

論文

Al-Si 系合金の組織と機械的性質に及ぼす  
スプレイフォーミング条件の影響

時 實 直 樹 佐 野 秀 男  
渋 江 和 久 大 久 保 喜 正

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# Al-Si 系合金の組織と機械的性質に及ぼす スプレイフォーミング条件の影響\*

時 實 直 樹\*\* 佐 野 秀 男\*\*\*  
渋 江 和 久\*\* 大 久 保 喜 正\*\*

## Effect of Spray Forming Parameters on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Si Alloy

Naoki Tokizane, Hideo Sano, Kazuhisa Shibue, Yoshimasa Ohkubo

Recently, rapidly solidified (RS) aluminium alloys have been remarkably developing its applications as the material for electric and automotive parts. In such a prospective field, spray forming (SF) is now attracting special attention with its various advantages such as simpler process, lower cost and smaller oxygen content in products compared to conventional RS methods.

On present experiment, the authors prepared Al-20Si-Cu-Mg alloy SF preforms under various spraying conditions. Preforms' microstructure and mechanical properties proved to be strongly influenced by two main parameters, "gas to metal (G/M) ratios" and pouring temperatures. Both greater G/M ratio and lower pouring temperature improve the strength of T6 extrusions but reduce their wear resistance.

### 1. 緒 言

比強度や耐摩耗性に優れ、家電・自動車の分野で利用される急冷凝固アルミニウム合金は、近年のめざましい性能向上に伴って更に用途の拡大が期待されると共に、その製造プロセスについて多くの新たな提案や改良がなされてきている。中でもスプレイフォーミング法(SF 法)は特に注目されるもののひとつであり、当社でも英国 Osprey Metals 社と技術契約を締結、その開発・実用化を進めている。

SF 法の工程を、急冷凝固法の主流となってきた粉末冶金法(PM 法)と比較し、Fig. 1 に示した。プリフォーム(予備成形体)を溶湯から直接製造できる SF 法が、工程短縮による製品の短納期化やコストダウン、品質管

理の容易さといった多くのメリットを持つことがわかる<sup>1)</sup>。また、PM 法と比較して大型の製品が製造可能であること、ビレット形成までの全工程が一貫して不活性ガス雰囲気中で行われるために製品中の酸化物が少ないと等も大きな特長である。

本稿では VTR のヘッドシリンダ材として実績のある Al-Si 系合金を SF 法によって製作し、プリフォームおよび押出材の組織と機械的性質について調査した結果を報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 装 置

Fig. 2 に今回の素材作製に用いたスプレイフォーミング設備の構成を示す。本設備は傾動式高周波誘導溶解炉、溶湯処理(脱ガス、濾過および保温)装置、SF 装置本体、サイクロン式集塵機からなり、円柱状のプリフォームを垂直に製造する。溶解能力は最大 600kg、製作可能なプリフォームは質量にして 380kg、最大径 500mm、最

\* 第73回粉体粉末冶金協会講演大会（1994年5月、於・京都）にて一部発表、粉体および粉末冶金 41(1994), 927 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 プロセス研究部

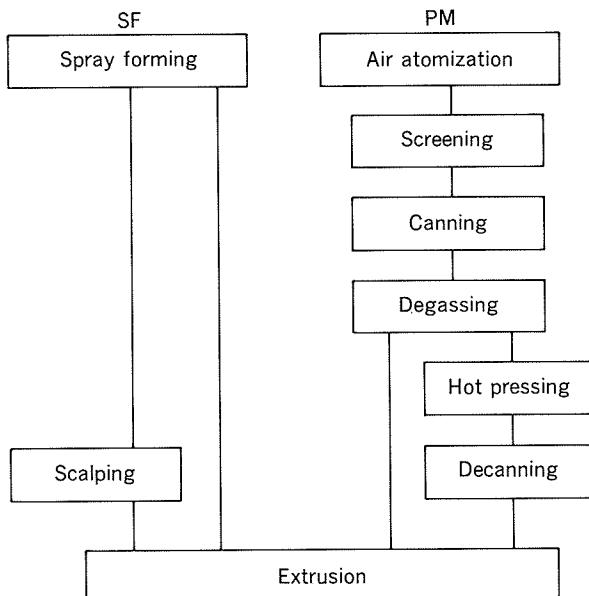


Fig. 1 Comparison between SF and PM process.

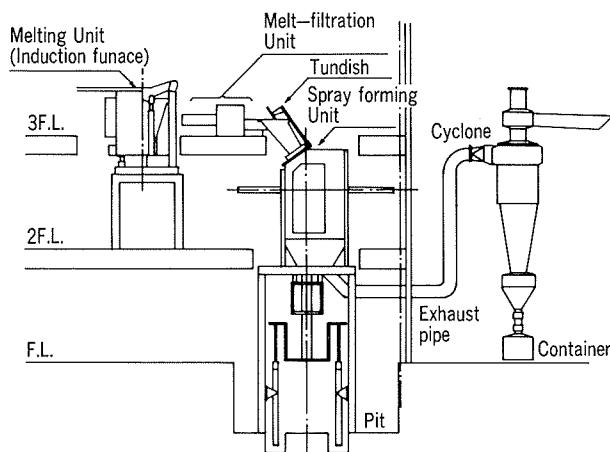


Fig. 2 Spray forming equipment.

大長さ1600mmである。溶湯の脱ガスにはアルゴン、濾過にはセラミックフォームフィルタを使用し、アトマイズは窒素ガス（液体窒素を気化）にて行う。なお、プリフォーム上に堆積しなかった溶湯は、粉末（オーバースプレイパウダー）として集塵機で回収される。

## 2.2 プリフォームの製作

SF法による円柱状プリフォームの作製原理は次のようにまとめられる (Fig. 3)。

(1) 溶湯をコレクタ（ステンレス製受け皿）の半径上に向けてアトマイズし、コレクタを自転させることで面状に均一に堆積させる。アトマイズ・パラメータやアトマイザとコレクタの距離を適正に設定することにより、溶湯はコレクタ上に半融半凝固の状態で到達し、急冷凝固するとともに緻密なプリフォームを形成する。

(2) プリフォームの成長速度に合わせてコレクタを下降させることにより堆積面は常に半融半凝固の状態に保

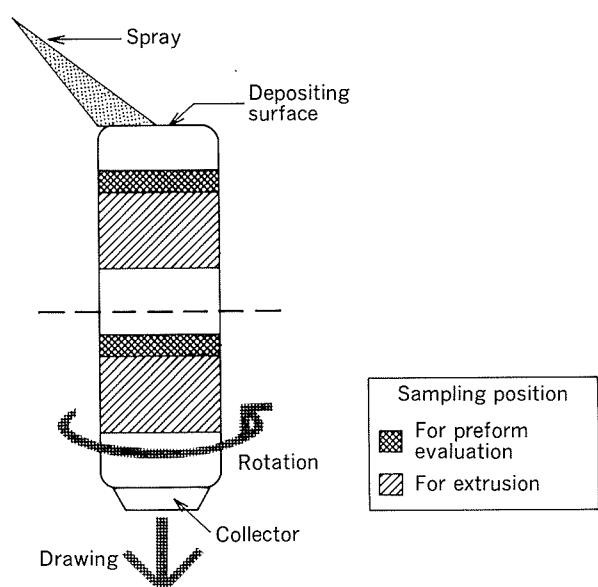


Fig. 3 Schematic explanation of spray forming.

持され、また溶湯の堆積する面積も一定となって、寸法変化が少なく組織の均一なプリフォームが得られる。

本研究においては、主要なアトマイズ・パラメータのひとつであるガスマタル比（アトマイズガス流量÷溶湯流量。以下G/M比）を $2.9\text{--}4.4\text{m}^3/\text{kg}$ の範囲で変化させ、製品性能への影響を調査した。ただしガス流量( $\text{m}^3$ )は $0^\circ\text{C}$ ,  $0.10\text{MPa}$  (1気圧)換算の値であり、G/M比の調節は溶湯流量一定のもとでアトマイズガスの圧力を変化させて行った。

同じく重要なパラメータである溶湯温度については、作製した供試プリフォーム4本の内3本を $770^\circ\text{C}$ 出湯、1本を $755^\circ\text{C}$ 出湯とした。

それぞれのプリフォームがある程度成長した時点でG/M比を変更し (Fig. 3中の破線位置)，一本から複数スプレイ条件のサンプルを得た。サンプリングは、各スプレイ条件において堆積が完全に定常状態に達したと判断される部位にて行っている。

## 2.3 押出および熱処理

各条件で製作したプリフォームの長手方向より $\phi 90\text{mm} \times 200\text{mm}$ のビレットを切り出し、直接押出によって $\phi 25\text{mm}$ （押出比14.1）とした。押出温度は $400^\circ\text{C}$ 、速度は $1\text{m/min}$ （製品）である。

押出材には $495^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ の溶体化処理、 $175^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ の人工時効処理 (T6処理) を施した。

## 2.4 評価

### 2.4.1 組織観察及び初晶Si粒径測定

プリフォームおよび押出材（いずれも長手方向に対する直角断面）について光学顕微鏡による組織観察を行うと共に、画像解析装置を用いて初晶Si粒径 (HEYWOD径=円相当径) を測定した。解析の範囲は $5.0 \times 10^4 \mu\text{m}^2 \times 10$ 視野とした。

### 2.4.2 引張試験

プリフォームおよび押出材の長手方向について、インストロン型試験機による常温引張試験を行った。試験片の平行部寸法は  $\phi 8\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ , クロスヘッドスピードは耐力まで  $1\text{ mm/min}$ , その後  $20\text{ mm/min}$ とした。

### 2.4.3 摩耗試験

摩耗試験に使用した pin-on-disk 式摩耗試験装置の概略を Fig. 4 に示す。

試験片形状は  $\phi 5\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  であり、押出材 (T6 材) の長手方向より作製した。試験条件は荷重  $4.9\text{ MPa}$ , 相手材との相対速度  $0.5\text{ m/s}$  とし、潤滑下 ( $100^\circ\text{C}$ , マシン油 ISO VG 7) にて行った。

なお耐摩耗性は、1 h 試験終了後の 3 本の試料の平均摩耗量（体積）で評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 プリフォーム諸元

4 本のプリフォームの直径は  $297\text{--}316\text{ mm}$ , 全長は  $1060\text{--}1450\text{ mm}$  であった。代表的なものの外観を Fig. 5 に示す。外径は通常量産材であれば目標値  $\pm 5\text{ mm}$  以内の精度で製造可能<sup>2)</sup>であるが、本実験ではアトマイズ条件を種々に変化させたため、誤差が大きくなつたものである。

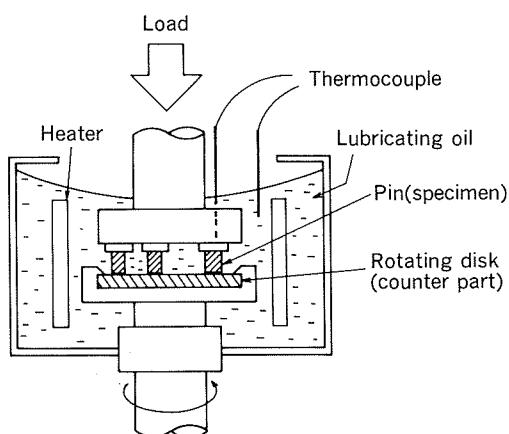


Fig. 4 Schematic drawing of pin-on-disk wear testing apparatus.

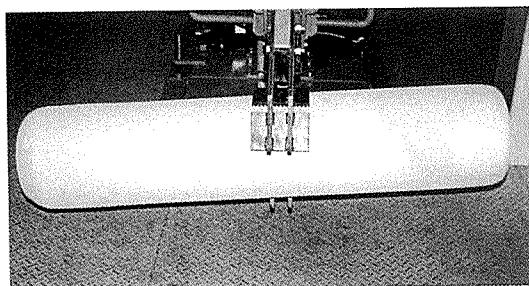


Fig. 5 Appearance of Al-20Si-Mg-Cu alloy SF preform.

各プリフォームの化学成分分析値は Table 1 に示した通りであり、バラツキは小さかった。

Fig. 6 にプリフォーム長手断面のマクロ組織を示す。表層約  $5\text{ mm}$  の範囲に空孔が多く存在している以外、マクロ的欠陥は認められなかった。表層のポーラスな部分は、堆積後のプリフォーム側面に粉末が付着して生じたと考えられ、このことは Fig. 7 に示したプリフォーム表面の SEM 観察結果によても確認できる。

アルキメデス法により測定した真密度比（押出材に対する密度比）も  $99.1\text{--}99.5\%$  と高い値を示した。

Table 1 Chemical compositions (mass%)

No.	Si	Cu	Mg
1	20.0	1.83	0.77
2	20.0	1.83	0.78
3	20.0	1.80	0.76
4	20.1	1.82	0.76

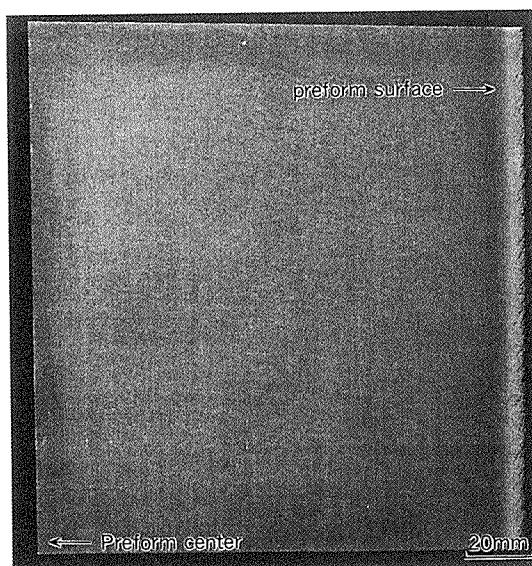


Fig. 6 Macrostructure of preform (Longitudinal section).

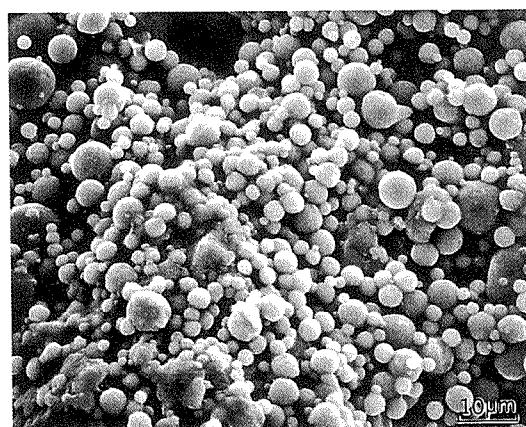


Fig. 7 SEM image of preform's surface.

### 3.2 ミクロ組織および初晶 Si 粒径

Fig. 8 にプリフォームの、Fig. 9 に押出材 (T6 材) の断面ミクロ組織を示す。また Fig. 10 に、画像解析によって求めた両者の初晶 Si 粒径の変化を示す。

770°Cで出湯したプリフォームのミクロ組織をみると、濃灰色の初晶 Si 粒子が G/M 比の増大に伴って微細になっているのが観察される。これはアトマイズで生じる液滴の径の減少、飛行中の液滴の冷却速度増大、堆積後のプリフォームの冷却速度増大という 3 つの相乗効果によるものと考えられた。また、押出材組織においても初晶 Si 粒径は G/M 比の増大に伴って小さくなっている。

押出加工や熱処理を経てもスプレイ時の G/M 比の影響は保持されることが確認された。

これはすなわち、スプレイ時の G/M 比を制御することによりプリフォーム中の、ひいては最終製品中の初晶 Si 粒径の制御が可能であることを示している。

一方755°C出湯プリフォーム及び同押出材においても上記のような傾向は不变であったが、初晶 Si 粒径自体は同一 G/M 比の 770°C 出湯材よりも明らかに微細になっていた。これは凝固までに要する時間の短縮によるものと考えられる。

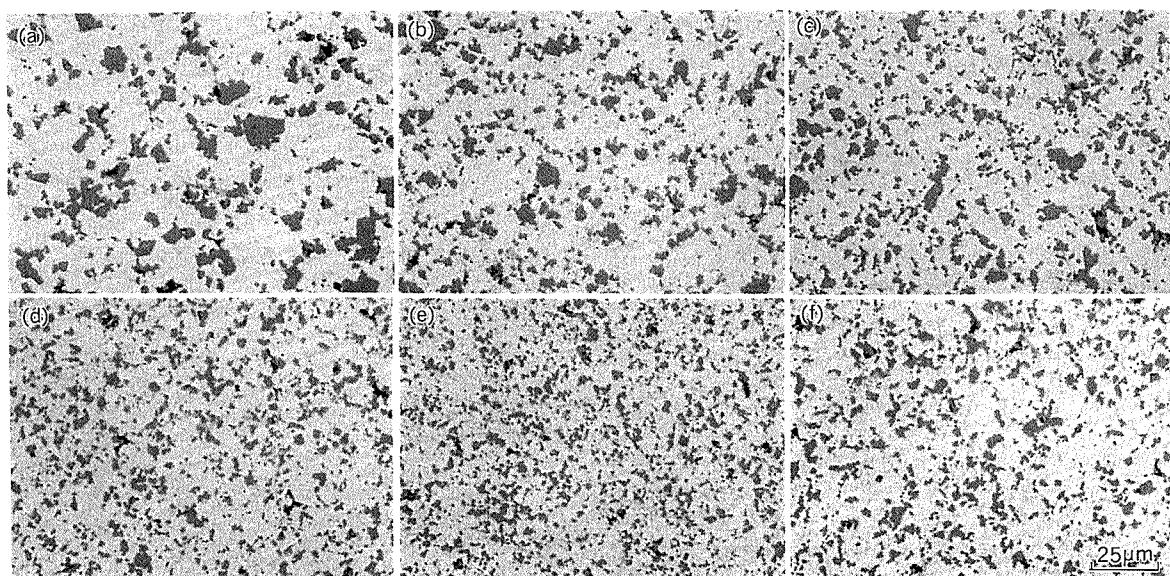


Fig. 8 Microstructure of preforms sprayed with G/M ratio (a) 2.9 (b) 3.3 (c) 3.7  
(d) 4.0 (e) 4.4m<sup>3</sup>/kg at 770°C respectively and (f) 3.3m<sup>3</sup>/kg at 755°C.

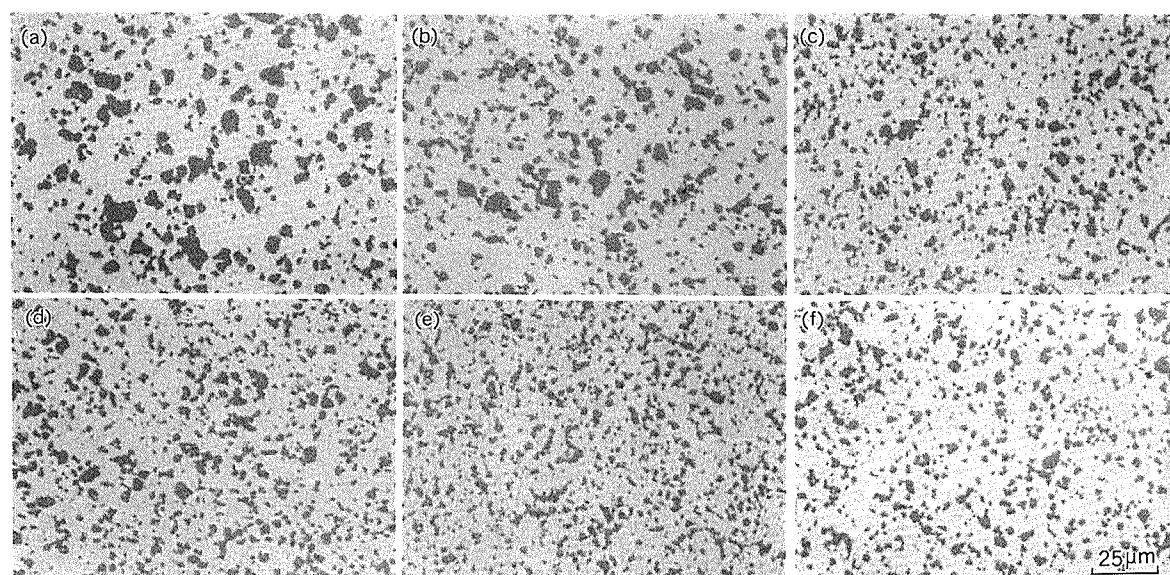


Fig. 9 Microstructure of T6 extrusions prepared from the preforms sprayed with G/M ratio  
(a) 2.9 (b) 3.3 (c) 3.7 (d) 4.0 (e) 4.4m<sup>3</sup>/kg at 770°C and (f) 3.3m<sup>3</sup>/kg at 755°C.

### 3.3 機械的性質

#### 3.3.1 引張試験

Fig. 11 には、770°C出湯プリフォーム及び押出材 (T6 材) の引張特性を示した。ただし、ここではプリフォームにも押出材同様の T6 処理を施した上で供試している。

プリフォームにおいては、耐力がほぼ一定か微増の傾向を示したのに対し、引張強さ及び伸びは G/M 比が  $3.5 \text{ m}^3/\text{kg}$  の付近まで上昇した後再低下していた。G/M 比の高い領域で引張強さや伸びが小さいのは、堆積面が固相過多となってポアが生じたためと考えられるが、詳細については今後更に検討の予定である。

一方押出材については、伸びがほぼ一定であるのに対し、耐力および引張強さは G/M 比の増大と共に上昇する傾向を示した。プリフォームと比較すると伸びの向上が顕著であり、また引張強さについても高 G/M 比側で明らかな改善が認められた。これらは、前述したポアが

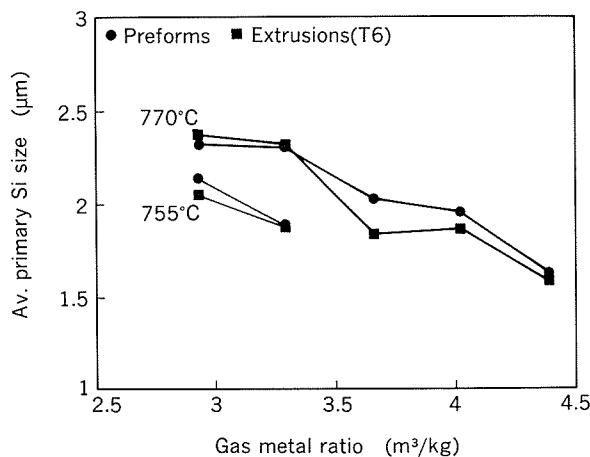


Fig. 10 Relation between average primary Si size and G/M ratio (preforms and T6 extrusions sprayed at 770°C and 755°C).

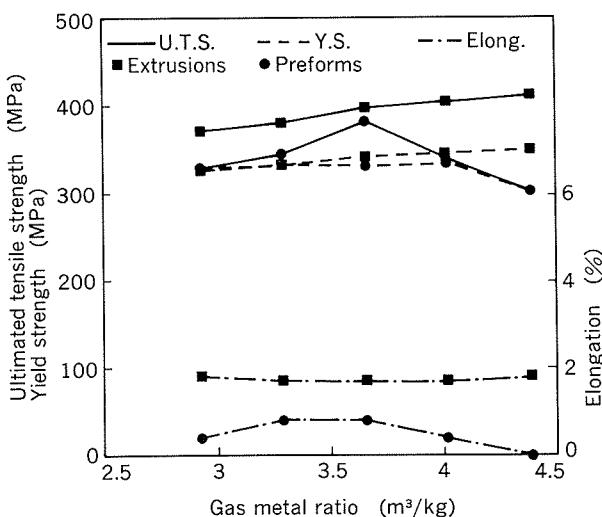


Fig. 11 Relation between mechanical properties and G/M ratio (T6 heat treated preforms and extrudates sprayed at 770°C).

押出によって消滅したためであると推定される。

Fig. 12 には770°C出湯、755°C出湯の両押出材について引張特性の比較を示した。G/M 比に伴って強度が向上する傾向は両者に共通であるが、同一 G/M 比でアトマイズした場合、755°C出湯材の方が引張強さ、耐力共に高い値となっていた。前述のミクロ組織観察の結果ともあわせ、溶湯温度の低下は、SF 法のプロセス・パラメータとして G/M 比の増大とほぼ同様の効果をもたらすものと判断できる。

#### 3.3.2 摩耗試験

Fig. 13 に、T6 押出材における摩耗試験の結果を示す。G/M 比に伴って摩耗量が増加、すなわち耐摩耗性が低下する傾向は出湯温度によらず共通であった。また同一 G/M 比においては、755°C出湯材の摩耗量がより大きいという結果が得られた。

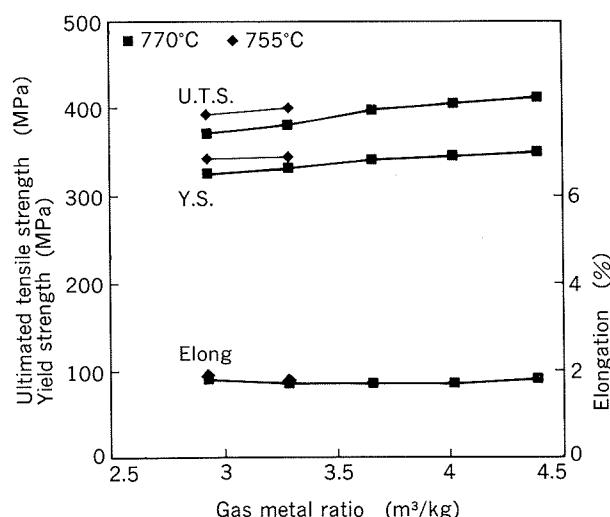


Fig. 12 Relation between mechanical properties and G/M ratio (T6 extrusions prepared from the preforms sprayed at 770°C and 755°C).

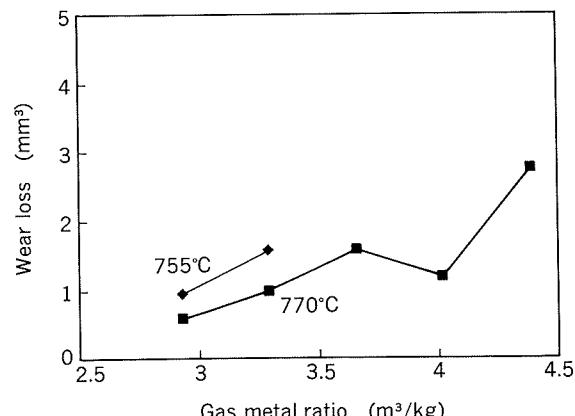


Fig. 13 Relation between wear loss and G/M ratio (T6 extrusions prepared from the preforms sprayed at 770°C and 755°C).

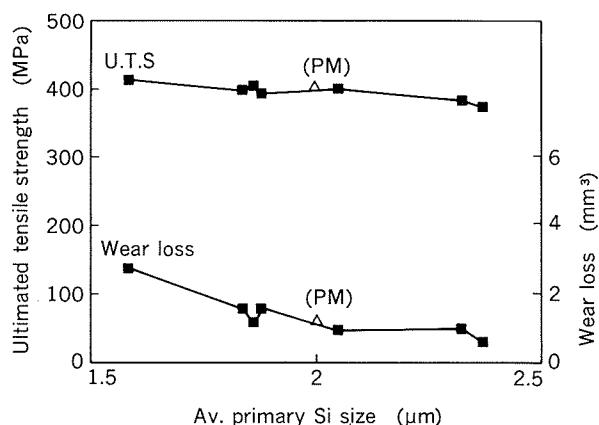


Fig. 14 Relation between mechanical properties and average primary Si size (T6 extrusions of SF and PM material).

既報<sup>3)</sup>において Al-Si 系合金の耐摩耗性が Si 粒径の増大とともに向上することを報告しており、本結果も G/M 比の増大、出湯温度の低下に伴う Si 粒径の減少によるものと考えられた。

### 3.3.3 初晶 Si 粒径と機械的性質の関係

SF 押出材 (T6 材) の機械的性質を、初晶 Si 粒径に対して整理すると Fig. 14 のようになる。出湯温度および G/M 比による区別なくプロットしたものであるが、これら製造条件の如何に関わらず、両者の間には良い相関が認められた。

図中△は、同一組成の PM 合金について平均的な量産品 (T6 押出材) の性能を示しており、その引張強さ、耐摩耗性が共に SF 材の実績とよく一致していることがわかる。製造プロセスの異なる材料を対等の条件で比較するのは容易ではないが、少なくとも同等組織 (初晶 Si 粒径) の SF 材と PM 材について見た場合、その機械的性質はほぼ等しいと判断できる。

## 4. 結論

スプレイフォーミング法を用いて Al-Si 系合金の製作を試みるとともに、そのプリフォームおよび押出材の組織と機械的性質について調査した結果、以下の結論を得た。

1) 直径約300mm、全長1060–1450mm の Al-20Si-Cu-Mg 合金プリフォームを製作できた。

2) プリフォーム内部にマクロ的欠陥は認められなかつたが、表層部約 5 mm 以内の範囲に限り多くのポロシティが存在していた。

3) スプレイ時のガスマタル比の増大、出湯温度の低下に伴って、プリフォーム中の平均初晶 Si 粒径が減少した。この傾向は押出加工、熱処理を経ても保持されており、これらのパラメータを調節することで最終製品の組織を制御できることが確認された。

4) 押出加工によって引張性質の向上がみられ、中でも伸びの上昇が著しかった。押出材の強度はガスマタル比の増大および出湯温度の低下に応じて向上したが、耐摩耗性はそれと反対の傾向を示した。

5) SF 材を同等組織の PM 材と比較した場合、その機械的性質はほぼ等しいことが判明した。

## 参考文献

- 1) H. Sano, N. Tokizane, Y. Ohkubo, K. Shibue : Proceedings of Second International Conference of Spray Forming, Swansea, UK (1993), 363.
- 2) 佐野秀男, 時實直樹, 渋江和久 : 軽金属学会 第85回秋期大会講演概要 (1993), 137.
- 3) 大久保喜正, 渋江和久, 山内重徳 : 軽金属学会 第73回秋期大会講演概要 (1987), 103.

論文

## Spray Formed Aluminium Alloy Components for Automotive Applications

Hideo Sano Naoki Tokizane  
Yoshimasa Ohkubo and Kazuhisa Shibue

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# Spray Formed Aluminium Alloy Components for Automotive Applications\*

Hideo Sano\*\*, Naoki Tokizane\*\*\*,  
Yoshimasa Ohkubo\*\*\* and Kazuhisa Shibue\*\*\*

In Japan, Al-Si based alloys prepared by air atomization have been applied commercially to the head cylinders of video tape recorders and the parts of air-conditioners because of their high performances such as low coefficient of thermal expansion, high elastic modulus, high wear-resistance and reasonable strength. However, in the automotive engine parts, PM Al-Si based alloys have not been commercialized because of high cost, low ductility and low toughness. SLM studied out the best way to solve these problems and then installed a set of spray forming (Osprey) plant in 1992.

In the case of Al-17Si-6Fe-Cu-Mg alloy, SF extrusion has the physical and mechanical properties equivalent to PM extrusion. SLM has commercially succeeded in applying the extrusion of SF Al-high Si alloy to the Lysholm compressor rotors of the Miller cycle engines. The production cost of SF extrusion is compared with that of PM extrusion.

## 1. Introduction

Recently, in the transport and electric industries the small-sized and weight-saving as well as high-performance machines are required because of energy saving, cost reduction and amenity. As the stronger, lighter and more economical structural materials are needed for the parts of the machines, the aluminium alloys have been paid attention to as a potential candidate. However, the aluminium alloys via the conventional Ingot Metallurgy (IM) route are insufficient to be put into practice in such parts because of insufficient coefficient of thermal expansion (CTE), elastic modulus, strength, heat-resistance and wear-resistance. In order to break through these problems, the Powder Metallurgy (PM) route connected with rapid solidification technology (RST) is considered to be the most

promising technology. The RST can give the aluminium alloys not only amorphous state but also the microstructural effects such as large extensions of solid solubility limits, more uniform and finer dispersoids and refined grain size. These effects stimulated Japanese researchers in both universities and aluminium companies to develop wrought RS Al alloys by the PM process<sup>1)</sup>. Nine companies established Research Association of Aluminium Powder Metallurgy (RAAPM) in 1983 and investigated the PM alloy for 5 years. In the RAAPM a lot of advanced techniques ; twin roll methods, centrifugal atomization technique, atomization rolling method as well as gas atomization process were investigated in aluminium alloys<sup>2)</sup>. In spite of many experimental efforts, almost Japanese companies have chosen the gas (mainly air) atomization process, whose solidification rate is estimated to be from  $10^2$  to  $10^5$  °C/s, considering the combination of cost and performance. Some consolidation techniques ; extrusion<sup>3)</sup>, HIPping<sup>4)</sup> and conforming<sup>2)</sup> were tried for the powders. The extrusion method is popular in these consolidation processes because high-strength PM aluminium alloys are obtained by using

\* Most part of this paper was originally presented in proceedings of the second International Conference on Spray Forming, 1993 pp 363-375.

\*\* Process Technology Dept., Technical Research Laboratories.

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

conventional extrusion press. Moreover, the extrusion following degassing can break down oxide layer of powders into pieces and connect the powders together strongly due to large plastic deformation.

Many PM aluminium alloys were proposed by a lot of researchers in 1980s. Al—Si<sup>5)</sup>, Al—Si—Fe<sup>6,7)</sup>, Al—Fe<sup>8)</sup>, Al—Mn<sup>9)</sup>, Al—Cr<sup>10)</sup>, Al—Zn—Mg<sup>11)</sup>, Al—Li<sup>12)</sup> are prepared by RST, consolidated by various methods and evaluated in microstructures, physical properties and mechanical properties. Among these alloys, the Al—Si and Al—Si—Fe alloys meet customers' requirements and they have been utilized in practical applications. Si effect on these alloys is to increase elastic modulus, lower CTE and density. However, high amount of Si and large Si particle size are detrimental for extrudability, machinability and mechanical properties. This deterioration prevents cast Al—high Si alloys to be applied to more severe parts. RST overcomes the defects in Al—Si alloys because of finer Si particle size due to the rapid solidification. Moreover, Fe addition in Al—Si alloys enhances the strength at the elevated temperature. Cu and Mg are sometimes added because of effect of the age hardening. Since these Al—high Si alloys containing Fe, Cu, Mg are not expected to have high ductility and toughness at RT, commercialization of these alloys has been limited in the field as follows.

The typical applications of PM aluminium alloys in Japan are the video tape recorder (VTR) cylinder and air-conditioning compressor parts(vane, rotor and scroll lap). The vane is the wide application part of the wrought PM aluminium alloys. Al—Si—Fe and Al—Si—Ni alloys are utilized for the compressor materials (600t/Y). In the case of scroll lap, the consolidation and forming process is powder-forging with near net shaping. Al—high Si alloy was utilized for the scroll lap materials, but it is said that the utilization for the scroll lap did not last long because of its high cost. In the automotive engine parts, two applications were investigated.

One was a valve spring retainer and another was a connecting rod. Al—14.5Si—2.3Cu—0.4Mg—4.5Fe—2.1Mn (mass%) containing 3%

abrasive with 5 μm diameter was put into practice for valve spring retainer<sup>12)</sup>. The addition of small amount of abrasive aimed at improving the wear-resistance without lowering the strength. The engine has been proved by the increased speed by 500 r.p.m. owing to the weight saving of 60% in the retainer. In the case of connecting rod, Al—17.5Si—2.3Cu—0.4Mg—4.5Fe—2Mn alloy was proved that the engine has been proved by the increased speed by 500 r.p.m. owing to the 30% weight reduction<sup>12)</sup>. The feature of the fabrication process in the rod was the up-set forming and closed-die forging. The demand of automotive engine parts and electric ones is summarized in Table 1. Al—Si alloys are potential candidate materials of these parts to meet the almost all demand. However, in the automotive engine parts, Al—Si alloys are not commercialized because of high cost as well as low ductility and toughness. SLM considered spray forming (SF) as a process to solve the problems of PM Al alloys in automotive engine parts as mentioned above. SLM has been a licensee of Osprey Metal Ltd. from 1991 in the field of spray forming. Moreover, SLM installed a Osprey plant produced by Sumitomo Heavy Industries Ltd. in Technical Research Labs. Nagoya, in 1992. SLM has researched spray

Table 1 Demand of the automotive engine parts and the electric parts

Properties	Automotive Engine Parts	VTR cylinder	Air conditioning compressor parts	Al—Si alloys
Low density	Yes	Yes	Yes	Yes
Coefficient of thermal expansion(CTE)	Yes	—	Yes	Yes
Elastic Modulus	Yes	—	Yes	Yes
Anti-magnetism	—	Yes	—	Yes
Wear-resistance	Yes	Yes	Yes	Yes
Friction	—	Yes	—	Yes
Strength	—	—	Yes	depending on processing and alloy
Fatigue Strength	Yes	—	—	
SCC	Yes	Yes	—	
Workability & Machinability	Yes	Yes	Yes	
Cost of material	Yes	Yes	Yes	Yes

forming conditions and has examined the properties of preforms and extrusions. In this paper, firstly, the properties of the SF material of Al–Si–Fe–Cu–Mg alloy are compared with those of the PM material. Secondly, we evaluate production cost. Lastly, we show the successful application of the SF alloy to an automotive part in Japan.

## 2. Experimental

### 2.1 Spray-forming equipment (Osprey plant) in SLM

Fig. 1 shows the spray-forming equipment installed at SLM schematically. The equipment consists of melting unit, melt-filtration unit, spray-forming unit, powder-collecting unit and N<sub>2</sub> gas supplying unit. The melting unit has the induction furnace which is capable of melting 600kg for aluminium alloys. In the melt-filtration unit, the ceramic-foam filter is utilized to remove the inclusions in the aluminium melt. The spray condition must be kept constant to control microstructure and yield of preform. Therefore, the temperature of melt in the melt-filtration unit and tundish and the ratio of gas/metal (G/M ratio) are controlled. The resistance heaters are used because of preventing flames from burning over spray powders (OSP). The spray-forming unit is vertical type. The spray chamber incorporates an explosion relief panel. The sprayed droplets are deposited the rotating collector. The shape of the preform is monitored on TV to keep the diameter constant by controlling

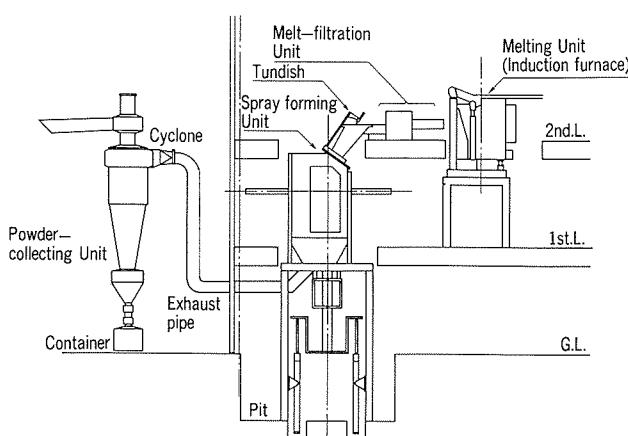


Fig. 1 Spray forming equipment(Osprey plant).

drawing speed of the collector manually. Moreover, OSP are collected by the cyclones and stored in the containers. Spray chamber, cyclones, containers and duct are made of austenite stainless steel earthed and floor boards are coated by antistatic paints for the prevention of powder explosion. OSP are oxidized gradually by controlling the oxygen concentration of the atmosphere in the container. N<sub>2</sub> gas is supplied by evaporating liquid N<sub>2</sub>, and gas pressure is controlled constantly in order to make spray stable.

### 2.2 Fabrication procedure

Fig. 2 shows the fabrication procedures of SF and PM extrusions. Both are obtained from the same master alloy whose composition is Al–17Si–6Fe–4.5Cu–0.5Mg (mass%). In the case of SF process, the master alloy was remelted in the carbon crucible by using the induction furnace and poured into the tundish following melt filtration. The spray forming was conducted under the various conditions by changing gas metal ratio. The diameter and length of the obtained preform were 350 and 1000mm, respectively. The preform was scalped into 328mm for extrusion. On the other hand, in PM process, the master alloy was

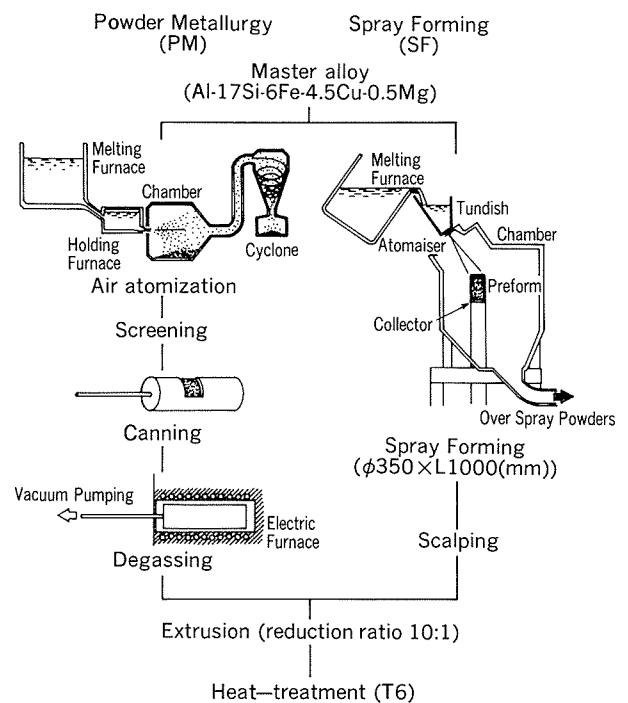


Fig. 2 Comparison between spray forming and ordinary PM process.

remelted by flame heated furnace and poured in the same procedure as SF process. The melt was atomized into fine powders by air. After the obtained powders were screened under 149  $\mu\text{m}$ , the powders were put into the aluminium container in order to degass in vacuum at a temperature of 495°C. Both the scalped SF preform and the canned PM powders were extruded at area reduction ratio of 10 : 1 at 450°C. The extruded bars were solution heat-treated for 1h at 480°C and aged 6h at 175°C to obtain peak strength.

Microstructures were characterized by using an optical microscope and an image analyser. Tensile properties in the longitudinal orientation were determined in peak aging condition. Fracture toughness was measured by using CT specimen.

### 3. Result

#### 3.1 Properties of preform

Controlling the figure of a preform is essential for producing an extrusion billets. Fig. 3 shows a typical appearance of the preform. We can produce the preform in a diameter variation within 5mm on the diameter of 350 mm. Fig. 4 shows optical cross-sectional structures of the preform of Al-17Si-6Fe-Cu-Mg alloy. The surface layer in 5mm thick exists with more porous and finer microstructure. Some prior powder boundaries in the surface layer are observed more clearly than those in the inner cross-section of the preform.

This means that many powders solidified during the flight are trapped in the surface layer. In addition, these powders are solidified more rapidly than the preform so that the surface layer has a finer microstructure. The measurement results of porosity size and its area fraction by using image analyser are summarized in Table 2. In the cross-section except surface layer, the average diameter and area fraction of porosity are 14  $\mu\text{m}$  and 0.6%, respectively. The porosity distribution is uniform in both axial and radius directions. Two types of particles are observed in the microstructure as shown in Fig. 5(a). One is a dark-gray angular Si particle. Its average

size is estimated to be 1.2  $\mu\text{m}$ . The other is light-gray needle-like particle which consists of Al, Si and Fe. The needle-like particle is

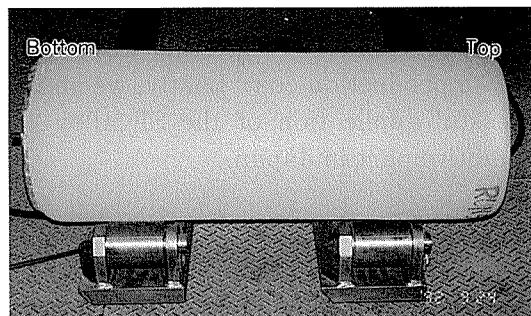


Fig. 3 Appearance of preform  $\phi 350 \times L 1000(\text{mm})$   
(Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg alloy).

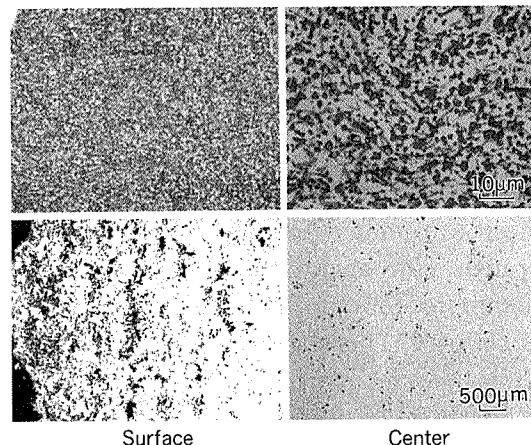
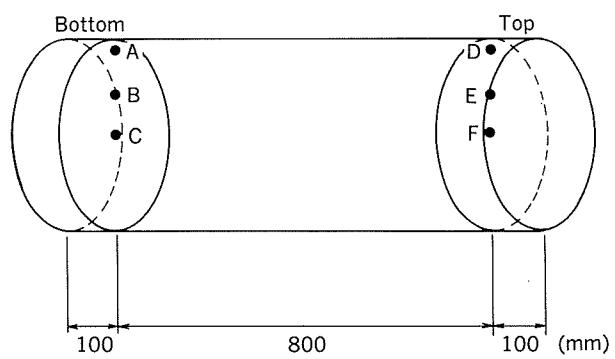


Fig. 4 Microstructures of preform  
(Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg alloy).

Table 2 Distribution of porosity in preform

Position Porosity	A	B	C	D	E	F	Ave.
Mean Pore Diameter ( $\mu\text{m}$ )	14	14	13	18	14	13	14
Area Fraction (%)	0.4	0.8	0.7	0.6	0.3	0.2	0.6



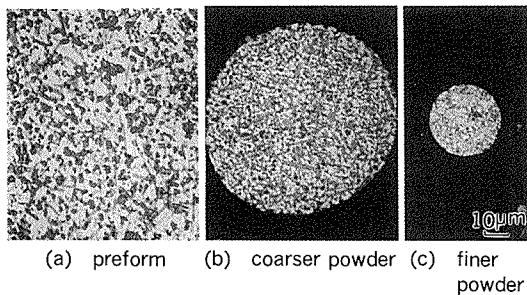


Fig. 5 Microstructures of preform and powders (Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg alloy).

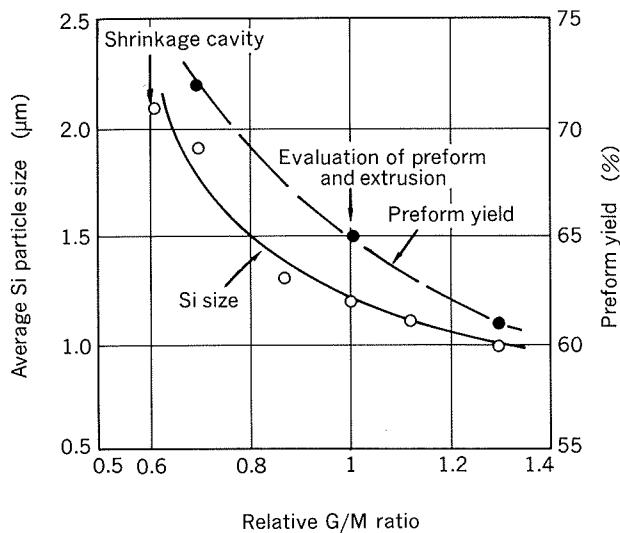


Fig. 6 Si size of preforms and preform yield in some spray conditions of Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg alloy.

typically formed in the coarser atomized powders (Fig. 5(b)) in the same constitution alloy, which are not solidified more rapidly than finer powder (Fig. 5(c)). This means that the solidification rate of the preform is nearly equivalent to that of coarser powders. Fig. 6 shows average Si particle size and yield of preform as a function of relative G/M ratio. Increasing the relative G/M ratio, both the size and the yield decreased. In short, a lot of N<sub>2</sub> gas consumption resulting the low yield is required in spraying in order to obtain finer microstructure. Moreover, the shrinkage cavity appears in the preform below the relative G/M ratio of 0.6.

### 3.2 Properties of extruded rod

Optical microstructures of SF extrusion was shown in Fig. 7. There were little porosities in SF as well as PM extrusion. The needle-like compounds were broken down into pieces through the extrusion and the distribu-

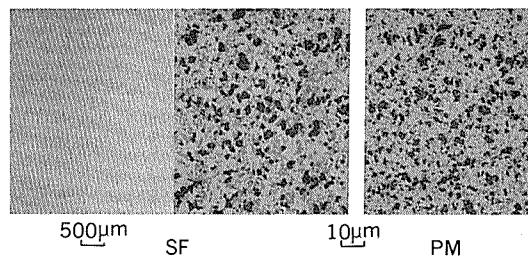


Fig. 7 Microstructure of extruded materials (Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg alloy).

Table 3 Physical properties of Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg alloy

Properties \ Route	SF	PM
Density (kg/m <sup>3</sup> )	2.86	2.86
Elastic modulus (GPa)	99	99
CTE (°C <sup>-1</sup> ) (RT-200°C)	17.0×10 <sup>-6</sup>	17.0×10 <sup>-6</sup>

Table 4 Mechanical properties of Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg alloy

Properties \ Route	SF	PM
RT	Y.S. (MPa)	460
	U.T.S (MPa)	550
	Elongation (%)	1
150°C × 100h	Y.S. (MPa)	370
	U.T.S (MPa)	470
	Elongation (%)	3
Fracture toughness K <sub>Q</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> )		8
		8

tion of the Si particles and the broken compounds (light-gray Al-Fe-Si compounds) in SF extrusion was nearly equal to that in PM extrusion. Density, CTE and elastic modulus of both are shown in Table 3. These physical properties of SF extrusion were nearly equal to those of PM extrusion. Mechanical properties of both extrusions are shown in Table 4. Yield and ultimate tensile strength and elongation of SF extrusion are equivalent to those of PM extrusion. In addition, fracture toughness of both is nearly equal. On the contrary, the amount of H<sub>2</sub> gas in SF extrusion is 0.2cm<sup>3</sup>/100g Al, much smaller than that in PM extrusion (1cm<sup>3</sup>/100g Al) by measurement of hot vacuum extraction technique.

#### 4. Discussion

As mentioned above, SLM considered spray forming as a process to solve the problems ; lack of ductility and fracture toughness and high cost of PM Al—high Si alloys. Based on the microstructural study and the physical and mechanical properties evaluation, we conclude that SF process combined by the extrusion can provide the equivalent properties to Al—17Si—6Fe—Cu—Mg alloy but cannot improve the ductility and fracture toughness. Another purpose is that SF can reduce the production cost of rapidly solidified material (PM extrusion). The production cost of SF extrusion is compared with that of PM extrusion in the case of production quantity of 30t/month as shown in Fig. 8. The costs consist of material, making preform (billet) and extrusion. The total cost of SF extrusion (Fig. 8(b)) is 94% of that of PM extrusion. This insufficient reduction of cost by SF process is attributed to low yield of preform, scalping for extrusion and high consumption of N<sub>2</sub> gas. As shown in Fig. 6, the typical yield of preform is about 65% so that the cost of material in SF extrusion is higher than that in PM extrusion. The cost of making SF billet consists of the costs of remelting, personnel, utility, N<sub>2</sub> gas and scalping. Non-scalping is effective because of enhancement of the material yield and saving of the expense for scalping. The

cost reduction by non-scalping is estimated to be by 11% (Fig. 8(c)). However, non-scalping has a problem because of the existence of porous surface layer. Fig. 9 shows the appearance of non-scalped extrusion after solution heat-treatment for 2h at 480°C. The formation of blisters observed on the surface is the problem for non-scalping. The large amount of OSP is obtained as a by-product because of low yield of preform. Therefore, utilizing OSP as products is one of effective cost-reduction methods. When OSP are consolidated by using PM process into the same products manufactured from SF preform, the cost reduction is estimated to be by 16% (Fig. 8(d)). Large volume of N<sub>2</sub> gas consumption is a critical problem because N<sub>2</sub> gas evaporated from liquid N<sub>2</sub> is very expensive in Japan (min.37.5 ¥/Nm<sup>3</sup>). This minimum price is supposed to be twice as much as that in Europe. Of course, depending on the amount of N<sub>2</sub> gas consumption, the price of N<sub>2</sub> gas changes up to 56¥/Nm<sup>3</sup> for a small amount of consumption. When the N<sub>2</sub> gas separator which can generate a large amount of N<sub>2</sub> gas is introduced, the price of N<sub>2</sub> gas decreases down to 20¥/Nm<sup>3</sup>.

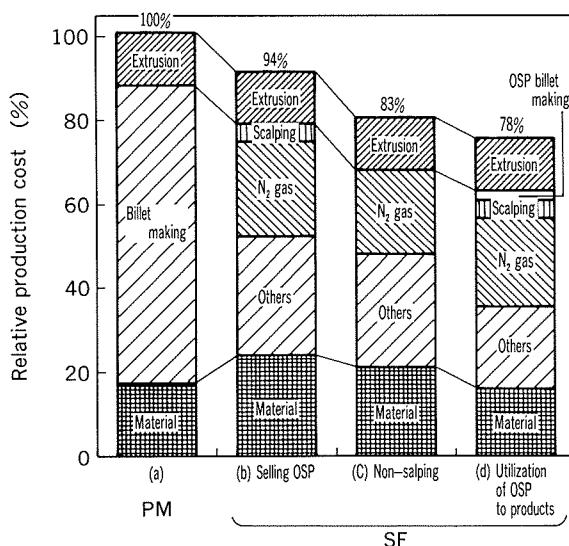


Fig. 8 Production cost of SF extrusion compared to that of PM.

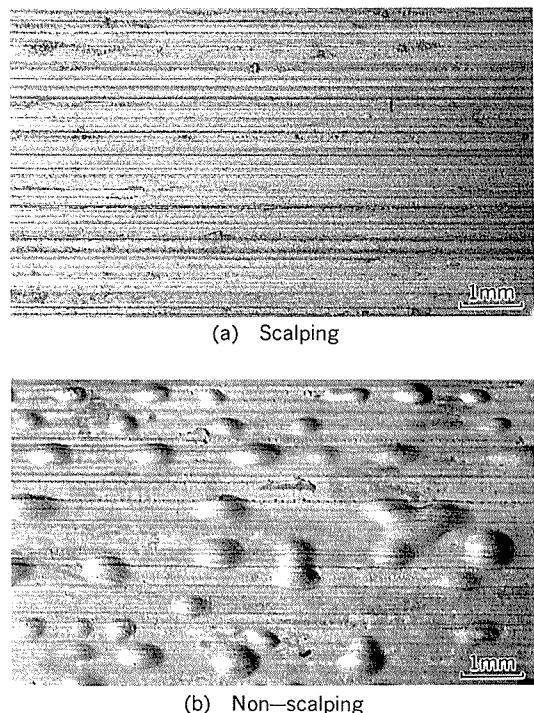


Fig. 9 The appearance of SF extrusion after solution heat-treatment(480°C×2h).

## 5. Application

Recently, Mazda Motor Corporation has developed the high efficient automotive engine named Miller cycle engine as shown in Fig.10 schematically to achieve less fuel consumption<sup>13)</sup>. This engine mainly consists of late intake valve closing system, the Lysholm compressor, intercooler and air-bypass valve. The high compression ratio without knocking is said to be realized in this engine owing to the combination of the higher efficient compressor and the late intake valve closing. The development of the higher performance compressor given high pressure boost from the low range of engine speed is required for the Miller cycle engine. The Lysholm compressor developed by Ishikawajima-Harima Heavy In-

dustries Co., Ltd. (IHI) enables high pressure boosting to the engine in wide range of engine speed<sup>14)</sup>. The Lysholm compressor shown in Fig.11 has a pair of two screwed rotors called female or male rotor<sup>15)</sup>. Intake air is boosted into the clearance between the rotors and pressurized under high rotating rate. Lighter material for the rotor is required because of high rotating rate. The SF Al – high Si alloy was selected as a rotor material because of low density, low CTE and high strength at elevated temperature. In addition, PM extrusion obtained from OSP is applied to the rotor to reduce the total production cost. Fig.12 shows the fuel consumption of engines as a function of the vehicle weight ratio against the max. torque<sup>13)</sup>. In the case of conventional engines, the value of fuel consumption decreased linearly according to decreasing the ratio of vehicle weight/max. torque. On the contrary, the Miller cycle engine (★) of the 2.3L loaded in the 3L class car has an equivalent fuel consumption of the conventional 2.0L class car. In other words, the Miller cycle engine can cut down the fuel consumption about 20%. The Al – high Si alloy is expected to be used about

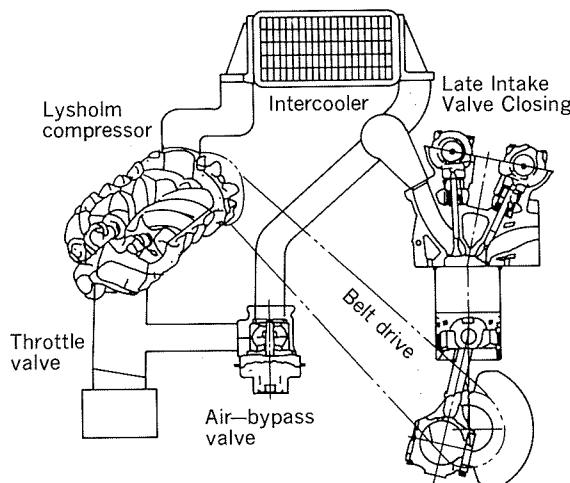
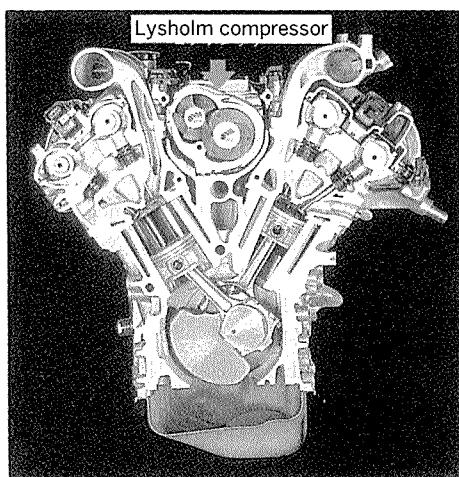


Fig. 10 Components of Miller cycle engine.<sup>13)</sup>

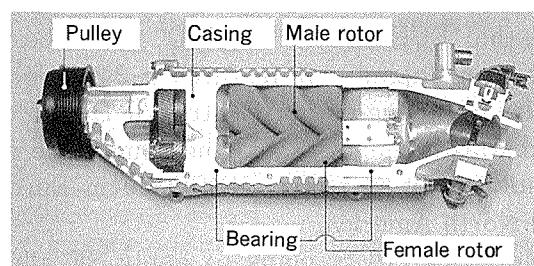


Fig. 11 Appearance of Lysholm compressor.<sup>15)</sup>

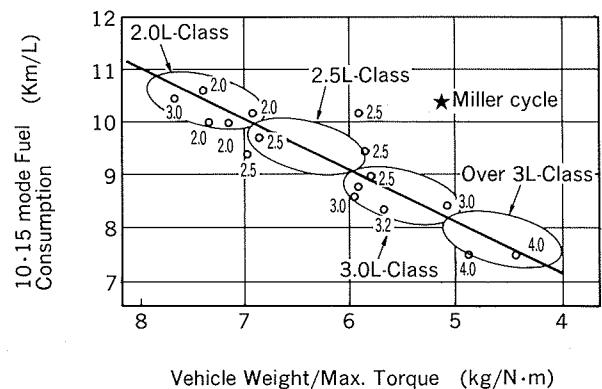


Fig. 12 Fuel consumption of Miller cycle engine.<sup>13)</sup>



Fig. 13 Appearance of EUNOS 800.<sup>16)</sup>

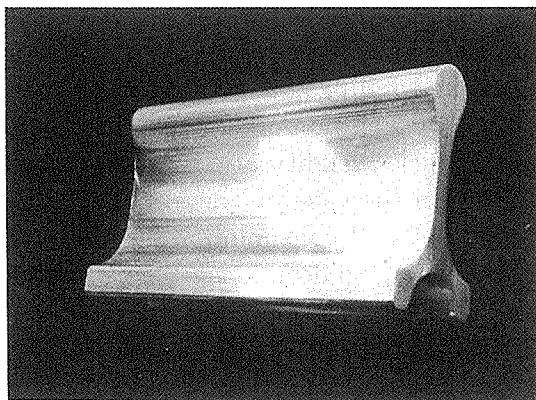


Fig. 14 Extrusion with the near net shape cross-section of a connecting rod.

10t/month as rotor material.

In October 1993, Mazda announced a new car, the "EUNOS 800" (Fig. 13), would be released in Japan<sup>16)</sup>. It features a 2.3 litre V6 Miller cycle engine or 2.5 litre V6 DOHC engine. Mazda has also sold the same style automobile, but re-named XEDOS 9 in Europe and North America.

Moreover, SLM plans to apply SF alloys to the connecting rod, the VTR cylinder and air-conditioning compressor parts as well as new market. Fig. 14 shows the extrusion with the near net shape cross-section of a connecting rod. This near net shape technology from the spray formed material will be promising route for the cost down of forging.

## 6. Conclusion

SLM considered spray forming as a process reducing cost and increasing ductility and toughness of PM alloys and installed the Osprey plant in Nagoya in 1992. SLM has successfully produced spray formed aluminium alloy preforms up to  $350 \pm 5\text{mm}$  in diameter

and 1m in length. The average diameter and area fraction of porosity of preform are 14  $\mu\text{m}$  and 0.6%, respectively. After extrusion the porosity in preform disappear. In the case of Al-17Si-6Fe-Cu-Mg alloy, SF extrusion has the similar physical and mechanical properties of PM extrusion. SF cannot improve ductility and toughness of Al-Si alloy. However the amount of  $\text{H}_2$  gas of SF extrusion is much smaller than that of PM extrusion. The production cost of SF extrusion was estimated to be 94% of that of PM extrusion. This insufficient reduction of cost by SF process is attributed to low yield of preform, scalping for extrusion and high consumption of  $\text{N}_2$  gas in order to obtain finer microstructure without blister. SLM has succeeded in commercially applying the extrusion of SF Al-high Si alloy to the Lysholm compressor rotors of the Miller cycle engines. PM extrusion obtained from OSP is applied to the rotor in order to reduce the total production cost.

## References

- 1) K.Shibue : Proceedings of P/M in Aerospace and Demanding Applications Conference, San Diego, F.H.Hroes, ed., MPIF, Princeton, NJ, (1993) (to be published).
- 2) Y.Takeda : Journal of Japan Institute of Light Metals, 40 (1990), 145.
- 3) H.Sano et al. : ibid, 30 (1989), 24.
- 4) K.Shibue and S.Yamauchi : ibid, 27 (1986), 148.
- 5) H.Sano et al. : ibid, 26 (1985), 215.
- 6) K.Kondo et al. : Proceedings of PM World Congress, Vol.2, (1992) 339.
- 7) T.Hirano and T.Fujita : Journal of Japan Institute of Light Metals, 37 (1987), 670.
- 8) S.Yamauchi et al. : Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering held in Tokyo, on 4-6 Nov.1987, 200.
- 9) T.Ohashi and L.Dai : Journal of Japan Institute of Light Metals, 39 (1989), 507.
- 10) S.Koike et al. : HONDA R&D Technical Review, Vol.4, (1992) 128.
- 11) M.Hayashi et al. : Journal of Japan Institute of Light Metals, 41 (1991), 440.
- 12) H.Shiina et al. : HONDA R&D Technical Review, 2 (1990) 220.
- 13) K.Hatamura et al. : Proceedings 931,Society of Automotive Engineers of Japan Inc. (1993), 201.
- 14) H.Matsubara et al. : Proceedings 931,Society of Automotive Engineers of Japan Inc. (1993), 193.
- 15) Catalogue of IHI Turbo, (1993).
- 16) Catalogue of Mazda EUNOS 800, (1994).

論 文

反応焼結 TiAl (Mn) の常温引張特性に  
及ぼす反応焼結前の押出比の影響

古山 努 渋江 和久  
金 瞳 淳 熊谷 正樹

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 反応焼結 TiAl(Mn) の常温引張特性に 及ぼす反応焼結前の押出比の影響\*

古 山 努\*\* 渋 江 和 久\*\*  
金 瞳 淳\*\* 熊 谷 正 樹\*\*\*

## Effect of Extrusion Ratio on Tensile Properties of TiAl(Mn) Produced by Reactive Sintering\*.

Tsutomu Furuyama\*\*, Kazuhisa Shibue\*\*,  
Mok-Soon Kim\*\* and Masaki Kumagai\*\*\*

Fully consolidated mixtures of Ti and Al-7 mass% Mn were prepared via powder extrusion. The extruded mixtures were synthesized into TiAl intermetallics by the reactive sintering method using HIP. Effect of extrusion ratio of the mixtures on microstructures and room temperature tensile properties of reactively sintered materials was investigated. Tensile yield strength, ultimate tensile strength and elongation were increased with increasing extrusion ratio up to extrusion ratio 295, owing to a refined and homogenous microstructure at higher extrusion ratio.

### 1. 緒 言

輸送機関の高性能化が求められるにつれて、それらに使用される材料への要求特性はより厳しくなってきている。特に、航空・宇宙分野では、超合金に代わる軽量・耐熱合金の開発が切望されている。

TiAl 金属間化合物は低密度で高温強度に優れており、軽量・耐熱材料として航空・宇宙あるいは自動車分野での適用が検討されている<sup>1,2)</sup>。現在、当社では本化合物に反応焼結法を適用し、TiAl の実用化研究を進めている<sup>3)</sup>。反応焼結法はチタン粉末とアルミニウム合金粉末を所定量混合後、脱気-缶封入-熱間押出により緻密な混合体とした後、アルミニウム合金に適用される通常の冷間あるいは熱間鍛造等の塑性加工により種々の形状を付与し、その後、 $Ti + Al \rightarrow TiAl$  の合成反応を利用して焼結（反応焼結）するものである。この方法によれば、恒温鍛造等の高度な技術を用いなくても、難加工材である TiAl を容易に成形できる。

TiAl の機械的性質は、組成および組織の影響を強く受けることから、機械的性質の改良を目的とした組織制御の研究が活発になってきている<sup>4)</sup>。著者らは反応焼結 TiAl について、常温引張特性と組成および組織の関係を明らかにしてきた<sup>4-7)</sup>。しかし、本法の特徴的な工程である押出の加工度（押出比）と引張特性の関係については未だ十分な知見は得られていない。そこで、本研究では反応焼結法における反応前の押出材の押出比と反応焼結材の引張特性および組織との関係を明らかにすることを目的とした。

### 2. 試料および実験方法

原料チタン粉末には日本曹達株式会社により Hunter 法で製造されたスポンジチタン粉末（粒径；149 μm 以下）を、Al-7 mass% Mn 合金粉末にはヘリウムガスアトマイズ粉末（粒径；149 μm 以下）を用いた。マンガンは反応焼結性の向上<sup>5)</sup>および延性の改良<sup>8)</sup>を目的として添加された。Fig. 1 にこれらの粉末の外観を示す。チタン粉末は不定形であり、一方、Al-Mn 合金粉末はほぼ球形である。チタン粉末と Al-Mn 合金粉末を最終組成で Ti-30.0 mass% Al-2.3 mass% Mn となるように配合後、クロスロータリ型の混合機を用いて混合した。得られた

\* 日本国金属学会第112回春期大会（1993年3月31日～4月2日、於横浜）にて講演

粉体および粉末冶金、41 (1994), 146に主要部を掲載

\*\* 技術研究所金属材料第二研究部

\*\*\* 技術研究所応用研究部

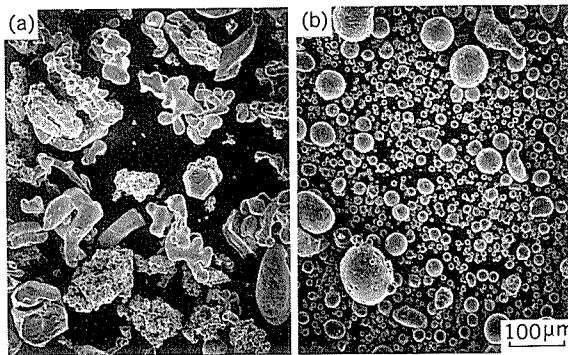


Fig. 1 Appearance of as prepared powders.

(a) Titanium (b) Al-7mass% Mn

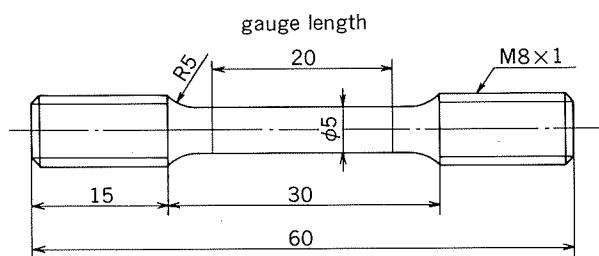


Fig. 2 Dimensions of tensile test specimen(mm).

混合粉末を外径200mm 内径190mm 高さ400mm のアルミニウム合金(6061)缶に充填後、排気管が取り付けられた缶蓋を溶接し、排気管と真空排気ポンプとを接続した。続いて、加熱しながら缶内を真空排気した。真空中度は $1.3 \times 10^{-3}$ Pa 以下、加熱温度は723K×18ksとした。この脱気処理は缶内の大気とともに原料粉末表面に吸着している水分等を除去することを目的としている。脱気処理後、排気管を圧着・溶接し缶内の真空を保持したまま、熱間押出に供した。押出温度は673K とし、押出比は1, 6, 36とした(本実験では押出コンテナ内でホットプレスしたものを押出比1とみなした)。また、さらに高押出比を得るために、押出比36の押出材に再度押出加工を施し、最終の押出比(1回目と2回目の押出比の積)295および504のものを得た。これらの押出材から缶材(外皮)を切削除去し、直径12mm 長さ100mm に成形した(ただし、押出比504では直径8.9mm)。その後、表面をアセトンで十分に洗浄し、チタン缶に封入後、反応焼結を行った。チタン缶に封入したのは押出比が小さい場合、反応焼結においてポアが発生するためである<sup>5)</sup>。反応焼結はHIP中にて実施し、圧力を150MPa、温度を1573K×36ksとした。

得られた反応焼結材について常温引張試験を行った。引張試験片の形状をFig. 2に示す。試験はクロスヘッド速度 $1.67 \times 10^{-2}$ mm/s で実施、伸びは標点間距離20mm とし伸び計にて測定した。反応後の密度を水中法にて測定した。また、光学顕微鏡にて組織観察を実施し、反応前の押出材については得られたチタンとアルミニウ

Table 1 Chemical composition of reactively sintered TiAl(Mn).

Ti	Al	Mn	O
67.04	30.14	2.32	0.11

(mass%)

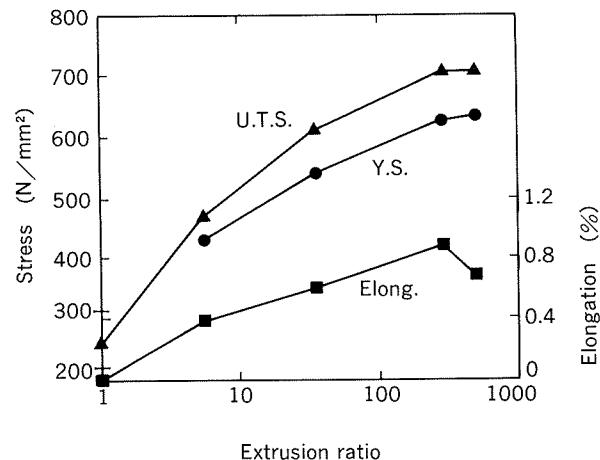


Fig. 3 Influence of extrusion ratio of powder mixture on tensile properties of TiAl(Mn).

ムの混合組織から切断法にて層間隔を求めた。さらに、反応後については、ラメラ粒の体積率、ラメラ粒径、さらにポアの体積率を求めた。また、一部の試料について、EPMA分析あるいはSEM観察を実施した。また、Table 1に本材の化学成分分析値を示すが、ほぼ狙い通りの値となっていた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 引張試験

押出比と引張特性の関係をFig. 3に示す。押出比1ではほとんど塑性変形はみられず破断した(このため0.2%耐力が得られなかった)。耐力は押出比とともに上昇し、引張強さは押出比295までは上昇しその後飽和傾向を示した。一方、破断伸びについては、押出比295までは上昇したが、押出比504においては0.69%とやや低下していた。

#### 3.2 ミクロ組織

押出材の垂直断面部のミクロ組織写真をFig. 4に示す。白色部がAl-Mn合金、灰色部がチタンに対応する。押出比の増加にともなってAl-Mn合金とチタンの混合組織が微細になっていることがわかる。この混合状態を定量化するために結晶粒径の測定に用いられる切断法をもとにして層間隔を測定した。押出方向と垂直な方向に任意に直線を引き、この直線を横切るAl-Mnおよびチタン層の数を測定し、その平均の層間隔を求めた。押出比と層間隔の関係をFig. 5に示す。押出比とともに層

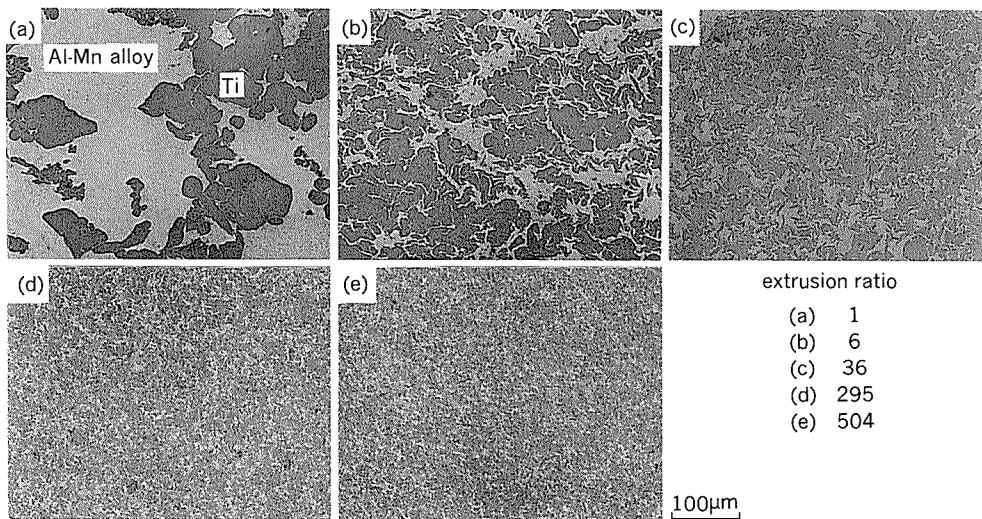


Fig. 4 Optical micrographs of extruded mixture of Ti and Al-Mn alloy as a function of extrusion ratio.

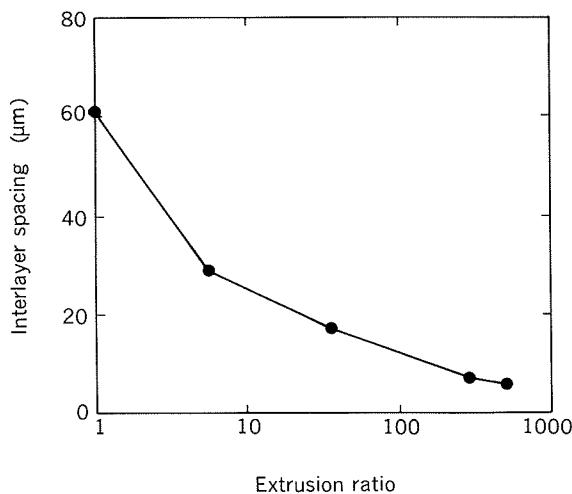


Fig. 5 Variation of interlayer spacing of the extruded mixtures with extrusion ratio.

間隔は小さくなり押出比504では6 μmでありかなり微細となっていた。

反応焼結材のポアの体積率測定結果および密度測定結果をTable 2に示す。封缶HIPを行ったため押出比が小さい場合でもポアの体積率は低くなってしまっており<sup>5)</sup>、また押出比が大きくなるにしたがってポアはさらに減少していた。一方、押出比が1から36において、密度は押出比とともに上昇していた。押出比36以上にて密度は3.92となり押出比による変化はなかった。密度の変化はポアの体積率の減少とほぼ対応している。

反応焼結材のミクロ組織写真をFig. 6に示す。いずれの押出比においてもラメラ粒とγ粒からなるduplex組織となっていたが、押出比1のミクロ組織には拡散が不十分であるとみられる組織も観察された(写真中矢印)。

Table 2 The result of volume fraction of pore and density measurement.

Extrusion ratio	Volume fraction of pore (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
1	0.20	3.90
6	0.16	3.91
36	0.09	3.92
295	0.03	3.92
504	0.02	3.92

また、ラメラ粒、γ粒は押出比とともに微細になっていた。

ミクロ組織から求めたラメラ粒の体積率およびその粒径と押出比の関係をFig. 7に示す。押出比が大きくなるにしたがって、ラメラ粒の体積率は上昇し押出比295以上では飽和傾向を示した。一方、ラメラ粒径は押出比とともに減少し、押出比36以上では結晶粒径は43~57 μmであった。

### 3.3 破面組織

Fig. 8に引張試験後の破面の断面ミクロ写真を示す。押出比が小さい場合は、γ粒の粒界割れ、ラメラ粒界、ラメラの層界面での割れが多く観察され、押出比が大きくなるにしたがってラメラ粒の粒内を通った割れが多く観察された。また破断面のSEM写真をFig. 9に示す。押出比が小さい場合、ラメラ粒が剥離した様な割れやγ粒の粒界破壊の痕跡がみられた。一方、押出比295、504の材料の破面にはラメラ粒の剥離はほとんど見られなかつた。

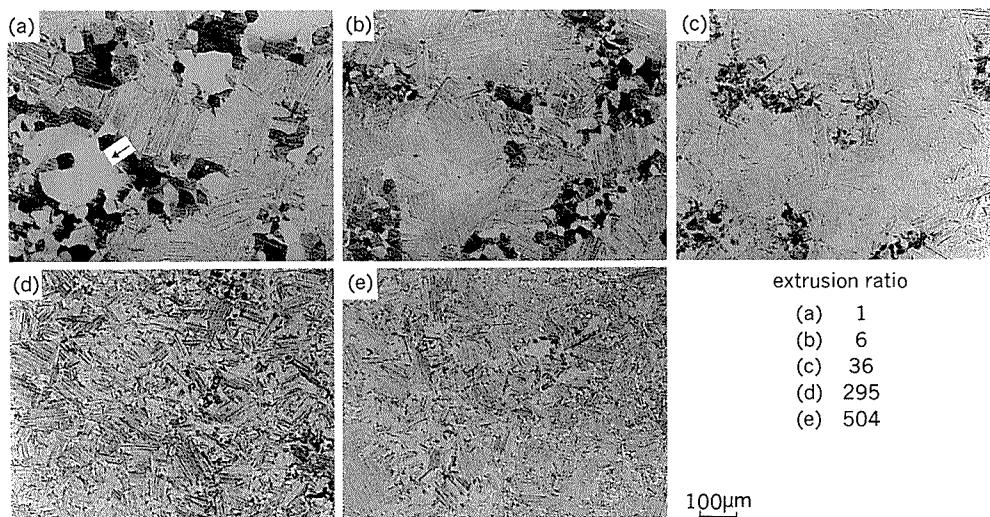


Fig. 6 Optical micrographs of reactively sintered TiAl(Mn)  
as a function of extrusion ratio.

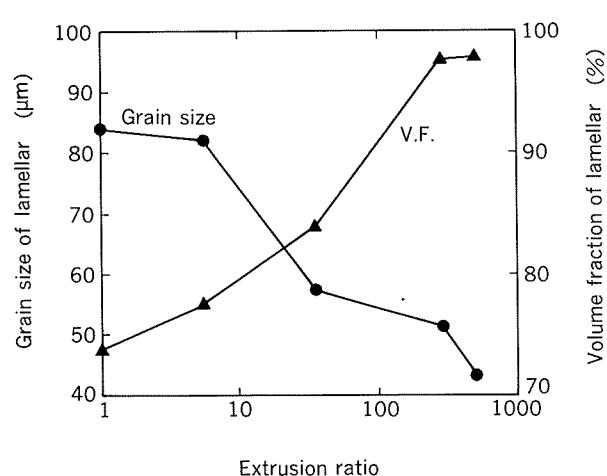


Fig. 7 Variation of grain size and volume fraction of lamellar grains with extrusion ratio.

#### 4. 考 察

Fig. 10 に押出材の層間隔と反応焼結材のラメラの体積率および粒径の関係を示す。層間隔が小さいほど反応焼結材のラメラの体積率は大きくなりその粒径は小さくなっている。Ti-Al 2 元系平衡状態図 (Fig. 11) によれば、本組成 (Ti-30.14mass% Al-2.32mass% Mn) を Ti-Al 2 元系とみなせば本実験の熱処理温度 (HIP 処理温度: 1573K) は  $\alpha$  単相領域であり、平衡状態に達した後、徐冷すれば、ほぼラメラ組織になるものとみられる<sup>4)</sup>。押出比295, 504 のラメラの体積率は98%以上とほぼラメラ組織となったが、一方、それ以下の押出比のものは74~84%であった。本実験の反応焼結条件では、押出比が小さい場合層間隔が大きいため、構成元素の拡散がより不十分となり平衡状態に達せず、ラメラの体積率が小さいものと考えられる。

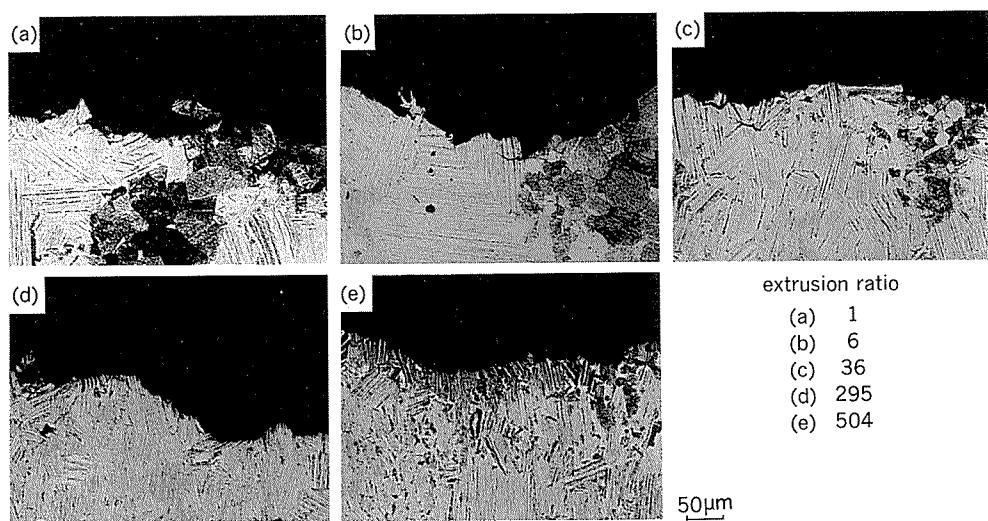


Fig. 8 Optical micrographs of fractured specimens.

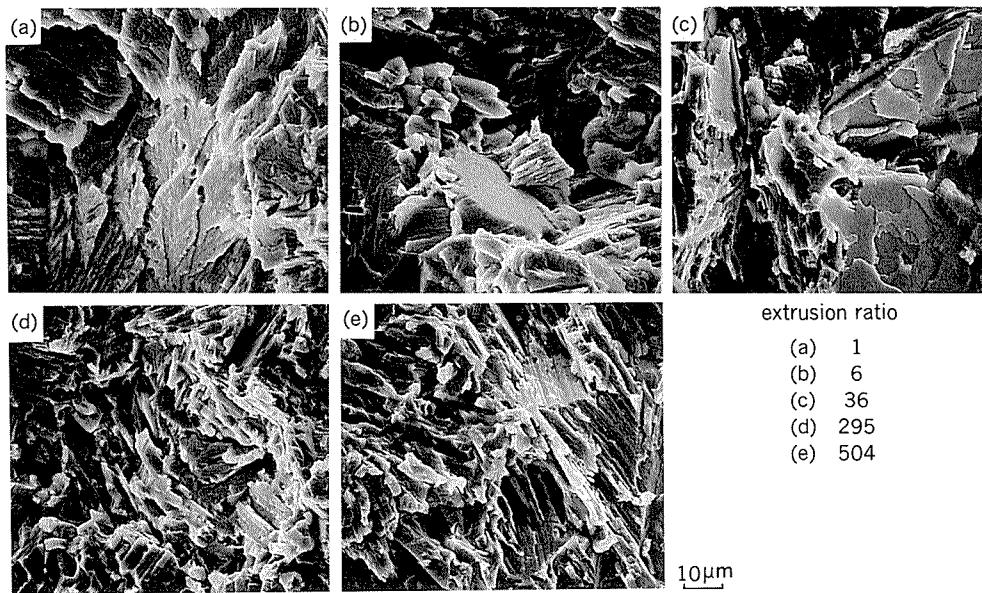


Fig. 9 SEM fractographs.

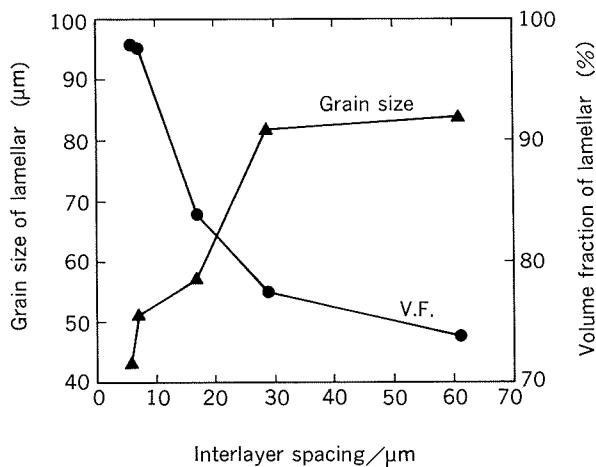


Fig. 10 Variation of grain size and volume fraction of lamellar grains with interlayer spacing of extruded mixtures.

押出比 6 と 504 の反応焼結材のラメラ粒および  $\gamma$  粒の EPMA 分析結果を Fig. 12 に示す。例えば、 $\gamma$  粒に注目すると、構成元素の濃度勾配がみられた。一方、押出比 504 ではこの勾配は比較的小さかった。特に、 $\gamma$  粒中のマンガンについては、両者で顕著な相違がみられた。押出比 6 では、 $\gamma$  粒の中心ほどマンガン濃度が高くその濃度はラメラ粒のものより高く、また周辺ほど低濃度となっていた。一方、押出比 504 では、マンガン濃度はほぼ一定であり、その濃度はラメラ粒のものより低かった。マンガンは  $\gamma$  粒に比べラメラ中ににおいて 1.2 倍多く分配することが、ほぼ平衡状態に達した同組成の TiAl (Mn) 反応焼結材を用いた EPMA 定量分析により明らかとなっている<sup>4)</sup>。これらから、押出比 6 のものでは、構成元素

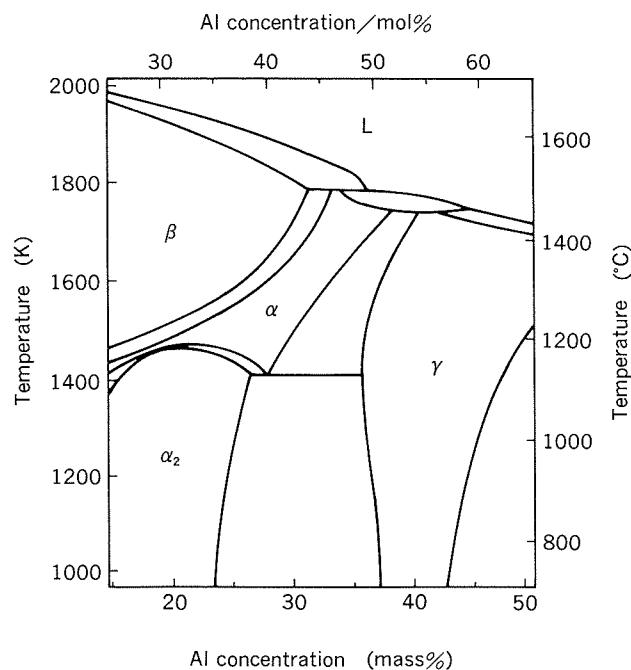


Fig. 11 Ti-Al phase diagram.

の拡散は平衡状態に達していないものとみられる。これは Fig. 6 に示した押出比 1 のミクロ組織からも明らかである。

またポアの存在により引張特性が低下することが考えられるが、Table 2 に示したように押出比 1 と 6 のポアの体積率の差は 0.04% であり、この差は Fig. 3 に示したような引張特性の違いを生じさせるほど大きいとは考えられない。ポア量は押出比 1 においても十分低いと考えられ、ポアの存在は引張特性に大きな影響を与えていな

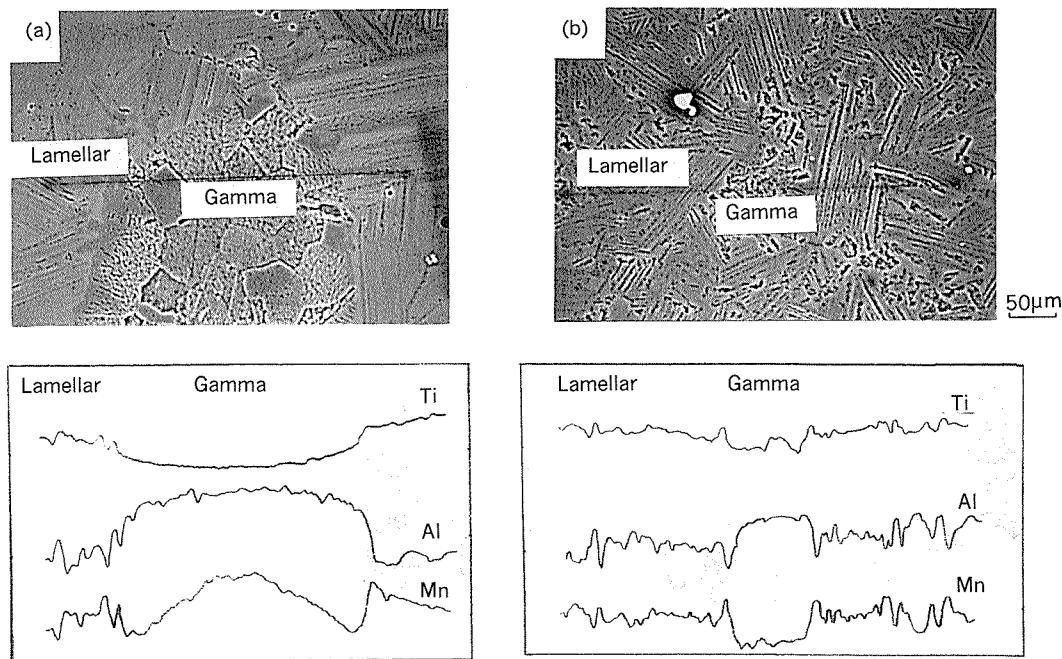


Fig. 12 EPMA analysis results on cross section.

(a) : extrusion ratio of 6  
(b) : extrusion ratio of 504

いと考えられる。

本実験では、押出比とともに反応焼結材のラメラの体積率、粒径および構成元素の拡散の程度等が変化することを明らかとした。押出比が高い場合、混合材の組織が微細となり、反応焼結後の組織が微細かつ構成元素の濃度分布がより均一となる。これらの効果により、引張特性が向上する。

## 5. まとめ

チタン粉末と Al-7 mass% Mn 合金粉末を所定量混合後、脱気-缶封入-熱間押出により緻密な混合体とした後、 $Ti + Al \rightarrow TiAl$  の合成反応を利用して TiAl (Mn) を作製する反応焼結法において、反応前の押出材の押出比と反応焼結 TiAl (Mn) の常温引張特性の関係について調査し、以下の結果を得た。

(1) 押出比が大きくなるにつれて、引張強さおよび耐力は向上し、押出比295以上では飽和傾向を示した。一方、破断伸びは押出比とともに大きくなったが、押出比504では押出比295よりも低下した。

(2) 押出比が大きくなるにつれて、反応焼結材のラメラ粒の体積率は増加し、それらの結晶粒径は減少した。

これらは、反応前の組織の微細さと関係しているものと考えられた。すなわち、反応前の組織が微細な（押出比が大きい）ほど反応後の組織も均一で微細となった。

## 参考文献

- 1) C. M. Austin and T. J. Kelly : Structural Intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), 143.
- 2) W. E. Dowling, Jr., J. E. Allison, L. R. Swank, and A. M. Sherman : SAE Technical Paper, 930620 (1993).
- 3) 渋江和久：本誌，33 (1992)，98.
- 4) M. S. Kim and K. Shibue : Proc. of an International Symposium on Light Materials for Transportation Systems (LiMAT-93), N. J. Kim, ed., Kyongjo, Korea (1993), 295.
- 5) 渋江和久：本誌，32 (1991)，95.
- 6) 金睦淳、渋江和久、熊谷正樹、古山努：粉体および粉末冶金，41 (1994)，581.
- 7) M. S. Kim, K. Shibue and M. Kumagai : Proc. of International Symposium on Intermetallic Compounds (JIMIS-6), O. Izumi, ed. JIM, Sendai (1991), 959.
- 8) T. Tsujimoto and K. Hashimoto : High-temperature Ordered Intermetallics Alloys III, MRS, 33 (1989), 391.

論 文

ラーベス構造を有するテルビウムジスプロシウム一鉄  
単結晶の高温塑性変形特性

水 谷 博 之 中 村 英 次  
坂 公 恭 早 川 俊 之  
中 村 昌 照

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# ラーベス構造を有するテルビウムジスプロシウム-鉄 単結晶の高温塑性変形特性\*

水 谷 博 之\*\* 中 村 英 次\*\*\*  
坂 公 恭\*\*\*\* 早 川 俊 之\*\*\*\*  
中 村 昌 照\*\*\*\*\*

## Plasticity of Single Crystals of Terbium -Dysprosium-Iron Laves Phase at High Temperatures.

Hiroyuki Mizutani, Eiji Nakamura, Hiroyasu Saka  
Toshiyuki Hayakawa and Masateru Nakamura

Single crystals of (Tb, Dy)Fe<sub>2</sub> Laves intermetallic compound with C15 structure were deformed in compression at high temperatures. Above 875°C they were ductile. The thermal activation parameters were measured and dislocation structures in the deformed specimens were examined by transmission electron microscopy. The activation volume was small and the dislocations were parallel to <112> and <110>. It has been concluded that the high-temperature plasticity of (Tb, Dy)Fe<sub>2</sub> single crystals is controlled by the Peierls mechanism.

### 1. はじめに

金属間化合物の塑性変形については、これまで多くの研究がなされてきたが、それらは大方、f.c.c.構造、b.c.c.構造、あるいは、h.c.p.構造を基本とした比較的簡単な結晶構造のものに限られており、複雑な構造を有する化合物についての研究は少なかった。

(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub> 金属間化合物は室温で超磁歪特性を有するため注目されている金属間化合物<sup>1)</sup>で、C15型ラーベス構造であり、室温では脆性的である。C15型ラーベス構造の脆性や塑性に関する研究は極めて乏しく、マグネシウム-銅系あるいはハフニウム-バナジウム系についてわずかに研究されているにすぎない<sup>2)-4)</sup>。

そこで、(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub> 単結晶の高温塑性変形特性を調

査することにした。ここでは、塑性変形に関する熱活性化エンタルピーの測定や、高温塑性変形後における転位構造の透過電子顕微鏡観察により、塑性変形特性を考察した結果について報告する。

### 2. 試験方法

#### 2.1 試料作製

3 N グレードの住友軽金属製希土類金属-鉄中間合金（テルビウム-鉄中間合金とジスプロシウム-鉄中間合金）および鉄を真空溶解炉にて溶解し、Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub> 合金を作製した。この合金を用いて、ブリッジマン法により、直径20mm、長さ50mm の単結晶を作製した。なお、単結晶作製は、高純度の窒化ホウ素るつぼを使用して、アルゴン雰囲気中にて行った。

#### 2.2 高温圧縮試験

作製した単結晶体より、<123> 方位を長手方向とし、2 mm × 2 mm × 6 mm の形状の圧縮試験片を切り出した。その試片の長手方向を圧縮方向とし、800~950°Cで、アルゴン雰囲気中にて、インストロン型圧縮試験機を用

\* Phil. Mag. A, 68 (1993), 871. に掲載

\*\* 金属材料第一研究部

\*\*\* 産機事業部新金属事業室

\*\*\*\* 名古屋大学工学部、教授、工学博士

\*\*\*\*\* 名古屋大学大学院（現・東芝㈱）

\*\*\*\*\* 名古屋大学大学院（現・トヨタ自動車㈱）

いて圧縮変形させた。圧縮試験は、①単純圧縮、②圧縮中にひずみ速度を変えたもの（圧縮ひずみ速度サイクル試験）、の2種類を行った。ひずみ速度の効果はひずみ速度を  $\dot{\varepsilon} = 5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  に瞬時に変化させ調査した。

### 2.3 すべり線観察

高温圧縮試験で変形させた試片の表面をノマルスキーミクログラフにてすべり線を観察し、すべり面を決定した。

### 2.4 透過型電子顕微鏡観察

高温圧縮試験で変形させた試験片より試料を作製し、JEOL 200 CX型電子顕微鏡（日本電子㈱製：加速電圧200kV）にて観察した。本材料は非常に脆いため、使用した微小な圧縮試験片から薄片を切り出し、研磨によって薄膜化するのは困難である。そこで、この結晶のへき開性を利用し、めのう乳鉢と乳棒にて破碎して得られた小片を観察試片とした。また、変形前の数個の観察試片については、電解研磨により作製した。電解液は、酢酸と過塩素酸の混酸を使用した。変形試料に導入された転位の性質を決定するためにコントラスト実験を行った<sup>5)</sup>。

## 3. 試験結果

### 3.1 高温圧縮試験結果

長手方向が〈123〉である(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub> 単結晶の、ひずみ速度を  $\dot{\varepsilon} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  とし、温度を変えて得られた典型的な応力-ひずみ曲線を Fig. 1 に示した。Fig. 1

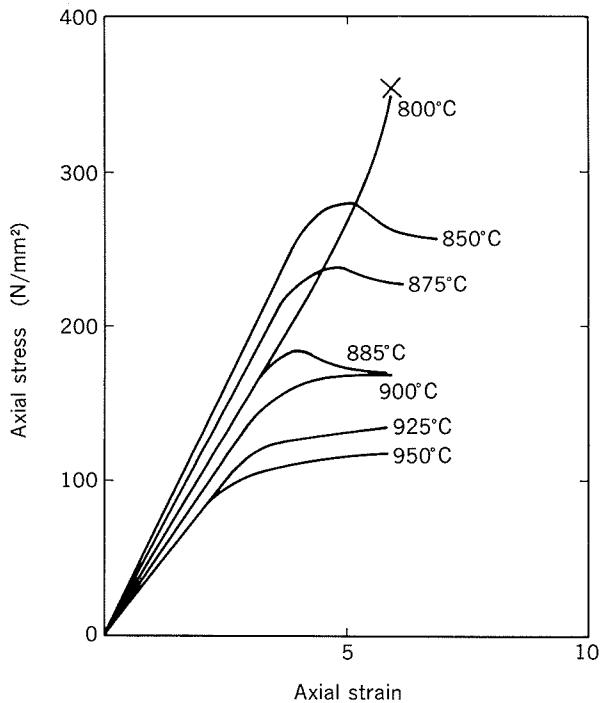


Fig. 1 Typical examples of stress-strain curves obtained in compression test on single crystals of (Tb,Dy)Fe<sub>2</sub> with <123> orientation carried out at a uniaxial strain rate  $\dot{\varepsilon}$  of  $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  at different temperatures.

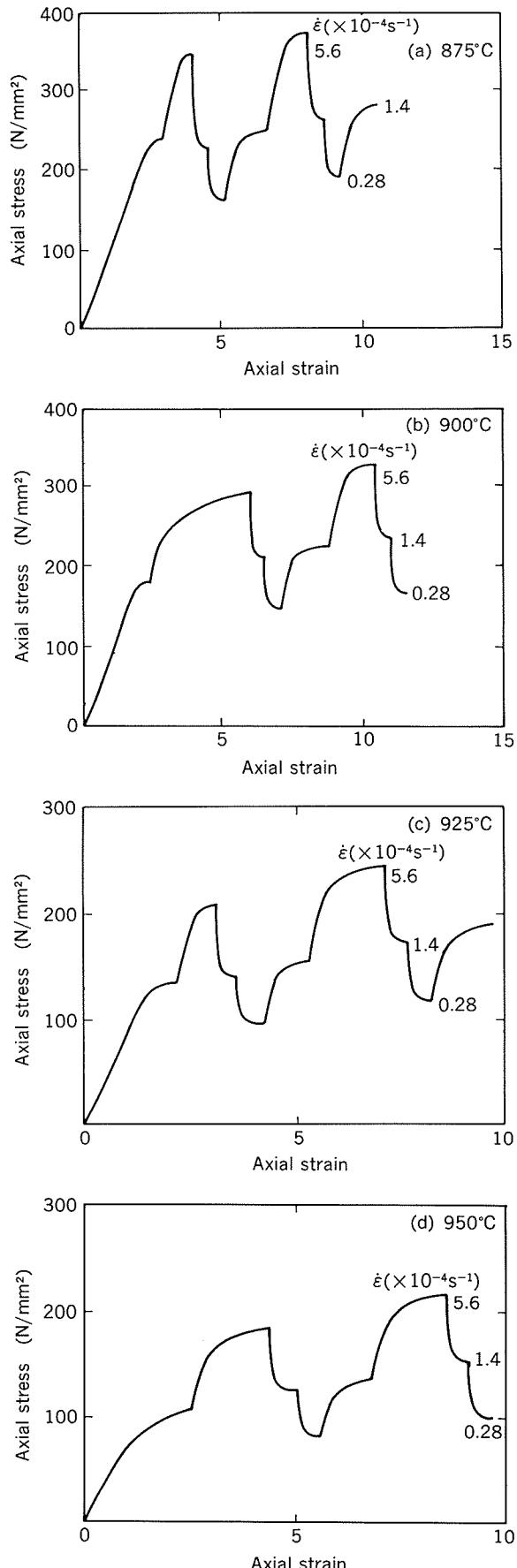


Fig. 2 Typical examples of strain-rate change experiments on single crystals of (Tb,Dy)Fe<sub>2</sub> with <123> orientation at different temperatures.

中の800°Cにおける応力-ひずみ曲線に印した×印は、試片が塑性変形する前に破断したことを示すものであり、800°C以下で試験すると、いずれも同様に破断した。850°C以上では強度が低下し、温度の上昇につれて顕著に塑性が増加した。950°Cにおいては、公称圧縮ひずみで20%程度の変形が可能であった。

圧縮中にひずみ速度を変化させ、各温度にて圧縮した際に得られた典型的な応力-ひずみ曲線をFig. 2に示した。塑性変形が見られた全ての温度領域において、変形抵抗はひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ に敏感であることがわかった。ひずみ速度 $\dot{\varepsilon} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}, 5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}, 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, 2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, 5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ における、圧縮降伏応力に及ぼす温度の影響をFig. 3に示した。応力-ひずみ曲線における弾性領域と塑性領域を直線で外挿した際の交点を圧縮降伏応力 $\sigma_y$ とした。また、比較的低い試験温度における降伏現象については考慮しなかった。875°C以上にて、圧縮降伏応力が低下することが明らかであった。

Fig. 4に $\Delta\sigma_y/\Delta(\ln\dot{\varepsilon})$ で定義したひずみ速度感受性を温度との関係で示した。ひずみ速度感受性も温度の上昇と共に低下した。

### 3.2 光学顕微鏡観察

試験温度を900°Cとし、ひずみ速度 $\dot{\varepsilon} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて、8%圧縮変形させた試験片の表面の光学顕微鏡観察写真をFig. 5に示した。ひずみ線は直線的であり、方位解析より、すべり面は(111)面であった。

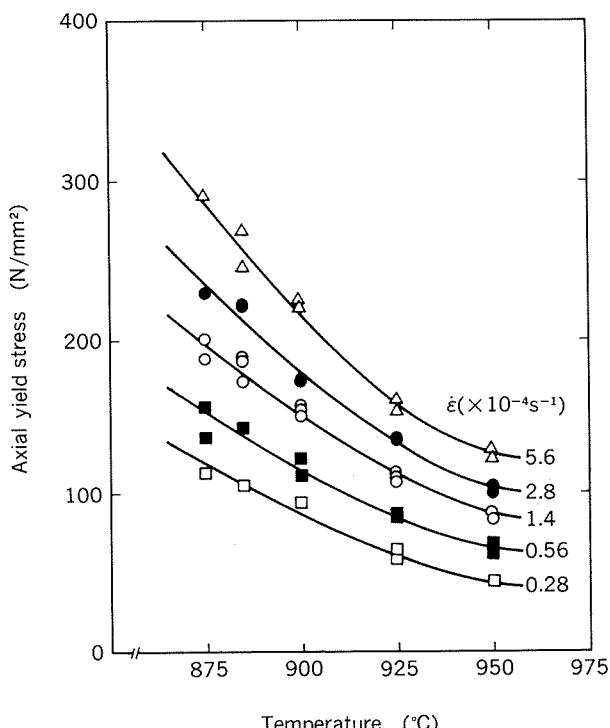


Fig. 3 Axial yield stress of single crystals of (Tb,Dy)Fe<sub>2</sub> with <123> orientation as a function of the testing temperature.

### 3.3 透過電子顕微鏡観察

変形前の単結晶体の典型的な微細構造をFig. 6(a), (b)に示した。Fig. 6(a)は、破碎により調整した試料であり、Fig. 6(b)は、電解研磨により調整した試料である。いずれの試料にも、幅広い板状の欠陥が観察され、ほぼ同等の密度であることから、これらの欠陥は結晶成長時に導入されたもので、破碎による欠陥の導入は僅かであり、本材料の破碎による試料調整は有効な方法であると考えられた。

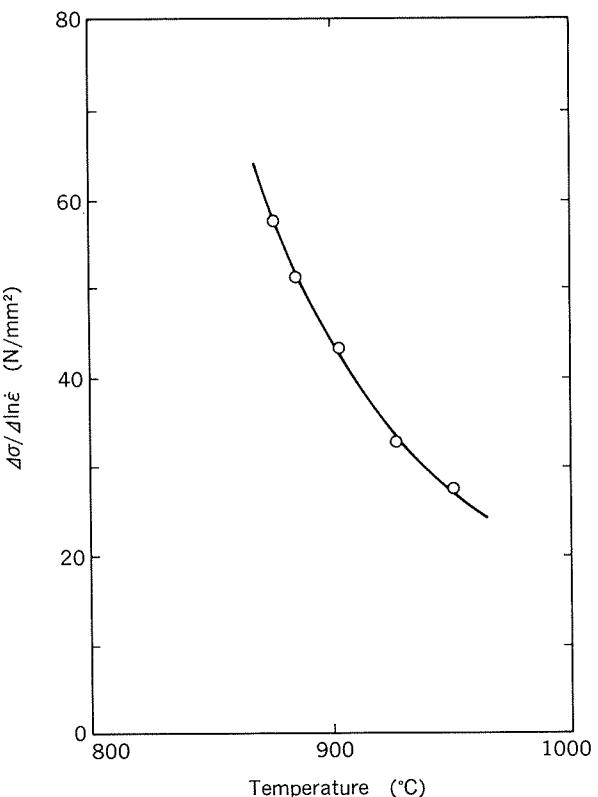


Fig. 4 Strain-rate sensitivity of single crystals of (Tb,Dy)Fe<sub>2</sub> with <123> orientation as a function of the testing temperature.



Fig. 5 An optical micrograph of a surface crystal of (Tb,Dy)Fe<sub>2</sub> deformed at 900°C.

試験温度875°Cにて15%圧縮変形させた試片の典型的な微細構造をFig. 6(c)に示した。試料表面とある角度をなした面欠陥に加えて、多くの転位が観察された。これをFig. 6(a), (b)と比較すると、変形前よりも欠陥

が高密度となっていた。前述したように、試料調整時の破碎による欠陥の生成が微々たるものであることから、ここで観察された高密度の欠陥は、高温圧縮変形した際に導入されたものと推定された。

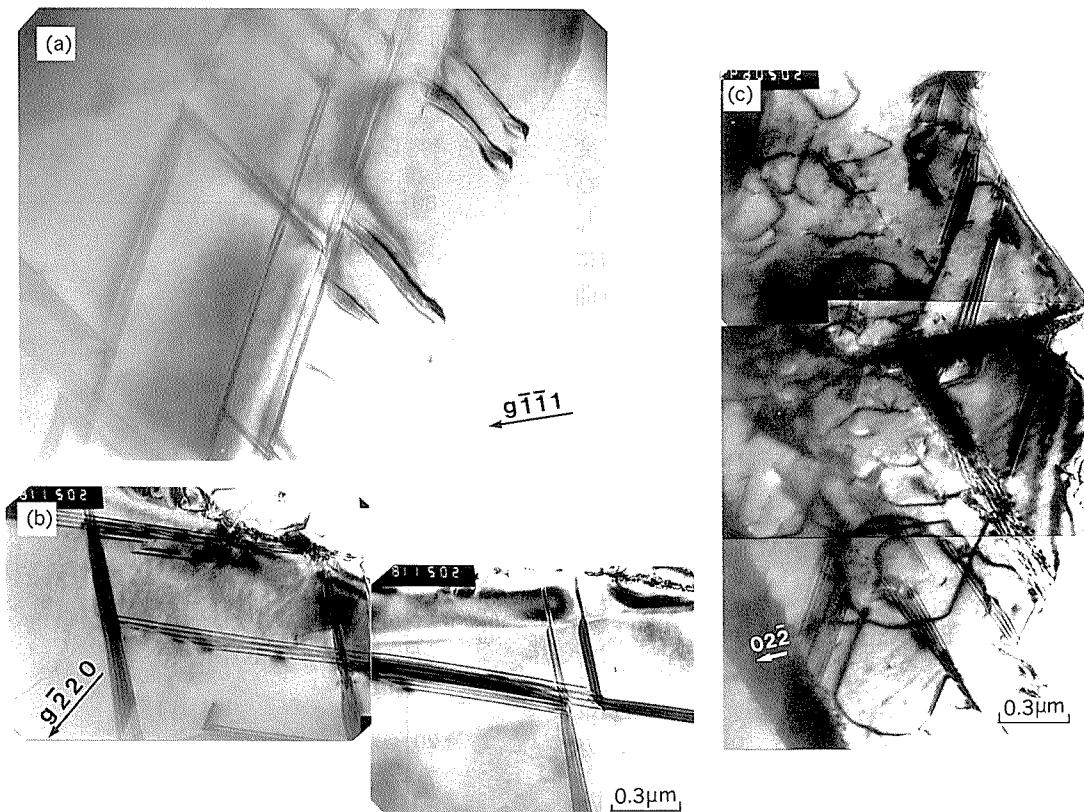


Fig. 6 Typical structure of an as-grown single crystal and a deformed single crystal : (a) an as-grown single crystal prepared by crushing ; (b) an as-grown single crystal prepared by electro-polishing; (c) typical dislocation structure in (Tb,Dy)Fe<sub>2</sub> deformed at 875°C to 15%.

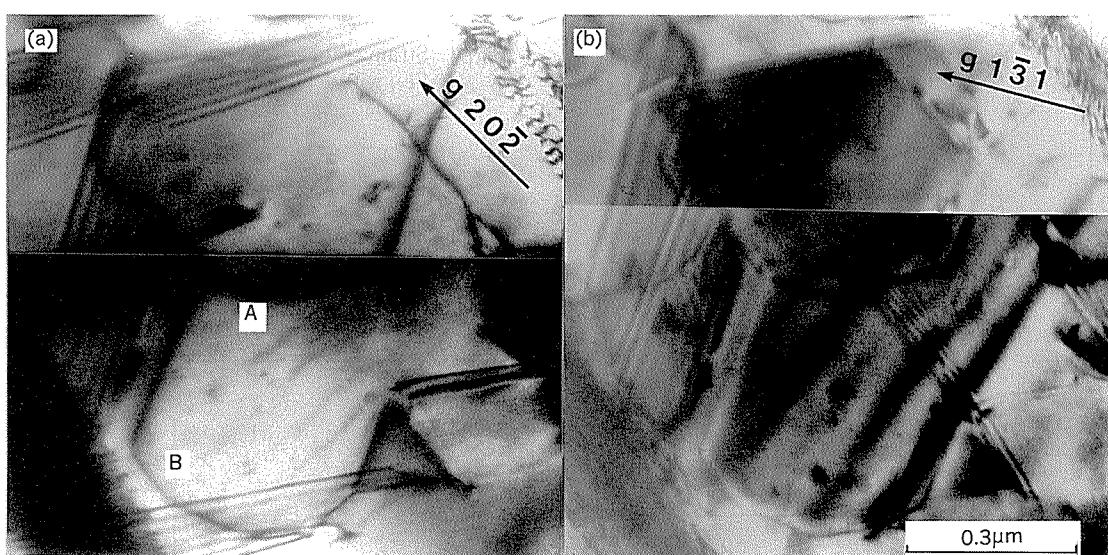


Fig. 7 Typical examples of contrast experiment carried out on some of dislocations shown in Fig. 6(c). Dislocations A and B are in the plane of foil (the foil normal is approximately <111>). The directions of incident-electron-beam B are (a) [111] and (b) [323]. In (b), when the dislocations are imaged in  $g=1\bar{3}1$ , they are associated with fringe contrasts, indicating that they bound the stacking fault.

Fig. 6 (c) に観察された転位についてコントラスト実験を行った結果を Fig. 7 に示した。回折ベクトル  $g = 2\bar{0}\bar{2}$  の電顕像を Fig. 7 (a) に示した。ここでは、図中 A や B で示された舌状の転位が鮮明に観察され、試料面に形成された急峻な積層欠陥も同時に観察された。回折

ベクトル  $g = 1\bar{3}1$  の電顕像を Fig. 7 (b) に示したが、転位 A や B の間に縞幅の広い積層欠陥が観察され、これらの転位が積層欠陥を伴っていることがわかる。

試験温度900°Cにて約3%圧縮した試片の転位構造を Fig. 8 に示した。Fig. 8 中 A の転位は、回折ベクトル  $g =$

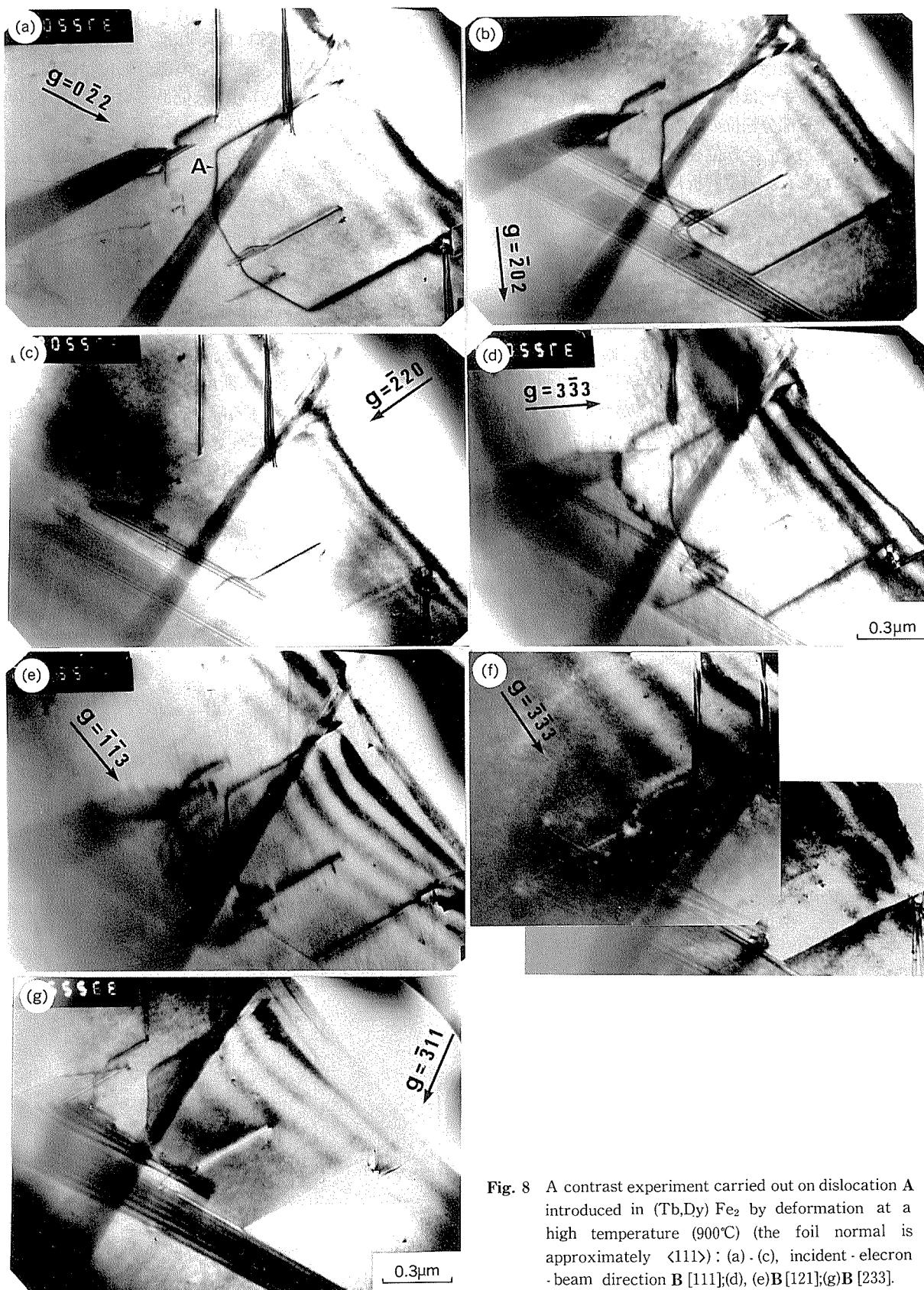


Fig. 8 A contrast experiment carried out on dislocation A introduced in (Tb,Dy) Fe<sub>2</sub> by deformation at a high temperature (900°C) (the foil normal is approximately <111>): (a)-(c), incident-electron-beam direction B [111]; (d), (e) B [121]; (f) B [233].

$\bar{2}20$ では消失し、 $g=\bar{3}\bar{3}3$ や $g=\bar{3}11$ では弱い回折像となつた。このことから、転位Aのバーガースベクトルは、[112]に平行であることがわかる。また、 $g=\bar{3}11$ では、転位Aが積層欠陥を伴っていることがわかり、このような微小変形量のものでも、転位の大きな拡張が起きていることから、積層欠陥エネルギーは極めて低いと考えられる。また、このことは、光学顕微鏡観察においてすばり線が直線的に観察された結果に結びつく。

積層欠陥エネルギーは極めて低いと考えられるので、全転位を構成する部分転位の両方が観察されるのは、かなり希なことである。全転位をコントラスト実験した結果をFig. 9に示した。方位解析により積層欠陥は{111}面上であることがわかった。回折ベクトル $g=0\bar{2}2$ の電顕像をFig. 9(a)に示したが、部分転位の両方は強く現れており、一方、積層欠陥は消失している。このことは、 $g \cdot R_F = 0$ または整数、となることを示している。なお、 $R_F$ は積層欠陥の変位ベクトルである。さらに、明視野像(Fig. 9(b), (c))あるいは、暗視野像(Fig. 9(d))のフリンジ端のコントラスト解析より、積層欠陥は、イントリニシック型であることがわかった。以上の結果から、観察された転位は(111)面上で分解しており、ショックレイの部分転位の間にはイントリニシック型の積層欠陥が形成されていると言える。

このような積層欠陥は、変形前の試片(Fig. 6(a), (b))にも数多く観察されていることから、Fig. 9中に

示した転位が高温変形によって導入されたという証拠はないが、この材料中には、ショックレイの部分転位の間に形成されたイントリニシックな積層欠陥から分解した転位が存在すると言える。積層欠陥エネルギーは極めて低いので、ショックレイの部分転位の片側を見つけるのは困難である。なお、転位全体のバーガースベクトルは $\frac{1}{2}\langle 101 \rangle$ となる。言い換えれば、全体のすべり系は $\langle 101 \rangle\{111\}$ である。これらの部分転位は、 $\langle 112 \rangle$ のらせん転位か、 $\langle 110 \rangle$ の刃状転位あるいは $30^\circ$ の混合転位に平行であることがわかった。

#### 4. 考 察

結晶材料の熱的に活性化される変形に関しては、一般に式(1)のように仮定できる。

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp \left[ -\frac{G(\tau^*)}{kT} \right] \quad (1)$$

$$\tau^* = \tau_{app} - \tau_i$$

ここで、 $\tau^*$ 是有効せん断応力であり、外部せん断応力 $\tau_{app}$ と転位運動に対する障害の抵抗力 $\tau_i$ との差で定義したものである。また、 $\dot{\gamma}$ はせん断ひずみ速度、 $\gamma_0$ は比例定数、 $G(\tau^*)$ は活性化エンタルピー、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は温度である。せん断応力 $\tau$ とせん断ひずみ $\gamma$ は、単純一軸圧縮試験における応力 $\sigma$ とひずみ $\varepsilon$ にシユミット因子をかけることにより算出できる。これ

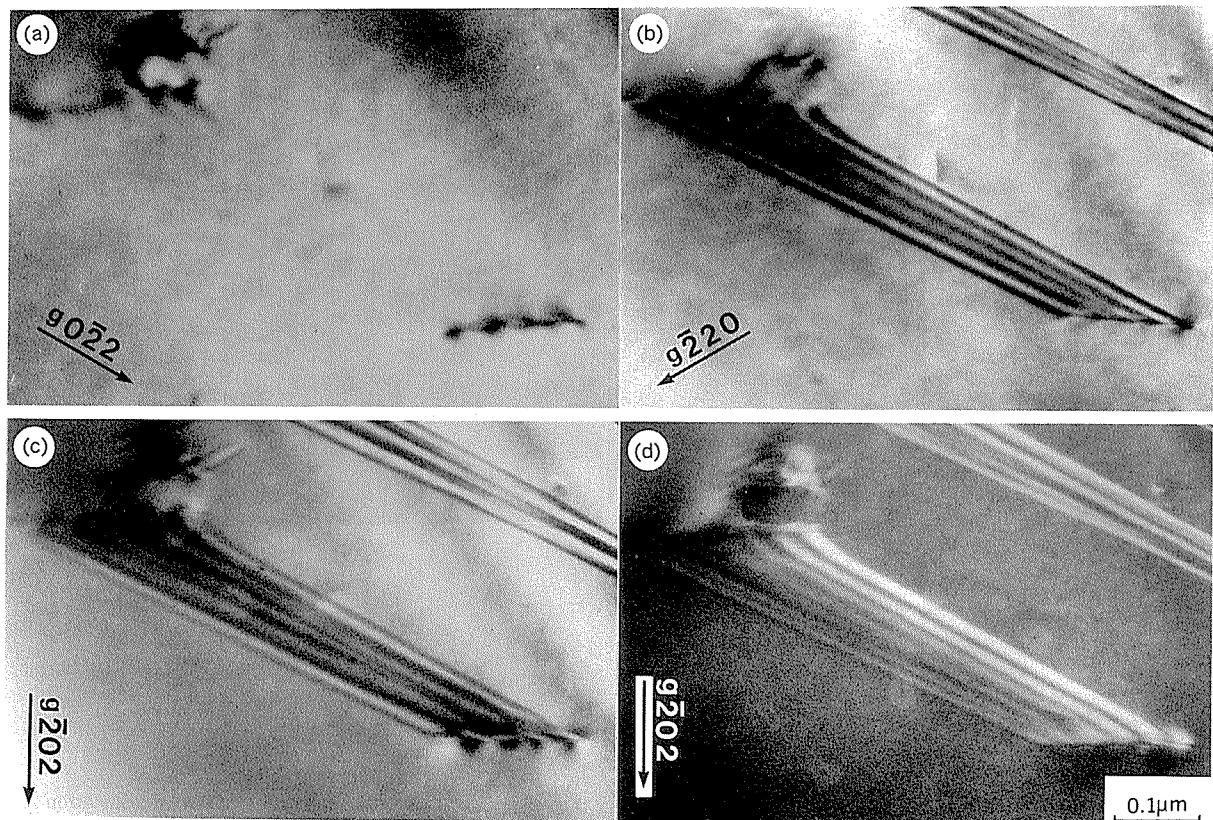


Fig. 9 A contrast experiment carried out on the total dislocation with the stacking fault. Both the foil normal and the incident - electron - beam direction B are [111].

らを、Spitzig ら<sup>6)</sup>による2段ひずみ速度サイクル試験により求めた。転位速度  $v$  と有効せん断応力  $\tau^*$ との関係を、式(2)のように仮定した。

$$v = A \tau^{m^*} \quad (2)$$

$$m^* = \frac{\ln(\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1)}{\ln[(\tau_2 - \tau_i)/(\tau_1 - \tau_i)]}$$

$$= \frac{\ln(\dot{\gamma}_3/\dot{\gamma}_2)}{\ln[(\tau_3 - \tau_i)/(\tau_2 - \tau_i)]}$$

ここで、 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 、 $\tau_3$ は外部せん断応力、 $\dot{\gamma}_1$ 、 $\dot{\gamma}_2$ 、 $\dot{\gamma}_3$ はせん断ひずみ速度を示す。せん断ひずみ速度比である  $\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1$  と  $\dot{\gamma}_3/\dot{\gamma}_2$  が同じ（ひずみ速度  $\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1$  と  $\dot{\varepsilon}_3/\dot{\varepsilon}_2$  が同じ場合と等価）となるひずみ速度サイクル試験において、 $m^*$  は一定であったとする式(3)のようになる。

$$\tau_i = \frac{\tau_1 \tau_3 - \tau_2^2}{\tau_1 + \tau_3 - 2\tau_2} \quad (3)$$

本試験の場合は、 $\dot{\varepsilon}_1$ 、 $\dot{\varepsilon}_2$ 、 $\dot{\varepsilon}_3$ として、圧縮ひずみ速度  $1.4 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 、 $2.8 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 、 $5.6 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$  の値をとることができ、 $\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_3/\dot{\varepsilon}_2$  となる。ところが、式(3)により  $\tau_i$  を計算すると負の値となる。このことは、Spitzig らの結果がまちがっているか、本試験の場合には適用できないかのいずれかであると考えられる。しかし、 $\tau_i$  は大きな値でないことが少なくとも言える。ゆえに、これ以降では、 $\tau^* \approx \tau_{app}$ とした。

活性化体積  $V^*$  は式(4)のように定義され、

$$V^* = - \left[ \frac{\partial G}{\partial \tau^*} \right]_T \quad (4)$$

また、活性化エンタルピー  $H^*$  は、式(5)、(6)によって、定温におけるひずみ速度感受性と変形応力の温度依存性

を測定することにより実験的に求められる。

$$V^* = \frac{kT}{\{\partial \tau / \partial [\ln(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)]\}_T}$$

$$\sim \frac{kT}{(\Delta \tau / \ln \dot{\gamma})_T} \quad (5)$$

$$H^* = -kT^2 \frac{\partial \tau / \partial T}{\{\partial \tau / \partial [\ln(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)]\}_T}$$

$$\sim \frac{-kT^2 (\partial \tau / \partial T)}{(\Delta \tau / \ln \dot{\gamma})_T} \quad (6)$$

実験によって求めた  $H^*$  と活性化体積  $V^*$  を有効せん断応力  $\tau^*$  の関数として、Fig. 10 に示した。活性化体積については、単位  $b_p^3$ あたりに換算して示した。なお、 $b_p$  はショックレイの部分転位のバーガースベクトルを表す。Fig. 10(a) 中の活性化エンタルピーの値は、初期定数項である  $\dot{\gamma}_0$  が、応力や温度に依存しないと仮定して算出した。この仮定の正当性は一定ひずみ速度にて変形させる応力下で  $H^*/kT$  が温度に依存しない<sup>7)</sup>ことを示すことによって確かめられる。このことを Fig. 11 に示した。 $H^*/kT$  の値は、実験温度領域においてほぼ一定であることがわかる。以上のことから、Fig. 10 の結果は意味のあるものといえる。

活性化体積の小さいことが Fig. 10(b) より明白である。このことから  $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_2$  単結晶の塑性変形は、パイエ尔斯機構に支配されていると示唆された。透過電子顕微鏡観察により転位はほとんどが、 $\langle 112 \rangle$  か  $\langle 110 \rangle$  のいずれかに平行であることがわかった。このことは、転位がパイエ尔斯ポテンシャルの谷に沿っていることも意味している。したがって、このことからも高温における

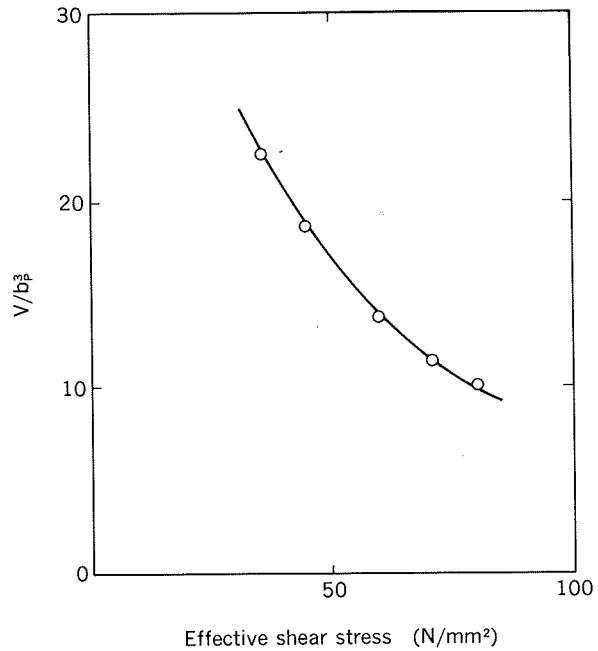
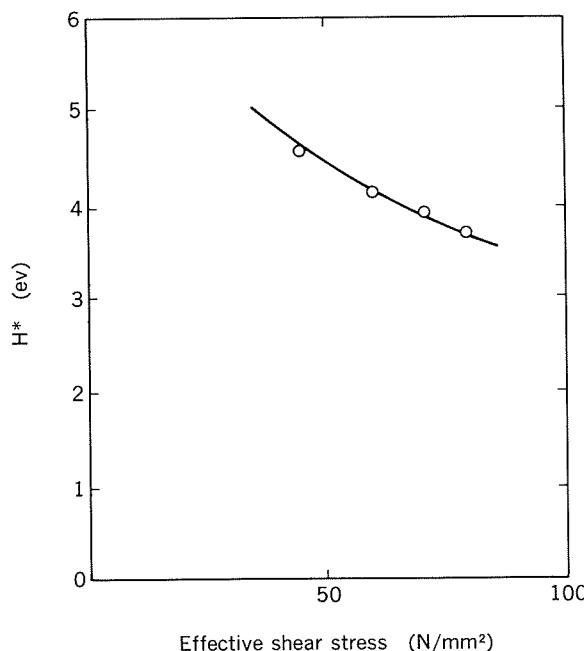


Fig. 10 (a) Activation enthalpy as a function of the applied stress. (b) Activation volume expressed in a unit of  $b_p^3$ , where  $b_p$  is the Burgers vector of the Shockley partial dislocation, as a function of the applied stress.

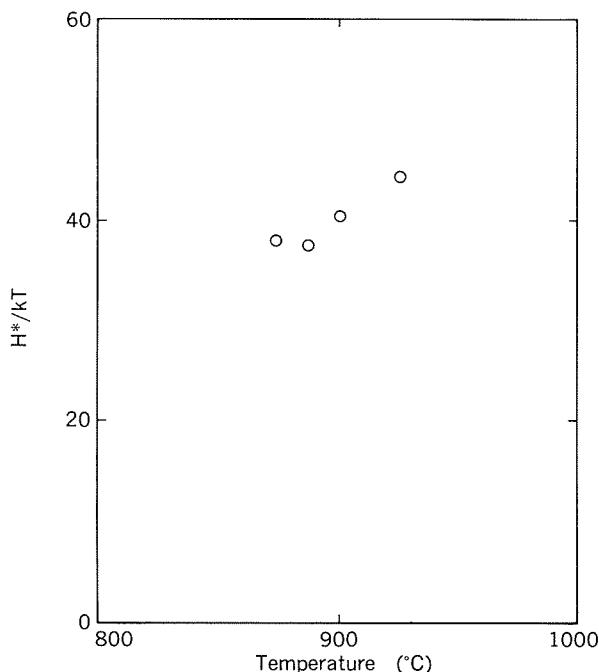


Fig. 11  $H^*/kT$  as a function of temperature.  $H^*/kT$  is constant over the temperature range studied.

る塑性変形はパイエ尔斯機構に支配されていると、言える。

透過電子顕微鏡によって、部分転位がかなり長い範囲に拡張していることが観察された。このことから、結晶中の積層欠陥エネルギーは極めて低いと考えられた。積層欠陥の反力に打ち勝つための外力は  $\tau_{BS} = \gamma_{SF}/b_p$  で概算できる。ここで、 $\gamma_{SF}$  は積層欠陥エネルギー<sup>8)</sup>である。 $\gamma_{SF}$  が低いと積層欠陥の反力に打ち勝つ外力  $\tau_{BS}$  は小さくなるので、本材料の塑性変形では、部分転位が相互に作用することなしに運動すると予測された。

## 5. 結論

C15型金属間化合物である(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub>単結晶を、高温で圧縮変形した。850°C以下では脆性を示したが、875

°C以上では延性であった。熱活性化パラメータをひずみ速度を変化させて試験して決定した。熱活性化体積は小さかった。転位構造を透過電子顕微鏡で観察したところ、転位のほとんどが幅広いイントリンシック型の積層欠陥を間に形成したショックレイの部分転位であった。積層欠陥エネルギーは極めて低く、そのため、全転位を構成する部分転位の両方を観察するのは困難であった。一つの全転位についてのみ、バーガースベクトルを決定したが、それは、 $\frac{1}{2}\langle 101 \rangle$  であった。個々の部分転位は独立に動き、それらは直線的で、ほとんどが $\langle 112 \rangle$ のらせん転位か、 $\langle 110 \rangle$ の刃状転位あるいは $30^\circ$ の混合転位に平行であった。熱活性化体積が小さく、転位が直線的であるという2つの特徴から、(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub> 単結晶の高温塑性変形特性はパイエ尔斯機構に支配されていると結論した。

## 参考文献

- 1) A. E. Clark : Ferromag. Mater., 1 (1980), 533.
- 2) J. D. Livingston and E. L. Hall : J. Mater. Res., 5 (1990), 5.
- 3) J. D. Livingston, E. L. Hall and E. F. Koch : *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 133, (1989), 243.
- 4) Y. Ohba and N. Sakuma : Acta Met., 37 (1989), 2377.
- 5) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashiley and M. J. Whelan : *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworth, London, (1965), 263.
- 6) W. A. Spitzig and A. S. Keh : Metall. Trans., 1 (1970), 3325.
- 7) T. Suzuki, S. Takeuchi and H. Yoshinaga : *Dislocation Dynamics and Plasticity*, Springer, Berlin, (1991), 93.
- 8) J. Casting, P. Veyssiére, L. P. Kubin and J. Rabier : Phil. Mag. A, 44 (1981), 1407.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-530)

論 文

アルミニウム合金板抵抗スポット溶接用  
S T A R 電極の開発

熊 谷 正 樹 佐 野 啓 路  
永 田 公 二 難 波 圭 三

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## アルミニウム合金板抵抗スポット溶接用 S T A R 電極の開発\*

熊 谷 正 樹\*\* 佐 野 啓 路\*\*  
永 田 公 二\*\*\* 難 波 圭 三\*\*\*

### STAR Electrode for Resistance Spot Welding of Aluminium Alloy Sheets

Masaki Kumagai, Koji Nagata, Hiromichi Sano and Keizo Namba

In resistance spot welding of aluminium alloy sheets, conventional Cu-Cr alloy electrode is likely to suffer from erosion and pickup of aluminium to the tip, because a high welding current is necessary to weld aluminium alloy sheets. In order to achieve long electrode life, Cu-Ag alloy of low silver content may be preferable because of its higher electrical/thermal conductivity and heat resistance.

The objective of this work is to evaluate the Cu-0.10%Ag-0.01%O(STAR) electrode for Al-4.5 mass%Mg alloy sheets. The following results were obtained:

- (1) The STAR electrode has a 7 times longer welding life for lubricant coated Al-Mg alloy sheets using a single phase AC welding machine than that of Cu-1%Cr alloy electrode.
- (2) The welding life of STAR electrode produced more than 15,000 welds for acid cleaned Al-Mg alloy sheets using a single phase AC welding machine.
- (3) The STAR electrode has a longer welding life for lubricant coated Al-Mg alloy sheets using an inverter DC welding machine than that of the Cu-1%Cr alloy electrode.
- (4) Because of the high conductivity of the STAR electrode, the temperature of the electrode tip is lower than that of the conventional one; therefore, Cu-Al eutectic melting caused by the diffusion of Cu into picked-up aluminium on the tip, is reduced.
- (5) The welding life using a DC welding machine is shorter than that of an AC welding machine. This is due to severe damage of positive electrode which is probably due to excess heating by Peltier effect.

#### 1. 緒 言

近年、環境重視の観点から燃費向上対策として輸送用機器の軽量化が積極的に進められており、アルミニウム合金が多用されるようになってきた<sup>1)</sup>。アルミニウム合金板を抵抗スポット溶接する際には、鋼板用のクロム銅やジルコニウムクロム銅電極が流用されている<sup>2)</sup>が、アルミニウム合金は鋼に比べて導電率および熱伝導度が高

いため、抵抗スポット溶接には大電流での短時間通電が必要であり、鋼板の溶接に比べて電極の損耗が激しく、長期にわたる正常なナゲット形成が困難である<sup>3)</sup>。自動車の組立ライン等では頻繁に電極のドレッシングや交換が行われており、電極寿命の向上はアルミニウム合金板の抵抗スポット溶接を行う上で重要な課題である。電極寿命向上の方策として、溶接条件、母材の改良、および電極材の改良があげられるが、現行設備の活用や溶接性以外に母材に要求される諸特性の確保を考えると限界がある。そこで、著者らはアルミニウム合金板の抵抗スポット溶接に適した電極材の開発を試みた。まず、耐熱性に優れたアルミナ分散強化銅(ODS:Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)電極の適

\* 伸銅技術研究会誌33(1994), p161.に一部掲載

\*\* 技術研究所

\*\*\* 技術研究所、工学博士

\*\*\*\* 住輕エンジニアリング(株)、工学博士

用を検討し<sup>4)</sup>、その成果として銅とアルミニウムの拡散と共に晶融解の軽減が電極損耗を抑制するのに有効であることを得、そのためには発熱が小さく熱放散性の良い導伝性の高い電極材が適しており、さらに正常なナゲットの形成を長期にわたって得るには高温暴露のもとで軟化しにくく、電極先端面の変形が少ない材料が適することを示した。即ち、従来の鉄系材料用の電極材以上の高導電性と耐熱性を具備した材料が、アルミニウム合金用電極材料として望ましいと考えられた。そこで、導電率と軟化温度の異なる市販の電極材を用いて、アルミニウム合金板の抵抗スポット溶接性に及ぼす材料特性を評価した結果、導電率の電極寿命への影響が極めて大きく、耐熱性の影響は比較的少ないとの結果を得た<sup>5)</sup>。その結果に基づき高い導電率と適度な耐熱性を兼備したCu-Ag系合金に着目し、銀含有量、酸素含有量、冷間加工度の影響等を調査し、加工調質仕上げしたCu-0.10mass%Ag-0.01mass%O合金がアルミニウム合金板スポット溶接用電極として最適との結論を得<sup>5)</sup>、STAR(Sumitomo Tough And Robust)電極材として商品化した。

STAR電極の評価は、アルミニウム合金板の抵抗スポット溶接の条件として、最も多く実用されている一般成形用潤滑油の付いた5000系合金板の単相交流溶接機による溶接を中心に、溶接部の強度および電極の損耗からみた寿命と溶接部の外観で行った。また、酸洗した5000系合金板の抵抗スポット溶接性が良好であるとの報告もあり<sup>2)</sup>、表面酸化膜を除去した母材も酸洗材として溶接試験に供した。また、直流溶接機を使用した場合に電極寿命が短いことが予想される<sup>6)</sup>ことから、インバーター式直流定置式スポット溶接機を用いて同様に溶接試験を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 電極

電気銅を大気溶解し、0.10mass%を目標に銀を添加し、径254mm、長さ4000mmに鋳造した。この鋳塊を長さ420mmに切断し、1153Kにて径40mmの棒に押出した。押出後、引抜きにより径20mmとし、773Kで焼鈍後、再び引抜きにより径16mm(冷間加工度36%)の棒に加工した。径16mm棒の化学分析結果および諸特性をTable 1に示す。軟化温度は大気中で3.6ksの焼鈍によりビッカース硬さが半減した最低温度とした。作製したCu-Ag-O合金はクロム銅に比べて硬さおよび軟化温度は低かったが、導電率は高かった。この素材からFig. 1に示す先端径6mm40RのDR型キャップチップ電極を成形し、溶接試験に供した。

### 2.2 母材

母材には自動車ボディ用材料として広く使用されている板厚1mmのAl-4.5mass%Mg-0.3mass%Cu合金O材のショットダルフィニッシュ仕上げの板を用いた。

これを353Kの希酸浴に浸漬して表面酸化膜を除去した後、表面に成形用潤滑油0.2g/m<sup>2</sup>を塗布したものを塗油材として溶接試験に供した。

また、酸洗材として表面酸化膜を除去したままのものも溶接試験に供した。

### 2.3 溶接試験条件

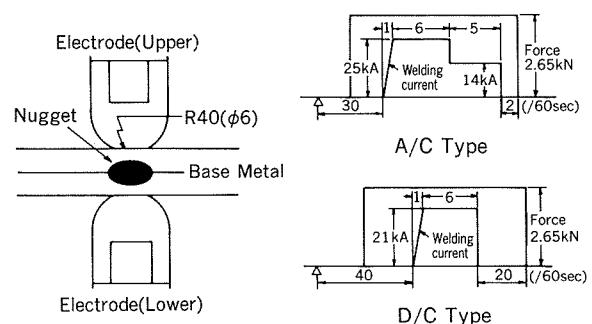
実験には単相交流定置式スポット溶接機を用いた。溶接条件は、Fig. 1に示すようにWES 7302に準じ、径5mmのナゲットが得られる条件とした。なお、溶接速度は1回/2s、冷却水量5×10<sup>-5</sup>m<sup>3</sup>/sとした。また、インバーター式直流定置式スポット溶接機を用いて、Fig. 1に示す条件で同様に溶接試験を行った。

### 2.4 評価方法

前述の条件下で連続的に溶接を行い、20回毎に溶接継手をサンプリングし、引張剪断荷重が初めてJIS B級基準(1.29kN)以下となった打点数(強度下限値到達打点)を比較した。溶接試験は、1条件につき3回ずつ行い、低い方の値にて評価した。また、溶接試験中電極と母材の間に通電せず感圧紙をはさみ、電極と母材の接触状況を観察し、電極径拡大の程度や損耗状態を調査した。母材に形成された圧痕の外観についても逐次比較を行った。

Table 1 Composition and properties of specimens.

Specimen	Content/mass%				Electrical conductivity %IACS	Hardness HV	Softening temp. K
	Ag	O	Cr	Cu			
STAR	0.09	0.012	-	Rem.	97.8	105	625
Cu-Cr	0.00	0.002	1.05	Rem.	85.0	150	775



Base metal  
Material : Al-4.5mass%Mg-0.3mass%Cu  
Thickness : 1mm  
Surface : Acid cleaning, → Lubricant 0.2g/m<sup>2</sup>

Welding conditions  
Machine : Single phase AC stationary type or Inverter DC stationary type  
Electrode force : 2.65kN  
Frequency : 1weld/2sec.

Fig. 1 Method of consecutive spot welding test.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 交流溶接機による塗油材の溶接性

Fig. 2 に交流溶接機による塗油材の溶接継手の引張剪断荷重の経時変化を示す。クロム銅電極では 500 打点付近で引張剪断荷重が大きく低下して寿命に至ったのに対し、Cu-Ag-O 合金電極（以下、STAR 電極と称す）では 3000 打点以上まで引張剪断荷重が高く安定し、3200 打点付近からナゲットが 2 分割し始めて引張剪断荷重の変動が大きくなり、3600 打点付近で寿命に至った。Fig. 3 に STAR 電極およびクロム銅電極の溶接試験中の感圧紙圧痕の変化を示す。STAR 電極はクロム銅電極に比べて電極先端径の拡がりが遅く、クロム銅電極が 500 打点で先端中央に大きな孔がみられるのに対して、STAR 電極は健全であり、2000 打点付近まで顕著な孔はみられなかった。

以下、STAR 電極とクロム銅電極を、感圧紙圧痕に顕著な差が現れ始めた500打点において比較する。Fig. 4 に500打点後の電極先端の外観を示す。クロム銅電極先端には多くの溝がみられ、明らかに STAR 電極より径が大きくなり、中央が窪んでいた。STAR 電極の先端面は比較的平坦で、一部に浅い溝がみられるだけであった。この溝の周辺の組織は、Fig. 5 に示すように、溝を中心にして放射状に変形しており、溝を埋めるように最表面が塑性変形し、電極と母材の接触面積を維持する効果があるものと考えられる。一方、クロム銅電極の先端には大きな溝が多数みられ、溝の周辺はほとんど変形しておらず、加工組織のままであった。クロム銅電極では STAR 電極にみられたような最表面での塑性変形がみられず、後述の電極損耗過程により溝が多数形成され、接触面積の低下が激しいものと考えられた。EPMA 分析によるといずれも溝の内部に一部マグネシウムを含む CuAl<sub>2</sub> が存在し、共晶融解を生じたことを示唆していた。

アルミニウム合金のスポット溶接の場合の電極損耗過程は次のように考えられる<sup>4)</sup>。まず電極先端にアルミニウムが付着し、溶接の余熱あるいは次の溶接の発熱により付着したアルミニウムへの銅の固相拡散が生じ、低融点の共晶組成となる。溶接時の発熱により共晶融解が生じ、アルミニウム側および電極側にマクロ的な固液拡散が生じる。融解部はアルミニウム側に付着し、電極側に溝が残され、その内部に共晶成分が残る。このような現象は電極先端温度が高いほど顕著である。銅とアルミニウムが接触した状態で温度が上昇すると、821K で共晶融解が生じ、マグネシウムが共存すると 722K でも局部的に共晶融解が生じる可能性がある<sup>7)</sup>。導電率が高い STAR 電極は、クロム銅電極に比べて電極先端温度が上昇しにくく、共晶融解による電極先端の損耗が生じにくいものと考えられる。また、STAR 電極はクロム銅電極に比べて軟らかく、軟化温度も適度に低いため、電極先端に凹凸が生じても塑性流動により電極先端面が平坦に

保たれるものと考えられる。母材との接触面積が維持されるので、局部的な通電による過度の発熱や、偏ったナゲットやリング状ナゲットが生じにくいものと考えられる。

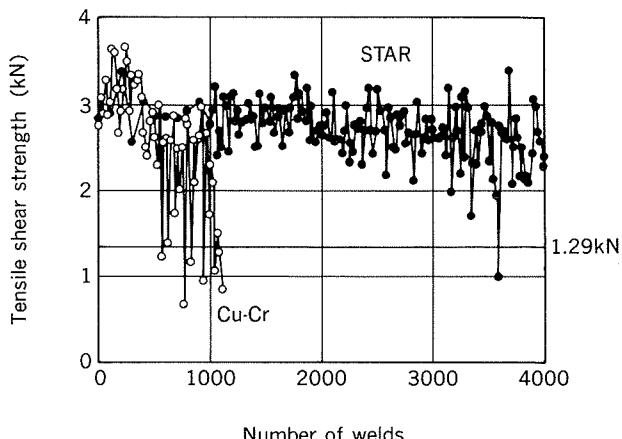


Fig. 2 Tensile shear strength of welded base metal for lubricant coated Al-Mg alloy sheets using AC welding machine.

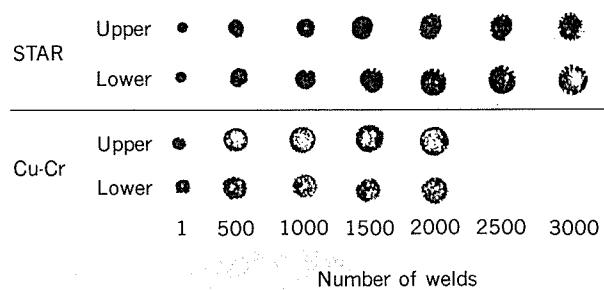


Fig. 3 Transformation of electrode tips for lubricant coated Al-Mg alloy sheets using AC welding machine.

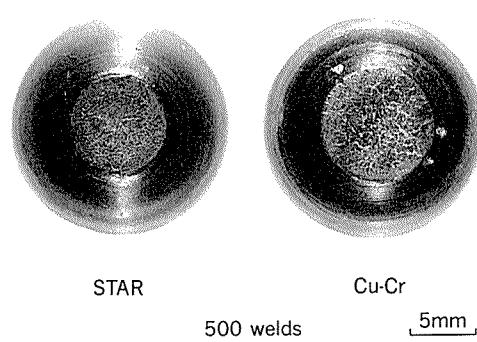


Fig. 4 Appearances of the tip surface after 500 welds for lubricant coated Al-Mg alloy sheets using AC welding machine.

Fig. 6 に母材の圧痕の推移を示す。STAR 電極では電極先端に溝が生じにくいため、クロム銅電極に比べて滑らかな圧痕が長期にわたり維持された。これも STAR 電極の場合に電極先端の温度上昇が小さく、銅とアルミニウムの共晶融解による溝の形成が遅いことによるものであり、溶接部の外観が重視される用途においても STAR 電極はクロム銅電極よりもドレッシング間隔を長くすることができ、有用であると考えられる。

### 3.2 母材表面の影響

Fig. 7 に単相交流溶接機による酸洗材の溶接試験結果を示す。酸洗材は塗油材に比べて電極寿命が長く、クロム銅電極では強度下限値到達打点が2000打点、STAR 電極では15000打点以上と非常に長かった。Fig. 8 に STAR 電極およびクロム銅電極の溶接試験中の感圧紙圧痕の変化を示す。いずれも塗油材に比べて電極先端径の拡がりが遅かった。塗油材に比べて酸洗材の電極寿命が長かった原因は、接触面に油が存在することにより接触抵抗が増し、電極先端の発熱が大きく、共晶融解や軟化が生じやすいためと考えられる。また、油が存在すると、発熱に伴う油の気化による電極と母材の接触面からの油の噴出により電極先端面に溝が生じやすく、窪みの成長が早いために電極寿命が短くなることも推測される。

### 3.3 溶接機の影響

Fig. 9 にインバーター直流溶接機による塗油材の溶接試験結果を示す。直流溶接機の場合は、交流溶接機の場合に比べて電極寿命が短く、クロム銅電極では強度下限

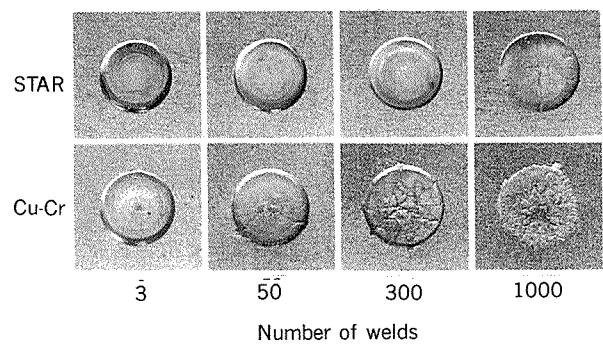


Fig. 6 Surface appearances of lubricant coated Al-Mg alloy sheets using AC welding machine.

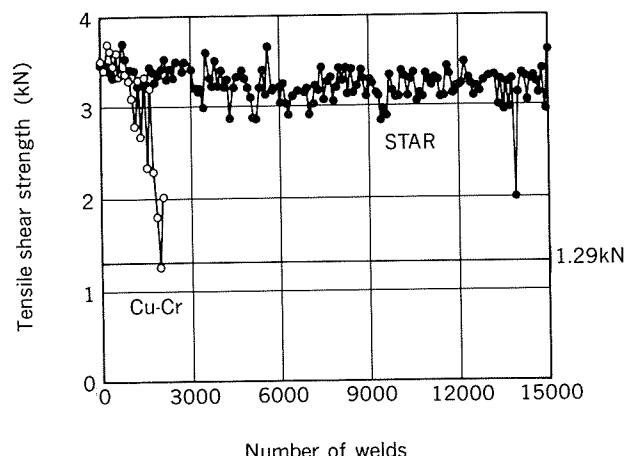


Fig. 7 Tensile shear strength of welded base metal for acid cleaned Al-Mg alloy sheets using AC welding machine.

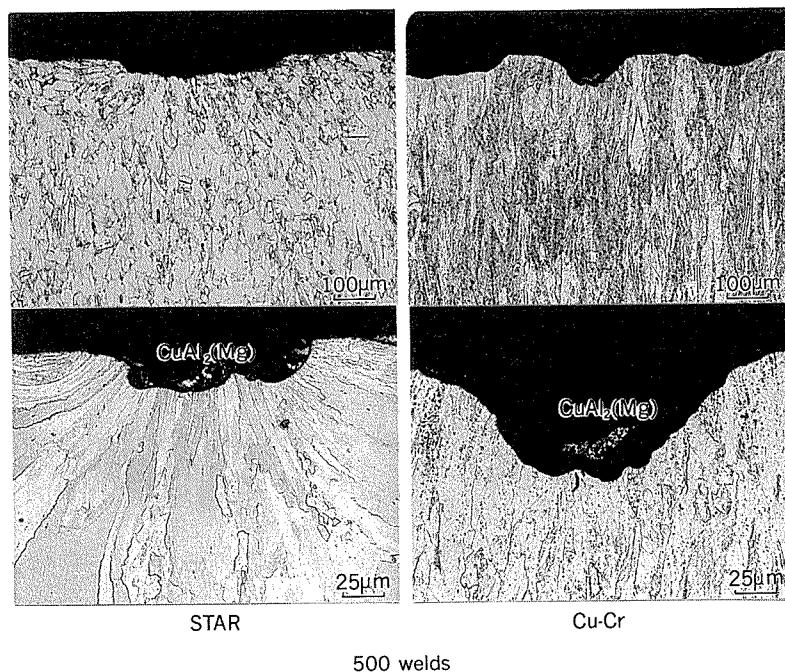


Fig. 5 Cross section of ditches on surface of the tip after 500 welds for lubricant coated Al-Mg alloy sheets using AC welding machine.

値到達打点が約250打点、STAR 電極では強度下限値到達打点が1500打点以上であった。Fig. 10 に STAR 電極およびクロム銅電極の溶接試験中の感圧紙圧痕の変化を示す。直流溶接機の場合には、下側（正極側）電極の損耗が非常に早かった。

直流溶接機を使用した場合にも、STAR 電極はクロム銅電極より強度下限値到達打点は長かったが、交流溶接機の場合に比べて初期から引張剪断荷重のばらつきは大きかった。いずれの電極においても、交流溶接機の場合には正負電極間に差はみられなかったが、直流溶接機の場合には正極側の電極の損耗が激しく寿命が短かった。これは、導電率の異なる物質間に電流が流れた時に生じるペルチエ効果（熱電対に熱起電力が生じるゼーベック効果の逆）の影響で、導電率の低い母材から導電率の高い電極に電子が移動する際に接触面で発熱が生じるために、電極の損耗が激しくなると考えられる。負極側では逆に吸熱が起こり、電極の損耗が少ないものと考えられる。従って、アルミニウム合金板のスポット溶接には、電極寿命の点から交流溶接機が適すると考えられるが、直流溶接機にも電源効率が高いことや溶接ガンを軽量化できる等利点もあるので、直流溶接機における正極側電極の損耗についての対策が必要である。対策としては、正極側電極を強冷却する、電極の極性を適当な間隔で繰り返し逆転する、等が考えられる。

### 3.4 その他

最後に、Fig. 11 に STAR 電極とクロム銅電極の各溶接条件での電極寿命（強度下限値到達打点）をまとめた。STAR 電極は各種溶接条件において、クロム銅電極の2～7倍の寿命を有していた。

今後、自動車組み立てライン等ではアルミニウム合金板と鋼板が交互に溶接されることが予想される。本合金系電極材の鋼板（めっき鋼板）のスポット溶接性について調査を行い、一部有望な結果を得ている。さらに、アルミニウム合金板と鋼板の混合溶接についての調査を行う予定である。

本合金は、径2mm～32mm の丸棒の範囲で容易に製造でき、角棒あるいは円盤等の形状でも製造が可能である。

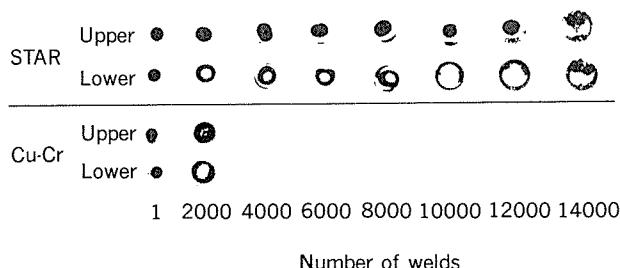


Fig. 8 Transformation of electrode tips for acid cleaned Al-Mg alloy sheets using AC welding machine.

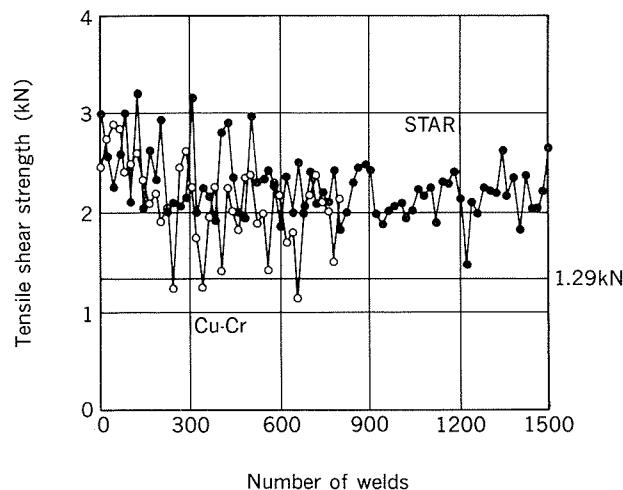


Fig. 9 Tensile shear strength of welded base metal for lubricant coated Al-Mg alloy sheets using DC welding machine.

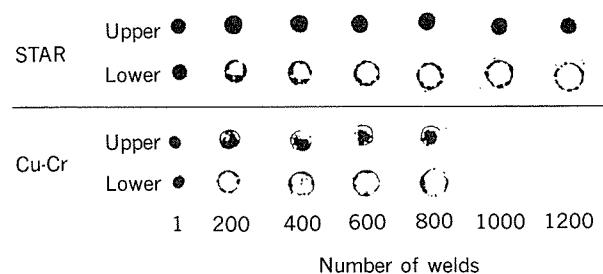


Fig. 10 Transformation of electrode tips for lubricant coated Al-Mg alloy sheets using DC welding machine.

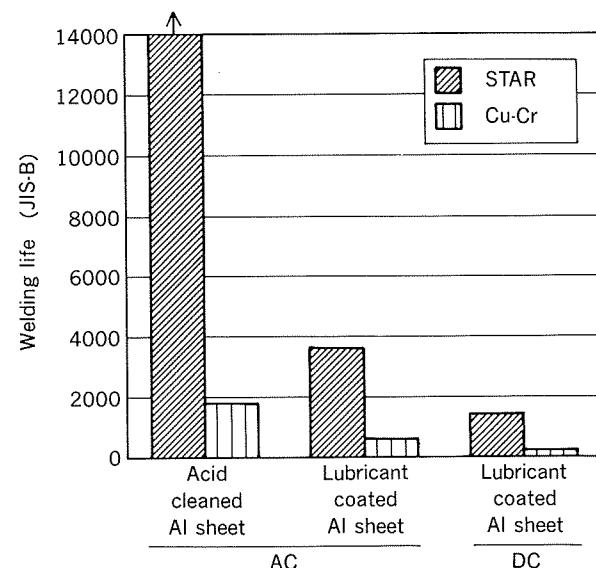


Fig. 11 Resistance spot welding properties of both STAR and Cu-Cr electrodes.

#### 4. 結 言

(1) 5000系アルミニウム合金塗油材の抵抗スポット溶接に際して、従来のクロム銅電極の寿命が約600打点であるのに対し、STAR電極は、3000打点以上と著しく優れた溶接特性を有していた。

(2) 塗油材に比べて酸洗材の電極寿命が長かった。

STAR電極は、クロム銅電極の5000系アルミニウム合金酸洗材の寿命が約2000打点であるのに対し、15000打点以上の非常に長い寿命を有していた。

(3) 交流溶接機に比べて直流溶接機（インバーター式）の方が電極寿命が短かった。これはペルチエ効果による発熱で正極側電極の損耗が促進されたためであると考えられた。直流溶接機の場合にもSTAR電極はクロム銅電極より優れた特性を示したが、交流溶接機の場合に比べて溶接部の強度のばらつきが大きかった。

(4) STAR電極は滑らかな圧痕が維持される打点がクロム銅電極より長く、溶接部の外観が重視される場合に

も適するものと考えられる。

(5) STAR電極の寿命が長い理由として、本電極材が高い導電率と適度な軟化温度を有しており、電極先端の温度上昇が小さく、共晶融解等が生じにくくかつ電極先端径の拡がりも少ないことが考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) 細見彌重：本誌，32（1991），1.
- 2) 難波圭三，佐野啓路，水越秀雄，長谷川義文：本誌，32（1991），56.
- 3) 笹部誠二：溶接技術，41（1993），68.
- 4) 熊谷正樹，永田公二，難波圭三，佐野啓路：伸銅技術研究会誌，31（1992），151.
- 5) 熊谷正樹，永田公二，佐野啓路，難波圭三：伸銅技術研究会誌，33（1994），161.
- 6) 松山欣一：溶接技術，3（1986），19.
- 7) L.F. Mondolfo : *Aluminium Alloys : Structure and Properties*, Butterworth & Co.,Ltd. (1976), 497.

技術資料

STC(スーパーティンコート)銅管の性能について

山田 豊 湧美哲郎  
伊藤順一 米光誠  
永田公二

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## STC(スーパーティンコート)銅管の性能について\*

山田 豊\*\* 湧美哲郎\*\*\*  
伊藤順一\*\*\* 米光誠\*\*\*  
永田公二\*\*

## Performance of STC (Super Tin Coat) Copper Tube for Cold and Hot Water Service System

Yutaka Yamada, Tetsuro Atsumi, Jun-ichi Ito, Makoto Yonemitsu, Koji Nagata

Copper tubes have been satisfactorily used in cold and hot water service system. However, the cuprosolvency problem due to general dissolution of copper, the leakage accident caused by pitting and erosion-corrosion have been occasionally experienced mainly on water quality/piping system.

To solve these corrosion troubles, we have successfully developed tin coated copper tube named as STC (Super Tin Coat) tube. The purpose of this paper is to describe the corrosion resistance of STC tube under the corrosive surroundings where copper tubes severely suffer cuprosolvency, pitting corrosion and erosion-corrosion.

The results obtained are summarized as follows :

- (1) STC tube shows high anti-cuprosolvency until low pH of water at 4.5. In the field test, this property has being maintained over two years.
- (2) STC tube also shows excellent pitting corrosion resistance in water with high pitting tendency of both Type I and Type II and erosion corrosion resistance under highly turbulent flow at 10 m/s in Jet test.
- (3) The corrosion resistance of STC tube is due to the stable tin oxide film formed on the coating in water and to the sacrifice effect with less noble potential of stable tin oxide film compared with the copper substrate.
- (4) Long life of tin coating is expected based on the results of surface analysis and the field test.

### 1. はじめに

銅管は加工性、施工性、熱伝導性とともに淡水中で耐食性に優れることから給水・給湯配管や熱交換器用伝熱管として広く使用されている。その使用実績は長年にわたりほぼ満足されるものである。しかし、使用環境、特に水質によっては稀ではあるが、銅イオン溶出いわゆる“青水”問題が生じたり、管内面に孔食や潰食を生じ、漏洩事故に至る場合がある。1992年に当社が実施した銅

管の腐食調査を現象別に分類すると、孔食、潰食ならびに“青水”問題が、調査件数227件中109件とほぼ半数を占めている。この状況はここ数年、大きく変化していない。

衆知のように、腐食問題は材料と環境の接点で生じるものである。上述の淡水環境での銅管の腐食問題についても、研究が古くから国内外で行われ<sup>1)~6)</sup>、環境側或いは材料側からの対策について提案がなされてきた<sup>7)~9)</sup>。しかしながら、環境側からの対策は設備上等、その適用に限界があり、材料側からの対策も必ずしも充分ではなかった。このため、全体の使用量からみると僅かなものではあるが、銅管の腐食問題は依然として低減されておらず、更なる対策、特に材料側からの対策が望まれてい

\* 第33回伸銅技術研究会（1993年11月、於・大阪）

\*\* 技術研究所金属材料第二研究部 工学博士

\*\*\* 技術研究所金属材料第二研究部

\*\*\*\*技術研究所化学研究部

た。

このような状況に鑑み、著者らは銅管内面に純Snを被覆する表面処理によって、淡水環境下での腐食問題の解決を試みた。その結果、管内面に厚さ1~2μm前後の純Snを均一に被覆することにより、銅管の耐食性が向上することを確認し、給水・給湯用銅管に適用した<sup>10)11)</sup>。

本報では、実用化した内面Sn被覆処理銅管（以後、STC銅管と記す）の性能とその特性について報告する。

## 2. STC銅管のSn被覆処理

銅管内面を金属或いは樹脂で被覆して防食することを考えた場合、使用する被覆材として多くのものが考えられる。銅管は配管接合において、継手を使用し軟ろう付或いは硬ろう付で接合する為、その接合部で高温の熱影響を受けることから、被覆材に樹脂を使用することは困難である。従って、著者らは被覆材として金属を採用し、その中でもSnを選択した。その理由には以下の2点があげられる。第一は、淡水環境下においてSnは広範囲のpH域において安定とみなされること<sup>12)</sup>、第二は、Snは水道法に基づく厚生省令の水質基準<sup>13)</sup>において何ら規制をうけるものではなく、更に食缶或いは食器にSnめっきとして実用されており、人体に無害と判断されたことによる。

上述のことを背景に、著者らは銅管内面へのSn被覆処理方法の検討をおこない、4m長さの定尺は無論のこと、長尺であっても厚さ3μm以下の純Snを均一に被覆することが可能な技術を確立した<sup>14)</sup>。Sn被覆処理工程の概念図を図1に示す。Sn被覆処理工程は被処理材である銅管内表面を活性化する前処理工程とSn皮膜を形成させるSn被覆工程から成る。いずれの工程も銅管内に処理液を流通させ、Sn皮膜の厚さをSn被覆処理液の温度および流通時間で管理し調整するものである。

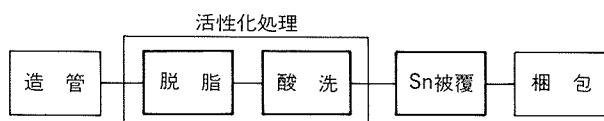


図1 Sn被覆処理工程概念図

## 3. STC銅管の耐食性

### 3.1 実験室試験評価

#### 3.1.1 銅イオン溶出性

STC銅管の銅イオン溶出性を“青水”問題が生じている名古屋市上水（表1）を使用して水のpHを変えて調べた結果を図2に示す。pHの低下とともにりん脱酸銅管の銅イオン溶出量は1ppm以上まで増大するが、STC銅管の銅イオン溶出量はpH4.5以上の水質におい

て、0.1ppm以下である。

また、湯沸器の熱交換器部のりん脱酸銅管にSTC処理をおこない、12時間毎に間欠使用した場合の銅イオン溶出量の経時変化を図3に示す。りん脱酸銅管の銅イオン溶出量は使用日数とともに低下するが初期値は1ppm以上、使用200日後で0.5ppm以上と高い。これに対し、STC銅管の銅イオン溶出量は通水初期から0.1ppm以下

表1 名古屋市上水の水質分析結果（一例）

pH	導電率	全硬度	Ca硬度	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SiO}_2$	Cu	R-Cl
	( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	( $\text{CaCO}_3 \text{ ppm}$ )					(ppm)		
6.5	70	30	7	6	13	10	10	<0.1	0.2

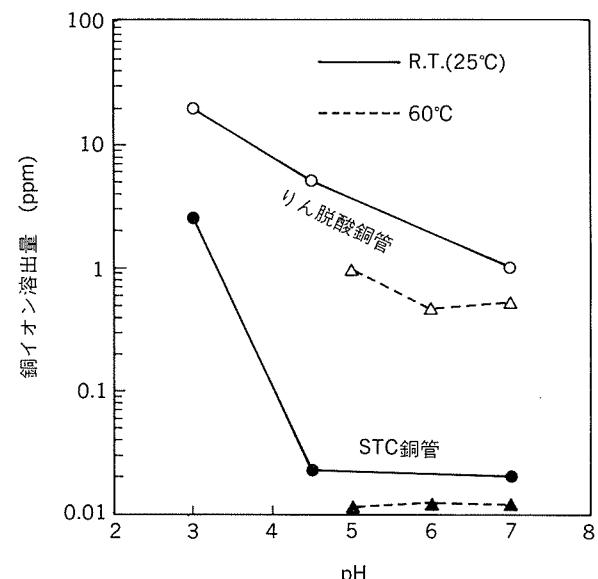


図2 水のpHと銅イオン溶出量の関係

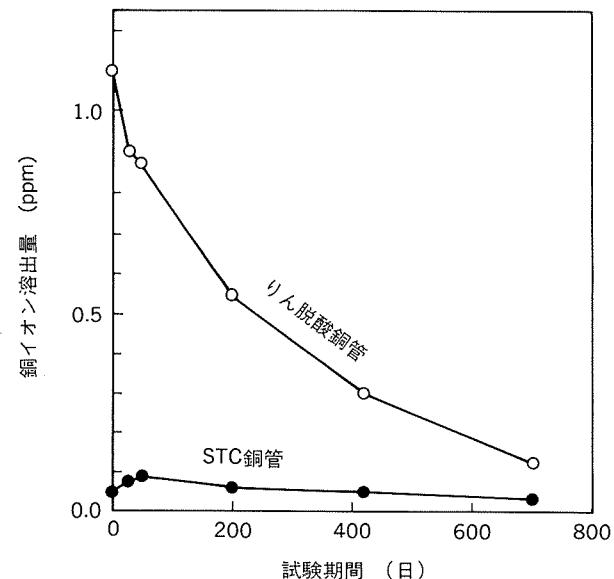


図3 湯沸器の熱交換器部にSTC処理をおこない12時間毎に間欠使用した時の銅イオン溶出量の経時変化

と少なく、その特性は700日を経過してもほとんど変わることなく維持されている。

### 3.1.2 耐孔食性

STC銅管の耐孔食性を評価するため、孔食(II型)を生じやすい東京都金町水系( $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-} < 1$ , pH < 7, 残留塩素濃度, 3ppm)を模した60°Cの温水で、通湯試験を1年間おこなった。試験後の腐食状況を図4に示す。りん脱酸銅管の内面はCuOとみなされる黒色皮膜が生成し、直径約0.5mm程度の暗緑色を呈するマウンドが散見された。そして、このマウンド下部には深さ0.05~0.10mmのいわゆるII型孔食が生じていた。

一方、STC銅管の内面は薄茶色および白色スケールが付着していた。これらスケールを除去すると表面は灰

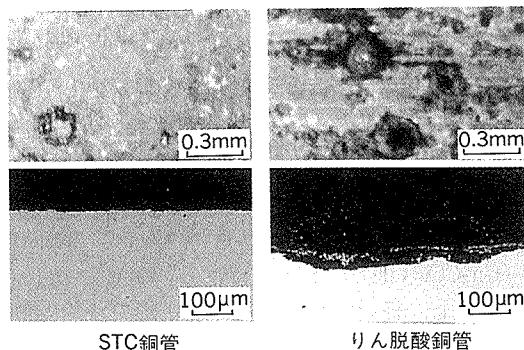


図4 通湯試験後のSTC銅管の内面および断面状況  
(II型孔食, 1カ年後)

白色を呈し、孔食の発生は全く認められなかった。また、図5に示すようにSn被覆層にはSnの高いピークが認められ、その充分な残存が確認された。更に、Sn被覆層の最表層にOのピークが認められたことから、SnはSn酸化物として存在するものと考えられた。また、図6に示すように同時に供試したSn被覆層の人工剥離部においても、孔食の発生は認められず、Sn被覆層は銅管に対し犠牲陽極的に作用しているものと考えられた。

### 3.1.3 耐漬食性

STC銅管の耐漬食性をジェット試験にて評価した。試験水として60°Cの名古屋市上水に $\text{Cl}^-$ を100ppm添加し、pH 6.0~6.5(pH調整はフタル酸水素カリウム使用)に調整したものを使用し、空気5~10%吹き込みながら流速10 m/sで供試管に直角に試験水を衝突させた。試験期間は3カ月である。試験後の腐食状況を図7に示す。りん脱酸銅管には試験水衝突部の広範囲にわたって最大腐食深さで約0.15mmの漬食が生じていた。一方、STC銅管は内面に試験水の衝突による水跡がみられたものの、腐食は全く認められなかった。

このように銅管表面の皮膜を破壊する意味で実配管における淡水よりも厳しい環境の中でSTC銅管が良好な耐漬食性を有したことは実環境でも満足する性能を有するものと考えられる。

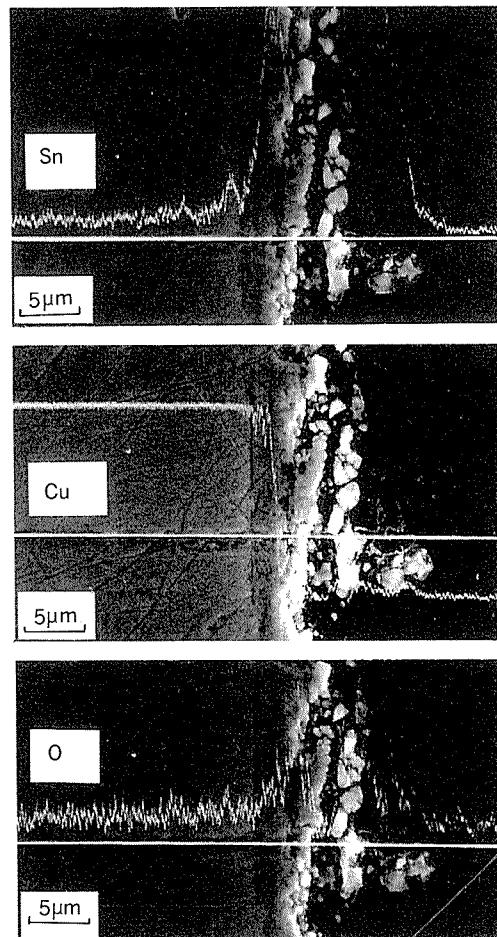


図5 通湯試験後のSTC銅管の断面EDS線分析結果

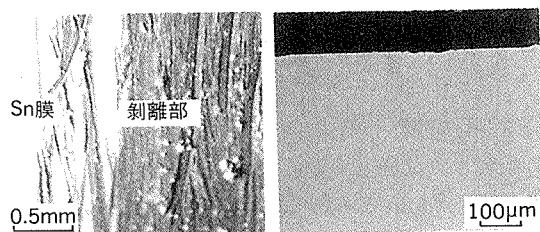


図6 通湯試験後のSTC銅管人工剥離部の内面および断面状況

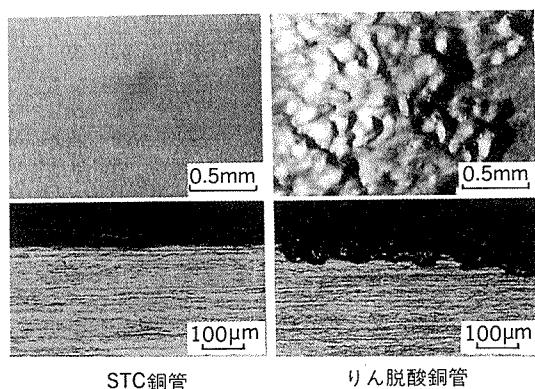


図7 ジェット試験後のジェット流衝突部の内面および断面状況  
(漬食, 3カ月後)

### 3.2 フィールド試験評価

#### 3.2.1 北海道道東地区：銅イオン溶出地域

北海道道東地区では、使用水水質のpHが年間を通じ6.2~7.0の範囲で変動することにより、既設の銅管に“青水”問題が生じている<sup>15)</sup>。本地区の3戸の戸建住宅にSTC銅管を配管し、定期的に配管内24時間滞留中の銅イオンを原子吸光度法により測定した。また、供試管配管と同時期に、りん脱酸銅管で配管された住宅の銅イオン溶出量を比較とした。結果を表2に示す。

STC銅管配管前には0.5~2ppmであった溶出量は配管率が約60~80%ではあるものの、配管翌日には0.08~0.15ppmと配管前の1/4~1/20になった。その後の溶出量はいずれの住宅においても6カ月間にわたり変化せず安定で良好な銅イオン溶出抑制効果を示している。また、6カ月後の内面調査において、腐食発生はみとめられず、

表2 北海道道東地区でのフィールド試験における銅イオン溶出量の経時変化

試験建屋	A(83%*1)	B(63%*1)	C(59%*1)	D				
配管材料	STC銅管				りん脱酸銅管			
供給システム	給水	給湯	給水	給湯	給水	給湯	給水	
試験前	—	—	0.50	2.08	1.36	1.84	—	—
試験開始後	1日	0.08	0.12	0.13	0.13	0.15	0.08	—
	1ヶ月	0.13	0.16	0.12	0.24	0.19	0.24	0.32
	3ヶ月	0.05	<0.05	0.10	0.26	0.20	0.20	1.65
	6ヶ月	<0.05	0.08	0.10	0.18	0.15	0.28	2.06

\*1 STC銅管配管率

十分なSnの残存も確認された。一方、りん脱酸銅管により配管された住宅の銅イオン溶出量は6カ月後においても、1.5~2ppmとSTC銅管の場合の6~40倍高い値を示した。

#### 3.2.2 北海道道南地区：II型孔食発生地域

早期にII型孔食による漏洩事故を経験している北海道道南地区の2戸の戸建住宅にSTC銅管とりん脱酸銅管を配管し、性能を比較検討した。本地区的水質はpH6.8,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^- > 2$ ,  $\text{SiO}_2$  30~40ppmとII型孔食発生傾向の高い水質である。2年経過後の供試管内面および断面状況を図8に示す。STC銅管の内面は灰色に変化し白色スケールが付着している程度で、孔食の発生は全く認められなかった。更に、Sn被覆層の断面EDS線分析により、十分なSnの残存が確認された。一方、同時に供試したりん脱酸銅管の内面には水ガラスが付着したようなSiを含んだ皮膜が生成し、局部的に微小な緑青色スケールの盛り上がりがみられ、その下で深さ約0.1mmの孔食が生じていた。この孔食は当地区で生じている孔食の特徴を示すものである<sup>16)</sup>。

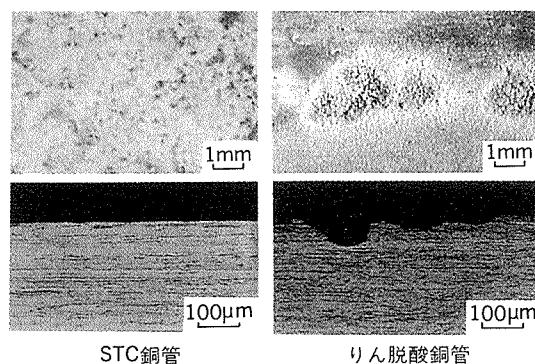


図8 北海道道南地区でのフィールド試験後(2カ年後)の内面および断面状況

#### 3.2.3 東関東地区：I型孔食発生地域

低pH(6.2), 高遊離炭酸(30ppm)の地下水が使用されている東関東地区では、軟質銅管にI型孔食が生じている。本地区において、STC銅管とりん脱酸銅軟質管を配管し、性能を比較検討した。2年経過後のSTC銅管の内面は灰黒色に変化したが、腐食の発生はみられなかった。一方、りん脱酸銅軟質管の内面には塩基性炭酸銅( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ )を主体とする緑青色スケールが均一に形成し、軽微であるものの全面に深さ約0.06mmの孔食を生じた。

### 4. 配管施工性

STC銅管を建築用配管として使用する上で継手を使用した接合を避けることはできない。配管施工を考慮し、市販のろう材とソケット継手を使用してSTC銅管に軟ろう付(Hソルダー使用)および硬ろう付(BCup-3使用)を行なった。軟ろう付後の熱影響部の外観状況は光沢のある銀色の表面を呈しており、図9の(a)に示すオージェ分析結果から、Sn膜は金属間化合物等に変化せず、その大部分が純Snとして残存していることが示唆された。一方、硬ろう付後の熱影響部の外観状況は青紫色の表面を呈しており、図9の(b)に示すオージェ分析結果から、Sn膜はSn原子濃度に対して約30%の $\eta-\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、あるいは約20%の $\epsilon-\text{Cu}_3\text{Sn}$ に変化していることが示唆された。

軟ろう付あるいは硬ろう付で上述のSn膜の状態となったSTC銅管の耐食性について、3.1.2および3.1.3と同様の腐食環境で評価した。結果を図10に示す。いずれのSn膜の状態でも、孔食あるいは潰食の発生はみられず良好であり、Sn膜が純Snから金属間化合物に変化しても、その性能は維持されることが確認された。この結果から、STC銅管はりん脱酸銅管と同様な取扱いをしても何ら問題はないものと判断された。

一方、継手部での腐食による漏洩事故は厚肉であることもあって一般に生じていないが、中央給湯方式の配管

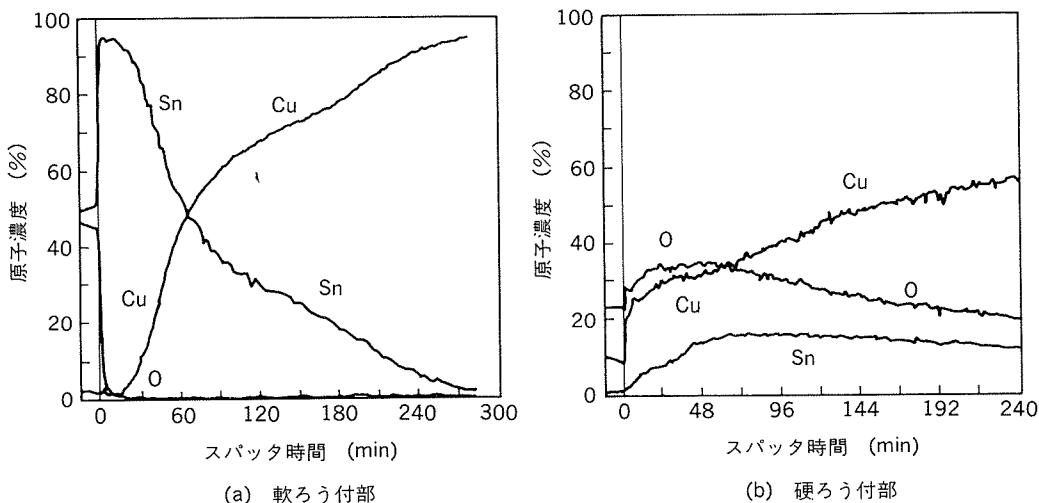


図9 軟ろう付および硬ろう付部のオージェ半定量分析結果  
(a) 耐孔食性 (b) 耐潰食性

システムに限って、潰食の発生を経験している。従って、このような配管システムに使用する継手にはSTC処理した継手の使用を推奨する。但し、STC銅管およびSTC処理した継手を900°C以上の高温で10分間以上加熱した場合、被覆層は5~6mass%Snの $\alpha$ 相に変化し、この組成の耐食性は純Sn、あるいは $\varepsilon$ 、 $\eta$ の金属間化合物に比較して若干耐食性が劣る。従って、硬ろう付の場合に

は、過剰な加熱を施さない等、適正な条件での処理が望まれる。また、軟ろう付については、一般におこなわれるろう付方法で、Sn膜が $\alpha$ 相に変化することはなく、取扱上制約される条件はない。

## 5. 製造範囲と納入実績

### 5.1 製造範囲

建築配管用に使用されるSTC銅管の製造範囲を表3に示す。標準仕様は外径15.88mmから外径79.38mmの

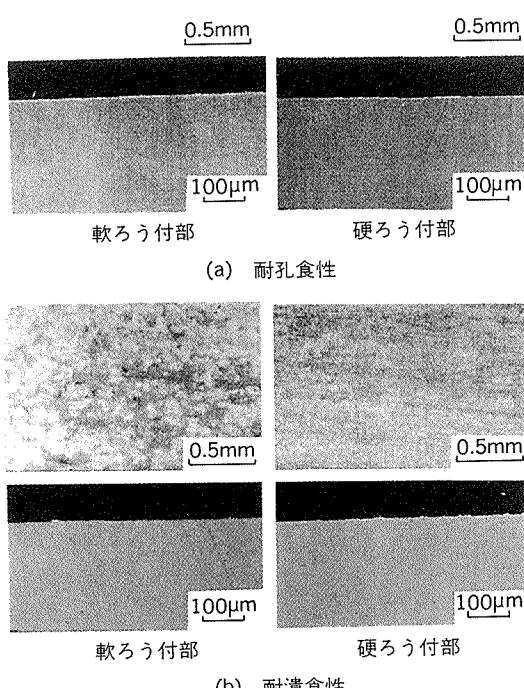


図10 軟ろう付および硬ろう付部の耐食性(II型孔食、潰食)評価結果

表3 STC銅管標準製造範囲

型番	呼び径	外径×肉厚(mm)	長さ(mm)
M	STCM-15	1/2 (15A)	15.88×0.71
	STCM-20	3/4 (20A)	22.22×0.81
	STCM-25	1 (25A)	28.58×0.89
	STCM-32	1 1/4 (32A)	34.92×1.07
	STCM-40	1 1/2 (40A)	41.28×1.24
	STCM-50	2 (50A)	53.98×1.47
	STCM-65	2 1/2 (65A)	66.68×1.65
	STCM-80	3 (80A)	79.38×1.83
L	STCL-15	1/2 (15A)	15.88×1.02
	STCL-20	3/4 (20A)	22.22×1.14
	STCL-25	1 (25A)	28.58×1.27
	STCL-32	1 1/4 (32A)	34.92×1.40
	STCL-40	1 1/2 (40A)	41.28×1.52
	STCL-50	2 (50A)	53.98×1.78
	STCL-65	2 1/2 (65A)	66.68×2.03
	STCL-80	3 (80A)	79.38×2.29

LおよびMタイプでH材である。また、STC処理した被覆銅管(O材、長尺)の製造もおこなっている。

更に、STC銅管は工業用水を冷却水とする多管式熱交換器の伝熱管として使用される場合もある。この場合の製品寸法、調質の一例は外径19.05mm×長さ5000mmのO材である。STC処理した伝熱管はロール拡管にて管板に取付けられる。

銅イオンの溶出あるいはI型孔食が問題となる給湯器の熱交換器管への適用も可能である。この場合、熱交換器組立て時に炉中ろう付が実施され、この炉中ろう付の温度と時間の関係で、前述したようにSTC銅管のSn被覆層が5~6mass%Snのα相に変化し、耐食性が劣化する。これを避ける為、熱交換器組立て後にSTC処理を実施している。

## 5.2 納入実績

表4に建築用STC銅管、表5および表6に多管式熱交換器用STC銅管および熱交換器組立て後のSTC処理の納入実績を示す。

表5 多管式熱交換器用のSTC銅管の納入実績

メーカー	熱交換器仕様	納入時期	STC銅管仕様	数量(m)
S社	オイルクーラー	H3/12	管外径 19.05×5000mm	7350
"	"	H5/4	管外径 19.05×5000mm	7350

表6 給湯器の熱交換器用銅管のSTC処理実績\*

メーカー	熱交換器仕様	納入時期	STC処理台数
A社	給湯器	H3/4	5台
B社	給湯器	H5/2	4台
C社	給湯器	H5/9	3台

\* 热交換器組立て後、STC処理実績

建築用として納入したSTC銅管の総長さは約20,000m(約10t)である。この内、約7割がII型孔食対策用として使用されており、この大部分は新築或いは全面改修の個人・集合住宅、およびホテルであり、調質は全て

表4 腐食分類・地域および建物別建築用STC銅管の納入実績

対策する腐食分類	建物所在地	建物 <sup>1</sup> 分類	納入時期	STC銅管仕様 <sup>2</sup> 呼び径・タイプ	数量(m)
II型孔食	北海道(登別)	C	H4/5~H6/7	15A~20A, K~Mタイプ	5245
	"(札幌)	A	H5/11~H6/4	15A~32A, Mタイプ	1700
	"(札幌)	B	H6/6	15A~20A, Mタイプ	6476
	東京	B	H4/5~H6/7	20A~50A, L, Mタイプ	667
I型孔食	熊本(阿蘇)	A	H5/8	20A, Mタイプ	20
	千葉(八千代等)	C	H5/5~H6/7	15A~20A, Mタイプ(O材)	1193
	三重(松阪)	B	H6/6	20A, Mタイプ(O材)	50
潰食	石川(松任)	C	H6/7	15A, Mタイプ(O材)	225
	山形	A	H5/10	15A~20A, Mタイプ	100
	東京	B	H3/9~H5/10	20A~32A, L, Mタイプ	184
	"	A	H4/9~H6/4	20A, Mタイプ	88
	千葉	A	H5/11	20A~32A, Lタイプ	120
	"	D	H5/11	20A~32A, Lタイプ	168
	静岡(浜松)	E	H5/11	20A, Mタイプ	12
	岐阜(飛騨)	A	H6/2	25A~40A, Mタイプ	20
海水	高知	A	H5/8~H5/12	20A~32A, Mタイプ	1116
	福岡(博多)	E	H5/11	15A~20A, Mタイプ	200
	北海道(釧路)	C	H5/7	15A~20A, Mタイプ	84
	大阪	B	H5/10	15A~20A, Mタイプ(O材)	1080
	福岡(前原)	C	H5/12	15A~20A, Mタイプ	280
ドイツ連邦共和国 <sup>3</sup>	ドイツ連邦共和国 <sup>3</sup>	D	H6/7	20A, Lタイプ	420

\*1 A: ホテル, B: 集合住宅, C: 個人住宅, D: 工場, E: その他(公共施設等)

\*2 O材と記載したもの以外は全てH材

\*3 輸出品

H材である。I型孔食対策用は水源に地下水を使用した新築或いは全面改修の個人住宅であり、納入したSTC銅管は全てO材にSTC処理した被覆銅管である。潰食対策用は中央給湯方式の配管システムを採用した新築或いは部分改修の集合住宅およびホテルであり、調質は全てH材である。尚、潰食対策用の場合、新築でも潰食の多く生じ易い還管の部分配管用としての納入が多い。青水対策用は新築或いはほぼ全面改修の個人および集合住宅でH材、O材の調質を問わず納入している。

熱交換器用として、オイルクーラー用の伝熱管に、約15,000m(約9t)を納入している。一方、給湯器の熱交換器用銅管への適用は、いずれも熱交換器組立後、STC処理したもので、I型孔食或いは青水対策用である。

## 6. まとめ

りん脱酸銅管内に淡水が流れる環境下での腐食問題対策として開発したSTC銅管の性能評価結果とその特性について以下にとりまとめた。

(1) STC銅管の銅イオン溶出抑制効果は極めて優れ、更に耐孔食性、耐潰食性に優れる。配管施工性も従来の銅管と同等である。

(2) STC銅管の防食効果は、被覆したSn層表面にSnO<sub>2</sub>が形成し、この皮膜の安定化により維持される。更に、SnO<sub>2</sub>のCuに対する犠牲陽極作用も期待されるので、局部的なSn層消失部でも防食されるであろう。

(3) フィールド試験結果から、防食効果は長期にわたり維持されるものと考える。

(4) STC銅管の優れた防食効果から、本銅管を給水・給湯用配管、給湯器の熱交換器管、更に一般の工業用熱

交換器または伝熱管材料として実用化している。

なおフィールド試験実施にあたり、多大なる協力を頂いた関係者各位に、改めて謝意を示す。

## 参考文献

- 1) H.S.Cambell : *BNF Miscellaneous Publication*, No. 574 (1972).
- 2) F.J.Cornwell, G.Wildsmith and P.T.Gilbert : "Galvanic and Pitting Corrosion", ASTM STP-576, ASTM, (1976), 155.
- 3) 山内重徳, 佐藤史郎 : 防食技術, 30 (1981), 469.
- 4) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子 : 防食技術, 30 (1981), 113.
- 5) 浜元隆夫, 熊谷正樹, 河野浩三, 山内重徳 : 本誌, 28 (1987), 16.
- 6) 田中礼次, 西尾正浩 : 本誌, 13 (1972), 141.
- 7) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄 : 防食技術, 34 (1981), 10.
- 8) 浜元隆夫, 熊谷正樹 : 伸銅技術研究会誌, 29 (1990), 101.
- 9) 浜元隆夫, 渥美哲郎, 河野浩三 : 伸銅技術研究会誌, 29 (1990), 101.
- 10) "最近の配管材料", 建築設備と配管工事増刊号, 日本工業出版, 31 (1993), 110.
- 11) 山田 豊 : 学位論文 "建築および熱交換器用銅管の腐食と防食に関する研究", (1993), 69.
- 12) M.Pourbaix : "ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS", Pergamon Press (1966).
- 13) 厚生省令第69号「水質基準に関する省令」1992年12月公布.
- 14) 山田 豊, 米光 誠, 河野浩三 : 特開平4-45282.
- 15) 山田 豊, 伊藤順一, 渥美哲郎, 永田公二 : 第41回 (1994年10月, 於 松山), 腐食防食討論会講演集, 発表準備中.
- 16) 世利修美, 古俣和直, 山田 豊, 田頭孝介 : 第39回 (1992年10月, 於 名古屋), 腐食防食討論会講演集, A-211, 79.

技術資料

復水器用銅合金－チタン二重管の実用化

渥 美 哲 郎 渡 辺 俊 彦  
梅 田 典 孝 永 田 公 二

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 復水器用銅合金－チタン二重管の実用化\*

渥 美 哲 郎\*\* 渡 辺 俊 彦\*\*\*  
梅 田 典 孝\*\*\* 永 田 公 二\*\*\*\*

### Experiences of Duplex Condenser Tube Composed of Titanium and Aluminium Brass

Tetsuro Atsumi, Toshihiko Watanabe, Noritaka Umeda and Koji Nagata

As highly reliable condenser tube, we have successfully developed Duplex tube for replacement of copper alloy tubes in sea water-cooled condenser. Duplex tube—ultra thin titanium tubes clad inside or outside of aluminium brass tube by hydraulic expansion process—shows perfect corrosion resistance and higher heat transfer rate than that of thin titanium tube of 0.5mm in thickness. Furthermore, Duplex tube has compatibility for retubing with copper alloy tubes without alteration of existing condenser because of similar stiffness and joint strength by roller expansion to those of conventional copper alloy ones. The high performance of Duplex tube is ascertained from examinations of tubes served in actual condenser.

It is expected that application of Duplex tubes can convert existing condenser to high performance and reliable one. Finally, it is suggested that newly-built condenser with high performance and reliability can be realized by the application of Duplex tubes—titanium tubes clad inside—with an economical advantage over all titanium condenser.

#### 1. はじめに

海水を冷却水として使用している我が国の発電プラント復水器の伝熱管には、近年、高信頼性の要求から薄肉チタン溶接管が採用される傾向にある。これは、全チタン復水器の使用実績において、チタン管の有する優れた海水耐食性と運転管理の容易さが実証されたことによる。一方、復水器管には従来からアルミニウム黄銅管（以下アルミ黄銅管と称す）が標準材料として採用されており、1970年から今日までに運転を開始した214基の発電プラントの86%，183基には本合金管（空気冷却部に限りチタン管）が使用されているのが現状である。アルミ黄銅管の使用実績は、各種防食対策の適用と非破壊検査技術の向上から、年間漏洩率0.5本／万本程度と、ほぼ満足

すべき状況にある<sup>1)2)</sup>。

しかしながら使用環境、運用条件によってはアルミ黄銅管の海水側、あるいは凝縮水側に腐食が生じ、その程度により管取替えが必要となる。高信頼性、特に海水無漏洩を達成するためには、この種の腐食問題が無い薄肉チタン溶接管が取替え材の候補とはなるが、既設アルミ黄銅管復水器の取替え材としてチタン管を使用した場合、その材料特性から次の不具合が生じる可能性がある；

- (1) 振動による損傷、例えば疲労破壊
- (2) 伝熱性能低下
- (3) 銅合金管板への取付けにおいて固着力、気密性が不充分。

これら不具合を解消しつつ、海水側、あるいは凝縮水側の耐食性に極めて優れ、かつコスト的にも実用性のある伝熱管として、銅合金－チタン二重管を開発した。アルミ黄銅管の内面側、または外面側に極薄肉チタン溶接管を複合した本二重管は、1982年からの実機試験を経て1986年より実用に供され<sup>3)</sup>、ほぼ満足される性能を示している。

\* 平成5年度火力原子力発電大会（福岡、1993年10月20～22日）にて講演、主要部を火力原子力発電誌に投稿中

\*\* 技術研究所金属材料第二研究部

\*\*\* 伸銅所第二製管工場／チタン工場

\*\*\*\* 技術研究所金属材料第二研究部、工学博士

表1 銅合金－チタン二重管の仕様

管寸法		外径：22.2～38.1mm 肉厚：1.25mm（標準） 長さ：最長 24m
構成	内面チタン二重管	外管：アルミ黄銅管（C6871），0.95～1.05mm 内管：チタン管（TTH28W：1種），0.20～0.30mm
	外面チタン二重管	外管：チタン管（TTH35W：2種），0.20～0.30mm 内管：アルミ黄銅管（C6871），0.95～1.05mm

本稿では、開発、実用化した銅合金－チタン二重管の仕様、製造法、諸性能、ならびに使用実績を示すとともに、二重管の経済性について評価した。

## 2. 二重管仕様

銅合金－チタン二重管の仕様を表1に示す。二重管は、アルミ黄銅管の内面側、あるいは外面側に肉厚0.20～0.30mmのJIS 1種、または2種の極薄肉チタン溶接管を複合させたものである。現状の製造範囲は設備の制約上、管外径22.23～38.1mm、管長さ最長24mである。管肉厚は銅合金管の1.25mmを標準とし、複合させる両材質管の肉厚により調整する。

## 3. 二重管製造方法

変形抵抗の大きく異なる二種材質よりなる二重管の製造方法として、最も適した高圧水による拡管法<sup>4)</sup>を採用している。水圧拡管による製造原理の概念を図1<sup>3)</sup>に示した。内管と外管が充分密着する条件は、内管の円周方向弹性限界値（目安として耐力／弹性係数）が、外管のそれを下廻ることである。

二重管の製造は、まず選択した構成材料を各々の標準製造－検査工程を経て製作した後、両材質管の機械的特性（円周方向弹性限界値）が上記を満足するように、適正条件下の熱処理により調整する。次いで、得られた両材質管を嵌合し、水圧拡管により複合する。水圧拡管では、内管内に作用水を導入、シールした後、増圧により内管を拡大変形させて外管に密着させる（図1  $D_o = D_i$ ）。引き続き30～40MPa範囲に増圧し、外管の外径変化量にして0.2～0.8mm程度の変形を加え（同  $D_o = D_i = D'$ ），その状態を一定時間保持後、水圧を除荷する。水圧除荷の際、両材質管の弾塑性変形特性の違いにより、外管の戻り量（スプリングバック量：外径変化量  $D' - D_i$ ）が内管のそれ（同  $D' - D_o$ ）を上廻ることとなり、外管の収縮力によって両管が密着する。この界面密着力は、30～70N/cm<sup>2</sup>と充分な値である。図2に肉厚0.95mmのアルミ黄銅管を外管とし、肉厚0.3mmのチタン溶接管を内管とした二重管の断面状況を示した。両管は充分な密着状態にある。

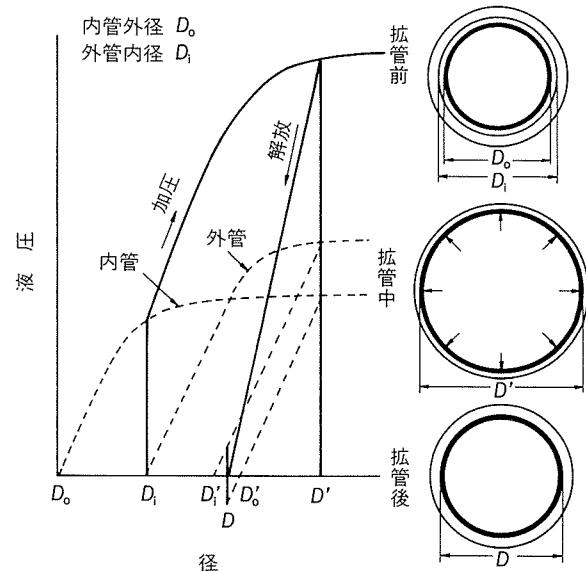
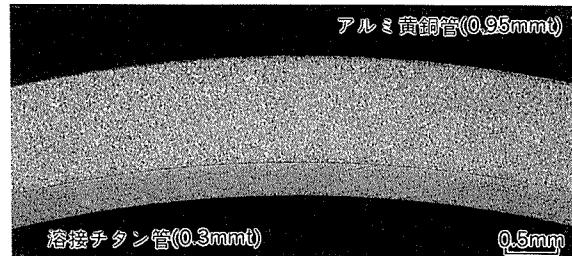
図1 液圧拡管法による二重管製造原理概念図<sup>3)</sup>

図2 内面チタン二重管の断面状況

なお、二重管の外管、あるいは内管となるアルミ黄銅管には、上記製造方法により軽微な圧縮応力が残留する。しかし、機械的特性の調整と適正な水圧拡管条件の選択により、JIS H 3300規定の時期割れ試験においてアルミ黄銅管に割れは検出されず、応力腐食割れの懸念はない。

## 4. 二重管の諸性能

### 4.1 伝熱性能

二重管、および比較用のアルミ黄銅管を有効長2,000mmの復水器を模擬した測定装置に取り付け、管外面を圧力4.0～4.7kPa(34～36mmHg)の低圧飽和蒸気により加熱し、両管内に23±0.5℃の冷却水を平均流速2.0m/sで通水して熱交換させ、二重管の熱貫流率を測定した。得られた値をH.E.I基準にて換算し、各種材質伝熱管の基準熱貫流率と比較した。結果を図3に示す。

二重管の熱貫流率は、複合する薄肉チタン管の熱伝導率がアルミ黄銅管の値の約1/6と低いこと、ならびにアルミ黄銅／チタン界面の接触抵抗により、同一寸法のアルミ黄銅管のそれよりも低下する。しかし、上記測定によれば二重管の界面接触抵抗は平均  $1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ K/W}$

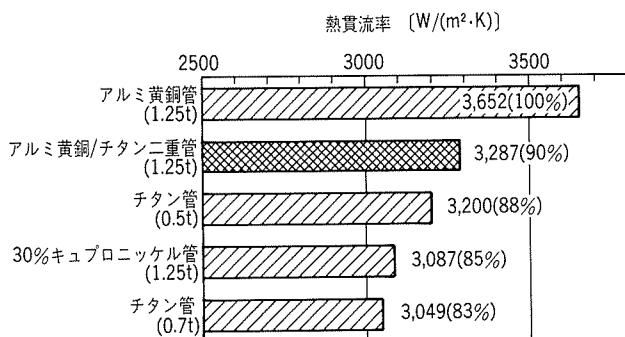


図3 各種復水器管の基準熱貫流率比較  
(HEI基準、外径25.4mm、冷却水入口温度20°C、流速2.0m/s)

であり、同一寸法のアルミ黄銅管に対する熱貫流率の低下は、二重管の種類によらず平均10%と許容範囲内である。二重管は肉厚0.5mmのチタン溶接管を上廻る伝熱性能を示す。

二重管の構成材料としてアルミ黄銅管を選択した場合、その応力腐食割れの懸念から、残留応力を極力小とする製造法の適用が必要である。液圧拡管法以外の二重管製造方法として、管外径を拘束しないボール拡管法、あるいはプラグ拡管法がある。しかしながら、両拡管法により製造した二重管の熱貫流率は、アルミ黄銅管比30~60%と大きく低下し、界面接触抵抗は $3\sim6\times10^{-4}\text{m}^2\text{K}/\text{W}$ と極めて大きい。二重管の製造方法として、液圧拡管法が最も適することが理解される。

#### 4.2 耐振剛性

低圧タービンの排出蒸気流による復水器管の振動問題とその対策については、佐藤ら<sup>5)</sup>により全チタン復水器の実現に向けた薄肉チタン溶接管の場合において詳しく検討された。復水器管の振動問題は、安全な支持板間隔を設定することにより解決される。既設アルミ黄銅管復水器の管取替えを前提として、チタン溶接管、および銅合金一チタン二重管を選択した場合について検討した。

復水器管の振動による損傷を防止するための許容限界支持板間距離 $L$ は、Peakら<sup>6)</sup>の推奨式により求められる。 $L$ は環境条件、管径が同一の場合、材料の弾性係数、および管肉厚（断面二次モーメント）によって変化する。

チタン溶接管は伝熱性能、管コストの観点から薄肉となるため、チタン管の許容限界支持板間距離 $(L_{Ti})$ と既設アルミ黄銅管のそれ $(L_{AB})$ との比 $(L_{Ti}/L_{AB})$ を許容限界支持板間距離係数として、チタン管の肉厚との関係で求めた。結果を図4に示す。管径は、19.05~38.1mmの範囲とした。一般的肉厚である0.5mm、および0.7mmの薄肉チタン溶接管の $L_{Ti}/L_{AB}$ はそれぞれ0.82、0.88であり、肉厚1.25mmのアルミ黄銅管用に設計された支持板間隔の復水器にこれらチタン管を装着した場合、その許容限界支持板間距離を14~20%以上も上廻り、振動による損傷が懸念されることとなる。

開発、実用化した銅合金一チタン二重管については、

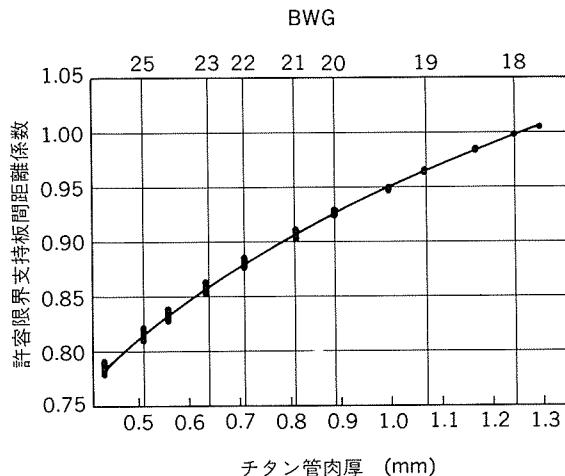


図4 アルミ黄銅管復水器への装着を想定したチタン管の肉厚と許容限界支持板間距離係数との関係  
—管径：19.05~38.1mm—

両構成材料の弾性係数にほとんど差がないこと、およびアルミ黄銅管の肉厚と同一を標準としていることから、既設アルミ黄銅管との剛性差は無視され、蒸気流による振動問題を懸念することなく、その装着が可能である。

#### 4.3 拡管取付け性

銅合金管板への復水器管装着は、一般にロール拡管方式が採用される。薄肉チタン溶接管をロール拡管により銅合金管板に装着する場合、その固着力は銅合金管の場合の1/2~1/3となる。このため、嫌気性接着剤を使用して拡管することにより、その固着力、ならびに気密性を確保しているのが現状である。

銅合金一チタン二重管については、従来のロール拡管により容易に装着が可能であり、かつ充分な気密性が確保されることが示されている<sup>7)</sup>。また図5に示すようにベルマウス加工も可能であって、これまで実用に供された二重管に、何ら問題は生じていない。ここでは、過去

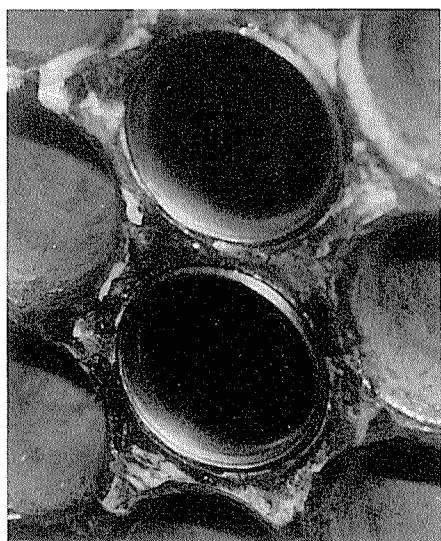


図5 内面チタン二重管の実機復水器への装着状況

の試験が管穴に円周方向の溝を設けた管板を使用したものであったことから、現状一般的な溝なし管穴の管板を使用して実施した二重管の拡管試験結果を示す。

供試管は、肉厚0.95mmのアルミ黄銅、同0.3mmのチタンから構成される内面、および外面チタン二重管であり、比較材として同一肉厚のアルミ黄銅管も供試した。管外径は25.4(+0, -0.38)mmである。供試管を外径60mm、厚さ29mm、管穴径25.4mmのネーバル黄銅製の単穴円筒管板に、スギノマシン㈱製電動自動制御式拡管機(TRC-1468, TR304L, AVR-115, CB234)を用いてロール拡管加工した。拡管加工度は管の肉厚減少率を示す拡管率(簡便法)を指標とした。試験においては、拡管率3~10%の範囲を目標として、コントローラの電流値を2~5Aの範囲で制御して変化させた。管と管穴とのクリアランスは0.1~0.3mmの範囲である。

引張り試験により求めた各種供試管の拡管率と拡管加工部の固着力との関係を図6に示した。内面チタン二重管の拡管率と固着力との関係は、アルミ黄銅管のそれと同程度であり、拡管率4~9%の範囲において、約5MPaと充分な固着力が確保される。一方、外面チタン二重管では、極薄肉チタン管が管板と接触するため、固着力の不足が懸念されたが、拡管率4%未満では固着力3.5~4.5MPaと、アルミ黄銅管の場合よりも小さな値を示すが、拡管率4%以上においては固着力5~7MPaとアルミ黄銅管の場合よりも高い値を示した。なお、嫌気性接着剤(ロックタイト社製グレード638)を使用した場合には未使用時の約2倍の固着力となった。さらに両種二重管とも、拡管加工部はベルマウス加工の有無によらず拡管率5%以上(接着剤未使用)において5MPa×10minの水密試験に合格した。

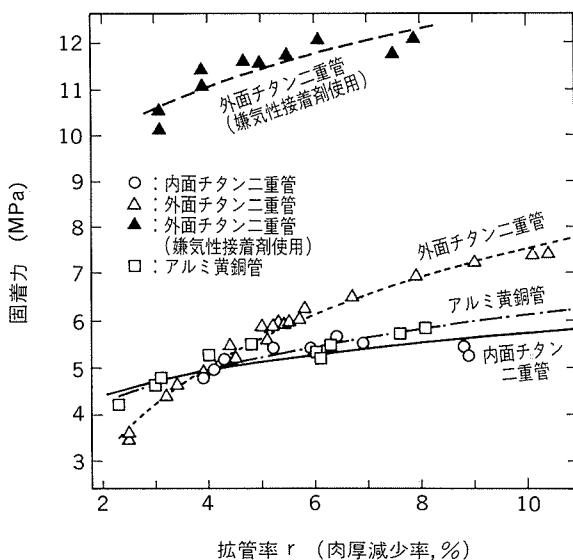


図6 拡管試験における供試管の拡管率と固着力の関係  
 $r = [d - (D - 2t)] / 2t \times 100$  d: 拡管後の管内径(mm)  
D: 拡管前の管穴径(mm)  
t: 拡管前の管肉厚(mm)

銅合金一チタン二重管のロール拡管による管板への装着は、一般の銅合金管と同様に容易であり、かつ、充分な固着力、気密性が確保されること、さらにはベルマウス加工も支障なく適用可能であることが再確認された。最適な拡管率(肉厚減少率)としては5~8%が推奨される。

#### 4.4 耐食性

チタン管が復水器管としての使用条件下において完全な海水耐食性を示すことは疑う余地なく、使用実績においても示されている。また空気冷却部における管外面側のアンモニアアタックに対し完全な耐食性が維持されることも、1970年代以降に部分装着されたチタン管の使用実績から明らかである。

銅合金一チタン二重管は、必要とされる耐食性に応じてその種類が選択される。すなわち、海水側の完全耐食性を期す場合には内面チタン二重管を、凝縮水側のアンモニアアタック、あるいは銅イオン溶出を防止するためには、外面チタン二重管が選択される。

チタンの耐食性が不働態皮膜によるものである限り、複合させるチタン管の肉厚は0.1mmにおいても充分なものとみなされる。その耐久性について、スポンジ製ボールの表面に研削材を付着させた復水器管内面の洗浄用特殊ボール、いわゆるカーボランダムボールの連続通過試験により確認されている。カーボランダムボール通過個数が15万回においても、チタン管の損耗量は平均減肉量にして0.022mm<sup>9)</sup>と僅かである。従って、複合させるチタン管の肉厚0.2~0.3mmは、極めて安全なものとみなしうる。

銅合金一チタン二重管の使用において、銅合金の海水中における自然電極電位が、チタンのそれに比較して卑となるため、両材料が海水に接触する管端部においてのみ、アルミ黄銅管、あるいはネーバル黄銅管板に接触腐食が生じる。この接触腐食は、アルミ黄銅管復水器の空気冷却部にチタン管を装着した場合と同様、電気防食の適用により完全に防止される。アルミ黄銅管、あるいはネーバル黄銅管板の防食、ならびにチタン管の水素吸収による脆化防止の観点から、電気防食の設定電位として-600~-800mV vs SCEが推奨される<sup>9)</sup>。

#### 4.5 管内面洗浄性

復水器管の伝熱性能確保のため、復水器運転中にスポンジボール洗浄による管内面付着物除去が実施される。使用されるスポンジボールは、管内径に対して2~3mm大きな径(オーバーサイズ)が一般的に適用される。オーバーサイズが大きいほど管内面の付着物除去効果は大となる<sup>10)</sup>。アルミ黄銅管復水器に肉厚0.5あるいは0.7mmの薄肉チタン溶接管を部分装着した場合には、肉厚1.25mmの既存アルミ黄銅管よりも管内径が大となり付着物除去効果は低下する。銅合金一チタン二重管はアルミ黄銅管と肉厚を同一とすること、すなわち管内径を同一とすることを標準としている。このため、管内面の付着物

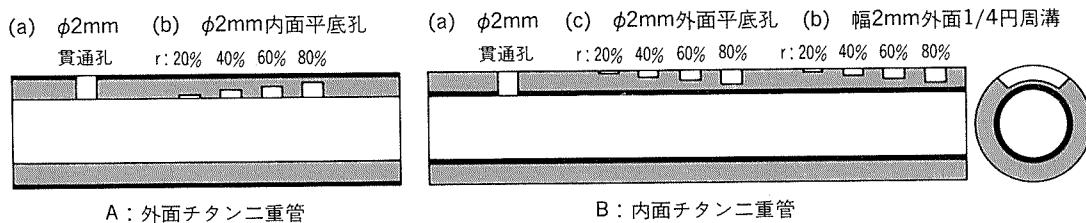


図7 銅合金一チタン二重管の渦流探傷検査人工欠陥

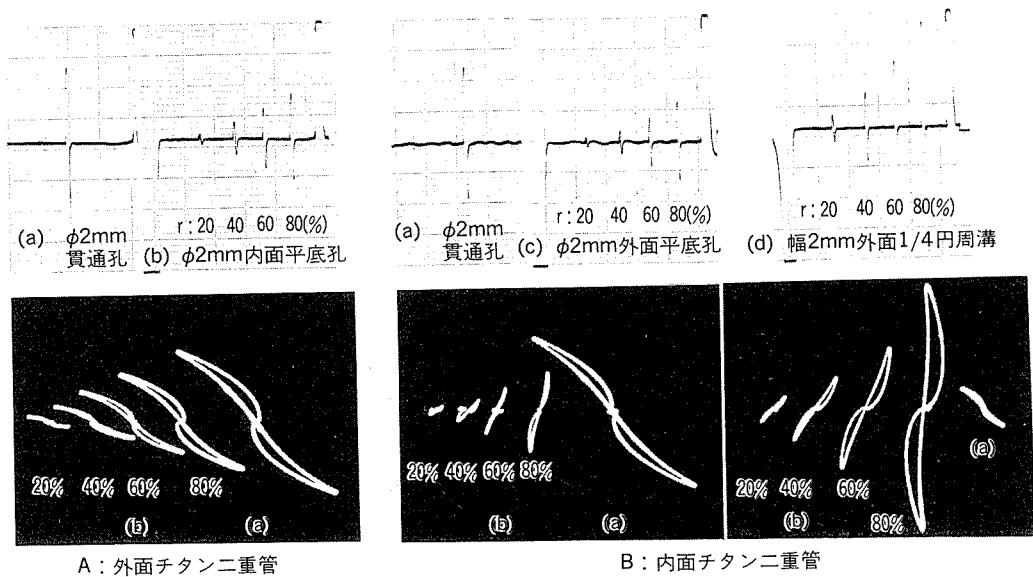


図8 銅合金一チタン二重管の渦流探傷検査結果

除去性も既存アルミ黄銅管と同一となり、この点においてもチタン管よりも有利となる。

#### 4.6 非破壊検査

復水器管の供与中の非破壊検査として、内挿型プローブを用いた渦流探傷検査が適用されるが、銅合金一チタン二重管についてその適用可否を検討した。

外径25.4mm、肉厚1.25mm（アルミ黄銅0.95mm／チタン0.3mm）の内面、および外面チタン二重管の各々のアルミ黄銅管部に図7に示す人工欠陥を設け、渦流探傷検査の標準欠陥とした。人工欠陥は両種二重管とも(a)φ2mm貫通孔を基準とし、アルミ黄銅管の海水腐食、あるいは凝縮水側のアンモニアアタックを想定して形成した。すなわち、外面チタン二重管については(b)φ2mm内面平底孔、内面チタン二重管については(c)φ2mm外表面平底孔、(d)幅2mmの外表面1/4円周溝、である。平底孔、および円周溝はアルミ黄銅管肉厚に対する減肉率rにして20～80%を目標に4種とした。渦流探傷器はPHASEC D6A型を用い、周波数30kHzで検査した。位相および感度は人工欠陥(a)の信号をCRT上45°および記録紙上20mmに設定した。本条件下における人工欠陥のCRT波形とチャート記録を図8に示した。いずれの人工欠陥とも明瞭な波形が得られ、また位相対減肉の間にも一定の関係が得られた。銅合金一チタン二重管も従来の検査条件の下で、渦流探傷検査の適用が可

能であることが示された。

## 5. 使用実績

表2に、これまでの二重管の主な納入実績を示す。内面チタン二重管は海水側の完全耐食性を期すために、また外面チタン二重管は、空気冷却部近傍の管外面に生じるアンモニアアタック対策として採用されている。以下に実機復水器において使用された内面、および外面チタン二重管の性能調査結果を示す。

#### 5.1 内面チタン二重管

表3に、B電力O発電所復水器において6ヵ年使用された内面チタン二重管の抜管調査結果を示した。既存アルミ黄銅管との関係上、復水器はアルミ黄銅管基準、すなわち、鉄イオン注入あり（電解式：0.0075～0.015ppm連続／3ヵ月間隔）、スポンジボール洗浄2～7回／週（4～12個／本）の条件で運用された。なお海水への塩素処理は実施されていない。

内面チタン二重管の内外面とも腐食は全く生じておらず、またアルミ黄銅管／チタン管界面に海水が侵入した形跡も全く認められない。二重管の管清浄度（同一寸法のアルミ黄銅管に対する熱貫流率比）は85%以上と高伝熱性能が維持され、内面スケール除去後は初期伝熱性能値に回復することも確認された。内管であるチタン管の

表2 銅合金-チタン二重管の主な納入実績（1994年8月現在）

納入年月	プラント 電力 発電所 (MW)	管材質 (外側/内側)	管寸法 (外径×肉厚(内/外)×長さ, mm)	数量 (本)
1986/10	B社 O-2T (375)	C6871/TTH28W	25.4 × 1.0 / 0.3 × 12,198	1,000
1987/2	B社 O-1T (375)	C6871/TTH28W	25.4 × 1.0 / 0.3 × 12,198	1,000
1988/8	B社 N-1T (220)	TTH35W/C6871	25.4 × 0.3 / 1.0 × 9,816	10
1990/4	A社 S-3T (1000)	TTH35W/C6871	31.75 × 0.3 / 1.0 × 22,950	10
1992/4	C社 N-2T (600)	C6871/TTH28W	28.58 × 1.0 / 0.3 × 18,272	16
1992/11	K社 K-2T (350)	TTH35W/C6871	25.4 × 0.3 / 0.95 × 9,816	90
1993/3	A社 S-4T (1000)	C6871/TTH28W	38.1 × 0.95 / 0.3 × 23,520	1,000
1993/11	K社 K-3T (350)	TTH35W/C6871	38.1 × 0.3 / 0.95 × 17,360	1,200
1994/3	A社 M-3T (450)	TTH35W/C6871	25.4 × 0.3 / 0.95 × 18,300	2,000

表3 内面チタン二重管の実機復水器における6ヵ年使用後の性能  
- 管寸法 :  $\phi 25.4 \times (1.0 / 0.3) t \times 12,198 \ell$ , mm -

項目	試料	No.1	No.2	製造実績
腐食状況	外側	なし	なし	-
	内側	なし	なし	-
内面付着物量 (mg/cm <sup>2</sup> )	1.35	0.44	-	
汚れ係数* ( $\times 10^{-5} \text{m}^2 \text{K/W}$ )	4.42	3.02	2.1~3.8	
熱貫流率 (W/(m <sup>2</sup> K))	3,116	3,258	3,180~3,361	
管清浄度* (%)	86	90	88~93	
引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	472	474	460~480	
伸び (%)	46	45	41~51	
界面密着力 (N/cm <sup>2</sup> )	65	64	40~70	
チタン管 水素量(ppm)	入口	65	64	30~70
	中央	63	65	
	出口	96	73	

\*: 同一寸法アルミ黄銅新管熱貫流率 3,614 (W/(m<sup>2</sup>K)) 基準

水素吸収が出口部において僅かに認められるが、水素化合物は形成しておらず、機械的特性の経年劣化は全く認められていない。内面チタン二重管は当初の期待どおり、優れた性能が維持されていた。

## 5.2 外面チタン二重管

表4に、B電力C発電所復水器において2ヵ年使用された外面チタン二重管、ならびに比較としたアルミ黄銅管の抜管調査結果を示した。二重管の装着位置は空気冷却部直下であり、比較としたアルミ黄銅管も二重管に隣接して装着された。復水器はアルミ黄銅管基準の鉄イオン注入あり（電解式：0.01ppm 連続）、スポンジボール洗浄2回/週で運用された。なお本プラントにおいても、海水への塩素処理は実施されていない。

表4 外面チタン二重管の実機復水器における2ヵ年使用後の性能  
- 管寸法 :  $\phi 25.4 \times (0.3 / 1.0) t \times 14,938 \ell$ , mm -

項目	試料	外面Ti二重管	アルミ黄銅管 (比較管)	外面Ti二重管 製造実績
腐食状況	外側	なし	支持板部腐食 (0.1mm)	-
	内側	局部腐食 (0.1mm)	全長腐食 (0.1mm)	-
内面付着物量 (mg/cm <sup>2</sup> )	2.58	2.40	-	
汚れ係数* <sup>1,2</sup> ( $\times 10^{-5} \text{m}^2 \text{K/W}$ )	9.72(2.60)	8.62(2.21)	2.4~4.5	
熱貫流率* <sup>2</sup> (W/(m <sup>2</sup> K))	2,675(3,304)	2,756(3,347)	3,108~3,325	
管清浄度* <sup>1,2</sup> (%)	74(91)	86(93)	86~92	
引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	441	-	430~450	
伸び (%)	41	-	25~50	
界面密着力 (N/cm <sup>2</sup> )	31	-	30~70	
チタン管 水素量(ppm)	入口	55	-	30~70
	出口	50		

\*: 同一寸法アルミ黄銅新管熱貫流率 3,614 (W/(m<sup>2</sup>K)) 基準\*: ( ) 数値は  $\phi 25\text{mm}$  ブラシによる3回洗浄後

外面チタン二重管の外面（チタン管）には腐食は全く生じておらず、内面（アルミ黄銅管）も最大深さ0.1mmの軽微な腐食に留まっていた。また二重管界面への海水侵入は全く認められなかった。一方、アルミ黄銅管の外面には、図9に示すように支持板部において深さ0.1mmのアンモニアアタックが生じていた。

二重管、アルミ黄銅管とも管内面へのスケール付着により伝熱性能は初期値に対し15%程度低下していたが、二重管はブラシ洗浄により初期性能まで回復した。また、外管であるチタン管の水素吸収は認められず、機械的特性の経年劣化も認められていない。外面チタン二重管も期待どおりの優れた性能が維持されていた。

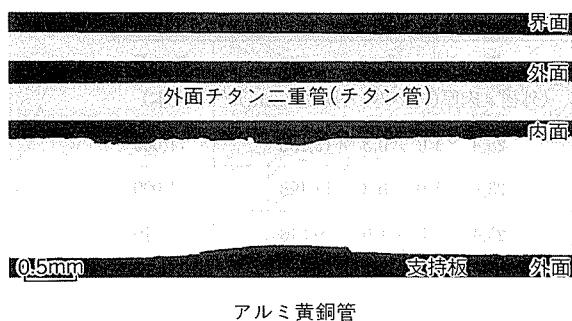


図9 実機復水器の支持板部における外面チタン二重管(チタン管)、アルミ黄銅管の外面腐食状況

## 6. 二重管の経済性評価

### 6.1 既設プラント復水器

既設アルミ黄銅管復水器における管全数取替えを前提として、二重管の経済性を評価した。対象となる二重管は海水耐食性的観点から内面チタン二重管であり、海水無漏洩と高頻度ボール洗浄による高伝熱性能維持が大きな利点となる。

経済性評価は出力600MWの火力プラントを対象とし、熱効率40%，燃料費1.8円/Mcal，金利7%の設定の下で、二重管採用の場合を既存のアルミ黄銅管採用の場合と比較した。薄肉チタン溶接管については、振動防止、管装着時の気密性の確保、さらには伝熱面積確保の観点から、その採用においては支持板増設、チタン管板への取替え、管本数の増加が必要となり、これらは復水器の大規模な改造<sup>11)</sup>によりはじめて達成される。この費用は管取替えに比較して膨大となることが明らかなるため、チタン溶接管については検討対象から除外した。

評価の指標は、管取替えに要する資本と、復水器性能、運転・保守について設定した基準条件に対する增加経費との費用回収額(PCI)である。設定した基準条件、ならびに両材料を採用した場合に想定される性能、運転・保守条件と增加経費の費用回収額を一括して表5に示した。

アルミ黄銅管は防食防汚措置として鉄イオン注入、ボール洗浄が適用され、ボール洗浄は腐食防止の観点から低頻度とした。清浄度は沈着汚損、あるいは腐食汚損を想定して70～80%とした。清浄度が基準条件に対して低下することにより、燃料費は増加する。管漏洩、および管保修の条件は現状使用実績を考慮して設定した。二重管の価格は地金変動を見込みアルミ黄銅管比2.0～2.3とした。またその性能・運用は、使用実績からも明らかなように高頻度ボール洗浄により清浄度はアルミ黄銅管基準で85%以上が維持可能とし、さらに腐食損傷が生じないことから管漏洩による損失と管保修はなしとした。

管全数交換を前提として両材料を採用した場合の寿命と、資本費および基準条件に対する增加保守費の費用回収額との関係を図10に示した。アルミ黄銅管採用における

表5 管全数取替えにおける復水器性能、運用条件と復水器管経済性評価<sup>\*1</sup>

(費用回収額：百万円／年)

項目 \ 材料	アルミ黄銅管	内面チタン二重管
価格比	1	2.0～2.3
管換装		
工事費比	1	1
復水器清浄度	70～80% (7.8～25.8)	85% (0)
鉄イオン注入	あり (15.0)	なし (0)
ボール洗浄	低頻度 (2.1)	高頻度 (10.7)
管漏洩	1本／1.5万本／年 (3.2)	なし (0)
渦流探傷検査	全数／2年 (3.2)	20% <sup>*2</sup> ／4年 (0.3)
管保修	5%／5～10年毎 (2.9～7.0)	なし (0)

前提  $\left[ \begin{array}{l} \text{プラント出力: 600MW, 効率: 40\%} \\ \text{復水器管: } \phi 31.75 \times 20,000 \text{ メートル (mm), 15,000本} \\ \text{金利: 7\%, 燃料費: 1.8円/Mcal} \end{array} \right]$

基準条件  $\left[ \begin{array}{l} \text{清浄度 (アルミ黄銅管基準): 85\%} \\ \text{電気防食 (定電位方式): あり} \\ \text{鉄イオン注入: なし} \\ \text{漏洩・管取替え: なし} \end{array} \right]$

\*1 : 管取替え、基準条件に対する経費増加

\*2 : 空気冷却部近傍の管のみ

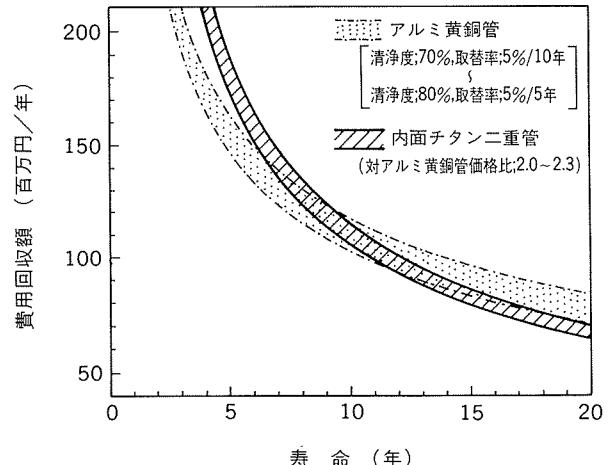


図10 既設アルミ黄銅管復水器の管全数取替えを前提とした管取替え経費と基準条件に対する運転保守の增加経費との費用回収額と機器寿命との関係

る費用回収額は、伝熱性能重視の場合（清浄度80%，管取替え率5%/5年）と、耐食性能重視の場合（清浄度70%，管取替え率5%/10年）との範囲で変化し、二重管については、その対アルミ黄銅管価格比2.0～2.3において変化する。なお、ここで示す寿命は対象プラントの余寿命に相当する。設定した条件下においては、プラント余寿命が7～18年の範囲において二重管の経済性はアルミ黄銅管と同等、あるいはより優れたものとなる。なお、アルミ黄銅管の腐食損傷程度が設定した条件よりも高い場

合、あるいは伝熱性能が設定条件よりも低くなる場合は、プラント余寿命がさらに短期間においても二重管採用がより経済的となる。

## 6.2 新設プラント復水器

銅合金一チタン二重管は既設復水器保修用伝熱管として開発、実用化した。二重管の性能がチタン管に匹敵することから、新設プラントへの二重管採用について、その可能性をチタン管採用の場合と比較評価した。対象となる二重管は、既設プラントの場合と同様、内面チタン二重管であり、出力600MWの火力プラントを対象とした。

経済性評価は両伝熱管材料採用の場合の設備仕様を想定し、試算した建設費の費用回収額を金利7%，耐用寿命20年の前提で比較した。両伝熱管材料を採用した場合に想定される復水器設備仕様と試算した建設費の費用回収額による経済性評価結果を表6に示した。

二重管の耐食性能はチタン管と同等であり、その耐振剛性、管板装着時の気密性はアルミ黄銅管と同等である。従って二重管復水器は、性能面・運用面では電気防食の適用が必要なことを除けば全チタン復水器とほぼ同等、構造面ではアルミ黄銅管復水器と同等の設計が可能となる。二重管復水器の全チタン復水器に対する特筆すべき利点は、支持板数が少なく、かつネーバル黄銅管板への抜管により管装着が可能な点である。二重管復水器の本体建設費は全チタン復水器のそれの約65%となり、この費用差が管の価格差、ならびに電気防食設備費を吸収し、

表6 600MW火力プラントにおける二重管復水器、全チタン復水器の設備仕様と経済性試算(費用回収額:百万円/年)

項目	二重管復水器	全チタン復水器
伝熱管種類	内面チタン二重管 (1.25t) [ACZ: 0.5t チタン溶接管]	チタン溶接管 (0.5t) [最外周数列 0.7t]
寸法	$\phi 31.75 \times 17,200 \text{ } \ell, \text{mm}$	$\phi 31.75 \times 19,400 \text{ } \ell, \text{mm}$
管本数	17,000本	15,500本
管板/管装着方法	ネーバル黄銅/ロール抜管	チタン/ロール抜管+TIG溶接
支持板数比	1	1.25
有効伝熱面積	29,000m <sup>2</sup>	29,900m <sup>2</sup>
設計熱貫流率	3,170W/(m <sup>2</sup> · K)	3,080W/(m <sup>2</sup> · K)
管内流速、清浄度	2.3m/s, 90%	2.3m/s, 90%
付帯設備 ボール洗浄装置	あり、高頻度運用	あり、高頻度運用
電気防食設備	あり(定電位方式)	なし
復水器本体費	28.0	43.0
管/管板費	39.3	35.6
CWP、付帯設備費	67.7	66.5
費用回収額	135.0	145.1

前提: 金利7%，耐用寿命20年、冷却水温度上昇<7°C  
伝熱管価格・二重管: アルミ黄銅管(¥700/kg) 比2.0  
・チタン管: ¥1,100/m

二重管復水器が全チタン復水器よりも充分経済的であると試算された。二重管の採用により、全チタン復水器と同様の高性能と高信頼性を有する復水器が、より経済的に建設可能と考える。

## 7. まとめ

既設アルミ黄銅管復水器の取替え用伝熱管として、銅合金一チタン二重管を開発し、実用化した。本二重管は、その使用において復水器の改造が不要であり、従来のアルミ黄銅管と同様の取扱いが可能である。また薄肉チタン溶接管に匹敵する耐食性を有し、高伝熱性能維持も望みうる。

二重管の性能は実機復水器での使用実績により確認され、その経済性もプラント余寿命が長期間見込まれる場合には、取替え材としてアルミ黄銅管よりも優れるものと評価された。

本二重管の使用により、既存復水器を海水無漏洩の高性能で信頼性の高い復水器に再生が可能と考える。また新設プラントへの二重管の採用により、高性能、高信頼性復水器が、より経済的に建設される可能性も示された。

## 謝 辞

本二重管の性能評価、ならびに経済性評価への多大なご協力、ご指導を頂いた電力会社関係者各位に改めて謝意を表す。

## 参考文献

- 佐藤史郎: 日本国金属学会会報 22 (1983), 1046.
- 永田公二、小木曾昭夫、佐藤史郎: 火力原子力発電, 34 (1983), 1421.
- S.Sato, K.Nagata, T.Nosetani, N.Umeda, Y.G.Mussalli and S.R.Mikhail : The EPRI Condenser Technology Symposium, 22-24, Sept. 1987, Providence, Rhode Island.
- 佐藤史郎、渡辺敏彦: 特許824895 (昭和51年8月)
- 佐藤史郎、杉山禎彦、永田公二、難波圭三、下野三樹雄: 火力原子力発電, 28 (1977), 563.
- C.C.Peak, G.F.Gerstenkorn, T.R.Arnold : "Some Reliability Considerations Large Surface Condensers" Westinghouse Presentation at 1975 American Power Conference, 21-23, April 1975, Chicago, Illinois.
- 野世溪精: 本誌, 24 (1983), 159.
- 恩田勝弘: 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会主催セミナー “復水器の管理技術” 予稿集, 1991年3月 p161.
- 山口謙、恩田勝弘、広瀬仁志、佐藤史郎、野世溪精、田部善一、下野三樹雄: 火力原子力発電 25 (1974), 172.
- 野世溪精、佐藤史郎、恩田勝弘、加藤雄平: 本誌 29 (1983), 274.
- 例えば電気化学協会海生生物汚損対策懇談会主催セミナー “復水器の管理技術” 予稿集, 山岸弘樹, p11, 安田龍馬ら, p23, 住谷吉男ら, p177.

技術資料

洗浄レス対応のプレコート潤滑処理アルミニウム合金板

伊藤秀男 竹島義雄

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 洗浄レス対応のプレコート潤滑処理アルミニウム合金板

伊藤秀男\* 竹島義雄\*\*

## Development of Self-Lubricating Aluminium Alloy Sheets

Hideo Ito and Yoshio Takeshima

Self-lubricating aluminium sheets which permit press forming without oiling and degreasing have been developed. The lubricating coats of these sheets consist of chromate as the undercoat and wax-containing thermosetting resin as the topcoat. The lubricity of the coats is superior to that of commercial press forming oil with low viscosity. The sheets have excellent resistance both to atmospheric and dilute sulfuric acid corrosion. In addition, a commercial epoxy adhesive provides good adhesion of the lubricating coats to the coats themselves.

### 1. 緒 言

アルミニウム合金板は、缶用、建築用、輸送機器用、家庭電器製品用材料などとして広く用いられている。これらのアルミニウム合金板をプレス成形する場合、一般的には成形前にプレス油を塗布し、さらに成形後にプレス油を除去する脱脂工程が必要である。しかしながら、「地球環境の保全」の面より、溶剤の特定フロンおよびトリクロロエタンが1995年末に全廃になろうとしており、その他の塩素系溶剤についても地下水汚染などの問題から規制が厳しくなりつつある。

このような状況に対し、当社ではプレス油が不要で脱脂工程の省略が可能な潤滑処理板の開発を進めてきた。

本報では、現在までに開発したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の諸特性を報告する。

### 2. 開 発 方 針

プレス成形におけるプレス油の役割は、摩擦を軽減して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<sup>1)</sup>。アルミニウム合金板の場合は伸びやr値が鋼板より小さく、材料自身の成形性が劣っているため、プレス油の役割が特に大きい<sup>2)~4)</sup>。プレス油の塗布工程を省略してプレス成形されるプレコート潤滑処理アルミ

ニウム合金板は、プレコート皮膜の摩擦係数が小さいことのほか、プレス成形後の工程に対する適応性および耐環境性も必要である<sup>5)6)</sup>。

そこで、次の方針に沿ってプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の開発を行った。

- (1) プレコート皮膜は、プレス油に比べて高い潤滑性を有すること。プレス成形時のプレコート皮膜の剥離および亀裂を防ぐためにはプレコート皮膜の剪断抵抗が小さいことが望ましく、高成形性を得るために厚膜潤滑領域の占める割合のより多いことが望ましい。特に、アルミニウム合金板は鋼板に比べて材料自身の成形性が劣っていることから、プレコート皮膜の潤滑性は、現在展開されようとしている潤滑鋼板<sup>5)~12)</sup>のそれに比べてさらに高くすることが望ましい。
- (2) 実ラインでのプレス成形は、高速かつ連続的に行われるため、摩擦熱の発生により接触面温度はかなり上昇すると考えられる<sup>5)</sup>。従って、プレコート皮膜は、このような高温下においても潤滑性が良好でなければならない。
- (3) 接着、上塗り塗装などの後工程が行われることを想定し、接着性、上塗り塗装性の評価を行い、後工程に合った適切な選択ができるようにする。
- (4) プレス成形品が上塗り塗装なしでそのまま使用されることも想定して耐食性などの評価を行い、使用環境に合った適切な選択ができるようにする。

開発したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の構

\* 技術研究所化学研究部

\*\* 技術研究所応用研究部

成を図1に示す。プレコート皮膜は、化成処理皮膜と高潤滑性有機皮膜（潤滑塗膜）から構成されている。化成処理皮膜は、アルミニウム合金板と潤滑塗膜との密着性の向上およびアルミニウム合金板の耐食性の向上を目的とするリン酸クロメート皮膜である。この皮膜組成物中のクロム量は約10mg/m<sup>2</sup>であり、皮膜厚さは極めて薄い（0.1μm以下）。高潤滑性有機皮膜は、潤滑性の付与を主な目的としており、潤滑剤および樹脂を主成分とする皮膜（1~4μm）である。

### 3. 供試アルミニウム合金板および潤滑塗料

#### 3.1 アルミニウム合金板

開発したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板は基材のアルミニウム合金板を用途に応じて選択することが

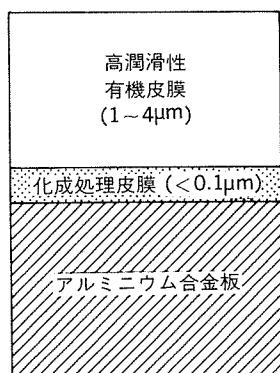


図1 プレコート潤滑処理アルミニウム合金板の構成

できるが、本報では、代表的な成形用材料である5000系のアルミニウム合金板（板厚1mm）を用いた。その化学成分および機械的性質を表1に示す。

#### 3.2 潤滑塗膜

塗料は、表2に示すA~Eの5種類を用いた。いずれも乾燥皮膜質量として1g/m<sup>2</sup>および2g/m<sup>2</sup>となるようにバーコータで塗布し、熱風循環式オーブンを使用して、2条件の板面最高到達温度で焼付けた。各塗料の焼付け条件の詳細を表2に併せて示す。

### 4. 諸 特 性

#### 4.1 潤滑性

##### 4.1.1 バウデン式摩擦試験による摩擦係数

バウデン式摩擦試験方法を図2、試験条件を表3にそれぞれ示す。

板温度は30°Cの他に100°Cについても行い、高速かつ

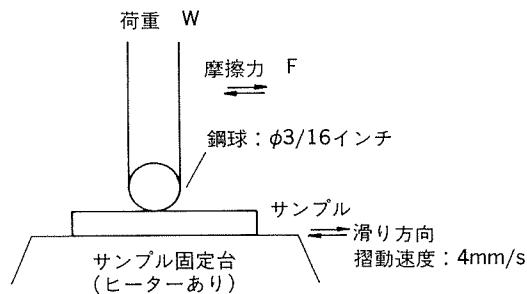


図2 バウデン式摩擦試験方法

表1 供試アルミニウム合金板の化学成分および機械的性質

供試材	板厚 (mm)	表面 程度	化 学 成 分 (mass%)									機械的性質		
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
GC45-O	1.0	SF	0.07	0.11	0.34	0.17	4.54	0.04	0.01	0.03	R	130	279	32

表2 供試潤滑塗料および焼付け条件

潤滑塗料	主 組 成	焼付条件			
		a		b	
		焼付け温度 (°C)	時間 (s)	焼付け温度 (°C)	時間 (s)
A	ウレタン系樹脂+ワックス	200	120	140	120
B	エポキシ系樹脂+ワックス	250	60	230	60
C		250	60	230	60
D		250	60	230	60
E	アクリル/エポキシ系樹脂+ワックス	250	60	230	60

(注1) 焼付け温度は、板面最高到達温度(PMT)を示す。

(注2) 潤滑塗料BとCは、樹脂性状は同じだが、ワックスが異なる。

潤滑塗料Dは、樹脂性状およびワックスともに潤滑塗料B,Cとは異なる。

表3 パウデン式摩擦試験条件

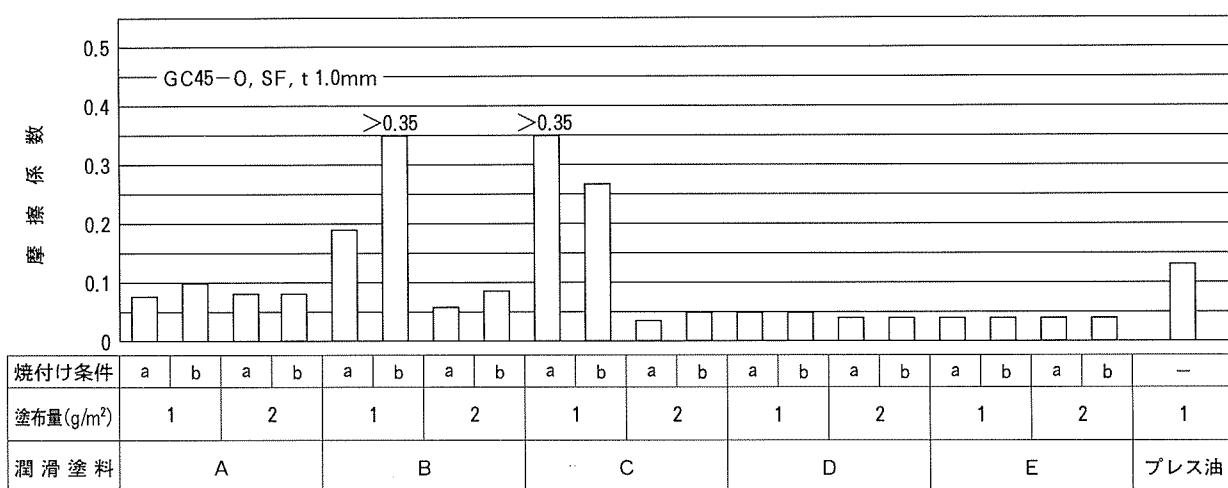
項目	条件
供試材	GC45-O, SF, t 1.0mm
荷重	4.9N (=0.5kgf)
鋼球	SUJ-2, $\phi 3/16$ インチ (4.8mm)
滑り速度	4.0mm/s
摺動回数	往復100回
板温 度	30°C, 100°C

連続成形の場合の潤滑性も推定した。摩擦係数は、摺動100回目までの最大値を求めた。結果を図3に示す。

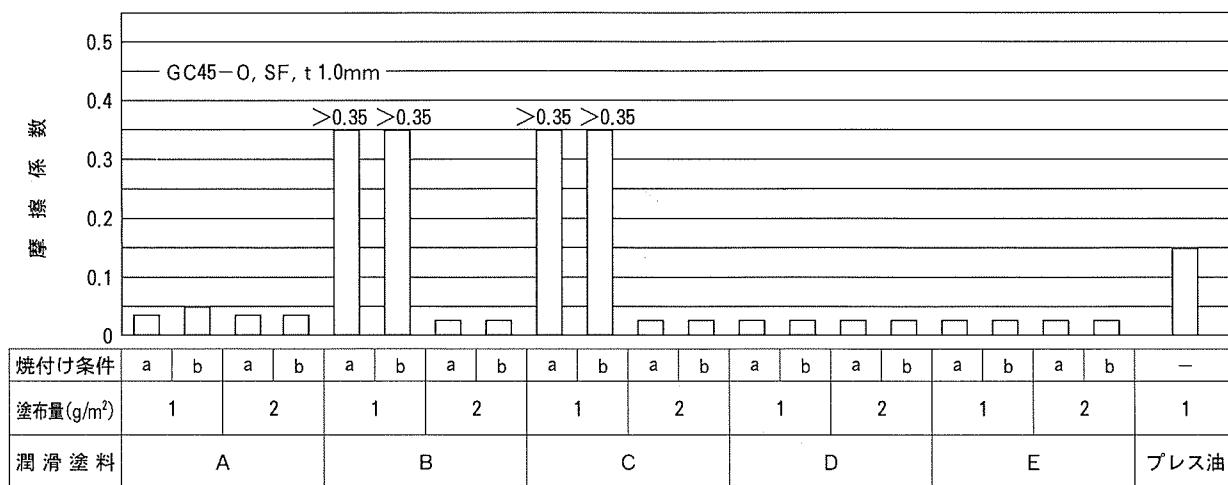
潤滑塗料A, DおよびEを塗布したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の摩擦係数は、いずれの条件下

おいても0.1以下であり、比較のプレス油(40°Cの動粘度5mm<sup>2</sup>/s)塗布材の摩擦係数に比べて極めて小さかった。潤滑塗料B, Cを塗布したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の摩擦係数も、塗布量2g/m<sup>2</sup>の場合には比較のプレス油塗布材の摩擦係数に比べて小さかった。全般的には、100°Cでの摩擦係数は、30°Cのそれと比べて小さかった。

潤滑塗膜は高温での潤滑性が高いことが重要であり<sup>13</sup>、そのためには潤滑塗膜の軟化および粘着を生ずる温度(ガラス転移点)が高いことが必要であると言われている<sup>14</sup>。また、潤滑塗膜のガラス転移点において、潤滑塗膜が変形しやすくなり、潤滑性が最も高くなるとも言われている<sup>7</sup>。100°Cでの潤滑性が30°Cより向上した原因是、温度上昇に伴って潤滑皮膜が適度に軟化して変形しやすくなつたためと思われる。



(1) 30°Cでの摩擦係数



(1) 100°Cでの摩擦係数

図3 パウデン式摩擦試験による摩擦係数測定結果

#### 4.1.2 U字曲げ試験による摩擦係数

U字曲げ試験による摩擦係数は、図4に示すように、板押え力Hを変化させ、その時のポンチ力Pを測定することによって求めた。結果を図5に示す。潤滑塗料A, D, Eを塗布したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の摩擦係数は極めて小さかった。また、潤滑塗料B, Cを塗布したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の摩擦係数も、塗布量 $1\text{g}/\text{m}^2$ では比較のプレス油塗布材の摩擦係数と同程度、塗布量 $2\text{g}/\text{m}^2$ ではプレス油塗布材の摩擦係数に比べて極めて小さくなかった。これらの結果は、バウデン式摩擦試験の結果とほぼ同じ傾向であった。

サンプル : t1.0mm × W30mm × L200mm  
板押え力 H=3~9kN  
ポンチ速度 : 4mm/s  
ポンチ力 P=A+2μH

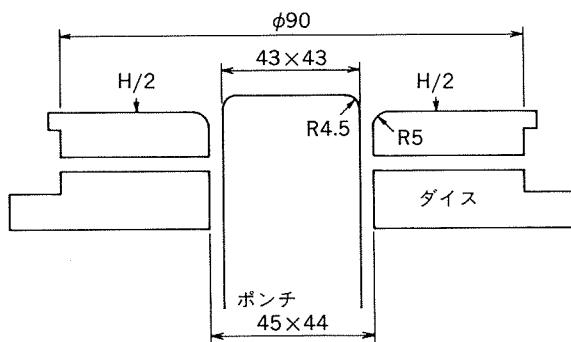


図4 U字曲げ試験による摩擦係数測定法

#### 4.2 プレス成形性

プレス成形性は、図6に示す深絞り性試験および張出し性試験により限界の成形高さを測定することによって評価した。結果を図7に示す。

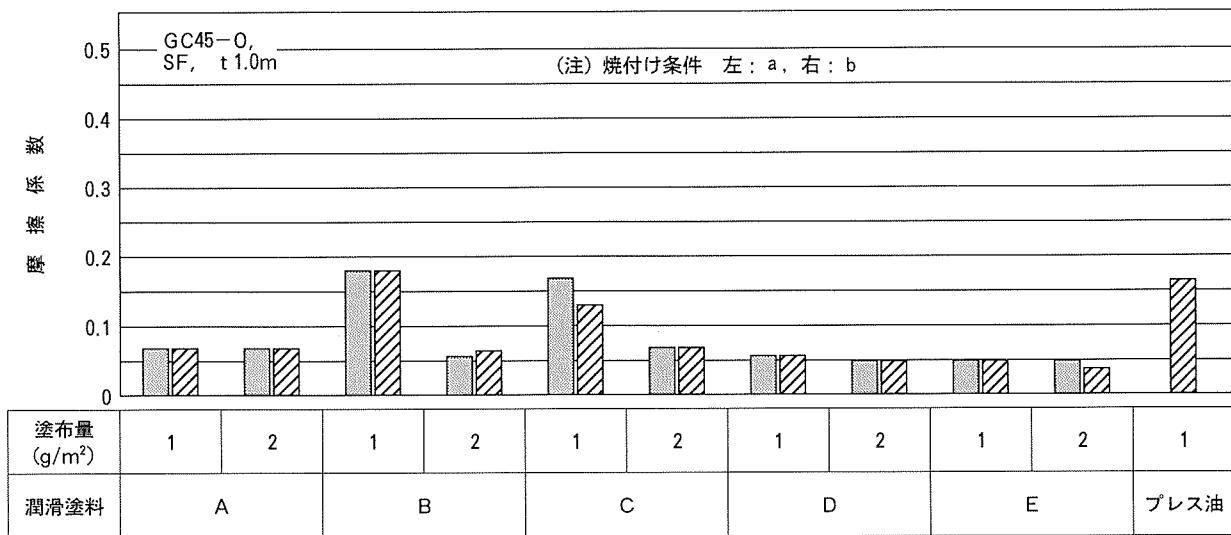


図5 U字曲げ式摩擦試験による摩擦係数測定結果

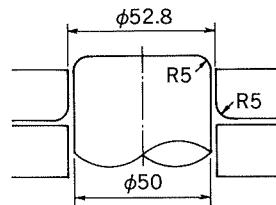
#### 4.2.1 深絞り性

プレコート潤滑処理アルミニウム合金板の深絞り成形高さは、プレス油塗布材のそれと比べて、いずれも高かった。特に、潤滑塗料Aを塗布したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の深絞り性は、焼付けa条件では、塗布量の影響が小さく、供試の潤滑塗料のなかで最も優れていた。また、潤滑塗料B, C, D, Eを塗布したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の深絞り性も、塗布量 $2\text{g}/\text{m}^2$ では極めて良好であった。

#### 4.2.2 張出し性

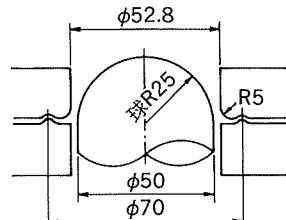
深絞り成形高さの結果と同様、プレコート潤滑処理アルミニウム合金板の張出し成形高さは、プレス油塗布材のそれと比べていずれも高かった。特に、潤滑塗料Eを塗布したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の張出し性は、他の潤滑塗料のそれと比べて、いずれの条件においても優れていた。潤滑塗料A, B, C, Dを塗布したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の張出し性も、適切な塗布量および焼付け条件では極めて良好であった。

試験片形状 :  $\phi 112.5\text{mm}$   
板押え力 : 34kN  
成形速度 : 2.0mm/s



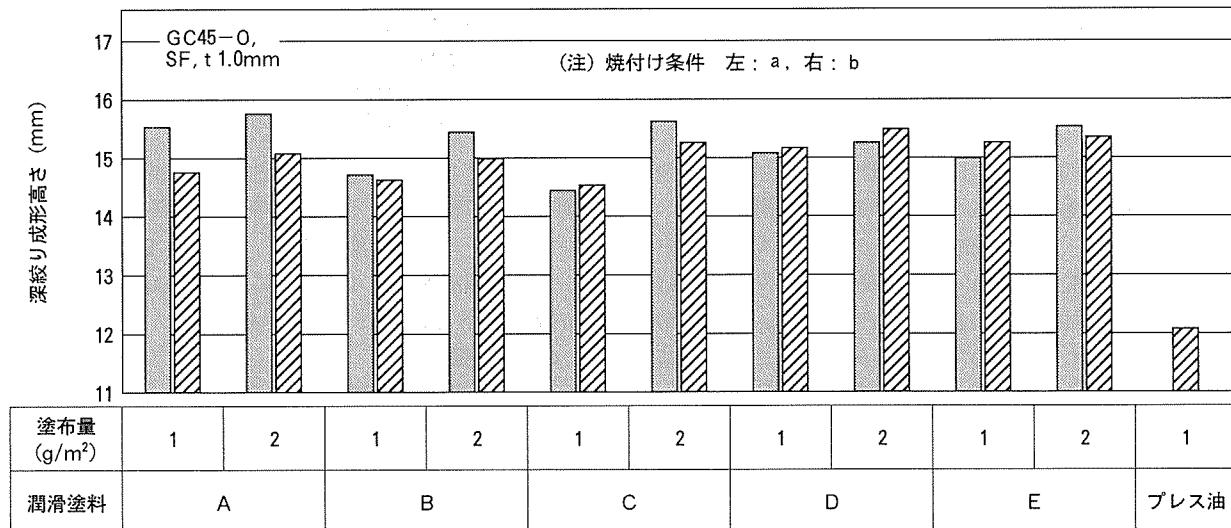
(a) 深絞り性試験

試験片形状 :  $\phi 120.0\text{mm}$   
板押え力 : 40kN  
成形速度 : 2.0mm/s

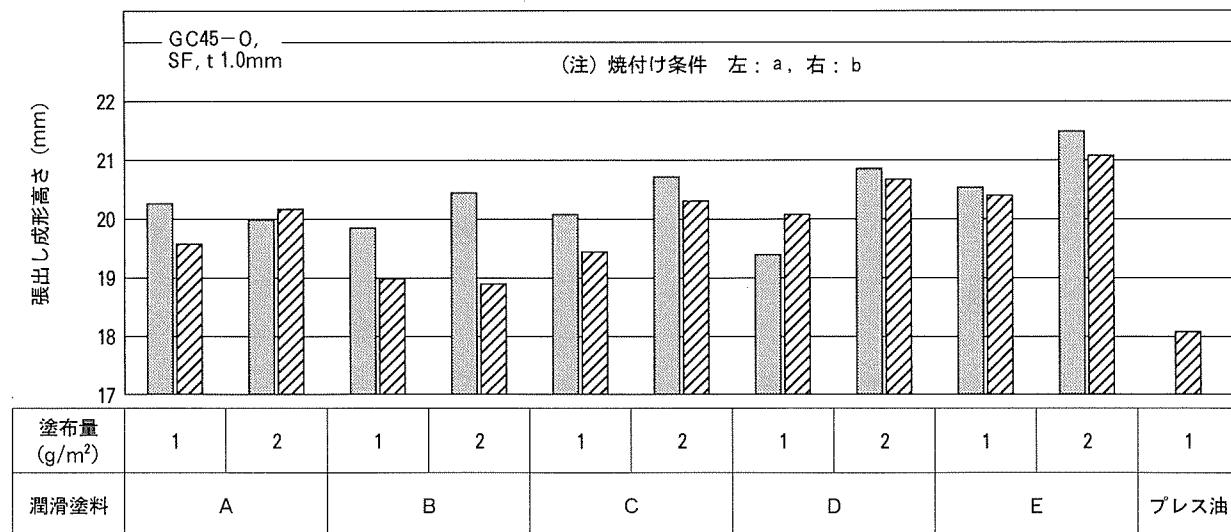


(b) 張出し性試験

図6 プレス成形性試験法



(1) 深絞り性試験結果



(2) 張出し性試験結果

図7 プレス成形性試験結果

#### 4.3 接着性および上塗り塗装性

ここではプレコート潤滑処理アルミニウム合金板がプレス成形後に接着または上塗り塗装されることを想定し、油面接着剤との接着性、溶剤型上塗り塗料および粉体上塗り塗料との塗膜密着性を評価した。

##### 4.3.1 油面接着剤との接着性

油面接着剤との接着性は、表4に示す方法により評価した。結果を図8に示す。プレコート潤滑処理アルミニウム合金板の接着剪断強さは、プレス油塗布材と同レベルであり、いずれも良好であると思われる。

表4 接着性試験方法

項目	条件
供試材	GC45-O, SF, t 1.0 mm
潤滑塗料の塗布量	2g/m <sup>2</sup>
試験片形状	W 25mm×L 100mm
試験片重ね代	L 12.5 mm
接着剤	住友スリーエム(株)製エポキシ系接着剤 JA-7382
接着剤の塗布厚さ	0.15mm
接着剤の焼付け条件	180 °C × 25min
引張試験速度	5mm/min

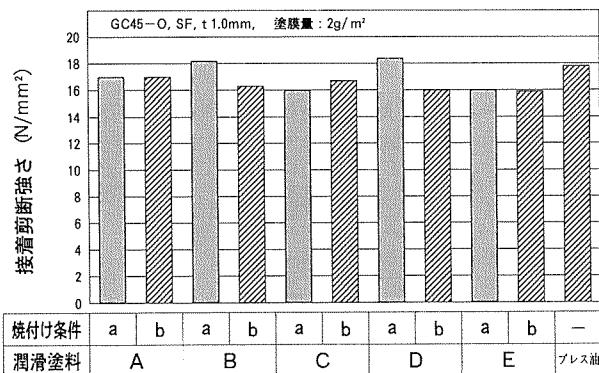


図8 接着剪断強さ測定結果

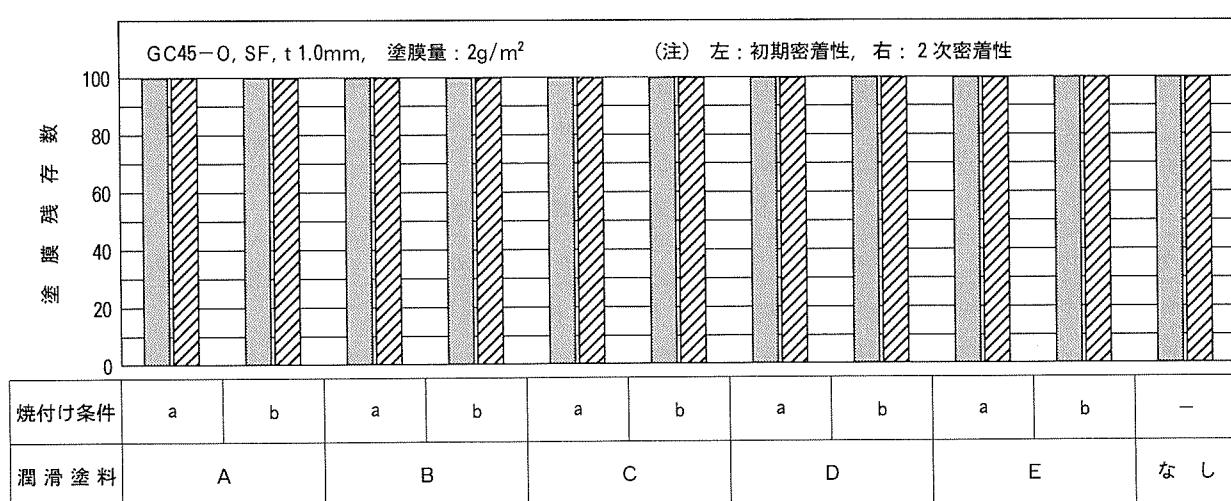
## 4.3.2 溶剤型上塗り塗料との塗膜密着性

溶剤型上塗り塗料との塗膜密着性を、表5に示す方法により評価した。結果を図9に示す。熱硬化型アクリル樹脂系塗料マジクロン1000との塗膜密着性はいずれも良好であった。熱硬化型アミノアルキド樹脂系上塗り塗料アミラック1000との塗膜密着性は、潤滑塗料Aを焼付

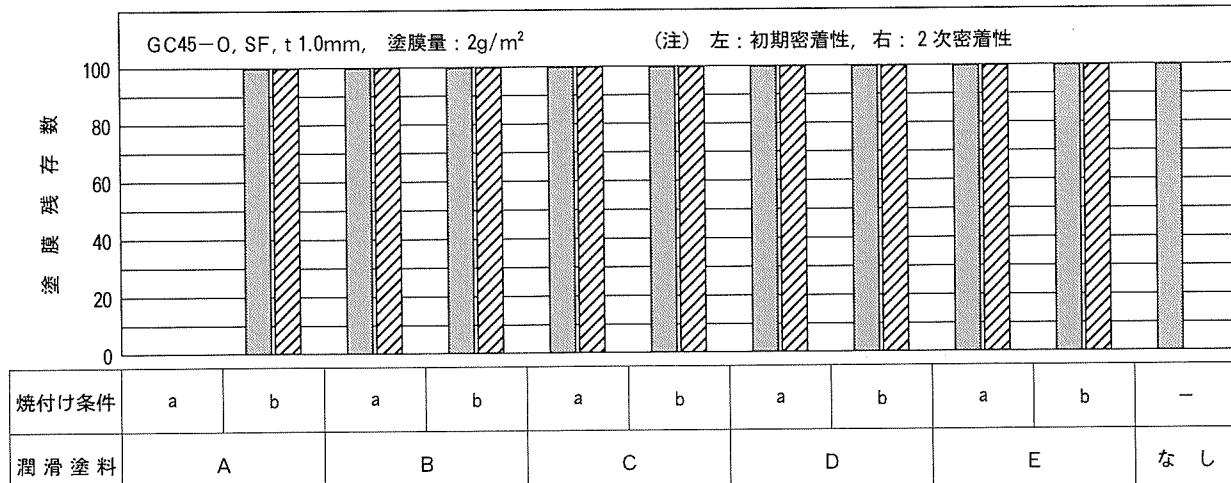
けa条件で塗装したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板および無塗装材では低かったが(塗膜残存数0),

表5 溶剤型上塗り塗料との塗膜密着性試験方法

項 目	条 件
供 試 材	GC45-O, SF, t 1.0mm
潤滑塗料の塗布量	2g/m <sup>2</sup>
上塗り塗料の種類	関西ペイント(株)製上塗り塗料 熱硬化型アクリル樹脂系塗料マジクロン1000(白) 熱硬化型アミノアルキド樹脂系塗料アミラック1000(白)
上塗り塗料の塗膜厚さ	25 μm
上塗り塗料の焼付け条件	150 °C × 20min
塗膜初期密着性	JIS K 5400による。 ゴパン目カット(1mm) → テープ剥離、塗膜残存数にて評価。
塗膜2次密着性	80°C热水に2h浸漬、以下、塗膜初期密着性の試験方法と同じ。



(a) 上塗り塗料: マジクロン1000, 25μm



(b) 上塗り塗料: アミラック1000, 25μm

図9 上塗り塗料の塗膜密着性試験結果

その他の条件では良好であった。潤滑塗料 A を塗装したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板にアミラック 1000を上塗り塗装する場合、潤滑塗料 A の焼付けは低温側の b 条件を選択する必要がある。

#### 4.3.3 粉体上塗り塗料との塗膜密着性

潤滑塗料 A で塗装したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の粉体上塗り塗料との塗膜密着性を、表 6 に示す方法により評価した。結果を表 7 に示す。潤滑塗料 A に対する粉体上塗り塗料の塗膜密着性は、いずれの粉体上塗り塗料についても良好であった。

#### 4.4 耐環境性

プレコート潤滑処理アルミニウム合金板は、プレス成形された後、上塗り塗装を行わずにそのまま実環境下で使用可能であることが望ましい。その場合の要求性能は使用される環境によって異なるが、ここでは、一般的な性能評価として、耐食性、耐酸性、耐アルカリ性、耐指紋性および耐候性の評価を行った。

##### 4.4.1 耐食性

塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) により、平板サンプルおよび深絞り成形サンプル（成形高さ10mm）の耐食性を評価した。その結果を図10に、代表例の外観写真を図11に示す。深絞り成形サンプルのポンチ肩部に白斑点が発生しやすい傾向が見られたが、プレコート潤滑処理アル

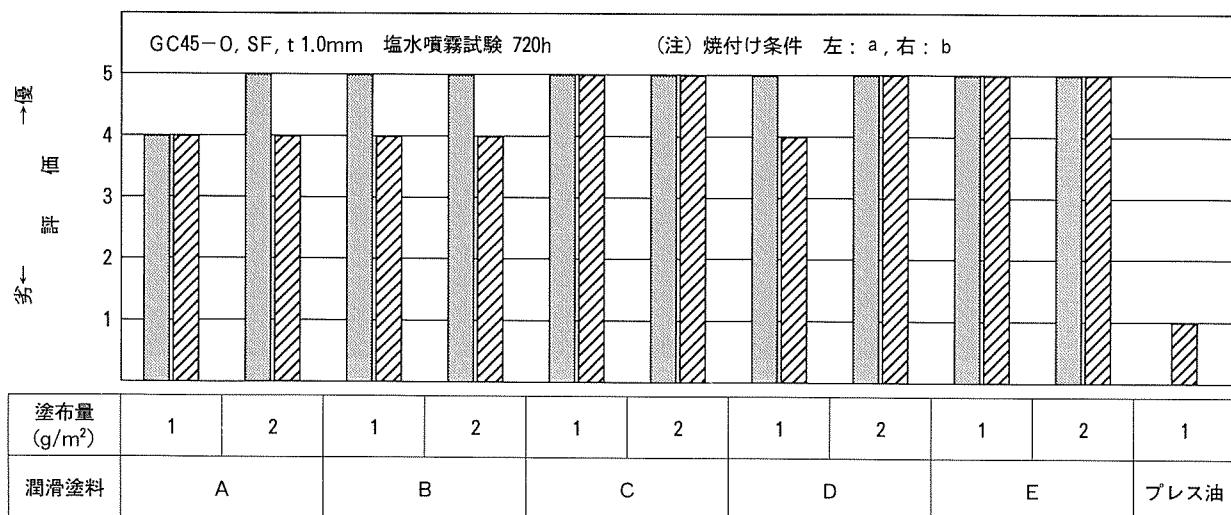
ミニウム合金板の耐食性は、プレス油塗布材に比べてはるかに良好であった。

表 6 粉体上塗り塗料との塗膜密着性試験方法

項目	条件
供 試 材	GC45-O, SF, t 1.0mm
潤滑塗料の種類および塗布量	潤滑塗料 A 1.5g/m <sup>2</sup>
潤滑塗料の焼付け条件	a 条件 : 200°C × 30s b 条件 : 140°C × 30s
上塗り塗料の種類	関西ペイント(㈱)製粉体上塗り塗料 ポリエステル樹脂系塗料エバクラッド4310 エポキシ樹脂系塗料エバクラッド3250 ポリエステル／エポキシ樹脂系塗料エバクラッド4610
上塗り塗料の塗膜厚さ	50～70 μm
上塗り塗料の焼付け条件	180°C × 25min
塗膜初期密着性	JIS K 5400 による。 ゴバン目カット (1mm) → テープ剥離、塗膜残存数にて評価。
塗膜2次密着性	100°C熱水に2h浸漬、以下、塗膜初期密着性の試験方法と同じ。
耐 食 性	クロスカット、塩水噴霧試験1000h後のふくれおよび錆評価。

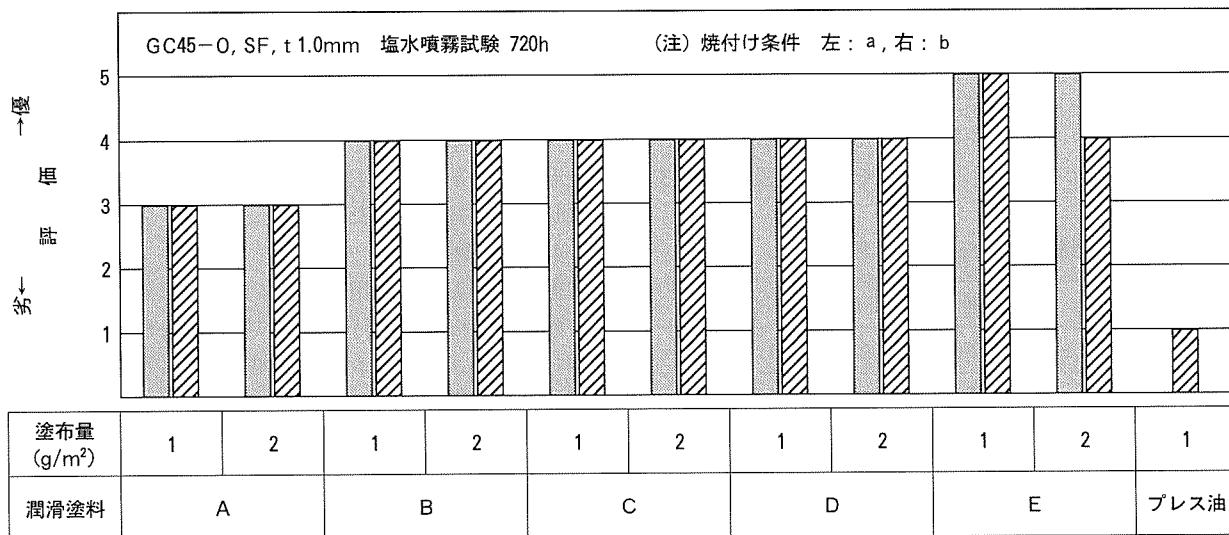
表 7 粉体上塗り塗料との塗膜密着性試験結果

粉体上塗り塗装	エバクラッド 4310			エバクラッド 3250			エバクラッド 4610		
潤滑塗料 A	なし	a 条件	b 条件	なし	a 条件	b 条件	なし	a 条件	b 条件
光沢度	77	81	81	100	>100	>100	84	94	86
鉛筆硬度	H	H	H	6H	6H	6H	3H	3H	3H
塗膜初期密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塗膜2次密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐食性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし



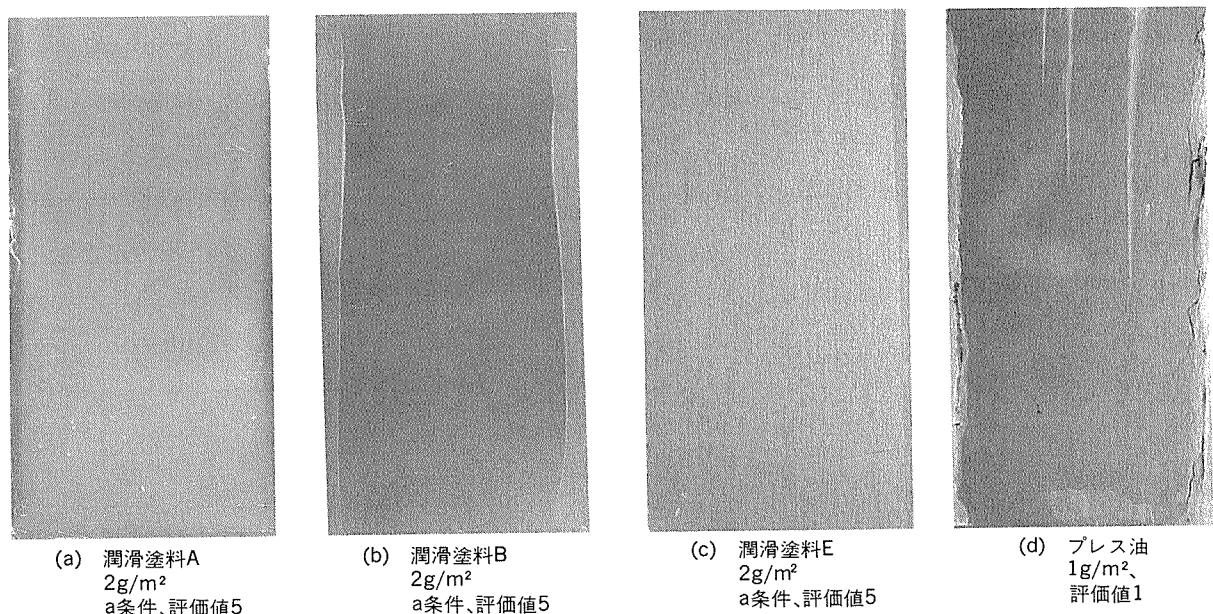
(1) 平板サンプル

図10-1 耐食性評価結果 (その1)

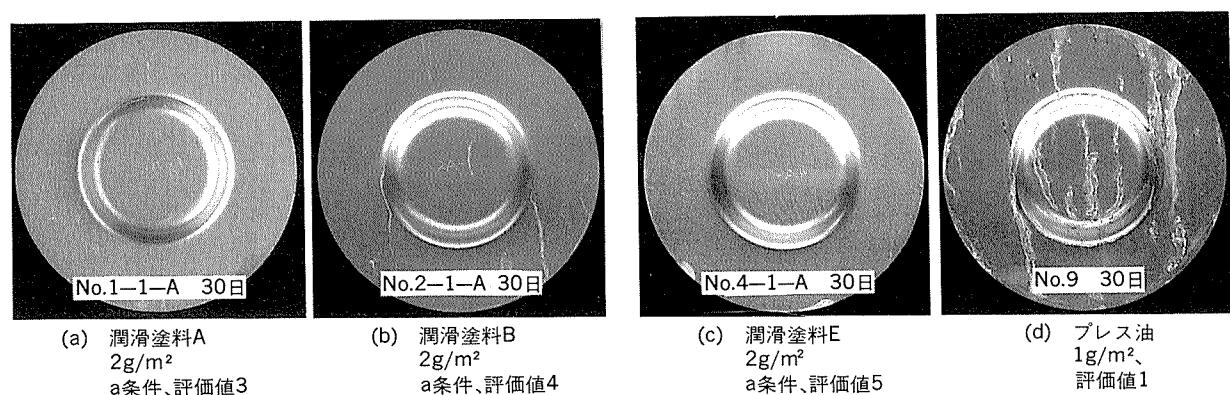


(2) 深絞りサンプル

図10-2 耐食性評価結果（その2）



(1) 平板サンプル



(2) 深絞りサンプル

図11 塩水噴霧試験720h後のサンプル外観

#### 4.4.2 耐酸性および耐アルカリ性

酸性あるいはアルカリ性雰囲気で使用されることや、後処理としてアルカリ脱脂されることも想定して、耐酸性および耐アルカリ性の評価を行った。試験方法を表8、耐酸性、耐アルカリ性の評価結果をそれぞれ図12、図13に示す。

表8 耐酸性および耐アルカリ性試験方法

項目	耐酸性	耐アルカリ性試験
試験液	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液	0.5% NaOH 水溶液
供試材	GC45-O, SF, t 1.0mm	
試験温度	室温	
浸漬時間	24h	
外観評価	評価5：変化なし。 評価4：わずかに変色。 評価3：表面が白化。但し、素材の腐食はわずか。	評価2：素材の腐食が中程度。 評価1：素材の腐食大。

耐酸性の結果は、プレス油塗布材を含めて比較的良好であり、特に、焼付け温度の高い条件のサンプルは、外観変化がほとんどなく、極めて良好であった。一方、耐アルカリ性の結果は、プレコート潤滑処理アルミニウム合金板の一部に低いものも見られるが、プレス油塗布材に比べて良好であった。

#### 4.4.3 耐指紋性

製造工程および使用環境下での汚染に対する指標として耐指紋性の評価を行った。試験方法を表9、結果を図14に示す。プレコート潤滑処理アルミニウム合金板の耐指紋性は、潤滑塗料および焼付け条件による差が見られたが、いずれも試験前後の色差  $\Delta E$  が1以下と小さく、プレス油塗布材に比べて良好であった。

#### 4.4.4 耐候性

デューサイクル耐候性試験（JIS B 7753）により評価した。試験方法を表10、結果を図15に示す。プレコー

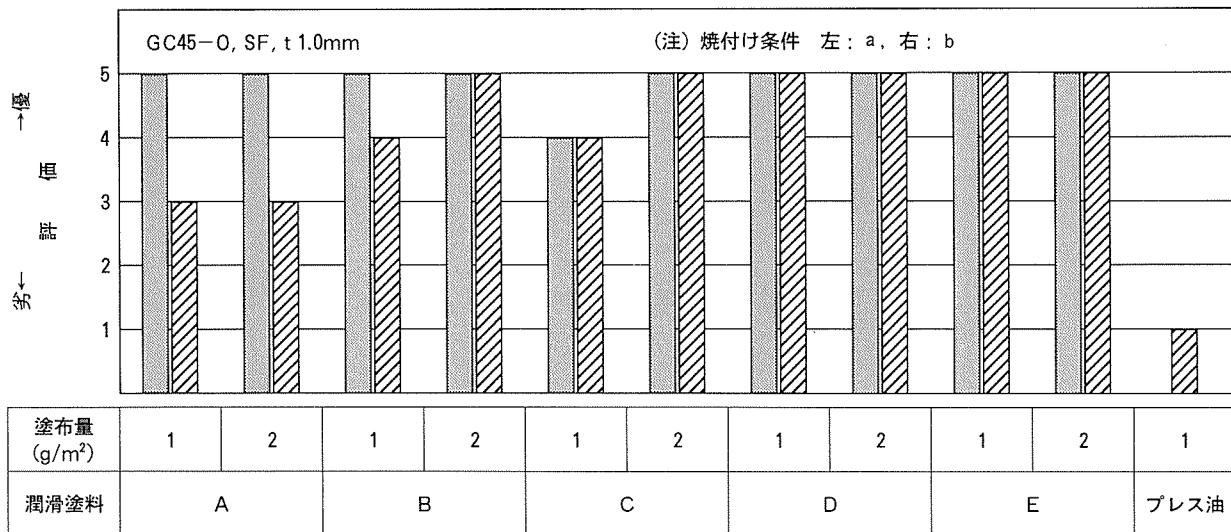


図12 耐酸性評価結果

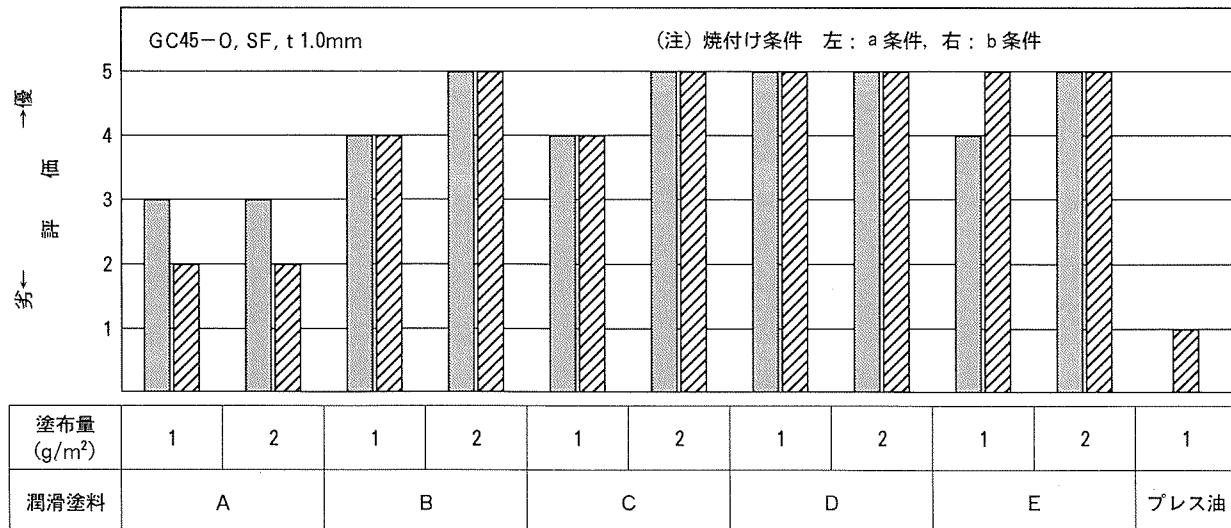


図13 耐アルカリ性評価結果

表9 耐指紋性試験方法

項目	条件
供試材	GC45-O, SF, t 1.0mm
試験手順	平板サンプルの2/3に白ワセリン塗布(残り1/3はそのまま)→24h室温放置→白ワセリン塗布部の1/2をエタノールで拭き取り。(残り1/2はそのまま)
評価	白ワセリン無塗布部およびエタノール拭き取り部の測色( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ )測定し、色差 $\Delta E$ を求める。

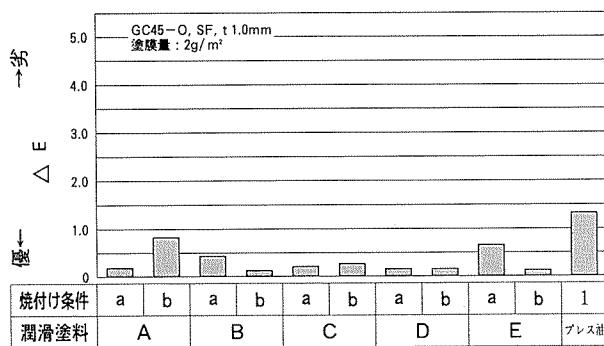


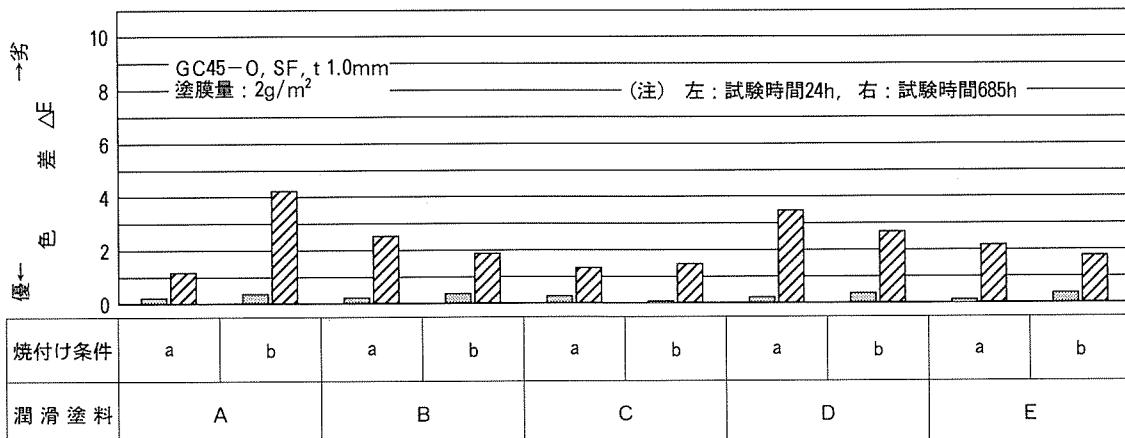
図14 耐指紋性試験結果

表10 耐候性試験方法

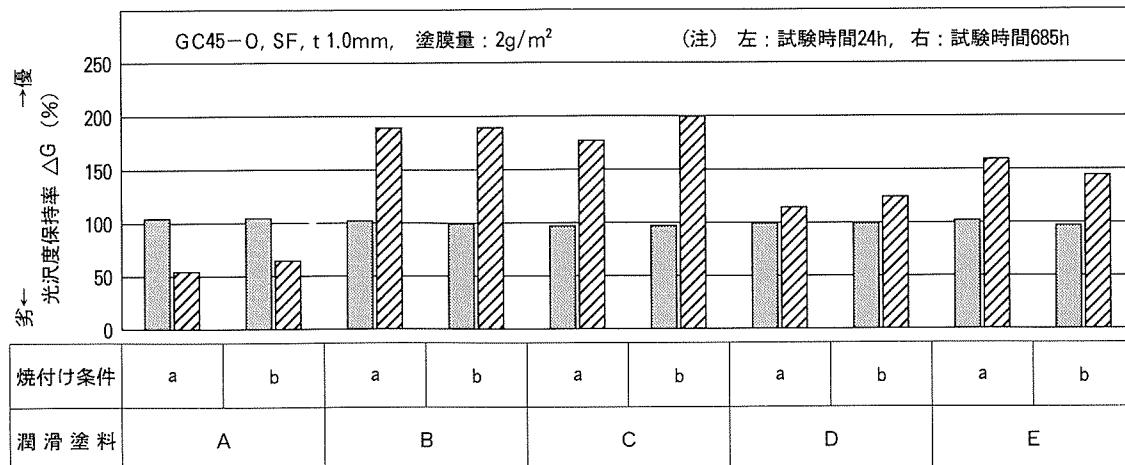
項目	条件
供試材	GC45-O, SF, t 1.0mm
方法	JIS B 7753による。
試験時間	24h および 685h
評価	試験前後の測色および光沢度の測定を行ない、色差 $\Delta E$ および光沢度保持率により評価。

ト潤滑処理アルミニウム合金板の耐候性試験結果は、潤滑塗料および焼付け条件による差が見られたが、685h試験前後の色差 $\Delta E$ が5以下、光沢度保持率が50%以上であり、これらの耐候性はほぼ良好であると思われる。なお、光沢度保持率100%以上の結果は、塗膜中の潤滑剤が流出したためと思われる。

以上の耐環境性評価の各結果から、特に厳しい性能を要求される場合は、プレス成形後に上塗り塗装が必要となるが、通常の場合は、プレコート潤滑処理アルミニウム合金板を用いたプレス成形品を上塗り塗装なしでそのまま使用することができると思われる。



(1) 色差測定結果



(2) 光沢度測定結果

図15 耐候性試験結果

#### 4.5 諸特性のまとめ

開発したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の特性をまとめると次のとおりである。

- (1) 潤滑性はプレス油に比べて良好であり、特に高速かつ連続の成形を想定した高温時の潤滑性は、適切な塗装条件を選択することによって達成可能である。
- (2) プレス成形性はプレス油に比べて良好であり、深絞り性は潤滑塗料A、張出し性は潤滑塗料Eが最も優れている。
- (3) 接着性および上塗り塗装性は、ほぼ良好であると思われる。
- (4) 耐食性、耐酸性、耐アルカリ性および耐指紋性は、プレス油塗布材に比べて良好である。また、耐候性もほぼ良好であった。

これらを一覧表にまとめると表11のようになる。これらのプレコート潤滑処理アルミニウム合金板は、いずれも、適切な塗布量および焼付け条件を選択することにより目的を達成できるものと思われる。

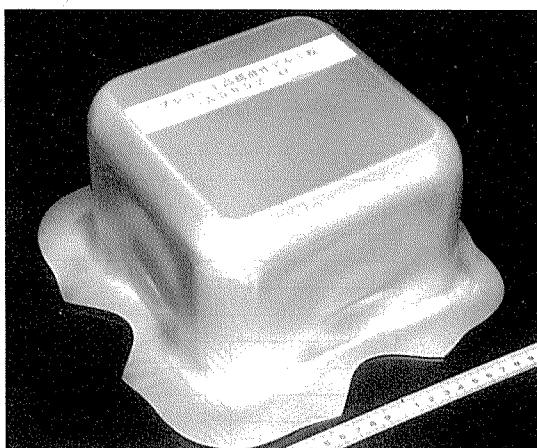
ただし、本報で用いた接着剤および上塗り塗料は実使用のそれとは特性が異なる場合があり、また、使用環境に対して特に厳しい性能を要求される場合がある。従って、実際の使用にあたってはその都度適性を確認する必要がある。

#### 5. 応用例

プレコート潤滑処理アルミニウム合金板を用いて、実形状にプレス成形した2例を図16に示す。プレス成形性は両者とも良好であった。



(1) 応用例1  
潤滑塗料A  
塗布量:2g/m<sup>2</sup>  
焼付け条件:a条件



(2) 応用例2  
潤滑塗料A  
塗布量:2g/m<sup>2</sup>  
焼付け条件:b条件

図16 プレコート高潤滑性アルミニウム板の応用例

表11 諸特性の比較

潤滑塗料	潤滑性	深絞り性	張出し性	接着性	上塗り塗装性		耐食性	耐酸性	耐アルカリ性	耐指紋性	耐候性
					溶剤型	粉体					
A	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
B	◎	◎	◎	○	◎	-	◎	◎	◎	◎	○
C	◎	◎	◎	○	◎	-	◎	◎	◎	◎	○
D	◎	◎	◎	○	◎	-	◎	◎	◎	◎	○
E	◎	◎	◎	○	◎	-	◎	◎	◎	◎	○
比較材	○	○	○	○	○	-	○	○	○	○	-

(注1)評価基準 ◎:極めて良好, ○:良好, ○:比較材と同レベル

(注2)比較材 プレス油塗布材:潤滑性、深絞り性、張出し性、接着性、耐食性、耐酸性、耐アルカリ性、耐指紋性  
無塗布材:上塗り塗装性

#### 4.5 諸特性のまとめ

開発したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板の特性をまとめると次のとおりである。

- (1) 潤滑性はプレス油に比べて良好であり、特に高速かつ連続の成形を想定した高温時の潤滑性は、適切な塗装条件を選択することによって達成可能である。
- (2) プレス成形性はプレス油に比べて良好であり、深絞り性は潤滑塗料 A、張出し性は潤滑塗料 E が最も優れている。
- (3) 接着性および上塗り塗装性は、ほぼ良好であると思われる。
- (4) 耐食性、耐酸性、耐アルカリ性および耐指紋性は、プレス油塗布材に比べて良好である。また、耐候性もほぼ良好であった。

これらを一覧表にまとめると表11のようになる。これらのプレコート潤滑処理アルミニウム合金板は、いずれも、適切な塗布量および焼付け条件を選択することにより目的を達成できるものと思われる。

ただし、本報で用いた接着剤および上塗り塗料は実使用のそれとは特性が異なる場合があり、また、使用環境に対して特に厳しい性能を要求される場合がある。従って、実際の使用にあたってはその都度適性を確認する必要がある。

#### 5. 応用例

プレコート潤滑処理アルミニウム合金板を用いて、実形状にプレス成形した2例を図16に示す。プレス成形性は両者とも良好であった。



(1) 応用例1  
潤滑塗料A  
塗布量:2g/m<sup>2</sup>  
焼付け条件:a条件



(2) 応用例2  
潤滑塗料A  
塗布量:2g/m<sup>2</sup>  
焼付け条件:b条件

図16 プレコート高潤滑性アルミニウム板の応用例

表11 諸特性の比較

潤滑塗料	潤滑性	深絞り性	張出し性	接着性	上塗り塗装性		耐食性	耐酸性	耐アルカリ性	耐指紋性	耐候性
					溶剤型	粉体					
A	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
B	◎	◎	◎	○	◎	-	◎	◎	◎	◎	○
C	◎	◎	◎	○	◎	-	◎	◎	◎	◎	○
D	◎	◎	◎	○	◎	-	◎	◎	◎	◎	○
E	◎	◎	◎	○	◎	-	◎	◎	◎	◎	○
比較材	○	○	○	○	○	-	○	○	○	○	-

(注1)評価基準 ◎:極めて良好, ○:良好, ○:比較材と同レベル

(注2)比較材 プレス油塗布材:潤滑性、深絞り性、張出し性、接着性、耐食性、耐酸性、耐アルカリ性、耐指紋性

無塗布材:上塗り塗装性

## 6. 結 言

本報で紹介したプレコート潤滑処理アルミニウム合金板は、プレス油不要、脱脂工程省略を可能にするとともに、接着性、上塗り塗装性、耐食性など実用上の性能を満足させることを目的として開発した潤滑処理板である。プレコート潤滑処理板は、特定フロンおよび塩素系溶剤の使用を避けることにより、地球環境の保全の面で有効であり、プレス油および洗浄剤を使用しないことにより、作業環境の改善、コスト低減、省力化にも寄与できる。また、プレス油に比べて成形性が良好なことによる製品形状のグレードアップ、無塗装品と比べた場合の耐食性向上などの長所を有しており、上塗り塗装される場合のプライマー塗装の省略も可能である。軽量化、省資源、耐食性などのアルミニウムの特徴と相まって、プレコート潤滑処理アルミニウム合金板のニーズは今後さらに拡大して行くものと期待される。

### 文 献

- 1) 例えは、山口克彦：塑性と加工，33（1992），3.

- 2) 竹島義雄、疋田達也、宇都秀之：本誌，32（1991），39.
- 3) 疋田達也、竹島義雄、宇都秀之：本誌，32（1991），184.
- 4) 伊藤秀男、宇佐見 勉、竹島義雄、疋田達也、佐野啓路、間瀬俊朗：本誌，33（1992），249.
- 5) 保母芳彦、八内昭博、大島一英、梶山英二：住友金属，45（1993），72.
- 6) 塩田俊明、鈴木信一、坂東誠治、細川 靖：住友金属，45（1993），129.
- 7) 鈴木幸子、尾形浩行、奥埜計造、成瀬義弘、大和康二：表面技術，44（1993），667.
- 8) 小田島壽男、菊池郁夫：鉄と鋼，77（1991），1359.
- 9) 鈴木幸子、戸塚信夫、栗栖孝雄、市田敏郎、毛利泰三：川崎製鉄技報，23（1991），340.
- 10) 坂井哲男、輿石謙二、出口武典、増原憲一、中田 康、植竹正之：日新製鋼技報，65（1992），135.
- 11) 大熊俊之、三好達也、山下正明、塩原幸光、伊藤三郎：表面技術協会第89回講演大会講演要旨集，（1994），314.
- 12) 鈴木幸子、尾形浩行、奥埜計造、成瀬義弘、大和康二：表面技術協会第89回講演大会講演要旨集，（1994），318.
- 13) 片山正雄：色材，59（1986），557.
- 14) 吉井和雄：月刊トライボロジ，72, Aug. (1993), 22.

技術資料

アルミニウム缶エンド・タブ用水性塗料

花木和宏 成田 緑

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## アルミニウム缶エンド・タブ用水性塗料

花木和宏\* 成田 緑\*

## Water-borne Coatings for Aluminium Can Ends and Tabs

Kazuhiro Hanaki and Midori Narita

It is important to reduce solvent contents in coatings in view of global and working environmental demands and safety aspects. In the field of aluminium can body coatings, water-borne, powder and high-solids coatings are studied and partially applied. Domestic newly developed water-borne coatings for aluminium can ends and tabs were examined here. They met the domestic standard specification under optimum coating conditions and demonstrated its practicability.

Water-borne coatings have brought about new subjects, such as selection of aluminium alloy for lower peak metal temperature compared with solvent-borne coatings and surface defects of coated sheet under heavy coating weights. These subjects should be solved by aluminium canned stock manufacturer who engages in coil coating operation and is primarily responsible for its quality.

### 1. はじめに

揮発性有機化合物（Volatile Organic Compound, VOC）が大気汚染や地球温暖化の要因として注目されるとともに、それらの大気中への排出を削減しようという動きが出てきた。揮発性有機化合物の主な発生源は、自動車の排ガスや工場などからの排出である<sup>1)~2)</sup>。

各種塗料の分野でも、このような地球環境問題や作業環境問題、安全衛生問題の要求に対応すべく、それぞれの分野に応じた方法によって脱溶剤型塗料への転換が検討されている<sup>3)</sup>。製缶用塗料においても水性塗料や紫外線硬化型塗料、粉体塗料などの利用が進められている<sup>3)~7)</sup>。缶用内面塗料では、粉体塗料やハイソリッド塗料も検討されているが、水性塗料の実用化がすでに先行して進んでいる<sup>8)</sup>。

缶エンド材には、リベット加工やスコア加工が施されるので、缶エンド用塗料には高い加工性が要求される。現在、この用途には溶剤系の塩化ビニル系オルガノゾル塗料、エポキシ・フェノール系塗料、エポキシ・ユリア系塗料が使用されている。脱溶剤型塗料としては、水性塗料やハイソリッド塗料が検討されている<sup>6)</sup>。表1に缶エンド用水性塗料と溶剤系塗料の比較を示す。

ここでは、適切な素材を選定するために、国内で検討されている缶エンド及びタブ用水性塗料の塗膜性能を調査した結果と実用化に対する今後の検討課題についてまとめた。

### 2. 缶エンド用水性塗料

#### 2.1 調査方法

##### 2.1.1 供試アルミニウム合金板

供試材は、板厚0.285mmの缶エンド用5182系アルミニウム合金板（当社材質記号：A82S-H19）にリン酸クロメート処理（20mgCr/m<sup>2</sup>）したものを用いた。

##### 2.1.2 エンド用水性塗料

塗料は、現在国内塗料メーカーで開発中の4種類の水性塗料を用いた。供試水性塗料を表2に示す。

##### 2.1.3 塗装条件

それぞれの塗料について、現行の炭酸用エンド材に適用される塗膜重量と同等の120mg/dm<sup>2</sup>となるように塗装した。焼付けは定置式電気オーブンを用い、焼付け温度（PMT）180, 200, 235, 250, 270°Cで60s焼付けした。

##### 2.1.4 塗膜性能評価

塗膜性能の確性は、表3の方法で実施した。

\* 技術研究所金属材料第一研究部

表1 缶エンド用水性塗料と溶剤系塗料の比較

項目		水性塗料	溶剤系塗料
成 分	固形分 (mass%)	約 20~30	約 30~40
	有機溶剤 (mass%)	約 5~20	約 60~70
	水 (mass%)	約 50~70	—
焼付け温度 (PMT, °C)		約 200~270	約 240~310
作業性	オープン内やに	○	○~×
	ロール洗浄	△	○
作業環境 (臭 気)		○	×
貯蔵性		非危険物, 指定可燃物	危険物
CO <sub>2</sub> 排出量		少	多

表2 供試エンド用水性塗料

名称	樹脂系	固形分(mass%) <sup>a)</sup>	粘度 (s) <sup>b)</sup>
A	エポキシーアクリル	30.0	50
B	エポキシーアクリル	31.5	38
C	エポキシーアクリル	32.0	43
D	エポキシーアクリル	31.0	70

a) 塗料明細書記載値

b) フォードカップ#4実測値

表3 確性試験方法

試験項目	方 法
塗膜重量	脱膜重量法 (濃硫酸浸漬 1 min)
抽出率	MEK 抽出法 (MEK 沸騰液 60min)
耐溶剤性	MEK, 2 ポンドハンマー
過マンガン酸カリウム消費量	ショウ酸ナトリウム-過マンガン酸カリウム法 蒸留水 2 cm <sup>3</sup> /塗装面 1 cm <sup>2</sup>
折曲げ加工性	折曲げ加工後 ERV 測定 (2T, 3T, 4T, 5T) 1.0mass%NaCl+0.1mass%ラビゾール, 6.2V×10s
滑り性	3点ボール式スリップテスター
鉛筆引っかき値	三菱ユニ
密着性	碁盤目エリクセン後テープ剥離
フェザリング性	スコアレスデュアル170 μm (初期, 100°C×30min, 121°C×30min)
耐レトルト性	121°C×30min熱水処理 (水中, 気中)

## 2.2 調査結果

### 2.2.1 各塗料の適切な焼付け温度

各塗料の塗膜性能試験結果を表4~7に示した。

#### (1) 水性塗料 A 及び B

これらの二つの塗料に共通して言えることは、焼付け温度が180°Cのときの加工性は、2T 折曲げで60mA以上という非常に高い値を示している。抽出率は焼付け温度が180°Cのときには20%程度の値を示しているが、焼付け温度が200°C以上であれば10%程度の値を示している。また、耐レトルト性については、水性塗料 A は焼付け温度が200°C以上であれば良好である。水性塗料 B は焼付け温度が180°C, 250°C, 270°Cで悪くなっている。

以上のことから、適切な焼付け温度範囲は、水性塗料 Aにおいては200°C以上、水性塗料 Bにおいては200°C以上240°C以下である。

#### (2) 水性塗料 C

抽出率は焼付け温度が変化しても、12~16%程度ではほとんど変化していない。加工性は焼付け温度が200°C, 235°Cのときが低くなるU字型を示している。また、耐レトルト性は焼付け温度が200~250°Cの範囲で良好である。フェザリング性は全体的に熱水処理後の値が悪くなっているが、缶蓋のステイオンタブ化が進んでいることもあり、実用性能上は問題ないと考えられる。

以上のことから、適切な焼付け温度は200~240°Cである。

#### (3) 水性塗料 D

焼付け温度が250°C以下の範囲では、2T 折曲げ加工性は1 mA以下の値を示しているが、270°Cになると1.4 mAと増加している。抽出率は焼付け温度が180°Cでは50%近くを示しているのに対し、焼付け温度が235, 250°Cでは20%以下を示している。耐レトルト性は焼付け温度250°C以上で良好である。

以上のことから、適切な焼付け温度は250°C以上である。ただし、折曲げ加工性が焼付け温度270°Cのときに急激に悪化しているため、更に高い温度で焼付けた場合には加工性が低下することが予想される。

表4 水性塗料Aの塗膜性能評価

焼付け条件	PMT (°C)	180	200	235	250	270
	時間 (s)	60	60	60	60	60
塗膜重量	(mg/dm <sup>2</sup> )	141	139	132	136	122
抽出率	(mass%)	22.7	12.0	7.8	7.8	10.3
耐溶剤性	(回)	18	44	48	46	87
過マンガン酸カリウム消費量 (ppm)		14.26	4.76	1.77	1.46	1.81
折曲げ加工性 (ERV, mA)	2 T 3 T 4 T 5 T	61 66 44 51	0.86 0.08 0.02 0.01	1.42 0.06 0.02 0.01	0.61 0.03 0.02 0.05	1.11 0.52 0.01 0.02
滑り性 (動摩擦係数)		0.07	0.07	0.06	0.07	0.07
鉛筆引っかき値		6H	6H	6H	6H	6H
密着性 (剥離残目/100)		100 100	100 100	100 100	100 100	100 100
フェザリング性	初期 100°C×30min 121°C×30min	0.5 0.5 0.5	1.0 2.2 1.5	0.5 2.0 2.0	1.0 1.5 2.0	0.7 0.5 1.0
耐レトルト性	水中 気中	×	○	○	○	○
		×	○	○	○	○

表6 水性塗料Cの塗膜性能評価

焼付け条件	PMT (°C)	180	200	235	250	270
	時間 (s)	60	60	60	60	60
塗膜重量	(mg/dm <sup>2</sup> )	131	131	128	130	126
抽出率	(mass%)	16.8	13.5	12.6	14.5	16.3
耐溶剤性	(回)	20	28	20	32	55
過マンガン酸カリウム消費量 (ppm)		2.27	1.77	1.46	1.77	1.77
折曲げ加工性 (ERV, mA)	2 T 3 T 4 T 5 T	0.72 0.39 0.47 0.17	0.20 0.31 0.09 0.06	0.17 0.25 0.04 0.03	0.80 0.17 0.14 0.16	1.10 0.47 0.19 0.14
滑り性 (動摩擦係数)		0.07	0.07	0.07	0.06	0.06
鉛筆引っかき値		6H	6H	6H	6H	6H
密着性 (剥離残目/100)		100 100	100 100	100 100	100 100	100 100
フェザリング性	初期 100°C×30min 121°C×30min	2.3 2.0 1.0	2.5 3.0 2.7	1.8 3.0 2.8	1.5 2.0 2.0	1.0 1.8 1.7
耐レトルト性	水中 気中	○ △	○ ○	○ ○	○ ○	△ △

表5 水性塗料Bの塗膜性能評価

焼付け条件	PMT (°C)	180	200	235	250	270
	時間 (s)	60	60	60	60	60
塗膜重量	(mg/dm <sup>2</sup> )	129	128	125	123	123
抽出率	(mass%)	27.3	13.5	8.7	9.4	11.3
耐溶剤性	(回)	20	54	58	63	62
過マンガン酸カリウム消費量 (ppm)		14.60	4.92	1.93	1.93	1.99
折曲げ加工性 (ERV, mA)	2 T 3 T 4 T 5 T	68 69 46 70	1.01 0.04 0.02 0.01	1.37 0.07 0.01 0.19	0.74 0.05 0.03 0.01	2.80 0.14 0.12 0.01
滑り性 (動摩擦係数)		0.06	0.07	0.07	0.07	0.07
鉛筆引っかき値		6H	6H	6H	6H	6H
密着性 (剥離残目/100)		100 100	100 100	100 100	100 100	100 100
フェザリング性	初期 100°C×30min 121°C×30min	0.5 1.3 1.0	0.7 2.0 1.7	0.5 1.8 2.0	1.0 1.0 1.5	1.0 0.5 1.0
耐レトルト性	水中 気中	×	○	○	△	△
		×	○	○	○	○

表7 水性塗料Dの塗膜性能評価

焼付け条件	PMT (°C)	180	200	235	250	270
	時間 (s)	60	60	60	60	60
塗膜重量	(mg/dm <sup>2</sup> )	127	126	125	124	122
抽出率	(mass%)	47.6	29.9	17.0	17.9	23.4
耐溶剤性	(回)	8	31	20	22	37
過マンガン酸カリウム消費量 (ppm)		5.54	2.09	1.96	1.15	1.28
折曲げ加工性 (ERV, mA)	2 T 3 T 4 T 5 T	0.04 0.01 0.12 0.01	0.04 0.08 0.01 0.01	0.07 0.01 0.01 0.01	0.31 0.01 0.04 0.02	1.40 0.02 0.01 0.01
滑り性 (動摩擦係数)		0.08	0.07	0.07	0.07	0.08
鉛筆引っかき値		6H	6H	6H	6H	6H
密着性 (剥離残目/100)		100 100	100 100	100 100	100 100	100 100
フェザリング性	初期 100°C×30min 121°C×30min	1.7 2.0 0.5	2.0 3.0 3.0	2.0 2.8 3.0	1.8 2.0 2.3	1.2 1.8 2.0
耐レトルト性	水中 気中	×	△	△	△	○
		×	×	△	△	○

### 2.2.2 塗料間の塗膜性質の差

#### (1) 抽出率

それぞれの塗料の抽出率について、焼付け温度との関係を図1に示す。焼付け温度を180°Cから270°Cまで変動させた時の抽出率の変化は2つのパターンに分類することができる。一つは抽出率がほとんど一定で変化しない

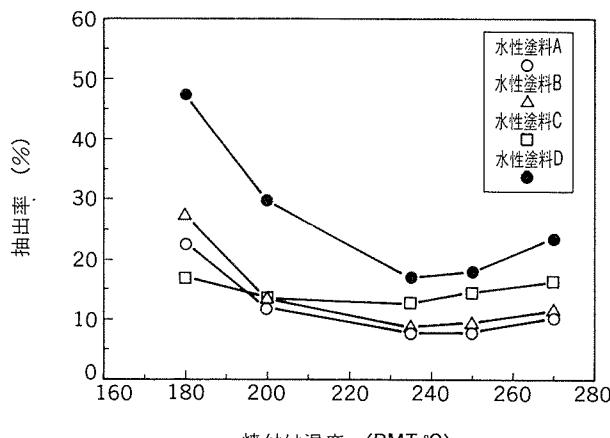


図1 焼付け温度と抽出率

場合で、もう一つは抽出率がU字型の変化を示す場合である。例えば水性塗料Dの焼付け温度が180°Cの条件のように47.6%を示すような高抽出率の場合には、塗膜が充分に硬化しておらず、樹脂成分が抽出されていると考えられる。

#### (2) 過マンガン酸カリウム消費量

過マンガン酸カリウム消費量の測定結果を図2に示す。水性塗料Cは焼付け温度が180°Cから275°Cに変化しても2ppm前後でほとんど変化していない。その他の水性塗料3種類は、焼付け温度が高くなるにつれ過マンガン酸カリウム消費量が低下している。前述の適切な焼付け温度では、いずれの塗料も2ppm以下の値を示している。

焼付け温度を変化させたときの抽出率の変化と過マンガン酸カリウム消費量の変化とを比較すると、水性塗料

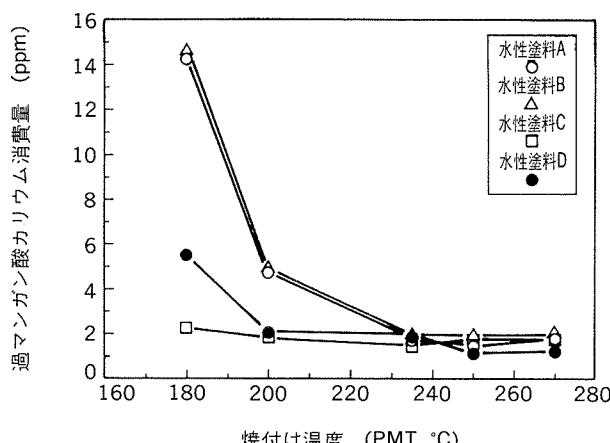


図2 焼付け温度と過マンガン酸カリウム消費量

Cでは、抽出率と過マンガン酸カリウム消費量は、ともに焼付け温度依存性が小さい傾向を示した。しかし、水性塗料AとBについては抽出率の変化が比較的小さいのに、過マンガン酸カリウム消費量は焼付け温度が180°Cの際に15ppm近くの値をとり、275°C付近では2ppmとなる急激な変化を示している。抽出率の変化と過マンガン酸カリウム消費量の度合が違うのは、抽出溶媒が違うため、抽出されてくる成分が違うことに起因すると考えられる。

過マンガン酸カリウム消費量及び抽出率はいずれも値が小さい方が好ましい。図3に抽出率と過マンガン酸カリウム消費量の関係を示す。抽出率と過マンガン酸カリ

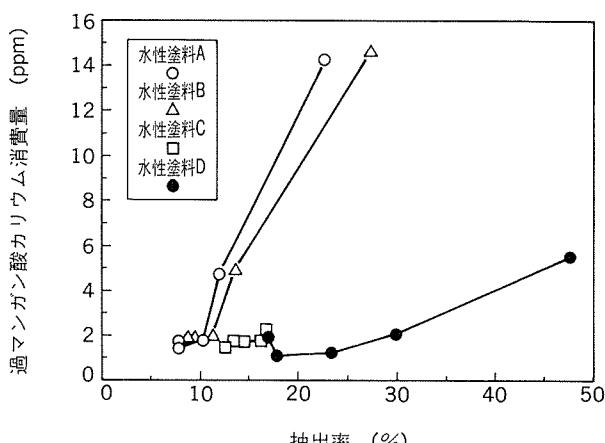


図3 抽出率と過マンガン酸カリウム消費量

ウム消費量は、ほぼ直線関係にあることがわかる。それぞれの直線の傾きが異なるのは、塗料の成分が違うためである。具体的な規格を設定するためには、フレーバー性評価との照合が必要である。

#### (3) 加工性

各塗料の焼付け温度と2T折曲げ加工性との関係を図4に示す。水性塗料AとBは、焼付け温度が180°Cの条件では60mA以上の高い値を示している。他の塗料では、

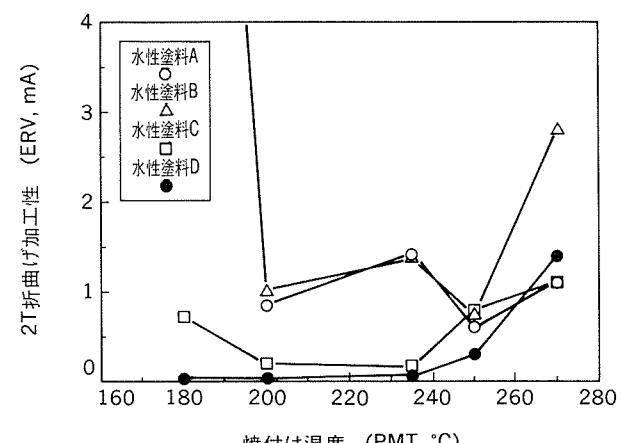


図4 焼付け温度と2T折曲げ加工性

焼付け温度が240°C以下では、ほぼ0.5mA以下の低い値を示しているのに対し、これら二つの塗料については1mA程度を示している。今回使用した塗料の中では、これら二つの塗料の加工性が劣っていた。しかし、焼付け温度が200°Cから240°Cの範囲では、いずれも2mA以下ではあるので、使用する用途によっては問題はないと考えられる。

### 3. タブ用水性塗料

#### 3.1 調査方法

##### 3.1.1 供試アルミニウム合金板

供試材は、板厚0.350mmのタブ用5182系アルミニウム合金板（当社材質記号：A482S-H19）にリン酸クロメート処理（20mgCr/m<sup>2</sup>）したもの用いた。

##### 3.1.2 タブ用水性塗料

塗料は、現在国内塗料メーカーで開発中の3種類の水性塗料を用いた。各塗料を表8に示す。

##### 3.1.3 塗装条件

それぞれの塗料について、塗膜重量が25mg/dm<sup>2</sup>となるように塗装した。焼付けは定置式電気オーブンを用い焼付け温度（PMT）202, 215, 230°Cで60s焼付けした。

##### 3.1.4 塗膜性能評価

塗膜性能の確性は、表9の方法で実施した。

表8 供試タブ用水性塗料

名 称	樹脂系	固形分(mass%) <sup>a)</sup>	粘度(s) <sup>b)</sup>
E	エポキシーアクリル	29.3	78
F	エポキシーアクリル	30.0	60
G	エポキシーアクリル	26.0	20

a) 塗料明細書記載値

b) フォードカップ#4実測値

表9 確性試験方法

試験項目	方 法
塗膜重量	脱膜重量法（濃硫酸浸漬 1min）
抽出率	MEK 抽出法（MEK 沸騰液60min）
折曲げ加工性	折曲げ加工後 ERV 測定 (2T, 3T) 1.0mass%NaCl+0.1mass%ラビゾール, 6.2V×10s
滑り性	3点ボール式スリップテスター
鉛筆引っかき値	三菱ユニ
密着性	碁盤目エリクセン後テープ剥離
耐白化性	100°C×30min (水中, 気中) 121°C×30min (水中, 気中)

### 3.2 調査結果

塗膜性能評価結果を表10に示す。いずれの塗料も焼付け温度が高いほど低い抽出率を示した。折曲げ加工性や耐白化性は、焼付け温度が高い方が良好であった。滑り性、鉛筆引っかき値及び密着性は、焼付け温度依存性がほとんどなかった。滑り性は、水性塗料Eが0.05と低い値を示した。水性塗料Eは、水性塗料Fのインナーワックス增量品であり、このインナーワックス增量効果が滑り性の差として現れている。これら3種類の水性塗料は、焼付け温度230°Cの条件では現行の溶剤系塗料の性能とほとんど同等であり、実用化に期待が持てる。

表10 タブ用水性塗料の塗膜性能評価結果

塗料名	E				F				G			
	焼付け条件	PMT (°C)	202	215	230	202	215	230	202	215	230	
時 間 (s)		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
塗膜重量 (mg/dm <sup>2</sup> )		28	26	28	27	27	27	27	28	29		
抽出率 (mass%)		26.1	11.6	10.1	26.9	13.1	5.4	18.1	11.8	10.2		
折曲げ加工性 (ERV, mA)	2 T	54.0	54.3	51.6	54.1	52.5	48.0	54.0	53.6	36.6		
	3 T	54.5	22.4	33.2	46.2	52.2	18.3	52.6	54.1	17.9		
滑り性 (動摩擦係数)		0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06		
鉛筆引っかき値		6H	6H	6H	6H	6H	6H	5H	5H	5H		
密着性 (剥離残目/100)		100	100	100	100	100	100	100	100	100		
		100	100	100	100	100	100	100	100	100		
耐白化性	100°C×30min	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	気中	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	121°C×30min	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	気中	○	○	○	△○	○	○	○	○	○		

### 4. 水性塗料使用における諸問題

#### 4.1 焼付け温度低下による素材の選択範囲の拡大

水性塗料を使用した場合には、焼付け温度を現行溶剤系塗料に比べて20°C～30°C以上低下することが可能になる。これによってエネルギーコストが低減可能である。それと併せて、素材の軟化が抑制されるため、素材の選択範囲が拡大する。図5及び図6にエンド用合金板の実験炉による軟化特性を示した。高強度を特徴とする現行のA282S塗装エンド材の機械的性質の仕様の一例は、引張強さが345～395N/mm<sup>2</sup>、耐力255～305N/mm<sup>2</sup>である。現在使用している溶剤系塗料では、焼付け温度は270°Cである。水性塗料を使用すれば焼付け温度を240°C以下にでき、A82Sでもこの仕様を満足できる。このように焼付け温度の低温化は、合金材料の選択範囲を拡大できるのみならず板厚のゲージダウンにも寄与するものである。

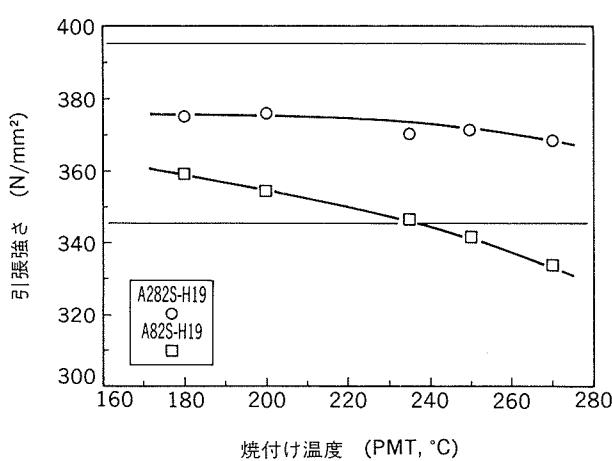


図5 焼付け温度と引張強さ

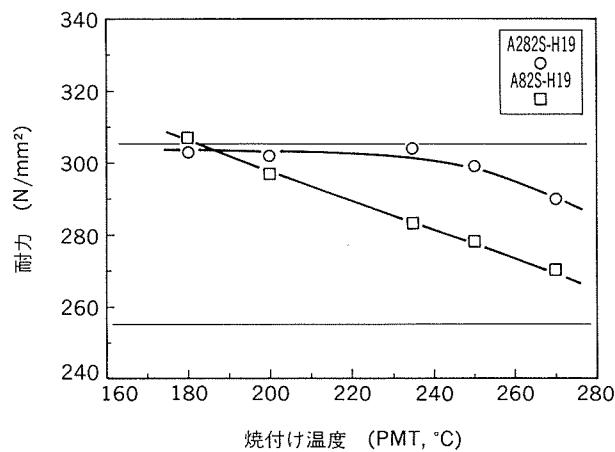


図6 焼付け温度と耐力

#### 4.2 塗工性に関する問題

水性塗料をロールコートする場合の問題点として、ワキ、皮張り、アワの巻き込み、レオロジー変化などがあげられる。水性塗料は分散媒が水であり、焼付け時に塗料中の溶剤とともにこの水の飛散過程をうまく制御する

必要がある。また、水性塗料は、せん断速度の増加によって粘度が低下するチキソトロピックな性質を有している<sup>5)</sup>。(溶剤系塗料は、せん断速度によって粘度がほとんど変化しない。)このため、ロール回転数とピックアップされる塗料の量の関係や板面に塗布された塗料の挙動などが従来の溶剤系塗料と異なってくる。タブ用のように25mg/dm<sup>2</sup>の塗膜重量であれば、ほとんど問題はないが、炭酸・レトルト用エンド材のように80~120mg/dm<sup>2</sup>では、ワキやアワの巻き込みによる塗膜欠陥が発生しやすい。今後、このような塗工性に関わる塗料面及び塗工設備面での改善検討が必要である。

#### 5. 結 び

本報で調査した缶エンド用水性塗料は、各塗料に適切な焼付け温度を選定すれば、缶エンド内面用塗料として使用が可能であると考えられる。実用化に際しては、多種類の内容物があるため、それぞれの用途に応じた塗料成分の一部変更が必要になると考えられる。タブ用水性塗料については、現行の溶剤系塗料と同等の塗膜性能を有しており、塗工上の問題点もないため早期実用化が期待される。

地球環境問題、労働衛生問題やユーザーからのコスト低減要求を考慮すると、この分野での水性塗料への早期移行が切望される。今後、材料メーカーとしては、低温焼付けに対応した低コストな素材の開発や塗工上の問題点の解決に注力していく予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) 田辺幸男: 表面技術, 43 (1992), 250.
- 2) 大桑 洋: 塗装技術, (1991-5), 103.
- 3) 上池 斎: 表面技術, 43 (1992), 254.
- 4) 堀田久志: 表面技術, 43 (1992), 299.
- 5) 大塚晋也, 中里誠一: 色材, 66 (1993), 418.
- 6) THE CANMAKER, May (1994), 56.
- 7) THE CANMAKER, May (1994), 67.
- 8) 小島瞬治: 塗装と塗料, No. 511 (1993-9), 27.

技術資料

粒子分散アルミニウム基複合材料の製造とその利用

大久保 喜 正 渋 江 和 久

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 粒子分散アルミニウム基複合材料の製造とその利用

大久保 喜正\* 渋江 和久\*

## Fabrication and Application of Particulate Reinforced Aluminium Composite.

Yoshimasa Ohkubo, Kazuhisa Shibue

The fabrication methods and the properties of particulate reinforced aluminium matrix composites are reviewed. Particulate reinforced aluminium matrix composites are now being produced commercially inside and outside the country. Three generic techniques for fabrication have been exploited, namely metal casting, powder metallurgy and spray forming. We have chosen powder metallurgy route, because of its attractive features including;

- i) Composition of the matrix and the type of reinforced particle is not limited.
- ii) Fine particle can be used.
- iii) Uniform dispersion of particle can be easily achieved.
- iv) Excellent mechanical property can be achieved.

We have successfully developed A6N01/SiCp composite for high-performance mountain bicycle rim, which combines the superior extrudability and strength of the A6N01 matrix with the excellent wear resistance, etc.

### 1. 緒 言

複合材料の始まりは、1942年に米国 Pittsburgh Plate Glass 社でガラスクロス（ガラス繊維の織布）にアリルエステル系の不飽和ポリエステル樹脂を含浸させ重合硬化させたところ、偶然にも今までにない弾性と強さの樹脂板ができたことに発する<sup>1)</sup>。これを機に、複合化によって特性が大幅に向かうことがわかると世界的な規模で複合化の探究が進められた。そして、ガラスの他、ボロン(B), 炭化珪素(SiC), アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), カーボン(C), ケブラーなどの繊維、あるいは粒子をゴム、ナイロン、ポリエステル等の樹脂やアルミニウム、マグネシウム等の金属あるいはセラミクスなどと組合せることが試みられた。

このうち、繊維強化プラスチック (Fiber reinforced plastics; FRP) は広く実用化され生活に浸透したものとなっている。例えば、航空機および宇宙機器の材料、スキー板、ゴルフシャフト、テニスラケット、釣りざお等のスポーツ用品、ボート、ヨット、漁船等の小型船で

ある。

一方、金属基複合材料 (Metal matrix composites; MMC) はマトリクスが金属であるために FRP に比較して耐熱性のあること、高弾性率であることや高い電気・熱伝導性等を有することなどの魅力的な特性が期待されている。そのマトリクスに関してはアルミニウム合金が軽量、高強度かつ取扱いやすいことから選択されることが多い、アルミニウム基複合材料として広く研究開発されてきている。また、複合される強化相に関しては通常セラミクス系材料が使用され、その形態には連続繊維やウィスカ、短繊維、粒子などがある。連続繊維を用いた複合材料は高度な製造技術と高い製造コストを必要とするうえに、繊維自身も非常に高価である。このため、実用化された例はごくわずかにすぎない。ウィスカ、短繊維、粒子など不連続繊維を用いた複合材料は押出、鍛造、圧延、曲げ等の2次加工ができ、従来の金属材料と同じ考え方で製品の製造が可能であるという利点がある。この中でウィスカを用いたものは、ウィスカを一方向に均一に分散させることができることや製造中に破断して長さが短くなってしまうことなどから期待されたほどの高強度が得られていない。しかも、性能面

\* 技術研究所金属材料第二研究部

ばかりでなくウィスカーノ取扱い中の健康・衛生面の問題も心配されており、最近ではウィスカーノは強化相としてあまり用いられなくなりつつある。粒子には炭化物、酸化物、窒化物、ホウ化物あるいはこれらの複合体など数多くの種類が存在し、しかも安価に入手が可能であるため強化相としての選択範囲が広い。また、得られた材料の性質が等方的であるという特徴もある。以上に述べた理由から、近年、粒子を複合化することにより従来のアルミニウム合金にない新しい特性を発現しようとする研究が活発に行なわれ、各種の粒子分散アルミニウム基複合材料が開発されている。表1に粒子分散アルミニウム基複合材料によく用いられる粒子を示す。ここに挙げた粒子はアルミニウムと比較して弾性率が非常に高く、線膨張係数が低く、また、硬度が高いという特徴もある。表2には現在製造されている代表的な粒子分散アルミニウム基複合材料を示す。多くのメーカーより10~20%の

粒子を含む様々な複合材料が製造されている。

本報では粒子分散アルミニウム基複合材料の製造方法および特性について解説すると共に、著者らが開発した複合材料とその用途例について紹介する。

表1 主なセラミクス粒子の特性

種類	綫弾性率 GPa	ボアソン比	体積弾性率 GPa	剪断弾性率 GPa	熱伝導率 W/m K	線膨張係数 $\times 10^{-6}/K$	密度 g/cm³
SiC	400	0.20	221	167	120	3.4	3.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	379	0.25	255	151	30	7.0	3.98
AlN	345	0.25	228	138	150	3.3	3.26
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	207	0.27	152	81	28	1.5	3.18
(参考) アルミニウム 合金	6061	70.3	0.34	75.2	26.1	171	23.4
	2024	72.3	0.34	77.7	26.9	152	23.0
							2.75

表2 主な複合材料の性質<sup>2)21)</sup>

	耐力 MPa	引張強さ MPa	伸び %	弾性率 GPa	生産者
<b>Wrought</b>					
Al-Mg <sub>2</sub> Si					
1 6061/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10 <sub>p</sub> (T 6)	296	338	7.5	81	Duralcan, Alcan
2 6061/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15 <sub>p</sub> (T 6)	317	359	5.4	87	Duralcan, Alcan
3 6061/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /20 <sub>p</sub> (T 6)	359	379	2.1	98	Duralcan, Alcan
4 6061/SiC/15 <sub>p</sub> (T 6)	342	364	3.2	91	Cospray, Alcan
5 6061/SiC/10 <sub>p</sub> (T 4)	405	460	7.0	98	DWA
6 6061/SiC/15 <sub>p</sub> (T 4)	420	500	5.0	105	DWA
7 6061/SiC/20 <sub>p</sub> (T 4)	430	515	4.0	115	DWA
Al-Cu					
8 2014/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10 <sub>p</sub> (T 6)	483	517	3.3	84	Duralcan, Alcan
9 2014/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15 <sub>p</sub> (T 6)	476	503	2.3	92	Duralcan, Alcan
10 2014/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /20 <sub>p</sub> (T 6)	483	503	1.0	101	Duralcan, Alcan
11 2014/SiC/15 <sub>p</sub> (T 6)	466	493	2.0	100	Cospray, Alcan
12 2618/SiC/12 <sub>p</sub> (T 6)	460	532	3.0	98	Cospray, Alcan
13 2124/SiC/25 <sub>p</sub> (T 4)	490	630	2~4	116	British Petroleum
14 2124/SiC/20 <sub>p</sub> (T 4)	405	560	7	105	DWA
Al-Zn-Mg					
15 7075/SiC/13 <sub>p</sub> (T651)	556	601	3	95	Cospray, Alcan
Al-Li					
16 8090/SiC/13 <sub>p</sub> (T 6)	499	547	3	101	Cospray, Alcan
17 8090/SiC/17 <sub>p</sub> (T 6)	450	540	3~4	103	British Petroleum
Al-Fe					
18 8009/SiC/11 <sub>p</sub> (T 1)	445	509	4.0	101	Allied-Signal
19 8019/SiC/12.5 <sub>p</sub> (T 1)	405	486	2.2	103	Alcoa
<b>Cast</b>					
Al-Si					
20 356/SiC/10 <sub>p</sub> (T61)	287	308	0.6	82	Duralcan, Alcan
21 356/SiC/15 <sub>p</sub> (T61)	329	336	0.3	91	Duralcan, Alcan
22 356/SiC/20 <sub>p</sub> (T61)	336	357	0.4	98	Duralcan, Alcan
アルミニウム合金					
6061 (T 6)	275	310	20	70	
2014 (T 6)	467	524	13	73	
2124 (T 6)	325	470	12	72	
2618 (T 6)	370	470	9	74	
7075 (T 6)	505	570	10	72	
8090 (T 6)	415	485	7	80	
8009 (T 1)	407	448	17	88	
A356 (T 6)	205	280	6	76	

複合材料の表記法：マトリクスの種類／強化相の種類／強化相の体積率\*（調質）、\*強化相の形態 p：粒子、(w：ウィスカーノ)

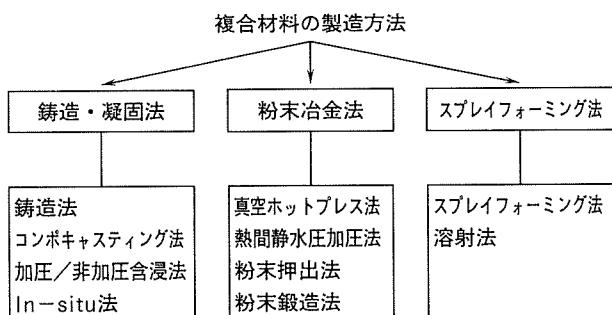


図1 複合材の製造方法

## 2. 複合材料の製造方法

粒子分散アルミニウム基複合材料の製造方法は図1に示すように次の3つに大別される。

- ① 鋳造技術を利用するもの
- ② 粉末冶金技術を利用するもの
- ③ スプレー フォーミング技術を利用するもの

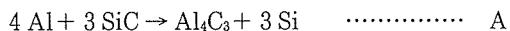
以下にこれらの主なものについて説明する。

### 2.1 鋳造技術を利用する方法

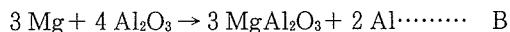
鋳造法は、図2に示すようにセラミクス粒子をアルミニウム合金溶湯へ攪拌しながら添加し、均一に分散したところでこれを鋳込んで鋳造製品としたり、あるいはビレット状へ鋳込み押出等の2次加工を施して製品とする方法である。この利点は粒子の添加作業以外、従来のアルミニウム合金と変わらない工程で製造できるため、既存の製造設備がそのまま利用でき大規模生産と低コスト化が図りやすい点である。この方法で製造されたものはAlcanのDuralcan<sup>TM</sup>が有名である。ただし、粒子添加のknow-howは公表されていないため正確な製造条件は不明である。鋳造法ではマトリクスのアルミニウム合金とセラミクス粒子の組合せの種類が限定されているという欠点がある。その原因には、

- ① アルミニウム合金溶湯と粒子が化学反応を起し、界面強度が低下すること。
- ② アルミニウム合金溶湯中に粒子を均一に分散させることができること。

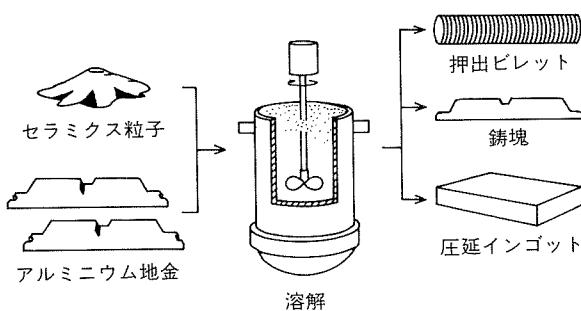
の2つが挙げられる。例えば、強化相にSiC粒子あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を使おうとすると、SiC粒子は通常のアルミニウム合金溶湯の中では熱力学的に不安定で



の反応を起してしまう<sup>4)</sup>。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子は純アルミニウムの溶湯の中では安定であるが、Mgを含む溶湯の中では



の反応によってスピネルを生じる<sup>5)</sup>。A式の反応を抑えようとするならばマトリクスは高濃度のSiを含むアルミニウム合金でなければならず<sup>6)</sup>、また、B式の反応を抑えるためにはMg濃度の低いアルミニウム合金であることが望ましい。なお、Mg量が4%を越えるような高

図2 鋳造法による複合材の製造工程<sup>3)</sup>

濃度な場合も、反応が抑えられるという報告がある<sup>7)</sup>。次に分散性についてであるが、セラミクス粒子は一般にアルミニウム合金溶湯と濡れ性が悪いため、粒子は坩堝へ付着したり、粒子どうし凝集したり、浮上あるいは沈殿する傾向がある。粒子をアルミニウム合金溶湯中に分散させるためには溶湯全体を強く攪拌する必要があるが、粒径が微細になるにつれてあるいは添加量が多くなるにつれて溶湯の粘性が増大するので攪拌が困難となる。無理な攪拌を行なうと溶湯表面の酸化皮膜やガスの巻込みを起す。逆に、粒径が大きくなると重力偏析を起しやすくなる。従って、利用されるセラミクス粒子は種類にもよるが、一般的に粒径は10~20 μmの間と比較的大きなもの、体積率は20%程度までに限定される。更に、凝固する際にも粒子は溶質元素と共にデンドライト間にミクロ偏析する傾向があるので、これを避けるために凝固速度を上げる等の工夫が必要である<sup>8)</sup>。

溶湯中へ粒子の添加方法を改良したものに、コンポキャスティング法<sup>9)10)</sup>がある。この方法は、アルミニウム合金の攪拌エネルギーを高めるために固液共存状態で粒子を添加する方法である。本法の欠点は正確な温度管理が必要であることと固液共存を図りやすい合金系が限られることがある。

スクイーズキャスト法<sup>11)</sup>もよく知られている方法である。図3に示すように強化相からなるプリフォームを金型内にセットしこの中にアルミニウム溶湯を加圧含

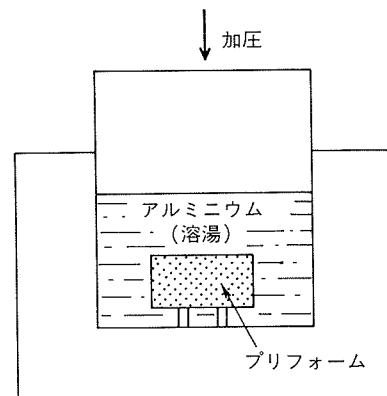
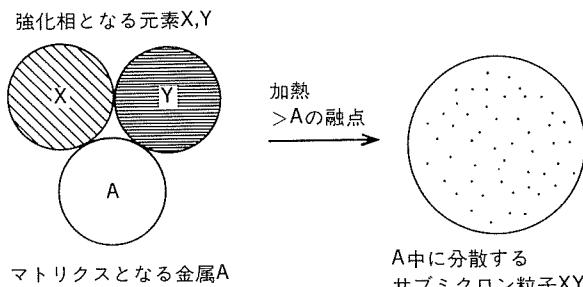


図3 スクイーズキャスト法の模式図

浸させ50~100MPaの高圧を加えたまま凝固させる方法である。この方法は濡れ性の悪いセラミクスにも適用でき、また、溶湯との接触時間が比較的短時間であることから、反応を抑える点でも有利である。しかし、粒子をプリフォームに成形することは困難であり、通常、ウィスカーや不連続繊維がプリフォームとして用いられる。また、プリフォームが溶湯の浸透圧で変形することがあり注意する必要がある。本法は複合材料の製造方法として早くから注目され、これまでにディーゼルエンジンの耐摩環ピストン<sup>12)</sup>やゴルフヘッド等に実用化されている。

また、セラミクスのプリフォームの中に霧囲気制御をしながらアルミニウムを非加圧で浸透させて高粒子体積率(30~80%)の複合材料を製造するPRIMEX<sup>TM</sup>プロセス(Lanxide Corp.)<sup>13)14)</sup>とこれを希釈して鋳造製品を製造するPRIMEX CAST<sup>TM</sup>プロセスが新しく開発されている。

更に、最近、盛んに研究されているものにIn-situ法がある。従来の複合材料が強化相を外部から添加しているのに対し、これは溶湯の中で強化相を生成させるものである。共晶合金の一方向凝固材もIn-situ複合材と呼ばれることがあるが、ここではそれを含まないこととする。Martin Marietta社で開発されたXD<sup>TM</sup>プロセス<sup>15)16)</sup>は代表的なものである。図4にこの概念図を示す。粒子を生成させるための元素X及びYの粉末と金属粉末Aの混合体を金属Aの融点以上に加熱し、Aの溶湯の中でXとYの反応により微細な粒子XYを生成させるというものである。多くの組合せの複合材(Al, Ti, Cu, Pb/ホウ化物, 炭化物, 硫化物、これらの混合物)が可能といわれているがAl/TiB<sub>2</sub>がよく知られている。この場合、X, Y及びAがそれぞれB, Ti及びAlに相当し、アルミニウム溶湯中で2B+Ti+Al→TiB<sub>2</sub>+Alの反応によってTiB<sub>2</sub>を生成させている。また、Al-Ti合金粉末とAl-B合金粉末からも製造は可能である。TiB<sub>2</sub>などの粒子はアルミニウム溶湯中で生成するため、マトリクスと粒子との界面は汚染されておらず非常に強固であるという。更に粒径は一般的に0.25~1.5μmと微細であることから高強度複合材料が開発されることが期待されている。なお、反応温度などの制御により粒子

図4 XD<sup>TM</sup>プロセスの概念図<sup>15)</sup>

径は0.2μm~10μmまで、体積率は40%までが可能であるという。

XDプロセスと同一ではないが、Maら<sup>17)</sup>は、純Al粉とTiO<sub>2</sub>粒子とB粒子の混合粉から3TiO<sub>2</sub>+6B+4Al→2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3TiB<sub>2</sub>の反応によって2μm以下のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiB<sub>2</sub>粒子を分散させた複合材料を製造し、これが高強度であることを報告している。この他に、アルミニウム合金溶湯中にK<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>とKBF<sub>4</sub>塩を添加して溶湯中でTiB<sub>2</sub>を生成する方法<sup>18)</sup>やAl-Ti合金溶湯にカーボンキャリアガスを吹き込んで液相一気相反応からTiCを得る方法<sup>19)</sup>が報告されている。In-situ法により、今後新しい高性能複合材料が開発されることが期待される。

## 2.2 粉末冶金技術を利用するもの

粉末冶金法は当社をはじめ、BP Metal Composite, DWA Composite Specialties, Advanced Composite Materials Corp. 等国内外の数多くの会社で研究・開発されている。図5に粉末冶金法による製造方法を示す。最初の工程でアルミニウム合金粉末とセラミクス粒子の混合を行うが、それ以降の工程は通常のアルミニウム粉末冶金法と同じである。すなわち、混合後、脱ガス処理を経て、最終製品形状に応じてホットプレス、押出、鍛造あるいはこれらを組合せた工程によって固化及び形状付与がされる。脱ガス処理とはアルミニウム合金粉末表面の水分や吸着ガス<sup>20)</sup>を取除く処理で、これを行なわないと固化後ポロシティが発生することがある。この方法には混合粉をアルミニウム缶に充填して400~500°Cに加熱しながら缶内を真空排気するものや固化と兼ねて混合粉を金型内で真空ホットプレスするものなどがある。なお、固化の際には粉末を塑性変形させて粉末表面の酸化皮膜を破壊したほうが粉末間の結合が高くなり高強度が得やすい。粉末冶金法による複合材の特徴は

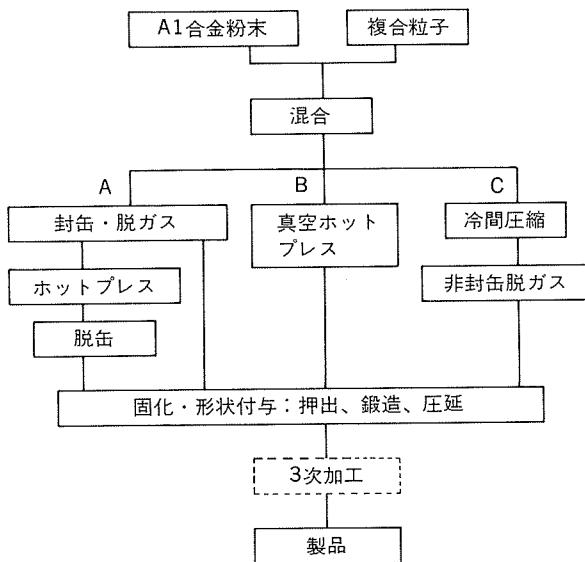


図5 粉末法による複合材料の製造工程

- ① マトリクス成分を自由に選択できる。
- ② マトリクスに急冷凝固粉末特有の合金を利用できる。
- ③ 粒子の種類を自由に選択できる。また、異なる複数種の添加もできる。
- ④ 粒子の粒径を自由に選択できる。
- ⑤ 粒子の体積率を0から高体積率まで添加できる。
- ⑥ 粒子をマトリクスの中に均一に分散できる。

などである。粉末冶金法では固相状態のままで製造されるので、鋳造法の場合に問題となった溶湯と粒子の間の反応はほとんど起こらない。従って、マトリクスと粒子の組合せは多種にわたる。例えば、鋳造法では粒子にSiCを考えたときにマトリクスは前記したようにAl-高Si系が主に用いられたが、粉末法ではマトリクスに6XXX系合金も7XXX系合金も、更に、急冷凝固粉末特有のAl-高Fe系合金<sup>21)</sup>なども利用できる。特に、複合材料の用途には耐熱性や高剛性を求められることが多く、高機能を有した急冷凝固粉末を利用できることは魅力的である。粒子の種類ばかりでなく、その粒径及び体積率についても鋳造法と比較すれば利用できる範囲は非常に広い。粉末法では粒子の存在できる位置は図6のようにアルミニウム合金粉末の粒界に限られるが、微細なアルミニウム合金粉末を使用すれば微細な粒子から粗大な粒子まで均一に分散させることができると考えられる。しかしながら、粒子は小さくなればなるほど凝集性を帯び、更に、単位量当たりの粒子数が急激に増加するので、1μmを下回る微細な粒子を均一に分散させることは困難である。

本法の欠点は粉末冶金法そのものの欠点を持つことである。すなわち、

- ① 工程が複雑であるために高コストとなりやすいこと。
  - ② 固化にホットプレスや押出等を利用するため、それらで対応できる形状、寸法に制約されること。
- などである。

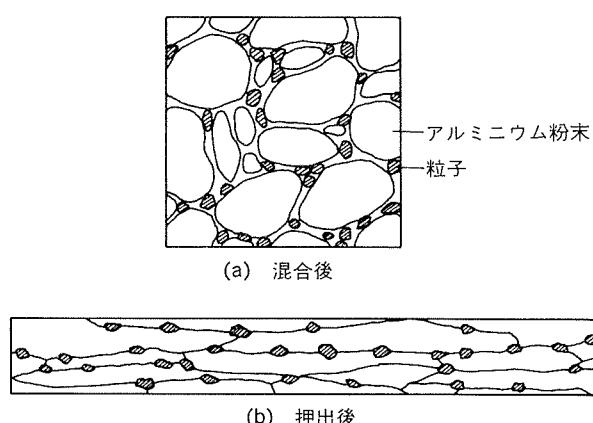


図6 粉末法における粒子の存在位置

### 2.3 スプレイフォーミング成形技術を利用するもの

スプレイフォーミングは金属液滴を半溶解状態でサブストレート上に堆積させて、急冷凝固プリフォームを得るものである。スプレイフォーミング法を利用した粒子の複合化として

- ① 添加法 (Inert Spray Forming)
  - ② 反応法 (Reactive (In-situ) Spray Forming)
- の2種類が提案されている。

Osprey法はその中の代表的な工業的プロセスである。Osprey法については本報の別稿にて詳細に記述されており、参考とされたい。粒子の複合化の仕方として添加法は図7に示すようにSiCやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの粒子をインジェクターを用いてアトマイズガス中あるいはアトマイズされた液滴中に吹込んで、粒子を液滴と共に堆積させてプリフォームを得る方法である<sup>22)23)</sup>。プリフォームは次に押出や鍛造などの二次加工が施される。本法では粒子と溶湯の接触時間が短いため界面反応は最小限に抑えられ、マトリクスと粒子の組合せ方はほぼ自由に選択できる。ただし、Cu合金の例であるが吹込み時に粒子が液滴中に取り込まれる場合(W粒子)と液滴表面に付着するのみの場合(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)があり、プリフォーム中の粒子の分散状態は粒子の種類により異なるとの報告がある<sup>24)</sup>。これは粒子と溶湯との濡れ性の大きさが影響していると考えられ、アルミニウム合金の場合でも同様なことは起こりうると考えられる。利用される粒子径は吹き込みのしやすい5~10μm前後である。本法によるアルミニウム合金複合材はAlcan (Cospray), PEAK, Osprey Metals等で研究されている。合金系としては2XXX系、6XXX系、7XXX系、Al-Li系にSiCやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を10~20vol%添加したものが報告されている。

次に、反応法はアトマイズ中や堆積中にセラミクス粒子が生成するような反応を起すものである。すなわち、スプレイフォーミング法を利用して複合材をIn-situ製造する方法である。反応の種類は図8に示すように液-ガス反応、液-液反応あるいは液-固反応がある。液-

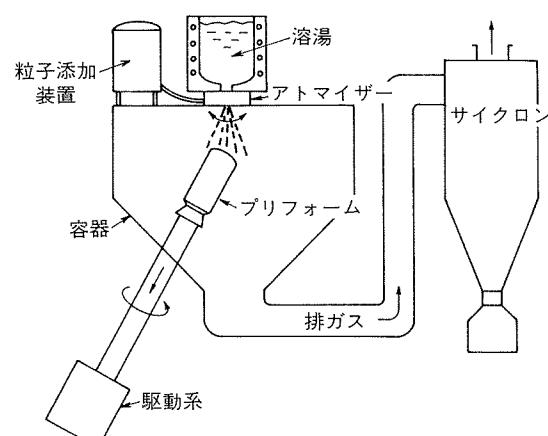


図7 オスプレイ法の模式図

● 液-ガス反応

- $\text{Fe}[\text{Al}] + \text{N}_2/\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}[\text{Al}] + \text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Fe}[\text{Al}] + \text{N}_2 \rightarrow \text{Fe}[\text{Al}] + \text{AlN}$
- $\text{Cu}[\text{Al}] + \text{N}_2/\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}[\text{Al}] + \text{Al}_2\text{O}_3$

● 液-液反応

- $\text{Cu}[\text{Ti}] + \text{Cu}[\text{B}] \rightarrow \text{Cu} + \text{TiB}_2$

● 液-固反応

- $\gamma^*[\text{Ti}] + \text{Cr}_x\text{N} \rightarrow \gamma^* + \text{TiN}$
- $\text{Cu}[\text{Al}] + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$

\*) ステンレス鋼

図8 スプレイフォーミング中の反応例

ガス反応の例としては、Lawleyら<sup>25)</sup>によりFe-2%Al合金を酸素を5~12vol%含むN<sub>2</sub>ガスでアトマイズしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(およびFeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を分散させたFeプリフォームを作成したものがある。液-液反応では、Leeら<sup>26)</sup>によりCu-Ti合金とCu-B合金を同時にアトマイズしてTiB<sub>2</sub>を生成、分散させたCu合金がある。液-固反応の例では、AEA TechnologyにおいてTiを含有するオーステナイトステンレス鋼をアトマイズするときにCr<sub>x</sub>N粒子を吹込んでおよそ20nmのTiNを分散させたオーステナイトステンレス鋼を得たものがある<sup>27)</sup>。アルミニウム合金については今後の発展が期待される。

### 3. 複合材料の特性

複合材料では2種またはそれ以上の素材を組合せることで、元の素材よりも優れた、あるいは元の素材には無い新しい特性を得ることが期待されている。複合材料の特性を推測する基礎となるものに、いわゆる複合則(ROM:Rule of Mixtures)

$$P_c = P_m V_m + P_r V_r \quad (1)$$

$P_c$ : 複合材料の物性

$P_m$ : マトリクスの物性

$P_r$ : 強化相(繊維、粒子)の物性

$V_m$ : マトリクスの体積率

$V_r$ : 強化相の体積率

がある(以下、添字c, m及びrは各々複合材料、マトリクスおよび強化相を示す)。一方向性の連続繊維を用いた複合材料においては強度、弾性率をはじめ多くの物性がROMを用いて表すことができる。しかしながら、粒子分散複合材料の物性は必ずしもROMで表せるとは限らない。以下に粒子分散アルミニウム基複合材の物理的性質及び機械的性質について述べる。

#### 3.1 物理的性質

##### 3.1.1 密度および熱容量

密度および熱容量についてはほぼ正確にROMが成立

する。すなわち、密度では(1)式の物性  $P$  を密度  $\rho$  に置き換えて

$$\rho_c = \rho_m V_m + \rho_r V_r \quad (2)$$

で表される。

##### 3.1.2 線膨張係数

線膨張係数については弾性力学を基礎に多くの理論的計算が試みられてきた。例えば、Turner<sup>28)</sup>は、粒子を球形とし温度変化があったときに粒子とマトリクスの熱膨張量の差から粒子の周りに等方的な応力が発生するとして、複合材の線膨張係数  $\alpha_c$  を

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m V_m K_m + \alpha_r V_r K_r}{V_m K_m + V_r K_r} \quad (3)$$

で表されると提案している。ここで、 $K$  は体積弾性率である。また、Kerner<sup>29)</sup>は粒子とマトリクスと間の剪断応力も考慮にいれて

$$\alpha_c = \alpha_m - V_r (\alpha_m - \alpha_r) \times \frac{K_m (3 K_r + 4 G_m)^2 + (K_r - K_m)(16 G_m^2 + 12 G_m K_r)}{(4 G_m + 3 K_r)[4 V_r G_m (K_r - K_m) + 3 K_r K_m + 4 G_m K_m]} \quad (4)$$

と表した。ここで、 $G$  は剪断弾性率である。

図9に6061をマトリクスとしSiC, AlN, Si粒子を複合化したときの実測された線膨張係数を(3)式および(4)式とともに示す(計算ではSiNの物性値を使用したが、SiC及びSiでもほとんど同じ線になる)。いずれの粒子においても粒子の体積率が増加するにつれて線膨張係数は減少することがわかる。この3種類の粒子のなかではSiC粒子が比較的減少させる効果が大きいようである。実測値とこれら計算値を比較すると、実測値はROMの計算値より低く、(3)式と(4)式の計算値の間に位置していることがわかる。これより複合材の線膨張係数は粒子の種類と体積率から、(3)式あるいは(4)式を用いてある程度推測できることを意味する。

##### 3.1.3 热伝導率

熱伝導率( $k$ )について多くの計算式が報告されているが、ここでは、粒子の体積率が低いとき対応のよいとされるRayleigh-Maxwellの式<sup>30)</sup>を挙げておく。

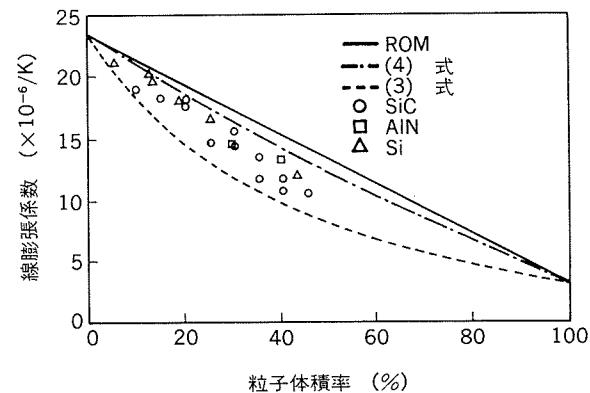
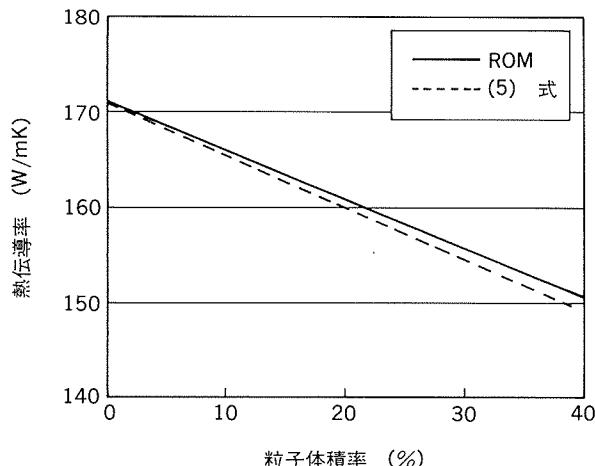


図9 6061複合材料の線膨張係数と粒子体積率の関係<sup>30)</sup>

図10 6061/SiC<sub>P</sub>複合材料の熱伝導率と粒子体積率の関係

$$k_c = k_m \frac{1 + 2 V_r (1 - k_m/k_r) / (2 k_m/k_r + 1)}{1 - V_r (1 - k_m/k_r) / (2 k_m/k_r + 1)} \quad (5)$$

また、(5)式から計算される6061/SiC<sub>P</sub>複合材の熱伝導率を図10に示す。この例ではROMの予測とあまり差がないことからROMを用いて計算しても差し支えないといえる。

### 3.2 機械的性質

#### 3.2.1 弹性率

複合材料が有する優れた特性のひとつに高弾性率が挙げられる。材料を構造材料として使用するとき、しばしば弾性率は重要な設計要素となり、高弾性率を有する複合材料は大きな魅力である。

弾性率多くの計算式が報告されている。代表的なものに不連続繊維を扱ったHalpinとTsai<sup>32)</sup>による。

$$E_c = \frac{E_m (1 + 2 S q V_r)}{1 - q V_r} \quad (6)$$

$$q = \frac{(E_r/E_m - 1)}{(E_r/E_m) + 2 S}$$

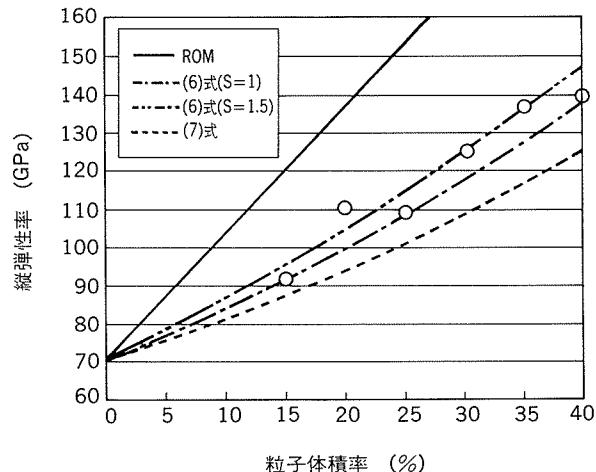
Sは粒子のアスペクト比（長さ／直径）

がある。粒子においてはS=1~1.5の値が使用される。式(6)においてS→∞とすればROMになる。他に球状粒子を仮定したHashinとShtrikman<sup>33)</sup>による

$$E_c = E_m \frac{E_m V_m + E_r (V_r + 1)}{E_r V_m + E_m (V_r + 1)} \quad (7)$$

もある。

図11に6061にSiC粒子を複合化したときの実測した縦弾性率と体積率の関係を(6)式及び(7)式からの計算値とあわせて示す。体積率が増加するにつれて縦弾性率は大幅に増加している。6061の縦弾性率は70.3GPaであるが、これに体積率20%のSiCを複合化したものでは約40%向上して100GPaが得られている。ROMと比較して(6)式及び(7)式は実測値とかなりよい対応があり弾性率の推測に役立つといえる。なお、弾性率の値は測定方法によって多少異なる結果が得られることが知られ（例えば、超

図11 6061/SiC<sub>P</sub>複合材料の縦弾性率と粒子体積率の関係

音波法などの動的測定法では引張試験等の静的測定法より5%程度高めに測定される傾向がある<sup>34)</sup>、計算値と実測値の比較には更に詳細な検討が必要である。

ところで、複合材料に変形加工を与えたときに、ひずみの大きさに伴って弾性率が低下する現象が見出されている<sup>35)36)</sup>。これは、変形中に粒子破壊が少しづつ起って、それがボイドとなり粒子が弾性率の増加に寄与しなくなるためと考えられている。変形中に粒子破壊が起ることは他の多くの研究においても確認されている<sup>37)38)</sup>。これより、例えば、引抜き加工された複合材は計算による予測より低くなることがある<sup>39)</sup>。

#### 3.2.2 強度

複合材料の強度を計算によって正確に予測することは困難であるがいくつかのモデルが提出されている。

強化機構のモデルのひとつにウィスカーなど短纖維による複合材料のアスペクト比の小さい場合を扱ったshear lag モデル

$$\sigma_{Yc} = \sigma_{Ym} (V_r S / 2 + V_m) \quad (8)^{40)}$$

あるいは

$$\sigma_{Yc} = \sigma_{Ym} (V_r (S + 2) / 2 + V_m) \quad (9)^{41)}$$

がある。ここで、 $\sigma_{Yc}$ は降伏応力、 $S$ はアスペクト比（長さ／直径）である。(9)式は(8)式を短纖維の両端面で応力を支える機構を加えて改良したものである。(9)式で計算された値は実測値とよい対応を示す場合もあったが、粒径の影響を説明することはできず、しかも、粒子等を複合化した結果起るマトリクスの結晶粒度や転位密度の変化や低ひずみ域での加工硬化能の変化などを考慮に入れていないという欠陥がある。最近では、shear lag モデルからではなく、別な試みとして積極的にミクロ組織の変化から強度の変化を説明しようとする傾向が高まっている<sup>42)43)</sup>。Millerら<sup>42)</sup>は強化メカニズムとして、

- ① 転位による強化……マトリクスと粒子の熱膨張差による焼入れ時の転位密度の増加
- ② 粒子強化……転位の粒子まわりでのOrowan-bypass

- ③ 結晶粒および亜結晶粒による強化……粒子の存在による結晶粒微細化
- ④ 初期ひずみの加工硬化の増加……Orowan loop形成などによる変形初期のマトリクスからの粒子への応力の伝達
- ⑤ 高ひずみでの加工硬化の増加……転位のからみによる転位の増加

の複合的なものを考えた。そして、個々の効果について粒径及び体積率の影響の大きさを検討して、粒子の粒径が小さくなるにつれ、あるいは体積率が増すにつれ転位密度の増加と結晶粒の微細化が起つて複合材の強度が増加することを予測した。

また、粒子を複合化することによってマトリクスの時効挙動が変化する場合がある。図12に示すように時効が促進されてピーク硬さが短時間側へシフトすることがしばしば報告されている<sup>46)~51)</sup>。この理由は、①の転位密度の増加に伴い溶質の拡散がパイプ拡散により促進されること、転位上への不均質析出が増加すること、粒子との界面が析出物の不均質析出サイトとなったりすること、粒子とマトリクスが反応してマトリクスの化学組成が変化することによる<sup>52)</sup>と考えられている。更に、粉末法で作成した 6XXX/SiC 複合材料は粉末粒界が析出サイトとなり焼入れ感受性が高まることも見出されている<sup>53)54)</sup>。

以上のように複合材料の強度に影響を及ぼす因子は多く、強度を計算によって正確に予測するのは容易でない。実際、表2のデータの一部から引張性質と粒子体積率の関係を求めた図13をみると、図13(a)及び(c)のように粒子体積率が増加するにつれて耐力及び引張強さは増加している例もあれば、図13(b)では耐力及び引張強さにはほとんど変化は認められない例もある。ここで、アルミニウム合金(体積率0%)と複合材料の製造法は同一でないため両者の間は破線としている。図13(a)では体積率0%と10%の間の耐力及び引張強さの変化が著しいが、

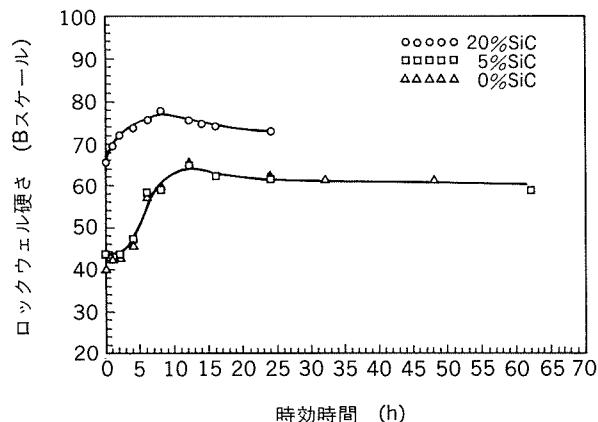


図12 A356およびA356/SiC<sub>p</sub>複合材料の時効硬さ曲線<sup>46)</sup>  
(540°C×8h→WQ→170°C×xh→AC)

この複合材は粉末法で作成されたものであるため、粒子の複合化の影響ばかりでなくマトリクスの組織が微細であることや粉末表面の酸化皮膜も影響している可能性がある。伸びはいずれの例においても体積率が増加するにつれて減少している。粒径の影響については図14に示すように粒径が微細になるにつれて耐力及び引張強さは増加するという報告例がある<sup>55)</sup>。

### 3.2.3 破壊靭性

図15は各種マトリクスにほぼ同量のSiC粒子を複合化して靭性値に及ぼすマトリクスの影響をしたものである。靭性の高いマトリクスの用いた場合にその複合材料の靭性も高いことがわかる。また、7XXX系複合材料において亜時効材に比べ過時効材の靭性値は低く、時効条件の影響も大きいことが認められる。しかし、粒子を含まないアルミニウム合金の靭性値と比較すると値は小さい。複合材では粒子の体積率が増加するにつれて靭性値が低下することが報告されている<sup>56)57)</sup>。

### 3.2.4 耐摩耗性

複合材料のすぐれた特性のひとつに高い耐摩耗性があ

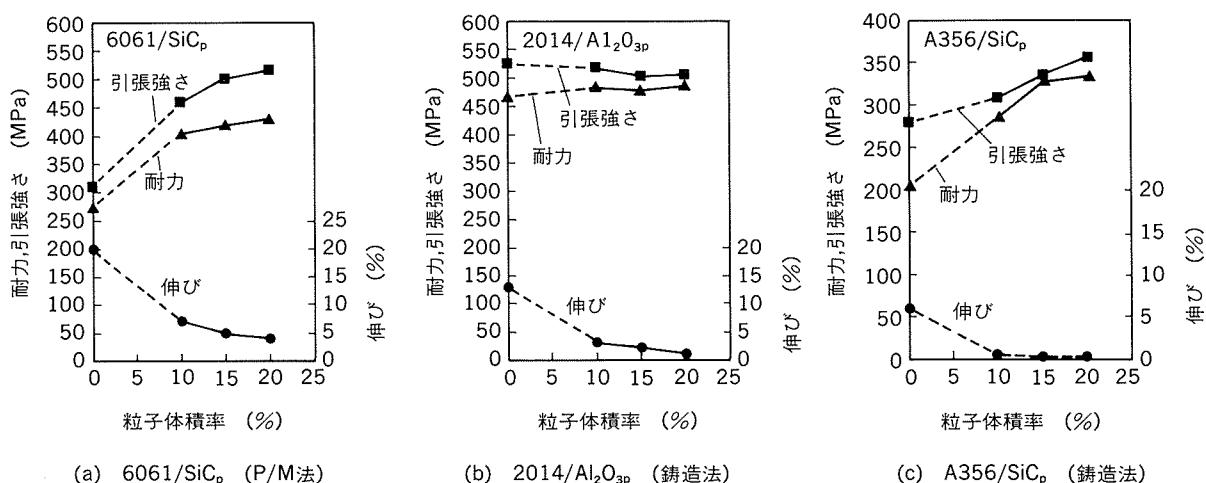


図13 各種複合材料の引張性質と粒子体積率の関係

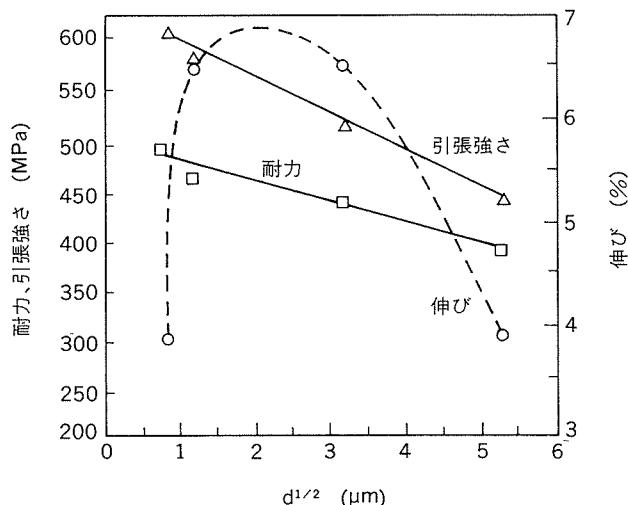


図14 6013/SiC/20p(T6)複合材料の引張性質に及ぼす粒子径(d)の影響<sup>55)</sup>

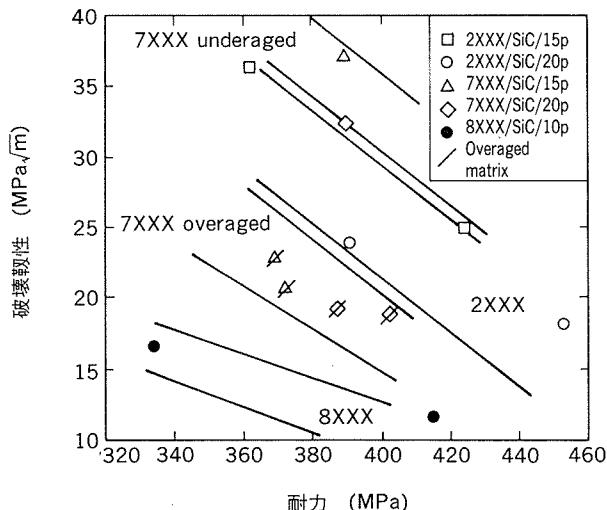


図15 複合材料の靄性に及ぼすマトリクス合金の影響<sup>56)</sup>

げられる。図16は粒径10 μmのSiC粒子を0～5 wt %添加した材料のピンディスク式摩耗試験の結果である(ピンが供試複合材)。わずか0.5wt%の添加で摩耗量は著しく減少している。複合材の摩耗量はいずれも微量であることから添加量の影響は明瞭でないが、添加量の増加につれて耐摩耗性が向上することが報告されている<sup>59)60)</sup>。耐摩耗性への粒径の影響については必ずしも明確になっていない。例えば、渡辺らは粒径が大きい方が耐摩耗性がすぐれていると報告している<sup>59)</sup>が、筆者らの結果<sup>58)</sup>では耐摩耗性への粒径の影響は認められなかった。ただし、このとき相手材の摩耗量をみると粒径の小さい方が小さい傾向がみられ、複合材を摺動部材として適用する場合には相手材への攻撃性も考慮して粒径を選択することが望ましいと考えられる。

#### 4. 当社の実施例

##### 4.1 開発複合材

前述したとおり当社では粉末冶金法により粒子分散アルミニウム基複合材料を研究開発している。図5の中では工程Aを探っている。粉末冶金法によれば粒子の種類、寸法、体積率の選択の自由度が他の方法によるよりも大きく、所望の特性を得やすい。粒子分散アルミニウム基複合材料の特性を分類すると

- ① 高弾性・低線膨張
- ② 高強度
- ③ 耐摩耗性

が挙げられるが、当社では耐摩耗性に着目した複合材料を開発している。

弾性率・線膨張係数は粒子体積率に応じた変化を示すことから高弾性・低線膨張複合材料を得ようした場合、高体積率の粒子を複合化する必要がある。しかしながら、このとき引張伸びや靄性の低下の問題を伴う。更に、切

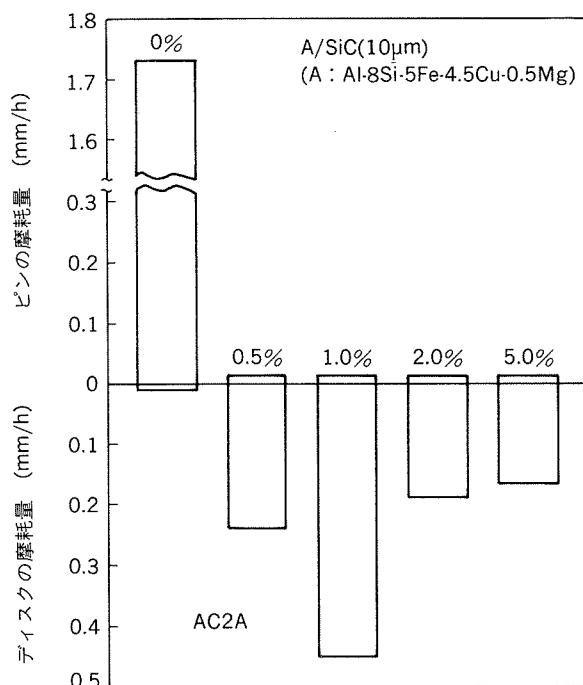


図16 A/SiCp複合材料の耐摩耗性に及ぼす粒子添加量の影響<sup>58)</sup>  
[ピン・ディスク式摩耗試験、潤滑油:100°Cマシン油ISO VG7、摩擦速度: 0.5m/s、時間:1h、面圧:4.9MPa、相手材:AC2A]

削性の低下、押出時のダイス摩耗の増大、鍛造性の劣化なども起ることが知られている。例えば、図17に示されるように6061/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10<sub>p</sub>複合材料のダイス摩耗は6061と比較して数十倍である。これは生産上の重大な問題である。強度に関しても粒子体積率が高い方が高強度である傾向があり、高弾性・低線膨張と同じ問題を持つ。また、2XXX系、7XXX系のアルミニウム合金あるいは急速冷却粉末合金において高強度合金が発達しており、粒子複合化によってそれらを大幅に上回る高強度合金を開発することは困難と考えられる。表2の中に際立った高強度

合金がないことからもそれがいえる。

ところで耐摩耗性については図16で示したとおりごく微量の粒子複合化で著しい向上が認められた。このことから、アルミニウム合金に粒子を少量だけ添加した場合には、マトリクスのアルミニウム合金の特性を十分活用した、すなわち、高韌性、高延性かつ切削性や鍛造性等の加工性を損なうことなく耐摩耗性を付与した複合材料を得ることが期待される。2024/SiC<sub>p</sub>複合材料において冷間鍛造性の指標となる限界据込率を図18に示すと、粒子体積率が低い場合であっても増加するにつれ限界据込率は低下する傾向が認められるが、粉末合金特有の組織

の微細均一性のため体積率4%まではI/M2024よりも高い値を持っていることがわかる。引張性質も図19に示すように粒子体積率4%までは明瞭な変化を生じていない。高弾性率や低線膨張係数を厳しく要求しない用途に對してはこのような低い粒子体積率の複合材料が実用的と考えられる。当社ではこの考え方で、すなわち、基本的にはセラミクス粒子の体積率及び粒径を図20に示す範囲に設定して数種の複合材料を製造し実用化のための評価を実施している。

当社の複合材料の一例として機械的性質とミクロ組織をそれぞれ表3及び図21に示す。複合材Aは2XXX系

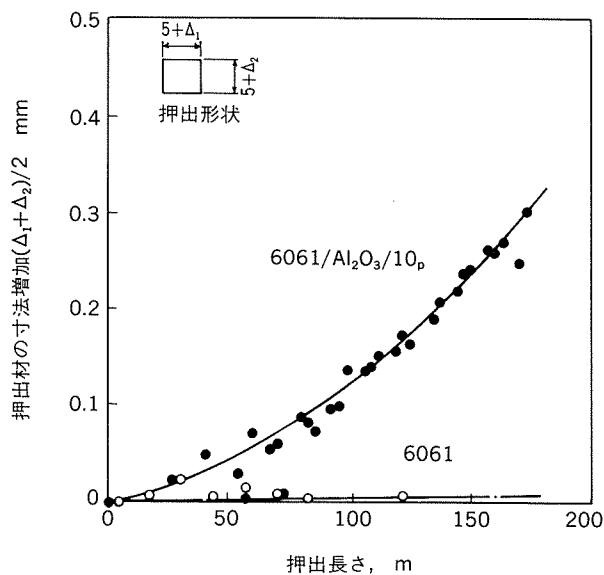


図17 ダイス摩耗による押出材の寸法増加  
(ダイス材質: SKD61、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒径: 13μm)

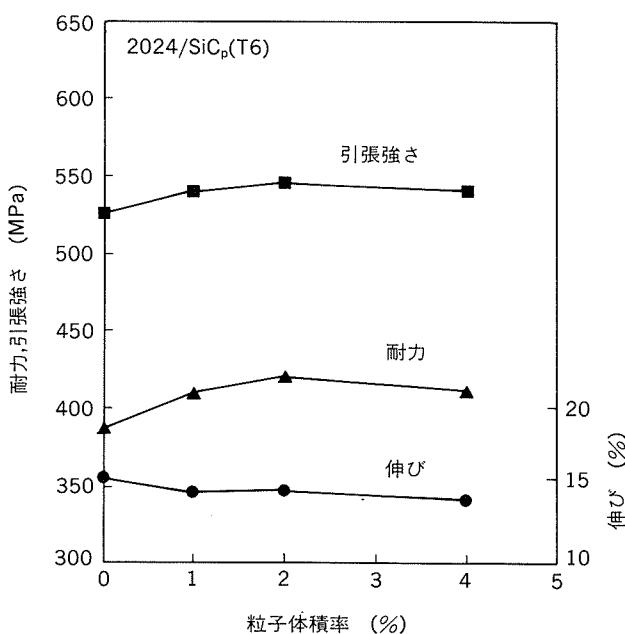


図19 2024/SiC<sub>p</sub>複合材(粒径5μm)の引張性質  
(粒子体積率が低い場合)

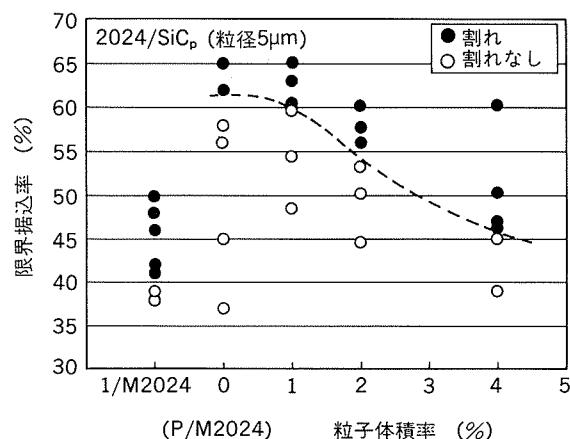


図18 2024/SiC<sub>p</sub>複合材の限界据込率に及ぼす粒子体積率の影響  
(F材: as-extruded)

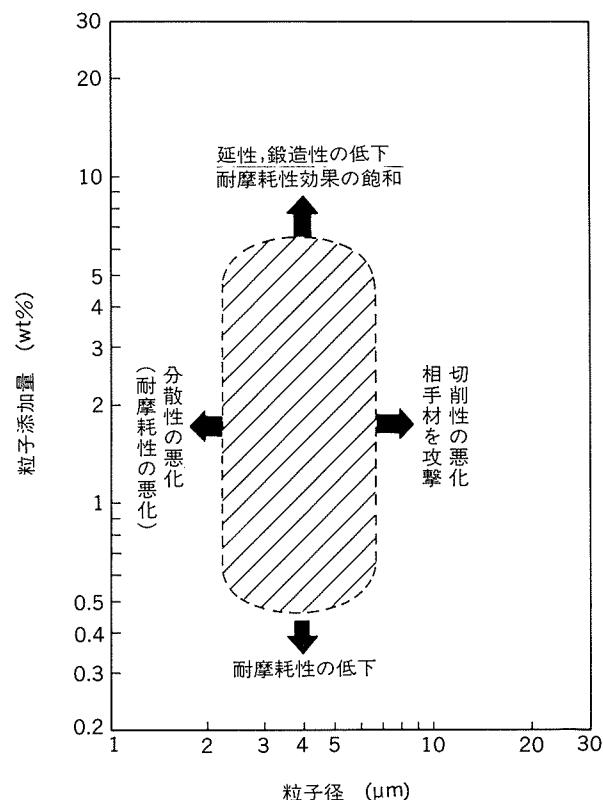


図20 耐摩耗性複合材に添加される粒子の実用的範囲

表3 当社の複合材料の一例

No.	マトリクス	複合粒子	耐力 MPa	引張強さ MPa	伸び %	弾性率 GPa	特徴
A.	Al-Cu-Mg-Mn (2024)系	5 μmSiC/2 <sub>p</sub>	435	575	17	75	高強度, 冷間鍛造性, 耐摩耗性
B.	Al-Si-Mg-Mn (6N01)系	5 μmSiC/1 <sub>p</sub>	345	370	23	71	冷間鍛造性, 耐摩耗性
C.	Al-Si-Mg-Mn (6N01)系	20 μmSiC/5 <sub>p</sub>	355	375	18	77	冷間鍛造性, 耐摩耗性
D.	Al-Si-Ni系	5 μmSiC/5 <sub>p</sub>	180	250	25	85	高熱伝導率, 耐摩耗性
E.	Al-Fe-V-Mo-Zr系	3 μmSiC/2 <sub>p</sub>	435	515	13	89	高温強度, 耐摩耗性

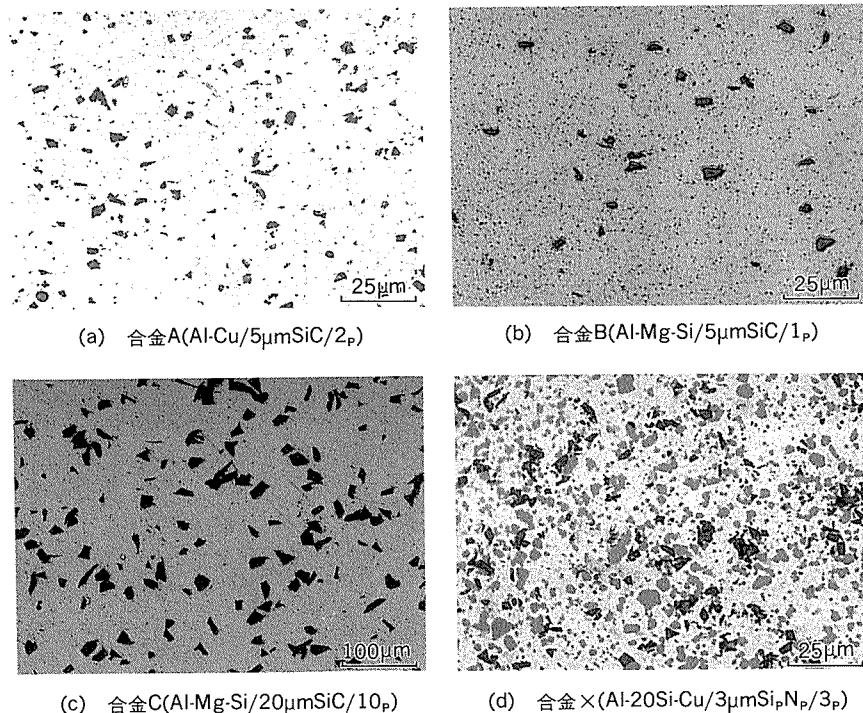


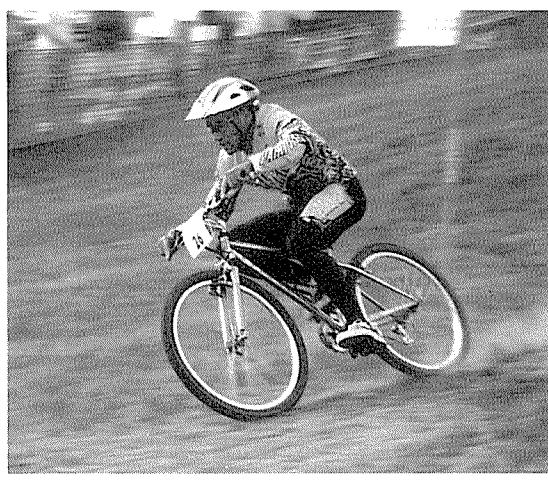
図21 当社複合材料のミクロ組織の一例

合金をマトリクスとしており、耐摩耗性に加え、常温～150°Cまでの高強度と冷間鍛造性を備えている。複合材BおよびCは6XXX系合金をマトリクスとしており耐摩耗性と非常にすぐれた塑性加工性を有している。複合材DはAl-Si系合金をマトリクスとしており耐摩耗性と高い熱伝導率を有している。複合材EはAl-Fe系合金をマトリクスとしており耐摩耗性と300°Cまでの高い耐熱性を有している。これらはマトリクスの機能を十分生かしながら耐摩耗性を付与した複合材料である。これら以外にも要求性能に合わせた複合材料を製造することはもちろん可能である（例えば図21(d):Al-20Si系/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/3<sub>p</sub>）。

#### 4.2 実用化の例

複合材料はtailor-made material（洋服の注文仕立てのような材料）ともいわれ、多くの場合、適用しようとする部品ごとにその要求性能および2次、3次加工方法に応じた最適な材料を作り出すということが行われる。当社で最近実用化したものの中に図22に示す自転車用リムがある。この例を以下に示す。

リムの形状は同一断面形状を持つ長尺材であるから押出型材として製造される。断面形状に中空部分を有すること、また、調質にプレス焼入（ダイクエンチ）を利用できると好都合であることから、押出性及び焼入性がよく、しかも、比較的高強度である6N01をマトリクスに選定した。粒子には安価でかつ最も硬度の高いSiC粒子を選び、体積率は2次加工（押出加工）および3次加工（リム加工）が現行のアルミニウム合金と同様に行える最少量とした。図23に製造工程を示す。まず、エアーアトマイズ法によって作成した6N01アルミニウム合金粉末と粒径5 μmのSiC粒子を所定量混合機へ投入し十分混合する。使用する6N01粉末の粒径は150 μm以下に分级したものであるが、この内の約60%以上は45 μm以下の粒度分布を持っている。次に、混合粉を缶に充填し、脱ガス処理を施し封缶後、ホットプレスによって固化する。缶を削り取ったものをビレットとして押出及び同時にプレス焼入れを行い、必要長さに切断後、時効処理を施し、検査の後出荷する。押出は6N01と同一条件で行われるが、焼入れ感受性が粉末合金特有の現象として高

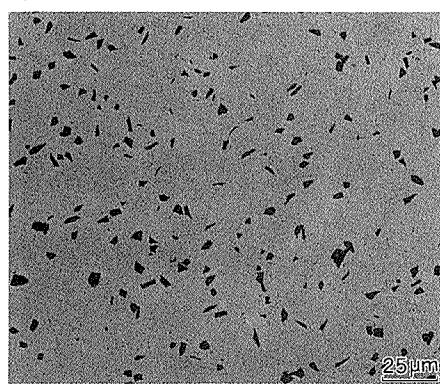


(a) マウンテンバイク

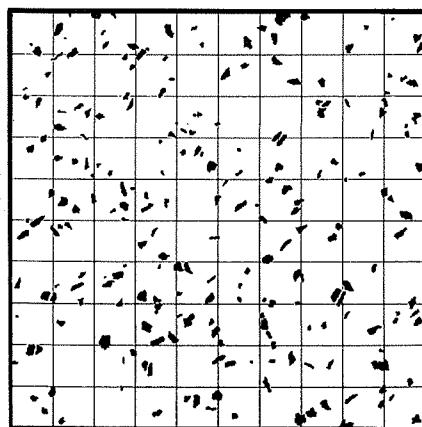


(b) リムカットモデル

図22 複合材料を用いたマウンテンバイクのリム  
(新家工業殿ご提供)



(a) ミクロ組織 (6N01/SiC/5p)



(b) 組織の2値化および小区画分割

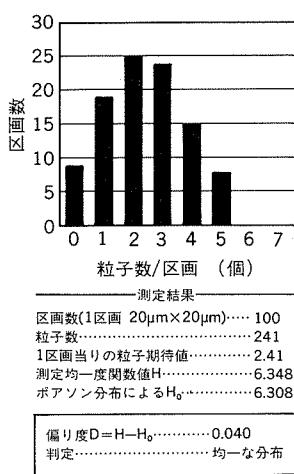
(c) 測定結果(小区画の分布  
および均一度計算結果)

図25 粒子分散性の評価

いため注意深いプレス焼入れが必要である。6N01は焼入れ感受性が低く、強制空冷程度の冷却速度であれば十分な硬さが得られるが、6N01/SiCp複合材料は空冷では高い硬さが得られない(図24)<sup>51)</sup>。これは、前述したとおり粉末粒界が析出サイトとなり、冷却速度が低いとき冷却中にそこに溶質元素が一部析出し、その後の時効硬化量が少なくなるためと考えられる。そこで、ここでは高い冷却速度と熱応力によるひずみが発生しないような均一な冷却を行っている。出荷に際しては検査が必要



図23 複合材料によるリムの製造工程

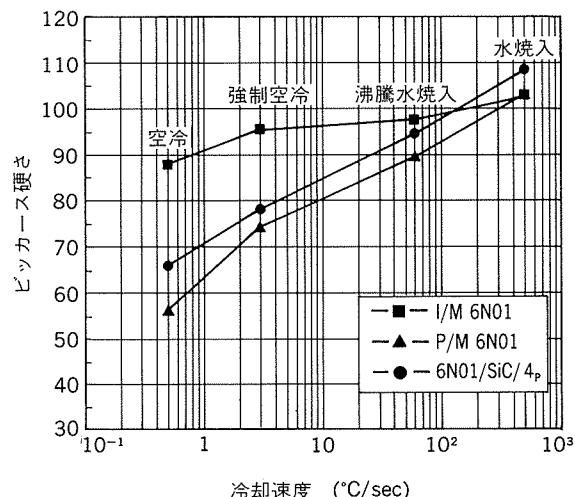


図24 6N01および6N01/SiC/4p複合材料の硬さに及ぼす  
冷速速度の影響( $495^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} \rightarrow$ 冷却 $\rightarrow 175^{\circ}\text{C} \times 6\text{h} \rightarrow \text{AC}$ )<sup>53)</sup>

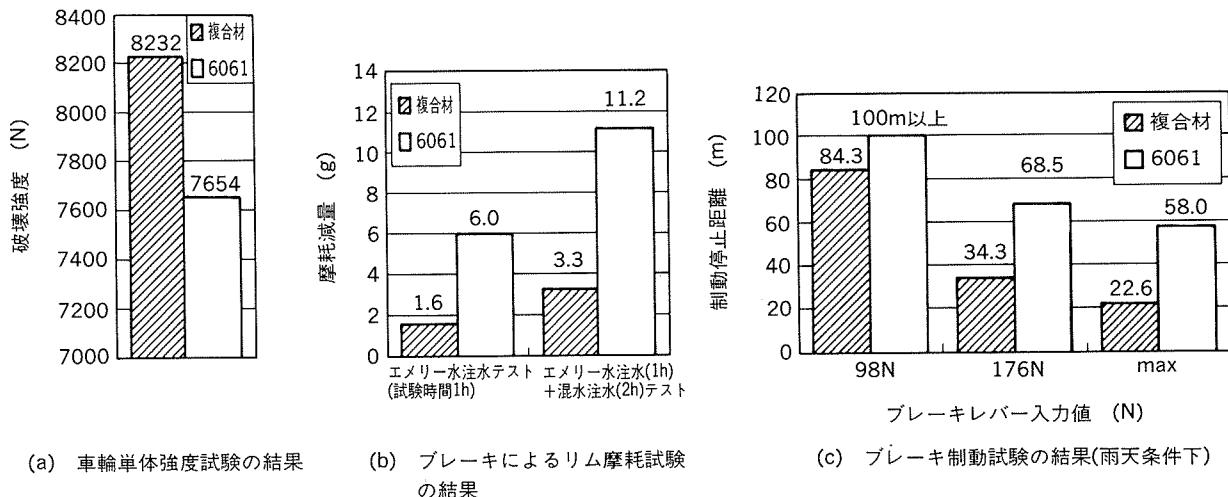
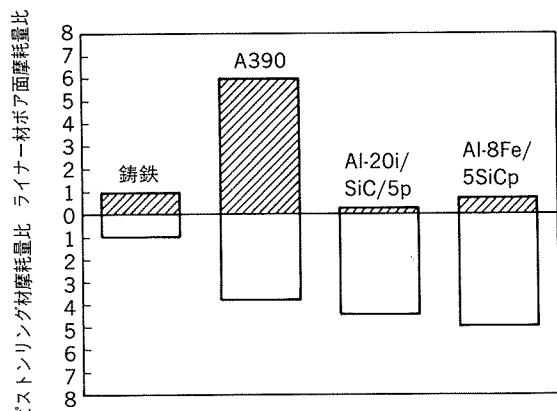
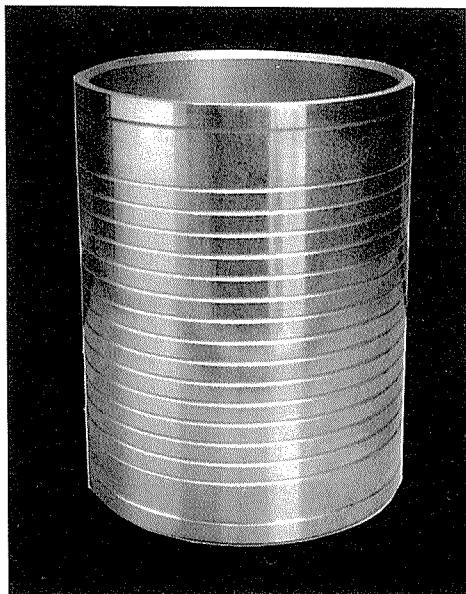


図26 リムの性能評価の結果(新家工業殿ご提供)

であるが、従来、複合材料には粒子の定量及び分散性を評価する適当な手段が存在しなかった。そこで、当社ではSiCの定量のために酸素気流中赤外線吸収法を開発した。これはSiC中のCをCO及びCO<sub>2</sub>にして定量する方法で、従来の化学分析によるアルカリ分解法と比較して迅速かつ効率的である。また、分散性の評価には図25に示すように、画像処理装置を用いてSiCの実際の分布を増子によって導入された均一度関数<sup>61)</sup>を用いることによって定量的に表す方法を開発した。

この先は、自転車メーカーにて穴明け加工、曲げ加工、溶接等が行われてリムとなるが、本開発材はこれら加工性について従来材と同一との評価を得ている。図26にリムとしての性能評価の結果を示す。本複合材によるリムは従来の6061リムと比較して、強度、耐摩耗性およびブレーキ制動性にすぐれていることが示されている。

この他、ピストン、シリングーライナー、バルブスプリングリーナー、ブレーキディスク等への実用化研究がなされている。このうちのシリングーライナーへの検討結果の一部を記す。図27は2種の複合材料をシリングーライナー材に使用したときのライナー材と摩擦相手となるピストンリング材の摩耗量を、一般ライナー材である鋳鉄の場合と一部車種に実用化されているA390の場合とともに示したものである。複合材をライナーに使用したときライナー材の摩耗量は鋳鉄を用いた場合よりも小さい。リング材の摩耗量は逆に大きくなってしまい、これを減少させることは課題であるがこの大きさならば実用化は可能と判断されている。他に耐熱性及び耐食性についても問題のないという結果も得られている。図28はAl-20Si系合金/SiC/5<sub>p</sub>によるシリングーライナーの外観である。

図27 ライナー材の摩耗試験の結果  
(軽油相当粘度軸受油の潤滑下)図28 シリングーライナーの外観  
(帝国ピストンリング殿ご提供)

## 5. 結 言

複合材料の製造技術及び製造された材料の特性評価が長年検討されいるが、今のところ市場は極めて小さい。近年、発達してきた本稿で述べている粒子分散アルミニウム基複合材料は連続纖維やウィスカーを用いた複合材と比較して材料費が安価であることや特性に異方性がなく部品の設計がしやすいといった特徴を持ち、広範囲な実用化が期待されている。現在、多くのスポーツ用品、自動車部品等の用途に対して実用化をめざした評価が進められており、近い将来には本材料が一般構造材料の一つになりうるか特殊な材料のまま終わるかが判断されるであろう。成功への拍車をかけるためには性能の向上あるいは低コスト化をしてコスト対パフォーマンスを高めることも必要であろう。粉末冶金法や In-situ 法による複合材料は性能面で向上する余地が大きいように思われる。高弾性や耐摩耗性を保有したままで強度および韌性を向上することが一つの方向となるであろう。更に、リサイクルが困難という問題も解決しなければならない。Alcoa ではソルトを用いた Duralcan のリサイクル技術を開発しているが<sup>3)</sup>、コストに関する情報は不明である。また、材料の特性を生かす利用者の設計技術の発展も望まれる。

### 参考文献

- 1) 日本複合材料出版委員会：複合材料を知る辞典、アグネ(1982), 16.
- 2) D. J. Lloyd : Inter. Mater. Rev., 39-1 (1994), 1.
- 3) D. M. Schuster, M. D. Skibo, R. S. Bruski, R. Provencher and G. Riverin : JOM, 25-5 (1993), 26.
- 4) D. J. Lloyd and I. Jin : Metall. Trans. A, 19A (1988), 3107.
- 5) C. M. Gabryel and A. D. Mcleod : Metall. Trans. A, 23A (1992), 1279.
- 6) D. J. Lloyd : Compos. Sci. Technol., 35 (1989), 159.
- 7) D. J. Lloyd, I. Jin and G. C. Weatherly : Scr. Metall., 34 (1994), 393.
- 8) I. Jin and D. J. Lloyd : *Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites*, ed. by J. Masounave and F. G. Hamel, ASM International (1990), 47.
- 9) R. Mehrabian, A. Sato and M. C. Flemings : Light Metal, 11 (1975), 177.
- 10) A. Sato and R. Mehrabian : Met. Trans. B, 7B (1976), 443.
- 11) 福永秀樹：軽金属, 38 (1988), 740.
- 12) 糊谷：自動車技術, 40 (1986), 956.
- 13) A. W. Urquhart : Mater. Sci. Eng., A144 (1991), 75.
- 14) M. K. Aghajanian, M. A. Rocazella, J. T. Burke and S. D. Keck : J. Mater. Sci., 26, (1991) 447.
- 15) A. R. C. Westwood : Metal. Trans. B, 19B (1988), 155.
- 16) A. R. C. Westwood : Mater. Sci. Tech., 6 (1990), 958.
- 17) Z. Y. Ma, J. H. Li, M. Luo, X. G. Ning, Y. X. Lu and J. Bi : Scr. Metall., 31 (1994), 635.
- 18) J. V. Wood : *Prosceeding of 1993 Powder Metallurgy World Congress*, ed. by Y. Bando and K. Kosuge, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (1993), 658.
- 19) M. J. Koczak and M. K. Premkumar : JOM, 45-1 (1993), 44.
- 20) Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Froes : J. Met., 32-8 (1985), 27.
- 21) M. S. Zedalis, J. D. Bryant, P. S. Gilman and S. K. Das : JOM, 43-8 (1991), 29.
- 22) Osprey Metals : UK Pat. 1379261 (1975).
- 23) Osprey Metals : UK Pat. 1472939 (1977).
- 24) S. I. Mjagi, K. Ranganathan, A. Lawley and D. Apelian : *Microstructural Design by Solidification Processing*, ed. by E. J. Lavernia and M. N. Gungor, TMS (1992), 139.
- 25) K. Ranganathan, A. Lawley and D. Apelian : *Prosceeding of 1993 Powder Metallurgy World Congress*, ed. by Y. Bando and K. Kosuge, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (1993), 836.
- 26) A. K. Lee, L. E. Sanchez-Caldera, J. H. Chun and N. P. Suh : *Multicomponent Ultrafine Microstructures*, ed. by L. E. Mccandlish, D. E. Polk, R. W. Siegel and B. H. Kear, Vol.132, Materials Research Sosity (1989), 87.
- 27) J. V. Wood : *Spray Forming 2 Proceeding of the Second International Conference on Spray Forming*, ed. by J. V. Wood, Woodhead Publishing Limited (1993), 281.
- 28) P. S. Turner : J. Res. NBS, 37 (1946), 239.
- 29) E. H. Kerner : Proc. Phys. Soc., 68B (1956), 808.
- 30) A. L. Geiger and M. Jackson : Adv. Mater. Proc., 7 (1989), 23.
- 31) Load Rayleigh : Phil. Mag., 34 (1892), 481.
- 32) J. C. Halpin : *Primer on Composite Materials : Analysis*, Technomic Publ. (1984), 130.
- 33) J. Hashin and S. Shtrikman : J. Mech. Phys. Solids, 11 (1963), 172.
- 34) M. Jeong, D. K. Hsu, R. E. Shannon and P. K. Liaw : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 799.
- 35) D. J. Lloyd, P. L. Morris and E. Nehme : *Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites*, ed. by J. Masounave and F. G. Hamel, ASM International (1990), 47.
- 36) D. J. Lloyd : Acta Metall. Mater., 39 (1991), 59.
- 37) T. M. Osman, J. J. Lewandowski and W. H. Hunt, Jr : *Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites*, ed. by J. Masounave and F. G. Hamel, ASM International (1990), 209.
- 38) P. M. Singh and J. J. Lewandowski : Metall. Trans. A, 24A, (1993) 2531.
- 39) 横野治道：第2回強度評価セミナー アルミニウム合金の強度設計と破壊特性、軽金属学会, (1994) 38.
- 40) A. Kelly and W. R. Tyson : J. Mech. Phys. Solids, 13 (1965), 329.
- 41) V. C. Nardone and K. M. Prewo : Scr. Metall., 20 (1986), 43.

- 42) W. S. Miller and F. J. Humphreys : *Fundamental Relationships Between Microstructure and Mechanical Properties of Metal Matrix Composites*, ed. by P. K. Liaw and M. N. Gungor, TMS (1990), 517.
- 43) M. Taya, K. E. Lulay and D. J. Lloyd : *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 73.
- 44) R. J. Arsenault, L. Wang and C. R. Feng : *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 47.
- 45) R. M. Aikin, Jr. and L. Christodoulou : *Scr. Metall.*, **25** (1991), 9.
- 46) M. Vedani, E. Gariboldi, G. Silva and C. Di Gregorio : *Mater. Sci. Tech.*, **10** (1994), 132.
- 47) D. Yu and T. Chandra : *Mater Trans. JIM*, **34** (1993), 1184.
- 48) T. G. Nieh and R. F. Karlak : *Scr. Metall.*, **18** (1984), 25.
- 49) I. Dutta and D. L. Bourell : *Acta Metall. Mater.*, **38** (1990), 2041.
- 50) I. Dutta, S. M. Allen and J. L. Hafley : *Metall. Trans. A*, **22A** (1991), 2553.
- 51) K. K. Chawala, A. H. Esmaeili, A. K. Datye and A. K. Vasudevan : *Scr. Metall.*, **25** (1991), 15.
- 52) H. Ribes and M. Suery : *Scr. Metall.*, **23** (1989), 705.
- 53) 谷、大久保、渋江 : 軽金属第85回秋期大会概要集, 軽金属学会 (1993), 21.
- 54) J. M. Papazian : *Metall. Trans. A*, **19A** (1988), 2945.
- 55) A. L. Geiger and J. A. Walker : *JOM*, **43-8** (1991), 8.
- 56) W. H. Hunt, Jr., T. M. Osman and J. J. Lewandowski : *JOM*, **45-1** (1993), 30.
- 57) M. Taya and R. J. Arsenault : *Metal Matrix Composite Thermomechanical Behavior*, Pergamon Press (1989), 98.
- 58) 大久保喜正, 佐野秀雄, 犬丸晋 : 本誌, **32** (1991), 102.
- 59) 渡辺晶, 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内庸 ; 軽金属, **38** (1988), 626.
- 60) F. M. Hosking, F. F. Portillo, R. Wunderlin and R. Mehrabian : *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 447.
- 61) 増子昇 : 第18回腐食防食討論会講演要旨集, 腐食防食協会 (1971), 135.

技術資料

## 急冷凝固アルミニウム合金の実用化

佐野秀男 時實直樹  
大久保喜正 渋江和久

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 急速凝固アルミニウム合金の実用化

佐野秀男\* 時實直樹\*\*  
大久保喜正\*\* 渋江和久\*\*

## Application of Rapidly Solidified Aluminium Alloys.

Hideo Sano, Naoki Tokizane, Yoshimasa Ohkubo  
and Kazuhisa Shibue

In SLM, rapidly solidified aluminium alloys are produced by Powder Metallurgy (PM) or Spray Forming (SF) process. In PM process, clad metal and MMC can be easily produced in a wide range of material combination, but it is difficult to reduce cost and time of production due to many manufacture stages. In SF process, molten metal sprayed in the inert gas is rapidly solidified (RS) and deposited as extrusion billets. Osprey plant in SLM can produce the billets, whose size is 254~500mm in diameter and 1000~1600mm in length, and the maximum billet weighs 380kg.

In the alloy development and application, Al-hyper eutectic Si alloys with fine Si particles distributed by RS have not only high wear-resistance but high strength, ductility and machinability. This alloy has been applied to VTR cylinder for business use. As high wear-resistance is necessary only on its outer shell which VTR tapes contact, clad metal which consists of RS in outer shell and IM in inside has been developed in PM process. In the alloys with transition metals (Fe,Ni,Cr), fine intermetallic compounds have been precipitated by RS, and these alloys have high strength in elevated temperature consequently. The alloy with Si and Fe has high wear-resistance and heat-resistance, therefore this alloy is applied to the rotors of Lysholm compressor developed by IHI. This compressor is supplied to the Miller cycle engines for the car "EUNOS" 800 newly produced by Mazda. Because light weight, low C.T.E. and high heat-resistance are required for the rotor material, SLM's Al-Si-Fe alloy produced by SF process has been successfully adopted.

### 1. はじめに

アルミニウム合金は、低密度で適度な強度を有し、耐食性や加工性にすぐれることから、輸送機器、建築材料、家電製品等に幅広く用いられている代表的な軽量工業材料である。しかしながら、これらの分野において、製品の高性能化が要求されるにつれ、使用される材料への要求特性も厳しくなってきており、従来の溶解鋳造-鍛錬加工 (Ingot Metallurgy, 以下IMと称する) により製造したアルミニウム合金では、その特性に限界があり、大幅な改良は困難である。

\* 技術研究所 プロセス研究部

\*\* 技術研究所 金属材料第二研究部

そこで、IM法の限界を打ち破るために、急速凝固技術の適用が検討された。急速凝固法は、アルミニウム合金を溶融状態から $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の速度で凝固させ、微細で均一な組織を得て、アルミニウム合金の特性を向上しようとするものである。急速凝固アルミニウム合金は1980年代に国内外において活発に研究開発され、それらの開発状況については、多くの解説がなされている<sup>1)-3)</sup>。急速凝固アルミニウム合金は、IM合金に比べて、耐摩耗性・耐熱性に優れており、さらに高剛性・低線膨張係数等の特性を有する。このため、自動車部品や家電製品等に適用され始めた。しかしながら、急速凝固材はIM材に比べて、製造工程が複雑であり、加工が難しく、コスト高となるため、その利用はそれほど広がっていない。

1980年代初めに、当社は、急冷凝固アルミニウム合金に関する研究開発に着手し、1983年から5年間通産省の産業活性化技術研究開発補助金制度に基づく「アルミニウム粉末冶金技術の研究開発」のプロジェクトに参画し、急冷凝固粉末の製造技術、合金開発及び固化成形技術等の基礎研究を実施した。その後、実用化研究を行い、家電部品や自動車部品等に高性能なアルミニウム合金を提供している。さらに、3年前より、大幅に工程を短縮できるスプレー・フォーミング (Spray Forming, 以下 SFと称する) 技術の開発に着手している。本報では、当社の急冷凝固アルミニウム合金の開発の現状と、製造プロセス、合金及び用途開発について概説する。

## 2. 製造プロセス

当社では、急冷凝固アルミニウム合金を粉末押出 (Powder Metallurgy, 以下 PM と呼ぶ) 法及び SF 法を用いて製造している。さらに、PM 法により、クラッド材及び複合材も製造している。そこで、本章では、これらの製造方法について述べる。

### 2.1 PM 法

PM 法は、急冷凝固技術と粉末の固化成形技術とを組み合わせたものである。急冷凝固技術には種々の製造方法が考案されているが(表 1)，ガスマトマイズ法が最も一般的であり量産技術として確立されている。ガスマトマイズ法は、ノズルから流した溶融金属の周囲へガス流を衝突させ、細かく噴霧し、ガスの冷却作用により凝固させるものである。特に、エアアトマイズ法は、量産性に優れ低コストであるため、アルミニウム粉末の製造方法として最も一般的である。この場合、冷却速度は  $10^2 \sim 10^4 ^\circ\text{C}/\text{s}$  である。図 1 にエアアトマイズで得られた急冷凝固アルミニウム合金粉末の外観写真を示す。本粉末は涙滴状の形状をしており、さらにその表面は酸化皮膜に被われている。このような急冷凝固粉末を構造材料に供するには、その特性を犠牲にすることなく、バルク

表 1 RS アルミニウム合金粉末の製造方法

製造方法		冷却速度 ( $^\circ\text{C}/\text{s}$ )	特徴
ガス・ アトマ イズ	エア	$10^2 \sim 10^3$	涙滴状、量産的
	不活性 ガス	$10^2 \sim 10^3$	球状、実験室規模
	Ultrasonic	$10^4 \sim 10^5$	球状、超音速
噴霧ロール		$10^5 \sim 10^7$	フレーク
メルトスピニ		$10^6 \sim 10^7$	リボン
遠心噴霧		$10^5 \sim 10^6$	球状、He ガス
回転電極		$10 \sim 10^2$	炉耐火材汚染無し
機械的合金化 (MA)		—	高エネルギー・ボールミル

材へと固化成形する必要がある。

図 2 に当社の PM 法の工程を示す。エアアトマイズ法により得られた急冷凝固粉末を、所定の粒径に分級した後、その充填密度を向上させるため冷間等方圧プレス法 (Cold Isostatic Pressing, 以下 CIP と称する) により冷間圧縮する。なお、この CIP は省略することもできる。次に、得られた圧粉体をアルミニウム缶に封入し、脱ガス処理を施す。その後、ホットプレスにより 100% 密度に緻密化した後、アルミニウム缶を外削除去し、通常の熱間押出に供する。あるいは脱ガス処理後、アルミニウム缶とともに熱間押出し、押出後アルミニウム缶を外削する。この押出材は押出製品としてユーザに提供されるほか、鍛造素材として利用される。このプロセスを経て製造される PM 材は、粉末焼結により製造される粉末材と異なり、鍛錬材に分類される。本 PM 材は、押出や鍛造等の塑性加工を受けることにより、100% の緻密化と高強度化を達成できる。

PM 法は、工程が長く、注意すべき点も多い。以下にいくつかの留意点を述べる。

### 2.1.1 脱ガス

アルミニウム合金粉末の表面には水分が吸着しており、これを固化前に除去しないと、水素が残留し気孔や膨れの原因となる。脱ガスには、通常真空排気しながら加熱する方法が採用される。100~300°C で水が放出され、その後 300~400°C で水素が放出される(図 3)。水は吸着

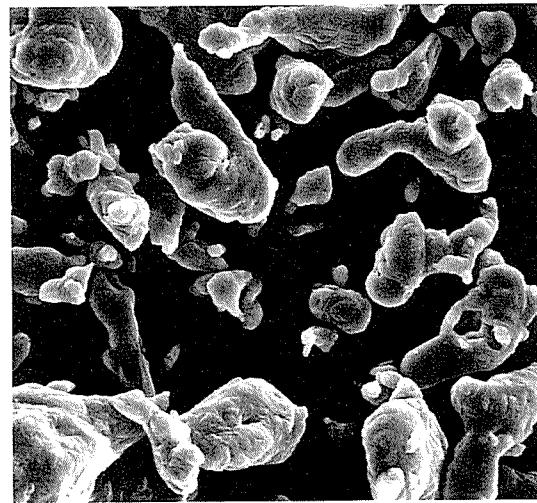


図 1 エアアトマイズ粉末

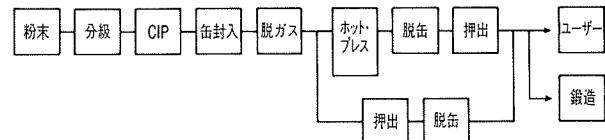
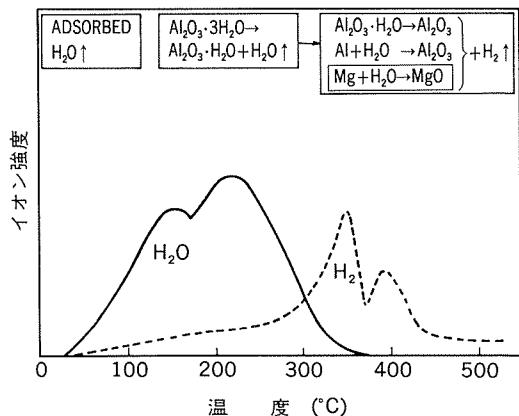
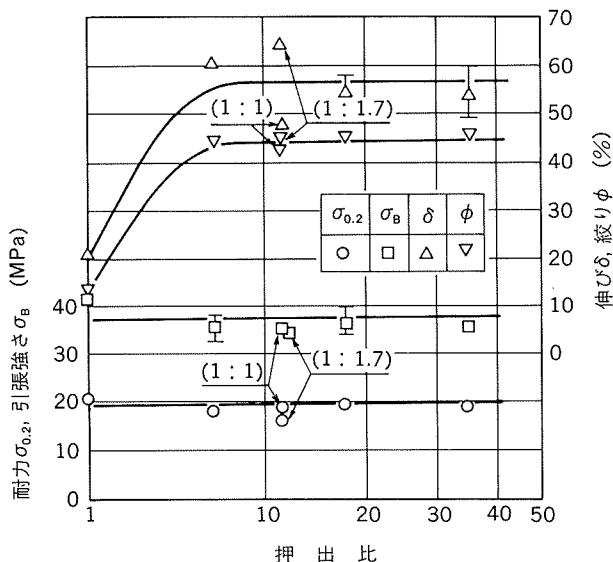


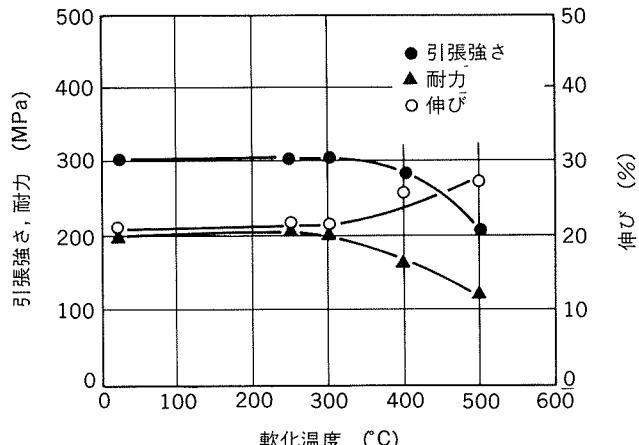
図 2 当社のPM法の工程

図3 脱ガス機構(7091合金)<sup>4)</sup>図4 押出比と450°Cの引張性質の関係<sup>6)</sup>  
(粉末合金Al-20Si-2Cu-1Mg-5Fe-1Mn)

水の蒸発あるいは結晶水の分解蒸発により発生し、水素は分解蒸発した結晶水とAlや添加元素であるMgとの反応により発生する<sup>4)</sup>。脱ガスは圧粉体が所定の温度に達した後飽和するため、圧粉体の寸法が大きくなるほど脱ガスに要する時間が長くなる。例えば、粉末を55%の真密度比で充填した直徑254mmのビレットの場合、脱ガス時間に10h近くを要する。また、コスト低減を図るために、缶を必要としない脱ガス法の検討がなされているが<sup>5)</sup>、製品の要求特性と脱ガスの程度とのバランスを図りながら最適な脱ガス法を選定すべきである。

### 2.1.2 加工度

前述のように、アルミニウム合金粉末はその表面を酸化皮膜で被われているため、高強度のPM材を得るには、粉末に適度な塑性加工を加え、表面の酸化皮膜を破壊し分散させることが必要である。例えば、図4にAl-Si-Fe系合金の引張性質と押出比との関係を示す<sup>6)</sup>。本合金では、押出比が大きくなると引張強さや伸びは増加

図5 Al-Fe合金における軟化温度と引張性質の関係<sup>7)</sup>  
(保持時間: 100h)

しており、少なくとも4以上の押出比が必要である。必要な押出比は、合金組成や要求特性によって異なる。Cu, Mgのように拡散しやすい元素を持つ合金は、粉末相互の結合が強いため、小さな押出比でよい。

### 2.1.3 変形特性

Al-Fe系に代表される分散強化型耐熱合金の場合、急冷凝固により導入された非平衡相は高温に加熱すると分解し、さらに微細な分散粒子や結晶粒も高温で成長し粗大化する<sup>7)</sup>ので、粉末の固化成形の温度を低くすることが望ましい。しかし、一般に耐熱合金は高温強度が高く、つまり高温での変形抵抗が高いので、装置の能力不足により加工できない場合もある。一方、変形抵抗は温度の上昇につれて低下するが、高温での加工は材料強度を低下させてしまう。図5にAl-Fe合金の軟化温度と室温の引張性質の関係を示す<sup>7)</sup>。このように、要求特性と加工条件のバランスを図りながら、合金やプロセスを選定する必要がある。

### 2.2 SF法

前述のPM法は、急冷凝固材を得る優れたプロセスであるが、工程が多岐に渡り管理項目も多い。したがって、コスト低減に限界があり、製造期間も長い。また、製造中の異物混入等品質管理上の問題もある。

一方、SF法は、溶融金属を不活性ガスによりスプレーし、急冷凝固させながら堆積させるため、従来のIM法と同数の工程で押出用ビレットを製造することができる。図6にSF法による製造工程を示す。SFを鋳造に置き換えるれば、既存のIM法と同じ工程になる。



図6 SF法による製造工程

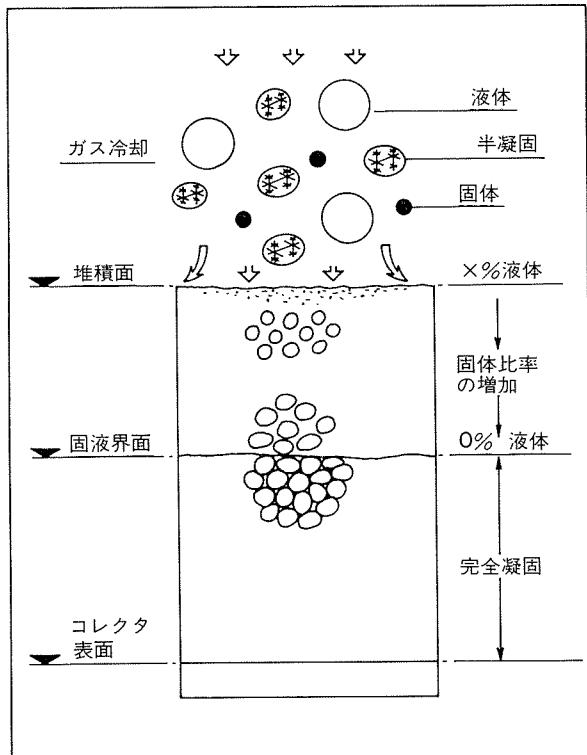


図7 SFの凝固機構(Osprey Metals社提供)

図7にSFの凝固機構を示す。まず、金属の溶湯流に窒素ガスを吹き付け、スプレイする。細かく噴霧された液滴は、飛散中窒素ガスにより急速に冷却され凝固を開始する。この時比較的細かい粒子は飛行中に凝固し粉末となり、比較的大きな粒子は溶融状態で堆積表面に衝突する。中間的な粒子は半溶融状態で衝突する。これら3種類の粒子が堆積表面に衝突する際、溶融・半溶融粒子が接着剤のように粉末を固着させる。溶融・半溶融粒子は、付着直後ガスの対流冷却で凝固し、最終的にビレットが形成される。SF法では、3種類の粒子の比率が重要であり、最適な固体の比率は60~70%である。固体が多いと付着、堆積しない粒子が多くなり、固体が少ないと凝固せずビレットの形状がくずれてしまうので、合金毎に最適なスプレイ条件を設定することが重要である。

当社は、1991年に英国Osprey Metals社と技術契約を締結し、1992年にSF装置を設置した。図8に当社に設置したSF装置全体を模式的に示す。装置は、ピット、1階、2階、3階の4層構造であり、主に溶解ユニット、溶湯濾過ユニット、SFユニット、粉末回収ユニット、窒素ガス供給ユニットより構成される。3階の誘導加熱式溶解炉中で溶解された溶湯は、溶湯濾過装置において、介在物を除去される。この溶湯は2階のSFユニット内でスプレイされ、プリフォームが製造される。副産物のオーバースプレイパウダー(Over Spray Powder、以下OSPと称する)は、排気口より排出され、別室のサイクロンにて回収されコンテナ内に貯蔵される。スプレイ用の窒素ガスは、屋外の貯層内の液体窒素を蒸発させることによって供給される。図9にSFユニットの概略構造

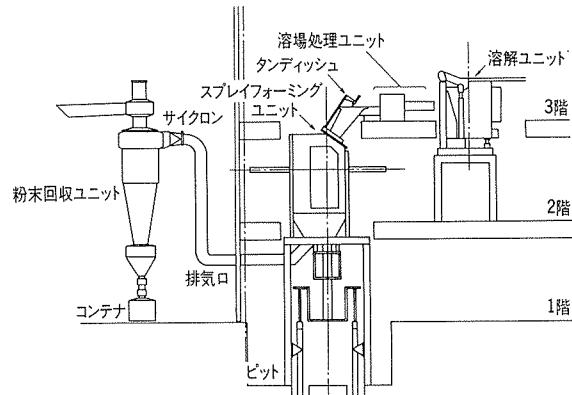


図8 当社のSF装置(Osprey設備)

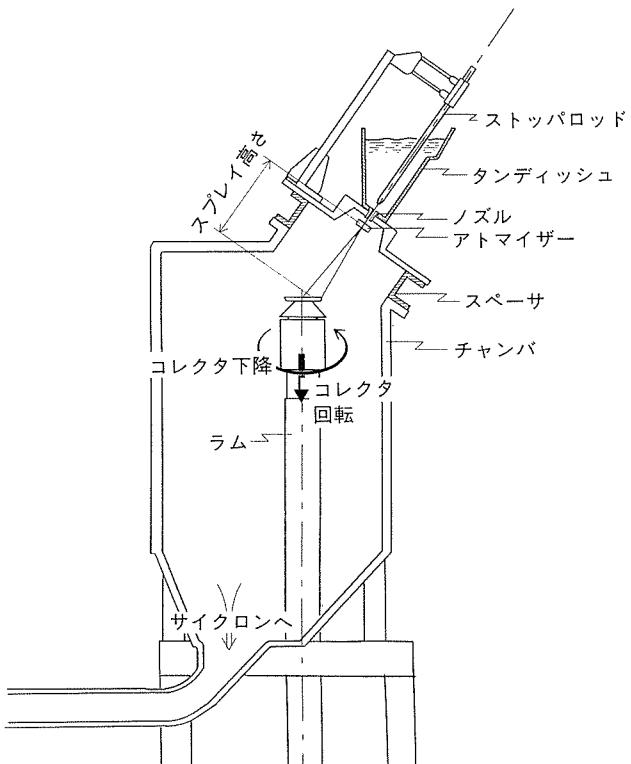


図9 SFユニットの概略構造

構造を示す。このユニットは縦型であり、長尺の円柱状プリフォームを垂直に製造する。斜め上よりスプレイされた溶湯は、コレクタの半径分に堆積するが、コレクタの回転により直径分堆積し、さらにコレクタを引き降ろすことによりプリフォームを垂直に成長させる。プリフォームの凝固条件およびプリフォーム歩留(プリフォーム質量/スプレイ質量)を制御するため、溶湯温度及びガスマタル比を一定に保持している。またプリフォーム形状をモニターし、プリフォームの直径が一定になるようコレクタの下降速度を制御している。このユニットにおいて製造できるプリフォームの代表的な寸法(mm)は、直径254で長さ1600、直径330で長さ1400、直径500で長さ700であり、その最大質量は380kgである。

図10に、得られたプリフォームの外観写真を示す。寸法精度は直径に対して±5 mm以内であり、合金や用途によってはそのまま押出に供することも可能である。図11に代表的なプリフォームの断面写真を示す。マクロボアやひけす等の鋳造欠陥は見られず、密度も99%以上となっている。図12にプリフォームの半径方向および長手方向の密度分布を示す。いずれの方向においても、密度の不均一は見られない。但し、表層5 mm以内はややポーラスなため、この部分は必要に応じて切削する必要がある。またSF材の水素および酸素含有量は、PM材に比べて極めて少なく、高品位な材料である(表2)。図13に代表的なOSPの外観写真を示す。本粉末は、窒素ガス中で製造されるため、ほぼ球形である。現状のSF法

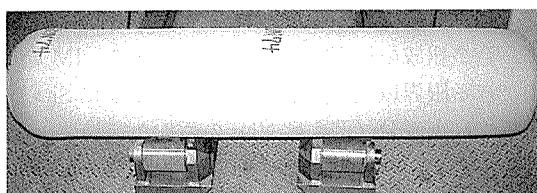


図10 プリフォームの外観写真  
(直径305, 長さ1450mm)

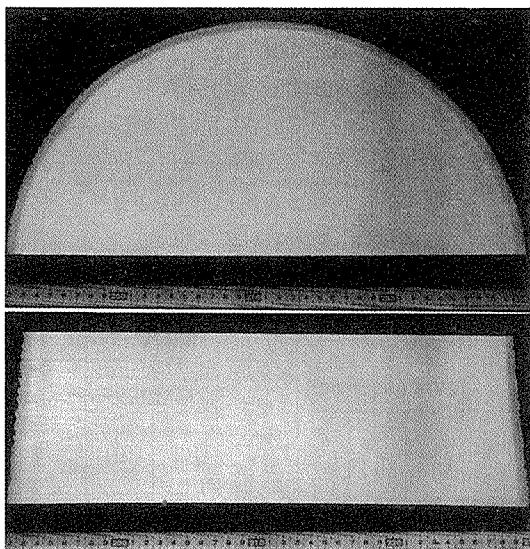


図11 プリフォームの断面写真

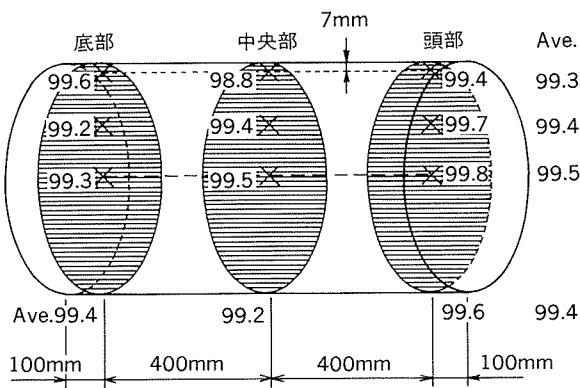


図12 プリフォームの密度分布(%)

においては、プリフォーム歩留が60~70%であるため、プリフォーム歩留の向上技術の開発とともに、OSPの有効利用が必要である。

### 2.3 クラッドおよび複合材

最終製品の要求特性は、その部位に応じて異なることが多い。例えば、後述するVTRシリンダにおいては、テープ走行面にのみ、従来のアルミニウム合金以上の特性が要求され、急冷凝固材が必要となる。つまり、シリンダの外周部のみが急冷凝固材であればよく、その他の部分は低コストな従来のIM材でも要求特性を満たす。そこで当社は、このような製品要求に応えるため、PM法を用いたクラッド押出棒を開発している。図14にクラッド材の押出棒及びその鍛造材を示す。本例では、外部が急冷凝固材で、内部がIM材であるが、もちろんこの反対のものも製造可能である。

また、アルミニウム合金の耐摩耗性を向上させる目的で、アルミニウム合金粉末にセラミックス粉末を混合したアルミニウム合金基複合材を開発している。詳細は本誌の別項で紹介している<sup>8)</sup>。PM法を利用すると、セラミックスの粒径や混合比率を自由に設定でき、更にマトリックスとして高性能の急冷凝固粉末を利用することにより、材料設計の範囲を非常に広くできる。

表2 SF材とPM材における含有量

含有物 材料	H <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
	(cm <sup>3</sup> /100gAl)*	(%)**		
SF材	0.20	<0.1	<0.1	0.01
PM材	0.80	<0.1	<0.1	0.15

\* 真空中加熱融解抽出－質量分析法

\*\* 不活性ガス気流中溶解－赤外線吸収法

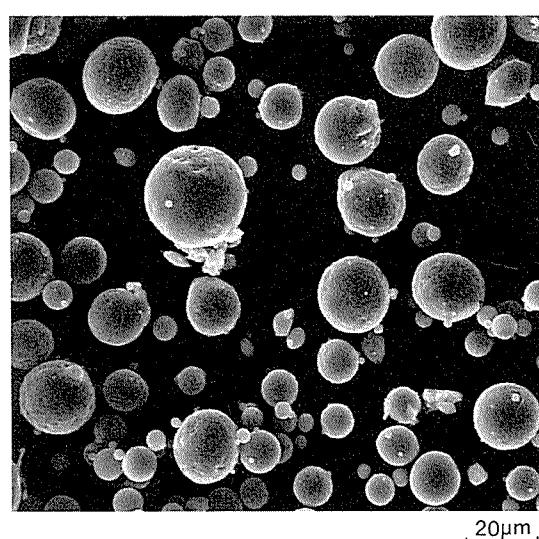


図13 OSPの外観写真

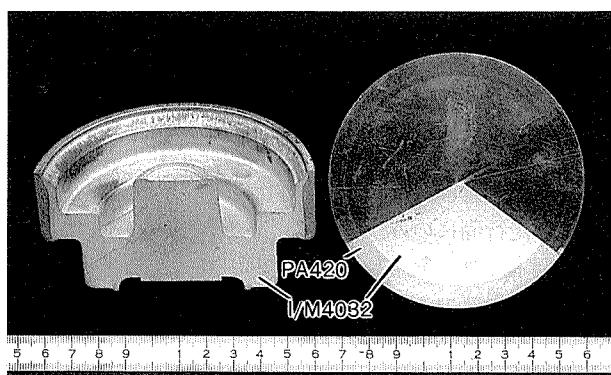
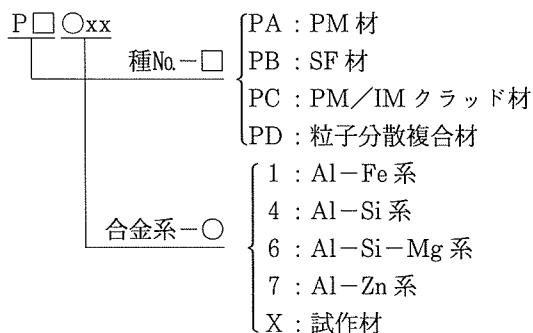


図14 PC420の外観  
(左:鍛造されたVTRシリンダ、右:使用した押出棒)

### 3. 急冷凝固合金の特徴

当社の急冷凝固アルミニウム合金はPM材、SF材、クラッド材及び複合材に分類され、合金系に応じて、以下のように呼称されている。



PAxxxとPBxxxはそれぞれPM法及びSF法で製造した合金である。PCxxxは必要部分のみにPM合金を用いたPM/IMクラッド材である。PDxxxは粒子分散アルミニウム基複合材料である。主な合金の性質を、表3に示すと共に、以下に解説する。

#### 3.1 当社の急冷凝固アルミニウム合金

##### 3.1.1 耐摩耗合金

アルミニウム中へのSiの添加は、剛性の向上及び線膨張係数の低減(図15)、耐摩耗性の向上などすぐれた効果のある一方で、Siの添加量が共晶組成(Si:11.6%)を越えると、鋳造時に初晶Si粒子が粗大に晶出するようになり、強度、韌性および被削性が低下する。

急冷凝固法を用いれば、図16に示すように初晶Si粒子を微細に分散できるのでこれらの問題点を解決できる。更に、合金組成の選択範囲が拡大するので、IM合金に適用できる限界以上の高濃度Siの添加並びにSi以外の耐摩耗性向上成分(例えばNi)の添加が容易に行なえ、よりすぐれた耐摩耗性が得られる。ただし、Si粒子が微細になると耐摩耗性が低下することがあり<sup>9)</sup>、製品の要求特性に応じて、Si粒子の大きさの最適化を図ることが望ましい。

当社の耐摩耗合金の主なものを挙げると、

- ・PA420 (Al-20%Si-Cu-Mg系)
- ・PA430 (Al-30%Si-Cu-Mg系)
- ・PA440 (Al-40%Si-Cu系)
- ・PA405 (Al-20%Si-7.5%Ni-Cu-Mg-Fe-Mn系)
- ・PDxxx (Al合金/セラミックス粒子)

表3 急冷凝固アルミニウム合金の物理的および機械的性質

合 金	成 分 系 (mass%)	綫弾性率* (GPa)	線膨張係数 [RT-200°C] ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	熱伝導率 (W/m°C)	密度 (g/cm³)	引張性質 (100h 保持後)						ビッカース硬さ HV	回転曲げ疲労強度 10 <sup>7</sup> サイクル, 平滑材 (MPa)		シャルピー 衝撃値 (J/cm <sup>2</sup> )				
						RT		200°C (*は150°C)		$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_B$ (MPa)	$\delta$ (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_B$ (MPa)	$\delta$ (%)	RT	200°C	Vノッチ材	平滑材
						RT	200°C	RT	200°C										
PA420 T6	Al-20Si-Cu-Mg	88	18.5	147	2.65	363	412	2	*275	*323	* 6	160	206	105	5.0	7.8			
PA430 T6	Al-30Si-Cu-Mg	95	15.8	147	2.62	392	440	0.5	*315	*372	*1.5	170				2.0	5.7		
PA440 T1	Al-40Si-Cu	102	13.5	156	2.54	172	265	1	*160	*246	* 2	150				2.0	5.4		
PA405 T6	Al-20Si-Ni-Cu-Mg	99	16.4		2.82	421	490	1	206	294	5	200	255	157	0.98	3.2			
PA406 T6	Al-17Si-Fe-Cu-Mg	99	17.2	105	2.85	460	539	1.5	210	290	8	205	265	157	1.7	7.5			
PA421 T1	Al-20Si-5Fe-Zr	95	17.0	130	2.75	256	373	5	187	250	12	110	93	88	0.25	11.8			
PA105 T1	Al-8Fe-V-Mo-Zr	90	20.4	105	2.96	450	510	3	360	410	4	155	195	125					
PA115 T1	Al-8Fe-V-Zr	86	20.7	105	2.92	396	495	8	316	363	4	145	180	110					
PA107 T4	Al-8Fe-Si-Mg-V	92	19.5	92	2.91	500	635	2	300	360	15	200	255	152					
PA703 T6	Al-Zn-Mg-Cu-Zr	71	23.8	125	2.80	630	670	14				210							
PD601 T6	Al-Si-Mg/SiC (MMC)	71	33.9	188	2.70	334	363	20				110							
PDX09 T6	Al-Cu-Mg/SiC (MMC)	73	23.4	168	2.78	410	530	12	*360	*470	* 17	150				8.8	93.5		

\* 縦弾性率は超音波法にて測定

等がある。もちろんSF法で製造されたPB420, PB430, PB440等も優れた耐摩耗合金である。

図17に各種合金のピンディスク式摩耗試験結果を示す。PB420, PB430, PB440とSi量が増加するにつれ、またNi(PB405)あるいはセラミックス粒子(PD601)

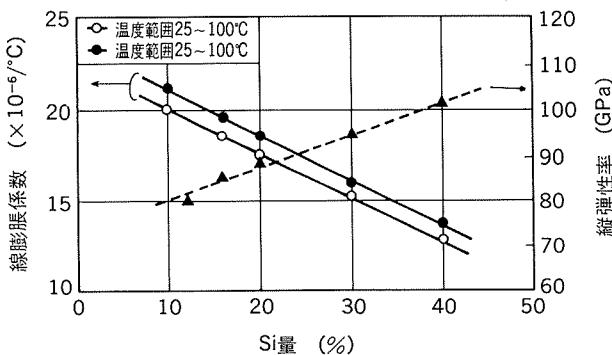


図15 線膨張係数及び縦弾性率とSi量の関係  
[Al-Si-2Cu-1Mg(%)合金]

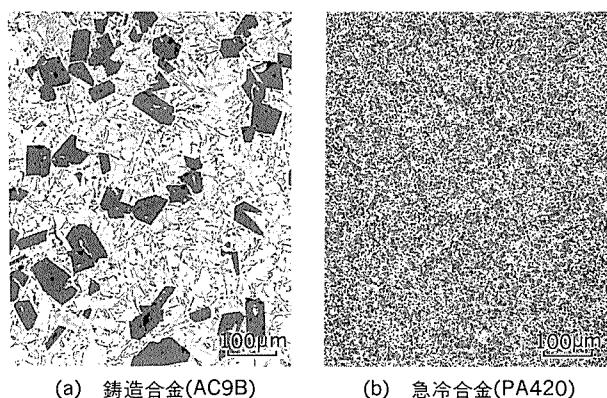


図16 Al-20Si系合金のミクロ組織の比較

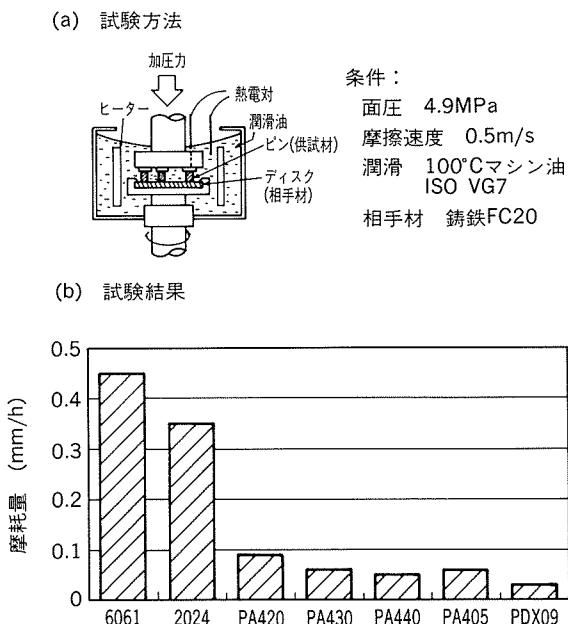


図17 各種合金のピンディスク摩耗試験結果

の添加により耐摩耗性の向上が認められる。これらは通常の展伸合金と比較してすぐれた耐摩耗性を示している。

### 3.1.2 耐熱合金

A2618, A2219等のAl-Cu系合金は耐熱性アルミニウム合金として知られているが、これらの合金は時効析出により強化されており、150°C以上に保持されると時効析出粒子が粗大化し強度低下を招く。このため熱的に安定な金属間化合物を微細に分散させることができれば、より高い耐熱性を有するアルミニウム合金が開発できる。Fe, Ni, Cr等の遷移金属は、アルミニウム中の固溶度が少なく、また拡散速度が遅いことが知られている。このような元素はアルミニウムと金属間化合物を形成し、その化合物は熱的に比較的安定である。そこで、急冷凝固法により、これらの化合物を微細に晶出あるいは析出させることができれば、アルミニウム合金に耐熱性を付与できる。Al-Fe系合金は代表的な急冷凝固耐熱アルミニウム合金である。当社では、Al-Fe系をベースとした耐熱合金PA/PB105, PA/PB115, PA107等を開発している。これらの合金では、金属間化合物の熱的安定性と体積率を増加させるため、V, Mo, Zr, Si等をさらに添加している<sup>10)</sup>。図18にPA105のTEM組織を示す。Al-Fe, Al-Fe-V等の金属間化合物が微細に分散している。図19にこれら耐熱合金の引張耐力の温度依存性を示す。本合金系では、同組成であってもプロセスにより強度特性が異なる。つまりPM材の強度がSF材の強

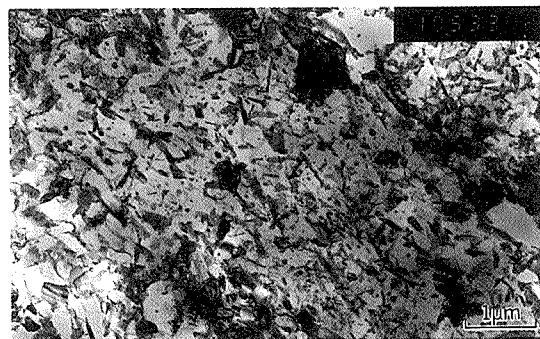


図18 PA105のTEM組織

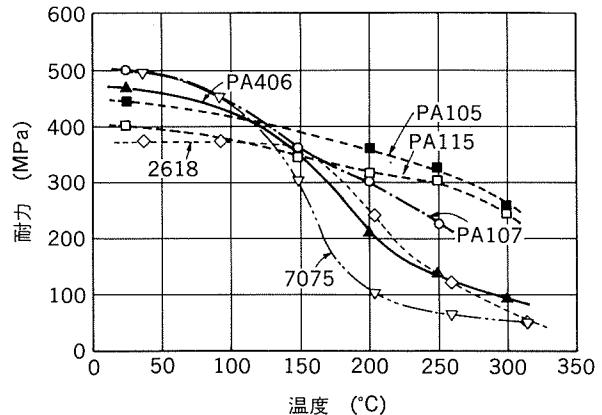


図19 各種合金の各温度における引張耐力(100h保持後)

度よりも高い。これは、PM材の凝固速度が、SF材よりもやや速いためと考えられる。一方延性については、図20に示すように、同じ強度レベルで比較すると、SF材(PB105)がPM材(PA105)より大きい。これは、酸素含有量が影響していると推測される。さらに、図21にPA105のクリープ特性を示す。本合金はIM合金の2

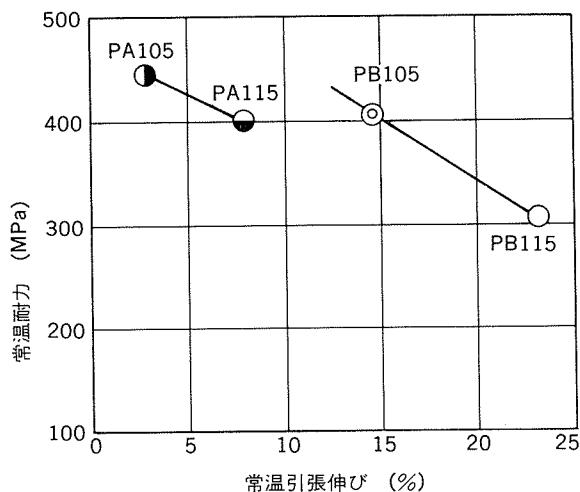
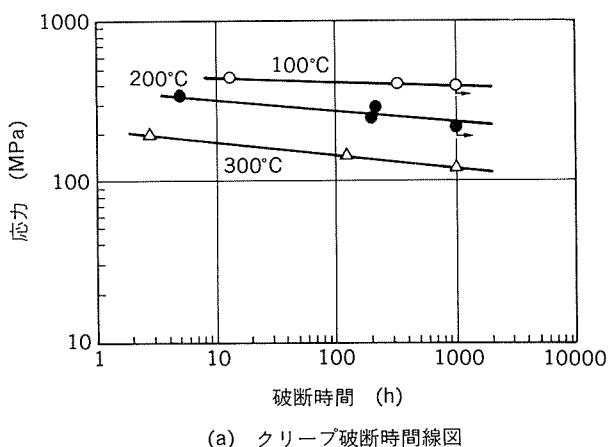


図20 Al-Fe系合金における耐力と伸びの関係



(a) クリープ破断時間線図

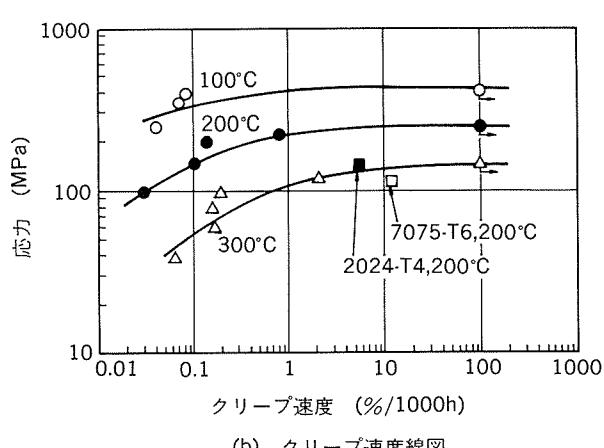


図21 PA105のクリープ強さ

倍以上のクリープ強度を示している。また、1章で述べたAl-Si系合金に耐熱性向上成分(例えばFe)を添加した耐熱性Al-Si-Fe系合金も開発されている(当社PA/PB406)。この合金系において、その耐熱性はAl-Fe系ほどではないが、中程度の耐熱性と高剛性及び低線膨張係数を兼備することが特徴である。

### 3.1.3 高強度合金

従来の高強度アルミニウム合金の代表としてAl-Zn系合金の7075があるが、急冷凝固法を利用したZn量の高濃度化あるいはMn, Ni, V, Zr等の強度向上成分の添加により、更に高強度化できる。当社は、この合金をPA/PB703(Al-9%Zn系)として開発している。本合金の引張性質を図22に示す。7075-T6と比較して高強度でありながら伸びも同等以上である。

また、Al-Zn系合金にZrを添加し、急冷凝固法によりAl<sub>3</sub>Zrを微細に分散させることにより、超塑性特性を有する合金が得られる。図23にPA701の歪み速度と引張伸びとの関係を示す。PA701は、大きな歪み速度域において、高い伸びを示す。

### 3.1.4 高剛性、低線膨張合金

Al-High Si合金及びFeあるいはNi等を更に添加した合金においては、元素の添加量が増加するにつれてその弾性率は増加し、線膨張係数は低下する。図24にAl-Si-Fe-2Cu-1Mg(%)系合金のヤング率に及ぼすSi量、Fe量の関係を示す(等ヤング率線図)。

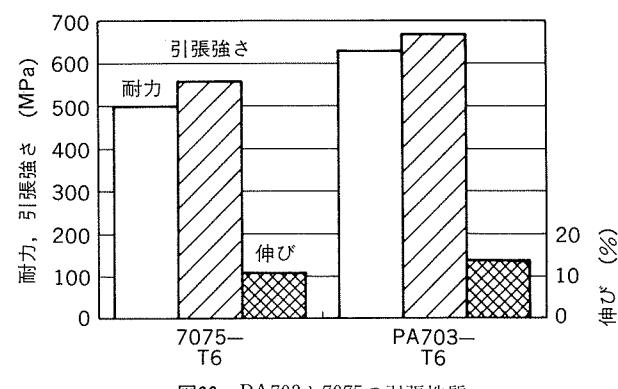


図22 PA703と7075の引張性質

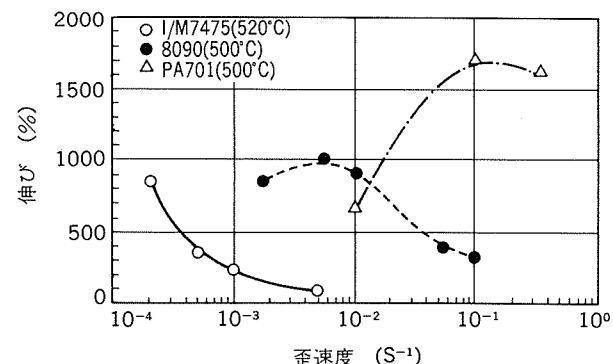


図23 各種合金の超塑性特性

また、図25には、同合金の線膨張係数に及ぼすSi量、Fe量の関係を示す(等線膨張係数線図)。これらの線図は当社で試作した合金から得た実験式に基づいている。なお、ヤング率および線膨張係数はCuや他の添加元素の影響を受けるので、合金成分に応じて図24及び図25を補正する必要がある。

図26及び図27に、当社開発の高剛性・低線膨張係数合金の比剛性(縦弾性率/密度)及び線膨張係数を、比較材料と共に示す。ここに挙げた急冷凝固材の比剛性は、従来のIM材(7075)、高剛性アルミニウム合金であるAl-Li合金あるいはTi合金と比較して、十分大きい。

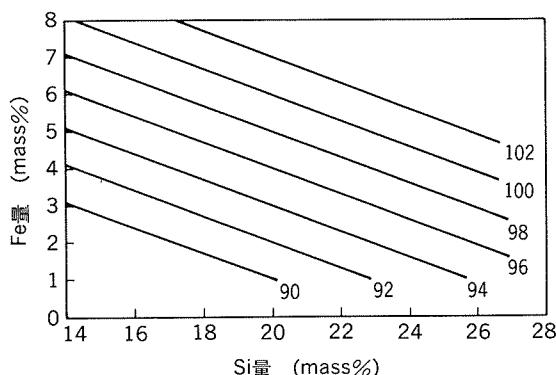


図24 Al-Si-Fe-2Cu-1Mg(%)合金におけるヤング率とSi量及びFe量の関係[図中の数値: ヤング率(GPa)]

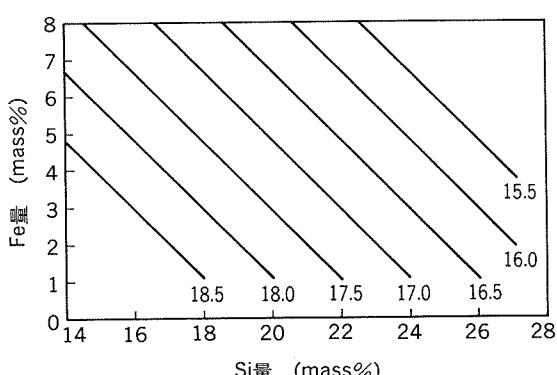


図25 Al-Fe-Si-2Cu-1Mg(%)合金における線膨張係数とSi量及びFe量の関係[図中の数値: 線膨張係数(x 10^-6 / °C)]

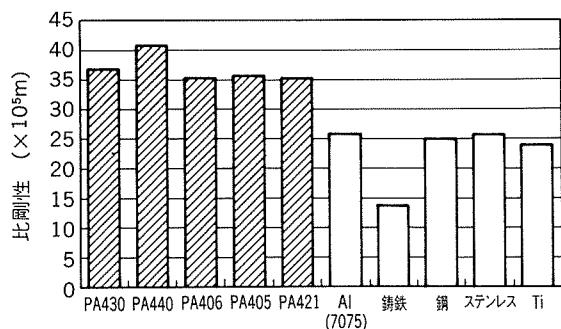


図26 各種材料の比剛性

また、線膨張係数はIM材(7075)の値よりかなり小さく、ステンレス鋼と同程度である。

### 3.2 鍛造性

急冷凝固アルミニウム合金は、従来のIM合金と比較して、SiやFe等を多量に含むので、耐熱性にすぐれる反面、高温での変形抵抗が高くなり、その鍛造条件はある程度制約を受ける。一方、急冷凝固体は同組成のIM材よりも組織が微細なため、その変形能は高くなる。図28にPA406の据込試験結果を示す。温度や速度を制御することにより、70%以上の限界据込率を確保できる。したがって急冷凝固アルミニウム合金のピストン、VTR、コンロッド等は、押出棒を熱間鍛造して、成形されている。図29に熱間鍛造試作例を示す。

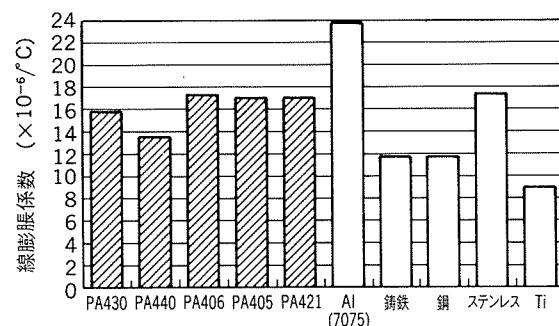


図27 各種材料の線膨張係数

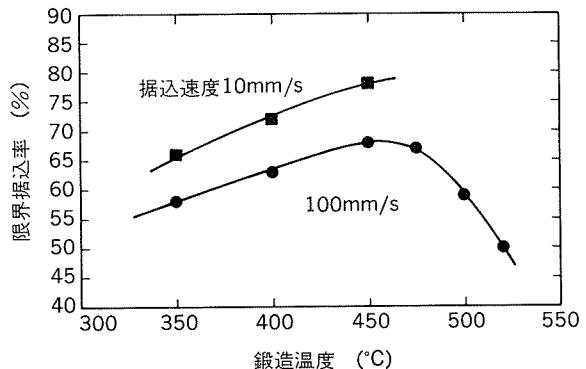


図28 PA406の限界据込率に及ぼす温度、据込速度の影響

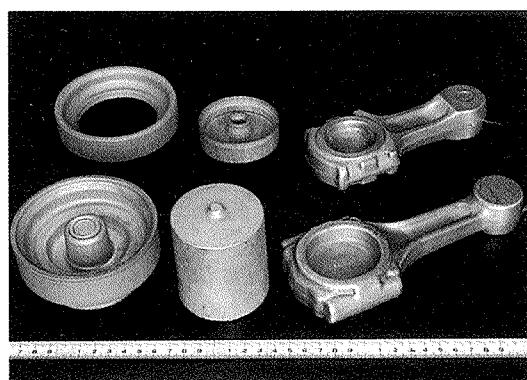


図29 热間鍛造試作例

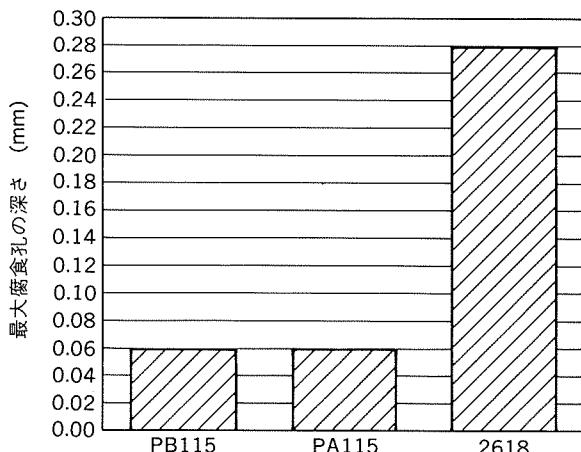


図30 各種合金の塩水噴霧試験(JIS Z 2371)における最大腐食深さ(240h経過後)

### 3.3 耐食性

急冷凝固 Al-Fe 系合金は、耐食性に優れていることが知られている。図30に PA/PB115合金の塩水噴霧試験結果を示す。本合金は、2618と比較して数倍の耐食性を示している。

## 4. 用途例

### 4.1 リショルムコンプレッサー用ロータ

1993年11月、マツダ株式会社殿は、新車「ユーノス800」の発売を開始し、その車種の一部にミラーサイクルエンジンを搭載した<sup>11)</sup>。新開発されたミラーサイクルエンジンは、排気量2,300CCながら、その出力は従来の排気量3,300CCに相当する。一方、その燃費は排気量2,000CC並という、高出力・低燃費を売りものにしている。本エンジンの構造上の特徴は、吸気行程においてシリンダー内に高圧空気を供給して、燃焼行程で高トルクを発生させることにある。これにともない、圧縮性能に優れた小型の機械式過給機が要求され、石川島播磨重工業株式会社殿にて自動車向けリショルムコンプレッサーとして開発された。図31にミラーサイクルエンジンとリショルムコンプレッサーを示す。リショルムコンプレッサーの基本構造は、螺旋状のブレードを有する雌雄一対のロータが回転するものであり、そのロータ間に形成される空隙において空気が圧縮される。この際、高圧空気を得るために、できるだけその空隙を小さくし、漏れを少なくすることが重要である。空気を断熱圧縮すると、空気は温度上昇し最高150~160°Cに達する。このため、ロータに要求される材料特性は、軽量・低熱膨張係数及び耐熱性である。そこで、この要求に応えるため、当社の急冷凝固 Al-Si-Fe 系合金が選定された。本合金は、密度2.8g/cm<sup>3</sup>、線膨張係数 $17 \times 10^{-6}/\text{°C}$ を示し、また高温強度についても4032の約2倍の値を示す(図32)。現在、当社では、本ロータ材を主にSF法で製造し、製品化している。

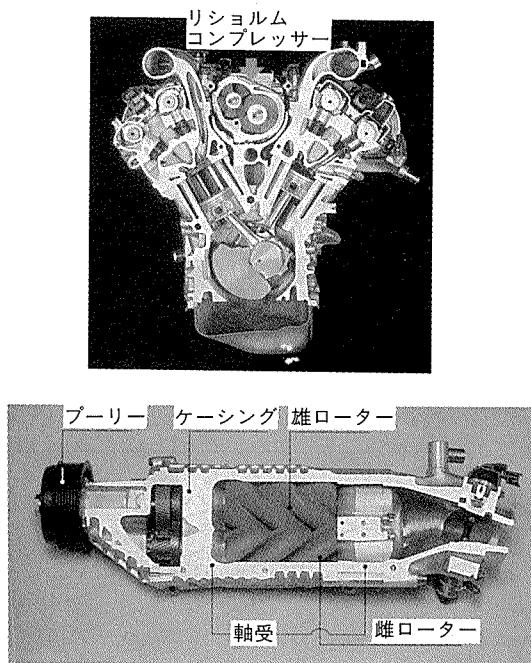


図31 ミラーサイクルエンジン(上)と  
リショルムコンプレッサー(下)

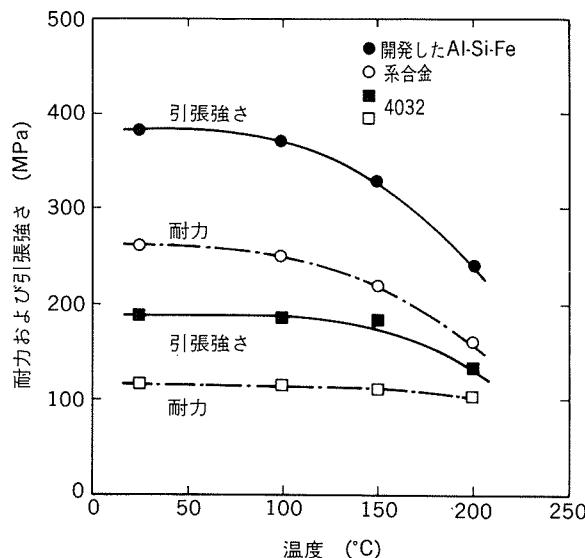


図32 Al-Si-Fe系合金と4032の引張性質

### 4.2 VTR シリンダ

VTR シリンダ材には、非磁性・加工性・耐摩耗性・摩擦特性等が要求され、現在、主に2218、4032、AC5A、AC8B等のアルミニウム合金が使用されている。業務用等の高性能VTR シリンダ材には、さらに高度の耐摩耗性等が要求される。前述したようにアルミニウム中にSiを添加すると、添加量とともに耐摩耗性が向上する。しかし、従来のIM法でAl-High Si合金を製造すると、初晶Siは粗大化するため、合金の鍛造性、機械加工性が劣化する。

一方、急速凝固により初晶 Si を微細化すると、合金の耐摩耗性を維持したまま、鍛造性や機械加工性向上でき、高品位の VTR シリンダ材の提供が可能となる。PA420 は代表的な VTR シリンダ用急速凝固合金である。図33に熱間鍛造材およびその後機械加工したシリンダの外観を示す。PA420 は美麗な表面仕上げとなっている。また、図34に切削バイト加速摩耗試験結果を示す<sup>12)</sup>。急速凝固 Al-20%Si 合金の摩耗量は、4032 に比べてやや大きくなっているものの、A390 (Al-17%Si) の IM 材に比べて約1/5 と小さい。さらに、磁気テープ端面による摩耗試験においても、本合金の摩耗量は 2218 や 4032 に比べ極めて少なく耐摩耗性にすぐれている。さらに、PA420 合金は IM 合金（例えば、2218）に比べてテープとの摩擦係数が小さく、特にこの傾向はノーマルテープの場合に著しい。このように、急速凝固 Al-Si 合金は、VTR シリンダ材として極めて優れた特性を有しており、業務用を中心に適用されている。

VTR シリンダに要求される上記の特性は、主にテープの走行面側についてのみである。そこで、当社では図14に示したクラッド材の開発を行っている。本クラッド材では、テープ走行面に対応する外周部に高性能の PA420 合金、中心部に IM 合金 4032 が採用されている。本クラッド材では、高性能を維持したまま、コスト低減に寄与している。今後はこのような必要な部位のみを高機能化するクラッド材の適用が広がると期待される。

#### 4.3 その他

自動車部品の市場は大きく、これらに適用されれば、急速凝固アルミニウム合金の需要が拡大することから、エンジン部品を中心に適用が検討されてきている<sup>13)</sup>。コンロッド、バルブリテーナ、バルブ、ピストン、ライナー等のエンジン部品や二輪車のフロントフォーク（図35）、ロータリ圧縮機のベーン等であり、一部車種に組み込まれ実用化されている。

また、急速凝固アルミニウム合金に対しては、韌性が不十分であることが指摘されている。これは、急速凝固アルミニウム合金が特性向上のため Si や Fe 等の元素を 10~30% 程度添加された高濃度合金であること、さらに、出発原料が粉末であるため取扱い中に介在物が混入することや酸化物の存在等に起因する、と考えられる。前者の組成によるものは、他の要求特性とのバランスを図りながら、合金を選定する必要がある。後者については、SF 法等の粉末工程を経ない急速凝固プロセスによれば、本質的に回避されるものと期待されよう。

#### 参考文献

- 1) E.J.Lanernia, J.D.Ayers and T.S.Srivastan : International Materials Reviews, 37 (1992) 1.
- 2) 渋江和久：軽金属，39 (1989), 850.
- 3) 山内重徳：本誌，29 (1988), 69.
- 4) Y.W.Kim, W.M.Griffith and F.H.Froes : JOM, 37 (1985), 27.
- 5) 佐藤文彦, 安保満夫 : 本誌, 32 (1991), 102.
- 6) 佐野秀男, 山内重徳 : 軽金属学会第72回春期大会講演概要, (1987), 103.
- 7) 渋江和久, 佐野秀男, 山内重徳 : 軽金属, 37 (1991), 102.
- 8) 大久保喜正, 渋江和久 : 本誌, 35 (1994), 184.
- 9) 大久保喜正, 渋江和久, 山内重徳 : 軽金属学会第73回秋期大会概要集 (1987), 103.
- 10) 山内重徳, 渋江和久, 佐野秀男, 伊藤清文, 犬丸晋 : 軽金属, 37 (1987), 704.
- 11) 丸山正明 : 日経マテリアル&テクノロジー, No.138, (1994), 64.
- 12) 平船保宏 : 第40回シンポジウム“P/M アルミニウム合金の最近の進歩”, 平成4年4月9日, 東京, 軽金属学会, 42.
- 13) 椎名治男 : 第40回シンポジウム“P/M アルミニウム合金の最近の進歩”, 平成4年4月9日, 東京, 軽金属学会, 35.

機械加工材←熱間鍛造材

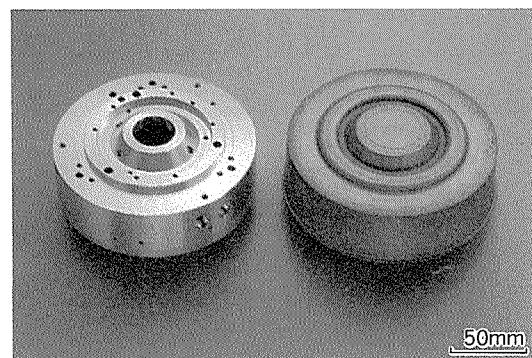


図33 VTRシリンダの外観写真

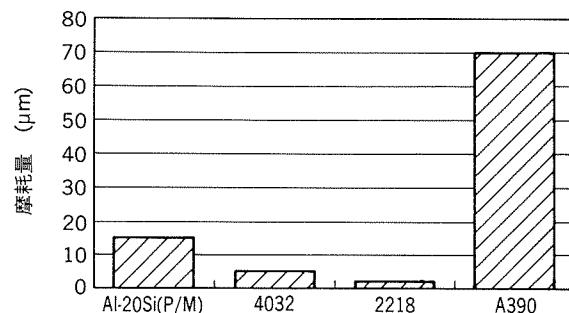
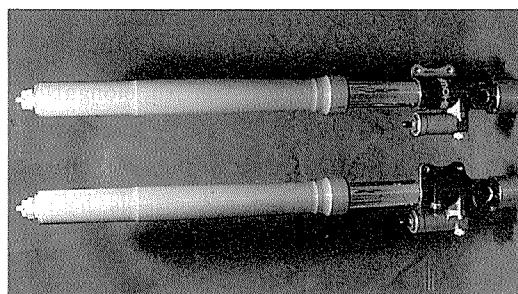
図34 切削バイト加速摩耗試験結果<sup>11)</sup>

図35 フロントフォークの外観(株式会社ショーワ殿ご提供)

技術資料

当社における  $\gamma$ -TiAl の最近の研究開発

渋江和久 金睦淳  
熊谷正樹 古山努

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 当社における $\gamma$ -TiAlの最近の研究開発

渋江和久\* 金陸淳\*\*  
熊谷正樹\*\*\* 古山努\*

### Activity of R & D on $\gamma$ -TiAl in SLM

Kazuhisa Shibue, Mok-Soon Kim,  
Masaki Kumagai and Tsutomu Furuyama

This paper reviews the activity of R & D on  $\gamma$ -TiAl in SLM with including the fabrication process and alloy development. The  $\gamma$ -TiAl is expected to be as a candidate material for high-temperature application because of the good combination of low density, high strength at elevated temperatures and oxidation-resistance. We have been developing  $\gamma$ -TiAl by using reactive-sintering combined with powder-extrusion technique from the middle of 1980. The reactive-sintering includes basically the following process ; the mixture of titanium and aluminium powder is consolidated, generally extruded, and shaped followed by reactive-synthesis during HIP. The obtained extrudate has enough ductility to make near net shapes by using the conventional forging technique because of the mixed state of titanium and aluminium. The shaped material is synthesized to transform into  $\gamma$ -TiAl under controlling temperature, time, atmosphere and pressure in HIP in order to obtain the designed microstructures.

Controlling microstructure of  $\gamma$ -TiAl is very important because that the mechanical properties such as tensile yield strength, elongation, fracture toughness, creep strength are very sensitive to the microstructures. We can produce the reactive-sintered  $\gamma$ -TiAl with desired structure such as duplex, fully lamellar or dual structure by controlling the raw powders, microstructure of the extrudate before reactive synthesis, heat-treatment condition and/or addition of grain-refiner such as TiB<sub>2</sub> particle. In the case of TiB<sub>2</sub> addition, we can obtain the fine full-lamellae structure; the grain size is of 80 - 120  $\mu\text{m}$ . Two selected alloys have good balance of some properties such as tensile yield strength ( $\sigma_y$ ) at RT and 800°C, fracture toughness ( $K_{Ic}$ ), tensile elongation ( $\epsilon$ ) at RT, and oxidation resistance. For example, the fine full-lamellae structure alloy designated RS505 shows 550MPa, 1.3% and 25MPa $\cdot\sqrt{\text{m}}$  for  $\sigma_y$  at RT,  $\epsilon$  and  $K_{Ic}$ , respectively. In addition superior oxidation resistance at 1223K is found for the reactive-sintered  $\gamma$ -TiAl owing to an irreplaceable introduction of small amount of chlorine.

We, SLM, have been brushing up our reactive-sintering process under the contract research from JRDC (Research Development Corporation of Japan) in order to reduce the production cost as well as to clarify the relationship among microstructure / processing / properties. We expect that  $\gamma$ -TiAl alloys put into practice in various commercial field in the near future.

\* 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

\*\*\* 技術研究所応用研究部

## 1. はじめに

近年、航空・宇宙や自動車分野において、高性能化が一層要求され、これらの輸送機関に使用される材料への要求特性も厳しくなってきている。多くの場合、構造材料への要求性能は“より軽くより強く”である。アルミニウム合金やチタン合金に代表される軽量金属材料は低密度ながら剛性や高温強度が低く、これらの合金を特に耐熱部品とし現用のNi合金に代表される超合金に代替することは困難である。

TiAl等の金属間化合物は軽量で高温強度に優れており<sup>1)</sup>、新しい構造用軽量耐熱材料として注目されている。図1にTiAlと代表的な耐熱合金とのクリープラブチャーハード度を比較して示す<sup>2)</sup>。TiAlの比強度は現行の耐熱合金よりも優れている。しかし、TiAlは、次の理由により現在まで実用に供せられていない。①常温付近の延・韌性が乏しいこと、②耐酸化性が期待されたほどよくないことおよび③高コストであること等である。TiAlは耐熱材料としての優れたポテンシャルを有するため、これらの課題があるにもかかわらず、国内外において、精力的に研究が進められてきている。例えば、1994年の日本金属学会春季講演大会では、全講演数1048件のうち、金属間化合物関連のものは85件、そのうちTiAlは37件であり、“化合物ブーム”的感を呈している。このように

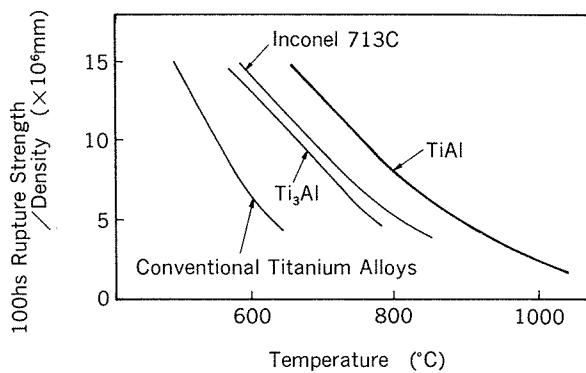


図1 TiAl, Ti<sub>3</sub>Al, Ti合金, IN713Cのクリープラブチャーハード度<sup>2)</sup>

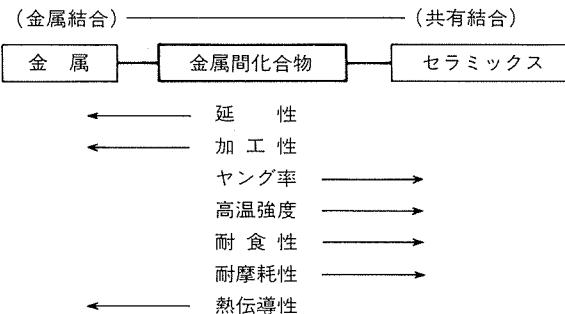


図2 金属間化合物に関する概念図

活発な研究活動により、変形機構、機械的性質、組織制御、耐食性、プロセスが解明あるいは開発されてきている。1994年7月にNASAにより打ち上げられたスペースシャトル“コロンビア号”で実施された宇宙実験においても、日本が提案した12課題（内、材料関連は4課題）の一つとしてTiAlの溶解・凝固実験が取り上げられ、その実験成果が期待されている<sup>3)</sup>。これらの基礎研究のみならず、航空機のエンジン用部品<sup>4)</sup>や自動車用エンジン部品<sup>5)</sup>への実用化研究も活発になされてきている。なお、TiAlの研究・開発の現状については、Yamaguchi<sup>6)</sup>やY.W.Kimら<sup>7,8)</sup>により詳細に解説されている。

このような、TiAlの活発な開発環境の中で、当社では、1980年代中頃からTiAlの研究・開発を実施してきている。我々は、粉末押出技術と反応合成技術に基づいた「反応焼結法」を考案するとともに<sup>9)</sup>、本法によるTiAlの製造技術および材料開発を進めている。ここでは、当社における反応焼結TiAlの開発状況を概説する。

## 2. TiAlの平衡状態図

図2に金属間化合物に関する概念図を示す。金属間化合物は金属とセラミックスの中間に属するものと位置づけられるが、その中には、金属に近いものやセラミックスに近いものまで多様である。現在のところ、金属間化合物の統一的な定義は存在しておらず、現実的には金属元素または半金属元素を主たる構成成分とする二元系あるいはそれ以上の多元系に現れる中間相である<sup>10)</sup>。金属間化合物では構成する原子間の結合が強くなり、結晶構造が複雑になるにつれて、変形が困難になり“硬くて脆く”なる。

図3にTi-Alの2元系平衡状態図を示す<sup>11)12)</sup>。Ti合金においては、アルミニウムは代表的な $\alpha$ 安定型元素であり、 $\alpha$ 相領域が広がっている。アルミニウムはTi合金の主添加元素として広く利用されているが、この場合、Alの添加は10wt%程度までである。一方、Al側に着目すると、アルミニウムへのチタンの固溶度は極めて少なく0.1wt%である。また、933Kで包晶反応がみられる。アルミニウム合金では、チタンの利用は1wt%未満の微量添加が主であり、結晶粒微細化等の効果が知られている。Ti-Al系の一次固溶体付近を除いた状態図は正確には分かっていないかったが、最近の高温X線回折技術の進歩とともにその詳細が明らかにされ、現在では図3に示すものが最も確からしい状態図とされている。平衡状態では $Ti_3Al$ ( $\alpha_2$ )、 $TiAl$ ( $\gamma$ )および $Al_3Ti$ の三種類の金属間化合物が存在する(図3では、 $TiAl_2$ の存在が予想されているが、その後の研究により、 $TiAl_2$ の存在は否定されている<sup>13)</sup>)。Ti<sub>3</sub>Alは米国を中心として1980年代に活発に研究開発された。例えば、Ti-24Al-11Nb合金(at%；以後、断りのない限り原子%とする)が開発されているが、本合金は密度が $5 \times 10^3 kg/m^3$ を越えており、

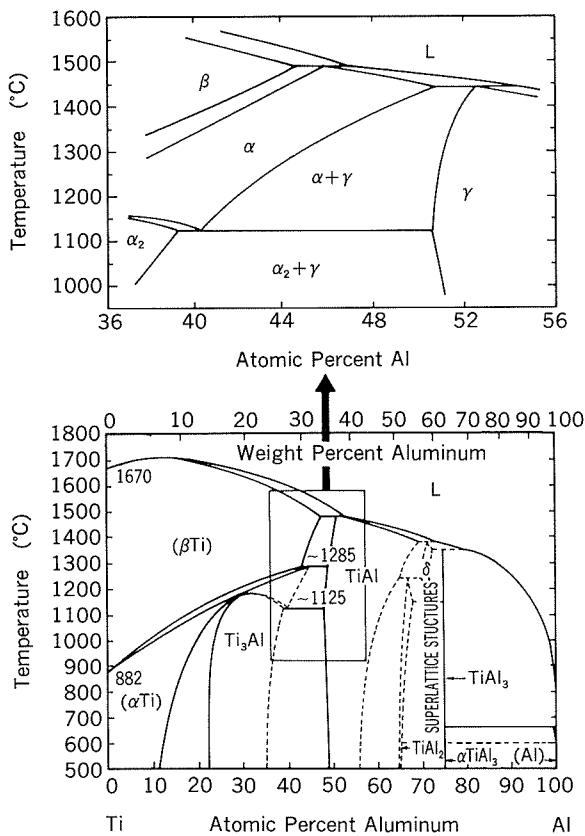


図3 Ti-Al平衡状態図(Murrayの提出した状態図<sup>11)</sup>で、高温・中央部付近をC.Mc Culloughのもの<sup>12)</sup>で重ねて作成)

耐熱温度も970K程度まであり、現行の耐熱Ti合金に対する優位性はほとんどない。また、 $\text{Al}_3\text{Ti}$ は密度3.3x $10^3\text{kg/m}^3$ と魅力的であるが、その結晶構造は $\text{DO}_{22}$ と $\text{TiAl}$ の $\text{Ll}_0$ (図4)よりも複雑であり変形がより困難である。一方、 $\text{TiAl}$ は単純な結晶構造を持ち、高温まで安定しており、この三種の中では最も軽量耐熱構造材料として期待されている。図4の $\text{TiAl}$ の結晶構造は、 $\text{Ll}_0$ と呼ばれ、 $\text{fcc}$ 格子を基礎とする構造である。 $[001]$ 方向にTi原子のみからなる原子面とB原子のみからなる原子面が交互に積層しており、 $[100]$ 、 $[010]$ 方向の格子定数と $[001]$ 方向のものとが異なる面心立方晶である<sup>10)</sup>。

### 3. $\text{TiAl}$ の開発の歴史および用途

$\text{TiAl}$ ( $\gamma$ )が確認されたのは、1950年代である。1950年にTi合金のミル製品が初めて航空機に適用されたが<sup>14)</sup>、当時、実用化されたTi合金4種類のうち2合金にAlが添加されていたにもかかわらず、Ti-rich側の状態は知られていなかったため、Ti-Al系のTi-rich側の状態図の研究が始められた。1952年から1953年にかけて、Ogden<sup>14)</sup>とBumps<sup>15)</sup>がTi-Al状態図をあいついで報告した。これらの状態図は現在のものとかなり異なるが、 $\alpha$ 相へAlの固溶量が大きいことおよび $\gamma$ を見いだしている。この $\gamma$ はDuwezによりその結晶構造が $\text{Ll}_0$ と明ら

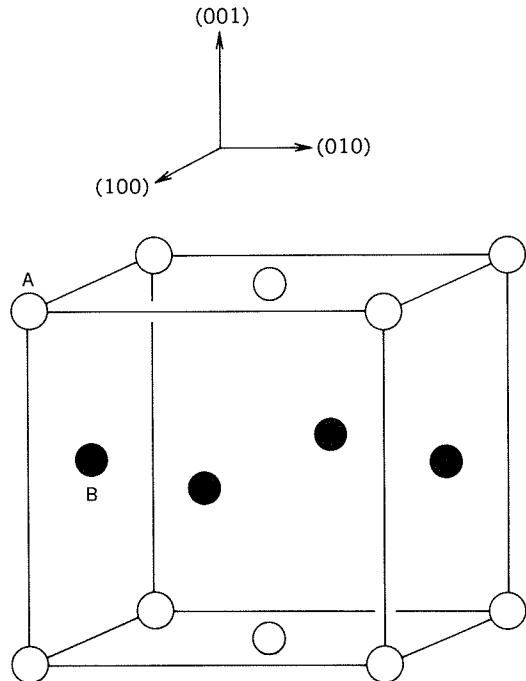


図4  $\text{TiAl}$ ( $\gamma$ )の結晶構造( $\text{Ll}_0$ )<sup>10)</sup>

かにされた(現在のASTM5-0678)<sup>16)</sup>。1953年、OgdenらはTi合金の主な添加元素であるAlについての知見を得るために、Ti-Al系合金の機械的性質等に及ぼすAl量の影響を詳細に研究した<sup>17)</sup>。その中で、 $\gamma$ は常温硬度が低いにもかかわらず加工が困難であることを示した。また、 $\gamma$ は高弾性で、高温硬度が高く、耐酸化性に優れていることを明らかにした。1956年、McAndrewが耐熱構造材として $\gamma$ の適用した研究成果を初めて報告した<sup>18)</sup>。 $\gamma$ がクリープ特性や耐酸化性等の高温特性に優れているものの、常温延性と衝撃強度に劣ることを明らかにした結果、 $\gamma$ の耐熱構造材への適用は断念されたようである。

その後、1970年代にLipsittらが米空軍の援助を得て $\gamma$ および $\alpha_2$ 合金の再調査を開始した<sup>19)</sup>。彼らの研究は、脆性-延性遷移の機構の解明、合金開発、プロセス開発およびエンジン試験にわたり、これらの化合物が軽量耐熱材料として非常に有望であることを示した。

この間、1970年代に米国および日本で金属間化合物の延性化をもたらした画期的な研究が金属学的手法を用いてなされた。C.T.Liuらはmacroalloyingにより $\text{Co}_3\text{Al}$ の延性化に成功し<sup>19)</sup>、青木らはmicroalloyingにより $\text{Ni}_3\text{Al}$ の延性化に成功した<sup>20)</sup>。これらの結果、一度はあきらめかけられていた金属間化合物の構造材料への適用に期待がもたれるようになった。

1980年中からNASAやAir Forceからの要求によりセラミックスや超合金の代替材料として金属間化合物の研究が進められている<sup>21)</sup>。我国においても、(財)次世代金属・複合材料研究開発協会の基で「超耐環境性先進材料の研究開発」が1989年から8カ年計画で実施されており<sup>22)</sup>、 $\text{TiAl}$ ( $\gamma$ )の変形機構、組織と機械的性質/フ

ロセスの関係、合金開発、プロセス開発、実用化試験等が広範囲に実施されてきている。Y.W.Kimは、最近の解説の中で、第2世代のTiAl合金(Ti-48Al-2(Cr or Mn)-2Nb)が開発され、使用温度760°Cまでの航空機エンジン部品や自動車用エンジン部品の要求特性を満たしていると報告している<sup>8)</sup>。表1に現在までに開発された代表的なTiAl合金を示す<sup>8)</sup>。

TiAl合金は現在のところ商業ベースでは供試されて

いないが、航空・宇宙や自動車分野での実用化研究が検討されている。GE社ではTiAlの航空機用エンジン部品への適用を検討している(表2)<sup>4)</sup>。一部の部品試験は既に成功裡に実施され、1993-1994年にわたり新規のエンジン(GE90)で試験が実施される予定である。なお、GE90は次世代の大型商用ターボファンエンジンであり、本エンジンでは、TiAlの適用により200-300kgの重量低減が期待されている。図5に試作部品を示す。

表1 代表的なTiAl( $\gamma$ )合金の大気中の引張特性と破壊靭性<sup>8)</sup>(表中のRef.は文献8における引用文献番号)

Alloy Designation Composition (at.%)	Processing and Microstructure	Temp. (°C)	Tensile Properties			Toughness $K_q$ (MPa $\sqrt{m}$ )	Ref.
			YS(MPa)	TS(MPa)	El. (%)		
48-1-(0.3C)	Forging + HT	RT	392	406	1.4	12.3	24
Ti-48Al-1V-0.3C-0.2Ox	Duplex	437	—	—	—	22.8	
		760	320	470	10.8		
48-1-(0.2C)	Casting-Duplex	RT	490			24.3	89
Ti-48Al-1V-0.2C-0.14Ox	Forging + HT	RT	480	530	1.5		19
	Duplex-NL	815	360	450	720		20
48-2-2	Casting + HIP + HT	RT	331	413	2.3	20-30	47
Ti-48Al-2Cr-2Nb	Duplex	760	310	430			47
	Extrusion + HT	RT	480/454		3.1/0.5		
	Duplex/FL	760	403/405		40/3		26
		870	330/350		53/19		
	PM Ext + HT	RT	510	597	2.9		82
G1	NL	700	421	581	5.2		
Ti-47Al-1Cr-1V-2.6Nb	Forging + HT	RT	480/330	548/383	2.3/0.8	12/30-36	6,9
	Duplex/FL	600	380/-	507/-	3.1/-	16/-	90
		800	324/290	492/378	55/1.5	-/40-70	
Sumitomo	Reactive Sintering	RT	465	566	1.4		84
Ti-45Al-1.6Mn	NL	800	370	540	14		
IHI Alloy	Casting	RT		520	0.6		30
Ti-47.3Al-0.7V-1.5Fe-0.7B		800		424	40		
ABB Alloy	Casting + HT	RT	425	520	1.0	22	32
Ti-47Al-2W-0.5Si	Duplex	760	350	460	2.5		
47XD	Casting + HIP + HT	RT	402	482	1.5	15-16	47
Ti-47Al-2Mn-2Nb-0.8TiB <sub>2</sub>	NL + TiB <sub>2</sub>	760	344	458			32
45XD	Casting + HIP + HT	RT	550-590	670-720	1.5	15-19	47
Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8TiB <sub>2</sub>	TMT type	600	440	650			91
		760	415	510	19		32
GE Alloy 204b	Casting + HIP + HT	RT	442	575	1.5	34.5	36
Ti-46.2Al-XCr-Y(Ta, Nb)	NL	760	382	560	12.4		
		840	381	549	12.2		
Ti-47Al-2Nb-2Cr-1Ta	Casting + HIP + HT	RT	430	515	1.0		32
	Duplex	800	363	495	23.3		
		870	334	403	14.6		
Alloy7	Extrusion HT	RT	648	717	1.6		16
Ti-46Al-4Nb-1W	NL	760	517	692			
Alloy K5	Forging + HT	RT	462/473	579/557	2.8/1.2	11/20-22	25,35
Ti-46.5Al-2Cr-3Nb-0.2W	Duplex/RFL	800	345/375	468/502	40/3.2		
		870	-/362	-/485	-/12.0		

また、Rolls-Royce 社においても、同様の検討が行われている<sup>23)</sup>。我国の「超耐環境性先進材料の研究開発」では、高比強度金属間化合物の開発として TiAl が取り上げられており、TiAl は軽量かつ優れた耐酸化性、耐食性等の特性を有し、1100°C 程度の高温環境下で使用できる耐熱材料として、特に、スペースプレーンの胴体などの構造体や接合材に有望とみられている<sup>22)</sup>。自動車産業はその市場規模の大きさから、TiAl の自動車部品への適用は魅力的なもの一つである。自動車部品への TiAl の代表的な検討例は排気バルブとターボチャージャー用ロータである。前者について、Ford Motor 社では、TiAl の自動車用エンジン排気バルブへの適用を検討し、TiAl が現行材料と同等の高温特性を有し、有力な代替材料であることを報告している<sup>5)</sup>。そして、本材のバルブへの実用化への課題は、コスト競争力のある製造技術の確立、TiAl の信頼性の確保、安価な表面処理技術および機械加工技術の開発が必要なことを述べている。後者について、川崎重工は TiAl のターボチャージャのタービンホイールへの適用を検討し<sup>24)</sup>、従来の Ni 合金と同じ寸法・形状で製作でき、空力的特性を損なうことなく軽量化を達成している。また、ホットスピントテストによる回転立ち上がり性能において、TiAl 製は Ni 合金製あるいはセラミックス製よりも優れていることを示した。また、三菱自動車は自動車のブレーキディスクへの適用を検討し<sup>25)</sup>、鋼に対して 30% の軽量化と 20% の性能向上を報告している。

これらの用途は低密度と耐熱性の特徴を生かそうとするものであり、本格的な実用化が期待される。また、軽量金属材料である Ti 合金や Al 合金と比較して、TiAl は高剛性であることも特徴の一つである。図 6 に各種金属材料の比剛性を比較して示す。TiAl は代表的な軽量

高剛性合金である急冷凝固アルミ合金、Al-Li 合金よりも高い値を示す。今後は、この特性を生かした用途開発も注目されよう。

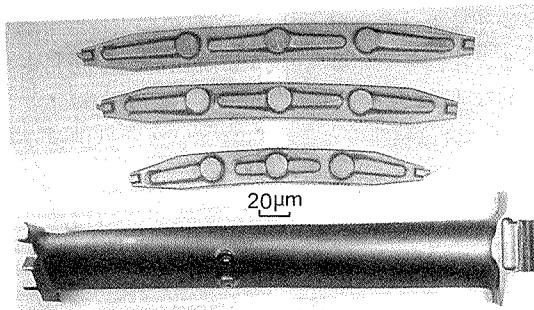


図 5 低圧タービンブレード(下部)とダクトサポート(上部)  
(いずれも、Ti-48Al-2Cr-2Nb 鋳造品)<sup>4)</sup>

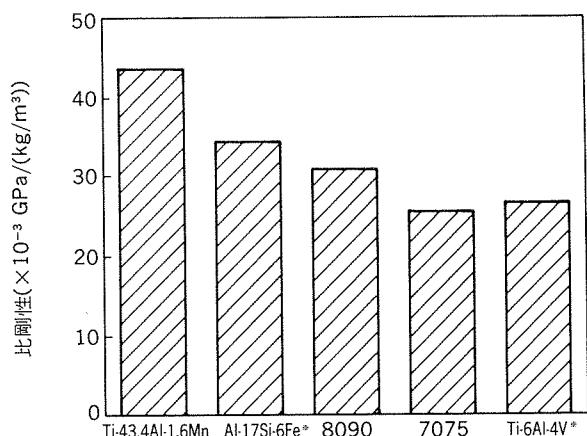


図 6 軽量合金の比剛性の比較(※: 重量%)

表 2 鋳造 TiAl ( $\gamma$ ) の用途例<sup>4)</sup>

Applications	Payoff area	Risk	Alloy	Status
Transition duct supports	ET Strength	low	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Components being machined for GE90 test
Seal housing	Burn resistance	low	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Components being machined for test in advanced engine
Seal support	Stiffness	low	Ti-48Al-2Cr-2Nb	GE90 component cast
Combustor swirlers	ET strength	low	Ti-47Al-2Mn-2Nb-0.8TiB <sub>2</sub>	Proposed
Compressor stators	All	med		Proposed
LP turbine airfoils	ET strength	med	Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8TiB <sub>2</sub>	MTU component rig testing completed
LP turbine airfoils	ET strength	med	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Rotor assembled for CF6-80C2 test
Bearing Supports	Stiffness	med		Proposed
Nozzle components	ET strength, stiffness	med		Proposed
Compressor blades	All	high	Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8TiB <sub>2</sub>	Components prepared for advanced PWA/RR/GE demo test
Combustor case and structures	ET strength, stiffness	high	Next-generation alloy	Proposed
Turbine frame	ET strength, stiffness	high	Next-generation alloy	Proposed

#### 4. 粉末押出を用いた反応焼結 TiAl

##### 4.1 反応焼結

反応焼結 (reaction sintering) とは「2種類以上の成分粉末を焼結過程中に反応させる焼結（焼結雰囲気と粉末を反応させる焼結を含む）」と定義されており<sup>26)</sup>、しばしば発熱をともなうことが知られている。反応焼結では、一般に、ポアの形成と膨れが問題となる。これらは、特に、拡散速度が異なったり、生成熱が大きいときに著しく生じる。膨れが発生すると、寸法が変化したり、ミクロ組織が不均一になったりすることがある。このため、反応焼結では、反応を制御し膨れを抑制することが重要である。当社では、Mn 添加、粉末押出および HIP (Hot Isostatic Pressing) 処理により、ポアの抑制を行い、緻密な TiAl を得ている<sup>27)28)</sup>。

##### 4.2 形状付与

金属間化合物部材を製造するために、精密鋳造<sup>29)</sup>、恒温鍛造<sup>30)</sup>、恒温圧延<sup>31)</sup>等により複雑形状への成形や板材の成形が検討されている。しかし、金属間化合物の成形用の特殊な加工装置、狭い加工条件等が必要とされる。このような難加工材の形状付与技術として、反応焼結は注目される。図7に著者らが開発を進めている非封缶 HIP を用いた反応焼結法を模式的に示す<sup>28)</sup>。本工程はアルミニウム合金の粉末押出法と類似している。急冷凝固アルミニウム粉末冶金では、その粉末の固化成形技術として粉末押出法が開発されている<sup>32)</sup>。この場合、耐熱性、耐摩耗性、高強度を得るために高濃度な合金系が開発され、それらに含まれる Si 粒子あるいは化合物粒子の含有量は数十%にも達し、これらの合金は難加工アルミニウム合金である。しかし、粉末押出技術の開発により従

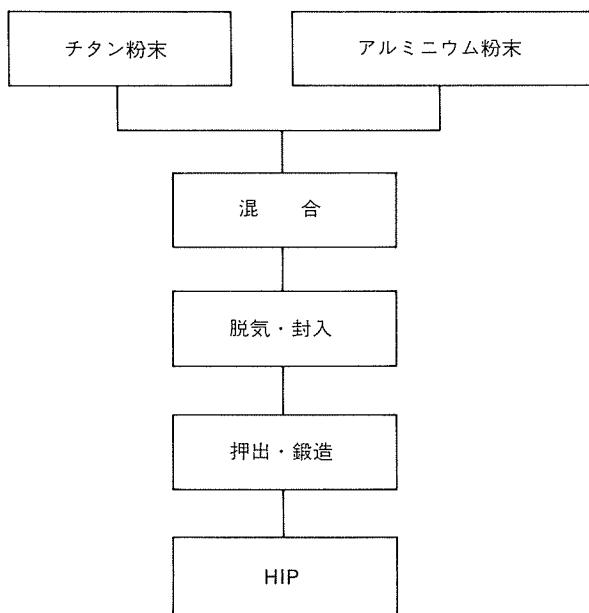


図7 非封缶HIPを用いた反応焼結法<sup>25)</sup>

来からのアルミニウム合金の加工装置を利用して形状付与が可能となっている。この技術を TiAl の反応焼結に適応すれば、つまり、Al と Ti の混合粉末をアルミニウム合金の粉末押出と同様の塑性加工により所定の形状に成形した後、反応焼結により TiAl に合成すれば、難加工 TiAl の形状付与が容易となることが予想される。図7の反応焼結法では、チタン粉末とアルミニウム粉末を出発原料とし、これらを混合-(冷間圧縮)-脱気-熱間押出工程により固化成形する。これらの工程は反応温度以下で実施されることにより、得られた押出材はあくまでもチタンとアルミニウムの混合材である。図8に押出混合材のミクロ組織を示す。チタンおよびアルミニウムが押出方向に伸長した組織となっている。加工度が大きくなるにつれて、この組織は微細になる。押出混合材の引張特性の温度依存性を図9に示す<sup>28)</sup>。常温においても十数%の破断伸びがあり、温度の上昇とともに伸びは向上する。しかし、500°C付近で伸びが低下する。これはチタンとアルミニウムの反応が試験温度に保持中に進行していることに対応する。このように押出混合材は十分な延性を有することから、これらに鍛造等の塑性加工を加えることが可能である。図10に種々の形状の本法による試作例を示す。粉末押出法の特徴を生かし、異形断面を有する形材の成形あるいは鍛造部品の成形に本法は特に適している。

##### 4.3 合金開発

表3に当社において開発した合金の代表的な特性を示す。RS303の組成は Ti-45at%Al-1.7at%Mn で、その組

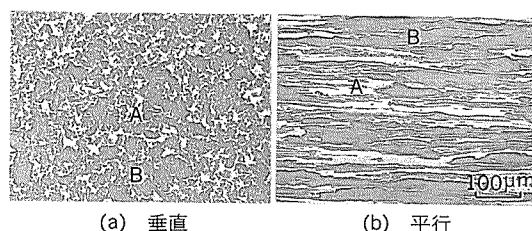


図8 TiとAl-Mn合金の押出混合材のミクロ組織(反応合成前)

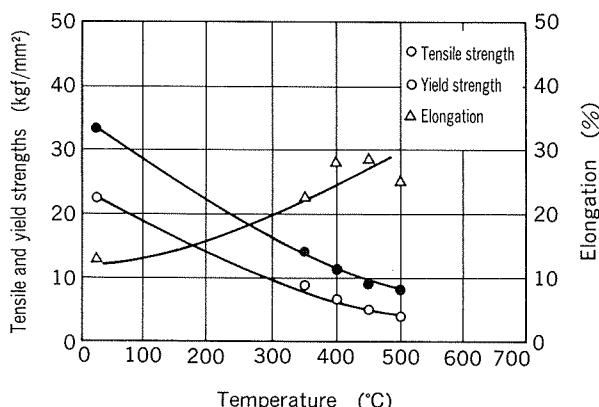


図9 TiとAl-Mn合金の押出混合材の引張特性の温度依存性<sup>25)</sup>

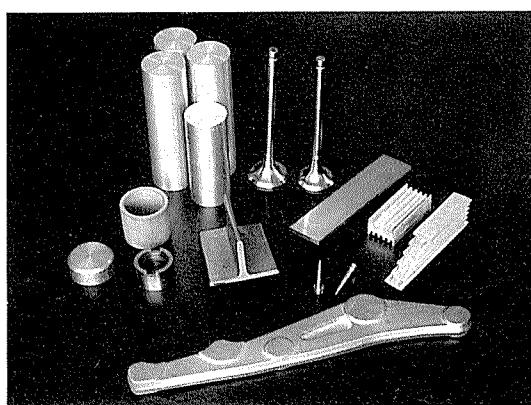


図10 非封缶HIPを用いた反応焼結TiAl(Mn)の試作例

織は $\gamma$ と $(\gamma + \alpha_2)$ のduplex組織である。一方、RS505はTiAl-MnにTiB<sub>2</sub>を微量添加したものであり、完全ラメラ組織である。結晶粒径は、前者で30-50 μm、後者で80-120 μmと微細である。RS303は常温引張伸びがRS505より高い。一方、RS505は常温破壊靭性( $K_Q$ )、常温および800°Cでの引張耐力、800°Cクリープ特性においてRS303よりも優れている。また、これらの合金の耐酸化性は、溶製TiAlに比べて極めて優れている<sup>33)</sup>。Y-W.Kimがまとめた代表的な $\gamma$ 合金の特性(表1)と比較すると、これらの合金の特性は優れたものであると言える。また、物理的性質については、RS303とRS505とでは、大差はない。なお、本合金は、現在も、常温延性や高温特性の向上をめざし、さらに研究を実施している。

次に、TiAlの反応焼結における組織制御、常温引張特性に及ぼす加工条件等の影響、酸化特性、疲労特性等について述べる。

#### 4.3.1 組織制御

金属間化合物の機械的性質は金属材料と同様に組織の影響を受ける。このため、金属組織を制御することは、金属間化合物の実用化において重要である。反応焼結においても、引張特性等の改良を目的とした組織制御が試みられている<sup>34)-36)</sup>。

図11にチタンとAl-7mass%Mn合金の押出混合材を大気中で反応させ、直ちに水冷したものの断面写真を示す<sup>37)</sup>。チタンのコア部が観察され、これは未反応部に対応する。しかし、アルミニウムのコア部は観察されず、アルミニウムはほぼ反応(あるいは拡散)している。このように反応直後では組織は不均質な状態にある。

図12にTi-47.3at%Al-1.7at%Mnについて(本材をTi-Al2元系とみなす)、Ti-Al状態図の種々の領域において熱処理を施した後の組織を示す<sup>38)</sup>。 $\alpha$ 単相領域では、(a)に見られるように完全ラメラ組織を呈している。また、 $\alpha + \gamma$ の2相領域の場合、ラメラ粒( $\alpha_2 + \gamma$ )と $\gamma$ 粒のduplex組織となる(b)。これらの組織は溶製材で得られるものと同様である。さらに、共析変態温度

表3 当社の開発TiAl合金の特性

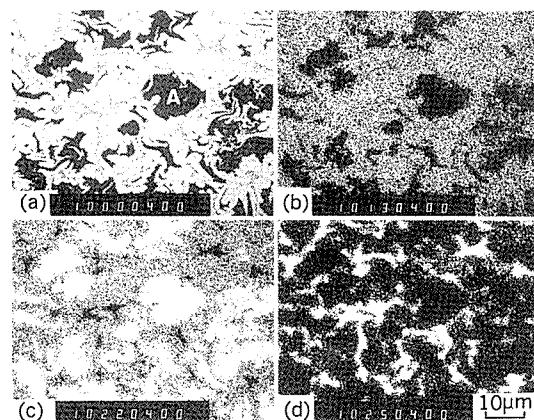
名 称	RS303 <sup>*1</sup>		RS505 <sup>*2</sup>	
ミクロ組織	duplex		完全ラメラ	
結晶粒径(μm)	30-50		80-120	
密度(kg/m <sup>3</sup> )	$3.9 \times 10^3$		$3.9 \times 10^3$	
熱伝導度(W/(m·K))	15.7		14.5	
線膨張係数(K <sup>-1</sup> ) (RT-473K)	$11 \times 10^{-6}$		$11 \times 10^{-6}$	
ヤング率(GPa)	$1.7 \times 10^2$		$1.7 \times 10^2$	
引張特性	RT	1073K <sup>*4</sup>	RT	1073K
耐力(MPa)	570	380	600	480
引張強さ(MPa)	720	540	720	640
伸び(%)	1.8	14	1.3	9
破壊靭性 ( $K_Q$ ; MPa·m) <sup>*3</sup>	L-R 25	R-L 16	L-R 25	R-L 20
クリープ破断時間(h) (98MPa; 1073K) <sup>*4</sup>	120		500	
酸化增量(g/m <sup>2</sup> ) (1223K×24h)	8		10	

\*1: TiAl (Mn) 合金 (押出比=300)

\*2: TiAl (Mn) + TiB<sub>2</sub> 合金 (押出比=300)

\*3: 押出比=17

\*4: 押出比=50

図11 TiとAl-Mn合金の押出混合材の反応直後の組織<sup>37)</sup>

[EPMA images of Ti-47.3Al-1.7Mn reacted in the air]  
(a) SE image (b) Al-K $\alpha$  (c) Ti-K $\alpha$  (d) Mn-K $\alpha$

以下では、 $\alpha_2$ 粒と $\gamma$ 粒の混合したdual組織となる(c)。

また、TiAlにおいても、組織を微細化することにより常温引張特性の向上が図れることが示唆されている<sup>39)</sup>。反応焼結法においては組織の微細化は例えば以下の手法により可能である。一つは、反応前の組織を微細にし、反応後の組織を微細にする方法である<sup>38)</sup>。図13に反応前後の組織を示す。この場合、加工度(押出比)を高くす

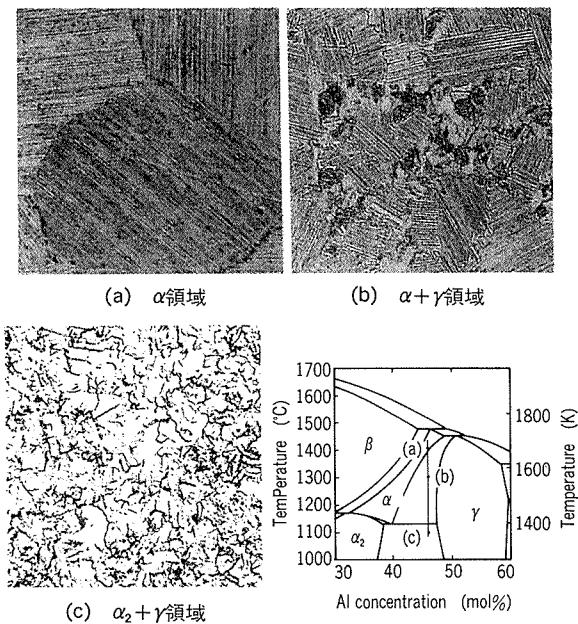


図12 反応焼結TiAl(Ti-47.3Al-1.7Mn)の熱処理温度と組織の関係<sup>38)</sup>

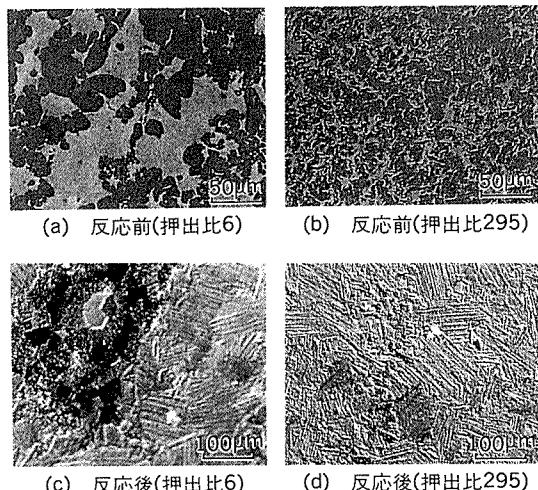


図13 反応焼結TiAl(Ti-43.4Al-1.6Mn)の反応焼結前後のミクロ組織と押出比<sup>38)</sup>

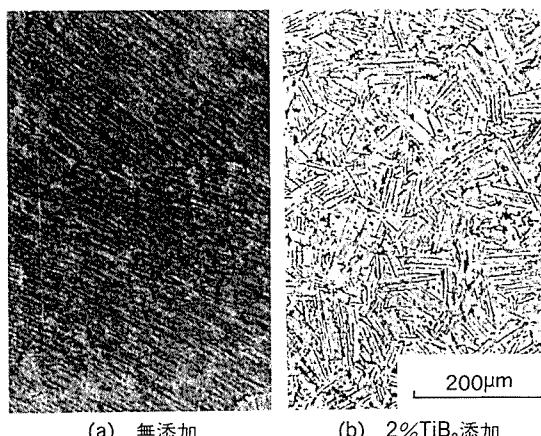


図14 TiB<sub>2</sub>添加による反応焼結TiAl(Ti-43.4Al-1.6Mn)のミクロ組織変化

ることにより、組織は微細になっている。他の方法はTiB<sub>2</sub>等を添加することにより、反応あるいはその後の熱処理における結晶粒の成長を抑制するものである<sup>36)</sup>。図14にTiB<sub>2</sub>添加材と無添加材の組織を示す。前者では微細な完全ラメラ組織であり、この手法により開発されたのがRS505である。

#### 4.3.2 常温引張特性とプロセス

反応焼結TiAlの機械的性質は、原料粉末の種類や反応前の組織の影響を受ける。Ti粉末の製造法にはNa法(Hunter法にて還元されたスポンジチタンの中で、微細なもの。スポンジファインと呼ばれる。), HDH法(Hydride-Dehydride法; 水素化脱水素化法), PREP(Prasm Rotating Electrode Process)やガスマイトマイズ法等がある。図15に工業的によく使用されるNa法とHDH法のTi粉末の外観を示す。前者は樹枝状の形態を示すのに対し、後者は角状である。このような形態の差は反応焼結材の機械的性質に影響を与える。図16にHDH法を用いた反応焼結TiAl(Mn)の引張強さおよび耐力に及ぼすAl量の影響を示す<sup>34)</sup>。Al量40から47.3at%の範囲では、Al量の増加とともに、耐力は減少する。この

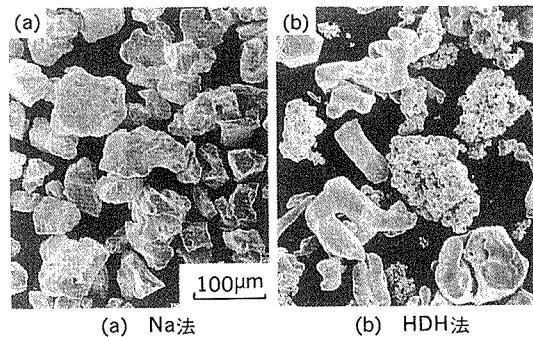


図15 チタン粉末の外観

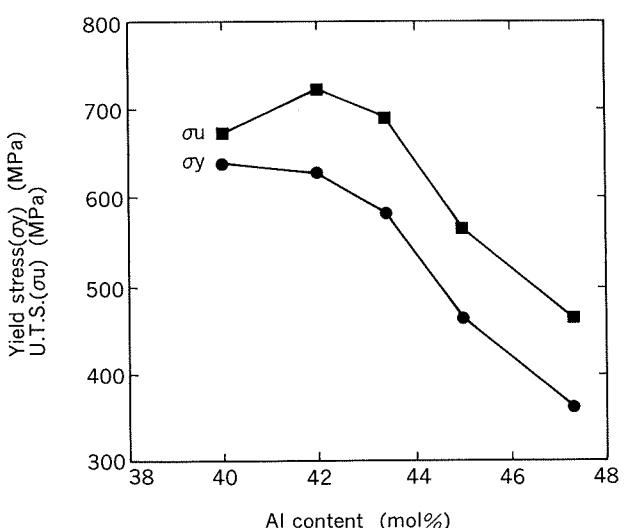


図16 反応焼結TiAl(Mn)の常温引張強度に及ぼすAl量の影響(HDH法粉末使用)<sup>34)</sup>

傾向はNa法Ti粉末を用いた場合もほぼ同様の傾向を示す。一方、常温延性については、Al量の影響は原料Ti粉末により異なる。図17に常温延性とAl量の関係を示す<sup>39)</sup>。HDH法では、Al量の増加とともに常温延性は増加するが、Na法では45at%でピークを示し47.3at%では減少している。これは反応前の加工混合組織が異なり、その結果反応焼結後の組織に差が生じていることによるものと考えられている。つまり、同一の反応焼結条件では、HDH法のものの方がより微細・均一な組織となる。

反応前の組織は加工度の影響を特に受ける。押出材については、反応前の押出比が高い程、押出前後の組織はともに微細となった(図13)。図18に常温引張特性と押出比との関係を示す<sup>38)</sup>。押出比の上昇とともに、引張強さおよび伸びが増加している。これは、押出比の増加と

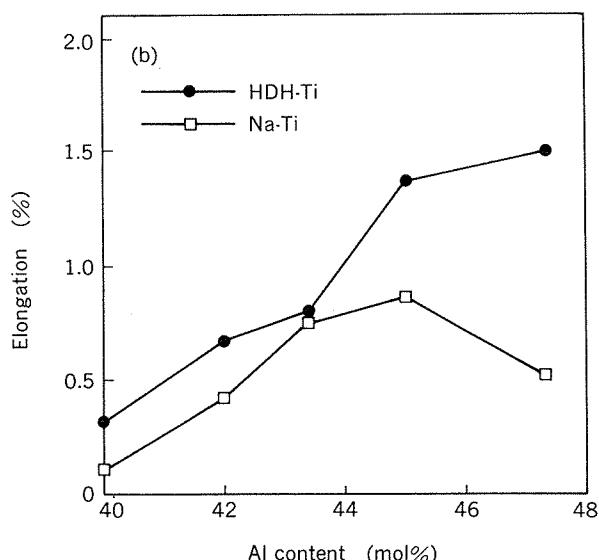


図17 反応焼結TiAl(Mn)の常温引張延性に及ぼすAl量の影響<sup>39)</sup>

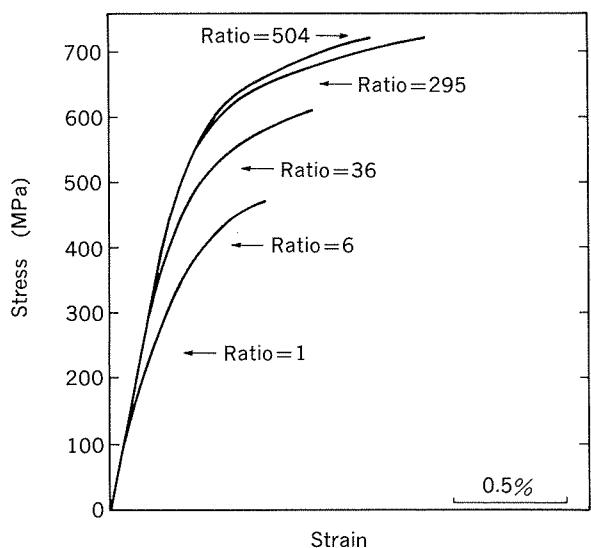


図18 常温引張延性と押出比の関係(Ti-43.4Al-1.6Mn)<sup>38)</sup>

ともに、同一の反応焼結条件下では反応焼結材のラメラ粒の体積率が増加し、それらの結晶粒径が減少することに対応しているものと考えられている。

#### 4.3.3 酸化特性

反応焼結法に基づく特性の向上例としてTiAlの耐酸化性があげられる。TiAlは耐熱材料として期待されているものの、1070kを越えると著しく酸化するため、高温材料として利用するには、TiAlの耐酸化性の向上あるいは表面処理の開発が要求されている。図19に反応焼結および溶製法で得られたTiAlとSUH35およびNi合金の高温酸化特性を示す<sup>28)33)</sup>。反応焼結材は溶製法のものに比較して著しく耐酸化性に優れており、Ni合金よりもやや劣る程度である。図20に反応焼結および溶製TiAl材の酸化試験後の断面の組織を示す<sup>33)</sup>。反応焼結材では酸化皮膜は主にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、この皮膜は緻密で、保護皮膜として働くものと考えられる。最近の研究では、反応焼結材において緻密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が形成されるのは素材中に含まれている微量塩素が関係していることが明らかとなっている(図21)<sup>40)41)</sup>。原料チタンには不純物元素としてNaClやMgCl<sub>2</sub>等の塩化物が含まれている。しかし、溶製法においては、これらの塩化物は溶融時に気化し、材料中にはほとんど残存しない。このため、溶製法ではTiAl中に微量塩素を添加することは困難である。

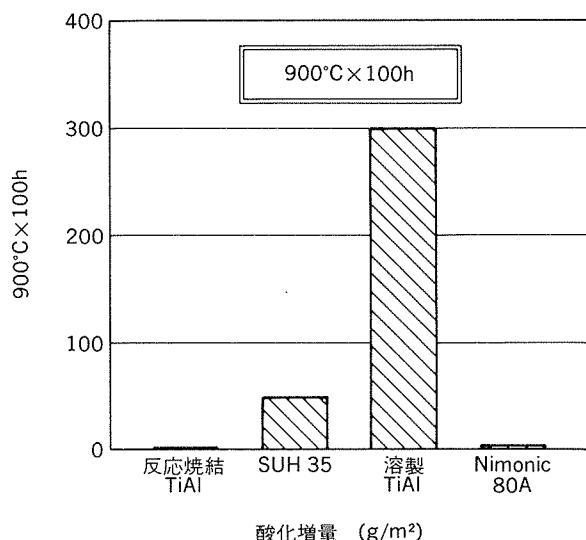


図19 TiAl,SUH35およびNi合金の高温酸化特性<sup>28)33)</sup>

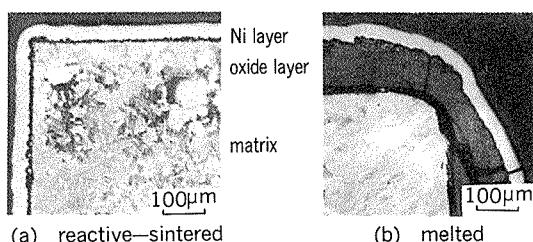
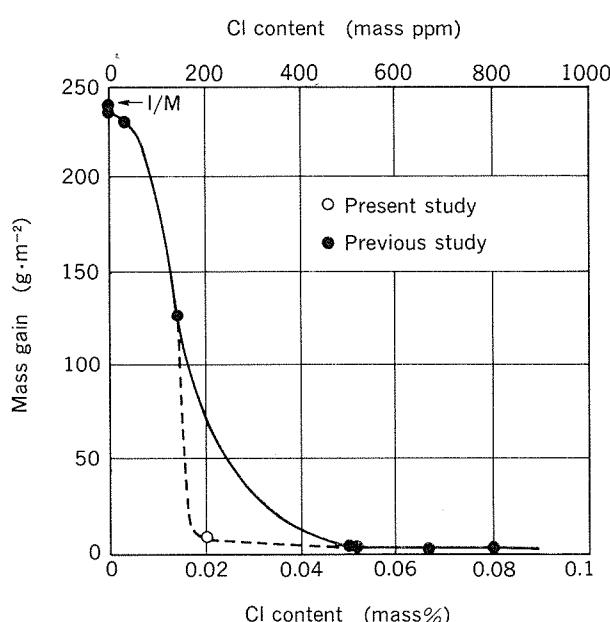
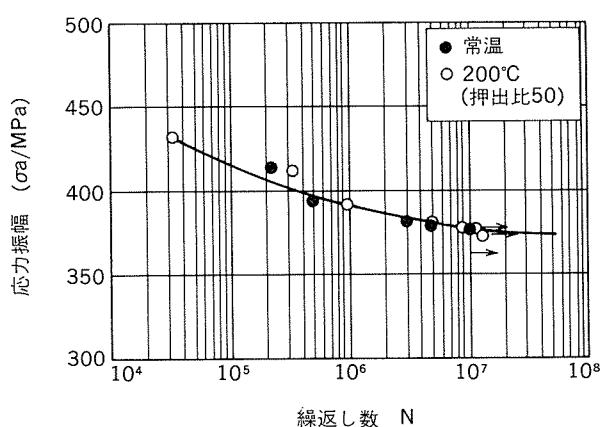
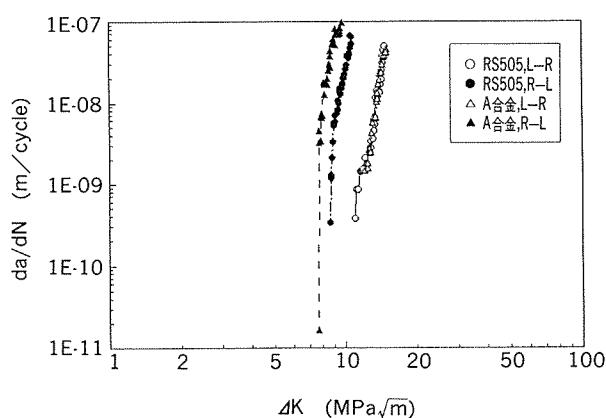


図20 TiAlの酸化試験後の断面ミクロ組織<sup>33)</sup>

図21 反応焼結TiAl(Mn)の酸化増量に及ぼす塩素の影響<sup>41)</sup>図22 反応焼結TiAl合金(RS303)の常温および200°Cの回転曲げ疲労試験結果( $a=1$ ,  $R=-1$ )図23 反応焼結TiAl合金(RS505)の $\Delta K$ -da/dNの関係  
[RS: 完全カメラ, 押出比=17  
A合金: Ti-43Al-1.7Mn,duplex, 押出比=17]

一方、反応焼結法では溶融過程を経ないため容易に材料中に塩素(塩化物)を残存できる。このことから、微量塩素による耐酸化性の向上は反応焼結法独特の技術である。

#### 4.3.4 疲労特性

図22にRS303合金の常温および200°Cの回転曲げ疲労試験(平滑材)結果を示す。10<sup>7</sup>の疲労限は常温および200°Cともに380MPaである。

図23にRS505および合金A(duplex組織)の $\Delta K$ -da/dN特性を示す。前者はき裂伝播速度が後者よりも遅く、さらに異方性も小さい。

## 5. 量産技術

当社においては、科学技術庁新技術事業団から「固相拡散法によるチタン・アルミニウム基合金成形品の製造技術」に関する開発を受託し、平成4年3月より研究を実施し、反応焼結TiAlの量産技術の開発を進めている。本受託研究においては、設備導入および材料開発を実施している。主な導入設備には、冷間等方圧縮装置(CIP; Cold Isostatic Press)、熱間等方圧縮装置(HIP; Hot Isostatic Press)および鍛造装置がある。表4に各装置の主仕様を示す。

## 6. まとめ

当社で推進している粉末押出技術に基づいた反応焼結TiAlの開発状況について現状を概説した。本TiAlの特性はその金属組織に敏感であり、所定の要求特性を満たす金属組織の理解と、その組織制御をめざしたプロセスの開発が重要である。反応焼結は、原料粉末の種類、反応前の加工度、反応後の熱処理条件、TiB<sub>2</sub>の添加等により、溶製法と同様なduplex組織、完全ラメラ組織やdual組織の創製が可能であるばかりか、TiB<sub>2</sub>の微量添加合金にみられたように微細な完全ラメラ組織を得ることができるユニークなプロセスである。さらに、本反応焼結材TiAlは、その引張特性、破壊靭性、高温強度ならびに酸化特性において、現在の $\gamma$ 合金のトップクラスの特性を有しており、材料特性面からも有望なプロセス

表4 反応焼結用TiAl製造装置の主仕様

	CIP	HIP	鍛造機	
	形式	油圧式複動プレス	加圧能力	(インナ-300トン+アウタ-300トン)
処理室	φ600×1500mm	φ465×800mm		
圧力	200MPa	200MPa		
温度	常温	1500°C		
圧力媒体	水	アルゴン	加圧速度	1~26mm/s
ヒーター	なし	モリブデン	ノックアウト能力	10トン
			ベッドラム能力	50トン

表5 TiAlの製造プロセスの比較

項目	反応焼結	鋳造	鍛造
溶解工程 (炉材等との反応)	無	有	有
形状付与	容易 (混合材で塑性加工)	容易 (精密鋳造)	困難 (恒温鍛造)
組織制御	比較的容易	困難	比較的容易
複合化	比較的容易	困難	困難

の一つである(表5に本反応焼結法と他法の特徴を比較して示す)。現在、当社では、特性/組織/反応焼結プロセスの関係の詳細な解明とともに形状付与技術を検討しコスト低減法を研究している。今後、本金属間化合物の特性がリファインされ、工業材料として広範囲に利用されることを期待する。

## 参考文献

- 1) J. B. McAndrew and H. D. Kessler : J.Met., 8 (1956), 1348.
- 2) M. J. Blackburn and M. P. Smith : U.S Patent, 4294 615, (1981).
- 3) 例えば、日経ビジネス1994年7月4日号
- 4) C. M. Austin and T. J. Kelly : *Structural Intermetallics*, ed. R. Darolia et al., TMS, (1993), 143.
- 5) W. E. Dowling, Jr., J. E. Allison and A. M. Sherman : *Titanium'92, Science and Technology*, ed. R. Darolia et al., TMS, (1993), 2681.
- 6) M. Yamaguchi and H. Inui : *Structural Intermetallics*, ed. R. Darolia et al., TMS, (1993), 127.
- 7) Y.-W. Kim and D. M. Dimidik : JOM, 43-8, (1991), 40.
- 8) Y.-W. Kim : JOM, 46(7), (1994), 30.
- 9) 渋江和久、山内重徳：日本特許第1,547,984号
- 10) 山口正治、馬越佑吉：金属間化合物、日刊工業新聞社(1984)
- 11) J. L. Murray : *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ed. J. L. Murray, ASM International, (1987), 12.
- 12) C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian : Acta Metall., 37 (1989), 1321.
- 13) J. C. Mishurda and J. H. Perepezko : *Microstructure/Property Relationship in Titanium Aluminides and Alloys*, ed. Y.-W. Kim and R. R. Boyer, TMS, (1990), 3.
- 14) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay and R. I. Jaffee : J.Met., 3 (1951), 1150.
- 15) E. S. Bumps, H. D. Kessler and O. Hanen : J.Met., 4 (1952), 609.
- 16) P. Duwez and J. L. Taylor : J.Met., 4 (1952), 70.
- 17) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay and R. I. Jaffee : J.Met., 5 (1953), 267.
- 18) H. A. Lipsitt : *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, ed. C.C. Koch, MRS, (1984), 351.
- 19) C. T. Liu : Metall. Trans., 36, (1973), 1743.
- 20) A. Aoki and O. Izumi : 日本金属学会誌, 43, (1979), 1190.
- 21) J. H. Westbrook : *Structural Intermetallics*, ed. R. Darolia et al., TMS, (1993), 1.
- 22) 林 龍一：第1回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集(1990), 3.
- 23) P. J. Postans, M. T. Cope, S. Moorhouse and A. B. Thakker : *Titanium'92, Science and Technology*, ed. F.H. Froes and I.L. Caplan, TMS, (1993), 2907.
- 24) 南方俊一、藤岡順三、日野春樹、宮下卓也、荒木俊光：川崎重工技報, No.111, (1991), 37
- 25) N. Hojo, Y. Shiroi, Y. Miwa and S. Ito : "Vehicle Weight Reduction Using Light Materials", Worldwide Passenger Car Conference and Exposition, Dearborn, Michigan, Sep. 28-Oct. 1, 1992, SAE, Oral Presentation.
- 26) JISハンドブックNo.2, 非鉄, (1993), 763.
- 27) 渋江和久：本誌, 32 (1991), 95.
- 28) 渋江和久：本誌, 33 (1992), 98.
- 29) 松田謙治、錦織貞郎、中川幸也：第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 57.
- 30) 前田尚志、岡田稔：第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 64.
- 31) 藤綱宣之、宮本淳之、芦田喜郎、森田章靖、服部重夫：第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 72.
- 32) 例えば、渋江和久：軽金属, 39 (1989), 850.
- 33) 渋江和久、熊谷正樹、金睦淳：日本金属学会誌, 56, (1992), 1457.
- 34) M. S. Kim, K. Shibue and M. Kumagai : Proc. International Symposium on Intermetallic Compounds, ed. O. Izumi, JIM (1991), 959.
- 35) M. S. Kim and K. Shibue : *Light Materials for Transportation Systems*, ed. N.J. Kim (1993), 295.
- 36) 金睦淳：日本金属学会誌, 58, (1994), 819.
- 37) 渋江和久：軽金属, 44 (1994)
- 38) 渋江和久、古山努、金睦淳、熊谷正樹：粉体および粉末冶金, 41 (1994), 146.
- 39) 金睦淳、渋江和久、古山努、熊谷正樹：粉体および粉末冶金, 41 (1994), 588.
- 40) 熊谷正樹、渋江和久、金睦淳：日本金属学会誌, 57, (1993), 721.
- 41) M. S. Kim, M. Kumagai, K. Shibue and T. Furuyama : 本誌, 34 (1993), 21.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-423)

---

技術資料

## 制振形材と制振発泡材

直江正久

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 制振形材と制振発泡材

直江正久\*

### Vibration Damping Composite Aluminium Alloy Shape and Foamed Damping Material

Masahisa Naoe

Recently, the amenity of life has been required, and in the same meaning about the car, the railroad vehicle and the vessel, the demands for controlling of noises emitted to the outside and inside have increased.

For around a decade, the technologies of speed-up and weight reduction of bullet trains and others have been under development. But, the speed-up and the weight reduction brought about that the vibration-energy of structures of the railroad vehicles increased and the rigidity declined. This meant that the vibration of the railroad vehicles increased. Therefore, the reduction of the vibration is an important subject in the development of their technologies.

On the other hand, it has been said that most of the noise of the vehicles is emitted from the structures which vibrate due to the vibration in motors, wheels and what not. Hence, in order to reduce the noise of the car and the vessel, damping materials are applied.

In order to reduce the vibration of the railroad vehicles, the improvement of rigidity, blocking of vibration and so on have been applied, and recently, the application of damping materials has been under investigations. The reduction effect of the damping materials on the noise is expected.

We have developed a new kind of aluminium alloy extruded shape to reduce the vibration and the noise of railroad vehicles. This shape is a kind of composite material, and composed of an aluminium alloy extruded shape and a foamed damping material.

The characteristics of the vibration and sound of the composite shape and the damping material were evaluated. The evaluation result showed that the composite shape had an excellent loss factor and transmission loss, and the foamed damping material reduced vibration effectively.

#### 1. はじめに

生活の快適性が求められる中で、自動車や鉄道車両、船舶においても、環境に対する騒音の低減とともに、車内、船内の静謐性への要求は、ますます高まっている。鉄道車両においては、近年、新幹線を始めとして、その車両の高速化、このための軽量化が進められている。一方、この高速化、軽量化は、振動エネルギーの増加、剛性の低下を生じさせ、これが鉄道車両内外の騒音増加となり、その低減は、重要な解決すべき課題の一つとなっている<sup>1)</sup>。

多くの車両、船舶で発生する騒音には、駆動装置、車

輪などの振動源から、振動が伝搬し、構造体が共振することによって音が放射される固体伝搬音の寄与が高いと言われている<sup>2)3)4)</sup>。したがって、自動車、船舶では、振動に対し、制振材料を適用し減衰させることで、その固体伝搬音による騒音を低減する方法が、採用されてきている<sup>3)4)</sup>。

鉄道車両においても、その振動、騒音を低減するためには、従来から行われていた剛性の向上、防振などの方法と同時に、最近は、アスファルト系、高分子系などの制振材料を張り付けるとか、また、制振鋼板などの複合材料を使用するなど、制振による方法も検討され、その成果が期待されている。

当社においては、鉄道車両の振動、騒音の低減を目的

\* 技術研究所

として、その車両構体に使用されるアルミニウム合金形材の中空部分などに、制振材を発泡充填し、その制振性を向上させた制振形材を開発した。制振形材は、制振発泡材の充填による重量増加は小さく、構造物組み立ての際の穴開け、切断などの加工性、溶接性についても従来の状態をそのまま維持し、優れた制振特性、遮音特性を示した。本報では、この制振形材および、これに用いた制振発泡材と共に、その振動、音響特性などのデータを紹介する。

## 2. 制振形材の開発の目的

制振形材は、鉄道車両の部材として使われることによって、その制振性により、その他の部材も含めて、その振動エネルギーを吸収し、熱エネルギーへと変換し、部材の振動による騒音の発生を低減する材料である。

一般に、制振材料の制振性は、損失係数  $\eta$  で表わすことができる。損失係数  $\eta$  は、振動 1 サイクル中の最大歪みエネルギー  $S$  と 1 サイクル中に吸収される振動エネルギー  $D$  から、

$$\eta = D / (2\pi \cdot S) \quad (1)$$

と定義される。

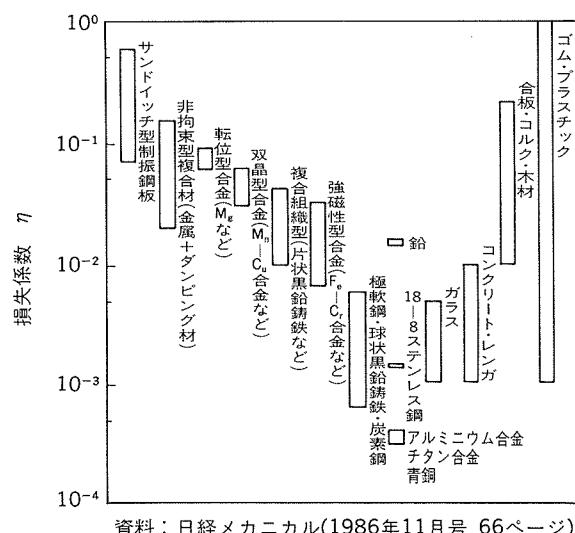


図1 各種材料の損失係数

制振性から見たアルミニウム材は、図1に示した通り、各種材料の中でも、特に損失係数の低い材料の一つで、0.001以下のオーダである。形材の場合、損失係数は、大気中で評価されることによって、大気による減衰の影響を受け、増加はするものの、0.001のオーダである。このように、一般的のアルミニウム材は、そのままで使用した場合は、振動、騒音の低減に適した材料ではない。

制振形材は、この改善のために開発されたもので、発泡によって得られた高い粘性減衰特性を持つ制振材を、アルミニウム合金形材の中空部分などに充填し、制振性

を向上させ、0.1ほどの損失係数を持つ複合制振材料としたものである。また、制振形材は、その損失係数の増加によって、遮音特性の向上も期待できる。

## 3. 制振形材と制振発泡材

制振形材は、図2に示したように、押出形材の中空部分などに、未発泡のハロゲン化スチレン・ブタジエンゴム系の制振発泡材を挿入し、140~180°Cで30~60分加熱し、5~20倍の必要な倍率まで発泡させ、充填、接着させることによって作られた複合制振材料である。この加熱温度は、通常のアルミニウム合金押出形材の調質のための熱処理温度とほぼ同じである。したがって、加熱発泡が、押出形材の調質のための熱処理と共に行えるため、製造する上で一つの利点となっている。また、図2からわかるように、この制振形材では、充填された制振発泡材が、アルミニウム材によって拘束されており、拘束型構造となっていることもその特徴といえる。

押出形材と制振発泡材との接着強度は、使用中に制振発泡材の剥がれがなく、振動による変形を制振発泡材に伝えるなど、制振効果を得る上で、重要である。

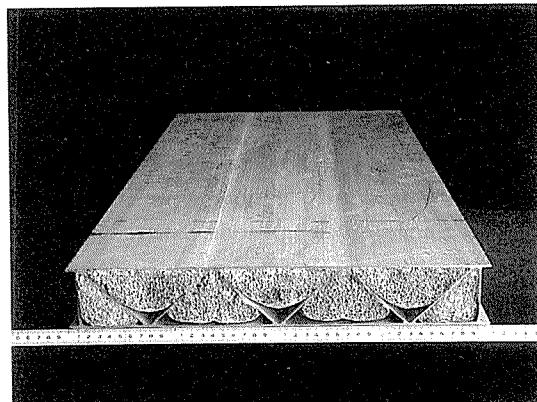


図2 制振形材

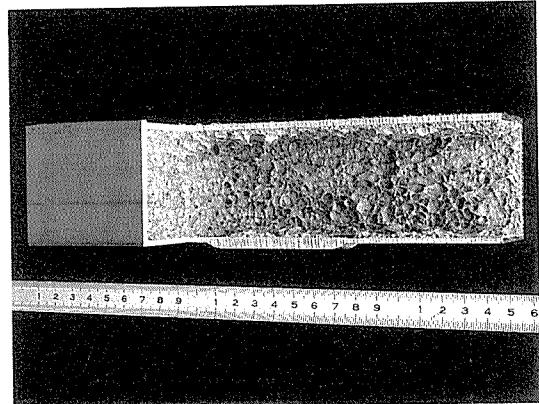


図3 制振発泡材を引き剥がした接着面

図3に、制振発泡材を引き剥がした押出形材の接着面を示した。これからわかるように、制振発泡材は接着面から剥がれず、全面で制振発泡材が引きちぎれている。これは、接着強度が制振発泡材破断強度より大きく、制振効果を得る上で問題のないことを示している。なお、制振発泡材の破断強度は表1に示した通りである。

図4に発泡前および、発泡後の制振発泡材の外観を、表1にその特性について示した。表1からわかるように、制振発泡材は、発泡材であることから優れた断熱性を示し、運輸省「普通鉄道構造規則」に規定されている難燃性を満しており、岩綿などの薄い不燃・断熱材で、必要な箇所を覆うことによって、不燃性の制振材料としても、規定を満足するものである。したがって、この制振発泡材を、単独で、鉄道車両の側構体などの必要な箇所に接着剤によって張り付け、車両の制振性とともに、断熱性を向上させることが可能である。

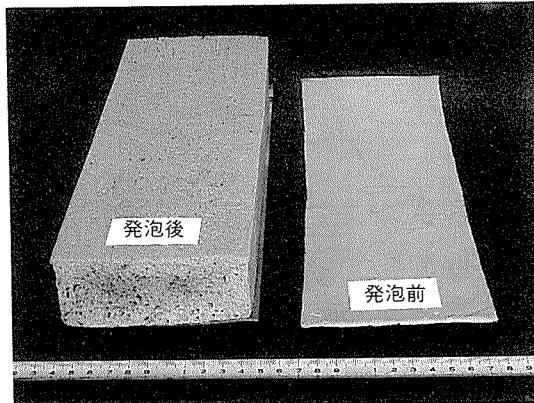


図4 未発泡および発泡後の制振発泡材

表1 制振発泡材の特性

項目	特 性
材 質	塩化スチレン・ブタジエン系ゴム
未発泡材比重	1.44
発泡倍率 ( 倍 )	5~20
破断強度 ( MPa )	0.014
熱伝導率 ( W/K·m )	0.044
耐熱温度 ( °C )	<190 (30分間)
難 燃 性	日本鉄道車両協会認定済み

#### 4. 制振、遮音特性の評価

##### 4.1 制振形材の損失係数

損失係数の評価方法は、JIS規格化を進める中で、試験片の加振方法と支持方法の組合せによる各種の方法が提案されている<sup>5)</sup>。この制振形材の損失係数は、図5に示した吊り下げ打撃加振法によって得た伝達関数から、

共振周波数  $f$  とその半値幅  $\Delta f$  を求め、半値幅法により

$$\eta = \Delta f / f \quad (2)$$

から算出した。なお、測定温度は室温(約20°C)であった。

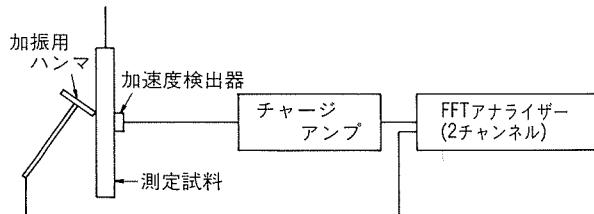


図5 吊り下げ打撃加振法による制振特性評価の概念図

表2 損失係数評価試料条件

	制 振 形 材	比 較 試 料
押 出 形 材	鉄道車両構体用ホロー形材 (6NO1S-T5)	
制 振 発 泡 材	全中空部14倍発泡充填	無充填
質 量 (kg/m)	8.61 (内制振材2.13)	6.48
長 さ (mm)	400 1000 1400 1800	同 左 同 左 同 左 同 左

図6に制振発泡材を充填する前の押出形材の断面形状を、表2に損失係数評価のための制振形材とその比較試料(制振発泡材無充填)の詳細について示した。損失係数は一般に周波数依存性があり、このため、異なった共振周波数で評価できるよう、表2に示す通り、400mmから1800mmと長さを変えた4種類の試料について測定した。なお、この評価では、得られた伝達関数において500Hz以上では、共振ピークの重なりが多くなり、共振周波数、半値幅の測定が不可のため、長さ1800mmでは両試料とも95Hzから345Hz、その他では0Hzから1000Hzの範囲の伝達関数を、損失係数の算出に用いた。

図7に、測定された各長さの制振形材とその比較試料の伝達関数を、図8に、それぞれの伝達関数から、半値幅法によって算出された損失係数を示した。図7からわかるように、制振形材の場合、比較試料に比べ、その制振効果によって、各周波数範囲において共振ピークが広くなり、振幅が低くなっていた。また、制振形材の損失係数は、周波数とともに増加する傾向が見られ、0.035(at 140Hz)から0.125(at 280Hz)と、比較試料の損失係数0.006(at 220Hz)から0.010(at 315Hz)に比べ、同じ周波数で比較した場合、10倍強と増加していた。このように、制振発泡材を充填することによって、制振形材は高い制振性を持つことがわかった。

##### 4.2 制振形材の遮音特性

制振形材の遮音特性は、JIS A 1416の規格に規定され

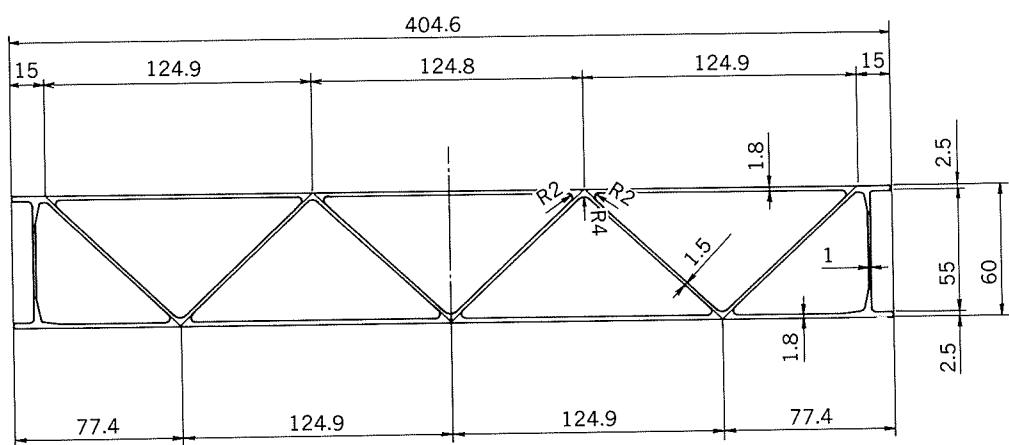


図6 制振形材に用いた押出形材断面形状

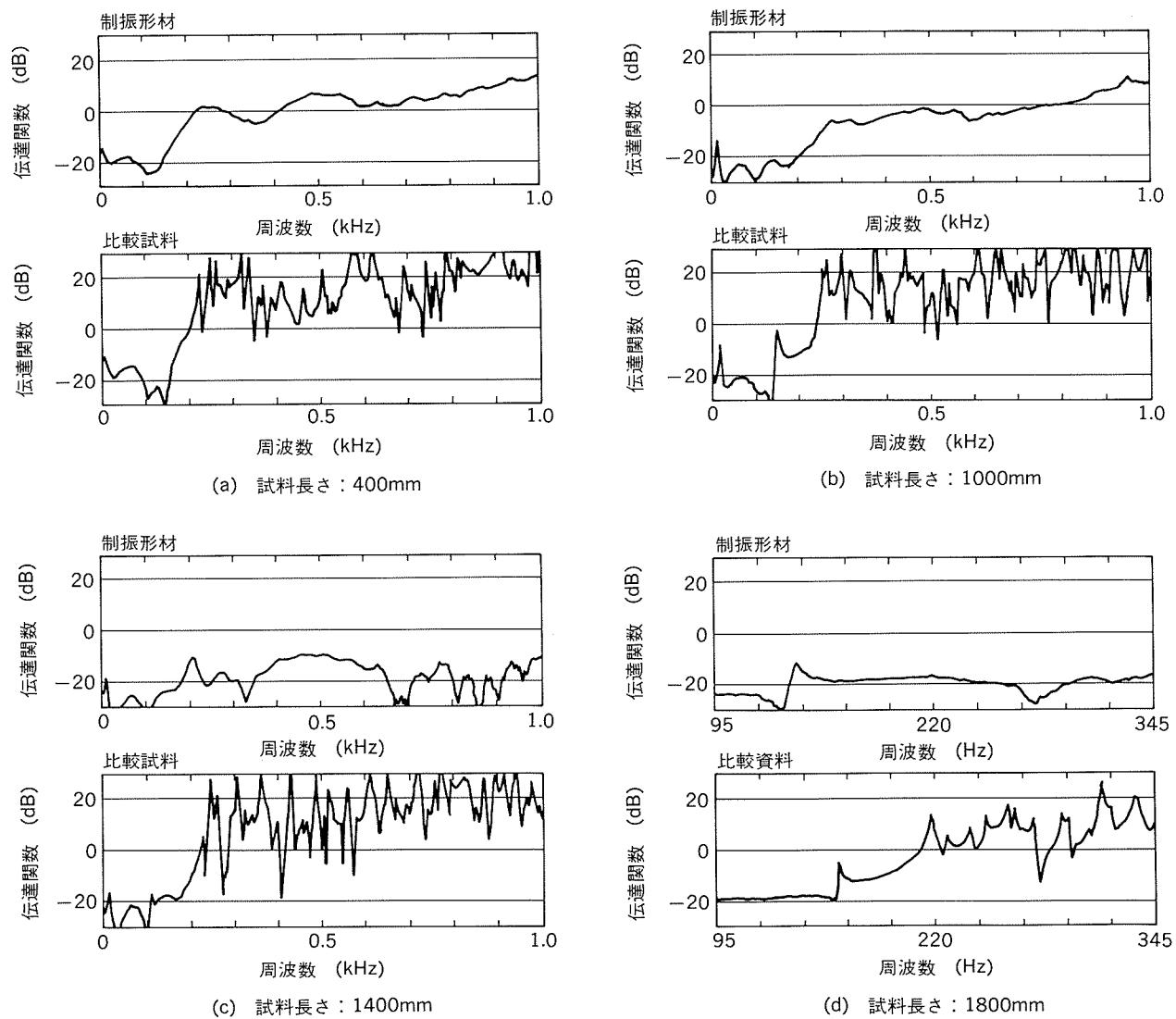


図7 制振形材の伝達関数

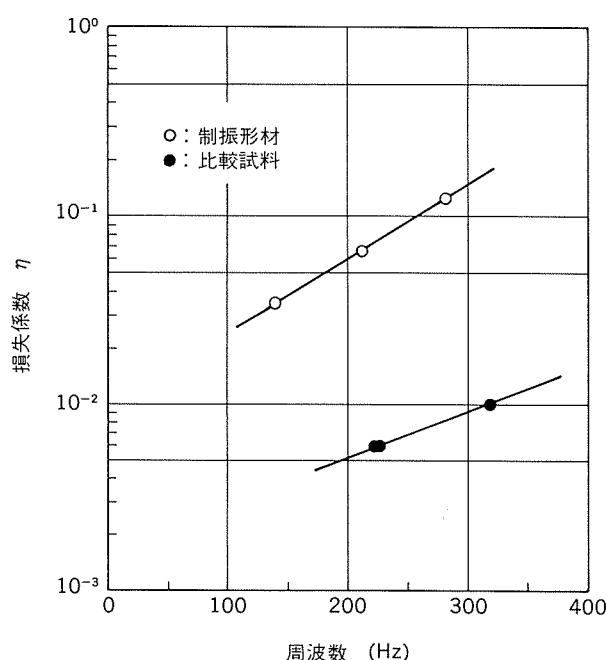


図8 制振形材の損失係数

表3 制振形材遮音特性測定条件

測定試料寸法 (m <sup>2</sup> )	1.8×2.7
音源用残響室容積 (m <sup>3</sup> )	210
受音用残響室容積 (m <sup>3</sup> )	210
音 源	1/3オクターブ帯域雑音
室 温 (°C)	20

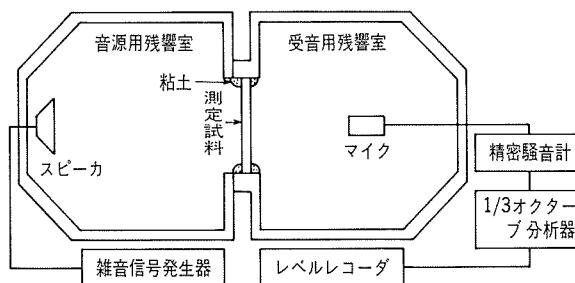


図9 遮音特性測定の概念図

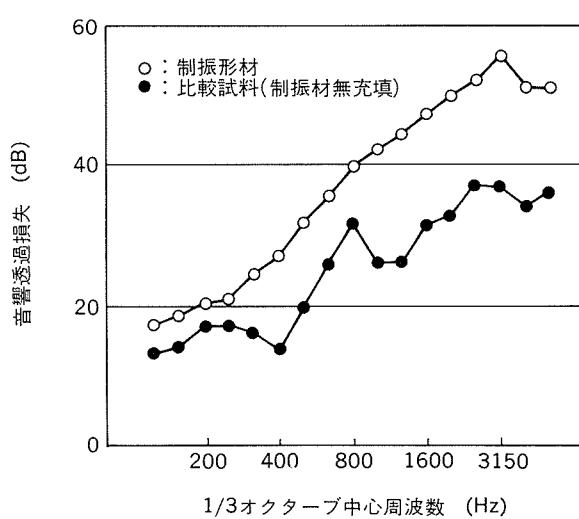


図10 制振形材の遮音特性評価結果

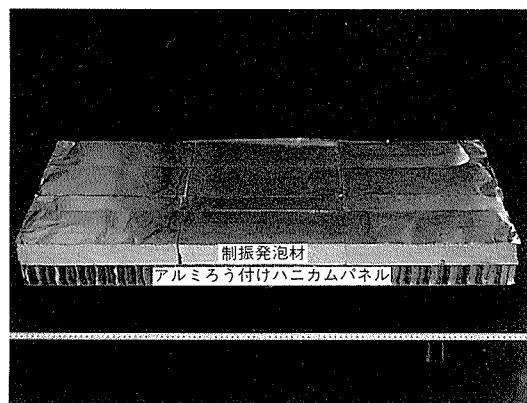
図11 制振発泡材を片面に張り付けたアルミニウム  
ろう付けハニカムパネル

表4 損失係数評価試料条件

制振発泡材張り付け ハニカムパネル	鉄道車両構体用アルミニウムろう付けハニカムパネル (セルサイズ : 20mm, コア厚 : 0.2mm <sup>t</sup> , 面板 : 1.0mm <sup>t</sup> )		
	幅×長さ×高さ : 380mm×890mm×48mm, 質量 : 2.50kg		
制振発泡材張り付け条件 (片面全面張り付け)	試 料 №	制振材厚さ (mm)	発 泡 倍 率 (倍)
	比較試料	—	—
	1	30	15
	2	50	17
	3	50	10
	4	75	15

た方法にしたがって、残響室間の被測定試料設置開口部に合わせた寸法に溶接・切断加工された制振形材および比較試料（制振発泡材無充填）について測定し、比較評価した。この試料寸法は、遮音特性の測定において、その測定の低周波数域で、剛性による遮音効果の影響がないようにする上で考慮すべき条件である。図9にこの測定方法の概念図を、表3に測定条件を示した。なお、測定温度は室温（約20°C）であった。

図10に制振形材および比較試料の遮音特性測定結果を示した。図10からわかるように、充填された制振発泡材の効果によって、制振形材の遮音特性は比較試料に比べ向上した。遮音特性の差は、125Hzでは4dB、315Hz以上では約10dB、1000Hz以上では15dBから20dBとなつた。制振発泡材の充填による遮音特性への影響の中には、質量効果によるものも含まれるが、その影響は、重量増加から推定し2dBほどであった。したがって、制振形

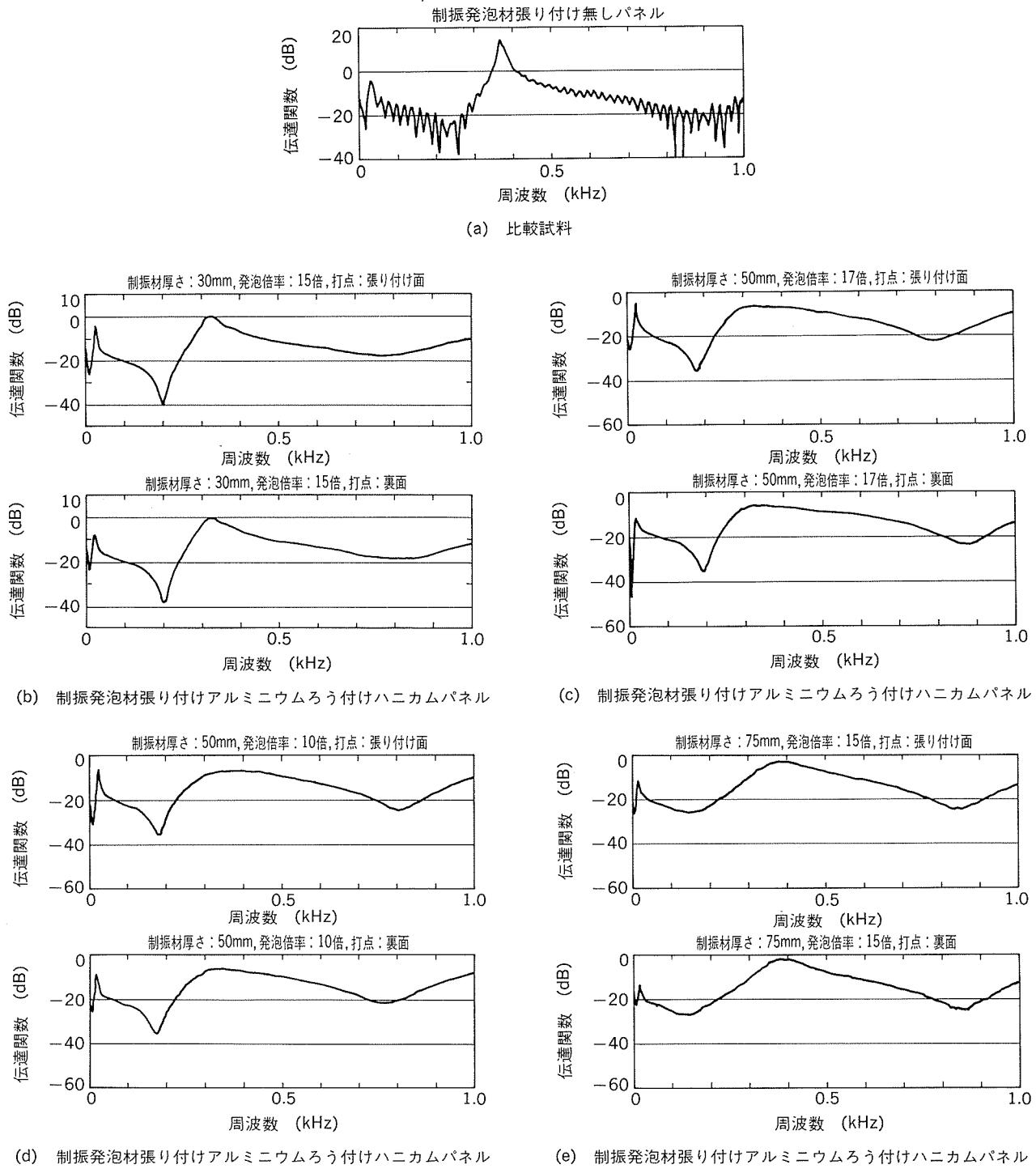


図12 制振発泡材張り付けアルミニウムろう付け  
ハニカムパネルの伝達関数

表5 制振発泡材張り付けアルミニウムろう付けハニカムパネルの損失係数

試料No.	制振発泡材張り付け条件		損失係数	
	制振材厚さ(mm)	発泡倍率(倍)	張り付け面打音	裏面打音
比較試料	—	—	0.04	
1	30	15	0.14	0.14
2	50	17	>0.50	>0.50
3	50	10	>0.50	>0.50
4	75	15	0.30	0.25

材の遮音特性の向上は、その制振性の向上によるものが大部分であると考えられた。

以上から、制振発泡材による制振性の向上によって、制振形材は優れた遮音特性を示すことがわかった。

#### 4.3 制振発泡材を張り付けた鉄道車両用アルミニウムろう付ハニカムパネルの損失係数

制振発泡材は単独で加熱発泡させた後、必要な箇所に接着剤で張り付け、その部材の制振性を向上させることができ。この効果を、アルミニウムろう付けハニカムパネルに適用しその損失係数から評価した。損失係数の評価は制振形材の場合と同様、吊り下げ打撃加振法によった。この制振性への影響の評価は、制振発泡材の量、すなわちその厚さ、発泡倍率を変え、ハニカムパネル面の中央部分の打撃、振動検出する箇所を除き、制振発泡材を片面全面に張り付けたもので行った。図11に制振発泡材を張り付けたアルミニウムろう付けハニカムパネルの外観写真を、表4に試料条件について示した。なお、張り付けた制振発泡材には、その拘束効果によって制振性を高めることを目的として、片面にアルミニウム箔(0.1mm厚)を張り付けた。

図12に得られた伝達関数を、表5に伝達関数から算出された損失係数を示した。図12(a)の制振発泡材を張り付けていない場合の伝達関数からわかるように、アルミニウムろう付けハニカムパネルの振動は、その比剛性の大きいことから、その長さ方向に進む曲げ波による1次の共振のみで、他の共振は見られなかった。したがって、制振発泡材を張り付けた面を打撃加振した場合と、その反対側の面を打撃加振した場合とで、その伝達関数の違いはほとんどなかった。

表5からわかるように、ハニカムパネルの損失係数は、制振発泡材を張り付けない場合でも、0.04(at 368Hz)と押出形材に比べ大きい値となっていた。制振発泡材を張り付けた場合は、ハニカムパネルの剛性が高いにもかかわらず、その制振効果は大きく、損失係数は最小の値で0.14と、制振形材より大きくなっている。最も損失係数が大きくなると考えられた75mm厚さの制振発泡材を張り付けた場合、50mm厚さの場合の損失係数0.5以上に対し、その値は0.30となった。これは、制振発泡材の張り付け

面の反対側に、拘束効果のため張り付けたアルミニウム箔までの距離が大きくなつたことによって、その効果の低下したものと考えられ、最適厚さのあることが推測された。また、同じ50mm厚さの制振発泡材を張り付けた場合、発泡倍率の低いもの、すなわち重量の多いもののほうが、伝達関数の共振ピークは低く、制振効果は大きいものと思われた。

ここで得られた損失係数の値から、構造部材に制振発泡材を張り付けた場合において、高い制振性の得られることが推測された。

#### 5. まとめ

鉄道車両など振動・騒音の低減を目的に開発された制振形材、およびこれに用いた制振発泡材について、その制振、遮音特性を評価し、以下の結果を得た。

(1) 制振形材は、損失係数が280Hzで0.125と高い制振性を示した。また、その損失係数は周波数とともに増加する傾向が見られた。

(2) 制振形材は、高い制振性によって優れた遮音特性を示し、400Hzで27dB、1000Hzで42dB、3150Hzで55dBの透過損失が得られた。

(3) 制振発泡材は、鉄道車両用アルミニウムろう付けハニカムパネルに張り付けた場合において、損失係数が0.5以上となる高い制振性を示した。

(4) 以上から、制振形材および制振発泡材は、鉄道車両に限らず、軽量化が要求される構造物の制振性向上に、有効なものであると考えられた。

#### 参考文献

- 1) 鈴木康文：日本機械学会誌，96(1993)，294。
- 2) 武捨貴昭、猿渡克己、安部勲、篠原昭：日本機械学会論文集(C編)，59(1993)，2926。
- 3) 長松昭男：制振技術の予測と適用についてのシンポジウム概要集、(社)自動車技術会、(1994)，1。
- 4) 本田巖、入江良彦：制振技術の予測と適用についてのシンポジウム概要集、(社)自動車技術会、(1994)，30。
- 5) 岩壺卓三：日本機械学会論文集(C編)，59(1993)，2921。

技術資料

ろう付けアルミ・ハニカムパネル  
を用いた赤潮調査船の設計・建造

金子幸雄 竹内勝治  
青景和成 萩原理樹

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# ろう付けアルミ・ハニカムパネル を用いた赤潮調査船の設計・建造<sup>\*</sup>

金子幸雄<sup>\*\*</sup> 竹内勝治<sup>\*\*\*</sup>  
青景和成<sup>\*\*\*\*</sup> 萩原理樹<sup>\*\*\*\*\*</sup>

## Design and Construction of a Seawater Survey Ship Built Using Aluminium Honeycomb Panels

Yukio Kaneko, Katsuzi Takeuchi, Kazunari Aokage and Michiki Hagiwara

A 13m long, 5m wide seawater survey ship (SWSS) has been completed and been in service for 1.5 year. This would be the first application of a honeycomb structure to a ship's main hull. Her hull structure was constructed using aluminium brazing honeycomb panels (abbreviated BHP) assembled by a TIG or MIG welding process. Using BHP panels is usually expected to be approx. 20% lighter than ordinary stiffened panels and also keep the flatness of welded panels.

This paper deals with the following items: ① materials of BHP (6951-T4 and T6 alloy for honeycomb core and skin plates, and 6N01-T5 alloy extruded sections for connecting frames), ② structural components and processing of the BHP, ③ characteristics of the BHP, ④ features of the BHP applied to this SWSS, ⑤ the outline of the SWSS, ⑥ structural design of the SWSS, ⑦ welding joints of the BHP, ⑧ the method of assembling and building of the hull, ⑨ her inspection results after 0.5, 1 and 1.5 year in service and ⑩ future prospects of application of BHPs to ships.

### 1. 緒 言

アルミニウム合金は、耐海水性が優れ、かつ、軽量であることから、船殻の軽量化を目的として、汎用の高速(船)艇及び軍用の船舶材料として、早くから利用されてきた。簡単にいえば、縦肋骨方式、横肋骨方式等の構造を問わず、鋼構造におけるフレームと板を鋼からアルミニウムに置き換えただけで、とくに大きな変更を加えることなく55~60%の船殻重量の軽減が達成される。

さらに、強度部材の余分な肉厚を除くなどの断面形状を改良することによって、より一層の軽量化が図れる。これには、いくつかの方法がある。一つの解決方法とし

ては、筆者らの一人が提案したパイセクション( $\pi$  section)を外板、甲板、隔壁及び上部構造などの船体構造に採用することである。これによって、構造部材の重量として20%，船殻構造全体としては5~10%の軽量化が可能となる<sup>1)</sup>。

本報は、この問題の他の解決策の一例としてアルミニウムろう付けハニカムパネルによる船殻の建造、並びにその将来の可能性について述べた。

### 2. アルミニウムろう付けハニカム

#### 2.1 一般

アルミニウムろう付けハニカムパネル(BHP)は、面板と薄板によるハニカムコアから構成され、ろう付けによって一体化されたものである。図1はその製造工程であり、下記の3段階に分かれている。

- (1) パネルの厚さに相当する幅をもつ薄板を正6角形の半分の形にコルゲートする工程。
- (2) コルゲートされた板を重ねて、正6角形断面のハ

\* FAST'93, (1993), 449, Yokohama City 及び  
軽金属溶接, 32 (1994), 97に主要部を発表

\*\* 長崎総合科学大学、工学博士

\*\*\* 元・住友軽金属工業(㈱)技術研究所、工学博士

\*\*\*\* 神原海洋開発(㈱)

\*\*\*\*\* 住友軽金属工業(㈱)技術研究所  
(現・日本トレールモービル(㈱))

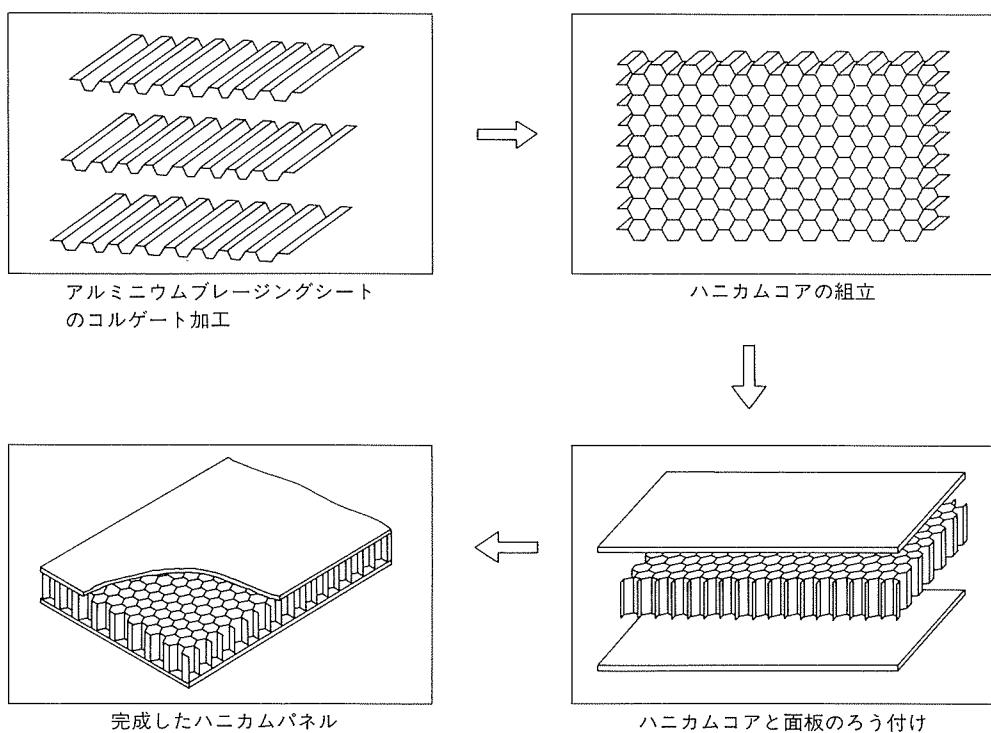
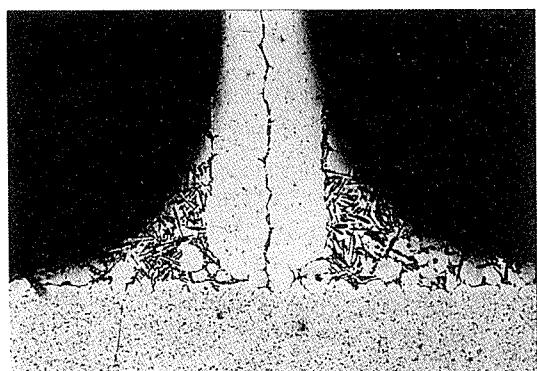


図1 アルミニウムハニカムパネルの製造工程



コアの切断断面, ×23

図2 ろう付け後のフィレットの形状

ニカムコアを組立てる工程。

(3) コアを面板の間に挿入して治具で固定し、真空炉に挿入してろう付けする工程。

図2はろう付け後のハニカムコアに形成されたフィレットの状態を、図3には引張試験後のハニカムコアの破断状態をそれぞれ示す。

表1にBHPの構成材料を示す。それらの機械的性質を表2に、また、当社で供給できるBHPを表3にそれぞれ示した。

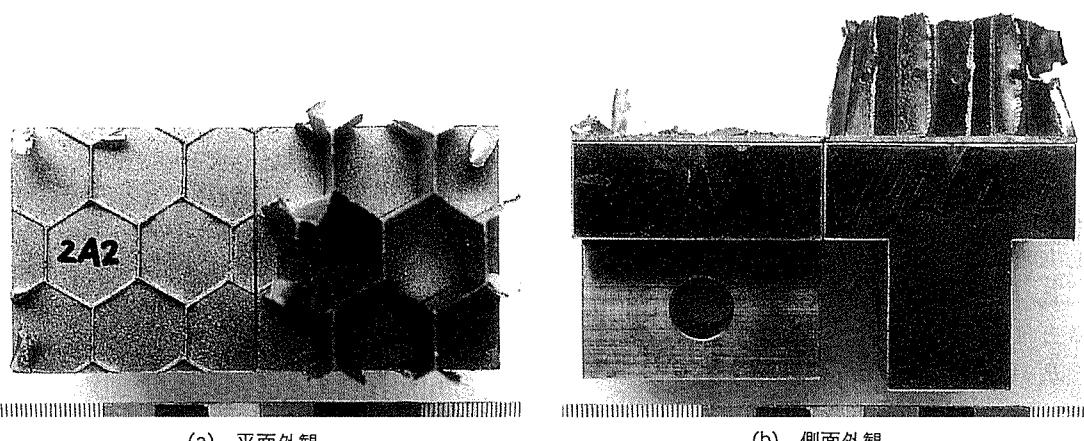


図3 引張試験後のハニカムコア破断外観

表1 BHPの材料組合せ

項目		組合せ①		組合せ②	
		JIS呼称 JIS Z 2363(1980)	合金	JIS呼称 JIS Z 2363(1980)	合金
面板	芯材	BA23PC	6951	(BA23PC) <sup>(1)</sup>	6N01
	皮材		4045		4045
コア	芯材	BA24PC	6951	(BA24PC) <sup>(1)</sup>	6N01
	皮材		4045		4045

注:(1)は船舶用材料として特別に製作したもの

表2 BHP構成材料の機械的性質

合金	調質	耐力, $\sigma_{0.2}$ N/mm <sup>2</sup> , [kgf/mm <sup>2</sup> ]	引張強さ, $\sigma_B$ N/mm <sup>2</sup> , [kgf/mm <sup>2</sup> ]	伸び, $\delta$ (%)
6951	T4	65 [6.7]	172 [17.5]	24
	T6	206 [21]	255 [26]	14
6N01	T4	54 [5.5]	152 [15.5]	19
	T5	206 [21] <sup>(1)</sup>	245 [25] <sup>(1)</sup>	$\geq 8^{(1)}$

注:(1)は押出形材断面板厚6mm以下に対してJIS H 4100で指定された値

その他の値は実験値

表3 供給できるBHPのサイズ

項目		サイズの範囲	特別注文サイズ
パネル	幅, $B$ (m)	最大 1.2	
	長さ, $L$ (m)	最大 3.2	
	高さ, $R$ (mm)	10, 20, 30, 40, 50	注文により最大 100
面板の板厚, $t_f$ (mm)		1, 2, 3	注文による
コア	板厚, $t_c$ (mm)	0.2, 0.25	
	セルサイズ, $S$ (mm)	10, 20, 30	

BHPの重量は次式で求められる。

$$W = \rho \left\{ \frac{8}{3} \cdot \frac{t_c}{S} h_c + (t_{f1} + t_{f2}) \right\} \quad (1)$$

$\rho$ : 比重 2.7 (g/cm<sup>3</sup>)

$W$ : 単位面積当りの重量 (g/cm<sup>2</sup>)

$t_c$ : ハニカムコア箔材の厚さ (cm)

$S$ : セルサイズ (ハニカムの六角形の対辺間隔) (cm)

$h_c$ : コアの高さ (cm)

$t_{f1}$ : 上側面板の厚さ (cm)

$t_{f2}$ : 下側面板の厚さ (cm)

$$I = \frac{(H^3 - h_c^3)}{12} \cdot B \quad (2)$$

$H$ : パネル高さ (cm)

$h_c$ : コアの高さ (cm)

$B$ : パネルの幅 (cm)

式(2)は、面板の厚さが両面とも同じ場合である。単板の場合は、式(3)で表される。

$$I = \frac{H^3}{12} \cdot B \quad (3)$$

式(1), (2), (3)から得られる各種パネルの重量と曲げ剛性  $EI$  の値を比較したのが表4である。これらの値から、BHPは高い曲げ剛性をもつ非常に軽量な素材であることが理解できる。

### 2.3 BHPの結合と成形

BHPの結合に際しては、ティグ及びミグ溶接を容易に適用できる。ハニカムコアと面板がろう付けで固定されているため、溶接入熱による大きなひずみの発生を防

## 2.2 構造的特性

一方向に大きな曲げ剛性を示すI型断面に比べて、BHPは全ての方向に優れた剛性を有する中空プレートとみなすことができ、さらに、コアの高さによって剛性を変えることができる。その断面二次モーメント  $I$  は、次式で計算できる。

表4 各種パネルの重量と剛性

項目	BHP <sup>(1)</sup>	アルミニウム板	鋼板
ヤング率, $E$ N/mm <sup>2</sup> [kgf/mm <sup>2</sup> ]	$68.6 \times 10^3$ [7000]	$68.6 \times 10^3$ [7000]	$206 \times 10^3$ [21000]
剛性 <sup>(2)</sup> , $EI$ (幅 $B=900\text{mm}$ ) N/mm <sup>2</sup> [kgf/mm <sup>2</sup> ]	$19.5 \times 10^9$ [ $1.99 \times 10^9$ ]	$19.5 \times 10^9$ [ $1.99 \times 10^9$ ]	$19.5 \times 10^9$ [ $1.99 \times 10^9$ ]
$B \times L \times H$	$900 \times 1800 \times 26.6$	$900 \times 1800 \times 15.6$	$900 \times 1800 \times 10.8$
重 量 (g/cm <sup>2</sup> )	0.73	4.21	8.64
重 量 比	1.0	5.7	11.8

注:(1) BHP サイズ 面板板厚 1 mm, コア材板厚 0.2 mm, コア高さ 24.6 mm

(2) パネル幅 900 mm として算出

表5 突合せ溶接<sup>(1)</sup>継手の機械的性質

合 金	板 厚 (mm)	機 械 的 性 質		
		耐 力, $\sigma_{0.2}$ N/mm <sup>2</sup> [kgf/mm <sup>2</sup> ]	引張強さ, $\sigma_B$ N/mm <sup>2</sup> [kgf/mm <sup>2</sup> ]	伸 び, $\delta$ (G.L. 50mm) (%)
6951	3	88 [9.0]	167 [17.0]	12
6951	2	110 [11.2]	186 [19.0]	10
6N01	4	121 [12.3]	188 [19.2]	9

注: ミグ溶接条件 (1 パス)

6951合金 (板厚 3 mm) : 130~140A, 19~20V, 75cm/min

6951合金 (板厚 2 mm) : 100~105A, 17~18V, 95cm/min

6N01合金 : 185~190A, 22~23V, 74cm/min

ワイヤ :  $\phi 1.2\text{mm}$  5356-WY

ぐことができる。溶接した試験片の引張試験結果を表5に示す。曲げ加工は、BHPの厚さの50倍以上の曲げ半径で、3本ローラを用いて可能である。内側に切欠きを入れるV-カット法で、より小さな曲げ半径を得る場合については後述する。

### 3. 赤潮調査船「のじぎくVII」号の設計

赤潮調査船「のじぎくVII」号は、姫路気象㈱を船主として、広島県沼隈町常石の神原海洋開発㈱にて建造された。

本船は、海水の調査特に瀬戸内海の赤潮の検査、観察並びに予測を実施するのを目的としている。本船の仕様を表6に示す。

図4は、最高速力で航行中の写真を、図5は一般配置図をそれぞれ示す。作業甲板を広くとること、航跡を最小にすることから、図6に示すような双胴船型が採用された。

### 4. 「のじぎくVII」号に採用されたBHP

構造材料として本船に採用したBHPの構成を表7に示す。面板は芯材が6951合金、皮材が4045合金の片面クラッド材 (JIS Z 2363(1980)) におけるブレージングシート

表6 「のじぎくVII」号の主な仕様

全 長	14.43 m
幅	6.37 m
高 さ	2.28 m
総 重 量	19トン
主機	
4サイクル 高速ディーゼルエンジン 16PS × 2500rpm	2セット
速 度	最高 15.7 kn 巡航時 13.5 kn
定 員	
内海領域	
船 員	3人
乗 客	30人
沿岸海域	
合 計	33人
船 員	3人
乗 客	12人
合 計	15人
航行関連装置	
磁気コンパス	1セット
自動操縦装置	1セット
カラー電波探知機	JMA-2144
音響測探機	JFV-86
風力指示計	タイプ A 1セット
主 要 装 置	
巻き上げ機 1ton × 12.5 m/min	1セット
海水採取用クレーン	1セット
帆走用マスト	1セット

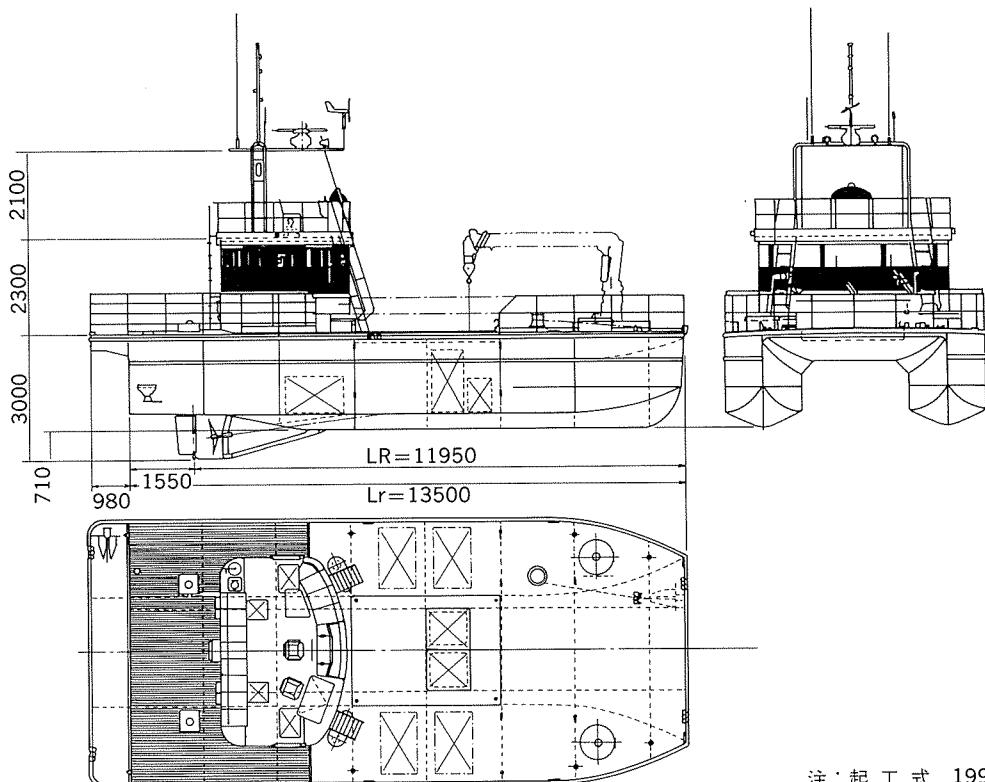


図5 一般配置図

注：起工式 1992年4月11日  
進水 1992年7月4日  
引き渡し 1992年7月11日

表7 ろう付けアルミニウム・ハニカムパネル

項目	ハニカムパネル <sup>(3)</sup>		
	面板	コア	サイドフレーム
材料	6951 <sup>(1)</sup>	6951 <sup>(2)</sup>	6N01-T5
板厚 (mm)	3と2 <sup>(3)</sup>	0.2 <sup>(4)</sup>	3
セルサイズ (mm)	—	19.5	—
パネル高さ (mm)	30	—	—

- 注：(1) ブレージングシート BA23PC  
[6951合金 + 4045合金（片面のみ）]  
(2) ブレージングシート BA24PC  
[6951合金 + 4045合金（両面）]  
(3) 外側面板板厚 3mm  
(4) コア高さ 25mm

BA23PC) で、板厚は 2 mm と 3 mm、大きさ 900mm × 1800mm の板である。ハニカムコア材は芯材6951合金、皮材4045合金の両面クラッド材（ブレージングシート BA24PC）で、板厚が0.2mm、コア高さは25mmである。BHP の 4 周辺にはチャンネル型の6N01合金押出形材を面板の内側に挿入した。これらは一体として600°Cで真空ろう付処理後、175°Cで焼戻し処理を行った。

6N01-T5合金押出形材はチャイン、ガンネル及びパネルの接合部に採用した。その代表的形材の例を図7(b)に示す。



図4 最高速力で航行中の「のじぎくVII」号

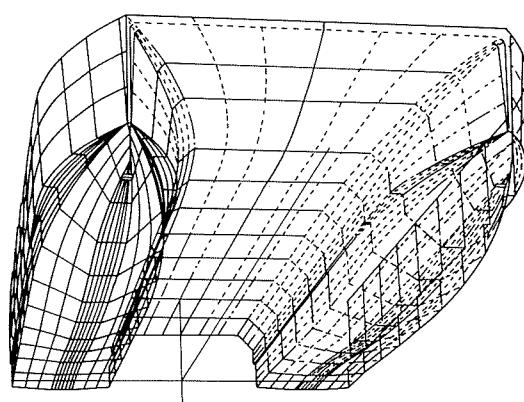


図6 船殻形状

表8 各材料の化学組成と機械的性質

合 金	板 厚 (mm)	化 学 組 成 <sup>(1)</sup> (wt. %)				機 械 的 性 質		
		Mg	Si	Cu	Fe	耐 力 $\sigma_{0.2}$ N/mm <sup>2</sup> [kgf/mm <sup>2</sup> ]	引 張 強 さ $\sigma_B$ N/mm <sup>2</sup> [kgf/mm <sup>2</sup> ]	伸 び, $\delta$ GL=50mm (%)
6951-T6	3	0.60	0.34	0.29	0.20	208 [21.2]	255 [26.0]	16
6951-T6	2					213 [21.7]	264 [26.9]	16
6N01-T5	4	0.70	0.50	0.10	0.17	258 [26.3]	277 [28.3]	15

注：(1) Mn : 0.03%, Zn : 0.03%, Al: 残

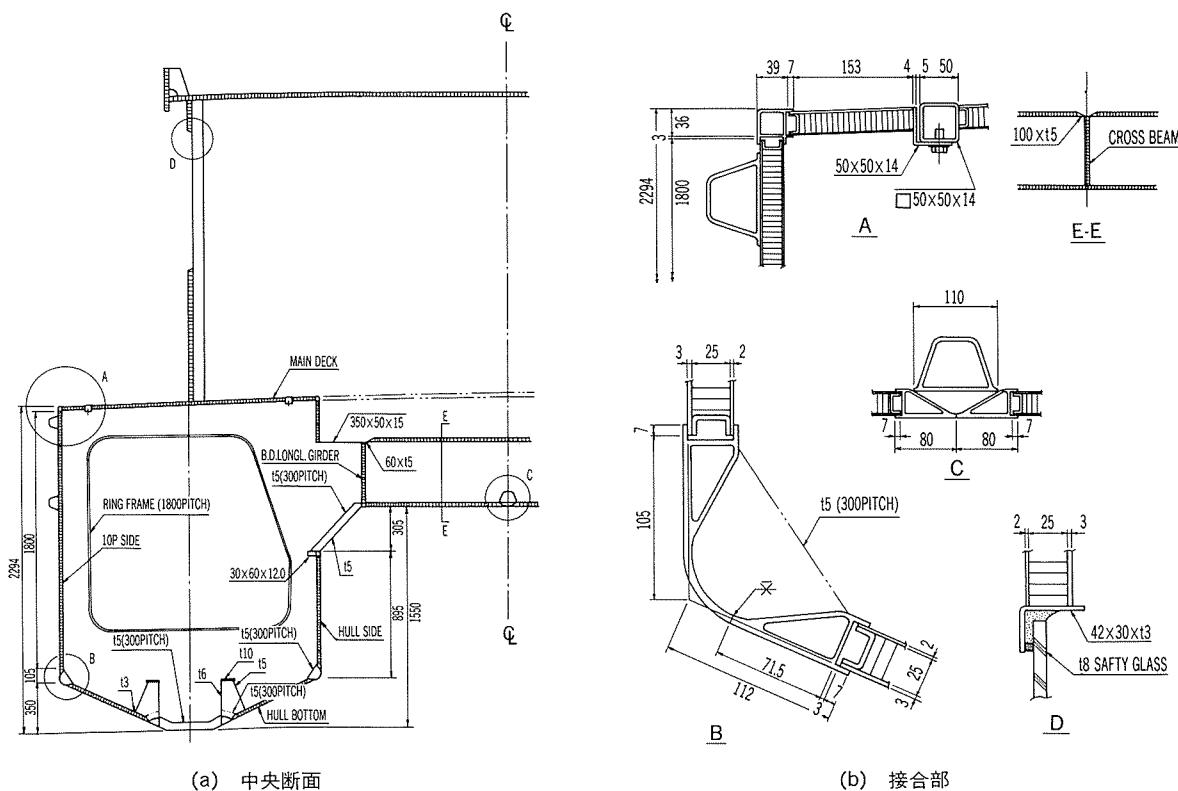


図7 中央断面と接合部

各素材の化学成分と機械的性質を表8に示す。前出の表5はミグ突合せ溶接継手の機械的性質を示したが、この結果からBHPの溶接継手の耐力としては、100N/

mm<sup>2</sup>を採用した。

以上のように本船の主構造材料は6000系合金である<sup>\*1</sup>。船殻材料として認可されていない材料を使用するので、

\*1 6000系合金は、船殻構造材料として認められていないが、その主な理由としては、5000系合金と比べて海水中において粒界腐食を生ずる危険があることによると考えられている<sup>②</sup>。しかし、実用上では両者の大気中での耐食性にはほとんど差はない<sup>③</sup>ようであり、海水中では、6000系合金の方が多少劣る<sup>④</sup>か、同等<sup>⑤</sup>という資料もある。豪州では小型船舶用の内部構造骨材はほとんど6000系合金の押出形材である<sup>⑥</sup>。また、米国における小型船舶では、6000系合金の板及び押出形材が多用されている<sup>⑦</sup>。

わが国でも、上部構造に6N01合金がかなり多用されて実績を重ねており、その正式な採用をめぐる軽金属溶接構造協会が運輸省（JG）に申請している（平成3年4月）。具体的な内容は、鋼船構造規定・船舶検査心得・第一分冊の表2(B)(1)の現行JIS規格との整合性を含め、使用実績から5086及び6N01合金押出形材の適用を要望したものである。また、日本海事協会（NK）も未登録ながら6N01合金の上部構造への使用を認める段階に至っている（平成5年6月）。

管海官庁の特別認可を受けての建造である。ろう付けハニカムパネルの素材及び溶接継手の強度試験及び経年後の腐食状況調査には、日本小型船舶検査機構（JCI）殿の立会を頂いた。

## 5. 構造設計

### 5.1 一般

BHP は可能な限り主船殻構造に採用された。しかし、三次元の曲面を有する船首部や、主機の船底には、5083-O 合金单板構造を用いた。

本船は JCI の認可を受けての建造であるから、船殻構造の外板、船底ロンジ、船底トランスフレームなどの部材寸法は、JCI のルールに従うことが要求される。例えば、船底構造としての BHP は、ルールで要求される船底外板、船底ロンジ、船底トランスの個々の寸法と等しくなるようにした。このような条件に基づいて BHP を用いた本船の中央断面図を図 7(a) に示した。

数種類の設計に基づく船殻重量の概算値を表 9 にまとめた。残念ながら、「のじぎくVII」号における実際の BHP 構造は、これらの設計における最も軽いものではない。これは、最も好ましい寸法形状の BHP を採用しなかったことと、実用上の観点から外側面板の厚さを 3 mm としたことによる。

BHP の設計と強度計算は、縦弾性係数  $E$ 、板厚  $t$  等を用いて单板と同じ方法で、以下のように行った。

等価剛性<sup>①</sup>については、

$$\text{引張りに対して } (t_{f1} + t_{f2}) E_f = t' E \quad (4)$$

$$\text{曲げに対して } I E_f = \frac{t'^3}{12} E \quad (5)$$

ただし、

$$I = \frac{1}{4} \left\{ t_{f2} (h_e + t_{f2})^2 + t_{f1} (h_e + t_{f1})^2 + \frac{1}{3} (t_{f2}^3 - t_{f1}^3) \right\} - \frac{1}{2} \frac{\{t_{f2} (h_e + t_{f2}) - t_{f1} (h_e + t_{f1})\}^2}{t_{f1} + t_{f2}} \quad (6)$$

$$\text{せん断に対して } (t_{f1} + t_{f2}) G_f = t' G \quad (7)$$

見かけ上の寸法と係数は、

$$t' = \sqrt{3h_e^2 + 3h_e(t_{f1} + t_{f2}) + 2(t_{f1} + t_{f2})^2} \\ \approx \sqrt{3} \left( h_e + \frac{t_{f1} + t_{f2}}{2} \right) \quad (7)$$

$$E' = \frac{(t_{f1} + t_{f2}) E_f}{t'} \quad (8)$$

$$G' = \frac{(t_{f1} + t_{f2}) G_f}{t'} \quad (9)$$

$$\text{断面係数 } \frac{I}{y_1} = \frac{2I}{h_e - \frac{\{t_{f2} (h_e + t_{f2}) - t_{f1} (h_e + t_{f1})\}}{t_{f1} + t_{f2}}} \quad (10)$$

これらの見かけ剛性を用いて、BHP 構造の「のじぎくVII」号に関する FEM 計算結果を図 8 に示した。

船底外板の設計については、船底衝撃は局部的に過大な値となることが知られており、JCI 等のルールもこの最大応力に対して外板の寸法が規定されている。BHP を船底に採用する場合、この最大応力に対してはコアの圧縮座屈とせん断座屈が対応すれば良く、パネルの曲げについては、船底衝撃圧力の分布、すなわち、高速艇では、キールとチャインの間にこの分布圧力が移動するとしてパネルの全体強度を考えれば十分である。したがって、面材の厚さを変えることなく、コアの高さを調節することにより強度を保てば良いから、大型になるほど重量軽減のメリットは大きい。これらの計算例については省略する。

### 5.2 船殻全体強度

この種の小型船舶では、縦強度は主要因子にはならない。したがって、強度計算は参考にとどめたが、縦断面係数はルールで要求される値よりも十分に大きい。しかし、船殻両側面をつなぐクロスデッキ構造に対しては、以下の荷重条件すなわち、片側の船殻が完全に水面上に持ち上げられた場合に、他方の船殻が両方の船殻の排水量に相当する荷重を十分に支えることができるようになった。

ねじり強度は斜め波浪を受ける最も厳しい条件下で計算した。

表 9 赤潮調査船「のじぎくVII」号に用いたアルミニウム部材の重量比較

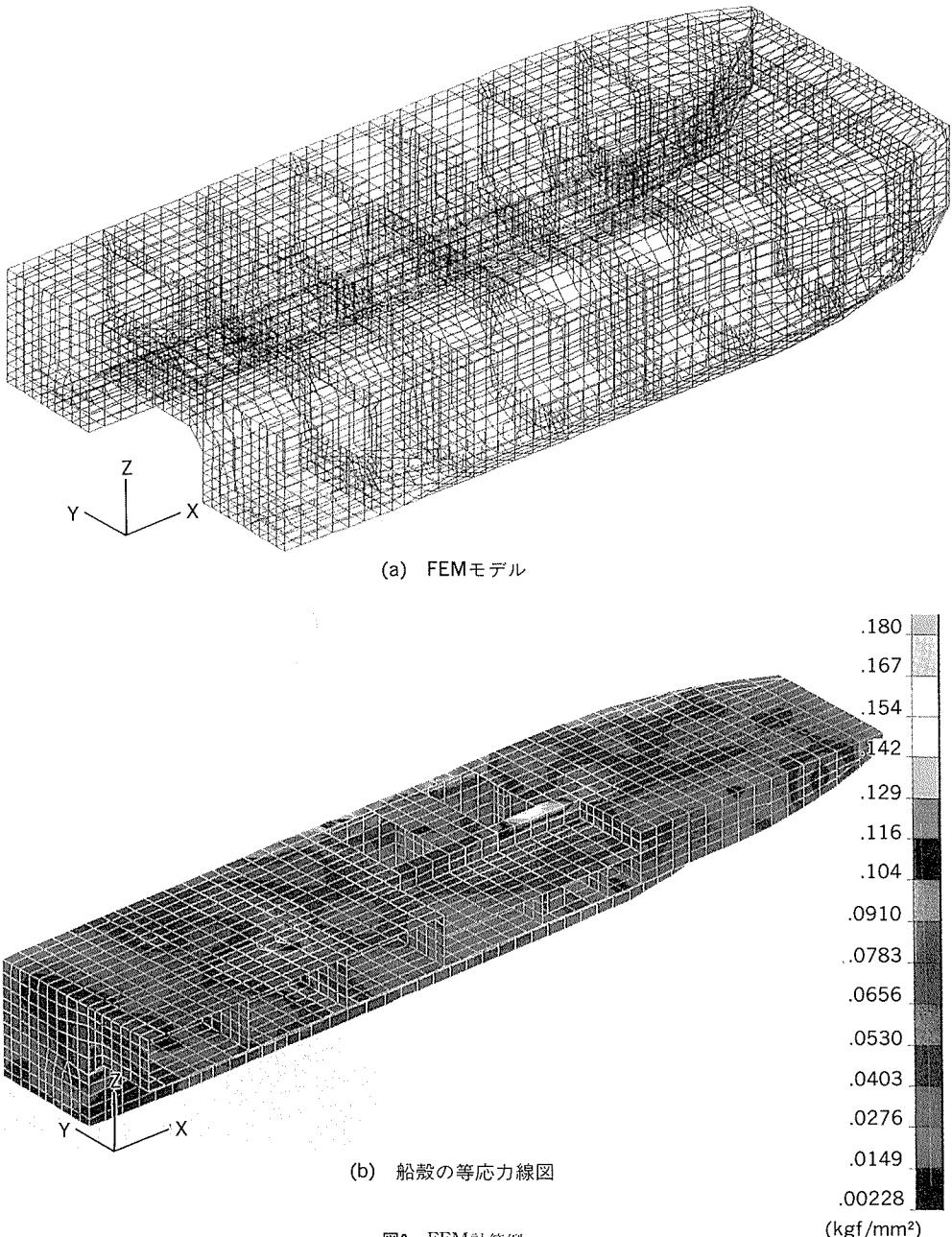
項目		主船殻 (kgf)	上部構造 (kgf)	合計 (kgf)	重量比 (%)
①	単板	6749	667	7416	100
②	BHP 1	7152	762	7914	106
③	BHP 2	6345	667	7012	94
④	BHP 3	5666	390	6056	84

注: ① 従来の構造(板とスチフナー形材)

② ハニカム 2 + 25 + 3

③ ハニカム 2 + 25 + 2

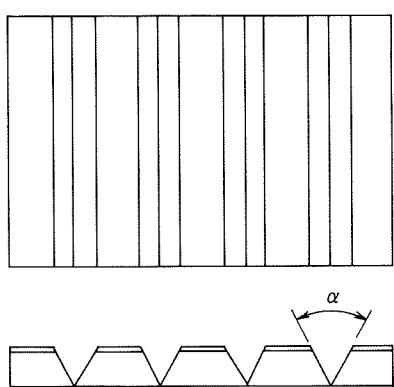
④ 最適組合せによるハニカム



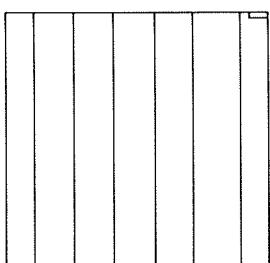
## 6. ハニカム・パネルの接合と成形

BHP を用いる上で最も重要な課題の一つは、個々のパネルの接合方法である。ハニカム・パネルの4辺の周囲は、前述のように押出形材で囲まれており、この形材同士を溶接して所要の寸法に組上げる方式を採用した。また、船殻構造に合わせて種々の形状の形材を利用し、さらに、いくつかの特殊な形状の押出形材も採用した。その代表的なものを図7 (b) に示した。

建造に当たっては船殻の形状に合うように、成形加工や曲げ加工することが必要になる。特に大曲りなど曲面加工する場合、造船所では曲げローラが一般に使用される。このときの推奨曲げ半径は、前述のように BHP の厚さの50倍以上である。これよりも小さな曲率や、ナックル面に対しては、図9に示すように切欠きを入れるV-カット法が有効である。本船の場合、この方法はランスムのコーナ部や操舵室の壁面の成形に利用し、図10に加工例を示す。



(a) マーキングと切断



(b) 曲げと溶接

図9 V-カット曲げ方法

## 7. 船殻の建造工数

本船は、アルミニウム合金船専用工場内で建造され、一部の艤装も施された。

本船の工程は、次のようにある。

- (1) ハニカム・パネルの切断
- (2) ハニカム・パネルの曲げ（必要ならば）
- (3) ハニカム・パネル4辺の押出形材の断面調整
- (4) 小組の完成（ハニカム・パネル4辺端部の押出形材の溶接と各BHPの成形）
- (5) BHPのブロック化（図11に示すように上部甲板ブロック、隔壁、トランサムなどの個々の部材への溶接による組み上げ）

ブロック後の組立は、図12のように行った。船殻の建造工程は以下のようである。

- (1) 上部甲板ブロックを逆置きにセットし、上部甲板を溶接により完成させる。（図13参照）
- (2) 甲板の下面に横方向のウェブ・フレームリングと隔壁を取付ける。

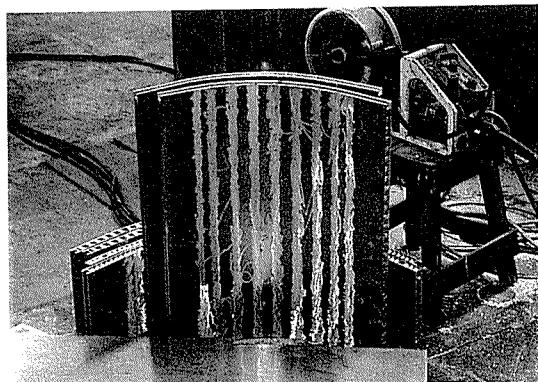
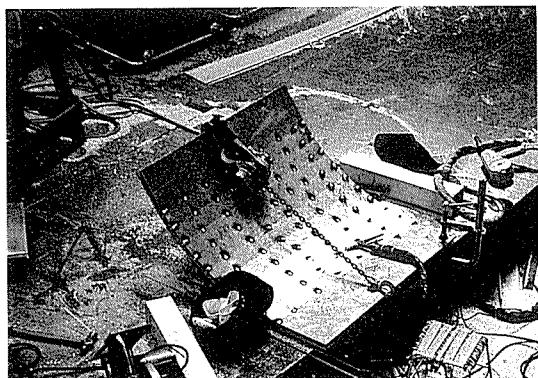
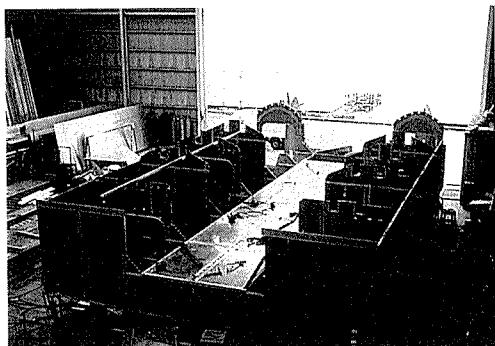
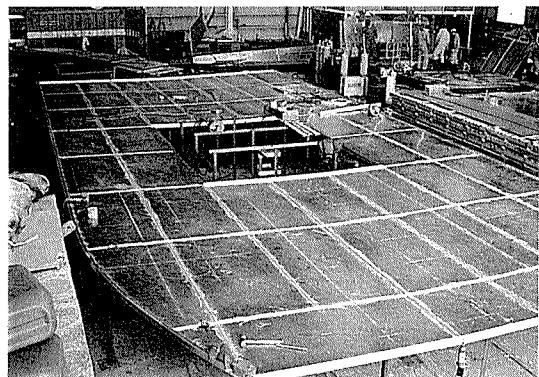


図10 曲げ加工したパネル外観



(a) トランサム



(b) 上部デッキ構造

図11 BHPのブロック

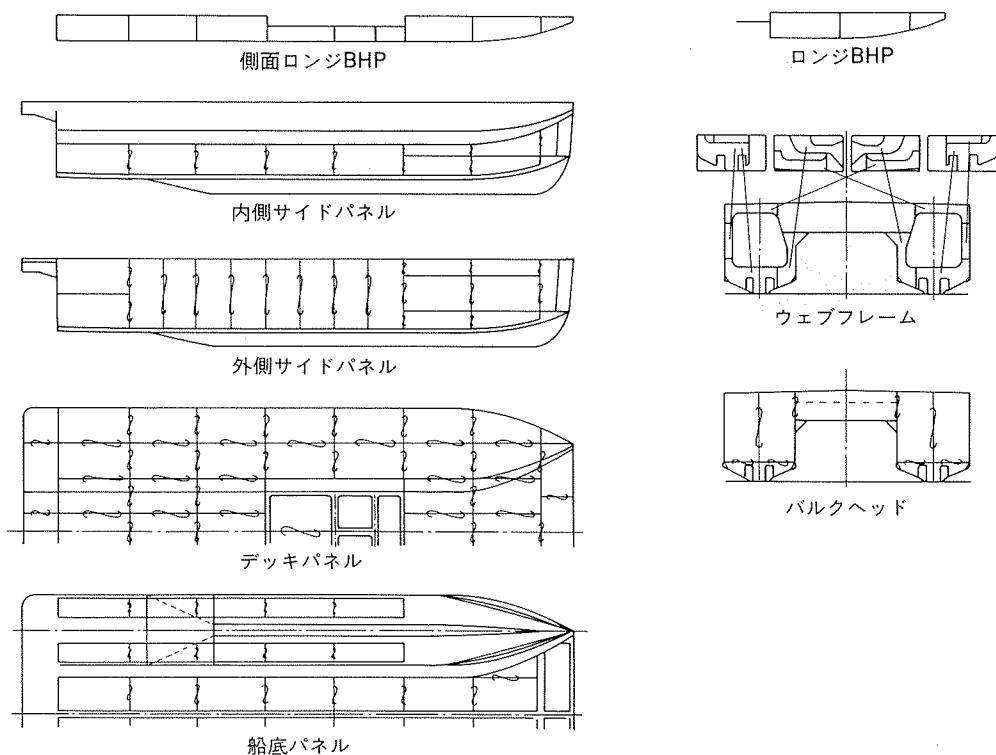


図12 ブロック後の組立

- (3) 両側船殻船首部のフレームの取付。
- (4) 船側外板の取付と溶接の完全実施。
- (5) 船底フレームへの船底外板の取付。
- (6) ガンセル部、チャインなどを含む境界部分の完全な溶接及び表面仕上げ。この段階で、主船殻の組立作業は完了し、主船殻は逆置きのまま維持する。
- (7) 主船殻を工場からトレーラで搬出し、クレーンを用いて正常の位置に戻す。その上で操舵室構造をのせる。(図14(a), (b), (c) 参照)
- (8) 主機、必要機械設備、配管、配線等を含む艤装作業を行い、塗装を実施する。

## 8. 1年半実航行後の結果

進水後、半年、一年及び一年半（正味の航行時間320hで、赤潮調査船という本船の性格上、運航の機会が通常の船舶より少ないため、船底の腐食に対しては条件的に不利）の時点で検査と観察を行った。検査は上架して行った。半年経過時点で舵周辺部の犠牲陽極の数を増やしたこともあり、舵周辺部はもとより、構造部材、溶接部等に腐食やき裂その他の欠陥は一切見られなかった。

機関室内の中央寄りの傾斜した無塗装の壁面（5083単板）の表面に極めて軽微な全面腐食が観察された。この腐食は、半年時点の検査では見られなかったもので、夏場の高温多湿の条件によるものと思われるが、侵食の深さは恐らく0.01mm程度と思われ、一年半後もほとんど

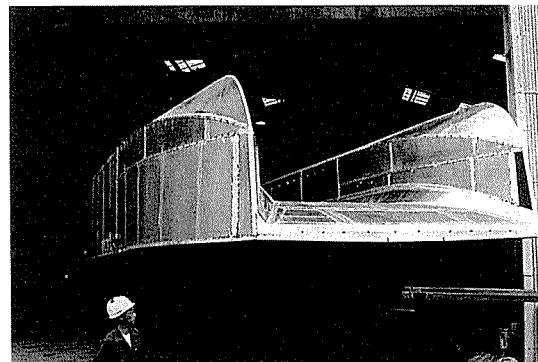
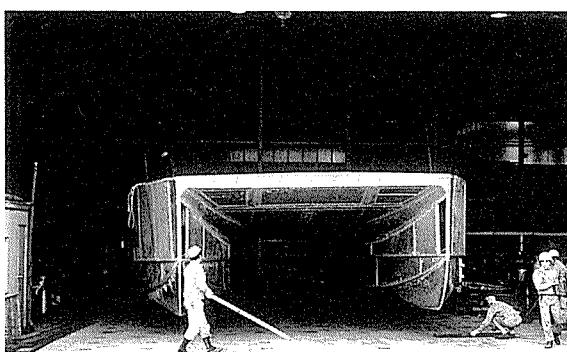


図13 組立後の船殻外観

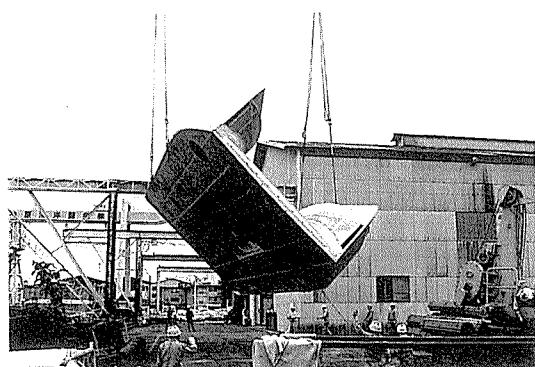
進行した様子はなかった。(図15参照)

船殻内側の表面は無塗装にも拘らず全く腐食は生じておらず、船殻の外面は塗装が完全であり、6N01-T5合金の押出形材も含めて、ハニカムパネル全体が全て健全であった。

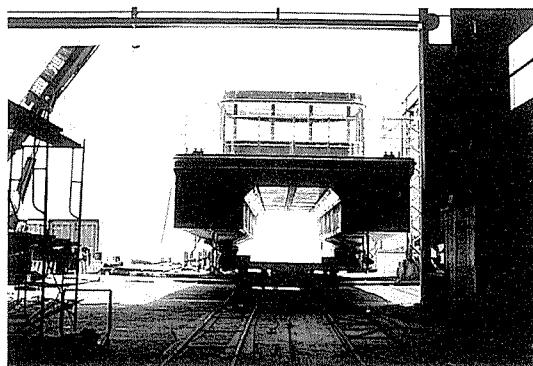
上述したように、一年半までの実運航後の肉眼観察結果において、本船にき裂その他の欠陥は発生しておらず、ハニカム部材が構造材料として従来の単板とスチフナー形材の溶接構造と対比してとくに遜色があるとは思われない。今後、本部材が軽量構造部材として広く採用される可能性を示唆しているものと考えられる。



(a) 搬出



(b) 反転

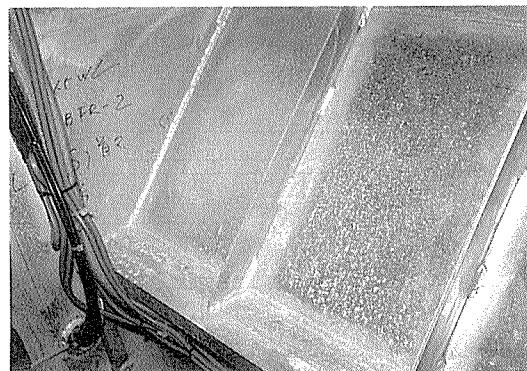


(c) 操舵室取付後の外観

図14 船殻の反転及び搬出等

## 9. 結論

BHP構造船「のじぎくVII」号は一年半の実運航の結果において全く問題がなく、船殻構造へのBHPの適用の将来的な可能性を示唆するように思われる。BHPは重量軽減の観点から、曲げ強度、曲げ剛性が要求される

図15 機関室壁面(5083合金単板)に発生した全面腐食  
(1年航行後)

部材として最も有効である。したがって、BHP、押出形材及び板材の様々な組合せが船殻構造に利用できる。局部的な曲げ強度よりも縦強度で支配されるより大型の船舶への利用（例えば、船殻ガーダーの強度部材としてのガルネル部部材、甲板、船側外板、隔壁など）が可能である。また、内装作業を含む船殻構造の重量軽減のためにフレームのない内部部材として、強度の高いBHPの用途も多い。

今後、継続的に腐食の発生等の調査を実施する予定であるが、本結果は、6000系合金の上部構造以外の船殻構造への利用の可能性をも示唆するものと考えられる。

本プロジェクトの遂行に当り、格段のご配慮を賜わった多くの関係各位、とくに姫路気象機社長 松下紀生氏、「のじぎくVII」号の設計にご尽力頂いた（有）アドバンスクラフトデザイン社長 松本久氏に深く謝意を表する。

## 参考文献

- Y. Kaneko and E. Baba : Proc. 2nd Sympo. on High-speed Small Craft and Defense Ships ed. by The Royal Inst. of Naval Architects, (1985), 111.
- D. M. Aylor and P. J. Moran : J. Electrochem. Soc., 133 (1986), 949
- 例えば、アルミニウムハンドブック、第4版、軽金属協会 (1990), 56.
- H. P. Godard : *Handbook of Aluminium Corrosion*, (1962), 101
- 高強度アルミニウム合金研究委員会：軽金属溶接, 24 (1986), 569
- D. M. Smith and R. F. May : 船舶・海洋とアルミニウム、軽金属溶接構造協会 (1990), 29.
- Kaiser Al. and Chem. Sales Inc. : *Aluminum Boats*, 2nd ed., (1978)
- 山口進吾、奥戸行一郎、入江宏 : 本誌, 34(1993), 41