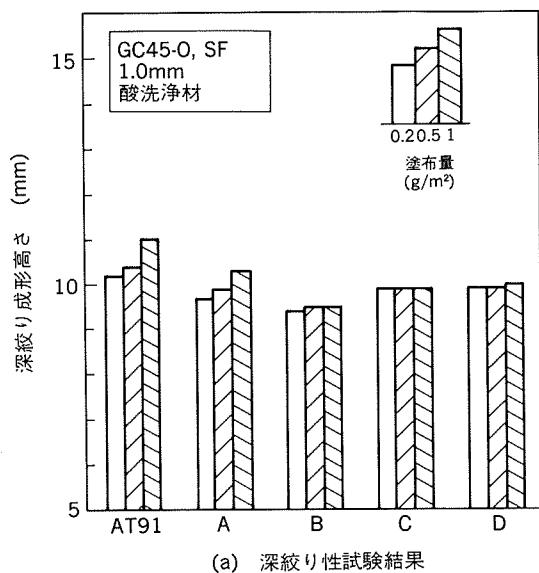
図6 ドアアウター実プレス試験

深絞り性及び張出し性に及ぼす潤滑油の種類及び塗布量の影響を調査した結果を図7に示す。潤滑性の結果と同様、塗布量を増加させると深絞り成形高さ及び張出し成形高さが大きくなる傾向が見られ、これらの潤滑油の中では、開発油AT91が両成形高さ共に最も大きく、潤滑油Bが最も小さい。

深絞り性及び張出し性に及ぼす前処理の影響を図8に示す。深絞り成形高さ及び張出し成形高さは共に前処理の影響が見られ、その順位は焼鉈のまま>アルカリ洗浄>酸洗浄である。前処理の影響は潤滑油Cで顕著であるが、開発油AT91では小さい。この結果は、境界潤滑性の順位（アルカリ洗浄>焼鉈のまま>酸洗浄）とは若干相違があるが、深絞り成形及び張出し成形は共に、境

界潤滑域をかなり含んだ混合摩擦状態にあると推定される。

ドアアウター実プレス試験結果を表5に示す。図6に示したようにポンチ肩半径は直辺部では9mm、コーナー部では15mmであり、ダイ肩半径は一律5mmで、全周にハーフビードが設けられている。材料の流入が抑制されるため割れが発生しやすくなっている。表5の結果から、割れ及びネッキング発生限界しづ押え力は、潤滑油に関しては開発油AT91>潤滑油A>潤滑油Bの順であり、前処理に関しては焼鉈のまま>酸洗浄の順である。また割れ及びネッキング発生限界しづ押え力は、表面程度によっても異なり、LD（レザーダルフィニッシュ）>SF（ショットダルフィニッシュ）の順である。



(a) 深絞り性試験結果

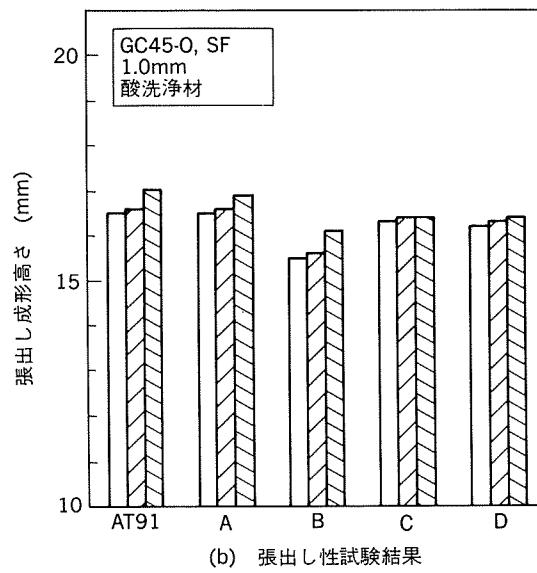
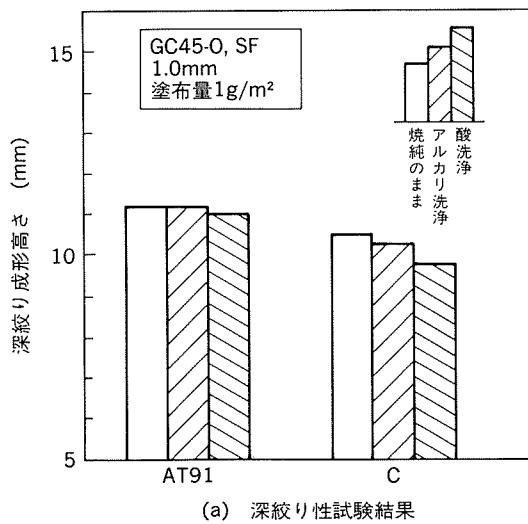


図7 深絞り性及び張出し性に及ぼす潤滑油の影響



(a) 深絞り性試験結果

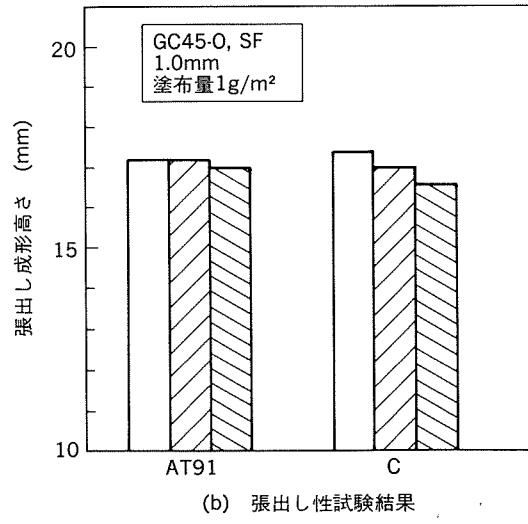


図8 深絞り性及び張出し性に及ぼす前処理の影響

表5 ドアアウター実プレス試験結果

材質・板厚	表面程度	前処理	潤滑油	しわ押え力(kN)					
				400	500	600	700	800	900
GC45-O, 0.8mm	LD	焼純のまま	AT91	異常なし		ネッキング		割れ	
			A	異常なし				割れ	
			B	異常なし				割れ	
	酸洗浄	AT91	AT91	異常なし				割れ	
			A	異常なし				割れ	
			B					割れ	
	SF	焼純のまま	AT91	異常なし	ネッキング			割れ	
		酸洗浄	AT91	異常なし	ネッキング			割れ	
			A	ネッキング				割れ	

5. その他の性能

5.1 スポット溶接性

開発油 AT91 塗布のスポット溶接性に及ぼす影響は、母材に 5052-O, 焼純のまま材を用い、溶接電流と溶接部の引張せん断荷重の関係及び連続スポット溶接性等の調査によって評価した。試験条件を表6に示し、これらの試験結果を図9及び図10に示す。

表6 スポット溶接試験条件

項目	条件
母材	供試材 5052-O, SF, 1.0mm, 焼純のまま
	AT91塗布量 0, 0.5, 1g/m ²
試験条件	スポット溶接 三相低周波式スポット溶接機
	電極 Cu-Cr合金製, φ16mm×R100mm
加圧力	3900N (=400kgf)
溶接電流	20~25kA
溶接時間	9/60s

開発油 AT91 塗布材の場合、溶接部の引張せん断荷重は、図9に示すように、溶接電流全域にわたって塗布なし材の場合に比べて少し低く、低電流域ではナゲット形成不良、高電流域では溶接部に割れが発生している。しかし、開発油 AT91 塗布材において、ナゲット形成不良及び割れ発生のない最適電流値は得られており(23kA附近)、その電流値での引張せん断荷重は塗布なし材の場合とほとんど変わらない。

以上の結果に基づき、連続スポット溶接性試験は溶接電流値23kAで連続溶接回数300点まで実施した。図10に示すように、溶接部の引張せん断荷重は、開発油 AT91 塗布材と塗布なし材との間に差がない。従つ

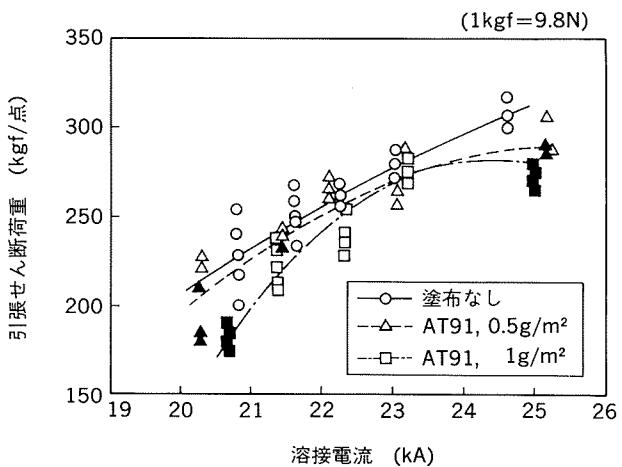


図9 スポット溶接電流と溶接部引張せん断荷重の関係
(5052-O,SF, 焼純のまま)

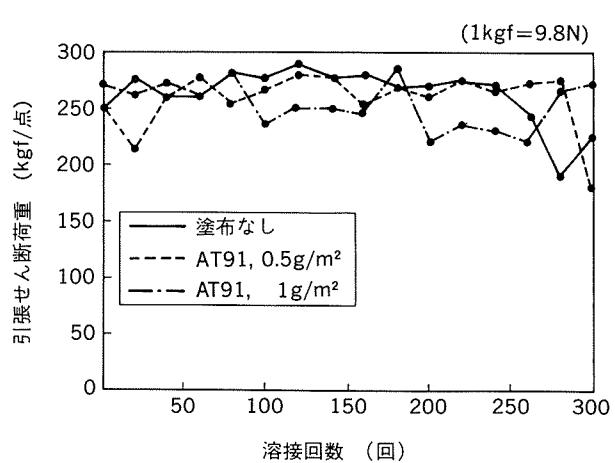


図10 連続スポット溶接性試験結果
(5052-O,SF, 焼純のまま)

て、溶接電流を適性値に選定すれば、開発油 AT91 塗布材の連続スポット溶接性は塗布なし材の場合と同程度になる。これは、電極損耗を助長する成分が開発油 AT91 中には含まれていないためであろうと考えられる。

5.2 接着性

自動車車体組立てラインでは、プレスしたままのアルミニウム合金板に構造用接着剤あるいはマスチック接着剤が塗布される。続いて塗装ラインに入り、電着塗装後の焼き付けオープンを利用して接着剤の硬化が行われる。プレス成形後の板面に残留するプレス油の一部は接着剤塗布時に排除されるが、一部は接着剤中に取り込まれることとなるので、潤滑油が接着剤の接着性を阻害してはならない。

接着性の試験条件を表7に、結果を図11に示す。潤滑

油の塗布量が0.3g/m²では、いずれの潤滑油を塗布した場合の最大せん断接着強さも、潤滑油を塗布しない場合のそれとほとんど差がない。塗布量が増加すると全般に最大せん断接着強さが低下し、特に潤滑油 A 塗布材はその傾向が著しい。

自動車組立てラインではプレス成形時に洗浄油として低粘度油が塗布されることを想定し、開発油 AT91 塗布材にさらに潤滑油を塗布した場合の最大せん断接着強さについても併せて調べた。図11でみられるように、この潤滑油塗布により最大せん断接着強さが低下しており、特に潤滑油 A を塗布した場合にその傾向が大きい。

なお、最大せん断接着強さ測定後のサンプルの破壊形態はいずれの場合も接着剤層での凝集破壊となっている。従って、潤滑油が接着剤中に侵入したことによって接着剤自身の強度が低下したものと考えられる。

以上から、開発油 AT91 塗布材の油面接着性は比較的良好であるが、その量及びプレス時に洗浄油として塗布する潤滑油に留意することが必要である。

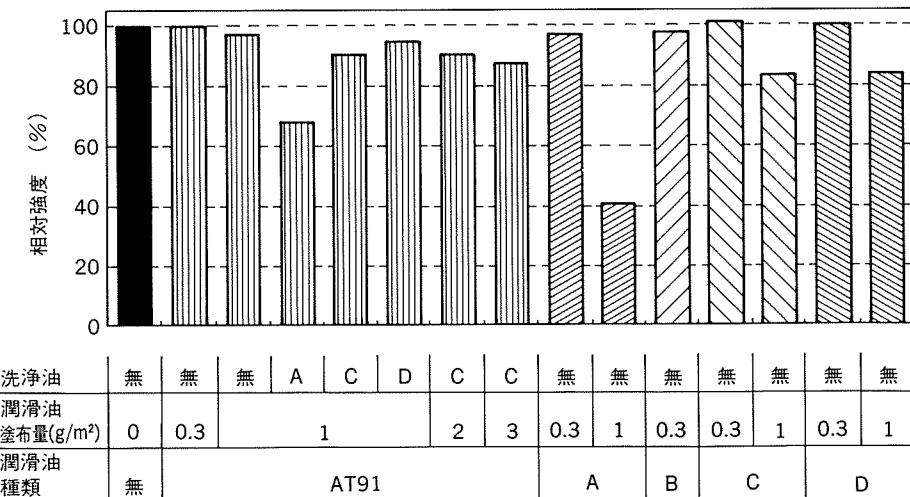
5.3 脱脂性

自動車車体組立てラインでは、プレス及び組立てが終了した後の塗装ラインにおいて脱脂、表面調整、化成処理の工程から構成されるリン酸亜鉛処理が行われる。脱脂工程での潤滑油の除去が不十分であると表面調整及び化成処理が均一に行われず、まだらで粗大なリン酸亜鉛結晶皮膜が生成し⁵⁾、塗装後の外観不良及び塗装耐食性低下の要因となることがある。

脱脂性評価は、表8及び表9に示す試験条件で行い、脱脂後の水漏れ面積測定によって評価した。結果を表10に示す。開発油 AT91 塗布材の水漏れ面積は、塗布量及び脱脂条件によってわずかな差はあるが、いずれも80%

表7 接着性試験条件

項目	条件
供試材	GC45-O, SF, 1.0mm, 酸洗浄
試験片形状	W25mm×L100mm
試験片重ね代	L12.5mm
潤滑油塗布量	0.3, 1, 2, 3g/m ²
洗浄油	表2に示す潤滑油 A, C, D 塗布量: 1g/m ²
接着剤の種類	ヘミング用一液型エポキシ接着剤 住友スリーエム(株) JA-7382
接着剤の塗布厚さ	0.1mm
接着剤の硬化条件	180°C, 20min
引張試験速度	5mm/min



(注) 相対強度は、潤滑油及び洗浄油を塗布しない場合の最大せん断接着強さに対する割合

図11 最大せん断接着強さ測定結果 (GC45-O, SF, 酸洗浄材)

表8 脱脂性試験条件

項目	条件
供試材	GC45-O, SF, 1.0mm, 酸洗浄
潤滑油塗布	塗布量0.3, 1g/m ² , 3日室内放置
洗净油塗布	浸漬塗布, 塗布量約2g/m ²
脱脂液	アルカリ脱脂液6種類; 表9参照
処理	脱脂液2min 浸漬→水洗1min→空気中30s 垂直放置 →水濡れ面積評価

表9 アルカリ脱脂の条件

種類	pH	遊離アルカリ度(pt)	温度(°C)	洗净油 ⁽¹⁾
a	10.1	13.5	43	無, A
b	12.1	9.5	43	C
c	12.2	12.6	45	D
d	10.5	19.1	43	E
e	12.8	27.0	65	無
f	12.1	13.4	42	無

注(1) 洗浄油 A, C, D は表2と同じ

以上となっており、実ラインでは問題ないと考えられる。

6. まとめ

自動車ボディ用アルミニウム合金板のプレス成形用低粘度潤滑油として開発したAT91の各性能について、市販の低粘度油との比較により評価した。その結果をまとめると次の通りである。

- (1) 市販の低粘度油に比べて、境界潤滑性が高く、混合潤滑状態における摩擦係数が小さい。
- (2) 深絞り性及び張出し性試験によって評価したプレス成形性は高く、実プレス試験での結果も良好である。
- (3) 適性電流値での連続スポット溶接性は、潤滑油を塗布していない素材との間にほとんど差がない。
- (4) 油面接着性は比較的良好であるが、その塗布量及びプレス時の洗净油に留意することが必要である。
- (5) 脱脂性は良好であり、実用上問題はないと考えられる。

なお、板材の表面皮膜は境界潤滑性に寄与しており、バウデン式摩擦試験で示される境界潤滑性は、アルカリ

表10 脱脂性試験結果(%)

潤滑油	塗布量 (g/m ²)	洗净油 有無	アルカリ脱脂条件					
			a	b	c	d	e	f
AT91	0.3	有	100	82	100	98		
		無	100					
		有	100					
	1	無					100	83
		有	98	94	94	91		
A	0.3	無	100					
		有	98					
	1	有	98				96	
B	0.3	無	100					
		有	100					
C	0.3	無	100					
		有	100					
	1	有	99	76				
D	0.3	無	100					
		有	97					
	1	有	96		100			

洗净、焼鈍のまま、酸洗净の順に前者の方が良好である。アルカリ洗净及び焼鈍のままの材料のプレス成形性も、酸洗净のそれに比べて優れている傾向が見られる。一方、スポット溶接性、接着性及び脱脂性は、酸洗净によって向上することが知られている⁵⁾⁶⁾。従って、どのような表面皮膜が最適であるかは、塗布する潤滑油、使用される部位及びライン条件によって総合的に判断すべきであるが、開発油 AT91 は境界潤滑し難い酸洗净材に対しても良好な潤滑効果を示す。

文 献

- 1) 例えば、細見彌重: 本誌, 32(1991), 1.
- 2) 竹島義雄、疋田達也、宇都秀之: 本誌, 32(1991), 39.
- 3) 吉田英雄、平野清一: 本誌, 32(1991), 20.
- 4) 間瀬俊朗、伊藤秀男、宇佐見 勉、竹島義雄、疋田達也、佐野啓路: 特許出願中
- 5) 長谷川義文、清谷明弘、伊藤秀男、宇佐見 勉、小山高弘: 本誌, 32(1991), 74.
- 6) 難波圭三、佐野啓路、水越秀雄、長谷川義文: 本誌, 32(1991), 56.

技術資料

多目的試作・試験圧延機の紹介

宮地和博* 星野郁弥*
杉江明士* 木村 紘**

住友軽金属工業株式会社技術研究所

多目的試作・試験圧延機の紹介

宮地和博* 星野郁弥*
杉江明士* 木村 紘**

Introduction of a Multipurpose Experimental Rolling Mill

Kazuhiro Miyaji, Ikuya Hoshino, Akio Sugie and Hiroshi Kimura

A new type experimental rolling mill has been introduced in Sumitomo Light Metal to make the great progress in research and development for the quality improvement of aluminium sheet products. This mill has many equipments for hot reverse rolling, cold coil rolling, and foil rolling in one machine.

In hot rolling, an aluminium coil can be produced from an ingot of 250kg mass.

In cold coil rolling, the rolling at a 500m/min speed is possible, and the maximum size of a coil is 550mm in width, 1000mm in outerdiameter, 6mm in inlet thickness.

In foil rolling, a thin thickness coil of 30 µm can be produced at a 250m/min speed.

Various inventions have been made to get good changeability among the hot rolling, cold coil rolling, and foil rolling.

1. はじめに

当社の主力製品であるアルミニウム板製品には、近年ますます高品質及び高生産性が望まれている。

板製品の高品質化や生産性の向上に寄与する技術開発は各種考えられるが、その中でも製造工程の中で大きなウェイトを占める圧延に関する技術開発及び顧客の要求を満足する新素材（新合金）の開発が大きな役割を担うと考えられる。

しかし、従来、当社で保有していた試作・試験圧延機はその仕様上、圧延技術開発及び材料開発の面からみて十分なものではなかった。加えて、近年増加している顧客からの多品種にわたる少量サンプルへの要求に対しても、十分に対応できるものではなかった。

そこで、当社では圧延技術の研究、新材料の開発及びサンプルの試作を目的として、多目的試作・試験圧延機を導入した。本報では、その概要を紹介する。

なお、この圧延機の全景を本報末尾の付図に示す。

* 技術研究所プロセス研究部

** 技術研究所プロセス研究部、工学博士

2. レイアウト及び基本仕様

本圧延機はその導入目的から、多種多用の圧延を行う必要があり、このために多くの特徴的な構造を持ち合わせている。

本圧延機の最大の特徴は、熱間スラブ圧延から冷間圧延、箔圧延までを行うことが可能な点であり、3つのモードを持つ。

基本的な圧延機の仕様を表1に示す。

熱間圧延では、最大厚さ200mm、最大質量250kgのスラブを最高圧延速度30m/minで可逆圧延し、板厚3mm程度で巻取ることが可能である。

冷間圧延では、最大板幅550mmのコイルを、最高速度500m/minで圧延可能である。

また、箔圧延では最大板幅550mmのコイルを250m/minで30 µmに圧延可能である。

本圧延機の全体レイアウトを図1に示す。

建屋のほぼ中央に圧延機が設置されており、左右に熱間圧延用テーブルが伸びている。スラブの均熱・加熱及びコイル焼鈍用の加熱炉が右側テーブル付近に設置され

表1 多目的試作・試験圧延機基本仕様

圧延モード		熱間圧延	冷間圧延	箔圧延
圧延機	形式	4重可逆(プレート)	4重非可逆(コイル)	
	製作	大野ロール(株)		
主電動機	形式	直流モーター		
	台数	1台		
减速機	出力	300 kW		
	電圧	440 V		
圧下装置	回転数	400/1600 rpm		
	減速比	低速時:1/24.07 高速時:1/2.01		
潤滑方式	潤滑方式	強制循環給油式		
	潤滑剤	グリースーパーメカニックオイル150 (ISO VG150)		
圧下装置	形式	電動圧下		
	昇降速度	2/0.3/0.09 mm/s		
モータ	モータ形式	直流		
	モータ台数	1台		
モータ	モータ出力	22 kW		
公称圧延荷重		最大5880kN(常用3920kN)		
最高圧延速度		30m/min	500m/min	250m/min
処理材	板厚(入側max/出側min)	200/3 mm	6/0.08 mm	0.4/0.03 mm
	最大板幅	550mm		
ロール (胴径×胴長)	最大質量	250 kg	1000 kg	250 kg
	ワーカロール	325×700 mm	210×700 mm	
ロール	バックアップロール	510×700 mm	510×700 mm	
	ペンダ能力	-150~150 kN/ショック		
サイドガイド	型式	油圧シリンダ式	-	
	出力	43 kN/両側	-	
圧延荷重計		ストレインゲージ式ロードセル		
板	厚計	-	接触式フライングマイクロメータ	
	コイル内径	-	508 mm	150 mm
巻取・巻戻機	最大コイル外径	-	1000 mm	480 mm
	低速圧延時張力 (最高圧延速度)	-	2940~58800 kN (20m/min)	-
クーラント システム	高速圧延時張力 (最高圧延速度)	-	981~9810 kN (500m/min)	88~1080 kN (250m/min)
	圧延油種類	エマルション	鉛油	
備考	タンク容量	4500 l	4500 l	
	流量	600 l/min		
備考		① φ510mm-2重圧延可能 ② 热間圧延モードでの冷間切り板圧延可能 ③ φ325mm ワーカロールによるコイル圧延可能		

ており、通常、熱間圧延時は右側テーブルが入側テーブルとなる。熱間圧延用テーブルの長さは、左側が18m、右側が15mある。熱間圧延のラストパスは圧延機右側の巻取機にて巻き取るため、左側テーブルの方が長くなっている。また、左側テーブルにはシャーが設置されており、圧延材の先・後端カットを行うことができる。

冷間圧延用の巻取・巻戻機は熱間圧延テーブルのはね上げ部の下に設置されており、コイル圧延時にはこのテーブルをはね上げて使用する。また、箔圧延用の専用巻取・巻戻機は通常のコイル圧延用の巻取・巻戻機より、圧延

機側に設置されている。

熱間及び冷間の圧延油の切り替えを容易に行うために、圧延油タンクを2基設けており、配管系統も2系統設けている。(図2参照)

圧延中に発生するヒューム除去のために圧延機の両側上方にヒュームコレクターのフードが設置されている。ヒュームコレクター本体は減速機の横に設置されており、ダクトによりフードと連結している。

また、本圧延機は鉛油による実機並の圧延を行うため、万一の火災に備えて二酸化炭素消火設備を備えている。

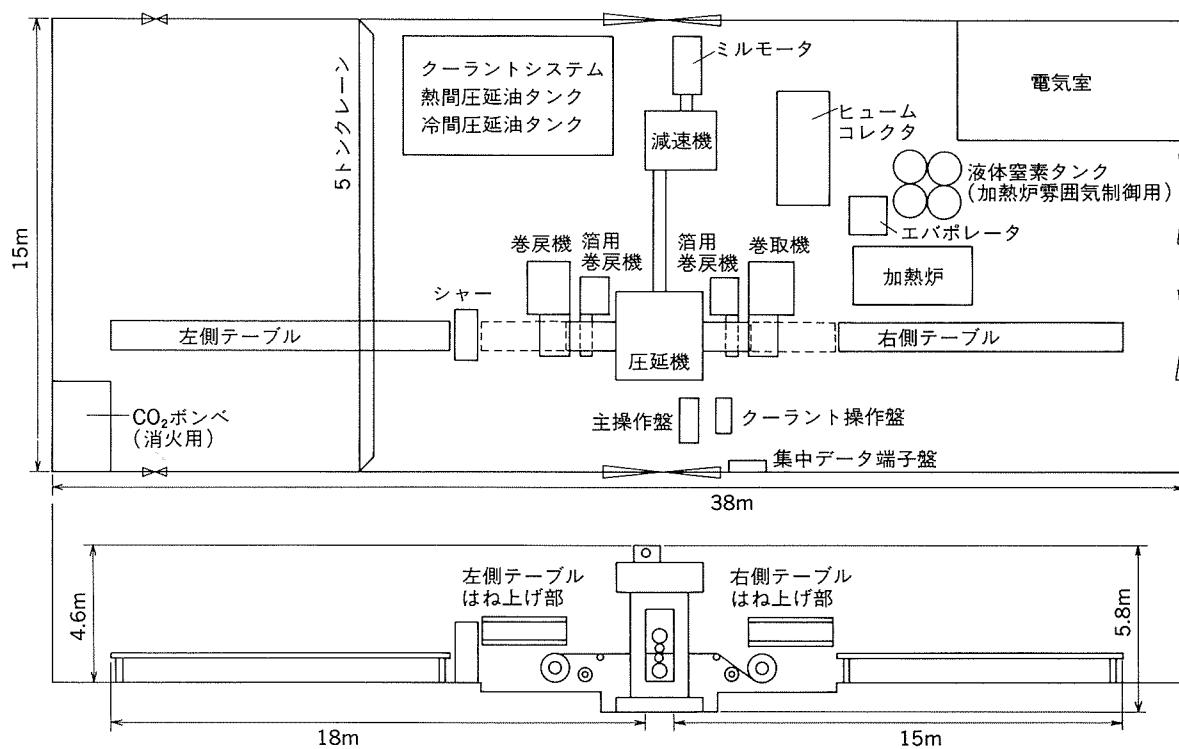


図1 多目的試作・試験圧延機レイアウト（図は冷間圧延時）

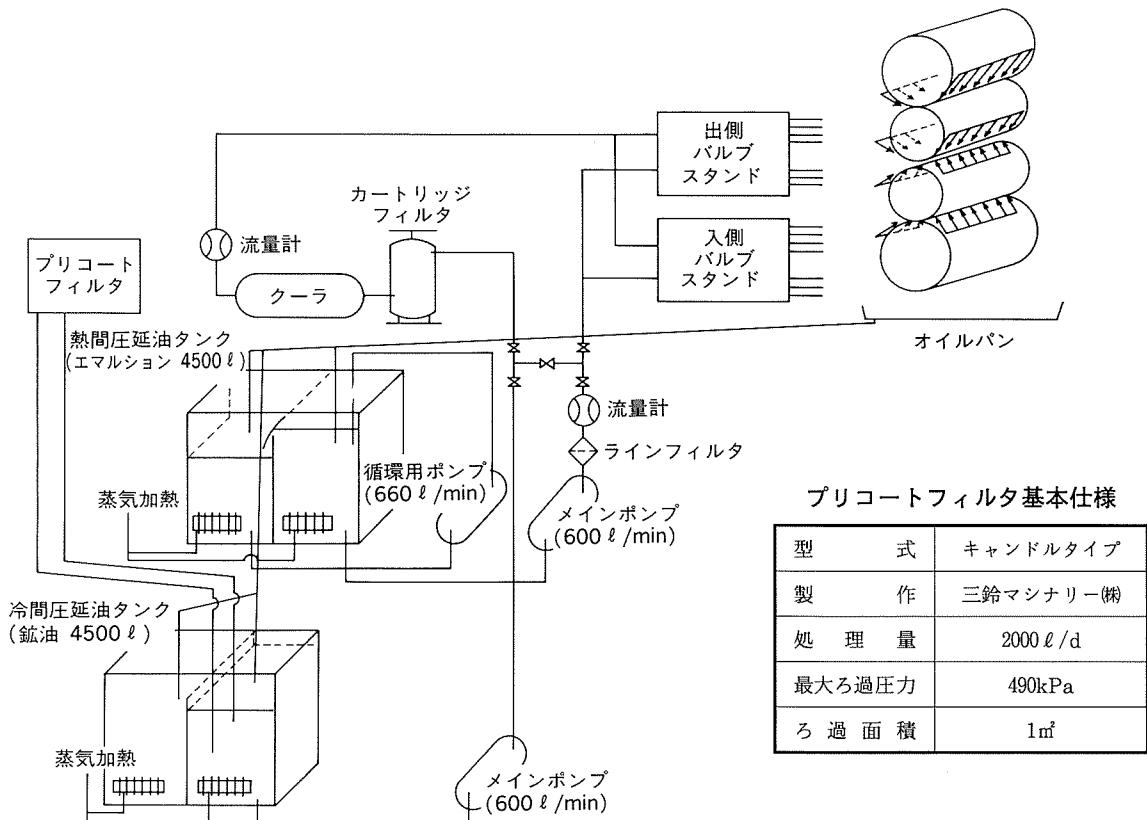


図2 クーラントシステム概略

特にセラー内に引火するのを防ぐため、ピット内消火設備は強化されている。

圧下モータ、ミルモータ、巻取・巻戻機用モータ等の電気関係及び制御関係は電気室において一括管理している。

3. 設備面での特徴

3.1 热間圧延（図3）

热間圧延（4重可逆プレート圧延）時に使用するテーブルは、固定部、はね上げ部及び热間圧延用カセットテーブルで構成されている。カセットテーブル上のロールは、はね上げ部、固定部と同じく圧延ロールに同期して駆動される。このカセットテーブルにはサイドガイドが装着されており、通板時のセンタリング、圧延中の材料のズレ防止に使用されている。サイドガイドは油圧シリンダで駆動され、左右のバランスを取るために油圧回路に工夫がなされている。また、シリンダによる材料押しつけ力は両側43kNである。

テーブルロールは図4に示すように、交互にロール軸

が斜めになるよう設置しており、圧延板を端で保持することにより板面に傷がつくのを防止している。

熱間圧延の最終パス（図5）では巻取機上のテーブルが油圧ではね上げられ、コイル巻取りが可能となる。

圧延油はエマルションを用いており、スキマーによるスカムの除去及びラインフィルタによる異物除去を行っている。また、タンク内には蒸気配管が設置されており、圧延油を加熱することができる。

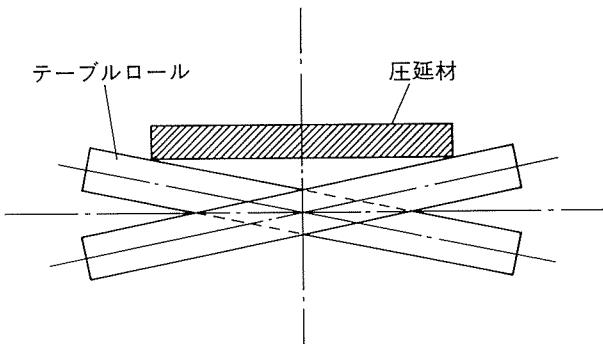


図4 テーブルロール設置状態

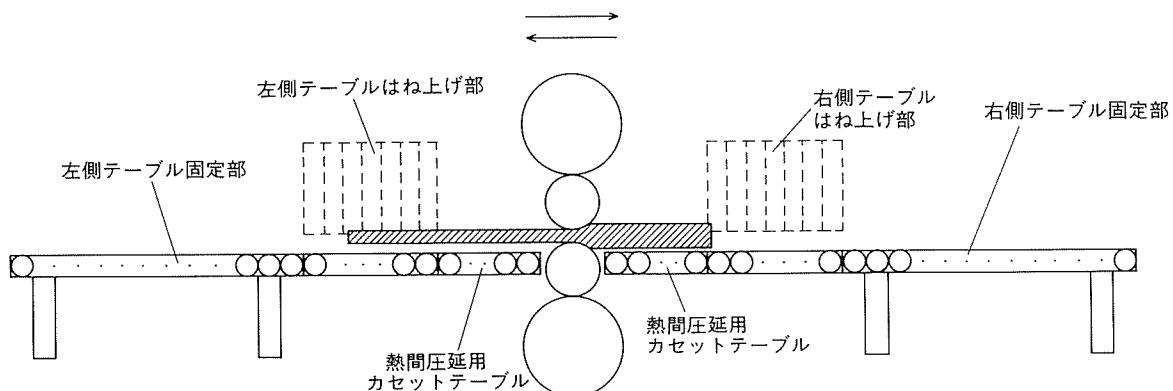


図3 热間圧延（4重可逆プレート圧延）

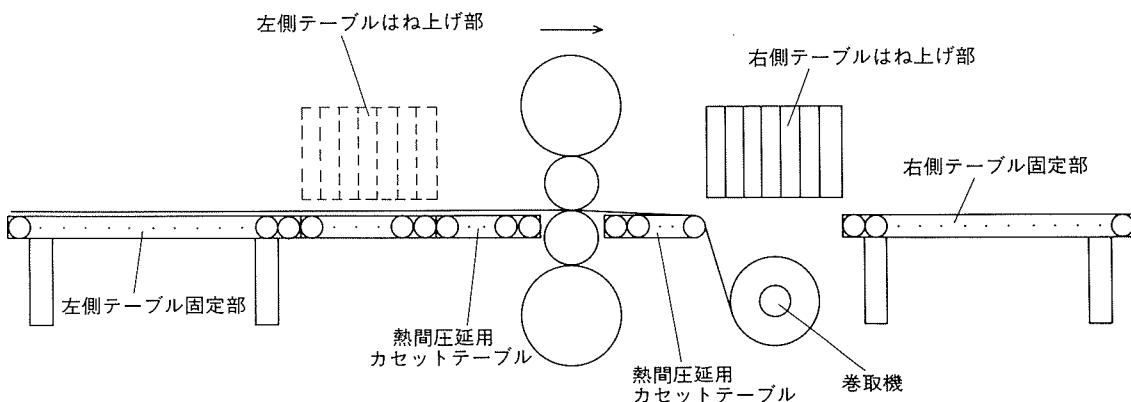


図5 热間圧延ラストパス巻取り

3.2 冷間圧延（図6）

冷間圧延（4重非可逆コイル圧延）時にはコイル圧延用カセットテーブルが用いられる。このカセットテーブルには入・出側張力計、プライドルロール、カラーロール、出側板厚計等が設置されている。

材料は、巻戻機に電動コイルカーを用いてセットされる。通板状態は上出し・下巻きとし、巻取り時に板面を表・裏面とも観察しやすいようにしている。

張力は、高速運転時（max. 500m/min）には最大9810kN、低速運転時（max. 20m/min）には最大58800kNまで設定できる。張力の制限から、一般的に出側板厚が1mm以下の場合には高速運転が可能であるが、そ

れ以上の場合には低速運転を行う必要がある。

また、板厚2mm～6mmまでの厚板圧延時には、先端部を矯正しながら通板を行う厚板通板装置を設置している（図7）。

圧延油は鉛油を用いており、プリコートフィルタによる助剤ろ過と、カートリッジフィルタによる異物除去を行っている。

また、圧延油配管の途中にはクーラが設置されており、圧延油の温度コントロールが可能となっている。さらに、熱間圧延油と同様に、タンク内に蒸気配管が設置されており、圧延油加熱を行うことが可能となっている。

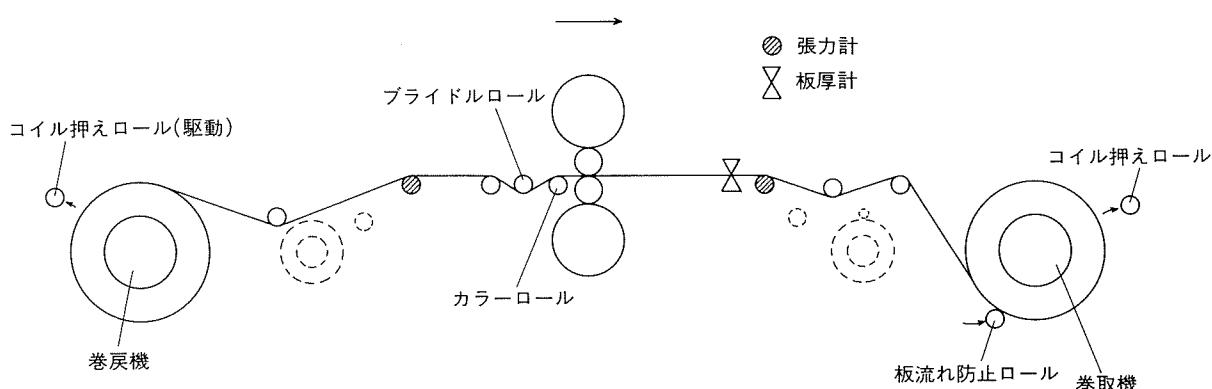


図6 冷間圧延（4重非可逆コイル圧延）

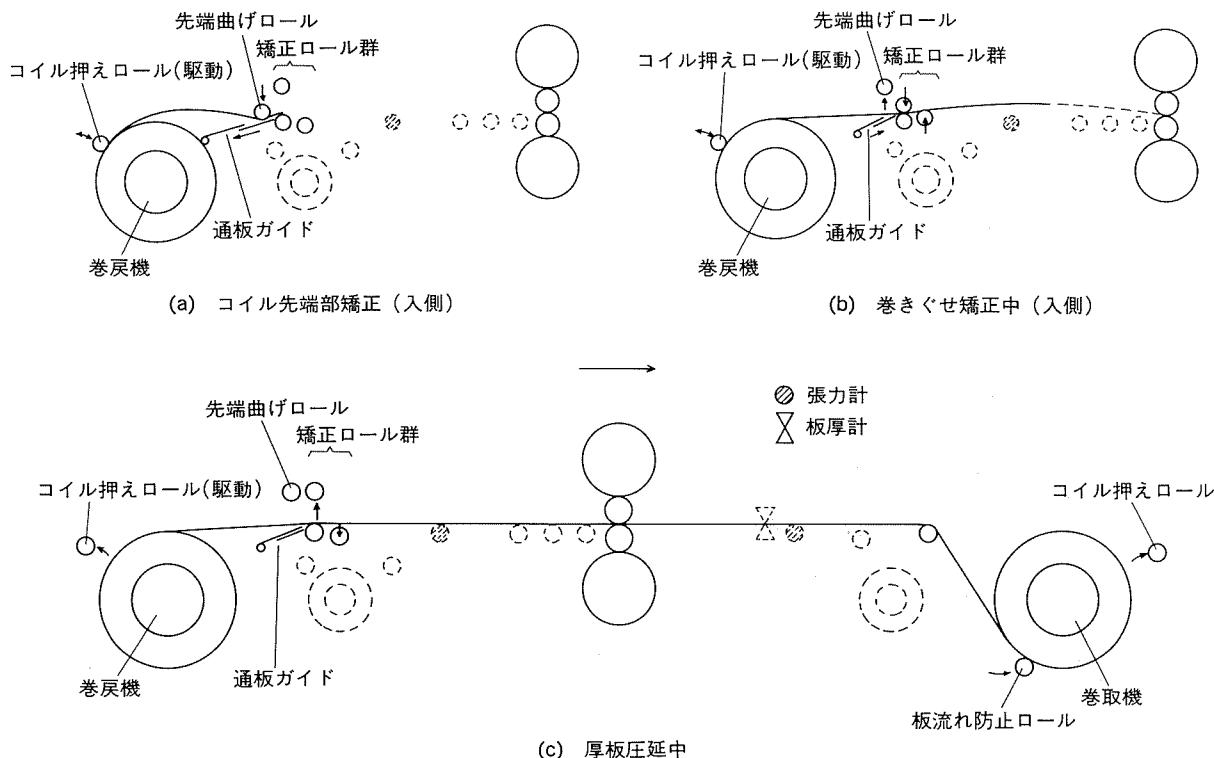


図7 冷間圧延・厚板通板（4重非可逆コイル圧延）

3.3 箔圧延(図8)

箔圧延(4重非可逆コイル圧延)時にもコイル圧延用カセットテーブルを用いる。また、箔圧延時には張力制御を通常の冷間圧延時より精密に行う必要があるため、専用の巻取・巻戻機を用いている。最大張力は1080kNである。箔圧延用の巻取・巻戻機は通常の冷間圧延用のそれより、圧延機側に設置されている。この時の通板状

態は、下出し・上巻きとなる。

3.4 モード切り替え

本圧延機は多目的試作・試験圧延機であり、熱間圧延モード、冷間圧延モード及び箔圧延モードの3モードを持つ。図9に本試作・試験圧延機を用いた圧延状況を示す。

モード切り替えを短時間で効率よく行うことは、本圧

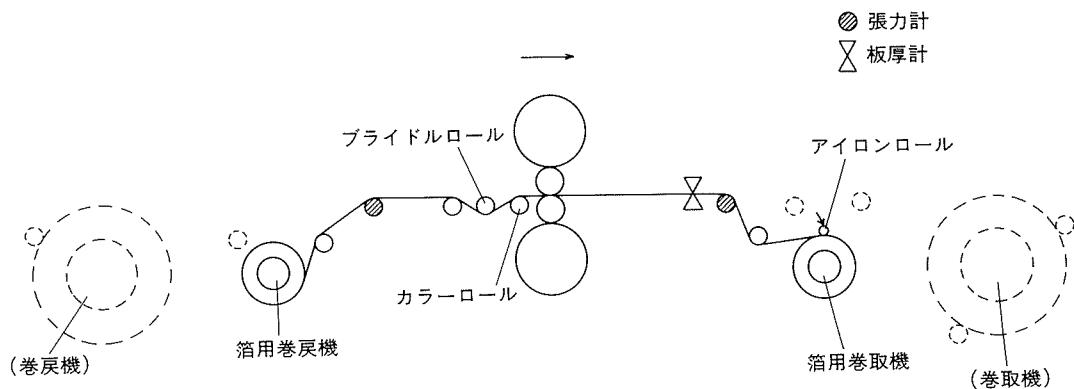
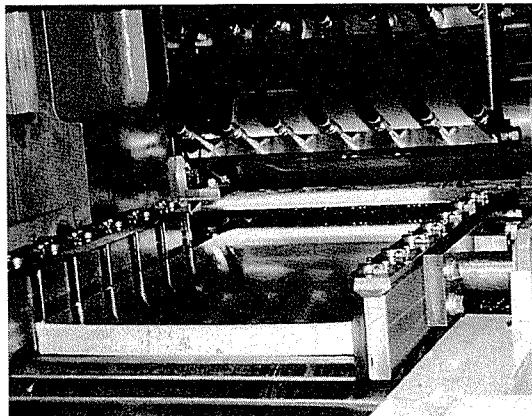
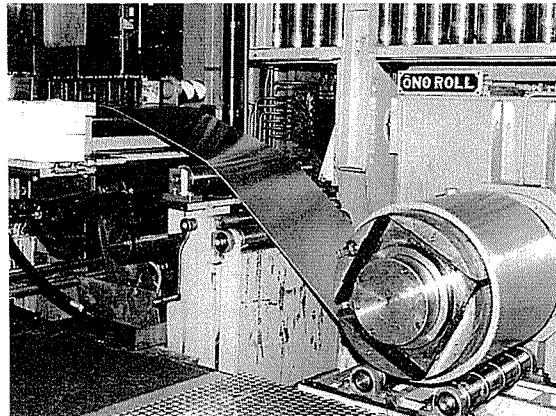


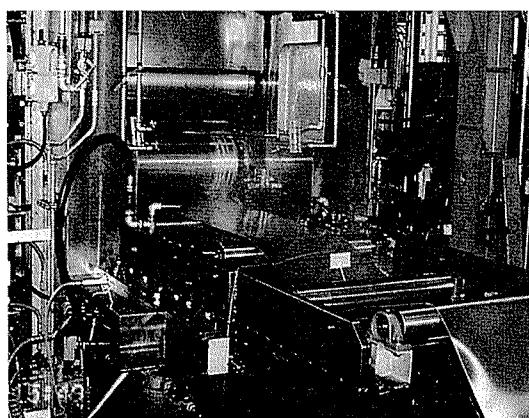
図8 箔圧延(4重非可逆コイル圧延)



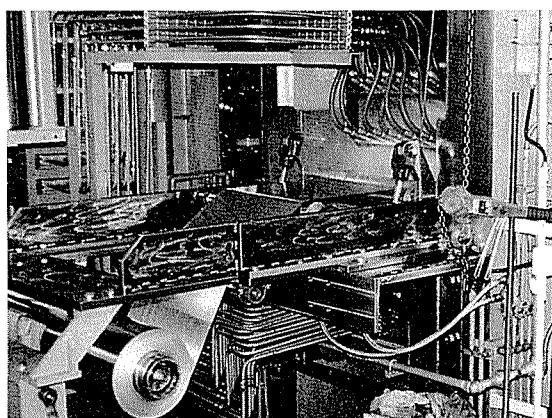
(a) 热間圧延中



(b) 热間圧延ラストパス巻取り中



(c) 冷間圧延中(出側)



(d) 箔圧延中(入側)

図9 多目的試作・試験圧延機使用状況

延機の重要な課題である。本節ではそのための工夫について述べる。

3.4.1 クーラントシステム

本圧延機は熱・冷兼用圧延機であるため、最低2種類の圧延油を用いる必要がある。このため、熱間圧延用、冷間圧延用とも4500ℓの圧延油タンクを設置している。図2に示したように圧延油タンクから圧延機までの配管もすべて2系統設置されている。したがって熱・冷切り替え時には、圧延機から圧延油タンクまでの戻り配管1系統のみ洗浄すればよい。

3.4.2 カセットテーブル

圧延モードの変更には前述の圧延油の変更の他に、圧延機前後の補助ロールアレンジメントの変更が必要である。

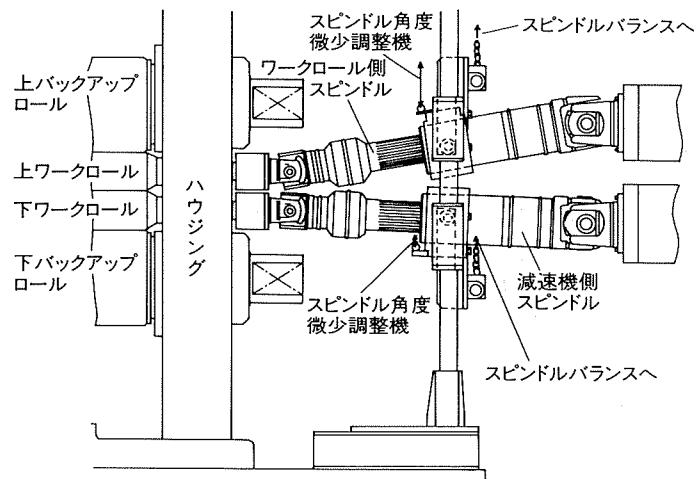
補助ロールアレンジメントの変更はカセットテーブルの交換という方法が取られている。これは、熱間圧延の場合、サイドガイド付きのカセットテーブルを圧延機の入・出側にセットし、また、冷間圧延・箔圧延の場合、テンションロール、プライドルロール等が設置されたカセットテーブルをセットすることによりモードの変更を

行うもので、補助ロールアレンジメントの変更を簡易化している。

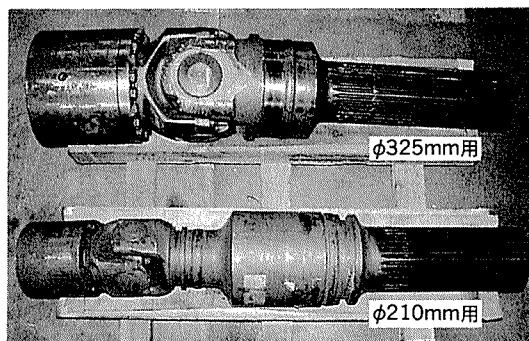
3.4.3 ロール交換

本圧延機は、スラブから箔までの圧延を行うため、2種類の径の異なるワークロールを使用しており、ワークロール径に応じたスピンドルを使用する必要がある。スピンドルとは減速機とワークロールを連結する部分であり、本圧延機の場合、両端のカップリングをスライドにより連結している。カップリングにはユニバーサルジョイントタイプ¹⁾を用いている。

異なるワークロール径への交換の際は、ロールと同時にスピンドルも交換する必要がある。本圧延機のスピンドルの場合、ワークロール径に応じたワークロール側スピンドル（スライド軸側）を2種類持つており（図10）、減速機側スピンドル（スライド穴側）の交換なしで、ワークロール側のみを交換すればよい構造となっている。スピンドルはワークロールに対して角度をもって設置されているため、スピンドル角度微少調整機を用いて、スライド部の角度を調整しながらワークロールと一緒にワークロール側スピンドルを抜き出す（図11(a)）。



(a) ロール組込時のスピンドル部概略図



(b) ワークロール側スピンドル

図10 多目的試作・試験圧延機スピンドル

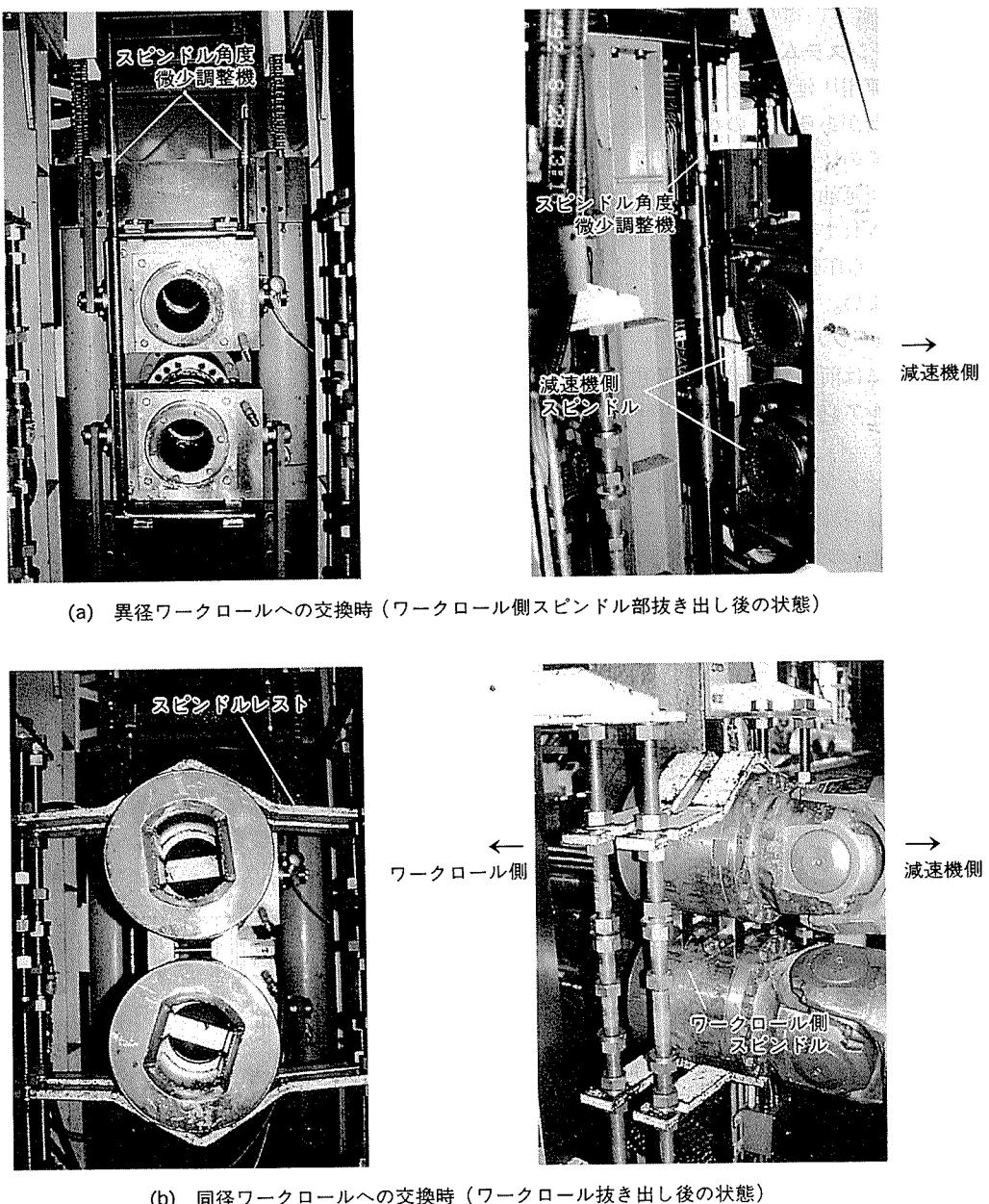


図11 ロール交換時のスピンドルの状態

同径のワークロール交換ではスピンドルを交換する必要はなく、スピンドルレストによりワークロール側スピンドルを固定し、ロール交換を短時間で容易に行えるようしている（図11（b））。

また、ワークロール組替装置はスタック3ロール式³⁾を用いている。

3.5 圧延機特性

3.5.1 ミル縦剛性特性

本圧延機のミル縦剛性係数を締め込み法³⁾で測定した結果を図12に示す。ミル縦剛性係数は、冷間圧延用φ210mmロール使用時、約1500kN/mm、熱間圧延用φ325mmロール使用時、約1600～1800kN/mmである。

3.5.2 圧延機トルクーロール周速特性

本圧延機は多目的試作・試験圧延機であるという性格上、非常に広範囲の圧延条件が実施できるよう工夫している。圧延トルクーロール周速については、圧延条件により2段階に切り替えられるようになっている。この切り替えは減速機により行っており、低速・高トルク圧延の場合、ギア比は1/24.07に、高速・低トルク圧延の場合1/2.01になる。実施可能な圧延トルクーロール周速の関係を図13に示す。

熱間圧延時の最大トルクはロール2本分で270kN·m、高速冷間圧延でも10.8kN·mの圧延トルクが可能なよう設計されている。

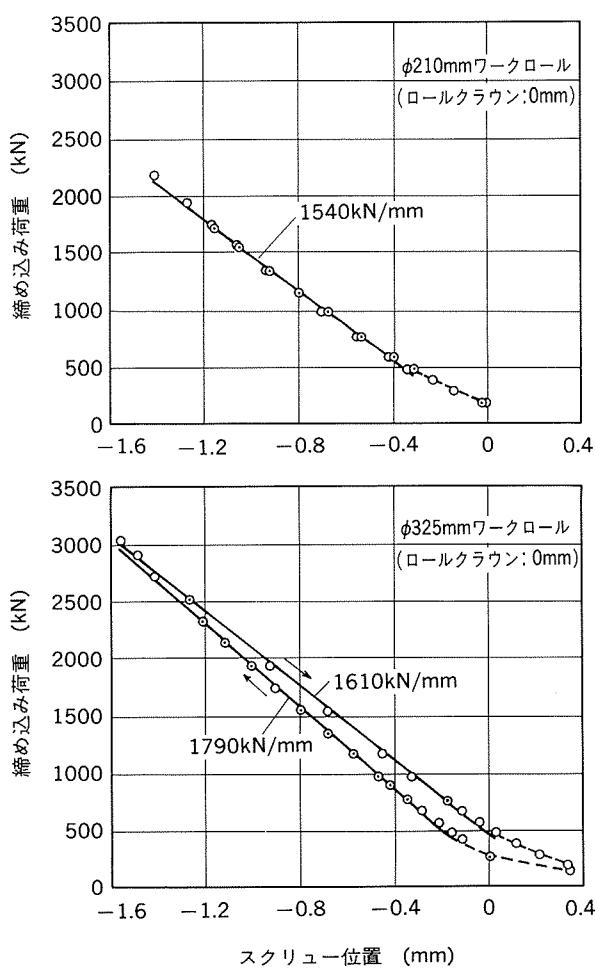
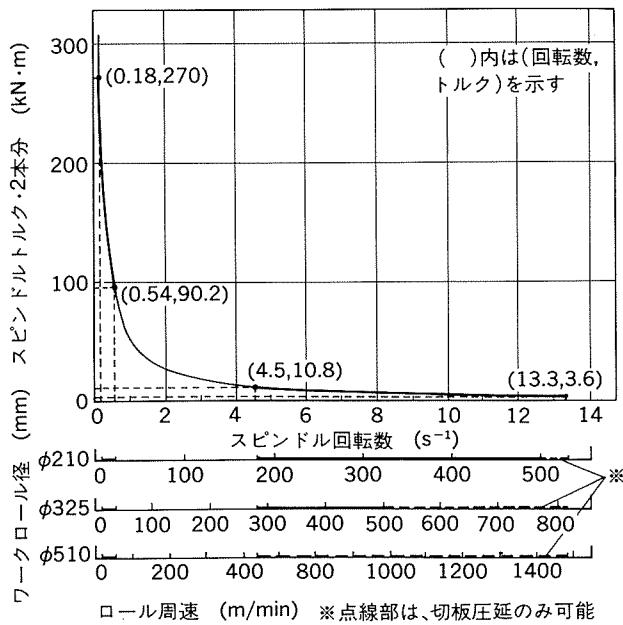
図12 ミル縦剛性測定結果（締め込み法³⁾による）

図13 圧延トルク(スピンドルトルク)とロール周速の関係

3.5.3 圧下速度

スクリュー圧下速度は高速 (2 mm/s), 中速 (0.3 mm/s), 低速 (0.09 mm/s) の3段階の速度を選ぶことが可能となっている。これは、熱間圧延時のパス間のように、高速でスクリューを移動させる必要がある場合と、冷間及び箔圧延中のように低速で微調整する必要がある場合に使い分けるためである。

4. 計測・制御面での特徴

圧延に関する情報は、集中データ端子盤からデータレコーダに取り込むことができる。取り込み可能な情報は、圧延荷重、圧延トルク、圧延速度、張力、板厚偏差、板温度、ベンダ压力、圧延油流量・圧力・温度等の他に、ミル電流、巻取・巻戻機電流等のメンテナンス上必要なデータも取り出すことができるようになっている。

板厚は、接触式板厚計 (フライングマイクロメータ) を用いて測定しており、圧延荷重、張力等はストレインゲージ式ロードセルにより測定している。また、圧延油条件はタンク内に設けた熱電対式温度計により圧延油温度を、また、ポンプの出側で圧力、流量を測定している。これらのデータは端子盤から取り出せるほかに操作デス

表2 付帯設備仕様

(A) 加熱炉

型 式	シーズヒータ式
製 作	中日本炉工業(株)
公 称 能 力	850kg/チャージ
炉内有効寸法	幅 550mm
	高 さ 1000mm
	長 さ 1000mm
処理材 料	スラブ及びコイル
使 用 温 度	100~650°C (常用600°C)
温 度 精 度	±5°C
雾 围 気	大気及び窒素

(B) シャー

型 式	油圧方式
製 作	村井工業(株)
公 称 能 力	幅 550mm
	厚 40mm
	厚×幅×長 50mm×100mm×650mm
刃 物	工具鋼 (SKD61)
	傾斜角 上6°, 下0°

(C) ヒュームコレクタ

型 式	乾式段フィルタ方式
製 作	集塵装置(株)
吸込フード	個 数 入・出側: 各1個
	寸 法 1000mm×1200mm
処理風量	250m³/min
電動機	22 kW

クにも表示される。また、コイル圧延時に材料温度を測定できるようにブローナー社製の非接触温度計⁴⁾もカセットテーブルに設置可能となっている。

本圧延機は板厚計による測定値をフィードバックしてAGC (Automatic Gauge Control) を行うことができる。また、張力計を用いた巻取り、巻戻し張力制御も可能である。

圧延油温度コントロールは先に述べた温度計出力を用いて行っている。

5. 付 帯 設 備

付帯設備としては、加熱炉、シャー、ヒュームコレクタ等がある。主な仕様を表2に示す。

加熱炉は、窒素ガス雰囲気により低酸素濃度の下で加熱処理が行え、空気中の酸素と反応しやすい合金の熱処理に用いることが可能である。酸素濃度は酸素濃度計にて管理されており、レコーダにより記録される。

また、過昇温等の異常に關してはブザーと共に電源がカットされる構造となっている。本加熱炉は炉中雰囲気

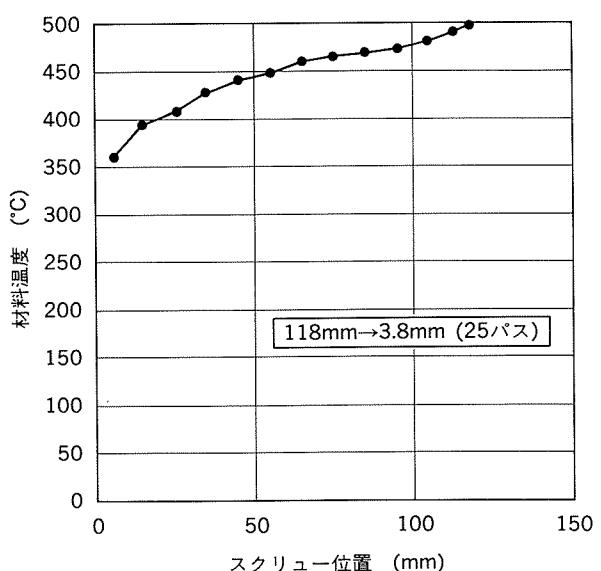


図14 热間圧延時の材料温度変化例

[圧延素材 材質 2000系合金
寸法 118mm厚×350mm幅×500長]

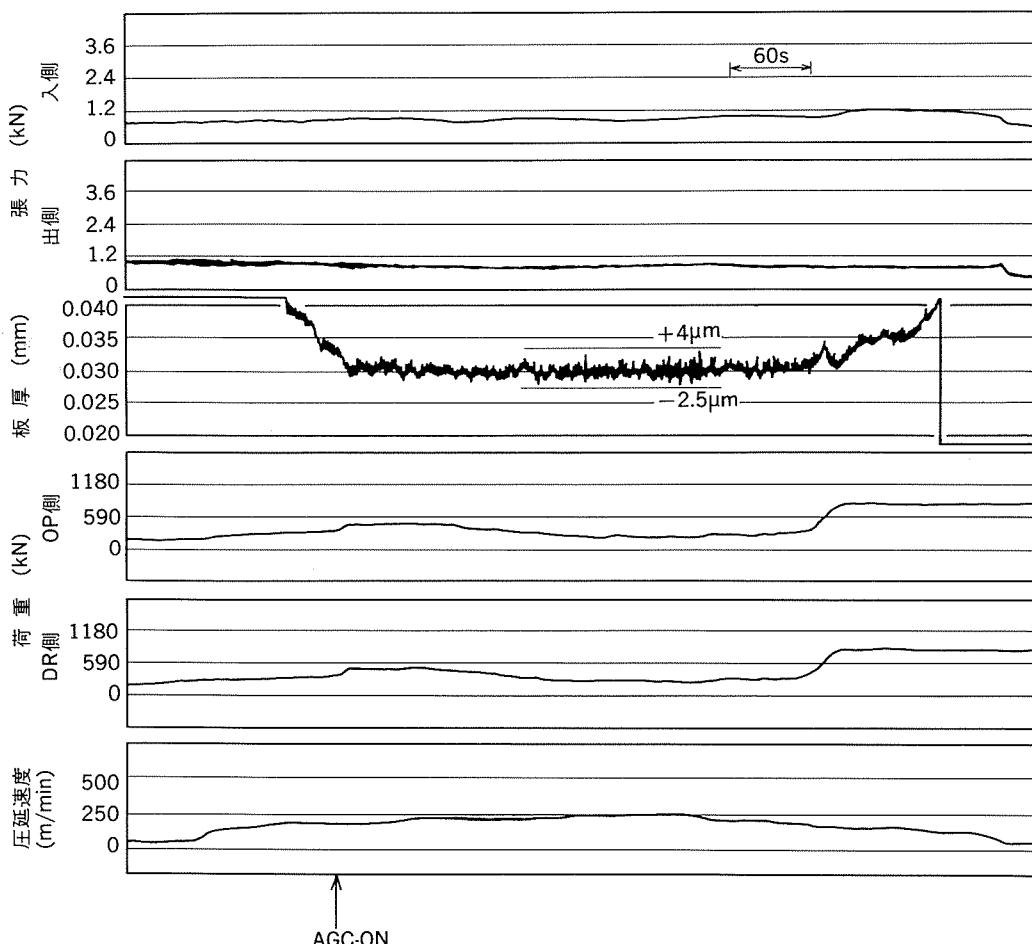


図15 箔圧延例 (AGC使用) [圧延素材 材質 1050合金
寸法 0.05mm厚×550mm幅×Coil]

を強制攪拌することにより温度ムラの少ない加熱が可能な構造となっているが、加熱条件が厳しい材料に対しては温度計を2台設置し、一方で雰囲気を、もう一方で実体を測定することが可能である。この時のデータはレコーダにより常時記録される。

シャーは、熱間圧延時の先・後端カットのために設置されている。油圧方式で、板厚40mmの材料まで切断可能であり、切断時の最大荷重は1970kNである。

ヒュームコレクタは、圧延機の上方に設けられたフードから圧延中に発生するヒュームを吸引除去するためのもので、処理風量は250m³/minの能力を持つ。

6. 圧 延 例

本圧延機による熱間圧延時の温度変化の例を図14に示した。この圧延では、厚さ118mmの2000系合金スラブを、圧延開始温度496°Cから25パスで3.8mmに圧延している（ただし3.8mmの時の材料温度データ無し）。スクリュー位置が6.1mmの時、材料温度は360°Cであった。

また、箔圧延データの例を図15に示す。材質1050、板厚50μmの素材をAGCを使用して目標板厚30μmに圧延しているが、実績板厚偏差として、+4μm～-2.5μm (+13%～-8.3%)が達成されている。

7. おわりに

本圧延機は多目的試作・試験圧延機であり、多様な使用目的に対応可能のように種々の機能を備えるように設計された。設計の基本的なコンセプトとして、1台の圧延機で厚さ200mmのスラブから数10μmの箔コイルを作成するという挑戦的目標を掲げた。この目標達成のため、いくつかの特徴ある設備を考案した。

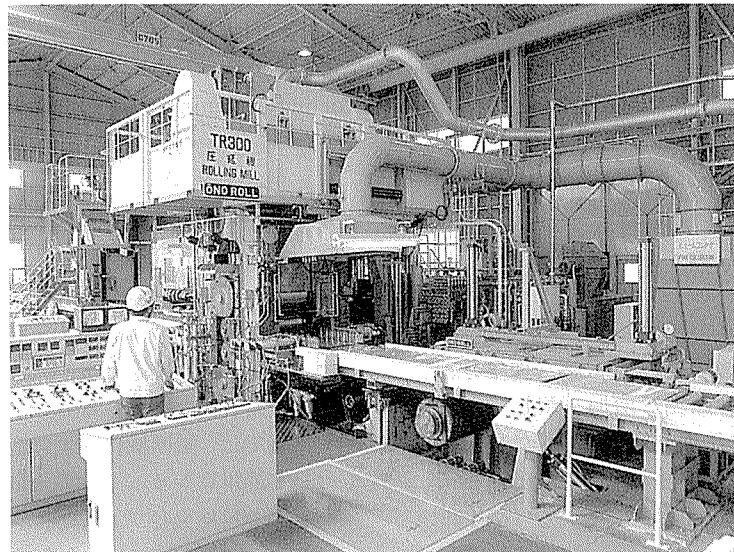
検討課題は若干残っているものの、設備の改造、圧延方法の改善により、満足できる程度に目標は達成されたと考えている。

本圧延機を用いた圧延技術の研究及び新材料の開発を今後更に推進していく予定であり、また、多様化する顧客のサンプル要求にもこれまで以上に迅速に対応していく所存である。

最後に、本圧延機の開発・設計に多大なるご尽力を頂いた大野ロール（株）殿に感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧・III(1), 丸善, (1980), 590.
- 2) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧・III(1), 丸善, (1980), 594.
- 3) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼製造法, (1972), 47.
- 4) 若林広之, 大嶽篤, 高橋伸幸：本誌, 32 (1991), 205.



付図 試作・試験圧延機の全景

技術資料

最近の建築用自然発色アルミニウム合金

森山 勉* 土田 信*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

最近の建築用自然発色アルミニウム合金

森 山 勉* 土 田 信*

Recent Aluminium Alloys for Natural Colour Anodizing in Architectural Use

Tsutomu Moriyama and Shin Tsuchida

It is well known that the anodic film is naturally coloured with alloying elements and electrolytic solution. Recently, natural colour anodized aluminium alloys are often used for architectures because of their excellent corrosion resistance and beautiful appearance.

This review describes the characters of coloured anodic film and introduces recent aluminium alloys for natural colour anodizing.

There are two kinds of mechanism in natural colouring. The one mainly utilizes the mechanical structural change in anodized film due to alloying elements, and the other is based on the chemical structures due to the deposition of dissolved ions.

In the former, the microstructural control in materials is very much important because the colour of anodized film depends on the existence of intermetallic compounds in the film. Gray colour is usually obtained for Al-Si and Al-Fe alloys by anodizing in sulfuric acid solution.

In the latter, called integral-colouring, the anodized film is coloured by depositions from organic acid or sulfuric acid solution, in addition to structural change in the film due to alloy elements. Most popular colour is amber or bronze for pure aluminium and 6063. Black colour film, however, obtained by this method in Al-Mn-Si alloy is also well known to have a very large hardness and superior corrosion resistance.

1. 緒 言

建築用アルミニウム合金の需要は、旺盛な住宅建設、都市再開発に支えられて、順調な増加を示してきた。1991年度では、国内景気の後退で若干の減少は見られるものの、押出材では約70%、板材では約8%が建築用に使われており、需要は高水準を推移している(図1)。

これら建築用アルミニウム合金は、一般に硫酸浴陽極酸化皮膜処理を施して使用されているが、高級化の消費傾向に支えられて、インテリア、エクステリアともに高品質のデザインが好まれ、表面処理も各種の着色処理を施したもののが増加している。

また、厨房用設備や日用品器物などにおいても、生活様式(住居様式)の変化に伴って、デザインの多様化、高級化が望まれ、室内装飾性が重視される結果、形状や機能の工夫に加え、色彩(カラー)が商品価値を決定づ

* 技術研究所金属材料第一研究部

けるとさえいわれるようになった。このような用途に使われるアルミニウム合金の着色については、陽極酸化皮膜の発色、着色技術として、以前から数多くの研究がなされ、実用化されているものも多い。

本稿では、陽極酸化皮膜に施される発色、着色技術について簡単にレビューすると同時に、最近の建築用を中心とする自然発色アルミニウム合金の特徴について紹介する。なお、本稿では、合金成分による発色を合金発色、有機酸の電解浴による発色を一次電解発色と呼び、両者を総称して自然発色と呼ぶことにする。

2. 陽極酸化皮膜の着色

2.1 合金発色

合金の違いにより硫酸浴陽極酸化皮膜が濃色になったり、色が着いたりすることは以前から知られ、欠陥品のように取り扱われていた。しかし、近年、合金発色を積

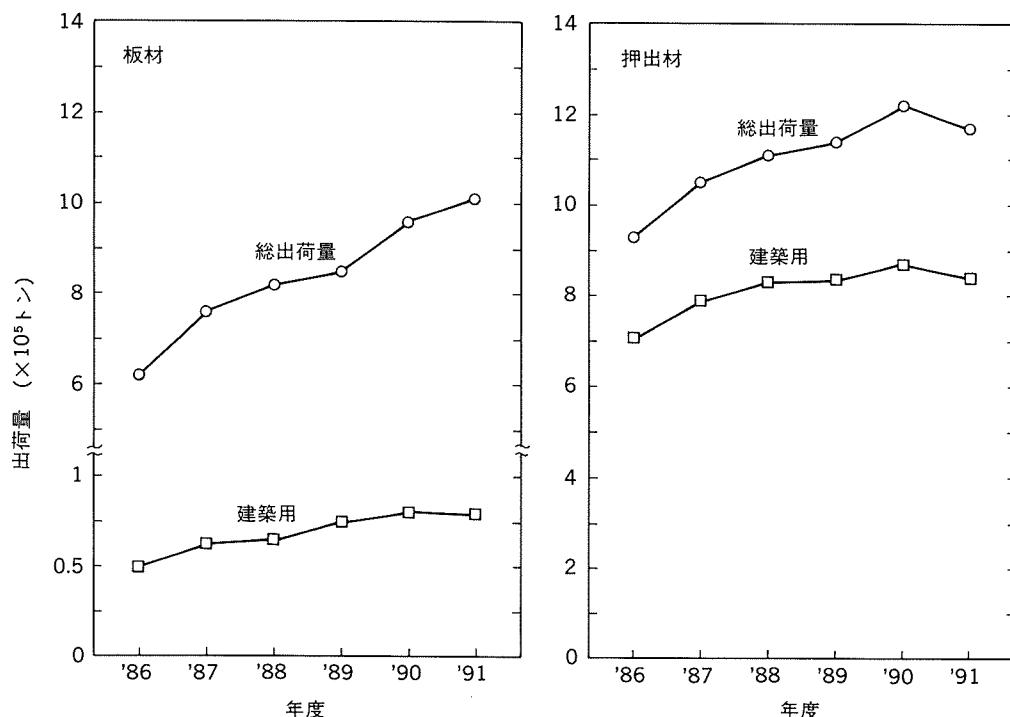


図1 過去6年間のアルミニウム圧延品の出荷量推移(内需)
(社)日本アルミニウム連盟の統計による

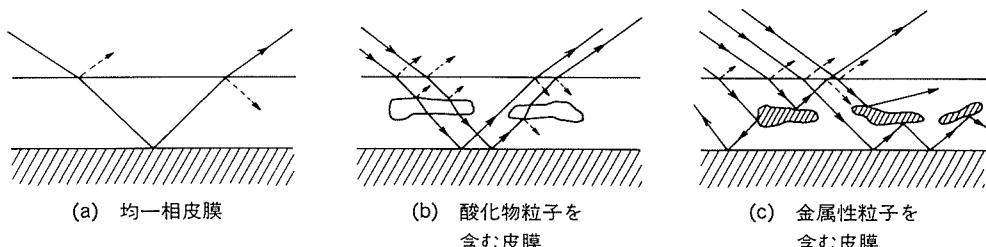


図2 陽極酸化皮膜の形態と光の経路³⁾

極的に利用する傾向にあり、Al-Si合金の灰黒色発色、Al-Fe合金の灰黒色や乳白色発色などがよく知られている。合金発色の特徴は、通常の硫酸浴を用いるため安価であることと、パステル調の深みのある落ち着いた色調が得られることである。しかし、反面、合金成分や製造履歴により色調が変化しやすく、色合わせが難しい。また、鋳造組織が不均一であったり、モミの木組織のような晶出相の分布差があると、最終材の陽極酸化でストライク模様が生じる問題もある。

合金発色の機構は、図2に示す3種が考えられている^{1)~3)}。

図2(a)は、光が皮膜中を透過する際に特定の波長範囲のみが選択的に吸収されるので、色が着くものと考えられる。固溶体合金の発色皮膜がこれにあたる。例としては、Al-Cr合金の固溶Crによる鮮黄色や、Al-Mn合金の固溶Mnによるピンク色が挙げられる⁴⁾。

図2(b)は、酸化物粒子が皮膜内部に分散している場

合である。皮膜内部に入射した光が酸化物粒子を透過する時に特定の波長が選択的に吸収されて発色するものと考えられる。マトリクスとほぼ同じ速度で陽極酸化され、酸化物の状態に変化する金属間化合物として、Al₃FeやAl₆(Mn, Fe)がある。Al-Fe合金の乳白色発色やAl-Mn-Fe合金のベージュ色発色が、この機構に属する。

図2(c)は、金属性粒子が皮膜内部に分散している場合である。入射光は皮膜内部の金属性粒子の界面で反射を繰り返して散乱され、金属固有の反射率とその繰り返しにより反射光は次第に減少して皮膜の外に出る光量が小さくなる。したがって皮膜は、粒子の化学組成、大きさ、分布密度と関係して灰色系に発色する。Si、Al₆Feなどは、陽極酸化過程で変化を受けず、そのままの状態で皮膜中に移行している。Al-Si合金⁵⁾やAl-Fe合金の灰黒色発色が、この機構に属する。

2.2 一次電解発色

1925年、宮田らによりシュウ酸電解液中の陽極酸化

で、黄金色の皮膜が得られた⁶⁾。これが、有機酸による一次電解発色の始まりといえる。その後、1959年のKaiser社のKalcolor法が現れた⁷⁾。この方法は、スルホサリチル酸に硫酸を約0.05mol/l添加した混酸浴による。その後、Alcoa社のDuranodic法(スルホフタル酸+硫酸)⁸⁾、Alcan社のAlcandox(シュウ酸)、VAW社のVeroxal法(スルホサリチル酸+マレイン酸)、当社のスミトーン法(*p*-フェノールスルホン酸+硫酸)^{9) 10)}など、各種の有機酸を用いた類似の発色法が開発された。

一次電解発色の機構は、有機酸の電解液による発色と、前述の合金発色との組み合わせによるものと考えられる。電解液による発色の機構については、今まで多くの説が挙げられている。それらを列記すると次のようにある^{11)~13)}。

- (1) 酸化物中に分散している炭素コロイド
- (2) 同じく分散している金属アルミニウムコロイド
- (3) 有機酸錯体
- (4) 酸化物マトリクス中にトラップされた電子またはホール
- (5) 酸化膜の幾何学的規則構造にもとづく光の選択的散乱

そのため、電流波形や浴組成などの電解条件、合金により色調が異なる。表1に、スミトーン法による各種合金と色調の関係を示す¹⁴⁾。茶系統の色が多い。そこで、最近になって、一次電解発色では得られなかつた青色が実現された¹⁵⁾。通常のKalcolor浴で、交流電解の後直流電解を行うことで、パステル調の青色が得られるとしており、今後の実用化に期待が持てる。

2.3 二次電解着色

主に硫酸による陽極酸化皮膜を、Ni、Co、Sn等の金属塩を含む電解液で二次電解することにより、それらの金属をミクロポア中に析出させ、陽極酸化皮膜を着色させる方法が、1960年、浅田により開発された¹⁶⁾。この着色皮膜の特徴は、茶系統を中心とした種々の色調が安定して得られ、量産向きであること、さらにサッシに多

用される6063-T5材に着色できることである。そのため、現在多量に使用されており、加工面積では全陽極酸化処理の60%強を占めている¹⁷⁾。

二次電解着色の機構は、前述したように、一次電解による陽極酸化皮膜のミクロポア中に、二次電解浴中の金属イオンが侵入し、それがバリヤー層を介して金属状態で析出し、この析出金属が光の吸収、干渉などを起こして発色するものと考えられている。また、析出金属の電子的準位や、析出金属粒子の大きさや分布も発色に関係すると考えられている¹⁸⁾。

浅田法は交流による電解着色であったが、つきまわり性や着色速度の向上のために、直流法(住化法、アイデン法)や、交直重疊法などがその後開発されている¹⁹⁾。最近の成果としては、さらにつきまわり性や着色速度を向上させたユニコール法がある²⁰⁾。これは、二次電解に非対称の矩形波電流を利用したもので、今後の自動化表面処理ラインに対応できるとしている。

また、茶系統以外の色調を得る方法として、白色電解着色法²¹⁾や、三次電解法による青色系発色²²⁾がある。後者では、硫酸による一次電解と、金属塩の二次電解の間に、リン酸により中間電解し、ミクロポアの形状を変化させることで光の干渉作用により新規の色が得られる。図3に、二次電解着色法との違いを示す²³⁾。緑や赤などの長波長域の色も出せるということであり注目される。問題は、色調の安定性にあるようである。

さらに、通常の方法では得られなかつた原色系の色が得られるようになった²⁴⁾。これは、析出金属粒子の粒度を均一にし、散乱される光の波長分布を狭くすることで実現した。硫酸浴で4~15Vの低い電圧で陽極酸化した皮膜を、硫酸ニッケル-ホウ酸混合液で電解すると、紫~赤の原色を得るとしている。

2.4 染色

染色は、有機染色と無機染色の2種類に大別できる。浸染工程により有機染料あるいは無機染料は、まず皮膜表面に吸着され、次にミクロポア(直径約100Å)に向かって拡散、浸透して、最後は、細孔の中に堆積する。

表1 スミトーン法による各種合金の色調¹⁴⁾

合 金	材料のタイプ	主 成 分	電流密度 (A/dm ²)	最高電圧 (V)	全電解時間 (min)	皮 噴 色 調
1100	板, 押出	99.0%Al	2.5	45	50	タン
3003	板, 押出	Al-1.2%Mn	2.5	50	50	チャコールグレー
4043	板, 押出	Al-5%Si	2.5	50	50	グレー
5052	板	Al-2.5%Mg-0.25%Cr	2.5	45	50	アンバー
6063	押出	Al-0.7%Mg-0.4%Si	2.5	45	50	アンバー
	板, 押出	Al-Mn-Si	2.0	55	50	ブラック
	板, 押出	Al-Zn-Mg	2.5	40	50	ブロンズ

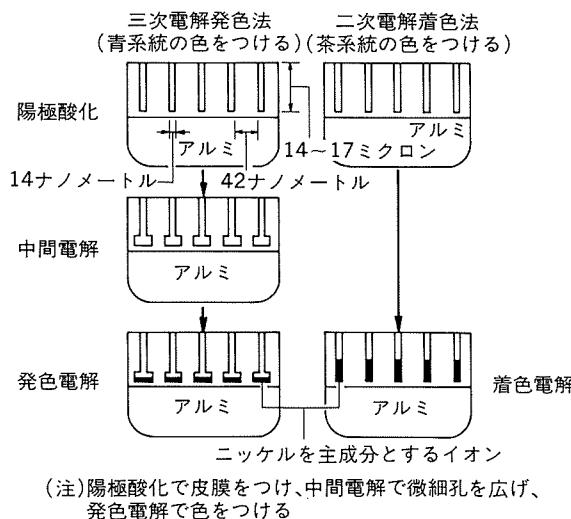


図3 二次電解着色法と
三次電解発色法の比較²³⁾

有機染色の場合、陽極酸化皮膜を水溶性有機染料で染色する。色調はほぼ自由に選べる。染料を吸着する陽極酸化皮膜は染色浴中で正電荷をもっているため、適用される染料は染色浴中で負電荷をもつアニオン系であることが必要であり、さらに吸着した染料は、着色皮膜に良好な耐日光、耐候、耐熱性を与えるものでなければならない。しかし、封孔処理の良し悪しによっても、これらの性質は影響される。実際には、アニオン型染料として、酸性染料、金属錯塩型酸性染料、酸性媒染染料が皮膜の染色に利用されている²⁵⁾。

無機染色の場合、色調は限られる。pHを4.5から6に調節したショウ酸第二鉄アソモニウムの1~2%水溶液中に、40~50°Cにおいて数分~15分間処理すると、黄金色~真ちゅう色に着色する。皮膜のミクロポーラーに酸化第二鉄が生成し堆積するためと考えられる。また、酢酸コバルトの2%水溶液中に35°Cで浸漬し、次いで過マンガン酸カリウムの2%水溶液にて20°Cで処理すると、コバルト酸化物がミクロポーラーに堆積し、ブロンズ色が得られる。

染色は、退色性の問題があるため、建築用としては外装よりも内装に多く使用されている。

3. 自然発色処理用アルミニウム合金

3.1 Al-Si系合金

Al-Si系合金では、図4に示すように、Si粒子が陽極酸化皮膜中に酸化されずに存在するので、灰黒色に発色する。当社には、Al-Si系発色板材としてSF10がある²⁶⁾。その諸特性を表2に示す。硫酸浴陽極酸化でマイルドな赤みグレー色に発色する。図5に板面ミクロ組織を示す。膜厚による色調の変化を図6に示す。膜厚が厚



図4 硫酸浴陽極酸化皮膜中のSi粒子のSEM像

表2 SF10-H14板の諸特性代表値

(a) 化学成分と機械的性質

化学成分 (mass%)			機械的性質		
Si	Fe	Al	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)
1.1	0.3	R	127	108	16

(b) アルマイド色調 (硫酸アルマイド、社内値)

淡 色				濃 色			
膜厚 (μm)	L*	a*	b*	膜厚 (μm)	L*	a*	b*
15	77.0	+0.5	-0.1	22	70.0	+0.2	+0.4

L* : 明度, a* : +赤, -緑, b* : +黄, -青

(c) 皮膜性能

皮膜厚さ (μm)	アルカリ滴下 (秒)	キャス試験 (R.No.)	砂落とし磨耗試験 (秒)
14(14以上)	75以上(75以上)	9.8(16h 9以上)	1350(500以上)
20(20以上)	100以上(—)	9.8(48h 9以上)	1900(710以上)

() 内はJIS規格

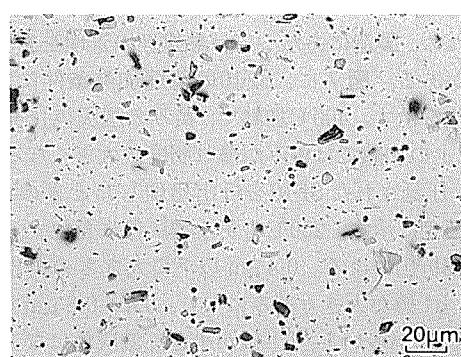


図5 SF10-H14板材の表面ミクロ組織

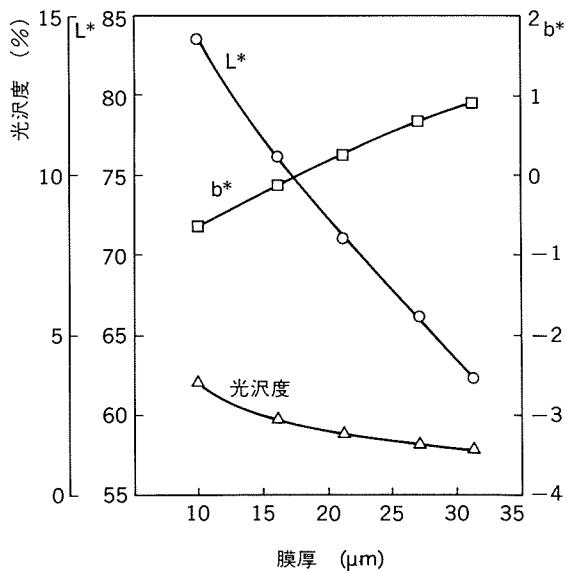
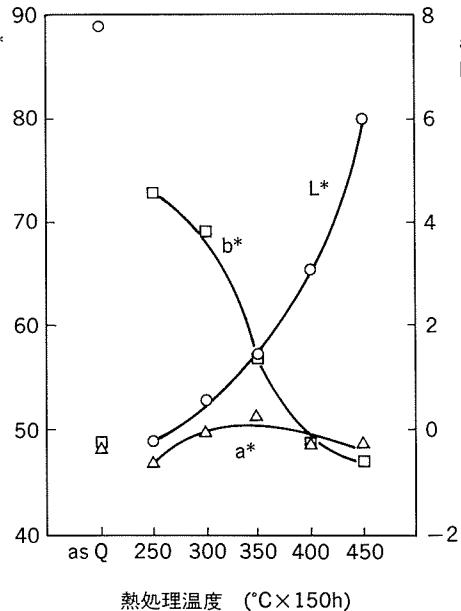
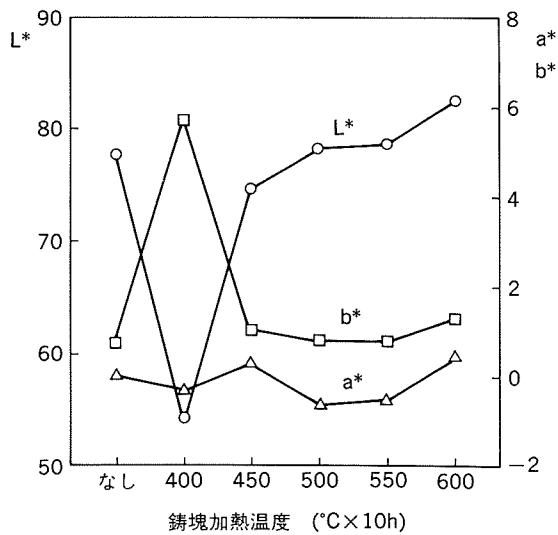


図6 SF10-H14板材の色調と膜厚の関係

図8 SF10の熱処理による色調の変化²⁶⁾
(570°C溶体化処理→熱処理)図7 SF10の鋳塊加熱温度による色調の変化
(鋳塊加熱→CR90%)

いほど L^* 値は小さく濃色となり、 b^* 値は大きく黄みとなる。

この合金では、Si の固溶析出状態によっても色調が変動するため、製造にあたっては熱処理の管理を充分に行う必要がある。図7に、SF10の鋳塊加熱条件による色調の変化を示す。400°C加熱で、黄みの濃灰色に発色し、450°C以上の加熱では黄みが薄れ明度が大きくなる。

次に、圧延されたSF10を析出処理したときの色調の変化を図8に示す。250°Cで黄み濃灰色に発色するのは、Si の微細析出による。0.4 μm 以下の大きさの析出 Si が多いと、 b^* 値が大きく黄みになり、0.4~0.8 μm の大きさの析出 Si が多いと、 L^* 値が小さく濃灰色になる²⁷⁾。

板材のSF10とほぼ同色に発色する形材としてSG40がある。表3にその諸特性を示す。6063-T5並みの機械

表3 SG40-T5形材の諸特性代表値

(a) 化学成分と機械的性質

化学成分 (mass%)			機械的性質		
Si	Mg	Al	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)
4.0	0.2	R	216	177	15

(b) アルマイト色調 (硫酸アルマイト、社内値)

膜厚 (μm)	L^*	a^*	b^*
25	66.2	+0.2	+2.4

(c) 皮膜性能

皮膜厚さ (μm)	アルカリ滴下 (秒)	キャス試験 (R.No.)	砂落し磨耗試験 (秒)
23(20以上)	150(-)	9.0(48h 9以上)	2662(710以上)

() 内は JIS 規格

的性質が得られるため、サッシ用としても使用できる。図9に形材表面のミクロ組織を示す。

形材では、ビレット径、押出中の材料温度や速度の変化で色調が変動する。形材の長手の色調差は、加工熱の上昇が原因と考えられるため、押出前のビレット加熱の際に長手方向に温度勾配をつけるよう工夫されている。

また、ソリッド形状とホロー形状によるメタルフローの違いにより色調差を生ずる。さらに、ホロー形状の場合、溶着部が白色のストリークになる場合がある。これらの点は、ダイスの設計を工夫することで対策がうたれ

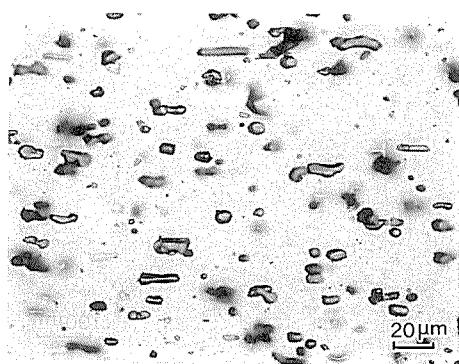


図9 SG40-T5形材の表面ミクロ組織

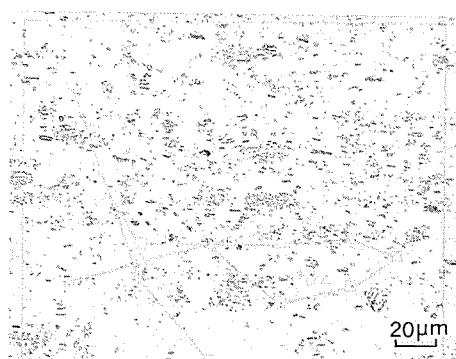


図10 FC13-H14板材の表面ミクロ組織

ている。

3.2 Al-Fe合金

Al-Fe系合金は、硫酸浴陽極酸化により、Al-Si系合金では得られない青みグレー色に発色し、さらに550°C以上の熱処理を施した合金では乳白色に発色する。グレー色が得られるのは、造塊時に晶出した準安定相のAl₆Fe化合物が、陽極酸化皮膜中に残存するからと考えられる。青みを得る理由については、Al₆Fe化合物粒子の分布サイズ等の物理的理由によるのか、皮膜中のFeイオン等の量子的理によるのか明らかではない。乳白色は、高温の熱処理で相変化したAl₃Fe化合物が、陽極酸化時に酸化されてしまい、皮膜中に残存しないことにより得られると考えられる。

当社には、Al-Fe系グレー発色板材として、FC13がある²⁸⁾。その諸特性を表4に示す。図10に板面ミクロ組

表4 FC13-H14板の諸特性代表値

(a) 化学成分と機械的性質

化学成分 (mass%)				機械的性質		
Si	Fe	Cu	Al	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)
0.08	1.3	0.14	R	137	127	13

(b) アルマイド色調 (硫酸アルマイド、社内値)

淡 色				濃 色			
膜厚 (μm)	L*	a*	b*	膜厚 (μm)	L*	a*	b*
15	64.2	-0.8	-0.6	21	56.6	-0.7	-0.2

(c) 皮膜性能

皮膜厚さ (μm)	アルカリ滴下 (秒)	キャス試験 (R.No.)	砂落とし磨耗試験 (秒)
14(14以上)	75以上(75以上)	9.8(16h 9以上)	1400(500以上)
20(20以上)	100以上(-)	9.3(48h 9以上)	1850(710以上)

() 内は JIS 規格

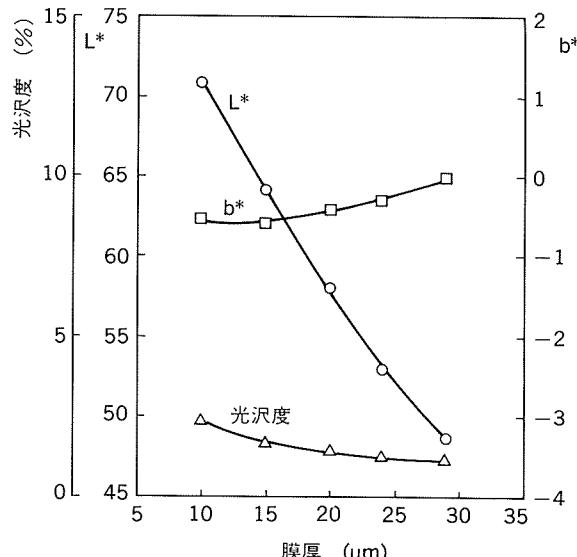
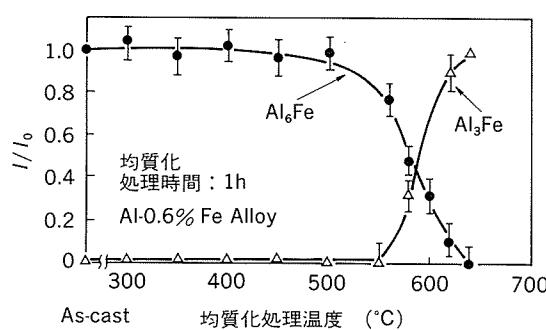


図11 FC13-H14板材の色調と膜厚の関係

織を示す。膜厚による色調の変化を図11に示す。膜厚が厚いほどL*値は小さく濃色となり、b*値は大きく青みが薄れる。

Al-Fe合金では、図12²⁹⁾に示すように、550°C以上でAl₆FeからAl₃Feへの相変化が起こるので、グレー発色用合金は500°C以下で熱処理を行う必要がある。図13に、

図12 Al-Fe合金の均質化処理温度による晶出相のX線回折強度の変化²⁹⁾

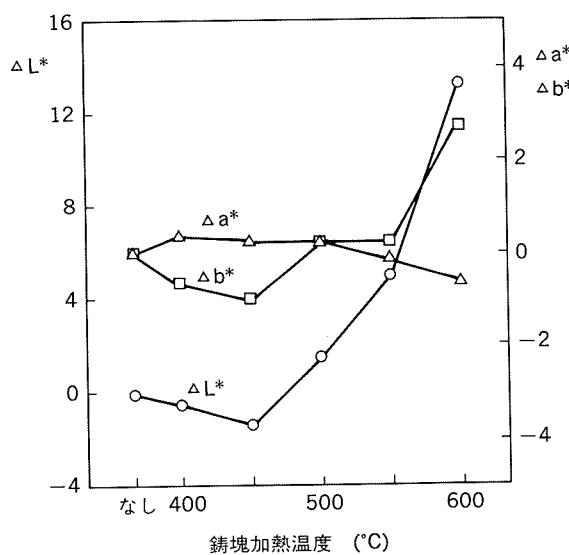


図13 FC13の鋳塊加熱温度による色調の変化
(鋳塊加熱→HR→CR)

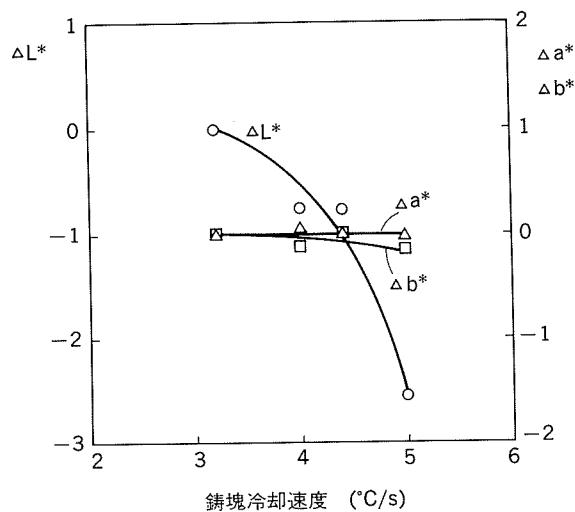
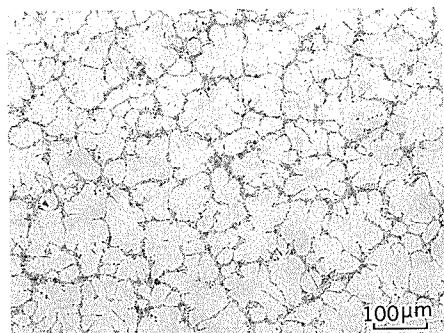


図14 FC13の鋳造時冷却速度による色調の変化
(鋳塊→HR→CR)

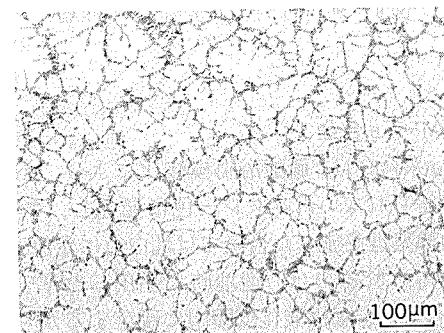
FC13の鋳塊加熱温度による色調の変化を示す。550°C以上では淡色化が顕著である。また、450°C加熱材のL*値、b*値が最も小さい。これは、Al-Fe系化合物の微細析出によると考えられる。

Al-Fe系合金の場合、鋳造時の冷却速度により晶出物の分布が変わり、皮膜の色調が変わりやすい。図14に、FC13の鋳造時冷却速度の差による色調の変化を示す。冷却速度が1°C/s変化すると、L*値が1~1.5変動する。図15に、この時の鋳塊のミクロ組織を示す。冷却速度の速い方のデンドライトセルサイズが若干細かくなっている。

図16に、工場製の鋳塊スライス断面の陽極酸化後の外観を示す。湯流れの跡のような縞模様が認められる。鋳塊のこのような組織は、冷却速度の局所的な不均一が原



(a) 3.2°C/s



(b) 5°C/s

図15 FC13の鋳造時冷却速度による
鋳塊ミクロ組織

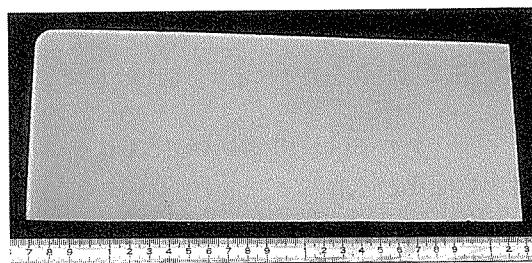


図16 帯状ストリークの発生したFC13の鋳塊スライス
断面の陽極酸化後外観(コーナー部)

因と考えられ、圧延後の板面に色調むらを生じさせる。今日では、鋳造技術の改良により、このような不均一性のほとんどない製品が作られている。

乳白色発色材は、建築パネルにはまだ商品化されていないが、FC13を550°C以上で加熱すると作成できる。この熱処理を、鋳塊の時点で行うと、相変化と同時に均質化処理も行えるため、より安定した色調が得られる。

押出形材では、6063-T5並みの強度を得るためと、青みグレー色を得るために、添加成分を工夫する必要がある。三協アルミニウム工業㈱と共同で開発したAl-Fe-Si-Mg-Ni合金X590は、この目的に沿うもので、Niを添加することで青みを得ている³⁰⁾³¹⁾。表5に、成分、機械的性質、色調の代表値を示す。図17に形材表面のミクロ組織を示す。

表5 X590-T5形材の諸特性代表値

(a) 化学成分と機械的性質

化学成分 (mass%)					機械的性質		
Si	Fe	Mg	Ni	Al	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)
0.9	1.8	0.35	0.15	R	190	152	15

(b) アルマイド色調 (硫酸アルマイド, 社内値)

膜厚 (μm)	L*	a*	b*
24	53.6	-0.4	0.64

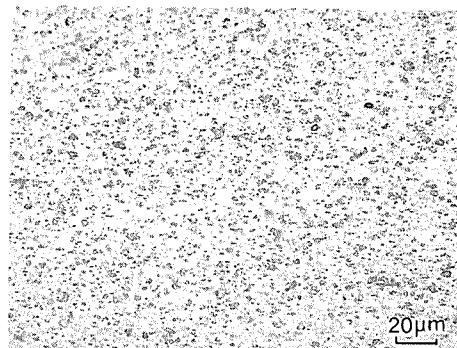


図17 X590-T5形材の表面ミクロ組織

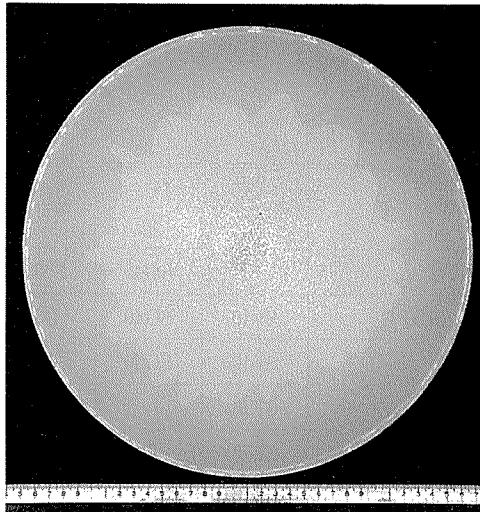


図18 X590のビレットスライス断面の陽極酸化処理後外観(Φ12.5インチ)

X590のビレットスライス断面の陽極酸化後の外観を図18に示す。外周部に認められるモミの木組織が、形材の色調不均一の原因になる。図19に、形材の垂直断面の陽極酸化後の外観を示す。モミの木組織が、溶着部から形表層にあり、これが表面に顔を出すと筋状の色むらとなる。モミの木組織の外部と内部のミクロ組織は、図20

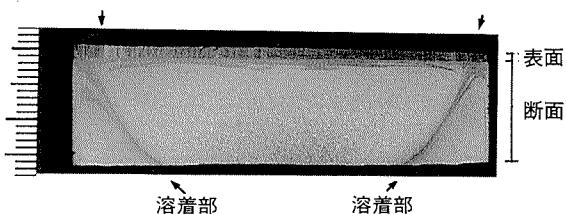
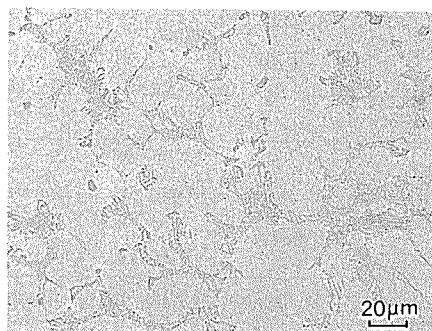
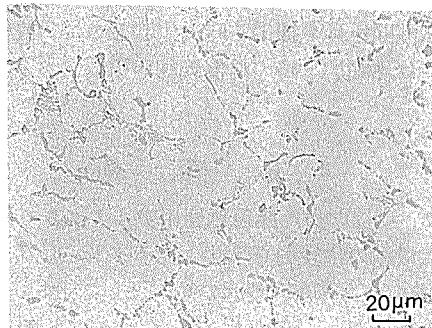


図19 X590-T5形材垂直断面の陽極酸化処理後外観



(a) モミの木外部



(b) モミの木内部

図20 X590鋳塊のモミの木内外部のミクロ組織

に示すとおり晶出の形態が異なっている。この組織差は、600°Cで加熱してもほとんど変化しない。

3.3 Al-Mn-Si系合金

この系の合金は、有機スルホン酸による一次電解で、ブロンズ～黒色に発色する。当社には、スミトーン処理により黒色に発色する代表的合金としてSM11がある。SM11は、板材と押出材の両方に使用できるが、押出材の場合、低強度である。6063-T5並みの強度が必要であれば、Mgを0.3～0.5%添加し、T5処理すれば良い。その際の色調や皮膜性能は、SM11とほとんど同じである。表6に、SM11の諸特性を示す。SM11のスミトーン皮膜の特徴は、その色のみならず、硬さもある。硬質アルマイド皮膜に匹敵する硬さを有し、耐磨耗性に優れている。図21に、スミトーン皮膜断面のセル構造のSEM像を示す。図4の硫酸浴による皮膜よりもセルの太さが大きい。図22に、形材表面のミクロ組織を示す。皮膜の色調に影響を与える1 μm以下のサイズの微細析出物(α -AlMnSi)の分布が認められる。この微細析出は、鋳塊

表6 SM11の諸特性代表値

(a) 化学成分と機械的性質

化学成分 (mass%)				機械的性質(形材,T1)			機械的性質(板材,H14)		
Si	Fe	Mn	Al	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)
1.1	0.55	1.0	R	135	69	26	167	157	10

(b) アルマイト色調(スミトーン処理、社内値)

形 材 (T1)				板 材 (H14)			
膜厚 (μm)	L*	a*	b*	膜厚 (μm)	L*	a*	b*
20	31.6	1.1	0.1	22	32.6	-1.5	0.7

(c) 皮膜性能

皮膜厚さ (μm)	皮膜硬さ	キャス試験 (R.No.)	砂落とし磨耗試験 (秒)
22(20以上)	Hv 572	9.8(48h 9以上)	4800(710以上)

() 内は JIS 規格

加熱から熱間圧延や押出し時に生じるので、色調を安定させるには熱間加工時の温度管理が重要である。

4. 応用例

表7に、当社の自然発色処理用アルミニウム建材が採用された最近の代表例を示す。赤みグレー色の、SF10, SG40を中心とするが、最近の傾向として、すっきりとした色調の青みグレー色が好まれるようである。図23に



図21 SM11のスミトーン皮膜断面のSEM像

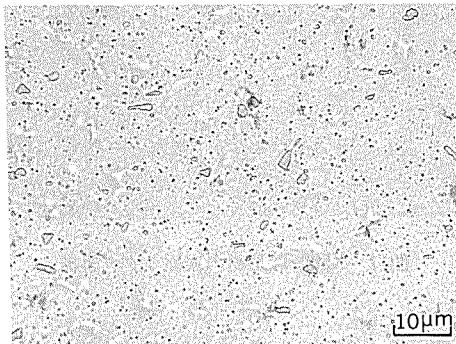


図22 SM11-T1形材の表面ミクロ組織

表7 当社製自然発色処理用アルミニウム建材の採用例

No.	物 件 名	所 在 地	材 料		時 期
			板	形	
1	農林年金会館(パストラル)	東京都港区神谷町	—	SG40	S58.3
2	住友商事神田和泉町ビル	東京都千代田区和泉町	SF10	SG40	S61
3	カコー富士屋ビル	東京都千代田区小伝馬町	SF10	SG40	S62.12
4	日立システムセンター	東京都足立区亀有	SF10	—	S63.4
5	福岡天神ビル	福岡市	SF10	—	S63.9
6	東京歯科大学水道橋ビル	東京都千代田区三崎町	—	SG40	H元.1
7	大塚システムセンタービル	千葉県市川市	FC13	—	S63.7
8	クリスタルタワー	大阪市東区	—	SM11	H元.3
9	帝都三崎町ビル	東京都千代田区三崎町	SF10	—	H2.10
10	新宿副都心地下道	東京都新宿区新宿	SF10	SG40	H2.8
11	丸亀現代美術館	香川県丸亀市	SF10	SG40	H3.2
12	大塚商会新宿本社ビル	東京都新宿区	FC13	—	H3.2
13	名古屋セントラルリース	名古屋市栄	FC13	—	H2.11



図23 SF10が採用されたビル外観
(住友商事神田和泉町ビル)

SF10が使用された住友商事神田和泉町ビル、図24にFC13が使用された大塚システムセンタービルの外観を示す。自然発色の持つ深みのある色調が、ビルの美しさを一層際立たせている。

5. 結 言

陽極酸化処理用建材の開発には、表面処理技術と素材の製造技術の両方が必要であるが、自然発色処理に関しては、素材のウェートが高いと言える。しかし、現状は、色調の安定化ひとつをとっても、まだ充分とは言えず、実際の取付現場では色合わせに苦労していると聞く。素材が全てその原因ではないと思うが、素材を提供する立場から、さらに均一な材料を製造する努力が、自然発色処理用アルミニウム建材を安心して使っていただくためにも必要であろう。一方、アルミニウムの持つ軽さと、陽極酸化皮膜の耐食性、耐候性という特徴に加え、自然発色独特の美しさ、経済性が今後も求められるものと予想される。そのためにも、グレー系以外の色調の開発が望まれる。さらに、スミトーン皮膜のような硬質皮膜は、耐磨耗性、耐候性に特に優れることから、環境悪化の今日、皮膜性能という観点からも注目されるべきものと思われる。

また、自然発色皮膜の特性を考えると、建築用以外にも、利用される分野が多い。例えば、独特の色調を生かした装飾用部材、加熱や乾燥などに効果的な遠赤外線放射材料、選択吸収を利用した太陽熱コレクター、耐磨耗性や耐食性が必要な機械部品などに展開することができ



図24 FC13が採用されたビル外観
(大塚システムセンタービル)

るものと考えられる。今後は、建築用はもとより、様々な方面で自然発色皮膜の利用が期待できるであろう。

文 献

- 1) J. Cote, E. E. Howlett, M. J. Wheeler and H. J. Lamb : Plating, 56 (1969), 386.
- 2) J. Cote, E. E. Howlett and H. J. Lamb : Plating, 57 (1970), 484.
- 3) 高橋正弘：ある，9 (1971), 8.
- 4) 馬場義雄、網谷俊男、寺井士郎：日本金属学会誌，28 (1964), 768.
- 5) 寺井士郎、高島 章：本誌，4 (1963), 163.
- 6) A. Miyata : Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 19 (1932), 237.
- 7) USP 3031387, Kaiser Aluminium Co., 日本特許 36-22259, (1961).
- 8) ALCOA, BP 962048, 日本特許 39-18313.
- 9) 住友軽金属工業㈱、日本特許 39-29954, 住友化学㈱、日本特許 43-5529, 43-9811.
- 10) 寺井士郎、鈴木敏夫：本誌，5 (1964), 330.
- 11) 田賀井秀夫、高橋俊郎、長野年宏、池ヶ谷正志：金属表面技術，21 (1970), 555.
- 12) 志村美知子：金属，44 (1974), 34.
- 13) 馬場宣良：日本金属学会会報，15 (1976), 393.
- 14) S. Terai, T. Suzuki and Y. Hayashi : 本誌, 15 (1974), 215.
- 15) 武田勝則、佐藤敏彦：軽金属学会第70回春季大会講演概要, (1986), 27.
- 16) 浅田太平：日本特許310401 (1963).
- 17) 軽金属製品協会：軽金属製品生産統計, (平成2年).
- 18) 黒田孝一：金属表面技術，25 (1974), 223.
- 19) 内山利光：アルミニウム表面技術便覧, (1980), 207.

- 20) 宮下輝雄, 吉田幸一, 佐野 弘, 田中義朗, 入谷 隆,
河村昌彦: 軽金属, 37 (1987), 306.
- 21) 石田慎一, 伊藤征司郎: アルトピア, 10 (1989), 9.
- 22) 浅田太平: アルトピア, 7 (1978), 9.
- 23) 日経産業新聞, 1989年10月20日号.
- 24) 佐藤敏彦: 金属表面技術, 28 (1977), 40.
- 25) 服部 實: アルミニウム表面技術便覧, (1980), 1149.
- 26) 土田 信, 佐藤俊治, 前田利徳: 特許出願公告
平2-54412.
- 27) 森山 勉, 宮地和博, 土田 信: 軽金属学会第81回秋期大
会講演概要, (1991), 27.
- 28) 森山 勉, 土田 信, 長井潤三: 特許出願公告
平3-40098.
- 29) 小菅張弓: 軽金属, 29 (1979), 64.
- 30) 田中武司, 村井 勉, 花木 健, 中平 真, 山下友一,
吉田善博, 栗島正之: 特許出願公開 平2-250937.
- 31) 宮地和博, 森山 勉, 土田 信: 特許出願公開
平2-310347.