

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-558)

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 107-111

## 論 文

# 2218 アルミニウム合金鋳造棒の 冷間変形能に及ぼす材料因子の影響

渡辺 良夫 宇野 照生

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 107-111

Effect of Metallurgical Factors on the Cold  
Deformability of 2218 Aluminium Alloy

Yoshio Watanabe and Teruo Uno

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

# 論 文

## 2218 アルミニウム合金鋳造棒の 冷間変形能に及ぼす材料因子の影響\*

渡辺 良夫\*\* 宇野 照生\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 107-111

### Effect of Metallurgical Factors on the Cold Deformability of 2218 Aluminium Alloy

Yoshio Watanabe and Teruo Uno

The cold deformability of 2218 aluminium alloy cast bars was evaluated by constant speed compression tests. The cold deformability increased with decreasing in Al<sub>2</sub>NiFe constituents controlled by the amount of Ni, and with decreasing in the constituents size controlled by solidification rate. Similar result was obtained when the formation of micro-cavity acted as stress concentration sites was suppressed by the decrease in the hydrogen gas content. The deformability increased when the stress concentration at the grain boundary was reduced by refining in the grain size. And the deformability increased with decreasing in the deformation resistance controlled by the precipitation of S (Al<sub>2</sub>CuMg)-phase.

### 1. 緒 言

2218 アルミニウム合金は強度、耐摩耗性、切削性等に比較的優れた性能を有することから、VTR シリンダに広く利用されている<sup>1)</sup>。VTR シリンダの多くは冷間鍛造で製造され<sup>2)</sup>、鍛造用素材には押出棒が多く用いられていた。近年、押出工程の省略による素材の低コスト化のため、ホットトップ铸造で製造される小径铸造棒<sup>3)</sup>が多く利用されている。しかし、铸造棒を素材とする場合、押出加工による铸造組織の破碎と晶出物分布の均一化を行わねないため、押出棒と比べて冷間鍛造の際に変形能の不足が問題となることが多い<sup>4)</sup>。このため、铸造前の材料強度の低下や組織の微細化等により铸造棒の変形能を増加させることが提案されている<sup>4)5)</sup>。しかし、これらの材料因子が铸造棒の変形能に及ぼす影響を詳細に調べた例は認められない。本研究では、溶湯処理、铸造、熱処理等の製造条件で決定される材料因子が 2218 系アルミニウム合金铸造棒の冷間変形能に及ぼす影響を調査した。

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

Si	Fe	Cu	Mg	Ni	Al
0.30	0.25	3.9	1.5	1.9	bal.

Table 2 Metallurgical factors of specimens.

Metallurgical factor	Standard value
Hydrogen gas content	0.2ppm
Grain size	0.2mm
Dendrite arm spacing (DAS)	10 μm
Area fraction of constituents	15%
Vickers hardness	50

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

Table 1 に示す 2218 系合金を溶解後、溶湯処理を施し、ホットトップ铸造で直径 44mm から 200mm に铸造した。673K から 763K で 28.8ks 均質化処理後、653K で 36ks 軟化して  $1.4 \times 10^{-3}$ K/s から  $28 \times 10^{-3}$ K/s の冷却速度で

\* 軽金属, 44 (1994-47), 395に発表

\*\* 研究開発センター 第二部

\*\*\* 研究開発センター 第一部, 工学博士

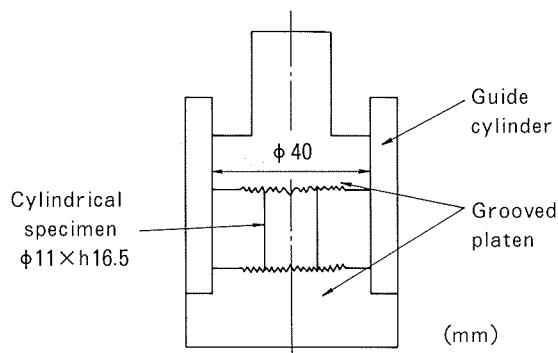


Fig. 1 Schematic diagram of compression test.

冷却し、供試材とした。

冷間変形能に影響を及ぼす材料因子として、水素ガス量、結晶粒径、DAS (Dendrite Arm Spacing)、晶出物量、硬さを変化させた。ただし、冷間変形能に及ぼす材料因子の影響を個々に検討するため、いずれか一因子のみを変化させ、他の因子は Table 2 に示す標準値に統一した。

また、均質化処理により変化するミクロ的な成分の均一性や晶出物の形状、分布あるいは形態も冷間変形能に影響を及ぼすと考えられるが、これらの影響を個々に調査することは極めて困難であるため、均質化処理温度を因子の一つとして扱うこととした。

## 2.2 変形能の評価方法

供試材の冷間変形能は室温での据込み試験<sup>6,7)</sup>で評価した。試験片は直径 11mm、高さ 16.5mm の円柱形状とし、鋳造方向と試験片の高さ方向が一致するように採取した。この試験片を、Fig. 1 に示すように、表面に浅い同心円の溝を付けた治具にはさみ、端面を拘束して種々の加工度で高さ方向に据込んだ。試験後、倍率 20 倍で試験片周面を検査し、亀裂が認められる限界の据込み率を(1)式で示す限界変形率 ( $R_{cr}$ ) として、冷間変形能を評価した。

$$R_{cr} = (h_i - h_c) \times 100 / h_i \quad (\%) \quad (1)$$

ここで、

$h_i$  : 据込み前の試験片高さ

$h_c$  : 据込みによって亀裂が発生する限界試験片高さ

据込み試験には油圧式サーボパルサを用い、据込み速度は全て 10mm/s (初期歪速度 0.6/s) とした。

## 3. 実験結果

### 3.1 溶湯処理の影響

溶湯処理条件を調整し、水素ガス量を 0.13ppm から 0.54ppm に変化させた 2218 合金の限界変形率と水素ガス量の関係を Fig. 2 に示す。水素ガス量と限界変形率はほぼ直線的な関係にあり、溶湯処理により水素ガス量

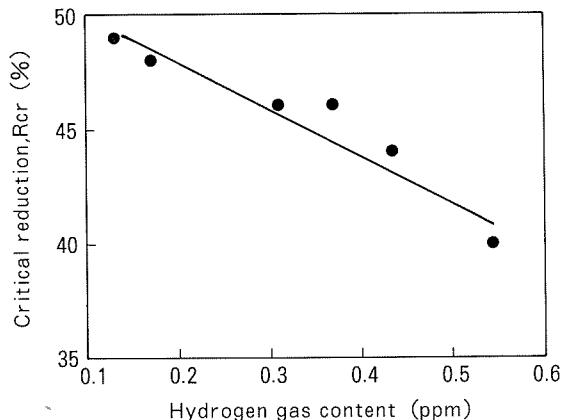


Fig. 2 Influence of hydrogen gas content on the critical reduction of 2218 alloy.

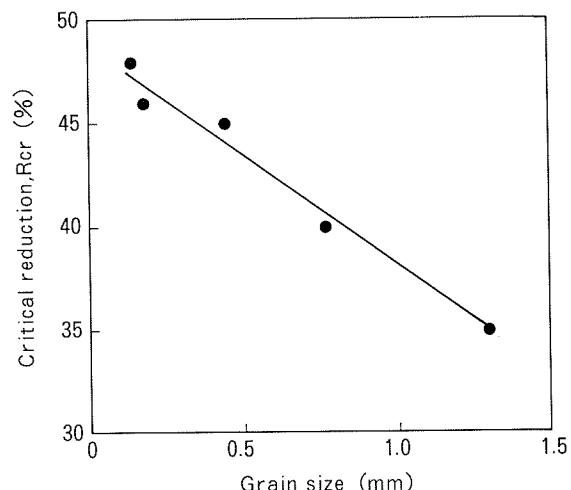


Fig. 3 Influence of average grain size on the critical reduction of 2218 alloy.

を 0.1ppm 減少させれば、限界変形率は 2 %程度増加する。

Fig. 3 は 2218 合金の限界変形率に及ぼす平均結晶粒径の影響を示す。結晶粒径は Al-Ti 合金や Al-Ti-B 合金等の鋳造組織微細化剤の添加量で調整した。限界変形率に及ぼす結晶粒径の影響は顕著であり、結晶粒の微細化は限界変形率の著しい増加をもたらす。最大平均結晶粒径は微細化剤を無添加とした場合の 1.3mm であるが、微細化剤を添加して平均結晶粒径を 0.5mm 以下にすると、限界変形率は 10%以上増加する。

### 3.2 鋳造時の冷却条件の影響

Fig. 4 は 2218 合金の限界変形率に及ぼす DAS の影響を示す。DAS は凝固時の冷却条件や鋳造棒サイズにより変化させた。急冷して DAS を微細化するほど限界変形率は増加する傾向が認められる。

### 3.3 晶出物量の影響

2218 合金に添加されるニッケルはアルミニウムには

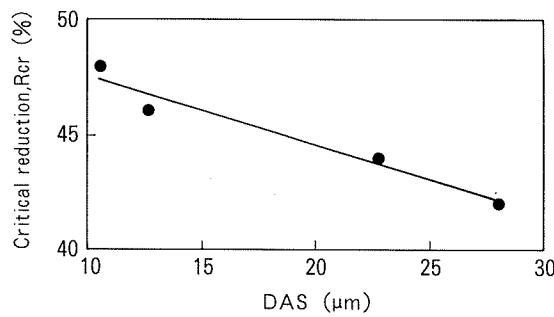


Fig. 4 Influence of dendrite arm spacing (DAS) on the critical reduction of 2218 alloy.

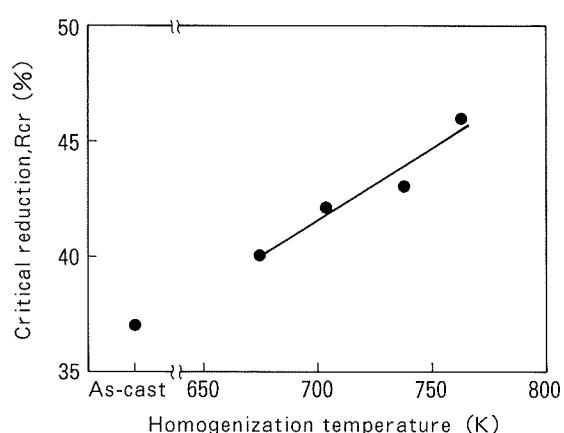


Fig. 6 Influence of homogenization temperature (for 28.8ks) on the critical reduction of 2218 alloy.

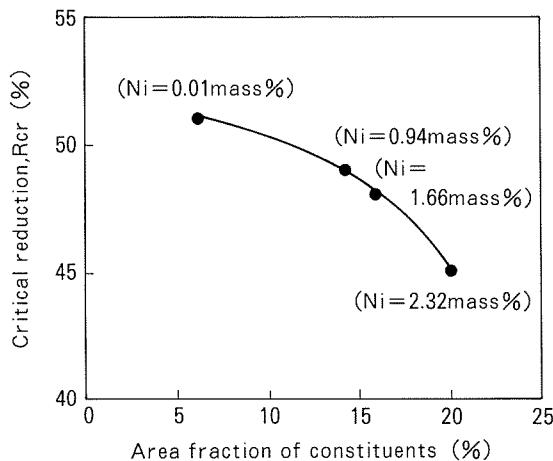


Fig. 5 Influence of area fraction of constituents on the critical reduction of 2218 base alloys.

とんど固溶せずに  $\text{Al}_9\text{FeNi}^8$  として晶出し、その添加量は材料内の晶出物量に直接影響するが、時効析出により材料強度に影響を及ぼすことはない。そこで、ニッケル添加量で晶出物量を調整し、晶出物の面積率と限界変形率との関係を調査した。結果を Fig. 5 に示す。ニッケル添加量を抑制し、晶出物量を減少させると限界変形率は明らかに増加する。

### 3.4 热処理の影響

Fig. 6 は 2218 合金の限界変形率に及ぼす均質化処理温度の影響を示す。均質化処理時間は 28.8ks とし、他の因子を Table 2 のように統一した場合、限界変形率は均質化処理温度とともに増加する傾向がみられる。

Fig. 7 は 2218 合金の限界変形率に及ぼす硬さの影響を示す。硬さは軟化処理により調整した。本試験の範囲では硬さと限界変形率の相関性が高く、硬さの低下に伴い限界変形率はほぼ直線的に増加する。

Fig. 8 は 653K で 36ks 軟化した後に  $1.4 \times 10^{-3}\text{K/s}$  の冷却速度で冷却した 2218 合金のミクロ組織を示す。アルミニウム基地内の点状あるいは針状析出物は、Fig. 9

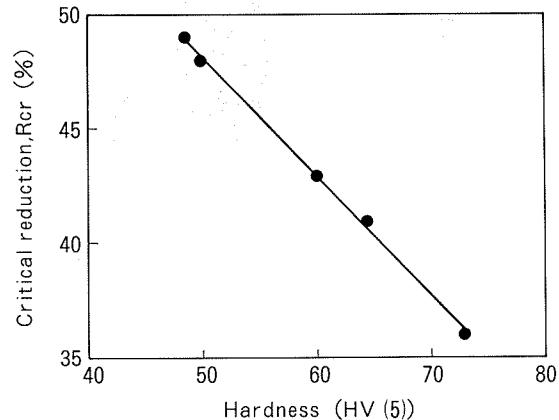


Fig. 7 Influence of hardness on the critical reduction of 2218 alloy.

に示す TEM 写真や制限視野回折図形から S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) 相と同定された。したがって、2218 系合金では銅やマグネシウムを析出硬化に寄与しない安定相 S として多量に析出させれば硬さが低下し、変形能は増加すると考えられる。

## 4. 考察

据込み試験で円周面に亀裂が発生した 2218 合金試験片の外観を Fig. 10 に示す。亀裂はせん断力により、加工方向に対してほぼ  $45^\circ$  に発生し、Fig. 11 に示すように応力集中源となる晶出物を起点及び伝播経路としている。したがって、ニッケル添加量が多いと  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  に代表される晶出物が増加し、変形能が低下したと考えられる。

Fig. 12 は DAS を変化させた 2218 合金のミクロ組織を示す。デンドライト間の晶出物は DAS に比例して粗大化している。晶出物が粗大であるほど、応力集中が促進され、亀裂の起点となる可能性が高くなることから、

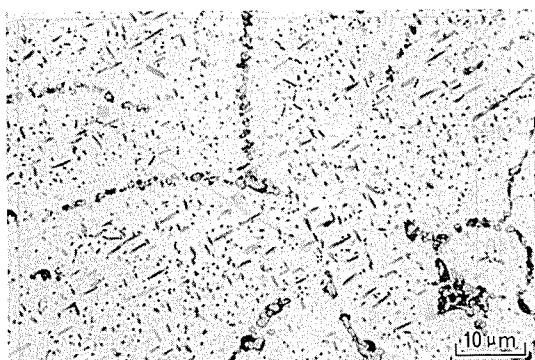


Fig. 8 Microstructure of annealed 2218 alloy cast bar.

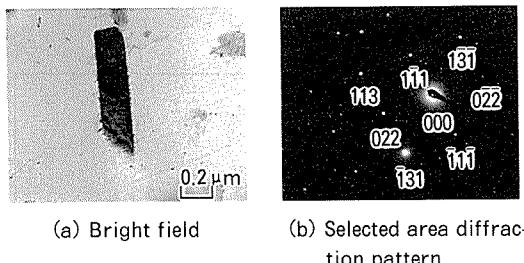


Fig. 9 TEM micrographs of annealed 2218 alloy cast bar.

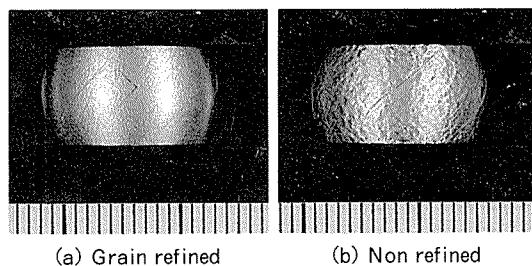


Fig. 10 Cracks on the surface of compressed 2218 alloy specimens.

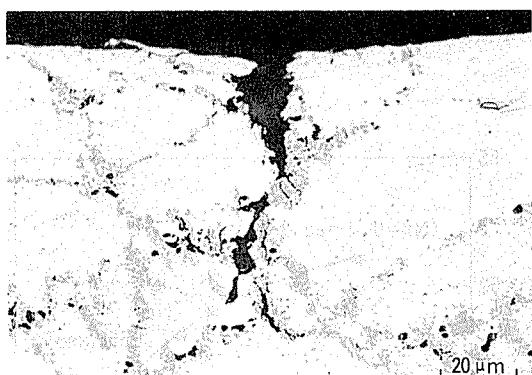


Fig. 11 Optical micrograph of surface cracks observed in a compressed 2218 alloy specimen.

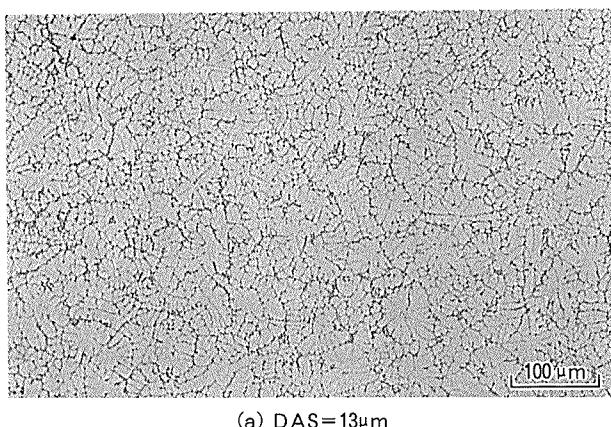


Fig. 12 Microstructure of 2218 alloy cast bars with different DAS.

DAS が大きいほど変形能が低下したと考えられる。

また、結晶粒が大きい場合、結晶粒界への転位の集積による応力集中が大きくなり、結晶粒界に亀裂が生じやすくなることで変形能が低下したと考えられる。

硬さが高い場合は変形抵抗が増加するため、低い据込み率でも試験片表面の粗大晶出物部を破壊するのに十分な応力が作用することとなり、変形能が低下したと考えられる。

Fig. 13 は水素ガス量を変化させた 2218 合金に 738K で 28.8ks の均質化処理を施した後のミクロ組織を示す。

Fig. 13 中には黒点が認められ、その数は水素ガス量が高いほど多い。この黒点は晶出物と同一位置に発生し、均質化処理前、つまり鋳造状態では認められなかった。したがって、黒点は均質化処理によって水素ガスが凝集化して形成したキャビティと考えられる。このようなキャビティも晶出物と同様に応力集中源となるため、水素ガス量が多いほど変形能が低下したと考えられる。

ところで、均質化処理温度が高いと、亀裂の起点及び伝播経路となる晶出物の分散、球状化が促進されるほか、晶出物の溶入量が若干多くなること等<sup>9)</sup>により変形能が

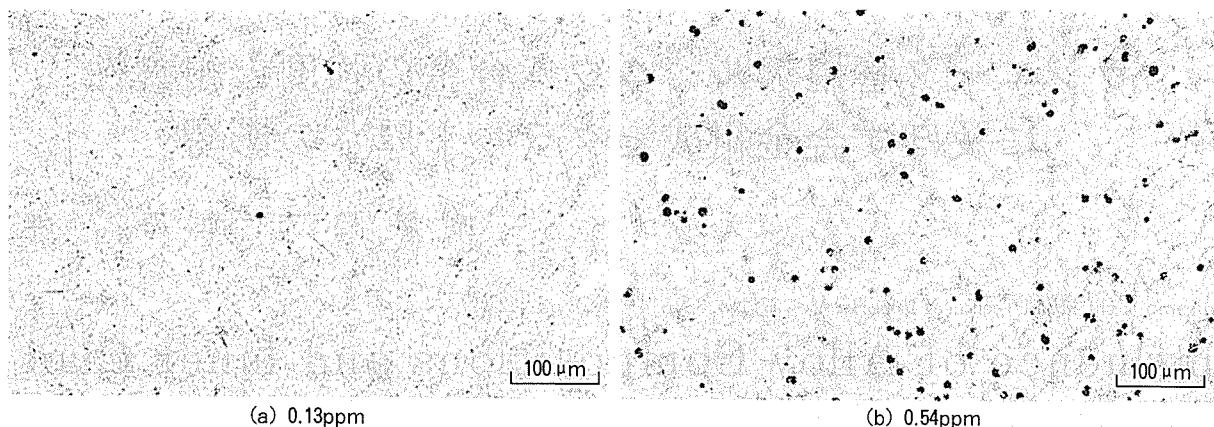


Fig. 13 Optical micrographs of homogenized 2218 alloy cast bars containing different hydrogen gas content.

増加すると考えられ、Fig. 6 に示したように限界変形率の増加が認められた。ただし、この結果は水素ガス量が 0.2ppm と少ない場合であり、水素ガス量が多い場合は均質化処理によるキャビティの形成により変形能の増加が相殺され、必ずしも均質化処理温度の増加が変形能の大幅な増加をもたらすとは限らないと考えられる。

## 5. 結 言

2218 系アルミニウム合金鋳造棒の冷間変形能に及ぼす材料因子の影響を据込み試験で調査したところ、以下に示す結果が得られた。

- (1) 据込み試験で試験片表面に認められた亀裂の多くは応力集中源となる晶出物を起点とし、せん断力で発生、伝播する。
- (2) したがって、ニッケルの添加量を抑制して応力集中源となる晶出物量を減少させると変形能が増加する。
- (3) 凝固時の冷却速度を大きくして晶出物を微細化すると、晶出物への応力集中が緩和され、変形能が増加する。
- (4) 結晶粒を微細化すると、結晶粒界への応力集中が減少し、変形能が増加する。

(5) 軟化処理で銅やマグネシウムを安定相 S として大量に析出させると変形抵抗が低下し、変形能が増加する。

(6) 水素ガス量を減少させると、応力集中源となる水素ガスキャビティの発生が抑制され、変形能が増加する。

以上のように、2218 系合金鋳造棒の冷間変形能は製造条件で決定される材料因子が大きな影響を及ぼすため、これらの材料因子を適切に制御すれば、冷間変形能は著しく向上することが確認された。

## 参 考 文 献

- 1) T. Uno, M. Yoshida, and Y. Baba : Proceedings of 8th International Light Metal, Leoben-Vienna, (1987), 630.
- 2) 浅野和彦, 宮上 晃, 有井泰隆 : 軽金属, 35 (1985), 50.
- 3) 城谷正人, 大丸 晋, 中村春彦 : 本誌, 22 (1981), 53.
- 4) 辻 美紘, 嶋田 誠 : 軽金属, 35 (1985), 588.
- 5) 宇野照生, 馬場義雄 : 本誌, 26 (1985), 30.
- 6) 平井幸男, 金山公三, 中村 守, 佐野秀男, 久保勝司 : 軽金属, 38 (1988), 153.
- 7) K. Osakada, T. Kawasaki and K. Mori : Annals CIRP, 30 (1981), 135.
- 8) ASM : *Metals Handbook* 9th Edition, Vol. 9, (1985), 366.
- 9) 軽金属学会研究委員会編 : 研究部会報告書, No.26 (1992).

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 112-119

論 文

ラジエータ管用アルミニウム合金の強度と耐食性  
に及ぼす合金組成とクラッド厚さの影響

加 藤 健 志 池 田 洋

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 112-119

Influence of Alloy Compositions and Inner Clad  
Thickness on Strength and Corrosion Resistance  
of Aluminium Radiator Tube

Kenji Kato and Hiroshi Ikeda

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# ラジエータ管用アルミニウム合金の強度と耐食性 に及ぼす合金組成とクラッド厚さの影響

加 藤 健 志\* 池 田 洋\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 112-119

## Influence of Alloy Compositions and Inner Clad Thickness on Strength and Corrosion Resistance of Aluminium Radiator Tube

Kenji Kato and Hiroshi Ikeda

Recently gauge down is required for aluminium alloy tube stocks which have been widely utilized for automotive radiator. However, in general, it is difficult to maintain good corrosion resistance and higher strength to reduce thickness.

In this paper, influence of chemical compositions and thickness of sacrificial inner layer on strength and corrosion resistance were examined fundamentally for 0.25mm brazing sheet tube stocks having Al-1.3Mg-Zn-Si sacrificial anodic inner, Al-1.2Mn-0.5Cu-Si core and A4045 filler for non-corrosive flux process.

By forming of Mg<sub>2</sub>Si with Mg contained in inner layer, tube stocks containing 0.5mass% Si in both core and anodic inner layer indicated higher strength than low Si tube stocks. Strength also increased with the thickness of inner clad and reached over 200N/mm<sup>2</sup>, when inner clad was thicker than 40 micrometer. In order to obtain good corrosion resistance, it was important to have both sufficient inner thickness for preventing the approach of Cu diffused from core during brazing to inner surface and sufficient Zn in inner layer, for having larger potential difference than 50 mV between inner surface and core. With the sacrificial inner clad satisfying these conditions, corrosion depth of inside of tube was controlled less than inner clad thickness for long term.

## 1. 緒 言

アルミニウム材料は軽量で熱伝導性に優れ、ろう付け工法によって接合が可能なため、自動車用熱交換器に広く用いられている。自動車用ラジエータのアルミ化は、古くは1950年代から検討され、1970年代の後半には真空ろう付け等の非フラックスろう付け工法の普及に伴って、現在の構造と同様の外面にAl-Si系合金ろう材をクラッドした溶接偏平管とコルゲートフィンをろう付け接合したもののが海外で実用化された<sup>1,2)</sup>。しかし管内面の耐食性は不凍液に依存しており、純正の不凍液が使用されな

かった場合でも耐食性を確保することが課題のひとつとされている。当時の研究では不凍液を用いずに管内面の耐食性を確保するには管内面に犠牲陽極層の付与が必要と示唆されている<sup>3,4)</sup>。国内では非腐食性フラックスを用いるろう付け工法の普及に伴って、管内面にAl-Zn合金を、外面にAl-Si合金ろうをそれぞれ配した3層クラッド管が1980年代後半に実用化され<sup>5)</sup>、それ以降急速にラジエータのアルミ化が進展している。近年は材料の薄肉化の要望が強く、犠牲陽極内皮にMgを添加してその部分及び近傍の芯強度を向上させた材料が考案されている<sup>6)</sup>。管材を薄肉化するには強度の向上が不可欠であり、それに伴って自己耐食性は低下する傾向にあり、強度と耐食性を両立させることが従来よりも困難になっ

\* 研究開発センター 第六部

Table 1 Chemical composition and structure of the specimens.

No.	Filler		Core				Inner anode				Total thickness (mm)	
	Alloy	Thickness (μm)	Composition (mass%)				Composition (mass%)			Thickness (μm)		
			Si	Fe	Cu	Mn	Si	Fe	Mg	Zn		
1	A4045 9.67Si 0.12Fe	25	0.50	0.17	0.47	1.16	0.35	0.20	1.26	0.97	25	
2							0.36	0.20	1.30	1.47	40	
3											54	
4											25	
5											40	
6											54	
7			0.12	0.17	0.47	1.14	0.08	0.19	1.26	0.95	25	
8											40	
9											54	
10							0.08	0.19	1.29	1.47	25	
11											40	
12											54	

ている。これまで管材の薄肉化に必要な強度と耐食性に関する基礎的な検討はほとんど報告されていない。本報では、犠牲陽極内皮を有する非腐食性フラックスろう付け工法用薄肉3層ラジエータ管材を対象として、犠牲陽極内皮の厚さや内皮及び芯の特定成分が強度と管内面の耐食性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

芯材の両側にろう材と犠牲陽極内皮材をクラッドした3層ブレージングシートと芯材及び内皮材の単板を試作した。試作材の化学成分と構成をTable 1に示す。芯は従来から本用途に多用されているA3003合金を高強度化したAl-1.2Mn-0.5Cu系合金で、Siの添加量は0.1及び0.5%とした。犠牲陽極内皮は高強度化を目的として、従来のA7072合金に1.3Mgを添加したAl-Mg-Zn系合金で、Zn添加量を1.0及び1.5%に、Si添加量を0.1及び0.4%にそれぞれ変化させた。ろう材はA4045合金とした。均質化処理した芯の片面に犠牲陽極内皮材を、また他方の面にろう材を貼り合わせ、熱間で合わせ圧延してブレージングシートを作製した。その際、内皮のクラッド率は10, 16, 22%に変化させた。ブレージングシートはその後、冷間圧延と中間焼純を経て調質H14の0.25mm厚さに仕上げた。この状態で犠牲陽極内皮の厚さは25, 40及び54μmとなる。なお、各芯材及び内皮材单板も同様の工程で作製した。ブレージング

Table 2 Composition and characteristics of corrosion test solution.

Solution	Composition of solution (ppm)*				pH	EC (ms/cm)
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>		
A	195	60	1	30	3.0	1.1
A'			—	—		
B	300	100	10	—	5.6	1.3
B'			—	—		

\* : Anions are added as sodium salts and cations are added as chlorides.

シートと单板は、その後、不活性雰囲気ろう付け炉で868K×0.05h加熱して供試材とした。

### 2.2 試験方法

#### (1) 機械的性質

ろう付け熱処理直後と4週間室温時効(放置)後の各ブレージングシートから切り出したJIS Z 2201の5号試験片を用い、引張試験をおこなった。

#### (2) 内面腐食試験

腐食試験は、ASTM D 1384を模した以下に示すビーカ全浸漬試験を採用した。試験片は、ろう付け熱処理した各ブレージングシートを50×80mmに切断し、ろう材と端部をシリコーン樹脂で被覆した後、樹脂製スペーサーを用いて相互に接触しないよう隔て、6枚を1組としてガラス棒に吊るし腐食液に一定期間浸漬した。腐食液

には、近年国内で用いられている、各イオン濃度をTable 2のように定めたA液とB液の水溶液を用いた。蒸留水に、食塩、硫酸ナトリウム、塩化第二銅2水和物及び塩化第二鉄6水和物の各1級試薬をそれぞれ溶解して作製した。各腐食液を1リットルのビーカーに充填し、電気ヒーターで361K-8h、室温-16hを1サイクル(1日)とする温度サイクルを繰り返した。その際腐食性を加速するため溶液には常時空気を吹き込み、攪拌子で弱攪拌を行なった。試験溶液は劣化を考慮して1ヶ月毎に更新した。浸漬期間が終了した試験片はリン酸・クロム酸水溶液で煮沸して腐食生成物を除去し、顕微鏡で焦点深度を測定して腐食深さを求めた。

#### (3) 板厚断面方向の元素分布

ろう付け熱処理した各ブレージングシートの断面を板厚方向にX線マイクロアナライザで半定量線分析した。測定元素はCu, Zn, Si, Mg, Mn及びAlの6種で、各元素ともK $\alpha$ 特性X線を用いた。

#### (4) 板厚断面方向の自然電極電位分布

ろう付け熱処理した各ブレージングシートの犠牲陽極内皮表面をエメリーペーパーで約20, 30, 40及び50μm研削し、その試片の端面とろう材面を樹脂で被覆して測定に供した。自然電極電位の測定溶液には、腐食試験に用いたA, B液を基本組成として、溶液中の金属イオンの還元析出を避けるために金属イオンを除去したA', B'溶液を用いた。両液とも硫酸と塩酸で調合し、水酸化ナトリウム水溶液でpHをそれぞれ腐食液のA液及びB液と同様の値に調整した。自然電極電位は、参照電極として飽和カロメル電極を用い、室温で弱攪拌しながら測定した。電位測定結果は測定開始から約8時間経過後の安定した値を代表値とした。

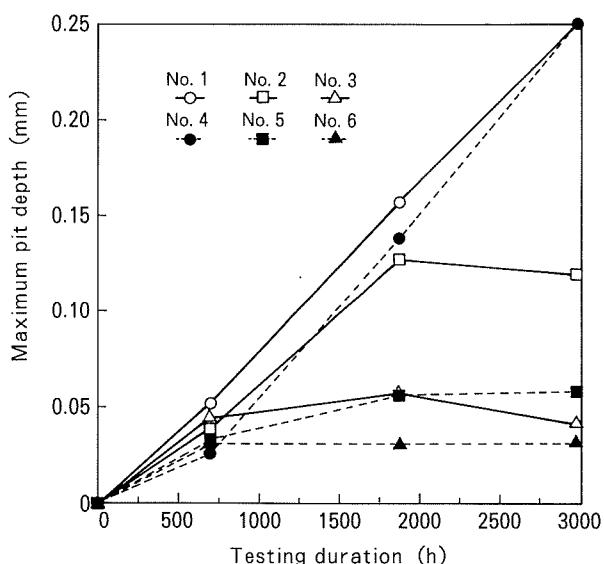


Fig. 2-a Results of corrosion test in A solution for high Si specimens.

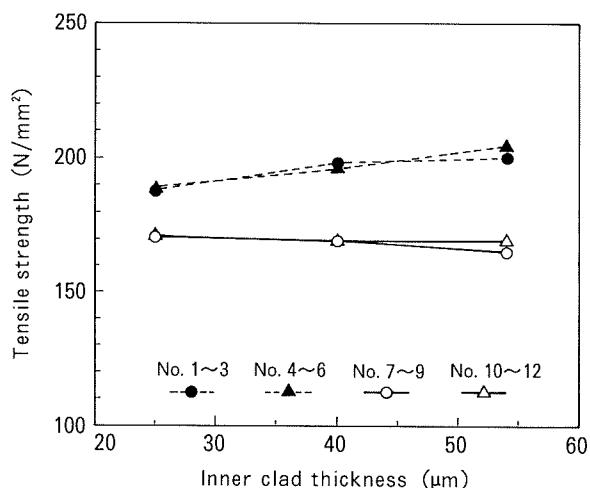


Fig. 1 Relation between tensile strength after brazing and inner clad thickness (measured 672h after brazing).

### 3. 実験結果

#### 3.1 クラッド厚さが強度に及ぼす影響

Fig. 1に犠牲陽極内皮の厚さと芯と内皮の組成が引張強さに及ぼす影響を示した。ろう付け加熱4週間後の引張強さは、芯及び内皮のSi濃度が低い場合は内皮の厚さによって変わらなかった。他方、芯及び内皮のSi濃度が高い場合には、内皮の厚さが厚くなるにつれて強度が高くなる傾向が認められた。また引張強さはろう付け加熱直後と比べて672h(4週間)後には約10N/mm<sup>2</sup>大きくなかった。

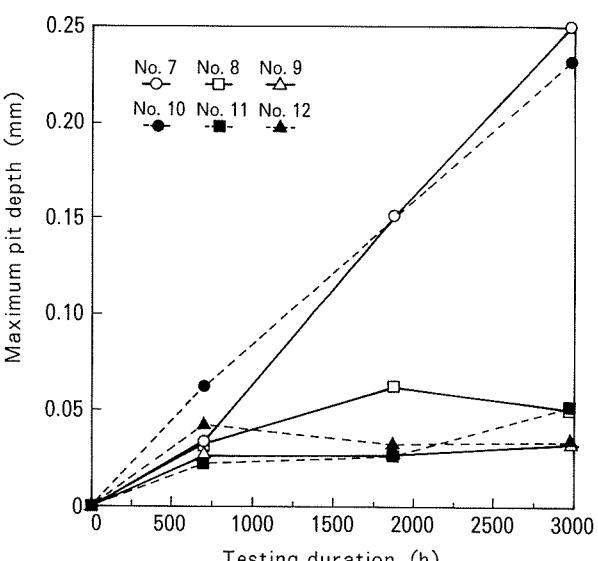


Fig. 2-b Results of corrosion test in A solution for low Si specimens.

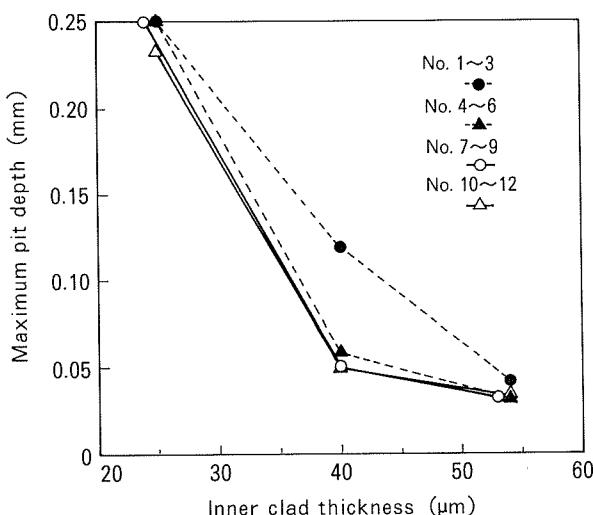


Fig. 3-a Relation between maximum pit depth after 2980h corrosion test in A solution and inner clad thickness.

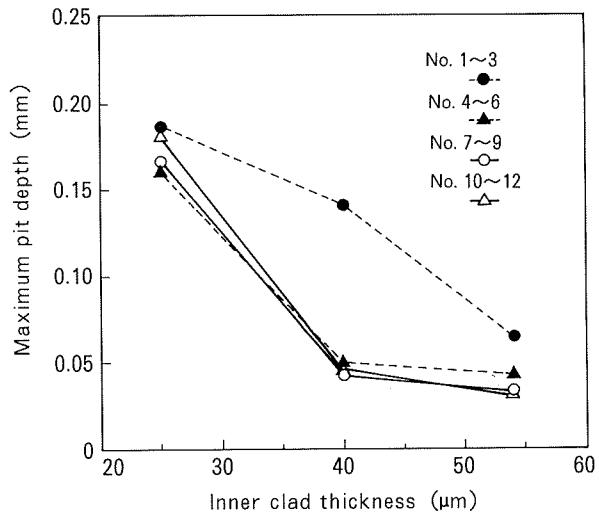


Fig. 3-b Relation between maximum pit depth after 2810h corrosion test in B solution and inner clad thickness.

### 3.2 内皮厚さと添加成分が耐食性に及ぼす影響

A液中で浸漬腐食試験をおこなった各供試材の最大腐食深さの経時変化をFig. 2に、浸漬時間が最長の2980h(18週間)浸漬後の最大腐食深さと犠牲陽極内皮厚さの関係をFig. 3-aに示した。そしてB液中で浸漬腐食試験をおこなった各供試材の最長の2810h(17週間)試験後の最大腐食深さと犠牲陽極内皮厚さの関係をFig. 3-bに示した。また、Fig. 4にはA液に1880h(11週間)浸漬した代表的供試材の最大腐食部断面ミクロ組織を示した。これらの結果から、溶液に依らず犠牲陽極内皮の影響が最も大きく表れており、内皮が厚くなるにつれて最大腐食深さが小さくなることが確認された。Fig. 2に示すようにA液中で浸漬した場合、内皮厚さが25μmの場合には、最大腐食深さは試験期間に比例して深くなり、2980hではほぼ0.25mmの板を貫通した。犠牲陽極層の厚さが40μm以上の場合には最大腐食深さは試験期間に依らずほぼ一定値を示した。その中でも内皮厚さが厚く、内皮のZn量が多く、さらに芯及び内皮中のSi濃度が少ない場合に耐食性が最も良好で、Fig. 4に示したように孔食の深さが内皮層の内部で抑制されていた。B液でも全く同様の傾向がみられたが、A液よりは腐食の促進性が小さかった。本報で用いた腐食試験液の電気伝導度は、A液が1.1ms/cm、B液が1.3ms/cmと測定され比較的希薄である。したがって犠牲陽極の効果は狭い範囲に限定され、長期試験の間に孔食径が一定以上に達すると、その後の腐食は板厚方向に進展するものと当初想定された。ところが実際には、A液の場合1880hまでは個々の孔食が独立したまま時間の経過と共に孔食径は拡大して約2mmに達し、その後2980hの時点では複数の孔食が合体しその径は5mm以上に達したが、耐食性の良好な試料では深さ方向への腐食の進展は観察されなかった。

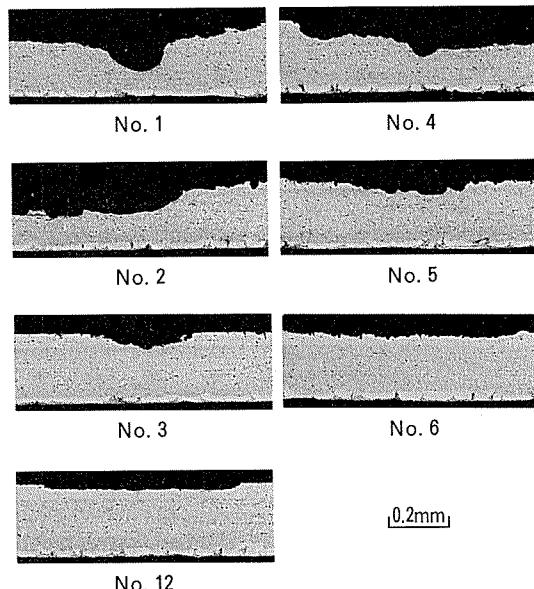


Fig. 4 Cross sections of pit for typical specimens after 1880h corrosion test in A solution.

B液の場合もA液と同一の傾向を示した。また、腐食が芯に到達した場合には粒界腐食の発生も想定されたが、本試験では粒界腐食は観察されなかった。

### 3.3 板厚断面方向のEPMA分析

ろう付け加熱を施した代表的供試材について、板厚方向にEPMAで線分析した結果をFig. 5に示した。いずれの供試材でも内皮中に添加されたZnはろう付け加熱によって芯材側に約100μm拡散していた。ろう付け後の内皮表面Zn濃度は、拡散によってろう付け前より低下したが、内皮が厚く添加量が多いほど高くなかった。ま

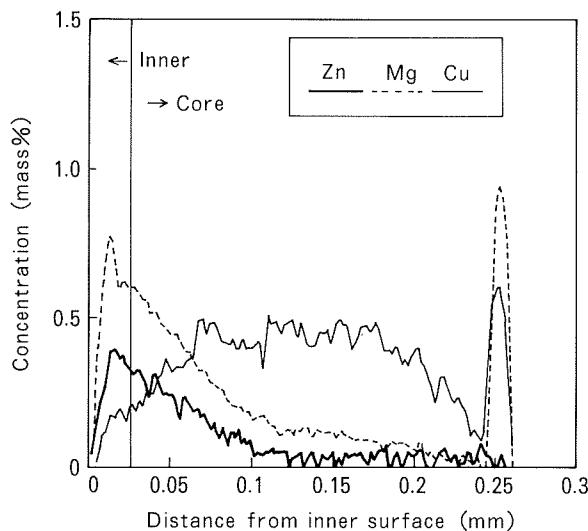


Fig. 5-a Results of EPMA line scan of Zn, Mg, and Cu across the brazed specimen No. 1.

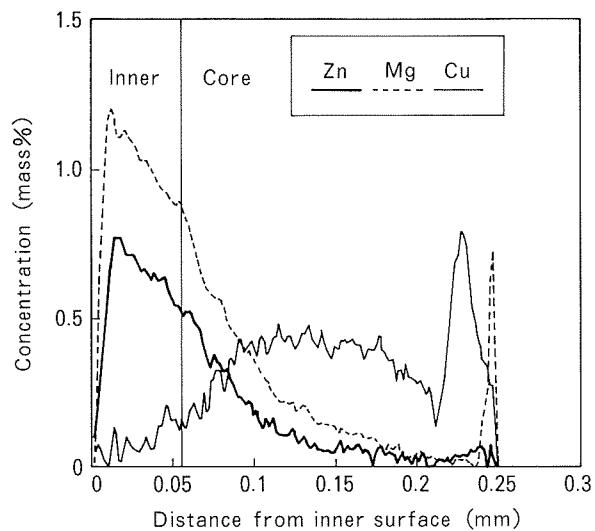


Fig. 5-b Results of EPMA line scan of Zn, Mg, and Cu across the brazed specimen No. 3.

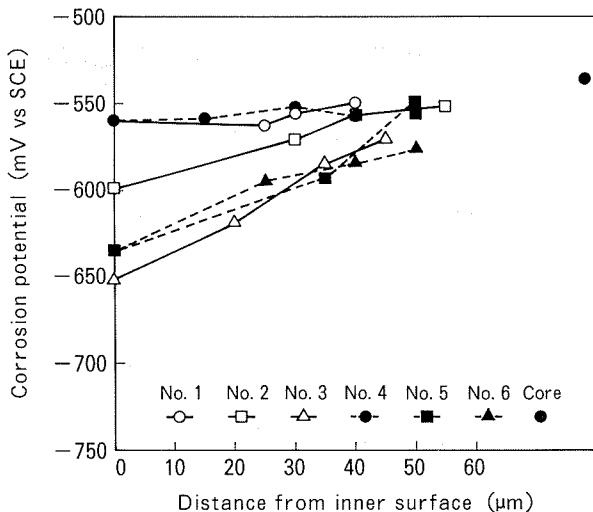


Fig. 6-a Results of corrosion potential distribution measurement in A' solution for high Si specimens.

た、芯材の Cu はろう付け加熱の際に内皮に拡散し、内皮が薄い場合には内皮表面まで到達していた。逆に、内皮の厚さが 40 μm 以上の場合には、芯に添加した Cu の拡散は内皮部分の途中で止まり表面には到達していなかった。また、芯の Mn は内皮にほとんど拡散していなかった。

### 3.4 板厚断面方向の電位分布

犠牲陽極内皮の表面から順次切削した試片について自然電極電位を測定した。A' 液中で測定した結果を Fig. 6 に示した。自然電極電位は卑な内皮表面から貴な芯にかけて連続的な電位勾配を形成していた。内皮部分及びその近傍の電位は、内皮厚さが大きく、Zn 濃度が高く、内皮の Si 濃度が低い場合により卑であった。また、芯

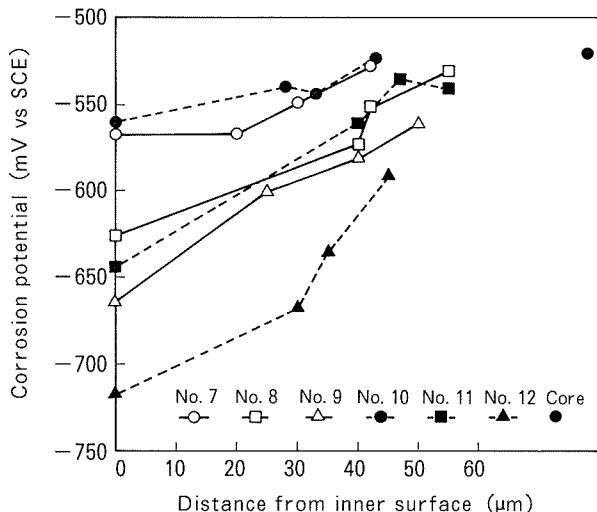


Fig. 6-b Results of corrosion potential distribution measurement in A' solution for low Si specimens.

材単体の電位は芯材中の Si 濃度が低い場合に貴になった。

## 4. 考察

### 4.1 内皮厚さと合金組成が強度に及ぼす影響

Fig. 1 で示したろう付け加熱後の引張強さは、芯及び内皮の Si 濃度が高い場合では犠牲陽極内皮が厚くなるに従って高くなる傾向がみられた。これは内皮の引張強さが芯材の引張強さより高いことを示唆している。プレーリングシートを考えた場合、Fig. 5 に示すようにろう付け加熱中に内皮から芯に向けて Mg が拡散するが、拡散した Mg の濃度は内皮近傍ほど高く、ろう付け後の Mg

Table 3 Mechanical properties of isolated core and inner anode.

	Si	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
Core	High	173	65	16
	Low	163	61	17
Inner	High	241	137	11
	Low	168	70	11

含有量を平均化すると明らかに芯より内皮のほうが高くなっている。一方、芯及び内皮の Si 濃度が低い場合にはろう付け加熱後の引張強さはほとんど変わらなかった。芯材と内皮材の単板をろう付け加熱し、4 週間室温放置後の機械的性質を Table 3 に示す。Mg が 1.3 % 添加されている内皮材では Si 濃度の影響を受けやすく、Si 濃度の高い方が約 70N/mm<sup>2</sup> 引張強さが高くなった。ところが芯材には Mg が添加されていないため Si 濃度の影響は小さく、Si 濃度の高い方が 10N/mm<sup>2</sup> 引張強さが高くなかった。このように芯材と内皮材の引張強さを単板で比較すると Si 濃度の差が明確に認められた。これは Mg と Si が Mg<sub>2</sub>Si を形成し、それが微細に析出することによって強度が向上したと考えられた。また Mg<sub>2</sub>Si は室温で析出するため、ろう付け加熱直後と比べ 672h(4 週間) 後には約 10N/mm<sup>2</sup> 大きくなつたと考えられた。

#### 4.2 内皮厚さと合金組成が耐食性に及ぼす影響

##### 4.2.1 Si が存在すると電位差が縮まる理由

Fig. 2～Fig. 4 に示したように、高強度を指向して犠牲陽極内皮及び芯の Si 濃度を高くすると内面の耐食性が低下する傾向が見出された。また Fig. 6 によれば、Si 濃度の増加によって内皮中では自然電極電位が貴になり、芯材中では逆に卑になることが示されており、犠牲陽極内皮表面と芯材の電位差が縮小したために耐食性が低下したと考えられた。このような Si 濃度の自然電極電位に及ぼす影響は次のように考えられる。犠牲陽極内皮中の Si は一部が Mg と結合して金属間化合物 Mg<sub>2</sub>Si を形成し、残りは固溶していると考えられる。固溶 Si は自然電極電位を貴にする<sup>7,8)</sup> ことが知られており、また Mg<sub>2</sub>Si も純アルミニウムに比べれば多少貴である<sup>9)</sup> ことが知られている。したがって、内皮部分の Si は自然電極電位を貴にすると考えられる。他方芯の場合には、自然電極電位は主に固溶した Mn と Cu によって貴になるとと考えられるが、Si が添加されると Mn と Si が化合物を形成し固溶 Mn が減少するため自然電極電位が卑に移行する<sup>10)</sup> と考えられる。

Table 4 Corrosion depth and potential difference between inner surface and pit bottom.

No.	Corrosion depth <sup>*1</sup> (μm)	Ecorr at inner surface <sup>*2</sup> (mV SCE)	Ecorr at pit bottom <sup>*2</sup> (mV SCE)	Potential difference <sup>*3</sup> (mV)
1	>250	560	(535) <sup>*4</sup>	25
2	120	600	(535) <sup>*4</sup>	65
3	50	635	570	65
4	>250	560	(535) <sup>*4</sup>	25
5	60	635	550	85
6	30	650	590	60
7	>250	550	(520) <sup>*4</sup>	30
8	50	625	530	95
9	30	665	600	65
10	>250	560	(520) <sup>*4</sup>	40
11	40	640	540	100
12	30	720	670	50

\*1 : After 2980h immersion test in A solution.

\*2 : Read out from Fig. 6.

\*3 : Difference between bottom of pit and inner surface.

\*4 : ( ) indicates Ecorr of core alloy.

#### 4.2.2 犠牲陽極作用が期待できる電位差

Fig. 3 に示したように、本報で検討した範囲では、犠牲陽極内皮の厚さが 25μm の場合には試験期間とともに腐食深さが増大したのに対し、内皮の厚さが 40μm 以上の場合には最大腐食深さは長期間にわたってほとんど変化しなかった。この両者の差は犠牲陽極効果が有効に作用したか否かによるものとみなされる。そこで、犠牲陽極効果が発揮されるために犠牲陽極層と被防食部との間にどの程度の電位差が必要かについて考察した。Fig. 6 に示した自然電極電位測定結果から、孔食底部と内皮表面との電位差を求め、Table 4 に示した。貫通腐食が観察された内皮厚さが 25μm の試料 (No. 1, 4, 7 及び 10) では内皮表面と芯との電位差は約 25～40mV であった。また腐食が芯に到達した後に抑制された試料 (No. 5, 8 及び 11) では内皮表面と腐食底部の電位差は約 85～100mV であった。他方、内皮の内部で孔食が抑制された試料 (No. 6, 9 及び 12) では内皮表面と腐食底部の電位差は 50～65mV であった。したがって、良好な犠牲陽極効果を確保するためには内皮表面と芯の間に少なくとも 50mV の電位差が必要と考えられた。この値は 10ppm の Cu<sup>2+</sup> を添加した ASTM 溶液<sup>11)</sup> の 10 倍濃度溶液中で、塩化物フックスろう付け及び真空ろう付けしたアルミラジエータの耐食性を調査した Naruki らの報告<sup>4)</sup> とほぼ合致していた。また、管内面に

Al-Zn 合金を配した管材を用いて非腐食性フラックスろう付け工法で製造されたラジエータにおいて、芯材と犠牲陽極材との間に 90mV の電位差を確保すると本報と同じ A 液中で良好な耐食性を示したことが報告されており<sup>5)</sup>、本報の結果と矛盾しない。さらに板垣ら<sup>12)</sup>によれば、希薄溶液中では孔食内部で塩素イオンの濃縮を生じて孔食電位が低下するために、犠牲陽極層があっても芯材に孔食が進行する場合がある。1ppm の Cu<sup>2+</sup> を添加した 40°C の水道水中（塩素イオン濃度=約 8 ppm）で、有効な犠牲陽極効果を得るには 90mV の電位差が必要と報告されている。この結果は、溶液が本報に比べて著しく希薄であることを考慮しなければならないが、板垣らの報告における被防食体を本報では芯とみなせ、前述しているように本報では 85mV 以上の電位差を必要とすることから、両者の結果は必ずしも矛盾しない。他方、本報の腐食液とほぼ同様の 0.03%NaCl 溶液（塩素イオン濃度=181ppm）中では、孔食電位から 30mV 程度卑に維持することで良好に陰極防食できるとの報告があり<sup>13)</sup>、本報の結果と異なる。これは本報の場合、サイクル腐食試験の降温時に陰極防食の抵抗となる擬ペーマイト皮膜が生成され、非孔食部の孔食電位を上昇させて孔食を抑制する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の有無が影響していると考えられる。

#### 4.2.3 犠牲陽極作用の機構

内皮が 54μm である試料 No. 6, 9 及び 12 の耐食性は極めて良好で、孔食の深さは約 30μm と犠牲陽極内皮材の内部で抑制されていた。このことは、ろう付け前の内皮の厚さと実際に腐食が抑制される犠牲層の厚さとは異なることを示唆するものであり、ろう付け加熱で主要元素が拡散することを考慮すれば当然あり得る現象である。犠牲陽極層となる Zn 拡散層の内部で孔食が抑制される例は本件以外にも見出される<sup>14)</sup>が、共通するのは表面の Zn 濃度が比較的高く拡散層が厚い場合である。ここで注目すべきことは、内皮の内部で孔食が抑制される場合の必要電位差（腐食が抑制されている孔食底部の電位と犠牲陽極内皮表面の電位差）が 50~65mV であるのに対して、芯まで到達した場合の必要電位差は Si 添加量と関係なく 85~100mV と大きいことである。この理由については次のように考えられる。内皮は固溶した Zn, Mg, Si 及び極微細な Mg<sub>2</sub>Si の析出物と不純物として混入した Fe 系の析出物からなり、またろう付け加熱により芯から犠牲陽極内皮に拡散してきた Cu は固溶していると考えられる。このような系では Zn や Cu の濃度で規定される連続的な電位変化が板厚方向に形成され、それ以外の著しく貴又は卑な析出物はほとんど無いと推定される。したがって、内皮表面に平行な面では微視的な自然電極電位の変動が少なく、その部分を防食するのに必要な電位差は比較的小さいと考えられる。これに対して芯部分には 0.5% の Cu と 1.2% の Mn が共存しており、Al-Mn 系又は Al-Mn-Si 系の析出物が、そして

その周囲には固溶 Mn が低下した層が存在すると考えられる。また、ろう付け加熱を施すことで粒界腐食の感受性が生じることも報告されている<sup>15)</sup>。このように芯部分では、微視的な自然電極電位の変動が比較的大きいと想定される。さらに、孔食底部では Cl<sup>-</sup> が濃縮し、その濃度は孔食深さがより深い場合に高いと推定される。Cl<sup>-</sup> 濃度が高いほど孔食電位が卑になることは良く知られており、孔食が芯まで到達した場合、孔食の底部を防食するにはより大きな電位差が必要になると考えられる。

#### 4.2.4 実用環境への適用と課題

本報では、腐食試験方法に国内で近年よく用いられる方法を採用した。ラジエータ内に混入しそうなイオンを想定した 2 種類の溶液で腐食試験を実施したところ、B 液より A 液に浸漬した場合に腐食促進性が大きくなかった。これは中性の B 液に対して A 液が酸性であることが影響していると考えられた。しかしながら材料に及ぼす影響は全く同じであり、どちらの液でも同じ材料評価ができたと考えられた。しかし、従来用いられてきた ASTM 溶液<sup>11)</sup>等では犠牲陽極内皮を付与しても良好な防食効果が得られなかった例も報告されており<sup>16) 17)</sup>、陰極防食に必要な電位差も上述のように試験環境によって異なる。このように、本報の結果だけからラジエータ内面の耐食性が十分実証されたとは言えない。不凍液の作用を含め、今後ラジエーター内面の腐食挙動について総合的な研究が必要であろう。

## 5. 結 言

A4045 合金ろう材、Al-1.2%Mn-0.5%Cu-Si 系合金芯材及び Al-1.3%Mg-Zn-Si 系合金犠牲陽極内皮材からなる非腐食性フラックスろう付け工法用薄肉 3 層ラジエータ管材の内皮厚さ及び添加成分が、強度と管内面の耐食性に作用する影響を検討し以下の知見を得た。

(1) ろう付け加熱後の引張強さは、芯と犠牲陽極内皮の Si 濃度が高く、さらに内皮のクラッド厚さが厚いほど高くなる傾向が認められ、内皮が 40μm 以上で 200 N/mm<sup>2</sup> 以上に達した。

(2) 良好的な内面耐食性を得るには、ろう付け時に芯から拡散する Cu が内皮表面に到達することを妨げるとともに、内皮表面の電位を芯より少なくとも 50mV 低く維持することが重要である。そのためには、十分な厚さと Zn 濃度を保有する犠牲陽極内皮が必要で、それによって希薄溶液中における内面の孔食は長期間にわたって犠牲陽極内皮厚さより浅く維持できた。

## 参 考 文 献

- 1) H. K. Herr : SAE Technical Paper, 770830 (1977).
- 2) 海外のアルミニウム製ラジエータ技術調査報告書、軽金属協会、(1987)。

- 3) R. C. Dorward : *Engine Coolant Testing : State of the Art*, ASTM STP, 705 (1980), 208.
- 4) K. Naruki, Y. Hasegawa : *ibid.*, 109.
- 5) Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai, T. Fujiyoshi : SAE Technical Paper, 870180 (1987).
- 6) 伊東章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 龍川 淳 : 軽金属, 44 (1994), 246.
- 7) *Metals Handbook* (9th.Ed.), Vol.13, ASM, (1987), 583.
- 8) 杉本克久, 沢田可信, 森岡 進 : 日本金属学会誌, 34 (1970), 312.
- 9) *Metals Handbook* (8th.Ed.), Vol.1, ASM, (1961), 916.
- 10) G. J. Marshall, A. J. E. Flemming, A. Gray, R. Llewellyn : SAE Technical Paper, 940505 (1994).
- 11) ASTM D 1384-87 (1987).
- 12) 板垣武志, 当摩 建 : 軽金属, 46 (1996), 83.
- 13) 田部善一, 萩原理樹, 重永光治 : 防食技術, 23 (1974), 485.
- 14) 石井俊裕, 川瀬 寛 : 軽金属学会第 64 回大会講演概要, (1983), 87.
- 15) 海部昌治, 藤本日出夫, 竹本政男 : R & D 神戸製鋼技報, 32 (1982), 3.
- 16) 川瀬 寛 : 古河電工時報, No. 75 (1985), 215.
- 17) A. Gray, A. Howells : SAE Technical Paper, 940499 (1994).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-560 )

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 120-125

論 文

Al-Mg 合金の高温酸化における  
ホウフッ化ナトリウムの影響

高 砂 志 朗 土 田 信

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 120-125

Effect of Sodium Fluoroborate on High  
Temperature Oxidation of Al-Mg Alloys

Shirou Takasuna and Shin Tsuchida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# Al-Mg 合金の高温酸化における ホウフッ化ナトリウムの影響\*

高 砂 志 朗\*\* 土 田 信\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 120-125

## Effect of Sodium Fluoroborate on High Temperature Oxidation of Al-Mg Alloys

Shirou Takasuna and Shin Tsuchida

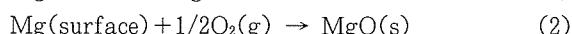
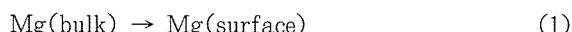
The high temperature oxidation of magnesium in the aluminium alloy is suggested to be repressed by NaBF<sub>4</sub>. The mechanism of the anti-oxidation effect of NaBF<sub>4</sub>, however, is not revealed so well. In this study, the surface layer of the aluminium alloy containing magnesium was analyzed after the heat treatment with and without NaBF<sub>4</sub> in the furnace. Only in the case that the alloy heated with NaBF<sub>4</sub> at temperatures higher than 400°C, MgO was reduced and MgF<sub>2</sub> was formed in large quantity. Magnesium reacted with BF<sub>3</sub> which was released from NaBF<sub>4</sub> during heat decomposition. Dense film which was composed of AlF<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and considered to protect the alloy from the air attack was not detected.

### 1. 緒 言

マグネシウムを含有するアルミニウム合金の熱処理時に形成される表面の酸化物は、その後の各種の表面処理に悪影響を及ぼすことがある。また、酸化物層が厚くなると、表面が茶色ないし黒色に変化し、美観を損なうことにもなる。

合金表層でのMgの酸化<sup>※1</sup>反応を抑制する方法として、加熱雰囲気中へのH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>あるいはBF<sub>3</sub>の投入<sup>2)</sup>、合金中への微量のBeの添加<sup>3)</sup>などが知られている。工業的には、NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>あるいはNaBF<sub>4</sub>のようなホウフッ化物を加熱炉内に投入する方法<sup>4)5)</sup>を用いることが多い。

ホウフッ化物の一種であるNaBF<sub>4</sub>(ホウフッ化ナトリウム)の存在下でAl-Mg合金を熱処理した際に、合金表層で生じることが予想される化学反応を以下に示す。



反応(3)により生じたBF<sub>3</sub>は、Al及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応して、合金表層にAlF<sub>3</sub>及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる膜を形成する。この膜は構造が緻密で、合金と雰囲気中の酸素の直接接触を遮断し、Mgの酸化反応を抑制すると考えられている<sup>6)</sup>。NaBF<sub>4</sub>は、熱分解時にHFなどの腐食性のガスを生じないことから、比較的取扱いやすいMgの酸化抑制剤として使用されているが、その機構などに不明な点が多い。そこで、加熱炉内にNaBF<sub>4</sub>を投入して、合金表層のMgの酸化状態について調査するとともに、実用的な条件下でのNaBF<sub>4</sub>の効果を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

供試材として、連続鋳造法により造塊したA3004合金及びA5182合金を用いた。その化学成分をTable 1に示す。鋳塊表面を10mm切削した後、切削面が25×50

\* 軽金属学会第86回春季大会(1994年5月、於・広島)にて一部発表

\*\* 研究開発センター 第三部

\*\*\* 研究開発センター 第五部

Table 1 Chemical composition. (mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Al
A3004	0.19	0.42	0.22	1.16	1.21	0.03	bal.
A5182	0.14	0.23	0.00	0.36	4.45	0.03	bal.

mmとなるよう厚さ25mmの試料を切り出した。表面に付着した油分を除去するため、アセトン中で超音波洗浄を行った後、酸化のための熱処理に供試した。

## 2.2 热処理

石英管(容積 $3.3 \times 10^{-4} \text{m}^3$ )に供試材及び $30\text{g}/\text{m}^3$ に相当する $\text{NaBF}_4$ を挿入し、外部から電気炉により加熱することで、酸化のための熱処理を行った。昇温速度を $100^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 $400^\circ\text{C}$ 、 $525^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$ 、 $575^\circ\text{C}$ 及び $600^\circ\text{C}$ に5時間あるいは、20時間保持した。石英管内の気圧が外気と同じになるよう、供試材が目標温度に到達した時点で石英管の端部に設けられている排気口を閉鎖した。

## 2.3 热処理した鉄塊の分析

供試材の表層に形成された化合物中の元素をEPMA(島津製作所製 Model 8750型)により分析した。ま

た、X線回折装置(理学電機製 RINT-2500型)を用いて、表層の化合物を同定した。X線の入射角は、極表層の化合物を同定するため、 $0.5^\circ$ とした。

試料表面の観察には、走査電子顕微鏡(株日立製作所製 FE-SEM, S-800型)を使用した。

$\text{MgO}$ 及び $\text{MgF}_2$ の定量を以下の手順で行った。

(1) 热処理後の鉄塊を常温の30mass%硝酸中に9分間浸せきし、抽出した表層化合物中のMgを原子吸光法によって定量する。

(2) (1)で得られた値と表面のEPMAによる分析から得られたMgの質量濃度との比を求め、EPMAによる分析で得られたF及びOの質量濃度にこの比を乗じ、質量に変換する。

(3) 合金表層には $\text{MgO}$ と $\text{MgF}_2$ 以外の化合物は形成されないと仮定して、それぞれの生成量を算出する。

## 3. 実験結果

### 3.1 EPMAによる断面の分析

$\text{NaBF}_4$ の存在下にて $600^\circ\text{C}$ で20時間加熱した後のA3004合金断面をEPMAにより走査した結果をFig.1

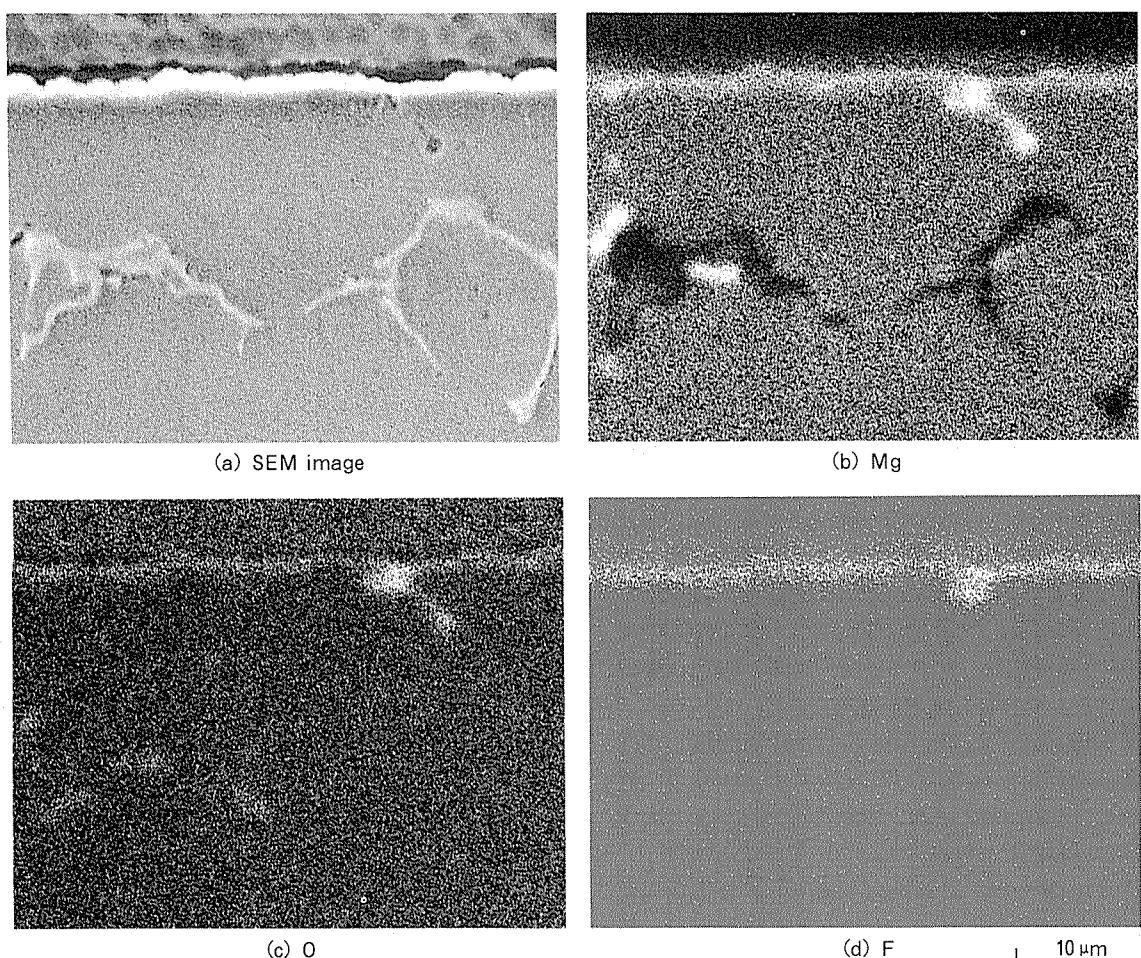


Fig. 1 Distribution of elements in the surface layer of the A3004 alloy detected by EPMA after heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 20h with  $\text{NaBF}_4$ .

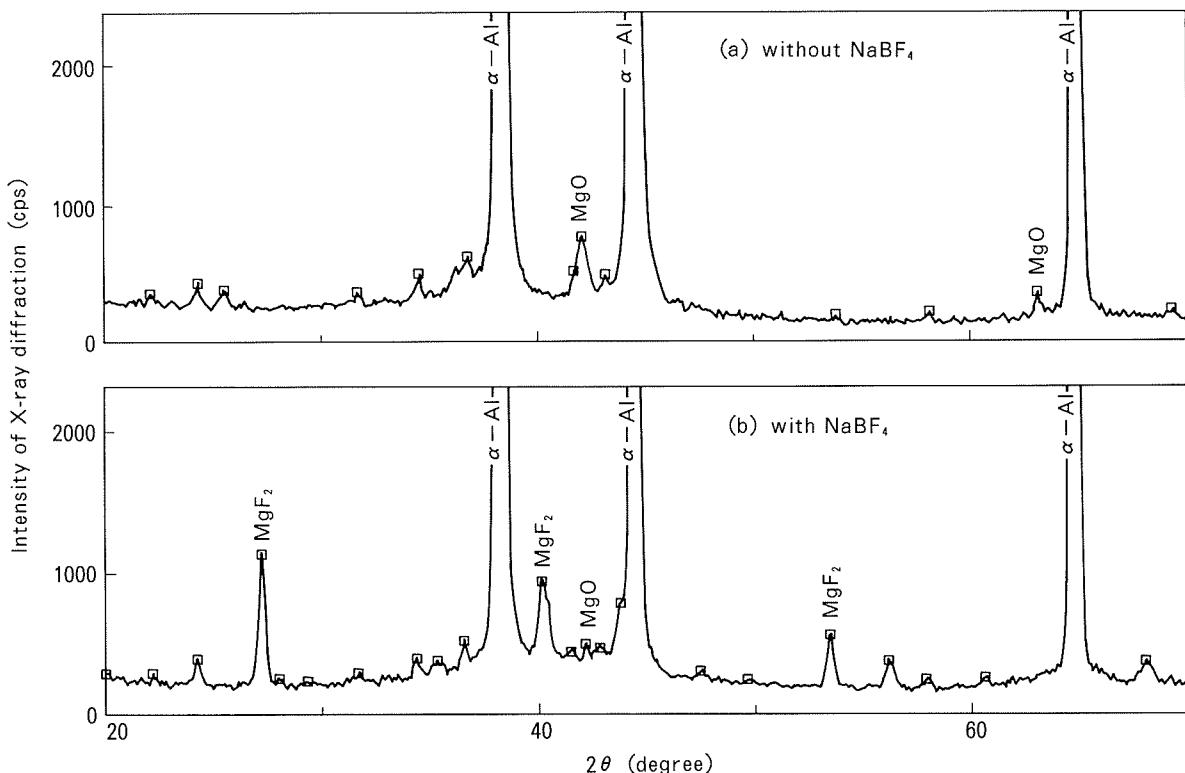


Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of the A3004 alloy after heat treatment at 600°C for 20h ; (a) without  $\text{NaBF}_4$  and (b) with  $\text{NaBF}_4$ .

に示す。鋳塊の表層から、Mg、O 及び F が検出された。

また、表層の一部に、上記の元素が特に多く検出される特異部分が認められた。

### 3.2 X 線回折による化合物の同定

熱処理した後の A3004 合金表層に形成されている化合物を X 線回折により同定した。大気中で熱処理した後の X 線回折結果を Fig. 2(a) に示す。 $\alpha-\text{Al}$  の他に  $\text{MgO}$  が検出された。 $\text{NaBF}_4$  の存在下で熱処理したときの結果を Fig. 2(b) に示す。 $\text{MgF}_2$  が多量に検出され、 $\text{MgO}$  はほとんど検出されなかった。また、Mg の酸化を抑制すると考えられている  $\text{AlF}_3$  及び  $\text{B}_2\text{O}_3$  は検出されなかった。

### 3.3 走査電子顕微鏡 (SEM) による表面の観察

熱処理した後の A3004 合金表面を走査電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は、大気中にて 550°C で 5 時間加熱した後の表面である。Mg の酸化物生成によると思われる隆起が認められた。いっぽう、Fig. 3(b)～(d) は、 $\text{NaBF}_4$  存在下で 5 時間加熱した後の同合金の表面である。これらの表面にはヒゲ状の物質が生成しているのが認められ、加熱温度が高いほど大きく成長していることが分かった。このヒゲ状の物質は、500°C 以下の加熱では、20 時間以上保持しても認められなかった。

### 3.4 EPMA による表面の分析

A5182 合金表層の Mg、O 及び F 濃度には、Fig. 4 及び Fig. 5 に示すように加熱温度の影響が認められた。

大気中で加熱したときには、温度が高いほど O 濃度は増加した (Fig. 4)。特に 550°C を超えると O 濃度は急激に増加した。いっぽう、炉内に  $\text{NaBF}_4$  を投入して加熱した場合には (Fig. 5)，400°C 以下の表層の O 濃度は大気中とほぼ同じであったが、400°C を超えると、大気中と異なり、O 濃度の増加はほとんど認められなかつた。それに代わって、この温度域では、F 濃度が急激に増加していた。

## 4. 考 察

### 4.1 $\text{NaBF}_4$ の酸化抑制効果

大気中の加熱では、Fig. 4 に示したように、温度の上昇に伴い合金表層の O 濃度が増加した。また、その際、Mg 濃度も増加した。これは、Mg の酸化反応が活発になった結果と考えられる。

いっぽう、炉内に  $\text{NaBF}_4$  を投入した場合には、Fig. 5 に示したように、400°C 以下では、Mg の酸化が抑制される効果は認められなかつたが、400°C を超えた領域では、加熱温度が上昇しても Al-Mg 合金の表層の O 濃度はほとんど増加せず、Mg の酸化反応が抑制された。このとき、合金表層の Mg 及び F 濃度が急激に増加していることから、合金の表層には  $\text{MgF}_2$  が形成されたと考えられる。

これまで、ホウフッ化物の存在下では、熱処理中に合金表層に形成される  $\text{AlF}_3$  あるいは  $\text{B}_2\text{O}_3$  の緻密な膜が、

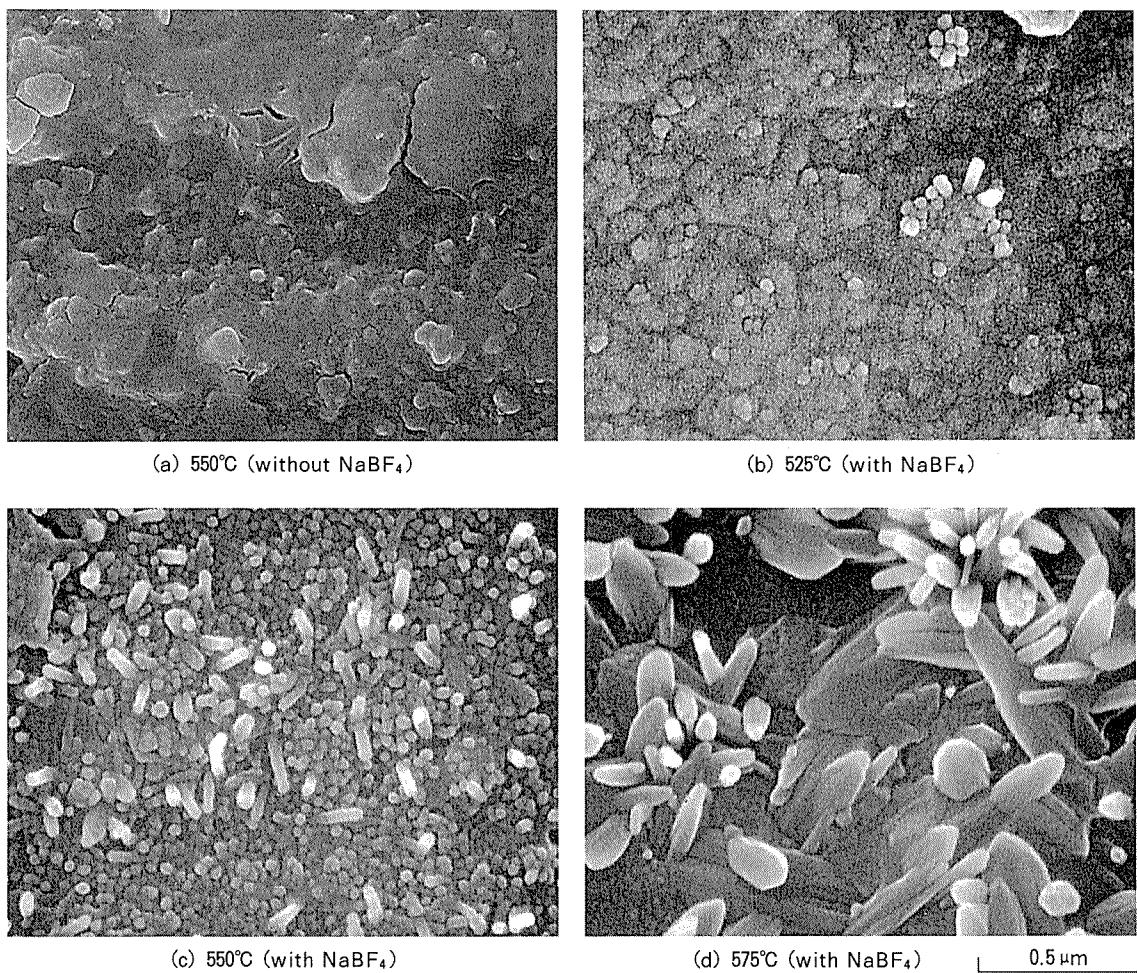
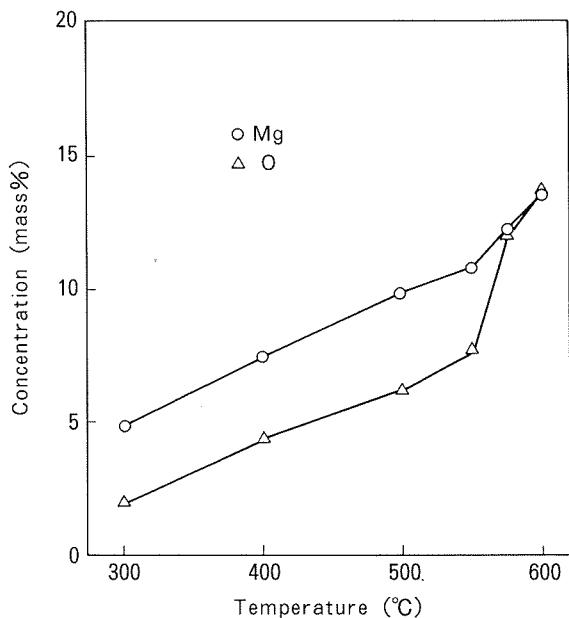
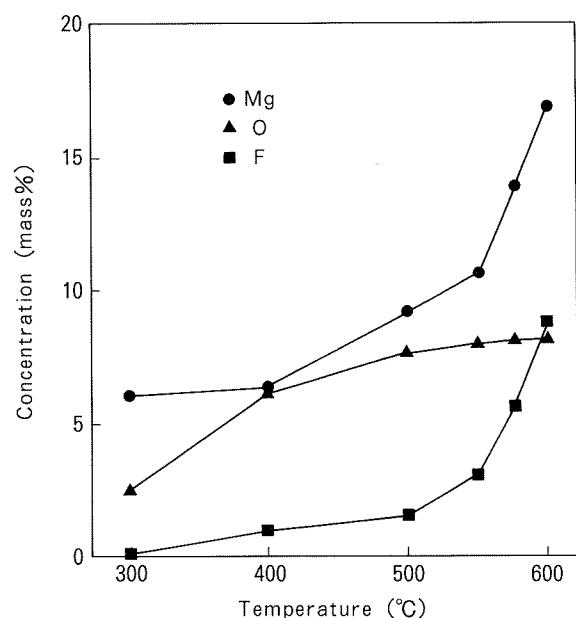


Fig. 3 Scanning electron micrographs of the A3004 alloy after heat treatment for 5h.

Fig. 4 Concentration of Mg and O in the surface layer of the A5182 alloy after heat treatment for 5h without any  $\text{NaBF}_4$ .Fig. 5 Concentration of Mg, O and F in the surface layer of the A5182 alloy after heat treatment for 5h with  $\text{NaBF}_4$ .

合金と雰囲気中の  $O_2$  との接触を遮断し、Mg の酸化が抑制されると考えられてきた<sup>4)~6)</sup>。しかしながら、炉内に  $NaBF_4$  を投入しても合金表層から緻密な膜を構成する化合物が検出されなかつたこと、及び、合金表層での Mg の反応生成物量は減少しなかつたことから、熱処理中に合金と雰囲気との接触が遮断されたとは考え難い。すなわち、Mg の酸化反応が抑制されたのは、 $MgO$  の代わりに  $MgF_2$  が合金表層に形成されたためであると考えられる。 $NH_4BF_4$  のように熱分解温度 ( $205^\circ C$ ) が Mg の反応が活発になり始める温度 ( $350\sim400^\circ C$ )<sup>8)9)</sup> より低いホウフッ化物では、熱分解により発生する  $BF_3$  は、昇温中に Al あるいは  $Al_2O_3$  と反応するが、 $NaBF_4$  は熱分解温度 ( $384^\circ C$ ) が Mg の反応が活発になる温度域に一致するため、Mg と優先的に反応すると考えられる。そして、Fig. 3 の SEM 写真に示したヒゲ状の物質は、 $MgF_2$  が急増する  $500^\circ C$  を超える温度域でのみ認められることから、 $MgF_2$  が主成分であると考えられる。

#### 4.2 $NaBF_4$ 存在下での Mg の挙動

熱処理によって A5182 合金の表層に形成された  $MgO$  量を、原子吸光及び EPMA の分析結果から算出して、Arrhenius plot すると Fig. 6 のようになる。400°C 以上の直線部分の傾き及び切片から、大気中加熱における  $MgO$  の生成反応の速度定数  $k_1$  は (8) 式で求められる。

$$k_1 = 2.47 \times 10^3 \cdot \exp(-25.9 \times 10^3 / RT) \quad (8)$$

(R : 気体定数, T : 加熱温度(K))

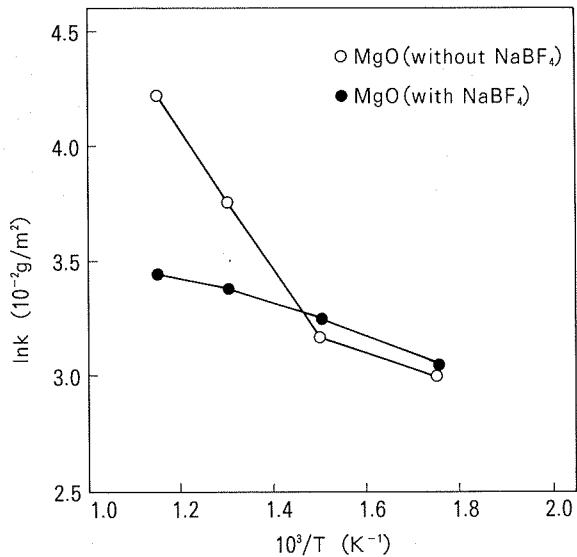


Fig. 6 Temperature dependance of  $MgO$  and  $MgF_2$  formed in the surface layer of the A5182 alloy after heat treatment for 5h.

いっぽう、 $NaBF_4$  が存在下での速度定数  $k_2$  は (9) 式となる。

$$k_2 = 64.1 \cdot \exp(-5.15 \times 10^3 / RT) \quad (9)$$

$k_1$  と  $k_2$  を比較すると、410°C 以下では、 $k_1 < k_2$ 、410°C より高温では、 $k_1 > k_2$  となるため、410°C を超えると  $NaBF_4$  の投入による Mg の酸化抑制の効果が現れるこ

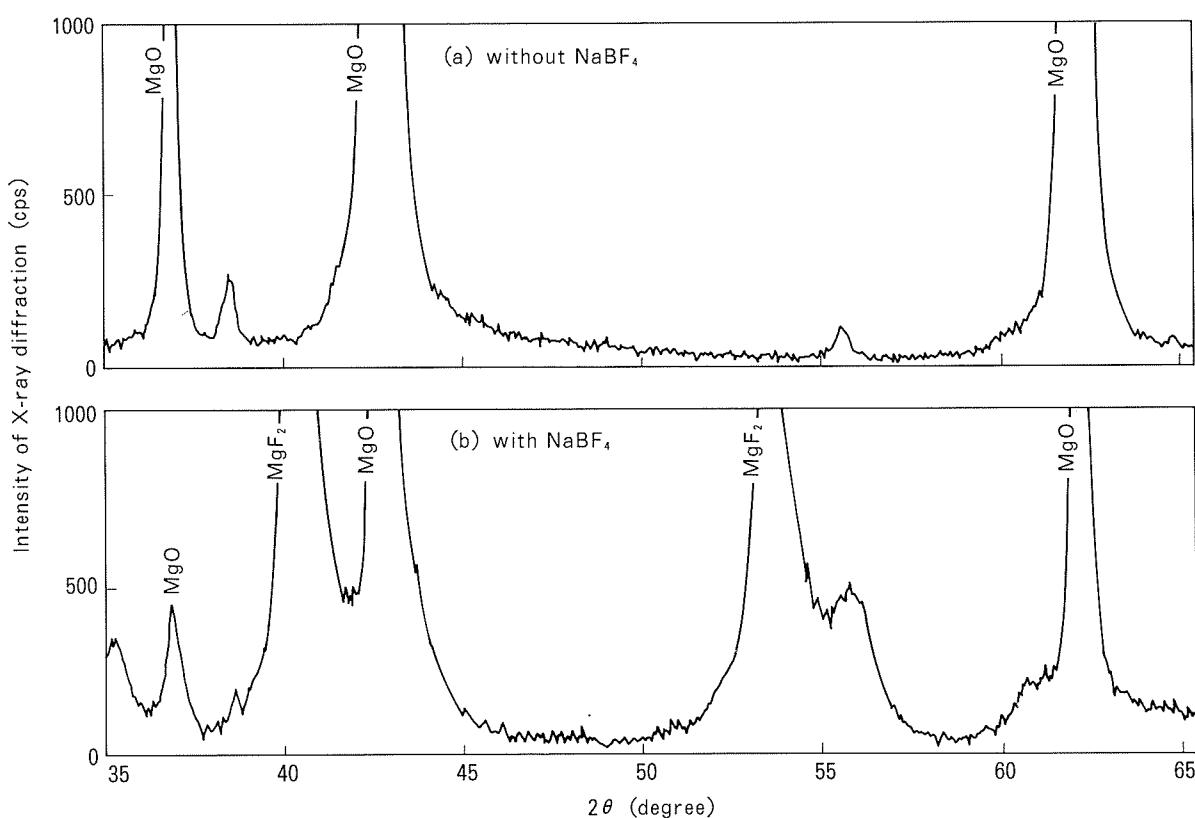
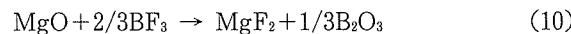


Fig. 7 X-ray diffraction spectrum of the annealed  $MgO$  powder at  $600^\circ C$  for 20h ; (a) without  $NaBF_4$  and (b) with  $NaBF_4$ .

とが分かる。ただし、実際には 384°C より低い温度では NaBF<sub>4</sub> は分解しないので、Fig. 6 のように低温側では、 $k_1 = k_2$  となる。

#### 4.3 NaBF<sub>4</sub> 存在下での MgO の挙動

断面の EPMA による分析で、加熱後の表層の一部から、O 及び F が強く検出された (Fig. 1)。この部分では O が F より鉄塊の内部まで分布していた。Mg の酸化とフッ化物化が競合した結果とも考えられるが、先に形成されていた MgO が MgF<sub>2</sub> に変化した可能性もある。そこで、大気中及び NaBF<sub>4</sub> の存在下で MgO の粉末に、600°C で 20 時間の熱処理を加え、反応生成物を分析した。大気中で熱処理した後の X 線回折の結果を Fig. 7(a) に示す。ここでは、MgO 以外の化合物は検出されなかった。いっぽう、NaBF<sub>4</sub> の存在下で熱処理した場合には、Fig. 7(b) に示すように、MgO の他に MgF<sub>2</sub> が検出された。すなわち、以下の反応により MgO が MgF<sub>2</sub> に変化したと考えられる。



この反応における 600°C での MgF<sub>2</sub> の生成自由エネルギーは、-65.1 kJ/mol とされているため<sup>10)</sup>、Fig. 1 の結果から推察した反応 (10) が右辺へ進行する可能性は十分ある。ただし、X 線回折で B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が検出されなかったことなどから、反応 (10) により生成する MgF<sub>2</sub> は少量であると考えられる。

## 4. 結 言

Al-Mg 合金の熱酸化反応を抑制する NaBF<sub>4</sub> の効果については、これまで合金表層に形成される AlF<sub>3</sub> あるいは B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの化合物の緻密な膜が合金中の Mg と O<sub>2</sub> との接触を遮るために考えられてきた。しかしながら、本研究の結果、MgO の代わりに MgF<sub>2</sub> が形成されることで酸化が抑制されていることが判明した。NaBF<sub>4</sub> の存在下で Al-Mg 合金を加熱したときに起こ

る表面の熱酸化反応について得られた知見を以下に示す。

(1) 400°C 以下では、NaBF<sub>4</sub> 存在下でも Mg の酸化は抑制されなかった。

(2) 400°C を超えると、炉内に NaBF<sub>4</sub> を投入することで Mg の酸化反応が抑制された。

(3) 400°C 以下では、NaBF<sub>4</sub> の熱分解が生じない (<384°C)，あるいは NaBF<sub>4</sub> の熱分解より発生する BF<sub>3</sub> と Mg が十分に反応せず (384~400°C)，フッ化物化が速やかに進行ないと考えられる。

(4) 400°C を超えると、MgF<sub>2</sub> の生成量が増加する。これは、NaBF<sub>4</sub> の分解温度 (384°C) が、NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (205°C) などの他のホウフ化物に比べて高く、Mg の反応が活発になり始める温度 (350°C~400°C) に一致するため、Mg のフッ化物化が酸化に優先し、その結果、MgO の生成が抑制されると考えられる。

(5) MgO の代わりに形成される MgF<sub>2</sub> は、500°C を超えるとヒゲ状に成長することが観察された。また、NaBF<sub>4</sub> の熱分解により生じた BF<sub>3</sub> は、合金中の Mg と反応するだけでなく、MgO を MgF<sub>2</sub> に変化させる可能性がある。

## 参 考 文 献

- 1) L. Brockere : J. Inst. Met., 71 (1945), 13.
- 2) D. L. Belitskusi : Oxid. Met., 8 (1974), 303.
- 3) R. A. Hine and R. D. Guminski : J. Inst. Met., 89 (1960), 417.
- 4) S. R. Milliken : U. S. Pat., No. 2885313 (1958).
- 5) S. R. Milliken : U. S. Pat., No. 2885316 (1958).
- 6) L. T. Matienzo : Aluminium, 59 (1983), 453.
- 7) S. T. Lee, D. V. Schaefer, and F. E. Lockwood : Aluminium, 61 (1985), 504.
- 8) D. J. Field, G. M. Scamans and E. P. Butler : Met. Trans., 18A (1987), 463.
- 9) 40 周年記念事業実行委員会記念出版部会編 : アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 259.
- 10) 日本化学会編 : 化学便覧基礎編 II, 丸善, (1984), 3051.

住友軽金属技報 第37巻 第3号、第4号 (1996) 126-132

論 文

---

アルミニウム陽極酸化皮膜の絶縁破壊挙動に及ぼす  
不純物元素の影響

福岡 潔 日比野 淳  
佐々木 茂 明

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 126-132

Effects of Impurities on the Breakdown Behaviour  
of Anodic Oxide Film on Aluminium Foil

Kiyoshi Fukuoka, Atushi Hibino and Shigeaki Sasaki

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# アルミニウム陽極酸化皮膜の絶縁破壊挙動に及ぼす 不純物元素の影響\*

福岡 潔\*\* 日比野 淳\*\*\*  
佐々木 茂明\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 126-132

## Effects of Impurities on the Breakdown Behaviour of Anodic Oxide Film on Aluminium Foil

Kiyoshi Fukuoka, Atushi Hibino and Shigeaki Sasaki

The effect of impurities in the high purity aluminium on the breakdown behaviour has been investigated about anode oxide film formed in boric acid solution. There observed two breakdown types during oxide film formation process, one which was 10~15 $\mu$ ms in diameter was formed during low formation voltage, the other which was several  $\mu$ ms in diameter was formed at high formation voltage, and the later was caused by gas bubble and affected on the leakage current.

The leakage current was affected by Fe when it precipitated in the high purity aluminium, and an increase in number of precipitated Fe particle caused also higher leakage current.

Cu also affected to the leakage current for the specimen with pretreatment before formation process, but it had no affect for the specimen without pretreatment. It was observed from scanning Auger electron spectroscopy that Cu concentrated on the surface of given graules after pretreatment, and a number of small breakdown points were observed locally at given graules. So, it was inferred that Cu dissolved into the solution with Al during pretreatment and precipitated concentrically on the surface of the specimen at given graules, then it caused small breakdown points and high leakage current.

### 1. 緒 言

アルミニウム電解コンデンサの陽極には、電気化学的なエッチングにより表面積を拡大し、さらに表面にパリヤー性の酸化皮膜を形成した箔が用いられる。しかし、陽極酸化（以降、化成処理と称す）の電圧があるレベル以上に達すると試料表面から火花が発生し、電圧の上昇が鈍るとともに皮膜の成長も停止する。こうした現象は絶縁破壊と呼ばれ、この電圧が高いほど高圧電解コンデンサの性能は優れたものと言える。

パリヤー型アノード酸化皮膜に関しては、特性と評価

方法<sup>1)</sup>、構造<sup>2)</sup>、アルミニウム電解コンデンサの長寿命化への影響<sup>3)</sup>、化成前処理と化成条件の影響<sup>4)</sup>の各方面から優れた総説があり、その中で化成液の絶縁破壊に及ぼす影響についてまとめられている。

アルミニウム電解コンデンサの誘電体皮膜特性に及ぼす高純度アルミニウム中の微量不純物の影響に関しては川島ら<sup>5)-12)</sup>の一連の研究があり、析出状態にある鉄は漏れ電流を増加させる等の悪影響がある為、量と熱処理条件に注意するよう報告が成されている。また、銅については、川島ら<sup>5)</sup>と加川<sup>13)</sup>が漏れ電流を中心とした試験を行い、ほとんど影響を及ぼさないとの結果を得ている。しかし、絶縁破壊に与える影響については触れられていない。

そこで本研究では、使用されるアルミニウム箔側から絶縁破壊機構を捉え、アルミニウム中の不純物元素が化成皮膜特性に及ぼす影響について検討した。

\* 軽金属学会第88春期大会（1995年5月）にて、一部発表

\*\* 研究開発センター 第五部

\*\*\* 住輕アルミ箔（前 技術研究所金属材料第一研究部），工学博士

Table 1 Chemical compositions of test alloys. (mass ppm)

No.	Si	Fe	Cu
1	16	7	<1
2	39	8	<1
3	76	13	<1
4	133	12	<1
5	15	18	<1
6	25	34	<1
7	16	53	<1
8	5	91	<1
9	10	11	4
10	25	18	22
11	28	16	49
12	25	15	94
STD	1	<1	1

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

純度 99.9998 mass% の高純度アルミニウムを黒鉛製のルツボ中で溶解後、珪素、鉄、銅をそれぞれ 0~100 ppm の範囲で 4 水準添加し、 $\phi 100 \times 100 \text{ mm}^3$  の鋳塊を作成した。作成した鋳塊の化学成分を、Table 1 に示す。この鋳塊を、873K × 36ks の均質化処理後、熱間で 10mm に、次いで冷間で 0.1mm の箔に圧延した。アセトンで表面の付着油を除去した後、アルゴン雰囲気中で 813K × 21.6ks の焼鈍を行い試験に供した。

### 2.2 試験方法

化成処理に先立ち、箔を苛性ソーダ水溶液で洗浄後、希硝酸中で中和し、さらに過塩素酸-メタノール混合液で電解研磨することにより、表面に付着した汚れと自然酸化膜を除去した。

化成処理は、日本電子機械工業会規格 EIAJ RC-2364 「アルミニウム電解コンデンサ用電極はくの試験方法」の中の「未化成はく化成処理方法」<sup>[4]</sup> に準拠した。即ち 363K の 1000 cm<sup>3</sup> の比抵抗 18 MΩ · cm 以上の超純水に、100g の富山薬品工業製電解コンデンサグレードの 99.9 mass% ホウ酸を溶解した溶液中で、試料をアノードにアルミニウム容器をカソードにして、10 mA/cm<sup>2</sup> の定電流を印加した。化成電圧は 650V とし、加熱処理と再化成処理は行わず、1 回化成時に 650V に達してから 1.2ks 経過後の電流を残余電流とした。電源には、高砂製作所製 HV 型定電圧定電流直流電源を用い、電圧と電流の記録は横河電機製の IC モリ付 LR4100 型電圧電流記録計を用いた。得られた電圧と電流の記録をパソコン用のコンピュータで解析し、絶縁破壊電圧（火花電圧：V<sub>b</sub>）と残余電流（I<sub>c</sub>）を求めた。

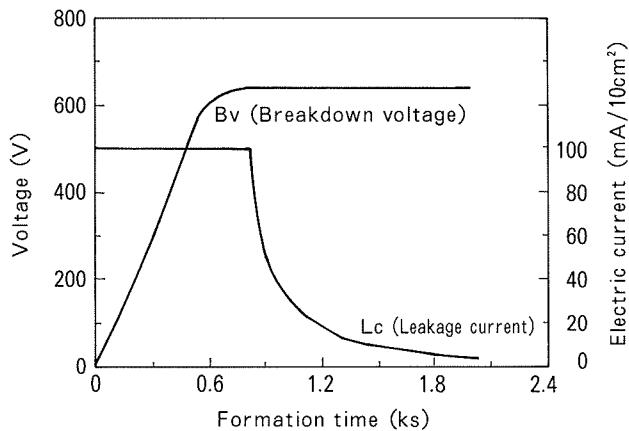


Fig. 1 Model of electric current and voltage change with time during formation.

## 3. 実験結果

### 3.1 絶縁破壊挙動

Fig. 1 に、99.9998 mass% アルミニウム箔を 650V まで化成した時の電圧と電流の変化を示す。最初、電圧は直線的に上昇したが 600V を越えたあたりから上昇が鈍くなった。この時、試料表面からは火花が発生する様子が観察され、これ以降、電圧が高くなるとともに火花の発生は激しくなった。電圧が 650V に到達後、電流は最初急激に低下し、その後緩やかに小さくなり、化成終了時には数 mA にまで減少した。

Fig. 2 に、650V に化成した試料の各電圧に於ける表面写真を示す。化成電圧が 100V 付近から絶縁破壊と思われる場所が散見され、この場所は電圧の上昇に伴い増加していた。化成電圧が 650V に達した試料の表面には、直径が 10~15 μm の比較的大きな破壊と、直径数 μm の小さな破壊の 2 種類の破壊が発生した跡が観察された。前者は火花発生電圧以下の低い電圧で、主に結晶粒界で発生していた。これに対し、後者はそれ以上の高い電圧で結晶粒内で発生し、火花発生電圧を境に絶縁破壊の種類が異なっていた。

Fig. 3 に、650V に化成した試料の 2 種類の絶縁破壊部と健全部の断面写真を示す。健全部では表面から 1/4 の場所に非晶質層と結晶質層の境界が見られ、この場所がもとの試料表面であったと推定される。大きな破壊部では、皮膜厚さは健全部より厚くなっている。さらにその中には小さな空孔が多数形成されている様子が観察された。小さな破壊部では、皮膜がドーム状に膨らんでいる様子が観察されたが、この現象は化成処理時に発生した酸素ガスが皮膜内に蓄積しその圧力により皮膜が張れあがり、破裂したものと推定された。このドームは皮膜の 1/2 の厚みの場所から発生し、後述するようにこの場所は結晶質層と非晶質層の境界で、皮膜の結晶化に関係してガスが発生したと推定される。

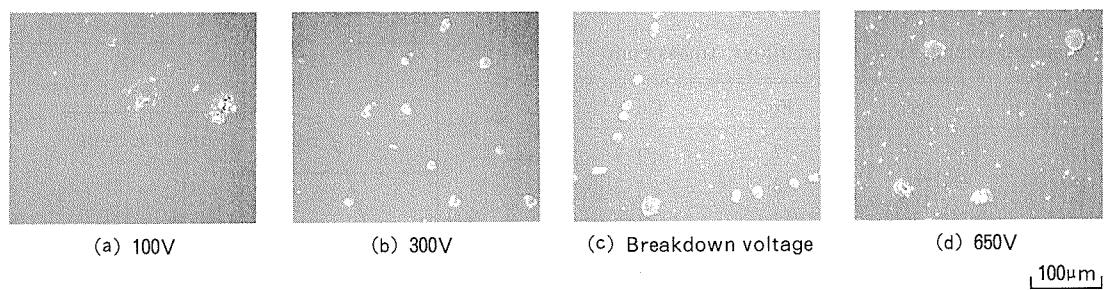


Fig. 2 SEM micrographs of appearance of specimen at various formation voltage.

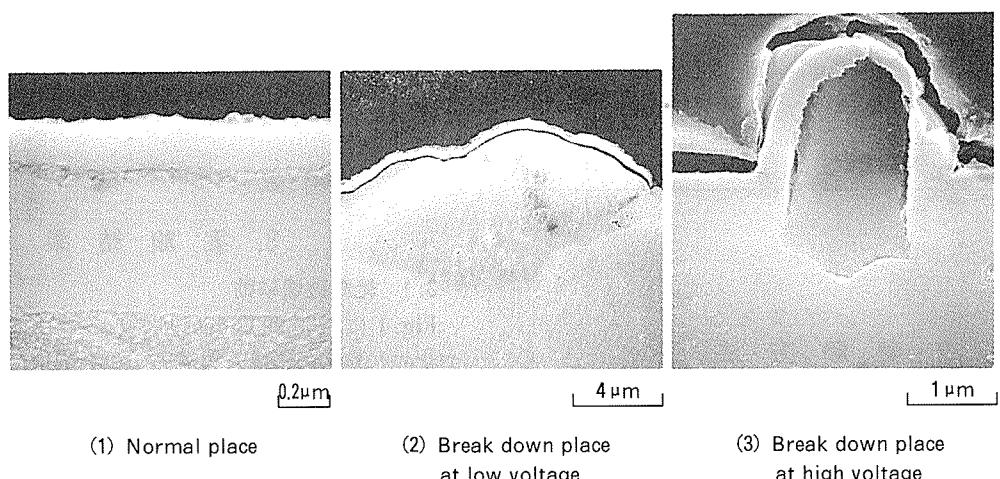


Fig. 3 SEM micrographs of surface oxide layer cross section after 650V formation.

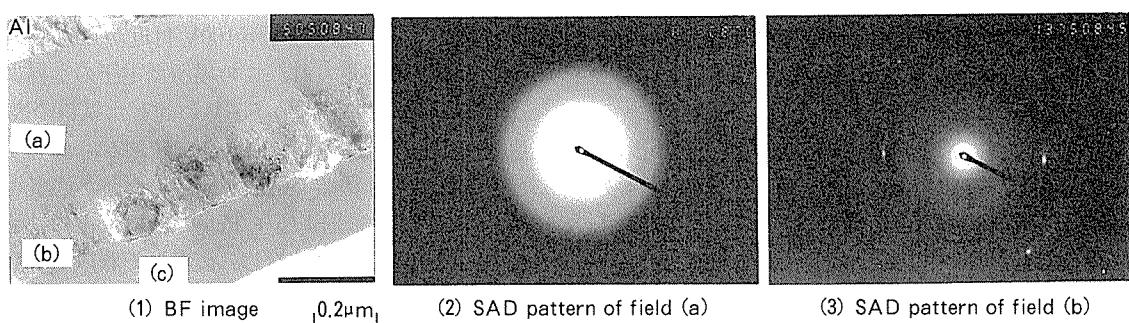


Fig. 4 TEM micrographs of the surface oxide layer after 650V formation.

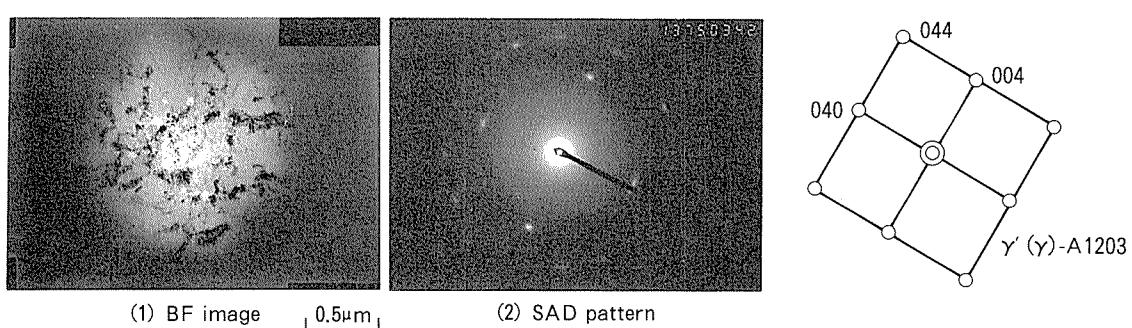


Fig. 5 TEM micrographs of the surface oxide layer in break down place at low voltage.

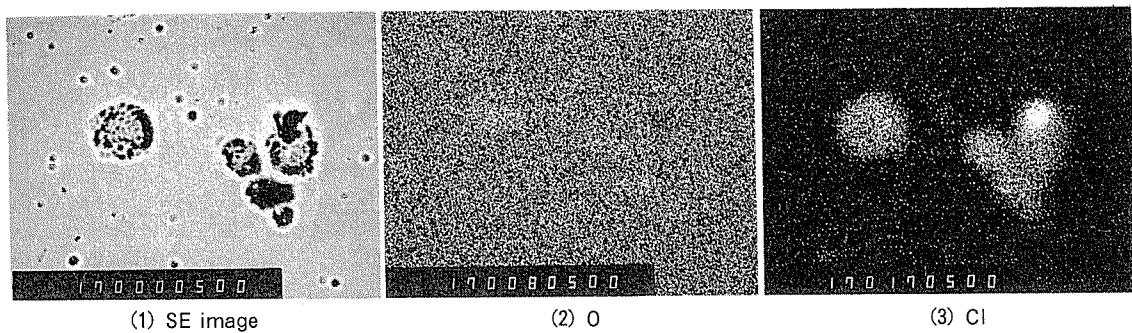


Fig. 6 EPMA mapping analysis of break down point at low voltage.

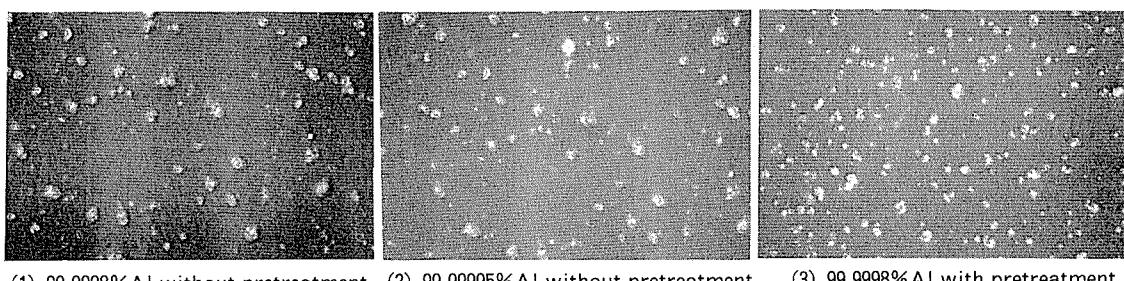
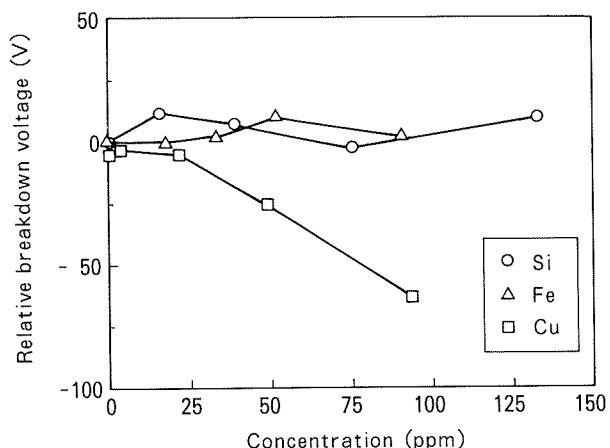


Fig. 7 SEM micrographs of appearance of specimen at 650V formation.

Fig. 4 に 650V に化成した試料の健全部の、また Fig. 5 には大きな絶縁破壊部の透過電子顕微鏡写真を示す。健全部の皮膜は 3 層構造を呈し、合計の厚みは  $0.85\mu\text{m}$  でアルミニウム側から、 $0.42\mu\text{m}$  の非晶質層 (a),  $0.21\mu\text{m}$  の結晶質層 (b),  $0.22\mu\text{m}$  の非晶質層 (c) から成り、結晶質層 (B) は皮膜層の  $1/2$ ~ $1/4$  の部分に存在<sup>15)</sup> していた。また、非晶質のバリヤー型酸化皮膜の耐電圧を  $14\text{mm/V}$ 、結晶質皮膜の耐電圧を  $11\text{mm/V}$ <sup>16)</sup> として合計の皮膜耐電圧を計算すると  $648\text{V}$  になり、今回の化成電圧値  $650\text{V}$  と良い一致を見た。また、大きな絶縁破壊部では、皮膜の結晶化が進んでいるのが電子線回折像から確認された。

Fig. 6 に、絶縁破壊部を EPMA で分析した結果を示す。小さな破壊部からは検出されなかったが、大きな破壊部から塩素と検出強度は低いが酸素が検出された。塩素イオンは化成に有害<sup>4)</sup>と言われ、実験器具等からの混入には注意を払ったが、Fig. 6 のように強く検出されたことから試料から持ち込まれた可能性があり、混入源の確認試験を行った。即ち、試料を作成する上で塩素イオンと接触する機会は、鋳造時の脱ガスの為の塩素処理と化成前処理の過塩素酸-メタノール中での電解研磨であることから、前処理を省略した Table 1 の 99.9998mass % アルミ箔と、0.33ppmSi-0.05ppmFe-0.09ppmCu のゾーンメルティング材をそのまま箔に圧延した試料の化成試験を行った。Fig. 7 に、これらの試料の化成後の表面写真を示す。比較の普通化成条件の試料(3)に比べ絶縁破壊場所の数は減少したが、(1)の前処理省略材、(2)のゾーンメルティング材共に(3)と同様の絶縁破壊形態を示し、火花発生電圧にも変化が無かった。



**Fig. 8** Relationship between relative breakdown voltage and concentration of Si, Fe or Cu.

### 3.2 不純物元素の影響

Fig. 8 に、珪素、鉄、または銅を添加した試料を 650V に化成した時の火花発生電圧と不純物量の関係を、無添加の試料を基準とした時の変化量で示す。

珪素または鉄を添加した試料では、火花発生電圧は添加量によらずほぼ一定の値を示し、133ppmまでの珪素、91ppmまでの鉄は化成特性に影響を及ぼさなかった。これに対し、銅を添加した試料では、25ppmまでは基準とほぼ同程度の火花発生電圧であったが、それ以上の添加量になると急激に低くなり、94ppmの添加では約60V低い電圧で火花が発生した。

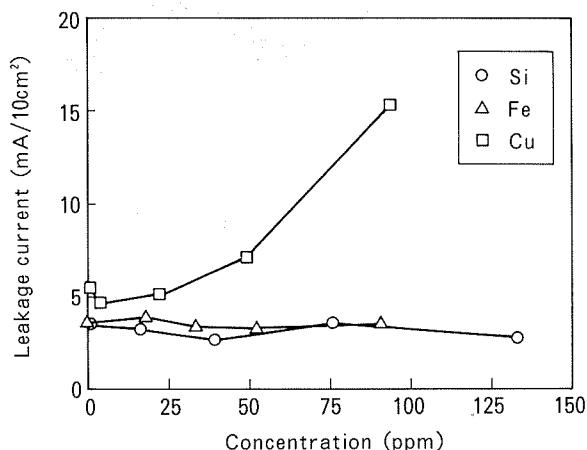


Fig. 9 Relationship between leakage current and concentration of Si, Fe or Cu.

Fig. 9 に、上記と同一の試料を 650V に化成後 1.2ks 保持した時の残余電流を示す。火花発生電圧への影響と同じく、本実験範囲内の珪素と鉄、または 25ppm までの銅の添加は、残余電流にはほとんど影響を与えたかったが、49ppm 以上の銅の添加で残余電流は急激に増加し 94ppm の添加では基準試料の約 150% に達した。

Fig. 10 に、珪素または鉄を添加した試料の 650V 化成後の表面写真を示す。多くの絶縁破壊が観察されるが、珪素または鉄の添加量の多少では破壊場所数に差は認められなかった。Fig. 11 には、銅の添加量による絶縁破壊状態の変化を示す。4ppm 銅添加試料にくらべ 22ppm 添加試料では絶縁破壊場所が均一に増加したのに対し、49ppm 添加試料では破壊の発生状態に変化が生じ、破壊の激しい部分と比較的少ない部分が区別されるようになった。この傾向は 94ppm 銅添加量の試料でさらに顕著になり、絶縁破壊の密集した部分の面積が増加していく。この細かい絶縁破壊が密集して多数発生したことにより、銅添加箔では化成特性が劣化したものと推定される。

#### 4. 考 察

650V に化成した高純度アルミニウム箔表面には、大小の絶縁破壊が観察され、低い電圧では不純物に起因すると思われる大きな破壊が、火花電圧以上の高い電圧ではガスによるドーム状の小さな破壊の発生が見られた。

次に、珪素、鉄、または銅を約 100ppm まで添加し、不純物の影響を調査した。その結果、49ppm 以上の銅を添加した場合に、化成特性の劣化傾向が認められた。

##### 4.1 銅の影響

Fig. 11 で見られた島状の絶縁破壊場所が細かく密集した部分と比較的少ない部分は、各々 1 つの結晶からなっていると推定された。結晶によって絶縁破壊挙動に差が生じたのは、最表面に於ける銅の量に差がある可能性が

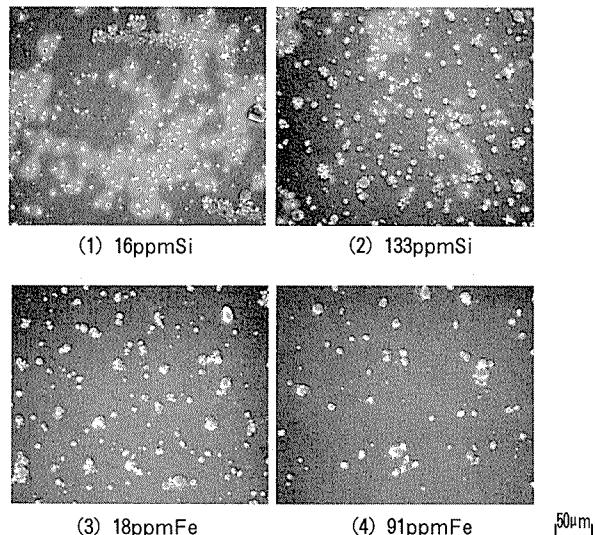


Fig. 10 SEM micrographs of appearance of specimen containing Si or Fe after 650V formation.

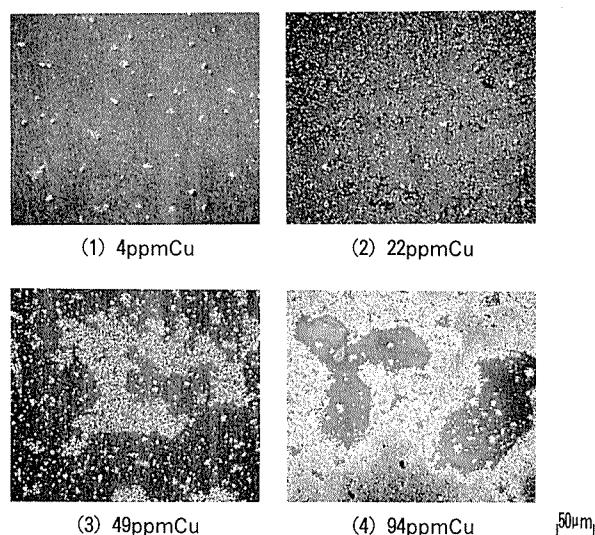


Fig. 11 SEM micrographs of appearance of specimen containing various level of Cu.

考えられ、オージェ電子分光法にて前処理後の試料表面の銅の存在状態を確認した。その結果を、Fig. 12 に示す。先の絶縁破壊の集中部とほぼ同じ大きさの、300µm 程度の範囲で島状に銅が強く検出されたことから、絶縁破壊場所と銅の分布状態に関係があると推定できる。しかし、この銅の集中部は、前処理を施さない試料表面には検出されなかったことより、前処理を省略した試料の化成試験を行った。Fig. 13 に、化成後の試料表面の写真を示す。島状の絶縁破壊場所が無くなり、銅を含まない試料に類似した絶縁破壊形態を示した。この試料では、火花発生電圧が前処理を施した試料に比べ約 60V 高くなった。この結果から、前処理時にアルミニウムと共に溶解した銅が特定場所に再析出し、化成特性に悪影響を及ぼしたと推定できる。

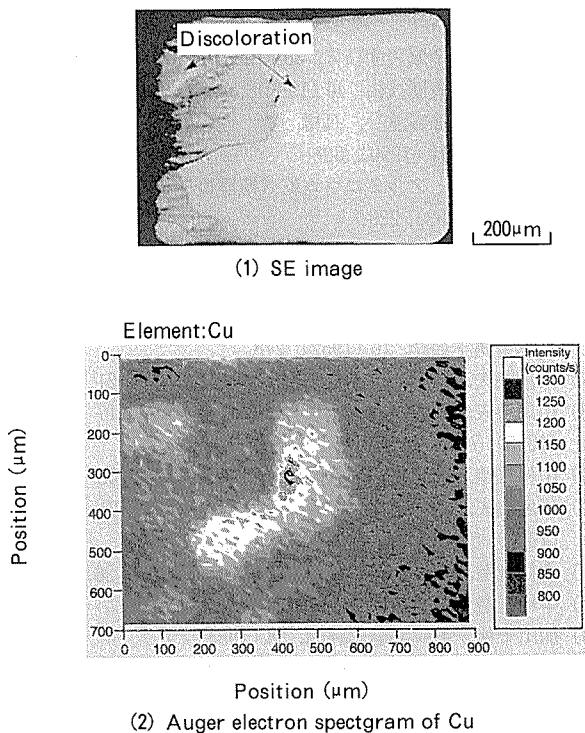


Fig. 12 Scanning Auger electron spectrogram of specimen surface after pretreatment.

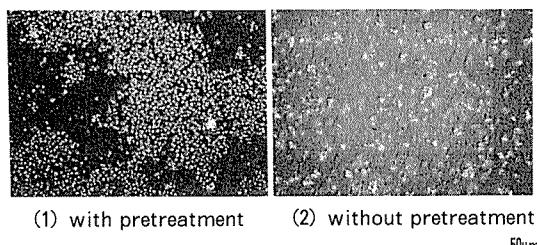


Fig. 13 SEM micrographs of appearance of specimen containing 94 ppm Cu after 650V formation.

#### 4.2 鉄の影響

川島ら<sup>5)</sup>によれば、鉄の固溶-析出状態で化成特性に及ぼす影響が異なる。今回の試料は、全て873Kの均質化処理と813Kの最終焼鈍を施した箔であり、91ppmまでの鉄は固溶している率が高いと考えられる。そこで、最終焼鈍温度を4段階変えた試料を作成し、650V化成後の残余電流を測定した。

Fig. 14に、91ppm鉄添加試料の焼鈍温度の影響を示す。553Kと643Kで焼鈍した試料の650V化成後の残余電流は、813K焼鈍時の約180%の高い値であった。また、Fig. 15には、焼鈍温度733Kの時の鉄添加量の影響を示す。鉄の添加量が34ppmまでは残余電流に変化はないが、53ppm以上で増加傾向が認められた。これらの結果をAl-Fe系の2元状態図<sup>17)</sup>の上に示すと、Fig. 16のように鉄の析出域で残余電流が高い結果となり、先の川島らの結果と一致した。

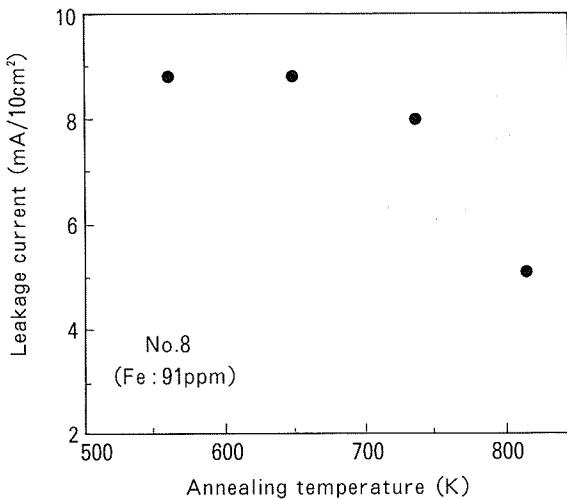


Fig. 14 Relationship between leakage current and annealing temperature.

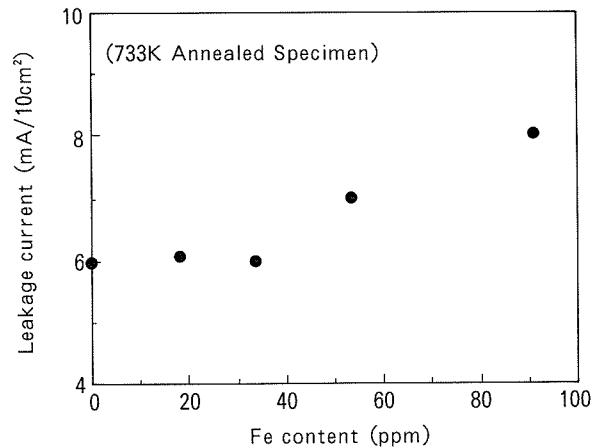


Fig. 15 Relationship between leakage current and Fe content after 650V formation.

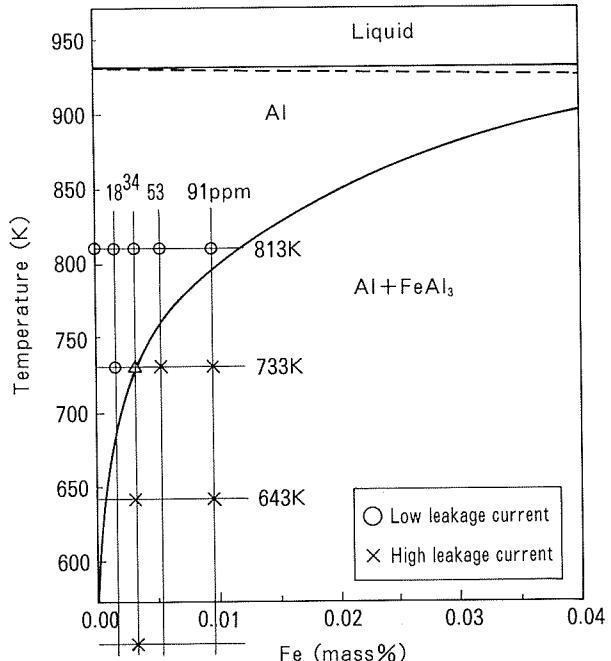


Fig. 16 Relationship between leakage current and Fe content after annealing at various temperature.

## 5. まとめ

高純度アルミニウム箔をホウ酸中で化成した時の絶縁破壊挙動を調査するとともに、化成特性に及ぼす珪素、鉄、銅添加の影響を試験し、以下の結果を得た。

(1) 絶縁破壊には、火花発生電圧以下で形成される直径 $10\sim15\mu\text{m}$ の大きな破壊と、火花発生電圧以上で形成されるドーム状に膨らんだ直径数 $\mu\text{m}$ の小さな破壊があり、後者が残余電流に影響した。

(2) 大きな絶縁破壊部から塩素が検出されたことより、試料に残留するか試薬に含まれる極微量の塩素が化成特性に重大な影響を及ぼすと考えられる。

(3) 本実験範囲内(133ppm以下)の珪素は、化成特性に影響しなかった。

(4) 析出した鉄は化成特性に悪影響を及ぼし、化成後の残余電流が増加した。

(5) 49ppm以上の銅を添加した箔で、化成処理に先立つ前処理を施した場合、火花発生電圧が低下した。

これは、前処理時に銅が試料表面に再析出した影響と推定した。

## 参考文献

- 1) 加藤正義：金属表面技術，39(1988), 420.
- 2) 小林賢三：表面技術，40(1989), 1328.
- 3) 神崎信義、島谷涼一、高橋 寛、徳舛弘幸：表面技術，41(1990), 808.
- 4) 永田伊佐也：アルミニウム乾式電解コンデンサ、日本蓄電器工業，(1983), 229.
- 5) N. Kawashima, Y. Nakamura, T. Nishi and K. Nishino：日本金属学会誌，B15(1951), 280.
- 6) N. Kawashima, Y. Nakamura and T. Okugawa：日本金属学会誌，16(1952), 278.
- 7) 川島浪夫、中村雄造：軽金属，No.5(1952), 121.
- 8) 川島浪夫、中村雄造、西坂 基：軽金属，No.17(1955), 75.
- 9) 中村雄造、西坂 基：軽金属，No.20(1956), 58.
- 10) 川島浪夫、中村雄造、西坂 基：軽金属，No.21(1956), 54.
- 11) 中村雄造、西坂 基：軽金属，No.32(1958), 26.
- 12) 中村雄造：軽金属，No.38(1959), 67.
- 13) 加川千秋：電解蓄電器評論，38(1984), 1.
- 14) アルミニウム電解コンデンサ用電極はくの試験方法、日本電子機械工業会 コンデンサ技術委員会，(1992), 17.
- 15) 小林賢三、清水健一、藤沢 晃：軽金属，35(1985), 611.
- 16) R. S. Alwitt, (工藤忠人 訳)：金属表面技術，32(1981), 226.
- 17) L. F. Mondolfo : Aluminium Alloys : Structure and Properties, ed. by Butterworth & Co., London, (1976), 282.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-562)

---

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 133-140

---

TECHNICAL PAPER

---

## Electrochemical Behaviour of Zinc Phosphating on Aluminium Alloys for Autobody Panels

Chian-Tang Su and Takahiro Koyama

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

# Electrochemical Behaviour of Zinc Phosphating on Aluminium Alloys for Autobody Panels\*

Chian-Tang Su\*\* and Takahiro Koyama\*\*\*

It is well known that the main components of zinc phosphate coatings are hopeite ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) and phosphophyllite ( $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ ).<sup>1)</sup> The formation of the coating during the phosphating process is an electrochemical phenomenon that is mainly influenced by the nature of metal substrate<sup>2,3)</sup>. Therefore, electrochemical measurements might contribute to the understanding of phosphatability. In this study, the behaviour of zinc phosphating on aluminium alloys (5000 and 6000 series), cold-rolled steel (CRS), Fe/Zn duplex-plated steel (FZ), and electrogalvanized steel (EG) were investigated by means of an electrochemical process, SEM, X-ray diffraction, etc. Some of the objectives of this study were to elucidate the mechanisms of the zinc phosphating on aluminium alloys as compared with that on steel, and to determine the effect of agitating method on the phosphatability of aluminium-steel bimetallic panels.

## 1. Introduction

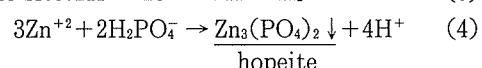
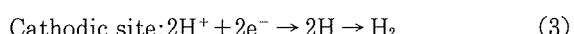
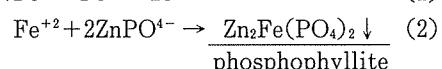
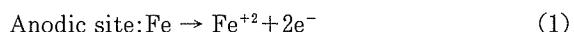
Zinc phosphating is widely used in the automotive industry as a pretreatment process prior to painting steel or galvanized steel, to enhance the adhesion and corrosion protection properties of electrodeposited (ED) paint<sup>4)~8)</sup>. Recently, aluminium-steel bimetallic panels are increasingly applied to automobile bodies due to the excellent corrosion resistance and light weight characteristics of aluminium alloys.

In general, chromic-chromate coating is used in pretreatment rather than zinc phosphate coating for aluminium alloys. However, in the case of aluminium-steel bimetallic panels, phosphating process is preferable, because an existing pretreatment line can be used as it is.

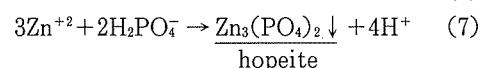
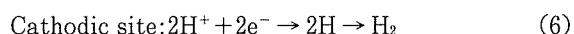
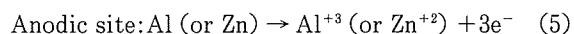
There seems to be general agreement that a phosphate coating is deposited on metal substrate as a result of two reactions: the acid attack on the metal and the displacement of the hydrolytic equilibrium of the solution. A typical zinc phosphate bath is composed of phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), and mono-zinc orthophosphate ( $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ).<sup>2)</sup> This solution has a pH value be-

tween 3.0 and 3.5 and is maintained at about 43°C.

When steel is exposed to the zinc phosphating solution, there is dissolution at anodic site with the formation of ferrous ions<sup>2)</sup> and hydrogen evolution at cathodic site. These reactions resulting in the formation of phosphophyllite (P) and hopeite (H) crystals are represented in the following equations<sup>2,6)</sup>.



On the other hand, as for aluminium alloys (or zinc-plated metal), phosphophyllite crystal is absent and only hopeite crystal is deposited through the following reactions<sup>9)</sup>.



Hopeite crystal will be precipitated at cathodic site owing to the increase of pH value in solution adjacent to the metal interface. That is to say, when pH value is increased and reaches a specific value (about 5.0) by the hydrogen evolution reaction (equation (3) or (6)), the nucleation of hopeite crystal originates and begins to deposit on the metal surface (equation (4) or (7))<sup>10)</sup>. A large number of nuclei result in a fine-

\* This paper was presented at the 85th (November 10-11, 1993, Tokyo) and the 86th (May 11-12, 1994, Hiroshima) Conference of the Japan Institute of Light Metals.

\*\* No.3 Dept., Research & Development Center;  
Dr. of Eng.

\*\*\* No.6 Dept., Research & Development Center

grained coating, whereas a small number of nuclei yield a coarse coating that takes a long time to be completed<sup>11)</sup>. Hence, the formation of hopeite coating is determined by the hydrogen evolution reaction<sup>12) 13)</sup>. In particular, the hydrogen film (2H) produced at the metal/solution interface acts as a barrier and retards the rate of growth of the phosphate coating<sup>14)</sup>. Accordingly, if the hydrogen ion consuming reaction ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}$ ) or the hydrogen evolution reaction ( $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ) is accelerated, the faster increase of pH and thus the more superior phosphatability will be expected<sup>4)</sup>.

## 2. Experimental

### 2.1 Test sample

**Table 1** shows the varieties of metal substrate and chemical compositions of aluminium system used in this investigation. All samples were provided in the size of 70mm × 150mm × 1mm.

**Table 1** The varieties and chemical compositions (mass%) of test sample.

	CRS	Cold-Rolled Steel
Ferrous system	FZ	Duplex Fe-Zn alloy electroplated steel (80%Fe-20%Zn, 3g/m <sup>2</sup> /20%Fe-80%Zn, 20g/m <sup>2</sup> )
	EG	Electrogalvanized steel (20g/m <sup>2</sup> zinc-plating layer)
Aluminium system	5000 series	0.05%Si-0.1%Fe-0.3%Cu-0.15%Mn-4.5%Mg
	6000 series	1.0%Si-0.1%Fe-0.01%Cu-0.05%Mn-0.5%Mg
	Zincated	Zinc electroless plating (0.7g/m <sup>2</sup> ) on 5000 series

### 2.2 Zinc phosphating process

Zinc phosphating process carried out in this study had the following stages:

#### (1) Degreasing

The surface cleaning was performed using a neutral solvent for ferrous system, and a slightly alkaline solution for aluminium system, respectively. In addition, acid pickling to remove the oxide layer of MgO was introduced for aluminium system.

#### (2) Activation

A colloidal solution of titanium phosphate was used as a chemical activator in advance of zinc phosphating to refine the crystal size of phosphate coating<sup>15) 16)</sup>.

#### (3) Zinc phosphating

Zinc phosphating was performed by immersion in a

typical phosphating solution, which mainly contained phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), mono-zinc orthophosphate ( $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ), and some accelerators, at 43°C for 2min. The phosphating solution was stirred moderately by a propeller agitator. In addition, in this study, ultrasonic agitation was simultaneously used to observe the behaviour of hydrogen evolution during zinc phosphating.

### 2.3 Evaluation

The morphology of zinc phosphate coating was observed by a scanning electron microscope (SEM). Coating weight was determined by measuring the weight loss after dissolving the zinc phosphate coatings in 5% chromic anhydride aqueous solution at 70°C. The precipitated substances were identified through X-ray diffractometry from the diffraction intensity of hopeite (020) plane and phosphophyllite (100) plane. Potential-time curves measured with respect to a saturated calomel reference electrode (SCE) were obtained on the test samples during the zinc phosphating.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Influence of metal substrate on phosphatability

Potential-time (E-t) curves and X-ray diffraction results of ferrous system and aluminium system are given in Fig.1 and Fig.2, respectively. The X-ray diffractograms of phosphate coatings show hopeite (H) crystal on aluminium system and EG, and phosphophyllite (P) crystal on CRS and FZ. It is evident that the type of phosphate coating, H or P crystal, is determined by the varieties of metal substrate. The E-t curves concerning the formation of P crystal on both CRS and FZ present a value about -600mV in potential during the phosphating time. This might be attributed to the behaviour of anodic site at which formation of ferrous ions (equation (1)) is a rate-determining process.

As for the formation of H crystal, an incubation period, in which a lower value in potential about -1100 mV was maintained from the beginning of the phosphating, is indispensable. In comparison with 5000 series, 6000 series shows a longer incubation period because of its less Cu content leading to the slower consumption of hydrogen ion. It is apparent that the incubation period, which reflects the rate of hydrogen evolution reaction at cathodic site (equation (6)), is dependent on the characteristics of metal

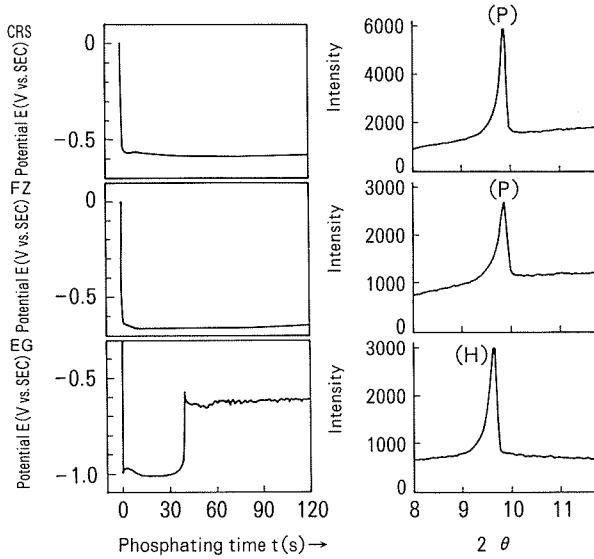


Fig. 1 The changes in  $E-t$  curves with respect to the phosphating time, and the results of X-ray diffraction on ferrous system performed after 120s phosphating time.  
(P:Phosphophyllite crystal, H:Hopeite crystal)

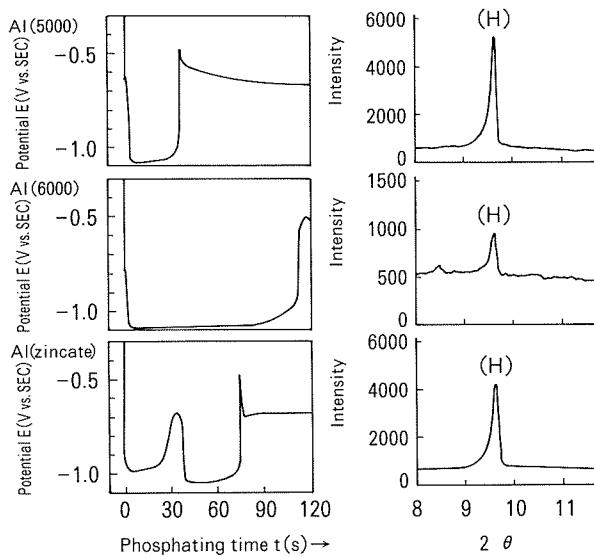


Fig. 2 The changes in  $E-t$  curves with respect to the phosphating time, and the results of X-ray diffraction on aluminium system performed after 120s phosphating time.  
(P:Phosphophyllite crystal, H:Hopeite crystal)

substrates. The zinctated-Al (5000 series) alloy exhibits two separated incubation periods. That means aluminium substrate metal appears after the dissolution of the zincating layer. An intense change in potential to a nobler value about  $-600\text{mV}$  followed by the incubation period can be observed when H crystal begins to deposit (equation (7)). It can be considered that potentials of the zinc phosphate coating

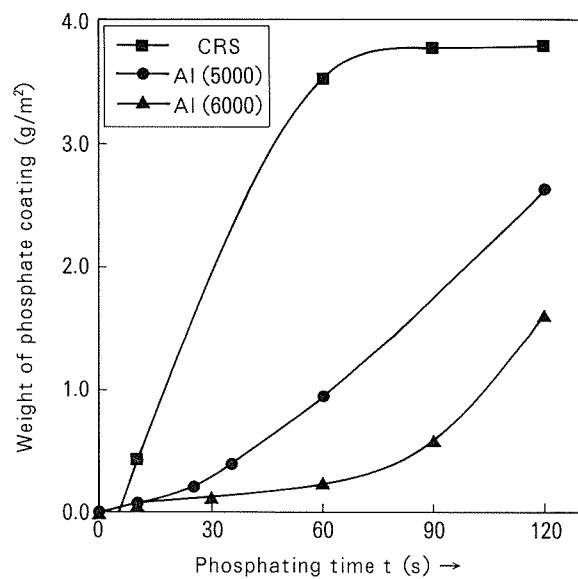


Fig. 3 The changes in coating weights of CRS, 5000 series, and 6000 series with respect to the phosphating time.

themselves, both P and H crystals, are always in the same value about  $-600\text{mV}$ .

The changes in the weight of zinc phosphate coating with respect to the phosphating time of CRS, 5000 series, and 6000 series are compared in Fig. 3. CRS shows a great increase in coating weight from the beginning of phosphating. As for aluminium alloys, there is a certain time before weight increase, namely, the incubation period about 30s for 5000 series and 60s for 6000 series. Consequently, the coating weight obtained after 120s phosphating shows an increasing tendency in the order of 6000 series, 5000 series, and CRS.

The changes in coating weight, potential, and behaviour of hydrogen evolution with respect to the phosphating time are shown in Fig. 4. Comparing with each other, the formation process of H crystal can be divided into three stages as follows:

- ① In the incubation period, which is related to the hydrogen evolution reaction at cathodic site, the hydrogen bubbles generate in the metal/solution interface, and the coating weight have no change. The potential in this stage is about  $-1100\text{mV}$  in correspondence to equation (3) or (6). This stage is a so-called hydrogen ion consumption process.
- ② Nucleation of phosphate coating originates at cathodic sites when pH reaches the specific value. The potential and the volume of hydrogen bubbles show a great increase in dependence on the behaviour of nucleation. The coating weight, as a result, begins to increase.

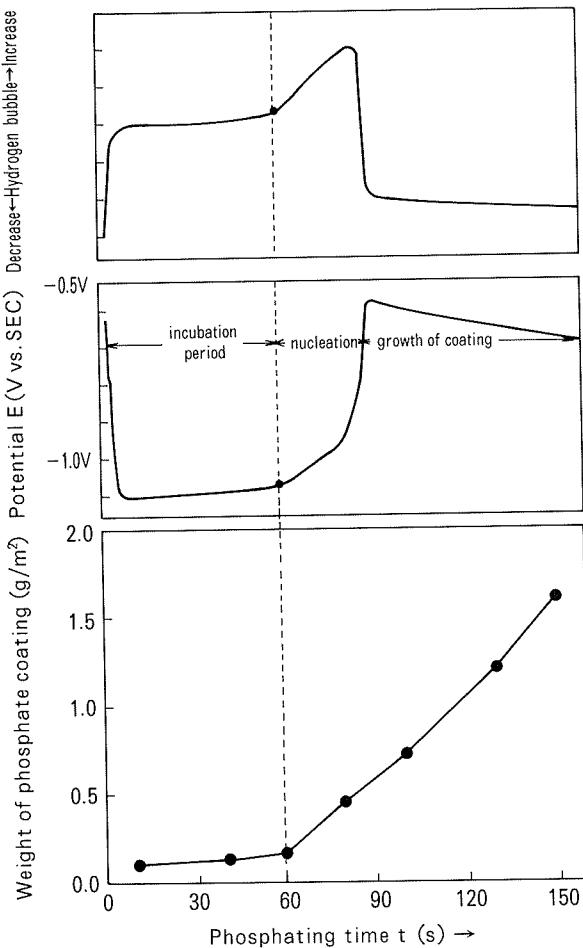


Fig. 4 Correlation relationship between the changes in coating weight, potential, and hydrogen evolution of 5000 series with respect to the phosphating time.

③ Growth of phosphate coating occurs, and potential settles on a nobler value about  $-600\text{mV}$  as the potential of phosphate coating itself in this stage. Hydrogen bubbles, hence, vanish in solution because active sites have been occupied by phosphate coating formed at cathodic sites.

To demonstrate the difference of formation mechanisms between P and H crystals, a constant current was applied to the coupling sample, which consists of an anode sample (A) and a cathode sample (C), with an external electric source during the phosphating process. A hypothetical model presenting the electrochemical circuit of coupling phosphating is given in Fig. 5. Where  $i_a$  and  $i_c$  represent the internal current, that is, phosphating current between anodic (a) and cathodic (c) sites in anode and cathode samples, respectively. It can be supposed that applied current  $I_{ex}$  passes through the phosphating solution from anodic site (a) of anode sample to cathodic site (c) of cathode sample.

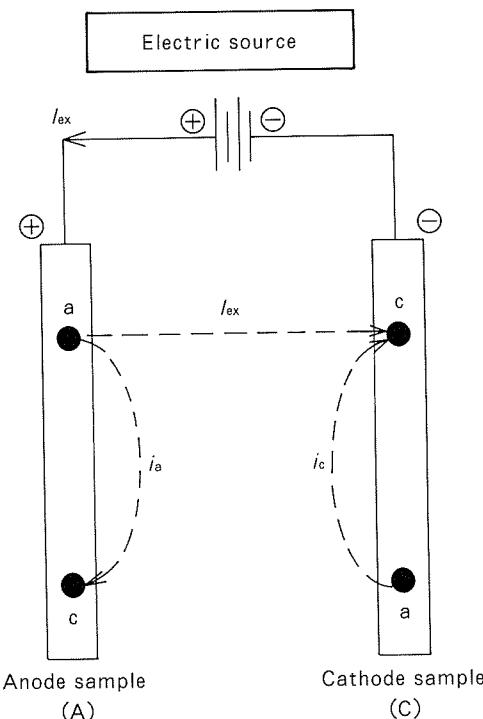


Fig. 5 A hypothetical electrochemical circuit concerning the coupling phosphating (5000/5000 or CRS/CRS) with a constant applied current  $I_{ex}$ .

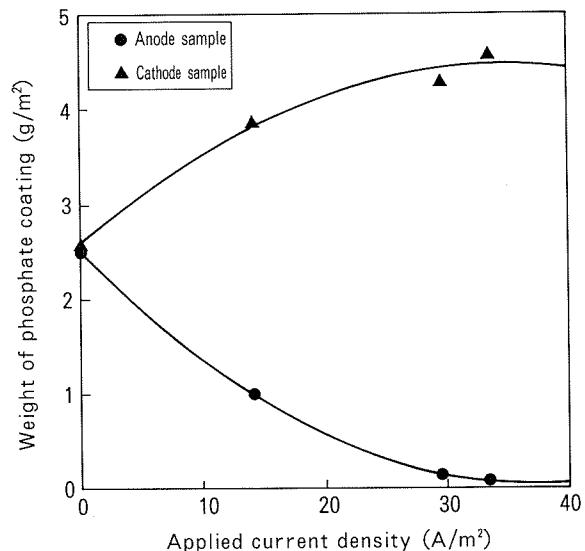


Fig. 6 Effects of applied current on the coating weights of 5000 series in anode and cathode sample under the coupling phosphating.

Fig. 6 shows the coating weight of 5000 series obtained after 120s phosphating under each applied current density. Contrary to anode sample, the coating weight of cathode sample increases with an increase of the applied current density. That might be attributed to the hydrogen revolution reaction which is promoted

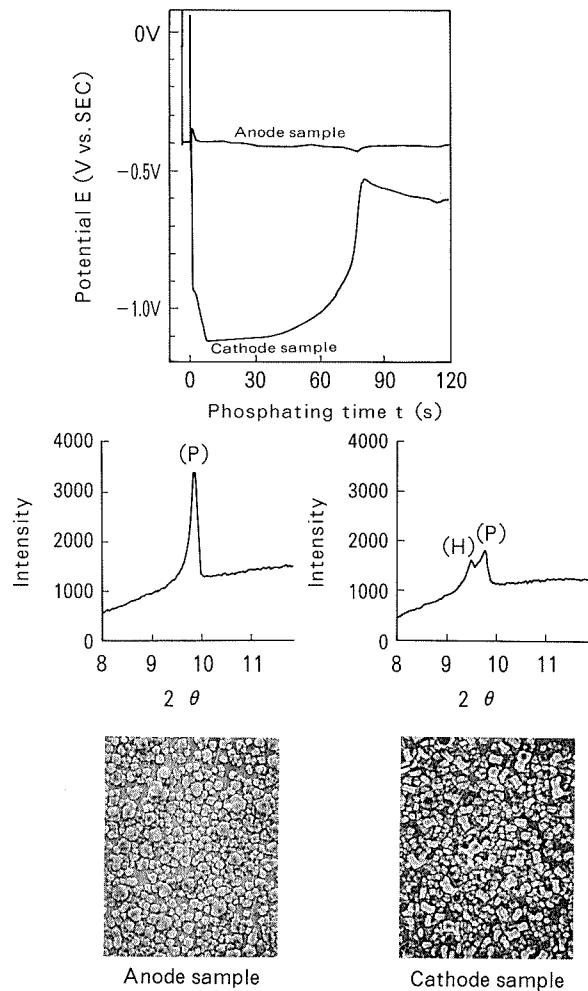


Fig. 7 Difference between anode sample and cathode sample of CRS in potential, X-ray diffraction, and SEM photograph under the coupling phosphating with an applied current density  $I_{ex} = 25 \text{ A/m}^2$ .

by the applied current.

The correlation of  $E - t$  curves, X-ray diffractogram, and SEM photograph of CRS is given in Fig. 7 on condition that phosphating was performed in coupling samples with an applied current density  $I_{ex} = 25 \text{ A/m}^2$ . Those of single sample ( $I_{ex} = 0$ ) are also shown in Fig. 8. In anode sample of coupling phosphating, only P crystal can be obtained as in single sample. As for cathode sample, however, H crystal in addition to P crystal appears in accordance with the presence of incubation period.

### 3.2 Effect of agitating methods on phosphatability

In this study, ultrasonic agitation was used in association with a common mechanical agitation, a propeller agitation, which is essential to keep the uniformity of temperature in a phosphating solution. The effect of ultrasonic agitation on the phosphatability

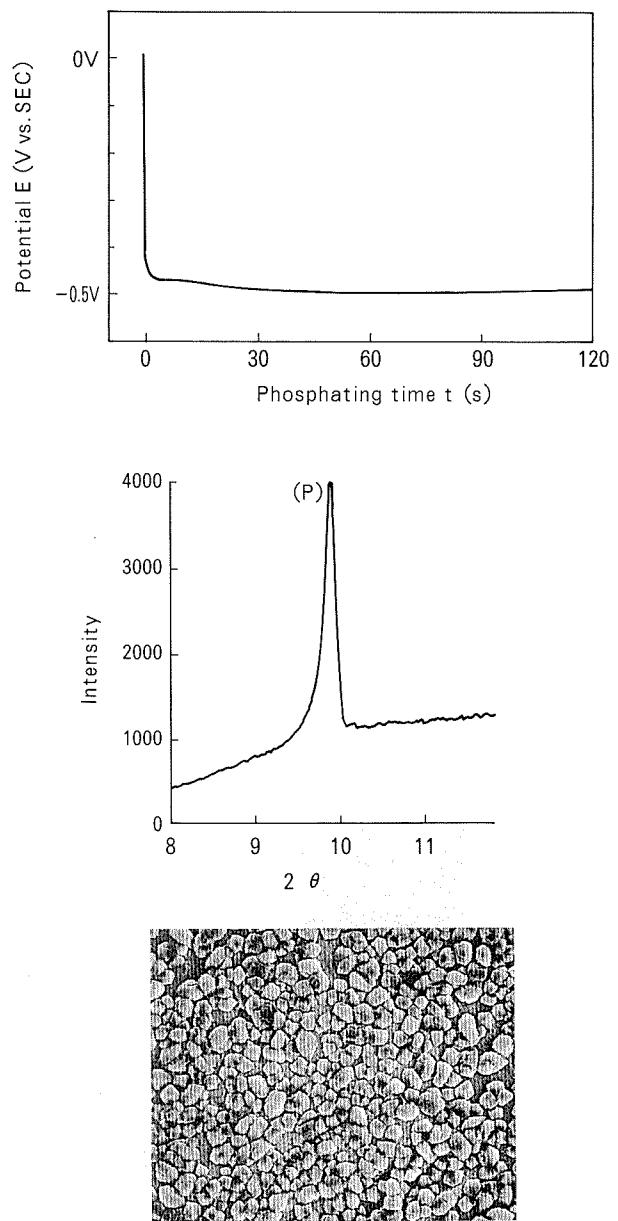


Fig. 8 Correlation between potential, X-ray diffraction, and SEM photograph of CRS under the single phosphating, as compared with Fig. 7.

of aluminium alloys is given in Fig. 9. In general, the phosphatability of aluminium alloys is greatly dependent on the Cu content, because Cu might serve as the active site to promote the hydrogen ion consuming reaction ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}$ ). In addition, the ultrasonic agitation shows significant effect on the improvement of phosphatability. It can be considered that the hydrogen evolution reaction ( $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ) is accelerated by the use of ultrasonic agitation. In Fig. 10, it shows that the coating weight of aluminium alloys is increased when the applied power of ultrasonic agitator is enhanced. On the other hand, the ultrasonic agitation is of no use for the improvement of the

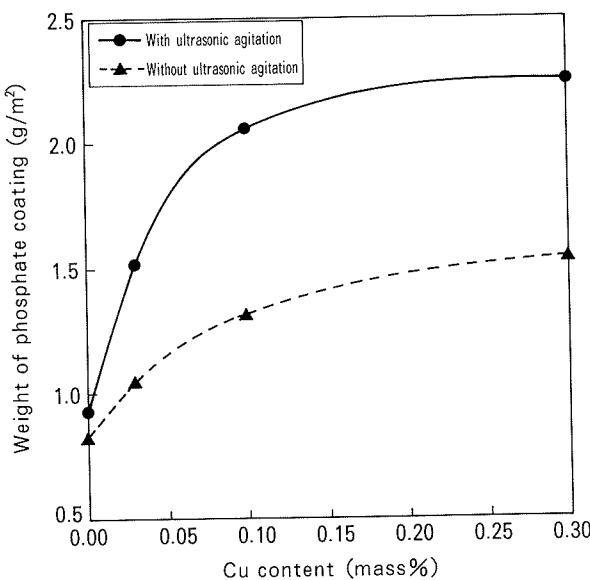


Fig. 9 Effect of ultrasonic agitation, in addition to the propeller agitation with a constant speed 500 rpm, on the coating weight of 5000 series with respect to Cu content.

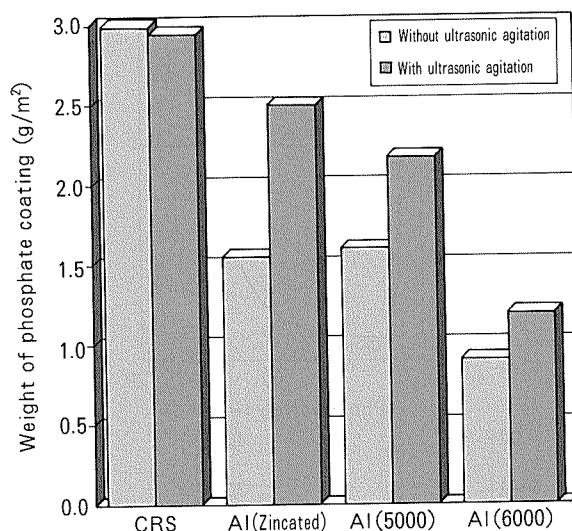


Fig. 11 Effect of ultrasonic agitation, in addition to the propeller agitation with a constant speed 500 rpm, on the coating weight of CRS, 5000 series, 6000 series, and zincated metal.

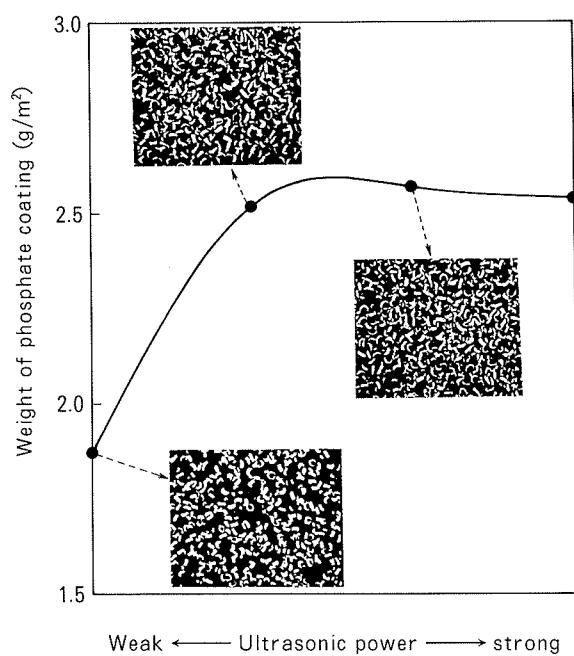


Fig. 10 Relation between the coating weight of 5000 series and the power of ultrasonic agitation in association with the propeller agitation with a constant speed 500 rpm.

phosphatability of CRS (Fig. 11), because the formation of ferrous ion at anodic site is the rate-determining stage.

A comparison concerning the effects of propeller and ultrasonic agitation on the phosphatability of 5000 series is shown in Fig. 12. It shows the changes in

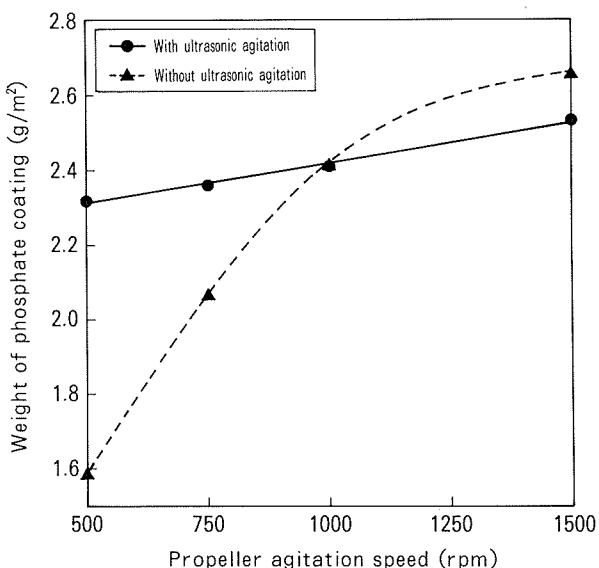


Fig. 12 Effect of the propeller agitation speed on the coating weight of 5000 series between with and without ultrasonic agitation.

the coating weight with respect to the speed of propeller agitation in association with and without ultrasonic agitation. The coating weight is dependent on the speed of propeller agitation. It can be explained that the diffusion of reactants between metal/bulk interface in phosphating solution is accelerated by propeller agitation. However, a great amount of the coating weight can be obtained regardless of the propeller speed, when ultrasonic agitation is applied.

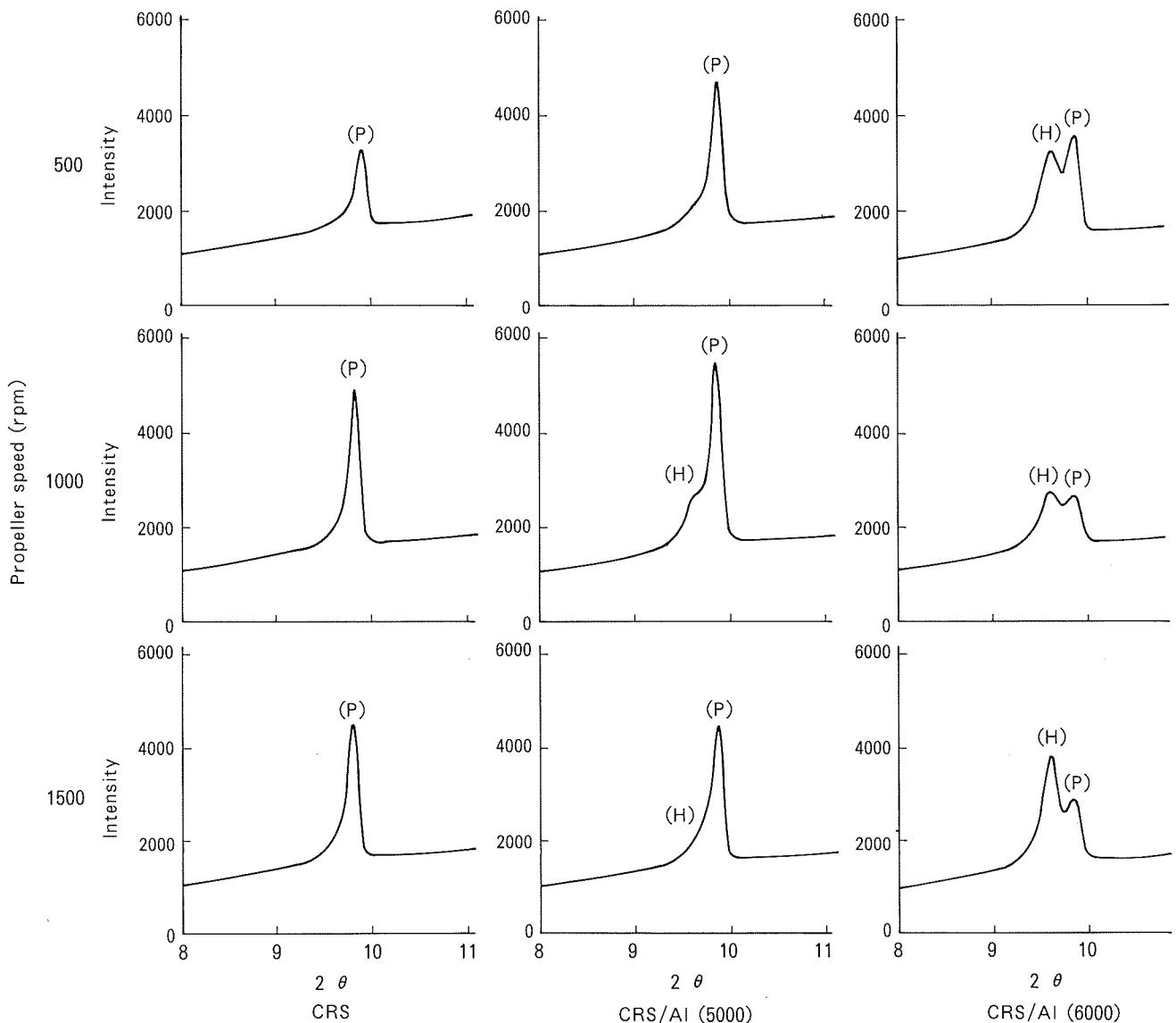


Fig. 13 The results of X-ray diffraction on CRS performed under the single, and coupling phosphated with 5000 series or 6000 series with respect to the propeller agitation speed.

In the case of aluminium-steel bimetallic panels, Fig. 13 shows the X-ray diffractograms of CRS single phosphated, and coupling phosphated with 5000 (CRS /5000) or 6000 series (CRS/6000). It exhibits that only P crystal forms on CRS in single phosphating regardless of the propeller speed during 500 and 1500 rpm. However, H crystal begins to deposit on CRS and grows in accordance with the increase of propeller speed, when phosphatings were performed in CRS/5000 and CRS/6000. Especially, in CRS/6000, H crystal shows a considerable growth from 500 rpm, and the ratio of H crystal (H/H+P) would become greater than that of P crystal at 1000 rpm.

The influence of agitation method on coupling phosphating can be discussed in terms of the electro-

chemical behaviour as shown in Fig. 14. In the phosphating solution, a coupling current  $I_{ac}$ , resulting from the potential difference between CRS and Al, appears and flows from aluminium site to CRS site from the beginning of coupling phosphating (CRS/Al). In CRS site, the flow of coupling current  $I_{ac}$ , like as the applied current  $I_{ex}$  as mentioned previously, promotes the hydrogen evolution reaction at cathodic site and, as a result, give rise to the formation of H crystal. That is to say, the larger the coupling current appears, the greater the ratio of H crystal becomes. Accordingly, it shows the greater ratio of H crystal on CRS in CRS /6000 rather than that in CRS/5000. Besides, the ratio of H crystal on CRS is greatly subject to the speed of mechanical agitation. It can be considered that the

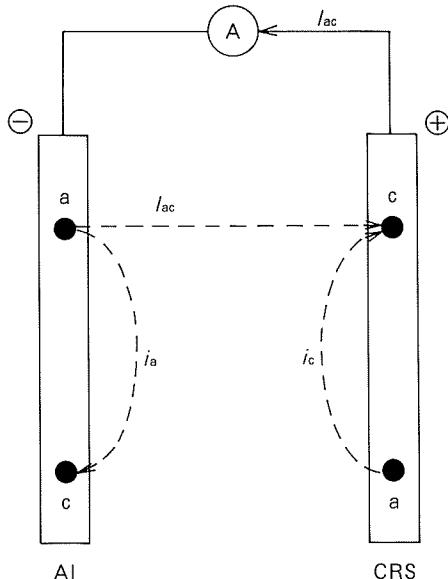


Fig. 14 A hypothetical electrochemical circuit concerning the coupling phosphating of CRS/Al.

ferrous ion formed at anodic site (equation (1)) might be diffused quickly from metal/solution interface to bulk, to retard the formation of P crystal by a high speed agitation .

The coating weight of aluminium system can be increased by the use of mechanical agitation in a high speed. However, in the case of CRS/Al coupling phosphating, the formation of P crystal on CRS would be retarded under such high speed agitation. Hence, it is preferable for aluminium-steel bimetallic panels that ultrasonic agitation is simultaneously applied with mechanical agitation in a moderate agitation speed.

#### 4. Conclusions

The formation mechanisms of zinc phosphate coating on various substrate metals, such as steel, zinc-plated steel, and aluminium alloys, have been reported in many articles. In this paper, some concepts concerning the incubation period, behaviour of hydrogen evolution, ratio of H crystal on CRS were proposed by applying the electrochemical process and ultrasonic agitation.

The formation of H crystal on aluminium alloys (or zinc-plated steel) in the zinc phosphating solution can be divided into three major stages.

- (1) The incubation period, which is correspondent to the hydrogen evolution reaction at cathodic site.
- (2) The nucleation stage of H crystal, that give rise

to an intense change in potential to a nobler value, and a large number of hydrogen bubbles in the phosphating solution.

(3) The growth stage of H crystal, at which potential settles on a constant value that represents the potential of phosphate coating, itself.

The most important stage in controlling the phosphatability is the incubation period, because the hydrogen evolution reaction at cathodic site is the rate-determining stage. To obtain a great coating weight, the increase in pH value at the cathodic site should be as fast as possible. The incubation period which is determined by the characteristics of substrate metals, such as Cu content, can be shortened by the use of ultrasonic agitation or high speed mechanical agitation. However, the ratio of H crystal on CRS would be increased in the case of aluminium-steel coupling phosphating (Al/CRS) when the speed of mechanical agitation is up.

To improve the phosphatability of aluminium-steel bimetallic panels, it can be recommended to use ultrasonic agitation in association with the mechanical agitation under a moderate agitation speed.

#### References

- 1) W. Mcleod, D. V. Subrahmanyam, and G. R. Hoey : Electrodeposition and Surface Treatment, 3 (1975), 385.
- 2) R. L. Chance and W. D. France, Jr. : Corrosion, 25 (1969), 329.
- 3) G. D. Cheever : J. Paint Tech., 39 (1967), 1.
- 4) P. E. Tegehall and N. G. Vannerberg : Corrosion Science, 32 (1991), 635.
- 5) B. A. Cooke and N. M. Ness : Trans. Inst. Met. Finish., 57 (1979), 155.
- 6) K. Woods and S. Spring : Metal Finishing, 77 (1979), 24.
- 7) S. Maeda : J. Coat. Technol., 55 (1983), 43.
- 8) T. Yoshihara and H. Okita : Trans. Iron Steel Inst. Jap. 23 (1983), 984.
- 9) W. J. van Ooij and A. Sabata : J. Coat. Technol., 61 (1989), 51.
- 10) S. L. Eisler and P. G. Chamberlain : Metal Finishing, 50 (1952), 113.
- 11) P. E. Tegehall and P. E. Augustsson : Proc. 9th Scandinavian Corrosion Congress, (1983), 315.
- 12) L. L. Shreir : Corrosion, 2 (1963), 19.
- 13) D. James and D. B. Freeman : Trans. Inst. Metal Finishing, 49 (1971), 79.
- 14) S. Spring : Metal Finishing, 61 (1965), 4.
- 15) G. H. Pimbley : Met. Prog. 80 (1961), 103.
- 16) P. E. Tegehall : Colloid Surfaces, 42 (1989), 155.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-563)

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 141-146

論 文

## 30%キュプロニッケル鋳塊の脆化現象

安藤 哲也 湧美哲郎  
永田 公二

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 141-146

## Embrittlement of Cast 30% Cupronickel

Tetsuya Ando, Tetsuro Atsumi and Koji Nagata

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# 30%キュプロニッケル鉄塊の脆化現象\*

安藤 哲也\*\* 湧美哲郎\*\*  
永田 公二\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 141-146

## Embrittlement of Cast 30% Cupronickel

Tetsuya Ando, Tetsuro Atsumi and Koji Nagata

Hot workability of cast 30% Cupronickel has been investigated by many workers from a view point of poor ductility at intermediate temperature. One of the authors indicated that the refinement of grains in casting is effective for restraining the cast alloy from the embrittlement.

In order to improve hot workability of cast 30% Cupronickel, it was investigated the effect of the grain-refining of cast 30% Cupronickel by the addition of a small amount of Zr, and of the improvement of poor ductility of the cast alloy at elevated temperature.

The results obtained are summarized as follows;

- (1) The grain-refining of cast 30% Cupronickel was achieved by the addition of a small amount of Zr under the restriction of casting conditions such as casting temperature, cooling rate and so on.
- (2) The ductility of cast 30% Cupronickel with more than 100ppm Zr, even with coarse grains, was remarkably improved at elevated temperature, in particular over 1123K.
- (3) It is deduced that added Zr is in solid soluble state at elevated temperature, and that the role of Zr is to trap the solved hydrogen presumed as one of causes of embrittlement.

### 1. はじめに

30%キュプロニッケル鉄塊の熱間加工時に脆化現象が経験される。これは鉄塊の加熱時に粒界に沿って空洞が生じ（いわゆる焼鈍脆化），この部分が熱間加工により進展し，割れに至るものと考えられ，その防止策として，鉄塊組織の微細化が有効と示されている<sup>1)</sup>。連続铸造において，铸造組織を微細化するには，铸造温度や铸造速度等の铸造条件を，狭い範囲で制御する必要がある。しかしながら，このような厳しい管理下においても，まれに粗大粒組織を生じることがあり，上記脆化現象を完全に解決するには至っていない。

より確実に微細な組織を得るために，微細化剤の添加が有効な対策と考えられる。Cu-Zn合金やCu-Sn合金に対しては，Fe, Co, Ti, Zr等が微細化に有効と報告<sup>2)</sup>されているが，Cu-Ni合金の結晶粒微細化に関する研究はほとんどない。

一方，Zrの微量添加が，Cu-Ni合金の中間温度脆性抑制に有効であると報告<sup>3)</sup>されているが，その効果に関して詳細には記述されていない。また検討されているZr添加量は0.05～0.5%と比較的高濃度であり，本合金の海水耐食材料という用途から考えて，実用し難いレベルにある。

そこで本研究では，中近東の海水淡水化装置の熱交換管として使用されている，海水耐食性に優れた，高Fe高Mn30%キュプロニッケル合金（JIS C7164：66%Cu-30%Ni-2%Fe-2%Mn, 以下ヨーコロン）に対する，Zr添加による結晶粒微細化効果の確認，さらには高温での脆化現象の抑制効果の限界値を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

落込铸造法の場合には，高純度地金をヨーコロンの標

\* 伸銅技術研究会誌第35巻に主要部投稿

\*\* 研究開発センター第一部

\*\*\* 研究開発センター，工学博士

Table 1 Chemical composition of test alloys. (mass %)

	No.	Cu	Ni	Fe	Mn	Zr
Top pour casting	1	65.8	30.1	1.98	2.02	0
	2	67.0	29.0	2.02	1.88	0.009
	3	65.1	30.8	2.04	1.95	0.016
	4	65.9	30.0	1.99	2.01	0.041
	5	66.2	29.7	1.93	2.02	0.066
Continuous casting	6	65.6	30.5	1.88	1.94	0
	7	64.5	31.4	2.08	2.00	0.010
	8	66.0	30.1	1.90	1.88	0.040
Chem. Comp. Limit of JIS C7164	—	29.0	1.7	1.5	—	—
	—	~32.0	~2.3	~2.5	—	—

準組成となるように秤量し、黒鉛るつぼ内に挿入後、高周波炉を用いて不活性ガス雰囲気中で溶解した。铸造温度は約1473Kで、Φ100mmの鉄製鋳型に铸造した。

連續铸造法の場合には、落込铸造と同様に秤量後、大型の電気炉により、還元性雰囲気中で溶解した。铸造温度は約1523Kで、Φ254mmの銅合金鋳型を使用して連續铸造した。

各鋳塊について、合金元素の化学成分をJISに準拠した方法により分析した。また、添加元素であるZr濃度を原子吸光法により分析した。さらに、脆化に影響を及ぼすといわれている不純物元素として、Sは不活性ガス融解クロマトグラフ法により、Cは原子吸光法により、また水素は加熱抽出法により分析した。

得られた鋳塊の化学成分をTable 1に示す。落込铸造、連續铸造にかかわらず、いずれもJIS規格を満足していた。また、Zr量によらず、不純物としてのSは8~10ppm、Cは100~700ppm、水素含有量は3~10ppmであった。

## 2.2 試験条件

得られた鋳塊について、結晶粒の微細化効果を確認するため、マクロ組織観察をおこなった。また、Zrの存在形態を調査するため、X線マイクロアナライザー(E.P.M.A.)、走査電子顕微鏡(S.E.M.)観察及び透過電子顕微鏡(T.E.M.)観察をおこなった。

高温での延性を、熱間鍛造試験及び引張試験により調査した。熱間鍛造試験は、鋳塊をΦ25×25<sup>h</sup>mmの試片に切削加工後、1073から1273Kに設定された電気炉内に約1時間保持し、炉外へ取り出し後、直ちに70%高速圧縮変形し、そのときの割れの発生の有無により、脆性的あるいは延性的のいずれであるかを評価した。引張試験は、電気炉を付帯したインストロン型引張試験機を用い、試験温度は室温から1273K、初期歪み速度は $1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で大気雰囲気中でおこなった。試験片の平行部はΦ10mm、標点距離は35mmである。破断後の試料について、光学顕微鏡観察並びにT.E.M.観察をおこなった。

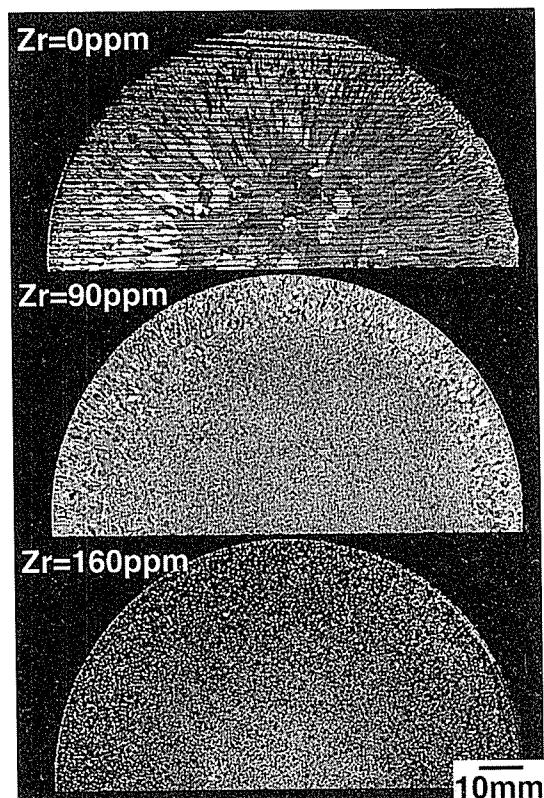


Fig. 1 Macrostrucure of cast 30% Cupronickels added 0~160 ppm Zr.

## 3. 実験結果

### 3.1 鋳塊組織の微細化

#### 3.1.1 落込鋳塊

落込鋳塊のマクロ組織の一例をFig. 1に示す。90ppmのZr添加により、柱状晶の成長は抑制され、等軸晶粒の微細化が顕著となった。160ppm以上含むと、柱状晶は観察されず、微細な結晶粒が均一に分布していた。Zrの存在形態をE.P.M.A.及びS.E.M.観察により調査した結果、結晶粒界及びその近傍に、Cu、Niとの化合物として晶出していた。この化合物は、平衡状態図及びT.E.M.による電子線回折像から、(Ni, Cu)<sub>5</sub>Zrと類推できる。

#### 3.1.2 連続鋳塊

連続铸造により作成した鋳塊のマクロ組織の一例をFig. 2に示す。連続铸造の場合には、Zrを約400ppm添加しても、結晶粒は微細化しなかった。また、このときのZrの存在形態は、落込鋳塊の場合と同じであった。

### 3.2 热間鍛造試験

Fig. 1に示した落込鋳塊を用いて、熱間鍛造試験をおこなった後の外観の一例をFig. 3に示す。Zr無添加試料では、全温度範囲で顕著な割れが発生したが、Zrを約10ppm含有することにより、この割れは軽減された。Zr量が90ppmの試料では、全温度域にわたってマクロ的な割れは発生せず、微細な割れが部分的に観察された。

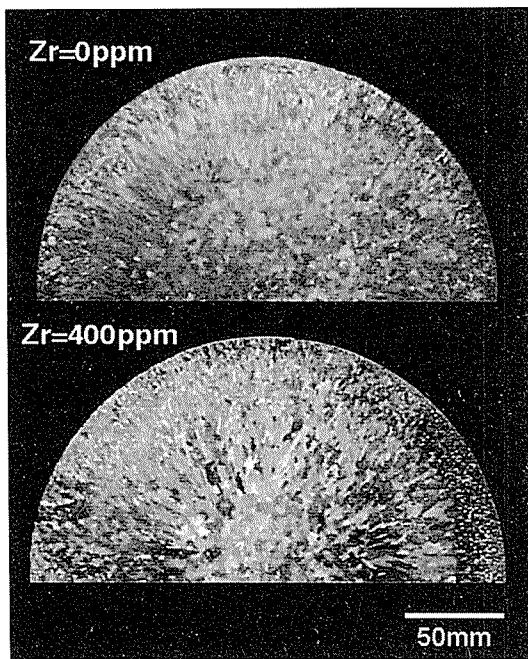


Fig. 2 Macrostructure of continuous cast 30% Cupronickels added 0 and 400ppm Zr.

にすぎなかった。

連鉄塊を用いて試験した場合、Zr無添加試料では、Fig. 3の落込試料と同様、全温度域で割れを生じたが、Zrを100ppm以上添加した試料ではいずれの温度においても、割れは発生しなかった。連鉄塊の場合、Zrを100ppm添加した試料の結晶粒は、Zr無添加と同程度の粗大なものであるにもかかわらず、割れを生じていない。すなわち、本合金における熱間加工時の割れが、結晶粒の大きさにのみ依存するものでないことを示唆している。

### 3.3 高温引張試験

結晶粒径の影響を除外するため、ほぼ同一な粒径（約1mm）を有する、Zr量0~660ppmの落込鉄塊について、延性の低下が著しい1123Kで引張試験をおこなった。結果をFig. 4に示す。引張強さ、伸び及び断面減少率の全てにおいて、Zr量の増加に連れてその値は上昇し、とくに伸び、断面減少率は、Zr量が90ppmから200ppmまでの間に、急激に上昇した。本結果から、約

100ppm以上のZr添加により、ヨーコロンの高温における延性が著しく改善されることが明らかになった。

Zr添加による延性改善効果の温度依存性を調査するために、結晶粒径が約10mmと粗大な、Zrを100ppm添加した連鉄塊試料及びZrを添加しない連鉄塊試料について、室温から1273Kの範囲で引張試験をおこなった。結果をFig. 5に、また873K以上の場合の応力-歪み曲線をFig. 6に示す。Zr添加の有無によらず、試験温度の上昇につれて引張強さは低下した。Zr無添加材の伸びは、温度上昇と共に低下し、1173Kで極小値（約10%）を示した後、再び上昇した。Zr添加材では、873Kまでは無添加試料との違いはみられなかったが、973Kで伸びの低下が停滞し、1123Kまで約20%と極小値を示した後、再び増加し、1173Kで極大となり40%近くにまで増加した。応力-歪み曲線の形状には、973KまではZr添加の有無による差はみられなかった。1073K以上のときには、低歪み領域（5%以下）において、いわゆる定常クリープ形状を呈しており、Zr含有による有意差はなかった。

### 3.4 組織観察

1123Kで引張破断試料の変形軸方向に平行な断面の光学顕微鏡写真をFig. 7に示す。Zr無添加試料では、クラック近傍の結晶粒界に銅合金の脆性破断特有のボイドの連なりが観察されたが、90ppmのZr添加により、このボイドは消滅し、160ppm含有の場合には、クラック端部の再結晶粒のみが観察された。

延性が十分改善された、Zrを400ppm含有した試料の、1123Kで引張破断後の垂直断面のT.E.M.写真をFig. 8に示す。変形後の組織中では、転位はセル構造を示しており、円板状の析出物がセル壁上あるいは転位線上に観察された。析出物の大きさは、直径約0.2μm、厚さ約0.02μm程度であり、{111}面に平行に存在していた。

鉄塊において、(Ni, Cu)<sub>5</sub>Zrとみなされる粗大な晶出物が観察されるが、高温引張後には微細な析出物が観察されたにすぎない。このことから、鉄塊に存在していた(Ni, Cu)<sub>5</sub>Zrは、高温変形中にいったん固溶し、加工後の冷却中に再析出したものと考えられる。

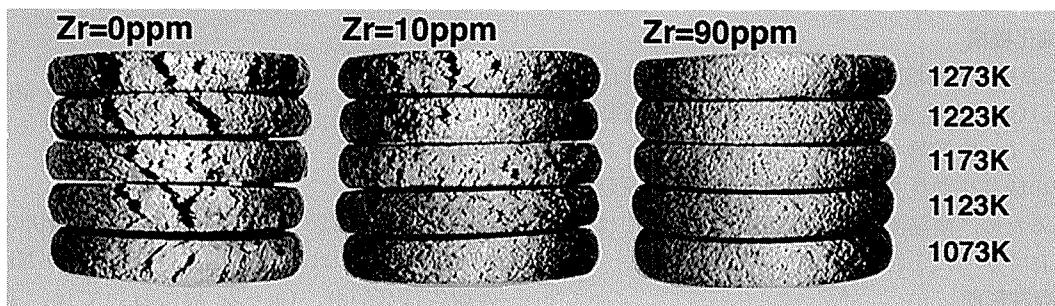


Fig. 3 Appearance of specimens after forging test at the temperature range of 1073~1273K, reduction 70%.

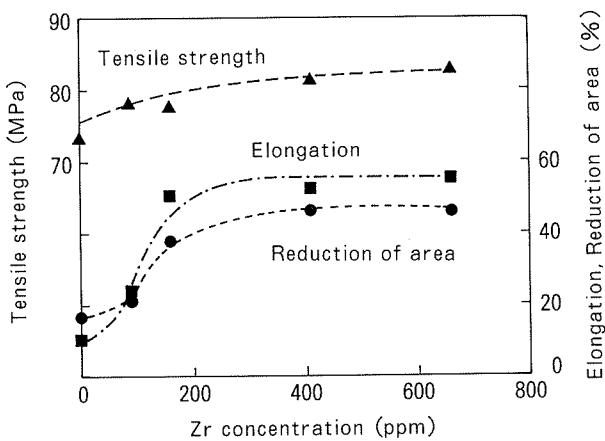


Fig. 4 Tensile properties of cast 30% Cupronickel with Zr in the range of 0~660 ppm at 1123K.

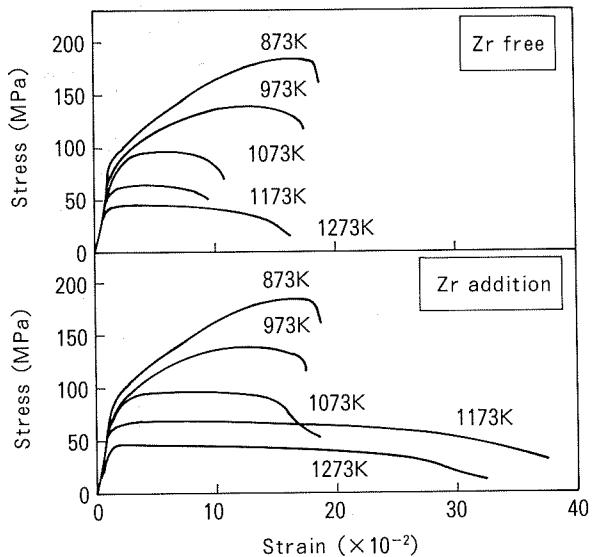


Fig. 6 Stress-Strain curve in tensile test of cast 30% Cupronickel at elevated temperature.

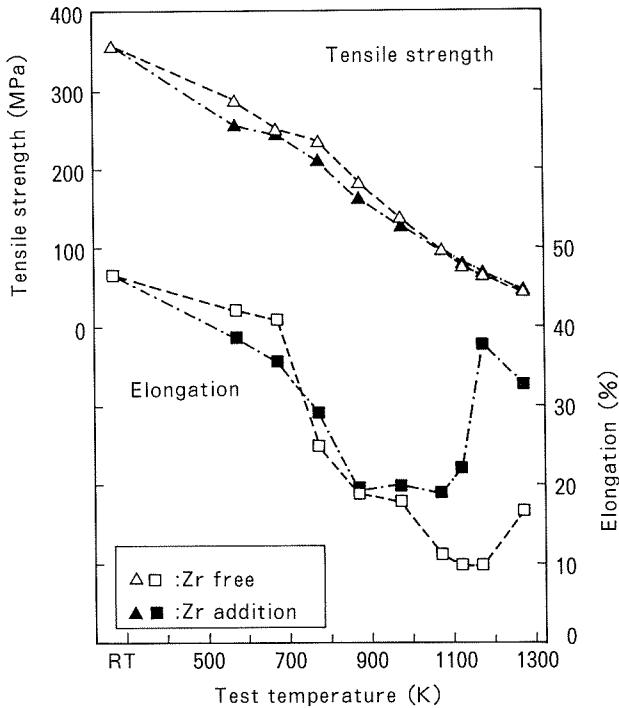


Fig. 5 Effect of Zr addition on temperature dependence of tensile properties of cast 30% Cupronickel.

#### 4. 考察

##### 4.1 微細化機構

Zr 添加により落込鉄塊組織においてのみ、微細化が達成された。Cu-Ni 合金の微細化機構は、溶湯流動によるデンドライトの遊離である<sup>4)</sup>。Zr 添加は、デンドライト二次枝の成長を助長するが、微細化には溶湯流動が支配的であるため、溶湯流動の少ない連続铸造法では微細化は生じにくかったと考えられる。

##### 4.2 Zr 存在形態

1123K で引張破断試料の T.E.M. 観察の結果、試験前の試料、すなわち鉄塊に晶出物として観察された Zr 化

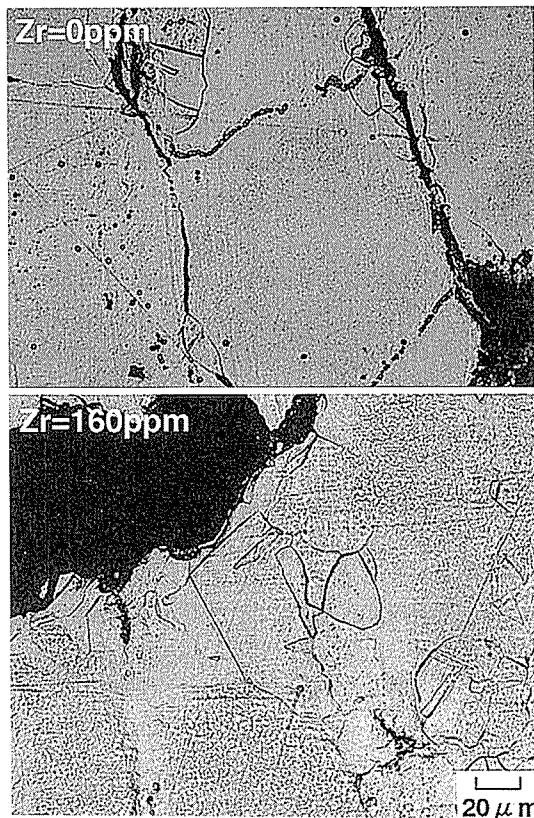


Fig. 7 Optical micrography of the specimens after tensile test at 1123K.

合物の存在は確認することができず、円板状の析出物が、セル壁上あるいは転位線上に観察された。Ni-Zr 系での報告はないが、Cu-Zr 系においては、数 100~数 1000 ppm の Zr を含む合金を、溶体化処理後に徐冷することにより、Cu<sub>5</sub>Zr が析出することが報告されている<sup>5)</sup>。

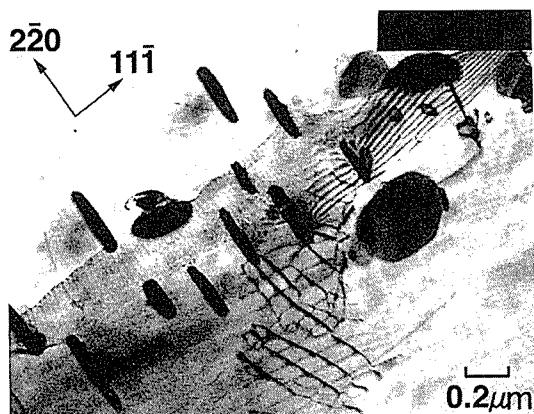


Fig. 8 Transmission electron micrograph of the specimen with 400ppm Zr after tensile test at 1123K  
(Incident beam direction // [112]).

今回観察された析出物は、上記  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  析出物と同じ特徴を呈しており、晶出物と同一組成であると類推できる。

つぎに、平衡状態図から、高温変形時の Zr の存在形態を考察する。Cu-Ni-Zr 三元系の平衡状態図が報告されていないため、Fig. 9 に示す Cu-Zr 二元系及び Ni-Zr 二元系状態図<sup>6)</sup>から推測する。Cu-Zr 系及び Ni-Zr 系を比較すると、前者での Zr 固溶度が後者における Zr 固溶度より小さく、最大固溶度は共晶温度 (1239K) のときの約 0.15% であり、また 1123K における固溶度は約 0.05% である。また 873K 以下では、Cu-Zr 系及び Ni-Zr 系共に、Zr はほとんど固溶しない。

以上を考慮に入れると、1123K の引張試験において延性が十分改善された試料では、晶出物として生成した Zr 化合物は、変形前の加熱時に分解し、引張変形中にはマトリックスに固溶し、何らかの形で延性の向上に寄与していると考えられる。なお、固溶した Zr は、引張試験終了後の冷却時に、Fig. 8 に示したように Zr 化合物として再析出する。

#### 4.3 高温延性改善効果

焼鈍脆性及び中間温度脆性には不純物である S<sup>7)</sup>、あるいは固溶水素<sup>8)</sup>が関与していると報告されている。また Zr 添加により、脆化温度域における延性が改善されることが、様々な合金系で報告されている<sup>9)</sup>。菅野と下平<sup>9)</sup>、荒木ら<sup>10)</sup>は、Cu-Sn 合金や Cu-Zn 合金に添加された Zr が、中間温度脆性の原因である S をトラップするため、脆化が著しく軽減されることを、実験結果から考察している。一方、P. Isler と W. Form<sup>11)</sup>は、Cu-Ni-Zn 合金中の固溶水素量の低減が、焼鈍脆性的抑制に効果があると報告している。また、Hecht<sup>12)</sup>は、アルミニウム黄銅に Zr を添加した場合、脆化に影響を与える固溶水素の許容量が上昇し、その結果、脆化を防止できると述べている。水野ら<sup>13)</sup>は、ポイドの成長には水素の拡散が関与していると考察している。

本研究において、Fig. 6 に示したように、Zr 添加に

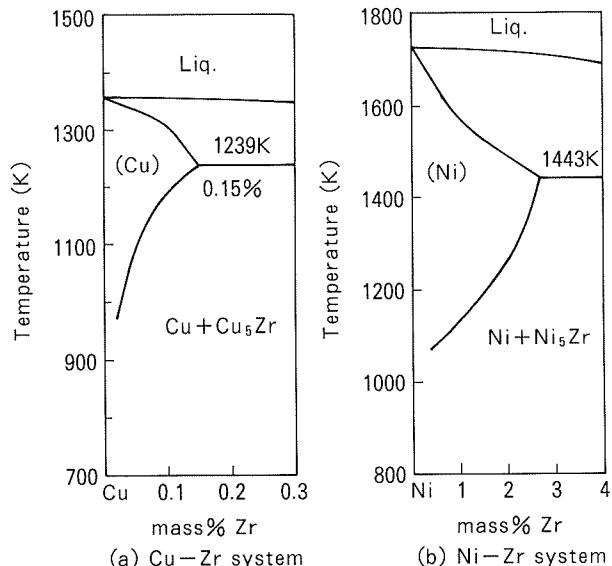


Fig. 9 Phase diagrams of Cu-Zr system and Ni-Zr system<sup>6)</sup>.

より延性が改善される温度域において、低歪み領域では、Zr 添加の有無によらず、応力-歪み曲線はいわゆる定常クリープ形状を示していた。また、Zr が固溶していると推測されることを考慮に入れると、Zr が S と化合物を生成し、トラップするとは考え難い。以上の点から、Zr 含有の有無にかかわらず、クリープ変形による粒界すべりによって、ポイド核が形成されている<sup>14)</sup>ものと推測する。しかしながら、Zr を約 100ppm 以上含む試料では、破断後においても、成長したポイドは観察されなかった。Zr 無添加試料の場合にポイドが観察されたことを考慮に入れると、Zr 添加による効果は、ポイドの成長を抑制することであると推測される。さらに、水素の拡散によりポイドが成長するという仮定を考慮すれば、脆化抑制の機構としては、固溶 Zr による固溶水素のトラップ効果が妥当であると考える。

#### 4.4 Ti 添加による延性改善効果

固溶水素トラップ機構の検討の一つとして、Ti を微量添加した鉄塊により、延性改善効果の確認をおこなった。Ti は Zr と同じ第IV a 族元素であるため、Zr を添加した場合と同様に、固溶水素トラップ機構により、高温での延性改善効果が得られるものと期待される。

試験は、Zr 添加の場合と同一条件でおこなった。結果を Fig. 10 に示す。Ti 添加による効果は、Zr と比較すると小さいものの、約 100ppm 以上の添加により、期待されたとおり延性は改善された。ミクロ観察の結果、Ti を 100ppm 含む場合、延性は改善されたものの、クラックの近傍に、再結晶粒と共にポイドの連なりが観察された。

上述のように、Ti 添加した場合に、Zr 添加に比べ改善効果が小さく、またポイドの生成が完全には抑制されなかった原因として、以下のように推測される。第IV a 族元素は、水素に対する吸熱型吸蔵と発熱型吸蔵の両性

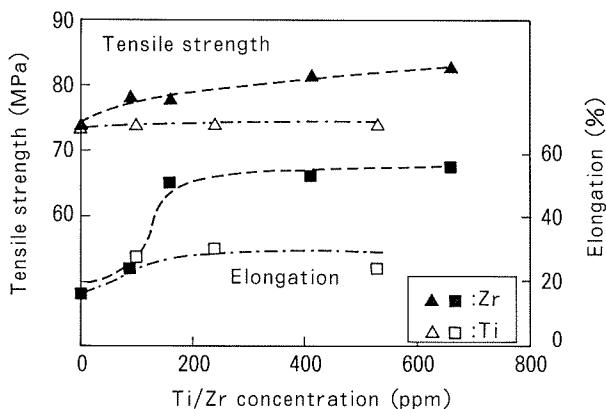


Fig. 10 Tensile properties of cast 30% Cupronickel with Ti and Zr in the range of 0~660 ppm at 1123K.

質を併せもち、それに伴う吸蔵能の温度依存性は Ti と Zr では異なる<sup>15)</sup>。そのため、Ti 添加をした場合には、本試験温度において、ポイドの成長に関与していると推測される水素の拡散を十分には抑制できず、延性改善効果の差として現れた。このことを考慮に入れると、試験温度によっては、Fig. 10 にみられる延性改善効果よりも大きくなることが期待される。

## 5. ま と め

ヨーコロンの高温における脆化を抑制するために、鋳造時に微量の Zr を添加し、鋳塊組織の微細化効果及び延性改善効果について調査した。その結果、以下のような知見が得られた。

(1) ヨーコロンの鋳造時に Zr を添加することにより、鋳塊組織を微細化する効果があることが明らかになった。しかし、この効果は鋳造温度、冷却速度等の鋳造条件に敏感かつ不安定であった。

(2) Zr 添加により、結晶粒径の大小にかかわらず、ヨーコロン鋳塊の高温、とくに 1123K 以上における脆化を抑制する効果があることが明らかになった。また、脆化抑制に有効な Zr 量の下限値は約 100 ppm であった。

(3) 破断後のミクロ観察の結果から、高温変形時の Zr の存在形態は固溶と考えられた。また、Zr 添加による脆化抑制機構として、固溶 Zr による固溶水素のトラップ効果を推定した。

## 参 考 文 献

- 1) 永田公二, 佐藤史郎: 本誌, 23 (1982), 10.
- 2) 例えは, F. Romankiewics, I. Glażowska and M. Rybakowski : Metall, 48 (1994), 865.
- 3) J. H. Cairns : British Patent Specification, No.1144334 (1969).
- 4) 大福根康夫, 吉田政博, 犬丸 晋: 本誌, 25 (1984), 8.
- 5) 董志 力, 関谷 篤, 藤谷 渉, 堀 茂徳: 日本国学会誌, 53 (1989), 672.
- 6) *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. by T. B. Massalski, American Society for Metals, Ohio, U.S.A., (1986), 982, 1779.
- 7) 菅野幹宏, 伊藤吾朗: 日本国学会会報, 27 (1988), 532.
- 8) H. Stüer, B. Rönigk and W. Dürrschnabel : Metall, 32 (1978), 156.
- 9) 菅野幹宏, 下平憲昭: 日本国学会誌, 51 (1987), 530.
- 10) 荒木一郎, 水野博之, 菅野幹宏: 伸銅技術研究会誌, 33 (1994), 219.
- 11) P. Isler and W. Form : J. of the Inst. Metals, 100 (1972), 107.
- 12) M. Hecht: Metall, 42 (1988), 1078.
- 13) 水野博之, 伊藤吾朗, 荒木一郎, 菅野幹宏: 日本国学会春季大会講演概要, (1994), 358.
- 14) 佐藤史郎: 日本国学会誌, 30 (1966), 925.
- 15) H. A. Галактионова: 金属内の水素, 日ソ通信社, (1967), 11.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-564)

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 147-153

論 文

銅管の焼鈍による加工油の熱分解挙動

丹羽道代 今井正也  
渥美哲郎

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 147-153

Thermal Decomposition of Lubricants  
during Annealing of Copper Tube

Michiyo Niwa, Masaya Imai and Tetsuro Atsumi

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

# 銅管の焼鈍による加工油の熱分解挙動\*

丹羽道代\*\* 今井正也\*\*  
渥美哲郎\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 147-153

## Thermal Decomposition of Lubricants during Annealing of Copper Tube

Michiyo Niwa, Masaya Imai and Tetsuro Atsumi

Recently in Japan, pitting corrosion of soft copper tube, which is similar to type I pitting corrosion, has been experienced in cold water and once-through hot water service system, especially in the case of using well water. The relationship between the pitting corrosion tendency in well water and carbon film remained on the inner surface of tube is not clear. It is, however, preferable to reduce the carbon film in order to prevent pitting corrosion from the view point of its similarity to type I pitting corrosion. The carbon film is recognized to be formed during annealing by thermal decomposition of lubricant which remained on the inner surface of copper tube after drawing. Generally, thermal decomposition of hydrocarbons which are constituents of lubricant is free radical chain reaction with elimination of hydrogen. Typical lubricants were pyrolyzed with nitrogen or hydrogen in order to investigate the effect of atmosphere on the thermal decomposition and discuss the mechanism of decreasing carbon film. The main reaction of thermal decomposition of lubricants is free radical chain reaction which produces chain compounds with low molecular weight. In addition, the dehydrogenation which is the side reaction of thermal decomposition results in the formation of monoaromatic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons. It is considered that the carbon is formed by dehydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons. With nitrogen atmosphere, dehydrogenation is liable to proceed and the carbon is formed easily. On the other hand, with hydrogen atmosphere, dehydrogenation is liable to be depressed as a result of promoting hydrogenation. It is proved that annealing copper tube in which atmosphere was replaced with hydrogen is effective for decreasing carbon film formation.

### 1. 緒 言

欧洲において経験される給水用銅配管のI型孔食には、管内面に残存する炭素質皮膜が影響する<sup>1)</sup>ことが示唆され、その除去が対策として挙げられている<sup>2)</sup>。わが国に

おいては、地下水使用時の軟質銅管に発生する冷水型孔食<sup>3)</sup>と、炭素質皮膜との関係は必ずしも明らかにされていないが、同種の腐食形態であることから、炭素質皮膜は極力低減することが望ましいと考えられる。給水給湯配管用軟質銅管は、一般にコイル状で焼鈍した後に製品として納入される。その銅管内面に認められる炭素質皮膜は、銅管の引抜き加工時に管内に付着した加工油が、焼鈍時の加熱により蒸発気化した後、熱分解を受けて形成されたものと推定される<sup>1)</sup>。一方、銅管加工油の主成

\* 伸銅技術研究会誌第35巻に一部投稿

\*\* 研究開発センター 第三部

\*\*\* 研究開発センター 第一部

分としては、ポリブテン<sup>\*1</sup>などの鎖式化合物が用いられることが一般的である。また、その鎖式化合物の熱分解は、水素の引抜きを伴うフリーラジカル連鎖反応に基づくものとされている<sup>4)5)6)</sup>。通常、銅管コイルの焼純は、その酸化を防止するために管内を窒素などの非酸化性ガスで置換後、非酸化性あるいは還元性雰囲気で加熱処理される。しかしながら、上述したように加工油の熱分解反応には水素が重要な役割を果たすことから、熱分解雰囲気ガス種により分解挙動が異なることが予想された。本報では、窒素雰囲気と水素雰囲気における加工油の熱分解実験を行い、熱分解挙動に及ぼす雰囲気ガスの影響並びに炭素質皮膜の低減機構について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試加工油

本実験に用いた加工油は、銅管の引抜き加工の内面油として一般的に用いられる加工油 A 及び加工油 B の 2 種類である。その特性並びに組成の概略を Table 1 に示す。

### 2.2 加工油の熱分解実験

熱分解装置を用いて供試加工油の熱分解を行い、生成した熱分解物をガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) 及び水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ (GC) にて分析した。熱分解装置は、(株)島津製作所製の加熱炉タイプの PYR-1A を用い、約 600°C × 0.5 min の条件で熱分解を行った。熱分解装置 PYR-1A の概略図を Fig. 1 に示す。この装置は、バルブの切替えにより、ガスクロマトグラフのキャリアガス (ヘリウム) とは異なる水素ガスあるいは窒素ガスで加熱炉内を置換した後に、炉内を閉鎖系として試料を置換に用いたガスの雰囲気で熱分解することが可能である。試料は、白金製ポートに採取して炉内に挿入し熱分解した。その熱分解生成物は、加温パイプ中をキャリアガスで送り、GC 注入口に導入した。本実験における熱分解条件は、銅管の焼純条件を考慮したために、高分子のキャラクタリゼーションを目的とした一般的な熱分解実験に比べると熱分解時間が長く、加えて閉鎖系で熱分解を行うために、分解生成物がさらに二次的な分解反応を受けやすい特徴がある。

\*1: 本報における『ポリブテン』は、*n*-ブテンの重合物ではなく、次に示す特徴を有するものである。つまり、ナフサ分解により生成するブターン-*n*-ブテン留分のうちイソブチレンを主体とし、一部*n*-ブテンが反応した共重合物で、末端に二重結合を 1 個有する構造を持つ長鎖状炭化水素を『ポリブテン』と称する。

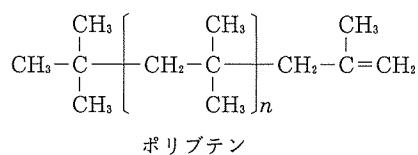


Table 1 The properties of the lubricants.

Item	Lubricant A	Lubricant B
Viscosity (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	at 40°C	538.5
	at 100°C	40.3
Ash (mass%)	0.06	<0.01
Chemical composition (mass%)	Polybutenes	60~70
	Esters	10
	Paraffins, etc.	20~30
		5

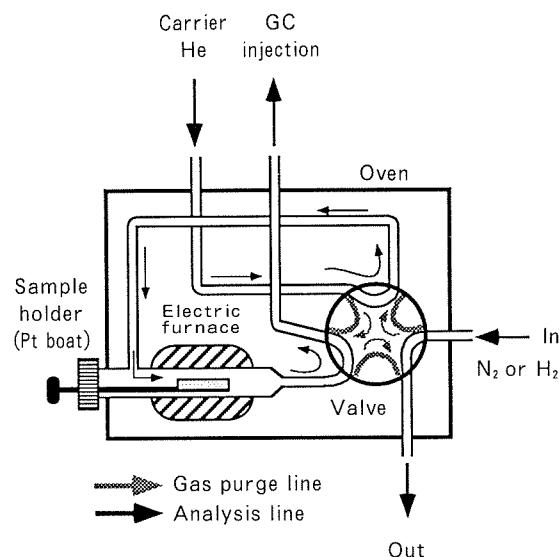


Fig. 1 Schematic illustration of pyrolyzer PYR-1A.

GC/MS は、(株)島津製作所製の GC/MS-QP1000EX を使用した。その GC 部には、メチルシリコン系キャビラリカラムを装着し、50°C から 280°C まで 20°C/min の昇温分析を行った。MS 条件は、電子衝撃イオン化法によるイオン化エネルギー : 70eV、イオン化電流 : 60μA、イオン源温度 : 250°C で測定し、熱分解生成物を検出及び同定した。

GC は、(株)島津製作所製の GC-14B を用いた。この GC には、メタンなどの低分子量の熱分解生成物の分離が可能な Porapak Q を充填したパックドカラムを装着し、キャリアガスとしてヘリウムを用い、50°C から 180°C まで 10°C/min の昇温分析を行った。検出された低分子量熱分解生成物は、GC/MS にて GC と同一条件で予め分析した結果、及び GC での標準ガス分析の結果を参考に同定した。

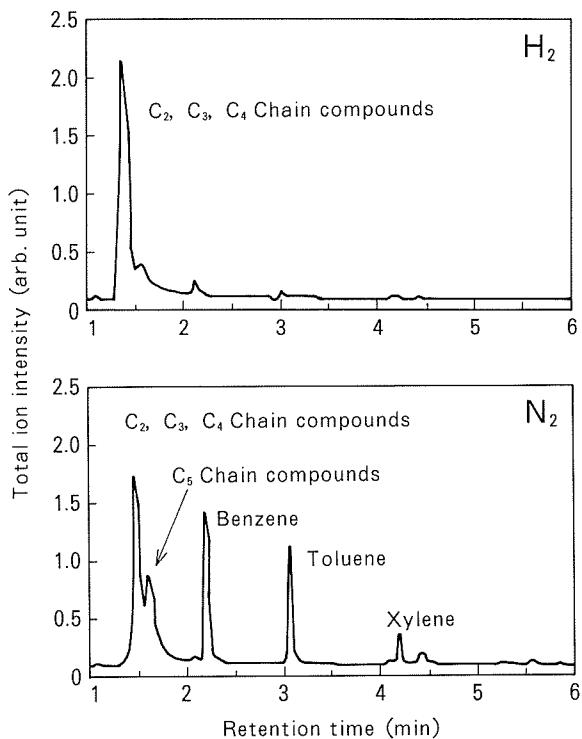


Fig. 2 Total ion chromatograms for organic compounds from the thermal decomposition of lubricant A with nitrogen atmosphere (bottom) and with hydrogen atmosphere (top).

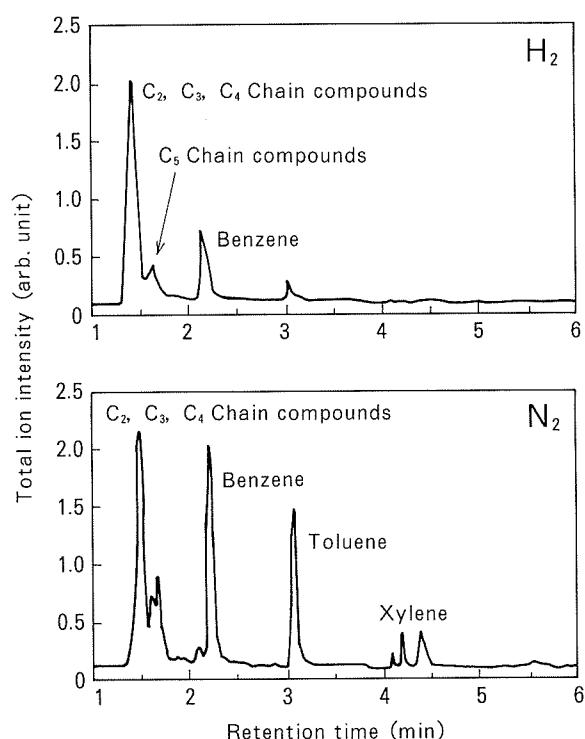


Fig. 3 Total ion chromatograms for organic compounds from the thermal decomposition of lubricant B with nitrogen atmosphere (bottom) and with hydrogen atmosphere (top).

### 2.3 加工油の銅管内加熱分解試験

有機溶剤で洗浄したリン脱酸銅管（外径 15.88mm × 肉厚 0.7mm × 長さ 1000mm）内に、加工油を 100mg 塗布して、窒素あるいは水素で置換した後、加熱気化した加工油及びその熱分解生成物が管外へ逃げないように銅管の両端を封じて焼鈍（約 530°C × 20min）した。焼鈍後、銅管内を四塩化炭素で洗浄し、残油を回収した後に、管内面の炭素質の生成量を硝酸溶解分離－電量法により測定した。この熱分解試験は、加工油が密閉された銅管内で処理されるため、熱分解装置で行うよりも過酷な熱分解条件である。

## 3. 実験結果

### 3.1 加工油の熱分解実験

加工油 A 及び加工油 B の熱分解-GC/MS による窒素雰囲気と水素雰囲気における熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。加工油 A 及び加工油 B 共に、窒素雰囲気における熱分解生成物の主成分は、炭素数 5 以下の鎖式化合物（脂肪族化合物）で、その他にベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物が検出された。一方、水素雰囲気における熱分解生成物は大部分が炭素数 4 以下の鎖式化合物で、炭素数 5

の鎖式化合物及び芳香族化合物の生成は減少した。ただし、加工油 B は加工油 A に比べて、ベンゼンの生成量が水素雰囲気でもあまり減少していない。この違いが生じた原因として、加工油の主成分が、加工油 A はポリブテン、加工油 B はオレイン酸メチルと、異なることが影響していると考えられた。

次に、Fig. 2 の加工油 A の両雰囲気における熱分解の主生成物である炭素数 4 以下の鎖式化合物を分離検出したガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す。両雰囲気において、熱分解生成物の主成分はイソブチレンであった。このイソブチレンは、加工油 A の主成分である『ポリブテン』の解重合により生じたモノマーである。両雰囲気で熱分解生成物を比較すると、窒素雰囲気ではイソブチレン、プロピレンなどの不飽和化合物の生成が多いが、水素雰囲気では、メタン、エタン、プロパンなどの飽和化合物の生成が増加した。さらに、水素雰囲気では、特に低分子量のメタン、エタンの生成が増加しているので、熱分解生成物の低分子量化が起きることが明らかになった。

また、加工油 B の炭素数 4 以下の熱分解生成物を分離検出したガスクロマトグラムを Fig. 5 に示す。加工油 B でも加工油 A と同様に、水素雰囲気では窒素雰囲気に比べて、低分子量飽和化合物の生成が増加した。

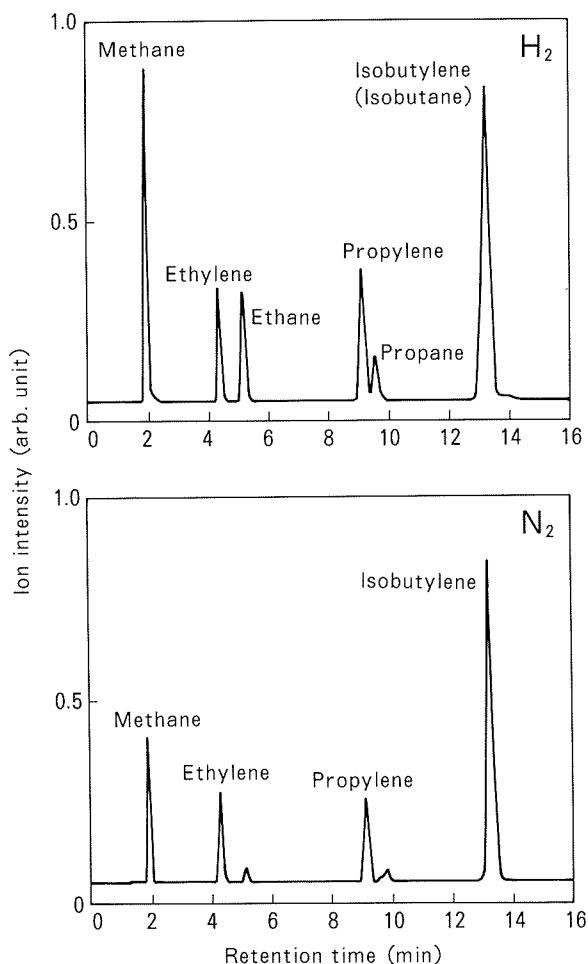


Fig. 4 Gas chromatograms for organic compounds of low molecular weight from the thermal decomposition of lubricant A with nitrogen atmosphere (bottom) and with hydrogen atmosphere (top).

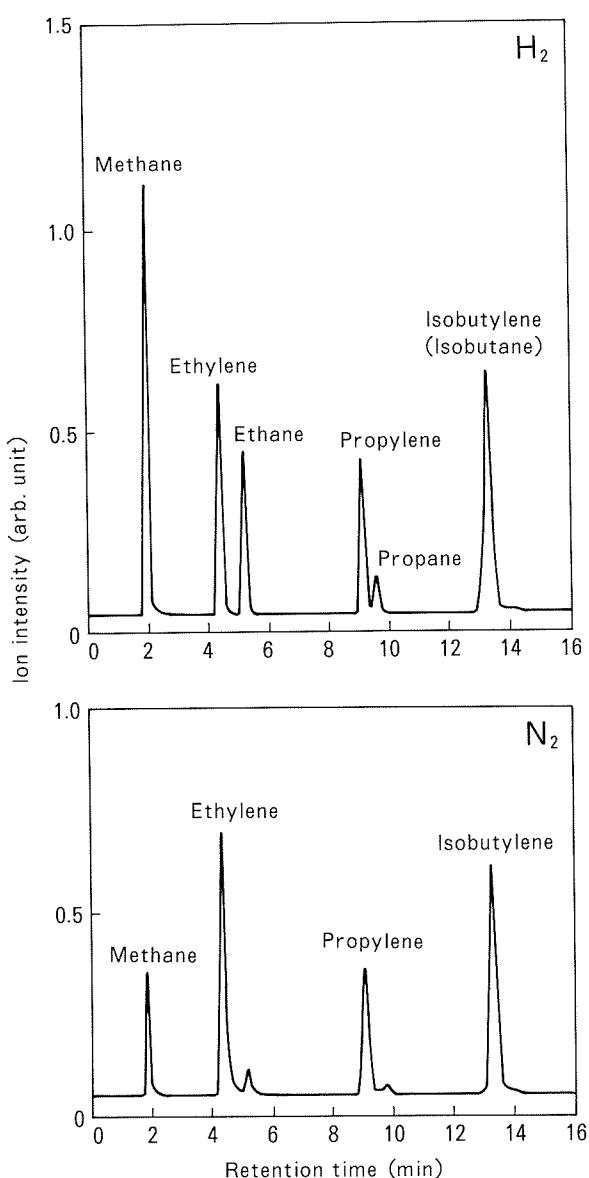


Fig. 5 Gas chromatograms for organic compounds of low molecular weight from the thermal decomposition of lubricant B with nitrogen atmosphere (bottom) and with hydrogen atmosphere (top).

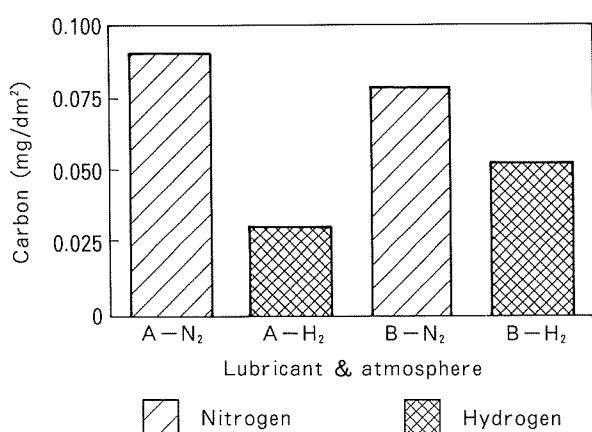


Fig. 6 Effect of atmosphere on the carbon produced from the thermal decomposition test of lubricant in the copper tube.

これらの結果より、水素雰囲気では、熱分解生成物の飽和化と共に低分子量化が進行すると考えられた。

### 3.2 加工油の銅管内加熱分解試験

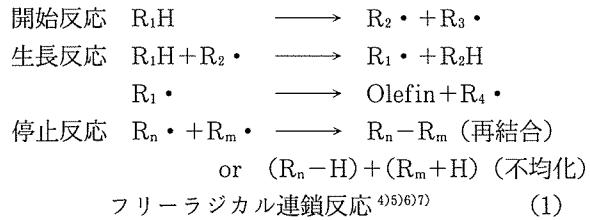
加工油 A 及び加工油 B の窒素雰囲気と水素雰囲気ににおける銅管内加熱分解試験による炭素質の生成量の比較を Fig. 6 に示す。両加工油において、水素雰囲気では窒素雰囲気に比べて炭素質の生成が低減された。この結果から、銅管内を水素で置換し焼鈍処理を行った場合には、窒素に比べて加工油の熱分解により生成する炭素質の低減に対する有効性が認められた。

#### 4. 考 察

熱分解実験による分解生成物の同定結果から窒素雰囲気及び水素雰囲気における加工油の熱分解挙動を推定した。

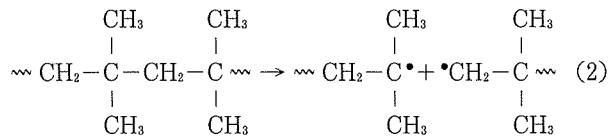
##### 4.1 加工油の熱分解における主反応

両雰囲気における加工油の熱分解は、式(1)に示すフリーラジカル連鎖反応<sup>4)5)6)7)</sup>が主反応として進行する。

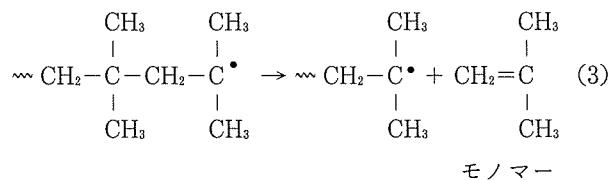


窒素雰囲気では、フリーラジカル連鎖反応により不飽和鎖式化合物、特にイソブチレンが主成分として生成した。イソブチレンは、加工油Aの主成分であるポリブテンのモノマーである。このポリブテンは、解重合性がかなり高く、熱分解によりモノマーを生成しやすいことが知られている<sup>5)</sup>。その生成反応は式(2)に示すように、ホモリシスによりラジカルを生じた後に、式(3)の反生長反応が起き、モノマーを生成するものと考えられる<sup>7)</sup>。

##### 開始反応



##### 反生長反応



さらに、ポリブテンの主鎖のランダム開裂 [式(1)生長反応] による種々の炭素数の鎖式化合物(オレフィン)が生成することにより、窒素雰囲気では、Fig.4 及び Fig.5 に示したように不飽和鎖式化合物の生成が多くなったものと考えられる。

一方、水素雰囲気では、Fig.4 及び Fig.5において低分子量の飽和鎖式化合物の生成が多い特徴が認められることより、主反応のフリーラジカル連鎖反応と共に、熱分解生成物の飽和低分子量化を進行させる反応が同時に起きていることが予想される。

##### 4.2 加工油の熱分解における副反応

Fig.2~Fig.5で検出された熱分解生成物を、鎖式化合物と芳香族化合物に分類し、窒素雰囲気及び水素雰囲

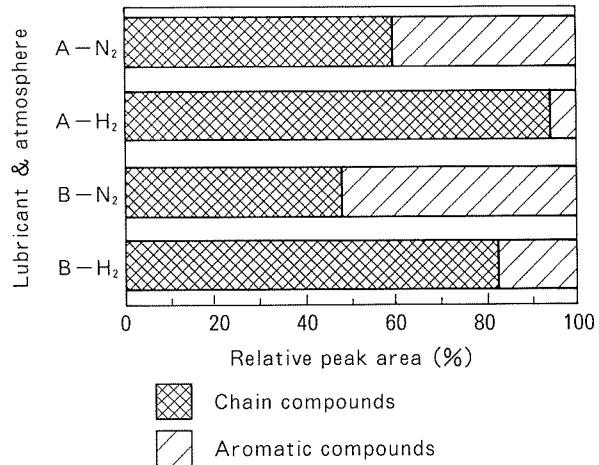


Fig. 7 Effect of atmosphere on the relative peak area from the thermal decomposition of lubricant A and B.

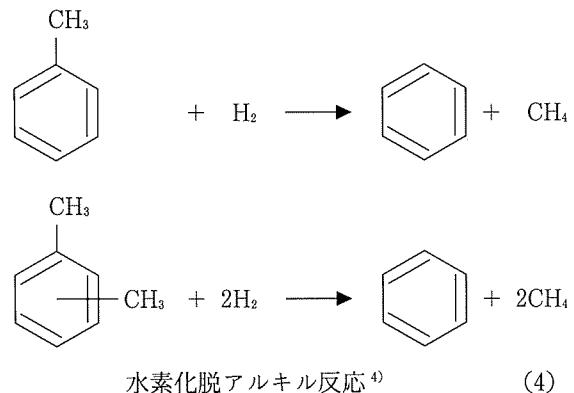
気における各々のピーク面積を比較した結果を、Fig.7に示す。

窒素雰囲気では、両加工油において芳香族化合物の生成が多いことから、トルエンやキシレンなどの単環芳香族化合物を生成する反応、例えば環化脱水素反応が進行していることが示唆される。

水素雰囲気では窒素雰囲気と比べて、熱分解生成物の特徴として次のことが挙げられる。

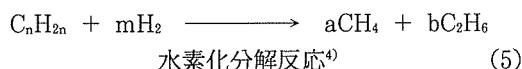
- (1) 芳香族化合物が少なく、鎖式化合物が多い
- (2) 低分子量化及び飽和化の進行

この現象から、水素付加反応である水素化脱アルキル反応や水素化分解反応が起きていることが予想される<sup>4)</sup>。すなわち、環化脱水素反応が抑制されると共に、式(4)に示す水素化脱アルキル反応<sup>4)</sup>が起き、単環芳香族化合物(アルキルベンゼン)がメタンなどの低分子量鎖式化合物とベンゼンに分解されるために、トルエンやキシレンなどが減少したものと推測される。



さらに、主反応のフリーラジカル連鎖反応と共に式(5)に示す水素化分解反応<sup>4)</sup>が同時に進行し、熱分解生成物の低分子量化及び飽和化が起き、水素雰囲気にお

ける熱分解では、メタン及びエタンの生成が増加したものと考えられる。



要するに、水素雰囲気では水素付加にともなう分解反応が、窒素雰囲気では脱水素にともなう重合反応が進行するものと考えられる。

#### 4.3 炭素質の生成過程

窒素雰囲気で進行しやすい重合反応により生成する化合物の特性を検討するために、窒素雰囲気での加工油の銅管内加熱分解試験で生成した残油の特性を調べた。Fig. 8に、窒素雰囲気における加工油Aの銅管内加熱分解試験で生成した残油及び加工油Aそのものの赤外吸収スペクトルを示す。一般に、赤外吸収スペクトルは、多重結合や官能基の特性を現す。Fig. 8の両者の赤外吸収スペクトルは異なっていることから、この加熱分解試験で生成した残油は、元の加工油Aとは異なる物質に変化していることが明らかである。加工油Aでは、2800～3000cm<sup>-1</sup>付近の-C-H結合の吸収が強く、主成分のポリブテンの特徴を現している。一方、残油ではその-C-H結合の吸収が弱く、800cm<sup>-1</sup>付近の=C-H結合の吸収が極めて強く現れている。この残油のスペクトルは、鎖式化合物が比較的少なく、例えは縮合多環炭化水素のような多重結合を有する化合物が多いことを示唆する。この縮合多環炭化水素は、脱水素反応により炭素質を生成しやすい<sup>4)</sup>性質などがある。

また、加工油Bの銅管内加熱分解試験で生成した残油についても同様の結果が得られた。

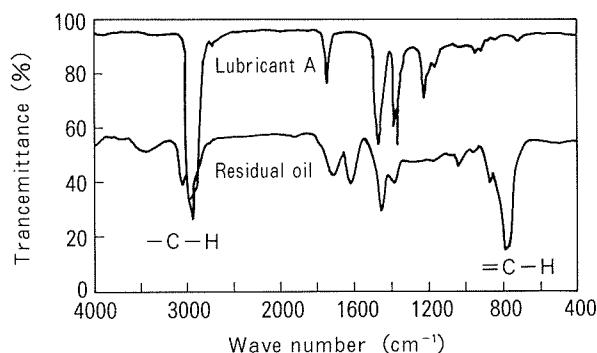


Fig. 8 Infrared spectra for lubricant A (top) and for residual oil (bottom) produced from the thermal decomposition test of lubricant A in the copper tube with nitrogen atmosphere.

したがって、炭素質の生成過程は、加工油の熱分解で生じた単環芳香族化合物が縮合反応により縮合多環炭化水素となり、さらに脱水素反応を受けて炭素質を生成するものと考えられる。

以上の結果から推定される窒素雰囲気及び水素雰囲気における加工油の熱分解挙動をFig. 9に示す<sup>4,5)</sup>。すなわち、窒素雰囲気では、主反応のフリーラジカル連鎖反応により不飽和の鎖式化合物が生成する他に、副反応の脱水素（重縮合）反応が進行するために、芳香族化合物及び炭素質が生成しやすい。一方、水素雰囲気では、主反応のフリーラジカル連鎖反応及び水素化分解反応により低分子量の飽和鎖式化合物が生成しやすい。さらに、水素付加反応のために脱水素反応は抑制される方向にあるので、炭素質の生成が起き難くなる。これらの理由か

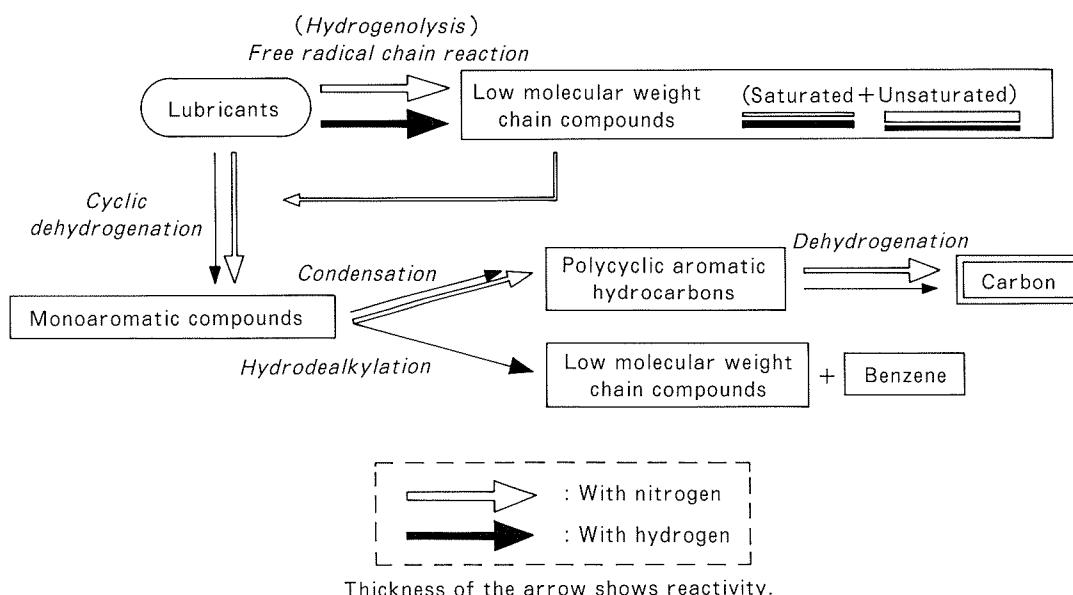


Fig. 9 The thermal decomposition of lubricants.

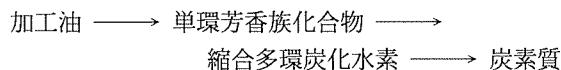
ら、銅管内を水素で置換した後に、銅管を焼鈍することによって加工油の熱分解にともなう脱水素（重縮合）反応による炭素質皮膜の形成が低減されるものと考えられる。

## 5. 結 言

加工油の熱分解実験に基づき、その熱分解挙動に及ぼす雰囲気ガスの影響並びに軟質銅管内部の炭素質皮膜低減機構について以下の結果を得た。

(1) 加工油の熱分解における主反応は、フリーラジカル連鎖反応で、低分子量鎖式化合物を生成する。一方、副反応の環化脱水素反応により単環芳香族化合物が生成し、さらに脱水素（重縮合）反応が進行すると、縮合多環炭化水素を経て、炭素質を生成するものと推定される。

(2) 窒素雰囲気における熱分解では、副反応の脱水素反応が起きやすく、次の炭素質の生成過程が進行することが予想される。



(3) 水素雰囲気における熱分解では、主反応のフリー

ラジカル連鎖反応と共に水素付加反応が同時に起き、熱分解生成物の低分子量化及び飽和化が進行する。この水素付加反応により、炭素質の生成にかかわる脱水素反応が抑制されるため、結果的に炭素質皮膜の形成が低減されるものと推測される。

(4) 銅管内を水素置換後に焼鈍することが、管内を酸化変色させることなく、炭素質皮膜を低減する上で有效であることが明らかになった。

## 参 考 文 献

- 1) H. S. Campbell : J. Inst. Metals, 77 (1950), 345.
- 2) H. S. Campbell : Proc. 2nd Int. Congress on Metallic Corrosion, NACE, (1966), 237.
- 3) 浜元隆夫, 渥美哲郎, 河野浩三 : 伸銅技術研究会誌, 29 (1990), 101.
- 4) 石油学会 : 新石油化学プロセス, 幸書房, (1986), 33, 80, 148.
- 5) 柄植新, 大谷肇 : 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎及びデータ集, テクノシステム, (1991), 49, 90, 94.
- 6) 石川延男, 佐藤正雄 : 工業有機化学, 工業図書, (1974), 44.
- 7) 大津隆行 : 高分子合成の化学, 化学同人, (1991), 245.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-565)

住友軽金属技報 第37巻 第3号 (1996) 154-160

論 文

チタンアルミ金属間化合物の酸化特性に及ぼす  
アルミニウム量と温度の影響

熊 谷 正 樹 渋 江 和 久  
金 瞳 淳

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 154-160

Influence of Aluminium Content and  
Temperature on Oxidation Behaviour  
of Titanium Aluminides.

Masaki Kumagai, Kazuhisa Shibue and Mok-Soon Kim

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# チタンアルミニウム間化合物の酸化特性に及ぼす アルミニウム量と温度の影響

熊谷正樹\* 渋江和久\*\*  
金睦淳\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 154-160

## Influence of Aluminium Content and Temperature on Oxidation Behaviour of Titanium Aluminides.

Masaki Kumagai, Kazuhisa Shibue and Mok-Soon Kim

The influence of aluminium content in reactive-sintered titanium aluminides containing chlorine on the oxidation behaviour had been studied in air over the temperature range from 1223K to 1473K. The reactive-sintered TiAl-Mn alloys had excellent oxidation resistance in the regions of  $\gamma$  and  $\gamma + \alpha_2$  phase compared to the cast one, owing to the formation of a protective thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film due to chlorine. However, the TiAl-Mn was oxidized drastically over the eutectoid temperature, 1398K. In  $\alpha_2$  region the oxidation behaviour of the reactive-sintered TiAl-Mn was similar to that of the cast one. Region of the chlorine effect was shown in the equilibrium phase diagram for the reactive-sintered TiAl-Mn containing a small amount of chlorine.

### 1. 緒 言

チタンーアルミニウム系金属間化合物は軽量で高温強度に優れており、耐熱材料として研究開発が活発になされている。チタンーアルミニウム系状態図によると、この系では金属間化合物として、少なくとも  $\text{Ti}_3\text{Al}$  ( $\alpha_2$  相),  $\text{TiAl}$  ( $\gamma$  相) 及び  $\text{Al}_3\text{Ti}$  が存在することが認められている。中でも  $\text{TiAl}$  は低密度で、高温下でも高い強度を有していることから、エンジンバルブ、ガスタービン用静翼等の高温強度を要する用途を対象にした実用化研究が盛んに行われている。

我々は反応焼結法にて作製した  $\text{Ti} - 47.3\text{mol}\% \text{Al} - 1.7\text{mol}\% \text{Mn}$  金属間化合物が溶製材に比べて著しく耐酸化性に優れ、従来の耐熱材料に匹敵する耐酸化性を有していることを明らかにした<sup>1)</sup>。本反応焼結法は、原料にチタン粉末と  $\text{Al}-\text{Mn}$  合金粉末を用い、これらを混合後、アルミニウム合金に適用される通常の熱間押出ある

いは鍛造等の塑性加工により種々の形状を付与し、その後  $\text{Ti} + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}$  の反応を利用して HIP 中で焼結するものである<sup>2)</sup>。原料のチタンの工業的な製造方法としては、Hunter 法及び Kroll 法が主流で、これらの方で製造されたチタン粉末中には、それぞれ  $\text{NaCl}$  及び  $\text{MgCl}_2$  が不純物粒子として導入される。著者らは、反応焼結材が耐酸化性に優れる原因がこれらチタン粉末から塩化物としてもちきたされた微量の塩素の効果によるものであることを<sup>3)</sup>、耐酸化性が大きく変化する塩素量が 0.02mas %付近であることを明らかにした<sup>4)</sup>。また、反応焼結材は 1223K の比較的高い温度においても、表面に連続した緻密な厚さ数  $\mu\text{m}$  のアルミナ皮膜が形成され、繰り返し酸化の場合にも自己修復性があり耐酸化性が維持されることを示した<sup>5)</sup>。これらのこととは、アルミニウム量及び酸化温度の影響を受けることが考えられる。

そこで、本報では、Hunter 法により作製されたチタン粉末を用いて、反応焼結法によりアルミニウム量の異なる  $\text{TiAl}-\text{Mn}$  金属間化合物を作製し、アルミニウム量と温度のマップ上で塩素が耐酸化性に有効に働く領域を明らかにすることを目的とした。

\* 研究開発センター 第四部

\*\* 研究開発センター 第一部

\*\*\* 仁荷大학교工科大學金属工學科、工学博士

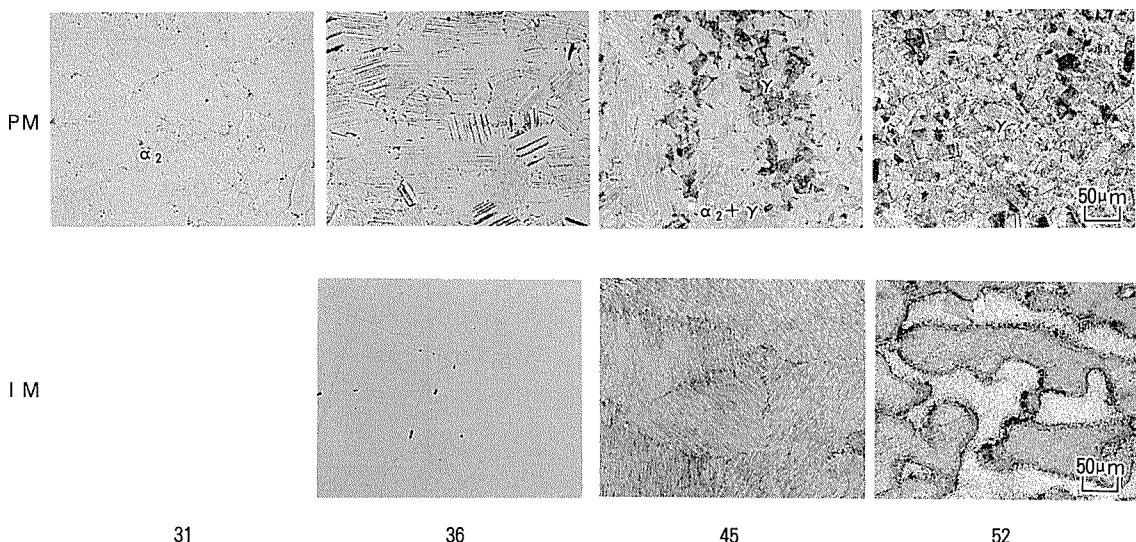


Fig. 1 Microstructure of specimens.

## 2. 実験方法

### 2.1 アルミニウム量の異なる反応焼結材の作製

Hunter法、即ちナトリウムにより $TiCl_4$ を還元して作製されたスポンジチタン粉末（日本曹達㈱製、塩素量0.10mass%）と、ヘリウムガスマスクローブ法で作製されたAl-3.6mol%Mn合金粉末（いずれも粒径 $149\mu m$ 以下）を、アルミニウム量が31～52mol%となるように配合し、自転公転型混合機を用いて混合した。これらの混合粉末を、外径92mm、内径88mm、長さ250mmのアルミニウム合金(6063)製缶に充填し、排気管付蓋を溶接し、排気管と真空ポンプを接続して $10^{-3}Pa$ 以下の真空中で $723K \times 10.8ks$ の脱気脱水処理を行った。その後、排気管を圧着、溶接し、缶内が真空のまま熱間押出を行った。押出条件は温度673K、押出比54とした。得られた押出材からコンテナに用いたアルミニウム合金の外皮を切削除去し、直径10mm、長さ100mmの試料を作製し、洗浄したものをHIP装置中で反応合成した。HIP条件は温度1573K、圧力150MPa、保持時間7.2ksとした。

供試材の化学分析結果をTable 1に示す。反応焼結材に含まれる塩素量は約0.06mass%であった。Fig. 1に各供試材の組織を示す。アルミニウム量が31mol%では等軸粒の $\alpha_2$ ( $Ti_3Al$ )単相、52mol%では等軸粒の $\gamma$ ( $TiAl$ )単相、その間は $\alpha_2/\gamma$ ラメラー粒と $\gamma$ 等軸粒との混合組織、いわゆるDuplex組織であった。また、溶製材として反応焼結材と同様にマンガン/アルミニウム比0.04と一定にし、アルミニウム量36～52mol%のボタン鋳塊をプラズマアーク溶解により作製した。溶製材は反応焼結材より大きな結晶粒からなっていた。さらに、塗布試験用試料として、アルミニウム量がそれぞれ $\alpha$ 相(10mol%)、 $\alpha_2$ 相(32mol%)、 $\alpha_2+\gamma$ 相(48mol%)、 $\gamma+Al_3Ti$ 相(65mol%)、 $Al_3Ti$ 相(74mol%)となる

Table 1 Analyzed chemical composition of specimens.

Specimen No.	Cl (mass%)	Al (mol%)	Mn (mol%)	Ti
PM31	0.07	31.0	1.26	bal.
PM36	0.06	36.0	1.36	bal.
PM41	0.06	41.7	1.56	bal.
PM45	0.06	45.4	1.69	bal.
PM49	0.06	49.1	1.86	bal.
PM52	0.06	51.9	2.00	bal.
IM36	0.00	35.6	1.22	bal.
IM41	0.00	41.2	1.35	bal.
IM45	0.00	44.7	1.62	bal.
IM49	0.00	48.6	1.75	bal.
IM52	0.00	51.6	1.93	bal.

PM:Reactive sintering, IM:Plasma arc melting→Button ingot

ように、2元系 $TiAl$ の溶製材を同様に作製した。

### 2.2 大気酸化試験

供試材から直径4mm×高さ5mmの酸化試験片を削り出し、表面をエメリーペーパー#800まで研磨した。試験片をアセトン洗浄後、直径5mm×高さ5mmの白金るつぼに入れ、赤外線加熱式熱天秤(RIGAKU TG8110)にて、大気中で1223K及び1473Kに加熱し、86.4ks恒温保持後の酸化增量にて耐酸化性を評価した。昇温途中の影響を極力避けるため、昇温速度を保持温度の100K下まで3.33K/sとし、保持温度の50K下まで1.67K/s、その後は0.33K/sとした。試験後の供試材の酸化皮膜の断面をダイヤモンドで研磨し、SEM及びEPMAにて調査した。

### 2.3 塗布酸化試験

直径4mm×長さ5mmの10～74mol%Alの2元系溶製材の酸化試験片の上に、塩素量が試験片に対して

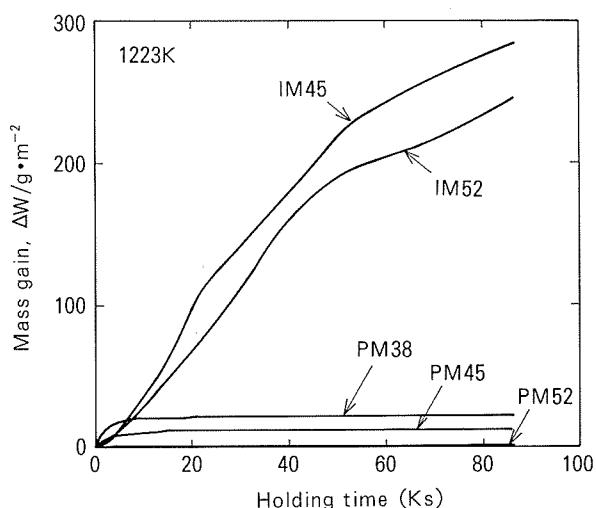


Fig. 2 Oxidation curves at 1223K.

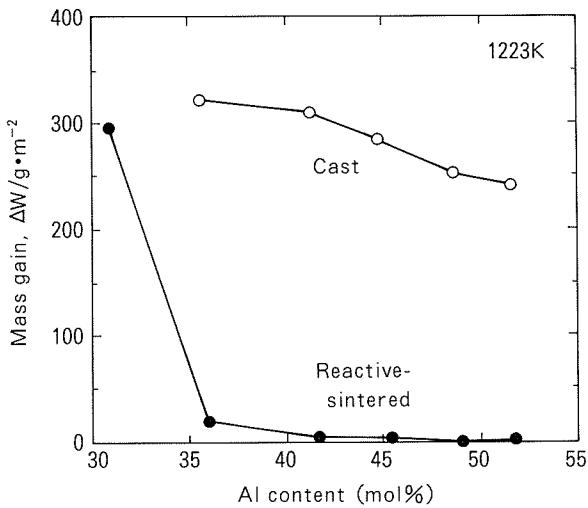


Fig. 3 Mass gain of specimens after oxidation at 1223K for 86.4ks.

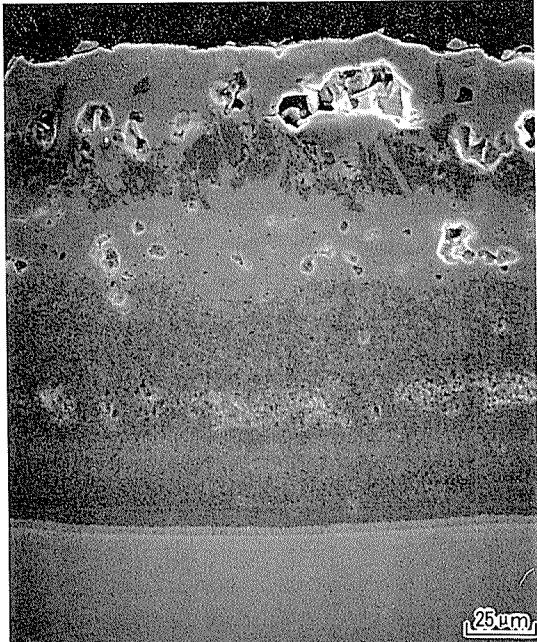


Fig. 4 SEM images of oxide scale on cast Ti-48.6mol%Al-1.7mol%Mn after oxidation at 1223K for 86.4ks.

0.12mol%となるようにNaCl結晶を乗せて、大気酸化試験と同様の条件で酸化増量を測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 共析温度未満でのアルミニウム量の影響

Fig. 2に反応焼結材及び溶製材の酸化曲線を示す。反応焼結材は酸化初期に酸化増量が飽和し、一方溶製材は86.4ksに至っても増加の傾向を示した。Fig. 3に各供試材の1223K×86.4ks保持後の酸化増量を示す。塩素を含む反応焼結材は、溶製材に比べて著しく酸化量が小さかった。ただし、アルミニウム量が減少するにしたがっ

て酸化量は増加し、アルミニウム量が31mol%になると急激に酸化量が多くなり溶製材に近い値となった。

Fig. 4に溶製材IM45の酸化皮膜断面SEM像を示す。溶製材には厚い酸化皮膜が形成され、EPMAの結果、外側から $\text{TiO}_2$ 層、ポーラスな $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層、 $\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の混層となっていた。その下には $\text{Al}_2\text{O}_3$ 内部酸化物を含むアルミニウム濃度の低い層がみられた。溶製材の酸化皮膜の構造は、アルミニウム量36~52mol%で大差はなかった。溶製材の場合には、全ての供試材の酸化皮膜と母材の界面に片状の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 内部酸化物がみられ、溶製材の外部酸化から内部酸化に移行するアルミニウム量は、52mol%よりさらに高いものと考えられる。

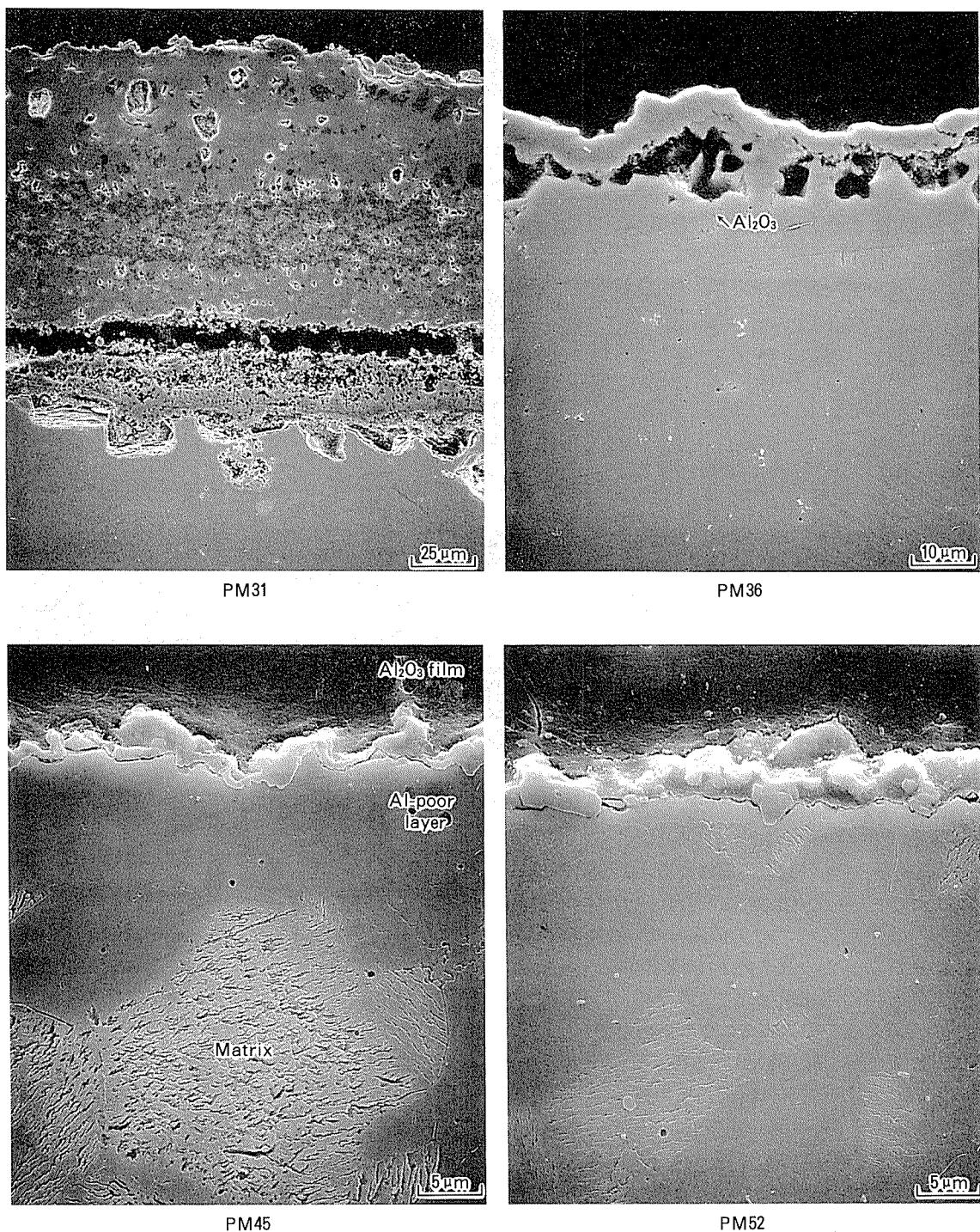


Fig. 5 SEM images of oxide scale on reactive-sintered TiAl-Mn after oxidation at 1223K for 86.4ks.

Fig. 5 に反応焼結材 PM31, PM36, PM45 及び PM52 の酸化皮膜断面 SEM 像を示す。アルミニウム量が高いものには厚さ数  $\mu\text{m}$  の緻密な酸化皮膜がほぼ全面に形成されていた。Fig. 6 に反応焼結材 PM36, PM45 及び PM52 の酸化皮膜断面 EPMA 面分析結果を示す。これによると、アルミニウム量が高いものに形成された緻密な酸化皮膜は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であった。アルミニウム量が 40mol%未満になると、酸化皮膜が剥離し消失している

部分が多くなった。さらにアルミニウム量が低く  $\alpha_2$  単相の領域になると、溶製材と同様の  $\text{TiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の混相を主体とする厚い酸化皮膜が形成されていた。各供試材の酸化皮膜下の母材に  $\text{Ti}_3\text{Al}$  の組成に近いアルミニウム濃度の低い層がみられた。このアルミニウム濃度の低い層の厚さは、Duplex 組織ではラメラー粒部と  $\gamma$  粒部で差がなく、アルミニウム量が低くなるにつれて厚くなつた。これら反応焼結材のアルミニウム濃度の低い層には、

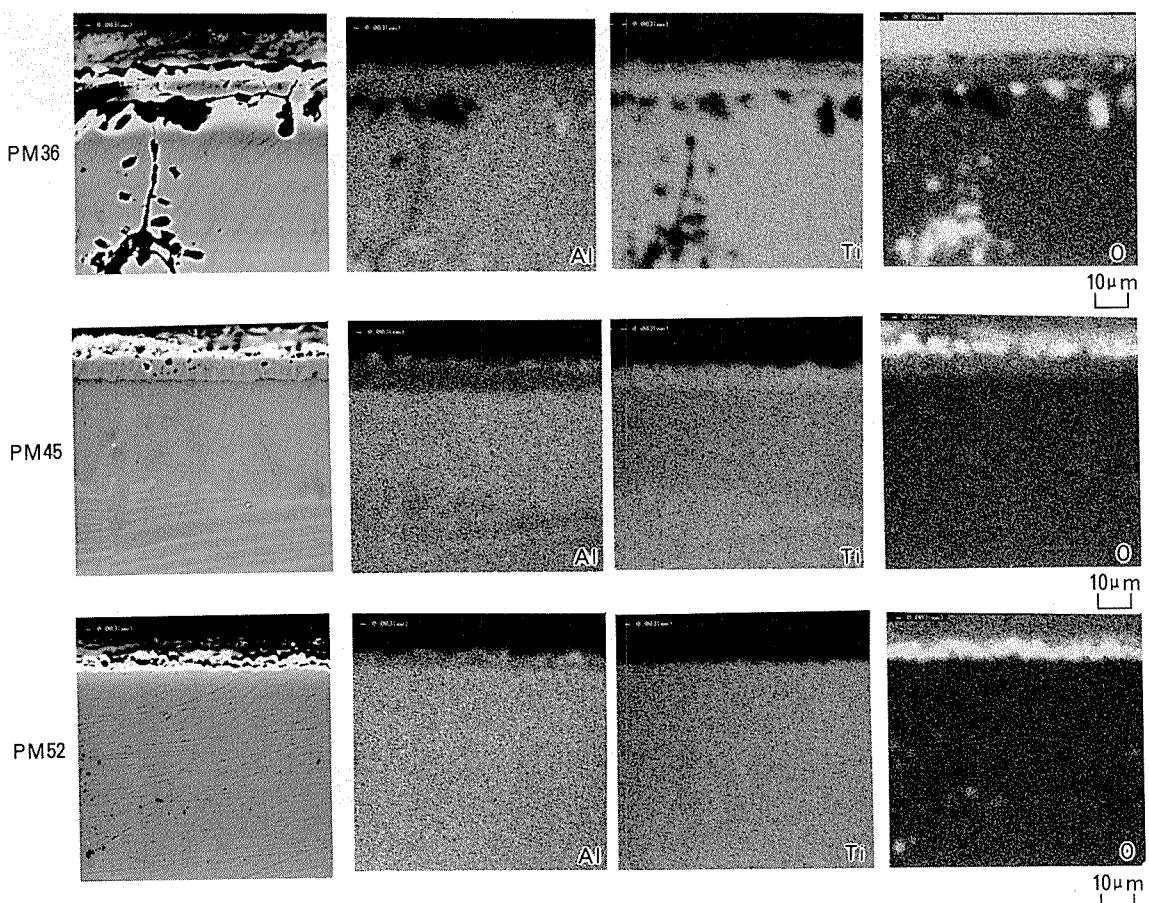


Fig. 6 EPMA results of oxide scale on reactive-sintered TiAl-Mn after oxidation at 1223K for 86.4ks.

後述の溶製材にみられた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内部酸化物はみられなかった。ただし、アルミニウム量が 36mol%付近では、剥離した酸化皮膜の下のアルミニウム濃度の低い層に不連続に孔が観察された。この孔の内面に皮膜がみられ、EPMA の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と推定された。

### 3.2 共析温度以上のアルミニウム量の影響

Fig. 7 に反応焼結材 PM36～PM52 及び溶製材 IM36～IM52 の、1473K×86.4ks 保持後の酸化增量を示す。反応焼結材はアルミニウム量 49mol%以下では溶製材に近い酸化增量であったが、アルミニウム量 52mol% では酸化增量は著しく小さかった。溶製材はアルミニウム量 36～52mol% の範囲で非常に大きな酸化增量を示した。Fig. 8 に 1473K×86.4ks 保持後の反応焼結材 PM45, PM52 及び溶製材 IM45 の酸化皮膜断面 SEM 像を示す。アルミニウム量 45mol% のものには厚い酸化皮膜が形成され、アルミニウム濃度の低い層も厚かった。アルミニウム量 52mol% のものの表面には緻密な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜が形成されていたが、起伏が激しく剥離していた。酸化皮膜の下部にはアルミニウム濃度の低い層がみられ、1223K の場合に比べて厚かった。この層の中には塊状の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  がみられた。

### 3.3 塩素量の影響

Fig. 9 に塗布試験の結果を示す。NaCl を塗布しなかっ

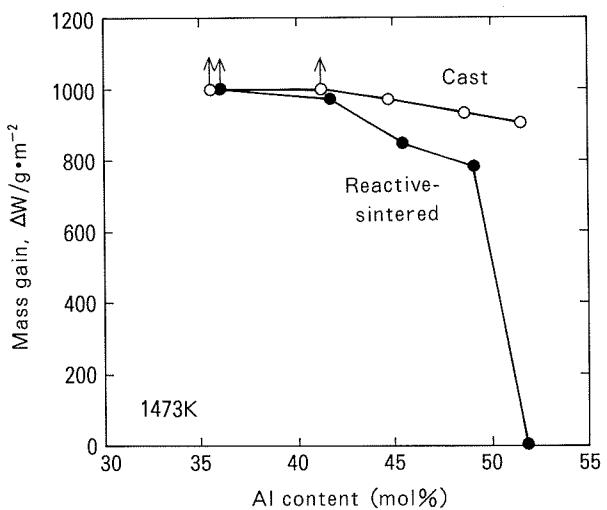


Fig. 7 Mass gain after oxidation at 1473K for 86.4ks.

た溶製材は  $\text{Al}_3\text{Ti}$  の組成である 74mol%Al からアルミニウム量が減少するにしたがって酸化增量がほぼ比例的に増加した。NaCl を塗布した溶製材は 74mol%Al から 32mol%Al にかけて、若干の増加はあるものの酸化增量はほとんど変わらなかった。ただし、10mol%Al になると塗布しなかったものと同等の酸化增量となった。

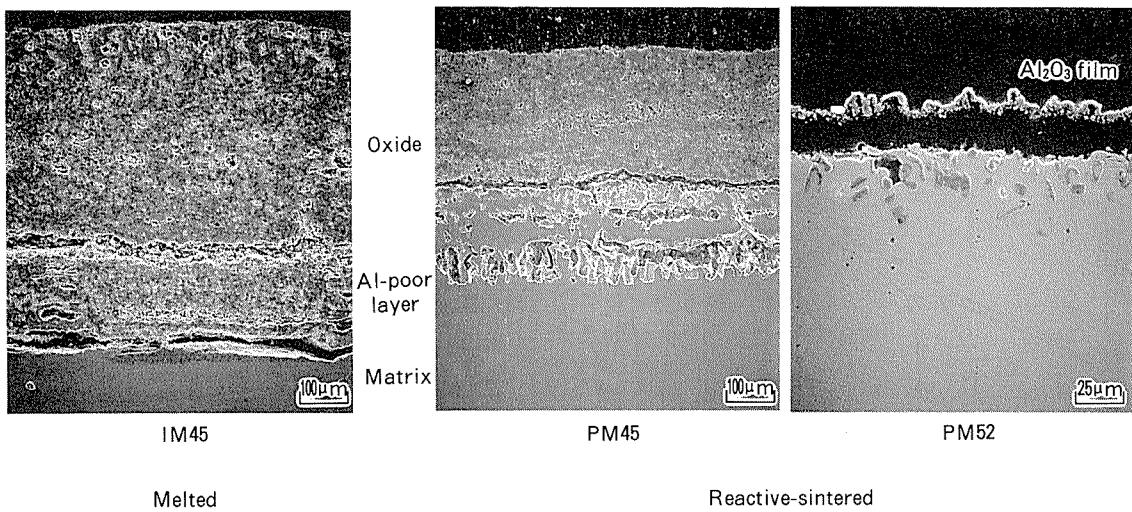


Fig. 8 SEM images of oxide scale on TiAl-Mn after oxidation at 1473K for 86.4ks.

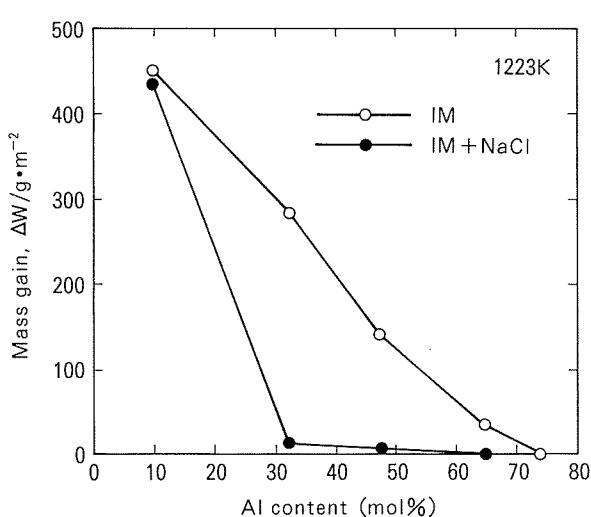


Fig. 9 Mass gain of cast specimens covered with NaCl after oxidation at 1223K for 86.4ks.

#### 4. 考察

##### 4.1 共析温度以下の塩素の効果

共析変態温度(1398K)以下では、塩素を含む反応焼結材はアルミニウム量が36~49mol%の( $\alpha_2+\gamma$ )の2相領域及びさらにアルミニウム濃度の高い $\gamma$ 相の領域で、溶製材に比べて著しく優れた耐酸化性を示す。しかし、アルミニウム量が36mol%未満になると $\alpha_2$ 単相領域となり、この組成においては溶製材に近い酸化增量となつた。この結果から、塩素が0.06mass%程度存在した場合、 $\gamma$ 相の耐酸化性は大きく改善されるが、 $\alpha_2$ 相の耐酸化性を改善するまでの効果はないものと考えられる。

塩素を含む反応焼結材において、アルミニウム量の比較的高い組成ではアルミニウムの酸化形態は外部酸化で

あり、アルミニウム量による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜の厚さの差は小さかった。これは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜が2~3μmの厚さになると保護性が増し、それ以上酸化が大きく進行しないことを示すものであろう。アルミニウム量の影響が大きく現れていたのはむしろ酸化皮膜下部のアルミニウム濃度の低い層の厚さであり、アルミニウム量が減少するにつれて厚くなっていた。これは、同じ厚さの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を形成するために、アルミニウム量の低い組成のものは母材のより深いところからアルミニウムが供給されたためであると考えられる。アルミニウム量36mol%以下になると表層部に連続した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を形成することはできなくなり、母材内部に不連続な $\text{Al}_2\text{O}_3$ が形成される。こうなると、もはや酸化皮膜に保護性はなく、酸化が激しく進行する。塩素を含む反応焼結材は溶製材に比べて、外部酸化から内部酸化に移行するアルミニウム濃度が低く、36mass%付近であると考えられる。これが、反応焼結材と溶製材の耐酸化性の差になって現れていると考えられる。

##### 4.2 共析温度以上の酸化特性

共析変態温度を越えると、塩素を含む反応焼結材のアルミニウム量が36~49mol%の範囲であっても溶製材に近い耐酸化性となる。ただし、共析変態のないアルミニウム量49mol%を越える $\gamma$ 単相領域では高温でも良好な耐酸化性は維持される。ラメラー粒を含む2相組織(アルミニウム量36~49mol%)の場合、共析変態温度(1398K)以上では $\alpha_2+\gamma \rightarrow \alpha$ の反応により酸化しやすい $\alpha$ 相( $\alpha$ -Ti)が出現し急激な酸化が生じるものと考えられる。

##### 4.3 微量塩素効果の現れる領域

塩素量が0.06mass%の反応焼結材の酸化試験結果をチタン-アルミニウム系状態図<sup>6)</sup>上にまとめたものをFig. 10に示す。本試験の酸化增量が20g/m<sup>2</sup>以下を耐酸化性に優れるとすると、図中の斜線部分においては塩素の効

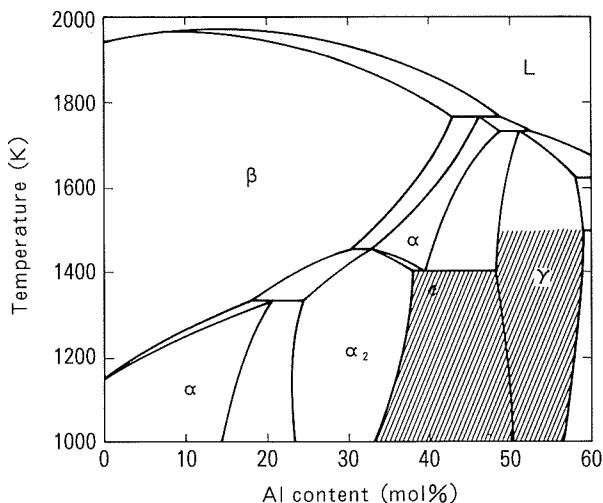


Fig. 10 Region where chlorine is effective on oxidation resistance of reactive-sintered TiAl-Mn (hatched area).

果が顕著に認められ、チタンーアルミニウム系金属間化合物の耐酸化性を大幅に改善することが可能である。他の特性を無視すれば、粉末の状態でのNaCl粒子添加等によりさらに反応焼結材の塩素量を高めることによって、 $\alpha_2$ の組成域での酸化特性も改善される可能性も考えられる。

## 5. まとめ

反応焼結法により作製した塩素量約0.06mass%のTiAl-Mn系金属間化合物において、耐酸化性に対する塩素の効果が顕著にみられるアルミニウム量及び温度の領域が、次のように明らかになった。

- 1) アルミニウム量36mol%未満の $\alpha_2$ 単相領域では、

酸化增量は溶製材と同様に大きく、塩素の効果はほとんどみられなかった。

2) アルミニウム量36~49mol%の( $\alpha_2 + \gamma$ )2相領域においては、1223Kでは保護的な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜の形成により、溶製材より著しく酸化增量が小さかった。1473Kでは耐酸化性が低下し溶製材と同等になった。これは、共析変態温度(1398K)以上では耐酸化性に劣る $\alpha$ -Tiが出現するためであると考えられる。

3) アルミニウム量49mol%を越える $\gamma$ 単相領域では、1473Kにおいても溶製材に比べて優れた耐酸化性を示した。

4) 塩素を0.06mass%程度含んだ反応焼結材においては、アルミニウム量36mol%以上では、連続した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を形成するが、アルミニウム量が36mol%未満になると、酸化形態が外部酸化から内部酸化に移行し、耐酸化性が低下するものと考えられる。

## 参考文献

- 1) 渋江和久、熊谷正樹、金 瞳淳：日本金属学会誌，56(1992)，87.
- 2) K. Shibue, M. S. Kim and M. Kumagai : Proc. of Int. Sympo. on Intermetallic Compound (JIMIS-6), The Japan Inst. of Metals, (1991), 833.
- 3) 熊谷正樹、渋江和久、金 瞳淳：日本金属学会誌，57(1993), 721.
- 4) M. S. Kim, M. Kumagai, K. Shibue and T. Furuyama : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 34(1993), 219.
- 5) 熊谷正樹、渋江和久：当誌, 33(1992), 144.
- 6) J. C. Mishurda, J. C. Lin, Y. A. Chang and J. H. Perepezko : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, MRS Sympo. Proc., 133(1988), 57.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-566)

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 161-166

## 論 文

# 2024 粉末合金の機械的性質に及ぼす脱ガス条件の影響

大久保 喜正 渋江 和久

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 161-166

## Influence of Degassing Conditions on the Mechanical Properties of 2024 Powder Metallurgy Aluminium Alloys

Yoshimasa Ohkubo and Kazuhisa Shibue

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

# 論 文

## 2024 粉末合金の機械的性質に及ぼす脱ガス条件の影響\*

大久保 喜 正\*\* 渋 江 和 久\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 161-166

## Influence of Degassing Conditions on the Mechanical Properties of 2024 Powder Metallurgy Aluminium Alloys

Yoshimasa Ohkubo and Kazuhisa Shibue

Al-Cu-Mg alloy is often used as the matrix of metal matrix composites (MMC). In case MMC is produced by powder metallurgy, the powder should be degassed in order to remove adsorbed gases and water from hydrated aluminium oxide layer on the powder particle surface. In this paper the mechanical properties of 2024 powder metallurgy alloy degassed by different conditions were studied. The hardness, the strength, the elongation and the notch tensile strength increased with decreasing hydrogen content in the material. This tendency was clearly observed in hydrogen content <20cm<sup>3</sup>/100gAl. Mechanical properties of 2024 powder metallurgy alloy degassed at ≥703K under vacuum for ≥1h led to be comparable with those of 2024 ingot metallurgy alloy.

### 1. 緒 言

粉末冶金法を利用して鋳造法では得られない新しいアルミニウム合金やセラミクス粒子を添加した複合材を創製する試みが活発になされている。アルミニウム合金では粉末が押出等の塑性加工により固化されるが、粉末の表面は厚さ10nm程度の酸化物層と水酸化物層に覆われ、更に吸着した水分、酸素等も存在するため<sup>1)</sup>、このまま粉末を固化するとポロシティ及びブリスタを発生させて強度不良、外観不良を引き起こす。そこで、固化する前に粉末の脱ガス処理が行われる。通常、粉末を缶に充填して、加熱しながら真空排気し、封缶する工程が採られているが、本処理は粉末合金あるいは本法を利用する複合材の製品コストを上げる要因となっており、一方では、低コスト化するために、脱ガス処理の簡略化が検討されている。例えば、Al-Si系合金では非封缶の簡略化された脱ガスが量産の中で実用され、また、Al-Fe系合金では脱ガス処理を実施しなくても引張性質にほとんど影響しないことが報告されている<sup>2)</sup>。しかし、Al-Zn系では脱ガスが不十分であった場合、溶体化処理のよう

な高温に曝されたとき粉末粒界にポロシティを発生させ強度低下を引き起こすと報告されており<sup>3)4)</sup>、合金により機械的性質に及ぼす脱ガスの効果が異なる。

ところで、複合材の加工性あるいは強度等の特性は使用する母材の特性が反映され<sup>5)6)</sup>、要求特性に応じた母材の選択が行われる<sup>7)8)</sup>。Al-Cu-Mg系合金は冷間鍛造が可能で高強度、高韌性という特徴を有するため複合材の母材にしばしば選択される。

本研究では、粉末冶金法によるAl-Cu-Mg系複合材を製造するための基礎試験としてA2024粉末合金について脱ガス条件と機械的性質の関係を明らかにした。

### 2. 実 験 方 法

供試材は、Table 1に示すA2024合金のエアアトマイズ粉末(≤150μm、平均粒径50μm)をCIP(Cold Isostatic Pressing: 冷間等方圧加圧)装置を用いて外

Table 1 Chemical composition of 2024 powder (mass %).

Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Cr	Zn	Ti
4.3	0.6	1.2	0.12	0.16	0.01	0.03	0.03

\* 軽金属学会第85回秋期大会にて一部発表

\*\* 研究開発センター 第一部

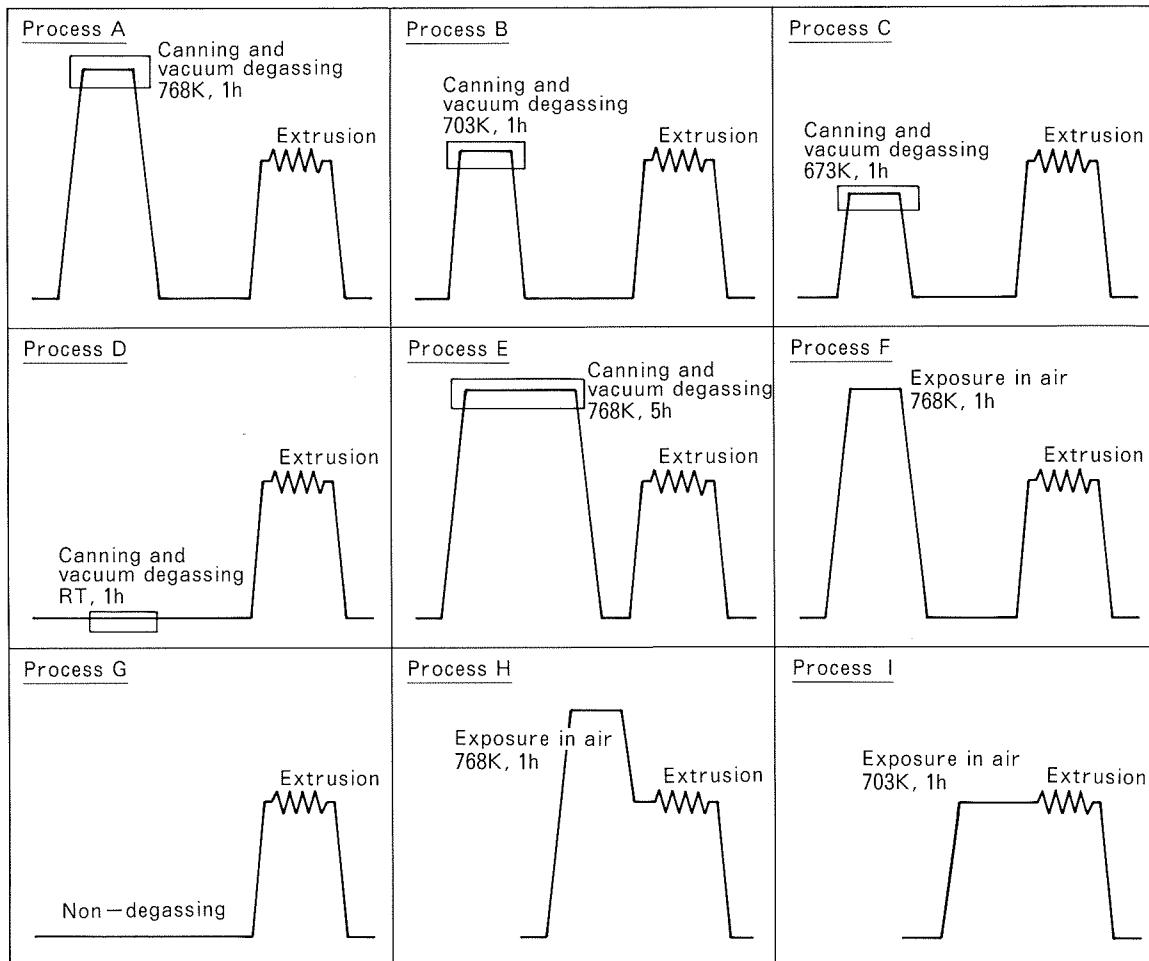


Fig. 1 Schematic diagrams of degassing conditions used in experiment.

径約85mm、高さ約150mmの圧粉体に予備成形した後、Fig. 1に示すAからIの各種脱ガス処理を実施して、熱間押出することにより製造した。圧粉体の相対密度は78%であった。脱ガス処理AからEでは、圧粉体を外径92mm、内径88mm、高さ250mmのアルミニウム合金製容器に充填し、排気管を通して真空排気しながら昇温させFig. 1に示す所定の温度で保持した後、排気管を圧着・溶接して容器内を真空に保持した。次いで、容器ごと圧粉体を熱間押出に供した。処理FからIでは圧粉体を大気中で所定の温度に加熱・保持し、熱間押出に供した。押出温度は703K、押出寸法は直径20mm、押出比は18とした。以後、処理Aを施した材料を材料Aのように述べることとする。

得られた材料について、含有水素量及び酸化物となつたマグネシウム量を定量した。水素量は真空溶融抽出-質量分析法、すなわち、LIS A06に準拠し真空中で673K-20min予加熱後に1023Kまで昇温・保持し、この間に抽出捕集した水素ガスを質量分析器で分析した。マグネシウム量はヨウ素メタノール法、すなわち、LIS A09に準拠しArガスを通じながら313Kに保持したヨウ素

メタノール溶液中で試料を分解し、生じた沈殿物から酸可溶性マグネシウム酸化物と酸不溶性マグネシウム酸化物をそれぞれ定量し、マグネシウム量に換算した。

続いて、材料にT6処理して、ビッカース硬さ試験、引張試験、切欠き引張試験を実施した。T6条件は768Kで1h溶体化処理した後水冷し、458Kで8h時効処理するとした。切欠き引張試験片の切欠き形状はASTM E602-81に準拠した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 水素量及び酸化物となつたマグネシウム量

材料中の水素量及び酸化物となつたマグネシウム量をTable 2に示す。真空排気を実施した材料A-Eはそれ以外の材料と比較して水素量が少ない。更に、高温で処理するほど水素量は減少している。材料Aと材料Eの比較から水素量は768Kで処理時間が長いほど減少することもわかる。なお、いずれも水素量が一般の展伸用アルミニウム合金と比べ著しく多い。これは粉末内部に固溶する水素原子以外に、粉末表面に存在していた水酸化

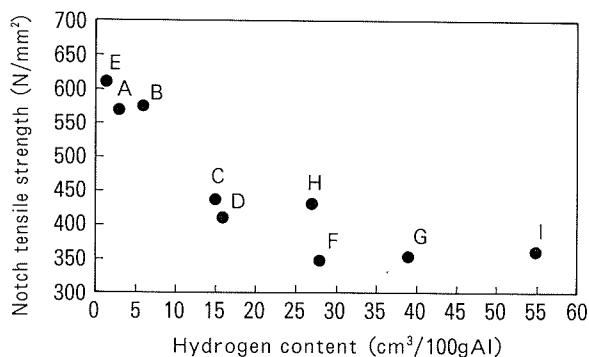


Fig. 5 Relationship between notch tensile strength and hydrogen content of T6 materials.

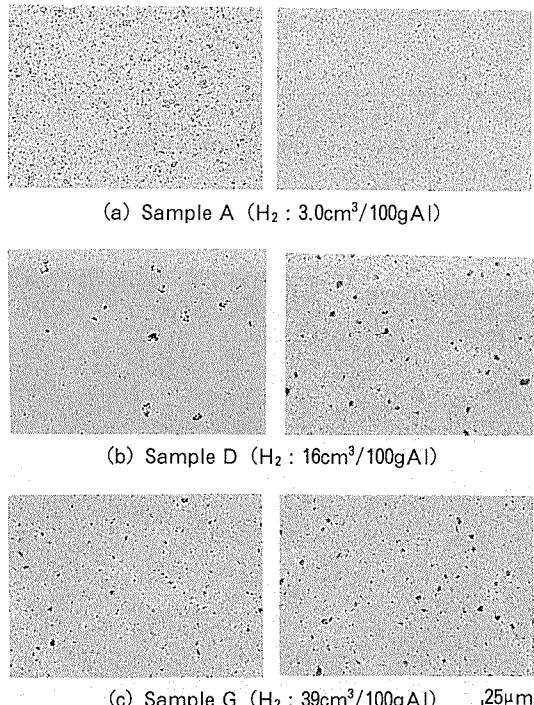


Fig. 6 Microstructures of as-extruded (left) and T6 (right) materials.

力及び引張強さは硬さと同様である。伸びについても水素量が増加するにつれて低下する傾向がある。水素量の低い材料 A (水素量  $3.0\text{cm}^3/100\text{gAl}$ ) 及び高い材料 G (水素量  $39\text{cm}^3/100\text{gAl}$ ) の引張破面を Fig. 4 に示す。材料 A では大きな絞りを伴った cup-and-corn 型の破断形態を示し、微細なディンプル波面が観察される。一方、材料 G では絞りは小さくディンプルも観察されない。

Fig. 5 は T6 材の切欠き引張強さである。切欠き引張強さあるいはこれを耐力で割った切欠き耐力比は韌性の簡易評価となる。一般に、強度と韌性は負の相関があるが、ここでは水素量が増加するにつれて切欠き引張強さあるいは切欠き耐力比も減少している。水素量が増加すると強度と同時に韌性も低下することが予想される。

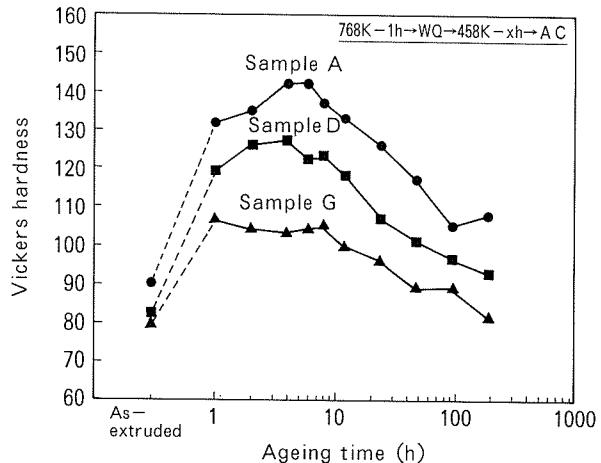


Fig. 7 Age hardening behaviour of 3 samples having different hydrogen content.

A :  $\text{H}_2$  content  $3.0\text{cm}^3/100\text{gAl}$   
D :  $\text{H}_2$  content  $16\text{cm}^3/100\text{gAl}$   
G :  $\text{H}_2$  content  $39\text{cm}^3/100\text{gAl}$

#### 4. 考察

本実験より、良好な機械的性質を得るために粉末を固化する前に脱ガス処理を施して材料内に残留する水素量を十分に低減させることが必要であるとわかる。脱ガス条件としては高温で長時間真空中加熱することが望ましいと考えられる。材料 A, B 及び E において A2024 合金の展伸材とほぼ同等な機械的性質を示すことから、展伸材と同等な機械的性質を得るために  $703\text{K}$  以上で  $1\text{h}$  以上真空中加熱して水素量を  $6\text{cm}^3/100\text{gAl}$  以下にすることが必要といえる。

脱ガス処理条件により機械的性質が異なる理由について以下に考察する。伸びや切欠き引張強さは Fig. 3 や Fig. 5 に示すように水素量が増加すると著しく低下する。この理由を検討するため、水素量の異なる材料 A, D, G のミクロ組織を調査し Fig. 6 に示す。水素量の少ない材料 A には熱処理によらずポロシティは存在しないが、材料 D 及び G には数  $\mu\text{m}$  ~  $10\mu\text{m}$  のポロシティが多数認められる。ポロシティは押出のまま既に存在し、T6 により若干の増大が観察される。ポロシティは材料 A, B 及び E 以外のいずれの材料にも認められ、材料内の水素量と相関していると考えられる。ポロシティは亀裂の起点及び伝達経路になるため少量のポロシティでも引張破断伸びや韌性に影響を与えると考えられる。Fig. 2 の伸び及び Fig. 5 の切欠き引張強さが水素量の増加につれ低下するのはポロシティの影響と考えられる。

硬さや強度についても Fig. 2 や Fig. 3 に示すように水素量が多くなると低下する。硬さは押出のままでは材料間の差はほとんどなく T6 材で差が顕著になることから、材料間で時効硬化挙動が異なっている、すなわち、時効硬化挙動が水素に影響されることが考えられる。そ

Table 2 Hydrogen and oxidized Magnesium content.

Material	H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /100gAl)	Oxidized Mg (mass%)	
		Acid-soluble	Non-acid-soluble
A	3.0	0.18	0.008
B	6	—	—
C	15	0.09	0.009
D	16	0.09	0.007
E	1.4	—	—
F	28	0.74	0.26
G	39	0.08	0.011
H	27	—	—
I	55	0.23	0.007

— : not analyzed

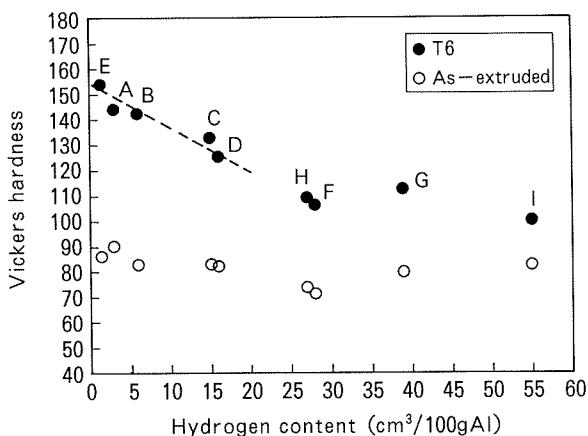


Fig. 2 Effect of hydrogen content on hardness of as-extruded and T6 materials (Load: 98N).

物や吸着水が残留しているためと考えられる。

材料 F では酸可溶性酸化物を形成したマグネシウム量が 0.74% と高い。これは 768K で大気中加熱した際にマグネシウムが酸化したためで、同時に酸不溶性のマグネシウム量も 0.26% と高い。合計したマグネシウム量は全マグネシウム量の大半を占めている。他の材料ではいずれも酸可溶性及び不溶性酸化物のマグネシウムの分析値は低い。ここで、酸可溶性酸化物は MgO、酸不溶性酸化物は Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> と考えられる。

### 3.2 機械的性質

Fig. 2 は押出のままとその T6 材の硬さに及ぼす水素量の影響を示す。押出のままにおいては材料 H 及び F を除きビッカース硬さは 80 から 90 の範囲で水素量によらない。T6 材においては水素量が増加するにつれて硬さが低下する傾向が認められる。特に水素量が 20cm<sup>3</sup>/100gAl 未満の材料で明瞭である。材料 H 及び F については熱処理によらず水素量のより高い材料 G より硬さが低い。これはマグネシウムの酸化の影響と考えられる。

Fig. 3 に T6 材の引張特性と水素量の関係を示す。耐

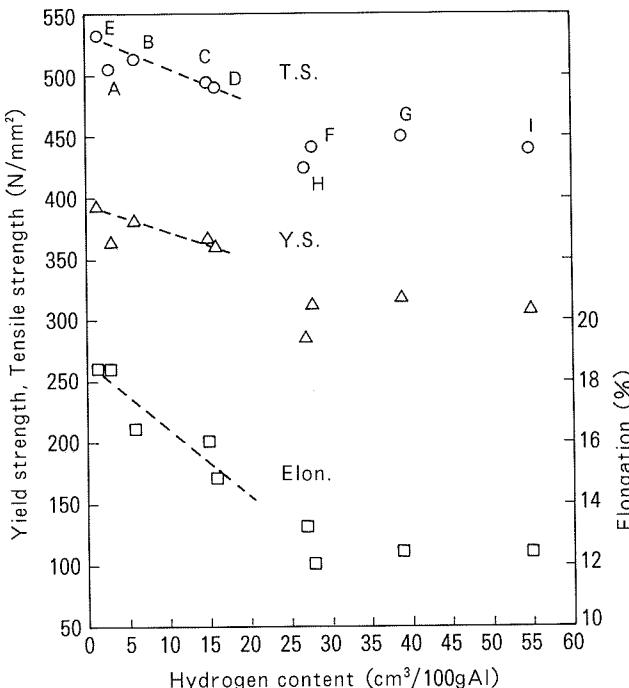
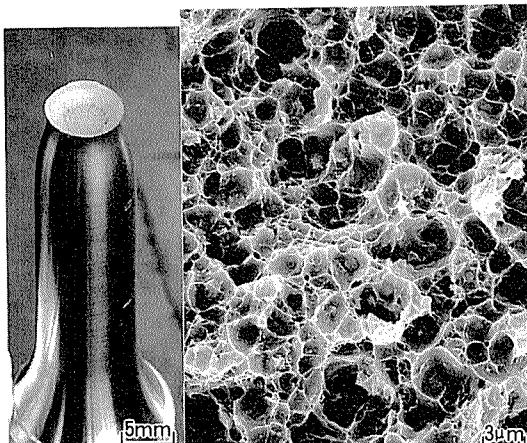
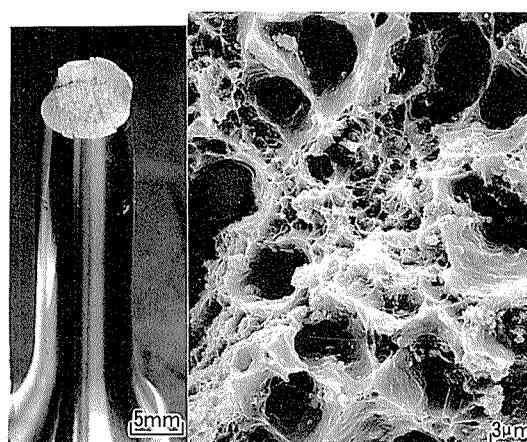


Fig. 3 Relationship between tensile properties and hydrogen content of T6 materials.



(a) Sample A (vacuum degassed at 768K for 1h)



(b) Sample G (non-degassed)

Fig. 4 Fractographs of tensile rupture surface.

こで、水素量の異なる材料 A (水素量  $3.0\text{cm}^3/100\text{gAl}$ )、D (水素量  $16\text{cm}^3/100\text{gAl}$ ) 及び G (水素量  $39\text{cm}^3/100\text{gAl}$ ) の時効硬化特性を調査して Fig. 7 に示す。水素量の高い材料ほどピーク硬さの低下とともにピーク位置が短時間側に移動して、材料間で時効挙動が異なっていることが観察される。次に、水素量の異なる材料 A 及び G の析出相を X 線回折により観察した。ここでは析出相を観察しやすいように  $483\text{K}$  で  $8\text{h}$  の過時効処理を実施した。結果を Fig. 8 に示す。材料 A 及び G には  $\theta$  相 ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) 及び S 相 ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) からのピークが認められるが、材料 G の方が S 相からのピーク強度が低い。S 相の析出量が材料 A より少ないことが推定される。また、材料 G には  $2\theta = 26.5^\circ$  付近に別なピークも認められる。これは  $\theta'$  からのピークと考えられるが未確認なのでここでは X 相とする。更に、他の材料と共に T6 及び各種過時効後において S 相の (112) ピーク、 $\theta$  相の (200) ピーク及び  $2\theta = 26.5^\circ$  の X 相のピーク強度を半値幅法で測定した結果を Fig. 9 に示す。材料 E, A, D, G の順に、すなわち、水素量が低いほど S 相のピークが強い傾向がある。逆に、X 相のピークは弱くなっている。水素量の最も低い材料 E では X 相のピークは認められない。以上より、水素量の低い材料では高温の過時効処理において S 相の析出が優先し、水素量の高い材料では S 相の析出が抑制されていることがわかる。T6 の時効温度  $458\text{K}$  においても時効の初期段階の硬化に寄与の高い S' 相や GP ゾーンの量に差が生じていることが推定される。

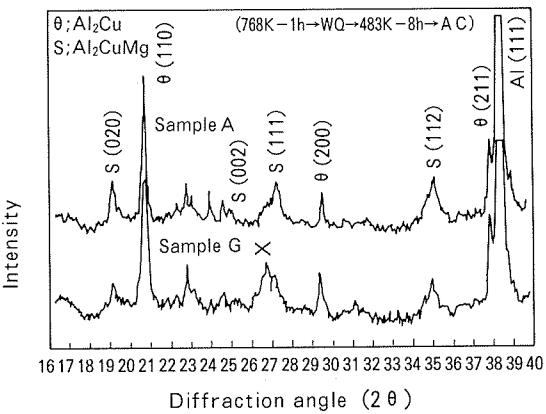


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of over aged materials (nickel-filtered copper radiation).

しかし、過去に時効挙動に水素が影響を及ぼしていることを示した報告は非常に少ない。わずかに、Al-Cu 合金<sup>9)</sup> 及び Al-Mg 合金<sup>10)</sup>において水素量の差によって転移ループや微小ボイド等の二次欠陥組織を変化させて  $\theta'$  及び  $\beta'$  の析出密度に差を生じることを報告しているにすぎない。また、菅野ら<sup>9)</sup>は水蒸気雰囲気で溶体化処理して水素量を高めた Al-Cu-Mg 合金において時効挙動に変化のないことも報告している。時効挙動への水素の影響が明確に見出されていないのは、従来研究されてきた溶解铸造法によるアルミニウム合金においては影響が現れるほど多量な水素が吸収されないとではないかと考えられる。

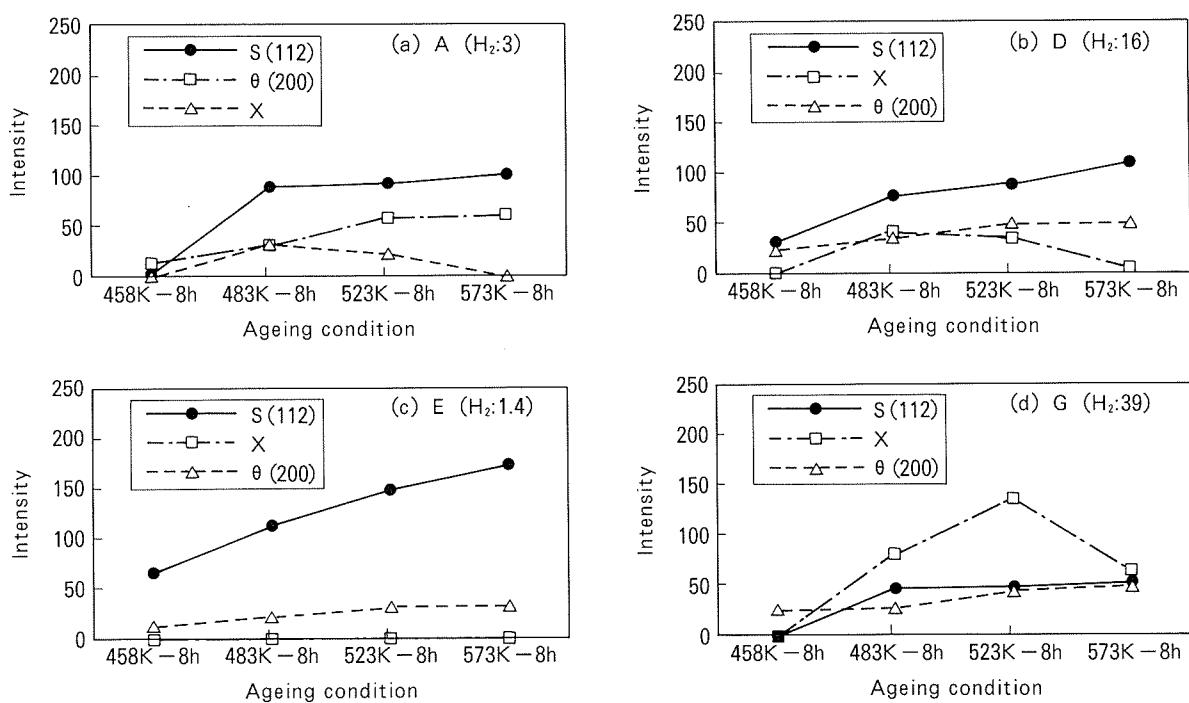


Fig. 9 Intensity of S,  $\theta$  and X phase peak in T6 and over aged temper.

## 5. 結 言

各種脱ガス処理を実施した 2024 合金押出材の機械的性質を調査し以下の結果を得た。

(1) 材料内に残留する水素量は高温で真空中加熱することで減少した。大気中で加熱した場合には水素量は低下せず、更に加熱温度が 768K ではマグネシウムの著しい酸化が起こっていた。

(2) T6 処理した材料の硬さ、強度は 768K で 5 h 真空中加熱した材料、すなわち、水素量の最も少ない材料で最も高く、水素量の増加につれ硬さ、強度も低下した。

(3) 703K 以上で 1 h 以上真空保持することで展伸材と同等な機械的性質を得た。

(4) 脱ガス処理の異なる材料には時効挙動の差異が認められた。材料内の水素量の違いにより析出状態に差が生じていることが観察された。

## 参考文献

- 1) Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Froes : *J. Metals*, 37-8 (1985), 27.
- 2) K. N. Ramakrishnan and H. B. McShane : *Powder Metall.*, 36 (1993), 199.
- 3) 土田繁雄 : 軽金属, 37 (1987), 656.
- 4) S. D. Kirchoff, J. Y. Adkins, W. M. Griffith and I. A. Martorell : *Rapidly Solidified Powder Aluminum Alloys*, ed. by M. E. Fine and E. A. Starke, Jr., ASTM STP, 890 (1986), 354.
- 5) S. V. Nair, J. K. Tien and R. C. Bates : *Int. Mater. Rev.*, 30 (1985), 275.
- 6) D. J. Lloyd : *Int. Mater. Rev.*, 39 (1994), 1.
- 7) 大久保喜正 : 本誌, 37 (1996), 184.
- 8) M. S. Zedalis, J. D. Bryant, P. S. Gilman and S. K. Das : *JOM*, 43-8 (1991), 29.
- 9) 伊藤吾朗, コテロ ブルノ, 菅野幹宏 : 軽金属, 40 (1990), 36.
- 10) 菅野幹宏, 糸井一博 : 軽金属, 36 (1986), 825

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 167-171

論 文

---

スプレイフォーミング法により作製した  
Al-Si-Fe 系合金押出材の破壊じん性

水 越 秀 雄 佐 野 秀 男  
大久保 喜 正

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 167-171

Fracture Toughness of Spray Formed  
Al-Si-Fe Alloy Extrusion

Hideo Mizukoshi, Hideo Sano and Yoshimasa Ohkubo

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# スプレイフォーミング法により作製した Al-Si-Fe 系合金押出材の破壊じん性\*

水 越 秀 雄\*\* 佐 野 秀 男\*\*\*  
大久保 喜 正\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 167-171

## Fracture Toughness of Spray Formed Al-Si-Fe Alloy Extrusion

Hideo Mizukoshi, Hideo Sano and Yoshimasa Ohkubo

Till quite recently, Al-Si-Fe alloys which were made by Powder Metallurgy (PM) method have not been used for automotive applications because of their high cost, low ductility and low toughness. On the other hand, Spray Forming (SF) has been interested with its several advantages, such as lower cost and lower oxygen content in products, compared to conventional PM methods. SLM has commercially succeeded in applying SF Al-high Si alloy to the Lysholm compressor rotors of the Miller cycle engines. In this paper, fatigue crack growth rate and fracture toughness of spray formed Al-Si-Fe alloy have been investigated in comparison with those of conventional PM methods. Fracture toughness of SF alloy was almost the same as that of conventional PM alloy, but SF alloy showed the aspect of ductile fracture. Therefore, it is suggested that SF alloy has a possibility to improve their fracture toughness.

### 1. 緒 言

近年、急冷凝固法を用いたアルミニウム粉末合金の実用化研究が進められている<sup>1)</sup>。従来のIM法によるアルミニウム合金の強度は200°C以上の温度になると著しく低下してしまうが、急冷凝固法によれば固溶度及び拡散係数の小さい元素をアルミニウム合金中に添加し、その金属間化合物を分散させることによって高温強度あるいは耐熱性を向上させることができる。一方、通常の粉末冶金法(PM法)に対してスプレイフォーミング法(SF法)があり、不活性雰囲気中で溶湯から急冷凝固ビレットを直接製造できることから、製造コストの低減が可能である。当社でも英国Ospray Metals社と技術契

約を締結し、SF材の開発・実用化を進めている<sup>2)3)</sup>。

ここでは、SF法により製造したAl-17Si-6Fe-4.5Cu (mass%) 合金押出材について、疲労特性及び破壊じん性を調査した結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

SF法によりAl-17Si-6Fe-4.5Cu合金プリフォーム(Φ350×1000mm)を試作した。SF設備の構成をFig.1に示す。最大長さ1600mm、質量にして380kgまでの円柱状のプリフォームが垂直に製造される。試作プリフォームの外観をFig.2に示す。プリフォームは、全長にわたり目標径に対して公差5mm以内に製造できた。このプリフォームをΦ328mmまで外削した後、450°Cにて押出(押出比9.5)を行った。押出材には480°C×1hの溶体化処理、175°C×6hの人工時効処理(T6処理)を施して試験に供した。また、従来のPM法(エアアトマイズ→封缶→真空脱気→押出{450°C, 押出比10})にて同一成分の粉末合金を作製し、同様の熱処

\* 軽金属学会第85回秋期大会(平成5年11月、於・千葉)にて一部発表。軽金属学会強度評価分科会第2回強度評価セミナー(平成6年7月、於・東京)にてその主要部を発表。

\*\* 研究開発センター 第四部

\*\*\* 研究開発センター 第二部

\*\*\*\* 研究開発センター 第一部

理を施して比較供試材とした。両者の化学成分分析結果をTable 1に示す。供試材の断面ミクロ組織をFig. 3に示す。組織中には主として濃色の初晶Si粒子と、より淡色で針状の金属間化合物粒子が観察された。SF材におけるこれらの粒子径はPM材のそれよりもわずかに大きく、冷却速度が若干小さいことが示唆された。X線回折の結果によれば、上記の金属間化合物の大部分が $\beta$ 相であると推定された。

供試材の引張性質をTable 2に示す。供試材の引張強さは、いずれも押出方向(L方向)とその直角方向(T方向)で差異はなく、異方性が小さいことがわかった。

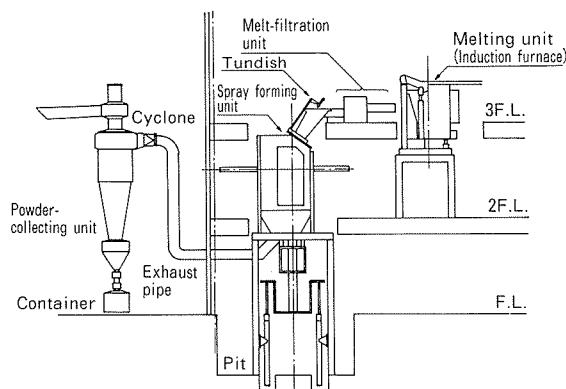


Fig. 1 Spray forming equipment.

PM材の耐力と引張強さがSF材よりも若干大きいが、Fe等の成分の差異を考慮すれば、両供試材の引張強度はほぼ同等であると評価できる。

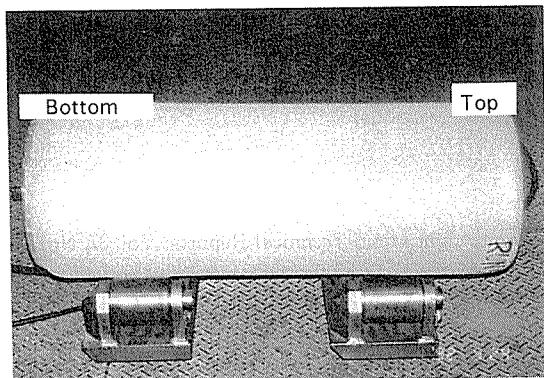


Fig. 2 Appearance of preform:  $\phi 350 \times 1000\text{mm}$  (Al-17Si-6Fe-4.5Cu alloy).

Table 1 Chemical compositions of test materials (mass%).

Test Materials	Si	Fe	Cu	Mg	Al
SF Material	17.2	5.6	4.8	0.4	bal.
PM Material	16.7	6.2	4.9	0.5	bal.

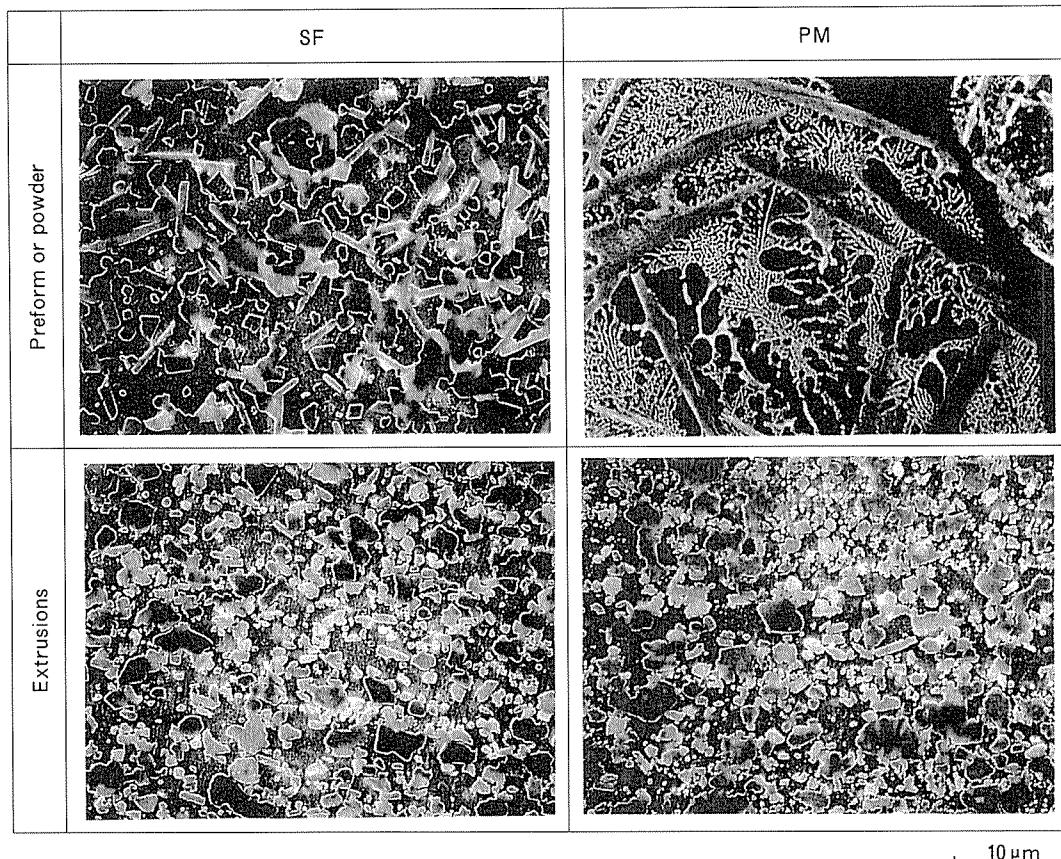


Fig. 3 SEM images of test materials (etched with NaOH aq.).

Table 2 Tensile properties of test materials.

Test Materials	Direction	RT			150°C		
		YS (MPa)	UTS (MPa)	Elong. (%)	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elong. (%)
SF Material	L	445	541	0.7	350	459	2.4
	T	431	521	0.7	348	443	2.0
PM Material	L	470	560	1.0	355	475	3.0
	T	450	530	0.7	—	—	—

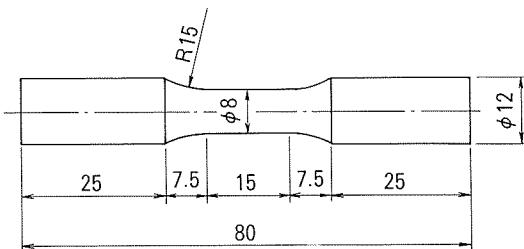


Fig. 4 Shape and size of fatigue test specimen.

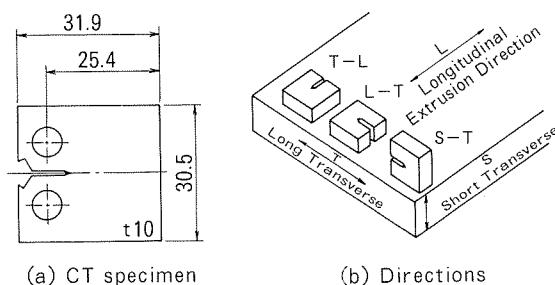


Fig. 5 Shape and size of CT specimen and its directions.

## 2.2 疲労試験

小野式回転曲げ疲労試験機にて室温及び150°Cにおける疲労強度を測定した。Fig. 4に示す試験片をL方向及びT方向から採取し、回転数1750rpmで試験した。なお、150°Cでの試験では試験前に試験温度において100hの予備加熱を施した。

## 2.3 疲労き裂伝播速度

供試材より小型試験片を採取し、油圧サーボ疲労試験機を用いて疲労き裂伝播速度を測定した。試験片形状及び試験片採取方向をFig. 5に示す。試験片は板厚10mmの小型CT試験片であり、ブスバー押出材より図中の3方向で試験片を採取した。ただし、SF材については押出断面形状の関係からS-T方向試験片を採取できなかった。応力比Rは0.1、繰返し速度10Hzで試験を行った。また、ΔK漸減法を用いて下限界応力拡大係数範囲 $\Delta K_{th}$ を求めた。

## 2.4 破壊じん性値

疲労き裂伝播試験と同様な小型CT試験片を用いて応力比R=0.1で疲労予き裂を挿入し、ASTM E-399に準じて破壊じん性試験を行った。引張破壊時の荷重とク

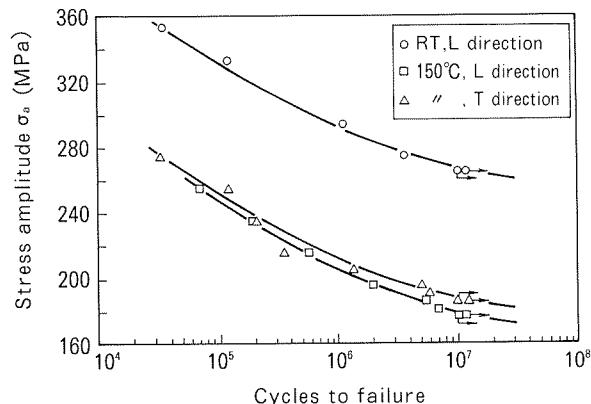


Fig. 6 Fatigue test results for SF material.

Table 3 Fatigue strengths of test materials (at 10<sup>7</sup> cycles, [MPa]).

Materials	Direction	RT	150°C
SF Material	L	265	178
	T	—	187
PM Material	L	262	181
	T	258	183

リップゲージ開口変位の関係を記録して、破壊じん性値を算出した。また、試験後には破断面のSEM観察を行い、供試材で比較した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 疲労強度

SF材の疲労試験結果をFig. 6に示す。室温では試験片の都合によりL方向のみとした。試験温度150°Cにおいて、L方向及びT方向のS-N線図の差は顕著ではなく、疲労強度についても異方性はみられなかった。繰返し数10<sup>7</sup>の時間強度を疲労強度とし、PM材の結果と比較してTable 3に示す。SF材の疲労強度は室温について265MPa、150°Cについて180MPaであり、両試験温度においてPM材と同等であった。PM材にくらべ引張強さが若干小さめであったことを考慮すれば、SF材の方が疲労比（疲労強度／引張強さ）は若干高いことになる。

### 3.2 疲労き裂伝播速度及び下限界応力拡大係数範囲

疲労き裂伝播速度測定結果( $da/dN - \Delta K$ 線図)をFig. 7に示す。SF材の $da/dN - \Delta K$ 線図において、 $da/dN$ が $10^{-11}$ から $10^{-7}$ m/cycleの範囲で測定点が得られ、この範囲ではT-L方向試験片の方がL-T方向よりもき裂伝播速度が小さく測定された。しかしその差異は小さく、疲労き裂伝播速度についても異方性は小さいと判断された。 $\Delta K$ 漸減法にて $\Delta K$ を小さくしていくと、 $\Delta$

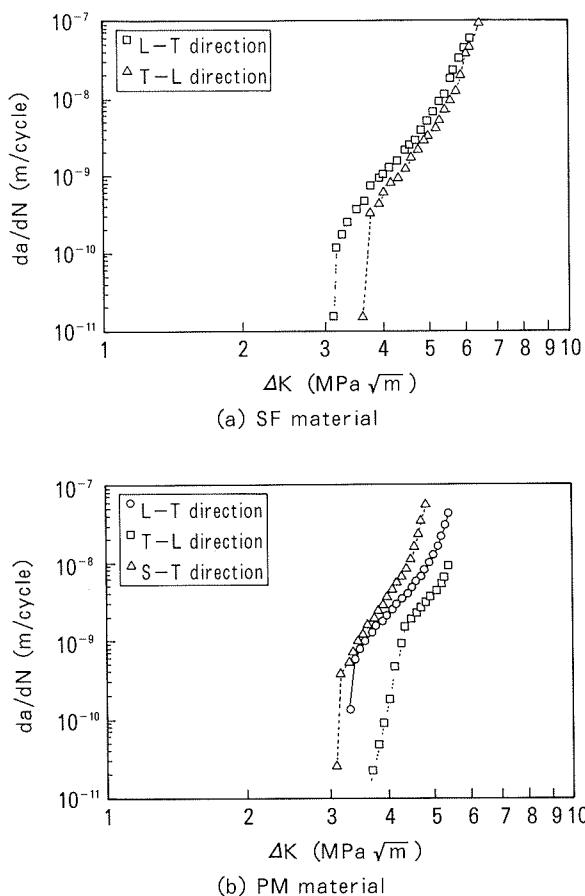


Fig. 7 Fatigue crack growth rates.

$K=3\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  近傍で  $da/dN$  が急激に小さくなつた。一方、PM 材でも SF 材とほぼ同様の範囲で測定点が得られており、試験片採取方向のうちでは T-L 方向のき裂伝播速度が最も小さく、S-T 方向が最も大きく測定された。 $\Delta K=3\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  近傍で  $da/dN$  が急激に小さくなる傾向は SF 材と同様であった。

両供試材において、疲労き裂伝播速度が急激に小さくなつた  $da/dN=10^{-11}\text{ m}/\text{cycle}$  近傍の測定点を下限界応力拡大係数範囲  $\Delta K_{th}$  と仮定して整理すると Table 4 のようになる。ただし、PM 材の T-L 方向試験片では  $da/dN=10^{-11}\text{ m}/\text{cycle}$  近傍においても  $\Delta K$  の変化が顕著であるため、不等号を付して他と区別した。SF 材 T-L 方向試験片の  $\Delta K_{th}$  が他にくらべて大きく、またいざれの試験片採取方向においても SF 材の方が PM 材よりも大きかった。供試材中に含まれるガス量分析結果を Table 5 に示す。SF 材の酸素量は 0.01% であり、PM 材の 0.15% にくらべて非常に小さい。 $\Delta K_{th}$  の差はさほど大きくはないものの、差異が生じた原因としては供試材中に含まれる酸素量の違い、すなわち酸化皮膜の影響によるものであると考えられた。

### 3.3 破壊じん性値

ほとんどの試験片でみられた荷重クリップゲージ開口変位線図の一例を Fig. 8 に示す。負荷初期の線形性

Table 4 Threshold stress intensity factor range.  
 $\Delta K_{th} (\text{MPa} \sqrt{\text{m}})$ 

Direction	SF Material	PM Material
L-T	3.10	3.07
T-L	3.60	<3.45
S-T	—	2.90

Table 5 Gas contents of test materials.

Test Materials	$\text{H}_2$ (cm <sup>3</sup> /100gAl)*	$\text{CO}$ (cm <sup>3</sup> /100gAl)*	$\text{N}_2$ (cm <sup>3</sup> /100gAl)*	$\text{O}_2$ (%)**
SF Material	0.20	0.1	<0.1	0.01
PM Material	0.26	0.1	<0.1	0.15

\* : Vacuum melting-mass spectrometry

\*\* : Melting in inert gas-infrared absorption method

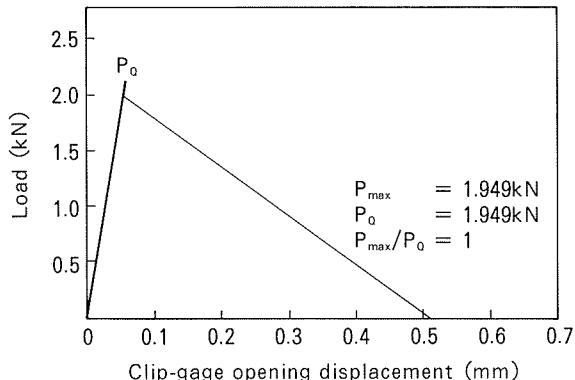


Fig. 8 Typical Load-Clipgage opening displacement curve.

を保つて最大荷重まで立ち上がり、そのまま破壊に至るというせい性的な破壊の様相を呈した。この場合、破壊じん性値の算出に用いる  $P_Q$  値は最大荷重  $P_{max}$  と等しくなり、 $P_{max}/P_Q$  はもちろん 1 である。これに対して、SF 材 L-T 方向試験片では Fig. 9 に示すように最大荷重近傍で負荷初期の線形域の傾きからはずれ、やや延性的な破壊の様相を呈した。この場合には  $P_{max}/P_Q$  は 1.1 を超えており、(1)式により算出される  $K_Q$  値は平面ひずみ破壊じん性値  $K_{IC}$  とならない。このとき(2)式によりじん性の度合いを比較する上での参考値として、強度比  $R_{sc}$  を求めることになっている。

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

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

$$R_{sc} = \frac{2P_{max}(2w+a)}{B(w-a)^2 \sigma_y} \quad (2)$$

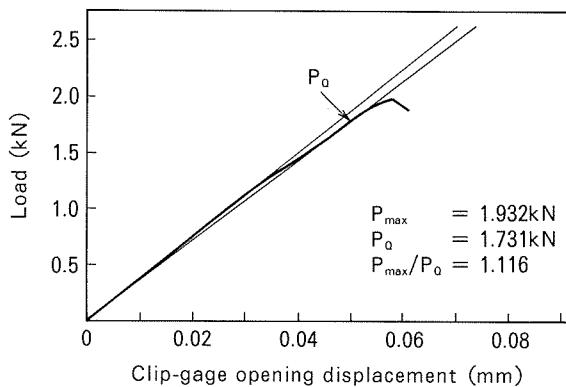


Fig. 9 Load-Clipgage displacement curve for SF material (T-L direction).

Table 6 Fracture toughness test results.

Test Materials	Direction	Crack length (mm)	$\frac{P_{max}}{P_Q}$	Fracture toughness $K_Q$ (Mpa $\sqrt{\text{m}}$ )
SF Material	L-T	3.08	1.12	8.0
	T-L	2.76	1	7.8
PM Material	L-T	2.58	1	7.6
	T-L	2.93	1	8.0
	S-T	2.88	1	8.0

ここで、 $w$  : 試験片幅,  $a$  : 切欠き長さ (=機械切欠き + 疲労予き裂),  $B$  : 試験片厚さ,  $\sigma_y$  : 耐力である。

比較のため、破壊じん性値を  $K_Q$  値で表示して Table 6 に示す。SF 材の破壊じん性値は試験片の採取方向によらず  $8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  程度であり、PM 材各採取方向のそれとほぼ同等であった。しかし、SF 材では特に L-T 方向試験片で延性的な破壊の傾向を示しており、製造条件の検討によっては破壊じん性値向上の可能性が示唆された。

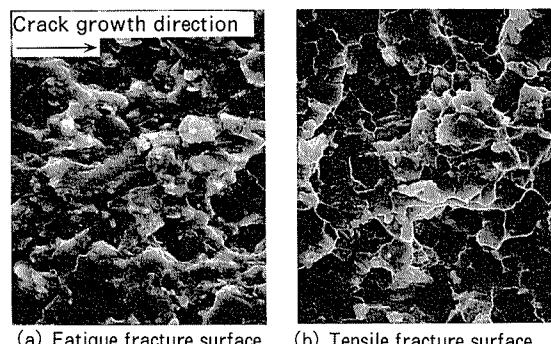
### 3.4 破面観察

破壊じん性試験片の破断面 SEM 像を Fig. 10 に示す。疲労破面、引張破面ともに SF 材と PM 材で顕著な差異はみとめられなかった。ミクロ組織で認められた粒子径の差異では破断面に及ぼす影響は小さかったのであろうと考えられた。

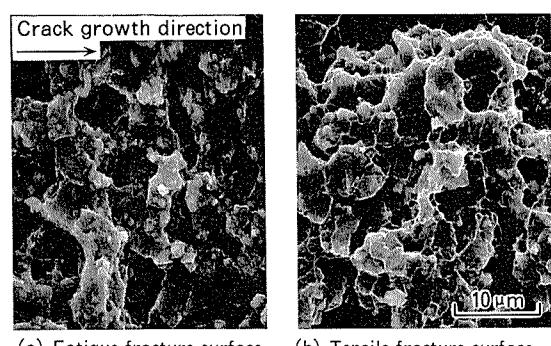
## 4. 結 言

スプレイフォーミング法により Al-17Si-6Fe-4.5Cu 合金 (mass%) 押出材を試作し、疲労き裂伝播速度及び破壊じん性値を評価した結果以下のことがわかった。

(1) スプレイフォーミング法により製造した Al-17Si-6Fe-4.5Cu 合金プリフォームを押し出し、密度が良好な押出材を得た。



(1) SF material  
(a) Fatigue fracture surface      (b) Tensile fracture surface



(2) PM material  
(a) Fatigue fracture surface      (b) Tensile fracture surface

Fig. 10 SEM fractographs for L-T direction specimens.

(2) SF 材のミクロ組織には初晶 Si 及び  $\beta$  相と推定される針状粒子がみられた。これらの粒子径は PM 材のそれにくらべて若干大きく、冷却速度が PM 材よりも小さいことが示唆された。

(3) SF 材の  $\Delta K_{th}$  は PM 材のそれよりも優れており、供試材に含まれる酸素量の差が影響していると考えられた。

(4) SF 材の破壊じん性値は約  $8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  であり、PM 材とはほぼ同等であった。しかし、SF 材は L-T 方向試験片にて延性破壊の様相を呈しており、破壊じん性向上の可能性が示唆された。

(5) スプレイフォーミング法を用いることにより、製造コストの低減が可能となるばかりではなく、破壊じん性向上の可能性が示唆されることから、今後の用途拡大が期待される。

## 参 考 文 献

- 1) K. Shibue : Proceedings of P/M in Aerospace and Demanding Applications Conference, San Diego, F. H. Hroes, ed., MPIF, Princeton, NJ, (1993), 61.
- 2) 時實直樹, 佐野秀男, 渋江和久, 大久保喜正 : 本誌, 35 (1994), 117.
- 3) H. Sano, N. Tokizane, Y. Ohkubo and K. Shibue : Proceedings of Second International Conference of Spray Forming, Swansea, UK, (1993), 363.

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 172-179

論 文

---

状態フィードバックを用いたアルミニウム  
熱間圧延機の蛇行制御

岡 村 義 英 星 野 郁 弥

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 172-179

State Feedback Control of the Strip Steering  
for Aluminium Hot Rolling Mills

Yoshihide Okamura and Ikuya Hoshino

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# 状態フィードバックを用いたアルミニウム 熱間圧延機の蛇行制御\*

岡 村 義 英\*\* 星 野 郁 弥\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 172-179

## State Feedback Control of the Strip Steering for Aluminium Hot Rolling Mills

Yoshihide Okamura and Ikuya Hoshino

A new steering control system based on the state feedback method using both bending force difference and roll gap difference has been developed. In consideration of the features in the plant, the controller is designed using the following two-steps. (a)The state feedback control is designed to stabilize steering using the signal of the rolling load difference. (b)After stabilization of steering, an integral controller, which adjusts the roll gap difference using the signal of the steering sensor, is designed to reduce the steady-state deviation of steering. By analytically deriving the controller parameters from the plant parameters, tuning of the control system is made easy. The effectiveness of the new system has been shown by application in an actual plant.

### 1. はじめに

板圧延中に発生する材料の蛇行は、一度発生すると急速に進行し被害を拡大するという不安定な現象であり、場合によっては板破断、圧延不能に陥り、生産性を著しく阻害する。また、板厚精度向上を目的とした板クラウンを小さくするような圧延では、必然的に蛇行が発生し易くなるため、圧延機の機械的対称性を向上させると同時に、積極的な蛇行制御の必要性が高まってくる。

蛇行を抑制する従来の主な方法としては、圧延機左右に設置されている荷重検出器を用いて、左右荷重差により圧下装置を調節する方法<sup>1)~3)</sup>や、蛇行センサにより直接検出された蛇行量を用いて、圧下装置を調節する方法<sup>4), 5)</sup>などがある。前者は、圧延機左右の荷重変化から蛇行量を演算して、蛇行した側、すなわち荷重が高くなつた側のロールギャップを締め込む方法であり、蛇行現象の安定化の為、従来は比例微分要素による制御方式で構成されていた。しかし、微分要素を用いているため、ノ

イズに対して弱い制御系となり、また完全な微分要素の実現は不可能であるために実際には不完全微分とならざるを得ず、制御系の十分な安定性確保が困難であると考えられる。

一方、後者の方法は、蛇行センサを用いて直接検出された蛇行量を用いて、蛇行した側のロールギャップを締め込む方法であり、制御系に微分要素がなくても比例要素のみで蛇行現象の安定化が可能となるため、前者に比べて制御系の安定性は改善される。しかし、微分要素を不要とするには、板の傾きを検出できるように蛇行センサを蛇行制御対象スタンド入側に設置する必要があるが、圧延油や蒸気などによるノイズの影響が大きく、センサの耐久性とも併せて、現実的に長期間精度良く蛇行を検出することは極めて困難であるという問題点がある。

また、上記の方法により蛇行を効果的に抑制するためには、蛇行が急速に進行するという特性上、応答が速い圧下装置、具体的には油圧圧下装置が不可欠となる。従って、応答が遅い電動圧下装置しか備えていない圧延機では、特に圧延速度が速い場合において、十分な蛇行修正効果が得られないという問題点もあった。

本論文では、上記の問題点を克服する方法として、電動圧下装置しか備えていない圧延機であっても、ベンダ

\* 計測自動制御学会第2回制御理論応用シンポジウム  
(1994年4月、於・東京) で一部発表

\*\* 研究開発センター 第二部

\*\*\* 研究開発センター 第二部、工学博士

制御装置を使用し、状態フィードバックの手法を適用することにより蛇行現象を安定化させ、高精度に蛇行を制御する方法について述べる。特に、アクチュエータとして用いる電動圧下装置とベンダ制御装置の応答性の違いを考慮した制御系の設計を目的とし、制御パラメータの設定においては、直感的に理解しやすく調整が容易となるよう考慮した。また、本制御を実機に適用した結果を示し、本制御方法の有効性を明らかにする。

## 2. 制御対象の概要とモデリング

### 2.1 蛇行発生の原理

蛇行とは、圧延中に板がミル中心からずれながら進行する状態を表す。ここで、蛇行量はロール直下における板センタとロールセンタとのずれ量で定義される。蛇行現象を模式的に表現したもののがFig. 1に示す。Fig. 1では板センタとロールセンタがずれて圧延機に噛込まれた場合を示している。これにより圧延材の左右圧下率に差が生じ、左右速度差が生じることにより圧下率の小さい側に材料が横ずれしてゆき、寄った側のロールギャップを広げてますます蛇行を拡大する悪循環となって進行する。蛇行を引き起こす要因としては、この他にも左右ロールギャップ差、圧延材の幅方向板厚差や幅方向温度差など、圧延機入側での左右速度差を引き起こす要因は全て蛇行の原因となる。

### 2.2 記号

$b$ : 板幅	$y_c$ : 蛇行量
$y_{co}$ : 初期板ずれ量	$y_c^{ref}$ : 蛇行制御目標値
$v$ : 圧延機入側の板速度	$\xi$ : 圧延条件等で決まる係数
$\Delta\Psi$ : ウェッジ率変化	$s$ : ラプラス演算子
$\delta h$ : 出側ウェッジ量	$\delta H$ : 入側ウェッジ量
$\delta p$ : 板幅内での差荷重	$\delta P$ : ロードセル検出差荷重
$\delta S$ : 片圧下変化量	$y_s$ : 蛇行センサ検出量
$K_H$ : ハウジング・チョック等の撓みバネ定数	

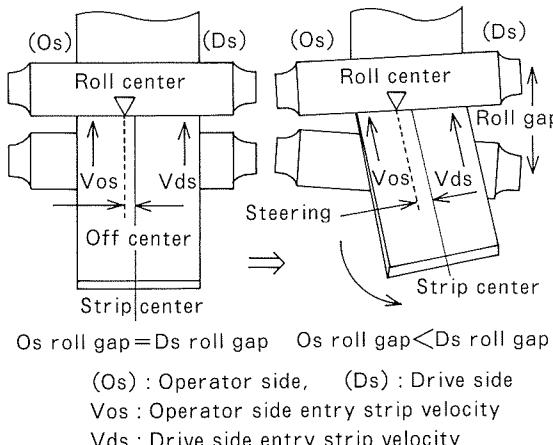


Fig. 1 Strip steering phenomenon.

$K_F$ : ワークロール・バックアップロール間偏平バネ定数	$K_w$ : ロールバイト内でのワークロール偏平バネ定数
$l_s$ : 左右荷重点間距離	$l_R$ : ロール胴長
$P$ : 圧延荷重	$\delta P_B$ : ベンダ差圧変化量
$h$ : 出側板厚	$H$ : 入側板厚
$\frac{\partial P}{\partial h}, \frac{\partial P}{\partial H}$ : 影響係数	$L$ : センサ検出遅れ時間
$\delta u_s$ : 片圧下操作量	$\delta u_B$ : ベンダ差圧操作量
$K_s$ : 電動圧下装置ゲイン	$T_s$ : 電動圧下装置時定数
$K_B$ : ベンダ制御装置ゲイン	
$T_B$ : ベンダ制御装置時定数	

### 2.3 制御対象のモデリング

Fig. 2 に示すような圧下装置とベンダ制御装置を備えた圧延機を制御対象とする。圧延機を含めた蛇行現象を表す数式モデルは次式のように表される<sup>6)</sup>。

#### (1) 圧延材の蛇行量

$$y_c = y_{co} + \frac{\xi v^2}{bs^2} \Delta\Psi \quad (1)$$

#### (2) ウェッジ率変化

$$\Delta\Psi = \frac{2}{h} \delta h - \frac{2}{H} \delta H \quad (2)$$

#### (3) 出側ウェッジ量

$$\delta h = \frac{1}{K_w} \delta p + \left( \frac{2}{K_H} \frac{b}{l_s} + \frac{1}{K_F} \frac{6l_s b}{l_R^2} \right) \delta P + \frac{b}{l_s} \delta S \quad (3)$$

#### (4) ロードセル検出差荷重

$$\delta P = \frac{P}{l_s} y_c + \frac{b}{6l_s} \delta p + \delta P_B \quad (4)$$

$$\delta p = \frac{\partial P}{\partial h} \delta h + \frac{\partial P}{\partial H} \delta H \quad (5)$$

(1)～(5)式を整理し、更に対象スタンド出側に蛇行センサを設置した場合の、アクチュエータを含めた制御対象のモデルはFig. 3 のように表せる。なお、ここでは板クラウンは0とした。また、 $d_p$ ,  $d_s$  は外乱であり、それぞれベンダ差圧のプリセット誤差、圧延機左右の機械的精度による傾き等が考えられる。

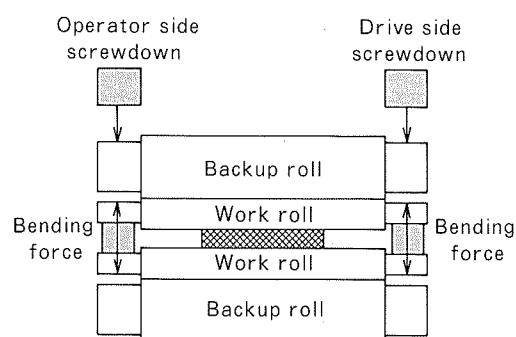


Fig. 2 Steering control actuators of the rolling mill.

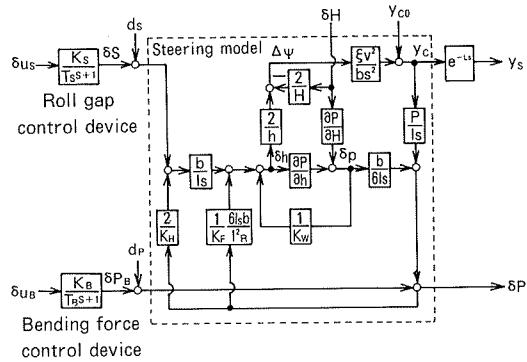


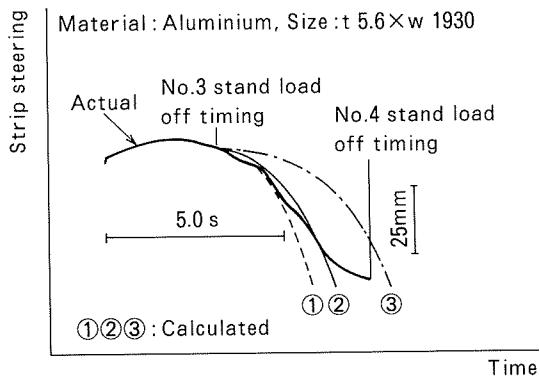
Fig. 3 Block diagram of the plant.

Table 1 Model parameters.

b	1,930 mm
l <sub>S</sub>	3,302 mm
l <sub>R</sub>	2,286 mm
K <sub>H</sub>	1,000 9.8kN/mm
K <sub>F</sub>	3,000 9.8kN/mm
K <sub>w</sub>	2,000 9.8kN/mm
P	600 9.8kN
H	8.4 mm
h	5.6 mm
v	100 m/min
∂P/∂h	-214.3 9.8kN/mm
L	1.8 s
ξ	1
δH	0, ±0.2%
δS	0
δP <sub>B</sub>	0
y <sub>co</sub>	-20 mm
d <sub>S</sub>	0
d <sub>P</sub>	0

#### 2.4 モデル精度の検証

本蛇行モデルの妥当性については中島ら<sup>7)</sup>によって既に報告されているが、モデル精度検証のため、4スタンダード圧延における最終スタンド尾端部での蛇行を実測値と計算値とで比較した。Table 1に計算に用いたパラメータを、Fig. 4に比較結果例を示す。初期板ずれ量y<sub>co</sub>は実測値-20mmを設定し、入側ウェッジ量δHについては実測ができないので、実際に変化し得る範囲、すなわち0%, ±0.2%の3条件とした。Fig. 4より、入側ウェッジ量の設定により蛇行量が変化するが、実際に変化し得る範囲の計算結果に実際の蛇行量は含まれ、蛇行が急速に成長する傾向は概ね一致する。この他のモデル誤



- ① : y<sub>co</sub> = +20mm, δH = +0.2%
- ② : y<sub>co</sub> = +20mm, δH = 0 %
- ③ : y<sub>co</sub> = +20mm, δH = -0.2%

Fig. 4 Model accuracy.

差としては、 $\partial P/\partial h$ などの影響係数計算誤差が考えられる。Fig. 4の結果では圧延荷重等の実測値に基づき計算したため、精度良く設定できていると考えられるが、実際に制御に使用する場合には事前に予想する必要があり、設定誤差となる。影響係数計算精度は±50%程度であり、このようなモデル誤差を小さくすることが重要であると同時に、これらのモデル誤差を許容しうる制御が必要である。

### 3. 蛇行制御系の設計

Fig. 3より、制御対象の状態方程式は次式で表せる。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} y_c \\ \dot{y}_c \\ \delta P_B \\ \delta S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ a_{21} & 0 & a_{23} & a_{24} \\ 0 & 0 & -1/T_B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/T_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_c \\ \dot{y}_c \\ \delta P_B \\ \delta S \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ K_B/T_B & 0 \\ 0 & K_S/T_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta u_B \\ \delta u_S \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ a_{23} & a_{24} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_P \\ d_S \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ a_{21} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} y_{co} \quad (6)$$

$$\begin{bmatrix} \delta P \\ y_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & 0 & c_{13} & c_{14} \\ e^{-Ls} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_c \\ \dot{y}_c \\ \delta P_B \\ \delta S \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} c_{13} & c_{14} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_P \\ d_S \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} c_{11} \\ e^{-Ls} \end{bmatrix} y_{co} \quad (7)$$

ただし、 $e^{-Ls}$ はL時間の遅延演算オペレータと考える。また、 $a_{2j}(j=1,3,4)$ ,  $c_{1j}(j=1,3,4)$ はFig. 3を整理して得られる係数を表す。

### 3.1 制御系設計方針

制御対象には以下の様な特徴がある。

- 応答の遅い電動圧下装置を用いて蛇行現象を安定化しようとすると操作量が飽和し易くなり、現実問題として安定化できないことが予想される。電動圧下装置とベンダ制御装置の具体的な応答の違いは次のようにある。

電動圧下装置 :  $T_s = 0.1 \sim 0.5$  [s]

ベンダ制御装置 :  $T_B = 0.05 \sim 0.1$  [s]

- 蛇行センサは対象スタンド出側に設置されているため、蛇行量検出にはむだ時間が存在する。

上記の制御対象の特徴を考慮し、制御系を以下のように2段階設計により構成することを基本方針とした。

- (1) 比較的安定して検出可能な差荷重信号を用い、操作量の飽和が起こらないように、電動圧下装置に比べて応答が速いベンダ制御装置を使用して状態フィードバック制御系を構成することにより、本来不安定である蛇行現象を安定化させる。

- (2) 蛇行現象安定化の後、蛇行検出量に基づき電動圧下装置を用いて定常偏差を修正する。

制御対象は2入力2出力の制御系で、出力のひとつである蛇行検出量にむだ時間を有する。このような出力にむだ時間があるものとないものが混在し、不安定系である場合にも適用できる設計方法として、状態予測制御<sup>8)</sup>がある。しかし、蛇行センサは設置環境が過酷であるため故障して使用出来なくなることが多い。一方、蛇行現象の安定化は蛇行センサを使用しなくても、差荷重のみの使用で可能である。そこで、蛇行センサが使用出来ない場合でも、差荷重からのフィードバック制御により蛇行現象を安定化し、極端な蛇行によるトラブルを防止することが可能なように、2段階の設計とした。

なお、2段階設計における蛇行量検出時のむだ時間に対処する方法としては、スミス法の適用も考えられるがその場合補償器の構造が若干複雑になる。一方、前述のように定常偏差除去の必要性は蛇行現象の安定化に比べて低いので、補償器の構造を複雑にして調整しにくくなるよりも、蛇行センサが使用可能である場合に補助的に活用する程度の位置づけとし、単純な積分制御で簡単に構成することとした。

### 3.2 状態フィードバックによる内部安定化

ベンダ制御装置による状態フィードバックを行うため次の部分システムにおける状態方程式を考える。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} y_C \\ \dot{y}_C \\ \delta P_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ a_{21} & 0 & a_{23} \\ 0 & 0 & -1/T_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_C \\ \dot{y}_C \\ \delta P_B \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ K_B/T_B \end{bmatrix} \delta u_B + \begin{bmatrix} 0 \\ a_{24} \\ 0 \end{bmatrix} \delta S + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{23} & a_{24} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_{C0} \\ d_P \\ d_S \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$\delta P = [c_{11} \ 0 \ c_{13}] \begin{bmatrix} y_C \\ \dot{y}_C \\ \delta P_B \end{bmatrix} + [c_{11} \ c_{13} \ c_{14}] \begin{bmatrix} y_{C0} \\ d_P \\ d_S \end{bmatrix} \quad (9)$$

ここで、状態フィードバック

$$\delta u_B = [k_1 \ k_2 \ k_3] \begin{bmatrix} y_C \\ \dot{y}_C \\ \delta P_B \end{bmatrix} \quad (10)$$

により内部安定化を実現することとする。ただし、 $k_1$ ,  $k_2$  及び  $k_3$  は状態フィードバックゲインである。

### 3.3 状態オブザーバの構成

状態量  $y_C$ ,  $\dot{y}_C$  及び  $\delta P_B$  はノイズ等の影響を考慮して実測値ではなくオブザーバで推定することを考える。(8)～(10)式から、状態オブザーバは次式のように構成される。ただし簡単のため(8)式における  $\delta S$  は  $y_{C0}$ ,  $d_P$  及び  $d_S$  と同様に外乱として扱うこととしオブザーバ構成上は無視した。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \hat{y}_C \\ \dot{\hat{y}}_C \\ \delta \hat{P}_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ a_{21} & 0 & a_{23} \\ 0 & 0 & -1/T_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{y}_C \\ \dot{\hat{y}}_C \\ \delta \hat{P}_B \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ K_B/T_B \end{bmatrix} \delta u_B + \begin{bmatrix} G_1 \\ G_2 \\ 0 \end{bmatrix} \varepsilon \quad (11)$$

$$\delta u_B = [k_1 \ k_2 \ k_3] \begin{bmatrix} \hat{y}_C \\ \dot{\hat{y}}_C \\ \delta \hat{P}_B \end{bmatrix} \quad (12)$$

ここで、 $\hat{y}_C$ ,  $\dot{\hat{y}}_C$  及び  $\delta \hat{P}_B$  はそれぞれ  $y_C$ ,  $\dot{y}_C$  及び  $\delta P_B$  の推定値を表す。また  $G_1$ ,  $G_2$  はオブザーバゲインである。なお、 $\delta \hat{P}_B$  については初期値が既知であるためオブザーバゲインは0とした。また  $\varepsilon$  は推定誤差を表し次式にて定義する。

$$\varepsilon = \delta \hat{P} - \delta P = [c_{11} \ 0 \ c_{13}] \begin{bmatrix} \hat{y}_C \\ \dot{\hat{y}}_C \\ \delta \hat{P}_B \end{bmatrix} - \delta P \quad (13)$$

ここで、 $\delta \hat{P}$  は  $\delta P$  の推定値である。

### 3.4 制御ゲインの設定方法

#### 3.4.1 状態フィードバックゲインの与え方

状態フィードバック(10)式を実施した後の、システムの特性方程式(C.E.)は次式となる。

$$C.E. = s^3 + a_2 s^2 + a_1 s + a_0 \quad (14)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} a_2 &= 1/T_B - k_3 \cdot K_B/T_B \\ a_1 &= -a_{21} - a_{23} \cdot k_2 \cdot K_B/T_B \\ a_0 &= -a_{23} \cdot k_1 \cdot K_B/T_B + a_{21} \cdot k_3 \cdot K_B/T_B - a_{21}/T_B \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

である。ここで、(14)式を次式のような1次と2次の結合系として考えることとする。1次や2次の応答は直感的に理解し易い形であり、このようにすることでフィードバックゲインが制御系のモデルパラメータから解析的に定まり、圧延条件が種々変化する実機に適用する際の調整が容易となると考えた。

$$C.E. = (s + 1/T_B')(s^2 + 2\zeta\omega_s s + \omega_s^2) \quad (16)$$

(14)式と(16)式を比較することにより、システムの特性方程式を(16)式とする状態フィードバックゲインは次のように求めることができる。ただし  $T_B'$ ,  $\zeta$ ,  $\omega_s$  は調整パラメータである。

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= -(a_{21} + 2\zeta\omega_s/T_B' + \omega_s^2)/(K_B \cdot a_{23}) \\ &- T_B'/(K_B \cdot a_{23}) \cdot 2\zeta\omega_s(a_{21} - 1/T_B'^2) \\ k_2 &= -(a_{21} + 2\zeta\omega_s/T_B' + \omega_s^2) \cdot T_B'/(K_B \cdot a_{23}) \\ k_3 &= -T_B'/K_B \cdot 2\zeta\omega_s \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

### 3.4.2 オブザーバゲインの与え方

(8)式、(9)式及び(11)式、(13)式より、オブザーバの誤差方程式は次のように表せる。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \hat{y}_c - y_c \\ \hat{\dot{y}}_c - \dot{y}_c \\ \delta \hat{P}_B - \delta P_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ a_{21} & 0 & a_{23} \\ 0 & 0 & -1/T_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{y}_c - y_c \\ \hat{\dot{y}}_c - \dot{y}_c \\ \delta \hat{P}_B - \delta P_B \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} G_1 \\ G_2 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$\varepsilon = [c_{11} \ 0 \ c_{13}] \begin{bmatrix} \hat{y}_c - y_c \\ \hat{\dot{y}}_c - \dot{y}_c \\ \delta \hat{P}_B - \delta P_B \end{bmatrix} \quad (19)$$

これより、オブザーバの特性方程式は次式となる。

$$C.E. = (s + 1/T_B)(s^2 - G_1 \cdot c_{11}s - a_{21} - G_2 \cdot c_{11}) \quad (20)$$

状態フィードバックゲインの場合と同様に、(20)式を(21)式のような1次と2次の結合系として考えると、オブザーバゲインは(22)式のように求められる。

$$C.E. = (s + 1/T_B)(s^2 + 2\eta\omega_G s + \omega_G^2) \quad (21)$$

$$\left. \begin{aligned} G_1 &= -\frac{2\eta\omega_G}{c_{11}} \\ G_2 &= -\frac{1}{c_{11}}(a_{21} + \omega_G^2) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

ここで、 $\eta$ ,  $\omega_G$  は調整パラメータである。状態フィードバック及びオブザーバの極配置については、一般にオブザーバの極は理想的な状態フィードバックによる閉ループ系の極よりも左平面に設定することが望ましいと云われている<sup>9)</sup>が、本制御系の場合  $\omega_s$ ,  $\omega_G$  を十分速くすることで、両者を一致させても制御性はほとんど変わらないことをシミュレーションにより確認した。従って、本論文では、調整ができる限り容易にするため、 $\omega_s = \omega_G = 10\text{rad/s}$ ,  $\zeta = \eta = 0.7$  として一致させた。

### 3.5 コントローラの構成

(6)式～(22)式の結果から、安定化のためのコントローラは次式で表せる。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \hat{y}_c \\ \hat{\dot{y}}_c \\ \delta \hat{P}_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{11} & 1 & h_{13} \\ h_{21} & 0 & h_{23} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{y}_c \\ \hat{\dot{y}}_c \\ \delta \hat{P}_B \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} G_1 \\ G_2 \\ 0 \end{bmatrix} \delta P \quad (23)$$

$$\delta u_B = [k_1 \ k_2 \ k_3] \begin{bmatrix} \hat{y}_c \\ \hat{\dot{y}}_c \\ \delta \hat{P}_B \end{bmatrix} \quad (24)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} h_{11} &= G_1 \cdot c_{11} \\ h_{13} &= G_1 \cdot c_{13} \\ h_{21} &= a_{21} + G_2 \cdot c_{11} \\ h_{23} &= a_{23} + G_2 \cdot c_{13} \\ h_{31} &= k_1 \cdot K_B / T_B \\ h_{32} &= k_2 \cdot K_B / T_B \\ h_{33} &= -1/T_B + k_3 \cdot K_B / T_B \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

である。更に、蛇行センサにて検出された蛇行量を積分制御するループを付加することにより、制御系全体のブロック図は Fig. 5 で表せる。

## 4. シミュレーション及び実機適用結果

### 4.1 状態フィードバックによる安定性評価

Fig. 6 に状態フィードバック前後のシステムの根軌跡を示す。(a)から、状態フィードバック前の蛇行プロセスが不安定であることがわかる。状態フィードバックにより、システムの極は(b)のようになり、蛇行現象の安定化が達成される。

### 4.2 制御系全体の安定性検討

4.1節の結果より、状態フィードバックによる内部安定化が可能であるが、電動圧下装置による積分制御を含めた制御系全体は、積分ゲイン  $K_I$  の与え方によっては不安定となる。特にセンサ検出遅れによるむだ時間が存在するため、制御系全体は不安定になり易く、その安定限界は状態フィードバックゲイン及びオブザーバゲインに依存する。以下では積分制御を含めた制御系全体の安定条件を求める。

ベンダ制御装置による状態フィードバック制御系を含めた制御対象を  $G_S(s)$  とすると、 $G_S(s)$  の伝達関数は次式の6次システムとなり、Fig. 5 は Fig. 7 のように表せる。

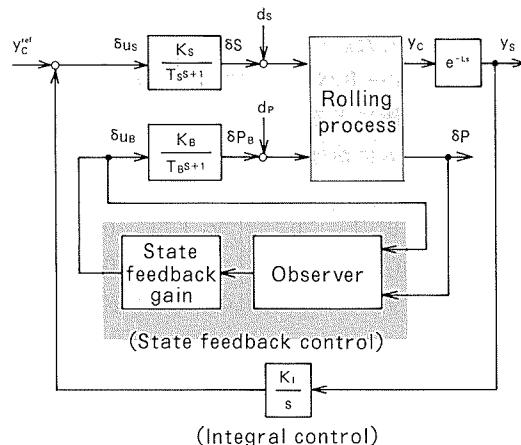


Fig. 5 Block diagram of the steering control system.

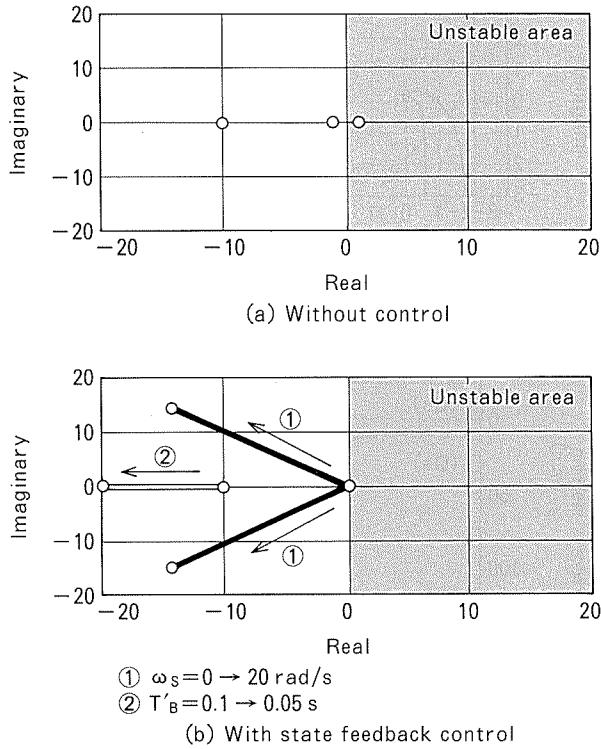


Fig. 6 Root-locus of the steering control system.

$$G_s(s) = \frac{a_{24}(s^4 + N_3s^3 + N_2s^2 + N_1s + N_0)}{s^6 + D_5s^5 + D_4s^4 + D_3s^3 + D_2s^2 + D_1s + D_0} \quad (26)$$

ただし、 $N_1 \sim N_3$  及び  $D_0 \sim D_5$  は状態フィードバックゲイン  $k_i$  ( $i=1,2,3$ )、オブザーバゲイン  $G_j$  ( $j=1,2$ )、及び圧延条件により決まる係数である。ここで、 $G_s(s)$  が状態フィードバックにより内部安定化されていれば、狭義のナイキスト安定判別法<sup>10)</sup>を用いることができ、 $K_i$  の安定条件は(27)式で求められる。なお、 $\omega_0$  は Fig. 7 における開ループ伝達関数において  $s=j\omega$  とおいたときの虚数部が 0 となる最小値を表す。

$$K_i < \frac{\omega_0(1+\omega_0^2T_s^2)\{D_R^2+D_I^2\}}{K_s(\alpha \sin \omega_0 L - \beta \cos \omega_0 L)} \quad (27)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= D_R(N_R + T_S \omega_0 N_I) + D_I(N_I - T_S \omega_0 N_R) \\ \beta &= D_R(N_I + T_S \omega_0 N_R) - D_I(N_R + T_S \omega_0 N_I) \\ D_R &= -\omega_0^6 + D_4 \omega_0^4 - D_2 \omega_0^2 + D_0 \\ D_I &= D_5 \omega_0^5 - D_3 \omega_0^3 + D_1 \omega_0 \\ N_R &= a_{24}(\omega_0^4 - N_2 \omega_0^2 + N_0) \\ N_I &= a_{24}(-N_3 \omega_0^3 + N_1 \omega_0) \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

#### 4.3 シミュレーション検討結果

蛇行制御特性をシミュレーションにより検討した結果を Fig. 8 に示す。外乱  $d_s$  としては  $50\mu\text{m}$  のステップ状を想定した。また 2.4 節での検討結果を踏まえて、入側ウェッジ  $\delta H$  及び  $\partial P/\partial h$  設定誤差による影響についても併せて検討した。Fig. 8 (a) は入側ウェッジ及び

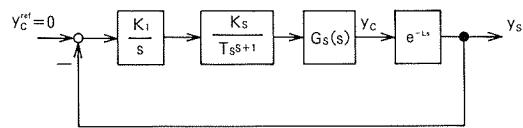


Fig. 7 Block diagram of the steering control system contained the state feedback loop.

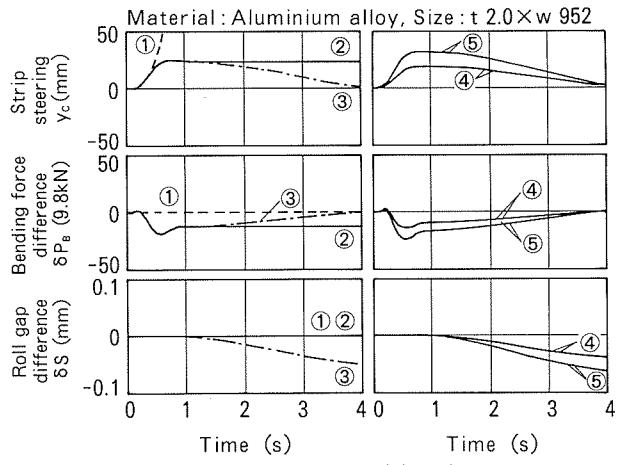


Fig. 8 Simulation results.

$\partial P/\partial h$  設定誤差がない場合である。制御なし①では、蛇行が時間とともに進行するが、ベンダによる状態フィードバック制御②により蛇行現象が安定化されている。更に圧下装置による積分制御を併用する③の場合、蛇行の定常偏差が除去できることがわかる。一方 Fig. 8 (b) は前記  $d_s$  外乱に加えて、入側ウェッジ  $\pm 0.2\%$  があり更にそれぞれ  $\partial P/\partial h$  設定誤差  $\pm 50\%$  があるとした場合である。入側ウェッジにより蛇行制御特性に差が生じるが、④⑤いずれの場合も蛇行現象は安定化できる。また  $\partial P/\partial h$  設定誤差があっても、蛇行制御特性にはほとんど影響しないことがわかった。ここで、積分ゲインについては(27)式に示した安定条件より  $K_i < 0.0031$  となるので、ゲイン余裕  $10\text{dB}$  程度となるよう  $K_i = 0.001$  とした。Fig. 9 (a) に  $K_i = 0.001$  及び  $K_i = 0.0031$  でのナイキスト線図を示す。なお、(27)式の  $\omega_0$  算出については汎用数値計算ツール Mathematica<sup>11)</sup> を用いた。また、 $K_i = 0.0031$  の場合での状態フィードバックゲインと安定限界の関係を Fig. 9 (b) に示す。これより状態フィードバックゲインが大きいほど安定余裕が広くなることがわかる。

#### 4.4 実機適用結果

本蛇行制御システムを当社名古屋製造所熱延仕上げミルNo.2～No.4スタンドに適用し、蛇行抑制効果の検証を行った。なお、Table 2に実機ミル諸元を示す。蛇行制御システムは、CPU32bit・制御周期50msのプログラマブルコントローラに実装した。Fig. 10は圧延材尾端部での適用結果である。ここではベンダ差圧による状態フィードバック制御のみの適用であるが、蛇行が半減されていることがわかる。また、板クラウンが比較的小さく、蛇行し易い圧延条件において制御効果を検証した結果をFig. 11に示す。蛇行量はNo.1スタンド尻抜けからNo.4スタンド尻抜け迄の最大振幅値で評価した。その結果、約44%の蛇行改善効果が認められ、本制御の有効性が確認できた。現在、本蛇行制御システムは全圧延材に対して適用されており、蛇行低減、歩留り向上に効果を発揮している。

### 5. おわりに

本論文では、電動圧下装置しか備えていない圧延機であっても、ベンダ制御装置を使用し、状態フィードバックの手法を適用することにより、本来不安定である蛇行現象を安定化させ、更に電動圧下装置を併用することにより、高精度に蛇行を制御する方法について述べた。主な成果は以下の通りである。

(1) 制御系の設計に際しては、特にアクチュエータである電動圧下装置とベンダ制御装置の応答性の違いを考慮した。具体的には、比較的応答が速いベンダ制御装置を用いて状態フィードバック制御系を構成し、本来不安定である蛇行現象をまず安定化させる。更に蛇行現象安定化の後、蛇行検出量に応じ電動圧下装置を用いた積分制御により定常偏差を修正するという2段階設計とした。

(2) 状態フィードバック及びオブザーバの極配置については、直感的に理解し易く調整が容易となるよう1次と2次の結合系とし、フィードバックゲイン及びオブザーバゲインは制御対象のモデルパラメータから解析的に定まるよう考慮した。

(3) 電動圧下装置を用いた積分制御系には、センサ検出遅れによるむだ時間が存在し、積分ゲインにより制御系が不安定となる場合があるため、積分制御系の安定限界を明らかにした。

(4) 想定されるモデル誤差に対しても、蛇行現象を安定化できることをシミュレーションにより確認した。また実機適用の結果、約44%の蛇行抑制効果が確認され、本制御方法の有効性が明らかとなった。

最後に、本研究の遂行にあたりご指導頂いた東京大学木村英紀教授に深く感謝いたします。

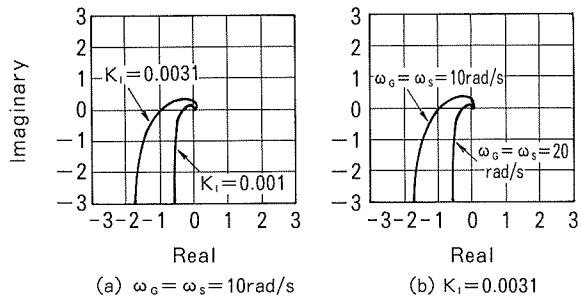


Fig. 9 Nyquist diagram of the steering control system.

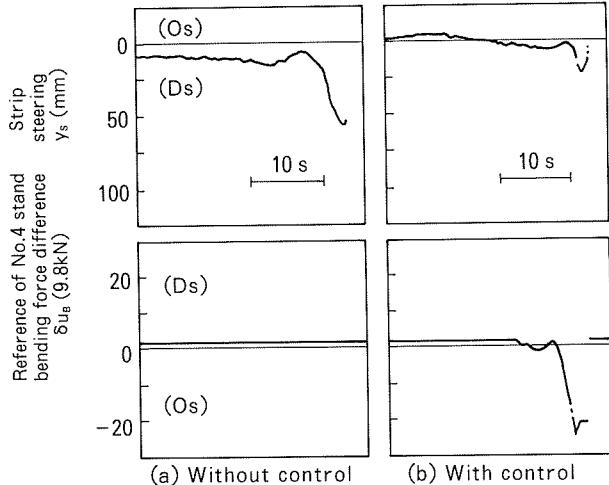


Fig. 10 Example of an applied result.

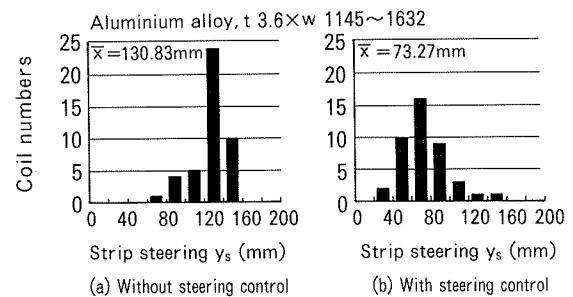


Fig. 11 Practical results.

Table 2 Specifications of the hot strip finishing mill.  
(No.2～No.4 stand)

Type	4-High Tandem mill
Rolling stock	Aluminium and Aluminium alloys
Strip dimensions	Finished gauge : 1.6～12.5mm Width : 860～2,100mm
Rolling speed	Max. 450m/min
Standard roll dimensions	WR = 733mm dia. x 2,286mm BUR = 1,380～1,410mm dia. x 2,286mm
Rolling force	Max. 3,000×9.8kN
Bending force	Max. Inc/Dec = 76.4/76.4×9.8kN
Roll drive	AC Motor. 4,500kW

## 参考文献

- 1) 中島浩衛, 梶原利幸, 菊間敏夫, 木村智明, 松本絢美, 田川昌良: 第31回塑性加工連合講演論文集, (1980), 471.
- 2) 尾崎一貫, 田川昌良, 浅田宏一, 橋本直, 村田宣夫, 内藤清: 第34回塑性加工連合講演論文集, (1983), 201.
- 3) 小寺嘉一, 山中宣也: 第26回計測自動制御学会 学術講演会予講集, (1987), 295.
- 4) 桑野博明, 高橋則夫: 石川島播磨技報, 26-1 (1986), 35.
- 5) 桧垣聰, 藤津武, 井上正敏, 頭山奨, 浦野朗, 兼尾昌宏: 材料とプロセス, 5, (1992), 594.
- 6) 日本鉄鋼協会編: 板圧延の理論と実際, (1985), 240.
- 7) 中島浩衛, 梶原利幸, 菊間敏夫, 木村智明, 松本絢美, 田川昌良: 昭和55年度塑性加工春季講演論文集, (1980), 61.
- 8) 渡部慶二: むだ時間システムの制御, 計測自動制御学会, (1993), 27.
- 9) 岩井善太, 井上昭, 川路茂保: オブザーバ, コロナ社, (1988), 118.
- 10) 市川邦彦: 体系自動制御理論, 朝倉書店, (1981), 96.
- 11) Stephen Wolfram: *Mathematica-A System for Doing Mathematics by Computer*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1988).

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 180-184

論 文

---

鋳型温度監視によるアルミニウム連続鋳造スラブの  
凝固プロセス解析

常 川 雅 功 長 江 光 司  
武 藤 伸 之 林 典 史  
宇 野 照 生

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 180-184

Analysis of Solidification Process in Aluminium  
Semicontinuous Casting Slab  
by Monitoring the Mold Temperature

Masanori Tsunekawa, Koushi Nagae, Nobuyuki Mutou,  
Norifumi Hayashi and Teruo Uno

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# 鋳型温度監視によるアルミニウム連続鋳造スラブの凝固プロセス解析\*

常川雅功\*\* 長江光司\*\*\*  
武藤伸之\*\*\*\* 林典史\*\*\*  
宇野照生\*\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 180-184

## Analysis of Solidification Process in Aluminium Semicontinuous Casting Slab by Monitoring the Mold Temperature

Masanori Tsunekawa, Koushi Nagae, Nobuyuki Mutou,  
Norifumi Hayashi and Teruo Uno

For analysis of solidification process in aluminium semicontinuous slab casting, temperature at 78 different points of the mold were measured continuously for the several casting conditions. At the initial stage of casting, solidification shell formation and bowing on slab narrow face could be monitored by mold temperature. At the steady state, the amount of thermal transfers from slab to mold on many mold positions could be calculated from the measured mold temperature. The temperature of molten metal near the meniscus and the slab cooling rate near the slab surface which were related to slab surface quality, could also be estimated by mold temperature. Moreover, a sign of metal break out was successfully detected by monitoring mold temperature.

### 1. 緒 言

アルミニウムの半連続鋳造（以下連鋳と略す）プロセスにおいて、鋳型は、鋳込樋からノズル、グラスクロスフィルタを通過して連鋳機に注がれた溶湯が、最初に冷却される場所である。このとき表層部の20~40mmまでが凝固するため、鋳型での伝熱状況は、表層部の凝固組織とそれに関連する偏析、晶出物分布など鋳塊の表層部品質に大きな影響を与える<sup>1),2)</sup>。

また、凝固殻厚さの不均一による鋳塊割れや湯もれ等の鋳造トラブルも鋳型での抜熱状況に大きく関連するこ

とから、連鋳プロセスを監視する上で、鋳型温度を連続測定して、鋳型伝熱状況を把握することは非常に有益である。

鉄鋼の連鋳においては、鋳型温度監視に関する数多くの基礎的な評価や実用化研究がなされ、現在では数10点の鋳型温度測定により鋳造速度の制御や湯もれの監視に効力を発揮している<sup>3)~7)</sup>。

アルミニウム連鋳においても鋳型抜熱量の算出等に局所的な鋳型温度測定がなされた例はあるが<sup>1),8),9)</sup>、大型スラブ用鋳型の全周面にわたる広範囲の多点測定を行い、凝固プロセスを検討した例はほとんどない。

そこで本研究では、アルミニウム連鋳において諸条件でスラブを造塊した際の鋳型温度測定から、鋳造初期のくびれ等による凝固挙動の調査や、定常期の鋳型抜熱量の算出、さらに、型内溶湯温度及び鋳塊冷却速度の推定を行い、鋳塊品質との関連を検討した。

\* 軽金属学会第85回秋期大会（平成5年11月）にて一部発表。

\*\* 伸銅所製造部（前 技術研究所プロセス研究部）

\*\*\* 名古屋製造所鋳造技術部

\*\*\*\* 研究開発センター 第二部

\*\*\*\*\* 研究開発センター 第一部、工学博士

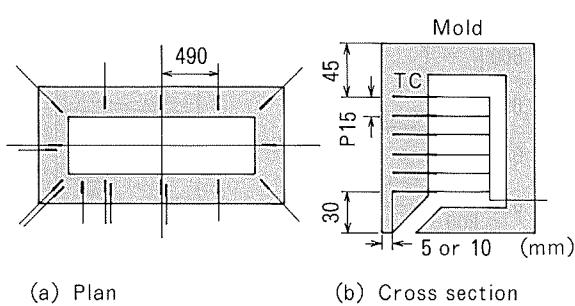


Fig. 1 Thermocouple positions in mold wall.

Table 1 Experimental conditions.

Casting alloy	A 5182
Slab size (mm)	1570×500
Casting temperature (°C)	690~710
Casting speed (mm/min)	40~60
Cooling water (l/min)	850
Metal level (mm)	75
Measured cycle (s)	1

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

温度測定を実施した鋳型は、鋳塊断面サイズが幅1570mm、厚さ500mm用で高さ150mmのアルミニウム合金製である。鋳型温度の測定は大型スラブ用鋳型の全周面について実施するために、Fig. 1に示すように鋳型表面から5mm内部に鋳型周方向13か所、鋳型高さ方向6か所15mm間隔で鋳型裏部より熱電対を合計で78点設置して行った。

また、鋳型内位置の代表として長辺中央部、長辺1/4部、コーナー部、短辺中央部の4か所では鋳型表面から10mm内部にも熱電対を設置し、鋳型厚さ方向2点の温度差より鋳型熱流束の算出を可能とした。設置したシース熱電対は素線径0.27mmで外径1.6mmのKタイプである。

### 2.2 実験条件

鋳造試験はTable 1に示す実験条件によりA5182合金を用いて行い、鋳造温度、冷却水量及び湯面レベルを一定として鋳造速度のみ40~60mm/min間で変化させた。ここで、湯面レベルとは鋳型下端から湯面までの距離とした。

鋳型温度全78点は注湯開始前から鋳造終了まで1s周期で測定し、高速多点データロガーを通してパソコンハードディスクに記録した。その後、この鋳型温度データをもとに、鋳造初期の凝固挙動調査や、定常期の鋳型抜熱量算出、さらに、型内溶湯温度及び鋳塊冷却速度推定を行った。

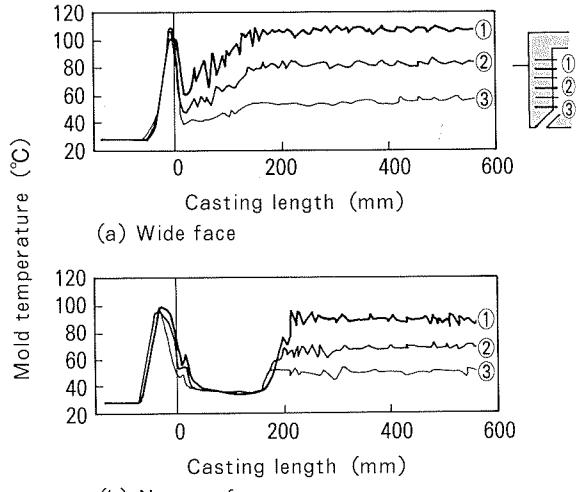


Fig. 2 Mold temperature profiles at initial stage (casting speed 50mm/min).

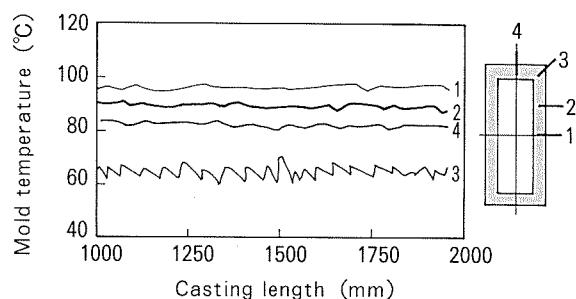


Fig. 3 Mold temperature profiles at steady stage (casting speed 50mm/min).

## 3. 実験結果

### 3.1 鋳造初期の鋳型温度

Fig. 2に鋳造速度50mm/min時の長辺中央部及び短辺中央部における鋳造初期の鋳型表面から5mm内部の鋳型温度測定例を示す(以下特に指定がない場合、鋳型温度は表面より5mm内部の値とする)。

注湯開始により型内に溶湯が供給されると、鋳型温度は急激に増加する。次に、溶湯が鋳型により冷却され凝固殻形成とその後の収縮により鋳塊が鋳型から離れるため、鋳型温度は低下する。

長辺側では凝固開始位置の変動や溶湯流動の影響により鋳型温度は不安定な状態が続くが、鋳造速度が定常に達した鋳造長さ100mm以降で安定する。

また、短辺側では鋳造初期に発生する鋳塊底部のそり上がりにより鋳塊が鋳型と大きく離れるくびれ現象が発生することから<sup>10,11</sup>、鋳型温度はこの期間中極端に低下し、40°C前後を維持している。その後、そりが停止してくびれが回復することで鋳塊が鋳型と接触し始めると鋳型温度も増加して鋳造長さ180mm以降で安定する。

### 3.2 鋳造定常期の鋳型温度

Fig. 3に鋳造速度50mm/min時の鋳造定常期におけ

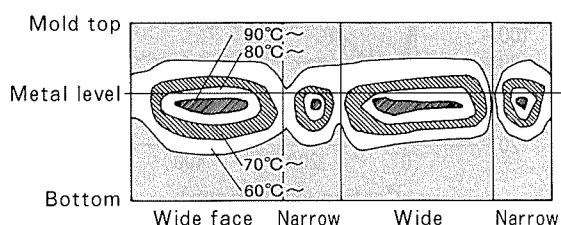


Fig. 4 Mold temperature distribution at steady stage (casting speed 50mm/min).

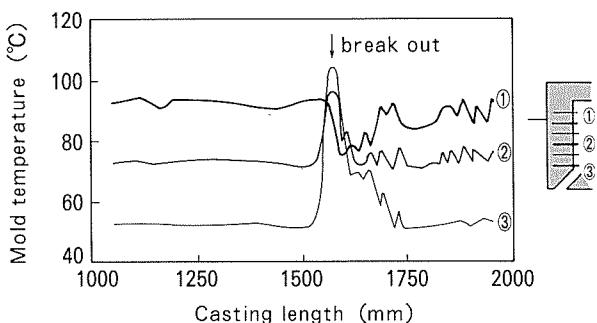


Fig. 5 Mold temperature profiles at break-out point by changing up speed 80mm/min from 50mm/min.

る鋳型内の代表的な4か所の湯面直下における鋳型温度例を示す。長辺中央部、長辺1/4部、短辺中央部では鋳型温度は90°C前後で変動幅は3~4°Cであるが、コーナー部ではこれらより低く70°C程度で変動は5~10°Cと激しい。

Fig. 4には鋳造速度50mm/min時の鋳造定常期における鋳型温度分布を鋳型周方向の展開図として示す。長辺中央部と短辺中央部で鋳型温度は高く、なかでも湯面下15mm付近で90°C以上と最も鋳型温度は高い。これに対して、各辺ともコーナー部近傍や鋳型下部では鋳型温度は低くなる傾向にある。この鋳型温度は鋳型抜熱量と関連が深く、鋳型温度が高いほど鋳型での抜熱量も多くなるため、鋳型温度分布図は熱流束分布図としても見ることができる。

### 3.3 湯もれ時の鋳型温度

Fig. 5に鋳造速度50mm/min、鋳造長さ1500~1600mm時において速度を80mm/minとして、意図的に湯もれを発生させた場合の鋳型温度を示す。長辺中央部における湯面直下から鋳型下端にかけての3か所の鋳型温度測定結果であるが、鋳造が安定している場合は、鋳型温度にも大きな変化はないが、凝固殻位置の低下や再溶解により湯もれが生じる直前には鋳型下部の鋳型温度が増加し始める。そして、湯もれが発生すると湯面が急激に低下することから湯面直下の鋳型温度は低下する。その後は湯もれが復旧しても、しばらくの間は鋳造初期と同様に凝固殻位置が安定するまで鋳型温度は変動が大きく不安定となった。

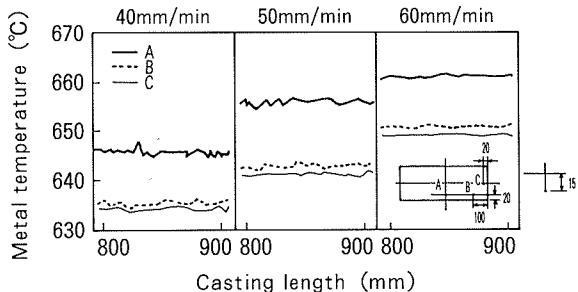


Fig. 6 Comparison of metal temperature for various casting speeds.

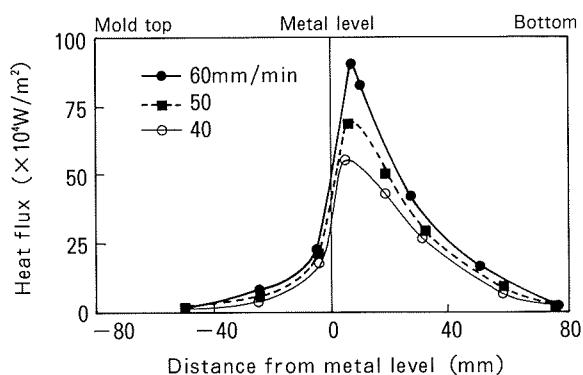


Fig. 7 Relation between distance from metal level and heat flux for various casting speeds.

### 3.4 型内溶湯温度

Fig. 6には、鋳造速度40, 50, 60mm/min時の鋳造定常期における型内溶湯温度の測定結果例を示す。測定は熱電対により型内3か所A, B, Cの湯面下15mm部で実施した。各鋳造速度とも長辺中央部Aが、コーナー部B及び短辺中央部Cに比べて10~15°Cほど高く、湯流れにより型内の溶湯温度に分布があることが明らかである。また、樋内での溶湯温度が690~693°Cでほぼ同じであるにもかかわらず、鋳造速度の増加とともに型内溶湯温度は高くなる傾向にある。これは高速鋳造時に型内での溶湯滞在時間が短く、湯面からの熱放射による放熱が抑制されたためと推定される。なお、鋳造速度60mm/minでは40mm/minに比べて各所とも溶湯温度は15°Cほども高い。

## 4. 考察

### 4.1 鋳型熱流束

Fig. 7に鋳造速度40, 50, 60mm/min時の長辺中央部における鋳型内2点の鋳型温度測定結果から式(1)により算出した鋳型熱流束を湯面からの距離に対して示す。

$$Q = \lambda \frac{T_1 - T_2}{\Delta x} \quad (1)$$

ここで、Q (W/m²) は鋳型内熱流束、λ (W/mK) は熱伝導率、T<sub>1</sub> (°C) 及びT<sub>2</sub> (°C) は鋳型から5mm,

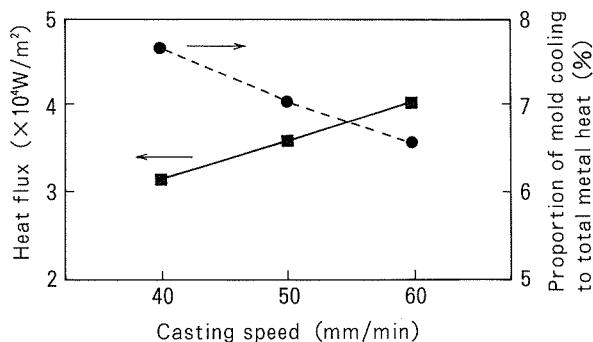


Fig. 8 Relation between casting speed and heat flux, proportion of mold cooling to total metal heat.

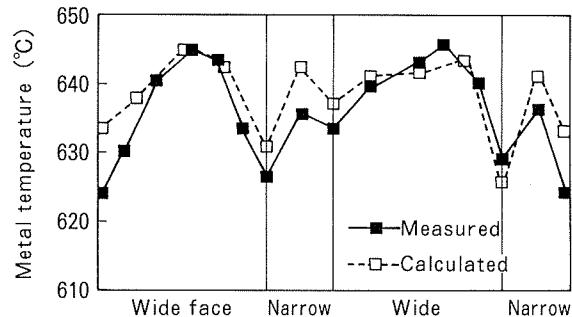


Fig. 10 Comparison of measured temperature with calculated results by mold temperature at casting speed 50mm/min, metal temperature 700°C.

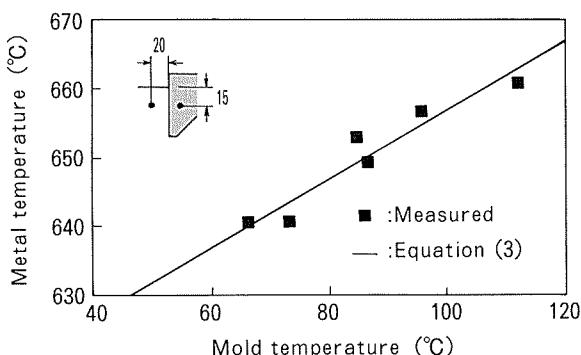


Fig. 9 Relation between mold temperature and metal temperature at various casting conditions (casting speed 40~60mm/min, metal temperature).

10mm 内部の鋳型温度,  $\Delta x$  (mm) は 2 点間距離 5mm である。各鋳型内位置における熱流束は鋳造速度が速いほど高くなる傾向にあり、鋳型上部から湯面近傍で急激に増加し、湯面下 15mm 程度で最大値を示す。この熱流束最大値位置において凝固殻形成が起こり、その後の収縮により熱流束は急激に低下すると考えられる。なお、鋳造速度が増加するほど最大値位置は下方に移動する。これらの熱流束分布は長辺 1/4 部や短辺中央部でも同様な結果であった。

次に、Fig. 7 の熱流束分布をもとに、式(2)により鋳型高さ方向に熱流束値を積分することで、単位鋳型幅当たりの熱流束を算出した。

$$q = \int_a^b F(x) dx \quad (2)$$

ここで、 $q$  (W/m) は単位鋳型幅当たりの熱流束(以下周熱流束とする),  $F(x)$  は鋳型高さ方向 ( $x$  方向) の熱流束分布、また  $a$ ,  $b$  は各々鋳型上端、下端位置を示す。

この周熱流束を鋳造速度に対して図示した結果を Fig. 8 に示す。また、単位時間当たりの鋳型内への全溶湯入熱に対する鋳型抜熱の割合も合わせて示す。鋳造速度の増加とともに、周熱流束も増加するが、逆に全溶湯入熱量に対する鋳型抜熱量の割合は低下し、鋳造速度が

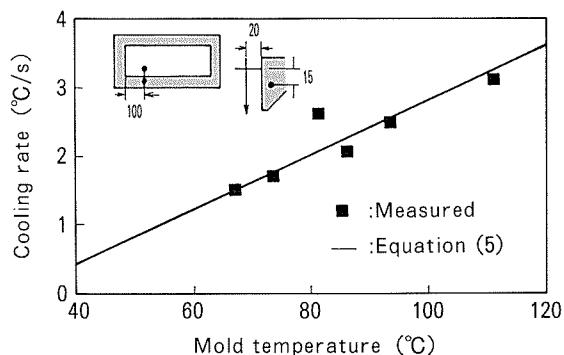


Fig. 11 Relation between mold temperature and slab cooling rate at various casting conditions (casting speed 40~60mm/min, metal temperature 690~710°C).

増加するほど 2 次冷却の寄与が大きくなることが明らかである。

#### 4.2 型内溶湯温度の推定

型内の溶湯温度やその分布は、浮遊晶や羽毛状晶等の鋳塊組織欠陥の生成に密接な関係があるばかりでなく、鋳塊の冷却速度にも大きな影響を及ぼすため、鋳造時に型内の溶湯温度分布を検知することは非常に有益である。そこで、鋳型温度測定から鋳塊面削時に問題となる表層近辺の型内溶湯温度の推定を試みた。鋳造速度 40~60 mm/min, 鋳造温度 690~710°C の種々の鋳造条件で鋳造を実施した際の、鋳型より 20mm 内部の湯面下 15mm 部の型内溶湯温度と、その直近で同じく湯面下 15mm 部の鋳型温度の関係を Fig. 9 に示す。鋳型温度と型内溶湯温度の間にほぼ直線的な関係が認められ、実験的に式(3)の関係式が得られた。

$$\text{溶湯温度 (°C)} = 0.42 \times \text{鋳型温度 (°C)} + 611.78 \quad (3)$$

そこで、式(3)をもとに鋳型温度から推定された型内溶湯温度分布と鋳造速度 50mm/min, 鋳造温度 700°C における型内溶湯温度分布の実測値の比較を Fig. 10 に示す。コーナー部や短辺部でやや異なるほかは全体的によく一致していることが明らかであり、鋳型温度からの型内溶湯温度分布の推定が可能であることがわかった。

#### 4.3 鋳塊冷却速度の推定

鋳型温度とその直近の型内溶湯温度には正相関があることは述べたが、さらに型内溶湯温度と鋳塊冷却速度間の関係式が得られれば、鋳型温度から鋳塊冷却速度の推定が可能となる。そこで、鋳造速度40~60mm/min、鋳造温度690~710°Cの種々の鋳造条件時において、コナーより長辺100mm部で鋳肌から20mm内部の鋳塊冷却速度を熱電対埋込みにより算出して、同部の湯面下15mmの型内溶湯温度との関係を調査した。なお、鋳塊冷却速度は液相線温度から固相線温度までの温度降下時間から算出した。

その結果、鋳肌から20mm部の型内溶湯温度と同部の鋳塊冷却速度間には顕著な正の相関が見られた。型内溶湯温度の増加とともに、鋳塊冷却速度も増加する傾向があり、両者の関係式として式(4)が得られた。

$$\text{冷却速度} (\text{°C/s}) = 0.08 \times \text{溶湯温度} (\text{°C}) - 49.98 \quad (4)$$

そこで、式(3)及び式(4)より鋳肌から20mm内部の鋳塊冷却速度と、その直近の湯面下15mm部の鋳型温度の関係を式(5)のように導出した。実験による測定値の関係と式(5)を合わせてFig.11に示す。

$$\text{冷却速度} (\text{°C/s}) = 0.03 \times \text{鋳型温度} (\text{°C}) - 0.58 \quad (5)$$

この式(5)により、鋳型温度から鋳塊組織のDASや晶出物サイズ及び偏析等との関連が深い鋳塊冷却速度が推定可能となった。

#### 4.4 鋳造トラブルや鋳塊品質管理方法の検討

鋳造初期に一方の短辺側底部のみが極端にそり上がる片そり時には、くびれ量も大きく増加して鋳肌が鋳型から顕著に離れるため湯もれトラブルが発生しやすいが、両短辺の鋳型温度測定からくびれ挙動を監視することで、片そりに起因する湯もれトラブルを予測できる。また、鋳造初期に限らず、鋳造定常期における突発的な湯もれトラブルについても鋳型下部の鋳型温度が急激に増加することから予測可能であり、鋳造速度や冷却水量等の鋳造条件を変更した場合の湯もれトラブルを未然に防止できる。

さらに、鋳型温度監視から迅速かつ精度よく冷却速度を推定できるため、これらの情報をフィードバックして

溶湯温度分布を変更することで、不良鋳塊組織を改善することができる。

### 5. 結 言

アルミニウム連鉄において大型スラブ造塊時の鋳型温度測定を実施して、以下の結論が得られた。

(1) 鋳造初期の凝固殻形成や短辺側くびれ等の型内凝固挙動の監視が可能であった。

(2) 鋳型内の最大抜熱位置は湯面レベルより15mm下にあり、ここでの熱流束は鋳造速度が速いほど高くなるが、全溶湯入熱量に対する鋳型抜熱の割合は低下し、2次冷却の寄与が大きくなることが確認された。

(3) 鋳型温度と型内湯温には直線的な関係が見られ、鋳型温度測定から型内湯温分布が推定できた。

(4) 鋳型温度と鋳塊の冷却速度には直線的な関係が見られ、鋳型温度測定から冷却速度が推定できた。

(5) 湯もれ発生やその徵候をとらえることができ、鉄鋼連鉄で実用化されている湯もれ監視がアルミニウム連鉄にも適用可能であることが確認された。

### 参 考 文 献

- 1) G. Fortina and F. Gatto : Light Metals 1978, TMS-AIME, 365.
- 2) 軽金属学会研究委員会鋳造・凝固部会編：研究部会報告書 No.6 アルミニウムの連続鋳造技術とその鋳塊組織について, (1981).
- 3) R. Mahapatra et al. : Met. Trans., 22B (1991), 875.
- 4) B. Sellers and J. Young : Proceeding of Steelmaking Conference, (1988), 423.
- 5) 成田ら：神戸製鋼技報, 29 (1979), 60.
- 6) 公開特許公報, 平5-57413号 (1993).
- 7) 公開特許公報, 平5-245606号 (1993).
- 8) E. Jensen : Light Metals 1984, TMS-AIME, 1159.
- 9) J. Bakken and T. Bergstrom : Light Metals 1987, TMS-AIME, 883.
- 10) W. Droste and W. Schneider : Light Metals 1991, TMS-AIME, 945.
- 11) F. Sergerie and N. Bryson : Light Metals 1974, TMS-AIME, 587.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-444)

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 185-189

## 技術資料

# オートバイフロントフォーク用高力 アルミニウム合金管の開発と実用化

吉田 英雄	毛利 英一
平野 清一	箕田 正
日比野 壮美	岡島 賢三
伊藤 日出國	塚本 鎮正

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 185-189

## Development of High Strength Aluminium Alloy Tube for Front Forks of Motorcycles

Hideo Yoshida, Eiichi Mohri, Seiichi Hirano, Tadashi Minoda, Soumi Hibino,  
Kenzou Okajima, Hidekuni Itoh and Shizumasa Tsukamoto

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 技術資料

# オートバイフロントフォーク用高力 アルミニウム合金管の開発と実用化\*

吉田英雄\*\* 毛利英一\*\*\*  
平野清一\*\*\*\* 箕田正\*\*\*\*\*  
日比野壮美\*\*\*\*\* 岡島賢三\*\*\*\*\*  
伊藤日出国\*\*\*\*\* 塚本鎮正\*\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 185-189

## Development of High Strength Aluminium Alloy Tube for Front Forks of Motorcycles

Hideo Yoshida, Eiichi Mohri, Seiichi Hirano, Tadashi Minoda, Soumi Hibino,  
Kenzou Okajima, Hidekuni Itoh and Shizumasa Tsukamoto

This review describes the manufacturing technology of the wrought aluminium alloy tubes with high strength and high toughness and the processing of the outer tubes with high performance for the front fork.

A wrought aluminium alloy with high strength and high toughness was developed for the upside-down front forks. The alloy compositions and the heat treatment condition were optimized for improving strength and toughness. The microstructure was controlled by adding zirconium. The newest technologies were applied to the manufacturing of aluminium tubes.

In extrusion, extrudability was improved more than twice by controlling the size and the distribution of second-phase particles in ingots during the special heat treatment prior to extrusion. In quenching, the vertical-type furnace was introduced to reduce the degree of deformation and residual stress caused by quenching.

The inside of tubes was machined or ground with excellent surface roughness and finished by hard anodizing process for the purpose of reducing the friction caused by sliding. As a result of these technologies, upside-down front forks were applied to motocross races and improved running performance of motorcycles.

### 1. はじめに

モーターサイクル、特にレースの分野では軽量化ニーズが高く、オフロードレースを代表するモトクロスレース車は、その過酷なレースのためにアルミ部品を多用し

ている。

今回、モトクロスレース車用フロントフォークアウターチューブに高強度高韌性アルミニウム合金管を実用化した。その合金開発、材料製造技術及び加工技術開発の経緯と現状についてまとめる。

### 2. 倒立型フロントフォークの開発

モトクロスとは、未舗装のクローズドコースで走路面に凹凸、急勾配、急コーナーを設定し、行うレースであり、オフロードレースの中では最も苛酷なレースである。図1にジャンプの状況を示すが、5 m の高さに達する

\* 軽金属, 46 (1996), 89に一部掲載

\*\* 研究開発センター 第一部, 工学博士

\*\*\* 名古屋製造所 管棒工場

\*\*\*\* 研究開発センター 第五部

\*\*\*\*\* 研究開発センター 第一部

\*\*\*\*\* カヤバ工業株式会社

\*\*\*\*\* 株式会社ショーワ



図1 モトクロスレースにおけるジャンプ

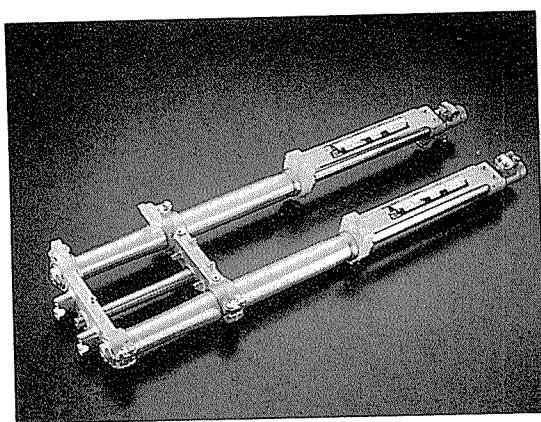


図2 倒立型フロントフォーク

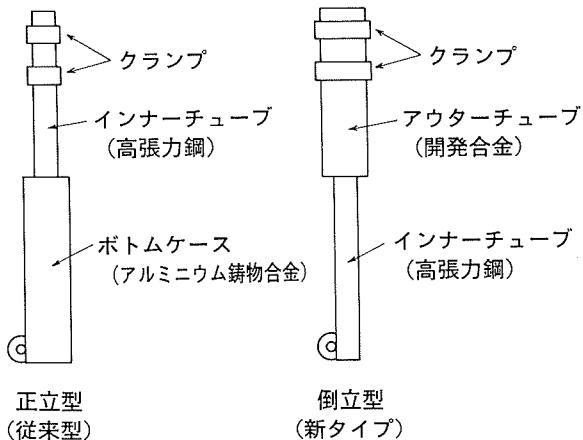


図3 フロントフォークの模式図

こともあり、着地時の突入速度は6~10m/sにも達する。モトクロスレース車の走破性向上及びフロント周りの剛性向上を目的として、図2に示す倒立型フロントフォークの開発が行われた。

フロントフォークの模式図を図3に示す。従来の正立型フロントフォークの場合、インナーチューブには高張力鋼、ボトムケースにはAC4D等のアルミニウム鋳物合金が用いられてきた。しかし、倒立型ではアウターチューブ

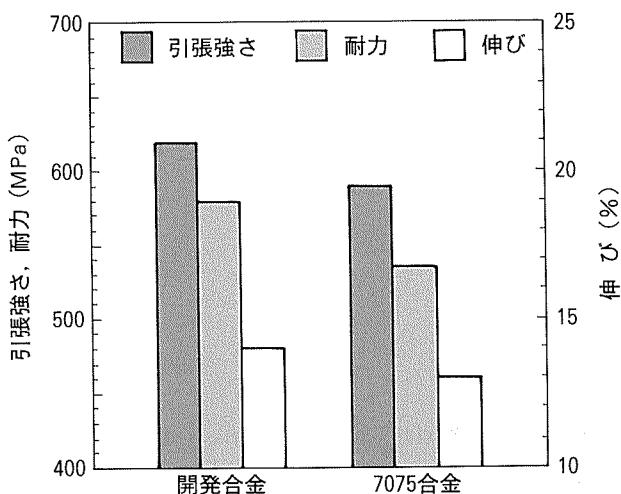


図4 開発合金の引張特性

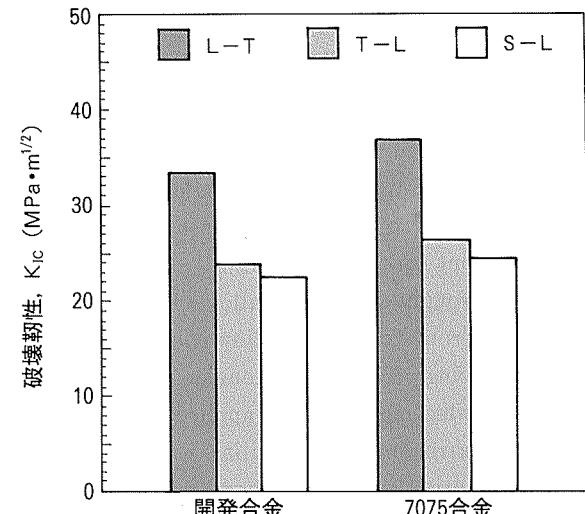


図5 開発合金の韌性

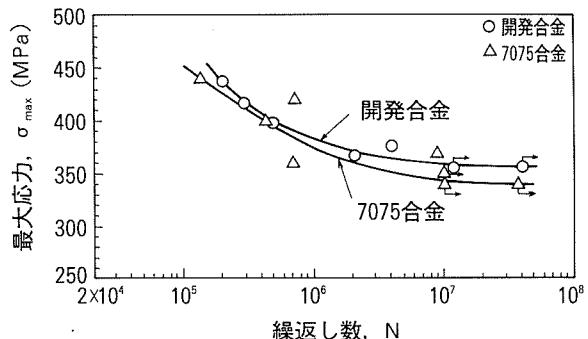


図6 開発合金の疲労特性

がクランプされるため、既存の合金では強度及び韌性が不十分であった。そのため、倒立型フロントフォークの開発にあたり、高強度高韌性合金の開発を行った。

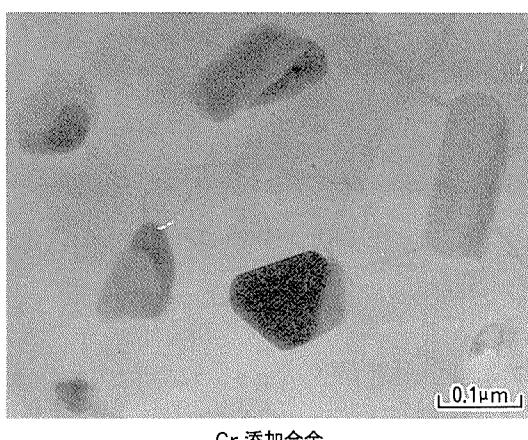
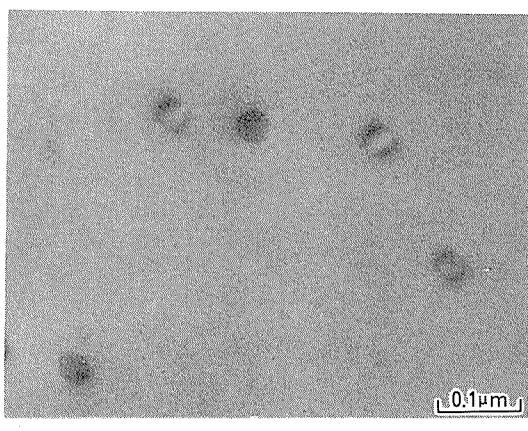


図7 ジルコニウム系及びクロム系化合物の析出状態

### 3. 高強度高韌性合金の開発

Al-Zn-Mg-Cu系の新合金をアウターチューブ用として開発した。新合金の強度、韌性及び疲労強度を7075合金と比較して図4～図6に示す。静的強度が高いのはもちろんのこと、ジャンプ着地時に大きな衝撃力がアウターチューブに加わるため、7075合金と同等の韌性を有し、かつ疲労強度に優れた合金を開発した。また、応力腐食割れについても、これまで使用中の発生事例はない。

7000系合金では、耐応力腐食割れ性の向上を目的とした、結晶粒微細化や熱間加工時の再結晶抑制を行うために、クロムやジルコニウムを微量添加するのが一般的である。図7に示すように、ジルコニウムはクロムに比べて微細に分散し、再結晶抑制効果はクロムよりも大きい<sup>1)</sup>。本製品は肉厚が7mm程度あるため、量産では焼入れ感受性の低い方が品質が安定する。また、図8に示すように7000系合金の場合、クロム添加材よりもジルコニウム添加材の方が焼入れ感受性が低くなる。以上の理由により、合金には微量元素として、ジルコニウムを適量添加させている。また人工時効処理条件が疲労特性に大きな影響を与えることから<sup>2)</sup>、最も高い疲労強度を示す条件で調質を行っている。

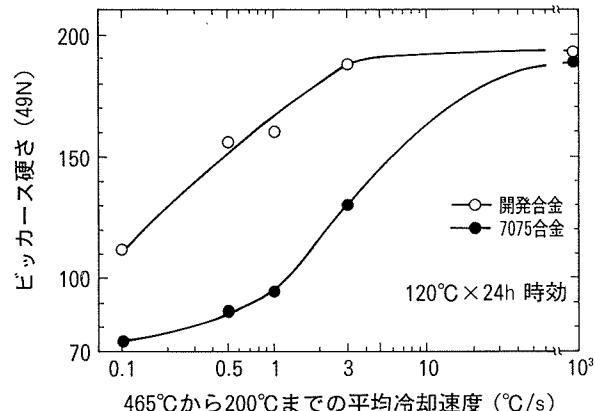


図8 開発合金の焼入性

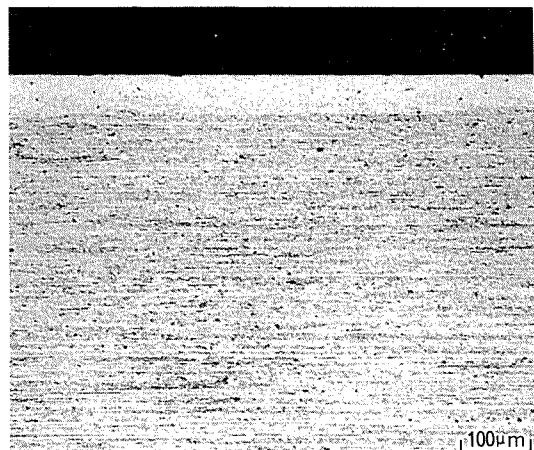


図9 Al-Zn-Mg-Cu系合金にみられる表層の粗大再結晶層

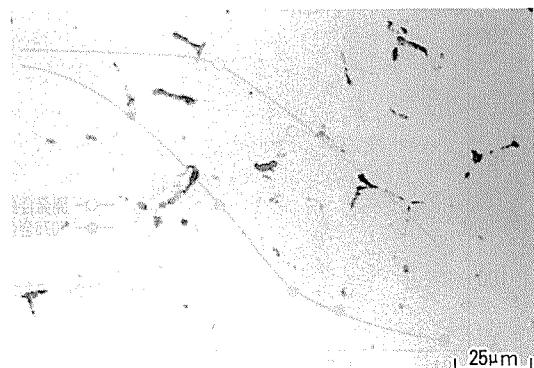
### 4. 素管の製造技術

#### 4.1 鋳造技術

フロントフォークアウターチューブには、耐摩耗性、耐食性の向上や意匠性のために硬質アルマイド処理を行っている。ビレット断面内で成分偏析があると、押出後にアルマイドむらの原因となるため、成分偏析を生じず、かつ高力合金の欠点である鋳造割れも発生しない鋳造条件(鋳込速度、冷却水量の制御)を確立した。

#### 4.2 押出技術

開発合金は押出面圧が高く、加工による発熱量が大きい場合には、図9に示すように、表層で再結晶による結晶粒粗大化が起こりやすくなる。そのため、フロントフォークアウターチューブ素管の製造には、押出面圧が低く、寸法精度に優れた間接押出法を採用し、表層での結晶粒粗大化を防止している。また、鋳塊の均質化処理において、図10に示すように鋳塊中の溶質原子を最適なサイズ及び分布で析出させることにより、押出時の変形抵抗を抑え、従来プロセスに比べて生産性を2倍以上に高めることに成功した<sup>3)4)</sup>。



(a) 従来プロセス材

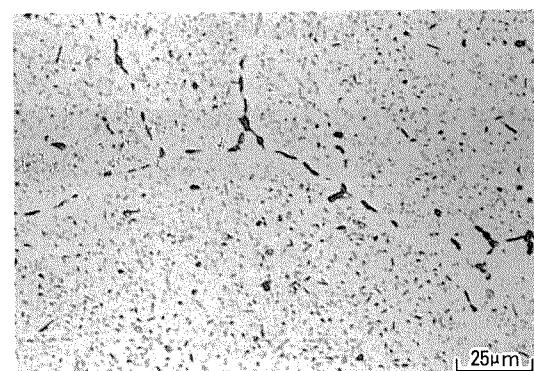
(b) 新プロセス材  
(析出の均一化)

図10 押出性向上を目的とした鋳塊組織の制御

#### 4.3 焼入れ技術

フロントフォークアウターチューブは内面が摺動し、かつ内部にオイルダンパー部品を装着することから、高い寸法精度が要求される。従来の横型焼入れ炉を用いた場合には、断面内での焼入れ歪みが不均一になり、外径切削や内径仕上げ加工を行うと管が偏平し、内径精度が低下する。また、不均一な析出が起こるため、アルマイトむらの原因となる。そこで、フロントフォークアウターチューブを製造するにあたり、図11に示す縦型焼入れ炉を導入し、歪みや析出の不均一を防止している。また、管の長手方向の曲がりも縦型焼入れ炉の場合小さい。さらに、焼入れ溶液にポリアルキレンゴリコールを適用することにより、焼入れ歪み自体も低減させている。これにより、押出管、引抜き管とともに寸法精度管理値はJIS特殊級の許容差の半分以下に抑制している。

#### 5. アウターチューブの加工技術

##### 5.1 構造設計

従来の正立型では、インナーチューブが剛性を支配していたため、形状による剛性の制御は困難であったが、倒立型ではアウターチューブが剛性を支配するため、外径側の形状による剛性の制御が可能となった。倒立型フロントフォークは正立型に比べ、飛躍的に剛性が高くなっ

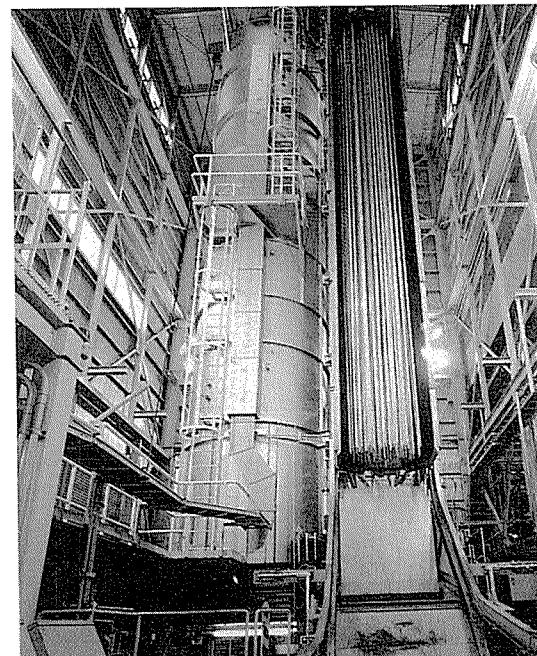


図11 縦型焼入れ炉

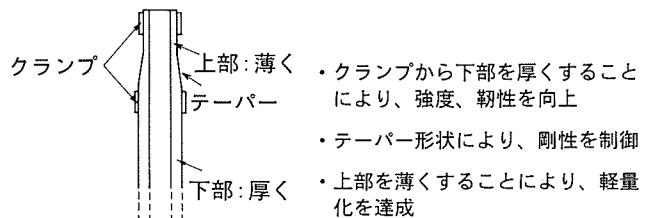


図12 倒立型アウターチューブの断面模式図

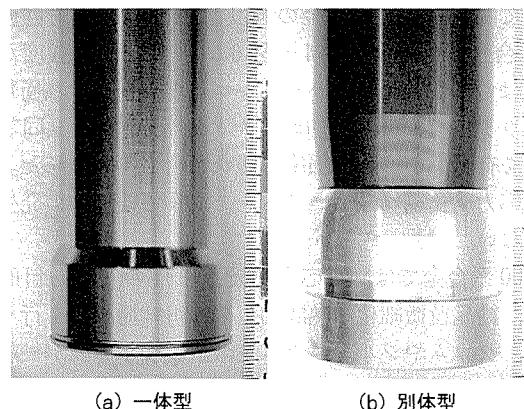


図13 アウターチューブのオイルシールケース部

た。しかし、剛性が高すぎるとライダーへの負担も大きくなるため、剛性の制御を目的とした形状制御が設計の重要なポイントとなった。

倒立型アウターチューブの断面模式図を図12に示す。クランプより下部は、厚くすることにより強度及び韌性を確保している。クランプ間は、上部が薄くなるように

テーパーをつけ、その形状によって剛性を制御している。そして上部は薄くすることにより、軽量化を行っている。テーパーの角度や肉厚分布は基本設計を計算で行うが、微調整はライダーの評価により行う。

### 5.2 拡管加工

アウターチューブのオイルシールケースの部分は軸受、シール類を有することから、大径が必要とされる。倒立型アウターチューブは図13に示すように、オイルシールケースを別体とするタイプと、拡管により一体化するタイプの2種類を製造しており、顧客のニーズにより使い分けられている。素材の硬さと伸びが拡管の可否を決定する因子となる。素材が軟らかければ拡管は行いやすいが、拡管部以外の塑性変形の原因となる。アウターチューブでは高い寸法精度と真円度が要求されるため、拡管時のクランプの方法と併せて、調質も最適な条件に設定している。

### 5.3 切削加工

アウターチューブは内面側が摺動するため、寸法精度と真円度の要求値は高く、その制御には高度な技術を要する。内面の削り代は極くわずかであり、加工前の内径精度がそのまま製品に影響することから、押出及び熱処理には細心の注意をはらっている。

### 5.4 表面処理

装飾性、耐食性及び内面摺動性のために、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さの硬質アルマイト処理が行われる。一般に、Al-Zn-Mg-Cu系合金は硬質アルマイト処理が困難とされている。そのため、アウターチューブではアルマイト処理ラインの液温、pH、電流条件等の管理を徹底し、最適条件を確立した。また、外面だけでなく、内面にも均一な皮膜を形成する工夫がなされている。

アウターチューブには、内面のアルマイト皮膜に潤滑剤を含浸させることにより、初期摺動性を向上させている。摺動性は、まず単体で評価を行ったのち、実体で評価を行う。

外面は耐食性はもちろんのこと、装飾性の付与に大きなウエイトが置かれている。着色アルマイト等により、メタリックレッド、メタリックブルー、メタリックゴールドはもちろんのこと、シャンパンに似た色合いのシャンパンゴールドや、深く味わいのあるグレー系のガンメタリック等を開発し、ユーザーから好評を得ている。

## 6. 製品の特性及び今後の展開

従来の正立型から倒立型構造にすることにより、コ-

ナリングや直進走行の安定性が向上し、ラップタイムは1周1分30秒程度のコースで、2秒ほど短縮することが可能となった<sup>5)</sup>。

製品の安全性に対しては、実車走行の測定データを基にした設計上の強度基準を設定し、台上試験に置き換えて評価している。そして、モトクロスでは実車走行耐久テストで、最終チェックを行っている。

現在こうした倒立型構造は、一部のオンロード車にも展開している。ただし、モトクロス車への倒立型の適用は、長ストローク化及び高剛性化が目的であったが、オンロード車では高速安定性の向上を目的としており、使用条件もモトクロス車ほど過酷でないことから、コストを重視し、6061系のアルミニウム合金をアウターチューブに適用している。

これまでモトクロス用フロントフォークは倒立型に集約されてきたが、最近では倒立型の高剛性化とともに、正立型への移行も進んでおり、二輪車メーカーによってその方針が異なる。ただし、以前の正立型フロントフォークでは剛性や性能が不十分であるため、新タイプの正立型では内部構造を新しく変えるとともに、アウターチューブにはひき続き、今回開発したAl-Zn-Mg-Cu合金を適用している。また、倒立型の高剛性化については、さらに10%程度強度の高い合金を開発し、その適用を検討している。

## 7. おわりに

モトクロス用の倒立型フロントフォークアウターチューブには、使用条件の苛酷さから実用アルミニウム合金としては最高レベルの強度及び韌性が要求され、合金開発、素管の製造及びサスペンションへの加工等において最新の技術が結集されている。今後、フロントフォークで培われた技術が、自動車をはじめとした各種の輸送機関係の軽量化にも大きく寄与するものと期待できる。

## 参考文献

- 吉田英雄、馬場義雄：軽金属、31(1981), 20.
- 吉田英雄、宇野照生、馬場義雄：本誌、25(1984), 118.
- 吉田英雄：本誌、36(1995), 37.
- 松田眞一、平野清一、吉田英雄：軽金属学会第38回秋期大会概要、(1992), 47.
- 上野 豊：昭和製作所社内報、New Product, (1989), 46.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-445)

住友軽金属技報 第37巻 第3号, 第4号 (1996) 190-200

## 技術資料

# アルミニウム合金押出形材のエネルギー吸収特性

水 越 秀 雄 岡 田 英 人  
前 原 利 彦

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 190-200

## Energy Absorbing Characteristics of Aluminium Alloy Extrusions

Hideo Mizukoshi, Hideto Okada and Toshihiko Maehara

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## アルミニウム合金押出形材のエネルギー吸収特性

水 越 秀 雄\* 岡 田 英 人\*  
前 原 利 彦\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 37, No. 3, No. 4 (1996), pp. 190-200

## Energy Absorbing Characteristics of Aluminium Alloy Extrusions

Hideo Mizukoshi, Hideto Okada and Toshihiko Maehara

Automobile crashworthiness, defined as the capability of a motor vehicle structure to provide adequate protection to its occupants from injury in the event of crash, plays an important role in the development of motor vehicles. In automobile frontal collision, the kinetic energy of vehicle is mainly absorbed by the deformation of vehicle longitudinal members, such as front side frames. On the other hand, aluminium alloys began to be practically used for automotive applications to reduce fuel consumption. And then, all-aluminium automobiles which have space frame structures, such as Audi A8, have been mass-produced in Europe. To maintain the safety requirement, the energy absorbing characteristics of aluminium front side frames must be known. In this paper, the energy absorbing characteristics of various aluminium alloy extrusions have been investigated by both static and dynamic tests. Aluminium alloy extrusions deformed as bellows, and the energy absorbing capability of them were fairly well. One of the aluminium extrusions, which has especially double hollow section, has the highest characteristics because of its small deformation intervals..

### 1. はじめに

衝突時の乗員保護のため、自動車車体構造には衝突安全性が考慮されている。特に前面衝突（正面衝突、あるいは正突）に対する要求は厳しく、ボディ前部を変形し易くして乗員を守るクラッシュブル構造が検討されている<sup>1)</sup>。前面衝突時には、自動車の長手方向に配置されるフロントサイドメンバーを中心とした部材が主に衝撃を吸収することから、これらのエネルギー吸収特性が重要である。フロントサイドメンバーは一般に薄肉箱型形状であり、この箱型部材のエネルギー吸収に関する研究は自動車メーカーを中心に盛んに行われてきた<sup>2, 3)</sup>。

一方、環境問題から燃料消費の低減が叫ばれており、アルミニウム材料への置換も有効な手段の一つと考えられている。欧州では既にスペースフレーム構造を持つオールアルミニウム製自動車が量産されており、この場合にはフロントサイドメンバーはアルミニウム合金押出形材

となる。アルミニウム合金押出形材のエネルギー吸収性能に関する検討も始められている<sup>4, 5)</sup>が、いまだ十分ではない。

ここでは、種々の断面形状を持つアルミニウム合金押出形材のエネルギー吸収特性を、静的及び動的試験の両方で調査した結果の一部を報告する。

### 2. エネルギー吸収特性

圧壊によるエネルギー吸収に関して検討する。まず、綾らの研究成果<sup>2)</sup>を復習すると、サイドメンバーを模擬した正方形断面直角部材の圧縮試験により図1に示すような荷重-変位線図が得られ、圧壊のメカニズムとして次のようにまとめられている。荷重が壁面座屈荷重に達すると、部材の壁面のひとつが荷重に耐えきれなくなり最初の座屈を起こす。これに続いて他の壁面も次々と座屈を起こし、壁面を支えるコーナー部の荷重負担が急激に増大する。そして、ついにはコーナー部も荷重に耐えきれなくなって変形する。このときの荷重が最大荷重

\* 研究開発センター 第四部

\*\* 研究開発センター 第六部

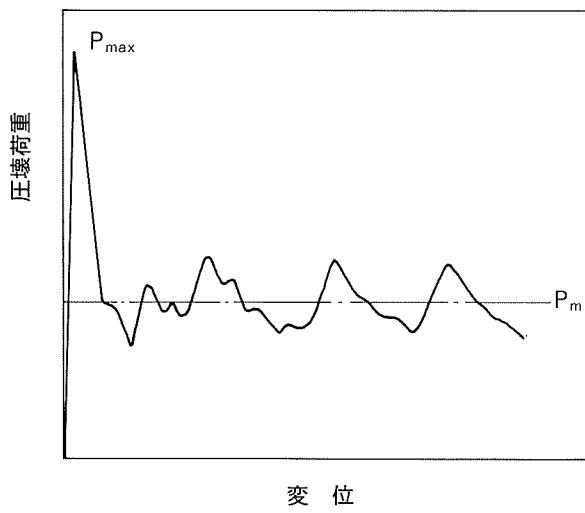


図1 荷重-変位線図

$P_{max}$ である。部材は、以後座屈波形にしたがって壁面を折りたたみながら圧壊していく。その結果、アコーディオン状の等ピッチの座屈モードが得られる。ここでは、エネルギー吸収特性としてエネルギー吸収量、平均荷重、及び平均荷重/最大荷重比を荷重-変位線図からもとめ、これを用いて評価する。以下、試験方法別に結果をまとめた。

### 3. 静圧縮試験

#### 3.1 素材の機械的性質との関係

長方形断面の汎用型（外寸  $100 \times 50\text{mm}$ 、肉厚  $3.0\text{mm}$ ）を用い、6063合金にて供試形材を製造した。また、種々の調質により、O材からT6材まで機械的性質を変化させた。供試材の機械的性質を表1に示す。形材より長さ  $380\text{mm}$  の試験体を採取し、アムスラー型圧縮試験機（200 tf [1960 kN]）を用いて速度  $20\text{mm/min}$

で静的に圧縮させて、機械的性質がエネルギー吸収特性に及ぼす影響について調査した。

試験状況を図2に、試験結果一覧を表2に示す。なお、吸収エネルギーは変位量  $150\text{mm}$  までで算出した。素材

表1 6063合金押出形材の機械的性質

No.	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
1	33	96	45
2	103	211	30
3	117	214	28
4	125	217	27
5	135	223	27
6	139	224	27
9	165	232	21
10	178	237	20

表2 6063合金押出形材圧縮試験結果

No.	蛇腹変形	最大荷重 (kN)	吸収エネルギー (J)	平均荷重 (kN)	平均荷重 最大荷重
1	○	37.3	3200	21.6	0.57
2	○	91.2	7200	48.1	0.53
3	○	103.0	7650	51.0	0.50
4	○	104.9	7690	51.0	0.49
5	○	109.8	7940	53.0	0.48
6	○	116.7	8030	53.9	0.46
9	○	122.6	7660	51.0	0.42
10	○	143.2	8660	57.9	0.40

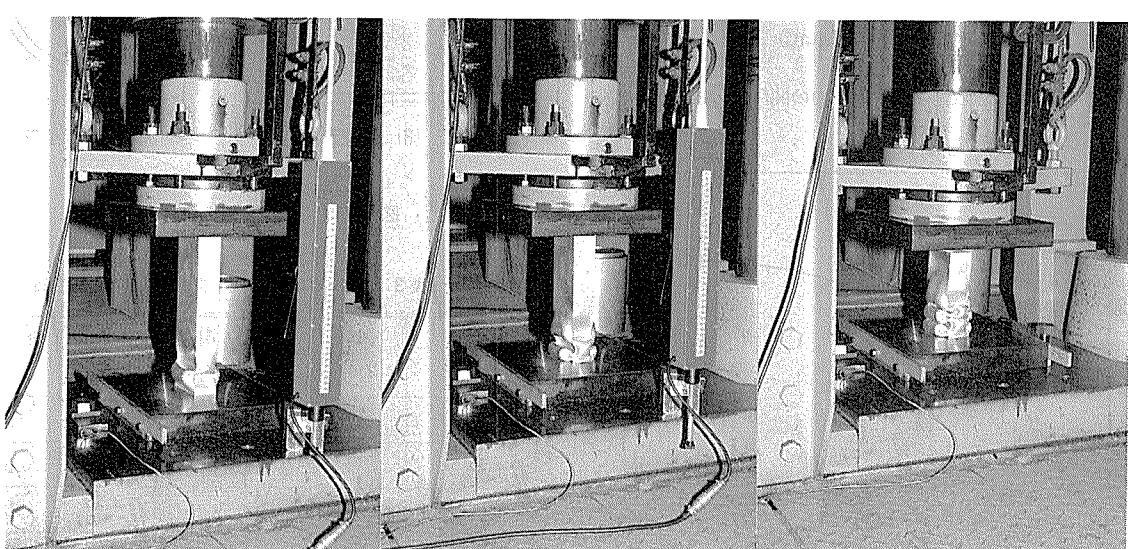


図2 6063合金押出形材の試験状況

の耐力あるいは伸びとエネルギー吸収特性の関係を図3から図5に示す。最大荷重は耐力が増大するにつれて比例的に増大し、その値は耐力と形材断面積の積にほぼ等しかった。吸収エネルギーも耐力の増大とともに増大するが頭打ちの傾向があり、さらに耐力が高くなると変形の厳しい形材コーナー部に割れが生じて蛇腹変形しなくなる。平均荷重／最大荷重比は伸びの増大とともに増大するが、O材で飽和した。この比は圧壊変形の効率を示す数値であると考えられ、最高のO材では0.57であつた。

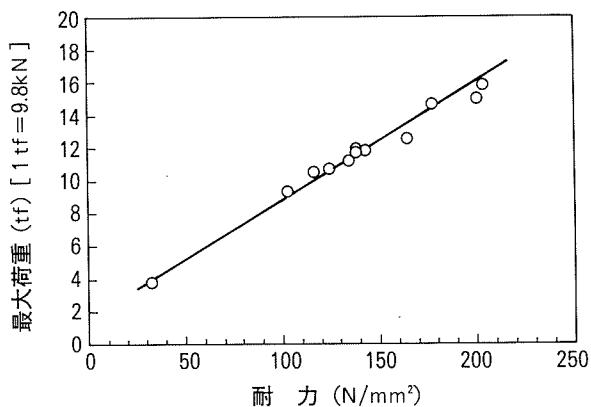


図3 最大荷重と耐力の関係

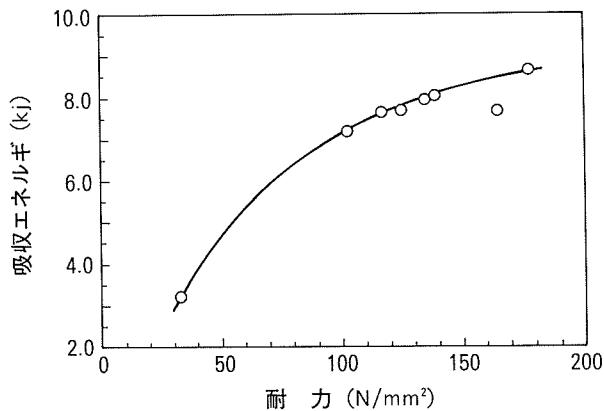


図4 吸收エネルギーと耐力の関係

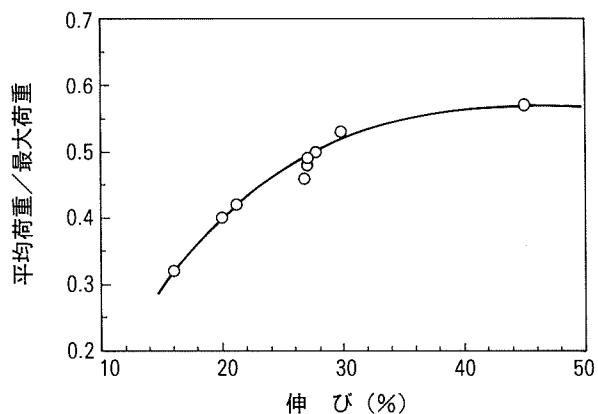


図5 平均荷重/最大荷重比と伸びの関係

た。伸びの小さい（強度の高い）試験体では、蛇腹状に変形してもコーナー部に割れが生じて変形効率は低下したものと考えられた。また、本形状形材のコーナー部はホロー溶着部にも相当するため割れ易かったものと推定された。したがって、エネルギー吸収特性を高めるためには素材の強度が必要であるが、必要以上に高めると伸びが低下して逆に特性を下げる恐れもある。

### 3.2 最適断面形状の検討

エネルギー吸収特性について最適な形材断面形状を検討すべく、また実際のフロントサイドメンバーの形状・寸法を考慮して4種類の断面形状の押出材を製作し、静圧縮試験を行った。断面形状を図6に示す。長方形断面の押出形材では、外形寸法を100×60mmに固定し、内側の形状を変化させた。強度を考慮して、材質をA7003-T5とした。各押出材の引張性質を表3に示す。なお、

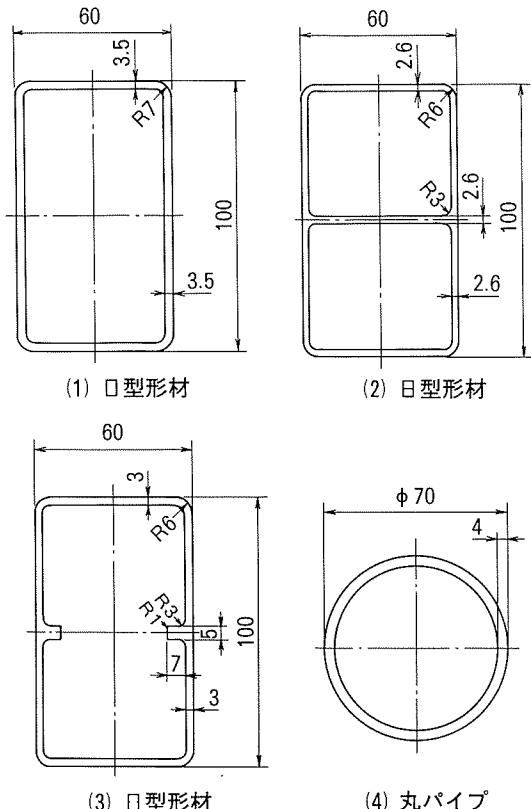


図6 アルミニウム押出材の断面形状

表3 アルミニウム合金押出材の機械的性質

No.	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
口型	278	325	17
日型	282	330	16
口型	258	305	18
丸パイプ	270	319	16
A7003-T5	≥ 245	≥ 285	≥ 10

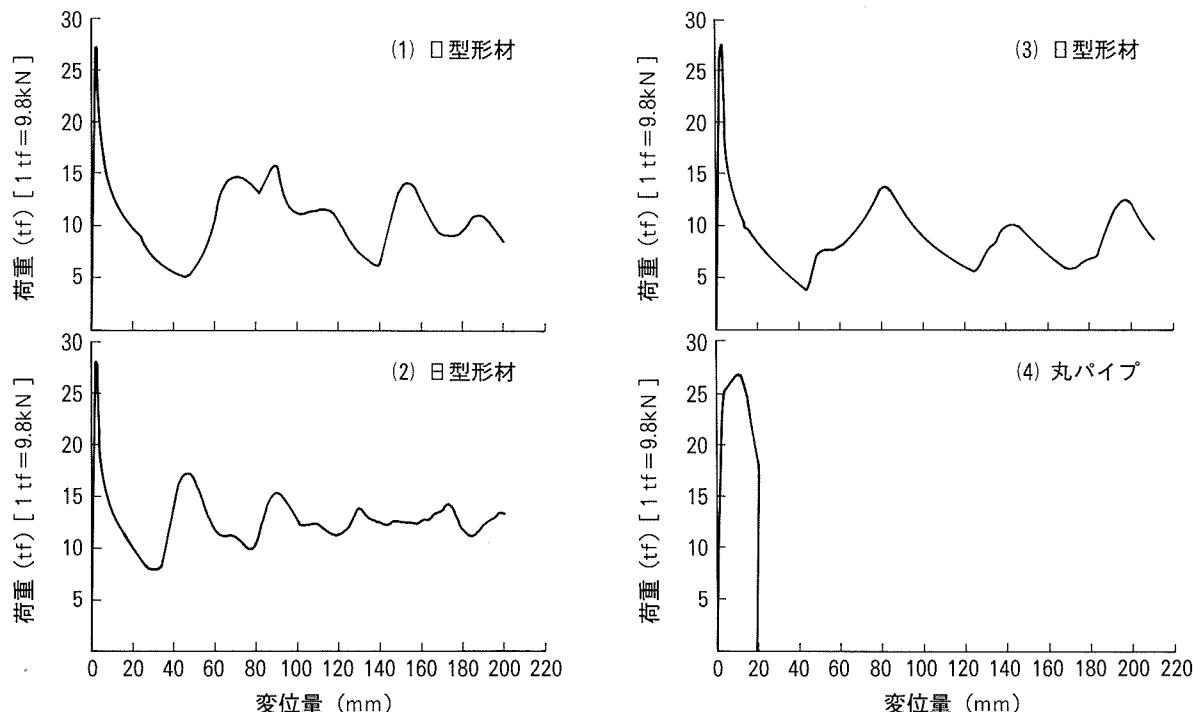


図7 アルミニウム合金押出材の荷重-変位線図

圧縮試験条件は前節と同様である。

荷重-変位線図を図7に、変形形態を図8に示す。また、試験結果一覧を表4に示す。丸パイプを除き、長方形断面の形材はいずれも蛇腹状に変形した。ただし、長

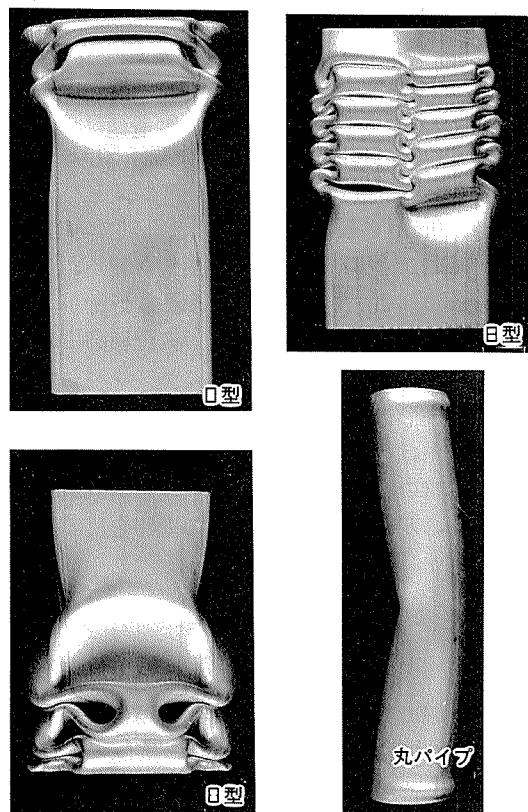


図8 アルミニウム合金押出材の変形形態

表4 アルミニウム合金押出材の圧縮試験結果一覧

No.	蛇腹変形	最大荷重 (kN)	吸収エネルギー (kJ)	平均荷重 (kN)	平均荷重 最大荷重
□型	○	267	20.9	104	0.39
日型	○	275	24.7	124	0.45
□型	○	271	17.4	87	0.32
丸パイプ	×	262	—	—	—

注) 吸収エネルギーおよび平均荷重は200mmまでの変位量について算出

方形断面形材の蛇腹変形の変形ピッチはすべて異なり、吸収エネルギーに差が生じた。日型形状はダブルホロー形状で変形ピッチが□型形状の約1/2となり、変形中の荷重の凹凸が小さくなつて吸収エネルギーが増大した。日型形状では長辺中央にリブがあるために長辺の剛性が高くなり、変形ピッチが□型形状より大きくなつて吸収エネルギーが小さかったものと考えられた。一方、丸パイプは試験体のほぼ中央部で横折れ変形した。これは試験体長さが直径の5倍以上あるためであり、試験体長さを150mmとした試験では蛇腹状に変形する傾向を示した。最もエネルギー吸収特性が良好であった日型形材の変位量200mmまでの吸収エネルギーは約24kJであり、平均荷重は120kNを超えた。

### 3.3 トリガーの影響

吸収エネルギーを高めるためには素材強度が要求されるが、フロントサイドメンバーは衝突の比較的初期より変形を開始して車室内に伝達される衝撃荷重を小さくし

なければならない。そのためには、静圧縮試験の初期に発生する最大荷重を小さくする必要がある。前節の試験で製作した日型形材及び丸パイプについて、変形のきっかけとなる局部変形（トリガー）を付与した供試体の圧縮特性を調査した。先端角度 90° 先端 R1mm の V 型工具を用いて、試験体外表面より 3.0～4.0mm の押込みを行い、これをトリガーとした。トリガー挿入位置（ピッチ）は日型形材について（長辺+短辺）/2 であり、丸パイプについて外径と同等とした。また、あらかじめ試験体を圧縮し 1 ピッチ分の変形を付与したものを準備して、これをトリガーの一種（予変形）として検討に加えた。

試験結果一覧を表 5 に示す。丸パイプではトリガー挿入により最大荷重が 3～9% しか小さくならなかつたが、なかには蛇腹状に変形するものがあった。丸パイプの荷重-変位線図を図 9 に、変形形態を図 10 に示す。このときの蛇腹変形の変形ピッチは約 70mm であり、平均荷重は日型形材のそれよりも約 20% 大きくなつた。一方、日型形材はトリガーの挿入により最大荷重が 20% 前後小さくなり、トリガーの効果が明瞭に現れた。スチール製メンバーについて種々のトリガー形状の効果を調査した例はあるが<sup>⑥</sup>、アルミニウム押出形材に対する検討例は見当らず、今後トリガー形状の最適化も課題の一つとなるであろう。

表 5 トリガー導入材の圧縮試験結果

No.	形材 断面形状	ビード 略号	蛇腹変形	最大荷重 (kN)	平均荷重	
					(kN)	最大荷重
1	○	V 片 1	×	251	—	—
2		V 片 2	○	246	157	0.64
3		V 両 2	×	255	—	—
4		V 両 9	○	238	145	0.61
5	日	V-1	○	228	123	0.54
6		V-2	○	213	119	0.56
7		予-1	○	141	111	0.79
8		予-2	○	131	111	0.85
比	○	なし	×	262	—	—
比	日	なし	○	275	124	0.45

### 3.4 スチール製メンバーとの比較

アルミニウム合金押出形材の比較として、スチール製のサイドメンバーを試作・供試した。これはハット型の板組合せ構造であり、押出形材の外形寸法に合わせた。冷延鋼板 (SPC, 板厚 1.0mm + 2.0mm) を用いて、約 46mm ピッチでスポット溶接されたものである。スチール製メンバーの質量は 4.68kg/m であり、その断面形状を図 11 に示す。同様に静圧縮試験を行い、エネルギー吸収特性を調査した。

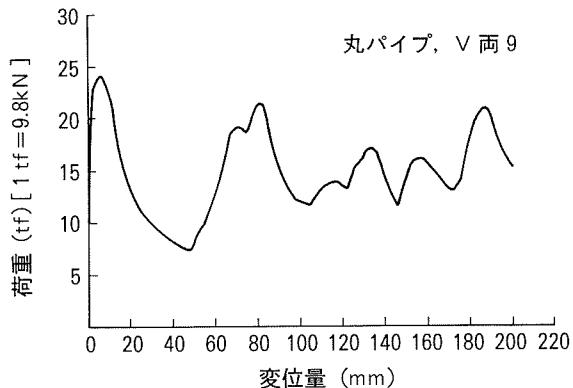


図 9 トリガー導入材の荷重-変位線図例

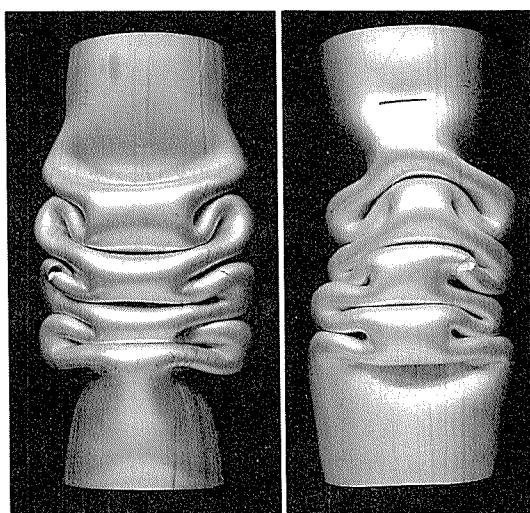


図 10 トリガーを導入した丸パイプの変形状況

荷重-変位線図を図 12 に、変形形態を図 13 に示す。試験結果一覧を表 6 に示す。スチール製メンバーでは、まず板厚 1.0mm の板がスポット接合部間で座屈して口を開き、これがきっかけとなって変形が開始する。その後、強度的に弱いフランジの無い側へ変形軸がずれながらも概ね蛇腹状に変形した。荷重-変位線図において、最大荷重からの荷重低下はスチール製メンバーでもアルミニウム合金形材の場合と同様に大きく、吸収エネルギー及び平均荷重はアルミニウム形材のそれに比べて小さかった（日型形材の約 40%）。また、スポット溶接のピッチが蛇腹変形の変形ピッチに何らかの影響を及ぼしていると考えられた。

### 4. 3 点曲げ強度試験

静圧縮試験では軸方向に負荷された場合のエネルギー吸収特性について検討した。しかし、実際の衝突を考えれば、サイドメンバーに作用する荷重は軸方向とは限らず、むしろ軸方向からずれる場合の方が多くなるであろう。軸方向からのずれが大きいほどサイドメンバーは横

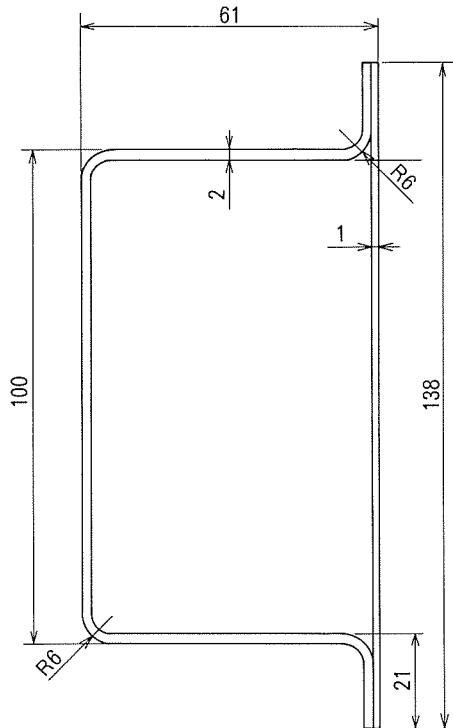


図11 スチール製メンバーの断面形状

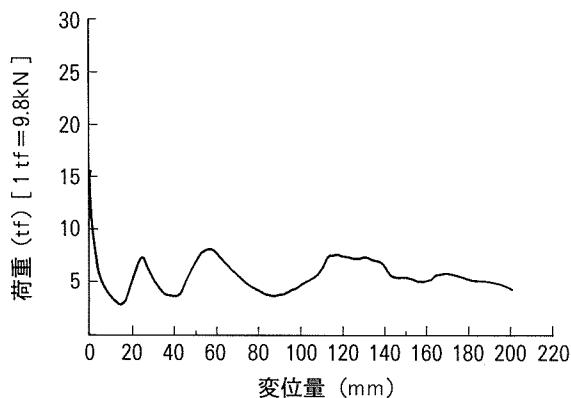


図12 スチール製メンバーの荷重-変位線図

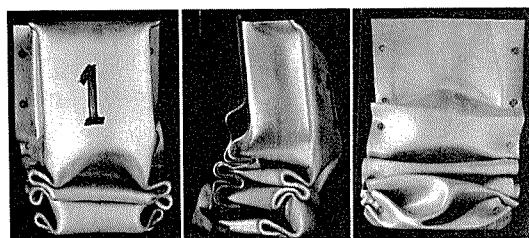


図13 スチール製メンバーの変形状況

折れ変形し易くなる。ここでは、口型及び日型アルミニウム押出形材とスチール製メンバーについて、まず単純な3点曲げ試験を行い、全塑性曲げモーメントにより横折れ変形のし易さを比較評価した。

ころを用いた支持点で、できる限り摩擦を小さくした純曲げに近い単純支持3点曲げ試験を行った。試験条件

表6 スチール製メンバーの静的圧縮試験結果

試験体		蛇腹変形	最大荷重 (kN)	吸収エネルギー (kJ)	平均荷重 (kN)	平均荷重 最大荷重
スチール	端面	○	153	8.3	55	0.36
	板無	△	154	8.0	53	0.35
	端面	○	119	6.9	46	0.39
	板有	×	144	—	—	—
アルミ日型形材	○	275	18.6	124	0.45	

注) 吸収エネルギーは150mmまでの変位量で算出

表7 3点曲げ試験条件

項目	設定条件
曲げスパン	1000 mm
試験片長さ	1500 mm
負荷速度	約30 mm/min
負荷治具	φ50 mm
支持点	φ50 mm

を表7に示す。試験中の荷重-荷重点変位の関係を記録して、得られた最大荷重より全塑性曲げモーメントを算出する。単純支持中央負荷3点曲げ試験の場合、試験体は曲げスパン中央の荷重点にて破断あるいは局部座屈を生じる。そこで、曲げスパンの1/2長さの片持ち梁に置き換えて、3点曲げの支持点に作用する荷重（最大荷重の1/2）による最大曲げモーメントを全塑性曲げモーメントとした。なお、スチール製メンバーは弱軸について上下非対称であるため、上下を入れ替えても試験を行い、弱軸1及び2とした。

試験結果一覧を表8に示す。日型形材の強軸曲げの場合のみ最大荷重を示した後の荷重低下が小さく、他の場合と異なる様相を呈した。この場合、断面中央にリブがあるために中央荷重点において上半分のみが変形したためであると考えられた。弱軸曲げにおいて、日型形材の最大荷重が最も大きかったのは、同様に断面中央のリブが形状を支えたためであると考えられた。一方、スチール製メンバーの最大荷重はいずれの方向においてもアルミニウム押出形材のそれより小さく、1/2程度の数値であった。全塑性曲げモーメントの計算値は口型形材が最大で、スチール製メンバーが最も小さい。日型形材弱軸の場合を除き、全塑性曲げモーメント実験値は計算値に対して0.7～0.8であった。日型形材弱軸の場合この値は0.934と高く、3点曲げ試験においても良好な結果を得られた。

## 5. 角度付き圧縮試験

3点曲げ試験にて横折れ変形のし易さを検討したが、

表8 3点曲げ試験結果（最大荷重）

No.	形材 断面形状	負荷方向	最大荷重 (kN)	最大荷重時 の変位(mm)	全塑性曲げモーメント(tf·m)		
					計算値 A	実験値 B	B/A
1	口型	強軸 (タテ)	30.3	10.0	0.972	0.762	0.786
2		(ヨコ)	29.4	10.2			
3		弱軸 (タテ)	20.7	14.1	0.676	0.521	0.771
4		(ヨコ)	20.8	14.5			
#1	日型	強軸 (タテ)	21.8	12.8	0.748	0.565	0.755
#2		(ヨコ)	23.4	11.6			
#3		弱軸 (タテ)	22.8	17.7	0.595	0.556	0.934
#4		(ヨコ)	21.7	17.2			
\$1	スチール	弱軸①	10.7	5.6	0.384	0.274	0.714
\$2		弱軸②	12.4	5.8	0.385	0.316	0.821

注) スチール弱軸①: フランジ下、弱軸②: フランジ上  
(1 tf·m=9.8kN·m)

角度付き圧縮試験で蛇腹変形する限界角度を調査した。軸圧縮特性、弱軸3点曲げ全塑性曲げモーメントがともに優れていた日型形材について、試験体長さ750mmで試験を実施した。試験方法概略を図14に、試験状況を図15に示す。なお、負荷変位速度は軸方向圧縮試験と同様であり、試験体にはトリガーを付与しない。試験体に傾斜角度を持たせるため、下端は高さ約50mmまで固定した。

荷重-変位線図の例を図16に、変形形態を図17に示す。また、試験結果一覧を表9に示す。傾斜角度が与えられることにより、試験体と試験機圧盤の接触は試験体上端の片方から始まり、トリガーを付与しなくても変形

開始点が試験体上端に限定された。また、最大荷重も軸圧縮の場合の約60%に低下した。日型形材では傾斜角度12°まで蛇腹状に変形した。ただし、傾斜角度12°では圧縮変位150mm程度まではスムースに蛇腹変形するが、変位が150mmを超えると上端変形部あるいは下端固定部で曲げ変形が生じた。固定端で曲げ変形が生じる場合は急激に荷重が低下するが、上端変形部で生じる場合には変位200mm程度までは荷重低下がほとんどなく、平均荷重の低下もみられなかった。上端の試験機圧盤表面は非常に平滑であり、変形が進行すると試験体上端が圧盤表面で滑ることにより実際には設定角度以上になっていたことが、曲げ変形が生じた原因とも考えられる。

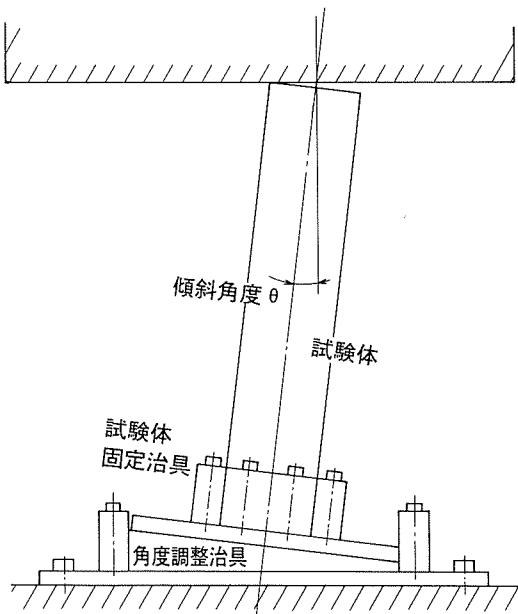


図14 角度付き静的圧縮試験方法概略

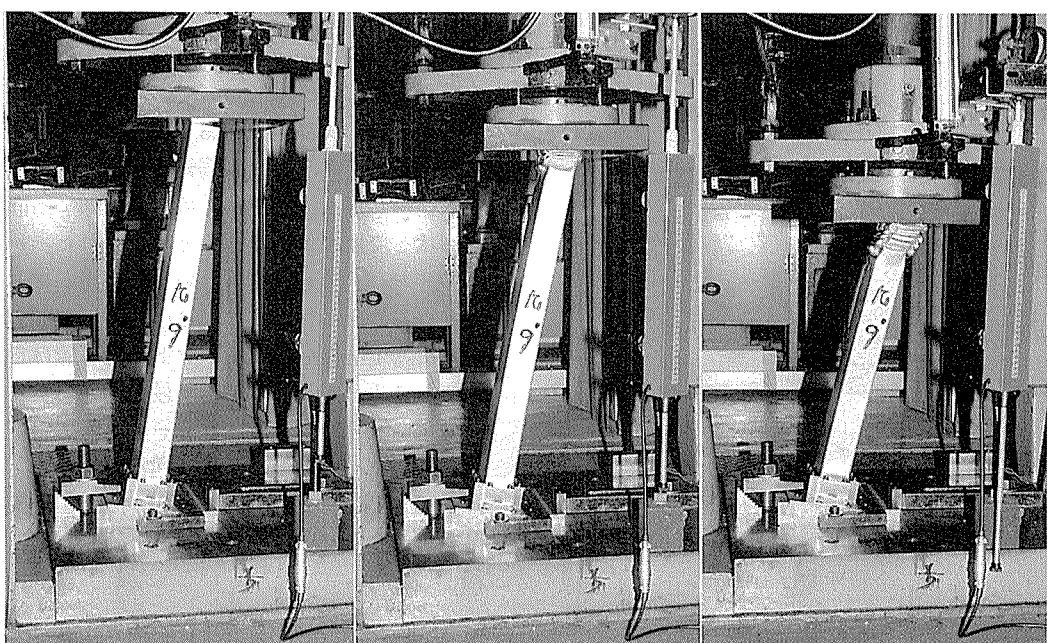


図15 角度付き静的圧縮試験試験状況

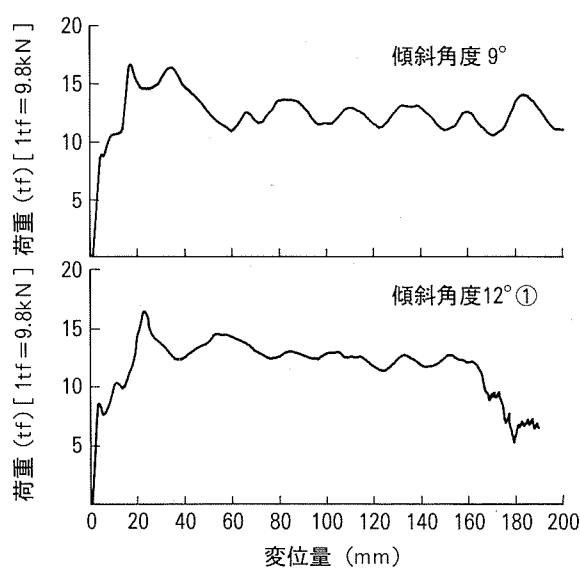


図16 角度付き静的圧縮試験の荷重一変位線図

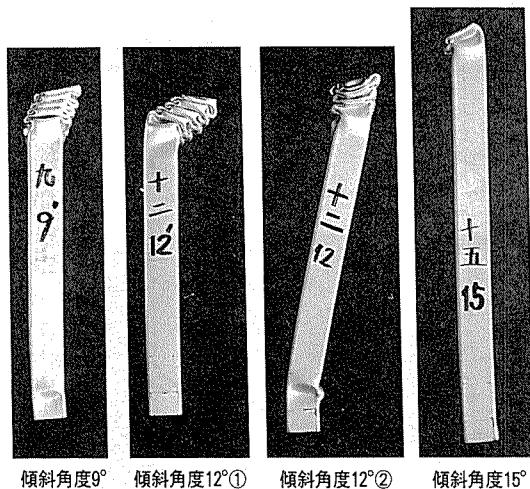


図17 角度付き圧縮試験における変形形態（H型形材）

表9 角度付き静的圧縮試験結果（H型形材）

傾斜角度 (°)	蛇腹 変形	B/A 錐度量 (mm)	最大荷重 (kN)	吸収エネルギー (kJ)	平均荷重 (kN)	平均荷重 最大荷重
0	○	150	275	18.6	124	0.45
5	○	150	171	18.4	123	0.72
7	○	150	165	18.4	123	0.74
9	○	150	164	18.5	123	0.75
	○	200	↑	24.4	122	0.74
12①	△	150	161	18.1	121	0.75
12②	○	150	154	16.9	113	0.73
	△	200	↑	22.5	113	0.73
15	×	80	149	8.2	103	0.69

上端部が固定されれば限界傾斜角度はさらに向上する可能性がある。傾斜角度が増大しても傾斜角度 12° までは平均荷重はほとんど低下せず、良好なエネルギー吸収特性を示すことがわかった。

## 6. バリア試験

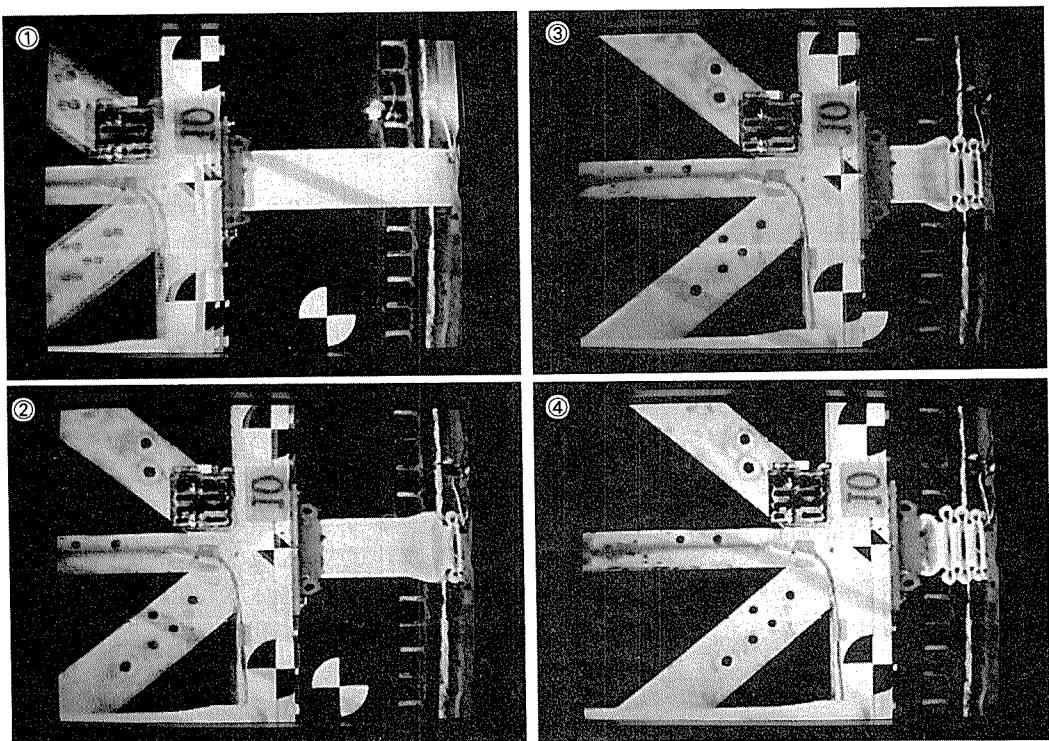
### 6.1 軸方向バリア試験

静的な圧縮特性を調査し、良好な特性を有するアルミニウム合金押出形材を見出せたが、衝突の際の特性を評価するには動的試験で確認する必要がある。静的軸圧縮試験を実施した4種類の形状のアルミニウム合金押出材について、試験用台車の前部に長さ380mmの試験体を取付けてバリア試験を実施した。試験状況を図18に示す。試験時には、静的試験と同様に荷重一変位線図を記録して、最大荷重及び平均荷重をもとめた。静的試験結果をもとに、試験体がすべて蛇腹変形して吸収されるだけのエネルギーを計算して衝突速度を決定した。その結果、衝突速度は試験体断面形状により異なったが、いずれも30km/h前後であった。また、衝突時の様子を高速度ビデオカメラにて撮影した。

バリア衝突による変形状況を図19に、荷重一変位線図を図20に示す。また、バリア試験結果を静的試験の結果と合わせて表10に示す。丸パイプを除き、試験体は衝突端より順次蛇腹状に変形した。丸パイプは試験体のほぼ中央で横折れ変形し、これも静的試験の変形状況と同様であった。静的軸圧縮試験の場合と異なる点は蛇腹変形の起点が衝突端に限定されていることであり、トリガー（きっかけ）無しでも負荷側から変形が始まるのは負荷速度の影響であろう。荷重一変位線図より得られた最大荷重が静的試験に比べて小さいのは計測機器のノイズフィルターの影響であり、実際の最大荷重は静的試験とほぼ同等であると推定する。また、日型形材の平均荷重が最も高く、本形状のエネルギー吸収効率が高いことはバリア試験でも確認された。いずれの試験体についても平均荷重は静的試験の場合とほぼ同等であり、本試験条件程度ではアルミニウム合金押出材の圧縮特性に及

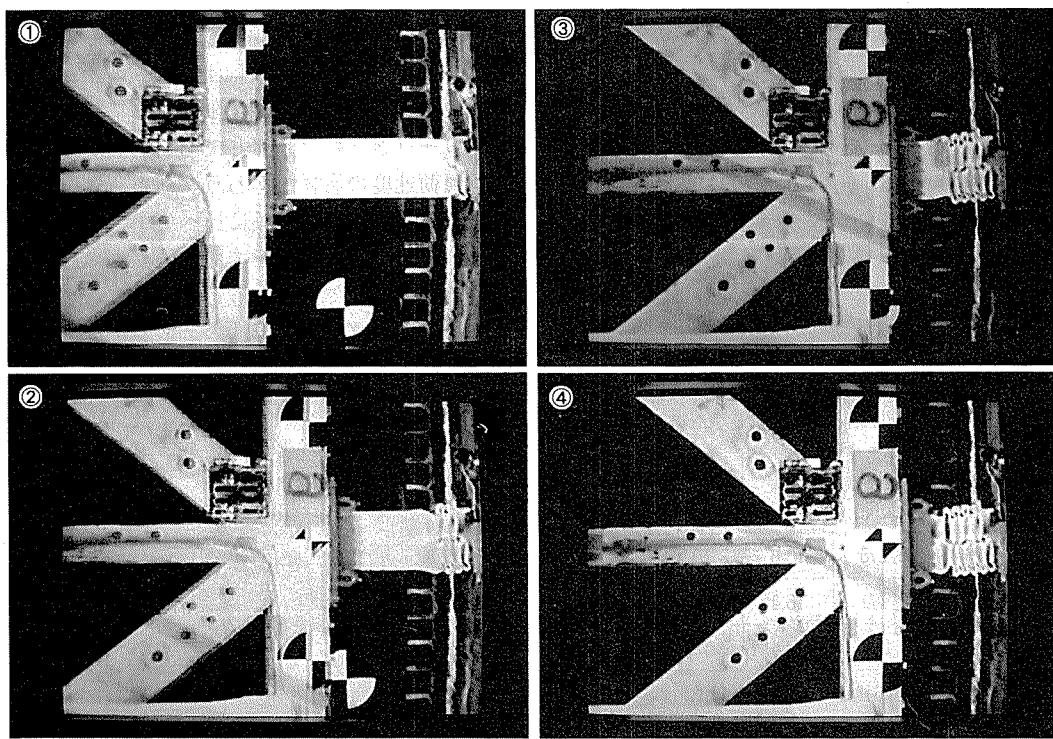


図18 バリア衝突試験状況



□型形材、上面視

図19-1 バリア衝突時の押出材変形状況



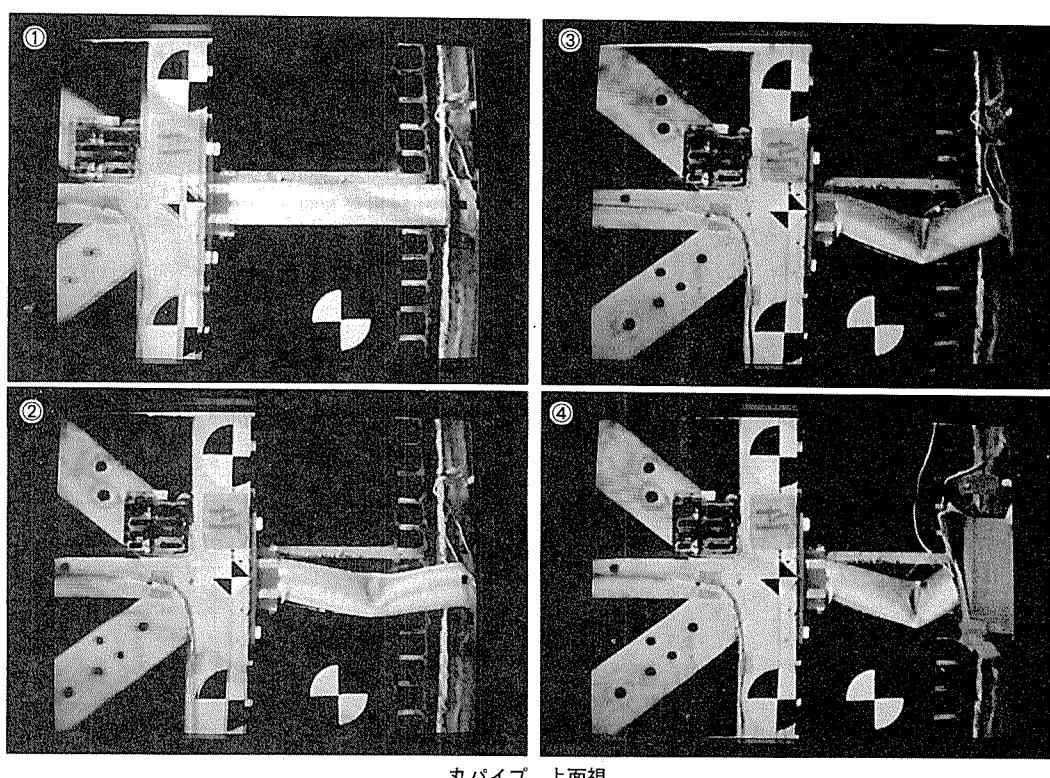
日型形材、上面視

図19-2 バリア衝突時の押出材変形状況

ばすひずみ速度の影響は小さいと考えられた。

ところで、丸パイプは横折れ変形してしまうため平均荷重で他の試験体と比較できないが、前述したトリガー

を挿入し蛇腹変形のきっかけを付与すればバリア試験でも良好な結果が得られる可能性はある。サイドメンバー全体を一体で製作する場合には、他の部材との接合平面



丸パイプ、上面視

図19-3 バリア衝突時の押出材変形状況

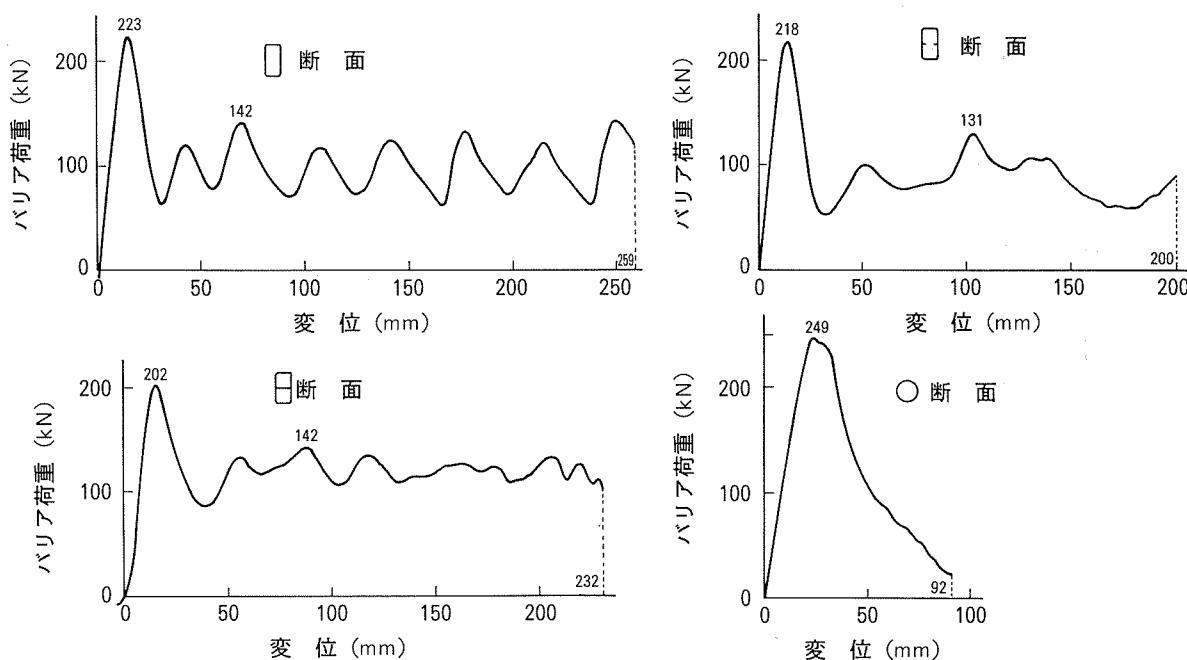


図20 バリア衝突時の荷重一変位線図

を持たない丸パイプ形状は適当ではないかもしれないが、この特性には注目すべきであろう。アウディ A8 でもトリガーを挿入し、衝撃吸収体として丸パイプが用いられているという実績がある。

## 6.2 角度付きバリア試験

静的に角度付き圧縮試験を行い、日型形材で傾斜角度

12°まで蛇腹状に変形して良好なエネルギー吸収特性を示すことがわかった。ここでは、確認のため行った角度付きバリア試験結果を報告する。日型形材のみを用い、試験体長さ 750mm で試験を実施した。また、静的試験では必要としなかったトリガーの影響をみるために、予変形を付与した試験体も供試した。なお、予変形有りの

表10 バリア衝突試験結果

形材断面形状		□	日	□	○
単位質量(kg /		2.91	2.62	2.74	2.32
最大荷重 (kN)	衝突	223	202	218	249
	静的	267	275	271	246
平均荷重 (kN)	衝突	99	118	86	—
	静的	104	117	87	—
最大荷重を除くピーク荷重(kN)		142	142	131	—
荷重振幅(kN)		81	37	71	—
200mm変形までのEA量 (kJ)	衝突	19.9	23.6	17.2	—
	静的	20.9	24.7	17.4	—
92mm変形するまでのEA量		10.0	11.2	8.8	10.8
衝突速度(Km/h)		32.5	34.7	29.3	22.8
ひずみ速度(1/s)		26.6	28.3	23.9	18.6

試験体は、静的軸圧縮にて予変形を付与した後に予変形部が試験体片端（衝突端）にくるように所定長さに切断したものである。試験の概略を図21に示す。試験体は、固定治具により所定の傾斜角度となるように台車前部に取付けられ、治具固定長さを除いた試験体有効長さは640mmとなった。試験体の傾斜角度を変化させて、極端な横折れ変形が生じたらそれ以上の角度では試験を行わないこととした。衝突速度は24km/hを目標としたが、実測値は24.5km/hであった。

試験結果一覧を表11に示す。予変形無しの場合の傾斜角度3°まで、予変形有りで6°まで蛇腹変形が可能であった。角度付き静圧縮試験では予変形無しで傾斜角度12°まで蛇腹変形可能であったのに対して、バリア試験では極端に傾斜角度が小さくなかった。また、バリア試験では横折れ変形の発生場所が試験体治具固定端に限定されており、これも負荷速度の違いが影響しているものと考えられた。

## 7. まとめ

サイドメンバーを対象として、アルミニウム合金押出形材の静的及び動的圧縮試験を行い、エネルギー吸収特性を評価した結果、特に日型形材にて良好な特性が得られた。実際に自動車車体へ適用するためにはまだ解決しなければならない問題がある。ここでは主にA7003-T5材質を用いて特性を評価したが、耐食性や溶接性を考慮すれば6000系合金での検討が必要であり、エネルギー吸収特性の良好な新合金の開発が必要となるかもしれない。さらに、良好なエネルギー吸収特性が得られる形材断面形状検討も必要である。アルミニウム合金では静動比は1に近いといわれており、かつ動的試験結果が

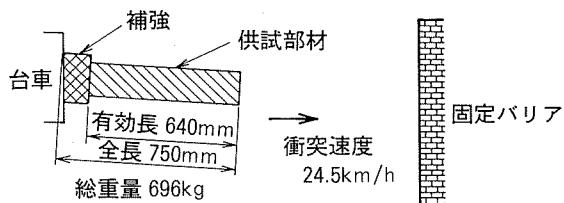


図21 角度付きバリア試験概要

表11 角度付きバリア試験結果

供試体	傾斜角度 (°)	蛇腹変形*	最大荷重 (kN)	最大荷重時の変位 (mm)
アルミ形材 (予変形無)	3	○	162.4	34.7
	6	△	199.1	33.9
	9	×	199.5	35.8
アルミ形材 (予変形有)	6	○	147.6	71.0
	9	△	157.6	71.1
	12	△	155.2	72.9

\* ) ○：蛇腹変形、△：変形途中から横折れ変形に移行、  
×：初期から横折れ変形

軸圧縮では静的試験結果と同等であったことから、今後も静的圧縮試験にてエネルギー吸収特性を評価できるものと考える。

サイドメンバー付け根部（ボディとの接合部）には次の3つの力が作用する。①垂直衝突時の圧縮荷重、②角度付き衝突時の曲げモーメント（圧縮荷重も作用する）、③けん引時の引張荷重+曲げモーメント。現行のスチールボディにアルミサイドメンバーのみが採用されるとすればスチールボディとの接合が問題となり、その接合部が最弱部位となってしまう可能性が高い。したがって、接合方法の検討が大きな課題となっている。あるいは、接合の問題が小さいオールアルミボディ車の登場を期待する。

## 参考文献

- 1) たとえば、石坂高志、谷 正紀、藤井 修、浜田京介：三菱重工技報、13-1 (1976), 83.
- 2) 綾 紀元、高橋邦弘：自動車技術会論文集、No.7 (1974), 60.
- 3) 萩原一郎、津田政明、佐藤佳裕：日本機械学会論文集(A編), 55-514 (1989), 1407.
- 4) D. J. Meadows, A. D. Seeds, I. J. McGregor, and M. Kenyon : SAE Technical Paper, No. 922113 (1992).
- 5) V. K. Banthia, J. M. Miller, R. R. Valisetty, and E. F. Winter : SAE Technical Paper, No. 930494 (1993).
- 6) 山屋雅敏、谷 正紀：三菱重工技報、8 (1971), 124.